[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C07F 17/00
C08F 4/76

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96102326.0

[45]授权公告日 2001 年 11 月 28 日

[11]授权公告号 CN 1075511C

[22]申请日 1996.6.18
[21]申请号 96102326.0
[30]优先权
[32]1995.6.19 [33]DE [31]19522105.2
[73]专利权人 赫彻斯特股份公司
地址 联邦德国法兰克福
[72]发明人 M·奥尔巴赫 F·库伯 M·里德尔
F·赫尔默-梅茨曼
[56]参考文献
CN1112564A 1995.11.29 C07F17/00
审查员 张轶东

[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 4 页 说明书 42 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 立体刚性金属茂化合物

[57]摘要

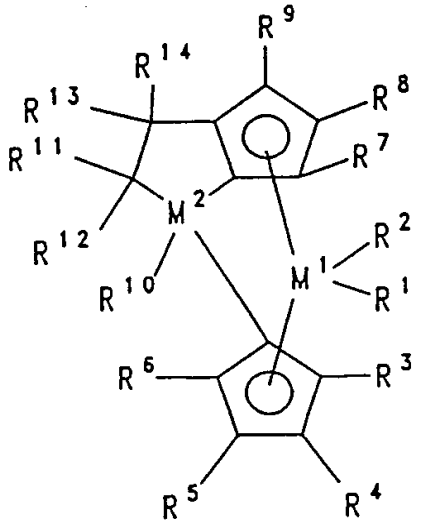
本发明涉及一种立体刚性金属茂化合物，它具有至少两个经一个五元环相互连 接的、取代的或未取代的环戊二烯基作为配体，在此，至少一个环戊二烯基稠合 于该五元环上，且立体刚性金属茂化合物的配体体系不同于4-[η^5-3'-烷基—环戊二烯基)-4,6,6-三甲基-(η^5-2-烷基-4,5-四氢并环戊二烯]。本发明的金属茂化合物适于作为催化剂组分用于 烯烃的聚合。

ISSN1008-4274

01-03-30

权 利 要 求 书

1.立体刚性金属茂化合物，它具有式 I 结构



(I)

其中：

M^1为元素周期表 IVb 族金属钛、锆或铪，

R^1和 R^2相同且代表 C_1－C_4烷基或氟、氯、溴或碘，

R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8和 R^9相同或不同且代表氢原子、C_1－C_{10}烷基或 C_6－C_{24}芳基、或两个或多个相邻基团 R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8和 R^9与连接它们的原子一起形成一个带有 4－20 个碳原子的芳族或脂族含碳环体系

R^{10}为氢原子、C_6－C_{24}芳基或 C_1－C_{10}烷基，

M^2是碳，

R^{11}和 R^{12}相同或不同，且 R^{11}为氢原子、C_1－C_{10}含碳基，且 R^{12}为氢原子，以及

R^{13}和 R^{14}相同或不同且为氢原子、C_1－C_{10}含碳基，以及基团 R^3、R^5、R^6、R^7和 R^9中的至少一个不是氢和/或 R^8是氢，

条件是该立体刚性金属茂化合物的配体体系不是4-[(η^5-3'-烷基-环戊二烯基)-4,6,6-三甲基-(η^5-2-烷基-4,5-四氢并环戊二烯)].

2.按权利要求1的立体刚性金属茂化合物，其中R^{11}是C_1-C_4烷基或C_6-C_{10}芳基.

3. 按权利要求1的立体刚性金属茂化合物，其中R^{13}和R^{14}相同或不同且为C_1-C_4烷基或C_6-C_{10}芳基.

4. 按权利要求1的立体刚性金属茂化合物，其中

M^1为锆，

R^1和R^2相同且代表氟、氯、溴或碘，

R^3、R^4、R^5、R^6、R^7和R^9相同或不同且代表氢原子或C_1－C_4烷基或C_6－C_{14}芳基，或R^3和R^4和/或R^5和R^6与连接它们的原子一起形成一个带有4－20个碳原子的芳族烃环体系，

R^8为氢原子，

M^2为碳原子，

R^{10}为氢原子、C_1－C_6烷基，或C_6－C_{10}芳基，

R^{11}和R^{12}相同且为氢，

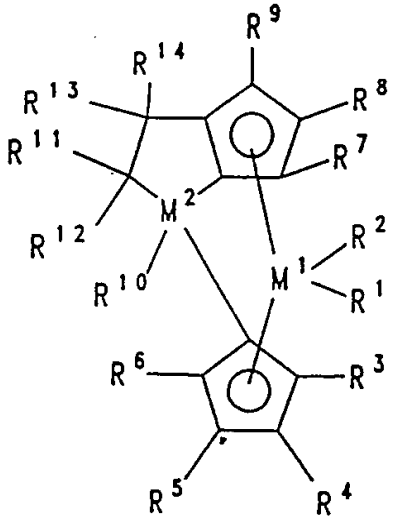
R^{13}和R^{14}相同或不同且代表甲基或苯基.

5. 按权利要求4的立体刚性金属茂化合物，其中R^3、R^4、R^5、R^6、R^7和R^9相同或不同且代表氢原子或甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基或异丁基，或代表苯基或萘基，或R^3和R^4和/或R^5和R^6与连接它们的原子一起形成一个六元环，该六元环就其本身是可取代的.

6. 按权利要求4的立体刚性金属茂化合物，其中R^{10}为氢

原子、甲基或苯基.

7. 催化剂，它含有至少一种助催化剂和至少一种式 I 的立体刚性金属茂化合物



(I)

M^1为元素周期表 IVb 族金属钛、锆或铪，

R^1和R^2相同且代表 C_1－C_4烷基或氟、氯、溴或碘，

R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8和R^9相同或不同且代表氢原子、C_1－C_{10}烷基或 C_6－C_{24}芳基、或两个或多个相邻基团 R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8和R^9与连接它们的原子一起形成一个带有 4－20 个碳原子的芳族或脂族含碳环体系

R^{10}为氢原子、C_6－C_{24}芳基或 C_1－C_{10}烷基，

M^2是碳，

R^{11}和R^{12}相同或不同，且R^{11}为氢原子、C_1－C_{10}含碳基，且R^{12}为氢原子，以及

R^{13}和R^{14}相同或不同且为氢原子、C_1－C_{10}含碳基，且R^3、R^5、R^6、R^7和R^9中的至少一个不是氢和/或R^8是氢.

条件是其中的立体刚性金属茂化合物具有一个不同于[4-

(η^5-3'-烷基-环戊二烯基)-4,6,6-三甲基-(η^5-2-烷基-4,5-四氢并环戊二烯)]的配体体系.

8. 按权利要求 7 的催化剂，其中

M^1为锆，

R^1和R^2相同且代表氟、氯、溴或碘，

R^3、R^4、R^5、R^6、R^7和R^9相同或不同且代表氢原子或C_1-C_4烷基或C_6-C_{14}芳基，或R^3和R^4和/或R^5和R^6与连接它们的原子一起形成一个带有 4-20 个碳原子的芳族烃环体系，

R^8为氢原子，

M^2为碳原子，

R^{10}为氢原子、C_1-C_6烷基或C_6-C_{10}芳基，

R^{11}和R^{12}相同且为氢，

R^{13}和R^{14}相同或不同且代表甲基或苯基.

9. 按权利要求 7 或 8 的催化剂，其中助催化剂是铝氧烷.

10. 按权利要求 7 或 8 的催化剂，还含有一种载体.

11. 在一种按权利要求 7-10 之任一项的催化剂的存在下，通过至少一种烯烃的聚合制备聚烯烃的方法.

12. 按权利要求 11 的方法，其中一种或多种式$R^a-CH=CH-R^b$的烯烃聚合，其中R^a和R^b相同或不同且为氢原子或带有 1-20 个 C 原子的烃基，且R^a和R^b可同与它们连接的原子一起形成一个或多个环.

00.08.22

说 明 书

立体刚性金属茂化合物

本发明涉及一种特殊的立体刚性金属茂化合物以及一种在该特殊立体刚性金属茂化合物的存在下制备聚烯烃的方法。

从文献中已知用溶解性的金属茂化合物与铝氧烷或其它助催化剂一起制备聚烯烃的方法，其中铝氧烷或其它助催化剂基于其路易斯酸性可将中性金属茂转化为一阳离子且对其起稳定作用（EP129368, EP351392）.

在 Tagungs band der Ist journal of Organometallic Chemistry conference on Applied Organometallic Chemistry, 136 页中描述了具有一种取代的三环烃作为配体体系的金属茂化合物。

将基于双（环戊二烯基）锆－二烷基或双（环戊二烯基）锆－二卤化物的溶解性金属茂化合物与低聚铝氧烷结合使用可得到无规聚合物，由于其不平衡的及不足的产品性能该聚合物在技术上意义很小。此外，不能得到某些烯烃共聚物。

其中两个取代的环戊二烯基通过一个亚甲基、亚乙基或一个二甲基亚甲硅桥基相互结合的锆茂二氯化物的衍生物基于其构造上的刚性可作为催化剂用于烯烃的全同立构聚合(Chem. Lett. 1989, 1853-1856 产或 EP－A 0 316 155). 其中(取代的)茚基作为配体的金属茂在用于制备具有较高结晶性和高熔点的高等规聚合物方面具有特别的意义（EP485823, EP530647）.

其特性分布居于这两个极端间的聚烯烃也很有意义。

这样就提出一个任务，即提供一种金属茂化合物，它克服了现有技术的缺点且适于制备聚烯烃。

因此本发明涉及一种立体刚性金属茂化合物，它至少具有两个取代的或未取代的经一个五元环相互连接的环戊二烯基作为配体，其中至少一个环戊二烯基稠合于连接的五元环上且该立体刚性金属茂化合物的配体体系不同于4－[η^5－3'－烷基－环戊二烯基）－4，6，6－三甲基－（η^5－2－烷基－4，5－四氢并环戊二烯]。

在确定连接五元环的环原子数时，稠合于连接五元环的环戊二烯的那些碳原子也计算在内，这基于稠合是连接五元环的部分。在此连接五元环上的可能取代基不计算在内。

优选一个环戊二烯基作为取代基存在于连接五元环上(即该环戊二烯基通过一共价键结合于连接五元环上)，而另一个环戊二烯基稠合于连接五元环上。环戊二烯基可以是取代或未取代的。优选稠合于连接五元环上的环戊二烯基是未取代的。

取代的环戊二烯基优选带有一个或多个C_1－C_{30}含碳基如C_1－C_{10}烷基、C_6－C_{20}芳基（如苯基或萘基）或两个或多个C_1－C_{30}含碳基形成一个环体系。

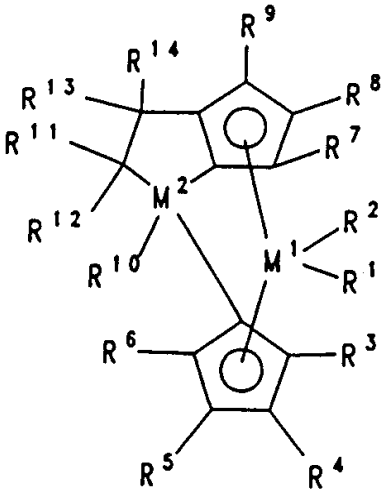
取代的环戊二烯基的例子有甲基环戊二烯基、甲基－叔丁基环戊二烯基、叔丁基环戊二烯基、异丙基环戊二烯基、二甲基环戊二烯基、三甲基乙基环戊二烯基、苯基环戊二烯基、二苯基环戊二烯基、茚基、甲基茚基、乙基茚基、叔丁基茚基、三甲基甲硅烷基茚基、甲基－苯基茚基、乙基－苯基茚基、甲基－萘基－茚基、甲基

－异丙基－茚基、苯并茚基、甲基－4，5－苯并茚基、甲基－α－苊基茚基、甲基－二异丙基茚基、芴基、甲基芴基或二叔丁基芴基。

连接五元环优选脂族的，也可含有杂原子如氮、氧、硫、硅或锗。连接五元环也可带有取代基如 C_1－C_{40}含碳基（如 C_1－C_{10}烷基或 C_6－C_{20}芳基）。

本发明金属茂化合物的中心单元 $M^1R^X_n$ 优选由一个过渡金属原子 M^1，尤其是元素周期表ⅢB、ⅣB、ⅤB或ⅥB族的金属原子，它带有 n 个取代基 R^X，R^X 相同或不同且优选表示一个 C_1－C_{40}含碳基、一个卤素原子、一个 OH 基或一个氢原子。取代基 R^X 的数目以及取代的或未取代的环戊二烯基（配体）的数目之和相当于过渡金属原子 M^1 的价数。

本发明的立体刚性金属茂化合物优选具有式Ⅰ结构



（Ⅰ），

其中：

M^1 为元素周期表ⅢB、ⅣB、ⅤB或ⅥB族的金属，

M^2 是碳、硅或锗，

R^1和R^2相同或不同且为氢原子、C_1－C_{40}含烃基如 C_1－C_{10}烷基、C_1－C_{10}烷氧基、C_6－C_{10}芳基、C_6－C_{25}芳氧基、C_2－C_{10}链烯基、C_7－C_{40}芳烷基、或C_7－C_{40}芳基链烯基、OH基、卤素原子或NR^{15}_2，其中R^{15}为卤素原子、C_1－C_{10}烷基或C_6－C_{10}芳基，或R^1和R^2与连接它们的原子一起形成一个环体系，

R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8和R^9相同或不同且代表氢原子、卤素原子、C_1－C_{40}含碳基如可卤代的C_1－C_{10}烷基、可卤代的C_6－C_{30}芳基、C_6－C_{20}芳氧基、C_2－C_{12}链烯基、C_7－C_{40}芳烷基、C_7－C_{40}烷基芳基、或C_8－C_{40}芳基链烯基、－R^{15}－SiR^{15}_3－、－NR^{15}_2－、－$SiOR^{15}_3$－、－$SiSR^{15}_3$或－PR^{15}_2，其中R^{15}相同或不同且为卤素原子、C_1－C_{10}烷基或C_6－C_{10}芳基或形成一个环体系，或两个或多个相邻的R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8和R^9与连接它们的原子一起形成一个环体系，该环体系优选含4－40个、尤其优选6－20个碳原子，

R^{10}代表氢原子、C_1－C_{40}含碳基如C_1－C_{20}烷基、C_1－C_{10}烷氧基、C_6－C_{20}芳基、C_6－C_{20}芳氧基、C_2－C_{12}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，其各可带有－NR^{15}_3、－SiR^{15}_3、－SR^{15}_2或－$OSiR^{15}_3$基，其中R^{15}为卤素原子、C_1－C_{10}烷基或C_6－C_{10}芳基，或R^{10}与R^3、R^4、R^5或R^6中的一个或多个连接，

R^{11}和R^{12}相同或不同，且代表氢、C_1－C_{40}含碳基如C_1－C_{20}烷基、C_1－C_{10}烷氧基、C_6－C_{20}芳基、C_2－C_{12}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，其各可带有基团如卤素、－NR^{15}_3、－SR^{15}_2、－SiR^{15}_3或－

$OSiR^{15}_3$，其中 R^{15} 为卤素原子、C_1 - C_{10} 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基，

R^{13} 和 R^{14} 相同或不同，且代表氢、C_1 - C_{40} 含碳基如 C_1 - C_{20} 烷基、C_1 - C_{10} 烷氧基、C_6 - C_{20} 芳基、C_2 - C_{12} 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，其各可带有基团如卤素原子、- NR^{15}_3、- SR^{15}_2、- SiR^{15}_3 或 - $OSiR^{15}_3$，其中 R^{15} 为卤素原子、C_1 - C_{10} 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基，在此当 M^2 为碳且 R^{10}、R^{13} 和 R^{14} 为甲基时，基团 R^3、R^5、R^6、R^7、和 R^9 中的至少一个不是氢和/或 R^8 为氢。

优选式 I 化合物，其中

M^1 为元素周期表 IVb 族金属如钛、锆或铪，尤其是锆。

R^1 和 R^2 相同且代表 C_1 - C_4 烷基或卤素原子如氟、氯、溴或碘，尤其是氯，

R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8 和 R^9 相同或不同且代表氢原子、C_1 - C_{10} 烷基或 C_6 - C_{24} 芳基、或两个或多个相邻基团 R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8 和 R^9 与连接它们的原子一起形成一个带有 4 - 20 个碳原子的芳族或脂族含碳环体系

R^{10} 为氢原子、C_6 - C_{24} 芳基或 C_1 - C_{10} 烷基，尤其是 C_1 - C_4 烷基，

M^2 是碳，

R^{11} 和 R^{12} 相同或不同，且 R^{11} 为氢原子、C_1 - C_{10} 含碳基，尤其是 C_1 - C_4 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基且 R^{12} 为氢原子，以及

R^{13} 和 R^{14} 相同或不同且为氢原子、C_1 - C_{10} 含碳基，尤其是 C_1 - C_4 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基，以及基团 R^3、R^5、R^6、R^7 和 R^9 中的至少一个不是氢和/或 R^8 为氢。

尤其优选式I化合物，其中

M^1为锆，

R^1和R^2相同且代表卤素原子，尤其是氯，

R^3、R^4、R^5、R^6、R^7和R^9相同或不同且代表氢原子或C_1－C_4烷基如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基或异丁基或C_6－C_{14}芳基如苯基或萘基，或R^3和R^4和/或R^5和R^6与连接它们的原子一起形成一个带有4－20个碳原子的芳族烃环体系，尤其是一个六元环，该六元环就其本身是可取代的，

R^8为氢原子，

M^2为碳原子，

R^{10}为氢原子、C_1－C_6烷基，尤其是甲基、或C_6－C_{10}芳基，尤其是苯基，

R^{11}和R^{12}相同且为氢，

R^{13}和R^{14}相同或不同且代表甲基或苯基。

本发明金属茂化合物的实施例为：

|4－（η^5－环戊二烯基）（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）|－二氯合钛

|4－（η^5－环戊二烯基）（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）|－二氯合锆

|4－（η^5－环戊二烯基）（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）|－二氯合铪

|4－（η^5－环戊二烯基）－4－甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）|－二氯合锆

|4－（η^5－环戊二烯基）－4－乙基－（η^5－4，5－四

氢并环戊二烯）|－二氯合锆

|4－（η^5－环戊二烯基）－4－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）|－二氯合锆

|4－（η^5－环戊二烯基）－6－甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）|－二氯合锆

|4－（η^5－环戊二烯基）－4，6－二甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）|－二氯合锆

|4－（η^5－环戊二烯基）－4－乙基－6－甲基－6苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）|－二氯合锆

|4－（η^5－环戊二烯基）－4苯基－6甲基－6苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）|－二氯合锆

|4－（η^5－环戊二烯基）－6，6－二苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）|－二氯合锆

|4－（η^5－环戊二烯基）－4－甲基－6，6－二苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）|－二氯合锆

|4－（η^5－环戊二烯基）－4，6，6－三苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）|－二氯合锆

|4－（η^5－环戊二烯基）－6，6－二甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）|－二氯合锆

|4－（η^5－环戊二烯基）－4－苯基－6，6－二甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）|－二氯合锆

|4－（η^5－环戊二烯基）－6－甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）|－二氯合锆

|4－（η^5－环戊二烯基）－6－丁基－（η^5－4，5－四

氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－环戊二烯基）－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－环戊二烯基）－4，6－二甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－环戊二烯基）－4－苯基－6甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－环戊二烯基）－4－甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－环戊二烯基）－4－苯基－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合钛

[4－（η^5－茚基）（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合钛

[4－（η^5－茚基）（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－茚基）（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合铪

[4－（η^5－茚基）－4－甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－茚基）－4－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－茚基）－6－甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－茚基）－4，6－二甲基－6－苯基－（η^5－

4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－茚基）－4－苯基－6－甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－茚基）－6，6－二苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－茚基）－4－甲基－6，6－二苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－茚基）－4，6，6－三苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－茚基）－6，6－二甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－茚基）－4－乙基－6，6－二甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－茚基）－4－苯基－6，6－二甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－茚基）－6－甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－茚基）－6－乙基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－茚基）－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－茚基）－4，6－二甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－茚基）－4－苯基－6－甲基－（η^5－4，5

－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－茚基）－4－甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－茚基）－4－苯基－6苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－芴基）（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合钛

[4－（η^5－芴基）（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－芴基）（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－芴基）（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合铪

[4－（η^5－芴基）－4－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－芴基）－6－甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－芴基）－4，6－二甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－芴基）－4－苯基－6甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－芴基）－6，6－二苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－芴基）－4－甲基－6，6－二苯基－（η^5－

4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－芴基）－4，6，6－三苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－芴基）－6，6－二甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－芴基）－4－苯基－6，6－二甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－芴基）－6－甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－芴基）－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－芴基）－4，6－二甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－芴基）－4－苯基－6－甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－芴基）－4－甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－芴基）－4－苯基－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－3，5，6，7－四氢茚基）（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合钛

[4－（η^5－4，5，6，7－四氢茚基）（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－4，5，6，7－四氢茚基）（η^5－4，5－

四氢并环戊二烯）]－二氯合铪

[4－（η^5－4，5，6，7－四氢茚基）－4－甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－4，5，6，7－四氢茚基）－4－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－4，5，6，7－四氢茚基）－6－甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－4，5，6，7－四氢茚基）－4，6－二甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－4，5，6，7－四氢茚基）－4－苯基－6－甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－4，5，6，7－四氢茚基）－6，6－二苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－4，5，6，7－四氢茚基）－4－甲基－6，6－二苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－4，5，6，7－四氢茚基）－4，6，6－三苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－4，5，6，7－四氢茚基）－6，6－二甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－4，5，6，7－四氢茚基）－4－乙基－6，6－二甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－4，5，6，7－四氢茚基）－4－苯基－6，6－二甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－4，5，6，7－四氢茚基）－6－甲基－

（η⁵－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η⁵－4，5，6，7－四氢茚基）－6－苯基－（η⁵－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η⁵－4，5，6，7－四氢茚基）－4，6－二甲基－（η⁵－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η⁵－4，5，6，7－四氢茚基）－4－苯基－6－甲基－（η⁵－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η⁵－4，5，6，7－四氢茚基）－4－甲基－6－苯基－（η⁵－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η⁵－4，5，6，7－四氢茚基）－4－苯基－6－苯基－（η⁵－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η⁵－3'－甲基－环戊二烯基）－（η⁵－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η⁵－3'－异丙基－环戊二烯基）－（η⁵－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η⁵－3'－苄基－环戊二烯基）－（η⁵－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η⁵－3'－甲基－环戊二烯基）－4－甲基－（η⁵－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η⁵－3'－异丙基－环戊二烯基）－4－苄基－（η⁵－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η⁵－3'－苄基－环戊二烯基）－4－甲基－（η⁵－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η⁵－3'－甲基－环戊二烯基）－4－苯基－（η⁵－

4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－3'－异丙基－环戊二烯基）－4－苯基（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－3'－苄基－环戊二烯基）－4－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－3'－甲基－环戊二烯基）－4，6－二甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－3'－异丙基－环戊二烯基）－4，6－二甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－3'－苄基－环戊二烯基）－4，6－二甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－3'－甲基－环戊二烯基）－4－甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－3'－异丙基－环戊二烯基）－4－甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－3'－苄基－环戊二烯基）－4－甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－3'－甲基－环戊二烯基）－4，6－二甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－3'－异丙基－环戊二烯基）－4，6－二甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－3'－苄基－环戊二烯基）－4，6－二甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－3'－甲基－环戊二烯基）－2－甲基－（η^5－

4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－3'－异丙基－环戊二烯基）－2－异丙基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－3'－苄基－环戊二烯基）－2－苄基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－3'－异丙基－环戊二烯基）－2－苄基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－3'－苄基－环戊二烯基）－2－异丙基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－3'－甲基－环戊二烯基）－2，4－二甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

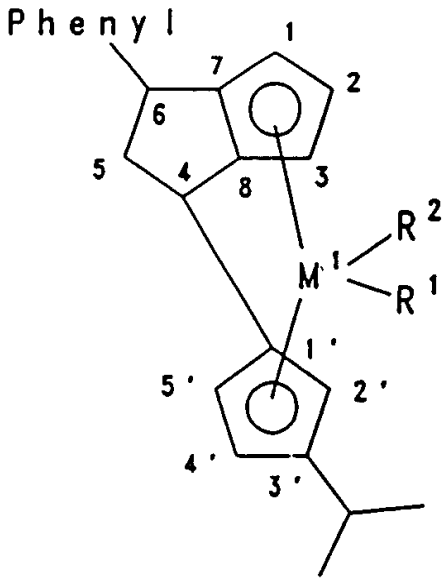
[4－（η^5－3'－异丙基－环戊二烯基）－2－异丙基－4－甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

[4－（η^5－3'－苄基－环戊二烯基）－2－苄基－4－甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

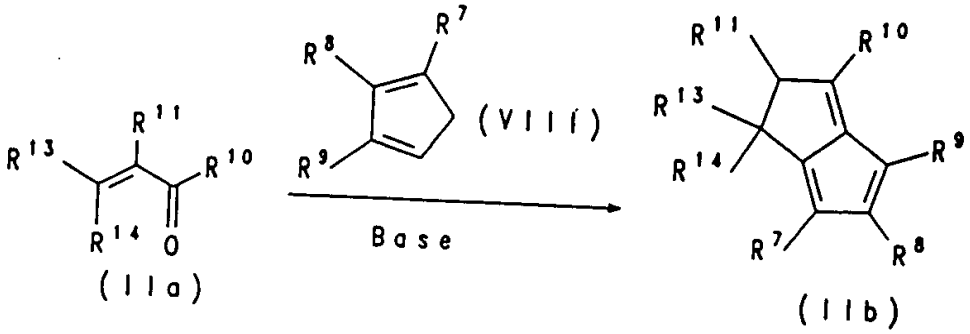
[4－（η^5－3'－异丙基－环戊二烯基）－2－苄基－4－甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

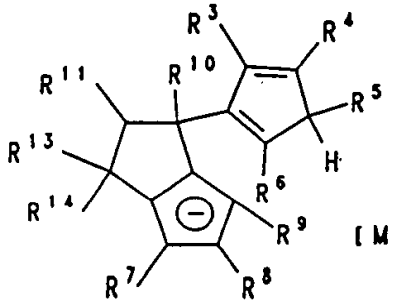
[4－（η^5－3'－苄基－环戊二烯基）－2－异丙基－4－甲基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

借助于化合物[4－（η^5－3'－异丙基－环戊二烯基）－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆对前面所提及的本发明化合物的命名进行说明。

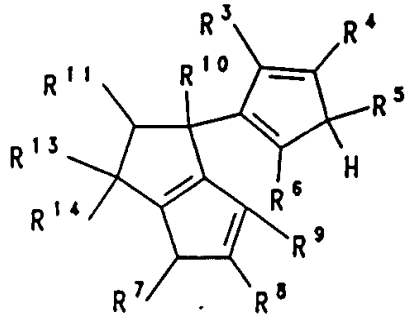


通过下述的反应历程借助于式VI的金属茂对本发明金属茂的制备进行说明。其中M^4为元素周期表Ⅰa、Ⅱa或Ⅲa主族的金属，Hal为卤素原子，基团R^3－R^{11}、R^{13}和R^{14}具有如在式Ⅰ中相同的意义，且R^{12}为氢。



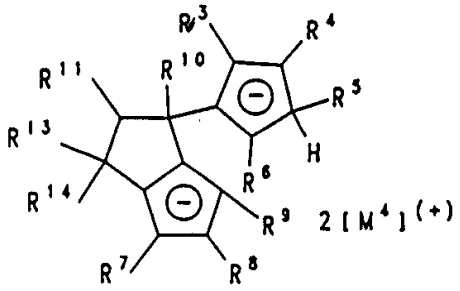
(IIb) + RM^4 ⟶  $[M^4]^{(+)}$

(III)

(III) + H_2O ⟶ 

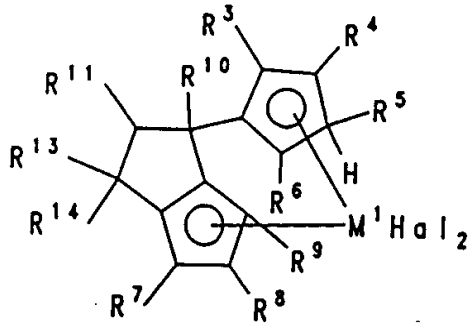
(IV)

(III) + RM^4

oder ⟶  $2[M^4]^{(+)}$

(IV) + 2 RM^4

(V)

(V) $\xrightarrow{M^1Hal_4}$ 

(VI)

式Ⅱb的化合物可由α，β－不饱和酮（Chem. Ber. 123, 549 (1990), J.Org. Chem. 54, 4981 (1989))按文献已知方法制备。

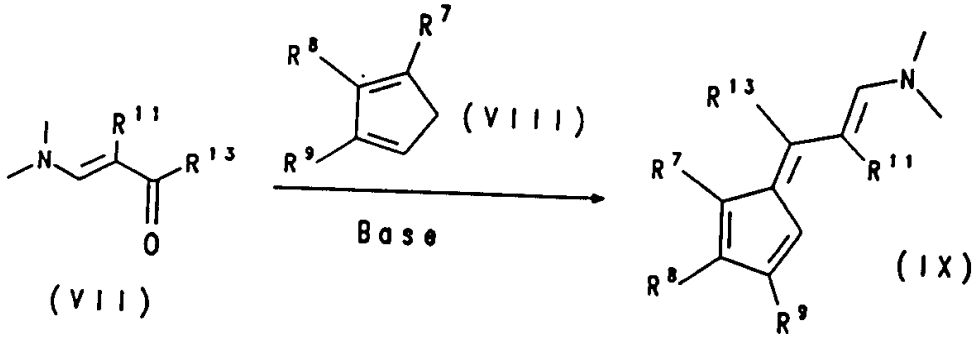
式Ⅱb化合物通过与化合物RM^4反应生成配体体系Ⅲ，RM^4可以是金属有机化合物（如环戊二烯基锂、茚基锂、芴基锂）或格氏试剂（如环戊二烯基MgHal、茚基MgHal、芴基MgHal）。

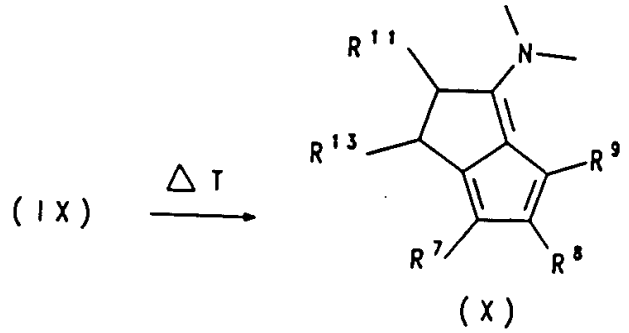
式Ⅲ的盐可通过用例如丁基锂进行脱质子化而直接转成相应的双阴离子化合物。式Ⅲ化合物水解生成双环戊二烯化合物Ⅳ，化合物Ⅳ是以结构异构体混合物的形式生成的且可通过色谱法进行纯化。用例如丁基锂对Ⅳ进行两次脱质子化生成式Ⅴ双阴离化合物，式Ⅴ化合物与M^1Hal_4反应生成式Ⅵ金属茂。

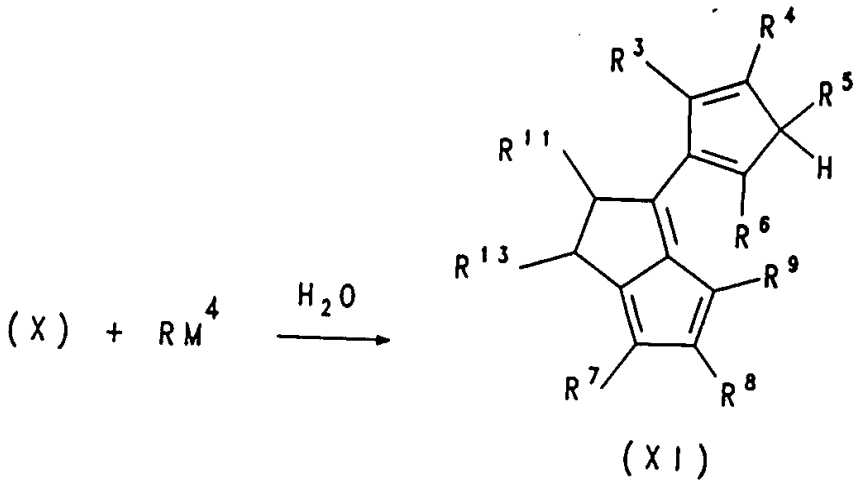
式Ⅵ的金属茂可与金属有机化合物如格氏试剂或烃－锂试剂反应生成式Ⅰ金属茂，其中R^1和R^2为不同的卤素。生成式Ⅵ的桥化金属茂的反应以及所需络合物的分离原则上是已知的。为此将式Ⅴ的双阴离子在一惰性溶剂中与相应的金属卤化物如四氯化锆反应。式Ⅵ的金属茂也可由式Ⅱ的二富烯而不经中间步骤的分离而直接合成。

适合的溶剂为脂族或芳族溶剂，如己烷或甲苯，醚类溶剂，如四氢呋喃或乙醚，或卤代烃，如二氯甲烷，或卤代芳族烃如邻二氯苯。

制备本发明金属茂化合物的另一可能途径为，将配体前体Ⅶ与环戊二烯Ⅷ反应，这两者各可按文献已知的准则制备。化合物Ⅸ可按文献已知的准则热环化成配体前体Ⅹ（Chem. Ber. 120, 1611 (1987)）。用一种金属有机化合物（如环戊二烯基锂、茚基锂、芴基锂）或格氏试剂与Ⅹ反应生成Ⅺ。


R8
R7
R9
(VIII)
R11
N
R13
O
(VII)
Base
R13
N
R7
R11
R8
R9
(IX)

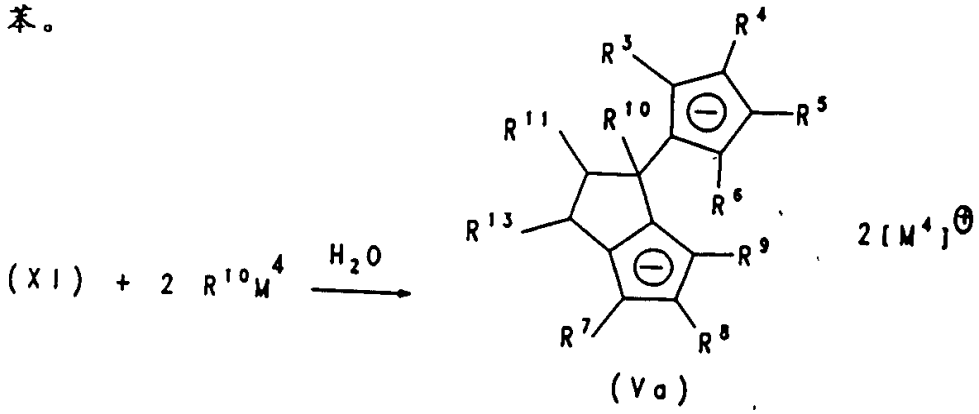

(IX)
△ T
R11
N
R13
R9
R7
R8
(X)

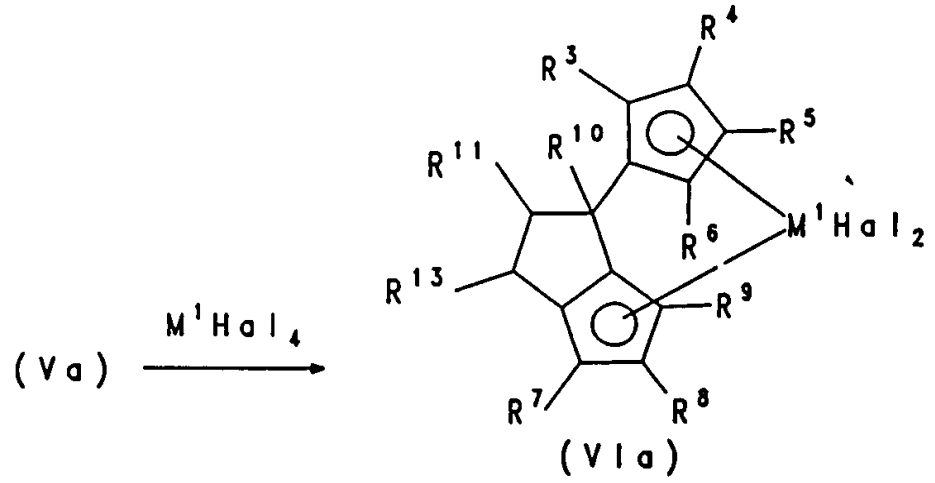

(X) + RM4
H2O
R4
R3
R5
R11
H
R6
R13
R9
R7
R8
(XI)

式Va的双阴离子化合物可直接通过X与一种金属有机试剂反应得到（如苯基锂、甲基锂、正丁基锂或格氏试剂）。用水对Va进行水解生成配体前体IV。

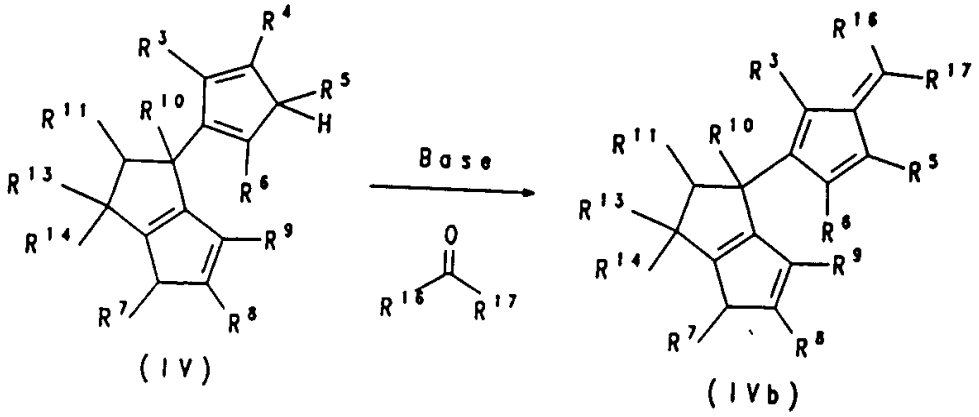
生成式VIa桥化金属茂的反应以及所需络合物的分离原则上是已知的。为此将式Va的双阴离子在一种惰性溶剂中与相应金属卤化物如四氯化锆反应。式VIa的金属茂也可不经中间步骤的分离而直接由式X的富烯合成。

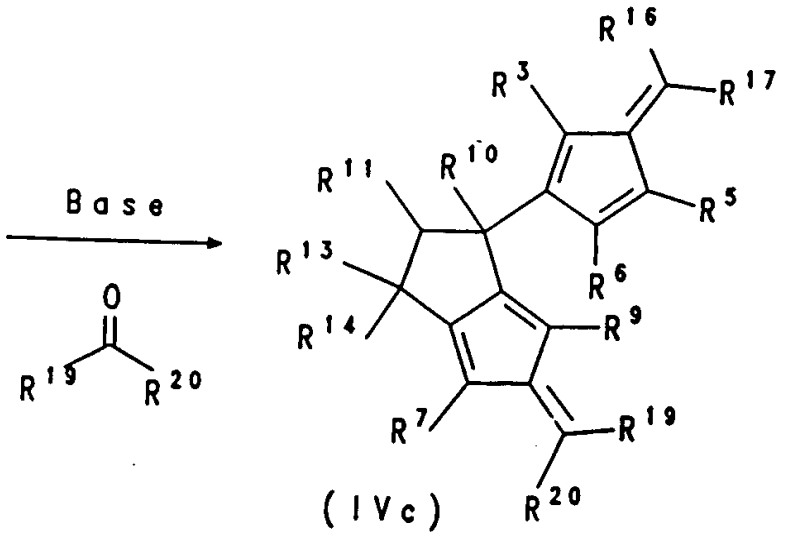
合适的溶剂为脂族或芳族溶剂，如己烷或甲苯、醚类溶剂，如四氢呋喃或乙醚，或卤代烃，如二氯甲烷，或卤代芳烃如邻－二氯苯。



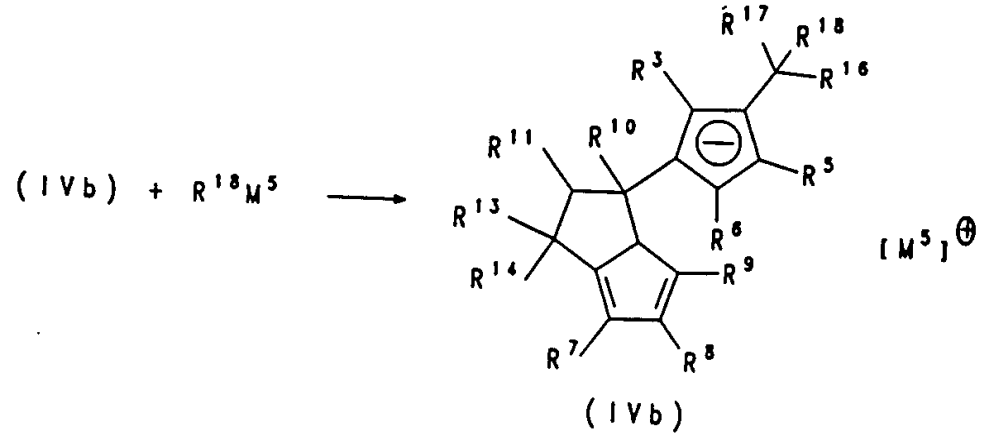


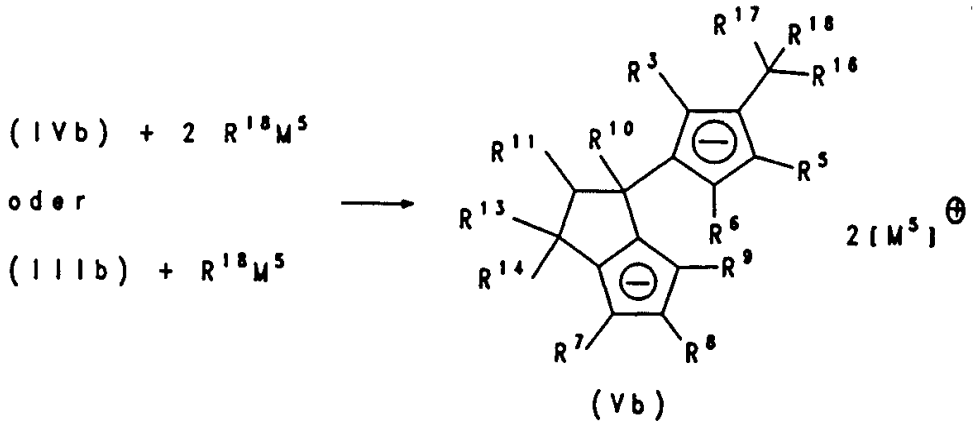
式IV的双环戊二烯基化合物（其中R^3－R^6中的至少一个以及R^7－R^9中的至少一个为氢，且R^3－R^9中的至少一个不是氢）可按文献已知方法生成式IVb或IVc的富烯。这由下述反应历程来说明，其中R^{16}、R^{17}、R^{19}和R^{20}相同或不同且定义如R^{10}。



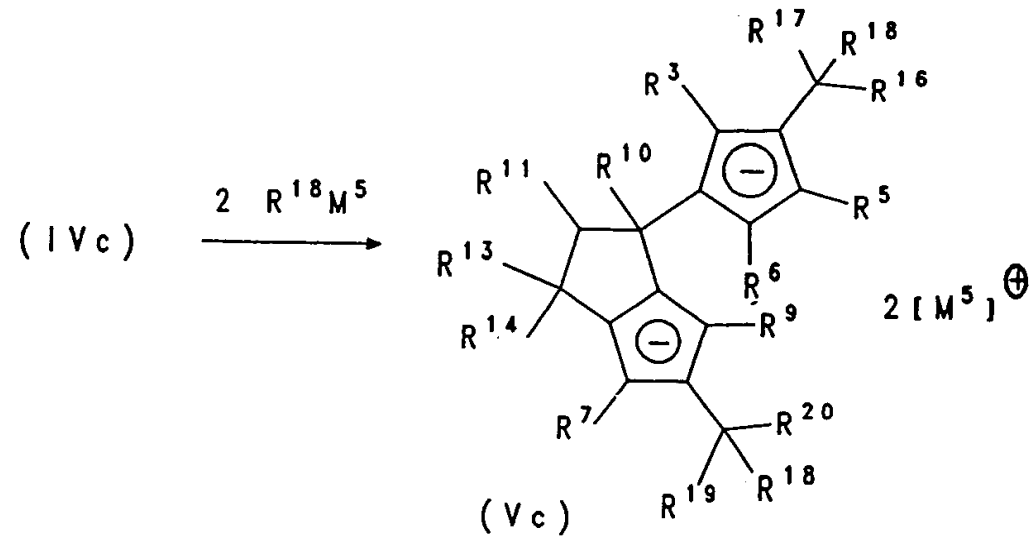


通过富烯IVb与式$R^{18}M^5$的金属有机化合物(其中R^{16}、R^{17}、R^{18}、R^{19}和R^{20}相同或不同且定义如R^{10}; M^5定义如M^4)反应生成单阴离子化合物Ⅲ。使用2当量的$R^{18}M^5$直接导致生成双阴离子化合物Vb。



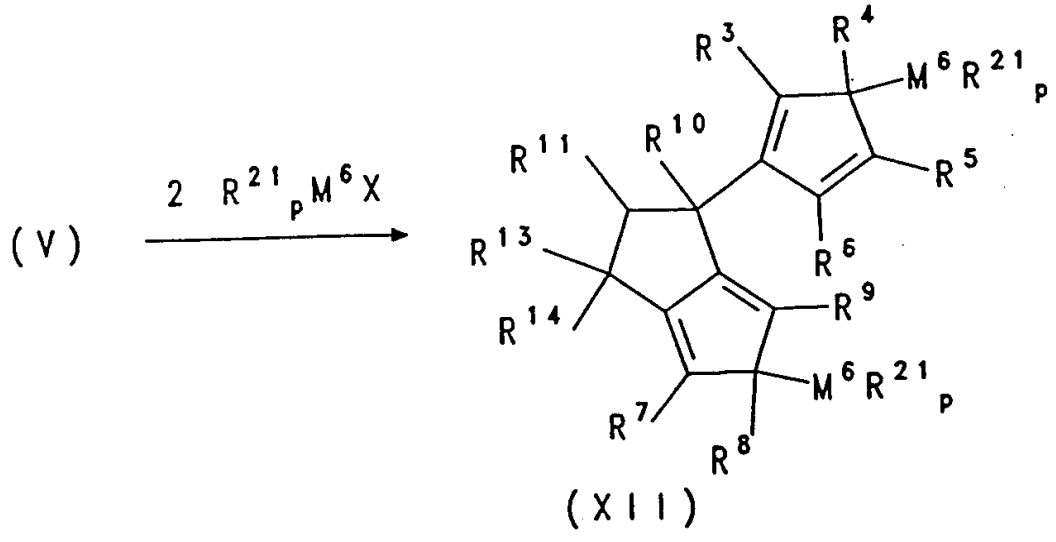


相应于IVa的反应，富烯IVc反应生成双阴离子化合物Vc



式 V 的双环戊二烯基阴离子可与化合物 $R^{21}{}_pM^6X$ 反应，其中 M^6 为Ⅲ－Ⅴ主族的元素，X 为离去基如卤素、甲苯磺酸根（Tosylat）、三甲苯磺酸根（Triflat），R^{21} 定义如 R^{10} 且 P 为 1－5 的整数。

这可由下面的反应式得到说明：



式XII的化合物（其中R^3－R^6中的至少一个基团以及R^7－R^9中的至少一个基团为氢）可转化成本发明的金属茂。

R^{12}在式IIb、III、IV、V、VI、X、XI、Va、VIa、IVb、IVc、Vb、Vc和XII化合物中同为氢。R^{14}在式X、XI、Va和VIa化合物中同为氢。通过用例如丁基锂脱质子化，式IIIb的盐可直接转化成相应的式Va双阴离子化合物。相应于从V到VI的反应进行转化生成式I桥化金属茂的反应。

本发明的金属茂是用于烯烃聚合的高活性催化组分。根据配体的取代模式（Substitutionsmuster），金属茂可作为异构体混合物生成。优选使用纯异构体的金属茂。在大部分情况下使用消旋体就已足够了。

也可使用（＋）或（－）形式的纯对映异构体。使用纯的对映异构体可制得旋光性聚合物。但金属茂的构型异构体形式应该进行分离，因为在这些化合物中的聚合活性中心（金属原子）生产出具有其它特性的聚合物。对于一定的应用，例如塑性模制体来说，这是完全值得的。

此外，本发明涉及在一种催化剂的存在下通过至少一种烯烃的聚合制备聚烯烃的方法，其中该催化剂包含至少一种助催化剂以及至少一种立体刚性金属茂化合物，该金属茂化合物具有至少两个取代的或未取代的环戊二烯基作为配体，其中环戊二烯基经－五元环相互连接，在此至少一个环戊二烯基稠合于连接的五元环上。其中聚合的概念理解为均聚以及共聚。

在确定本发明方法中应用的金属茂化合物的连接五元环的环原子数目时，稠合于连接五元环的环戊二烯基的那些碳原子也计算

在内，这基于稠合是连接五元环的部分。在此，连接五元环上的可能取代基不计算在内。

在本发明方法所使用的金属戊化合物中，优选一个环戊二烯基作为取代基存在于连接五元环上（即该环戊二烯基通过一共价键结合于连接五元环上），而另一个环戊二烯基稠合于连接五元环上。环戊二烯基可以是取代或未取代的。优选稠合于连接五元环上的环戊二烯基是未取代的。

取代的环戊二烯基优选带有一个或多个 C_1 - C_{30} 含碳基如 C_1 - C_{10} 烷基、C_6 - C_{20} 芳基（如苯基或萘基）或两个或多个 C_1 - C_{30} 含烃基形成一个环体系。

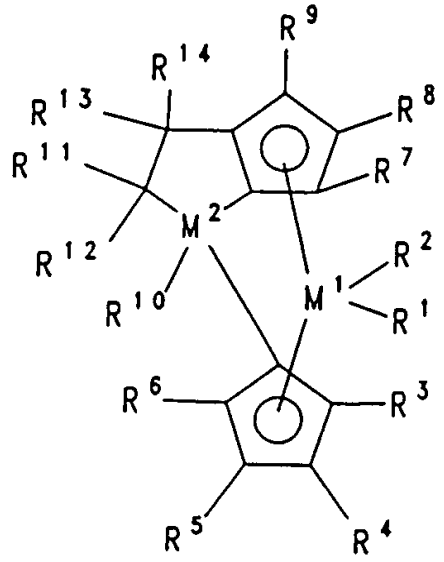
取代的环戊二烯基的例子有甲基环戊二烯基、甲基－叔丁基环戊二烯基、叔丁基环戊二烯基、异丙基环戊二烯基、二甲基环戊二烯基、三甲基乙基环戊二烯基、苯基环戊二烯基、二苯基环戊二烯基、茚基、甲基茚基、乙基茚基、叔丁基茚基、三甲基甲硅烷基茚基、甲基－苯基茚基、乙基－苯基茚基、甲基－萘基－茚基、甲基－异丙基－茚基、苯并茚基、甲基－4，5－苯并茚基、甲基－α－苊基茚基、甲基－二异丙基茚基、芴基、甲基芴基或二叔丁基芴基。

本发明方法中所应用的金属茂化合物中的五元环优选是脂族的，也可含有杂原子如氮、氧、硫、硅或锗。连接环也可带有取代基如 C_1 - C_{40} 含碳基（如 C_1 - C_{10} 烷基或 C_6 - C_{20} 芳基）。

本发明方法中所使用的金属茂化合物的中心单元 $M^1R^X_n$ 优选由一个过渡金属原子 M^1，尤其是元素周期表Ⅲb、Ⅳb、Ⅴb 或Ⅵb 族的金属原子，它带有 n 个取代基 R^X，R^X 相同或不同且优选

表示一个 C_1 - C_{40} 含碳基、一个卤素原子、一个 OH 基或一个氢原子。取代基 R^X 的数目以及取代的或未取代的环戊二烯基（配体）的数目之和相当于过渡金属原子 M^1 的价数。

本发明方法中所使用的立体刚性金属茂化合物优选具有式 I 结构



(I)

其中：

M^1 为元素周期表ⅢB、ⅣB、ⅤB 或ⅥB 族的金属，

M^2 是碳、硅或锗，

R^1 和 R^2 相同或不同且为氢原子、C_1 - C_{40} 含碳基如 C_1 - C_{10} 烷基、C_1 - C_{10} 烷氧基、C_6 - C_{10} 芳基、C_6 - C_{25} 芳氧基、C_2 - C_{10} 链烯基、C_7 - C_{40} 芳烷基、或 C_7 - C_{40} 芳基链烯基、OH 基、卤素原子或 NR^{15}_2，其中 R^{15} 相同或不同，为卤素原子、C_1 - C_{10} 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基或形成一个环体系，或 R^1 和 R^2 与连接它们的原子一起形成一个环体系，

R^2、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8 和 R^9 相同或不同且代表氢原子、卤素原子、C_1 - C_{40} 含碳基如可卤代的 C_1 - C_{10} 烷基、可卤

代的 C_6 - C_{20} 芳基、C_6 - C_{20} 芳氧基、C_2 - C_{12} 链烯基、C_7 - C_{40} 芳烷基、C_7 - C_{40} 烷基芳基、或 C_8 - C_{40} 芳基链烯基、- R^{15} - SiR^{15}_3 -、- NR^{15}_2 -、- $SiOR^{15}_3$ -、- $SiSR^{15}_3$ 或 - PR^{15}_2，其中 R^{15} 相同或不同且为卤素原子、C_1 - C_{10} 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基或形成一个环体系，或两个或多个相邻的 R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8 和 R^9 与连接它们的原子一起形成一个环体系，该环体系优选含 4 - 40 个、尤其优选 6 - 20 个碳原子，

R^{10} 代表氢原子、C_1 - C_{40} 含碳基如 C_1 - C_{20} 烷基、C_1 - C_{10} 烷氧基、C_6 - C_{20} 芳基、C_6 - C_{20} 芳氧基、C_2 - C_{12} 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，其各可带有 - NR^{15}_3、- SiR^{15}_3、- SR^{15}_2 或 - $OSiR^{15}_3$ 基，其中 R^{15} 为卤素原子、C_1 - C_{10} 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基，或 R^{10} 与 R^3、R^4、R^5 或 R^6 中的一个或多个连接，

R^{11} 和 R^{12} 相同或不同，且代表氢原子、C_1 - C_{40} 含碳基如 C_1 - C_{20} 烷基、C_1 - C_{10} 烷氧基、C_6 - C_{20} 芳基、C_2 - C_{12} 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，其各可带有基团如卤素原子、NR^{15}_3、- SR^{15}_2、- SiR^{15}_3 或 - $OSiR^{15}_3$，其中 R^{15} 为卤素原子、C_1 - C_{10} 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基，

R^{13} 和 R^{14} 相同或不同，且代表氢、C_1 - C_{40} 含碳基如 C_1 - C_{20} 烷基、C_1 - C_{10} 烷氧基、C_6 - C_{20} 芳基、C_2 - C_{12} 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，其各可带有基团如卤素原子、- NR^{15}_3、- SR^{15}_2、或 SiR^{15}_3 或 - $OSiR^{15}_3$，其中 R^{15} 为卤素原子、C_1 - C_{10} 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基

优选式 I 化合物，其中

M^1 为元素周期表 IVb 族金属如钛、锆或铪，尤其是锆，

R^1 和 R^2 相同且代表 C_1 - C_4 烷基或卤素原子如氟、氯、溴或碘，尤其是氯，

R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8 和 R^9 相同或不同且代表氢原子、C_1 - C_{10} 烷基或 C_6 - C_{24} 芳基、或两个或多个相邻基团 R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8 和 R^9 与连接它们的原子一起形成一个带有 4 - 20 个碳原子的芳族或脂族含碳环体系

R^{10} 为氢原子、C_6 - C_{24} 芳基或 C_1 - C_{10} 烷基，尤其是 C_1 - C_4 烷基，

M^2 是碳，

R^{11} 和 R^{12} 相同或不同，且 R^{11} 为氢原子、C_1 - C_{10} 含碳基，尤其是 C_1 - C4 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基且 R^{12} 为氢原子，以及

R^{13} 和 R^{14} 相同或不同且为氢原子、C_1 - C_{10} 含碳基，尤其是 C_1 - C_4 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基。

尤其优选式 I 化合物，其中

M^1 为锆，

R^1 和 R^2 相同且代表卤素原子，尤其是氯，

R^3、R^4、R^5、R^6、R^7 和 R^9 相同或不同且代表氢原子或 C_1 - C_4 烷基如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基或异丁基或 C_6 - C_{14} 芳基如苯基或萘基，或 R^3 和 R^4 和/或 R^5 和 R^6 与连接它们的原子一起形成一个带有 4 - 20 个碳原子的芳族烃环体系，尤其是一个六元环，该六元环就其本身是可取代的，

R^8 为氢原子，

M^2为碳原子，

R^{10}为氢原子、C_1-C_6烷基，尤其是甲基、或C_6-C_{10}芳基，尤其是苯基，

R^{11}和R^{12}相同且为氢，

R^{13}和R^{14}相同或不同且代表甲基或苯基。

特别优选在本发明方法中使用一种立体刚性金属茂化合物，它具有一个不同于4-|(η^5-3'-烷基-环戊二烯基)-4，6，6-三甲基-(η^5-2-烷基-4，5-四氢并环戊二烯|的配体体系。对于M^2为碳且R^{10}、R^{13}和R^{14}为甲基的情况，优选R^3、R^5、R^6、R^7和R^9的至少一个基团不是氢和/或R^8是氢。

优选在本发明方法中将一种或多种式$R^a-CH=CH-R^b$的烯烃进行聚合，其中R^a和R^b相同或不同且为氢或带有1-20个C原子的，尤其是带有1-10个C原子的烃基，且R^a和R^b可同与它们连接在原子一起形成一个或多个环。这样烯烃的例子有：带有2-40个，优选带有2-10个C原子的1-烯烃，如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯或1-辛烯、苯乙烯、以及1，3-丁二烯，异戊二烯、1，4-己二烯或环烯烃。

在本发明方法中优选乙烯或丙烯均聚，或乙烯与一种或多种带有3-20C原子的无环1-烯烃如丙烯，和/或一种或多种带有4-20个C原子的二烯如1，3-丁二烯共聚。这样的共聚物的例子有乙烯/丙烯共聚物和乙烯/丙烯/1，4-己二烯共聚物。

聚合反应优选在-60至250℃，尤其优选在50-200℃进行。压力优选为0.5-2000巴，尤其优选为5-64巴。

聚合反应可在溶液中、本体中、悬浮液中或在气相中、连续或不连续、一步骤或多步骤进行。优选的实施方案是气相或溶液聚合。

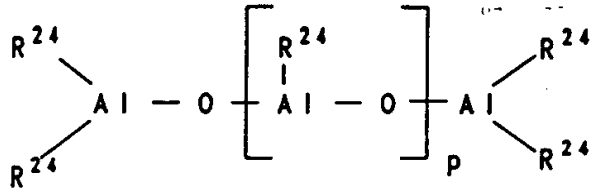
在本发明方法中使用的催化剂优选包含一种金属茂化合物。也可使用两种或多种金属茂化合物的混合物，例如用于制备具有宽的或多模式摩尔质量分布的聚烯烃。

原则上，基于其路易斯酸性可将中性金属茂转化为一个阳离子并对其起稳定作用（不稳定配位）的任何化合物都可用作本发明方法中的助催化剂。此外，该助催化剂或由其形成的阴离子应不与所生成的金属茂阳离子发生进一步的反应（EP427697）。优选使用铝化合物和/或硼化合物作为助催化剂。

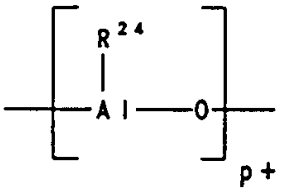
优选式 $R^{22}_{X}NH_{4-X}BR^{23}_{4}$、$R^{22}_{X}PH_{4-X}BR^{23}_{4}$、$R^{22}_{3}CBR^{23}_{4}$ 或 BR^{23}_{3} 的硼化合物，其中 X 为 1 - 4 的数，优选 3。基团 R^{22} 相同或不同，优选相同，且代表 C_1 - C_{10} 烷基或 C_6 - C_{18} 芳基，或两个 R^{22} 基同与其连接的原子一起形成一个环，且基团 R^{23} 相同或不同，优选相同；且代表 C_6 - C_{18} 芳基，该芳基可被烷基、卤代烷基或氟所取代。R^{22} 尤其代表乙基、丙基、丁基或苯基和 R^{23} 代表苯基、五氟苯基、3，5 - 双三氟甲基苯基、苯基、二甲苯基、甲苯基（EP277003、EP277004 和 EP426638）。

优选使用一种铝化合物如铝氧烷和/或烷基铝作为助催化剂。

尤其优选一种铝氧烷，特别是线型的式 XIIIa 和/或环型的式 XIIIb 的铝氧烷用作助催化剂，



(XIIIa)



(XIIIb)

其中在式 XIIIa 和 XIIIb 中基团 R^{24} 相同或不同且为氢或 C_1 - C_{20} 烃基如 C_1 - C_{18} 烷基、C_6 - C_{18} 芳基或苄基，且 P 为 2 - 50 的整数，优选为 10 - 35 的整数。

优选 R^{24} 相同且代表氢、甲基、异丁基、苯基或苄基，尤其优选甲基。

如果 R^{24} 不同，则其优选代表甲基和氢或甲基和异丁基，其中氢或异丁基优选占 R^{24} 的 0.01 - 40 %。

制备铝氧烷的方法是已知的。还未知铝氧烷的确切空间结构（J. Am. Chem. Soc. (1993) 115, 4971）。例如可以想象成链和环结合形成很大的二维或三维结构。

不依赖于制备的方式，对于所有的铝氧烷溶液，都有一可变量的未反应的铝起始化合物，它以自由形式或加成物形式存在。

在应用于聚合反应之前将金属茂化合物用助催化剂，尤其是一种铝氧烷进行预活化是可能的。聚合活性会因此而明显提高。金属茂化合物的预活化优选在溶液中进行。其中优选将金属茂化合物溶解于一种铝氧烷在一种惰性烃的溶液中。适宜的惰性烃为脂族或芳族烃。优选甲苯。

各以总溶液量为基，铝氧烷在溶液中的浓度为约 1 重量%至饱

和极限，优选 5 - 30 重量%，金属茂可以相同的浓度使用，但优选每摩尔铝氧烷使用 10^{-4} 到 1 摩尔的量。预活化的时间为 5 分钟至 60 小时，优选 5 - 60 分钟。处理的温度为 - 78 - 100 ℃，优选 0 - 80 ℃。

以过渡金属计，优选使用的金属茂化合物的浓度为 10^{-3} 至 10^{-8}，更优选 10^{-4} - 10^{-7} 摩尔过渡金属/dm^3 溶剂或 dm^3 反应器体积。铝氧烷优选以 10^{-6} - 10^{-1} 摩尔，更优选 10^{-5} - 10^{-2} 摩尔/dm^3 溶剂或 dm^3 反应器体积的量使用。其它所提及的助催化剂以与金属茂化合物约等摩尔的量使用。但原则上更高的浓度也是可能的。

铝氧烷可按不同的已知方法制备。例如方法之一为：一种铝烃化合物和/或一种氢化铝烃化合物与水（气态、固态、液态或结合态，例如作为结晶水）在惰性溶剂（如甲苯）中反应。为了制备具有不同 R^{24} 的铝氧烷，例如可根据所需的组成将两种不同的三烷基铝与水反应。

不依赖于制备的方法，对于所有的铝氧烷溶液来说，都有一可变量的未反应的铝起始化合物，该化合物以自由形式或以加成物形式存在。

为除去烯烃中存在的催化剂毒物，用一种铝化合物，优选一种烷基铝如三甲基铝或三乙基铝进行净化是有利的。这一净化可在聚合体系自身中进行，或者将烯烃在加到聚合体系之前与铝化合物接触，接着重新分离。

可在本发明方法中加入氢作为摩尔质量调节剂和/或用于提高催化剂活性。由此可得到低分子量的聚烯烃如蜡。

在本发明方法中，金属茂化合物和助催化剂优选在聚合反应器之外在一单独的步骤中，在应用一种合适溶剂的情况下反应。其中可进行载体化。

在本发明方法中可借助于金属茂化合物进行预聚合。优选使用在聚合中所用烯烃（或其中一种）用于预聚合。

本发明方法中所使用的催化剂可载体化。通过载体化可例如控制所制备聚烯烃的颗粒形态。其中金属茂化合物可首先与载体且接着与助催化剂反应。也可首先将助催化剂载体化，接着与金属茂化合物反应。也可将金属茂化合物和助催化剂的反应产物载体化。适宜的载体材料例如有：硅胶、氧化铝，固体铝氧烷或其它无机载体材料如氯化镁。细分的聚烯烃粉末也是合适的载体材料。载体化助催化剂的制备例如可如 EP567952 所述那样进行。

合适的载体材料例如有硅胶、氧化铝、固体铝氧烷或其它无机载体材料如氯化镁。细分的聚烯烃粉末也是合适的载体材料。

优选将助催化剂例如铝氧烷涂覆到一种载体如硅胶、氧化铝、固体铝氧烷、其它无机载体材料或细分的聚烯烃粉末上，然后与金属茂反应。

可使用氧化物作为无机载体，该氧化物是通过在 Knallgas-Flamme 中元素卤化物的燃烧火焰热解产生的，或作为硅胶可以以一定的颗粒大小分布和颗粒形态制备的。

载体化的助催化剂的制备例如可如 EP578838 中所描述的那样按下面的方法进行：在一防爆形式的、带有 60 巴压力级循环泵系统的、通入惰性气体的、经循环泵系统的一个热交换器通过外壳冷却和第二冷却循环进行调温的不锈钢反应器中进行。循环泵系统用

一个泵经一个在反应器底部的连通将反应器内容物吸出且将其压入一个混合器且通过一上升管道经热交换器又回到反应器。混合器是这样设计的，在入口处设有一窄的管截面，在此产生一较高的流体速度，且在这一端流区逆着流动方向轴向地引入一细导入管道，由此管道有规律地在40巴氢气的压力下通入每次各一定量的水。经循环泵循环路线上的取样器进行反应的控制。

原则上，其它的反应器也是适合的。

在前述的16dm^{3}体积的反应器中在惰性条件下装入5dm^{3}的癸烷。在25℃下加入0.5dm^3(≈5.2mol)的三甲基铝。接着将250克预先于120℃在氩气流化床中干燥过的硅胶SD 3216－30（Grace AG）通过固体物漏斗加入到反应器中且借助于搅拌器及循环泵系统均匀分配，将总量76.5克的水以0.1cm^{3}的批量每隔15秒钟在3.25小时内加入到反应器中。将由氩气和所产生的气体引起的压力通过一压力调节阀稳定保持在10巴。在所有的水加完之后，关闭循环泵系统，在25℃下继续搅拌5小时。

以10％的在正癸烷中的悬浮液使用以这种方法制得的载体化助催化剂。铝含量为1.06毫摩尔铝/厘米^{3}悬浮液。离析的固体物质含有31重量％铝，悬浮剂含0.1重量％的铝。

制备载体化助催化剂的其它可能途径描述于EP578 838中。

之后通过将溶解的金属茂与载体化助催化剂一道搅拌，将本发明的金属茂涂覆于载体化的助催化剂上。去除溶剂，用一种助催化剂和金属茂都不溶于其中的烃取而代之。

生成载体化催化剂体系的反应是在－20－120℃，优选在0－100℃，更优选在15－40℃进行。金属茂与载体化的助催化剂

以如下方式反应：将助催化剂作为一种 1 - 40 重量%，优选 5 - 20 重量%的、在一种脂族、惰性的悬浮剂如正癸烷、己烷、庚烷、柴油中的悬浮液与金属茂在一种惰性溶剂如甲苯、己烷、庚烷、二氯甲烷中的溶液或细磨的金属茂固体物质合在一起。相反地，也可用金属茂的溶液与助催化剂的固体物质反应。

反应是在通过强烈混合例如通过搅拌，在 Al/M[1] 摩尔比为 100/1 至 10000/1，优选为 100/1 至 3000/1，以及反应时间为 5 - 120 分钟，优选 10 - 60 分钟，更优选 10 - 30 分钟，在惰性条件下进行的。

在制备载体化催化剂体系的反应过程中，尤其在使用在可见光范围内有最大吸收的本发明金属茂时，会出现反应混合物颜色的变化，根据颜色的消失可追踪反应的进程。

在反应时间过后，分离掉上层的溶液，例如可通过过滤或滗析，用一种惰性悬浮剂如甲苯、正癸烷、己烷、柴油、二氯甲烷洗涤留下的固体物质 1 - 5 次以去除所形成的催化剂中的溶解性成分，尤其是去除未反应的、因此溶解性的金属茂。

这样制得的载体化催化剂体系可作为粉末在真空中干燥，或附着溶剂重新被再悬浮，且作为在一种前述惰性悬浮剂中的悬浮液被加入到聚合体系中。

当聚合是以悬浮聚合或溶液聚合的方式进行时，使用一种对于 Ziegler-Niederdruck 方法常用的惰性溶剂。例如在一种脂族或环脂族烃中进行处理，其例子有丙烷、丁烷、己烷、庚烷、异辛烷、环己烷、甲基环己烷。此外可使用汽油馏分或氢化柴油馏分。也可使用甲苯。优选在液体单体中进行聚合。

在加入催化剂，尤其是载体化催化剂体系（含有本发明的金属茂以及一种载体化助催化剂）之前，向反应器中额外加入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以对聚合体系进行惰性化（例如分离掉存在于烯烃中的催化剂毒物），加入到聚合体系中的浓度为 100 至 0.01 毫摩尔 Al/kg 反应器内含物。优选以 10 － 0.1 毫摩尔 Al/kg 反应器内含物的浓度加入三异丁基铝和三乙基铝。由此可在载体化催化剂体系的合成中选择小的 Al/M^1 摩尔比

如果使用惰性溶剂，则以气态或液态计量加入单体。

聚合的时间长短任选，因为本发明方法中所使用的催化剂体系只显示很小的赖于时间的聚合活性的下降。

本发明所述的特殊的立体刚性金属茂化合物适于制备聚烯烃，尤其是具有降低的结晶性、提高的弹性、提高的透明度、在加工温度下高的流动性以及降低的熔点的聚烯烃。

这些聚烯烃的应用重点是增塑剂配方、脱模剂配方、熔融胶粘剂、涂层、密封、绝缘、浇注模料或隔音材料。

通过使用氢或通过提高聚合温度也可得到低摩尔质量的聚烯烃，如蜡，其硬度和熔点可通过共聚单体的含量来改变。

相反，通过聚合条件的选择也可制得高分子的聚烯烃，这些聚烯烃适于用作热塑性工业原料，尤其适于制造模体如薄片，板或大的空心体（如管）。

通过选择聚合的方法和共聚单体种类，以及共聚单体的量可制备具有弹性体特性的烯烃共聚物如乙烯/丙烯/1，4－己二烯三元共聚物。

下面的例子对发明作进一步说明。

金属有机化合物的制备和使用是在隔绝空气和水分、在氩气的保护下进行的（Schlenk 技术）

所有所需的溶剂在使用前都通过多小时的沸煮经适宜的干燥剂和接着在氩气下蒸馏除水的。

作为起始化合物应用的α，β－不饱和酮和富烯的制备可按文献已知方法进行（Synlett 771 (1991); J. Chem. Soc., Commun, 1694 (1986); Chem. Ber. 116, 119 (1983); Tetrahedron Lett. 23;1447(1982)），通过二聚体的裂解获得环戊二烯和甲基环戊二烯，且在－35 ℃贮存。

通过用 H_2SO_4 分解样品以及在标准条件下测定产生的水解气体的体积以及通过在完全溶解的样品中的铝的络合物滴定（按 Schwarzen bach）来测定铝氧烷中的 Al/CH_3 比。

化合物通过 ^1H－NMR、^{13}C－NMR 和 IR 光谱图来表征。

所给出的聚合物熔点以及熔化热是在 10°/分钟的加热速率下对于二次熔化的 DSC－Messumg 取得的。

用于比较实施例的溶于甲苯的甲基铝氧烷是作为 10％的甲苯溶液从 Fa. Witco 公司购得的，根据对铝的测定它含有 36 毫克 Al/毫升。

用 ^{13}C－NMR 按 Randall 方法（Macromolecules 27, 2120 (1994))测定共聚单体进聚

VZ＝粘度值，以 cm^3/g 计

Mw ＝重均分子量，以 g/mol 计（按凝胶色谱法测定）

Mw/Mn ＝摩尔质量分散度

Schmp.＝熔点，以℃计（以 DSC 测定，20 ℃/分钟加热/冷却速率）

II ＝等规指数（II ＝ mm+1/2mr，通过 13C － NMR 谱测定）

MFI 230/5 ＝熔点指数，（按 DIN 53735 测定，以 dg/分钟计）

SD ＝聚合物堆密度，以 g/dm^3 计

A. [4 －（η^5 － 茚基）－ 4 － 甲基 － 6 － 苯基 －（η^5 － 4，5 － 四氢并环戊二烯）] － 二氯合锆

1. 4 － 甲基 － 6 － 苯基 － 5，6 － 二氢并环戊二烯

在 0 ℃于 45 分钟之内将 208 克（359mmol）吡咯烷滴加到由 35.0 克（239mmol）亚苄基丙酮和 38.1 克（717mmol）环戊二烯在 300 毫升甲醇中所组成的混合物中。于室温下搅拌红色反应溶液 40 分钟，接着于 0 ℃与 19 克（346mmol）冰醋酸混合。在加入 300 毫升水和 500 毫升乙醚之后萃取产物，水相各用 250 毫升乙醚萃取两次，合并的乙醚相用 $MaSO_4$ 干燥且在真空中除去溶剂。于油泵真空下将粗产物蒸馏，得到 24.1 克（52 %）4 － 甲基 － 6 － 苯基 － 5，6 － 二氢并环戊二烯。

2. 4 － 茚基 － 4 － 甲基 － 6 － 苯基 － 4，5 － 四氢并环戊二烯

于室温下将 12.6g（103mmol）茚基锂于 40 毫升四氢呋喃中的溶液滴加到 20.0 克（103mmol）4 － 甲基 － 6 － 苯基 － 5，6 － 二氢并环戊二烯于 75 毫升四氢呋喃的溶液中。在室温下搅拌反应溶液 24 小时，接着回流 6 小时。通过加入水使反应中断。产物用乙醚萃取，水相各用 50 毫升乙醚洗涤两次，合并的有机相经 $MgSO_4$ 干燥。在真空中除去溶剂，接着色谱分离（展开剂：己烷/二氯甲烷：2/1）得到 17.5 克（55 %）4 － 茚基 － 4 － 甲基 － 6

－苯基－4，5－四氢并环戊二烯。

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): 8.4 - 7.3 (m, 9H, 芳族 H), 6.8 - 5.9 (m, 4H, H-C(2´), H-C(1-3)), 3.4 - 3.2 (m, 2H, H-C(4), H-C(7)), 2.4 - 1.8 (m, 5H, H-C(3´), H-C(5), H-C(6)), 1.6 (s, 3H, CH_3).

3. [4－（η^5－茚基）－4－甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

将42.5毫升（68mmol）1.6摩尔浓度的丁基锂己烷溶液滴加到10.5克（34mmol）4－茚基－6－苯基－4，5－四氢并环戊二烯于50毫升四氢呋喃的溶液中。继续搅拌溶液3小时，接着冷却到－78℃，以分批方式与4.1克（17mmol）四氯化锆混合，搅拌溶液24小时，接着真空中去除溶剂。用125毫升二氯甲烷萃取产物，蒸发浓缩溶液至25毫升体积，得到4.4克（55%）黄粉状的[4－（η^5－茚基）－4－甲基－6－苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆。

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): 8.3 - 7.2 (m, 9H, 芳族 H), 6.8 - 5.7 (m, 5H, H-C(2´), H-C(3´), H-C(1-3)), 3.5 (m, 1H, H-C(4)), 2.2 - 1.9 (m, 3H, H-C(5), H-C(6)), 1.7 (s, 3H, CH_3). 质谱： 468 M+，校正分解模式。

B. [4－（η^5－环戊二烯基）－4，6－二苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

1. 4，6－二苯基－5，6－二氢并环戊二烯

于0℃在45分钟之内将230克（324mmol）吡咯烷滴加到由45.0克（216mmol）亚苄基乙酰苯和42.8克（648mmol）环戊二

烯于350毫升甲醇中组成的混合物中。于室温下搅拌红色反应液40分钟，接着于0℃与21克（346mmol）冰醋酸混合。加入300毫升水和500毫升乙醚之后萃取产物，水相各用250毫升乙醚萃取两次，合并的乙醚相经$MgSO_4$干燥，真空中除去溶剂。在油泵真空中蒸馏产物，得到30.5g（55%）4，6－二苯基－5，6－二氢并环戊二烯。

2. 4－环戊二烯基－4，,6－二苯基－4，5－四氢并环戊二烯

于室温将4.25克（59mmol）环戊二烯基锂于25毫升四氢呋喃中的溶液滴加到15.0克（59mmol）4，6－二苯基－5，6－二氢并环戊二烯于50毫升四氢呋喃中的溶液中。于室温下搅拌反应溶液24小时，接着回流6小时。通过加入水中断反应。产物用乙醚萃取，水相各用50毫升乙醚洗涤两次。合并的有机相经$MgSO_4$干燥，真空中除去溶剂之后接着进行色谱分离（展开剂：己烷/二氯乙烷：20/1)得到12.3g(65%)4－环戊二烯基－4，6－二苯基－4，5－四氢并环戊二烯。

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): 8.4 - 7.1 (m, 10H, 芳族 H), 6.9 - 5.7 (m, 6H, H-C(2´), H-C(3´), H-C(5´), H-C(1), H-C(2), H-C(3)), 3.3 - 3.1 (m, 2H, H-C(4), H-C(7)), 2.4 - 1.8 (m, 5H, H-C(5), H-C(6), H-C(4´)).

3. [4－（η^5－环戊二烯基）－4，6－二苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

将33毫升（53mmol）1.6摩尔浓度的丁基锂的己烷溶液滴加到8.5克（26mmol）4－环戊二烯基－4，6－二苯基－4，5－四氢并环戊二烯于50毫升四氢呋喃中的溶液中。继续搅拌溶液3

小时，接着冷却到－78℃，分批与3.1克（13mmol）四氯化锆混合。搅拌溶液24小时，接着在真空中除去溶剂，产物用100毫升二氯乙烷萃取，蒸发浓缩溶液至25毫升体积，得到5.6（45%）黄粉状[4－（η^5－环戊二烯基）－4，6－二苯基－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): 8.5 - 7.2 (m, 10H, 芳族 H), 6.8 - 5.6 (m, 7H, H-C(2´), H-C(3´), H-C(4´), H-C(5´), H-C(1), H-C(2), H-C(3)), 3.4 (m, 1H, H-C(4)), 2.4 - 1.8 (m, 3H, H-C(5), H-C(6)). 质谱： 481 M+，校正分解模式.

C. [4－（η^5－茚基）－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

1. 4－（二甲基氨基）－5，6－二氢并环戊二烯

将20.0克（136mmol）（E）－6－[2－（二甲基氨基）－乙烯基]富烯于100毫升吡啶中的溶液沸煮回流2小时，真空下除去溶剂，残余物在乙醚中重结晶，得到12.5克（63%）黄粉状4－（二甲基氨基）－5，6－二氢并环戊二烯。

2. 4－茚基－5，6－二氢并环戊二烯

将12.5克（85mmol）4－（二甲基氨基）－5，6－二氢并环戊二烯于50毫升四氢呋喃的溶液与10.4克（85mmol）茚基锂于20毫升四氢呋喃的溶液混合，于室温下搅拌反应溶液24小时，通过加入水终止反应。用乙醚萃取，有机相经$MgSO_4$干燥，真空中除去溶剂，粗产物于乙醚中重结晶，得到13.9克（75%）4－茚基－5，6－二氢并环戊二烯

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): 7.7 - 7.2 (m, 4H, 芳族 H), 6.2 - 5.6 (m, 4H, 烯烃 H), 3.4 - 2.2 (m, 6H, 脂族 H).

3. 4－茚基－4，5－四氢并环戊二烯

于室温下将12.0克（55mmol）4－茚基－5，6－二氢并环戊二烯于40毫升乙醚中的溶液滴加到6.3克（165mmol）氢化锂铝于150毫升乙醚中的溶液中。回流加热桔黄色悬浮液3小时，冷却到0℃。用冰水水解，滤出生成的白色沉淀且用少量乙醚洗涤多次，合并的乙醚相经$MgSO_4$干燥，真空中去除溶剂，得到11.5克黄色油状（96％）4－茚基－4，5－四氢并环戊二烯

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): 7.6 - 7.1 (m, 4H, 芳族 H), 6.3 - 5.7 (m, 4H, H-C(1), H-C(2), H-C(3), H-C(2´)), 3.4 - 3.2 (m, 2H, H-C(4), H-C(7)), 2.8 - 2.2 (m, 6H, H-C(5), H-C(6), H-C(2´)).

4. [4－（η^5－茚基）－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

将57毫升（92mmol）1.6摩尔浓度的甲基锂在己烷中的溶液滴加到10.0克（46mmol）4－茚基－4，5－四氢并环戊二烯于50毫升甲苯的溶液中。继续搅拌溶液3小时，将所产生的悬浮液冷却到－78℃，接着分批与5.4克（23mmol）四氯化锆混合。搅拌悬浮液24小时，接着经G3－滤板过滤。残余物用100毫升甲苯再萃取，合并的甲苯滤液在真空中除去溶剂。得到3.5克（40％）黄粉状的[4－（η^5－茚基）－（η^5－4，5－四氢并环戊二烯）]－二氯合锆

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): 7.5 - 7.1 (m, 4H, 芳族 H), 6.4 - 5.7 (m, 5H, H-C(1), H-C(2), H-C(3), H-C(2´), H-C(5´), 3.3 (m, 1H, H-C(4)), 2.8 - 2.2 (m, 4H, H-C(5), H-C(6)). 质谱： 380 M+，校正分解模式。