



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118475586 A

(43) 申请公布日 2024.08.09

(21) 申请号 202280086980.4

(22) 申请日 2022.12.28

(30) 优先权数据

10-2021-0190680 2021.12.29 KR

10-2022-0180789 2022.12.21 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2022/062827 2022.12.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/126844 EN 2023.07.06

(71) 申请人 沙特基础工业爱思开NEXLENE私人
有限公司

地址 新加坡

(72) 发明人 申东澈 金美智 金旻志 吴娟钰

权利要求书4页 说明书23页

(54) 发明名称

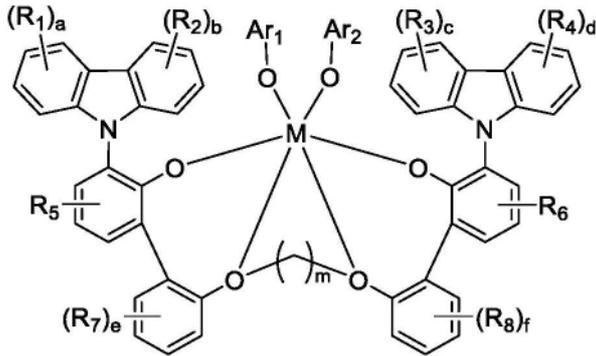
金属-配体络合物,含有该络合物用于制备
乙烯基聚合物的催化剂组合物以及使用该络合
物制备乙烯聚合物的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种金属-配体络合物,以及
用于制备乙烯基聚合物的催化剂组合物以及使
用该络合物制备乙烯聚合物的方法。该金属-配
体络合物通过引入特定官能团而提高了催化剂
对氧气和水分等杂质的耐受性,并显著改善了高
温活性和稳定性。

1. 一种以下化学式1表示的金属-配体络合物:

[化学式1]



在化学式1中,

M为元素周期表中第4族的过渡金属;

Ar₁和Ar₂各自独立地为C₆-C₂₀芳基,且Ar₁和Ar₂中所述的芳基可进一步被C₁-C₂₀烷基取代;

R₁至R₄各自独立地为C₁-C₂₀烷基,C₆-C₂₀芳基或C₆-C₂₀芳基-C₁-C₂₀烷基;

R₅和R₆各自独立地为C₁-C₂₀烷基;

R₇和R₈各自独立地为卤素或C₁-C₂₀烷基;

a,b,c,d,e和f各自独立地为0至4的整数;和

m为2至5范围内的整数。

2. 根据权利要求1所述的金属-配体络合物,其中

Ar₁和Ar₂各自独立地为C₆-C₂₀芳基或C₁-C₂₀烷基C₆-C₂₀芳基;

R₁至R₄各自独立地为C₁-C₂₀烷基;

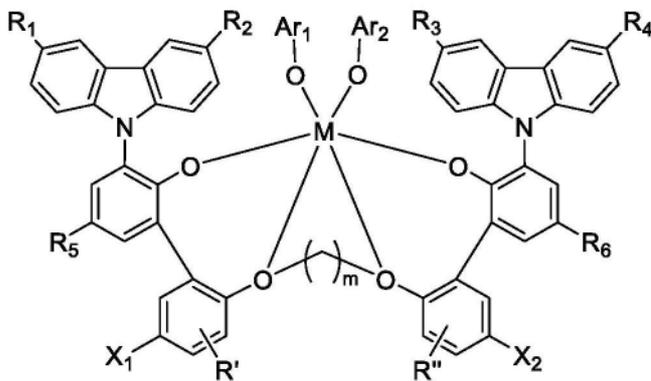
R₇和R₈各自独立地为卤素或C₁-C₂₀烷基;

a,b,c,d,e和f各自独立地为1至3的整数;和

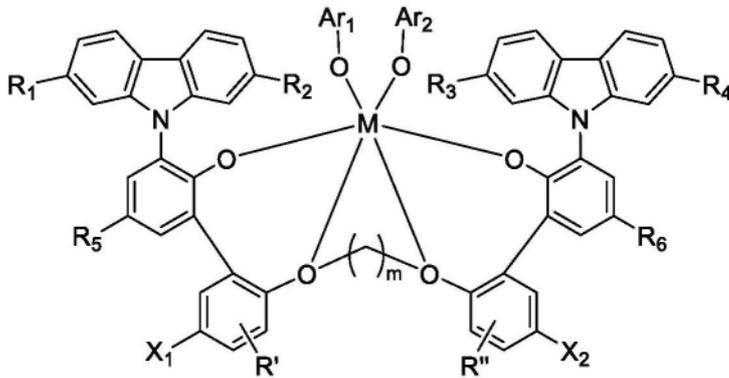
m为3至5范围内的整数。

3. 根据权利要求1所述的金属-配体络合物,其中所述的金属-配体络合物为如下所示的化学式2-1或化学式2-2:

[化学式2-1]



[化学式2-2]



在化学式2-1和2-2中,

M为钛, 锆或钪;

Ar₁和Ar₂各自独立地为C₆-C₂₀芳基或C₁-C₂₀烷基C₆-C₂₀芳基;

R₁至R₄各自独立地为C₁-C₂₀烷基;

R₅和R₆各自独立地为C₁-C₂₀烷基;

X₁和X₂各自独立地为卤素;

R'和R''各自独立地为氢或C₁-C₂₀烷基;和

m为3至5范围内的整数。

4. 根据权利要求3所述的金属-配体络合物, 其中

Ar₁和Ar₂各自独立地为C₆-C₁₂或C₁-C₂₀烷基C₆-C₁₂芳基;

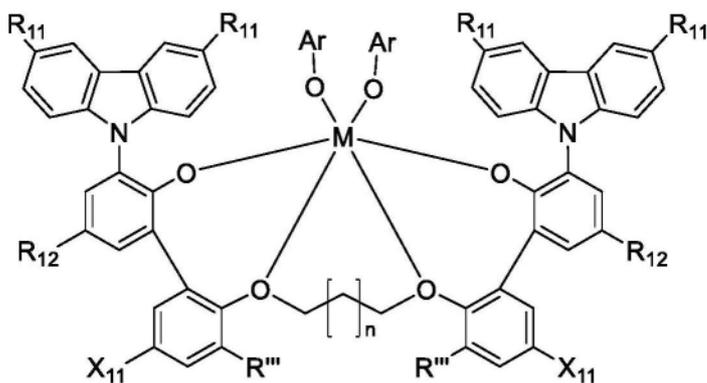
R₁至R₄各自独立地为C₁-C₁₀烷基;

R₅和R₆各自独立地为C₁-C₁₀烷基;和

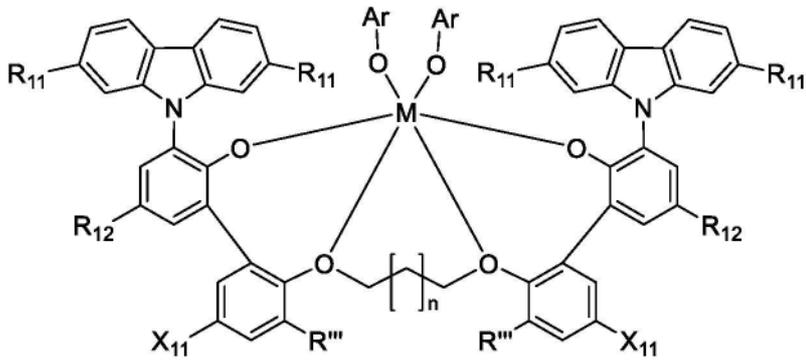
R'和R''各自独立地为氢或C₁-C₁₀烷基。

5. 根据权利要求1所述的金属-配体络合物, 其中所述的金属-配体络合物为如下所示的化学式3-1或化学式3-2:

[化学式3-1]



[化学式3-2]



在化学式3-1和3-2中,

M为锆或铪;

Ar为 C_6-C_{12} 芳基或 C_1-C_{20} 烷基 C_6-C_{12} 芳基;

R_{11} 为 C_1-C_5 烷基;

R_{12} 为 C_1-C_{10} 烷基;

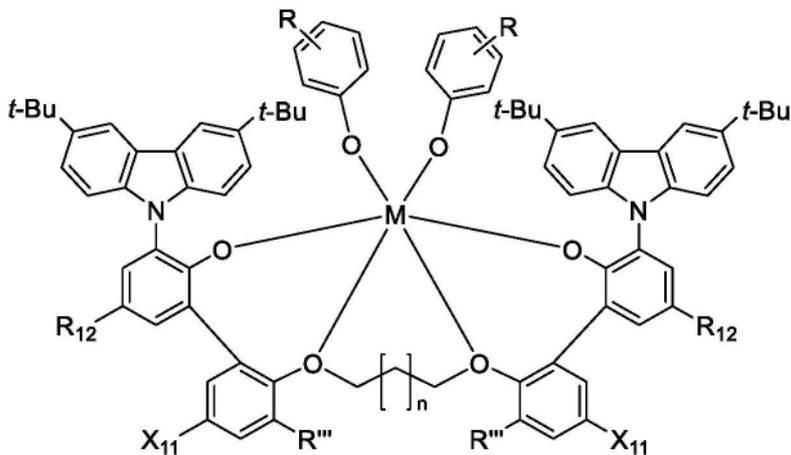
X_{11} 为氟或氯;

R''' 为氢或 C_1-C_{10} 烷基;和

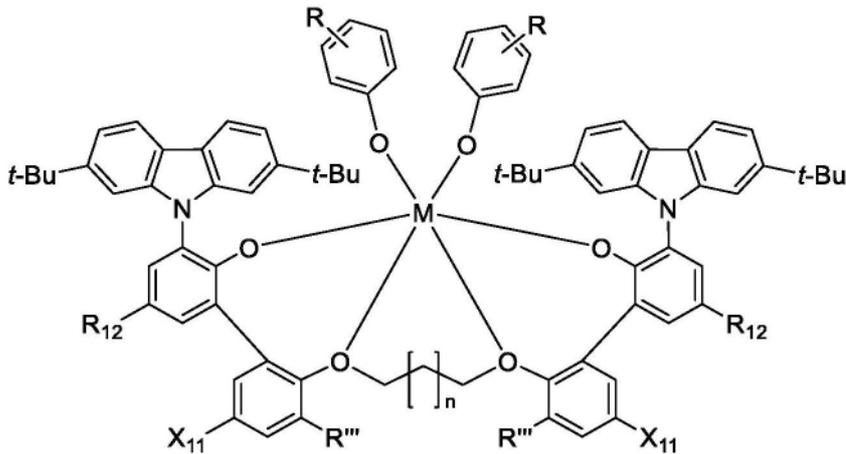
n为1至3范围内的整数。

6. 根据权利要求1所述的金属-配体络合物,其中所述的金属-配体络合物为如下所示的化学式4-1或化学式4-2:

[化学式4-1]



[化学式4-2]



在化学式4-1和4-2中,

M为锆或钪;

R为氢或C₈-C₂₀烷基;

R₁₂为C₁-C₁₀烷基;

X₁₁为氟或氯;

R'''为氢或C₁-C₁₀烷基;和

n为1至3范围内的整数。

7. 一种用于制备乙烯基聚合物的催化剂组合物,其包括:
根据权利要求1至6中任一项所述的金属-配体络合物;和
助催化剂。

8. 根据如权利要求7所述的催化剂组合物,其中所述助催化剂为铝化合物助催化剂,硼化合物助催化剂或其混合物。

9. 根据权利要求7所述的催化剂组合物,其中相对于1mol所述金属-配体络合物,所述助催化剂的用量为0.5至10000mol。

10. 一种乙烯基聚合物的制备方法,该方法包括,在权利要求7的制备乙烯基聚合物的催化剂组合物的存在下,通过聚合乙烯或乙烯和 α -烯烃得到乙烯基聚合物。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述聚合在100°C至250°C下进行。

金属-配体络合物,含有该络合物用于制备乙烯基聚合物的催化剂组合物以及使用该络合物制备乙烯聚合物的方法

技术领域

[0001] 以下公开的内容涉及一种金属-配体络合物,一种含有该金属-配体络合物用于制备乙烯基聚合物的催化剂组合物,以及一种使用该金属配位体络合物制备乙烯基聚合物的方法。

背景技术

[0002] 通常,在制备乙烯基聚合物时,例如乙烯和 α -烯烃的共聚物或乙烯和烯烃-二烯的共聚物,使用所谓的齐格勒-纳塔催化剂体系,该催化剂体系通常包括钛或钒化合物主催化剂组分和烷基铝化合物助催化剂组分。

[0003] 美国专利No.3594330和No.3676415公开了改进的齐格勒-纳塔催化剂。然而,虽然齐格勒-纳塔催化剂体系对乙烯聚合具有很高的活性,但其也有缺点,由于催化剂活性位点的非均相,通常制备的聚合物的分子量分布较宽,特别是乙烯和 α -烯烃的共聚物具有不均匀的组分分布。

[0004] 此后,对茂金属催化剂体系进行了各种研究,包括元素周期表中第4族过渡金属,例如锆和铪的茂金属化合物,以及甲基铝氧烷作为助催化剂。其中茂金属催化剂体系是具有单一催化剂活性位点的均相催化剂,与传统的齐格勒-纳塔催化剂体系相比,可制备分子量分布窄且组成分布均匀的聚乙烯。

[0005] 例如,欧洲专利公布号为320762和372632公开了茂金属化合物可以在 Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 , $Cp_2ZrMeCl$, Cp_2ZrMe_2 , 乙烯 $(IndH_4)_2ZrCl_2$ 等催化剂中用甲基铝氧烷中活化,以高活性聚合乙烯,从而制备分子量分布(Mw/Mn)在1.5至2.0范围内的聚乙烯。

[0006] 然而,使用上述催化剂体系很难获得高分子量聚合物。

[0007] 即,已知当应用在高温下进行的溶液聚合方法时,聚合活性迅速降低并且 β -脱氢反应占主导地位,不适合制备高分子量聚合物。

[0008] 同时,由于制备步骤的高难度和复杂性,有机金属催化剂通常需要昂贵的制备成本。此外,催化剂在制备过程或储存和转移过程中可能会暴露在空气中,此时催化剂的活性可能会明显降低,最糟糕的情况是,催化剂可能会因为无法使用而被丢弃。从催化剂制造商或催化剂用户的角度来看,对空气中的氧气或水分稳定的催化剂一定具有很大的优势。

[0009] 因此,在化学工业中仍然需要具有所需改进性能的催化剂和催化剂前体。因此,迫切需要研究一种具有优异稳定性,高温活性,与较高 α -烯烃的反应活性以及制备高分子量聚合物的能力等特性的竞争性催化剂。

发明内容

技术问题

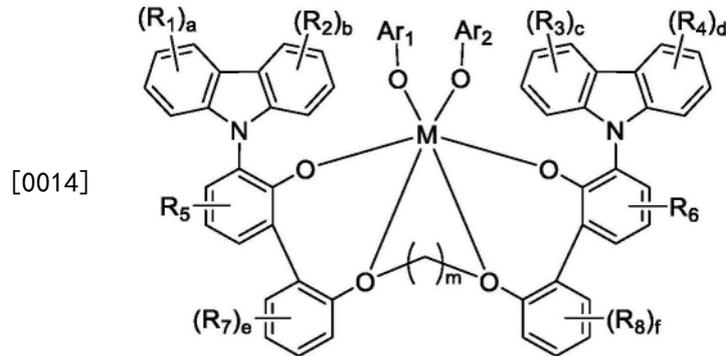
[0010] 本发明的一个实施方案旨在提供一种具有特定官能团的金属-配体络合物以及包含该金属-配体络合物的催化剂组合物,以缓解现有问题。

[0011] 本发明的另一个实施方案旨在提供一种使用根据本发明的催化剂组合物用于制备乙烯基聚合物的制备方法。

技术方案

[0012] 本发明提供了一种金属-配体络合物,其由于通过引入特定官能团而提高了催化剂对杂质例如氧和水分的耐受性以及高温稳定性,因此具有显著改善的高温活性。在一方面,本发明提供了一种以下化学式1表示的金属-配体络合物:

[0013] [化学式1]



[0015] 在化学式1中,

[0016] M为元素周期表中第4族的过渡金属;

[0017] Ar₁和Ar₂各自独立地为C₆-C₂₀芳基,且Ar₁和Ar₂中所述的芳基可进一步被C₁-C₂₀烷基取代;

[0018] R₁至R₄各自独立地为C₁-C₂₀烷基,C₆-C₂₀芳基或C₆-C₂₀芳基C₁-C₂₀烷基;

[0019] R₅和R₆各自独立地为C₁-C₂₀烷基;

[0020] R₇和R₈各自独立地为卤素或C₁-C₂₀烷基;

[0021] a, b, c, d, e和f各自独立地为0至4的整数;和

[0022] m为2至5范围内的整数。

[0023] 在另一方面,用于制备乙烯基聚合物的催化剂组合物包含根据本发明的金属-配体络合物和助催化剂。

[0024] 在另一方面,制备乙烯基聚合物的方法包括在根据本发明用于制备乙烯基聚合物的催化剂组合物存在下,通过聚合乙烯或乙烯和 α -烯烃来制备乙烯基聚合物。

有益效果

[0025] 根据本发明的金属-配体络合物引入了特定的官能团,使得该络合物的稳定性可显著提升,从而促进在高聚合温度下的聚合而不降低催化活性。

[0026] 特别地,根据本发明的金属-配体络合物具有相对优异的对杂质例如氧气和水分的耐受性,并且可以在高聚合温度下生产高分子量的乙烯基聚合物。

[0027] 也就是说,在制备乙烯基聚合物,即乙烯均聚物或乙烯和 α -烯烃的共聚物时,使用根据本发明的含有金属-配体络合物的催化剂组合物,即使在220°C或更高的聚合温度下,也能有效地制备出具有高分子量和优异催化活性的乙烯均聚物或乙烯和 α -烯烃的共聚物。

[0028] 这是由于根据本发明的金属-配体络合物的结构特征,并且根据本发明的金属-配体络合物具有优异的抗杂质性和优异的热稳定性,使得金属-配体络合物与烯烃具有优异的共聚反应性并且可以高产率制备高分子量基于乙烯的聚合物,同时即使在高温下也保持

高催化活性。

[0029] 因此,本发明的金属-配体络合物和包含其的催化剂组合物可以有效地用于制备具有优异物理性质的乙烯基聚合物。

发明方式

[0030] 在下文中,本发明将描述根据本发明的金属-配体络合物、包含该金属-配体络合物的用于制备乙烯基的聚合物的催化剂组合物,以及使用该金属-配体络合物制备乙烯基的聚合物的方法,但是技术术语和除非另有定义,本文中使用的科学术语具有本发明所属领域的技术人员所理解的一般含义,并且在以下描述中将省略对使本发明模糊的已知功能和配置的描述。

[0031] 如本文所用,下列术语定义如下,但仅是示例性的,并不旨在限制本发明,应用或使用。

[0032] 如本文所用,术语“取代基(substituent)”,“基团(radical)”,“基团(group)”,“基团(group)”,“部分(moiety)”和“片段(fragment)”可以互换使用。

[0033] 如本文所用,术语“C_A-C_B”是指“碳原子数大于或等于A且小于或等于B”。

[0034] 如本文所用,术语“烷基”是指仅由碳和氢原子组成的直链或支链饱和一价烃基。烷基可具有1至20个碳原子,1至10个碳原子,1至5个碳原子,5至20个碳原子,8至20个碳原子或8至15个碳原子,但本发明不限于此。烷基的具体实例包括但不限于甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,仲丁基,异丁基,叔丁基,戊基,异戊基,甲基丁基,正己基,叔己基,甲基戊基,二甲基丁基,庚基,乙基戊基,甲基己基,二甲基戊基,正辛基,叔辛基,二甲基己基,乙基己基,正癸基,叔癸基,正十二烷基,叔十二烷基等。

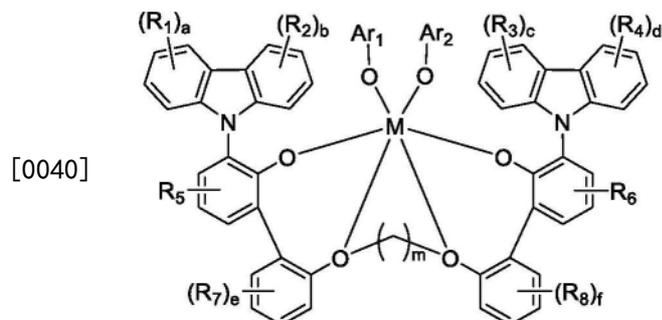
[0035] 如本文所用,术语“芳基”是指通过去除一个氢而衍生自芳烃的单价有机自由基,并且包括单环或稠环系统,其中每个环中含有适当的4至7个,优选为5个或6个环原子,甚至包括多个芳基通过单键连接的形式。芳基的具体实例包括但不限于苯基,萘基,联苯基,茚基,菲基,蒽基,三苯基,芘基,蒎基,并四苯基等。

[0036] 本文所用的术语“烷基芳基(alkylaryl)”是指被至少一个烷基取代的芳基,其中“烷基”和“芳基”如上文所定义。烷基芳基的具体实例包括但不限于甲基苯基等。

[0037] 本文所用的术语“芳基烷基(arylalkyl)”是指被至少一个芳基取代的烷基,其中“烷基”和“芳基”如上文所定义。芳基烷基的具体实例包括但不限于甲基苯基等。

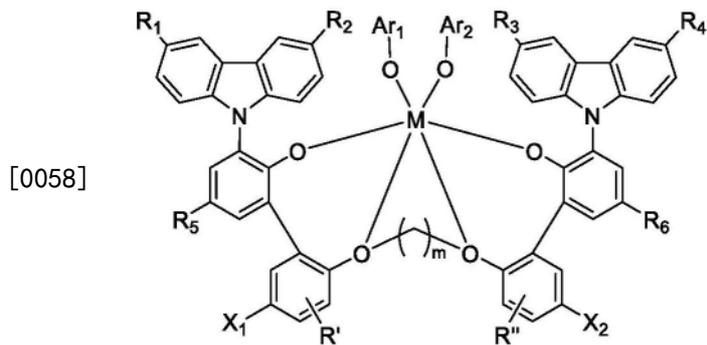
[0038] 本发明涉及具有特定官能团的金属-配体络合物,并提供由以下化学式1表示的金属-配体络合物:

[0039] [化学式1]

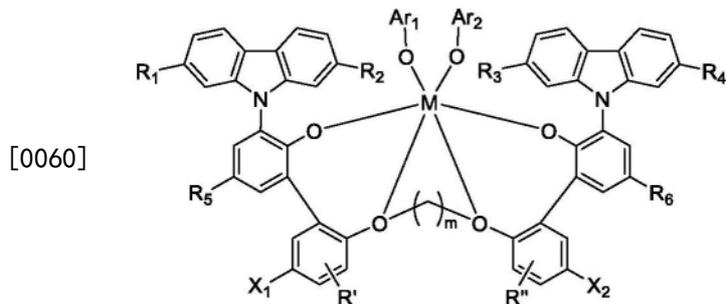


[0041] 在化学式1中,

- [0042] M为元素周期表中第4族的过渡金属；
- [0043] Ar_1 和 Ar_2 各自独立地为 C_6-C_{20} 芳基,且 Ar_1 和 Ar_2 中所述的芳基可进一步被 C_1-C_{20} 烷基取代；
- [0044] R_1 至 R_4 各自独立地为 C_1-C_{20} 烷基, C_6-C_{20} 芳基或 C_6-C_{20} 芳基 C_1-C_{20} 烷基；
- [0045] R_5 和 R_6 各自独立地为 C_1-C_{20} 烷基；
- [0046] R_7 和 R_8 各自独立地为卤素或 C_1-C_{20} 烷基；
- [0047] a,b,c,d,e和f各自独立地为0至4的整数；和
- [0048] m为2至5范围内的整数。
- [0049] 根据示例性实施方案的金属-配体络合物引入作为离去基团的特定官能团芳氧基,以增加催化剂对氧气和水分等杂质的耐受性,从而使得中心过渡金属和配体之间形成牢固的键合。因此,络合物的稳定性可以显着提高。
- [0050] 另外,根据示例性实施方案的金属-配体络合物引入芳氧基而不是甲基作为离去基团,使得可以显着改善在有机溶剂中的溶解度,从而更有效地改善聚合过程。
- [0051] 由于上述的结构特征,金属-配体络合物不仅在烃类溶剂中的溶解度显着提高,而且具有较高的抗杂质性和优异的热稳定性,使得金属-配体络合物可以与其他物质具有优异的聚合反应活性。即使在高温下也能保持高催化活性,并且可以高产率制备高分子量乙烯基聚合物。因此,与已知的茂金属基和非茂金属基的单活性中心催化剂相比,该金属-配体络合物具有高商业实用性。
- [0052] 优选地,根据一个示例性实施方案,在化学式1中, Ar_1 和 Ar_2 可以各自独立地为 C_6-C_{20} 芳基或 C_1-C_{20} 烷基 C_6-C_{20} 芳基; R_1 至 R_4 可以各自独立地为 C_1-C_{20} 烷基; R_7 和 R_8 可以各自独立地为卤素或 C_1-C_{20} 烷基;a,b,c,d,e和f可以各自独立地为1至3范围内的整数;并且m可以为3至5范围内的整数,更优选地, Ar_1 和 Ar_2 可以各自独立地为 C_6-C_{12} 芳基或 C_1-C_{20} 烷基- C_6-C_{12} 芳基; R_1 至 R_4 可以各自独立地为 C_1-C_{10} 烷基; R_5 和 R_6 可以各自独立地为 C_1-C_{10} 烷基; R_7 和 R_8 可以各自独立地为卤素或 C_1-C_{10} 烷基;a,b,c,d,e和f可以各自独立地为1或2的整数;并且m可为3至5范围内的整数。
- [0053] 在一个具体实施例中,M可以为钛,锆或钪。
- [0054] 在一个具体实施例中, Ar_1 和 Ar_2 可以各自独立地是未取代的或被 C_1-C_{20} 烷基取代的芳基,其中芳基可为苯基,联苯基,萘基,蒽基,茈基,菲基或并四烯基。
- [0055] 在一个具体实施例中, R_1 至 R_4 可以各自独立地为支链 C_3-C_{10} 烷基,支链 C_3-C_7 烷基或支链 C_3-C_4 烷基。
- [0056] 就具有更强的抗性,热稳定性和优异的催化活性而言,优选地,根据一个示例性实施方案的金属-配体络合物可以下化学式2-1或以下化学式2-2表示:
- [0057] [化学式2-1]



[0059] [化学式2-2]



[0061] 在化学式2-1和2-2中,

[0062] M为钛, 锆或钪;

[0063] Ar₁和Ar₂各自独立地为C₆-C₂₀芳基或C₁-C₂₀烷基C₆-C₂₀芳基;

[0064] R₁至R₄各自独立地为C₁-C₂₀烷基;

[0065] R₅和R₆各自独立地为C₁-C₂₀烷基;

[0066] X₁和X₂各自独立地为卤素;

[0067] R'和R''各自独立地为氢或C₁-C₂₀烷基;和

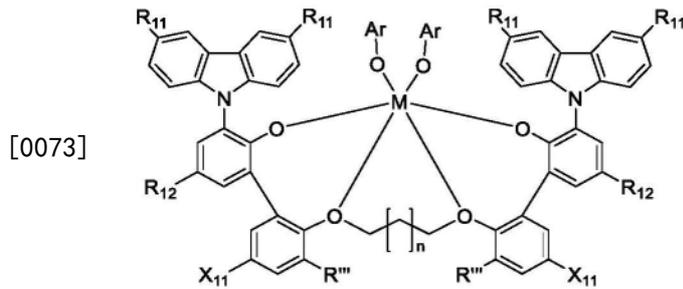
[0068] m为3至5范围内的整数。

[0069] 根据示例性实施例,在化学式2-1和2-2中,Ar₁和Ar₂可以各自独立地为C₆-C₁₂芳基或C₁-C₂₀烷基C₆-C₁₂芳基;R₁至R₄可以各自独立地为C₁-C₁₀烷基;R₅和R₆可以各自独立地为C₁-C₁₀烷基;并且R'和R''可以各自独立地为氢或C₁-C₁₀烷基;更优选地,Ar₁和Ar₂可以彼此相同并且可为C₆-C₁₂芳基或C₁-C₂₀烷基C₆-C₁₂芳基;R₁至R₄可以彼此相同并且可为C₁-C₁₀烷基;R₅和R₆可以彼此相同并且可为C₁-C₁₀烷基;R'和R''可以彼此相同并且可为氢或C₁-C₁₀烷基。

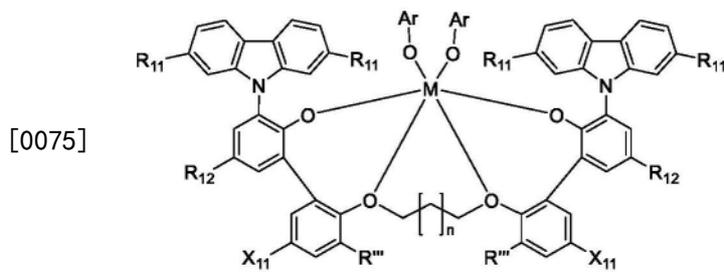
[0070] 在一个具体实施例中,R₁至R₄可以各自独立地为支链C₃-C₁₀烷基,支链C₃-C₇烷基或支链C₃-C₄烷基。

[0071] 更优选地,根据示例性实施方案的金属-配体络合物可以由以下化学式3-1或以下化学式3-2表示:

[0072] [化学式3-1]



[0074] [化学式3-2]



[0076] 在化学式3-1和3-2中,

[0077] M为锆或钪;

[0078] Ar为C₆-C₁₂芳基或C₁-C₂₀烷基C₆-C₁₂芳基;

[0079] R₁₁为C₁-C₅烷基;

[0080] R₁₂为C₁-C₁₀烷基;

[0081] X₁₁为氟或氯;

[0082] R'''为氢或C₁-C₁₀烷基;和

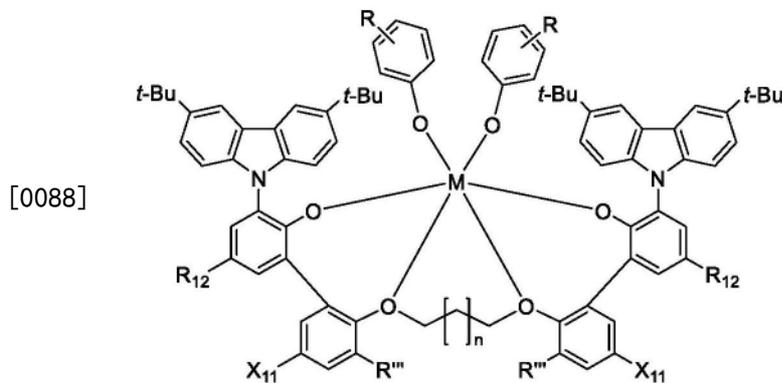
[0083] n为1至3范围内的整数。

[0084] 根据示例性实施例,在化学式3-1和3-2中,Ar可为C₆-C₁₂芳基或C₈-C₂₀烷基C₆-C₁₂芳基;R₁₁可为C₃-C₅烷基;R₁₂可为C₁-C₁₀烷基;X₁₁可为氟或氯;R'''可为氢或C₁-C₅烷基;并且n可为1至3的整数。

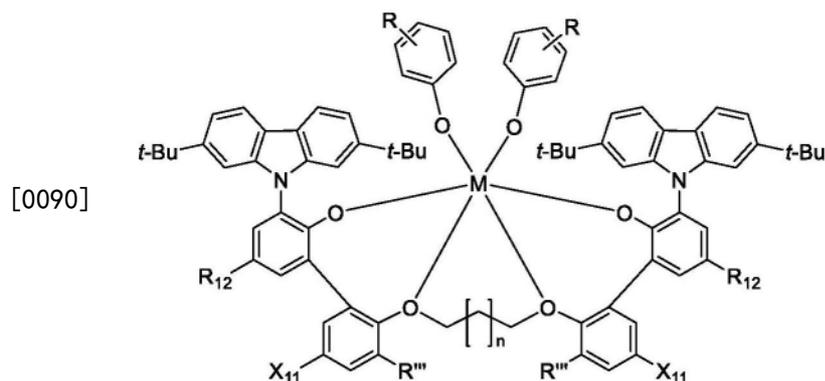
[0085] 在一个具体实例中,R₁₁可为支链C₃-C₄烷基,具体地可为叔丁基。

[0086] 为了进一步提高高温稳定性,催化活性和与烯烃的反应性,优选地,根据示例性实施例的金属-配体络合物可表示为以下化学式4-1或以下化学式4-2:

[0087] [化学式4-1]



[0089] [化学式4-2]



[0091] 在化学式4-1和4-2中,

[0092] M为锆或铪;

[0093] R为氢或C₈-C₂₀烷基;

[0094] R₁₂为C₁-C₁₀烷基;

[0095] X₁₁为氟或氯;

[0096] R'''为氢或C₁-C₁₀烷基;和

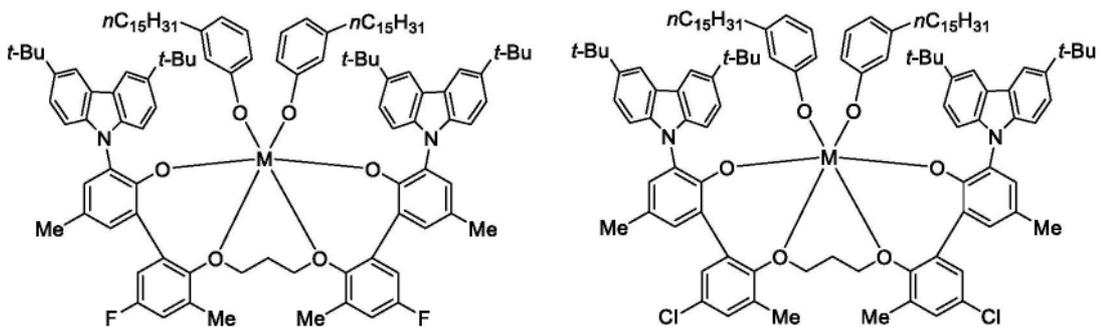
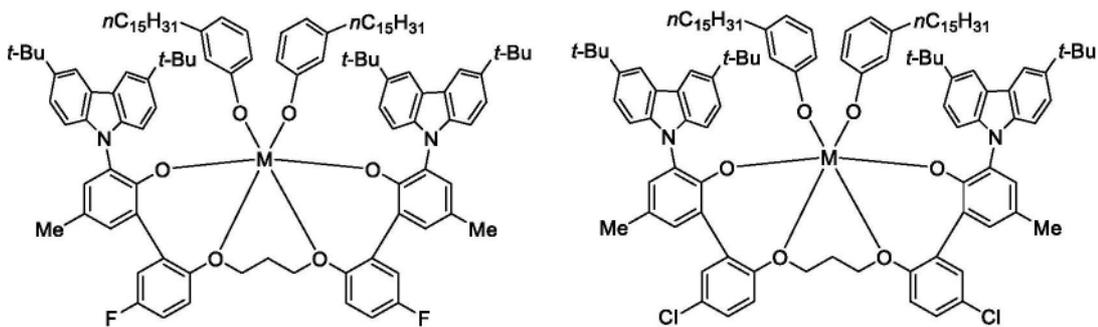
[0097] n为1至3范围内的整数。

[0098] 在一个具体实施例中,R可为氢。

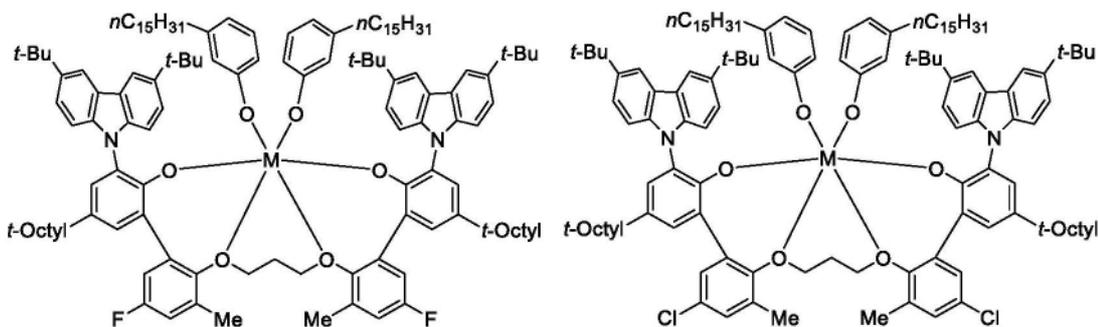
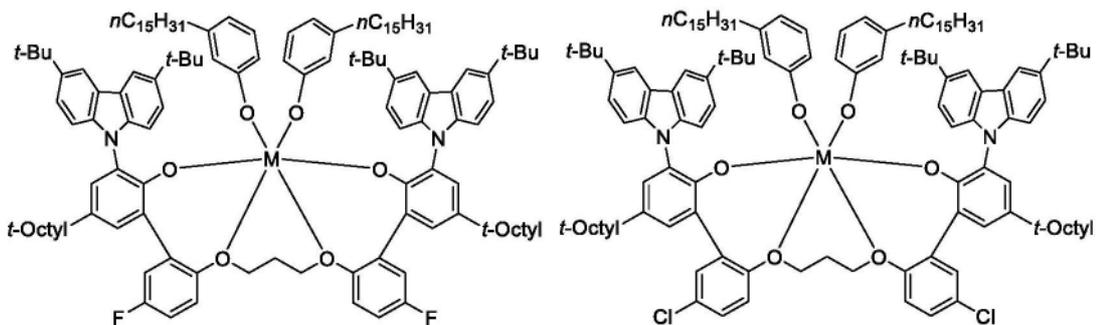
[0099] 在一个具体实例中,R可为直链或支链C₈-C₂₀烷基,并且具体地可为正辛基,叔辛基,正壬基,叔壬基,正癸基,叔癸基,正十一烷基,叔-十一烷基,十一烷基,正十二烷基,叔十二烷基,正十三烷基,叔十三烷基,正十四烷基,叔十四烷基,正十五烷基或叔十五烷基。

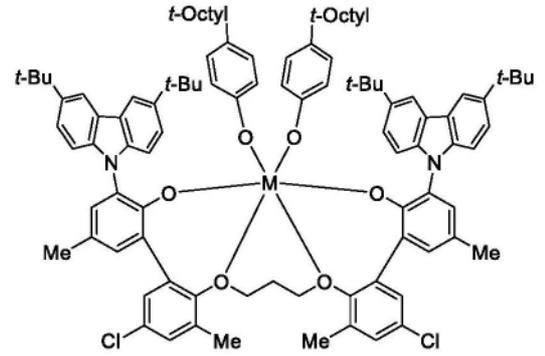
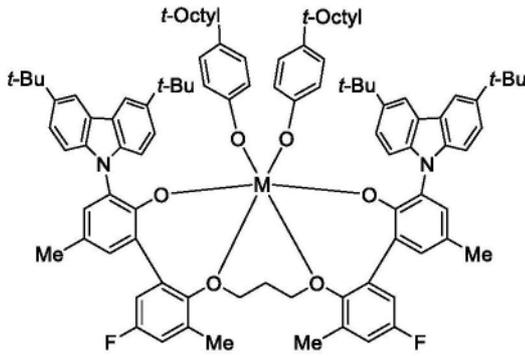
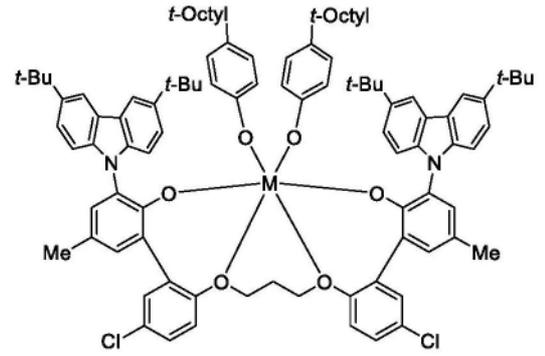
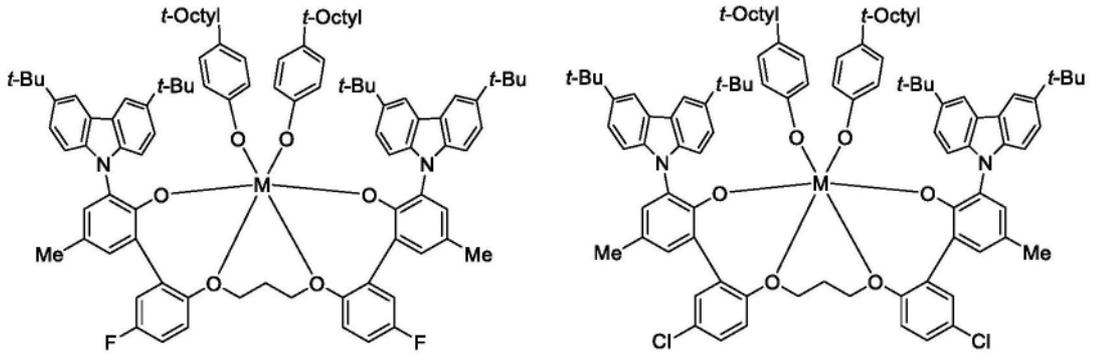
[0100] 在一个具体实例中,R'''为氢或C₁-C₅烷基,具体地,可为氢或甲基。

[0101] 具体地,根据示例性实施方案的金属-配体络合物可以是选自以下结构的化合物,但不限于:

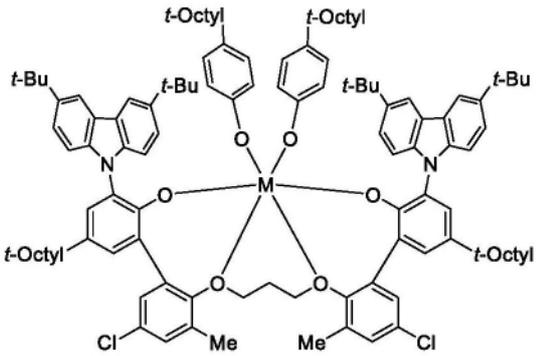
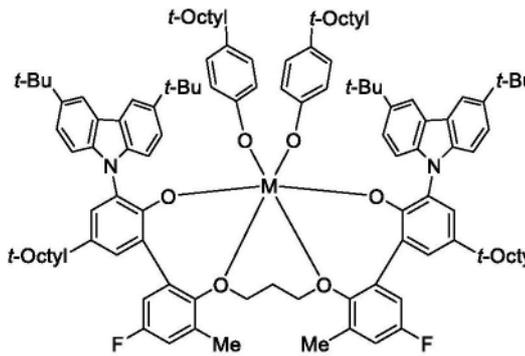
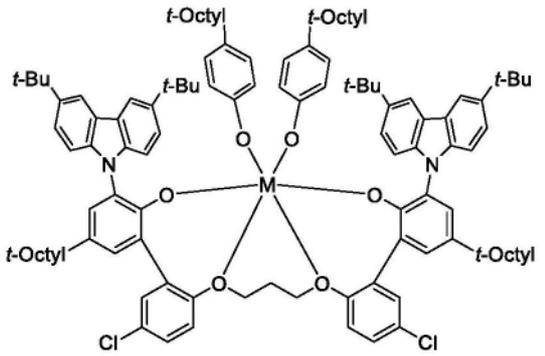
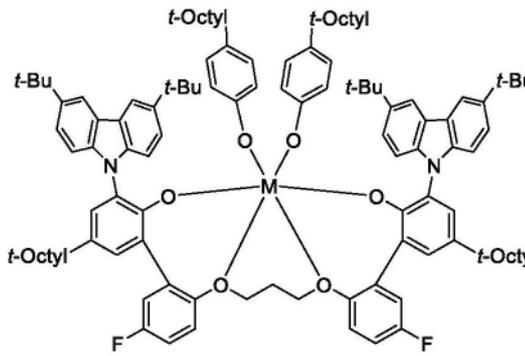


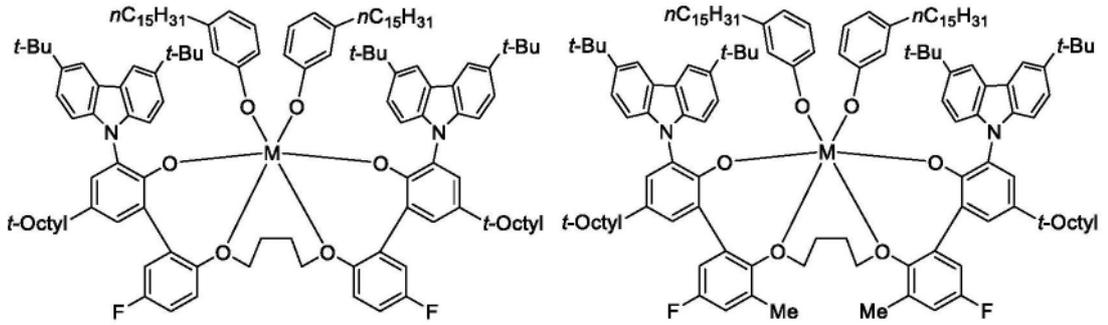
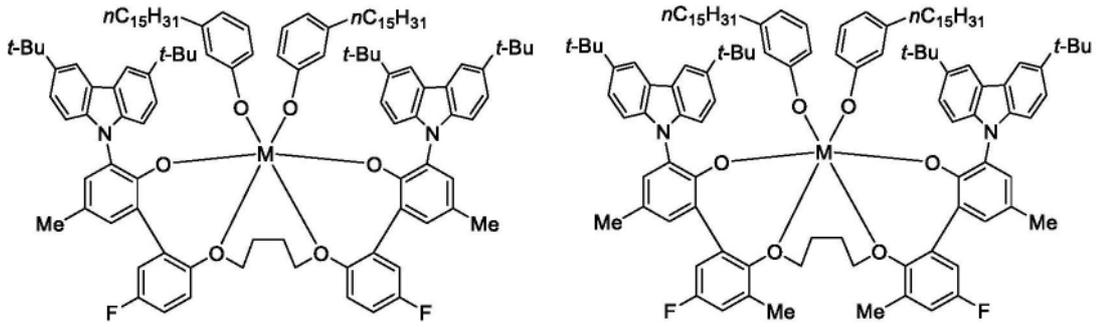
[0102]



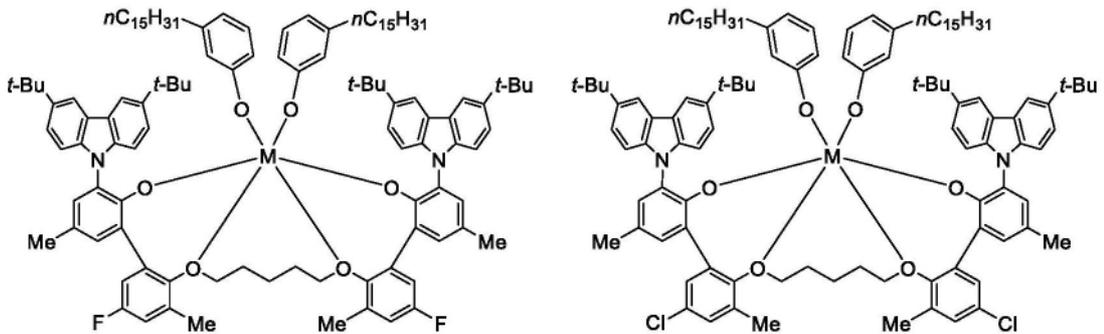
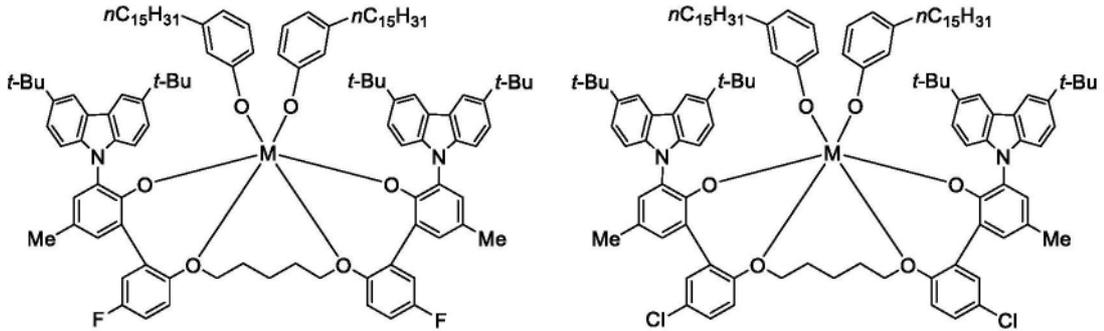


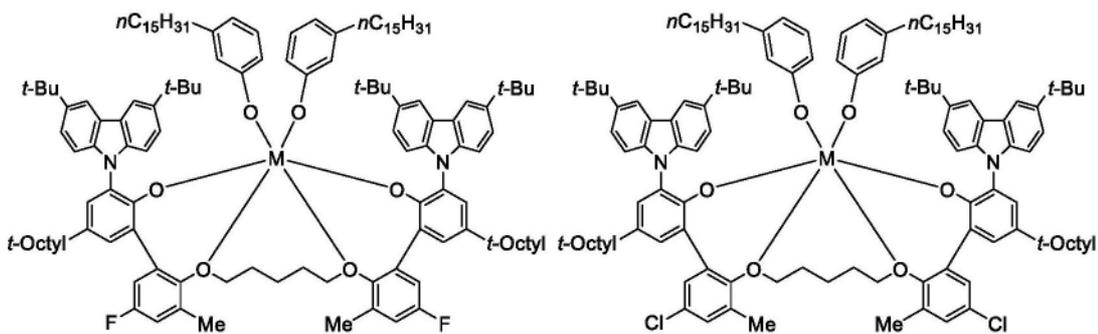
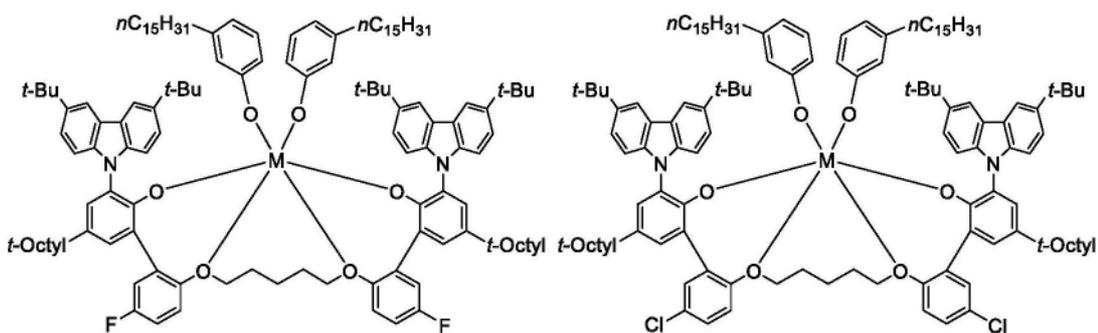
[0103]



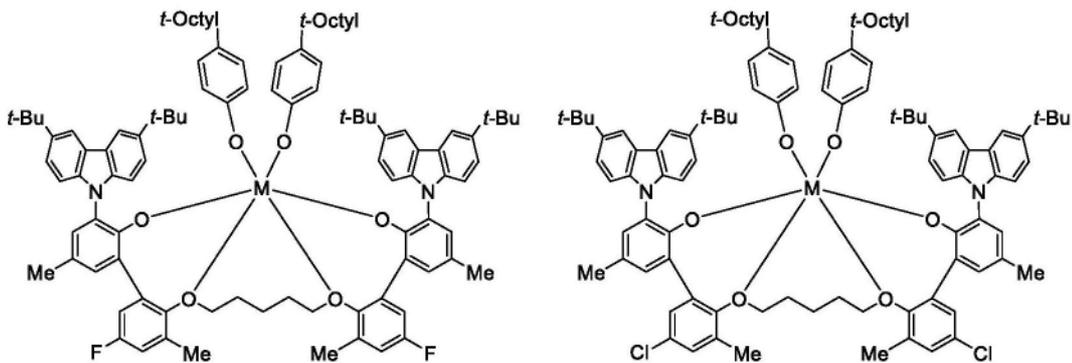
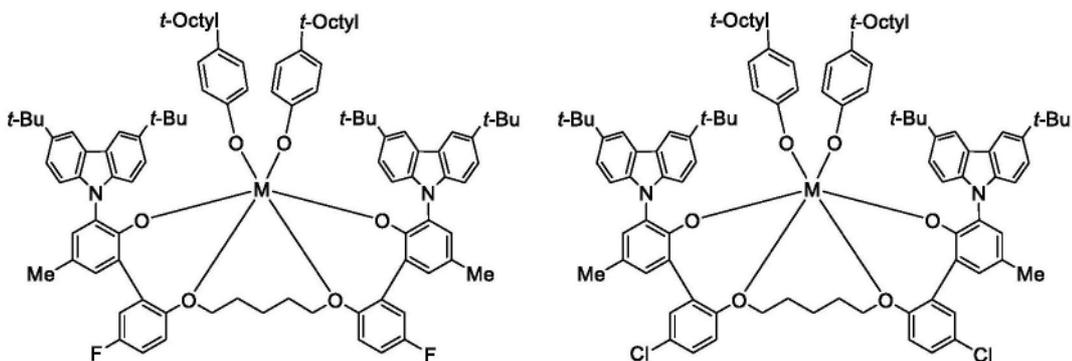


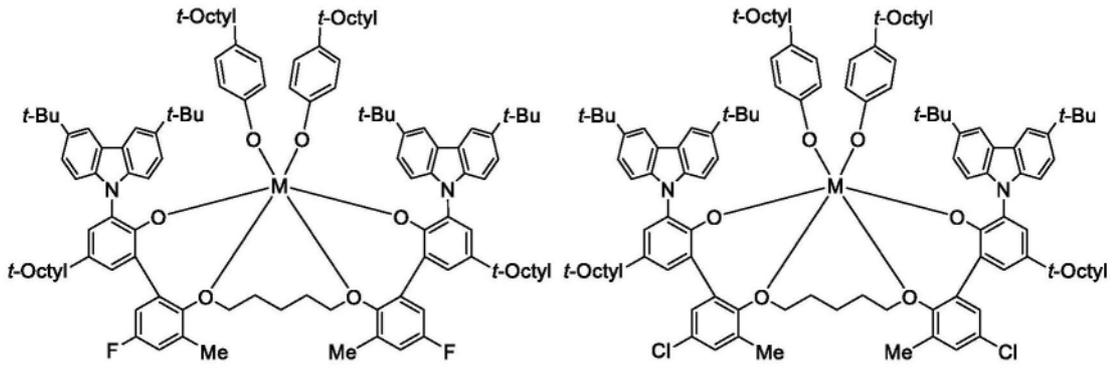
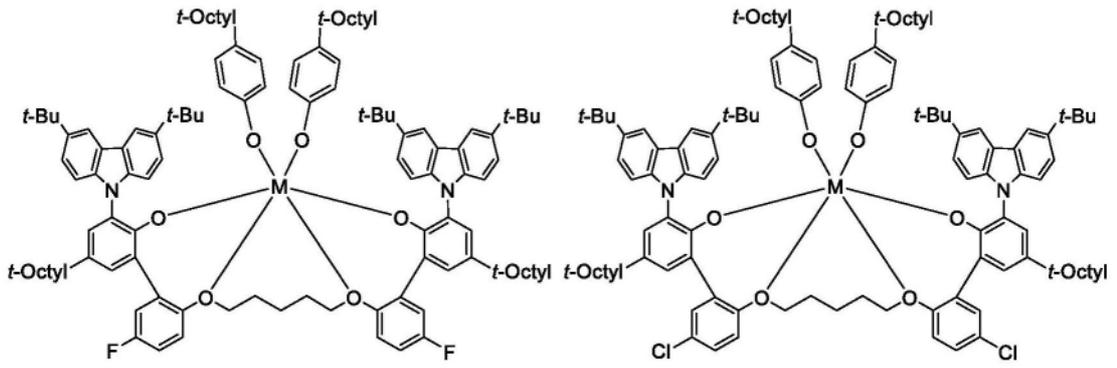
[0104]



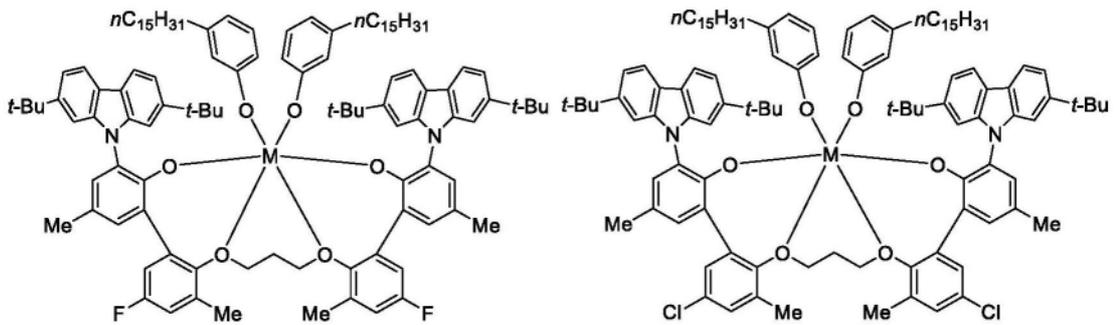
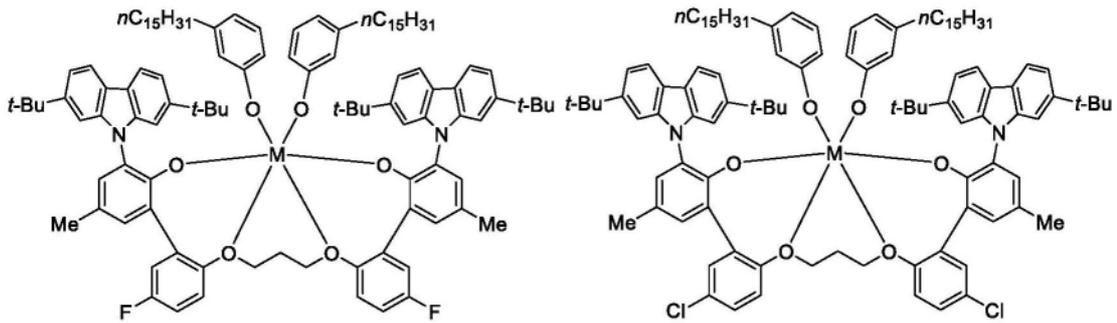


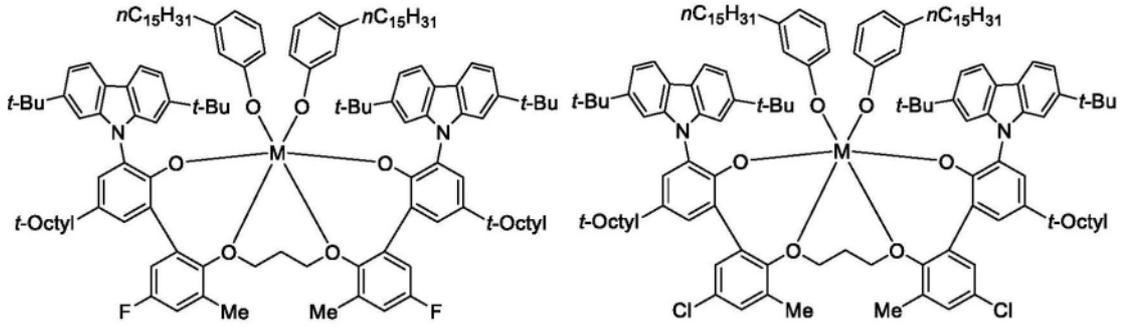
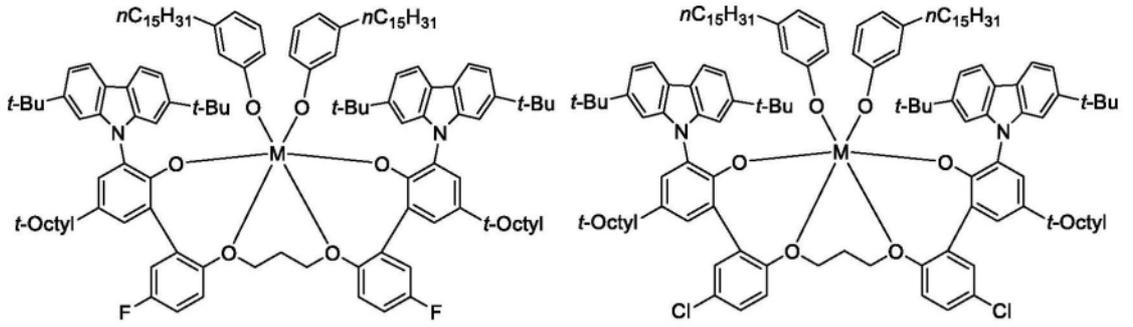
[0105]



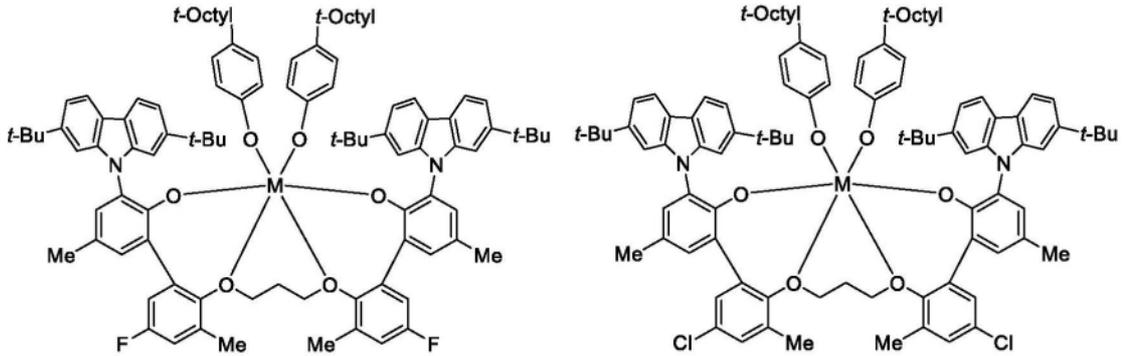
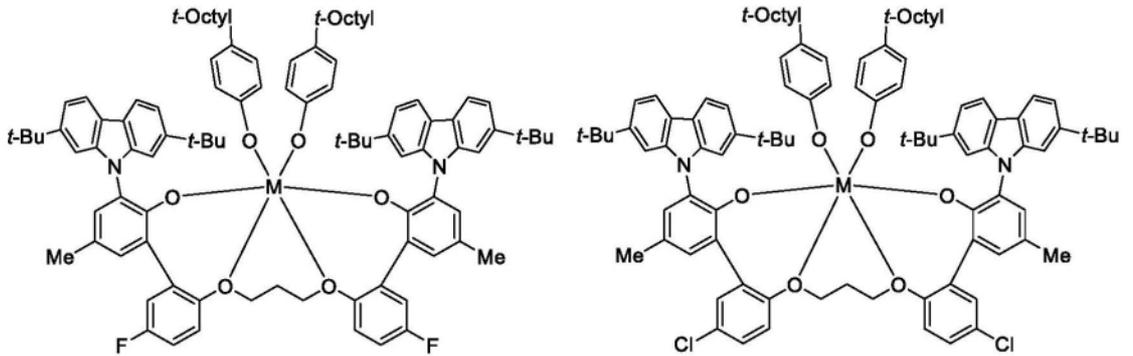


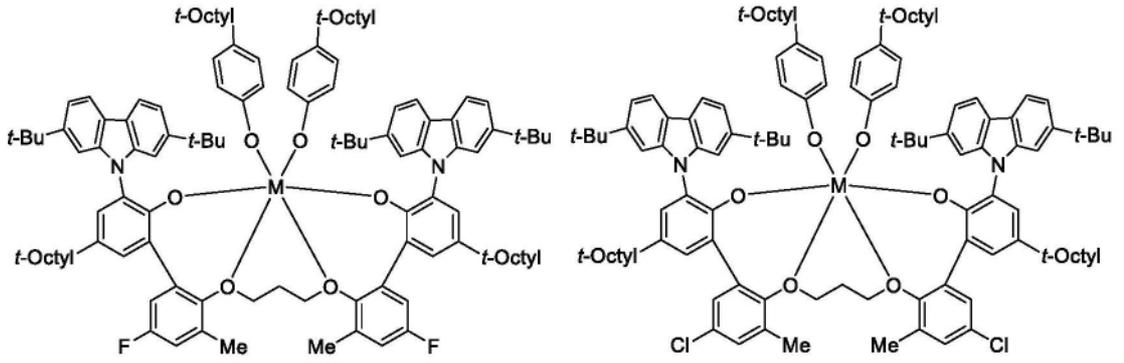
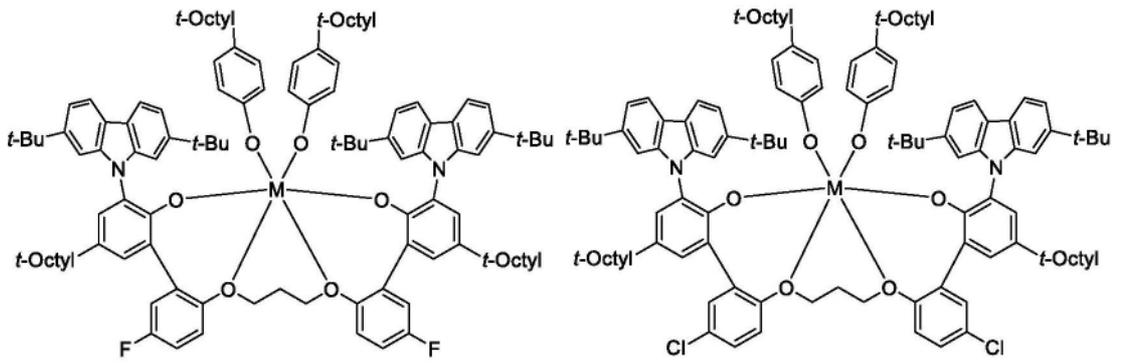
[0106]



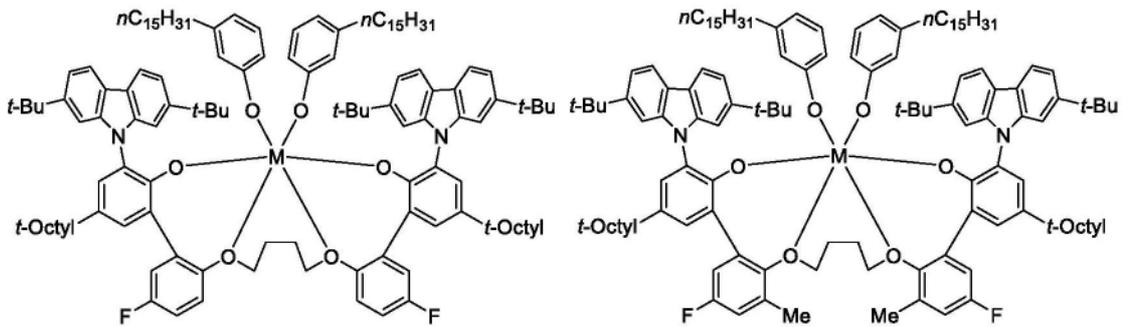
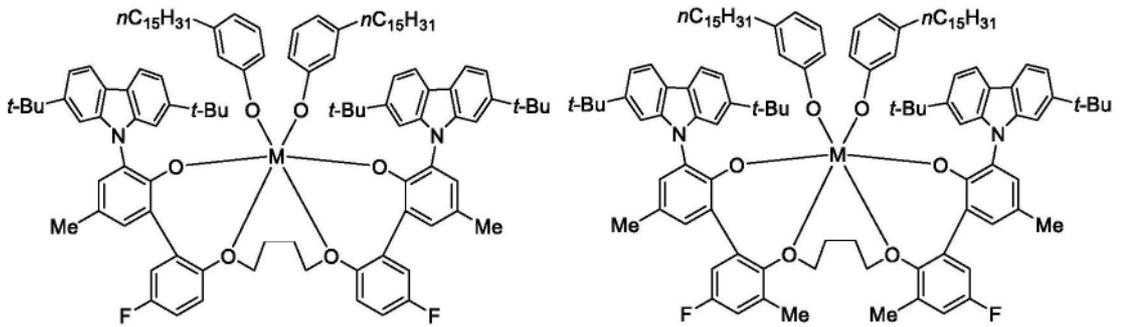


[0107]

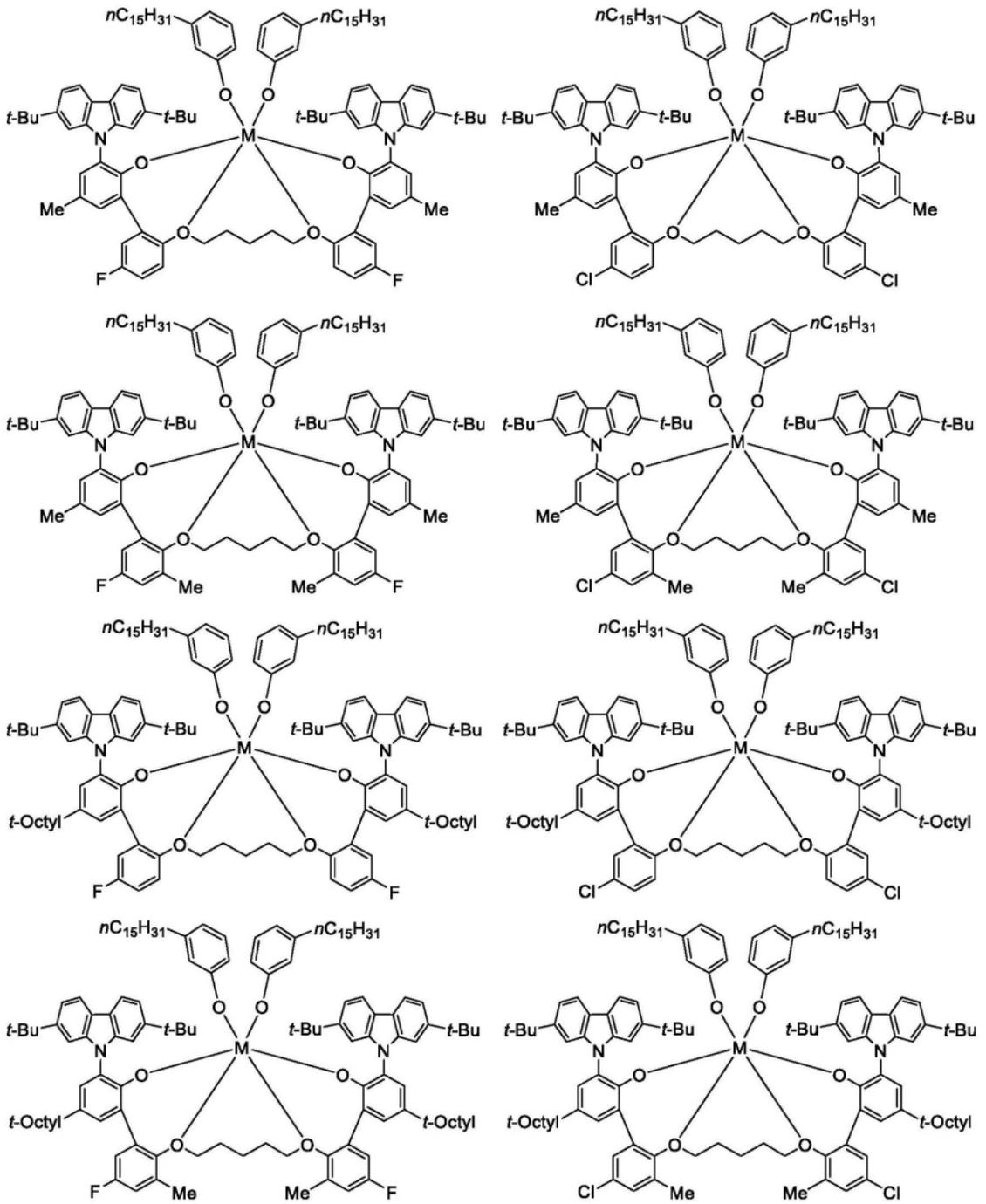


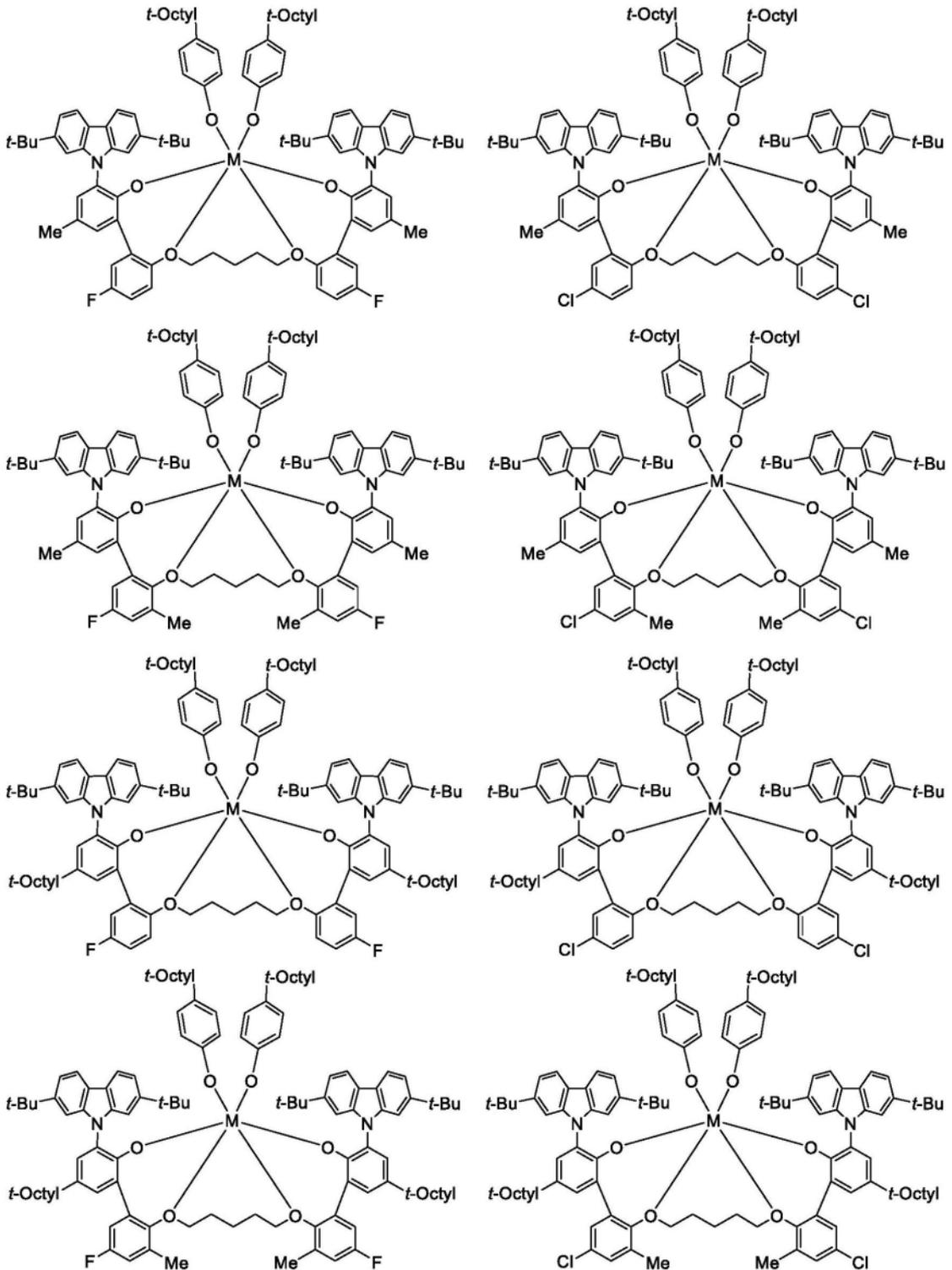


[0108]



[0109]





[0110]

[0111] 上述化合物中, M为锆或钪。

[0112] 此外, 本发明还提供了一种用于制备乙烯基聚合物的催化剂组合物, 该乙烯基聚合物选自乙烯均聚物或乙烯和 α -烯烃的共聚物, 其中含有根据本发明的金属-配体络合物和助催化剂。

[0113] 根据示例性实施方案, 助催化剂可为硼化合物助催化剂, 铝化合物助催化剂以及其混合物。

[0114] 根据示例性实施方案, 相对于1mol金属-配体络合物, 助催化剂的含量可为0.5至

10000mol,但不限于此。

[0115] 可以用作助催化剂的硼化合物可为美国专利No.5198401中公开的硼化合物,具体地,可为选自以下化学式A至C表示的化合物中的一种或两种或更多种的混合物:

[0116] [化学式A]

[0117] $B(R^{21})_3$

[0118] [化学式B]

[0119] $[R^{22}]^+[B(R^{21})_4]^-$

[0120] [化学式C]

[0121] $[(R^{23})_qZH]^+[B(R^{21})_4]^-$

[0122] 在化学式A至C中,

[0123] B为硼原子; R^{21} 为苯基,并且该苯基可以进一步被3至5个选自氟原子, C_1-C_{20} 烷基,被氟原子取代的 C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 烷氧基和被氟原子取代的 C_1-C_{20} 烷氧基的取代基取代; R^{22} 为 C_5-C_7 芳基, C_1-C_{20} 烷基 C_6-C_{20} 芳基或 C_6-C_{20} 芳基 C_1-C_{20} 烷基,例如三苯基甲基;Z为氮或磷原子; R^{23} 为 C_1-C_{20} 烷基或被两个 C_1-C_{10} 烷基与一个氮原子一起取代的苯胺基;并且q为2或3的整数。

[0124] 硼基助催化剂可为,例如选自三(五氟苯基)硼烷,三(2,3,5,6-四氟苯基)硼烷,三(2,3,4,5-四氟苯基)硼烷,硼烷,三(3,4,5-三氟苯基)硼烷,三(2,3,4-三氟苯基)硼烷,双(五氟苯基)(苯基)硼烷等中的一种或两种以上。

[0125] 硼基助催化剂可为一种或两种或多种的硼化合物,其硼酸阴离子选自四(五氟苯基)硼酸酯,四(2,3,5,6-四氟苯基)硼酸酯,四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸酯,四(3,4,5-三氟苯基)硼酸酯,四(2,2,4-三氟苯基)硼酸酯,三(五氟苯基)(苯基)硼酸酯和四(3,5-双三氟甲基苯基)硼酸酯。

[0126] 硼基助催化剂可为一种或两种或两种以上的硼化合物,其阳离子选自三苯基甲基铵,三乙基铵,三丙基铵,三(正丁基)铵,N,N-二甲基铵,N,N-二乙基铵,N,N-2,4,6-五甲基铵,二异丙基铵,二环己基铵,三苯基磷,三(甲基苯基)磷和三(二甲基苯基)磷。

[0127] 具体地,硼基助催化剂可为一种或两种或两种以上的硼化合物,其阳离子选自三苯基甲基铵,三乙基铵,三丙基铵三(正丁基)铵,N,N-二甲基苯胺,N,N-二乙基苯胺,N,N-2,4,6-五甲基苯胺,二异丙基铵,二环己基铵,三苯基磷,三(甲基苯基)磷和三(二甲基苯基)磷以及硼酸盐阴离子选自四(五氟苯基)硼酸根,四(2,3,5,6-四氟苯基)硼酸盐,四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸盐,四(3,4,5-三氟苯基)硼酸盐,四(2,2,4-三氟苯基)硼酸盐,三(五氟苯基)(苯基)硼酸盐和四(3,5-双三氟甲基苯基)硼酸盐。

[0128] 更具体地说,硼基助催化剂可以是选自以下组别的一种或两种以上:三苯基甲基铵四(五氟苯基)硼酸盐、四(3,5-双三氟甲基苯基)硼酸盐、三乙基铵四(五氟苯基)硼酸盐、三丙基铵四(五氟苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(3,5-双三氟甲基苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二乙基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-2,4,6-五甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(3,5-二氟三氟甲基苯基)硼酸盐、二异丙基铵四(五氟苯基)硼酸盐、二环己基铵四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基四(五氟苯基)硼酸盐、三(甲基苯基)四(五氟苯基)硼酸盐、和三(二甲基苯基)四(五氟苯基)硼酸盐,更优选一种或两种或两种以上选自三苯基甲基四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-

二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐和三(五氟苯基)硼烷组成的组。

[0129] 可用作根据本发明示例性实施方案的催化剂组合物中的助催化剂的铝化合物的实例包括化学式D或E的铝氧烷化合物,化学式F的有机铝化合物以及有机铝烷基氧化物或有机铝化学式G或H的芳氧基化合物:

[0130] [化学式D]

[0131] $(-Al(R^{31})-O-)_r$

[0132] [化学式E]

[0133] $(R^{31})_2Al-(O(R^{31})-)_s-(R^{31})_2$

[0134] [化学式F]

[0135] $(R^{32})_tAl(E)_{3-t}$

[0136] [化学式G]

[0137] $(R^{33})_2AlOR^{34}$

[0138] [化学式H]

[0139] $R^{33}Al(OR^{34})_2$

[0140] 在化学式D至H中,

[0141] R^{31} 为 C_1-C_{20} 烷基,优选为甲基或异丁基; r 和 s 各自独立地为5至20的整数; R^{32} 和 R^{33} 各自独立地为 C_1-C_{20} 烷基; E 为氢原子或卤素原子; t 为1至3的整数; R^{34} 为 C_1-C_{20} 烷基或 C_6-C_{30} 芳基。

[0142] 可用作铝化合物的具体例子包括铝氧烷化合物,如甲基铝氧烷、改性甲基铝氧烷和四异丁基二铝氧烷;以及有机铝化合物,例如三烷基铝,包括三甲基铝、三乙基铝、三丙基铝、三异丁基铝和三己基铝;二烷基氯化铝,包括二甲基氯化铝、二氯化烷基铝,包括二氯化甲基铝、二氯化乙基铝、二氯化丙基铝、二氯化异丁基铝和二氯化己基铝、二烷基氢化铝,包括二甲基氢化铝、二乙基氢化铝、二丙基氢化铝、二异丁基氢化铝和二己基氢化铝、和烷基烷氧基铝,包括甲基二甲氧基铝、二甲基甲氧基铝、乙基二乙氧基铝、二乙基乙氧基铝、异丁基二丁氧基铝、二异丁基丁氧基铝、己基二甲氧基铝、二己基甲氧基铝和二辛基甲氧基铝。优选地,铝氧烷化合物,三烷基铝及其混合物可以用作助催化剂。具体地,甲基铝氧烷,改性甲基铝氧烷,四异丁基二铝氧烷,三甲基铝,三乙基铝和三异丁基铝可以单独使用或在其混合物中使用。更优选地,可以使用四异丁基二铝氧烷,三异丁基铝及其混合物。

[0143] 优选地,在根据本发明的示例性实施方案的催化剂组合物中,当使用铝化合物作为助催化剂时,在助催化剂组合物中,金属-配体络合物中的过渡金属(M):铝原子(Al)之间的比例,基于摩尔比,可优选在1:10至10000的范围内。

[0144] 优选地,在根据本发明的示例性实施方案的催化剂组合物中,当使用铝化合物和硼化合物都作为助催化剂时,根据本发明中,金属-配体络合物中的过渡金属(M):硼原子(B):铝原子(Al)的比例,基于摩尔比,可在1:0.1至200:10至1000的范围内,更优选在1:0.5至100:25至5000的范围内。

[0145] 在上述范围内,根据本发明的金属-配体络合物与助催化剂的配比对制备乙烯基聚合物具有极佳的催化活性,配比范围根据反应纯度的不同而变化。

[0146] 作为根据本发明一个示例性实施方案的另一方面,使用制备乙烯基聚合物的催化剂组合物的乙烯基聚合物的制备方法可以通过在适当的有机溶剂存在下将金属-配体络合

物,助催化剂和乙烯或,如有必要,共聚单体接触来进行。在这种情况下,预催化剂,即金属-配体络合物,和助催化剂组分可以单独注入反应器,也可以通过预先混合各组分注入反应器,并且不受引入顺序,温度,浓度等混合条件的限制。

[0147] 在制备方法中使用的优选有机溶剂可为C3-C20烃类,其具体实施例包括正丁烷,异丁烷,正戊烷,正己烷,正庚烷,正辛烷,异辛烷,壬烷,癸烷,十二烷,环己烷,甲基环己烷,苯,甲苯和二甲苯。

[0148] 具体地,当制备乙烯均聚物时,单独使用乙烯作为单体,当制备乙烯和 α -烯烃的共聚物时,可以将C3至C18 α -烯烃与乙烯一起用作共聚单体。C3至C18 α -烯烃的具体例子包括丙烯,1-丁烯,1-戊烯,4-甲基-1-戊烯,1-己烯,1-辛烯,1-癸烯,1-十二烯,1-十六烯,1-十八烯等。在本发明中,上述C3至C18 α -烯烃可以与乙烯均聚,也可以与两种或两种以上的烯烃共聚,更优选的是1-烯,1-己烯,1-辛烯或1-癸烯与乙烯共聚。

[0149] 乙烯的压力可为1至1000atm,并且更优选5至100atm。此外,聚合反应可在80°C或更高温度下有效进行,优选在100°C或更高温度下进行,更优选在160°C至250°C下进行。聚合过程中的温度和压力条件可根据反应类型和应用的反应器类型,考虑聚合反应的效率来确定。

[0150] 一般来说,当溶液聚合过程在上述高温下进行,很难获得具有所需物理性质的聚合物,因为催化剂会随着温度的升高而变形或变质,从而降低催化剂的活性。然而,当使用本发明的催化剂组合物制备乙烯基聚合物时,在较高的聚合温度下也能表现出稳定的催化活性。

[0151] 乙烯基聚合物为乙烯均聚物或乙烯和 α -烯烃的共聚物。乙烯与 α -烯烃的共聚物含有50wt%或以上的乙烯,优选含有60wt%或以上的乙烯,更优选含有60至99wt%的乙烯。

[0152] 如上所述,使用C4至C10 α -烯烃作为共聚单体制备的线性低密度聚乙烯(LLDPE)的密度范围为0.940g/cc或更低,并可扩展到密度范围为0.900g/cc或更低的极低密度聚乙烯(VLDPE)或超低密度聚乙烯(ULDPE)或烯烃弹性体。此外,当制备根据本发明乙烯共聚物时,可使用氢作为分子量调节剂来调节分子量,乙烯共聚物的重量平均分子量(Mw)通常为80000至500000。

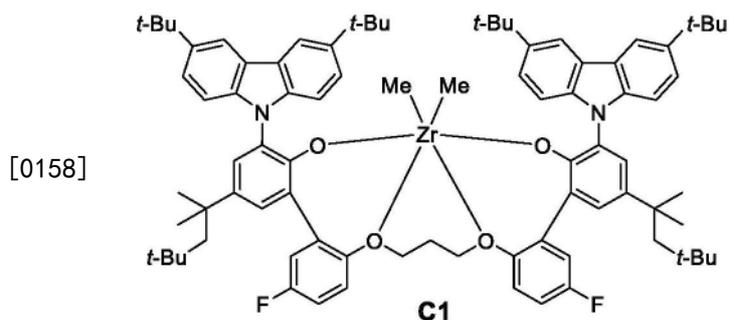
[0153] 由于本发明中的催化剂组合物以均质形式存在于聚合反应器中,因此优选应用于在等于或高于聚合物熔点的温度下进行的溶液聚合方法。然而,如美国专利No.4752597中所公开的,催化剂组合物可以多相催化剂组合物的形式用于淤浆聚合或气相聚合工艺,所述的多相催化剂组合物是通过将作为金属-配体络合物的预催化剂和助催化剂负载在多孔金属氧化物载体上而获得的。

[0154] 下文将通过以下示例对本发明进行详细描述,但本发明的范围并不局限于此。

[0155] 除非另有说明,所有配体和催化剂的合成实验都是在氮气环境下采用标准的Schlenk或手套箱技术进行的,反应中使用的有机溶剂在金属钠和二苯甲酮的作用下回流以去除水分,并在使用前立即蒸馏后使用。使用Bruker400或500MHz在室温下对合成的配体和催化剂进行¹H-NMR分析。

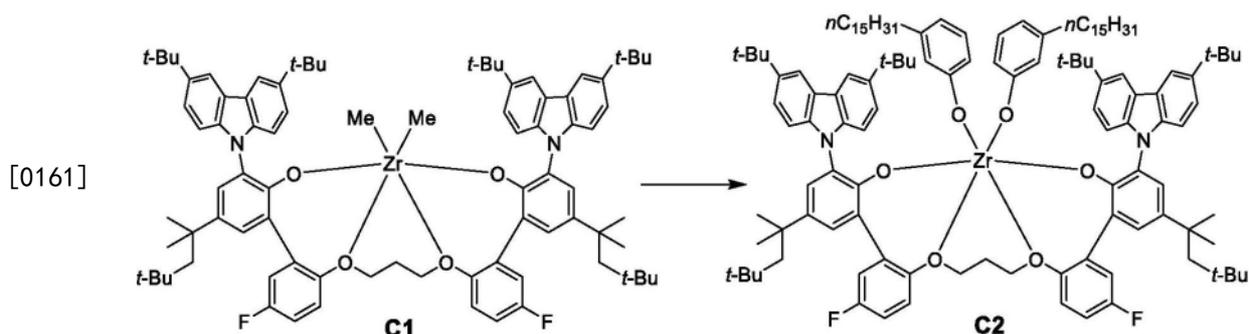
[0156] 使用甲基环己烷和正庚烷作为聚合溶剂,然后通过一个装有5Å分子筛和活性氧化铝的管子,并用高纯度氮气鼓泡,以充分去除水分,氧气和其他催化剂毒物。

[0157] [比较例1]预催化剂C1的合成



[0159] 根据KR10-2018-0048728A和KR10-2019-0075778A,使用4-叔辛基苯酚和3,6-二叔丁基-9H-咪唑制备预催化剂C1。

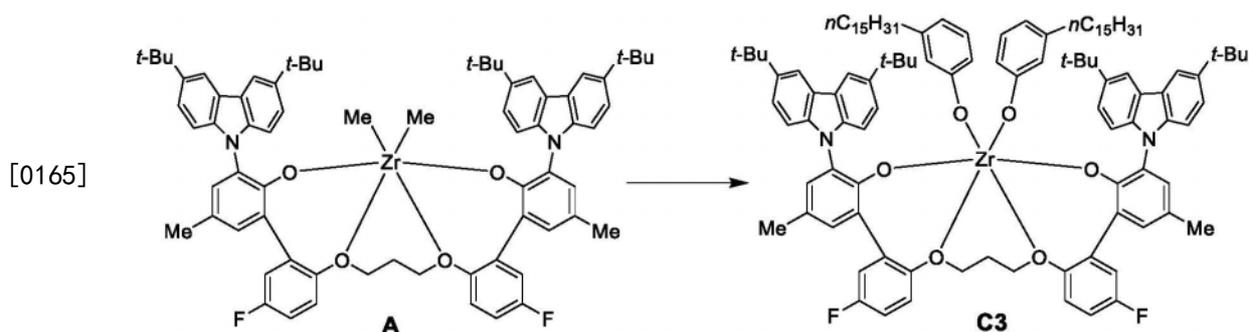
[0160] [实施例1]预催化剂C2的合成



[0162] 反应在氮气环境下的手套箱中进行。在100mL烧瓶中加入预催化剂C1 (1.17g, 0.87mmol) 和甲苯 (40mL), 再加入3-十五烷基酚 (0.53g, 1.74mmol), 混合物在室温下搅拌2小时, 然后除去溶剂。将混合物溶解在50mL正己烷中, 然后用装满干燥沸石的过滤器过滤, 除去固体。将过滤后的溶液真空干燥, 得到白色固体状的预催化剂C2 (1.52g, 91%)。

[0163] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 8.40 (s, 2H), 8.28 (s, 2H), 7.53-7.00 (m, 14H), 6.72 (m, 2H), 6.64 (m, 2H), 6.36 (m, 2H), 5.89 (m, 2H), 5.60 (s, 2H), 4.99 (m, 2H), 4.70 (m, 2H), 4.12 (m, 2H), 3.65 (m, 2H), 2.32 (m, 4H), 1.73 (s, 4H), 1.59-0.81 (124H) .

[0164] [实施例2]预催化剂C3的合成



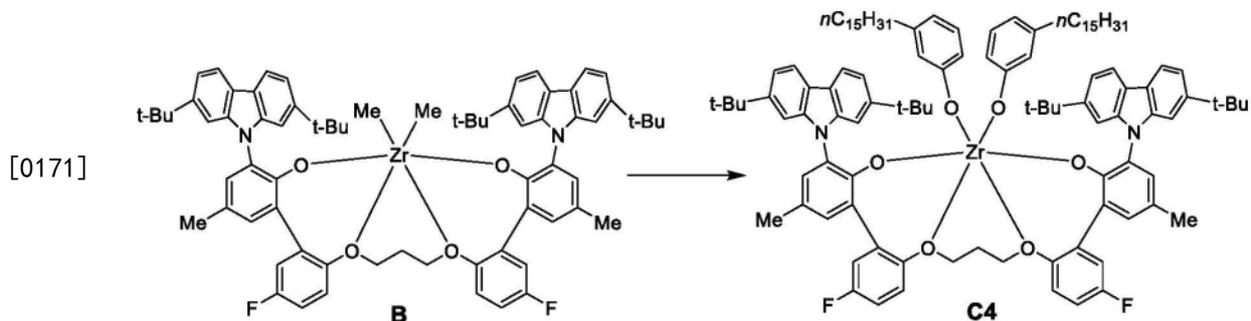
[0166] 按照与比较例1相同的方式制备预催化剂A, 不同之处在于使用4-甲基苯酚代替4-叔辛基苯酚。

[0167] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 8.30 (s, 2H), 8.07 (s, 2H), 7.47-7.00 (m, 16H), 6.27 (m, 2H), 4.60 (m, 2H), 3.80 (m, 2H), 3.40 (m, 2H), 2.34 (s, 6H), 1.54 (s, 18H), 1.38 (s, 18H), -1.50 (s, 6H) .

[0168] 按照与实施例1相同的方式制备预催化剂C3 (白色固体, 1.36g, 90%), 不同之处在于使用预催化剂A代替预催化剂C1。

[0169] ^1H NMR (CDCl_3) : δ 8.36 (s, 2H) , 8.25 (s, 2H) , 7.44-7.00 (m, 14H) , 6.72 (m, 2H) , 6.60 (m, 2H) , 6.33 (m, 2H) , 5.85 (m, 2H) , 5.58 (s, 2H) , 4.94 (m, 2H) , 4.67 (m, 2H) , 4.15 (m, 2H) , 3.69 (m, 2H) , 1.56-1.26 (m, 52H) , 1.56 (s, 4H) , 1.51 (s, 18H) , 1.40 (s, 18H) , 0.90 (m, 6H) .

[0170] [实施例3] 预催化剂C4的合成



[0172] 按照与对比例1相同的方式制备预催化剂B,不同之处在于使用4-甲基苯酚代替4-叔辛基苯酚,并且使用2,7-二叔丁基-9H-咪唑代替3,6-二叔丁基-9H-咪唑。

[0173] 按照与实施例1相同的方式制备预催化剂C4(白色固体,0.58g,70%),不同之处在于使用预催化剂B代替预催化剂C1。

[0174] ^1H NMR (CDCl_3) : δ 8.31 (d, 2H) , 8.25 (s, 2H) , 7.44-7.00 (m, 8H) , 6.98-6.96 (m, 2H) , 6.92-6.91 (m, 2H) , 6.75 (m, 4H) , 6.51 (m, 2H) , 5.84 (m, 2H) , 5.38 (m, 2H) , 5.23 (m, 2H) , 4.84 (m, 2H) , 4.24-4.22 (m, 2H) , 3.81-3.80 (m, 2H) , 2.32 (s, 6H) , 1.94-1.93 (m, 2H) , 1.51 (m, 92H) , 1.08 (m, 6H) .

[0175] [实施例4] 乙烯和1-辛烯的共聚,用于测量所产生的过渡金属化合物的氧敏感性

[0176] 将 $10\mu\text{mol}$ 实施例1中制备的预催化剂C2,在 22.1°C 和湿度31%的空气中暴露约1小时,将预催化剂C2溶解于10mL甲苯中,得到饱和溶液,用间歇聚合装置将乙烯与1-辛烯进行共聚,步骤如下:

[0177] 将600mL的甲基环己烷和50mL的1-辛烯注入容量为1500mL的不锈钢反应器中,充分干燥后用氮气吹扫反应器内部,然后向反应器中加入2mL的三异丁基铝1.0M己烷溶液。随后,将反应器温度加热至 100°C ,依次加入1mL预催化剂C2的饱和溶液(即1mL甲苯中含有 $1.0\mu\text{mol}$ 预催化剂C2的饱和溶液)和 $40\mu\text{mol}$ 三苯基甲基四(五氟苯基)硼酸盐,向反应器中填充乙烯,使其压力达到20bar,然后持续供应乙烯进行聚合。反应进行5分钟,然后将回收的反应产物在 40°C 的真空烘箱中干燥8小时。聚合结果见表1。

[0178] [实施例5]

[0179] 以与实施例4相同的方式进行乙烯和1-辛烯的共聚,不同之处在于使用不暴露于空气的预催化剂C2(实施例1)。聚合反应条件和聚合结果见表1。

[0180] [比较例2]

[0181] 以与实施例4相同的方式进行乙烯和1-辛烯的共聚,不同之处在于使用预催化剂C1(比较例1)代替预催化剂C2(实施例1)。聚合反应条件和聚合结果见表1。

[0182] [比较例3]

[0183] 以与实施例4相同的方式进行乙烯和1-辛烯的共聚,不同之处在于使用未暴露于空气的预催化剂C1(比较例1)代替预催化剂C2(实施例1)。聚合反应条件和聚合结果见表1。

[0184] [表1]

聚合	金属-配体络合物	预催化剂是否暴露在空气中	ΔT (°C)	催化活性 (kg/催化剂用量 mmol)
实施例 4	预催化剂 C2 (实施例 1)	O	37.8	27.1
实施例 5	预催化剂 C2 (实施例 1)	X	38.6	29.1
比较例 2	预催化剂 C1 (比较例 1)	O	2.1	2.2
比较例 3	预催化剂 C1 (比较例 1)	X	33.6	28.1
聚合催化剂: 三苯基甲基四(五氟苯基)硼酸酯: 三异丁基铝摩尔比=1:40:2000				

[0185] 表1显示了实施例1的预催化剂C2和比较实施例1的预催化剂C1在乙烯和1-辛烯聚合中作为催化剂的温度变化(ΔT)的观察结果,该结果取决于预催化剂是否暴露在空气中。从结果可以证实,实施例1的预催化剂C2在聚合过程中表现出恒定的温度变化,无论其是否暴露在空气中,而对比实施例1的预催化剂C1暴露在空气中时表现出显着减小的温度变化。

[0186] 具体地,从表1的聚合结果可以看出,由于本发明的预催化剂C2(实施例1)具有引入了烷基取代的苯氧基离去基团,例如十五烷基的结构,与引入了烷基类离去基团例如甲基的预催化剂C1(对比例1)不同,预催化剂C2对空气中的氧气和水分等杂质相对不太敏感,导致活性下降,即影响反应过程中可能出现的杂质相对较少,使得催化剂的稳定性优异,这在商业工厂应用中可能是有利的。

[0187] 如上所述,可以证实,由于聚合催化剂的结构,催化剂对氧气和水分等杂质的耐受性以及稳定性和活性都发生了显著变化。

[0188] [实施例6至8和比较例4]通过连续溶液聚合法在高温下进行乙烯和1-辛烯的共聚

[0189] 乙烯和1-辛烯的共聚在配有机械搅拌器的控温连续聚合反应器中进行。

[0190] 使用实施例1,2和3以及比较例1中制备的预催化剂C2,C3,C4和C1作为催化剂,使用正庚烷作为溶剂,使用改性甲基铝氧烷(20wt%,Nouryon)作为助催化剂。催化剂用量见表2。将每种催化剂以0.2g/L的浓度溶解在甲苯中,然后注入,以1-辛烯为共聚单体进行聚合。当在每种反应条件下仅用一种聚合物进行聚合时,通过反应条件和反应器中的温度梯度来估计反应器的转化率。在单活性位点催化剂的情况下,将分子量控制为反应器温度和1-辛烯含量的函数。条件及结果见表2。

[0191] 熔融指数(MI):使用ASTMD1238分析方法在190°C和2.16kg的负载下测量熔体指数(MI)。

[0192] 密度:通过ASTMD792分析方法测量密度。

[0193] [表2]

		实施例 6	实施例 7	实施例 8	比较例 4
聚合条件	预催化剂	C2 (实施例 1)	C3 (实施例 2)	C4 (实施例 3)	C1 (比较例 1)
	总溶液流量 (kg/h)	5	5	5	5
	乙烯添加量 (wt%)	10	10	10	10
	添加的 1-辛烯 与添加的乙烯 的摩尔比 (1-C8/C2)	1.3	1.3	1.3	1.3
	Zr 添加量 ($\mu\text{mol}/\text{kg}$)	0.6	0.5	0.45	1.55
	Al 添加量 ($\mu\text{mol}/\text{kg}$)	800	800	1000	1000
	反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	220	220	220	220
聚合结果	乙烯转化率 (%)	76	76	76	76
	MI	9.64	5.81	3.0	9.76
	密度(g/cc)	0.9054	0.8999	0.921	0.9044
Zr: 指预催化剂中的 Zr。					
Al: 指助催化剂改性甲基铝氧烷中的 Al。					

[0194] 从表2的聚合结果可以看出,在使用本发明的预催化剂C2(实施例1),预催化剂C3(实施例2)和预催化剂C4(实施例3)作为聚合催化剂的实施例6,7和8中,与使用已知预催化剂C1的比较例4(比较例1)相比,尽管在220 $^{\circ}\text{C}$ 高温下催化剂用量减少,但仍保持了极佳的活性,与现有催化剂相比,催化活性显著提高。

[0195] 因此,可以理解的是,根据本发明的金属-配体络合物可以有效地制备出高分子量乙烯和 α -烯烃的共聚物,由于引入了特定官能团的结构特点,即使在高温下也具有显著优异的催化活性和稳定性。