

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480041935.9

[51] Int. Cl.

C08F 110/00 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100528914C

[22] 申请日 2004.12.22

[21] 申请号 200480041935.9

[30] 优先权

[32] 2003.12.23 [33] EP [31] 03029734.5

[32] 2004.2.3 [33] US [31] 60/541,667

[86] 国际申请 PCT/EP2004/014582 2004.12.22

[87] 国际公布 WO2005/063831 英 2005.7.14

[85] 进入国家阶段日期 2006.8.21

[73] 专利权人 巴塞尔聚烯烃股份有限公司

地址 德国韦塞尔宁

[72] 发明人 N·塞德尔 B·里希特

R·克拉策尔

[56] 参考文献

WO02098930A 2002.12.12

IMPROVING THE PERFORMANCE OF HETEROGENEOUS BORANE COCATALYSTS BY PRE-TREATMENT OF THE SILICA SUPPORT WITH ALKYL ALUMINUM COMPOUNDS. CHAROEN-CHAIDET S ET AL. MACROMOLECULAR: RAPID COMMUNICATIONS, Vol. 23 No. 7. 2002

审查员 孙卓奇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 李连涛

权利要求书 2 页 说明书 39 页

[54] 发明名称

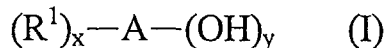
负载型助催化剂的制备

[57] 摘要

本发明涉及一种制备用于烯烃聚合的负载型助催化剂的方法,该方法包括将以下化合物反应: A) 带有功能基团的载体; B) 三乙基铝和 C) 式(I) 化合物 $(R^1)_x - A - (OH)_y$, 其中 A 为元素周期表 13 或 15 族的原子, R^1 相同或不同且各自独立为氢、卤素、 $C_1 - C_{20}$ - 烷基、 $C_1 - C_{20}$ - 卤代烷基、 $C_1 - C_{10}$ - 烷氧基、 $C_6 - C_{20}$ - 芳基、 $C_6 - C_{20}$ - 卤代芳基、 $C_6 - C_{20}$ - 芳氧基、 $C_7 - C_{40}$ - 芳基烷基、 $C_7 - C_{40}$ - 卤代芳基烷基、 $C_7 - C_{40}$ - 烷基芳基、 $C_7 - C_{40}$ - 卤代烷基芳基或 $OSiR_3^2$ 基团, 其中 R^2 相同或不同且各自为氢、卤素、 $C_1 - C_{20}$ - 烷基、 $C_1 - C_{20}$ - 卤代烷基、 $C_1 - C_{10}$ - 烷氧基、 $C_6 - C_{20}$ - 芳基、 $C_6 - C_{20}$ - 卤代芳基、 $C_6 - C_{20}$ - 芳氧基、 $C_7 - C_{40}$ - 芳基烷基、 $C_7 - C_{40}$ - 卤代芳基烷基、 $C_7 - C_{40}$ - 烷基芳基或 $C_7 - C_{40}$ - 卤代烷基芳基, y 为 1 或 2, 和 x 为 3

减去 y。此外, 本发明涉及由该方法得到的负载型助催化剂、所述负载型助催化剂在制备用于烯烃聚合的催化剂体系的用途、可由所述负载型助催化剂得到的用于烯烃聚合的催化剂体系以及使用这些催化剂体系来进行烯烃聚合的方法。

1. 一种制备用于烯烃聚合的负载型助催化剂的方法, 所述方法包括首先将 A) 带有功能基团的载体与 B) 三乙基铝反应, 随后将反应产物与 C) 式(I)化合物反应,



其中

A 为元素周期表 13 族的原子,

R^1 相同或不同, 各自相互独立为氢、卤素、 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤代烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤代芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳基烷基、 C_7-C_{40} -卤代芳基烷基、 C_7-C_{40} -烷基芳基、 C_7-C_{40} -卤代烷基芳基或 $OSiR_3^2$ 基团, 其中

R^2 相同或不同, 各自为氢、卤素、 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -卤代烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_6-C_{20} -卤代芳基、 C_6-C_{20} -芳氧基、 C_7-C_{40} -芳基烷基、 C_7-C_{40} -卤代芳基烷基、 C_7-C_{40} -烷基芳基或 C_7-C_{40} -卤代烷基芳基,

y 为 1 或 2, 和

x 为 3 减去 y。

2. 权利要求 1 的方法, 其中式(I)中 A 为硼。

3. 权利要求 2 的方法, 其中式(I)中 R^1 为 C_6-C_{10} -卤代芳基、 C_7-C_{20} -烷基芳基或 C_7-C_{20} -卤代烷基芳基。

4. 通过权利要求 1 至 3 中任一项的方法得到的负载型助催化剂。

5. 按照权利要求 1 至 3 中任一项的方法制备的负载型助催化剂在制备用于烯烃聚合的催化剂体系中的用途。

6. 一种用于烯烃聚合的催化剂体系, 所述催化剂体系可通过至少一种权利要求 4 的负载型助催化剂与 D) 至少一种有机过渡金属化合物接触得到。

7. 权利要求 6 的用于烯烃聚合的催化剂体系, 其中在其制备中还

加入 E)至少一种有机金属化合物。

8. 权利要求 7 的用于烯烃聚合的催化剂体系,所述催化剂体系通过以下方法制备:首先将至少一种权利要求 4 的负载型助催化剂与至少一种有机过渡金属化合物 D)接触制备催化剂固体,随后在第二步中将所述催化剂固体与至少一种有机金属化合物 E)接触,随后无需进一步加工将所述混合物用于聚合反应。

9. 使用权利要求 6 至 8 中任一项的催化剂体系进行烯烃聚合的方法。

负载型助催化剂的制备

本发明涉及一种制备用于烯烃聚合的负载型催化剂的方法，所述方法包括使带有功能基团的载体、三乙基铝和含元素周期表 13 或 15 族原子的含羟基化合物反应。此外，本发明涉及通过该方法可得到的负载型助催化剂、所述负载型助催化剂在制备用于烯烃聚合的催化剂体系中的用途、可由所述负载型助催化剂得到的用于烯烃聚合的催化剂体系以及使用这些催化剂体系来进行烯烃聚合的方法。

有机过渡金属化合物如金属茂络合物为烯烃聚合中非常令人感兴趣的催化剂，原因是使用这些催化剂可得到使用常规 Ziegler-Natta 催化剂无法合成的聚烯烃。例如，这些单中心催化剂产生具有窄摩尔质量分布和均匀共聚单体含量的聚合物。因为可成功地用于气相或悬浮聚合方法中，所以所述金属茂通常最好以固体的形式使用，也就是说将其施用于固体载体。此外，负载型催化剂应具有高产率并能得到良好形态的聚合物。

对于有效作为用于烯烃聚合的催化剂的有机过渡金属化合物(如金属茂)，必须使其与用作助催化剂的其他化合物反应。经常使用的一类助催化剂由铝氧烷如甲基铝氧烷(MAO)组成。但是，缺点在于必须大量过量使用。此外，将有机过渡金属化合物转化为阳离子络合物的化合物也可用作助催化剂。

WO99/18135 描述了催化剂体系，所述催化剂体系包括有机硼-铝化合物、金属茂和铝化合物，同时该催化剂体系还可包括载体。通过二羟基有机硼烷或三有机环硼氧烷与有机铝化合物反应随后将其直接用于载体制备有机硼-铝化合物。

WO 96/04319、WO 96/23005 和 WO 99/33881 描述了催化剂体系，在该催化剂体系制备中载体首先与作为助催化剂的路易斯酸如

三(五氟苯基)硼烷反应。路易斯酸共价结合于载体材料的改性载体随后与金属茂或金属茂和有机金属化合物的混合物反应。S. Charoenchaidet, S. Chavadej 和 E. Gulari 在 *Macromol. Rapid Commun.* 23 (2002), 426-431 中描述了包含负载型助催化剂的催化剂体系, 所述负载型助催化剂可通过硅胶与三(五氟苯基)硼烷和三苯甲基氯反应得到, 当硅胶在与三(五氟苯基)硼烷接触之前已与烷基铝反应时, 该催化剂体系在乙烯聚合中具有增强的活性。

EP-A 1 153 938 描述了催化剂体系, 其中首先通过载体与有机金属化合物以及具有含活性氢的功能基团的化合物反应制备改性的载体。随后将改性的载体与有机过渡金属化合物以及其他有机金属化合物接触。具有含活性氢的功能基团的化合物的用途为作为不仅包含含活性氢的功能基团而且包含吸电子基团的有机化合物。

EP-A 949 273 描述了通过干燥载体颗粒与有机金属化合物接触随后与具有含活性氢功能基团或非质子供电子路易斯碱功能基团和吸电子基团的化合物接触得到修饰的颗粒。

上述制备负载型催化剂体系的方法均相当复杂。而且所用原料通常非常昂贵并且催化剂体系的聚合活性有待进一步提高。

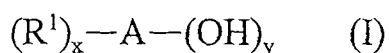
本发明的一个目的为发现一种相对简单的制备用于烯烃聚合的负载型催化剂的方法, 该方法可使用相对价廉的原料并得到具有增加聚合活性的催化剂体系, 或者使用较少量的昂贵的原料或不甚昂贵的原料可实现催化剂固体的优良聚合活性。

我们已发现该目的通过一种制备用于烯烃聚合的负载型催化剂的方法来实现, 所述方法包括使以下化合物反应:

A) 带有功能基团的载体,

B) 三乙基铝, 和

C) 式(I)化合物



其中

A 为元素周期表 13 或 15 族的原子,

R^1 相同或不同, 各自相互独立为氢、卤素、 C_1 - C_{20} -烷基、 C_1 - C_{20} -卤代烷基、 C_1 - C_{10} -烷氧基、 C_6 - C_{20} -芳基、 C_6 - C_{20} -卤代芳基、 C_6 - C_{20} -芳氧基、 C_7 - C_{40} -芳基烷基、 C_7 - C_{40} -卤代芳基烷基、 C_7 - C_{40} -烷基芳基、 C_7 - C_{40} -卤代烷基芳基或 $OSiR_3^2$ 基团, 其中

R^2 相同或不同, 各自为氢、卤素、 C_1 - C_{20} -烷基、 C_1 - C_{20} -卤代烷基、 C_1 - C_{10} -烷氧基、 C_6 - C_{20} -芳基、 C_6 - C_{20} -卤代芳基、 C_6 - C_{20} -芳氧基、 C_7 - C_{40} -芳基烷基、 C_7 - C_{40} -卤代芳基烷基、 C_7 - C_{40} -烷基芳基或 C_7 - C_{40} -卤代烷基芳基,

y 为 1 或 2, 和

x 为 3 减去 y。

我们还已发现通过该方法得到的负载型助催化剂、负载型助催化剂在制备用于烯烃聚合的催化剂体系中的用途、可由所述负载型助催化剂得到的用于烯烃聚合的催化剂体系以及使用这些催化剂体系来进行烯烃聚合的方法。

根据本发明制备的负载型助催化剂适合于烯烃聚合、特别是 α -烯烃(也就是具有末端双键的烃)聚合。合适的单体包括官能化的烯属不饱和化合物如丙烯酸或甲基丙烯酸的酯或酰胺衍生物(如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或丙烯腈)。优选非极性烯类化合物, 包括芳基取代的 α -烯烃。特别优选的 α -烯烃为直链或支链的 C_2 - C_{12} -1-烯烃, 特别是直链的 C_2 - C_{10} -1-烯烃(如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯)或支链的 C_2 - C_{10} -1-烯烃(如 4-甲基-1-戊烯); 共轭和非共轭二烯(如 1,3-丁二烯、1,4-己二烯或 1,7-辛二烯)或乙烯基芳族化合物(如苯乙烯或取代的苯乙烯)。还可聚合各种 α -烯烃的混合物。

合适的烯烃还包括双键为环结构的一部分的烯烃, 所述环结构可包括一个或多个环体系。这些烯烃的实例有环戊烯、降冰片烯、四环十二烯和甲基降冰片烯以及二烯(如 5-亚乙基-2-降冰片烯、降冰

片二烯和乙基降冰片二烯)。

还可聚合一种或多种烯烃的混合物。

本发明的负载型助催化剂特别可用于乙烯或丙烯的聚合或共聚。作为在乙烯聚合中的共聚单体，优选使用 C_3 - C_8 - α -烯烃，特别是1-丁烯、1-戊烯、1-己烯和/或1-辛烯。在丙烯聚合中优选的共聚单体为乙烯和/或1-丁烯。

在本发明的制备负载型助催化剂的方法中，将带有功能基团的载体 A)、三乙基铝 B)和含素周期表 13 或 15 族的原子的含羟基化合物 C)相互反应。

优选的载体 A)为其功能基团含活性氢的载体。合适的功能基团例如羟基、伯氨基和仲氨基、巯基、硅烷醇基、羧基、酰氨基或亚氨基，优选羟基。

优选使用的载体为带有合适功能基团的细微分散的有机或无机固体。实例有片状硅酸盐、无机氧化物或细微分散的功能化的聚合物粉末。

合适作为载体的无机氧化物可为元素周期表 2、3、4、5、13、14、15 和 16 族元素的氧化物。优选钙、铝、硅、镁或钛元素的氧化物或混合氧化物以及相应的氧化物混合物。其他可单独使用或与上述氧化载体混合使用的无机氧化物例如 ZrO_2 或 B_2O_3 。优选氧化物为二氧化硅(特别是以硅胶或热解硅石的形式)或氧化铝。优选的混合物氧化物有煅烧水滑石。

优选使用的载体材料的比表面积为 10-1000 m^2/g 、优选 50-500 m^2/g 、特别是 200-400 m^2/g ，孔体积为 0.1-5 ml/g 、优选 0.5-3.5 ml/g 、特别是 0.8-3.0 ml/g 。载体的细小颗粒的平均粒径通常为 1-500 μm 、优选 5-350 μm 、特别是 10-100 μm 。

无机载体可经热处理，例如除去吸附水。这些干燥处理通常在 80-300 $^{\circ}C$ ，优选 100-200 $^{\circ}C$ 下进行，并且优选在减压和/或惰性气体流(如氮气或氩气)下进行。无机载体也可被煅烧，这样调节表面上 OH

基团浓度并且经 200-1000℃ 下处理可改变固体结构。

其他可能的载体材料为功能高分子载体，例如基于聚苯乙烯或聚烯(如聚乙烯或聚丙烯)的高分子载体，其功能基团可为如铵基或羟基。

优选的化合物 C) 为这样的化合物，其中

A 为周期表 13 族的原子，优选不为铝的周期表 13 族的原子，也就是说硼、镓、铟或铊且非常特别优选硼。

优选式(I)化合物，其中

R^1 相同或不同，各自独立为氢、卤素、 C_6-C_{14} -芳基、 C_6-C_{14} -卤代芳基、 C_1-C_{14} -烷基、 C_1-C_{14} -卤代烷基、 C_7-C_{30} -芳基烷基、 C_7-C_{30} -卤代芳基烷基、 C_7-C_{30} -烷基芳基或 C_7-C_{30} -卤代烷基芳基，且各自特别优选 C_6-C_{10} -芳基、 C_6-C_{10} -卤代芳基、 C_1-C_6 -烷基、 C_1-C_6 -卤代烷基、 C_7-C_{20} -烷基芳基或 C_7-C_{20} -卤代烷基芳基。

优选的式(I)化合物的实例有 $R^1_2B(OH)$ 的硼酸和式 $R^1B(OH)_2$ 的硼酸，其中 R^1 特别优选为 C_6-C_{10} -卤代芳基、 C_7-C_{20} -烷基芳基或 C_7-C_{20} -卤代烷基芳基。

带有功能基团的载体 A)、三乙基铝 B) 和含羟基的化合物 C) 可以任何顺序混合。优选带有功能基团的载体 A) 首先与三乙基铝 B) 反应，随后将反应产物与式(I)化合物 C) 反应。

在悬浮有载体的有机溶剂存在下，通常将所述各组分相互混合。合适的溶剂为芳族或脂族溶剂(如己烷、庚烷、甲苯或二甲苯)或卤代烃(如二氯甲烷)或卤代芳烃(如邻二氯苯)。如果载体首先与三乙基铝反应，则优选在有机溶剂存在下将化合物 C) 和三乙基铝与载体 A) 的反应产物混合，载体可悬浮于有机溶剂并且在有机溶剂中进行三乙基铝与载体的反应。但是，也可首先将三乙基铝与载体 A) 的反应产物分离，接着将分离或重新悬浮的反应产物与化合物 C) 反应。

通常在 -20℃ 至 150℃ 下、优选 0℃ 至 80℃ 混合各组分。各组分相互反应时间通常为 1-76 小时。优选反应时间为 2-48 小时、特别是

6-24 小时, 非常特别是 10-15 小时。

如果所述载体首先与三乙基铝反应, 这些组分相互反应的时间通常为 10 分钟至 48 小时。优选反应时间为 20 分钟至 6 小时, 特别是 30 分钟至 1 小时。随后三乙基铝与载体 A) 的反应产物与化合物 C) 反应的时间通常为 1-48 小时。优选反应时间为 6-24 小时, 特别是 10-15 小时。

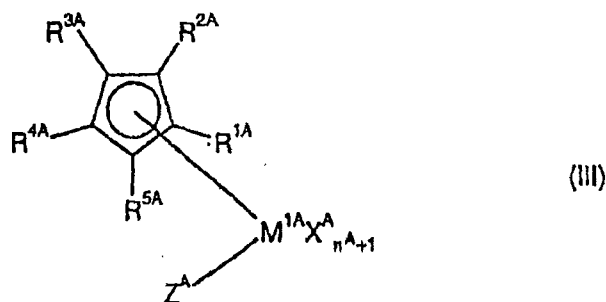
三乙基铝 B) 与载体 A) 的功能基团的摩尔比通常为 0.05:1-100:1, 优选 0.2:1-20:1, 特别是 1:1-5:1。

三乙基铝 B) 与化合物 C) 的摩尔比通常为 0.05:1-20:1, 优选 0.2:1-5:1, 特别优选 0.5:1-3:1, 特别是 0.5:1-2:1。

通过本发明的方法可得到的也即本发明提供的助催化剂可特别用于制备用于烯烃聚合的催化剂体系。这些由本发明提供的催化剂体系通常通过将负载型的助催化剂与至少一种有机过渡金属化合物 D) 接触得到。

作为有机过渡金属化合物 D), 原则上可使用元素周期表 3 至 12 族的过渡金属或镧系的任何化合物, 该化合物包含有机基团并且与负载型助催化剂反应后形成烯烃聚合催化剂, 所述负载型催化剂可得自组分 A) 到 C) 和有机金属化合物 E) (如果需要)。通常这些化合物的至少一个单齿或多齿配体经 σ 或 π 键连接于中心原子上。可能的配体包括含环戊二烯基的配体和不含环戊二烯基的配体。在 Chem. Rev. 2000, 第 100 卷, 第 4 期中描述了大量的适合烯烃聚合的这类化合物 D)。此外, 多环的环戊二烯基络合物也适合烯烃聚合。

特别有用的有机过渡金属化合物 D) 包含至少一个环戊二烯基类型的配体。包含两个环戊二烯基类型的配体的有机过渡金属化合物通常被称为金属茂络合物。在含至少一个环戊二烯基类型配体的有机过渡金属化合物 D) 中, 发现特别适合的化合物为式(III)化合物,



其中各取代基和指数具有以下含义:

M^{1A} 为钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼或钨或元素周期表 3 族的元素和镧系元素,

X^{1A} 相同或不同, 各自独立为氟、氯、溴、碘、氢、 C_1 - C_{10} -烷基、 C_2 - C_{10} -烯基、 C_6 - C_{15} -芳基、 C_6 - C_{15} -芳基、 C_7 - C_{40} -烷基芳基、 C_7 - C_{40} -芳基烷基、 $-OR^{6A}$ 或 $-NR^{6A}R^{7A}$ 或两个 X^A 基团相互连接并一起形成例如取代或未取代二烯配体, 特别是 1,3-二烯配体, 或二芳氧基, 其中

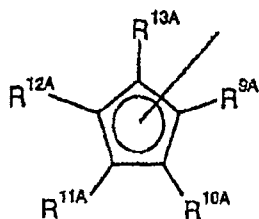
R^{6A} 和 R^{7A} 各自为 C_1 - C_{10} -烷基、 C_6 - C_{15} -芳基、 C_7 - C_{40} -芳基烷基、 C_7 - C_{40} -烷基芳基、各自烷基中具有 1-16 个碳原子和芳基中具有 6-21 个碳原子的氟烷基或氟芳基,

n^A 为 1、2 或 3, 其中对于 M 的给定化合价, n^A 使得式(III)的金属茂络合物不带电荷,

R^{1A} 至 R^{5A} 各自独立为氢、 C_1 - C_{22} -烷基、还可带有 C_1 - C_{10} -烷基作为取代基的 5-7 元环烷基或环烯基、 C_2 - C_{22} -烯基、 C_6 - C_{22} -芳基、 C_7 - C_{40} -芳基烷基、 C_7 - C_{40} -烷基芳基、 $-NR^{8A}_2$ 、 $-N(SiR^{8A}_3)_2$ 、 $-OR^{8A}$ 、 $-OSiR^{8A}_3$ 、 $-SiR^{8A}_3$, 其中 R^{1A} - R^{5A} 基团还可被卤素取代, 或两个 R^{1A} - R^{5A} 基团(尤其是邻近基团)可与其连接的原子一起优选形成 5、6 或 7 元环, 或优选形成含有至少一个选自 N、P、O 和 S 的原子的 5、6 或 7 元杂环, 其中

R^{8A} 相同或不同, 可各自为 C_1 - C_{10} -烷基、 C_3 - C_{10} -环烷基、 C_6 - C_{15} -芳基、 C_1 - C_4 -烷氧基或 C_6 - C_{10} -芳氧基和

Z^A 如 X^A 定义或为



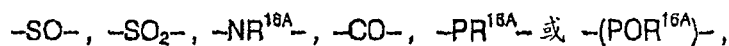
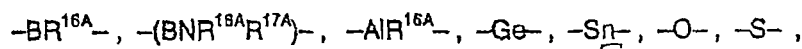
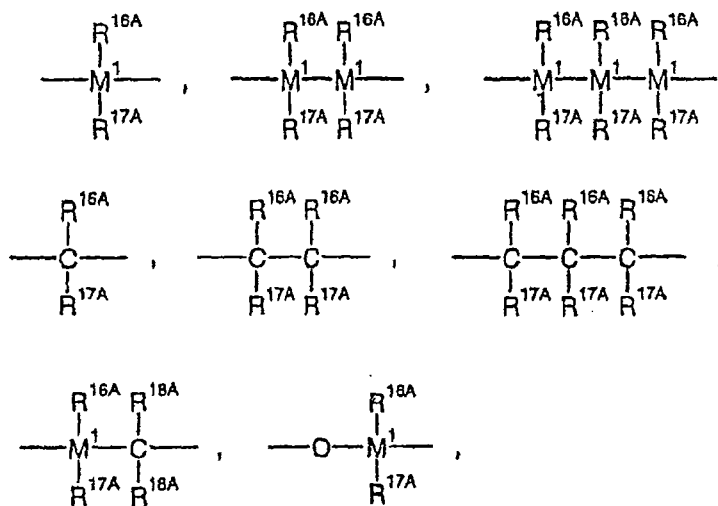
其中各基团

R^{9A} 至 R^{13A} 各自相互独立为氢、 C_1 - C_{22} -烷基、还可带有 C_1 - C_{10} -烷基作为取代基的 5-7 元环烷基或环烯基、 C_2 - C_{22} -烯基、 C_6 - C_{22} -芳基、 C_7 - C_{40} -芳基烷基、 C_7 - C_{40} -烷基芳基、 $-NR^{14A}_2$ 、 $-N(SiR^{14A}_3)_2$ 、 $-OR^{14A}$ 、 $-OSiR^{14A}_3$ 、 $-SiR^{14A}_3$ ，其中 R^{1A} - R^{5A} 基团还可被卤素取代，和/或两个 R^{1A} - R^{5A} 基团(尤其是邻近基团)可与其连接的原子一起优选形成 5、6 或 7 元环，或优选形成含有至少一个选自 N、P、O 和 S 的原子的 5、6 或 7 元杂环，其中

R^{14A} 相同或不同，可各自为 C_1 - C_{10} -烷基、 C_3 - C_{10} -环烷基、 C_6 - C_{15} -芳基、 C_1 - C_4 -烷氧基或 C_6 - C_{10} -芳氧基，

或 R^{4A} 和 Z^A 基团一起形成 $-R^{15A}_{VA}-A^A$ -基团，其中

R^{15A} 为



其中

R^{16A} 、 R^{17A} 和 R^{18A} 相同或不相同,各自为氢原子、卤素原子、三甲基甲硅烷基、 C_1 - C_{10} -烷基、 C_1 - C_{10} -氟代烷基、 C_6 - C_{10} -氟代芳基、 C_6 - C_{10} -芳基、 C_1 - C_{10} -烷氧基、 C_7 - C_{15} -烷基芳氧基、 C_2 - C_{10} -烯基、 C_7 - C_{40} -芳基烷基、 C_8 - C_{40} -芳基烯基或 C_7 - C_{40} -烷基芳基或两个邻近的基团与其连接的原子一起形成具有 4-15 个碳原子的饱和或不饱和环,和

M^{2A} 为硅、锆或锡,优选为硅,

A^A 为 -O-、-S-、-NR^{19A}-, -PR^{19A}-, -O-R^{19A}、-NR^{19A}₂、-PR^{19A}₂ 或未取代、取代或稠合的杂环环系,其中

R^{19A} 各自独立为 C_1 - C_{10} -烷基、 C_6 - C_{15} -芳基、 C_3 - C_{10} -环烷基、 C_7 - C_{18} -烷基芳基或 -Si(R^{20A})₃,

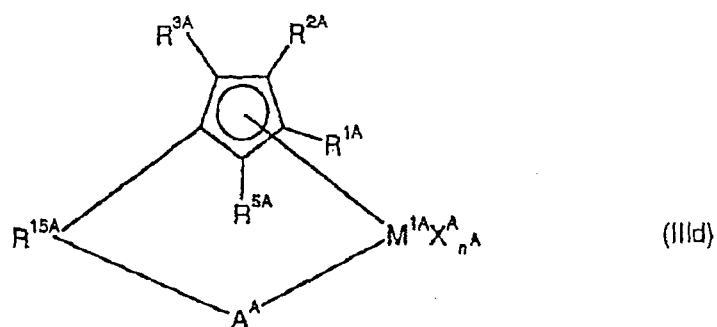
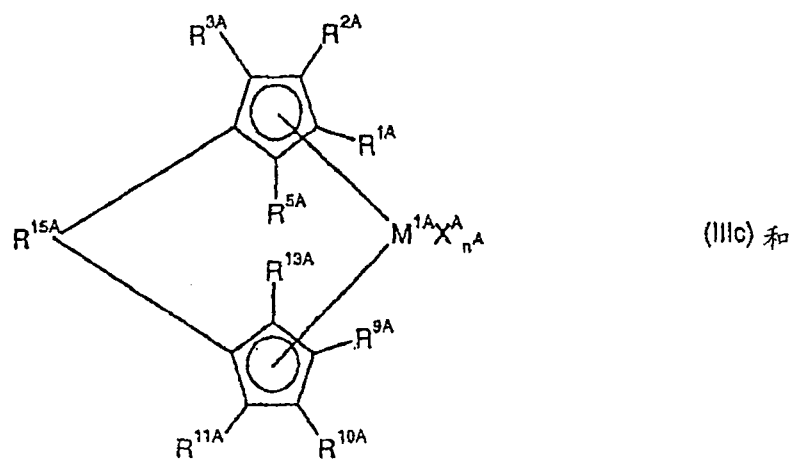
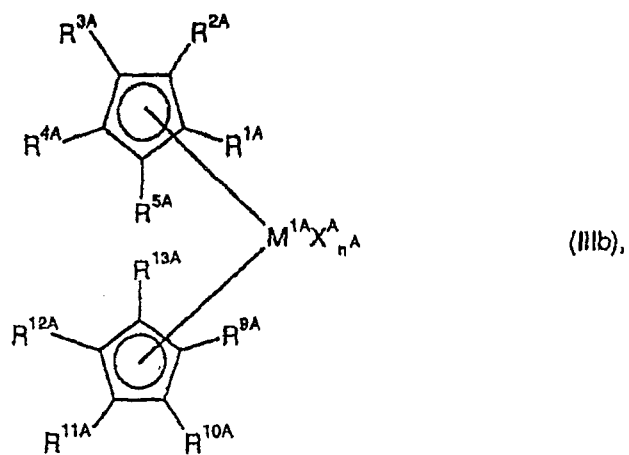
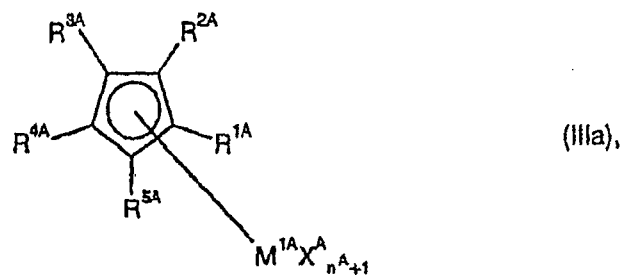
R^{20A} 为氢、 C_1 - C_{10} -烷基、还可带有 C_1 - C_4 -烷基作为取代基的 C_6 - C_{15} -芳基或 C_3 - C_{10} -环烷基,

v^A 为 1, 或者如果 A^A 为未取代、取代或稠合的杂环环系, 则 v^A 为 1 或 0

或 R^{4A} 和 R^{12A} 基团一起形成 - R^{15A} -基团。

优选式(III)中的 X^A 基团相同, 优选为氟、氯、溴、 C_1 - C_7 -烷基或芳基烷基, 特别是氯、甲基或苄基。

在式(III)的有机过渡金属化合物中, 优选下式的化合物



在式(IIIa)化合物中，特别优选这样的化合物，其中

M^{1A} 为钛或铬,

X^A 为氯、 C_1 - C_4 -烷基、苯基、烷氧基或芳氧基,

n^A 为 1 或 2, 和

R^{1A} 至 R^{5A} 各自为氢或 C_1 - C_4 -烷基或两个邻近的 R^{1A} 至 R^{5A} 基团与其连接的原子一起形成取代或未取代的不饱和六元环。

在式(IIIb)的金属茂中, 优选这样的化合物, 其中

M^{1A} 为钛、锆、铪或铬,

X^A 为氯、 C_1 - C_4 -烷基或苄基, 或两个 X 基团形成取代或未取代的丁二烯配体,

n^A 为 1 或 2, 优选为 2, 或如果 M^{1A} 为铬, 则 n^A 为 0,

R^{1A} 至 R^{5A} 各自为氢、 C_1 - C_8 -烷基、 C_6 - C_{10} -芳基、 $-NR^{8A}_2$ 、 $-OSiR^{8A}_3$ 、 $-SiR^{8A}_3$ 或 $-Si(R^{8A})_3$, 和

R^{9A} 至 R^{13A} 各自为氢、 C_1 - C_8 -烷基、 C_6 - C_{10} -芳基、 $-NR^{8A}_2$ 、 $-OSiR^{8A}_3$ 、 $-SiR^{8A}_3$ 或 $-Si(R^{8A})_3$

或在各种情况中两个 R^{1A} 至 R^{5A} 和/或 R^{9A} 至 R^{13A} 基团与环戊二烯基环一起形成茚基或取代的茚基体系。

特别有用的式(IIIb)化合物为环戊二烯基基团为相同的化合物。

特别有用的式(IIIb)化合物的实例有:

二氯化二(环戊二烯基)合铬,

二氯化二(五甲基环戊二烯基)合铬,

二氯化二(甲基环戊二烯基)合铬,

二氯化二(乙基环戊二烯基)合铬,

二氯化二(正丁基环戊二烯基)合铬,

二氯化二(1-正丁基-3-甲基环戊二烯基)合铬,

二氯化二(茚基)合铬,

二氯化二(四氢茚基)合铬,

二氯化二(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)合铬, 和相应的二甲基铬化合物。

特别有用的式(IIIc)金属茂为这样的化合物, 其中
 R^{1A} 和 R^{9A} 相同或不同, 各自为氢或 C_1 - C_{10} -烷基,
 R^{5A} 和 R^{13A} 相同或不同, 各自为氢或甲基、乙基、异丙基或叔丁基,

R^{3A} 和 R^{11A} 各自为 C_1 - C_4 -烷基, 和

R^{2A} 和 R^{10A} 各自为氢

或

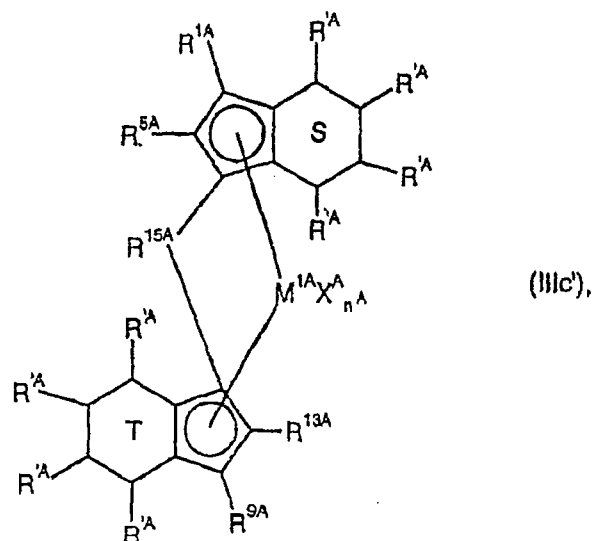
两个邻近的 R^{2A} 和 R^{3A} 或 R^{10A} 和 R^{11A} 基团一起形成具有 4-44 个碳原子的饱和或不饱和环状基团,

R^{15A} 为 $-M^{2A}R^{16A}R^{17A}-$ 、 $-CR^{16A}R^{17A}-CR^{16A}R^{17A}-$ 、 $-BR^{16A}-$ 或 $-BNR^{16A}R^{17A}-$,

M^{1A} 为钛、锆或铪, 和

X^A 相同或不同且各自为氯、 C_1 - C_4 -烷基、苄基、苯基或 C_7 - C_{15} -烷基芳氧基。

特别有用的式(IIIc)化合物为式(IIIc')的化合物,



其中

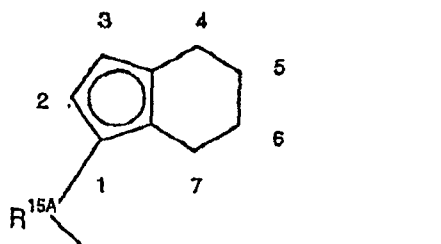
R^A 基团相同或不同, 各自为氢、 C_1 - C_{10} -烷基或 C_3 - C_{10} -环烷基(优选甲基、乙基、异丙基或环己基)、 C_6 - C_{20} -芳基(优选苯基、萘基或蒽基)、 C_7 - C_{40} -芳基烷基、 C_7 - C_{40} -烷基芳基(优选 4-叔丁基苯基或 3,5-二

叔丁基苯基)或 C_8-C_{40} -芳基烯基,

R^{5A} 和 R^{13A} 相同或不同, 各自为氢、 C_1-C_6 -烷基(优选甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、正己基或叔丁基), 和

S 和 T 环相同或不同, 为饱和或不饱和或部分饱和的环。

式(IIIc')金属茂的茚基或四氢茚基配体优选在 2 位、2,4 位、4,7 位、2,4,7 位、2,6 位、2,4,6 位、2,5,6 位、2,4,5,6 位或 2,4,5,6,7 位取代, 特别在 2,4 位取代, 取代位采用以下命名原则:



作为络合物(IIIc'), 优选使用 rac 型或伪 rac 型桥连的二茚基络合物。就本发明目的而言, 伪 rac 型指当忽略络合物的所有其他取代基时, 络合物中的两个茚基配体互相为 rac 排列。

特别有用的金属茂(IIIc)和(IIIc')的实例有:

二氯化二甲基硅烷二基双(环戊二烯基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(四氢茚基)合锆,

二氯化亚乙基二(环戊二烯基)合锆,

二氯化亚乙基二(茚基)合锆,

二氯化亚乙基二(四氢茚基)合锆,

二氯化四甲基亚乙基-9-茚基环戊二烯基合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(3-叔丁基-5-乙基环戊二烯基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-异丙基茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-叔丁基茚基)合锆,

二溴化二乙基硅烷二基双(2-甲基茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(3-甲基-5-甲基环戊二烯基)合锆,
二氯化二甲基硅烷二基双(3-乙基-5-异丙基环戊二烯基)合锆,
二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基茚基)合锆,
二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)合锆,
二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4,5-苯并茚基)合锆,
二氯化甲基苯基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)合锆,
二氯化甲基苯基硅烷二基双(2-乙基-4,5-苯并茚基)合锆,
二氯化甲基苯基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)合锆,
二氯化甲基苯基硅烷二基双(2-乙基-4,5-苯并茚基)合锆,
二氯化二苯基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)合锆,
二氯化二苯基硅烷二基双(2-乙基-4,5-苯并茚基)合锆,
二氯化二苯基硅烷二基双(2-甲基茚基)合锆,
二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)合锆,
二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基茚基)合锆,
二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(1-萘基)茚基)合锆,
二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(1-萘基)茚基)合锆,
二氯化二甲基硅烷二基双(2-丙基-4-(1-萘基)茚基)合锆,
二氯化二甲基硅烷二基双(2-异丁基-4-(1-萘基)茚基)合锆,
二氯化二甲基硅烷二基双(2-丙基-4-(9-菲基)茚基)合锆,
二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-异丙基茚基)合锆,
二氯化二甲基硅烷二基双(2,7-二甲基-4-异丙基茚基)合锆,
二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)合锆,
二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-[对-三氟甲基苯基]茚基)合
锆,
二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-[3',5'-二甲基苯基]茚基)合
锆,
二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)合锆,
二氯化二乙基硅烷二基双(2-甲基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)合锆,
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-丙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)合锆,
 二氯化二甲基硅烷二基双(2-异丙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)合
 锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)合
 锆,

二氯化二甲基硅烷二基双(2-己基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)合锆,
 二氯化二甲基硅烷二基(2-异丙基-4-苯基茚基)-(2-甲基-4-苯基茚
 基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-异丙基-4-(1-萘基)茚基)-(2-甲基-4-(1-
 萘基)茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-异丙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)-(2-甲
 基-4-[4'-叔丁基苯基]-茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-异丙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)-(2-乙
 基-4-[4'-叔丁基苯基]-茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-异丙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)-(2-甲
 基-4-[3',5'-二-叔丁基苯基]茚基)合锆,

二氯化二甲基硅烷二基(2-异丙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)-(2-甲
 基-4-[1'-萘基]茚基)合锆, 和

二氯化亚乙基(2-异丙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)-(2-甲基-4-[4'-叔
 丁基苯基]茚基)合锆,

以及相应的二甲基锆化合物、单氯单(烷基芳氧基)锆和二(烷基
 芳氧基)锆化合物。

特别有用的式(IIIId)化合物这样的化合物, 其中

M^{1A} 为钛或锆, 特别是钛, 和

X^A 为氯、 C_1 - C_4 -烷基或苯基或两个 X 基团一起形成取代或未取
 代的丁二烯配体,

R^{15A} 为 $-SiR^{16A}R^{17A}-$ 或 $-CR^{16A}R^{17A}-$ 或 $-CR^{16A}R^{17A}-$, 和

A^A 为-O-、-S-或-NR^{19A}-，

R^{1A} 至 R^{3A} 和 R^{5A} 各自为氢、 C_1 - C_{10} -烷基(优选甲基)、 C_3 - C_{10} -环烷基、 C_6 - C_{15} -芳基或-Si(R^{8A})₃，或两个邻近基团形成具有 4-12 个碳原子的环状基团，特别优选所有的 R^{1A} 至 R^{3A} 和 R^{5A} 为甲基。

另一组特别有用的式(III d)化合物为这样的化合物，其中

M^{IA} 为钛或铬，优选 III 价氧化态，和

X^A 为氯、 C_1 - C_4 -烷基或苯基或两个 X^A 基团形成取代或未取代的丁二烯配体，

R^{15A} 为-SiR^{16A}R^{17A}-或-CR^{16A}R^{17A}-CR^{16A}R^{17A}-，和

A^A 为-O-R^{19A}、-NR^{19A}₂、-PR^{19A}₂，

R^{1A} 至 R^{3A} 和 R^{5A} 各自为氢、 C_1 - C_{10} -烷基、 C_3 - C_{10} -环烷基、 C_6 - C_{15} -芳基或-Si(R^{8A})₃，或两个邻近基团形成具有 4-12 个碳原子的环状基团。

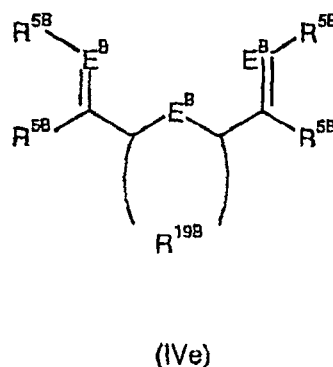
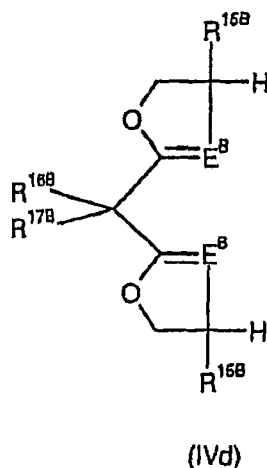
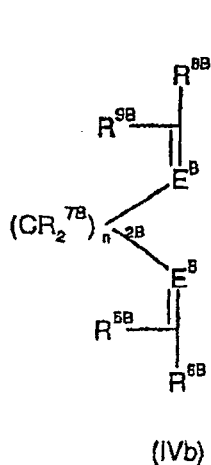
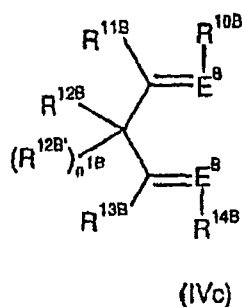
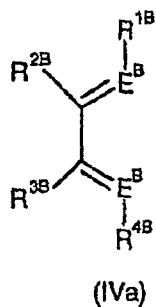
可通过本身已知的方法进行这些络合物的合成，优选将合适取代的环状烃阴离子与钛、锆、铪、钒、铌、钽或铬的卤化物反应。

合适的制备方法的实例如 Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 中所述。

其他适合的有机过渡金属化合物 A) 为具有至少一个配体的由环戊二烯基或杂环戊二烯基和稠合杂环(fused-on heterocycle)形成的金属茂。在所述杂环中，至少一个碳原子被杂原子替代，优选元素周期表 15 或 16 族原子、特别是氮或硫。例如在 WO 98/22486 中描述了这些化合物。这些化合物特别是：

二氯化二甲基硅烷二基(2-甲基-4-苯基茚基)-(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)合锆、二氯化二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基-4-氢萘基)合锆和二氯化二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基-4-氢萘基)合锆。

适合于本发明目的的有机过渡金属化合物 D) 的其他实例为具有至少一个式(IVa)至(IVe)的配体的过渡金属络合物，



其中过渡金属选自元素 Ti、Zr、Hf、Sc、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Fe、Co、Ni、Pd、Pt 或为稀土金属元素。优选含镍、铁、钴或钯作为中心金属的化合物。

E^B 为元素周期表 15 族元素，优选 N 或 P，特别优选 N。在分子中两个或三个 E^B 原子可相同或不同。

在式(IVa)至(IVe)的配体体系内可相同或不同的 R^{1B} 至 R^{19B} 基团，具有以下含义：

R^{1B} 和 R^{4B} 各自独立为烷基或取代的烷基，优选其中与元素 E^B 相邻的碳原子至少与两个碳原子连接的烷基，

R^{2B} 和 R^{3B} 各自独立为氢或烷基或取代的烷基，其中 R^{2B} 和 R^{3B} 还可一起形成可存在一个或多个杂原子的环体系，

R^{6B} 和 R^{8B} 各自相互独立为烷基或取代的烷基，

R^{5B} 和 R^{9B} 各自相互独立为氢或烷基或取代的烷基，

其中 R^{6B} 和 R^{5B} 或 R^{8B} 和 R^{9B} 还可一起形成环体系，

R^{7B} 各自相互独立为氢或烷基或取代的烷基，其中两个 R^{7B} 还可

一起形成环体系,

R^{10B} 和 R^{14B} 各自相互独立为烃基或取代的烃基,

R^{11B} 、 R^{12B} 、 $R^{12B'}$ 和 R^{13B} 各自相互独立为氢或烃基或取代的烃基, 其中两个或多于两个孪位或邻位的 R^{11B} 、 R^{12B} 、 $R^{12B'}$ 和 R^{13B} 基团还可一起形成环体系,

R^{15B} 和 R^{18B} 各自独立为氢或烃基或取代的烃基,

R^{16B} 和 R^{17B} 各自独立为氢或烃基或取代的烃基,

R^{19B} 为有机基团, 所述有机基团形成 5-7 元取代或未取代的、特别是不饱和或芳族的杂环体系, 特别是与 E^B 一起形成吡啶体系,

n^{1B} 为 0 或 1, 当 n^{1B} 为 0 时, 式(IVc)化合物带负电荷, 和 n^{2B} 为 1-4 的整数, 优选为 2 或 3。

特别有用的具有式(IVa)至(IVd)配体的过渡金属络合物为例如过渡金属 Fe、Co、Ni、Pd 或 Pt 与式(IVa)配体的络合物。特别优选 Ni 或 Pd 的二亚胺(diimine)络合物, 例如:

二氯化二(2,6-二-异丙基苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯合钪,

二氯化二(二-异丙基苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯合镍,

二(2,6-二-异丙基苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯二甲基合钪,

二(2,6-二-异丙基苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯二甲基合镍,

二氯化二(2,6-二甲基苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯合钪,

二氯化二(2,6-二甲基苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯合镍,

二(2,6-二甲基苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯二甲基合钪,

二(2,6-二甲基苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯二甲基合镍,

二氯化二(2-甲基苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯合钪,

二氯化二(2-甲基苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯合镍,

二(2-甲基苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯二甲基合钪,

二(2-甲基苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯二甲基合镍,

二氯化(二苯基-2,3-二甲基二氮杂丁二烯)合钪,

二氯化(二苯基-2,3-二甲基二氮杂丁二烯)合镍,

二苯基-2,3-二甲基二氮杂丁二烯二甲基合钇,
二苯基-2,3-二甲基二氮杂丁二烯二甲基合镍,
二氯化二(2,6-二甲基苯基)氮杂萘合钇,
二氯化二(2,6-二甲基苯基)氮杂萘合镍,
二(2,6-二甲基苯基)氮杂萘二甲基合钇,
二(2,6-二甲基苯基)氮杂萘二甲基合镍,
二氯化(1,1'-联吡啶)合钇,
二氯化(1,1'-联吡啶)合镍,
(1,1'-联吡啶二甲基)合钇, 或
(1,1'-联吡啶二甲基)合镍。

特别有用的化合物(IVe)为 J. Am. Chem. Soc. 120, p. 4049 ff.(1998)、J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 849 中所述的化合物。作为含配体(IVe)的络合物, 优选使用过渡金属 Fe、Co、Ni、Pd 或 Pt(特别是 Fe)的 2,6-二(亚氨基)吡啶基络合物。

作为有机过渡金属化合物 D), 可使用亚氨基酚盐络合物, 这些络合物的配体例如由取代或未取代的邻羟基苯甲醛和伯胺, 特别是取代或未取代的芳胺制备。在 π 体系中含一个或多个杂原子的 π 配体(如硼杂苯配体、吡咯基阴离子或磷杂环戊二烯阴离子)的过渡金属络合物也可用作有机过渡金属化合物 D)。

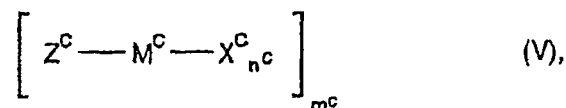
适合本发明目的的其他过渡金属化合物 D)为铬、钼或钨的取代的单环戊二烯基、单茛基、单莛基或杂环戊二烯基络合物, 其中环戊二烯基环上的至少一个取代基带有不仅仅通过 sp^3 -杂化的碳或硅原子连接的刚性供体功能基。与供体功能基的最直接连接(direct link)包含至少一个 sp -或 sp^2 -杂化碳原子, 优选 1-3 个 sp^2 杂化碳原子。直接连接优选包含不饱和的双键、芳环或与供体一起形成部分不饱和或芳族杂环体系。

在这些过渡金属化合物中, 环戊二烯基环也可杂环戊二烯基配体, 也就是至少一个碳原子也可被 15 或 16 族杂原子取代。在该

情况下, 优选 C_5 环中碳原子被磷取代。特别是, 环戊二烯基环被也可形成 5 元或 6 元环的其他烷基取代, 例如四氢茚基、茚基、苯并茚基或芴基。

可能的供体为含元素周期表 15 或 16 族元素的不带电的功能基团, 如胺、亚胺、甲酰胺、羧酸酯、酮(氧代基)、醚、硫酮、膦、亚磷酸盐、氧化膦、磺酰基、磺酰胺或未取代的、取代的或稠合的、部分不饱和的杂环或杂芳环体系。

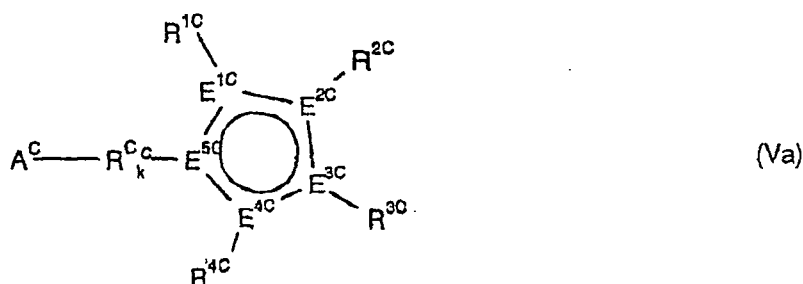
这里优选使用式(V)的取代的单环戊二烯基、单茚基、单芴基或杂环戊二烯基络合物,



其中

M^C 为铬、钼或钨, 和

Z^C 为式(Va)

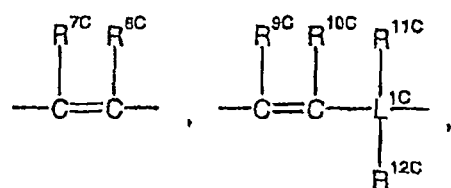


其中各变量具有以下含义:

$E^{1C}-E^{5C}$ 各自为碳, 或者 $E^{1C}-E^{5C}$ 中至多一个为磷或氮,

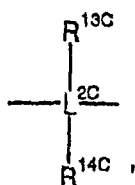
A^C 为 $-NR^{5C}R^{6C}$ 、 $-PR^{5C}R^{6C}$ 、 $-OR^{5C}$ 、 $-SR^{5C}$ 或未取代、取代的或稠合的、部分不饱和的杂环或杂芳环体系。

R^C 为以下基团中的一个:



或者, 如果 A^C 为未取代、取代的或稠合的、部分不饱和的杂环

或杂芳环体系, R^C 也可为



其中

L^{1C} 、 L^{2C} 各自为硅或碳,

k^C 为 1, 或者如果 A^{1C} 为未取代、取代的或稠合的、部分不饱和的杂环或杂芳环体系, k^C 也可 为 0,

X^C 各自相互独立为氟、氯、溴、碘、氢、 C_1 - C_{10} -烷基、 C_2 - C_{20} -烯基、 C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{40} -烷基芳基、 $-NR^{15C}R^{16C}$ 、 $-OR^{15C}$ 、 $-SR^{15C}$ 、 $-SO_3R^{15C}$ 、 $-OC(O)R^{15C}$ 、 $-CN$ 、 $-SCN$ 、 β -二酮酸根(diketonate)、 $-CO$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- 或大体积的非配位阴离子,

R^{1C} - R^{16C} 各自相互独立为氢、 C_1 - C_{20} -烷基、 C_2 - C_{20} -烯基、 C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{40} -烷基芳基、烷基部分具有 1-10 个碳原子且芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷基芳基、 SiR^{17C}_3 , 其中有机基团 R^{1B} - R^{16B} 还可被卤素取代, 两个季位或邻位 R^{1C} - R^{16C} 基团还可连接形成 5 元或 6 元环,

R^{17C} 各自相互独立为氢、 C_1 - C_{20} -烷基、 C_2 - C_{20} -烯基、 C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{40} -烷基芳基, 两个季位 R^{17C} 基团还可连接形成 5 元或 6 元环,

n^C 为 1、2 或 3, 和

m^C 为 1、2 或 3。

过渡金属 M^C 特别优选铬。

式(V)的有机过渡金属化合物的实例有:

二氯化 1-(8-喹啉基)-2-甲基-4-甲基环戊二烯基合铬(III),

二氯化 1-(8-喹啉基)-3-异丙基-5-甲基环戊二烯基合铬(III),

二氯化 1-(8-喹啉基)-3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基合铬(III),

二氯化 1-(8-喹啉基)-2,3,4,5-四甲基环戊二烯基合铬(III),

二氯化 1-(8-喹啉基)四氢茚基合铬(III),

二氯化 1-(8-喹啉基)茚基合铬(III),

二氯化 1-(8-喹啉基)-2-甲基茚基合铬(III),
二氯化 1-(8-喹啉基)-2-异丙基茚基合铬(III),
二氯化 1-(8-喹啉基)-2-乙基茚基合铬(III),
二氯化 1-(8-喹啉基)-2-叔丁基茚基合铬(III),
二氯化 1-(8-喹啉基)苯并茚基合铬(III),
二氯化 1-(8-喹啉基)-2-甲基苯并茚基合铬(III),
二氯化 1-(8-(2-甲基喹啉基))-2-甲基-4-甲基环戊二烯基合铬(III),
二氯化 1-(8-(2-甲基喹啉基))-2,3,4,5-四甲基环戊二烯基合铬(III),
二氯化 1-(8-(2-甲基喹啉基))四氢茚基合铬(III),
二氯化 1-(8-(2-甲基喹啉基))茚基合铬(III),
二氯化 1-(8-(2-甲基喹啉基))-2-甲基茚基合铬(III),
二氯化 1-(8-(2-甲基喹啉基))-2-异丙基茚基合铬(III),
二氯化 1-(8-(2-甲基喹啉基))-2-乙基茚基合铬(III),
二氯化 1-(8-(2-甲基喹啉基))-2-叔丁基茚基合铬(III),
二氯化 1-(8-(2-甲基喹啉基))苯并茚基合铬(III), 或
二氯化 1-(8-(2-甲基喹啉基))-2-甲基苯并茚基合铬(III)。

这种功能环戊二烯基配体的制备是早就已知的。这些络合配体的各种合成路线例如见述于 M. Enders 等在 Chem. Ber. (1996), 129, 459-463 中所述或 P. Jutzi 和 U. Siemeling 在 J. Orgmet. Chem. (1995), 500,175-185 中所述。

金属络合物, 尤其是铬络合物, 可以简单的方法通过相应的金属盐(如金属氯化物)与配体阴离子反应得到(如采用与 DE-A-197 10 615 中的实施例类似的方法)。

适合本发明目的的其他过渡金属化合物 D)为式(VI)的亚氨基铬(imidochromium)化合物,



其中各变量具有以下含义:

R^D 为 $R^{1D}C=NR^{2D}$ 、 $R^{1D}C=O$ 、 $R^{1D}C=O(OR^{2D})$ 、 $R^{1D}C=S$ 、 $(R^{1D})_2P=O$ 、 $(OR^{1D})_2P=O$ 、 SO_2R^{1D} 、 $R^{1D}R^{2D}C=N$ 、 $NR^{1D}R^{2D}$ 或 $BR^{1D}R^{2D}$ 、 C_1 - C_{20} -烷基、 C_1 - C_{20} -环烷基、 C_2 - C_{20} -烯基、 C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{40} -烷基芳基, 如果其与碳原子连接则 R^D 为氢, 其中有机基团 R^{1D} 和 R^{2D} 还可带有惰性取代基,

X^D 各自相互独立为氟、氯、溴、碘、 $-NR^{3D}R^{4D}$ 、 $-NP(R^{3D})_3$ 、 $-OR^{3D}$ 、 $-OSi(R^{3D})_3$ 、 $-SO_3R^{3D}$ 、 $-OC(O)R^{3D}$ 、 β -二酮酸根、 BF_4^- 、 PF_6^- 或大体积的弱配位或非配位阴离子,

R^{1D} - R^{4D} 各自相互独立为 C_1 - C_{20} -烷基、 C_2 - C_{20} -烯基、 C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{40} -烷基芳基, 如果其与碳原子连接则为氢, 其中有机基团 R^{1D} 和 R^{4D} 还可带有惰性取代基,

n^D 为 1 或 2,

m^D 为 1、2 或 3, 其中对于 Cr 的给定化合价, m^D 使得式(VI)的金属茂络合物不带电荷,

L^D 为不带电供体, 和

y^D 为 0-3。

在例如 WO 01/09148 中描述了这些化合物及其制备。

其他合适的有机过渡金属化合物 D) 为具有三齿大环配体的过渡金属络合物, 例如

三氯化[1,3,5-三(甲基)-1,3,5-三氮杂环己烷]合铬,

三氯化[1,3,5-三(乙基)-1,3,5-三氮杂环己烷]合铬,

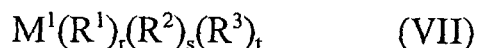
三氯化[1,3,5-三(辛基)-1,3,5-三氮杂环己烷]合铬,

三氯化[1,3,5-三(十二烷基)-1,3,5-三氮杂环己烷]合铬, 和

三氯化[1,3,5-三(苄基)-1,3,5-三氮杂环己烷]合铬。

各种有机过渡金属化合物的混合物也可用作组分 D)。

此外, 本发明优选的催化剂体系可使用以下方法制备: 除所述负载型催化剂和有机过渡金属化合物外, 还使用至少一种有机金属化合物 E) 制备。合适的有机金属化合物 E) 为式(VII)化合物中的一种,



其中

M^1 为碱金属、碱土金属或元素周期表 13 族金属如硼、铝、镓、铟或铊,

R^1 为氢、 C_1 - C_{10} -烷基、 C_6 - C_{15} -芳基、卤代- C_1 - C_{10} -烷基、卤代- C_6 - C_{15} -芳基、 C_7 - C_{40} -芳基烷基、 C_7 - C_{40} -烷基芳基、 C_1 - C_{10} -烷氧基或卤代- C_7 - C_{40} -烷基芳基、卤代- C_7 - C_{40} -芳基烷基或卤代 C_1 - C_{10} -烷氧基,

R^2 和 R^3 各自为氢、卤素、 C_1 - C_{10} -烷基、 C_6 - C_{15} -芳基、卤代- C_1 - C_{10} -烷基、卤代- C_6 - C_{15} -芳基、 C_7 - C_{40} -芳基烷基、 C_7 - C_{40} -烷基芳基、 C_1 - C_{10} -烷氧基或卤代- C_7 - C_{40} -烷基芳基、卤代- C_7 - C_{40} -芳基烷基或卤代- C_1 - C_{10} -烷氧基,

r 为 1-3 的整数,

和

s 和 t 为 0-2 的整数, 其中 $r+s+t$ 之和等于 M^1 的化合价。

在式(VII)的有机金属化合物中, 优选这样的化合物, 其中

M^1 为锂、硼或镁, 和

R^1 、 R^2 和 R^3 各自为 C_1 - C_{10} -烷基。

其他优选的式(VII)的有机金属化合物为其中 M^1 为铝, r 、 s 和 t 各自为 1 的化合物。在特别优选的式(VII)的有机铝化合物 E) 中, R^1 为 C_1 - C_{10} -烷基, 特别是 C_3 - C_{10} -烷基。特别优选的式(VII)的有机铝化合物 E) 还包括其中 R^2 和 R^3 各自为氢、卤素或 C_1 - C_{10} -烷基, 特别是氢或 C_3 - C_{10} -烷基的那些。非常特别优选其中 R^1 、 R^2 和 R^3 相同且各自为 C_3 - C_{10} -烷基的式(VII)的有机铝化合物 E)。

特别优选的式(VII)的金属化合物为正丁基锂、正丁基-正辛基镁、正丁基-正庚基镁、三苯基铝、三异戊二烯基铝

(triisoprenaluminum)、三正辛基铝、三正己基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正丙基铝、三异丙基铝、三乙基铝、三(五氟苯基)硼烷和三甲基铝及其混合物。

也可使用各种式(VII)的金属化合物的混合物。

在本发明的催化剂体系的制备中,通常首先由组分 A)、B)和 C)制备得到负载型助催化剂,随后将其与有机过渡金属化合物 D)接触。当使用有机金属化合物 E)时,其可首先与有机过渡金属化合物 D)接触,随后可将得到的反应产物与负载型助催化剂反应。但是,组分 D)和 E)也可以任何顺序依次与负载型助催化剂混合。也可在聚合反应器中在聚合反应期间将有机金属化合物 E)与负载型助催化剂与有机过渡金属化合物 D)反应得到的催化剂固体接触,在这种情况下,还可使用与加入至聚合反应器中的有机金属化合物 E)可相同或不同的有机金属化合物 E)来制备催化剂固体。

在特别优选实施方案中,首先通过组分 A)、B)和 C)相互接触制备负载型助催化剂,随后将其与至少一种有机过渡金属化合物 D)接触制备催化剂体系。随后在第二步中将这样得到的催化剂固体与至少一种有机金属化合物 E)接触,特别是有机铝化合物 E),随后该混合物无需进一步加工即可用于聚合物反应。

通常悬浮有载体、载体反应产物和/或得到的催化剂固体的有机溶剂存在下混合各组分。合适的溶剂为芳族或脂族溶剂(例如己烷、庚烷、甲苯或二甲苯)或卤代烃(如二氯甲烷)或卤代芳烃(如邻二氯苯)。

通常在-20℃至 150℃混合各组分,优选 0℃至 80℃。各组分相互接触从而起反应的时间通常为 1 分钟至 48 小时。优选反应时间为 10 分钟至 6 小时。

有机过渡金属化合物 D)与三乙基铝 B)的摩尔比通常为 1:0.1-1:1000,优选为 1:1-1:100。

当使用有机金属化合物 E)时,有机金属化合物 E)与有机过渡金

属化合物 D) 的摩尔比通常为 800:1-1:1, 优选为 200:1-2:1。

在负载型助催化剂与有机过渡金属化合物和任何其他组分接触后, 得到的固体通常以潮湿的固体或悬浮液的形式得到。如果恰当的话, 该反应产物与催化体系的其他组分一起, 可直接用于烯烃的聚合反应。但是, 优选通常该反应产物进行进一步后处理, 优选干燥该固体。如果所述固体以悬浮液的形式存在, 其又可先从液相分离例如经过滤。干燥通常在高于室温的温度下进行。优选使用真空干燥。干燥的催化剂固体可原样或以重新悬浮的形式用于聚合。

催化剂固体也可与 α 烯烃预聚合, 优选线性 C_2-C_{10} -1-烯烃, 特别是乙烯或丙烯, 然后所得预聚合的催化剂固体可用于实际聚合。预聚合中使用的催化剂固体与聚合在其上的单体的质量比通常为 1:0.1 至 1:200。

此外, 在制备负载型催化剂体系之时或之后, 可加入少量烯烃, 优选 α 烯烃, 例如乙烯基环己烷、苯乙烯或苯基二甲基乙烯基硅烷, 作为改性成分, 并可加入抗静电化合物或合适的惰性化合物如蜡或油作为添加剂。添加剂与有机过渡金属化合物 D) 的摩尔比通常为 1:1000-1000:1, 优选 1:5-20:1。

可在用于烯烃聚合的常规反应器中用已知的方式(本体、悬浮、气相或超临界介质)进行聚合。可分批进行反应, 或优选分为一个或多个阶段连续进行。可采用的方法有溶液法、悬浮液法、搅拌气相法或气相流化床法。作为溶剂或悬浮介质, 可使用惰性烃例如异丁烷或单体本身。

聚合通常在 -60 至 300°C、压力 0.5-3000 巴下进行。优选温度为 50 至 200°C, 特别是 60 至 100°C, 且压力为 5-100 巴, 特别是 15-70 巴。平均停留时间通常为 0.5-5 小时, 优选为 0.5-3 小时。聚合中还可使用摩尔质量调节剂, 例如氢, 或常用添加剂如抗静电剂。

用于制备负载型助催化剂的本发明的方法相对简单。该方法可使用减量的昂贵的原料(如含硼的化合物或过渡金属化合物)或使用价

廉的原料制备具有良好聚合活性的催化剂体系。也可制备具有增强聚合活性的催化剂体系。

实施例

用凝胶渗透色谱法(GPC)(145℃在 1,2,4-三氯苯中, 使用 Waters 的 GPC 仪器 150C)测定重均摩尔质量 M_w 和摩尔质量的分布 M_w/M_n 。使用 Hs-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard-und Software mbH, Ober-Hilbersheim 的 Win-GPC 软件评估数据。通过摩尔质量为 100-10⁷g/mol 的聚丙烯标准品进行柱校正。

通过 DSC(差示扫描量热法)进行熔点测定。按照 ISO 标准 3146 进行测定: 首先以 20℃/分钟的加热速度加热至 200℃, 以 20℃/分钟的冷却速度冷却至 25℃进行动态结晶化, 再以 20℃/分钟的加热速度加热回到 200℃。熔点为第二次加热中测定的焓-温度曲线表现的最大值的温度。

为测定可溶于二甲苯的物质的比例, 往预先已加热至 100℃的 500ml 的蒸馏过的二甲苯(异构体混合物)中加入 5g 丙烯聚合物, 随后将混合物加热至二甲苯的沸点并在该温度保持 60 分钟。随后通过冷浴经 20 分钟将其冷却至 5℃并再升温至 20℃。在该温度保持 30 分钟。滤出沉淀的聚合物。精密量取 100ml 的滤液并用旋转蒸发器将溶剂除去。剩余的残留物冷却后在 80℃/250 毫巴下干燥 2 小时。

然后根据下式计算可溶于二甲苯的物质的比例

$$X_s = \frac{g \times 500 \times 100}{G \times V}$$

其中

X_s =可溶于二甲苯的物质的比例(%),

G =得到的量(g),

G =称出的产物的量(g)和

V =使用的滤液的体积(ml)。

实施例 1

a)负载型助催化剂的合成

在室温将 1.58 g 硅胶(XPO 2107, Grace;在 130℃干燥 8 小时)悬浮于 15 ml 甲苯中并与 2.9ml 三乙基铝(1.9 M 的甲苯溶液, 5.5 mmol)混合。将该悬浮液搅拌 30 分钟, 随后加入 1.18 g(5.6mmol)五氟苯基硼酸。将该反应混合物搅拌过夜, 随后过滤。用 20ml 甲苯洗涤残余物 5 次, 随后在油泵产生的真空中干燥至恒重。得到 2.89 g 白色的自由流动的粉末。

b)将有机过渡金属化合物施用于载体

将 556.9 mg 实施例 1a)中制备的负载型助催化剂悬浮于 7 ml 甲苯中, 随后与 30.8 mg(52.4 μ mol)二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基合锆的 7 ml 甲苯溶液混合。将该反应混合物搅拌 1 小时随后过滤。用 1 ml 甲苯洗涤残余物 2 次并在油泵产生的真空中干燥。

c)聚合

先用氩气后用丙烯冲洗干燥的 1 升反应器, 随后装入 350g 丙烯和 2 ml (4 mmol)的 2M 三异丁基铝的庚烷溶液。随后经闸(lock)用氩气将 91 mg 实施例 1b)中制备的催化剂固体吹至反应器中。加热该反应混合物至 65℃的聚合温度并聚合 1 小时。通过放空剩余的丙烯使聚合停止。得到 295 g 细微分散的聚合物。反应器内壁无沉淀。催化活性为每小时每克催化剂固体 3.2 kg PP。得到的聚丙烯具有以下性质: $M_w=1\ 186\ 100\text{g/mol}$, $M_w/M_n=2.9$, 熔点=149℃。

实施例 2

a)负载型助催化剂的合成

使用实施例 1a)的负载型助催化剂。

b)将有机过渡金属化合物施用于载体

将 715 mg 实施例 1a)中制备的负载型助催化剂悬浮于 7 ml 甲苯中,随后与 21.6 mg (50 μ mol)二氯化双(1-甲基-3-正丁基-环戊二烯基)合锆、250 μ l(0.5mmol)的 2M 三甲基铝的庚烷溶液和 6ml 甲苯混合。将该反应混合物搅拌 1 小时随后过滤。用 5 ml 甲苯洗涤残余物 2 次并在油泵产生的真空中干燥。

c)聚合

先用氮气冲洗干燥的 10 升反应器,随后装入 100 ml 异丁基异戊基铝和 5 l 异丁烷。随后经闸用氮气将 347 mg 实施例 2b)中制备的催化剂固体吹至反应器中。随后将乙烯加至反应器中并加热该反应混合物至 65 $^{\circ}$ C的聚合温度。最终压力为 70 巴。20 分钟后通过放空挥发性组分使聚合停止。得到 150g 细微分散的聚合物。反应器内壁无沉淀。催化活性为每克催化剂固体 432g PE。得到的聚合物 M_w 为 782 000g/mol。

实施例 3

a)负载型助催化剂的合成

在室温将 3.0 g 硅胶(XPO 2107, Grace ; 在 180 $^{\circ}$ C干燥 10 小时)悬浮于 20ml 甲苯中并与 5.6ml 三乙基铝(1.9 M的甲苯溶液,10.6mmol)混合。将该悬浮液搅拌 60 分钟,随后加入 1.12 g(5.3mmol)五氟苯基硼酸。将该反应混合物搅拌过夜,随后过滤。用 20ml 甲苯洗涤残余物 3 次,随后在油泵产生的真空中干燥至恒重。得到 5.01 g 白色的自由流动的粉末。该固体含 5.9%重量的铝和 0.57%重量的 B。

b)将有机过渡金属化合物施用于载体

将 3.66 g 实施例 3a)中制备的负载型助催化剂悬浮于 20 ml 甲苯中,随后与 86.4 mg (0.146mmol)二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基合锆的 20 ml 甲苯溶液混合。将该反应混合物搅拌 1 小时

随后过滤。用 20 ml 甲苯洗涤残余物 3 次并在油泵产生的真空中干燥。得到 3.73g 产物。

c)聚合

先用氮气后用丙烯冲洗干燥的 10 升反应器，随后将 3.5 ml (7 mmol)的 2M 三异丁基铝的庚烷溶液置于反应器中，随后在 40℃加入 135mg 的氢气和 2.5kg 丙烯。随后将 200mg 实施例 3b)中制备的催化剂固体的 2ml 己烷悬浮液用 1kg 丙烯冲入反应器中。在 10 分钟内将该反应混合物加热至 65℃的聚合温度并聚合 1 小时。通过放空剩余的丙烯使聚合停止。得到 1950g 细微分散的聚合物。反应器内壁无沉淀。催化活性为每小时每克催化剂固体 9.8 kg PP。得到的聚丙烯具有以下性质： $M_w=814\ 400\text{g/mol}$ ， $M_w/M_n=3.2$ ，熔点=152℃， $X_s=0.23$ 。

实施例 4

聚合

先用氮气后用丙烯冲洗干燥的 10 升反应器，随后将 3.5 ml (7mmol)2 M 三异丁基铝的庚烷溶液置于反应器中，随后在 40℃加入 135mg 的氢气和 2.5kg 丙烯。随后将 201mg 实施例 3b)中制备的催化剂固体在 3ml(2mmol) 2M 三异丁基铝的庚烷溶液中的悬浮液用 1kg 丙烯冲入反应器中。在 10 分钟内将该反应混合物加热至 65℃的聚合温度并聚合 1 小时。通过放空剩余的丙烯使聚合停止。得到 2350g 细微分散的聚合物。反应器内壁无沉淀。催化活性为每小时每克催化剂固体 11.7 kg PP。得到的聚丙烯具有以下性质： $M_w=940\ 800\text{g/mol}$ ， $M_w/M_n=2.8$ ，熔点=151℃， $X_s=0.14$ 。

实施例 5

a)负载型助催化剂的合成

在室温将 3.0 g 硅胶(XPO 2107, Grace ; 在 130℃干燥 10 小时)

悬浮于 20 ml 甲苯中并与 8ml 三乙基铝(1.9 M 的甲苯溶液, 15.18 mmol) 混合。将该悬浮液搅拌 60 分钟, 随后加入 1.64 g(7.59mmol)五氟苯基硼酸。将该反应混合物搅拌过夜, 随后过滤。用 20ml 甲苯洗涤残余物 3 次, 随后在油泵产生的真空中干燥至恒重。得到 5.57g 白色的自由流动的粉末。

b) 将有机过渡金属化合物施用于载体

将 2.61 g 实施例 5a) 中制备的负载型助催化剂悬浮于 20 ml 甲苯中, 随后与 61.6 mg (0.104mmol) 二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基合锆的 15ml 甲苯溶液混合。将该反应混合物搅拌 1 小时随后过滤。用 20 ml 甲苯洗涤残余物 3 次并在油泵产生的真空中干燥。产物为 2.60 g 灰色固体。

c) 聚合

先用氮气后用丙烯冲洗干燥的 10 升反应器, 随后将 3.5ml (7 mmol) 2 M 三异丁基铝的庚烷溶液置于反应器中。随后在 40℃ 加入 420mg 的氢气和 2.5kg 丙烯。随后将 109mg 实施例 5b) 中制备的催化剂固体在 2ml 己烷中的悬浮液用 1kg 丙烯冲入反应器中。在 10 分钟内将该反应混合物加热至 65℃ 的聚合温度并聚合 1 小时。通过放空剩余的丙烯使聚合停止。得到 2050g 细微分散的聚合物。反应器内壁无沉淀。催化活性为每小时每克催化剂固体 18.8 kg PP。得到的聚丙烯具有以下性质: $M_w = 139\,000\text{g/mol}$, $M_w/M_n = 2.6$, 熔点 = 151℃, $X_s = 0.33$ 。

实施例 6

聚合

先用氮气后用丙烯冲洗干燥的 10 升反应器, 随后将 3.5ml (7 mmol) 2 M 三异丁基铝的庚烷溶液置于反应器中。随后在 40℃ 加入 2.5kg 丙烯。随后将 303mg 实施例 5b) 中制备的催化剂固体在 2ml 己

烷中的悬浮液用 1kg 丙烯冲入反应器中。在 10 分钟内将该反应混合物加热至 65℃的聚合温度并聚合 40 分钟。随后消耗掉所有丙烯。得到 1900g 细微分散的聚合物。反应器内壁无沉淀。催化活性为每小时每克催化剂固体 9.3 kg PP。得到的聚丙烯具有以下性质： $M_w=1\ 130\ 000\text{g/mol}$ ， $M_w/M_n=2.8$ ，熔点=151℃， $X_s=0.09$ 。

实施例 7

聚合

先用氮气后用丙烯冲洗干燥的 10 升反应器，随后将 3.5ml (7 mmol) 2 M 三异丁基铝的庚烷溶液置于反应器中，随后在 40℃加入 2.5kg 丙烯。随后将 254mg 实施例 5b) 中制备的催化剂固体在 2ml 己烷中的悬浮液用 1kg 丙烯冲入反应器中。首先在 40℃将反应混合物预聚合 10 分钟，随后在 10 分钟内将该反应混合物加热至 65℃的聚合温度并聚合 40 分钟，消耗掉所有丙烯。得到 1550g 细微分散的聚合物。反应器内壁无沉淀。催化活性为每小时每克催化剂固体 9.2 kg PP。得到的聚丙烯具有以下性质： $M_w=1\ 100\ 000\text{g/mol}$ ，熔点=149℃， $X_s=0.22$ 。

实施例 8

a) 负载型助催化剂的合成

使用实施例 5a) 的负载型助催化剂。

b) 将有机过渡金属化合物施用于载体

将 2.51g 实施例 5a) 中制备的负载型助催化剂悬浮于 20 ml 甲苯中并与 29.8 mg (0.050mmol) 二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基合锆的 15 ml 甲苯溶液混合。将该反应混合物搅拌 1 小时随后过滤。用 20 ml 甲苯洗涤残余物 3 次并在油泵产生的真空中干燥。得到 2.45g 灰色固体。

c)聚合

先用氮气后用丙烯冲洗干燥的 10 升反应器，随后将 3.5ml (7 mmol) 2 M 三异丁基铝的庚烷溶液置于反应器中。随后在 40℃加入 500mg 的氢气和 2.5kg 丙烯。随后将 299mg 实施例 8b)中制备的催化剂固体的在 2ml 己烷中的悬浮液用 1kg 丙烯冲入反应器中。首先在 40℃将反应混合物预聚合 10 分钟，随后在 10 分钟内将该反应混合物加热至 65℃的聚合温度并聚合 1 小时。通过放空丙烯完成聚合。得到 1620g 细微分散的聚合物。反应器内壁无沉淀。催化活性为每克催化剂固体 5.4 kg PP。得到的聚丙烯具有以下性质： $M_w=58000\text{g/mol}$ ， $M_w/M_n=2.7$ ，熔点=150℃， $X_s=2.0$ 。

实施例 9

a)负载型催化剂的合成

在室温将 2.0 g 硅胶(XPO 2107, Grace ; 在 130℃干燥 10 小时)悬浮于 20 ml 甲苯中并与 5.3ml 三乙基铝(1.9 M 的甲苯溶液, 10.12 mmol)混合。将该悬浮液搅拌 60 分钟，随后加入 0.82 g(3.80 mmol)五氟苯基硼酸。将该反应混合物搅拌过夜，随后过滤。用 20ml 甲苯洗涤残余物 3 次，随后在油泵产生的真空中干燥至恒重。得到 2.88 g 白色的自由流动的粉末。

b)将有机过渡金属化合物施用于载体

将 2.65 g 实施例 9a)中制备的负载型助催化剂悬浮于 20 ml 甲苯中，随后与 62.2 mg (0.105mmol)二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基合锆的 10ml 甲苯溶液混合。将该反应混合物搅拌 1 小时随后过滤。用 20 ml 甲苯洗涤残余物 3 次并在油泵产生的真空中干燥。产物为 2.78 g 灰色固体。

c)聚合

先用氮气后用丙烯冲洗干燥的 10 升反应器，随后将 3.5ml (7

mmol)2 M 三异丁基铝的庚烷溶液置于反应器中,随后在 40℃加入 440mg 的氢气和 2.5kg 丙烯。随后将 243 mg 实施例 9b)中制备的催化剂固体在 2ml 己烷中的悬浮液用 1kg 丙烯冲入反应器中。在 10 分钟内将该反应混合物加热至 65℃的聚合温度并聚合 1 小时。通过放空剩余的丙烯使聚合停止。得到 1120g 细微分散的聚合物。反应器内壁无沉淀。催化活性为每小时每克催化剂固体 4.6 kg PP。得到的聚丙烯具有以下性质: $M_w=123\,600\text{g/mol}$, $M_w/M_n=2.6$, 熔点=150℃, $X_s=0.50$ 。

实施例 10

聚合

先用氮气后用丙烯冲洗干燥的 10 升反应器,随后将 3.5ml (7 mmol)2 M 三异丁基铝的庚烷溶液置于反应器中,随后在 40℃加入 2.5kg 丙烯。随后将 446 mg 实施例 9b)中制备的催化剂固体在 2ml 己烷中的悬浮液用 1kg 丙烯冲入反应器中。将该反应混合物在 40℃预聚合 10 分钟,在 10 分钟内将该反应混合物加热至 65℃的聚合温度并聚合 1 小时。通过放空剩余的丙烯使聚合停止。得到 1130g 细微分散的聚合物。反应器内壁无沉淀。催化活性为每小时每克催化剂固体 2.5 kg PP。得到的聚丙烯具有以下性质: $M_w=1\,275\,000\text{g/mol}$, $M_w/M_n=2.7$, 熔点=151℃, $X_s=0.16$ 。

实施例 11

聚合

先用氮气后用丙烯冲洗干燥的 10 升反应器,随后将 3.5ml (7 mmol)2 M 三异丁基铝的庚烷溶液置于反应器中,随后在 40℃加入 300mg 的氢气和 2.5kg 丙烯。随后将 245 mg 实施例 9b)中制备的催化剂固体在 2ml 己烷中的悬浮液用 1kg 丙烯冲入反应器中。将该反应混合物在 40℃预聚合 10 分钟,在 10 分钟内将该反应混合物加热至

65℃的聚合温度并聚合 1 小时。通过放空剩余的丙烯使聚合停止。得到 2 610 g 细微分散的聚合物。反应器内壁无沉淀。催化活性为每小时每克催化剂固体 10.7 kg PP。得到的聚丙烯具有以下性质： $M_w=349\,000\text{g/mol}$ ， $M_w/M_n=3.6$ ，熔点=151℃， $X_s=0.15$ 。

比较实施例 A

a)负载型助催化剂的合成

在室温将 0.8 g 硅胶(XPO 2107, Grace ; 在 180℃干燥 10 小时)悬浮于 20 ml 甲苯中并与 0.41ml 三甲基铝(2 M的甲苯溶液,0.82 mmol)混合。将该悬浮液搅拌 60 分钟,随后加入 0.29 g(0.82 mmol)五氟苯基硼酸。将该反应混合物搅拌过夜,随后过滤。用 20ml 甲苯洗涤残余物 3 次,随后在油泵产生的真空中干燥至恒重。得到 1.1 g 白色的自由流动的粉末。

b)将有机过渡金属化合物施用于载体

将 0.312 g 实施例 Aa)中制备的负载型助催化剂悬浮于 8 ml 甲苯中,并与 33.2 mg (0.056 mmol)二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基合锆的 6 ml 甲苯溶液混合。将该反应混合物搅拌 30 分钟随后过滤。用 5 ml 甲苯洗涤残余物 3 次并在油泵产生的真空中干燥。得到 296mg 浅橙色的固体。

c)聚合

先用氮气后用丙烯冲洗干燥的 1 升反应器,随后将 2 ml (4 mmol)2 M 三异丁基铝的庚烷溶液置于反应器中并在 40℃加入 350g 丙烯。在氮气流下往反应器中加入 296mg 实施例 Ab)中制备的催化剂固体。在 10 分钟内将该反应混合物加热至 65℃的聚合温度并聚合 1 小时。通过放空剩余的丙烯使聚合停止。在试验中未形成聚合物。

比较实施例 B

a) 负载型助催化剂的合成

在室温将 1.5 g 硅胶(XPO 2107, Grace ; 在 180℃干燥 10 小时)悬浮于 15 ml 甲苯中并与 2.6 ml 三甲基铝(2 M 的甲苯溶液, 5.2 mmol)混合。将该悬浮液搅拌 1 小时, 随后加入 1.12 g(5.3 mmol)五氟苯基硼酸。将该反应混合物搅拌过夜, 随后过滤。用 20ml 甲苯洗涤残余物 3 次并在油泵产生的真空中干燥至恒重。得到 1.89 g 白色的自由流动的粉末。

b) 将有机过渡金属化合物施用于载体

将 1.89 g 实施例 Ba)中制备的负载型助催化剂悬浮于 10 ml 甲苯中, 并与 32 mg (0.054 mmol)二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基合锆的 15 ml 甲苯溶液混合。将该反应混合物搅拌 1 小时随后过滤。用 20 ml 甲苯洗涤残余物 3 次并在油泵产生的真空中干燥。得到 1.68g 浅棕色固体。

c) 聚合

先用氮气后用丙烯冲洗干燥的 10 升反应器。随后将 7 ml (7 mmol) 的 1 M 三乙基铝的庚烷溶液置于反应器中并在 40℃加入 180mg 氢气和 2.5kg 丙烯。随后将 416 mg 实施例 Bb)中制备的催化剂固体在 2ml 己烷中的悬浮液用 1kg 丙烯冲入反应器中。在 10 分钟内将该反应混合物加热至 65℃的聚合温度并聚合 1 小时。通过放空剩余的丙烯使聚合停止。在试验中未形成聚合物。

比较实施例 C

聚合

先用氮气后用丙烯冲洗干燥的 10 升反应器。在 40℃在反应器中引入 180mg 氢气随后加入 2.5kg 丙烯。随后将 306 mg 实施例 Bb)中制备的催化剂固体在 4ml 2M 三异丁基铝中的悬浮液用 1kg 丙烯冲入

反应器中。在 10 分钟内将该反应混合物加热至 65℃的聚合温度并聚合 1 小时。通过放空剩余的丙烯使聚合停止。在试验中未形成聚合物。

比较实施例 D

a)负载型助催化剂的合成

在室温将 2.0 g 硅胶(XPO 2107, Grace ; 在 180℃干燥 10 小时)悬浮于 20 ml 甲苯中并与 7.0 ml 三异丁基铝(1 M 的甲苯溶液, 7.0 mmol)混合。将该悬浮液搅拌 1 小时, 随后加入 1.48 g(7.0 mmol)五氟苯基硼酸。将该反应混合物搅拌过夜, 随后过滤。用 20ml 甲苯洗涤残余物 3 次并在油泵产生的真空中干燥至恒重。得到 2.94 g 白色的自由流动的粉末。

b)将有机过渡金属化合物施用于载体

将 1.45 g 实施例 Da)中制备的负载型助催化剂悬浮于 15 ml 甲苯中, 并与 47 mg (0.084 mmol)二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基合锆的 15 ml 甲苯溶液混合。将该反应混合物搅拌 1 小时随后过滤。用 20 ml 甲苯洗涤残余物 3 次并在油泵产生的真空中干燥。得到 1.58g 浅灰色固体。

c)聚合

先用氮气后用丙烯冲洗干燥的 10 升反应器, 随后将 7 ml (7 mmol) 的 1 M 三乙基铝的庚烷溶液置于反应器中, 并在 40℃加入 180mg 氢气和 2.5kg 丙烯。随后将 279 mg 实施例 Db)中制备的催化剂固体在 2ml 己烷中的悬浮液用 1kg 丙烯冲入反应器中。在 10 分钟内将该反应混合物加热至 65℃的聚合温度并聚合 1 小时。通过放空剩余的丙烯使聚合停止。在试验中未形成聚合物。

比较实施例 E

聚合

先用氮气后用丙烯冲洗干燥的 10 升反应器,随后将 1 ml (1 mmol) 的 1 M 三乙基铝的庚烷溶液置于反应器中,随后在 40℃加入 180mg 氢气和 2.5kg 丙烯。随后将 305 mg 实施例 Db)中制备的催化剂固体在 3ml 2M 三异丁基铝中的悬浮液用 1kg 丙烯冲入反应器中。在 10 分钟内将该反应混合物加热至 65℃的聚合温度并聚合 1 小时。通过放空剩余的丙烯使聚合停止。在试验中未形成聚合物。

比较实施例 F

a)负载型助催化剂的合成

在室温将 2.0 g 硅胶(XPO 2107, Grace ; 在 180℃干燥 10 小时)悬浮于 20 ml 甲苯中并与 7.1 ml 二异丁基铝氢化物(diisobutylaluminum hydride)(1 M 的甲苯溶液, 7 mmol)混合。将该悬浮液搅拌 1 小时,随后加入 0.75 g(3.53 mmol)五氟苯基硼酸。将该反应混合物搅拌过夜,随后过滤。用 20ml 甲苯洗涤残余物 3 次,随后在油泵产生的真空中干燥至恒重。得到 2.97 g 白色的自由流动的粉末。

b)将有机过渡金属化合物施用于载体

将 2.69 g 实施例 Fa)中制备的负载型助催化剂悬浮于 15 ml 甲苯中,并与 63 mg (0.107 mmol)二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基合锆的 15 ml 甲苯溶液混合。将该反应混合物搅拌 1 小时随后过滤。用 20 ml 甲苯洗涤残余物 3 次并在油泵产生的真空中干燥。得到 2.81g 浅棕色固体。

c) 聚合

先用氮气后用丙烯冲洗干燥的 10 升反应器。随后将 7 ml (7 mmol) 的 1 M 三乙基铝的庚烷溶液置于反应器中,并在 40℃加入 180mg 氢气和 2.5kg 丙烯。随后将 517 mg 实施例 Fb)中制备的催化剂固体在 1ml

2M 三异丁基铝中的悬浮液用 1kg 丙烯冲入反应器中。在 10 分钟内将该反应混合物加热至 65℃的聚合温度并聚合 1 小时。通过放空剩余的丙烯使聚合停止。在试验中形成 60g 聚合物。催化活性为每小时每克催化剂固体 0.12 kg PP。得到的聚丙烯具有以下性质： $M_w=645000\text{g/mol}$ ， $M_w/M_n=3.1$ ，熔点=149℃， $X_s=0.39$ 。