

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 10/00

C07F 17/00

C08F 4/642

C08F 4/02



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02804197.6

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1231502C

[22] 申请日 2002.1.28 [21] 申请号 02804197.6

[30] 优先权

[32] 2001.1.29 [33] KR [31] 2001/4029

[86] 国际申请 PCT/KR2002/000121 2002.1.28

[87] 国际公布 WO2002/060964 英 2002.8.8

[85] 进入国家阶段日期 2003.7.28

[71] 专利权人 湖南石油化学株式会社

地址 韩国首尔

[72] 发明人 李敏炯 朴成镇 金成均 金英燥

韩龙圭 都映圭 崔其镐 尹承雄

宋辅根 曹汉硕

审查员 李茂家

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

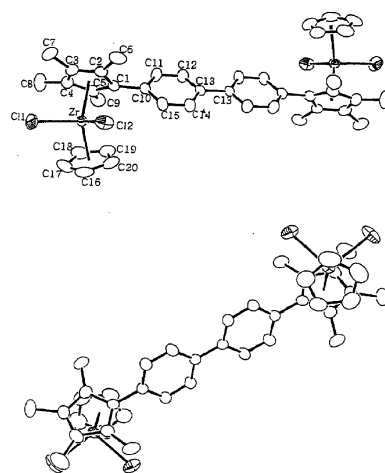
代理人 柳春琦

权利要求书 5 页 说明书 26 页 附图 3 页

[54] 发明名称 多核茂金属催化剂

[57] 摘要

本发明涉及一种用于烯烃聚合的多核茂金属催化剂和使用该催化剂的用于烯烃聚合的方法，其中用于烯烃聚合的多核茂金属催化剂包含作为主催化剂的过渡金属化合物，和作为助催化剂的铝氧烷化合物、有机铝化合物或与过渡金属化合物反应而赋予过渡金属化合物以催化活性的大体积化合物，其中所述过渡金属化合物含有元素周期表第 III 族至第 X 族的至少两种金属原子作为中心金属，及桥连在这两种金属原子之间的具有环戊二烯结构的配体。

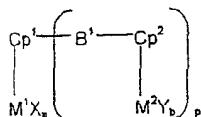


ISSN 1008-4274

1. 一种用于烯烃聚合的多核催化剂，其包含：

5 (A) 式1代表的过渡金属化合物：

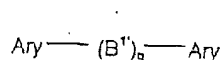
[式1]



10 其中M¹和M²是相同或不同的，并且每一个代表元素周期表第III-X族的元素；Cp¹和Cp²是相同或不同的，并且每一个代表具有未取代的或取代的环戊二烯结构的配体，取代的环戊二烯结构具有至少一个选自下组的取代基：

C₁-C₂₀ 烷基， C₃-C₂₀ 环烷基， C₁-C₂₀烷基甲硅烷基， C₁-C₂₀卤代烷基， C₆-C₂₀芳基， C₆-C₂₀ 芳烷基， C₆-C₂₀芳基甲硅烷基， C₆-C₂₀烷基芳基， C₁-C₂₀烷氧基， C₁-C₂₀烷基甲硅烷氧基， C₆-C₂₀芳氧基， 卤素原子和氨基；并且B¹代表C₅-C₁₀亚芳基或式2代表的亚芳基：

[式2]



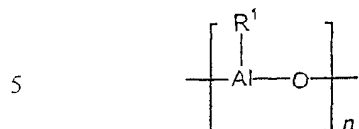
20 其中Ary代表直接键接到Cp¹和Cp²上的C₆-C₂₀亚芳基；B¹代表C₁-C₂₀亚烷基， C₃-C₂₀亚环烷基， C₁-C₂₀烷基亚甲硅基， C₁-C₂₀卤代亚烷基， C₆-C₂₀芳基亚烷基或C₆-C₂₀芳基亚甲硅基；并且q为0-5的整数；

X和Y是相同的或不同的，并且每一个代表Cp¹或Cp²， C₁-C₂₀烷基， C₃-C₂₀环烷基， C₁-C₂₀烷基甲硅烷基， C₁-C₂₀卤代烷基， C₆-C₂₀芳基， C₆-C₂₀芳烷基， C₆-C₂₀芳基甲硅烷基， C₆-C₂₀烷基芳基， C₁-C₂₀ 烷氧基， C₁-C₂₀ 烷基甲硅烷氧基， C₆-C₂₀芳氧基， 卤素原子， 氨基或四氢硼酸盐基；a和b是由中心金属的氧化数确定的1-5的整数；并且p为1-3的整数；和

(B) 式9代表的铝氧烷化合物， 式10代表的有机铝化合物， 或式11代表

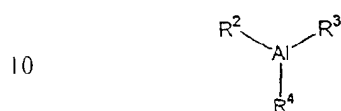
的与过渡金属化合物反应而赋予过渡金属化合物以催化活性的大体积化合物:

[式9]



其中 R^1 代表 C_1-C_{10} 烷基; n 为1—70的整数;

[式10]



其中 R^2 , R^3 和 R^4 是相同的或不同的, 并且每一个代表 C_1-C_{10} 烷基, C_1-C_{10} 烷氧基或卤素基团, R^2 , R^3 和 R^4 中的至少一个包括烷基; 和

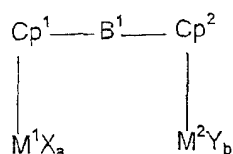
[式11]

15 [C][D]

其中C代表质子键合的路易斯碱的阳离子, 或氧化金属或非金属化合物; D是元素周期表第V—XV族元素的化合物, 并且是一种有机物质。

2. 如权利要求1所述的用于烯烃聚合的多核催化剂, 其中过渡金属化合物(A)由式3代表:

20 [式3]



25 其中 M^1 , M^2 , Cp^1 , Cp^2 , B^1 , X, Y, a和b与式1所定义的相同, 并且p为1。

3. 如权利要求1或2所述的用于烯烃聚合的多核催化剂, 其中 M^1 和 M^2 是元素周期表第IV族的元素。

4. 如权利要求1或2所述的用于烯烃聚合的多核催化剂, 其中 Cp^1 和 Cp^2

环戊二烯结构的取代基是选自下组中的至少一种：甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，环丙基，环丁基，环戊基，环己基，甲基甲硅烷基，二甲基甲硅烷基，三甲基甲硅烷基，乙基甲硅烷基，二乙基甲硅烷基，三乙基甲硅烷基，丙基甲硅烷基，二丙基甲硅烷基，三丙基甲硅烷基，丁基甲硅烷基，二丁基甲硅烷基，三丁基甲硅烷基，三氟甲基，苯基，联苯基，三联苯基，萘基，苄基，苄基，苯乙基，苯丙基，苯基甲硅烷基，苯基二甲基甲硅烷基，二苯基甲基甲硅烷基，三苯基甲硅烷基，甲基苯基，二甲基苯基，三甲基苯基，乙基苯基，二乙基苯基，三乙基苯基，丙基苯基，二丙基苯基，三丙基苯基，甲氧基，乙氧基，丙氧基，丁氧基，戊氧基，己氧基，甲基甲硅烷氧基，二甲基甲硅烷氧基，三甲基甲硅烷氧基，乙基甲硅烷氧基，二乙基甲硅烷氧基，三乙基甲硅烷氧基，苯氧基，萘氧基，甲基苯氧基，二甲基苯氧基，三甲基苯氧基，乙基苯氧基，二乙基苯氧基，三乙基苯氧基，丙基苯氧基，二丙基苯氧基，三丙基苯氧基，氟，氯，溴，碘，二甲基氨基，二乙基氨基，二丙基氨基，二丁基氨基，二苯基氨基和二苄基氨基。

5. 如权利要求1或2所述的用于烯烃聚合的多核催化剂，其中 Cp^1 和 Cp^2 为环戊二烯基，甲基环戊二烯基，二甲基环戊二烯基，三甲基环戊二烯基，四甲基环戊二烯基，乙基环戊二烯基，二乙基环戊二烯基，三乙基环戊二烯基，正丙基环戊二烯基，异丙基环戊二烯基，正丁基环戊二烯基，异丁基环戊二烯基，叔-丁基环戊二烯基，茚基，甲基茚基，二甲基茚基，三甲基茚基，乙基茚基，二乙基茚基或三乙基茚基。

6. 如权利要求1或2所述的用于烯烃聚合的多核催化剂，其中 B^1 的亚芳基为亚苯基，亚联苯基，亚三联苯基，亚萘基，亚联二萘基，亚苄基，亚蒽基，亚吡啶基，亚联吡啶基，亚三联吡啶基，亚喹啉基，亚吡嗪基，亚嘧啶基，亚吡嗪基，或亚喹喔啉基。

7. 如权利要求1或2所述的用于烯烃聚合的多核催化剂，其中 B^1 为亚甲基，二甲基亚甲基，二乙基亚甲基，二苯基亚甲基，亚乙基，甲基亚乙基，二甲基亚乙基，三甲基亚乙基，四甲基亚乙基，四乙基亚乙基，四苯基亚

乙基, 亚丙基, 亚丁基, 二甲基亚甲硅基, 二乙基亚甲硅基, 二苯基亚甲硅基, 亚环己基或四氟亚乙基。

8. 如权利要求1或2所述的用于烯烃聚合的多核催化剂, 其中X和Y中至少一个是环戊二烯基, 甲基环戊二烯基, 二甲基环戊二烯基, 三甲基环戊二烯基, 四甲基环戊二烯基, 五甲基环戊二烯基, 乙基环戊二烯基, 二乙基环戊二烯基, 三乙基环戊二烯基, 正丙基环戊二烯基, 异丙基环戊二烯基, 正丁基环戊二烯基, 异丁基环戊二烯基, 叔丁基环戊二烯基, 茚基, 甲基茚基, 二甲基茚基, 三甲基茚基, 乙基茚基, 二乙基茚基, 三乙基茚基, 苯氧基, 萘氧基, 甲基苯氧基, 二甲基苯氧基, 三甲基苯氧基, 乙基苯氧基, 二乙基苯氧基, 三乙基苯氧基, 丙基苯氧基, 二丙基苯氧基, 三丙基苯氧基, 氟, 氯, 溴, 碘, 二甲基氨基, 二乙基氨基, 二丙基氨基, 二丁基氨基, 二苯基氨基或二苄基氨基。

9. 如权利要求1或2所述的用于烯烃聚合的多核催化剂, 其中铝氧烷化合物(B)为甲基铝氧烷, 乙基铝氧烷, 丁基铝氧烷, 异丁基铝氧烷, 己基铝氧烷, 辛基铝氧烷和癸基铝氧烷。

10. 如权利要求1或2所述的用于烯烃聚合的多核催化剂, 其中有机铝化合物(B)为三烷基铝; 二烷基铝醇盐; 二烷基铝卤化物; 烷基铝二醇盐; 或烷基铝二卤化物。

11. 如权利要求1或2所述的用于烯烃聚合的多核催化剂, 其中与过渡金属化合物反应而赋予过渡金属化合物以催化活性的大体积化合物(B)为三甲基铵四苯基硼酸盐, 三乙基铵四苯基硼酸盐, 三丙基铵四苯基硼酸盐, 三丁基铵四苯基硼酸盐, 三甲基铵四(五氟苯基)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, 三丁基铵四(五氟苯基)硼酸盐, 苯铵四苯基硼酸盐, 苯铵四(五氟苯基)硼酸盐, 四苯基硼酸吡啶鎓, 四(五氟苯基)硼酸吡啶鎓, 四(五氟苯基)硼酸二茂铁鎓, 四苯基硼酸银, 四(五氟苯基)硼酸银, 三(五氟苯基)硼烷, 三(2, 3, 5, 6-四氟苯基)硼烷或三(3, 4, 5-三氟苯基)硼烷。

12. 一种用于烯烃聚合的负载型催化剂, 其包含负载在有机或无机载体

上的根据权利要求1或2的用于烯烃聚合的多核催化剂。

13. 如权利要求12所述的用于烯烃聚合的负载型催化剂, 其中所述无机载体是二氧化硅, 氧化铝, 铝土矿, 沸石, MgCl_2 , CaCl_2 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , BaO , ThO_2 , 或其混合物。

5 14. 如权利要求12所述的用于烯烃聚合的负载型催化剂, 其中有机载体是淀粉, 环糊精或合成聚合物。

15. 采用根据权利要求1或2的催化剂来聚合烯烃的用途。

16. 采用根据权利要求12的负载型催化剂来聚合烯烃的用途。

多核茂金属催化剂

5

技术领域

本发明涉及一种用于烯烃聚合的多核茂金属催化剂，其含有至少两个活性部位和高聚合活性，并涉及使用该催化剂的烯烃聚合方法。更具体而言，本发明涉及一种用于烯烃聚合的多核茂金属催化剂，及使用该催化剂的烯烃聚合方法，其中用于烯烃聚合的多核茂金属催化剂含有作为主催化
10 剂的过渡金属化合物，和作为助催化剂的铝氧烷(aluminoxane)化合物、有机铝化合物或与过渡金属化合物反应而赋予过渡金属化合物以催化活性的大体积化合物，其中所述过渡金属化合物含有元素周期表第III族至第X族的至少两种金属原子作为中心金属，及桥连在这两种金属原子之间的具有
15 环戊二烯结构的配体。

背景技术

自从50年代中期开发出齐格勒-纳塔催化剂以来，已经生产出不同性质的聚乙烯，全同立构聚丙烯和乙烯丙烯二烯共聚物(EPDM)。活性部位不均
20 匀的齐格勒-纳塔催化剂不适于制备窄分子量分布MwD和组成分布的聚合物。

在80年代中期出现的茂金属催化剂能够生产用齐格勒-纳塔催化剂不能生产的各种性能聚合物，以及窄分子量分布和组成分布的聚合物。特别是，相对于在齐格勒-纳塔催化剂存在下聚合的宽分子量分布和组成分布的聚合
25 物而言，使用茂金属催化剂聚合的窄分子量分布和组成分布的聚合物具有较高的强度，并降低了在制备薄膜或片材时的粘着性。但是，由于这些聚合物的窄分子量分布，它们在加工时需要极高的能量。

因此，为了克服窄分子量分布的聚合物的缺陷，在世界很多国家都对

多核茂金属催化剂进行了很多研究。相关技术的实例可以描述如下。

首先, U. S. P 5, 525, 678 (1996年6月11日)公开了一种用于烯烃聚合的双核催化剂体系, 其包含负载在载体上的茂金属化合物和非茂金属化合物, 使其能同时生产高分子量聚合物和低分子量聚合物。但是, 就独立负载茂金属化合物和非茂金属化合物及用不同负载反应化合物预处理载体而言, 该催化体系需要复杂的方法。

U. S. P 5, 700, 886 (1997年12月23日)描述了一种聚合方法, 其在单个反应器中使用至少两种茂金属化合物作为催化剂, 以控制聚合物的分子量分布。该方法的问题在于, 在生产所需分子量分布的聚合物的聚合反应中需要较高的催化剂费用和严格的聚合条件, 因为使用了两种或多种复杂结构的茂金属化合物。

备选地, U. S. P 5, 753, 577 (1998年5月19日)公开了一种双核茂金属化合物, 其含有元素周期表第IV族的两个金属原子作为中心金属, 其氧化数为+3并且通过直接化学键连接在一起, 该茂金属化合物还具有桥连在配体之间的化学键, 所述配体键合到中心金属上。但是, 使用该聚合催化剂会得到具有低分子量的聚合物。

U. S. P 5, 442, 020 (1995年8月15日)公开了一种使用双核茂金属化合物的乙烯、丙烯或乙烯- α -烯烃聚合方法, 所述双核茂金属化合物是通过使第IV族金属化合物与亚烷基/亚甲硅基桥连的环戊二烯基反应制备的。但是, 就将亚烷基或亚甲硅基引入到催化剂而言, 制备该催化剂需要复杂的工艺。

U. S. P 5, 627, 117 (1997年5月6日)公开了一种使用多核茂金属化合物的乙烯、丙烯或乙烯- α -烯烃聚合方法, 所述多核茂金属化合物是通过使第IV-VIII族金属化合物与连接到亚烷基或亚甲硅基或二价锗(Ge)或锡(Sn)的环戊二烯基反应制得的。但是, 相对于现有的催化剂, 该催化剂对于高温聚合反应具有较低的活性。

另外, U. S. P 6, 010, 974 (2000年1月4日)公开了一种使用双核茂金属化合物的苯乙烯聚合方法, 所述双核茂金属化合物是通过使第IV族金属化合物与亚烷基/亚甲硅基桥连的环戊二烯基反应制得的。但是, 使用这种催

化剂来制备苯乙烯聚合物或苯乙烯共聚物时受到限制。

发明内容

在尝试提供用于烯烃聚合的催化剂时，所述催化剂具有高的聚合活性并用于生产可控分子量和分子量分布的聚合物，本发明的发明者发现，通过使用一种用于烯烃聚合的催化剂可解决现有技术的问题，所述催化剂含有作为主催化剂的过渡金属化合物，和作为助催化剂的铝氧烷化合物、有机铝化合物或与过渡金属化合物反应而赋予过渡金属化合物以催化活性的大体积化合物，其中所述过渡金属化合物含有元素周期表第III族至第X族的至少两个金属原子作为中心金属，及桥连在两个金属原子之间的具有环戊二烯结构的配体，由此完成了本发明。

因此，本发明的一个目的是提供一种用于烯烃聚合的新型多核有机金属催化剂，该催化剂可生产具有可控分子量和分子量分布的均态或非均态聚合物，并具有高的聚合活性。

本发明的另一个目的是提供一种使用该催化剂的烯烃聚合方法，以制备具有不同分子量和各种分子量分布的烯烃聚合物。

为实现本发明的目的，提供了一种用于烯烃聚合的多核催化剂，其包含：

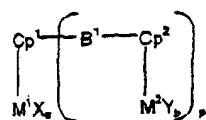
(A) 过渡金属化合物，其具有作为中心金属的元素周期表第III族至第X族的至少两种金属原子，及桥连在这两种金属原子之间的具有环戊二烯结构的配体；和 (B) 铝氧烷化合物，有机铝化合物或与过渡金属化合物反应而赋予过渡金属化合物以催化活性的大体积化合物。

下面，将更详细地描述本发明。

根据本发明的用于烯烃聚合的催化剂包含作为主催化剂的(A)，即一种过渡金属化合物，其含有作为中心金属的元素周期表第III族至第X族的至少两个金属原子，及桥连在两个金属原子之间的具有环戊二烯结构的配体；和作为助催化剂的(B)，即铝氧烷化合物，有机铝化合物或与过渡金属化合物反应而赋予过渡金属化合物以催化活性的大体积化合物。

在根据本发明的用于烯烃聚合的催化剂中，作为主催化剂的过渡金属化合物(A)含有作为中心金属的元素周期表第III族至第X族的至少两个金属原子，及桥连在两个金属原子之间的具有环戊二烯结构的配体，该过渡金属化合物用式1表示：

5 [式1]



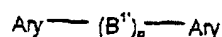
其中M¹和M²是相同或不同的，并且每一个代表元素周期表第III-X族的元素；

10 Cp¹和Cp²是相同或不同的，并且每一个代表具有未取代的或取代的环戊二烯结构的配体，取代的环戊二烯结构具有至少一个选自下组的取代基：

C₁-C₂₀烷基，C₃-C₂₀环烷基，C₁-C₂₀烷基甲硅烷基，C₁-C₂₀卤代烷基，C₆-C₂₀芳基，C₆-C₂₀芳烷基，C₆-C₂₀芳基甲硅烷基，C₆-C₂₀烷基芳基，C₁-C₂₀烷氧基，C₁-C₂₀烷基甲硅烷氧基，C₆-C₂₀芳氧基，卤素原子和氨基；并且B¹代表C₅-C₄₀

15 亚芳基或式2代表的亚芳基：

[式2]



其中Ary代表直接键接到Cp¹和Cp²上的C₆-C₂₀亚芳基；B^{1'}代表C₁-C₂₀亚烷基，

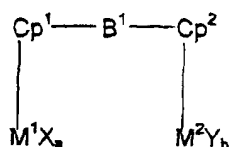
20 C₃-C₂₀亚环烷基，C₁-C₂₀烷基亚甲硅基，C₁-C₂₀卤代亚烷基，C₆-C₂₀芳基亚烷基或C₆-C₂₀芳基亚甲硅基；并且q为0-5的整数；

X和Y是相同的或不同的，并且每一个代表Cp¹或Cp²，C₁-C₂₀烷基，C₃-C₂₀环烷基，C₁-C₂₀烷基甲硅烷基，C₁-C₂₀卤代烷基，C₆-C₂₀芳基，C₆-C₂₀芳烷基，C₆-C₂₀芳基甲硅烷基，C₆-C₂₀烷基芳基，C₁-C₂₀烷氧基，C₁-C₂₀烷基甲硅烷氧基，

25 C₆-C₂₀芳氧基，卤素原子，氨基或四氢硼酸盐基；a和b是由中心金属的氧化数确定的1-5的整数；并且p为1-3的整数。

优选地，式1代表的过渡金属化合物是式3代表的过渡金属化合物，其中p为1：

[式3]



5

其中 M^1 , M^2 , Cp^1 , Cp^2 , B^1 , X , Y , a 和 b 与式1所定义的相同, 并且 p 为1。

在本发明所用的过渡金属化合物的式1中, M^1 和 M^2 优选为元素周期表第IV的元素, 更优选为锆(Zr), 钛(Ti)或铪(Hf)。

- 10 在本发明所用的过渡金属化合物的式1中, Cp^1 和 Cp^2 的环戊二烯结构的配体包括例如环戊二烯基, 茚基或芴基。环戊二烯结构的配体的取代基包括例如 C_1 - C_{20} 烷基, 如甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基和己基; C_3 - C_{20} 环烷基, 例如环丙基, 环丁基, 环戊基和环己基; C_1 - C_{20} 烷基甲硅烷基, 例如甲基甲硅烷基, 二甲基甲硅烷基, 三甲基甲硅烷基, 乙基甲硅烷基, 二乙基甲硅烷基, 三乙基甲硅烷基, 丙基甲硅烷基, 二丙基甲硅烷基, 三丙基甲硅烷基, 丁基甲硅烷基, 二丁基甲硅烷基和三丁基甲硅烷基; C_1 - C_{20} 卤代烷基, 如三氟甲基; C_6 - C_{20} 芳基, 如苯基, 联苯基, 三联苯基, 蔡基, 芴基和苝基; C_6 - C_{20} 芳烷基, 如苯乙基和苯丙基; C_6 - C_{20} 芳基甲硅烷基, 如苯基甲硅烷基, 苯基二甲基甲硅烷基, 二苯基甲基甲硅烷基, 和三苯基甲硅烷基; C_6 - C_{20} 烷芳基, 如甲基苯基, 二甲基苯基, 三甲基苯基, 乙基苯基, 二乙基苯基, 三乙基苯基, 丙基苯基, 二丙基苯基和三丙基苯基; C_1 - C_{20} 烷氧基, 如甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 丁氧基, 戊氧基和己氧基; C_1 - C_{20} 烷基甲硅烷氧基, 如甲基甲硅烷氧基, 二甲基甲硅烷氧基, 三甲基甲硅烷氧基, 乙基甲硅烷氧基, 二乙基甲硅烷氧基和三乙基甲硅烷氧基; C_6 - C_{20} 芳氧基, 如苯氧基, 蔡氧基, 甲基苯氧基, 二甲基苯氧基, 三甲基苯氧基, 乙基苯氧基, 二乙基苯氧基, 三乙基苯氧基, 丙基苯氧基, 二丙基苯氧基和三丙基苯氧基; 卤素原子; 或氨基, 如二甲基氨基, 二乙基氨基, 二丙基氨基, 二丁基氨基, 二苯基氨基和二苝基氨基。在环戊二烯结构具有至少两个取代基的情
- 15
- 20
- 25

况下，所述取代基可以键合到一起形成环化合物。

在本发明中所用的过渡金属化合物的式I中， Cp^1 和 Cp^2 优选为环戊二烯基，甲基环戊二烯基，二甲基环戊二烯基，三甲基环戊二烯基，四甲基环戊二烯基，乙基环戊二烯基，二乙基环戊二烯基，三乙基环戊二烯基，正丙基环戊二烯基，异丙基环戊二烯基，正丁基环戊二烯基，异丁基环戊二烯基，叔丁基环戊二烯基，茚基，甲基茚基，二甲基茚基，三甲基茚基，乙基茚基，二乙基茚基或三乙基茚基。

在本发明所用的过渡金属化合物的式I-1中， B^1 是桥连在 Cp^1 和 Cp^2 之间的二价烃基。作为 B^1 的亚芳基的实例包括亚苯基，亚联苯基，亚三联苯基，亚萘基，亚联二萘基，亚茱萸基，亚蒽基，亚吡啶基，亚联吡啶基，亚三联吡啶基，亚喹啉基，亚哒嗪基(pyridazylene)，亚嘧啶基(pyrimidylene)，亚吡嗪基(pyrazylene)，或亚喹喔啉基。 B^1 的实例包括亚甲基，二甲基亚甲基，二乙基亚甲基，二苯基亚甲基，亚乙基，甲基亚乙基，二甲基亚乙基，三甲基亚乙基，四甲基亚乙基，四乙基亚乙基，四苯基亚乙基，亚丙基，亚丁基，二甲基亚甲硅基，二乙基亚甲硅基，二苯基亚甲硅基，亚环己基或四氟亚乙基。

在本发明所用的过渡金属的式1中， B^1 优选为亚苯基，亚联苯基，亚甲基-4,4'-亚联苯基，1,2-亚乙基-4,4'-亚联苯基，1,3-亚丙基-4,4'-亚联苯基，1,4-亚丁基-4,4'-亚联苯基，亚三联苯基，亚蒽基或亚吡啶基。

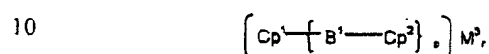
在本发明所用的过渡金属的式1中，X或Y优选包括 Cp^1 或 Cp^2 ， C_6 - C_{20} 芳氧基或卤素原子。更优选地，X和Y中至少一个是环戊二烯基，甲基环戊二烯基，二甲基环戊二烯基，三甲基环戊二烯基，四甲基环戊二烯基，五甲基环戊二烯基，乙基环戊二烯基，二乙基环戊二烯基，三乙基环戊二烯基，正丙基环戊二烯基，异丙基环戊二烯基，正丁基环戊二烯基，异丁基环戊二烯基，叔丁基环戊二烯基，茚基，甲基茚基，二甲基茚基，三甲基茚基，乙基茚基，二乙基茚基，三乙基茚基，苯氧基，萘氧基，甲基苯氧基，二甲基苯氧基，三甲基苯氧基，乙基苯氧基，二乙基苯氧基，三乙基苯氧基，丙基苯氧基，二丙基苯氧基，三丙基苯氧基，氟，氯，溴或碘。键合到中

心金属上的卤素原子的数量取决于中心金属的氧化态。

当式1中的p为1时, 过渡金属化合物是如式I-2所代表的 B^1 -桥连的双核过渡金属化合物; 当p为2时, 过渡金属化合物是三核过渡金属化合物, 其中一个或多个 B^1 连接到 Cp^2 上。

- 5 如果不对其进行具体地限定, 式1代表的过渡金属化合物(A)的制备可以包括, 使所有下列式4, 5和6的化合物同时与式5的化合物反应, 或使式4的化合物与式5的化合物反应, 然后向得到的反应物中加入式6的化合物, 其中式5的化合物可以与式6的化合物相同。

[式4]



其中 Cp^1 , Cp^2 , B^1 和p如上述式1中所定义; M^3 是碱金属, 例如锂(Li), 钠(Na)和钾(K), 铝(Al)或铊(Tl); 而r为1-4的整数;

[式5]



其中H是卤素原子; M^1 , X和a如上述式1中所定义; 和

[式6]



其中H是卤素原子; M^2 , Y和b如上述式1所定义。

备选地, 式3所代表的过渡金属化合物(A)可通过使下列式7和8的化合物反应制得:

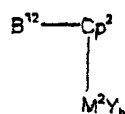
[式7]



其中 Cp^1 , M^1 , X和a如上述式3中所定义; B^{11} 是在反应中能够形成 B^1 的取代基;

和

[式8]



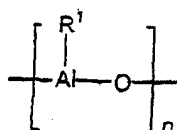
5

其中 Cp^2 , M^2 , Y 和 b 如上述式3中所定义; B^{12} 是在反应中能够形成 B^1 的取代基。

在本发明的聚合催化剂中, 使用铝氧烷化合物, 有机铝化合物或与过渡金属化合物反应而赋予过渡金属化合物以催化活性的大体积化合物作为助催化剂。铝氧烷化合物(B)由下面的式9代表, 并具有线性的, 环形的或网状结构。铝氧烷化合物的具体实例包括甲基铝氧烷, 乙基铝氧烷, 丁基铝氧烷, 己基铝氧烷, 辛基铝氧烷和癸基铝氧烷。

10

[式9]



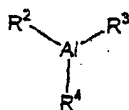
15

其中 R^1 代表 C_1 - C_{10} 烷基; n 为1-70的整数。

在本发明的聚合催化剂中, 用作助催化剂的有机铝化合物(B)由下面的式10代表, 并包括例如三烷基铝, 如三甲基铝, 三乙基铝, 三丁基铝, 三己基铝, 三辛基铝和三癸基铝; 二烷基铝醇盐, 如二甲基铝甲醇盐, 二乙基铝甲醇盐和二丁基铝甲醇盐; 二烷基铝卤化物, 如二甲基铝氯化物, 二乙基铝氯化物和二丁基铝氯化物; 烷基铝二醇盐, 如甲基铝二甲醇盐, 乙基铝二甲醇盐和丁基铝二甲醇盐; 或烷基铝二卤化物, 如甲基铝二氯化物, 乙基铝二氯化物和丁基铝二氯化物。

20

[式10]



25

其中 R^2 , R^3 和 R^4 是相同的或不同的, 并且每一个代表 C_1 - C_{10} 烷基, C_1 - C_{10} 烷氧

基或卤素基团, R^2 , R^3 和 R^4 中的至少一个包括烷基。

在本发明的聚合催化剂中, 与过渡金属化合物反应赋予过渡金属化合物以催化活性的大体积化合物(B)是由下面的式11代表的, 并且包括例如三甲基铵四苯基硼酸盐, 三乙基铵四苯基硼酸盐, 三丙基铵四苯基硼酸盐, 三丁基铵四苯基硼酸盐, 三甲基铵四(五氟苯基)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, 三丁基铵四(五氟苯基)硼酸盐, 苯铵(anilium)四苯基硼酸盐, 苯铵四(五氟苯基)硼酸盐, 四苯基硼酸吡啶鎓, 四(五氟苯基)硼酸吡啶鎓, 四(五氟苯基)硼酸二茂铁鎓, 四苯基硼酸银, 四(五氟苯基)硼酸银, 三(五氟苯基)硼烷, 三(2, 3, 5, 6-四氟苯基)硼烷或三(3, 4, 5-三氟苯基)硼烷。

[式11]

[C][D]

其中C代表质子键合的路易斯碱的阳离子, 或氧化金属或非金属化合物; D是元素周期表第V-XV族元素的化合物, 并且是一种有机物质。

本发明的聚合催化剂的助催化剂, 即铝氧烷化合物, 有机铝化合物或与过渡金属化合物反应而赋予过渡金属化合物以催化活性的大体积化合物, 不局限于上述实例, 在烯烃聚合时可以单独使用或者结合使用。

另一方面, 本发明的聚合催化剂可以负载在载体上, 例如有机或无机化合物, 并且作为负载型催化剂使用。为将催化剂负载在载体上, 可以使用各种方法, 这些方法可以包括: 将主催化剂(A)直接负载在脱水的载体上; 用助催化剂(B)预处理载体, 然后将主催化剂(A)负载在载体上; 将主催化剂(A)负载在载体上, 然后加入助催化剂(B); 或使主催化剂(A)与助催化剂(B)反应, 然后与载体反应。

用于本发明聚合催化剂的载体没有特别的限制, 可以是在表面上具有细孔并具有大的表面积的任何无机化合物。用作载体的无机化合物的实例包括二氧化硅, 氧化铝, 铝土矿, 沸石, $MgCl_2$, $CaCl_2$, MgO , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , BaO , ThO_2 , 或其混合物, 例如, SiO_2-MgO , $SiO_2-Al_2O_3$, SiO_2-TiO_2 , $SiO_2-V_2O_5$, $SiO_2-CrO_2O_3$ 或 SiO_2-TiO_2-MgO 。这些化合物可以含有少量碳

酸盐，硫酸盐或硝酸盐。用作载体的有机化合物的实例可以包括淀粉，环糊精或合成聚合物。

在负载本发明的聚合催化剂时所用的溶剂的实例可以包括脂肪烃，如戊烷，己烷，庚烷，辛烷，壬烷，癸烷，十一碳烷和十二碳烷；芳香烃，
5 例如苯，一氯苯，二氯苯，三氯苯和甲苯；或卤代脂肪烃，如二氯甲烷，三氯甲烷，二氯乙烷和三氯乙烷。在负载方法过程中，这些溶剂单独使用或组合使用。

虽然对在负载本发明聚合催化剂中所用的过渡金属化合物(A)和铝氧烷化合物(B)，有机铝化合物(B)或与过渡金属化合物反应而赋予过渡金属化合物以催化活性的大体积化合物(B)的量没有特别的限制，但(B)与(A)的摩尔
10 比优选为 $1-10^4:1$ ，更优选为 $5 \times 10^2:1$ 。

负载本发明聚合催化剂的温度优选为 $0-120^\circ\text{C}$ ，更优选为 $20-100^\circ\text{C}$ 。

使用本发明聚合催化剂的聚合反应可以以淤浆，液体，气体或本体状态进行。在以液体或淤浆状态聚合的情况下，溶剂或烯烃本身可用作介质，
15 并且用于聚合反应的烯烃可以单独使用或至少两种组合使用。用于聚合反应的溶剂的实例可以包括丁烷，戊烷，己烷，辛烷，癸烷，十二碳烷，环戊烷，甲基环戊烷，环己烷，苯，甲苯，二甲苯，二氯甲烷，氯乙烷，1,2-二氯乙烷和氯苯。这些溶剂可以预定的混合比例组合使用。

在本发明的烯烃聚合中使用的烯烃实例可以包括 C_2-C_{20} α -烯烃，如乙
20 烯，丙烯，1-丁烯，1-戊烯和1-己烯； C_4-C_{20} 二烯烃，如1,3-丁二烯，1,4-戊二烯和2-甲基-1,3-丁二烯； C_3-C_{20} 环烯烃或二烯烃，如环戊烯，环己烯，环戊二烯，环己二烯，降冰片烯和甲基-2-降冰片烯；或非取代的或取代的苯乙烯，取代的苯乙烯具有这样的取代基，例如烷基， C_1-C_{10} 烷氧基，卤素基团，胺基，甲硅烷基或卤代烷基。这些烯烃在聚合反应中可以单独使
25 用或组合使用。

虽然对用于使用本发明聚合催化剂的烯烃聚合反应的过渡金属化合物(A)的量没有特别限定，在聚合反应体系中的中心金属的浓度优选为 $10^{-8}-10^1\text{mol/l}$ ，更优选为 $10^{-7}-10^{-2}\text{mol/l}$ 。

虽然对于本发明烯烃聚合的铝氧烷化合物(B), 有机铝化合物(B) 或与过渡金属化合物反应而赋予过渡金属化合物以催化活性的大体积化合物(B) 的量没有特别的限制, 但(B) 与(A) 的摩尔比优选为 $1-10^6:1$, 更优选为 $1-5 \times 10^4:1$ 。

- 5 本发明烯烃聚合的温度没有特别的限制, 可以是 $-50-200^{\circ}\text{C}$, 优选为 $0-150^{\circ}\text{C}$ 。该烯烃聚合反应可以在间歇式, 半连续式或连续体系中进行, 聚合压力为 $1.0-3,000$ 个大气压, 优选 $2-1,000$ 个大气压。

附图简述

- 10 图1所示为在本发明合成实施例1中制备的化合物的X-射线分子结构;
图2所示为在本发明的合成实施例3中制备的化合物的X-射线分子结构; 和
图3所示为在本发明的合成实施例4中制备的化合物的X-射线分子结构。

15

实施本发明的最佳方式

下面, 将通过下列合成实施例和聚合实施例进一步详细地描述本发明, 这些合成实施例和聚合实施例不意在限制本发明的范围。

20 合成实施例: 合成过渡金属化合物(A)

所有合成是在使用标准Schlenk方法和手套箱方法的惰性(例如氮气或氩气)气氛中进行的。

- 25 为了纯化, 对四氢呋喃(THF), 甲苯和正己烷使用钠-钾合金, 对二乙醚使用钠-二苯甲酮羰游基, 或对二氯甲烷(CH_2Cl_2)使用氢化钙(CaH_2)。在活化的分子筛4A上干燥用于分析有机金属化合物的氘取代的氯仿(CDCl_3)。

可使用一些可商购的化合物而不需进一步纯化, 其实例可包括4, 4-二溴联苯基, 1, 4-二溴苯, 4-溴苄基溴化物, 2, 3, 4, 5-四甲基-2-环戊烯酮, 2, 6-二异丙基苯酚, 正丁基锂(在正己烷中的 2.5M 溶液), 苯基氯化镁(在THF

中的 2.0M溶液), 对甲苯磺酸一水合物(p-TsOH $\cdot$ H₂O), 氯化三甲基硅烷(Me₃SiCl; TMSCl), 三异丙氧基氯化钛(ClTi(OiPr)₃), 环戊二烯基三氯化锆(CpZrCl₃)和五甲基环戊二烯基三氯化钛(Cp $\cdot$ TiCl₃)。

用Bruker Avance 400分光计测定¹H-NMR和¹³C NMR, 并用EA 1110-FISION (CE Instruments)进行元素分析。用Enraf-Nonius CAD4TSB 衍射计分析X-射线分子结构, 并通过在Silicon Graphics Indigo2XZ工作站上的计算机解释。

合成实施例1: 4, 4'-联苯双(2, 3, 4, 5-四甲基环戊二烯基)二(环戊二烯基二氯化锆) ($[4, 4'-(C_5Me_4)_2(C_6H_4)_2][CpZrCl_2]_2$)

10 合成实施例1-1: 4, 4'-双(2, 3, 4, 5-四甲基环戊二烯基)联苯 (4, 4'-(C₅Me₄H)₂(C₆H₄)₂)

将9.36 g (30 mmol) 4, 4'-二溴联苯与40 ml二乙醚混合, 得到一种浆液, 在-30°C下向该浆液中加入24 ml (2当量)正丁基锂。然后将温度升至0°C, 使反应溶液变得透明, 得到一种沉淀物(4, 4'-联苯基二锂盐)。在该温度下, 15 将反应溶液搅拌30分钟以上, 加热至室温并进一步搅拌直至不再形成沉淀物为止。使沉淀物沉降并丢弃上层清液后, 加入30 ml四氢呋喃, 并将反应溶液冷却到-78°C。向该反应溶液中缓慢加入通过将8.29g 2, 3, 4, 5-四甲基-2-环戊烯酮溶解在20ml四氢呋喃中制得的溶液。然后将该反应溶液加热至室温并搅拌过夜, 并加入30 ml饱和氯化铵(NH₄Cl)溶液以终止该反应。

20 从水层分离有机层。再用50ml乙醚从水层萃取产物, 并将乙醚层与前面分离的有机层合并。用无水硫酸镁(MgSO₄)除去合并有机层中的剩余水。过滤除去固体, 蒸发溶剂后得到无色油状产物。

对这样得到的产品不进行纯化, 但在室温下将其溶解在30ml的二氯甲烷中。加入0.1g固态的对甲苯磺酸盐水合物, 立刻得到象牙色的固体产品。25 再搅拌30分钟后, 对该固体产品抽真空至残余少量二氯甲烷, 以便润湿该固体产品。为了进一步沉淀固体产品并溶解未反应的物质, 加入30ml正己烷。用玻璃过滤器分离这样得到的象牙黄色固体产品, 依次分别用30ml的乙醇, 乙醚和正戊烷洗涤, 在真空下干燥得到7.50g(产率: 63%)标题化合

物。

^1H NMR (400.13 MHz, CDCl_3): d 7.61 (d, 4H), 7.30 (d, 4H), 3.22 (q, 2H), 2.08 (s, 6H), 1.94 (s, 6H), 1.87 (s, 6H), 0.99 (s, 6H)。

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.62 MHz, CDCl_3): d 142.3, 140.9, 137.8, 137.5,
5 135.8, 135.2, 128.7, 126.5, 50.0, 14.9, 12.9, 12.0, 11.1。

合成过程列于下面的方案I中。

合成实施例1-2: 4,4'-联苯双(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)二(环戊二烯基二氯化锆) ($[4,4'-(\text{C}_5\text{Me}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2][\text{CpZrCl}_2]_2$)

将0.592g在合成实施例1-1中制得的4,4'-双(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)联苯溶解在20 ml四氢呋喃中。然后向该反应溶液中加入1.2 ml (2当量)正丁基锂。将温度升至室温,搅拌过夜,得到在绿-紫色溶液中的棕色固体产品。将该反应溶液冷却到 -78°C ,并向该反应溶液中加入0.788g (2当量, 3.0 mmol) 环戊二烯基三氯化锆(CpZrCl_3) 在10ml四氢呋喃中的浆液。将该反应溶液升温至室温,并再搅拌1小时,得到黄色溶液,其在搅拌下回流过夜。将这样得到的浅橙色溶液在真空下干燥,向该溶液中加入30ml二氯甲烷以溶解产物。

通过硅藻土层过滤出二氯甲烷溶液,得到浅黄绿色溶液,蒸发掉二氯甲烷得到固体产品,用10ml正己烷/乙醚($v/v = 2/1$)洗涤两次,在真空下干燥得到1.02 g(产率: 80 %)浅黄色标题化合物。

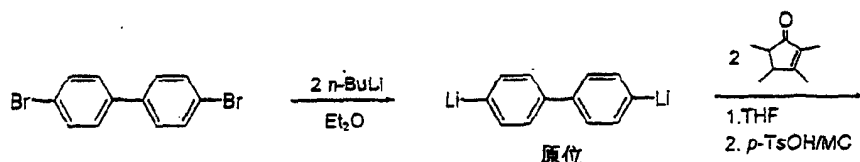
20 ^1H NMR (400.13MHz, CDCl_3): 7.69 (d, 4H), 7.25 (d, 4H), 6.17 (s, 10H), 2.27 (s, 12H), 2.07 (s, 12H)。

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.62 MHz, CDCl_3): 138.9, 133.3, 130.3, 126.8, 126.6, 126.2, 123.7, 116.7, 14.0, 12.3。

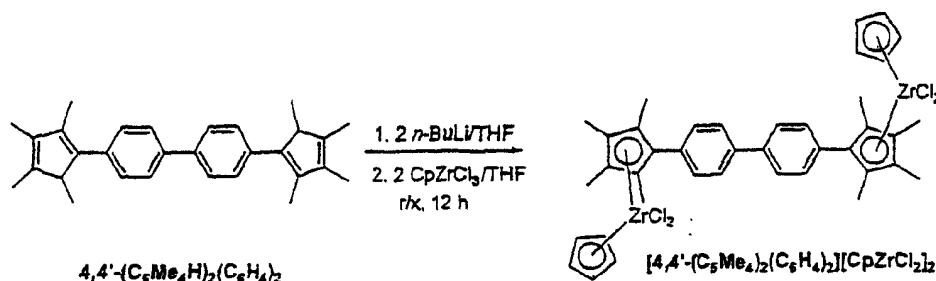
$\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{Cl}_4\text{Zr}_2$ 的分析计算值: C, 56.72; H, 5.00。实测值: C, 56.96; H, 5.89。

合成过程示于下面的方案1中, 4,4'-联苯双(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)二(环戊二烯基二氯化锆)的X-射线分子结构示于图1中。

[方案1]



5



10

合成实施例2: 4,4'-联苯双(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)二(三氯化钛) ([4,4'-(C₅Me₄)₂(C₆H₄)₂][TiCl₃]₂)

按照与合成实施例1—2中所述的相同方式, 将1.97g (5.0 mmol) 的4,4'-
 15 双(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)联苯与2当量正丁基锂反应。将这样得到的
 4,4'-双(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)联苯二锂盐转变成在20ml 四氢呋喃中
 的浆液, 并加入到20ml 的含有2当量三异丙氧基氯化钛(ClTi(OiPr)₃)的四氢
 呋喃溶液中。将该反应溶液升温到室温, 并再搅拌3小时。蒸发掉四氢呋喃
 后, 加入30ml 二氯甲烷以溶解反应产物。通过硅藻土层过滤出二氯甲烷溶
 液, 除去固体副产物, 得到浅绿色溶液。然后将过量的氯化三甲基硅烷
 20 ((CH₃)₃SiCl, 3当量, 11ml) 加入到0°C 的溶液中。将该溶液升温到室温并搅
 拌, 观察到红色沉淀物是缓慢形成的。搅拌该反应溶液过夜后, 蒸发二氯
 甲烷至微湿固体产品, 用20ml 正己烷/乙醚(v/v = 2/1)洗涤两次, 并在真
 空下干燥, 得到1.20 g (产率: 34 %) 猩红色细晶体状的标题化合物。

¹H NMR (400.13MHz, CDCl₃): 7.70 (d, 4H), 7.46 (d, 4H), 2.51 (s,
 25 12H), 2.44 (s, 12H)。

合成过程示于下面的方案2中。

合成实施例3: 4,4'-联苯双(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)二(2,6-二
 异丙基苯氧基二氯化钛) ([4,4'-(C₅Me₄)₂(C₆H₄)₂][Ti(O-2,6-iPr₂Ph)Cl₂]₂)

将0.351g(0.5mmol)在合成实施例2中制得的4,4'-联苯双(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)二(三氯化钛)和0.184g(2当量)2,6-二异丙基苯酚锂盐加入到同一反应器中。在-78°C加入20 ml四氢呋喃后,将反应溶液缓慢升温到室温,并再搅拌6小时。蒸发四氢呋喃后,用二氯甲烷萃取反应产物,并
5 通过通过硅藻土垫除去副产物。蒸发二氯甲烷至10ml。向该浓缩的溶液中加入20ml正己烷以引起相分离,并冷却到-20°C,得到0.271 g(产率:55%)红色晶体状的标题化合物。

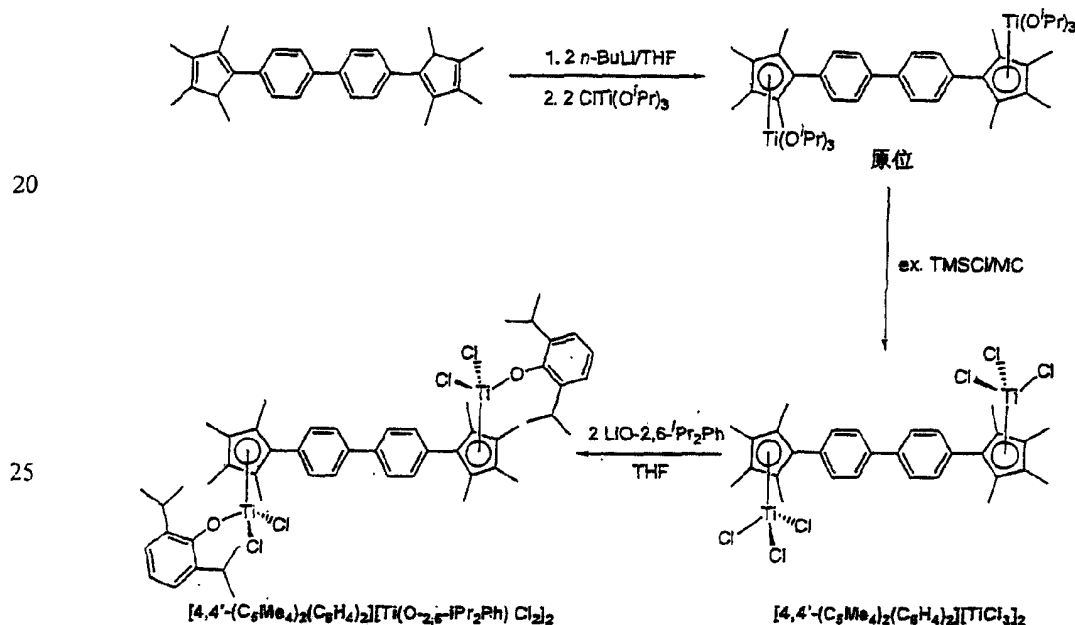
^1H NMR (400.13MHz, CDCl_3): 7.66 7.58 (m, 8H), 7.01 6.98 (m, 6H), 3.03(sept, 4H), 2.33(s, 12H), 2.28(s, 12ff), 1.04(d, 24H)。

10 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.62 MHz, CDCl_3): 159.9, 139.9, 139.6, 136.2, 133.6, 132.3, 131.1, 130.9, 126.8, 123.6, 123.2, 26.8, 23.8, 14.0, 13.3。

$\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{Ti}_2$ 的分析计算值: C, 65.87; H, 6.76。实测值: C, 66.14; H, 7.27。

合成路线示于下面的方案2中, 4,4'-联苯双(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)二(2,6-二异丙基苯氧基二氯化钛)的X-射线分子结构示于图2中。
15

[方案2]



合成实施例4: 1,2-双[4-{(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)(环戊二烯基)二氯化锆}苯基]乙烷 ($1,2-[4-\{(C_5Me_4)CpZrCl_2\}C_6H_4]_2(CH_2CH_2)$)

合成实施例4-1: 1,2-二(4-溴苯基)乙烷 ($1,2-(BrC_6H_4)_2(CH_2CH_2)$)

- 将4.718g (20.0 mmol) 1,4-溴苯溶解在30ml乙醚中,并将该溶液冷却到0°C。用注射器向该溶液中滴入8.4ml (1.1当量, 21 mmol)的正丁基锂。将该溶液在0°C搅拌20分钟,并冷却到-78°C以形成白色沉淀物。使沉淀物沉降并弃去上清液后,将沉淀物溶解在-78°C的30ml四氢呋喃(THF)中。在另一个烧瓶中,将4.998 g(20.0 mmol)4-溴苄基溴化物溶解在20ml的THF中,并用滴管将得到的溶液滴到沉淀物溶液中。将该混合溶液缓慢升温到室温,并再搅拌6小时,形成浅黄棕色的溶液并终止反应。加入适量的饱和氯化铵水溶液后,用50 ml(x 3)乙醚萃取有机层,无水硫酸镁干燥,然后过滤。在旋转蒸发仪上除去溶液中的溶剂,并进行分离得到2.890 g (产率:85 %)白色固体产品。

^1H NMR (400.13 MHz, $CDCl_3$): 7.36(d, 4H), 6.96 (d, 4H), 2.82 (s, 4H)。

- 合成实施例4-2: 1,2-二[4-(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)苯基]乙烷 ($1,2-[4-(C_5Me_4H)_2C_6H_4]_2(CH_2CH_2)$)

- 将3.400g (10 mmol)在合成实施例4-1中制得的1,2-二(4-溴苯基)乙烷溶解在50 ml乙醚中,并将该溶液冷却到0°C。用注射器向该溶液中滴入8.4 ml (2.1当量, 21mmol)正丁基锂。该溶液在0°C搅拌1小时,缓慢升温至室温,然后再搅拌2小时,形成白色沉淀物。使沉淀物沉降并弃去上清液后,将沉淀物溶解在-78°C的30ml THF中。在另一个烧瓶中,将2.764 g(20.0 mmol) 2,3,4,5-四甲基-2-环戊烯酮与20 ml THF混合,用滴管将该得到的溶液滴入沉淀物溶液中。将该混合溶液缓慢升温到室温,并再搅拌6小时,形成浅黄色溶液。加入适量的饱和氯化铵水溶液后,用50 ml(x 3)乙醚萃取有机层,无水硫酸镁干燥,然后过滤。在旋转蒸发仪上除去溶液中的溶剂,得到黄色的粘性油。将该油溶解在50ml二氯甲烷中,然后在室温下与催化量(0.1g)的对甲苯磺酸盐水合物一起搅拌2小时,形成微黄色固体。在旋转蒸

发仪上蒸发溶剂直至固体是湿润的为止, 用30ml 己烷洗涤该固体, 并过滤。用30 ml (x 3) 无水乙醇和 30 ml (x 2) 戊烷洗涤该微黄色固体, 并在真空下干燥, 得到2.825g(产率: 67 %)微黄色固体。

^1H NMR (400.13 MHz, CDCl_3): 7.18(m, 8H), 3.17(q, 2H), 2.93(m, 4H),
5 2.02(s, 6H), 1.91(s, 6H), 1.85(s, 6H), 0.95(d, 6H)。

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.62 MHz, CDCl_3): 142.7, 140.4, 139.0, 136.7, 135.0, 134.8, 128.4, 128.1, 50.1, 37.6, 14.9, 12.7, 11.9, 11.1。

合成实施例4-3: 1,2-双[4-{(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)(环戊二烯基)二氯化锆}苯基]乙烷(1,2-[4-{(C₅Me₄)CpZrCl₂}C₆H₄]₂(CH₂CH₂))

10 将0.422g (1.0 mmol)在合成实施例4-2中制得的1,2-二[4-(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)苯基]乙烷溶解在30 ml的THF中, 并将该溶液冷却到-78°C。用注射器向该溶液中滴入1.0ml (2.5当量, 2.5mmol)正丁基锂。将该溶液缓慢升温到室温, 并搅拌4小时, 形成微黄色沉淀物。在另一个烧瓶中, 将0.525g(2.0 mmol)环戊二烯基三氯化锆溶解在20 ml的THF中, 并在-78 °C下
15 用滴管将得到的溶液缓慢滴入沉淀物溶液中。将该混合溶液缓慢升温至室温, 并再搅拌24小时, 形成微黄色透明的溶液。在真空下干燥该溶液以蒸发溶剂, 得到一种固体, 将其溶解在甲苯中, 并通过硅藻土基过滤器除去残余的LiCl。在真空下干燥得到的溶液, 并在加入适量的戊烷后, 冷却得到0.642 g (产率: 73 %)的微黄色固体。

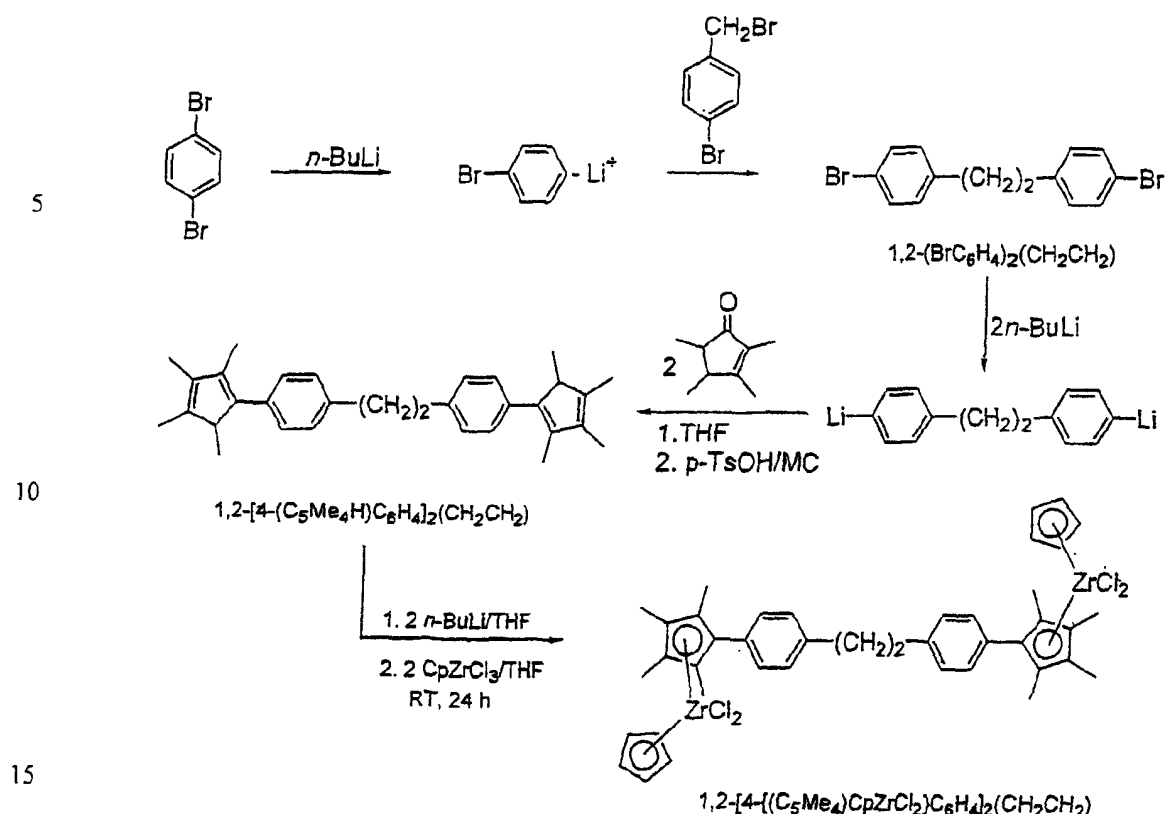
20 ^1H NMR (400.13 MHz, CDCl_3): 7.20 (d, 4H), 7.05 (d, 4H), 6.13 (s, 10H), 2.99 (s, 4H), 2.22 (s, 12H), 2.05 (s, 12H)。

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.62 MHz, CDCl_3): 140.6, 131.7, 129.7, 128.5, 126.5, 126.1, 124.2, 116.7, 37.3, 13.9, 12.3。

$\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{Cl}_4\text{Zr}_2$ 的分析计算值: C, 57.65; H, 5.30。实测值: C, 57.96; H,
25 5.81。

该合成过程示于下面的方案3中, 1,2-双[4-{(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)(环戊二烯基)二氯化锆}苯基]乙烷的X-射线分子结构示于图3中。

[方案3]



合成实施例5: 1,2-双[4-{(3,4-二甲基环戊二烯基)(环戊二烯基)二氯化锆}苯基]乙烷(1,2-[4-{(C₅Me₂H₂)CpZrCl₂}C₆H₄]₂(CH₂CH₂))

20 合成实施例5-1: 1,2-双[4-(3,4-二甲基环戊二烯基)苯基]乙烷(1,2-[4-(C₅Me₂H₃)C₆H₄]₂(CH₂CH₂))

将3.400g(10 mmol)在合成实施例4-1中制得的1,2-二(4-溴苯基)乙烷溶解在50 ml乙醚中,并将该溶液冷却到0 °C。用注射器将8.4 ml(2.1当量,21 mmol)的正丁基锂滴入该溶液中。将该溶液在0 °C搅拌1小时,缓慢升温至室温,然后再搅拌2小时,形成白色沉淀物。使沉淀物沉降并弃去上清液后,

25 在-78 °C将沉淀物溶于30ml的THF中。在另一个烧瓶中,将2.183g(20.0 mmol)3,4-二甲基-2-环戊烯酮与20ml的THF混合,用滴管将该得到的溶液缓慢滴入沉淀物溶液中。将该混合溶液缓慢升温至室温,并再搅拌6小时,形成浅黄色溶液。加入适量的饱和氯化铵水溶液终止反应后,用50 ml(x 3)乙醚

萃取有机层，用无水硫酸镁干燥，然后过滤。在旋转蒸发仪上除去溶液中的溶剂，得到微黄色粘性油。将该油溶解于50 ml二氯甲烷中，并与催化量(0.1 g)的对甲苯磺酸盐水合物混合。得到的溶液在室温下搅拌2小时，形成浅棕色的固体。在旋转蒸发仪上蒸发溶剂直至固体是湿润的为止，用30ml
5 己烷洗涤该固体并过滤。用30 ml(x 3)无水乙醇和30 ml(x 2)戊烷洗涤固体，并在真空下干燥，得到2.314 g(产率：63 %)象牙色的固体。

^1H NMR (400.13 MHz, CDCl_3): 7.35 (d, 4H), 7.09 (d, 4H), 6.60 (s, 2H), 3.24 (s, 4H), 2.86 (s, 4H), 1.96 (s, 6H), 1.87 (s, 6H)。

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.62 MHz, CDCl_3): 142.4, 139.7, 135.5, 135.4, 134.2,
10 131.0, 128.6, 124.5, 45.3, 37.6, 13.4, 12.6。

合成实施例5-2: 1,2-双[4-{(3,4-二甲基环戊二烯基)(环戊二烯基)二氯化锆}苯基]乙烷(1,2-[4-{(C₅Me₂H₂)GpZrCl₂}C₆H₄]₂(CH₂CH₂))

将0.367g(1.00mmol)在合成实施例5-1中制得的1,2-双[4-(3,4-二甲基环戊二烯基)苯基]乙烷溶解于30 ml的THF中，并将该溶液冷却到-78°C。用
15 注射器向该溶液中滴入1.0 ml(2.5当量, 2.5mmol)的正丁基锂。将该溶液缓慢升温到室温，并再搅拌4小时，形成象牙色的沉淀物。在另一个烧瓶中，将0.525g(2.0mmol)环戊二烯基三氯化锆溶解于20ml的THF中，在-78°C用滴管将得到的溶液缓慢滴入沉淀物溶液中。将该混合溶液缓慢升温至室温，并再搅拌24小时，形成浅黄色溶液。在真空下蒸发溶剂后，将这样得到的
20 固体溶解于甲苯中，并通过硅藻土基过滤器除去残余的LiCl。在真空下干燥得到的溶液，加入适量的戊烷后，冷却得到0.572 g(产率：70 %)浅黄色固体。

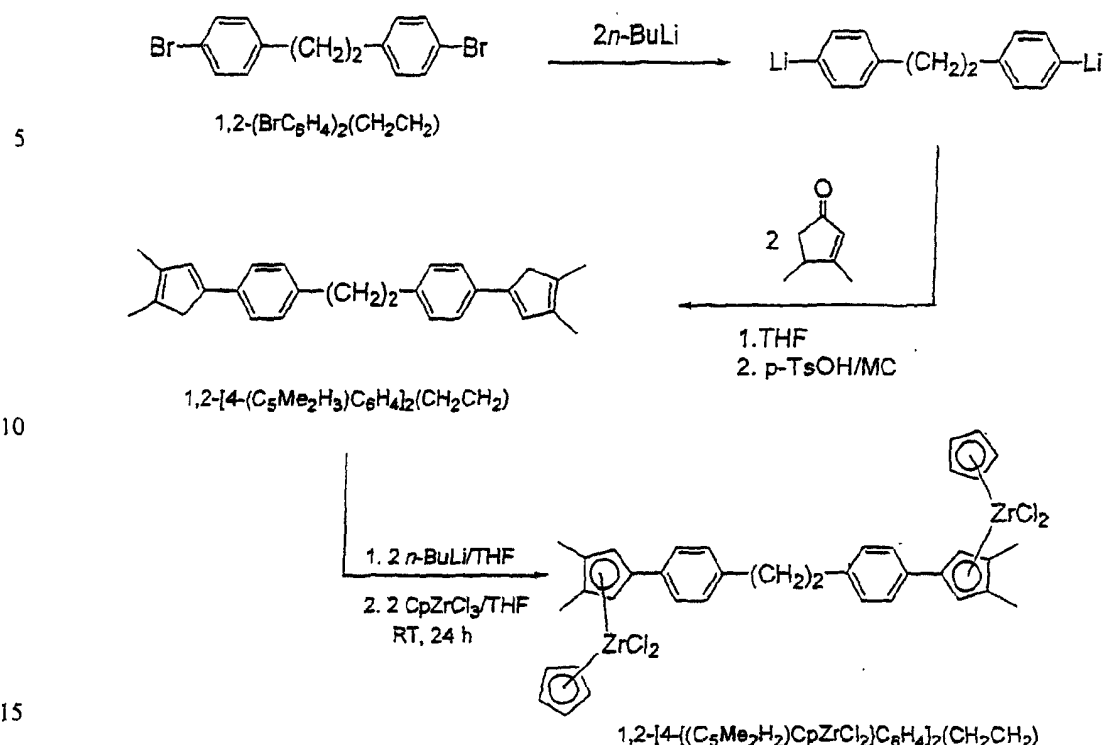
^1H NMR (400.13 MHz, CDCl_3): 7.35 (d, 4H), 7.12 (d, 4H), 6.50 (s, 4H), 6.11(s, 10H), 2.97(s, 4H), 2.14(s, 12H)。

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.62 MHz, CDCl_3): 140.8, 131.4, 129.4, 128.2, 125.1,
25 124.5, 116.5, 114.0, 37.3, 13.8。

C₃₈H₃₈Cl₄Zr₂的分析计算值：C, 55.74; H, 4.68。实测值：C, 56.98; H, 5.18。

该合成过程示于下面的方案4中。

[方案4]



合成实施例：负载型催化剂

将20ml 甲苯加入到1g在800℃的氮气气氛中煅烧了12个小时的二氧化硅 (Grace Davison #2412) 中。在室温下加入2.38 ml (11.16 mmol) 甲基铝氧烷 (MMAO, Witco AL 5100/30T), 并将得到的溶液搅拌10分钟。加入0.09 g (0.11 mmol) 在合成实施例1中制得的4,4'-联苯双(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)二(环戊二烯基二氯化锆), 将该溶液搅拌1小时, 停止反应后, 在室温下蒸发甲苯。用过量的甲苯洗涤这样得到的负载的催化剂, 在室温下完全蒸发残余的甲苯, 得到浅黄绿色、自由流动的、固体状态的负载型催化剂, 然后将其在50℃干燥30分钟以上。

比较合成实施例：负载型催化剂

除了使用0.032g双(环戊二烯基锆)二氯化物(Cp_2ZrCl_2)代替0.09g 4,4'-联苯双(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)二(环戊二烯基二氯化锆)外, 按

照与负载型催化剂的合成实施例中相同的方式进行操作。

聚合实施例

使用非负载型催化剂的聚合实施例

在密闭的高压釜中注入给定量的氢、1-己烯和催化剂后，在预定的乙
5 烯压力下进行所有聚合反应。用凝胶渗透色谱(GPC, PLGPC220)测定这样得
到的聚合物的分子量和分子量分布，并用差示扫描量热计(DSC, TA
Instruments)测定熔点。

聚合实施例1

在将氮气引入到内部容积为2升的不锈钢高压釜中并加入600 ml 甲苯
10 后，相继加入2 mmol 甲基铝氧烷(MAO (Witco, TA 022581bHP)) (基于铝原
子) 和0.5 μ mol 在合成实施例1中制得的4, 4'-联苯双(2, 3, 4, 5-四甲基环戊
二烯基)二(环戊二烯基二氯化锆)。将该溶液加热到60°C，在引入乙烯气
体之后，在70°C、总压力为6 bar.g下进行1小时聚合反应。加入50 ml 的10%
HCl/MeOH以终止聚合反应，用过量的甲醇洗涤这样得到的聚合物，并在真
15 空下于60°C干燥15小时。该聚合结果示于表1中。

聚合实施例2

除了引入0.03巴氢气用于聚合反应外，按照与聚合实施例1所述的相同
方式进行乙烯聚合的程序。

聚合实施例3

20 除了引入0.1巴氢气用于聚合反应外，按照与聚合实施例1所述的相同
方式进行乙烯聚合的程序。

聚合实施例4

除了引入0.4巴氢气用于聚合反应外，按照与聚合实施例1所述的相同
方式进行乙烯聚合的程序。

聚合实施例5

25 除了引入1.2巴氢气用于聚合反应外，按照与聚合实施例1所述的相同
方式进行乙烯聚合的程序。

聚合实施例6

除了加入10ml的1-己烯用于聚合反应外，按照与聚合实施例1所述的相同方式进行乙烯聚合的程序。

聚合实施例7

除了加入30ml的1-己烯用于聚合反应外，按照与聚合实施例1所述的相同方式进行乙烯聚合的程序。

聚合实施例8

除了加入50ml的1-己烯用于聚合反应外，按照与聚合实施例1所述的相同方式进行乙烯聚合的程序。

聚合实施例9

除了引入0.1巴的氢气和30ml的1-己烯用于聚合反应外，按照与聚合实施例1所述的相同方式进行乙烯聚合的程序。

聚合实施例10

除了使用600ml正己烷作为代替甲苯的溶剂外，按照与聚合实施例1所述的相同方式进行乙烯聚合的程序。

聚合实施例11

除了聚合温度为60℃外，按照与聚合实施例10所述的相同方式进行乙烯聚合的程序。

聚合实施例12

除了聚合温度为80℃外，按照与聚合实施例10所述的相同方式进行乙烯聚合的程序。

聚合实施例13

除了聚合温度为90℃外，按照与聚合实施例10所述的相同方式进行乙烯聚合的程序。

聚合实施例14

除了使用在合成实施例2中制得的4,4'-联苯双(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)二(三氯化钛)代替4,4'-联苯双(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)二(环戊二烯基二氯化锆)外，按照与聚合实施例1所述的相同方式进行乙烯聚合的程序。

聚合实施例15

除了使用在合成实施例3中制得的4,4'-联苯双(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)二(2,6-二异丙基苯氧基二氯化钛)代替4,4'-联苯双(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)二(环戊二烯基二氯化锆)外,按照与聚合实施例1所述的相同方式进行乙烯聚合的程序。

聚合实施例16

除了使用在合成实施例4中制得的1,2-双[4-{(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)(环戊二烯基)二氯化锆}苯基]乙烷代替4,4'-联苯双(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)二(环戊二烯基二氯化锆)外,按照与聚合实施例1所述的相同方式进行乙烯聚合的程序。

聚合实施例17

除了使用600ml正己烷作为代替甲苯的溶剂外,按照与聚合实施例16所述的相同方式进行乙烯聚合的程序。

聚合实施例18

除了引入0.1巴氢气用于聚合反应外,按照与聚合实施例17所述的相同方式进行乙烯聚合的程序。

聚合实施例19

除了引入0.4巴氢气用于聚合反应外,按照与聚合实施例17所述的相同方式进行乙烯聚合的程序。

聚合实施例20

除了引入1.2巴氢气用于聚合反应外,按照与聚合实施例17所述的相同方式进行乙烯聚合的程序。

聚合实施例21

除了聚合温度为60℃外,按照与聚合实施例17所述的相同方式进行乙烯聚合的程序。

聚合实施例22

除了聚合温度为80℃外,按照与聚合实施例17所述的相同方式进行乙烯聚合的程序。

聚合实施例23

除了聚合温度为90℃外，按照与聚合实施例17所述的相同方式进行乙烯聚合的程序。

聚合实施例25

- 5 除了使用在合成实施例5中制得的1,2-双[4-{(3,4-二甲基环戊二烯基)(环戊二烯基)二氯化锆}苯基]乙烷代替4,4'-联苯双(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)二(环戊二烯基二氯化锆)外，按照与聚合实施例1所述的相同方式进行乙烯聚合的程序。

比较聚合实施例1

- 10 除了使用1.0μmol的双(环戊二烯基)二氯化锆(Cp_2ZrCl_2)代替4,4'-联苯双(2,3,4,5-四甲基环戊二烯基)二(环戊二烯基二氯化锆)外，按照与聚合实施例1所述的相同方式进行乙烯聚合的程序。

比较聚合实施例2

- 15 除了使用正己烷代替甲苯外，按照与比较聚合实施例1所述的相同方式进行乙烯聚合的程序。

比较聚合实施例3

除了使用五甲基环戊二烯基三氯化钛(CpTiCl_3)代替双环戊二烯基二氯化锆外，按照与比较聚合实施例1所述的相同方式进行乙烯聚合的程序。

使用负载型催化剂的聚合实施例

- 20 在将氮气引入到内部容积为2升的不锈钢高压釜中并加入600 ml正己烷后，相继加入2 mmol三乙基铝和0.05mol在负载型催化剂的合成实施例中制得的负载型催化剂。将该溶液加热到60℃，在引入乙烯气体之后，在70℃、总压力为6 bar.g下进行1小时聚合反应。加入50 ml的10% HCl/MeOH以终止聚合反应，用过量的甲醇洗涤这样得到的聚合物，并在真空下于60℃干燥15
25 小时。该聚合结果示于表2中。

使用负载型催化剂的比较聚合实施例

除了采用在负载型催化剂的比较合成实施例中制得的负载型催化剂外，按照与采用负载型催化剂的聚合实施例中所述的相同方式进行乙烯聚

合的程序。该聚合结果列于表2中。

[表1]使用非负载型催化剂的聚合结果

		催化剂	溶剂	氢气 (巴)	1-己烯 (ml)	活性*	C	D	E
A ^a	1	合成实施例1	T ^c	0	0	47.2	828	2.68	138.5
	2	合成实施例1	T	0.03	0	73.6	101	3.76	136.9
	3	合成实施例1	T	0.1	0	51.0	55.5	5.46	136.6
	4	合成实施例1	T	0.4	0	49.1	34.3	9.17	133.4
	5	合成实施例1	T	1.2	0	30.2	65.4	53.0	127.9
	6	合成实施例1	T	0	10	20.8	721	3.35	131.8
	7	合成实施例1	T	0	30	64.1	661	2.29	125.7
	8	合成实施例1	T	0	50	41.5	552	3.41	122.6
	9	合成实施例1	T	0.1	30	90.6	237	2.91	126.8
	10	合成实施例1	H ^d	0	0	26.4	712	2.97	141.0
	11	合成实施例1	H	0	0	24.5 ^f	916	2.52	135.3
	12	合成实施例1	H	0	0	24.5 ^g	586	2.53	139.1
	13	合成实施例1	H	0	0	9.43 ^h	391	3.10	137.5
	14	合成实施例2	T	0	0	6.5	457	2.82	136.1
	15	合成实施例3	T	0	0	7.8	528	3.01	136.7
	16	合成实施例4	T	0	0	45.1	1,250	2.57	140.0
	17	合成实施例4	H	0	0	25.1	1,089	2.42	137.7
	18	合成实施例4	H	0.1	0	24.1	172	4.6	136.0
	19	合成实施例4	H	0.4	0	20.8	138	7.5	136.0
	20	合成实施例4	H	1.2	0	20.8	80	11.0	133.6
	21	合成实施例4	H	0	0	24.3 ^f	1,320	2.48	140.5
	22	合成实施例4	H	0	0	23.8 ^g	607	2.52	139.6
	23	合成实施例4	H	0	0	11.3 ^h	412	2.61	137.8
	24	合成实施例5	T	0	0	46.2	1,137	2.8	140.5
B ^b	1	Cp ₂ ZrCl ₂	T	0	0	38.7	241	2.12	139.9
	2	Cp ₂ ZrCl ₂	H	0	0	16.0	384	3.76	139.3
	3	CpTiCl ₃ ⁱ	T	0	0	3.5	103	2.75	136.1
A: 实施例 B: 比较例 C: 分子量(Mw) (x10 ⁻³) D: 分子量分布(Mw/Mn) E: 聚合物的熔点(°C) a: 聚合条件: P(乙烯), 6巴; Tp 70°C; tp, 1h; [催化剂] 0.5μmol; [Al]/[Zr], 2000 b: [催化剂], 1.0 μmol; [Al]/[Zr], 2000 c: T, 600ml 甲苯 d: H, 600ml 正己烷 e: 活性, (10 ³ kg 聚合物)/(Zr的mol数)·h f: Tp, 60°C g: Tp, 80°C h: Tp, 90°C i: 活性, (10 ³ kg 聚合物)/(Ti的mol数)·h									

[表2]使用负载型催化剂的聚合结果

	负载型催化剂	溶剂	氢气(巴)	1-己烯 (ml)	活性 ^b	C	D	E
A ^a	合成实施例	H ^c	0	0	1.8	652	3.85	138.5
B	比较例	H	0	0	0.8	92.3	3.52	136.9

A: 实施例
 B: 比较例
 C: 分子量(Mw) (x10⁻³)
 D: 分子量分布(Mw/Mn)
 E: 聚合物的熔点(°C)
 a: 聚合条件: P(乙烯), 6巴; Tp 70°C; tp, 1h; [负载型催化剂] 0.05g; TEA, 2mmol
 b: 活性, (聚合物的kg数)/(催化剂的g数)·h
 c: H, 600ml正己烷

工业应用性

- 如上所述, 根据本发明用于烯烃聚合的催化剂包含作为主催化剂的过渡金属化合物, 该过渡金属化合物含有作为中心金属的元素周期表第III族至第X族的至少两种金属原子, 及桥连在这两种金属原子之间的具有环戊二烯结构的配体; 和作为助催化剂的铝氧烷化合物、有机铝化合物或与过渡金属化合物反应而赋予过渡金属化合物以催化活性的大体积化合物。由此可有效地生产具有各种分子量和各种分子量分布的聚烯烃。

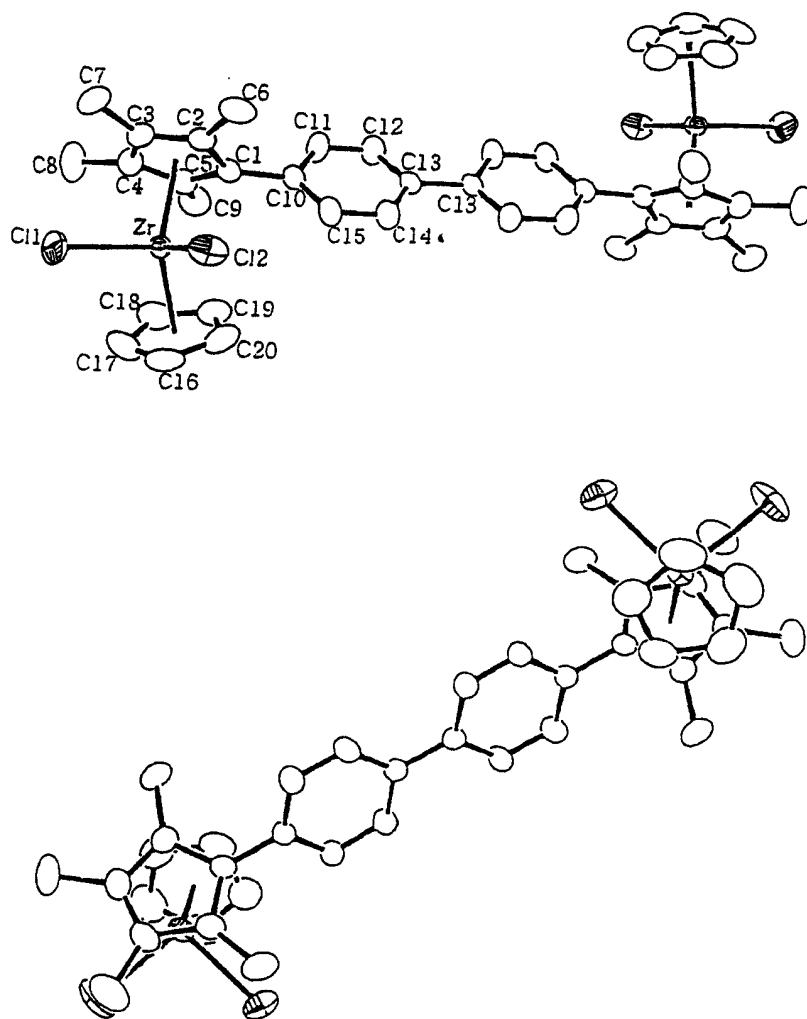


图 1

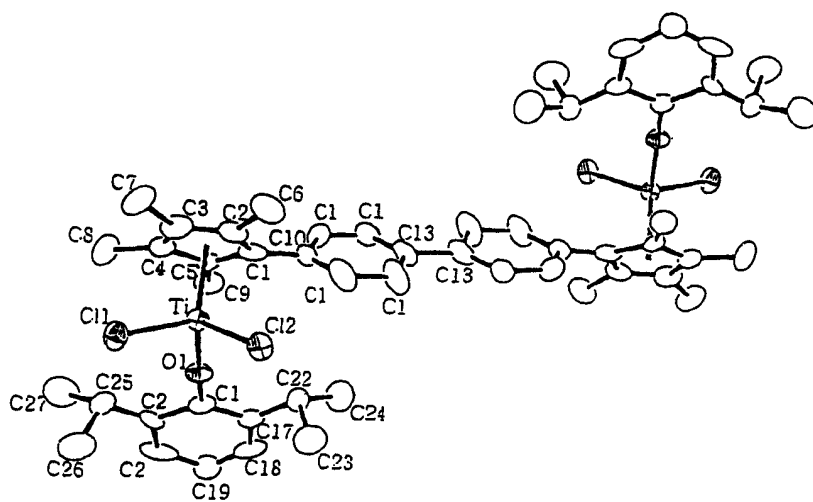


图 2

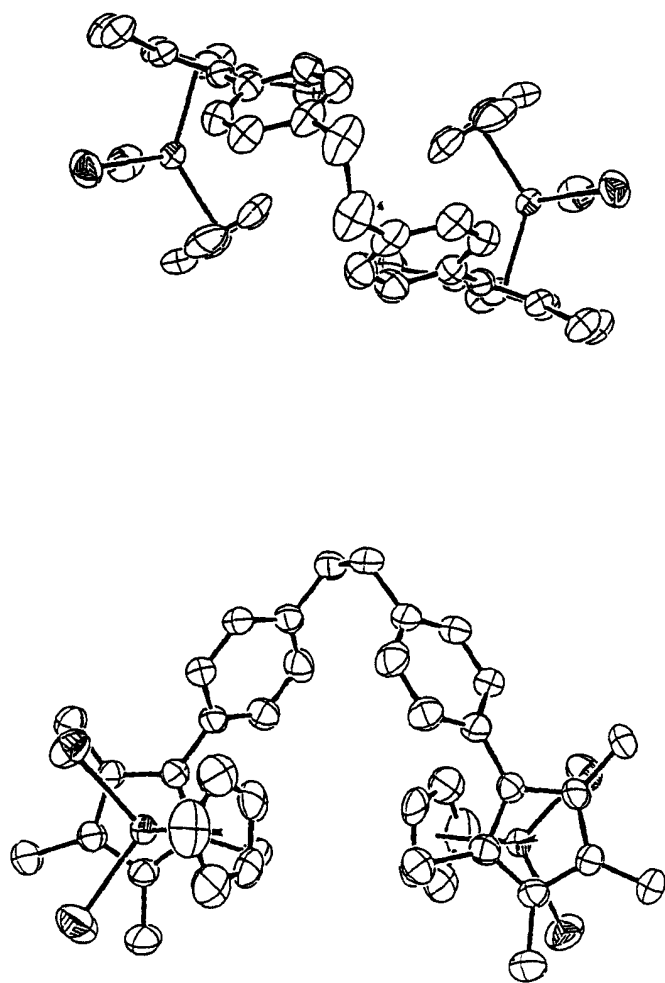


图 3