



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01808865.1

[45] 授权公告日 2006年4月5日

[11] 授权公告号 CN 1249068C

[22] 申请日 2001.5.19 [21] 申请号 01808865.1

[30] 优先权

[32] 2000.5.24 [33] DE [31] 10025412.8

[86] 国际申请 PCT/EP2001/005752 2001.5.19

[87] 国际公布 WO2001/090112 德 2001.11.29

[85] 进入国家阶段日期 2002.10.31

[71] 专利权人 巴塞尔聚烯烃有限公司

地址 德国韦瑟灵

[72] 发明人 J·舒泰克

审查员 欧存

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 吴亦华

权利要求书3页 说明书65页

[54] 发明名称

适用作助催化剂的化学产物、其制备以及它们在制备聚烯烃用催化剂体系中的应用

[57] 摘要

本发明涉及一种化学产物，它适用作制备聚烯烃用催化剂体系中的助催化剂，它可以由式(I)化合物， $M^1R^1R^2(R^3)_m$ ，其中 R^1 ， R^2 ， R^3 相同或不同，各自为氢， C_1-C_{20} -烷基， C_1-C_{20} -卤代烷基， C_6-C_{20} -芳基， C_6-C_{20} -卤代芳基， C_7-C_{40} -芳基烷基， C_7-C_{40} -卤代芳基烷基， C_7-C_{40} -烷基芳基或 C_7-C_{40} -卤代烷基芳基， M^1 为元素周期表中第II或第III主族的元素，和 m 为0或1，条件是当 M^1 为第III主族元素时 m 为1，而当 M^1 为第II主族元素时， m 为0，与式(II)化合物 $(R^4X)_q-(G)*(M^2R^5R^6)_g$ 反应得到，其中含杂原子的取代基 R^4X 位于母体 G 上，式中： R^4 相同或不同，各自为氢， C_1-C_{20} -烷基， C_1-C_{20} -卤代烷基， C_6-C_{20} -芳基， C_6-C_{20} -卤代芳基， C_7-C_{40} -芳基烷

基， C_7-C_{40} -卤代芳基烷基， C_7-C_{40} -烷基芳基， C_7-C_{40} -卤代烷基芳基， X 为元素周期表中第IV、V或VI主族的元素， G 为至少二价的 C_1-C_{20} -亚烷基、 C_1-C_{20} -卤代亚烷基、 C_1-C_{10} -亚烷氧基、 C_6-C_{40} -亚芳基、 C_6-C_{40} -卤代亚芳基、 C_6-C_{40} -亚芳氧基、 C_7-C_{40} -亚芳基烷基、 C_7-C_{40} -卤代亚芳基烷基、 C_7-C_{40} -亚烷基芳基、 C_7-C_{40} -卤代亚烷基芳基， M^2 为元素周期表中第IV、V或VI主族的元素， R^5 ， R^6 相同或不同，各自为氢， C_1-C_{20} 烷基， C_1-C_{10} -烷氧基， C_2-C_{10} -链烯基， C_7-C_{20} -芳基烷基， C_7-C_{20} -烷基芳基， C_6-C_{10} -芳氧基， C_1-C_{10} -卤代烷基， q 为2-100的整数，和 g 为1-100的整数。本发明还涉及其制备方法及其在制备聚烯烃用催化剂

1. 一种适用作助催化剂的化学产物，它是可以通过式(I)化合物，



其中

R^1, R^2, R^3 相同或不同，各自为氢， C_1-C_{20} -烷基， C_1-C_{20} -卤代烷基， C_6-C_{20} -芳基， C_6-C_{20} -卤代芳基， C_7-C_{40} -芳基烷基， C_7-C_{40} -卤代芳基烷基， C_7-C_{40} -烷基芳基或 C_7-C_{40} -卤代烷基芳基，

M^1 为元素周期表中第 II 或第 III 主族的元素，和

m 为 0 或 1，条件是当 M^1 为第 III 主族元素时 m 为 1，而当 M^1 为第 II 主族元素时， m 为 0，

与下述式(II)化合物反应得到的：



其中含杂原子的取代基 R^4X 位于母体 G 上，其中：

R^4 相同或不同，各自为氢， C_1-C_{20} -烷基， C_1-C_{20} -卤代烷基， C_6-C_{20} -芳基， C_6-C_{20} -卤代芳基， C_7-C_{40} -芳基烷基， C_7-C_{40} -卤代芳基烷基， C_7-C_{40} -烷基芳基， C_7-C_{40} -卤代烷基芳基，

X 为元素周期表中第 VI 主族的元素，

G 为至少二价的 C_1-C_{20} -卤代亚烷基、 C_6-C_{40} -卤代亚芳基、 C_7-C_{40} -卤代亚芳基烷基、 C_7-C_{40} -卤代亚烷基芳基，

M^2 为元素周期表中第 VI 主族的元素，

R^5, R^6 相同或不同，各自为氢， C_1-C_{20} -烷基， C_1-C_{10} -烷氧基， C_2-C_{10} -链烯基， C_7-C_{20} -芳基烷基， C_7-C_{20} -烷基芳基， C_6-C_{10} -芳氧基， C_1-C_{10} -卤代烷基，

q 为 2-10 的整数，和

g 为 1-10 的整数。

2. 如权利要求 1 所述的化学产物，

其中通式 (II) 中的 X 和 M^2 为氧且
 R^4 、 R^5 和 R^6 为氢。

3. 一种制备适用作助催化剂的化学产物的方法, 包括使式 (I) 化合物:



其中

R^1 , R^2 , R^3 相同或不同, 各自为氢, C_1 - C_{20} -烷基, C_1 - C_{20} -卤代烷基, C_6 - C_{20} -芳基, C_6 - C_{20} -卤代芳基, C_7 - C_{40} -芳基烷基, C_7 - C_{40} -卤代芳基烷基, C_7 - C_{40} -烷基芳基或 C_7 - C_{40} -卤代烷基芳基,

M^1 为元素周期表中第 II 或第 III 主族的元素, 和

m 为 0 或 1, 条件是当 M^1 为第 III 主族元素时 m 为 1, 而当 M^1 为第 II 主族元素时, m 为 0,

与式 (II) 化合物反应:



其中含杂原子的取代基 R^4X 位于母体 G 上, 式中:

R^4 相同或不同, 各自为氢, C_1 - C_{20} -烷基, C_1 - C_{20} -卤代烷基, C_6 - C_{20} -芳基, C_6 - C_{20} -卤代芳基, C_7 - C_{40} -芳基烷基, C_7 - C_{40} -卤代芳基烷基, C_7 - C_{40} -烷基芳基, C_7 - C_{40} -卤代烷基芳基,

X 为元素周期表中第 VI 主族的元素,

G 为至少二价的 C_1 - C_{20} -卤代亚烷基、 C_6 - C_{40} -卤代亚芳基、 C_7 - C_{40} -卤代亚芳基烷基、 C_7 - C_{40} -卤代亚烷基芳基,

M^2 为元素周期表中第 VI 主族的元素,

R^5 , R^6 相同或不同, 各自为氢, C_1 - C_{20} -烷基, C_1 - C_{10} -烷氧基, C_2 - C_{10} -链烯基, C_7 - C_{20} -芳基烷基, C_7 - C_{20} -烷基芳基, C_6 - C_{10} -芳氧基, C_1 - C_{10} -卤代烷基,

q 为 2-10 的整数, 和

g 为 1-10 的整数。

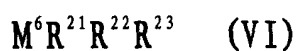
4. 一种用于烯烃聚合的催化剂体系,其包括根据权利要求1或2的可以由式(I)化合物与式(II)化合物反应得到的作为助催化剂的化学产物。

5. 如权利要求4所述的催化剂体系,其包括:

- A) 至少一种有机过渡金属化合物,
- B) 非必需地,至少一种主族元素烷基化物,
- C) 非必需地,至少一种载体组分,和
- D) 至少一种可由式(I)化合物与式(II)化合物反应得到的化学产物。

6. 如权利要求4或5所述的催化剂体系,其包括:

- A) 至少一种金属茂,和
- B) 非必需地,至少一种式(VI)的路易斯碱,



其中:

M^6 为元素周期表中第V主族的元素,

R^{21} , R^{22} , R^{23} 相同或不同,各自为氢, C_1 - C_{20} -烷基, C_1 - C_{20} -卤代烷基, C_6 - C_{40} -芳基, C_6 - C_{40} -卤代芳基, C_7 - C_{40} -烷芳基或 C_7 - C_{40} -芳烷基,其中两个或所有三个基团 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 可以通过 C_2 - C_{20} 碳单元彼此连接,其中至少一个基团 R^{21} 、 R^{22} 或 R^{23} 不能为氢原子或线性烷基链。

7. 一种制备聚烯烃的方法,包括在权利要求4-6中任一项所述的催化剂体系存在下聚合一种或多种烯烃。

适用作助催化剂的化学产物、其制备
以及它们在制备聚烯烃用催化剂体系中的应用

本发明涉及适用作助催化剂的化学产物，制备它们的方法以及它们在制备聚烯烃用催化剂体系中的应用。具体讲，本发明涉及一类化学产物，它们是电中性的，与有机过渡金属化合物结合可以形成适用于烯烃聚合的催化剂体系。在本发明中，可以不使用铝氧烷如甲基铝氧烷(MAO)作为助催化剂，但仍然能获得高的催化剂活性和良好的聚合物形态学。

阳离子配合物在使用金属茂化合物的齐格勒-纳塔聚合反应中的作用是公认的(H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Muelhaupt, R. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1255-1283)。

作为有效助催化剂，MAO的缺点是必须大大过量使用。尽管在例如W099/30819, W099/30820, W099/30821和JP-09-278817 A1等文献中已经描述了改良的MAO助催化剂，但这些体系的聚合活性仍然难以令人满意，不得不大大过量使用。

阳离子过渡金属烷基配合物的制备给具有可比活性的无MAO型催化剂开辟了道路，其中的助催化剂基本上以化学计算量使用。

J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623中阐述了“阳离子状”金属茂聚合催化剂的合成。EP-A-0 520 732中记载了根据上述原理制备式 $LMX^+ XA^-$ 盐的方法。

EP-A-0 558 158描述了由二烷基-金属茂化合物和式 $[R_3NH]^+ [B(C_6H_5)_4]^-$ 的盐制备的两性离子催化剂体系。这种盐与例如 Cp_2ZrMe_2 的反应产生伴有消除甲烷的质子迁移作用，生成中间体甲基-二茂锆阳离子。后者再通过C-H活化反应生成两性离子 $Cp_2Zr^+-(m-C_6H_4)-BPh_3^-$ 。在该两性离子中，Zr原子通过共价键与苯环的碳原子键合，并且被奥古斯汀(agostische)氢键所稳定。

US-A-5, 384, 299 公开了由二烷基-金属茂化合物与式 $[R_3NH]^+$ $[B(C_6F_5)_4]^-$ 通过质子迁移反应制备的两性离子催化剂体系。但其中不会发生 C-H-活化的后续反应。在 EP-A-0 426 637 中, 使用路易斯酸 CPh_3^+ 阳离子从金属中心夺取甲基基团。 $B(C_6F_5)_4^-$ 起弱阴离子配体的作用。

为了使金属茂催化剂能够在工业上应用, 催化剂体系必须制成非均相以确保生成的聚合物具有适当形态学。WO 91/09882 公开了将基于上述硼酸盐阴离子的阳离子金属茂催化剂负载在载体上。这里催化剂体系通过将二烷基-金属茂化合物和布朗斯台德酸、带有非配位阳离子的季铵化合物如四(五氟苯基)硼酸盐负载在无机载体上而生成。载体材料预先用三烷基铝化合物修饰。

这种负载于载体之方法的缺点在于仅有少部分所用金属茂通过物理吸附固定在载体上。当催化剂体系加入到反应器内时, 金属茂可能会很容易地从载体表面脱落。从而导致部分均相聚合, 产生不能令人满意的聚合物形态学。WO 96/04319 描述了一种助催化剂与载体共价键合的催化剂体系。但此催化剂体系的聚合活性比较低, 另外, 这种负载型阳离子金属茂催化剂的高敏感性在加料到聚合体系的过程中可能会产生一些问题。

因此本发明的目的是提供可以在催化剂体系中用作助催化剂的化学产物, 其显示出 MAO 的有益性质, 而且还可以物理吸着或通过共价键的方式键合到载体上。如此形成的催化剂体系应当不仅能够在加入到反应器之前而且能够仅在聚合釜中活化。

我们发现, 这一目的可以由适用作助催化剂的化学产物实现, 并且这种化学产物可通过式 (I) 化合物:



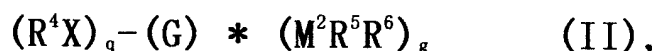
其中

R^1, R^2, R^3 相同或不同, 各自为氢, C_1-C_{20} -烷基, C_1-C_{20} -卤代烷基, C_6-C_{20} -芳基, C_6-C_{20} -卤代芳基, C_7-C_{40} -芳基烷基, C_7-C_{40} -卤代芳基烷基, C_7-C_{40} -烷基芳基或 C_7-C_{40} -卤代烷基芳基,

M^1 为元素周期表中第 II 或第 III 主族元素, 和

m 为 0 或 1, 条件是当 M^1 为第 III 主族元素时 m 为 1, 而当 M^1 为第 II 主族元素时, m 为 0,

与式 (II) 化合物反应制得:



其中含杂原子的取代基 R^4X 位于母体 G 上, 其中:

R^4 相同或不同, 各自为氢, C_1-C_{20} -烷基, C_1-C_{20} -卤代烷基, C_6-C_{20} -芳基, C_6-C_{20} -卤代芳基, C_7-C_{40} -芳基烷基, C_7-C_{40} -卤代芳基烷基, C_7-C_{40} -烷基芳基, C_7-C_{40} -卤代烷基芳基,

X 为元素周期表第 VI 主族的元素,

G 为至少二价的 C_1-C_{20} -卤代亚烷基、 C_6-C_{40} -卤代亚芳基、 C_7-C_{40} -卤代亚芳基烷基、 C_7-C_{40} -卤代亚烷基芳基,

M^2 为元素周期表第 VI 主族的元素,

R^5, R^6 相同或不同, 各自为氢, C_1-C_{20} -烷基, C_1-C_{10} -烷氧基, C_2-C_{10} -链烯基, C_7-C_{20} -芳基烷基, C_7-C_{20} -烷基芳基, C_6-C_{10} -芳氧基, C_1-C_{10} -卤代烷基,

q 为 2-10 的整数, 和

g 为 1-10 的整数。

本发明还提供了制备这种化学产物的方法, 即使式 (I) 化合物,



其中

R^1, R^2, R^3 相同或不同, 各自为氢, C_1-C_{20} -烷基, C_1-C_{20} -卤代烷基, C_6-C_{20} -芳基, C_6-C_{20} -卤代芳基, C_7-C_{40} -芳基烷基, C_7-C_{40} -卤代芳基烷基, C_7-C_{40} -烷基芳基或 C_7-C_{40} -卤代烷基芳基,

M^1 为元素周期表中第 II 或第 III 主族的元素, 和

m 为 0 或 1, 条件是当 M^1 为第 III 主族元素时 m 为 1, 而当 M^1 为第 II 主族元素时, m 为 0,

与式 (II) 化合物反应:



其中含杂原子的取代基 R^4X 位于母体 G 上, 其中:

R^4 相同或不同, 各自为氢, C_1-C_{20} -烷基, C_1-C_{20} -卤代烷基, C_6-C_{20} -芳基, C_6-C_{20} -卤代芳基, C_7-C_{40} -芳基烷基, C_7-C_{40} -卤代芳基烷基, C_7-C_{40} -烷基芳基, C_7-C_{40} -卤代烷基芳基,

x 为元素周期表第 VI 主族的元素,

G 为至少二价的 C_1-C_{20} -卤代亚烷基、 C_6-C_{40} -卤代亚芳基、 C_7-C_{40} -卤代亚芳基烷基、 C_7-C_{40} -卤代亚烷基芳基,

M^2 为元素周期表第 VI 主族的元素,

R^5, R^6 相同或不同, 各自为氢, C_1-C_{20} -烷基, C_1-C_{10} -烷氧基, C_2-C_{10} -链烯基, C_7-C_{20} -芳基烷基, C_7-C_{20} -烷基芳基, C_6-C_{10} -芳氧基, C_1-C_{10} -卤代烷基,

q 为 2-10 的整数, 和

g 为 1-10 的整数。

根据本发明，优选使用其中 R^1 、 R^2 和 R^3 为 C_1 - C_6 -烷基的式(I)化合物。 R^1 、 R^2 和 R^3 特别优选为 C_1 - C_4 -烷基基团。在式(I)中， M^1 优选为元素周期表第 III 主族的元素，特别是硼或铝。更特别优选铝。

特别优选的式(I)铝化合物为三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三己基铝、三辛基铝、三-正丁基铝、三-正丙基铝和三异戊二烯基铝。其中特别优选三甲基铝、三乙基铝和三异丙基铝。

特别优选的式(I)硼化合物为三乙基硼烷和含支链烷基基团的硼烷。

在优选的式(II)化合物中，母体 G 优选为部分或全部卤代的 C_1 - C_{20} -卤代亚烷基或 C_6 - C_{40} -卤代亚芳基，其中使用氯和/或氟作为卤素。G 特别优选为部分或全部氟代的 C_6 - C_{40} -亚芳基。

在式(II)中，X 优选为氧或硫，特别优选氧。另外，式(II)中的 R^4 优选氢或 C_1 - C_{20} -烷基，特别优选氢。

在本发明一更特别优选的实施方案中，q 为 2。

在式(II)化合物中， M^2 优选为氧或硫，特别是氧。 R^5 、 R^6 优选为氢或 C_1 - C_{20} -烷基，更特别优选氢。整数 g 优选设定为 1-5，特别优选 1 或 2。在本发明更为优选的实施方案中，g 为 1。

在式(II)化合物中， $(M^2R^5R^6)_g$ 优选为水或醇。特别优选水、甲醇、乙醇和支链醇。更特别优选使用水。

特别优选这些式(II)化合物，其中 G 为部分或全部氟化的 C_6 - C_{40} -亚芳基，其带有 2-8 个羟基基团作为取代基 R^4X 。

式(II)化合物的非限制性实例有：

4, 4'-二羟基八氟联苯 * ($s \cdot H_2O$),

4, 3'-二羟基八氟联苯 * ($s \cdot H_2O$),

4, 5'-二羟基八氟联苯 * ($s \cdot H_2O$),

4, 6'-二羟基八氟联苯 * ($s \cdot H_2O$),

4, 7'-二羟基八氟联苯 * ($s \cdot H_2O$),

4, 8'-二羟基八氟联苯 * ($s \cdot H_2O$),

1, 2-二羟基八氟联苯 * ($s \cdot H_2O$),

- 1, 3-二羟基八氟联苯 * (s*H₂O),
4, 4'-二羟基七氟联苯 * (s*H₂O),
4, 3'-二羟基七氟联苯 * (s*H₂O),
4, 5'-二羟基七氟联苯 * (s*H₂O),
4, 6'-二羟基七氟联苯 * (s*H₂O),

4, 7'-二羟基七氟联苯 * (s*H₂O),
4, 8'-二羟基七氟联苯 * (s*H₂O),
1, 2-二羟基七氟联苯 * (s*H₂O),
1, 3-二羟基七氟联苯 * (s*H₂O),
4, 4'-二羟基六氟联苯 * (s*H₂O),
4, 3'-二羟基六氟联苯 * (s*H₂O),
4, 5'-二羟基六氟联苯 * (s*H₂O),
4, 6'-二羟基六氟联苯 * (s*H₂O),
4, 7'-二羟基六氟联苯 * (s*H₂O),

4, 8'-二羟基六氟联苯 * (s*H₂O),

1, 2-二羟基六氟联苯 * (s*H₂O),

1, 3-二羟基六氟联苯 * (s*H₂O),

4, 4'-二羟基五氟联苯 * (s*H₂O),

4, 3'-二羟基五氟联苯 * (s*H₂O),

4, 5'-二羟基五氟联苯 * (s*H₂O),

4, 6'-二羟基五氟联苯 * (s*H₂O),

4, 7'-二羟基五氟联苯 * (s*H₂O),

4, 8'-二羟基五氟联苯 * (s*H₂O),

1, 2-二羟基五氟联苯 * (s*H₂O),

1, 3-二羟基五氟联苯 * (s*H₂O),

4, 4'-二羟基八氟联苯 * (s*H₂O),

4, 3'-二羟基八氟联苯 * (s*H₂O),

4, 5'-二羟基八氟联苯 * (s*H₂O),

4, 6'-二羟基八氟联苯 * (s*H₂O),

4, 7'-二羟基八氟联苯 * (s*H₂O),

4, 8'-二羟基八氟联苯 * (s*H₂O),

1, 2-二羟基八氟联苯 * (s*H₂O),

1, 3-二羟基八氟联苯 * (s*H₂O),

4, 4'-二羟基七氟联苯 * (s*H₂O),

4, 3'-二羟基七氟联苯 * (s*H₂O),

4, 5'-二羟基七氟联苯 * (s*H₂O),

4, 6'-二羟基七氟联苯 * (s*H₂O),

4, 7'-二羟基七氟联苯 * (s*H₂O),

4, 8'-二羟基七氟联苯 * (s*H₂O),

1, 2-二羟基七氟联苯 * (s*H₂O),

1, 3-二羟基七氯联苯 * (s*H₂O),
4, 4'-二羟基六氯联苯 * (s*H₂O),
4, 3'-二羟基六氯联苯 * (s*H₂O),
4, 5'-二羟基六氯联苯 * (s*H₂O),
4, 6'-二羟基六氯联苯 * (s*H₂O),
4, 7'-二羟基六氯联苯 * (s*H₂O),
4, 8'-二羟基六氯联苯 * (s*H₂O),
1, 2-二羟基六氯联苯 * (s*H₂O),
1, 3-二羟基六氯联苯 * (s*H₂O),
4, 4'-二羟基五氯联苯 * (s*H₂O),
4, 3'-二羟基五氯联苯 * (s*H₂O),
4, 5'-二羟基五氯联苯 * (s*H₂O),
4, 6'-二羟基五氯联苯 * (s*H₂O),

4, 7'-二羟基五氯联苯 * (s*H₂O),
4, 8'-二羟基五氯联苯 * (s*H₂O),
1, 2-二羟基五氯联苯 * (s*H₂O),
1, 3-二羟基五氯联苯 * (s*H₂O),
1, 8-二羟基六氯萘 * (s*H₂O),
1, 7-二羟基六氯萘 * (s*H₂O),
1, 6-二羟基六氯萘 * (s*H₂O),
1, 7-二羟基六氯萘 * (s*H₂O),
1, 5-二羟基六氯萘 * (s*H₂O),
1, 4-二羟基六氯萘 * (s*H₂O),
1, 3-二羟基六氯萘 * (s*H₂O),
1, 2-二羟基六氯萘 * (s*H₂O),
1, 8-二羟基六氯萘 * (s*H₂O),
1, 7-二羟基六氯萘 * (s*H₂O),
1, 6-二羟基六氯萘 * (s*H₂O),

- 1, 7-二羟基六氟萘 * (s*H₂O),
 1, 5-二羟基六氟萘 * (s*H₂O),
 1, 4-二羟基六氟萘 * (s*H₂O),
 1, 3-二羟基六氟萘 * (s*H₂O),
 1, 2-二羟基六氟萘 * (s*H₂O),
 1, 8-二羟基五氟萘 * (s*H₂O),
 1, 7-二羟基五氟萘 * (s*H₂O),
 1, 6-二羟基五氟萘 * (s*H₂O),
 1, 7-二羟基五氟萘 * (s*H₂O),
 1, 5-二羟基五氟萘 * (s*H₂O),
 1, 4-二羟基五氟萘 * (s*H₂O),
 1, 3-二羟基五氟萘 * (s*H₂O),
 1, 2-二羟基五氟萘 * (s*H₂O),
 1, 8-二羟基四氟萘 * (s*H₂O),
 1, 7-二羟基四氟萘 * (s*H₂O),
 1, 6-二羟基四氟萘 * (s*H₂O),
 1, 7-二羟基四氟萘 * (s*H₂O),
 1, 5-二羟基四氟萘 * (s*H₂O),
 1, 4-二羟基四氟萘 * (s*H₂O),
 1, 3-二羟基四氟萘 * (s*H₂O),
 1, 2-二羟基四氟萘 * (s*H₂O),
 1, 2-二羟基-3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12-十氟苯并菲 * (s*H₂O),
 1, 3-二羟基-2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12-十氟苯并菲 * (s*H₂O),
 1, 4-二羟基-2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12-十氟苯并菲 * (s*H₂O),
 1, 5-二羟基-2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12-十氟苯并菲 * (s*H₂O),
 1, 6-二羟基-2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12-十氟苯并菲 * (s*H₂O),
 1, 7-二羟基-2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12-十氟苯并菲 * (s*H₂O),
 1, 8-二羟基-2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12-十氟苯并菲 * (s*H₂O),
 1, 9-二羟基-2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12-十氟苯并菲 * (s*H₂O),

- 1, 10-二羟基-2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12-十氟苯并菲 * (s*H₂O),
1, 11-二羟基-2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12-十氟苯并菲 * (s*H₂O),
1, 12-二羟基-2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12-十氟苯并菲 * (s*H₂O),
1, 9-二羟基九氟蒽,
1, 2-二羟基九氟蒽 * (s*H₂O),
1, 3-二羟基九氟蒽 * (s*H₂O),
1, 4-二羟基九氟蒽 * (s*H₂O),
1, 5-二羟基九氟蒽 * (s*H₂O),
1, 6-二羟基九氟蒽 * (s*H₂O),
1, 7-二羟基九氟蒽 * (s*H₂O),
1, 8-二羟基九氟蒽 * (s*H₂O),
1, 9-二羟基九氟蒽 * (s*H₂O),
1, 3-二羟基九氟蒽 * (s*H₂O),
1, 4-二羟基九氟蒽 * (s*H₂O),
1, 5-二羟基九氟蒽 * (s*H₂O),
1, 6-二羟基九氟蒽 * (s*H₂O),
1, 7-二羟基九氟蒽 * (s*H₂O),
1, 8-二羟基九氟蒽 * (s*H₂O),
1, 9-二羟基八氟蒽 * (s*H₂O),
1, 2-二羟基八氟蒽 * (s*H₂O),
1, 3-二羟基八氟蒽 * (s*H₂O),
1, 4-二羟基八氟蒽 * (s*H₂O),
1, 5-二羟基八氟蒽 * (s*H₂O),
1, 6-二羟基八氟蒽 * (s*H₂O),
1, 7-二羟基八氟蒽 * (s*H₂O),
1, 8-二羟基八氟蒽 * (s*H₂O),
1, 9-二羟基七氟蒽 * (s*H₂O),
1, 2-二羟基七氟蒽 * (s*H₂O),
1, 3-二羟基七氟蒽 * (s*H₂O),

1, 4-二羟基七氟蒽 * (s*H₂O),
1, 5-二羟基七氟蒽 * (s*H₂O),
1, 6-二羟基七氟蒽 * (s*H₂O),
1, 7-二羟基七氟蒽 * (s*H₂O),
1, 8-二羟基七氟蒽 * (s*H₂O),
1, 9-二羟基六氟蒽 * (s*H₂O),
1, 2-二羟基六氟蒽 * (s*H₂O),
1, 3-二羟基六氟蒽 * (s*H₂O),
1, 4-二羟基六氟蒽 * (s*H₂O),
1, 5-二羟基六氟蒽 * (s*H₂O),
1, 6-二羟基六氟蒽 * (s*H₂O),
1, 7-二羟基六氟蒽 * (s*H₂O),
1, 8-二羟基六氟蒽 * (s*H₂O),

1, 9-二羟基九氟菲 * (s*H₂O),
1, 2-二羟基九氟菲 * (s*H₂O),
1, 3-二羟基九氟菲 * (s*H₂O),
1, 4-二羟基九氟菲 * (s*H₂O),
1, 5-二羟基九氟菲 * (s*H₂O),
1, 6-二羟基九氟菲 * (s*H₂O),
1, 7-二羟基九氟菲 * (s*H₂O),
1, 8-二羟基九氟菲 * (s*H₂O),
1, 9-二羟基九氟菲 * (s*H₂O),
1, 3-二羟基九氟菲 * (s*H₂O),
1, 4-二羟基九氟菲 * (s*H₂O),
1, 5-二羟基九氟菲 * (s*H₂O),
1, 6-二羟基九氟菲 * (s*H₂O),
1, 7-二羟基九氟菲 * (s*H₂O),
1, 8-二羟基九氟菲 * (s*H₂O),

1, 9-二羟基八氟菲 * (s*H₂O),
1, 2-二羟基八氟菲 * (s*H₂O),
1, 3-二羟基八氟菲 * (s*H₂O),
1, 4-二羟基八氟菲 * (s*H₂O),
1, 5-二羟基八氟菲 * (s*H₂O),
1, 6-二羟基八氟菲 * (s*H₂O),
1, 7-二羟基八氟菲 * (s*H₂O),
1, 8-二羟基八氟菲 * (s*H₂O),
1, 9-二羟基七氟菲 * (s*H₂O),
1, 2-二羟基七氟菲 * (s*H₂O),
1, 3-二羟基七氟菲 * (s*H₂O),
1, 4-二羟基七氟菲 * (s*H₂O),
1, 5-二羟基七氟菲 * (s*H₂O),
1, 6-二羟基七氟菲 * (s*H₂O),
1, 7-二羟基七氟菲 * (s*H₂O),
1, 8-二羟基七氟菲 * (s*H₂O),
1, 9-二羟基六氟菲 * (s*H₂O),
1, 2-二羟基六氟菲 * (s*H₂O),
1, 3-二羟基六氟菲 * (s*H₂O),
1, 4-二羟基六氟菲 * (s*H₂O),
1, 5-二羟基六氟菲 * (s*H₂O),
1, 6-二羟基六氟菲 * (s*H₂O),
1, 7-二羟基六氟菲 * (s*H₂O),
1, 8-二羟基六氟菲 * (s*H₂O),

4, 5, 4'-三羟基七氟联苯 * (s*H₂O),
4, 5, 3'-三羟基七氟联苯 * (s*H₂O),
4, 5, 5'-三羟基七氟联苯 * (s*H₂O),
4, 5, 6'-三羟基七氟联苯 * (s*H₂O),

3, 4, 5', 7'-四羟基六氟联苯 * (s*H₂O),

3, 4, 6', 8'-四羟基六氟联苯 * (s*H₂O),

3, 5, 5', 7-四羟基六氟联苯 * (s*H₂O),

3, 5, 3', 5'-四羟基六氟联苯 * (s*H₂O),

其中 s 优选为 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.

本发明还提供了一种使用式(I)化合物同式(II)化合物反应可得到的化学产物作为助催化剂的负载型催化剂体系, 并且也提供了制备这种催化剂体系的方法。另外, 本发明还提供了在本发明催化剂体系存在下通过聚合制备聚烯烃的方法。

本发明式(I)化合物与式(II)化合物生成本发明化学产物的反应一般采用下述方法进行。

首先, 将一种或多种式(I)化合物放入反应器内。这些化合物可以溶解或悬浮在溶剂中, 或者以其原有形式存在。适宜的溶剂为脂族或芳族烃类, 如正戊烷、异戊烷、正己烷、正庚烷、环己烷、异十二烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、石油醚、甲苯、苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、1, 2, 3-三甲基苯、1, 2, 4-三甲基苯、1, 2, 5-三甲基苯、1, 3, 5-三甲基苯、乙基苯、丙基苯等, 以及醚类如乙醚、甲基叔丁基醚、二甲氧基乙烷、二异丙醚、二正丁醚、茴香醚或其混合物。其中, 特别优选芳烃, 尤其是甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、1, 2, 3-三甲基苯、1, 2, 4-三甲基苯、1, 2, 5-三甲基苯和 1, 3, 5-三甲基苯。式(I)化合物以及所用溶剂通常在-100℃至 300℃(优选-80℃至 200℃, 特别优选 20℃-150℃)下放入到反应器中。式(I)化合物宜存在于液相中。

其后加入一种或多种式(II)化合物。式(II)化合物同样可以溶解或悬浮在溶剂中, 或者以其原有形式加入。适宜的溶剂同上所述; 优选使用相同的溶剂。加料时间可以为 1 分钟至 96 小时不等。优选在 10 分钟至 8 小时内完成加料过程。加料过程中起始进料的温度为-100℃至 200℃, 优选-80℃至 150℃, 特别优选 20℃-150℃。所选温度通

常要使至少一种反应物存在于液相中。后续反应温度优选为 20℃-150℃。反应可以在常压或超计大气压下进行，但后一种情形需要适当的反应器。式(I)化合物与式(II)化合物化合的摩尔比一般在 1:1000 - 1:0.01 范围内(以式(I)化合物中 M^1 的量为基准)。

式(I)化合物与式(II)化合物的摩尔比优选为 1:100 - 1:0.1 (以式(I)化合物中 M^1 的量为基准)。特别优选式(I)同(II)化合物的化学计量反应。这里摩尔比取决于($M^2R^5R^6$)基团的数值 g 。这里所给出的数值是以设定 g 为 1 而为出发点的。当 g 为较大值时，则可以相应地使用较少量的式(II)化合物。

另外，本发明还提供了制备适用作助催化剂之产物的方法，包括使式(I)化合物与式(II)化合物反应。

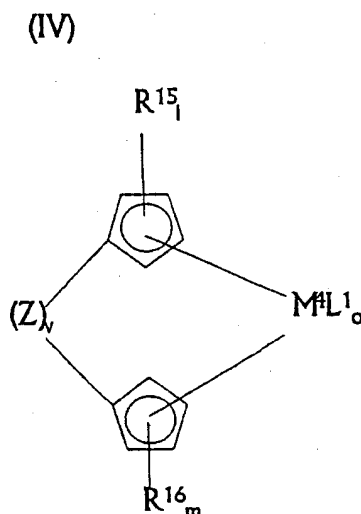
此外，本发明还提供了一种催化剂体系，其优选包括：

- A) 至少一种有机过渡金属化合物，
- B) 如果需要的话，至少一种主族元素烷基化物 (Hauptgruppenalkyl)，
- C) 如果需要的话，至少一种载体组分，和
- D) 至少一种由式(I)化合物与式(II)化合物反应得到的化学产物，其优选包括式(III)化合物。

作为有机过渡金属化合物 A)，优选使用金属茂化合物。例如，它们可以是如 EP-A-0 129 368, EP-A-0 561 479, EP-A-0 545 304 和 EP-A-0 576 970 中记载的桥联或非桥联的二环戊二烯基配合物，单环戊二烯基配合物如 EP-A-0 416 815 中记载的桥联氨基(amido)环戊二烯基配合物，如 EP-A-0 632 063 中描述的多核环戊二烯基配合物，如 EP-A-0 659 758 中描述的 π -配位体-取代的四氢并环戊二烯或如 EP-A-0 661 300 中描述的 π -配位体-取代的四氢化茚。同样也可以使用有机金属化合物，其中的配位体不含环戊二烯基单元。实例有元素周期表中第 III 和第 IV 副族元素的二胺配合物，参见下列文献：D. H. McConville 等，Macromolecules, 1996, 29, 5231 和 D. H. McConville 等，J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 10008。还可以使

用如 Brookhart 等, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414 和 Brookhart 等, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267 中描述的元素周期表中第 VIII 副族元素的二亚胺配合物(例如 Ni^{2+} 或 Pd^{2+} 配合物)。此外也可以使用如 Brookhart 等, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049 和 Gibson 等, Chem. Commun. 1998, 849 中所述的元素周期表第 VIII 副族金属的 2,6-二(亚氨基)吡啶基配合物(如 Co^{2+} 或 Fe^{2+} 配合物)。还可以使用其配位体含有杂环的金属茂化合物。这类化合物的实例见 WO 98/22486 中所述。

优选的金属茂化合物为非桥联或桥联的式 (IV) 化合物:



其中

M^{I} 为元素周期表第 III、IV、V 或 VI 过渡族的金属, 特别是 Ti, Zr 或 Hf,

R^{15} 相同或不同, 各自为氢原子或 $\text{Si}(\text{R}^{17})_3$, 其中 R^{17} 相同或不同, 各自为氢原子或 $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ 含碳基团, 优选 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -氟代烷基, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -烷氧基, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -芳基, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -氟代芳基, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -芳氧基, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -链烯基, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -芳烷基, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -烷芳基或 $\text{C}_8\text{-C}_{40}$ -芳基链烯基, 或者 R^{15} 为 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 含碳基团, 优选 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ -烷基, 如甲基, 乙基, 叔丁基, 环己基或辛基, $\text{C}_2\text{-C}_{25}$ -链烯基, $\text{C}_3\text{-C}_{15}$ -烷基链烯基, $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ -芳基, $\text{C}_5\text{-C}_{24}$ -杂芳基, $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ -芳烷基, $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ -烷芳基, 氟代 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ -烷基, 氟代 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ -

芳基, 氟代 C_7-C_{30} -芳烷基, 氟代 C_7-C_{30} -烷芳基或 C_1-C_{12} -烷氧基, 或者两个或多个基团 R^{15} 可以如此彼此连接, 以使基团 R^{15} 与连接它们的环戊二烯基环的原子一起形成 C_4-C_{24} -环系, 该环系本身也可以是被取代的,

R^{16} 相同或不同, 各自为氢原子或 $Si(R^{18})_3$, 其中 R^{18} 相同或不同, 各自为氢原子或 C_1-C_{40} 含碳基团, 优选 C_1-C_{20} -烷基, C_1-C_{10} -氟代烷基, C_1-C_{10} -烷氧基, C_6-C_{14} -芳基, C_6-C_{10} -氟代芳基, C_6-C_{10} -芳氧基, C_2-C_{10} -链烯基, C_7-C_{40} -芳烷基, C_7-C_{40} -烷芳基或 C_8-C_{40} -芳基链烯基, 或者 R^{16} 为 C_1-C_{30} 含碳基团, 优选 C_1-C_{25} -烷基, 如甲基, 乙基, 叔丁基, 环己基或辛基, C_2-C_{25} -链烯基, C_3-C_{15} -烷基链烯基, C_6-C_{24} -芳基, C_5-C_{24} -杂芳基, C_5-C_{24} -烷基杂芳基, C_5-C_{24} -烷基杂芳基, C_7-C_{30} -芳烷基, C_7-C_{30} -烷芳基, 氟代 C_1-C_{25} -烷基, 氟代 C_6-C_{24} -芳基, 氟代 C_7-C_{30} -芳烷基, 氟代 C_7-C_{30} -烷芳基或 C_1-C_{12} -烷氧基, 或者两个或多个基团 R^{16} 可以相互如此连接, 以使基团 R^{16} 与连接它们的环戊二烯基环的原子一起形成 C_4-C_{24} -环系, 该环系本身也可以是被取代的,

l 为 5 (当 $v=0$ 时), 以及当 $v = 1$ 时, l 为 4,

m 为 5 (当 $v=0$ 时), 以及当 $v = 1$ 时, m 为 4,

L^1 可以相同或不同, 且各自为氢原子, C_1-C_{10} -烃基如 C_1-C_{10} -烷基或 C_6-C_{10} -芳基, 卤原子或 OR^{19} , SR^{19} , $OSi(R^{19})_3$, $Si(R^{19})_3$, $P(R^{19})_2$ 或 $N(R^{19})_2$, 其中 R^{19} 为卤原子, C_1-C_{10} -烷基, 卤代 C_1-C_{10} -烷基, C_6-C_{20} -芳基或卤代 C_6-C_{20} -芳基, 或者 L^1 为甲苯磺酰基, 三氟乙酰基, 三氟乙酰氧基, 三氟甲磺酰基, 九氟丁磺酰基或 2, 2, 2-三氟乙磺酰基,

o 为整数 1-4, 优选 2,

z 为两个环戊二烯基环之间的桥联结构元素, 且 v 为 0 或 1.

Z 的实例为 $M^5R^{20}R^{21}$ 基团, 其中 M^5 为碳, 硅, 锗, 硼或锡, 并且 R^{20} 与 R^{21} 相同或不同, 各自为含 C_1-C_{20} -烃链的基团, 例如 C_1-C_{10} -烷基, C_6-C_{14} -芳基或三甲基甲硅烷基。Z 优选为 CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2Si$,

$(C_6H_5)(CH_3)Si$, $(C_6H_5)_2Ge$, $(CH_3)_3Si-Si(CH_3)(C_6H_5)_2Sn$, $(CH_2)_4Si$, $CH_2Si(CH_3)_2$, $MeSi-Si(Me)_3$, $o-C_6H_4$ 或 $2,2'-(C_6H_4)_2$, 以及 1,2-(1-甲基亚乙基), 1,2-(1,1-二甲基亚乙基) 和 1,2-(1,2-二甲基亚乙基) 桥。Z 还可以与一个或多个基团 R^{15} 和/或 R^{16} 一起形成单环或多环体系。

优选式 (IV) 的手性桥联金属茂化合物, 特别是其中 v 为 1, 且一个或两个环戊二烯基环被取代而致使它们形成茚基环的那些化合物。茚基环优选被 C_1-C_{20} 含碳基团如 C_1-C_{10} -烷基或 C_6-C_{20} -芳基取代, 特别是在 2 位、4 位、2,4,5-位、2,4,6-位、2,4,7-位或 2,4,5,6-位上取代, 其中茚基环的两个或多个取代基还可以一起形成环系。

式 (IV) 的手性桥联金属茂化合物可以以纯外消旋或纯内消旋化合物形式使用。但同样也可以使用外消旋化合物和内消旋化合物的混合物。

金属茂化合物的实例为:

二甲基硅烷亚基双(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(4-萘基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基苯并茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-(1-萘基)茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-(2-萘基)茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-叔丁基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-异丙基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-乙基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4- α -萘基茚基(acenaphthindenyl))

二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2,4-二甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-乙基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-乙基-4-乙基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-乙基-4-苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4,5-二异丙基茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基双(2,4,6-三甲基茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基双(2,5,6-三甲基茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基双(2,4,7-三甲基茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基双(2-甲基-5-异丁基茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基双(2-甲基-5-叔丁基茚基)二氯化锆
 甲基(苯基)硅烷亚基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆
 甲基(苯基)硅烷亚基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二氯化锆
 甲基(苯基)硅烷亚基双(2-甲基-4-异丙基茚基)二氯化锆
 甲基(苯基)硅烷亚基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆
 甲基(苯基)硅烷亚基双(2-甲基-4,5-(甲基苯并)茚基)二氯化锆
 甲基(苯基)硅烷亚基双(2-甲基-4,5-(四甲基苯并)茚基)二氯化
 锆
 甲基(苯基)硅烷亚基双(2-甲基-4- α -萘基茚基)二氯化锆
 甲基(苯基)硅烷亚基双(2-甲基茚基)二氯化锆
 甲基(苯基)硅烷亚基双(2-甲基-5-异丁基茚基)二氯化锆
 1,2-亚乙基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆
 1,4-亚丁基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆
 1,2-亚乙基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二氯化锆
 1,4-亚丁基双(2-甲基-4-异丙基茚基)二氯化锆
 1,4-亚丁基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆
 1,2-亚乙基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆
 1,2-亚乙基双(2,4,7-三甲基茚基)二氯化锆
 1,2-亚乙基双(2-甲基茚基)二氯化锆
 1,4-亚丁基双(2-甲基茚基)二氯化锆
 二氯-[4-(η^5 -环戊二烯基)-4,6,6-三甲基-(η^5 -4,5-四氢化并环戊
 二烯)]合锆

二氯·[4-(η^5 -3'-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)-4,6,6-三甲基-(η^5 -4,5-四氢化并环戊二烯)]合锆

二氯·[4-(η^5 -3'-异丙基环戊二烯基)-4,6,6-三甲基-(η^5 -4,5-四氢化并环戊二烯)]合锆

二氯·[4-(η^5 -环戊二烯基)-4,7,7-三甲基-(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)]合钛

二氯·[4-(η^5 -环戊二烯基)-4,7,7-三甲基-(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)]合锆

二氯·[4-(η^5 -环戊二烯基)-4,7,7-三甲基-(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)]合铪

二氯·[4-(η^5 -3'-叔丁基环戊二烯基)-4,7,7-三甲基-(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)]合钛

二氯·[4-(η^5 -3'-异丙基环戊二烯基)-4,7,7-三甲基-(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)]合钛

二氯·[4-(η^5 -3'-甲基环戊二烯基)-4,7,7-三甲基-(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)]合钛

二氯·[4-(η^5 -3'-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)-2-三甲基甲硅烷基-4,7,7-三甲基-(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)]合钛

二氯·[4-(η^5 -3'-叔丁基环戊二烯基)-4,7,7-三甲基-(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)]合锆

(叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基甲硅烷基-二氯钛

(叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1,2-亚乙基-二氯钛

(甲基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基甲硅烷基-二氯钛

(甲基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1,2-亚乙基-二氯钛

(叔丁基酰氨基)(2,4-二甲基-2,4-戊二烯-1-基)-二甲基甲硅烷基-二氯钛

双(环戊二烯基)二氯化锆

双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆

双(1,3-二甲基环戊二烯基)二氯化锆

四氯-[1-[双(η^5 -1H-茚-1-亚基)甲基甲硅烷基]-3- η^5 -环戊-2,4-二烯-1-亚基)-3- η^5 -9H-芴-9-亚基)丁烷]-二锆

四氯-[2-[双(η^5 -2-甲基-1H-茚-1-亚基)甲氧基甲硅烷基]-5-(η^5 -2,3,4,5-四甲基环戊-2,4-二烯-1-亚基)-5-(η^5 -9H-芴-9-亚基)己烷]合二锆

四氯-[1-[双(η^5 -1H-茚-1-亚基)甲基甲硅烷基]-6-(η^5 -环戊-2,4-二烯-1-亚基)-6-(η^5 -9H-芴-9-亚基)-3-氧杂庚烷]合二锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-(叔丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-(4-甲基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-(4-乙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-(4-三氟甲基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-(4-甲氧基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-乙基-4-(4-叔丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-乙基-4-(4-甲基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-乙基-4-(4-乙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-乙基-4-(4-三氟甲基-苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-乙基-4-(4-甲氧基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-(4-叔丁基苯基茚基)二甲基锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-(4-甲基苯基茚基)二甲基锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-(4-乙基苯基茚基)二甲基锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-(4-三氟甲基苯基茚基)二甲基锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-(4-甲氧基苯基茚基)二甲基锆

二甲基硅烷亚基双(2-乙基-4-(4-叔丁基苯基茚基)二甲基锆

二甲基硅烷亚基双(2-乙基-4-(4-甲基苯基茚基)二甲基锆

二甲基硅烷亚基双(2-乙基-4-(4-乙基苯基茚基)二乙基锆

二甲基硅烷亚基双(2-乙基-4-(4-三氟甲基苯基茚基)二甲基锆

二甲基硅烷亚基双(2-乙基-4-(4-甲氧基苯基茚基)二甲基锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二氧化钛
二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-(4'-甲基苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-(4'-己基苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-乙基-4-苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-乙基-4-(4'-甲基苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-乙基-4-(4'-乙基苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-乙基-4-(4'-正丙基苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-乙基-4-(4'-正丁基苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-乙基-4-(4'-己基苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-乙基-4-(4'-戊基苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-乙基-4-(4'-环己基苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-乙基-4-(4'-仲丁基苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-正丙基-4-苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-正丙基-4-(4'-甲基苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-正丙基-4-(4'-乙基苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-正丙基-4-(4'-异丙基苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-正丙基-4-(4'-正丁基苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-正丙基-4-(4'-己基苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-正丙基-4-(4'-环己基苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-正丙基-4-(4'-仲丁基苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-正丙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-正丁基-4-苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-正丁基-4-(4'-甲基苯基)茚基)二氧化锆
二甲基硅烷亚基双(2-正丁基-4-(4'-乙基苯基)茚基)二氧化锆

二甲基硅烷亚基双(2-正丁基-4-(4'-正丙基苯基)茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基双(2-正丁基-4-(4'-异丙基苯基)茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基双(2-正丁基-4-(4'-正丁基苯基)茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基双(2-正丁基-4-(4'-己基苯基)茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基双(2-正丁基-4-(4'-环己基苯基)茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基双(2-正丁基-4-(4'-仲丁基苯基)茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基双(2-正丁基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基双(2-己基-4-苯基)茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基双(2-己基-4-(4'-甲基苯基)茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基双(2-己基-4-(4'-乙基苯基)茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基双(2-己基-4-(4'-正丙基苯基)茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基双(2-己基-4-(4'-异丙基苯基)茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基双(2-己基-4-(4'-正丁基苯基)茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基双(2-己基-4-(4'-己基苯基)茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基双(2-己基-4-(4'-环己基苯基)茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基双(2-己基-4-(4'-仲丁基苯基)茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基双(2-己基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二(二甲基氨基)锆
 二甲基硅烷亚基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二苄基锆
 二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二甲基锆
 二甲基锆烷亚基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二氯化锆
 二甲基锆烷亚基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二氯化铪
 二甲基锆烷亚基双(2-丙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二氯化钛
 二甲基锆烷亚基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二氯化锆
 乙叉双(2-乙基-4-苯基)茚基)二氯化锆
 乙叉双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二氯化锆
 乙叉双(2-正丙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二氯化锆
 乙叉双(2-正丁基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二氯化钛

乙叉双(2-己基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二苄基锆
 乙叉双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二苄基铪
 乙叉双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二苄基钛
 乙叉双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二氯化锆
 乙叉双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二甲基铪
 乙叉双(2-正丙基-4- α -苯基)茚基)二甲基钛
 乙叉双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二(二甲基氨基)锆
 乙叉双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二(二甲基氨基)铪
 乙叉双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二(二甲基氨基)钛
 甲基乙叉双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二氯化锆
 甲基乙叉双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二氯化铪
 苯基膦亚基(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二氯化锆
 苯基膦亚基(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二氯化锆
 苯基膦亚基(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基(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
 二甲基硅烷亚基(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
 二甲基硅烷亚基(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
 二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基)茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基)茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基)茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基)茚基)二氯化锆
 二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基

-4-(4'-甲基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(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

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙

基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基

-4-(4'-异丙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基

-4-(4'-异丙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基

-4-(4'-异丙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲

基-4-(4'-异丙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲

基-4-(4'-异丙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异

丙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异

丙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-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

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基

-4-(4'-异丙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(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

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异

丙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异

丙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(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

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基

-4-(4'-异丙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基

-4-(4'-异丙基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基

-4-(4'-正丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(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

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基

-4-(4'-叔丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基

-4-(4'-叔丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(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

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基

-4-(4'-叔丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基

-4-(4'-叔丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲

基-4-(4'-叔丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-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

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔

丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔

丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔

丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基

-4-(4'-叔丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基

-4-(4'-叔丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔

丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔

丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔

丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正

戊基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环

己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(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苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三

甲基甲硅烷基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(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茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(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茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基

-4-(4'-金刚烷基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基

-4-(4'-金刚烷基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(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

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-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

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-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

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-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

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-5-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

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-6-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

二甲基硅烷亚基(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

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-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

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-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

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-6-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

二甲基硅烷亚基(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

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-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

二甲基硅烷亚基(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

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5,6-二氢-4-氮杂并环戊二烯)(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基四氢化苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-正丁基-4-(4'-叔丁基苯基苄基)二氯化锆

乙叉(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-三甲基甲硅烷基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-甲苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-正丙基-4-(4'-叔丁基苯基苄基)二氯化锆

二甲基甲锆烷亚基(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

甲基乙叉(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二异丙基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2,6-二甲基-4-(4'-叔丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(6'-叔丁基萘基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(6'-叔丁基蒽基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-磷杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茚基)二氯化锆

二苯基硅烷亚基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茚基)二氯化锆

甲基苯基硅烷亚基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茚基)二氯化锆

亚甲基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基亚甲基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茚基)二氯化锆

二苯基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茚基)二氯化锆

二苯基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基茛基)二氯化锆

化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(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

二甲基硅烷亚基(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

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基

-4,5-苯并茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2,5-二甲基-6-氮杂并环戊二烯)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2,5-二甲基-4-氧杂并环戊二烯)二氯化锆

二甲基硅烷亚基双(2,5-二甲基-6-氧杂并环戊二烯)二氯化锆

可用于本发明方法中的其他金属茂实例为上文所列化合物中的锆片段“二氯化锆”被下列片段替代得到的金属茂化合物:

单氯化单(2,4-二叔丁基苯氧基)锆

单氯化单(2,6-二叔丁基苯氧基)锆

单氯化单(3,5-二叔丁基苯氧基)锆
单氯化单(2,6-二仲丁基苯氧基)锆
单氯化单(2,4-二甲基苯氧基)锆
单氯化单(2,3-二甲基苯氧基)锆
单氯化单(2,5-二甲基苯氧基)锆
单氯化单(2,6-二甲基苯氧基)锆
单氯化单(3,4-二甲基苯氧基)锆
单氯化单(3,5-二甲基苯氧基)锆
单氯化单苯氧基锆
单氯化单(2-甲基苯氧基)锆
单氯化单(3-甲基苯氧基)锆
单氯化单(4-甲基苯氧基)锆
单氯化单(2-乙基苯氧基)锆
单氯化单(3-乙基苯氧基)锆
单氯化单(4-乙基苯氧基)锆
单氯化单(2-仲丁基苯氧基)锆
单氯化单(2-叔丁基苯氧基)锆
单氯化单(3-叔丁基苯氧基)锆
单氯化单(4-仲丁基苯氧基)锆
单氯化单(4-叔丁基苯氧基)锆
单氯化单(2-异丙基-5-甲基苯氧基)锆
单氯化单(4-异丙基-3-甲基苯氧基)锆
单氯化单(5-异丙基-2-甲基苯氧基)锆
单氯化单(5-异丙基-3-甲基苯氧基)锆
单氯化单(2,4-双-(2-甲基-2-丁基)苯氧基)锆
单氯化单(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)锆
单氯化单(4-壬基苯氧基)锆
单氯化单(1-萘氧基)锆
单氯化单(2-萘氧基)锆

单氯化单(2-苯基苯氧基)锆

单氯化单(叔丁氧基)锆

单氯化单(N-甲基苯氨基(N-methylanilid))锆

单氯化单(2-叔丁基苯氨基(2-tert.-butylanilid))锆

单氯化单(叔丁基氨基)锆

单氯化单(二-异丙基氨基)锆

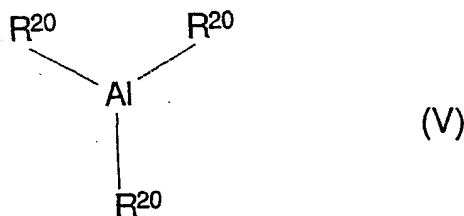
单氯化单甲基锆

单氯化单苄基锆

单氯化单新戊基锆。

同样还优选相应的二甲基锆化合物和相应的锆- η^4 -丁二烯化合物。

优选的本发明催化剂体系包括至少一种主族元素烷基化物 B)，其中 B) 特别优选为式(V)化合物，常为有机金属化合物，它可以以任何化学计量比与式(III)和(IV)化合物反应。



式(V)中的基团 R^{20} 可以相同或不同，并且各自为卤原子，氢原子， C_1 - C_{40} 含碳基团，优选 C_1 - C_{20} -烷基， C_1 - C_{20} -卤代烷基， C_6 - C_{20} -芳基， C_6 - C_{20} -卤代芳基， C_7 - C_{40} -芳烷基， C_7 - C_{40} -卤代芳烷基， C_7 - C_{40} -烷芳基或 C_7 - C_{40} -卤代烷芳基。 R^{20} 优选为 C_1 - C_6 -烷基， R^{20} 特别优选 C_1 - C_4 -烷基。

对于式(III)和(IV)化合物与式(V)化合物的反应，可以将这些化合物溶于或悬浮在溶剂中。但反应也可以在没有溶剂或无悬浮介质存在的情形下进行。适宜的溶剂为上文所述那些，而且优选使用相同的溶剂。反应通常进行1分钟-96小时，优选10分钟-8小时。加料过程中最初进料的温度为-100℃至200℃，优选-80℃至150℃，特别优选20℃-50℃。所选温度通常要使至少一种反应物存在于液相中。随后的反应温度优选为20℃-150℃。而且反应可以在常压或超计大气压下进行，

但后一种情形需要适当的反应器。式(III)和(IV)化合物与式(V)化合物进行化合的摩尔比一般在 1000:1 - 0.01:1 范围内(以所用式(III)和(IV)化合物中 M^3 或 M^4 的量为基准)。

式(III)和(IV)化合物与式(V)化合物的摩尔比优选为 100:1 - 1:1, 以所用式(III)和(IV)化合物中 M^3 或 M^4 的量为基准。

在本发明的催化剂体系制备中, 式(III)化合物中的铝与式(IV)化合物中 M^4 的摩尔比为 10000 - 0.01。优选使用的摩尔比为 1000 - 0.1, 更特别优选 100 - 1。为此, 另外以 Al: M^4 的摩尔比为 10000 - 0.01 的量加入式(V)化合物。优选使用的摩尔比为 1000 - 0.1, 更特别优选 100 - 1。

这些化合物可以以任何能想到的组合方式彼此相互接触。一种可能的方法是将式(IV)的有机过渡金属化合物溶解或悬浮在脂族或芳族溶剂中, 这些溶剂如甲苯、庚烷、四氢呋喃或乙醚。然后以溶解或悬浮形式加入式(V)化合物。反应时间为 1 分钟-24 小时, 优选 5 分钟-120 分钟。反应温度为 -10°C 至 $+200^{\circ}\text{C}$, 优选 0°C - 50°C 。随后以其原有形式或溶解或悬浮形式加入式(III)的有机铝化合物。反应时间为 1 分钟-24 小时, 优选 5 分钟 - 120 分钟。反应温度为 -10°C 至 $+200^{\circ}\text{C}$, 优选 0°C - 50°C 。这些单个组分也可以以任何次序依次加到聚合釜内。

如果需要, 本发明的催化剂体系还可以以负载形式使用。为此, 可以将本发明的催化剂体系与载体组分反应。

优选的本发明催化剂体系包括可以是任何有机或无机惰性固体的载体组分 C)。特别优选多孔性载体如滑石、无机氧化物、混合氧化物和微细聚合物粉末(如聚烯烃)。

适宜的无机氧化物为元素周期表第 II - VI 主族和第 III-IV 副族元素的氧化物。优选用作载体的氧化物实例包括二氧化硅、氧化铝、还有这两种元素的混合氧化物以及相应氧化物的混合物。可以单独使用或与最后提及的各优选氧化物载体结合使用的其他无机氧化物例如有 MgO , ZrO_2 , TiO_2 或 B_2O_3 。

所用载体一般具有 10 - 1000 m^2/g 的比表面积、0.1 - 5 ml/g 的

孔体积和 1 - 500 μm 的平均粒度。优选的载体具有 50 - 500 μm 的比表面积、0.5 - 3.5 ml/g 的孔体积和 5 - 350 μm 的平均粒度。特别优选的载体具有 200 - 400 m^2/g 的比表面积、0.8 - 3.0 ml/g 的孔体积和 10 - 200 μm 的平均粒度。

如果所用载体生就具有低的水含量或残留溶剂含量，则可以略去使用前进行脱水或干燥的步骤。如果不是这种情形，例如，当使用硅胶作为载体时，最好加以脱水或干燥。载体的热脱水或干燥可以在减压下同时伴以惰性气体(例如氮气)覆盖的情形下进行。干燥温度为 100 - 1000 $^{\circ}\text{C}$ ，优选 200 - 800 $^{\circ}\text{C}$ 。在这种情况下，压力参数并不重要。干燥过程时间可以为 1 - 24 小时。只要在所选条件下能够与载体表面上的羟基形成平衡，则可以使用更短或更长的干燥时间，通常为 4 - 8 小时。

载体的脱水或干燥还可以按照化学方法通过吸附的水和载体表面上的羟基与适当的钝化剂反应来进行。与钝化剂的反应可以将羟基全部或部分转化成不与催化活性中心产生不利相互作用的形式。适宜的钝化剂例如为卤化硅和硅烷，例如四氯化硅、氯三甲基硅烷、二甲氨基三氯硅烷，或铝、硼和镁的有机金属化合物，例如三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三乙基硼烷、二丁基镁。例如载体的化学脱水或钝化是在无空气或水分存在的情形下由载体在适当溶剂中的悬浮液与纯粹形式或在适当溶剂中形成溶液的钝化剂反应完成。适宜的溶剂例如为脂族或芳族烃类，如戊烷、己烷、庚烷、甲苯或二甲苯。钝化通常在 25 $^{\circ}\text{C}$ - 120 $^{\circ}\text{C}$ 下进行，优选 50 $^{\circ}\text{C}$ - 70 $^{\circ}\text{C}$ 。反应时间为 30 分钟 - 20 小时，优选 1 - 5 小时。待化学脱水完成之后，在惰性条件下通过过滤分离载体，用上文所述的适当惰性溶剂洗涤一遍或多遍，随后在惰性气体流中或减压下干燥。

也可以使用有机载体如微细聚烯烃粉(如聚乙烯、聚丙烯或聚苯乙烯)，同样它们应当在使用前通过适当纯化和干燥操作除去粘附水分、残留溶剂或其他杂质。

为了将本发明的催化剂体系负载到载体上，将上面制备的催化剂

混合物与脱水或钝化的载体混合，除去溶剂，干燥所得负载的金属茂催化剂体系以确保所有或大部分溶剂从载体的孔中除去。最后以自由流动的粉末形式得到负载型催化剂。

本发明还提供了通过在本发明催化剂体系(优选包含至少一种式(V)有机金属组分)存在下聚合一种或多种烯烃制备聚烯烃的方法。对本发明目的而言，术语聚合不仅包括均聚合，而且还包括共聚合。

优选用于聚合式 $R_n-CH=CH-R_n$ 的烯烃，其中 R_n 和 R_n 相同或不同，且各自为氢原子或含 1-20 个碳原子(特别是 1-10 个碳原子)的含碳基团，而且 R_n 和 R_n 与连接它们的原子一起还可以形成一个或多个环。

此类烯烃的实例为含有 2-40 个(优选 2-10 个)碳原子的 1-烯烃，例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯或 1-辛烯、苯乙烯，二烯如 1,3-丁二烯、1,4-己二烯、乙烯基降冰片烯、降冰片二烯或乙基降冰片二烯以及环烯如降冰片烯、四环十二烯或甲基降冰片烯。在本发明方法中，优选用于均聚丙烯或乙烯或共聚丙烯同乙烯和/或同一种或多种含 4-20 个碳原子的 1-烯烃(例如己烯)，和/或一种或多种含 4-20 个碳原子的二烯(如 1,4-丁二烯、降冰片二烯、乙叉降冰片烯或乙基降冰片二烯)。这些共聚物的实例为乙烯-丙烯共聚物或乙烯-丙烯-1,4-己二烯三元共聚物。

聚合可以在 -60°C 至 300°C ，优选 50°C 至 200°C ，更特别优选 50°C - 80°C 的温度下进行。压力为 0.5 - 2000 巴，优选 5-64 巴。

聚合可以在溶液、本体、悬浮液或气相中，以连续或分批的方式一步或多步进行。

按照本发明制备的催化剂体系可以作为唯一的催化剂组分用于含 2-20 个碳原子的烯烃的聚合，或者优选与至少一种元素周期表第 I-III 主族元素的烷基化合物(例如烷基铝、烷基镁或烷基锂或铝氧烷)结合使用。烷基化合物加到单体或悬浮介质中，并且用于钝化可能损害催化剂活性的物质之单体。烷基化合物的加入量取决于所用单体的质量。

必要的话，加入氢气用作摩尔质量调节剂和/或提高活性。

负载型催化剂体系可以直接用于聚合。但也可以先除去溶剂，然后再悬浮催化剂体系用于聚合。这种活化方法的优点是提供了这样一种可选方式，即仅在反应器中才形成聚合-活性催化剂体系。从而避免在加入空气敏感催化剂时发生部分分解。

另外，根据本发明，还可以加入诸如抗静电剂之类的添加剂用于例如改善聚合物的颗粒形态学。

一般来讲，适用于聚合反应的所有抗静电剂都可以使用。其实例有 Medialan 酸的钙盐与 N-硬脂基氨基甲酸铬盐的混合物（如 DE-A-3,543,360 中所述）。其他适宜的抗静电剂例如为碱金属或碱土金属的 C₁₂-至 C₂₂-脂肪酸皂，磺酸酯盐，聚乙二醇与脂肪酸形成的酯，聚氧乙烯烷基醚等。有关这些抗静电剂的概述见 EP-A-0,107,127。

还可以使用 Medialan 酸的金属盐、氨基甲酸的金属盐和多胺的混合物作为抗静电剂（见 EP-A-0,636,636 所述）。

同样还可以使用一些市售产品，如 DuPont 的 Stadis[®] 450（即甲苯、异丙醇、十二烷基苯磺酸、多胺、1-癸烯和 SO₂ 的共聚物以及 1-癸烯的混合物），或 Shell 的 ASA[®]-3 和 ICI 的 ARU5R[®] 163。

抗静电剂优选以溶液形式使用；在使用 Stadis[®]450 的优选情形下，优选使用 1-50%重量，更优选 5-25%重量的这种溶液，以所用负载型催化剂的质量（载体加上共价固着的形成金属茂铪的化合物以及一种或多种金属茂化合物（例如式(IV)的化合物））为基准。不过依据所用抗静电剂的类型，抗静电剂的需要量可以在很宽范围内变动。

采用本发明催化剂体系制备的聚合物呈现出均匀的颗粒形态学，并且不含细粉。使用本发明的催化剂体系不会在聚合反应中产生沉积物或饼状物。

按照本发明方法制备的聚合物特别适用于生产具有良好拉伸强度的硬质刚性成形物，例如纤维制品、丝、注塑制件、膜制品、片材或大型空心体（例如管制品）。

本发明催化剂体系的制备（在上面已经一般性地描述）可以采用分别基于物理吸着于载体上或与载体共价键合的两种不同方法进行。

在这两种方法中采用的步骤顺序描述如下：

方法 1 (物理吸着)：

在步骤 1 中，无机载体 (C) 与式 (V) 金属化合物反应。式 (V) 的金属化合物优选以溶液形式加到载体的悬浮液中。可以使用的溶剂或悬浮液介质见 B 中所述。式 (V) 金属化合物的量可以在宽范围内变化；其最少量取决于载体上的羟基基团数量。温度、反应温度和压力本身并不重要；优选的温度与反应时间见方法 2 所述。业已发现，在载体预处理后通过用例如烃如戊烷、己烷、乙基苯或庚烷洗涤除去过量的式 (V) 化合物和干燥所述载体是合适的。

然后在步骤 2 中将这种物质与式 (IV) 的金属茂配合物和一种或多种本发明的化合物 (优选包括式 III 的化合物) 反应。也可以使用各种金属茂配合物的混合物。

金属茂配合物与本发明化合物反应的条件本身并不重要；反应优选在溶液中，特别是在作为溶剂的烃 (优选芳烃如甲苯) 中进行。

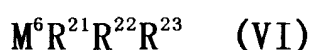
以无机载体材料的重量为基准，金属茂配合物的量特别适宜为 0.1 -10% 重量。用于这一反应的条件同样并不重要。现已发现特别有利的温度为 20 - 80℃，反应时间为 0.1 -20 小时。

在进一步的步骤 3 中，使步骤 2 得到的物质与式 (V) 的金属化合物反应。这种活化反应可以在任何时刻进行，即在步骤 2 所得物质加入到反应器之前、之中或之后进行。活化优选在步骤 2 所得物质加入到反应器中之后进行。

特别是，当本发明的化学产物 (尤其是包括式 (III) 化合物的那些) 在烯烃聚合反应中用作助催化剂时，它们显示出高的活性。另外，它们还可以长时间储存；它们不会自燃，而且易于溶解。

方法 2 (与载体共价键合)

本发明的催化剂体系可进一步包括式 (VI) 的路易斯碱：



其中：

M^6 为元素周期表中第 V 主族的元素，

R^{21} , R^{22} , R^{23} 相同或不同，各自为氢原子或 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤代烷基、 C_6-C_{40} -芳基、 C_6-C_{40} -卤代芳基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -芳烷基基团，其中两个或所有三个基团 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 可以通过 C_2-C_{20} 碳单元相互连接，其中至少一个基团 R^{21} 、 R^{22} 或 R^{23} 不能为氢原子或线性烷基链。

优选这些式 (VI) 路易斯碱，其中 R^{21} , R^{22} , R^{23} 相同或不同，各自为氢原子或 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤代烷基、 C_6-C_{40} -芳基、 C_6-C_{40} -卤代芳基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -芳烷基基团，其中两个或所有三个基团 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 可以通过 C_2-C_{20} 碳单元相互连接，并且至少一个基团 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 为含 2-20 个碳原子的基团或芳基，它们各自可以是取代的和/或含有选自 P、O、S、N 的杂原子。优选至少一个基团 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 为烷基芳基，特别是苄基型基团。

M^6 优选氮。

式 (VI) 路易斯碱的非限制性实例为：

N,N-二甲基环己胺, N,N-二乙基环己胺,
 N,N-二甲基异丙胺, N,N-二乙基苄胺,
 N,N-二甲基-对甲苯胺, N,N-二乙基-对甲苯胺,
 N,N-二甲基苄胺, N,N-二乙基异丙胺,
 N,N-二异丙基甲胺, N,N-二异丙基乙胺,
 N,N-二甲基环戊胺, N,N-二甲基环庚烯基胺,
 N,N-二甲基环辛胺, N,N-二甲基壬胺 (nonanoylamin),
 N,N-二乙基环戊胺, N,N-二乙基环庚烯基胺,
 N,N-二乙基环辛胺, N,N-二乙基壬胺;

N-苄基二甲胺, N-苄基二乙胺, N-苄基丁胺,
 N-苄基叔丁胺, N'-苄基-N,N-二甲基乙二胺,
 N-苄基乙二胺, N-苄基异丙胺,
 N-苄基甲胺, N-苄基乙胺,

N-苄基-1-苯乙胺, N-苄基-2-苯基乙胺, 或
N-苄基哌嗪;

N,N-二甲基异丙胺, N,N-二甲基-2-丁胺,
N,N-二甲基异丁胺, N,N-二甲基-2-戊基胺,
N,N-二甲基-3-戊基胺, N,N-二甲基-2-甲基丁胺,
N,N-二甲基-3-甲基丁胺, N,N-二甲基环戊胺,
N,N-二甲基-2-己胺, N,N-二甲基-3-己胺,
N,N-二甲基-2-甲基戊胺,
N,N-二甲基-3-甲基戊胺,
N,N-二甲基-4-甲基戊胺, N,N-二甲基-2-乙基丁胺,
N,N-二甲基环己胺, N,N-二甲基-2-庚胺,
N,N-二甲基-3-庚胺, N,N-二甲基-4-庚胺,
N,N-二甲基-2-甲基己胺, N,N-二甲基-3-甲基己胺,
N,N-二甲基-4-甲基己胺, N,N-二甲基-5-甲基己胺,
N,N-二甲基-2-乙基戊胺, N,N-二甲基-3-乙基戊胺,
N,N-二甲基-2-丙基丁胺, N,N-二甲基环庚胺,
N,N-二甲基甲基环己基胺, N,N-二甲基苄胺,
N,N-二甲基-2-辛基胺, N,N-二甲基-3-辛胺;

N,N-二甲基-4-辛基胺, N,N-二甲基-2-甲基庚基胺,
N,N-二甲基-3-甲基庚胺,
N,N-二甲基-4-甲基庚胺,
N,N-二甲基-5-甲基庚胺,
N,N-二甲基-6-甲基庚胺, N,N-二甲基-2-乙基己胺,
N,N-二甲基-3-乙基己胺, N,N-二甲基-4-乙基己胺,
N,N-二甲基-2-丙基戊胺, N,N-二甲基环辛胺,
N,N-二甲基二甲基环己胺, N,N-二乙基异丙胺,
N,N-二乙基-2-丁胺, N,N-二乙基异丁胺,

N,N-二乙基-2-戊胺, N,N-二乙基-3-戊胺,
N,N-二乙基-2-甲基丁胺, N,N-二乙基-3-甲基丁胺,
N,N-二乙基环戊胺, N,N-二乙基-2-己胺,
N,N-二乙基-3-己胺, N,N-二乙基-2-甲基戊胺,
N,N-二乙基-3-甲基戊胺, N,N-二乙基-4-甲基戊胺,
N,N-二乙基-2-乙基丁胺, N,N-二乙基环己胺,
N,N-二乙基-2-庚胺, N,N-二乙基-3-庚胺,
N,N-二乙基-4-庚胺, N,N-二乙基-2-甲基己胺,
N,N-二乙基-3-甲基己胺, N,N-二乙基-4-甲基己胺,
N,N-二乙基-5-甲基己胺, N,N-二乙基-2-乙基戊胺,
N,N-二乙基-3-乙基戊胺, N,N-二乙基-2-丙基丁胺,
N,N-二乙基环庚胺, N,N-二乙基甲基环己胺,
N,N-二乙基苈胺, N,N-二乙基-2-辛胺,
N,N-二乙基-3-辛胺, N,N-二乙基-4-辛胺,
N,N-二乙基-2-甲基庚胺, N,N-二乙基-3-甲基庚胺,
N,N-二乙基-4-甲基庚胺, N,N-二乙基-5-甲基庚胺,
N,N-二乙基-6-甲基庚胺, N,N-二乙基-2-乙基己胺,
N,N-二乙基-3-乙基己胺, N,N-二乙基-4-乙基己胺,
N,N-二乙基-2-丙基戊胺, N,N-二乙基环辛胺,
N,N-二乙基二甲基环己胺,
N-甲基-N-乙基-异丙胺, N-甲基-N-乙基-2-丁胺,
N-甲基-N-乙基异丁胺, N-甲基-N-乙基-2-戊胺,
N-甲基-N-乙基-3-戊胺,
N-甲基-N-乙基-2-甲基丁胺,
N-甲基-N-乙基-3-甲基丁胺,
N-甲基-N-乙基环戊胺, N-甲基-N-乙基-2-己胺,
N-甲基-N-乙基-3-己胺,
N-甲基-N-乙基-2-甲基戊胺,
N-甲基-N-乙基-3-甲基戊胺,

N-甲基-N-乙基-4-甲基戊胺,
N-甲基-N-乙基-2-乙基丁胺,
N-甲基-N-乙基环己胺, N-甲基-N-乙基-2-庚胺,
N-甲基-N-乙基-3-庚胺;

N-甲基-N-乙基-4-庚胺,
N-甲基-N-乙基-2-甲基己胺;

N-甲基-N-乙基-3-甲基己胺,
N-甲基-N-乙基-4-甲基己胺,
N-甲基-N-乙基-5-甲基己胺,
N-甲基-N-乙基-2-乙基戊胺,
N-甲基-N-乙基-3-乙基戊胺,
N-甲基-N-乙基-2-丙基丁胺,
N-甲基-N-乙基环庚胺,
N-甲基-N-乙基甲基环己胺,
N-甲基-N-乙基苜胺, N-甲基-N-乙基-2-辛胺,
N-甲基-N-乙基-3-辛胺, N-甲基-N-乙基-4-辛胺,
N-甲基-N-乙基-2-甲基庚胺,
N-甲基-N-乙基-3-甲基庚胺,
N-甲基-N-乙基-4-甲基庚胺,
N-甲基-N-乙基-5-甲基庚胺,
N-甲基-N-乙基-6-甲基庚胺,
N-甲基-N-乙基-2-乙基己胺,
N-甲基-N-乙基-3-乙基己胺,
N-甲基-N-乙基-4-乙基己胺,
N-甲基-N-乙基-2-丙基戊胺,
N-甲基-N-乙基环辛胺,
N-甲基-N-乙基二甲基环己胺,

N-甲基二异丙胺, N-甲基双(2-丁基)胺,
N-甲基双(异丁基)胺, N-甲基双(2-戊基)胺,
N-甲基双(3-戊基)胺, N-甲基双(2-甲基丁基)胺,
N-甲基双(3-甲基丁基)胺, N-甲基二环戊基胺,
N-甲基双(2-己基)胺, N-甲基双(3-己基)胺,
N-甲基双(2-甲基戊基)胺,
N-甲基双(3-甲基戊基)胺,
N-甲基双(4-甲基戊基)胺, N-甲基双(2-乙基丁基)胺,
N-甲基二环己基胺, N-甲基双(2-庚基)胺,
N-甲基双(3-庚基)胺, N-甲基双(4-庚基)胺,
N-甲基双(2-甲基己基)胺, N-甲基双(3-甲基己基)胺,
N-甲基双(4-甲基己基)胺, N-甲基双(5-甲基己基)胺,
N-甲基双(2-乙基戊基)胺, N-甲基双(3-乙基戊基)胺,
N-甲基双(2-丙基丁基)胺, N-甲基双(环庚基)胺,
N-甲基双(甲基环己基)胺, N-甲基二苈基胺,
N-甲基双(2-辛基)胺, N-甲基双(3-辛基)胺,
N-甲基双(4-辛基)胺, N-甲基双(2-甲基庚基)胺,
N-甲基双(3-甲基庚基)胺,
N-甲基双(4-甲基庚基)胺,
N-甲基双(5-甲基庚基)胺,
N-甲基双(6-甲基庚基)胺, N-甲基双(2-乙基己基)胺,
N-甲基双(3-乙基己基)胺, N-甲基双(4-乙基己基)胺,
N-甲基双(2-丙基戊基)胺, N-甲基双(环辛基)胺,
N-甲基双(二甲基环己基)胺, N-乙基二异丙基胺,
N-乙基双(2-丁基)胺, N-乙基双(异丁基)胺,
N-乙基双(2-戊基)胺, N-乙基双(3-戊基)胺,
N-乙基双(2-甲基丁基)胺, N-乙基双(3-甲基丁基)胺,
N-乙基二环戊基胺, N-乙基双(2-己基)胺,
N-乙基双(3-己基)胺, N-乙基双(2-甲基戊基)胺,

N-乙基双(3-甲基戊基)胺, N-乙基双(4-甲基戊基)胺,
N-乙基双(2-乙基丁基)胺, N-乙基二环己基胺,
N-乙基双(2-庚基)胺, N-乙基双(3-庚基)胺,
N-乙基双(4-庚基)胺, N-乙基双(2-甲基己基)胺,
N-乙基双(3-甲基己基)胺, N-乙基双(4-甲基己基)胺,
N-乙基双(5-甲基己基)胺, N-乙基双(2-乙基戊基)胺,
N-乙基双(3-乙基戊基)胺, N-乙基双(2-丙基丁基)胺,
N-乙基双(环庚基)胺, N-乙基双(甲基环己基)胺,
N-乙基二(苜基)胺, N-乙基双(2-辛基)胺,
N-乙基双(3-辛基)胺, N-乙基双(4-辛基)胺,
N-乙基双(2-甲基庚基)胺, N-乙基双(3-甲基庚基)胺,
N-乙基双(4-甲基庚基)胺, N-乙基双(5-甲基庚基)胺,
N-乙基双(6-甲基庚基)胺, N-乙基双(2-乙基己基)胺,
N-乙基双(3-乙基己基)胺, N-乙基双(4-乙基己基)胺,
N-乙基双(2-丙基戊基)胺, N-乙基双(环辛基)胺,
N-乙基双(二甲基环己基)胺。

在方法2的步骤1中,无机载体材料(C)与式(VI)的路易斯碱反应。式(VI)的路易斯碱优选以溶液形式加到载体悬浮液中。适宜的可以使用的溶剂或悬浮液介质尤为烃类,优选芳烃如甲苯。式(VI)路易斯碱的量可以在宽范围内变化;其最少量取决于载体上的羟基基团数量。我们还发现,在载体预处理后可以将潮湿载体材料用于步骤2中。

然后在步骤2中将这种物质与一种或多种本发明的化合物(优选包括式(III)的化合物)反应。业已发现,在步骤2之后通过用例如烃类如戊烷、己烷、乙基苯或庚烷洗涤除去过量的式(VI)的路易斯碱和干燥载体是合适的。

将按此方式制得的共价负载型助催化剂在步骤3中与包括式(IV)有机金属化合物和式(V)烷基铝的反应混合物接触。优选反应在溶液中,尤其是在作为溶剂的烃(优选芳烃如甲苯)中进行。

以无机载体材料的重量为基准,金属茂配合物的量特别适宜为 0.1-10%重量。

用于步骤 1-3 的反应条件并不重要,现已发现特别适宜的温度为 20-150℃,反应时间为 0.1-20 小时。

过滤按此方式制备的催化剂物质,如果需要用烃如戊烷、己烷、乙基苯或庚烷加以洗涤,并干燥至恒重。

下列实施例用于更详细说明本发明。在这些实施例中,化合物的制备与处理是在无空气与水分存在的情形下在氩气氛围中进行(Schlenk 技术)。所有所需溶剂在使用前都通过在适宜的干燥剂存在下沸腾数小时、随后在氩气氛下蒸馏而加以干燥。为了表征化合物,从各种反应混合物中取出样品,在油泵真空下干燥。

实施例

A) 适用作助催化剂的根据本发明的化学产物的制备与比较用的助催化剂的制备/描述

实施例 1: 助催化剂(1)

将 5.0 ml 三甲基铝(2M Exxol 溶液(Exxol 即得自 Exxon 的烃混合物); 5.4 mmol)和 100ml 甲苯一同放入反应釜内。向此溶液中加入 3.65g (5.4 mmol) 4,4'-二羟基八氟联苯一水合物。60℃搅拌反应溶液 1 小时。得到的化学产物 1 随后无需纯化而直接负载到载体上。

实施例 2: 助催化剂(2)

将 8.0 ml 三乙基铝(2M Exxol 溶液; 5.4 mmol)和 100ml 甲苯一同放入反应釜内。向此溶液中加入 3.65g (5.4 mmol) 4,4'-二羟基八氟联苯一水合物。60℃搅拌反应溶液 1 小时。得到的化学产物 2 随后无需纯化而直接负载到载体上。

实施例 3: 助催化剂(3)

将 7.7 ml 三异丁基铝 (2M Varsol 甲苯溶液 (Varsol 即得自 Exxon 的烃混合物); 5.4 mmol) 和 100ml 甲苯一起放入反应釜内。向此溶液中加入 3.65g (5.4 mmol) 4,4'-二羟基八氟联苯一水合物。60℃ 搅拌反应溶液 1 小时。所得化学产物 3 随后无需纯化而直接负载到载体上。

比较例 1: 助催化剂 (4)

30% 浓度的甲基铝氧烷甲苯溶液 (Albemarle 公司, Baton Rouge, Louisiana, USA)

比较例 2: 助催化剂 (5) (非现有技术)

室温下, 将 10ml 三甲基铝 (TMA) 的甲苯溶液 (2 mol/l) 逐滴加到 20 mmol 二羟基八氟联苯的悬浮液中。随后室温搅拌混合物 3 小时。作为反应产物, 得到 1:1 的 TMA 与二羟基八氟联苯的缩合物。

B) 负载型助催化剂的制备

在反应釜内加入 14.0g SiO₂ (XPO 2107, 得自 Grace, 用前在氩气流中于 600℃ 干燥) 以及 20 ml 甲苯, 逐滴加入 2.6 ml N,N-二甲基苯胺 (20.80 mmol), 室温搅拌混合物 2 小时。随后在 0℃ 下加入 20.80 mmol 相应的助催化剂 1-3 (在每种情况下均溶解在 40 ml 甲苯中)。温热悬浮液到室温, 在这一温度下搅拌 2 小时。过滤产生的淡蓝色悬浮液, 残留物先用 50 ml 甲苯洗涤, 随后每次再用 100 ml 正戊烷洗涤三次。残留物然后在油泵真空下干燥。称重如此得到的负载型助催化剂。

C) 催化剂体系的制备

本发明的催化剂体系

将 0.30 ml 三甲基铝 (20% 浓度 Exxol 溶液, 700 μmol) 加到 50mg (80 μmol) 二甲基硅烷亚基双 (2-甲基-4-苯基茚基) 二氯化锆在 50ml 甲苯中的溶液内, 室温下搅拌所形成的溶液 1.5 小时。随后按照每次少

量的方式加入 1920 $\mu\text{mol/g}$ $[\text{SiO}_2]$ 上面 B 制备的负载型助催化剂 1-3。室温下搅拌溶液 60 分钟。尔后在油泵真空下除去溶剂，从而在每种情形下都得到亮红色自由流动粉末。

比较:

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆/MAO 体系

将 0.30 ml 三甲基铝(20%浓度 Exxol 溶液, 700 μmol)加到 50mg (80 μmol)二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆在 50ml 甲苯中的溶液内, 室温下搅拌所形成的溶液 1.5 小时。随后加入 1920 $\mu\text{mol/g}$ $[\text{SiO}_2]$ 如上面 B 所述的 30%浓度甲基铝氧烷甲苯溶液 (Albemarle 公司, Baton Rouge, Louisiana, USA)作为助催化剂。室温下搅拌溶液 60 分钟, 然后在油泵真空下除去溶剂, 得到亮红色自由流动粉末。

比较:

二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆/二羟基八氟联苯

将 0.30 ml 三甲基铝(20%浓度 Exxol 溶液, 700 μmol)加到 50mg (80 μmol)二甲基硅烷亚基双(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆在 50ml 甲苯中的溶液内, 室温下搅拌所形成的溶液 1.5 小时。随后加入 1920 $\mu\text{mol/g}$ $[\text{SiO}_2]$ 助催化剂(5)。室温搅拌溶液 60 分钟, 然后在油泵真空下除去溶剂, 得到亮红色自由流动粉末。

D) 聚合

为了加入到聚合体系中, 将适当量 B 中制备的负载型催化剂体系(16 μmol 金属茂)再悬浮到 30 ml Exxol 中。与此同时, 将 16 dm^3 干燥反应器先后用氮气、丙烯冲洗, 并加料 10 dm^3 液态丙烯。然后向反应器中加入 0.5 cm^3 20%浓度三异丁基铝的 Varsol 溶液(加入前用 30 cm^3 Exxol 稀释), 在 30 $^\circ\text{C}$ 搅拌混合物 15 分钟。随后向反应器中加入催化

剂悬浮液。反应混合物然后加热到 60℃ 的聚合反应温度(4℃/min)，通过冷却在 60℃ 下维持聚合体系 1 小时。通过放空剩余丙烯终止聚合。在真空烘箱中干燥得到的聚合物。反应器显示其内壁或搅拌器上无沉积现象。聚合结果概述于下表中。这些结果证明使用本发明的化学产物作为助催化剂时具有更高的聚合活性。

使用编号的助催化剂制备的负载型催化剂体系	1	2	3	4	5
金属茂的量[mg]	50	50	50	50	50
金属茂 (μmol)	80	80	80	80	80
助催化剂 (μmol)	1920	1920	1920	1920	1920
得到的催化剂体系重量[mg]	1000	1000	1000	1000	1000
聚合用催化剂体系重量 [mg] [16 μmol 金属茂]	200	200	200	200	200
时间 (min)	60	60	60	60	60
PP (kg)	0.62	0.78	0.58	0.41	0.18

作为助催化剂合适的化学产物，其制备方法及其在制备聚烯烃用催化剂体系中的应用。