



(10) 授权公告号 CN 114127130 B

(45) 授权公告日 2025. 05. 02

(21) 申请号 202080050318.4

(22) 申请日 2020.05.20

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114127130 A

(43) 申请公布日 2022.03.01

(30) 优先权数据  
19177307.6 2019.05.29 EP  
19177308.4 2019.05.29 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2022.01.10

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2020/064197 2020.05.20

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02020/239603 EN 2020.12.03

(73) 专利权人 博里利斯股份公司  
地址 奥地利维也纳

(72) 发明人 A·列兹尼琴科 V·维库嫩  
L·雷斯科尼

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283  
专利代理师 徐婕超

(51) Int.Cl.  
C08F 110/06 (2006.01)  
C08F 4/649 (2006.01)  
C08F 4/6592 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 1805980 A, 2006.07.19  
CN 1444593 A, 2003.09.24  
US 2004254310 A1, 2004.12.16  
WO 2018091684 A1, 2018.05.24

审查员 李静敏

权利要求书7页 说明书41页

(54) 发明名称  
催化剂体系的改进制备

(57) 摘要  
二氧化硅负载型催化剂体系的改进制备方法,所述催化剂体系包含特定类别的茂金属配合物与含硼助催化剂和铝氧烷助催化剂的组合;以及所述新的改进的催化剂体系的用途。

1. 一种制备负载型催化剂体系的方法,其中所述催化剂体系包含

(i) 茂金属配合物;

(ii) 包含含硼助催化剂和甲基铝氧烷助催化剂的助催化剂体系;和

(iii) 多孔二氧化硅载体,

其中所述方法包括以下步骤

a) 使所述多孔二氧化硅载体与甲基铝氧烷助催化剂在烃类溶剂中反应,获得甲基铝氧烷助催化剂处理的载体;

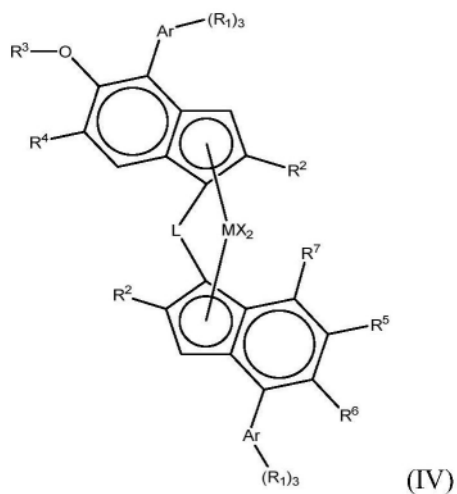
b) 使茂金属配合物与甲基铝氧烷助催化剂在烃类溶剂中反应,其中在步骤a)中添加的甲基铝氧烷助催化剂的量为甲基铝氧烷助催化剂总量的75.0wt%至97.0wt%,并且在步骤b)中添加的甲基铝氧烷助催化剂的量为甲基铝氧烷助催化剂总量的3.0wt%至25.0wt%;

c) 将所述含硼助催化剂添加至在步骤b)中获得的溶液,以获得茂金属配合物、含硼助催化剂和甲基铝氧烷助催化剂的溶液,其中以使进料量的硼/M摩尔比达到0.1:1至10:1范围的量添加所述含硼助催化剂;

d) 将在步骤c)中获得的溶液添加至在步骤a)中获得的甲基铝氧烷助催化剂处理的载体;并且任选地

e) 干燥如此获得的负载型催化剂体系;

其中所述茂金属配合物具有式(IV):



其中

每个X独立地是σ供体配体,

M是Zr或Hf;

L是基于碳、硅或锆的二价桥,其中一个或两个主链原子连接所述配体;

每个Ar是具有3个至20个碳原子的芳基或杂芳基;

每个R<sup>1</sup>独立地相同或不同,并且是氢、直链或支链C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基、C<sub>7-20</sub>-芳烷基、C<sub>7-20</sub>-烷芳基或C<sub>6-20</sub>-芳基或OY基团,其中Y是C<sub>1-10</sub>-烃基,并且任选地,两个相邻的R<sup>1</sup>基团是包括与它们键合的苯基碳的环的一部分,

每个R<sup>2</sup>独立地相同或不同,并且是CHR<sup>8</sup>-R<sup>8</sup>基团,其中R<sup>8</sup>是H或直链或支链C<sub>1-6</sub>-烷基、C<sub>3-8</sub>-环烷基、C<sub>6-10</sub>-芳基或任选地被一个至三个R<sup>11</sup>基团取代的具有3个至20个碳原子的杂芳

基,并且 $R^8$ 是H或 $C_{1-6}$ -烷基;

$R^3$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{7-20}$ -芳烷基、 $C_{7-20}$ -烷芳基或 $C_6-C_{20}$ -芳基;

$R^4$ 是 $C(R^9)_3$ 基团,其中 $R^9$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基;

$R^5$ 是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的脂肪族 $C_1-C_{20}$ -烷基;

$R^6$ 是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的脂肪族 $C_1-C_{20}$ -烷基;或者

$R^5$ 和 $R^6$ 一起形成任选地被 $n$ 个 $R^{10}$ 基团取代的5元饱和碳环, $n$ 为0至4;

每个 $R^{10}$ 相同或不同,并且是 $C_1-C_{20}$ -烷基,或任选地含有一个或多个属于元素周期表第14-16族的杂原子的 $C_1-C_{20}$ -烷基;

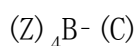
$R^7$ 是H或直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基或任选地被一个至三个 $R^{11}$ 基团取代的具有3个至20个碳原子的芳基或杂芳基;并且

每个 $R^{11}$ 独立地相同或不同,并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{7-20}$ -芳烷基、 $C_{7-20}$ -烷芳基或 $C_6-C_{20}$ -芳基或OY基团,其中Y是 $C_{1-10}$ -烷基;

其中所述含硼助催化剂是式(B)的任一者



其中Y独立地相同或不同,并且是氢原子、具有1个至20个碳原子的烷基、具有6个至15个碳原子的芳基、烷芳基、芳烷基、卤代烷基或卤代芳基,所述烷芳基、芳烷基、卤代烷基或卤代芳基各自具有在烷基中的1个至10个碳原子和在芳基中的6-20个碳原子或氟、氯、溴或碘或含有式(C)阴离子的硼酸盐:



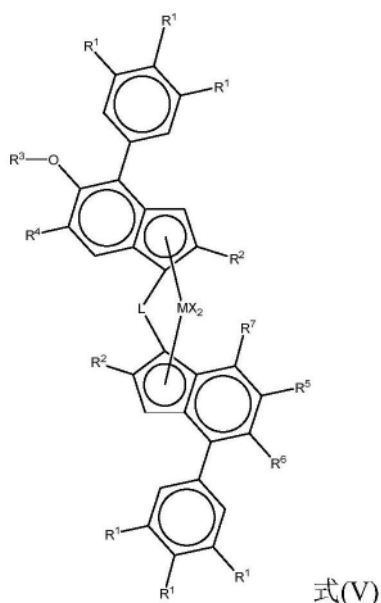
其中Z是任选地取代的苯基衍生物,所述取代基是卤代- $C_{1-6}$ -烷基或卤代基,以及作为抗衡离子的质子化胺或苯胺衍生物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其满足以下条件中的一种或两种:

(1) 每个Ar是苯环或5元或6元杂芳基环; (2)  $R^7$ 中,所述3个至20个碳原子的芳基或杂芳基为苯环或5元或6元杂芳基环。

3. 一种制备负载型催化剂体系的方法,所述催化剂体系包含

(i) 茂金属配合物,其具有式(V):



其中

M是Zr或Hf

每个X独立地是 $\sigma$ 供体配体,

L是选自 $-R'_2C-$ 、 $-R'_2C-CR'_2-$ 、 $-R'_2Si-$ 、 $-R'_2Si-SiR'_2-$ 、 $-R'_2Ge-$ 的二价桥,其中每个R'独立地是氢原子或任选地含有一个或多个周期表第14-16族的杂原子或氟原子的 $C_1-C_{20}$ -烃基,或者,任选地两个R'基团一起形成环,

每个 $R^1$ 独立地相同或不同,并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{7-20}$ -芳烷基、 $C_{7-20}$ -烷芳基或 $C_{6-20}$ -芳基或OY基团,其中Y是 $C_{1-10}$ -烃基,并且任选地,两个相邻的 $R^1$ 基团是包括与它们键合的苯基碳的环的一部分,

每个 $R^2$ 独立地相同或不同,并且是 $CH_2-R^8$ 基团,其中 $R^8$ 是H或直链或支链 $C_1-6$ -烷基、 $C_{3-8}$ -环烷基、 $C_{6-10}$ -芳基,

$R^3$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{7-20}$ -芳烷基、 $C_{7-20}$ -烷芳基或 $C_6-C_{20}$ -芳基,

$R^4$ 是 $C(R^9)_3$ 基团,其中 $R^9$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基,

$R^5$ 是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的脂肪族 $C_1-C_{20}$ -烃基;

$R^6$ 是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的脂肪族 $C_1-C_{20}$ -烃基;或者

$R^5$ 和 $R^6$ 作为任选地被n个 $R^{10}$ 基团取代的与茚基稠合的5元环的一部分而连接,n为0至4;

每个 $R^{10}$ 相同或不同,并且是 $C_1-C_{20}$ -烃基,或任选地含有一个或多个属于元素周期表第14-16族的杂原子的 $C_1-C_{20}$ -烃基;

$R^7$ 是H或直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基或任选地被一个至三个 $R^{11}$ 基团取代的具有6个至20个碳原子的芳基或杂芳基,

每个 $R^{11}$ 独立地相同或不同,并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{7-20}$ -芳烷基、 $C_{7-20}$ -烷芳基或 $C_{6-20}$ -芳基或OY基团,其中Y是 $C_{1-10}$ -烃基,

(ii) 包含含硼助催化剂和甲基铝氧烷助催化剂的助催化剂体系,和

(iii) 二氧化硅载体,

其中所述方法包括以下步骤

a) 使所述二氧化硅载体与甲基铝氧烷助催化剂在烃类溶剂中反应, 获得甲基铝氧烷助催化剂处理的载体;

b) 使具有式 (V) 的茂金属配合物与甲基铝氧烷助催化剂在烃类溶剂中反应, 其中在步骤 a) 中添加的甲基铝氧烷助催化剂的量为甲基铝氧烷助催化剂总量的 75.0wt% 至 97.0wt%, 并且在步骤 b) 中添加的甲基铝氧烷助催化剂的量为甲基铝氧烷助催化剂总量的 3.0wt% 至 25.0wt%;

c) 将所述含硼助催化剂添加至在步骤 b) 中获得的溶液, 以获得具有式 (V) 的茂金属配合物、含硼助催化剂和甲基铝氧烷助催化剂的溶液, 其中以使进料量的硼/M 摩尔比达到 0.1:1 至 10.0:1 范围的量添加所述含硼助催化剂;

d) 将在步骤 c) 中获得的溶液添加至在步骤 a) 中获得的甲基铝氧烷助催化剂处理的载体; 并且

e) 干燥如此获得的负载型催化剂体系;

其中所述含硼助催化剂是式 (B) 的任一者

$\text{BY}_3$  (B)

其中 Y 独立地相同或不同, 并且是氢原子、具有 1 个至 20 个碳原子的烷基、具有 6 个至 15 个碳原子的芳基、烷芳基、芳烷基、卤代烷基或卤代芳基, 所述烷芳基、芳烷基、卤代烷基或卤代芳基各自具有在烷基中的 1 个至 10 个碳原子和在芳基中的 6-20 个碳原子或氟、氯、溴或碘或含有式 (C) 阴离子的硼酸盐:

$(\text{Z})_4\text{B}^-$  (C)

其中 Z 是取代的苯基衍生物, 所述取代基是卤代- $\text{C}_{1-6}$ -烷基或卤代基, 以及作为抗衡离子的质子化胺或苯胺衍生物。

4. 根据权利要求 3 所述的方法, 其中在茂金属配合物 (i) 的式 (V) 中, 每个 X 相同或不同;

L 是  $-\text{R}'_2\text{Si}-$ 、亚乙基或亚甲基, 其中在式  $-\text{R}'_2\text{Si}-$  中, 每个  $\text{R}'$  独立地是  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -烷基;

每个  $\text{R}^1$  独立地相同或不同, 并且是氢, 或直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -烷基;

两个  $\text{R}^2$  相同并且是  $\text{CH}_2-\text{R}^8$  基团, 其中  $\text{R}^8$  是 H 或直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -烷基;

$\text{R}^3$  是直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -烷基或  $\text{C}_{6-20}$ -芳基;

$\text{R}^4$  是  $\text{C}(\text{R}^9)_3$  基团, 其中每个  $\text{R}^9$  相同或不同, 其中  $\text{R}^9$  是直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -烷基;

$\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  独立地相同或不同, 并且是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第 14-16 族的杂原子的脂肪族  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -烷基, 或者

$\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  作为任选地被 n 个  $\text{R}^{10}$  基团取代的与茚基稠合的 5 元环的一部分而连接, n 为 0 至 4, 其中每个  $\text{R}^{10}$  相同或不同, 并且是  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -烷基, 或任选地含有一个或多个属于元素周期表第 14-16 族的杂原子的  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -烷基;

$\text{R}^7$  是 H 或任选地被 1 个至 3 个  $\text{R}^{11}$  基团取代的具有 6 个至 10 个碳原子的芳基。

5. 根据权利要求 4 所述的方法, 其满足以下条件中的一种或多种:

(1) 每个 X 独立地是氢原子、卤素原子、直链或支链、环状或非环状  $\text{C}_{1-20}$ -烷基或-烷氧基、 $\text{C}_{6-20}$ -芳基、 $\text{C}_{7-20}$ -烷芳基或  $\text{C}_{7-20}$ -芳烷基; 任选地含有一个或多个周期表的第 14-16 族的杂原子;

(2)  $\text{R}^1$  中, 所述直链或支链  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -烷基为甲基或叔丁基;

(3) 两个 $R^2$ 相同并且是 $CH_2-R^8$ 基团,其中 $R^8$ 是H或直链或支链 $C_1-C_3$ -烷基;

(4)  $R^3$ 是直链 $C_1-C_4$ -烷基;

(5)  $R^9$ 相同并且是 $C_1-C_2$ -烷基;

(6) n为0或2;

(7)  $R^{10}$ 为直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基;

(8)  $R^7$ 是H或任选地被1个至3个 $R^{11}$ 基团取代的苯基,其中每个 $R^{11}$ 独立地相同或不同,并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基或 $C_{6-20}$ -芳基或OY基团,其中Y是 $C_{1-4}$ -烃基。

6. 根据权利要求5所述的方法,其满足以下条件中的一种或两种:

(1) 每个X独立地是氢原子、卤素原子、直链或支链 $C_{1-6}$ -烷基或 $C_{1-6}$ -烷氧基、苯基或苄基;

(2) n为0。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述茂金属(i)选自

外消旋-二甲基硅烷二基-双-[2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔-丁基茛-1-基]二氯化锆,

外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(4'-叔-丁基苯基)-茛-1-基][2-甲基-4-(4'叔-丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔-丁基茛-1-基]二氯化锆,

外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(4'叔-丁基苯基)-茛-1-基][2-甲基-4-苯基-5-甲氧基-6-叔-丁基茛-1-基]二氯化锆,

外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(3',5'-叔-丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-二环戊二烯并苯-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二甲基-苯基)-5-甲氧基-6-叔-丁基茛-1-基]二氯化锆,

外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4,8-双-(4'-叔-丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-二环戊二烯并苯-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二甲基-苯基)-5-甲氧基-6-叔-丁基茛-1-基]二氯化锆,

外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4,8-双-(3',5'-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-二环戊二烯并苯-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔-丁基茛-1-基]二氯化锆,

外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4,8-双-(3',5'-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-二环戊二烯并苯-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二叔-丁基-苯基)-5-甲氧基-6-叔-丁基茛-1-基]二氯化锆,

或它们的铈类似物。

8. 根据权利要求1所述的方法,其满足以下条件中的一种或两种:

(1) 所述含硼助催化剂是

三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐

N,N-二甲基苯胺鎓四(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;

(2) 所述含有式(C)阴离子的硼酸盐中的作为抗衡离子的质子化胺或苯胺衍生物为甲基铵、苯胺鎓、二甲基铵、二乙基铵、N-甲基苯胺鎓、二苯胺、N,N-二甲基苯胺鎓、三甲基铵、

三乙基铵、三正丁基铵、甲基二苯基胺、吡啶鎓、对-溴-N,N-二甲基苯胺鎓、对-硝基-N,N-二甲基苯胺鎓或三苯基碳鎓离子。

9. 根据权利要求8所述的方法, 其中所述含硼助催化剂是三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐。

10. 根据权利要求1所述的方法, 其中硼与所述配合物中的金属离子M的进料量的摩尔比在0.1:1至10:1mol/mol的范围, 并且/或者在所述甲基铝氧烷助催化剂中的铝与在所述配合物中的金属离子M的摩尔比在1:1至2000:1mol/mol的范围。

11. 根据权利要求10所述的方法, 其满足以下条件中的一种或两种:

(1) 硼与所述配合物中的金属离子M的进料量的摩尔比在0.3:1至7:1mol/mol的范围;

(2) 在所述甲基铝氧烷助催化剂中的铝与在所述配合物中的金属离子M的摩尔比在10:1至1000:1mol/mol的范围。

12. 根据权利要求11所述的方法, 其满足以下条件中的一种或两种:

(1) 硼与所述配合物中的金属离子M的进料量的摩尔比在0.3:1至5:1mol/mol的范围;

(2) 在所述甲基铝氧烷助催化剂中的铝与在所述配合物中的金属离子M的摩尔比在50:1至600:1mol/mol的范围。

13. 根据权利要求12所述的方法, 其中硼与所述配合物中的金属离子M的进料量的摩尔比在0.3:1至3:1mol/mol的范围。

14. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述载体的平均粒径为10 $\mu$ m至100 $\mu$ m。

15. 根据权利要求14所述的方法, 其中所述载体的平均粒径为15 $\mu$ m至80 $\mu$ m。

16. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述载体的平均孔径在10nm至100nm的范围, 孔体积为1mL/g至3mL/g。

17. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述催化剂体系含有每克二氧化硅载体5 $\mu$ mol至500 $\mu$ mol的锆或钪以及每克载体5mmol至10mmol的Al。

18. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述催化剂体系含有每克二氧化硅载体10 $\mu$ mol至100 $\mu$ mol的锆或钪以及每克载体5mmol至10mmol的Al。

19. 根据权利要求1所述的方法, 其中在步骤a) 中

首先将所述载体悬浮在适合的烃类溶剂中,

然后将甲基铝氧烷助催化剂, 添加至悬浮液, 其中所述甲基铝氧烷中的Al与载体的合成化学计量在3-12mmolAl/g SiO<sub>2</sub>的范围;

随后将载体/溶剂/甲基铝氧烷混合物加热至在80°C至120°C范围的温度,

其中使用甲苯作为烃类溶剂。

20. 根据权利要求19所述的方法, 其满足以下条件中的一种或多种:

(1) 所述载体在步骤a) 之前煅烧;

(2) 所述载体/溶剂/甲基铝氧烷混合物加热至在95°C至115°C范围。

21. 根据权利要求1所述的方法, 其中在步骤a) 中, 将所述甲基铝氧烷助催化剂处理的载体用甲苯洗涤一次或多次。

22. 根据权利要求21所述的方法,

在步骤a) 中, 将所述甲基铝氧烷助催化剂处理的载体在70°C至115°C范围的高温下用甲苯洗涤一次或多次, 并且任选地再用庚烷洗涤一次, 随后为干燥步骤;

或者,在步骤a)中,将所述甲基铝氧烷助催化剂处理的载体在80℃至110℃范围的高温下用甲苯洗涤一次或多次,并且任选地再用庚烷洗涤一次,随后为干燥步骤或者,在步骤a)中,将所述甲基铝氧烷助催化剂处理的载体在90℃至100℃范围的高温下用甲苯洗涤一次或多次,并且任选地再用庚烷洗涤一次,随后为干燥步骤。

23. 根据权利要求1所述的方法,其满足以下条件中的一种或两种:

(1) 在步骤a)中添加甲基铝氧烷助催化剂总量的77.0wt%至95.0wt%

(2) 在步骤b)中添加甲基铝氧烷助催化剂总量的5.0wt%至23.0wt%。

24. 根据权利要求23所述的方法,其满足以下条件中的一种或两种:

(1) 在步骤a)中添加甲基铝氧烷助催化剂总量的85.0wt%至92.0wt%;

(2) 在步骤b)中添加甲基铝氧烷助催化剂总量的8.0wt%至13.0wt%。

25. 根据权利要求1至24中任一项所述方法获得的催化剂体系。

26. 一种用一种或多种C3至C8 $\alpha$ 烯烃共聚单体制备聚乙烯均聚物或聚乙烯共聚物的方法,所述方法包括在根据权利要求25所述的催化剂体系存在下使乙烯和任选的一种或多种C3至C8 $\alpha$ 烯烃共聚单体聚合。

27. 一种用一种或多种C2至C8 $\alpha$ 烯烃共聚单体制备聚丙烯均聚物或聚丙烯共聚物的方法,所述方法包括在根据权利要求25所述的催化剂体系存在下使丙烯和任选的一种或多种C2至C8 $\alpha$ 烯烃共聚单体聚合。

28. 根据权利要求27所述的方法,其中所述聚丙烯是丙烯均聚物、丙烯无规共聚物或多相丙烯共聚物。

29. 根据权利要求28所述的方法,其中所述聚丙烯是丙烯均聚物。

30. 根据权利要求1至24中任一项所述方法获得的催化剂体系用于生产丙烯聚合物的用途。

31. 根据权利要求30所述的用途,其中所述丙烯聚合物为丙烯均聚物、丙烯无规共聚物或多相丙烯共聚物。

32. 根据权利要求31所述的用途,其中所述丙烯聚合物是丙烯均聚物。

## 催化剂体系的改进制备

[0001] 本发明涉及二氧化硅负载型催化剂体系的改进制备方法,所述催化剂体系包含特定类别的茂金属配合物与含硼助催化剂和铝氧烷助催化剂的组合。本发明还涉及所述新的、改进的催化剂体系的用途。

[0002] 茂金属催化剂已经用于制造聚烯烃很多年了。无数学术和专利出版物描述了这些催化剂在烯烃聚合中的用途。现在已在工业上使用茂金属,尤其是通常使用具有不同取代模式的基于环戊二烯基的催化剂体系来生产聚乙烯和聚丙烯。

[0003] 为了获得一些期望的聚合物特性,在丙烯聚合中使用茂金属催化剂。适合的茂金属催化剂应该具有高活性和高生产率。专利文献中已经描述了若干尝试。

[0004] WO 2002/040549公开了一种烯烃聚合催化剂,其包含茂金属化合物、负载型活化剂比如MAO、电离活化剂比如二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐和三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐和载体。

[0005] 美国专利公开申请号2006/0116490公开了一种用于烯烃聚合的茂金属催化剂,其包含载体和离子化合物比如铝氧烷和四(五氟苯基)硼酸盐作为助催化剂的组合,以及茂金属化合物。这些催化剂具有活性低的缺点。

[0006] 作为一种改进,EP2545084建议提供一种高活性的负载型茂金属催化剂,其中将具有被醇盐或芳基氧化物取代的配体的茂金属化合物掺入常规的负载型茂金属催化剂中,并将硼酸盐化合物作为第二助催化剂掺入,以表现出相当优越的催化剂活性。

[0007] 所述催化剂体系包含载体、层压在所述载体上的第一助催化剂(例如MAO)层、层压在所述第一助催化剂层上的第一茂金属化合物层;和层压在所述第一茂金属化合物层上的第二助催化剂层,其中所述第二助催化剂层是N,N-二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐。

[0008] 虽然与WO 2002/040549和US 2006/0116490中描述的催化剂相比,这种催化剂体系显示出改进的催化剂活性,可以生产具有高分子量、窄分子量分布的聚烯烃(特别是聚乙烯)并且在制备过程中防止结垢,但是从甚至更高的活性和生产率来看,对于催化剂行为仍有改进的余地。另外,从EP2545084来看,期望简化制备工艺,例如减少制备步骤的数量。

[0009] 因而,尤其是在丙烯和具有4个至8个C原子的 $\alpha$ -烯烃和/或乙烯之间共聚合形成丙烯共聚物的情况下,期望发现提供高活性和生产率的催化剂体系。在分子量聚丙烯聚合物尤其是均聚物的生产中,期望的催化剂也应该具有改进的性能。各种现有技术参考文献的目标是这些特征中的一个或多个。

[0010] WO 02/02576特别描述了外消旋- $\text{Me}_2\text{Si}[2\text{-Me-4-(3,5-Me}_2\text{Ph)Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 及其在制造高分子量和高熔点聚丙烯中的用途。

[0011] WO 02/02576的用MAO或硼酸盐活化的茂金属催化剂被携带在二氧化硅载体上。在60°C或70°C的聚合温度时,其给出 $T_m$ 介于156°C和159°C之间但是催化剂活性很差的iPP。

[0012] WO 2013/007650描述了包含在环之一的5-位的烷氧基的某些不对称催化剂,例如二甲基亚硅烷基( $\eta^5$ -6-叔-丁基-5-甲氧基-2-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)-( $\eta^5$ -6-叔-丁基-2-甲基-4-苯基-1H-茚-1-基)二氯化锆。所述催化剂是用特定的乳液/固化技术制备的,并且仅用MAO活化。

[0013] 尽管其性能良好,但基于这篇参考文献的催化剂在聚丙烯均聚物熔融温度、在低MFR下的生产率方面受到限制。另外,所述催化剂的整体生产率仍需提高。此外,期望所述催化剂体系的生产简化。根据WO 2013/007650,在可以使用催化剂体系之前,需要额外的预聚合步骤。

[0014] WO 2018/122134特别描述了配合物外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-二环戊二烯并苯-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔-丁基茛-1-基]二氯化锆,其仅用MAO活化并负载在二氧化硅上。

[0015] WO 2014/060540特别描述了配合物二甲基亚硅烷基(2-甲基-4-苯基-5-甲氧基-6-叔-丁基-茛基)(2-甲基-4-(4-叔-丁基-苯基)茛基)二氯化锆与MAO和硼酸盐助催化剂组合的用途。所述催化剂用如上所述的特殊的乳液/固化技术制备,所述技术包括在所述催化剂体系使用之前的离线预聚合步骤。另外,预聚合催化剂体系的活性相当低。

[0016] 虽然在茂金属催化剂领域已经做了大量的工作,但仍然存在一些问题,这些问题主要与所述催化剂的生产率或活性有关。另外,直接且具有成本效益的催化剂制备程序是期望的。

[0017] 本发明人已经确定了二氧化硅负载型催化剂体系的改进制备方法,所述催化剂体系的组成为特定类别的茂金属配合物与含硼助催化剂和铝氧烷助催化剂的组合,其生产高分子量丙烯聚合物如丙烯均聚物和丙烯无规共聚物中产生改进的聚合行为、更高的催化剂生产率、改进的性能,因此对于生产高分子量丙烯均聚物、丙烯无规共聚物,尤其是丙烯-乙烯无规共聚物,以及还有适当多相丙烯共聚物是理想的。与现有技术的催化剂体系相比,所述特定的催化剂体系提供了在丙烯聚合物设计中的更高灵活性/自由度。

[0018] 另外,与现有技术相比,新的制备程序更稳健,并且需要更少的步骤。

## 发明内容

[0019] 从一个方面来看,本发明提供了一种制备负载型催化剂体系的方法,其中所述催化剂体系包含

[0020] (i) 茂金属配合物;

[0021] (ii) 包含含硼助催化剂和铝氧烷助催化剂的助催化剂体系;和

[0022] (iii) 多孔无机载体,

[0023] 其中所述方法包括以下步骤

[0024] a) 使所述多孔无机载体与铝氧烷助催化剂在烃类溶剂中反应,获得铝氧烷助催化剂处理的载体;

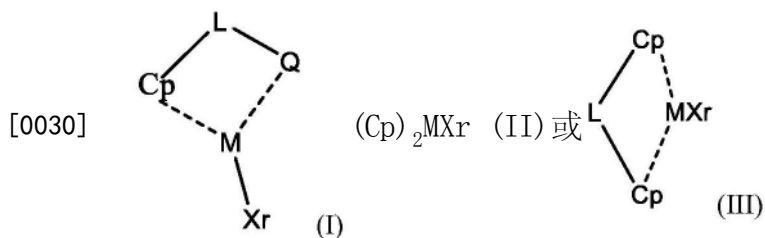
[0025] b) 使茂金属配合物与铝氧烷助催化剂在烃类溶剂中反应,其中在步骤a)中添加的铝氧烷助催化剂的量为铝氧烷助催化剂总量的75.0wt%至97.0wt%,并且在步骤b)中添加的铝氧烷助催化剂的量为铝氧烷助催化剂总量的3.0wt%至25.0wt%;

[0026] c) 将所述含硼助催化剂添加至在步骤b)中获得的溶液,以获得茂金属配合物、含硼助催化剂和铝氧烷助催化剂的溶液,其中以使进料量的硼/M摩尔比达到0.1:1至10:1范围的量添加所述含硼助催化剂;

[0027] d) 将在步骤c)中获得的溶液添加至在步骤a)中获得的铝氧烷助催化剂处理的载体并且任选地

[0028] e) 干燥如此获得的负载型催化剂体系。

[0029] 在一个实施方案中,所述茂金属配合物是任选地桥接的双环戊二烯基型茂金属配合物或限制几何形状的茂金属配合物。优选的茂金属配合物是具有式(I) - (III)的那些:



[0031] 其中每个X独立地是σ供体配体;

[0032] M是Ti、Zr、Hf、Y、Sc、La或镧系元素,优选Ti、Zr或Hf;

[0033] 每个Cp独立地是含未取代或取代的环戊二烯基的配体或含未取代或取代的稠合环戊二烯基的配体;

[0034] Q是-O或-NW或-PW;

[0035] W是有机基团或H;

[0036] L是基于碳、硅或锗的桥,其中一个至四个主链原子连接所述配体;并且

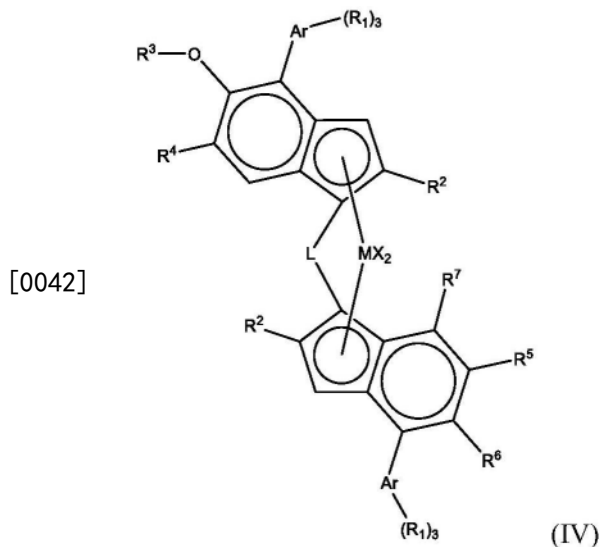
[0037] r是整数,使得满足所述金属的氧化态。

[0038] 任何Cp配体优选地是取代或未取代的环戊二烯基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的二环戊二烯并苯基配体或取代或未取代的茚基配体。

[0039] L优选地是基于碳、硅或锗的二价桥,其中一个或两个主链原子连接所述配体。

[0040] 从另一方面来看,本发明提供了一种制备负载型催化剂体系的方法,其中所述催化剂体系包含

[0041] (i) 茂金属配合物,其具有式(IV):



[0043] 其中

[0044] 每个X独立地是σ供体配体,

[0045] M是Zr或Hf;

[0046] L是基于碳、硅或锗的二价桥,其中一个或两个主链原子连接所述配体;

[0047] 每个Ar是具有3个至20个碳原子的芳基或杂芳基,例如苯基环或5元或6元杂芳基

环;

[0048] 每个 $R^1$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{7-20}$ -芳烷基、 $C_{7-20}$ -烷芳基或 $C_{6-20}$ -芳基或OY基团,其中Y是 $C_{1-10}$ -烃基,并且任选地,两个相邻的 $R^1$ 基团可以是包括与它们键合的碳的环的一部分,

[0049] 每个 $R^2$ 独立地相同或可以不同,并且是 $CHR^8-R^8$ 基团,其中 $R^8$ 是H或直链或支链 $C_{1-6}$ -烷基、 $C_{3-8}$ -环烷基、 $C_{6-10}$ -芳基或任选地被一个至三个 $R^{11}$ 基团取代的具有3个至20个碳原子的杂芳基,并且 $R^8$ 是H或 $C_{1-6}$ 烷基;

[0050]  $R^3$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{7-20}$ -芳烷基、 $C_{7-20}$ -烷芳基或 $C_6-C_{20}$ -芳基;

[0051]  $R^4$ 是 $C(R^9)_3$ 基团,其中 $R^9$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基;

[0052]  $R^5$ 是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的脂肪族 $C_1-C_{20}$ -烃基;

[0053]  $R^6$ 是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的脂肪族 $C_1-C_{20}$ -烃基;或者

[0054]  $R^5$ 和 $R^6$ 可以一起形成任选地被 $n$ 个 $R^{10}$ 基团取代的5元饱和碳环, $n$ 为0至4;

[0055] 每个 $R^{10}$ 相同或不同,并且可以是 $C_1-C_{20}$ -烃基,或任选地含有一个或多个属于元素周期表第14-16族的杂原子的 $C_1-C_{20}$ -烃基;

[0056]  $R^7$ 是H或直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基或任选地被一个至三个 $R^{11}$ 基团取代的具有3个至20个碳原子的芳基或杂芳基,例如苯基环或5元或6元杂芳基环;并且

[0057] 每个 $R^{11}$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{7-20}$ -芳烷基、 $C_{7-20}$ -烷芳基或 $C_{6-20}$ -芳基或OY基团,其中Y是 $C_{1-10}$ -烃基;

[0058] (ii) 包含含硼助催化剂和铝氧烷助催化剂的助催化剂体系;和

[0059] (iii) 多孔无机载体,

[0060] 其中所述方法包括以下步骤

[0061] a) 使所述多孔无机载体与铝氧烷助催化剂在烃类溶剂中反应,获得铝氧烷助催化剂处理的载体;

[0062] b) 使具有式(IV)的茂金属配合物与铝氧烷助催化剂在烃类溶剂中反应,其中在步骤a)中添加的铝氧烷助催化剂的量为铝氧烷助催化剂总量的75.0wt%至97.0wt%,并且在步骤b)中添加的铝氧烷助催化剂的量为铝氧烷助催化剂总量的3.0wt%至25.0wt%;

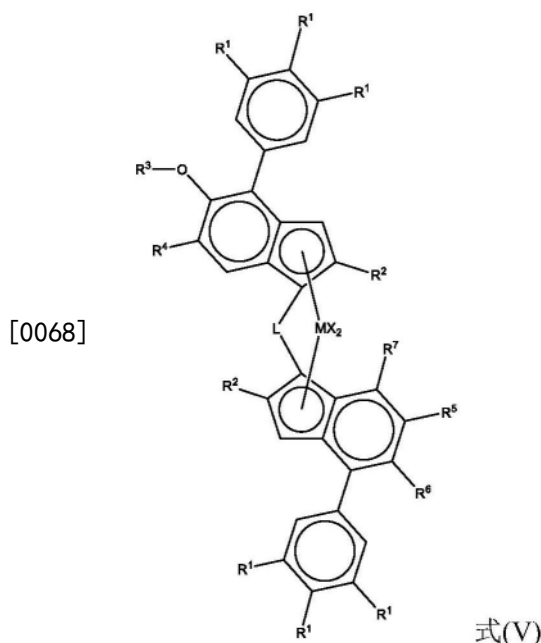
[0063] c) 将所述含硼助催化剂添加至在步骤b)中获得的溶液,以获得具有式(IV)的茂金属配合物、含硼助催化剂和铝氧烷助催化剂的溶液,其中以使进料量的硼/M摩尔比达到0.1:1至10:1范围的量添加所述含硼助催化剂;

[0064] d) 将在步骤c)中获得的溶液添加至在步骤a)中获得的铝氧烷助催化剂处理的载体;并且任选地

[0065] e) 干燥如此获得的负载型催化剂体系。

[0066] 从一个方面来看,本发明提供了一种制备负载型催化剂体系的方法,所述催化剂体系包含

[0067] (i) 茂金属配合物,其具有式(V):



[0069] 其中

[0070] M是Zr或Hf,

[0071] 每个X独立地是 $\sigma$ 供体配体,

[0072] L是选自 $-R'_2C-$ 、 $-R'_2C-CR'_2-$ 、 $-R'_2Si-$ 、 $-R'_2Si-SiR'_2-$ 、 $-R'_2Ge-$ 的二价桥,其中每个 $R'$ 独立地是氢原子或任选地含有一个或多个周期表第14-16族的杂原子或氟原子的 $C_1-C_{20}$ -烷基,或者,任选地两个 $R'$ 基团一起可以形成环,

[0073] 每个 $R^1$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{7-20}$ -芳烷基、 $C_{7-20}$ -烷芳基或 $C_{6-20}$ -芳基或OY基团,其中Y是 $C_{1-10}$ -烷基,并且任选地,两个相邻的 $R^1$ 基团可以是包括与它们键合的苯基碳的环的一部分,

[0074] 每个 $R^2$ 独立地相同或可以不同,并且是 $CH_2-R^8$ 基团,其中 $R^8$ 是H或直链或支链 $C_{1-6}$ -烷基、 $C_3-8$ -环烷基、 $C_{6-10}$ -芳基,

[0075]  $R^3$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{7-20}$ -芳烷基、 $C_{7-20}$ -烷芳基或 $C_6-C_{20}$ -芳基,

[0076]  $R^4$ 是 $C(R^9)_3$ 基团,其中 $R^9$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基,

[0077]  $R^5$ 是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的脂肪族 $C_1-C_{20}$ -烷基;

[0078]  $R^6$ 是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的脂肪族 $C_1-C_{20}$ -烷基;或者

[0079]  $R^5$ 和 $R^6$ 可以作为任选地被n个 $R^{10}$ 基团取代的与茚基环稠合的5元环的一部分而连接,n为0至4;

[0080] 每个 $R^{10}$ 相同或不同,并且可以是 $C_1-C_{20}$ -烷基,或任选地含有一个或多个属于元素周期表第14-16族的杂原子的 $C_1-C_{20}$ -烷基;

[0081]  $R^7$ 是H或直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基或任选地被一个至三个 $R^{11}$ 基团取代的具有6个至20个碳原子的芳基或杂芳基,

[0082] 每个 $R^{11}$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $C_6-C_{20}$ -烷基、 $C_{7-20}$ -芳烷基、 $C_{7-20}$ -烷芳基或 $C_{6-20}$ -芳基或OY基团,其中Y是 $C_{1-10}$ -烷基,

[0083] (ii) 包含含硼助催化剂和铝氧烷助催化剂的助催化剂体系;和

[0084] (iii) 二氧化硅载体,

[0085] 其中所述方法包括以下步骤

[0086] a) 使所述二氧化硅载体与铝氧烷助催化剂在烃类溶剂中反应,获得铝氧烷助催化剂处理的载体;

[0087] b) 使具有式(V)的茂金属配合物与铝氧烷助催化剂在烃类溶剂中反应,其中在步骤a)中添加的铝氧烷助催化剂的量为铝氧烷助催化剂总量的75.0wt%至97.0wt%,并且在步骤b)中添加的铝氧烷助催化剂的量为铝氧烷助催化剂总量的3.0wt%至25.0wt%;

[0088] c) 将所述含硼助催化剂添加至在步骤b)中获得的溶液,以获得具有式(V)的茂金属配合物、含硼助催化剂和铝氧烷助催化剂的溶液,其中以使进料量的硼/M摩尔比达到0.1:1至10:1范围的量添加所述含硼助催化剂;

[0089] d) 将在步骤c)中获得的溶液添加至在步骤a)中获得的铝氧烷助催化剂处理的载体;并且

[0090] e) 干燥如此获得的负载型催化剂体系。

[0091] 通过制备根据本发明的催化剂体系,可以获得很高的催化剂体系活性和生产率。

[0092] 因而,根据一个另外的实施方案,本发明涉及使用本发明的特定催化剂体系生产烯烃聚合物的方法,其中烯烃包括具有2个至12个C原子优选2个至8个C原子的烯烃或其混合物,典型地是乙烯或丙烯烯烃,其具有2个至6个C原子的选定单体的共聚单体。特别地,本发明涉及使用如前定义的特定催化剂体系生产丙烯聚合物如丙烯均聚物、丙烯无规共聚物或多相丙烯共聚物的方法。

[0093] 定义

[0094] 贯穿本说明书,采用了以下定义。

[0095] 术语“C<sub>1-20</sub>-烷基”包括C<sub>1-20</sub>-烷基、C<sub>2-20</sub>-烯基、C<sub>2-20</sub>-炔基、C<sub>3-20</sub>-环烷基、C<sub>3-20</sub>-环烯基、C<sub>6-20</sub>-芳基、C<sub>7-20</sub>-烷芳基或C<sub>7-20</sub>-芳烷基或这些基团的混合物,例如被烷基取代的环烷基。直链和支链烷基不能含有环状单元。脂肪族烷基不能含有芳基环。

[0096] 除非另有说明,优选的C<sub>1-20</sub>-烷基是C<sub>1-20</sub>-烷基、C<sub>4-20</sub>-环烷基、C<sub>5-20</sub>-环烷基-烷基、C<sub>7-20</sub>-烷芳基、C<sub>7-20</sub>-芳烷基或C<sub>6-20</sub>-芳基,尤其是C<sub>1-10</sub>-烷基、C<sub>6-10</sub>-芳基或C<sub>7-12</sub>-芳烷基,例如C<sub>1-8</sub>-烷基。最特别优选的烷基是甲基、乙基、丙基、异丙基、叔-丁基、异丁基、C<sub>5-6</sub>-环烷基、环己基甲基、苯基或苄基。

[0097] 当涉及配合物定义时,术语“卤素”包括氟、氯、溴和碘基团,尤其是氯或氟基团。

[0098] 包含“一个或多个属于元素周期表第14-16族的杂原子”的任何基团优选地表示O、S或N。N基团可以呈现为-NH-或-NR<sup>-</sup>,其中R<sup>-</sup>是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基。例如,可以有1个至4个杂原子。包含一个或多个属于元素周期表第14-16族的杂原子的基团也可以是烷氧基,例如C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷氧基,因此杂原子可以位于所述基团的末端并与相邻的原子结合。

[0099] 金属离子的氧化态主要由所讨论的金属离子的性质和每个金属离子各自的氧化态的稳定性决定。

[0100] 应当理解的是,在本发明的配合物中,金属离子M通过配体X配位,以满足金属离子的化合价并填充其可用的配位位置。这些σ-配体的性质可能有很大差异。

[0101] 术语“C4苯基环”涉及分别附接至茚基或二环戊二烯并苯基环的4位的取代苯基

环。这些环的编号将从本文指示的结构中显而易见。

[0102] 在本申请中将催化剂活性定义为产生的聚合物量/g催化剂/h。这里将催化剂金属活性定义为产生的聚合物量/g金属/h。有时也使用术语生产率来指示催化剂活性,不过在这里它表示每单位重量催化剂产生的聚合物量。

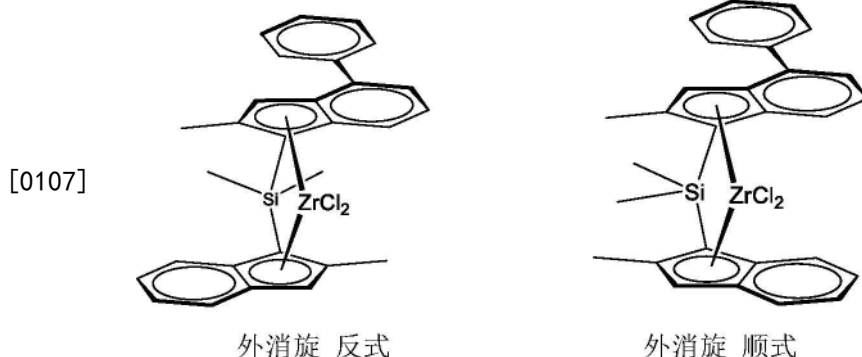
[0103] 除非另有说明,术语“分子量”在本文中用于指重均分子量Mw。

## 具体实施方式

[0104] 本发明涉及一种负载型催化剂体系的改进制备方法,所述催化剂体系包含与含硼助催化剂和铝氧烷助催化剂组合的茂金属配合物,因此对于丙烯聚合为理想的催化剂体系。

[0105] 本发明的茂金属催化剂配合物可以是对称的或不对称的。不对称仅仅意味着形成茂金属的两个配体是不同的,即,每个配体带有一组化学上不同的取代基。

[0106] 本发明的茂金属催化剂配合物可以是处于其反式构型的手性外消旋桥接双茚基茂金属。本发明的茂金属是C<sub>2</sub>对称的,或者是C<sub>1</sub>对称的。当它们是C<sub>1</sub>对称时,它们仍然保持伪C<sub>2</sub>对称,因为它们在金属中心附近保持C<sub>2</sub>对称,然而在配体周围并非如此。根据它们的化学性质,在配合物的合成过程中,形成了内消旋形式和外消旋对映体对(在C<sub>2</sub>对称配合物的情况下)或反式和顺式对映体对(在C<sub>1</sub>对称配合物的情况下)。出于本发明的目的,外消旋-反式是指两个茚基配体相对于环戊二烯基-金属-环戊二烯基平面以相反的方向定向,而外消旋-顺式是指两个茚基配体相对于环戊二烯基-金属-环戊二烯基平面以相同的方向定向,如下图所示。



[0108] 本文的化学式旨在涵盖顺式构型和反式构型两者。优选的茂金属催化剂配合物呈反式构型。

[0109] 本发明的茂金属催化剂配合物可以采用外消旋-反式异构体的形式。因此,理想的是,至少95%mol,例如至少98%mol,特别是至少99%mol的茂金属催化剂配合物是外消旋-反式异构形式。

[0110] 在本发明的茂金属催化剂配合物中,下列优先适用。

[0111] 茂金属配合物可以是任何双环戊二烯基型配合物,尤其是桥接的双环戊二烯基型配合物,或者它可以是限制几何形状的茂金属催化剂。

[0112] 在本发明的任何化学式中,下列优选特征适用。

[0113] M可以是任何第3族或第4族金属或镧系金属。M优选地是Zr或Hf,优选Zr。

[0114] 每个X独立地是σ供体配体。因而,每个X可以相同或不同,并且优选是氢原子、卤素

原子、直链或支链、环状或非环状 $C_{1-20}$ -烷基或-烷氧基、 $C_{6-20}$ -芳基、 $C_{7-20}$ -烷芳基或 $C_{7-20}$ -芳烷基；任选地含有一个或多个周期表第14-16族的杂原子。

[0115] 在一个实施方案中，X基团可以是三烷基甲硅烷基、 $C_{1-10}$ -烷氧基、 $C_{1-10}$ 烷氧基- $C_{1-10}$ -烷基-或酰胺基。

[0116] 术语卤素包括氟、氯、溴和碘基团，优选氯基团。术语属于周期表第14-16族的杂原子包括例如Si、N、O或S。

[0117] 更优选地，每个X独立地是氢原子、卤素原子、直链或支链 $C_{1-6}$ -烷基或 $C_{1-6}$ -烷氧基、苯基或苄基。

[0118] 还更优选地，每个X独立地是卤素原子、直链或支链 $C_{1-4}$ -烷基或 $C_{1-4}$ -烷氧基、苯基或苄基。

[0119] 最优选地，每个X独立地是氯、苄基或甲基。

[0120] 优选地，两个X基团是相同的。

[0121] 两个X基团最优选的选项是两个氯化物、两个甲基或两个苄基。

[0122] W优选是 $C_{1-20}$ 烃基，尤其是 $C_{1-10}$ 烷基。

[0123] L是基于碳、硅或锗的桥。在两个配体之间有一个到四个例如一个或两个主链连接原子，例如诸如配体-C-配体（一个主链原子）或配体-Si-Si-配体（两个主链原子）的结构。

[0124] 桥接原子可以携带其他基团。例如，适合的桥接配体L选自 $-R'_2C-$ 、 $-R'_2C-CR'_2-$ 、 $-R'_2Si-$ 、 $-R'_2Si-SiR'_2-$ 、 $-R'_2Ge-$ ，其中每个 $R'$ 独立地是氢原子或任选地含有一个或多个周期表第14-16族的杂原子或氟原子的 $C_1-C_{20}$ -烃基，或者，任选地两个 $R'$ 基团一起可以形成环。在一个实施方案中， $R'$ 可以是具有1个至10个碳原子的烷氧基取代的具有1个至10个碳原子的烷基。

[0125] 术语属于周期表第14-16族的杂原子包括例如Si、N、O或S。

[0126] 优选地，L是 $-R'_2Si-$ 、亚乙基或亚甲基。

[0127] 在式 $-R'_2Si-$ 中，每个 $R'$ 优选独立地是 $C_1-C_{20}$ -烃基。因此，术语 $C_{1-20}$ -烃基包括 $C_{1-20}$ -烷基、 $C_{2-20}$ -烯基、 $C_{2-20}$ -炔基、 $C_{3-20}$ -环烷基、 $C_{3-20}$ -环烯基、 $C_{6-20}$ -芳基、 $C_{7-20}$ -烷芳基或 $C_{7-20}$ -芳烷基或者当然这些基团的混合物，例如被烷基取代的环烷基。除非另有说明，优选的 $C_{1-20}$ -烃基是 $C_{1-20}$ -烷基、 $C_{4-20}$ -环烷基、 $C_{5-20}$ -环烷基-烷基、 $C_{7-20}$ -烷芳基、 $C_{7-20}$ -芳烷基或 $C_{6-20}$ -芳基。

[0128] 在一个实施方案中，式 $-R'_2Si-$ ，代表硅杂环烷二基，比如硅杂环丁烷、硅杂环戊烷或9-硅杂茚。

[0129] 优选地，两个 $R'$ 基团是相同的。优选地，如果 $R'$ 是 $C_1-C_{10}$ -烃基或 $C_6-C_{10}$ -芳基，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、异丁基、 $C_{3-8}$ -环烷基、环己基甲基、苯基或苄基，则更优选地，两个 $R'$ 都是 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{5-6}$ -环烷基或 $C_6$ -芳基，并且最优选地，两个 $R'$ 都是甲基，或一个是甲基，另一个是环己基。最优选地，所述桥是 $-Si(CH_3)_2-$ 。

[0130] Ar是具有3个至20个碳原子的芳基或杂芳基，例如苯基环或5元或6元杂芳基环；Ar优选地是苯基或5或6元杂芳基环，例如呋喃基、苯硫基或吡啶基环。然而，如果Ar基团是苯基，则是优选的。

[0131] 优选地，当Ar基团是苯基时，那么 $R_1$ 取代基位于环的3,4,5-位（其中1-位附接至茚基环）。

[0132] 每个 $R^1$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $C_1$ - $C_6$ -烷基、 $C_{7-20}$ -芳烷基、 $C_{7-20}$ -烷芳基或 $C_{6-20}$ -芳基或OY基团,其中Y是 $C_{1-10}$ -烃基,并且任选地,两个相邻的 $R^1$ 基团可以是包括与它们键合的苯基碳的环的一部分。

[0133] 优选地,每个 $R^1$ 独立地相同或可以不同,并且是氢,或直链或支链 $C_1$ - $C_6$ -烷基,如甲基或叔-丁基。

[0134] 例如,可能的是,Ar环,例如C4-苯基环是未取代的(即 $R^1$ 是氢),或仅在对位被取代,如4'-叔-丁基苯基,或在3'和5'位被二取代,如3',5'-二甲基苯基或3',5'-二叔-丁基苯基。此外,两个苯基环可能具有相同的取代模式,或者两个苯基环具有不同的取代模式。

[0135] 因此,如果一个或两个 $R^1$ 基团是H,则是优选的。如果两个 $R^1$ 基团是H,则剩余的 $R^1$ 基团优选处于对位。如果一个 $R^1$ 基团是H,则剩余的 $R^1$ 基团优选处于间位。

[0136] 每个 $R^2$ 独立地相同或可以不同,并且是 $CHR^{8'}$ - $R^8$ 基团,其中 $R^8$ 是H或直链或支链 $C_{1-6}$ -烷基、 $C_{3-8}$ -环烷基、 $C_{6-10}$ -芳基、任选地被一个至三个 $R^{11}$ 基团取代的具有3个至20个碳原子的杂芳基,并且 $R^{8'}$ 是H或 $C_{1-6}$ 烷基。

[0137]  $R^{8'}$ 优选地是H或甲基,尤其是H。

[0138] 每个 $R^2$ 优选独立地相同或可以不同,并且是 $CH_2$ - $R^8$ 基团,其中 $R^8$ 是H或直链或支链 $C_{1-6}$ -烷基、 $C_{3-8}$ -环烷基、 $C_{6-10}$ -芳基。

[0139] 优选地,两个 $R^2$ 相同并且是 $CH_2$ - $R^8$ 基团,其中 $R^8$ 是H或直链或支链 $C_1$ - $C_4$ -烷基,更优选地,两个 $R^2$ 相同并且是 $CH_2$ - $R^8$ 基团,其中 $R^8$ 是H或直链或支链 $C_1$ - $C_3$ -烷基。最优选地,两个 $R^2$ 都是甲基。

[0140]  $R^3$ 是直链或支链 $C_1$ - $C_6$ -烷基、 $C_{7-20}$ -芳烷基、 $C_{7-20}$ -烷芳基或 $C_6$ - $C_{20}$ -芳基。

[0141]  $R^3$ 优选地是直链或支链 $C_1$ - $C_6$ -烷基或 $C_{6-20}$ -芳基,比如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔-丁基,优选直链 $C_1$ - $C_4$ -烷基,更优选 $C_1$ - $C_2$ -烷基,最优选甲基。

[0142]  $R^4$ 优选地是 $C(R^9)_3$ 基团,其中 $R^9$ 是直链或支链 $C_1$ - $C_6$ -烷基。优选地,每个 $R^9$ 相同或不同,其中 $R^9$ 是直链或支链 $C_1$ - $C_4$ -烷基,更优选地 $R^9$ 是相同的并且是 $C_1$ - $C_2$ -烷基。最优选地, $R^4$ 是叔-丁基,并且因此所有 $R^9$ 基团都是甲基。

[0143] 在本发明的一个实施方案中, $R^5$ 和 $R^6$ 独立地相同或可以不同,并且是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的脂肪族 $C_1$ - $C_{20}$ -烃基,如烷基或烷氧基,例如 $C_1$ - $C_{10}$ -烷基或-烷氧基。

[0144] 优选地, $R^5$ 和 $R^6$ 独立地相同或可以不同,并且是氢或直链或支链 $C_1$ - $C_6$ 烷基或 $C_1$ - $C_6$ -烷氧基。

[0145] 更优选地, $R^5$ 和 $R^6$ 独立地相同或可以不同,并且是氢或直链或支链 $C_1$ - $C_4$ -烷基或 $C_1$ - $C_4$ -烷氧基。

[0146] 在另一个实施方案中, $R^5$ 和 $R^6$ 可以作为任选地被n个 $R^{10}$ 基团取代的与茛基环稠合的5元环的一部分而连接,n为0至4,优选0或2,并且更优选0,其中每个 $R^{10}$ 可以相同或不同,并且可以是 $C_1$ - $C_{20}$ -烃基,或任选地含有一个或多个属于元素周期表第14-16族的杂原子的 $C_1$ - $C_{20}$ -烃基;优选直链或支链 $C_1$ - $C_6$ -烷基。

[0147]  $R^7$ 是H或直链或支链 $C_1$ - $C_6$ -烷基或任选地被1个至3个 $R^{11}$ 基团取代的具有6个至20个碳原子的芳基或杂芳基。

[0148] 优选地, $R^7$ 是H或任选地被1个至3个 $R^{11}$ 基团取代的具有6个至10个碳原子的芳基,

更优选地 $R^7$ 是H或任选地被1个至3个 $R^{11}$ 基团取代的苯基。

[0149] 在 $R^7$ 是任选地取代的具有6-10个碳原子的芳基如苯基的情况下,每个 $R^7$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{7-20}$ -芳烷基、 $C_{7-20}$ -烷芳基或 $C_{6-20}$ -芳基或OY基团,其中Y是 $C_{1-10}$ -烃基。如果 $R^7$ 不是氢,则是最优选的。

[0150] 如果 $R^7$ 是任选地被1-3个 $R^{11}$ 基团取代的苯基,则是最优选的,更优选地, $R^7$ 是被1个至2个 $R^{11}$ 基团取代的苯基。

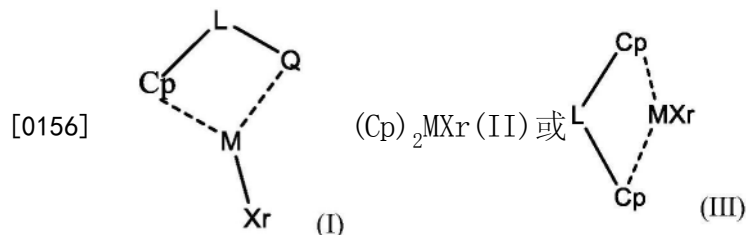
[0151] 优选地,每个 $R^{11}$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基或 $C_{6-20}$ -芳基或OY-基团,其中Y是 $C_{1-4}$ -烃基。更优选地,每个 $R^{11}$ 独立地相同或可以不同,并且是氢或直链或支链 $C_1-C_4$ -烷基或OY-基团,其中Y是 $C_{1-4}$ -烃基。甚至更优选地,每个 $R^{11}$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、甲基、乙基、异丙基、叔-丁基或甲氧基,特别是氢、甲基或叔-丁基。

[0152] 甚至更优选地,每个 $R^{11}$ 独立地相同或可以不同,并且是甲基、乙基、异丙基、叔-丁基或甲氧基,特别是甲基或叔-丁基。

[0153] 如果芳基如苯基被取代,则它优选地被1个或2个 $R^{11}$ 基团例如非氢 $R^{11}$ 基团取代。

[0154] 如果4-位基团和 $R^7$ 基团相同,则是最优选的。因此,如果 $R^7$ 是3,5-二甲基苯基,则配体4位上的基团应该是3,5-二甲基苯基。当所述环是二环戊二烯并苯基环时,情况尤其如此。

[0155] 在优选实施方案中,茂金属配合物是式(I)-(III)中的一种:



[0157] 其中每个X独立地是 $\sigma$ 供体配体,

[0158] M是Ti、Zr、Hf、Y、Sc、La或镧系元素,优选Ti、Zr或Hf,更优选Zr或Hf;

[0159] 每个Cp独立地是含未取代或取代的环戊二烯基的配体和/或含稠合的未取代或取代的环戊二烯基的配体;

[0160] Q是-O或-NW或-PW;

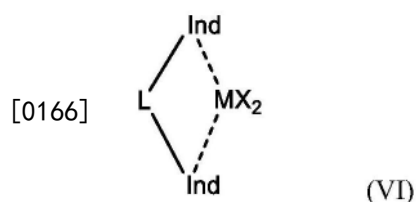
[0161] W是有机基团或H;

[0162] L是基于碳、硅或锗的桥,其中一个至四个主链原子连接所述配体;并且

[0163] r是整数,使得满足所述金属的氧化态。如果M是Ti、Zr或Hf,则r是2。

[0164] 术语含环戊二烯基的配体是指其中存在环戊二烯基环的任何配体,其可以是环戊二烯基本身,也可以是与其它环稠合的环戊二烯基,类似于茚基。

[0165] 在更优选的实施方案中,茂金属配合物是式(VI)中的一种



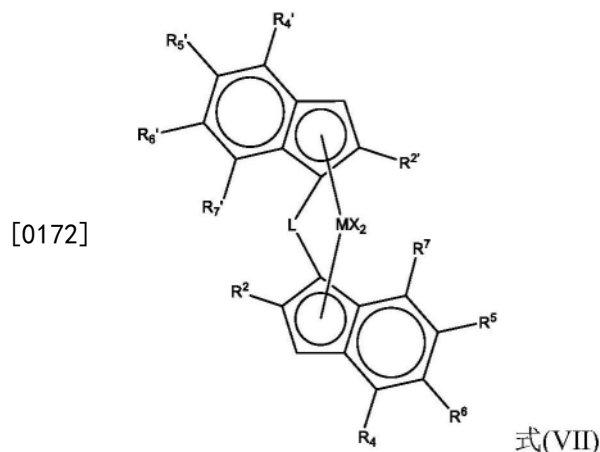
[0167] 每个X独立地是 $\sigma$ 供体配体,

[0168] M是第4族金属,例如Zr或Hf;

[0169] L是基于碳、硅或锗的桥,其中一个至四个主链原子连接所述配体;并且

[0170] 每个Ind是取代或未取代的茚基,或取代或未取代的稠合茚基,例如取代或未取代的二环戊二烯并苯基配体或取代或未取代的茚基配体。

[0171] 进一步优选的茂金属具有式(VII)



[0173] 其中每个X独立地是 $\sigma$ 供体配体;

[0174] M是第4族金属,例如Zr或Hf;

[0175] L是基于碳、硅或锗的二价桥,其中一个或两个主链原子连接所述配体;

[0176]  $R^2$ 和 $R^{2'}$ 彼此独立地是H、 $-\text{OSi}(\text{C}_{1-10}\text{-烷基})_3$ 、 $\text{CHR}^8$ - $\text{R}^8$ 基团,其中 $\text{R}^8$ 是H或直链或支链 $\text{C}_{1-6}$ -烷基、 $\text{C}_{3-8}$ -环烷基、 $\text{C}_{6-10}$ -芳基或具有3个至20个碳原子的任选地取代的杂芳基,并且

[0177]  $\text{R}^8$ 是H或 $\text{C}_{1-6}$ 烷基;

[0178]  $\text{R}^{4-6}$ 独立地是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基;

[0179]  $\text{R}^{4'-6'}$ 独立地是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基;或者

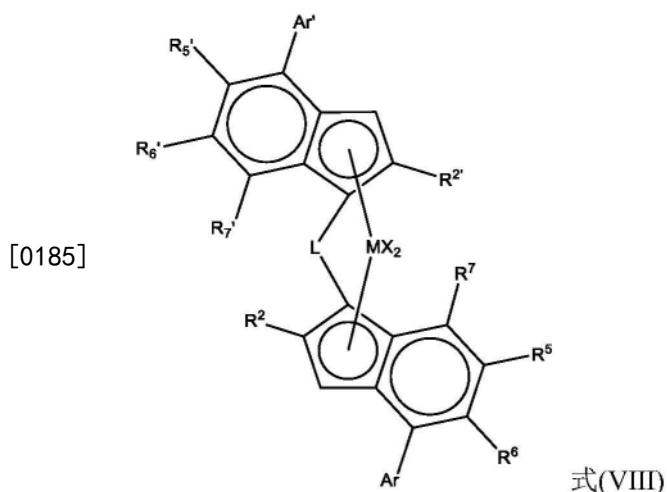
[0180]  $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 可以一起形成任选地取代的5元或6元碳环;并且/或者

[0181]  $\text{R}^{5'}$ 和 $\text{R}^{6'}$ 可以一起形成任选地取代的5元或6元碳环;

[0182]  $\text{R}^7$ 是氢或任选地含有至多两个硅原子或杂原子的 $\text{C}_{1-20}$ 烷基;并且

[0183]  $\text{R}^{7'}$ 是氢、 $\text{C}_{1-3}$ 烷基或 $\text{C}_{1-10}$ 烷氧基。

[0184] 进一步优选的茂金属具有式(VIII)



[0186] 其中每个X独立地是 $\sigma$ 供体配体；

[0187] M是第4族金属,例如Zr或Hf；

[0188] L是基于碳、硅或锆的二价桥,其中一个或两个主链原子连接所述配体；

[0189]  $R^2$ 和 $R^{2'}$ 彼此独立地是H、 $-\text{OSi}(\text{C}_{1-10}\text{-烷基})_3$ 、 $\text{CHR}^8\text{-R}^8$ 基团,其中 $R^8$ 是H或直链或支链 $\text{C}_{1-6}$ -烷基、 $\text{C}_{3-8}$ -环烷基、 $\text{C}_{6-10}$ -芳基或具有3个至20个碳原子的任选地取代的杂芳基,并且 $R^8$ 是H或 $\text{C}_{1-6}$ 烷基；

[0190]  $R^{5-6}$ 独立地是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基；

[0191]  $R^{5'-6'}$ 独立地是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基；或者

[0192]  $R^5$ 和 $R^6$ 可以一起形成任选地被n个 $R^{10}$ 基团取代的5元饱和碳环,n为0至4；或者

[0193]  $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$ 可以一起形成任选地被n个 $R^{10}$ 基团取代的5元饱和碳环,n为0至4；

[0194] 每个 $R^{10}$ 相同或不同,并且可以是 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基,或任选地含有一个或多个属于元素周期表第14-16族的杂原子的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基；

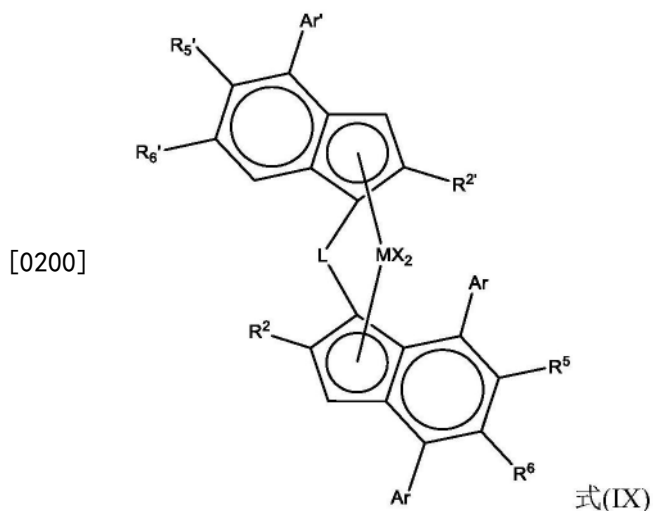
[0195]  $R^7$ 是氢或任选地含有至多两个硅原子或杂原子的 $\text{C}_{1-20}$ 烷基；

[0196]  $R^{7'}$ 是氢、 $\text{C}_{1-3}$ 烷基或 $\text{C}_{1-10}$ 烷氧基。

[0197] Ar和Ar'独立地是 $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ 芳基,或任选地被最多5个 $R^1$ 基团取代的 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 杂芳基；并且

[0198]  $R^1$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基、 $\text{C}_{7-20}$ -芳烷基、 $\text{C}_{7-20}$ -烷芳基或 $\text{C}_{6-20}$ -芳基或OY基团,其中Y是 $\text{C}_{1-10}$ -烷基。

[0199] 进一步优选的茂金属具有式(IX)



[0201] 其中每个X独立地是 $\sigma$ 供体配体,

[0202] M是第4族金属,例如Zr或Hf;

[0203] L是基于碳、硅或锆的二价桥,其中一个或两个主链原子连接所述配体;

[0204]  $R^2$ 和 $R^{2'}$ 彼此独立地是H、 $-\text{OSi}(\text{C}_{1-10}\text{-烷基})_3$ 、 $\text{CHR}^8\text{-R}^8$ 基团,其中 $R^8$ 是H或直链或支链 $\text{C}_{1-6}$ -烷基、 $\text{C}_{3-8}$ -环烷基、 $\text{C}_{6-10}$ -芳基或具有3个至20个碳原子的任选地取代的杂芳基;并且

[0205]  $R^8$ 是H或 $\text{C}_{1-6}$ 烷基;

[0206]  $R^{5-6}$ 独立地是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基;

[0207]  $R^{5'-6'}$ 独立地是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基;或者

[0208]  $R^5$ 和 $R^6$ 可以一起形成任选地被n个 $R^{10}$ 基团取代的5元饱和碳环,n为0至4;或者

[0209]  $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$ 可以一起形成任选地被n个 $R^{10}$ 基团取代的5元饱和碳环,n为0至4;

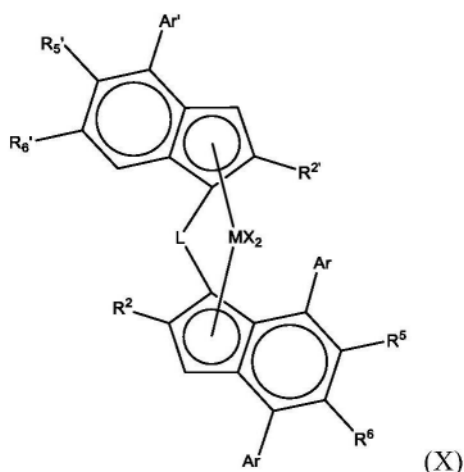
[0210] 每个 $R^{10}$ 相同或不同,并且可以是 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基,或任选地含有一个或多个属于元素周期表第14-16族的杂原子的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基;

[0211] Ar和Ar'是苯基、萘基、蒽基、吡啶基、苯硫基、2-烷基苯硫基、苯并苯硫基、吡咯基、呋喃基、2-烷基呋喃基,其任选地被最多5个 $R^1$ 基团取代;并且

[0212]  $R^1$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基、 $\text{C}_{7-20}$ -芳烷基、 $\text{C}_{7-20}$ -芳基或 $\text{C}_{6-20}$ -芳基或OY基团,其中Y是 $\text{C}_{1-10}$ -烷基。

[0213] 进一步优选的茂金属具有式(X)

[0214]

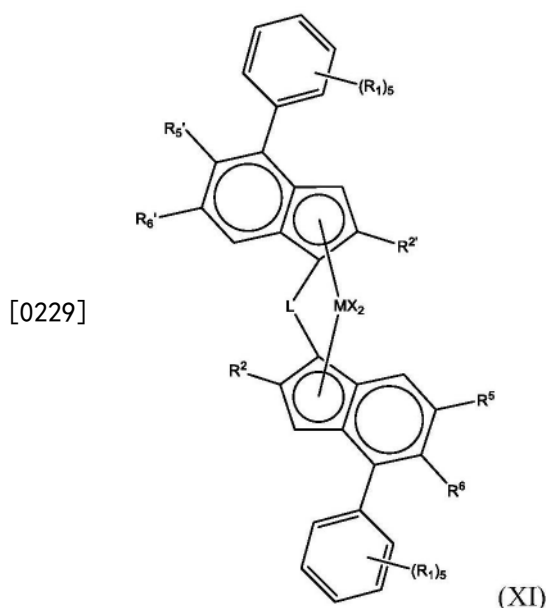
[0215] 每个X独立地是 $\sigma$ 供体配体；

[0216] M是第4族金属,例如Zr或Hf；

[0217] L是基于碳、硅或锆的二价桥,其中一个或两个主链原子连接所述配体；

[0218]  $R^2$ 和 $R^{2'}$ 彼此独立地是H、 $-\text{OSi}(\text{C}_{1-10}\text{-烷基})_3$ 、 $\text{CHR}^{8'}$ - $\text{R}^8$ 基团,其中 $\text{R}^8$ 是H或直链或支链 $\text{C}_{1-6}$ -烷基、 $\text{C}_{3-8}$ -环烷基、 $\text{C}_{6-10}$ -芳基或具有3个至20个碳原子的任选地取代的杂芳基,并且[0219]  $\text{R}^{8'}$ 是H或 $\text{C}_{1-6}$ 烷基；[0220]  $\text{R}^{5-6}$ 是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -烷基；[0221]  $\text{R}^{5'-6'}$ 是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -烷基；或者[0222]  $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 可以一起形成任选地被n个 $\text{R}^{10}$ 基团取代的5元饱和碳环,n为0至4；或者[0223]  $\text{R}^{5'}$ 和 $\text{R}^{6'}$ 可以一起形成任选地被n个 $\text{R}^{10}$ 基团取代的5元饱和碳环,n为0至4；[0224] 每个 $\text{R}^{10}$ 相同或不同,并且可以是 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -烷基,或任选地含有一个或多个属于元素周期表第14-16族的杂原子的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -烷基；[0225] Ar是被最多5个 $\text{R}^1$ 基团取代的苯基；[0226]  $\text{Ar}'$ 是苯基、萘基、蒽基、吡啶基、苯硫基、2-烷基苯硫基、苯并苯硫基、吡咯基、呋喃基、2-烷基呋喃基,其任选地被最多5个 $\text{R}^1$ 基团取代；并且[0227]  $\text{R}^1$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -烷基、 $\text{C}_{7-20}$ -芳烷基、 $\text{C}_{7-20}$ -芳基或 $\text{C}_{6-20}$ -芳基或OY基团,其中Y是 $\text{C}_{1-10}$ -烷基。

[0228] 进一步优选的茂金属具有式(XI)



[0230] 每个X独立地是 $\sigma$ 供体配体,

[0231] L是基于碳、硅或锆的二价桥,其中一个或两个主链原子连接所述配体;

[0232] 每个 $R^1$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $C_1$ - $C_6$ -烷基、 $C_{7-20}$ -芳烷基、 $C_{7-20}$ -烷芳基或 $C_{6-20}$ -芳基或OY基团,其中Y是 $C_{1-10}$ -烃基,并且任选地,两个相邻的 $R^1$ 基团可以是包括与它们键合的苯基碳的环的一部分,

[0233] 每个 $R^2$ 和 $R^{2'}$ 独立地相同或可以不同,并且是 $CHR^8$ - $R^8$ 基团,其中 $R^8$ 是H或直链或支链 $C_{1-6}$ -烷基、 $C_{3-8}$ -环烷基、 $C_{6-10}$ -芳基或任选地被一个至三个 $R^{11}$ 基团取代的具有3个至20个碳原子的杂芳基,并且

[0234]  $R^8$ 是H或 $C_{1-6}$ 烷基;

[0235]  $R^5$ 是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的脂肪族 $C_1$ - $C_{20}$ -烃基;

[0236]  $R^6$ 是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的脂肪族 $C_1$ - $C_{20}$ -烃基;或者

[0237]  $R^5$ 和 $R^6$ 可以一起形成任选地被n个 $R^{10}$ 基团取代的5元饱和碳环,n为0至4;

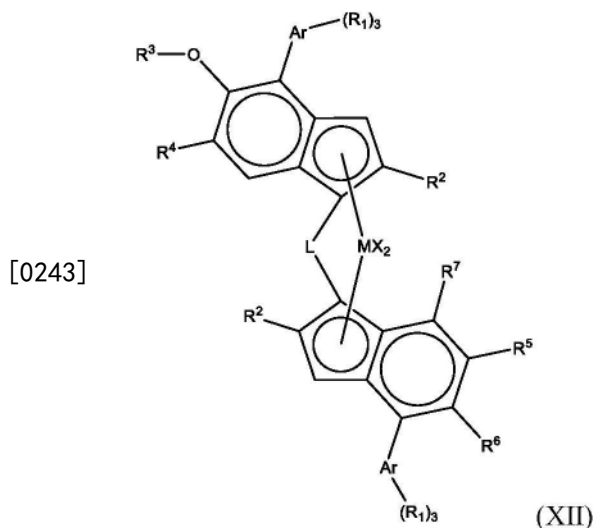
[0238]  $R^{5'}$ 是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的脂肪族 $C_1$ - $C_{20}$ -烃基;

[0239]  $R^{6'}$ 是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的脂肪族 $C_1$ - $C_{20}$ -烃基;或者

[0240]  $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$ 可以一起形成任选地被n个 $R^{10}$ 基团取代的5元饱和碳环,n为0至4;并且

[0241] 每个 $R^{10}$ 相同或不同,并且可以是 $C_1$ - $C_{20}$ -烃基,或任选地含有一个或多个属于元素周期表第14-16族的杂原子的 $C_1$ - $C_{20}$ -烃基。

[0242] 在更优选的实施方案中,茂金属配合物可以具有式(XII)



[0244] 每个X独立地是 $\sigma$ 供体配体,

[0245] M是Zr或Hf;

[0246] L是基于碳、硅或锆的二价桥,其中一个或两个主链原子连接所述配体;

[0247] 每个Ar是具有3个至20个碳原子的芳基或杂芳基,例如苯环或5元或6元杂芳基环;

[0248] 每个 $R^1$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $C_1$ - $C_6$ -烷基、 $C_{7-20}$ -芳烷基、 $C_{7-20}$ -烷芳基或 $C_{6-20}$ -芳基或OY基团,其中Y是 $C_{1-10}$ -烃基,并且任选地,两个相邻的 $R^1$ 基团可以是包括与它们键合的苯基碳的环的一部分,

[0249] 每个 $R^2$ 独立地相同或可以不同,并且是 $CHR^8$ - $R^8$ 基团,其中 $R^8$ 是H或直链或支链 $C_{1-6}$ -烷基、 $C_{3-8}$ -环烷基、 $C_{6-10}$ -芳基或任选地被一个至三个 $R^{11}$ 基团取代的具有3个至20个碳原子的杂芳基,并且 $R^8$ 是H或 $C_{1-6}$ 烷基;

[0250]  $R^3$ 是直链或支链 $C_1$ - $C_6$ -烷基、 $C_{7-20}$ -芳烷基、 $C_{7-20}$ -烷芳基或 $C_6$ - $C_{20}$ -芳基;

[0251]  $R^4$ 是 $C(R^9)_3$ 基团,其中 $R^9$ 是直链或支链 $C_1$ - $C_6$ -烷基;

[0252]  $R^5$ 是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的脂肪族 $C_1$ - $C_{20}$ -烃基;

[0253]  $R^6$ 是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的脂肪族 $C_1$ - $C_{20}$ -烃基;或者

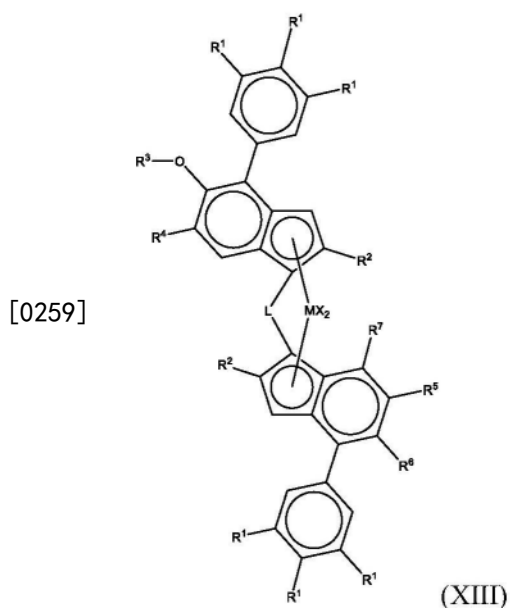
[0254]  $R^5$ 和 $R^6$ 可以一起形成任选地被n个 $R^{10}$ 基团取代的5元饱和碳环,n为0至4;

[0255] 每个 $R^{10}$ 相同或不同,并且可以是 $C_1$ - $C_{20}$ -烃基,或任选地含有一个或多个属于元素周期表第14-16族的杂原子的 $C_1$ - $C_{20}$ -烃基;

[0256]  $R^7$ 是直链或支链 $C_1$ - $C_6$ -烷基或任选地被一个至三个 $R^{11}$ 基团取代的具有3个至20个碳原子的芳基或杂芳基,例如苯基环或5元或6元杂芳基环;

[0257] 每个 $R^{11}$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $C_1$ - $C_6$ -烷基、 $C_{7-20}$ -芳烷基、 $C_{7-20}$ -烷芳基或 $C_{6-20}$ -芳基或OY基团,其中Y是 $C_{1-10}$ -烃基。

[0258] 在更优选的实施方案中,茂金属配合物可以具有式(XIII)



[0260] 每个X独立地是 $\sigma$ 供体配体,

[0261] M是Zr或Hf;

[0262] L是选自 $-R'_2C-$ 、 $-R'_2C-CR'_2-$ 、 $-R'_2Si-$ 、 $-R'_2Si-SiR'_2-$ 、 $-R'_2Ge-$ 的二价桥,其中每个 $R'$ 独立地是氢原子或任选地含有一个或多个周期表第14-16族的杂原子或氟原子的 $C_1-C_{20}$ -烷基,或者,任选地两个 $R'$ 基团一起可以形成环,

[0263] 每个 $R^1$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{7-20}$ 芳烷基、 $C_{7-20}$ 烷芳基或 $C_{6-20}$ 芳基或OY基团,其中Y是 $C_{1-10}$ 烷基,并且任选地,两个相邻的 $R^1$ 基团可以是包括与它们键合的苯基碳的环的一部分,

[0264] 每个 $R^2$ 独立地相同或可以不同,并且是 $CH_2-R^8$ 基团,其中 $R^8$ 是H或直链或支链 $C_{1-6}$ -烷基、 $C_{3-8}$ 环烷基、 $C_{6-10}$ 芳基,

[0265]  $R^3$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{7-20}$ 芳烷基、 $C_{7-20}$ 烷芳基或 $C_6-C_{20}$ 芳基,

[0266]  $R^4$ 是 $C(R^9)_3$ 基团,其中 $R^9$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ 烷基,

[0267]  $R^5$ 是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的脂肪族 $C_1-C_{20}$ 烷基;

[0268]  $R^6$ 是氢或任选地含有一个或多个来自元素周期表第14-16族的杂原子的脂肪族 $C_1-C_{20}$ 烷基;或者

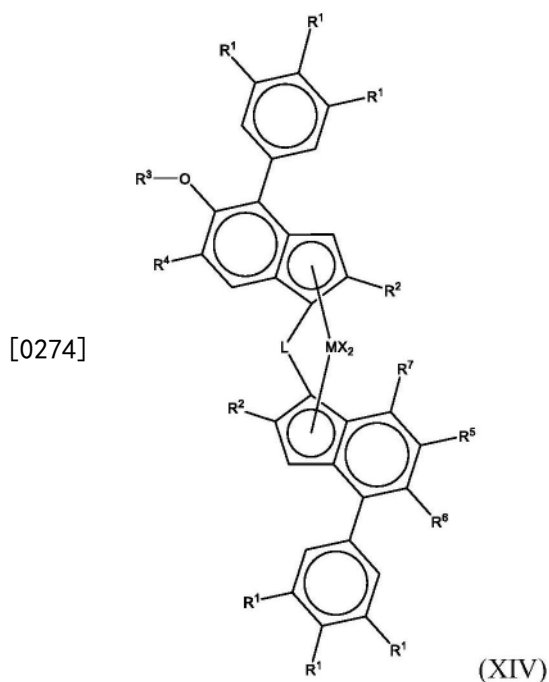
[0269]  $R^5$ 和 $R^6$ 可以一起形成任选地被n个 $R^{10}$ 基团取代的5元饱和碳环,n为0至4;

[0270] 每个 $R^{10}$ 相同或不同,并且可以是 $C_1-C_{20}$ 烷基,或任选地含有一个或多个属于元素周期表第14-16族的杂原子的 $C_1-C_{20}$ 烷基;

[0271]  $R^7$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基或任选地被1个至3个 $R^{11}$ 基团取代的具有6个至20个碳原子的芳基或杂芳基,

[0272] 每个 $R^{11}$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{7-20}$ 芳烷基、 $C_{7-20}$ 烷芳基或 $C_{6-20}$ 芳基或OY基团,其中Y是 $C_{1-10}$ 烷基。

[0273] 在更优选的实施方案中,茂金属配合物可以具有式 (XIV)



[0275] 每个X独立地是 $\sigma$ 供体配体；

[0276] M是Zr或Hf；

[0277] L是选自 $-R'_2C-$ 或 $-R'_2Si-$ 的二价桥,其中每个 $R'$ 独立地是氢原子或任选地含有一个或多个周期表第14-16族的杂原子或氟原子的 $C_1-C_{20}$ -烃基,或者,任选地两个 $R'$ 基团一起可以形成环；

[0278] 每个 $R^1$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{7-20}$ 芳烷基、 $C_{7-20}$ 烷芳基或 $C_{6-20}$ 芳基或OY基团,其中Y是 $C_{1-10}$ 烃基,并且任选地,两个相邻的 $R^1$ 基团可以是包括与它们键合的苯基碳的环的一部分；

[0279] 每个 $R^2$ 独立地相同或可以不同,并且是 $CH_2-R^8$ 基团,其中 $R^8$ 是H或直链或支链 $C_{1-6}$ -烷基、 $C_{3-8}$ 环烷基、 $C_{6-10}$ 芳基；

[0280]  $R^3$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{7-20}$ 芳烷基、 $C_{7-20}$ 烷芳基或 $C_6-C_{20}$ -芳基；

[0281]  $R^4$ 是 $C(R^9)_3$ 基团,其中 $R^9$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ 烷基；

[0282]  $R^5$ 是氢；

[0283]  $R^6$ 是氢；或者

[0284]  $R^5$ 和 $R^6$ 可以一起形成任选地被n个 $R^{10}$ 基团取代的5元饱和碳环,n为0至4；

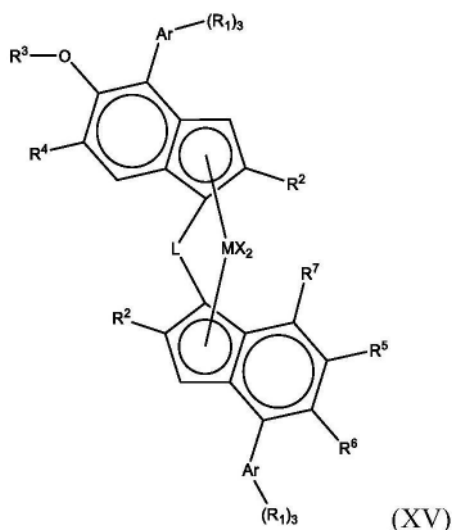
[0285] 每个 $R^{10}$ 相同或不同,并且可以是 $C_1-C_{20}$ 烃基,或任选地含有一个或多个属于元素周期表第14-16族的杂原子的 $C_1-C_{20}$ 烃基；

[0286]  $R^7$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基或任选地被1个至3个 $R^{11}$ 基团取代的芳基；

[0287] 每个 $R^{11}$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{7-20}$ 芳烷基、 $C_{7-20}$ 烷芳基或 $C_{6-20}$ 芳基或OY基团,其中Y是 $C_{1-10}$ 烃基。

[0288] 在更优选的实施方案中,茂金属配合物可以具有式(XV)

[0289]

[0290] 每个X独立地是 $\sigma$ 供体配体,

[0291] M是Zr或Hf;

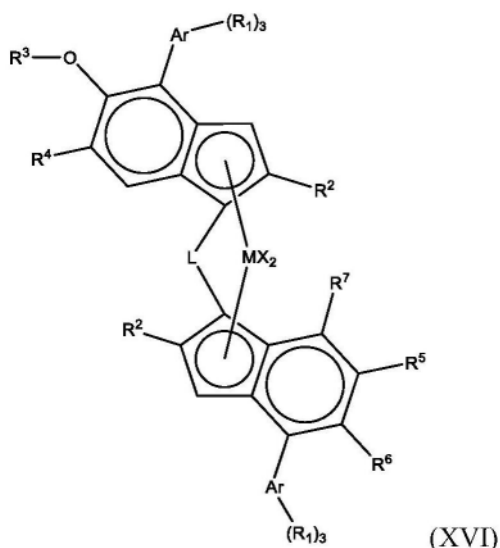
[0292] L是选自 $-R'_2C-$ 或 $-R'_2Si-$ 的二价桥;其中每个R'独立地是 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{5-6}$ -环烷基、 $C_{1-10}$ -烷基-O- $C_{1-10}$ 烷基或 $C_6$ -芳基;

[0293] 每个Ar是苯基环或5元或6元杂芳基环;

[0294] 每个 $R^1$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基,[0295] 每个 $R^2$ 独立地相同或可以不同,并且是 $CHR^{8'}$ - $R^8$ 基团,其中 $R^8$ 是H或直链或支链 $C_{1-6}$ -烷基,并且 $R^{8'}$ 是H或 $C_{1-6}$ 烷基;[0296]  $R^3$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{7-20}$ -芳烷基、 $C_{7-20}$ -烷芳基或 $C_6-C_{20}$ -芳基;[0297]  $R^4$ 是 $C(R^9)_3$ 基团,其中 $R^9$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基;[0298]  $R^5$ 是氢;[0299]  $R^6$ 是氢;或者[0300]  $R^5$ 和 $R^6$ 可以一起形成5元饱和碳环;[0301]  $R^7$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基或任选地被一个至三个 $R^{11}$ 基团取代的具有3个至20个碳原子的芳基或杂芳基,例如任选地被一个至三个 $R^{11}$ 基团取代的苯基环或5元或6元杂芳基环;并且[0302] 每个 $R^{11}$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基。

[0303] 在更优选的实施方案中,茂金属配合物可以具有式(XVI)

[0304]

[0305] 每个X独立地是 $\sigma$ 供体配体；

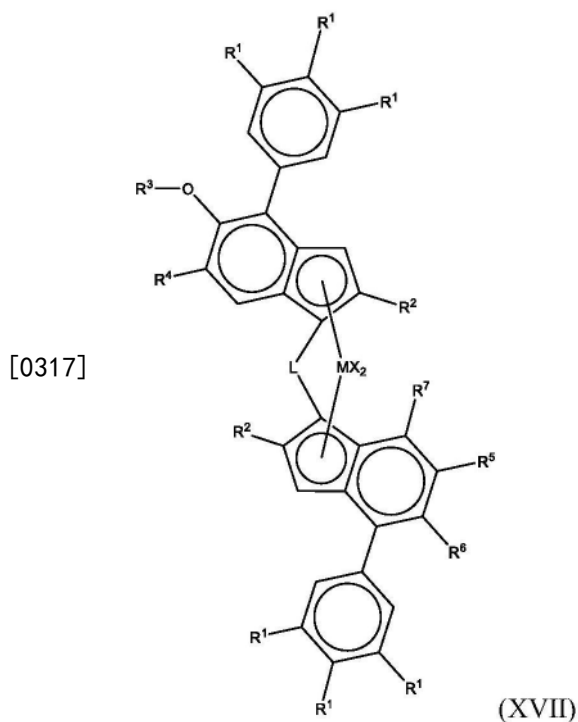
[0306] M是Zr或Hf；

[0307] L是选自 $-R'_2C-$ 或 $-R'_2Si-$ 的二价桥；其中每个 $R'$ 独立地是 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{5-6}$ -环烷基、 $C_{1-10}$ -烷基-O- $C_{1-10}$ 烷基或 $C_6$ -芳基；

[0308] 每个Ar是苯基环或5元或6元杂芳基环；

[0309] 每个 $R^1$ 独立地相同或可以不同，并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基，[0310] 每个 $R^2$ 独立地相同或可以不同，并且是 $CHR^{8'}$ - $R^8$ 基团，其中 $R^8$ 是H或直链或支链 $C_{1-6}$ -烷基，并且 $R^{8'}$ 是H或 $C_{1-6}$ 烷基；[0311]  $R^3$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基；[0312]  $R^4$ 是 $C(R^9)_3$ 基团，其中 $R^9$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基；[0313]  $R^5$ 和 $R^6$ 可以一起形成5元饱和碳环；[0314]  $R^7$ 是苯基环或任选地被一个至三个 $R^{11}$ 基团取代的5元或6元杂芳基环；并且[0315] 每个 $R^{11}$ 独立地相同或可以不同，并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基。

[0316] 在更优选的实施方案中，茂金属配合物可以具有式 (XVII)



[0318] 每个X独立地是 $\sigma$ 供体配体,

[0319] M是Zr或Hf;

[0320] L是选自 $-R'_2C-$ 或 $-R'_2Si-$ 的二价桥;其中每个 $R'$ 独立地是 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{5-6}$ -环烷基、 $C_{1-10}$ -烷基- $O-C_{1-10}$ 烷基或 $C_6$ -芳基;

[0321] 每个 $R^1$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基;

[0322] 每个 $R^2$ 独立地相同或可以不同,并且是 $CH_2-R^8$ 基团,其中 $R^8$ 是H或直链或支链 $C_{1-6}$ -烷基,

[0323]  $R^3$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基,

[0324]  $R^4$ 是 $C(R^9)_3$ 基团,其中 $R^9$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ 烷基,

[0325]  $R^5$ 是氢;

[0326]  $R^6$ 是氢;或者

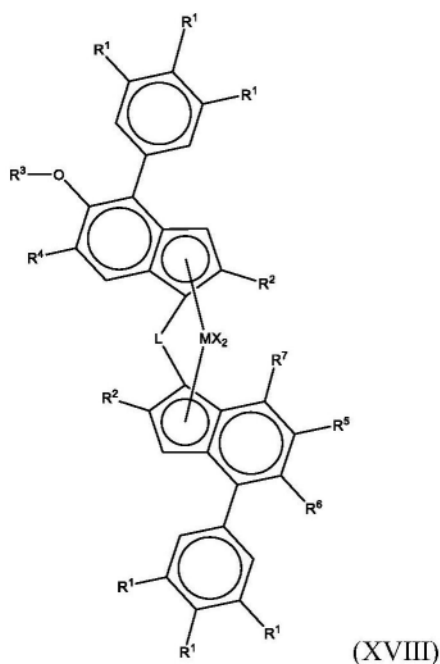
[0327]  $R^5$ 和 $R^6$ 可以一起形成5元饱和碳环;

[0328]  $R^7$ 是任选地被1个至3个 $R^{11}$ 基团取代的苯基,

[0329] 每个 $R^{11}$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基。

[0330] 在更优选的实施方案中,茂金属配合物可以具有式(XVIII)

[0331]

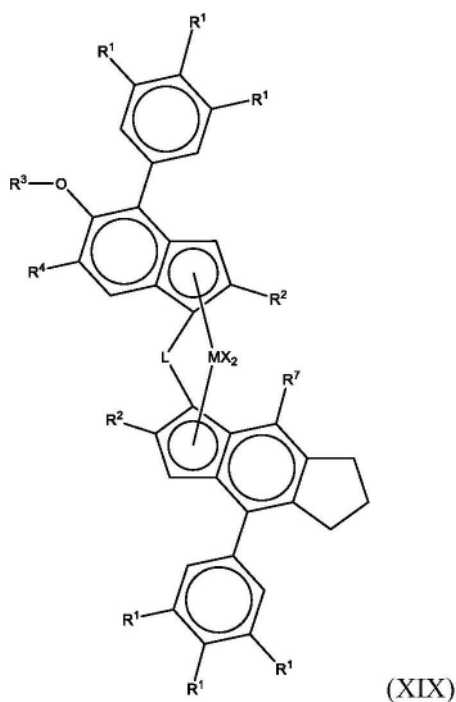
[0332] 每个X独立地是 $\sigma$ 供体配体,

[0333] M是Zr或Hf;

[0334] L是 $-R'_2Si-$ ; 其中每个 $R'$  独立地是 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{5-6}$ -环烷基、 $C_{1-10}$ -烷基- $O-C_{1-10}$ 烷基或 $C_6$ -芳基;[0335] 每个 $R^1$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基;[0336] 每个 $R^2$ 是甲基;[0337]  $R^3$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基,[0338]  $R^4$ 是 $C(R^9)_3$ 基团,其中 $R^9$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ 烷基,[0339]  $R^5$ 是氢;[0340]  $R^6$ 是氢;或者[0341]  $R^5$ 和 $R^6$ 可以一起形成5元饱和碳环;[0342]  $R^7$ 是任选地被1个至3个 $R^{11}$ 基团取代的苯基,[0343] 每个 $R^{11}$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基。

[0344] 在更优选的实施方案中,茂金属配合物可以具有式 (XIX)

[0345]

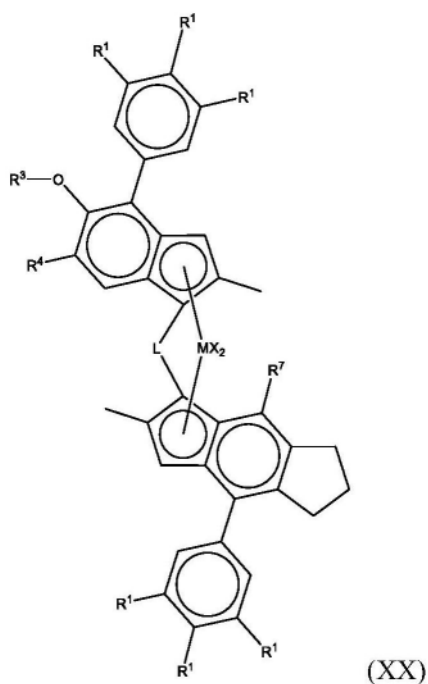
[0346] 每个X独立地是 $\sigma$ 供体配体，

[0347] M是Zr或Hf；

[0348] L是 $-R'_2Si-$ ；其中每个 $R'$ 独立地是 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{5-6}$ -环烷基、 $C_{1-10}$ -烷基- $O-C_{1-10}$ 烷基或 $C_6$ -芳基；[0349] 每个 $R^1$ 独立地相同或可以不同，并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基；[0350] 每个 $R^2$ 独立地相同或可以不同，并且是 $CH_2-R^8$ 基团，其中 $R^8$ 是H或直链或支链 $C_1-6$ -烷基；[0351]  $R^3$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基，[0352]  $R^4$ 是 $C(R^9)_3$ 基团，其中 $R^9$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ 烷基，[0353]  $R^7$ 是任选地被1个至3个 $R^{11}$ 基团取代的苯基，[0354] 每个 $R^{11}$ 独立地相同或可以不同，并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基。

[0355] 在更优选的实施方案中，茂金属配合物可以具有式 (XX)

[0356]



[0357] 每个X独立地是 $\sigma$ 供体配体,例如卤素原子、直链或支链 $C_{1-4}$ -烷基或 $C_{1-4}$ -烷氧基、苯基或苄基,M是Zr或Hf;

[0358] L是 $-R'_2Si-$ ;其中每个 $R'$ 独立地是 $C_1-C_6$ -烷基、 $C_{5-6}$ -环烷基、 $C_{1-10}$ -烷基- $O-C_{1-10}$ 烷基或 $C_6$ -芳基;

[0359] 每个 $R^1$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基;

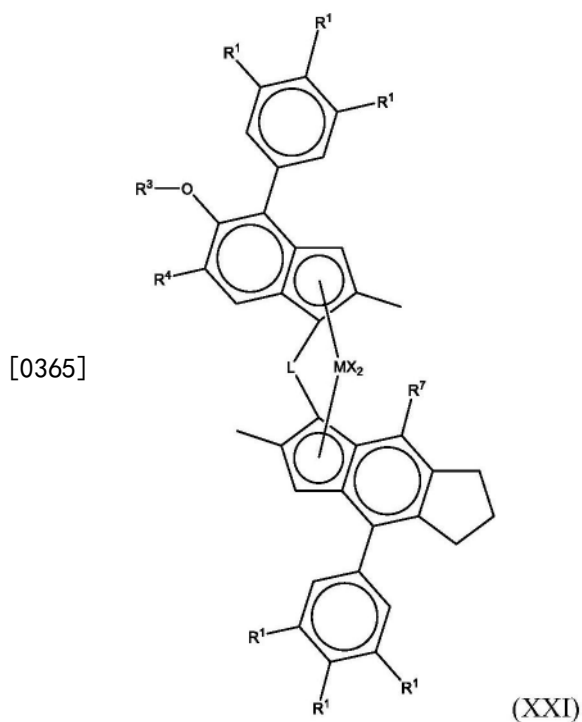
[0360]  $R^3$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基,

[0361]  $R^4$ 是 $C(R^9)_3$ 基团,其中 $R^9$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ 烷基,

[0362]  $R^7$ 是任选地被1个至3个 $R^{11}$ 基团取代的苯基,

[0363] 每个 $R^{11}$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基。

[0364] 在更优选的实施方案中,茂金属配合物可以具有式(XXI)



[0366] 每个X独立地是 $\sigma$ 供体配体,例如卤素原子、直链或支链 $C_{1-4}$ -烷基或 $C_{1-4}$ -烷氧基、苯基或苄基,L是 $-Me_2Si-$ ,

[0367] 每个 $R^1$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基;

[0368]  $R^3$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基,

[0369]  $R^4$ 是 $C(R^9)$  3基团,其中 $R^9$ 是直链或支链 $C_1-C_6$ 烷基,

[0370]  $R^7$ 是任选地被1个至3个 $R^{11}$ 基团取代的苯基,

[0371] 每个 $R^{11}$ 独立地相同或可以不同,并且是氢、直链或支链 $C_1-C_6$ -烷基。

[0372] 本发明特别优选的配合物包括:

[0373] 外消旋-二甲基硅烷二基-双-[2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔-丁基茚-1-基]二氯化锆,

[0374] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(4'-叔-丁基苯基)-茚-1-基][2-甲基-4-(4'-叔-丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔-丁基茚-1-基]二氯化锆,

[0375] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(4'-叔-丁基苯基)-茚-1-基][2-甲基-4-苯基-5-甲氧基-6-叔-丁基茚-1-基]二氯化锆,

[0376] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4-(3',5'-叔-丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-二环戊二烯并苯-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二甲基-苯基)-5-甲氧基-6-叔-丁基茚-1-基]二氯化锆,

[0377] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4,8-双-(4'-叔-丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-二环戊二烯并苯-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二甲基-苯基)-5-甲氧基-6-叔-丁基茚-1-基]二氯化锆,

[0378] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4,8-双-(3',5'-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-二环戊二烯并苯-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔-丁基茚-1-基]二氯化锆,

[0379] 外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4,8-双-(3',5'-二甲基苯基)-1,5,6,7-

四氢-s-二环戊二烯并苯-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二叔-丁基-苯基)-5-甲氧基-6-叔-丁基茚-1-基]二氯化锆,

[0380] 或它们的Hf类似物。

[0381] 为避免疑问,上面给出的取代基的任何较窄的定义可以与任何其他取代基的任何其他宽或窄的定义相结合。贯穿上面的公开,在提供取代基的较窄定义的情况下,该较窄定义被认为是与本申请中其他取代基的所有较宽和较窄定义一起公开的。

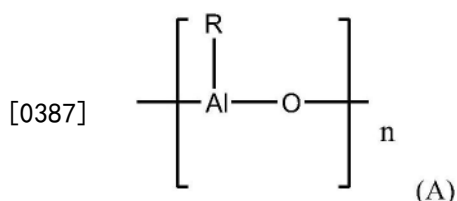
[0382] 形成本发明的配合物和由此的催化剂所需的配体可以通过任何方法合成,并且,熟练的有机化学家将能够设计各种合成方案来制造必要的配体材料。例如,W02007/116034公开了必要的化学反应。通常也可以在W02002/02576、W02011/135004、W02012/084961、W02012/001052、W02011/076780、W02015/158790和W02018/122134中找到合成方案。实施例部分还为技术人员提供了足够的指导。

[0383] 助催化剂

[0384] 为了形成活性催化物质,通常需要采用本领域公知的助催化剂

[0385] 根据本发明,将包含含硼助催化剂和铝氧烷助催化剂的助催化剂体系与上面定义的茂金属催化剂配合物结合使用。

[0386] 铝氧烷助催化剂可以是式(A)中的一种:



[0388] 其中n为6至20,并且R具有以下含义。

[0389] 铝氧烷是通过有机铝化合物的部分水解形成的,所述有机铝化合物例如具有式 $\text{AlR}_3$ 、 $\text{AlR}_2\text{Y}$ 和 $\text{Al}_2\text{R}_3\text{Y}_3$ 的那些,其中R可以是例如 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -烷基,优选 $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ -烷基;或 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{10}$ -环烷基、 $\text{C}_7$ - $\text{C}_{12}$ -芳烷基或-烷芳基和/或苯基或萘基,其中Y可以是氢、卤素,优选氯或溴;或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -烷氧基,优选甲氧基或乙氧基。所得含氧铝氧烷通常不是纯化合物,而是式(A)低聚物的混合物。

[0390] 优选的铝氧烷是甲基铝氧烷(MAO)。既然根据本发明用作助催化剂的铝氧烷由于其制备方式而不是纯化合物,因此下文中铝氧烷溶液的摩尔浓度以其铝含量为根据。

[0391] 根据本发明,同样将含硼助催化剂与铝氧烷助催化剂结合使用。感兴趣的含硼助催化剂包括式(B)的那些

[0392]  $\text{BY}_3$  (B)

[0393] 其中Y相同或不同,并且是氢原子、具有1个至约20个碳原子的烷基、具有6个至约15个碳原子的芳基、烷芳基、芳烷基、卤代烷基或卤代芳基,所述卤代烷基或卤代芳基各自具有在烷基中的1个至10个碳原子和在芳基中的6-20个碳原子或氟、氯、溴或碘。Y的优选实例是氟、三氟甲基、芳族氟化基团,例如对-氟苯基、3,5-二氟苯基、五氟苯基、3,4,5-三氟苯基和3,5-二(三氟甲基)苯基。优选的选项是三氟硼烷、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(3,5-二氟苯基)硼烷和/或三(3,4,5-三氟苯基)硼烷。

[0394] 特别优选三(五氟苯基)硼烷。

[0395] 然而,优选使用硼酸盐,即,含有硼酸盐的化合物。

[0396] 这些化合物通常含有式(C)的阴离子:

[0397]  $(Z)_4B^-(C)$

[0398] 其中Z是任选地取代的苯基衍生物,所述取代基是卤代- $C_{1-6}$ -烷基或卤代基。优选的选项是氟或三氟甲基。最优选地,所述苯基是全氟化的。

[0399] 这样的离子助催化剂优选含有弱配位阴离子,例如四(五氟苯基)硼酸盐或四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸盐。

[0400] 适合的阳离子抗衡离子包括三苯基碳鎓,并且是质子化的胺或苯胺衍生物,比如甲基铵、苯胺鎓、二甲基铵、二乙基铵、N-甲基苯胺鎓、二苯胺、N,N-二甲基苯胺鎓、三甲基铵、三乙基铵、三正丁基铵、甲基二苯胺、吡啶鎓、对-溴-N,N-二甲基苯胺鎓或对-硝基-N,N-二甲基苯胺鎓。

[0401] 根据本发明可以使用的优选离子化合物包括:

[0402] 三丁基铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0403] 三丁基铵四(三氟甲基苯基)硼酸盐,

[0404] 三丁基铵四(4-氟苯基)硼酸盐,

[0405] N,N-二甲基环己基铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0406] N,N-二甲基苄基铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0407] N,N-二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐,

[0408] N,N-二(丙基)铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0409] 二(环己基)铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0410] 三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐,

[0411] 或二茂铁四(五氟苯基)硼酸盐。

[0412] 优选三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐,

[0413] N,N-二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐,

[0414] N,N-二甲基环己基铵四(五氟苯基)硼酸盐或

[0415] N,N-二甲基苄基铵四(五氟苯基)硼酸盐。

[0416] 令人惊讶地发现的是,某些含硼助催化剂是特别优选的。因此,用于本发明的优选硼酸盐包含三苯甲基,即,三苯基碳鎓离子。因而, $Ph_3CB(PhF_5)_4$ 及其类似物的使用是特别有利的。

[0417] 助催化剂的适合量是本领域技术人员公知的。

[0418] 优选地,将助催化剂的量选择为达到低于定义的摩尔比。

[0419] 硼(B)与茂金属的金属离子(M)(优选锆)的进料量的摩尔比硼/M可以在0.1:1至10:1mol/mol的范围内,优选0.3:1至7:1,特别是0.3:1至5:1mol/mol。

[0420] 甚至更优选地,硼(B)与茂金属的金属离子(M)(优选锆)的进料量的摩尔比硼/M为0.3:1至3:1。

[0421] 铝氧烷的Al与茂金属的金属离子(M)(优选锆)的摩尔比Al/M可以在1:1至2000:1mol/mol的范围内,优选10:1至1000:1,并且更优是50:1至600:1mol/mol。

[0422] 催化剂体系

- [0423] 如上所述的茂金属配合物与如上所述的适合的助催化剂组合结合使用。
- [0424] 将本发明的催化剂体系以负载形式使用。所使用的颗粒载体材料是无机多孔载体,例如二氧化硅、氧化铝或混合氧化物,比如二氧化硅-氧化铝,特别是二氧化硅。
- [0425] 优选使用二氧化硅载体。
- [0426] 特别优选地,所述载体是多孔材料,使得可以例如使用类似于在W094/14856、W095/12622、W02006/097497和EP18282666中描述的方法将配合物加载到颗粒载体的孔中。
- [0427] 载体,例如二氧化硅载体的平均粒径通常可以为10-100 $\mu\text{m}$ 。然而,事实证明,如果载体具有15-80 $\mu\text{m}$ ,优选18-50 $\mu\text{m}$ 的平均粒径,则可以获得特殊优点。
- [0428] 载体,例如二氧化硅载体的平均孔径可以在10nm至100nm的范围,孔体积为1mL/g至3mL/g。
- [0429] 适合的载体材料的实例是,例如,由PQ公司生产和销售的ES757、由Grace生产和销售的Sylopol 948或由AGC Si-Tech公司生产的SUNSPERA DM-L-303二氧化硅。可以任选地在用于催化剂制备之前将载体煅烧,以便达到最佳的硅烷醇基含量。
- [0430] 这些载体的用途在本领域是常规的。
- [0431] 催化剂可以含有每克载体(例如二氧化硅)5 $\mu\text{mol}$ 至500 $\mu\text{mol}$ ,例如10 $\mu\text{mol}$ 至100 $\mu\text{mol}$ 的过渡金属,以及每克载体(例如二氧化硅)3mmol至15mmol的Al。
- [0432] 制备步骤:
- [0433] 步骤a)
- [0434] 在步骤a)中,使载体例如二氧化硅载体与铝氧烷助催化剂反应。
- [0435] 优选地,在铝氧烷中的Al与二氧化硅载体的合成化学计量在3-12mmol Al/g SiO<sub>2</sub>的范围进行所述反应。
- [0436] 优选在步骤a)之前将载体例如二氧化硅载体煅烧,以从其表面除去水分。煅烧温度通常在200℃至800℃的范围,优选在400℃至650℃的范围。
- [0437] 然后将载体例如二氧化硅载体悬浮在适合的烃类溶剂例如甲苯中。在15℃至25℃的温度在惰性气氛下例如在氮气中进行悬浮。
- [0438] 将载体/溶剂(优选二氧化硅/甲苯)悬浮液搅拌若干分钟,优选5至60分钟,更优选10至30分钟。
- [0439] 然后将铝氧烷助催化剂,优选MAO(例如,作为30wt%甲苯溶液)添加至载体/溶剂例如二氧化硅/甲苯悬浮液中,其中化学计量优选地为3-12mmol Al/g SiO<sub>2</sub>或其他载体。
- [0440] 根据本发明,在步骤a)中添加的不是全部铝氧烷助催化剂,而是铝氧烷助催化剂总量的主要部分。因而,在步骤a)中添加铝氧烷助催化剂总量的75.0wt%至97.0wt%,优选77.0wt%至95.0wt%,更优选85.0wt%至92.0wt%。
- [0441] 在添加铝氧烷助催化剂之后,将载体/溶剂/铝氧烷混合物加热至高达在80℃至120℃、优选95℃至115℃并且更优选100℃至110℃范围的温度。
- [0442] 在该温度下,将混合物搅拌若干分钟至几小时,优选60分钟至5小时,更优选90分钟至3小时。
- [0443] 然后停止搅拌,使如此获得的浆液沉降,并且例如通过滤出或倾析除去母液。
- [0444] 随后将剩余的铝氧烷助催化剂处理的载体例如二氧化硅载体优选地在70℃至115℃优选在80℃至110℃并且更优选在90℃至100℃范围的高温下用甲苯洗涤一次或多次,例

如一次或两次,更优选两次,并且任选地再用庚烷洗涤一次。

[0445] 优选地,随后将铝氧烷助催化剂处理的载体例如氧化硅载体首先优选在适合的温度下,例如在40℃至80℃,优选在50℃至70℃,更优选在58℃至62℃,在氮气气氛下并且随后在真空下干燥。

[0446] 步骤b)

[0447] 在步骤b)中,使茂金属配合物与铝氧烷助催化剂在适合的烃类溶剂例如甲苯中反应。优选地,使用与步骤a)中相同的烃类溶剂。

[0448] 在这个步骤中,将铝氧烷助催化剂优选MAO(例如作为30wt%甲苯溶液)的剩余部分,即,在步骤b)中将铝氧烷助催化剂总量的3.0wt%至25.0wt%,优选5.0wt%至23.0wt%,更优选8.0wt%至13.0wt%添加至茂金属配合物,并将如此获得的溶液搅拌若干分钟,优选10至120分钟,更优选20至100分钟,并且甚至更优选40至80分钟。在室温下,例如在15℃至25℃,优选18℃至22℃的温度进行搅拌。

[0449] 步骤c)

[0450] 向茂金属/铝氧烷助催化剂在适合的烃类溶剂中(优选在甲苯中)的溶液(在步骤b)中制备)添加所述含硼助催化剂(如硼酸盐助催化剂),以获得所述茂金属配合物、含硼助催化剂和铝氧烷助催化剂在适合的烃类溶剂中(优选在甲苯中)的溶液。

[0451] 以使进料量的硼/M摩尔比达到0.1:1至10:1范围的量添加所述含硼助催化剂。优选地,进料量的硼/M摩尔比在0.3:1至7:1的范围内,更优选0.3:1至5.0:1,最优选0.3:1至3:1,例如1:1。M优选地是Hf或Zr,更优选Zr。

[0452] 将如此获得的溶液进一步搅拌若干分钟,优选10至120分钟,更优选20至100分钟,并且甚至更优选40至80分钟。在15℃至25℃优选18℃至22℃的温度下进行搅拌。

[0453] 步骤d)

[0454] 然后将步骤c)中获得的溶液添加至在步骤a)中获得的铝氧烷助催化剂处理的载体,从而产生所述负载型催化剂体系。

[0455] 步骤e)

[0456] 在最后的步骤中,可以任选地将如此获得的负载型催化剂体系用适当的烃类溶剂例如甲苯或庚烷洗涤,并且任选地优选在真空中干燥,以产生自由流动的粉末。如果需要的话,可以将获得的负载型催化剂体系提供为具有期望的固体含量的油浆。浆料中的固体催化剂含量可以例如高达30wt-%,如高达25wt-%。

[0457] 载体例如二氧化硅载体、铝氧烷(优选MAO)、含硼助催化剂和茂金属的量取决于上面期望的定义比率(硼/M、Al/M、Al/SiO<sub>2</sub>、M/SiO<sub>2</sub>;M是Hf或Zr,优选Zr)。

[0458] 因此所述方法包括

[0459] a) 将所述多孔无机载体与铝氧烷助催化剂在烃类溶剂中混合,获得铝氧烷助催化剂处理的载体;

[0460] b) 将所述茂金属配合物与铝氧烷助催化剂在烃类溶剂中混合,其中在步骤a)中添加的铝氧烷助催化剂的量为铝氧烷助催化剂总量的75.0wt%至97.0wt%,并且在步骤b)中添加的铝氧烷助催化剂的量为铝氧烷助催化剂总量的3.0wt%至25.0wt%;

[0461] c) 将所述含硼助催化剂添加至在步骤b)中获得的溶液,以获得茂金属配合物、含硼助催化剂和铝氧烷助催化剂的溶液,其中以进料量的硼/M摩尔比达到0.1:1至10:1范

围的量添加所述含硼助催化剂；

[0462] d) 将在步骤c) 中获得的溶液添加至在步骤a) 中获得的铝氧烷助催化剂处理的载体并且任选地

[0463] e) 干燥如此获得的负载型催化剂体系。

[0464] 聚合

[0465] 根据本发明制备的催化剂体系特别适合于形成丙烯均聚物或共聚物,特别是与乙烯的、具有高活性水平、高分子量并且因此具有低MFR和理想的熔点的聚合物。

[0466] 使用常规聚合技术,例如气相、溶液相、淤浆或本体聚合或其组合,如淤浆和至少一个气相反应器的组合,本发明方法中的聚合可以在一个或多个例如1个、2个或3个聚合反应器中进行。

[0467] 所述方法还可以涉及预聚合步骤。这个预聚合步骤是在聚合物合成中常规使用的常规步骤,与用现有技术中讨论的乳液/固化技术制备的催化剂所用的催化剂离线预聚合步骤不同。

[0468] 通常,所用催化剂的量取决于催化剂的性质、反应器类型和条件以及聚合物产品的期望特性。正如本领域众公知的,可以使用氢来控制聚合物的分子量。

[0469] 根据本发明制备的催化剂体系尤其具有优异的催化剂活性,并且还能够提供具有高重均分子量Mw的聚合物。

[0470] 对于本体和气相共聚反应,所用的反应温度通常在60°C至115°C的范围内(例如70°C至90°C),对于在稍高压下操作的本体聚合的气相反应,反应器压力通常在10至25巴的范围内。停留时间通常为0.25至8小时(例如0.5至4小时)。所用的气体将是单体,任选地为与非反应性气体如氮气或丙烷的混合物。本发明的具体特征在于,在至少60°C的温度下进行聚合。

[0471] 聚合物

[0472] 本发明的特征在于,所要求保护的催化剂能够形成具有高分子量的聚合物。这些特征可以在商业上感兴趣的聚合温度下(例如60°C或更高)实现。本发明的优选特征在于,本发明的催化剂用于在至少60°C优选至少70°C例如至少80°C的温度下使丙烯聚合。在特定的实施方案中,使用本发明的催化剂获得的丙烯聚合物具有2.0或更大例如2.2-4.5的多分散性指数(Mw/Mn)。

[0473] 聚丙烯均聚物

[0474] 通过根据本发明制备的催化剂体系制成的聚丙烯均聚物可以被制成具有在50至2000kg/mol范围、优选在100至1500kg/mol范围、更优选在150至1000kg/mol范围、甚至更优选200至800kg/mol的Mw(重均分子量),这取决于用作Mw调节剂的氢气的使用和量。本发明的催化剂使得能够形成具有高熔点的聚丙烯均聚物。在优选实施方案中,通过本发明的方法形成的丙烯均聚物具有高于149.0°C、优选高于149.5°C、特别是高于150.0°C的熔点。具有高达158.0°C甚至高达160.0°C的熔点的丙烯均聚物是可能的。

[0475] 通过本发明的催化剂制成的聚合物可用于各种最终制品,比如管材、薄膜(流延、吹塑或BOPP薄膜,例如像用于电容器薄膜的BOPP)、纤维、模塑制品(例如注塑、吹塑、滚塑制品)、挤出涂层等。

[0476] 现在将参考以下非限制性实例说明本发明。

[0477] 测量方法

[0478] (a) 熔体流动速率 (MFR)

[0479] 根据用于聚丙烯的ISO 1133 15 (230℃, 2.16kg 负荷), 将熔体流动速率测量为MFR<sub>2</sub>。MFR是聚合物的流动性因此也是可加工性的指征。熔体流动速率越高, 聚合物的粘度就越低。

[0480] (b) 数均分子量 (Mn)、重均分子量 (Mw) 和多分散性 (Mw/Mn)

[0481] 根据ISO 16014-1:2003、ISO 16014-2:2003、ISO 16014-4:2003和ASTM D 6474-12, 通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 确定分子量平均值 (Mz、Mw和Mn)、分子量分布 (MWD) 及其宽度, 其通过多分散性指数PDI=Mw/Mn (其中Mn是数均分子量, 并且Mw是重均分子量) 来描述, 使用了以下公式:

$$[0482] \quad M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum_{i=1}^N (A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$[0483] \quad M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^N A_i} \quad (2)$$

$$[0484] \quad M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)} \quad (3)$$

[0485] 对于恒定的洗脱体积间隔  $\Delta V_i$ , 其中 $A_i$ 和 $M_i$ 是分别与洗脱体积 $V_i$ 相关的色谱峰切片面积和聚烯烃分子量 (MW), 其中N等于从积分极限之间的色谱图获得的数据点数。

[0486] 使用配备有红外 (IR) 检测器 (来自西班牙瓦伦西亚的PolymerChar的IR4或IR5) 的高温GPC仪, 其配备有3x Agilent-PLgel Olexis和1x Agilent-PLgel Olexis Guard柱。将用250mg/L 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚稳定的1,2,4-三氯苯用作溶剂和流动相。在160℃并且以1mL/min的恒定流速运行色谱系统。每分析注入200μL的样品溶液。使用Agilent Cirrus软件3.3版或PolymerChar GPC-IR控制软件进行数据收集。

[0487] 使用具有在0.37kg/mol至13 200kg/mol范围的最少12个窄MWD聚苯乙烯 (PS) 标准品的通用校准 (根据ISO 16014-2:2003) 校准色谱柱组。将PS标准品在室温溶解几个小时, 或者在160℃溶解30分钟。通过使用马克-豪温克方程和下列马克-豪温克常数常数来完成聚苯乙烯峰值分子量到聚烯烃分子量的转换:

$$[0488] \quad K_{PS} = 19 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \alpha_{PS} = 0.655$$

$$[0489] \quad K_{PE} = 39 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \alpha_{PE} = 0.725$$

$$[0490] \quad K_{PP} = 19 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \alpha_{PP} = 0.725$$

[0491] 使用三阶多项式拟合来拟合校准数据。

[0492] 将所有样品制备在0.5-1mg/ml的浓度范围内, 并在持续的轻轻摇动下在160℃溶解, 对于PP为2.5小时, 对于PE为3小时。

[0493] (c) DSC分析, 峰值熔融温度 (Tm),

[0494] 在根据ISO 11357/1用铟、锌和锡校准的Mettler Toledo DSC2设备上运行差示扫描量热法 (DSC) 实验。根据ISO 11357/3, 在30℃和225℃之间, 以10℃/min的扫描速率, 在热/冷/热循环循环中在氮气气氛 (50mL min<sup>-1</sup>) 下对6±1mg样品进行测量。分别取结晶 (Tc) 和熔融 (Tm) 温度作为冷却循环和第二加热循环中吸热和放热的峰值。

[0495] (d) 催化剂活性

[0496] 根据以下公式计算催化剂活性:

$$[0497] \quad \text{催化剂活性 (kg-PP/g-Cat/h)} = \frac{\text{产生的聚合物量 (kg)}}{\text{催化剂负载量 (g)} \times \text{聚合时间 (h)}}$$

[0498] (e) 金属活性

[0499] 根据以下公式计金属活性(M活性):

$$[0500] \quad M \text{ 活性 (kg-PP/g-M/h)} = \frac{\text{产生的聚合物量 (kg)}}{\text{催化剂负载量 (g)} \times \text{聚合时间 (h)}}$$

[0501] 其中催化剂负载量是指催化剂中存在的过渡金属(M)的克数。

[0502] (f) Al、B和Zr测定(ICP-法)

[0503] 在手套箱中,使用分析天平将等分催化剂(大约40mg)称量到玻璃称重舟中。然后让样品暴露在空气中过夜,同时将其放置在配备有进气口的钢制二级容器中。然后使用5mL浓(65%)硝酸将舟的内容物冲洗到Xpress微波炉容器(20mL)中。然后在150℃下,使用MARS 6实验室微波单元对样品进行微波辅助消化35分钟。将消化的样品冷却至少4小时,然后转移到100mL容量的玻璃容量瓶中。加入含1000mg/L Y和Rh(0.4mL)的标准溶液。然后将瓶装满蒸馏水并充分摇动。将溶液通过0.45μm尼龙针筒过滤器过滤,然后使用Thermo iCAP 6300 ICP-OES和iTEVA软件进行分析。

[0504] 使用空白(5% HNO<sub>3</sub>的溶液)和0.005mg/L、0.01mg/L、0.1mg/L、1mg/L、10mg/L和100mg/L的在5% HNO<sub>3</sub>蒸馏水溶液中的Al、B、Hf、Mg、Ti和Zr的6种标准品,针对Al、B、Hf、Mg、Ti和Zr对仪器进行校准。然而,并不是将每个校准点都用于每个波长。各校准溶液含有4mg/L的Y和Rh标准品。使用以下校准点校准Al 394.401nm:空白、0.1mg/L、1mg/L、10mg/L和100mg/L。使用空白、0.01mg/L、0.1mg/L、1mg/L、10mg/L和100mg/L的标准品,将Al 167.079nm校准为Al 394.401nm,不包括100mg/L和Zr 339.198nm。将曲线拟合和1/浓度加权用于校准曲线。

[0505] 使用空白和10mg/L Al、B、Hf、Mg、Ti和Zr标准品(含4mg/L Y和Rh)就在分析之前对校准进行验证和调整(仪器重校功能)。运行质量控制样品(QC:在蒸馏水中的5% HNO<sub>3</sub>溶液中的1mg/L Al、Au、Be、Hg&Se; 2mg/L Hf&Zr, 2.5mg/L As、B、Cd、Co、Cr、Mo、Ni、P、Sb、Sn&V; 4mg/L Rh&Y; 5mg/L Ca、K、Mg、Mn、Na&Ti; 10mg/L Cu、Pb和Zn; 25mg/L Fe和37.5mg/L Ca),以证实对Al、B、Hf、Mg、Ti和Zr的重校。同样在预定分析组结束时运行QC样品。

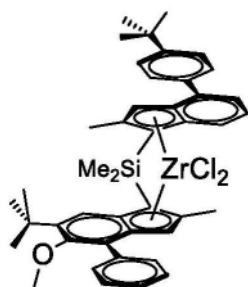
[0506] 使用Zr 339.198nm{99}线监测Zr的含量。当测试部分的Al浓度低于2wt%时,通过167.079nm{502}线监测铝含量,当Al浓度高于2wt%时,通过394.401nm{85}线监测铝含量。Y 371.030nm{91}用作Zr 339.198nm和Al 394.401nm的内标,并且,Y 224.306nm{450}用作Al 167.079nm的内标。使用B 249nm线监测B的含量。

[0507] 使用催化剂等分试样的原始质量和稀释体积,以报告值反向计算原始催化剂样品。

[0508] 催化剂配合物

[0509] 在用于本发明实施例IE1和IE2以及比较例CE1至CE5的丙烯均聚物的聚合方法中使用的催化剂配合物是:

[0510]

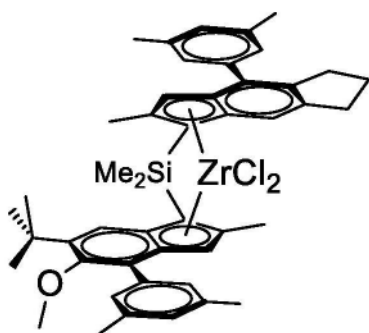


[0511] 已经如W0 2013/007650的E2中所述合成了茂金属(MC1) (外消旋-反式-二甲基硅烷二基(2-甲基-4-苯基-5-甲氧基-6-叔-丁基-茚基)(2-甲基-4-(4-叔-丁基苯基)茚基)二氯化锆)。

[0512] 使用茂金属MC1以及MAO和三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐的助催化剂体系制备所述催化剂体系。将催化剂负载在二氧化硅上。

[0513] 在用于本发明实施例IE3以及比较例CE6至CE7的丙烯均聚物的聚合方法中使用的催化剂配合物MC2是

[0514]

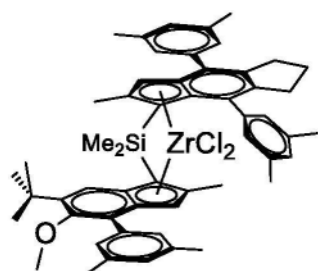


[0515] 根据如W02019/007655的pp 49ff中所述程序合成的(外消旋-反式-二甲基硅烷二基(2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-二环戊二烯并苯-1-基)(2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔-丁基茚-1-基)二氯化锆)。

[0516] 使用茂金属MC2以及MAO和三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐的助催化剂体系制备所述催化剂体系。对于IE3,将催化剂负载在二氧化硅上。

[0517] 在用于本发明实施例IE4以及比较例CE8的丙烯均聚物的聚合方法中使用的催化剂配合物MC3是

[0518]



[0519] 如国际申请PCT/EP2019/056737(MC-2的合成)中所述合成的外消旋-反式-二甲基硅烷二基[2-甲基-4,8-双(3',5'-二甲基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-二环戊二烯并苯-1-基][2-甲基-4-(3',5'-二甲基苯基)-5-甲氧基-6-叔-丁基茚-1-基]二氯化锆

[0520] 制备茂金属-二氧化硅载体(选项1)

[0521] 用氮气冲洗配备有机械搅拌器和过滤网的钢制反应器,并将反应器温度设定为20

℃。接下来,将在600℃预煅烧的来自AGC Si-Tech Co的二氧化硅级DM-L-303(7.4kg)从进料筒中加入,然后使用手动阀用氮气小心加压和减压。然后加入甲苯(32.2kg)。将混合物搅拌(40rpm)15min。接下来,在70min内,通过反应器顶部的12mm管线加入30wt%的来自Lanxess的MAO甲苯溶液(17.5kg)。然后将反应混合物加热至高达90℃并在90℃另外搅拌两个小时。使浆液沉降,滤出母液。用甲苯(32.2kg)将MAO处理的二氧化硅载体在90℃洗涤两次,随后进行沉降和过滤。将反应器冷却到60℃,并用庚烷(32.2kg)洗涤固体。最后,在氮气流量2kg/h、压力0.3巴下将MAO处理的SiO<sub>2</sub>在60℃干燥2h,然后在真空(-0.5巴)下在5rpm搅拌的同时干燥5小时。将MAO处理的载体以自由流动的白色粉末形式收集,发现其含有按重量计12.7%的Al。

[0522] 将此载体用于发明实施例ICS1-ICS4、ICS6、ICS7和比较例CCS1至CCS6以及CCS8。在比较例CCS6和CCS7中未使用二氧化硅。

[0523] ICS 1(本发明的催化剂体系1):催化剂制备

[0524] 在充氮气的手套箱中,将MAO 0.25mL(30%wt,在甲苯中,AXION 1330 CA Lanxess)在干燥甲苯(1mL)中的溶液添加至等分试样的茂金属MC1(30.0mg,38μmol)。将混合物在室温下搅拌60分钟。接下来,将三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐(35.6mg,38μmol)添加至混合物,并将混合物在室温下另外搅拌一个小时。将1.0g如上所述制备的MAO处理的二氧化硅置于玻璃烧瓶中。然后在温和混合的同时,经5分钟过程将茂金属、硼酸盐和MAO在甲苯中的溶液缓慢添加至载体。将所得混合物充分摇动,静置过夜。所得滤饼在真空中干燥1小时,产生1.1g催化剂,为粉红色自由流动的粉末,根据ICP分析,含有13.4wt%的Al和0.27wt%的Zr。

[0525] ICS 2(本发明的催化剂体系2):催化剂制备

[0526] 如ICS 1所述制备ICS 2,不同之处在于添加36.0mg的三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐,并在静置过夜之后用5mL的甲苯洗涤催化剂,然后进行干燥。

[0527] CCS 1(比较的催化剂体系1):催化剂制备

[0528] 在充氮气的手套箱中,将MAO 0.25mL(30%wt,在甲苯中,AXION 1330 CA Lanxess)在干燥甲苯(1mL)中的溶液添加至等分试样的茂金属MC1(30.0mg,38μmol)。将混合物在室温下搅拌60分钟。接下来,将该溶液缓慢添加至1.0g如上所述制备的MAO处理的二氧化硅,置于玻璃烧瓶中。将混合物静置过夜,然后真空干燥1小时,产生粉红色自由流动的粉末。然后将三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐(35.6mg,38μmol)在1mL甲苯中的溶液缓慢添加至茂金属-MAO浸渍的载体。将混合物充分摇动,静置过夜。所得滤饼在真空中干燥1小时,产生1.1g催化剂,为粉红色自由流动的粉末。

[0529] CCS 2(比较的催化剂体系2):催化剂制备:

[0530] 在充氮气的手套箱中,将三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐(35.6mg,38μmol)在1mL甲苯中的溶液缓慢添加至1.0g如上所述制备的MAO处理的二氧化硅,置于玻璃烧瓶中。将混合物静置过夜,然后真空干燥1小时,产生白色自由流动的粉末。在单独的烧瓶中,将MAO 0.25mL(30%wt,在甲苯中,AXION 1330 CA Lanxess)在干燥甲苯(1mL)中的溶液添加至等分试样的茂金属MC1(30.0mg,38μmol)。将混合物在室温下搅拌60分钟。接下来,在温和混合的同时,经5分钟过程将甲苯中的MAO缓慢添加至硼酸盐处理的载体。将所得混合物充分摇动,静置过夜。所得滤饼在真空中干燥1小时,产生1.2g催化剂,为粉红色自由流动的粉末。

[0531] CCS3(比较的催化剂体系3) 催化剂制备:

[0532] 在充氮气的手套箱中,将MAO 0.25mL (30% wt,在甲苯中,AXION 1330 CA Lanxess)在干燥甲苯(1mL)中的溶液添加至等分试样的茂金属MC1(30.0mg,38 $\mu$ mol)。将混合物在室温下搅拌60分钟。接下来,将该溶液缓慢添加至1.0g如上所述制备的MAO处理的二氧化硅,置于玻璃烧瓶中。将混合物静置过夜,用5mL甲苯洗涤,然后真空干燥1小时,产生粉红色自由流动的粉末。然后将三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐(35.6mg,38 $\mu$ mol)在1mL甲苯中的溶液缓慢添加至茂金属-MAO浸渍的载体。将混合物充分摇动并静置过夜,然后用5mL甲苯洗涤。所得滤饼在真空中干燥1小时,产生1.0g催化剂,为粉红色自由流动的粉末。

[0533] CCS 4(比较的催化剂体系4):催化剂制备:

[0534] 在充氮气的手套箱中,将三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐(35.6mg,38 $\mu$ mol)在1mL甲苯中的溶液缓慢添加至1.0g如上所述制备的MAO处理的二氧化硅,置于玻璃烧瓶中。将混合物静置过夜,用5mL甲苯洗涤,然后真空干燥1小时,产生白色自由流动的粉末。在单独的烧瓶中,将MAO 0.25mL(30%wt,在甲苯中,AXION 1330 CA Lanxess)在干燥甲苯(1mL)中的溶液添加至等分试样的茂金属MC1(30.0mg,38 $\mu$ mol)。将混合物在室温下搅拌60分钟。接下来,在温和混合的同时,经5分钟过程将甲苯中的MAO缓慢添加至硼酸盐处理的载体。将所得混合物充分摇动,静置过夜。将所得滤饼用5mL甲苯洗涤,然后真空干燥1小时,得到1.1g催化剂,其为粉红色自由流动的粉末。

[0535] CCS 5(比较的催化剂体系5):催化剂制备:

[0536] 在充氮气的手套箱中,将MAO 0.25mL (30% wt,在甲苯中,AXION 1330 CA Lanxess)在干燥甲苯(1mL)中的溶液添加至等分试样的茂金属MC1(30.0mg,38 $\mu$ mol)。将混合物在室温下搅拌60分钟。接下来,将该溶液缓慢添加至1.0g如上所述制备的MAO处理的二氧化硅,置于玻璃烧瓶中。将混合物静置过夜,用5mL甲苯洗涤,然后真空干燥1小时,产生粉红色自由流动的粉末,从而得到1.1g催化剂,其为粉红色自由流动的粉末。

[0537] ICS 3(本发明的催化剂体系3):催化剂制备

[0538] 在充氮气的手套箱中,将MAO 0.2mL(30%wt,在甲苯中,AXION 1330 CA Lanxess)在干燥甲苯(2.5mL)中的溶液添加至等分试样的茂金属MC2(2.5mg,28 $\mu$ mol)。将混合物在室温下搅拌60分钟。接下来,将三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐(25.6mg,28 $\mu$ mol)添加至混合物,并将混合物在室温下另外搅拌一个小时。将2.0g如上所述制备的MAO处理的二氧化硅置于玻璃烧瓶中。然后在温和混合的同时,经5分钟过程将茂金属、硼酸盐和MAO在甲苯中的溶液缓慢添加至载体。将所得混合物充分摇动,静置1小时。所得滤饼在真空中干燥1小时,产生2.1g催化剂,为粉红色自由流动的粉末,根据ICP分析,含有12.9wt%的Al和0.095wt%的Zr。B/Zr mol/mol=1;17mmol Zr/g SiO<sub>2</sub>

[0539] ICS 4(本发明的催化剂体系4):催化剂制备

[0540] 在充氮气的手套箱中,将MAO 0.12mL (30% wt,在甲苯中,AXION 1330 CA Lanxess)在干燥甲苯(1mL)中的溶液添加至等分试样的茂金属MC3(17.6mg,19 $\mu$ mol)。将混合物在室温下搅拌60分钟。接下来,将三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐(18.0mg,20 $\mu$ mol)添加至混合物,并将混合物在室温下另外搅拌一个小时。将1.0g如上所述制备的MAO处理的二氧化硅置于玻璃烧瓶中。然后在温和混合的同时,经5分钟过程将茂金属、硼酸盐和MAO在甲苯中的溶液缓慢添加至载体。将所得混合物充分摇动,静置过夜。将所得滤饼在室温下用5mL

甲苯洗涤,然后在真空中干燥1小时,产生1.2g催化剂,为粉红色自由流动的粉末,根据ICP分析,含有11.3wt%的Al和0.089wt%的Zr。

[0541] CCS6(比较的催化剂体系6)

[0542] 使用与ICS3(即MC2)相同的催化剂配合物,但没有二氧化硅载体。

[0543] 在手套箱内,将234.3mg的干燥且脱气的表面活性剂S2(在0.2mL甲苯中)滴加至5mL的MAO。将溶液在搅拌下放置30分钟。然后,将95.6mg的MC2添加至MAO/表面活性剂溶液。搅拌60分钟后,加入104.9mg的三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐。

[0544] 搅拌60分钟后,将5mL的表面活性剂-MAO-茂金属-硼酸盐溶液连续添加到含有40mL的在-10℃下的PFC(全氟-1,3-二甲基环己烷)并且配备有顶置搅拌器(搅拌速度=600rpm)的50mL乳化玻璃反应器中。红色乳液立即形成,在-10℃/600rpm下将其搅拌15分钟。然后将乳液通过2/4特氟龙管转移到100mL的在90℃下的热PFC中,在600rpm下搅拌直到转移完成时为止,然后将速度降低至300rpm。搅拌15分钟后,移去油浴,关闭搅拌器。将催化剂放置在PFC的顶部,35分钟后将溶剂抽走。将催化剂放置在PFC的顶部,35分钟后将溶剂抽走。将剩余的催化剂在50℃在氩气流下干燥2小时。获得0.70g红色自由流动的粉末。(Al 28.7wt%, Zr 0.53wt% Al/Zr(摩尔) 182; B/Zr(摩尔) 0.98)

[0545] S2:将购自Unimatec的1H,1H-全氟(2-甲基-3-氧杂己-1-醇)(CAS 26537-88-2)在活化分子筛上干燥(2次),并且在使用前通过吹氩脱气。

[0546] CCS7(比较的催化剂体系7)(离线预聚合)

[0547] 如上文对于CCS6所述制备比较的催化剂体系7(CCS7),但具有随后的离线预聚合步骤。

[0548] 在配备有气体进料管线和顶置搅拌器的125mL压力反应器中进行离线预聚合步骤。将干燥且脱气的全氟-1,3-二甲基环己烷(15cm<sup>3</sup>)和期望量的有待预聚合的催化剂加载到手套箱内的反应器中,并将反应器密封。然后将反应器从手套箱中取出,放入保持在25℃的水冷浴内。连接顶置搅拌器和进料管线,并将搅拌速度设定为450rpm。通过打开进入反应器的丙烯进料开始实验。使反应器中的总压力升高至约5巴,并通过丙烯进料经由质量流量控制器保持恒定,直到达到目标聚合度时为止。通过闪蒸挥发性组分来停止反应。在手套箱内,打开反应器并将内容物倒入玻璃容器中。蒸发全氟-1,3-二甲基环己烷,直到获得恒重时为止,从而产生预聚合的催化剂。

[0549] (Al 4.4wt%, Zr 0.082wt% Al/Zr(摩尔) 182; B/Zr(摩尔) 0.98)

[0550] 预聚合度(聚合物的重量/预聚合步骤之前的固体催化剂的重量)为5.47。

[0551] CCS8(比较的催化剂体系8)

[0552] 根据CCS3的制备,制备了比较的催化剂体系CCS8,不同之处在于使用了茂金属MC3(17.6mg, 19μmol)和三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐(18mg, 19μmol)。分离出1.1g催化剂,为粉红色自由流动的粉末形式。

[0553] 用于实施例ICS5至CCS9以及CCS10的载体

[0554] 制备MAO-二氧化硅载体(选项2)

[0555] 用氮气冲洗配备有机械搅拌器和过滤网的钢制反应器,并将反应器温度设定为20℃。接下来,将在600℃预煅烧的来自AGC Si-Tech Co的二氧化硅级DM-L-303(5.0kg)从进料筒中加入,然后使用手动阀用氮气小心加压和减压。然后加入甲苯(21.8kg)。将混合物搅

拌(40rpm) 15min。接下来,在70min内,通过反应器顶部的12mm管线加入30wt%的来自Lanxess的MAO甲苯溶液(9.0kg)。然后将反应混合物加热至高达90℃并在90℃另外搅拌两个小时。使浆液沉降,滤出母液。用甲苯(21.8kg)将催化剂在90℃洗涤两次,随后进行沉降和过滤。将反应器冷却到60℃,并用庚烷(21.8kg)洗涤固体。最后,在氮气流量2kg/h、压力0.3巴下将MAO处理的SiO<sub>2</sub>在60℃干燥2h,然后在真空(-0.5巴)下在5rpm搅拌的同时干燥5小时。将MAO处理的载体以自由流动的白色粉末形式收集,发现其含有按重量计13.0%的Al。

[0556] ICS 5(本发明的催化剂体系5):催化剂制备

[0557] 在充氮气的手套箱中,将MAO 0.2mL(30%wt,在甲苯中,AXION 1330 CA Lanxess)在干燥甲苯(2.3mL)中的溶液添加至等分试样的茂金属MC3(17.6mg, 19μmol)。将混合物在室温下搅拌30分钟。然后,添加等分试样的三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐(26.5mg, 28μmol),并将混合物另外搅拌30min。接下来,将2.0g如上所述制备的MAO处理的二氧化硅(选项2)置于玻璃小瓶中。然后在温和混合的同时,经5分钟过程将茂金属、三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐和MAO在甲苯中的溶液缓慢添加至载体。将所得混合物充分摇动,静置1小时。所得固体在真空中干燥1小时,产生2.0g催化剂,为粉红色自由流动的粉末。

[0558] ICS6(本发明的催化剂体系6):催化剂制备

[0559] 在充氮气的手套箱中,将MAO 0.25mL(30%wt,在甲苯中,AXION 1330 CA Lanxess)在干燥甲苯(2.0mL)中的溶液添加至等分试样的茂金属MC3(35.1mg, 38.3μmol)。将混合物在室温下搅拌60分钟。接下来,将三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐(54.8mg, 59.4μmol)添加至混合物,并将混合物在室温下另外搅拌一个小时。将2.0g如上所述制备的MAO处理的二氧化硅(选项1)置于玻璃烧瓶中。然后在温和混合的同时,经5分钟过程将茂金属、三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐和MAO在甲苯中的溶液缓慢添加至载体。将所得混合物充分摇动,静置过夜。将所得滤饼用10mL甲苯在室温下洗涤,然后真空干燥1小时,产生2.1g催化剂,其为粉红色自由流动的粉末。

[0560] ICS 7(本发明的催化剂体系7):催化剂制备

[0561] 以与ICS6相似的方式制备ICS7,不同之处是使用了35.2mg(38μmol)的MC3,并且使用了31.6mg(38μmol, 39μmol)的N,N-二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐代替三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐(由Boulder公司提供)。

[0562] CCS 9(比较的催化剂体系9):催化剂制备:

[0563] 在充氮气的手套箱中,将MAO 0.2mL(30%wt,在甲苯中,AXION 1330 CA Lanxess)在干燥甲苯(2.3mL)中的溶液添加至等分试样的三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐(26.5mg, 28μmol)。将混合物在室温下搅拌30分钟。然后,添加等分试样的茂金属MC-3(17.6mg, 19μmol),并将混合物另外搅拌30min。接下来,将2.0g如上所述制备的MAO处理的二氧化硅(选项2)置于玻璃小瓶中。然后在温和混合的同时,经5分钟过程将茂金属、MAO和三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐在甲苯中的溶液缓慢添加至载体。将所得混合物充分摇动,静置1小时。所得固体在真空中干燥1小时,产生2.0g催化剂,为粉红色自由流动的粉末。

[0564] CCS10(比较的催化剂体系10):催化剂制备:

[0565] 在充氮气的手套箱中,将MAO 0.2mL(30%wt,在甲苯中,AXION 1330 CA Lanxess)在干燥甲苯(2.3mL)中的溶液添加至等分试样的茂金属MC-3(17.6mg, 19μmol)。将混合物在

室温下搅拌30分钟。接下来,将2.0g如上所述制备的MAO处理的二氧化硅(选项2)置于玻璃小瓶中。然后在温和混合的同时,经5分钟过程将茂金属和MAO在甲苯中的溶液缓慢添加至载体。将所得混合物充分摇动,静置1小时。所得固体在真空中干燥1小时,产生粉红色粉末。然后,将等分试样的三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐(26.5mg, 28 $\mu$ mol)添加至新的小瓶并溶解在甲苯(2mL)中。在温和混合的同时,在5分钟过程将三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐在甲苯中的溶液添加至之前获得的固体。将所得混合物充分摇动,静置1小时。所得固体在真空中干燥1小时,产生2.0g催化剂,为粉红色自由流动的粉末。

[0566] 表1. 催化剂

[0567]

|     |       | Al   | Zr    | Al/Zr | B/Zr* |
|-----|-------|------|-------|-------|-------|
| 茂金属 | 催化剂体系 | wt % | wt %  | 摩尔    | 摩尔    |
| MC1 | ICS 1 | 14.0 | 0.282 | 168   | 1     |
| MC1 | ICS 2 | 12.8 | 0.290 | 149   | 1     |
| MC1 | CCS 1 | 14.0 | 0.299 | 158   | 1     |
| MC1 | CCS 2 | 14.0 | 0.308 | 154   | 1     |
| MC1 | CCS 3 | 12.8 | 0.212 | 204   | 1     |
| MC1 | CCS 4 | 13.1 | 0.255 | 174   | 1     |
| MC1 | CCS 5 | 12.5 | 0.248 | 170   | 0     |
|     |       |      |       |       |       |
| MC2 | ICS3  | 12.8 | 0.095 | 457   | 1     |
| MC2 | CCS6  | 28.7 | 0.53  | 182   | 0.98  |
| MC2 | CCS7  | 4.4  | 0.82  | 182   | 0.98  |
|     |       |      |       |       |       |
| MC3 | ICS4  | 11.3 | 0.089 | 429   | 1     |
| MC3 | CCS8  | 13   | 0.091 | 483   | 1     |

[0568] \*基于进料组成

[0569] 表2催化剂

[0570]

| 催化剂 | Al wt% | B wt% | Zr wt% | Al/Zr<br>(mol/mol) | B/Zr<br>(mol/mol) |
|-----|--------|-------|--------|--------------------|-------------------|
|-----|--------|-------|--------|--------------------|-------------------|

[0571]

|       |       |        |       |     |     |
|-------|-------|--------|-------|-----|-----|
| ICS6  | 12.6  | 0.0168 | 0.086 | 498 | 1.7 |
| ICS7  | 12.0  | 0.0133 | 0.103 | 394 | 1.1 |
| ICS5  | 14.40 | 0.0115 | 0.061 | 796 | 1.6 |
| CCS9  | 13.70 | 0.0119 | 0.062 | 749 | 1.6 |
| CCS10 | 14.40 | 0.0101 | 0.064 | 763 | 1.3 |

[0572] 用于丙烯本体均聚合的聚合程序

[0573] 在5升夹套不锈钢反应器中进行聚合,所述反应器配备有搅拌器、单体和氢气管线、排气管线以及催化剂和清除剂进料系统。

[0574] 催化剂进料器包括两个串联的不锈钢筒。在手套箱内,将期望量的催化剂装入进

料器的下部钢筒中,并且将装有5ml干燥戊烷的第二筒附接在顶部。清除剂进料器的钢筒装满了250 $\mu$ l三乙基铝(购自Lanxess;商品名TEA-S)和5ml的干燥戊烷(购自Scharlau;试剂级, $\geq 99\%$ )。在手套箱外面,将进料筒附接至反应器,连接处用氮气冲洗。将反应器温度控制在20℃。用超压氮气将清除剂进料器的内容物冲入反应器中。然后,将期望量的氢气(25或15mmol),接着是1400g液态丙烯,送入到反应器中。将搅拌速度设定为400rpm。将反应器温度稳定在20℃,并且在至少5分钟之后,通过将催化剂注入反应器中开始聚合,如下所述。打开催化剂进料器两个筒之间的阀门,然后立即用超压氮气将催化剂冲入反应器中。将进料器用氮气加压三次,然后冲入反应器中。

[0575] 在20℃预聚合5分钟之后,经过15到18分钟的时间将反应器温度升至70℃。在70℃继续聚合60分钟,然后将反应器闪蒸至正常压力而停止聚合。在用氮气冲洗反应器几次之后收集聚合物,静置干燥过夜,然后称重记录产率。

[0576] 根据以下公式,基于60分钟的时间计算催化剂活性:

$$[0577] \quad \text{催化剂活性 (kg-PP/g-Cat/h)} = \frac{\text{产生的聚合物量 (kg)}}{\text{催化剂负载量 (g)} \times \text{聚合时间 (h)}}$$

[0578] 表3. 聚合实验和结果

[0579]

|             |                 | 添 加<br>的 H2 | 活性                    | 金属活<br>性             | 催 化<br>剂 量 | 聚 合 物<br>产 率 | MFR <sub>2</sub> | Tm    | Mw     | PDI |
|-------------|-----------------|-------------|-----------------------|----------------------|------------|--------------|------------------|-------|--------|-----|
| 实<br>施<br>例 | 催 化<br>剂 体<br>系 | mmol        | kg-<br>PP/g-<br>Cat/h | kg-<br>PP/g-<br>Zr/h | Mg         | g            | g/10min          | °C    | kg/mol |     |
| IE1         | ICS1            | 25          | 42.6                  | 15105                | 6.7        | 285.4        | 10.1             | 154.6 | 238    | 3.2 |
| IE2         | ICS2            | 25          | 44.1                  | 15198                | 6.7        | 295.3        | 9.5              | 153.9 | 244    | 3.0 |
| CE<br>1     | CCS1            | 25          | 40.8                  | 13633                | 8.9        | 362.8        | 7.72             | 154.8 | 241    | 3.1 |
| CE<br>2     | CCS2            | 25          | 21.6                  | 7005                 | 14.8       | 319.3        | 8.5              | 153.7 | 248    | 2.9 |

[0580]

|          |       |    |      |       |      |       |      |       |      |      |
|----------|-------|----|------|-------|------|-------|------|-------|------|------|
| CE<br>3  | CCS3  | 25 | 30.4 | 14318 | 15.0 | 455.3 | 7.9  | 153.6 | 256  | 2.9  |
| CE<br>4  | CCS4  | 25 | 22.7 | 8883  | 14.6 | 330.7 | 11.6 | 151.6 | 234  | 3.0  |
| CE<br>5  | CCS5  | 25 | 20.7 | 8355  | 15.4 | 319.1 | 16.3 | 149.6 | 196  | 3.0  |
| IE4      | ICS4  | 25 | 21.3 | 23858 | 15.9 | 338.0 | 27.9 | 155.0 | n.d. | n.d. |
| CE<br>8  | CCS8  | 25 | 12.6 | 13719 | 15.5 | 195.0 | 36.2 | 153.2 | n.d. | n.d. |
| IE5      | ICS5  | 15 | 34   | 55174 | 9.2  | 310.5 | 9.8  | 154.4 | n.d. | n.d. |
| IE6      | ICS6  | 25 | 37   | 43435 | 10.0 | 371.8 | 42.6 | 153.2 | n.d. | n.d. |
| IE7      | ICS7  | 25 | 28   | 26736 | 10.4 | 286.4 | 48.4 | 153.2 | n.d. | n.d. |
| CE<br>9  | CCS9  | 15 | 26   | 41680 | 9.1  | 234.4 | 11.3 | 153.5 | n.d. | n.d. |
| CE<br>10 | CCS10 | 15 | 26   | 40254 | 8.5  | 218.3 | 14.2 | 152.7 | n.d. | n.d. |

[0581] 催化剂体系:使用的催化剂体系

[0582] n.d.未确定

[0583] 上表公开了催化剂体系ICS1、ICS2和CCS1-CCS5,它们是使用相同负载量的茂金属MC1和用茂金属MC3制备的两种催化剂(IE4、CE8)由相同的MAO-二氧化硅载体制备的。比较实施例CE5显示了未用三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐制备的催化剂,其具有低金属活性。本发明实施例1和2使用催化剂体系ICS 1和ICS 2,所述催化剂体系是使用与MC1同时添加的1当量的三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐制备的,以给出最高的活性提高。比较的催化剂体系CCS 3(CE3)是根据现有技术文献的教导制备的,以至于在将MC1添加至活化载体之后,在第二个浸渍步骤中添加硼酸盐。因而使用反向浸渍顺序制备比较的催化剂CCS 3(CE3),其中在硼酸盐添加后将茂金属添加到载体上。如表中所见,本发明的添加顺序导致最高的金属活性提高。

[0584] 使用茂金属MC3和反向浸渍顺序制备比较的催化剂CCS 8(CE8),其中在硼酸盐添加后将茂金属添加到载体上。本发明实施例4使用具有茂金属MC3的催化剂ICS 4,所述催化剂是用与MC3同时添加的三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐制备的。如表中所见,本发明的添加顺序导致与CE8相比明显更高的金属活性。

[0585] 用于丙烯本体均聚合的聚合程序

[0586] 聚合程序与上述相同,唯一的区别是使用了15.0mmol的氢气。

[0587] 表4. 聚合实验和结果.

[0588]

|    |      |      |       |                  |    |
|----|------|------|-------|------------------|----|
| 活性 | 金属活性 | 催化剂量 | 聚合物产率 | MFR <sub>2</sub> | Tm |
|----|------|------|-------|------------------|----|

[0589]

| 实施例 | 催化剂  | kg-PP/g-Cat/h | kg-PP/g-Zr/h | mg   | G     | g/10min | °C    |
|-----|------|---------------|--------------|------|-------|---------|-------|
| IE3 | ICS3 | 28.6          | 30126        | 14.2 | 406.4 | 2.59    | 155.7 |
|     |      |               |              |      |       |         |       |
| CE6 | CC6  | 112.6         | 21122        | 3.8  | 427.8 | 2.80    | 156.9 |
| CE7 | CC7  | 13.6          | 16527        | 34.5 | 469.7 | 3.09    | 157.8 |

[0590] 催化剂:使用的催化剂体系

[0591] 从上表可以看出,与通过乳液/固化工艺技术制备的催化剂体系相比,根据本发明制备的催化剂体系具有明显更高的金属活性。另外,根据本发明的制备方法简单得多。