



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101384624 B

(45) 授权公告日 2012.07.04

(21) 申请号 200680016969.1

C08F 4/44 (2006.01)

(22) 申请日 2006.04.27

C08F 10/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

11/130,925 2005.05.17 US

(56) 对比文件

CN 1408738 A, 2003.04.09,

(85) PCT申请进入国家阶段日

CN 1496996 A, 2004.05.19,

2007.11.16

US 6017841 A, 2000.01.25,

(86) PCT申请的申请数据

审查员 尹巍巍

PCT/US2006/016114 2006.04.27

(87) PCT申请的公布数据

W02006/124231 EN 2006.11.23

(73) 专利权人 诺沃连科技控股公司

地址 荷兰海牙

(72) 发明人 托尔斯滕·塞尔 约尔格·斯楚塔克

尼克拉·斯蒂芬尼·帕克兹克沃斯基

安德鲁斯·温特尔

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

C08F 4/659 (2006.01)

权利要求书 11 页 说明书 32 页

(54) 发明名称

用于烯烃聚合的催化剂组合物

(57) 摘要

一种用于制备催化剂体系的方法，其包括如下步骤：将路易斯碱、具有至少一个含活性氢的官能团的有机化合物、和带有颗粒状载体物质的有机金属组分组合以提供中间体组合物，和然后将所述中间体组合物与一种或多种茂金属化合物组合。所述催化剂体系有利地用于烯烃的聚合。

1. 一种用于制备催化剂体系的方法,其包括如下步骤:

a) 将路易斯碱、至少一种具有至少一个含活性氢的官能团的有机化合物、和含有至少一种带有颗粒状载体物质的有机金属化合物的第一有机金属组分组合,以提供中间体组合物;

b) 将所述中间体组合物与一种或多种茂金属化合物组合,其中所述具有活性氢的有机化合物与所述包含至少一种有机金属化合物的第一有机金属组分的化学计量比为3 : 1-5 : 1。

2. 一种用于制备催化剂体系的方法,其包括如下步骤:

a) 提供具有式 V 的路易斯碱:



其中:

M^2 是元素周期表第 V 主族元素,

R^{11} , R^{12} 和 R^{13} 相同或不同,并且各自是氢原子, C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 卤代烷基, 或 C_7-C_{40} 烷芳基, 其中 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 中的两个基团或所有的三个基团可以通过 C_2-C_{20} 单元彼此连接, 其中 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 中的至少一个基团是 $\text{C}_7-\text{C}_{40}-$ 烷芳基;

b) 提供具有至少一个含活性氢的官能团的式 VI 的有机化合物:



其中:

G 是周期表第 III 族、IV 族或 V 族原子,或含 2-20 个碳原子的基团,或部分卤代的或全卤代的 C_1-C_{20} 烷基或 C_6-C_{40} 芳基,

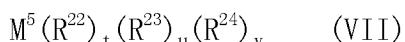
R^{14} 相同或不同,并且彼此独立地各自是氢, 卤素, C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 卤代烷基, C_1-C_{10} 烷氧基, C_6-C_{20} 芳基, C_6-C_{20} 卤代芳基, C_6-C_{20} 芳氧基, C_7-C_{40} 芳烷基, C_7-C_{40} 卤代芳烷基, C_7-C_{40} 烷芳基或 C_7-C_{40} 卤代烷芳基, 或 R^{14} 是 OSiR^{15}_3 基团, 其中

R^{15} 相同或不同,并且各自是氢, 卤素, C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 卤代烷基, C_1-C_{10} 烷氧基, C_6-C_{20} 芳基, C_6-C_{20} 卤代芳基, C_6-C_{20} 芳氧基, 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 至少为 1, 和

s 是 0-30 的整数;

c) 提供至少一种具有式 VII 的有机金属化合物:



其中:

M^5 是碱金属、碱土金属或元素周期表第 III 族金属,

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

R^{23} 和 R^{24} 各自是氢原子, 卤素原子, 1 至 10 个碳原子的烷基, 6 至 15 个碳原子的芳基, 或各自在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷芳基、芳烷基或烷氧基,

t 是 1-3 的整数, 和

u 和 v 是 0 至 2 的整数, 其中 $t+u+v$ 的和相当于 M^5 的化合价;

d) 使在第一溶剂中的颗粒状载体物质的悬浮液与至少一种式 V 的路易斯碱在 -40℃ 至 110℃ 的温度下反应 1 分钟至 48 小时, 以提供活化的载体物质;

e) 在第一反应混合物中, 使至少一种式 VI 的有机化合物与在第二溶剂中的所述至少一种式 VII 的有机金属化合物在 -40℃ 至 110℃ 的温度下反应 1 分钟至 48 小时, 以提供反应产物, 其中式 VI 与式 VII 的化合物的化学计量比为 3 : 1-5 : 1;

f) 在第二反应混合物中, 使步骤 (d) 中的活化的载体与步骤 (e) 中的第一反应混合物、或与在第二反应溶剂中的从所述反应混合物中分离出来的反应产物在 -40℃ 至 110℃ 的温度下反应 1 分钟至 48 小时, 以形成改性的载体物质;

g) 使步骤 (f) 的第二反应混合物、或从所述第二反应混合物中分离出来的改性的载体物质与在第三溶剂中的至少一种茂金属组分、以及任选的式 VII 有机金属化合物在 -40℃ 至 110℃ 的温度下反应 1 分钟至 48 小时, 以提供催化剂体系, 其中所述改性的载体物质与所述茂金属组分的比例为 10 克 : 1 微摩尔至 10^{-2} 克 : 1 微摩尔; 和

h) 分离所述催化剂体系。

3. 权利要求 2 的方法, 其中将所述催化剂体系用一种或多种烯烃单体进行预聚, 以获得预聚的催化剂体系。

4. 权利要求 2 的方法, 其中在步骤 g) 中, 将所述至少一种茂金属组分与至少一种式 VII 的有机金属化合物以 100 : 1 至 10^{-4} : 1 的化学计量比, 在适当的溶剂中, 在 -40℃ 至 110℃ 下反应 1 分钟至 48 小时。

5. 权利要求 2 的方法, 其中所述路易斯碱是选自以下的化合物:N, N- 二乙基苄基胺, N,N- 二甲基苄基胺, N- 苄基二甲基胺, N- 苄基二乙基胺, N- 苄基丁基胺, N- 苄基叔丁基胺, N- 苄基异丙基胺, N- 苄基甲基胺, N- 苄基乙基胺, N- 苄基-1- 苯基乙基胺, N- 苄基-2- 苯基乙基胺, N- 甲基-N- 乙基苄基胺, N- 甲基二苄基胺和 N- 乙基二(苄基)胺。

6. 权利要求 2 的方法, 其中:

步骤 (d) 包括在芳族或脂族溶剂中, 使载体物质的悬浮液与式 V 的路易斯碱在 -10℃ 至 80℃ 的温度下反应 10 分钟至 2 小时,

步骤 (e) 包括在芳族或脂族溶剂中, 使式 VI 的有机化合物与式 VII 的有机金属化合物在 -10℃ 至 80℃ 的温度下反应 10 分钟至 3 小时, 其中式 VI 与式 VII 的化合物的化学计量比为 3 : 1 至 4 : 1,

步骤 (f) 包括在脂族或芳族溶剂中, 使所述活化的载体与所述第一反应混合物或与分离的在 (e) 中生成的反应产物在 -10℃ 至 80℃ 的温度下反应 10 分钟至 2 小时, 以形成所述改性的载体物质,

步骤 (g) 包括在芳族或脂族溶剂中, 使所述第二反应混合物或分离的在步骤 (f) 中生成的改性的载体物质与所述至少一种茂金属组分在 -10℃ 至 80℃ 的温度下反应 10 分钟至 2 小时, 其中所述改性的载体物质与所述茂金属组分的比例为 10 克 : 1 摩尔至 10^{-2} 克 : 1 摩尔,

和步骤 (h) 包括用芳族或脂肪族溶剂洗涤所得的催化剂体系, 并在 30-60℃ 的温度下干燥所得的负载的催化剂。

7. 权利要求 4 的方法, 其中在步骤 g) 中, 所述至少一种茂金属组分与式 VII 的有机金属化合物在芳族或脂族溶剂中以 1 : 1 至 10^{-2} : 1 的化学计量比、在 -10℃ 至 80℃ 的温度

下反应 10 分钟至 2 小时。

8. 权利要求 2 的方法, 其中:

步骤 (d) 包括在甲苯中使二氧化硅载体物质的悬浮液与 N, N- 二烷基苄胺在 10℃ 至 30℃ 的温度下反应 10 分钟至 2 小时,

步骤 (e) 包括在甲苯中, 使具有一个含活性氢的官能团的式 VI (R^{14})₂B-(OH) 的硼化合物与式 VII A1(R^{22})_t(R^{23})_u(R^{24})_v 的三烷基铝化合物在 10℃ 至 80℃ 的温度下反应 10 分钟至 3 小时, 其中式 VI 与式 VII 化合物的化学计量比为 3 : 1,

步骤 (f) 包括在甲苯中, 使在 (d) 中形成的活化的载体与所述第一反应混合物或者与分离的其反应产物在 10℃ 至 30℃ 的温度下反应 10 分钟至 2 小时, 以形成所述改性的载体物质,

步骤 (g) 包括在甲苯中, 使所述第二反应混合物或分离的在步骤 (f) 中生成的改性的载体物质与所述茂金属在 10℃ 至 30℃ 的温度下反应 10 分钟至 2 小时, 其中所述改性的载体物质与所述茂金属组分的比例为 10 克 : 1 微摩尔至 10⁻² 克 : 1 微摩尔,

步骤 (h) 包括用芳族或脂肪族溶剂洗涤所得的催化剂, 并在 30 至 60℃ 的温度下干燥所得的负载的催化剂, 以得到预聚的催化剂体系。

9. 权利要求 8 的方法, 其中将所述催化剂体系用一种或多种烯烃单体进行预聚, 以得到预聚的催化剂体系。

10. 权利要求 2 的方法, 其中 R¹¹、R¹² 和 R¹³ 中的至少一个是苄基。

11. 权利要求 1 的方法, 其中具有至少一个含活性氢的官能团的有机化合物包含至少一个选自羟基、巯基、伯氨基、仲氨基、硅烷醇基、羧基和酰胺基的官能团。

12. 权利要求 2 的方法, 其中 r 是 1 或 2, 并且当 r 是 1 时, s 是整数 2, 或者当 r 是 2 时, s 是 1。

13. 权利要求 1 的方法, 其中具有至少一个含活性氢的官能团的有机化合物包括式 (R^{14})₂-B-(OH) 的化合物, 其中, R¹⁴ 相同, 并且各自选自 C₆-C₂₀ 卤代芳基, C₆-C₂₀ 芳氧基, C₇-C₄₀ 芳烷基, C₇-C₄₀ 卤代芳烷基, C₇-C₄₀ 烷芳基和 C₇-C₄₀ 卤代烷芳基。

14. 权利要求 1 的方法, 其中具有至少一个含活性氢的官能团的有机化合物包括式 (R^{14})₂-B-(OH) 的化合物, 其中, R¹⁴ 相同, 并且各自选自 C₈-C₂₀ 卤代芳基, C₇-C₄₀ 卤代芳烷基, 和 C₇-C₄₀ 卤代烷芳基。

15. 权利要求 1 的方法, 其中具有至少一个含活性氢的官能团的有机化合物选自双(五氟苯基)二取代硼酸和五氟苯基硼酸。

16. 权利要求 1 的方法, 其中包含至少一个含活性氢的官能团的有机化合物是双(五氟苯基)二取代硼酸。

17. 权利要求 2 的方法, 其中 M⁵ 是锂、镁或铝, 并且 R²³ 和 R²⁴ 各自是 1 至 10 个碳原子的烷基。

18. 权利要求 17 的方法, 其中所述 M⁵ 是铝。

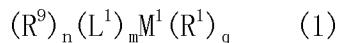
19. 权利要求 1 的方法, 其中将所述颗粒状载体物质通过在惰性气氛中加热至 80℃ 至 1000℃ 的温度而进行热预处理。

20. 权利要求 2 的方法, 其中将所述颗粒状载体物质通过在惰性气氛中加热至 150℃ 至 200℃ 的温度而进行热预处理。

21. 权利要求 2 的方法, 其中所述颗粒状载体物质是硅胶, 其通过在惰性气氛中加热至 150℃至 200℃的温度而进行热预处理。

22. 权利要求 2 的方法, 其中所述颗粒状载体物质用钝化剂进行化学预处理, 以除去水和 / 或表面羟基。

23. 权利要求 1 的方法, 其中所述茂金属化合物具有下式 (1) :



其中 :

n 是 0 或 1,

m 是 1、2 或 3,

q 是 1、2 或 3, 和

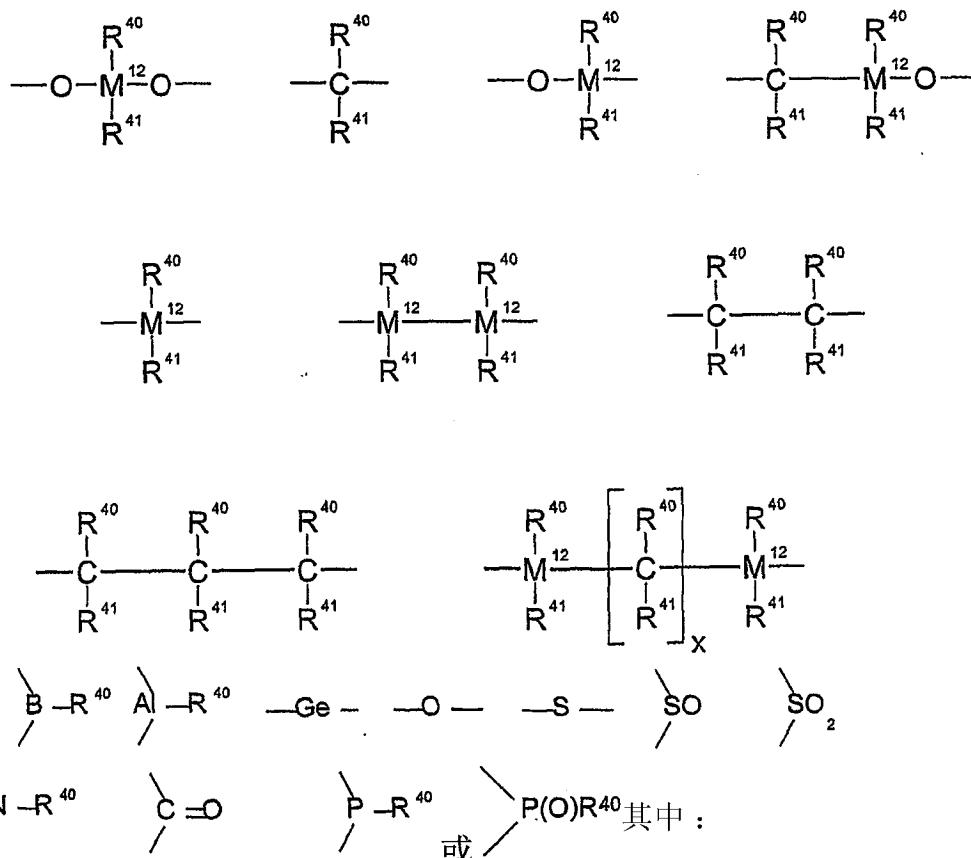
m 和 q 的和等于 M^l 的氧化态,

L¹ 相同或不同, 并各自为配位到 M^l 上的取代或未取代的单核或多核烃基, 或含有一个或多个杂原子的烃基,

R¹ 相同或不同, 并且各自是氢原子, 1 至 10 个碳原子的烷基, 1 至 10 个碳原子的烷氧基, 6 至 20 个碳原子的芳基, 6 至 10 个碳原子的芳氧基, 2 至 10 个碳原子的烯基, OH 基团, 卤素原子, 或 NR₂³² 基团, 其中 R³² 是 1 至 10 个碳原子的烷基或 6 至 14 个碳原子的芳基, 并且两个或三个 R¹ 可以形成一个或多个环系,

M^l 是元素周期表第 IVb 族金属,

R⁹ 是连接 2 个配体 L¹ 的桥连基团,



R⁴⁰ 和 R⁴¹, 甚至当带有相同的指数时, 可以相同或不同, 并且各自为氢原子, 具有 1 至 30 个碳原子的烷基, 6 至 40 个碳原子的芳基, 1 至 10 个碳原子的氟烷基, 1 至 10 个碳原子的烷

氧基,6至10个碳原子的芳氧基,2至10个碳原子的烯基,7至40个碳原子的芳烷基,7至40个碳原子的烷芳基,取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基或芳基甲硅烷基,和8至40个碳原子的芳烯基,其中R⁴⁰和R⁴¹与连接它们的原子一起可以形成一个或多个环系,或者R⁴⁰和/或R⁴¹可以包含另外的选自Si、B、Al、O、S、N、P、Cl和Br的杂原子,

x是1至18的整数,

M¹²是硅、锗或锡,和

R⁹也可以将两个式1的单元彼此连接在一起,

或者R⁹形成R⁹-Z¹基团,其中R⁹被连接到一个L¹基团上,并且Z¹被连接到M¹上,

其中

Z¹包括氮、磷、氧或硫,

其中:

R⁴²是氢原子或C₁-C₄₀基团。,

24. 权利要求23的方法,其中所述L¹烃基选自取代或未取代的环戊二烯基、茚基、四氢茚基、薁基、芴基、氮杂并环戊二烯基、硫杂并环戊二烯基,和氧杂并环戊二烯基。

25. 权利要求1的方法,其中所述茂金属化合物具有下式1a:



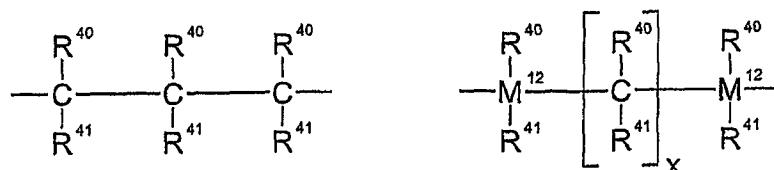
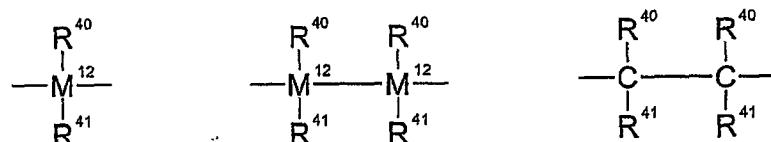
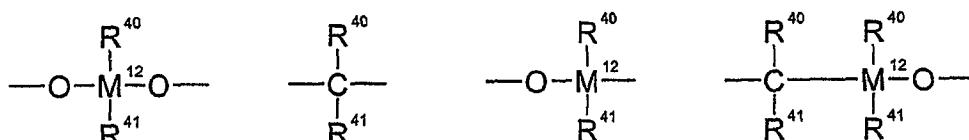
其中:

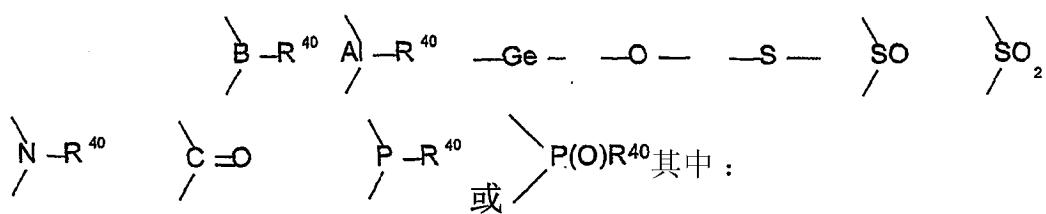
L¹和L²相同或不同,并且各自为取代或未取代的单核或多核烃基,或含有一个或多个杂原子的烃基,其可以与所述中心原子M¹形成夹心结构,

R¹和R²相同或不同,并且各自是氢原子,1至10个碳原子的烷基,1至10个碳原子的烷氧基,6至20个碳原子的芳基,6至10个碳原子的芳氧基,2至10个碳原子的烯基,OH基团,卤素原子,或NR₂³²基团,其中R³²是1至10个碳原子的烷基或6至14个碳原子的芳基,并且R¹和R²可以形成一个或多个环系,

M¹是元素周期表第IVb族金属,

R⁹是配体L¹和L²之间的桥并且选自如下:





R^{40} 和 R^{41} , 甚至当带有相同的指数时, 可以相同或不同, 并且各自为氢原子, C_1-C_{40} 基团, 或者取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基或芳基甲硅烷基; R^{40} 和 R^{41} 与连接它们的原子一起可以形成一个或多个环系, 或者 R^{40} 和 / 或 R^{41} 可以包含另外的选自 Si、B、Al、O、S、N、P、Cl 和 Br 的杂原子,

x 是 1 至 18 的整数,

M^1 是硅、锗或锡, 和

R^9 也可以将两个式 (1a) 的单元彼此连接在一起。

26. 权利要求 25 的方法, 其中 :

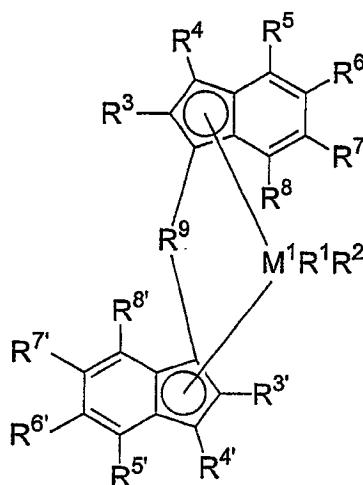
M^1 是锆或铪,

L^1 和 L^2 相同或不同, 并且各自为取代的环戊二烯基, 苷基, 四氢苷基, 奠基、芴基、氮杂并环戊二烯基、硫杂并环戊二烯基或氧杂并环戊二烯基, 其可以与所述中心原子 M^1 形成夹心结构,

R^9 是 $R^{40}R^{41}Si <$, $R^{40}R^{41}Ge <$, $R^{40}R^{41}C <$ 或 $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$, 其中 R^{40} 和 R^{41} 相同或不同, 并且各自为氢原子, 1 至 30 个碳原子的烃基, 或取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基或芳基甲硅烷基。

27. 权利要求 25 的方法, 其中 : M^1 是锆, 并且 L^1 和 L^2 相同或不同, 并且各自是取代的苷基, 奠基, 芰基, 氮杂并环戊二烯基, 硫杂并环戊二烯基或氧杂并环戊二烯基, 其可以与所述中心原子 M^1 形成夹心结构, 并且所述桥连单元 R^9 是 $R^{40}R^{41}Si <$ 或 $R^{40}R^{41}Ge <$, 其中 R^{40} 和 R^{41} 相同或不同, 并且是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 环戊基, 环戊二烯基, 环己基, 苯基, 芰基, 三甲基甲硅烷基或 3,3,3- 三氟丙基。

28. 权利要求 25 的方法, 其中所述茂金属化合物具有下式 1b :



(式 1b)

其中 :

M^1 是元素周期表第 IVb 族金属,

R^1 和 R^2 相同或不同，并且各自是氢原子，1 至 10 个碳原子的烷基，1 至 10 个碳原子的烷氧基，6 至 20 个碳原子的芳基，6 至 10 个碳原子的芳氧基，2 至 10 个碳原子的烯基，OH 基团，卤素原子，或 NR_2^{32} 基团，其中 R^{32} 是 1 至 10 个碳原子的烷基或 6 至 14 个碳原子的芳基，并且 R^1 和 R^2 可以形成一个或多个环系，

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 以及 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 相同或不同，并且各自是氢原子，直链、环状或支链烃基前提是 R^3 和 $R^{3'}$ 不是氢；其中，所述直链、环状或支链烃基可以包含一个或多个选自 Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl 和 Br 的杂原子，和在每种情况下，两个相邻的基团 R^5 、 R^6 或 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ ，或 R^6 、 R^7 或 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ ，或 R^7 、 R^8 或 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ ，可以形成烃环系，且桥连单元 R^9 具有以上对于式 (1a) 所述的含义。

29. 权利要求 28 的方法，其中：

M^1 是锆或铪，

R^1 和 R^2 相同或不同，并且是 1 至 10 个碳原子的烷基，1 至 10 个碳原子的烷氧基，6 至 10 个碳原子的芳氧基，或卤素原子，或 R^1 和 R^2 一起可以形成一个或多个环系，

R^3 和 $R^{3'}$ 相同或不同，并且各自是直链、环状或支链烃基，其可以被卤代，

R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 以及 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 相同或不同，并且各自是氢原子，取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基，1 至 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基，或 6 至 10 个碳原子的芳基，其可以包含一个或多个选自 Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl 和 Br 的杂原子，且两个相邻的基团 R^5 、 R^6 和 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ ，可以形成烃环系，

R^9 是 $R^{40}R^{41}Si <$ ， $R^{40}R^{41}Ge <$ ， $R^{40}R^{41}C <$ 或 $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$ ，其中 R^{40} 和 R^{41} 相同或不同，并且各自为氢原子，1 至 10 个碳原子的烷基，6 至 40 个碳原子的芳基，7 至 14 个碳原子的芳烷基，或 7 至 14 个碳原子的烷芳基，或取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基（芳基）甲硅烷基或芳基甲硅烷基。

30. 权利要求 28 的方法，其中：

M^1 是锆，

R^1 和 R^2 相同或不同，并且是甲基、氯或酚基，

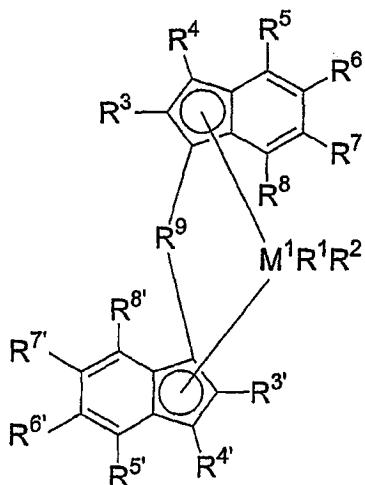
R^3 和 $R^{3'}$ 相同或不同，并且各自是直链、环状或支链烃基，其可以被卤代，

R^4 以及 $R^{4'}$ 是氢，

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 以及 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 相同或不同，并且各自是氢原子，或 1 至 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基，或 6 至 10 个碳原子的芳基，和 / 或两个相邻的基团 R^5 、 R^6 和 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 分别一起可以形成环系，

R^9 是 $R^{40}R^{41}Si <$ 或 $R^{40}R^{41}Ge <$ ，其中 R^{40} 和 R^{41} 相同或不同，并且是甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，庚基，辛基，壬基，癸基，十一烷基，十二烷基，环戊基，环戊二烯基，环己基，苯基，苄基，三甲基甲硅烷基或 3,3,3- 三氟丙基。

31. 权利要求 25 的方法，其中所述茂金属化合物具有下式 1c：



(式 1c)

其中 :取代基和指数具有以下含义 :

M^1 是元素周期表第 IVb 族金属,

R^1 和 R^2 相同或不同, 并且各自是氢原子, 1 至 10 个碳原子的烷基, 1 至 10 个碳原子的烷氧基, 6 至 20 个碳原子的芳基, 6 至 10 个碳原子的芳氧基, 2 至 10 个碳原子的烯基, OH 基团, 卤素原子, 或 NR_2^{32} 基团, 其中 R^{32} 是 1 至 10 个碳原子的烷基或 6 至 14 个碳原子的芳基, 并且 R^1 和 R^2 可以形成一个或多个环系,

R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 以及 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$, 相同或不同, 并且各自是氢原子, 直链、环状或支链烃基前提是 R^3 和 $R^{3'}$ 不是氢; 且 R^5 和 $R^{5'}$ 相同或不同, 并且各自是取代或未取代的 6 至 40 个碳原子的芳基; 所述烃基可以包含一个或多个选自 Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl 和 Br 的杂原子,

和

所述桥连单元 R^9 具有如上对于式 1a 所述的含义。

32. 权利要求 31 的方法, 其中 :

M^1 是锆或铪,

R^1 和 R^2 相同或不同, 并且是 1 至 10 个碳原子的烷基, 1 至 10 个碳原子的烷氧基, 6 至 10 个碳原子的芳氧基, 或卤素原子, 并且 R^1 和 R^2 可以形成一个或多个环系,

R^3 和 $R^{3'}$ 相同或不同, 并且各自是直链、环状或支链烃基, 其可以被卤代,

R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 以及 $R^{4'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$, 相同或不同, 并且各自是氢原子, 1 至 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基, 其可以包含一个或多个选自 Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl 和 Br 的杂原子,

R^5 和 $R^{5'}$ 相同或不同, 并且各自是取代或未取代的 6 至 40 个碳原子的芳基,

R^9 是 $R^{40}R^{41}Si <$, $R^{40}R^{41}Ge <$, $R^{40}R^{41}C <$ 或 $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$, 其中 R^{40} 和 R^{41} 相同或不同, 并且各自为氢原子, C_1-C_{30} 烃基, 或取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基或芳基甲硅烷基。

33. 权利要求 32 的方法, 其中 :

M^1 是锆,

R^1 和 R^2 相同, 并且是甲基、氯或酚基,

R^3 和 $R^{3'}$ 相同或不同, 并且各自是直链、环状或支链的甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基或己

基，

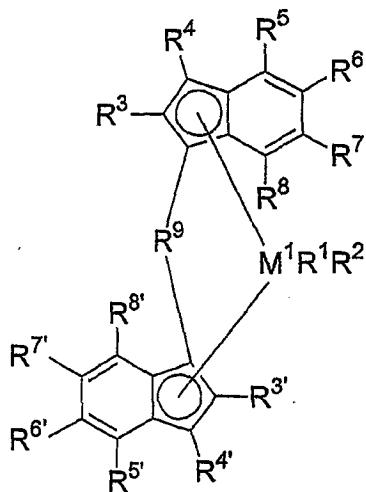
R^4 以及 $R^{4'}$ 是氢，

R^6 、 R^7 、 R^8 以及 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 相同或不同，并且各自是氢原子，或 1 至 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基，其可以包含一个或多个选自 Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl 和 Br 的杂原子，

R^5 和 $R^{5'}$ 相同或不同，并且是苯基，萘基，对 (C_1-C_{10} - 烷基) 苯基，对 (C_1-C_{10} - 氟烷基) 苯基，间 (C_1-C_{10} - 烷基) 苯基，间，间’- (C_1-C_{10} - 烷基)₂ 苯基，或间，间’- (C_1-C_{10} - 氟烷基)₂ 苯基，

R^9 是 $R^{40}R^{41}Si <$ 或 $R^{40}R^{41}Ge <$ ，其中 R^{40} 和 R^{41} 相同或不同，并且是甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，庚基，辛基，壬基，癸基，十一烷基，十二烷基，环戊基，环戊二烯基，环己基，苯基，苄基，三甲基甲硅烷基或 3,3,3- 三氟丙基。

34. 权利要求 16 的方法，其中所述茂金属化合物具有下式 1d：



(式 1d)

其中：

M^1 是元素周期表第 IVb 族金属，

R^1 和 R^2 相同或不同，并且各自是氢原子，1 至 10 个碳原子的烷基，1 至 10 个碳原子的烷氧基，6 至 20 个碳原子的芳基，6 至 10 个碳原子的芳氧基，2 至 10 个碳原子的烯基，OH 基团，卤素原子，或 NR_2^{32} 基团，其中 R^{32} 是 1 至 10 个碳原子的烷基或 6 至 14 个碳原子的芳基，或者 R^1 和 R^2 一起可以形成一个或多个环系，

R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 以及 $R^{4'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 相同或不同，并且各自是氢原子，直链、环状或支链烃基，或者取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基， R^5 和 $R^{5'}$ 相同或不同，并且各自是取代或未取代的 6 至 40 个碳原子的芳基，所述烃基可以包含一个或多个选自 Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl 和 Br 的杂原子，

R^3 是在 α -位上为非环状或支链的烃基，其中所述烃基可以包含一个或多个选自 Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl 和 Br 的杂原子，

$R^{3'}$ 是在 α -位或 β -位上的环状或支链烃基，其中所述烃基可以包含一个或多个选自 Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl 和 Br 的杂原子，

和

所述桥连单元 R^9 具有上述权利要求 25 中对于式 1a 的含义。

35. 权利要求 34 的方法,其中 :

M^1 是锆或铪,

R^1 和 R^2 相同或不同,并且是 1 至 10 个碳原子的烷基,1 至 10 个碳原子的烷氧基,6 至 10 个碳原子的芳氧基,或卤素原子,并且 R^1 和 R^2 可以形成一个或多个环系,

R^3 是 1 至 10 个碳原子的在 α -位上为直链的烷基,或 2 至 10 个碳原子的在 α -位上为非环状或支链的烯基,其可以被卤代,

R^3' 是在 α -位或 β -位的 3 至 20 个碳原子的环状或支链烷基,在 α -位或 β -位的 3 至 20 个碳原子的环状或支链烯基,在 α -位或 β -位的 7 至 20 个碳原子的环状或支链烷芳基,或三甲基甲硅烷基,

R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 以及 R^4' 、 R^6' 、 R^7' 和 R^8' 相同或不同,并且各自是氢原子,或 1 至 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基,其可以包含一个或多个选自 Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl 和 Br 的杂原子,

R^5 和 R^5' 相同或不同,并且各自是取代或未取代的 6 至 40 个碳原子的芳基,

R^9 是 $R^{40}R^{41}Si <$, $R^{40}R^{41}Ge <$, $R^{40}R^{41}C <$ 或 $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$, 其中 R^{40} 和 R^{41} 相同或不同,并且各自为氢原子, C_1-C_{30} 基团,或取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基或芳基甲硅烷基。

36. 权利要求 35 的方法,其中 :

M^1 是锆,

R^1 和 R^2 相同,并且是甲基、氯或酚基,

R^3 是甲基,乙基,正丙基,正丁基,正戊基或正己基,

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

R^4 以及 R^4' 是氢,和

R^6 、 R^7 、 R^8 以及 R^6' 、 R^7' 和 R^8' 相同或不同,并且各自是氢原子,或 1 至 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基,其可以包含一个或多个选自 Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl 和 Br 的杂原子,

R^5 和 R^5' 相同或不同,并且是苯基,对-异丙基-苯基,对-叔丁基-苯基,对仲丁基-苯基,对环己基苯基,对-三甲基甲硅烷基-苯基,对-金刚烷基-苯基,对-(三氟代)三甲基-苯基或间,间'-二甲基苯基,

R^9 是 $R^{40}R^{41}Si <$ 或 $R^{40}R^{41}Ge <$, 其中 R^{40} 和 R^{41} 相同或不同,并且是甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,己基,庚基,辛基,壬基,癸基,十一烷基,十二烷基,环戊基,环戊二烯基,环己基,苯基,苄基,三甲基甲硅烷基或 3,3,3-三氟丙基。

37. 根据权利要求 1 的方法制备的催化剂体系。

38. 根据权利要求 2 的方法制备的催化剂体系。

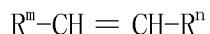
39. 一种烯烃的聚合方法,其包括 :

a) 根据权利要求 1 的方法制备催化剂体系;和

b) 使一种或多种各自具有 2 至 20 个碳原子的烯烃在聚合反应条件下与根据权利要求 1 的方法制备的催化剂体系接触。

40. 权利要求 39 的方法,其中至少一种烯烃是 1-烯烃。

41. 权利要求 39 的方法,其中至少一种烯烃具有下式:



其中 R^m 和 R^n 可以相同或不同,并且各自独立地是氢原子或具有 1 至 20 个碳原子的基团,或者 R^m 和 R^n 一起可以形成一个或多个环,条件是所述至少一种烯烃具有 2 至 20 个碳原子。

42. 权利要求 39 的方法,其中所述烯烃包括乙烯和一种或多种具有 4 至 20 个碳原子的 1- 烯烃。

43. 权利要求 39 的方法,其中所述烯烃包括丙烯。

44. 权利要求 39 的方法,其中所述烯烃包括丙烯和乙烯。

45. 权利要求 28 的方法,其中 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 以及 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$, 相同或不同,并且各自是 1 至 10 个碳原子的烷基,2 至 10 个碳原子的烯基,6 至 20 个碳原子的芳基,7 至 40 个碳原子的芳烷基,7 至 40 个碳原子的烷芳基,8 至 40 个碳原子的芳烯基,或者取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基或芳基甲硅烷基。

46. 权利要求 29 的方法,其中 R^3 和 $R^{3'}$ 相同或不同,并且各自是 1 至 10 个碳原子的烷基或 2 至 10 个碳原子的烯基。

47. 权利要求 30 的方法, R^3 和 $R^{3'}$ 相同或不同,并且各自是 1 至 10 个碳原子的烷基或 2 至 10 个碳原子的烯基。

48. 权利要求 31 的方法,其中 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 以及 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$, 相同或不同,并且各自是 1 至 10 个碳原子的烷基,2 至 10 个碳原子的烯基,6 至 20 个碳原子的芳基,7 至 40 个碳原子的芳烷基,7 至 40 个碳原子的烷芳基,8 至 40 个碳原子的芳烯基,或者取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基; R^5 和 $R^{5'}$ 相同或不同,并且各自是取代或未取代的 6 至 40 个碳原子的芳基。

49. 权利要求 32 的方法,其中 R^3 和 $R^{3'}$ 相同或不同,并且各自是 1 至 10 个碳原子的烷基或 2 至 10 个碳原子的烯基。

50. 权利要求 34 的方法,其中 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 以及 $R^{4'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$, 相同或不同,并且各自是 1 至 10 个碳原子的烷基,2 至 10 个碳原子的烯基,6 至 20 个碳原子的芳基,7 至 40 个碳原子的芳烷基,7 至 40 个碳原子的烷芳基,或 8 至 40 个碳原子的芳烯基; R^5 和 $R^{5'}$ 相同或不同,并且各自是取代或未取代的 6 至 40 个碳原子的芳基。

51. 权利要求 35 的方法,其中 R^5 和 $R^{5'}$ 相同或不同,并且各自是苯基,萘基,对(C_1-C_{10} 烷基)苯基,间(C_1-C_{10} 烷基)苯基,或间,间'-(C_1-C_{10} 烷基)₂ 苯基。

用于烯烃聚合的催化剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种烯烃聚合催化剂体系的制备方法,所述催化剂体系可通过将至少一种茂金属、至少一种有机金属化合物、至少一种可由有机金属化合物与带有含活性氢的官能团的有机化合物反应得到的化合物、至少一种路易斯碱和至少一种载体彼此接触而得到,本发明还涉及可通过该方法获得的催化剂体系,涉及这种催化剂体系用于烯烃聚合的用途,涉及使用这种催化剂体系使烯烃聚合和共聚的方法,以及涉及使用这种催化剂体系制备的聚合物。

背景技术

[0002] 使用可溶的、包括有机过渡金属化合物,如茂金属络合物的均相催化剂体系制备聚烯烃的方法是公知的 (Angew. Chem. 1995, 107, 1255-1283 或 US 4,752,597 ;5,017,714 ;5,391,790 ;5,616,747 或 EP0320762 ;0416815 ;0537686 和 0669340)。它们可以,例如,通过将环戊二烯基金属化合物与过渡金属,如钛、锆、和铪的卤化物反应来制备。

[0003] 另外还公知,所述茂金属的基本性能,如聚合活性、立体选择性、区域选择性、以及可达到的最高聚合物分子量可以通过配体球的具体取代型式进行系统地控制。但是,为了将茂金属用于烯烃的立体选择性和区域选择性聚合,绝对需要制备异构纯的消旋形式,这是因为相应的内消旋形式会产生不希望的无规聚合物,如无规立构聚丙烯。所述异构纯的消旋形式被理解为意指外消旋: 内消旋的比例至少为 5, 和优选为 10。

[0004] 这种用于烯烃的聚合形成聚烯烃,尤其是用于丙烯聚合或丙烯与其他烯烃共聚的立体选择性和 / 或区域选择性的茂金属在文献中是公知的,这种茂金属是有用的并且优选用作用于本发明的催化剂体系的茂金属。例如,这种茂金属公开于美国专利 4,530,914 ;4,542,199 ;4,769,910 ;4,808,561 ;4,871,705 ;4,931,417 ;4,933,403 ;4,937,299 ;5,017,714 ;5,026,798 ;5,057,475 ;5,120,867 ;5,132,381 ;5,145,819 ;5,155,180 ;5,198,401 ;5,239,022 ;5,243,001 ;5,276,208 ;5,278,119 ;5,296,434 ;5,304,614 ;5,324,800 ;5,328,969 ;5,329,033 ;5,350,723 ;5,374,752 ;5,391,790 ;5,416,178 ;5,436,305 ;5,455,366 ;5,510,502 ;5,532,396 ;5,543,373 ;5,554,704 ;5,576,260 ;5,612,428 ;5,616,663 ;5,629,254 ;5,635,437 ;5,661,096 ;5,672,668 ;5,679,812 ;5,723,640 ;5,739,366 ;5,741,868 ;5,770,753 ;5,786,432 ;5,830,821 ;5,840,644 ;5,840,948 ;5,852,142 ;5,929,264 ;5,932,669 ;6,017,841 ;6,051,522 ;6,051,727 ;6,057,408 ;6,087,291 ;6,100,214 ;6,114,479 ;6,117,955 ;6,124,230 ;6,140,432 ;6,194,341 ;6,218,558 ;6,228,795 ;6,242,544 ;6,245,706 ;6,252,097 ;6,255,506 ;6,255,515 ;6,376,407 ;6,376,408 ;6,376,409 ;6,376,410 ;6,376,411 ;6,376,412 ;6,376,413 ;6,376,627 ;6,380,120 ;6,380,121 ;6,380,122 ;6,380,123 ;6,380,124 ;6,380,330 ;6,380,331 ;6,380,334 ;6,399,723 ;6,444,606 ;6,469,114 ;和美国专利申请 2001021755 ;20030149199, 和 EP576970 ;EP611773, 以及 WO97/32906 ;W098/014585 ;W098/22486 ;W000/12565 ;W001/48034 ;W003/045964 ;W003/106470 中。

[0005] 人们对这种均相单位点催化剂的兴趣源自于其能够生成不能通过使用常规的齐格勒 - 纳塔催化剂合成的聚烯烃，例如具有非常窄的摩尔量分布以及均一单体含量的聚烯烃。为了得到用于烯烃聚合的活性催化剂，所述茂金属络合物必须与助催化剂反应。最常使用的助催化剂包括铝氧烷，如甲基铝氧烷。这些助催化剂的缺点是它们的用量必须过量很多。因此，这些催化剂体系十分昂贵。也存在其他类型的助催化剂，它们能将所述茂金属络合物转化为阳离子络合物。这些类型的助催化剂可以以化学当量或几乎化学计量比使用 (Chem. Rev. 2000, 100, 1391–1434)。

[0006] 在使用这种可溶的均相催化剂体系进行聚合的过程中，如果所述聚合物以固体形式获得，那么，在反应器壁和搅拌器上会形成大量的沉积物。只要茂金属和 / 或助催化剂以溶解的形式存在于悬浮液中，所述聚合物颗粒就会聚结形成这些沉积物。在所述反应器体系中的沉积物会很快达到相当的厚度且具有很高的强度。它们阻碍了与冷却介质之间的热交换，并因此必须被经常除去。这种均相催化剂体系在工业上不能在液体单体中或在气相中使用。为避免在反应器中生成沉积物，已经有人提议使用其中将茂金属和 / 或助催化剂固定在无机载体物质上的负载的催化剂体系。例如，EP-A-0576970 或 WO01/48034 中公开了茂金属和相应的负载的催化剂体系。这种负载的催化剂体系可以形成熔点高达约 156°C 的聚合物，特别是聚丙烯。

[0007] 此外，茂金属催化剂在工业上的应用需要将所述催化剂体系制成非均相的，以获得所生成的聚合物的适当的形态。已经表明，将所述催化剂体系的组分共价固定到所述载体上是有利的。这避免了所述催化剂体系与所述载体分离开来，而所述分离会导致均相聚合和不能令人满意的聚合物形态。

[0008] WO96/04319、WO96/23005 和 WO99/33881 描述了催化剂体系，其中将所述助催化剂、路易斯酸如三（五氟苯基）硼烷共价结合到所述载体物质上。但是，这些催化剂体系的聚合活性低，并且没有将具有含活性氢的官能团的有机化合物用于制备所述催化剂体系。

[0009] 专利 WO99/40129、W000/62928 和 WO01/47635 教导了路易斯碱、可通过有机金属化合物与带有含活性氢的官能团的有机化合物反应获得的化合物、茂金属、以及载体作为所述催化剂体系的组分的应用。专利 WO04/007570 和 WO04/007569 中教导了通过较简单的方法制备类似的催化剂体系，所述方法需要较少的纯化步骤。但是，所有的这些催化剂体系依旧显示出相当低的聚合活性。

[0010] 本发明的目的在于提供一种催化剂体系，其可避免现有技术的所述缺点，而且还具有增加的聚合活性，保证优良的聚合物形态，并且聚合中不会在反应器中形成沉积物。

[0011] 本发明的发明人已经发现，通过基于特定化学计量比的催化剂组分的催化剂体系可以实现上述目的，这种催化剂体系出人意料地显示出很高的聚合活性，并且能给出优良的聚合物形态。

发明内容

[0012] 本发明的催化剂体系包括：

[0013] (A) 至少一种茂金属，

[0014] (B) 至少一种路易斯碱，

[0015] (C) 至少一种载体，

- [0016] (D) 至少一种具有至少一个含活性氢的官能团的有机化合物，
 [0017] (E) 至少一种有机金属化合物。
 [0018] 所述有机化合物 (D) 和所述有机金属化合物 (E) 的化学计量比优选为约 3 : 1 至约 5 : 1。

具体实施方式

[0019] 作为有机过渡金属化合物 A)，原则上可以使用周期表第 3-12 族的过渡金属或镧系元素的任何化合物，其包含有机基团，并优选在与组分 B) 和 C) 反应后形成活性烯烃聚合催化剂。这些化合物中，通常情况下有至少一个单齿或多齿配体通过 σ 或 π 键结合到中心原子上。可能的配体包括含环戊二烯基基团的配体以及不含环戊二烯基基团的配体。适合于烯烃聚合的大量的这种化合物 A) 描述于 Chem. Rev. 2000, 第 100 卷, 第 4 期中。此外，多环环戊二烯基络合物也适合于烯烃聚合。

[0020] 作为本发明催化剂体系的茂金属组分 A)，使用至少一种下式 1 的化合物。因此，术语“茂金属组分”被理解为指如式 1 中所述的带有至少一个取代或未取代的环戊二烯基基团的有机过渡金属化合物。

[0021] $(R^9)_n(L^1)_mM^1(R^1)_q$

[0022] (式 1)

[0023] 其中：

[0024] n 是 0 或 1，

[0025] m 是 1、2 或 3，

[0026] q 是 1、2 或 3，和

[0027] m 和 q 的和等于 M^1 的氧化态，

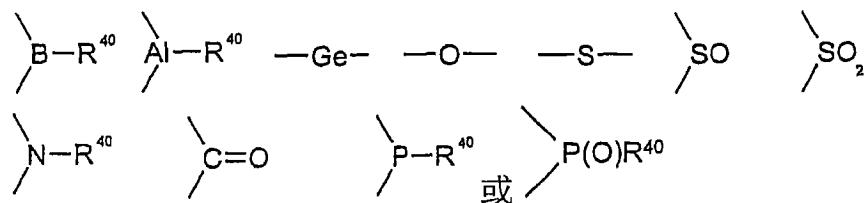
[0028] L^1 相同或不同，并且各自为配位到 M^1 上的取代或未取代的单核或多核烃基，或含有一个或多个杂原子的一个或多个烃基，例如取代或未取代的环戊二烯基、茚基、四氢茚基、azurenlyl、芴基、氮杂并环戊二烯基、硫杂并环戊二烯基或氧杂并环戊二烯基，

[0029] R^1 相同或不同，并且各自是氢原子，1 至约 10 个碳原子的烷基，1 至约 10 个碳原子的烷氧基，6 至约 20 个碳原子的芳基，约 6 至约 10 个碳原子的芳氧基，2 至约 10 个碳原子的烯基，OH 基团，卤素原子，或 NR_2^{32} 基团，其中 R^{32} 是 1 至约 10 个碳原子的烷基或 6 至约 14 个碳原子的芳基，并且两个或三个 R^1 可以形成一个或多个环系，

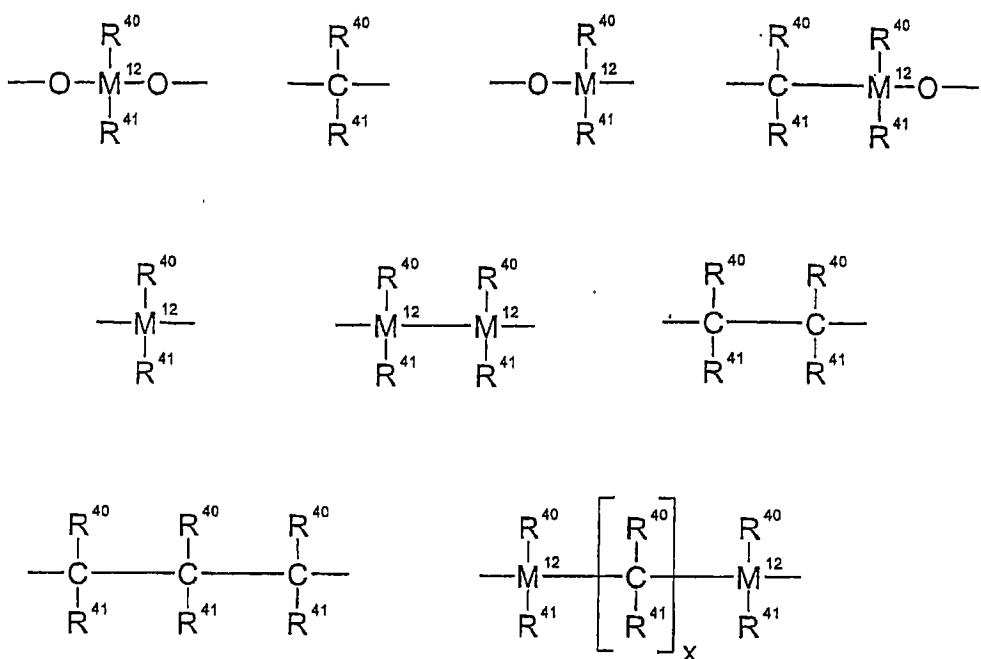
[0030] M^1 是元素周期表第 1Vb 族金属，

[0031] R^9 是连接 2 个配体 L^1 的桥连基团，

[0032]



[0033]



[0034] 其中：

[0035] R^{40} 和 R^{41} , 甚至当带有相同的指数时, 可以相同或不同, 并且各自为氢原子, C_1-C_{40} 基团, 如 1 至约 30 个碳原子的烷基, 6 至约 40 个碳原子的芳基, 1 至约 10 个碳原子的氟烷基, 1 至约 10 个碳原子的烷氧基, 6 至约 10 个碳原子的芳氧基, 2 至约 10 个碳原子的烯基, 7 至约 40 个碳原子的芳烷基, 7 至约 40 个碳原子的烷芳基, 取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基或芳基甲硅烷基, 或者 8 至约 40 个碳原子的芳烯基。 R^{40} 和 R^{41} 与连接它们的原子一起可以形成一个或多个环系, 或者 R^{40} 和 / 或 R^{41} 可以包含另外的杂原子(即, 非碳原子), 如 Si、B、Al、O、S、N 或 P, 或卤素原子如 Cl 或 Br,

[0036] x 是 1 至 18 的整数,

[0037] M^{12} 是硅、锗或锡, 以及

[0038] R^9 也可以将两个式 1 的单元彼此连接在一起,

[0039] 或者 R^9 形成 R^9-Z^1 基团, 其中 R^9 被连接到一个 L^1 基团上, 和 Z^1 被连接到 M^1 上,

[0040] 其中

[0041] Z^1 包括氮、磷、氧或硫, 如 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{42}$ 或 $PR^{42}-$,

[0042] 其中 :

[0043] R^{42} 是氢原子, C_1-C_{40} 基团, 如具有 1 至约 30 个碳原子的烷基, 3 至 10 个碳原子的环烷基, 6 至约 40 个碳原子的芳基, 1 至约 10 个碳原子的氟烷基, 1 至约 10 个碳原子的烷氧基, 6 至约 10 个碳原子的芳氧基, 2 至约 10 个碳原子的烯基, 7 至约 40 个碳原子的芳烷基, 7 至约 40 个碳原子的烷芳基, 取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基或芳基甲硅烷基, 8 至约 40 个碳原子的芳烯基, 并且 R^{42} 可以包含另外的杂原子(即, 非碳原子), 如 Si、B、Al、O、S、N 或 P, 或卤素原子如 Cl 或 Br。

[0044] 作为本发明催化剂体系的茂金属组分, 优选使用至少一种下式 1a 的化合物。

[0045] $R^9L^1L^2M^1R^1R^2$

[0046] (式 1a)

[0047] 其中 :

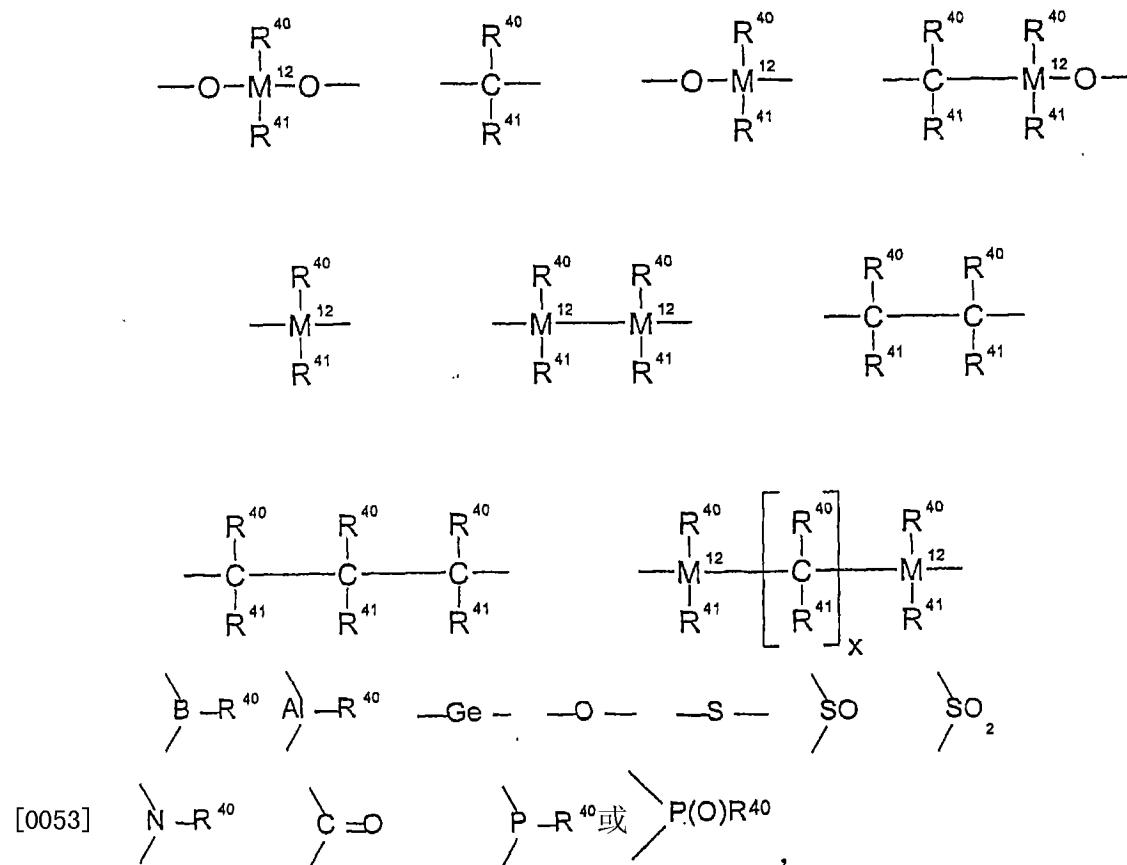
[0048] L^1 和 L^2 相同或不同，并且各自为取代的单核或多核烃基，或含有一个或多个杂原子的一个或多个烃基，例如取代环戊二烯基、茚基、四氢茚基、azurenyl、芴基、氮杂并环戊二烯基、硫杂并环戊二烯基或氧杂并环戊二烯基，其可以与中心原子 M^1 形成夹心结构，

[0049] R^1 和 R^2 相同或不同，并且各自是氢原子，1 至约 10 个碳原子的烷基，1 至约 10 个碳原子的烷氧基，6 至约 20 个碳原子的芳基，约 6 至约 10 个碳原子的芳氧基，2 至约 10 个碳原子的烯基，OH 基团，卤素原子，或 NR_2^{32} 基团，其中 R^{32} 是 1 至约 10 个碳原子的烷基或 6 至约 14 个碳原子的芳基，并且 R^1 和 R^2 可以形成一个或多个环系，

[0050] M^1 是元素周期表第 IVb 族金属，

[0051] R^9 是配体 L^1 和 L^2 之间的桥，

[0052]



[0053] 其中：

[0055] R^{40} 和 R^{41} ，甚至当带有相同的指数时，可以相同或不同，并且各自为氢原子， C_1-C_{40} 基团，如 1 至约 30 个碳原子的烷基，6 至约 40 个碳原子的芳基，1 至约 10 个碳原子的氟烷基，1 至约 10 个碳原子的烷氧基，6 至约 10 个碳原子的芳氧基，2 至约 10 个碳原子的烯基，7 至约 40 个碳原子的芳烷基，7 至约 40 个碳原子的烷芳基，取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基（芳基）甲硅烷基或芳基甲硅烷基，或者 8 至约 40 个碳原子的芳烯基。 R^{40} 和 R^{41} 与连接它们的原子一起可以形成一个或多个环系，或者 R^{40} 和 / 或 R^{41} 可以包含另外的杂原子（即，非碳原子），如 Si、B、Al、O、S、N 或 P，或卤素原子如 Cl 或 Br，

[0056] x 是 1 至 18 的整数，

[0057] M^{12} 是硅、锗或锡，和

[0058] R^9 也可以将两个式 1a 的单元彼此连接在一起。

[0059] 在式 1a 中, 优选

[0060] M^1 是锆或铪,

[0061] L^1 和 L^2 相同或不同, 并且各自为取代的环戊二烯基, 苷基, 四氢苷基, azurenyl, 荧基, 氮杂并环戊二烯基、硫杂并环戊二烯基或氧杂并环戊二烯基, 其可以与所述中心原子 M^1 形成夹心结构,

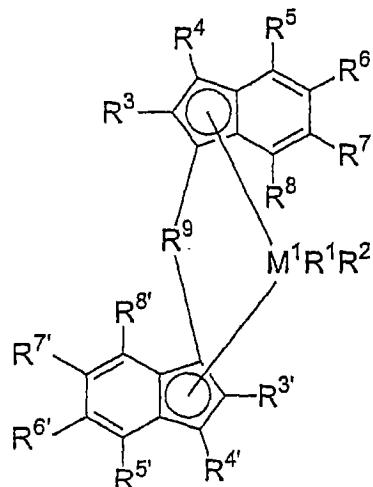
[0062] R^9 是 $R^{40}R^{41}Si =$, $R^{40}R^{41}Ge =$, $R^{40}R^{41}C =$ 或 $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$, 其中 R^{40} 和 R^{41} 相同或不同, 并且各自为氢原子, 1 至约 30 个碳原子的烃基, 尤其是 1 至约 10 个碳原子的烷基, 6 至约 40 个碳原子的芳基, 7 至约 14 个碳原子的芳烷基, 7 至约 14 个碳原子的烷芳基, 或取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基或芳基甲硅烷基。

[0063] 在式 1a 中, 非常特别优选

[0064] M^1 是锆, L^1 和 L^2 相同或不同, 并且各自是取代的苷基, azurenyl, 荧基, 氮杂并环戊二烯基, 硫杂并环戊二烯基或氧杂并环戊二烯基, 其可以与所述中心原子 M^1 形成夹心结构, 并且所述桥连单元 R^9 是 $R^{40}R^{41}Si =$ 或 $R^{40}R^{41}Ge$, 其中 R^{40} 和 R^{41} 相同或不同, 并且是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 环戊基, 环戊二烯基, 环己基, 苯基, 苷基, 三甲基甲硅烷基或 3,3,3-三氟丙基。

[0065] 更优选, 作为本发明催化剂体系的茂金属组分, 使用至少一种下式 1b 的化合物:

[0066]



[0067] (式 1b)

[0068] 其中:取代基和指数具有以下含义:

[0069] M^1 是元素周期表第 IVb 族金属,

[0070] R^1 和 R^2 相同或不同, 并且各自是氢原子, 1 至约 10 个碳原子的烷基, 1 至约 10 个碳原子的烷氧基, 6 至约 20 个碳原子的芳基, 6 至约 10 个碳原子的芳氧基, 2 至约 10 个碳原子的烯基, OH 基团, 卤素原子, 或 NR_2^{32} 基团, 其中 R^{32} 是 1 至约 10 个碳原子的烷基或 6 至约 14 个碳原子的芳基, 并且 R^1 和 R^2 可以形成一个或多个环系,

[0071] R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 以及 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 相同或不同, 并且各自是氢原子, 直链、环状或支链烃基, 例如 1 至约 10 个碳原子的烷基, 2 至约 10 个碳原子的烯基, 6 至约 20 个碳原子的芳基, 7 至约 40 个碳原子的芳烷基, 7 至约 40 个碳原子的烷芳基, 或 8 至约 40 个碳原子的芳烯基, 或取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基(芳基)甲硅烷基或芳基甲硅烷基, 前提是 R^3 和 $R^{3'}$ 不是氢。所述基团可以包含一个或多个杂原子, 如 Si, B, Al, O,

S, N 或 P, 和 / 或可以包含卤素原子, 如, F、Cl 或 Br, 和 / 或在每种情况下, 两个相邻的基团 R⁵、R⁶ 或 R⁵’、R⁶’, 或 R⁶、R⁷ 或 R⁶’、R⁷’, 或 R⁷、R⁸ 或 R⁷’、R⁸’, 可以形成烃环系, 且桥连单元 R⁹ 具有以上对于式 1a 所述的含义。

[0072] 对应于化合物 1b 的 4,5,6,7- 四氢茚基和含有一个或多个杂原子的茚基同系物也是很重要的。

[0073] 在式 1b 中, 优选

[0074] M¹ 是锆或铪,

[0075] R¹ 和 R² 相同或不同, 并且是 1 至约 10 个碳原子的烷基, 1 至约 10 个碳原子的烷氧基, 6 至约 10 个碳原子的芳氧基, 或卤素原子, 或 R¹ 和 R² 一起可以形成一个或多个环系,

[0076] R³ 和 R³’ 相同或不同, 并且各自是直链、环状或支链烃基, 其可以被卤代, 例如 1 至 10 个碳原子的烷基或 2 至约 10 个碳原子的烯基,

[0077] R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸ 以及 R⁴’、R⁵’、R⁶’、R⁷’ 和 R⁸’ 相同或不同, 并且各自是氢原子, 取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基, 1 至约 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基, 或 6 至约 10 个碳原子的芳基, 其可以包含一个或多个杂原子, 如 Si, B, Al, O, S, N 或 P, 和 / 或可以包含卤素原子, 如 F, Cl 或 Br, 和 / 或两个相邻的基团 R⁵、R⁶ 和 R⁵’、R⁶’ 可以形成烃环系,

[0078] R⁹ 是 R⁴⁰R⁴¹Si =, R⁴⁰R⁴¹Ge =, R⁴⁰R⁴¹C = 或 -(R⁴⁰R⁴¹C-CR⁴⁰R⁴¹)-, 其中 R⁴⁰ 和 R⁴¹ 相同或不同, 并且各自为氢原子, C₁-C₃₀ 烃基, 尤其是 1 至 10 个碳原子的烷基, 6 至约 40 个碳原子的芳基, 7 至约 14 个碳原子的芳烷基, 7 至约 14 个碳原子的烷芳基, 或取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基 (芳基) 甲硅烷基或芳基甲硅烷基。

[0079] 对应于化合物 1b 的 4,5,6,7- 四氢茚基和含有一个或多个杂原子的茚基同系物也是很重要的。

[0080] 在式 1b 中, 非常特别优选

[0081] M¹ 是锆,

[0082] R¹ 和 R² 相同或不同, 并且是甲基、氯或酚基,

[0083] R³ 和 R³’ 相同或不同, 并且各自是直链、环状或支链烃基, 其可以被卤代, 例如 1 至约 10 个碳原子的烷基或 2 至约 10 个碳原子的烯基,

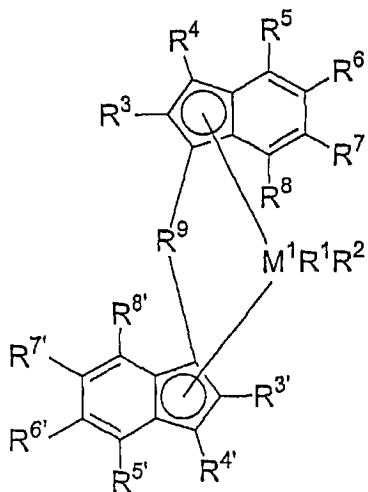
[0084] R⁴ 以及 R⁴’ 是氢,

[0085] R⁵、R⁶、R⁷、R⁸ 以及 R⁵’、R⁶’、R⁷’ 和 R⁸’ 相同或不同, 并且各自是氢原子, 或 1 至约 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基, 或 6 至约 10 个碳原子的芳基, 和 / 或两个相邻的基团 R⁵、R⁶ 和 R⁵’、R⁶’ 分别一起可以形成烃环系,

[0086] R⁹ 是 R⁴⁰R⁴¹Si = 或 R⁴⁰R⁴¹Ge =, 其中 R⁴⁰ 和 R⁴¹ 相同或不同, 并且是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 环戊基, 环戊二烯基, 环己基, 苯基, 苄基, 三甲基甲硅烷基或 3,3,3- 三氟丙基。

[0087] 在用于制备用于其中需要高刚性应用的具有高熔点的聚丙烯时, 作为本发明催化剂体系的茂金属组分, 最优选使用至少一种下式 1c 的化合物:

[0088]



[0089] (式 1c)

[0090] 其中,取代基和指数具有以下含义:

[0091] M^1 是元素周期表第 IVb 族金属,

[0092] R^1 和 R^2 相同或不同,并且各自是氢原子,1 至约 10 个碳原子的烷基,1 至约 10 个碳原子的烷氧基,6 至约 20 个碳原子的芳基,6 至约 10 个碳原子的芳氧基,2 至约 10 个碳原子的烯基,OH 基团,卤素原子,或 NR_2^{32} 基团,其中 R^{32} 是 1 至约 10 个碳原子的烷基或 6 至约 14 个碳原子的芳基,并且 R^1 和 R^2 可以形成一个或多个环系,

[0093] R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 以及 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 相同或不同,并且各自是氢原子,直链、环状或支链烃基,例如 1 至 10 个碳原子的烷基,2 至约 10 个碳原子的烯基,6 至约 20 个碳原子的芳基,7 至约 40 个碳原子的芳烷基,7 至约 40 个碳原子的烷芳基,或 8 至约 40 个碳原子的芳烯基,取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基,前提是 R^3 和 $R^{3'}$ 不是氢;且 R^5 和 $R^{5'}$ 相同或不同,并且各自是取代或未取代的 6 至约 40 个碳原子的芳基。所述烃基可以包含一个或多个杂原子,如 Si, B, Al, O, S, N 或 P,和 / 或可以包含卤素原子,如 F, Cl 或 Br,

[0094] 和

[0095] 所述桥连单元 R^9 具有如上对于式 1a 所述的含义。

[0096] 对应于化合物 1c 的 4,5,6,7-四氢茚基和含有一个或多个杂原子的茚基同系物也是很重要的。

[0097] 在式 1c 中,优选

[0098] M^1 是锆或铪,

[0099] R^1 和 R^2 相同或不同,并且是 1 至约 10 个碳原子的烷基,1 至约 10 个碳原子的烷氧基,6 至约 10 个碳原子的芳氧基,或卤素原子,并且 R^1 和 R^2 可以形成一个或多个环系,

[0100] R^3 和 $R^{3'}$ 相同或不同,并且各自是直链、环状或支链基团,其可以被卤代,例如 1 至约 10 个碳原子的烷基或 2 至约 10 个碳原子的烯基,

[0101] R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 以及 $R^{4'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 相同或不同,并且各自是氢原子,或 1 至约 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基,其可以包含一个或多个杂原子,如 Si, B, Al, O, S, N 或 P,和 / 或可以包含卤素原子,如 F, Cl 或 Br,

[0102] R^5 和 $R^{5'}$ 相同或不同,并且各自是取代或未取代的 6 至约 40 个碳原子的芳基,

[0103] R^9 是 $R^{40}R^{41}Si = , R^{40}R^{41}Ge = , R^{40}R^{41}C =$ 或 $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$,其中 R^{40} 和 R^{41} 相同或

不同，并且各自为氢原子， C_1-C_{30} 烃基，尤其是 1 至约 10 个碳原子的烷基，6 至约 40 个碳原子的芳基，7 至约 14 个碳原子的芳烷基，7 至约 14 个碳原子的烷芳基，或取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基（芳基）甲硅烷基或芳基甲硅烷基。

[0104] 对应于化合物 1c 的 4,5,6,7-四氢茚基和含有一个或多个杂原子的茚基同系物也是很重要的。

[0105] 在式 1c 中，非常特别优选

[0106] M^1 是锆，

[0107] R^1 和 R^2 相同，并且是甲基、氯或酚基，

[0108] R^3 和 $R^{3'}$ 相同或不同，并且各自是直链、环状或支链的甲基，乙基，丙基，丁基，戊基或己基，

[0109] R^4 以及 $R^{4'}$ 是氢，

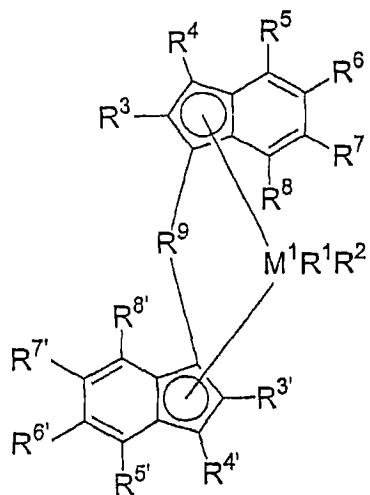
[0110] R^6 、 R^7 、 R^8 以及 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 相同或不同，并且各自是氢原子，1 至约 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基，其可以包含一个或多个杂原子，如 Si，B，Al，O，S，N 或 P，和 / 或可以包含卤素原子，如 F，Cl 或 Br，

[0111] R^5 和 $R^{5'}$ 相同或不同，并且是苯基，萘基，对 (C_1-C_{10} -烷基) 苯基，对 (C_1-C_{10} -氟烷基) 苯基，间 (C_1-C_{10} -烷基) 苯基，间 (C_1-C_{10} -烷基) 苯基，间，间'-(C_1-C_{10} -烷基)₂ 苯基，或间，间'-(C_1-C_{10} -氟烷基)₂ 苯基，

[0112] R^9 是 $R^{40}R^{41}Si =$ 或 $R^{40}R^{41}Ge =$ ，其中 R^{40} 和 R^{41} 相同或不同，并且是甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，庚基，辛基，壬基，癸基，十一烷基，十二烷基，环戊基，环戊二烯基，环己基，苯基，苄基，三甲基甲硅烷或 3,3,3-三氟丙基。

[0113] 对于制备高分子量无规共聚物或共聚型橡胶、对于制备包括高分子量共聚物的抗冲共聚物或对于制备用于其中需要高刚性的应用的具有熔点高于 155°C 的聚丙烯时，作为本发明催化剂体系的茂金属组分，最优先使用至少一种下式 1d 的化合物：

[0114]



[0115] (式 1d)

[0116] 其中，取代基和指数具有以下含义：

[0117] M^1 是元素周期表第 IVb 族金属，

[0118] R^1 和 R^2 相同或不同，并且各自是氢原子，1 至约 10 个碳原子的烷基，1 至约 10 个碳原子的烷氧基，6 至约 20 个碳原子的芳基，6 至约 10 个碳原子的芳氧基，2 至约 10 个碳原

子的烯基, OH 基团, 卤素原子, 或 NR_2^{32} 基团, 其中 R^{32} 是 1 至约 10 个碳原子的烷基或 6 至约 14 个碳原子的芳基, 或者 R^1 和 R^2 一起可以形成一个或多个环系,

[0119] R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 以及 $\text{R}^{4'}$ 、 $\text{R}^{5'}$ 、 $\text{R}^{6'}$ 、 $\text{R}^{7'}$ 和 $\text{R}^{8'}$ 相同或不同, 并且各自是氢原子, 直链、环状或支链烃基, 例如 1 至约 10 个碳原子的烷基, 2 至约 10 个碳原子的烯基, 6 至约 20 个碳原子的芳基, 7 至约 40 个碳原子的芳烷基, 7 至约 40 个碳原子的烷芳基, 或 8 至约 40 个碳原子的芳烯基, 取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基, 前提是 R^5 和 $\text{R}^{5'}$ 相同或不同, 并且各自是取代或未取代的 6 至约 40 个碳原子的芳基。所述烃基可以包含一个或多个杂原子, 如 Si, B, Al, O, S, N 或 P, 和 / 或可以包含卤素原子, 如 F, Cl 或 Br,

[0120] R^3 是在 α -位上为非环状或支链的烃基, 例如 1 至 20 个碳原子的烷基, 7 至约 40 个碳原子的芳基取代的烷基, 或 8 至约 40 个碳原子的芳基取代的烯基。所述烃基可以包含一个或多个杂原子, 如 Si, B, Al, O, S, N 或 P, 和 / 或可以包含卤素原子, 如 F, Cl 或 Br,

[0121] $\text{R}^{3'}$ 是在 α -位或 β -位上的环状或支链烃基, 例如 3 至约 20 个碳原子的烷基, 3 至约 20 个碳原子的烯基, 6 至约 20 个碳原子的芳基, 7 至约 40 个碳原子的芳烷基, 或 7 至约 40 个碳原子的烷芳基, 或 8 至约 40 个碳原子的芳烯基。所述烃基可以包含一个或多个杂原子, 如 Si, B, Al, O, S, N 或 P, 和 / 或可以包含卤素原子, 如 F, Cl 或 Br,

[0122] 和

[0123] 所述桥连单元 R^9 具有上述对于式 1a 的含义。

[0124] 在式 1d 中, 优选

[0125] M^1 是锆或铪,

[0126] R^1 和 R^2 相同或不同, 并且是 1 至约 10 个碳原子的烷基, 1 至约 10 个碳原子的烷氧基, 6 至约 10 个碳原子的芳氧基, 或卤素原子, 并且 R^1 和 R^2 可以形成一个或多个环系,

[0127] R^3 是 1 至约 10 个碳原子的直链烷基或 2 至 10 个碳原子的烯基, 其可以被卤代,

[0128] $\text{R}^{3'}$ 是在 α -位或 β -位的环状或支链的 3 至约 20 个碳原子的烷基, 3 至约 20 个碳原子的烯基, 7 至约 20 个碳原子的烷芳基, 或三甲基甲硅烷,

[0129] R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 以及 $\text{R}^{4'}$ 、 $\text{R}^{6'}$ 、 $\text{R}^{7'}$ 和 $\text{R}^{8'}$ 相同或不同, 并且各自是氢原子, 或 1 至约 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基, 其可以包含一个或多个杂原子, 如 Si, B, Al, O, S, N 或 P, 和 / 或可以包含卤素原子, 如 F, Cl 或 Br,

[0130] R^5 和 $\text{R}^{5'}$ 相同或不同, 并且各自是取代或未取代的 6 至约 40 个碳原子的芳基, 如苯基, 萘基, 对 ($\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基) 苯基, 间 ($\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基) 苯基, 间, 间' - ($\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基) ₂ 苯基,

[0131] R^9 是 $\text{R}^{40}\text{R}^{41}\text{Si} =$, $\text{R}^{40}\text{R}^{41}\text{Ge} =$, $\text{R}^{40}\text{R}^{41}\text{C} =$ 或 $-(\text{R}^{40}\text{R}^{41}\text{C}-\text{CR}^{40}\text{R}^{41})-$, 其中 R^{40} 和 R^{41} 相同或不同, 并且各自为氢原子, $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 基团, 尤其是 1 至约 10 个碳原子的烷基, 6 至约 40 个碳原子的芳基, 7 至约 14 个碳原子的芳烷基, 7 至约 14 个碳原子的烷芳基, 或取代或未取代的烷基甲硅烷基、烷基 (芳基) 甲硅烷基或芳基甲硅烷基。

[0132] 对应于化合物 1d 的 4,5,6,7-四氢茚基和含有一个或多个杂原子的茚基同系物也是很重要的。

[0133] 在式 1d 中, 非常特别优选

[0134] M^1 是锆,

[0135] R^1 和 R^2 相同或不同, 并且是甲基、氯或酚基,

[0136] R^3 是甲基, 乙基, 正丙基, 正丁基, 正戊基或正己基,

[0137] R^3' 是异丙基, 异丁基, 正丁基, 仲丁基, 环丁基, 1- 甲基 - 丁基, 1- 乙基丁基, 1- 甲基戊基, 环戊基, 环己基, 环戊 -2- 烯基, 环戊 -3- 烯基, 环己 -2- 烯基, 环己 -3- 烯基, 对甲基环己基或三甲基甲硅烷基,

[0138] R^4 和 $R^{4'}$ 是氢, 和

[0139] R^6 、 R^7 、 R^8 以及 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 相同或不同, 并且各自是氢原子, 或 1 至约 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基, 其可以包含一个或多个杂原子, 如 Si, B, Al, O, S, N 或 P, 和 / 或可以包含卤素原子, 如 F, Cl 或 Br,

[0140] R^5 和 $R^{5'}$ 相同或不同, 并且是苯基, 对 - 异丙基 - 苯基, 对 - 叔丁基 - 苯基, 对仲丁基 - 苯基, 对环己基苯基, 对 - 三甲基甲硅烷 - 苯基, 对 - 金刚烷基 - 苯基, 对 -(三氟代) 三甲基 - 苯基或间, 间' - 二甲基苯基,

[0141] R^9 是 $R^{40}R^{41}Si =$ 或 $R^{40}R^{41}Ge =$, 其中 R^{40} 和 R^{41} 相同或不同, 并且是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 环戊基, 环戊二烯基, 环己基, 苯基, 芊基, 三甲基甲硅烷基或 3,3,3- 三氟丙基。

[0142] 本发明特别优选的茂金属化合物的非限定性实例是以下的式 1a-1d 化合物:

[0143] A-(2- 异丙基 -4-(对异丙基 - 苯基) 苛基) (2- 甲基 -4-(对异丙基 - 苟基) - 苛基) 铌二氯化物,

[0144] A-(2- 异丙基 -4-(对叔丁基 - 苟基) 苛基) (2- 甲基 -4-(对叔丁基 - 苟基) - 苛基) 铌二氯化物,

[0145] A-(2- 异丙基 -4-(对叔丁基 - 苟基) 苛基) (2,7- 二甲基 -4-(对叔丁基 - 苟基) 苛基) 铌二氯化物,

[0146] A-(2- 异丙基 -4-(对叔丁基 - 苟基) 苛基) (2,5,6,7- 四甲基 -4-(对叔丁基 - 苟基) 苛基) 铌二氯化物,

[0147] A-(2- 异丙基 -6- 甲基 -4-(对叔丁基 - 苟基) 苛基) (2,6- 二甲基 -4-(对叔丁基 - 苟基) 苛基) 铌二氯化物,

[0148] A-(2- 异丙基 -4-(对仲丁基 - 苟基) 苛基) (2- 甲基 -4-(对仲丁基 - 苟基) - 苛基) 铌二氯化物,

[0149] A-(2- 异丙基 -4-(对环己基 - 苟基) 苛基) (2- 甲基 -4-(对环己基 - 苟基) 苛基) 铌二氯化物,

[0150] A-(2- 异丙基 -4-(对三甲基甲硅烷基 - 苟基) 苛基) (2- 甲基 -4-(对三甲基甲硅烷基 - 苟基) 苛基) 铌二氯化物,

[0151] A-(2- 异丙基 -4-(对金刚烷基 - 苟基) 苛基) (2- 甲基 -4-(对金刚烷基 - 苟基) 苛基) 铌二氯化物,

[0152] A-(2- 异丙基 -4-(对三 (三氟甲基) 甲基 - 苟基) 苛基) (2- 甲基 -4-(对三 (三氟甲基) 甲基 - 苟基) 苛基) 铌二氯化物,

[0153] A-(2- 异丙基 -4- 苟基 - 苟基) (2- 甲基 -4-(对叔丁基 - 苟基) 苛基) - 铌二氯化物,

[0154] A-(2- 异丙基 -4-(对叔丁基 - 苟基) 苛基) (2- 甲基 -4- 苟基 - 苟基) - 铌二氯化物,

[0155] A-(2- 异丙基 -4-(对叔丁基 - 苟基) 苛基) (2,7- 二甲基 -4- 苟基 - 苟基) - 铌二

氯化物，

[0156] A-(2-异丙基-4-(对叔丁基-苯基)茚基)(2,5,6,7-四甲基-4-苯基--茚基)锆二氯化物，

[0157] A-(2-异丙基-6-甲基-4-(对叔丁基-苯基)茚基)(2,6-二甲基-4-苯基-茚基)锆二氯化物，

[0158] A-(2-异丙基-4-苯基-茚基)(2,7-二甲基-4-(对叔丁基-苯基)茚基)-锆二氯化物，

[0159] A-(2-异丙基-4-苯基-茚基)(2,5,6,7-四甲基-4-(对叔丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物，

[0160] A-(2-异丙基-6-甲基-4-苯基-茚基)(2,6-二甲基-4-(对叔丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物，

[0161] A-(2-异丙基-4-(对叔丁基-苯基)茚基)(2-甲基-4-(4-萘基)-茚基)-茚基)锆二氯化物，

[0162] A-(2-异丙基-4-(4-萘基)-茚基)(2-甲基-4-(对叔丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物，

[0163] A-二(4-萘基-茚基)锆二氯化物，

[0164] A-二(2-甲基-苯并茚基)锆二氯化物

[0165] A-二(2-甲基-茚基)锆二氯化物，

[0166] A-二(2-甲基-4-(1-萘基)-茚基)锆二氯化物，

[0167] A-二(2-甲基-4-(2-萘基)-茚基)锆二氯化物，

[0168] A-二(2-甲基-4-苯基-茚基)锆二氯化物，

[0169] A-二(2-甲基-4-叔丁基-茚基)锆二氯化物，

[0170] A-二(2-甲基-4-异丙基-茚基)锆二氯化物，

[0171] A-二(2-甲基-4-乙基-茚基)锆二氯化物，

[0172] A-二(2-甲基-4-二氢苊-茚基)锆二氯化物，

[0173] A-二(2,4-二甲基-茚基)锆二氯化物，

[0174] A-二(2-乙基-茚基)锆二氯化物，

[0175] A-二(2-乙基-4-乙基-茚基)锆二氯化物，

[0176] A-二(2-乙基-4-苯基-茚基)锆二氯化物，

[0177] A-二(2-甲基-4,6-二异丙基-茚基)锆二氯化物，

[0178] A-二(2-甲基-4,5-二异丙基-茚基)锆二氯化物，

[0179] A-二(2,4,6-三甲基-茚基)锆二氯化物，

[0180] A-二(2,5,6-三甲基-茚基)锆二氯化物，

[0181] A-二(2,4,7-三甲基-茚基)锆二氯化物，

[0182] A-二(2-甲基-5-异丁基-茚基)锆二氯化物，

[0183] A-二(2-甲基-5-叔丁基-茚基)锆二氯化物，

[0184] A-二(2-甲基-4-(叔丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物，

[0185] A-二(2-甲基-4-(4-甲基-苯基)-茚基)锆二氯化物，

[0186] A-二(2-甲基-4-(4-乙基-苯基)-茚基)锆二氯化物，

- [0187] A-二(2-甲基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0188] A-二(2-甲基-4-(4-甲氧基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0189] A-二(2-乙基-4-(4-叔丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0190] A-二(2-乙基-4-(4-甲基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0191] A-二(2-乙基-4-(4-乙基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0192] A-二(2-乙基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0193] A-二(2-乙基-4-(4-甲氧基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0194] A-二(2-甲基-4-(4-叔丁基-苯基)-茚基)锆二甲基,
- [0195] A-二(2-甲基-4-(4-甲基-苯基)-茚基)锆二甲基,
- [0196] A-二(2-甲基-4-(4-乙基-苯基)-茚基)锆二甲基,
- [0197] A-二(2-甲基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茚基)锆二甲基,
- [0198] A-二(2-甲基-4-(4-甲氧基-苯基)-茚基)锆二甲基,
- [0199] A-二(2-乙基-4-(4-叔丁基-苯基)-茚基)锆二甲基,
- [0200] A-二(2-乙基-4-(4-甲基-苯基)-茚基)锆二甲基,
- [0201] A-二(2-乙基-4-(4-乙基-苯基)-茚基)锆二甲基,
- [0202] A-二(2-乙基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茚基)锆二甲基,
- [0203] A-二(2-乙基-4-(4-甲氧基-苯基)-茚基)锆二甲基,
- [0204] A-二(2-异丙基-4-(叔丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0205] A-二(2-异丙基-4-(4-甲基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0206] A-二(2-异丙基-4-(4-乙基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0207] A-二(2-异丙基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0208] A-二(2-异丙基-4-(4-甲氧基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0209] A-二(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0210] A-二(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0211] A-二(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)钛二氯化物,
- [0212] A-二(2-异丙基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0213] A-二(2-异丙基-4-(4'-正丙基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0214] A-二(2-异丙基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0215] A-二(2-异丙基-4-(4'-己基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0216] A-二(2-异丙基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0217] A-二(2-异丙基-4-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0218] A-二(2-异丙基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0219] A-二(2-异丙基-4-(4'-乙基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0220] A-二(2-异丙基-4-(4'-正丙基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0221] A-二(2-异丙基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0222] A-二(2-异丙基-4-(4'-己基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0223] A-二(2-异丙基-4-(4'-戊基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0224] A-二(2-异丙基-4-(4'-环己基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
- [0225] A-二(2-异丙基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物,

- [0226] A-二(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0227] A-二(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0228] A-二(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)铪二氯化物,
[0229] A-二(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)钛二氯化物,
[0230] A-二(2-甲基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0231] A-二(2-甲基-4-(4'-正丙基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0232] A-二(2-甲基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0233] A-二(2-甲基-4-(4'-己基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0234] A-二(2-甲基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0235] A-二(2-乙基-4-苯基-茚基)锆二氯化物,
[0236] A-二(2-乙基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0237] A-二(2-乙基-4-(4'-乙基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0238] A-二(2-乙基-4-(4'-正丙基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0239] A-二(2-乙基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0240] A-二(2-乙基-4-(4'-己基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0241] A-二(2-乙基-4-(4'-戊基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0242] A-二(2-乙基-4-(4'-环己基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0243] A-二(2-乙基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0244] A-二(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0245] A-二(2-正丙基-4-苯基-茚基)锆二氯化物,
[0246] A-二(2-正丙基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0247] A-二(2-正丙基-4-(4'-乙基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0248] A-二(2-正丙基-4-(4'-异丙基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0249] A-二(2-正丙基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0250] A-二(2-正丙基-4-(4'-己基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0251] A-二(2-正丙基-4-(4'-环己基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0252] A-二(2-正丙基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0253] A-二(2-正丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0254] A-二(2-正丁基-4-苯基-茚基)锆二氯化物,
[0255] A-二(2-正丁基-4-(4'-甲基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0256] A-二(2-正丁基-4-(4'-乙基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0257] A-二(2-正丁基-4-(4'-正丙基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0258] A-二(2-正丁基-4-(4'-异丙基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0259] A-二(2-正丁基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0260] A-二(2-正丁基-4-(4'-己基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0261] A-二(2-正丁基-4-(4'-环己基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0262] A-二(2-正丁基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0263] A-二(2-正丁基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)锆二氯化物,
[0264] A-二(2-己基-4-苯基-茚基)锆二氯化物,

- [0265] A- 二 (2- 己基 -4-(4' - 甲基 - 苯基)- 苄基) 锆二氯化物,
- [0266] A- 二 (2- 己基 -4-(4' - 乙基 - 苟基)- 苄基) 锆二氯化物,
- [0267] A- 二 (2- 己基 -4-(4' - 正丙基 - 苟基)- 苄基) 锆二氯化物,
- [0268] A- 二 (2- 己基 -4-(4' - 异丙基 - 苟基)- 苄基) 锆二氯化物,
- [0269] A- 二 (2- 己基 -4-(4' - 正丁基 - 苟基)- 苄基) 锆二氯化物,
- [0270] A- 二 (2- 己基 -4-(4' - 正己基 - 苟基)- 苄基) 锆二氯化物,
- [0271] A- 二 (2- 己基 -4-(4' - 环己基 - 苟基)- 苄基) 锆二氯化物,
- [0272] A- 二 (2- 己基 -4-(4' - 仲丁基 - 苟基)- 苄基) 锆二氯化物,
- [0273] A- 二 (2- 己基 -4-(4' - 叔丁基 - 苟基)- 苄基) 锆二氯化物,
- [0274] A- 二 (2- 甲基 -4-(4' - 叔丁基 - 苟基)- 苄基) 锆二 (二甲基胺),
- [0275] A- 二 (2- 乙基 -4-(4' - 叔丁基 - 苟基)- 苄基) 锆二苄基,
- [0276] A- 二 (2- 甲基 -4-(4' - 叔丁基 - 苟基)- 苄基) 锆二甲基,
- [0277] A-(2- 甲基 -4- 二氢苊) (2- 甲基 -4-(4' - 甲基 - 苟基)- 苄基) 锆二氯化物,
- [0278] A-(2- 甲基 -5- 二氢苊) (2- 甲基 -4-(4' - 甲基 - 苟基)- 苄基) 锆二氯化物,
- [0279] A-(2- 甲基 -6- 二氢苊) (2- 甲基 -4-(4' - 甲基 - 苟基)- 苄基) 锆二氯化物,
- [0280] A-(2- 甲基 -4- 二氢苊) (2- 甲基 -4-(4' - 乙基 - 苟基)- 苄基) 锆二氯化物,
- [0281] A-(2- 甲基 -4- 硫杂并环戊二烯) (2- 甲基 -4-(4' - 正丙基 - 苟基)- 苄基)- 锆二氯化物,
- [0282] A-(2- 甲基 -4- 二氢苊) (2- 甲基 -4-(4' - 异丙基 - 苟基)- 苄基)- 锆二氯化物,
- [0283] A-(2- 甲基 -6- 二氢苊) (2- 甲基 -4-(4' - 异丙基 - 苟基)- 苄基)- 锆二氯化物,
- [0284] A-(2,5- 二甲基 -6- 硫杂并环戊二烯) (2- 甲基 -4-(4' - 异丙基 - 苟基)- 苄基)- 锆二氯化物,
- [0285] A-(2- 甲基 -6- 氧杂并环戊二烯) (2- 甲基 -4-(4' - 异丙基 - 苟基)- 苄基) 锆二氯化物,
- [0286] A-(2- 甲基 -6- 二氢苊) (2- 甲基 -4-(4' - 正丁基 - 苟基)- 苄基) 锆二氯化物,
- [0287] A-(2- 甲基 -5- 硫杂并环戊二烯) (2- 甲基 -4-(4' - 正丁基 - 苟基)- 苄基) 锆二氯化物,
- [0288] A-(2- 甲基 -4- 氧杂并环戊二烯) (2- 甲基 -4-(4' - 正丁基 - 苟基)- 苄基) 锆二氯化物,
- [0289] A-(2- 甲基 -4- 硫杂并环戊二烯) (2- 甲基 -4-(4' - 仲丁基 - 苟基)- 苄基) 锆二氯化物,
- [0290] A-(2- 甲基 -4- 氧杂并环戊二烯) (2- 甲基 -4-(4' - 仲丁基 - 苟基)- 苄基) 锆二氯化物,
- [0291] A-(2- 甲基 -4- 二氢苊) (2- 甲基 -4-(4' - 叔丁基 - 苟基)- 苄基)- 锆二氯化物,
- [0292] A-(2- 甲基 -6- 二氢苊) (2- 甲基 -4-(4' - 叔丁基 - 苟基)- 苄基)- 锆二氯化物,
- [0293] A-(2- 甲基 -4- 二氢苊) (2- 甲基 -4-(4' - 正戊基 - 苟基)- 苄基)- 锆二氯化物,
- [0294] A-(2- 甲基 -N- 苟基 -6- 二氢苊) (2- 甲基 -4-(4' - 正戊基 - 苟基)- 苄基)- 锆二氯化物,
- [0295] A-(2- 甲基 -4- 氧杂并环戊二烯) (2- 甲基 -4-(4' - 正戊基 - 苟基)- 苄基)- 锆

二氯化物，

- [0296] A-(2-甲基-4-二氢苊)(2-甲基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)-锆二氯化物，
[0297] A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)-锆二氯化物，
[0298] A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)-锆二氯化物，
[0299] A-(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)-锆二氯化物，
[0300] A-(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)-锆二氯化物，
[0301] A-(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基-苯基)-茚基)-锆二氯化物，
[0302] A-(2-甲基-4-二氢苊)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基-苯基)-茚基)-锆二氯化物，
[0303] A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基-苯基)-茚基)-锆二氯化物，
[0304] A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基-苯基)-茚基)-锆二氯化物，
[0305] A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基-苯基)-茚基)-锆二氯化物，
[0306] A-(2,5-二甲基-4-二氢苊)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基-苯基)-茚基)-锆二氯化物，
[0307] A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基-苯基)-茚基)-锆二氯化物，
[0308] A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基-苯基)-茚基)-锆二氯化物，
[0309] A-(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基-苯基)-茚基)-锆二氯化物，
[0310] A-(2-甲基-4-二氢苊)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基-苯基)-茚基)-锆二氯化物，
[0311] A-(2,5-二甲基-4-二氢苊)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基-苯基)-茚基)-锆二氯化物，
[0312] A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基-苯基)-茚基)-锆二氯化物，
[0313] A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基-苯基)-茚基)-锆二氯化物，
[0314] A-(2-甲基-4-二氢苊)(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)-锆二氯化物，
[0315] A-(2-甲基-5-二氢苊)(2-正丁基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)-锆二氯化物，

[0316] A-(2- 甲基 -N- 苯基 -6- 二氢苊) (2- 甲基 -4-(4' - 叔丁基 - 苯基) - 苛基) - 镍二氯化物,

[0317] A-(2- 甲基 -4- 二氢苊) (2- 甲基 苛基) 镍二氯化物,

[0318] A-(2- 甲基 -N- 苯基 -4- 二氢苊) (2- 甲基 苛基) 镍二氯化物,

[0319] A-(2- 甲基 -4- 硫杂并环戊二烯) (2- 甲基 苛基) 镍二氯化物,

[0320] A-(2- 甲基 -5- 硫杂并环戊二烯) (2- 甲基 苛基) 镍二氯化物,

[0321] A-(2- 甲基 -6- 硫杂并环戊二烯) (2- 甲基 苛基) 镍二氯化物,

[0322] A-(2- 甲基 -4- 氮杂并环戊二烯) (苛基) 镍二氯化物,

[0323] A-(2- 甲基 -5- 二氢苊) (苛基) 镍二氯化物,

[0324] A-(2- 甲基 -6- 二氢苊) (苛基) 镍二氯化物,

[0325] A-(2- 甲基 -N- 苯基 -4- 二氢苊) (苛基) 镍二氯化物,

[0326] A-(2- 甲基 -N- 苯基 -5- 二氢苊) (苛基) 镼二氯化物,

[0327] A-(2- 甲基 -N- 苯基 -6- 二氢苊) (苛基) 镼二氯化物,

[0328] A-(2,5- 二甲基 -N- 苯基 -6- 二氢苊) (苛基) 镼二氯化物,

[0329] A-(2- 甲基 -4- 硫杂并环戊二烯) (苛基) 镼二氯化物,

[0330] A-(2- 甲基 -5- 硫杂并环戊二烯) (苛基) 镼二氯化物,

[0331] A-(2- 甲基 -6- 硫杂并环戊二烯) (苛基) 镼二氯化物,

[0332] A-(2,5- 二甲基 -4- 硫杂并环戊二烯) (苛基) 镼二氯化物,

[0333] A-(2- 甲基 -4- 二氢苊) (2- 甲基 -4- 苯基 - 苛基) 镼二氯化物,

[0334] A-(2- 甲基 -5- 二氢苊) (2- 甲基 -4- 苯基 - 苛基) 镼二氯化物,

[0335] A-(2- 甲基 -6- 二氢苊) (2- 甲基 -4- 苯基 - 苛基) 镼二氯化物,

[0336] A-(2- 甲基 -N- 苯基 -4- 二氢苊) (2- 甲基 -4- 苯基 - 苛基) 镼二氯化物,

[0337] A-(2- 甲基 -N- 苯基 -5- 二氢苊) (2- 甲基 -4- 苯基 - 苛基) 镼二氯化物,

[0338] A-(2- 甲基 -4- 硫杂并环戊二烯) (2- 甲基 -4- 苯基 - 苛基) 镼二氯化物,

[0339] A-(2- 甲基 -5- 硫杂并环戊二烯) (2- 甲基 -4- 苯基 - 苛基) 镼二氯化物,

[0340] A-(2- 甲基 -6- 硫杂并环戊二烯) (2- 甲基 -4- 苯基 - 苛基) 镼二氯化物,

[0341] A-(2- 甲基 -4- 氧杂并环戊二烯) (2- 甲基 -4- 苯基 - 苛基) 镼二氯化物,

[0342] A-(2- 甲基 -4- 二氢苊) (2- 甲基 -4,5- 苯并 苛基) 镼二氯化物,

[0343] A-(2- 甲基 -N- 苯基 -4- 二氢苊) (2- 甲基 -4,5- 苯并 苛基) 镼二氯化物,

[0344] A-(2- 甲基 -N- 苯基 -5- 二氢苊) (2- 甲基 -4,5- 苯并 苛基) 镼二氯化物,

[0345] A-(2- 甲基 -N- 苯基 -6- 二氢苊) (2- 甲基 -4,5- 苯并 苛基) 镼二氯化物,

[0346] A-(2- 甲基 -4- 硫杂并环戊二烯) (2- 甲基 -4,5- 苟并 苛基) 镼二氯化物,

[0347] A-(2- 甲基 -5- 硫杂并环戊二烯) (2- 甲基 -4,5- 苟并 苛基) 镼二氯化物,

[0348] A-(2- 甲基 -6- 硫杂并环戊二烯) (2- 甲基 -4,5- 苟并 苛基) 镼二氯化物,

[0349] A-(2- 甲基 -4- 氧杂并环戊二烯) (2- 甲基 -4,5- 苟并 苛基) 镼二氯化物,

[0350] A-(2- 甲基 -5- 氧杂并环戊二烯) (2- 甲基 -4,5- 苟并 苛基) 镼二氯化物,

[0351] A-(2- 甲基 -6- 氧杂并环戊二烯) (2- 甲基 -4,5- 苟并 苛基) 镼二氯化物,

[0352] A- 二 (2- 甲基 -4- 二氢苊) 镼二氯化物,

[0353] A- 二 (2- 甲基 -N- 苯基 -4- 二氢苊) 镼二氯化物,

[0354] A-二(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)锆二氯化物。

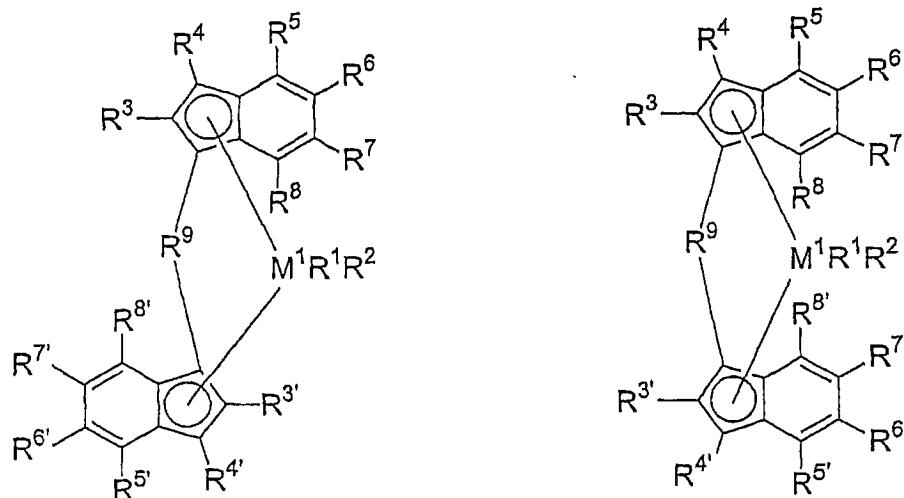
[0355] A是二甲基硅烷二基、二乙基硅烷二基、二丙基硅烷二基、二丁基硅烷二基、二戊基硅烷二基、二己基硅烷二基、二庚基硅烷二基、二辛基硅烷二基、二壬基硅烷二基、二癸基硅烷二基、二(十一烷基)硅烷二基、二(十二烷基)硅烷二基、二甲基锗烷二基、二乙基锗烷二基、二丙基锗烷二基、二丁基锗烷二基、二戊基锗烷二基、二己基锗烷二基、二庚基锗烷二基、二辛基锗烷二基、二壬基锗烷二基、二癸基锗烷二基、二(十一烷基)锗烷二基或二(十二烷基)锗烷二基、己基(甲基)锗烷二基、乙基(甲基)锗烷二基、乙基(甲基)硅烷二基、丙基(甲基)硅烷二基、3,3,3-三氟丙基(甲基)硅烷二基、丙基(乙基)硅烷二基、丁基(甲基)硅烷二基、丁基(乙基)硅烷二基、丁基(丙基)硅烷二基、戊基(甲基)硅烷二基、戊基(乙基)硅烷二基、戊基(丙基)硅烷二基、己基(丁基)硅烷二基、己基(甲基)硅烷二基、己基(乙基)硅烷二基或己基(丙基)硅烷二基、己基(丁基)硅烷二基或己基(戊基)硅烷二基，因此，桥连单元A的列表应该以如下所述的方式进行理解，即，桥原子上的取代基的命名也意指包括所有的结构异构体，好象它们被明确命名那样。例如，二丁基硅烷二基同时包括二(正丁基)硅烷二基，二(仲丁基)硅烷二基，二(叔丁基)硅烷二基，或这些结构异构体的混合物。类似地，二戊基硅烷二基的名称也包括，例如，二(环戊基)硅烷二基，或者己基(甲基)硅烷二基的名称也包括，例如，环己基(甲基)硅烷二基。

[0356] 除了所述优选的式1a至1d的纯手性桥连外消旋或假外消旋的茂金属化合物，式1a至1d的茂金属的混合物和相应的内消旋或假内消旋茂金属也可以用于制备所述催化剂。然而，对于茂金属在烯烃聚合形成全同立构聚烯烃的应用，特别优选异构纯的消旋形式，因为相应的内消旋形式可能会生成不希望的无规PP。所述异构纯的外消旋形式被理解为意指外消旋：内消旋的比例至少为5：1，优选10：1，和最优选20：1。

[0357] 外消旋/假外消旋异构体

内消旋/假内消旋异构体

[0358]



[0359] 这种络合物的合成可以通过本身已知的方法进行，优选适当取代的环烃阴离子与钛、锆或铪的卤化物反应。

[0360] 作为路易斯碱B)，使用式V的化合物，

[0361] M²R¹¹R¹²R¹³ (V)

[0362] 其中：

[0363] M^2 是元素周期表第 V 主族元素, (包括但不限于, 氮和磷),

[0364] R^{11} , R^{12} 和 R^{13} 相同或不同, 并且各自是氢原子, C_1-C_{20} 烷基, C_1-C_{20} 卤代烷基, 或 C_7-C_{40} 烷芳基, 其中 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 中的两个基团或所有的 3 个基团可以通过 C_2-C_{20} 单元彼此连接, 其中 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 中的至少一个基团是 C_7-C_{40} - 烷芳基。

[0365] 优选其中 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 相同或不同的式 V 的路易斯碱, 并且特别优选其中 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 相同或不同且其中至少之一是苄基的式 V 的路易斯碱。

[0366] 式 V 的路易斯碱的实例是 :

[0367] N, N- 二乙基苄基胺、N, N- 二甲基苄基胺、N- 苄基二甲基胺、N- 苄基二乙基胺、N- 苄基丁基胺、N- 苄基叔丁基胺、N- 苄基异丙基胺、N- 苄基甲基胺、N- 苄基乙基胺、N- 苄基 -1- 苯基乙基胺、N- 苄基 -2- 苯基乙基胺、N, N- 二甲基苄基胺、N, N- 二乙基苄基胺、N- 甲基 -N- 乙基苄基胺、N- 甲基二苄基胺、N- 乙基二 (苄基) 胺。

[0368] 特别优选的碱的实例是 : 苄基胺、N- 苄基二甲基胺、N- 苄基二乙基胺、N- 苄基丁基胺、N- 苄基叔丁基胺、N- 苄基异丙基胺、N- 苄基甲基胺、N- 苄基乙基胺、N- 苄基 -1- 苯基乙基胺或 N- 苄基 -2- 苯基乙基胺。

[0369] 载体 C) 是多孔的无机或有机惰性固体。载体 C) 优选包括至少一种无机氧化物, 如氧化硅, 氧化铝, 铝硅酸盐, 沸石, MgO , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , ThO_2 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $CaCO_3$, $MgCl_2$, Na_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$, $BaSO_4$, KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, Na_2O , K_2O , Li_2O , 或混合氧化物, 特别是氧化硅和 / 或氧化铝和 / 或 Mg-Al 的混合氧化物。所述载体也可以包括至少一种细分散的聚合物粉末, 例如均聚物或共聚物, 交联聚合物或聚合物的混合物。聚合物的实例是聚乙烯, 聚丙烯, 聚丁烯, 聚苯乙烯, 二乙烯基苯交联的聚苯乙烯, 聚氯乙烯, 丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物, 聚酰胺, 聚甲基丙烯酸酯, 聚碳酸酯, 聚酯, 聚缩醛或聚乙烯醇。

[0370] 载体 C) 的比表面积在约 10 至约 $1000m^2/g$ 范围内, 优选约 50 至约 $500m^2/g$ 。所述载体的平均粒径为约 1 至约 $500\mu m$ 米, 优选约 5 至约 $350\mu m$, 特别优选约 10 至约 $200\mu m$ 。

[0371] 载体 C) 优选是多孔的, 孔隙度为约 0.1 至约 5.0ml/g, 优选约 0.5 至约 3.5ml/g。多孔载体具有某一比例的空穴 (孔隙度)。所述孔的形状通常是不规则的, 常常是圆球形的。所述孔可以通过小的孔通道彼此连接。孔径优选为约 2 至 50nm。所述多孔载体的颗粒形状可以是不规则的或圆球形的。所述载体的粒径可以设定为任何希望的值, 例如, 通过冷冻碾磨和 / 或筛分。

[0372] 为了调节载体的某些性能, 如水和 / 或羟基含量, 对所述载体物质可以进行热和 / 或化学预处理。

[0373] 如果所述载体物质具有低的水分含量或残余溶剂含量, 那么, 在使用之前的脱水或干燥可以省略。如果情况不是这样, 例如, 当使用硅胶作为载体物质时, 建议进行脱水或干燥。所述载体物质的热脱水或干燥可以在减压下进行, 可以同时覆盖惰性气体 (氮气)。干燥温度在约 $80^\circ C$ 至约 $1000^\circ C$ 范围内, 优选约 $150^\circ C$ 至约 $800^\circ C$, 和最优选约 150 至约 $200^\circ C$ 。干燥处理的持续时间可以为 1 至 24 小时。但是干燥时间也可以更长或更短。

[0374] 在本发明的优选实施方案中, 使用干燥时的重量损失 (LOD) 在 1wt. % 或以下的载体物质, 和甚至更优选 LOD 在约 0.5wt% 或以下。也可能有高达约 2wt% 的更大量的物理吸附水, 但是这将会导致催化剂活性降低。载体物质的烧失量 (LOI) 优选为约 1wt% 或更大, 或甚至更优选在约 1.5-3.5wt% 之间。因而, 干燥时的重量损失 (LOD) 定义为在室温和约

300°C之间的重量损失,和烧失重量(LOI)定义为在约300°C和1000°C之间的重量损失。

[0375] 另外地或备选地,所述载体物质的脱水或干燥也可以通过化学方法,通过将所吸附的水和/或表面羟基与适当钝化剂反应而进行。与所述钝化剂的反应可以将所述羟基完全或部分转化为不显示任何不利的与催化活性中心相互作用的形式。适当的钝化剂是硅的卤化物,硅烷或胺,例如四氯化硅,三甲基氯硅烷,二氯二烷基硅烷,二甲基氨基三氯硅烷,N,N-二甲基苯胺或N,N-二甲基苄基胺,或铝、硼和镁的有机金属化合物,例如铝氧烷,三甲基铝,三乙基铝,三异丁基铝,三乙基硼烷或二丁基镁。

[0376] 如上所列,也可以使用有机载体物质,如细分散的聚合物粉末,并且在使用之前,同样将通过适当的纯化和干燥操作避免任何附着的水分、溶剂残余物或其他杂质。

[0377] 优选使用具有确定参数的硅胶作为载体物质。

[0378] 在所述催化剂的制备中,将具有至少一个含活性氢官能团,如羟基、巯基、伯和仲氨基、硅烷醇基、羧基、酰胺基、和亚氨基的化合物用作组分D)。优选的官能团是羟基。

[0379] 优选的化合物D)是,尤其是式(VI)的化合物:

[0380] $(R^{14})_s-G-(OH)_r$ (VI)

[0381] 其中:

[0382] G是周期表第III族(例如,Al,Ga,In,Tl)、IV族(例如,C, Si, Ge, Sn, Pb)或V族(例如,N,P,As,Sb,Bi)原子,或含2至20个碳原子的基团,优选周期表第III主族的原子,尤其是硼或铝,或者是部分卤代的或全卤代的C₁-C₂₀烷基或C₆-C₄₀芳基,和特别优选周期表第III主族的原子,优选硼或铝,和尤其是硼,

[0383] R¹⁴相同或不同,并且彼此独立地各自是氢,卤素,C₁-C₂₀烷基,C₁-C₂₀卤代烷基,C₁-C₁₀烷氧基,C₆-C₂₀芳基,C₆-C₂₀卤代芳基,C₆-C₂₀芳氧基,C₇-C₄₀-芳烷基,C₇-C₄₀-卤代芳烷基,C₇-C₄₀-烷芳基或C₇-C₄₀-卤代烷芳基,或R¹⁴是OSiR¹⁵₃基团,其中

[0384] R¹⁵相同或不同,并且各自是氢,卤素,C₁-C₂₀-烷基,C₁-C₂₀卤代烷基,C₁-C₁₀烷氧基,C₆-C₂₀芳基,C₆-C₂₀卤代芳基,C₆-C₂₀芳氧基,C₇-C₄₀-芳烷基,C₇-C₄₀-卤代芳烷基,C₇-C₄₀-烷芳基或C₇-C₄₀-卤代烷芳基,

[0385] 和R¹⁴优选为氢,卤素,C₆-C₁₄芳基,C₆-C₁₄卤代芳基,C₁-C₁₄烷基,C₁-C₁₄卤代烷基,C₇-C₃₀-芳烷基,C₇-C₃₀-卤代芳烷基,C₇-C₃₀-烷芳基或C₇-C₃₀-卤代烷芳基,并且特别优选C₆-C₁₀芳基,C₆-C₁₀卤代芳基,C₁-C₆烷基,C₁-C₆卤代烷基,C₇-C₂₀-烷芳基或C₇-C₂₀-卤代烷芳基,

[0386] r至少为1,并且优选1至5,特别是1或2,和非常特别优选1,和

[0387] s是0至30的整数,尤其优选当r是1时,s是2,或者当r是2时,s是1。

[0388] 优选的含羟基的式(VI)有机化合物包括具有部分氟化或全氟化芳基的化合物,如五氟苯酚或九氟联苯-1-酚或二羟基八氟联苯。这种化合物D)也可以以具有1-10份水的加合物的形式使用,尤其是当含有两个羟基的时候。

[0389] 特别优选的式(VI)化合物是式R¹⁴₂B(OH)的二取代硼酸和/或式R¹⁴B(OH)₂的硼酸,特别是双(五氟苯基)二取代硼酸和五氟苯基硼酸。

[0390] 用于制备所述催化剂的组分E)是至少一种式VII的有机金属化合物:

[0391] M⁵(R²²)_t(R²³)_u(R²⁴)_v (VII)

[0392] 其中:

[0393] M^5 是碱金属（例如，Li、Na、K、Rb、Cs），碱土金属（例如，Be、Mg、Ca、Sr、Ba）或元素周期表第 III 族金属（例如，B、Al、Ga、In、Tl），

[0394] R^{22} 是氢原子，1 至约 10 个碳原子的烷基，6 至约 15 个碳原子的芳基，各自在烷基部分具有 1 至约 10 个碳原子、在芳基部分具有 6 至约 20 个碳原子的烷芳基或芳烷基，

[0395] R^{23} 和 R^{24} 各自是氢原子，卤素，1 至约 10 个碳原子的烷基，约 6 至约 15 个碳原子的芳基，或各自在烷基部分具有 1 至约 10 个碳原子、在芳基部分具有 6 至约 20 个碳原子的烷芳基、芳烷基或烷氧基，

[0396] t 是 1 至 3 的整数，并且 u 和 v 是 0 至 2 的整数，其中 $t+u+v$ 的和相当于 M^5 的化合价，

[0397] 其中，这一组分不等同于上述的共催化活性化合物。也可以使用各种式 VII 的金属化合物的混合物。

[0398] 在式 VII 的金属化合物当中，优选如下化合物，其中：

[0399] M^5 是锂、镁或铝，和

[0400] R^{23} 和 R^{24} 各自是 1 至约 10 个碳原子的烷基。

[0401] 特别优选的式 VII 的金属化合物是：正丁基锂、正丁基 - 正辛基 - 锂、正丁基 - 正庚基镁、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、三异丁基铝、三 - 正丙基铝、三异戊二烯基铝、二甲基铝单氯化物、二乙基铝单氯化物、二异丁基铝单氯化物、甲基铝一个半氯化物、乙基铝一个半氯化物、二甲基铝氢化物、二乙基铝氢化物、二异丙基铝氢化物、二甲基铝三甲基硅氧化物、二甲基铝三乙基硅氧化物、苯基铝烷、五氟苯基铝烷以及邻甲苯基铝烷。

[0402] 也可以使用各种式 (VII) 的金属化合物的混合物。

[0403] 本发明的催化剂体系可以通过使至少一种路易斯碱 B)、至少一种具有至少一个含活性氢的官能团的有机化合物 D)、和至少一种具有载体) 的有机金属化合物 E) 反应而获得。所述产物随后与一种或多种茂金属 A) 的溶液或悬浮液，和如果希望的话，一种或多种有机金属化合物 E) 反应。

[0404] 为了制备本发明的催化剂体系，将所述载体物质悬浮在适当的有机溶剂中。所述载体可以预先用式 (VII) 的化合物预处理。随后，将一种或多种式 (V) 的路易斯碱加入到所述悬浮液中，反应时间可以是 1 分钟至 48 小时，优选 10 分钟至 2 小时。可以将所述反应产物（称为活化的载体）分离出来，并且随后再悬浮，或者也可以直接与至少一种共催化活性化合物反应。优选每当量的所述共催化活性化合物使用 0.1 至 4 当量的式 V 的路易斯碱。特别优选每当量的所述共催化活性化合物使用 0.5 至 1 当量的式 V 的路易斯碱。所述共催化活性化合物是单独地通过将式 VII 的有机金属化合物溶解在适当的有机溶剂中，和随后加入至少一种式 VI 的化合物来制备的，所述式 VI 的化合物可以处于溶液中，或者可以以纯物质的形式。在这里，反应时间可以为 1 分钟至 48 小时，优选 10 分钟 -3 小时。式 VI 的有机化合物与式 VII 的有机金属化合物的化学计量比为约 3 : 1 至 5 : 1，优选约 3 : 1 至 4 : 1；特别优选式 VI 和式 VII 的化合物之间的比例为 3 : 1。

[0405] 所述共催化活性反应产物可以被分离，或直接以溶液形式用于与活化载体的反应。在这里，反应时间可以为 1 分钟至 48 小时，优选 10 分钟至 2 小时。该反应的反应产物是能够形成茂金属离子并共价结合到所述载体物质上的化合物。本发明中，该产物之后被

称为改性的载体物质。随后,过滤该反应混合物,并将固体用适当的溶剂洗涤。然后将改性的载体物质在高真空中干燥。干燥后,所述改性的载体物质可以被再悬浮并且用式 VII 的化合物进行之后的处理。然而,式 VII 的化合物也可以在过滤和将改性的载体物质干燥之前加入。

[0406] 向所述改性的载体物质上施用一种或多种茂金属 A), 优选式 Ia-ID 的茂金属, 以及如果希望的话, 一种或多种式 VII 的有机金属化合物优选通过将一种或多种茂金属 A) 溶解或悬浮在一种适当的溶剂中, 并随后使其与一种或多种式 (VII) 的化合物 (该化合物也优选呈溶解或悬浮的形式) 反应来进行。茂金属 A) 与式 (VII) 的有机金属化合物的化学计量比为 100 : 1 至 10^{-4} : 1。该比例优选为 1 : 1 至 10^{-2} : 1。所述改性的载体物质可以在聚合反应器中或反应瓶中直接置于一种适当的溶剂中。随后加入茂金属 A) 与式 (VII) 的有机金属化合物的混合物。但是, 如果希望的话, 也可以将一种或多种茂金属 A) 加入到所述改性的载体物质中而不需要预先加入式 (VII) 的有机金属化合物。

[0407] 所述改性载体与茂金属 A) 的比例优选为 10g : 1 微摩尔至 10^{-2} g : 1 微摩尔。茂金属 A) 与共催化活性化合物单元的化学计量比为 100 : 1 至 10^{-4} : 1, 优选 1 : 1 至 10^{-2} : 1。

[0408] 所得到的催化剂体系可以通过从所得混合物中除去大部分溶剂而被分离出来, 任选用适当的溶剂洗涤所述催化剂体系, 和 / 或在 30 至 60°C 的温度下干燥所述催化剂体系, 和任选用一种或多种烯烃单体将所得的催化剂预聚以获得预聚合的催化剂体系。

[0409] 所有上述用于制备本发明催化剂体系的反应均在约 -40 至约 110°C, 优选在约 -10°C 至约 80°C, 特别优选约 10°C 至约 80°C 下进行。用于所有上述反应的适当的溶剂是芳族或脂肪族溶剂, 例如己烷, 庚烷, 甲苯或二甲苯, 或卤代烃如氯乙烯或卤代芳香烃, 如邻二氯苯。

[0410] 本发明还提供在包括至少一种茂金属 A) 的本发明催化剂体系的存在下通过一种或多种烯烃的聚合制备聚烯烃的方法。对于本发明的目的而言, 术语聚合指均聚和共聚, 和术语共聚包括三聚或 3 种以上不同的单体的共聚。

[0411] 优选 $R^m\text{--CH}=\text{CH--}R^n$ 的烯烃聚合, 其中 R^m 和 R^n 相同或不同, 并且各自是氢原子或 1 至 20 个碳原子的基团, 尤其是 1 至 10 个碳原子的基团, 并且 R^m 和 R^n 与连接它们的原子一起可以形成一个或多个环。

[0412] 适当的烯烃是 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; 二烯烃如 1,3- 丁二烯, 1,4- 己二烯, 乙烯基降冰片烯, 降冰片二烯, 乙基降冰片二烯; 以及环状烯烃如降冰片烯, 四环十二烯或甲基降冰片烯。在本发明的方法中, 优选将丙烯或乙烯均聚或将丙烯与乙烯和 / 或一种或多种具有 4 至 20 个碳原子的 1- 烯烃, 例如 1- 丁烯或己烯, 和 / 或一种或多种具有 4 至 20 个碳原子的二烯烃, 例如 1,4- 丁二烯, 降冰片二烯, 亚乙基降冰片烯或乙基降冰片二烯共聚。非常适合的共聚物是乙烯 - 丙烯共聚物, 丙烯 -1- 戊烯共聚物, 以及乙烯 - 丙烯 -1- 丁烯、乙烯 - 丙烯 -1- 戊烯、或乙烯 - 丙烯 -1,4- 己二烯三元共聚物。

[0413] 所述聚合在约 -60°C 至约 300°C 下进行, 优选约 50°C 至约 200°C, 非常特别优选 50°C 至约 95°C。压力为 0.5 至 2000bar, 优选约 5 至 100bar。

[0414] 所述聚合可以连续或间歇地在一个或多个阶段中、在溶液中进行、在本体中进行、

在悬浮液中进行、或在气相中进行。例如，抗冲共聚物优选在一个以上的阶段中生成。这种聚合物的均聚物或无规共聚物内含物可以在第一阶段中生成，和所述共聚型橡胶的内含物可以在连续阶段中生成。

[0415] 根据本发明制备的负载的催化剂体系可以以单一的催化剂组分形式用于烯烃聚合，或者优选与至少一种周期表第 I 至 III 主族的元素的烷基化合物，例如烷基铝、烷基镁或烷基锂或铝氧烷结合。将所述烷基化合物加入到单体或悬浮液介质中，并用来游离可能会损害催化活性的物质单体。烷基化合物的加入量取决于所用单体的量。

[0416] 为了制备具有宽或双峰型分子量分布、或者宽或双峰型熔程的烯烃聚合物，推荐的是，使用包括两种或更多种不同的有机过渡金属化合物 A) 和 / 或两种或更多种不同的助催化剂的催化剂体系。或者，可以以混合物的形式使用两种或多种不同的本发明的催化剂体系。

[0417] 作为摩尔量调节剂和 / 或为了提高活性，如果需要的话加入氢气。

[0418] 所述催化剂体系可以以固体或在烃中的悬浮液形式提供到所述聚合体系中，或者可以用惰性组分，如石蜡烃、油、或蜡处理以便更好地计量。如果要将所述催化剂体系和待被聚合的单体或待被聚合的单体混合物一起计量加到反应器中，优选将搅拌设备和计测控制线冷却。

[0419] 此外，添加剂如抗静电剂或醇也可用于本发明的方法中，比如用于改进所述烯烃聚合物的颗粒形态。一般说来，可以使用所有的适合用于烯烃聚合方法的抗静电剂。优选，将所述抗静电剂直接计量到所述聚合体系中，其或者和所使用的催化剂体系一起计量，或者单独计量。

[0420] 使用本发明的催化剂体系制备的聚合物显示出均匀的颗粒形态，且不含粉末。使用本发明的催化剂体系时，在聚合中不会产生凝聚物或沉积物。

[0421] 本发明的催化剂体系得到具有高分子量的聚合物如聚丙烯（“PP”），并且包括宽范围的立体特异性和区域专一性，并且所用的催化剂体系的生产能力很高。

[0422] 通过本发明的方法制备的聚合物尤其适合用于生成具有优良性能的诸如纤维、长丝、注塑件、薄膜、薄片、帽、塞、瓶子或大空心体如管道等产品。

[0423] 实施例：

[0424] 通用方法

[0425] 所述有机金属化合物的制备和处理通过使用 Schlenk 技术或者在手套箱中，在氩气下进行。所有的溶剂均用氩气吹扫并且使用之前用分子筛干燥。生成的聚合物和使用的茂金属通过 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{CNMR}$ 、DSC、GPC 和 IR 光谱表征。

[0426] 室温 :20°C。

[0427] 实施例 1 : 催化剂体系 1 的制备

[0428] a) 三(双(五氟苯基硼氧基))铝烷的制备

[0429] 将 1 毫升三甲基铝溶液 (2.1M 的 Exxol 溶液) 在室温下导入到 13 毫升的甲苯中，加入 2.17 克 (6.0 毫摩尔) 双(五氟苯基)二取代硼酸。加料后，将该悬浮液在 60°C 下加热 90 分钟。

[0430] b) 负载的三(双(五氟苯基硼氧基))铝烷的制备

[0431] 将 1.5 克 SiO_2 (Grace XPO 2107, 在 180°C 和 1 毫巴下干燥 16 小时) 悬浮在 15 毫

升甲苯中。加入 225 微升 (1.5 毫摩尔) N,N-二甲基苄基胺，并将该悬浮液在室温下慢慢地搅拌 1 小时。将在 (a) 中制备的溶液在室温下滴加到所述悬浮液中，并将所得悬浮液在室温下搅拌 1 小时。将该悬浮液通过 G4 多孔玻璃过滤器过滤，将残余物用 5 毫升庚烷洗涤，并将该残余物在真空中干燥。得到 3.1 克负载的物质。

[0432] c) 催化剂体系 1 的制备

[0433] 将 71.2 毫克 (0.124 毫摩尔) 二甲基硅烷二基双 (2- 甲基 -4,5- 苯并茚基) - 锆二氯化物溶于 26 毫升甲苯中，并在室温下滴加 590 微升三甲基铝溶液 (2.1M 的甲苯溶液)。将该悬浮液在 50℃ 下搅拌 1 小时。将该溶液滴加到 2.9 克在 (b) 中制备的载体物质在 15 毫升甲苯中的悬浮液中。将该悬浮液在室温下搅拌 1 小时，并在真空下除去溶剂。得到约 3.1–3.3 克的易流动性粉末。

[0434] 实施例 2 : 用催化剂体系 1 的聚合方法 A

[0435] 将干燥的 1.8dm³ 高压釜先用氮气吹扫，并随后用丙烯吹扫，并装入 1500cm³ 液体丙烯。加入 2cm³ 三异丁基铝 (20 重量% 的庚烷溶液)，并将该混合物在 30℃ 搅拌 15 分钟。

[0436] 为了聚合，使用 0.002 毫摩尔相应的根据实施例 1 负载的茂金属化合物。将相应量的催化剂粉末悬浮在 20cm³ 庚烷中，并注入 15cm³ 庚烷。把该反应混合物加热到 65℃ 的聚合温度下，并使聚合在 65℃ 下进行 60 分钟。通过释放液态单体并冷却反应器而停止所述聚合。将生成的聚合物在 80℃ 下减压干燥，得到 380 克聚合物，相当于活性 330 千克 PP/(克茂金属 × 小时)。生成的聚合物是自由流动的圆球形聚合物颗粒粉末，粒度分布范围窄且堆密度 > 430g/dm³。

[0437] 对比实施例 3 : 催化剂体系 2 的制备

[0438] a) 双 (五氟苯基硼氧基) 甲基铝烷的制备

[0439] 将 1 毫升三甲基铝溶液 (2.1M 的 Exxo1 溶液) 在室温下导入到 13 毫升甲苯中，加入 1.45 克 (4.0 毫摩尔) 双 (五氟苯基) 二取代硼酸。加料后，将该悬浮液在 60℃ 下加热 90 分钟。

[0440] b) 负载的双 (五氟苯基硼氧基) 甲基铝烷的制备

[0441] 将 1.5 克 SiO₂ (Grace XPO 2107，在 180℃ 和 1 毫巴下干燥 16 小时) 悬浮在 15 毫升甲苯中。加入 225 微升 (1.5 毫摩尔) N,N-二甲基苄基胺，并将该悬浮液在室温下慢慢地搅拌 1 小时。将在 (a) 中制备的溶液在室温下滴加到所述悬浮液中，并将所得悬浮液在室温下搅拌 1 小时。将该悬浮液通过 G4 多孔玻璃过滤器过滤，将残余物用 5 毫升庚烷洗涤，并将该残余物在真空中干燥。得到 2.5 克负载的物质。

[0442] c) 催化剂体系 2 的制备

[0443] 将 60.0 毫克 (0.104 毫摩尔) 二甲基硅烷二基双 (2- 甲基 -4,5- 苯并茚基) - 锆二氯化物溶于 22 毫升甲苯中，并在室温下滴加 495 微升三甲基铝溶液 (2.1M 的甲苯溶液)。将该悬浮液在 50℃ 下搅拌 1 小时。将该溶液滴加到 2.3 克在 (b) 中制备的载体物质在 12 毫升甲苯中的悬浮液中。将该悬浮液在室温下搅拌 1 小时，并在真空下除去溶剂。得到约 2.3–2.5 克的易流动性粉末。

[0444] 对比实施例 4.1 : 用催化剂体系 2 的聚合方法 A

[0445] 将干燥的 1.8dm³ 高压釜先用氮气吹扫，并随后用丙烯吹扫，并装入 1500cm³ 液体丙烯。加入 2cm³ 三异丁基铝 (20 重量% 的庚烷溶液)，并将该混合物在 30℃ 搅拌 15 分钟。

[0446] 为了聚合, 使用 0.006 毫摩尔相应的根据对比实施例 3 负载的茂金属化合物。将相应量的催化剂粉末悬浮在 20cm³庚烷中, 并注入 15cm³庚烷。将该反应混合物加热到 65°C 的聚合温度下, 并使聚合在 65°C 下进行 60 分钟。通过释放液态单体并冷却反应器而停止所述聚合。将生成的聚合物在 80°C 下减压干燥, 得到 505 克聚合物, 相当于活性 146 千克 PP/(克茂金属 × 小时)。

[0447] 对比实施例 4.2 :用催化剂体系 2 的聚合方法 A

[0448] 将干燥的 1.8dm³高压釜先用氮气吹扫, 并随后用丙烯吹扫, 并装入 1500cm³液体丙烯。加入 2cm³三异丁基铝 (20 重量% 的庚烷溶液), 并将该混合物在 30°C 搅拌 15 分钟。

[0449] 为了聚合, 使用 0.002 毫摩尔相应的根据对比实施例 3 负载的茂金属化合物。将相应量的催化剂粉末悬浮在 20cm³庚烷中, 并注入 15cm³庚烷。将该反应混合物加热到 65°C 的聚合温度下, 并使聚合在 65°C 下进行 60 分钟。通过释放液态单体并冷却反应器而停止所述聚合。生成的聚合物在 80°C 下减压干燥, 得到 155 克聚合物, 相当于活性 135 千克 PP/(克茂金属 × 小时)。

[0450] 对比实施例 5 :催化剂体系 3 的制备

[0451] 将 18.5 毫克 (0.032 毫摩尔) 二甲基硅烷二基双 (2- 甲基 -4,5- 苯并茚基) - 锆二氯化物在室温下溶于 10 毫升甲苯中。向该溶液中加入 1.5 毫升甲基铝氧烷溶液 (30% 的甲苯溶液)。将所述溶液在室温下搅拌 1 小时。将该溶液加入到 1.5 克 SiO₂(Grace XPO 2107, 在 180°C 和 1 巴下干燥 16 小时) 在 10 毫升甲苯中的悬浮液中。将相应的悬浮液在室温下搅拌 15 分钟, 并在真空下除去溶剂。得到约 1.8 至 2.1 克的易流动性粉末。

[0452] 对比实施例 6 :用催化剂体系 3 的聚合

[0453] 将干燥的 1.8dm³高压釜先用氮气吹扫, 并随后用丙烯吹扫, 并装入 1500cm³液体丙烯。加入 2cm³三异丁基铝 (20 重量% 的庚烷溶液), 并将该混合物在 30°C 搅拌 15 分钟。

[0454] 为了聚合, 使用 0.006 毫摩尔相应的根据对比实施例 5 负载的茂金属化合物。将相应量的催化剂粉末悬浮在 20cm³庚烷中, 并注入 15cm³庚烷。将该反应混合物加热到 65°C 的聚合温度下, 并使聚合在 65°C 下进行 60 分钟。通过释放液态单体并冷却反应器而停止所述聚合。将生成的聚合物在 80°C 下减压干燥, 得到 149 克聚合物, 相当于活性 43 千克 PP/(克茂金属 × 小时)。

[0455] 实施例 7 :催化剂体系 4 的制备

[0456] a) 三 (双 (五氟苯基硼氧基)) 铝烷的制备

[0457] 将 1 毫升三甲基铝溶液 (2.1M 的 Exxol 溶液) 在室温下导入到 13 毫升的甲苯中, 加入 2.17 克 (6.0 毫摩尔) 双 (五氟苯基) 二取代硼酸。加料后, 将该悬浮液在 60°C 下加热 90 分钟。

[0458] b) 负载的三 (双 (五氟苯基硼氧基)) 铝烷的制备

[0459] 将 1.5 克 SiO₂(Grace XPO 2107, 在 180°C 和 1 毫巴下干燥 16 小时) 悬浮在 15 毫升甲苯中。加入 225 微升 (1.5 毫摩尔) N,N- 二甲基苄基胺, 并将该悬浮液在室温下慢慢地搅拌 1 小时。将在 (a) 中制备的溶液在室温下滴加到所述悬浮液中, 并将所得悬浮液在室温下搅拌 1 小时。将该悬浮液通过 G4 多孔玻璃过滤器过滤, 将残余物用 5 毫升庚烷洗涤, 并在真空中干燥。得到 3.0 克负载的物质。

[0460] c) 催化剂体系 4 的制备

[0461] 将 83.3 毫克 (0.112 毫摩尔) 二甲基硅烷二基双 (2- 甲基 -4-(4' - 叔丁基苯基 苄基) - 铯二氯化物溶于 30 毫升甲苯中, 并在室温下滴加 534 微升三甲基铝溶液 (2.1M 的 甲苯溶液)。将该悬浮液在 50℃ 下搅拌 1 小时。将该溶液滴加到 2.8 克在 (b) 中制备的载体物质在 15 毫升甲苯中的悬浮液中。将该悬浮液在室温下搅拌 1 小时, 并在真空下除去溶剂。得到约 3.0-3.2 克的易流动性粉末。

[0462] 实施例 8 :用催化剂体系 4 的聚合

[0463] 将干燥的 1.8dm³ 高压釜先用氮气吹扫, 并随后用丙烯吹扫, 并装入 1500cm³ 液体丙烯。加入 2cm³ 三异丁基铝 (20 重量% 的庚烷溶液), 并将该混合物在 30℃ 搅拌 15 分钟。

[0464] 为了聚合, 使用 0.004 毫摩尔相应的根据实施例 7 负载的茂金属化合物。将相应量的催化剂粉末悬浮在 20cm³ 庚烷中, 并注入 15cm³ 庚烷。将该反应混合物加热到 65℃ 的聚合温度下, 并使聚合在 65℃ 下进行 60 分钟。通过释放液态单体并冷却反应器而停止所述聚合。将生成的聚合物在 80℃ 下减压干燥, 得到 447 克聚合物, 相当于活性 151 千克 PP/(克 茂金属 × 小时)。

[0465] 对比实施例 9 :催化剂体系 5 的制备

[0466] a) 双 (五氟苯基硼氧基) 甲基铝烷的制备

[0467] 将 1 毫升三甲基铝溶液 (2.1M 的 Exxol 溶液) 在室温下导入到 13 毫升甲苯中, 加入 1.45 克 (4.0 毫摩尔) 双 (五氟苯基) 二取代硼酸。加料后, 将该悬浮液在 60℃ 下加热 90 分钟。

[0468] b) 负载的双 (五氟苯基硼氧基) 甲基铝烷的制备

[0469] 将 1.5 克 SiO₂(Grace XPO 2107, 在 180℃ 和 1 毫巴下干燥 16 小时) 悬浮在 15 毫升甲苯中。加入 225 微升 (1.5 毫摩尔) N,N- 二甲基苄基胺, 并将该悬浮液在室温下慢慢地搅拌 1 小时。将在 (a) 中制备的溶液在室温下滴加到所述悬浮液中, 并将所得悬浮液在室温下搅拌 1 小时。将该悬浮液通过 G4 多孔玻璃过滤器过滤, 将残余物用 5 毫升庚烷洗涤, 并将该残余物在真空中干燥。得到 2.6 克负载的物质。

[0470] c) 催化剂体系 5 的制备

[0471] 将 80.2 毫克 (0.108 毫摩尔) 二甲基硅烷二基双 (2- 甲基 -4-(4' - 叔丁基苯基 苄基) - 铯二氯化物溶于 29 毫升甲苯中, 并在室温下滴加 514 微升三甲基铝溶液 (2.1M 的 甲苯溶液)。将该悬浮液在 50℃ 下搅拌 1 小时。将该溶液滴加到 2.3 克在 (b) 中制备的载体物质在 12 毫升甲苯中的悬浮液中。将该悬浮液在室温下搅拌 1 小时, 并在真空下除去溶剂。得到约 2.3-2.5 克的易流动性粉末。

[0472] 对比实施例 10 :用催化剂体系 5 的聚合方法 A

[0473] 将干燥的 1.8dm³ 高压釜先用氮气吹扫, 并随后用丙烯吹扫, 并装入 1500cm³ 液体丙烯。加入 2cm³ 三异丁基铝 (20 重量% 的庚烷溶液), 并将该混合物在 30℃ 搅拌 15 分钟。

[0474] 为了聚合, 使用 0.006 毫摩尔相应的根据对比实施例 9 负载的茂金属化合物。将相应量的催化剂粉末悬浮在 20cm³ 庚烷中, 并注入 15cm³ 庚烷。将该反应混合物加热到 65℃ 的聚合温度下, 并使聚合在 65℃ 下进行 60 分钟。通过释放液态单体并冷却反应器而停止所述聚合。将生成的聚合物在 80℃ 下减压干燥, 得到 160 克聚合物, 相当于活性 36 千克 PP/(克 茂金属 × 小时)。

[0475] 对比实施例 11 :催化剂体系 6 的制备

[0476] 将 23.7 毫克 (0.032 毫摩尔) 二甲基硅烷二基双 (2- 甲基 -4-(4'-叔丁基苯基茚基)- 铌二氯化物在室温下溶于 10 毫升甲苯中。向该溶液中加入 1.5 毫升三甲基铝氧烷溶液 (30% 的甲苯溶液)。将所述溶液在室温下搅拌 1 小时。将该溶液加入到 1.5 克 SiO₂ (Grace XPO 2107, 在 180°C 和 1 巴下干燥 16 小时) 在 10 毫升甲苯的悬浮液中。将相应的悬浮液在室温下搅拌 15 分钟，并在真空下除去溶剂。得到约 1.8 至 2.1 克的易流动性粉末。

[0477] 对比实施例 12 :用催化剂体系 6 的聚合

[0478] 将干燥的 1.8dm³ 高压釜先用氮气吹扫，并随后用丙烯吹扫，并装入 1500cm³ 液体丙烯。加入 2cm³ 三异丁基铝 (20 重量% 的庚烷溶液)，并将该混合物在 30°C 搅拌 15 分钟。

[0479] 为了聚合，使用 0.006 毫摩尔相应的根据对比实施例 11 负载的茂金属化合物。将相应量的催化剂粉末悬浮在 20cm³ 庚烷中，并注入 15cm³ 庚烷。将该反应混合物加热到 65°C 的聚合温度下，并使聚合在 65°C 下进行 60 分钟。通过释放液态单体并冷却反应器而停止所述聚合。将生成的聚合物在 80°C 下减压干燥，得到 196 克聚合物，相当于活性 44 千克 PP/(克茂金属 × 小时)。

[0480] 实施例 13 :催化剂体系 7 的制备

[0481] a) 三 (双 (五氟苯基硼氧基)) 铝烷的制备

[0482] 将 1 毫升三甲基铝溶液 (2.1M 的 Exxol 溶液) 在室温下导入到 13 毫升的甲苯中，加入 2.17 克 (6.0 毫摩尔) 双 (五氟苯基) 二取代硼酸。加料后，将该悬浮液在 60°C 下加热 90 分钟。

[0483] b) 负载的三 (双 (五氟苯基硼氧基)) 铝烷的制备

[0484] 将 1.5 克 SiO₂ (Grace XPO 2107, 在 180°C 和 1 毫巴下干燥 16 小时) 悬浮在 15 毫升甲苯中。加入 225 微升 (1.5 毫摩尔) N,N- 二甲基苄基胺，并将该悬浮液在室温下慢慢地搅拌 1 小时。将在 (a) 中制备的溶液在室温下滴加到所述悬浮液中，并将所得悬浮液在室温下搅拌 1 小时。将该悬浮液通过 G4 多孔玻璃过滤器过滤，将残余物用 5 毫升庚烷洗涤，并将该残余物在真空中干燥。得到 3.1 克负载的物质。

[0485] c) 催化剂体系 7 的制备

[0486] 将 100.6 毫克 (0.124 毫摩尔) 环己基 (甲基) 硅烷二基双 (2- 甲基 -4-(4'-叔丁基苯基) 苛基)- 铌二氯化物溶于 36 毫升甲苯中，并在室温下滴加 590 微升三甲基铝溶液 (2.1M 的甲苯溶液)。将该悬浮液在 50°C 下搅拌 1 小时。将该溶液滴加到 3.0 克在 (b) 中制备的载体物质在 15 毫升甲苯中的悬浮液中。将该悬浮液在室温下搅拌 1 小时，并在真空下除去溶剂。得到约 3.1-3.3 克的易流动性粉末。

[0487] 实施例 14 :用催化剂体系 7 的聚合方法 A

[0488] 将干燥的 1.8dm³ 高压釜先用氮气吹扫，并随后用丙烯吹扫，并装入 1500cm³ 液体丙烯。加入 2cm³ 三异丁基铝 (20 重量% 的庚烷溶液)，并将该混合物在 30°C 搅拌 15 分钟。

[0489] 为了聚合，使用 0.002 毫摩尔相应的根据实施例 13 负载的茂金属化合物。将相应量的催化剂粉末悬浮在 20cm³ 庚烷中，并注入 15cm³ 庚烷。将该反应混合物加热到 65°C 的聚合温度下，并使聚合在 65°C 下进行 60 分钟。通过释放液态单体并冷却反应器而停止所述聚合。将生成的聚合物在 80°C 下减压干燥，得到 502 克聚合物，相当于活性 310 千克 PP/(克茂金属 × 小时)。

[0490] 对比实施例 15 :催化剂体系 8 的制备

[0491] a) 双(五氟苯基硼氧基)甲基铝烷的制备

[0492] 将1毫升三甲基铝溶液(2.1M的Exxol溶液)在室温下导入到13毫升甲苯中,加入1.45克(4.0毫摩尔)双(五氟苯基)二取代硼酸。

[0493] b) 负载的双(五氟苯基硼氧基)甲基铝烷的制备

[0494] 将1.5克SiO₂(Grace XPO 2107,在180℃和1毫巴下干燥16小时)悬浮在15毫升甲苯中。加入225微升(1.5毫摩尔)N,N-二甲基苄基胺,并将该悬浮液在室温下慢慢地搅拌1小时。将在(a)中制备的溶液在室温下滴加到所述悬浮液中,并将所得悬浮液在室温下搅拌1小时。将该悬浮液通过G4多孔玻璃过滤器过滤,将残余物用5毫升庚烷洗涤,并将该残余物在真空中干燥。得到2.6克负载的物质。

[0495] c) 催化剂体系8的制备

[0496] 将95.2毫克(0.118毫摩尔)环己基(甲基)硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茚基)-锆二氯化物溶于34毫升甲苯中,并在室温下滴加562微升三甲基铝溶液(2M的甲苯溶液)。将该悬浮液在50℃下搅拌1小时。将该溶液滴加到2.5克在(b)中制备的载体物质在12毫升甲苯中的悬浮液中。将该悬浮液在室温下搅拌1小时,并在真空下除去溶剂。得到约2.5-2.7克的易流动性粉末。

[0497] 对比实施例16:用催化剂体系8的聚合方法A

[0498] 将干燥的1.8dm³高压釜先用氮气吹扫,并随后用丙烯吹扫,并装入1500cm³液体丙烯。加入2cm³三异丁基铝(20重量%的庚烷溶液),并将该混合物在30℃搅拌15分钟。

[0499] 为了聚合,使用0.004毫摩尔相应的根据对比实施例15负载的茂金属化合物。将相应量的催化剂粉末悬浮在20cm³庚烷中,并注入15cm³庚烷。将该反应混合物加热到65℃的聚合温度下,并使聚合在65℃下进行60分钟。通过释放液态单体并冷却反应器而停止所述聚合。将生成的聚合物在80℃下减压干燥,得到401克聚合物,相当于活性124千克PP/(克茂金属×小时)。

[0500] 对比实施例17:催化剂体系9的制备

[0501] 将25.9毫克(0.032毫摩尔)环己基(甲基)硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基茚基)-锆二氯化物在室温下溶于10毫升甲苯中。向该溶液中加入1.5毫升甲基铝氧烷溶液(30%的甲苯溶液)。将所述溶液在室温下搅拌1小时。将该溶液加入到1.5克SiO₂(Grace XPO 2107,在180℃和1巴下干燥16小时)在10毫升甲苯中的悬浮液中。将相应的悬浮液在室温下搅拌15分钟,并在真空下除去溶剂。得到约1.8至2.1克的易流动性粉末。

[0502] 对比实施例18:用催化剂体系9的聚合

[0503] 将干燥的1.8dm³高压釜先用氮气吹扫,并随后用丙烯吹扫,并装入1500cm³液体丙烯。加入2cm³三异丁基铝(20重量%的庚烷溶液),并将该混合物在30℃搅拌15分钟。

[0504] 为了聚合,使用0.006毫摩尔相应的根据对比实施例17负载的茂金属化合物。将相应量的催化剂粉末悬浮在20cm³庚烷中,并注入15cm³庚烷。将该反应混合物加热到65℃的聚合温度下,使聚合在65℃下进行60分钟。通过释放液态单体并冷却反应器而停止所述聚合。将生成的聚合物在80℃下减压干燥,得到256克聚合物,相当于活性53千克PP/(克茂金属×小时)。

[0505] 实施例19:催化剂体系10的制备

[0506] a) 三(双(五氟苯基硼氧基))铝烷的制备

[0507] 将1毫升三甲基铝溶液(2.1M的Exxol溶液)在室温下导入到13毫升的甲苯中，加入2.17克(6.0毫摩尔)双(五氟苯基)二取代硼酸。加料后，将该悬浮液在60℃下加热90分钟。

[0508] b) 负载的三(双(五氟苯基硼氧基))铝烷的制备

[0509] 将1.5克SiO₂(Grace XPO 2107，在180℃和1毫巴下干燥16小时)悬浮在15毫升甲苯中。加入225微升(1.5毫摩尔)N,N-二甲基苄基胺，并将该悬浮液在室温下慢慢地搅拌1小时。将在(a)中制备的溶液在室温下滴加到所述悬浮液中，并将所得悬浮液在室温下搅拌1小时。将该悬浮液通过G4多孔玻璃过滤器过滤，将残余物用5毫升庚烷洗涤，并将该残余物在真空中干燥。得到3.1克负载的物质。

[0510] c) 催化剂体系10的制备

[0511] 将95.7毫克(0.124毫摩尔)二甲基硅烷二基(2-异丙基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茚基)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茚基)-锆二氯化物溶于35毫升甲苯中，并在室温下滴加590微升三甲基铝溶液(2.1M的甲苯溶液)。将该悬浮液在50℃下搅拌1小时。将该溶液滴加到3.0克在(b)中制备的载体物质在15毫升甲苯中的悬浮液中。将该悬浮液在室温下搅拌1小时，并在真空下除去溶剂。得到约3.1-3.3克的易流动性粉末。

[0512] 实施例20：用催化剂体系10的聚合方法A

[0513] 将干燥的1.8dm³高压釜先用氮气吹扫，并随后用丙烯吹扫，并装入1500cm³液体丙烯。加入2cm³三异丁基铝(20重量%的庚烷溶液)，并将该混合物在30℃搅拌15分钟。

[0514] 为了聚合，使用0.002毫摩尔相应的根据实施例19负载的茂金属化合物。将相应量的催化剂粉末悬浮在20cm³庚烷中，并注入15cm³庚烷。将该反应混合物加热到65℃的聚合温度下，并使聚合在65℃下进行60分钟。通过释放液态单体并冷却反应器而停止所述聚合。将生成的聚合物在80℃下减压干燥，得到338克聚合物，相当于活性220千克PP/(克茂金属×小时)。

[0515] 对比实施例21：催化剂体系11的制备

[0516] a) 双(五氟苯基硼氧基)甲基铝烷的制备

[0517] 将1毫升三甲基铝溶液(2.1M的Exxol溶液)在室温下导入到13毫升甲苯中，加入1.45克(4.0毫摩尔)双(五氟苯基)二取代硼酸。加料后，将该悬浮液在60℃下加热90分钟。

[0518] b) 负载的双(五氟苯基硼氧基)甲基铝烷的制备

[0519] 将1.5克SiO₂(Grace XPO 2107，在180℃和1毫巴下干燥16小时)悬浮在15毫升甲苯中。加入225微升(1.5毫摩尔)N,N-二甲基苄基胺，并将该悬浮液在室温下慢慢地搅拌1小时。将在(a)中制备的溶液在室温下滴加到所述悬浮液中，并将所得悬浮液在室温下搅拌1小时。将该悬浮液通过G4多孔玻璃过滤器过滤，将残余物用5毫升庚烷洗涤，并将该残余物在真空中干燥。得到2.6克负载的物质。

[0520] c) 催化剂体系11的制备

[0521] 将86.9毫克(0.113毫摩尔)二甲基硅烷二基(2-异丙基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茚基)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茚基)-锆二氯化物溶于31毫升甲苯中，并在室温下滴加538微升三甲基铝溶液(2.1M的甲苯溶液)。将该悬浮液在50℃下搅拌1

小时。将该溶液滴加到 2.4 克在 (b) 中制备的载体物质在 12 毫升甲苯中的悬浮液中。将该悬浮液在室温下搅拌 1 小时，并在真空下除去溶剂。得到约 2.4 至 2.6 克的易流动性粉末。

[0522] 对比实施例 22 :用催化剂体系 11 的聚合方法 A

[0523] 将干燥的 1.8dm³ 高压釜先用氮气吹扫，并随后用丙烯吹扫，并装入 1500cm³ 液体丙烯。加入 2cm³ 三异丁基铝 (20 重量% 的庚烷溶液)，并将该混合物在 30℃ 搅拌 15 分钟。

[0524] 为了聚合，使用 0.006 毫摩尔相应的根据对比实施例 21 负载的茂金属化合物。将相应量的催化剂粉末悬浮在 20cm³ 庚烷中，并注入 15cm³ 庚烷。将该反应混合物加热到 65℃ 的聚合温度下，并使聚合在 65℃ 下进行 60 分钟。通过释放液态单体并冷却反应器而停止所述聚合。将生成的聚合物在 80℃ 下减压干燥，得到 461 克聚合物，相当于活性 100 千克 PP/(克茂金属 × 小时)。

[0525] 对比实施例 23 :催化剂体系 12 的制备

[0526] 将 24.6 毫克 (0.032 毫摩尔) 二甲基硅烷二基 (2- 异丙基 -4-(4' - 叔丁基苯基) -1- 苄基) (2- 甲基 -4-(4' - 叔丁基苯基) -1- 苄基) - 锆二氯化物在室温下溶于 10 毫升甲苯中。向该溶液中加入 1.5 毫升甲基铝氧烷溶液 (30% 的甲苯溶液)。将所述溶液在室温下搅拌 1 小时。将该溶液加入到 1.5 克 SiO₂(Grace XPO 2107，在 180℃ 和 1 巴下干燥 16 小时) 在 10 毫升甲苯中的悬浮液中。将相应的悬浮液在室温下搅拌 15 分钟，并在真空下除去溶剂。得到约 1.8 至 2.1 克的易流动性粉末。

[0527] 对比实施例 24 :用催化剂体系 12 的聚合

[0528] 将干燥的 1.8dm³ 高压釜先用氮气吹扫，并随后用丙烯吹扫，并装入 1500cm³ 液体丙烯。加入 2cm³ 三异丁基铝 (20 重量% 的庚烷溶液)，并将该混合物在 30℃ 搅拌 15 分钟。

[0529] 为了聚合，使用 0.006 毫摩尔相应的根据实施例 23 负载的茂金属化合物。将相应量的催化剂粉末悬浮在 20cm³ 庚烷中，并注入 15cm³ 庚烷。将该反应混合物加热到 65℃ 的聚合温度下，使聚合在 65℃ 下进行 60 分钟。通过释放液态单体并冷却反应器而停止所述聚合。将生成的聚合物在 80℃ 下减压干燥，得到 366 克聚合物，相当于活性 79 千克 PP/(克茂金属 × 小时)。

[0530] 实施例 25 :催化剂体系 13 的制备

[0531] a) 三 (双 (五氟苯基硼氧基)) 铝烷的制备

[0532] 将 1 毫升三甲基铝溶液 (2.1M 的 Exxol 溶液) 在室温下导入到 13 毫升的甲苯中，加入 2.17 克 (6.0 毫摩尔) 双 (五氟苯基) 二取代硼酸。加料后，将该悬浮液在 60℃ 下加热 90 分钟。

[0533] b) 负载的三 (双 (五氟苯基硼氧基)) 铝烷的制备

[0534] 将 1.5 克 SiO₂(Grace XPO 2107，在 180℃ 和 1 毫巴下干燥 16 小时) 悬浮在 15 毫升甲苯中。加入 225 微升 (1.5 毫摩尔) N,N- 二甲基苄基胺，并将该悬浮液在室温下慢慢地搅拌 1 小时。将在 (a) 中制备的溶液在室温下滴加到所述悬浮液中，并将所得悬浮液在室温下搅拌 1 小时。将该悬浮液通过 G4 多孔玻璃过滤器过滤，将残余物用 5 毫升庚烷洗涤，并将该残余物在真空中干燥。得到 3.2 克负载的物质。

[0535] c) 催化剂体系 13 的制备

[0536] 将 61.1 毫克 (0.128 毫摩尔) 二甲基硅烷二基双 (2- 甲基苄基) - 锆二氯化物溶

于 22 毫升甲苯中，并在室温下滴加 610 微升三甲基铝溶液（2.1M 的甲苯溶液）。将该悬浮液在 50℃ 下搅拌 1 小时。将该溶液滴加到 3.0 克在 (b) 中制备的载体物质在 15 毫升甲苯中的悬浮液中。将该悬浮液在室温下搅拌 1 小时，并在真空下除去溶剂。得到约 3.1–3.3 克的易流动性粉末。

[0537] 实施例 26：用催化剂体系 13 的聚合方法 A

[0538] 将干燥的 1.8dm³ 高压釜先用氮气吹扫，并随后用丙烯吹扫，并装入 1500cm³ 液体丙烯。加入 2cm³ 三异丁基铝（20 重量% 的庚烷溶液），并将该混合物在 30℃ 搅拌 15 分钟。

[0539] 为了聚合，使用 0.004 毫摩尔相应的根据实施例 25 负载的茂金属化合物。将相应量的催化剂粉末悬浮在 20cm³ 庚烷中，并注入 15cm³ 庚烷。将该反应混合物加热到 65℃ 的聚合温度下，并使聚合在 65℃ 下进行 60 分钟。通过释放液态单体并冷却反应器而停止所述聚合。将生成的聚合物在 80℃ 下减压干燥，得到 157 克聚合物，相当于活性 82 千克 PP/（克茂金属 × 小时）。

[0540] 对比实施例 27：催化剂体系 14 的制备

[0541] a) 双（五氟苯基硼氧基）甲基铝烷的制备

[0542] 将 1 毫升三甲基铝溶液（2.1M 的 Exxo1 溶液）在室温下导入到 13 毫升甲苯中，加入 1.45 克（4.0 毫摩尔）双（五氟苯基）二取代硼酸。加料后，将该悬浮液在 60℃ 下加热 90 分钟。

[0543] b) 负载的双（五氟苯基硼氧基）甲基铝烷的制备

[0544] 将 1.5 克 SiO₂ (Grace XP0 2107，在 180℃ 和 1 毫巴下干燥 16 小时) 悬浮在 15 毫升甲苯中。加入 225 微升（1.5 毫摩尔）N,N-二甲基苄基胺，并将该悬浮液在室温下慢慢地搅拌 1 小时。将在 (a) 中制备的溶液在室温下滴加到所述悬浮液中，并将所得悬浮液在室温下搅拌 1 小时。将该悬浮液通过 G4 多孔玻璃过滤器过滤，将残余物用 5 毫升庚烷洗涤，并将该残余物在真空中干燥。得到 2.5 克负载的物质。

[0545] c) 催化剂体系 14 的制备

[0546] 将 48.9 毫克（0.102 毫摩尔）二甲基硅烷二基双（2- 甲基茚基）- 锆二氯化物溶于 18 毫升甲苯中，并在室温下滴加 510 微升三甲基铝溶液（2.1M 的甲苯溶液）。将该悬浮液在 50℃ 下搅拌 1 小时。将该溶液滴加到 2.3 克在 (b) 中制备的载体物质在 12 毫升甲苯中的悬浮液中。将该悬浮液在室温下搅拌 1 小时，并在真空下除去溶剂。得到约 2.3 至 2.5 克的易流动性粉末。

[0547] 对比实施例 28：用催化剂体系 14 的聚合方法 A

[0548] 将干燥的 1.8dm³ 高压釜先用氮气吹扫，并随后用丙烯吹扫，并装入 1500cm³ 液体丙烯。加入 2cm³ 三异丁基铝（20 重量% 的庚烷溶液），并将该混合物在 30℃ 搅拌 15 分钟。

[0549] 为了聚合，使用 0.006 毫摩尔相应的根据对比实施例 27 负载的茂金属化合物。将相应量的催化剂粉末悬浮在 20cm³ 庚烷中，并注入 15cm³ 庚烷。将该反应混合物加热到 65℃ 的聚合温度下，并使聚合在 65℃ 下进行 60 分钟。通过释放液态单体并冷却反应器而停止聚合。将生成的聚合物在 80℃ 下减压干燥，得到 97 克聚合物，相当于活性 34 千克 PP/（克茂金属 × 小时）。

[0550] 对比实施例 29：催化剂体系 15 的制备

[0551] 将 15.3 毫克（0.032 毫摩尔）二甲基硅烷二基双（2- 甲基 - 苛基）- 锆二氯化物

在室温下溶于 10 毫升甲苯中。向该溶液中加入 1.5 毫升甲基铝氧烷溶液 (30% 的甲苯溶液)。将所述溶液在室温下搅拌 1 小时。将该溶液加入到 1.5 克 SiO₂(Grace XPO 2107, 在 180°C 和 1 巴下干燥 16 小时) 在 10 毫升甲苯中的悬浮液中。将相应的悬浮液在室温下搅拌 15 分钟，并在真空下除去溶剂。得到约 1.8 至 2.1 克的易流动性粉末。

[0552] 对比实施例 30 :用催化剂体系 15 的聚合

[0553] 将干燥的 1.8dm³ 高压釜先用氮气吹扫，并随后用丙烯吹扫，并装入 1500cm³ 液体丙烯。加入 2cm³ 三异丁基铝 (20 重量% 的庚烷溶液)，并将该混合物在 30°C 搅拌 15 分钟。

[0554] 为了聚合，使用 0.006 毫摩尔相应的根据对比实施例 29 负载的茂金属化合物。将相应量的催化剂粉末悬浮在 20cm³ 庚烷中，并注入 15cm³ 庚烷。将该反应混合物加热到 65°C 的聚合温度下，使聚合在 65°C 下进行 60 分钟。通过释放液态单体并冷却反应器而停止所述聚合。将生成的聚合物在 80°C 下减压干燥，得到 80 克聚合物，相当于活性 28 千克 PP/(克茂金属 × 小时)。