



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110352195 B

(45) 授权公告日 2022.11.11

(21) 申请号 201780087557.5

V·维尔肯恩 N·阿杰拉尔

(22) 申请日 2017.12.21

V·V·伊泽尔 D·S·科诺诺维奇
A·Z·沃斯科博尼科夫

(65) 同一申请的已公布的文献号

(74) 专利代理机构 北京信诺创成知识产权代理
有限公司 11728

申请公布号 CN 110352195 A

专利代理人 尹吉伟

(43) 申请公布日 2019.10.18

(51) Int.CI.

C07F 17/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

B01J 31/38 (2006.01)

16207302.7 2016.12.29 EP

C08F 4/64 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08L 23/10 (2006.01)

2019.08.28

C08L 53/00 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/084273 2017.12.21

(56) 对比文件

(87) PCT国际申请的公布数据

TW 201609841 A, 2016.03.16

W02018/122134 EN 2018.07.05

CN 102947354 A, 2013.02.27

(73) 专利权人 博里利斯股份公司

CN 102666605 A, 2012.09.12

地址 奥地利维也纳

TW 201605913 A, 2016.02.16

(72) 发明人 W·托尔茨 S·施瓦曾伯格

审查员 张洁

I·莱赫蒂涅米 L·雷科尼

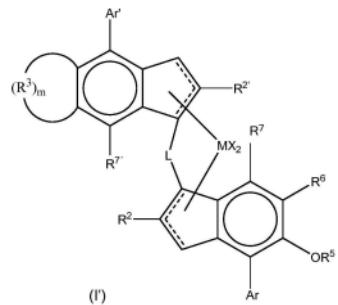
权利要求书8页 说明书72页 附图3页

(54) 发明名称

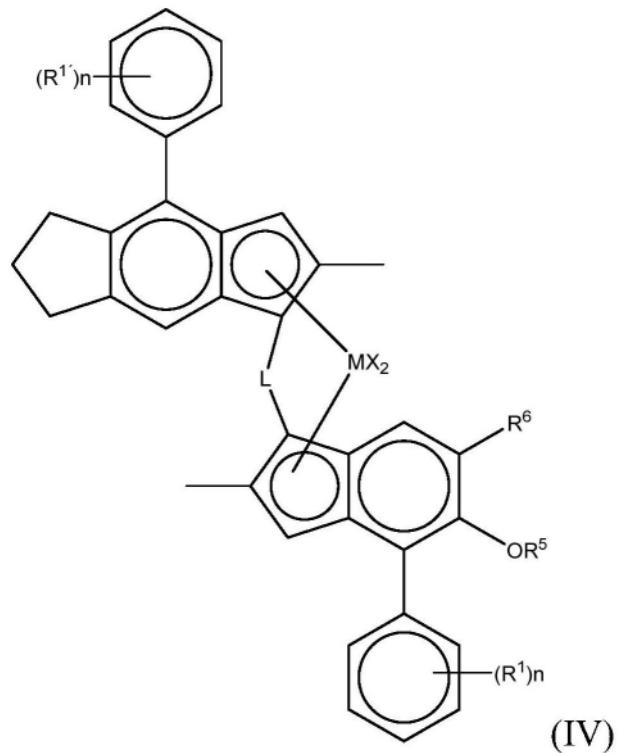
催化剂

(57) 摘要

本发明提供了式(I) [式(I')] 的茂金属-配合物, 其中M是Hf或Zr, L是包含1-2个C-原子或Si-原子的桥。其他变量如权利要求所定义。



1. 一种式(IV)的配合物



其中

M是Hf或Zr；

各X是氢原子、卤原子、C₁₋₆烷氧基、C₁₋₆烷基、苯基或苄基；

L是-(SiR⁸)₂，其中各R⁸是C₁₋₄烷基或C₅₋₆环烷基；

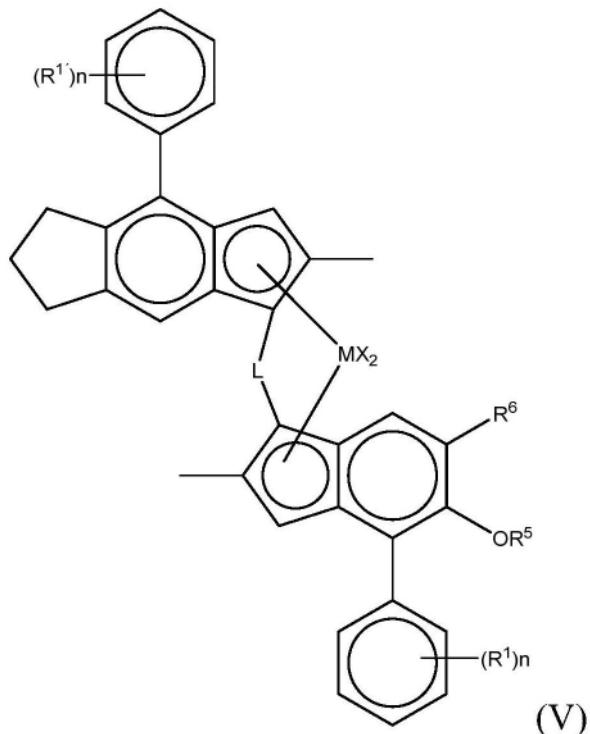
各n独立地是1或2；

R¹和R^{1'}各自独立地相同或不同，是直链或支链的C_{1-C₆}烷基，其中C(4)或C(4')苯基环中的至少一个是3,5-二甲基苯基或者C(4)或C(4')苯基环中的至少一个是4-(叔丁基)-苯基；

R⁵是直链或支链的C_{1-C₆}烷基；以及

R⁶是C(R¹⁰)₃基团，R¹⁰是直链或支链的C_{1-C₆}烷基。

2. 根据权利要求1所述的配合物，其为式(V)的配合物



其中

M是Hf或Zr；

X是氢原子、卤原子、C₁₋₆烷氧基、C₁₋₆烷基、苯基或苄基；

L是-(SiMe₂)₂；

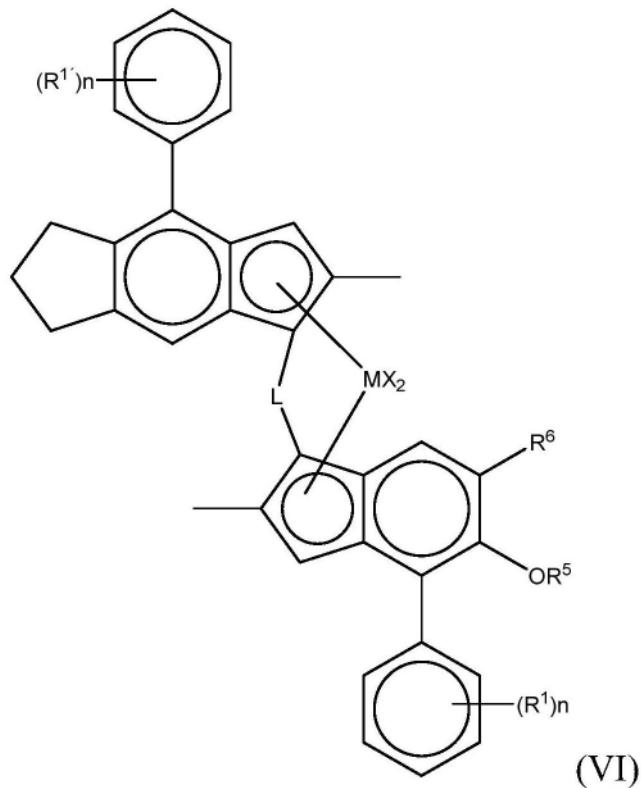
各n独立地是1或2；

R¹和R^{1'}各自独立地相同或不同，是直链或支链的C₁-C₆-烷基，其中C(4)或C(4')苯基环中的至少一个是3,5-二甲基苯基或者C(4)或C(4')苯基环中的至少一个是4-(叔丁基)-苯基；

R⁵是直链或支链的C₁-C₄-烷基；以及

R⁶是C(R¹⁰)₃基团，R¹⁰是直链或支链的C₁-C₄烷基。

3. 根据权利要求1所述的配合物，其为式(VI)的配合物



其中

M是Hf或Zr；

X是氢原子、卤原子、C₁₋₆烷氧基、C₁₋₆烷基、苯基或苄基；

L是-(SiMe₂)⁻；

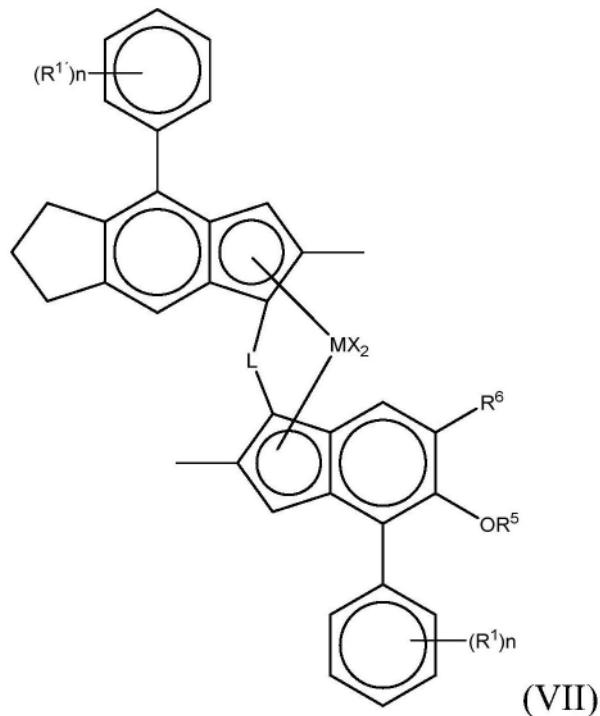
各n独立地是1或2；

R¹和R^{1'}各自独立地相同或不同，是直链或支链的C_{1-C₆}烷基，其中C(4)或C(4')苯基环中的至少一个是3,5-二甲基苯基或者C(4)或C(4')苯基环中的至少一个是4-(叔丁基)-苯基；

R⁵是直链的C_{1-C₄}烷基；以及

R⁶是叔丁基。

4. 根据权利要求1所述的配合物，其为式(VII)的配合物



其中

M是Hf或Zr；

X是氢原子、卤原子、C₁₋₆烷氧基、C₁₋₆烷基、苯基或苄基；

L是-(SiMe₂)₂⁻；

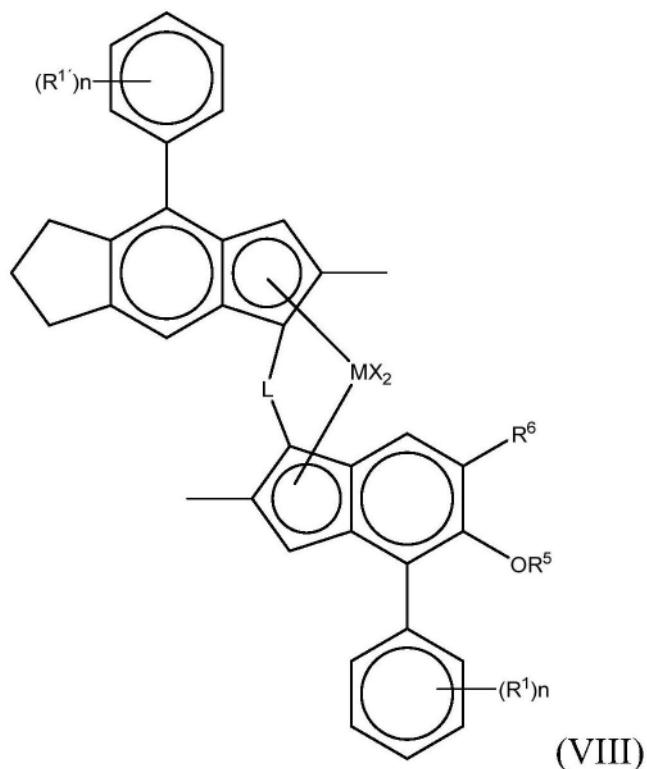
各n独立地是1或2；

R¹和R^{1'}各自独立地相同或不同，是直链或支链的C_{1-C₄}烷基，其中C(4)或C(4')苯基环中的至少一个是3,5-二甲基苯基或者C(4)或C(4')苯基环中的至少一个是4-(叔丁基)-苯基；

R⁵是甲基；以及

R⁶是叔丁基。

5. 根据权利要求1所述的配合物，其为式(VIII)的配合物



其中

M是Hf或Zr;

X是Cl;

L是- $(\text{SiMe}_2)_2$ -;

各n独立地是1或2;

R^1 和 $R^{1'}$ 各自独立地是甲基或叔丁基,其中C(4)或C(4')苯基环中的至少一个是3,5-二甲基苯基或者C(4)或C(4')苯基环中的至少一个是4-(叔丁基)-苯基;

R^5 是甲基;以及

R^6 是叔丁基。

6. 根据权利要求1所述的配合物,其特征在于,选择 R^1 、 $R^{1'}$ 以及各n值以使C(4)或C(4')苯基环是3,5-二甲基苯基、3,5-二叔丁基苯基和/或4-(叔丁基)-苯基。

7. 一种催化剂体系,包含:

(i) 根据权利要求1至6任一项所述的配合物;

(ii) 助催化剂。

8. 根据权利要求7所述的催化剂体系,包含:含硼助催化剂、A1助催化剂或A1和B两种助催化剂。

9. 如权利要求7或8所述的催化剂体系,为固体形式。

10. 如权利要求9所述的催化剂体系,其为负载于外部载体上,或为无外部载体的固体颗粒形式。

11. 如权利要求9所述的催化剂体系,负载于二氧化硅上。

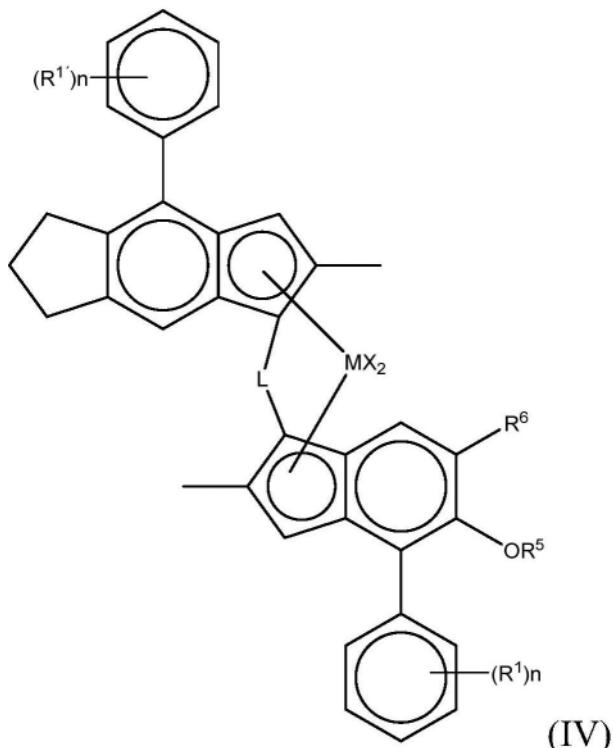
12. 一种制造如权利要求7所述的催化剂体系的方法,所述催化剂体系包含获得如权利要求1至6任一项所述的配合物(i)以及助催化剂(ii);

所述方法包括形成液/液乳液体系,其包含以分散液滴形式分散在溶剂中的催化剂组分(i)和(ii)的溶液,以及固化所述分散液滴以形成所述催化剂体系的固体颗粒。

13. 如权利要求12所述的方法,进一步包括催化剂的离线预聚合。

14. 一种制备聚丙烯均聚物、丙烯-乙烯共聚物或丙烯C4-10 α 烯烃共聚物的方法,包括在催化剂体系的存在下,使丙烯、丙烯与乙烯或丙烯与C4-10 α 烯烃聚合;所述催化剂体系包括

(i) 式(IV)的配合物:



其中,M是Hf或Zr;

各X是氢原子、卤原子、C₁₋₆烷氧基、C₁₋₆烷基、苯基或苄基;

L是式-(SiR⁸)₂-,其中,各R⁸独立地是C_{1-C₄}烷基或C₅₋₆环烷基;

各n独立地是1或2;

R¹和R^{1'}各自独立地相同或不同,是直链或支链的C_{1-C₆}烷基,其中C(4)或C(4')苯基环中的至少一个是3,5-二甲基苯基或者C(4)或C(4')苯基环中的至少一个是4-(叔丁基)-苯基;

R⁵是直链或支链的C_{1-C₆}烷基;

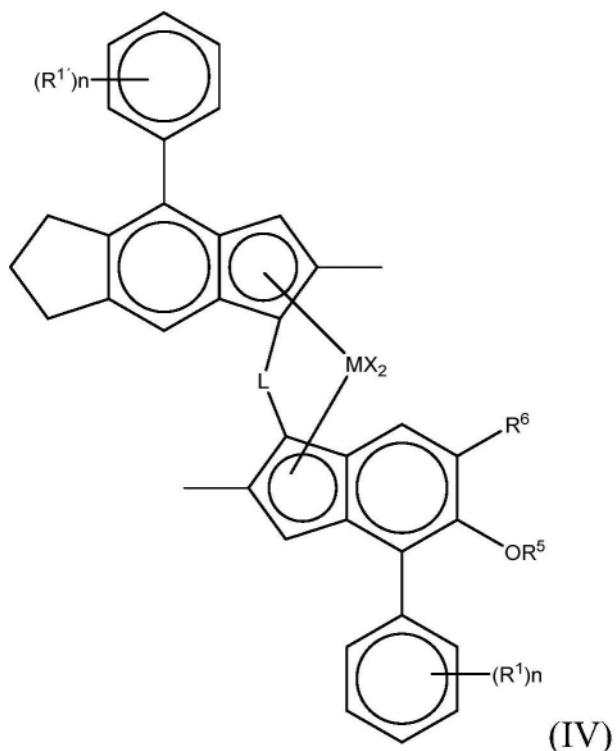
R⁶是C(R¹⁰)₃基团,R¹⁰是直链或支链的C_{1-C₆}烷基;以及

(ii) 助催化剂。

15. 一种制备异相聚丙烯共聚物的方法,包括:

(I) 在催化剂体系的存在下,使丙烯本体聚合以形成聚丙烯均聚物基质,所述催化剂体系包括

(i) 式(IV)的配合物:



其中，M是Hf或Zr；

各X是氢原子、卤原子、C₁₋₆烷氧基、C₁₋₆烷基、苯基或苄基；

L是-(SiR⁸)₂，其中，各R⁸独立地是C_{1-C₄}烷基或C₅₋₆环烷基；

各n独立地是1或2；

R¹和R^{1'}各自独立地相同或不同，是直链或支链的C_{1-C₆}烷基，其中C(4)或C(4')苯基环中的至少一个是3,5-二甲基苯基或者C(4)或C(4')苯基环中的至少一个是4-(叔丁基)-苯基；

R⁵是直链或支链的C_{1-C₆}烷基；

R⁶是C(R¹⁰)₃基团，R¹⁰是直链或支链的C_{1-C₆}烷基；以及

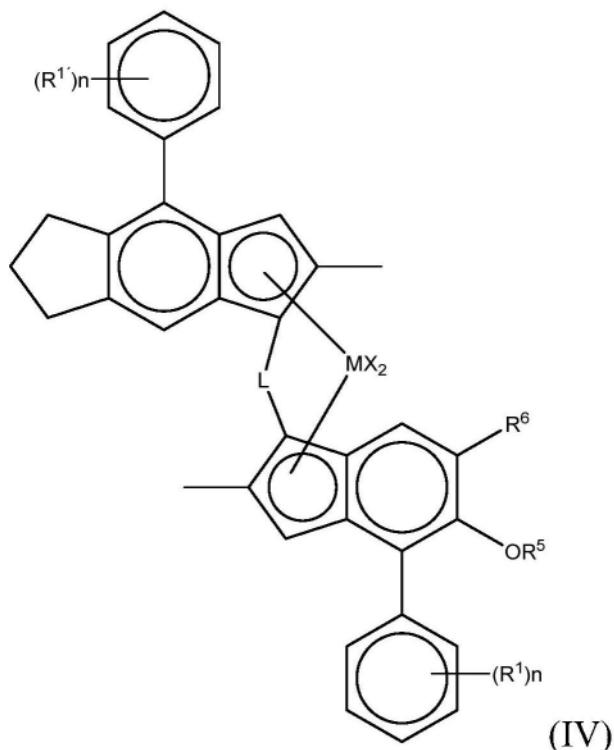
(ii) 助催化剂；

(II) 在所述基质和所述催化剂的存在下，于气相中使丙烯和乙烯聚合以形成包含均聚物基质和乙丙橡胶的异相聚丙烯共聚物。

16. 一种制备异相聚丙烯共聚物的方法，包括：

(I) 在催化剂体系的存在下，使丙烯本体聚合以形成聚丙烯均聚物，所述催化剂体系包括

(i) 式(IV)的配合物：



其中，M是Hf或Zr；

各X是氢原子、卤原子、C₁₋₆烷氧基、C₁₋₆烷基、苯基或苄基；

L是-(SiR⁸)₂-，其中，各R⁸独立地是C_{1-C₄}烷基或C_{5-C₆}环烷基；

各n独立地是1或2；

R¹和R^{1'}各自独立地相同或不同，是直链或支链的C_{1-C₆}烷基，其中C(4)或C(4')苯基环中的至少一个是3,5-二甲基苯基或者C(4)或C(4')苯基环中的至少一个是4-(叔丁基)-苯基；

R⁵是直链或支链的C_{1-C₆}烷基；

R⁶是C(R¹⁰)₃基团，R¹⁰是直链或支链的C_{1-C₆}烷基；以及

(i) 助催化剂；

(II) 在所述均聚物和所述催化剂的存在下，于气相中使丙烯聚合以形成聚丙烯均聚物基质；

(III) 在所述基质和所述催化剂的存在下，于气相中使丙烯和乙烯聚合以形成包含均聚物基质和乙丙橡胶(EPR)的异相聚丙烯共聚物。

17. 如权利要求15或16所述的方法，其中在室温下EPR组分于二甲苯中是完全可溶的。

18. 如权利要求15或16所述的方法，其中当于十氢萘中测试时，EPR的特性粘度在2.0dL/g以上。

19. 如权利要求15或16所述的方法，其中通过GPC测试，聚丙烯均聚物基质组分的Mw/Mn比3.5更宽。

催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及新的联茚基配体,其配合物以及包含所述配合物的催化剂。本发明还涉及新的联茚基茂金属催化剂在制备具有高活性水平、高分子量和由此的低MFR、以及理想熔点的聚丙烯均聚物或丙烯(尤其与乙烯)共聚物中的应用。此类催化剂在丙烯-乙烯共聚物的制造中尤其有用,因为它们在这类聚合中表现出了显著的催化活性。

背景技术

[0002] 茂金属催化剂已被用于制造聚烯烃许多年。无数学术和专利出版物描述了这些催化剂在烯烃聚合中的应用。目前茂金属在工业上应用,尤其是聚乙烯和聚丙烯,通常使用具有不同取代模式的基于环戊二烯基的催化剂体系来生产。

[0003] 本发明人寻求新型的茂金属,其提供高活性,特别是在丙烯均聚的情况下或丙烯与乙烯之间共聚的情况下。所期望的催化剂在制备高熔融温度和高分子量聚丙烯均聚物时也应具有改良的性能。所期望的催化剂在制备丙烯-乙烯共聚物时也应具有改良的性能,例如对高Mw共聚物产品具有高活性。所期望的催化剂还应提供具有所需熔点的丙烯-乙烯共聚物。各种现有技术参考文献以这些特征中的一个或多个为目标。

[0004] WO2007/116034中示例性公开了C₂-对称的茂金属。此文件尤其报道了茂金属外消旋-Me₂Si(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBuInd)₂ZrCl₂的合成和表征,以及其在用MAO活化后作为聚合催化剂的用途,用于溶液聚合中的丙烯的均聚以及丙烯与乙烯和更高α烯烃的共聚。

[0005] WO2002/02576尤其描述了外消旋-Me₂Si[2-Me-4-(3,5-tBu₂Ph)Ind]₂ZrCl₂和外消旋-Me₂Si[2-Me-4-(3,5-tBu₂Ph)Ind]₂ZrCl₂(也参见WO2014/096171)以及其在制备高Mw和高熔点的聚丙烯中的用途。

[0006] WO06/097497尤其描述了负载于二氧化硅的外消旋-Me₂Si(2-Me-4-Ph-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基)₂ZrCl₂以及其在丙烯与乙烯的均-和共聚中的用途。

[0007] WO2011/076780描述了经甲基铝氧烷活化的无外部载体的固体微粒形式外消旋-Me₂Si(2-Me-4-Ph-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基)₂ZrCl₂在丙烯均聚中的用途。

[0008] US 6,057,408描述了4-芳基取代基对液态浆料中制备的乙烯-丙烯共聚物的分子量的影响。

[0009] 文献中描述了能够生产等规立构聚丙烯的不对称茂金属。WO 2013/007650描述了某些环中的一个在5位处含有烷氧基的不对称催化剂,例如二甲基亚甲硅基(η⁵-6-叔丁基-5-甲氧基-2-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)-(η⁵-6-叔丁基-2-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)二氯化锆。尽管其性能良好,但基于此参考文献的催化剂在聚丙烯均聚物熔融温度、低MFR下的生产率方面是有局限的。此外,催化剂的总生产率还需要提高。

[0010] WO2015/158790尤其公开了配合物“2-Zr”[二甲基硅烷二基[η⁵-6-叔丁基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-5-甲氧基-2-甲基茚-1-基]-[η⁵-4-(3,5-二叔丁基苯基)-2-甲基-5,6,7-三氢-s-引达省-1-基]二氯化锆],并描述了此配合物在溶液工艺中形成乙烯/1-辛烯共聚物的用途。直接比较了此茂金属、MAO和三苯碳四(五氟苯基)硼酸盐的催化体系与以下等

量体系：茂金属也是C₁且具有两个茚基配体“1-Zr”[反式-二甲基亚甲硅基(2-甲基-4-苯基-5-甲氧基-6-叔丁基-茚基)(2-甲基-4-(4-叔丁基-苯基)茚基)二氯化锆]，或茂金属是C₂且具有两个引达省基配体“3-Zr”[二甲基亚甲硅基双-(2-异丁基-4-(4'-叔丁基苯基)-5,6,7-三氢-s-引达省-1-基)二氯化锆]。发现含2-Zr的催化剂体系在1-辛烯结合方面不如含1-Zr和3-Zr的催化剂体系。

[0011] 本发明的催化剂理想地应适合于溶液中或以常规的固体负载形式来使用，例如使用二氧化硅或氧化铝载体，或者可以以固体形式使用，但是没有外部支持体或载体。

[0012] 本申请人先前已开发出了传统无机载体的替代物。在W003/051934中，发明人提出了催化剂的替代形式，其为固体形式但不需要传统的外部载体材料，例如二氧化硅。发明的基础是发现含有过渡金属的有机金属化合物的均相催化剂体系能够以可控的方式转化为固态、均匀的催化剂颗粒，通过以下过程：首先形成液/液乳化体系，其包含作为分散相的均相催化剂体系的所述溶液以及与之互不溶的作为连续相的溶剂，然后将所述分散液滴固化形成含有所述催化剂的固体颗粒。

[0013] W003/051934中描述的发明能够形成所述有机过渡金属催化剂的固体球形催化剂颗粒，不需要使用例如本领域通常需要的外部多孔载体颗粒，如二氧化硅。因此，此类催化剂可以解决涉及催化剂二氧化硅残留的问题。此外，由于复现性效应(replica effect)，可以看出具有改进的形貌的催化剂颗粒将使聚合物颗粒也具有改进的形貌。此发明的催化剂应能够利用这种方法。

[0014] 发明人已开发了新的茂金属催化剂，具有改进的聚合行为、更高的催化剂生产率、在高分子量聚丙烯均聚物生产中改进的性能以及减少的向乙烯的链转移，从而能够生产丙烯-乙烯共聚物。在共聚物生产期间，减少了向乙烯的链转移，能够生产丙烯-乙烯共聚物，其分子量比目前使用的可选C₁茂金属所能达到的分子量更高。

[0015] 下表列出了一些已知的茂金属：

[0016]

CE3	CE2	CE1	CE4

[0017]	外消旋-二甲基硅烷二基双[2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)茚基]二氯化锆	外消旋-反式-二甲基硅烷二基(2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)茚-1-基)(2-甲基-4-苯基-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基)二氯化锆	外消旋-反式-二甲基硅烷二基(2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)茚-1-基)(2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基)二氯化锆	外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基]二氯化锆
	WO98/040331	WO2013/007650	WO2013/007650	WO2015/158790

[0018] 上述茂金属结构表现出了温和活性,并提供了高熔融聚丙烯或高分子量C2/C3共聚物。然而,需要提供活性更高的催化剂,其提供更高分子量的聚丙烯和高分子量C2/C3聚合物。本发明解决了此问题。

[0019] 现在发明人发现,对C₁-对称的茂金属配体结构的进一步修饰可提高其在C3均聚和C3/C2无规共聚中的性能。

[0020] 特别地,本发明的催化剂能够

[0021] -在丙烯均聚和丙烯乙烯共聚中的高活性;

[0022] -在生产高分子量丙烯均聚物中的改进性能;

[0023] -在丙烯共聚物中增加共聚单体的结合;

[0024] -对高M_w聚合物产品的高活性;

[0025] -期望的熔点。

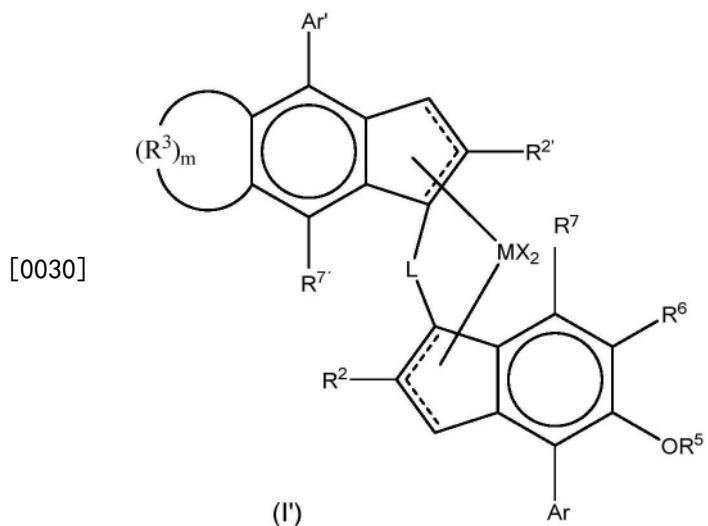
[0026] 此外,大多数结构已被优化为生产高分子量等规立构PP的茂金属,当用于在气相中生产乙烯-丙烯共聚物时表现出了分子量的局限性。众所周知,对于给定的橡胶共聚单体组成,异相PP/EPR的拉伸和冲击性能可以通过增加橡胶相的分子量来改善(例如J.Appl.Polym.Sci.2002,vol.85,pp.2412-2418以及J.Appl.Polym.Sci.2003,vol.87,pp.1702-1712中所描述)。此外,传统的茂金属催化剂生产窄M_w/M_n(通常低于3.0)的均聚物基质(hPP)。众所周知,宽分子量分布(通过GPC测定的M_w/M_n)的hPP基质对于加工性和刚度来说是有利的(例如J.Appl.Polym.Sci.1996,vol.61,pp.649-657中所描述)。

[0027] 我们还发现,由于具有不同取代方式的茚基配体的组合,本发明的茂金属配合物与现有技术的茂金属相比可以在气相中生产出分子量更高的乙丙橡胶。它们还可以提高异相PP/EPR共混物中hPP组分的M_w/M_n。尤其是三步(三个反应器)生产反应器共混物时,均聚物基质的M_w/M_n可以被制造的相对较宽。

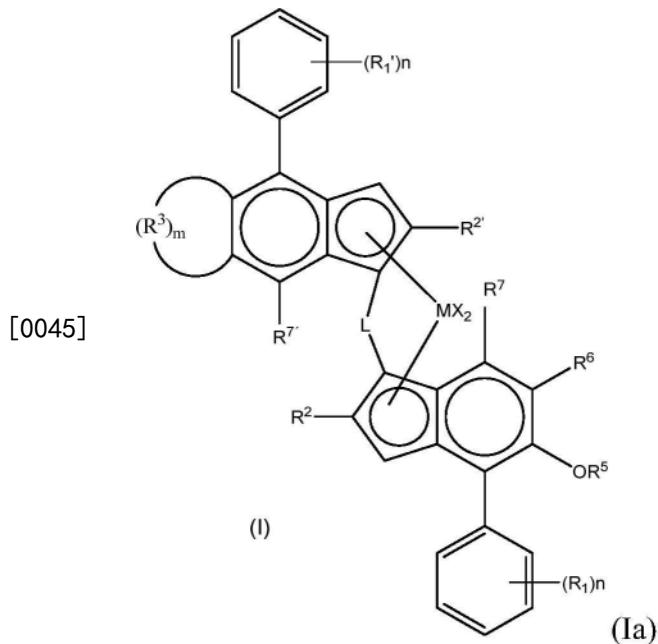
[0028] 可以制得橡胶含量超过50wt%的具有良好体积密度的异相PP/EPR共混物,在橡胶含量最高时也能自由流动。

发明内容

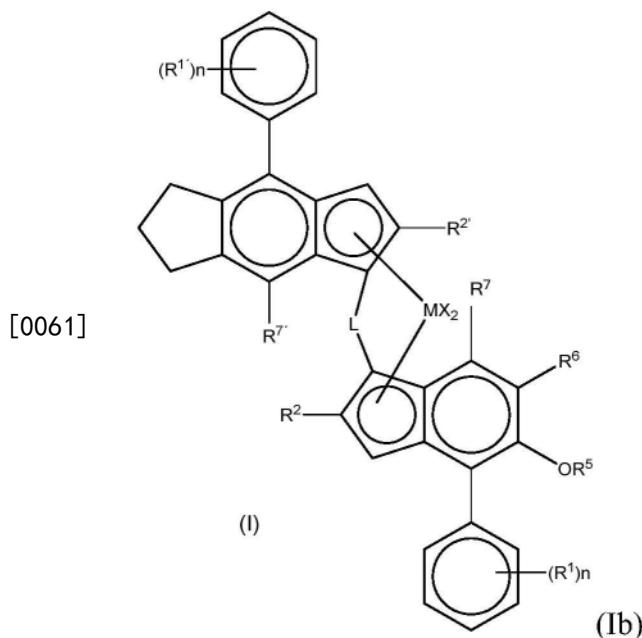
[0029] 从一个方面来看,本发明提供了一种式(I)的配合物:



- [0031] M是Hf或Zr;
- [0032] 各X是 σ 配体;
- [0033] L是式 $-\left(ER_2^8\right)_y-$ 的桥;
- [0034] y是1或2;
- [0035] E是C或Si;
- [0036] 各R⁸独立地是C₁-C₂₀-烃基、三(C₁-C₂₀-烷基)甲硅烷基、C₆-C₂₀-芳基、C₇-C₂₀-芳基烷基或C₇-C₂₀-烷基芳基、或者L是亚烃基,如亚甲基或亚乙基;
- [0037] Ar和Ar'各自独立地是芳基或杂芳基,分别可选地被1到3个基团R¹或R^{1'}所取代;
- [0038] R¹和R^{1'}各自独立地相同或可以是不同,是直链或支链的C₁-C₆-烷基、C₇₋₂₀芳基烷基、C₇₋₂₀烷基芳基或C₆₋₂₀芳基,附带条件为如存在总共四个或更多个的R¹和R^{1'}基团,R¹和R^{1'}中的一个或多个不是叔丁基;
- [0039] R²和R^{2'}相同或不同,是CH₂-R⁹基团,R⁹是H或直链或支链的C₁-C₆-烷基、C₃₋₈环烷基、C₆₋₁₀芳基;
- [0040] 各R³是-CH₂-、-CHRx-或C(Rx)₂-基团,其中的Rx是C₁₋₄烷基,m是2-6;
- [0041] R⁵是直链或支链的C₁-C₆-烷基、C₇₋₂₀芳基烷基、C₇₋₂₀烷基芳基或C₆-C₂₀-芳基;
- [0042] R⁶是C(R¹⁰)₃基团,R¹⁰是直链或支链的C₁-C₆烷基;以及
- [0043] R⁷和R^{7'}相同或不同,是H或直链或支链的C₁-C₆-烷基。
- [0044] 从另一个方面来看,本发明提供了一种式(Ia)的配合物:



- [0046] M是Hf或Zr;
- [0047] 各X是σ配体;
- [0048] L是式 $-\left(ER_{2-y}^8\right)_y-$ 的桥;
- [0049] y是1或2;
- [0050] E是C或Si;
- [0051] 各R⁸独立地是C₁-C₂₀-烃基、三(C₁-C₂₀-烷基)甲硅烷基、C₆-C₂₀-芳基、C₇-C₂₀-芳基烷基或C₇-C₂₀-烷基芳基、或者L是亚烃基,如亚甲基或亚乙基;
- [0052] 各n独立地是0、1、2或3;
- [0053] R¹和R^{1'}各自独立地相同或可以是不同,是直链或支链的C₁-C₆-烷基、C₇₋₂₀芳基烷基、C₇₋₂₀烷基芳基或C₆₋₂₀芳基,附带条件为如存在总共四个或更多个的R¹和R^{1'}基团,R¹和R^{1'}中的一个或多个不是叔丁基;
- [0054] R²和R^{2'}相同或不同,是CH₂-R⁹基团,R⁹是H或直链或支链的C₁-C₆-烷基、C₃₋₈环烷基、C₆₋₁₀芳基;
- [0055] 各R³是-CH₂-、-CHRx-或C(Rx)₂-基团,其中的Rx是C₁₋₄烷基,m是2-6;
- [0056] R⁵是直链或支链的C₁-C₆-烷基、C₇₋₂₀芳基烷基、C₇₋₂₀烷基芳基或C₆-C₂₀-芳基;
- [0057] R⁶是C(R¹⁰)₃基团,R¹⁰是直链或支链的C₁-C₆-烷基;以及
- [0058] R⁷和R^{7'}相同或不同,是H或直链或支链的C₁-C₆-烷基。
- [0059] 在式(Ia)的一个优选实施方式中,L是式 $-\text{SiR}_{2-y}^8-$,其中各R⁸独立地是C₁-C₂₀-烃基、三(C₁-C₂₀-烷基)甲硅烷基、C₆-C₂₀-芳基、C₇-C₂₀-芳基烷基或C₇-C₂₀-烷基芳基。
- [0060] 从另一个方面来看,本发明提供了一种式(Ib)的配合物:



[0062] 其中

[0063] M是Hf或Zr;

[0064] 各X是σ配体;

[0065] L是亚烃基桥(如亚甲基或亚乙基)或式-SiR⁸₂-的桥,其中各R⁸独立地是C₁-C₂₀-烃基、三(C₁-C₂₀-烷基)甲硅烷基、C₆-C₂₀-芳基、C₇-C₂₀-芳基烷基或C₇-C₂₀-烷基芳基;

[0066] 各n独立地是0、1、2或3;

[0067] R¹和R^{1'}各自独立地相同或可以是不同,是直链或支链的C₁-C₆-烷基、C₇-C₂₀-芳基烷基、C₇-C₂₀-烷基芳基或C₆-C₂₀-芳基,附带条件为如存在总共四个或更多个的R¹和R^{1'}基团,R¹和R^{1'}中的一个或多个不是叔丁基;

[0068] R²和R^{2'}相同或不同,是CH₂-R⁹基团,R⁹是H或直链或支链的C₁-C₆-烷基、C₃-C₈-环烷基、C₆-C₁₀-芳基;

[0069] R⁵是直链或支链的C₁-C₆-烷基、C₇-C₂₀-芳基烷基、C₇-C₂₀-烷基芳基或C₆-C₂₀-芳基;

[0070] R⁶是C(R¹⁰)₃基团,R¹⁰是直链或支链的C₁-C₆-烷基;以及

[0071] R⁷和R^{7'}相同或不同,是H或直链或支链的C₁-C₆-烷基。

[0072] 从另一个方面来看,本发明提供了一种催化剂,包括:

[0073] (i)如上文所定义的式(I)的配合物,以及

[0074] (ii)包含第13族金属的化合物的助催化剂,

[0075] 本发明的催化剂能够以无负载形式或固体形式使用。本发明的催化剂能够用作均相催化剂或多相催化剂。

[0076] 本发明的催化剂呈固体形式,优选呈固体颗粒形式时,可以负载在外部载体材料上,例如二氧化硅或氧化铝,或者,在特别优选的实施方式中,不含外部载体,但仍呈固体形式。例如,固体催化剂可通过以下过程获得:

[0077] (a)形成液/液乳液体系,所述液/液乳液体系包含分散在溶剂中的催化剂组分(i)和(ii)的溶液,以形成分散液滴;以及

[0078] (b)固化所述分散液滴以形成固体颗粒。

[0079] 从另一个方面来看,本发明提供了一种如上文所定义的催化剂的制备方法,包括获得如上文所描述的式(I)的配合物和助催化剂;

[0080] 形成液/液乳液体系,其包含分散在溶剂中的催化剂组分(i)和(ii)的溶液,以及固化所述分散液滴以形成固体颗粒。

[0081] 从另一个方面来看,本发明提供了如上文所定义的催化剂在丙烯聚合中的应用,特别是用于聚丙烯均聚物或丙烯共聚物的形成,例如,丙烯与乙烯或C4-10α烯烃如1-己烯的共聚物。

[0082] 从另一个方面来看,本发明提供了一种丙烯的聚合方法,特别是聚丙烯均聚物或丙烯共聚物(例如与乙烯)的形成,包括使丙烯和可选的共聚单体与如上文所描述的催化剂进行反应。

[0083] 定义

[0084] 在整个说明书中使用以下定义。

[0085] “不含外部载体”是指催化剂不含有外部载体,如无机载体(例如二氧化硅或氧化铝)或有机聚合物载体材料。

[0086] 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、或这些基团的混合物,例如经烷基取代的环烷基。直链和支链的烃基不能包含环单元。脂肪族烃基不能包含芳环。

[0087] 除非另有说明,优选的C₁₋₂₀烃基是C₁₋₂₀烷基、C₄₋₂₀环烷基、C₅₋₂₀环烷基-烷基、C₇₋₂₀烷基芳基、C₇₋₂₀芳基烷基或C₆₋₂₀芳基,尤其是C₁₋₁₀烷基、C₆₋₁₀芳基或C₇₋₁₂芳基烷基,例如C₁₋₈烷基。最特别优选的烃基是甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、异丁基、C₅₋₆-环烷基、环己基甲基、苯基或苄基。

[0088] 术语“卤素”包括氟、氯、溴和碘,当涉及到配合物定义时,特别是氯或氟。

[0089] 金属离子的氧化状态主要取决于相关的金属离子的性质以及每种金属离子各自氧化状态的稳定性。

[0090] 应了解,在本发明的配合物中,配体X与金属离子M配位,以满足金属离子的化合价并填满其可用配位点。这些σ-配体的性质可以有很大的不同。

[0091] 术语“C4苯基环”和“C4’苯基环”涉及分别连接茚基和引达省基(indacenyl)环的4位和4’位的取代苯基环。通过本文所示的结构,这些环的编号将是明显的。

[0092] 催化剂活性在本申请中定义为聚合物产量/g催化剂/h。催化剂金属活性在本文中定义为聚合物产量/g金属/h。术语生产率有时也用于表示催化剂活性,尽管本文中其表示为每单位重量的催化剂产生的聚合物的量。

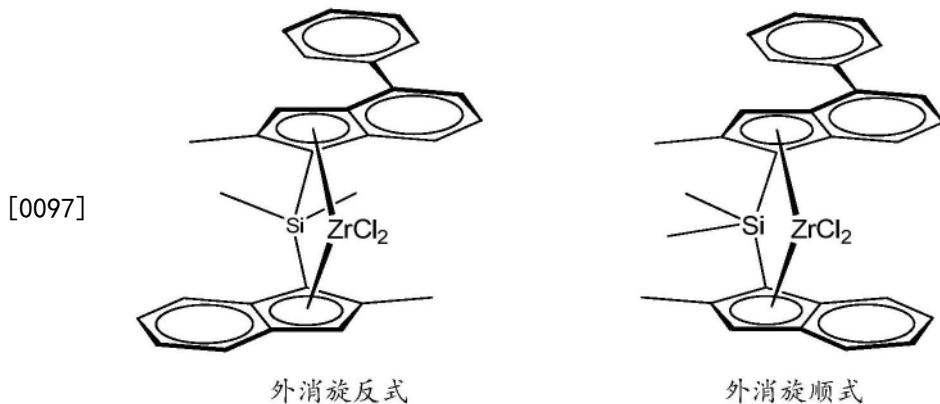
[0093] 除非另有说明,术语“分子量”在本文中指重均分子量M_w。

[0094] 式(I)的配合物中可具有最多总共6个的R¹和R^{1’}基团。如果有四个或更多个的R¹和R^{1’}基团,则至少有一个不是叔丁基。配合物可能具有0、1、2或3个叔丁基,但不能更多。

具体实施方式

[0095] 本发明涉及一系列新的配体、配合物以及由此的用于丙烯聚合的理想催化剂。本发明的配合物是非对称的。非对称简单意味着形成茂金属的两个配体是不同的,也就是说,每个配体都具有一组化学上不同的取代基。

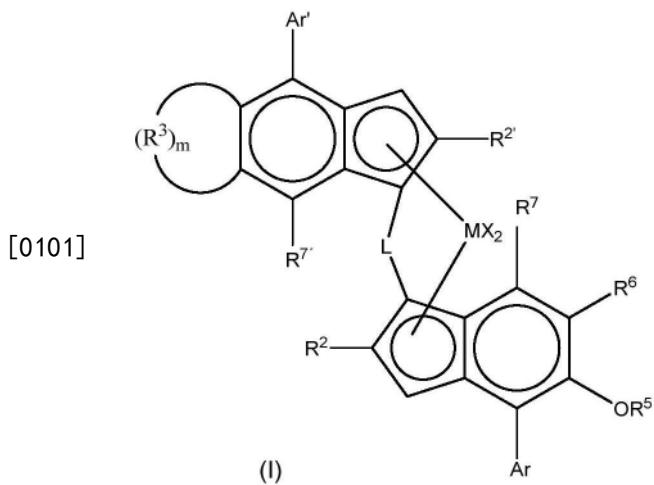
[0096] 本发明的配合物优选手性的、外消旋的桥联双茚基C1-对称茂金属。尽管本发明的配合物在形式上是C1-对称的,但这些配合物理想地保持伪C2-对称,因为尽管不在配体周围,但它们在极为接近金属中心处保持C2-对称。由于其化学性质,反式和顺式对映体对(假设为C1-对称的配合物)都在合成配合物期间形成。就本发明而言,外消旋-反式意为两茚基配体相对于环戊二烯基-金属-环戊二烯基平面而言朝向相反的方向,而外消旋-顺式意为两茚基配体相对于环戊二烯基-金属-环戊二烯基平面而言朝向相同的方向,如下图所示。



[0098] 式(I)及任何子通式,意欲涵盖顺式-和反式-构型。优选的配合物为反式构型。

[0099] 如果本发明的茂金属使用外消旋或外消旋-反式异构体,则是优选的。因此,理想情况下,至少95%摩尔,例如至少98%摩尔,特别是至少99%摩尔的茂金属呈外消旋或外消旋-反式异构形式。

[0100] 本发明的催化剂中,以下为优选。根据本发明的催化剂为式(I) :



[0102] 式(I)的配合物中,如果M是Hf或Zr、尤其是Zr,则是优选的;

[0103] 各X是σ配体。最优选各X独立地是氢原子、卤原子、C₁₋₆烷氧基或R基团,其中R是C₁₋₆烷基、苯基或苄基。最优选X是氯、苄基或甲基。优选两X基团是相同的。最优选的是两氯离子、两甲基或两苄基,尤其是两氯离子。

[0104] L是-(ER⁸)_y。优选E是Si。优选y是1。-(ER⁸)_y优选为亚甲基或亚乙基的连接部,或者L是式-SiR⁸₂-的桥,其中各R⁸独立地是C₁-C₂₀-烃基、三(C₁-C₂₀-烃基)甲硅烷基、C₆-C₂₀-芳基、C₇-C₂₀-芳基烃基或C₇-C₂₀-烃基芳基。术语C₁-C₂₀-烃基由此包括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、或这些基团的混合物,例如经烷基取代的环烷基。除非另有说明,优选的C₁₋₂₀烃基是C₁₋₂₀烷基、C₄₋₂₀环烷

基、 C_{5-20} 环烷基-烷基、 C_{7-20} 烷基芳基、 C_{7-20} 芳基烷基或 C_{6-20} 芳基。如果L是亚烃基连接基团，优选是亚乙基或亚甲基。

[0105] 优选两R⁸是相同的。优选的R⁸是 C_1-C_{10} -烃基或 C_6-C_{10} -芳基，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、异丁基、 C_{5-6} -环烷基、环己基甲基、苯基或苄基，更优选两R⁸是 C_1-C_6 -烷基、 C_{3-8} 环烷基或 C_6 -芳基，例如 C_1-C_4 -烷基、C5-6环烷基或 C_6 -芳基，最优选两R⁸是甲基或其一是甲基，另外为环己基。亚烃基连接部优选是亚甲基或亚乙基。L最优选是 $-Si(CH_3)_2^-$ 。

[0106] Ar和Ar' 优选是苯基环。

[0107] 各取代基R¹和R^{1'}独立地相同或不同，优选是直链或支链的 C_1-C_6 -烷基或 C_{6-20} 芳基，更优选是直链或支链的 C_1-C_4 烷基。优选各R¹和各R^{1'}独立地是甲基、乙基、异丙基或-CMe₃，尤其是甲基或-CMe₃。优选地，各R¹相同及各R^{1'}相同。

[0108] 各n独立地是0、1、2或3，优选1或2。两“n”值的和理想地为2、3或4。当n是1时，基团R¹或R^{1'}优选取代在环的对位(4或4'位)。当n是2时，基团R¹或R^{1'}优选取代在环的邻位(3和5、或3'和5'位)。

[0109] 在本发明的所有实施方式中，C(4)和C(4')苯基的取代需符合以下附带条件：配合物被总共0、1、2或3个分布在所有C(4)和C(4')苯基环上的CMe₃基团所取代，优选0、1或2个分布在所有C(4)和C(4')苯基环上的CMe₃基团。换言之，如果两n值的总和为4或大于4，R¹或R^{1'}基团中的至少一个不能表示叔丁基。

[0110] 理想地，没有C(4)或C(4')环包含两个支链的取代基。如果C(4)或C(4')环含有两个取代基(即n是2)，则优选R¹或R^{1'}是C1-4直链烷基，如甲基。

[0111] 如果C(4)或C(4')环含有一个取代基(即n是1)，则优选R¹或R^{1'}是支链C4-6烷基，如叔丁基。

[0112] 在一个特别的实施方式中，式I(或下述任何通式)中的Ar和Ar'独立地选自被直链或支链 C_1-C_4 烷基在3,5-位或4-位所取代的苯基环，即对应3,5-位或4-位取代的R¹和R^{1'}是C1-C4烷基，且n是1或2。在一个特别的实施方式中，式I中的Ar和Ar'独立地选自3,5-二甲基苯基、3,5-二叔丁基和4-(叔丁基)-苯基。因此，在一个特别的实施方式中，在式I的配合物中，Ar和Ar'全都为3,5-二甲基苯基、Ar和Ar'全都为4-(叔丁基)-苯基，或Ar和Ar'中的一个为3,5-二甲基苯基，另一个为4-(叔丁基)-苯基。其他优选选择包括Ar或Ar'中的一个为3,5-二叔丁基苯基，另一个为3,5-二甲基苯基或4-(叔丁基)-苯基。技术上可行时这些特别的实施方式可用于本文描述的所有结构II-VIII。换句话说，在一个特别的实施方式中，R¹、R^{1'}以及各独立的n值的选择为C(4)或C(4')苯基环是3,5-二甲基苯基、3,5-二叔丁基苯基和/或4-(叔丁基)-苯基。

[0113] 在一个实施方式中C(4)或C(4')苯基环的至少一个是3,5-二甲基苯基。

[0114] 在一个实施方式中C(4)或C(4')苯基环的至少一个是4-(叔丁基)-苯基。

[0115] R²和R^{2'}各自相同或不同，是CH₂-R⁹基团，R⁹是H或直链或支链的 C_1-C_6 -烷基(如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基及叔丁基)、 C_{3-8} 环烷基(如环己基)或 C_{6-10} 芳基(优选苯基)。优选R²和R^{2'}相同且是CH₂-R⁹基团，R⁹是H或直链或支链的 C_1-C_4 -烷基，更优选R²和R^{2'}相同且是CH₂-R⁹基团，R⁹是H或直链或支链的 C_1-C_3 -烷基。最优选R²和R^{2'}都是甲基。

[0116] R³优选是-CH₂-。下标m优选是2至4，如3(由此形成五元环)。

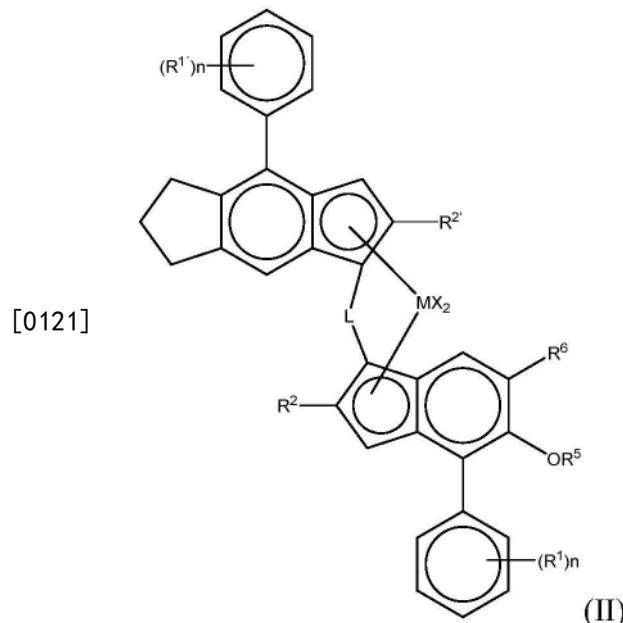
[0117] R⁵优选是直链或支链的 C_1-C_6 -烷基或 C_6-C_{20} 芳基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正

丁基、异丁基、仲丁基及叔丁基，优选直链的C₁-C₄-烷基，更优选C₁-C₂-烷基以及最优先选甲基。

[0118] R⁶是C(R¹⁰)₃基团，各R¹⁰相同或不同，是直链或支链的C₁-C₆-烷基。优选各R¹⁰相同或不同，是直链或支链的C₁-C₄-烷基，更优选R¹⁰相同，是C₁-C₂-烷基。最优先的R⁶是叔丁基，因此所有R¹⁰是甲基。

[0119] R⁷和R^{7'}各自相同或不同，是H或直链或支链的C₁-C₆-烷基，优选H或直链或支链的C₁-C₄-烷基，更优先H或C₁-C₂-烷基。在一些实施方式中，R⁷或R^{7'}中的一个是H，其余是直链或支链的C₁-C₆-烷基，优选直链或支链的C₁-C₄-烷基，更优先C₁-C₂-烷基。特别优先R⁷和R^{7'}为相同。最优先R⁷和R^{7'}全部为H。

[0120] 在一个优选的实施方式中，本发明提供了一种式(II)的配合物



[0122] 其中

[0123] M是Hf或Zr；

[0124] X是σ配体，优选各X独立地是氢原子、卤原子、C₁₋₆烷氧基、C₁₋₆烷基、苯基或苄基；

[0125] L是亚烃基桥或式-SiR⁸₂-的桥，其中各R⁸独立地是C₁-C₆-烷基、C₃₋₈环烷基或C₆-芳基；

[0126] 各n独立地是1或2；

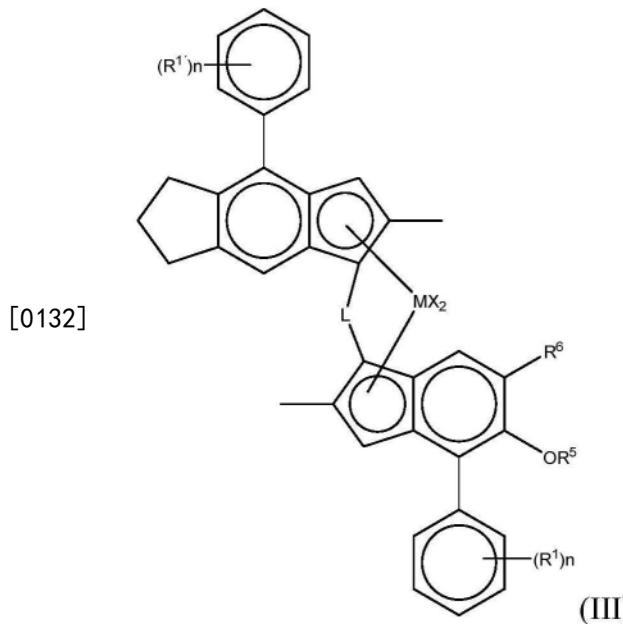
[0127] R¹和R^{1'}各自独立地相同或可以是不同，是直链或支链的C₁-C₆-烷基，附带条件为如存在四个R¹和R^{1'}基团，全部四个不能同时为叔丁基；

[0128] R²和R^{2'}相同或不同，是CH₂-R⁹基团，R⁹是H或直链或支链的C₁-C₆-烷基；

[0129] R⁵是直链或支链的C₁-C₆-烷基；以及

[0130] R⁶是C(R¹⁰)₃基团，R¹⁰是直链或支链的C₁-C₆-烷基。

[0131] 在一个更优选的实施方式中，本发明提供了一种式(III)的配合物



[0133] 其中

[0134] M是Hf或Zr;

[0135] 各X是σ配体,优选各X独立地是氢原子、卤原子、C₁₋₆烷氧基、C₁₋₆烷基、苯基或苄基;

[0136] L是-SiR⁸₂-,其中各R⁸是C₁-C₆烷基或C₃₋₈环烷基;

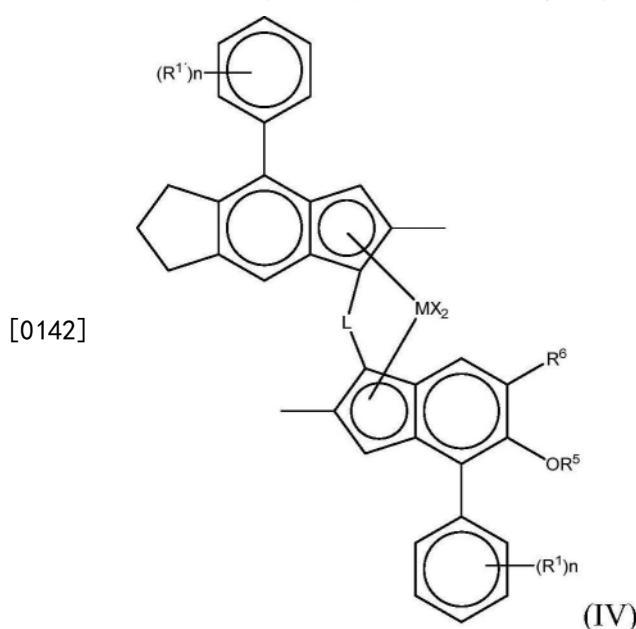
[0137] 各n独立地是1或2;

[0138] R¹和R^{1'}各自独立地相同或可以是不同,是直链或支链的C₁-C₆-烷基,附带条件为如存在四个R¹和R^{1'}基团,全部四个不能同时为叔丁基;

[0139] R⁵是直链或支链的C₁-C₆-烷基;以及

[0140] R⁶是C(R¹⁰)₃基团,R¹⁰是直链或支链的C₁-C₆-烷基。

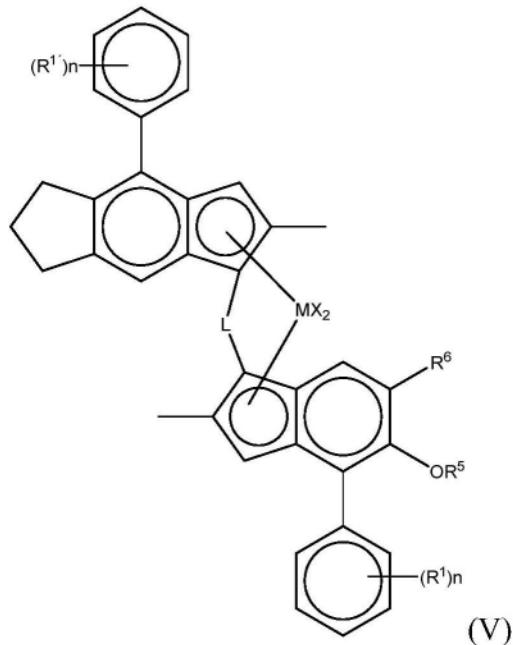
[0141] 在一个更优选的实施方式中,本发明提供了一种式(IV)的配合物



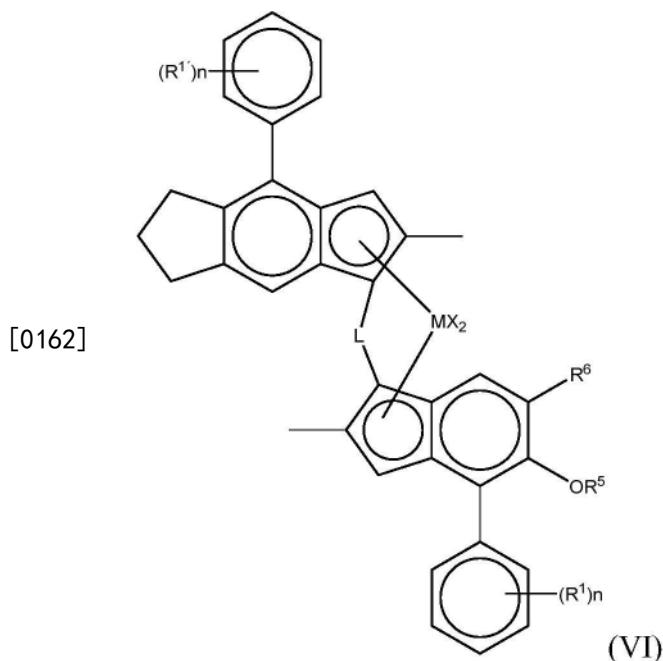
[0143] 其中

[0144] M是Hf或Zr;

- [0145] 各X是氢原子、卤原子、C₁₋₆烷氧基、C₁₋₆烷基、苯基或苄基；
 [0146] L是-SiR⁸₂-，其中各R⁸是C₁-C₄烷基或C₅₋₆环烷基；
 [0147] 各n独立地是1或2；
 [0148] R¹和R^{1'}各自独立地相同或可以是不同，是直链或支链的C₁-C₆-烷基，附带条件为如存在四个R¹和R^{1'}基团，全部四个不能同时为叔丁基；
 [0149] R⁵是直链或支链的C₁-C₆-烷基；以及
 [0150] R⁶是C(R¹⁰)₃基团，R¹⁰是直链或支链的C₁-C₆-烷基。
 [0151] 在一个更优选的实施方式中，本发明提供了一种式(V)的配合物



- [0152] 其中
 [0153] M是Hf或Zr；
 [0154] X是氢原子、卤原子、C₁₋₆烷氧基、C₁₋₆烷基、苯基或苄基；
 [0155] L是-SiMe₂；
 [0156] 各n独立地是1或2；
 [0157] R¹和R^{1'}各自独立地相同或可以是不同，是直链或支链的C₁-C₆-烷基，附带条件为如存在四个R¹和R^{1'}基团，全部四个不能同时为叔丁基；
 [0158] R⁵是直链或支链的C₁-C₄-烷基；以及
 [0159] R⁶是C(R¹⁰)₃基团，R¹⁰是直链或支链的C₁-C₄-烷基。
 [0160] 在一个更优选的实施方式中，本发明提供了一种式(VI)的配合物



[0163] 其中

[0164] M是Hf或Zr;

[0165] X是氢原子、卤原子、C₁₋₆烷氧基、C₁₋₆烷基、苯基或苄基;

[0166] L是-SiMe₂;

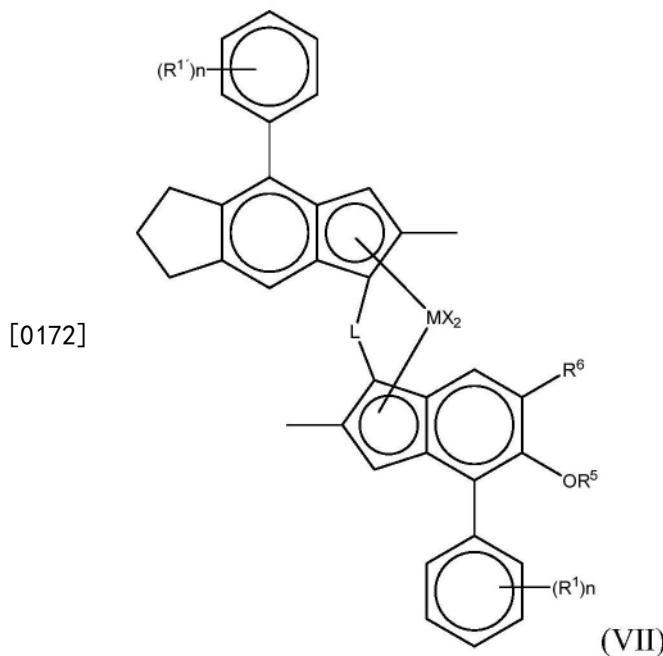
[0167] 各n独立地是1或2;

[0168] R¹和R^{1'}各自独立地相同或可以是不同,是直链或支链的C₁-C₆-烷基,附带条件为如存在四个R¹和R^{1'}基团,全部四个不能同时为叔丁基;

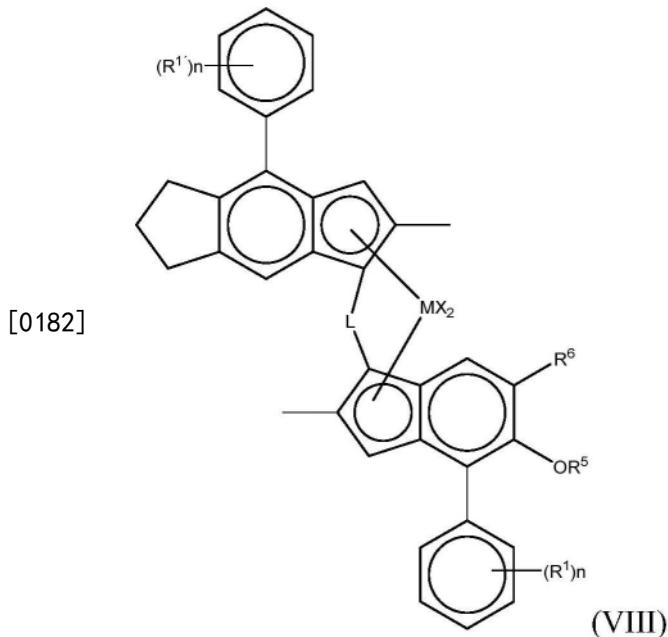
[0169] R⁵是直链的C₁-C₄-烷基,如甲基;以及

[0170] R⁶是叔丁基。

[0171] 在一个更优选的实施方式中,本发明提供了一种式(VII)的配合物



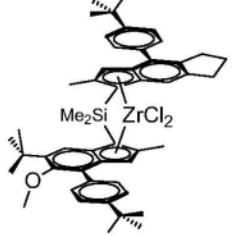
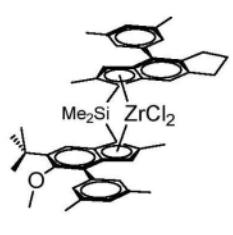
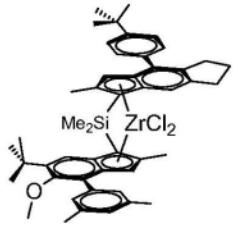
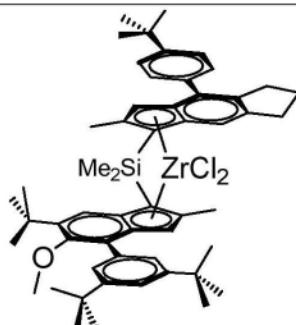
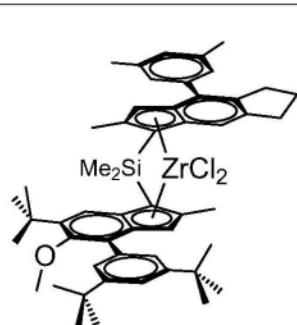
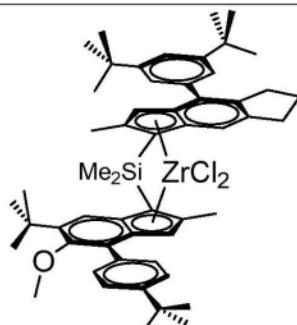
- [0173] 其中
- [0174] M是Hf或Zr;
- [0175] X是氢原子、卤原子、C₁₋₆烷氧基、C₁₋₆烷基、苯基或苄基,尤其是氯;
- [0176] L是-SiMe₂;
- [0177] 各n独立地是1或2;
- [0178] R¹和R^{1'}各自独立地相同或可以是不同,是直链或支链的C_{1-C₄}烷基,附带条件为如存在四个R¹和R^{1'}基团,全部四个不能同时为叔丁基;
- [0179] R⁵是甲基;以及
- [0180] R⁶是叔丁基。
- [0181] 在一个优选的实施方式中,本发明提供了一种式(VIII)的配合物



- [0183] 其中
- [0184] M是Hf或Zr;
- [0185] X是Cl;
- [0186] L是-SiMe₂;
- [0187] 各n独立地是1或2;
- [0188] R¹和R^{1'}各自独立地是甲基或叔丁基,附带条件为如存在四个R¹和R^{1'}基团,全部四个不能同时为叔丁基;
- [0189] R⁵是甲基;以及
- [0190] R⁶是叔丁基。
- [0191] 在任意的式(I)至(VIII)中,如果茚基或引达省基中任一个的环上4位取代基是3,5-二甲基苯基-或4-叔丁基苯基,则是优选的。
- [0192] 在任意的式(I)至(VIII)中,如果茚基或引达省基中一个的环上4位取代基是3,5-二叔丁基,而其余的茚基或引达省基的环带有4位3,5-二甲基苯基-或4-叔丁基苯基,则是优选的。在此结构中,如果茚基环上存在二叔丁基苯基,则是优选的。
- [0193] 在任意的式(I)至(VIII)中,如果n=2,然后两R¹基团相同,则是优选的。

- [0194] 在任意的式(I)至(VIII)中,如果n=2,然后两R¹基团相同,则是优选的。
- [0195] 在任意的式(I)至(VIII)中,如果n=2,然后R¹基团位于3,5-位,则是优选的。
- [0196] 在任意的式(I)至(VIII)中,如果n=2,然后R¹基团位于3,5-位,则是优选的。
- [0197] 在任意的式(I)至(VIII)中,如果n=1,然后R¹基团位于4-位,则是优选的。
- [0198] 在任意的式(I)至(VIII)中,如果n=1,然后R¹基团位于4-位,则是优选的。
- [0199] 本发明的特别配合物包括:
- [0200] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基(dimethylsilanediyl) [2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5,6,7-三氢-s-引达省-1-基] [2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚基二氯化锆或二甲基锆,
- [0201] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基 [2-异丁基-4-(4-叔丁基苯基)-5,6,7-三氢-s-引达省-1-基] [2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚基二氯化锆或二甲基锆,
- [0202] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基 [2-新戊基-4-(4-叔丁基苯基)-5,6,7-三氢-s-引达省-1-基] [2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚基二氯化锆或二甲基锆,
- [0203] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基 [2-苄基-4-(4-叔丁基苯基)-5,6,7-三氢-s-引达省-1-基] [2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚基二氯化锆或二甲基锆,
- [0204] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基 [2-环己基甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5,6,7-三氢-s-引达省-1-基] [2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚基二氯化锆或二甲基锆,
- [0205] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基 [2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5,6,7-三氢-s-引达省-1-基] [2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚基二氯化锆或二甲基锆,
- [0206] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基 [2-异丁基-4-(3,5-二甲基苯基)-5,6,7-三氢-s-引达省-1-基] [2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚基二氯化锆或二甲基锆,
- [0207] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基 [2-新戊基-4-(3,5-二甲基苯基)-5,6,7-三氢-s-引达省-1-基] [2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚基二氯化锆或二甲基锆,
- [0208] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基 [2-苄基-4-(3,5-二甲基苯基)-5,6,7-三氢-s-引达省-1-基] [2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚基二氯化锆或二甲基锆,
- [0209] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基 [2-环己基甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5,6,7-三氢-s-引达省-1-基] [2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚基二氯化锆或二甲基锆,
- [0210] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基 [2-环己基甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5,6,7-三氢-s-引达省-1-基] [2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚基二氯化锆或二甲基锆,
- [0211] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基 [2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5,6,7-三氢-s-引达省-1-基] [2-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚基二氯化锆或二甲基锆,
- [0212] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基 [2-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-5,6,7-三氢-s-引达省-1-基] [2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚基二氯化锆或二甲基锆,
- [0213] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基 [2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5,6,7-三氢-s-引

达省-1-基][2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚基二氯化锆或二甲基锆，
[0214] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5,6,7-三氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚基二氯化锆或二甲基锆，

			
	MC-IE1	MC-IE2	MC-IE3
外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基]二氯化锆	外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基]二氯化锆	外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基]二氯化锆	
[0215]			
MC-IE4	MC-IE5	MC-IE6	
外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基]二氯化锆	外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基]二氯化锆	外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基]二氯化锆	

[0216] 为避免疑问,以上提供的取代基的任何较窄定义可以与任何其他取代基的任何其他宽或窄定义相结合。

[0217] 纵观以上公开内容,当提出了取代基的较窄定义时,该较窄定义视为与本申请中的其他取代基的所有较宽和较窄定义相结合而被公开。

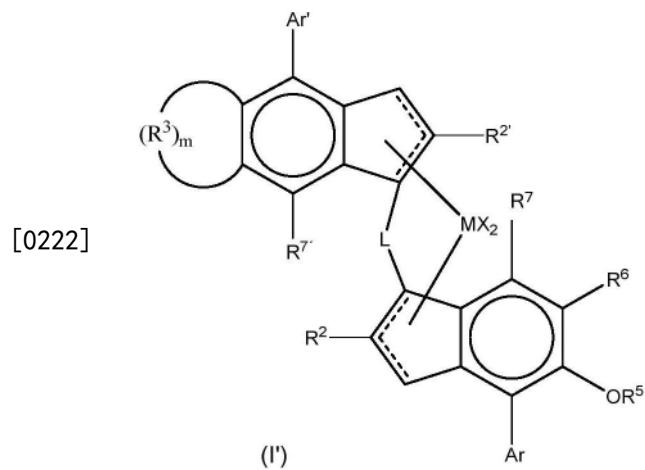
[0218] 合成

[0219] 形成本发明催化剂所需的配体可以通过任何工艺合成,并且熟练的有机化学家将能够设计用于制造必须的配体材料的各种合成方案。W02007/116034公开了必需的化学物质,并以引用方式并入本文中。合成方案通常也可在W02002/02576、W02011/135004、W02012/084961、W02012/001052、W02011/076780及W02015/158790中找到。实施例部分还为

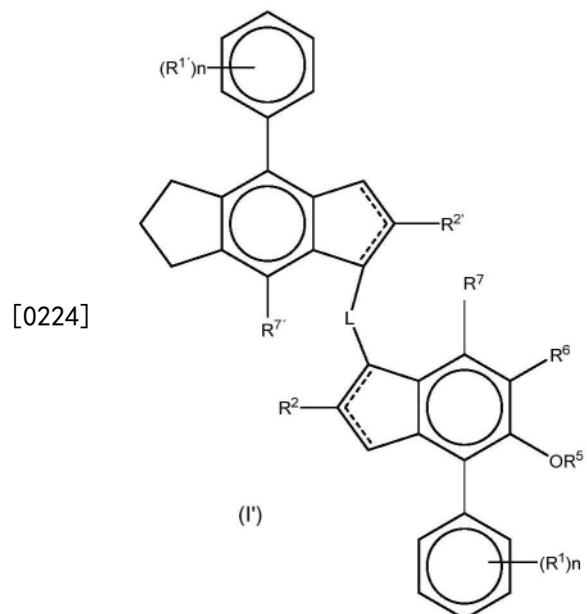
技术人员提供了充分的指导。

[0220] 中间体

[0221] 虽然本发明主要涉及配合物及其催化剂,但用于形成这些配合物的配体也是新的。因此,本发明进一步涉及式(Ib')的配体,其中的MX₂配位已被去除,质子返回至茚基。因此令人关注的配体为式(I')



[0223] 优选(Ib')



[0225] 其中,取代基如上文所定义,虚线代表存在于茚基环的碳1和2之间或2和3之间以及存在于引达省基环的碳1'和2'之间或2'和3'之间的双键。因此,应了解该分子含有双键异构体。双键异构体是指双键位于双环的2和3原子之间而不是1和2原子之间的化合物。样品中可能存在一种以上的双键异构体。优选的配体为上文所描述的配合物(II)至(VIII)的类似物,其中的MX₂配位已被去除且质子返回茚基。

[0226] 助催化剂

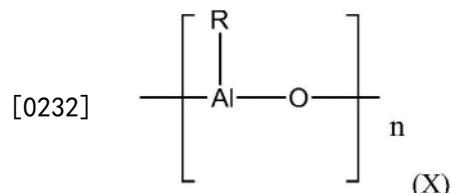
[0227] 为形成活性催化剂,如本领域所公知的,通常需要采用助催化剂。适用于本发明的助催化剂包含用于活化茂金属催化剂的一种或多种第13族金属的化合物,如有机铝化合物或硼酸盐。

[0228] 本发明的烯烃聚合催化剂体系包括(i)本文所定义的配合物;以及通常(ii)烷基铝化合物(或其他适当的助催化剂),或其反应产物。因此,助催化剂优选为铝氧烷,如MAO或除MAO以外的铝氧烷。

[0229] 也可使用硼酸盐助催化剂。技术人员将了解当使用硼基助催化剂时,通常通过将配合物与诸如TIBA的烷基铝化合物进行反应来预活化。此过程是众所周知的且可使用任何合适的烷基铝,例如Al(C₁₋₆-烷基)₃。

[0230] 还可以使用A1基和B基助催化剂的混合物。

[0231] 铝氧烷助催化剂可以为式(X)的一种:



[0233] 其中n通常为6至20,R的含义如下。

[0234] 铝氧烷是有机铝化合物部分水解形成的,例如式AlR₃、AlR₂Y及Al₂R₃Y₃的那些,其中R可以是,例如C1-C10烷基、优选C1-C5烷基或C3-10-环烷基、C7-C12-芳基烷基或烷基芳基和/或苯基或萘基,并且其中Y可以是氢、卤素(优选氯或溴)或C1-C10烷氧基(优选甲氧基或乙氧基)。所得的含氧铝氧烷不是通常的纯净化合物,而是式(X)的低聚物的混合物。

[0235] 优选的铝氧烷是甲基铝氧烷(MAO)。由于根据本发明用作助催化剂的铝氧烷因为其制备模式而不属于纯净化合物,因此下文所述的铝氧烷溶液的摩尔浓度是基于其铝含量。

[0236] 然而,令人惊讶地发现,在多相催化剂的情形下,当催化剂没有负载于任何外部载体或如上述所负载,如果硼基助催化剂也用作助催化剂,则在特定情况下能够达到更高的活性。技术人员将了解当使用硼基助催化剂时,通常通过将配合物与诸如TIBA的烷基铝化合物进行反应来预活化。该过程是众所周知的,并且可以使用任何合适的烷基铝,优选式(X)AlR₃的烷基铝化合物,其中R是直链或支链的C₂-C₈-烷基。

[0237] 优选的烷基铝化合物是三乙基铝、三异丁基铝、三异己基铝、三正辛基铝和三异辛基铝。

[0238] 受关注的硼基助催化剂包括含硼酸盐³⁺离子的硼化合物,即硼酸盐化合物。这些化合物通常含有阴离子如式:

[0239] (Z)₄B⁻ (XI)

[0240] 其中Z是可选地经取代的苯基衍生物,所述取代基是卤-C₁₋₆-烷基或卤基。优选是氟或三氟甲基。最优选地,苯基是全氟化的。此类离子助催化剂优选含有非配位阴离子,例如四(五氟苯基)硼酸盐。

[0241] 合适的反离子是质子化胺或苯胺的衍生物或磷离子。其可具有通式(XII)或(XIII):

[0242] NQ₄⁺ (XI) 或PQ₄⁺ (XIII)

[0243] 其中Q独立地是H、C₁₋₆-烷基、C₃₋₈环烷基、苯基C₁₋₆-亚烃基-或可选地经取代的Ph。可选的取代基可以是C1-6-烷基、卤素或硝基。该取代基可以为一个或一个以上。因此,优选的经取代的Ph基团包括对位取代苯基,优选是甲苯基或二甲苯基。

[0244] 如果至少一个Q基团是H,则是优选的,因此优选的化合物如式:

[0245] NHQ_3^+ (VI) 或 PHQ_3^+ (XIV)

[0246] 优选的苯基C₁₋₆-烷基-基团包括苄基。

[0247] 因此,合适的反离子包括:甲基铵、苯基胺、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、对-溴-N,N-二甲基苯胺或对-硝基-N,N-二甲基苯胺,特别是二甲基铵或N,N-二甲基苯胺。使用吡啶作为离子是另一种选择。

[0248] 受关注的磷离子包括三苯基磷、三乙基磷、二苯基磷、三(甲基苯基)磷和三(二甲基苯基)磷。更优选的反离子是三苯甲基(CPh₃⁺)或其类似物,其中的Ph基被官能化以携带一个或多个烷基。因此,本发明中使用的高优选硼酸盐包含四(五氟苯基)硼酸盐离子。

[0249] 根据本发明可使用的优选离子化合物包括:

[0250] 三丁基铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0251] 三丁基铵四(三氟甲基苯基)硼酸盐,

[0252] 三丁基铵四(4-氟苯基)硼酸盐,

[0253] N,N-二甲基环己基铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0254] N,N-二甲基苄基铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0255] N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐,

[0256] N,N-二(丙基)铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0257] 二(环己基)铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0258] 三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐,

[0259] 或二茂铁四(五氟苯基)硼酸盐。

[0260] 优选是三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐,

[0261] N,N-二甲基环己基铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0262] N,N-二甲基苄基铵四(五氟苯基)硼酸盐,或

[0263] N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐。

[0264] 令人惊讶地发现,某些硼助催化剂是特别优选的。因此,本发明中使用的优选硼酸盐包含三苯甲基离子。因此,特别倾向于使用N,N-二甲基铵四(五氟苯基)硼酸盐和Ph₃CB(PhF₅)₄及其类似物。

[0265] 在一个实施方式中,本发明的催化剂体系中优选同时使用铝氧烷和硼基助催化剂为助催化剂。

[0266] 助催化剂的合适的量将为技术人员所熟知。

[0267] 硼与茂金属的金属离子的摩尔比可以在0.5:1至10:1mol/mol的范围内,优选1:1至10:1,特别为1:1至5:1mol/mol。

[0268] 铝氧烷中的Al与茂金属的金属离子的摩尔比可以在1:1至2000:1mol/mol的范围内,优选10:1至1000:1,更优选50:1至500:1mol/mol。

[0269] 催化剂制造

[0270] 本发明的茂金属配合物可以与合适的助催化剂结合作为催化剂用于丙烯聚合,例如在诸如甲苯或脂肪烃的溶剂中(即用于溶液聚合),这是本领域所熟知的。优选地,丙烯聚合发生在凝聚相或气相之中。

[0271] 本发明的催化剂可以以有负载或无负载的形式使用。所用的颗粒载体材料优选为有机或无机材料,例如二氧化硅、氧化铝或氧化锆或混合氧化物,例如二氧化硅-氧化铝,尤其是二氧化硅、氧化铝或二氧化硅-氧化铝。最好使用二氧化硅载体。技术人员了解负载茂金属催化剂所需的过程。

[0272] 尤其优选地,载体是多孔材料,以便能够将配合物载至载体的孔隙中,例如使用与 W094/14856 (Mobil)、W095/12622 (Borealis) 和 W02006/097497 中描述方法类似的方法。粒径并非关键,但优选在 5 至 200 μm 、更优选在 20 至 80 μm 的范围内。这些载体的使用在本领域是常规的。

[0273] 在一个替代的实施方式中,完全不使用载体。这种催化剂可以通过在溶液中(例如在诸如甲苯的芳香族溶剂中)使茂金属(作为固体或溶液)与助催化剂(例如预先溶解于芳香族溶剂中的甲基铝氧烷或硼烷或硼酸盐)接触来制备,或者可以通过依次将溶解的催化剂组分加入至聚合介质中来制备。在一个优选的实施方式中,茂金属(当 X 与 烷基或氢不同时)与烷基铝进行预反应,金属/铝的比例从 1:1 到 1:500,优选从 1:1 到 1:250,然后在单独的容器中或直接进入聚合反应器与溶解在芳香族溶剂中的硼烷或硼酸盐助催化剂的溶液相混合。优选的金属/硼比在 1:1 和 1:100 之间,更优选 1:1 到 1:10。

[0274] 在一个特别优选的实施方式中,不使用外部载体,但催化剂仍然以固体颗粒形式呈现。因此,不使用如上文所描述的外部载体材料,例如惰性有机或无机载体,如二氧化硅。

[0275] 为了在不使用外部载体的情况下以固体形式提供本发明的催化剂,优选使用液/液乳液体系。该方法包括在溶剂中形成分散的催化剂组分 (i) 和 (ii),以及使所述分散液滴固化以形成固体颗粒。

[0276] 具体而言,该方法涉及:制备一种或多种催化剂组分的溶液;将所述溶液分散于溶剂中以形成乳液,其中所述一种或多种催化剂组分存在于分散相的液滴中;在没有外部颗粒状多孔载体的存在下,将所述催化剂组分固定于分散液滴中形成包含所述催化剂的固体颗粒;以及任选地回收所述颗粒。

[0277] 该工艺能够制造具有改进形态(例如具有预定的球形形状、表面性质和粒径)并且不使用任何添加的外部多孔负载材料(例如无机氧化物,如二氧化硅)的活性催化剂颗粒。术语“制备一种或多种催化剂组分的溶液”意为形成催化剂的化合物可以共同在一种溶液之中,溶液分散于不互溶的溶剂中,或者,可选地,对形成催化剂的化合物的各部分可以制备至少两种单独的催化剂溶液,之后将它们相继分散至溶剂中。

[0278] 在用于形成催化剂的优选的方法中,对于各个或部分的所述催化剂可以制备至少两种单独的溶液,之后将它们相继地分散至不互溶的溶剂中。

[0279] 更优选地,将包含过渡金属化合物和助催化剂的配合物溶液与溶剂混合形成乳液,于其中惰性溶剂形成连续液相,包含催化剂组分的溶液形成分散液滴形式的分散相(不连续相)。之后将液滴固化形成固体催化剂颗粒,将固体颗粒与液体分离并任选地洗涤和/或干燥。至少在分散步骤中使用的条件(例如温度)下,形成连续相的溶剂与催化剂溶液可以是不互溶的。

[0280] 术语“与催化剂溶液不互溶”意为溶剂(连续相)与分散相溶液完全不互溶或部分不互溶,即非完全不互溶。

[0281] 优选地,所述溶剂对于所要制造的催化剂体系的化合物而言是惰性的。所需工艺

的全部公开可以在W003/051934中找到,其以引用方式并入本文中。

[0282] 至少在分散步骤中使用的条件(例如温度)下惰性溶剂必须是化学惰性的。优选地,所述连续相的溶剂不含有溶于其中的任何大量的形成催化剂的化合物。因此,催化剂的固体颗粒在液滴中由源于分散相的化合物形成(即以分散于连续相中的溶液提供给乳液)。

[0283] 出于相同的目的,术语“固定”和“固化”可在本文中替换使用,即用于在没有外部多孔颗粒载体、如二氧化硅的情形下形成自由流动的固体催化剂颗粒。因此固化发生在液滴内。所述步骤可以以如W003/051934中所公开的多种方式进行。优选通过外部刺激乳液体系来引发固化,如温度改变引发固化。因此在所述步骤中,催化剂组分在所形成的固体颗粒内保持“固定”。还有可能的是一种或多种催化剂组分可以参与固化/固定反应。

[0284] 因此,可以获得具有预定粒径范围的固体、组成均匀的颗粒。

[0285] 此外,本发明的催化剂颗粒的粒径可以通过溶液中的液滴的尺寸来控制,并且可以获得具有均匀的粒径分布的球形颗粒。

[0286] 本发明在工业上也是有益的,因为能够以一锅法进行固体颗粒的制备。连续或半连续方法也可以用于制备催化剂。

[0287] 分散相

[0288] 用于制备两相乳液体系的原理是化学领域中已知的。因此,为了形成两相液体体系,至少在分散步骤中,催化剂组分的溶液与作为连续液相的溶剂必须基本上不互溶。这可以按已知方式实现,例如通过相应地选择所述两种液体和/或分散步骤/固化步骤的温度。

[0289] 可以采用溶剂形成催化剂组分的溶液。选择所述溶剂以使其溶解所述催化剂组分。溶剂优选地可以是本领域所使用的有机溶剂,包括可选地经取代的烃,例如直链的或支链的脂肪、脂环或芳香烃,如直链或环状的烷烃、芳香烃和/或含有卤素的烃。

[0290] 芳香烃的示例是甲苯、苯、乙苯、丙基苯、丁基苯和二甲苯。甲苯是优选的溶剂。溶液可以包含一种或多种溶剂。因此可使用这样的溶剂来促进乳液形成,并且通常不形成固化颗粒的一部分,而是例如在固化步骤之后与连续相一起被去除。

[0291] 可选地,溶剂可以参与固化,例如具有高熔点(如40℃以上,适宜地70℃以上,如80℃或90℃以上)的惰性烃(蜡类)可以用作分散相的溶剂以将催化剂化合物固定于所形成的液滴内。

[0292] 在另一个实施方式中,溶剂部分或全部由液体单体组成,例如计划在“预聚”固定步骤中被聚合的液体烯烃单体。

[0293] 连续相

[0294] 用于形成连续液相的溶剂是单一溶剂或不同溶剂的混合物,并且至少在分散步骤中使用的条件(例如温度)下可以是与催化剂组分的溶液不互溶的。优选所述溶剂相对于所述化合物是惰性的。

[0295] 术语“相对于所述化合物是惰性的”在本文意为连续相的溶剂是化学惰性的,即与任何形成催化剂的组分不发生化学反应。因此,催化剂的固体颗粒在液滴中由源于分散相的化合物形成,即以分散于连续相中的溶液提供给乳液。

[0296] 优选的是用于形成固体催化剂的催化剂组分在连续液相的溶剂中不可溶。优选地,所述催化剂组分在形成所述连续相的溶剂中基本不溶。

[0297] 固化基本发生在液滴形成之后,即固化产生于液滴之内,例如通过引发液滴中存

在的化合物之间的固化反应。此外,即使将某种固化剂单独加入至体系,其在液滴相内反应并且形成催化剂的组分没有进入至连续相中。

[0298] 本文使用的术语“乳液”包括双相体系和多相体系。

[0299] 在一个优选的实施方式中,所述形成连续相的溶剂是惰性溶剂,包括卤化的有机溶剂或其混合物,优选氟化的有机溶剂,特别是半氟化、高氟化或全氟化的有机溶剂和其官能化衍生物。上述溶剂的示例是半氟化、高氟化或全氟化的烃类(如烷烃、烯烃和环烷烃)、醚类(例如全氟化的醚类)和胺类(特别是叔胺类)以及它们的官能化衍生物。优选的是半氟化、高氟化或全氟化、特别是全氟化的烃类,例如,如C3-C30的全氟烃类,如C4-C10的全氟烃类。合适的全氟烷烃和全氟环烷烃的具体示例包括全氟-己烷、全氟-庚烷、全氟-辛烷和全氟-(甲基环己烷)。半氟化的烃类特别涉及半氟化的正烷烃,如全氟烷基-烷烃。

[0300] “半氟化的”烃类还包括其中的-C-F和-C-H的嵌段进行交替的烃类。“高氟化的”意为大部分-C-H单元被-C-F单元所替代。“全氟化的”意为全部的-C-H单元被-C-F单元所替代。参见A.Enders和G.Maas在“Chemie in unserer Zeit”,34.Jahrg.2000,Nr.6以及Pierandrea Lo Nostro在“Advances in Colloid and Interface Science”,56(1995)245-287,Elsevier Science中的文章。

[0301] 分散步骤

[0302] 乳液可以通过本领域已知的任意方式形成:通过混合,如通过将所述溶液剧烈搅拌至形成连续相的所述溶剂中,或通过混炼机的方式,或通过超声波的方式,或通过使用所谓的相变法来制备乳液,首先形成均相体系,之后通过改变体系的温度将其转化为双相体系以使得形成液滴。

[0303] 在乳液形成步骤和固化步骤的过程中保持两相状态,例如通过适当的搅拌。

[0304] 另外,可以使用乳化剂/乳液稳定剂来促进乳液的形成和/或稳定性,优选以本领域已知的方式。出于所述目的,可以使用:例如表面活性剂,如基于烃类的一类(包括具有例如高达10000的分子量并且可选地插入一个或多个杂原子的聚合烃类),优选卤代烃类,如可选地具有选自例如以下官能团的半氟化的-或高氟化的烃:-OH、-SH、NH₂、NR[”]₂、-COOH、-COONH₂、烯烃氧化物、-CR[”]=CH₂(其中R[”]是氢,或C1-C20烷基、C2-20-烯基或C2-20-炔基)、氧代基、环醚和/或这些基团的任何反应性衍生物,如烷氧基或羧酸烷基酯基团;或者,优选具有官能化端基的半氟化的-、高氟化的-或全氟化的烃类。可以将表面活性剂加入至形成乳液的分散相的催化剂溶液中,以促进乳液的形成并稳定化乳液。

[0305] 可选地,也可以使带有至少一个官能团的表面活性剂前体与存在于催化剂溶液中或形成连续相的溶剂中的对所述官能团具有活性的化合物进行反应,形成乳化和/或乳液稳定化助剂。获得的反应产物在所形成的乳液体系中充当实际的乳化助剂和/或稳定剂。

[0306] 适合用于形成所述反应产物的表面活性剂前体的示例包括例如带有至少一个官能团的已知表面活性剂,所述官能团选自例如-OH、-SH、NH₂、NR[”]₂、-COOH、-COONH₂、烯烃氧化物、-CR[”]=CH₂(其中R[”]是氢,或C1-C20烷基、C2-20-烯基或C2-20-炔基)、氧代基、具有3至5个环原子的环醚,和/或这些基团的任何反应性衍生物,如烷氧基或羧酸烷基酯基团;例如带有一个或多个所述官能团的半氟化的-、高氟化的或全氟化的烃类。优选地,表面活性剂前体具有如上所定义的端基功能。

[0307] 与这种表面活性剂前体反应的化合物优选被包含在催化剂溶液中并且可以是另

外的添加剂或一种或多种形成催化剂的化合物。此化合物为例如第13族的化合物(例如MAO和/或烷基铝化合物和/或过渡金属化合物)。

[0308] 如果使用表面活性剂前体,优选在加入过渡金属化合物之前加入先与催化剂溶液的化合物进行反应。在一个实施方式中,例如使高氟化的C1-n(适宜地C4-30-或C5-15)醇类(例如高氟化的庚醇、辛醇或壬醇)、氧化物类(例如环氧丙烷)或丙烯酸酯类与助催化剂反应以形成“实际的”表面活性剂。之后,将额外量的助催化剂和过渡金属化合物加入至所述溶液并且将所获得的溶液分散至形成连续相的溶剂中。“实际的”表面活性剂溶液可以在分散步骤之前或在分散体系中制备。如果在分散步骤之前制备所述溶液,那么可以将制备的“实际的”表面活性剂溶液和过渡金属溶液相继地分散(例如表面活性剂溶液最先)至不互溶的溶剂中,或在分散步骤之前合并到一起。

[0309] 固化

[0310] 分散液滴中的催化剂组分的固化可以以多种方式进行,例如通过引发或加速液滴中存在的化合物的反应产物形成,该反应产物形成所述固体催化剂。取决于所使用的化合物和/或所需的固化速率,在具有或没有外部刺激(如体系的温度改变)的情况下可进行此过程。

[0311] 在一个特别优选的实施方式中,在形成乳液体系之后通过使体系经受外部刺激、如温度改变来进行固化。温度差为例如5至100°C,如10至100°C,或20至90°C,如50至90°C。

[0312] 乳液体系可以经受快速的温度改变以引起分散体系中的快速固化。分散相可以例如经受即刻的(在毫秒至数秒内)温度改变以便达到液滴内组分的瞬间固化。对于组分所需的固化速率而要求的合适的温度改变,即乳液体系的温度增加或降低,可不限定于任何特定的范围,但自然地取决于乳液体系,即取决于所使用的化合物和其浓度/比例,以及所使用的溶剂,并相应地进行选择。此外明显的是可以使用任何技术向分散体系提供充分的加热或冷却作用以引发所需的固化。

[0313] 在一个实施方式中,加热或冷却作用是通过将具有特定温度的乳液体系引入至具有如上述的明显不同温度的惰性接收介质中而获得,于其中乳液体系的所述温度改变足以引起液滴的快速固化。接收介质可以是气体,例如空气,或是液体,优选溶剂,或者两种或更多种溶剂的混合物,催化剂组分于其中是不溶的,且相对于催化剂组分是惰性的。例如,接收介质包括与在先前的乳液形成步骤中用作连续相的相同的不互溶溶剂。

[0314] 所述溶剂可以单独使用或与其他溶剂,如脂肪族或芳香族烃类(如烷烃)作为混合物使用。优选使用氟化溶剂作为接收介质,其可以与乳液形成中的连续相相同,例如全氟化的烃类。

[0315] 可选地,可通过乳液体系的逐级加热来实现温度差,例如每分钟高至10°C,优选每分钟0.5至6°C并且更优选每分钟1至5°C。

[0316] 在使用例如烃类溶剂的熔体形成分散相的情况下,可以通过使用上述的温度差来冷却体系进行液滴的固化。

[0317] 优选地,通过再一次地实现分散体系中的温度改变,用于形成乳液的“单相”变也可以用于固化乳液体系的液滴中催化活性成分,由于用于液滴的溶剂变得与连续相(优选如上述的含氟连续相)不互溶,以至于液滴变得溶剂枯竭,存在于“液滴”中的固化成分开始固化。因此,就溶剂和条件(温度)而言,可以调节不互溶性以控制固化步骤。

[0318] 例如有机溶剂与含氟溶剂的互溶性可以从文献中找到并相应地由技术人员来选择。相变所需的临界温度也可得自文献或者可以使用本领域已知的方法测定,例如Hildebrand-Scatchard理论。还可以参考上文引用的A.Enders和G.以及Pierandrea Lo Nostro的文章。

[0319] 因此,根据本发明,全部或仅部分的液滴可以转化为固体形式。“固化的”液滴的尺寸可以小于或大于原始液滴的尺寸,例如,如果用于预聚合的单体的量相对较大。

[0320] 回收的固体催化剂颗粒在可选的洗涤步骤后可用于丙烯聚合过程。可选地,分离出的并可选洗涤的固体颗粒可在用于聚合步骤之前干燥以去除颗粒中存在的任何溶剂。分离和可选的洗涤步骤可以以已知的方式进行,例如通过过滤以及随后用合适的溶剂洗涤固体。

[0321] 颗粒的液滴形状可以基本上保持不变。所形成颗粒的平均尺寸范围可为1至500μm,例如5至500μm,有利地为5至200μm或10至150μm。甚至5至60μm的平均尺寸范围也是可能的。可根据催化剂所用的聚合来选择尺寸。有利的是,颗粒基本上是球形的,它们具有低孔隙率和低表面积。

[0322] 溶液的形成可以在0-100°C的温度下进行,例如在20-80°C。分散步骤可以在-20°C-100°C下进行,例如在约-10-70°C,如在-5-30°C,例如在0°C左右。

[0323] 对于所获得的分散液,可添加如上述定义的乳化剂以改善/稳定液滴的形成。液滴中的催化剂组分的固化优选通过升高混合物的温度来实现,例如从0°C温度逐渐升高到100°C,如升高到60-90°C。例如在1到180分钟内,例如1-90或5-30分钟内,或为快速热变化。加热时间取决于反应器的大小。

[0324] 在固化步骤期间,其优选在约60至100°C、较佳在约75至95°C(低于溶剂沸点)下进行,可优选地去除溶剂并可选地用洗涤溶液洗涤固体,洗涤溶液可以是任何溶剂或溶剂混合物,例如如上述所定义的和/或在本领域中使用的溶剂,优选烃类,例如戊烷、己烷或庚烷,合适地为庚烷。洗涤后的催化剂可以干燥或其可以浆化成油并在聚合过程中以催化剂油浆体使用。

[0325] 制备步骤的全部或部分可以以连续的方式进行。参考为W02006/069733,描述了通过乳液/固化法制备的固体催化剂类型的此连续或半连续制备方法的原理。

[0326] 催化剂离线(off line)预聚合

[0327] 当不使用外部负载材料时(也称为“自负载”催化剂),作为一个缺点,多相催化剂的使用可能具有在聚合介质中溶至某种程度的倾向,即一些活性催化剂组分可能在浆料聚合期间浸出催化剂颗粒,由此催化剂的原始良好形态可能会失去。这些浸出的催化剂成分非常活跃,在聚合过程中可能引起问题。因此,应减少浸出组分的量,即所有催化剂组分应保持多相形态。

[0328] 此外,由于催化剂体系中大量的催化活性种类,自负载催化剂在聚合开始时产生高温,可能导致产物材料的熔化。这两种效应,即催化剂体系的部分溶解和热量的产生,都可能导致聚合物材料形态的污损、片化(sheeting)和恶化。

[0329] 为了减少与高活性或浸出有关的可能问题,在聚合过程中使用之前,可以“离线预聚合”催化剂。

[0330] 必须注意的是,在这一点上,离线预聚合是催化剂制备过程的一部分,是在固体催

化剂形成之后进行的一个步骤。催化剂离线预聚合步骤不属于包含预聚合步骤的实际聚合工艺配置的一部分。在催化剂离线预聚合步骤之后，固体催化剂可用于聚合。

[0331] 催化剂“离线预聚合”发生在液-液乳液工艺的固化步骤之后。预聚合可按照现有技术描述的已知方法进行，例如在WO 2010/052263、WO 2010/052260或WO 2010/052264中所描述的。本文描述了本发明在此方面的优选实施方式。

[0332] 作为催化剂离线预聚合步骤中的单体，最好使用 α -烯烃。优选使用 C_2 - C_{10} 烯烃，例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、苯乙烯及乙烯基环己烯。最优选的 α -烯烃是乙烯和丙烯，尤其是丙烯。

[0333] 催化剂离线预聚合可以在气相或惰性稀释剂中进行，该惰性稀释剂通常为油或氟化烃类，优选在氟化烃类或氟化烃类的混合物中进行。最好使用全氟化烃类。此(全)氟化烃类的熔点通常在0至140°C、优选30至120°C、例如50至110°C的范围内。

[0334] 当催化剂离线预聚合在氟化烃类中完成时，预聚合步骤的温度低于70°C，例如在-30至70°C的范围内、优选0-65°C以及更优选20至55°C的范围内。反应容器内的压力优选高于大气压，以减少空气和/或水分向催化剂容器的可能渗入。优选地，压力在至少1至15巴的范围内，优选2至10巴。反应容器最好维持在惰性气氛中，如在氮气或氩气或类似气氛下。

[0335] 继续离线预聚合直至所需的预聚合程度，其定义为预聚合步骤前聚合物基质的重量/固体催化剂的重量。程度为低于25，优选0.5至10.0，更优选1.0至8.0，最优选2.0至6.0。

[0336] 使用离线催化剂预聚合步骤的优点是最小化催化剂组分的浸出以及由此的局部过热。

[0337] 在离线预聚合后，可分离并储存催化剂。

[0338] 聚合

[0339] 本发明的催化剂特别适用于丙烯均聚物或丙烯-乙烯共聚物的形成。这种丙烯-乙烯聚合物中的乙烯含量可根据聚合物的期望性质而变化。通常乙烯含量在0.1至10mol%。特别地，本发明的催化剂用于制备丙烯均聚物或以乙烯为共聚单体的丙烯无规共聚物。

[0340] 本发明方法中的聚合可在一一个或多个(例如1、2或3个)聚合反应器中使用常规聚合技术(例如气相、溶液相、浆料或本体聚合或其组合)进行，例如一个浆料和至少一个气相反应器的组合。

[0341] 对于浆料反应器的丙烯聚合情形，反应温度通常在60至110°C(例如60-90°C)的范围内，反应器压力通常在5至80巴(例如20-60巴)的范围内，且停留时间通常在0.1至5小时(例如0.3至2小时)的范围内。单体通常用作反应介质。

[0342] 对于气相反应器，所使用的反应温度通常在60至115°C(例如70至110°C)的范围内，反应器压力通常在10至25巴的范围内，且停留时间一般为0.5至8小时(例如0.5至4小时)。所使用的气体是单体，可选地作为其与非反应性气体、如氮气或丙烷的混合物。除实际的聚合步骤及反应器外，该方法可包含任何额外的聚合步骤(例如预聚合步骤)以及本领域已知的任何更多的反应器后的处理步骤。

[0343] 对于溶液聚合，可使用脂肪族或芳香族溶剂溶解单体和聚合物，聚合温度通常在80至200°C(例如90至150°C)的范围内。

[0344] 通常，所使用的催化剂的量取决于催化剂的性质、反应器的类型和条件以及聚合物产品所需的性能。本领域众所周知的，氢气可用于控制聚合物的分子量。

[0345] 本发明的茂金属催化剂具有优异的催化活性和良好的共聚单体响应。该催化剂还能够提供高重均分子量Mw的聚合物。

[0346] 此外,本发明的茂金属催化剂的无规共聚行为显示出了向乙烯的链转移的减少趋势。用本发明的茂金属获得的聚合物具有正常的颗粒形态。

[0347] 如果本发明的催化剂用于制造异相PP/EPR共混物,则尤其优选。这些反应器共混物可以两步生产(本体丙烯均聚物+气相乙丙橡胶)或三步生产(本体hPP+气相hPP+气相EPR)。此类聚合物通常具有一个或多个如下特征:在室温下EPR可完全溶于二甲苯。当于十氢萘中测试时,iV(EPR)在2.0dL/g以上。通过GPC测试,hPP的Mw/Mn大于3.5。

[0348] 从另一个方面来看,本发明提供了一种制备异相聚丙烯共聚物的方法,包括:

[0349] (I) 在如本文所定义的催化剂的存在下,使丙烯本体聚合以形成聚丙烯均聚物基质;

[0350] (II) 在所述基质和所述催化剂的存在下,于气相中使丙烯和乙烯聚合以形成包含均聚物基质和乙丙橡胶的异相聚丙烯共聚物。

[0351] 从另一个方面来看,本发明提供了一种制备异相聚丙烯共聚物的方法,包括:

[0352] (I) 在如本文所定义的催化剂的存在下,使丙烯本体聚合以形成聚丙烯均聚物;

[0353] (II) 在所述均聚物和所述催化剂的存在下,于气相中使丙烯聚合以形成聚丙烯均聚物基质;

[0354] (III) 在所述基质和所述催化剂的存在下,于气相中使丙烯和乙烯聚合以形成包含均聚物基质和乙丙橡胶(EPR)的异相聚丙烯共聚物。

[0355] 在这种工艺中,如果EPR组分在室温下完全溶于二甲苯,则是优选的。EPR组分的C2含量可以为15至60wt%。如果于十氢萘中测试时,EPR的iV在2,0dL/g以上,则是优选的。如果通过GPC测试,hPP基质组分的Mw/Mn比3.5更宽,如4.0至8.0,则也是优选的。二甲苯的可溶含量可以为15至60wt%。

[0356] 应了解的是催化剂可经受本领域已知的预聚合。步骤之间的份额(split)可能多样。对于两步过程,合适的份额是40至70wt% EPR对30至60wt% 均聚物组分,例如50至70EPR对50至30wt% 均聚物。

[0357] 对于三步过程,优选的份额是步骤(I)中30至50wt%、步骤(II)中30:50wt%以及步骤(III)中10至30wt%。

[0358] 聚合物

[0359] 本发明的一个特征是所要求的催化剂能够形成具有高分子量的聚合物。这些特点可以在商业上具有吸引力的聚合温度下实现,例如60°C或更高。本发明的一个优选特征是使用本发明的催化剂在至少60°C、优选至少65°C、例如至少70°C的温度下聚合丙烯。在一个特别的实施方式中,使用本发明催化剂获得的丙烯聚合物具有2.0或更高的多分散指数(Mw/Mn),如2.2-6.5。特别地,在三级聚合过程中获得的丙烯聚合物具有4.5-6.2的宽的多分散性。因此,在一个特别的实施方式中,本发明的丙烯聚合物可具有2.0-7.0的多分散指数,例如3.0-7.0或4.0-6.5。

[0360] 聚丙烯均聚物

[0361] 根据用途以及用作Mw调节剂的氢气的量,通过本发明茂金属制备的聚丙烯均聚物可具有40至2000kg/mol范围内、优选50至1500kg/mol范围内的Mw(重均分子量)值。本发明

的催化剂能够形成具有高熔点的聚丙烯均聚物。在一个优选的实施方式中,通过本发明方法形成的丙烯均聚物的熔点高于149.0°C,优选高于149.5°C,尤其高于150.0°C。熔点高达158.0°C的丙烯均聚物是可能的。

[0362] 丙烯-乙烯共聚物

[0363] 根据共聚单体含量的量和/或用途以及用作Mw调节剂的氢气的量,通过本发明茂金属制备的丙烯-乙烯共聚物可具有40至2000kg/mol范围内、优选50至1500kg/mol范围内的Mw值。本发明催化剂制备的聚合物可用于所有种类的终端品,例如管、膜(流延、吹塑或BOPP膜,如用于电容薄膜的BOPP)、纤维、模制品(例如注塑、吹塑、滚塑模制品)、挤出涂层等。

[0364] 已发现使用本发明的催化剂得到的某些异相丙烯-乙烯共聚物具有较高的特性粘度(*i*V)。特别地,对于EPR组分来说,2.0dL/g或更高的值是优选的,例如2.0至5.0dL/g。因此,催化剂能够形成高Mw的EPR组分。

[0365] 现在将参考以下非限制性实施例和附图来说明本发明。

附图说明

[0366] 图1说明了本发明实施例与最接近的参考文献(对比实施例)在本体丙烯均聚实验中的金属活性。MC-E1和MC-E2相对于参考文献都显示出了改进的性能,同时MC-E3具有与C₁-对称的参考MC-CE1相当的性能。

[0367] 图2说明了本发明实施例与最接近的参考文献(对比实施例)制成的样品的聚丙烯均聚物熔融温度。与使用已知的C₁-对称茂金属生产的聚合物相比,本发明实施例提供的熔融温度至少高出约2度。C₂-对称的参考文献提供了相当的或更高的熔融温度,但明显活性更低。

[0368] 图3说明了本发明实施例与最接近的参考文献(对比实施例)在乙烯-丙烯无规共聚中的金属活性。当与参考文献对比时,本发明所有的实施例都提供了明显改进的性能。

[0369] 图4说明了本发明实施例与最接近的参考文献(对比实施例)在本体丙烯均聚实验中制成的丙烯均聚物样品的Mw结果。Mw值与C₁-对称的参考文献获得的结果相当,高于C₂-对称的参考文献的结果。

[0370] 图5说明了本发明的催化剂在乙烯-丙烯无规共聚中提供了高Mw。此外,图5与图4的对比结果显示使用本发明的催化剂时乙烯对Mw具有很强的正面影响,同时,使用MC-CE1、MC-CE2和MC-CE4时的Mw结果也是相当的。使用MC-CE3时乙烯对Mw具有很强的负面影响。

[0371] 图6说明了对于二氧化硅催化剂(2-步实验)的生产率-MFR相关性。生产率是基于茂金属的量。

[0372] 图7说明了使用二氧化硅催化剂(3-步实验)制成的异相共聚物的橡胶相(二甲苯不溶部分)的组成-分子量相关性。

[0373] 分析测试

[0374] 测量方法:

[0375] A1和Zr的测定(ICP法)

[0376] 取干冰冷却的质量M的固体样品进行催化剂的元素分析。通过溶解于硝酸(HNO₃,65%,5%V)以及新鲜去离子(DI)水(5%V)中,将样品稀释至已知体积V。之后将溶液加入至

氢氟酸(HF, 40%, 3% V)中, 用DI水稀释至最终体积V, 并留置稳定两小时。

[0377] 使用Thermo Elemental iCAP 6300电感耦合等离子体-光学发射光谱仪(ICP-OES)在室温下运行分析, 其使用以下各项校准: 空白(5% HNO₃、3% HF于DI水中的溶液)以及六个标准品, 为含有0.5ppm、1ppm、10ppm、50ppm、100ppm和300ppm的Al以及0.5ppm、1ppm、5ppm、20ppm、50ppm和100ppm的Hf及Zr的5% HNO₃、3% HF于DI水中的溶液。

[0378] 分析之前立即使用空白和100ppm Al、50ppm Hf、Zr的标准品对校准进行‘斜率重置(resloped)’, 运行质控样品(20ppm Al、5ppm Hf、Zr的5% HNO₃、3% HF于DI水中的溶液)来确认斜率重置。在每一次第5个样品之后以及在所计划的分析组的末尾也运行QC样品。

[0379] 使用282.022nm和339.980nm谱线检测铪的含量, 钽的含量使用339.198nm谱线。当ICP样品中的Al浓度在0-10ppm(仅校准至100ppm)之间时, 通过167.079nm谱线检测铝的含量, 当Al浓度在10ppm以上时, 通过396.152nm谱线检测铝的含量。

[0380] 报告值是从同一样品中所取的三个连续试样的平均值, 并通过将样品的原始质量以及稀释体积输入软件而关联回至原始催化剂。

[0381] 在分析离线预聚合催化剂的元素组成的情况下, 通过灰化消除聚合物部分, 以使元素能够自由被酸溶解。计算出总含量对应为预聚后催化剂的重量-%。

[0382] DSC分析

[0383] 根据ISO11357-3于50ml min⁻¹的氮气流动速率下, 在加热/冷却/加热循环中以10 °C/min的扫描速率在+23至+225 °C的温度范围内, 使用Mettler-Toledo 822e差示扫描量热仪(DSC)在大约5mg样品上测量熔融温度T_m。分别在第二加热步骤中, 取恒温峰为熔融温度。根据ISO 11357-1使用H₂O、铅、锡、铟进行仪器的校准。

[0384] 熔体流动速率

[0385] 根据ISO 1133测定熔体流动速率(MFR)并且以g/10min表示。MFR是聚合物的流动性和由此的加工性能的指示。熔体流动速率越高, 聚合物的粘度越低。MFR在230 °C测定并且其可以在不同的载荷如2.16kg(MFR₂)或21.6kg(MFR₂₁)下进行测定。

[0386] 特性粘度

[0387] 根据1999年10月的DIN ISO 1628/1(在135 °C下于十氢萘中)测试了特性粘度(iV)。

[0388] GPC: 平均分子量、分子量分布以及多分散指数(M_n、M_w、M_w/M_n)

[0389] 根据ISO 16014-4:2003和ASTM D 6474-99通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定平均分子量(M_w、M_n)、分子量分布(MWD)及其宽度, 用多分散指数所描述, PDI=M_w/M_n(其中M_n是数均分子量, M_w是重均分子量)。

[0390] 使用装配有红外(IR)检测器的PolymerChar的GPC仪器以及来自Polymer Laboratories的3x Olexis柱和1x Olexis Guard柱, 在160 °C以及1mL/min的恒定流动速率下, 使用1,2,4-三氯苯(TCB, 使用250mg/L 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚稳定)作为溶剂。每次分析注入200μL样品溶液。使用至少15种0.5kg/mol至11500kg/mol范围内的窄MWD聚苯乙烯(PS)标准品对此组柱进行普适校准(根据ISO 16014-2:2003)。所使用的PS、PE和PP的Mark Houwink常量如ASTM D 6474-99所述。所有样品的制备是通过在GPC仪器的自动进样器中在最高160 °C下伴随连续的温和摇动将5.0-9.0mg聚合物溶于8mL(在160 °C下)稳定的TCB(与流动相相同)中, PP溶解2.5小时, 或PE溶解3小时。

[0391] 通过NMR光谱法定量聚丙烯均聚物微观结构

[0392] 使用定量核磁共振(NMR)光谱法量化聚丙烯均聚物的全同立构规整度和区域缺陷含量。使用Bruker Advance III 400NMR光谱仪,对¹H和¹³C而言分别在400.15和100.62MHz下进行操作记录溶液状态的定量¹³C{¹H}NMR光谱。在125℃下使用氮气用于所有气动并使用¹³C优化的10mm选择性激发探头来记录所有光谱。将大约200mg的材料溶于1,2-四氯乙烷-d₂(TCE-d₂)中。选择此设置主要是由于定量立构规整度分布所需的高分辨率(Busico,V.,Cipullo,R.,Prog.Polym.Sci.26(2001)443;Busico,V.;Cipullo,R.,Monaco,G.,Vacatello,M.,Segre,A.L.,Macromolecules 30(1997)6251)。利用NOE以及双水平WALTZ16去耦合方案以采用标准单脉冲激发(Zhou,Z.,Kuemmerle,R.,Qiu,X.,Redwine,D.,Cong,R.,Taha,A.,Baugh,D.Winniford,B.,J.Mag.Reson.187(2007)225;Busico,V.,Carbonniere,P.,Cipullo,R.,Pellecchia,R.,Severn,J.,Talarico,G.,Macromol.Rapid Commun.2007,28,11289)。使用3s循环延迟,每个光谱获得总共6144(6k)个瞬态。对定量¹³C{¹H}NMR光谱进行处理、积分并使用专有计算机程序由积分来测定相关的定量性质。所有的化学位移内部参照21.85ppm处的全同立构的五单元组mmmm的甲基信号。

[0393] 立构规整度分布通过23.6至19.7ppm之间的甲基区域的积分而量化,对与所关注的立体序列无关的任何位点进行修正(Busico,V.,Cipullo,R.,Prog.Polym.Sci.26(2001)443;Busico,V.,Cipullo,R.,Monaco,G.,Vacatello,M.,Segre,A.L.,Macromolecules 30(1997)6251)。五单元组全同立构规整度通过甲基区域的直接积分确定并且记录为全同立构的五单元组mmmm相对于所有立体五单元组的摩尔分数或者百分比,即[mmmm]=mmmm/所有立体五单元组的总和。适当的时候,由于没有直接与立体五单元组关联的位点的存在,对积分进行修正。

[0394] 观测到对应区域无规丙烯嵌入的特征信号(Resconi,L.,Cavalllo,L.,Fait,A.,Piemontesi,F.,Chem.Rev.2000,100,1253)。以2,1赤式区域缺陷形式的二级嵌入的丙烯的存在,通过在17.7和17.2ppm处的两个甲基信号的存在而被显示,并通过其他特征信号的存在而被证实。使用分别在17.7和17.2ppm处观测到的e6和e8位点的平均积分(e)对2,1赤式区域缺陷的量进行定量,即e=0.5*(e6+e8)。未观测到对应于其他类型的区域无规性的特征信号(Resconi,L.,Cavalllo,L.,Fait,A.,Piemontesi,F.,Chem.Rev.2000,100,1253)。一级嵌入的丙烯(p)的量是基于从23.6至19.7ppm的甲基区域(CH3)中所有信号的积分而定量,注意对包含在积分中但与一级嵌入不相关的其他种类以及被排除在此区域外的一级嵌入信号进行修正,以使p=CH3+2*e。特定类型的区域缺陷的相对含量记录为所述区域缺陷相对于所有观测到的丙烯嵌入形式(即所有一级(1,2)、二级(2,1)和三级(3,1)嵌入的丙烯单元的总和)的摩尔分数或百分比,例如,[21e]=e/(p+e+t+i)。以2,1-赤式或2,1-苏式区域缺陷形式的二级嵌入的丙烯的总量定量为所有所述区域无规单元的总和,即[21]=[21e]+[21t]。

[0395] 通过NMR光谱法定量共聚物微结构

[0396] 使用定量核磁共振(NMR)光谱法量化共聚物、特别是丙烯-共-乙烯共聚物的共聚单体含量和共聚单体分布。使用Bruker Advance III 400NMR光谱仪,对¹H和¹³C而言分别在400.15和100.62MHz下进行操作记录溶液状态的定量¹³C{¹H}NMR光谱。在125℃下使用氮气用于所有气动并使用¹³C优化的10mm选择性激发探头记录所有光谱。将大约200mg的材料与

弛豫剂于溶剂中的65mM溶液而产生的铬- (III) - 乙酰丙酮($\text{Cr}(\text{acac})_3$)一起溶于1,2-四氯乙烷- d_2 (TCE- d_2)中(Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475)。选择此设置主要是由于精确测量乙烯含量所需的高分辨率和定量光谱。采用标准单脉冲激发,无NOE并使用最佳翻转角(tip angle)、1s循环延迟以及双水平WALTZ16去耦合方案(Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289)。每个光谱获得总共6144 (6k) 个瞬态。对定量 $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR光谱进行处理、积分并使用专有计算机程序由积分来测定相关的定量性质。所有的化学位移间接参照使用溶剂的化学位移在30.00ppm处的乙烯嵌段(EEE)的中心亚甲基基团。即使是当此结构单元没有出现时,此方式也能获得相当的参照。

[0397] 观测到对应区域无规丙烯嵌入的特征信号(Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253)。

[0398] 观测到对应乙烯的结合的特征信号(Cheng, H. N., Macromolecules 17, 1984, 1950)。使用Wang等人的方法(Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33, 2000, 1157)通过对涵盖整个 ^{13}C 光谱的多个信号进行积分,计算出共聚单体含量,为相对于共聚物中所有单体而言结合的乙烯的摩尔分数或百分比。选择这种分析方法是因为它的鲁棒性质(robust nature),以及能够在需要时说明区域无规丙烯嵌入的存在。积分区域稍作调整,以在遍及所涉及的共聚单体含量的整个范围增加适用性。

[0399] 对于仅观测到孤立的乙烯结合的体系(PPEPP),修正Wang等人的方法以降低用于定量高阶共聚单体序列的非零积分的影响。在这些情况下,使用与Wang等人(Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33, 2000, 1157)相同的标记,仅基于 $E=0.5(S\beta\beta+S\beta\gamma+S\beta\delta+0.5(S\alpha\beta+S\alpha\gamma))$ 或 $E=0.5(I_H+I_G+0.5(I_C+I_D))$ 来测定用于绝对乙烯含量的项(term)。用于绝对丙烯含量(P)的项没有修正并且乙烯的摩尔分数以 $[E]=E/(E+P)$ 计算。重量百分比的共聚单体含量是以常规方法从摩尔分数来计算,即 $[E\text{ wt\%}]=100*([E]*28.06)/(([E]*28.06)+((1-[E])*42.08))$ 。

[0400] 实施例

[0401] 茂金属的合成

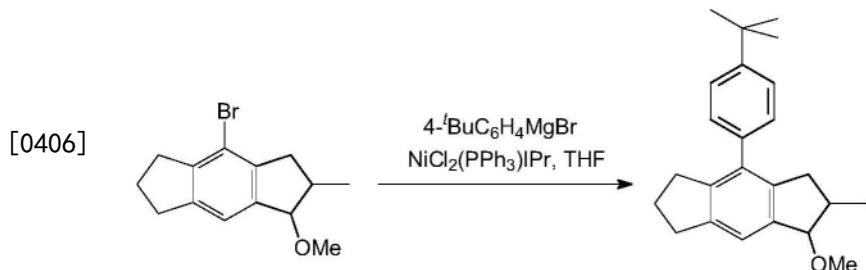
[0402] 试剂

[0403] 2,6-二甲基苯胺(Acros)、1-溴-3,5-二甲苯(Acros)、1-溴-3,5-二叔丁基苯(Acros)、双(2,6-二异丙基苯基)氯化咪唑鎓(Aldrich)、三苯基膦(Acros)、 NiCl_2 (DME)(Aldrich)、二氯二甲基硅烷(Merck)、 ZrCl_4 (Merck)、硼酸三甲酯(Acros)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (Aldrich)、 NaBH_4 (Acros)、2.5M于己烷中的nBuLi(Chemetal)、 CuCN (Merck)、镁屑(Acros)、硅胶60,40-63 μm (Merck)、溴素(Merck)、96%硫酸(Reachim)、亚硝酸钠(Merck)、铜粉(Alfa)、氢氧化钾(Merck)、 K_2CO_3 (Merck)、12M HCl(Reachim)、TsOH(Aldrich)、 MgSO_4 (Merck)、 Na_2CO_3 (Merck)、 Na_2SO_4 (Akzo Nobel)、甲醇(Merck)、二乙醚(Merck)、1,2-二甲氧基乙烷(DME, Aldrich)、95%乙醇(Merck)、二氯甲烷(Merck)、己烷(Merck)、THF(Merck)以及甲苯(Merck)直接使用。己烷、甲苯和二氯甲烷用于有机金属合成时用4A分子筛(Merck)干燥。二乙醚、THF和1,2-二甲氧基乙烷用于有机金属合成时用钠二苯甲酮蒸馏。 CDCl_3

(Deutero GmbH) 和 CD_2Cl_2 (Deutero GmbH) 用4A分子筛干燥。4-溴-6-叔丁基-5-甲氧基-2-甲基茚满-1-酮根据WO2013/007650中的描述制得。

[0404] MC IE1的合成

[0405] 4-(4-叔丁基苯基)-1-甲氧基-2-甲基-1,2,3,5,6,7-六氢-s-引达省



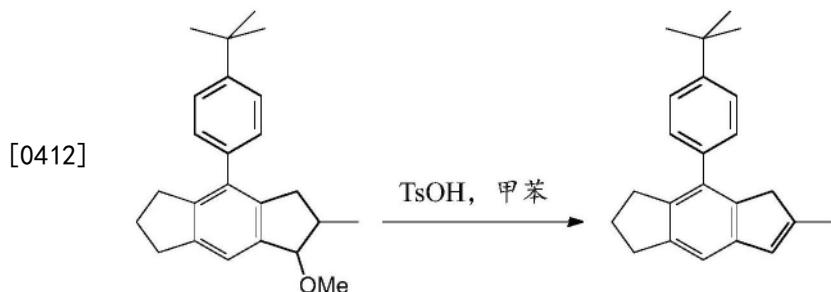
[0407] 根据WO2015/158790A2 (26-29页) 描述的过程制备前体4-溴-1-甲氧基-2-甲基-1,2,3,5,6,7-六氢-s-引达省。

[0408] 向1.5g (1.92mmol, 0.6mol.%) $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)\text{IPr}$ 和89.5g (318.3mmol) 4-溴-1-甲氧基-2-甲基-1,2,3,5,6,7-六氢-s-引达省的混合物中加入500ml (500mmol, 1.57当量) 1.0M的于THF中的4-叔丁基苯基溴化镁。将所得溶液回流3h, 然后冷却至室温, 加入1000ml 0.5M的HCl。接着, 用1000ml二氯甲烷萃取混合物, 分离出有机层, 水层用250ml二氯甲烷萃取, 将合并的有机萃取物蒸干得到绿色的油。通过硅胶60快速柱层析 (40-63 μm ; 洗脱液:己烷-二氯甲烷=3:1, 体积, 然后1:3, 体积) 分离出标题产物。此过程得到107g (大约100%) 呈白色固体块状的1-甲氧基-2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-1,2,3,5,6,7-六氢-s-引达省。

[0409] $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}$ 分析计算: C, 86.18; H, 9.04。实测: C, 85.99; H, 9.18。

[0410] ^1H NMR (CDCl_3), 顺式-异构体: 87.42-7.37 (m, 2H), 7.25-7.20 (m, 3H), 4.48 (d, J =5.5Hz, 1H), 3.44 (s, 3H), 2.99-2.47 (m, 7H), 2.09-1.94 (m, 2H), 1.35 (s, 9H), 1.07 (d, J =6.9Hz, 3H); 反式-异构体: 87.42-7.37 (m, 2H), 7.25-7.19 (m, 3H), 4.39 (d, J =3.9Hz, 1H), 3.49 (s, 3H), 3.09 (dd, J =15.9Hz, J =7.5Hz, 1H), 2.94 (t, J =7.3Hz, 2H), 2.78 (tm, J =7.3Hz, 2H), 2.51-2.39 (m, 1H), 2.29 (dd, J =15.9Hz, J =5.0Hz, 1H), 2.01 (五重峰, J =7.3Hz, 2H), 1.36 (s, 9H), 1.11 (d, J =7.1Hz, 3H). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (CDCl_3), 顺式-异构体: δ 149.31, 142.71, 142.58, 141.46, 140.03, 136.71, 135.07, 128.55, 124.77, 120.02, 86.23, 56.74, 39.41, 37.65, 34.49, 33.06, 32.45, 31.38, 25.95, 13.68; 反式-异构体: δ 149.34, 143.21, 142.90, 140.86, 139.31, 136.69, 135.11, 128.49, 124.82, 119.98, 91.53, 56.50, 40.12, 37.76, 34.50, 33.04, 32.40, 31.38, 25.97, 19.35.

[0411] 4-(4-叔丁基苯基)-6-甲基-1,2,3,5-四氢-s-引达省



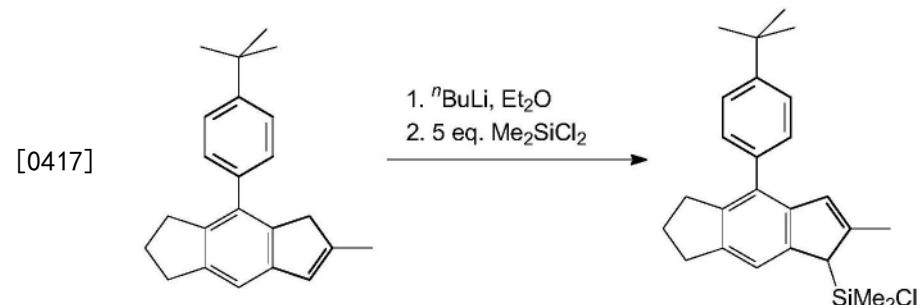
[0413] 向107g 1-甲氧基-2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-1,2,3,5,6,7-六氢-s-引达省(上

述制备)于700ml甲苯中所得的溶液中加入600mg TsOH,所得溶液使用迪安-斯脱克(Dean-Stark)头回流10分钟。冷却至室温后,将反应混合物用200ml 10%NaHCO₃洗涤。分离出有机层,水层另外用2×100ml二氯甲烷萃取。将合并的有机萃取物蒸干得到红色的油。产物通过硅胶60快速柱层析(40-63μm;洗脱液:己烷,然后己烷-二氯甲烷=5:1,体积)纯化,接着真空蒸馏,b.p.210-216°C/5-6mm Hg。此过程得到77.1g(80%)呈淡黄色光亮透明材料的4-(4-叔丁基苯基)-6-甲基-1,2,3,5-四氢-s-引达省。

[0414] C₂₃H₂₆分析计算:C, 91.34; H, 8.66. 实测:C, 91.47; H, 8.50.

[0415] ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.44-7.37 (m, 2H), 7.33-7.26 (m, 2H), 7.10 (s, 1H), 6.45 (br. s, 1H), 3.17 (s, 2H), 2.95 (t, J=7.3Hz, 2H), 2.78 (t, J=7.3Hz, 2H), 2.07 (s, 3H), 2.02 (五重峰, J=7.3Hz, 2H), 1.37 (s, 9H). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃): δ 149.37, 145.54, 144.79, 142.91, 139.92, 138.05, 137.15, 134.06, 128.36, 127.02, 124.96, 114.84, 42.11, 34.53, 33.25, 32.16, 31.41, 25.96, 16.77.

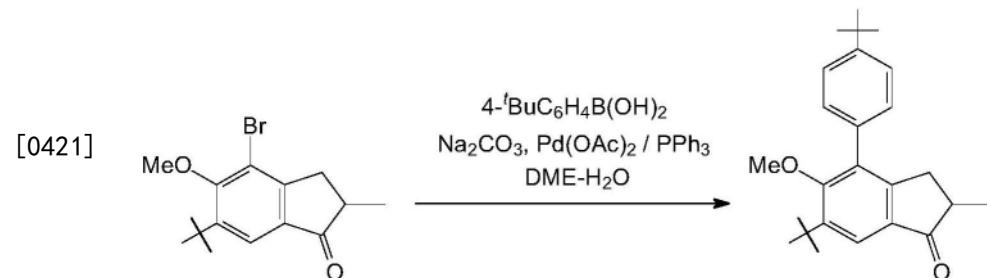
[0416] 2-甲基-[4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1基](氯)二甲基硅烷



[0418] 向冷至-50°C的22.3g(73.73mmol)4-(4-叔丁基苯基)-6-甲基-1,2,3,5-四氢-s-引达省于300ml乙醚中所得的溶液中一次性加入30.4ml(73.87mmol)2.43M于己烷中的ⁿBuLi。将所得混合物在室温下搅拌过夜,然后将所得的具有大量沉淀物的悬浮液冷至-78°C(其中沉淀物基本溶解形成橘色溶液),一次性加入47.6g(369mmol,5当量)的二氯二甲基硅烷。将所得的溶液室温下搅拌过夜,接着通过玻璃砂芯(G4)过滤。将滤液蒸干得到28.49g(98%)呈无色玻璃状的2-甲基-[4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1基](氯)二甲基硅烷,无需进一步纯化即可使用。

[0419] ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.50-7.45 (m, 2H), 7.36 (s, 1H), 7.35-7.32 (m, 2H), 6.60 (s, 1H), 3.60 (s, 1H), 3.10-2.82 (m, 4H), 2.24 (s, 3H), 2.08 (五重峰, J=7.3Hz, 2H), 1.42 (s, 9H), 0.48 (s, 3H), 0.22 (s, 3H). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃): δ 149.27, 144.41, 142.15, 141.41, 139.94, 139.83, 136.85, 130.19, 129.07, 126.88, 124.86, 118.67, 49.76, 34.55, 33.27, 32.32, 31.44, 26.00, 17.6.

[0420] 2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-茚满-1-酮

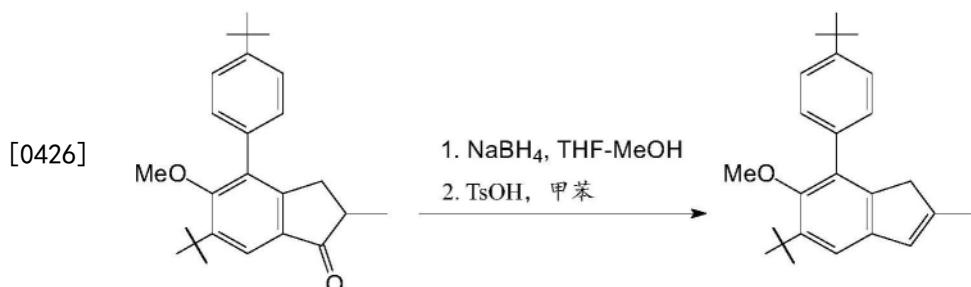


[0422] 将于130ml水和380ml DME中的31.1g (100mmol) 2-甲基-4-溴-5-甲氧基-6-叔丁基-茚满-1-酮、25.0g (140mmol) 4-叔丁基苯硼酸、29.4g (280mmol) Na_2CO_3 、1.35g (6.00mmol, 6mol.%) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 以及3.15g (12.0mmol, 12mol.%) PPh_3 的混合物在氩气气氛中回流6h。将形成的混合物蒸干。向残留物中加入500ml二氯甲烷和500ml水。分离出有机层,水层另外用100ml二氯甲烷萃取。将合并的有机萃取物用 Na_2SO_4 干燥,蒸干,使用硅胶60快速柱层析 (40-63 μm ;洗脱液:己烷-二氯甲烷=2:1,体积) 分离出粗产物。此粗产物用正己烷重结晶得到29.1g (81%) 白色固体。

[0423] $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_2$ 分析计算: C, 82.37; H, 8.85. 实测: C, 82.26; H, 8.81.

[0424] ^1H NMR (CDCl_3) : 87.74 (s, 1H, 茚基中的7-H), 7.48 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$ 中的2, 6-H), 7.33 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$ 中的3, 5-H), 3.27 (s, 3H, OMe), 3.15 (dd, $J=17.3\text{Hz}$, $J=7.7\text{Hz}$, 1H, 茚满-1-酮中的3-H), 2.67-2.59 (m, 1H, 茚满-1-酮中的2-H), 2.48 (dd, $J=17.3\text{Hz}$, $J=3.7\text{Hz}$, 茚满-1-酮中的3'-H), 1.42 (s, 9H, $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$ 中的 $t\text{Bu}$), 1.38 (s, 9H, 茚满-1-酮中的6- $t\text{Bu}$), 1.25 (d, $J=7.3\text{Hz}$, 3H, 茚满-1-酮中的2-Me) .

[0425] 2-甲基-5-叔丁基-6-甲氧基-7-(4-叔丁基苯基)-1H-茚

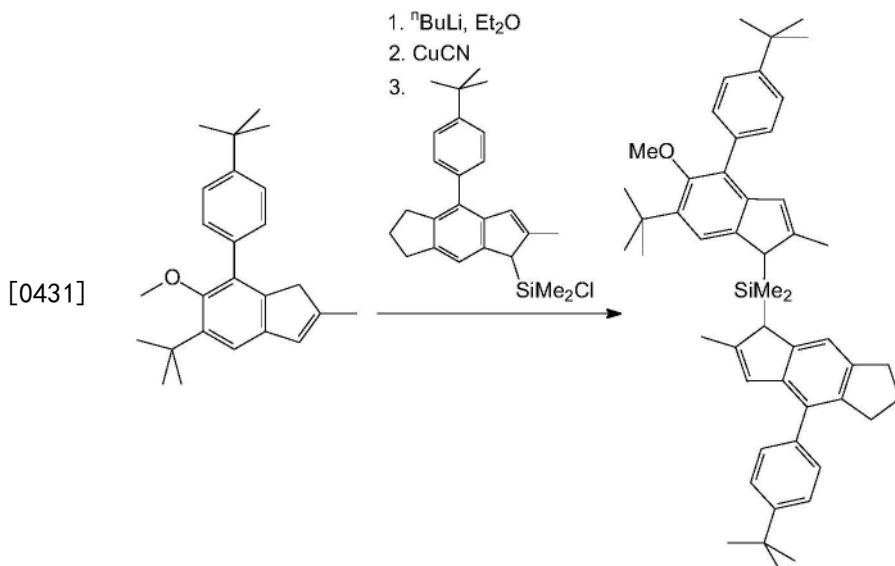


[0427] 向冷至5°C的28.9g (79.2mmol) 2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-茚满-1-酮于400ml THF中所得的溶液中加入5.00g (132mmol) NaBH_4 。进一步地,在5°C下伴随剧烈搅拌向混合物中滴加100ml甲醇约7h。将所得混合物蒸干,残留物在500ml二氯甲烷和1000ml 0.5M HCl之间分开。分离出有机层,水层另外用100ml二氯甲烷萃取。将合并的有机萃取物蒸干得到无色的油。向此油于500ml甲苯中所得的溶液中加入1.0g TsOH。将形成的混合物使用迪安-斯脱克头回流15min,然后使用水浴冷却至室温。将所得的微红色溶液用10% Na_2CO_3 水溶液洗涤,分离出有机层,水层用2×100ml二氯甲烷萃取。将合并的有机萃取物用 K_2CO_3 干燥,然后通过短硅胶60 (40-63 μm) 垫。硅胶垫另外用50ml二氯甲烷洗涤。将合并的有机洗脱液蒸干得到淡黄色结晶块。通过此结晶块从150ml热正己烷中的重结晶来分离产物。收集5°C下沉淀的晶体并真空干燥。此过程得到23.8g白色粗晶的2-甲基-5-叔丁基-6-甲氧基-7-(4-叔丁基苯基)-1H-茚。将母液蒸干,残留物以相同的方式从20ml热正己烷中重结晶。此过程得到额外的2.28g产物。因此,标题产物的总收率为26.1g (95%)。

[0428] $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}$ 分析计算: C, 86.15; H, 9.25. 实测: C, 86.24; H, 9.40.

[0429] ^1H NMR (CDCl_3) : 87.44 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$ 中的2, 6-H), 7.40 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$ 中的3, 5-H), 7.21 (s, 1H, 茚基中的4-H), 6.43 (m, 1H, 茚基中的3-H), 3.20 (s, 3H, OMe), 3.15 (s, 2H, 茚基中的1-H), 2.05 (s, 3H, 茚基中的2-Me), 1.43 (s, 9H, 茚基中的5- $t\text{Bu}$), 1.37 (s, 9H, $\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$ 茚基中的 $t\text{Bu}$).

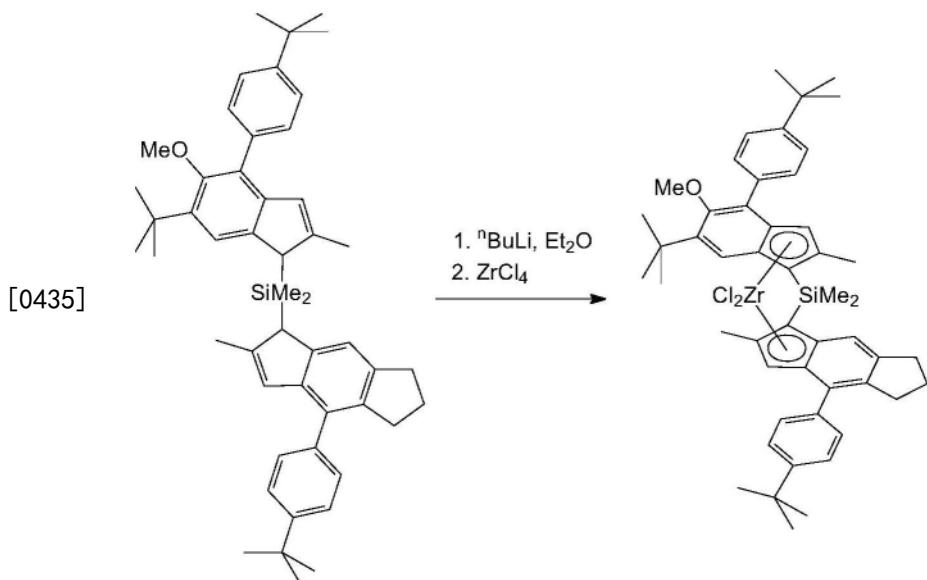
[0430] [2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-1H-茚-1-基][2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二甲基硅烷



[0432] 在-50℃下向8.38g (24.04mmol) 2-甲基-5-叔丁基-7-(4-叔丁基苯基)-6-甲氧基-1H-茚于150ml乙醚中所得的溶液中一次性加入9.9ml (24.06mmol) 2.43M于己烷中的 $^n\text{BuLi}$ 。将此混合物在室温下搅拌过夜,然后将含有黄色沉淀的黄色溶液冷至-50℃,加入150mg CuCN。将所得的混合物在-25℃下搅拌0.5h,接着一次性加入9.5g (24.05mmol) 2-甲基-[4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1基] (氯)二甲基硅烷于150ml乙醚中所得的溶液。将此混合物在室温下搅拌过夜,然后通过硅胶60 (40-63 μm) 垫过滤,硅胶垫另外用2×50ml二氯甲烷洗涤。将合并的滤液减压蒸发,残留物在高温下真空干燥。此过程得到17.2g (大约100%) 呈淡黄色光亮透明固体的[2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-1H-茚-1-基][2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二甲基硅烷(根据NMR谱约95%纯度,接近1:1的立体异构体混合物),无需进一步纯化即可用于下一步。

[0433] ^1H NMR (CDCl_3) : 87.50 (s, 0.5H), 7.48-7.41 (m, 6H), 7.37-7.33 (m, 2.5H), 7.26 (s, 0.5H), 7.22 (s, 0.5H), 6.57和6.50 (2s, 共2H), 3.71, 3.69, 3.67和3.65 (4s, 共2H), 3.23和3.22 (2s, 共3H), 3.03-2.80 (m, 4H), 2.20, 2.16和2.14 (3s, 共6H), 2.08-1.99 (m, 2H), 1.43和1.41 (2s, 共9H), 1.39 (s, 18H), -0.19, -0.20, -0.21和-0.23 (4s, 共6H). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) : 8155.49, 155.46, 149.41, 149.14, 149.11, 147.48, 147.44, 146.01, 145.77, 143.95, 143.91, 143.76, 143.71, 142.14, 142.10, 139.52, 139.42, 139.34, 139.29, 139.20, 139.16, 137.10, 137.05, 137.03, 135.20, 130.05, 130.03, 129.73, 129.11, 127.25, 127.22, 126.20, 126.13, 125.98, 125.94, 125.05, 124.82, 120.59, 120.52, 118.51, 118.26, 60.51, 60.48, 47.31, 46.89, 46.72, 35.14, 34.55, 33.34, 33.28, 32.30, 31.47, 31.45, 31.24, 31.19, 26.02, 25.99, 17.95, 17.86.

[0434] 反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基][2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二氯化锆



[0436] 向冷至-50℃的17.2g(约24.04mol)[2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-1H-茚-1-基][2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二甲基硅烷(上述制备)于250ml乙醚中所得的溶液中一次性加入19.8ml(48.11mmol)2.43M于己烷中的ⁿBuLi。将此混合物在室温下搅拌4h,然后将得到的樱桃红色溶液冷至-60℃,并加入5.7g(24.46mmol)ZrCl₄。将反应混合物在室温下搅拌24h得到具有橙色沉淀物的红色溶液。将此混合物蒸干。残留物用200ml甲苯加热,将形成的悬浮液通过玻璃砂芯(G4)过滤。将滤液蒸至90ml。收集室温下过夜从溶液中沉淀的黄色粉末,用10ml冷甲苯洗涤,真空干燥。此过程得到4.6g(22%)反式-和顺式-茂锆约4比1的混合物。将母液蒸至约40ml,并加入20ml正己烷。收集室温下过夜从溶液中沉淀的橙色粉末并真空干燥。此过程得到6.2g(30%)反式-和顺式-茂锆约1比1的混合物。因此,此合成过程中分离的反式-和顺式-茂锆的总收率为10.8g(52%)。将上述反式-和顺式-茂锆约4比1的混合物的4.6g样品从20ml甲苯中重结晶后获得纯反式-茂锆。此过程得到1.2g纯反式-茂锆。

[0437] 反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基][2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二氯化锆:

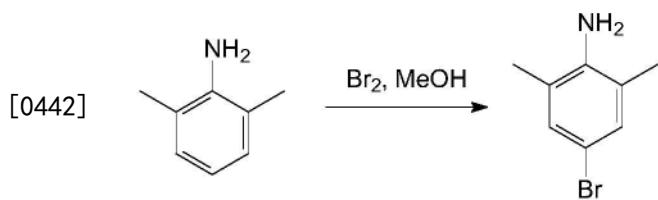
[0438] C₅₀H₆₀Cl₂OSiZr分析计算:C,69.25;H,6.97.实测:C,69.43;H,7.15.

[0439] ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.59-7.38 (m群组, 10H), 6.74 (s, 1H), 6.61 (s, 1H), 3.37 (s, 3H), 3.08-2.90 (m, 3H), 2.86-2.78 (m, 1H), 2.20 (s, 3H), 2.19 (s, 3H), 2.10-1.92 (m, 2H), 1.38 (s, 9H), 1.33 (s, 18H), 1.30 (s, 3H), 1.29 (s, 3H). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃): δ 159.94, 150.05, 149.86, 144.79, 144.01, 143.20, 135.50, 135.41, 133.87, 133.73, 133.62, 132.82, 132.29, 129.23, 128.74, 126.95, 126.87, 125.36, 125.12, 122.93, 121.68, 121.32, 120.84, 117.90, 81.65, 81.11, 62.57, 35.74, 34.58, 33.23, 32.17, 31.37, 31.36, 30.32, 26.60, 18.39, 18.30, 2.65, 2.57¹

¹ 源自一个碳原子的共振没有被发现,因为与其他信号重叠。

[0440] MC-IE2的合成

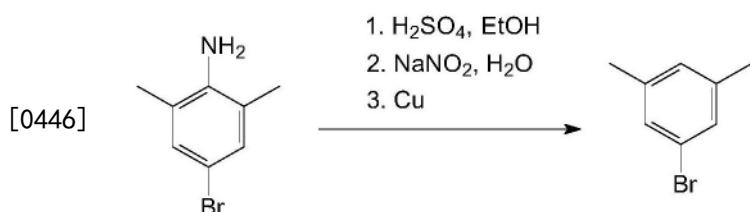
[0441] 4-溴-2,6-二甲基苯胺



[0443] 将159.8g (1.0mol) 溴素缓慢(超过2h)加入到搅拌的121.2g (1.0mol) 2,6-二甲基苯胺于500ml甲醇中所得的溶液中。将所得的暗红色溶液在室温下搅拌过夜,然后倒入冷的140g (2.5mol) 氢氧化钾于1100ml水中所得的溶液中。分离出有机层,水层用500ml二乙醚萃取。将合并的有机萃取物用1000ml水洗涤,K₂CO₃干燥,真空浓缩得到202.1g呈暗红色油状的4-溴-2,6-二甲基苯胺(纯度约90%),在室温下静置结晶。无需额外纯化,此材料可进一步使用。

[0444] ¹H NMR (CDCl₃) : δ7.04 (s, 2H), 3.53 (br. s, 2H), 2.13 (s, 6H).

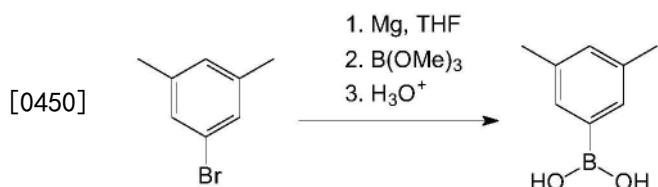
[0445] 1-溴-3,5-二甲基苯



[0447] 在维持反应温度低于7℃的速度下,将97ml (1.82mol) 96%的硫酸滴加到冷至-10℃的134.7g (约673mmol) 4-溴-2,6-二甲基苯胺(上述制备,纯度约90%)于1400ml 95%乙醇中所得的溶液中。完全加入后,将溶液在室温下搅拌1h。然后将反应混合物在冰浴中冷却,并滴加72.5g (1.05mol) 亚硝酸钠于150ml水中所得的溶液超过约1h。将形成的溶液在相同温度下搅拌30min。然后移除冷却浴,并加入18g铜粉。在氮气的快速形成完成之时,以10min的间隔加入额外部分(每次约5g,一共约50g)的铜粉直至气体形成完全停止。将反应混合物在室温下搅拌过夜,然后通过玻璃砂芯(G3)过滤,用两倍体积的水稀释,粗产物用4×150ml二氯甲烷萃取。将合并的萃取物用K₂CO₃干燥,蒸干,接着真空蒸馏(b.p.60-63℃/5mm Hg)得到淡黄色液体。产物另外通过硅胶60快速柱层析(40-63μm;洗脱液:己烷)进行纯化并再次蒸馏(b.p.51-52℃/3mm Hg)得到63.5g (51%) 呈无色液体的1-溴-3,5-二甲基苯。

[0448] ¹H NMR (CDCl₃) : δ7.12 (s, 2H), 6.89 (s, 1H), 2.27 (s, 6H). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃) : δ139.81, 129.03, 128.61, 122.04, 20.99.

[0449] (3,5-二甲基苯基)硼酸



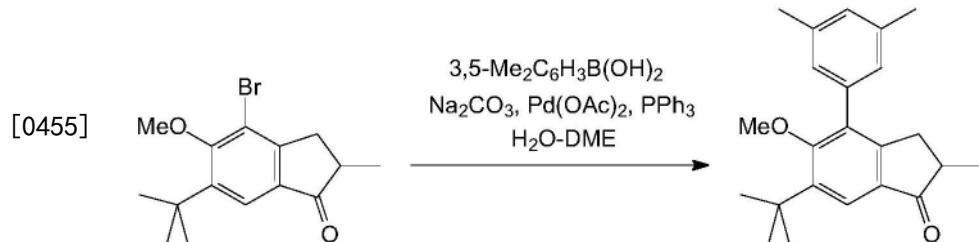
[0451] 将从190.3g (1.03mol) 1-溴-3,5-二甲基苯于1000ml THF中所得的溶液与32g (1.32mol, 28%过量) 镁屑获得的3,5-二甲基苯基溴化镁溶液冷至-78℃,一次性加入104g (1.0mol) 硼酸三甲酯。将所得的多相混合物在室温下搅拌过夜。通过小心添加1200ml 2M HCl使硼酸酯水解。加入500ml二乙醚,分离出有机层,水层另外用2×500ml二乙醚萃取。将

合并的有机萃取物用 Na_2SO_4 干燥,然后蒸干得到白色块状物。接着用200ml正己烷将其打浆(triturated),通过玻璃砂芯(G3)过滤,将沉淀物真空干燥。此过程得到114.6g(74%)的(3,5-二甲基苯基)硼酸。

[0452] $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BO}_2$ 分析计算:C, 64.06; H, 7.39. 实测:C, 64.38; H, 7.72.

[0453] ^1H NMR (DMSO-d_6): δ 7.38 (s, 2H), 7.00 (s, 1H), 3.44 (特有 (very) br. s, 2H), 2.24 (s, 6H).

[0454] 2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-茚满-1-酮

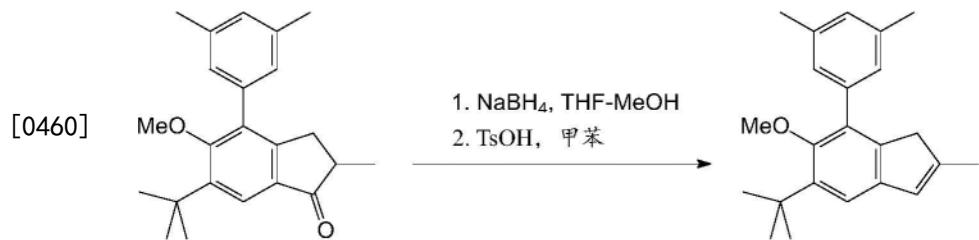


[0456] 将49.14g(157.9mmol)2-甲基-4-溴-5-甲氧基-6-叔丁基-茚满-1-酮、29.6g(197.4mmol, 1.25eq.) (3,5-二甲基苯基)硼酸、45.2g(427mmol) Na_2CO_3 、1.87g(8.3mmol, 5mol.%) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、4.36g(16.6mmol, 10mol.%) PPh_3 、200ml水以及500ml 1,2-二甲氧基乙烷的混合物回流6.5h。在旋转蒸发仪上蒸发DME,向残留物中加入600ml水和700ml二氯甲烷。分离出有机层,水层另外用200ml二氯甲烷萃取。将合并的萃取物用 K_2CO_3 干燥并蒸干得到黑色的油。粗产物通过硅胶60快速柱层析(40-63 μm ,己烷-二氯甲烷=1:1,体积,然后1:3,体积)纯化得到48.43g(91%)呈褐色油状的2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-茚满-1-酮。

[0457] $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_2$ 分析计算:C, 82.10; H, 8.39. 实测:C, 82.39; H, 8.52.

[0458] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.73 (s, 1H), 7.02 (s, 3H), 7.01 (s, 3H), 3.32 (s, 3H), 3.13 (dd, $J=17.5\text{Hz}$, $J=7.8\text{Hz}$, 1H), 2.68-2.57 (m, 1H), 2.44 (dd, $J=17.5\text{Hz}$, $J=3.9\text{Hz}$), 2.36 (s, 6H), 1.42 (s, 9H), 1.25 (d, $J=7.5\text{Hz}$, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 208.90, 163.50, 152.90, 143.32, 138.08, 136.26, 132.68, 130.84, 129.08, 127.18, 121.30, 60.52, 42.17, 35.37, 34.34, 30.52, 21.38, 16.40.

[0459] 2-甲基-5-叔丁基-6-甲氧基-7-(3,5-二甲基苯基)-1H-茚



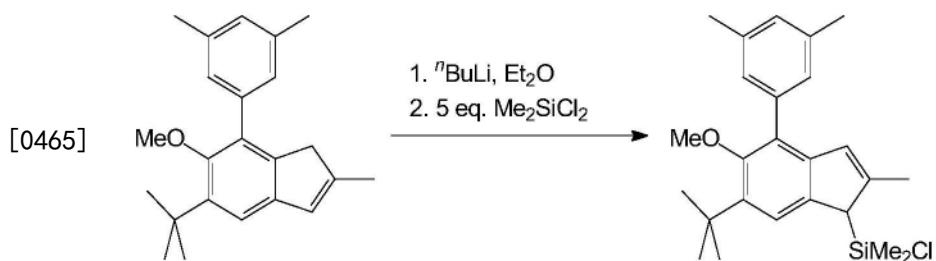
[0461] 向冷至5°C的48.43g(143.9mmol)2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚满-1-酮于300ml THF中所得的溶液中加入8.2g(217mmol) NaBH_4 。然后,在5°C下伴随剧烈搅拌向混合物中滴加150ml甲醇约7h。将所得混合物蒸干,残留物在500ml二氯甲烷和500ml 2M HCl 之间分开。分离出有机层,水层另外用100ml二氯甲烷萃取。将合并的有机萃取物蒸干得到略带黄色的油。向此油于600ml甲苯中所得的溶液中加入400mg TsOH ,将混合物使用迪安-斯脱克头回流10min,然后使用水浴冷却至室温。将形成溶液用10% Na_2CO_3 洗

涤,分离出有机层,水层用150ml二氯甲烷萃取。将合并的有机萃取物用 K_2CO_3 干燥,然后通过短硅胶60 (40-63 μm) 层。硅胶层另外用100ml二氯甲烷洗涤。将合并的有机洗脱液蒸干,并将得到的油在高温下真空干燥。此过程得到45.34g (98%) 2-甲基-5-叔丁基-6-甲氧基-7-(3,5-二甲基苯基)-1H-茚,无需额外纯化即可使用。

[0462] $C_{23}H_{28}$ 分析计算: C, 86.20; H, 8.81. 实测: C, 86.29; H, 9.07.

[0463] 1H NMR ($CDCl_3$) : 87.20 (s, 1H), 7.08 (br. s, 1H), 6.98 (br. s, 1H), 6.42 (m, 1H), 3.25 (s, 3H), 3.11 (s, 2H), 2.36 (s, 6H), 2.06 (s, 3H), 1.43 (s, 9H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$) : 8154.20, 145.22, 141.78, 140.82, 140.64, 138.30, 137.64, 131.80, 128.44, 127.18, 126.85, 116.98, 60.65, 42.80, 35.12, 31.01, 21.41, 16.65.

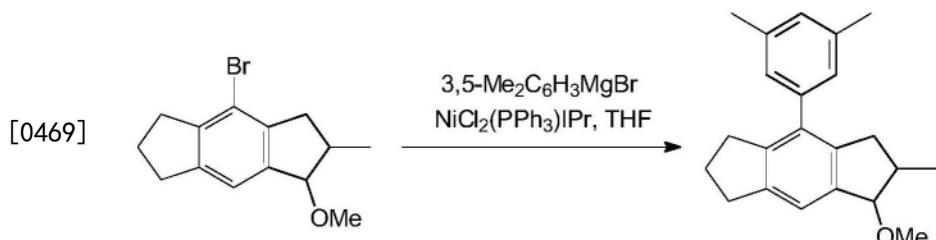
[0464] [2-甲基-[4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-1H-茚-1-基] (氯) 二甲基硅烷



[0466] 向冷至-50℃的9.0g (28.08mmol) 2-甲基-5-叔丁基-6-甲氧基-7-(3,5-二甲基苯基)-1H-茚于150ml乙醚中所得的溶液中一次性加入11.6ml (28.19mmol) 2.43M于己烷中的 $nBuLi$ 。将所得混合物在室温下搅拌6h,然后将获得的黄色悬浮液冷至-60℃,一次性加入18.1g (140.3mmol, 5当量) 的二氯二甲基硅烷。将所得的溶液室温下搅拌过夜,接着通过玻璃砂芯 (G3) 过滤。将滤液蒸干得到呈略带黄色油状的[2-甲基-[4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-1H-茚-1-基] (氯) 二甲基硅烷,无需进一步纯化即可继续使用。

[0467] 1H NMR ($CDCl_3$) : 87.38 (s, 1H), 7.08 (s, 2H), 6.98 (s, 1H), 6.43 (s, 1H), 3.53 (s, 1H), 3.25 (s, 3H), 2.37 (s, 6H), 2.19 (s, 3H), 1.43 (s, 9H), 0.43 (s, 3H), 0.17 (s, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$) : 8155.78, 145.88, 143.73, 137.98, 137.56, 137.49, 136.74, 128.32, 127.86, 127.55, 126.64, 120.86, 60.46, 49.99, 35.15, 31.16, 21.41, 17.55, 1.11, -0.58.

[0468] 1-甲氧基-2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-1,2,3,5,6,7-六氢-s-引达省



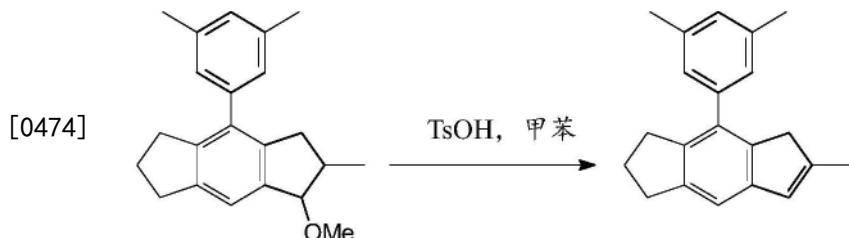
[0470] 向2.0g (2.56mmol, 1.8mol.%) $NiCl_2(PPh_3)IPr$ 和40.0g (142.3mmol) 4-溴-1-甲氧基-2-甲基-1,2,3,5,6,7-六氢-s-引达省的混合物中加入200ml (200mmol, 1.4当量) 1.0M的于THF中的3,5-二甲基苯基溴化镁。将所得溶液回流3h,然后冷却至室温,依次加入400ml水及500ml 1.0M的HCl溶液。接着,用600ml二氯甲烷萃取混合物,分离出有机层,水层用2×100ml二氯甲烷萃取,将合并的有机萃取物蒸干得到微绿色的油。通过硅胶60快速柱层析 (40-63 μm ; 洗脱液:己烷-二氯甲烷=2:1, 体积, 然后1:2, 体积) 分离出产物。此过程得到

43.02g (99%) 呈无色粘稠油状的作为两种非对映异构体的混合物的1-甲氧基-2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-1,2,3,5,6,7-六氢-s-引达省。

[0471] $C_{22}H_{26}$ 分析计算: C, 86.23; H, 8.55. 实测: C, 86.07; H, 8.82.

[0472] 1H NMR (CDCl₃) , 顺式-异构体: 87.21 (s, 1H) , 6.94 (br. s, 1H) , 6.90 (br. s, 2H) , 4.48 (d, J=5.5Hz, 1H) , 3.43 (s, 3H) , 2.94 (t, J=7.5Hz, 2H) , 2.87-2.65 (m, 3H) , 2.63-2.48 (m, 2H) , 2.33 (s, 6H) , 2.02 (五重峰, J=7.5Hz, 2H) , 1.07 (d, J=6.7Hz, 3H) ; 反式-异构体: 87.22 (s, 1H) , 6.94 (br. s, 1H) , 6.89 (br. s, 2H) , 4.38 (d, J=4.0Hz, 1H) , 3.48 (s, 3H) , 3.06 (dd, J=16.0Hz, J=7.5Hz, 1H) , 2.93 (t, J=7.3Hz, 2H) , 2.75 (td, J=7.3Hz, J=3.2Hz, 2H) , 2.51-2.40 (m, 1H) , 2.34 (s, 6H) , 2.25 (dd, J=16.0Hz, J=5.0Hz, 1H) , 2.01 (五重峰, J=7.3Hz, 2H) , 1.11 (d, J=7.1Hz, 3H) . $^{13}C\{^1H\}$ NMR (CDCl₃) , 顺式-异构体: δ142.69, 142.49, 141.43, 139.97, 139.80, 137.40, 135.46, 128.34, 126.73, 120.09, 86.29, 56.76, 39.43, 37.59, 33.11, 32.37, 25.92, 21.41, 13.73; 反式-异构体: δ143.11, 142.72, 140.76, 139.72, 139.16, 137.37, 135.43, 128.29, 126.60, 119.98, 91.53, 56.45, 40.06, 37.65, 33.03, 32.24, 25.88, 21.36, 19.36.

[0473] 4-(3,5-二甲基苯基)-6-甲基-1,2,3,5-四氢-s-引达省

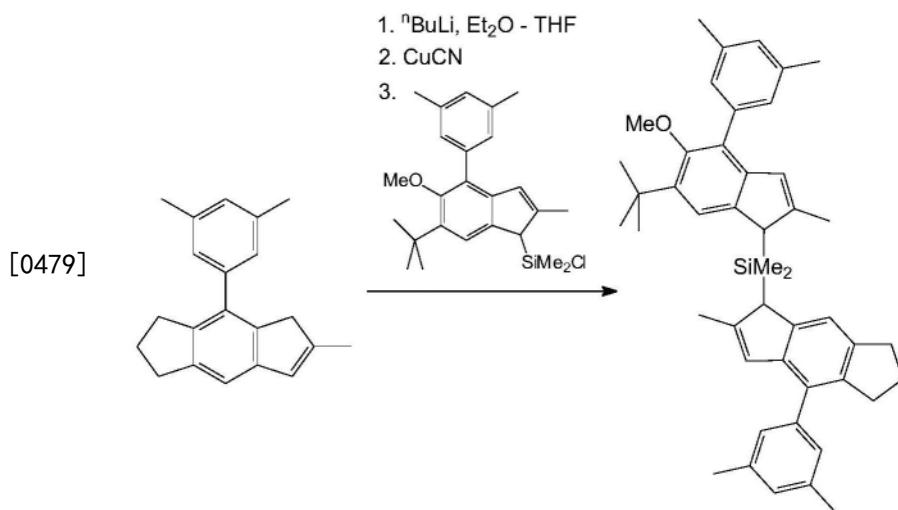


[0475] 向43.02g (140.4mmol) 1-甲氧基-2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-1,2,3,5,6,7-六氢-s-引达省于600ml甲苯中所得的溶液中加入200mg TsOH, 所得溶液使用迪安-斯脱克头回流15分钟。冷却至室温后, 将反应混合物用200ml 10% NaHCO₃洗涤。分离出有机层, 水层另外用300ml二氯甲烷萃取。将合并的有机萃取物蒸干得到浅橙色的油。通过硅胶60快速柱层析 (40-63μm; 洗脱液: 己烷, 然后己烷-二氯甲烷=10:1, 体积) 分离产物。此过程得到35.66g (93%) 呈微黄色油状的4-(3,5-二甲基苯基)-6-甲基-1,2,3,5-四氢-s-引达省, 其自发固化形成白色块状物。

[0476] $C_{21}H_{22}$ 分析计算: C, 91.92; H, 8.08. 实测: C, 91.78; H, 8.25.

[0477] 1H NMR (CDCl₃) : 87.09 (s, 1H) , 6.98 (br. s, 2H) , 6.96 (br. s, 1H) , 6.44 (m, 1H) , 3.14 (s, 2H) , 2.95 (t, J=7.3Hz, 2H) , 2.76 (t, J=7.3Hz, 2H) , 2.35 (s, 6H) , 2.07 (s, 3H) , 2.02 (五重峰, J=7.3Hz, 2H) . $^{13}C\{^1H\}$ NMR (CDCl₃) : δ145.46, 144.71, 142.81, 140.17, 139.80, 137.81, 137.50, 134.33, 128.35, 127.03, 126.48, 114.83, 42.00, 33.23, 32.00, 25.87, 21.38, 16.74.

[0478] [2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-1H-茚-1-基][2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二甲基硅烷

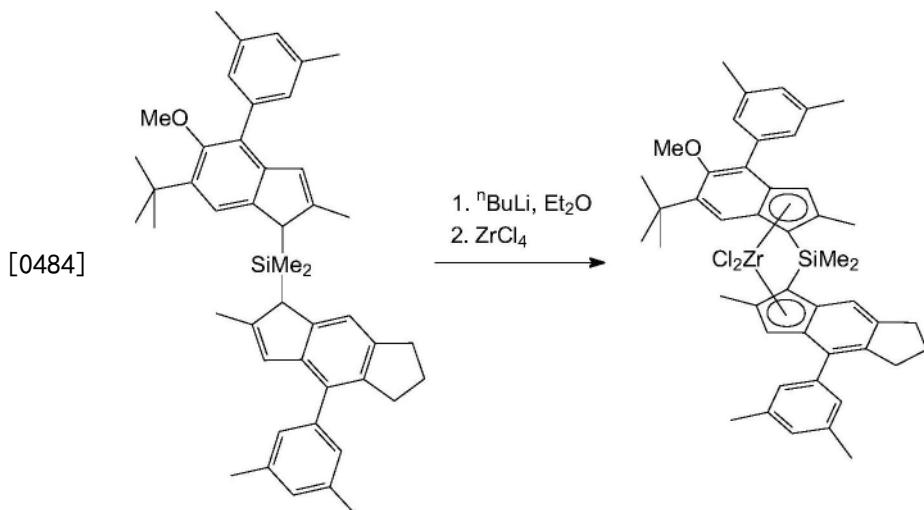


[0480] 在-50℃下向7.71g (28.1mmol) 4-(3,5-二甲基苯基)-6-甲基-1,2,3,5-四氢-s-引达省于150ml乙醚和20ml THF混合物中所得的溶液中一次性加入11.6ml (28.19mmol) 2.43M于己烷中的ⁿBuLi。将此混合物在室温下搅拌6h, 然后将得到的橙色溶液冷至-50℃, 加入150mg CuCN。将所得的混合物在-25℃下搅拌0.5h, 接着一次性加入[2-甲基-[4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-1H-茚-1-基] (氯)二甲基硅烷(上述制备, 约28.08mmol)于150ml乙醚中的溶液。将此混合物在室温下搅拌过夜, 然后通过硅胶60 (40-63μm) 垫过滤, 硅胶垫另外用2×50ml二氯甲烷洗涤。将合并的滤液减压蒸发得到黄色的油。通过硅胶60快速柱层析 (40-63μm; 洗脱液:己烷-二氯甲烷=10:1, 体积, 然后5:1, 体积) 分离产物。此过程得到11.95g (65%) 呈淡黄色光亮透明固体的[2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-1H-茚-1-基][2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二甲基硅烷(为约1:1的立体异构体混合物)。

[0481] C₄₆H₅₄OSi分析计算:C,84.87;H,8.36. 实测:C,85.12;H,8.59.

[0482] ¹H NMR (CDCl₃) : 87.48和7.33 (2s, 共1H), 7.26-7.18 (m, 1H), 7.16-7.07 (m, 2H), 7.04-6.95 (m, 4H), 6.51和6.45 (2s, 共2H), 3.69和3.65 (2s, 共2H), 3.28和3.26 (2s, 共3H), 3.01-2.74 (m, 4H), 2.38和2.37 (2s, 共12H), 2.20和2.15 (2s, 共6H), 2.09-1.97 (m, 2H), 1.43和1.42 (2s, 共9H), -0.17, -0.18, -0.19和-0.24 (4s, 共6H). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃) : δ155.29, 147.45, 147.39, 145.99, 145.75, 143.93, 143.90, 143.72, 143.69, 142.06, 142.01, 140.08, 140.06, 139.46, 139.37, 139.26, 139.03, 139.00, 138.24, 137.50, 137.34, 137.07, 136.99, 130.39, 128.23, 128.14, 127.92, 127.50, 127.46, 127.26, 126.12, 126.05, 125.99, 125.94, 120.55, 120.51, 118.46, 118.27, 60.49, 47.33, 46.86, 46.76, 35.14, 33.33, 33.28, 32.18, 31.26, 31.21, 25.95, 25.91, 21.44, 17.96, 17.88, -5.27, -5.39, -5.50, -5.82.

[0483] 反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基][2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二氯化锆



[0485] 向冷至-50℃的11.95g (18.36mol) [2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-1H-茚-1-基][2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二甲基硅烷(上述制备)于200ml乙醚中所得的溶液中一次性加入15.1ml (35.7mmol) 2.43M于己烷中的ⁿBuLi。将此混合物在室温下搅拌3h,然后将得到的红色溶液冷至-78℃,并加入4.28g (18.37mmol) ZrCl₄。将反应混合物在室温下搅拌24h得到具有橙色沉淀物的浅红色溶液。将此混合物蒸干。残留物用250ml热甲苯处理,将形成的悬浮液通过玻璃砂芯(G4)过滤。将滤液蒸至40ml。收集室温下过夜从溶液中沉淀的红色粉末,用10ml冷甲苯洗涤,真空干燥。此过程得到0.6g顺式-茂锆。将母液蒸至约35ml,并向温溶液中加入15ml正己烷。收集室温下过夜从溶液中沉淀的红色粉末并真空干燥。此过程得到3.49g顺式-茂锆。将母液蒸至约20ml,并向温溶液中加入30ml正己烷。收集室温下过夜从溶液中沉淀的黄色粉末并真空干燥。此过程得到4.76g作为与甲苯(×0.6甲苯)形成的溶剂化物的反式-茂锆,含有约2%顺式-异构体。因此,此合成过程中分离的反式-和顺式-茂锆的总收率为8.85g(59%)。

[0486] 反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基][2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二氯化锆:

[0487] C₄₆H₅₂Cl₂OSiZr × 0.6C₇H₈ 分析计算: C, 69.59; H, 6.61. 实测: C, 69.74; H, 6.68.

[0488] ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.47 (s, 1H), 7.40 (s, 1H), 7.37-7.03 (m, 4H), 6.95 (s, 2H), 6.71 (s, 1H), 6.55 (s, 1H), 3.43 (s, 3H), 3.03-2.96 (m, 2H), 2.96-2.87 (m, 1H), 2.87-2.76 (m, 1H), 2.34 和 2.33 (2s, 共12H), 2.19 和 2.18 (2s, 共6H), 2.06-1.94 (m, 2H), 1.38 (s, 9H), 1.28 (s, 3H), 1.27 (s, 3H). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃,): δ 159.73, 144.59, 143.99, 143.00, 138.26, 137.84, 137.59, 136.80, 135.35, 133.85, 133.63, 132.95, 132.52, 128.90, 128.80, 127.40, 126.95, 126.87, 126.65, 122.89, 121.61, 121.53, 120.82, 117.98, 81.77, 81.31, 62.62, 35.73, 33.20, 32.12, 30.37, 26.49, 21.47, 21.38, 18.40, 18.26, 2.64, 2.54.

[0489] 顺式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基][2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二氯化锆:

[0490] C₄₆H₅₂Cl₂OSiZr 分析计算: C, 68.11; H, 6.46. 实测: C, 68.37; H, 6.65.

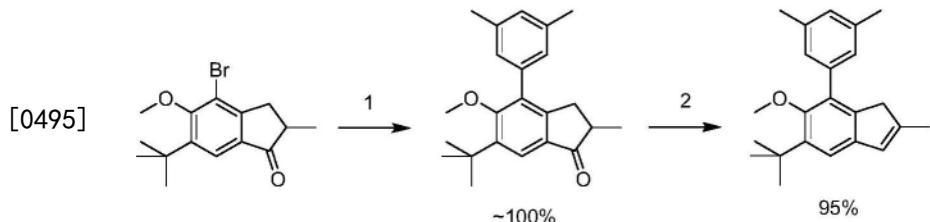
[0491] ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.51 (s, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.36-6.99 (m, 4H), 6.95 (s, 2H), 6.60 (s, 1H), 6.44 (s, 1H), 3.27 (s, 3H), 2.91-2.75 (m, 4H), 2.38 和 2.34 (2s, 共18H), 1.99-1.87 (m, 1H), 1.87-1.74 (m, 1H), 1.42 (s, 3H), 1.36 (s, 9H), 1.19 (s, 3H). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃,): δ

158.74, 143.41, 142.84, 142.31, 138.30, 137.77, 137.55, 136.85, 135.87, 135.73, 134.99, 134.75, 131.64, 128.83, 128.76, 127.97, 127.32, 126.82, 126.22, 123.91, 121.35, 121.02, 120.85, 118.56, 83.47, 83.08, 62.32, 35.53, 33.33, 31.96, 30.33, 26.53, 21.45(两共振), 18.56, 18.43, 2.93, 2.65.

[0492] MC-IE2的可替代合成

[0493] 2-甲基-4-溴-5-甲氧基-6-叔丁基-茚满-1-酮如上述得到。

[0494] 由2-甲基-4-溴-5-甲氧基-6-叔丁基-茚满-1-酮向2-甲基-5-叔丁基-6-甲氧基-7-(3,5-二甲基苯基)-1H-茚的一锅法合成



[0496] 步骤1: 2mol.%Pd (P^tBu₃)₂, 2-MeTHF, 回流7h

[0497] 将2-甲基-4-溴-5-甲氧基-6-叔丁基-茚满-1-酮(15.75g, 50.61mmol)、(3,5-二甲基苯基)硼酸(9.5g, 63.34mmol, 1.25当量)、Na₂CO₃(14.5g, 137mmol)、Pd (P^tBu₃)₂(0.51g, 1mmol)、66ml水以及165ml 2-甲基四氢呋喃的混合物回流7h。冷却至室温后, 分离出有机层, K₂CO₃干燥, 所得溶液无需额外纯化即可用于后面步骤。

[0498] ¹H NMR (CDCl₃) : 87.73 (s, 1H), 7.02 (s, 3H), 7.01 (s, 3H), 3.32 (s, 3H), 3.13 (dd, J=17.5Hz, J=7.8Hz, 1H), 2.68-2.57 (m, 1H), 2.44 (dd, J=17.5Hz, J=3.9Hz), 2.36 (s, 6H), 1.42 (s, 9H), 1.25 (d, J=7.5Hz, 3H). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃) : 8208.90, 163.50, 152.90, 143.32, 138.08, 136.26, 132.68, 130.84, 129.08, 127.18, 121.30, 60.52, 42.17, 35.37, 34.34, 30.52, 21.38, 16.40

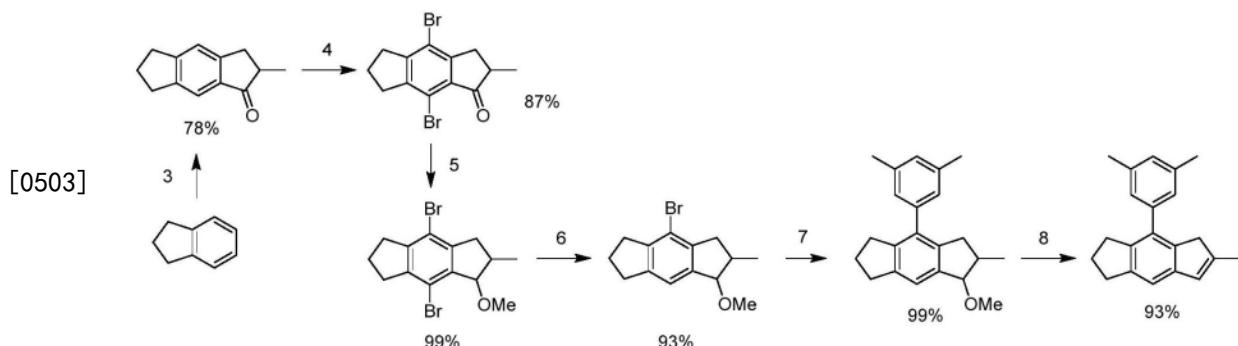
[0499] 步骤2:a) NaBH₄/2-MeTHF/MeOH; b) TsOH/甲苯回流

[0500] 向冷至5℃的2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-茚满-1-酮于165ml 2-甲基四氢呋喃中的上述溶液中加入NaBH₄(5.2g, 138mmol)。然后, 在5℃下向此混合物中滴加80ml甲醇约7h。将所得混合物蒸干, 向残留物中加入300ml二氯甲烷和300ml水, 并使用2M HCl将所得的混合物酸化至pH~6.5。分离出有机层, 水层另外用100ml二氯甲烷萃取。将合并的有机萃取物通过硅胶60(40-63μm; 洗脱液: 二氯甲烷)垫(~200ml)。将所得的洗脱液蒸干得到淡褐色的油。向此油于200ml甲苯中所得的溶液中加入200mg TsOH。将混合物使用迪安-斯脱克头回流10min, 然后使用水浴冷却至室温。将形成的溶液用10%Na₂CO₃洗涤, 分离出有机层, 水层用50ml二氯甲烷萃取。将合并的有机萃取物用K₂CO₃干燥, 然后蒸干。将残留物溶于100ml正己烷, 并将得到的溶液通过短硅胶60(40-63μm; 洗脱液: 正己烷)垫(~20ml)。硅胶层另外用40ml正己烷洗涤。将合并的有机洗脱液蒸干, 并将得到的油在高温下真空干燥, 得到15.35g(95%)2-甲基-5-叔丁基-6-甲氧基-7-(3,5-二甲基苯基)-1H-茚, 无需额外纯化即可用于后面步骤。

[0501] ¹H NMR (CDCl₃) : 87.20 (s, 1H), 7.08 (br. s, 1H), 6.98 (br. s, 1H), 6.42 (m, 1H), 3.25 (s, 3H), 3.11 (s, 2H), 2.36 (s, 6H), 2.06 (s, 3H), 1.43 (s, 9H). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃) : 8154.20, 145.22, 141.78, 140.82, 140.64, 138.30, 137.64, 131.80, 128.44, 127.18, 126.85, 116.98,

60.65, 42.80, 35.12, 31.01, 21.41, 16.65.

[0502] 4-(3,5-二甲基苯基)-6-甲基-1,2,3,5-四氢-s-引达省的合成



[0504] 步骤3至6按照专利文献(如W02015158790)。

[0505] 步骤7:

[0506] 向2.0g (2.56mmol, 1.8mol.%) $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)\text{IPr}$ 和40.0g (142.3mmol) 1-甲氧基-2-甲基-4-溴-1,2,3,5,6,7-六氢-s-引达省的混合物中加入200ml (200mmol, 1.4当量) 1.0M的于THF中的3,5-二甲基苯基溴化镁。将所得溶液回流3h, 然后冷却至室温, 依次加入400ml水及500ml 1.0M的HCl溶液。接着, 用600ml二氯甲烷萃取混合物, 分离出有机层, 水层用2×100ml二氯甲烷萃取, 将合并的有机萃取物蒸干得到微绿色的油。通过硅胶60快速柱层析(40-63μm; 洗脱液: 己烷-二氯甲烷=2:1, 体积, 然后1:2, 体积) 分离出产物。此过程得到43.02g (99%) 呈无色粘稠油状的作为两种非对映异构体的混合物的1-甲氧基-2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-1,2,3,5,6,7-六氢-s-引达省。

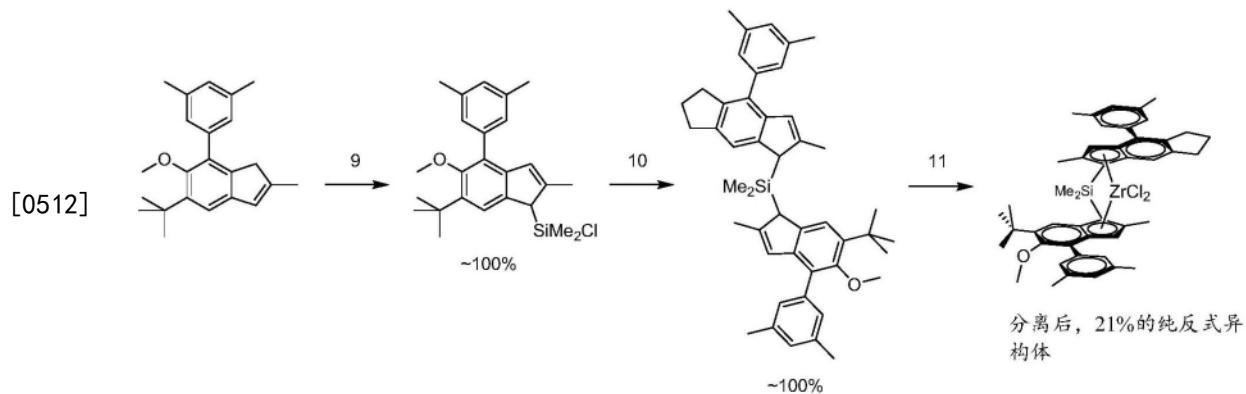
[0507] ^1H NMR (CDCl_3) , 顺式-异构体: 87.21 (s, 1H), 6.94 (br. s, 1H), 6.90 (br. s, 2H), 4.48 (d, $J=5.5\text{Hz}$, 1H), 3.43 (s, 3H), 2.94 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 2H), 2.87-2.65 (m, 3H), 2.63-2.48 (m, 2H), 2.33 (s, 6H), 2.02 (五重峰, $J=7.5\text{Hz}$, 2H), 1.07 (d, $J=6.7\text{Hz}$, 3H); 反式-异构体: 87.22 (s, 1H), 6.94 (br. s, 1H), 6.89 (br. s, 2H), 4.38 (d, $J=4.0\text{Hz}$, 1H), 3.48 (s, 3H), 3.06 (dd, $J=16.0\text{Hz}, J=7.5\text{Hz}$, 1H), 2.93 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 2.75 (td, $J=7.3\text{Hz}, J=3.2\text{Hz}$, 2H), 2.51-2.40 (m, 1H), 2.34 (s, 6H), 2.25 (dd, $J=16.0\text{Hz}, J=5.0\text{Hz}$, 1H), 2.01 (五重峰, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 1.11 (d, $J=7.1\text{Hz}$, 3H). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) , 顺式-异构体: δ142.69, 142.49, 141.43, 139.97, 139.80, 137.40, 135.46, 128.34, 126.73, 120.09, 86.29, 56.76, 39.43, 37.59, 33.11, 32.37, 25.92, 21.41, 13.73; 反式-异构体: δ143.11, 142.72, 140.76, 139.72, 139.16, 137.37, 135.43, 128.29, 126.60, 119.98, 91.53, 56.45, 40.06, 37.65, 33.03, 32.24, 25.88, 21.36, 19.36.

[0508] 步骤8:

[0509] 向43.02g (140.4mmol) 1-甲氧基-2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-1,2,3,5,6,7-六氢-s-引达省于600ml甲苯中所得的溶液中加入200mg TsOH, 所得溶液使用迪安-斯脱克头回流15分钟。冷却至室温后, 将反应混合物用200ml 10% NaHCO_3 洗涤。分离出有机层, 水层另外用300ml二氯甲烷萃取。将合并的有机萃取物蒸干得到浅橙色的油。通过硅胶60快速柱层析(40-63μm; 洗脱液: 己烷, 然后己烷-二氯甲烷=10:1, 体积) 分离产物。此过程得到35.66g (93%) 呈微黄色油状的4-(3,5-二甲基苯基)-6-甲基-1,2,3,5-四氢-s-引达省, 其自发固化形成白色块状物。

[0510] ^1H NMR (CDCl_3) : 87.09 (s, 1H), 6.98 (br. s, 2H), 6.96 (br. s, 1H), 6.44 (m, 1H), 3.14 (s, 2H), 2.95 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 2.76 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 2.35 (s, 6H), 2.07 (s, 3H), 2.02 (五重峰, $J=7.3\text{Hz}$, 2H). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) : 8145.46, 144.71, 142.81, 140.17, 139.80, 137.81, 137.50, 134.33, 128.35, 127.03, 126.48, 114.83, 42.00, 33.23, 32.00, 25.87, 21.38, 16.74.

[0511] MC-IE2的合成



[0513] 步骤9:a) $^n\text{BuLi}$ 于 $^n\text{Bu}_2\text{O}$ 中, -5°C ; b) 5当量 Me_2SiCl_2 , THF, -30°C 。

[0514] 向冷至 -5°C 的2-甲基-5-叔丁基-6-甲氧基-7-(3,5-二甲基苯基)-1H-茚(15.69g, 48.96mmol)于250mL正丁醚中所得的溶液中一次性加入于己烷中的 $^n\text{BuLi}$ (2.43M, 20.2mL, 49.09mmol)。所得混合物在室温下搅拌过夜,然后将形成的具有大量沉淀物(难以有效搅拌)的白色悬浮液冷至 -30°C ,加入THF(8mL, 7.11g,即THF与使用的起始茚的比例约为2.01)得到澄清的橙色溶液。将此溶液冷至 -30°C ,然后一次性加入二氯二甲基硅烷(31.6g, 244.9mmol, 5当量)。将所得的混合物室温下搅拌过夜,接着通过玻璃砂芯(G3)过滤。将滤液蒸干得到呈浅黄色油状(含有一些难以去除的正丁醚杂质)的[2-甲基-[4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-1H-茚-1-基](氯)二甲基硅烷,无需额外纯化即可用于后面步骤。

[0515] 步骤10:在 -10°C 下向4-(3,5-二甲基苯基)-6-甲基-1,2,3,5-四氢-s-引达省(13.43g, 48.94mmol)于正丁醚(200mL)和THF(8mL, 7.11g,即THF与起始茚的比例约为2.02)的混合物中所得的溶液中一次性加入于己烷中的 $^n\text{BuLi}$ (2.43M, 20.1mL, 48.84mmol)。将此混合物在室温下搅拌过夜,得到橙色悬浮液。向此悬浮液中一次性加入[2-甲基-[4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-1H-茚-1-基]二甲基氯硅烷(上述制备,约48.96mmol)于120mL正丁醚中的溶液。将此混合物在室温下搅拌过夜。

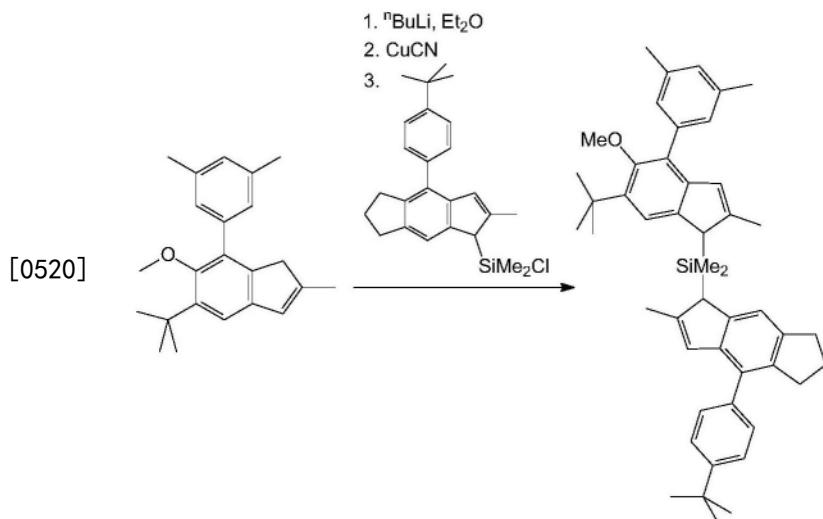
[0516] 步骤11:

[0517] 向冷至 -30°C 的9.16g(14.07mol)[6-叔丁基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-2-甲基-1H-茚-1-基][4-(3,5-二甲基苯基)-2-甲基-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二甲基硅烷于190mL正丁醚中所得的溶液中一次性加入于己烷中的 $^n\text{BuLi}$ (2.43M, 11.6mL, 28.19mmol)。将此混合物在室温下搅拌4h,然后将得到的红宝石色溶液冷至 -30°C (一些黄色沉淀物形成),然后加入 ZrCl_4 (3.28g, 14.08mmol)。将反应混合物在室温下搅拌24h得到具有橙色沉淀物的浅红色溶液。将沉淀物滤除(G4),然后真空干燥得到4.7g顺式-配合物与 LiCl 的混合物(因此,顺式-配合物经校正后的净重为3.51g)。将滤液蒸至获得粘稠的油,然后将其用40mL正己烷打浆。将形成的悬浮液通过玻璃砂芯(G3)过滤,并将获得的沉淀物真

空干燥。此过程得到3.5g呈黄色粉末的纯反式-茂锆二氯化物(D69)。收集-25℃下过夜从溶液中沉淀的黄色粉末，并真空干燥。此过程得到1.85g反式-茂锆，含有5%的它的顺式-异构体。因此，此合成过程中分离的顺式和反式-茂锆的总收率为8.86g(78%)。

[0518] MC-IE3的合成

[0519] [2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-1H-茚-1-基][2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二甲基硅烷

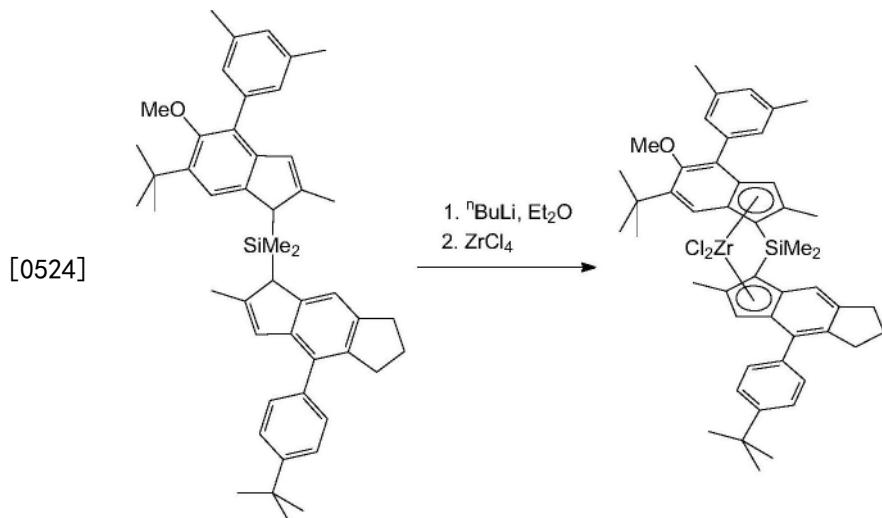


[0521] 在-50℃下向7.87g(24.56mmol)2-甲基-5-叔丁基-6-甲氧基-7-(3,5-二甲基苯基)-1H-茚于150ml乙醚中所得的溶液中一次性加入10.1ml(24.54mmol)2.43M于己烷中的ⁿBuLi。将此混合物在室温下搅拌过夜，然后将所得的含有大量黄色沉淀物的黄色溶液冷至-50℃(其中的沉淀物完全消失)，加入150mg CuCN。将所得的混合物在-25℃下搅拌0.5h，接着一次性加入9.70g(24.55mmol)2-甲基-[4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1基](氯)二甲基硅烷于150ml乙醚中所得的溶液。将此混合物在室温下搅拌过夜，然后通过硅胶60(40-63μm)垫过滤，硅胶垫另外用2×50ml二氯甲烷洗涤。将合并的滤液减压蒸发，残留物在高温下真空干燥。此过程得到16.2g(97%)呈淡黄色光亮透明固体的[2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-1H-茚-1-基][2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二甲基硅烷(根据NMR纯度>95%，接近1:1的立体异构体混合物)，无需额外纯化即可进一步使用。

[0522] ¹H NMR (CDCl₃) : 87.49 (s, 0.5H), 7.47-7.42 (m, 2H), 7.37-7.32 (m, 2.5H), 7.25 (s, 0.5H), 7.22 (s, 0.5H), 7.15-7.09 (m, 2H), 7.01-6.97 (m, 1H), 6.57, 6.56和6.45 (3s, 共2H), 3.70, 3.69, 3.67和3.65 (4s, 共2H), 3.28和3.27 (2s, 共3H), 3.01-2.79 (m, 4H), 2.38 (s, 6H), 2.19, 2.16和2.13 (3s, 共6H), 2.07-2.00 (m, 2H), 1.43和1.41 (2s, 共9H), 1.38 (s, 9H), -0.18, -0.19, -0.20和-0.23 (4s, 共6H). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃) : δ 155.30, 155.27, 149.14, 149.10, 147.45, 147.38, 146.01, 145.77, 143.98, 143.92, 143.73, 143.68, 142.13, 142.09, 139.51, 139.41, 139.26, 139.23, 139.19, 139.15, 138.22, 137.51, 137.08, 137.05, 136.98, 130.05, 130.01, 129.11, 128.22, 127.90, 127.48, 127.44, 126.18, 126.13, 125.97, 125.92, 124.82, 120.55, 120.49, 118.50, 118.27, 60.54, 60.50, 47.34, 47.33, 46.87, 46.72, 35.14, 34.54, 33.34, 33.28, 32.30, 31.44, 31.25, 31.20, 26.02, 26.01, 21.45, 17.95, 17.87.

[0523] 反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-

基][2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二氯化锆



[0525] 向冷至-50℃的16.2g (23.86mmol) [2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-1H-茚-1-基][2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二甲基硅烷(上述制备)于250ml乙醚中所得的溶液中一次性加入19.7ml (47.87mmol) 2.43M于己烷中的ⁿBuLi。将此混合物在室温下搅拌4h,然后将得到的红色溶液冷至-50℃,并加入5.57g (23.9mmol) ZrCl₄。将反应混合物在室温下搅拌24h得到具有橙色沉淀物的红色溶液。将此混合物蒸干。残留物用150ml热甲苯处理,将形成的悬浮液通过玻璃砂芯(G4)过滤。将滤液蒸至50ml,然后加入20ml正己烷。收集室温下过夜从溶液中沉淀的橙色晶体,用10ml冷甲苯洗涤,真空干燥。此过程得到5.02g (25%) 作为与甲苯(×0.75甲苯)形成的溶剂化物的反式-茂锆。将母液蒸至约30ml,并加入30ml正己烷。收集室温下过夜从溶液中沉淀的橙色粉末并真空干燥。此过程得到6.89g (34%) 反式-和顺式-茂锆约3比7的混合物。因此,此合成过程中分离的外消旋-茂锆的总收率为11.91g (60%)。

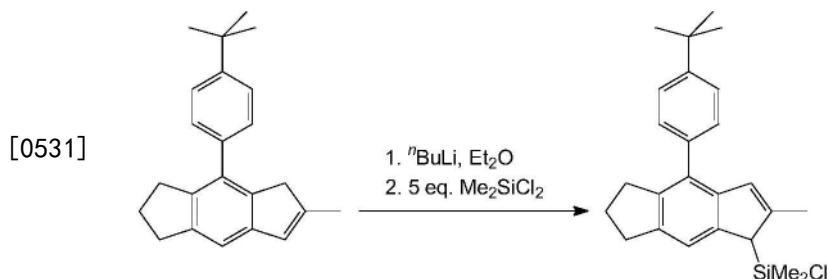
[0526] 反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基][2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二氯化锆

[0527] C₄₈H₅₆Cl₂OSiZr×0.75C₇H₈分析计算:C, 70.42; H, 6.88. 实测:C, 70.51; H, 6.99.

[0528] ¹H NMR (CDCl₃) : 87.63-7.03 (特有br.s, 2H) , 7.59-7.51 (br.m, 2H) , 7.51-7.42 (m, 4H) , 6.98 (s, 1H) , 6.78 (s, 1H) , 6.60 (s, 1H) , 3.46 (s, 3H) , 3.11-3.04 (m, 1H) , 3.04-2.93 (m, 2H) , 2.88-2.81 (m, 1H) , 2.36 (s, 6H) , 2.22 (s, 3H) , 2.21 (s, 3H) , 2.12-1.94 (m, 2H) , 1.41 (s, 9H) , 1.36 (s, 9H) , 1.32 (s, 3H) , 1.31 (s, 3H) . ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃,) : δ159.78, 149.90, 144.67, 144.07, 143.07, 136.75, 135.44, 135.40, 133.97, 133.51, 132.90, 132.23, 128.84, 128.76, 127.34, 127.01, 126.73, 125.28, 125.17, 122.89, 121.68, 121.59, 120.84, 117.94, 81.60, 81.26, 62.61, 35.73, 34.60, 33.20, 32.17, 31.36, 30.34, 26.56, 21.40, 18.41, 18.26, 2.65, 2.54.

[0529] MC-IE4的合成

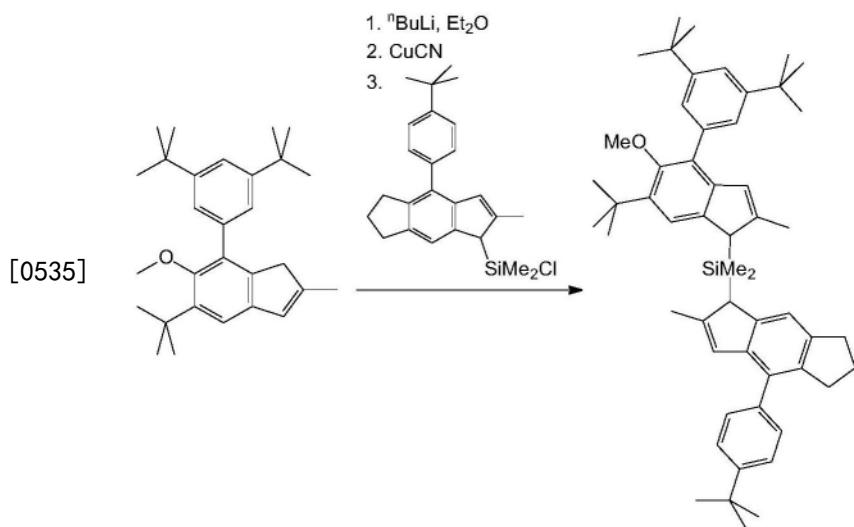
[0530] 氯代[2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1基]二甲基硅烷



[0532] 向冷至-50℃的12.43g (41.1mmol) 4-(4-叔丁基苯基)-6-甲基-1,2,3,5-四氢-s-引达省于200ml乙醚中所得的溶液中一次性加入于己烷中的ⁿBuLi (2.43M, 16.9ml, 41.07mmol)。将所得混合物在室温下搅拌过夜,然后将所得的黄色浆体(具有大量黄色沉淀物的浅橙色溶液)冷至-50℃,在冷却期间沉淀物完全溶解形成橙色溶液,一次性加入26.5g (205mmol, 5当量)的二氯二甲基硅烷。将所得的溶液室温下搅拌过夜,接着通过玻璃砂芯(G3)过滤,烧瓶和滤饼用50ml甲苯淋洗。将滤液蒸干得到16g (99%) 呈微黄色油状的氯代[2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1基]二甲基硅烷,无需进一步纯化即可使用。

[0533] ¹H NMR (CDCl₃) : δ 7.47-7.41 (m, 2H), 7.34-7.27 (m, 3H), 6.56 (s, 1H), 3.56 (s, 1H), 3.05-2.78 (m, 4H), 2.20 (s, 3H), 2.04 (五重峰, J=7.4Hz, 2H), 1.38 (s, 9H), 0.44 (s, 3H), 0.18 (s, 3H). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃) : δ 149.27, 144.42, 142.14, 141.40, 139.94, 139.83, 136.84, 130.18, 129.07, 126.87, 124.86, 118.67, 49.76, 34.55, 33.26, 32.31, 31.43, 26.00, 17.60, 1.17, -0.60.

[0534] [2-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-1H-茚-1-基][2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1基]二甲基硅烷

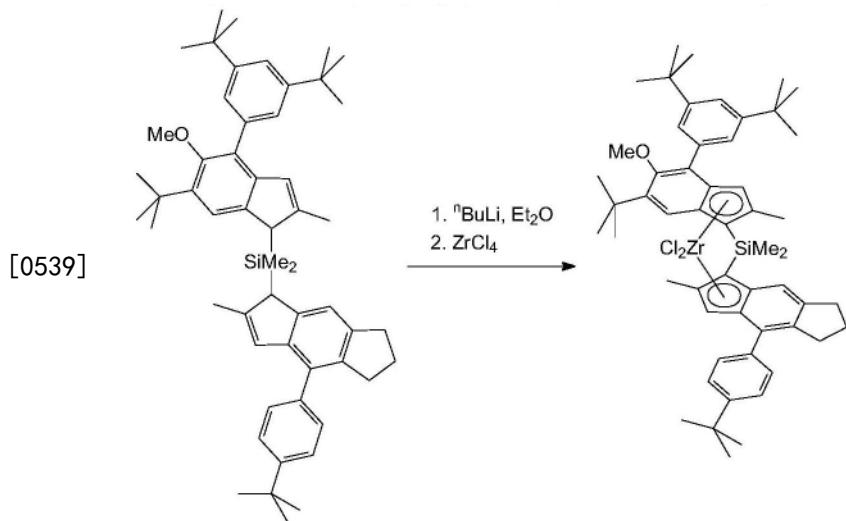


[0536] 在-50℃下向13.55g (33.49mmol) 2-甲基-5-叔丁基-6-甲氧基-7-(3,5-二叔丁基苯基)-1H-茚于200ml乙醚中所得的溶液中一次性加入于己烷中的ⁿBuLi (2.43M, 13.8ml, 33.53mmol)。将此混合物在室温下搅拌5h,然后将所得的含有大量黄色沉淀物的橙色浆体冷至-50℃,加入150mg CuCN。将所得的混合物在-25℃下搅拌0.5h,接着一次性加入13.23g (33.49mmol) 氯代[2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1基]二甲基硅烷于150ml乙醚中所得的溶液。将此混合物在室温下搅拌过夜,然后通过硅胶60 (40-63μm) 垫

过滤,硅胶垫另外用2×50ml二氯甲烷洗涤。将合并的滤液减压蒸发,并通过硅胶60快速柱层析(40-63μm;洗脱液:己烷-二氯甲烷=10:1,体积,然后3:1,体积)分离出产物。此过程得到18.4g(72%)呈淡黄色玻璃状的[2-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-1H-茚-1-基][4-(4-叔丁基苯基)-2-甲基-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二甲基硅烷(根据NMR纯度>95%,接近1:1的立体异构体混合物),无需进一步纯化即可使用。

[0537] ^1H NMR (CDCl_3): 87.52-7.40 (m, 3H), 7.40-7.30 (m, 4H), 7.27 (s, 1H), 7.22 (s, 1H), 6.57, 6.52 和 6.51 (3s, 共2H), 3.71, 3.69 和 3.66 (3s, 共2H), 3.20 和 3.19 (2s, 共3H), 3.02-2.77 (m, 4H), 2.20, 2.18 和 2.16 (3s, 共6H), 2.09-1.97 (m, 2H), 1.43 和 1.42 (2s, 共9H), 1.38 和 1.37 (2s, 共27H), -0.18, -0.19 和 -0.23 (3s, 共6H). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): 8155.49, 150.23, 149.15, 149.11, 147.36, 147.29, 146.04, 145.83, 143.99, 143.70, 142.15, 142.10, 139.53, 139.42, 139.24, 139.18, 139.13, 137.21, 137.17, 137.10, 130.07, 130.02, 129.13, 128.06, 126.18, 124.82, 124.72, 120.46, 120.40, 119.84, 118.54, 118.31, 60.08, 47.29, 46.92, 46.80, 35.17, 34.86, 34.54, 33.31, 32.31, 31.57, 31.46, 31.23, 31.19, 26.01, 18.08, 18.04, 17.99, 17.88, -5.30, -5.57, -5.62, -5.84.

[0538] 反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-茚-1-基][2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5,6,7-三氢-s-引达省-1-基]二氯化锆MC-IE4



[0540] 向冷至-60℃的18.4g(24.11mmol)[2-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-1H-茚-1-基][2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二甲基硅烷(上述制备)于200ml乙醚中所得的溶液中一次性加入于己烷中的 $n\text{BuLi}$ (2.43M, 19.9ml, 48.36mmol)。将此混合物在室温下搅拌过夜;然后将得到的橙色浆体冷至-60℃,并加入5.62g(24.12mmol) ZrCl_4 。将反应混合物在室温下搅拌24h得到具有少量沉淀物的红色溶液。将混合物蒸干。残留物用150ml甲苯加热,将形成的悬浮液通过玻璃砂芯(G4)过滤。将滤液蒸至80ml,然后加入20ml正戊烷。收集室温下过夜从溶液中沉淀的橙色粉末并真空干燥。此过程得到6.02g(27%)作为与甲苯($\times 1\text{PhMe}$)形成的溶剂化物的顺式-茂锆,含有约2%的反式-异构体。将母液蒸至约30ml,并加入30ml正己烷。收集室温下过夜从溶液中沉淀的橙色粉末并真空干燥。此过程得到1.38g(6%)作为与甲苯($\times 1\text{PhMe}$)形成的溶剂化物的顺式-茂锆,含有约8%的反式-异构体。将母液蒸至油状,并将此油溶于50ml正己烷。收集-30℃下超过2天从溶液中沉淀的黄色粉末并真空干燥。此过程得到7.3g(33%)的反式-茂

锆,含有约3%的顺式-异构体。因此,此合成过程分离出的反式-和顺式-茂锆的总收率为14.7g (66%)。

[0541] 将7.3g (33%) 的含有约3%顺式-异构体的反式-茂锆另外从15ml甲苯和30ml正己烷的热混合物中重结晶。收集室温下过夜沉淀出的浅橙色晶体并真空干燥。此过程得到4.6g作为与甲苯($\times 0.8\text{PhMe}$)形成的溶剂化物的纯反式-茂锆。

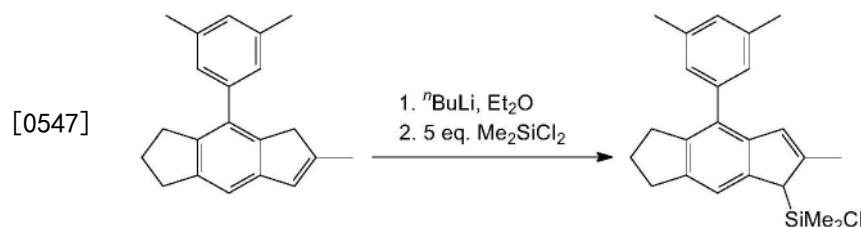
[0542] 反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基][2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5,6,7-三氢-s-引达省-1-基]二氯化锆

[0543] $\text{C}_{54}\text{H}_{68}\text{Cl}_2\text{OSiZr} \times 0.8\text{C}_7\text{H}_8$ 分析计算: C, 71.80; H, 7.52. 实测: C, 72.04; H, 7.75.

[0544] ^1H NMR (CDCl_3): 87.60-7.30 (信号集合, 共9H), 6.73 (s, 1H), 6.60 (s, 1H), 3.33 (s, 3H), 3.16-3.02 (m, 1H), 3.02-2.88 (m, 2H), 2.88-2.77 (m, 1H), 2.20 (s, 3H), 2.19 (s, 3H), 2.11-1.91 (m, 2H), 1.38 (s, 9H), 1.34 (s, 9H), 1.33 (s, 18H), 1.29 (s, 3H), 1.28 (s, 3H). ^{13}C { ^1H } NMR (CDCl_3): δ 160.02, 149.90, 144.69, 143.96, 143.05, 135.95, 135.51, 135.40, 133.99, 133.72, 132.85, 132.16, 128.80, 127.54, 126.97, 125.16, 124.25, 122.74, 121.76, 121.12, 120.68, 120.45, 117.96, 81.85, 81.23, 62.26, 35.77, 34.96, 34.61, 33.18, 32.14, 31.56, 31.38, 30.32, 26.53, 18.39 (两共振), 2.66, 2.61.

[0545] MC-IE5的合成

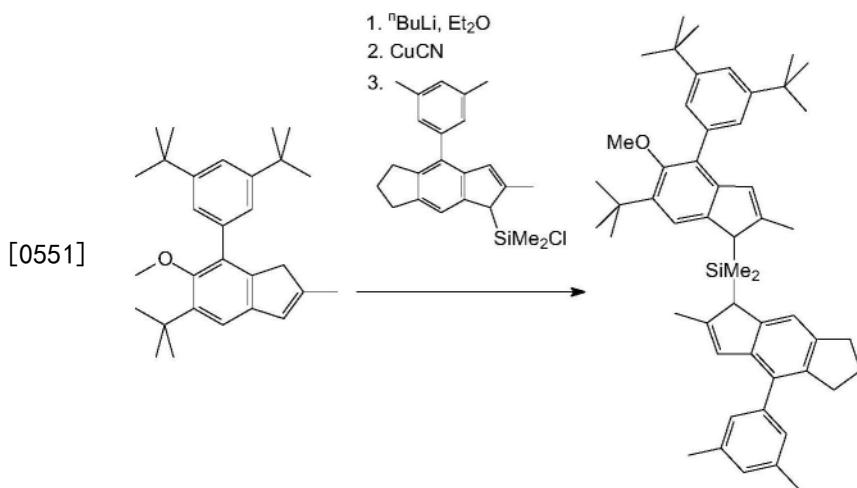
[0546] 氯代[2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1基]二甲基硅烷



[0548] 向冷至-50℃的8.4g (30.61mmol) 4-(3,5-二甲基苯基)-6-甲基-1,2,3,5-四氢-s-引达省于150ml乙醚和10ml THF的混合物中所得的溶液中一次性加入于己烷中的 $^n\text{BuLi}$ (2.43M, 12.6ml, 30.62mmol)。将所得混合物在室温下搅拌过夜,然后将所得的红色溶液冷至-50℃,并一次性加入19.8g (153.4mmol, 5.01当量) 的二氯二甲基硅烷。将混合物在室温下搅拌过夜,接着通过玻璃砂芯(G3)过滤,烧瓶和滤饼用50ml甲苯淋洗。将滤液蒸干得到11.3g (约100%) 呈微红色油状的氯代[2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1基]二甲基硅烷,无需进一步纯化即可使用。

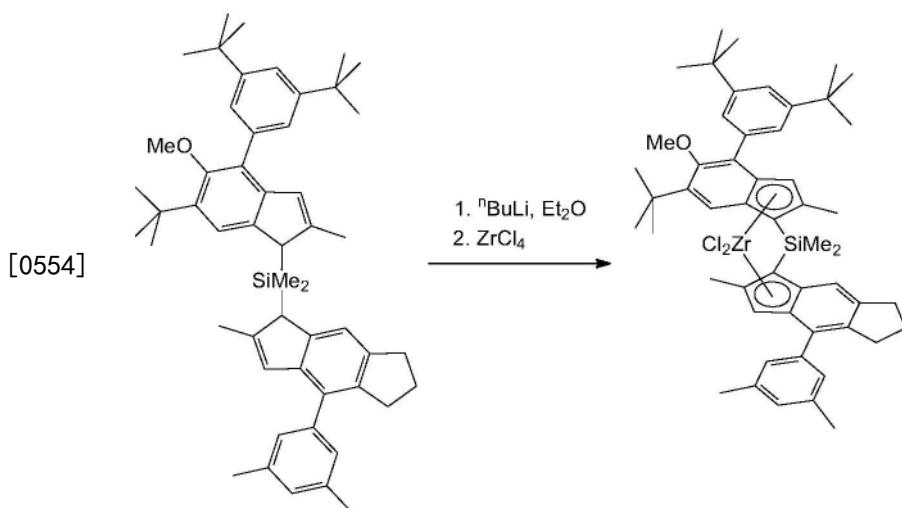
[0549] ^1H NMR (CDCl_3): 87.29 (s, 1H), 6.97 (s, 3H), 6.50 (m, 1H), 3.55 (s, 1H), 3.06-2.72 (m, 4H), 2.37 (s, 6H), 2.20 (s, 3H), 2.04 (五重峰, $J=7.4\text{Hz}$, 2H), 0.43 (s, 3H), 0.19 (s, 3H). ^{13}C { ^1H } NMR (CDCl_3): δ 144.39, 142.06, 141.36, 139.81, 139.78, 137.40, 130.49, 128.24, 127.20, 126.80, 118.65, 49.74, 33.25, 32.20, 25.93, 21.43, 17.63, 1.16, -0.53.

[0550] [2-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-1H-茚-1-基][2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二甲基硅烷



[0552] 在-50℃下向12.39g (30.62mmol) 2-甲基-5-叔丁基-6-甲氧基-7-(3,5-二叔丁基苯基)-1H-茚于200ml乙醚中所得的溶液中一次性加入于己烷中的ⁿBuLi (2.43M, 12.6ml, 30.62mmol)。将此混合物在室温下搅拌过夜,然后将所得的黄色浆体冷至-50℃,加入150mg CuCN。将所得的混合物在-25℃下搅拌0.5h,接着一次性加入11.3g (30.61mmol) 氯代[2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1基]二甲基硅烷(上述制备)于150ml乙醚中所得的溶液。将此混合物在室温下搅拌20h,然后通过硅胶60 (40-63μm) 垫过滤,硅胶垫另外用2×50ml二氯甲烷洗涤。将合并的滤液减压蒸发得到呈橙色玻璃状的[2-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-1H-茚-1-基][2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二甲基硅烷,无需进一步纯化即可使用。

[0553] 反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-茚-1-基][2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5,6,7-三氢-s-引达省-1-基]二氯化锆MC-IE5



[0555] 向冷至-50℃的22.34g (30.39mmol) [2-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-1H-茚-1-基][2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二甲基硅烷(上述制备)于250ml乙醚中所得的溶液中一次性加入于己烷中的ⁿBuLi (2.43M, 25ml, 60.75mmol)。将此混合物在室温下搅拌过夜,然后将得到的深红色溶液冷至-60℃,并加入7.09g (30.43mmol) ZrCl₄。将反应混合物在室温下搅拌24h得到橙色浆体(具有黄色沉淀物的红色溶液)。将混合物蒸干。残留物用150ml甲苯加热,将形成的悬浮液通过玻璃砂芯

(G4) 过滤。将滤液蒸至60ml，并将得到的悬浮液加热得到澄清溶液。收集室温下超过30min 从溶液中沉淀的黄色粉末并真空干燥。此过程得到3.7g纯反式-茂锆。收集室温下过夜从母液中沉淀的黄色粉末并真空干燥。此过程得到10.1g的反式-和顺式-茂锆约40比60的混合物。将母液蒸干并使用10ml正己烷打浆。此过程得到3.38g的反式-和顺式-茂锆约40比60的混合物。因此，此合成过程分离出的反式-和顺式-茂锆的总收率为17.18g (63%)。

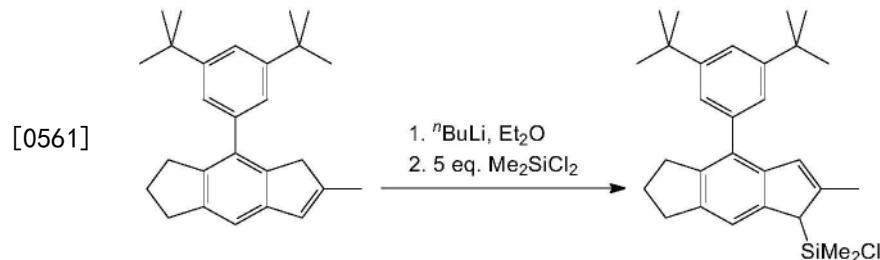
[0556] 反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基][2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)-5,6,7-三氢-s-引达省-1-基]二氯化锆

[0557] 分析计算 $C_{52}H_{64}Cl_2OSiZr$:C, 69.76; H, 7.21. 实测:C, 69.93; H, 7.49.

[0558] 1H NMR (CDCl₃) : 87.75-7.01 (4个特有br.s, 共4H), 7.49 (s, 1H), 7.40 (s, 1H), 7.34 (t, J=1.8Hz, 1H), 6.95 (m, 1H), 6.66 (s, 1H), 6.57 (s, 1H), 3.30 (s, 3H), 3.09-3.01 (m, 1H), 2.98-2.90 (m, 2H), 2.86-2.79 (m, 1H), 2.32 (s, 6H), 2.18 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.08-1.94 (m, 2H), 1.38 (s, 9H), 1.32 (s, 18H), 1.29 (s, 3H), 1.28 (s, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (CDCl₃) : 8159.85, 150.41 (宽峰s), 144.69, 143.92, 142.96, 138.30, 137.59 (宽峰s), 135.87, 135.35, 134.02, 133.57, 132.73, 132.42, 128.79, 127.55, 127.10, 126.97 (宽峰s), 124.41 (宽峰s), 122.83, 122.14, 121.24, 120.65, 120.38, 117.94, 81.87, 81.03, 62.25, 35.77, 34.98, 33.18, 31.99, 31.49, 30.37, 26.43, 21.31, 18.44, 18.37, 2.66, 2.63.

[0559] MC-IE6的合成

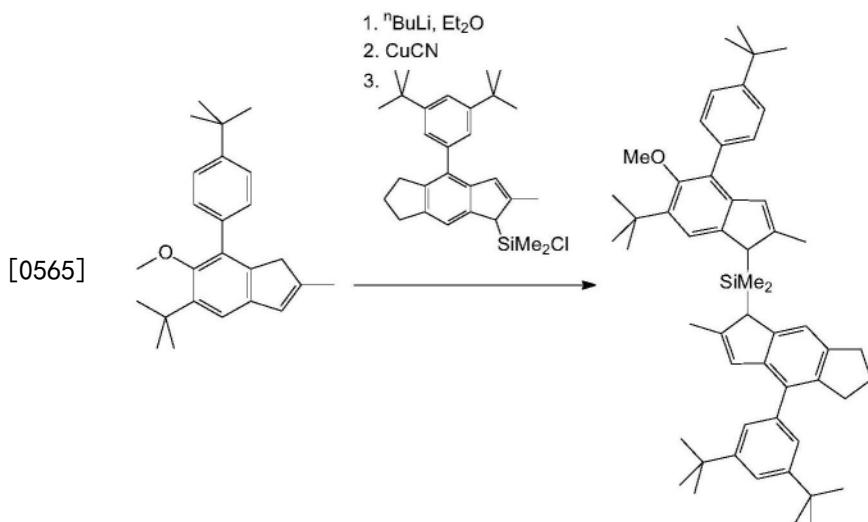
[0560] 氯代[2-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1基]二甲基硅烷



[0562] 向冷至-50℃的13.07g (36.45mmol) 4-(3,5-二叔丁基苯基)-6-甲基-1,2,3,5-四氢-s-引达省于200ml乙醚中所得的溶液中一次性加入于己烷中的 $nBuLi$ (2.43M, 15.0ml, 36.45mmol)。将所得混合物在室温下搅拌过夜；然后将如此所得的含有大量白色沉淀物的浅橙色溶液冷至-60℃，并一次性加入23.5g (182.1mmol, 5当量) 的二氯二甲基硅烷。将混合物在室温下搅拌过夜，接着通过玻璃砂芯 (G3) 过滤，烧瓶和滤饼用50ml甲苯淋洗。将滤液蒸干得到16.6g (约100%) 呈淡黄色油状的氯代[2-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1基]二甲基硅烷，无需进一步纯化即可使用。

[0563] 1H NMR (CDCl₃) : 87.36 (s, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.23 (s, 2H), 6.58 (s, 1H), 3.57 (s, 1H), 3.05-2.93 (m, 2H), 2.93-2.83 (m, 2H), 2.21 (s, 3H), 2.10-2.01 (m, 2H), 1.36 (s, 18H), 0.45 (s, 3H), 0.20 (s, 3H). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (CDCl₃) : 8150.02, 144.42, 142.12, 141.53, 139.93, 139.91, 138.77, 131.40, 127.00, 123.93, 120.15, 118.63, 49.77, 34.88, 33.31, 32.50, 31.56, 26.03, 17.71, 1.25, -0.53.

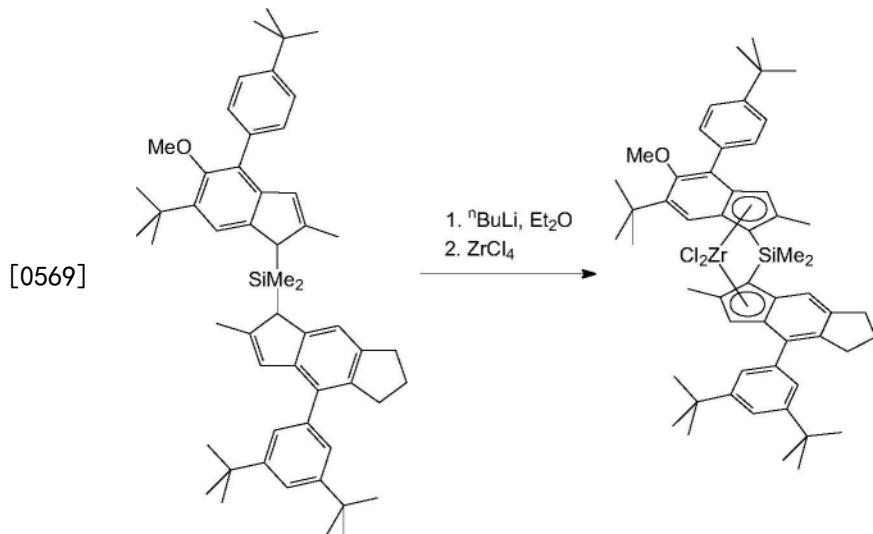
[0564] [2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-1H-茚-1-基][2-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二甲基硅烷



[0566] 在-50℃下向12.7g (36.44mmol) 2-甲基-5-叔丁基-6-甲氧基-7-(4-叔丁基苯基)-1H-茚于200ml乙醚中所得的溶液中一次性加入于己烷中的ⁿBuLi (2.43M, 15.0ml, 36.45mmol)。将此混合物在室温下搅拌过夜,然后将所得的含有大量沉淀物的黄色浆体冷至-40℃,加入100mg CuCN。将所得的混合物在-25℃下搅拌0.5h,接着一次性加入16.6g(约36.45mmol)氯代[2-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1基]二甲基硅烷于150ml乙醚中所得的溶液。将此混合物在室温下搅拌过夜,然后通过硅胶60 (40-63μm) 垫过滤,硅胶垫另外用2×50ml二氯甲烷洗涤。将合并的滤液减压蒸发,残留物在高温下真空干燥。此过程得到27.78g(约100%)呈淡黄色玻璃状的[2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-1H-茚-1-基][2-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二甲基硅烷(根据NMR纯度约95%,接近1:1的立体异构体混合物),无需进一步纯化即可使用。

[0567] ¹H NMR (CDCl₃) : 87.54-7.20 (信号集合, 共9H), 6.59 (s, 1H), 6.51 (s, 1H), 3.74, 3.69, 3.68和3.67 (4s, 共2H), 3.23和3.22 (2s, 共3H), 3.05-2.83 (m, 4H), 2.22和2.16 (2s, 共6H), 2.11-1.99 (m, 2H), 1.44和1.41 (2s, 共9H), 1.39和1.37 (2s, 共27H), -0.18, -0.19和-0.22 (3s, 共6H). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃) : 8155.52, 149.97, 149.95, 149.43, 147.47, 146.01, 145.79, 144.10, 144.06, 143.79, 143.75, 142.15, 142.11, 139.65, 139.53, 139.40, 139.32, 139.18, 139.15, 139.04, 139.00, 137.14, 137.09, 135.26, 131.29, 129.77, 127.29, 127.27, 126.34, 126.27, 126.00, 125.05, 124.01, 120.62, 120.55, 120.04, 120.01, 118.49, 118.25, 60.52, 60.48, 47.42, 47.35, 46.92, 46.72, 35.17, 34.89, 34.57, 33.40, 33.35, 32.49, 31.58, 31.50, 31.28, 31.23, 26.04, 26.02, 18.09, 17.97.

[0568] 反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基][2-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-5,6,7-三氢-s-引达省-1-基]二氯化锆MC-IE6



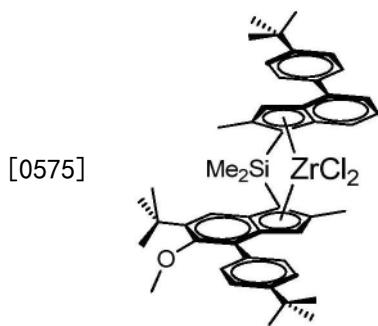
[0570] 向冷至-50℃的27.78g (36.4mmol) [2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-1H-茚-1-基][2-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二甲基硅烷(上述制备)于300ml乙醚中所得的溶液中一次性加入于己烷中的ⁿBuLi (2.43M, 30ml, 72.9mmol)。将此混合物在室温下搅拌过夜;然后将得到的红色溶液冷至-50℃,并加入8.49g (36.43mmol) ZrCl₄。将反应混合物在室温下搅拌24h得到橙色浆体(具有橙色沉淀物的红色溶液)。将混合物蒸干。残留物用150ml甲苯加热,将形成的悬浮液通过玻璃砂芯(G4)过滤。将滤液蒸至80ml并加热得到澄清溶液。收集室温下过夜从溶液中沉淀的淡红色晶体并真空干燥。此过程得到8.3g作为与甲苯(×1PhMe)形成的溶剂化物的顺式-茂锆,含有约2%的反式-异构体。将母液蒸至约60ml,加入15ml正己烷,并将所得混合物加热得到澄清溶液。收集室温下过夜从溶液中沉淀的黄色晶体并真空干燥。此过程得到6.1g反式-茂锆,含有约2%的顺式-异构体。将母液蒸至约30ml,并将所得的悬浮液加热至约100℃,趁热通过玻璃砂芯(G3)过滤。将所得的固体真空干燥得到2.4g反式-茂锆,含有少于1%的顺式-异构体。将母液蒸干,并将所得的残留物从20ml甲苯和5ml正己烷的混合物中重结晶,得到8.4g的反式-和顺式-茂锆约28比72的混合物。因此,此合成过程分离出的反式-和顺式-茂锆的总收率为25.2g (75%)。

[0571] 反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基][2-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-5,6,7-三氢-s-引达省-1-基]二氯化锆:

[0572] C₅₄H₆₈Cl₂OSiZr分析计算:C, 70.24; H, 7.42. 实测:C, 70.52; H, 7.70.

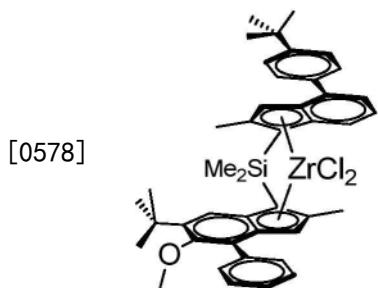
[0573] ¹H NMR (CDCl₃): 87.61-7.30 (信号集合, 共9H), 6.71 (s, 1H), 6.56 (s, 1H), 3.38 (s, 3H), 3.12-3.01 (m, 1H), 3.01-2.88 (m, 2H), 2.88-2.76 (m, 1H), 2.19 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.12-1.88 (m, 2H), 1.38 (s, 9H), 1.34 (s, 27H), 1.29 (s, 3H), 1.28 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): 8159.92, 150.25, 150.00, 144.60, 143.92, 143.11, 137.55, 135.17, 134.00, 133.83, 133.76, 133.39, 133.21, 129.29, 126.92, 126.77, 125.31, 123.68, 123.09, 121.36, 121.21, 120.82, 117.84, 81.87, 81.42, 62.71, 35.74, 35.00, 34.62, 33.27, 32.45, 31.58, 31.42, 30.42, 26.64, 18.46, 18.29, 2.73, 2.60.

[0574] 对比茂金属MC-CE1的合成



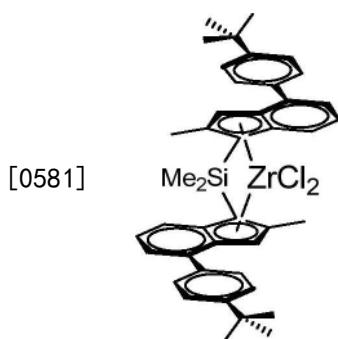
[0576] 根据WO WO2013007650的E7中描述的过程合成MC-CE1 (外消旋-反式-二甲基硅烷二基(2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)茚-1-基)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基)二氯化锆)。

[0577] 对比茂金属MC-CE2的合成



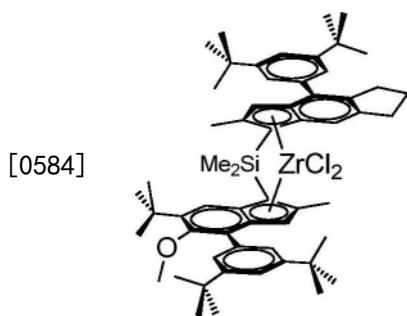
[0579] 根据WO WO2013007650的E2中描述的过程合成MC-CE2 (外消旋-反式-二甲基硅烷二基(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚-1-基)(2-甲基-4-苯基-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基)二氯化锆)。

[0580] 对比茂金属MC-CE3的合成



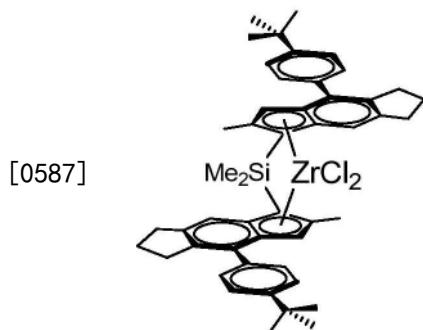
[0582] 根据WO98040331的实施例65中描述的过程合成MC-CE3 (外消旋-二甲基硅烷二基双[2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)茚基]二氯化锆)。

[0583] 对比茂金属MC-CE4的合成



[0585] 根据W02015158790的实施例C2-Zr中描述的过程合成MC-CE4 (外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基]二氯化锆)。

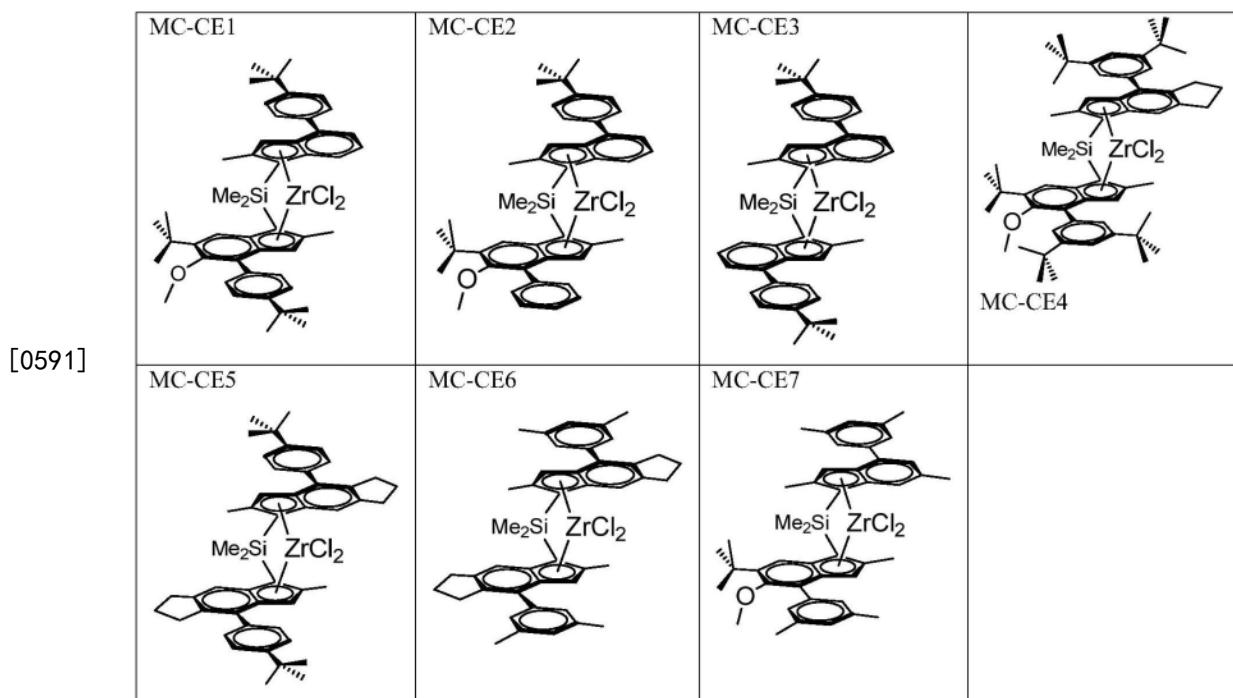
[0586] 对比茂金属MC-CE5的合成

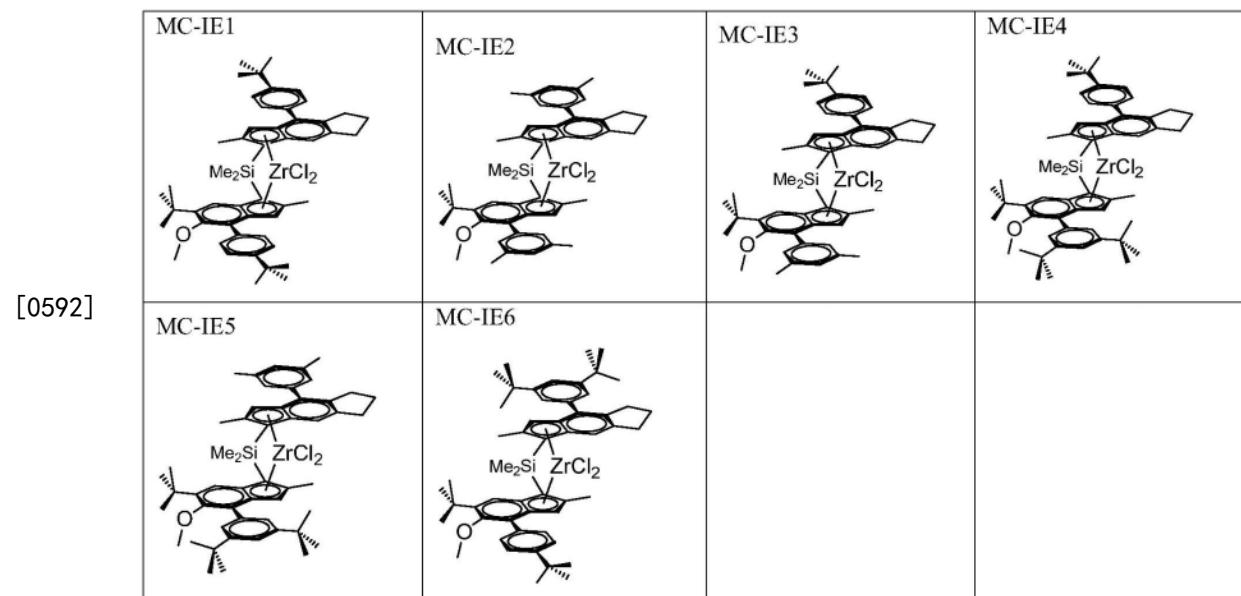


[0588] 根据W02006/097497A1中的描述制备MC-CE5 (外消旋- μ -{双-[η^5 -2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基]二甲基硅烷二基}二氯化锆)。

[0589] 类似地制备对比茂金属MC-CE6和对比茂金属MC-CE7。

[0590] 实施例概要





[0593] 无负载催化剂制备实施例

[0594] 材料

[0595] 使用如前所述的发明茂金属MC-IE1、MC-IE2、MC-IE3、MC-IE4、MC-IE5和MC-IE6以及对比茂金属MC-CE1、MC-CE2、MC-CE3、MC-CE4、MC-CE5、MC-CE6和MC-CE7制备催化剂。所使用的MAO为于甲苯中的30wt-%溶液。所使用的三苯碳四(五氟苯基)硼酸盐(Boulder Chemicals)为购买。作为表面活性剂使用的是购于Cytonix公司的全氟烷基乙基丙烯酸酯(CAS号65605-70-1),使用活化分子筛干燥(两次)并在使用前通过氩气鼓泡脱气(S1),或者是购于Unimatec的1H,1H-全氟(2-甲基-3-氧杂己-1-醇)(CAS 26537-88-2),使用活化分子筛干燥(两次)并在使用前通过氩气鼓泡脱气(S2)。十六氟-1,3-二甲基环己烷(PFC)(CAS号335-27-3)获自商业来源,使用活化分子筛干燥(两次)并在使用前通过氩气鼓泡脱气。丙烯由Borealis提供,并在使用前充分纯化。三乙基铝购于Crompton,并以纯净形式使用。氢气由AGA提供,并在使用前纯化。

[0596] 使用具有烘干的玻璃器皿、注射器、针头以及套管的希莱克和手套箱技术,所有的化学品和化学反应在惰性气氛下进行处理。

[0597] 催化剂实施例IE1

[0598] 在手套箱内,将85.9mg干燥和脱气后的表面活性剂S2与2ml MAO在隔膜瓶(septum bottle)中混合,并留置反应过夜。第二天,将43.9mg MC-IE1(0,076mmol,1当量)与4ml MAO溶液在另一隔膜瓶中溶解,并在手套箱内留置搅拌。

[0599] 60分钟后,将4mL MAO-茂金属溶液和1mL表面活性剂溶液相继加入到50mL乳化玻璃反应器中,其含有-10℃下的40mL PFC并配有顶置式搅拌器(搅拌速度=600rpm)。MAO的总量为5mL(450当量)。立即有红色乳液形成,并在0℃/600rpm下搅拌15分钟。然后将乳液通过2/4特氟龙管转移到90℃下的100mL热PFC中,并在600rpm下搅拌直至转移完成,接着将速度降至300rpm。搅拌15分钟后,撤掉油浴并关闭搅拌器。将催化剂留置以在PFC上沉积,45分钟后,吸出(siphoned off)溶剂。残留的红色催化剂在50℃下通过氩气流干燥2小时。获得0.62g自由流动的红色粉末。

[0600] 催化剂实施例IE-2:

[0601] 在手套箱内,将86.2mg干燥和脱气后的表面活性剂S2与2ml MAO在隔膜瓶中混合,并留置反应过夜。第二天,将41.1mg MC-IE2 (0,076mmol,1当量) 与4ml MAO溶液在另一隔膜瓶中溶解,并在手套箱内留置搅拌。

[0602] 60分钟后,将4mL MAO-茂金属溶液和1mL表面活性剂溶液相继加入到50mL乳化玻璃反应器中,其含有-10℃下的40mL PFC并配有顶置式搅拌器(搅拌速度=600rpm)。MAO的总量为5mL (450当量)。立即有红色乳液形成,并在0℃/600rpm下搅拌15分钟。然后将乳液通过2/4特氟龙管转移到90℃下的100mL热PFC中,并在600rpm下搅拌直至转移完成,接着将速度降至300rpm。搅拌15分钟后,撤掉油浴并关闭搅拌器。将催化剂留置以在PFC上沉积,45分钟后,吸出溶剂。残留的红色催化剂在50℃下通过氩气流干燥2小时。获得0.54g自由流动的红色粉末。

[0603] 催化剂实施例IE-3:在手套箱内,将85.3mg干燥和脱气后的表面活性剂S2与2ml MAO在隔膜瓶中混合,并留置反应过夜。第二天,将42.4mg MC-IE-3 (0,076mmol,1当量) 与4ml MAO溶液在另一隔膜瓶中溶解,并在手套箱内留置搅拌。

[0604] 60分钟后,将4mL MAO-茂金属溶液和1mL表面活性剂溶液相继加入到50mL乳化玻璃反应器中,其含有-10℃下的40mL PFC并配有顶置式搅拌器(搅拌速度=600rpm)。MAO的总量为5mL (450当量)。立即有红色乳液形成,并在0℃/600rpm下搅拌15分钟。然后将乳液通过2/4特氟龙管转移到90℃下的100mL热PFC中,并在600rpm下搅拌直至转移完成,接着将速度降至300rpm。搅拌15分钟后,撤掉油浴并关闭搅拌器。将催化剂留置以在PFC上沉积,45分钟后,吸出溶剂。残留的红色催化剂在50℃下通过氩气流干燥2小时。获得0.52g自由流动的红色粉末。

[0605] 催化剂实施例IE-3.1b:

[0606] 在手套箱内,将234.3mg S2表面活性剂溶液 (14wt% 于甲苯中) 滴加至5mL的30wt.-%MAO中。将溶液留置搅拌30min。然后将约95.6mg茂金属MC-IE3 (0.114mmol,1当量) 加入至MAO/表面活性剂溶液中并将所得溶液搅拌60分钟。然后加入104.9mg三苯碳四(五氟苯基)硼酸盐。将混合物在手套箱内留置60分钟室温下进行反应。

[0607] 接着,将5mL催化剂溶液加入到50mL乳化玻璃反应器中,其含有-10℃下的40mL PFC并配有顶置式搅拌器(搅拌速度=600rpm)。立即有红色乳液形成,并在-10℃/600rpm下搅拌15分钟。然后将乳液通过2/4特氟龙管转移到90℃下的100mL热PFC中,并在600rpm下搅拌直至转移完成,接着将速度降至300rpm。搅拌15分钟后,撤掉油浴并关闭搅拌器。将催化剂留置以在PFC上沉积,35分钟后,吸出溶剂。残留的红色催化剂在50℃下通过氩气流干燥2小时。获得0.70g自由流动的红色粉末。

[0608] 催化剂实施例IE4:

[0609] 在手套箱内,将表面活性剂溶液 (27.6mg干燥和脱气后的S2稀释在0.2mL甲苯中) 滴加至5mL的30wt.-%MAO中。将溶液留置搅拌10min。然后将约46.7mg茂金属MC-IE4加入至5ml MAO/表面活性剂溶液中并将所得溶液搅拌60分钟。接着,将MAO/MC-IE-4/S2溶液 (5.2mL) 加入到50mL乳化玻璃反应器中,其含有-10℃下的40mL PFC并配有顶置式搅拌器(搅拌速度=600rpm)。立即有红色乳液形成,并在-10℃/600rpm下搅拌15分钟。然后将乳液通过2/4特氟龙管转移到90℃下的100mL热PFC中,并在600rpm下搅拌直至转移完成,接着将速度降至300rpm。搅拌15分钟后,撤掉油浴并关闭搅拌器。将催化剂留置以在PFC上沉积,35

分钟后,吸出溶剂。残留的大红色催化剂在50℃下通过氩气流干燥2小时。

[0610] 对比催化剂实施例CE-1:在手套箱内,将80μl干燥和脱气后的表面活性剂S1与2m1 MAO在隔膜瓶中混合,并留置反应过夜。第二天,将66.3mg MC-CE1 (0,076mmol,1当量)与4ml MAO溶液在另一隔膜瓶中溶解,并在手套箱内留置搅拌。

[0611] 60分钟后,将4mL MAO-茂金属溶液和1mL表面活性剂溶液相继加入到50mL乳化玻璃反应器中,其含有-10℃下的40mL PFC并配有顶置式搅拌器(搅拌速度=600rpm)。MAO的总量为5mL (300当量)。立即有红色乳液形成,并在0℃/600rpm下搅拌15分钟。然后将乳液通过2/4特氟龙管转移到90℃下的100mL热PFC中,并在600rpm下搅拌直至转移完成,接着将速度降至300rpm。搅拌15分钟后,撤掉油浴并关闭搅拌器。将催化剂留置以在PFC上沉积,45分钟后,吸出溶剂。残留的红色催化剂在50℃下通过氩气流干燥2小时。获得0.31g自由流动的红色粉末。

[0612] 对比催化剂实施例CE-1b (和对比实施例CE-1相同的茂金属)

[0613] 在手套箱内,将85.6mg干燥和脱气后的表面活性剂S2与2m1 MAO在隔膜瓶中混合,并留置反应过夜。第二天,将44.2mg MC-CE1 (0,051mmol,1当量)与4ml MAO溶液在另一隔膜瓶中溶解,并在手套箱内留置搅拌。

[0614] 60分钟后,将1mL表面活性剂溶液和4mL MAO-茂金属溶液相继加入到50mL乳化玻璃反应器中,其含有-10℃下的40mL PFC并配有顶置式搅拌器(搅拌速度=600rpm)。MAO的总量为5mL (300当量)。立即有红色乳液形成,并在-10℃/600rpm下搅拌15分钟。然后将乳液通过2/4特氟龙管转移到90℃下的100mL热PFC中,并在600rpm下搅拌直至转移完成,接着将速度降至300rpm。搅拌15分钟后,撤掉油浴并关闭搅拌器。将催化剂留置以在PFC上沉积,35分钟后,吸出溶剂。残留的催化剂在50℃下通过氩气流干燥2小时。获得0.75g自由流动的红色粉末。

[0615] 对比催化剂实施例CE-2

[0616] 在手套箱内,将80μl干燥和脱气后的表面活性剂S1与2m1 MAO在隔膜瓶中混合,并留置反应过夜。第二天,将58.7mg MC-CE2 (0,076mmol,1当量)与4ml MAO溶液在另一隔膜瓶中溶解,并在手套箱内留置搅拌。

[0617] 60分钟后,将4mL MAO-茂金属溶液和1mL表面活性剂溶液相继加入到50mL乳化玻璃反应器中,其含有-10℃下的40mL PFC并配有顶置式搅拌器(搅拌速度=600rpm)。MAO的总量为5mL (300当量)。立即有红色乳液形成,并在0℃/600rpm下搅拌15分钟。然后将乳液通过2/4特氟龙管转移到90℃下的100mL热PFC中,并在600rpm下搅拌直至转移完成,接着将速度降至300rpm。搅拌15分钟后,撤掉油浴并关闭搅拌器。将催化剂留置以在PFC上沉积,45分钟后,吸出溶剂。残留的红色催化剂在50℃下通过氩气流干燥2小时。获得0.52g自由流动的红色粉末。

[0618] 对比催化剂实施例CE-3

[0619] 在手套箱内,将80μl干燥和脱气后的表面活性剂S1与2m1 MAO在隔膜瓶中混合,并留置反应过夜。第二天,将56.2mg MC-CE3 (0,076mmol,1当量)与4ml MAO溶液在另一隔膜瓶中溶解,并在手套箱内留置搅拌。

[0620] 60分钟后,将4mL MAO-茂金属溶液和1mL表面活性剂溶液相继加入到50mL乳化玻璃反应器中,其含有-10℃下的40mL PFC并配有顶置式搅拌器(搅拌速度=600rpm)。MAO的

总量为5mL (300当量)。立即有红色乳液形成,并在0℃/600rpm下搅拌15分钟。然后将乳液通过2/4特氟龙管转移到90℃下的100mL热PFC中,并在600rpm下搅拌直至转移完成,接着将速度降至300rpm。搅拌15分钟后,撤掉油浴并关闭搅拌器。将催化剂留置以在PFC上沉积,45分钟后,吸出溶剂。残留的红色催化剂在50℃下通过氩气流干燥2小时。获得0.56g自由流动的红色粉末。

[0621] 对比催化剂实施例CE-4

[0622] 在手套箱内,将80μl干燥和脱气后的表面活性剂S1与2mL MAO在隔膜瓶中混合,并留置反应过夜。第二天,将73.0mg MC-CE4 (0,076mmol,1当量) 与4mL MAO溶液在另一隔膜瓶中溶解,并在手套箱内留置搅拌。

[0623] 60分钟后,将4mL MAO-茂金属溶液和1mL表面活性剂溶液相继加入到50mL乳化玻璃反应器中,其含有-10℃下的40mL PFC并配有顶置式搅拌器(搅拌速度=600rpm)。MAO的总量为5mL (300当量)。立即有红色乳液形成,并在0℃/600rpm下搅拌15分钟。然后将乳液通过2/4特氟龙管转移到90℃下的100mL热PFC中,并在600rpm下搅拌直至转移完成,接着将速度降至300rpm。搅拌15分钟后,撤掉油浴并关闭搅拌器。将催化剂留置以在PFC上沉积,45分钟后,吸出溶剂。残留的红色催化剂在50℃下通过氩气流干燥2小时。获得0.50g自由流动的红色粉末。

[0624] 对比催化剂实施例CE-5

[0625] 在手套箱内,将85.7mg干燥和脱气后的S2与2mL MAO在隔膜瓶中混合,并留置反应过夜。第二天,将38.0mg MC-CE5 (0,051mmol,1当量) 与4mL MAO溶液在另一隔膜瓶中溶解,并在手套箱内留置搅拌。

[0626] 60分钟后,将1mL表面活性剂溶液和4mL MAO-茂金属溶液相继加入到50mL乳化玻璃反应器中,其含有-10℃下的40mL PFC并配有顶置式搅拌器(搅拌速度=600rpm)。MAO的总量为5mL (300当量)。立即有红色乳液形成,并在-10℃/600rpm下搅拌15分钟。然后将乳液通过2/4特氟龙管转移到90℃下的100mL热PFC中,并在600rpm下搅拌直至转移完成,接着将速度降至300rpm。搅拌15分钟后,撤掉油浴并关闭搅拌器。将催化剂留置以在PFC上沉积,35分钟后,吸出溶剂。残留的催化剂在50℃下通过氩气流干燥2小时。获得0.66g自由流动的红色粉末。

[0627] 对比催化剂实施例CE-6

[0628] 在手套箱内,将85.7mg干燥和脱气后的S2与2mL MAO在隔膜瓶中混合,并留置反应过夜。第二天,将58.1mg MC-CE6 (0,051mmol,1当量) 与4mL MAO溶液在另一隔膜瓶中溶解,并在手套箱内留置搅拌。

[0629] 60分钟后,将1mL表面活性剂溶液和4mL MAO-茂金属溶液相继加入到50mL乳化玻璃反应器中,其含有-10℃下的40mL PFC并配有顶置式搅拌器(搅拌速度=600rpm)。MAO的总量为5mL (300当量)。立即有红色乳液形成,并在-10℃/600rpm下搅拌15分钟。然后将乳液通过2/4特氟龙管转移到90℃下的100mL热PFC中,并在600rpm下搅拌直至转移完成,接着将速度降至300rpm。搅拌15分钟后,撤掉油浴并关闭搅拌器。将催化剂留置以在PFC上沉积,35分钟后,吸出溶剂。残留的催化剂在50℃下通过氩气流干燥2小时。获得0.60g自由流动的红色粉末。

[0630] 对比催化剂实施例CE-7

[0631] 在手套箱内,将72.0mg干燥和脱气后的S2与2ml MAO在隔膜瓶中混合,并留置反应过夜。第二天,将39.8mg MC-CE7 (0,051mmol,1当量) 与4ml MAO溶液在另一隔膜瓶中溶解,并在手套箱内留置搅拌。

[0632] 60分钟后,将1mL表面活性剂溶液和4mL MAO-茂金属溶液相继加入到50mL乳化玻璃反应器中,其含有-10℃下的40mL PFC并配有顶置式搅拌器(搅拌速度=600rpm)。MAO的总量为5mL (300当量)。立即有红色乳液形成,并在-10℃/600rpm下搅拌15分钟。然后将乳液通过2/4特氟龙管转移到90℃下的100mL热PFC中,并在600rpm下搅拌直至转移完成,接着将速度降至300rpm。搅拌15分钟后,撤掉油浴并关闭搅拌器。将催化剂留置以在PFC上沉积,35分钟后,吸出溶剂。残留的催化剂在50℃下通过氩气流干燥2小时。获得0.72g自由流动的红色粉末。

[0633] 表1. 催化剂合成概要以及元素分析

茂金属	催 化 剂 实 施 例	ICP Zr (wt.-%)	Al/Zr (mol/mol)
MC-IE1	IE1	0.27	453
MC-IE2	IE2	0.26	479
MC-IE3	IE3	0.26	481
MC-IE3	IE3b	0.50	215
MC-IE4	IE4	0.26	479
[0634]	MC-CE1	0.35	291
	MC-CE1	0.31	421
	MC-CE2	0.41	283
	MC-CE3	0.40	294
	MC-CE4	0.33	335
	MC-CE5	0.28	474
	MC-CE6	0.37	346
	MC-CE7	0.28	423

[0635] *基于W02013/007650 (E2) 重新测试了CE2的Zr含量 (ICP)。

[0636] 二氧化硅负载催化剂实施例:

[0637] 二氧化硅-MAO催化剂的制备是基于30μSUNSPERADM-L-303二氧化硅,其由AGC Si-科技公司生产,预先在马弗电炉内于干空气流中600℃下焙烧2小时。

[0638] 二氧化硅负载的茂金属催化剂(二氧化硅-IE1)的制备

[0639] 步骤-1

[0640] 将甲苯用分子筛干燥,并通过氩气鼓泡至少30分钟来脱气。

[0641] 在手套箱内,将6.3g焙烧后的二氧化硅装入配有顶置式搅拌器和密封隔膜的圆底烧瓶中,然后向其中加入~30mL干燥和脱气后的甲苯。将所得的悬浮液在温和搅拌(200-300rpm)下冷却至0℃并滴加16mL MAO溶液。

[0642] 大约20分钟之后,撤掉冷却浴并继续搅拌2小时。使二氧化硅-MAO浆体沉积,然后通过2/4特氟龙管吸出上层的甲苯溶液。接着,加入约20mL干燥和脱气后的甲苯,浆体在室温下搅拌15分钟。

[0643] 将烧瓶置于油浴中并升温至80℃,浆体溶液额外搅拌30min。然后再次使二氧化

硅-MAO浆体沉积10min。吸出热甲苯溶液。

[0644] 再一次重复此洗涤过程,然后使用甲苯再进行一次洗涤(20mL戊烷,搅拌15min)。吸出甲苯层,然后将固体在室温下于氩气流中干燥约3h。收集白色流动的MAO-二氧化硅粉末并用于负载催化剂的制备二氧化硅-IE1。

[0645] 步骤-2

[0646] 在手套箱内,将0.25mL MAO溶液加入至于隔膜瓶中的MC-IE1溶液(30mg MC-IE1于1mL甲苯中)中。

[0647] 将1g干燥的二氧化硅-MAO粉末置于20mL的玻璃小瓶中,然后向其中加入~5mL干燥和脱气后的甲苯。接着加入配合物溶液并将浆体溶液在室温下搅拌60分钟,将所得浆体在手套箱内放置过夜。然后加入5mL干燥和脱气后的甲苯;将浴温设置为40°C并搅拌60分钟。使固体催化剂沉积,然后移除甲苯层。然后再加入5mL干燥和脱气后的甲苯;将浴温设置为60°C并搅拌2小时。使固体催化剂沉积,接着移除甲苯层。接下来在室温下使用5mL干燥甲苯进行三次额外的洗涤步骤,并吸出甲苯层,然后将固体在室温下于氩气流中干燥3h。收集0.967g红色的二氧化硅负载的流动粉末。

[0648] 二氧化硅负载的茂金属催化剂(二氧化硅-IE2)的制备

[0649] 步骤1

[0650] 将甲苯用分子筛干燥,并通过氩气鼓泡至少30分钟来脱气。在手套箱内,将10g焙烧后的二氧化硅装入配有顶置式搅拌器和密封隔膜的圆底烧瓶中,然后向其中加入~50mL干燥和脱气后的甲苯。将所得的悬浮液在温和搅拌(200-300rpm)下通过冷却浴冷却至0°C。使用干燥和脱气的注射器或通过虹吸作用,向二氧化硅悬浮液上缓慢加入25mL 30wt-%的于甲苯中的MAO溶液(滴加,加入时间~1h)。接着撤掉冷却浴并继续搅拌2小时。使二氧化硅-MAO浆体沉积,然后使用烘干的套管吸出上层甲苯溶液。

[0651] 加入~30mL干燥和脱气后的甲苯,浆体在室温下搅拌15分钟,然后将烧瓶置于油浴中并升温至80°C。继续搅拌15分钟,接着再次使浆体沉积10min。从沉积的二氧化硅-MAO层上吸出热甲苯溶液。再一次重复此洗涤过程,然后使用戊烷再进行一次洗涤(30mL戊烷,搅拌15min,沉积10min)。吸出戊烷层,然后将固体在室温(20-25°C)下于氩气流中干燥约3h,最后将烧瓶置于水浴(+50°C)中,在氩气流中最后的溶剂残留透过二氧化硅-MAO层被除去。在最后的干燥步骤期间,二氧化硅-MAO固体变为容易流动的粉末。

[0652] 此MAO-二氧化硅活化载体用于制备催化剂二氧化硅-IE2(以及制备二氧化硅-CE1和二氧化硅-CE2)。

[0653] 步骤2

[0654] 配合物溶液的制备。在手套箱内,将0.25mL甲苯-MAO溶液加入至于隔膜瓶中的23mg外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-引达省-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基]二氯化锆茂金属(MC-IE2)于1mL甲苯中所得的溶液。

[0655] 将1g预先制备的二氧化硅-MAO干粉末置于20mL的玻璃小瓶中,然后加入配合物溶液。使所得浆体在手套箱内放置过夜。加入5mL干燥和脱气后的甲苯;将浴温设置为60°C并搅拌30分钟。使固体催化剂沉积,然后使用注射器移除甲苯层。洗涤步骤重复两次(2×5mL甲苯)。使固体冷却至室温,最后的洗涤步骤如下进行:添加5mL干燥戊烷,温和搅拌浆体

30min,使催化剂沉积以及最后使用注射器移除戊烷并在氩气流中干燥固体3h。

[0656] 二氧化硅负载的茂金属催化剂(二氧化硅-CE2)的制备

[0657] 除使用32mg茂金属MC-CE2外,所进行的制备与催化剂二氧化硅-IE2相同。

[0658] 二氧化硅负载的茂金属催化剂(二氧化硅-CE1)的制备

[0659] 除使用30mg茂金属MC-CE1外,所进行的制备与催化剂二氧化硅-IE2相同。

[0660] 从ICP可获得的催化剂成分数据列于表1中。

[0661] 表1.本研究中使用的催化剂的成分数据

	催化剂	MC	Zr (wt%)	Al (wt%)	Al/Zr (摩尔)	MC (wt%)
[0662]	二氧化硅-CE2	MC-CE2	0,20	14,8	250	1,69
	二氧化硅-CE1	MC-CE1	0,18	14,8	280	1,63
	二氧化硅-IE1	MC-IE1	0,27	17,7	220	2,57
	二氧化硅-IE2	MC-IE2	0,19	15,3	270	1,69

[0663] 聚合实施例

[0664] 使用未负载茂金属的丙烯均聚

[0665] 聚合在5L反应器中进行。将于5mL干燥和脱气后的戊烷中的200 μ l三乙基铝作为清除剂进料。然后装载所需量的氢气(以mmol计),并将1100g液态丙烯进料至反应器中。将温度设定为20°C。使用氮气超压将于5mL PFC中的所需量的催化剂(5至15mg)冲至反应器中。预聚5分钟后,在超过15分钟的时间内将温度升至70°C。60分钟后,在收集聚合物之前,通过反应器排气以及氮气冲洗来使聚合停止。聚合的条件和结果记载于表2中。

[0666] 使用未负载茂金属的C₃/C₂无规共聚

[0667] 聚合在5L反应器中进行。将于5mL干燥和脱气后的戊烷中的200 μ l三乙基铝作为清除剂进料。然后装载所需量的氢气(6mmol),并将1100g液态丙烯进料至反应器中。将所需量的乙烯进料至反应器中。将温度设定为30°C。使用氮气超压将于5mL PFC中的所需量的催化剂(5至20mg)冲至反应器中。然后在超过15分钟的时间内将温度升至70°C。30分钟后,在收集聚合物之前,通过反应器排气以及氮气冲洗来使聚合停止。

[0668] 根据下列公式基于60分钟(丙烯均聚)或30分钟(C₃/C₂无规共聚)的时间计算催化剂活性:

$$[0669] \text{催化剂活性 (kg-PP/g-Cat/h)} = \frac{\text{产生的聚合物的量 (kg)}}{\text{催化剂装填 (g)} \times \text{聚合时间 (h)}}$$

[0670] C3/C2无规共聚峰聚合结果记于表3中。

[0671] 图1-图5总结了与最接近的参考文献相比较的发明实施例的性能。本发明的新型茂金属化合物获得了最佳的综合性能:在均聚和C₃/C₂无规共聚中的高活性、优异的均聚物熔融温度以及优异的分子量性能。最重要的是,使用本发明的催化剂,乙烯对Mw具有很强的正面影响。

聚合物分析

表 2. 于液态丙烯中的丙烯聚合。聚合时间 60 分钟。Tp = 70 °C。

运行#	催化剂量 (mg)	H2 (mmol)	收率 (g)	活性 (kg-PP/g-Cat/h)	金属活性 (kg-PP/g-Zr/h)	Mw (kg/mol)	Mw/Mn	Tm (°C)	2,1e (%)	mmmm (%)
IE 1.1	9.1	6	372	40.8	15128	516	2.5	150.9	0.96	99.59
IE 2.1	8.1	6	322	39.7	15266	514	2.6	150.4	0.93	99.70
IE 3.1	7.7	6	250	32.5	12493	510	2.7	150.8	0.91	99.61
IE 3.1b	6.7	6	463	69.1	13926	521	2.5	156.4	-	-
CE 1.1	9.8	6	479	48.8	13956	472	2.2	149.4	1.09	99.77
CE 2.1	10.0	6	298	29.8	7268	486	2.3	146.9	n.d.	n.d.
CE 3.1	10.0	6	269	26.9	6720	418	2.3	151.0	0.92	99.38
CE 4.1	8.7	6	213	24.4	7409	233	2.8	156.2	0.54	99.44

[0672]

- [0673] 使用离线预聚合催化剂的聚合实施例
 [0674] 离线预聚合(“预备 (prepping)”)过程
 [0675] 按照以下过程预聚合CE5催化剂: 离线预聚合实验在125mL配有供气管线以及顶置

表 3. 乙烯-丙烯无规共聚(与氢气, 6 mmol)。聚合时间 30 分钟。Tp = 70 °C。

运行#	催化剂量 (mg)	C2 (g)	收率 (g)	活性 (kg-PP/g-Cat/h)	金属活性 (kg-PP/g-Zr/h)	Mw (kg/mol)	Mw/Mn	Tm (°C)	NMR C2 (wt.-%)
IE 1.2	7.5	50.0	247.7	66.1	24464	702	2.6	119.4	4.22
IE 3.2	8.1	50.0	433.3	107.0	41149	720	2.7	121.4	4.06
CE 1.2	7.6	49.9	199	52.4	14962	517	2.4	120.3	4.15
CE 2.2	15.0	49.9	236	31.4	7665	504	2.6	119.3	3.58
CE 3.2	8.7	50.0	85	19.6	4908	297	2.4	124.3	3.55
CE 4.2	9.1	50.5	176	38.6	11688	246	2.3	113.4	5.17

式搅拌器的压力反应器中完成。在手套箱内,将干燥和脱气的全氟-1,3-二甲基环己烷(15cm^3)以及所需量的待预聚催化剂(CE5,398.7mg)装填入反应器中并将反应器密封。然后将反应器从手套箱内取出,置于保持在 25°C 的水冷却浴中。连接顶置式搅拌器和供料管线并将搅拌速度设置为450rpm。通过开始使丙烯向反应器进料来启动实验。反应器内的总压力升至约5巴,并借助质量流量控制器通过丙烯进料维持不变,直至达到目标聚合度。通过闪蒸挥发性成分来停止反应。在手套箱内,打开反应器并将内容物倒入玻璃容器中。将全氟-1,3-二甲基环己烷蒸发直至得到恒定重量,制得1.8057g预聚后的催化剂。

[0676] 按照以上描述的过程预聚列于以下表4中的催化剂。

[0677] 表4: 催化剂的预聚合(pp=离线预聚)

[0678]	催化剂-名称	催化剂重量(mg)	收率(g)	预聚-度(g-Pol/g-Cat)
	ppCE5	398.7	1.8057	3.5
	ppCE6	393.3	1.6514	3.2
	ppCE1b	400.3	1.8622	3.7
	ppCE7	399.5	1.7488	3.4
	ppIE1	399.5	1.8154	3.5
	ppIE3	408.6	1.8096	3.4
	ppIE2	402.0	1.6670	3.2

[0679] 按照如表5中所描述的三种不同过程在20-L反应器中生产聚合物。

[0680] 表5. 聚合过程

[0681]	过程	步数	本体			GP1				GP2			
			T °C	H ₂ NL	时间 min	P 巴	T °C	时间 min	H ₂ NL	P 巴	T °C	时间 min	C2/C3 wt/wt
	1	2	80	1.5	~40					20	70	~70	0.25
	2	3	80	1.5	40	24	80	60	1.2	20	70	90	0.25
	3	3	80	1.5	40	24	80	60	1.2	20	70	90-120	1.00

[0682] 以下描述聚合过程的详情:

[0683] 过程1:2-步聚合

[0684] 步骤1: 预聚以及本体均聚

[0685] 用3950g丙烯充填含有0.4巴丙烯的21.2L不锈钢反应器。将三乙基铝(0.80ml于庚烷中的0.62mol/1溶液)通过另外的240g丙烯注入反应器中。在 20°C 和250rpm下将溶液搅拌至少20min。按照以下所述注入催化剂。在手套箱内,将所需量的固体、预聚后的催化剂装入5ml不锈钢小瓶中,并将第二个含有4ml正庚烷的5ml小瓶加至其顶部。然后将顶部的小瓶用10巴的氮气加压并连接到高压釜。将两小瓶之间的阀门打开,使固体催化剂在氮气压力下与正庚烷接触2s,然后用240g丙烯将其冲至反应器内。预聚合进行10min。在预聚合步骤的最后,将温度升至 80°C 。当反应器内部温度达到 71°C 时,借助质量流量控制器在一分钟内加入1.5NL的H₂。在整个聚合中将反应器温度保持在 80°C 不变。当反应器内部温度达到低于设置的聚合温度2°C时,开始测量聚合时间。

[0686] 夹套温度限制:在预聚合和目标反应器温度过渡期间,使用冷却设备(HB-Therm)来控制夹套温度。用于防止反应器过热的温度范围设定为:

- [0687] dTSW:限定夹套液体的最高温度
- [0688] 设定=最高10°C>目标温度
- [0689] dTIW:限定加热期间夹套和反应器之间的最大温差
- [0690] 设定=最高35°C>实际温度
- [0691] 步骤2:气相C3C2 r-PP.聚合
- [0692] 本体步骤完成之后,将搅拌器速度降至50rpm并通过排出单体将压力降至0.3巴。然后使用小钢瓶将三乙基铝(0.80ml于庚烷中的0.62mol/1溶液)通过另外的250g丙烯注入反应器中。接着通过排出单体将压力再次降至0.3巴。将搅拌器速度设置为180rpm并将反应器温度设置为70°C。然后通过C3/C2气体混合物(C2/C3=0.74wt/wt)进料使反应器压力升至20巴。借助质量流量控制器通过C3/C2气体混合物(其组成对应目标聚合物的组成)进料以及通过恒温器使压力和温度保持不变,直至完成此步骤的设定时间。
- [0693] 然后将反应器冷却(至约30°C),闪蒸出挥发性成分。使用N₂闪蒸反应器三次以及一个真空/N₂循环之后,取出产品并在通风橱中干燥过夜。100g聚合物添加0.5wt%的Irganox B225(于丙酮中的溶液),通风橱中干燥过夜,然后在60°C下于真空干燥箱中干燥2小时。
- [0694] 夹套温度限制:在本体和气相温度过渡期间,使用冷却设备(HB-Therm)来控制夹套温度。用于防止反应器过热的温度范围设定为:
- [0695] dTSW:限定夹套液体的最高温度
- [0696] 设定=最高10°C>目标温度
- [0697] dTIW:限定加热期间夹套和反应器之间的最大温差
- [0698] 设定=最高35°C>实际温度
- [0699] 过程2:3-步聚合
- [0700] 步骤1:预聚和本体均聚
- [0701] 步骤1按照上述过程1所描述进行。
- [0702] 步骤2:气相均聚
- [0703] 本体步骤完成之后,将搅拌器速度降至50rpm并通过排出单体将压力降至23巴。然后设置搅拌器速度为180rpm,反应器温度为80°C,压力为24巴。借助流量控制器在一分钟内加入H₂(1.2NL)。在气相均聚期间,通过质量流量控制器(进料丙烯)以及恒温器使压力和温度保持60分钟不变。
- [0704] 步骤3:气相乙烯-丙烯共聚
- [0705] 步骤3按照上述过程1的步骤2描述进行。区别:在转变时期进料C2/C3=0,56 (wt/wt)的C2/C3气体混合物。此步骤中聚合进行90min。
- [0706] 过程3:3-步聚合
- [0707] 步骤1:预聚以及本体均聚
- [0708] 用3970g丙烯充填含有0.4巴丙烯的高压釜。将三乙基铝(0.80ml于庚烷中的0.62mol/1溶液)通过另外的240g丙烯注入反应器中。在20°C和250rpm下将溶液搅拌至少20min。按照以下所述注入催化剂。在手套箱内,将所需量的固体、预聚后的催化剂装入5ml不锈钢小瓶中,并将第二个含有4ml正庚烷的5ml小瓶加至其顶部。然后将顶部的小瓶用10巴的氮气加压并连接到高压釜。将两小瓶之间的阀门打开,使固体催化剂在氮气压力下与

正庚烷接触2s,然后用240g丙烯将其冲至反应器内。预聚合进行10min。在预聚合步骤的末尾,将温度升至80°C。当反应器内部温度达到71°C时,借助质量流量控制器在三分钟内加入1.5NL的H₂。在整个聚合中将反应器温度保持在80°C不变。当反应器内部温度达到低于设置的聚合温度2°C时,开始测量聚合时间。

[0709] 夹套温度限制:在预聚合和目标反应器温度过渡期间,使用冷却设备(HB-Therm)来控制夹套温度。用于防止反应器过热的温度范围设定为:

[0710] dTSW:限定夹套液体的最高温度

[0711] 设定=最高10°C>目标温度

[0712] dTIW:限定加热期间夹套和反应器之间的最大温差

[0713] 设定=最高35°C>实际温度

[0714] 步骤2:气相均聚

[0715] 本体步骤完成之后,将搅拌器速度降至50rpm并通过排出单体将压力降至所需的气相压力(=目标压力-0,5)。然后设置搅拌器速度为180rpm,反应器温度为80°C,压力为24巴。借助流量控制器加入所需量的H₂。在气相均聚期间,通过质量流量控制器(进料丙烯)以及恒温器使目标压力和温度保持不变,直至此步骤的运行时间完成。

[0716] 步骤3:气相C3C2 r-PP.聚合

[0717] 第一气相步骤完成之后,将搅拌器速度降至50rpm并通过排出单体将压力降至0.3巴。然后使用小钢瓶将三乙基铝(0.80ml于庚烷中的0.62mol/1溶液)通过另外的250g丙烯注入反应器中。接着通过排出单体将压力再次降至0.3巴。将搅拌器速度设置为180rpm并将反应器温度设置为70°C。然后通过C3/C2气体混合物(C2/C3=2.22wt/wt)进料使反应器压力升至20巴。借助质量流量控制器通过C3/C2气体混合物(其组成对应目标聚合物的组成)进料以及通过恒温器使压力和温度保持不变,直至完成此步骤的设定时间。

[0718] 然后将反应器冷却(至约30°C),并闪蒸出挥发性成分。使用N₂洗涤反应器三次以及一个真空/N₂循环之后,取出产品并在通风橱中干燥过夜。100g聚合物添加0.5wt%的Irganox B225(于丙酮中的溶液),通风橱中干燥过夜,然后在60°C下于真空干燥箱中干燥1小时。

[0719] 夹套温度限制:在本体和第一气相以及第一气相和第二气相的过渡期间,使用冷却设备(HB-Therm)来控制夹套温度。用于防止反应器过热的温度范围设定为:

[0720] dTSW:限定夹套液体的最高温度

[0721] 设定=最高10°C>目标温度

[0722] dTIW:限定加热期间夹套和反应器之间的最大温差

[0723] 设定=最高35°C>实际温度

[0724] 结果列于表6-8。

[0725] 表6.两步聚合(过程1),结果概要

[0726]	茂金属	MC-CE1	MC-CE5	MC-CE6	MC-IE1	MC-IE2
	催化剂	ppCE1b	ppCE5	ppCE6	ppIE1	ppIE2
	整体材料MFR	9.4	5	16	4	2.5
	XS _{gravim}	57	64	52	63	54
	C2(XS)	24.8	27.3	27.1	27.7	24.4

iV _{EPR}	1.6	1.9	1.6	2.3	2.3
-------------------	-----	-----	-----	-----	-----

[0727] 表7.三步聚合(过程2),结果概要

[0728]	茂金属	MC-CE1	MC-CE7	MC-IE3	MC-IE2
	催化剂	ppCE1b	ppCE7	ppIE3	ppIE2
	整体材料MFR	9	14	9	6
	本体-GP1-GP2份额(用MFC计算)	50-35-15	43-32-25	39-32-29	38-36-26
	XS _{gravim} (XS _{Crystex})	19(17)	31(28)	31(30)	27(26)
	C2(XS)	21.4	20.9	21.6	20.8
	iV _{EPR}	1.6	1.9	2.3	2.4

[0729] 表8.三步聚合(过程3),结果概要

[0730]	茂金属	MC-CE1	MC-IE1	MC-IE3	MC-IE2
	催化剂	ppCE1b	ppIE1	ppIE3	ppIE2
	整体材料MFR	9.6	18.6	21.4	9.4
	本体-GP1-GP2份额(用MFC计算)	45-37-18	40-40-20	39-43-18	44-37-19
	XS _{gravim} (XS _{Crystex})	20(20)	20(20)	17(18)	20(20)
	C2(XS)	47.9	47.0	47.6	47.3
	iV _{EPR}	1.7	2.1	2.0	2.2

[0731] 结果清楚地显示,与相似条件下使用对比催化剂生产的异相共聚物相比,催化剂ppIE1、ppIE2和ppIE3生产的含有橡胶相的异相共聚物具有更高的分子量。

[0732] 在三步实验中生产的基质的Mw/Mn的范围从4.5至6.2。

[0733] 通过比较使用CE1或CE7而获得的异相共聚物与使用三种本发明的茂金属而获得的异相共聚物的iV(EPR)(表6-8),显示出茚中的一个需与环戊基环稠合。

[0734] 使用未负载茂金属催化剂IE4的均聚hPP的1-步本体聚合过程(5升反应器)

[0735] 聚合过程

[0736] 聚合在5L反应器中进行。将于5mL干燥和脱气后的戊烷中的200μl三乙基铝作为清除剂进料。然后装载所需量的氢气(mmol,参见表9),并将1100g液态丙烯进料至反应器中。将温度设定为20°C。使用氮气超压将于5mL PFC中的所需量的催化剂(5至15mg)冲至反应器中。预聚5分钟后,在超过15分钟的时间内将温度升至70°C。60分钟后,在收集聚合物之前,通过反应器排气以及氮气冲洗来使聚合停止。

[0737] 根据下列公式基于在70°C下的60分钟时间计算催化剂活性:

$$[0738] \text{催化剂活性 (kg-PP/g-Cat/h)} = \frac{\text{产生的聚合物的量 (kg)}}{\text{催化剂装填 (g)} \times \text{聚合时间 (h)}}$$

[0739] 聚合结果记载于表9中。

[0740] 表9.于液态丙烯中的均聚实验以及聚合物特性的结果。

[0741] 聚合时间60分钟。Tp=70°C。

[0742]	催化剂	催化剂(mg)	H ₂ (mmol)	收率 (g)	活性 (kg-PP/g-Cat/h)	MFR21 (g/10min)	Tm (°C)
	IE4	13.7	1	244.4	17.8	4.64	155.4
	IE4	9.0	6	329.5	36.6	72.1	156.7

[0743] 使用二氧化硅负载的茂金属的hPP的2-步本体+气相实验聚合过程

[0744] 步骤1: 预聚以及本体均聚

[0745] 用3950g丙烯充填含有0.4巴丙烯的20.9L不锈钢反应器。将三乙基铝(0.80ml于庚烷中的0.62mol/1溶液)置于不锈钢小瓶中并通过240g丙烯流注入反应器中。借助质量流量控制器在一分钟内加入2.0NL的H₂。在20°C和250rpm下将溶液搅拌至少20min。按照以下所述注入催化剂。在手套箱内,将所需量的固体、预聚后的催化剂装入5ml不锈钢小瓶中,并将第二个含有4ml正庚烷的用10巴氮气加压后的5ml小瓶加至第一个小瓶的顶部。将此催化剂进料系统安装在反应器顶盖上的一个端口上,将两小瓶之间的阀门打开,使固体催化剂在氮气压力下与正庚烷接触2s,然后用240g丙烯将其冲至反应器内。预聚合进行10min。在预聚合步骤的末尾,将温度升至80°C。在整个聚合中将反应器温度保持在80°C不变。液态丙烯聚合进行40min。当反应器内部温度达到低于设置的聚合温度2°C时,开始测量聚合时间。

[0746] 步骤2: 气相均聚

[0747] 本体步骤完成之后,将搅拌器的速度降至50rpm并通过排出单体将压力降至23.5巴。接着将搅拌器速度设置为180rpm,反应器压力设置为24巴,同时保持反应器温度在80°C,借助流量控制器在4分钟内加入2.0NL的H₂。气相均聚进行60分钟,同时借助质量流量控制器通过进料丙烯保持压力不变,并通过恒温器保持温度在80°C不变。

[0748] 使用SiO₂负载催化剂和茂金属CE1、CE2、IE2的hPP的本体+气相2-步聚合结果列于表10和表11中。图6以图表形式显示了结果。

[0749]

表 10.2-步均聚实验：设置和结果。
预聚 10 min, 预聚前进料全部的 H₂; 本体步骤在 80°C, 40 min; 气相步骤在 80°C, 24 巴。

催化剂 的量	催化剂 中 MC 的量	从 20°C 至 80°C 的 时间	从本 体至 GP 的 时间	GP 中 的 C3 进料 (MFC)	总收 率	总生产率	总生产率	本体 份额 kg/g _{cat}	GP1 份额 kg/g _{MC}	MFR ₂	粉未 体积 密度 g/cm ³
mg	mg	min	min	g	g	kg/g _{cat}	kg/g _{cat}	wt%	wt%	g/10min	g/cm ³
二氧化硅 CE2	113	1.91	18	11	495	2158	19	1130	77	23	1.9
二氧化硅 CE1	79	1.29	18	15	364	1585	20	1231	77	23	2.6
二氧化硅 IE2	55	0.93	22	5	302	1571	29	1690	81	19	0.46

表 11.2-步均聚物：分析

催化剂	XS w%	T _m °C	M _n g/mol	M _w g/mol	M _w /M _n
二氧化硅 CE2	0.4	150	96200	335000	3.5
二氧化硅 CE1	0.2	151	89250	311500	3.5
二氧化硅 IE2	0.3	154	71000	304000	4.3

[0750] 使用二氧化硅负载的茂金属的异相PP/EPR的3-步(本体+气相+气相)实验聚合过程

[0751] 步骤1: 预聚以及本体均聚

[0752] 用3950g丙烯充填含有0.4巴丙烯的20.9L不锈钢反应器。将三乙基铝(0.80ml于庚烷中的0.62mol/1溶液)置于不锈钢小瓶中并通过240g丙烯流注入反应器中。借助质量流量

控制器在一分钟内加入2.0NL的H₂。在20℃和250rpm下将溶液搅拌至少20min。按照以下所述注入催化剂。在手套箱内,将所需量的固体、预聚后的催化剂装入5ml不锈钢小瓶中,并将第二个含有4ml正庚烷的用10巴氮气加压后的5ml小瓶加至第一个小瓶的顶部。将此催化剂进料系统安装在反应器顶盖上的一个端口上,将两小瓶之间的阀门打开,使固体催化剂在氮气压力下与正庚烷接触2s,然后用240g丙烯将其冲至反应器内。预聚合进行10min。在预聚合步骤的末尾,将温度升至80℃。在整个聚合中将反应器温度保持在80℃不变。液态丙烯聚合进行30min。当反应器内部温度达到低于设置的聚合温度2℃时,开始测量聚合时间。

[0753] 步骤2:气相均聚

[0754] 本体步骤完成之后,将搅拌器的速度降至50rpm并通过排出单体将压力降至23.5巴。接着将搅拌器速度设置为180rpm,反应器压力设置为24巴,同时保持反应器温度在80℃,借助流量控制器在4分钟内加入2.0NL的H₂。气相均聚进行40分钟,同时借助质量流量控制器通过进料丙烯保持压力不变,并通过恒温器保持温度在80℃不变。

[0755] 步骤3:气相乙烯-丙烯共聚

[0756] 气相均聚步骤完成之后,将搅拌器的速度降至50rpm并通过排出单体将压力降至0.3巴。然后使用小钢瓶将三乙基铝(0.80ml于庚烷中的0.62mol/1溶液)通过另外的250g丙烯注入反应器中。接着通过排出单体将压力再次降至0.3巴。将搅拌器速度设置为180rpm并将反应器温度设置为70℃。然后通过C2/C3气体混合物(C2/C3=0.56wt/wt)进料使反应器压力升至20巴。在设定时间内通过恒温器以及C2/C3=0.25wt/wt的组成保持温度不变(表6中的值)。

[0757] 然后将反应器冷却至约30℃,同时闪蒸出挥发性成分。使用N₂洗涤反应器三次以及一个真空/N₂循环之后,取出产物并在通风橱中干燥过夜。100g聚合物添加0.5wt%的Irganox B225(于丙酮中的溶液),通风橱中干燥过夜,然后在60℃下于共真空(covacuum)干燥箱中干燥2小时,其中的压力借助质量流量控制器通过进料C3/C2气体混合物而保持不变。

[0758] 3-步异相共聚物通过三个聚合步骤制备:80℃下的本体hPP,80℃、24巴下的气相hPP,然后不添加H₂,70℃、20巴下的气相C2/C3共聚合。使用基于Asahi Sunspira DM-L-33-C1二氧化硅和茂金属MC-CE2、MC-CE2、MC-IE1及MC-IE2的SiO₂/MAO催化剂的聚合结果列于表12和表13中。

表 12. 3-步异相共聚实验: 设置与结果。预聚 10 min, 预聚 10 min, 预聚前进料全部 H₂; 本体步骤在 80°C, 30 min; 气相 1 步骤在 80°C, 40 min, 24 巴; 气相 2 步骤在 70°C, 20 巴, 无添加的 H₂。

催化剂 名称	mg	H ₂	NL	Min	NL	g	min	NL	g	min	g	min	g	g	wt/wt	g	GP2 (C2/C3)	
																	GP2 (C2/C3)	
二氧化硅-CE2	118	2,018	0	17	2,018	170	11	2,01	452	7	372	208	90	686	172	0,25	3018	26
二氧化硅-CE1	80	2,018	0	18	2,018	80	12	2,01	287	7	378	212	90	296	73	0,25	1831	23
二氧化硅 IE2	56	2,020	1,01	19	3,030	0	7	3,02	189	7	366	206	120	178	45	0,25	1465	26
二氧化硅 IE1	74	2,019	0	18	2,019	159	21	2,01	372	14	376	214	90	259	64	0,25	2295	31

[0759]

表13. 3-步异相共聚物:分析

[0761]

催化剂	MFR ₂ , 粉末	粉末体积密度	本体份额	气相 1 份额	气相 2 份额	可溶部分	T _{m2}	iV(XS)	C2 (FT-IR)(XS)
		g/ml	%	%	%	wt%	°C	dl/g	wt%
二氧化硅 -CE2	2,31	0,45	56,6	15,0	28	27,5	150	2,1	19,9
二氧化硅 -CE1	0,89	0,45	64,2	15,7	20	16,7	151	2,4	18,5
二氧化硅 IE2	4,3	0,44	71,8	12,9	15	11,8	152	3,2	19,2
二氧化硅 IE1	5,64	0,44	69,7	16,2	14,1	13,3	153	3,4	20,1

[0762] 图7显示了橡胶相的乙烯含量 (C2 wt% 于二甲苯中的可溶部分) 与其分子量 (特性粘度) 之间的相关性。显然在橡胶中的乙烯含量相同的情况下, 相对于对比实施例, 本发明实施例的分子量高出更多。

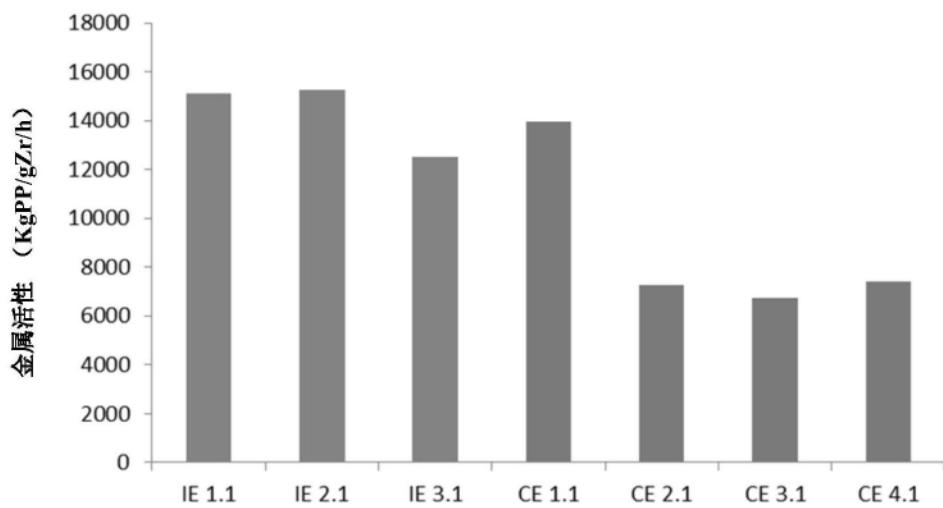


图1

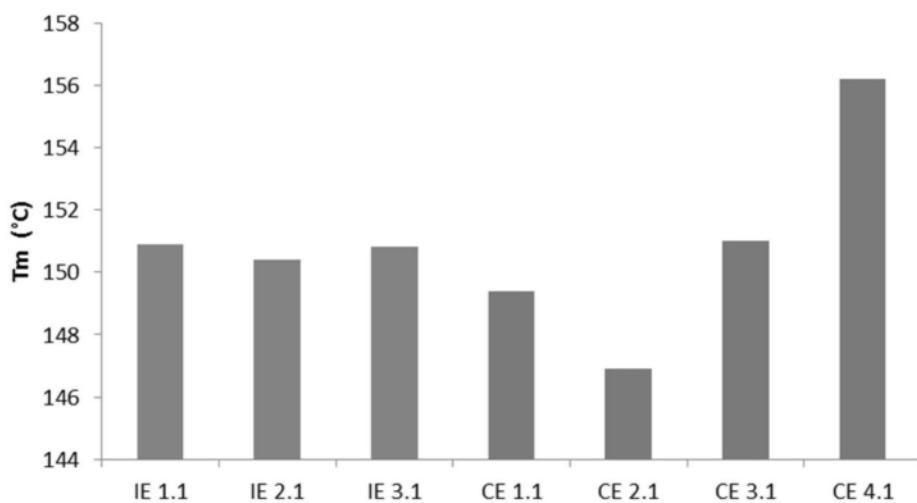


图2

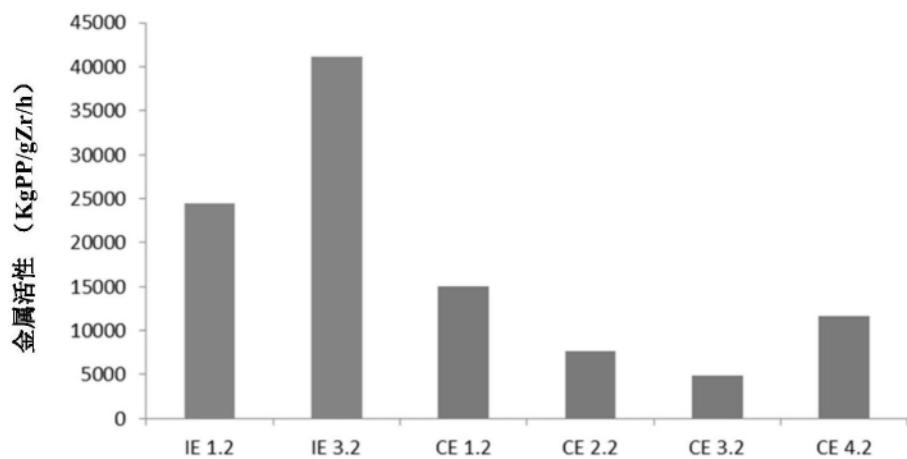


图3

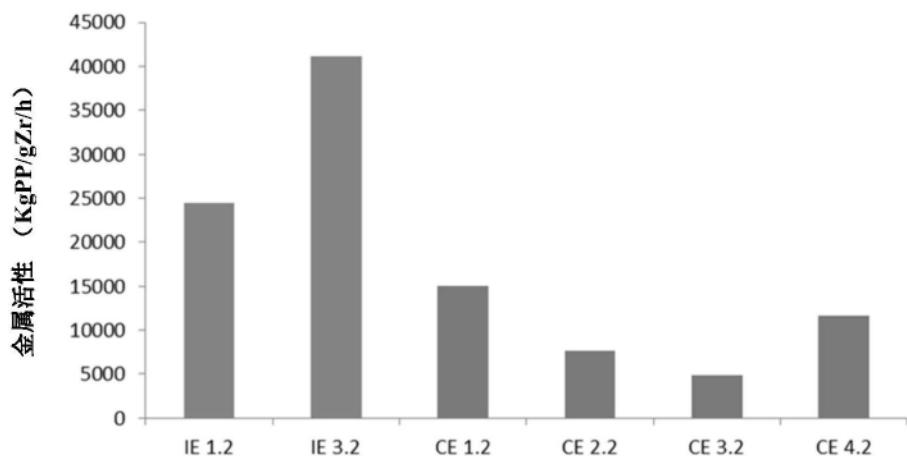


图4

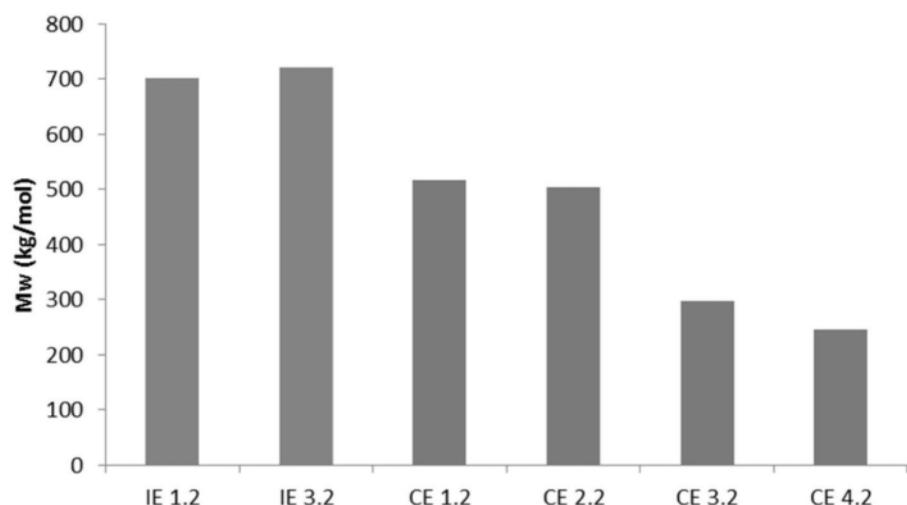


图5

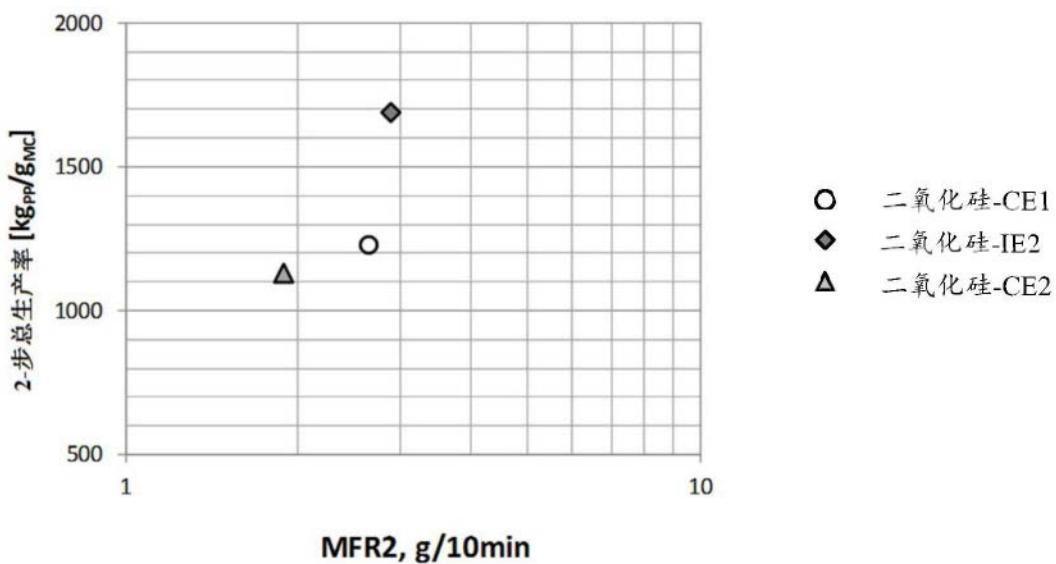


图6

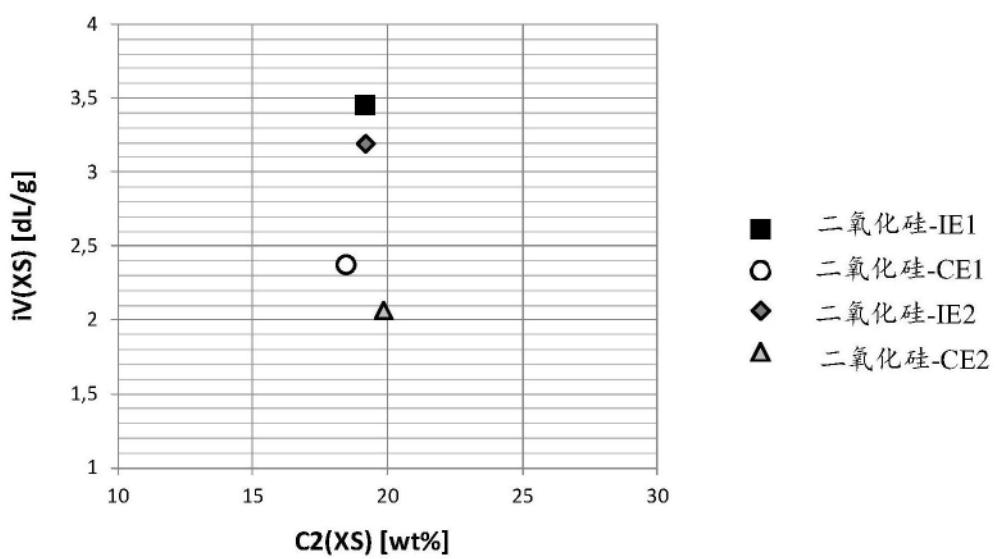


图7