



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97117378.8

[43]公开日 1998年5月20日

[11] 公开号 CN 1182093A

[22]申请日 97.8.12

[30]优先权

[32]96.8.13 [33]DE[31]19632557.9

[32]96.8.13 [33]DE[31]19632558.7

[32]96.11.14[33]DE[31]19647070.6

[71]申请人 赫彻斯特股份公司

地址 联邦德国法兰克福

[72]发明人 C·弗里茨 F·库伯 H·博恩

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标  
事务所  
代理人 樊卫民

权利要求书 3 页 说明书 36 页 附图页数 0 页

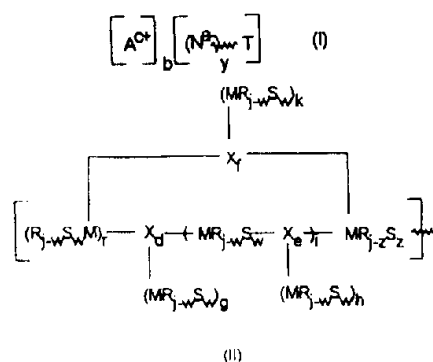
[54]发明名称 承载的化合物

[57]摘要

本发明涉及一种式(I)的承载化合物,

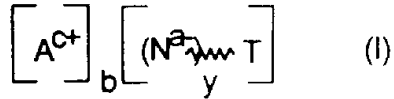
其中 A<sup>c+</sup>为阳离子,c为整数 1—10,b为整数 >0,T 为载体,Y为整数 >1,a为整数 0—10,其中 a·y=c·b,N为式(II)的单元,

其中各符号如权利要求所定义。式(I)化合物适合用作烯烃聚合的催化剂组分。



权 利 要 求 书

1. 承载的式(II)化合物,



其中

$AC^+$  为阳离子,

$c$  为整数 1 - 10,

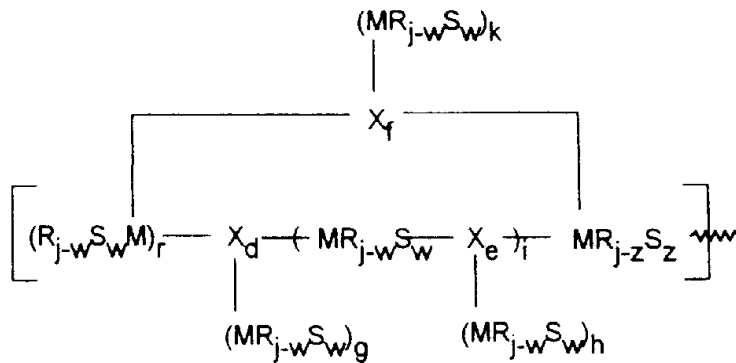
$b$  为整数  $\geq 0$ ,

$T$  为载体,

$y$  为整数  $\geq 1$ ,

$a$  为整数 0 - 10, 其中  $a \cdot y = c \cdot b$ ,

$N$  为式(II)的单元,



(II)

其中

$R$  为  $M$  的相互独立的相同或不同的取代基, 如卤素原子或  $C_1$ - $C_{40}$  含碳基团,

$X$  相互独立地为相同或不同的  $C_1$ - $C_{40}$  含碳基团,

$M$  相互独立地相同或不同, 表示元素周期表第 IIa、IIIa、IVa 或 Va 族的元素,

$d$  为 0 或 1,  $e$  为 0 或 1,  $f$  为 0 或 1,

$g$  为整数 0 - 10,  $h$  为整数 0 - 10,  $k$  为整数 0 - 10,  $r$  为整数 0 -

10,

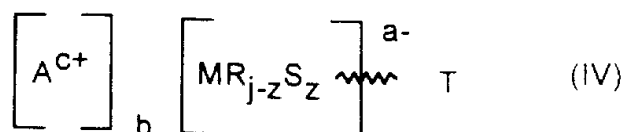
i 为整数 0 - 1000,

j 为整数 1 - 6,

S 为相同或不同的间隔基, 其将 M 与 T 共价连接,

w 相同或不同, 为 0、1 或 2, z 为 0、1 或 2。

2. 按照权利要求 1 所述的承载的化合物, 它具有式 (IV),



其中

M 为元素周期表第 IIIa 族的元素,

R 为 M 的相互独立的相同或不同的取代基, 如卤素原子或 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 含碳基团,

j 为整数 1 - 4,

z 为 0、1 或 2,

T 为载体,

S 为间隔基, 它与 T 共价连接,

a 为 0、1 或 2,

A 为元素周期表第 Ia、IIa、IIIa 族的阳离子、碳鎓、氧鎓或铊阳离子或者季铵化合物,

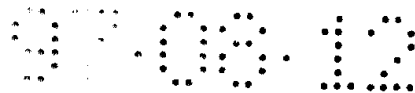
b 为 0、1 或 2 和

c 为 1 或 2。

3. 催化剂体系, 含有 a) 至少一种权利要求 1 或 2 所述的承载的化合物和 b) 至少一种过渡金属化合物 M<sup>1</sup>L<sub>x</sub>, 其中 M<sup>1</sup> 为过渡金属, L 为配位体, x 为整数 1 - 6。

4. 催化剂体系, 可以通过结合 a) 至少一种权利要求 1 或 2 所述的承载的化合物和 b) 至少一种过渡金属化合物 M<sup>1</sup>L<sub>x</sub> 得到, 其中 M<sup>1</sup> 为过渡金属, L 为配位体, x 为整数 1 - 6。

5. 按照权利要求 4 或 5 所述的催化剂体系，其中过渡金属化合物  $M^1L_x$  为一种金属茂。
6. 通过在权利要求 3 至 5 中一或多项所述的催化剂体系存在下聚合一种或多种烯烃来制备聚烯烃的方法。
7. 用权利要求 6 所述的方法制备的聚烯烃。
8. 权利要求 1 或 2 所述的承载化合物作为催化剂组份用于烯烃聚合的应用。



## 说明书

### 承载的化合物

本发明涉及一种共价承载的化合物，它可以是中性或离子的，可以与过渡金属化合物如金属茂一起成为一种适合用于烯烃聚合的催化剂体系。其中可不使用铝氧烷如甲基铝氧烷作为助催化剂，仍然可以达到高的催化剂活性。

阳离子络合物在用金属茂进行的齐格勒-纳塔聚合中的作用已被普遍承认 (M. Bochmann, Nachr. Chem. Lab. Techn. 1993, 41, 1220 页等)。

MAO 作为迄今为止有效的助催化剂的缺点是以高过量使用。阳离子烷基络合物的制备开辟了制备不含 MAO 但仍然有类似的活性的催化剂的途径。

阳离子烷基络合物以下述方法合成：

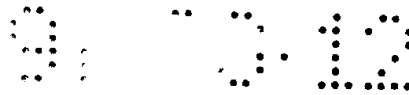
- 用例如非常稳定的非碱性四(五氟苯基)-硼酸根的弱酸性铵盐 (例如  $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ) 光解金属茂化合物,
- 借助于强路易斯酸由金属茂化合物抽取烷基, 其中既可以用  $(\text{Ph}_3\text{C} + \text{BR}_4^-)$  形式的盐, 也可以用强、中性路易斯酸如  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  作为路易斯酸, 或者
- 例如用  $\text{AgBPh}_4$  或者  $[\text{Cp}_2\text{Fe}] [\text{BPh}_4]$  氧化金属茂二烷基络合物。

“类似于阳离子”的金属茂聚合催化剂的合成已由 J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623 所描述。其中用三(五氟苯基)-硼烷抽取金属茂二烷基化合物的烷基。

EP 427697 申请保护该合成原理和相应的由一种中性金属茂 (例如  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ )、一种路易斯酸 (例如  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ) 和亚烷基铝组成的催化剂体系。

EP 520732 则申请保护按上述原理制备通式  $\text{LMX}^+\text{XA}^-$  的盐的方法。

EP 558158 申请保护由金属茂二烷基化合物和式  $[\text{R}_3\text{NH}]^+ [\text{BPh}_4]^-$  表示的盐组成的两性离子催化剂体系。这种盐与例如  $\text{Cp}^*\text{ZrMe}_2$  反应通过甲烷分解下的光解间接地提供一种甲基锆茂阳离子。该物质通过 C-H-活化反应成为两性离子  $\text{Cp}^*\text{Zr}^+-(\text{m-C}_6\text{H}_4)-\text{Bph}_3^-$ 。



按照该反应机理, 在第一步骤用全氟  $[R_3NH]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$  盐光解金属茂二烷基化合物后, 同样产生一种阳离子化合物, 从而不可能继续反应 (C-H-活化) 成两性离子络合物。因此形成  $[Cp_2Zr-R-RH]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$  形式的盐。

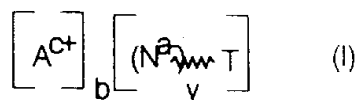
US 5348299 申请保护相应的体系, 其中使用含全氟化四苯基硼酸根阴离子的二甲基苯胺盐。该体系的承载有益于聚合物形态的改进, 由 W09109882 所描述。

例如在 W091/09882 所述的迄今为止的承载方法的缺点在于, 离子催化体系仅仅物理连接在载体上。从而很容易由溶剂从载体表面上溶剂掉。此后进行的均相聚合导致聚合物的极差的形态。

因此, 本发明涉及一种承载的化合物, 以及共价连接在载体上的该承载化合物的制备方法。另外, 还涉及一种含有至少一种过渡金属化合物和至少一种本发明的承载化合物作为助催化剂的催化体系。并且描述了在该承载化合物存在下制备聚烯烃的方法。

承载的化合物由载体 T, y 个在下文称作式 (II) 的单元 N (其共价结合于载体上), 以及 b 个单元 A 组成。

承载的化合物如通式 (I) 所示:



其中

$A^{c+}$  为阳离子,

c 为整数 1 - 10,

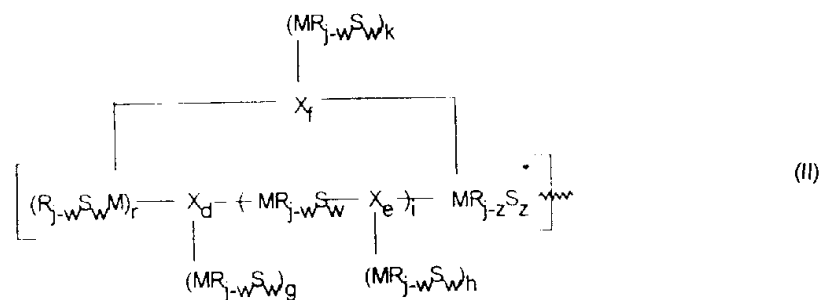
b 为整数  $\geq 0$ ,

T 为载体,

y 为整数  $\geq 1$ ,

a 为整数 0 - 10, 其中  $a \cdot y = c \cdot b$ ,

N 为式 (II) 的单元,



其中

R 为 M 的相互独立的相同或不同的取代基，如卤素或 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 含碳基团如 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 卤代烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> 芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> 卤代芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 芳烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 卤代芳烷基，

X 相互独立地为相同或不同的 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 含碳基团如二键含碳基团如 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 亚烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 卤代亚烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> 亚芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> 卤代亚芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 芳基亚烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 卤代芳基亚烷基，C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 亚炔基、C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 卤代亚炔基、C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 亚烯基或 C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 卤代亚烯基，或者三键含碳基团如 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 烷三基、C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 卤代烷三基、C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> 芳烃三基、C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> 卤代芳烃三基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 芳烃烷三基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 卤代芳烃烷三基、C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 炔三基、C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 卤代炔三基、C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 链烯三基或 C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 卤代链烯三基，

M 相互独立地相同或不同，表示元素周期表第 IIa、IIIa、IVa 或 Va 族的元素，

d 为 0 或 1，e 为 0 或 1，f 为 0 或 1，

g 为整数 0 - 10，h 为整数 0 - 10，k 为整数 0 - 10，r 为整数 0 - 10，

i 为整数 0 - 1000，

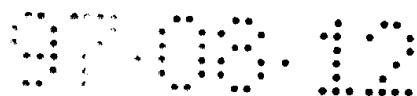
j 为整数 1 - 6，

S 为相同或不同的间隔基 (Spacer)，其将 M 与 T 共价连接，

w 相同或不同，为 0、1 或 2，z 为 0、1 或 2。

当 a=0 时，涉及一种中性单元 N；当 a ≥ 1 时，涉及一种带负电的单元 N。

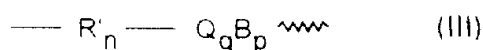
式(II)的 y 个单元 N 的每个可以由 M 出发直接或经一或多个间隔基 S 共价连接在载体上。同时每个 M 和每个 S 在载体 T 上可以有一或多个共价键。这在式(I)、(II)、(III)和(IV)中由符号  $\sim$  表示。为清楚起见，



在式(II)中仅对基团 MRS 示例性地表示了载体上的键(即  $\sim$ ), 但也可以将其它的基团 MRS 连接在载体上。在  $z=0$  和/或  $w=0$  的基团 MRS 中, M 直接共价连接在载体上。

如果式(I)的承载化合物有多个基团 MRS, 它们可以相同或不同。基团 MRS 中取代基 R 的数目取决于 M 的价数和结合力。优选  $z=1$  和所有  $w=0$ 。

间隔基 S 优选为下式(III)



其中 R' 相同或不同, 表示  $C_1$ - $C_{40}$  含碳基团如  $C_1$ - $C_{40}$  亚烷基、 $C_1$ - $C_{40}$  卤代亚烷基、 $C_6$ - $C_{40}$  亚芳基、 $C_6$ - $C_{40}$  卤代亚芳基、 $C_7$ - $C_{40}$  芳基亚烷基、 $C_7$ - $C_{40}$  卤代芳基亚烷基、 $C_2$ - $C_{40}$  亚炔基、 $C_2$ - $C_{40}$  卤代亚炔基、 $C_2$ - $C_{40}$  亚烯基或  $C_2$ - $C_{40}$  卤代亚烯基、 $C_1$ - $C_{40}$  亚芳基氧基、 $C_1$ - $C_{40}$  烷基亚芳基氧基或  $C_1$ - $C_{40}$  芳基亚烷基氧基,  $-\text{NR}''$ 、 $-\text{PR}''$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}''$ 、 $-\text{Si}(\text{R}'')_2-\text{O}-\text{Si}(\text{R}'')_2$ 、 $-\text{C}-\text{O}-\text{SiR}''_2$  或  $-\text{CONR}''$ , 其中 R'' 为  $C_1$ - $C_{40}$  含碳基团如  $C_1$ - $C_{40}$  烷基、 $C_1$ - $C_{40}$  卤代烷基、 $C_6$ - $C_{40}$  芳基、 $C_6$ - $C_{40}$  卤代芳基、 $C_7$ - $C_{40}$  芳基烷基或  $C_7$ - $C_{40}$  卤代芳基烷基、 $C_2$ - $C_{40}$  炔基、 $C_2$ - $C_{40}$  卤代炔基、 $C_2$ - $C_{40}$  烯基或  $C_2$ - $C_{40}$  卤代烯基、 $C_1$ - $C_{40}$  芳基氧基、 $C_1$ - $C_{40}$  烷基芳基氧基或者  $C_1$ - $C_{40}$  芳基烷基氧基, 或者 R' 为一个含杂原子的基团如  $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$  或者  $-\text{PH}-$ ,

n 为整数  $\geq 0$ , 优选 0 或 1,

Q 为 Si、N、P、S 或 O,

q 为 0 或 1,

B 为 Q 的取代基, 为  $\text{NH}_2$ 、 $\text{PH}_2$  或者  $C_1$ - $C_{40}$  含碳基团如  $C_1$ - $C_{40}$  烷基、 $C_1$ - $C_{40}$  卤代烷基、 $C_6$ - $C_{40}$  芳基、 $C_6$ - $C_{40}$  卤代芳基、 $C_7$ - $C_{40}$  芳基烷基或  $C_7$ - $C_{40}$  卤代芳基烷基、 $C_2$ - $C_{40}$  炔基、 $C_2$ - $C_{40}$  卤代炔基、 $C_2$ - $C_{40}$  烯基或  $C_2$ - $C_{40}$  卤代烯基、 $C_6$ - $C_{40}$  芳基氧基、 $C_7$ - $C_{40}$  烷基芳基氧基, 或  $C_1$ - $C_{40}$  芳基烷基氧基、 $-\text{NR}''_2$ 、 $-\text{COR}''$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}''$ 、 $-\text{PR}''_2$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}''_2$ 、 $-\text{Si}(\text{R}'')_2-\text{O}-\text{Si}(\text{R}'')_3$ 、 $-\text{C}-\text{O}-\text{SiR}''_3$ 、 $-\text{CONR}''_2$ 、 $-\text{SOR}''$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}''$



" -、-SO<sub>2</sub>R"、-SR"、-OR"、-NHR" 或 -PHR"，

其中 R" 为 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 含碳基团如 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 卤代烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> 芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> 卤代芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 芳基烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 卤代芳基烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 炔基、C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 卤代炔基、C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 烯基或 C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 卤代烯基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 芳基氧基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 烷基芳基氧基或 C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 芳基烷基氧基，

和 p 为整数 ≥ 0，优选 0 - 6。

其中 B 可以相互连接二个间隔基 S。

表示对载体 T 的一或多个

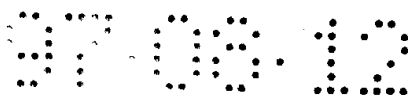
共价键。在这种情况下，B 与 R' 定义相同，例如为 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 亚烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 卤代亚烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> 亚芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> 卤代亚芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 芳基亚烷基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 卤代芳基亚烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 亚炔基、C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 卤代亚炔基、C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 亚烯基或 C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 卤代亚烯基、C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> 亚芳基氧基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 烷基亚芳基氧基或 C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 芳基亚烷基氧基，-NR" -、-PR" -、-P(O)R" -、-Si(R" )<sub>2</sub>-O-Si(R" )<sub>2</sub>-、-C-O-SiR" <sub>2</sub>-或-CONR" -，其中 R" 为 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 含碳基团如 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 卤代烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> 芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> 卤代芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 芳基烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 卤代芳基烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 炔基、C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 卤代炔基、C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 烯基或 C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 卤代烯基、C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> 芳基氧基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 烷基芳基氧基或者 C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 芳基烷基氧基，或者 B 为一个含杂原子的基团如-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-S-、-CO-、-CO<sub>2</sub>-、-O-、-NH-或者-PH-。

当 q=0 时，R' 连在载体上，当 q=1 时，Q 连在载体上。B 为 Q 的取代基，它们不连在载体上。

特别优选的是在式 (III) 中 Q 等于 Si 和 q=1。

R 在式 (II) 中优选 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 烃基团，它可以由卤素如氟、氯、溴或碘卤化特别是全卤化，特别优选卤化特别是全卤化的 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷基如三氟甲基、五氟乙基、七氟异丙基或一氟异丁基，或者卤化特别是全卤化的 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 芳基如五氟苯基、七氟萘基、七氟萘基、七氟甲苯基、3,5-双(三氟甲基)苯基、2,4,6-三(三氟甲基)苯基或 2,2'-(八氟)联苯基。

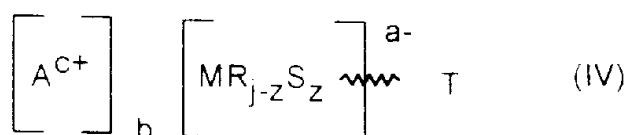
式 (II) 中的 X 优选是 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 亚芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> 亚烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> 亚炔基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 芳烃三基、C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> 链烯三基或 C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> 炔三基，它们可以是卤化特别是全卤化的。



当M为IIa族元素时, 优选j=1或2; 当M为IIIa族元素时, 优选j=2或3; 当M为IVa族元素时, 优选j=3或4; 当M为Va族元素时, 优选j=4或5。特别优选M为IIIa族元素, 特别是硼。i 优选为整数0-6, 特别优选0或1。a和b优选为0、1或2和c优选为1或2。g、h、k和r优选0或1。

式(I)中的 $AC^+$ 优选是元素周期表第Ia、IIa、IIIa族的阳离子、碳铀、氧铀或铀阳离子或者季铵化合物, 特别优选碳铀离子( $R_3C^+$ )或者含有酸性H-官能团的季铵离子( $R_3NH^+$ )。特别优选含有酸性H-官能团的季铵离子盐。

对于 $a \geq 1$ 和所有M为硼的情况, 优选硼原子数目 $\leq 4$ , 特别优选2。特别优选实施方式是式(IV)的承载化合物,



其中

M为元素周期表第IIIa族的元素,

R为M的相互独立的相同或不同的取代基, 如卤素或 $C_1$ - $C_{40}$ 含碳基团如 $C_1$ - $C_{40}$ 烷基、 $C_1$ - $C_{40}$ 卤代烷基、 $C_6$ - $C_{40}$ 芳基、 $C_6$ - $C_{40}$ 卤代芳基、 $C_7$ - $C_{40}$ 芳烷基或 $C_7$ - $C_{40}$ 卤代芳烷基,

j为整数1-4,

z为0、1或2,

T为载体,

S为间隔基, 它与T共价连接, 优选具有式(III),

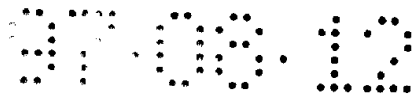
a为0、1或2,

A可以为元素周期表第Ia、IIa、IIIa的元素的阳离子、碳铀、氧铀或铀阳离子或者季铵化合物,

b为0、1或2和

c为1或2。

载体T优选一种多孔的无机或有机固体。在其表面上共价连接有y个单

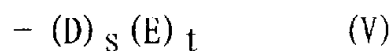


元 N，必要时经由一或多个间隔基 S。载体组份优选含有至少一种无机氧化物，例如氧化硅、氧化铝、沸石、MgO、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、ZnO、ThO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、BaSO<sub>4</sub>、KNO<sub>3</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 或 Li<sub>2</sub>O，尤其是氧化硅和/或氧化铝。该载体也可以含有至少一种聚合物例如一种均聚物或共聚物、一种交联的聚合物或混合聚合物。聚合物的例子为聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚苯乙烯、用二乙烯基苯交联的聚苯乙烯、聚氯乙烯、丙烯酰-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、聚乙烯醇。

载体的比表面积为 10-1000m<sup>2</sup>/g，优选 150-500m<sup>2</sup>/g。载体的平均粒度为 1-500 μm，优选 5-350 μm，特别优选 10-200 μm。

多孔载体的孔体积优选为 0.5-4.0ml/g，更优选 1.0-3.5ml/g。多孔载体具有一部分空腔(孔体积)。孔的形状大多是不规则的，通常为球形。孔可以通过小的孔洞相互连通。孔的直径优选为大约 2-50nm。多孔载体的颗粒形式可为不规则形状或球形。载体可以进行热、化学或者机械后处理。由此影响载体的颗粒形状。载体的粒度例如可以通过低温研磨 (Kryogene Mahlung) 和/或筛分随意调节。

为了制备本发明的承载化合物，使载体起始材料 T-H 与至少一种原料化合物 N-G 反应。其中载体起始材料表面承载有官能团 H，它优选具有下式 (V)：



其中

D 为 Al、B、C、Si、N、P、O 或者 S，

s 为 0 或 1，

E 为相同或不同的卤素原子、羟基、羧酰氯、羧酰胺、芳基卤、苄基卤、烷基卤、烷氧基、芳氧基、烷基胺、芳基胺、烷基膦、芳基膦、硫醚、硫代、氰酸根、异氰酸根、环二烯基、磺酸、醛、酮、链烯基或者芳基锂或者含有环烷二烯基或环二烯基锂的含碳基团，和

t 为 1、2、3、4 或 5。

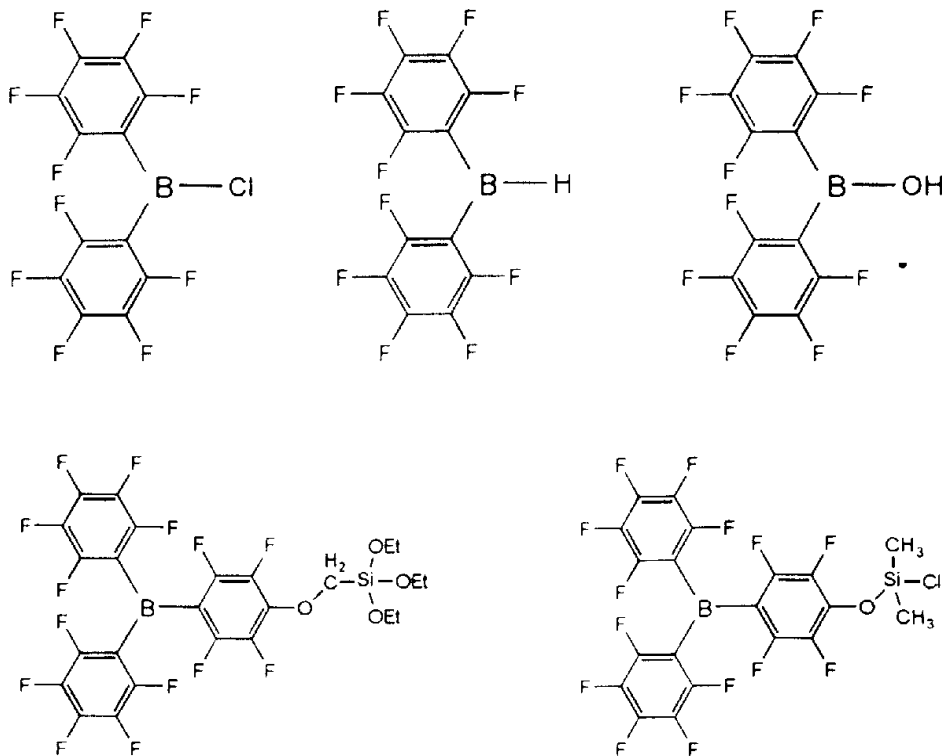
载体起始材料 T-H 的官能团 H 可由活性化合物通过化学官能化引入或者

原始即已存在。载体起始材料 T-H 也可以通过在 50 - 1000 °C 于惰性气流中或在 0.01-0.001 巴于真空下加热或者通过与亚烷基铝、镁、硼或锂反应而化学惰性化或者通过用活性化合物化学官能化来处理。

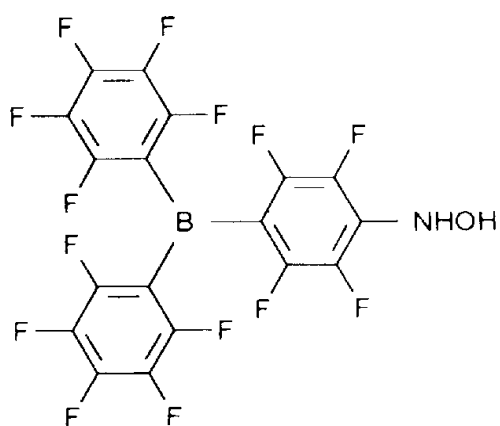
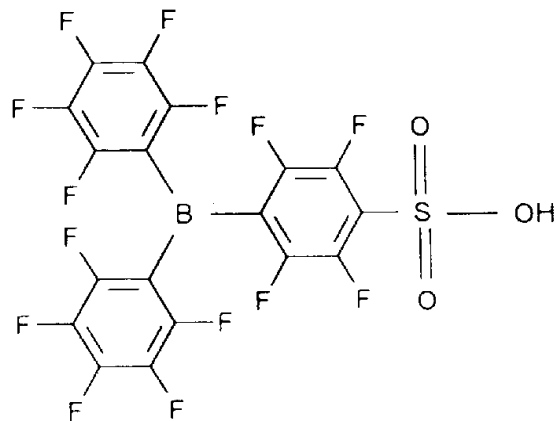
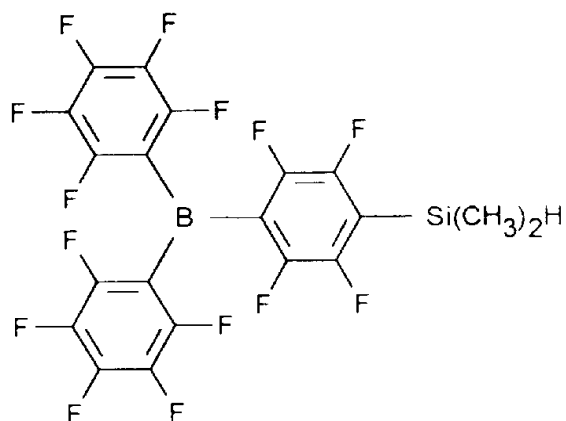
例如由 SiO<sub>2</sub> 组成的载体起始材料可以下列方式官能化。使 SiO<sub>2</sub> (预处理: 4h, 200 °C, 0.01 巴) 在合适的溶剂如戊烷、己烷、庚烷、甲苯或二氯甲烷中形成的悬浮液与一种含有一个官能团的甲硅烷基氯化物反应, 在沸点下加热几小时, 然后用合适的溶剂洗涤。反应温度优选至少 50 °C, 特别是 50 - 150 °C。反应时间为 1 - 600 分钟, 优选 1 - 2 小时。优选以与 SiO<sub>2</sub> 表面上的羟基含量等摩尔量使用甲硅烷基氯化物。反应在惰性条件下进行。对洗涤过程合适的溶剂例如为戊烷、己烷、庚烷、甲苯或二氯甲烷, 必要时与胺混合, 以捕捉形成的 HCl。此后在 20 - 200 °C 和 0.01-0.001 巴的真空下脱除溶剂。

在原料化合物 N-G 中, N 如式 (II) 所定义, G 为离去基团如 -OR<sup>2</sup>、卤素、-NR<sup>2</sup><sub>2</sub>、-H、-CO、-SR<sup>2</sup><sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub> 或 -PR<sup>2</sup><sub>3</sub>, 其中 R<sup>2</sup> 与 R 定义相同, 它在与载体起始材料 T-H 反应时在 N 与 T 之间形成一或多个共价键的情况下而分解。

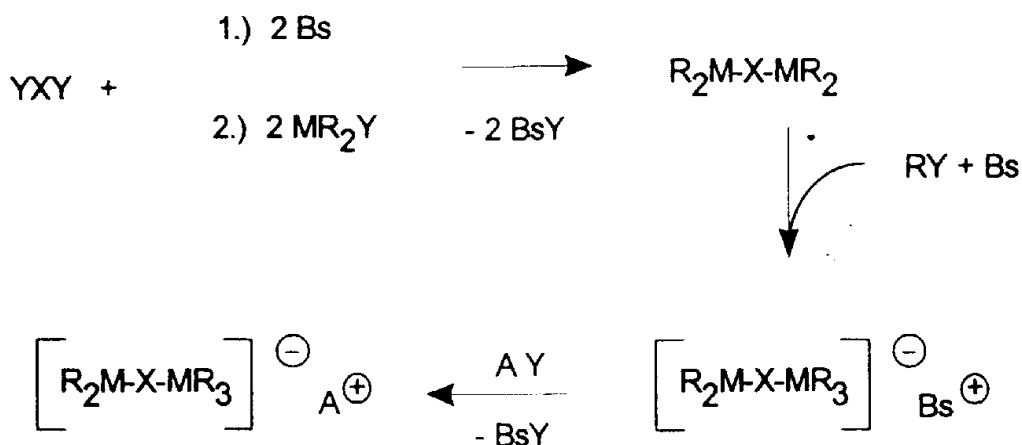
原料化合物 N-G 的例子:



97.08.10

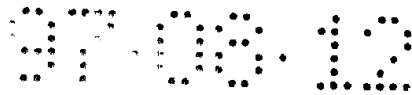


原料化合物 N-G 的制备例如可以按下列流程进行:



其中

X 为 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 含碳基团如 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 亚烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 卤代亚烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> 亚芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> 卤代亚芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 芳基亚烷基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 卤代芳基



亚烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 亚炔基、C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 卤代亚炔基、C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 亚烯基或 C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> 卤代亚烯基，

Y 为相互独立地相同或不同的离去基团，优选氢原子或卤素原子，

R 相互独立地相同或不同为卤素原子或 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 含碳基团如 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 卤代烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> 芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> 卤代芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 芳烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 卤代芳烷基，

Bs 为一种碱，优选一种有机锂化合物或者一种格利雅化合物，

M 相同或不同，为元素周期表第 IIa、IIIa、IVa 或 Va 族的元素，

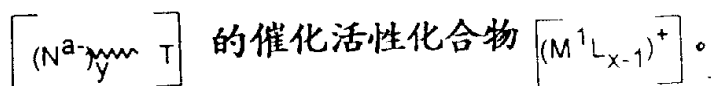
A 为元素周期表第 Ia、IIa、IIIa 族的阳离子、碳铯、氧铯或铯阳离子或者一种季铵化合物。

T-H 与 N-G 的反应可在合适的溶剂如戊烷、庚烷、甲苯、二氯甲烷或二氯苯中进行，载体起始材料 T-H 悬浮在其中，并滴加一种原料化合物 N-G 的溶液。或者使载体起始材料 T-H 与化合物 N-G 的溶液在搅拌条件下这样反应，使 50 - 400 % 载体组份的孔体积被填满。然后如上所述进行洗涤，剩余的溶剂可以在 20 - 200 °C 和 0.01-0.001 巴的真空下脱除。本发明承载化合物的制备在 -80 至 200 °C 进行，优选 -20 至 100 °C，接触时间为 15 分钟 - 25 小时，优选 15 分钟 - 5 小时。

接着可以引入阳离子 AC<sup>+</sup>。为此，使 T-H 与 N-G 的反应产物与含碳的碱金属或碱土金属化合物如锂-五氟苯或者锂-三(三氟甲基)苯反应，接着与化合物 A-V 反应，其中 A 如式 (I) 所定义，V 为如 G 定义的离去基团。

本发明承载化合物可以与过渡金属化合物一起作为催化剂体系用于烯烃聚合。在通式 (I) 的承载化合物与通过配位体 L 稳定化的过渡金属化合物 M<sup>1</sup>L<sub>x</sub> (这里 M<sup>1</sup> 是过渡金属，L 是配位体，x 是与 M<sup>1</sup> 的价数有关的整数 1 -

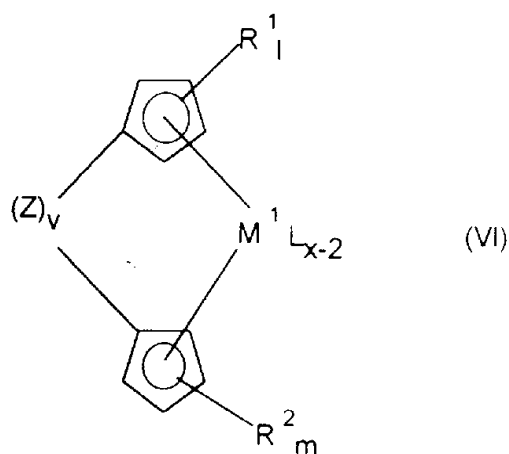
6) 反应时，形成 b 个中性化合物 AL 和 b·c 个带有作为助催化剂组分



过渡金属化合物 M<sup>1</sup>L<sub>x</sub> 含有至少一个金属中心原子 M<sup>1</sup>，其上连接有至少一个 π-配位体，例如环戊二烯基配位体。另外，金属中心原子 M<sup>1</sup> 上也可以连接有作为配位体 L 的取代基如卤素或者含碳基团，例如烷基、烷氧基或

芳基。金属中心原子优选元素周期表第 III、IV、V 或 VI 副族的元素，尤其 IV 副族，如 Ti、Zr 或 Hf。过渡金属化合物  $M^1L_x$  优选为金属茂，特别是手性金属茂。环戊二烯基配位体指未取代的环戊二烯基和取代的环戊二烯基如甲基环戊二烯基、茚基、2-甲基茚基、2-甲基-4-苯基茚基、四氢茚基、苯并茚基、芴基、苯并芴基、四氢芴基、八氢芴基。 $\pi$ -配位体例如环戊二烯基配位体可以是桥接或不桥接的，其中也可以经环系一次或多次桥接。术语金属茂也包括有多于一个金属茂片段的化合物，即多中心金属茂。它可以有任意的取代模式和桥接方案。这种多中心金属茂中的单个金属茂片段既可以相同，也可以相互不同。这种多中心金属茂的例子是例如在 EP-A-632063、JP-A-04/80214、JP-A-04/85310、EP-A-654476 中所描述的那些。

特别优选式 VI 的未桥接或桥接的金属茂，



其中

$M^1$  为元素周期表第 III、IV、V 或 VI 副族的金属，特别是 Zr 或 Hf，  
 $R^1$  相互独立地相同或不同，表示氢原子、 $SiR^3$ ，其中  $R^3$  相同或不同，表示氢原子或  $C_1$ - $C_{40}$  含碳基例如  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_1$ - $C_{10}$  氟代烷基、 $C_1$ - $C_{10}$  烷氧基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳基、 $C_6$ - $C_{10}$  氟代芳基、 $C_6$ - $C_{10}$  芳氧基、 $C_2$ - $C_{10}$  链烯基、 $C_7$ - $C_{40}$  芳基烷基、 $C_7$ - $C_{40}$  烷基芳基或  $C_8$ - $C_{40}$  芳基链烯基，或者为  $C_1$ - $C_{30}$  含碳基团如  $C_1$ - $C_{25}$  烷基，例如甲基、乙基、叔丁基、环己基或辛基， $C_2$ - $C_{25}$  链烯基、 $C_3$ - $C_{15}$  烷基链烯基、 $C_6$ - $C_{24}$  芳基、 $C_5$ - $C_{24}$  杂芳基，例如吡啶基、咪唑基或喹啉基， $C_7$ - $C_{30}$  芳基烷基、 $C_7$ - $C_{30}$  烷

基芳基、含氟的 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> 烷基、含氟的 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基、含氟的 C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub> 芳基烷基、含氟的 C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub> 烷基芳基或 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧基，或者二或多个取代基 R<sup>1</sup> 可相互连接，使得 R<sup>1</sup> 和与其相连的环戊二烯基环原子形成一个 C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub> 环系，该环系本身可以是取代的，

R<sup>2</sup> 相互独立地相同或不同，表示氢原子、SiR<sup>3</sup>、其中 R<sup>3</sup> 相同或不同，表示氢原子或 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> 含碳基例如 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 氟代烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> 芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 氟代芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 链烯基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 芳基烷基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 烷基芳基或 C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> 芳基链烯基，或者为 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 含碳基团如 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> 烷基，例如甲基、乙基、叔丁基、环己基或辛基，C<sub>2</sub>-C<sub>25</sub> 链烯基、C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub> 烷基链烯基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基、C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> 杂芳基，例如吡啶基、咪唑基或喹啉基，C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub> 芳基烷基、C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub> 烷基芳基、含氟的 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> 烷基、含氟的 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> 芳基、含氟的 C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub> 芳基烷基、含氟的 C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub> 烷基芳基或 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧基，或者二或多个取代基 R<sup>2</sup> 相互连接，使得 R<sup>2</sup> 和与其相连的环戊二烯基环原子形成一个 C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub> 环系，该环系本身可以是取代的，

l 当 v=0 时为 5，当 v=1 时 l 为 4，

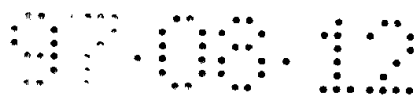
m 当 v=0 时为 5，当 v=1 时 m 为 4，

L 相同或不同，表示卤素原子或者含有 1 - 20 个碳原子的含烃基，例如 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 链烯基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> 芳氧基或 C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> 芳基，

x 为整数 1 - 6，在 M<sup>1</sup>=Ti、Zr 或 Hf 时，x 优选为 4，

Z 表示二个环戊二烯基环之间的一个桥接结构单元，v 是 0 或 1。

Z 的例子是基团 M<sup>2</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>，其中 M<sup>2</sup> 是碳、硅、锗或锡，R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 相同或不同，表示一个 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 含烃基如 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> 芳基或三甲基甲硅烷基。优选 Z 为 CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>、CH(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ge、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)Si、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ge、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sn、(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Si、CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 或 2,2'-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>。Z 可以与一或多个取代基 R<sup>1</sup> 和/或 R<sup>2</sup> 形成一个一或多环环系。



优选式 VI 的手性桥接金属茂，特别是  $v=1$ ，一或两个环戊二烯基环被取代形成茚基环的金属茂。茚基环优选取代，尤其在 2-、4-、2,4,5-、2,4,6-、2,4,7-或 2,4,5,6-位由  $C_1-C_{20}$  含碳基团如  $C_1-C_{10}$  烷基或  $C_6-C_{20}$  芳基所取代，其中茚基环的两个或多个取代基可共同形成一个环系。

下列金属茂的例子用于说明本发明，但没有限制作用：

双(环戊二烯基)二甲基锆

双(茚基)二甲基锆

双(芴基)二甲基锆

(茚基)(芴基)二甲基锆

(3-甲基-5-萘基茚基)(2,7-二叔丁基芴基)二甲基锆

(3-甲基-5-萘基茚基)(3,4,7-三甲氧基芴基)二甲基锆

(五甲基环戊二烯基)(四氢茚基)二甲基锆

(环戊二烯基)(1-辛烯-8-基环戊二烯基)二甲基锆

(茚基)(1-丁烯-4-基环戊二烯基)二甲基锆

[1,3-双(三甲基甲硅烷基)环戊二烯基](3,4-苯并芴基)二甲基锆

双(环戊二烯基)二甲基钛

二甲基硅烷二基双(茚基)二甲基锆

二甲基硅烷二基双(四氢茚基)二甲基锆

二甲基硅烷二基(环戊二烯基)(茚基)二甲基锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)二甲基锆

二甲基硅烷二基双(2-乙基茚基)二甲基锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二甲基锆

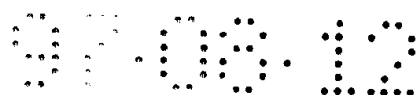
二甲基硅烷二基双(2-乙基-4,5-苯并茚基)二甲基锆

二甲基硅烷二基双(4,5-二氢-8-甲基-7H-环戊[e]芴-7-亚基)二甲基  
锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-萘基茚基)二甲基  
锆

二甲基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-萘基茚基)二甲基  
锆

二甲基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-乙基-4-萘基茚基)二甲基



锆

二甲基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-乙基-4-萘基茚基)二甲基

锆

二甲基硅烷二基(2-甲基茚基)(4-苯基茚基)二甲基锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基锆

二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基茚基)二甲基锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二甲基锆

二甲基硅烷二基双(2-乙基-4,6-二异丙基茚基)二甲基锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-萘基茚基)二甲基锆

二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-萘基茚基)二甲基锆

甲基苯基硅烷二基双(茚基)二甲基锆

甲基苯基硅烷二基(环戊二烯基)(茚基)二甲基锆

甲基苯基硅烷二基双(四氢茚基)二甲基锆

甲基苯基硅烷二基双(2-甲基茚基)二甲基锆

甲基苯基硅烷二基双(2-乙基茚基)二甲基锆

甲基苯基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二甲基锆

甲基苯基硅烷二基双(2-乙基-4,5-苯并茚基)二甲基锆

甲基苯基硅烷二基双(4,5-二氢-8-甲基-7H-环戊[e]芘-7-亚基)二甲

基锆

甲基苯基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-苯基茚基)二甲

基锆

甲基苯基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-苯基茚基)二甲

基锆

甲基苯基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-乙基-4-苯基茚基)二甲

基锆

甲基苯基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-乙基-4-萘基茚基)二甲

基锆

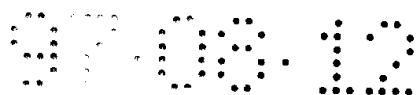
甲基苯基硅烷二基(2-甲基茚基)(4-苯基茚基)二甲基锆

甲基苯基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基锆

甲基苯基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基茚基)二甲基锆



甲基苯基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二甲基锆  
甲基苯基硅烷二基双(2-乙基-4,6-二异丙基茚基)二甲基锆  
甲基苯基硅烷二基双(2-甲基-4-萘基茚基)二甲基锆  
甲基苯基硅烷二基双(2-乙基-4-萘基茚基)二甲基锆  
二苯基硅烷二基双(茚基)二甲基锆  
二苯基硅烷二基双(2-甲基茚基)二甲基锆  
二苯基硅烷二基双(2-乙基茚基)二甲基锆  
二苯基硅烷二基(环戊二烯基)(茚基)二甲基锆  
二苯基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二甲基锆  
二苯基硅烷二基双(2-乙基-4,5-苯并茚基)二甲基锆  
二苯基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-萘基茚基)二甲基  
锆  
二苯基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-萘基茚基)二甲基  
锆  
二苯基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-乙基-4-萘基茚基)二甲基  
锆  
二苯基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-乙基-4-萘基茚基)二甲基  
锆  
二苯基硅烷二基(2-甲基茚基)(4-萘基茚基)二甲基锆  
二苯基硅烷二基双(2-甲基-4-萘基茚基)二甲基锆  
二苯基硅烷二基双(2-乙基-4-萘基茚基)二甲基锆  
二苯基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二甲基锆  
二苯基硅烷二基双(2-乙基-4,6-二异丙基茚基)二甲基锆  
二苯基硅烷二基双(2-甲基-4-萘基茚基)二甲基锆  
二苯基硅烷二基双(2-乙基-4-萘基茚基)二甲基锆  
1-硅杂环戊烷-1,1-双(茚基)二甲基锆  
1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-甲基茚基)二甲基锆  
1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-乙基茚基)二甲基锆  
1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二甲基锆  
1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-乙基-4,5-苯并茚基)二甲基锆



1-硅杂环戊烷-1-(2-甲基-4,5-苯并茛基)-1-(2-甲基-4-苯基茛基)二甲基锆

1-硅杂环戊烷-1-(2-乙基-4,5-苯并茛基)-1-(2-甲基-4-苯基茛基)二甲基锆

1-硅杂环戊烷-1-(2-甲基-4,5-苯并茛基)-1-(2-乙基-4-苯基茛基)二甲基锆

1-硅杂环戊烷-1-(2-乙基-4,5-苯并茛基)-1-(2-乙基-4-萘基茛基)二甲基锆

1-硅杂环戊烷-1-(2-甲基茛基)-1-(4-苯基茛基)二甲基锆

1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-甲基-4-苯基茛基)二甲基锆

1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-乙基-4-苯基茛基)二甲基锆

1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-甲基-4,6-二异丙基茛基)二甲基锆

1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-乙基-4,6-二异丙基茛基)二甲基锆

1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-甲基-4-萘基茛基)二甲基锆

1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-乙基-4-萘基茛基)二甲基锆

双(环戊二烯基)二甲基钛

亚乙基-1,2-双(茛基)二甲基锆

亚乙基-1,2-双(四氢茛基)二甲基锆

亚乙基-1-环戊二烯基-2-(1-茛基)二甲基锆

亚乙基-1-环戊二烯基-2-(2-茛基)二甲基锆

亚乙基-1-环戊二烯基-2-(2-甲基-1-茛基)二甲基锆

亚乙基-1,2-双(2-甲基茛基)二甲基锆

亚乙基-1,2-双(2-乙基茛基)二甲基锆

亚乙基-1,2-双(2-甲基-4,5-苯并茛基)二甲基锆

亚乙基-1,2-双(2-乙基-4,5-苯并茛基)二甲基锆

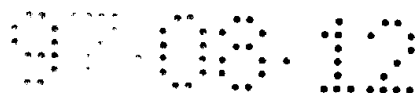
亚乙基-1,2-双(4,5-二氢-8-甲基-7H-环戊[e]萘-7-亚基)二甲基锆

亚乙基-1-(2-甲基-4,5-苯并茛基)-2-(2-甲基-4-苯基茛基)二甲基锆

亚乙基-1-(2-乙基-4,5-苯并茛基)-2-(2-甲基-4-苯基茛基)二甲基锆

亚乙基-1-(2-甲基-4,5-苯并茛基)-2-(2-乙基-4-苯基茛基)二甲基锆

亚乙基-1-(2-乙基-4,5-苯并茛基)-2-(2-乙基-4-萘基茛基)二甲基锆



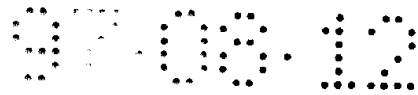
亚乙基-1-(2-甲基茚基)-2-(4-苯基茚基)二甲基锆  
亚乙基-1,2-双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基锆  
亚乙基-1,2-双(2-乙基-4-苯基茚基)二甲基锆  
亚乙基-1,2-双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二甲基锆  
亚乙基-1,2-双(2-乙基-4,6-二异丙基茚基)二甲基锆  
亚乙基-1,2-双(2-甲基-4-萘基茚基)二甲基锆  
亚乙基-1,2-双(2-乙基-4-萘基茚基)二甲基锆  
亚丙基-2,2-双(茚基)二甲基锆  
亚丙基-2-环戊二烯基-2-(1-茚基)二甲基锆  
亚丙基-2-环戊二烯基-2-(4-苯基-1-茚基)二甲基锆  
亚丙基-2-环戊二烯基-2-(9-芴基)二甲基锆  
亚丙基-2-环戊二烯基-2-(2,7-二甲氧基-9-芴基)二甲基锆  
亚丙基-2-环戊二烯基-2-(2,7-二叔丁基-9-芴基)二甲基锆  
亚丙基-2-环戊二烯基-2-(2,7-二溴-9-芴基)二甲基锆  
亚丙基-2-环戊二烯基-2-(2,7-二苯基-9-芴基)二甲基锆  
亚丙基-2-环戊二烯基-2-(2,7-二甲基-9-芴基)二甲基锆  
亚丙基-2-(3-甲基环戊二烯基)-2-(2,7-二丁基-9-芴基)二甲基锆  
亚丙基-2-(3-叔丁基环戊二烯基)-2-(2,7-二丁基-9-芴基)二甲基锆  
亚丙基-2-(3-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)-2-(3,6-二叔丁基-9-芴基)

## 二甲基锆

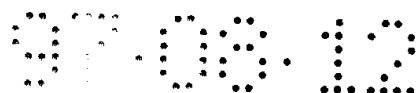
亚丙基-2-环戊二烯基-2-[2,7-双(3-丁烯-1-基)-9-芴基]二甲基锆  
亚丙基-2-环戊二烯基-2-(3-叔丁基-9-芴基)二甲基锆  
亚丙基-2,2-双(四氢茚基)二甲基锆  
亚丙基-2,2-双(2-甲基茚基)二甲基锆  
亚丙基-2,2-双(2-乙基茚基)二甲基锆  
亚丙基-2,2-双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二甲基锆  
亚丙基-2,2-双(2-乙基-4,5-苯并茚基)二甲基锆  
亚丙基-2,2-双(4,5-二氢-8-甲基-7H-环戊[e]芘-7-亚基)二甲基锆  
亚丙基-2-(2-甲基-4,5-苯并茚基)-2-(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基锆  
亚丙基-2-(2-乙基-4,5-苯并茚基)-2-(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基锆



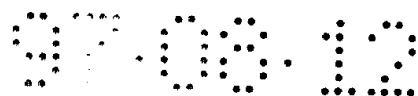
- 亚丙基-2-(2-甲基-4,5-苯并茚基)-2-(2-乙基-4-苯基茚基)二甲基锆
- 亚丙基-2-(2-乙基-4,5-苯并茚基)-2-(2-乙基-4-萘基茚基)二甲基锆
- 亚丙基-2-(2-甲基茚基)-2-(4-苯基茚基)二甲基锆
- 亚丙基-2,2-双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基锆
- 亚丙基-2,2-双(2-乙基-4-苯基茚基)二甲基锆
- 亚丙基-2,2-双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二甲基锆
- 亚丙基-2,2-双(2-乙基-4,6-二异丙基茚基)二甲基锆
- 亚丙基-2,2-双(2-甲基-4-萘基茚基)二甲基锆
- 亚丙基-2,2-双(2-乙基-4-萘基茚基)二甲基锆
- 1,6-双[甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基锆]己烷
- 1,6-双[甲基甲硅烷基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二甲基锆]己烷
- 1,6-双[甲基甲硅烷基双(2-乙基-4-苯基茚基)二甲基锆]己烷
- 1,6-双[甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-萘基茚基)二甲基锆]己烷
- 1,6-双[甲基甲硅烷基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二甲基锆]己烷
- 1,6-双[甲基甲硅烷基(2-甲基-4-苯基茚基)(4,5-苯并茚基)二甲基锆]己烷
- 1-[甲基甲硅烷基双(四氢茚基)二甲基锆]-6-[乙基甲锡烷基(环戊二烯基)-(茚基)二甲基锆]己烷
- 1,6-二硅杂-1,1,6,6-四甲基-1,6-双[甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基锆]己烷
- 1,4-二硅杂-1,4-双[甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基锆]环己烷
- [1,4-双(1-茚基)-1,1,4,4-四甲基-1,4-二硅杂丁烷]双(五甲基环戊二烯基二甲基锆)
- [1,4-双(9-茚基)-1,1,4,4-四甲基-1,4-二硅杂丁烷]双(环戊二烯基二甲基锆)
- [1,4-双(1-茚基)-1,1,4,4-四甲基-1,4-二硅杂丁烷]双(环戊二烯基二甲基锆)
- [1-(1-茚基)-6-(2-苯基-1-茚基)-1,1,6,6-四乙基-1,6-二硅杂-4-氧杂己烷]双(叔丁基环戊二烯基二甲基锆)



[1, 10-双(2, 3-二甲基-1-茚基)-1, 1, 10, 10-四甲基-1, 10-二锺杂癸烷]  
双(2-甲基-4-苯基茚基二甲基锆)  
(1-甲基-3-叔丁基环戊二烯基)(1-苯基-4-甲氧基-7-氯代苄基)二甲基  
锆  
(4, 7-二氯茚基)(3, 6-二苄基苄基)二甲基锆  
双(2, 7-二叔丁基-9-环己基苄基)二甲基锆  
(2, 7-二苄基苄基)[2, 7-双(1-萘基)苄基]二甲基锆  
二甲基甲硅烷基双(苄基)二甲基锆  
二丁基甲锡烷基双(2-甲基苄基)二甲基锆  
1, 1, 2, 2, -四乙基二硅烷二基(2-甲基茚基)(4-苯基苄基)二甲基锆  
亚丙基-1-(2-茚基)-2-(9-苄基)二甲基锆  
1, 1-二甲基-1-硅杂亚乙基双(苄基)二甲基锆  
[4-(环戊二烯基)-4, 7, 7-三甲基(四氢茚基)]二甲基锆  
[4-(环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-苯基(5, 6-二甲基四氢茚基)]二甲基  
锆  
[4-(环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-(1-萘基)(7-苯基四氢茚基)]二甲基  
锆  
[4-(环戊二烯基)-4, 7-二甲基-7-丁基(6, 6-二乙基四氢茚基)]二甲基  
锆  
[4-(3-叔丁基环戊二烯基)-4, 7, 7-三甲基(四氢茚基)]二甲基锆  
[4-(1-茚基)-4, 7, 7-三甲基(四氢茚基)]二甲基锆  
双(环戊二烯基)二甲基铪  
双(茚基)二甲基钒  
双(苄基)二甲基钨  
(茚基)(苄基)二甲基铈  
(2-甲基-7-萘基茚基)(2, 6-二叔丁基苄基)二甲基钛  
(五甲基环戊二烯基)(四氢茚基)溴化甲基铪  
(环戊二烯基)(1-辛烯-8-基环戊二烯基)二甲基铪  
(茚基)(2-丁烯-4-基环戊二烯基)二甲基钛  
[1, 3-双(三甲基甲硅烷基)环戊二烯基](3, 4-苯并苄基)二甲基铈



双(环戊二烯基)二甲基钛  
二甲基硅烷二基双(茚基)二甲基钛  
二甲基硅烷二基双(四氢茚基)二甲基铪  
二甲基硅烷二基(环戊二烯基)(茚基)二甲基钛  
二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)二甲基铪  
二甲基硅烷二基双(2-乙基茚基)甲基钪  
二甲基硅烷二基双(2-丁基-4,5-苯并茚基)二甲基铈  
二甲基硅烷二基双(2-乙基-4,5-苯并茚基)二甲基钛  
二甲基硅烷二基双(4,5-二氢-8-甲基-7H-环戊[e]茈-7-亚基)二甲基  
钛  
二甲基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基  
钛  
二甲基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基  
铪  
二甲基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-乙基-4-苯基茚基)甲基钪  
二甲基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-乙基-4-萘基茚基)二甲基  
钛  
二甲基硅烷二基(2-甲基茚基)(4-苯基茚基)二甲基铪  
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基铈  
二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基茚基)二甲基钪  
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二甲基铪  
二甲基硅烷二基双(2-乙基-4,6-二异丙基茚基)二甲基钪  
二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-萘基茚基)溴化甲基铪  
二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-萘基茚基)二甲基钛  
甲基苯基硅烷二基双(茚基)二甲基钛  
甲基苯基硅烷二基(环戊二烯基)(茚基)二甲基铪  
甲基苯基硅烷二基双(四氢茚基)二甲基铪  
甲基苯基硅烷二基双(2-甲基茚基)二甲基钛  
甲基苯基硅烷二基双(2-乙基茚基)二甲基铪  
甲基苯基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二甲基铪



甲基苯基硅烷二基双(2-乙基-4,5-苯并茚基)二甲基钒

甲基苯基硅烷二基双(4,5-二氢-8-甲基-7H-环戊[e]茈-7-亚基)二甲基钛

甲基苯基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-苯基茚基)溴化甲基钛

甲基苯基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基钛

甲基苯基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-乙基-4-苯基茚基)二甲基铪

甲基苯基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-乙基-4-萘基茚基)二甲基铪

甲基苯基硅烷二基(2-甲基茚基)(4-苯基茚基)二甲基钛

甲基苯基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基铪

甲基苯基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基茚基)二甲基钒

甲基苯基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二甲基钛

甲基苯基硅烷二基双(2-乙基-4,6-二异丙基茚基)二甲基铪

甲基苯基硅烷二基双(2-甲基-4-萘基茚基)二甲基铪

甲基苯基硅烷二基双(2-乙基-4-萘基茚基)二甲基钛

二苯基硅烷二基双(茚基)二甲基钛

二苯基硅烷二基双(2-甲基茚基)二甲基铪

二苯基硅烷二基双(2-乙基茚基)二甲基钛

二苯基硅烷二基(环戊二烯基)(茚基)二甲基铪

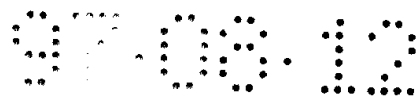
二苯基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二甲基钛

二苯基硅烷二基双(2-乙基-4,5-苯并茚基)二甲基铪

二苯基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基铪

二苯基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基钛

二苯基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-乙基-4-苯基茚基)二甲基铪



二苯基硅烷二基(2-乙基-4,5-苯并茚基)(2-乙基-4-萘基茚基)二甲基  
钛

二苯基硅烷二基(2-甲基茚基)(4-苯基茚基)二甲基钛

二苯基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基钛

二苯基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基茚基)二甲基铪

二苯基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二甲基铪

二苯基硅烷二基双(2-乙基-4,6-二异丙基茚基)二甲基铪

二苯基硅烷二基双(2-甲基-4-萘基茚基)二甲基铪

二苯基硅烷二基双(2-乙基-4-萘基茚基)二甲基钛

1-硅杂环戊烷-1,1-双(茚基)二甲基铪

1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-甲基茚基)二甲基铪

1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-乙基茚基)二甲基铪

1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二甲基钛

1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-乙基-4,5-苯并茚基)二甲基铪

1-硅杂环戊烷-1-(2-甲基-4,5-苯并茚基)-1-(2-甲基-4-苯基茚基)甲  
基铪

1-硅杂环戊烷-1-(2-乙基-4,5-苯并茚基)-1-(2-甲基-4-苯基茚基)二  
甲基铪

1-硅杂环戊烷-1-(2-甲基-4,5-苯并茚基)-1-(2-乙基-4-苯基茚基)二  
甲基钛

1-硅杂环戊烷-1-(2-乙基-4,5-苯并茚基)-1-(2-乙基-4-萘基茚基)二  
甲基铪

1-硅杂环戊烷-1-(2-甲基茚基)-1-(4-苯基茚基)二甲基铪

1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基铪

1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-乙基-4-苯基茚基)溴化甲基钛

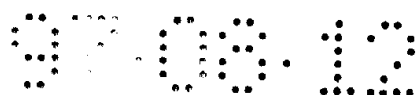
1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二甲基钛

1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-乙基-4,6-二异丙基茚基)二甲基钛

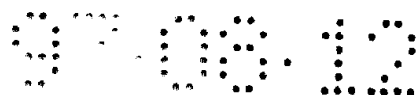
1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-甲基-4-萘基茚基)甲基铪

1-硅杂环戊烷-1,1-双(2-乙基-4-萘基茚基)二甲基铪

双(环戊二烯基)二甲基钛



亚乙基-1, 2-双(茚基)甲基铈  
亚乙基-1, 2-双(四氢茚基)二甲基钛  
亚乙基-1-环戊二烯基-2-(1-茚基)二甲基铈  
亚乙基-1-环戊二烯基-2-(2-茚基)溴化甲基钛  
亚乙基-1-环戊二烯基-2-(2-甲基-1-茚基)二甲基铈  
亚乙基-1, 2-双(2-甲基茚基)二甲基铈  
亚乙基-1, 2-双(2-乙基茚基)二甲基铈  
亚乙基-1, 2-双(2-甲基-4, 5-苯并茚基)二甲基铈  
亚乙基-1, 2-双(2-乙基-4, 5-苯并茚基)二甲基钛  
亚乙基-1, 2-双(4, 5-二氢-8-甲基-7H-环戊[e]芘-7-亚基)二甲基钛  
亚乙基-1-(2-甲基-4, 5-苯并茚基)-2-(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基钛  
亚乙基-1-(2-乙基-4, 5-苯并茚基)-2-(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基钛  
亚乙基-1-(2-甲基-4, 5-苯并茚基)-2-(2-乙基-4-苯基茚基)甲基铈  
亚乙基-1-(2-乙基-4, 5-苯并茚基)-2-(2-乙基-4-萘基茚基)二甲基铈  
亚乙基-1-(2-甲基茚基)-2-(4-苯基茚基)二甲基钛  
亚乙基-1, 2-双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基铈  
亚乙基-1, 2-双(2-乙基-4-苯基茚基)二甲基铈  
亚乙基-1, 2-双(2-甲基-4, 6-二异丙基茚基)二甲基铈  
亚乙基-1, 2-双(2-乙基-4, 6-二异丙基茚基)二甲基钛  
亚乙基-1, 2-双(2-甲基-4-萘基茚基)二甲基钛  
亚乙基-1, 2-双(2-乙基-4-萘基茚基)二甲基铈  
亚丙基-2, 2-双(茚基)二甲基铈  
亚丙基-2-环戊二烯基-2-(1-茚基)二甲基钛  
亚丙基-2-环戊二烯基-2-(4-苯基-1-茚基)二甲基钛  
亚丙基-2-环戊二烯基-2-(9-芴基)二甲基铈  
亚丙基-2-环戊二烯基-2-(2, 7-二甲氧基-9-芴基)二甲基铈  
亚丙基-2-环戊二烯基-2-(2, 7-二叔丁基-9-芴基)二甲基铈  
亚丙基-2-环戊二烯基-2-(2, 7-二溴-9-芴基)二甲基钛  
亚丙基-2-环戊二烯基-2-(2, 7-二苯基-9-芴基)二甲基铈  
亚丙基-2-环戊二烯基-2-(2, 7-二甲基-9-芴基)二甲基钛



亚丙基-2-(3-甲基环戊二烯基)-2-(2,7-二丁基-9-芴基)二甲基铈

亚丙基-2-(3-叔丁基环戊二烯基)-2-(2,7-二丁基-9-芴基)二甲基钛

亚丙基-2-(3-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)-2-(3,6-二叔丁基-9-芴基)

## 二甲基钛

亚丙基-2-环戊二烯基-2-[2,7-双(3-丁烯-1-基)-9-芴基]二甲基铈

亚丙基-2-环戊二烯基-2-(3-叔丁基-9-芴基)二甲基钛

亚丙基-2,2-双(四氢茚基)二甲基铈

亚丙基-2,2-双(2-甲基茚基)二甲基铈

亚丙基-2,2-双(2-乙基茚基)二甲基钛

亚丙基-2,2-双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二甲基钛

亚丙基-2,2-双(2-乙基-4,5-苯并茚基)二甲基铈

亚丙基-2,2-双(4,5-二氢-8-甲基-7H-环戊[e]茈-7-亚基)二甲基铈

亚丙基-2-(2-甲基-4,5-苯并茚基)-2-(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基铈

亚丙基-2-(2-乙基-4,5-苯并茚基)-2-(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基钛

亚丙基-2-(2-甲基-4,5-苯并茚基)-2-(2-乙基-4-苯基茚基)二甲基铈

亚丙基-2-(2-乙基-4,5-苯并茚基)-2-(2-乙基-4-萘基茚基)二甲基钛

亚丙基-2-(2-甲基茚基)-2-(4-苯基茚基)二甲基铈

亚丙基-2,2-双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基钛

亚丙基-2,2-双(2-乙基-4-苯基茚基)二甲基铈

亚丙基-2,2-双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二甲基钛

亚丙基-2,2-双(2-乙基-4,6-二异丙基茚基)二甲基铈

亚丙基-2,2-双(2-甲基-4-萘基茚基)二甲基钛

亚丙基-2,2-双(2-乙基-4-萘基茚基)二甲基钛

1,6-双[甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基铈]己烷

1,6-双[甲基甲硅烷基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二甲基钛]己烷

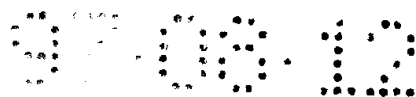
1,6-双[甲基甲硅烷基双(2-乙基-4-苯基茚基)二甲基铈]己烷

1,6-双[甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-萘基茚基)二甲基钛]己烷

1,6-双[甲基甲硅烷基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二甲基铈]己烷

1,6-双[甲基甲硅烷基(2-甲基-4-苯基茚基)(4,5-苯并茚基)二甲基钛]

## 己烷



1-[甲基甲硅烷基双(四氢茛基)二甲基铈]-6-[乙基甲锡烷基(环戊二烯基)-(苄基)二甲基钛]己烷

1,6-二硅杂-1,1,6,6-四甲基-1,6-双[甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苄基茛基)二甲基铈]己烷

1,4-二硅杂-1,4-双[甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苄基茛基)二甲基铈]环己烷

[1,4-双(1-茛基)-1,1,4,4-四甲基-1,4-二硅杂丁烷]双(五甲基环戊二烯基二甲基铈)

[1,4-双(9-苄基)-1,1,4,4-四甲基-1,4-二硅杂丁烷]双(环戊二烯基二甲基铈)

[1,4-双(1-茛基)-1,1,4,4-四甲基-1,4-二硅杂丁烷]双(环戊二烯基二甲基钛)

[1-(1-茛基)-6-(2-苄基-1-茛基)-1,1,6,6-四乙基-1,6-二硅杂-4-氧杂己烷]双(叔丁基环戊二烯基二甲基钛)

[1,10-双(2,3-二甲基-1-茛基)-1,1,10,10-四甲基-1,10-二锗杂癸烷]双(2-甲基-4-苄基茛基二甲基铈)

(1-甲基-3-叔丁基环戊二烯基)(1-苄基-4-甲氧基-7-氯代苄基)二甲基钛

(4,7-二氯茛基)(3,6-二苄基苄基)二甲基钛

双(2,7-二叔丁基-9-环己基苄基)二甲基铈

(2,7-二苄基苄基)[2,7-双(1-萘基)苄基]二甲基铈

二甲基甲硅烷基双(苄基)二甲基钛

二丁基甲锡烷基双(2-甲基苄基)二甲基铈

1,1,2,2-四乙基二硅烷二基(2-甲基茛基)(4-苄基苄基)二甲基钛

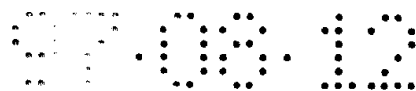
亚丙基-1-(2-茛基)-2-(9-苄基)二甲基铈

1,1-二甲基-1-硅杂亚乙基双(苄基)二甲基钛

[4-(环戊二烯基)-4,7,7-三甲基(四氢茛基)]二甲基钛

[4-(环戊二烯基)-4,7-二甲基-7-苄基(5,6-二甲基四氢茛基)]二甲基铈

[4-(环戊二烯基)-4,7-二甲基-7-(1-萘基)(7-苄基四氢茛基)]二甲基



钛

[4-(环戊二烯基)-4,7-二甲基-7-丁基(6,6-二乙基四氢茚基)]二甲基

铪

[4-(3-叔丁基环戊二烯基)-4,7,7-三甲基(四氢茚基)]二甲基铪

[4-(1-茚基)-4,7,7-三甲基(四氢茚基)]二甲基钛

双(环戊二烯基)二氯化锆

双(茚基)二氯化锆

双(芴基)二氯化锆

(茚基)(芴基)二氯化锆

双(环戊二烯基)二氯化钛

二甲基硅烷二基双(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(四氢茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(环戊二烯基)(茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-乙基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-乙基-4,5-苯并茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基茚基)二氯化锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二氯化锆

亚乙基-1,2-双(茚基)二氯化锆

亚乙基-1,2-双(四氢茚基)二氯化锆

亚乙基-1,2-双(2-甲基茚基)二氯化锆

亚乙基-1,2-双(2-乙基茚基)二氯化锆

亚乙基-1,2-双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆

亚乙基-1,2-双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆

亚乙基-1,2-双(2-乙基-4-苯基茚基)二氯化锆

亚乙基-1,2-双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二氯化锆

亚丙基-2,2-双(茚基)二氯化锆

亚丙基-2,2-(环戊二烯基)(茚基)二氯化锆

亚丙基-2, 2-(环戊二烯基) (苄基) 二氯化锆

双(环戊二烯基) ( $\eta^4$ -丁二烯) 锆

双(甲基环戊二烯基) ( $\eta^4$ -丁二烯) 锆

双(正丁基环戊二烯基) ( $\eta^4$ -丁二烯) 锆

双苈基 ( $\eta^4$ -丁二烯) 锆

(叔丁基酰氨基) 二甲基(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 硅烷-( $\eta^4$ -丁二烯)

锆

双(2-甲基苯并苈基) ( $\eta^4$ -丁二烯) 锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基苈基) ( $\eta^4$ -丁二烯) 锆

二甲基硅烷二基双苈基 ( $\eta^4$ -丁二烯) 锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基苯并苈基) ( $\eta^4$ -丁二烯) 锆

二甲基硅烷二基(2-甲基苯并苈基)(2-甲基苈基) ( $\eta^4$ -丁二烯) 锆

二甲基硅烷二基(2-甲基苯并苈基)(2-甲基-4-苯基苈基) ( $\eta^4$ -丁二烯)

锆

二甲基硅烷二基(2-甲基苈基)(4-苯基苈基) ( $\eta^4$ -丁二烯) 锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基苈基) ( $\eta^4$ -丁二烯) 锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4, 6-二异丙基苈基) ( $\eta^4$ -丁二烯) 锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-萘基苈基) ( $\eta^4$ -丁二烯) 锆

亚异丙基(环戊二烯基) (苄基) ( $\eta^4$ -丁二烯) 锆

亚异丙基(环戊二烯基) (苈基) ( $\eta^4$ -丁二烯) 锆

[4- $\eta^5$ -环戊二烯基]-4, 7, 7-三甲基-( $\eta^5$ -4, 5, 6, 7-四氢苈基) ( $\eta^4$ -丁二烯) 锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基苈基) ( $\eta^4$ -丁二烯) 锆

二甲基硅烷二基双苈基 ( $\eta^4$ -丁二烯) 锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基苯并苈基) ( $\eta^4$ -丁二烯) 锆

二甲基硅烷二基(2-甲基苯并苈基)(2-甲基苈基) ( $\eta^4$ -丁二烯) 锆

二甲基硅烷二基(2-甲基苯并苈基)(2-甲基-4-苯基苈基) ( $\eta^4$ -丁二烯)

锆

二甲基硅烷二基(2-甲基苈基)(4-苯基苈基) ( $\eta^4$ -丁二烯) 锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基苈基) ( $\eta^4$ -丁二烯) 锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)( $\eta^4$ -丁二烯)锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)( $\eta^4$ -丁二烯)锆

二甲基硅烷二基双茚基( $\eta^4$ -丁二烯)锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基苯并茚基)( $\eta^4$ -丁二烯)锆

二甲基硅烷二基(2-甲基苯并茚基)(2-甲基-茚基)( $\eta^4$ -丁二烯)锆

二甲基硅烷二基(2-甲基苯并茚基)(2-甲基-4-苯基茚基)( $\eta^4$ -丁二烯)

锆

二甲基硅烷二基(2-甲基茚基)(2-苯基茚基)( $\eta^4$ -丁二烯)锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)( $\eta^4$ -丁二烯)锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)( $\eta^4$ -丁二烯)锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-萘基茚基)( $\eta^4$ -丁二烯)锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)( $\eta^4$ -丁二烯)锆

二甲基硅烷二基双茚基( $\eta^4$ -丁二烯)锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基苯并茚基)( $\eta^4$ -丁二烯)锆

二甲基硅烷二基(2-甲基苯并茚基)(2-甲基茚基)( $\eta^4$ -丁二烯)锆

二甲基硅烷二基(2-甲基苯并茚基)(2-甲基-4-苯基茚基)( $\eta^4$ -丁二烯)

锆

二甲基硅烷二基(2-甲基茚基)(4-苯基茚基)( $\eta^4$ -丁二烯)锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)( $\eta^4$ -丁二烯)锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)( $\eta^4$ -丁二烯)锆

二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-萘基茚基)( $\eta^4$ -丁二烯)锆

甲基苯基亚甲基-(茚基)(环戊二烯基)( $\eta^4$ -丁二烯)锆

二苯基亚甲基-(茚基)(环戊二烯基)( $\eta^4$ -丁二烯)锆

异亚丙基-(3-甲基环戊二烯基)(茚基)( $\eta^4$ -丁二烯)锆

二甲基硅烷二基(3-叔丁基环戊二烯基)(茚基)( $\eta^4$ -丁二烯)锆

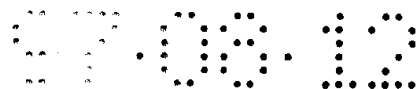
二苯基硅烷二基-(3-(三甲基甲硅烷基)环戊二烯基)(茚基)( $\eta^4$ -丁二

烯)锆

苯基甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)( $\eta^4$ -丁二烯)锆

苯基甲基硅烷二基双茚基( $\eta^4$ -丁二烯)锆

苯基甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)( $\eta^4$ -丁二烯)锆



苯基甲基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茛基)(2-甲基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆

苯基甲基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茛基)(2-甲基-4-苯基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆

苯基甲基硅烷二基(2-甲基茛基)(4-苯基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆

苯基甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆

苯基甲基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆

苯基甲基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆

苯基甲基硅烷二基双(2-甲基-4-萘基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆

亚乙基双(2-甲基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆

亚乙基双茛基 ( $n^4$ -丁二烯) 锆

亚乙基双(2-甲基-4,5-苯并茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆

亚乙基(2-甲基-4,5-苯并茛基)(2-甲基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆

亚乙基(2-甲基-4,5-苯并茛基)(2-甲基-4-苯基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆

亚乙基(2-甲基茛基)(4-苯基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆

亚乙基双(2-甲基-4,5-苯并茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆

亚乙基双(2-甲基-4-苯基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆

亚乙基双(2-甲基-4,6-二异丙基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆

亚乙基双(2-甲基-4-萘基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆

亚乙基双(2-乙基-4-苯基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆

亚乙基双(2-乙基-4,6-二异丙基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆

亚乙基双(2-乙基-4-萘基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆

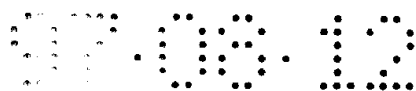
二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆

二甲基硅烷二基双(2,3,5-三甲基环戊二烯基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆

1,6-{双[甲基甲硅烷基-双(2-甲基-4-苯基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆]} 己烷

1,6-{双[甲基甲硅烷基-双(2-乙基-4-苯基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆]} 己烷

1,6-{双[甲基甲硅烷基-双(2-甲基-4-萘基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆]} 己烷



1,6-{双[甲基甲硅烷基-双(2-甲基-4,5-苯并茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆]} 己烷

1,6-{双[甲基甲硅烷基-(2-甲基-4-苯基茛基)(2-甲基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆]} 己烷

1,2-{双[甲基甲硅烷基-双(2-甲基-4-苯基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆]} 乙烷

1,2-{双[甲基甲硅烷基-双(2-乙基-4-苯基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆]} 乙烷

1,2-{双[甲基甲硅烷基-双(2-甲基-4-萘基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆]} 乙烷

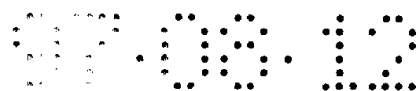
1,2-{双[甲基甲硅烷基-双(2-甲基-4,5-苯并茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆]} 乙烷

1,2-{双[甲基甲硅烷基-(2-甲基-4-苯基茛基)(2-甲基茛基) ( $n^4$ -丁二烯) 锆]} 乙烷

本发明还涉及一种含有至少一种本发明承载化合物作为助催化剂以及至少一种过渡金属化合物  $M^1L_x$  例如一种金属茂的催化剂。此外描述了通过在本发明催化剂存在下聚合至少一种烯烃来制备聚烯烃的方法。聚合可以为均聚或共聚。

优选聚合式  $R^\alpha-CH=CH-R^\beta$  的烯烃，其中  $R^\alpha$  和  $R^\beta$  相同或不同，表示氢原子、卤素原子、烷氧基、羟基、烷基羟基、醛、羧酸或羧酸酯基，或者表示 1 - 20，特别是 1 - 10 个碳原子的饱和或不饱和烃基，它可以由烷氧基、羟基、烷基羟基、醛、羧酸或羧酸酯基所取代，或者  $R^\alpha$  和  $R^\beta$  与其连接的原子形成一或多个环。这些烯烃的例子有 1- 烯烃如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、苯乙烯，环烯如降冰片烯、乙烯基降冰片烯、四环十二碳烯、亚乙基降冰片烯，二烯如 1,3-丁二烯或 1,4-己二烯、双环戊二烯或甲基丙烯酸甲酯。

特别是均聚丙烯或乙烯，共聚乙烯和一或多种  $C_3-C_{20}-\alpha$ -烯烃，特别是丙烯、和/或一种或多种  $C_4-C_{20}$ -二烯，特别是 1,3-丁二烯，或者共聚降冰片烯和乙烯。



聚合优选在 $-60 - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下进行，特别优选 $30 - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。压力为 $0.5 - 2500$ 巴，优选 $2 - 1500$ 巴。聚合可以连续或者间歇，分一或多步在溶液、悬浮液、气相或超临界介质中进行。

承载的体系可以作为粉末或者黏有溶剂再次悬浮和作为惰性悬浮剂的悬浮液计量加入聚合体系。

借助于本发明的催化剂可以进行预聚合。预聚合优选使用聚合时使用的烯烃。

为了制备具有宽分子量分布的烯烃聚合物，优选使用含有二或多种不同的过渡金属化合物如金属茂的催化剂体系。

为了脱除烯烃中存在的催化剂有害物质，优选用一种烷基铝进行纯化，例如用三甲基铝、三乙基铝或三异丁基铝。纯化可以在聚合体系进行，也可以在烯烃加入到聚合体系之前与铝化合物接触，接着再次分离。

作为分子量调节剂和/或为了提高活性，必要时可以加入氢。聚合体系的总压为 $0.5 - 2500$ 巴，优选 $2 - 1500$ 巴。以过渡金属为基准，本发明化合物使用的浓度为每 $\text{dm}^3$ 溶剂或反应器体积 $10^{-3} - 10^{-8}\text{mol}$ ，优选 $10^{-4} - 10^{-7}\text{mol}$ 。

制备本发明的承载化合物和本发明的催化剂体系合适的溶剂是脂族或芳族溶剂，例如己烷或甲苯，醚类溶剂如四氢呋喃或二乙醚或者卤代烃如二氯甲烷或者卤代的芳香烃如邻二氯苯。

在添加本发明的催化剂体系(含有至少一种本发明的承载化合物和至少一种过渡金属化合物如金属茂)之前，为了使聚合体系惰性化(例如为了脱除烯烃中存在的催化剂毒素)，可以另外将一种其它的烷基铝化合物如三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝或异戊二烯基铝加入到反应器中。其在聚合体系的添加浓度为每 $\text{kg}$ 反应器物料 $100 - 0.01\text{mmol Al}$ 。优选以每 $\text{kg}$ 反应器物料 $10 - 0.1\text{mmol Al}$ 的浓度使用三异丁基铝和三乙基铝。由此在合成承载的催化剂体系时选择小的 $\text{Al/M}$ 摩尔比。

下面用实施例进一步说明本发明。

通用说明：有机金属化合物的制备和处理在氩气保护和没有空气和湿气的条件下进行(Schlenk 技术)。所有需要的溶剂在使用之前都经适合的干燥剂煮沸几小时，接着在氩气保护下绝对蒸馏。

化合物用  $^{19}\text{F}$ -NMR 光谱学测定。

实施例 1: 氯双(五氟苯基)硼烷

使 4.69g (40mmol) 三氯硼烷在一个带干冰冷却器的二颈瓶中冷凝到  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。迅速均匀地加入 19.31g (40mmol) 二甲基双(五氟苯基)锡烷。在室温下搅拌 30 分钟, 在  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  再搅拌 2 小时。出现一种剧烈的反应, 其中随着反应时间的增加, 二氯二甲基锡烷沉淀在冷却器上。使剩余的三氯二甲基锡烷由形成的浅棕色悬浮液升华, 剩余的釜液经一个短柱分馏。

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -129.5\text{ppm}, -145.4\text{ppm}, -161.3\text{ppm}$

实施例 2: 双(五氟苯基)硼烷

使 6.9g (20mmol) 氯双(五氟苯基)硼烷冷却到  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 缓慢地滴加 8.9g (100mmol) 氯二甲基硅烷。加热到室温时, 硼烷溶解, 形成白色沉淀。搅拌 1 小时, 滤出沉淀物, 用 20ml 戊烷洗涤。

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -134.8\text{ppm}, -148.4\text{ppm}, -160.7\text{ppm}$

实施例 3: 2, 3, 5, 6-(四氟苯基氧基甲基)-三乙氧基硅烷

使 3.32g (20mmol) 2, 3, 5, 6-四氟苯溶解在 50ml 甲苯中, 在  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  与 8ml 正丁基锂(2.5M 在己烷中)混合。溶液加热到室温后再搅拌 2 小时。接着滴加 4.3g (氯甲基)三乙氧基硅烷(20mmol), 在回流条件下蒸煮反应化合物 6 小时。过滤得到的悬浮液, 在真空下除去溶剂。分馏剩余的浅黄色液体。

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -141.04\text{ppm}, -163.34\text{ppm}$

实施例 4: [双(五氟苯基)-2, 3, 5, 6-(四氟苯基氧基甲基)-三乙氧基硅烷]-硼烷

使 5.6g (20mmol) 2, 3, 5, 6-(四氟苯基氧基甲基)-三乙氧基硅烷溶解在 50ml 二乙醚中, 在  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  与 8ml 正丁基锂(2.5M 在己烷中)混合。溶液加热到室温后再搅拌 1 小时。接着将该浅黄色溶液滴加到在 50ml 二乙醚中的 7.6g 氯双(五氟苯基)硼烷(20mmol)中。过滤得到的悬浮液, 在真空下除去溶剂。剩余的白色固体在二乙醚/戊烷中重结晶。

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -135.8\text{ppm}, -142.04\text{ppm}, -149.9\text{ppm}, -165.34\text{ppm}, 161.8\text{ppm}$

实施例 5: 2, 3, 5, 6-(四氟苯基氧基)-氯二甲基硅烷

使 3.32g (20mmol) 2, 3, 5, 6-四氟苯溶解在 50ml 甲苯中, 在 0℃ 与 8ml 正丁基锂 (2.5M 在己烷中) 混合。溶液加热到室温后再搅拌 2 小时。接着滴加 2.6g 二氯二甲基硅烷 (20mmol)。过滤得到的悬浮液, 在真空下除去溶剂。剩余的无色液体进行分馏。

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -143.01\text{ppm}, -164.52\text{ppm}$

实施例 6: [双(五氟苯基)-2, 3, 5, 6-(四氟苯基氧基)-氯二甲基硅烷]-硼烷

使 2.6g (10mmol) 2, 3, 5, 6-(四氟苯基氧基)-氯二甲基硅烷溶解在 50ml 二乙醚中, 在 0℃ 与 4ml 正丁基锂 (2.5M 在己烷中) 混合。溶液加热到室温后再搅拌 1 小时。接着将该浅黄色溶液滴加到在 50ml 二乙醚中的 3.8g 氯双(五氟苯基)硼烷 (10mmol) 中。过滤得到的悬浮液, 在真空下除去溶剂。剩余的白色固体在二乙醚/戊烷中重结晶。

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -136.3\text{ppm}, -142.76\text{ppm}, -150.12\text{ppm}, -165.78\text{ppm}, 162.98\text{ppm}$

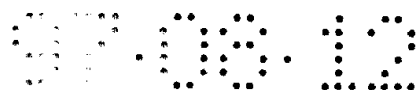
实施例 7: 1, 4-双(二溴甲硼烷基)-2, 3, 5, 6-四氟苯

向 10g (40mmol)  $\text{BBr}_3$  分份加入 4.44g (20mmol) 固体 1, 4-双(三甲基甲硅烷基)-2, 3, 5, 6-四氟苯。混合物在 80℃ 加热 5 小时。接着用油泵除去易挥发的  $\text{Me}_3\text{SiBr}$ 。得到的产物纯度很高, 足以直接用于进一步的反应。产率为 76%。

实施例 8: 双(三苯基碳硼)1, 4-双{(三-[五氟苯基]-甲硼烷基)-2, 3, 5, 6-四氟苯

向 3.8g 溴代五氟苯 (30mmol) 在 -78℃ 于 50ml 二乙醚中加入 19ml 正丁基锂 (30mmol)。在该温度搅拌 1 小时。接着分份加入 2.5g 1, 4-双(二溴甲硼烷基)-2, 3, 5, 6-四氟苯 (5mmol)。得到的悬浮液缓慢地加热到室温, 析出沉淀物。将其通过过滤除去, 得到的滤液在真空下浓缩至干。使得到的二锂盐溶解在 100ml 戊烷中, 在室温下与 2.8g (10mmol) 三苯基甲基氯混合。搅拌 8 小时后滤出橙色/红色固体。滤液用二氯甲烷萃取, 以去除形成的  $\text{LiCl}$ 。用正戊烷沉淀后, 得到一种橙色/红色固体 (产率为 64%)。

实施例 9: 双(N, N-二甲基苯铵)1, 4-双{(三-[五氟苯基]-甲硼烷基)-



## 2, 3, 5, 6-四氟苯

使 1.22g 溴代五氟苯 (5mmol) 溶解在 40ml 正己烷中, 在  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  与 3.2ml (5mmol) 正丁基锂混合。悬浮液在  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  搅拌 1 小时。接着向上述溶液滴加 2.1g 在 40ml 己烷中的 1, 4-双(二五氟苯基甲硼烷基)-2, 3, 5, 6-四氟苯 (2.5mmol)。得到的悬浮液缓慢地加热到室温, 析出沉淀物。将其通过过滤除去, 得到的滤液在真空下浓缩至干。使得到的二锂盐吸收在 40ml 戊烷中, 在室温下与 1.6g 氯化二甲基苯铵混合。搅拌 8 小时后滤出白色固体。滤液用二氯甲烷萃取, 以去除形成的 LiCl。用正戊烷沉淀后, 得到一种白色固体 (产率为 67%)。

### 实施例 10: 氯双(五氟苯基)硼烷在二氧化硅上的承载(助催化剂 A)

使 5gSiO<sub>2</sub> (MS3030, PQ 公司, 在氩气中于  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  干燥) 在 50ml 戊烷中搅拌, 在室温下与 3.8g (10mmol) 氯双(五氟苯基)硼烷混合。萘析除去溶剂, 再次用戊烷洗涤载体。然后在真空条件下除去剩余的溶剂, 在真空下干燥载体。

### 实施例 11: [双(五氟苯基)-2, 3, 5, 6-(四氟苯基氧基甲基)-三乙氧基硅烷]-硼烷在二氧化硅上的承载(助催化剂 B)

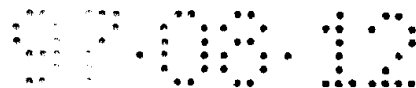
使 5gSiO<sub>2</sub> (MS3030, PQ 公司, 在氩气中于  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  干燥) 在 50ml 戊烷中搅拌, 在室温下与 6.9g (10mmol) [双(五氟苯基)-2, 3, 5, 6-(四氟苯基氧基甲基)-三乙氧基硅烷]-硼烷混合。悬浮液在室温下搅拌 1 小时, 萘析除去溶剂, 再次用戊烷洗涤载体。然后在真空条件下除去剩余的溶剂, 在真空下干燥载体。

### 实施例 12: 2, 3, 5, 6-(四氟苯基氧基)-氯代-二甲基硅烷在二氧化硅上的承载(助催化剂 C)

使 5gSiO<sub>2</sub> (MS3030, PQ 公司, 在氩气中于  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  干燥) 在 50ml 戊烷中搅拌, 在室温下与 6.0g (10mmol) 2, 3, 5, 6-(四氟苯基氧基)-氯代-二甲基硅烷混合。悬浮液在室温下搅拌 1 小时, 萘析除去溶剂, 再次用戊烷洗涤载体。然后在真空条件下除去剩余的溶剂, 在真空下干燥载体。

### 实施例 13: 双(五氟苯基)硼烷在二氧化硅上的承载(助催化剂 D)

使 10gSiO<sub>2</sub> (MS3030, PQ 公司, 在氩气中于  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  干燥) 悬浮在 40ml 甲苯中, 在室温下与 4.76g 乙烯基三乙氧基硅烷混合。混合物在回流条件下蒸



煮 18 小时，过滤并用 40ml 甲醇洗涤三次。在油泵真空下除去溶剂。

使 6.0g 双(五氟苯基)硼烷溶解在 40ml 甲苯中，分份与改性的  $\text{SiO}_2$  混合。得到的悬浮液在室温下搅拌 3 小时，然后过滤和用少量甲苯洗涤三次。得到一种可自由流动的固体。

#### 实施例 14：用三氯硼烷对载体改性

使 5g  $\text{SiO}_2$  (MS3030, PQ 公司，在氩气中于 200 °C 干燥) 在 40 °C 加入到 1.17g 三氯硼烷中。使悬浮液回到室温，搅拌 30 分钟。接着将悬浮液与 30ml 戊烷，搅拌 10 分钟。萘析除去溶剂，再次用戊烷洗涤载体材料。接着在真空下除去剩余的溶剂，并在真空下干燥载体。

#### 实施例 15：制备载体催化剂 E

在 -40 °C 使 5g 在 50ml 戊烷中的实施例 11 所述的改性载体与在 20ml 二乙醚中的 1.75g (10mmol) 五氟苯基锂混合。得到的悬浮液在室温下搅拌 1 小时。接着加入 2.8g (10mmol) 三苯基甲基氯，再搅拌 6 小时。萘析除去溶剂，再次用戊烷洗涤载体。然后在真空条件下除去剩余的溶剂，在真空下干燥载体。为了除去过量的氯化锂，用 50ml 四氢呋喃萃取剩余的残余物，接着过滤。残留物用  $2 \times 10\text{ml}$  戊烷洗涤，接着在油泵真空下干燥。

#### 实施例 16：制备催化剂体系 A 并聚合

使由 10mg (0.023mmol) 二甲基硅烷二基双(2-甲基茛基)二甲基锆在 40ml 甲苯中形成的溶液与 10g 实施例 7 的助催化剂 A 分份混合。在室温下搅拌 1 小时，然后在油泵真空下脱除溶剂，直到重量不变。为了加入聚合体系，使 10g 催化剂体系 A 再悬浮在 50ml Exxsol 中。

#### 聚合：

与此同时，先用氩气后用丙烯吹洗一个干燥的  $16\text{dm}^3$  反应器，加入  $10\text{dm}^3$  液体丙烯。然后将  $0.5\text{cm}^3$  用  $30\text{cm}^3$  Exxsol 稀释到 20 % 的三异丁基铝在 Varsol 中形成的溶液加入到反应器中，在 30 °C 将物料搅拌 15 分钟。

接着将催化剂悬浮液加入到反应器中。将反应混合物加热到 60 °C 的聚合温度(4 °C/分钟)，通过冷却将聚合体系在 60 °C 保持 1 小时。通过放出剩余的丙烯气体来终止聚合。在真空干燥箱中干燥聚合物。得到 1.4kg 聚丙烯粉末。反应器内壁和搅拌器上没有结壳。催化剂活性为 140kgPP/g 金属茂 x 小时。

