



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101372521 B

(45) 授权公告日 2011.09.07

(21) 申请号 200810144398.0

34 行, 第 16 页第 43 行—第 17 页第 4 行, 第 10 页第 20—30 行.

(22) 申请日 2003.12.18

WO 01/92346 A2, 2001.12.06, 说明书第 2 页

(30) 优先权数据

第 1 行—说明书第 19 页第 6 行.

10261252.8 2002.12.20 DE

60/451,836 2003.03.04 US

审查员 封志强

(62) 分案原申请数据

200380106870.7 2003.12.18

(73) 专利权人 巴塞尔聚烯烃有限公司

地址 德国韦瑟灵

(72) 发明人 S·米汉 D·利尔格

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 杨立芳

(51) Int. Cl.

C08F 4/69 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 01/12641 A1, 2001.02.22, 说明书第 5 页第 24 行—第 10 页第 30 行, 第 15 页第 27 行—第

权利要求书 2 页 说明书 32 页 附图 2 页

(54) 发明名称

乙烯和  $\alpha$ -烯烃的共聚物

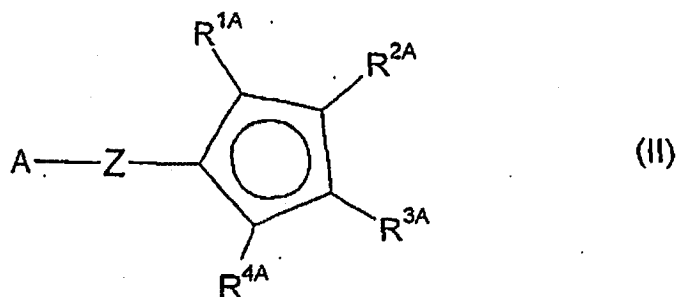
(57) 摘要

乙烯与  $\alpha$ -烯烃的共聚物, 其摩尔质量分布  $M_w/M_n$  为 1 到 8, 密度为 0.85 到 0.94g/cm<sup>3</sup>, 摩尔质量  $M_n$  为 10000g/mol 到 4000000g/mol 和 CDBI 小于 50%, 其中短链支化分布的单个峰的最大值的侧链支化在每种情况下大于 5 个 CH<sub>3</sub>/1000 个碳原子; 用于制备它们的方法, 适宜于制备它们的催化剂及其中存在有这些共聚物的纤维、模制品、薄膜或聚合物混合物。

1. 催化剂体系, 该催化剂体系包括以下组分:

A) 至少一种包括式 (Cp-Z-A)Cr (I) 结构特征的单环戊二烯基络合物, 其中变量具有下列含义:

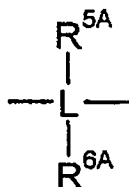
Cp-Z-A 是式 (II) 的一种配体



其中

$R^{1A}$ - $R^{4A}$  相互独立, 且各是氢、或  $C_1$ - $C_{20}$ -烷基、 $C_2$ - $C_{20}$ -链烯基、 $C_6$ - $C_{20}$ -芳基、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基、 $NR^{11A}_2$ 、 $N(SiR^{11A})_2$ 、 $OR^{11A}$ 、 $OSiR^{11A}_3$ 、 $SiR^{11A}_3$ 、或  $BR^{11A}_2$ , 其中有机基团  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  也可以被卤素取代和其中至少两个相邻基团  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  连起来形成一个五或六元环, 和 / 或两个相邻基团  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  连起来形成一个含有至少一个选自 N、P、O 和 S 原子的杂环, 其中  $R^{1A}$  与  $R^{2A}$  连同环戊二烯基体系一起形成取代的或非取代的茚基体系,

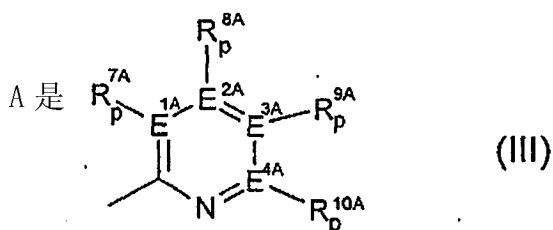
Z 是在 A 和 Cp 之间的桥, 具有式



其中

L 是碳,

$R^{5A}$ 、 $R^{6A}$  各是氢、或  $C_1$ - $C_{20}$ -烷基、 $C_2$ - $C_{20}$ -链烯基、 $C_6$ - $C_{20}$ -芳基、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基或  $SiR^{11A}_3$ , 其中有机基团  $R^{5A}$  和  $R^{6A}$  也可以被卤素取代和  $R^{5A}$  和  $R^{6A}$  也可以连起来形成一个五或六元环,



其中

$E^{1A}$ - $E^{4A}$  各是碳,

$R^{7A}$ - $R^{10A}$  相互独立, 且各是氢、或  $C_1$ - $C_{20}$ -烷基、 $C_2$ - $C_{20}$ -链烯基、 $C_6$ - $C_{20}$ -芳基、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基或  $SiR^{11A}_3$ , 其中有机基团  $R^{7A}$ - $R^{10A}$  也可以带有卤素或氮或其它  $C_1$ - $C_{20}$ -烷基基团、 $C_2$ - $C_{20}$ -链烯基基团、 $C_6$ - $C_{20}$ -芳基基团、烷基

部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基基团或  $\text{SiR}^{11\text{A}}_3$  作为取代基, 和两个相邻基团  $\text{R}^{7\text{A}}-\text{R}^{10\text{A}}$  也可以连起来形成一个五或六元环,

$\text{R}^{11\text{A}}$  相互独立且各为氢、或  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ - 烷基、 $\text{C}_2-\text{C}_{20}$ - 链烯基、 $\text{C}_6-\text{C}_{20}$ - 芳基、或烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基和两个成对的基团  $\text{R}^{11\text{A}}$  也可以连起来形成一个五或六元环和

当  $\text{E}^{1\text{A}}-\text{E}^{4\text{A}}$  是碳时 p 为 1,

其中该组分 A) 选自二氯化 (3-(2-(4- 甲基吡啶基) 甲基) 茛基) 铬、二氯化 (3-(2- 吡啶基 -1- 甲基乙基) 茛基) 铬和二氯化 (1-(2-(3,5,6- 三甲基吡嗪) 甲基) 茛基) 铬;

B) 任选地一种有机或无机载体,

C) 任选地一种或多种活化化合物和

D) 任选地一种或多种含有周期表中第 1、2 或 13 族金属的金属化合物。

## 乙烯和 $\alpha$ -烯烃的共聚物

[0001] 本发明专利申请是申请号 2003801068707、申请日 2003 年 12 月 18 日、发明名称“乙烯和  $\alpha$ -烯烃的共聚物”的分案申请。

[0002] 本发明涉及乙烯和  $\alpha$ -烯烃的共聚物,其摩尔质量分布  $M_w/M_n$  为 1 到 8,密度为 0.85 到 0.94g/cm<sup>3</sup>,摩尔质量  $M_n$  为 10000g/mol 到 4000000g/mol 和小于 50% 的 CDBI,其中侧链支化分布的单个峰的最大值的侧链支化在每种情况下大于 5 个 CH<sub>3</sub>/1000 个碳原子,涉及用于制备它们的方法并涉及其中有这些共聚物的纤维、模制品、薄膜或聚合物混合物。

[0003] 例如,可以使用经典的以钛为基础的齐格勒-纳塔催化剂或者由金属茂制备乙烯和较高的  $\alpha$ -烯烃如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯或 1-辛烯的共聚物,公知为 LLDPE(线型低密度聚乙烯)。由于这些乙烯共聚物不是由许多等长的链组成,而是具有包括较长和较短聚合物链的摩尔质量分布,因此将共单体引入到各种长度的链上可以是相同的或不同的。当使用不同的催化剂体系时,由共单体的引入所形成的侧链的数目及其分布,公知为短链支化分布 SCBD,是非常不同的。侧链的数目和分布对乙烯共聚物的结晶行为有决定性的影响。虽然这些乙烯共聚物的流动特性及由此的加工主要取决于其摩尔质量和摩尔质量分布,但是其机械性能高度取决于短链支化分布。短链支化分布也在特定的加工方法如薄膜挤出中起作用,其中在挤出薄膜的冷却过程中,乙烯共聚物的结晶特性是决定薄膜可以挤出的速度及生成的薄膜质量中的一个重要因素。

[0004] 有各种测定短链支化分布的方法。一种方法是“分析温度升高洗脱分级技术”(TREF)。在此,通过冷却将聚合物由聚合物溶液缓慢结晶到惰性载体材料上,随后以各种温度进行洗脱。由红外光谱测量在各种温度下得到的级分中的聚合物浓度。在低温下,洗脱出带有大量侧链的分子。随着温度升高,更少支化的聚合物级分也被洗脱出来。将得到的聚合物溶液的浓度对洗脱温度作图,以便得到短链支化分布。TREF 结果也可以由带有规定数目短链支化的经初步分离的聚乙烯级分进行校准。侧链数目通常以聚合物链上每 1000 个碳原子中的甲基数报导 (CH<sub>3</sub>/1000C),因此包括在聚合反应中形成的端基和任何长链支化。例如,在 Wild,《聚合物科学进展》(Advances in Polymer Science),98,第 1-47、57 页,第 153 页,1992,中描述了 TREF 法。例如,由 TREF 可以测定 CDBI(组成分布宽度指数),它是组成的分布宽度的一种量度。例如,在 W093/03093 中有此描述。CDBI 被定义为具有平均摩尔总单体含量的  $\pm 25\%$  共单体含量的共聚物分子的重量百分比。

[0005] 由于 TREF 法非常耗时,因此最近开发出了一种测定短链支化分布的新方法,即 Crystaf<sup>®</sup>。在此,短链支化是由单步法,在由聚合物溶液进行的结晶过程中进行测定的。搅拌聚合物溶液,缓慢冷却并在特定温度下进行溶液取样。这些试样包含了还未结晶的聚合物级分,其浓度由红外光谱进行测定。由于试样是在结晶过程中取得的,因此可得到累积短链支化分布。减法(subtraction)可以得到短链支化分布,类似于那些由要获得的 TREF 法中得到的短链支化分布。除了数据的快速测量外,Crystaf<sup>®</sup>法还有其它的优点,即利用此方法也可以测定可溶解的或不可结晶的聚合物组分(Monrabal B.;结晶分析分级,一种用于聚烯烃中支化分布分析的新技术;《聚合物科学应用杂志》(J. appl. Polym. Sci.), 1994, 52, 491-9 页)。

[0006] 齐格勒-纳塔催化剂得到的 LLDPE 具有宽的或双峰短链支化分布和较宽的平均摩尔质量分布  $M_w/M_n$ , 其通常大于 5, 此处  $M_n$  是数均摩尔质量,  $M_w$  是重均摩尔质量。通常在具有较低摩尔质量的聚合物链中比在那些具有较高摩尔质量的聚合物链中, 侧链支化更明显。而且, 这些共聚物含有高分子量聚合物级分, 这些级分具有极小部分的、少于 4 个  $\text{CH}_3/1000$  个碳原子的侧链支化。

[0007] 相反, 在聚合反应中使用金属茂催化剂通常会使得乙烯共聚物具有窄摩尔质量分布和大于 50% 的 CDBI。这些 LLDPE 具有特别有利的机械性能。短链支化分布是单峰的。与较高的  $\alpha$ -烯烃的共聚合反应常常导致降低的分子量。通常, 链终止在较高的共单体浓度下逐渐变得有利, 因此降低了分子量 (US 5, 625, 016 声称  $M_n$  约小于 50000)。低分子量共聚物首先会导致在聚合反应过程中沉积在反应器内和, 其次, 它会导致不期望的产物特性如发粘的表面。具有高分子量和高共单体含量的 LLDPE 是很难生产的。

[0008] WO 01/92346 公开了元素周期表中第 4-6 族的环戊二烯基络合物, 其中二烷基-Y 基团与环戊二烯基体系连接, 其中 Y 是带有特定路易斯碱的元素周期表中第 14 族的一种元素。WO-A-98/44011 描述了乙烯与至少一种具有至少 5 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃的共聚物, 其熔体指数 MI 为 0.1 到 15, CDBI 至少为 70%, 密度为 0.91 到 0.93g/ml, 浊度值小于 20%, 熔体指数率 MIR 为 35 到 80, 平均模量为 20000 到 60000psi 和规定的模量与落镖冲击强度比率。而且, 认为生成的聚合物基本没有不饱和端基。

[0009] WO-A-93/12151 描述了乙烯与具有至少 10 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃的共聚物, 其密度为 0.85 到 0.95g/cm<sup>3</sup>, 平均分子量  $M_w$  为 30000 到 1000000 道尔顿和分子量分布在 2 到 4 范围内。

[0010] 现在已经发现, 当使用特定的铬催化剂进行聚合反应时, 可以得到具有至少双峰的短链支化分布和同时具有窄摩尔质量分布及极好的落镖冲击强度的乙烯共聚物。

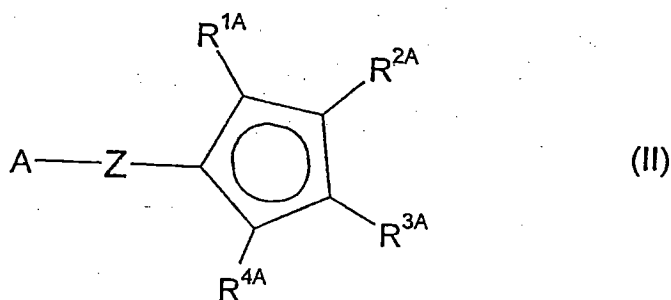
[0011] 因此, 我们发现了摩尔质量分布  $M_w/M_n$  为 1 到 8、密度为 0.85 到 0.94g/cm<sup>3</sup>、摩尔质量  $M_n$  为 10000g/mol 到 4000000g/mol、CDBI 少于 50% 的乙烯与  $\alpha$ -烯烃的共聚物, 其中在每种情况下, 短链支化分布的单个峰的最大值的侧链支化大于 5 个  $\text{CH}_3/1000$  个碳原子。

[0012] 而且, 我们发现了一种用于制备本发明的乙烯共聚物的方法, 其包括在下列组分存在下乙烯与  $\alpha$ -烯烃的聚合:

[0013] A) 至少一种包括式 (Cp-Z-A)Cr (I) 结构特征的单环戊二烯基络合物, 其中变量具有下列含义:

[0014] Cp-Z-A 是如式 (II) 的一种配体

[0015]



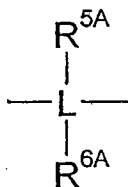
[0016] 其中

[0017]  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  相互独立, 且各是氢、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ -链烯基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ -芳基、烷基部分

含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基、 $\text{NR}^{11\text{A}}_2$ 、 $\text{N}(\text{SiR}^{11\text{A}}_3)_2$ 、 $\text{OR}^{11\text{A}}$ 、 $\text{OSiR}^{11\text{A}}_3$ 、 $\text{SiR}^{11\text{A}}_3$ 、 $\text{BR}^{11\text{A}}_2$ ，其中有机基团  $\text{R}^{1\text{A}}\text{-R}^{4\text{A}}$  也可以被卤素取代和其中至少两个相邻基团  $\text{R}^{1\text{A}}\text{-R}^{4\text{A}}$  连起来形成一个五或六元环，和 / 或两个相邻基团  $\text{R}^{1\text{A}}\text{-R}^{4\text{A}}$  连起来形成一个含有至少一个选自 N、P、O 和 S 原子的杂环，

[0018] Z 是在 A 和 Cp 之间的桥，具有式

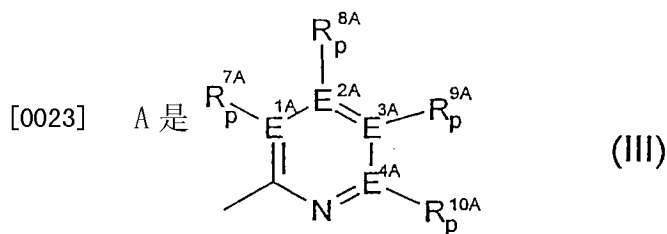
[0019]



[0020] 其中

[0021] L 是碳或硅，优选碳，

[0022]  $\text{R}^{5\text{A}}$ 、 $\text{R}^{6\text{A}}$  各是氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -链烯基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -芳基、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基或  $\text{SiR}^{11\text{A}}_3$ ，其中有机基团  $\text{R}^{5\text{A}}$  和  $\text{R}^{6\text{A}}$  也可以被卤素取代和  $\text{R}^{5\text{A}}$  和  $\text{R}^{6\text{A}}$  也可以连起来形成一个五或六元环，



[0024] 其中

[0025]  $\text{E}^{1\text{A}}\text{-E}^{4\text{A}}$  各是碳或氮，

[0026]  $\text{R}^{7\text{A}}\text{-R}^{10\text{A}}$  相互独立，且各是氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -链烯基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -芳基、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基或  $\text{SiR}^{11\text{A}}_3$ ，其中有机基团  $\text{R}^{7\text{A}}\text{-R}^{10\text{A}}$  也可以带有卤素或氮或其它  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基基团、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -链烯基基团、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -芳基基团、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基基团或  $\text{SiR}^{11\text{A}}_3$  作为取代基，和两个相邻基团  $\text{R}^{7\text{A}}\text{-R}^{10\text{A}}$  或  $\text{R}^{7\text{A}}$  和 Z 也可以连起来形成一个五或六元环，

[0027]  $\text{R}^{11\text{A}}$  相互独立且各为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -链烯基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -芳基、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基和两个成对的基团  $\text{R}^{11\text{A}}$  也可以连起来形成一个五或六元环和

[0028] 当  $\text{E}^{1\text{A}}\text{-E}^{4\text{A}}$  是氮时 p 为 0 和当  $\text{E}^{1\text{A}}\text{-E}^{4\text{A}}$  是碳时 p 为 1，

[0029] B) 任选地一种有机或无机载体，

[0030] C) 任选地一种或多种活化化合物和

[0031] D) 任选地一种或多种含有周期表中第 1、2 或 13 族金属的金属化合物。

[0032] 而且，我们发现了其中至少有一种根据本发明的乙烯与  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ - $\alpha$ -烯烃的共聚物存在的聚合物混合物，以及其中有根据本发明的乙烯与  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ - $\alpha$ -烯烃的共聚物作为重要组分存在的纤维、薄膜和模制品。

[0033] 我们也发现了本发明的乙烯与  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ - $\alpha$ -烯烃的共聚物用于生产纤维、薄膜和模制品的用途。

[0034] 优选的乙烯与  $\alpha$ -烯烃的共聚物是具有摩尔质量分布  $M_w/M_n$  为 1 到 8、密度为 0.85 到 0.94g/cm<sup>3</sup>、摩尔质量  $M_n$  为 10000g/mol 到 4000000g/mol 和至少双峰短链支化分布的那些共聚物,其中在每种情况下,短链支化分布的单个峰的最大值的侧链支化大于 5 个 CH<sub>3</sub>/1000 个碳原子。

[0035] 尤其优选的乙烯与  $\alpha$ -烯烃的共聚物是,其摩尔质量分布  $M_w/M_n$  为 1 到 8、密度为 0.85 到 0.94g/cm<sup>3</sup>、摩尔质量  $M_n$  为 10000g/mol 到 4000000g/mol、CDBI 少于 50% 和至少双峰短链支化分布,并且其中在每种情况下,短链支化分布的单个峰的最大值的侧链支化大于 5 个 CH<sub>3</sub>/1000 个碳原子。

[0036] 本发明的乙烯与 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>- $\alpha$ -烯烃的共聚物具有 1 到 8、优选 1.5 到 5 和尤其优选 2 到 3.5 的摩尔质量分布  $M_w/M_n$ 。其密度在 0.85 到 0.94g/cm<sup>3</sup>、优选在 0.86 到 0.93g/cm<sup>3</sup> 和尤其优选从 0.87 到 0.91g/cm<sup>3</sup> 的范围内。本发明的乙烯共聚物的摩尔质量  $M_n$  在 10000g/mol 到 4000000g/mol、优选在 50000g/mol 到 1000000g/mol 和尤其优选在 100000g/mol 到 400000g/mol 的范围内。

[0037] 为了本专利申请的目的,单峰短链支化分布意味着由 Crystaf<sup>®</sup> 法测定的短链支化分布呈现出单一的最大值。为了本专利申请的目的,双峰短链支化分布意味着由 Crystaf<sup>®</sup> 法测定的短链支化分布在最大值的侧面至少有两个拐点。为了本专利申请的目的,至少双峰短链支化分布可以是双峰、三峰等,或多峰。优选短链支化分布是双峰或三峰,尤其优选双峰。

[0038] 在每种情况下,短链支化分布的单个峰的最大值的侧链支化大于 5 个 CH<sub>3</sub>/1000 个碳原子、优选大于 8 个 CH<sub>3</sub>/1000 个碳原子,和优选在 10 到 80 个 CH<sub>3</sub>/1000 个碳原子和尤其优选在 15 到 60 个 CH<sub>3</sub>/1000 个碳原子的范围内。

[0039] 根据本发明,由 Crystaf<sup>®</sup> 法测定短链支化分布和侧链的数目。将以此方法得到的洗脱温度通过参考表转化成每 1 000 个碳原子的 CH<sub>3</sub> 基团的数目。

[0040] 优选在短链支化分布内的摩尔质量分布是这样的,即形成具有最高 CH<sub>3</sub> 数目/1000 个碳原子的峰的级分与具有较低 CH<sub>3</sub> 数目/1000 个碳原子的峰的级分相比,具有相等的或较高的平均摩尔质量。

[0041] 优选具有最高数目的峰比具有最小数目 CH<sub>3</sub>/1000 个碳原子的峰至少多 8 个,更优选至少多 12 个和尤其优选至少多 15 个 CH<sub>3</sub>/1000 个碳原子。

[0042] 优选本发明的乙烯共聚物在超过 80°C,优选不超过 75°C 的 Crystaf<sup>®</sup> 微分分布图中没有峰。因此,当乙烯共聚物用于薄膜应用时,它会显示出增加的落镖冲击值和/或拉伸屈服和/或抗 Elemendorf 撕裂性。当生成的薄膜用于可热熔接的薄膜时,它会显示出低的熔接温度但是优秀的熔接机械性能。当生成的共混物用作共混组合物时,较之于与传统的乙烯共聚物的共混物,它显示出较高的透明性和渗透性。

[0043] 优选本发明的乙烯共聚物在 5 到 40°C 范围内的 Crystaf<sup>®</sup> 微分分布图中具有至少一个峰和在 25 到 80°C 范围内的 Crystaf<sup>®</sup> 微分分布图中具有至少另一个峰,优选地在 8 到 30°C 范围内的 Crystaf<sup>®</sup> 微分分布图中具有至少一个峰和在 28 到 60°C 范围内的 Crystaf<sup>®</sup> 微分分布图中具有至少另一个峰。

[0044] 本发明的乙烯共聚物的 HLMFR 是在 0.001 到 200g/10min,优选从 0.1 到 50g/10min 和尤其优选从 2 到 40g/10min 的范围内。为了本发明的目的,表达式“HLMFR”指的是“高负

荷熔体流动速率”，和依据 ISO 1133，在 21.6kg 负荷、190°C 下进行测定 (190°C /21.6kg)。

[0045] 优选本发明的乙烯共聚物具有长链支化 (lcb) 率  $\lambda$  为 0 到 0.11cb/1000 个碳原子，优选为 0.001 到 0.09 lcb/1000 个碳原子，正如在 ACS 系列 521, 1993,《聚合物的色谱》，Ed. Theodore Provder ;Simon Pang 和 Alfred Rudin,《聚乙烯中长链支化频率的尺寸排阻色谱法评定》一文第 254-269 页中所述由光散射法进行测量。因此，用这些乙烯共聚物制得的薄膜在薄膜加工过程中，显示出高的气泡 (bubble) 稳定性。

[0046] 优选本发明的乙烯共聚物具有高的乙烯基含量。优选乙烯基含量高于 0.05 个乙烯基 /1000 个碳原子，优选 0.1 到 1 个乙烯基 /1000 个碳原子和更优选 0.15 到 0.5 个乙烯基 /1000 个碳原子。本文中的乙烯基指的仅是乙烯基基团，例如并不包括亚乙烯基团。优选本发明的乙烯共聚物具有亚乙烯基 /1000 个碳原子的含量高于 0.1 个亚乙烯基 /1000 个碳原子，优选 0.1 到 1.5 个亚乙烯基 /1000 个碳原子和更优选 0.15 到 0.8 个亚乙烯基 /1000 个碳原子。优选乙烯基和亚乙烯基的总量高于 0.2 个基团 /1000 个碳原子，优选从 0.2 到 2 个基团 / 1000 个碳原子和更优选 0.3 到 1 个基团 /1000 个碳原子。当插入一个乙烯后，乙烯基通常与聚合物链终止相关，然而如果聚合物链在插入共单体后终止了，例如象插入己烯，一般认为会有亚乙烯基生成。亚乙烯基和乙烯基可以与官能化作用试剂反应或用于交联。因此，本发明的乙烯共聚物非常适用于接枝、交联和官能化作用。

[0047] 在本发明的一个优选实施方案中，共聚物具有少于 50%，尤其为 5 到 45% 和尤其优选 20 到 30% 的共单体的组成分布宽度指数。

[0048] 作为除乙烯以外，单独地或以彼此间的混合物存在于本发明的共聚物中的共单体，可以使用所有含 3 到 12 个碳原子的  $\alpha$ -烯炔，如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯和 1-癸烯。作为共单体单元，优选乙烯共聚物含有含 3 到 9 个碳原子的共聚合的  $\alpha$ -烯炔，如丁烯、戊烯、己烯、4-甲基戊烯或辛烯。尤其优选使用选自丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯的  $\alpha$ -烯炔。通常共单体以共聚合的形式，以 1 到 40% 重量，优选 2 到 30% 重量和尤其优选 2 到 20% 重量的量存在于本发明的乙烯共聚物中，在每种情况中百分比均是以乙烯共聚物为基础的。

[0049] 尤其可以利用上述新型方法，使用式 I 的取代的单茛基络合物制备该乙烯共聚物。

[0050] 在本发明的方法中使用的单环戊二烯基络合物 A) 包括式  $(Cp-Z-A)_mCr(I)$  的结构单元，其中变量如上定义。因此，另外的配体可以与金属原子 Cr 结合。例如，另外的配体的数目取决于金属原子的氧化态。可能的另外的配体不包括另外的环戊二烯基体系。合适的另外配体是单阴离子的和双阴离子的配体，正如对 X 的描述。此外，路易斯碱如胺、醚、酮、醛、酯、硫化物或磷也可以与金属中心 Cr 结合。

[0051] 同样，金属络合物的聚合特性会受到取代基  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  改变的影响。取代基的数目和类型会影响待聚合的烯炔接近金属原子 M 的能力。就各种单体，尤其是体积庞大的单体而言，这样就可以改良催化剂的活性和选择性。由于取代基也会影响增长的聚合物链的终止反应速率，所以生成的聚合物的分子量也可以用此方法改变。因此，取代基  $R^{1A}$  到  $R^{4A}$  的化学结构可以在宽范围内改变，以获得预期的结果和得到特制的催化剂体系，条件是至少两个相邻基团  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  连起来形成一个五或六元环，和 / 或两个相邻基团  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  连起来形成一个含有至少一个选自 N、P、O 和 S 原子的杂环。例如，可能的有机碳取代基  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  是下列：可

以是线型的或支化的  $C_1-C_{20}$ -烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基或正十二烷基,自身可以带有  $C_6-C_{10}$ -芳基作为取代基的 5 到 7 元环烷基,如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基或环十二烷基,可以是线型的、环状的或支化的且其中双键可以在中间或端位的  $C_2-C_{20}$ -链烯基,如乙烯基、1-烯丙基、2-烯丙基、3-烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、环戊烯基、环己烯基、环辛烯基或环辛二烯基,可以带另外的烷基作为取代基的  $C_6-C_{20}$ -芳基,如苯基、萘基、联苯基、蒽基、邻-、间-、对-甲苯基、2,3-、2,4-、2,5-或 2,6-二甲苯基、2,3,4-、2,3,5-、2,3,6-、2,4,5-、2,4,6-或 3,4,5-三甲苯基,或可以带另外的烷基作为取代基的芳基烷基,如苄基、邻-、间-、对-甲基苄基、1-或 2-乙基苄基,其中有机基团  $R^{1A}-R^{4A}$  也可以被卤素如氟、氯或溴取代。而且,  $R^{1A}-R^{4A}$  也可以是氨基或烷氧基,例如二甲氨基、N-吡咯烷基、甲代吡啶基、甲氧基、乙氧基或异丙氧基。在有机硅取代基  $SiR^{11A}_3$  中,  $R^{11A}$  可以是相同的有机碳基团,如本段中对  $R^{1A}-R^{4A}$  的更详细的描述,其中两个  $R^{11A}$  也能连在一起形成一个 5 或 6 元环,如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、丁基二甲基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基、三-叔丁基甲硅烷基、三烯丙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基或二甲基苯基甲硅烷基。这些  $SiR^{11A}_3$  基团也可以通过一个氧或氮原子与环戊二烯基骨架结合,例如三甲基甲硅烷氧基、三乙基甲硅烷氧基、丁基二甲基甲硅烷氧基、三丁基甲硅烷氧基或三-叔丁基甲硅烷氧基。优选的基团  $R^{1A}-R^{4A}$  是氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、乙烯基、烯丙基、苄基、苯基、邻二烷基-或邻二氯取代的苯基、三烷基-或三氯取代的苯基、萘基、联苯基 和蒽基。作为有机硅取代基,尤其优选在烷基中含 1 到 10 个碳原子的三烷基甲硅烷基,尤其是三甲基甲硅烷基。

[0052] 至少有两个相邻基团  $R^{1A}-R^{4A}$  连起来形成一个五或六元环,和 / 或两个相邻基团  $R^{1A}-R^{4A}$  连起来形成一个含有至少一个选自 N、P、O 和 S 原子的杂环。例如,在每种情况下,两个相邻基团  $R^{1A}-R^{4A}$  可以与带有它们的碳原子一起形成一个杂环,优选芳香杂环,其包含至少一个选自氮、磷、氧和硫,尤其优选氮和 / 或硫的原子。优选环尺寸为 5 或 6 个成环原子的杂环和芳香杂环。除了碳原子外,还可以含有一到三个氮原子和 / 或一个硫或氧原子作为成环原子的 5 元杂环的例子有 1,2-二氢呋喃、呋喃、噻吩、吡咯、异噻唑、3-异噻唑、吡唑、噁唑、噻唑、咪唑。可以含有一到四个氮原子和 / 或一个磷原子的 6 元杂芳基的例子有吡啶、磷杂苯、哒嗪、嘧啶、吡嗪、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪和 1,2,3-三嗪。该 5 和 6 元杂环也可以被  $C_1-C_{10}$ -烷基、 $C_6-C_{10}$ -芳基、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基、三烷基甲硅烷基或卤素如氟、氯或溴、二烷基酰胺、烷基芳基酰胺、二芳基酰胺、烷氧基或芳氧基取代,或与一个或多个芳香化合物或杂芳族化合物进行稠合。苯并稠合的 5 元杂芳基的例子有吡啶、咪唑、苯并呋喃、苯并噻吩、苯并噻唑、苯并噁唑和苯并咪唑。苯并稠合的 6 元杂芳基的例子有苯并二氢吡喃、苯并吡喃、喹啉、异喹啉、噌啉、2,3-二氮杂萘、喹唑啉、喹喔啉、1,10-菲咯啉和喹啉。杂环的命名和编号来自于 Lettau, *Chemie der Heterocyclen*, 第 1 版, VEB, Weinheim 1979。优选通过杂环 / 芳香杂环的 C-C 双键将它们与环戊二烯基骨架进行稠合。优选含有杂原子的杂环化合物 / 杂芳族化合物是 2,3- 或 b- 稠合的。

[0053] 含稠合杂环的环戊二烯基体系 Cp 的例子有硫杂并环戊二烯 (thiapentalene)、2-甲基硫杂并环戊二烯、2-乙基硫杂并环戊二烯、2-异丙基硫杂并环戊二烯、2-正丁基

硫杂并环戊二烯、2-叔丁基硫杂并环戊二烯、2-三甲基甲硅烷基硫杂并环戊二烯、2-苯基硫杂并环戊二烯、2-萘基硫杂并环戊二烯、3-甲基硫杂并环戊二烯、4-苯基-2,6-二甲基-1-硫杂并环戊二烯、4-苯基-2,6-二乙基-1-硫杂并环戊二烯、4-苯基-2,6-二异丙基-1-硫杂并环戊二烯、4-苯基-2,6-二正丁基-1-硫杂并环戊二烯、4-苯基-2,6-二(三甲基甲硅烷基)-1-硫杂并环戊二烯、氮杂并环戊二烯、2-甲基氮杂并环戊二烯、2-乙基氮杂并环戊二烯、2-异丙基氮杂并环戊二烯、2-正丁基氮杂并环戊二烯、2-三甲基甲硅烷基氮杂并环戊二烯、2-苯基氮杂并环戊二烯、2-萘基氮杂并环戊二烯、1-苯基-2,5-二甲基-1-氮杂并环戊二烯、1-苯基-2,5-二乙基-1-氮杂并环戊二烯、1-苯基-2,5-二正丁基-1-氮杂并环戊二烯、1-苯基-2,5-二叔丁基-1-氮杂并环戊二烯、1-苯基-2,5-二(三甲基甲硅烷基)-1-氮杂并环戊二烯、1-叔丁基-2,5-二甲基-1-氮杂并环戊二烯、氧杂并环戊二烯、磷杂并环戊二烯、1-苯基-2,5-二甲基-1-磷杂并环戊二烯、1-苯基-2,5-二乙基-1-磷杂并环戊二烯、1-苯基-2,5-二正丁基-1-磷杂并环戊二烯、1-苯基-2,5-二叔丁基-1-磷杂并环戊二烯、1-苯基-2,5-二(三甲基甲硅烷基)-1-磷杂并环戊二烯、1-甲基-2,5-二甲基-1-磷杂并环戊二烯、7-环戊二烯并[1,2]噻吩并[3,4]环戊二烯或7-环戊二烯并[1,2]吡咯并[3,4]环戊二烯。

[0054] 在进一步优选的环戊二烯基体系 Cp 中,四个基团  $R^{1A}$ - $R^{4A}$ ,即两对相邻的基团形成两个杂环,尤其是杂芳族化合物。杂环体系与上面详述的那些一样。含两个稠合上的杂环的环戊二烯基体系 Cp 的例子是7-环戊二烯并二噻吩、7-环戊二烯并二吡咯或7-环戊二烯并二 phosphole。

[0055] 例如,在上述 W0 98/22486 中描述了该具有稠合上的杂环的环戊二烯基体系的合成。在“用于合成和聚合反应的有机金属催化剂”,Springer Verlag 1999,第 150 页及其后,Ewen 等中描述了进一步的有关这些环戊二烯体系的合成。

[0056] 优选的化合物是:其中两个邻近基团  $R^{1A}$ - $R^{4A}$ ,尤其是  $R^{1A}$  与  $R^{2A}$  一起和 / 或  $R^{3A}$  与  $R^{4A}$  一起形成稠合环体系,尤其是一个  $C_6$  环体系,尤其优选一个芳香  $C_6$  环体系,即,例如与环戊二烯基  $C_5$  环一起形成一个非取代的或取代的茛基、苯并茛基、菲基、芴基或四氢茛基体系,如茛基、2-甲基茛基、2-乙基茛基、2-异丙基茛基、3-甲基茛基、苯并茛基或 2-甲基苯并茛基。尤其,  $R^{1A}$  和  $R^{2A}$  与环戊二烯基体系一起形成一个取代的或非取代的茛基体系。

[0057] 该稠合环体系可以带有其它的  $C_1$ - $C_{20}$ -烷基基团、 $C_2$ - $C_{20}$ -链烯基基团、 $C_6$ - $C_{20}$ -芳基基团、在烷基部分含 1 到 10 个碳原子和在芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基基团、 $NR^{11A}_2$ 、 $N(SiR^{11A})_2$ 、 $OR^{11A}$ 、 $OSiR^{11A}_3$  或  $SiR^{11A}_3$ ,如 4-甲基茛基、4-乙基茛基、4-异丙基茛基、5-甲基茛基、4-苯基茛基、5-甲基-4-苯基茛基、2-甲基-4-苯基茛基或 4-萘基茛基。

[0058] 正如在金属茂的情形下,单环戊二烯基络合物 A) 可以是手性的。这样,环戊二烯基骨架的取代基  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  之一可以有一个或多个手性中心,或者环戊二烯基体系 Cp 自身可以是对映异位的,因此仅当环戊二烯基体系与过渡金属 M 结合时,才会产生手性(对于有关在环戊二烯基化合物中的手性的形式主义,见 R. Halterman,化学综述 (Chem. Rev.) 92, (1992), 965-994 页)。

[0059] 例如,可能的在连接基 Z 上的有机碳取代基  $R^{5A}$ - $R^{6A}$  如下:氢、可以是线型的或支化的  $C_1$ - $C_{20}$ -烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基或正十二烷基,本身可以带有  $C_6$ - $C_{10}$ -芳基作为取代基的 5

到 7 元环烷基,如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基或环十二烷基,可以是线型的、环状的或支化的和其中双键可以在中间或端位的  $C_2-C_{20}$ - 链烯基,如乙烯基、1- 烯丙基、2- 烯丙基、3- 烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、环戊烯基、环己烯基、环辛烯基或环辛二烯基,可以带其它烷基作为取代基的  $C_6-C_{20}$ - 芳基,如苯基、萘基、联苯基、蒽基、邻-、间-、对- 甲苯基、2,3-、2,4-、2,5- 或 2,6- 二甲苯基、2,3,4-、2,3,5-、2,3,6-、2,4,5-、2,4,6- 或 3,4,5- 三甲苯基,或可以带其它烷基作为取代基的芳基烷基,如苄基、邻-、间-、对- 甲基苄基、1- 或 2- 乙基苄基,其中有机基团  $R^{5A}$  和  $R^{6A}$  也可以连起来形成一个 5 或 6 元环或可以被卤素如氟、氯或溴,或烷基或芳基取代。

[0060] 在有机硅取代基  $SiR^{11A}_3$  中,可能的基团  $R^{11A}$  是与以上详述的那些相同的基团,其中同样可以两个  $R^{11A}$  连起来形成一个 5 或 6 元环,如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、丁基二甲基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基、三-叔丁基甲硅烷基、三烯丙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基或二甲基苯基甲硅烷基。

[0061] 基团  $R^{5A}$  和  $R^{6A}$  可以是相同的或不同的。优选的基团  $R^{5A}$  和  $R^{6A}$  是氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、苄基、苯基、邻-二烷基取代的苯基或邻-二氯取代的苯基、三烷基取代的苯基或三氯取代的苯基、萘基、联苯基和蒽基。

[0062] 在环戊二烯基体系 Cp 和杂芳族基 A 之间的桥 Z 是有机的、优选二价的桥。优选 Z 是基团  $CR^{5A}R^{6A}$ 。尤其优选 Z 与稠合的杂环或稠合上的芳族化合物结合,并且与环戊二烯基骨架结合。因此,如果杂环或芳族化合物是在环戊二烯基骨架的 2,3 位上进行稠合,Z 就优选位于环戊二烯基骨架的 1 或 4 位。

[0063] A 是一个未取代的、取代的或稠合的杂芳族六元环体系,其在与 Z 连结的杂芳基部分有 1、2、3、4 或 5 个氮原子,尤其是 2- 吡啶基或 2- 喹啉基。可以含有一到五个氮原子的 6 元杂芳基的例子有 2- 吡啶基、2- 嘧啶基、4- 嘧啶基、2- 吡嗪基、1,3,5- 三嗪-2- 基和 1,2,4- 三嗪-3- 基、1,2,4- 三嗪-5- 基和 1,2,4- 三嗪-6- 基。6 元杂芳基也可以带有  $C_1-C_{10}$ - 烷基基团、 $C_6-C_{10}$ - 芳基基团、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 10 个碳原子的烷基芳基基团、三烷基甲硅烷基基团或卤素如氟、氯或溴,作为取代基或与一个或多个芳香的或杂芳族化合物稠合。苯并稠合的 6 元杂芳基的例子有 2- 喹啉基、3- 噌啉基、2- 喹唑啉基、4- 喹唑啉基、2- 喹喔 啉基、1- 菲啶基 (phenanthridyl) 和 1- 吩嗪 (phenazyl)。

[0064] A 可以与金属 M 进行分子间或分子内的结合。优选 A 与 M 分子内结合。例如,将 A 结合到环戊二烯基环上的合成可以由类似于 M. Enders 等,在 Chem. Ber. (1996), 129, 459-463 或 P. Jutzi 和 U. Siemeling, 在 J. Orgmet. Chem. (1995), 500, 175-185 中的方法进行。

[0065] A 中的可能的有机碳取代基  $R^{7A}-R^{10A}$  的例子如下:氢、可以是线型的或支化的  $C_1-C_{20}$ - 烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基或正十二烷基,本身可以带有  $C_6-C_{10}$ - 芳基作为取代基的 5 到 7 元环烷基,如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基或环十二烷基,可以是线型的、环状的或支化的且其中双键可以在中间或端位的  $C_2-C_{20}$ - 链烯基,如乙烯基、1- 烯丙基、2- 烯丙基、3- 烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、环戊烯基、环己烯基、环辛烯基或环辛二烯基,可以带其它烷基作为取代基的  $C_6-C_{20}$ - 芳基,如苯基、萘基、联苯基、蒽基、邻-、间-、对- 甲苯基、2,3-、2,4-、2,5- 或 2,6- 二甲苯基、2,3,4-、2,3,5-、2,3,6-、2,4,5-、2,4,6- 或

3,4,5-三甲苯基,或可以带其它烷基作为取代基的芳基烷基,如苄基、邻-、间-、对-甲基苄基、1-或2-乙基苄基,其中两个相邻基团  $R^{7A}$  到  $R^{10A}$  也可以连起来形成一个5或6元环或可以被卤素如氟、氯或溴,或烷基或芳基取代。优选  $R^{7A}$ - $R^{10A}$  各为氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、苄基或苯基。在有机硅取代基  $SiR^{11A}_3$  中,可能的基团  $R^{11A}$  是如上详述的相同基团,其中两个  $R^{11A}$  也能连起来形成一个5或6元环,如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、丁基二甲基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基、三-叔丁基甲硅烷基、三烯丙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基或二甲基苯基甲硅烷基。

[0066] 尤其,A中的0或1个  $E^{1A}$ - $E^{4A}$  是氮和其它的是碳。尤其优选A是2-吡啶基、6-甲基-2-吡啶基、4-甲基-2-吡啶基、5-甲基-2-吡啶基、5-乙基-2-吡啶基、4,6-二甲基-2-吡啶基、3-哒嗪基、4-嘧啶基、6-甲基-4-嘧啶基、2-吡嗪基、6-甲基-2-吡嗪基、5-甲基-2-吡嗪基、3-甲基-2-吡嗪基、3-乙基-2-吡嗪基、3,5,6-三甲基-2-吡嗪基、2-喹啉基、4-甲基-2-喹啉基、6-甲基-2-喹啉基、7-甲基-2-喹啉基、2-喹喔啉基或3-甲基-2-喹喔啉基。

[0067] 尤其优选铬以2,3和4之一,尤其是3的氧化态存在。铬络合物也可以以简单的方式通过合适的金属盐,如氯化铬,与配体阴离子反应(例如使用类似于DE 197 10615中的实施例的方法)得到。

[0068] 在本发明的方法中,优选式  $(Cp-Z-A)CrX_k$  (Ia) 的单环戊二烯基络合物A),其中变量Cp、Z和A如上规定,和其优选的实施方案也在此优选和:

[0069] X相互独立,且各是氟、氯、溴、碘、氢、 $C_1$ - $C_{10}$ -烷基、 $C_2$ - $C_{10}$ -链烯基、 $C_6$ - $C_{20}$ -芳基、烷基部分含1到10个碳原子和芳基部分含6到20个碳原子的烷基芳基、 $NR^1R^2$ 、 $OR^1$ 、 $SR^1$ 、 $SO_3R^1$ 、 $OC(O)R^1$ 、CN、SCN、 $\beta$ -二酮酸盐(diketonate)、CO、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 或体积庞大的非配位阴离子,

[0070]  $R^1$ - $R^2$ 相互独立,且各是氢、 $C_1$ - $C_{20}$ -烷基、 $C_2$ - $C_{20}$ -链烯基、 $C_6$ - $C_{20}$ -芳基、烷基部分含1到10个碳原子和芳基部分含6到20个碳原子的烷基芳基或 $SiR^3_3$ ,其中有机基团 $R^1$ - $R^2$ 也可以被卤素或含氮和氧的基团取代,和两个基团 $R^1$ - $R^2$ 也可以连起来形成一个五或六元环,

[0071]  $R^3$ 相互独立,且各是氢、 $C_1$ - $C_{20}$ -烷基、 $C_2$ - $C_{20}$ -链烯基、 $C_6$ - $C_{20}$ -芳基、烷基部分含1到10个碳原子和芳基部分含6到20个碳原子的烷基芳基和两个基团 $R^3$ 也可以连起来形成一个五或六元环和

[0072] k是1,2或3。

[0073] 上述Cp、Z和A的实施方案和优选的实施方案也单独地和结合起来应用于这些优选的单环戊二烯基络合物A)。

[0074] 例如,配体X可以由用于单环戊二烯基络合物合成的相应的起始铬化合物的选择生成,但是也可以在后来进行改变。合适的配体X尤其是卤素氟、氯、溴或碘,尤其是氯。烷基基团如甲基、乙基、丙基、丁基、乙烯基、烯丙基、苯基或苄基也是有利的配体X。纯粹作为例子,并非唯一地,其它可能的配体X是三氟乙酸根、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 和弱的配位或非配位阴离子(例如,见Strauss, Chem. Rev. 1993, 93, 第927-942页)如 $B(C_6F_5)_4^-$ 。

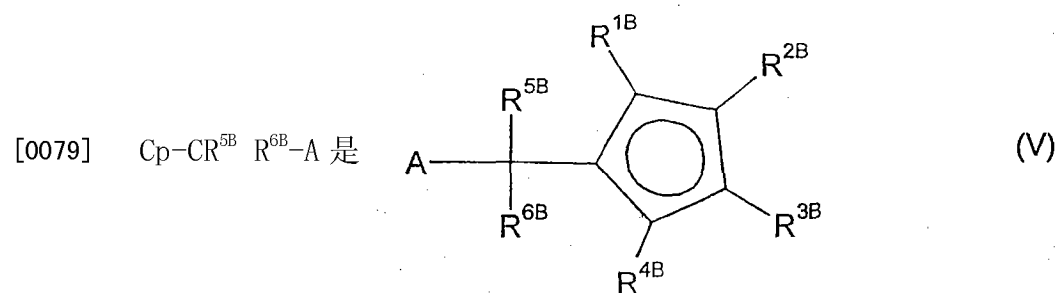
[0075] 酰胺、醇盐、磺酸盐、羧酸盐和 $\beta$ -二酮酸盐也是尤其适合的配体X。例如,基团 $R^1$ 和 $R^2$ 的改变可以使物理性能如溶解性得到更好的调整。例如,可能的有机碳取代基 $R^1$ - $R^2$ 如下:可以是线型的或支化的 $C_1$ - $C_{20}$ -烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基或正十二烷基,本身可以带

有  $C_6-C_{10}$ -芳基作为取代基的 5 到 7 元环烷基,如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基或环十二烷基,可以是线型的、环状的或支化的并且带有中间或端位双键的  $C_2-C_{20}$ -链烯基,如乙烯基、1-烯丙基、2-烯丙基、3-烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、环戊烯基、环己烯基、环辛烯基或环辛二烯基,可以被其它烷基基团和 / 或含 N 或 O 的基团取代的  $C_6-C_{20}$ -芳基,如苯基、萘基、联苯基、蒽基、邻-、间-、对-甲苯基、2,3-、2,4-、2,5-或 2,6-二甲苯基、2,3,4-、2,3,5-、2,3,6-、2,4,5-、2,4,6-或 3,4,5-三甲苯基、2-甲氧基苯基、2-N,N-二甲氨基苯基,或可以被其它烷基基团取代的芳基烷基,如苄基、邻-、间-、对-甲基苄基、1-或 2-乙基苄基,其中  $R^1$  也可以和  $R^2$  连起来形成一个 5 或 6 元环并且有机基团  $R^1-R^2$  也可以被卤素如氟、氯或溴取代。在有机硅取代基  $SiR^3_3$  中,  $R^3$  可以是如上对于  $R^1-R^2$  详述的相同基团,其中两个  $R^3$  也能连起来形成一个 5 或 6 元环。取代基  $SiR^3_3$  的例子有三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、丁基二甲基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基、三烯丙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基和二甲基苯基甲硅烷基。优选使用  $C_1-C_{10}$ -烷基如甲基、乙基、正丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基以及乙烯基、烯丙基、苄基和苯基作为基团  $R^1$  和  $R^2$ 。尤其优选使用这些取代的配体 X 中的一些,因为它们可以由便宜且易于得到的起始材料得到。在尤其优选的实施方案中 X 是 二甲基酰胺、甲醇盐、乙醇盐、异丙醇盐、酚盐、萘酚盐、三氟甲磺酸盐、对-甲苯磺酸盐、乙酸盐或乙酰丙酮化物。

[0076] 配体 X 的数目 k 取决于铬的氧化态。因此,数目 k 不能一概而定。通常,在催化地活性络合物中的过渡金属 M 的氧化态对于本领域熟练的技术人员通常是公知的。铬最可能以 +3 的氧化态存在。但是,也可能使用其氧化态与其活性催化剂不相符合的络合物。然后将这些络合物由合适的活化剂进行恰当的还原或氧化。优选使用氧化态 +3 的铬络合物。

[0077] 而且,我们已经发现了用于烯烃聚合反应的催化剂体系 - 包括

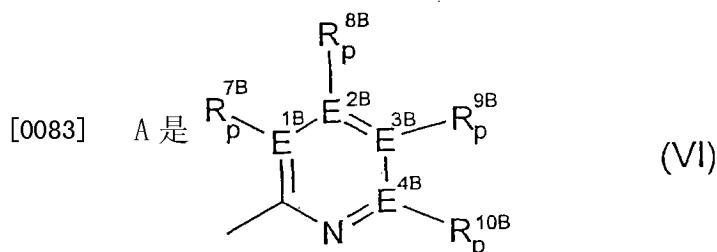
[0078]  $A'$ ) 至少一种包括式  $(Cp-CR^{5B} R^{6B}-A)Cr(IV)$  结构特征的单环戊二烯基络合物  $A'$ ), 其中变量具有下列含义:



[0080] 其中

[0081]  $R^{1B}-R^{4B}$  相互独立且各是氢、 $C_1-C_{20}$ -烷基、 $C_2-C_{20}$ -链烯基、 $C_6-C_{20}$ -芳基、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基、 $NR^{5A}_2$ 、 $N(SiR^{11B})_2$ 、 $OR^{11B}$ 、 $OSiR^{11B}_3$ 、 $SiR^{11B}_3$ 、 $BR^{11B}_2$ , 其中有机基团  $R^{1B}-R^{4B}$  也可以被卤素取代且两个相邻基团  $R^{1B}-R^{4B}$  也可以连起来形成一个五或六元环,

[0082]  $R^{5B}$ 、 $R^{6B}$  各是氢或甲基,



[0084] 其中

[0085]  $E^{1B}-E^{4B}$  各是碳或氮，

[0086]  $R^{7B}-R^{10B}$  相互独立且各是氢、 $C_1-C_{20}$ -烷基、 $C_2-C_{20}$ -链烯基、 $C_6-C_{20}$ -芳基、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基或  $SiR^{11B}_3$ ，其中有机基团  $R^{7B}-R^{10B}$  也可以带有卤素或氮或其它  $C_1-C_{20}$ -烷基、 $C_2-C_{20}$ -链烯基、 $C_6-C_{20}$ -芳基、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基或  $SiR^{11B}_3$  作为取代基，和两个相邻基团  $R^{7B}-R^{10B}$  也可以连起来形成一个五或六元环，

[0087]  $R^{11B}$  相互独立且各是氢、 $C_1-C_{20}$ -烷基、 $C_2-C_{20}$ -链烯基、 $C_6-C_{20}$ -芳基或烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基和两个基团  $R^{11B}$  也可以连起来形成一个五或六元环，

[0088] 当  $E^{1B}-E^{4B}$  是氮时 p 为 0，当  $E^{1B}-E^{4B}$  是碳时 p 为 1，

[0089] 其中至少一个基团  $R^{7B}-R^{10B}$  是  $C_1-C_{20}$ -烷基、 $C_2-C_{20}$ -链烯基、 $C_6-C_{20}$ -芳基、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基或  $SiR^{11B}_3$ ，和有机基团  $R^{7B}-R^{10B}$  也可以带有卤素或氮或另外的  $C_1-C_{20}$ -烷基基团、 $C_2-C_{20}$ -链烯基基团、 $C_6-C_{20}$ -芳基基团、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基或  $SiR^{5C}_3$  作为取代基以及两个相邻基团  $R^{7B}-R^{10B}$  也可以连起来形成一个五或六元环或至少一个  $E^{1B}-E^{4B}$  是氮，

[0090] B) 任选地一种有机或无机载体，

[0091] C) 任选地一种或多种活性化合物和

[0092] D) 任选地一种或多种含周期表中第 1、2 或 13 族金属的金属化合物。

[0093] 本发明的单环戊二烯基络合物 A' ) 包括式  $(C_p-CR^{5B} R^{6B}-A)Cr(IV)$  的结构单元，其中变量如上所定义。因此其它的配体可以与金属原子 M 连接。例如，其它配体的数目取决于该金属原子的氧化态。可能的另外配体不包括其它的环戊二烯基体系。适合的进一步配体是单阴离子和双阴离子配体，例如正如对 X 所描述的。此外，路易斯碱如胺、醚、酮、醛、酯、硫化物或膦也可以与金属中心 M 连接。

[0094] 金属络合物的聚合反应行为同样也受到取代基  $R^{1B}-R^{4B}$  改变的影响。取代基的数目和种类会影响待聚合的烯烃接近金属原子 Cr 的能力。这样对于各种单体，尤其是体积庞大的单体，就可能改良催化剂的活性和选择性。由于取代基也会影响增长的聚合物链的终止反应速率，因此也可以以此方法改变生成的聚合物的分子量。因此，取代基  $R^{1B}$  到  $R^{4B}$  的化学结构可以在宽范围内改变以获得预期的结果并得到特定的催化剂体系。例如，可能的有机碳取代基  $R^{1B}-R^{4B}$  如下：可以是线型的或支化的  $C_1-C_{20}$ -烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基或正十二烷基，本身可以带有  $C_6-C_{10}$ -芳基作为取代基的 5 到 7 元环烷基，如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基或环十二烷基，可以是线型的、环状的或支化的并且其中双键

可以在中间或端位的  $C_2-C_{20}$ -链烯基,如乙烯基、1-烯丙基、2-烯丙基、3-烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、环戊烯基、环己烯基、环辛烯基或环辛二烯基,可以带其它烷基基团作为取代基的  $C_6-C_{20}$ -芳基,如苯基、萘基、联苯基、蒽基、邻-、间-、对-甲苯基、2,3-、2,4-、2,5-或2,6-二甲苯基、2,3,4-、2,3,5-、2,3,6-、2,4,5-、2,4,6-或3,4,5-三甲苯基,或可以带其它烷基基团作为取代基的芳基烷基,如苄基、邻-、间-、对-甲基苄基、1-或2-乙基苯基,其中两个  $R^{1B}$  到  $R^{4B}$  也可以连起来形成一个5或6元环且有机基团  $R^{1B}-R^{4B}$  也可以被卤素如氟、氯或溴取代。而且,  $R^{1B}-R^{4B}$  也可以是氨基或烷氧基,如二甲基氨基、N-吡咯烷基、甲代吡啶基、甲氧基、乙氧基或异丙氧基。作为有机硅取代基  $SiR^{11B}_3$ ,  $R^{11B}$  可以是如上对于有机碳基团  $R^{1B}-R^{4B}$  详述的相同基团,其中两个  $R^{11B}$  也能连起来形成一个5或6元环,如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、丁基二甲基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基、三叔丁基甲硅烷基、三烯丙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基或二甲基苯基甲硅烷基。也可以通过氧或氮原子将这些  $SiR^{11B}_3$  基团与环戊二烯基骨架连接,如三甲基甲硅烷氧基、三乙基甲硅烷氧基、丁基二甲基甲硅烷氧基、三丁基甲硅烷氧基或三叔丁基甲硅烷氧基。优选的基团  $R^{1B}-R^{4B}$  是氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、乙烯基、烯丙基、苄基、苯基、邻-二烷基取代的苯基或邻-二氯取代的苯基、三烷基取代的苯基或三氯取代的苯基、萘基、联苯基和蒽基。作为有机硅取代基,尤其优选在烷基中含1到10个碳原子的三烷基甲硅烷基基团,尤其是三甲基甲硅烷基基团。

[0095] 该环戊二烯基体系的例子(不带基团  $-CR^{5B}R^{6B}-A$ , 优选其位于1位)有3-甲基环戊二烯基、3-乙基环戊二烯基、3-异丙基环戊二烯基、3-叔丁基环戊二烯基、二烷基环戊二烯基如四氢茛基、2,4-二甲基环戊二烯基或3-甲基-5-叔丁基环戊二烯基、三烷基环戊二烯基如2,3,5-三甲基环戊二烯基或四烷基环戊二烯基如2,3,4,5-四甲基环戊二烯基。

[0096] 优选至少两个相邻基团  $R^{1B}-R^{4B}$  连起来形成一个五或六元环,和/或两个相邻基团  $R^{1B}-R^{4B}$  连起来形成一个包含至少一个选自N、P、O和S的原子的杂环。

[0097] 也优选的化合物是,其中两个相邻基团  $R^{1B}-R^{4B}$ , 尤其是  $R^{1B}$  与  $R^{2B}$  一起和/或  $R^{3B}$  与  $R^{4B}$  一起形成一个五或六元环,尤其一个稠合环体系,更尤其是一个  $C_6$  环体系,尤其优选一个芳香族  $C_6$  环体系,即与环戊二烯基  $C_5$  环一起形成,和/或两个相邻基团  $R^{1B}-R^{4B}$  连起来形成一个包含至少一个选自N、P、O和S的原子的杂环。该体系的例子有未取代的或取代的茛基、苯并茛基、菲基、茛基或四氢茛基体系,如茛基、2-甲基茛基、2-乙基茛基、2-异丙基茛基、3-甲基茛基、苯并茛基或2-甲基苯并茛基。尤其,  $R^{1B}$  和  $R^{2B}$  与环戊二烯基体系一起形成一个取代的或非取代的茛基体系。

[0098] 该稠合环体系可以带有其它的  $C_1-C_{20}$ -烷基基团、 $C_2-C_{20}$ -链烯基基团、 $C_6-C_{20}$ -芳基基团、烷基部分含1到10个碳原子和芳基部分含6到20个碳原子的烷基芳基基团、 $NR^{11B}_2$ 、 $N(SiR^{11B}_3)_2$ 、 $OR^{11B}$ 、 $OSiR^{11B}_3$  或  $SiR^{11B}_3$ , 如4-甲基茛基、4-乙基茛基、4-异丙基茛基、5-甲基茛基、4-苯基茛基、5-甲基-4-苯基茛基、2-甲基-4-苯基茛基或4-萘基茛基。

[0099] 正如在金属茂的情形下,本发明的单环戊二烯基络合物A)可以是手性的。这样,环戊二烯基骨架的取代基  $R^{1B}-R^{4B}$  之一可以有一个或多个手性中心,或者环戊二烯基体系Cp自身可以是对映异位的,因此仅当环戊二烯基体系与过渡金属M结合时,才会产生手性(对于有关在环戊二烯基化合物中的手性的形式主义,见R. Halterman, Chem. Rev. 92, (1992), 965-994页)。

[0100] 环戊二烯基体系 Cp 和杂芳族化合物 A 之间的桥  $-\text{CR}^{5\text{B}} \text{R}^{6\text{B}}-$  是有机二价桥。 $-\text{CR}^{5\text{B}} \text{R}^{6\text{B}}-$  可以是  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHCH}_3-$  或  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 。优选  $-\text{CR}^{5\text{B}} \text{R}^{6\text{B}}-$  是  $-\text{CH}_2-$  或  $-\text{CHCH}_3-$ ，尤其优选  $-\text{CH}_2-$ 。尤其优选  $-\text{CR}^{5\text{B}} \text{R}^{6\text{B}}-$  与稠合杂环或稠合上的芳族化合物及与环戊二烯基骨架都连接。因此，如果杂环或芳香族化合物是在环戊二烯基骨架的 2,3 位稠合，优选  $-\text{CR}^{5\text{B}} \text{R}^{6\text{B}}-$  位于环戊二烯基骨架的 1 或 4 位。

[0101] A 中的可能的有机碳取代基  $\text{R}^{7\text{B}}-\text{R}^{10\text{B}}$  的例子如下：氢、可以是线型的或支化的  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ - 烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基或正十二烷基，本身可以带有  $\text{C}_6-\text{C}_{10}$ - 芳基作为取代基的 5 到 7 元环烷基，如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基或环十二烷基，可以是线型的、环状的或支化的且其中双键可以在中间或端位的  $\text{C}_2-\text{C}_{20}$ - 链烯基，如乙烯基、1- 烯丙基、2- 烯丙基、3- 烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、环戊烯基、环己烯基、环辛烯基或环辛二烯基，可以带其它烷基作为取代基的  $\text{C}_6-\text{C}_{20}$ - 芳基，如苯基、萘基、联苯基、蒽基、邻-、间-、对- 甲苯基、2,3-、2,4-、2,5- 或 2,6- 二甲苯基、2,3,4-、2,3,5-、2,3,6-、2,4,5-、2,4,6- 或 3,4,5- 三甲苯基，和可以带其它烷基作为取代基的芳基烷基，如苄基、邻-、间-、对- 甲基苄基、1- 或 2- 乙基苄基，其中两个相邻基团  $\text{R}^{7\text{B}}$  到  $\text{R}^{10\text{B}}$  也可以连起来形成一个 5 或 6 元环或也可以被卤素如氟、氯或溴，或烷基或芳基取代。优选  $\text{R}^{7\text{B}}-\text{R}^{10\text{B}}$  各为氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、苄基或苯基。在有机硅取代基  $\text{SiR}^{11\text{B}}$  中，可能的基团  $\text{R}^{11\text{B}}$  是如上对于  $\text{R}^{11\text{A}}$  详述的相同基团，其中两个  $\text{R}^{11\text{B}}$  也能连起来形成一个 5 或 6 元环，如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、丁基二甲基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基、三-叔丁基甲硅烷基、三烯丙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基或二甲基苯基甲硅烷基。

[0102] A 是一个在与  $-\text{CR}^{5\text{B}} \text{R}^{6\text{B}}-$  结合的杂芳基部分含 1、2、3、4 或 5 个氮原子的取代的或稠合的杂芳族六元环体系，或是一个在与  $-\text{CR}^{5\text{B}} \text{R}^{6\text{B}}-$  结合的杂芳基部分含 2、3、4 或 5 个氮原子的非取代的、取代的或稠合的杂芳族六元环体系，尤其是 2- 喹啉基或取代的 2- 吡啶基。可以含二到五个氮原子的 6 元杂芳基的例子有 2- 嘧啶基、4- 嘧啶基、2- 吡嗪基、1,3,5- 三嗪-2- 基和 1,2,4- 三嗪-3- 基、1,2,4- 三嗪-5- 基和 1,2,4- 三嗪-6- 基。该 6 元杂芳基也可以带  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ - 烷基基团、 $\text{C}_6-\text{C}_{10}$ - 芳基基团、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 10 个碳原子的烷基芳基、三烷基甲硅烷基基团或卤素如氟、氯或溴作为取代基或与一个或多个芳香族化合物或杂芳族化合物稠合。苯并稠合的 6 元杂芳基的例子有 2- 喹啉基、3- 噌啉基、2- 喹啉基、4- 喹啉基、2- 喹啉基、1- 菲啉基和 1- 吩嗪。

[0103] A 可以与铬分子间或分子内结合。优选 A 与 Cr 分子内结合。例如，将 A 结合到环戊二烯基环上的合成可以由类似于 P. Jutzi 和 U. Siemeling, 在 J. Orgmet. Chem. (1995), 500, 175-185 页中的方法进行。

[0104] 尤其，1 个  $\text{E}^{1\text{B}}-\text{E}^{4\text{B}}$  是氮和其它的是碳。尤其优选 A 是 3- 哒嗪基、4- 嘧啶基、6- 甲基-4- 嘧啶基、2- 吡嗪基、6- 甲基-2- 吡嗪基、5- 甲基-2- 吡嗪基、3- 甲基-2- 吡嗪基、3- 乙基-2- 吡嗪基、3,5,6- 三甲基-2- 吡嗪基、2- 喹啉基、4- 甲基-2- 喹啉基、6- 甲基-2- 喹啉基、7- 甲基-2- 喹啉基、2- 喹啉基或 3- 甲基-2- 喹啉基。

[0105] 而且，优选单环戊二烯基络合物，其中所有  $\text{E}^{1\text{B}}-\text{E}^{4\text{B}}$  是碳和至少一个，优选一个基团  $\text{R}^{7\text{B}}-\text{R}^{10\text{B}}$  是  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ - 烷基、 $\text{C}_2-\text{C}_{20}$ - 链烯基、 $\text{C}_6-\text{C}_{20}$ - 芳基、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳

基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基或  $\text{SiR}^{11\text{B}}_3$ 。尤其优选 A 是 6-甲基-2-吡啶基、4-甲基-2-吡啶基、5-甲基-2-吡啶基、5-乙基-2-吡啶基、4,6-二甲基-2-吡啶基或 6-苄基-2-吡啶基。

[0106] 尤其优选铬以 2、3 和 4 之一，尤其是 3 的氧化态存在。铬络合物可以以简单的方式通过恰当的金属盐，如氯化铬，与配体阴离子反应（例如使用类似于 DE 197 10615 中的实施例的方法）得到。

[0107] 单环戊二烯基络合物 A' ) 可以以单体、二聚体或三聚体化合物存在。例如，一个或多个配体 X 可以桥接两个金属中心 M。在本发明的方法中，优选式  $(\text{Cp}-\text{CR}^{5\text{B}} \text{R}^{6\text{B}}-\text{A}) \text{CrX}_k$  (VII) 的单环戊二烯基络合物 A' )，其中变量  $\text{Cp}-\text{CR}^{5\text{B}} \text{R}^{6\text{B}}-\text{A}$  如上定义，和其优选的实施方案也在此优选和：

[0108] X 相互独立且各是氟、氯、溴、碘、氢、 $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ -烷基、 $\text{C}_2-\text{C}_{10}$ -链烯基、 $\text{C}_6-\text{C}_{20}$ -芳基、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基、 $\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $\text{OR}^1$ 、 $\text{SR}^1$ 、 $\text{SO}_3\text{R}^1$ 、 $\text{OC}(\text{O})\text{R}^1$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{SCN}$ 、 $\beta$ -二酮酸盐、 $\text{CO}$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$  或体积庞大的非配位阴离子，

[0109]  $\text{R}^1-\text{R}^2$  相互独立且各是氢、 $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -烷基、 $\text{C}_2-\text{C}_{20}$ -链烯基、 $\text{C}_6-\text{C}_{20}$ -芳基、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基或  $\text{SiR}^3_3$ ，其中有机基团  $\text{R}^1-\text{R}^2$  也可以被卤素或含氮和氧的基团取代，和两个基团  $\text{R}^1-\text{R}^2$  也可以连起来形成一个五或六元环，

[0110]  $\text{R}^3$  相互独立且各是氢、 $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -烷基、 $\text{C}_2-\text{C}_{20}$ -链烯基、 $\text{C}_6-\text{C}_{20}$ -芳基、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基和两个基团  $\text{R}^3$  也可以连起来形成一个五或六元环和

[0111] k 是 1、2 或 3。

[0112] 上述对于  $\text{Cp}-\text{CR}^{5\text{B}} \text{R}^{6\text{B}}-\text{A}$  的实施方案和优选的实施方案也单独地和结合起来应用于这些优选的单环戊二烯基络合物 A' )。

[0113] 例如，配体 X 可以由用于单环戊二烯基络合物 A' ) 的合成的相应的起始铬化物的选择生成，但是它也可以随后进行改变。合适的配体 X 尤其是卤素氟、氯、溴或碘，尤其是氯。烷基基团如甲基、乙基、丙基、丁基、乙烯基、烯丙基、苯基或苄基也是有利的配体 X。纯粹作为例子和并非唯一地，其它可能的配体 X 是三氟乙酸盐、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$  和弱配位或非配位阴离子（例如，见 Strauss, Chem. Rev. 1993, 93, 927-942 页）如  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 。

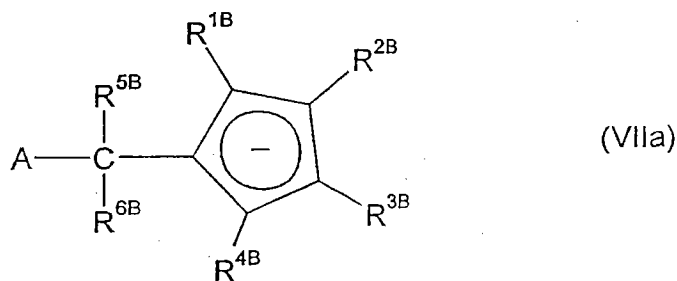
[0114] 酰胺、醇盐、磺酸盐、羧酸盐和  $\beta$ -二酮酸盐也是尤其适合的配体 X。例如，基团  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  的改变可以使物理性能如溶解性得到更好的调整。例如，可能的有机碳取代基  $\text{R}^1-\text{R}^2$  如下：可以是线型的或支化的  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基或正十二烷基，本身可以带有  $\text{C}_6-\text{C}_{10}$ -芳基作为取代基的 5 到 7 元环烷基，如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基或环十二烷基，可以是线型的、环状的或支化的并且带有中间或端位双键的  $\text{C}_2-\text{C}_{20}$ -链烯基，如乙烯基、1-烯丙基、2-烯丙基、3-烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、环戊烯基、环己烯基、环辛烯基或环辛二烯基，可以被其它烷基基团和 / 或含 N 或 O 的基团取代的  $\text{C}_6-\text{C}_{20}$ -芳基，如苯基、萘基、联苯基、蒽基、邻-、间-、对-甲苯基、2,3-、2,4-、2,5- 或 2,6-二甲苯基、2,3,4-、2,3,5-、2,3,6-、2,4,5-、2,4,6- 或 3,4,5-三甲苯基、2-甲氧基苯基、2-N, N-二甲氨基苯基，或可以被其它烷基基团取代的芳基烷基，如苄基、邻-、间-、对-甲基苄基、1- 或 2-乙基苄基，其中  $\text{R}^1$  可以和  $\text{R}^2$  连起来形成一个 5 或 6 元环和有机基团  $\text{R}^1-\text{R}^2$

也可以被卤素如氟、氯或溴取代。在有机硅取代基  $\text{SiR}^3_3$  中,  $\text{R}^3$  可以是如上对于  $\text{R}^1$ - $\text{R}^2$  详述的相同基团, 其中两个  $\text{R}^3$  也能连起来形成一个 5 或 6 元环。取代基  $\text{SiR}^3_3$  的例子有三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、丁基二甲基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基、三烯丙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基和二甲基苯基甲硅烷基。优选使用  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -烷基如甲基、乙基、正丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基以及乙烯基、烯丙基、苄基和苯基作为基团  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$ 。尤其优选使用这些取代的配体 X 中的一些, 因为它们可以由便宜且易于获得的起始材料得到。在尤其优选的实施方案中, X 是二甲基酰胺、甲醇盐、乙醇盐、异丙醇盐、酚盐、萘酚盐、三氟甲磺酸盐、对-甲苯磺酸盐、乙酸盐或乙酰丙酮化物。

[0115] 配体 X 的数目 k 取决于铬的氧化态。因此, 数目 k 不能一概而定。通常, 在催化活性的络合物中的过渡金属 M 的氧化态对于本领域熟练的技术人员是公知的。铬极有可能以 +3 的氧化态存在。但是, 也可以使用氧化态与其活性催化剂不相符合的络合物。然后利用合适的活化剂将该络合物进行恰当的还原或氧化。优选使用氧化态 +3 的铬络合物。

[0116] 而且, 我们发现了一种用于制备式 (VIIa) 的环戊二烯基体系阴离子的方法,

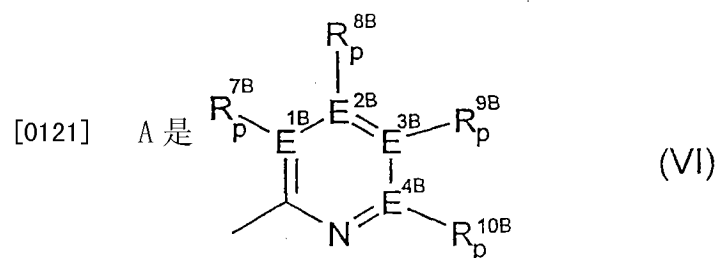
[0117]



[0118] 其中变量具有下列含义:

[0119]  $\text{R}^{1B}$ - $\text{R}^{4B}$  相互独立, 且各是氢、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ -链烯基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ -芳基、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基、 $\text{NR}^{5A}_2$ 、 $\text{N}(\text{SiR}^{11B}_3)_2$ 、 $\text{OR}^{11B}$ 、 $\text{OSiR}^{11B}_3$ 、 $\text{SiR}^{11B}_3$ 、 $\text{BR}^{11B}_2$ , 其中有机基团  $\text{R}^{1B}$ - $\text{R}^{4B}$  也可以被卤素取代和两个相邻基团  $\text{R}^{1B}$ - $\text{R}^{4B}$  也可以连起来形成一个五或六元环,

[0120]  $\text{R}^{5B}$ 、 $\text{R}^{6B}$  各是氢或甲基,



[0122] 其中

[0123]  $\text{E}^{1B}$ - $\text{E}^{4B}$  各是碳或氮,

[0124]  $\text{R}^{7B}$ - $\text{R}^{10B}$  相互独立, 且各是氢、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ -链烯基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ -芳基、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基或  $\text{SiR}^{11B}_3$ , 其中有机基团  $\text{R}^{7B}$ - $\text{R}^{10B}$  也可以带有卤素或氮或其它  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -烷基基团、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ -链烯基基团、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ -芳基基团、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基基团或  $\text{SiR}^{11B}_3$  作为取代基, 和两个相邻基团  $\text{R}^{7B}$ - $\text{R}^{10B}$  也可以连起来形成一个五或六元环,

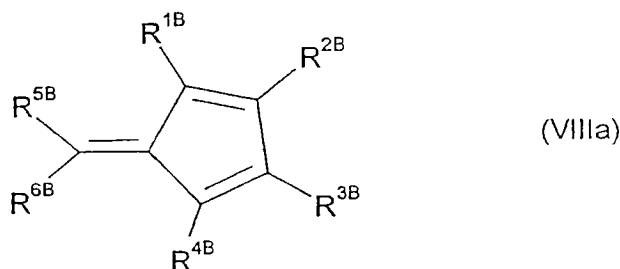
[0125]  $R^{1B}$  相互独立且各是氢、 $C_1-C_{20}$ -烷基、 $C_2-C_{20}$ -链烯基、 $C_6-C_{20}$ -芳基、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基和两个基团  $R^{1B}$  也可以连起来形成一个五或六元环，

[0126] 当  $E^{1B}-E^{4B}$  是氮时  $p$  为 0 和当  $E^{1B}-E^{4B}$  是碳时  $p$  为 1，

[0127] 其中至少一个基团  $R^{7B}-R^{10B}$  是  $C_1-C_{20}$ -烷基、 $C_2-C_{20}$ -链烯基、 $C_6-C_{20}$ -芳基、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基或  $SiR^{11B}_3$ ，和有机基团  $R^{7B}-R^{10B}$  也可以带有卤素或氮或其它  $C_1-C_{20}$ -烷基基团、 $C_2-C_{20}$ -链烯基基团、 $C_6-C_{20}$ -芳基基团、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基基团或  $SiR^{5C}_3$  作为取代基，和两个相邻基团  $R^{7B}-R^{10B}$  也可以连起来形成一个五或六元环或至少一个  $E^{1B}-E^{4B}$  是氮，

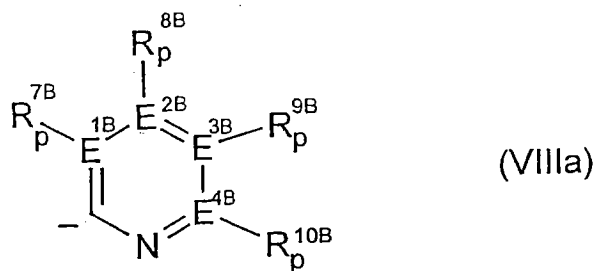
[0128] 其包括步骤 a)，其中在步骤 a) 中，式 (VIIIa) 的富烯

[0129]



[0130] 与式 (VIIIa) 的  $A^-$  阴离子反应

[0131]



[0132] 其中，变量均如上定义。

[0133] 变量及其优选的实施方案已经在上面做了描述。

[0134] 富烯已经被公知了很久，例如，它能够如 Freiesleben, *Angew. Chem.* 75(1963), 第 576 页中所述进行制备。

[0135] 环戊二烯基体系阴离子 (VIIa) 的对应阳离子是  $A^-$  阴离子的阳离子。这通常是元素周期表中第 1 或 2 族的金属，其可以带有其它配体。尤其优选也可以带有不带电的配体如胺或醚的锂、钠或钾的阳离子，和同样可以带有其它不带电的配体的氯化镁或溴化镁阳离子，尤其是氯化锂、氯化镁或溴化镁阳离子。

[0136]  $A^-$  阴离子通常由 A 的卤化物与含有第 1 或 2 族金属的金属烷基化合物，尤其是氯化锂、氯化镁或溴化镁阳离子进行的金属-卤素置换反应得到。例如，合适的金属烷基化合物是烷基锂、烷基镁、(烷基) 卤化镁或其混合物。金属烷基化合物与 A 的卤化物的摩尔比通常在 0.4 : 1 到 100 : 1，优选在 0.9 : 1 到 10 : 1 和尤其优选在 0.95 : 1 到 1.1 : 1 的范围内。该反应的例子尤其由 Furukawa 等在 *Tet. Lett.* 28(1987), 5845 页中做了描述。作为溶剂，可能使用所有的非质子溶剂，尤其是脂族和芳香族烃，如正戊烷、正己烷、异己烷、正庚烷、异庚烷、十氢化萘、苯、甲苯、乙苯或二甲苯或醚如二乙醚、二丁醚、四氢呋喃、二

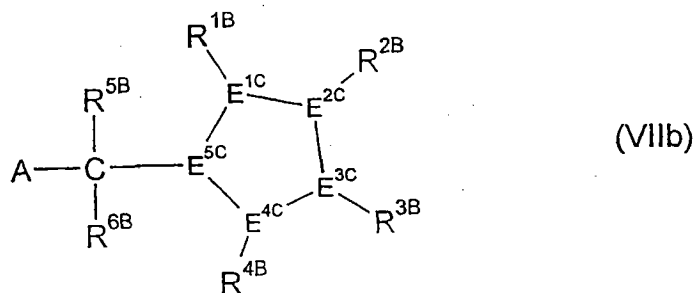
甲氧基乙烷或二甘醇二甲基醚及其混合物。该卤素-金属置换反应可以在-100到+160℃,尤其是-80到100℃下进行。当温度超过40℃时,优选使用不含醚或仅含少部分醚的芳香族或脂族溶剂。尤其优选的A<sup>-</sup>体系是2-吡啶基、3-吡啶基、2-咪啶基、4-咪啶基、2-吡嗪基、2-喹啉基、3-喹啉基、2-喹唑啉基或4-喹唑啉基。

[0137] 可以分离出由金属-卤素置换生成的A<sup>-</sup>阴离子,但是优选将其与富烯(VIIIa)进行反应,不用进一步分离。作为用于进一步反应的溶剂,可以使用所有的非质子溶剂,尤其是脂族和芳香族烃如正戊烷、正己烷、异己烷、正庚烷、异庚烷、十氢化萘、苯、甲苯、乙苯或二甲苯或醚如二乙醚、二丁醚、四氢呋喃、二甲氧基乙烷或二甘醇二甲基醚及其混合物。脱质子化作用可以在-100到+160℃,优选-80到100℃和尤其优选0到60℃下进行。当温度超过40℃时,优选使用不含醚或仅含少部分醚的芳香族或脂族溶剂。

[0138] 然后将以此方法得到的环戊二烯基体系阴离子(VIIIa)进一步与合适的过渡金属化合物如三氯化铬三(四氢呋喃)进行反应,生成相应的单环戊二烯基络合物(A)。

[0139] 而且,我们发现了一种用于制备式(VIIb)的环戊二烯体系的方法,

[0140]

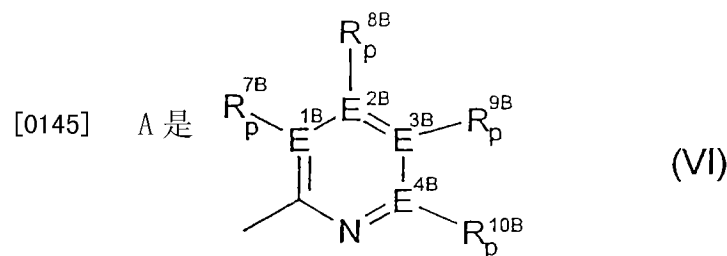


[0141] 其中变量具有下列含义:

[0142] E<sup>1C</sup>-E<sup>5C</sup> 各是碳,其中四个相邻E<sup>1C</sup>-E<sup>5C</sup> 形成一个共轭二烯体系和其余的E<sup>1C</sup>-E<sup>5C</sup> 另带有一个氢原子,

[0143] R<sup>1B</sup>-R<sup>4B</sup> 相互独立,且各是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-链烯基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-芳基、烷基部分含1到10个碳原子和芳基部分含6到20个碳原子的烷基芳基、NR<sup>5A</sup><sub>2</sub>、N(SiR<sup>11B</sup><sub>3</sub>)<sub>2</sub>、OR<sup>11B</sup>、OSiR<sup>11B</sup><sub>3</sub>、SiR<sup>11B</sup><sub>3</sub>、BR<sup>11B</sup><sub>2</sub>,其中有机基团R<sup>1B</sup>-R<sup>4B</sup>也可以被卤素取代和两个相邻基团R<sup>1B</sup>-R<sup>4B</sup>也可以连起来形成一个五或六元环,

[0144] R<sup>5B</sup>、R<sup>6B</sup> 各是氢或甲基,



[0146] 其中

[0147] R<sup>1B</sup>-E<sup>4B</sup> 各是碳或氮,

[0148] R<sup>7B</sup>-R<sup>10B</sup> 相互独立,且各是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-链烯基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-芳基、烷基部分含1到10个碳原子和芳基部分含6到20个碳原子的烷基芳基或SiR<sup>11B</sup><sub>3</sub>,其中有机基团R<sup>7B</sup>-R<sup>10B</sup>也可以带有卤素或氮或其它C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基基团、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-链烯基基团、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-芳基基团、烷基

部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基基团或  $\text{SiR}^{11\text{B}}_3$  作为取代基,和两个相邻基团  $\text{R}^{7\text{B}}-\text{R}^{10\text{B}}$  也可以连起来形成一个五或六元环,

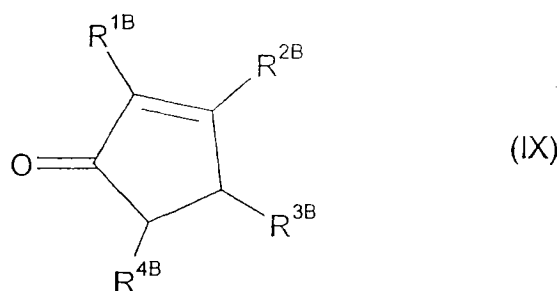
[0149]  $\text{R}^{11\text{B}}$  相互独立且各为氢、 $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -烷基、 $\text{C}_2-\text{C}_{20}$ -链烯基、 $\text{C}_6-\text{C}_{20}$ -芳基、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基和两个基团  $\text{R}^{11\text{B}}$  也可以连起来形成一个五或六元环,

[0150] 当  $\text{E}^{1\text{B}}-\text{E}^{4\text{B}}$  是氮时  $p$  为 0 和当  $\text{E}^{1\text{B}}-\text{E}^{4\text{B}}$  是碳时  $p$  为 1,

[0151] 其中至少一个  $\text{R}^{7\text{B}}-\text{R}^{10\text{B}}$  是  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -烷基、 $\text{C}_2-\text{C}_{20}$ -链烯基、 $\text{C}_6-\text{C}_{20}$ -芳基、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基或  $\text{SiR}^{11\text{B}}_3$ ,和有机基团  $\text{R}^{7\text{B}}-\text{R}^{10\text{B}}$  也可以带有卤素或氮或其它  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -烷基基团、 $\text{C}_2-\text{C}_{20}$ -链烯基基团、 $\text{C}_6-\text{C}_{20}$ -芳基基团、烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基基团或  $\text{SiR}^{5\text{C}}_3$  作为取代基,和两个相邻基团  $\text{R}^{7\text{B}}-\text{R}^{10\text{B}}$  也可以连起来形成一个五或六元环或至少一个  $\text{E}^{1\text{B}}-\text{E}^{4\text{B}}$  是氮,其包括下列步骤:

[0152] a')  $\text{A}-\text{CR}^{5\text{B}}\text{R}^{6\text{B}-}$  阴离子与式 (IX) 的环戊烯酮体系反应

[0153]



[0154] 其中变量如上所定义。

[0155] 上面已经描述了这些变量及其优选的实施方案,那些定义同样适用于此方法。

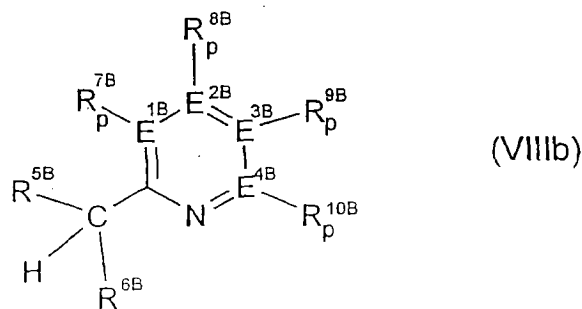
[0156]  $\text{A}-\text{CR}^{5\text{B}}\text{R}^{6\text{B}-}$  阴离子的阳离子通常是可以带有其它配体的元素周期表中第 1 或 2 族金属。尤其优选也可以带有不带电的配体如胺或醚的 锂、钠或钾的阳离子,和同样可以带有其它不带电的配体的氯化镁或溴化镁阳离子。

[0157]  $\text{A}-\text{CR}^{5\text{B}}\text{R}^{6\text{B}-}$  阴离子通常由  $\text{A}-\text{CR}^{5\text{B}}\text{R}^{6\text{B}}\text{H}$  的脱质子化作用得到。这可以使用强碱如烷基锂、氢化钠、氨基钠、醇钠、烷基钠、氢化钾、氨基钾、醇钾、烷基钾、烷基镁、(烷基) 卤化镁或其混合物进行。碱与  $\text{A}-\text{CR}^{5\text{B}}\text{R}^{6\text{B}}\text{H}$  的摩尔比通常在 0.4 : 1 到 100 : 1,优选在 0.9 : 1 到 10 : 1 和尤其优选在 0.95 : 1 到 1.1 : 1 的范围内。在 L. Brandsma, Preparative polar organometallic chemistry 2, 第 133-142 页中描述了该脱质子化作用的例子。

[0158] 作为脱质子化步骤中的溶剂,可以使用所有非质子溶剂,尤其是脂族和芳香族烃如正戊烷、正己烷、异己烷、正庚烷、异庚烷、十氢化萘、苯、甲苯、乙苯或二甲苯或醚如二乙醚、二丁醚、四氢呋喃、二甲氧基乙烷或二甘醇二甲基醚及其混合物。可以在  $-100$  到  $+160^\circ\text{C}$ , 优选  $-80$  到  $100^\circ\text{C}$  下进行脱质子化作用。当温度超过  $40^\circ\text{C}$  时,优选使用不含醚或仅含少部分醚的芳香族或脂族溶剂作为溶剂。

[0159] 尤其优选  $\text{A}-\text{CR}^{5\text{B}}\text{R}^{6\text{B}}\text{H}$  是式 (VIIIb) 的基团

[0160]



[0161] 其中变量如上所定义。

[0162] 优选  $\text{CR}^{5\text{B}}\text{R}^{6\text{B}}\text{H}$  基团位于 A 中氮原子的邻位。优选  $\text{A-CR}^{5\text{B}}\text{R}^{6\text{B}}\text{H}$  是 2,6-二甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,5-二甲基吡啶、2,3-环庚烯基吡啶 (cycloheptenopyridine)、5-乙基-2-甲基吡啶、2,4,6-三甲基吡啶、3-甲基吡嗪、4-甲基嘧啶、4,6-二甲基嘧啶、2-甲基吡嗪、2-乙基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、2,3-二乙基吡嗪、四氢喹啉、四甲基吡嗪、喹啉、2,4-二甲基喹啉、2,6-二甲基喹啉、2,7-二甲基喹啉、2-甲基喹啉、2,3-二甲基喹啉或 2,9-二甲基-1,10-菲绕啉。

[0163] 可以分离出脱质子化作用后生成的  $\text{A-CR}^{5\text{B}}\text{R}^{6\text{B}-}$  阴离子,但是优选将其与环戊烯酮 (IX) 反应,而不进一步分离。作为用于进一步反应的溶剂,可以使用所有非质子溶剂,尤其是脂族和芳香族烃如正戊烷、正己烷、异己烷、正庚烷、异庚烷、十氢化萘、苯、甲苯、乙苯或二甲苯或醚如二乙醚、二丁醚、四氢呋喃、二甲氧基乙烷或二甘醇二甲基醚及其混合物。与环戊烯酮 (IX) 的反应可以在  $-100$  到  $+160^\circ\text{C}$ , 优选在  $-80$  到  $100^\circ\text{C}$  和尤其优选在  $0$  到  $60^\circ\text{C}$  下进行。当温度超过  $40^\circ\text{C}$  时,优选使用不含醚或仅含少部分醚的芳香族或脂族溶剂作为溶剂。

[0164] 由  $\text{A-CR}^{5\text{B}}\text{R}^{6\text{B}-}$  阴离子与环戊烯酮 (IX) 反应生成的环戊烯醇盐 (cyclopentenolate) 通常在脱水前进行质子化。例如,该步骤可以利用少量酸如 HCl 或由含水的加工液 (work-up) 进行。随后将以此方法得到的中间体,即环戊烯醇进行脱水。该步骤常常加入催化用量的酸,如 HCl 或对甲苯磺酸或碘酒进行。脱水作用可以在  $-10$  到  $+160^\circ\text{C}$ , 优选在  $0$  到  $100^\circ\text{C}$  和尤其优选在  $20$  到  $80^\circ\text{C}$  下进行。作为溶剂,可以使用非质子溶剂,尤其是脂族和芳香族烃如正戊烷、正己烷、异己烷、正庚烷、异庚烷、十氢化萘、苯、甲苯、乙苯或二甲苯或醚如二乙醚、二丁醚、四氢呋喃、二甲氧基乙烷或二甘醇二甲基醚及其混合物。尤其有用的溶剂是甲苯或庚烷。水分离器也常常用于脱水。

[0165] 该制备环戊二烯体系 (VIIb) 的方法是特别有利的,因为它是使用简单的起始材料进行的并能得到好的收率。生成的副产物 (在外位 (exoposition) 上脱水) 可以以简单的方式由进一步的反应分离出去,生成单环戊二烯基络合物。以此方法得到的环戊二烯体系 (VIIb) 可以由惯用的方法进行脱质子化,例如使用氢化钾或正丁基锂,并进一步与合适的过渡金属化合物如三氯化铬三 (四氢呋喃) 反应,生成相应的单环戊二烯基络合物 ( $\text{A}'$ )。副产物不经历这些反应。而且,例如,该环戊二烯体系 (VIIb) 也可以以类似于 EP-A-742 046 中方法的方式,直接与氯化铬反应生成单环戊二烯基络合物 ( $\text{A}'$ )。本发明的单环戊二烯基络合物可以单独使用或与其它组分一起作为催化剂体系用于烯烃聚合反应。

[0166] 由于单环戊二烯基络合物 ( $\text{A}$ ) 或 ( $\text{A}'$ ) 能够用于在气相或悬浮体中的聚合反应方

法,因此常常有利地以固体形式使用金属茂,即将它们应用于固体载体 B)。而且,载体上的单环戊二烯基络合物具有高的产率。因此,如果需要,单环戊二烯基络合物 A) 或 A' ) 也能够被固定在一个有机或无机载体 B) 上并以载体上的形式用于聚合反应。例如,这就能够避免沉积在反应器上并可以控制聚合物的形态。作为载体材料,优选使用硅胶、氯化镁、氧化铝、中孔的(mesoporous)材料,铝硅酸盐、水滑石和有机聚合物如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯或极性官能化聚合物如乙烯和丙烯酸酯的共聚物、丙烯醛或乙酸乙烯酯。

[0167] 尤其优选包括单环戊二烯基络合物 A) 或 A' ) 和至少一种活化化合物 C) 以及载体组分 B) 的催化剂体系。

[0168] 为了得到该载体上的催化剂体系,无载体的催化剂体系 A) 或 A' ) 可以与载体组分 B) 反应。原则上,载体组分 B)、单环戊二烯基络合物 A) 或 A' ) 和活化化合物 C) 结合的次序是不重要的。单环戊二烯基络合物 A) 或 A' ) 和活化化合物 C) 可以彼此独立地,例如相继地或同时地被固定。这样,载体组分 B) 可以首先与一种或多种活化化合物 C) 接触,或载体组分 B) 可以首先与单环戊二烯基络合物 A) 或 A' ) 接触。也可以在与载体 B) 混合前,使用一种或多种活化化合物 C) 预活化单环戊二烯基络合物 A) 或 A' )。在一种可能的实施方案中,金属络合物(A) 也可以在有载体材料存在下进行制备。另外的固定方法是在有或没有前期的应用于载体的条件下进行催化剂体系的预聚合反应。

[0169] 固定通常是在一种惰性溶剂中进行的,该惰性溶剂可以在实施过固定作用后,通过过滤或蒸发去除。在每个工艺步骤后,该固体均能用合适的惰性溶剂如脂族的或芳香族烃洗涤并干燥。但是,也可以使用仍然潮湿的载体上的催化剂。

[0170] 在优选的制备载体上的催化剂体系的方法中,至少一种单环戊二烯基络合物 A) 或 A' ) 与至少一种活化化合物 C) 在合适的溶剂中接触,优选生成可溶解的反应产物,一种加合物或混合物。然后将以此方法得到的制备物与脱了水的或钝化了的载体材料混合,去除溶剂并干燥生成的载体上的单环戊二烯基络合物催化剂体系,以确保所有或大多数溶剂从载体材料的孔中被去除。以自由流动的粉末得到了载体上的催化剂。上述方法的工业实施的例子在 WO 96/00243、WO 98/40419 或 WO 00/05277 中做了描述。其它优选的实施方案包括首先将活化化合物 C) 应用于载体组分 B) 并随后将此载体上的化合物与单环戊二烯基络合物 A) 或 A' ) 接触。

[0171] 作为载体组分 B), 优选使用细碎了的载体,其可以是任何有机的或无机的固体。尤其,载体组分 B) 可以是多孔的载体如滑石、片状硅酸盐如蒙脱石、云母、无机氧化物或细碎了的聚合物粉末(如聚烯烃或含极性官能团的聚合物)。

[0172] 优先使用的载体材料具有 10 到 1 000m<sup>2</sup>/g 范围内的比表面积,0.1 到 5ml/g 范围内的孔体积和 1 到 500 μm 的平均粒子尺寸。优选载体具有 50 到 700m<sup>2</sup>/g 范围内的比表面积,0.4 到 3.5ml/g 范围内的孔体积和 5 到 350 μm 的平均粒子尺寸。尤其优选载体具有 200 到 550m<sup>2</sup>/g 范围内的比表面积,0.5 到 3.0ml/g 范围内的孔体积和 10 到 150 μm 的平均粒子尺寸。

[0173] 无机载体可以经热处理,如去除吸附的水。该干燥处理通常在 80 到 300°C, 优选在 100 到 200°C 下进行。在 100 到 200°C 的干燥优选在减压条件下和 / 或在惰性气体(如氮气)的保护下进行,或者无机载体可以在 200 到 1000°C 下进行焙烧以生成预期的固体结构和 / 或预期的表面上的 OH 浓度。该载体也可以使用惯用的干燥剂如烷基金属,优选烷基

铝、氯硅烷或  $\text{SiCl}_4$ 、或者甲基铝氧烷进行化学处理。例如,在 WO 00/31090 中描述了恰当的处理方法。

[0174] 无机载体材料也可以进行化学改良。例如,硅胶与  $\text{NH}_4\text{SiF}_6$  或其它氟化剂的处理会导致硅胶表面的氟化,或者硅胶与含有含氮、氟或硫的基团的硅烷的处理会导致相应改良的硅胶表面。

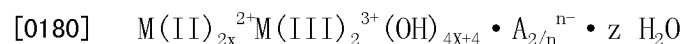
[0175] 也可以使用有机载体材料如细碎了的聚烯烃粉末(如聚乙烯、聚丙烯或聚苯乙烯)和同样优选其在使用前,通过恰当的纯化和干燥操作,去除粘附水分、残留溶剂或其它杂质。也可以使用官能化的聚合物载体,如以聚苯乙烯、聚乙烯或聚丙烯为基础的那些,通过其官能团,如铵或羟基,可以固定至少一种催化剂组分。

[0176] 可以在元素周期表的第 2、3、4、5、13、14、15 和 16 族元素的氧化物中找到适宜于用作载体组分 B) 的无机氧化物。优选用作载体的氧化物的例子包括二氧化硅、氧化铝和元素钙、铝、硅、镁或钛的混合氧化物及其相应的氧化物混合物。例如,其它可以单独或与上述优选的氧化物载体结合使用的其它无机氧化物有  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  或其混合物。

[0177] 作为用于烯烃聚合反应的催化剂的固体载体材料 B), 优选使用硅胶, 因为可以由此材料生成其尺寸和结构使其适宜于用作烯烃聚合反应的载体的粒子。已经发现包括较小粒状粒子即基本粒子的球形团聚体的喷雾干燥的硅胶尤其有用。该硅胶可以在使用前进行干燥和 / 或焙烧。

[0178] 进一步优选的载体 B) 是水滑石和焙烧过的水滑石。在矿物学中,水滑石是具有理想的式  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的天然矿物,其结构来自于水镁石  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。水镁石以片状结构进行结晶,在两层紧密堆积的羟基离子间的八面体洞中具有金属离子,其中仅每隔一层的八面体的洞被占据。在水滑石中,一些镁离子被铝离子取代,结果,层包 (the packet of layers) 获得了正电荷。这可以由与结晶的水一起位于其间的层内的阴离子进行补偿。

[0179] 该片状结构被发现不仅在氢氧化镁 - 铝中,而且通常在具有片状结构的式



[0181] 的混合金属氢氧化物中,其中 M(II) 是二价金属如 Mg、Zn、Cu、Ni、Co、Mn、Ca 和 / 或 Fe 和 M(III) 是三价金属如 Al、Fe、Co、Mn、La、Ce 和 / 或 Cr, x 是 0.5 到 10 之间每隔 0.5 的数值, A 是填隙阴离子和 n 是填隙阴离子上的电荷,其可以从 1 到 8,通常为从 1 到 4,和 z 是 1 到 6,尤其是 2 到 4 的整数。可能的填隙阴离子是有机阴离子如醇盐阴离子、烷基醚硫酸盐、芳基醚硫酸盐或甘醇醚硫酸盐,无机阴离子如,尤其是碳酸盐、碳酸氢盐、硝酸盐、氯化物、硫酸盐或  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  或多氧金属阴离子如  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  或  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 。但是,也可以存在多种这些阴离子的混合物。

[0182] 因此,为了本发明的目的,所有这些具有片状结构的混合的金属氢氧化物都应被看作是水滑石。

[0183] 焙烧过的水滑石可以由水滑石通过焙烧即加热制备,利用它可以设定预期的羟基基团的含量。此外,结晶结构也可以改变。根据本发明使用的焙烧过的水滑石的制备通常在高于  $180^\circ\text{C}$  的温度下进行。优选在  $250^\circ\text{C}$  到  $1000^\circ\text{C}$ ,尤其在从  $400^\circ\text{C}$  到  $700^\circ\text{C}$  下焙烧 3 到 24 小时。在此步骤过程中,可以使用空气或惰性气体通过固体或使用真空。

[0184] 在加热时,天然的或合成的水滑石首先去除水,即干燥发生。在进一步加热时,即

真正的焙烧过程中,金属氢氧化物将通过羟基和填隙阴离子的消除转变成金属氧化物;OH 基团或填隙阴离子如碳酸盐也可以仍然存在于焙烧过的水滑石中。其一种测量是灼烧损失法。它是以两步法进行加热的试样所经历的重量的损失,即首先在干燥箱中 200°C 下进行 30 分钟,然后在马弗炉内 950°C 下进行 1 小时。

[0185] 因此,该用作组分 B) 的焙烧过的水滑石是二价和三价金属 M(II) 和 M(III) 的混合氧化物,其中 M(II) 和 M(III) 的摩尔比通常在 0.5 到 10,优选从 0.75 到 8 和尤其优选 1 到 4 的范围内。而且,也可以存在正常量的如 Si、Fe、Na、Ca 或 Ti 以及氯化物和硫酸盐的杂质。

[0186] 优选的焙烧过的水滑石 B) 是其中 M(II) 是镁和 M(III) 是铝的混合氧化物。该铝-镁混合氧化物可以由 Condea Chemie GmbH(现为 SasolChemie), Hamburg, 商品名 Puralox 镁得到。

[0187] 优选的焙烧过的水滑石还有:其中结构的转变是完全的或实际上完全的。焙烧,即结构的转变,例如可以由 X-射线衍射图案证实。

[0188] 使用的水滑石、焙烧过的水滑石或硅胶通常以细碎了的粉末使用,其具有 5 到 200  $\mu\text{m}$ 、优选 10 到 150  $\mu\text{m}$ 、尤其优选 15 到 100  $\mu\text{m}$  和尤其从 20 到 70  $\mu\text{m}$  的平均粒子直径  $d_{50}$ ,和通常具有 0.1 到 10  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,优选 0.2 到 5  $\text{cm}^3/\text{g}$  的孔体积,以及 30 到 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ ,优选 50 到 800  $\text{m}^2/\text{g}$  和尤其 100 到 600  $\text{m}^2/\text{g}$  的比表面积。本发明的单环戊二烯基络合物优选使用的量是,在成品催化剂体系中,单环戊二烯基络合物的浓度为 5 到 200  $\mu\text{mol}$ ,优选 20 到 100  $\mu\text{mol}$  和尤其优选 25 到 70  $\mu\text{mol}/\text{g}$  载体 B)。

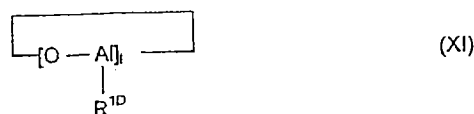
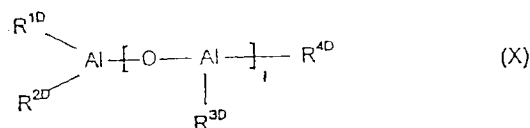
[0189] 一些单环戊二烯基络合物 A) 或 A') 其自身几乎没有聚合反应活性,然后将其与活化剂即组分 C) 接触,使得呈现出良好的聚合反应活性。为此原因,该催化剂体系任选进一步包括一种或多种活化化合物,优选至少一种活化化合物 C) 作为组分 C)。

[0190] 例如,可以与单环戊二烯基络合物 A) 或 A') 反应将其转变成催化活性或更活泼的化合物的合适的化合物 C) 有这些化合物,如铝氧烷、强不带电的路易斯酸、含路易斯酸阳离子的离子化合物或含布朗斯台德酸作为阳离子的离子化合物。

[0191] 待使用的活化化合物的用量取决于活化剂的类型。通常,金属络合物 A) 或 A') 与活化化合物 C) 的摩尔比可以为 1 : 0.1 到 1 : 10 000,优选 1 : 1 到 1 : 2 000。

[0192] 作为铝氧烷,例如,可以使用在 WO 00/31090 中描述的化合物。尤其有用的铝氧烷是式 (X) 或 (XI) 的开链或环状铝氧烷化合物

[0193]



[0194] 其中  $\text{R}^{1\text{D}}\text{---}\text{R}^{4\text{D}}$  彼此独立且各是  $\text{C}_1\text{---}\text{C}_6\text{---}$  烷基,优选甲基、乙基、丁基或异丁基基团,和 1 是从 1 到 40,优选从 4 到 25 的整数。

[0195] 尤其有用的铝氧烷化合物是甲基铝氧烷。

[0196] 通常通过三烷基铝,尤其是三甲基铝的溶液与水的受控反应制备 这些低聚的铝氧烷化合物。大体上,以此方法得到的低聚的铝氧烷化合物是各种长度的线型和环状链分子二者的混合物形式,因此 1 被认为是一个平均值。铝氧烷化合物也可以与其它烷基金属,通常是烷基铝的混合物存在。适宜于用作组分 C) 的铝氧烷的制备物市售可得。

[0197] 而且,其中一些烃基团已经被氢原子或烷氧基、芳氧基、硅氧基或酰胺基取代的改良后的铝氧烷也可以用作组分 C),代替式 (X) 或 (XI) 的铝氧烷化合物。

[0198] 已经发现以该用量使用单环戊二烯基络合物 A) 或 A' ) 和铝氧烷化合物是非常有利的,即来自铝氧烷化合物,包括仍然存在的任何烷基铝,中的铝与来自单环戊二烯基络合物 A) 或 A' ) 中的过渡金属的原子比率在 1 : 1 到 2 000 : 1,优选 10 : 1 到 500 : 1 和尤其优选 20 : 1 到 400 : 1 的范围内。

[0199] 另一组合适的活化组分 C) 是羟基铝氧烷。例如,这些化合物可以通过在低温,通常低于 0°C 的条件下,将 0.5 到 1.2 当量的水,优选 0.8 到 1.2 当量的水 / 当量的铝加入到烷基铝化合物,尤其是三异丁基铝中进行制备。例如,在 WO 00/24787 中描述了该化合物及其在烯烃聚合反应中的用途。羟基铝氧烷化合物中的铝与单环戊二烯基络合物 A) 或 A' ) 中的过渡金属的原子比率通常在 1 : 1 到 100 : 1,优选 10 : 1 到 50 : 1 和尤其优选在 20 : 1 到 40 : 1 的范围内。优选使用单环戊二烯基金属二烷基化合物 A) 或 A' )。

[0200] 作为强的不带电的路易斯酸,优选式 (XII) 的化合物



[0202] 其中

[0203]  $M^{2D}$  是元素周期表中第 13 族的元素,尤其是 B、Al 或 Ga,优选 B,

[0204]  $X^{1D}$ 、 $X^{2D}$  和  $X^{3D}$  各是氢、 $C_1$ - $C_{10}$ - 烷基、 $C_6$ - $C_{15}$ - 芳基、烷基芳基、芳烷基、烷基中含 1 到 10 个碳原子和芳基中含 6 到 20 个碳原子的卤烷基或卤芳基或氟、氯、溴或碘,尤其是卤芳基,优选五氟苯基。

[0205] WO 00/31090 中也给出了强的不带电的路易斯酸的其它例子。

[0206] 该类作为组分 C) 尤其有用的化合物是硼烷和环硼氧烷如三烷基 硼烷、三芳基硼烷或三甲基环硼氧烷。尤其优选使用带有至少两个全氟化芳基的硼烷。尤其优选其中  $X^{1D}$ 、 $X^{2D}$  和  $X^{3D}$  是相同的式 (XII) 的化合物,优选三 (五氟苯基) 硼烷。

[0207] 优选通过式 (XII) 的铝或硼化合物与水、醇、酚的衍生物、苯硫酚衍生物或苯胺衍生物进行反应制备合适的化合物 C),其中卤化的和尤其全氟化的醇和酚尤其重要。尤其有用的化合物的例子是五氟苯酚、1,1- 双 (五氟苯基) 甲醇和 4- 羟基 -2,2', 3,3', 4,4', 5,5', 6,6' - 九氟联苯。尤其,式 (XII) 的化合物与布朗斯台德酸的组合的例子有三甲基铝 / 五氟苯酚、三甲基铝 / 1- 双 (五氟苯基) 甲醇、三甲基铝 / 4- 羟基 -2,2', 3,3', 4,4', 5,5', 6,6' - 九氟联苯、三乙基铝 / 五氟苯酚和三异丁基铝 / 五氟苯酚和三乙基铝 / 4,4' - 二羟基 -2,2', 3,3', 5,5', 6,6' - 八氟联苯水合物。

[0208] 在其它合适的式 (XII) 的铝和硼化合物中,  $R^{1D}$  是 OH 基。此类型的化合物的例子有硼酸和羟基硼酸 (borinic acids),尤其是含全氟化芳基的羟基硼酸,如  $(C_6F_5)_2BOH$ 。

[0209] 适宜于用作活化化合物 C) 的强的不带电的路易斯酸也包括硼酸与两当量的三烷基铝的反应产物或三烷基铝与两当量的酸性的氟化的,尤其是全氟化的烃化合物的反应产物,如五氟苯酚或二 (五氟苯基) 硼酸。

[0210] 合适的含路易斯酸阳离子的离子化合物包括式 (XIII) 的阳离子的类盐化合物

[0211]  $[(M^{3D})^{a+} Q_1 Q_2 \dots Q_z]^{d+}$  (XIII)

[0212] 其中

[0213]  $M^{3D}$  是元素周期表中第 1 到 16 族的元素,

[0214]  $Q_1$  到  $Q_z$  是带单负电的基团如  $C_1-C_{28}$ -烷基、 $C_6-C_{15}$ -芳基、芳基中含 6 到 20 个碳原子和烷基中含 1 到 28 个碳原子的烷基芳基、芳烷基、卤烷基、卤芳基、可以带  $C_1-C_{10}$ -烷基作为取代基的  $C_3-C_{10}$ -环烷基、卤素、 $C_1-C_{28}$ -烷氧基、 $C_6-C_{15}$ -芳氧基、甲硅烷基或硫醇基,

[0215] a 是 1 到 6 的整数和

[0216] z 是 0 到 5 的整数,

[0217] d 相当于 a 和 z 的差,但是 d 大于或等于 1。

[0218] 尤其有用的阳离子是碳鎓阳离子、氧鎓阳离子和硫鎓阳离子以及阳离子的过渡金属络合物。尤其要提及的是三苯基甲基阳离子、银阳离子和 1,1'-二甲基二茂铁基阳离子。优选它们具有非配位的抗衡离子,尤其是硼化合物,正如也在 WO 91/09882 中所提及的,优选四(五氟苯基)硼酸盐。

[0219] 含非配位阴离子的盐也可以由硼或铝化合物如烷基铝与能够反应连接两个或多个硼或铝原子的第二种化合物如水,以及能够与硼或铝化合物形成一个离子化的离子化合物的第三种化合物,如三苯基氯甲烷,或任选地一种碱,优选有机含氮碱,如胺、苯胺衍生物或氮杂环结合制备。此外,也可以加入同样与硼或铝化合物反应的第四种化合物,如四氟苯酚。

[0220] 同样优选含有布朗斯台德酸作为阳离子的离子化合物具有非配位的抗衡离子。作为布朗斯台德酸,尤其优选质子化了的胺或苯胺衍生物。优选的阳离子是 N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基环己胺和 N,N-二甲基苄基胺以及后两者的衍生物。

[0221] 正如在 WO 97/36937 中描述的含阴离子的硼杂环的化合物也适宜于用作组分 C),尤其是二甲基苯胺硼酸盐苯(boratabenzene)或三苯甲基硼酸盐苯(trityl boratebenzene)。

[0222] 优选的离子化合物 C) 包含带有至少两个全氟化的芳基的硼酸盐。尤其优选 N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐和尤其 N,N-二甲基环己基胺四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苄基胺四(五氟苯基)硼酸盐或三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐。

[0223] 两个或多个硼酸根阴离子也可以相互连起来,如在二阴离子  $[(C_6F_5)_2B-C_6F_4-B(C_6F_5)_2]^{2-}$ ,或者硼酸根阴离子可以通过一个桥与载体表面上合适的官能团相连。

[0224] 其它合适的活化化合物 C) 列于 WO 00/31090 中。

[0225] 优选强的不带电的路易酸、含路易斯酸阳离子的离子化合物或含布朗斯台德酸作为阳离子的离子化合物的用量为 0.1 到 20 当量,更优选 1 到 10 当量和尤其优选 1 到 2 当量,该用量以单环戊二烯基络合物 A) 或 A') 为基础。

[0226] 合适的活化化合物 C) 也包括硼-铝化合物如二[双(五氟苯基)硼氧基]甲基铝烷。该硼-铝化合物的例子是在 WO 99/06414 中公开的那些。

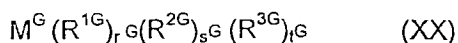
[0227] 也可以使用所有上述活化化合物 C) 的混合物。优选的混合物包括铝氧烷,尤其是甲基铝氧烷,和离子化合物,尤其是含四(五氟苯基)硼酸根阴离子的离子化合物,和/或

强的不带电的路易斯酸,尤其是三(五氟苯基)硼烷或环硼氧烷。

[0228] 单环戊二烯基络合物 A) 或 A' ) 和活化化合物 C) 均优选在溶剂,优选含 6 到 20 个碳原子的芳香烃,尤其是二甲苯、甲苯、戊烷、己烷、庚烷或其混合物中使用。

[0229] 另一种可能性是使用可以同时用作载体 B) 的活化化合物 C)。例如,该体系可由无机氧化物,通过用烷氧化锆处理及随后的如利用四氯化碳进行的氯化作用得到。例如,在 WO 01/41920 中描述了该体系的制备。

[0230] 催化剂体系可以进一步包括式 (XX) 的金属化合物作为附加组分 D),



[0231] 其中

[0232]  $M^G$  是 Li、Na、K、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、硼、铝、镓、铟、铊、锌,尤其是 Li、Na、K、Mg、硼、铝或 Zn,

[0233]  $R^{1G}$  是氢、 $C_1-C_{10}$ -烷基、 $C_6-C_{15}$ -芳基、各在烷基部分含 1 到 10 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基或芳烷基,

[0234]  $R^{2G}$  和  $R^{3G}$  各是氢、卤素、 $C_1-C_{10}$ -烷基、 $C_6-C_{15}$ -芳基、各在烷基部分含 1 到 20 个碳原子和芳基部分含 6 到 20 个碳原子的烷基芳基、芳烷基或烷氧基,或含  $C_1-C_{10}$ -烷基或  $C_6-C_{15}$ -芳基的烷氧基,

[0235]  $r^G$  是 1 到 3 的整数和

[0236]  $s^G$  和  $t^G$  是 0 到 2 的整数,其中  $r^G+s^G+t^G$  的和相当于  $M^G$  的价数,

[0237] 其中组分 D) 通常与组分 C) 不相同。也可以使用式 (XX) 的各种金属化合物的混合物。

[0238] 在式 (XX) 的金属化合物中,优选那些化合物,其中

[0239]  $M^G$  是锂、镁、硼或铝和

[0240]  $R^{1G}$  是  $C_1-C_{20}$ -烷基。

[0241] 尤其优选的式 (XX) 的金属化合物是甲基锂、乙基锂、正丁基锂、氯化甲基镁、溴化甲基镁、氯化乙基镁、溴化乙基镁、氯化丁基镁、二甲基镁、二乙基镁、二丁基镁、正丁基-正辛基镁、正丁基-正庚基镁,尤其是正丁基-正辛基镁、三-正己基镁、三异丁基铝、三正丁基铝、三乙基铝、氯化二甲基铝、氟化二甲基铝、二氯化甲基铝、倍半氯化甲基铝、氯化二乙基铝和三甲基铝及其混合物。也可以使用烷基铝与醇的部分水解产物。

[0242] 当使用金属化合物 D) 时,优选其在催化剂体系中存在的用量为,使得式 (XX) 中的  $M^G$  与单环戊二烯基化合物 A) 或 A' ) 中的过渡金属的摩尔比为 2 000 : 1 到 0.1 : 1,优选 800 : 1 到 0.2 : 1 和尤其优选 100 : 1 到 1 : 1。

[0243] 通常,将式 (XX) 的金属化合物 D) 用作催化剂体系中的一种成分,用于烯烃的聚合反应或共聚合反应。在此,例如,金属化合物 D) 可以用于制备包括载体 B) 的催化剂固体,和 / 或在聚合反应过程中或就在聚合反应前加入。使用的金属化合物 D) 可以是相同的或不同的。尤其当催化剂固体不含任何活化组分 C) 时,催化剂体系除了催化剂固体外,还可以进一步包括一种或多种活化化合物 C),其可以相同或不同于在催化剂固体中存在的任何化合物 D)。

[0244] 为了制备本发明的催化剂体系,优选通过物理吸附或利用与载体表面的反应活性基团的化学反应,即组分的共价键结合,在载体 B) 表面上固定至少组分 A) 或 A' ) 之一和

/或C)。载体组分B)、组分A)或A')和任何组分C)的结合次序是不重要的。组分A)或A')和C)可以相互独立地或同时地或以预混合的形式加入到B)中。在每一个工艺步骤后,固体都可以用合适的惰性溶剂如脂族或芳香族烃洗涤。

[0245] 在优选的实施方案中,使单环戊二烯基络合物A)或A')在合适的溶剂中与活性化合物C)接触,通常会生成可溶解的反应产物,即加合物或混合物。然后将以此方法得到的制备物与载体B)接触,后者其可以经过预处理,溶剂可以完全或部分去除。这优先生成了自由流动粉末形式的固体。在WO 96/00243、WO 98/40419或WO 00/05277中描述了上述方法的工业实施例子。其它优选的实施方案包括首先将活化化合物C)应用于载体B)上和随后将此载体上的活化化合物与单环戊二烯基络合物A)或A')接触。

[0246] 组分D)同样可以以任何次序与组分A)或A'),如果需要,和B)和C)反应。例如,单环戊二烯基络合物A)可以在与待聚合的烯烃接触之前或者之后与组分C)和/或D)接触。也可以在与烯烃混合前,使用一种或多种组分C)和在该混合物已与烯烃接触后进一步加入相同的或不同的组分C)和/或D)进行预活化。预活化通常在10-100°C,尤其是20-80°C下进行。

[0247] 优选D)首先与组分C)接触,然后处理如上所述的组分A)或A')和B)和任何其它C)。在另一个优选的实施方案中,催化剂固体由如上所述的组分A)或A')、B)和C)进行制备,和在聚合反应过程中、聚合反应开始时或就在聚合反应前,将其与组分D)接触。优选D)首先与待聚合的 $\alpha$ -烯烃接触,随后加入包括如上所述的组分A)或A')、B)和C)的催化剂固体。

[0248] 也可以首先将催化剂体系与 $\alpha$ -烯烃,优选线型的 $C_2-C_{10}$ -1-链烯和尤其是乙烯或丙烯聚合,然后将生成的预聚合的催化剂固体用于实际的聚合反应中。在预聚合反应中使用的催化剂固体与聚合到该催化剂固体上了的单体的质量比通常在1:0.1到1:1000,尤其为1:1到1:200的范围内。

[0249] 而且,可以在催化剂体系的制备过程中或之后作为添加剂加入少量作为改性组分的烯烃,优选 $\alpha$ -烯烃如乙烯基环己烷、苯乙烯或苯基二甲基乙烯基硅烷、抗静电化合物或合适的惰性化合物如石蜡或油。添加剂与过渡金属化合物A)或A')的摩尔比通常为1:1000到1000:1,优选为1:5到20:1。

[0250] 在本发明的用于乙烯与 $\alpha$ -烯烃的共聚合反应的方法中, $\alpha$ -烯烃通常是含末端双键的烃,其中烃也能够带有含元素周期表中第14到17族的原子的官能团。合适的单体包括官能化的烯属类不饱和化合物如丙烯醛、丙烯酸或甲基丙烯酸的酯或酰氨衍生物,如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或丙烯腈,或乙烯基酯,如乙酸乙烯酯。优选仅含有碳原子的非极性烯属化合物,包括芳基取代的 $\alpha$ -烯烃。尤其优选的 $\alpha$ -烯烃是线型的或支化的 $C_2-C_{12}$ -1-链烯,尤其是线型的 $C_2-C_{10}$ -1-链烯如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯或支化的 $C_2-C_{10}$ -1-链烯如4-甲基-1-戊烯,共轭的和非共轭的二烯如1,3-丁二烯、1,5-己二烯或1,7-辛二烯或乙烯基芳香化合物如苯乙烯或取代的苯乙烯。也可以聚合各种 $\alpha$ -烯烃的混合物。优选聚合至少一种选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯和1-癸烯的 $\alpha$ -烯烃。

[0251] 也可以将两种或多种 $\alpha$ -烯烃的混合物与乙烯进行共聚合。优选使用含有至少50%摩尔乙烯的单体混合物。

[0252] 也可以在-60到350℃和0.5到4000bar的压力下,将本发明的用于乙烯与 $\alpha$ -烯烃聚合反应的方法与所有工业上公知的聚合反应方法结合起来。该聚合反应可以以公知的方式在本体中、悬浮体中、气相或超临界介质中,在用于烯烃聚合反应的惯用反应器内进行。它可以间歇式或优选连续地以一步或多步进行。在管式反应器内或高压釜内的高压聚合反应法、溶液法、悬浮法、搅拌气相法或气相流化床法都是可以的。

[0253] 该聚合反应通常在-60到350℃和0.5到4000bar的压力下,以0.5到5小时,优选0.5到3小时的平均停留时间进行。用于实施聚合反应的有利的压力和温度范围通常取决于聚合反应方法。在高压聚合反应法的情形下,聚合反应通常是在1000到4000bar,尤其是2000到3500bar的压力下进行的,通常也设定高的聚合反应温度。对于这些高压聚合反应法,有利的温度范围是200到320℃,尤其是220到290℃。在低压聚合反应法的情形下,通常设定温度至少低于聚合物的软化温度几度。优选这些聚合反应方法在50到180℃,更优选在70到120℃下进行。在悬浮聚合反应的情形下,聚合反应通常在悬浮介质中,优选在惰性烃如异丁烷或烃的混合物中或者在单体自身中进行。聚合反应温度通常在-20到115℃的范围内,压力通常在1到100bar的范围内。悬浮体的固体含量通常在10到80%范围内。聚合反应可以间歇地如在搅拌高压釜内,或连续地如在管式反应器内,优选在回路反应器内进行。优选使用如US-A-3 242 150和US-A-3 248 179中描述的菲利普PF法。气相聚合反应通常在30到125℃,压力为1到50bar下进行。

[0254] 在上述聚合反应方法中,尤其优选气相聚合反应,尤其是在气相流化床反应器内,溶液聚合反应和悬浮聚合反应,尤其是在回路反应器和搅拌釜式反应器内。气相聚合反应也可以在凝相或超凝相中进行,其中部分循环气体被冷却到低于露点以下和以两相混合物再循环到反应器内。也可以使用多区域反应器,其中两个聚合反应区彼此相连,聚合物交替地多次通过这两个区域。这两个区域也可以具有不同的聚合反应条件。例如,在W0 97/04015中描述了该反应器。如果需要,也可以将不同的或相同的聚合反应方法串联起来,以形成阶式聚合反应,如在Hostalen方法中。也可以使用两个或多个相同或不同工艺的平行反应器排布。而且,也可以在聚合反应中使用摩尔质量调节剂如氢,或惯用添加剂如抗静电剂。

[0255] 本发明的乙烯共聚物也可以是聚合物混合物的一种成分。因此,例如,可以将两个或三个根据本发明的不同的,例如,可以在其密度和/或其摩尔质量分布和/或其短链支化分布方面不同的乙烯共聚物相互混合起来。它们也可以利用阶式聚合反应进行生产。

[0256] 其它有用的聚合物混合物包括

[0257] (E) 1到99%重量的一种或多种根据本发明的乙烯共聚物和

[0258] (F) 1到99%重量的不同于(E)的聚合物,其中重量百分比是以聚合物混合物的总质量为基础的。

[0259] 尤其合适的聚合物混合物包括

[0260] (E) 1到99%重量,尤其是30到95%重量和尤其优选50到85%重量的根据本发明的乙烯共聚物之一,和

[0261] (F) 1到99%重量,尤其是5到70%重量和尤其优选15到50%重量的不同于(E)的聚烯烃,其中重量百分比是以聚合物混合物的总质量为基础的。

[0262] 在混合物中的其它聚合物组分(F)的类型取决于混合物的预定的用途。例如,该

混合物可以通过与一种或多种附加的 LLDPE 或 HDPE 或 LDPE 或 PP 或聚酰胺或聚酯的共混得到。另一方面,该聚合物混合物可以使用单环戊二烯络合物和一种或多种在烯烃的聚合反应中同样是活性的催化剂体系由同步聚合反应生产。尤其,用于生产聚合物共混物或用于同步聚合反应的合适的催化剂是经典的以钛为基础的齐格勒-纳塔催化剂、以氧化铬为基础的经典的菲利普催化剂、金属茂,尤其是含一个、两个或三个环戊二烯基、茛基和 / 或芴基体系的元素周期表中第 3 到 6 族的金属的络合物,即受限的 (constrained) 几何学络合物 (例如,见 EP-A 0 416 815 或 EP-A 0 420 436)、镍和钯双亚胺体系 (对其制备可见 WO 9803559 A1) 或铁和钴的吡啶双亚胺化合物 (对其制备可见 WO 9827124 A1)。但是,在由根据本发明的各种聚合物组成的混合物的情形下,也可以使用另一种铬络合物 A)。其它聚合反应催化剂同样可以承载到同一个载体或不同的载体上。

[0263] 本发明的乙烯共聚物也可以与其它烯烃聚合物,尤其是乙烯均聚物和共聚物形成具有宽的或双峰摩尔质量分布的混合物。这些混合物可以通过上述适宜用于烯烃聚合反应的其它催化剂的同时存在或通过分别制备的聚合物或共聚物的随后的共混得到。

[0264] 包括根据本发明的烯烃共聚物的共混物也可以进一步包括两种或三种其它烯烃聚合物或共聚物。例如,这些可以是 LDPE (例如,在 DE-A1-19745047 中描述了其共混物) 或聚乙烯均聚物 (例如,在 EP -B-100843 中描述了其共混物)、LLDPE (例如,如在 EP-B-728160 或 WO-A-90/03414 中所述)、LLDPE/LDPE (WO 95/27005 或 EP-B1-662989)。根据本发明的共聚物的比例是至少 40-99% 重量,优选 50-90% 重量,以聚合物混合物的总质量为基础。

[0265] 乙烯共聚物、聚合物混合物和共混物可以进一步包括公知的助剂和 / 或添加剂如加工稳定剂、光和热稳定剂,惯用添加剂如润滑剂、抗氧化剂、防结块剂和抗静电剂,如果需要,以及着色剂。这些添加剂的种类和用量对于本领域熟练的技术人员是公知的。

[0266] 而且,已经发现以少量氟弹性体或热塑性聚酯进行的混合可以进一步提高本发明的聚合物的加工性能。该氟弹性体公知为,如加工助剂,并市售可得,如商品名为 Viton<sup>®</sup> 和 Dynamar<sup>®</sup> (例如,见 US-A-3125547)。优选其以 10 到 1000ppm,尤其优选以 20 到 200ppm 的量加入,其是以根据本发明的聚合物混合物的总质量为基础的。

[0267] 本发明的聚合物也可以随后通过接枝、交联、氢化、官能化或本领域熟练的技术人员公知的其它改性反应进行改良。

[0268] 由混合进行的聚合物共混物的生产可以通过所有已知的方法实施。例如,它可以通过将粉末组分加料到造粒设备中,如双螺杆捏和机 (ZSK)、Farrel 捏和机或 Kobe 捏和机中完成。也可以直接在薄膜生产设备上加工粒化的混合物。

[0269] 本发明的聚合物和聚合物混合物是非常有用的,例如,用于在吹塑薄膜和浇注薄膜设备上以高产量生产薄膜。由该聚合物混合物生产的薄膜呈现出非常好的机械性能、高抗冲击性和高的撕裂强度以及优良的光学性能,尤其是透明性和光泽。它们特别地可用于包装部门,例如用作热熔接薄膜,和用于标签和包装袋及用于食品部门。而且,该薄膜仅呈现出轻微的结块倾向,因此其可以在不添加润滑剂和防结块剂或仅加入少量的这些化合物的条件下通过机器。

[0270] 由于其优良的机械性能,本发明的乙烯共聚物同样适用于生产纤维和模制品,尤其是管和可交联的管。它们同样适用于吹塑、旋转模塑或注射成型。它们也可以在聚丙烯

中,尤其在具有高冲击韧性的聚丙烯配混物中用作配合组分、粘合剂和用作橡胶组分。

[0271] 下列实施例可以说明本发明。

[0272] 实施例

[0273] 将 NMR 样品置于惰性气体条件下,如果合适,将其熔化 (melted in)。将溶剂信号用作  $^1\text{H}$ - 和  $^{13}\text{C}$ -NMR 图谱中的内标,然后将化学位移转变成有关四甲基硅烷的化学位移。

[0274] 密度 [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] 依据 ISO 1183 测定。

[0275] 摩尔质量分布和由此得到的平均  $M_n$ 、 $M_w$  和  $M_w/M_n$  的测定是由高温凝胶渗透色谱法,使用以 DIN 55672 为基础的方法,在下列条件下进行的:溶剂:1,2,4-三氯苯;流速:1ml/min;温度:140°C;使用 PE 标准样校准。

[0276] TREF 分析是在下列条件下进行的:溶剂:1,2,4-三氯苯;流速:1ml/min;加热速率:1°C/min;聚合物的用量:5-10mg;载体:硅藻土。

[0277] 如 WO-A-93/03093 中所述测定 CDBI。

[0278] Crystaf  $\text{\textcircled{R}}$  测量是在来自 Polymer Char, P. O. Box 176, E-46980 Paterna, 西班牙的仪器上,使用 1,2-二氯苯作为溶剂进行的,并使用相关软件处理数据。图 1 中描述了 Crystaf  $\text{\textcircled{R}}$  温度-时间曲线。微分 Crystaf  $\text{\textcircled{R}}$  曲线表明短链支化分布特征。为了将得到的 Crystaf  $\text{\textcircled{R}}$  曲线转化成  $\text{CH}_3$  基团/1000 个碳原子,使用在图 2 中示意出来的曲线,其取决于采用的共单体的类型。在此曲线中,重量平均温度  $T_w$  规定为所有重量比例  $m_i$  乘以温度  $T_i$  的和,再除以所有重量比例  $m_i$  的和:

[0279]  $T_w = \sum (m_i \cdot T_i) / \sum m_i$

[0280] 因此可以依据下列方程式简单地计算出短链支化度 ( $\text{CH}_3/1000\text{C}$ ): ( $\text{CH}_3/1000\text{C}$ ) =  $a \cdot T_w + b$  (见图 2),

[0281] 其中缩略语如下:

[0282] 重量平均温度  $T_w$ : (°C)

[0283] 斜率  $a$ :  $-0.582 (\text{CH}_3/1000\text{C}) / (^\circ\text{C})$

[0284] 截距  $b$ :  $60.46 (\text{CH}_3/1000\text{C})$

[0285] 乙烯基和亚乙烯基含量由  $^1\text{H}$ -NMR 测定。

[0286] 长链支化率  $\lambda$  由光散射法测定,如在 ACS 系列 521, 1993, Chromatography of polymers, 编者: Theodore Provder; Simon Pang 和 Alfred Rudin, Size-Exclusion Chromatographic Assessment of long-chain Branch Frequency in Polyethylenes, 第 254-269 页中所述。

[0287] 在下表中使用的缩略语:

[0288] Cat. 催化剂

[0289] t(poly) 聚合反应持续时间

[0290] 聚合物 生成的聚合物的量

[0291]  $M_w$  重均摩尔质量

[0292]  $M_n$  数均摩尔质量

[0293] 密度 聚合物密度

[0294] 产率 以 g 聚合物 / mmol 使用的催化剂 (铬络合物) /

小时表示的催化剂的产率

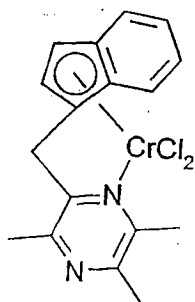
## [0295] 实施例 1

## [0296] 1. 1-[2-(1H-茛-3-基)甲基]-3,5,6-三甲基吡嗪的制备

[0297] 将 13.6ml (0.1mol) 的 2,3,5,6-四甲基吡嗪在 50ml 四氢呋喃中的混合物冷却到  $-20^{\circ}\text{C}$ , 随后边搅拌边加入 62.5ml 正丁基锂 (己烷中 1.6M, 0.1mol)。使该混合物边搅拌边升温至室温。再搅拌 1 小时后, 将此溶液冷却到  $-60^{\circ}\text{C}$ , 边搅拌边在 15 分钟内加入 15g (0.11mol) 2,3-二氢-1-茛酮在 20ml 四氢呋喃中的溶液。边搅拌边将此混合物升温至室温并再搅拌 12 小时。然后用 250ml 稀氢氯酸使该混合物水解并静置。24 小时后, 过滤出沉淀出来的 2-[(2,3-二氢-1H-茛-1-亚基甲基)-3,5,6-三甲基吡嗪盐酸盐 (副产物)。从液相中分离出有机相, 并用乙酸乙酯萃取水相两遍。然后用氨水溶液中和该水相并每次用 60ml 二氯甲烷萃取三次。将有机相结合起来, 用硫酸镁干燥, 过滤出硫酸镁并蒸馏出溶剂。生成了 17.3g 2-(1H-茛-3-基甲基)吡啶和 2-[(E)-2,3-二氢-1H-茛-1-亚基甲基]-3,5,6-三甲基吡嗪 (55% 收率), 和比率为 10 : 3 (NMR) 的未反应的四甲基吡嗪。该混合物直接用于下一步。NMR<sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>): 7.54(d, 1H); 7.48(d, 1H); 7.35(t, 1H); 7.25(t, 9H); 5.92(br. s., 1H); 4.07(br. s., 2H); 3.54(br. s., 2H); 2.56(s, 3H); 2.54(s, 3H); 2.52(s, 3H)。

## [0298] 1. 2. 二氯化(1-(2-(3,5,6-三甲基吡嗪)甲基)茛基)铬的制备

## [0299]



[0300] 将 7.25g 上述混合物在 80ml 四氢呋喃中的溶液冷却到  $-100^{\circ}\text{C}$ 。边搅拌, 边缓慢滴加入在己烷中的 16ml 的 15% 强度的正丁基锂溶液 (0.0256mol)。加入完成后, 将反应混合物在  $-100^{\circ}\text{C}$  下再搅拌一小时。随后使该混合物升温至室温。再搅拌 2 小时后, 将此溶液冷却到  $-60^{\circ}\text{C}$ , 边搅拌边加入 10.2g (0.0272mol) 三氯化铬三(四氢呋喃)。使该混合物缓慢升温至室温, 随后在室温下再搅拌 10 小时。过滤出沉淀出来的固体, 用二乙醚洗涤两次并在减压下干燥。生成了 5.2g 绿色粉末, 其中 4.2g 是由  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-Et}_2\text{O}$  混合物中再结晶出来的。得到了 3.1g 二氯化(1-(2-(3,5,6-三甲基吡嗪)甲基)茛基)铬 (43%)。

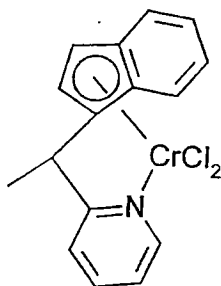
## [0301] 实施例 2

## [0302] 2. 1. [2-(1H-茛-3-基)-1-甲基乙基]吡啶的制备

[0303] 将 7.25g (0.046mol) 2-溴吡啶在 20ml 二乙醚中的溶液冷却到  $-60^{\circ}\text{C}$ , 随后边搅拌加入 28.7ml 正丁基锂 (己烷中 1.6M, 0.046mol) 和 70ml 二乙醚的混合物。将该混合物再搅拌 15 分钟, 然后加入溶解在 10ml 醚中的 7.16g (0.046mol) 的 1-(1-甲基亚乙基)-1-茛溶液。使该混合物升温至室温, 并用 100ml 稀氢氯酸水解。分离出有机相, 用二乙醚萃取水相一次, 之后, 用氨水溶液中和该水相, 并将该水相每次用 50ml 氯仿萃取三次。将有机相合起来, 用硫酸镁干燥, 过滤出硫酸镁并蒸馏出溶剂。得到了 0.54g (5%) [2-(1H-茛-3-基)-1-甲基乙基]吡啶。

## [0304] 2. 2. 二氯化(3-(2-吡啶基-1-甲基乙基)茛基)铬的制备

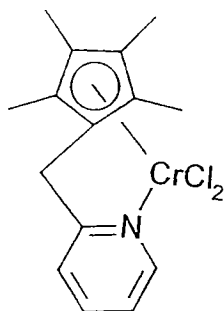
[0305]



[0306] 将 0.54g (0.0023mol) [2-(1H-茚-3-基)-1-甲基乙基]吡啶在 20ml 四氢呋喃中的溶液冷却到  $-100^{\circ}\text{C}$ 。缓慢滴加入在己烷中的 1.72ml 的 15% 强度的正丁基锂溶液 (0.0027mol)。加入完成后,将此反应混合物在  $-100^{\circ}\text{C}$  下再搅拌 30 分钟。随后使该混合物升温至室温。再搅拌 1 小时后,将此溶液冷却到  $-60^{\circ}\text{C}$ ,边搅拌边加入 1.1g (0.0029mol) 三氯化铬三(四氢呋喃)。使该混合物缓慢升温至室温,随后在室温下再搅拌 10 小时。然后将该反应混合物回流 20 分钟并随后冷却至室温。过滤出沉淀出来的固体,用二乙醚洗涤并在减压条件下干燥。生成了 0.3g 二氯化(3-(2-吡啶基-1-甲基乙基)茚基)铬 (37%)。

[0307] 比较例 1

[0308]



[0309] 如 WO 01/92346 中所述制备二氯化 5-[(2-吡啶基)甲基]-1,2,3,4-四甲基环戊二烯基铬。

[0310] 聚合反应

[0311] 在带有接触温度计、带聚四氟乙烯叶片的搅拌器、加热罩和气体入口管的 11 四颈烧瓶中,在  $40^{\circ}\text{C}$ 、氩气条件下实施该聚合反应。将合适用量的 MAO (在甲苯中的 10% 强度溶液,  $\text{Cr} : \text{Al} = 1 : 500$ ) 加入到在 250ml 甲苯中的表 1 中给定用量的各自络合物的溶液中,用水浴将该混合物加热到  $40^{\circ}\text{C}$ 。

[0312] 就在乙烯引入前,将 3ml 己烯置于烧瓶中,随后使约 20-40l/h 的乙烯在大气压下通过初始进料。将剩余的己烯量 (7ml) 通过滴液漏斗经 15 分钟加入。在恒定的乙烯流速下,经表 1 中给定的时间后,通过加入甲醇 HCl 溶液 (在 50ml 甲醇中的 15ml 浓氢氯酸) 停止聚合反应。随后加入 250ml 甲醇,过滤出生成的白色聚合物,用甲醇洗涤并在  $70^{\circ}\text{C}$  下干燥。

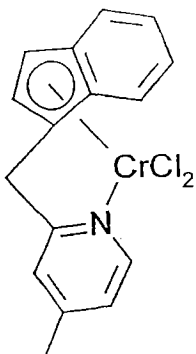
[0313] 表 1 :聚合反应结果

[0314]

来自实施 例的催化剂	催化剂的用 量 [mg]	t(poly ) [min]	聚合物 [g]	产 率 [ g / mm olCrh]	$M_w$ [g/mol]	$M_w/M_n$	密 度 [g/cm <sup>3</sup> ]	CDBI	短链支化 分布
1	7.4	25	3.8	459	106743	2.94	0.934	< 50%	双峰
2	9.8	20	11.5	1260	252011	6.24	n. d.	< 50%	双峰
C1	7.7	20	12.8	1692	28067	4.61	0.94	> 50%	单峰

[0315] 实施例 3

[0316]



[0317] 由类似于实施例 1 的方法,制备二氯化(3-(2-(4-甲基吡啶基)甲基)茛基)铬,但是使用相应用量的 2,4-二甲基吡啶代替四甲基吡啶。

[0318] 该聚合反应在如上所述高于 40°C、氩气条件下,使用己烯作为共单体和 60 分钟的聚合反应时间进行制备。络合物 (Cr : MAO = 1 : 500) 的活性是 1730g/mmo l 的 Cr h。共聚物的  $M_w$  是 283 910g/mol,  $M_w/M_n$  是 2.57。共聚物具有小于 50% 的 CDBI 和双峰短链支化分布(微分 **Crystaf®** 曲线)。在微分 **Crystaf®** 曲线中 **Crystaf®** 峰的最大值是在 12°C 和 33°C。乙烯基含量是 0.19 个乙烯基 /1000 个碳原子。亚乙烯基含量是 0.52 个亚乙烯基 /1000 个碳原子。长链支化率  $\lambda$  小于 0.11cb/1000 个碳原子。

[0319] 附图简述:

[0320] 图 1 是 CRYSTAF 的温度 - 时间曲线 ;和

[0321] 图 2 是 Chrystaf :重量平均温度和侧链支化的关系。

图1

CRYSTAF的温度-时间曲线

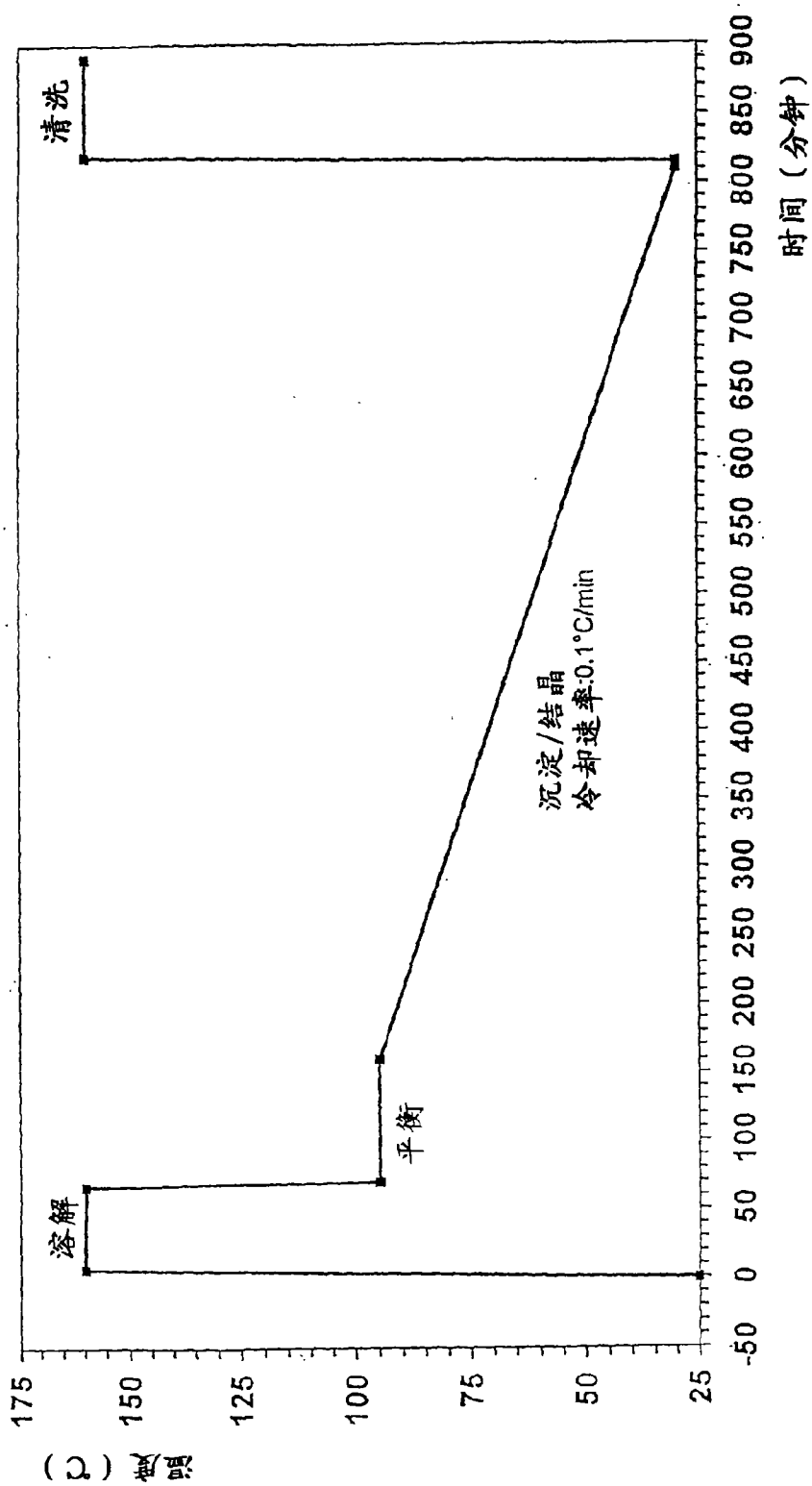


图 2

Chrystaf: 重量平均温度和侧链变化的关系

