

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08K 5/34

C08K 5/35 C08L 79/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00101987.2

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1151197C

[22] 申请日 2000.2.1 [21] 申请号 00101987.2

[30] 优先权

[32] 1999. 2. 1 [33] EP [31] 99810079.6

[71] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 F·古古穆斯

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

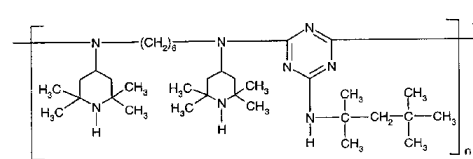
代理人 邵 红 王其灏

权利要求书 7 页 说明书 37 页

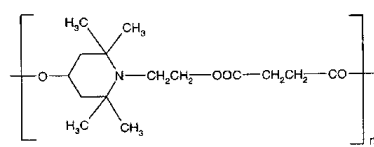
[54] 发明名称 稳定的茂金属聚烯烃

[57] 摘要

一种含有以下组分的组合物 I) 通过在茂金属催化剂上聚合制备的聚烯烃, 和 II) 稳定剂混合物, 它含有例如右式, 其中 n_1 和 n_2 是 2-25 的数。



和



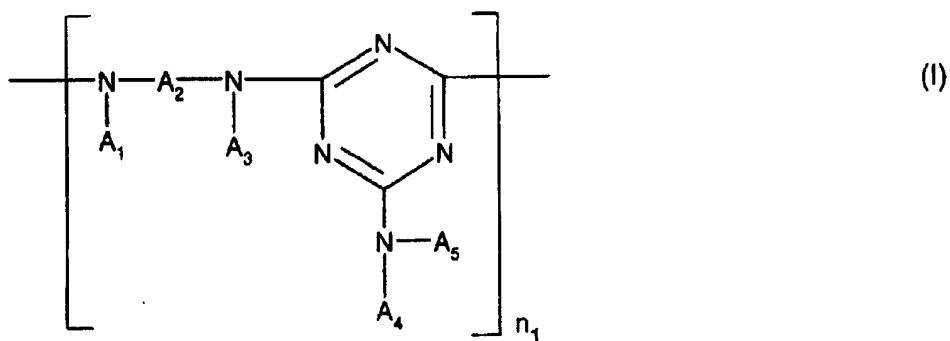
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种含有以下组分的组合物

I) 通过在茂金属催化剂上聚合制备的聚烯烃, 和

5 II) 含有两种不同的选自以下组分 a)、b) 和 c) 的组分的稳定剂混合物;

组分 a) 是至少一种式 (I) 的化合物



10 其中

A₁、A₃、A₄ 和 A₅ 彼此独立地为氢、C₁-C₁₂ 烷基、C₅-C₁₂ 环烷基、C₁-C₄ 烷基取代的 C₅-C₁₂ 环烷基、苯基、-OH 和/或 C₁-C₁₀ 烷基取代的苯基、C₇-C₉ 苯基烷基、其苯基上被 -OH 和/或 C₁-C₁₀ 烷基取代的 C₇-C₉ 苯基烷基; 或式 (II) 的基团,

15



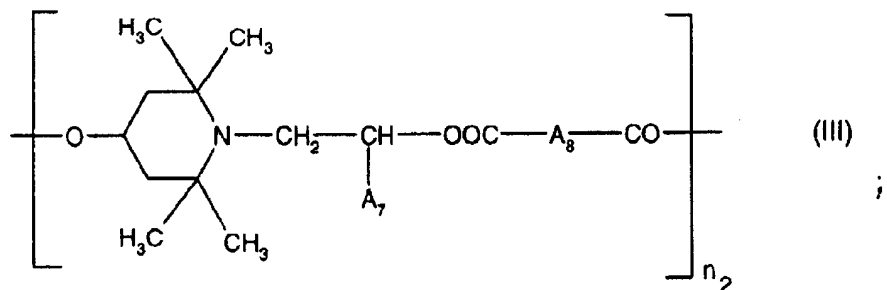
A₆ 为氢、C₁-C₈ 烷基、O、-OH、-CH₂CN、C₁-C₁₈ 烷氧基、C₅-C₁₂ 环烷氧基、C₃-C₆ 链烯基、其苯基上被 1、2 或 3 个 C₁-C₄ 烷基取代或未取代的 C₇-C₉ 苯基烷基; 或 C₁-C₈ 酰基,

20 A₂ 是 C₂-C₁₈ 亚烷基、C₅-C₇ 亚环烷基或 C₁-C₄ 亚烷基二(C₅-C₇ 亚环烷基), 或基团 A₁、A₂ 和 A₃ 与连接它们的氮原子形成一个 5-10 元的杂环, 或 A₄ 和 A₅ 与连接它们的氮原子形成一个 5-10 元的杂环,

n_1 是 2-50 的数, 并且

基团 A_1 、 A_3 、 A_4 和 A_5 中至少一个是式 (II) 的基团;

组分 b) 是至少一种式 (III) 的化合物



5

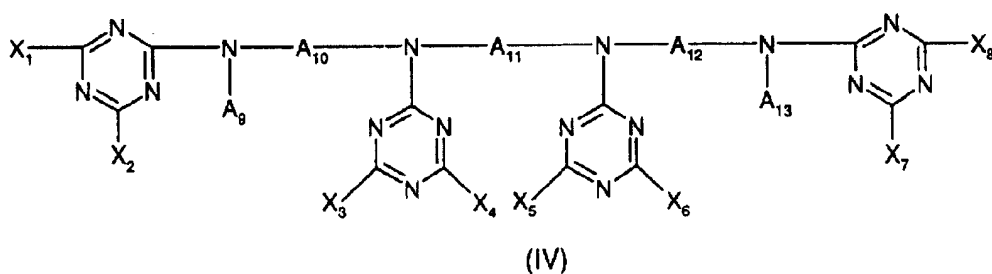
其中 A_7 是氢或 C_1 - C_4 烷基,

A_8 是个直接键或 C_1 - C_{10} 亚烷基

n_2 是 2-50 的数, 并且

组分 c) 是至少一种式 (IV) 的化合物

10



其中 A_9 和 A_{13} 彼此独立地为氢或 C_1 - C_{12} 烷基,

A_{10} 、 A_{11} 和 A_{12} 彼此独立地为 C_2 - C_{10} 亚烷基,

X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 和 X_8 彼此独立地为式 (V) 的基团

15



其中 A_{14} 是氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_5 - C_{12} 环烷基、 C_1 - C_4 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基、苯基、-OH 和/或 C_1 - C_{10} 烷基取代的苯基、 C_7 - C_9 苯基烷基、其苯

基上被-OH 和/或 C_1-C_{10} 烷基取代的 C_7-C_9 苯基烷基; 或如上定义的式 (II) 的基团, 并且

A_{15} 同 A_8 的一个含义;

条件是当稳定剂混合物含有 a) 和 b) 两个组分时, 基团 $-N(A_4)(A_5)$ 不含
5 环烷基。

2. 根据权利要求 1 的组合物, 其中 A_6 和 A_{15} 彼此独立地为氢或 C_1-C_4 烷基。

3. 根据权利要求 1 的组合物, 其中

A_1 、 A_3 、 A_4 和 A_5 彼此独立地为氢、 C_1-C_8 烷基、 C_5-C_8 环烷基、甲基取代
10 的 C_5-C_8 环烷基、苯基、 C_7-C_9 苯基烷基或式 (II) 的基团, 或 A_4 和 A_5 与连接它们的氮原子形成一个 6 元的杂环,

A_2 是 C_2-C_{10} 亚烷基, 并且

n_1 是 2-25 的数;

A_7 是氢或甲基,

15 A_8 是亚乙基;

n_2 是 2-25 的数;

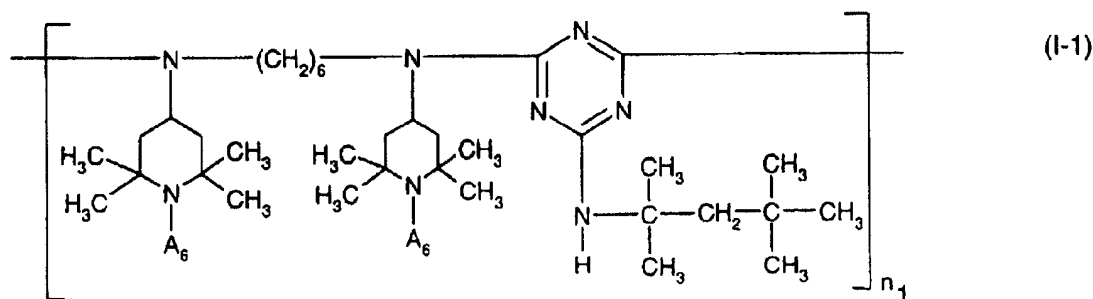
A_9 和 A_{13} 彼此独立地为氢或 C_1-C_4 烷基,

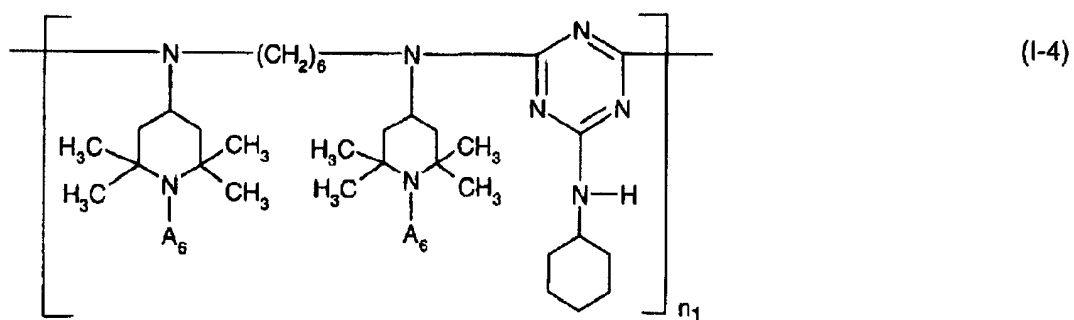
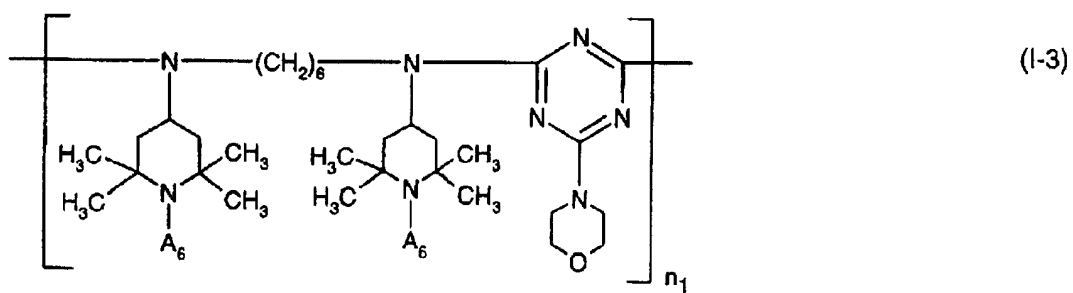
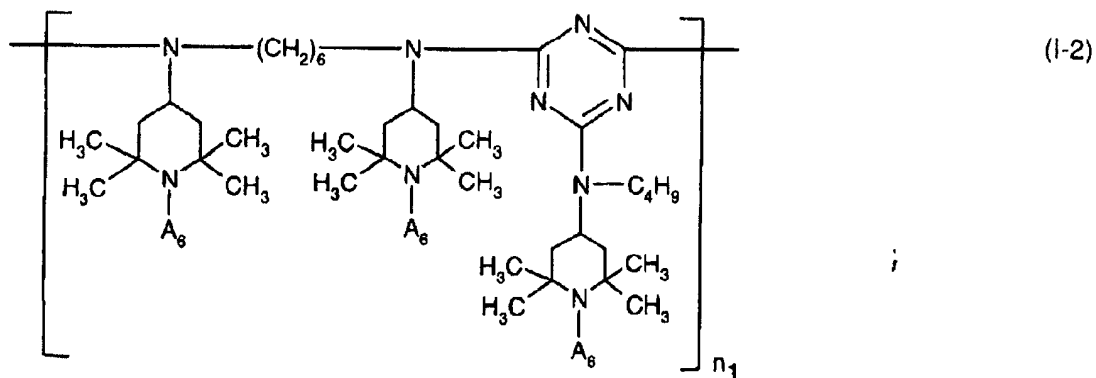
A_{10} 、 A_{11} 和 A_{12} 彼此独立地为 C_2-C_6 亚烷基, 并且

A_{14} 是氢、 C_1-C_6 烷基、 C_5-C_8 环烷基、甲基取代的 C_5-C_8 环烷基、苯基、
20 C_7-C_9 苯基烷基或式 (II) 的基团。

4. 根据权利要求 1 的组合物, 其中

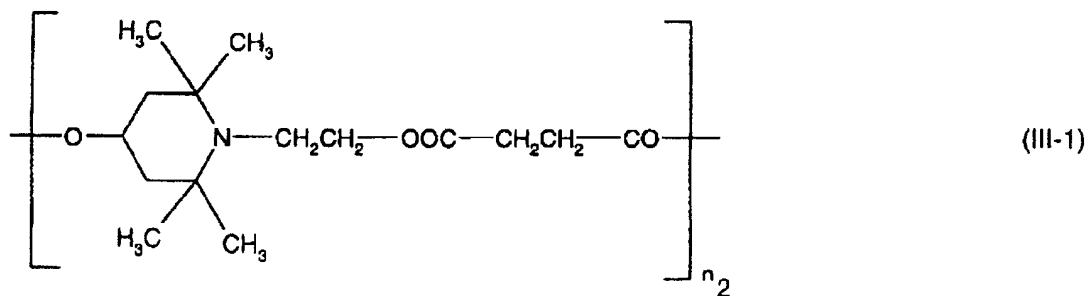
组分 a) 是式 (I-1)、(I-2)、(I-3) 或 (I-4) 化合物中的至少一种;



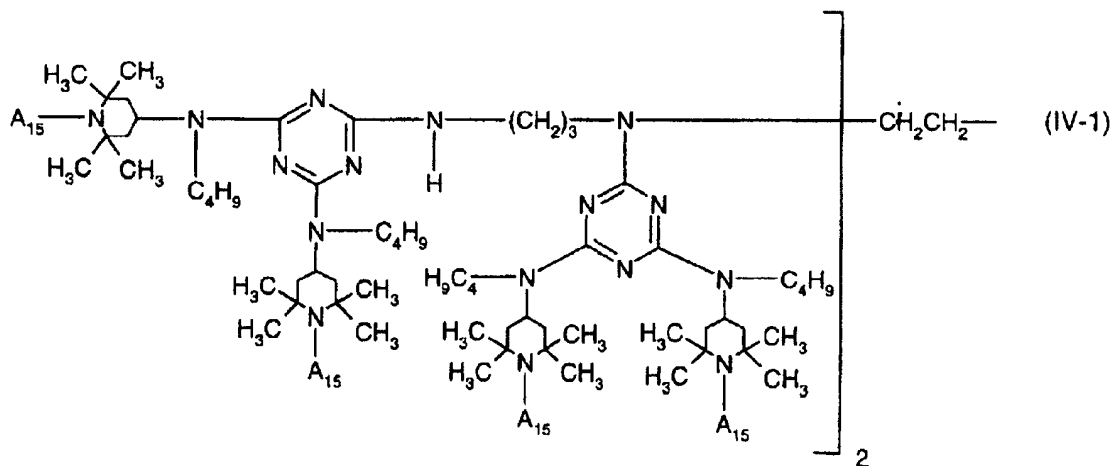


其中 A_6 是氢或 C_1-C_4 烷基和 n_1 是 2-25 的数;
组分 b) 是式 (III-1) 的化合物

5



其中 n_2 是 2-25 的数; 和
组分 c) 是至少一种式 (IV-1) 的化合物



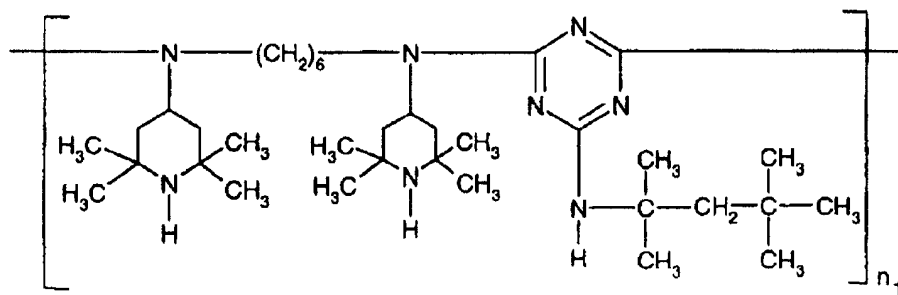
5 其中 A_{15} 是氢或 C_1 - C_4 烷基。

5. 根据权利要求 1 的组合物, 其中稳定剂混合物的两个不同的组分是组分 a) 和 b)。

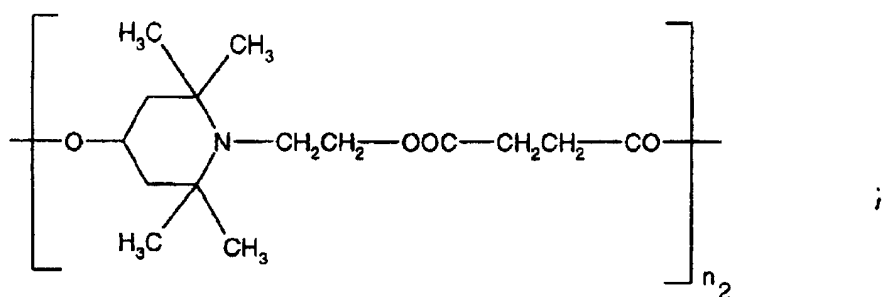
6. 根据权利要求 1 的组合物, 其中稳定剂混合物的两个不同的组分是组分 a) 和 c)。

10 7. 根据权利要求 1 的组合物, 其中稳定剂混合物的两个不同的组分是组分 b) 和 c)。

8. 根据权利要求 1 的组合物, 其中稳定剂混合物含有化合物



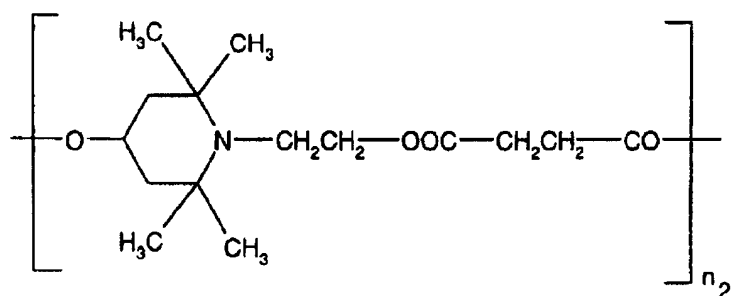
15 和



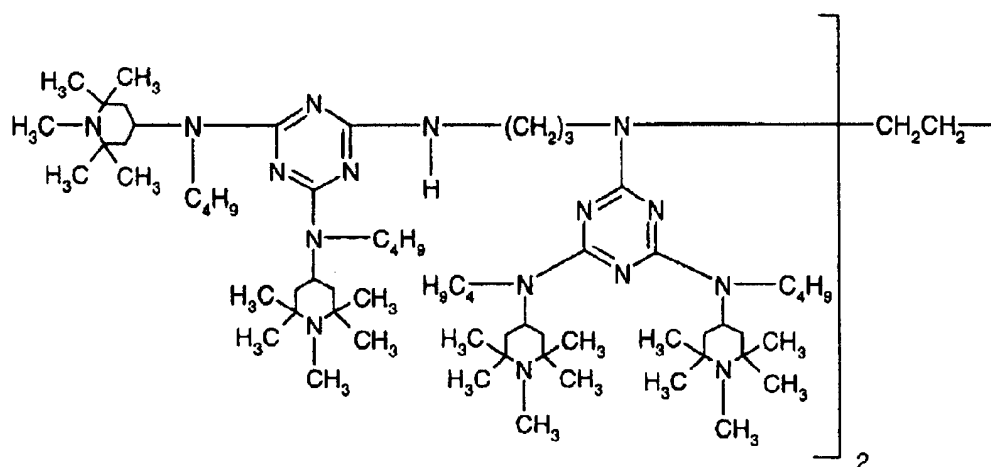
其中 n_1 和 n_2 是 2-25 的数.

9. 根据权利要求1的组合物, 其中稳定剂混合物含有化合物

5



和



10 其中 n_1 和 n_2 是 2-25 的数.

10. 根据权利要求1的组合物, 其中通过在茂金属催化剂上聚合制备的聚烯烃是聚乙烯或聚丙烯.

11. 根据权利要求 1 的组合物还含有不是通过在茂金属催化剂上聚合制备的聚烯烃。

12. 一种稳定通过在茂金属催化剂上聚合制备的聚烯烃的方法，该方法包括在所述聚烯烃中加入如权利要求 1 所定义的稳定剂混合物。
5

稳定的茂金属聚烯烃

本发明涉及含有在茂金属催化剂上聚合制备的聚烯烃和受阻胺
5 光稳定剂体系的组合物。

受阻胺光稳定剂体系见述于，例如 US-A-4863981、US-A-
5719217、EP-A-632092、EP-A-741163、EP-A-723990、GB-A-2267499
和研究公开 34549 (1193 年 1 月)。EP-A-814127 公开了抗脆性聚烯
10 烃组合物。US-A-5955522 描述了通过在过渡茂金属催化剂上聚合同
时加入立体受阻胺的制备烯烃聚合物的方法。

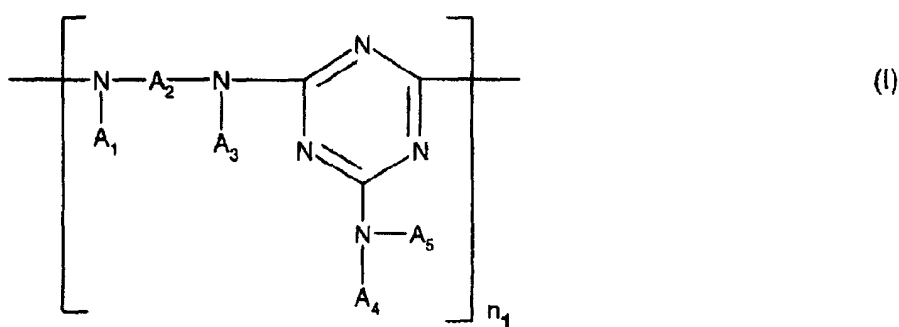
更详细地说，本发明涉及含有以下组分的组合物：

I) 通过在茂金属催化剂上聚合制备的聚烯烃，和

II) 含有两种不同的选自以下组分 a)、b) 和 c) 的组分；

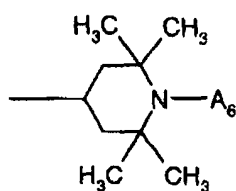
组分 a) 至少是一种式 (I) 的化合物

15



其中

A₁、A₃、A₄ 和 A₅ 彼此独立地为氢、C₁-C₁₂ 烷基、C₅-C₁₂ 环烷基、C₁-C₄ 烷
基取代的 C₅-C₁₂ 环烷基、苯基、-OH 和/或 C₁-C₁₀ 烷基取代的苯基、C₇-C₉
20 苯基烷基、其苯基上被 -OH 和/或 C₁-C₁₀ 烷基取代的 C₇-C₉ 苯基烷基；
或式 (II) 的基团，



(II)

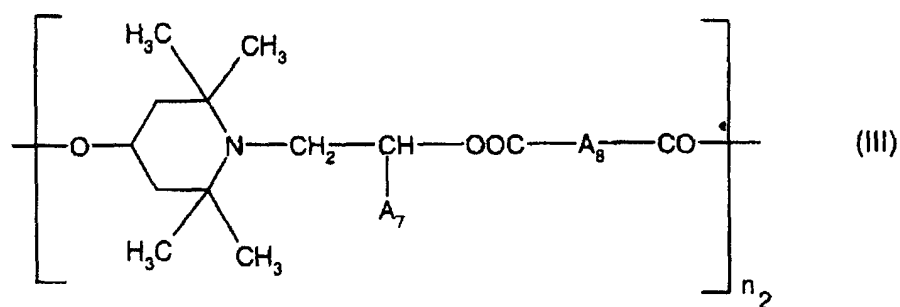
A_6 为氢、 C_1-C_8 烷基、 O 、 $-OH$ 、 $-CH_2CN$ 、 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_5-C_{12} 环烷氧基、 C_3-C_6 链烯基、其苯基上被 1、2 或 3 个 C_1-C_4 烷基取代或未取代的 C_7-C_9 苯基烷基；或 C_1-C_8 酰基，

A_2 是 C_2-C_{18} 亚烷基、 C_5-C_7 亚环烷基或 C_1-C_4 亚烷基二(C_5-C_7 亚环烷基)，或基团 A_1 、 A_2 和 A_3 与连接它们的氮原子形成一个 5-10 元的杂环，或 A_4 和 A_5 与连接它们的氮原子一起形成一个 5-10 元的杂环，

n_1 是 2-50 的数，并且

10 基团 A_1 、 A_3 、 A_4 和 A_5 中至少一个是式 (II) 的基团；

组分 b) 至少是一种式 (III) 的化合物



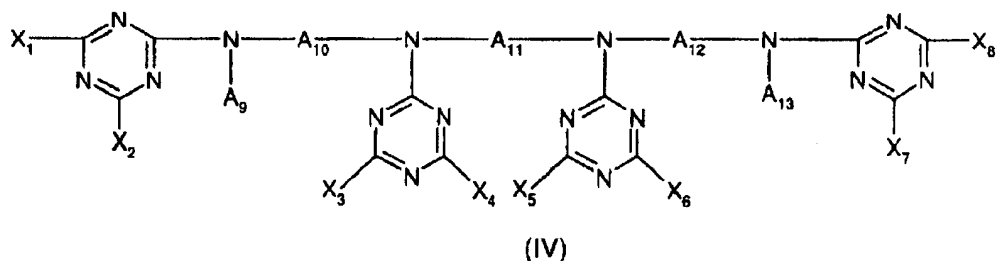
(III)

其中 A_7 是氢或 C_1-C_4 烷基，

15 A_8 为直接键或 C_1-C_{10} 亚烷基

n_2 是 2-50 的数，并且

组分 c) 是至少一种式 (IV) 的化合物



其中 A_9 和 A_{13} 彼此独立地为氢或 C_1 - C_{12} 烷基,

A_{10} 、 A_{11} 和 A_{12} 彼此独立地为 C_2 - C_{10} 亚烷基,

X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 和 X_8 彼此独立地为式 (V) 的基团

5



其中 A_{14} 是氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_5 - C_{12} 环烷基、 C_1 - C_4 烷基取代的 C_5 - C_{12} 环烷基、苯基、-OH 和/或 C_1 - C_{10} 烷基取代的苯基、 C_7 - C_9 苯基烷基、其苯基上被 -OH 和/或 C_1 - C_{10} 烷基取代的 C_7 - C_9 苯基烷基; 或如上定义的式

10 (II) 的基团, 并且

A_{15} 同 A_6 的一个含义;

条件是当稳定剂混合物含有 a) 和 b) 两个组分时, 基团 -N(A_4) (A_5) 不含环烷基。

不大于 12 个碳原子的烷基的例子是甲基、乙基、丙基、异丙基、
 15 正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、
 1-甲基戊基、1, 3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、异
 庚基、1, 1, 3, 3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、
 2-乙基己基、1, 1, 3-三甲基己基、1, 1, 3, 3-四甲基戊基、壬基、
 癸基、十一基和十二基。 A_5 优选的一个含义是 C_1 - C_8 烷基, 例如 C_4 - C_8
 20 烷基。 A_6 和 A_{15} 优选的一个含义是 C_1 - C_4 烷基, 特别是甲基。 A_{14} 优选的
 一个含义是 C_1 - C_4 烷基, 特别是丁基。

不大于 18 个碳原子的烷氧基的例子是甲氧基、乙氧基、丙氧基、
 异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、戊氧基、异戊氧基、己氧基、庚氧基、

辛氧基、癸氧基、十二氧基、十四氧基和十八氧基。 A_6 和 A_{15} 优选的一个含义是 C_6-C_{12} 烷氧基，特别是庚氧基和辛氧基。

C_5-C_{12} 环烷基的例子是环戊基、环己基、环庚基、环辛基和环十二基。优选的是 C_5-C_8 环烷基，特别是环己基。

- 5 C_1-C_4 烷基取代的 C_5-C_{12} 环烷基是例如甲基环己基或二甲基环己基。

C_5-C_{12} 环烷氧基的例子是环戊氧基、环己氧基、环庚氧基、环辛氧基、环癸氧基、环十二氧基和甲基环己氧基。 C_5-C_8 环烷氧基，特别是环戊氧基和环己氧基，是优选的。

- 10 C_3-C_6 链烯基的例子是烯丙基、2-甲基烯丙基、丁烯基和己烯基。优选的是1-位碳原子是饱和的链烯基，特别优选的是烯丙基。

C_1-C_8 酰基（脂族、环脂族或芳族）的例子是甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、己酰基、庚酰基、辛酰基和壬酰基。 C_1-C_8 烷酰基和芳酰基是优选的。特别优选的是乙酰基。

- 15 $-OH$ 和/或 C_1-C_{10} 烷基取代的苯基是例如甲基苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、叔丁基苯基或3,5-二叔丁基-4-羟基苯基。

C_7-C_9 苯基烷基是苄基和苄基乙基。

其苯基上被 $-OH$ 和/或被最多10个碳原子烷基取代的 C_7-C_9 苯基烷基是，例如，甲基苄基、二乙基苄基、三甲基苄基、叔丁基苄基或3,

- 20 5, -叔丁基-4-羟基苄基。

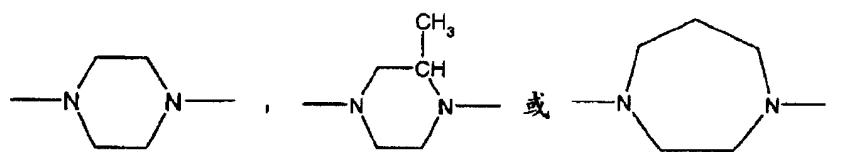
含有不大于18个碳原子的亚烷基的例子是亚乙基、亚丙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、八亚甲基、十亚甲基、十二亚甲基和十八亚甲基。 A_2 是，例如 C_2-C_8 亚烷基或 C_4-C_8 亚烷基，特别是 C_2-C_6 亚烷基，优选六亚甲基。 A_8 优选是亚乙基，以及基团 A_{10} 、 A_{11} 和 A_{12} 彼此独立地特别是 C_2-C_4 亚烷基。

- 25 此独立地特别是 C_2-C_4 亚烷基。

C_5-C_7 亚环烷基的一个例子是亚环己基。

C_1-C_4 亚烷基二（ C_5-C_7 亚环烷基）的例子是亚环己基-亚甲基-亚环己基和亚环己基-异亚丙基-亚环己基。

- 30 其中基团 A_1 、 A_2 和 A_3 与连接它们的氮原子形成一个5-10元的杂环，得到的环是例如



优选的是 6 元的杂环。

- 其中基团 A_4 和 A_5 与连接它们的氮原子形成一个 5-10 元的杂环，
 5 得到的环是例如吡咯烷基、哌啶子基、吗啉代、1-哌嗪基、4-甲基哌嗪基、1-六氢吡啶基、5, 5, 7-三甲基-1-高哌嗪基或 4, 5, 7, 7-四甲基-1-高哌嗪基。吗啉代是特别优选的。

A_4 优选的含义之一是氢、2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基或 1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基。

- 10 A_1 和 A_3 优选是式 (II) 的基团，特别是 2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基或 1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基。

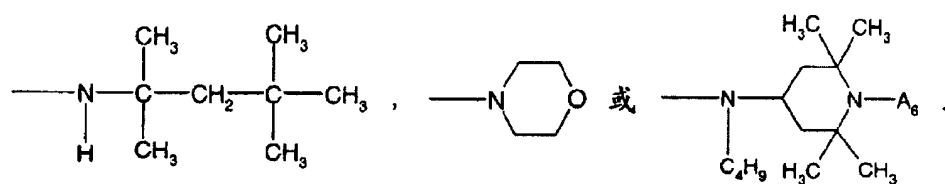
A_6 优选是氢、 C_1 - C_4 烷基、-OH、 C_6 - C_{12} 烷氧基、 C_5 - C_8 环烷氧基、烯丙基、苄基或乙酰基，特别是氢或 C_1 - C_4 烷基，例如氢或甲基。

n_1 优选是 2-25 的数。

- 15 n_2 优选是 2-25 的数，特别是 2-20 或 2-10。

当稳定剂化合物含有 a) 和 b) 两个组分时，基团 $-N(A_4)(A_5)$ 优选是氢、 C_1 - C_{12} 烷基，式 (II) 的基团或吗啉代。

当稳定剂化合物含有 a) 和 b) 两个组分时，基团 $-N(A_4)(A_5)$ 特别是



20

组分 a)、b) 和 c) 的化合物是已知的，它们的大多数都有市售品。

组分 a) 的化合物可以通过例如，类似于 US-A-4086204、US-A-4331586 或 EP-A-782994 所述的方法制备。组分 b) 的化合物可以通过例如，类似于 US-A-4233412 所述的方法制备。组分 c) 的化合物可以通过例

- 25 如，类似于 US-A-4108829 所述的方法制备。

组分 a) 是例如 ⑩CHIMASSORB 944、⑩ CHIMASSORB 2020、⑩CYASORB UV 3346 或 ⑩DASTIB 1082, 特别是 ⑩CHIMASSORB 944、⑩CHIMASSORB 2020、⑩CYASORB UV 3346; 组分 b) 优选是 ⑩TINUVIN 622; 组分 c) 优选是 ⑩CHIMASSORB 119.

- 5 当稳定剂化合物含有 a) 和 b) 两个组分时, 组分 a) 不为 ⑩DASTIB 1082.

EP-A-782994 所公开的产物, 该产物具有窄的分子量分布, 其多分散性 M_w/M_n 为 1.1-1.7, 也优选作为组分 a). EP-A-782994 相应于 1996 年十一月 25 日提交的美国专利申请 No. 08/756225, 该专利列于此作为参考.

含有 ⑩CHIMASSORB 944 和 ⑩TINUVIN 622 的稳定剂混合物的市售品是 ⑩TINUVIN 783, 含有 ⑩TINUVIN 622 和 ⑩CHIMASSORB 119 的稳定剂混合物的市售品是 ⑩TINUVIN 111. 这些混合物是特别优选的.

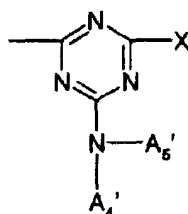
其他优选的实施方案涉及以下的稳定剂的结合:

- 15 1) ⑩CHIMASSORB 944 和 ⑩CHIMASSORB 119 的混合物,
2) ⑩CHIMASSORB 2020 和 ⑩TINUVIN 622 的混合物,
3) ⑩CHIMASSORB 2020 和 ⑩CHIMASSORB 119 的混合物,
4) ⑩CYASORB UV 3346 和 ⑩TINUVIN 622 的混合物,
5) ⑩CYASORB UV 3346 和 ⑩CHIMASSORB 119 的混合物,
20 6) ⑩DASTIB 1082 和 ⑩CHIMASSORB 119 的混合物.

通常, 组成稳定剂混合物两种不同组分的重量比是 1:20-20:1, 例如 1:10-10:1, 优选 1:5-5:1, 特别是 1:2-2:1.

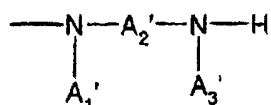
在式 (I) 和 (III) 的化合物中饱和自由价态的端基的定义取决于它们的制备方法. 在化合物制备后端基也可以被改变.

- 25 在式 (I) 的化合物中, 与二氨基键合的端基是例如氢或



其中 X 是氢, 特别是氯, 并且 A_4' 和 A_5' 具有上述 A_4 和 A_5 的定义之一,

键合到三嗪基的端基是例如 X 或



其中 A_1' 和 A_3' 具有上述 A_1 和 A_3 的定义之一, A_2' 具有上述 A_2 的定义。

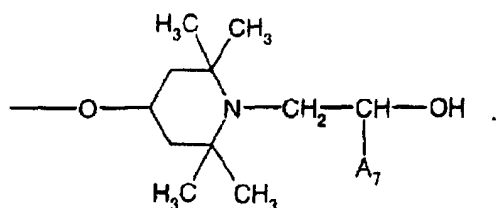
5

如果 X 是卤素, 最好将其例如, 被 -OH 或氨基取代。

可以提及的氨基的例子是吡咯烷-1-基、吗啉代、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_8\text{烷基})_2$ 和 $-\text{N}(\text{A})(\text{C}_1\text{-C}_8\text{烷基})$, 其中 A 是氢或式 (II) 的基团。

在式 (III) 的化合物中, 与 2, 2, 6, 6-四甲基-4-氧-1-哌啶基键合的端基是例如氢或 $-\text{CO-A}_8\text{-COOQ}$, 其中 Q 是例如甲基、乙基或丙基, 并且键合到二酰基的端基是例如 -OQ 或基团

10



一个优选的实施方案涉及一种组合物, 其中

15 A_1 、 A_3 、 A_4 和 A_5 彼此独立地为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基、 $\text{C}_5\text{-C}_8$ 环烷基、甲基取代的 $\text{C}_5\text{-C}_8$ 环烷基、苯基、 $\text{C}_7\text{-C}_9$ 苯基烷基或式 (II) 的基团, 或 A_4 和 A_6 与连接它们的氮原子形成一个 6 元的杂环,

A_2 是 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 亚烷基, 并且

n_1 是 2-25 的数;

20 A_7 是氢或甲基,

A_8 是亚己基;

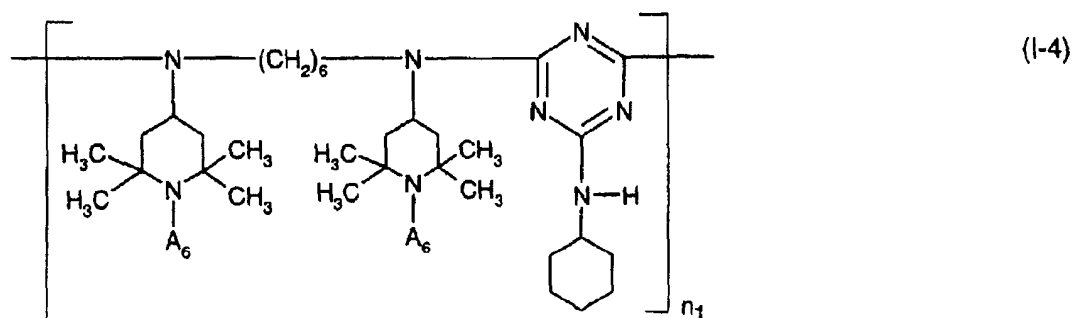
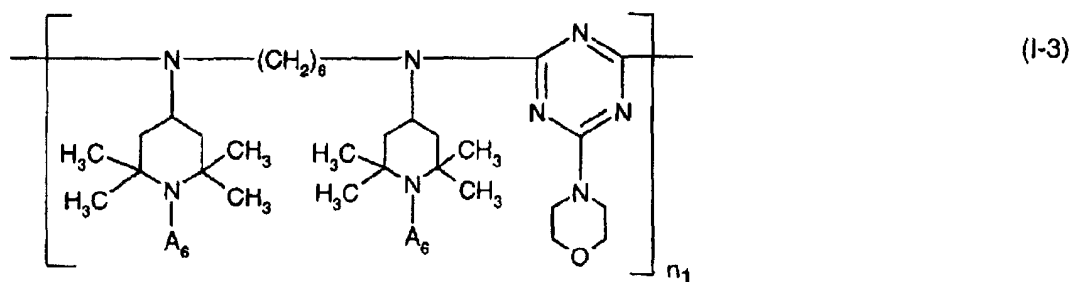
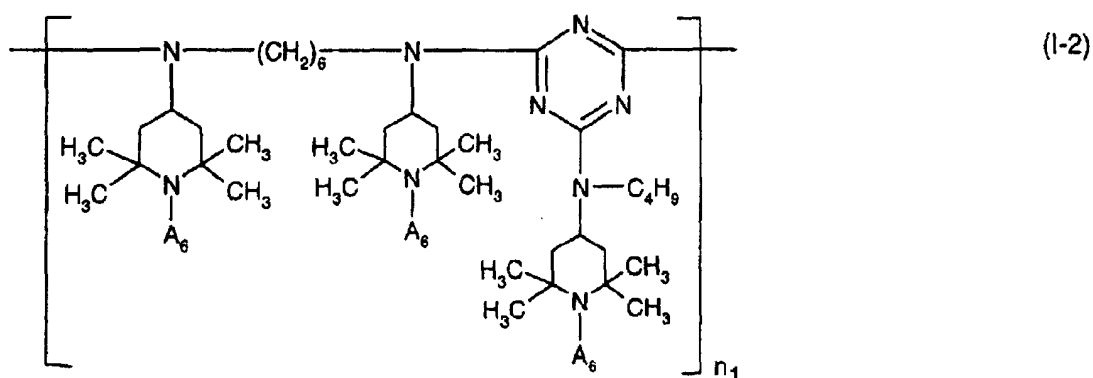
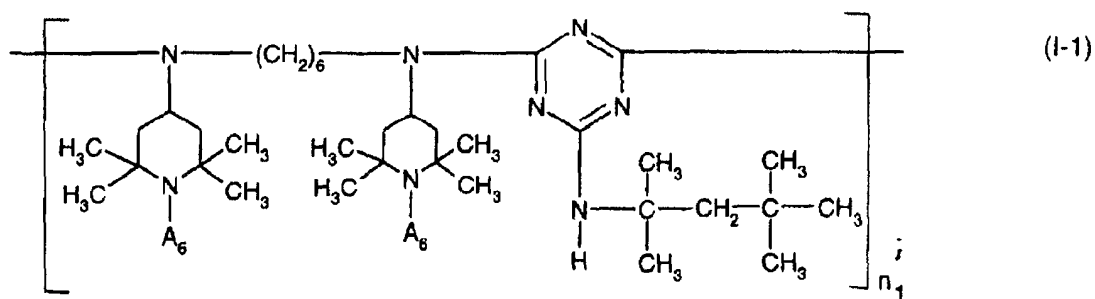
n_2 是 2-25 的数;

A_9 和 A_{13} 彼此独立地为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基,

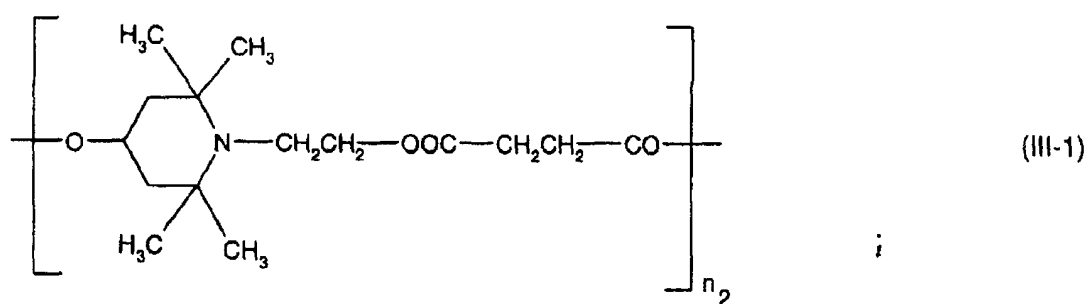
A_{10} 、 A_{11} 和 A_{12} 彼此独立地为 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 亚烷基, 并且

25 A_{14} 是氢、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、 $\text{C}_5\text{-C}_8$ 环烷基、甲基取代的 $\text{C}_5\text{-C}_8$ 环烷基、苯基、 $\text{C}_7\text{-C}_9$ 苯基烷基或式 (II) 的基团。

一个特别优选的实施方式涉及一种组合物，其中
组分 a) 是式 (I-1)、(I-2)、(I-3) 或 (I-4) 化合物中的至少一种；



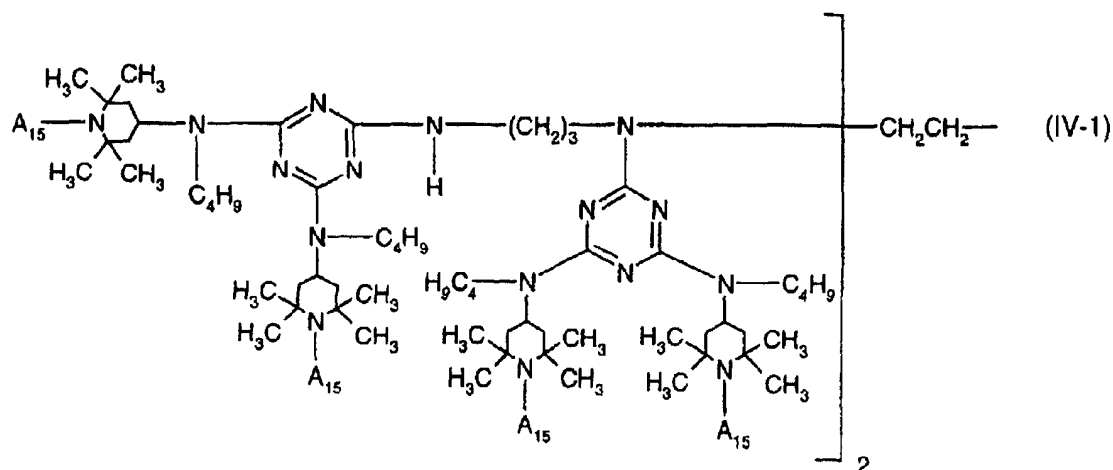
5 其中 A_6 是氢或 C_1 - C_4 烷基和 n_1 是 2-25 的数；
组分 b) 是式 (III-1) 的化合物



其中 n_2 是 2-25 的数; 和

组分 c) 是至少一种式 (IV-1) 的化合物

5

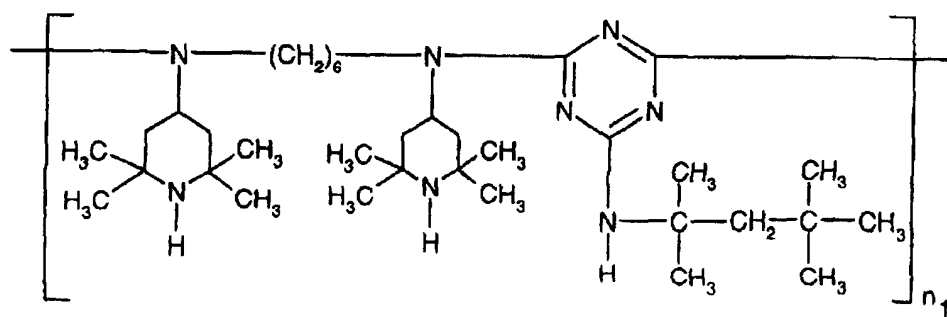


其中 A_{15} 是氢或 C_1-C_4 烷基。

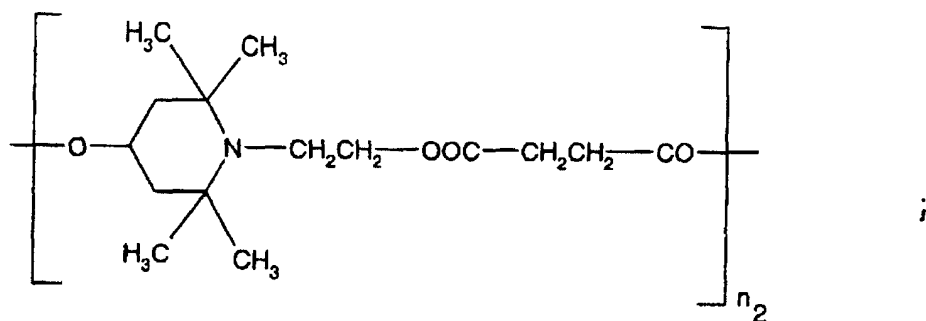
更详细地说, 本发明的组合物含有组分 a) 和 b), 或组分 a) 和 c), 或组分 b) 和 c)。

10

一种组合物, 其中稳定剂混合物含有化合物



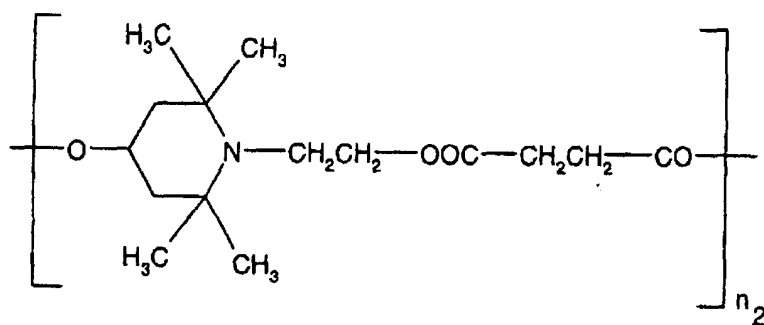
和



5

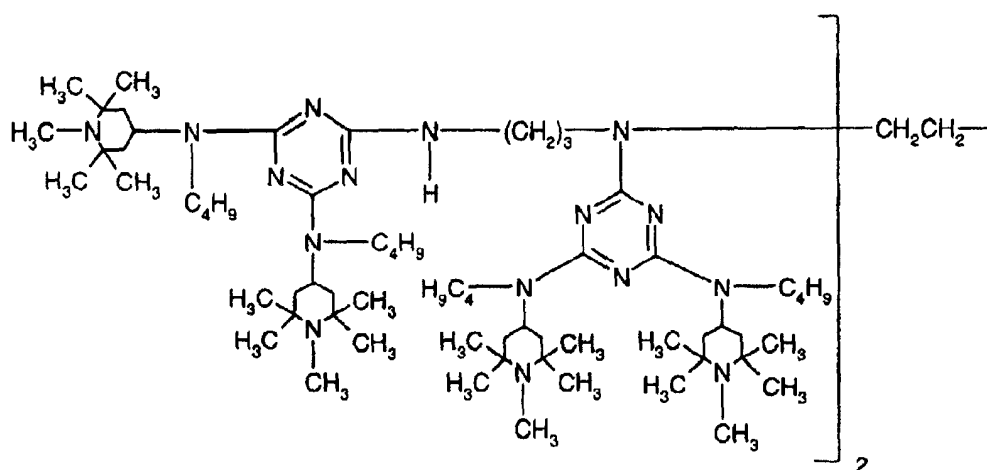
同时 n_1 和 n_2 是 2-25 的数, 也是优选的。

一种组合物, 其中稳定剂混合物含有化合物



10

和



同时 n_2 是 2-25 的数，也是优选的。

通过在茂金属催化剂，更详细地说是过渡茂金属催化剂，上聚合
5 制备的聚烯烃是有市售产品的。它们也已知采用“茂金属聚烯烃”的
名字。例子之一是®Luflexen。

基于过渡茂金属络合物的催化剂体系既可以制备具有特别窄的
分子量分布的聚合物也可以制备具有特定结构的（共）聚合物。这些
体系既可以是均相的催化剂体系也可以是负载的催化剂。可能的催化
10 剂体系的更详细报道可以参见例如，EP-A-563917、EP-A-578838、
US-A-4659685、US-A-5240894 和 WO-A-92/333。

有关茂金属催化剂和通过这些催化剂上聚合得到的聚烯烃的
某些代表性的解释给出如下。

能够在茂金属催化剂上聚合的烯烃特别是乙烯和 α -烯烃，例如丙
15 烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、5-甲基-1-己烯、异己烯、异辛基，环
烯烃（环戊二烯（单量的或二聚的）或降冰片烯）或苯乙烯，和烯烃
的混合物，例如乙烯-丙烯或丙烯与微量的高级 α -烯烃的混合物。在
这种情况下优选的是 C_2 或 C_3 的烯烃和其共聚物。

过渡茂金属催化剂是例如，式（A）的化合物

20



其中 a 是 1 或 2， n 和 q 是彼此独立的，各自为 1-4 的整数， M 是元素

周期表中 IVb-VIIb、VIII 或 Ib 族的一价到四价金属的阳离子， m 是相应于 $L+q$ 的价态， Q 是卤原子， L 是二价到七价的金属或非金属， R_1 是 π -芳烃和 R_2 是 π -芳烃或 π -芳烃的阴离子。特别适合的 π -芳烃 R_1 和 R_2 是具有 6-24 个碳原子的芳族基团或具有 3-30 个碳原子的杂芳族基团，它们可以是相同的或不相同的单价基团取代一次或多次的那些基团，所述单价基团如卤原子，优选为氯或溴原子，或 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、氟基、 C_1-C_8 烷硫基、 C_2-C_6 一羧酸烷基酯、苯基、 C_2-C_5 烷酰基或苄酰基。这些 π -芳烃基团可以是单环的、稠合多环的或未稠合多环的体系，其中在后一种体系中，环可以直接相连或经由一个桥连基团如 $-S-$ 或 $-O-$ 相连。作为 π -芳烃阴离子的 R_2 可以是上述类型的 π -芳烃阴离子，例如茚基阴离子，特别是环戊二烯基阴离子，这些阴离子也可能被一个或多个相同或不相同的一价基团如 C_1-C_8 烷基、 C_2-C_6 一羧酸烷基酯、氟基、 C_2-C_5 烷基酰基或苄酰基取代。

烷基、烷氧基、烷硫基、一羧酸烷基酯和烷基酰基取代基可以是直链的或支化的。典型的烷基、烷氧基、烷硫基、一羧酸烷基酯和烷基酰基取代基是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基和正辛基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、正己氧基和正辛氧基，甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、正戊硫基和正己硫基，羧酸的甲酯、乙酯、正丙酯、异丙酯、正丁酯、和正戊酯，以及乙酰基、丙酰基、丁酰基和戊酰基。在这些基团中，优选的是在烷基基团中具有 1-4 个碳原子，特别是 1 或 2 个碳原子的烷基、烷氧基、烷硫基和一羧酸烷基酯，以及具有 2 或 3 个碳原子的烷基酰基。优选的取代 π -芳烃或取代 π -芳烃的阴离子是含有一个或两个上述取代基，特别是氯或溴原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、氟基、羧酸甲酯或乙酯基团和乙酰基，的那些。

π -芳烃 R_1 和 R_2 可以是相同或不相同的。适合的杂芳族 π -芳烃是含有 S、N 和/或 O 原子的体系。含有 S 和/或 O 原子杂芳族 π -芳烃是优选的。

适合的 π -芳烃是苯、甲苯、二甲苯、乙苯、甲氧基苯、乙氧基苯、二甲氧基苯、对氯甲苯、氯苯、溴苯、二氯苯、乙酰基苯、三甲苯、三甲氧基苯、萘、1,2-二氢萘、1,2,3,4-四氢萘、甲基萘、甲氧基萘、

乙氧基萘、氯萘、溴萘、联苯、茚、亚联苯基、茈、菲、蒽、9,10-二氢蒽、三亚苯基、茈、萘并萘、晕苯、噻吩、苯并吡喃、氧杂蒽、噻吨、苯并噻吩、萘噻吩、噻蒽、二亚苯氧、二亚苯基硫、吡啶和呋唑。

- 5 如果 a 是 2, 则 R_2 优选各种情况下是 π -芳烃的阴离子, M 在各种情况下是相同的金属原子。

取代的 π -芳烃的阴离子的例子是甲基-、乙基-、正丙基-和正丁基环戊二烯的阴离子, 二甲基环戊二烯的阴离子, 环戊二烯羧酸甲酯和乙酯的阴离子, 以及乙酰基环戊二烯、丙酰基环戊二烯、氯基环戊二烯和苄酰基环戊二烯的阴离子。优选的阴离子是未取代的茚的阴离子, 特别是未取代的环戊二烯的阴离子。

优选地, a 是 1, R_2 是苯、甲苯、二甲苯、甲氧基苯、氯苯、对氯甲苯、萘、甲基萘、氯萘、甲氧基萘、联苯、茚、茈或二亚苯基硫和 R_2 是环戊二烯、乙酰基环戊二烯或茚的阴离子, 或是苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、萘或甲基萘。

特别优选的式 (A) 的络合物是那些, 其中 a 是 1, R_1 是 η^6 -茈或 η^6 -萘和 R_2 是 η^5 -环戊二烯, n 优选 1 或 2, 特别是 1, q 优选为 1. M 为例如 Ti^{2+} 、 Ri^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^+ 、 Zr^{2+} 、 Zr^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^+ 、 Hf^{2+} 、 Hf^{3+} 、 Hf^{4+} 、 Nb^+ 、 Nb^{2+} 、 Nb^{3+} 、 Cr^+ 、 Mo^+ 、 Mo^{2+} 、 W^+ 、 W^{2+} 、 Mn^+ 、 Mn^{2+} 、 Re^+ 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} . M 优选为钛、锆或铪的阳离子, 特别是钛或锆阳离子, 特别优选的是 Ti^{4+} 或 Zr^{4+} .

适合的金属或非金属 L 的例子是 Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ga、In、Ti、Zr、Sc、Cr、Mn 和 Cu; 镧系如 Ce、Pr 和 Nd 或锕系如 Th、Pa、U 或 Np. 特别适合的非金属是 B、P 和 As. L 优选为 P、As、B、或 Sb, 其中 P 是特别优选的。

络合物阴离子 $[LQ_n]^{q-}$ 是例如, BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $FeCl_4^-$ 、 $SnCl_6^-$ 、 $SbCl_6^-$ 和 $BiCl_6^-$. 特别优选的络合物阴离子是 SbF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 和 PF_6^- .

式 (A) 的化合物可以通过本身已知的方法制备, 例如使式 (B) 的化合物



与阴离子 $[LQ_n]^{q-}$ 的盐反应,

其中 a、m、n、q、 R_1 、 R_2 、M 和 L 与式 (A) 中的定义相同, 并且 $[X]^{q-}$

5 阴离子与 $[LQ_n]^{q-}$ 阴离子不同.

式 (B) 的化合物和式 (C) 的化合物



其中 a 和 M 的定义同上, R'_1 是 π -芳烃或 π -芳烃的阴离子, R_2 是 π -芳烃
10 的阴离子, 都可以通过在路易斯酸的存在下使相同或不不同的 π -芳烃与元素周期表 IVb-VIIb、VIII 或 Ib 族金属的盐反应制备. 式 (A)、(B) 和 (C) 的化合物也适合进行配位体交换, 方法是使这些化合物在路易斯酸存在下与不同于 R_1 和/或 R_2 , 或 R'_1 的 π -芳烃反应. 在这种情况下, n 优选为 2, 特别优选为 1.

15 其中 L 是金属的式 (A) 的化合物可以通过在路易斯酸的存在下使相同或不不同的 π -芳烃与元素周期表 IVb-VIIb、VIII 或 Ib 族金属的盐, 例如钛、锆、铬、锰或特别是铁盐反应制备. 最后, 式 (A) 的化合物也可以常规的方式, 通过阴离子交换, 转换成带有不同阴离子 $[LQ_n]^{q-}$ 的式 (A) 的络合物.

20 在优选的实施方案中, 所用的原料是不带电荷的式 (C) 的 π -络合物, 例如二茂铁或双 (η^5 -茚基) 铁 (II), 并且这些原料通过配位体交换转变成式 (B) 的络合物, 然后与阴离子 $[LQ_n]^{q-}$ 的盐反应. 在这个方法中, 作为中间产物得到的式 (B) 的络合物通常不分离出来.

25 适合的阴离子 $[LQ_n]^{q-}$ 的盐的例子是碱金属、碱土金属或铵盐. 优选使用碱金属盐, 特别优选是钠盐和钾盐.

上述反应适合的路易斯酸的例子是 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 BF_3 、 $SnCl_4$ 和 $TiCl_4$, 优选 $AlCl_3$. 最好在配位体交换反应时, 加入一种还原剂, 例如铝或镁到反应混合物中或随后加入还原剂, 例如 Na_2SO_3 或抗坏血酸, 到反应混合物中. 铝是一种优选的还原剂. 配位体交换反应在惰
30 性溶剂中可以方便地进行. 适合的溶剂的例子是脂族或环脂族烃如辛

烷、壬烷、癸烷和环己烷。如果需要，过量的 π -芳烃也可以用作溶剂。

式(B)化合物与阴离子 $[LQ_n]^-$ 的盐的反应和式(A)化合物的阴离子交换转化可以方便地在水性的介质或水性醇类介质，如水和甲醇或乙醇的混合物中进行。阴离子 $[LQ_n]^-$ 的盐至少是等化学计量地使用，但是优选过量使用。

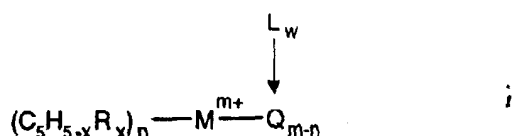
对于聚合，还可以使用由两种主要的组分(A-1和A-2)组成的茂金属催化剂。

它们之中，组分1是茂金属化合物。原则上可以使用任何结构和成分的茂金属。该茂金属既可以是桥连的也可以是不桥连的，并且具有相同或不同的配位体。包括的化合物是元素周期表IVb、Vb或VIb族金属的那些化合物，例如钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼和钨，优选锆、铪、和钛，特别是锆的化合物。

这种茂金属是已知的，并且描述于，例如，下列文献中：

EP-A-336127、EP-A-336128、EP-A-387690、EP-A-387691、
EP-A-302424、EP-A-129368、EP-A-320762、EP-A-284707、EP-A-
316155、EP-A-351392、US-A-5017714，
J. Organomet. Chem., 342(1988)21.

值得强调的茂金属是如下通用结构的那些



其中

M^{m+} 是元素周期表IVb、V或VIb族金属，例如钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼和钨，优选锆、铪、和钛，特别是锆的 m 价的阳离子；

$(C_5H_{5-x}R_x)_n$ 是用0-5个取代基R取代的环戊二烯基环；

x是0、1、2、3或5；

n是0或2；

每个R，独立于其他的R，为 C_1 - C_{20} 烷基、被一个或多个卤原子取代的 C_1 - C_{20} 烷基、非金属取代的 C_1 - C_{20} 烷基或卤素；或两个邻近的基团R是一个 C_4 - C_{20} 环；

或, 如果 n 是 1, 变更地为基团 $B_V-JR'_z-1-y$, 其中

J 是配位数 3 的周期表的 Va 族元素或配位数 2 的周期表的 VIa 族元素, 优选 N、P、O 或 S;

5 每个 R' 独立于其他的 R' , 为 C_1-C_{20} 烃基、被一个或多个卤原子取代的 C_1-C_{20} 烃基;

z 是元素 J 的配位数;

y 是 0 或 1;

10 B , 如果 y 是 1, 是含有周期表 IVA 或 VA 族元素的桥连基团, 例如, C_1-C_{20} 亚烷基、二 C_1-C_{20} 烷基-, C_7-C_{20} 烷基芳基-或二 C_6-C_{20} 芳基硅或锗基或烷基-膦或芳基-膦或氨基;

或 R , 如果 n 是 2, 是选自以下的基团: $-M_2(R_{10})(R_{11})-$ 、 $-M_2(R_{10})(R_{11})$
 $-M_2(R_{10})(R_{11})-$ 、 $-C(R_{10})(R_{11})-C(R_{10})(R_{11})-$ 、 $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-O-$ 、 $-$
 $C(R_{10})(R_{11})-$ 、 $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-$ 、 $-C(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$ 、 $-$
 $B(R_{10})-$ 、 $-Al(R_{10})-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、
 15 $-N(R_{10})-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-P(R_{10})-$ 或 $-P(O)(R_{10})-$;

其中

R_{10} 和 R_{11} 是相同或不同的, 并且是氢原子、卤原子、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 氟烷基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_6-C_{10} 氟芳基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_2-C_{10} 链烯基、
 20 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_8-C_{40} 芳基链烯基、 C_7-C_{40} 烷芳基, 或 R_{10} 和 R_{11} , 在各种情况下与连接它们的原子形成一个环,

M_2 是硅、锗或锡,

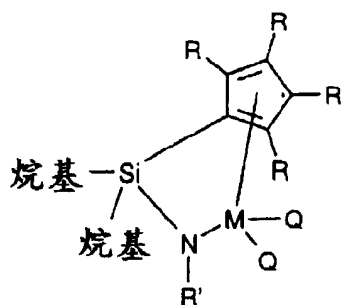
每个 Q , 独立于其他的 Q , 是氢、 C_1-C_{50} 烃基、被一个或几个吸电子的基团, 例如卤原子或烷氧基取代的 C_1-C_{50} 烃基, 或非金属元素取代的 C_1-C_{50} 烃基, 非金属元素是周期表 IVA 族的元素, 例外的是式($C_5H_5-xR_x$)
 25 的烃基; 或两个基团 Q 是亚烷基、烯烃、乙炔或环金属取代的烃基;

L 是中性路易斯碱, 例如乙醚、四氢呋喃、二甲基苯胺、苯胺、三甲基膦或正丁胺; 和

w 为 0-3.

术语非金属元素是指例如, 元素硅、锗、锡和铅.

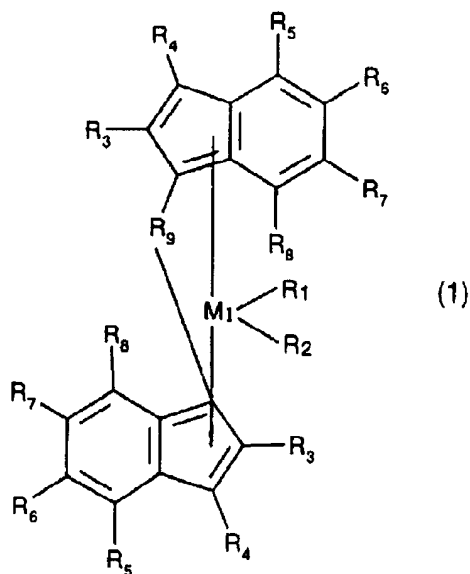
30 在本文中, 优选的是相应于下面结构类型的茂金属:



其中 M 是 Ti 或 Zr, 其他的取代基定义同上。

有关上述类型的茂金属的详述可以参见 WO-A-92/333.

- 5 对于取代烯烃, 例如丙烯、丁烯和苯乙烯, 的全同聚合以及它们的共聚合, 包括与其他烯烃的共聚合, 感兴趣的茂金属, 特别是茂锆, 是带有茚基衍生物作为配位体的那些。这些优选是下面式 (1) 的化合物



10 其中

M_1 是元素周期表 IVb、Vb 或 VIb 族金属;

R_1 和 R_2 是相同或不同的, 并且是氢原子、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_6-C_{10} 芳氧基、 C_2-C_{10} 链烯基、 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_7-C_{40} 烷芳基、 C_8-C_{40} 芳基链烯基或 OH 基或卤原子, 并且基团 R_3 是相同或不同的,

15 并且是氢原子、卤原子、可以被卤代的 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{10} 芳基或基团

$-\text{NR}_2$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{OSiR}_3$ 、 $-\text{SiR}_3$ 或 PR_2 ，其中 R 是卤原子， C_1 - C_{10} 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基，

R_4 - R_8 的定义与 R_3 相同，或邻近的基团 R_4 - R_8 与连接它们的原子形成一个芳族或脂族的环，

- 5 R_9 选自以下的基团： $-\text{M}_2(\text{R}_{10})(\text{R}_{11})-$ 、 $-\text{M}_2(\text{R}_{10})(\text{R}_{11})-\text{M}_2(\text{R}_{10})(\text{R}_{11})-$ 、 $-\text{C}(\text{R}_{10})(\text{R}_{11})-\text{C}(\text{R}_{10})(\text{R}_{11})-$ 、 $-\text{O}-\text{M}_2(\text{R}_{10})(\text{R}_{11})-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{R}_{10})(\text{R}_{11})-$ 、 $-\text{O}-\text{M}_2(\text{R}_{10})(\text{R}_{11})-$ 、 $-\text{C}(\text{R}_{10})(\text{R}_{11})-\text{M}_2(\text{R}_{10})(\text{R}_{11})-$ 、 $-\text{B}(\text{R}_{10})-$ 、 $-\text{Al}(\text{R}_{10})-$ 、 $-\text{Ge}-$ 、 $-\text{Sn}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{10})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{P}(\text{R}_{10})-$ 或 $-\text{P}(\text{O})(\text{R}_{10})-$ ；

10 其中

R_{10} 和 R_{11} 是相同或不同的，并且是氢原子、卤原子、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 氟烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_6 - C_{10} 氟芳基、 C_1 - C_{10} 烷氧基、 C_2 - C_{10} 链烯基、 C_7 - C_{40} 芳烷基、 C_8 - C_{40} 芳基链烯基、 C_7 - C_{40} 烷芳基，或 R_{10} 和 R_{11} ，在各种情况下与连接它们的原子形成一个环，

- 15 M_2 是硅、锗或锡。

相应于式 (1) 化合物的 4, 5, 6, 7-四氢茚基类似物也是重要的。

优选地，在式 (1) 中，

M_1 是锆，

R_1 和 R_2 是相同的，并且是甲基或氯、特别是氯，

- 20 R_3 - R_8 是氢或 C_1 - C_4 烷基，

R_9 是 $-\text{Si}(\text{R}_{10})(\text{R}_{11})-$ 、 $-\text{C}(\text{R}_{10})(\text{R}_{11})-$ 或 $-\text{C}(\text{R}_{10})(\text{R}_{11})-\text{C}(\text{R}_{10})(\text{R}_{11})-$ ，

R_{10} 和 R_{11} 是相同或不同的，并且是 C_1 - C_4 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基。特别是，

R_{10} 和 R_{11} 是相同或不同的，并且是甲基或苯基。

式 (1) 中的茚基和/或四氢茚基配位体优选在 2, 2, 4, 4, 7, 2, 6、

- 25 2, 4, 6, 2, 5, 6, 2, 4, 5, 6 或 2, 4, 5, 6, 7，特别是在 2, 4, 6 位，是被取代的。取代基优选是 C_1 - C_4 烷基，如甲基、乙基或异丙基。优选 2 位被甲基取代。

式 (1) 的这些化合物也是特别重要的，其中在茚基 4 和 5 位上的取代基 (R_5 和 R_6)，与连接它们的原子一起，形成一个苯环。这种稠环体系同样可以被具有 R_3 - R_8 所定义的基团取代。这种化合物的一个例子是二氯化二甲基硅烷双 (2-甲基-4, 5-苯并茚基) 锆。

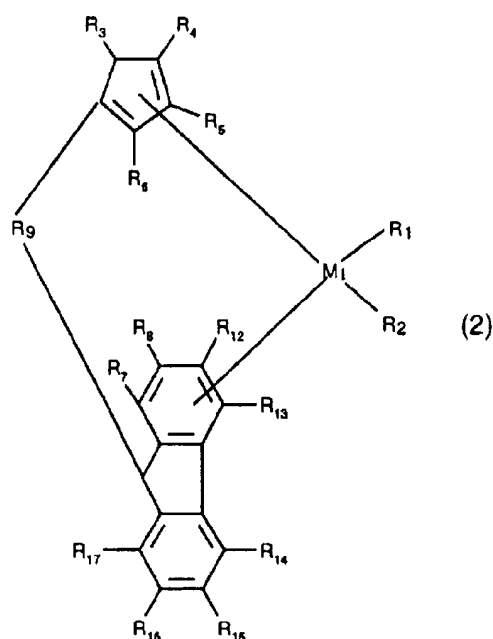
- 30

式 (1) 的茂金属也特别适合制备高立体规整性的高分子量聚烯

烃。

也是特别重要的是带有在 4 位被取代的 (取代) 苯基或萘基的式 (I) 化合物。

对于取代烯烃, 例如丙烯、丁烯和苯乙烯, 的间同聚合以及它们的共聚合, 包括与其他烯烃的共聚合, 感兴趣的茂金属是式 (2) 的那些化合物:



其中

10 M_1 是周期表 IVb、Vb 或 VIb 族金属;

R_1 和 R_2 是相同或不同的, 并且是氢原子、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_6-C_{10} 芳氧基、 C_2-C_{10} 链烯基、 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_7-C_{40} 烷芳基、 C_8-C_{40} 芳基链烯基或 OH 基或卤原子, 基团 R_3 是相同或不同的, 并且是氢原子、卤原子、可以被卤代的 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{10} 芳基或基团-
15 NR_2 、 $-SR$ 、 $-OSiR_3$ 、 $-SiR_3$ 或 PR_2 , 其中 R 是卤原子, C_1-C_{10} 烷基或 C_6-C_{10} 芳基,

R_4-R_8 的定义与 R_3 相同, 或邻近的基团 R_4-R_8 与连接它们的原子形成一个芳族或脂族的环,

R_9 选自以下的基团: $-M_2(R_{10})(R_{11})-$ 、 $-M_2(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$ 、
20 $C(R_{10})(R_{11})-C(R_{10})(R_{11})-$ 、 $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-O-$ 、 $-C(R_{10})(R_{11})-$ 、 $-O-$

$M_2(R_{10})(R_{11})-$ 、 $-C(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$ 、 $-B(R_{10})-$ 、 $-Al(R_{10})-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-N(R_{10})-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-P(R_{10})-$ 或 $-P(O)(R_{10})-$ ；其中

- R_{10} 和 R_{11} 是相同或不同的，并且是氢原子、卤原子、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 氟烷基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_6-C_{10} 氟芳基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_2-C_{10} 链烯基、 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_8-C_{40} 芳基链烯基、 C_7-C_{40} 烷芳基，或 R_{10} 和 R_{11} ，在各种情况下与连接它们的原子形成一个环，

M_2 是硅、锆或锡；和

$R_{12}-R_{17}$ 的定义同 R_3 。

- 10 可被用于聚合的茂金属的例子是下列的化合物：

二氯化双环戊二烯基锆、二甲基·双环戊二烯基锆、二苯基·双环戊二烯基锆、二苄基·双环戊二烯基锆、双三甲基甲硅烷基·双环戊二烯基锆、

- 二氯化双(甲基环戊二烯基)锆、二氯化双(1,2-二甲基环戊二烯基)锆、二氯化双(1,3-二甲基环戊二烯基)锆、二氯化双(1,2,4-三甲基环戊二烯基)锆、二氯化双(1,2,3-三甲基环戊二烯基)锆、二氯化双(五甲基环戊二烯基)锆、二氯化双茚基锆、二氯化双(四氢茚基)锆、二氯化二甲基甲硅烷基双-1-四氢茚基锆、二氯化二甲基甲硅烷基双-1-(2-甲基四氢茚基)锆、二氯化二甲基甲硅烷基双-1-(2,3,5-三甲基环戊二烯基)锆、二氯化二甲基甲硅烷基双-1-(2,4-二甲基环戊二烯基)锆、二氯化二甲基甲硅烷基双-1-茚基锆、二甲基·二甲基甲硅烷基双-1-茚基锆、二氯化二甲基甲硅烷基双-1-茚基锆、二氯化二甲基甲硅烷基双-1-(2-甲基茚基)锆、二氯化二甲基甲硅烷基双-1-(2-甲基-4-异丙基茚基)锆、二氯化苯基甲基甲硅烷基双-1-(2-甲基茚基)锆、二氯化二甲基甲硅烷基双-1-(2-甲基-4-乙基茚基)锆、二氯化亚乙基双-1-(4,7-二甲基茚基)锆、二氯化苯基(甲基)甲硅烷基双-1-茚基锆、二氯化苯基(乙烯基)甲硅烷基双-1-茚基锆、二氯化二苯基甲硅烷基双-1-茚基锆、二氯化二甲基甲硅烷基双(1-(2-甲基-4-叔丁基茚基))锆、二氯化甲基苯基甲硅烷基双(1-(2-甲基-4-异丙基茚基))锆、二氯化二甲基甲硅烷基双(1-(2-乙基-4-甲基茚基))锆、二氯化二甲基甲硅烷基双(1-(2,4-二甲基茚基))锆、二氯化甲基苯基甲硅烷基双(1-(2-甲基-4-乙基

茚基)) 锆、二氯化二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基) 锆、

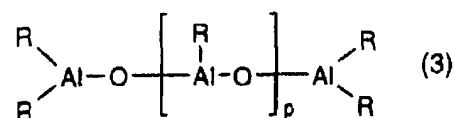
- 二氯化二甲基甲硅烷基双(2,4,6-三甲基茚基) 锆、二氯化甲基苯基甲硅烷基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基) 锆、二氯化1,2-乙烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基) 锆、二氯化二甲基甲硅烷基(9-茚基)(环戊二烯基) 锆、二氯化二苯基甲硅烷基(9-茚基)(环戊二烯基) 锆、二氯化二苯基亚甲基(9-茚基) 环戊二烯基锆、二氯化异亚丙基(9-茚基) 环戊二烯基锆、二氯化苯基甲基亚甲基(9-茚基) 环戊二烯基锆、二氯化异亚丙基(9-茚基)(1-(3-异丙基) 环戊二烯基) 锆、二氯化异亚丙基(9-茚基)(1-(3-甲基) 环戊二烯基) 锆、二氯化二苯基亚甲基(9-茚基)(1-(3-甲基) 环戊二烯基) 锆、二氯化甲基苯基亚甲基(9-茚基)(1-(3-甲基) 环戊二烯基) 锆、二氯化二甲基甲硅烷基(9-茚基)(1-(3-甲基) 环戊二烯基) 锆、二氯化二苯基甲硅烷基(9-茚基)(1-(3-甲基) 环戊二烯基) 锆、二氯化二苯基亚甲基(9-茚基)(1-(3-叔丁基) 环戊二烯基) 锆和二氯化异亚丙基(9-茚基)(1-(3-叔丁基) 环戊二烯基) 锆。

- 在制备催化剂时, 手性茂金属优选作为外消旋物使用。但是, 也可以使用纯的 R 或 S 构型。应用这些纯的立体异构构型, 可以制备光学活性的聚合物。但是, 内消旋构型的茂金属应该被分离出来, 因为在这些化合物中的聚合活性中心(金属原子), 由于以中心金属的镜面对称, 不再是手性的, 所以不能制备高规整的聚合物。如果内消旋构型不分离出来, 得到的聚合物除了全同或间同的聚合物外还有无规的聚合物。对于某些应用, 例如柔性模, 或用于制备各种级别聚乙烯, 这种产品是完全需要的。立体异构体的分离方法可以从参看文献。

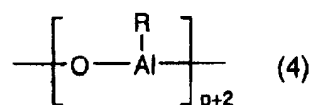
- 作为组分 A-2, 适合的化合物的例子如下。

a) 铝氧烷

所用的线型铝氧烷优选是式(3)的化合物



和/或环型铝氧烷是式(4)的化合物,



在式(3)和(4)中,基团R可以是相同或不同的,并且是C₁-C₆烷基、C₆-C₁₈芳基、苄基或氢,p是2-50的整数,优选10-35。

基团R优选是相同的,并且是甲基、异丁基、正丁基、苯基或苄基,特别优选甲基。

当基团R是不同的,它们优选是甲基和氢,甲基和异丁基或甲基和正丁基,其中氢或异丁基或正丁基的含量优选为0.01-40%(基团R的数量)。

铝氧烷可以通过各种已知的方法制备,方法之一,例如,是使铝烃化合物和/或氢化铝烃化合物与水(以气体、固体或液体的形式或者是结合水的形式,例如结晶水)在惰性溶剂(例如甲苯)中反应,为制备带有不同烷基R的铝氧烷,可将两种不同的三烷基铝(AIR₃+AlR'₃),根据所需要的成分和活性,与水反应(参见S.Pasynkiewicz, Polyhedron 9(1990)429和EP-A-302424)。

式(3)和(4)的铝氧烷的精确结构尚不清楚。

不管它们的制备方法如何,所有的铝氧烷溶液都有共同的特点,即存在游离形式或加合物形式的各种量未反应的起始铝化合物。

20 b) 离子交换化合物

离子交换化合物是含有阳离子(能与组分A-1发生不可逆反应)和未配位的阴离子(它是大体积、不稳定和化学惰性的)的化合物。组分A-1和A-2结合,产生一个由A-2阳离子和A-1配位体形成的离子对。组分A-2阳离子的例子是布朗酸,如铵离子,或可还原的路易斯酸,如Ag⁺或二茂铁离子。

可被用作组分A-2的铝氧烷也可以在制备载体催化剂的过程中由三甲基铝产生。

除了均相催化剂体系外,贵金属也可以用作非均相催化剂。在这种情况下,催化剂通过本领域技术人员从文献中已知的方法施加到无机或有机载体上。无机载体材料优选是硅胶;关于这方面更详细的情

况可参见, 例如, US-A-5240894.

有机载体材料的例子是微孔的聚合物载体, 这些载体都有市售品 (例如 AKZO 公司的®Accurel 类, 如®Accurel-PE、®AccurelPP、®Accurel-PA-6 或®Accurel-PA-12, 孔含量约 75 % (容积)).

- 5 ®Accurel 材料的孔径是 0.5-5 μ m (PP)、1.0-5 μ m (HDPE) 或 0.5-3 μ m (PA-6 和 PA-12).

微孔的聚合物载体最好预先干燥, 例如, 通过用烷基铝溶液处理, 然后洗涤及在保护气体下钝化.

- 10 催化剂制备的优选方法是首先使在适合溶剂, 例如戊烷、己烷、庚烷、甲苯或二氯甲烷, 中的铝氧烷与至少一种茂金属通过强烈混合, 例如搅拌, 进行反应. 反应温度优选-20-+120 $^{\circ}$ C, 特别是 15-40 $^{\circ}$ C. 铝与茂金属的过渡金属 M 的摩尔比优选 10:1-10000:1, 特别是 100:1-2000:1. 反应时间通常 5-120 分钟, 优选 10-30 分钟. 反应优选在铝浓度大于 0.01mol/l, 特别是大于 0.5mol/l, 下操作. 反应在
15 惰性条件下进行.

对于所述的与茂金属的反应, 也可以使用铝氧烷与其他烷基铝化合物, 例如三甲基-、三乙基-或三异丁基铝, 的混合物代替铝氧烷.

- 20 反应进行以后, 也可以, 例如, 在真空下取出部分溶剂, 或浓缩后, 用不同的溶剂代替现有的溶剂. 这样制备的溶液以合适的方式与微孔的聚合物载体反应. 在本文中, 载体加入量至少是其总的孔容积能够吸收前述反应的溶液. 本段落内第二句所述的反应优选在温度-20-+20 $^{\circ}$ C, 特别是 15-40 $^{\circ}$ C, 通过强烈混合, 例如通过搅拌或用超声处理, 进行. 反应应该达到充分地匀化. 在本文中, 孔内的惰性气体的交换可以通过例如, 简单的蒸发而加速.

- 25 原则上, 载体催化剂也可以在一釜法反应中制备, 也即是所有三种起始组分在适合的溶剂/悬浮介质中彼此同时进行反应. 在本文中, 聚合物载体的量应该优选计算, 使得它能够吸收全部体积的液体.

- 30 催化剂计量加入聚合体系, 可以是在惰性悬浮介质, 如, 例如, 庚烷、正壬烷、己烷或柴油机油, 的悬浮形式, 或者是通过例如在真空下干燥的步骤除去剩余溶剂后的干燥形式.

催化剂最好在气相中, 在液体单体或在悬浮液中进行预聚合, 在

这种情况下可以省略加入其他的有机铝化合物。

采用这些催化剂的聚合可以通过已知的方法在液相或气相中进行。液相可以是，例如，脂族烃或液体单体本身。茂金属催化剂也可以作为与其他类型催化剂，例如，Ziegler 或 Phillips 催化剂，的混合物使用。聚合结束后，通过例如加入水（蒸汽）、湿氮、二氧化碳或醇使催化剂失活。

茂金属聚烯烃也见述于“聚烯烃催化剂的新趋势和对聚合物稳定性的影响”（Rolf Mulhaupt;关于聚合物稳定化和控制降解进展的第十二届国际年会，1990年5月21-23日在瑞士洛桑举行，会议论文集的第181-196页）。

根据本发明优选的实施方案，通过在茂金属催化剂上制备的聚烯烃是聚乙烯和聚丙烯。

本发明还有一个优选的实施方案涉及一种组合物，该组合物还含有不是通过在茂金属催化剂上聚合制备的聚烯烃。

所述聚烯烃是例如

- a) 通过自由基聚合（通常在高压和高温下）；或
- b) 通过在 Phillips 或 Ziegler(-Natta)催化剂上的催化聚合，而制备的。

低密度聚乙烯（LDPE；通过自由基聚合制备），线性低密度聚乙烯（LLDPE；通过在 Ziegler(-Natta)催化剂上的催化聚合制备）和高密度聚乙烯（HDPE；通过在 Phillips 催化剂上的催化聚合制备）是特别优选的。

通过在茂金属催化剂上聚合制备的聚烯烃与不是通过在茂金属催化剂上聚合制备的聚烯烃的重量比是例如 1:10-10:1。

本发明另一个实施方案是通过在茂金属催化剂上聚合制备的聚烯烃的稳定方法，该方法包括将上述定义的稳定剂混合物加入所述聚烯烃。

两组分的稳定剂混合物可以各种比例使用，取决于被稳定的聚烯烃的性质、最终应用场合和其他添加剂的存在。

一般地，两组分稳定剂的每个组分的用量，例如，为 0.01-5%（重量），相对于被稳定的聚烯烃的重量，是适合的，优选用量为 0.01-2%（重量），特别是 0.025-1%（重量）。

稳定剂混合物或其单独的组分可以通过已知的方法加入聚烯烃，例如，通过以粉末的形式进行干混，或以溶液或悬浮液的形式进行湿混，也可以含有浓度 2.5-25%（重量）的各单独组分的母粒料的形式加入；在这种操作中，聚烯烃可以采用粉末、颗粒、溶液、悬浮液或甚至乳液的形式。

稳定剂混合物或其单独的组分可以在聚合或交联之前、之间或之后加入。此外，它们可以纯的形式或在蜡、油或聚合物中微囊化的形式加入聚烯烃。

加入之前，穩定劑混合物的單獨組分也可比彼此熔融混合或可彼此進行共擠出。

用稳定剂混合物稳定的聚烯烃可以用于制备模制品、膜、带、单丝、纤维、表面涂料等。

如果需要, 其他的聚烯烃常规添加剂, 如抗氧化剂、UV 吸收剂、镍稳定剂、颜料、填料、增塑剂、缓蚀剂和金属钝化剂可以加入含有上述稳定剂混合物的聚烯烃。

这种常规添加剂的例子列于下面。

1. 抗氧剂

1.1 烷基化的单酚，例如，2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、2-叔丁基-4,6-二-甲基苯酚、2,6-二-叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二-叔丁基-4-正丁基苯酚、2,6-二-叔丁基-4-异丁基苯酚、2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、2-(α -甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚、2,6-二(十八基)-4-甲基苯酚、2,4,6-三环己基苯酚、2,6-二-叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚、在侧链上是线性的或支化的壬基酚，例如，2,6-二-壬基-4-甲基苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十一-1'基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七-1'基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三-1'基)苯酚和其混合物。

1.2. 烷基硫代甲基酚，例如，2,4-二辛基硫代甲基-6-叔丁基苯酚、2,4-二辛基硫代甲基-6-甲基苯酚、2,4-二辛基硫代甲基-6-乙基苯酚、2,4-二(十二基)硫代甲基-4-壬基苯酚。

30 1.3. 对苯二酚和烷基化对苯二酚, 例如 2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚、2,5-二叔丁基对苯二酚、2,5-二叔戊基对苯二酚、2,6-二苯基-4-十八氧基苯酚、2,6-二叔丁基对苯二酚、2,5-二叔丁基-4-羟基

茴香醚、3,5-二叔丁基-4-羟基茴香醚、3,5-二叔丁基-4-羟苯基硬脂酸酯、双(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)己二酸酯。

1.4. 生育酚, 例如 α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚、 δ -生育酚和其混合物(维生素E)。

5 1.5. 羟基化硫代苯基醚, 例如2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-硫代双(4-辛基苯酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、4,4'-硫代双(3,6-二仲戊基苯酚)、二硫化4,4'-双(2,6-二甲基-4-羟苯基)。

10 1.6. 亚烷基双酚, 例如2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)-苯酚]、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚)、2,2'-亚甲基双(6-壬基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基双(6-叔丁基-4-异丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双[6-(α -甲基苄基)-4-壬基苯酚]、
15 2,2'-亚甲基双[6-(α , α -二甲基苄基)-4-壬基苯酚]、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚、1,1,1-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯酚)丁烷、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基-苯基)
20 -3-正十二基硫丁烷、乙二醇双[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟苯基)丁酸酯]、双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基-苯基)双环戊二烯、双[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]对苯二甲酸酯、1,1-双(3,5-二甲基-2-羟苯基)丁烷、2,2-双-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙烷、2,2-双-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二基硫基丁烷、
25 1,1,5,5-四-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷。

1.7. O-、N-和 S-苄基化合物, 例如3,5,3',5'-四叔丁基-4,4'-二羟基二苄醚、十八基-4-羟基-3,5-二甲基苄基硫基乙酸酯、十三基-4-羟基-3,5-二叔丁基苄基硫基乙酸酯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)胺、双(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)二硫对苯二甲酸酯、
30 双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫、异辛基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基硫基乙酸酯。

1.8. 羟基苄基化的丙二酸酯, 例如二(十八基)-2,2-双-(3,5-

二叔丁基-2-羟基苄基)丙二酸酯、二(十八基)-2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙二酸酯、二(十二基)巯基乙基-2,2-双-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯、双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苄基]-2,2-双-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙二酸酯。

- 5 1.9. 芳族羟基苄基化合物, 例如 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯、1,4-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,3,5,6-四甲基苯、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯酚。

- 10 1.10. 三嗪化合物, 例如 2,4-双(辛基巯基)-6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰尿酸酯、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰尿酸酯、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)乙基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酰基)-六氢-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰尿酸酯。

- 15 1.11. 苄基膦酸酯, 例如二甲基-2,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯、二乙基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯、二(十八基)-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯、二(十八基)-5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基膦酸酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸单乙酯的钙盐。

20 1.12. 酰基氨基苯酚, 例如 4-羟基月桂酰苯胺、4-羟基硬脂酰苯胺、辛基 N-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)氨基甲酸酯。

- 25 1.13. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸与一元醇或多元醇的酯类, 例如与甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰尿酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-噻十一醇、3-噻十五醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双基[2.2.2.]辛烷的酯类。

- 30 1.14. β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基)丙酸与一元醇或多元醇的酯类, 例如与甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰尿酸酯、N,N'-双(羟

乙基)草酰胺、3-噻十一醇、3-噻十五醇、三甲基乙二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环 [2.2.2.]辛烷的酯类。

- 5 1.15. β -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸与一元醇或多元醇的酯类,例如与甲醇、乙醇、辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰尿酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-噻十一醇、3-噻十五醇、三甲基乙二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环 [2.2.2.]辛烷的酯类。

- 10 1.16. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)乙酸与一元醇或多元醇的酯类,例如与甲醇、乙醇、辛醇、十八醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、三(羟乙基)异氰尿酸酯、N,N'-双(羟乙基)草酰胺、3-噻十一醇、3-噻十五醇、三甲基乙二醇、三羟甲基丙烷、4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环 [2.2.2.]辛烷的酯类。

- 15 1.17. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺,例如 N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六亚甲基二酰胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)三亚甲基二酰胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)酰肼、N,N'-双[2-(3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酰氧基)乙基]草酰胺(Uniroyal 提供的 Naugard®XL-1)。

- 20 1.18. 抗坏血酸(维生素C)

- 25 1.19. 胺类抗氧剂,例如 N,N'-二异丙基对亚苯基二胺、N,N'-二仲丁基对亚苯基二胺、N,N'-双(1,4-二甲基苯基)对亚苯基二胺、N,N'-双(1-乙基-3-甲基苯基)对亚苯基二胺、N,N'-双(1-甲基庚基)对亚苯基二胺、N,N'-二环己基对亚苯基二胺、N,N'-二苯基对亚苯基二胺、N,N'-双(2-萘基)对亚苯基二胺、N-异丙基-N'-苯基对亚苯基二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对亚苯基二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基对亚苯基二胺、N-环己基-N'-苯基对亚苯基二胺、4-(对甲苯氧磺酰)二苯基胺、N,N'-二甲基-N,N'-二仲丁基对亚苯基二胺、二苯基胺、N-烯丙基二苯基胺、4-异丙氧基二苯基胺、N-苯基-1-萘基胺、N-(4-叔辛基苯基)-1-萘基胺、N-苯基-2-萘基胺、辛基化二甲基胺,例如 p,p'-二叔辛基苯基胺、4-正丁基氨基苯酚、4-丁酰基氨基苯酚、4-壬酰基氨基苯酚、4-十二酰基氨基苯酚、4-十

八酰基氨基苯酚、双(4-甲氧基苯基)胺、2,6-二叔丁基-4-二甲基氨基甲基苯酚、2,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、N, N, N', N' -四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、1,2-双[(2-甲基苯基)氨基]乙烷、1,2-双(苯基氨基)丙烷、(邻甲苯基)双脒、双[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺、叔辛基化的N-苯基-1-萘基胺、一和二烷基化的叔丁基/叔辛基二苯基胺的混合物、一和二烷基化的壬基二苯基胺的混合物、一和二烷基化的十二基二苯基胺的混合物、一和二烷基化的异丙基/异己基二苯基胺的混合物、一和二烷基化的叔丁基二苯基胺的混合物、2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪、吩噻嗪、一和二烷基化的叔丁基/叔辛基吩噻嗪的混合物、一和二烷基化的叔辛基吩噻嗪的混合物、N-烯丙基吩噻嗪、N,N,N',N' -四苯基-1,4-二氨基丁-2-烯、N,N-双(2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-基-六亚甲基二胺、双(2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-基)癸二酸酯、2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-酮、2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-醇。

15 2. UV 吸收剂和光稳定剂

2.1. 2-(2'-羟基苯基)苯并三唑，例如 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-仲丁基-5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔戊基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-双(α,α -二甲基苄基)-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3'-十二基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2,2'-亚甲基-双[4-(1,1,3,3-四甲基丁

基)-6-苯并三唑-2-基苯酚]; 2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羟基苯基]-2H-苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯交换产物、
 $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$, 其中 $R = 3'$ -叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基苯基, 2-[2'-羟基-3'-(α, α -二甲基苄基)-5'-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)-苯基]苯并三唑; 2-[2'-羟基-3'-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)-5'-(α, α -二甲基苄基)-苯基]苯并三唑。

2.2. 2-羟基二苯酮, 例如 4-羟基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二氧基、4-苄氧基、4, 2', 4'-三羟基和 2'-羟基-4, 4'-二甲氧基衍生物。

10 2.3. 取代的和未取代的苯甲酸的酯类, 如例如, 水杨酸 4-叔丁基苯基酯、水杨酸苯基酯、水杨酸辛基苯基酯、二苄酰基间苯二酚、双(4-叔丁基苄酰基)间苯二酚、苄酰基间苯二酚、2, 4-二叔丁基苯基-3, 5-二叔丁基-4-羟基苄酸酯、十六基-3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、十八基-3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、2-甲基-4, 6-二叔丁基苯基-3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯。

15 2.4. 丙烯酸酯类, α -氟基- β, β -二苯基丙烯酸乙酯、 α -氟基- β, β -二苯基丙烯酸异辛酯、 α -甲氧甲酰基肉桂酸甲酯、 α -氟基- β -甲基对甲氧基肉桂酸甲酯、 α -氟基- β -甲基对甲氧基肉桂酸丁酯、 α -甲氧甲酰基对甲氧基肉桂酸甲酯、和 N-(β -甲氧甲酰基- β -氟基乙烯基)-2-甲基二氢吡啶。

25 2.5. 镍化合物, 例如 2, 2'-硫代-双-[4-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)苯酚]的镍络合物, 如 1:1 或 1:2 络合物, 带有或不带有另外的配位体如正丁胺、三乙醇胺或 N-环己基二乙醇胺, 二丁基二硫代氨基甲酸镍、4-羟基-3, 5-二叔丁基苄基膦酸的单烷基酯, 例如甲酯或乙酯的镍盐、酮肟的镍络合物, 例如 2-羟基-4-甲基苯基十一基酮肟的镍络合物, 1-苯基-4-月桂酰基-5-羟基吡啶的镍络合物, 带有或不带有另外的配位体。

30 2.6. 草酰胺, 例如 4, 4'-二辛氧基 N, N'-草酰二苯胺、2, 2'-二乙氧基 N, N'-草酰二苯胺、2, 2'-二辛氧基-5, 5'-二叔丁基 N, N'-草酰二苯胺、2, 2'-二(十二氧基)-5, 5'-二叔丁基 N, N'-草酰二苯胺、2-乙氧基-2'-乙基 N, N'-草酰二苯胺、N, N'-双(3-甲基氨基丙基)草酰胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基 N, N'-草酰二苯胺和其与 2-乙氧基-2'-

乙基-5,4'-二叔丁基 N,N'-草酰二苯胺和混合物, 和邻和对乙氧基二取代的 N,N'-草酰二苯胺的混合物。

2.7.2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪, 例如 2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2(2-羟基-4-十二氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2(2-羟基-4-十三氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基-丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基-丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-[4-(十二氧基/十三氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟基-苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二氧基-丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2(2-羟基-4-己氧基)苯基-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基-丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪、2{2-羟基-4-[3-(2-乙基己氧-1-基)-2-羟基丙氧基]苯基}-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

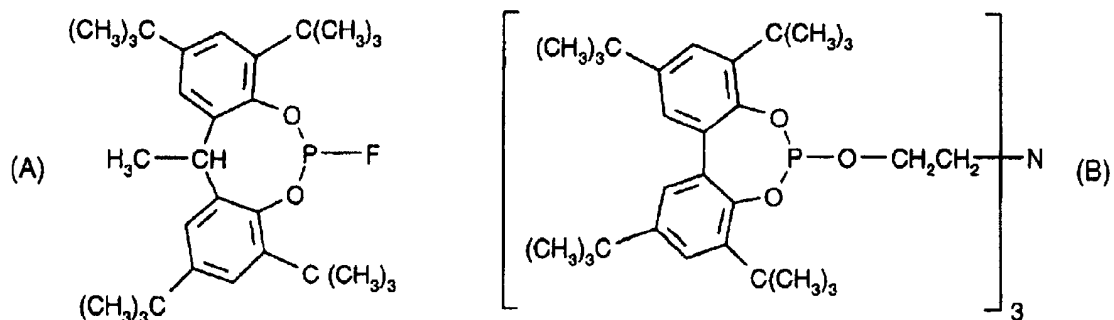
3. 金属钝化剂, 例如 N,N'-二苯基草酰胺、N-水杨醛-N'-水杨酰基肼、N,N'-双(水杨酰基)肼、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼、3-水杨酰氨基-1,2,4-三唑、双(亚苄基)草酰基二酰肼、N,N'-草酰二苯胺、间苯二酰基二酰肼、癸二酰基双苯基酰肼、N,N'-二乙酰基己二酰基二酰肼、N,N'-双(水杨酰基)草酰基二酰肼、N,N'-双(水杨酰基)硫代丙酰基二酰肼。

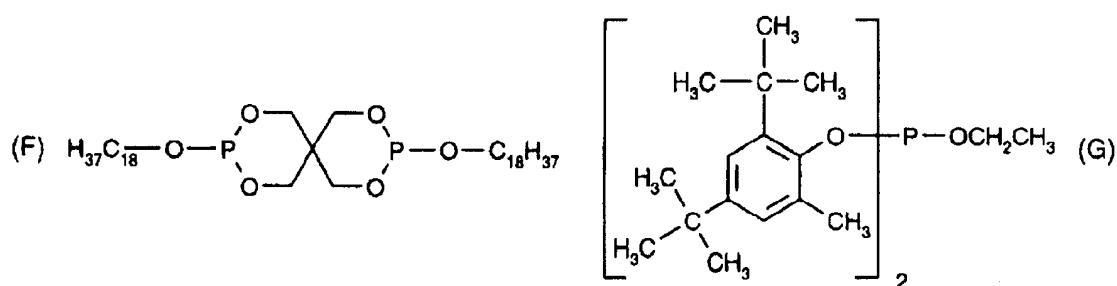
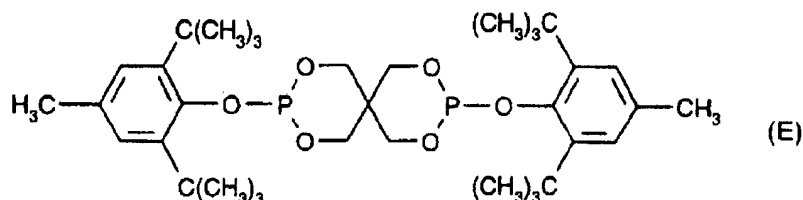
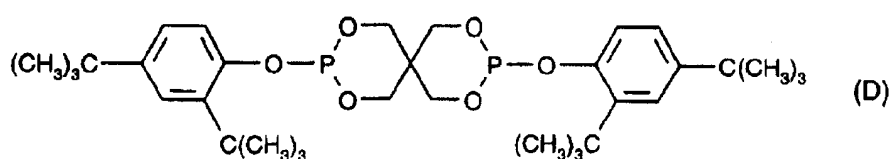
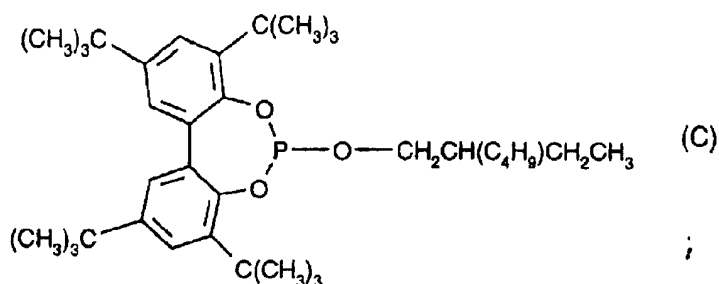
4. 亚磷酸酯和亚膦酸酯, 例如亚磷酸三苯酯、亚磷酸烷基二苯酯、亚磷酸二烷基苯酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三(十八酯)、二亚磷酸季戊四醇二硬脂酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、二亚磷酸二异癸基季戊四醇酯、二亚磷酸(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸二异癸氧基季戊四醇酯、二亚

- 磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双(2,4,6-三(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯、三亚磷酸山梨醇三硬脂基酯、二亚磷酸四(2,4-二叔丁基)4,4'-联亚苯酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]1,3,2-dioxaphosphocin、亚磷酸双
- 5 (2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲酯、亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙酯、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]1,3,2-dioxaphosphocin、2,2',2''-次氨基[三乙基三(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯基-2,2'-二基)亚磷酸酯]、亚磷酸(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯基-2,2'-二基)2-乙基己酯、5-丁
- 10 基-5-乙基-2-(2,4,6-三叔丁基苯氧基)-1,3,2-dioxaphosphirane.

特别优选的是下列的亚磷酸酯:

亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯(Irgafos®168, 汽巴-嘉基),
亚磷酸三(壬基苯基)酯,





5. 羟胺，例如，N,N-二苄基羟胺、N,N-二乙基羟胺、N,N-二辛基羟胺、N,N-二月桂基羟胺、N,N-二(十四基)羟胺、N,N-二(十六基)羟胺、N,N-二(十八基)羟胺、N-十六基-N-十八基羟胺、N-十七基-N-十八基羟胺、由氯化牛脂胺衍生的N,N-二烷基羟胺。

6. 硝酮，例如，N-苄基- α -苄基-硝酮、N-乙基- α -甲基-硝酮、N-辛基- α -庚基-硝酮、N-月桂基- α -十一基-硝酮、N-十四基- α -十三基-硝酮、N-十六基- α -十五基-硝酮、N-十八基- α -十七基-硝酮、N-十六基- α -十七基-硝酮、N-十八基- α -十五

基-硝酮、N-十七基- α -十七基-硝酮、N-十八基- α -十六基-硝酮、由氢化牛脂胺衍生的N,N-二烷基胺衍生的硝酮。

7. 硫代增效剂，例如硫代丙酸二月桂酯或硫代丙酸二硬脂酯。

- 5 8. 过氧化物清除剂，例如， β -硫代丙酸的酯类，如月桂酯、硬脂酯、肉豆蔻酯或十三酯，巯基苯并噻唑或2-巯基苯并噻唑的锌盐、二丁基二硫代氨基甲酸锌、二(十八基)二硫化物、丙酸四(β -十二基硫醇)季戊四醇酯。

9. 聚合物稳定剂，例如铜盐与碘化物和/或磷化合物和二价的锰盐。

- 10 10. 基本的共稳定剂，例如，蜜胺、聚乙烯基吡咯烷酮、二氰二酰胺、氰尿酸三烯丙基酯、脲衍生物、胍衍生物、胺类、聚酰胺、聚氨酯、高级脂肪酸的碱金属盐和碱土金属盐如硬脂酸钙、硬脂酸锌、山嵛酸镁、硬脂酸镁、蓖麻醇酸钠和棕榈酸钾、儿茶酸铋或儿茶酸锌。

- 15 11. 成核剂，例如，无机物质如滑石、金属氧化物如二氧化钛或氧化镁、优选碱土金属的磷酸盐、碳酸盐或硫酸盐；有机化合物如一元羧酸或多元羧酸和其盐，例如4-叔丁基苯酸、己二酸、二苯基乙酸、琥珀酸钠或苯酸钠；聚合物化合物如离子聚合物(离聚物)。特别优选的是1,3:2,4-双(3',4'-二甲基亚苄基)山梨醇、1,3:2,4-二(对甲基二亚苄基)山梨醇、1,3:2,4-二(亚苄基)山梨醇。

- 20 12. 填料和增强剂，例如，碳酸钙、硅酸盐、玻璃纤维、玻璃球、石棉、滑石、高岭土、云母、硫酸钡、金属氧化物和氢氧化物、炭黑、石墨、木粉和其他天然产物的粉和纤维、合成纤维。

13. 其他添加剂，例如，增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、流变添加剂、流动控制剂、光学增亮剂、阻燃剂、抗静电剂和发泡剂。

- 25 14. 苯并咪唑酮和二氢吡啶酮，例如公开于 U.S. 4325863、U.S. 4338244、U.S. 5175312、U.S. 5216052、U.S. 5252643、DE-A-4316611、DE-A-4316622、DE-A-4316876、DE-A-0589839 或 DE-A-0591102 或 3-[4-(2-乙酰氧基乙氧基)-苯基]-5,7-二叔丁基-苯并咪唑-2-酮、5,7-二叔丁基-3-[4-(2-硬脂酰氧基乙氧基)-苯基]-苯并咪唑-2-酮、3,3'-双[5,7-二叔丁基-3-(4-[2-羟基乙氧基]-苯基)-苯并咪唑-2-酮]、5,7-二叔丁基-3-(4-乙氧基苯基)-苯并咪唑-2-酮、3-(4-乙酰氧基-3,5-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并咪唑-
- 30

2-酮、3-(3,5-二甲基-4-新戊酰氧基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮、3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮、3-(2,3-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮。

稳定剂化合物和常规添加剂的重量比可以为例如 1:0.5-1:5。

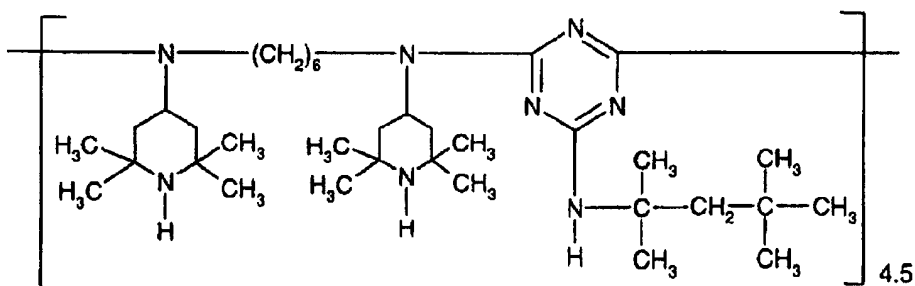
5 下面的实施例对本发明进行更详细的阐述。除非另有说明，所有的百分数和份数都是重量基的。

实施例 1 和 2 所用的稳定剂混合物：

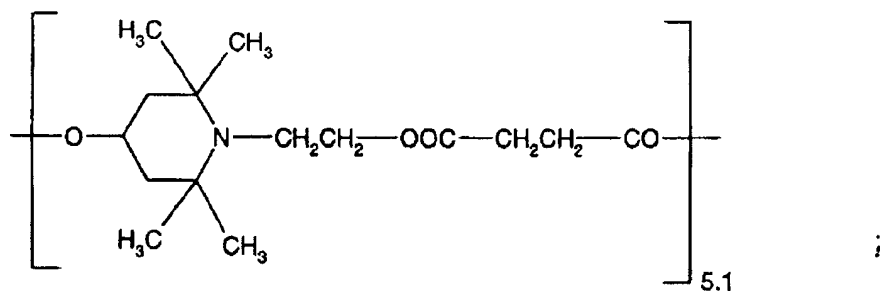
稳定剂混合物 II-1：

化合物

10



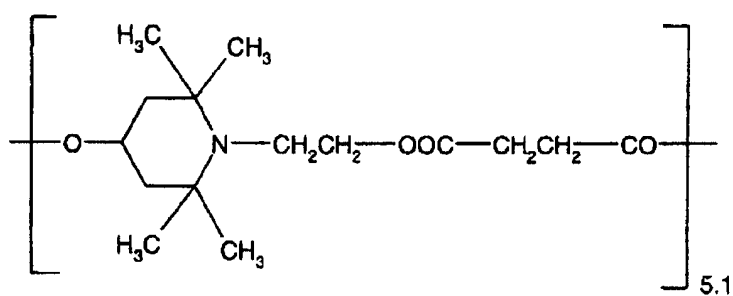
和



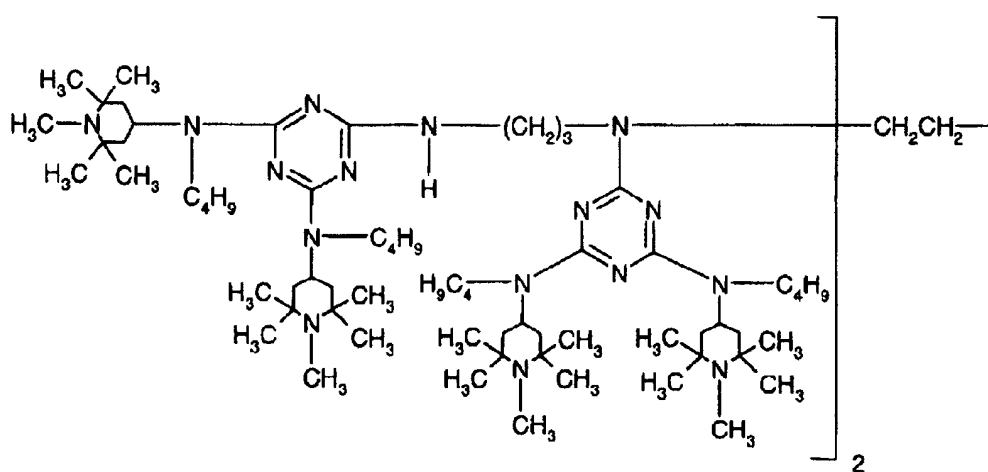
15 的重量比为 1:1。

稳定剂混合物 II-2：

化合物



和



5

的重量比为 1:1.

实施例 1: 茂金属聚乙烯膜的光稳定化作用

将 100 份未稳定的茂金属聚乙烯粉末 (密度: 0.903 g/cm^3 , 10 % 丁烯共聚单体, 在 190°C 和 2160g 的熔体流动指数 $\sim 5.0\text{g}/10$ 分钟) 在 Brabender 塑性计中与 0.02 份丙酸 3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基) 十八酯、0.08 份亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、0.1 份硬脂酸钙和表 1 和 2 中所示量的光稳定剂体系在 180°C 下匀化 10 分钟. 这样得到的材料在试验室压机上于两个铝箔之间在 170°C 下压塑 6 分钟, 得到 0.2mm 厚的膜, 该膜立即在冷水中骤冷. 将这 0.2mm 厚的膜切割成 60mm $\times$ 25mm 的试样并且暴露在 @WEATHER-OMETER Ci 65 (黑板温度 $63 \pm 2^\circ\text{C}$, 未喷水). 定期地, 从暴露设备中取出试样, 并用红外光谱计测定它们的羰基含量.

相应于形成羰基吸收值为 0.1 的暴露时间 ($T_{0.1}$) 是作为光稳定体

系稳定效率的度量。得到的值汇总与下面的表 1 和 2 中。

表 1:

光稳定作用	$T_{0.1}$, 小时
0.15% 的稳定剂混合物 II-1	11230
0.30% 的稳定剂混合物 II-1	17365

表 2:

光稳定作用	$T_{0.1}$, 小时
0.15% 的稳定剂混合物 II-2	12000
0.30% 的稳定剂混合物 II-2	17175

5 实施例 2: 茂金属聚丙烯膜的光稳定化作用

- 将 100 份未稳定的茂金属聚丙烯粉末 (在 230℃ 和 2160g 的熔体流动指数 - 20g/10 分钟) 在 Brabender 塑性计中与 0.05 份季戊四醇基-四 {3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯}、0.1 份亚磷酸三 (2,4-二叔丁基苯基) 酯、0.1 份硬脂酸钙和表 3 中所示量的光稳定剂体系
- 10 在 200℃ 下匀化 10 分钟。这样得到的材料在试验室压机上于两个铝箔之间在 260℃ 下压塑 6 分钟, 得到 0.5mm 厚的膜, 该膜立即在水冷压机上冷却到室温。将这 0.5mm 厚的膜切割成 60mm × 25mm 的试样并且暴露在®WEATHER-OMETER Ci 65 (黑板温度 63±2℃, 未喷水)。定期地, 从暴露设备中取出试样, 并用红外光谱计测定它们的羰基含量。
- 15 相应于形成羰基吸收值为 0.2 的暴露时间 ($T_{0.2}$) 是作为光稳定体系稳定效率的度量。得到的值汇总与下面的表 3 中。

表 3:

光稳定作用	$T_{0.2}$, 小时
0.40% 的稳定剂混合物 II-1	9280