

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 10/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580047310.8

[43] 公开日 2008 年 2 月 13 日

[11] 公开号 CN 101124252A

[22] 申请日 2005.12.1

[21] 申请号 200580047310.8

[30] 优先权

[32] 2004.12.1 [33] US [31] 11/001,272

[86] 国际申请 PCT/US2005/043421 2005.12.1

[87] 国际公布 WO2006/060544 英 2006.6.8

[85] 进入国家阶段日期 2007.7.26

[71] 申请人 茂沃连科技控股公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 尼古拉·帕克兹克沃斯基

安德鲁斯·温特尔

弗朗茨·朗豪舍尔

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

代理人 王海川 樊卫民

权利要求书 33 页 说明书 101 页

[54] 发明名称

金属茂催化剂、其合成以及在烯烃聚合中的用
途

[57] 摘要

公开了一种制备催化剂体系的方法，所述方法包括步骤：使载体材料与第一组合物进行组合，所述第一组合物包括在第一溶剂中的至少一种铝氧烷，从而提供负载铝氧烷的载体；和使负载铝氧烷的载体与第二组合物接触，所述第二组合物包括至少一种金属茂化合物、第二溶剂和助催化剂，其中助催化剂包括第二部分单独的至少一种铝氧烷或者其与离子性化合物和/或 Lewis 酸的组合。

1. 一种制备催化剂体系的方法，所述方法包括步骤：

a) 使载体材料与第一组合物进行组合，所述第一组合物包括在第一溶剂中的至少一种铝氧烷；

b) 将具有在第一溶剂中的至少一种铝氧烷的所述组合的载体材料加热到至少 30℃至约 200℃的温度，从而提供负载铝氧烷的载体；和

c) 使负载铝氧烷的载体与第二组合物接触，所述第二组合物包括至少一种金属茂化合物、第二溶剂和助催化剂，其中助催化剂包括单独的第二部分所述至少一种铝氧烷或者其与离子性化合物和/或 Lewis 酸的组合。

2. 权利要求 1 的方法，其中加热步骤(b)在至少 50℃至约 160℃的温度下进行。

3. 权利要求 1 的方法，其中加热步骤(b)在至少 80℃至约 140℃的温度下进行。

4. 权利要求 1 的方法，其中对于每克载体材料而言，载体材料与至少约 5 毫摩尔的铝氧烷组合。

5. 权利要求 1 的方法，其中对于每克载体材料而言，载体材料与至少约 7 毫摩尔的铝氧烷组合。

6. 权利要求 1 的方法，其中对于每克载体材料而言，载体材料与至少约 10 毫摩尔的铝氧烷组合。

7. 权利要求 1 的方法，其中第一溶剂包括选自戊烷、己烷、异己烷、庚烷、甲苯和二甲苯的至少一种化合物。

8. 权利要求 1 的方法，其中载体材料为二氧化硅载体，铝氧烷为甲基铝氧烷，第一溶剂为甲苯，且其中二氧化硅载体与第一组合物在约 10°C 至低于 30°C 的温度下接触并在所述温度下保持高至约 12 小时，且其中加热步骤(b)在至少 30°C 的温度下随后进行约 30 分钟至约 20 小时。

9. 权利要求 1 的方法，其中载体材料为二氧化硅载体，铝氧烷为甲基铝氧烷，第一溶剂为甲苯，且其中二氧化硅载体与第一组合物在约 18°C 至 22°C 的温度下接触并在所述温度下保持约 0.15 小时至约 2 小时，且其中加热步骤(b)在至少 30°C 的温度下随后进行约 1 至约 6 小时。

10. 权利要求 1 的方法，其中载体材料为二氧化硅载体，铝氧烷为甲基铝氧烷，第一溶剂为甲苯，且其中二氧化硅载体与第一组合物在约 18°C 至 22°C 的温度下接触并在所述温度下保持约 0.15 小时至约 2 小时，且其中加热步骤(b)在至少 50°C 的温度下随后进行约 1 至约 6 小时。

11. 权利要求 1 的方法，其中载体材料为二氧化硅载体，铝氧烷为甲基铝氧烷，第一溶剂为甲苯，且其中二氧化硅载体与第一组合物在约 18°C 至 22°C 的温度下接触并在所述温度下保持约 0.15 小时至约 2 小时，且其中加热步骤(b)在至少 80°C 的温度下随后进行约 1 至约 6 小时。

12. 权利要求 1 的方法，其中载体材料为二氧化硅载体，铝氧烷为甲基铝氧烷，第一溶剂为甲苯，且其中二氧化硅载体与第一组合物在约 18°C 至 22°C 的温度下接触并在所述温度下保持约 0.15 小时至约 2 小时，且其中加热步骤(b)在至少 110°C 的温度下随后进行约 1 至约 6 小时。

13. 权利要求 1 的方法，其中接触步骤(c)在 0°C 至 100°C 的温度下进行 1 分钟至 200 小时。

14. 权利要求 1 的方法，其中接触步骤(c)在 20°C 至 30°C 的温度下进行 1 分钟至 200 小时。

15. 权利要求 1 的方法，其中对于每克载体材料而言，在接触步骤(c) 中使用至少 0.5 毫摩尔的所述第二部分铝氧烷或铝氧烷混合物。

16. 权利要求 1 的方法，其中对于每克载体材料而言，在接触步骤(c)中使用至少 1.0 毫摩尔的所述第二部分铝氧烷或铝氧烷混合物。

17. 权利要求 1 的方法，其中在接触步骤(c)中负载铝氧烷的载体与第二组合物接触约 1 分钟至约 24 小时的一段时间。

18. 权利要求 1 的方法，其中在接触步骤(c)中负载铝氧烷的载体与第二组合物接触约 5 分钟至 6 小时的一段时间。

19. 权利要求 1 的方法，其中接触步骤(c)包括以直接流过的方式使第二组合物通过负载铝氧烷的载体材料。

20. 权利要求 1 的方法，其中在接触步骤(c)中第二组合物的总体积不超过载体材料孔体积的 250%。

21. 权利要求 1 的方法，其中对于每克载体材料而言，在步骤(a)和(c)中使用的铝氧烷总量合计为 6 毫摩尔至 24 毫摩尔的铝氧烷。

22. 权利要求 1 的方法，其中对于每克载体材料而言，在步骤(a)和(c)中使用的铝氧烷总量合计为 8 毫摩尔至 20 毫摩尔的铝氧烷。

23. 权利要求 1 的方法，其中对于每克载体材料而言，在步骤(a)和(c)中使用的铝氧烷总量合计为 11 毫摩尔至 18 毫摩尔的铝氧烷。

24. 权利要求 1 的方法，其中对于每克载体材料而言，金属茂化合物的使用量为铝氧烷的 0.1 摩尔%至 1.7 摩尔%。

25. 权利要求 1 的方法，其中至少一种铝氧烷包括下式的化合物

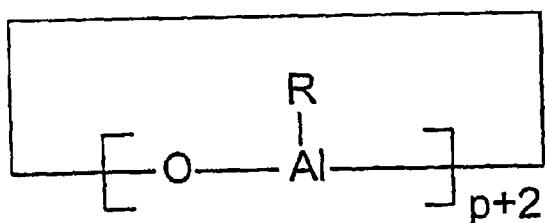


其中 R 包括选自具有 1 至约 10 个碳原子的烷基、具有 6 至约 18 个碳原子的芳基、苄基或氢的一种或多种基团，p 为 2 至约 50 的整数。

26. 权利要求 25 的方法，其中 R 为甲基、乙基、异丁基、正丁基、苯基或苄基。

27. 权利要求 25 的方法，其中基于 R 基的总数而言，R 包括至少约 60%甲基和约 0.01%至约 40%的氢、异丁基或正丁基。

28. 权利要求 25 的方法，其中所述至少一种铝氧烷包括下式的化合物



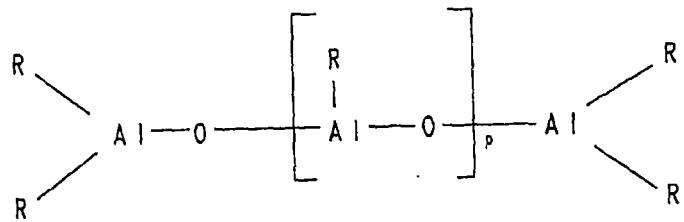
其中 R 包括选自具有 1 至约 10 个碳原子的烷基、具有 6 至约 18 个碳原子的芳基、苄基或氢的一种或多种基团，p 为 2 至约 50 的整数。

29. 权利要求 28 的方法，其中 R 为甲基、乙基、异丁基、正丁基、苯基或苄基。

30. 权利要求 28 的方法，其中基于 R 基的总数而言，R 包括至少

约 60% 甲基和约 0.01% 至约 40% 的氢、异丁基或正丁基。

31. 权利要求 1 的方法，其中所述至少一种铝氧烷包括下式的化合物

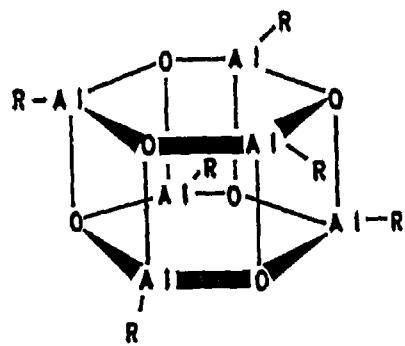


其中 R 包括选自具有 1 至约 10 个碳原子的烷基、具有 6 至约 18 个碳原子的芳基、苄基或氢的一种或多种基团，p 为 2 至约 50 的整数。

32. 权利要求 31 的方法，其中 R 为甲基、乙基、异丁基、正丁基、苯基或苄基。

33. 权利要求 31 的方法，其中基于 R 基的总数而言，R 包括至少约 60% 甲基和约 0.01% 至约 40% 的氢、异丁基或正丁基。

34. 权利要求 1 的方法，其中所述至少一种铝氧烷包括下式的化合物



其中 R 包括选自具有 1 至约 10 个碳原子的烷基、具有 6 至约 18 个碳原子的芳基、苄基或氢的一种或多种基团，p 为 2 至约 50 的整数。

35. 权利要求 34 的方法，其中 R 为甲基、乙基、异丁基、正丁基、苯基或苄基。

36. 权利要求 34 的方法，其中基于 R 基的总数而言，R 包括至少约 60% 甲基和约 0.01% 至约 40% 的氢、异丁基或正丁基。

37. 权利要求 1 的方法，其中第一溶剂和第二溶剂为烃化合物。

38. 权利要求 37 的方法，其中第一溶剂和第二溶剂单独地选自戊烷、异戊烷、己烷、异己烷、庚烷、辛烷、壬烷、环戊烷、环己烷、苯、甲苯、乙基苯和二乙基苯。

39. 权利要求 1 的方法，其中载体材料包括选自无机化合物和细碎聚合物粉末的微粒状多孔固体。

40. 权利要求 39 的方法，其中载体材料包括选自二氧化硅、氧化铝、硅铝酸盐、沸石、MgO、ZrO₂、TiO₂、B₂O₃、CaO、ZnO、ThO₂、Na₂O、K₂O、LiO₂、混合铝硅氧化物、混合镁铝氧化物、混合铝镁氧化物、Na₂CO₃、K₂CO₃、CaCO₃、MgCl₂、Na₂SO₄、Al₂(SO₄)₃、BaSO₄、KNO₃、Mg(NO₃)₂ 和 Al(NO₃)₃ 的微粒状无机化合物。

41. 权利要求 1 的方法，其中载体材料为二氧化硅。

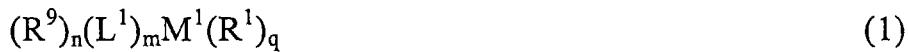
42. 权利要求 1 的方法，其中将载体材料在约 80°C 至约 1000°C 的温度下于惰性气体气氛中热预处理约 1 至约 24 小时。

43. 权利要求 1 的方法，其中将载体材料在约 150°C 至约 400°C 的温度下于惰性气体气氛中热预处理约 1 至约 24 小时。

44. 制备负载催化剂体系的方法，其中载体材料为二氧化硅，其干燥失重为 0.5 重量% 或更低，灼烧失重为 1 重量% 或更高。

45. 制备负载催化剂体系的方法，其中载体材料为二氧化硅，其干燥失重为 0.3 重量%或更低，灼烧失重为 1.5 至 3.5 重量%。

46. 权利要求 1 的方法，其中金属茂化合物结构为式(1):



这里

n 为 0 或 1,

m 为 1、2 或 3

q 为 1、2 或 3，以及

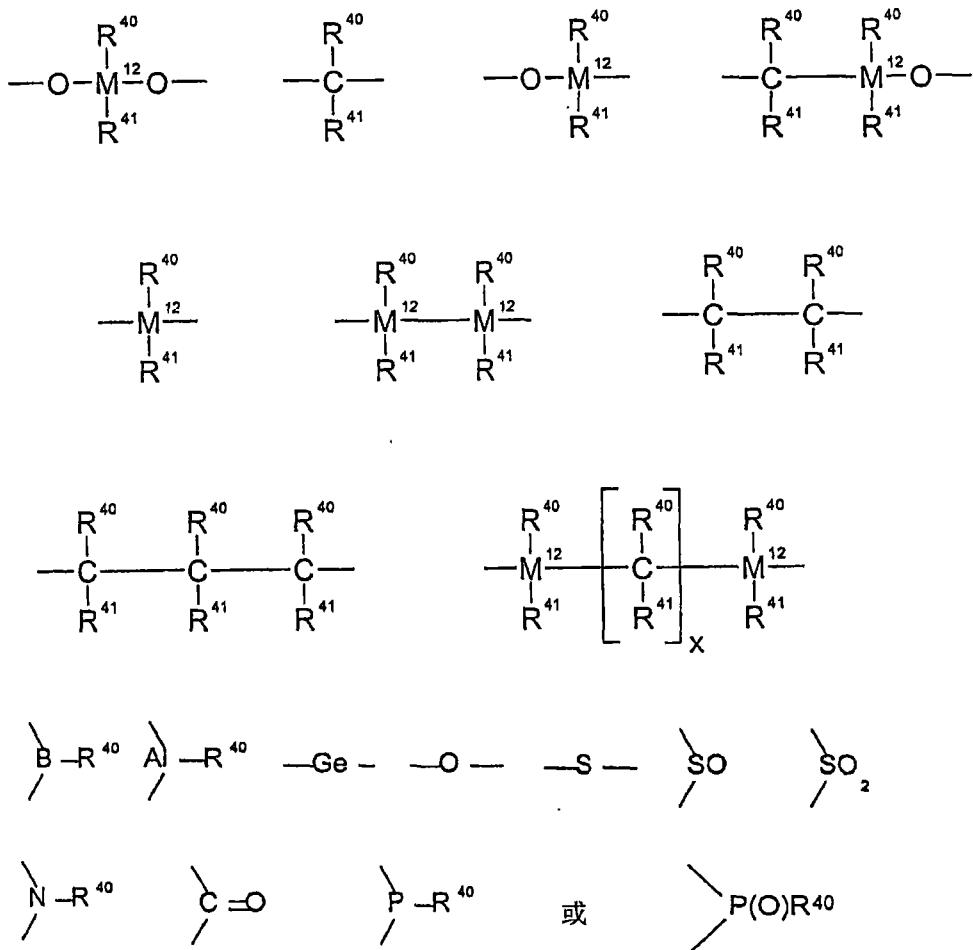
m 与 q 的总和等于 M¹ 的氧化态

L¹ 是相同或不同的，各自为与 M¹ 配位的取代或未取代的单核或多核烃基或者包含杂原子的烃基，

R¹ 是相同或不同的，各自为氢原子、1 至约 10 个碳原子的烷基、1 至约 10 个碳原子的烷氧基、6 至约 20 个碳原子的芳基、约 6 至约 10 个碳原子的芳氧基、2 至约 10 个碳原子的烯基、OH 基、卤素原子或 NR₂³² 基，这里 R³² 为 1 至约 10 个碳原子的烷基或 6 至约 14 个碳原子的芳基，两个或三个 R¹ 可以形成一个或多个环系，

M¹ 为元素周期表中 IVb 族金属，

R⁹ 为连接两个配体 L¹ 的桥连基，其选自：



这里 R^{40} 和 R^{41} 即使带有相同标记时也可以是相同或不同的，各自为氢原子，选自具有 1 至约 30 个碳原子的烷基、6 至约 40 个碳原子的芳基、1 至约 10 个碳原子的氟烷基、1 至约 10 个碳原子的烷氧基、6 至约 10 个碳原子的芳氧基、2 至约 10 个碳原子的烯基、7 至约 40 个碳原子的芳烷基、7 至约 40 个碳原子的烷芳基的 C_1-C_{40} 基团，取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基或芳基甲硅烷基或者 8 至约 40 个碳原子的芳烯基，其中 R^{40} 和 R^{41} 与连接它们的原子可以一起形成一个或多个环状体系或者 R^{40} 和/或 R^{41} 可以包含选自 Si、B、Al、O、S、N、P、Cl 和 Br 的其他杂原子，

x 为 1 至 18 的整数，

M^{12} 为硅、锗或锡，及

R^9 可以使式 1 的两个单元相互连接，

或者 R^9 形成 R^9-Z^1 基， R^9 连接至一个 L^1 基， Z^1 连接至 M^1 ，

这里

Z^1 包括氮、磷、氧或硫，例如-O-、-S-、-NR⁴² 或 PR⁴²-，

这里

R⁴² 为氢原子，C₁-C₄₀ 基团，例如具有 1 至约 30 个碳原子的烷基、3 至 10 个碳原子的环烷基、6 至约 40 个碳原子的芳基、1 至约 10 个碳原子的氟烷基、1 至约 10 个碳原子的烷氧基、6 至约 10 个碳原子的芳氧基、2 至约 10 个碳原子的烯基、7 至约 40 个碳原子的芳烷基、7 至约 40 个碳原子的烷芳基，取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基或芳基甲硅烷基，或者 8 至约 40 个碳原子的芳烯基。

47. 权利要求 46 的方法，其中 L¹ 烃基选自取代或未取代的环戊二烯基、茚基、四氢茚基、azurenyl、芴基、氮杂并环戊二烯基、硫杂并环戊二烯基或氧杂并环戊二烯基。

48. 权利要求 1 的方法，其中金属茂化合物结构为式 1a:



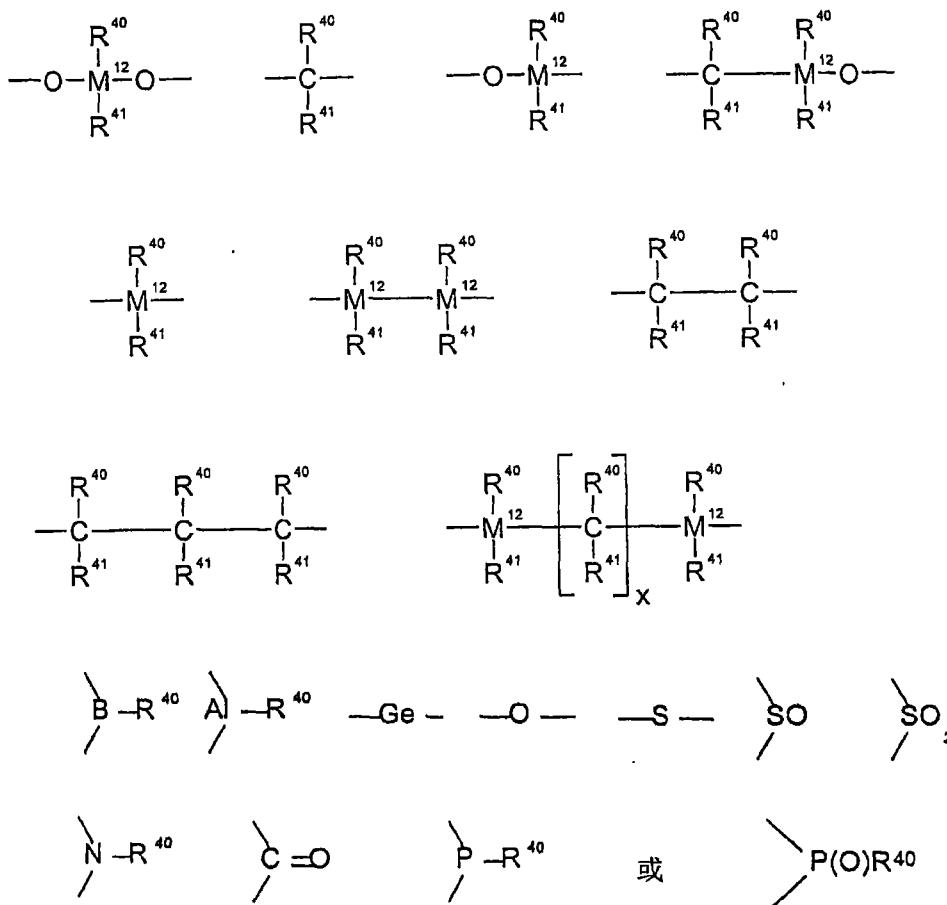
这里

L¹ 和 L² 是相同或不同的，各自为可以与中心原子 M¹ 形成夹心结构的取代的单核或多核烃基或者包含杂原子的烃基，

R¹ 和 R² 是相同或不同的，各自为氢原子、1 至约 10 个碳原子的烷基、1 至约 10 个碳原子的烷氧基、6 至约 20 个碳原子的芳基、约 6 至约 10 个碳原子的芳氧基、2 至约 10 个碳原子的烯基、OH 基、卤素原子或 NR₂³² 基，这里 R³² 为 1 至约 10 个碳原子的烷基或 6 至约 14 个碳原子的芳基，R¹ 和 R² 可以形成一个或多个环系，

M¹ 为元素周期表中 IVb 族的金属，

R⁹ 为配体 L¹ 和 L² 之间的桥，



这里

R^{40} 和 R^{41} 即使带有相同标记时也可以是相同或不同的，各自为氢原子，选自 1 至约 30 个碳原子的烷基、6 至约 40 个碳原子的芳基、1 至约 10 个碳原子的氟烷基、1 至约 10 个碳原子的烷氧基、6 至约 10 个碳原子的芳氧基、2 至约 10 个碳原子的烯基、7 至约 40 个碳原子的芳烷基、7 至约 40 个碳原子的烷芳基的 C₁-C₄₀ 基团，取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基或芳基甲硅烷基，和 8 至约 40 个碳原子的芳烯基，其中 R^{40} 和 R^{41} 与连接它们的原子可以一起形成一个或多个环状体系或者 R^{40} 和/或 R^{41} 可以包含选自 Si、B、Al、O、S、N、P、Cl 和 Br 的其他杂原子，

x 为 1 至 18 的整数，

M^{12} 为硅、锗或锡，及

R^9 也可以使式(1a)的两个单元相互连接。

49. 权利要求 48 的方法，其中：

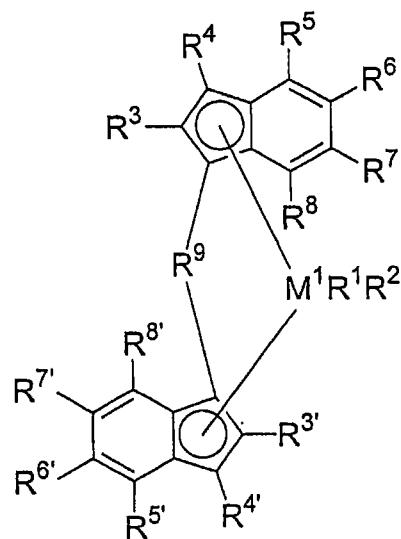
M^1 为锆或铪，

L^1 和 L^2 是相同或不同的，各自为可以与中心原子 M^1 形成夹心结构的取代的环戊二烯基、茚基、四氢茚基、azurenyl、芴基、氮杂并环戊二烯基、硫杂并环戊二烯基或氧杂并环戊二烯基，

R^9 为 $R^{40}R^{41}Si=$ 、 $R^{40}R^{41}Ge=$ 、 $R^{40}R^{41}C=$ 或 $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$ ，这里 R^{40} 和 R^{41} 是相同或不同的，各自为氢原子，选自 1 至约 10 个碳原子的烷基、6 至约 40 个碳原子的芳基、7 至约 14 个碳原子的芳烷基、7 至约 14 个碳原子的烷芳基的 1 至约 40 个碳原子的烃基，或者取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基和芳基甲硅烷基。

50. 权利要求 48 的方法，其中 M^1 是锆， L^1 和 L^2 是相同或不同的，各自为可以与中心原子 M^1 形成夹心结构的取代的茚基、azurenyl、芴基、氮杂并环戊二烯基、硫杂并环戊二烯基或氧杂并环戊二烯基，桥连单元 R^9 为 $R^{40}R^{41}Si=$ 或 $R^{40}R^{41}Ge=$ ，这里 R^{40} 和 R^{41} 是相同或不同的，为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、环戊基、环戊二烯基、环己基、苯基、苄基、三甲基甲硅烷基或 3,3,3-三氟丙基。

51. 权利要求 48 的方法，其中金属茂化合物结构为下面式 1b：



(式 1b)

其中

M^1 为元素周期表中 IVb 族的金属，

R^1 和 R^2 是相同或不同的，各自为氢原子、1 至约 10 个碳原子的烷基、1 至约 10 个碳原子的烷氧基、6 至约 20 个碳原子的芳基、6 至约 10 个碳原子的芳氧基、2 至约 10 个碳原子的烯基、OH 基、卤素原子或 NR_2^{32} 基，这里 R^{32} 为 1 至约 10 个碳原子的烷基或 6 至约 14 个碳原子的芳基， R^1 和 R^2 可以形成一个或多个环系，

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 还有 R^{31} 、 R^{41} 、 R^{51} 、 R^{61} 、 R^{71} 和 R^{81} 是相同或不同的，各自为氢原子，选自 1 至约 10 个碳原子的烷基、2 至约 10 个碳原子的烯基、6 至约 20 个碳原子的芳基、7 至约 40 个碳原子的芳烷基、7 至约 40 个碳原子的烷芳基或 8 至约 40 个碳原子的芳烯基的直链、环状或支链烃基，取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基和芳基甲硅烷基，条件是 R^3 和 R^{31} 不是氢，其中所述基团可以包含选自 Si、B、Al、O、S、N、P、F、Cl 和 Br 的一个或多个杂原子，两个相邻基 R^5 、 R^6 或 R^{51} 、 R^{61} 或者 R^6 、 R^7 或 R^{61} 、 R^{71} 或者 R^7 、 R^8 或 R^{71} 、 R^{81} 在每种情况下可以形成烃环系，桥连单元 R^9 具有与上面针对式(1a)所设定的相同的含义。

52. 权利要求 51 的方法，其中：

M^1 为锆或铪，

R^1 和 R^2 是相同或不同的，为 1 至约 10 个碳原子的烷基、1 至约 10 个碳原子的烷氧基、6 至约 10 个碳原子的芳氧基或卤素原子，或者 R^1 和 R^2 一起可以形成一个或多个环系，

R^3 和 R^{31} 是相同或不同的，各自为可以被卤化的直链、环状或支链烃基，选自 1 至 10 个碳原子的烷基或 2 至约 10 个碳原子的烯基，

R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 还有 R^{41} 、 R^{51} 、 R^{61} 、 R^{71} 和 R^{81} 是相同或不同的，各自为氢原子，取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基，1 至约 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基，或 6 至约 10 个碳原子的芳基，其可以包含选自 Si、B、Al、O、S、N、P、F、Cl 和 Br 的一个或多个杂原子，两个相邻基 R^5 、 R^6 和 R^{51} 、 R^{61} 可以形成烃环系，

R^9 为 $R^{40}R^{41}Si=$ 、 $R^{40}R^{41}Ge=$ 、 $R^{40}R^{41}C=$ 或 $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$ ，这里 R^{40} 和 R^{41} 是相同或不同的，各自为氢原子、1 至 10 个碳原子的烷基、6 至约 40 个碳原子的芳基、7 至约 14 个碳原子的芳烷基或 7 至约 14 个碳原子的烷芳基，或者取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基或芳基甲硅烷基。

53. 权利要求 51 的方法，其中：

M^1 为锆，

R^1 和 R^2 是相同或不同的，为甲基、氯或酚基，

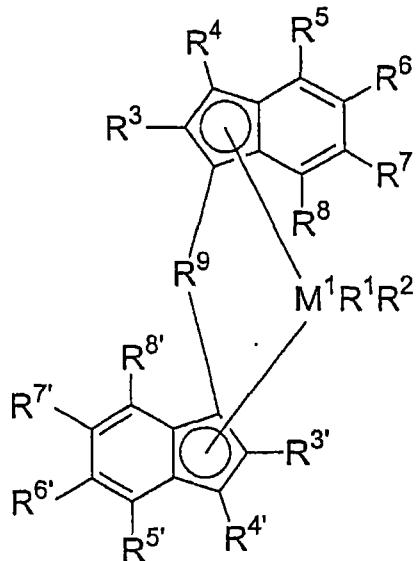
R^3 和 R^{31} 是相同或不同的，各自为可以被卤化的直链、环状或支链烃基，例如 1 至约 10 个碳原子的烷基或 2 至约 10 个碳原子的烯基，

R^4 还有 R^{41} 为氢，

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 还有 R^{51} 、 R^{61} 、 R^{71} 和 R^{81} 是相同或不同的，各自为氢原子或者 1 至约 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基，或者 6 至约 10 个碳原子的芳基，和/或两个相邻基 R^5 、 R^6 和 R^{51} 、 R^{61} 分别可以一起形成环系，

R^9 为 $R^{40}R^{41}Si=$ 或 $R^{40}R^{41}Ge=$ ，这里 R^{40} 和 R^{41} 是相同或不同的，为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、环戊基、环戊二烯基、环己基、苯基、苄基、三甲基甲硅烷基或 3,3,3-三氟丙基。

54. 权利要求 48 的方法，其中金属茂化合物结构为式 1c：



(式 1c)

这里取代基和标记具有下述的含义：

M^1 为元素周期表中 IVb 族的金属，

R^1 和 R^2 是相同或不同的，各自为氢原子、1 至 10 个碳原子的烷基、1 至约 10 个碳原子的烷氧基、6 至约 20 个碳原子的芳基、6 至约 10 个碳原子的芳氧基、2 至约 10 个碳原子的烯基、OH 基、卤素原子或 NR_2^{32} 基，这里 R^{32} 为 1 至约 10 个碳原子的烷基或 6 至约 14 个碳原子的芳基， R^1 和 R^2 可以形成一个或多个环系，

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 还有 R^{31} 、 R^{41} 、 R^{51} 、 R^{61} 、 R^{71} 和 R^{81} 是相同或不同的，各自为氢原子，选自 1 至 10 个碳原子的烷基、2 至约 10 个碳原子的烯基、6 至约 20 个碳原子的 arenyl 基、7 至约 40 个碳原子的芳烷基、7 至约 40 个碳原子的烷芳基或 8 至约 40 个碳原子的芳烯基的直链、环状或支链烃基，和取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基，条件是 R^3 和 R^{31} 不是氢，以及 R^5 和 R^{51} 是相同或不同的，各自为 6 至约 40 个碳原子的取代或未取代的芳基，烃基可以包含选自 Si、B、Al、O、S、N、P、F、Cl 和 Br 的一个或多个杂原子，和桥连单元 R^9 具有上面针对式 1a 所设定的含义。

55. 权利要求 54 的方法，其中：

M^1 为锆或铪，

R^1 和 R^2 是相同或不同的，为 1 至约 10 个碳原子的烷基、1 至约 10 个碳原子的烷氧基、6 至约 10 个碳原子的芳氧基或卤素原子， R^1 和 R^2 可以形成一个或多个环系，

R^3 和 $R^{3'}$ 是相同或不同的，各自为可以被卤化的直链、环状或支链基团，例如 1 至约 10 个碳原子的烷基或 2 至约 10 个碳原子的烯基，

R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 还有 $R^{4'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 是相同或不同的，各自为氢原子，或者 1 至约 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基，其可以包含选自 Si、B、Al、O、S、N、P、F、Cl 和 Br 的一个或多个杂原子，

R^5 和 $R^{5'}$ 是相同或不同的，各自为 6 至约 40 个碳原子的取代或未取代的芳基，

R^9 为 $R^{40}R^{41}Si=$ 、 $R^{40}R^{41}Ge=$ 、 $RR^{41}C=$ 或 $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$ ，这里 R^{40} 和 R^{41} 是相同或不同的，各自为氢原子，选自 1 至约 10 个碳原子的烷基、6 至约 40 个碳原子的芳基、7 至约 14 个碳原子的芳烷基、7 至约 14 个碳原子的烷芳基的 C₁-C₄₀ 烃基，或者取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基和芳基甲硅烷基。

56. 权利要求 54 的方法，其中：

M^1 为锆，

R^1 和 R^2 是相同的，为甲基、氯或酚基，

R^3 和 $R^{3'}$ 是相同或不同的，各自为直链、环状或支链的甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基，

R^4 还有 $R^{4'}$ 为氢，

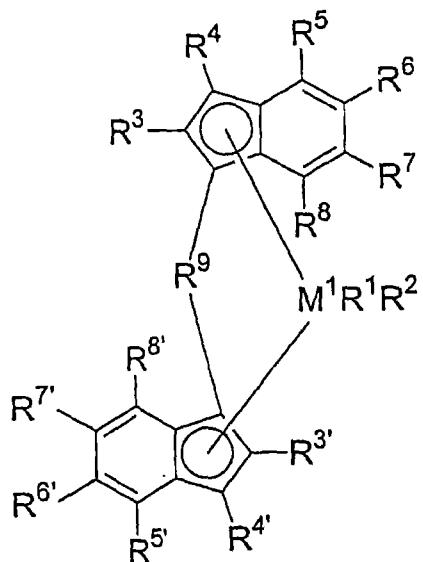
R^6 、 R^7 、 R^8 还有 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 是相同或不同的，各自为氢原子，或者 1 至约 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基，其可以包含选自 Si、B、Al、O、S、N、P、F、Cl 和 Br 的一个或多个杂原子，

R^5 和 $R^{5'}$ 是相同或不同的，为苯基、萘基、对-(C₁-C₁₀-烷基)苯基、对-(C₁-C₁₀-氟烷基)苯基、间-(C₁-C₁₀-烷基)苯基、间-(C₁-C₁₀-烷基)苯基、间,间'-(C₁-C₁₀-烷基)₂苯基或间,间'-(C₁-C₁₀-氟烷基)₂苯基，

R^9 为 $R^{40}R^{41}Si=$ 或 $R^{40}R^{41}Ge=$ ，这里 R^{40} 和 R^{41} 是相同或不同的，为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、

十一烷基、十二烷基、环戊基、环戊二烯基、环己基、苯基、苄基、三甲基甲硅烷基或 3,3,3-三氟丙基。

57. 权利要求 48 的方法，其中金属茂化合物结构为式 1d：



(式 1d)

其中：

M¹为元素周期表中 IVb 族的金属，

R¹ 和 R² 是相同或不同的，各自为氢原子、1 至约 10 个碳原子的烷基、1 至约 10 个碳原子的烷氧基、6 至 20 个碳原子的芳基、6 至约 10 个碳原子的芳氧基、2 至约 10 个碳原子的烯基、OH 基、卤素原子或 NR₂³² 基，这里 R³² 为 1 至约 10 个碳原子的烷基或 6 至约 14 个碳原子的芳基，或者 R¹ 和 R² 一起可以形成一个或多个环系，

R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸ 还有 R^{4'}、R^{5'}、R^{6'}、R^{7'} 和 R^{8'} 是相同或不同的，各自为氢原子，或者选自 1 至约 10 个碳原子的烷基、2 至约 10 个碳原子的烯基、6 至约 20 个碳原子的芳基、7 至约 40 个碳原子的芳烷基、约 7 至约 40 个碳原子的烷芳基、约 8 至约 40 个碳原子的芳烯基的直链、环状或支链烃基，和取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基，条件是 R⁵ 和 R^{5'} 是相同或不同的，各自为 6 至约 40 个碳原子的取代或未取代的芳基，所述烃基可以包含选自 Si、B、Al、O、S、N、P、F、Cl 和 Br 的一个或多个杂原子，

R^3 为在 α 位置非环或支链的烃基，例如 1 至 20 个碳原子的烷基、7 至约 40 个碳原子的芳基取代的烷基或 8 至约 40 个碳原子的芳基取代的烯基，烃基可以包含选自 Si、B、Al、O、S、N、P、F、Cl 和 Br 的一个或多个杂原子，

$R^{3'}$ 为 α 位置的环状或支链烃基或者 β 位置的支链烃基，所述烃基选自 3 至约 20 个碳原子的烷基、3 至约 20 个碳原子的烯基、6 至约 20 个碳原子的芳基、7 至约 40 个碳原子的芳烷基、7 至约 40 个碳原子的烷芳基或 8 至约 40 个碳原子的芳烯基，所述烃基可以包含选自 Si、B、Al、O、S、N、P、F、Cl 和 Br 的一个或多个杂原子，和

桥连单元 R^9 具有上面针对式 1a 所提到的含义。

58. 权利要求 57 的方法，其中：

M^1 为锆或铪，

R^1 和 R^2 是相同或不同的，为 1 至约 10 个碳原子的烷基、1 至约 10 个碳原子的烷氧基、6 至约 10 个碳原子的芳氧基或卤素原子， R^1 和 R^2 可以形成一个或多个环系，

R^3 为可以被卤化的 1 至约 10 个碳原子的直链烷基或 2 至 10 个碳原子的烯基，

$R^{3'}$ 是在 α 位置为环状或支链的或者在 β 位置为支链的基团，该基团选自 3 至约 20 个碳原子的烷基、3 至约 20 个碳原子的烯基、7 至约 20 个碳原子的烷芳基和三甲基甲硅烷基，

R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 还有 $R^{4'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 是相同或不同的，各自为氢原子，或者 1 至约 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基，其可以包含选自 Si、B、Al、O、S、N、P、F、Cl 和 Br 的一个或多个杂原子，

R^5 和 $R^{5'}$ 是相同或不同的，各自为 6 至约 40 个碳原子的取代或未取代的芳基，如苯基、萘基、对-(C_1-C_{10} -烷基)苯基、间-(C_1-C_{10} -烷基)苯基、间,间'-(C_1-C_{10} -烷基)₂ 苯基，

R^9 为 $R^{40}R^{41}Si=$ 、 $R^{40}R^{41}Ge=$ 、 $R^{40}R^{41}C=$ 或 $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$ ，这里 R^{40} 和 R^{41} 是相同或不同的，各自为氢原子、 C_1-C_{30} 基团，尤其是 1 至约 10 个碳原子的烷基、6 至约 40 个碳原子的芳基、7 至 14 个碳原

子的芳烷基、7至14个碳原子的烷芳基或者取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基或芳基甲硅烷基。

59. 权利要求57的方法，其中：

M^1 为锆，

R^1 和 R^2 是相同的，为甲基、氯或酚基，

R^3 为甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基或正己基，

$R^{3'}$ 为异丙基、异丁基、正丁基、仲丁基、环丁基、1-甲基-丁基、1-乙基-丁基、1-甲基-戊基、环戊基、环己基、环戊-2-烯基、环戊-3-烯基、环己-2-烯基、环己-3-烯基、对-甲基环己基或三甲基甲硅烷基，

R^4 还有 $R^{4'}$ 为氢，和

R^6 、 R^7 、 R^8 还有 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 是相同或不同的，各自为氢原子，或者1至约10个碳原子的直链、环状或支链烷基，其可以包含选自Si、B、Al、O、S、N、P、F、Cl和Br的一个或多个杂原子，

R^5 和 $R^{5'}$ 是相同或不同的，为苯基、对-异丙基-苯基、对-叔丁基-苯基、对-仲丁基-苯基、对-环己基、对-三甲基甲硅烷基-苯基、对-金刚烷基-苯基、对-(三氟)三甲基-苯基或间,间'-二甲基-苯基，

R^9 为 $R^{40}R^{41}Si=$ 或 $R^{40}R^{41}Ge=$ ，这里 R^{40} 和 R^{41} 是相同或不同的，为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、环戊基、环戊二烯基、环己基、苯基、苄基、三甲基甲硅烷基或3,3,3-三氟丙基。

60. 权利要求1的方法，其中至少一种金属茂化合物选自：

A-(2-异丙基-4-(对-异丙基-苯基)茚基)(2-甲基-4-(对-异丙基-苯基)茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)(2-甲基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)(2,7-二甲基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)(2,5,6,7-四甲基-4-(对-叔丁

基-苯基)茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-6-甲基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)(2,6-二甲基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-(对-仲丁基-苯基)茚基)(2-甲基-4-(对-仲丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-(对-环己基-苯基)茚基)(2-甲基-4-(对-环己基-苯基)茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-(对-三甲基甲硅烷基-苯基)茚基)(2-甲基-4-(对-三甲基甲硅烷基-苯基)茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-(对-金刚烷基-苯基)茚基)(2-甲基-4-(对-金刚烷基-苯基)茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-(对-三(三氟甲基)甲基-苯基)茚基)(2-甲基-4-(对-三(三氟甲基)甲基-苯基)茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-苯基-茚基)(2-甲基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)-二氯化锆；

A-(2-异丙基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)(2-甲基-4-苯基-茚基)-二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)(2,7-二甲基-4-苯基-茚基)-二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)(2,5,6,7-四甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-6-甲基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)(2,6-二甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-苯基-茚基)(2,7-二甲基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)-二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-苯基-茚基)(2,5,6,7-四甲基-4-(对-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-6-甲基-4-苯基-茚基)(2,6-二甲基-4-(对-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)(2-甲基-4-(4-萘基)-茚基)-茚

基)二氯化锆,

A-(2-异丙基-4-(4-萘基)-茚基)(2-甲基-4-(对-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆,

A-双(4-萘基-茚基)二氯化锆,

A-双(2-甲基-苯并茚基)二氯化锆,

A-双(2-甲基-茚基)二氯化锆,

A-双(2-甲基-4-(1-萘基)-茚基)二氯化锆,

A-双(2-甲基-4-(2-萘基)-茚基)二氯化锆,

A-双(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆,

A-双(2-甲基-4-叔丁基-茚基)二氯化锆,

A-双(2-甲基-4-异丙基-茚基)二氯化锆,

A-双(2-甲基-4-乙基-茚基)二氯化锆,

A-双(2-甲基-4-苊基-茚基)二氯化锆,

A-双(2,4-二甲基-茚基)二氯化锆,

A-双(2-乙基-茚基)二氯化锆,

A-双(2-乙基-4-乙基-茚基)二氯化锆,

A-双(2-乙基-4-苯基-茚基)二氯化锆,

A-双(2-甲基-4,6-二异丙基-茚基)二氯化锆,

A-双(2-甲基-4,5-二异丙基-茚基)二氯化锆,

A-双(2,4,6-三甲基-茚基)二氯化锆,

A-双(2,5,6-三甲基-茚基)二氯化锆,

A-双(2,4,7-三甲基-茚基)二氯化锆,

A-双(2-甲基-5-异丁基-茚基)二氯化锆,

A-双(2-甲基-5-叔丁基-茚基)二氯化锆,

A-双(2-甲基-4-(叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆,

A-双(2-甲基-4-(4-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆,

A-双(2-甲基-4-(4-乙基-苯基)-茚基)二氯化锆,

A-双(2-甲基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茚基)二氯化锆,

A-双(2-甲基-4-(4-甲氧基-苯基)-茚基)二氯化锆,

A-双(2-乙基-4-(4-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆,

A-双(2-乙基-4-(4-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基-4-(4-乙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基-4-(4-甲氧基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4-(4-叔丁基-苯基)-茚基)二甲基锆，
A-双(2-甲基-4-(4-甲基-苯基)-茚基)二甲基锆，
A-双(2-甲基-4-(4-乙基-苯基)-茚基)二甲基锆，
A-双(2-甲基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茚基)二甲基锆，
A-双(2-甲基-4-(4-甲氧基-苯基)-茚基)二甲基锆，
A-双(2-乙基-4-(4-叔丁基-苯基)-茚基)二甲基锆，
A-双(2-乙基-4-(4-甲基-苯基)-茚基)二甲基锆，
A-双(2-乙基-4-(4-乙基-苯基)-茚基)二甲基锆，
A-双(2-乙基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茚基)二甲基锆，
A-双(2-乙基-4-(4-甲氧基-苯基)-茚基)二甲基锆，
A-双(2-异丙基-4-(叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4-乙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4-甲氧基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化钛，
A-双(2-异丙基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-正丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-己基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-乙基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-双(2-异丙基-4-(4'-正丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-己基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-戊基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-环己基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化铪，
A-双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化钛，
A-双(2-甲基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4-(4'-正丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4-(4'-己基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基-4-苯基-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基-4-(4'-乙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基-4-(4'-正丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基-4-(4'-己基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基-4-(4'-戊基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基-4-(4'-环己基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丙基-4-苯基-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丙基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丙基-4-(4'-乙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丙基-4-(4'-异丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丙基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-双(2-正丙基-4-(4'-己基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丙基-4-(4'-环己基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丙基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丁基-4-苯基-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丁基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丁基-4-(4'-乙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丁基-4-(4'-正丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丁基-4-(4'-异丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丁基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丁基-4-(4'-己基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丁基-4-(4'-环己基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丁基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丁基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-己基-4-苯基-茚基)二氯化锆，
A-双(2-己基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-己基-4-(4'-乙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-己基-4-(4'-正丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-己基-4-(4'-异丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-己基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-己基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-己基-4-(4'-环己基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-己基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-己基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)双(二甲基胺)锆，
A-双(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二苄基锆，
A-双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二甲基锆，
A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)二氯

化锆，

A-(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基-苯基)-茚基)-二

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基-苯基)-茚基)-二

氯化锆，

A-(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基-苯基)-茚基)-

二氯化锆，

A-(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-正丁基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆，

A-(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆，

A-(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化

锆，

A-(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化

锆，

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯

化锆，

A-(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯

化锆，

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆，

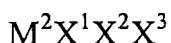
A-双(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)二氯化锆，

A-双(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)二氯化锆， 和

A-双(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)二氯化锆，

其中 A 为二甲基硅烷二基、二乙基硅烷二基、二丙基硅烷二基、二丁基硅烷二基、二戊基硅烷二基、二苯基硅烷二基、二己基硅烷二基、二庚基硅烷二基、二辛基硅烷二基、二壬基硅烷二基、二癸基硅烷二基、二(十一烷基)硅烷二基、二(十二烷基)硅烷二基、二甲基锗烷二基、二乙基锗烷二基、二丙基锗烷二基、二丁基锗烷二基、二戊基锗烷二基、二苯基锗烷二基、二己基锗烷二基、二庚基锗烷二基、二辛基锗烷二基、二壬基锗烷二基、二癸基锗烷二基、二(十一烷基)锗烷二基或二(十二烷基)锗烷二基、己基(甲基)锗烷二基、乙基(甲基)锗烷二基、苯基(甲基)锗烷二基、乙基(甲基)硅烷二基、丙基(甲基)硅烷二基、3,3,3-三氟丙基(甲基)硅烷二基、丙基(乙基)硅烷二基、苯基(甲基)硅烷二基、丁基(甲基)硅烷二基、丁基(乙基)硅烷二基、丁基(丙基)硅烷二基、戊基(甲基)硅烷二基、戊基(乙基)硅烷二基、戊基(丙基)硅烷二基、戊基(丁基)硅烷二基、己基(甲基)硅烷二基、己基(乙基)硅烷二基或己基(丙基)硅烷二基、己基(丁基)硅烷二基或己基(戊基)硅烷二基，包括所有的结构异构体。

61. 权利要求 1 的方法，其中 Lewis 酸为具有下式的化合物



其中 M^2 选自硼、铝或镓，和

X^1 、 X^2 和 X^3 是相同或不同的，各自单独地为氢，1 至约 20 个碳原子的烷基，6 至约 15 个碳原子的芳基，或者在烷基中具有 1 至约 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至约 20 个碳原子的烷芳基、芳烷基、卤烷基或卤芳基，其中卤素组分可以为氟、氯、溴或碘。

62. 权利要求 1 的方法，其中 Lewis 酸选自三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、异丁基氢化铝、三丁基铝、三氟硼烷、三苯基硼烷、三(4-氟苯基)硼烷、三(3,5-二氟苯基)硼烷、三(4-氟甲基苯基)硼烷、三(2,4,6-三氟苯基)硼烷、三(五氟苯基)硼烷、三(甲苯基)硼烷、三(3,5-二甲基苯基)硼烷、三(3,5-二氟苯基)硼烷和三(3,4,5-三氟苯基)硼烷。

63. 权利要求 1 的方法，其中离子性化合物包括选自四(五氟苯基)硼酸根、四苯基硼酸根、 SbF_6^- 、 CF_3SO_3^- 和 ClO_4^- 的非配位阴离子。

64. 制备负载催化剂体系的方法，所述方法包括步骤：

a) 在约 10°C 至 30°C 的温度下使载体材料与第一组合物接触，所述第一组合物包括在第一溶剂中的至少一种铝氧烷，接着将混合物在约 20°C 下保持 0 至 12 小时，随后将得到的混合物加热到 30°C 至 200 °C 的温度，并将混合物在 30°C 至 200°C 下保持 30 分钟至 20 小时，任选接着除去所有或部分的第一溶剂和/或任选接着利用溶剂进行一次或多次的洗涤步骤，从而提供负载铝氧烷的载体材料；

b) 在 0 至 100°C 的温度下在第二溶剂或悬浮液介质中分别悬浮和/或溶解至少一种金属茂和第二部分铝氧烷或铝氧烷混合物或者离子性化合物和/或 Lewis 酸，任选接着通过在 10 至 100°C 下的 1 分钟至 200 小时的预活化时间，从而提供浸渍溶液；

c) 在 10 至 100°C 的温度和 1 分钟至 24 小时的接触时间下将在步骤(b)中制备的浸渍溶液施加到在步骤(a)中制造的负载铝氧烷的载体材料上，从而提供负载催化剂；

d) 从负载催化剂中除去大部分的溶剂，并任选用合适的溶剂洗涤负载催化剂；

e) 分离出负载催化剂；和

f) 任选用一种或多种烯烃单体对所得负载催化剂进行预聚，从而得到预聚的负载催化剂体系。

65. 制备负载催化剂体系的方法，所述方法包括步骤：

a) 在约 20°C 的温度下使载体材料与第一组合物接触，所述第一组合物包括在第一溶剂中的对于每 g 载体材料而言至少 5 毫摩尔的铝氧烷或铝氧烷混合物，接着将混合物在约 20°C 下保持 0.15 至 2 小时，随后将得到的混合物加热到 50°C 至 160°C 的温度，并将混合物在 50°C 至 160°C 下保持 1 至 6 小时，任选接着除去所有或部分的第一溶剂和/或任选接着利用溶剂进行一次或多次的洗涤步骤，从而提供负载铝氧烷的

载体材料；

b) 在 20 至 50°C 的温度下在第二溶剂或悬浮液介质中，分别悬浮和/或溶解至少一种金属茂和对于每 g 载体材料而言至少 0.5 毫摩尔的第二部分铝氧烷或铝氧烷混合物，这里金属茂的使用量为对于每 g 载体材料而言铝氧烷或铝氧烷混合物总量的至少 0.1 摩尔%，任选接着通过在 20 至 30°C 的温度下的 1 分钟至 200 小时的预活化时间，从而提供浸渍溶液，

c) 在 10 至 100°C 的温度和 1 分钟至 24 小时的接触时间下，将在步骤(b)中制备的浸渍溶液施加到在步骤(a)中制造的负载铝氧烷的载体材料上，从而提供负载催化剂；

d) 从负载催化剂中除去大部分的溶剂；

e) 任选用合适的溶剂洗涤负载催化剂，和/或在 30°C 至 60°C 的温度下干燥负载催化剂；和

f) 任选用一种或多种烯烃单体对负载催化剂进行预聚，从而得到预聚的负载催化剂体系。

66. 制备负载催化剂体系的方法，所述方法包括步骤：

a) 在约 20°C 的温度下在诸如甲苯的合适溶剂中，使任选热预处理的二氧化硅载体材料与对于每 g 载体材料而言至少 10 毫摩尔的铝氧烷接触，接着随后将得到的混合物加热到 80°C 至 140°C 的温度，并将混合物在 80°C 至 140°C 下保持 1 至 6 小时，任选接着除去所有或部分的诸如甲苯的合适溶剂，和/或任选接着利用溶剂进行一次或多次的洗涤步骤，从而提供负载铝氧烷的载体材料；

b) 在 20 至 50°C 的温度下在甲苯中，分别悬浮和/或溶解至少一种金属茂和对于每 g 载体材料而言至少 0.5 毫摩尔的第二部分铝氧烷，这里金属茂的使用量为对于每 g 载体材料而言铝氧烷或铝氧烷混合物总量的至少 0.1 摩尔%，任选接着通过在 20 至 30°C 的温度下的 1 分钟至 200 小时的预活化时间，从而提供浸渍流体，

c) 在 10 至 100°C 的温度和 1 分钟至 24 小时的接触时间下，将在步骤(b)中制备的浸渍流体施加到在步骤(a)中制造的负载铝氧烷的载体

材料上，从而提供负载催化剂；

- d) 从负载催化剂中除去大部分的甲苯；
- e) 任选用合适的溶剂洗涤负载催化剂，和/或在 30°C 至 60°C 的温度下干燥负载催化剂；和
- f) 任选用一种或多种烯烃单体对负载催化剂进行预聚，从而得到预聚的负载催化剂体系。

67. 制备负载催化剂体系的方法，所述方法包括步骤：

a) 在约 20°C 的温度下在甲苯中，使任选热预处理的二氧化硅载体材料与第一组合物接触，所述任选热预处理的二氧化硅载体材料的干燥失重为 0.5 重量% 或更低，灼烧失重为 1.0 重量% 或更高，所述第一组合物包括对于每克载体材料而言至少 10 毫摩尔的甲基铝氧烷，接着随后将得到的混合物加热到 110°C 的温度，并将混合物在 110°C 下保持 1 至 6 小时，任选接着除去所有或部分的甲苯，和/或任选接着利用溶剂进行一次或多次的洗涤步骤，从而提供负载铝氧烷的载体材料；

b) 在 20 至 50°C 的温度下在甲苯中，分别悬浮和/或溶解至少一种金属茂和对于每 g 载体材料而言至少 1 毫摩尔的第二部分甲基铝氧烷，这里金属茂的使用量为对于每 g 载体材料而言铝氧烷总量的至少 0.1 摩尔%，任选接着通过在 20 至 30°C 的温度下的 1 分钟至 200 小时的预活化时间，从而提供浸渍流体；

c) 在 10 至 100°C 的温度和 1 分钟至 24 小时的接触时间下，通过以直接流过的方式使浸渍流体通过负载甲基铝氧烷的载体材料或者通过使用初湿浸渍技术，将在步骤(b)中制备的浸渍流体施加到在步骤(a)中制造的负载甲基铝氧烷的载体材料上，这里浸渍流体的体积或在浸渍步骤中使用的总液体体积分别不超过载体材料总孔体积的 250%，从而提供负载催化剂；

- d) 从负载催化剂中除去大部分的甲苯；
- e) 任选用合适的溶剂洗涤负载催化剂，和/或在 30°C 至 60°C 的温度下将得到的负载催化剂进行干燥；和
- f) 任选用一种或多种烯烃单体将得到的负载催化剂进行预聚，从

而得到预聚的负载催化剂体系。

68. 制备负载催化剂体系的方法，所述方法包括步骤：

a) 在约 20°C 的温度下在甲苯中，使任选热预处理的二氧化硅载体材料与对于每克载体材料而言至少 10 毫摩尔的甲基铝氧烷接触，所述任选热预处理的二氧化硅载体材料的干燥失重为 0.3 重量%或更低，灼烧失重为 1.5 至 3.5 重量%，接着随后将得到的混合物加热到 110°C 的温度，并将混合物在 110°C 下保持 1 至 6 小时，任选接着除去所有或部分的甲苯，和/或任选接着利用溶剂进行一次或多次的洗涤步骤，从而提供负载铝氧烷的载体材料；

b) 在 20 至 50°C 的温度下在甲苯中，分别悬浮和/或溶解至少一种金属茂和对于每 g 载体材料而言至少 1 毫摩尔的第二部分甲基铝氧烷，这里金属茂的使用量为对于每 g 载体材料而言铝氧烷总量的至少 0.1 摩尔%，任选接着通过在 20 至 30°C 的温度下的 1 分钟至 200 小时的预活化时间，从而提供浸渍流体；

c) 在 10 至 100°C 的温度和 1 分钟至 24 小时的接触时间下，通过以直接流过的方式使浸渍流体通过负载铝氧烷的载体材料或者通过使用初湿浸渍技术，将在步骤(b)中制备的浸渍流体施加到在步骤(a)中制造的负载甲基铝氧烷的载体材料上，这里浸渍悬浮液或溶液的体积或者在浸渍步骤中使用的总液体体积分别不超过载体材料总孔体积的 250%，从而提供负载催化剂；

d) 从负载催化剂中除去大部分的甲苯；

e) 任选用合适的溶剂洗涤负载催化剂，和/或在约 30°C 至 60°C 的温度下干燥负载催化剂；和

f) 任选用一种或多种烯烃单体对负载催化剂进行预聚，从而得到预聚的负载催化剂体系。

69. 烯烃聚合的方法，所述方法包括：

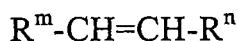
a) 依照权利要求 1 的方法制备催化剂体系；和

b) 在聚合反应的条件下使各自具有约 2 至约 20 个碳原子的一种

或多种烯烃与依照权利要求 1 的方法制备的催化剂体系接触。

70. 权利要求 69 的方法，其中至少一种烯烃是 1-烯烃。

71. 权利要求 69 的方法，其中至少一种烯烃结构为下式



其中 R^m 和 R^n 可以是相同或不同的，各自单独地为氢原子或具有 1 至约 20 个碳原子的基团，或者 R^m 和 R^n 一起可以形成一个或多个环。

72. 权利要求 69 的方法，其中烯烃包括乙烯和具有 4 至约 20 个碳原子的一种或多种 1-烯烃。

73. 权利要求 69 的方法，其中烯烃包括丙烯。

74. 权利要求 69 的方法，其中烯烃包括丙烯和乙烯。

金属茂催化剂、其合成以及在烯烃聚合中的用途

背景

1. 技术领域

本发明涉及高度活性的负载催化剂体系、这种催化剂体系的经济制备方法、将这种催化剂体系用于烯烃的聚合及共聚合的方法以及使用这种催化剂体系制备的聚合物。所述催化剂体系包含金属茂和诸如铝氧烷的助催化剂，它可以方便地用于烯烃的聚合。

2. 背景技术

金属茂可以用作烯烃聚合和共聚合的催化剂组分，其可与一种或多种助催化剂组合使用。特别是，含卤素的金属茂用作催化剂前体，该前体可以例如通过铝氧烷转化为具有聚合活性的阳离子型金属茂配合物(EP 0 129 368、EP 0 284 708 或 EP 0 302 424)。

这种金属茂的合成是熟知的(美国专利 4,752,597； 5,017,714； 5,391,790； 5,616,747 或欧洲专利 0 320 762； 0 416 815； 0 537 686 和 0 669 340)。它们的制造例如可以通过使环戊二烯基金属化合物与诸如钛、锆及铪的过渡金属的卤化物反应来进行。

还熟知的是，通过配体球的特定取代模式可以系统地控制金属茂的基本性质，例如聚合活性、立体选择性、区域选择性以及最大可得到的聚合物分子量。然而，为了将金属茂用于烯烃的立体选择及区域选择聚合，异构纯的外消旋式的制备是完全必要的，因为相应的内消旋式生成不期望的无规聚合物，例如无规聚丙烯。该异构纯的外消旋式应理解为外消旋(rac) : 内消旋(meso)的比例至少为 5，优选为 10。

在文献中熟知这种立体选择和/或区域选择的金属茂，其用于使烯

烃聚合为聚烯烃、尤其用于丙烯的聚合或者丙烯与其它烯烃的共聚，且其用作本发明催化剂体系的金属茂是有用的及优选的。作为例子，这种金属茂公开在美国专利 4,530,914; 4,542,199; 4,769,910; 4,808,561; 4,871,705; 4,931,417; 4,933,403; 4,937,299; 5,017,714; 5,026,798; 5,057,475; 5,120,867; 5,132,381; 5,145,819; 5,155,180; 5,198,401; 5,239,022; 5,243,001; 5,276,208; 5,278,119; 5,296,434; 5,304,614; 5,324,800; 5,328,969; 5,329,033; 5,350,723; 5,374,752; 5,391,790; 5,416,178; 5,436,305; 5,455,366; 5,510,502; 5,532,396; 5,543,373; 5,554,704; 5,576,260; 5,612,428; 5,616,663; 5,629,254; 5,635,437; 5,661,096; 5,672,668; 5,679,812; 5,723,640; 5,739,366; 5,741,868; 5,770,753; 5,786,432; 5,830,821; 5,840,644; 5,840,948; 5,852,142; 5,929,264; 5,932,669; 6,017,841; 6,051,522; 6,051,727; 6,057,408; 6,087,291; 6,100,214; 6,114,479; 6,117,955; 6,124,230; 6,140,432; 6,194,341; 6,218,558; 6,228,795; 6,242,544; 6,245,706; 6,252,097; 6,255,506; 6,255,515; 6,376,407; 6,376,408; 6,376,409; 6,376,410; 6,376,411; 6,376,412; 6,376,413; 6,376,627; 6,380,120; 6,380,121; 6,380,122; 6,380,123; 6,380,124; 6,380,330; 6,380,331; 6,380,334; 6,399,723; 6,444,606; 6,469,114 和美国申请 2001021755; 20030149199 和 EP 576 970; EP 611 773 以及 WO 97/32906; WO 98/014585; WO 98/22486; WO 00/12565; WO 01/48034; WO 03/045964; WO 03/106470 中。

采用包含金属茂类型的过渡金属组分和铝氧烷类型的助催化剂组分的可溶均相催化剂体系制备聚烯烃的方法是熟知的。在采用这种可溶均相催化剂体系的聚合中，如果得到的聚合物为固体的话，则在反应器壁和搅拌器上形成大量的沉积物。只要金属茂和/或助催化剂以溶解的形式存在于悬浮液中，聚合物粒子就会通过凝聚形成这些沉积物。反应器系统中的沉积物很快达到相当的厚度并具有很高的强度。它们妨碍对冷却介质的热交换，因此必须定期予以清除。这种均相催化剂体系不能在液态单体或气相中工业化使用。

为了避免反应器中沉积物的形成，已经建议采用负载催化剂体系，其中金属茂和/或作为助催化剂的铝化合物被固定到无机载体材料上。作为例子，在 EP- A-0 576 970 或 WO 01/48034 中公开了金属茂和相应的负载催化剂体系。这种负载催化剂体系得到的聚合物(尤其是聚丙烯)熔点高至约 156°C。

制备负载催化剂的许多不同方法是已知的。如在 WO 94/28034 中描述的那样，例如，通过将包含金属茂和铝氧烷的溶液与载体材料混合并在真空中除去溶剂，可以得到负载的金属茂催化剂。浸渍溶液的溶液体积因而大于载体材料的孔体积。

在另一方法中，将包含金属茂的溶液与载体材料混合，其中浸渍的溶液体积等于或小于载体材料的孔体积(WO 94/14856)。通过在真空中除去溶剂可以将固体催化剂分离为干燥的粉末。

WO 98/01481 中公开了其他负载的金属茂催化剂体系。其中金属茂溶解在溶剂中，在载体材料存在时通过加入另一种溶剂而使金属茂沉淀，该金属茂化合物在该另一种溶剂中仅微弱可溶。因此，催化剂在载体的表面和孔内被固定化。

而另一负载的金属茂催化剂可以通过用包含金属茂组分的浸渍溶液来浸渍载体材料而获得，其中浸渍溶液流过载体材料(WO 00/05277)。

一般而言，开发至今的这种负载催化剂体系的主要不足在于，在与工业化有关的 50°C 至 100°C 的聚合温度下，它们的产率较低。结果是，只要没有达到与已经确立的 Ziegler-Natta 钛催化剂相抗衡的商业竞争力的话，这些催化剂的工业有效性就值得商榷。因为像金属茂和助催化剂的必要催化剂组分通常是昂贵的化学品，所以通过降低催化剂成本来提高竞争力是有限的，仅有的其它选择就是要提高催化剂的产

率。

本发明的目的就是要解决现有技术中的催化剂体系的这个主要缺点，提供在与工业化有关的 50℃至 100℃温度的聚合条件下具有改进聚合性能的负载催化剂体系。

此外，本发明的一个目的是提供制备负载的金属茂催化剂的经济方法，该方法例如对于不同的金属茂组分是普遍适用的，该方法导致催化剂体系的催化剂产率提高。所得到的负载催化剂应该被均匀地负载，并且应导致良好的聚合物粒子形态。

本发明的另一目的是提供由上述方法得到的负载的金属茂催化剂，以及提供在与工业化有关的聚合条件下采用本发明的催化剂体系制备聚烯烃的环境友好及经济的方法。

发明概述

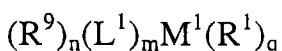
在此提供制备催化剂体系的方法。该方法包括如下步骤：将载体材料与第一组合物组合，从而提供负载铝氧烷的载体；以及，使负载铝氧烷的载体与第二组合物接触，所述第一组合物包括在第一溶剂中的至少一种铝氧烷，所述第二组合物包括至少一种金属茂化合物、第二溶剂和助催化剂，其中助催化剂包括单独的第二部分至少一种铝氧烷或其与离子性化合物和/或 Lewis 酸的组合。

优选实施方案的详细描述

通过特定的方法制备负载催化剂体系实现本发明的目标，所述负载催化剂体系包含至少一种金属茂、至少一种助催化剂、至少一种载体以及(如果期望的话)至少一种金属化合物和进一步的一种添加剂组分。根据本发明，通过使至少一种金属茂、至少一种助催化剂、至少一种载体以及(如果期望的话) 至少一种金属化合物和进一步的一种添加剂组分组合，从而制备催化剂体系。更具体而言，本发明的催化剂

体系是通过这样制备的：在升高的温度下，在合适溶剂中使至少一种载体材料与第一部分铝氧烷或铝氧烷混合物组合。在随后的浸渍步骤中，使负载铝氧烷的载体材料与金属茂组分和第二部分铝氧烷或铝氧烷混合物或离子性化合物和/或 Lewis 酸接触。

作为本发明催化剂体系的金属茂组分，使用至少一种下面式 1 的化合物，因此术语金属茂组分应理解为如式 1 描述的带有至少一个取代或未取代的环戊二烯基的有机过渡金属化合物。



(式 1)

此处 n 为 0 或 1，

m 为 1、2 或 3

q 为 1、2 或 3，以及

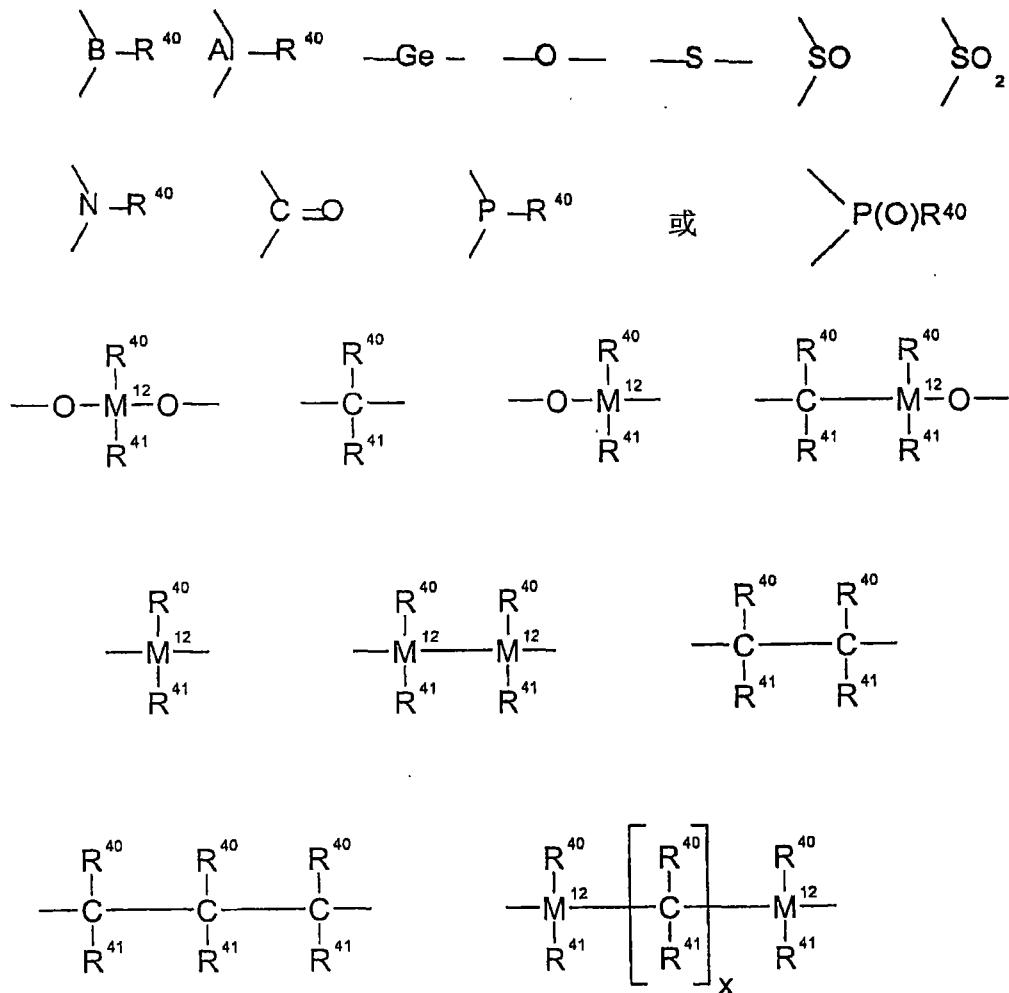
m 与 q 的总和等于 M¹ 的氧化态。

L¹ 是相同或不同的，各自为与 M¹ 配位的取代或未取代的单核或多核烃基或者包含杂原子的烃基，例如取代或未取代的环戊二烯基、茚基、四氢茚基、azurenyl、芴基、氮杂并环戊二烯基、硫杂并环戊二烯基或氧杂并环戊二烯基，

R¹ 是相同或不同的，各自为氢原子、1 至约 10 个碳原子的烷基、1 至约 10 个碳原子的烷氧基、6 至约 20 个碳原子的芳基、约 6 至约 10 个碳原子的芳氧基、2 至约 10 个碳原子的烯基、OH 基、卤素原子或 NR₂³² 基，这里 R³² 为 1 至约 10 个碳原子的烷基或 6 至约 14 个碳原子的芳基，且两个或三个 R¹ 可以形成一个或多个环系，

M¹ 为元素周期表中 IVb 族金属。

R⁹ 为连接两个配体 L¹ 的桥连基，其中 R⁹ 选自：



这里 R^{40} 和 R^{41} 即使带有相同标记时也可以是相同或不同的，各自为氢原子， C_1-C_{40} 基团，例如具有 1 至约 30 个碳原子的烷基、6 至约 40 个碳原子的芳基、1 至约 10 个碳原子的氟烷基、1 至约 10 个碳原子的烷氧基、6 至约 10 个碳原子的芳氧基、2 至约 10 个碳原子的烯基、7 至约 40 个碳原子的芳烷基、7 至约 40 个碳原子的烷芳基、取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基或芳基甲硅烷基或者 8 至约 40 个碳原子的芳烯基。 R^{40} 和 R^{41} 与连接它们的原子可以一起形成一个或多个环状体系或者 R^{40} 和/或 R^{41} 可以包含另外的杂原子(即非碳原子)，像 Si、B、Al、O、S、N 或 P，或者卤素原子如 Cl 或 Br，

x 为 1 至 18 的整数，

M^{12} 为硅、锗或锡，并且

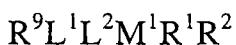
R^9 还可以使式 1 的两个单元相互连接，

或者 R^9 形成 R^9-Z^1 基， R^9 连接至一个 L^1 基， Z^1 连接至 M^1 ；

这里 Z^1 包含氮、磷、氧或硫，例如-O-、-S-、-NR⁴² 或 PR⁴²⁻，

这里 R⁴² 为氢原子，C₁-C₄₀ 基团，例如具有 1 至约 30 个碳原子的烷基、3 至 10 个碳原子的环烷基、6 至约 40 个碳原子的芳基、1 至约 10 个碳原子的氟烷基、1 至约 10 个碳原子的烷氧基、6 至约 10 个碳原子的芳氧基、2 至约 10 个碳原子的烯基、7 至约 40 个碳原子的芳烷基、7 至约 40 个碳原子的烷芳基、取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基或芳基甲硅烷基或者 8 至约 40 个碳原子的芳烯基。

作为本发明催化剂体系的金属茂组分，优选采用的是使用至少一种下面式 1a 的化合物，

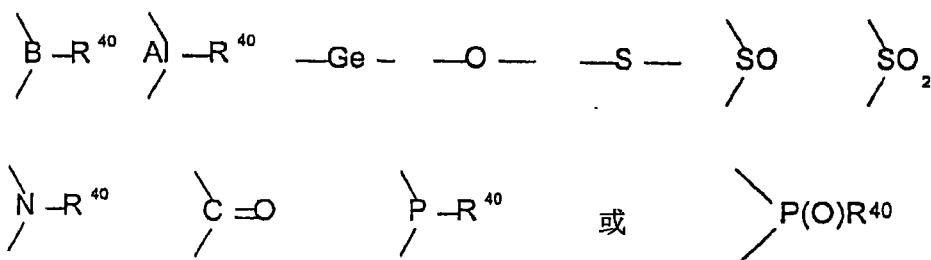


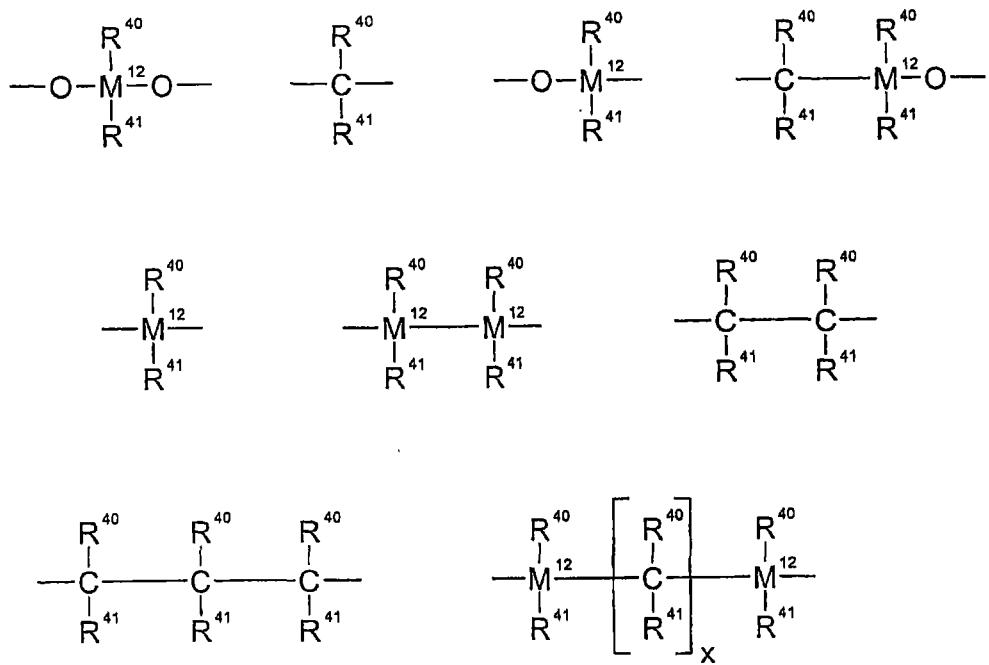
(式 1a)

这里 L¹ 和 L² 是相同或不同的，各自为取代的单核或多核烃基或者包含杂原子的烃基，其可以与中心原子 M¹ 形成夹心结构，例如取代的环戊二烯基、茚基、四氢茚基、azurenyl、芴基、氮杂并环戊二烯基、硫杂并环戊二烯基或氧杂并环戊二烯基，

R¹ 和 R² 是相同或不同的，各自为氢原子、1 至约 10 个碳原子的烷基、1 至约 10 个碳原子的烷氧基、6 至约 20 个碳原子的芳基、约 6 至约 10 个碳原子的芳氧基、2 至约 10 个碳原子的烯基、OH 基、卤素原子或 NR₂³² 基，这里 R³² 为 1 至约 10 个碳原子的烷基或 6 至约 14 个碳原子的芳基，R¹ 和 R² 可以形成一个或多个环系，

M¹ 为元素周期表中 IVb 族的金属，R⁹ 为配体 L¹ 和 L² 之间的桥，其中 R⁹ 选自：





这里

R^{40} 和 R^{41} 即使带有相同标记时也可以是相同或不同的，各自为氢原子， C_1-C_{40} 基团，例如具有 1 至约 30 个碳原子的烷基、6 至约 40 个碳原子的芳基、1 至约 10 个碳原子的氟烷基、1 至约 10 个碳原子的烷氧基、6 至约 10 个碳原子的芳氧基、2 至约 10 个碳原子的烯基、7 至约 40 个碳原子的芳烷基、7 至约 40 个碳原子的烷芳基、取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基或芳基甲硅烷基或者 8 至约 40 个碳原子的芳烯基。 R^{40} 和 R^{41} 与连接它们的原子可以一起形成一个或多个环状体系或者 R^{40} 和/或 R^{41} 可以包含另外的杂原子(即非碳原子)，像 Si、B、Al、O、S、N 或 P，或者卤素原子如 Cl 或 Br，

x 为 1 至 18 的整数，

M^{12} 为硅、锗或锡，及

R^9 还可以使式 1a 的两个单元相互连接。

在式 1a 中优选的是

M^1 为锆或铪，

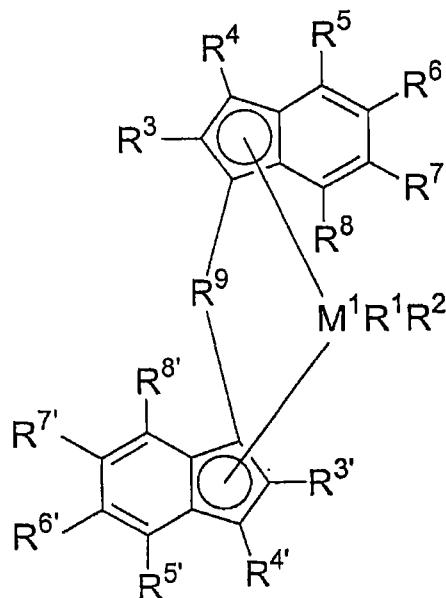
L^1 和 L^2 是相同或不同的，各自为可以与中心原子 M^1 形成夹心结构的取代的环戊二烯基、茚基、四氢茚基、azurenyl、芴基、氮杂并环戊二烯基、硫杂并环戊二烯基或氧杂并环戊二烯基，

R^9 为 $R^{40}R^{41}Si=$ 、 $R^{40}R^{41}Ge=$ 、 $R^{40}R^{41}C=$ 或 $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$ ，这里 R^{40} 和 R^{41} 是相同或不同的，各自为氢原子、1 至约 30 个碳原子的烃基，尤其是 1 至约 10 个碳原子的烷基、6 至约 40 个碳原子的芳基、7 至约 14 个碳原子的芳烷基、7 至约 14 个碳原子的烷芳基或者取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基或芳基甲硅烷基。

在式 1a 中，非常特别优选的是

M^1 是锆， L^1 和 L^2 是相同或不同的，各自为可以与中心原子 M^1 形成夹心结构的取代的茚基、azurenyl、芴基、氮杂并环戊二烯基、硫杂并环戊二烯基或氧杂并环戊二烯基，桥连单元 R^9 为 $R^{40}R^{41}Si=$ 或 $R^{40}R^{41}Ge=$ ，这里 R^{40} 和 R^{41} 是相同或不同的，为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、环戊基、环戊二烯基、环己基、苯基、苄基、三甲基甲硅烷基或 3,3,3-三氟丙基。

更优选的是，使用至少一种下面式 1b 的化合物作为本发明催化剂体系的金属茂组分



(式 1b)

这里取代基和标记具有如下的含义：

M^1 为元素周期表中

IVb 族的金属，

R^1 和 R^2 是相同或不同的，各自为氢原子、1 至约 10 个碳原子的烷基、1 至约 10 个碳原子的烷氧基、6 至约 20 个碳原子的芳基、6 至约 10 个碳原子的芳氧基、2 至约 10 个碳原子的烯基、OH 基、卤素原子或 NR_2^{32} 基，这里 R^{32} 为 1 至约 10 个碳原子的烷基或 6 至约 14 个碳原子的芳基， R^1 和 R^2 可以形成一个或多个环系，

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 还有 R^{31} 、 R^{41} 、 R^{51} 、 R^{61} 、 R^{71} 和 R^{81} 是相同或不同的，各自为氢原子，直链、环状或支链烃基，例如 1 至约 10 个碳原子的烷基、2 至约 10 个碳原子的烯基、6 至约 20 个碳原子的芳基、7 至约 40 个碳原子的芳烷基、7 至约 40 个碳原子的烷芳基或 8 至约 40 个碳原子的芳烯基或者取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基或芳基甲硅烷基，条件是 R^3 和 R^{31} 不是氢。所述基团中可以包含一个或多个杂原子，像 Si、B、Al、O、S、N 或 P，和/或可以包含卤素原子像 F、Cl 或 Br，和/或两个相邻基 R^5 、 R^6 或 R^{51} 、 R^{61} 或者 R^6 、 R^7 或 R^{61} 、 R^{71} 或者 R^7 、 R^8 或 R^{71} 、 R^{81} 在每种情况下可以形成烃环系，桥连单元 R^9 具有与上面针对式 1a 所设定的相同的含义。

4,5,6,7-四氢茚基和相当于化合物 1b 的包含杂原子的茚基类似物同样也是重要的。

在式 1b 中优选的是

M^1 为锆或铪，

R^1 和 R^2 是相同或不同的，为 1 至约 10 个碳原子的烷基、1 至约 10 个碳原子的烷氧基、6 至约 10 个碳原子的芳氧基或卤素原子，或者 R^1 和 R^2 一起可以形成一个或多个环系。

R^3 和 R^{31} 是相同或不同的，各自为可以被卤化的直链、环状或支链烃基，例如 1 至 10 个碳原子的烷基或 2 至约 10 个碳原子的烯基。

R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 还有 R^{41} 、 R^{51} 、 R^{61} 、 R^{71} 和 R^{81} 是相同或不同的，

各自为氢原子，取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基，1至约10个碳原子的直链、环状或支链烷基，或6至约10个碳原子的芳基，其可以包含一个或多个杂原子，像Si、B、Al、O、S、N或P，和/或可以包含卤素原子像F、Cl或Br，和/或两个相邻基R⁵、R⁶和R^{5'}、R^{6'}可以形成烃环系，

R⁹为R⁴⁰R⁴¹Si=、R⁴⁰R⁴¹Ge=、R⁴⁰R⁴¹C=或-(R⁴⁰R⁴¹C-CR⁴⁰R⁴¹)-，这里R⁴⁰和R⁴¹是相同或不同的，各自为氢原子、C₁-C₃₀烃基，尤其是1至10个碳原子的烷基、6至约40个碳原子的芳基、7至约14个碳原子的芳烷基或7至约14个碳原子的烷芳基或者取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基或芳基甲硅烷基。

4,5,6,7-四氢茚基和相当于化合物1b的包含杂原子的茚基类似物同样也是重要的。

在式1b中非常特别优选的是

M¹为锆，

R¹和R²是相同或不同的，为甲基、氯或酚基(phenolate)，

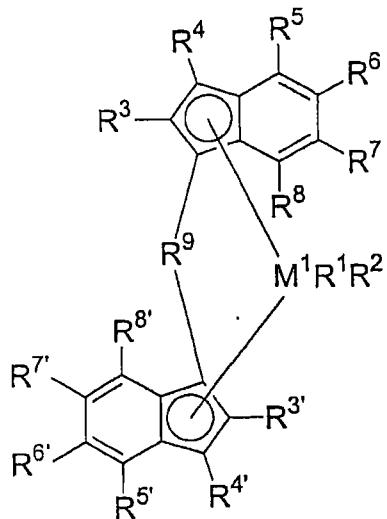
R³和R^{3'}是相同或不同的，各自为可以被卤化的直链、环状或支链烃基，例如1至约10个碳原子的烷基或2至约10个碳原子的烯基。

R⁴还有R^{4'}为氢，

R⁵、R⁶、R⁷、R⁸还有R^{5'}、R^{6'}、R^{7'}和R^{8'}是相同或不同的，各自为氢原子或者1至约10个碳原子的直链、环状或支链烷基，或者6至约10个碳原子的芳基，和/或两个相邻基R⁵、R⁶和R^{5'}、R^{6'}分别可以一起形成环系，

R⁹为R⁴⁰R⁴¹Si=或R⁴⁰R⁴¹Ge=，这里R⁴⁰和R⁴¹是相同或不同的，为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、环戊基、环戊二烯基、环己基、苯基、苄基、三甲基甲硅烷基或3,3,3-三氟丙基。

在需要高刚度的应用中所用的高熔点聚丙烯的生产中，作为本发明催化剂体系的金属茂组分，最优先的是使用至少一种下面式 1c 的化合物



(式 1c)

这里取代基和标记具有下述的含义：

M^1 为元素周期表中 IVb 族的金属，

R^1 和 R^2 是相同或不同的，各自为氢原子、1 至 10 个碳原子的烷基、1 至约 10 个碳原子的烷氧基、6 至约 20 个碳原子的芳基、6 至约 10 个碳原子的芳氧基、2 至约 10 个碳原子的烯基、OH 基、卤素原子或 NR_2^{32} 基，这里 R^{32} 为 1 至约 10 个碳原子的烷基或 6 至约 14 个碳原子的芳基， R^1 和 R^2 可以形成一个或多个环系，

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 还有 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 是相同或不同的，各自为氢原子，直链、环状或支链烃基，例如 1 至 10 个碳原子的烷基、2 至约 10 个碳原子的烯基、6 至约 20 个碳原子的 arenyl、7 至约 40 个碳原子的芳烷基、7 至约 40 个碳原子的烷芳基或 8 至约 40 个碳原子的芳烯基、取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基，条件是 R^3 和 $R^{3'}$ 不是氢，以及 R^5 和 $R^{5'}$ 是相同或不同的，各自为 6 至约 40 个碳原子的取代或未取代的芳基。烃基中可以包含一个或多个杂原子，像 Si、B、Al、O、S、N 或 P，和/或可以包含卤素原子像 F、Cl 或 Br，

和

桥连单元 R⁹ 具有上面针对式 1a 所设定的含义。

4,5,6,7-四氢茚基和相当于化合物 1c 的包含杂原子的茚基类似物同样也是重要的。

在式 1c 中优选的是

M¹ 为锆或铪，

R¹ 和 R² 是相同或不同的，为 1 至约 10 个碳原子的烷基、1 至约 10 个碳原子的烷氧基、6 至约 10 个碳原子的芳氧基或卤素原子，R¹ 和 R² 可以形成一个或多个环系，

R³ 和 R^{3'} 是相同或不同的，各自为可以被卤化的直链、环状或支链基团，例如 1 至约 10 个碳原子的烷基或 2 至约 10 个碳原子的烯基，

R⁴、R⁶、R⁷、R⁸ 还有 R^{4'}、R^{6'}、R^{7'} 和 R^{8'} 是相同或不同的，各自为氢原子，或者 1 至约 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基，其可以包含一个或多个杂原子，像 Si、B、Al、O、S、N 或 P，和/或可以包含卤素原子像 F、Cl 或 Br，

R⁵ 和 R^{5'} 是相同或不同的，各自为 6 至约 40 个碳原子的取代或未取代的芳基，

R⁹ 为 R⁴⁰R⁴¹Si=、R⁴⁰R⁴¹Ge=、RR⁴¹C= 或 -(R⁴⁰R⁴¹C-CR⁴⁰R⁴¹)-，这里 R⁴⁰ 和 R⁴¹ 是相同或不同的，各自为氢原子、C₁-C₃₀ 烃基，尤其是 1 至约 10 个碳原子的烷基、6 至约 40 个碳原子的芳基、7 至约 14 个碳原子的芳烷基、7 至约 14 个碳原子的烷芳基或者取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基或芳基甲硅烷基。

4,5,6,7-四氢茚基和相当于化合物 1c 的包含杂原子的茚基类似物同样也是重要的。

在式 1c 中非常特别优选的是

M¹ 为锆，

R¹ 和 R² 是相同的，为甲基、氯或酚基，

R^3 和 $R^{3'}$ 是相同或不同的，各自为直链、环状或支链的甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基，

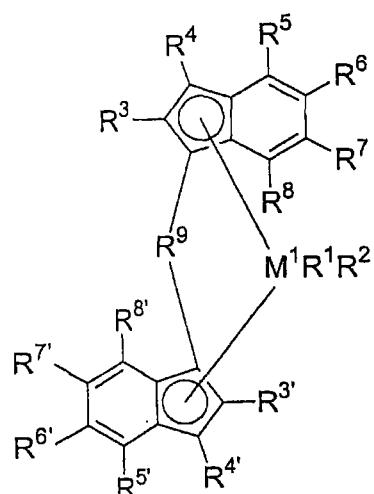
R^4 还有 $R^{4'}$ 为氢，

R^6 、 R^7 、 R^8 还有 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 是相同或不同的，各自为氢原子，或者 1 至约 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基，其可以包含一个或多个杂原子，像 Si、B、Al、O、S、N 或 P，和/或可以包含卤素原子像 F、Cl 或 Br，

R^5 和 $R^{5'}$ 是相同或不同的，为苯基、萘基、对-(C_1-C_{10} -烷基)苯基、对-(C_1-C_{10} -氟烷基)苯基、间-(C_1-C_{10} -烷基)苯基、间-(C_1-C_{10} -烷基)苯基、间,间'-(C_1-C_{10} -烷基)₂ 苯基或间,间'-(C_1-C_{10} -氟烷基)₂ 苯基，

R^9 为 $R^{40}R^{41}Si=$ 或 $R^{40}R^{41}Ge=$ ，这里 R^{40} 和 R^{41} 是相同或不同的，为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、环戊基、环戊二烯基、环己基、苯基、苄基、三甲基甲硅烷基或 3,3,3-三氟丙基。

在需要高刚度的应用中所用的高分子量无规共聚物或共聚物橡胶的生产中、包含高分子量共聚物的耐冲击共聚物的生产中、或熔点高于 155°C 的聚丙烯的生产中，作为本发明催化剂体系的金属茂组分，最优选的是使用至少一种下面式 1d 的化合物，



(式 1d)

这里取代基和标记具有下述的含义：

M^1 为元素周期表中 IVb 族的金属，

R^1 和 R^2 是相同或不同的，各自为氢原子、1 至约 10 个碳原子的烷基、1 至约 10 个碳原子的烷氧基、6 至 20 个碳原子的芳基、6 至约 10 个碳原子的芳氧基、2 至约 10 个碳原子的烯基、OH 基、卤素原子或 NR_2^{32} 基，这里 R^{32} 为 1 至约 10 个碳原子的烷基或 6 至约 14 个碳原子的芳基，或者 R^1 和 R^2 一起可以形成一个或多个环系，

R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 还有 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 是相同或不同的，各自为氢原子，直链、环状或支链烃基，例如 1 至约 10 个碳原子的烷基、2 至约 10 个碳原子的烯基、6 至约 20 个碳原子的芳基、7 至约 40 个碳原子的芳烷基、7 至约 40 个碳原子的烷芳基、或 8 至约 40 个碳原子的芳烯基、取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基，条件是 R^5 和 $R^{5'}$ 是相同或不同的，各自为 6 至约 40 个碳原子的取代或未取代的芳基。烃基中可以包含一个或多个杂原子，像 Si、B、Al、O、S、N 或 P，和/或可以包含卤素原子像 F、Cl 或 Br，

R^3 为在 α 位置的非环状或支链的烃基，例如 1 至 20 个碳原子的烷基、7 至约 40 个碳原子的芳基取代的烷基、或 8 至约 40 个碳原子的芳基取代的烯基。烃基中可以包含一个或多个杂原子，像 Si、B、Al、O、S、N 或 P，和/或可以包含卤素原子像 F、Cl 或 Br，

$R^{3'}$ 为在 α 位置的环状或支链烃基或者在 β 位置的支链烃基，例如 3 至约 20 个碳原子的烷基、3 至约 20 个碳原子的烯基、6 至约 20 个碳原子的芳基、7 至约 40 个碳原子的芳烷基、7 至约 40 个碳原子的烷芳基、或 8 至约 40 个碳原子的芳烯基。烃基中可以包含一个或多个杂原子，像 Si、B、Al、O、S、N 或 P，和/或可以包含卤素原子像 F、Cl 或 Br，

和

桥连单元 R^9 具有上面针对式 1a 所提到的含义。

在式 1d 中优选的是

M^1 为锆或铪，

R^1 和 R^2 是相同或不同的，为 1 至约 10 个碳原子的烷基、1 至约 10 个碳原子的烷氧基、6 至约 10 个碳原子的芳氧基、或卤素原子， R^1

和 R²可以形成一个或多个环系，

R³为 1 至约 10 个碳原子的直链烷基或 2 至 10 个碳原子的烯基，其可以被卤化，

R³在 α 位置为环状或支链的或者在 β 位置为支链的，选自 3 至约 20 个碳原子的烷基、3 至约 20 个碳原子的烯基、7 至约 20 个碳原子的烷芳基或三甲基甲硅烷基，

R⁴、R⁶、R⁷、R⁸还有 R⁴、R⁶、R⁷和 R⁸是相同或不同的，各自为氢原子，或者 1 至约 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基，其可以包含一个或多个杂原子，像 Si、B、Al、O、S、N 或 P，和/或可以包含卤素原子像 F、Cl 或 Br，

R⁵和 R⁵是相同或不同的，各自为 6 至约 40 个碳原子的取代或未取代的芳基，像苯基、萘基、对-(C₁-C₁₀-烷基)苯基、间-(C₁-C₁₀-烷基)苯基、间,间'-(C₁-C₁₀-烷基)₂ 苯基，

R⁹为 R⁴⁰R⁴¹Si=、R⁴⁰R⁴¹Ge=、R⁴⁰R⁴¹C=或-(R⁴⁰R⁴¹C-CR⁴⁰R⁴¹)-，这里 R⁴⁰ 和 R⁴¹ 是相同或不同的，各自为氢原子、C₁-C₃₀ 基团，尤其是 1 至约 10 个碳原子的烷基、6 至约 40 个碳原子的芳基、7 至 14 个碳原子的芳烷基、7 至 14 个碳原子的烷芳基、或者取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基或芳基甲硅烷基。

4,5,6,7-四氢茚基和相当于化合物 1d 的包含杂原子的茚基类似物同样也是重要的。

在式 1d 中非常特别优选的是

M¹为锆，

R¹和 R²是相同的，为甲基、氯或酚基，

R³为甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基或正己基，

R³为异丙基、异丁基、正丁基、仲丁基、环丁基、1-甲基-丁基、1-乙基-丁基、1-甲基-戊基、环戊基、环己基、环戊-2-烯基、环戊-3-烯基、环己-2-烯基、环己-3-烯基、对甲基环己基或三甲基甲硅烷基，

R⁴还有 R⁴为氢，和

R^6 、 R^7 、 R^8 还有 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 是相同或不同的，各自为氢原子，或者1至约10个碳原子的直链、环状或支链烷基，其可以包含一个或多个杂原子，像Si、B、Al、O、S、N或P，和/或可以包含卤素原子像F、Cl或Br，

R^5 和 $R^{5'}$ 是相同或不同的，为苯基、对异丙基-苯基、对-叔丁基-苯基、对-仲丁基-苯基、对-环己基、对-三甲基甲硅烷基-苯基、对-金刚烷基-苯基、对-(三氟)三甲基-苯基或间,间'-二甲基-苯基，

R^9 为 $R^{40}R^{41}Si=$ 或 $R^{40}R^{41}Ge=$ ，这里 R^{40} 和 R^{41} 是相同或不同的，为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、环戊基、环戊二烯基、环己基、苯基、苄基、三甲基甲硅烷基或3,3,3-三氟丙基。

本发明金属茂化合物的特别优选的非限制性实例为下述的式1a-1d化合物：

A-(2-异丙基-4-(对-异丙基-苯基)茚基)(2-甲基-4-(对-异丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)(2-甲基-4-(对-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)(2,7-二甲基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)(2,5,6,7-四甲基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-6-甲基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)(2,6-二甲基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-(对-仲丁基-苯基)茚基)(2-甲基-4-(对-仲丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-(对-环己基-苯基)茚基)(2-甲基-4-(对-环己基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-(对-三甲基甲硅烷基-苯基)茚基)(2-甲基-4-(对-三甲基甲硅烷基-苯基)茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-(对-金刚烷基-苯基)茚基)(2-甲基-4-(对-金刚烷基-苯基)茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-(对-三(三氟甲基)甲基-苯基)茚基)(2-甲基-4-(对-三(三氟甲基)甲基-苯基)茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-苯基-茚基)(2-甲基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)-二氯化锆；

A-(2-异丙基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)(2-甲基-4-苯基-茚基)-二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)(2,7-二甲基-4-苯基-茚基)-二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)(2,5,6,7-四甲基-4-苯基-茚基)-二氯化锆，

A-(2-异丙基-6-甲基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)(2,6-二甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-苯基-茚基)(2,7-二甲基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)-二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-苯基-茚基)(2,5,6,7-四甲基-4-(对-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-6-甲基-4-苯基-茚基)(2,6-二甲基-4-(对-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-(对-叔丁基-苯基)茚基)(2-甲基-4-(4-萘基)-茚基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-异丙基-4-(4-萘基)-茚基)茚基)(2-甲基-4-(对-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-双(4-萘基-茚基)二氯化锆，

A-双(2-甲基-苯并茚基)二氯化锆，

A-双(2-甲基-茚基)二氯化锆，

A-双(2-甲基-4-(1-萘基)-茚基)二氯化锆，

A-双(2-甲基-4-(2-萘基)-茚基)二氯化锆，

A-双(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆，

A-双(2-甲基-4-叔丁基-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4-异丙基-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4-乙基-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4-苄基-茚基)二氯化锆，
A-双(2,4-二甲基-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基-4-乙基-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基-4-苯基-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4,6-二异丙基-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4,5-二异丙基-茚基)二氯化锆，
A-双(2,4,6-三甲基-茚基)二氯化锆，
A-双(2,5,6-三甲基-茚基)二氯化锆，
A-双(2,4,7-三甲基-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-5-异丁基-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-5-叔丁基-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4-(叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4-(4-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4-(4-乙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4-(4-甲氧基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基-4-(4-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基-4-(4-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基-4-(4-乙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基-4-(4-甲氧基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4-(4-叔丁基-苯基)-茚基)二甲基锆，
A-双(2-甲基-4-(4-甲基-苯基)-茚基)二甲基锆，
A-双(2-甲基-4-(4-乙基-苯基)-茚基)二甲基锆，
A-双(2-甲基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茚基)二甲基锆，
A-双(2-甲基-4-(4-甲氧基-苯基)-茚基)二甲基锆，

A-双(2-乙基-4-(4-叔丁基-苯基)-茚基)二甲基锆，
A-双(2-乙基-4-(4-甲基-苯基)-茚基)二甲基锆，
A-双(2-乙基-4-(4-乙基-苯基)-茚基)二甲基锆，
A-双(2-乙基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茚基)二甲基锆，
A-双(2-乙基-4-(4-甲氧基-苯基)-茚基)二甲基锆，
A-双(2-异丙基-4-(叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4-乙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4-甲氧基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化铪，
A-双(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化钛，
A-双(2-异丙基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-正丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-己基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-乙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-正丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-己基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-戊基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-环己基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化铪

A-双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆
A-双(2-甲基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4-(4'-正丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4-(4'-己基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基- 4-苯基-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基- 4-(4'-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基- 4-(4'-乙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基- 4-(4'-正丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基- 4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基- 4-(4'-己基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基- 4-(4'-戊基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基- 4-(4'-环己基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基- 4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-乙基- 4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基) 二氯化锆，
A-双(2-正丙基-4-苯基-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丙基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丙基-4-(4'-乙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丙基-4-(4'-异丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丙基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丙基-4-(4'-己基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丙基-4-(4'-环己基-苯基)-茚基) 二氯化锆，
A-双(2-正丙基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丁基-4-苯基-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丁基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丁基-4-(4'-乙基- 苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丁基-4-(4'-正丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丁基-4-(4'-异丙基-苯基)-茚基) 二氯化锆，

A-双(2-正丁基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丁基-4-(4'-己基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丁基-4-(4'-环己基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丁基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-正丁基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-己基-4-苯基-茚基)二氯化锆，
A-双(2-己基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-己基-4-(4'-乙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-己基-4-(4'-正丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-己基-4-(4'-异丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-己基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-己基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-己基-4-(4'-环己基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-己基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-己基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)双(二甲基胺)锆，
A-双(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二苄基锆，
A-双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二甲基锆，
A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，
A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基-苯基)-茚基)
二氯化锆，

A-(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基-苯基)-茚基)
二氯化锆，

A-(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基-苯基)-茚基)
二氯化锆，

A-(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)
二氯化锆，

A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)
二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)
二氯化锆，

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)
二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)
二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)-二
氯化锆，

A-(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)-二
氯化锆，

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基-苯基)-茚基)-二
氯化锆，

A-(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基-苯基)-
茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基-苯基)-茚基)-二
氯化锆，

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)-二
氯化锆，

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)-二
氯化锆，

A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4-正己基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基-苯基)-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-正丁基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)-二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆，

A-(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆，

A-(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化

锆，

A-(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化

锆，

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆，

A-(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并-茚基)二氯化锆，

A-双(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)二氯化锆，

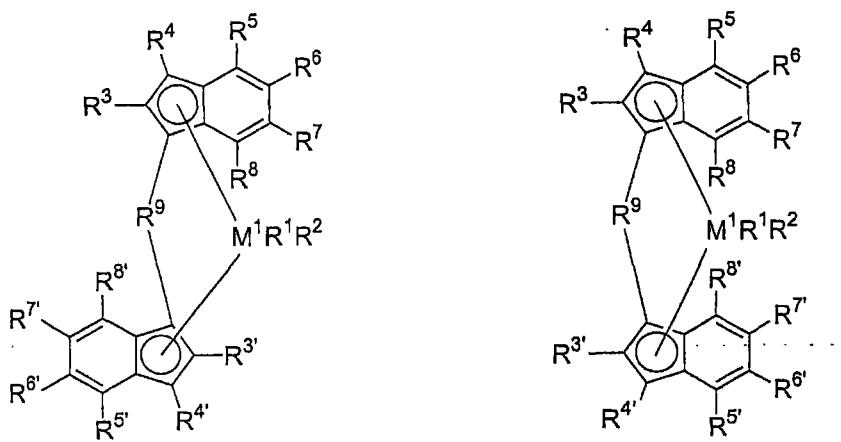
A-双(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)二氯化锆，

A-双(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)二氯化锆。

A 为二甲基硅烷二基、二乙基硅烷二基、二丙基硅烷二基、二丁基硅烷二基、二戊基硅烷二基、二苯基硅烷二基、二己基硅烷二基、二庚基硅烷二基、二辛基硅烷二基、二壬基硅烷二基、二癸基硅烷二基、二(十一烷基)硅烷二基、二(十二烷基)硅烷二基、二甲基锗烷二基、二乙基锗烷二基、二丙基锗烷二基、二丁基锗烷二基、二戊基锗烷二基、二苯基锗烷二基、二己基锗烷二基、二庚基锗烷二基、二辛基锗烷二基、二壬基锗烷二基、二癸基锗烷二基、二(十一烷基)锗烷二基或二(十二烷基)锗烷二基、己基(甲基)锗烷二基、乙基(甲基)锗烷

二基、苯基(甲基)锗烷二基、乙基(甲基)硅烷二基、丙基(甲基)硅烷二基、3,3,3-三氟丙基(甲基)硅烷二基、丙基(乙基)硅烷二基、苯基(甲基)硅烷二基、丁基(甲基)硅烷二基、丁基(乙基)硅烷二基、丁基(丙基)硅烷二基、戊基(甲基)硅烷二基、戊基(乙基)硅烷二基、戊基(丙基)硅烷二基、戊基(丁基)硅烷二基、己基(甲基)硅烷二基、己基(乙基)硅烷二基或己基(丙基)硅烷二基、己基(丁基)硅烷二基或己基(戊基)硅烷二基，如此桥连部分 A 的列表应这样理解，即桥原子上的取代基名称也包括所有的结构异构体，就如同它们被明确指出一样。例如，二丁基硅烷二基同时包括二(正丁基)硅烷二基、二(仲丁基)硅烷二基、二(叔丁基)硅烷二基或这些结构异构体的混合物。同样，二戊基硅烷二基的名称中也包括例如二(环戊基)硅烷二基，或者己基(甲基)硅烷二基的名称中也包括例如环己基(甲基)硅烷二基。

代替式 1a 至 1d 的优选纯手性桥连的外消旋或假外消旋金属茂化合物，在催化剂制备中可以使用式 1a 至 1d 的金属茂与相应的内消旋或假内消旋金属茂的混合物。然而，对于在烯烃聚合为等规聚烯烃中使用的金属茂来说，特别优选的是异构纯的外消旋形式，因为相应的内消旋形式可能生成不期望的无规聚丙烯(PP)。异构纯的外消旋形式应理解为表示外消旋：内消旋的比例为至少 5:1，优选至少 10:1，最优选至少 20:1。



外消旋/假外消旋异构体

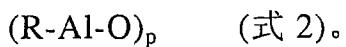
内消旋/假内消旋异构体

如已经概述的那样，本发明涉及包含至少一种式 1-1d 的化合物、

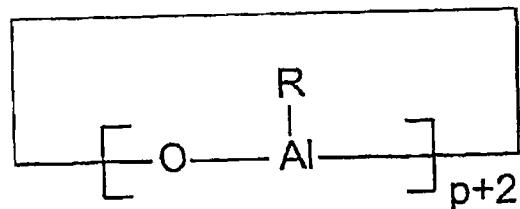
至少一种载体和至少一种助催化剂的催化剂体系。

根据本发明在催化剂体系中存在的合适的助催化剂组分包含至少一种铝氧烷类型的化合物。

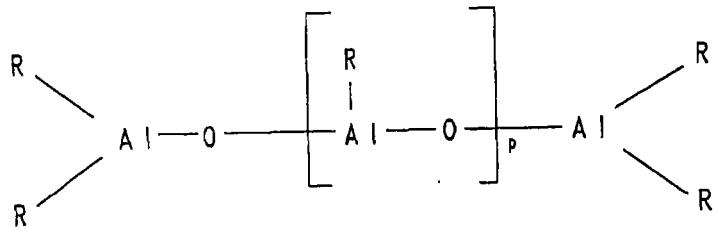
铝氧烷是低聚或聚合的铝氧化合物，可以以直链、环状、笼或聚合结构的形式存在。虽然铝氧烷的确切结构尚属未知，但已确定公认烷基铝氧烷具有通式 2 结构。



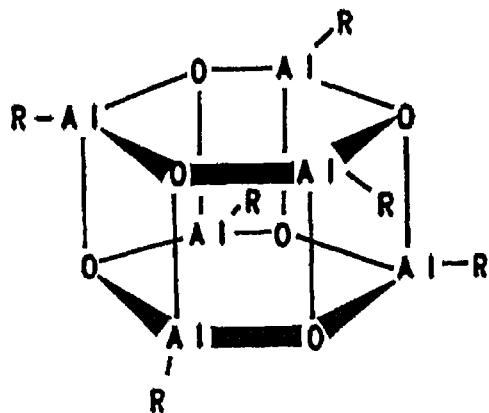
铝氧烷的环状、直链或笼结构的实例描述在式 3、4 和 5 中：



(式 3)



(式 4)



(式 5)

式(2)、(3)、(4)和(5)中的 R 基可以是相同或不同的，各自为烃基如 1 至约 10 个碳原子的烷基、6 至约 18 个碳原子的芳基、苄基，或氢，p 为 2 至约 50 的整数，优选至少为约 4。

优选的是，R 基是相同的，为甲基、乙基、异丁基、正丁基、苯基或苄基，特别优选的是甲基。

如果 R 基是不同的，它们优选为甲基和氢、甲基和异丁基或者甲基和正丁基，且氢、异丁基或正丁基存在的优选比例为 0.01 至 40%(R 基的数目)。

通过已知的方法可以以各种方式制备铝氧烷。一种方法包括在诸如甲苯的惰性溶剂中使铝-烃化合物和/或氢化铝-烃化合物与水反应，所述水可以是气态、固态、液态或束缚的结晶水。为了制备具有不同烷基 R 的铝氧烷，使对应于期望组成及活性的两种不同的三烷基铝 ($\text{AlR}_3 + \text{AlR}'_3$) 与水反应，参见 S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 和 EP-A-0 302 424。

无论制备方法如何，所有的铝氧烷溶液中都共有不定含量的未反应的铝起始化合物，以游离形式或作为加合物存在。

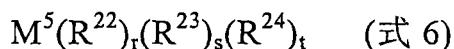
此外，也可以使用其中烃基或氢原子被烷氧基、芳氧基、硅氧基或酰胺基部分代替的改性铝氧烷，代替式 2、3、4 或 5 的铝氧烷化合物。

在制备负载催化剂体系中使用的铝氧烷和金属茂的量可以在一定的范围内变化。然而已经发现，有利的是以这样的量使用式 1-1d 的金属茂化合物和铝氧烷化合物，即铝氧烷化合物中的铝与金属茂化合物中的过渡金属的原子比为 10:1 至 1000:1，优选 20:1 至 500:1，尤其是

30:1 至 400:1。在甲基铝氧烷的情况下，优选的是使用 $\geq 30\%$ 浓度(strength)的甲苯溶液，但使用 10% 浓度溶液也是可行的。

依照本发明，还可以使用包含铝氧烷和离子性化合物和/或 Lewis 酸的混合物。

本发明的催化剂体系还可以包含式 6 的金属化合物作为附加组分，



其中

M^5 为碱、碱土金属或元素周期表中 13 族的金属。

R^{22} 为氢原子、1 至约 10 个碳原子的烷基、6 至约 15 个碳原子的芳基、或者各自在烷基部分具有 1 至 10 个碳原子和在芳基部分具有 6 至 20 个碳原子的烷芳基或芳烷基，

R^{23} 和 R^{24} 各自为氢原子、卤素原子、1 至约 10 个碳原子的烷基、约 6 至约 15 个碳原子的 C_6-C_{15} 芳基，或者烷芳基、芳烷基或烷氧基，其各自在烷基部分具有 1 至 10 个碳原子和在芳基具有 6 至 20 个碳原子，

r 为 1 至 3 的整数， s 和 t 为 0 至 2 的整数，这里 $r+s+t$ 总和对应于 M^5 的价态，

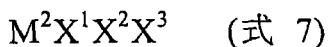
这里该组分与上述的助催化剂化合物不同。还可以使用式 6 的各种金属化合物的混合物。

式 6 的金属化合物中优选的是 M^5 为锂、镁或铝且 R^{23} 和 R^{24} 各自为 1 至约 10 个碳原子的烷基的那些。特别优选的式 6 金属化合物为正丁基锂、正丁基-正辛基镁、正丁基-正庚基镁、三正己基铝、三异丁基铝、二异丁基氢化铝、三乙基铝、三甲基铝或它们的混合物。

如果使用式 6 的金属化合物，其在催化剂体系中的存在量优选是

这样的，即 M^5 与式 1-1d 金属茂化合物中过渡金属的摩尔比为 800:1 至 1:1，尤其是 200:1 至 2:1。

作为 Lewis 酸，优选使用式 7 的化合物



这里 M^2 为元素周期表中 13 族的元素，尤其是 B、Al 或 Ga，优选的是 B 或 Al，

X^1 、 X^2 和 X^3 是相同或不同的，各自为氢原子、1 至约 20 个碳原子的烷基、6 至约 15 个碳原子的芳基，各自在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6-20 个碳原子的烷芳基、芳烷基、卤烷基或卤芳基，或者氟、氯、溴或碘。 X^1 、 X^2 和 X^3 的优选实例为甲基、丙基、异丙基、异丁基或三氟甲基，不饱和基如芳基或卤芳基，像苯基、甲苯基、苄基、对氟苯基、3,5-二氟苯基、五氯苯基、五氟苯基、3,4,5-三氟苯基和 3,5-二(三氟甲基)苯基。

优选的 Lewis 酸为三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三丁基铝、三氟硼烷、三苯基硼烷、三(4-氟苯基)硼烷、三(3,5-二氟苯基)硼烷、三(4-氟甲基苯基)硼烷、三(2,4,6-三氟苯基)硼烷、三(五氟苯基)硼烷、三(甲苯基)硼烷、三(3,5-二甲基-苯基)硼烷、三(3,5-二氟苯基)硼烷和/或三(3,4,5-三氟苯基)硼烷。

特别优选的是三(五氟苯基)硼烷。

作为离子性助催化剂，优选的是使用包含非配位阴离子如四(五氟苯基)硼酸根、四苯基硼酸根、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 或 ClO_4^- 的化合物。合适的反荷离子为 Lewis 酸或者 Broenstedt 酸阳离子。

作为 Broensted 酸，特别优选的是质子化胺或苯胺衍生物，例如甲基铵、苯铵、二甲基铵、二乙基铵、N-甲基苯铵、二苯基铵、N,N-二甲基苯铵、三甲基铵、三乙基铵、三正丁基铵、甲基二苯基铵、吡啶。

鎓、对-溴-N,N-二甲基苯铵或对-硝基-N,N-二甲基苯铵，

合适的 Lewis-酸阳离子为式 8 的阳离子



这里 Y 是元素周期表中 1 至 16 族的元素，

Q_1 至 Q_z 分别地为带负电荷的基团，例如 C_1-C_{28} 烷基， C_6-C_{15} 芳基，各自在芳基中具有 6 至 20 个碳原子和在烷基中具有 1 至 28 个碳原子的烷芳基、芳烷基、卤烷基、卤芳基，可带有 1 至约 10 个碳原子的烷基作为取代基的 3 至约 10 个碳原子的环烷基，卤素，1 至 28 个碳原子的烷氧基，6 至 15 个碳原子的芳氧基，甲硅烷基或巯基。

a 为 1-6 的整数，

z 为 0 至 5 的整数，和

d 对应于 $a-z$ 的差，但 d 大于或等于 1

特别合适的阳离子为诸如三苯基碳鎓的碳鎓阳离子，氧鎓阳离子，诸如四氢噻吩鎓的锍阳离子，诸如三乙基𬭸、三苯基𬭸和二苯基𬭸的𬭸阳离子，还有阳离子性过渡金属配合物，例如银阳离子和 1,1'-二甲基二茂铁盐阳离子。

可以用于本发明的优选离子性化合物包括：

三乙基铵四(苯基)硼酸盐，

三丁基铵四(苯基)硼酸盐，

三甲基铵四(甲苯基)硼酸盐，

三丁基铵四(甲苯基)硼酸盐，

三丁基铵四(五氟苯基)硼酸盐，

三丁基铵四(五氟苯基)铝酸盐，

三丙基铵四(二甲基苯基)硼酸盐，

三丁基铵四(三氟甲基苯基)硼酸盐，

三丁基铵四(4-氟苯基)硼酸盐，

N,N-二甲基环己基铵四(五氟苯基)硼酸盐，

N,N-二甲基苄基铵四(五氟苯基)硼酸盐，

N,N-二甲基苯铵四(苯基)硼酸盐，
N,N-二乙基苯铵四(苯基)硼酸盐，
N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐，
N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)铝酸盐，
二(丙基)铵四(五氟苯基)硼酸盐，
二(环己基)铵四(五氟苯基)硼酸盐，
三苯基𬭸四(苯基)硼酸盐，
三乙基𬭸四(苯基)硼酸盐，
二苯基𬭸四(苯基)硼酸盐，
三(甲基苯基)𬭸四(苯基)硼酸盐，
三(二甲基苯基)𬭸四(苯基)硼酸盐，
三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐，
三苯基碳鎓四(五氟苯基)铝酸盐，
三苯基碳鎓四(苯基)铝酸盐，
二茂铁盐四(五氟苯基)硼酸盐和/或
二茂铁盐四(五氟苯基)铝酸盐，

优选的是三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基环己基铵四(五氟苯基)硼酸盐或N,N-二甲基苄基铵四(五氟苯基)硼酸盐。

还可以使用所有上述及下述的形成阳离子的化合物的混合物。优选的混合物包含铝氧烷和离子性化合物和/或Lewis酸。

基于式 1-1d 的金属茂化合物计，Lewis酸或具有 Lewis 酸或 Broensted 酸阳离子的离子性化合物的量优选为 0.1 至 20 当量，优选 1 至 10 当量。

本发明催化剂体系的载体组分可以为微粒多孔固体形式的任何有机或无机惰性固体或者这种固体的混合物，例如水滑石、滑石、无机氧化物和细碎的聚合物粉末。

优选使用的合适无机氧化物包括元素周期表中 2、3、4、5、13、14、15 和 16 族的金属氧化物，例如二氧化硅、氧化铝、硅铝酸盐、沸石、MgO、ZrO₂、TiO₂ 或 B₂O₃、CaO、ZnO、ThO₂、Na₂O、K₂O、LiO₂，或混合氧化物，像 Al/Si 氧化物、Mg/Al 氧化物或 Al/Mg/Si 氧化物。其它合适的无机载体材料为 Na₂CO₃、K₂CO₃、CaCO₃、MgCl₂、Na₂SO₄、Al₂(SO₄)₃、BaSO₄、KNO₃、Mg(NO₃)₂ 和 Al(NO₃)₃。

合适的聚合物粉末为均聚物、共聚物、交联聚合物或聚合物共混物。这种聚合物的实例为聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚苯乙烯、二乙稀基苯交联的聚苯乙烯、聚氯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚酰胺、聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚酯、聚缩醛或聚乙烯醇。

优选的载体材料具有 10 至 1000 m²/g 的比表面积、0.1 至 5 cm³/g 的孔体积和 1 至 500 μm 的平均粒度。优选载体具有 50 至 500 m²/g 的比表面积、0.5 至 3.5 cm³/g 的孔体积和 5 至 250 μm 的平均粒度。特别优选载体具有 200 至 400 m²/g 的比表面积、0.8 至 3.0 cm³/g 的孔体积和 10 至 100 μm 的平均粒度。

可以对载体材料进行热和/或化学预处理，从而调节载体的某些性质，例如水和/或羟基含量。

如果载体材料具有低水份含量或残余溶剂含量，则可以省略使用前的脱水或干燥步骤。如果不是这样的话，当使用硅胶为载体材料时，建议进行脱水或干燥。载体材料的热脱水或干燥可以在减压下进行，可以同时具有或不具有惰性气体覆盖(氮)。干燥温度为 80°C 至 1000°C，优选 150°C 至 800°C，最优选 150°C 至 400°C。干燥过程的持续时间可以为 1 至 24 小时。但也可以是更短或更长的干燥时间。

在本发明优选的实施方案中，使用的载体材料具有 0.5 重量% 或更低的干燥失重(LOD)，甚至更优选的是具有 0.3 重量% 或更低的

LOD。高至 1 重量%的更高量物理吸附水是可能的，但导致催化剂活性降低。载体材料的灼烧失重(LOI) 优选为 1 重量%或更多，甚至更优选为 1.5 至 3.5 重量%。干燥失重(LOD)定义为室温与 300°C 之间的失重，灼烧失重(LOI)为 300°C 与 1000°C 之间的失重。

此外，或替换性地，载体材料的脱水或干燥可以借助化学方法，通过使吸附水和/或表面羟基与合适的钝化剂反应进行。与钝化剂的反应可以使羟基完全或部分地转化为不会与催化活性中心有任何不利相互作用的形式。合适的钝化剂为硅卤化物、硅烷或胺，例如四氯化硅、氯三甲基硅烷、二氯二烷基硅烷、二甲基氨基三氯硅烷、N,N-二甲基苯胺或 N,N-二甲基苄基胺，或者铝、硼和镁的有机金属化合物，例如铝氧烷、三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、二异丁基氢化铝、三乙基硼烷或二丁基镁。

如上所述，也可以使用诸如细碎聚合物粉末的有机载体材料，同样在使用前应该通过合适的纯化及干燥操作除去任何附着的水份、溶剂残余或其它杂质。

优选的是使用具有规定参数的硅胶为载体材料。喷雾干燥的二氧化硅等级固有地显示出中型和大型孔、腔和通道，比起粒状二氧化硅等级是优选的。

本发明涉及制备负载的金属茂的方法，该方法包括在合适溶剂中使至少一种载体材料与第一部分至少一种助催化剂接触的第一步骤。在第二步骤(浸渍步骤)中，用在合适的溶剂中包含至少一种金属茂和第二部分至少一种助催化剂的悬浮液或溶液浸渍所述助催化剂负载的载体。优选的助催化剂为铝氧烷或铝氧烷的混合物。然而，也可以使用包含铝氧烷和离子性化合物和/或 Lewis 酸的混合物。

更具体而言，本发明的催化剂体系是通过这样制备的：在升高的

温度下，在合适溶剂中使至少一种载体材料与第一部分铝氧烷或铝氧烷混合物接触。在随后的浸渍步骤中，在下面确定的合适溶剂中使所述负载铝氧烷的载体材料与至少一种上述式 1-1d 的金属茂组分和第二部分铝氧烷或铝氧烷混合物或离子性化合物和/或 Lewis 酸的悬浮液或溶液接触。如此得到的负载催化剂为均匀负载的，显示出高的催化剂活性，可获得良好的聚合物粒子形态。

根据本发明，通过在排除空气和水分条件下，使载体材料在合适溶剂中的悬浮液与溶解在例如诸如戊烷、己烷、异己烷、庚烷、甲苯或二甲苯的脂族或芳族烃的合适溶剂中的第一部分铝氧烷或铝氧烷混合物混合，可以实现载体材料与第一部分铝氧烷或铝氧烷混合物的反应。反应进行的温度为 30°C 至 200°C，优选为 50°C 至 160°C，特别优选为 80°C 至 140°C。反应持续时间为 30 分钟至 20 小时，优选为 1 至 6 小时。随后通过惰性条件下的过滤或通过固体沉降及溶剂倾析将负载铝氧烷的载体材料进行分离，并任选用上述的合适惰性溶剂进行一次或多次的洗涤。随后将负载铝氧烷的载体材料在惰性气体流或减压下干燥或者分散在合适的溶剂中。

在根据本发明的负载的金属茂的制备方法中，优选的是这样使载体材料与第一部分铝氧烷或铝氧烷混合物进行反应，即将优选为热预处理的二氧化硅的载体材料悬浮在诸如甲苯的合适溶剂中，在 10 至 30 °C 的温度下使悬浮液与铝氧烷混合物或铝氧烷在合适溶剂中的溶液接触，所述铝氧烷优选的是甲基铝氧烷。一旦完成铝氧烷的加入，可以在加热到升高的温度之前将反应混合物在 20°C 下保持 0 至 12 小时，优选 0.15 至 2 小时。在随后的步骤中，将载体/铝氧烷混合物加热到 30 °C 至 200°C 的温度，优选 50°C 至 160°C，最优选 80°C 至 140°C 的温度。在这些升高的温度下反应的持续时间为 30 分钟至 20 小时，优选 1 至 6 小时。

根据本发明，在催化剂制备程序的第一步骤中只加入部分的铝氧

烷混合物或铝氧烷(优选的是甲基铝氧烷)。使用量可以在一定的范围上有所变化，然而已发现有利的是，对于每 g 载体材料而言用至少 5 毫摩尔、优选 7 毫摩尔、最优选 10 毫摩尔的铝氧烷或铝氧烷混合物处理载体材料。

浸渍步骤中使用的悬浮液或溶液一般是这样制备的，即在合适的溶剂中悬浮或溶解至少一种式 1-1d 的金属茂组分、第二部分铝氧烷或铝氧烷混合物或离子性化合物和/或 Lewis 酸和如下面定义的必要的其它添加剂。

合适的溶剂为在选定的反应温度下为液体且单个组分优选溶解在其中的烃和烃混合物。然而，只要保证一旦浸渍过程完成后在选定的溶剂中不存在其他的未溶解组分的话，单个组分的溶解性并不是一个先决条件。优选的溶剂为：诸如戊烷、异戊烷、己烷、异己烷、庚烷、辛烷和壬烷的烷烃，诸如环戊烷和环己烷的环烷烃，和诸如苯、甲苯、乙基苯和二乙基苯的芳烃。非常特别优选的是甲苯、庚烷、和乙基苯。

浸渍步骤中使用的浸渍悬浮液或溶液的制备是在 0°C 至 100°C 的温度下进行的，优选 20°C 至 30°C。更高和更低的温度也是可能的。将至少一种固体形式的式 1-1d 的金属茂溶解在助催化剂如铝氧烷或铝氧烷混合物或离子性化合物和/或 Lewis 酸在合适溶剂中的溶液里。还可以在合适的溶剂中单独地溶解金属茂并随后将该溶液与助催化剂溶液合并。优选的是使用甲苯。如期望的话，可以将得到的悬浮液或溶液预活化。预活化时间为 1 分钟至 200 小时。预活化可以在 10 至 100°C 的温度下进行，优选 20 至 30°C。在个别情况下，采用更高的温度可以减少所需的预活化时间并额外增加催化剂活性。该情况下的高温指的是 30°C 至 100°C 的范围。

在本发明的浸渍步骤中，使负载助催化剂的载体材料与浸渍悬浮液或溶液接触，所述浸渍悬浮液或溶液包括在上面规定的合适溶剂中

的至少一种上述式 1-1d 的金属茂组分和合适的助催化剂如铝氧烷或铝氧烷混合物或离子性化合物和/或 Lewis 酸。该步骤中助催化剂的使用量可以在一定范围上有所变化。然而，已发现有利的是，对于每 g 载体材料而言使用至少 0.5 毫摩尔助催化剂，优选对于每 g 载体材料而言使用至少 1.0 毫摩尔助催化剂。

在本发明的催化剂制备程序中使用的诸如铝氧烷或铝氧烷混合物的助催化剂的总量依赖于金属茂化合物的特性和载体的物理性质，对于每 g 载体材料而言典型地为 6 毫摩尔至 24 毫摩尔铝氧烷，对于每 g 载体而言优选的是使用 8 至 20 毫摩尔的铝氧烷，对于每 g 载体而言特别优选的是使用 11 毫摩尔至 18 毫摩尔的铝氧烷。金属茂的负载量可以根据相应金属茂化合物的类型和性能特点而变化，但优选为每 g 载体材料使用的铝氧烷的 0.1 至 1.7 摩尔%。

浸渍过程本身可以多种方式进行。一般来说，将上述的浸渍悬浮液或溶液与呈干粉末或处于一种上面所提溶剂中的悬浮液形式的负载助催化剂的载体材料进行组合。通常，负载助催化剂的载体材料以干粉末形式使用，或者以从悬浮液介质中分离后得到的形式使用。可以将浸渍悬浮液或溶液加到负载助催化剂的载体材料中，或者将负载助催化剂的载体材料引入到初始装入的浸渍悬浮液或溶液中。浸渍悬浮液或溶液的体积可以超过使用的载体材料总孔体积的 100%，或者高至总孔体积的 100%。

浸渍悬浮液或溶液与负载助催化剂的载体材料接触的温度可以在 10°C 至 100°C 的范围内变化。使浸渍悬浮液或溶液与负载助催化剂的载体材料接触和使它们相互反应的时间为 1 分钟至 24 小时，优选 5 分钟至 6 小时。

在本发明优选的实施方案中，通过使浸渍悬浮液或溶液以直接的方式流过负载助催化剂的载体材料来实施浸渍过程。通常该步骤在填

充了负载助催化剂的载体材料的、带有进口及出口装置的柱状或圆柱或管状或圆锥形反应容器中进行。浸渍过程可以三种不同方式进行，分别如在美国专利 6,589,905 以及 WO00/05277 中所描述的那样，现将它们引入到本文以供参考。

在另一优选的实施方案中，通过初湿浸渍技术形成本发明的催化剂体系，这里浸渍悬浮液或溶液的体积或者在浸渍步骤中使用的总液体体积分别不超过载体材料总孔体积的 250%。

根据本发明，特别优选的是，在催化剂制备程序的第一步骤中，对于每 g 载体材料而言使用至少 10 毫摩尔的铝氧烷或铝氧烷混合物，并通过以直接流过的方式使浸渍悬浮液或溶液流过负载助催化剂的载体材料而进行浸渍步骤。

在本发明一个实施方案中，任选将所得负载的金属茂催化剂体系洗涤并然后干燥，从而确保从载体材料的孔中完全或大部分地除去溶剂。所得负载催化剂为可以自由流动的粉末。在本发明的另一实施方案中，将负载催化剂回收，并任选用芳族烃和/或石蜡烃溶剂洗涤。然后将分离的催化剂分散在诸如石蜡烃溶剂、矿物油或蜡的非反应性悬浮液介质中。

当溶剂从负载催化剂体系中完全或大部分地除去时，可以搅拌混合物，必要时还可以加热。优选溶剂的可见部分和在载体材料孔中的部分均被除去。可以常规的方式采用减压和/或用惰性气体吹扫来进行溶剂的去除。在干燥过程期间，可以将混合物加热，直到游离溶剂被除去，在 30°C 至 60°C 的优选温度下这一般需要 1 至 3 小时。游离溶剂为混合物中溶剂的可见部分。在本发明的场合中，残留溶剂为孔中存在的那部分。

作为完全去除溶剂的替代方案，可以将负载催化剂体系干燥到只

剩下一定量的残留溶剂含量，而游离溶剂已被完全除去。随后可以用诸如戊烷、己烷、异己烷或庚烷的低沸点烃洗涤负载催化剂体系并再次干燥。

因此，根据本发明制备自由流动的负载催化剂体系的方法包括如下的步骤：

a) 在约 10°C 至 30°C 的温度下使载体材料与第一组合物接触，所述第一组合物包括在第一溶剂中的至少一种铝氧烷，接着将混合物在约 20°C 下保持 0 至 12 小时，随后将得到的混合物加热到 30°C 至 200 °C 的温度，并将混合物在 30°C 至 200°C 下保持 30 分钟至 20 小时，任选接着除去所有或部分的第一溶剂和/或任选接着进行利用合适溶剂进行一次或多次的洗涤步骤，

b) 在 0 至 100°C 的温度下在第二溶剂或悬浮液介质中分别悬浮和/或溶解至少一种式 1-1d 的金属茂和第二部分铝氧烷或铝氧烷混合物或离子性化合物和/或 Lewis 酸，任选接着在 10 至 100°C 下的 1 分钟至 200 小时的预活化时间，

c) 在 10 至 100°C 的温度和 1 分钟至 24 小时的接触时间下，将在步骤 b) 中制备的混合物施加到在步骤 a) 中制造的负载铝氧烷的载体材料上，

d) 从得到的混合物中除去大部分的溶剂，并任选用合适的溶剂对得到的负载催化剂进行洗涤，

e) 分离出负载催化剂体系，并

f) 任选用一种或多种烯烃单体对得到的负载催化剂体系进行预聚，从而得到预聚的负载催化剂体系。

更具体地讲，根据本发明制备自由流动的负载催化剂体系的方法包括如下的步骤：

a) 在约 20°C 的温度下使载体材料与第一组合物接触，所述第一组合物包括在第一溶剂中的对于每 g 载体材料而言至少 5 毫摩尔的铝氧烷或铝氧烷混合物，接着将混合物在约 20°C 下保持 0.15 至 2 小时，随

后将得到的混合物加热到 50°C 至 160°C 的温度，并将混合物在 50°C 至 160°C 下保持 1 至 6 小时，任选接着除去所有或部分的第一溶剂和/或任选接着用合适溶剂进行一次或多次的洗涤步骤，

b) 在 20 至 50°C 的温度下在第二溶剂或悬浮液介质中分别悬浮和/或溶解至少一种式 1-1d 的金属茂和对于每 g 载体材料而言至少 0.5 毫摩尔的第二部分铝氧烷或铝氧烷混合物，这里金属茂的使用量为对于每 g 载体材料而言铝氧烷或铝氧烷混合物总量的至少 0.1 摩尔%，任选接着在 20 至 30°C 的温度下的 1 分钟至 200 小时的预活化时间，

c) 在 10 至 100°C 的温度和 1 分钟至 24 小时的接触时间下，将在步骤 b) 中制备的混合物施加到在步骤 a) 中制造的负载铝氧烷的载体材料上，

d) 从得到的混合物中除去大部分的溶剂，并

e) 任选用合适的溶剂对得到的负载催化剂进行洗涤，和/或在 30 °C 至 60°C 的温度下对得到的负载催化剂进行干燥，并

f) 任选用一种或多种烯烃单体对得到的负载催化剂体系进行预聚，从而得到预聚的负载催化剂体系。

在优选的实施方案中，根据本发明制备自由流动的负载催化剂体系的方法包括如下的步骤：

a) 在约 20°C 的温度下、在诸如甲苯的合适溶剂中，使任选热预处理的二氧化硅载体材料与对于每 g 载体材料而言至少 10 毫摩尔的铝氧烷接触，接着随后将得到的混合物加热到 80°C 至 140°C 的温度，并将混合物在 80°C 至 140°C 下保持 1 至 6 小时，任选接着除去所有或部分的诸如甲苯的合适溶剂，和/或任选接着进行利用合适溶剂进行一次或多次的洗涤步骤，

b) 在 20 至 50°C 的温度下、在甲苯中，分别悬浮和/或溶解至少一种式 1a-1d 的金属茂和对于每 g 载体材料而言至少 0.5 毫摩尔的第二部分铝氧烷，这里金属茂的使用量为对于每 g 载体材料而言铝氧烷或铝氧烷混合物总量的至少 0.1 摩尔%，任选接着在 20 至 30°C 的温度下的 1 分钟至 200 小时的预活化时间，

- c) 在 10 至 100°C 的温度和 1 分钟至 24 小时的接触时间下，将在步骤 b) 中制备的混合物施加到在 a) 中制造的负载铝氧烷的载体材料上，
 - d) 从得到的混合物中除去大部分的甲苯，并
 - e) 任选用合适的溶剂对得到的负载催化剂进行洗涤，和/或在 30 °C 至 60 °C 的温度下对得到的负载催化剂进行干燥，并
 - f) 任选用一种或多种烯烃单体对得到的负载催化剂体系进行预聚，从而得到预聚的负载催化剂体系。

在更优选的实施方案中，根据本发明制备自由流动的负载催化剂体系的方法包括如下的步骤：

a) 在约 20°C 的温度下、在甲苯中，使任选热预处理的二氧化硅载体材料与第一组合物接触，所述任选热预处理的二氧化硅载体材料的干燥失重(LOD)为 0.5 重量% 或更低，灼烧失重(LOI)为 1.0 重量% 或更高，所述第一组合物包括对于每克载体材料而言至少 10 毫摩尔甲基铝氧烷，接着随后将得到的混合物加热到 110°C 的温度，并将混合物在 110°C 下保持 1 至 6 小时，任选接着除去所有或部分的甲苯，和/或任选接着利用合适溶剂进行一次或多次的洗涤步骤，

b) 在 20 至 50°C 的温度下、在甲苯中，分别悬浮和/或溶解至少一种式 1b-1d 的金属茂和对于每 g 载体材料而言至少 1 毫摩尔的第二部分甲基铝氧烷，这里金属茂的使用量为对于每 g 载体材料而言铝氧烷总量的至少 0.1 摩尔%，任选接着在 20 至 30°C 的温度下的 1 分钟至 200 小时的预活化时间，

c) 在 10 至 100°C 的温度和 1 分钟至 24 小时的接触时间下，通过以直接流过的方式使浸渍悬浮液或溶液 b) 流过负载甲基铝氧烷的载体材料、或者通过使用初湿浸渍技术，将在 b) 中制备的混合物施加到在 a) 中制造的负载甲基铝氧烷的载体材料上，这里浸渍悬浮液或溶液的体积或在浸渍步骤中使用的总液体体积分别不超过载体材料总孔体积的 250%，

d) 从得到的混合物中除去大部分的甲苯，并

e) 任选用合适的溶剂对得到的负载催化剂进行洗涤，和/或在 30 °C至 60 °C的温度下对得到的负载催化剂进行干燥，并

f) 任选用一种或多种烯烃单体对得到的负载催化剂体系进行预聚，从而得到预聚的负载催化剂体系。

在特别优选的实施方案中，根据本发明制备自由流动的负载催化剂体系的方法包括如下的步骤：

a) 在约 20 °C的温度下、在甲苯中，使任选热预处理的二氧化硅载体材料与对于每 g 载体材料而言至少 10 毫摩尔的甲基铝氧烷接触，所述任选热预处理的二氧化硅载体材料的干燥失重(LOD)为 0.3 重量%或更低，灼烧失重(LOI) 为 1.5 至 3.5 重量%，接着随后将得到的混合物加热到 110 °C的温度，并将混合物在 110 °C下保持 1 至 6 小时，任选接着除去所有或部分的甲苯，和/或任选接着利用合适溶剂进行一次或多次的洗涤步骤，

b) 在 20 至 50 °C的温度下、在甲苯中，分别悬浮和/或溶解至少一种式 1b-1d 的金属茂和对于每 g 载体材料而言至少 1 毫摩尔的第二部分甲基铝氧烷，这里金属茂的使用量为对于每 g 载体材料而言铝氧烷总量的至少 0.1 摩尔%，任选接着在 20 至 30 °C的温度下的 1 分钟至 200 小时的预活化时间，

c) 在 10 至 100 °C的温度和 1 分钟至 24 小时的接触时间下，通过以直接流过的方式使浸渍悬浮液或溶液 b) 流过负载铝氧烷的载体材料 a)、或者通过使用初湿浸渍技术，将在 b) 中制备的混合物施加到在 a) 中制造的负载甲基铝氧烷的载体材料上，这里浸渍悬浮液或溶液的体积或在浸渍步骤中使用的总液体体积分别不超过载体材料总孔体积的 250%，

d) 从得到的混合物中除去大部分的甲苯，并

e) 任选用合适的溶剂对得到的负载催化剂进行洗涤，和/或在 30 °C至 60 °C的温度下对得到的负载催化剂进行干燥，并

f) 任选用一种或多种烯烃单体对得到的负载催化剂体系进行预聚，从而得到预聚的负载催化剂体系。

根据本发明制备的负载催化剂体系可以直接用于烯烃的聚合，或者用一种或多种烯烃单体进行预聚，在用于聚合过程之前可以使用或不使用氢为摩尔质量调节剂。负载催化剂体系的预聚程序描述于 WO 94/28034 中，现将之引入到本文以供参考。

至于添加剂，如在 U.S. Ser. No. 08/365,280 中描述的那样，在负载催化剂体系的制备期间或之后可以加入少量的烯烃，优选 α -烯烃如苯乙烯或苯基二甲基乙烯基硅烷，作为活性增强组分或抗静电剂。添加剂与式 1-1d 金属茂组分的摩尔比优选为 1:1000 至 1000:1，非常特别优选的是 1:20 至 20:1。

本发明还提供制备聚烯烃的方法，该方法为在本发明的催化剂体系存在下使一种或多种烯烃聚合，该催化剂体系包括至少一种式 1-1d 的过渡金属组分、至少一种载体和至少一种助催化剂。在本发明的场合中，术语聚合可以指均聚和共聚，术语共聚包括多于三个的不同单体的三聚或共聚。

优选的是式 $R^m-CH=CH-R^n$ 的烯烃的聚合，这里 R^m 和 R^n 是相同或不同，各自为氢原子或具有 1 至 20 个碳原子、尤其是 1 至 10 个碳原子的基， R^m 和 R^n 同连接它们的原子一起可以形成一个或多个环。

合适的烯烃为：1-烯烃，如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯或1-辛烯，苯乙烯，二烯，例如1,3-丁二烯、1,4-己二烯、乙烯基降冰片烯、降冰片二烯、乙基降冰片二烯，和环烯烃，例如降冰片烯、四环十二烯或甲基降冰片烯。在本发明的方法中，优选的是丙烯或乙烯的均聚，或者丙烯与乙烯和/或一种或多种具有 4 至 20 个碳原子的 1-烯烃(例如 1-丁烯、1-戊烯或己烯)和/或一种或多种具有 4 至 20 个碳原子的二烯(例如 1,4-丁二烯、降冰片二烯、亚乙基降冰片烯或乙基降冰片二烯)的共聚。非常合适的共聚物为丙烯-乙烯共聚物、丙烯

-1-丁烯共聚物、丙烯-1-戊烯共聚物以及丙烯-乙烯-1-丁烯、丙烯-乙烯-1-戊烯或丙烯-乙烯-1,4-己二烯三元共聚物。

聚合在-60°C至300°C下进行，优选50°C至200°C，非常特别优选50°C至100°C。压力为0.5至2000 bar，优选5至100 bar。

聚合可以在溶液、本体、悬浮液或气相中进行，可以连续或分批进行，可以在一个或多个阶段中和/或在具有不同反应区的反应器中进行。例如，优选在多于一个的阶段中制造耐冲击共聚物。可以在第一阶段中制造这种聚合物的均聚物或无规共聚物部分，并可以在后续的阶段中制造共聚物橡胶部分。在二或多反应器串联中通过应用不同的氢和/或不同的共聚单体浓度，可以制造具有宽分子量分布的均聚物或无规共聚物，或者具有双峰或多峰分子量分布的均聚物或无规共聚物。此外，通过在二或多反应器串联中应用不同的共聚单体含量可以得到具有宽泛的、双峰或多峰熔融行为的聚合物。

可以将根据本发明制备的负载催化剂体系用作烯烃聚合的单独催化剂组分，或者，优选的是将其与至少一种元素周期表中I至III主族元素的烷基化合物组合使用，所述烷基化合物例如烷基铝、烷基镁或烷基锂或者铝氧烷。烷基化合物加入到单体或悬浮液介质中，用于释放物质中的单体，而这可能会削弱催化活性。烷基化合物的加入量依所用单体的性质而定。

对使用多于一个的反应器制备具有宽泛的、双峰或多峰分子量分布或者宽泛的、相应于熔融行为的双峰或多峰熔点范围的烯烃聚合物而言，作为对其的替换性实施方案，推荐使用包括两种或多种不同金属茂的催化剂体系。或者，可以将本发明中两种或多种不同的催化剂体系作为混合物使用。

必要时加入氢作为摩尔质量调节剂和/或增加活性。

可以将催化剂体系以固体、糊剂或在烃中的悬浮液的形式提供给聚合体系，或者可以用诸如石蜡、油或蜡的惰性组分进行处理，从而达到更好的计量方法。如果是将催化剂体系与欲聚合的单体或欲聚合的单体混合物一起计量送入到反应器中的话，优选将混合单元和计量管线冷却。

此外，在本发明的方法中可以使用诸如抗静电剂或醇的添加剂，例如可以改善烯烃聚合物的粒子形态。一般来说，可以使用所有适于烯烃聚合过程的抗静电剂。优选将抗静电剂按与使用的催化剂体系一起或与之分开的方式直接加入到聚合体系中。

使用本发明的催化剂体系制备的聚合物显示出均一的粒子形态且不含细粒。在采用本发明催化剂体系的聚合中不产生团块或沉积物。

利用本发明的催化剂体系产出的诸如聚丙烯的聚合物具有低的催化剂残留量、高的分子量且涵盖了宽泛的立体特异性和位置特异性。

与现有技术相比，可以使用基于本发明式 1d 的金属茂的催化剂体系制备的共聚物具有明显更高的摩尔质量。同时，可以使用本发明的催化剂体系在与工业化有关的工艺参数下高产率地制备这种共聚物而不会有沉积物的形成。

通过本发明的方法制备的聚合物特别适合用于制造具有优异性能的产品，例如纤维、长丝、注射成型部件、薄膜、片材、帽材、罩、瓶或诸如管道的大中空体。

下述的实施例可以进一步描述但并不意味着限制本发明。比较例的目的仅用于比较，不是对本发明的描述。

实施例

一般程序

所有的制备工作是在氩气氛下使用 Schlenk 技术或在手套箱中进行的。所有溶剂在使用之前都用氩吹扫，用分子筛干燥。

用 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、DSC、GPC 和 IR 光谱表征制备的聚合物和所用的金属茂。

采用下列的缩写词：

PP=聚丙烯

MC=金属茂

Cat=负载催化剂体系

h=小时

VN=以 cm^3/g 表述的粘度数

M_w =以 g/mol 表述的聚合物的重均摩尔质量

M_w/M_n =通过凝胶渗透色谱确定的多分散性

MFR=熔体流动速率，在 230°C 下用 $2,16 \text{ kg}$ 负载量测量(ISO 1133)

m.p=以 $^\circ\text{C}$ 表述的聚合物熔点，通过差示扫描量热法(DSC, ISO 3146)确定， 1^{st} 加热/冷却/ 2^{nd} 加热速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

T_g =以 $^\circ\text{C}$ 表述的玻璃化转变温度，通过差示扫描量热法(DSC, 条件见上)确定

室温： 20°C 。

通过 IR 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱确定共聚物中的乙烯含量。

实施例 1: 二正己基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茚)的制备

将 10.9 g (41.5 毫摩尔)的 2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茚引入到 190 mL 甲苯和 11 mL THF 中，在室温下不间断地加入 17.4 mL 正丁基锂(在甲苯中 2.5 M)。该加入完成后，将混合物加热到 80°C 并在该温度下搅拌一小时。使其冷却到 40°C ，然后缓慢滴加 5.8 mL (20.7 毫摩尔)的二

正己基二氯硅烷。该加入之后，在 60°C 下将反应溶液搅拌三小时，然后在室温下过夜。加入 60 mL 水，将所形成的相进行分离。有机相用 100 mL 水洗涤，水相用总共 100 mL 的甲苯萃取三次。合并的有机相用硫酸镁干燥。分离硫酸镁之后，除去溶剂，通过柱色谱纯化残余物。分离出目标产物二-正己基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基) 苄基)，产量 6.6 g (44%) (纯度 98%)。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

7.42-7.04 (m, 14H, arom-H), 6.72 (s, br, 2H, 烯烃-H 苄基), 3.60, 3.48 (每个 s, 每个 1H, SiC-H), 2.04, 2.02 (每个 s, 每个 3H, CH₃), 1.33, 1.31 (每个 s, 每个 9H, 叔丁基), 1.20-1.02 (m, 16H, aliph-H), 0.78-0.72 (m, 6H, CH₃), 0.67-0.50 (m, 4H, aliph-H)。

实施例 2：二-正己基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-苄基)二氯化锆的制备

将 7.3 g (10.1 毫摩尔)的二-正己基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)苄基引入到 80 mL 二乙醚中，在室温下加入 8.1 mL 正丁基锂溶液 (在甲苯中 2.5 M)。该加入完成后，混合物在该温度下搅拌过夜。冷却至 0°C，然后分批加入 2.36 g (10.1 毫摩尔) 四氯化锆。加入 20 mL 的二乙醚后，将混合物暖至室温，然后在该温度下搅拌两个小时。形成的沉淀物用 G3 多孔玻璃过滤器分离，用 20 mL 二乙醚洗涤一次。然后将残余物在油泵真空中干燥。得到目标产物，产量 4.9 g (55%)，外消旋:内消旋比例>20:1。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

7.60-6.96 (m, 16H, arom-H), 2.22 (s, 6H, CH₃), 1.87-1.35 (m, 20H, aliph-H), 1.31 (s, 18H, 叔丁基), 0.92 (t, 6H, CH₃)。

实施例 3：二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)苄基)二氯化锆的制备

将 143 g (0.54 摩尔)的 2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-苄引入到 2.4 L 甲苯和 143 mL 四氢呋喃中，在室温下不间断地加入 234 mL 正丁基锂

溶液(在甲苯中 2.5 M)。该加入完成后，将混合物加热到 80°C，在该温度下搅拌一个小时。使其冷却至 40°C，然后将 33.6 g(0.26 摩尔)的二甲基二氯硅烷滴加到该反应溶液中。在 60°C 下将反应溶液搅拌三个小时。冷却至室温，然后滴加 218 mL 正丁基锂溶液(在甲苯中 2.5)。该加入完成之后，将溶液加热到 80°C，在该温度下搅拌一个小时。冷却到室温，然后分批加入 71.1 g (0.305 摩尔) 四氯化锆。在 45°C 下将溶液搅拌两个小时，通过用 G3 多孔玻璃过滤器进行过滤将形成的沉淀物分离，然后用 700-mL 分批的四氢呋喃仔细洗涤。残余物在油泵真空中干燥，得到产物的产量为 155 g (80%)，外消旋:内消旋比例 1:1。必须在附加步骤中对异构体进行分离，从而得到丙烯聚合的选择性催化剂。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

7.63-6.85 (m, 16H, arom-H), 2.44 (s, 3H, 内消旋-CH₃), 2.24 (s, 3H, 外消旋-CH₃), 1.46 (s, 1.5H, 内消旋-SiMe₂), 1.33-1.29 (m, 21 H, 叔丁基, 外消旋-SiMe₂), 1.23 (s, 1.5H, 内消旋-CH₃)。

实施例 4：二甲基双(2-甲基-4,5-苯并茚基) 硅烷的制备

将 7.0 g (38.8 毫摩尔) 的 2-甲基-4,5-苯并茚和 2-甲基-6,7-苯并茚异构混合物在 65 mL 四氢呋喃中的溶液用 15.6 mL 正丁基锂溶液(在己烷中 2.5 M)进行处理，加热回流一个小时。然后在室温下将得到的红色溶液滴加到 2.51 g (19.4 毫摩尔) 二甲基二氯硅烷的 10 mL THF 溶液中，将得到的溶液加热回流 5-6 小时。然后将反应溶液冷却到室温，倒入到冰水中。水相用 60 mL 二乙醚反复萃取。在用硫酸镁干燥有机相之后，除去溶剂，残余物用柱色谱纯化。分离出目标产物，产量 4.85 g(60%)。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

8.01-7.36 (m, 12H, arom-H), 7.21 (s, br, 2H, 烯烃-H 茚), 3.96 (s, 2H, SiC-H), 2.43 (s, 6H, CH₃), -0.22 (s, 6H, SiMe₂)。

实施例 5：二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆的制备

将由 3.0 g(7.2 毫摩尔) 二甲基双(2-甲基-4,5-苯并-茚基)硅烷在 30 mL 四氢呋喃中构成的溶液用 5.8 mL 正丁基锂溶液(在己烷中 2.5 M) 进行处理，在室温下搅拌 16 小时。将反应溶液冷却到 0°C，分批加入 1.68 g (7.2 毫摩尔) 的四氯化锆。加入之后，将溶液暖至室温，在该温度下搅拌两个小时。形成的沉淀物用 G3 多孔玻璃过滤器进行过滤，残余物用 5 mL 二乙醚洗涤一次。然后真空干燥残余物，得到目标产物，产量 2.32 g (56%)，外消旋:内消旋比例约 1:1。必须在随后的步骤中进行异构体的分离，从而得到丙烯聚合的选择性催化剂。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

7.85-7.10 (m, 14H, arom-H), 2.25 (s, 6H, CH₃), 1.30 (s, 6 H, CH₃)。

实施例 6：二甲基双(2-甲基茚基)硅烷的制备

将 8.0 g(61.4 毫摩尔) 2-甲基茚引入到 175 mL 甲苯和 13 mL THF 中，在室温下不间断地加入 24.6 mL 正丁基锂(在甲苯中 2.5 M)。该加入完成后，将混合物加热到 80°C，在该温度下搅拌一个小时。冷却到 40°C，然后缓慢滴加 3.96 g(30.7 毫摩尔) 二甲基二氯硅烷。加入后，在 60°C 下将反应溶液搅拌三个小时，然后在室温下过夜。加入 70 mL 的水，将形成的相进行分离。有机相用 100 mL 水洗涤，水相用总量 100 mL 的甲苯萃取三次。合并的有机相用硫酸镁干燥。分离硫酸镁之后，除去溶剂，残余物用柱色谱纯化。分离出目标产物，产量 8.16 g (84%) (纯度 99%)。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.55-7.12 (m, 8H, arom-H), 6.40 (s, br, 2H, 烯烃-H 茚), 3.51, 3.48(每个 s, 每个 1H, SiC-H), 2.09, 2.04(每个 s, 每个 3H, CH₃), 1.71 (s, 6H, CH₃), 0.08 (s, 6H, SiMe₂)。

实施例 7：二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)二氯化锆的制备

将由 5.0 g (15.8 毫摩尔) 的二甲基双(2-甲基茚基)硅烷在 45 mL 四氢呋喃中构成的溶液用 12.6 mL 正丁基锂溶液(在己烷中 2.5 M) 进行处理，在室温下搅拌 16 小时。将反应溶液冷却到 0°C，分批加入 1.84 g (7.9

毫摩尔)的四氯化锆。加入之后，将溶液加热到室温，在该温度下搅拌两个小时。形成的沉淀物用 G3 多孔玻璃过滤器进行过滤，残余物用 10 mL 二乙醚洗涤一次。然后真空干燥残余物，得到目标产物，产量 1.89 g (50%)，外消旋:内消旋比例接近 1:1。必须在随后的步骤中进行异构体的分离，从而得到丙烯聚合的选择性催化剂。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

7.75-6.85 (m, 10H, arom-H), 2.24 (s, 6H, CH₃), 1.25 (s, 6H, aliph-H)。

实施例 8：二甲基双(2-甲基-4-苯基茚基)硅烷的制备

将 8.0 g (38.8 毫摩尔)的 2-甲基-4-苯基茚引入到 180 mL 甲苯和 10 mL THF 中，然后在室温下不间断地加入 15.5 mL 的正丁基锂溶液(在甲苯中 2.5 M)。该加入完成后，将混合物加热到 80°C，在该温度下搅拌一个小时。冷却到 40°C，然后缓慢滴加 2.5 g (19.4 毫摩尔)的二甲基二氯硅烷。加入后，在 60°C 下将反应溶液搅拌三个小时，然后在室温下过夜。加入 80 mL 的水，将形成的相进行分离。有机相用 80 mL 水洗涤，水相用总量 80 mL 的甲苯萃取三次。合并的有机相用硫酸镁干燥。分离硫酸镁之后，除去溶剂，残余物用柱色谱纯化。分离出目标产物，产量 7.27 g (80%) (纯度 97%)。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

7.73-7.12 (m, 16H, arom-H), 6.75 (s, br, 2H, 烯烃-H 茚), 3.76 (s, 2H, SiC-H), 2.17 (s, 6H, CH₃), -0.20 (m, 6H, SiMe₂)。

实施例 9：二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆的制备

将 5.0 g (10.7 毫摩尔)的二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基)茚引入到 80 mL 的二乙醚中，然后在室温下加入 8.6 mL 正丁基锂溶液(在甲苯中 2.5 M)。该加入完成后，将混合物在该温度下搅拌过夜，冷却到 0 °C，然后分批加入 2.49g (10.7 毫摩尔)的四氯化锆。加入 20 mL 的二乙醚，然后将溶液加热到室温，在该温度下搅拌两个小时。形成的沉淀物用 G3 多孔玻璃过滤器进行过滤，用 20 mL 二乙醚洗涤一次。然后将

残余物在油泵真空中干燥，得到目标产物，产量 3.70 g (55%)，外消旋：内消旋比例接近 1:1。必须在随后的步骤中进行异构体的分离，从而得到丙烯聚合的选择性催化剂。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

7.69-6.93 (m, 18H, arom-H), 2.24 (s, 6H, CH₃), 1.30 (s, 6H, SiMe₂)。

实施例 10：二-正己基锗烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚)的制备

将 12.3 g (46.9 毫摩尔)的 2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茚引入到 190 mL 甲苯和 11 mL THF 中，在室温下不间断地加入 18.8 mL 的正丁基锂(在甲苯中 2.5 M)。该加入完成后，将混合物加热到 80°C，在该温度下搅拌一个小时。冷却到 40°C，然后缓慢滴加 7.4 g (23.5 毫摩尔)的二-正己基二氯锗烷。加入后，在 60°C 下将反应溶液搅拌三个小时，然后在室温下过夜。加入 70 mL 水，将形成的相进行分离。有机相用 100 mL 水洗涤，水相用总量 100 mL 的甲苯萃取三次。合并的有机相用硫酸镁干燥。分离硫酸镁之后，除去溶剂，残余物用柱色谱纯化。分离出目标产物，即二-正己基锗烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚)，产量 11.0 g (61%) (纯度 95%)。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

7.50-7.14 (m, 14H, arom-H), 6.75 (s, br, 2H, 烯烃-H 茚), 3.63, 3.50 (每个 s, 每个 1H, SiC- H), 2.06, 2.02 (每个 s, 每个 3H, CH₃), 1.36, 1.33 (每个 s, 每个 9H, 叔丁基), 1.23-1.07 (m, 16H, aliph-H), 0.79-0.71 (m, 6H, CH₃), 0.65-0.50 (m, 4H, aliph-H)。

实施例 11：二-正己基锗烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-茚基)二氯化锆的制备

将 6.3 g (8.2 毫摩尔)的二-正己基锗烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚)引入到 80 mL 的二乙醚中，在室温下加入 6.6 mL 正丁基锂溶液(在甲苯中 2.5 M)。该加入完成后，将混合物在该温度下搅拌过夜。冷

却到 0°C，然后分批加入 1.9 g (8.2 毫摩尔)的四氯化锆。加入 20 mL 的二乙醚后，将混合物暖至室温，然后在该温度下搅拌两个小时。形成的沉淀物用 G3 多孔玻璃过滤器进行分离，用 10 mL 二乙醚洗涤一次。然后将残余物在油泵真空中干燥，得到目标产物，产量 3.6 g (47%)，外消旋:内消旋比例>20:1。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

7.74-7.03 (m, 16H, arom-H), 2.23 (s, 6H, CH₃), 1.92-1.40 (m, 20 H, aliph-H), 1.36 (s, 18H, 叔丁基), 0.94 (t, 6H, CH₃)。

实施例 12: 环己基(甲基)硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)茚)的制备

将 4.0 g (15.2 毫摩尔)的 2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茚引入到 68 mL 甲苯和 4 mL THF 中，在室温下不间断地加入 6.5 mL 的正丁基锂(在甲苯中 2.5 M)。该加入完成后，将混合物加热到 80°C，在该温度下搅拌一个小时。冷却到 40°C，然后缓慢滴加 5.8 mL (20.7 毫摩尔)的环己基(甲基)二氯硅烷。加入后，在 60°C 下将反应溶液搅拌三个小时，然后在室温下过夜。加入 50 mL 水，将形成的相进行分离。有机相用 25 mL 水洗涤，水相用总量 20 mL 的甲苯萃取两次。合并的有机相用硫酸镁干燥。分离硫酸镁之后，除去溶剂，残余物用柱色谱纯化。分离出目标产物，即环己基(甲基)硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚)，产量 2.35 g (48%) (纯度 97%)。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

7.45-7.02 (m, 14H, arom-H), 6.76 (s, 1H, 烯烃-H 茚), 3.61 (s, 1H, SiC- H), 3.50 (s, 2H, 苯基-H), 2.21, 2.06 (每个 s, 每个 3H, CH₃), 1.81-1.23 (m, 11H, aliph-H), 1.38, 1.37 (每个 s, 每个 9H, 叔丁基), 0.18 (s, 3H, Me)。

实施例 13: 环己基(甲基)硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)茚基)二氯化锆的制备

将 7.0 g (10.8 毫摩尔)的环己基(甲基)硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔

丁基苯基)茚)引入到 70 mL 的二乙醚中，在室温下加入 8.6 mL 的正丁基锂溶液(在甲苯中 2.5 M)。该加入完成后，将混合物在该温度下搅拌过夜。冷却到 0℃，然后分批加入 2.51 g (10.8 毫摩尔)的四氯化锆。在室温下将溶液搅拌两个小时。形成的沉淀物通过用 G3 多孔玻璃过滤器进行过滤而分离，并用 6 mL 的二乙醚洗涤两次。然后将残余物在油泵真空中干燥，得到目标产物，产量 4.66 g (53%)，外消旋:内消旋比例 >20:1。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

7.40-6.97 (m, 16H, arom-H), 2.22 (s, 6H, CH₃), 2.19-1.46 (m, 11 H, aliph-H), 1.32 (s, 18H, 叔丁基), 1.27 (s, 3H, CH₃)。

实施例 14: (2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茚基)二甲基氯-硅烷的制备

将 20 g (76 毫摩尔)的 2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茚引入到 160 mL 甲苯和 5.0 mL DME 中，在室温下滴加 28.4 mL 的正丁基锂溶液(在甲苯中 2.68 M)。该加入完成后，将混合物加热到 80℃，在该温度下搅拌一个小时。然后将其缓慢加入到已经冷却到 -40℃ 的由 27.7 mL (229 毫摩尔)dimethylsichlorosilane 在 260 mL THF 里构成的溶液中。将混合物暖至室温并搅拌过夜。在油泵真空中除去溶剂，残余物溶解在 100 mL 的甲苯中。不溶的氯化锂用 G4 玻璃过滤器进行过滤。在油泵真空中除去溶剂。得到目标产物，产量 24.8 g (98%)。

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃)

7.3-7.0 (m, 7H, arom-H), 6.7 (s, 1H, 烯烃-H-茚) 3.5 (s, 1H, H-茚), 2.1 (s, 3H, CH₃), 1.3 (s, 9H, 叔丁基), 0.3, 0.05(每个 s, 每个 3H, CH₃-Si)。

实施例 15: 二甲基硅烷二基(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茚)(2-异丙基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茚)的制备

将 16.8 g (57.7 毫摩尔)的 2-异丙基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茚引入到 131 mL 甲苯和 5.0 mL THF 中，在室温下不间断地加入 21.5 mL 正丁基

锂溶液(在甲苯中 2.68 M)。该加入完成后，将混合物加热到 80°C 并在该温度下搅拌一个小时。然后将其冷却到室温。在一个小时的时间中将得到的反应溶液滴加到由 20.5 g (57.7 毫摩尔)的(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茚基)二甲基氯硅烷在 246 mL 甲苯里构成的溶液中。混合物在室温下搅拌过夜。然后加入 60 mL 水，将形成的相进行分离。有机相用 100 mL 的水洗涤，合并的水相用总量 100 mL 的甲苯萃取两次。合并的有机相用硫酸镁干燥。过滤掉硫酸镁之后，除去溶剂，残余物在油泵真空中干燥。分离出目标产物，产量 31.6 g (90%) (纯度：90%)。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

7.51-7.1 (m, 14H, arom-H), 6.71, 6.62(每个 s, 每个 1 H, 烯烃-H-茚), 3.35, 3.31 (每个 s, 每个 2H, CH₂-H), 2.65 (m, 1H, CH-异丙基), 2.41 (s, 3H CH₃- H), 1.35, 1.33 (每个 s, 每个 9H, 叔丁基), 1.15 (d, 6H, 异丙基-CH₃), 0.2, 0.0 (每个 d, 每个 3H, SiCH₃)。

实施例 16: 二甲基硅烷二基(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)(2-异丙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二氯化锆的制备

将 36.6 g (60 毫摩尔)的二甲基硅烷二基(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茚基)(2-异丙基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茚基)引入到 366 ml 的二乙醚中，在室温下不间断地加入 44.9 mL 正丁基锂溶液(在甲苯中 2.68 M)。该加入完成后，将混合物在该温度下搅拌过夜。然后冷却到 0°C，分批加入 14.0 g (60 毫摩尔)的四氯化锆。将混合物暖至室温并在该温度下搅拌另两个小时。形成的沉淀物通过用 G3 多孔玻璃过滤器进行过滤而分离，并用两个 50 mL 份额的四氢呋喃和用一个 70 mL 份额的戊烷洗涤。残余物在油泵真空中干燥，得到产物，产量 23.5 g (50%)，外消旋：内消旋比例约 1:1。必须在随后的步骤中对异构体进行分离，从而得到丙烯聚合的选择性催化剂。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

7.7-6.9 (m, 14H, arom-H), 3.26 (m, 1H, CH-异丙基), 2.23 (s, 3H, CH₃), 1.31 (s, 18H, 叔丁基), 1.33, 1.32 (每个 s, 每个 3H, Si-CH₃), 1.08, 1.03 (每个 d, 每个 3H, 异丙基-CH₃)。

实施例 17a: 甲基铝氧烷处理的二氧化硅的制备

在室温下向由 22.4 g 二氧化硅(Grace XPO2107, 在 180°C 和 1 mbar 下干燥 16 小时, LOD<0.5 重量%, LOI=2.6 重量%)在 112 mL 甲苯里构成的搅拌的悬浮液中缓慢地加入 57 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)。在加入期间温度必须不超过 30°C。加入完成之后, 在室温下将混合物搅拌半个小时, 然后加热, 回流四个小时。在冷却到室温之后通过过滤分离溶剂。残余物用两个 112 mL 份额的甲苯和三个 112 mL 份额的异己烷洗涤, 在真空中干燥至恒重。得到甲基铝氧烷处理的二氧化硅, 为可以自由流动的粉末, 产量 36.2 g。

实施例 17b: 甲基铝氧烷处理的二氧化硅的制备

在室温下向由 29.0 g 二氧化硅(Grace XPO2107, 在 90°C 和 1 mbar 下干燥 16 小时, LOD=0.9 重量%, LOI=2.6 重量%)在 145 mL 甲苯里构成的搅拌的悬浮液中缓慢地加入 73 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)。在加入期间温度必须不超过 30°C。加入完成之后, 在室温下将混合物搅拌半个小时, 然后加热, 回流四个小时。在冷却到室温之后通过过滤分离溶剂。残余物用两个 145 mL 份额的甲苯和三个 145 mL 份额的异己烷洗涤, 在真空中干燥至恒重。得到甲基铝氧烷处理的二氧化硅, 为可以自由流动的粉末, 产量 53.7 g。

实施例 17c: 甲基铝氧烷处理的二氧化硅的制备

在室温下向由 28.1 g 二氧化硅(Grace XPO2107, 抽空并用氩吹扫五次, LOD>2 重量%)在 140 mL 甲苯里构成的搅拌的悬浮液中缓慢地加入 71mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)。在加入期间温度必须不超过 30°C。加入完成之后, 在室温下将混合物搅拌半个小时, 然后加热, 回流四个小时。在冷却到室温之后通过过滤分离溶剂。残余物用两个 140 mL 份额的甲苯和三个 140 mL 份额的异己烷洗涤, 在真空中干燥至恒重。得到甲基铝氧烷处理的二氧化硅, 为可以自由流动的粉末, 产量 49.8 g。与实施例 17a 和 17b 相比, 在加

入 MAO 时观察到更剧烈的反应。得到的甲基铝氧烷处理的二氧化硅显示出大量的小粒子(碎片)。

实施例 18a：负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 17a 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 17.5 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 313 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基) 二氯化锆与 44 mL 甲苯和 4.9 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation) 混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深红色溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 17.1 g。

实施例 18b：负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 17b 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 17.0 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 265 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基) 二氯化锆与 40 mL 甲苯和 4.2 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation) 混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深红色溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅的上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 16.2 g。

实施例 18c：负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 17c 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 15.4 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 251 mg

外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基) 二氯化锆与 36 mL 甲苯和 4.0 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation) 混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深红色溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 20.1 g。

比较例 19：甲基铝氧烷处理的二氧化硅的制备

在室温下向由 8.3 g 二氧化硅(Grace XPO2107，在 180°C 和 1 mbar 下干燥 16 小时，LOD<0.5 重量%，LOI=2.6 重量%) 在 41 mL 甲苯里构成的搅拌的悬浮液中缓慢地加入 20.9 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)。在加入期间温度必须不超过 30°C。加入完成之后，在室温下将混合物搅拌两个小时。滤掉溶剂，在氮流中干燥 MAO 处理的二氧化硅。

比较例 20：负载的金属茂催化剂的制备

将在比较例 19 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 239 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基) 二氯化锆与 34 mL 甲苯和 3.9 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation) 混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深红色溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 14.5 g。

比较例 21：甲基铝氧烷处理的二氧化硅的制备

在室温下向由 19.7 g 二氧化硅(Grace XPO2107, 在 180°C 和 1 mbar 下干燥 16 小时, LOD<0.5 重量%, LOI=2.6 重量%)在 98 mL 甲苯里构成的搅拌的悬浮液中缓慢地加入 20 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)。在加入期间温度必须不超过 30°C。加入完成之后, 在室温下将混合物搅拌半个小时, 然后加热, 回流四个小时。在冷却到室温之后, 通过过滤分离溶剂。残余物用两个 100 mL 份额的甲苯和三个 100 mL 份额的异己烷洗涤, 在真空中干燥至恒重。得到甲基铝氧烷处理的二氧化硅, 为可以自由流动的粉末, 产量 24.3 g。

比较例 22: 负载的金属茂催化剂的制备

将在比较例 21 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 10.3 g 置于多孔玻璃过滤器中, 形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 243 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基) 二氯化锆与 34 mL 甲苯和 16.4 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时, 从而得到深红色溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面, 在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程, 借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉, 催催化剂在氮流中干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末, 产量 14.4 g。

比较例 23: 甲基铝氧烷处理的二氧化硅的制备

在室温下向由 16.0 g 二氧化硅(Grace XPO2107, 在 180°C 和 1 mbar 下干燥 16 小时, LOD<0.5 重量%, LOI=2.6 重量%)在 80 mL 甲苯里构成的搅拌的悬浮液中缓慢地加入 16.3 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)。在加入期间温度必须不超过 30°C。加入完成之后, 在室温下将混合物搅拌两个小时。滤掉溶剂, 在氮流中干燥 MAO 处理的二氧化硅。

比较例 24: 负载的金属茂催化剂的制备

将在比较例 23 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 464 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆与 65 mL 甲苯和 31.6 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深红色溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 26.5 g。

比较例 25：甲基铝氧烷处理的二氧化硅的制备

在室温下向由 9.8 g 二氧化硅(Grace XPO2107，在 180°C 和 1 mbar 下干燥 16 小时，LOD<0.5 重量%，LOI=2.6 重量%)在 49 mL 甲苯里构成的搅拌的悬浮液中缓慢地加入 10.0 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)。在加入期间温度必须不超过 30°C。加入完成之后，在室温下将混合物搅拌两个小时。滤掉溶剂，MAO 处理的二氧化硅用 75 ml-份额的异己烷洗涤三次并在氮流中干燥。

比较例 26：负载的金属茂催化剂的制备

将在比较例 25 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 283 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆与 40 mL 甲苯和 19.3 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深红色溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 16.6 g。

比较例 27：负载金属茂催化剂的制备

将在实施例 17a 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 13.1 g 悬浮在 80 mL 的甲苯中。在另外的烧瓶中将 234 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基) 二氯化锆与 20 mL 甲苯和 3.8 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深红色溶液，然后加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅悬浮液中。金属茂的烧瓶用 20 mL 甲苯漂洗。在室温下搅拌催化剂混合物两个小时。然后滤掉溶剂，催化剂用三个 140 mL 份额的异己烷洗涤，在氮流中干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 14.0 g。

比较例 28：甲基铝氧烷处理的二氧化硅的制备

在室温下向由 21.0 g 二氧化硅(Grace XPO2107, 在 180°C 和 1 mbar 下干燥 16 小时，LOD<0.5 重量%，LOI=2.6 重量%)在 105 mL 甲苯里构成的搅拌的悬浮液中缓慢地加入 62.5 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)。在加入期间温度必须不超过 30°C。加入完成之后，在室温下将混合物搅拌 2 个小时。滤掉溶剂，残余物用两个 100 mL 份额的甲苯和三个 100 mL 份额的异己烷洗涤，在真空中干燥至恒重。得到 MAO 处理的二氧化硅，为可以自由流动的粉末，产量 30.9 g。

比较例 29：负载的金属茂催化剂的制备

将 12.2 g 在比较例 28 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅悬浮在 41 mL 的甲苯中。在另外的烧瓶中将 240 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基) 二氯化锆与 41 mL 甲苯混合。将金属茂悬浮液搅拌 5 分钟，然后加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅悬浮液中。金属茂的烧瓶用 5 mL 甲苯漂洗。在室温下搅拌催化剂混合物两个小时。然后滤掉溶剂，催化剂用三个 115 mL 份额的异己烷洗涤，在氮流中干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 14.9 g。

比较例 30：甲基铝氧烷处理的二氧化硅的制备

在室温下向由 28.3 g 二氧化硅(Grace XPO2107, 在 180°C 和 1 mbar 下干燥 16 小时, LOD<0.5 重量%, LOI=2.6 重量%)在 141 mL 甲苯里构成的搅拌的悬浮液中缓慢地加入 84.5 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)。在加入期间温度必须不超过 30°C。加入完成之后, 在室温下将混合物搅拌半个小时, 然后加热, 回流四个小时。在冷却到室温之后, 通过过滤分离溶剂。残余物用两个 280 mL 份额的甲苯和三个 280 mL 份额的异己烷洗涤, 在真空中干燥至恒重。得到甲基铝氧烷处理的二氧化硅, 为可以自由流动的粉末, 产量 41.8 g。

比较例 31：负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 30 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 11.5 g 悬浮在 69 mL 的甲苯中。在另外的烧瓶中将 231 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆与 20 mL 甲苯混合。将金属茂悬浮液搅拌 5 分钟, 然后加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅悬浮液中。金属茂的烧瓶用 5 mL 甲苯漂洗。在室温下搅拌催化剂混合物两个小时。然后滤掉溶剂, 催化剂用三个 115 mL 份额的异己烷洗涤, 在氮流中干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末, 产量 11.4 g。

比较例 32：甲基铝氧烷处理的二氧化硅的制备

在室温下向由 25.0 g 二氧化硅(Grace XPO2107, 在 180°C 和 1 mbar 下干燥 16 小时, LOD<0.5 重量%, LOI=2.6 重量%)在 250 mL 甲苯里构成的搅拌的悬浮液中缓慢地加入 80.0 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)。在加入期间温度必须不超过 30°C。加入完成之后, 在室温下将混合物搅拌半个小时, 然后加热, 回流四个小时。在冷却到室温之后, 通过过滤分离溶剂。残余物用两个 250 mL 份额的甲苯和三个 250 mL 份额的异己烷洗涤, 在真空中干燥至恒重。得到甲基铝氧烷处理的二氧化硅, 为可以自由流动的粉末, 产量 42.1 g。

比较例 33：负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 32 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 11.8 g 悬浮在 34 mL 的甲苯中，借助于冰浴冷却至 0°C。在另外的烧瓶中将 203 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基) 二氯化锆与 34 mL 甲苯混合，也冷却到 0°C。将金属茂悬浮液搅拌 5 分钟，然后加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅悬浮液中。在 0°C 下搅拌催化剂混合物两个小时。然后滤掉溶剂，催化剂用三个 120 mL 份额的异己烷洗涤，在氮流中干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 11.4 g。

实施例 34：负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 17a 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 16.5 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 296 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基) 二氯化锆与 40 mL 甲苯和 4.8 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation) 混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深红色溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂用 50 mL 份额的异己烷洗涤三次，真空干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 18.5 g。

实施例 35：负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 17a 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 12.7 g 置于多孔玻璃过滤器中。在另外的烧瓶中将 228 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基) 二氯化锆与 33 mL 甲苯和 3.7 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation) 混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深红色溶液。然后将该溶液加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅中。借助刮铲彻底地搅拌混合物，直到所有固体粒子显示同样的颜色。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂缓慢地过滤掉，催化剂在氮流中干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动

的粉末，产量 13.8 g。

实施例 36：甲基铝氧烷处理的二氧化硅的制备

在室温下向由 30.3 g 二氧化硅(Grace XPO2107, 在 180°C 和 1 mbar 下干燥 16 小时, LOD<0.5 重量%, LOI=2.6 重量%)在 156 mL 甲苯里构成的搅拌的悬浮液中缓慢地加入 79 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)。在加入期间温度必须不超过 30°C。加入完成之后，在室温下将混合物搅拌半个小时，然后加热，回流一个小时。在冷却到室温之后，通过过滤分离溶剂。残余物用两个 155 mL 份额的甲苯和三个 155 mL 份额的异己烷洗涤，在真空中干燥至恒重。得到甲基铝氧烷处理的二氧化硅，为可以自由流动的粉末，产量 55.0 g。

实施例 37：负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 36 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 16.5 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 262 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆与 37 mL 甲苯和 4.2 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深红色溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 17.0 g。

实施例 38：甲基铝氧烷处理的二氧化硅的制备

在室温下向由 29.0 g 二氧化硅(Grace XPO2107, 在 180°C 和 1 mbar 下干燥 16 小时, LOD<0.5 重量%, LOI=2.6 重量%)在 145 mL 甲苯里构成的搅拌的悬浮液中缓慢地加入 62.1 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)。在加入期间温度必须不超过 30°C。加入完成之后，在室温下将混合物搅拌半个小时，然后加热，回流 4

个小时。冷却到室温之后，通过过滤分离溶剂。残余物用两个 145 mL 份额的甲苯和三个 145 mL 份额的异己烷洗涤，在真空中干燥至恒重。得到甲基铝氧烷处理的二氧化硅，为可以自由流动的粉末，产量 49.8 g。

实施例 39：负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 38 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 16.5 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 277 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基) 二氯化锆与 40 mL 甲苯和 6.5 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation) 混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深红色溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 17.2 g。

实施例 40：甲基铝氧烷处理的二氧化硅的制备

在室温下向由 29.2 g 喷雾干燥的氧化硅(平均粒径：20 微米；比表面积：310 m²/g；孔体积：1.5 ml/g；在 180°C 和 1 mbar 下干燥 16 小时，LOD<0.3 重量%，LOI=2.5 重量%)在 146 mL 甲苯里构成的搅拌的悬浮液中缓慢地加入 74 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)。在加入期间温度必须不超过 30°C。加入完成之后，在室温下将混合物搅拌半个小时，然后加热，回流四个小时。冷却到室温之后，通过过滤分离溶剂。残余物用两个 150 mL 份额的甲苯和三个 150 mL 份额的异己烷洗涤，在真空中干燥至恒重。得到甲基铝氧烷处理的二氧化硅，为可以自由流动的粉末，产量 53.2 g。

实施例 41：负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 40 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 14.9 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 236 mg

外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆与 34 mL 甲苯和 3.8 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深红色溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮流中干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 14.7 g。

实施例 42：负载的金属茂催化剂的生产

根据实施例 17a 和 18a 在中试装置中制备 20 kg 的负载催化剂。

实施例 43：负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 17a 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 12.7 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 303 mg 外消旋-二甲基硅烷二基(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基) (2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)茚基) 二氯化锆与 32 mL 甲苯和 3.7 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深颜色的溶液。将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 14.4 g。

实施例 44：负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 17a 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 16.7 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 320 mg 外消旋-二甲基硅烷二基(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基) (2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)茚基) 二氯化锆与 42 mL 甲苯和 4.8 mL 甲基铝氧烷

在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深颜色的溶液。将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮流中干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 18.2 g。

实施例 45：负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 17a 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 14.3 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 205 mg 外消旋-二甲基硅烷二基(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基) (2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)茚基) 二氯化锆与 35 mL 甲苯和 4.1 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深颜色的溶液。将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮流中干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 15.6 g。

比较例 46：甲基铝氧烷处理的二氧化硅的制备

使用 8.4 g 二氧化硅、42 mL 甲苯和 8.6 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)，根据比较例 19 制备甲基铝氧烷处理的二氧化硅。

比较例 47：负载的金属茂催化剂的制备

将在比较例 46 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 259 mg 二甲基硅烷二基(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯

基)茚基)二氯化锆与 34 mL 甲苯和 16.6 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深颜色的溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 14.6 g。

比较例 48：甲基铝氧烷处理的二氧化硅的制备

使用 8.4 g 二氧化硅、42 mL 甲苯和 21.3 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)，根据比较例 19 制备甲基铝氧烷处理的二氧化硅。

比较例 49：负载的金属茂催化剂的制备

将在比较例 48 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 259 mg 二甲基硅烷二基(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)茚基)二氯化锆与 34 mL 甲苯和 3.9 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深颜色的溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 13.6 g。

比较例 50：负载的金属茂催化剂的制备

将在比较例 30 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 11.8 g 悬浮在 71 mL 的甲苯中。在另外的烧瓶中将 247 mg 外消旋-二甲基硅烷二基(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)茚基)二氯化锆与 20 mL 甲苯混合。将金属茂悬浮液搅拌 5 分钟，然后加入到甲基

铝氧烷处理的二氧化硅悬浮液中。金属茂的烧瓶用 5 mL 甲苯漂洗。在室温下搅拌催化剂混合物两个小时。然后滤掉溶剂，催化剂用三个 120 mL 份额的异己烷洗涤，在氮流中干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 12.6 g。

实施例 51：负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 17a 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 9.02 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 133 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)二氯化锆与 23 mL 甲苯和 2.6 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深颜色的溶液。将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮流中干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 9.8 g。

比较例 52：甲基铝氧烷处理的二氧化硅的制备

使用 10.25 g 二氧化硅、51 mL 甲苯和 10.4 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)，根据比较例 19 制备甲基铝氧烷处理的二氧化硅。

比较例 53：负载的金属茂催化剂的制备

将在比较例 52 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 244 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)二氯化锆与 42 mL 甲苯和 20.2 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深颜色的溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲

仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 17.2 g。

实施例 54：负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 17a 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 14.2 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 322 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基) 二氯化锆与 35 mL 甲苯和 4.1 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation) 混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深颜色的溶液。将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮流中干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 15.3 g。

比较例 55：甲基铝氧烷处理的二氧化硅的制备

使用 8.5 g 二氧化硅、43 mL 甲苯和 8.7 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)，根据比较例 19 制备甲基铝氧烷处理的二氧化硅。

比较例 56：负载的金属茂催化剂的制备

将在比较例 55 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 312 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基) 二氯化锆与 35 mL 甲苯和 16.8 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation) 混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深颜色的溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残

留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 14.3 g。

实施例 57：负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 17a 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 13.1 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 330 mg 外消旋-环己基(甲基)硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)茚基)二氯化锆与 33 mL 甲苯和 3.8 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液 (Albemarle Corporation) 混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深颜色的溶液。将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮流中干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 14.9 g。

比较例 58：甲基铝氧烷处理的二氧化硅的制备

使用 9.3 g 二氧化硅、47 mL 甲苯和 9.5 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液 (Albemarle Corporation)，根据比较例 19 制备甲基铝氧烷处理的二氧化硅。

比较例 59：负载金属茂催化剂的制备

将在比较例 58 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 376 mg 外消旋-环己基(甲基)硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)茚基)二氯化锆与 38 mL 甲苯和 18.3 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液 (Albemarle Corporation) 混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深颜色的溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至

恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 16.2 g。

实施例 60：负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 17a 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 12.9 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 298 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)茚基)二氯化锆与 33 mL 甲苯和 5.4 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深颜色的溶液。将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮流中干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 14.3 g。

实施例 61：负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 38 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 14.6 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 314 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)茚基)二氯化锆与 42 mL 甲苯和 5.8 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。加热浆液至 40°C 并在该温度下搅拌一个小时，从而得到深颜色的溶液。将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮流中干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 15.6 g。

比较例 62：甲基铝氧烷处理的二氧化硅的制备

使用 7.6 g 二氧化硅、38 mL 甲苯和 7.7 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)，根据比较例 19 制备甲基铝氧烷处理的二氧化硅。

比较例 63：负载的金属茂催化剂的制备

将在比较例 62 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 285 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)茚基)二氯化锆与 31 mL 甲苯和 15.0 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深颜色的溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 13.2 g。

实施例 64：负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 17a 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 14.4 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 394 mg 外消旋-二-正己基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-茚基)二氯化锆与 36 mL 甲苯和 4.1 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深颜色的溶液。将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮流中干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 17.1 g。

比较例 65：甲基铝氧烷处理的二氧化硅的制备

使用 10.8 g 二氧化硅、54 mL 甲苯和 11.0 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)，根据比较例 19 制备甲基铝氧烷处理的二氧化硅。

比较例 66：负载的金属茂催化剂的制备

将在比较例 65 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 476 mg 外消旋-二-正己基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-茚基)二氯化锆与 44 mL 甲苯和 21.3 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深颜色的溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 17.9 g。

实施例 67：负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 17a 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 12.9 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 372 mg 外消旋-二-正己基锆烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-茚基)二氯化锆与 33 mL 甲苯和 3.4 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深颜色的溶液。将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮流中干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 14.8 g。

比较例 68：甲基铝氧烷处理的二氧化硅的制备

使用 8.8 g 二氧化硅、44 mL 甲苯和 8.9 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)，根据比较例 19 制备甲基铝氧烷处理的二氧化硅。

比较例 69：负载的金属茂催化剂的制备

将在比较例 68 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 405 mg 外消旋-二-正己基锗烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-茚基)二氯化锆与 36 mL 甲苯和 17.3 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深颜色的溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 14.3 g。

实施例 70：负载的金属茂催化剂的制备

将 223 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆溶解在 3.6 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation) 中。将溶液用 11 mL 甲苯稀释并在室温下搅拌 1 小时。然后在搅拌的同时将该溶液加入到 12.4 g 在实施例 17a 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅中。浸渍溶液的体积为载体材料孔体积的 125%。加入完成后，又将混合物搅拌 5-10 分钟，然后放置一个小时。催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 12.9 g。

实施例 71：负载的金属茂催化剂的制备

将 231 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆溶解在 3.7 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation) 中。将溶液用 14.5 mL 甲苯稀释并在室温下搅拌 1 小时。然后在搅拌的同时将该溶液加入到 12.9 g 在实施例 17a 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅中。浸渍溶液的体积为载体材料孔体积的 150%。加入完成后，又将混合物搅拌 5-10 分钟，然后放置一个小时。催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 13.3 g。

实施例 72：负载的金属茂催化剂的制备

将 224 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆溶解在 3.6 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation) 中。将溶液用 19.9 mL 甲苯稀释并在室温下搅拌 1 小时。然后在搅拌的同时将该溶液加入到 12.5 g 在实施例 17a 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅中。浸渍溶液的体积为载体材料孔体积的 200%。加入完成后，又将混合物搅拌 5-10 分钟，然后放置一个小时。催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 13.5 g。

实施例 73：负载的金属茂催化剂的制备

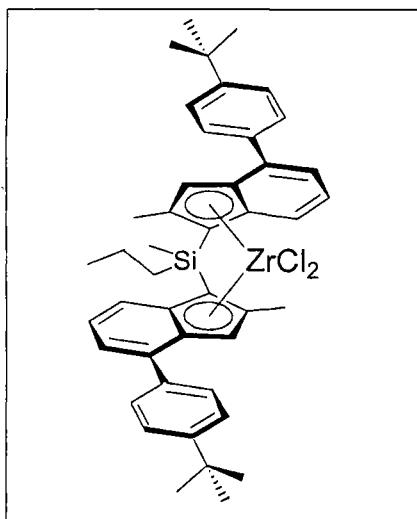
将 233 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆溶解在 3.7 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation) 中。将溶液用 26.7 mL 甲苯稀释并在室温下搅拌 1 小时。然后在搅拌的同时将该溶液加入到 13.0 g 在实施例 17a 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅中。浸渍溶液的体积为载体材料孔体积的 250%。加入完成后，又将混合物搅拌 5-10 分钟，然后放置一个小时。催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 14.0 g。

实施例 74：甲基铝氧烷处理的二氧化硅的制备

在室温下向由 263 g 二氧化硅(Grace XPO2107, 在 180°C 和 1 mbar 下干燥 16 小时, LOD < 0.5 wt%, LOI=2.6 重量%)在 1300 mL 甲苯里构成的搅拌的悬浮液中缓慢地加入 670 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)。在加入期间温度必须不超过 30°C。加入完成之后，在室温下将混合物搅拌半个小时，然后加热，回流四个小时。在冷却到室温之后通过过滤分离溶剂。残余物用两个 1300 mL 份额的甲苯和三个 1300 mL 份额的异己烷洗涤，在真空中干燥至恒重。得到甲基铝氧烷处理的二氧化硅，为可以自由流动的粉末，产量 471 g。

实施例 75:

a) 金属茂化合物甲基(正丙基) 硅烷二基-双-(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基) 苛基)二氯化锆的制备



在 250 ml 烧瓶中将 5g (19 毫摩尔) 的 4-(4'-叔丁基-苯基)-2-甲基-1H-茚溶解在 50 ml 甲苯和 5 ml THF 中。在室温下加入 7.6 ml (1 eq.) 正丁基锂(在甲苯中 2.6M)，在 80°C 下将溶液搅拌 1 h。冷却到 45°C 后加入 1.5 g (0.5 eq.) 甲基(正丙基)(二氯)硅烷，在 60°C 下继续搅拌 3 h。加入 7.6 ml(相对于配体 2 eq.) 的正丁基锂(在甲苯中 2.6M)，在 80°C 下将溶液搅拌 1 h。冷却到室温后加入 2.2 g(相对于配体 0.5 eq.) 的四氯化锆，在 45°C 下将混合物搅拌 2 h。过滤除去氯化锂，洗涤两次，每次用 5 ml 甲苯。真空浓缩滤液，得到粗配合物(定量)，外消旋/内消旋比例 1.2:1。从庚烷中分级结晶得到 500 mg (0.65 毫摩尔，7 %) 的配合物，外消旋/内消旋比例 > 13:1。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.63, 7.56, 7.43, 7.35, 7.09 (5 x m, 14H, 芳), 6.98 (s, 2H, 苛基-H), 2.23 (s, 6H, 苛基-CH₃), 1.91 – 1.82 (m, 4H, 脂族), 1.31 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.27 (m, 5H, (H₃C)Si(CH₂CH₂CH₃)) ppm。

b) 负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 74 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 15.3 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 329 mg 甲基(正丙基) 硅烷二基-双-(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基) 苷基)二氯化锆与 35 mL 甲苯和 5.8 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深颜色的溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 15.8 g。

实施例 76:

a) 金属茂化合物二乙基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基) 苷基)二氯化锆的制备

a1) 双[4-(4'-叔丁基-苯基)-2-甲基-1H-茚-1-基]-二乙基硅烷的制备

将 52.5 g(200 毫摩尔)的 4-(4'-叔丁基-苯基) -2-甲基-1H-茚溶解在 525 ml 甲苯和 53 ml THF 中。然后在室温下加入 80 ml (200 毫摩尔) 正丁基锂溶液(在甲苯中 2.5M)，在 80°C 下将混合物搅拌 1 h。冷却到 40°C 后加入 15.7 g (100 毫摩尔)二氯二乙基硅烷。在 60°C 下将混合物搅拌 12 h。冷却到室温后加入 100 ml 水，分离各层。有机层用 125 ml 水洗涤，水层用总量 150 ml 的甲苯萃取两次。合并的有机层用硫酸镁干燥。分离硫酸镁后，真空除去溶剂，得到 63 g 棕色玻璃状固体。

经由柱色谱纯化(二氧化硅，洗脱液：庚烷/二氯甲烷 9:1)，得到 15.2 g (25 毫摩尔，25 %) 双[4-(4'-叔丁基-苯基)-2-甲基-1H-茚-1-基]-二乙基-硅烷。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

= 7.53-7.03 (m, 14H, arom-H), 6.72 (s, 1 H, 烯烃-H), 6.67 (s, 1H, 烯烃-H), 3.73 (s, 1H, -CH), 3.59 (s, 1H, -CH), 2.05, 2.01 (2 x s, 6H, -CH₃),

1.36 (s, 9H, 叔丁基), 1.35(s, 9H, 叔丁基), 1.03 (t, J=7.7 Hz, 6H, -CH₃), 0.91-0.71 (m, 4H, -CH₂-) ppm。

a2) 二乙基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆的制备：

将 15.2 g(25 毫摩尔)双[4-(4'-叔丁基-苯基)-2-甲基-1H-茚-1-基]-二乙基-硅烷溶解在 150 ml 甲苯和 15 ml THF 中。然后在室温下加入 20 ml (50 毫摩尔) 正丁基锂溶液(在甲苯中 2.5M)，在 80°C 下将混合物搅拌 1 h。冷却到 0°C 后分批加入 5.83 g (25 毫摩尔)的四氯化锆。在室温下搅拌悬浮液 2 h，通过用 G3 多孔玻璃过滤器的过滤分离固体配合物，每次用 5 ml 冷的甲苯，洗涤两次。配合物用总量 200 ml 的热甲苯萃取，滤液在真空中浓缩至总量 50 ml。在室温下结晶过夜，用 G3 多孔玻璃过滤器进行过滤，真空干燥，得到 3.97 g(5.16 毫摩尔, 21 %)的外消旋-二乙基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆，为亮黄色粉末(外消旋/内消旋> 50:1)。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

= 7.69-7.01 (m, 14H, arom-H), 6.99 (s, 2H, arom-H), 2.24 (s, 6H, 外消旋-CH₃), 1.51-1.41 (m, 4H, -CH₂-), 1.32 (s, 18H, 叔丁基), 1.07 (t, J=6.9 Hz, 6H, -CH₃) ppm。

b) 负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 74 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 17.5 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 378 mg 外消旋-二乙基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆与 40 mL 甲苯和 4.6 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到深颜色的溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到

的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 18.3 g。

实施例 77

a) 金属茂化合物二乙基硅烷二基-双(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆的制备

a1) 双[4-(4'-叔丁基-苯基)-2-异丙基-1H-茚-1-基]-二乙基硅烷的制备：

将 58.1 g(200 毫摩尔)的 4-(4'-叔丁基-苯基)-2-异丙基-1H-茚溶解在 580 ml 甲苯和 58 ml THF 中。然后在室温下加入 80 ml (200 毫摩尔) 正丁基锂溶液(在甲苯中 2.5M)，在 80°C 下将混合物搅拌 1 h。冷却到 40°C 后加入 15.7 g (100 毫摩尔) 二氯二乙基硅烷。在 60°C 下将混合物搅拌 12 h。冷却到室温后加入 100 ml 水，分离各层。有机层用 125 ml 水洗涤，水层用总量 150 ml 的甲苯萃取两次。合并的有机层用硫酸镁干燥。分离硫酸镁后，真空除去溶剂，得到 66 g 棕色玻璃状固体。

经由柱色谱纯化(二氧化硅，洗脱液：庚烷/二氯甲烷 9:1)，得到 11.3 g(17 毫摩尔，17 %)双[4-(4'-叔丁基-苯基)-2-异丙基-1H-茚-1-基]-二乙基硅烷。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) :

= 7.49-7.01 (m, 14H, arom-H), 6.77 (s, 1 H, 烯烃-H), 6.72 (s, 1H, 烯烃-H), 3.81 (s, 1H, -CH), 3.69 (s, 1H, -CH), 2.33, 2.27 (2 x m, 2H, -异丙基-CH-), 1.37 (s, 18H, 叔丁基), 1.30 – 0.71 (m, 22H, Si-CH₂CH₃, 异丙基-CH₃) ppm。

a2) 二乙基硅烷二基-双(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)二氯化锆的制备：

在 250 ml 烧瓶中将 11.3 g(17 毫摩尔) 双[4-(4'-叔丁基-苯基)-2-异丙基-1H-茚-1-基]-二乙基-硅烷溶解在 113 ml 二乙醚里。在室温下加入 13.6 ml 正丁基锂(在甲苯中 2.5M)，将溶液搅拌过夜。然后加入 4 g(17 毫摩尔)的四氯化锆，继续在室温下搅拌 5 h。过滤悬浮液，固体洗涤两

次，每次用 15 ml 二乙醚。干燥得到 8.93 g 粗配合物，外消旋/内消旋比例为 1.6:1。用甲苯萃取及分级结晶得到 3.11 g (3.8 毫摩尔，22 %) 的纯外消旋配合物，为亮黄色粉末(外消旋/内消旋> 50:1)。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

= 7.76-7.11 (m, 14H, arom-H), 6.81 (s, 2H, arom-H), 2.84-2.71 (m, 2H, 异丙基-CH-), 1.47-1.43 (m, 4H, -CH₂-), 1.35 (s, 18H, 叔丁基), 1.15-0.96 (m, 12H, 异丙基-CH₃) ppm.

b) 负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 74 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 13.7 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 319 mg 外消旋-二乙基硅烷二基-双(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)茚基) -二氯化锆与 32 mL 甲苯和 3.6 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液 (Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到红色溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 14.0 g。

实施例 78:

a) 金属茂化合物二甲基硅烷二基-双(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)茚基)二氯化锆的制备

a1) 二甲基双(4-(4'-叔丁基-苯基)-2-异丙基-1H-茚-1-基)硅烷的制备

将 20.0 g(68.9 毫摩尔)的(4-(4'-叔丁基-苯基) -2-异丙基-1H-茚引入到 318 mL 甲苯和 18 mL THF 中，然后在室温下不间断地加入 27.6 mL 正丁基锂溶液(在甲苯中 2.5 M)。该加入完成后，将混合物加热到 80°C 并在该温度下搅拌三个小时。使其冷却到 40°C，然后缓慢滴加 4.45 g (34.5 毫摩尔)的二甲基二氯硅烷。该加入之后，在 60°C 下将反应溶液搅

拌三小时，然后在室温下过夜。加入 120 mL 水，分离所形成的相。有机相用 100 mL 水洗涤，水相用总共 200 mL 的甲苯萃取三次。合并的有机相用硫酸镁干燥。分离硫酸镁之后，除去溶剂，通过柱色谱纯化残余物。由此分离出目标产物，产量 16.5 g (75%)。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51-7.02 (m, 14H, arom-H), 6.76 (s, 2 H, 烯烃-H), 3.41 (s, 2H, -CH), 2.80-2.71 (m, 2H, -CH-), 1.38 (s, 18H, 叔丁基), 1.07 (d, J=7.1 Hz, 6H, -CH₃), - 0.18 (s, 6H, -CH₃) ppm.

a2) 二甲基硅烷二基-双(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基) -茚基)二氯化锆的制备：

将 6.8 g (10.7 毫摩尔) 二甲基双(4-(4'-叔丁基-苯基) -2-异丙基-1H-茚-1-基)硅烷引入到 60 mL 绝对甲苯和 3 ml 绝对 THF 中。在室温下加入 9.0 mL 正丁基锂溶液(在甲苯中 2.5M)。该加入完成后，在 80°C 下将混合物搅拌一个小时。冷却到室温，分批加入 2.49 g (10.7 毫摩尔) 的四氯化锆。加入完成后，在 50 °C 下将反应混合物搅拌一个小时。将混合物冷却至室温，用 G3 多孔玻璃过滤器进行过滤。残留物在真空中干燥，得到 3.9 g 橙色粉末。通过从甲苯/THF 中的分级结晶纯化该粉末，得到 1.0 g 二甲基硅烷二基-双(2-异丙基-4-(4'-叔丁基苯基) -茚基)二氯化锆的纯外消旋异构体。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

= 7.57-7.05 (m, 14H, arom-H), 6.98 (s, 2H, arom-H), 3.22-3.17 (m, 2H, -CH), 1.34 (s, 6H, -CH₃), 1.33 (s, 18H, 叔丁基), 1.10 (d, J =7.0 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

b) 负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 74 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 16.4 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 365 mg 外消旋-二甲基硅烷二基-双(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)茚基)二氯化锆与 40 mL 甲苯和 4.4 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液 (Albemarle Corporation) 混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到

深颜色的溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 16.9 g。

实施例 79：负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 74 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 15.6 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 167 mg 外消旋-二甲基硅烷二基(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)茚基) (2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)茚基)二氯化锆和 175 mg 外消旋-环己基(甲基) 硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)茚基)二氯化锆与 35 mL 甲苯和 4.0 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation) 混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到紫红色溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 15.6 g。

实施例 80：负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 74 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 15.8 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 169 mg 外消旋-二甲基硅烷二基(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)茚基) (2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)茚基)二氯化锆和 105 mg 外消旋-二甲基硅烷二基-双(2-甲基茚基)二氯化锆与 36 mL 甲苯和 4.1 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation) 混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到粉红色溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。

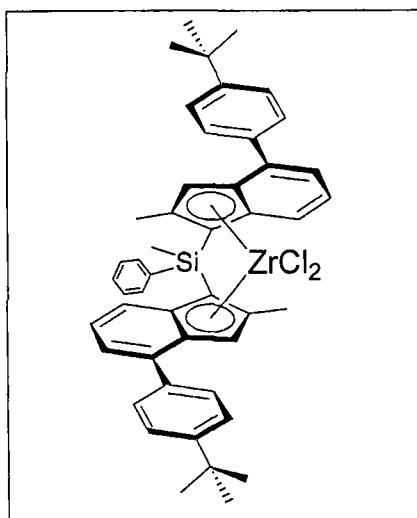
然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 16.0 g。

实施例 81：负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 74 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 18.2 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 219 mg 外消旋-环己基(甲基)硅烷二基-双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)茚基)二氯化锆和 121 mg 外消旋-二甲基硅烷二基-双(2-甲基茚基)二氯化锆与 40 mL 甲苯和 4.7 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation) 混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到紫色溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 18.9 g。

实施例 82

a) 金属茂化合物(甲基)(苯基)-硅烷二基-双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)茚基)-二氯化锆的制备



将 10 g (38 毫摩尔) 的 4-(4'-叔丁基-苯基)-2-甲基-1H-茚溶解在 170 ml 甲苯和 10 ml THF 中。在室温下加入 16 ml (1.05 eq.) 正丁基锂(在甲

苯中 2.6M), 在 80°C 下将溶液搅拌 1 h。冷却到 45°C 后加入 3.64 g (0.5 eq.) (甲基)(苯基)二氯硅烷, 在 60°C 下继续搅拌 17 h (GC-配体产率: 93 %)。真空除去溶剂, 将剩下的油溶解在 200 ml 二乙醚中。在室温下加入 16 ml (1.05 eq.) 正丁基锂(在甲苯中 2.6M), 在室温下将溶液搅拌 12 h。然后加入 4.71 g(相对于配体 0.5 eq.) 的四氯化锆, 在室温下将混合物搅拌 4 h。通过过滤分离出配合物, 用 15 ml 二乙醚洗涤, 得到连同氯化锂的 5.18 g 外消旋配合物(外消旋/内消旋=18:1)。用二氯甲烷萃取配合物, 真空除去溶剂, 得到 4.01 g(相对于茚 5 毫摩尔, 26 %)亮黄色粉末(外消旋/内消旋> 135:1)。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.58 – 6.83 (m, 21H, 芳族, 茚基-H), 2.53, 2.34, 1.95 (3 x s, 6H, 茚基-CH₃), 1.36 (s, 3H, Si-CH₃), 1.32 (s, 18H, C(CH₃)₃) ppm。

b)负载的金属茂催化剂的制备

将在实施例 74 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 13.5 g 置于多孔玻璃过滤器中, 形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 325 mg 外消旋-(甲基)(苯基)-硅烷二基-双(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)茚基)二氯化锆与 33 mL 甲苯和 3.8 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液 (Albemarle Corporation) 混合。在室温下搅拌浆液一个小时, 从而得到深颜色的溶液。将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面, 在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程, 借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉, 催催化剂在氮流中干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末, 产量 15.7 g。

实施例 83:

甲基铝氧烷处理的二氧化硅的制备

在室温下向由 33.4 g 二氧化硅(Grace XPO2107, 在 180°C 和 1 mbar 下干燥 16 小时, LOD<0.5 重量%, LOI=2.6 重量%)在 160 mL 甲苯里构成的搅拌的悬浮液中缓慢地加入 84.3 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30

wt%溶液(Albemarle Corporation)。在加入期间温度必须不超过 30℃。加入完成之后，在室温下将混合物搅拌半个小时，然后加热，回流四个小时。在冷却到室温之后通过过滤分离溶剂。残余物用两个 160 mL 份额的甲苯和三个 160 mL 份额的异己烷洗涤，在真空中干燥至恒重。得到甲基铝氧烷处理的二氧化硅，为可以自由流动的粉末，产量 60.8 g。

实施例 84:

使用甲基铝氧烷制备负载的金属茂催化剂

将在实施例 83 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 19.1 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 303 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆与 42.8 mL 甲苯和 4.9 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到橙色溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 17.7 g。

实施例 84 b:

使用甲基铝氧烷/烷基铝混合物制备不同系列的负载的金属茂催化剂

如在实施例 84 中描述的那样，使用在实施例 83 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅。在另外的烧瓶中将外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆与甲苯混合。与实施例 84 不同的是，不使用甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)，而是使用甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)和烷基铝在庚烷中的 10 wt% 溶液的混合物。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到橙色溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化

硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末。

为了制备一系列不同的催化剂样品，改变混合物中甲基铝氧烷/烷基铝的分子比(10:1、5:1、2:1、1:1、1:2、1:5 和 1:10)，以及改变所使用的烷基铝的类型(三异丁基铝、三乙基铝、三甲基铝)。比较催化剂产率可以发现，对于在实施例 84 中制造的催化剂(表 7，聚合实施例 P109)而言，所有合成的催化剂样品均显示更低的催化剂产率。例如，使用甲基铝氧烷和三异丁基铝的 1:1 摩尔混合物制造的催化剂给出的产率为 13,800 g PP/g 催化剂 x h。

比较例 85:

使用三异丁基铝代替甲基铝氧烷制备负载的金属茂催化剂

将在实施例 83 中制备的甲基铝氧烷处理的二氧化硅 15.29 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 236 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆与 10 mL 甲苯和 51.1 mL 三异丁基铝在庚烷中的 10 wt% 溶液(Akzo Nobel) 混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到橙色溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 15.5 g。

比较例 86:

甲基铝氧烷/三异丁基铝处理的二氧化硅的制备

在室温下向由 16.71 g 二氧化硅(Grace XPO2107，在 180°C 和 1 mbar 下干燥 16 小时，LOD<0.5 重量%，LOI=2.6 重量%)在 83 mL 甲苯里构成的搅拌的悬浮液中缓慢地加入 21.1 mL 甲基铝氧烷在甲苯中

的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation), 接着加入 112.6 mL 三异丁基铝在庚烷中的 25 wt% 溶液(Akzo Nobel)。在加入期间温度必须不超过 30 °C。加入完成之后, 在室温下将混合物搅拌半个小时, 然后加热, 回流四个小时。在冷却到室温之后通过过滤分离溶剂。残余物用两个 85mL 份额的甲苯和三个 85 mL 份额的异己烷洗涤, 在真空中干燥至恒重。得到甲基铝氧烷/三异丁基铝处理的二氧化硅, 为可以自由流动的粉末, 产量 25.4 g。

比较例 87:

使用甲基铝氧烷制备负载的金属茂催化剂

将比较例 86 中的甲基铝氧烷/三异丁基铝处理的二氧化硅 14.57 g 置于多孔玻璃过滤器中, 形成具有平坦表面的柱。在另外的烧瓶中将 277 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆与 39 mL 甲苯和 4.5 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时, 从而得到橙色溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷/三异丁基铝处理的二氧化硅上面, 在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程, 借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉, 催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末, 产量 14.27 g。

比较例 88:

使用三异丁基铝制备负载的金属茂催化剂

将比较例 86 中的甲基铝氧烷/三异丁基铝处理的二氧化硅 10.91 g 置于多孔玻璃过滤器中, 形成具有平坦表面的柱。在室温下在另外的烧瓶中将 208 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆与 15 mL 甲苯和 15 mL 三异丁基铝在庚烷中的 25 wt% 溶液(Aldrich)混合。在室温下搅拌浆液一个小时, 从而得到橙色溶液。然后将该溶液仔细地加入到甲基铝氧烷/三异丁基铝处理的二氧化硅上面, 在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过

滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 12.27 g。

比较例 89:

三异丁基铝处理的二氧化硅的制备

在室温下向由 20.84 g 二氧化硅(Grace XPO2107，在 180°C 和 1 mbar 下干燥 16 小时，LOD<0.5 重量%，LOI=2.6 重量%)在 85 mL 甲苯里构成的搅拌的悬浮液中缓慢地加入 328.0 mL 三异丁基铝在庚烷中的 25 wt% 溶液(Akzo Nobel)。在加入期间温度必须不超过 30°C。加入完成之后，在室温下将混合物搅拌半个小时，然后加热，回流四个小时。在冷却到室温之后通过过滤分离溶剂。残余物用两个 100 mL 份额的甲苯和三个 100 mL 份额的异己烷洗涤，在真空中干燥至恒重。得到三异丁基铝处理的二氧化硅，为可以自由流动的粉末，产量 25.31 g。

比较例 90:

使用甲基铝氧烷制备负载的金属茂催化剂

将比较例 89 中的三异丁基铝处理的二氧化硅 10.7 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在室温下在另外的烧瓶中将 254 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆与 37 mL 甲苯和 4.1 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到橙色溶液。然后将该溶液仔细地加入到三异丁基铝处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 24.81 g。

比较例 91:

使用三异丁基铝制备负载的金属茂催化剂

将比较例 89 中的三异丁基铝处理的二氧化硅 12.47 g 置于多孔玻璃过滤器中，形成具有平坦表面的柱。在室温下在另外的烧瓶中将 297 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆与 10 mL 甲苯和 21.4 mL 三异丁基铝在甲苯中的 25 wt% 溶液(Aldrich) 混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到橙色溶液。然后将该溶液仔细地加入到三异丁基铝处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 13.57 g。

比较例 92:

使用三异丁基铝/甲基铝氧烷制备负载的金属茂催化剂

在室温下向由 22.0 g 二氧化硅(Grace XPO2107，在 180 °C 和 1 mbar 下干燥 16 小时，LOD<0.5 重量%，LOI=2.6 重量%)在 110 mL 甲苯里构成的搅拌的悬浮液中缓慢地加入 148.0 mL 三异丁基铝在庚烷中的 25 wt% 溶液(Akzo Nobel)，接着加入 27.8 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation)。在加入期间温度必须不超过 30 °C。加入完成之后，在室温下将混合物搅拌半个小时，然后加热，回流四个小时。在冷却到室温之后通过过滤分离溶剂。残余物用两个 100 mL 份额的甲苯和三个 100 mL 份额的异己烷洗涤，在真空中干燥至恒重。在室温下在另外的烧瓶中将 634 mg 外消旋-二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆与 90 mL 甲苯和 10.3 mL 甲基铝氧烷在甲苯中的 30 wt% 溶液(Albemarle Corporation) 混合。在室温下搅拌浆液一个小时，从而得到橙色溶液。然后将该溶液仔细地加入到三异丁基铝/甲基铝氧烷处理的二氧化硅上面，在大约 30 分钟内缓慢地过滤。当着色溶液的表面到达二氧化硅顶部时停止过滤进程，借助刮铲仔细并彻底地搅拌滤饼。然后将催化剂放置一个小时。将残留的溶剂过滤掉，催化剂在氮吹扫下干燥至恒重。得到的催化剂为可以自由流动的粉末，产量 40.0 g。

聚合步骤 A

在备有螺旋搅拌器的干燥且氮吹扫的 5 dm³ 反应釜中充入(如果必要的话)100 g 金属茂聚合物种床(seed bed)、1 cm³ 三异丁基铝(在庚烷中的 10 wt% 溶液)和 1500 cm³ 液态丙烯。在 20 °C 下将混合物搅拌至少 5 分钟(搅拌器速度 200 rpm)。然后将悬浮在 5 cm³ 白色油(white oil)中的约 70-100 mg 负载的金属茂催化剂连同 1500 cm³ 液态丙烯一起注入。在 11 分钟内将反应器加热到 65 °C 的内部温度。使聚合反应在 65 °C 下进行 60 分钟。通过释放单体和冷却反应器使聚合停止。在减压下排放和干燥聚合物。

聚合步骤 B (使用氢为摩尔重量调节剂)

在备有螺旋搅拌器的干燥且氮吹扫的 5 dm³ 反应釜中充入(如果必要的话)100 g 金属茂聚合物种床、1 cm³ 三异丁基铝(在庚烷中的 10 wt% 溶液)、和 24.3 毫摩尔氢和 1500 cm³ 液态丙烯。在 20 °C 下将混合物搅拌至少 5 分钟(搅拌器速度 200 rpm)。然后将悬浮在 5 cm³ 白色油中的约 40-70 mg 负载的金属茂催化剂连同 1500 cm³ 液态丙烯一起注入。在 11 分钟内将反应器加热到 65 °C 的内部温度。使聚合反应在 65 °C 下进行 60 分钟。通过释放单体和冷却反应器使聚合停止。排放和干燥聚合物。

聚合步骤 C (丙烯/乙烯共聚)

在备有螺旋搅拌器的干燥且氮吹扫的 5 dm³ 反应釜中充入 0.049 g 氢、1 cm³ 三异丁基铝(在庚烷中的 25 wt% 溶液) 和 1500 cm³ 液态丙烯。在 20 °C 下将混合物搅拌至少 5 分钟(搅拌器速度 200 rpm)。然后将大约 50 mg 的各金属茂催化剂(见表 4)悬浮在 5 cm³ 的白色油中, 连同 1500 cm³ 液态丙烯一起注入。在 11 分钟内将反应釜加热到 65 °C 的内部温度。使聚合反应在 65 °C 下进行 60 分钟。乙烯的加入是在将催化剂注入到反应釜中之后开始进行的, 并在加热阶段和聚合期间以恒定的速度继续进行。通过释放单体和冷却反应器使共聚停止。在 80 °C 减压下

将生成的共聚物干燥(加入的共聚单体量和共聚结果总结在表 4 和 5 中)。

表 1：聚合结果(聚合步骤 A)

聚合实施例	负载催化剂	产率[g PP/g 催化剂 x h]
P 1	实施例 18a	8,700
P 2	实施例 18b	7,600
P 3	实施例 18c	1,900
P 4	比较例 20	3,800
P 5	比较例 22	4,200
P 6	比较例 24	4,500
P 7	比较例 26	4,400
P 8	比较例 27	4,700
P 9	比较例 29	3,300
P 10	比较例 31	7,400
P 11	比较例 33	7,200
P 12	实施例 34	8,700
P 13	实施例 35	7,900
P 14	实施例 37	7,700
P 15	实施例 39	8,900
P 16	实施例 41	8,900
P 17	实施例 42	7,500
P 18	实施例 43	5,300
P 19	实施例 44	4,400
P 20	实施例 45	4,800
P 21	比较例 47	3,100
P 22	比较例 49	3,800
P 23	比较例 50	3,400
P 24	实施例 51	7,500

P 25	比较例 53	4,600
P 26	实施例 54	6,300
P 27	比较例 56	2,600
P 28	实施例 57	9,300
P 29	比较例 59	4,200
P 30	实施例 60	9,800
P 31	实施例 61	10,300
P 32	比较例 63	4,700
P 33	实施例 64	11,400
P 34	比较例 66	5,100
P 35	实施例 67	10,900
P 36	比较例 69	4,900
P 37	实施例 70	7800
P 38	实施例 71	8700
P 39	实施例 72	7800
P 40	实施例 73	7600

表 2：使用氢为摩尔重量调节剂的聚合结果(聚合步骤 B)

聚合实施例	负载催化剂	产率[g PP/g 催化剂 x h]
P 41	实施例 18a	18,000
P 42	实施例 18b	16,600
P 43	实施例 18c	3,400
P 44	比较例 20	6,100
P 45	比较例 22	7,200
P 46	比较例 24	8,100
P 47	比较例 26	8,000
P 48	比较例 27	8,800
P 49	比较例 29	5,900
P 50	比较例 31	11,900

P 51	比较例 33	13,000
P 52	实施例 34	17,600
P 53	实施例 35	16,000
P 54	实施例 37	15,700
P 55	实施例 39	18,100
P 56	实施例 41	17,500
P 57	实施例 42	16,500
P 58	实施例 43	22,400
P 59	实施例 44	16,500
P 60	实施例 45	18,400
P 61	比较例 47	12,600
P 62	比较例 49	15,300
P 63	比较例 50	15,900
P 64	实施例 51	11,700
P 65	比较例 53	6,900
P 66	实施例 54	11,200
P 67	比较例 56	5,100
P 68	实施例 57	21,600
P 69	比较例 59	7,700
P 70	实施例 60	24,100
P 71	实施例 61	22,900
P 72	比较例 63	8,400
P 73	实施例 64	24,700
P 74	比较例 66	9,100
P 75	实施例 67	23,000
P 76	比较例 69	8,600
P 77	实施例 70	15,600
P 78	实施例 71	16,700
P 79	实施例 72	15,900

P 80	实施例 73	15,100
------	--------	--------

表 3: 聚合物的性能

聚合实施例	聚合物熔点 [°C.]	MFR [g/10 min]	M _w [kg/mol]	M _w /M _n	二甲苯可溶物 [重量%]
P 1	145	4.6	272	2.9	1.0
P 18	156	1.8	404	3.1	1.0
P 24	147	14	193	2.7	1.2
P 26	150	0.15	856	2.7	1.1
P 28	150	0.18	1020	3.3	1.3
P 30	151	0.30	920	3.2	0.9
P 33	153	0.16	768	3.0	1.2
P 35	151	0.21	870	3.0	1.1
P 41	-	65	-	-	-
P 58	157	35	-	-	-
P 64	-	30	200	2.8	-
P 66	-	5.8	-	-	-
P 68	152	3.7	-	-	-
P 70	-	4.3	-	-	-
P 73	152	7.6	-	-	-
P 74	-	6.8	-	-	-

*-未确定

表 4: 聚合步骤 C: 共聚条件及催化剂产率

聚合实施例	负载催化剂的实施例	加入的共聚单体 [g 乙烯]	催化剂产率[g 共聚物/g 催化剂 x h]
P 81	57	25	23,900
P 82	57	50	25,100
P 83	43	30	20,600
P 84	43	60	22,100
P 85	43	300	22,000
P 86	18a	25	20,900

表 5: 聚合步骤 C: 共聚物性能

聚合实施例	乙烯含量[wt%]	聚合物熔点 [°C]	MFR[dg/min]
P 81	2.0	145	10
P 82	3.5	138	35
P 83	2.5	150	20
P 84	4.8	135	5
P 85	25.5	T _g = -41	0.5
P 86	1.8	140	100

聚合实施例 P 87

重复聚合实施例 P 85，但是使用 30 mg 催化剂和 0.05 Ndm³ 氢，聚合时间为 90 分钟，直到加入催化剂之后 60 分钟才开始加入共聚单体，即在聚合时的剩余 30 分钟期间将乙烯的量投入到反应釜中。只加入 200 g 乙烯，而不是 300 g。

分离出的抗冲共聚物具有的 MFR 为 10 dg/min。对聚合物进行分级，均聚物部分(83 wt%)显示 155°C 的熔点，共聚物橡胶部分(17 wt%)显示-53°C 的 T_g 和 41.5 wt% 的乙烯含量。使用该聚合物并添加 0.05 重量%硬脂酸钙、各 0.1% 的 Irganox 1010 和 Irgafos 168 制造的注射成形部件显示出的应力致白特性良好。

聚合实施例 P 88

重复聚合实施例 P 87，但只加入 90 g 乙烯，而不是 200 g。

分离出的抗冲共聚物具有的 MFR 为 14 dg/min。对聚合物进行分级，均聚物部分(75 wt%) 显示 156°C 的熔点，共聚物橡胶部分(25 wt%) 显示 -29°C 的 T_g 和 15.2 wt% 的乙烯含量。使用该聚合物并添加 0.25 wt% Millad 3988、0.05 重量% 硬脂酸钙、0.1 wt% Irganox 1010 和 0.1 wt% Irgafos 168 制造的注射成形部件显示出刚度、透明度和低温冲击强度的良好组合。

聚合实施例 P 89

重复聚合实施例 P 87，但只加入 60 g 乙烯，而不是 200 g。

分离出的抗冲共聚物具有的 MFR 为 18 dg/min。对聚合物进行分级，均聚物部分(81 wt%) 显示 155°C 的熔点，共聚物橡胶部分(19 wt%) 显示 -10°C 的 T_g 和 12.2 wt% 的乙烯含量。使用该聚合物并添加 0.20 wt% Millad 3988、0.05 重量% 硬脂酸钙、0.1 wt% Irganox 1010 和 0.1 wt% Irgafos 168 制造的注射成形部件显示出刚度、透明度和在 0°C 下的冲击强度的良好组合。

聚合实施例 P 90

重复聚合实施例 P 87，但共聚单体的加入按上述的方式进行：加入催化剂之后，在聚合的头 60 分钟期间，加入 30 g 乙烯，在聚合时的剩余 30 分钟期间加入另外的 120 g 乙烯。

分离出的无规抗冲共聚物具有的 MFR 为 8 dg/min。对聚合物进行分级，无规共聚物部分(84 wt%) 显示 147°C 的熔点和 2.5 wt% 的乙烯含量，共聚物橡胶部分(16 wt%) 显示 -40°C 的 T_g 和 22.5 wt% 的乙烯含量。使用该聚合物并添加 0.22 wt% Millad 3988、0.05 重量% 硬脂酸钙、

0.1 wt% Irganox 1010 和 0.1 wt% Irgafos 168 制造的注射成形部件显示出刚度、透明度和在-30°C下的低温冲击强度的良好组合。

聚合实施例 P91-P100

根据聚合步骤 A 采用实施例 75-82、84 和比较例 85 的负载金属茂催化剂进行聚合。结果示于表 6。

表 6：聚合结果(聚合步骤 A)

聚合实施例	负载催化剂	产率[g PP/g 催化剂 x h]
P 91	实施例 75	9,300
P 92	实施例 76	9,500
P 93	实施例 77	n.m.
P 94	实施例 78	n.m.
P 95	实施例 79	7,200
P 96	实施例 80	8,000
P 97	实施例 81	11,700
P 98	实施例 82	10,800
P 99	实施例 84	9,000
P100	比较例 85	5,400

聚合实施例 P101 - P110

根据聚合步骤 B 使用氢为摩尔重量调节剂采用实施例 75-82、84 和比较例 85 的负载金属茂催化剂进行聚合。结果示于表 7。

表 7: 聚合结果(使用氢的聚合步骤 B)

聚合实施例	负载催化剂	产率[g PP/g 催化剂 x h]
P 101	实施例 75	21,500
P 102	实施例 76	23,200
P 103	实施例 77	n.m.
P 104	实施例 78	n.m.
P 105	实施例 79	22,800
P 106	实施例 80	24,500
P 107	实施例 81	36,400
P 108	实施例 82	30,100
P 109	实施例 84	17,500
P 110	比较例 85	10,700

表 8: 聚合实施例 P91-P110 中制造的聚合物的性能

聚合实施例	聚合物熔点 [°C]	MFR [g/10 min]	M _w [kg/mol]	M _w /M _n
P 91	149	0.04	865	3.2
P 92	151	0.25	965	3.3
P 93	152	29	276	3.0
P 94	153	25	328	3.4
P 95	152	0.1	674	3.5
P 96	153	4.4	250	2.6
P 97	151	1.3	758	3.4
P 98	153	0.7	782	3.0
P 101	151	3.7	295	3.7
P 102	151	4.0	286	2.5
P 103	152	155	104	3.0
P 104	152	167	98	2.4
P 105	154	4.6	316	3.9
P 106	154	38	133	2.3
P 107	150	2.6	359	3.3
P 108	153	1.7	410	2.9
P 110	145	91	146	2.2

必须指出，应用两种不同金属茂的催化剂(实施例 79、80 和 81)与仅使用一种类型的这些金属茂的催化剂相比显示出更高的产率(见表 9 中的计算)。意外的结果表明，在活性组分之间一定存在协同的相互作用。通过混合高活性金属茂与低活性金属茂可以导致比单独使用高活性金属茂时更高的活性，这种产率增加在以前从未发现。

此外，使用实施例 79、80 和 81 的催化剂制造的聚合物的性能曲线并不代表独立地使用每种类型的金属茂制造的聚合物的混合物所预计的性能曲线。在聚合实施例 P95、P96、P97、P105、P106 和 P107 中制造的聚合物显示出的意外性能到目前为止只能由在催化剂上负载的两种不同金属茂之间未知的相互作用进行解释。

表 9：使用具有两种不同金属茂的催化剂时的产率增加

实 施 例	MC 的 实施例	MC 负载量 [μmole/g MAO 处理的 二氧化硅]	MAO 负 载量 [ml/μmole MC]	产率 [gPP/g 催 化剂 x h]		每 MC 负载量 的产率		每 MC 负载量 的预计产率*	
				w/o H ₂	w H ₂	w/o H ₂	w H ₂	w/o H ₂	w H ₂
57	13	31.25	0.091	9,300	21,600	298	691		
51	7	30.98	0.091	7,500	11,700	242	378		
43	16	31.07	0.092	5,300	22,400	171	721		
79	16/13	13.94 + 13.92 = 27.86	0.100	7,200	22,800	258	818	234	706
80	16/7	13.93 + 13.96 = 27.89	0.101	8,000	24,500	287	878	207	549
81	13/7	14.93 + 13.97 = 28.90	0.097	11,700	36,400	405	1,260	271	540
						A	B	C	D

MC = 金属茂化合物，

MAO = 甲基铝氧烷

*每 MC 负载量的预计产率=排除使用的金属茂的附加产率贡献(通

过使用实施例 57、51 和 43 中的产率和在实施例 79、80 和 81 中使用的催化剂的相应 MC 负载量进行计算)。

比较 A 与 C 栏和 B 与 D 栏显示，在所有的情况下，实验发现的产率 A 和 B 均高于计算的预计产率 C 和 D，表明了实施例 79、80 和 81 中应用的金属茂化合物混合物在烯烃聚合中的协同相互作用。

使用比较例 87 至 92 的催化剂的聚合测试

采用聚合步骤 B 使用比较例(CE) 87、88、90、91 和 92 的催化剂进行聚合。产率仅为 2,000 (CE 87)、2,700 (CE 88)、280 (CE 90)、440(CE 91)和 1,000 g PP/g 催化剂 x h (CE 92)。

虽然以上的描述中包含了许多细节，但这些细节不应理解为对本发明范围的限制，它们仅仅是其优选实施方案的范例。本领域的技术人员在通过所附权利要求所确定的本发明的实质和范围之内还可以预见到许多其它的可行方案。