

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07F 19/00

C08F 4/64

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95107172.6

[45] 授权公告日 2001 年 8 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1069646C

[22] 申请日 1995.6.13 [24] 颁证日 2001.6.2

[21] 申请号 95107172.6

[30] 优先权

[32] 1994.6.13 [33] DE [31] P4420456.6

[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 G·厄克 B·特米 M·奥尔巴赫

B·巴克曼 F·库伯

[56] 参考文献

EP277003 1988. 8. 3 C08F4/64

EP520732A1 1992. 12. 30 C08F10/00

US5198401 1993. 3. 30 C08F4/643

审查员 张铁东

[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 黄泽雄

权利要求书 4 页 说明书 30 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 过渡金属化合物

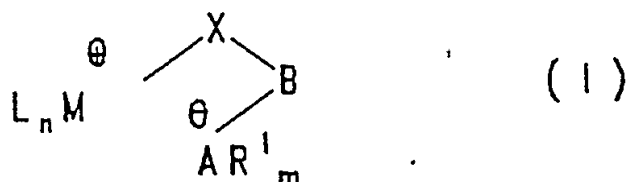
[57] 摘要

本发明涉及两性离子的过渡金属中性化合物。这些化合物适合用作烯烃聚合的催化剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 式 1 所示的两性离子过渡金属化合物



式中:

L 相同或不同, 为一个 π -配位体, n 等于 1、2、3 或 4,

M 为元素周期表 IVb 族中的一个金属原子,

X 为一个 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{40}$ -烷基,

B 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{40}$ -烷基,

A 为元素周期表 IIIa 族中的一个原子,

R^{I} 为相同或不同, 表示一个全卤代的 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ -烷基, m 等于 1、2、3、4 或 5.

2. 按权利要求 1 所述的过渡金属化合物, 其特征在于: 这些 L 基相同或不同, 为一个未被取代的或被取代了的环戊二烯基团。

3. 按权利要求 1 所述的过渡金属化合物, 其特征在于: $n = 2$.

4. 按权利要求 1 至 3 中任一项所述的过渡金属化合物, 其特征在于:

M 为元素周期表 IVb 族中的一个金属原子, n 等于 2,

L 为相同或不同, 表示一个被取代了的或未被取代的环戊二烯基团, 其中两个 L 基可经过一个桥接 Z 连接在一起,

Z 为 CR^2R^3 或 SiR^2R^3 ,

X 和 B 一起形成一个三至五环节的烷基链, 该烷基链是饱和的,
并可被 $C_1 - C_{20}$ - 烃基取代,

A 为元素周期表 IIIa 族中的一个原子,

R^1 为相同或不相同, 表示一个全氟代的 $C_6 - C_{20}$ - 烷基基团或芳基基团,

m 等于 2、3 或 4.

5. 按权利要求 1 至 3 中任一项所述的过渡金属化合物, 其特征在于:

M 为锆,

n 等于 2,

L 为相同或不同, 表示一个被取代了的环戊二烯基基团, 而且两个 L 基经过一个桥接 Z 连接在一起, Z 为 CR^2R^3 或 SiR^2R^3 ,

X 和 B 一起形成一个不饱和的四环节烷基链, 其氢原子也可被 $C_1 - C_{20}$ - 烷基基团取代,

A 为硼原子,

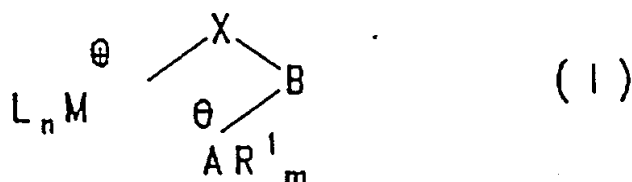
R^1 是相同的, 表示一个五氟苯基基团 (C_6F_5),

m 等于 3.

6. 催化剂, 这种催化剂至少含有按权利要求 1 至 5 中任一项所述的一种过渡金属化合物.

7. 按权利要求 6 所述的催化剂, 还含有一种载体.

8. 式 I 所示的化合物的制备方法,



式中:

L 相同或不同, 为一个 π -配位体, n 等于 1、2、3 或 4,

M 为元素周期表 IVb 族中的一个金属原子,

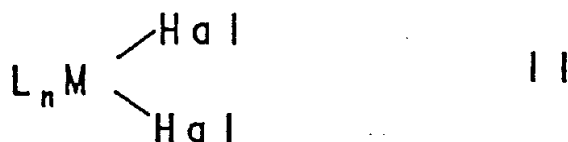
X 为一个 $C_1 \sim C_{40}$ -烃基,

B 为 $C_1 \sim C_{40}$ -烃基,

A 为元素周期表 IIIa 族中的一个原子,

R^1 为相同或不同, 表示一个全卤代的 $C_6 \sim C_{30}$ -烃基, m 等于 1、2、3、4 或 5,

这种制备方法是, 使式 II 的一种化合物

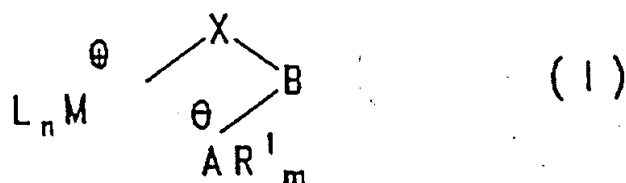


和式 III 的一种化合物进行反应,



并使此反应产物和式 AR_m^1 的一种化合物进行反应, 在式 II、III 和 AR_m^1 中的 L、n、M、X、B、A、 R^1 和 m 具有和式 I 中同样的意义, Hal 表示一个卤素原子。

9. 式 I 所示的过渡金属化合物的应用, 用于烯烃聚合,



式中:

L 相同或不同, 为一个 π -配位体, n 等于 1、2、3 或 4,

M 为元素周期表 IVb 族中的一个金属原子,

X 为一个 $C_1 \sim C_{40}$ -烷基,

B 为一个 $C_1 \sim C_{40}$ -烷基,

A 为元素周期表 IIIa 族中的一个原子,

R^1 为相同或不同, 表示一个全卤代的 $C_6 \sim C_{30}$ -烷基, m 等于 1、2、3、4 或 5.

说 明 书

过渡金属化合物

本发明涉及一种两性离子的过渡金属中性化合物，可用这种化合物使烯烃进行有利的聚合。在这种情况下可以不用铝烷如甲基铝烷 (MAO) 作助催化剂，但仍可获得催化剂的高活性。

通式 R_3M^+ ($M = \text{钛、锆、铪}$) 的阳离子配合物在与茂金属的齐格勒—纳塔型聚合时的作用是得到了普遍赞许的 (见 M. Bochmann, Nachr. Chem. Lab. Techn. 1993, 41, 1220)。

当作为迄今最有效的助催化剂必须高度过量使用 MAO 时，通式 R_3M^+ ($M = \text{钛、锆、铪}$) 的阳离子烷基配合物的合成开辟了一条通向 MAO 游离催化剂的途径，这些 MAO 游离催化剂具有部份可比较的活性。

可通过以下步骤制备阳离子的烷基配合物：

- a) 用例如 $AgBPh_4$ 或 $[CP_2Fe][BPh_4]$ 来氧化茂金属二烷基配合物；
- b) 通过带有例如很稳定的非碱性四 (五氟代苯基) 硼酸盐阴离子形成的弱酸性铵盐 (例如 $[PhMe_2NH]^+[B(C_6F_5)_4]^-$) 的茂金属烷基化合物的质子迁移，或通过
- c) 借助于强路易斯酸从茂金属烷基化合物中除去烷基基团。在此情况下可将 $(Ph_3C^+BR_4^-)$ 盐或者也可将中和的强路易斯酸如 $B(C_6F_5)_3$ 用作路易斯酸。

四甲基钛与三苯基硼烷或与三苄基硼烷的反应在 J. Organomet. Chem. 1970, 22, 659 中有说明。

在 J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623 中说明了类似阳离子的茂金属聚合催化剂的合成, 这些催化剂是通过用三(五氟代苯基)硼烷除去茂金属烷基化合物中烷基制成的。 [1, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{ZrCH}_3]^+ [\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ 的晶体结构显示出一种盐状结构, 这种结构具有不牢固地配位到这种金属中心上的硼酸盐阴离子 CH_3 基团。在 EP 427, 697 中要求这种合成原理和一种相应的催化剂体系, 这种催化剂体系由一种中性茂金属类 (例如 Cp_2ZrMe_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。在 EP 520, 732 中要求按上述原理来制备通式 LMX^+XA^- 的盐的一种方法。

EP 558, 158 要求两性离子的催化剂体系, 这些催化剂体系是由茂金属二烷基化合物和式 $[\text{R}_3\text{NH}]^+ [\text{BPh}_4]^-$ 的盐制成的。用这样一种盐和 $\text{Cp}_2^*\text{ZrMe}_2$ 反应, 通过在甲烷裂解下的质子迁移使中间产生一种锆茂甲基阳离子, 这种阳离子在活化四苯基硼酸盐的 $\text{C}-\text{H}$, 即活化碳氢键和再一次甲烷裂解之后反应成两性离子 $\text{Cp}_2^*\text{Zr}^+-(\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{B}^-\text{Ph}_3$ 。锆原子在此情况下以共价键结合在此苯环的一个碳原子上, 而且通过一个 agostische 氢键使其稳定。按照这种反应原理, 在金属茂二烷基类和一种全氟代的 $[\text{R}_3\text{NH}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 盐一起进行质子迁移之后第一步同样产生一类阳离子, 而且第二步反应 ($\text{C}-\text{H}$ 活化) 不可能成为两性离子的配合物 (就是说金属离子以共价键结合在“以前的”阴离子上)。在这方面也可使用金属茂 Cp_2MR_2 , 这些 Cp_2MR_2 的烷基基团 R 是彼此成环状连接的, 例如 $\text{Cp}_2\text{Zr}(2, 3\text{-二甲基-1, 3-丁二烯})$ 。质子迁移后同时还产生式 $[\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{R}-\text{RH}]^+$

$[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 的盐。

在 US 5, 198, 401 中要求相应的一些体系, 这些体系中使用具有全氟代四苯基硼酸盐阴离子的二甲基苯胺盐。在这方面也可使用茂金属 Cp_2MR_2 , 这些 Cp_2MR_2 中的烷基基团 R 是彼此成环状连接的, 例如 $\text{Cp}_2\text{Zr}(2, 3\text{-二甲基-1, 3-丁二烯})$ 。在此情况下, 在质子迁移之后同样产生式 $[\text{Cp}_2\text{Zr-R-RH}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 的盐。在 EP 277, 003、EP 277, 004、EP 495, 375 和 WO 91/14713 中要求按类似方法原理的体系。

所述的制备式 $[\text{R}_3\text{M}]^+ [\text{BR}_4]^-$ ($\text{M}=\text{钛、锆、钪}$) 的阳离子体系的这种方法具有缺点是, 合成这些阳离子化的试剂有些场合费用多, 成本高。此外还存在问题是, 由铵盐中进行质子迁移之后产生一种 R_3N 胺, 这种胺在金属中心未受空间阻碍时能配位到强路易斯酸的 R_3M^+ 阳离子上 (见 US 5, 198, 401), 因此导致聚合活性小。

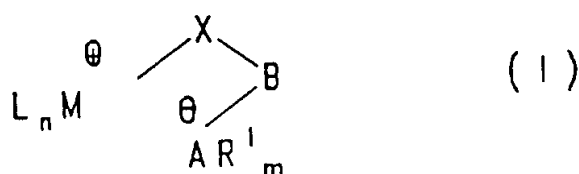
$\text{Cp}_2\text{Zr}^+ - m - \text{C}_6\text{H}_4\text{B}^- \text{PH}_3$ 结构的两性离子配合物具有缺点是, 原料化合较昂贵、聚合费用多和显示出聚合活性低。

$[\text{Cp}_2\text{MR}]^+ [\text{RB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ 结构的阳离子体系由于盐状结构显示出很高的水解敏感性, 只能限于工业规模使用。由于已提到的稳定性问题和硼酸盐阴离子的烷基基团也许强烈地配位到金属中心, 因此用这些体系观察到的活性低。

那么存在任务是找到一种过渡金属化合物, 它可避免现有技术的一些缺点。

现已发现, 此任务可用一些特殊的两性离子过渡金属化合物来解决。

因此本发明涉及式 1 所示的两性离子过渡金属化合物



式中：

L 相同或不同，为一个 π -配位体或一个电子给体，n 等于 1、2、3 或 4，

M 为元素周期表的 IIIb、IVb、Vb 或 VIb 族的一个金属原子，

X 为一个杂原子或一个有 1~40 个碳原子的烃基，

B 为有 1~40 个碳原子的烃基，

A 为元素周期表的 Ib、IIb、IIIa、IIIb、IVa、Va、Vb、VIb、VIIb 或 VIIIb 族的一个金属原子，

R' 为相同或不同，表示一个全卤代的 C_1 — C_{40} -烃基，m 等于 1、2、3、4 或 5。

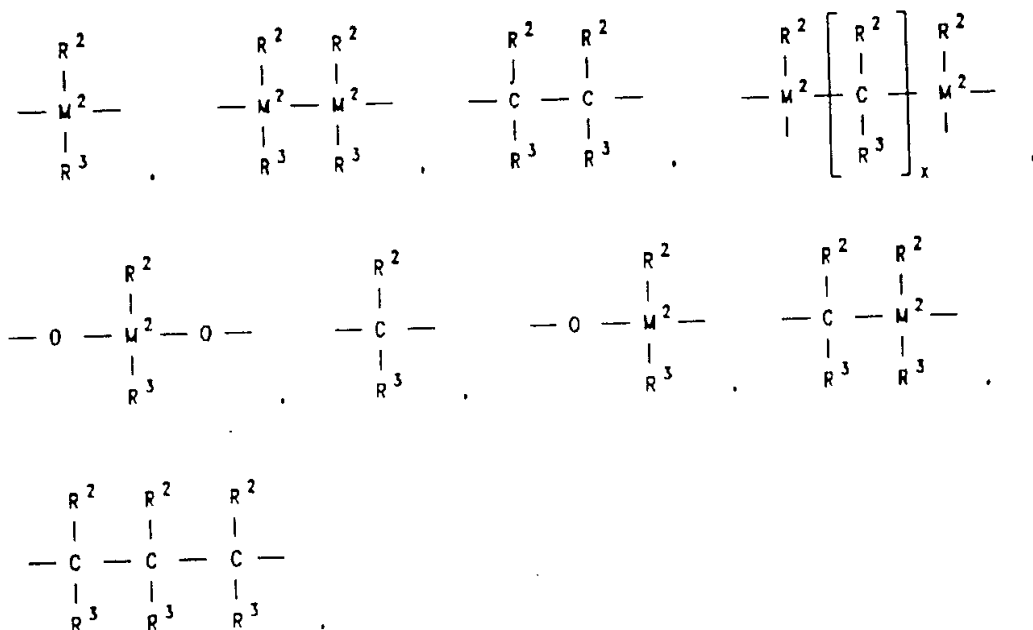
金属原子 M 和 A 以共价键经过结构单元 X 和 B 连接在一起。如果 X 为一个烯丙基单元，则将 X 连接到这个金属原子 M 上的键可能是一个 σ -烯丙基键或一个 π -烯丙基键。

π -配位体是一些未被取代的或已被取代的环戊二烯基基团如：2-甲基环戊二烯基、茛基、2-甲基茛基、2-甲基-4-苯基茛基、2-甲基-4,5-苯并茛基、2-甲基-4,6-二异丙基茛基、4,5-苯并茛基、茛基、4,7-叔丁基茛基或 2-甲基-4(2-吡啶基)茛基。

一个电子给体是指元素周期表的 IVa、Va、VIa 或 VIIa 族的一个原子，这个原子可带有取代基如 C_1 — C_{20} -烃基。优选的取代基有 O、

NR_2^1 、 NR^4 、 NR_3^1 、 PR_2^1 、 PR^4 、 PR_3^1 、S、P (OR⁴)₂、P (OR⁴) 或 Cl, 其中 R⁴ 为 C₁—C₂₀—烷基或 C₆—C₁₄—芳基。

两个 L 基可通过一个桥接(Z)被连接在一起。优选的桥接 Z 为:



$=\text{BR}^2$ 、 $=\text{AlR}^2$ 、 $-\text{Ge}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $=\text{SO}$ 、 $=\text{SO}_2$ 、 $=\text{NR}^2$ 、 $=\text{CO}$ 、 $=\text{PR}^2$ 或 $=\text{P}(\text{O})\text{R}^2$, 其中 R² 和 R³ 为相同或不同, 表示一个氢原子、卤素原子、C₁—C₂₀—烷基、C₁—C₁₀—氟烷基、C₁—C₁₀—烷氧基、C₆—C₁₄—芳基、C₆—C₁₀—氟芳基、C₆—C₁₀—芳氧基、C₂—C₁₀—链烯基、C₇—C₄₀—芳基烷基、C₇—C₄₀—烷基芳基、C₈—C₄₀—芳基链

烯基基团, X 为零至 18 的一个数或者 R^2 和 R^3 各与连接它们的原子形成一个或多个环以及 R^2 或/和 R^3 可连接在 L 上, M^2 为硅、锗或锡。

Z 也可能是两个或多个相同的或不同的基团结合在一起。

杂原子是指除碳和氢之外的元素周期表中的每个原子。优选氧、硫和氮。

烷基 X 和 B 可能是饱和的或不饱和, 线型的或有分支的, 例如: C_1-C_{20} —烷基、 C_6-C_{14} —芳基、 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} —芳基链烯基基团。优选的是被取代了的或未被取代的烷基基团, 这些烷基基团可具有芳族结构单元。

如果 M 为元素周期表的 IIIB 族的一种元素, 则优选的是 $n=1$; 如 M 为元素周期表的 IVB 族的一个金属原子, 则 $n=2$; 如果 M 为元素周期表的 VB 族的一种元素, 则 $n=3$; 如果 M 为元素周期表的 VIB 族的一种元素, 则 $n=4$ 。

R^1 为 C_1-C_{40} —烷基, 该烷基是用卤素如氟、氯、溴或碘全卤代了的, R^1 尤其为全卤代的 C_1-C_{30} —烷基基团如: 三氟甲基、五氟乙基、七氟异丙基或一氟异丁基或者为全卤代的 C_6-C_{30} —芳基基团如: 五氟苯基、七氟萘基、七氟茶基或七氟甲苯基。

特别优选的是式 1 的化合物, 式中:

M 为元素周期表的 IVB 族的一个金属原子如钛、锆或铪,

n 等于 2,

L 为相同或不同, 表示一个被取代了的或未被取代的环戊二烯基基团, 其中两个 L 基可经过一桥接 Z 连接在一起,

Z 为 CR^2R^3 或 SiR^2R^3 或表示一个 $Si-(CR^2R^3)_x-Si$ 单元, 这个单元

将两个 $\text{LnM}^+\text{XBA}-\text{R}^1\text{m}$ 结合在一起, $\text{Si}-(\text{CR}^2\text{R}^3)_x-\text{Si}$ 单元中的 x 为零至 10 的一个整数, 优选 $x=6$,

X 和 B 一起形成一个三至五环节的 (C_3-C_5) 烷基链, 该烷基链可能是饱和的或不饱和的, 并可被 C_1-C_{20} -烷基取代,

A 为元素周期表的 Ib、IIb、IIIa、IVa、Va、Vb 族的一种金属,

R^1 为相同或不相同, 表示一个有 1 至 20 个碳原子的全氟代的烷基基团或芳基基团,

m 等于 2、3 或 4。

十分特别优选的是此种式 I 的化合物, 在此式中:

M 为镧,

n 等于 2,

L 为相同或不同, 表示一个被取代了的环戊二烯基基团, 而且两个 L 基经过一个桥接 Z 连接在一起, Z 为 CR^2R^3 或 SiR^2R^3 ,

X 和 B 一起形成一个不饱和的四环节 (C_4) 烷基链, 其氢原子也可被 C_1-C_{20} -烷基基团取代,

A 为硼原子,

R^1 是相同的, 表示一个五氟苯基基团 (C_6F_5),

m 等于 3。

本发明化合物的例子有:

双(环戊二烯基) $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^- (\text{C}_6\text{F}_5)_3$;

双(甲基环戊二烯基) $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^- (\text{C}_6\text{F}_5)_3$;

双(正丁基环戊二烯基) $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^- (\text{C}_6\text{F}_5)_3$;

双茚基 $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^- (\text{C}_6\text{F}_5)_3$;

(叔丁基酰胺基) 二甲基(四甲基- η^5 -环戊二烯基) 硅烷 Zr^+CH_2-

$\text{CHCHCH}_2\text{B}^- (\text{C}_6\text{F}_5)_3;$

双 (2—甲基苯并茛基) $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^- (\text{C}_6\text{F}_5)_3;$

二甲基硅烷二基双 (2—甲基茛基) $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^- (\text{C}_6\text{F}_5)_3;$

二甲基硅烷二基双茛基 $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^- (\text{C}_6\text{F}_5)_3;$

二甲基硅烷二基双 (二甲基苯并茛基) $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^- (\text{C}_6\text{F}_5)_3;$

二甲基硅烷二基 (2—甲基苯并茛基) (二甲基茛基) $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^- (\text{C}_6\text{F}_5)_3;$

二甲基硅烷二基 (二甲基苯并茛基) (2—甲基—4—苯基茛基) $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^- (\text{C}_6\text{F}_5)_3;$

二甲基硅烷二基 (2—甲基茛基) (4—苯基茛基) $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^- (\text{C}_6\text{F}_5)_3;$

二甲基硅烷二基双 (2—甲基—4—苯基茛基) $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^- (\text{C}_6\text{F}_5)_3;$

二甲基硅烷二基双 (2—甲基—4, 6—二异丙基茛基) $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^- (\text{C}_6\text{F}_5)_3;$

二甲基硅烷二基双 (2—甲基—4—萘基茛基) $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^- (\text{C}_6\text{F}_5)_3;$

异亚丙基 (环戊二烯基) (茛基) $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^- (\text{C}_6\text{F}_5)_3;$

异亚丙基 (环戊二烯基) (茛基) $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^- (\text{C}_6\text{F}_5)_3;$

(4— η^5 —环戊二烯基) —4, 7, 7—三甲基— (η^5 —4, 5, 6, 7—四氢化茛基) $\text{Zr}^+\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^- (\text{C}_6\text{F}_5)_3;$

二甲基硅烷二基双 (2—甲基茛基) $\text{Zr}^+\text{OCH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^- (\text{C}_6\text{F}_5)_3;$

二甲基硅烷二基双茛基 $\text{Zr}^+\text{OCH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^- (\text{C}_6\text{F}_5)_3;$

二甲基硅烷二基双 (2—甲基苯并茛基) $\text{Zr}^+\text{OCH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^-$

$(C_6F_5)_3$;

二甲基硅烷二基 (2—甲基苯并茛基) (2—甲基茛基) Zr^+
 $OCH_2CHCHCH_2B^- (C_6F_5)_3$;

二甲基硅烷二基 (2—甲基苯并茛基) (2—甲基—4—苯基茛基) Zr^+
 $OCH_2CHCHCH_2B^- (C_6F_5)_3$;

二甲基硅烷二基 (2—甲基茛基) (4—苯基茛基) Zr^+
 $OCH_2CHCHCH_2B^- (C_6F_5)_3$;

二甲基硅烷二基双 (2—甲基—4—苯基茛基) $Zr^+OCH_2CHCHCH_2B^-$
 $(C_6F_5)_3$;

二甲基硅烷二基双 (2—甲基—4, 6—二异丙基茛基) Zr^+
 $OCH_2CHCHCH_2B^- (C_6F_5)_3$;

二甲基硅烷二基双 (2—甲基茛基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^- (CF_3)_3$;

二甲基硅烷二基双茛基 $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^- (CF_3)_3$;

二甲基硅烷二基双 (2—甲基苯并茛基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^- (CF_3)_3$;

二甲基硅烷二基 (2—甲基苯并茛基) (2—甲基茛基) Zr^+
 $CH_2CHCHCH_2B^- (CF_3)_3$;

二甲基硅烷二基 (2—甲基苯并茛基) (2—甲基—4—苯基茛基) Zr^+
 $CH_2CHCHCH_2B^- (CF_3)_3$;

二甲基硅烷二基 (2—甲基茛基) (4—苯基茛基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-$
 $(CF_3)_3$;

二甲基硅烷二基双 (2—甲基—4—苯基茛基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-$
 $(CF_3)_3$;

二甲基硅烷二基双 (2—甲基—4, 6—二异丙基茛基) Zr^+
 $CH_2CHCHCH_2B^- (CF_3)_3$;

二甲基硅烷二基双 (2—甲基—4—萘基茛基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-$
(CF_3)₃;

二甲基硅烷二基双 (2—甲基茛基) $Zr^+CH_2C(CH_3)C(CH_3)CH_2B^-$
(CF_3)₃;

二甲基硅烷二基双茛基 $Zr^+CH_2C(CH_3)C(CH_3)CH_2B^-$ (CF_3)₃;

二甲基硅烷二基双 (2—甲基苯并茛基) $Zr^+CH_2C(CH_3)C(CH_3)CH_2B^-$
(CF_3)₃;

二甲基硅烷二基 (2—甲基苯并茛基) (2—甲基茛基) Zr^+CH_2C
(CH_3) $C(CH_3)CH_2B^-$ (CF_3)₃;

二甲基硅烷二基 (2—甲基苯茛基) (2—甲基—4—苯基茛基) Zr^+
 $CH_2C(CH_3)C(CH_3)CH_2B^-$ (CF_3)₃;

二甲基硅烷二基 (2—甲基茛基) (4—苯基茛基) $Zr^+CH_2C(CH_3)C$
(CH_3) CH_2B^- (CF_3)₃;

二甲基硅烷二基双 (2—甲基—4—苯基茛基) $Zr^+CH_2C(CH_3)C$
(CH_3) CH_2B^- (CF_3)₃;

二甲基硅烷二基双 (2—甲基—4, 6—二异丙基茛基) Zr^+CH_2C
(CH_3) $C(CH_3)CH_2B^-$ (CF_3)₃;

二甲基硅烷二基双 (2—甲基—4—萘基茛基) $Zr^+CH_2C(CH_3)C$
(CH_3) CH_2B^- (CF_3)₃;

甲基苯基亚甲基—(茛基) (环戊二烯基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-$
(C_6F_5)₃;

二苯基亚甲基—(茛基) (环戊二烯基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-$ (C_6F_5)₃;

异亚丙基—(3—甲基环戊二烯基) (茛基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-$
(C_6F_5)₃;

二甲基硅烷二基—(3-叔丁基环戊二烯基) (茚基) Zr^+
 $CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

二苯基硅烷二基—(3-(甲基甲硅烷基)环戊二烯基) (茚基) Zr^+
 $CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

苯基甲基硅烷二基双(2-甲基茚基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

苯基甲基硅烷二基双茚基 $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

苯基甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基) Zr^+
 $CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

苯基甲基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-甲基茚基) Zr^+
 $CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

苯基甲基硅烷二基(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-苯
基茚基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

苯基甲基硅烷二基(2-甲基茚基) (4-苯基茚基) Zr^+
 $CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

苯基甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

苯基甲基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基茚基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

苯基甲基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基) Zr^+
 $CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

苯基甲基硅烷二基双(2-甲基-4-萘基茚基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

乙撑双(2-甲基茚基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

乙撑双茚基 $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

乙撑双(2-甲基-4,5-苯并茚基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

乙撑(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-甲基茚基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

乙撑(2-甲基-4,5-苯并茚基)(2-甲基-4-苯基茚基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

乙撑(2-甲基茚基)(4-苯基茚基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

乙撑双(2-甲基-4,5-苯并茚基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

乙撑双(2-甲基-4-苯基茚基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

乙撑双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

乙撑双(2-甲基-4-萘基茚基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

乙撑双(2-乙基-4-苯基茚基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

乙撑双(2-乙基-4,6-二异丙基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

乙撑双(2-乙基-4-萘基茚基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基萘基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

二甲基硅烷二基双(2,3,5-三甲基环戊二烯基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$;

1,6- {双[甲基甲硅烷基—双(2-甲基-4-苯基茚基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$]} 己烷;

1,6- {双[甲基甲硅烷基—双(2-乙基-4-苯基茚基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$]} 己烷;

1,6- {双[甲基甲硅烷基—双(2-甲基-4-萘基茚基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$]} 己烷;

1, 6— {双 [甲基甲硅烷基—双 (2—甲基—4, 5—苯基茚基) Zr^{+} $CH_2CHCHCH_2B^{-} (C_6F_5)_3$] } 己烷;

1, 6— {双 [甲基甲硅烷基— (2—甲基—4—苯基茚基) (2—甲基茚基) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-} (C_6F_5)_3$] } 己烷;

1, 2— {双 [甲基甲硅烷基—双 (2—甲基—4—苯基茚基) Zr^{+} $CH_2CHCHCH_2B^{-} (C_6F_5)_3$] } 己烷;

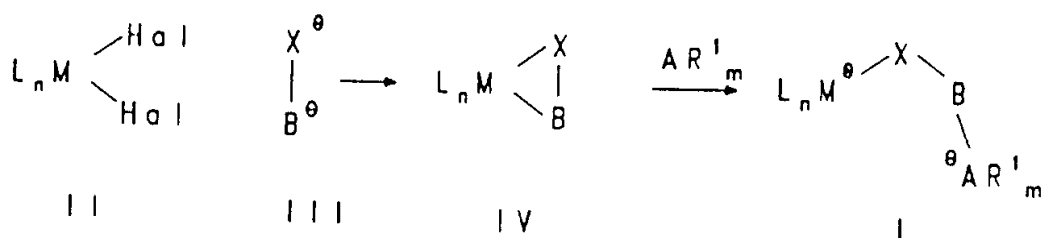
1, 2— {双 [甲基甲硅烷基—双 (2—乙基—4—苯基茚基) Zr^{+} $CH_2CHCHCH_2B^{-} (C_6F_5)_3$] } 己烷;

1, 2— {双 [甲基甲硅烷基—双 (2—甲基—4—萘基茚基) Zr^{+} $CH_2CHCHCH_2B^{-} (C_6F_5)_3$] } 己烷;

1, 2— {双 [甲基甲硅烷基—双 (2—甲基—4, 5—苯基茚基) Zr^{+} $CH_2CHCHCH_2B^{-} (C_6F_5)_3$] } 己烷;

1, 2— {双 [甲基甲硅烷基—双 (2—甲基—4—苯基茚基) (2—甲基茚基) $Zr^{+}CH_2CHCHCH_2B^{-} (C_6F_5)_3$] } 己烷;

以下反应流程说明式 I 所示的本发明过渡金属化合物的制备。



式 II、III 和 IV 中的 L、n、M、X、B、A、R^I 和 m 在此情况下具有和式 I 中同样的意义，Hal 为一个卤素原子如氟、氯、溴或碘。

式 II 的化合物在文献中有说明 (见柏林海德堡 (Berlin Heidelberg) Springer 出版社 1991 年出版的 J. Okuda, Topics in Current Chem-

istry, 第 160 卷第 97 页)。式 II 的化合物在惰性溶剂中与双阴离子化合物, 例如与 1, 4—丁烷二基锂、2—丁烯—1, 4—二基镁的反应在盐分裂下生成环状体系 IV, 在这些体系中的 M—X 键或 M—B 键可表示一个共价键, 但也可表示化合物 X—B 配位到金属原子 M 上。

可使式 IV 的化合物在一些有机溶剂中, 例如在甲苯、苯、二氯甲烷、四氯化碳和汽油中和通式 AR'_m 的路易斯酸反应成式 I 的化合物。

可使式 I 所示的本发明的过渡金属化合物离析出来或者直接用于其它反应。也可免去中间阶段和最终阶段的离析, 在二卤化茂金属、双阴离子化合物和路易斯酸的一锅反应中制备式 I 的化合物, 并直接用于聚合。

这里用的合适溶剂有脂族或芳族溶剂, 如己烷或甲苯或卤代烃如二氯甲烷或卤代芳族烃如邻二氯苯。

制备式 I 所示的本发明化合物的另一种可能性在于通过例如茂金属双烯烃配合物或茂金属—烯烃—醛—配合物的电环化成环反应生成式 IV 的金属无环烯并紧接着和 AR'_m 反应。

本发明也涉及通过至少一种烯烃在一种至少含有式 I 的一种过渡金属化合物的催化剂存在下的聚合反应来制备烯烃聚合物的一种方法。这种聚合反应可能是均聚反应或共聚反应。

优选使式 $R^a-CH=CH-R^b$ 的烯烃聚合, 式中 R^a 和 R^b 为相同或不同, 表示一个氢原子、一个卤素原子、一个烷氧基—、烷基—、羟烷基—、醛基—、羧酸基—、或羧酸酯基基团或者表示一个饱和的或不饱和的 C_1-C_{20} 烷基, 尤其 C_1-C_{10} —烷基, 该烷基可被烷氧基—、羟基—、羟烷基—、醛基—、羧酸基—或羧酸酯基基团取代, 或

者 R^a 和 R^b 与连接它们的这些原子形成一个或多个环。这样一些烯烃的例子有：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；环烯烃如降冰片烯、乙烯基降冰片烯、四环十二烯、亚乙基降冰片烯；二烯烃如 1,3—丁二烯或 1,4—己二烯、双环戊二烯或甲基丙烯酸甲酯。尤其使丙烯或乙烯均聚，使乙烯与一种或多种 $C_3—C_{20}$ —1—烯烃，尤其与丙烯和/或与一种或多种 $C_4—C_{20}$ —二烯，尤其与 1,3—丁二烯共聚或者使降冰片烯和乙烯共聚。

此聚合反应优选在 $-60\sim 300^\circ\text{C}$ 的温度下，特别优选在 $30\sim 250^\circ\text{C}$ 的温度下进行。压力为 0.5~2500 巴，优选 2~1500 巴。可使此聚合反应连续地或不连续地，一步或多步地，在溶液中，在悬浮体中，在气相中或在一种超临界的介质中进行。

也可使用式 I 的两种或多种过渡金属化合物的混合物。借此可获得分子量分布宽的或分子量分布多样性的聚烯烃。

可借助于式 I 的化合物进行预聚合。为了预聚合优选使用聚合反应中所用的这种烯烃（或这些烯烃中的一种烯）。

尤其为了控制品粒形态也可把式 I 的化合物涂覆到一种载体上。合适的载体材料例如有：硅胶、氧化铝、固态铝烷或其它无机载体材料例如氟化镁。合适的载体材料甚至是一种弥散形式的聚烯烃粉末。

可使被涂覆到了载体上这种催化剂体系作为粉末或还带有溶剂重新进行再悬浮，并将其作为在一种惰性悬浮剂中的悬浮体计量加到聚合体系中。

为了消除烯烃中存在的催化剂毒物，有利的是用一种烷基铝，例

如用三甲基铝、三乙基铝或三异丁基铝来消毒。这种消毒既可在聚合体系本身当中进行，或者也可使烯烃在加到聚合体系之前与铝化合物接触，而且紧着再加以分离。

如果需要，可加入氢作为分子量调节剂或用来提高催化剂活性。聚合体系中的总压力为 0.5~2500 巴，优选 2~1500 巴。

在此情况下根据过渡金属计算按每分米³ 溶剂或每分米³ 反应体积优选为 10^{-3} ~ 10^{-8} 摩尔过渡金属，特别优选为 10^{-4} ~ 10^{-7} 摩尔过渡金属的浓度使用式 1 的化合物。

如果将此聚合作为悬浮聚合或溶液聚合来进行，则使用齐格勒 (Ziegler) 低压法常用的一种惰性溶剂，例如使用一种脂族烃或脂环烯，作为这样的烃提到了例如丙烷、丁烷、己烷、庚烷、异辛烷、环己烷、甲基环己烷。此外还可使用一种汽油馏分或氢化的柴油馏分。也可使用甲苯。优选在液态单体中进行聚合。

如果使用惰性溶剂，可将单体以气态或液态形式计量加入。

聚合时间是随意的，因为按本发明要使用的催化剂体系证明聚合活性的下降与时间只有很少关系。

在加入催化剂之前，尤其在加入被涂覆到载体上的催化剂体系之前(这种催化剂体系含有式 1 所示的本发明的至少一种化合物、载体材料和/或一种弥散形式的聚烯烃粉末)还可把其它一种烷基铝化合物加到反应器中。这种烷基铝化合物例如有三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝或用来钝化聚合体系的异戊二烯基铝(例如用来离析烯烃中存在的催化剂毒)。将这种烷基铝按每公斤反应器容量为 100~0.01 摩尔铝的浓度加到这种聚合反应体系中。优选按每公斤反应器容量为 10~0.1 摩尔铝的浓度加入三异丁基铝和三乙基铝。因此在

合成一种涂覆到载体上的催化剂体系时很少选择 A/M 摩尔比。

式 I 所示的本发明化合物是烯烃聚合的高活性催化剂的组分。

原则上不需要在这种聚合反应中使用助催化剂，就是说，可将式 I 所示的本发明化合物用作烯烃聚合的催化剂，不需要象铝恶烷一样的助催化剂。

下列实施例用来更详细说明本发明。

一般说明：这些有机金属化合物的制备和处理都在隔绝空气和水分并在氩气保护下进行 (Schlenk 技术)。需要的所有溶剂在使用前都通过煮沸数小时，经过用一种合适的干燥剂干燥，紧接着在氩气保护下进行蒸馏。

用 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 和红外光谱来表征这些化合物。

A. 式 IV 化合物的合成

按照 G. Erker, K. Engel, Ch. Sarter in R. B. King, J. J. Eisch, Organometallic Synthesis, Vol. 11, Academic Press, New York 1986, 529 中所述的方法制备丁二烯配合物：

实施例 1：

二甲基硅烷二基—双 (2—甲基—4, 5—苯并茚基) 锆 (η^1 -丁二烯)：

将 100 毫升甲基 (预冷却到 -40°C) 加到已冷却到 -40°C 的 5.0 克 (8.67 毫摩尔) 二甲基硅烷二基 (2—甲基—4, 5—苯并茚基) 锆二氯化物和 2.3 克 (10.4 毫摩尔, 1.2 当量) (2—丁烯—1, 4—二基) 镁—双四氢呋喃 (“丁二烯镁”) 的混合物中。使这种混合物在强烈搅拌下慢慢升温到室温。搅拌四小时之后通过一个烧结玻璃过

滤器从未反应的丁二烯镁和生成的氯化镁中分离出深红色的溶液。将此滤液浓缩至干燥，用 10 毫升戊烷洗涤此残留物，得到 4.4 克 (70%) 深红色粉末。

实施例 2:

二甲基硅烷二基—双 (2—甲基—4—苯基茚基) 锆 (η^1 —丁二烯):

将 100 毫升甲苯 (预冷却到 -40°C) 加到已冷却 -40°C 的 5.0 克 (7.95 毫摩尔) 二甲基硅烷二基 (2—甲基—4—苯基茚基) 锆二氧化物和 2.1 克 (0.95 毫摩尔, 1.2 当量) (2—丁烯—1, 4—二基) 镁—双四氢呋喃 (“丁二烯镁”) 的混合物中。使此混合物在强烈搅拌下慢慢升温到室温。搅拌四小时之后通过一个烧结玻璃过滤器从未反应的丁二烯镁和生成的氯化镁中分离出深红色的溶液。将此滤液浓缩至干燥，用 10 毫升戊烷洗涤此残留物，得到 3.5 克 (72%) 棕红色粉末。

B. 式 I 化合物的合成:

实施例 3:

二甲基硅烷二基—双 (2—甲基—4, 5—苯并茚基) Zr^+
 $\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{B}^- (\text{C}_6\text{F}_5)_3$

将 3.0 克 (5.35 毫摩尔) 二甲基硅烷二基 (2—甲基—4, 5—苯并茚基) 锆 (η^1 —丁二烯) 溶解在 100 毫升甲苯中，然后加入 3.01 克 (5.88 毫摩尔, 1.1 当量) 三 (五氟苯基) 甲硼烷。在室温下搅拌此反应溶液 24 小时，紧接着将此高度深棕色的悬浮体浓缩至体积的一半。过滤出沉淀，用 10 毫升戊烷洗涤，到得 5.27 克 (92%) 难

溶的红棕色粉末。

实施例 4:

二甲基硅烷二基—双(2—甲基—4—苯基茚基) Zr^{+}
 $CH_2CHCHCH_2B^{-}(C_6F_5)_3$

将 3.0 克 (4.90 毫摩尔) 二甲基硅烷二基 (2—甲基—4—苯基茚基) 锆 (η^1 —丁二烯) 溶解在 100 升甲苯中, 然后加入 2.76 克 (5.39 毫摩尔, 1.1 当量) 三(五氟苯基) 甲硼烷。在室温下搅拌此反应溶液 24 小时, 紧接着将此高度深棕色的悬浮体浓缩到体积的一半。过滤出沉淀, 用 10 毫升戊烷洗涤, 得到 4.84 克 (88%) 难溶解的红棕色粉末。

C. 聚合实施例

实施例 5:

通过把溶于 20 毫升甲苯中的 11 毫克双环戊二烯基锆 (η^1 —丁二烯) 和 20.4 毫克三(五氟苯基) 甲硼烷溶于 20 毫升甲苯中的溶液混合来制成催化剂溶液。将 1 毫升 10 重量%的 TIBA 甲苯溶液加到 900 毫升甲苯中, 紧接着加入 1 毫升这种催化剂溶液。

为了聚合将这种溶液加到一个惰性的 1.5 分米³ 搅拌反应器中, 调节温度到 70°C, 在 7 巴压力下使乙烯进行聚合。2 小时后去除反应器中的压力, 从悬浮体过滤出聚合物, 用丙酮洗涤, 在真空干燥箱中干燥 12 小时, 得到 38 克聚乙烯, 这种聚乙烯的 M_w (重均分子量) 为 297000 克/摩尔, 按 GPC 测定 (气相分配色谱法测定) 的 M_w/M_n (重均分子量/数均分子量) 为 2.5。

实施例 6:

用高纯度的乙烯重复实施例 5 的聚合, 所不同的是不加 TIBA。得到性能相同的 37 克聚乙烯。

实施例 7:

重复实施例 5 的聚合, 所不同的是加入 2 毫升催化剂溶液, 而且在反应器中先加 100 毫升 1—己烯, 紧接着加入 5 巴压力的乙烯。30 分钟之后去除反应器中的压力。用甲醇使聚合停止, 从悬浮体中过滤出聚合物, 用丙酮洗涤以及在真空干燥箱中干燥 12 小时, 得到一种乙烯/1—己烯共聚物, 这种共聚物含有 5.2 摩尔% 己烯 (按¹³C—NMR 测定), 其 Mw 为 60000 克/摩尔以及按 GPC 测定的 Mw/Mn 为 2.6。第 2 次加热的 DSC—熔点 (差示扫描量热法测定的熔点) 为 110°C。

实施例 8:

在事先用乙烯吹洗过的一个 1.5 分米³ 的压热釜中加上 600 厘米³ 85 重量% 的降冰片烯甲苯溶液。通过多次的乙烯加压 (18 巴), 用乙烯使此溶液饱和。

将 2.28 毫克 4—(η^5 —环戊二烯基)—4, 7, 7—三甲基—(η^5 —4, 5, 6, 7—四氢茚基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^- (C_6F_5)_3$ 在 10 毫升甲苯中的悬浮体加到经过如此准备的这个反应器中 (假如氢气调节器可在此处将氢气加压)。在搅拌下聚合一小时, 同时通过再计量加入乙烯使乙烯压力保持在 18 巴。

反应时间结束之后，将此聚合混合物排放到一个容器中并立即加到5分米³丙酮中，搅拌10分钟，紧接着将沉淀出的产品过滤。用10%的盐酸和丙酮各三次交替洗涤滤饼。紧接着用水洗成中性，将残留物悬浮在丙酮中，再次进行过滤。把经过如此精制的这种聚合物在真空中（0.2巴）于80℃下干燥15小时。干燥之后得到224克无色聚合物，这种聚合物具有玻璃化温度179℃、粘度值52厘米³/克、断裂强度59MPa（兆帕斯卡）和断裂伸长3.1%。活度为80.5公斤聚合物/小时×毫摩尔。

实施例9：

将106毫克（0.385毫摩尔）双环戊二烯基锆（ η^1 -丁二烯）溶解在甲苯中，加入186毫克（0.363毫摩尔）B（C₆F₅）₃溶于甲苯中的一种溶液。从出现混浊或沉淀可看出催化剂的生成。

与此平行是首先用氮气和紧接着用丙烯吹洗一个干燥的16分米³的反应器，接着加入10分米³液态丙烯。然后把15厘米³三异丁基铝（在烃中的20%，12毫摩尔）加到这个反应器中，在30℃下搅拌此混合物15分钟。紧接着将催化剂悬浮体加到此反应器中，加热到聚合温度70℃（4℃/分钟），通过冷却保持此聚合体系在70℃一小时。加入20毫升异丙醇使聚合反应停止。使多余的单体成为气体排出，在真空下抽走残余溶剂。得到850克液态的无规聚丙烯。

催化剂活度为8公斤聚丙烯/（克茂金属×小时）。

VZ（粘度值）=5厘米³/克，Mw=1500克/摩尔，

Mw/Mn=3.2。

实施例 10:

将 10 毫克 (17.9 毫摩尔) 外消旋—二甲基硅烷二基—双 (2—甲基—4, 5—苯并—1—茚基) 锆 (η^1 —丁二烯) 溶解在 10 毫升甲苯中, 加入 9.2 毫克 (18 毫摩尔) B (C_6F_5)₃ 溶于甲苯中的 10 毫升溶液。从出现混浊或深色沉淀可看出催化剂的生成。类似于实施例 9 在 70°C 下进行聚合。使多余的单体成为气体排出, 在真空中烘干聚合物粉末。得到 2500 克等规聚丙烯粉末。

催化剂活度为 250 公斤聚丙烯 / (克茂金属 × 小时)。

VZ = 240 厘米³/克, 熔点 = 148.7°C, Mw = 298000 克/摩尔, Mw/Mn = 2.2, MFI_{230/2.16} (熔体流动指数) = 3.2 dg (分克) / 分钟。

实施例 11

重复实施例 10 的催化剂悬浮体的制备, 所不同的是, 使溶于 10 厘米³ 甲苯中的 3 毫克 (4.8 毫摩尔) 外消旋—二甲基硅烷二基—双 (2—甲基—4—苯基—1—茚基) 锆—(η^1 —丁二烯) 与溶于 10 厘米³ 甲苯中的 2.5 毫克 (4.9 毫摩尔) B (C_6F_5)₃ 反应。将此催化剂悬浮体计量加到反应器中之后在 60°C 下进行聚合。由聚合得到 2250 克等规聚丙烯粉末。

催化剂活度为 750 公斤聚丙烯 / (克茂金属 × 小时)。

VZ = 620 厘米³/克, 熔点 = 155°C, MFI_(230/5) = 0.36 分克/分钟。

实施例 12

重复实施例 10 的催化剂悬浮体的制备, 所不同的是, 使溶于 10 厘米³ 甲苯中的 10 毫克 (21 毫摩尔) 外消旋—二甲基硅烷二基—双

(2—甲基—1—茛基) 锆—(η^4 —丁二烯) 与溶于 10 厘米³ 甲苯中的 10.7 毫克 (21 毫摩尔) $B(C_6F_5)_3$ 反应。由聚合得到 1900 克等规聚丙烯粉末。

催化剂活度为 190 公斤聚丙烯/(克茂金属×小时)。

$VZ=180$ 厘米³/克, 熔点= $145^{\circ}C$, $M_w=19200$ 克/摩尔,

$M_w/M_n=2.2$, $MFI_{(230/2.16)}=12$ 分克/分钟。

实施例 13:

重复实施例 10 的催化剂悬浮体的制备, 所不同的是, 使溶于 10 厘米³ 甲苯中的 10 毫克 (20.2 毫摩尔) 甲苯基亚甲基—茛基环戊二烯基锆—(η^4 —丁二烯) 与溶于 10 厘米³ 甲苯中的 10.7 毫克 (21 毫摩尔) $B(C_6F_5)_3$ 反应。由聚合得到 1100 克间规聚丙烯粉末。

催化剂活度为 110 公斤聚丙烯/(克茂金属×小时)。

$VZ=137$ 厘米³/克, 熔点= $133^{\circ}C$, $M_w=122000$ 克/摩尔,

$M_w/M_n=2.3$ 。

实施例 14:

反应器准备:

在多次用氮气吹洗过的一个 1500 毫升反应器中加上 1000 毫升 85 重量%的降冰片烯甲苯溶液, 加热到 $70^{\circ}C$ 。通过多次对乙烯加压 (16 巴计示压力) 用乙烯使此溶液饱和。以和乙烯对流的方式将 2 毫升 20% 的三乙基铝甲苯溶液加到这个经过减压的反应器中, 紧接着搅拌 15 分钟。

催化剂准备:

将 12.6 毫克三(五氟苯基)甲硼烷 (0.025 毫摩尔) 溶于 1.26 毫升甲苯中的溶液加到 9.0 毫克(丁二烯)异丙撑(1-茚基)环戊二烯基锆 (0.025 毫摩尔) 溶于二甲苯中的溶液中。使这种催化剂混合物在室温下预活化 25 分钟。

聚合及离析:

将这种催化剂混合物加到已准备好的反应溶液中, 紧接着尽可能迅速地把乙烯压力调节到 16 巴。在每分钟约 750 转的搅拌下于 70°C 聚合两小时, 同时保持乙烯压力恒定在 16 巴。

首先去除反应器中的压力以结束反应, 紧接着把反应液排放到一个容器中。使聚合物在 2500 毫升丙酮中沉淀, 搅拌 5 分钟后进行过滤。用 10% 的盐酸和丙酮交替洗涤滤饼多次, 最后用水洗成中性, 加入 1000 毫升丙酮之后进行过滤。将经过如此精制的粉末在 80°C 和 0.2 巴压力下干燥 15 小时。

测定:

干燥之后得到 30 克无色粉末; 这相当于催化剂活度为 610 克聚合物/小时 $\times$ 毫摩尔茂金属。对此聚合物测定粘度值为 106 厘米³/克, 玻璃化温度 135°C。通过热分析可证明无熔点。

实施例 15:

将 30 毫克 (31 毫摩尔) 外消旋—二甲基硅烷二基—双(2-甲基—1-茚基) $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-(C_6F_5)_3$ 溶于 30 毫升甲苯中。把 10 克 SiO_2 搅入这种催化剂溶液中直到均匀分布。然后滤去溶剂, 还

用 10 毫升甲苯洗两次。

与此同时首先用氮气和紧接着用丙烯吹洗一个干燥的 16 分米³ 反应器,接着加上 10 分米³ 液态丙烯。然后把 15 厘米³ 三异丁基铝 (在烃中的 20%, 12 毫摩尔) 加到此反应器中,在 30℃ 下搅拌此混合物 15 分钟。紧接着将催化剂悬浮体加到这个反应器中,加热到聚合温度 70℃ (4℃/分钟),并且通过冷却使此聚合体系保持在 70℃ 一小时。通过加入 20 毫升异丙醇来停止聚合反应。使多余的单体成为气体排出,在真空下蒸去残余溶剂。

由聚合得到 2.5 公斤等规聚丙烯粉末。催化剂活度为 83 公斤聚丙烯/(克金属茂×小时)。

$VX = 184 \text{ 厘米}^3/\text{克}$, 熔点 = 145℃, $M_w = 193000 \text{ 克/摩尔}$,
 $M_w/M_n = 2.2$ 。

此反应器表明在壁上或搅拌器上无结壳层。

实施例 16:

a) 催化剂组分的制备

将 1 微摩尔 (μmol) 双环戊二烯基锆 (η^1 -丁二烯) 溶于 1 毫升甲苯中的溶液和 1 微摩尔三(五氟苯基)甲硼烷溶于 10 毫升甲苯中的溶液混合,反应 15 分钟后在真空下将其浓缩到体积为 2 毫升。与此同时将 4 克小于 200 μm 筛分的^RAccurel—LDPE 粉末在真空下通入氮气保护下进行干燥。把这种载体粉末搅拌入催化剂溶液中,直到分布均匀。

b) 聚合

用氮气吹洗一个干燥的 1.5 分米³ 搅拌反应器以除去其中的

氧，接着加入 0.9 分米³ 惰性柴油（沸点 100~120℃）。用乙烯吹洗之后调湿至 70℃并计量加入催化剂粉末。紧接着不附加活化剂使乙烯在 7 巴压力进行聚合。1 小时后去除反应器中的压力，从悬浮体中过滤出聚合物，在真空干燥箱中干燥 12 小时。得到 18 克聚乙烯粉末，其堆积密度为 0.253 公斤/分米³、粘度值 $VZ=389$ 厘米³/克。多分散性（按 GPC 法测定）为 $M_w/M_n=2.6$ 。此反应器表明在壁上或搅拌器上无结壳层。

实施例 17:

a) 催化剂组分的制备

按照实施例 15 的方法将双环戊二烯基 $Zr^+CH_2CHCHCH_2B^-$ (C_6F_5)₃ 涂覆到 SiO_2 上。

b) 乙烯的气相聚合

在壁面抛光的一个 2 分米³ 钢压热釜中进行气相聚合。这个流态床是借助于一个沿着接受器的壁转动的双线螺旋搅拌器从作为种子床的 10 克聚乙烯由机械推动产生的。通过一个加压滴定管首先将助催化剂（溶于 2 厘米³ 异戊烷中的 2 毫摩尔三异丁基铝）和紧接着将 1 克催化剂混合物（19.2 微摩尔锆）计量加入。紧接着使聚合在 8 巴乙烯分压和 80℃的温度下进行 1 小时，然后通过去除压热釜中的压力来结束聚合。得到 118 克聚乙烯，这相当于催化剂活度为 6.2 公斤聚乙烯/毫摩尔茂金属，此聚乙烯的 VZ 为 309 毫/克。

实施例 18:

重复实施例 10 的催化剂悬浮体的制备，所不同的是，使溶于 10

厘米³ 甲苯中的 10 毫克 (24 毫摩尔 0 二甲基亚甲基—9—茛基环戊二烯基锆—(4—丁二烯) 与溶于 10 毫升甲苯中的 12.8 毫克 (25 毫摩尔) B (C₆F₅)₃ 反应。把此催化剂悬浮体计量加到反应器中之后在 60°C 下进行聚合。由此聚合得到 900 克间规聚丙烯粉末。催化剂活度为 90 公斤聚丙烯/(克茂金属×小时)。VZ=92 厘米³/克, 熔点=126°C, Mw=63000 克/摩尔, Mw/Mn=2.1。

实施例 19:

重复实施例 10 的催化剂悬浮体的制备, 所不同的是, 使溶于 10 厘米³ 甲苯中的 5 毫克 (8 毫摩尔) 外消旋—二甲基硅烷二基—双(2—甲基—4, 6—二异丙基—1—茛基) 锆—(4—丁二烯) 与溶于 10 厘米³ 甲苯中的 4.1 毫克 (8.1 毫摩尔) BC₆F₅)₃ 反应。将此催化剂悬浮体计量加到反应器中之后在 60°C 下进行聚合。由此聚合得到 2100 克等规聚丙烯粉末。

催化剂活度为 420 公斤聚丙烯/(克茂金属×小时)。

VZ=423 厘米³/克, 熔点=154°C, MFI_(230/5)=3.1 分克/分钟, Mw=588000 克/摩尔, Mw/Mn=3.5。

实施例 20:

重复实施例 11 的催化剂悬浮体的制备。将此催化剂悬浮体计量加到反应器中之后在 70°C 下进行聚合。由此聚合得到 2800 克等规聚丙烯粉末。

催化剂活度为 933 公斤聚丙烯/(克茂金属×小时)。

VZ=544 厘米³/克, 熔点=154°C, MFI_(230/5)=1.3 分克/分钟, Mw=

741000 克/摩尔, $M_w/M_n=2.8$ 。

实施例 21:

重复实施例 12 的催化剂悬浮体的制备, 所不同的是, 在这个 16 分米³ 反应器中加 10 分米³ 液态丙烯和 2.5 Ni 氢气。然后将 10 厘米³ 三异丁基铝(在烃中的 20%, 10 毫摩尔)加到这个反应器中, 在 30℃ 下搅拌此混合物 15 分钟。

紧接着将这种催化剂悬浮体加到反应器中, 加热(4℃/分钟)到聚合温度 70℃。通过冷却使此聚合体系保持在 70℃ 一小时。从此聚合得到 3200 克等规聚丙烯粉末。

催化剂活度为 320 克聚丙烯/(克茂金属×小时)。

$VZ=164$ 厘米³/克, 熔点=147℃, $MFI_{(230/2,16)}=25$ 分克/分钟。

实施例 22:

重复实施例 10 的催化剂悬浮体的制备, 所不同的是, 使溶于 5 厘米³ 甲苯中的 2 毫克(3.1 毫摩尔)外消旋—二甲基硅烷二基—双(2—乙基—4—苯基—1—茚基)锆—(4—丁二烯)与溶于 5 厘米³ 甲苯中的 1.7 毫克(3.3 毫摩尔) $B(C_6F_5)_3$ 反应。由此聚合得到 2150 克等规聚丙烯粉末。

催化剂活度为 1075 公斤聚丙烯/(克金属茂×小时)。

$VZ=656$ 厘米³/克, 熔点=162℃, $MFI_{(230/5)}=0.8$ 分克/分钟。

$M_w=957000$ 克/摩尔, $M_w/M_n=3.0$ 。

实施例 23:

重复实施例 10 的催化剂悬浮体的制备，所不同的是，使溶于 5 厘米³ 甲苯中的 2 毫克 (2.8 毫摩尔) 外消旋—二甲基硅烷二基—双 (2—甲基—4—萘基—1—茚基) 锆—(4—丁二烯) 与溶于 5 厘米³ 甲苯中的 1.4 毫克 (2.8 毫摩尔) B (C₆F₅)₃ 反应。由此聚合得到 2500 克等规聚丙烯粉末。

催化剂活度为 1250 公斤聚丙烯 / (克茂金属 × 小时)。

VZ = 777 厘米³ / 克，熔点 = 163°C，MFI_(230/5) = 0.5 分克 / 分钟，

Mw = 1200000 克 / 摩尔，Mw/Mn = 3.2。

实施例 24:

把溶于 15 厘米³ 甲苯中的 0.5 克 B (C₆F₅)₃ 加到在 800°C 下被调理工过的 10 克硅胶 (DaVison 948) 中并使之均化。在真空下蒸去溶剂，得到一种可自由流动的粉末。将 200 克外消旋—二甲基硅烷二基—双 (2—甲基—1—茚基) 锆—(4—丁二烯) (435 毫摩尔) 溶解在 15 厘米³ 甲苯中，用小部份涂覆到受到强烈搅拌的、可自由流动的粉末上。这种粉末被染成高度深红色。紧接着在真空下蒸去甲苯，得到 11.3 克被涂覆到载体上催化剂，即可自由流动的粉末。使 1.5 克这种被涂覆到载体上催化剂悬浮在 10 毫升己烷中，然后加到聚合反应器中。类似于实施例 A 在 70°C 下进行聚合。吸滤出多余的单体，在真空下烘干这种聚合物粉末，得到 2350 克等规聚丙烯粉末，其堆积密度为 0.44 克 / 毫升，这些聚合物颗粒的平均直径为 650 μm。对这些聚合物的分析得到：VZ = 172 厘米³ / 克，熔点 = 145°C，Mw = 192000 克 / 摩尔，Mw/Mn = 2.2，MFI_(230/2.16) = 13 分克 / 分钟。

实施例 25 (对比实施例):

重复实施例 10 的催化剂悬浮体的制备, 所不同的是, 使溶于 10 厘米³ 甲苯中的 5 毫克 (11.1 毫摩尔) 外消旋—二甲基硅烷二基—双—1—茛基锆— (η^4 —丁二烯) 与溶于 10 厘米³ 甲苯中的 5.7 毫克 (11.1 毫摩尔) $B(C_6F_5)_3$ 反应。由此聚合得到 2200 克等规聚丙烯粉末。催化剂活度为 440 公斤聚丙烯 / (克茂金属 $\times$ 小时)。

$VZ = 52$ 厘米³/克, 熔点 = $140^\circ C$, $M_w = 49000$ 克/摩尔, $M_w/M_n = 2.2$ 。

将 16.6 毫克 (40.7 毫摩尔) 外消旋—二甲基硅烷二基—双—1—茛基锆二基溶于 10 厘米³ 甲苯中并使其与溶于 10 厘米³ 甲苯中 21 毫克 (41 毫摩尔) $B(C_6F_5)_3$ 反应。未观察到混浊或生成沉淀。将这种催化剂溶液和在实施例 9 中一样用于聚合, 得到 130 克等规聚丙烯粉末。

催化剂活度为 8 公斤聚丙烯 / (克茂金属 $\times$ 小时)。

$VZ = 67$ 厘米³/克, 熔点 = $139.5^\circ C$, $M_w = 62000$ 克/摩尔,

$M_w/M_n = 2.1$