

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F 4/602

C08F 10/00

C07F 17/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94120029.9

[45]授权公告日 2000年3月8日

[11]授权公告号 CN 1050135C

[22]申请日 1994.12.27 [24]颁证日 2000.1.22

[21]申请号 94120029.9

[30]优先权

[32]1993.12.27 [33]JP [31]333623/1993

[32]1993.12.27 [33]JP [31]333624/1993

[73]专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 向山光昭 三谷诚 大内邦裕

[56]参考文献

EP423872 1991. 4.24 CO7F17/00

EP528041 1993. 2.24 CO7F17/00

US5162466 1992. 11.10 CO8F4/44

审查员 曹宪鹏

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 3 页 说明书 58 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 烯烃聚合催化剂和烯烃聚合方法

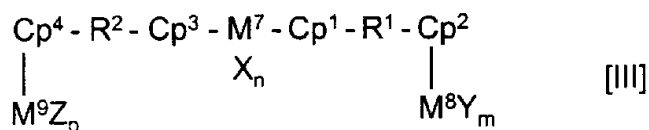
[57]摘要

本发明公布了一种烯烃聚合催化剂,它包括一种至少含有二个过渡金属原子的过渡金属化合物,以及有机铝氧基化合物或有机硼化合物;在过渡金属化合物中上述金属原子中至少有一个与含环戊二烯基骨架的配体结合;上述金属中至少一个是选自 Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和镧系金属,其他金属中至少一个选自上列过渡金属。这种催化剂能产生分子量分布宽的聚合物或产生高分子量的聚合物,且在低聚合温度下具有很好的聚合活性。

ISSN 1000-8-4274

权利要求书

1. 一种烯烃聚合催化剂, 其特征在于它包括(A-3)过渡金属化合物和(B)有机铝氧基化合物或有机硼化合物, 所述的过渡金属化合物用下列通式〔III〕表示:



其中 M^7 是选自 Ti、Zr 和 Hf 的一种金属, M^8 是 Fe, M^9 是一种过渡金属, 且 M^7 和 M^9 、 M^8 和 M^9 可以相同或不同;

Cp^1 、 Cp^2 、 Cp^3 和 Cp^4 分别是含有可带一个取代基的环戊二烯基骨架的基团, 这些含环戊二烯基骨架的基团可以相同或不同;

R^1 和 R^2 分别是选自亚烷基、取代亚烷基、亚甲硅烷基、取代亚甲硅烷基、二价含锡基团、二价含锗基团的连接基团, 或是单键;

X、Y 和 Z 分别是选自烃基、含氮基、含氧基、含硅基、含磷基和含硫基的基团, 或是选自卤原子和氢原子的原子, X、Y 和 Z 表示的基团或原子可以相同或不同, 一组 X 和 Y、Y 和 Z 或 Z 和 X 可以形成选自-O-和-S-的连接基团, 或者形成含有至少一个选自氧、碳、硅、锗、磷和硫的原子的二价连接基团;

n 是 1-5 中一个整数;

m 是 1-5 中一个整数;

p 是 1-5 中一个整数。

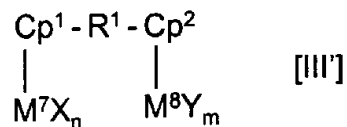
2. 如权利要求 1 所述的烯烃聚合催化剂, 其特征在于其中 M^7 是选自 Zr、Ti、Hf 中的一种金属; M^8 和 M^9 都是 Fe; R^1 和 R^2 分别是选自亚烷基、取代亚烷基、亚甲硅烷基、取代亚甲硅烷基、二价



含锆基团的一个连接基团或是一个单键; Y 表示的基团中至少有一个是含环戊二烯基骨架的基团, Z 表示的基团中至少有一个是含环戊二烯基骨架的基团。

3. 如权利要求 1 所述的烯烃聚合催化剂, 其特征在于, 其中 M^7 是选自 Zr、Ti 和 Hf 中的一种金属, M^8 和 M^9 都是 Fe; R^1 和 R^2 都是选自亚烷基、取代亚烷基、亚甲硅烷基和取代亚甲硅烷基的一个连接基团或是一个单键; X 表示的基团为卤原子, Y 表示的基团中至少有一个是含环戊二烯基骨架的基团, 而其余为卤原子; Z 表示的基团中至少有一个是含环戊二烯基的基团, 而其余为卤原子。

4. 一种烯烃聚合催化剂, 其特征在于它包括(A-3)过渡金属化合物和(B)有机铝氧基化合物或有机硼化合物, 所述的过渡金属化合物用下式〔III'〕表示:



其中 M^7 是选自 Ti、Zr 和 Hf 的一种过渡金属, M^8 和 M^9 是 Fe;

Cp^1 和 Cp^2 分别是含有此环戊二烯基骨架的基团, 这二个含环戊二烯基骨架的基团可以相同或不同;

R^1 是一个含有碳、硅、锡、锆、磷或硫原子的二价键或是一个单键;

X 和 Y 分别是选自烃基、含氮基、含氧基、含硅基、含磷基和含硫基的基团, 或是选自卤原子和氢原子的原子, X 和 Y 表示的基团或原子可以相同或不同, 一组 X 和 Y 可以形成一个选自-O-或-S-的连接基团, 或形成含有至少一个选自氧、碳、硅、锆、磷和硫的原子的二价连接基团;



n 是 1-5 中的一个整数;

m 是 1-5 中的一个整数.

5. 如权利要求 4 所述的烯烃聚合催化剂, 其特征在于其中 M^7 是选自 Zr、Ti 和 Hf 中的一种金属, M^8 是 Fe;

R^1 是选自亚烷基、取代亚烷基、亚甲硅烷基、取代亚甲硅烷基和含诸二价基的一个连接基团或是单键;

X 表示的基团中至少有一个是含有环戊二烯基骨架的基团;

Y 表示的基团中至少有一个是含有环戊二烯基骨架的基团.

6. 如权利要求 4 所述的烯烃聚合催化剂, 其特征在于其中 M^7 是选自 Zr、Ti 和 Hf 中的一种金属, M^8 是铁; R^1 是选自亚烷基、取代亚烷基、亚甲硅烷基、取代亚甲硅烷基和含诸二价基的一个连接基团或单键, X 表示的基团中至少有一个是含有环戊二烯基骨架的基团, 而其他为卤原子; Y 表示的基团中至少有一个是含环戊二烯骨架的基团, 而其他为卤原子.

其

7. 一种烯烃聚合的方法, 其特征在于在如权利要求 1-6 中任一项所述的烯烃聚合催化剂存在下聚合烯烃.

说明书

烯烃聚合催化剂和烯烃聚合方法

本发明涉及烯烃聚合催化剂和烯烃聚合方法，特别是涉及含有特定过渡金属化合物，以及烷基铝氧化合物组分和有机硼化合物组分二者之一的烯烃聚合催化剂以及使用上述催化剂进行烯烃聚的方法。

近年来有人把含有锆化合物和铝氧烷(Alaminoxane)的催化剂用作烯烃聚合催化剂。在日本专利公报 19309/1983、35006/1985、35007/1985、35008/1985、130314/1986 和 41303/1990 中公开了这样一种催化剂，其中带有戊二烯基(如环戊二烯基)、烷基和/或卤原子配体的金属茂化合物与铝氧烷结合使用。同时也公开了这种催化体系对聚合 α -烯烃具有高活性。

除了如上所述的这种组合使用金属茂化合物和铝氧烷的催化体系外，已知组合使用金属茂化合物和有机硼化合物的催化体系也具有聚合 α 烯烃的活性("Macromolecules" 1993, 26, 3239; "J. Am. Chem. Soc." 1991, 113, 3623)。

但是如果使用上述催化体系(使用一种过渡金属化合物的催化体系)聚合烯烃，产生的是分子量分布很窄(M_w/M_n 大约为 2)的聚烯烃。因此在这类聚烯烃中遇到如下问题：有些应用中其模压性能不足，模压产品的表面外观很差。

为解决这些问题，例如在日本专利 35006/1985、35008/1985、501369/1988、283206/1992 和 230135/1993 中提出和公开了使用含有多种过渡金属化合物和助催化组份的催化体系来制备分子量分布宽的聚合物的方法。

在这些方法中每一种过渡金属化合物催化剂组份产生不同性质的聚合物。因此反应过程是复杂的。不是总能容易控制所得聚合物的分子量分布。因此为了得以所需分子量分布的聚合物,需要进行复杂的操作。

因此,很需要有这样一种烯烃聚合催化剂,当使用这种催化剂,尽管催化体系只用一种过渡金属化合物也能得到分子量分布宽的聚合物并以高聚合活性聚合 α -烯烃。也需要有一种使用上述烯烃聚合催化剂的烯烃聚合方法。

另外一般已知组合物使用金属茂化合物以及铝氧烷或有机硼化合物的催化体系在聚合温度为60—80℃时具有最高的聚合活性。但在这种温度下产生的聚合物分子量对于模塑许多产品来说仍是不够的。这种温度下产生的聚合物分子量对于模塑许多产品来说仍是不够的。这种情况下,当在一个比通常聚合温度低的温度下进行聚合可以提高所得聚合物的分子量,但也不能获得足够的聚合活性。因此,急切需要开发一种在低聚合温度时具有高活性和产生高分子量的聚合物的烯烃聚合催化剂以及使用上述烯烃聚合催化剂的聚合烯烃方法。

本发明人为解决上述现有技术中的问题进行了广泛而深入的研究。结果意外地发现这些问题可用如下烯烃聚合催化剂加以解决,其中存在一种含有至少二个过渡金属原子的过渡金属化合物,在该化合物中至少有一个过渡金属原子与有环戊二烷基骨架的配体结合,而至少有一个过渡金属是选自Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W和钷系金属,另一个是选自上述金属中的相同或不同的过渡金属。

本发明是考虑上述现有技术后而作出的。本发明的目的在于提供一种烯烃聚合催化剂,当使用它后,尽管催化体系中只用一种过渡金属化合物和铝氧烷或有机硼化合物也能得到分子量分布宽的聚烯

烃,且这种催化体系显示了高聚合活性。

本发明的另一个目的在于提供使用这种烯烃聚合催化剂进行烯烃聚合的方法。

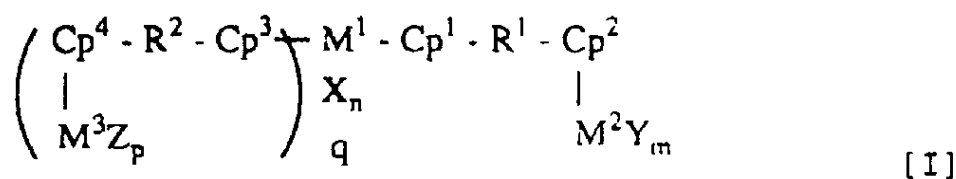
本发明的还有一个目的在于提供一种能产生高分子量聚合物且在低温时具有很高聚合活性的烯烃聚合催化剂,以及使用上述烯烃聚合催化剂进行烯烃聚合的方法。

本发明第一种烯烃聚合催化剂包括:

(A—1)含有至少二个过渡金属原子的过渡金属化合物,其中至少一个过渡金属与至少一个含有环戊二烯基骨架的配体结合,上述至少二个金属原子是相同的金属,且选自 Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和镧系金属;

(B)有机铝氧基化合物(organoaluminium—oxy—compound)或有机硼化合物。

在本发明中,(A—1)过渡金属化合物包括了下列通式(I)表示的过渡金属化合物:



其中 M^1 、 M^2 和 M^3 是相同的且选自 Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和镧系金属;

Cp^1 、 Cp^2 、 Cp^3 和 Cp^4 分别是含有可带一个取代基的环戊二烯基骨架的基团,这些带环戊二烯基骨架的基团可以相同或不同;

R^1 和 R^2 分别是选自亚烷基、取代亚烷基、亚甲硅烷基、取代亚甲硅烷基、二价含锡基团、二价含锗基团的连接基团或是单键,这两个基团可以相同或不同;

X、Y 和 Z 分别是选自烃基、含氮基、含氧基、含硅基、含磷基和含硫基的基团、或是选自卤原子和氢原子的原子。X 和 Y 表示的基团或原子可以相同或不同，一组 X 和 Y、Y 和 Z 或 Z 和 X 可以形成选自—O—和—S—的连接基团、或可以形成含有至少一个选自氧、氮、碳、硅、锗、磷和硫的原子的二价连接基团；

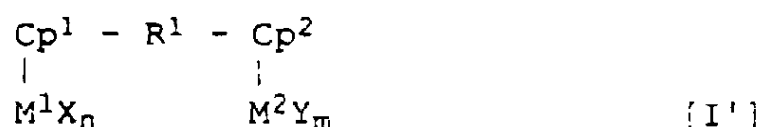
n 是 1—5 中一个整数；

m 是 1—5 中一个整数；

p 是 1—5 中一个整数；

q 是 0 或 1。

通过(I)表示的过渡金属化合物较好是下列通式[I']表示的过渡化合物：



其中 M¹ 和 M² 是相同的金属且选自 Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和镧系金属；

Cp¹ 和 Cp² 分别是含有环戊二烯基(可以有一个取代基)骨架的基团,这些基团可以相同或不同；

R¹ 是一个选自亚烷基,取代亚烷基、亚甲硅烷基、取代亚甲硅烷基、二价含锡基团和二价含锗基团的连接基团或单键；

X 和 Y 分别是选自烃基、含氮基、含氧基、含硅基、含磷基和含硫基的基团,或是选自卤原子和氢原子的原子,X 和 Y 表示的基团或原子可以相同或不同。一组 X 和 Y、可以形成一个选自—O—和—S—的连接基团,或形成含有至少一个选自氧、碳、硅、锗、磷和硫的原子的二价连接基团；

n 是 1—5 中的一个整数；

m 是 1—5 中的一个整数。

在本发明过渡金属化合物的通式 [I']， M^1 和 M^2 较好是选自 Zr、Ti、Hf、V、Nb 和 Ta 中的一个金属且它们是相同的。

在上述说明过渡金属化合物的通式 [I'] 中，优选的是：

M^1 和 M^2 分别是 Zr、Ti 或 Hf；

R^1 是选自亚烷基、取代亚烷基、亚甲硅烷基、取代亚甲硅烷基和含锗二价基，或是单键；

至少一个 X 表示的基团是含有环戊二烯基骨架（可取带有取代基）的基团；

至少一个 Y 表示的基团是含有环戊二烯基骨架（可能带有取代基）的基团。

在上述说明过渡金属化合物的通式 [I'] 中最好是：

M^1 和 M^2 分别是 Zr 或 Ti；

R 是一个选自亚烷基、取代亚烷基、亚甲硅烷基、取代亚甲硅烷基和含锗二价基团的二价连接基团或单键；

X 表示的基团中至少有一个是含有环戊二烯基骨架（可能有取代基）的基团；而其他是卤原子；

Y 表示的基团中至少有一个是含有环戊二烯基骨架（可能有取代基）的基团，而其他是卤原子。

本发明第一种烯烃聚合方法包括在上述烯烃聚合催化剂存在下聚合烯烃。

在第一种烯烃聚合催化剂和烯烃聚合方法中，如上所述的过渡金属化合物 (A-1) 用作过渡金属化合物组份，因此可以得到分子量分布宽的聚烯烃。另外这种催化剂和方法具有很好的聚合活性。

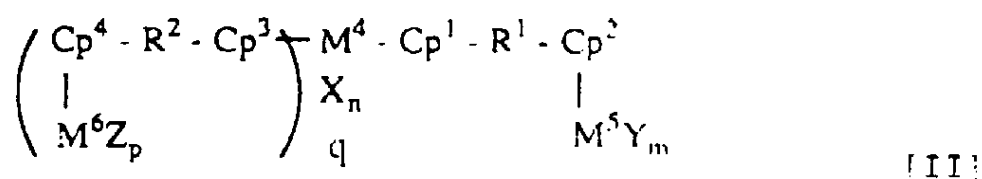
本发明第二种烯烃聚合剂包括：

(A-2) 含有至少二个过渡金属原子的过渡金属化合物，其中

至少一个金属与含有环戊二烯骨架的配体结合，上述至少二个金属相互不同且选自 Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和 镧系金属。

(B) 有机铝氧基化合物或有机硼化合物。

在本发明中过渡金属化合物(A-2)包括下列通式〔II〕表示的过渡金属化合物：



其中，M⁴、M⁵、和 M⁶ 分别是一个选自 Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和 镧系金属，M⁴、M⁵ 和 M⁶ 中至少有二个相互不同，R₁ 和 R₂ 分别是带有碳原子、硅原子、锡原子、锆原子、磷原子或硫原子的二价基团或单键，Cp¹、Cp²、Cp³ 和 Cp⁴、X、Y 和 Z、n、m、p 和 q 与通式〔I〕中定义相同。

过渡金属化合物(A-2)较好是由下列通式〔II'〕表示的过渡金属化合物：



其中 M⁴ 和 M⁵ 分别是一种选自 Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和 镧系金属的金属，M⁴ 和 M⁵ 相互不同。R₁ 和 R₂ 分别是含有碳原子、硅原子、锡原子、锆原子、磷原子或硫原子的二价基团或单键。

Cp¹和 Cp²、X、Y 和 Z、n 和 m 与通式〔I'〕中定义相同。

在上述表示过渡金属化合物(A-2)的通式〔I'〕中， M^4 和 M^5 较好分别是一个选自 Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和 镧系金属，且相互不同。

在上述表示过渡金属化合物的通式〔I'〕中最好是： M^4 和 M^5 分别是一种选自 Zr、Ti 和 Hf 中的金属且相互不同。基和含锗二价基的基团或单键。

至少一个 X 表示的基团是含有环戊二烯基骨架(可能带有取代基)的基团。

至少一个 Y 表示的基团是含有环戊二烯基骨架(可能带有取代基)的基团。

在上述说明过渡金属化合物的通式〔II'〕中最好是：

M^4 是 Zr, M^5 是 Ti:

R^1 是选自亚烷基、取代亚烷基、亚甲硅烷基、取代亚甲硅烷基和含锗二价基团的二价连接基团或单键。

X 表示的基团中至少有一个是含有环戊二烯基骨架(可能有取代基)的基团；而其他是卤原子。

Y 表示的基团中至少有一个是含有环戊二烯基骨架(可能有取代基)的基团，而其他是卤原子。

本发明第二种烯烃聚合方法包括在上述烯烃聚合催化剂存在下聚合烯烃。

在第二种烯烃聚合催化剂和烯烃聚合方法中，如上所述的以通式〔II〕表示的过渡金属化合物(A-2)用作过渡金属化合物组份，因此可以得到分子量分布分布宽的聚烯烃。另外这种催化剂和方法具有存高聚合活性。

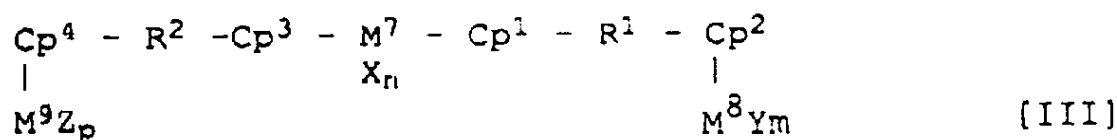
本发明的第三种烯烃聚合催化剂包括：

(A-3)含有至少二个过渡金属原子的过渡金属化合物，其中至少一个上述的过渡金属结合到至少一个含有环戊二烯基骨架的配

体上，上述至少二个金属包括选自 Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和 钷系金属的一种金属，M⁸ 是选自 Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd 和 Hg 的一种金属；

(B) 有机铝氧基化合物或有机硼化合物。

在本发明中，过渡金属化合物(A-3)包括下列通式(III)表示的过渡金属化合物：



其中 M⁷ 是选自 Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和 钷系金属的一种金属，M⁸ 是选自 Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd 和 Hg 的一种金属；

M⁹ 是一种过渡金属；R¹ 和 R² 分别是含有碳、硅、锡、锆、磷、或硫原子的二价基团或单键；

Cp¹、Cp²、Cp³、Cp⁴、X、Y 和 Z，m 和 p 具有通式[I]中相同的定义，n 是 1-4 中一个整数。

在上述表示过渡金属化合物的通式[III]中，M⁷ 较好是选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb 和 Ta 中的一种金属，M⁸ 和 M⁹ 可以相同或不同且选自 Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、IrNi 和 Pd。

在上述通式[III]中较好是：

M⁷ 是选自 Zr、Ti 和 Hf 的一种金属，M⁸ 和 M⁹ 可以相同或不同，且选自 Mn、Fe、Rn 和 Rh；

R¹ 和 R² 分别是选自亚烷基、取代亚烷基、亚甲硅烷基、取代亚甲硅烷基和含锆二价基中的一个连接基团或一个单键。上述基团可以相同或不同；

至少一个 Y 表示的基团是含有环戊二烯基骨架(其可以有取代基)的基团。

至少一个 Z 表示的基团是含有环戊二烯基骨架(可以有取代基)的基团。

在上述通式〔Ⅲ〕中最好是：

M⁷ 是选自 Zr、Ti 和 Hf 的一种金属，M⁸ 和 M⁹ 是 Fe；

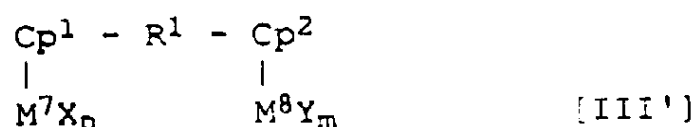
R¹ 和 R² 分别是选自亚烷基、取代亚烷基、亚甲硅烷基、取代亚甲硅烷基的一个连接基团或一个单键。上述基团可以相同或不同；

X 表示的基团是卤素；

Y 表示的基团中至少有一个是含有环戊二烯基骨架(可以有取代基)的基团，而其他基团为卤原子；

Z 表示的基团中至少有一个是含有环戊二烯基骨架(可以有取代基)的基团，而其他为卤原子。

在本发明中，过渡金属化合物(A-3)也包括用下式〔Ⅲ'〕表示的过渡金属化合物：



其中 M⁷ 是选自 Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和镧系金属的一种金属。M⁸ 是选自 Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd 和汞的一种金属；

Cp¹和 Cp²，R¹，X 和 Y，n 和 m 与通式〔I'〕中定义相同。

在上述通式〔Ⅲ'〕中，M⁷较好是选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb 和 Ta 的一种金属，M⁸较好是选自 Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni 和 Pd 的一种金属。

在上述通式〔Ⅲ'〕中更好是：

M^7 是选自 Zr、Ti 和 Hf 的一种金属， M^8 是一种选自 Mn、Fe、Rn 和 Rh 的金属；

R^1 是选自亚烷基、取代亚烷基、亚甲硅烷基、取代亚甲硅烷基和含锗二价基的一个连接基团或单键；

至少一个 X 表示的基团是含有环戊二烯基骨架(可能带有取代基)的基团；

至少一个 Y 表示的基团是含有环戊二烯基骨架(可能带有取代基)的基团。

在上述通式〔Ⅲ'〕中，最好是：

M^7 选自 Zr、Ti 和 Hf， M^8 是 Fe；

R^1 是一个选自亚烷基、取代亚烷基、亚甲硅烷基、取代亚甲硅烷基的连接基团或单键；

X 表示的基团中至少有一个是含有环戊二烯基骨架(可能有取代基)；而其他是卤原子。

Y 表示的基团中至少有一个是含有环戊二烯基骨架(可能有取代基)的基团，而其他是卤原子。

本发明第三种烯烃聚合方法包括在上述烯烃聚合催化剂存在下聚合烯烃。

在第三种烯烃聚合催化剂和烯烃聚合方法中使用了通式〔Ⅲ〕表示的过渡金属化合物，该催化剂和方法在低温具有很好的聚合活性，因此可以得到高分子量的聚烯烃。

图 1 是制备本发明第一种烯烃聚合催化剂的方法步骤的说明图。

图 2 是制备本发明第二种烯烃聚合催化剂的方法步骤的说明图。

图 3 是制备本发明第三种烯烃聚合催化剂的方法步骤的说明

图。

下面将详细描述本发明烯烃聚合催化剂和烯烃聚合方法。

这里所用的术语“聚合”的意义并不局限于“均聚”，也可理解成“共聚”。同样，这里所用的术语“聚合物”并不局限于“均聚物”，也可理解为“共聚物”。

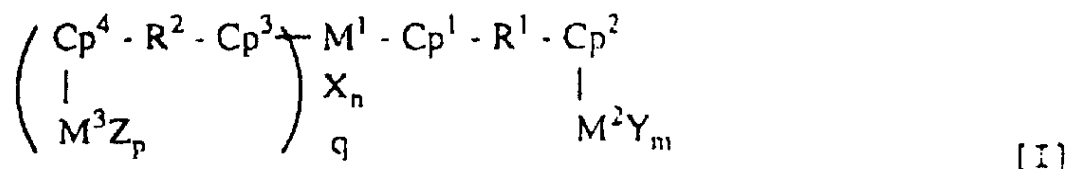
本发明的烯烃聚合催化剂可由含有至少二个过渡金属原子的过渡金属化合物(A-1)、(A-2)或(A-3)和(B)有机铝氧化物或有机硼化合物制备，在过渡金属化合物(A-1)、(A-2)和(A-3)中二个金属原子之一与一个或多个含有环戊二烯基骨架的配体结合，至少一种金属是选自 Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和 钪系金属中的金属，另一种金属是与上列金属相同或不同的金属。

下面描述制备本发明烯烃聚合催化剂的每一种组份。

首先解释用于本发明中的过渡金属化合物(A-1)。

过渡金属化合物(A-1)至少含有二个过渡金属原子，其中至少一个过渡金属与至少一个含有环戊二烯基骨架的配体结合，上述至少二种金属是选自 Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和 钪系金属中的相同金属。

(A-1)过渡金属化合物包括下列通式(I)表示的过渡金属化合物。



其中 M¹、M² 和 M³ 是相同的金属的金属且选自 Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和 钪系金属；

Cp¹、Cp² Cp³和 Cp⁴分别是含有可带一个取代基的环戊二烯基骨

架的基团，这些带环戊二烯基骨架的基团可以相同或不同。

R^1 和 R^2 分别是选自亚烷基、取代亚烷基、亚甲硅烷基、取代亚甲硅烷基、二价含锡基团、二价含锆基团的连接基团，或是单键，这两个基团可以相同或不同；

X 、 Y 和 Z 分别是选自烃基、含氮基、含氧基、含硅基、含磷基和含硫基的基团，或是选自卤原子和氢原子的原子。 X 和 Y 表示的基团或原子可以相同或不同，一组 X 和 Y 、 Y 和 Z 或 Z 和 X 可以形成选自 $-O-$ 和 $-S-$ 的连接基团，或可以形成含有至少一个选自氧、氮、碳、硅、锆、磷和硫的原子的二价连接基团。

n 是 1—5 个一个整数；

m 是 1—5 个一个整数；

p 是 1—5 中一个整数；

q 是 0 或 1。

通式 [I] 表示的过渡金属化合物较好是下列通式 [I'] 表示的过渡金属化合物。



其中 M^1 和 M^2 是相同的金属且选自 Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和镧系金属。

Cp^1 和 Cp^2 分别是含有环戊二烯基(可以有一个取代基)骨架的基团。这些基团可以相同或不同。

含环戊二烯基骨架的基团包括环戊二烯基、茛基、四氢茛基和茛基。

在含环戊二烯基骨架的基团中的取代基包括含 1—20 个碳原子

的烃基、全氟烷基、烷氧基和卤原子。

含 1—20 个碳原子的烃基包括烷基(如甲基、乙基、丙基、丁基、己基、环己基、辛基、壬基、十二烷基、二十烷基、降冰片烷基、金刚烷基),链烯基(如乙烯基、丙烯基和环己烯基),芳烷基(如苄基、苯乙基和苯丙基),芳基(如苯基、甲苯基、二甲苯基、三甲苯基、乙苯基、丙苯基、联苯基、萘基、甲基萘基、蒽基和菲基)。

全氟烷基包括三氟甲基和九氟丁基。

烷氧基包括甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基。

卤原子包括氟、氯、溴和碘。

烃基可以相互连成环,这种环可有双键。

含环戊二烯基骨架的基团包括环戊二烯基,烷基取代的环戊二烯基(如甲基环戊二烯基、乙基环戊二烯基、正丁基环戊二烯基、二甲基环戊二烯基、三甲基环戊二烯基和五甲基环戊二烯基),茛基,苄基,烷基取代的茛基和烷基取代的苄基。

其中 Cp^1 和 Cp^2 较好是环戊二烯基。

R^1 是一个选自亚烷基、取代亚烷基、亚甲硅烷基、取代亚甲硅烷基、二价含锡基团和二价含锆基团的连接基团或单键。这些连接基团可能含有杂原子,如氧、氮、硫和磷原子。

更具体地,连接基团包括:

亚烷基,如亚乙基和亚丙基;

取代亚烷基,如异亚丙基和二苯基亚甲基;

取代亚甲硅烷基,如二甲基亚甲硅烷基、二乙基亚甲硅烷基和甲基苯基亚甲硅烷基;

在上述取代亚甲硅烷基中用锡取代硅得到的二价含锡基;

在上述取代亚甲硅烷基中用锆取代硅得到的二价含锆基;

其中较好是选自亚烷基、取代亚烷基、亚甲硅烷基,取代亚甲硅烷基和二价含锆基团中的一个连接基团,或单键。

X 和 Y 都是选自烃基、含氮基、含氧基、含硅基、含磷基和含硫基中的一个基团，或是选自卤原子和氢原子的一个原子；

更具体地，可以提到的是说明 Cp^1 和 Cp^2 时上文说明过的含 1—20 个碳原子的烃基和所述的含环戊二烯基骨架的基团，乙烯、乙炔、丁二烯、烯丙基、环辛二烯基(COD)、降冰片二烯基、环辛四烯基和戊二烯基。

含氮基、含氧基、含硅基、含磷基和含硫基包括下列基团： $-NR_3^+$ 、 $-NR_2^+$ 、 $-NO$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-SCN$ 、 $-OR^+$ 、 $OCOR^+$ 、 CO 、 $-C(O)R^+$ 、 $-OSiR_3^+$ 、 $-CH_2SiR_3^+$ 、 $-PR_3^+$ 、 $-P(OR^+)_3$ 、 $-SR^+$ 、 $-SOR^+$ 、 $-SO_2R^+$ 和 OSO_2R^+ (R^+ 是氢、含 1—20 个碳原子的烃基或烃基中用杂原子取代一些氢原子产生的基团)。

更确切地可以提到 $-N(C_2H_5)_3$ 、 $-N(C_2H_5)_2$ 、吡咯基、吡啶基、 $-OCH_3$ 、叔丁氧基、 $-OPh$ 、 $-OCOPh$ 、 $-C(O)CH_3$ 、 $-OSi(CH_3)_2$ 、 $-CH_2Si(CH_3)_3$ 、 $-P(CH_3)_3$ 、 $-P(C_3H_9)_3$ 、 $-PPh_3$ 、 $-P(CH_3)_2Ph$ 、 $-P(CH_3)Ph_2$ 、 $-P(O-C_2H_5)_3$ 、 $-P(O-isO-C_3H_7)_3$ 、 $-OSO_2PhCH_3$ 和 $-OSO_2CF_3$ (Ph 是苯基)。

卤原子等同于上述提到的那些。

X 表示的基团和 Y 表示的基团可以通过说明 R^1 时提到的相同基团连接，或直接连接。

如果有多个 X 表示的基团存在，它们可以相同或不同，当有多个 Y 表示的基团时，它们可以相同或不或同。另外 X 表示的基团和 Y 表示的基团可以相同或不同。

当有多个 X 表示的基团时，较好是其中至少一个基团是含有环戊二烯基骨架(可能有取代基)的基团，更好是其中一个 X 表示的基团带有环戊二烯基骨架(可以带取代基)，而其他为卤原子。

当有多个 Y 表示的基团时，较好是其中至少一个基团是含环戊二烯骨架(可以带取代基)的基团，更好是，其中至少一个 Y 表示的

基团是带环戊二烯基骨架(可以有取代基)的基团,而其他则为卤原子。

一组 X 和 Y 可以形成选自—O—和—S—的一个连接基团,或可以形成至少含有一个选自氧、碳、硅、锆、磷和硫原子中的原子的二价连接基团。

至少含有一个选自氧、碳、硅、锆、磷、和硫原子中的原子的二价连接基团包括:

连接基团,如—CO—、—SO—、—SO₂—和—(Rⁿ)—O—(Rⁿ)—(Rⁿ与上述意义相同);

含硅原子二价连接基团,如上述的相同的亚甲硅烷基和取代亚甲硅烷基,

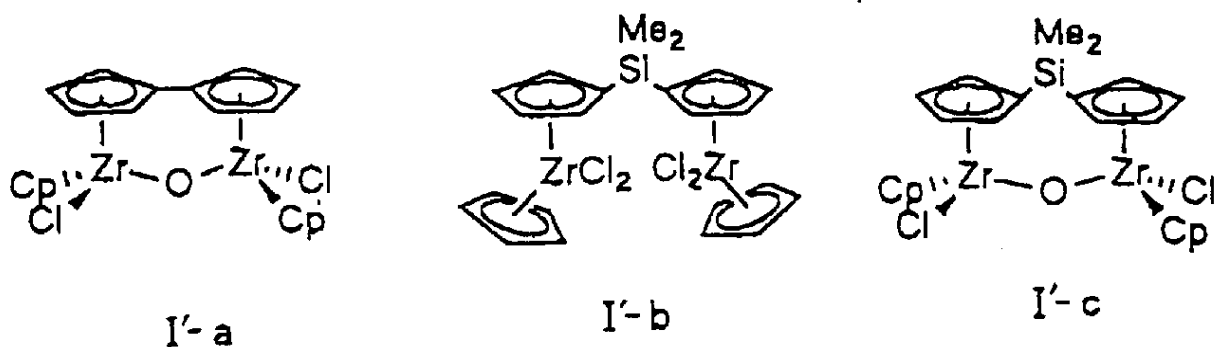
含锆原子二价连接基团,如上述的取代亚甲硅烷基团中用锆取代硅得到的基团。

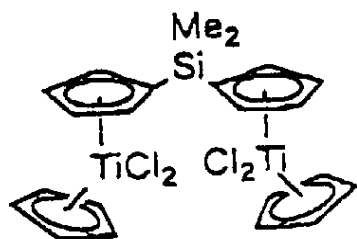
n 是 1—5 中,较好是 1—3 个的一个整数。

m 是 1—5 中,较好是 1—3 中的一个整数。

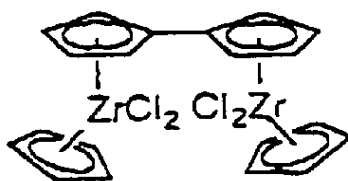
Cp¹和 X,或 Cp²和 Y 之间可以通过说明 R¹ 时提到的相同基团连接,或可以直接连接。Cp¹、Cp²也可以在通过 R¹ 之外,还通过讨论 R¹ 时提到的那些基团连接。但不希望 R¹ 和 X 通过 Cp¹ 以外的基团连接,也不希望 R¹ 和 Y 通过 Cp² 以外的基团连接。

下面列举了通式[I]表示的过渡金属化合物的几个例子。在下列结构中 Cp 是指环戊二烯基。

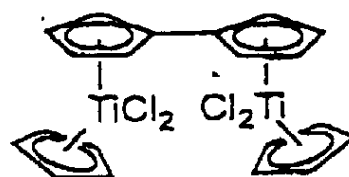




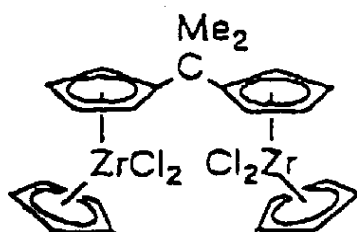
I'-d



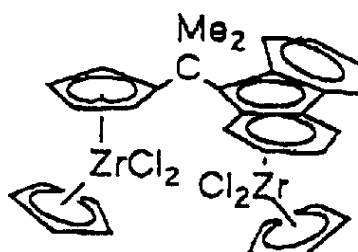
I'-e



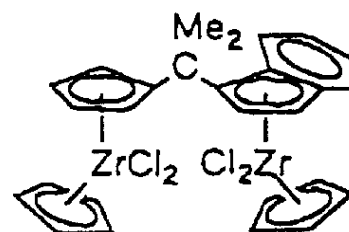
I'-f



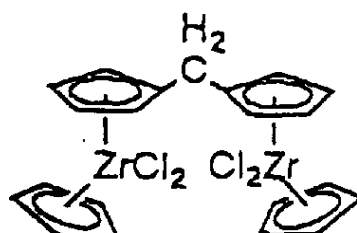
I'-g



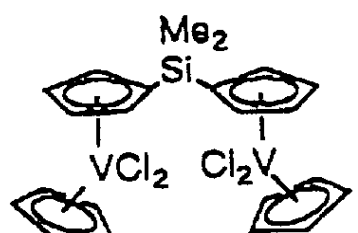
I'-h



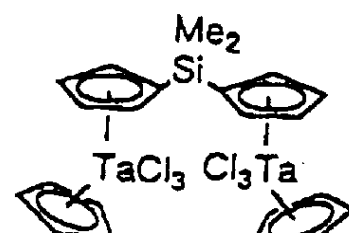
I'-i



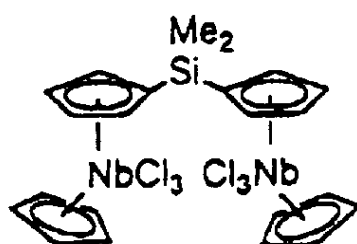
I'-j



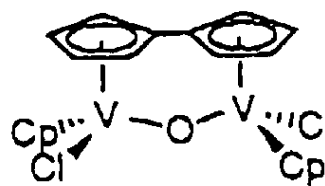
I'-k



I'-l



I'-m



I'-n

通式[I']表示的过渡金属化合物例如可以通过在一种溶剂中混合通式[i]表示的化合物、通式[ii]表示的化合物和通式[iii]表示的化合物而制备。

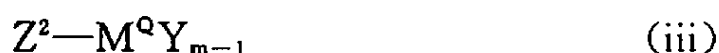
另外，该过渡金属化合物也可通过在通式[i]表示的化合物、通式[ii]表示的化合物和通式[iii]化合物之间分步进行反应而制备，或者通过在一种溶剂中使通式[i]化合物和通式[ii]化合物反应，然后加入通式[iii]化合物而制备。在这种情况下通式[ii]化合物和通式[iii]化合物可能相同。



其中 Cp^1 、 Cp^2 和 R^1 具有与通式[I']中相同的定义；A 是碱金属（如锂、钠、钾）、铯、铝、二甲基亚甲锡基、二甲基亚甲硅基或其类似物；P 等于 1 或 2。



其中 M^p 具有与通式[I']中相同的定义，x 和 n 具有通式[I']中相同的定义， Z^1 是卤原子。



其中 M^q 具有通式[I']中 M^2 相同定义，Y 和 m 具有[I']中相同的定义， Z^2 是卤原子。

如上述得到通式[I']中过渡金属化合物中 X 和 Y 可以经配体置换反应被置换，这是通常已知的。

通式[I']过渡金属化合物也可以通过在溶剂中混合通式(iv)表示的化合物与通式(v)表示的化合物而制备。



在上述通式中， M^P 和 M^Q 分别具有与通式 [I'] 中 M^1 和 M^2 相同的意义， Cp^1 、 Cp^2 、 X 、 Y 、 n 和 m 具有 [I'] 中相同的定义。B 和 C 是能相互反应生成通式 [I'] 中 R^1 的基团。

另外，该过渡金属化合物也可以经通式 (iv) 化合物、下述通式 (vi) 和上述通式 (iii) 之间进行分步反应而制得，或通过使上述通式 (iv) 化合物与下述通式 (vi) 化合物反应制成 $Cp^1-R^1-Cp^2$ 部分，然后与通式 (iii) 化合物混合而制得。



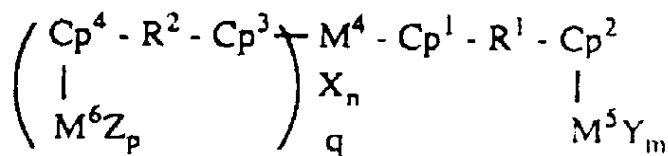
其中 Cp^2 具有通式 [I'] 中相同定义，E 是能与通式 (iii) 中 B 反应生成通式 [I'] 中 R^1 的取代基。

这些反应公布在 "Organometallics" 1987, 6, 897; "Organometallics" 1990, 9, 2142; "Organometallics" 1989, 8, 2107, "Organometallics" 1992, 11, 3942; "J. Organomet. Chem." 1990, 383, 227; "SYNLETT" 1990 493, 等中。

接下来解释本发明中使用的过渡金属化合物 (A-2)。

过渡金属化合物 (A-2) 是含有至少二个过渡金属原子的过渡金属化合物，其中至少一个金属与含有环戊二烯骨架的配体结合，上述至少二个金属相互不同且选自 Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和铜系金属。

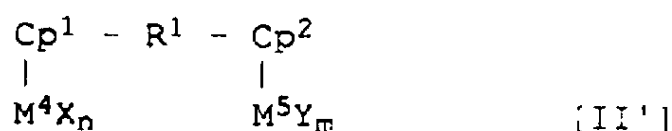
在本发明中过渡金属化合物 (A-2) 包括下列通式 [II] 表示的过渡金属化合物：



[II]

其中 M^4 、 M^5 和 M^6 分别是一种选自 Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和镧系金属中的金属， M^4 、 M^5 和 M^6 中至少二种相互不同， R^1 和 R^2 分别是含有碳、硅、锡、锗、磷或硫的二价基团或单键， Cp^1 、 Cp^2 、 Cp^3 、 Cp^4 、X、Y 和 Z、n、m、p 和 q 与通式 [I] 中定义相同。

过渡金属化合物 (A-2) 较好是由下列通式 [II'] 表示的过渡金属化合物：



其中 M^4 和 M^5 分别是一种选自 Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和镧系金属的金属。

其中， M^4 和 M^5 中任何一个较好是选自 Zr、Ti、Hf、V、Nb 和 Ta，更好是 Zr、Ti 和 Hf 中的一种金属； M^4 最好是 Zr、 M^5 最好是 Ti。

Cp^1 和 Cp^2 各是如通式 [I'] 中所述的 Cp^1 和 Cp^2 相同的含有环戊二烯基骨架的基团， Cp^3 和 Cp^4 可以相同或不同。

在通式 [I'] 中列举过的含有环戊二烯基骨架的基团中，较好是环戊二烯基用作 Cp^3 和 Cp^4 。

通式 [II'] 中的 R^1 是上述的相同连接基团或单键。

在上面列举过的基团和单键中， R^1 较好是是一个选自亚烷基、取代亚烷基、亚甲硅烷基、取代亚甲硅烷基和二价含锗基团中的连接基团，或一个单键。

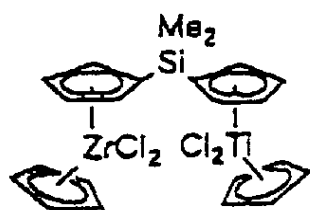
X 和 Y 分别是通式 [I'] 中 X 和 Y 的相同基团或原子。当有多个 X 表示的基团时，较好是其中至少一个基团是含有环戊二烯基骨架（可带有取代基）的基团；而更好是其中至少一个基团是含有环戊二

烯基骨架(也可带有取代基)的基团, 而其他基团是卤原子。

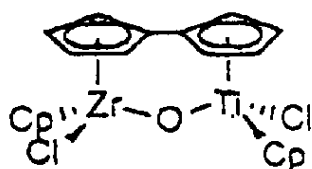
当有多个以 Y 表示的基团时, 较好是其中至少一个基团是含有环戊二烯基骨架(可带有取代基)的基团; 更好是其中至少有一个含有环戊二烯基骨架(可带有取代基)的基团, 而其它是卤原子。

n 和 m 具有通式 [I'] 中相同的定义, 且更好是 1—3 之间的一个整数。

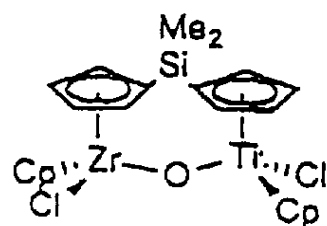
下面列举通式 [II'] 表示的过渡金属化合物的一些例子, 在下列结构式中, Cp 是指环戊二烯基。



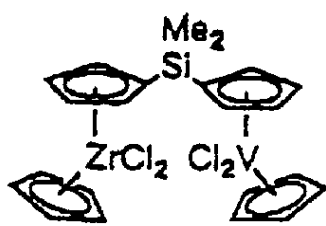
II'-a



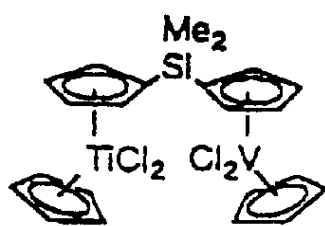
II'-b



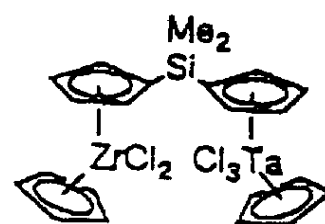
II'-c



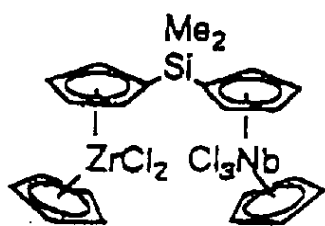
II'-d



II'-e



II'-f



II'-g

通式〔I'〕过渡金属化合物(A-2)可以用制备通式〔I〕过渡金属化合物相同的方法制备,其中使用下列化合物:

通式(i)化合物;

通式(ii)化合物,(假定通式(ii)中的 M^P 和通式〔I'〕中的 M^4 相同);

通式(iii)化合物,(假定通式(iii)中的 M^Q 和通式〔I'〕中的 M^5 相同);

通式(iv)化合物,(假定通式(iv)中的 M^P 和通式〔I'〕中的 M^4 相同);

通式(v)化合物(假定通式(v)中的 M^Q 和通式〔I'〕中的 M^5 相同);

通式(vi)的化合物。

另外,该过渡金属化合物也可以经通式(v)化合物、通式(vi')化合物和通式(ii)化合物之间进行分步反应而制得,或在溶剂中使通式(v)化合物和通式(vi')化合物反应形成 $Cp^3-R^2-Cp^4$ 部分,然后与通式(ii)化合物混合而制备。



其中 Cp^1 具有通式〔I〕中相同定义, F 是一种能与通式(v)中的 C 反应生成通式〔I〕中的 R^2 的取代基。

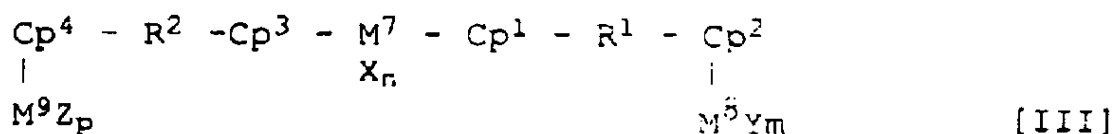
这些反应也是已知的,且公开在上述的制备通式〔I〕的过渡金属化合物方法的文献中。

接着,解释本发明过渡金属化合物(A-3)。

过渡金属化合物(A-3)是含有至少二个过渡金属原子的过渡金属化合物,其中至少一个上述的过渡金属结合到至少一个含有环戊二烯基骨架的配体上,上述至少二个金属原子至少包括一个选自 Zr、Ti、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和钐合金的过渡金属,并至少包

括一个选自 Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd 和 Hg 的过渡金属。

在本发明中，过渡金属化合物(A-3)包括下列通式(III)表示的过渡金属化合物：



其中 M⁷ 是选自 Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和镧系金属的一种金属，优选是选自 Zr、Ti 和 Hf。

M⁸ 是选自 Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg 中的一种金属。

M⁹ 是一种过渡金属，更具体地说是一种选自如 M⁷ 和 M⁸ 相同的过渡金属中的金属。M⁷ 和 M⁹、或 M⁸ 和 M⁹ 可以相同或不同。

在本发明中，M⁷ 较好是选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb 和 Ta 中的一种过渡金属，M⁸ 和 M⁹ 较好是相同的或不同的，且分别选自 Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni 和 Pd 中的过渡金属。

更好是 M⁷ 为选自 Zr、Ti 和 Hf 中的一种金属，M⁸ 和 M⁹ 是相同或不同，且分别选自 Mn、Fe、Ru、Rh 的金属。最好 M⁷ 是 Zr、M⁸ 和 M⁹ 都是 Fe。

Cp¹、Cp²、Cp³ 和 Cp⁴ 中每一个都是与通式[I']中 Cp¹ 和 Cp² 相同的含有环戊二烯基骨架(可能有取代基)的基团。因此它们可以相同或不同。

在这些列举的基团中，最好以环戊二烯基用作 Cp¹、Cp²、Cp³ 和 Cp⁴。

R¹ 和 R² 各是与通式[I]中 R¹ 和 R² 相同的基团。它们可以相

同或不同。 R^1 和 R^2 较好分别是选自亚烷基、取代亚烷基、亚甲硅烷基、取代亚甲硅烷基和二价含锗基中的一个连接基团或一个单键。

X、Y、Z 分别是通式 [I'] 中 X、Y、Z 的相同基团或相同原子。

当有多个 X 表示的基团时，它们可以相同或不同，当有多个 Y 表示的基团时，它们可以相同或不同。当有多个 Z 表示的基团时，它们可以相同或不同。另外，X 表示的基团、Y 表示的基团和 Z 表示的基团可以相同或不同。

X 表示的基团较好是卤原子。

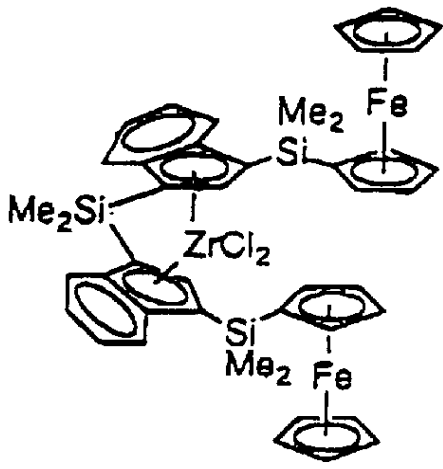
当有多个 Y 表示的基团时，较好是其中至少一个基团是含环戊二烯骨架(可以带取代基)的基团，更好是，其中至少一个 Y 表示的基团是带环戊二烯基骨架(可以有取代基)的基团，而且他则为卤原子。

当有多个 Z 表示的基团时，较好是其中至少一个基团是含有环戊二烯基骨架(可能有取代基)的基团，更好是其中至少一个 Z 表示的基团带有环戊二烯基骨架(可以带取代基)，而其他为卤原子。

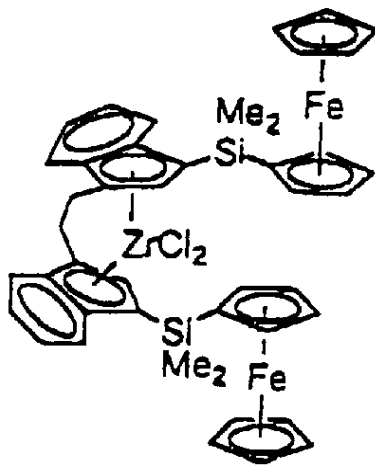
n 是 1—4，较好是 1—2 中的一个整数，

m 和各是 1—5，较好是 1—3 中的一个整数。

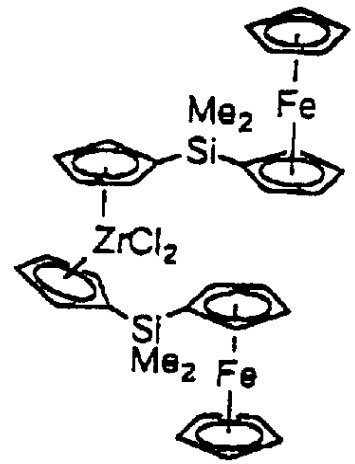
下面列举通式 [III] 表示的过渡金属化合物(A—3)的一些例子，在下列结构式中 Cp 是指环戊二烯等。



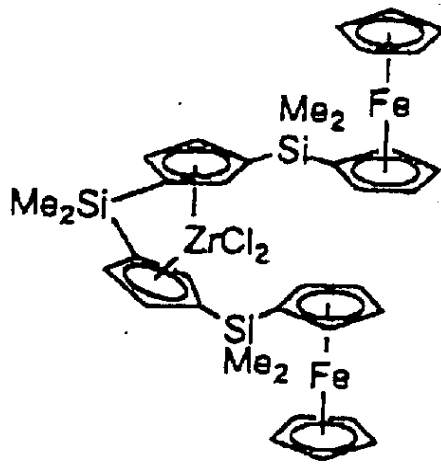
III-a



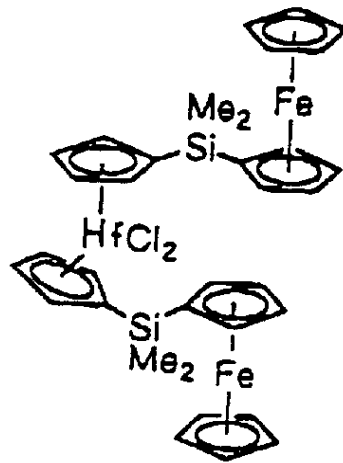
III-b



III-c



III-d



III-e

过渡金属化合物(A-3)也包括下列通式[Ⅲ']表示的化合物。

在上式中， M^7 和 M^8 具有通式〔Ⅲ〕中相同定义。

在本发明中 M^7 较好是选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb 和 Ta 中的一种过渡金属， M^8 较好是选自 Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni 和 Pd 中的一种过渡金属。 M^7 更好是选自 Ti、Zr、和 Hf 中的一种金属， M^8 更好是选自 Mo、Fe、Ru、和 Rh 中的一种金属， M^7 最好是 Ti、Zr 或 Hf， M^8 最好是 Fe。

Cp^1 和 Cp^2 具有通式〔Ⅲ〕中相同的定义， Cp^1 和 Cp^2 可以相同或不同。

在上面列举的基团中环戊二烯基较好用作 Cp^1 和 Cp^2 。

R^1 和通式〔Ⅲ〕中的 R^1 和 R^2 定义相同。

在上面列举过的基团和单键中， R^1 较好是是一个选自亚烷基、取代亚烷基、亚甲硅烷基，取代亚甲硅烷基和二价含锆基团中的连接基团，或一个单键。

X 和 Y 各和通式〔Ⅲ〕中的 X 和 Y 的定义相同。

X 表示的基团和 Y 表示的基团可以通过 R^1 中列举的基团结合，或直接结合。

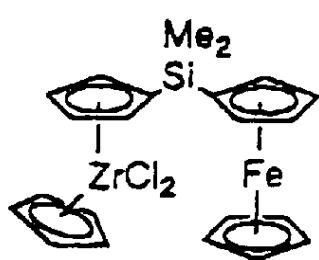
如果有多个 X 表示的基团时，它们可以相同或不同。如果有多个 Y 表示的基团时，它们可以相同或不同。另外 X 表示的基团和 Y 表示的基团可以相同或不同。

当有多个 X 表示的基团时，较好是其中至少一个基团是含有环戊二烯基骨架(可能有取代基)的基团，更好是其中至少一个 X 表示的基团带有环戊二烯基骨架(可以带取代基)，而其他为卤原子。

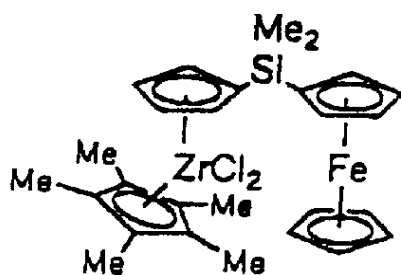
当有多个 Y 表示的基团时，较好是其中至少一个基团含环戊二烯骨架(可以带取代基)的基团，更好是，其中至少一个 Y 表示的基团是带环戊二烯基骨架(可以有取代基)的基团，而其他则为卤原子。

n 和 m 各是 1—5。优选 1—3 中的一个整数。

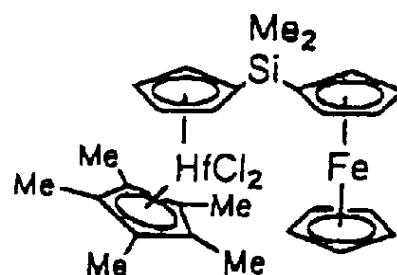
下列列举通式[III']表示的过渡金属化合物的一些例子, Cp是指环戊二烯基。



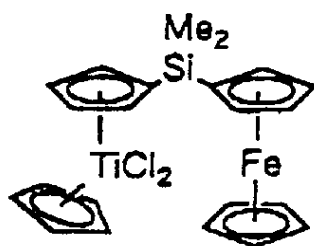
III'-a



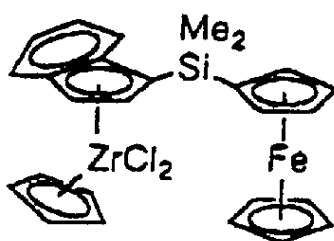
III'-b



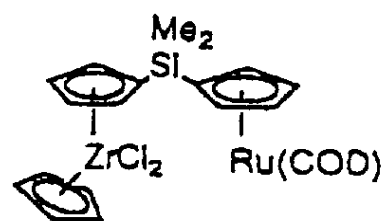
III'-c



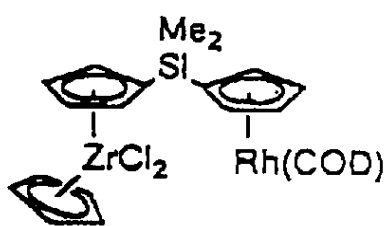
III'-d



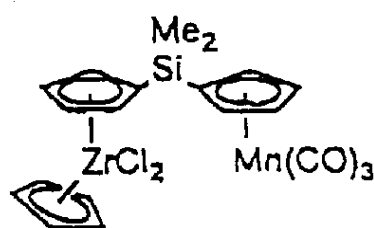
III'-e



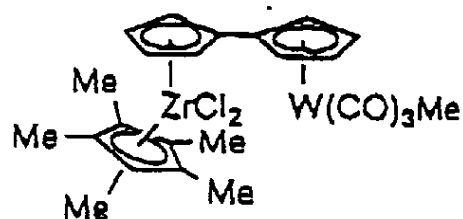
III'-f



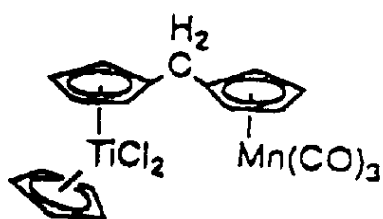
III'-g



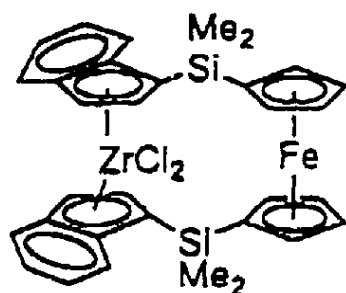
III'-h



III'-i



III'-j



III'-k

通式〔Ⅲ〕和〔Ⅲ'〕过渡金属化合物(A-3)可以用制备通式〔Ⅱ'〕过渡金属化合物相同的方法制备,其中使用下列化合物:

通式(i)化合物;

通式(ii)化合物,(假定通式(ii)中的 M^P 和通式〔Ⅲ〕或〔Ⅲ'〕中的 M^7 相同);

通式(iii)化合物,(假定通式(iii)中的 M^Q 和通式〔Ⅲ〕或〔Ⅲ'〕中的 M^8 相同);

通式(iv)化合物(假定通式(iv)中的 M^P 和通式〔Ⅲ〕或〔Ⅲ'〕中的 M^7 相同);

通式(v)化合物(假定通式(v)中的 M^Q 和通式〔Ⅲ〕或〔Ⅲ'〕中的 M^8 相同);

通式(vi)化合物。

这些反应也是已知的,且公开在上述制备通式〔I'〕过渡金属化合物方法的文献中。

下面解释在本发明烯烃聚合催化剂中与过渡金属化合物(A-1)、(A-2)或(A-3)一起使用的有机铝氧化合物(B)。

有机铝氧化合物(B)可以或者是通常已知的铝氧烷,或者是公开在日本专利公报 78687 中的不溶于苯的有机铝氧化合物。

通常已知的铝氧烷可按下列步骤制备:

(1)一种方法是:在含有吸附水或带结晶水的盐(如水合氯化镁、水合硫酸铜、水合硫酸铝、水合硫酸镍和水合氯化铈)的烃类介质悬浮液中加入有机铝化合物(如三烷基铝),以使有机铝化合物与吸附水或结晶水反应。

(2)另一种方法是在一种介质(如苯、甲苯、乙醚或四氢呋喃)中让水、冰或水蒸汽直接作用于有机铝化合物(如三烷基铝)。

(3)还有一种方法是:在一种介质(如癸烷、苯、或甲苯)中让有机氧化锡(如二甲基氧化锡或二丁基氧化锡)与有机铝化合物(如三

烷基铝)反应。

铝氧烷可能含有少量的有机金属组份,另外,在回收铝氧烷后可以从溶液中蒸去溶剂或未反应的有机铝化合物,残留物又可溶于一种溶剂中。

用于制备铝氧烷的有机铝化合物包括:

三烷基铝,如三甲基铝、三乙基铝、三丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三仲丁基铝、三叔丁基铝、三戊基铝、三己基铝、三辛基铝和三癸基铝;

三环烷基铝,如三环己基铝和三环辛基铝;

二烷基卤化铝,如二甲基氯化铝、二乙基氯化铝、二乙基溴化铝和二异丁基氯化器;

二烷基氢化铝,如二乙基氢化铝和二异丁基氢化铝;

二烷基烷氧基铝,二乙基甲氧基铝和二乙基乙氧基铝;

二烷基芳氧基铝,如二乙基苯氧基铝。

其中较好是三烷基铝和三环烷基铝,更好是三烷基铝。

用如下通式〔IX〕表示的异戊二烯基铝也可用作有机铝化合物:



其中 X、Y 和 Z 都是正数且 $Z \geq 2x$ 。

上述的有机铝化合和物可以单独使用或混合使用。

用于制备铝氧烷的溶剂包括芳香烃(如苯、甲苯、二甲苯、枯烯、繖花烃);脂肪烃(如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、十六烷和十八烷);脂环烃(如环戊烷、环己烷、环辛烷和甲基环戊烷);石油馏分(如汽油、煤油和瓦斯油);如上所述的芳香烃、脂肪烃和脂环烃的卤化物,特别是它们的溴化物和氯化物。醚(如乙醚和四氢呋喃)也可使用。这些溶剂中芳烃是优选的。

本发明使用的不溶于苯的铝氧烷化合物可按如下方法制备:使铝氧烷与水或含活性氢化合物接触,或使上述有机铝化合物与水接

触。不溶于苯的铝氧烷化合物含有不超过10%，更好不超过5%，最好不超过2%的溶于60℃苯的Al组份(按Al原子计算)。它不溶于或基本不溶于苯。

有机铝氧基化合物(B)一般制成甲苯溶液出售。

本发明中使用的有机铝氧基化合物(B)可能含有少量的铝以外的其他金属有机化合物。

由上述的有机铝氧基化合物(B)和前述的过渡金属化合物(A-1)、(A-2)形成的烯烃聚合催化剂具有很好的烯烃聚合活性。生成的烯烃聚合物具有宽的分子量分布(Mw/Mn)。过渡金属化合物(A-1)、(A-2)和/或有机铝氧基化合物(B)可以承载在载体上。

由上述有机铝氧基化合物(B)和前述的过渡金属化合物(A-3)形成的烯烃聚合催化剂可以生成高分子量的聚合物。且在低温下具有很高烯烃聚合活性。过渡金属化合物(A-3)和/或有机铝氧基化合物(B)可以承载在载体上。

下面解释在本发明烯烃聚合催化剂中与过渡金属化合物(A-1)、(A-2)、或(A-3)一起使用的有机硼化合物。

在本发明中使用的有机硼化合物包括三烷基硼、三芳基硼、三卤化硼、烷基硼酸盐、四芳基硼酸盐和四卤硼酸盐。在这些有机硼化合物中的烷基和芳基可以有一个或多个取代基。

更详细地，有机硼化合物包括三苯基硼、三(五氟苯基)硼、四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓、四(五氟苯基)硼酸二苯基碳鎓、四(五氟苯基)硼酸环庚三烯鎓、四(五氟苯基)硼酸三丁基铵和四(五氟苯基)硼酸二甲基苯铵。

由上述有机铝氧基化合物或有机硼化合物(B)和前述的过渡金属化合物(A-1)或(A-2)形成的烯烃聚合催化剂具有很好的烯烃聚合活性。生成的烯烃聚合物具有宽的分子量分布(Mw/Mn)。过渡金属化合物(A-1)、(A-2)和/或有机铝氧基化合物或有机硼化合

物(B)可以承载在载体上。

由上述有机铝氧基化合物或有机硼化合物(B)和前述的过渡金属化合物(A-3)形成的烯烃聚合催化剂可以生成高分子量的聚合物。且在低温下具有很高烯烃聚合活性。过渡金属化合物(A-3)和/或有机铝氧基化合物或有机硼化合物(B)可以承载在载体上。

本发明第一至第三种烯烃聚合催化剂可由过渡金属化合物(A-1)、(A-2)或(A-3)与有机铝氧基化合物或有机硼化合物(B)形成,但如需要另外也可含有有机铝化合物(C)。

有机铝化合物(C)例如是下列通式(X)表示的有机铝化合物。



其中 R^d 是含 1—12 个碳原子的烃基, X 是卤原子或氢原子, n 等于 1、2 或 3。

在上述通式(X)中, R^d 是含 1—12 个碳原子的烃基, 例如烷基、环烷基或芳基。更具体地说, 这些基团包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、正戊基、正己基、辛基、环戊基、环己基、苯基和甲苯基。

有机铝化合物(C)包括:

三烷基铝, 如三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三辛基铝和三-(2-乙基己基)铝;

烯基铝, 如异戊二烯基铝;

二烷基卤化铝, 如二甲基氯化铝, 二乙基氯化铝、二异丙基氯化铝、二异丁基氯化铝和二甲基溴化铝;

烷基倍半氯化铝, 如甲基倍半氯化铝、乙基倍半氯化铝、异丙基倍半氯化铝、丁基倍半氯化铝和乙基倍半溴化铝;

烷基二卤化铝, 如甲基二氯化铝、乙基二氯化铝、异丙基二氯化铝和乙基二溴化铝;

烷基氢化铝, 如二乙基氢化铝和二异丁基氯化铝。

用作有机铝化合物(C)的还有用下列通式[XI]表示的化合物:



其中^d是上述相同的基团；W 是 $-OR^e$ 、 $-OSiR_3^f$ 、 $-OAlR_2^g$ 、 $-NR_2^h$ 、 $-SiR_3^i$ 或 $-N(R^j)AlR_2^k$ ；n 等于 1 或 2； R_e 、 R_f 、 R_g 和 R_k 分别是甲基、乙基、异丙基、异丁基、环己基、苯基或类似物， R^h 是氢、甲基、乙基、异丙基、苯基、三甲基甲硅烷基或其类似物； R^i 和 R^j 分别是甲基、乙基或其类似物。

下面列出一些由上述通式(XI)表示的有机铝化合物：

(1)通式 $R_n^d Al(OR^e)_{3-n}$ 表示的化合物，如二甲基甲氧基铝、二乙基乙氧基铝和二异丁基甲氧基铝；

(2)通式 $R_n^d Al(OSiR_3^f)_{3-n}$ 表示的化合物，如 $Et_2 Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2 Al(OSiMe_3)$ 和 $(iso-Bu)_2 Al(OSiEt_3)$ ；

(3)通式 $R_n^d Al(OAl R_2^g)_{3-n}$ 表示的化合物，如 $Et_2 Al \cdot OAl Et_2$ 和 $(iso-Bu)_2 AlOAl(iso-Bu)_2$ ；

(4)通式 $R_n^d Al(NR_2^h)_{3-n}$ 表示的化合物，如 $Me_2 AlNEt_2$ 、 $Et_2 AlNHMe$ 、 $Me_2 AlNHEt$ 、 $Et_2 AlN(SiMe_3)_2$ 和 $(iso-Bu)_2 AlN(SiMe_3)_2$ ；

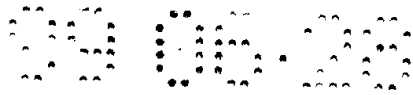
(5)通式 $R_n^d Al(SiR_3^i)_{3-n}$ 表示的化合物如 $(iso-Bu)_2 AlSiMe_3$ ；和

(6)通式 $R_n^d Al(N(R^j)Al(R_2^k))_{3-n}$ 表示的化合物，如 $Et_2 AlN(Me)AlEt_2$ 和 $(iso-Bu)_2 AlN(Et)Al(iso-Bu)_2$ 。

在上述通式(X)和(XI)表示的有机铝化合物中，优选的是通式为 $R_3^d Al$ 、 $R_n^d Al(OR^e)_{3-n}$ 和 $R_n^d Al(OAlR_2^g)_{3-n}$ 的化合物，更优选的是这些通式中 R^d 为异烷基和 n 等于 2 的化合物。

聚合方法

在本发明第一至第三种烯烃聚合方法，烯烃是在由过渡金属化合物(A-1)、(A-2)或(A-3)与有机铝氧基化合物或有机硼化合物(B)(如需要，还有有机铝化合物(C))形成的烯烃聚合催化剂的



存在下进行聚合的。

在本发明第一至第三种烯烃聚合方法中，可以用下列方法中任何一种进行聚合，液相聚合方法(如淤浆聚合方法、溶液聚合方法或悬浮聚合方法)和气相聚合方法。

在液相聚合方法，可以使用惰性烃类溶剂，在聚合中所用的烯烃本身也可用作溶剂。

烃类介质包括脂肪烃(如丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、辛烷、癸烷、十二烷、十六烷和十八烷)、脂环烃(如环戊烷、甲基环戊烷、环己烷和环辛烷)、芳烃(如苯、甲苯和二甲苯)、石油馏分(如汽油、煤油和瓦斯油)。

如果在本发明第一至第三种烯烃聚合方法中用淤浆聚合方法、溶液聚合方法或气相聚合方法聚合烯烃，过渡金属方法或气相聚合方法聚合烯烃，过渡金属化合物(A-1)、(A-2)或(A-3)的所需用量一般为 $10^{-8} - 10^{-1}$ 摩尔/升，较好为 $10^{-7} - 5 \times 10^{-2}$ 摩尔/升(以聚合反应体系中过渡金属原子浓度为基准)。有机铝氧基化合物中铝与过渡金属化合物(A-1)、(A-2)或(A-3)比率(Al/过渡金属化合物)的范围一般为 10-10,000，较好为 20-5000。有机硼化合物与过渡金属化合物(A-1)、(A-2)或(A-3)的摩尔比率(有机硼化合物/过渡金属化合物)的范围一般为 1-5000，较好为 1-1000。

当在本发明的第一至第三种烯烃聚合方法中进行淤浆聚合时，聚合温度范围一般在-50-100 °C，较好在 0-90 °C。当进行液相聚合时，聚合温度范围一般在 0-250 °C，较好在 15-200 °C。当进行气相聚合时，聚合温度范围一般在 0-120 °C，较好在 20-100 °C。聚合压力范围通常在常压至 9.8×10^6 Pa(100Kg/cm²)间，较好在常压至 4.9×10^6 Pa(50kg/cm²)。聚合可以分批、半连续或连续地完成。聚合可在二个或多个不同反应条件的步骤中完成。

生成聚合物的分子量可以通过在反应体系中通入氢或改变聚合

温度来加以调节。

在本发明第一至第三种烯烃聚合方法中聚合的烯烃包括：

含 2—20 碳原子的 α -烯烃，如乙烯、丙烯、1—丁烯、1—戊烯、1—己烯、4—甲基—1—戊烯、1—辛烯、1—癸烯、1—十二烯、1—十四烯、1—十六烯、1—十八烯和 1—二十烯；

含 3—20 个碳原子的环烯烃，如环戊烯、环庚烯、降冰片烯、5—甲基—2—降冰片烯、四环十二烯(tetracyclododecene)和 2—甲基—1,5,8—二甲桥—1,2,3,4,4a,5,8,8a—八氢萘。也可用苯乙烯、乙烯基环己烷和二烯。

在烯烃聚合的第一至第三种方法中，烯烃聚合催化剂也可以在烯烃聚合之前与一种 α -烯烃进行预聚。

在预聚中，产生的烯烃聚合物合适的量为 0.05—500g；较好为 0.1—300g，更好为 0.2—100g 之间（以 1g 烯烃聚合催化剂为基准）。

预聚所用的烯烃包括含 2—20 个碳原子的 α -烯烃，如乙烯、丙烯、1—丁烯、1—戊烯、4—甲基—1—戊烯、1—己烯、1—辛烯、1—癸烯、1—十二烯、1—十四烯、3—甲基—1—丁烯和 3—甲基—1—戊烯。其中较好是与聚合中使用的相同烯烃。

本发明的效果

在第一和第二种烯烃聚合催化剂中和第一和第二种烯烃聚合方法中，通式 [I] 或 [II] 表示的过渡金属化合物 (A-1) 或 (A-2) 用作过渡金属催化剂组分。因此尽管只使用一种过渡金属化合物的催化体系，也可得到分子量分布宽的聚烯烃。另外该催化剂和方法具有很高的聚合活性。

另外因为在只使用一种过渡金属化合物的催化体系中可以得到分子量分布宽的聚烯烃，与使用多种过渡金属化合物的催化体系相比，容易控制生成聚合物的分子量分布。

在第三种烯烃聚合催化剂和第三种烯烃聚合方法中，通式〔Ⅲ〕表示的过渡金属化合物(A-3)用作过渡金属化合物催化剂组分。因此可以得到高分子量的聚烯烃，且该方法和催化剂在低温下具有很高的聚合活性。

实施例

参照如下实施例进一步解释本发明，但并不能认为，本发明仅局限于这些实施例。

在本发明中按如下方法测定特性粘度 $[\eta]$ 、分子量分布(M_w/M_n)重均分子量(M_w)和丙烯含量。

特性粘度 $[\eta]$

在 135 °C 苯烷中测定特性粘度 $[\eta]$ 并用 dl/g 表示。

分子量分布(分散度, M_w/M_n)

在 140 °C，用邻-二氯苯作溶剂经凝胶渗透色谱法(GPC)测定分子量分布。

重均分子量(M_w)

用 40 °C 的四氢呋喃通过凝胶渗透色谱法测定重均分子量。结果按聚苯乙烯表示。

丙烯含量

用红外光谱仪测量吸收率，根据 1150 cm^{-1} 处的吸收率与 4335 cm^{-1} 处的吸收率之比计算出丙烯含量。

〔制备过渡金属化合物〕

(制备过渡金属化合物〔I'-a〕)

在用氩气彻底清洗过的玻璃容器中加入 50ml 干燥甲苯和 0.59g 双环戊二烯基二氯化锆，在室温下搅拌至形成均相溶液。将溶液冷却至 -78 °C 后，滴入 2.5ml (4.1mmol) 正丁基锂的正己烷溶液。随后在该温度下继续搅拌 1 小时。

在 -78 °C 向反应溶液中加入 0.63ml 的二甲基苯基膦，将体系

的温度升高至室温，反应 1 小时。向得到的反应液中加入 0.59g 双环戊二烯基二氯化锆。接着在 140 °C 反应 3 小时。

减压下从反应液中蒸去溶剂，加入 30ml 苯形成溶液。然后为进行反应在反应体系中通入氧。减压蒸去溶剂，再加入甲苯，过滤除去不溶部分。然后将反应产物重结晶给出 0.43g 配合物(过渡金属化合物)。根据 $^1\text{H-NMR}$ 确定这样得到的过渡金属化合物的结构，其结构如下所示，在下列结构式中 Cp 是指环戊二烯基



$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.29$ (s, 10H), 6.75 (m, 2H),

6.58 (m, 2H), 6.35 (m, 2H), 5.99 (m, 2H)

(合成过渡金属化合物 [I'-b])

在一个用氩气彻底清洗过的玻璃容器中加入 1.02g $\text{Li}_2[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$ 和 2.68g 环戊二烯基三氯化锆。再加入 40ml 干燥甲苯，然后在 140 °C 进行反应 7 小时，过滤去生成的不溶物质后，蒸去溶剂得到固体。

用氯仿重结晶固体得到 0.61g, 白色结晶(过渡金属化合物)。用 $^1\text{H-NMR}$ 确定得到的过渡金属化合物结构。其结构如下:



$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.60$ (t, 4H), 6.44 (t, 4H),

6.28 (s, 10H), 0.53 (s, 6H)

(合成过渡金属化合物[I'-c])

在一个用氩气清洗过的玻璃容器中加入 2.24g 过渡金属化合物 [I'-b] 及 35ml 干燥二氯甲烷形成溶液。向该溶液中加入 0.65g 苯胺和 0.063g 水，然后在室温下反应 1 小时。过滤除去不溶物质后，减压蒸去溶剂得到固体。

用氯仿进行重结晶产生 0.43g 白色结晶(过渡金属化合物)，用 $^1\text{H-NMR}$ 确定该过渡金属化合物的结构。

其结构如下，在该结构中 Cp 是指环戊二烯基。



$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.56$ (m, 2H), 6.51 (m, 2H),
6.45 (m, 2H), 6.36 (m, 2H), 6.29 (s, 10H), 0.42 (s, 6H)

(合成过渡金属化合物[I'-d])

在一用氩气清洗过的玻璃容器中加入 0.64g 环戊二烯基三氯化钛和 20ml 干燥四氢呋喃形成溶液。将该溶液冷却至 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ，滴加入含 0.29g $\text{Li}_2[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$ 的四氢呋喃溶液，在 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 2 小时。然后升温至室温，继续反应 4 小时。

减压蒸去反应混合物中的溶剂后，加入苯。过滤去不溶物质。随后将反应产物重结晶产生 0.55g 配合物(过渡金属化合物)。用 $^1\text{H-NMR}$ 测定过渡金属化合物的结构，其结构如下

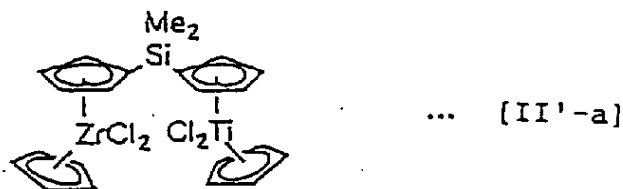


$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, THF-d_8): $\delta = 6.84$ (t, 4H), 6.65 (t, 4H), 6.51 (s, 10H), 0.63 (s, 6H)

(合成过渡金属化合物 [I'-a])

在一用氩气清洗过的玻璃容器中加入 0.43g $\text{Li}_2[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]$ 和 20ml 干燥四氢呋喃以形成溶解，冷却至 -78°C 后，滴加入含 0.57g 环戊二烯基三氯化锆的四氢呋喃溶液。然后在 -78°C 反应 1 小时。升温至室温后继续反应 2 小时，再冷却和 -78°C ，滴加入含 0.48g 环戊二烯基三氯化钛的四氢呋喃溶液，在室温反应 10 小时，减压蒸去溶剂后，加入氯仿，滤去不溶物质。然后再减压蒸去溶剂得到固体。

用氯仿将固体进行重结晶得到 0.07g 红色固体(过滤金属化合物)，用 $^1\text{H-NMR}$ 确定过渡金属化合物的结构，其结构如下

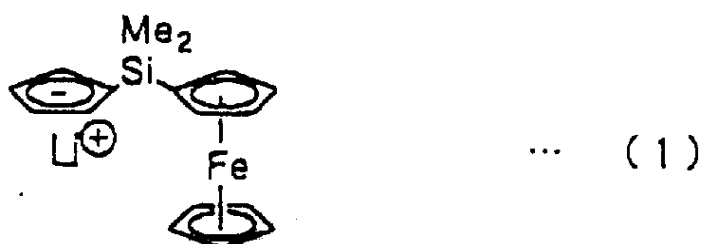


$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, THF-d_8): $\delta = 6.82$ (t, 2H), 6.75 (t, 2H), 6.65 (t, 2H), 6.62 (t, 2H), 6.48 (s, 5H), 6.43 (s, 5H), 0.65 (s, 6H)

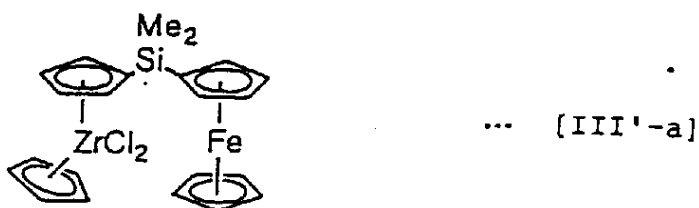
(合成过渡金属化合物 [III'-a])

在一用氩气清洗过的玻璃烧瓶中加入 3.72g 二茂铁；用 100ml

醚溶解。将溶液冷却至 0 °C 后，滴加入 17.5ml 正丁基锂的己烷溶液 ($f=1.71M$)。在室温下反应 24 小时。室温下将此溶液加入含 7.74g 二甲基二氯化硅的醚溶液中。反应二小时。用玻璃滤器除去沉淀。减压蒸去溶剂得到橙色油。在该油中加入 30ml 四氢呋喃，将得到的混合物冷却至 -78 °C，滴加入 37.1ml 环戊二烯基锂的四氢呋喃溶液 ($f=0.21M$)。在 -78 °C 反应 0.5 小时。然后升温至室温，继续反应 3 小时。减压蒸去溶剂后加入 80ml 己烷，用玻璃滤器除去不溶物质。在 0 °C 加入 7.8ml 正丁基锂己烷溶液 ($f=1.71M$)。随后室温下干燥 1 小时，过滤生成的橙色沉淀物，用己烷洗涤，减压干燥到锂盐(1)



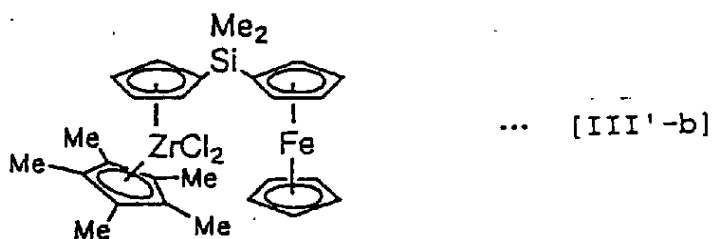
在一玻璃烧瓶中加入 1.29g 上述合成的锂盐(1)，加入 20ml 四氢呋喃溶解，室温下滴加入 33.3ml 环戊二烯基三氯化锆 ($f=0.123M$) 四氢呋喃溶液。反应 12 小时，然后减压蒸去溶剂。加入甲苯，用玻璃滤器滤去不溶物。随后减压蒸去溶剂得到固体。用甲苯进行重结晶得到 0.63g 橙黄色结晶(过滤金属化合物)。用 ^1H-NMR 确定所得过渡金属化合物的结构。其结构如下：



¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 6.70 (t, 2H), 6.25 (t, 2H),
6.21 (s, 5H), 4.44 (t, 2H), 4.21 (s, 5H), 0.57 (s, 6H)

(合成过渡金属化合物[II'-b])

在一玻璃烧瓶中加入上述合成的锂盐(1),用 8ml 四氢呋喃溶解。加入 0.24g 五甲基环戊二烯基三氯化锆,在 110 °C 反应 4 小时。减压蒸去溶剂后,加入甲苯,用玻璃滤器滤去不溶物。随后又减压蒸去溶剂得到固体。用热己烷重结晶该固体得到 0.20g 淡棕黄色结晶(过渡金属化合物)。用¹H-NMR 测定过渡金属化合物的结构。其结构如下

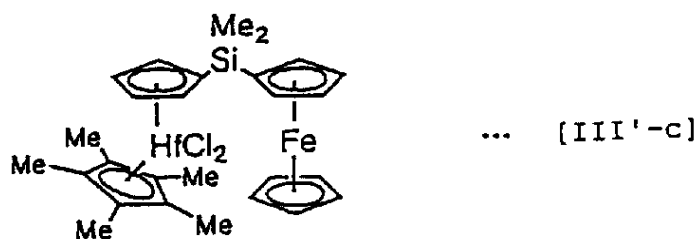


¹H-NMR (270MHz, CDCl₃): δ = 6.47 (t, 2H), 6.10 (t, 2H), 4.32
(t, 2H), 4.09 (t, 2H), 4.08 (s, 5H), 1.99 (s, 15H), 0.59
(s, 6H).

(合成过渡金属化合物[III'-c])

在一玻璃烧瓶中加入 3.8ml 上述合成的锂盐(1)的四氢呋喃溶液(f=0.10M),再加入 0.16g 五甲基环戊二烯基三氯化锆,在 80°C 反应 6 小时。然后减压蒸去溶剂。加入己烷,用玻璃滤器滤去不溶物。随后又减压蒸去溶剂得到固体,用己烷重结晶得到的 0.16g 淡

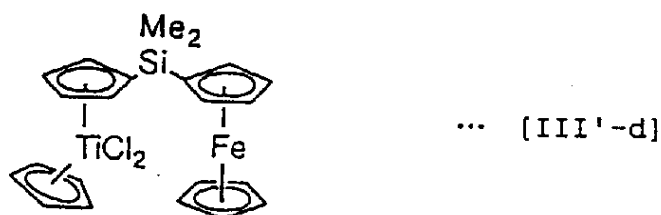
黄色结晶(过渡金属化合物)。用 $^1\text{H-NMR}$ 测定过渡金属化合物的结构,其结构如下:



$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3): $\delta = 6.39$ (t, 3H), 6.06 (t, 2H), 4.31 (t, 2H), 4.09 (t, 2H), 4.08 (s, 5H), 2.04 (s, 15H), 0.59 (s, 6H).

(合成过渡金属化合物[III'-d])

在一个玻璃烧瓶中加入 0.13g 上述合成的锂盐(1),加入 4ml 四氢呋喃溶解。室温下滴加入 0.088ml 的环戊二烯基三氯化钛的四氢呋喃溶液($f=0.123\text{M}$)。反应 5 小时。然后减压蒸去溶剂,加入甲苯,用玻璃滤器滤去不溶物。随后又蒸去溶剂得到固体。用热甲苯重结晶得到 0.099g 深红色结晶(过渡金属化合物)。用 $^1\text{H-NMR}$ 确定所得过渡金属化合物的结构,其结构如下。

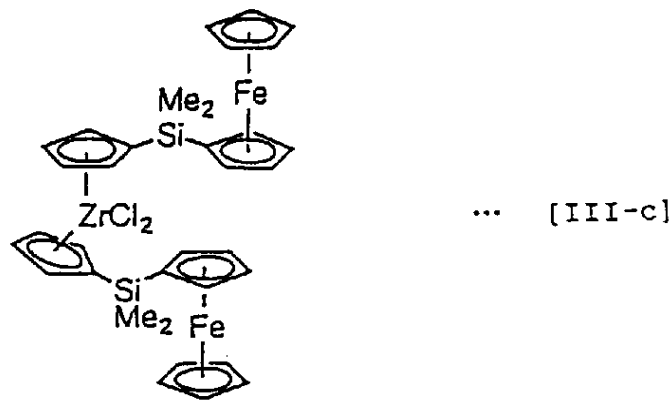


$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.88$ (t, 2H), 6.59 (t, 2H), 6.31 (s, 5H), 4.45 (br. s, 2H), 3.21 (br. s, 5H), 4.16 (s, 5H), 0.56 (s, 6H)

(合成过渡金属化合物[III-c])

在一玻璃烧瓶中加入 4.0ml 上述合成的锂盐(1)的四氢呋喃溶液($F=0.10\text{M}$)。加入 2.0ml 四氯化锆($F=0.10\text{M}$)的四氢呋喃溶

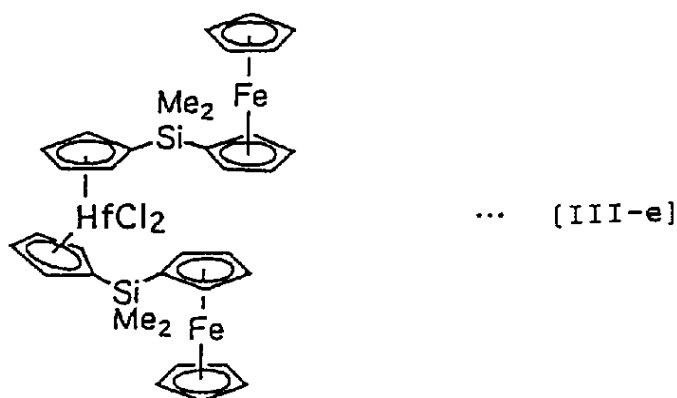
液，在 80°C 反应 6 小时。随后减压蒸出溶剂，加入己烷溶解，用玻璃滤器滤去不溶物。减压再蒸去溶剂得到固体。该固体用己烷洗涤后得到 0.06g 淡棕黄色结晶(过渡金属化合物)。用¹H-NMR 确定该过渡金属化合物的结构。其结构如下



¹H-NMR (270MHz, CDCl₃) : δ = 6.51 (t, 4H), 6.20 (t, 4H), 4.39 (t, 4H), 4.14 (t, 4H), 4.11 (s, 10H), 0.54 (s, 12H).

(合成过渡金属化合物[Ⅲe])

在一玻璃烧瓶中加入 0.13g 上述合成的锂盐(1)和 5ml 四氢呋喃形成溶液。在 -78 °C 向溶液加入 0.055g 四氯化锆，升温至室温。减压蒸去溶剂，加入己烷，用玻璃滤器滤去不溶物。然后再减压蒸去溶剂得到一种固体。用己烷洗涤该固体得到 0.034g 淡黄棕色结晶(过渡金属化合物)。用¹H-NMR 确定该过渡金属化合物的结构，其结构如下：



$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) : $\delta = 6.42$ (t, 4H), 6.10 (t, 4H), 4.39 (t, 4H), 4.14 (t, 4H), 4.11 (s, 10H), 0.53 (s, 12H).

[乙烯的聚合]

实施例 1

在一个用氮气彻底清洗过的 500ml 玻璃烧瓶中加入 200ml 纯化甲苯, 将溶剂温度升高至 60°C , 而以流速为 100l/hr 通入乙烯。

在溶剂中加入 $0.75 \times 10^{-3} \text{mol}$ 的甲基铝氧烷(MAO)(依铝原子计算), 再加入 $0.5 \times 10^{-6} \text{mol}$ 的上述合成的过渡金属化合物 [I'-a], 以引发聚合。

将聚合温度保持在 60°C , 聚合 10 分钟。然后加入甲醇终止聚合。向生成的聚合物悬浮液中加入少量盐酸。过滤混合物得到聚乙烯。用丙酮洗涤聚乙烯, 减压干燥, 所得聚乙烯的产量、特性粘度和分子量分布列于表 1。

实施例 2-8

除了按表 1 所示改变过渡金属化合物的种类和数量、甲基铝氧烷的数量和聚合时间以外, 以实施例 1 相同的方法聚合乙烯。结果

列于表 1。

对比实施例 1

在一个用氮气彻底清洗过的 500ml 玻璃烧瓶中加入 200ml 纯化甲苯，将体系温度升高至表 1 所示的温度，而以流速为 100l/hr 通入乙烯。

在体系中加入 0.38×10^{-3} mol 的甲基铝氧烷(依铝原子计算)，再加入 0.5×10^{-6} mol 的双(环戊二烯基)二氯化锆，以引发聚合。

将聚合温度保持在 60，聚合 3 分钟。然后加入甲醇终止聚合。向生成的聚合物悬浮液中加入少量盐酸。过滤混合物得到聚乙烯。用丙酮洗涤聚乙烯，减压干燥，所得聚乙烯的产量、特性粘度和分子量分布列于表 1。

对比实施例 2

除了用表 1 所示的过渡金属化合物代替双(环戊二烯基)二氯化锆作为过渡金属化合物以及甲基铝氧烷的量、聚合时间改变成如表 1 所示的量和时间以外，以对比实施例 1 相同的方法聚合乙烯，所得聚乙烯的产量、特性粘度和分子量分布列于表 1。

表 1

	过渡金属化合物		甲基铝 氧烷 摩尔数	时间	温度	产量	[η]	分子量 分布
	种类	摩尔数 $\times 10^{-3}$	(1) $\times 10^{-3}$	(分)	(°C)	(2)	(dl/g)	(Mw/ Mn)
实施例 1	I'-a	0.5	0.75	10	60	0.80	5.42	3.13
实施例 2	I'-a	1.0	0.75	15	60	1.46	5.37	3.20
实施例 3	I'-b	0.5	0.75	20	60	1.04	5.61	3.28
实施例 4	I'-b	0.5	1.50	10	60	1.10	5.68	3.52
实施例 5	I'-c	0.5	1.50	18	60	0.82	5.16	3.41
实施例 6	I'-c	1.0	1.50	25	60	0.92	5.42	3.41
实施例 7	I'-d	1.0	1.50	40	60	0.41	4.11	3.14
实施例 8	I'-d	2.0	1.50	30	60	0.53	3.87	3.92
对比	Cp_2ZrCl_2	0.5	0.38	3	60	1.04	4.92	2.07
实施例 1								
对比	$(Cp_2ZrCl)_2O$	0.5	0.75	4	60	1.60	4.60	2.05
实施例 2								

(1)依铝原子计算

(2)聚合物的量(g)

实施例 9

在一个用氮气彻底清洗过的 500ml 玻璃烧瓶中加入 200ml 纯化甲苯，将溶剂温度升高至 60°C，而以流速为 100 l/hr 通入乙烯。

在溶剂中加入 0.4×10^{-3} mol 的三异丁基铝，再加入 2.0×10^{-6} mol 的上述合成的过渡金属化合物[I'-b]，该体系在 60°C 时保持 1 分钟后，向体系中再加入 2.0×10^{-6} mol 的三(五氟苯基)硼，以引发聚合。

将聚合温度保持在 60°C，聚合 10 分钟。然后加入甲醇终止聚合。为沉淀出聚合物向生成的聚合物悬浮液中加入少量盐酸和大量

的甲醇，过滤混合物得到聚乙烯。用丙酮洗涤聚乙烯，减压干燥。结果列于表 2。

实施例 10 和 11

除了用四(五氟苯基)硼酸二甲苯铵代替三(五氟苯基)硼作有机硼化合物，用三甲基铝或三异丁基铝代替三异基铝作有机铝化合物及聚合时间改变成如表 2 所示的时间以外，用实施例 9 相同的方法聚合乙烯。结果列于表 2。

表 2

	过渡金属化合物		有机硼化合物		有机铝化合物		时间 (分)	温度 (°C)	产量 (g)	[η] (dl/g)	分子量 (Mw/ Mn)
	种类	摩尔数 $\times 10^{-3}$	种类	摩尔数 $\times 10^{-3}$	种类	摩尔数 $\times 10^{-3}$					
实施例 9	I'-b	2.0	B(C ₆ F ₅) ₃	2.0	i-Bu ₃ Al	0.4	10	60	0.21	5.96	2.82
实施例 10	I'-b	2.0	(3)	2.0	Me ₃ Al	0.4	15	60	0.49	3.30	2.42
实施例 11	I'-b	2.0	(3)	2.0	i-Bu ₃ Al	0.4	5	60	1.06	6.21	2.13

(2)聚合物的量(g)

(3)PhHNMe₂ · B(C₆F₅)₄。

[乙烯和丙烯的共聚]

实施例 12

除了分别以 70 l/m 和 30 l/m 的速率通入乙烯和丙烯代替以 100 l/hr 的速率通入乙烯，用过渡金属化合物 [I'-b] 代替过渡金属化合物 [I'-a] 作过渡金属化合物，过渡金属化合物的量、甲基铝氧烷的量和聚合温度改变成如表 3 所示以外，以实施例 1 相同的方法共聚乙烯和丙烯，所得乙烯-丙烯共聚物的产量、特性粘度和分子量分布列于表 3。

实施例 13 和 14

除了通入乙烯和丙烯的速率、过渡金属化合物量、甲基铝氧烷的

量和聚合时间改变成表 3 所示以外，以实施例 12 相同的方法共聚乙烯和丙烯。结果列于表 3。

对比实施例 3—5

除了用双(环戊二烯基)二氯化锆代替过渡金属化合物[I'-b]作过渡金属化合物，过渡金属化合物的量、甲基铝氧烷的量、乙烯和丙烯的输入速率和聚合时间改变成如表 3 所示以外，以实施例 12 相同的方法共聚乙烯和丙烯。结果列于表 3。

表 3

	过渡金属化合物		甲基铝氧烷	乙烯通入速率	丙烯通入速率
	种类	摩尔数 $\times 10^{-6}$	(1) $\times 10^{-3}$	(l/hr)	(l/hr)
实施例 12	I'-b	5.0	3.8	70	30
实施例 13	I'-b	2.0	1.5	50	50
实施例 14	I'-b	2.0	1.5	30	70
对比实施例 3	Cp_2ZrCl_2	2.0	1.5	70	30
对比实施例 4	Cp_2ZrCl_2	2.0	1.5	50	50
对比实施例 5	Cp_2ZrCl_2	2.0	1.5	30	70

(1): (依铝原子计算)

表 3 续

	时间 (分)	温度 (°C)	产率 (%)	$[\eta]$ (dl/g)	丙烯含量 (% dy mol)	分子量分布 (Mw/Mn)
实施例 13	10	30	1.82	2.19	12	4.02
实施例 14	20	30	1.16	1.80	18	5.14
实施例 15	20	30	0.51	0.73	34	5.56
对比实施例 3	16	30	13.34	0.81	19	2.09
对比实施例 4	15	30	5.48	0.95	26	3.00
对比实施例 5	30	30	13.11	0.37	37	2.88

(2) 聚合物的量(g)

〔乙烯的聚合〕

实施例 15

在一个用氮气彻底清洗过的 500ml 玻璃烧瓶中加入 200ml 纯化甲苯，将体系温度升高至 60°C，而以流速为 100 l/hr 通入乙烯。

在体系中加入 0.75×10^{-3} mol 的甲基铝氧烷(依铝原子计算)，再加入 1.0×10^{-6} mol 的上述合成的过渡金属化合物〔II'-a〕，以引发聚合。

将聚合温度保持在 60°C，聚合 10 分钟。然后加入甲醇终止聚合。向生成的聚合物悬浮液中加入少量盐酸。减压干燥，所得聚乙烯的产量、特性粘度和分子量分布列于表 4。

实施例 16—19

除了过渡金属化合物甲基铝氧烷的量，聚合时间和聚合温度改变成表 4 所示以外，以实施例 15 相同的方法聚合乙烯。结果列于表 4。

对比实施例 6

在一个用氮气彻底清洗过的 500ml 玻璃烧瓶中加入 200ml 纯化甲苯，将体系温度升高至 60°C，而以流速为 100 l/hr 通入乙烯。

在体系中加入 0.38×10^{-3} mol 的甲基铝氧烷(依铝原子计算，再加入 0.5×10^{-8} mol 的双(环戊二烯基)二氯化锆，以引发聚合。

将聚合温度保持在 60°C 时，聚合 3 分钟。然后加入甲醇终止聚合。向生成的聚合物悬浮液中加入少量盐酸。过滤混合物得到聚乙烯。用丙酮洗涤聚乙烯，减压干燥，所得聚乙烯的产量、特性粘度和分子量分布列于表 4。

对比实施例 7 和 8

除了聚合时间和聚合温度改变成表 4 所示以外，以对比实施例 6 相同的方法聚合乙烯。结果列于表 4。

对比实施例 9—11

除了用表 4 所列过渡金属化合物代替双(环戊二烯基)二氯化锆以及甲基铝氧烷的量、聚合时间和聚合温度改变成如表 4 所示以外，以对比实施例 6 相同的方法聚合乙烯，结果列于表 4。

表 4

	过渡金属化合物		甲基铝 氧烷 摩尔数	时间	温度	产量	$[\eta]$	分子量 分布
	种类	摩尔数 $\times 10^{-3}$	(1) $\times 10^{-3}$	(分)	(°C)	(2)	(dl/g)	(Mw/ Mn)
实施例 15	I'-a	1.0	0.75	10	60	1.21	5.26	4.99
实施例 16	I'-a	1.0	1.50	10	60	1.59	3.97	5.55
实施例 17	I'-a	2.0	0.75	10	60	1.11	4.63	5.49
实施例 18	I'-a	1.0	0.75	15	30	0.75	9.69	5.15
实施例 19	I'-a	1.0	0.75	30	90	1.28	1.15	5.92

对比 实施例 6	Cp_2ZrCl_2	0.5	0.38	3	60	1.04	4.9	2.07
对比 实施例 7	Cp_2ZrCl_2	0.5	0.38	5	30	0.80	8.21	1.90
对比 实施例 8	Cp_2ZrCl_2	0.5	0.38	10	90	2.15	1.31	1.89
对比 实施例 9	$(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$	0.5	0.75	4	60	1.60	4.60	2.05
对比 实施例 10	$(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$	0.5	0.75	6	30	0.98	8.48	2.00
对比 实施例 11	$(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$	0.5	0.75	5	90	2.03	1.18	1.76

(1)依铝原子计算

(2)聚合物的量(g)

实施例 20

除了分别用 70l/hr 和 30 l/hr 的速率通入乙烯和丙烯代替的 100l/hr 的速率通入乙烯,过渡金属化合物的量、甲基铝氧烷的量、聚合时间和聚合温度改变成表 5 所示以外,以实施例 15 相同的方法共聚乙烯和丙烯,所得乙烯-丙烯共聚物的产量,特性粘度和分子量分布列于表 5。对比实施例 3、4 和 5 的结果也列于表 5,以用作对比。

实施例 21 和 22

除了乙烯和丙烯的通入速率和聚合时间改变成表 5 所示以外,以实施例 20 相同的方法共聚乙烯和丙烯。结果列于表 5。

表 5

	过渡金属化合物		甲基铝氧烷	乙烯通入速率	丙烯通入速率
	种类	摩尔数 $\times 10^{-6}$	(1) $\times 10^{-3}$	(l/hr)	(l/hr)
实施例 20	I'-a	2.0	1.5	70	30
实施例 21	I'-a	2.0	1.5	50	50
实施例 22	I'-a	2.0	1.5	30	70
对比实施例 3	Cp_2ZrCl_2	2.0	1.5	70	30
对比实施例 4	Cp_2ZrCl_2	2.0	1.5	50	50
对比实施例 5	Cp_2ZrCl_2	2.0	1.5	30	70

(1): (依铝原子计算)

表 5 续

	时间 (分)	温度 ($^{\circ}C$)	产率 (2)	$[\eta]$ (dl/g)	丙烯含量 (% dy mol)	分子量分布 (Mw/Mn)
实施例 20	20	30	0.90	4.46	11	5.08
实施例 21	30	30	0.62	1.79	22	6.33
实施例 22	30	30	1.59	0.73	34	6.67
对比实施例 3	16	30	13.34	0.81	19	2.09
对比实施例 4	15	30	5.48	0.95	26	3.00
对比实施例 5	30	30	13.11	0.37	37	2.88

(2)聚合物的量(g)

实施例 23

在一个用氮气彻底清洗过的 500ml 玻璃烧瓶中加入 200ml 纯化甲苯，将溶剂温度升高至 60℃，而以流速 100 l/hr 通入乙烯。

在溶剂中加入 0.4×10^{-3} mol 的三异丁基铝，再加入 2.0×10^{-5} mol 上述合成的过渡金属化合物 [I'-a]。将体系在 60℃ 保持一分钟后，再加入 2.0×10^{-6} mol 的四(五氟苯基)硼酸二甲基苯铵以引发聚合。

将聚合温度保持在 60℃，聚合 5 分钟。然后加入甲醇终止聚合。向生成的聚合物悬浮液中加入少量盐酸和大量甲醇，使聚合物沉淀出来。过滤分离出聚合物。用丙酮洗涤得到的聚乙烯，减压干燥。得到 1.1g 聚乙烯，其特性粘度为 6.81(dl/g)。

实施例 24

在一个用氮气彻底清洗过的 500ml 玻璃烧瓶中加入 200ml 纯化甲苯，将溶剂温度升高至 45℃，而以流速为 100 l/hr 通入乙烯。

在溶剂中加入 0.75×10^{-3} mol 的甲基铝氧烷(依铝原子计算)，再加入 1.0×10^{-6} mol 的上述合成的过渡金属化合物 [III'-a]，以引发聚合。

将聚合温度保持在 45℃ 时，聚合 1.5 分钟。然后加入甲醇终止聚合。向生成的聚合物悬浮液中加入少量盐酸。过滤混合物得到聚乙烯。用丙酮洗涤聚乙烯，减压干燥，所得聚乙烯的产率、聚合活性和特性粘度列于表 6。

实施例 25—31

除了将过渡金属化合物、聚合时间和聚合温度改变成表 6 所示以外，以实施例 24 相同的方法聚合乙烯。结果列于表 6。

对比实施例 12

在一个用氮气彻底清洗过的 500ml 玻璃烧瓶中加入 200ml 纯化甲苯，将体系温度升高至 45℃，而以流速为 100 l/hr 通入乙烯。

在体系中加入 $0.38 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 的甲基铝氧烷 (依铝原子计算), 再加入 $0.5 \times 10^{-8} \text{ mol}$ 的双 (环戊二烯基) 二氯化锆, 以引发聚合。

将聚合温度保持在 45°C , 聚合 3 分钟。然后加入甲醇终止聚合。向生成的聚合物悬浮液中加入少量盐酸。过滤混合物得到聚乙烯。用丙酮洗涤聚乙烯, 减压干燥, 所得聚乙烯的产量、聚合活性和特性粘度列于表 6。

对比实施例 13 和 14

除了聚合时间和聚合温度改变成表 7 所示以外, 以对比实施例 12 相同的方法聚合乙烯。结果列于表 7。

对比实施例 15 和 16

除了用双 (环戊二烯基) 二氯化铪代替双 (环戊二烯基) 二氯化锆用作过渡金属化合物, 甲基铝氧烷的量, 聚合时间和温度改变成表 7 所示以外, 以对比实施例 12 相同的方法聚合乙烯, 结果列于表 7。

表 6

	过渡金属化合物		甲基铝 氧烷 摩尔数 (1) $\times 10^{-3}$	时间 (分)	温度 ($^\circ\text{C}$)	产量 (2)	聚合活性 (3)	$[\eta]$ (dl/g)
	种类	摩尔数 $\times 10^{-6}$						
实施例 24	II'-a	1.0	0.75	1.5	45	0.93	37,000	7.36
实施例 25	II'-a	1.0	0.75	5	30	1.10	13,000	11.9
实施例 26	II'-a	1.0	0.75	3	0	0.61	12,000	13.3
实施例 27	II'-b	1.0	0.75	2	45	0.06	18,000	5.21
实施例 28	II'-c	1.0	0.75	5	30	0.41	4,900	12.0
实施例 29	II'-c	1.0	0.75	5	15	0.48	5,700	
实施例 30	II-c	1.0	0.75	1	30	0.52	31,000	15.8
实施例 31	II-c	1.0	0.75	5	0	0.96	12,000	14.7

(1) 依铝原子计算,

(2) 聚合物的量(g)

(3) g-PE/mmol 过渡金属化合物·小时

表 7

	过渡金属化合物		甲基铝 氧烷 摩尔数	时间	温度	产量	聚合活性	$[\eta]$
	种类	摩尔数 $\times 10^{-6}$	(1) $\times 10^{-3}$	(分)	($^{\circ}\text{C}$)	(2)	(3)	(dl/g)
对比实施例 12	Cp_2ZrCl_2	0.5	0.38	3	45	1.04	42.000	6.01
对比实施例 13	Cp_2ZrCl_2	0.5	0.38	5	30	0.80	19.000	8.21
对比实施例 14	Cp_2ZrCl_2	1.0	0.75	5	0	0.53	6.400	11.2
对比实施例 15	Cp_2HfCl_2	1.0	0.75	10	30	0.31	1.900	11.9
对比实施例 16	Cp_2HfCl_2	1.0	0.75	20	15	0.26	800	11.6

(1) 依铝原子计算,

(2) 聚合物的量(g)

(3) g-PE/mmol 过渡金属化合物·小时

实施例 32

在一个用氮气彻底清洗过的 500ml 玻璃烧瓶中加入 200ml 纯化甲苯, 将体系温度升高至 60°C , 而以流速为 100 l/hr 通入乙烯。

在体系中加入 $0.2 \times 10^{-3}\text{mol}$ 的三异丁基铝, 再加入 $1.0 \times 10^{-6}\text{mol}$ 的上述合成的过渡金属化合物[III'-a]。该体系在 60°C 时保持 1 分钟后, 向体系中再加入 $1.0 \times 10^{-6}\text{mol}$ 的三(五氟苯基)硼, 以引发聚合。

将聚合温度保持在 60°C , 聚合 3 分钟。然后加入甲醇终止聚合。为沉淀出聚合物向生成的聚合物悬浮液中加入少量盐酸和大量的甲醇。过滤混合物得到聚乙烯。用丙酮洗涤聚乙烯, 减压干燥, 所得聚

乙烯的产量、聚合活性和特性粘度列于表 8。

实施例 33—43

除了使用四（五氟苯基）硼酸二甲苯铵或四（五氟苯基）硼酸三苯基碳鎓，且聚合条件改变成表 8 所示以外，用实施例 32 相同的方法聚合乙烯。结果列于表 8。

对比实施例 17

除了用双（环戊二烯基）二氯化锆代替过渡金属化合物〔Ⅲ'—a〕作为过渡金属化合物，且过渡金属化合物的量、有机硼化合物的量，聚合时间改变成表 9 所示以外，以实施例 32 相同的方法聚合乙烯，所得聚乙烯的产量、特性粘度或分子量分布列于表 9。

对比实施例 18

除了用双（环戊二烯）二氯化锆代替过渡金属化合物〔Ⅲ'—a〕作为过渡金属化合物，用四（五氟苯基）硼酸二甲基苯铵代替三（五氟苯基）硼且过渡金属化合物的量、有机硼化合物的量和聚合时间改变成表 9 所示以外，以实施例 32 相同的方法聚合乙烯，所得聚乙烯的产量、聚合活性和特性粘度列于表 9。

对比实施例 19—22

除了用双（环戊二烯基）二氯化锆代替过渡金属化合物〔Ⅲ'—a〕作过渡金属化合物，用四（五氟苯基）硼酸二甲苯铵代替三（五氟苯基）硼作为有机硼化合物，且聚合时间和聚合温度改变成表 9 所示以外，以实施例 32 相同的方法聚合乙烯。结果列于表 9。

表 8

	过渡金属化合物		有机硼化合物		有机铝化合物		时间 (分)	温度 (°C)	产量 (1)	聚合 活性 (4)	[η] (dl/ g)
	种类	摩尔数 $\times 10^{-6}$	种类	摩尔数 $\times 10^{-6}$	种类	摩尔数 $\times 10^{-3}$					
实施例 32	II'-a	1.0	B(C ₆ F ₅) ₃	1.0	i-Bu ₃ Al	0.2	3	60	1.22	24.000	6.22
实施例 33	II'-a	1.0	(2)	1.0	i-Bu ₃ Al	0.2	3	60	1.06	21.000	6.70
实施例 34	II'-a	0.5	(2)	0.5	i-Bu ₃ Al	0.2	1	45	0.46	55.000	7.94
实施例 35	II'-a	0.5	(2)	0.5	i-Bu ₃ Al	0.2	1.5	30	0.45	36.000	10.2
实施例 36	II'-a	0.5	(2)	0.5	i-Bu ₃ Al	0.2	8	0	0.86	13.000	12.3
实施例 37	II'-a	1.0	(2)	1.0	Me ₃ Al	0.2	3	60	2.16	43.000	5.49
实施例 38	II'-a	0.25	(2)	0.25	Me ₃ Al	0.2	0.5	45	0.18	87.000	7.32
实施例 39	II'-a	0.5	(2)	0.5	Me ₃ Al	0.2	0.5	30	0.26	64.000	8.98
实施例 40	II'-a	0.5	(2)	0.5	Me ₃ Al	0.2	10	0	0.48	5.800	13.8
实施例 41	II'-a	0.25	(3)	0.25	i-Bu ₃ Al	0.2	0.5	45	0.50	230.00	6.46
实施例 42	II'-a	0.25	(3)	0.25	Me ₃ Al	0.2	1	45	0.47	120.00	7.35
实施例 43	II'-c	0.25	(2)	0.25	Me ₃ Al	0.2	0.5	30	0.18	85.000	10.9

(1): 聚合物的量(g)

(2): PhHNMe₂ · B(C₆F₅)₄

(3): Ph₃C · B(C₆F₅)₄

(4): g-PE/mmol-过渡金属原子 · hr

表 9

	过渡金属化合物		有机硼化合物		有机铝化合物		时间 (分)	温度 (°C)	产量 (1)	聚合 活性 (4)	[η] (dl/ g)
	种类	摩尔数 $\times 10^{-6}$	种类	摩尔数 $\times 10^{-6}$	种类	摩尔数 $\times 10^{-3}$					
对比 实施例 17	Cp_2ZrCl_2	0.5	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	0.5	i-Bu ₃ Al	0.2	2	60	0.80	24.000	3.42
对比 实施例 18	Cp_2ZrCl_2	0.5	(2)	0.5	i-Bu ₃ Al	0.2	4	60	1.21	18.000	3.91
对比 实施例 19	Cp_2ZrCl_2	0.5	(2)	0.5	i-Bu ₃ Al	0.2	5	45	0.81	20.000	6.09
对比 实施例 20	Cp_2ZrCl_2	1.0	(2)	0.5	i-Bu ₃ Al	0.2	5	30	0.60	15.000	7.20
对比 实施例 21	Cp_2ZrCl_2	0.5	(2)	0.5	i-Bu ₃ Al	0.2	10	0	1.18	7.100	12.1
对比 实施例 22	Cp_2ZrCl_2	0.5	(3)	0.5	Me ₃ Al	0.4	2	45	1.22	73.00	4.65

(1): 聚合物的量(g)

(2): $\text{PhHNMe}_2 \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$

(3): $\text{Ph}_3\text{C} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$

(4): g-PE/mmol-过渡金属原子·hr

实施例 44

在一个用氮气彻底清洗过的 500ml 玻璃烧瓶中加入 200ml 纯化甲苯，将溶剂的温度保持在 15°C，并以 100 l/hr 的速率通入乙烯。

在溶剂中加入 0.75×10^{-3} mol 甲基铝氧烷（依铝原子计），然后加入 1.0×10^{-6} mol 上述合成的过渡金属化合物[III-e]以引发聚

合。

将聚合温度保持在 15℃，聚合 8 分钟。然后加入甲醇终止聚合。向生成的聚合物悬浮液中加入少量盐酸，过滤混合物分离出聚乙烯。用丙酮清洗聚乙烯，减压干燥。所得到的聚乙烯产量为 0.33g。

实施例 45

在一个用氮气彻底清洗过的 500ml 玻璃烧瓶中加入 200ml 纯化甲苯，将溶剂温度升至 30℃，以 100 l/hr 的速率输入丙烯。

向溶剂中加入 2.0×10^{-3} mol 的三甲基铝，然后加入 1.0×10^{-5} mol 上述合成的过渡金属化合物 [III'-a]。将体系在 30℃ 保持 1 分钟后，再加入 1.0×10^{-5} mol 四（五氟苯基）硼酸二甲苯铵以引发聚合反应。

将聚合温度保持在 30℃，聚合 30 分钟。然后加入甲醇终止聚合。用盐酸处理生成的聚合物溶液以除去灰分，蒸去甲苯以得到聚合物。然后在减压下干燥所得的聚丙烯。产量、聚合活性和重均分子量 (Mw) 列于表 10。

实施例 46—50

除了过渡金属化合物和有机铝化合物数量，有机硼化合物的种类和数量，以及聚合时间和温度改变成表 10 所示以外，以实施例 45 相同的方法聚合丙烯。结果列于表 10。

对比实施例 23 和 24

除了使用双（环戊二烯基）二氯化锆或（1,3—二甲基环戊二烯基）二氯化锆，并且过渡金属化合物和三甲基铝的数量、有机硼化合物的种类和数量以及聚合温度改变成表 10 所示以外，以实施例 45 相同的方法聚合丙烯。结果列于表 10。

表 10

	过渡金属化合物		有机硼化合物		有机铝化合物		时间 (分)	温度 (°C)	产量 (1)	聚合 活性 (4)	[η] (dl/ g)
	种类	摩尔数 $\times 10^{-6}$	种类	摩尔数 $\times 10^{-6}$	种类	摩尔数 $\times 10^{-3}$					
实施例 45	Ⅲ'-a	10.0	(4)	10.0	Me ₃ Al	2.0	30	30	3.55	710	32
实施例 46	Ⅲ'-a	5.0	(5)	5.0	Me ₃ Al	1.0	30	30	3.07	1.200	35
实施例 47	Ⅲ'-a	4.0	(4)	20.0	Me ₃ Al	1.0	30	30	2.65	1.300	33
实施例 48	Ⅲ'-a	5.0	(4)	5.0	Me ₃ Al	1.0	40	15	5.27	1.600	110
实施例 49	Ⅲ'-a	4.0	(5)	4.0	Me ₃ Al	0.8	20	15	1.46	1.100	120
实施例 50	Ⅲ'-a	3.0	(5)	15.0	Me ₃ Al	0.6	12	15	1.97	3.300	110
对比	Cp ₂ ZrCl ₂	4.0	(5)	20.0	Me ₃ Al	0.8	30	15	2.42	1.200	30
实施例 23											
对比	(1,3-										
实施例 24	Me ₂ Cp) ₂	ZrCl ₂	(5)	20.0	Me ₃ Al	0.8	30	15	3.16	1.600	76
		4.0									

(1): 聚合物的量(g)

(2): g-PE/mmol-过渡金属原子·hr

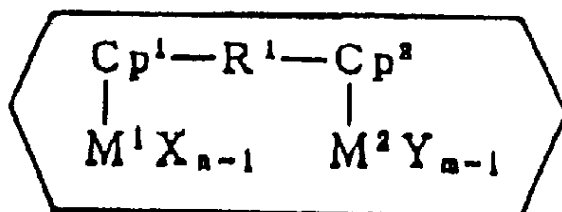
(3): 按聚苯乙烯计

(4): PhHNMe₂·B(C₆F₅)₄

(5): Ph₃C·B(C₆F₅)₄

说明书附图

(A) 过渡金属组分



M^1, M^2 : Zr, Ti, Hf, 等

(M^1 和 M^2 彼此相同)

Cp^1, Cp^2 : 含有环戊二烯基
骨架的基团

X, Y: 配体等

R^1 : 单链等

n: 1~5

m: 1~5

(B) 有机金属组份

有机铝氧基化合物

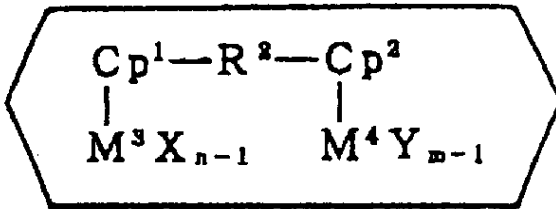
或
有机硼化合物

(有机铝化合物)

烯烃

图 1

(A) 过渡金属组分



M^3, M^4 : Zr, Ti, Hf, 等

(M^3 和 M^4 彼此不同)

Cp^1, Cp^2 : 含有环戊二烯基
骨架的基团

X, Y: 配体等

R^1 : 单链等

n: 1~5

m: 1~5

(B) 有机金属组份

有机铝氧基化合物

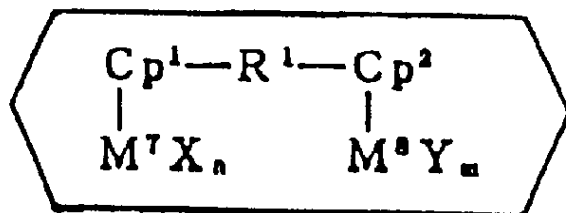
或
有机硼化合物

(有机铝化合物)

烯烃

图 2

(A) 过渡金属组分



M^7 : Zr, Ti, Hf, 等

M^8 : Fe, 等

Cp^1, Cp^2 : 含有环戊二烯基
骨架的基团

X, Y : 配体等

R^1 : 单链等

n : 1~5

m : 1~5

(B) 有机金属组份

有机铝氧基化合物

或

有机硼化合物

(有机铝化合物)

烯烃

图 3