

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07F 17/00

C07C 13/465 C07F 7/08

C08F 10/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99803373.1

[43] 公开日 2001 年 4 月 18 日

[11] 公开号 CN 1291986A

[22] 申请日 1999.11.10 [21] 申请号 99803373.1

[30] 优先权

[32] 1998.11.18 [33] EP [31] 98203905.9

[86] 国际申请 PCT/EP99/08647 1999.11.10

[87] 国际公布 WO00/29416 德 2000.5.25

[85] 进入国家阶段日期 2000.8.28

[71] 申请人 蒙特尔技术有限公司

地址 荷兰胡夫多普

[72] 发明人 L·雷斯科尼

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

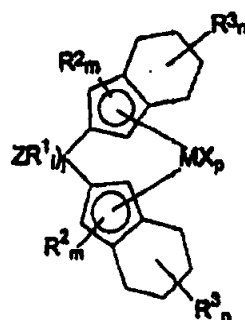
代理人 卢新华 王其灏

权利要求书 3 页 说明书 24 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 双(四氢茚基)金属茂作为烯烃聚合催化剂

[57] 摘要

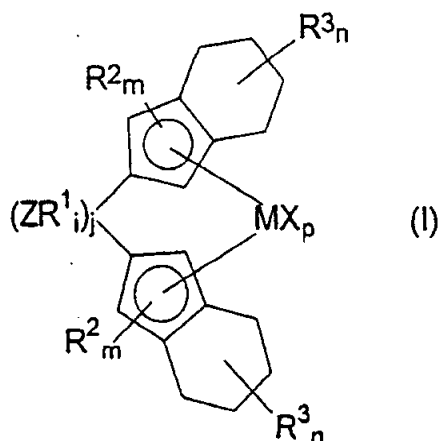
新一类化学式(I)的桥接双(四氢茚基)金属茂,其中 M 是 Zr 或 Hf; X 是单价阴离子 σ 配位基; $(ZR^1)_i$ 是在两个四氢茚基之间桥接的两价基团, R^2 和 R^3 是卤素、烷基、环烷基、芳基、烷芳基和芳烷基; p 是 0~3; i 是 1 或 2; j 是 0~4; m 是 0~2; n 是 0~8。此外叙述了包含它们及相应配位体的用于烯烃聚合的催化剂系统。



(I)

权 利 要 求 书

1. 一种化学式 (I) 的桥接双 (四氢-茚基) 金属茂:



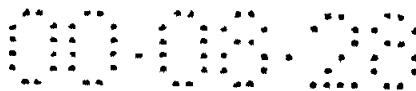
5 其中:

M 是属于元素周期表 3、4、5、6 族, 或铜系、铜系的一种过渡金属;

取代基 X, 可互相相同或不同, 是选自氢、卤素、-R、-OR、-OSO₂CF₃、-OCOR、-SR、-NR₂ 和 -PR₂ 基团的单价阴离子 σ 配位基, 其中取代基 R 是直链的或支链的、饱和的或不饱和的 C₁-C₂₀ 的烷基、C₃-C₂₀ 的环烷基、C₆-C₂₀ 的芳基、C₇-C₂₀ 的烷芳基和 C₇-C₂₀ 的芳烷基, 可任选包含属于元素周期表 13-17 族的一个或多个原子, 且两个 R 取代基可以形成 5-7 元环;

(ZR¹)_i 是在两个四氢茚基之间桥接的两价基团, Z 选自 C、Si、Ge、N 和 P; 取代基 R¹, 可互相相同或不同, 选自氢、直链的或支链的、饱和的或不饱和的 C₁-C₂₀ 的烷基、C₃-C₂₀ 的环烷基、C₆-C₂₀ 的芳基、C₇-C₂₀ 的烷芳基和 C₇-C₂₀ 的芳烷基, 可任选包含属于元素周期表 13-17 族的一个或多个原子;

取代基 R² 和 R³, 可互相相同或不同, 选自卤素、直链的或支链的、饱和的或不饱和的 C₁-C₂₀ 的烷基、C₃-C₂₀ 的环烷基、C₆-C₂₀ 的芳基、C₇-C₂₀ 的烷芳基和 C₇-C₂₀ 芳烷基, 可任选包含属于元素周期表 13-17 族的一个或多个原子, -OR、-SR、-NR₂、N-吡咯基、N-吡啶基、-PR₂、-BR₂ 和 -SiR₃ 基团, 其中取代基 R 与上述含义相同; 或两个相邻的 R³ 取代基形成一个有 4~8 个碳原子的环;



p 是 0~3 的一个整数, 等于金属 M 的氧化态减去 2;

i 是 1 或 2; j 是 0~4 的一个整数; m 是 0~2 的一个整数; n 是 0~8 的一个整数。

2. 根据权利要求 1 的桥接双(四氢-茚基)金属茂, 其中所说金
5 属 M 是 Zr 或 Hf.

3. 根据权利要求 1 或 2 的桥接双(四氢-茚基)金属茂, 其中所说取代基 X 是 Cl、Br 或甲基。

4. 根据权利要求 1~3 之任一项的桥接双(四氢-茚基)金属茂, 其中 $(ZR^1_i)_j$ 选自 CR^1_2 、 SiR^1_2 、 GeR^1_2 、 NR^1 、 PR^1 和 $(CR^1_2)_2$, R^1 具有权利要求 1 所述的含义。

5. 根据权利要求 4 的桥接双(四氢-茚基)金属茂, 其中 $(ZR^1_i)_j$ 选自 $Si(CH_3)_2$ 、 $SiPh_2$ 、 CH_2 、 $(CH_2)_2$ 和 $C(CH_3)_2$.

6. 根据权利要求 1~5 之任一项的桥接双(四氢-茚基)金属茂, 其中 R^2 选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、苯基、苄基和三甲基-甲硅烷基; R^3 选自卤素、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、苯基和苄基。

7. 一种用于烯烃聚合的催化剂，它包括通过 (A) 和 (B) 接触得到的产物：

(A) 一个或多个在权利要求 1~6 之任一项中所述的桥接双(四
20 氢茚基)金属茂; 和

(B) 一种合适的活化助催化剂。

8. 根据权利要求 7 的催化剂, 其中所说活化助催化剂是一种铝氧烷和/或一种能够生成烷基金属茂阳离子的化合物。

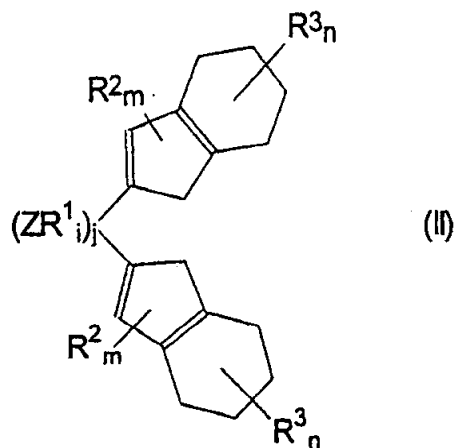
9. 一种烯烃聚合的方法, 该方法包括在权利要求 7 或 8 所述的催
25 化剂参与下, 一种或多种烯烃单体的聚合反应。

10. 根据权利要求 9 的方法, 其中所说烯烃单体选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯及其混合物。

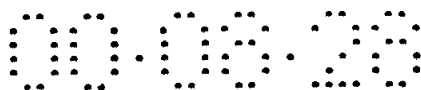
11. 根据权利要求 10 的方法, 用于生产以亚乙烯基端基为终端的无规丙烯低聚物。

30 12. 根据权利要求 10 的方法, 用于生产 1, 2-亚乙基线性 α 烯
炔, 该烯炔具有的 Pn 的范围为 50~500, 其中大于 95%的不饱和度为
端乙烯基不饱和度。

13. 一种化学式 (II) 的配位体:



或它的一种双键异构体，其中环戊二烯基环上的双键可以在任何允许
 5 的位置，Z、R¹、R²、R³、i、j、m 和 n 具有权利要求 1 所说的含义，
 附带条件是当 m 为 0 时，n 不为 0。



说明书

双(四氢茚基)金属茂作为烯烃聚合催化剂

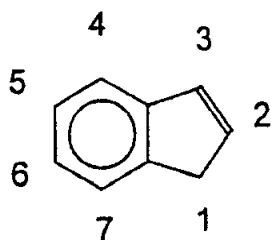
发明领域

- 5 本发明涉及新型桥接双(四氢茚基)金属茂、相应的配位体和包含它们的烯烃聚合催化剂。

现有技术内容

- 10 本技术领域已很好了解立体刚性手性金属茂化合物，该化合物具有缩合成 C_5 - C_7 环的两个桥接的环戊二烯基，主要用作烯烃聚合过程中起催化作用的组分。特别是具有两个桥接的茚基或 4,5,6,7-四氢茚基金属茂化合物广泛地用于制备立体有规的聚烯烃。

按照 IUPAC 命名法，目前使用中涉及的茚基上取代基编号如下：



- 15 在本技术领域所了解的桥接茚基或四氢茚基金属茂化合物中，茚基被两价基团连接在一起，且一般是连接到所说茚基 1 位，因此，普通茚基金属茂是 1-茚基化合物。

- 20 例如，在申请号为 EP 0 485 823 的欧洲专利中叙述了一类桥接双(1-茚基)金属茂，其中该茚基在 2 位上有一个不是氢的取代基，并在 1 位上通过包含一个或更多碳原子(如 1, 2-亚乙基或异亚丙烯基)、或包含杂原子(如二甲基-甲硅烷基或二苯基-甲硅烷基)的桥桥接。

- 25 申请号为 EP 0 485 821 的欧洲专利叙述了一类桥接双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)金属茂，在 2 位上带有取代基并在 1 位上通过 1, 2-亚乙基、异亚丙烯基、二甲基-甲硅烷基或二苯基-甲硅烷基桥接。

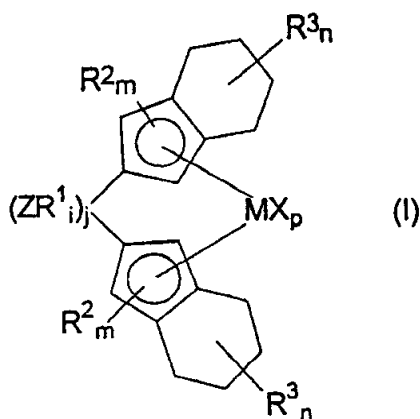
申请号为 EP 0 372 414 的欧洲专利叙述了很宽的一类桥接或非桥接金属茂，在作为例子的很多金属茂中，叙述了两种特殊的双茚基

金属茂化合物，其中使茚基桥接的 1, 2-亚乙基连接一个茚基的 1 位和另一个茚基的 2 位（所说申请的第 5 页化学式 II-1 和 II-2）。没有提及四氢茚基的衍生物。

申请号为 WO 94/11406 的世界专利叙述了一类很宽的化学式为
 5 $R'Ind-M-(Cp)Q_k$ 金属茂，其中 Ind 是一个茚基；R'是不是氢的取代基，连在所说茚基的 2 位上；Cp 是环戊二烯基；M 是属于元素周期表 3, 4, 5 或 6 族的过渡金属；且 Q 是金属 M 的 σ 配位基，k 是与金属化合价关联的整数。在所述通式设想的过多的大量实施方案中，R'可在上述化学式的茚基 2 位和 Cp 基之间形成一个桥。甚至在这个文献中也没有涉
 10 及四氢茚基的衍生物。此外，在操作实施例中测试出双茚基锆茂在乙烯（共）聚合中活性很差，导致产物分子量不能令人满意。

发明概述

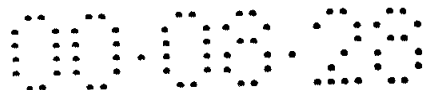
申请人目前意外地发现了一类新的金属茂，作为烯烃聚合的催化剂组分特别有活性；所说金属茂的特征是存在两个 4, 5, 6, 7-四氢茚基，它们通过一个两价的桥基在 2 位相连接。因此，本发明的目的是一种化学式 (I) 的桥接双（四氢茚基）金属茂。



其中：

20 M 是属于元素周期表 3、4、5、6 族，或铜系或铜系的过渡金属（新的 IUPAC 表示法）；

取代基 X，可互相相同或不同，是单价阴离子 σ 配位基，选自氢、卤素、-R、-OR、-OSO₂CF₃、-OCOR、-SR、-NR₂ 和 -PR₂ 基团，其中 R 取



代基是直链的或支链的、饱和的或不饱和的 C_1-C_{20} 的烷基、 C_3-C_{20} 的环烷基、 C_6-C_{20} 的芳基、 C_7-C_{20} 的烷芳基和 C_7-C_{20} 芳烷基，可任选包含一个或多个属于元素周期表 13-17 族（新的 IUPAC 表示法）的原子如 B、N、P、Al、Si、Ge、O、S 和 F 原子，且两个 R 取代基可以形成 5-7 元环，优选 X 是相同的基团；

$(ZR^1)_j$ 是在两个四氢茚基之间桥接的两价基团，Z 选自 C、Si、Ge、N、P；取代基 R^1 ，可互相相同或不同，选自氢、直链的或支链的、饱和的或不饱和的 C_1-C_{20} 的烷基、 C_3-C_{20} 的环烷基、 C_6-C_{20} 的芳基、 C_7-C_{20} 的烷芳基和 C_7-C_{20} 芳烷基，可任选包含一个或多个属于元素周期表 13-17 族（新的 IUPAC 表示法）的原子如 B、N、P、Al、Si、Ge、O、S 和 F 原子；

取代基 R^2 和 R^3 ，可互相相同或不同，选自卤素、直链的或支链的、饱和的或不饱和的 C_1-C_{20} 的烷基、 C_3-C_{20} 的环烷基、 C_6-C_{20} 的芳基、 C_7-C_{20} 的烷芳基和 C_7-C_{20} 芳烷基，可任选包含一个或多个属于元素周期表 13-17 族（新的 IUPAC 表示法）的原子如 B、N、P、Al、Si、Ge、O、S 和 F 原子，-OR、-SR、-NR₂、N-吡咯基、N-吡啶基、-PR₂、-BR₂ 和 -SiR₃ 基团，其中取代基 R 与上述含义相同；或两个相邻的 R^3 取代基可以形成一个有 4~8 个碳原子的环；

p 是 0~3 的整数，等于金属 M 的氧化态减去 2；i 是 1 或 2；j 是 1~4 的整数；m 是 0~2 的整数；n 是 0~8 的整数。

本发明的另一个目的是烯烃聚合的催化剂，它包括通过 (A) 和 (B) 接触得到的产物：

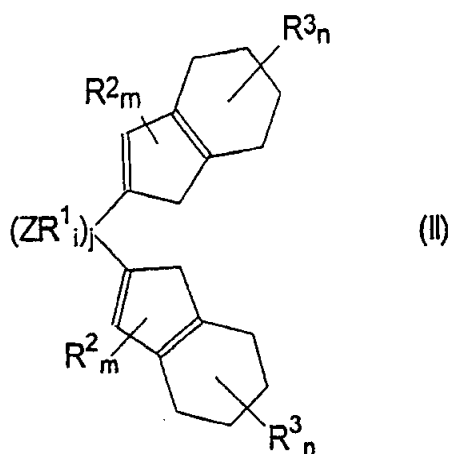
(A) 一个或多个如上所述化学式 (I) 的桥接双（四氢茚基）金属茂；和

(B) 一种合适的活化助催化剂。

此外，本发明提供了一种烯烃聚合的方法，包括在上述催化剂参与下一种或多种烯类单体的聚合反应。

本发明的又一个目的是化学式 (II) 的一种配位体或其双键异构体，

其中环戊二烯环上的双键可在任何允许的位置，Z、 R^1 、 R^2 、 R^3 、i、j、m 和 n 与上述含义相同，但附带条件是当 m 为 0 时，n 不为 0。



发明详述

图 1 叙述了实施例 11 (A)、比较例 4 (B) 和实施例 12 (C) 中聚合物的凝胶渗透色谱分析所得到的曲线。所说的分析是用 WATERS 150 型仪器，在 135℃ 三氯苯中完成的。

在下面的详述中将更好地叙述本发明化学式 (I) 的桥接双 (四氢茚基) 金属茂，及包含它们和化学式 (II) 配位体的烯烃聚合催化剂。

如上面所说，本发明的一个目的是一种化学式 (I) 的桥接双 (四氢茚基) 金属茂，其中金属 M 优选属于元素周期表第 4 族的元素，更优选是 Zr 或 Hf。

取代基 X 是优选 Cl、Br 或甲基，并优选相同的基团。

二价桥 $(ZR^1)_j$ 优选选自 CR^1_2 、 SiR^1_2 、 GeR^1_2 、 NR^1 、 PR^1 和 $(CR^1_2)_2$ ，其中 R^1 具有上述的含义。所说二价桥更优选 $Si(CH_2)_2$ 、 $SiPh_2$ 、 CH_2 、 $(CH_2)_2$ 或 $C(CH_3)_2$ ，甚至更优选 CH_2 。

变量 i 是 1 或 2，特别当 Z 是 N 或 P 的时候是 1，当 Z 是 C、Si 或 Ge 时是 2；j 是 1~4，当 $j > 1$ 时，Z 原子可互相相同或不同，如在 $-CH_2-Si(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-O-$ 和 $-CH_2S-$ 这样的两价桥中。

R^2 优选选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、苯基、苄基和三甲基-甲硅烷基。优选 R^2 的选择也取决于最终聚合物的性质，从下面的说明看这是显然的。

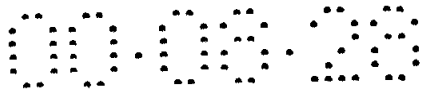
R^3 优选自卤素、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、

苯基和苄基。

变量 m 是 0~2; 变量 n 是 0~8.

根据本发明, 对应于化学式 (I) 的桥接双(四氢茚基)金属茂的非限制性实例是:

- 5 外消旋- 和内消旋-亚甲基-双(1-甲基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基)二氯化锆,
 外消旋- 和内消旋-亚甲基-双(1-乙基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基)二氯化锆,
 外消旋-亚甲基-双(1-叔丁基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基)二氯化
- 10 锆,
 外消旋- 和内消旋-亚甲基-双(1-三甲基甲硅烷基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基)二氯化锆,
 外消旋- 和内消旋-亚甲基-双(1-苯基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基)二氯化锆,
- 15 外消旋- 和内消旋-异亚丙烯基-双(1-甲基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基)二氯化锆,
 外消旋- 和内消旋-异亚丙烯基-双(1-乙基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基)二氯化锆
 外消旋-异亚丙烯基-双(1-叔丁基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基)二
- 20 氯化锆,
 外消旋- 和内消旋-异亚丙烯基-双(1-三甲基甲硅烷基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基)二氯化锆,
 外消旋- 和内消旋-异亚丙烯基-双(1-苯基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基)二氯化锆,
- 25 外消旋- 和内消旋-二甲基甲硅烷基-双(1-甲基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基)二氯化锆,
 外消旋- 和内消旋-二甲基甲硅烷基-双(1-乙基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基)二氯化锆,
 外消旋-二甲基甲硅烷基-双(1-叔丁基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基)
- 30 二氯化锆,
 外消旋- 和内消旋-二甲基甲硅烷基-双(1-三甲基甲硅烷基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基)二氯化锆,



外消旋- 和内消旋-二甲基甲硅烷基-双 (1-苯基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基) 二氯化锆,

外消旋- 和内消旋-1, 2- 亚乙基-双 (1-甲基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基) 二氯化锆,

5 外消旋- 和内消旋-1, 2- 亚乙基-双 (1-乙基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基) 二氯化锆,

外消旋-1, 2- 亚乙基-双 (1-叔丁基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基) 二氯化锆,

10 外消旋- 和内消旋-1, 2- 亚乙基-双 (1-三甲基甲硅烷基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基) 二氯化锆,

外消旋- 和内消旋-1, 2- 亚乙基-双 (1-苯基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基) 二氯化锆,

亚甲基-双 (1, 3-二甲基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基) 二氯化锆,

亚甲基-双 (4, 7-二甲基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基) 二氯化锆,

15 外消旋- 和内消旋-亚甲基-双 (4-苯基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基) 二氯化锆,

外消旋- 和内消旋-亚甲基-双 (4-叔丁基-7-甲基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基) 二氯化锆,

及相应的锆二甲基金属茂。

20 化学式 (I) 的桥接双 (四氢茚基) 金属茂可通过相应化学式 (II) 的配位体首先与一种能够在环戊二烯环上形成不定域阴离子的化合物反应, 然后与一种化学式为 MX_{p+2} , 其中 M, X 和 p 的定义同上, 的化合物反应, 按本技术领域一般的操作程序来制备的。

25 当化学式 (I) 的金属茂中一个或多个 X 基团不同于卤素时, 有必要用一个或多个不同于卤素的取代基 X 去取代如上所得的金属茂卤化物中一个或多个卤素 Z。该取代反应可按标准操作程序来完成, 例如当取代基 X 是烷基时, 用金属茂卤化物与烷基镁卤化物 (格氏试剂) 或与烷基锂化合物反应。

30 根据另一个实施方案, 当化学式 (I) 中 X 基团具有上述-R 的含义时, 本发明亚甲基桥接的金属茂可通过化学式为 (II) 的配位体, 在一种至少 (p+2) 摩尔当量的适合的烷化剂参与下, 直接与至少一摩尔当量的化学式 MX_S 的一种化合物反应来得到, 其中, R, M 和 X 具有

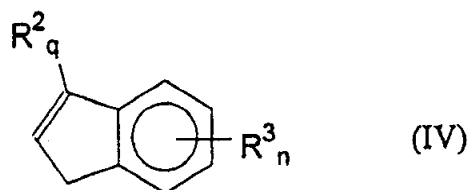
上述的含义，且 s 是一个与金属 M 的氧化态相应的 3~6 的整数。所说烷化剂，如同在以相同申请人名义的 WO 99/36427（优先欧洲申请号 98200077.0）中所述，可以是一种碱金属或碱土金属如 LiR 或 MgR_2 ，或一种格氏试剂如 $RMgCl$ 或 $RMgBr$ 。

- 5 根据一个优选的实施方案，化学式（I）的桥接双（四氢茚基）金属茂可通过氢化相应的双茚基金属茂来制备。双茚基金属茂氢化为相应的四氢茚基衍生物的反应，优选在有机溶剂如二氯甲烷或二甲醚中、温度 20~70℃、氢气压力 1~200 巴、周期为 15 分钟~24 小时、在氢化催化剂如铂、二氧化铂、钨或本技术领域已知的其他催化剂参与下实施的。
- 10 与下实施的。

双茚基金属茂可从相应的双茚基配位体按照本技术领域已知的操作程序来制备。

当二价桥 $(ZR^1_i)_j$ 是 $-CH_2-$ 时，相应的双茚基配位体可通过甲醛与化学式（IV）的一种茚反应来制备：

15



其中， R^2 、 R^3 的含义同上， n 是 0~4，且 q 是 0 或 1，如同在相同申请人名义的待批欧洲专利申请 98203906.7 中所述的一样。

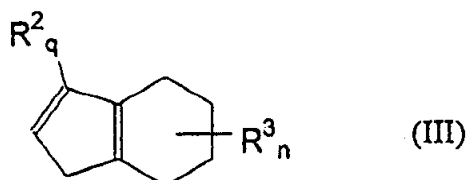
- 20 当二价桥 $(ZR^1_i)_j$ 是 $-CH_2CH_2-$ 时，相应的双茚基配位体的制备如同在相同申请人名义的 EP 0 942 011（优先欧洲申请号 98200728.8）中所述的一样。

- 25 当二价桥 $(ZR^1_i)_j$ 是 $Me_2Si<$ 时，相应的双茚基配位体按照本技术领域已知的方法（W. Mengele 等：Organometallics, 12:1931-1935, 1993），可通过 4,5,6,7-四氢茚的锂盐和二甲基二氯甲硅烷反应来制备。

本发明的另一个目的是具有上述化学式（II）的一种配位体。所说配位体可通过一种化学式（III）的茚或其双键异构体与一种适当的

碱反应生成相应的阴离子，然后将该阴离子与 $(ZR^1_i)_jX'_2$ 反应来制备，其中所述茚或其双键异构体中环戊二烯环上的双键可在任意允许的位置上，变量 R^2 、 R^3 和 n 的含义同上， q 是 0 或 1； $(ZR^1_i)_jX'_2$ 中 $(ZR^1_i)_j$ 的含义同上， X' 是卤素。

5



例如，当 $(ZR^1_i)_j$ 是 $Me_2Si<$ 时，可按照 W. Mengele 等人所述的程序制备 (Organometallics, 12:1931-1935, 1993)。

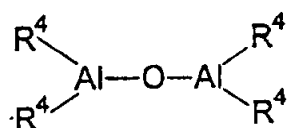
- 当化学式 (II) 的配位体中 $m \neq 0$ 时，可用 $m=0$ 的相应化学式 (II)
- 10 配位体与适量脱质子剂 $R'MgBr$ 、 $R'MgCl$ 或 $R'_k B$ 反应，然后和适量的烷化剂 R^2X' 反应，在该环戊二烯环上引入取代基 R^2 ，脱质子剂 $R'MgBr$ 、 $R'MgCl$ 或 $R'_k B$ 中 R' 的含义可同上述 R^2 ， B 是碱金属或碱土金属， k 是 1 或 2，烷化剂 R^2X' 中 R^2 的含义同上， X' 是卤素。

- 本发明的桥接双 (四氢茚基) 金属茂可以很方便地用作烯烃聚合
- 15 的催化剂组分。因此，本发明的另一个目的是一种烯烃聚合的催化剂体系，它包括通过 (A) 和 (B) 接触得到的产物：

(A) 一个或多个如上所述化学式 (I) 的桥接双 (四氢茚基) 金属茂；和

(B) 一种适当的活化助催化剂。

- 20 本发明催化剂中适宜作为组分 (B) 的活化助催化剂是包含至少一组下列类型的直链、支链或环状的铝氧烷：



- 其中，取代基 R^4 ，可互相相同或不同，是直链的或支链的、饱和
- 25 的或不饱和的 C_1-C_{20} 的烷基、 C_3-C_{20} 的环烷基、 C_6-C_{20} 的芳基、 C_7-



C_{20} 的烷芳基和 C_7-C_{20} 芳烷基, 可任选包含 Si 和 Ge 原子, 或者 R^4 是 $-O-Al(R^4)_2$ 。 R^4 优选甲基、乙基、异丁基或 2,2,4-三甲基-戊基。

适宜作本发明催化剂中活化助催化剂的铝氧烷的实例有甲基铝氧烷(MAO)、四异丁基铝氧烷(TIBAO)、四-2,2,4-三甲基-戊基铝氧烷(TIOAO)和四-2-甲基-戊基铝氧烷。也可使用不同铝氧烷的混合物。

适宜作本发明催化剂中组分(B)的活化助催化剂也可是水和一种有机金属铝化合物反应的产物, 有机金属铝化合物优选化学式为 AlR^5_3 或 $Al_2R^5_6$ 的化合物, 其中 R^5 的含义同上。特别适宜的是 EP 0 575 875 中所述化学式(II)和 WO 96/02580 中所述化学式(II)的有机金属铝化合物。此外, 适宜的助催化剂是一些在 WO 99/21899 (优先欧洲申请号 97203332.8) 和欧洲申请号 97203110.4 中叙述的化合物。化学式 AlR^4_3 或 $Al_2R^4_6$ 的有机金属铝化合物的非限制性实例有:

三(甲基)铝,	三(异丁基)铝,
三(异辛基)铝,	二(异丁基)氢化铝,
15 甲基-二(异丁基)铝,	二甲基(异丁基)铝,
三(异己基)铝,	三(苄基)铝,
三(对甲苯基)铝,	三(2,2,4-三甲基-戊基)铝,
二(2,2,4-三甲基-戊基)氢化铝,	异丁基-二(2-苄基-丙基)铝,
二异丁基-(2-苄基-丙基)铝,	异丁基-二(2,2,4-三甲基-戊基)铝,
20 二异丁基-(2,2,4-三甲基-戊基)铝,	三(2,3-二甲基-己基)铝,
三(2,3,3-三甲基-丁基)铝,	三(2,3-二甲基-丁基)铝,
三(2,3-二甲基-戊基)铝,	三(2-甲基-3-乙基-戊基)铝
三(2-乙基-3-甲基-丁基)铝	三(2-乙基-3-甲基-戊基)铝
三(2-异丙基-3-甲基-丁基)铝和	三(2,4-二甲基-庚基)铝。

25 特别优选的铝化合物有三甲基铝(TMA)、三(2,2,4-三甲基-戊基)铝(TIOA)、三异丁基铝(TIBA)、三(2,3,3-三甲基-丁基)铝和三(2,3-二甲基-丁基)铝。

也可使用不同的有机金属铝化合物和/或铝氧烷的混合物。

铝和亚甲基桥接的金属茂中金属 M 的摩尔比优选包括大约 10:1 ~ 30 大约 50000:1, 优选大约 100:1 ~ 大约 4000:1。

在本发明的催化剂体系中, 所说亚甲基桥接的金属茂和所说铝氧烷两者都可以与一种化学式 AlR^4_3 或 $Al_2R^4_6$ 的有机金属铝化合物预先反

应，化学式 AlR^4_3 或 $Al_2R^4_6$ 中 R^4 的含义同上。

此外，本发明催化剂中适宜作为组分 (B) 的活化助催化剂还可是那些可生成烷基金属茂阳离子的化合物，所说化合物优选具有化学式 Y^+Z^- ，其中， Y^+ 是能提供一个质子、与化学式 (I) 的化合物中 X 取代基进行不可逆反应的一种布朗丝台德酸，而 Z^- 是一个相容的非配位阴离子，能稳定活性催化剂种类，该活性催化剂种类由两种化合物反应所生成并充分易变而被烯烃类底物所置换。 Z^- 阴离子优选包含一个或多个硼原子，更优选阴离子 Z^- 是化学式 $BAr_4^{(-)}$ 的阴离子，其中 Ar 取代基可相互相同或不同，是芳基如苯基、五氟苯基、双(三氟甲基)苯基，特别优选是四-五氟苯基-硼酸盐。此外，化学式 BAr_3 的化合物可方便地使用。

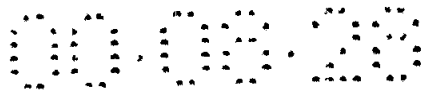
本发明催化剂也可用于惰性载体上。这可通过将亚甲基桥接的金属茂 (A)、或它和活化助催化剂 (B) 的反应产物、或组分 (B) 然后金属茂 (A)，沉淀到适当的惰性载体，如二氧化硅、氧化铝、卤化镁、烯烃聚合物或预聚体如聚乙烯、聚丙烯或苯乙烯-二乙烯基苯共聚物上来实现。

如此得到支载的催化剂体系，可任选在烷基铝化合物参与下，无论是没有处理的或预先与水反应过的都可有效地应用于气相聚合过程。

本发明还提供了一种烯烃均聚或共聚方法，它包括一种或多种烯类单体在上述一种催化剂体系参与下的聚合反应。可用于本发明聚合过程的烯类单体的典型实例有乙烯， α 烯烃如丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯，以及非共轭的双烯如 1,5-己二烯。

本发明催化剂体系在乙烯和丙烯均聚中特别有利；事实上通过改变本发明桥接双(四氢茚基)金属茂上的取代模式，可以在工业有利的温度下得到高产率的聚乙烯和聚丙烯，这些聚乙烯和聚丙烯具有从很低到很高范围的特性粘度值 (I.V.)。因此，本发明金属茂的一个优势是允许得到具有宽的分子量范围的聚合物。

通过使用本发明化学式 (I) 中 M 是 Zr 的金属茂，从丙烯均聚可以得到无规立构的丙烯低聚物，终端以亚乙烯基作端基，它作为润滑剂、功能性单体和化学中间体是非常有用的。通过使用化学式 (I) 中 M 是 Hf 的金属茂，可得到具有高分子量的无规立构的聚丙烯。



从乙烯均聚可得到线性 α -烯烃, 其 P_n (平均聚合度数值)为 50~500, 优选 80~350; 这些 α -烯烃具有大于 90%的终端乙烯基不饱和度(在终端乙烯基和亚乙烯基不饱和度总数中)。通过改变本发明催化剂上的取代模式, 特别是使用甲基桥接的双(1-甲基-4,5,6,7-四氢-2-茛基)金属茂, 可以得到终端乙烯基不饱和度百分数 $\geq 95\%$, 优选 $\geq 98\%$ 的线性 α -烯烃, 如此提供了有用的 α -烯烃的 PE 蜡状物。所说 α -烯烃是线性的, 它所具有总支链数优选低于 1/100 碳原子, 更优选低于 0.1/100 碳原子。这些 α -烯烃作为聚合单体和化学中间体非常有用。

10 此外，本发明催化剂体系在乙烯和丙烯共聚中有特别的优势，因为它们允许得到高产率的共聚物，该共聚物具有一个宽的共聚单体含量范围（重量的 5~70%），并具有 0.6~4dl/g 的 I. V. 值。

聚合过程可在任选由惰性烃类溶剂参与的液相中或气相中实施。烃类溶剂可以是芳香族的如甲苯，或脂肪族的如丙烷、己烷、庚烷、异丁烷和环己烷。

聚合温度一般包括 $-100^{\circ}\text{C} \sim +150^{\circ}\text{C}$ 之间，更优选 $50^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 之间。聚合温度越低，所得聚合物的分子量越高。

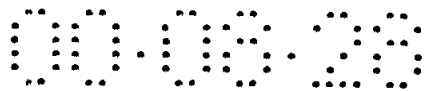
可以通过改变催化剂组分的类型和浓度或使用分子量调节剂如氢，来进一步改变聚合物的分子量。

20 可通过使用不同金属茂的混合物、或在涉及不同的聚合温度和/或不同分子量调节剂浓度的几个步骤中进行聚合来改变分子量分布。

25 根据本发明烯烃聚合方法的一个有利的实施方案是使用一种和本技术领域已知的其他金属茂结合的化学式 (I) 金属茂, 可以生成明确的双峰分布的聚乙烯。更加明确的是, 能够生成具有低分子量 PE 蜡状物的化学式 (I) 的金属茂, 如亚甲基-双(1-甲基-2-四氢茚基)金属茂, 可在与本技术领域已知的一种或多种金属茂的混合物中使用, 而后者能够生成高分子量的聚乙烯; 通过将上述金属茂合并, 有可能得到双峰模式和多峰模式的聚乙烯, 该聚乙烯尽管存在本发明的 PE 蜡状物部分(具有很低分子量), 但没有明显量的可萃出物。

30 聚合产率取决于催化剂金属茂化合物的纯度。通过本发明方法得到的金属茂化合物可直接使用或经过纯化处理后使用。

催化剂组分可在聚合前相互接触。接触持续时间一般在 1~60 分



钟, 优选 5~20 分钟。金属茂化合物 (A) 的预接触浓度是在 $1 \sim 10^{-8}$ mole/l, 而组分 (B) 是在 $10 \sim 10^{-8}$ mole/l。在烃类溶剂参与下预接触一般是有效的, 且若适宜, 可有少量单体参与。

下面给出说明性的而非限制的实验实施例。

5 一般步骤和表征

全部操作在氮气下使用传统的 Schlenk-管线技术来实施。

溶剂用氮气脱气纯化、通过活化 (8 小时、氮气吹扫、 300°C) 了的三氧化二铝, 并在氮气下保存。

金属茂及其配位体用下列方法表征:

10 ^1H -NMR

所有化合物在 AC 200 Bruker 光谱仪上通过 ^1H -NMR (CDCl_3 , 参考残留 CHCl_3 在 7.25ppm 的峰; 或 CD_2Cl_2 , 参考残留 CH_2Cl_2 在 5.35ppm 的峰) 进行分析。所有 NMR 溶剂使用前用氢化铝锂、五氧化二磷或氢化钙干燥并蒸馏。样品的制备用标准的惰性气氛技术在氮气下完成。

15 聚合物用下列方法表征:

^{13}C -NMR

^{13}C -NMR 分析在 Bruker DPX 400 MHz 仪器上在 130°C 四氯二氘代乙烷中进行。

如 Resconi 等所述 (JACS, 120:2308-2321, 1998), 假定每条链有一个双键, 对于低分子量产品可通过 ^1H -NMR 分析计算出的 Pn (数均聚合度) 给出分子量。

粘度测定

特性粘度 (I. V.) 是在 135°C 四氢萘 (THN) 中测定的。

从该粘度值确定聚合物分子量。

25 IR 分析

IR 分析在 Nicolet 20 仪器上进行, 样品厚度 0.1mm。

DSC 分析

Tg 值的测定在 DSC Mettler 仪器上进行。样品首先以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度加热到 200°C , 然后以 $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度冷却到 -120°C , 最后再以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度加热到 200°C 。

催化剂组分

甲基铝氧烷 (MAO)

(1) 市售 (Witco, MW 1400) 按 10%重量的 MAO(1.7M)的甲苯溶液直接使用。

(2) 作为替换, 该市售样品在真空中干燥成自由流动粉末 (三甲基铝残留约为 3-5mol%)

5 三(2, 4, 4-三甲基-戊基)铝氧烷(TIOAO)

三(2, 4, 4-三甲基-戊基)铝氧烷(TIOAO)从 Witco 购得, 并稀释为 1M 的己烷溶液, 3.45ml 该溶液在室温加到 5ml 预先用三异丁基铝脱氧后蒸出的甲苯中, 然后在室温用注射器加入 0.031ml 水, 所生成的溶液在室温搅拌 10 分钟。

10 催化剂混合物

将需要量的金属茂加到适量的 MAO 中制备催化剂混合物, 所得溶液在室温搅拌 10 分钟, 然后在聚合温度下注射到存有单体的高压釜中。

金属茂合成

15 合成 1

外消旋-亚甲基-双(1-甲基-4, 5, 6, 7-四氢茚-2-基)二氯化锆

(a) 合成双(3-甲基-2-茚基)甲烷

在一个装有机械搅拌棒的 500mL 烧瓶中, 加入 14.8g (0.114 moles) 3-甲基茚、2.3g (0.077 moles) 低聚甲醛和于 200ml 甲苯中的 4.37g (0.023 moles) 对甲苯磺酸, 混合物加热到 80℃, 并维持在 80℃ 搅拌 1 小时。然后加入水/碳酸氢钠结束反应; 分离出有机层, 用水洗并减压干燥。粗产物在室温放置结晶, 然后用戊烷或甲醇洗涤进一步纯化, 分离出 15.5g 双(3-甲基-2-茚基)甲烷 (气相色谱测定纯度为 89.8%; 产率=89.8%)。

25 ¹H-NMR 分析结果与上面所述相符合。

¹H-NMR (CDCl₃) : δ 7.2-7.5 (m, 8H); 3.73 (s, 2H); 3.35 (s, 4H); 2.29 (s, 6H)。

(b) 合成外消旋-亚甲基-双(1-甲基-2-茚基)二氯化锆

30 将 6.5g 上述所得双(3-甲基-2-茚基)甲烷 (气相色谱测定纯度为 90%, 21.5mmol) 溶于 160mL 乙醚中, 该溶液在一个带机械搅拌棒的 schlenk 管子中冷却到 -20℃, 在 15 分钟内滴加 27mL 1.6M 的丁基锂己烷溶液 (43.2 mmol)。所得溶液升到室温并搅拌 5 小时得到红

色悬浮液，将该悬浮液冷却到 -80°C ，再到盛于 500mL 烧瓶中的 5g 四氯化锆 ($\text{MW}=233.03$, 21.4 mmol) 在 -80°C 160 mL 戊烷的浆液中。升到室温后，混合物搅拌过夜。将该黄色悬浮液干燥成自由流动粉末；所说粉末用戊烷洗涤 ($^1\text{H-NMR}$ 分析表明存在外消旋和内消旋两种亚甲基 (1-甲基-2-茚基) $_2$ 二氯化锆)，转移到提取装置中，用回流的二氯甲烷作最后的提取；在提取过程中收集瓶里形成了黄色沉淀。在提取结束时将二氯甲烷浓缩到 20mL 并过滤。该剩余物用乙醚和戊烷洗涤并最终干燥，生成 2.98g 黄色固体。 $^1\text{H-NMR}$ 分析表明存在纯的目标产物外消旋-亚甲基 (1-甲基-2-茚基) $_2$ 二氯化锆。

10 $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 参照 CDHCl_2 在 5.383 ppm 的化学位移, 室温): Cp-CH_3 , 2.535, s; CH_2 , 4.375, s; Cp-H , 5.947, s; Ar, 7.2-7.4, m; 7.5-7.6, m.

(c) 合成亚甲基-双 (1-甲基-4, 5, 6, 7-四氢茚-2-基) 二氯化锆

15 将 0.921g 上述所得外消旋-亚甲基 (1-甲基-2-茚基) $_2$ 二氯化锆, 150mg 二氧化铂和 80mL 二氯甲烷放入一个 250mL 带机械搅拌棒的玻璃反应器中；用氢气清除氮气，反应器用氢气加压到 5.5 大气压。混合物在室温搅拌 3 小时；然后释放压力，浆液过滤除去二氧化铂。所得残渣用二氯甲烷洗两次；黄绿色滤液和洗出液合并，真空浓缩给出多泡沫的残余物，用乙醚 (5mL) 处理，过滤并干燥，给出 0.30g 绿灰色粉末形目标产物 (产率 32.4%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 参照 CDHCl_2 在 5.377 ppm 的化学位移, 室温): Cp-CH_3 , 1.857, s; H_4Ind , 1.6-1.8, m, 2.3-2.6, m, 2.7-3.0, m; CH_2 , 4.061 s; Cp-H , 5.507, s.

合成 2

25 亚甲基-双 (1-叔丁基-4, 5, 6, 7-四氢茚-2-基) 二氯化锆

(a) 合成双 (3-叔丁基-2-茚基) 甲烷

30 在一个装有机机械搅拌棒的 500mL 烧瓶中，加入 12.35g (0.072 moles) 1-叔丁基-茚、1.43g (0.048 moles) 低聚甲醛和 2.73g (0.014 moles) 对甲苯磺酸和 200ml 甲苯；混合物加热到 80°C ，并维持在 80°C 搅拌 6 小时。然后加入水/碳酸氢钠结束反应；分离出有机层，用水洗并减压干燥。粗产物在室温放置结晶，然后用甲醇洗涤进一步纯化，分离出 10.8g 双 (3-叔丁基-2-茚基) 甲烷 (气相色谱测定纯度为 90.9%)

产率=76.81%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.6-7.8 (d, 2H); 7.1-7.4 (m, 6H); 4.23 (s, 2H); 3.34 (s, 4H); 1.58 (s, 18H)。

(b) 合成亚甲基-双(1-叔丁基-2-茚基)二氯化锆

5 将 3g 上述所得双(3-叔丁基-2-茚基)甲烷(气相色谱测定纯度为 93.1%, 7.83mmol)溶于 63mL 乙醚中, 该溶液在一个带机械搅拌棒的 schlenk 管中冷却到 -80°C , 在 15 分钟内滴入 10.6mL 1.6M 的丁基锂己烷溶液(19.96 mmol)。所得溶液升到室温并搅拌 5 小时得到红色悬浮液, 将该悬浮液冷却到 -80°C , 加到 250mL 的烧瓶中 -80°C 的 10 1.96g 四氯化锆(8.41 mmol)在 63 mL 戊烷的浆液中。升温到室温后, 混合物搅拌过夜。将该黄色悬浮液干燥成自由流动粉末。 $^1\text{H-NMR}$ 分析表明仅有目标产物外消旋-亚甲基(1-叔丁基-2-茚基)₂二氯化锆异构体存在。

该粉末在 100mL 二氯甲烷中成浆, 转移到提取装置中用回流的 15 二氯甲烷提取 6 小时(在提取过程中在收集瓶里形成了黄色沉淀)。在提取的结束时将二氯甲烷浓缩到 10mL 并过滤。该剩余物用戊烷洗涤到洗出液无色为止, 并干燥生成 1.757g 黄色固体。 $^1\text{H-NMR}$ 分析表明存在纯的目标产物外消旋-亚甲基(1-叔丁基-2-茚基)₂二氯化锆。

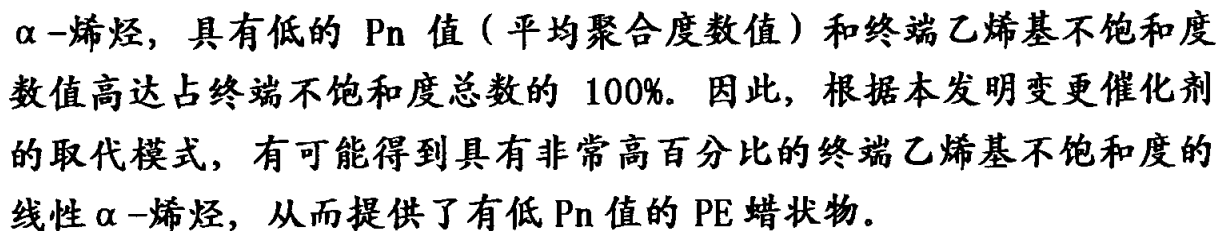
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 参照 CDHCl_2 在 5.377 ppm 的化学位移, 室 20 温): t-Bu, 1.719, s; CH_2 , 4.926, s; Cp-H, 6.620, s; Ar, 7.2-7.3, m; 7.4-7.5, m; 7.8-7.9, m。

从滤液中又回收了 0.4g 产物, 在甲苯中重结晶并用乙醚洗涤, 合并产率为 55%。

(c) 合成亚甲基-双(1-叔丁基-4,5,6,7-四氢茚-2-基)二氯化锆

25 将 1.08g 上述所得外消旋-亚甲基(1-叔丁基-2-茚基)₂二氯化锆, 150mg 的二氧化铂和 100mL 的二氯甲烷放入一个 250mL 带机械搅拌棒的玻璃反应器中; 用氢气清除氮气, 反应器用氢气加压到 5.5 大气压。混合物在室温搅拌 3 小时; 然后释放压力, 浆液过滤除去二氧化铂。所得残渣用二氯甲烷洗两次; 黄绿色滤液和洗出液合并, 真空 30 浓缩给出绿色多泡沫的残余物, 用乙醚(5mL)处理, 过滤并干燥, 给出 0.26g 浅绿色粉末形状的目标产物(产率 24%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 参照 CDHCl_2 在 5.377 ppm 的化学位移, 室



乙烯均聚

催化剂系统是分别制备的：在 10ml 庚烷中加入表 2A 所述的助催化剂，搅拌 5 分钟后接着加入溶在尽可能少量甲苯中的亚甲基-双（1-叔丁基-4, 5, 6, 7-四氢-2-茚基）二氯化锆。

15 在到达表 2A 所述的聚合时间后, 通过冷却和使反应器脱气及加入 1ml 甲醇来停止反应。所得聚合物用酸性甲醇、甲醇洗涤, 最终在 60℃烘箱中真空干燥。

20 比较例 2 得到的聚合物进一步用 ^{13}C -NMR 分析来表征。结果为所说聚合物是含 0.15% C_7 支链和 0.09% C_{10} 支链的线性 α -烯烃。

表 2B 的结果清楚地表明, 通过变更本发明亚甲基桥接金属茂的
25 取代模式, 可以得到高产率的聚乙烯, 其特性粘度范围从很低值到很
高值, 这样, 允许所得到的聚合物有很宽的分子量范围。

乙烯/丙烯共聚

17

剂量注入高压釜。迅速升温到 50℃，按表 3 所述的乙烯和丙烯混合物进料，聚合反应在恒温 and 恒定单体组成的条件下 1 小时完成。

用一氧化碳终止反应；排出未反应单体，所得聚合物在 60℃ 减压干燥。

5 表 3 表明了聚合条件和所得共聚物的表征数据。

实施例 11

乙烯均聚

下面的聚合步骤同实施例 3 和 4 所述相同：一个装有机械搅拌、温度指示器和乙烯供料管的 1 升不锈钢高压釜，用水/蒸汽恒温并在 80
10 ℃ 用乙烯吹扫净化。在乙烯吹扫下将 500mL 正己烷和 1 mmol 的 TIBA 装入反应器，温度恢复到 80℃，反应器排气除去残留氮气。然后反应器用乙烯加压到高达 11 巴-绝对压力，含有表 2A 所述的催化剂和助催化剂的催化剂溶液用乙烯过压注入高压釜，且稳定乙烯分压 ($P_{总}=10$ 巴-表压)。聚合在 80℃ 维持乙烯分压恒定的条件下 1 小时完成。通
15 过脱去未反应的乙烯气体中断聚合；过滤后在 60℃ 真空干燥。

表 2A 叙述了聚合条件和结果，所得聚合物的表征数据在表 2B 和表 4 中出示。所得凝胶渗透色谱曲线在图 1A 中所述。

从表 2B 所述的结果看出，很明显本发明的金属茂能够产生线性 α -烯烃，具有低的 Pn 值（平均聚合度数值）和终端乙烯基不饱和度
20 数值高达终端不饱和度总数的 100%。

比较例 4

用一种先前技术金属茂进行的乙烯均聚

重复实施例 11 所述的聚合步骤，所不同的仅是所用催化剂系统是将 0.14ml MAO 溶液（1.7M 在甲苯中，0.24 mmol 铝）加到 0.25mg
25 外消旋-Me₂（3-异丙基-茚基）₂ 二氯化锆（0.48 μ mol）溶于 2.5mL 甲苯的溶液中（铝/锆=500），然后将混合物老化 10 分钟来得到的。

聚合以 38 kgPE/g_{cat}·h 的活性生成聚乙烯；所得聚合物的表征数据在表 4 中出示。所得凝胶渗透色谱曲线在图 1B 中描述。

实施例 12

30 制备双峰聚乙烯

1 升不锈钢高压釜用 H₂O/蒸汽恒温并在 80℃ 用乙烯吹扫净化。在乙烯吹扫下将 540mL 工业己烷和 1 mmol TIBA 装入反应器，温度恢复

到 80℃，反应器排气除去残留氮气，然后用乙烯加压到 9.5 巴-表压。

0.17ml MAO 溶液（1.7M 在甲苯中，0.28 mmol 铝）加到 0.25mg 外消旋-亚甲基（1-甲基-2-四氢茛基）₂ 二氯化锆（0.57 μmol）溶于 2.5mL 甲苯的溶液中（铝/锆=500），老化 10 分钟。

5 0.14ml MAO 溶液（1.7M 在甲苯中，0.24 mmol 铝）加到 0.25mg 外消旋-异亚丙烯基（3-异丙基-茛基）₂ 二氯化锆（0.48 μmol）溶于 2.5mL 甲苯的溶液中（铝/锆=500），老化 10 分钟。

10 这两种催化剂/助催化剂混合物合并，虹吸进钢管瓶，用乙烯过压注入高压釜，然后稳定乙烯分压到 9.6 巴-绝对压力（ $P_{\text{总}}=11$ 巴-绝对压力）。试验在 80℃ 维持乙烯分压恒定的条件下 30 分钟小时完成。用一氧化碳和脱去未反应的乙烯气体来终止反应，聚合物过滤分离，在 60℃ 减压干燥。这样得到 23.5g 聚乙烯，在冷的二甲苯中溶解度为 0.3 重量%；表 4 表明了所得聚合物的表征数据。所得凝胶渗透色谱曲线在图 1C 中描述。

15 图 1 描述的图线清楚地证明了：通过联合本发明的金属茂外消旋-异亚丙烯基（3-异丙基-茛基）₂ 二氯化锆可以给出 PE 蜡状物，而先前技术金属茂外消旋-异亚丙烯基（3-异丙基-茛基）₂ 二氯化锆可以给出高分子量的 PE，这就有可能生成带有很明确的双峰分布聚乙烯聚合物。

20

表 1
丙烯均聚

实 例	金属茂		MAO (mmol)	铝/锆 (mol)	温度 (°C)	产量 (g)	活性 (Kg/g Cat. h)	分子量	I. V. (dl/g)
	类型	(μ mol)							
1	外消旋-亚 甲基(1-叔 丁基-2-四 氢茚基) ₂ 二氯化锆	0.38	(1) 1.44	3000	50	138.01	690.1	72,000	0.7
2	外消旋-亚 甲基(1-叔 丁基-2-四 氢茚基) ₂ 二氯化锆	0.57	(1) 1.72	3000	30	12.57	41.9	178,000	1.37
比 例 1	亚甲基(2- 茚基) ₂ 二 氯化锆	4.94	(2) 7.41	1500	50	0	无效	...	...

(1) 市售 10 重量%的 MAO 的甲苯溶液 (1.7M; Witco)

(2) 市售样品 (1) 在真空干燥成自由流动粉末 (三甲基铝残留约为 3-5mol%)

表 2A
乙烯均聚

实施例	金属茂		助催化剂				时间 (min)	产量 (g)	活性 (Kg/g Cat.h)
	类型	mg	类型	(mmol)	铝/锆 (mol)				
3	外消旋-亚甲基(1-甲基-2-四氢茚基) ₂ 二氯化锆	0.2	MAO(1)	0.23	500	60	14.0	70.0	
4	外消旋-亚甲基(1-叔丁基-2-四氢茚基) ₂ 二氯化锆	0.2	MAO(1)	0.86	3000	60	32.1	214.0	
5	外消旋-亚甲基(1-叔丁基-2-四氢茚基) ₂ 二氯化锆	0.12	MAO(1)	0.24	1000	2	1.2	1724.6	
6	外消旋-亚甲基(1-叔丁基-2-四氢茚基) ₂ 二氯化锆	0.1	TIOAO	0.2	1000	6	0.71	408.2	
11	外消旋-亚甲基(1-甲基-2-四氢茚基) ₂ 二氯化锆	0.5	MAO(1)	0.57	500	60	26.0	52.0	
比较例 2	亚甲基(2-茚基) ₂ 二氯化锆	0.3	MAO(2)	0.75	1000	10	1.51	132.6	
比较例 3	亚甲基(2-茚基) ₂ 二氯化锆	0.5	TIOAO	2.50	2000	30	1.54	27.1	

(1) 市售按 10 重量%的 MAO 的甲苯溶液 (1.7M; Witco)

(2) 市售样品 (1) 在真空干燥成自由流动粉末 (三甲基铝残留约为 3-5mol%)

表 2B
乙烯均聚

实施例	I. V. (dl/g)	M _v	Pn	ΔH (J/g)	T _m (°C)	终端乙烯基 不饱和度	终端亚乙烯基 不饱和度
3	0.42	15,800	304	208	140	100	0
4	4.99	480,000	8540	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
5	4.42	405,300	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
6	> 8	> 900,000	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
11	0.41	15300	304	242	131	100	0
比较例 2	0.17	4530	81	217	125	91.5	8.5
比较例 3	0.2	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.

表 4
乙 烯 均 聚

实 施 例	金 属 茂	活 性 (Kg/g _{Cat.} ·h)	I. V. (dl/g)	M _w	M _n	M _w /M _n
比 较 例 4	外消旋-异亚丙烯基(3-异丙基-茚基) ₂ 二氯化锆	38.0	6.9	580,500	244,700	2.4
11	外消旋-亚甲基(1-甲基-2-四氢茚基) ₂ 二氯化锆	52.0	0.41	18,000	38,900	2.8
12	外消旋-异亚丙烯基(3-异丙基-茚基) ₂ 二氯化锆+ 外消旋-亚甲基(1-甲基-2-四氢茚基) ₂ 二氯化锆	94.0	4.44	433,000	23,100	18.8 双峰

00-08-28

说明书附图

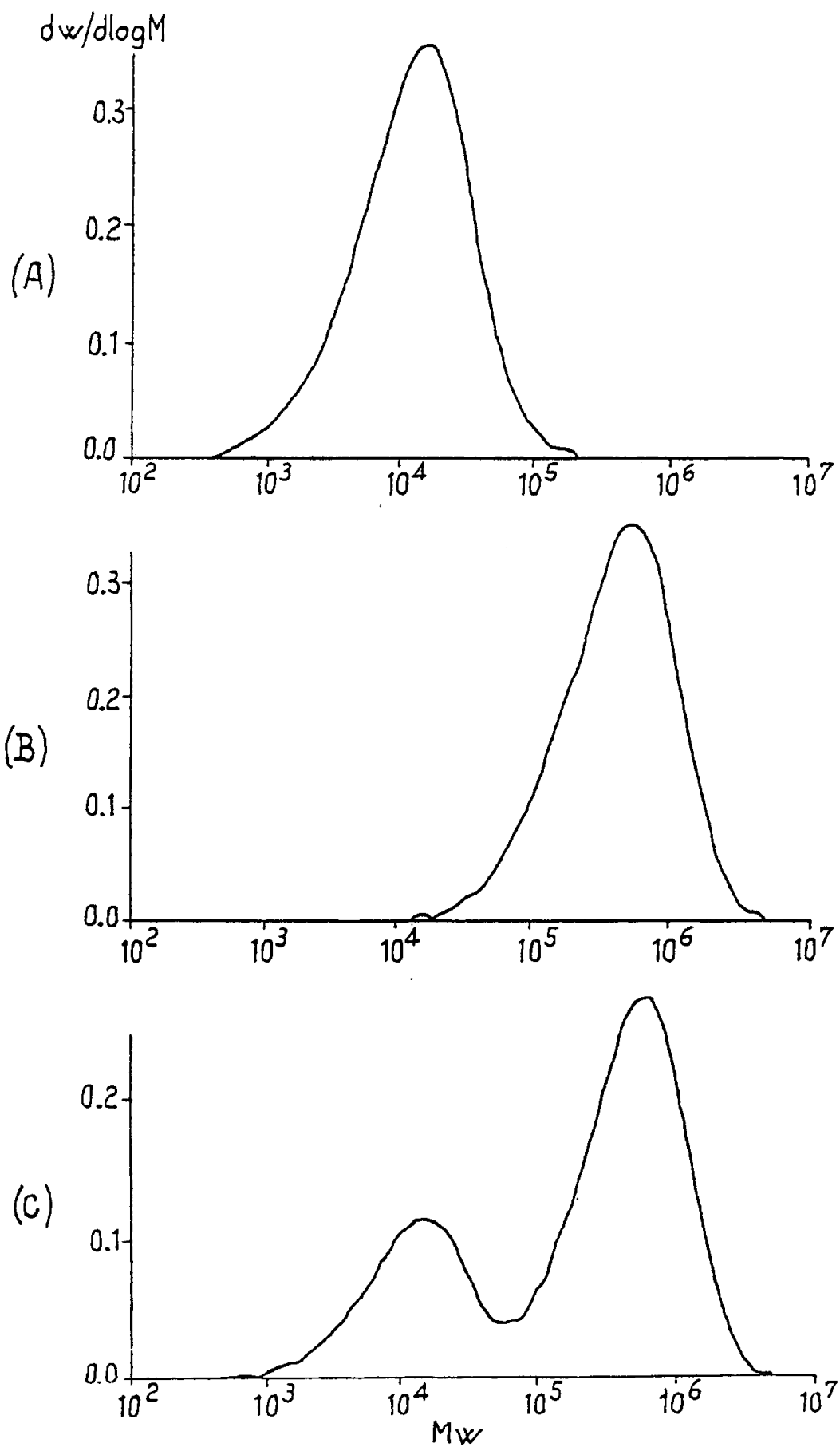


图 1