

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07F 5/06
C08F 10/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98807767.1

[43]公开日 2000年9月6日

[11]公开号 CN 1265663A

[22]申请日 1998.7.23 [21]申请号 98807767.1

[30]优先权

[32]1997.7.31 [33]DE [31]19733017.7

[86]国际申请 PCT/EP98/04628 1998.7.23

[87]国际公布 WO99/06414 德 1999.2.11

[85]进入国家阶段日期 2000.1.31

[71]申请人 塔戈尔股份有限公司

地址 德国美因茨

[72]发明人 H·波南

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郇红 吴大建

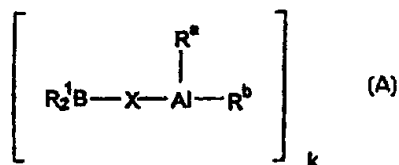
权利要求书 4 页 说明书 26 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含硼和铝的化合物

[57]摘要

本发明涉及式 A 的化合物，

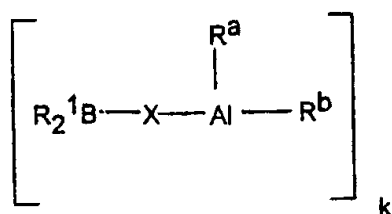
该化合物可以用作烯烃聚合的催化剂组分。



ISSN 1000-8427 4

权 利 要 求 书

1. 一种式 A 的化合物



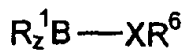
A

- 5 其中 R^1 是相同或不相同的, 并且是氢原子、卤原子、无硼的含 $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ 烃的基团, 如 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -卤烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -烷氧基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -芳基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -卤芳基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -芳氧基、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -芳烷基或 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -卤芳烷基、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -烷芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -卤烷芳基, 或 R^1 可以是 OSiR^3_3 基团, 其中 R^3 是相同或不相同的, 并且是氢原子、卤原子、含 $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ 烃的基团, 如 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基、
- 10 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -卤烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -烷氧基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -芳基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -卤芳基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -芳氧基、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -芳烷基、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -卤芳烷基、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -烷芳基或 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -卤烷芳基, 或 R^1 可以是 $\text{CH}(\text{SiR}^4_3)_2$ 基团, 其中 R^4 是相同或不相同的, 并且是氢原子、卤原子、含 $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ 烃的基团, 如 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -卤烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -烷氧基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -芳基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -卤芳基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -芳氧基、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -芳烷基、
- 15 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -卤芳烷基、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -烷芳基或 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -卤烷芳基,
 X 是相同或不相同的, 并且是元素周期表的 VIa 族元素或是 NR 基, 其中 R 是氢或 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烃基, 如 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基或 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -芳基,
 R^a 和 R^b 是相同或不相同的, 并且是氢原子、卤原子、无硼的含 $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ 烃的基团, 如 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -卤烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -烷氧基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -芳基、
- 20 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -卤芳基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -芳氧基、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -芳烷基、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -卤芳烷基、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -烷芳基或 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -卤烷芳基, 或 R^1 可以是 OSiR^3_3 基团, 其中 R^3 是相同或不相同的, 并且是氢原子、卤原子、含 $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ 烃的基团, 如 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -卤烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -烷氧基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -芳基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -卤芳基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -芳氧基、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -芳烷基、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -卤芳烷基、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -烷芳基或 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -卤烷芳基,
- 25 此外, R^a 和 R^b 是含硼的基团, 如, 例如, $-\text{XBR}^1_2$, 其中 X 是元素周期表的 VIa 族元素或是 NR 基, 其中 R 是氢或 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烃基, 如 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基或

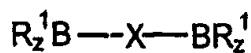
- C_1-C_{20} -芳基, R^1 是相同或不相同的, 并且是氢原子、卤原子、无硼的含 C_1-C_{40} 烃的基团, 如 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -卤芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -卤烷芳基, 或 R^1 可以是 $OSiR^3_3$ 基团, 其中 R^3 是相同或不相同的, 并且是氢原子、卤原子、含 C_1-C_{40} 烃的基团, 如 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -卤芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -卤烷芳基, 或 R^1 可以是 $CH(SiR^4)_2$ 基团, 其中 R^4 是相同或不相同的, 并且是氢原子、卤原子、含 C_1-C_{40} 烃的基团, 如 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -卤芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -卤烷芳基, k 是 1-100 的整数。

2. 一种制备如权利要求 1 所要求的式 A 的化合物的方法, 其中至少一种式 IV 或 V 的化合物是与式 VI 的化合物反应

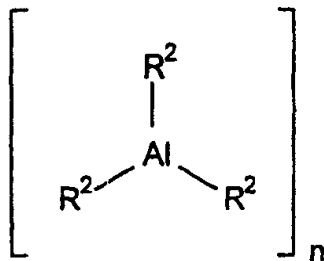
15



IV



V



VI

其中 R^6 是氢原子或无硼的含 C_1-C_{40} 烃的基团, 如 C_1-C_{20} -烷基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_7-C_{40} -芳烷基或 C_7-C_{40} -烷芳基, 其中 R^1 是相同或不相同的, 并且是氢原子、卤原子、含 C_1-C_{40} 烃的基团, 如 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -

- 5 卤烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -卤芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -卤烷芳基，或 R^1 可以是 $OSiR^3_3$ 基团，其中 R^3 是相同或不相同的，并且是氢原子、卤原子、含 C_1-C_{40} 烃的基团，如 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -卤芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -卤烷芳基，或 R^1 可以是 $CH(SiR^4_3)_2$ 基团，其中 R^4 是相同或不相同的，并且是氢原子、卤原子、含 C_1-C_{40} 烃的基团，如 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -卤芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -卤烷芳基，
- 10 R^1 是相同或不相同的，并且优选为无硼的 C_1-C_{40} 的烃基，它们可以是被卤素，如氟、氯、溴或碘卤化，优选过卤化的，特别是卤化的，或过卤化的 C_1-C_{30} -烷基，如三氟甲基、五氯乙基、七氟异丙基或一氟异丁基，或卤化的，特别是过卤化的 C_6-C_{30} -芳基，如五氟苯基、七氯萘基、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 4-(三氟甲基)苯基。 R^1 同样可以优选是这样的基团，如苯基、联苯基、萘基、甲氧苯基、甲基、乙基、异丙基、丁基、甲苯基或 2,3-二甲基苯基， R^2 是相同或不相同的，并且是氢原子、卤原子、无硼的含 C_1-C_{40} 烃的基团，如 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -卤芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -卤烷芳基，或 R^2 可以是 $OSiR^3_3$ 基团，其中 R^3 是相同或不相同的，并且是氢原子、卤原子、含 C_1-C_{40} 烃的基团，如 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -卤芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -卤烷芳基，
- 15 R^2 优选为氢原子、卤原子、无硼的 C_1-C_{40} 的烃基，它可以是被卤素，如氟、氯、溴或碘卤化、优选过卤化的，特别是卤化的，优选过卤化的， C_1-C_{30} -烷基，如三氟甲基、五氯乙基、七氟异丙基或一氟异丁基，或卤化的，优选过卤化的 C_6-C_{30} -芳基，如五氟苯基、七氯萘基、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 4-(三氟甲基)苯基。 R^2 同样可以优选是这样的基团，如苯基、甲基、乙基、异丙基、丁基、甲苯基或 2,3-二甲基苯基，
- 20 R^2 同样可以优选是这样的基团，如苯基、甲基、乙基、异丙基、丁基、甲苯基或 2,3-二甲基苯基，
- 25 R^2 同样可以优选是这样的基团，如苯基、甲基、乙基、异丙基、丁基、甲苯基或 2,3-二甲基苯基，
- 30 R^2 同样可以优选是这样的基团，如苯基、甲基、乙基、异丙基、丁基、甲苯基或 2,3-二甲基苯基，

X 是相同或不相同的，并且是元素周期表的 VIa 族元素或是 NR 基，其中

R 是氢原子或 C_1-C_{20} -烷基，如 C_1-C_{20} -烷基或 C_1-C_{20} -芳基，n 是 1-10 的整数。

5 3. 一种含有以下组分的催化剂体系

a) 至少一种权利要求 1 所要求的式 A 的化合物，和

b) 至少一种过渡金属化合物。

4. 一种通过将以下组分结合在一起可以得到的催化剂体系

a) 至少一种权利要求 1 所要求的式 A 的化合物，和

10 b) 至少一种过渡金属化合物。

5. 权利要求 3 或 4 所要求的催化剂体系，还含有一种载体。

6. 一种在权利要求 3-5 中所要求的一种或多种催化剂体系存在下制备聚烯烃的方法。

15 7. 将权利要求 3-5 中所要求的一种或多种催化剂体系用于烯烃聚合。

20

说明书

含硼和铝的化合物

5 本发明涉及一类化合物，其与茂金属结合可以形成适用于烯烃聚合的催化剂体系。该催化剂体系在这种聚合时不需应用铝氧烷，如甲基铝氧烷 (MAO)，作为助催化剂，仍然能达到高的催化活性。

10 人们已认识到阳离子络合物在使用茂金属的 Ziegler-Natta 聚合中的作用 (H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mulhaupt, R. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1255-1283)。作为迄今最有效的助催化剂，MAO 具有大过量使用的缺点，这使得在聚合物中存在高的铝含量。阳离子烷基络合物的制备给出了进入有一定活性的无 MAO 催化剂的途径，这里助催化剂实际上使用等化学计量的量。

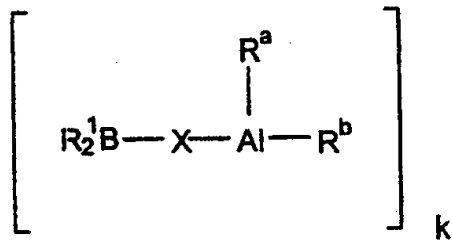
15 “类似阳离子”茂金属聚合催化剂的合成见述于 *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 3623。这个合成方法包含用三-五氟苯基硼烷对烷基茂金属化合物进行烷基抽取。EP 427697 提出了这个合成原理和相应的催化剂体系的权利要求，该催化剂体系由中性茂金属物种 (例如 Cp_2ZrMe_2)、路易斯酸 (例如 $B(C_6F_5)_3$) 和烷基铝化合物组成。EP520732 要求保护一种通过上述原理制备通式 LMX^+XA^- 的盐的方法。

20 变更的助催化剂体系已知的缺点是其对催化剂中毒的高敏感性和催化剂体系在载体上的析出问题。

本发明的目的是提供一种化合物，该化合物避免了现有技术的缺点并且仍然保持高的聚合选择性。

25 所以本发明涉及一种新的化合物和制备这种化合物的方法。它还涉及含有至少一种茂金属和至少一种根据本发明的化合物作为助催化剂的催化剂体系。该催化剂体系还可含有有机金属组分并被固定在载体材料上。此外，还描述了制备聚烯烃的方法。

上述目的是通过式 A 的化合物达到



A

- 其中 R^1 是相同或不相同的，并且是氢原子、卤原子、无硼的含 C_1-C_{40} 烃的基团，如 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -卤芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -卤烷芳基，或 R^1 可以是 $OSiR^3$ 基团，其中 R^3 是相同或不相同的，并且是氢原子、卤原子、含 C_1-C_{40} 烃的基团，如 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -卤芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -卤烷芳基，或 R^1 可以是 $CH(SiR^4)_2$ 基团，其中 R^4 是相同或不相同的，并且是氢原子、卤原子、含 C_1-C_{40} 烃的基团，如 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -卤芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -卤烷芳基，
- X 是相同或不相同的，并且是元素周期表的 VIa 族元素或是 NR 基，其中 R 是氢或 C_1-C_{20} -烃基，如 C_1-C_{20} -烷基或 C_1-C_{20} -芳基，
- 15 R^a 和 R^b 是相同或不相同的，并且是氢原子、卤原子、无硼的含 C_1-C_{40} 烃的基团，如 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -卤芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -卤烷芳基，或 R^1 可以是 $OSiR^3$ 基团，其中 R^3 是相同或不相同的，并且是氢原子、卤原子、含 C_1-C_{40} 烃的基团，如 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -卤芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -卤烷芳基。
- 20

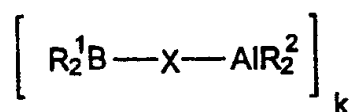
- 此外， R^a 和 R^b 是含硼的基团，如，例如， $-XBR^1_2$ ，其中 X 是元素周期表的 VIa 族元素或是 NR 基，其中 R 是氢或 C_1-C_{20} -烃基，如 C_1-C_{20} -烷基或 C_1-C_{20} -芳基， R^1 是相同或不相同的，并且是氢原子、卤原子、无硼的含 C_1-C_{40} 烃的基团，如 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、
- 25

C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -卤芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -卤烷芳基，或 R^1 可以是 $OSiR^3_3$ 基团，其中 R^3 是相同或不相同的，并且是氢原子、卤原子、含 C_1-C_{40} 烃的基团，如 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -卤芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -卤烷芳基，或 R^1 可以是 $CH(SiR^4_3)_2$ 基团，其中 R^4 是相同或不相同的，并且是氢原子、卤原子、含 C_1-C_{40} 烃的基团，如 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -卤芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -卤烷芳基，

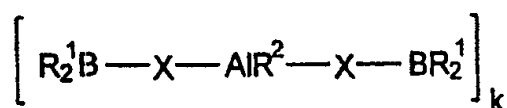
k 是 1-100 的整数。

本发明式 A 的化合物通过酸-碱相互反应可以形成二聚体、三聚体或更高级的低聚物，其中 k 可以是 1-100 的自然数。

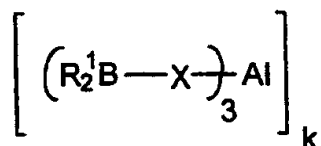
优选的式 A 化合物符合通式 I、II 和 III:



I



II



III

15

其中 R^1 是相同或不相同的，并且是氢原子、卤原子、无硼的含 C_1-C_{40} 烃的基团，如 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -卤芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -卤烷芳基，或 R^1 可以是 $OSiR^3_3$ 基团，其中 R^3 是相同或不相同的，并且是氢原子、卤原子、含 C_1-C_{40} 烃的基团，如 C_1-C_{20} -烷基、

20

C_1-C_{20} -卤烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -卤芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -卤烷芳基，或 R^1 可以是 $CH(SiR^4)_2$ 基团，其中 R^4 是相同或不相同的，并且是氢原子、卤原子、含 C_1-C_{40} 烃的基团，如 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -卤芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -卤烷芳基，

R^2 是相同或不相同的，并且是氢原子、卤原子、无硼的含 C_1-C_{40} 烃的基团，如 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -卤芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -卤烷芳基，或 R^2 可以是 $OSiR^3_3$ 基团，其中 R^3 是相同或不相同的，并且是氢原子、卤原子、含 C_1-C_{40} 烃的基团，如 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -卤芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -卤烷芳基。

X 是相同或不相同的，并且是元素周期表的VIA族元素或是NR基，其中 R 是氢或 C_1-C_{20} -烃基，如 C_1-C_{20} -烷基或 C_1-C_{20} -芳基。

本发明式 I-III 的化合物通过酸-碱相互反应可以形成二聚体、三聚体或更高级的低聚物，其中 k 是1-100的整数。

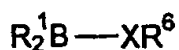
特别优选的式 I-III 的化合物是其中 X 为氧原子或NH基的化合物。

R^1 优选为无硼的 C_1-C_{40} 的烃基，它可以是被卤素，如氟、氯、溴或碘卤化、优选过卤化的，特别是卤化的、优选过卤化的 C_1-C_{30} -烷基，如三氟甲基、五氯乙基、七氟异丙基或一氟异丙基，或卤化的、优选过卤化的 C_6-C_{30} -芳基，如五氟苯基、七氯萘基、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4-(三氟甲基)苯基。 R^1 同样可以优选是这样的基团，如苯基、甲基、乙基、异丙基、丁基、甲苯基或2,3-二甲基苯基。特别优选的基团是五氟苯基、苯基、3,5-双(三氟甲基)苯基和4-甲基苯基。

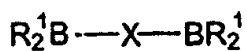
R^2 优选为氢原子或无硼的 C_1-C_{40} 的烃基，它可以是被卤素，如氟、氯、溴或碘卤化、优选过卤化的，特别是卤化的、优选过卤化的， C_1-C_{30} -烷基，如三氟甲基、五氯乙基、七氟异丙基或一氟异丁基，或卤化的、优选过卤化的 C_6-C_{30} -芳基，如五氟苯基、七氯萘基、七氟萘基、七氟甲苯基、3,5-双(三氟甲基)苯基、2,4,6-三(三氟甲基)苯基或4-(三氟甲基)苯基。 R^2 同样可以优选是这样的基团，如苯基、甲基、乙基、

丙基、异丙基、丁基、甲苯基-4-甲基苯基或 2,3-二甲基苯基。特别优选的基团 R² 是五氟苯基、苯基、3,5-双(三氟甲基)苯基、4-甲基苯基、甲基、乙基、异丙基、丁基和丙基。k 优选为 1-10 的整数, 特别优选是 1、2、3 或 4。

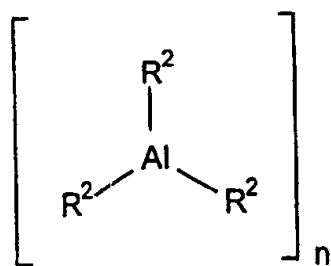
5 式 A 的化合物是通过式 IV 的有机羟基硼或式 V 的二有机硼酸酐与式 VI 的有机铝化合物反应得到的。



IV



V



VI

10 其中 R⁶ 是氢原子或无硼的含 C₁-C₄₀ 烃的基团, 如 C₁-C₂₀-烷基、C₆-C₂₀-芳基、C₇-C₄₀-芳烷基或 C₇-C₄₀-烷芳基, 其中 R¹ 是相同或不相同的, 并且是氢原子、卤原子、含 C₁-C₄₀ 烃的基团, 如 C₁-C₂₀-烷基、C₁-C₂₀-卤烷基、C₁-C₁₀-烷氧基、C₆-C₂₀-芳基、C₆-C₂₀-卤芳基、C₆-C₂₀-芳氧基、C₇-C₄₀-芳烷基、C₇-C₄₀-卤芳烷基、C₇-C₄₀-烷芳基或 C₇-C₄₀-卤烷芳基, 或 R¹ 可以是 OSiR³₃ 基团, 其中 R³ 是相同或不相同的, 并且是氢原子、卤原子、含 C₁-C₄₀ 烃的基团, 如 C₁-C₂₀-烷基、C₁-C₂₀-卤烷基、C₁-C₁₀-烷氧基、C₆-C₂₀-芳基、C₆-C₂₀-卤芳基、C₆-C₂₀-芳氧基、C₇-C₄₀-芳烷基、C₇-C₄₀-卤芳烷基、C₇-C₄₀-烷芳基或 C₇-C₄₀-卤烷芳基, 或 R¹ 可以是 CH(SiR⁴)₂ 基团, 其中 R⁴ 是相同或不相同的, 并且是氢原子、卤原子、含 C₁-C₄₀ 烃的基团, 如 C₁-C₂₀-烷基、C₁-C₂₀-卤烷基、C₁-C₁₀-烷氧基、C₆-C₂₀-芳基、C₆-C₂₀-卤芳基、C₆-C₂₀-芳氧基、C₇-C₄₀-芳烷基、C₇-C₄₀-卤芳烷基、C₇-C₄₀-烷芳基或 C₇-C₄₀-卤烷芳基。

卤烷芳基。

R^1 是相同或不相同的，并且优选为无硼的 C_1-C_{40} 的烃基，它们可以是被卤素，如氟、氯、溴或碘卤化的优选过卤化的，特别是卤化的，优选过卤化的 C_1-C_{30} -烷基，如三氟甲基、五氯乙基、七氟异丙基或一氟异丁基，或卤化的优选过卤化的 C_6-C_{30} -芳基，如五氟苯基、七氯萘基、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 4-(三氟甲基)苯基。 R^1 同样可以优选是这样的基团，如苯基、联苯基、萘基、甲氧苯基、甲基、乙基、异丙基、丁基、甲苯基或 2,3-二甲基苯基。 R^2 是相同或不相同的，并且是氢原子、卤原子、无硼的含 C_1-C_{40} 烃的基团，如 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -卤芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -卤烷芳基，或 R^2 可以是 $OSiR^3_3$ 基团，其中 R^3 是相同或不相同的，并且是氢原子、卤原子、含 C_1-C_{40} 烃的基团，如 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -卤芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_7-C_{40} -卤烷芳基。

R^2 优选为氢原子、卤原子或无硼的 C_1-C_{40} 的烃基，它可以是被卤素，如氟、氯、溴或碘，卤化、优选过卤化，特别是卤化的、优选过卤化的 C_1-C_{30} -烷基，如三氟甲基、五氯乙基、七氟异丙基或一氟异丁基，或卤化的，优选过卤化的， C_6-C_{30} -芳基，如五氟苯基、七氯萘基、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 4-(三氟甲基)苯基。 R^2 同样可以优选是这样的基团，如苯基、甲基、乙基、异丙基、丁基、甲苯基或 2,3-二甲基苯基。

X 是相同或不相同的，并且是元素周期表的 VIa 族元素或是 NR 基，其中 R 是氢原子或 C_1-C_{20} -烃基，如 C_1-C_{20} -烷基或 C_1-C_{20} -芳基，n 是 1-10 的整数。n 优选为 1, 2, 3 或 4。优选的化合物是其中 X 是氧原子或 NH 基团。

式 IV 和 V 的化合物的例子如下：

- 二(五氟苯基)硼酸
- 二(苯基)硼酸
- 二(邻甲苯基)硼酸
- 二(间甲苯基)硼酸

- 二(对甲苯基)硼酸
 二(对甲氧苯基)硼酸
 二(对联苯基)硼酸
 二(对氯苯基)硼酸
 5 二(α -萘基)硼酸
 二(乙基)硼酸
 二(丁基)硼酸
 二(甲基)硼酸
 二(异丙基)硼酸
 10 二(丙基)硼酸
 二(异丁基)硼酸
 二(丁基)硼酸
 二(乙烯基)硼酸
 二双(三甲基甲硅烷基)甲基硼酸
 15 二(对氟苯基)硼酸
 二(对溴苯基)硼酸
 二(茞基)硼酸
 二(环己基)硼酸
 叔丁基苯基硼酸
 20 二(2-乙烯基苯基)硼酸
 甲基苯基硼酸
 乙基苯基硼酸
 1-萘基苯基硼酸
 二(环戊基)硼酸
 25 二(乙基)硼酸酐
 二(丙基)硼酸酐
 二(异丙基)硼酸酐
 二(丁基)硼酸酐
 二(异丁基)硼酸酐
 30 二(仲丁基)硼酸酐
 二(烯丙基)硼酸酐
 二(甲基)硼酸酐

- 二(苯基)硼酸酐
 二(五氟苯基)硼酸酐
 二(对甲苯基)硼酸酐
 二(1-萘基)硼酸酐
 5 二(茛基)硼酸酐
 二(甲基苯基)硼酸酐
 二(3,5-双三氟甲基苯基)硼酸酐
 二苯基甲硼烷基胺
 二甲基甲硼烷基胺
 10 二丁基甲硼烷基胺
 二乙基甲硼烷基胺
 乙基甲基甲硼烷基胺
 二异丙基甲硼烷基胺
 二异丙基甲硼烷基胺
 15 二对甲苯基甲硼烷基胺
 二茛基甲硼烷基胺
 二-1-萘基甲硼烷基胺
 氨基二双(三甲基甲硅烷基)甲基甲硼烷
- 20 式 VI 的化合物的例子如下:
 三甲基铝
 三乙基铝
 三异丙基铝
 三己基铝
 25 三辛基铝
 三正丁基铝
 三正丙基铝
 三异丙烯铝
 一氟二甲基铝
 30 一氟二乙基铝
 一氟二异丁基铝
 倍半氯化甲基铝

倍半氯化乙基铝

氯化二甲基铝

氯化二乙基铝

氯化二异丙基铝

5 三甲基硅氧化二甲基铝

三乙基硅氧化二甲基铝

苯基铝烷

五氟苯基铝烷

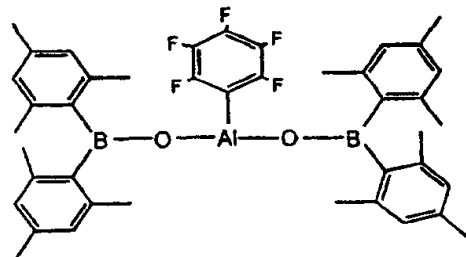
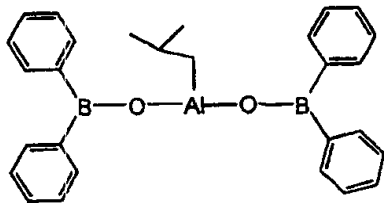
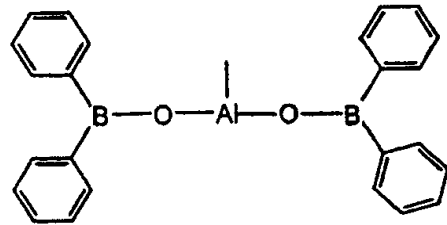
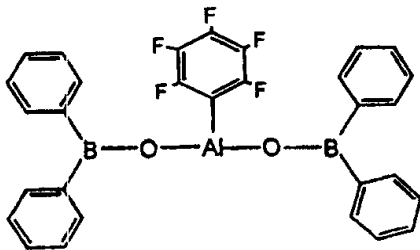
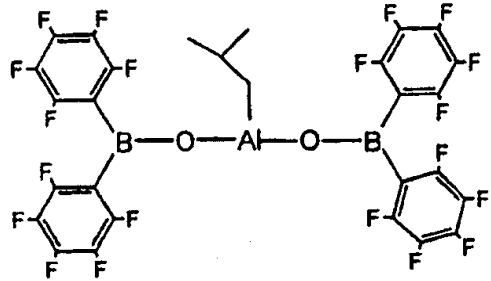
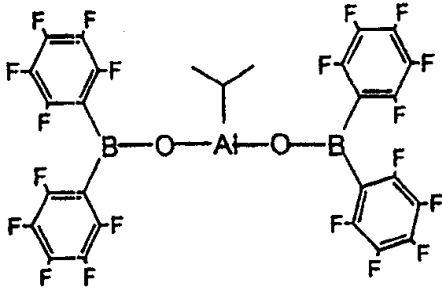
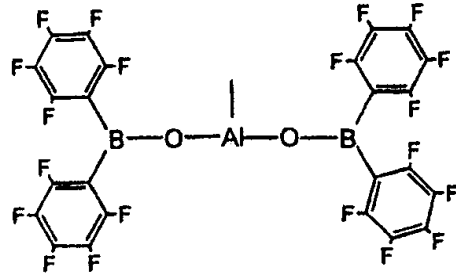
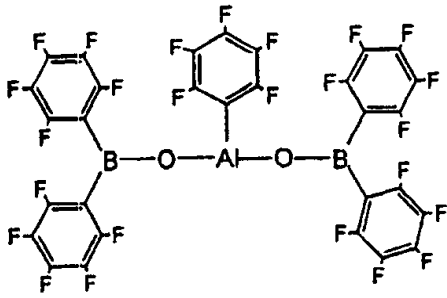
邻甲苯基铝烷

10 为了制备式 A 的助催化的有机硼铝化合物，可以使一种或几种式 IV 和 V 的化合物与一种或几种式 VI 的化合物，在任何所要求的等化学计量比例下反应，优选的量为 2-6 当量的式 IV 或 V 的化合物与 1 当量的式 VI 的化合物，特别优选的量为 2-2.5 当量的式 IV 或 V 的化合物与 1 当量的式 VI 的化合物。

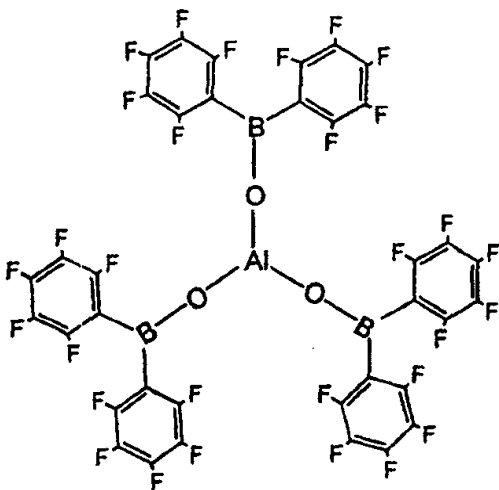
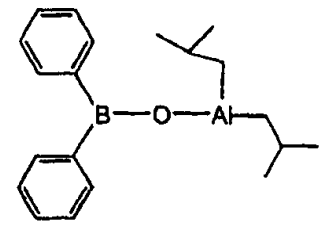
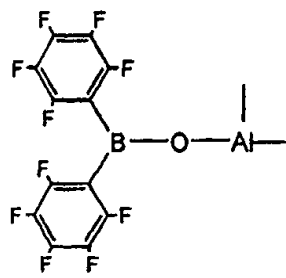
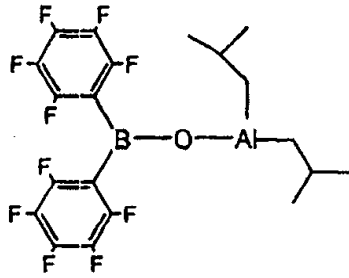
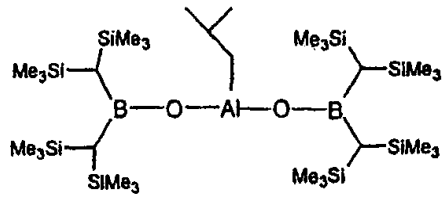
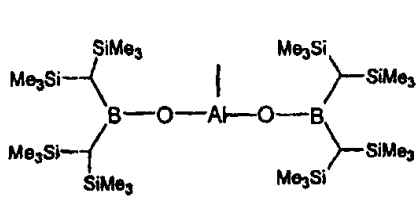
15 反应在脂族或芳族溶剂，如甲苯、庚烷、四氢呋喃或乙醚中进行。溶剂混合物也可以使用。式 A 的助催化的有机硼铝化合物可以被分离出来或不分离而在溶液中进一步反应。术语溶液或溶剂的含义也可以是指悬浮液或悬浮介质，也即是本发明方法所用的原料和得到的产物可以是部分或完全溶解的或部分或完全悬浮的。

20 本发明的式 A 的化合物例举的例子如下：

000131

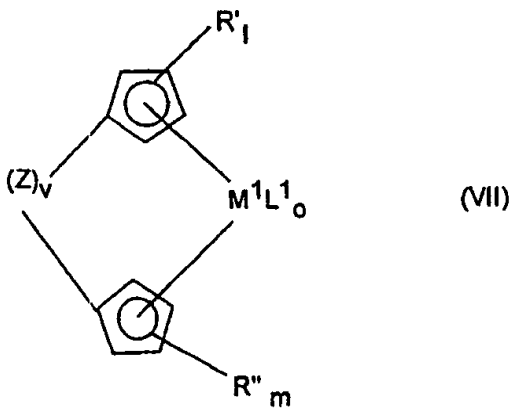


000131



本发明式 A 的化合物可以与过渡金属化合物一起用作例如烯烃聚合的催化剂体系。所用的过渡金属化合物是茂金属化合物。它们可以是，例如，如例如 EP 129368、EP 561479、EP 545304 和 EP 576970 所述的桥连的或非桥连的双环戊二烯基络合物、如例如 EP 416815 所述的单环戊二烯基络合物，如桥连的氨基环戊二烯基络合物、如 EP 632063 所述的多环的戊二烯基络合物、如 EP 659758 所述的被 π -配位体取代的四氢并环戊二烯，或如 EP 661300 所述的被 π -配位体取代的四氢茚。

优选的茂金属化合物是非桥连的或桥连的式 VII 的化合物



10

其中

M^1 是元素周期表副族 III、IV、V 或 VI 的金属，特别是 Ti、Zr 或 Hf， R^1 是相同或不相同的，并且是氢原子或 $SiR^{3'}$ ，其中 $R^{3'}$ 是相同或不相同的，并且是氢原子或含 C_1-C_{40} 烃的基团，如 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{10} -氟烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{10} -氟芳基、 C_6-C_{10} -芳氧基、 C_2-C_{10} -链烯基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_8-C_{40} -芳链烯基，或 R^1 是含 C_1-C_{30} -烃的基团，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，如吡啶基、呋喃基或喹啉基， C_7-C_{30} -芳烷基、 C_7-C_{30} -烷芳基、含氟的 C_1-C_{25} -烷基、含氟的 C_6-C_{24} -芳基、含氟的 C_7-C_{30} -芳烷基、含氟的 C_7-C_{30} -烷芳基或 C_1-C_{12} -烷氧基，或两个或更多个 R^1 可以彼此这样相连，即 R^1 基和连接它们的环戊二烯基环原子形成一个本身可被取代的 C_4-C_{24} -环体系，

20

R'' 是相同或不相同的，并且是氢原子或 $SiR^{3'}$ ，其中 $R^{3'}$ 是相同或不相同的，并且是氢原子或含 C_1-C_{40} 烃的基团，如 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{10} -

- 氟烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{14} -芳基、 C_6-C_{10} -氟芳基、 C_6-C_{10} -芳氧基、 C_2-C_{10} -链烯基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_7-C_{40} -烷芳基或 C_8-C_{40} -芳链烯基，或 R'' 是含 C_1-C_{30} -烃的基团，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，
- 5 如吡啶基、呋喃基或喹啉基， C_7-C_{30} -芳烷基、 C_7-C_{30} -烷芳基、含氟的 C_1-C_{25} -烷基、含氟的 C_6-C_{24} -芳基、含氟的 C_7-C_{30} -芳烷基、含氟的 C_7-C_{30} -烷芳基或 C_1-C_{12} -烷氧基，或两个或更多个 R'' 可以彼此这样相连，即 R'' 基和连接它们的环戊二烯基环原子形成一个本身可被取代的 C_4-C_{24} -环体系，
- 10 1 当 $v=0$ 是 5，当 $v=1$ 时 1 是 4，
 m 当 $v=0$ 是 5，当 $v=1$ 时 m 是 4，
 L^1 可以是相同或不相同的，并且是氢原子、卤原子、 C_1-C_{10} -烷基、 C_7-C_{40} -芳烷基、 C_6-C_{40} -芳基，或 $OR^{6'}$ 、 $SR^{6'}$ 、 $OSiR_3^{6'}$ 、 $SiR_3^{6'}$ 、 $PR_2^{6'}$ 或 $NR_2^{6'}$ ，其中 $R^{6'}$ 是卤原子、 C_1-C_{10} -烷基、卤代 C_1-C_{10} -烷基、 C_6-C_{20} -芳基或卤代
- 15 C_6-C_{20} -芳基，或 L^1 是甲苯磺酰基、三氟乙酰基、三氟乙酰基、三氟甲磺酰基、九氟丁磺酰基或 2,2,2-三氟乙磺酰基，
 o 是 1-4 的整数，优选为 2，
 Z 是两个环戊二烯基之间的桥结构单元，和
 v 是 0 或 1。
- 20 Z 的例子是 $M^2R^{5'}R^5$ 基团，其中 M^2 是碳、硅、锆或锡， $R^{5'}$ 和 R^5 是相同或不相同的，并且是含 C_1-C_{20} -烃的基团，如 C_1-C_{10} -烷基、 C_6-C_{14} -芳基或三甲基甲硅烷基。 Z 优选为 CH_2 、 CH_2CH_2 、 $CH(CH_3)CH_2$ 、 $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $(CH_3)_2Si$ 、 $(CH_3)_2Ge$ 、 $(CH_3)_2Sn$ 、 $(C_6H_5)_2Si$ 、 $(C_6H_5)(CH_3)Si$ 、 $(C_6H_5)_2Ge$ 、 $(C_6H_5)_2Sn$ 、 $(CH_2)_4Si$ 、 $CH_2Si(CH_3)$
- 25 $o-C_6H_4$ 或 $2,2'-(C_6H_4)_2$ 。 Z 也可以与一个或多个 R' 和/或 R'' 基团一起形成单环或多环的环体系。
- 优选的是手性的，桥连的式 VII 的茂金属化合物，特别是其中 v 是 1 和一个或两个环戊二烯基环被形成一个茚基环的方式取代的那些。茚基环优选，特别是在 2-、4-、2,4,5-、2,4,6-、2,4,7-或 2,4,5,6-位，
- 30 被含 C_1-C_{20} -烃的基团，如 C_1-C_{10} -烷基或 C_6-C_{20} -芳基，所取代，两个或更多个茚基环上的取代基也可以一起形成一个环体系。
- 手性的，桥连的式 (VII) 的茂金属化合物可以纯的外消旋或纯的

内消旋化合物使用。但是，也可以使用外消旋化合物和内消旋化合物的混合物。

茂金属混合物的例子如下：

- 二氯化二甲基硅烷二基双(茚基)锆
- 5 二氯化二甲基硅烷二基双(4-萘基茚基)锆
- 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基苯并茚基)锆
- 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)锆
- 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(1-萘基)茚基)锆
- 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(2-萘基)茚基)锆
- 10 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)锆
- 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-叔丁基茚基)锆
- 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-异丙基茚基)锆
- 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-乙基茚基)锆
- 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基茈基茚基)锆
- 15 二氯化二甲基硅烷二基双(2, 4-二甲基茚基)锆
- 二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基茚基)锆
- 二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-乙基茚基)锆
- 二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基茚基)锆
- 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4, 5-苯并茚基)锆
- 20 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4, 6-二异丙基茚基)锆
- 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4, 5-二异丙基茚基)锆
- 二氯化二甲基硅烷二基双(2, 4, 6-三甲基茚基)锆
- 二氯化二甲基硅烷二基双(2, 5, 6-三甲基茚基)锆
- 二氯化二甲基硅烷二基双(2, 4, 7-三甲基茚基)锆
- 25 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-5-异丁基茚基)锆
- 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-5-叔丁基茚基)锆
- 二氯化甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)锆
- 二氯化甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4, 6-二异丙基茚基)锆
- 二氯化甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4-异丙基茚基)锆
- 30 二氯化甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4, 5-苯并茚基)锆
- 二氯化甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4, 5-(甲基苯并)茚基)

锆

- 二氯化甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4,5-(四甲基苯并)茚基)锆
- 二氯化甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4-萘基茚基)锆
- 二氯化甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基茚基)锆
- 5 二氯化甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-5-异丁基茚基)锆
- 二氯化1,2-乙烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)锆
- 二氯化1,4-丁烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)锆
- 二氯化1,2-乙烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)锆
- 二氯化1,4-丁烷二基双(2-甲基-4-异丙基茚基)锆
- 10 二氯化1,4-丁烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)锆
- 二氯化1,2-乙烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)锆
- 二氯化1,2-乙烷二基双(2,4,7-三甲基茚基)锆
- 二氯化1,2-乙烷二基双(2-甲基茚基)锆
- 二氯化1,4-丁烷二基双(2-甲基茚基)锆
- 15 [4-(η^5 -环戊二烯基)-4,6,6-三甲基-(η^5 -4,5-四氢并环戊二烯)]二氯化钛
- [4-(η^5 -3'-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)-4,6,6-三甲基-(η^5 -4,5-四氢并环戊二烯)]二氯化锆
- [4-(η^5 -3'-异丙基-环戊二烯基)-4,6,6-三甲基-(η^5 -4,5-四氢并环戊二烯)]二氯化锆
- 20 [4-(η^5 -环戊二烯基)-4,7,7-三甲基-(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)]二氯化钛
- [4-(η^5 -环戊二烯基)-4,7,7-三甲基-(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)]二氯化锆
- 25 [4-(η^5 -环戊二烯基)-4,7,7-三甲基-(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)]二氯化铪
- [4-(η^5 -3'-叔丁基环戊二烯基)-4,7,7-三甲基-(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)]二氯化钛
- [4-(η^5 -3'-异丙基环戊二烯基)-4,7,7-三甲基-(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)]二氯化钛
- 30 [4-(η^5 -3'-甲基环戊二烯基)-4,7,7-三甲基-(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)]二氯化钛

[4-(η^5 -3'-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)-2-三甲基甲硅烷基-4,7,7-三甲基-(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)]二氯钛

[4-(η^5 -3'-叔丁基环戊二烯基)-4,7,7-三甲基-(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)]二氯锆

- 5 (叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基甲硅烷基二氯钛
 (叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1,2-乙烷二基二氯钛
 (甲基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基甲硅烷基二氯钛
 (甲基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1,2-乙烷二基二氯钛
 (叔丁基氨基)(2,4-二甲基-2,4-戊二烯-1-基)二甲基甲硅烷基

10 二氯钛

二氯化双(环戊二烯基)锆

二氯化双(正丁基环戊二烯基)锆

二氯化双(1,3-二甲基环戊二烯基)锆

- 15 四氯[1-[双(η^5 -1H-茚-1-基亚基)甲基甲硅烷基]-3-(η^5 -环戊-2,4-二烯-1-基亚基)-3-(η^5 -9H-茚-9-基亚基)丁烷]二锆

四氯[2-[双(η^5 -2-甲基-1H-茚-1-基亚基)甲氧基甲硅烷基]-5-(η^5 -2,3,4,5-四甲基环戊-2,4-二烯-1-基亚基)-5-(η^5 -9H-茚-9-基亚基)己烷]二锆

- 20 四氯[1-[双(η^5 -1H-茚-1-基亚基)甲基甲硅烷基]-6-(η^5 -环戊-2,4-二烯-1-基亚基)-6-(η^5 -9H-茚-9-基亚基)-3-氧庚烷]二锆

二甲基·二甲基硅烷二基双(茚基)锆

二甲基·二甲基硅烷二基双(4-萘基茚基)锆

二甲基·二甲基硅烷二基双(2-甲基苯并茚基)锆

二甲基·二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)锆

- 25 二甲基·二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(1-萘基)茚基)锆

二甲基·二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(2-萘基)茚基)锆

二甲基·二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)锆

二甲基·二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-叔丁基茚基)锆

二甲基·二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-异丙基茚基)锆

- 30 二甲基·二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-乙基茚基)锆

二甲基·二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-萘基(acenaphth-茚基))

锆

- 二甲基·二甲基硅烷二基双(2,4-二甲基茚基)锆
 二甲基·二甲基硅烷二基双(2-乙基茚基)锆
 二甲基·二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-乙基茚基)锆
 二甲基·二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基茚基)锆
 5 二甲基·二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)锆
 二甲基·二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)锆
 二甲基·二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-二异丙基茚基)锆
 二甲基·二甲基硅烷二基双(2,4,6-三甲基茚基)锆
 二甲基·二甲基硅烷二基双(2,5,6-三甲基茚基)锆
 10 二甲基·二甲基硅烷二基双(2,4,7-三甲基茚基)锆
 二甲基·二甲基硅烷二基双(2-甲基-5-异丁基茚基)锆
 二甲基·二甲基硅烷二基双(2-甲基-5-叔丁基茚基)锆
 二甲基·甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)锆
 二甲基·甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)
 15 锆
 二甲基·甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4-异丙基茚基)锆
 二甲基·甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)锆
 二甲基·甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4,5-(甲基苯并)茚基)锆
 二甲基·甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4,5-(四甲基苯并)
 20 茚基)锆
 二甲基·甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-4-萘基茚基)锆
 二甲基·甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基茚基)锆
 二甲基·甲基(苯基)硅烷二基双(2-甲基-5-异丁基茚基)锆
 二甲基·1,2-乙烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)锆
 25 二甲基·1,4-丁烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)锆
 二甲基·1,2-乙烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)锆
 二甲基·1,4-丁烷二基双(2-甲基-4-异丙基茚基)锆
 二甲基·1,4-丁烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)锆
 二甲基·1,2-乙烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)锆
 30 二甲基·1,2-乙烷二基双(2,4,7-三甲基茚基)锆
 二甲基·1,2-乙烷二基双(2-甲基茚基)锆
 二甲基·1,4-丁烷二基双(2-甲基茚基)锆

[4-(η^5 -环戊二烯基)-4,6,6-三甲基-(η^5 -4,5-四氢并环戊二烯)] 二甲基锆

[4-(η^5 -3'-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)-4,6,6-三甲基-(η^5 -4,5-四氢并环戊二烯)] 二甲基锆

5 [4-(η^5 -3'-异丙基-环戊二烯基)-4,6,6-三甲基-(η^5 -4,5-四氢并环戊二烯)] 二甲基锆

[4-(η^5 -环戊二烯基)-4,7,7-三甲基-(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)] 二甲基钛

10 [4-(η^5 -环戊二烯基)-4,7,7-三甲基-(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)] 二甲基锆

[4-(η^5 -环戊二烯基)-4,7,7-三甲基-(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)] 二甲基铈

[4-(η^5 -3'-叔丁基环戊二烯基)-4,7,7-三甲基-(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)] 二甲基钛

15 [4-(η^5 -3'-异丙基环戊二烯基)-4,7,7-三甲基-(η^5 -4,5,6,7-四氢茚基)] 二甲基钛

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)锆

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)铈

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)钛

20 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-甲基苯基)茚基)锆

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-乙基苯基)茚基)锆

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-正丙基苯基)茚基)锆

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-异丙基苯基)茚基)锆

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-正丁基苯基)茚基)锆

25 二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-己基苯基)茚基)锆

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-仲丁基苯基)茚基)锆

二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(苯基)茚基)锆

二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-甲基苯基)茚基)锆

二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-乙基苯基)茚基)锆

30 二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-正丙基苯基)茚基)锆

二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-异丙基苯基)茚基)锆

二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-正丁基苯基)茚基)锆

- 二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-己基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-戊基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-环己基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-仲丁基苯基)茚基)锆
 5 二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-甲基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-乙基苯基)茚基)锆
 10 二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-正丙基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-异丙基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-正丁基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-己基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-环己基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-仲丁基苯基)茚基)锆
 15 二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-甲基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-乙基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-正丙基苯基)茚基)锆
 20 二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-异丙基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-正丁基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-己基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-环己基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-仲丁基苯基)茚基)锆
 25 二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-甲基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-乙基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-正丙基苯基)茚基)锆
 30 二氯化二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-异丙基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-正丁基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-己基苯基)茚基)锆

二氯化二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-环己基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-仲丁基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-己基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)锆
 双(二甲酰胺)·二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)

5 茚基) 锆

二苄基·二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)锆
 二甲基·二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基锆烷二基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)锆
 二氯化二甲基锆烷二基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)铪
 10 二氯化二甲基锆烷二基双(2-丙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)钛
 二氯化二甲基锆烷二基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)锆
 二氯化亚乙基双(2-乙基-4-(苯基)茚基)锆

二氯化亚乙基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)锆
 二氯化亚乙基双(2-正丙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)锆
 15 二氯化亚乙基双(2-正丁基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)钛

二苄基·亚乙基双(2-己基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)锆
 二苄基·亚乙基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)铪
 二苄基·亚乙基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)钛
 二氯化亚乙基双(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)锆

20 二甲基·亚乙基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)铪
 二甲基·亚乙基双(2-正丙基-4-(苯基)茚基)钛

双(二甲酰胺)亚乙基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)锆
 双(二甲酰胺)亚乙基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)铪
 双(二甲酰胺)亚乙基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)钛

25 二氯化甲基亚乙基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)锆
 二氯化甲基亚乙基双(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)铪
 二氯化苯基磷烷二基(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)锆
 二氯化苯基磷烷二基(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)锆
 二氯化苯基磷烷二基(2-乙基-4-(4'-叔丁基苯基)茚基)锆

30 二氯化二甲基硅烷二基(茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基(4-萘基茚基)锆
 二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基苯并茚基)锆

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基茛基)锆

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-苯基茛基)锆

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-(1-萘基)茛基)锆

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-(2-萘基)茛基)锆

5 二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-异丙基茛基)锆

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-苄基茛基)锆

为了制备本发明的催化剂体系,一种或多种式 A 的化合物可以与茂金属化合物,例如式 VII 的化合物,以任何所需要的等化学计量比例反应。如果需要,还可以加入以任何所需要的等化学计量比例的一种或多种式 VI 的化合物。

10

在制备本发明的催化剂体系时,优选式 A 化合物和式 VII 化合物之间的 Al:M¹ 摩尔比为 0.01-100000,特别优选为 0.1-1000,非常特别优选为 1-100。此后,还可以加入式 VI 的化合物,加料摩尔比 Al:M¹ 为 0.01-10000,特别优选为 0.1-1000,非常特别优选为 1-100。

15

可以使这些化合物以任何可能的顺序彼此相互接触。一种可取的步骤是使式 VII 的有机过渡金属化合物溶解或悬浮在脂族或芳族溶剂中。然后加入,既可以是原有的形式也可以是溶解或悬浮的形式,式 A 的有机硼铝化合物。反应时间为 1 分钟至 24 小时,优选 5-120 分钟。反应温度为 -10-+200℃,优选 0-50℃。任何加入溶解或悬浮形式的式 VI 的化合物。反应时间为 1 分钟至 24 小时,优选 5-120 分钟。反应温度为 -10-+200℃,优选 0-50℃。各种组分也可以任何所需要的顺序依次引入聚合反应器,或一种或多种式 IV 和 V 的化合物在溶剂中与一种或多种式 VI 的化合物反应得到一种或多种式 A 的化合物。将这些化合物引入聚合反应器,然后计量加入一种或多种式 VI 的化合物。

20

25

本发明的催化剂体系可以未负载或负载的形式用于聚合反应。载体优选含有至少一种无机氧化物,如氧化硅、氧化铝、沸石、MgO、ZrO₂、TiO₂、B₂O₃、CaO、ZnO、ThO₂、Na₂CO₃、K₂CO₃、CaCO₃、MgCO₃、Na₂SO₄、Al₂(SO₄)₃、BaSO₄、KNO₃、Mg(NO₃)₂、Al(NO₃)₃、Na₂O、K₂O 或 Li₂O,特别是氧化硅和/或氧化铝。载体也可以含有至少一种聚合物,例如均聚物或共聚物,交联聚合物或聚合物掺混物。聚合物的例子是聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚苯乙烯、与二乙烯基苯交联的聚苯乙烯、聚氯乙烯、丙烯酸酯-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

30

醛或聚乙烯醇。

载体的比表面积为 10-1000 m²/g, 优选 150-500 m²/g。载体的平均粒径为 1-500 μm, 优选为 5-350 μm, 特别优选为 10-200 μm。

载体优选是多孔的, 孔体积为 0.5-4.0 ml/g, 优选为 1.0-3.5 ml/g。

5 多孔载体具有一定的空穴(孔体积)。孔的形状通常是不规则的, 经常是球形的。孔经由小的开孔相互连通。孔径优选为约 2-50nm。多孔载体的颗粒形状可以是不规则的或球形的, 可以通过机械、化学或热的后处理方法进行改性。载体的粒径可以按照需要通过例如低温粉碎和/或过筛的方法改变。

10 载体材料还可以用式 VI 的化合物进行预处理。式 VI 的化合物可以与用于制备催化剂体系的化合物相同, 但也可以与其不相同。此外, 载体材料还可以用其他的化合物, 如, 例如, 三甲基氯硅烷、四氯硅烷、胺类, 如苯基二甲胺、吡啶、硫醇类, 如氢硫基丙基甲基二甲氧基硅烷、氯化苄、苯基甲基氯或甲苯磺酸酯进行预处理。

15 本发明的催化剂体系可以使其与载体以任何可能的结合方式接触。一种方案是在溶液中制备催化剂体系然后使其与载体反应。此后, 将有机金属化合物, 例如式 VII 的化合物, 开始引入脂族或芳族溶剂中, 如甲苯、庚烷、四氢呋喃或乙醚。然后顺序加入, 既可以是原有的形式也可以是溶解的形式, 一种或几种式 A 的化合物。反应时间为 1 分钟至 24
20 小时, 优选 5-120 分钟。反应温度为 -10-+ 200℃, 优选 0-50℃。然后将式 VI 的有机铝化合物, 既可以是原有的形式也可以是溶解或悬浮的形式, 加入载体。反应时间为 1 分钟至 24 小时, 优选 5-120 分钟。反应温度为 -10-+ 200℃, 优选 0-50℃。所有的原料可以任何所需要的等化学计量比应用。式 A 化合物和式 VII 化合物之间的 Al:M¹ 摩尔比优选
25 为 0.1-1000, 非常特别为 1-100。此后, 式 VII 的化合物的加料摩尔比优选为 0.1-1000, 非常特别优选为 1-100。负载的催化剂体系可以直接用于聚合反应。但是, 也可以在除去溶剂后, 以重新悬浮的形式用于聚合反应。

30 此外, 描述了在本发明的催化剂体系存在下制备烯烃聚合物的方法。聚合反应可以是均聚反应或共聚反应。

优选的是式 R^a-CH=CH-R^b 的烯烃的聚合反应, 其中 R^a 和 R^b 是相同或不不同的, 并且是氢原子、卤原子、烷氧基、羟基、烷基、醛、羧基

或羧酸酯基或饱和的或不饱和的具有 1-20 个碳原子，特别是 1-10 个碳原子的烃基，这些基团可以被烷氧基、羟基、烷基、醛、羧基或羧酸酯基所取代，或 R^a 和 R^b 与连接它们的原子一起形成一个或多个环。这种烯烃的例子是 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-丁二烯、双环戊二烯或甲基丙烯酸甲酯。

特别是，丙烯或乙烯的均聚合，乙烯与一种或多种 C_3-C_{20} -1-烯烃，特别是丙烯，和/或与一种或多种 C_4-C_{20} -二烯烃，特别是 1,3-丁二烯，的共聚合，或降冰片烯和乙烯的共聚合。

聚合优选在温度 $-60-300^\circ\text{C}$ ，特别优选 $30-250^\circ\text{C}$ 下进行。压力是 0.5-2500 巴，优选为 2-1500 巴。聚合反应可以连续或间歇进行，可以一步或几步的方式进行，可以在溶液、悬浮液、气相或超临界介质中进行。

粉末状或带有粘合溶剂的粉末状的负载催化剂体系可以再悬浮，并且以在惰性悬浮介质中的悬浮液的形式计量加入聚合体系。

本发明的催化剂体系可以用于进行预聚合，预聚合优选采用聚合所用的烯烃（或烯烃之一）。

为了制备具有宽分子量分布的烯烃聚合物，优选催化剂体系含有两种或几种不同的过渡金属化合物，例如茂金属。

为了除去存在于烯烃中的催化剂中毒物，最好用烷基铝化合物，例如，三甲基铝、三乙基铝或三异丁基铝，进行纯化。纯化既可以在聚合体系本身中进行，也可以在烯烃引入聚合体系之前使其与 Al 化合物接触，然后再使烯烃分离。

如果需要，可以加入氢作为分子量调节剂和/或增加活性。聚合体系的总压力为 0.5-2500 巴，优选为 2-1500 巴。本文中本发明化合物的使用浓度，基于过渡金属，每 dm^3 溶剂或每 dm^3 反应器容积优选为 $10^{-3}-10^{-8}$ mol，更优选为 $10^{-4}-10^{-7}$ mol，的过渡金属。

用于制备本发明的负载化合物和本发明的负载催化剂体系两者的适合溶剂是脂族或芳族溶剂，如，例如，己烷或甲苯，醚类溶剂，如，例如，四氢呋喃或乙醚，或卤代烃，如，例如，二氯甲烷，或卤代芳烃，如，例如，邻二氯苯。

在加入含有至少一种本发明的负载化合物和至少一种过渡金属化合物（如茂金属）的催化剂体系之前，还可以将另一类烷基铝化合物，如，例如，三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝或异戊二烯基铝，引入反应器，以便使聚合体系惰性化（例如除去存在于烯烃中的中毒物）。加入聚合体系的附加化合物的浓度为每 kg 反应器内容物 100-0.01mmolAl。优选三异丁基铝和三乙基铝以每 kg 反应器内容物 10-0.1mmolAl 的浓度加入；这就使得在合成负载催化剂体系时，Al:M 摩尔比保持较低。

下面的实施例是对本发明进行更详细的阐述。

10 一般信息：本发明的化合物是在氩气保护（Schlenk 技术）下隔绝空气和湿气进行制备和处理的。所有需要的溶剂在使用前通过在适合的干燥剂上煮沸数小时随后在氩气下蒸馏的方法赋予绝对无水。

15 双（五氟苯基）硼酸（R. D. Chambers et al., J. Chem. Soc., 1965, 3933）和双（苯基）硼酸（G. E. Coates, J. G. Livingstone, J. Chem. Soc. 1961, 4909）按文献所述方法制备。

实施例 1：二[双（五氟苯基硼氧基）]甲基铝烷的合成

20 将 5 ml 三甲基铝（2M 甲苯溶液，10 mmol）加入 45 ml 甲苯中。在-40℃下和 15 分钟内将 6.92 g (20 mmol) 的双（五氟苯基）硼酸在 50 ml 甲苯的溶液滴加到该溶液中。混合物在-40℃搅拌 1 小时，然后在室温下再搅拌 1 小时。将略浑浊的浅黄色溶液通过 G4 玻璃漏斗过滤，得到双（五氟苯基硼氧基）甲基铝烷在甲苯中的透明的浅黄色溶液（0.1M, 基于 Al）。

实施例 2：二[双（五氟苯基硼氧基）]甲基铝烷的合成

25 将 5 ml 三甲基铝（2M 甲苯溶液，10 mmol）加入 45 ml 甲苯中。在-40℃下和 15 分钟内将 3.32g (20 mmol) 的双（苯基）硼酸在 50 ml 甲苯中的溶液滴加到该溶液中。混合物在-40℃搅拌 1 小时，然后在室温下再搅拌 1 小时。将略浑浊的浅黄色溶液通过 G4 玻璃漏斗过滤，得到双（苯基硼氧基）甲基铝烷在甲苯中的透明的浅黄色溶液（0.1M, 基于 Al）。

30 实施例 3：二[双（五氟苯基硼氧基）]异丙基铝烷的合成

将 10ml 三异丙基铝（1M 甲苯溶液，10 mmol）加入 50 ml 甲苯中。在-40℃下和 15 分钟内将 6.92 g (20 mmol) 的双（五氟苯基）硼酸在 50

ml 甲苯的溶液滴加到该溶液中。混合物在 -40°C 搅拌 1 小时，然后在室温下再搅拌 1 小时。透明的二[双(五氟苯基硼氧基)]三异丙基铝烷溶液(0.1M, 基于 A1)可以直接用于聚合。

实施例 4: 二[双(五氟苯基硼氧基)]异丙基铝烷的合成

- 5 将 10ml 三异丙基铝(1M 甲苯溶液, 10 mmol)加入 50 ml 甲苯中。在 -40°C 下和 15 分钟内将 3.32g(20 mmol)的双(五氟苯基)硼酸在 50 ml 甲苯的溶液滴加到该溶液中。混合物在 -40°C 搅拌 1 小时，然后在室温下再搅拌 1 小时。透明的双(苯基硼氧基)三异丙基铝烷溶液(0.1M, 基于 A1)可以直接用于聚合。

10 实施例 5: 催化剂体系的制备

将 9 ml 实施例 1 制备的助催化剂储备溶液加到 53 mg(90 μmol)的二甲基·二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)锆在 10.75 ml 甲苯溶液中。然后注入 0.25 ml 的三甲基铝(2M 甲苯溶液)，混合物在室温下再搅拌 1 小时。用 0.5 ml 制备的储备溶液引入聚合体系。

15 实施例 6: 聚合反应

- 在氩气氛下，将 150 ml 庚烷加入一个 300 ml 的聚合釜(Parr 4560)中。然后计量加入 1.1 ml TIBA(20%)，混合物在 20°C 搅拌 20 分钟。反应器然后加热到 50°C 并且注入实施例 5 制备的 0.5 ml 催化剂溶液。然后引入乙烯至压力 10 巴，在恒定的乙烯压力下进行聚合 1 小时，得到 10.6g 聚乙烯粉末。催化剂活性为 8.08kg PE/g 茂金属 \times h。

20 实施例 7: 催化剂体系的制备

- 将 10g SiO_2 (MS3030, PQ 公司, 在 600°C 的氩气流中干燥过)逐份加到 100mg(0.229 mmol)二甲基·二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)锆在 25 ml 甲苯和 22.9 ml 实施例 1 制备的助催化剂储备溶液的溶液中。混合物在室温下搅拌 1 小时，然后用真空油泵除去溶剂至恒重。将 1g 负载的催化剂在 30 ml Exxol 中再悬浮，以便引入聚合体系。

25 实施例 8: 聚合反应

- 平行地，一个干燥的 16 dm^3 反应器首先用氩气和然后用丙烯吹扫，并加入 10 dm^3 的液体丙烯。然后将 0.5 cm^3 20% 的用 30 cm^3 Exxol 稀释的三异丁基铝的 Varsol 溶液引入反应器，该批混合物在 30°C 下搅拌 15 分钟。然后将催化剂悬浮液引入反应器。反应混合物加热到聚合温度 60°C ($4^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$)并且通过冷却使聚合体系在 60°C 下保持 1 小时。通过

排出剩余的丙烯终止反应。聚合物在真空干燥室中干燥，得到 1.7 kg 聚丙烯粉末。反应器的器壁或搅拌器上无沉积物。催化剂活性为 174 kg PP/g 茂金属 × h。