[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07F 17/00
C07F 7/08 C07F 7/22
C07F 7/30

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01805790.X

[43] 公开日 2003 年 3 月 26 日

[11] 公开号 CN 1406241A

[22] 申请日 2001.2.8 [21] 申请号 01805790.X

[30] 优先权

[32] 2000. 2. 8 [33] US [31] 60/181,016

[32] 2000. 3.24 [33] US [31] 09/535,357

[32] 2000. 3.24 [33] US [31] 09/534,556

[86] 国际申请 PCT/US01/04220 2001.2.8

[87] 国际公布 WO01/58913 英 2001.8.16

[85] 进入国家阶段日期 2002.8.28

[71] 申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 F·C·里科斯 T·J·伯克哈德
R·T·李 W·T·小海伍德

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 郭建新

权利要求书 10 页 说明书 43 页

[54] 发明名称 制备 14 族桥连双环戊二烯基配体的方法

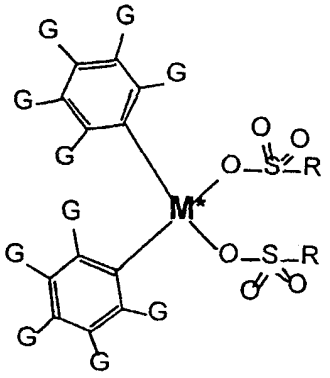
[57] 摘要

本发明涉及用于金属茂配合物的配体和这些配体的合成。 更具体地说，本发明涉及使用二芳基甲硅烷基二磺酸酯合成二芳基甲硅烷基桥连的双环戊二烯的方法。 还更具体地说，本发明描述了含有使二芳基甲硅烷基二磺酸酯与有机金属茚基试剂接触所制备的二芳基甲硅烷基桥连的双环戊二烯基配体的 IV 族金属茂。

ISSN1008-4274

1、制备能够与 4 族过渡金属键合以形成适合于烯烃聚合工艺的金属茂催化剂组分的化合物的方法，该方法包括将二芳基金属二磺酸酯结构部分与有机金属环戊二烯基结构部分在适合的溶剂中合并以形成二芳基金属桥连的双环戊二烯基化合物。

2、权利要求 1 的方法，其中二芳基金属二磺酸酯描述如下:



其中 G 是相同或不同的，并且是氢，烷基，卤代烷基，乙烯基，芳基，炔基，甲硅烷基，甲锗烷基，胺，铵，膦，鏻，醚，硫醚，氧，氯，溴，碘，硼烷，硼酸酯，铝烷，铝酸酯基团或这些基团的任意结合；和其中各芳基的相邻 G 基团可以连在一起形成 2－8 个碳原子的环体系且还含有胺，甲硅烷基，或醚基；和其中芳基可以通过共价键在相应的邻(2)位连接在一起;

和其中芳基还可以是芳族杂环;

和其中芳环还可以被环状环取代，这种环状芳族环是萘，四氢萘，菲基和芴基;

和其中芳环还可以被其它甲硅烷基磺酸酯取代;

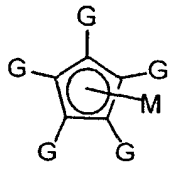
和其中结合于甲硅烷基二磺酸酯片段的两个芳基还可以直接连接在一起，如在取代的联苯衍生物中那样，或通过连接基连接在一起；其中连接基是烷基，乙烯基，苯基，炔基，甲硅烷基，甲锗烷基，胺，铵，膦，鏻，醚，硫醚，硼烷，硼酸酯，铝烷，或铝酸酯基团;

其中 M*是 Si，Sn 或 Ge；和

其中 R 基可以是相同或不同的，并且是烷基，全卤烷基，苯基，全卤

苯基。

3、权利要求 1 的方法，其中有机金属环戊二烯基结构部分描述如下:



其中 G 是相同或不同的，并且是氢，烷基，卤代烷基，乙烯基，芳基，炔基，甲硅烷基，甲锗烷基，胺，铵，膦，鏻，醚，硫醚，氟，氯，溴，碘，硼烷，硼酸酯，铝烷或铝酸酯基团或这些基团的任意结合；和其中各芳基的相邻 G 基团可以连在一起形成 2－8 个碳原子的环体系并且还含有胺，甲硅烷基或醚基；和

其中 M 是金属如 Li，Na 或 K。

4、权利要求 3 的方法，其中有机金属环戊二烯基结构部分是茚基结构部分。

5、权利要求 2 的方法，其中二芳基金属二磺酸酯结构部分选自以下化合物:

二苯基甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(2-萘基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

(2-甲基-4-苯基-5-甲基)(4-三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(2,4,6-三甲基苯基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(5-四氢萘基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(4-三乙基甲硅烷基苯基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(3,5-二(三氟甲基)苯基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

(4-二甲基甲硅烷基三氟甲磺酸酯)(苯基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(二苯基甲硅烷基双三氟甲磺酸酯)

双(4-甲基苯基)(2,5-二叔丁基吡啶)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

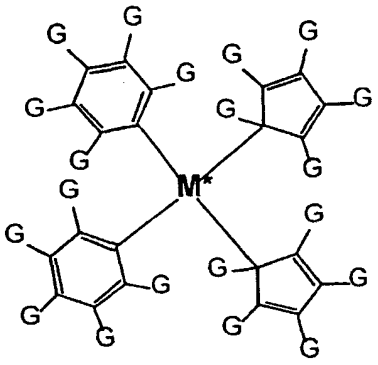
二(联苯基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(2-乙基苯基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

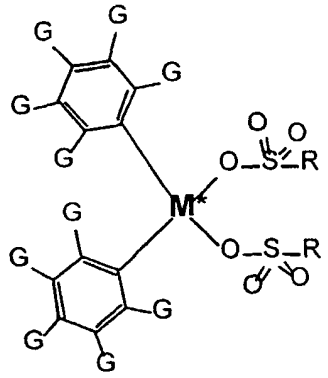
基苯基)茚基锂，6-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)茚基锂，2,6-二甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)茚基锂，2-乙基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-6-甲基茚基锂，和2-异丙基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-6-甲基茚基锂。

7、权利要求 2 的方法，其中二芳基金属二磺酸酯结构部分是 $Ph_2Si(OSO_2CF_3)_2$。

8、二芳基甲硅烷基桥连的双环戊二烯基化合物:



它是1摩尔的下式二芳基金属二磺酸酯结构部分:



其中G是相同或不同的，并且是氢，烷基，卤代烷基，乙烯基，芳基，炔基，甲硅烷基，甲锗烷基，胺，铵，膦，鏻，醚，硫醚，氧，氯，溴，碘，硼烷，硼酸酯，铝烷，铝酸酯基团或这些基团的任何结合；和其中各芳基的相邻G基团可以连在一起形成2－8个碳原子的环体系并且还含有胺，甲硅烷基或醚基；和其中芳基可以通过共价键在相应的邻(2)位连接在一起;

和其中芳基还可以是芳族杂环;

和其中芳环还可以被环状环取代，这种环状芳族环是萘，四氢萘，菲

4,5-(9,10-二氢菲基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

4,4'-亚甲基-3,3'-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

联苯基甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

菲-4,5-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

萘-4,5-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

4,4'-亚乙基-3,3'-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二-1,1'-氧苯基-2,2'-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二-1,1'-甲基胺-2,2'-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二-1,1'-二甲基甲硅烷基-2,2'-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯。

6、权利要求 4 的方法，其中有机金属环戊二烯基结构部分选自：茚基锂，2-甲基茚基锂，2-乙基茚基锂，2-异丙基茚基锂，4,6-二甲基茚基锂，2,4,6-三甲基茚基锂，2-乙基-4,6-二甲基茚基锂，2-异丙基-4,6-二甲基茚基锂，4,6-二异丙基茚基锂，2-甲基-4,6-二异丙基茚基锂，2-乙基-4,6-二异丙基茚基锂，4,5-苯并茚基锂，4,5-苯并-2-甲基茚基锂，4,5-苯并-2-乙基茚基锂，4,5-苯并-2-异丙基茚基锂，4,5-环己基茚基锂，4,5-环己基-2-甲基茚基锂，4,5-环己基-2-乙基茚基锂，4,5-环己基-2-异丙基茚基锂，4-苯基茚基锂，2-甲基-4-苯基茚基锂，2-乙基-4-苯基茚基锂，2-丙基-4-苯基茚基锂，4-苯基-6-甲基茚基锂，2,6-二甲基-4-苯基茚基锂，2-乙基-4-苯基-6-甲基茚基锂，2-异丙基-4-苯基-6-甲基茚基锂，4-[1-萘基]茚基锂，2-甲基-4-[1-萘基]茚基锂，2-乙基-4-[1-萘基]茚基锂，2-异丙基-4-[1-萘基]茚基锂，4-[1-萘基]-6-甲基茚基锂，2,6-二甲基-4-[1-萘基]茚基锂，2-乙基-4-[1-萘基]-6-甲基茚基锂，2-异丙基-4-[1-萘基]-6-甲基茚基锂，4-(3,5-二甲基苯基)茚基锂，2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)茚基锂，2-乙基-4-(3,5-二甲基苯基)茚基锂，2-异丙基-4-(3,5-二甲基苯基)茚基锂，6-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)茚基锂，2,6-二甲基-4-(3,5-二甲基苯基)茚基锂，2-乙基-4-(3,5-二甲基苯基)-4-甲基茚基锂，2-异丙基-4-(3,5-二甲基苯基)-6-甲基茚基锂，4-(3,5-二叔丁基苯基)茚基锂，2-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)茚基锂，2-乙基-4-(3,5-二叔丁基苯基)茚基锂，2-异丙基-4-(3,5-二叔丁

基和芴基;

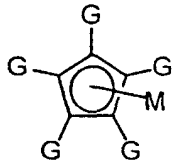
和其中芳环还可以被其它甲硅烷基磺酸酯取代;

和其中结合于甲硅烷基二磺酸酯片段的两个芳基还可以直接连接在一起，如在取代的联苯衍生物中那样，或通过连接基连接在一起；其中连接基是烷基，乙烯基，苯基，炔基，甲硅烷基，甲锗烷基，胺，铵，膦，鏻，醚，硫醚，硼烷，硼酸酯，铝烷，或铝酸酯基团;

其中 M^* 是 Si，Sn 或 Ge；和

其中 R 基可以是相同或不同的，并且是烷基，全卤烷基，苯基，全卤苯基;

和 2 摩尔的下式的有机金属环戊二烯基结构部分的反应产物:



其中 G 是相同或不同的，并且是氢，烷基，卤代烷基，乙烯基，芳基，炔基，甲硅烷基，甲锗烷基，胺，铵，膦，鏻，醚，硫醚，氟，氯，溴，碘，硼烷，硼酸酯，铝烷或铝酸酯基团或这些基团的任何结合；和其中各芳基的相邻 G 基团可以连在一起形成 2－8 个碳原子的环体系并且还含有胺，甲硅烷基或醚基；和

其中 M 是金属如 Li，Na 或 K。

9、权利要求 8 的化合物，其中有机金属环戊二烯基结构部分是茚基结构部分。

10、权利要求 8 的化合物，其中二芳基金属二磺酸酯结构部分选自以下化合物:

二苯基甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(2-萘基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

(2-甲基-4-苯基-5-甲基)(4-三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(2,4,6-三甲基苯基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(5-四氢萘基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(4-三乙基甲硅烷基苯基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(3,5-二(三氟甲基)苯基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

(4-二甲基甲硅烷基三氟甲磺酸酯)(苯基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(二苯基甲硅烷基双三氟甲磺酸酯)

双(4-甲基苯基)(2,5-二叔丁基吡啶)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(联苯基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(2-乙基苯基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

4,5-(9,10-二氢菲基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

4,4'-亚甲基-3,3'-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

联苯基甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

菲-4,5-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

萘-4,5-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

4,4'-亚乙基-3,3'-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二-1,1'-氧苯基-2,2'-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二-1,1'-甲基胺-2,2'-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二-1,1'-二甲基甲硅烷基-2,2'-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯。

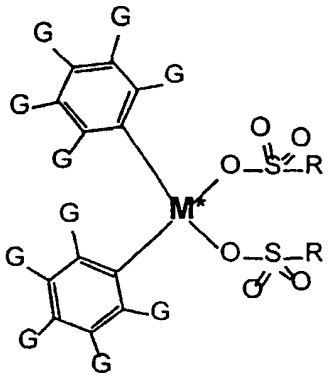
11、权利要求8的化合物，其中有机金属环戊二烯基结构部分选自：茚基锂，2-甲基茚基锂，2-乙基茚基锂，2-异丙基茚基锂，4,6-二甲基茚基锂，2,4,6-三甲基茚基锂，2-乙基-4,6-二甲基茚基锂，2-异丙基-4,6-二甲基茚基锂，4,6-二异丙基茚基锂，2-甲基-4,6-二异丙基茚基锂，2-乙基-4,6-二异丙基茚基锂，4,5-苯并茚基锂，4,5-苯并-2-甲基茚基锂，4,5-苯并-2-乙基茚基锂，4,5-苯并-2-异丙基茚基锂，4,5-环己基茚基锂，4,5-环己基-2-甲基茚基锂，4,5-环己基-2-乙基茚基锂，4,5-环己基-2-异丙基茚基锂，4-苯基茚基锂，2-甲基-4-苯基茚基锂，2-乙基-4-苯基茚基锂，2-丙基-4-苯基茚基锂，4-苯基-6-甲基茚基锂，2,6-二甲基-4-苯基茚基锂，2-乙基-4-苯基-6-甲基茚基锂，2-异丙基-4-苯基-6-甲基茚基锂，4-[1-萘基]茚基锂，2-甲基-4-[1-萘基]茚基锂，2-乙基-4-[1-萘基]茚基锂，2-异丙基-4-[1-萘基]茚基锂，4-[1-萘

基]-6-甲基茚基锂，2,6-二甲基-4-[1-萘基]茚基锂，2-乙基-4-[1-萘基]-6-甲基茚基锂，2-异丙基-4-[1-萘基]-6-甲基茚基锂，4-(3,5-二甲基苯基)茚基锂，2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)茚基锂，2-乙基-4-(3,5-二甲基苯基)茚基锂，2-异丙基-4-(3,5-二甲基苯基)茚基锂，6-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)茚基锂，2,6-二甲基-4-(3,5-二甲基苯基)茚基锂，2-乙基-4-(3,5-二甲基苯基)-4-甲基茚基锂，2-异丙基-4-(3,5-二甲基苯基)-6-甲基茚基锂，4-(3,5-二叔丁基苯基)茚基锂，2-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)茚基锂，2-乙基-4-(3,5-二叔丁基苯基)茚基锂，2-异丙基-4-(3,5-二叔丁基苯基)茚基锂，6-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)茚基锂，2,6-二甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)茚基锂，2-乙基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-6-甲基茚基锂，和 2-异丙基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-6-甲基茚基锂。

12、权利要求 8 的化合物，其中二芳基金属二磺酸酯结构部分是 $Ph_2Si(OSO_2CF_3)_2$。

13、形成二芳基桥连的双环戊二烯基金属茂组分的方法，该方法包括在适合的溶剂中将二芳基金属二磺酸酯结构部分与有机金属环戊二烯基结构部分合并，以形成二芳基金属桥连的双环戊二烯基化合物；和将二芳基金属桥连的双环戊二烯基化合物与 4 族金属结合。

14、权利要求 13 的方法，其中二芳基金属二磺酸酯描述如下：



其中 G 是相同或不同的，并且是氢，烷基，卤代烷基，乙烯基，芳基，炔基，甲硅烷基，甲锗烷基，胺，铵，膦，鏻，醚，硫醚，氧，氯，溴，碘，硼烷，硼酸酯，铝烷，铝酸酯基团或这些基团的任何结合；和其中各芳基的相邻 G 基团可以连在一起形成 2－8 个碳原子的环体系并且还含

有胺，甲硅烷基，或醚基；和其中芳基可以通过共价键在相应的邻(2)位连接在一起；

和其中芳基还可以是芳族杂环；

和其中芳环还可以被环状环取代，这种环状芳族环是萘基，四氢萘基，菲基和芴基；

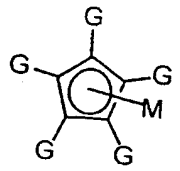
和其中芳环还可以被其它甲硅烷基磺酸酯取代；

和其中结合于甲硅烷基二磺酸酯片段的两个芳基还可以直接连接在一起，如在取代的联苯衍生物中那样，或通过连接基连接在一起；其中连接基是烷基，乙烯基，苯基，炔基，甲硅烷基，甲锗烷基，胺，铵，膦，鏻，醚，硫醚，硼烷，硼酸酯，铝烷，或铝酸酯基团；

其中 M^* 是 Si，Sn 或 Ge；和

其中 R 基可以是相同或不同的，并且是烷基，全卤烷基，苯基，全卤苯基。

15、权利要求 13 的方法，其中有机金属环戊二烯基结构部分描述如下：



其中 G 是相同或不同的，并且是氢，烷基，卤代烷基，乙烯基，芳基，炔基，甲硅烷基，甲锗烷基，胺，铵，膦，鏻，醚，硫醚，氟，氯，溴，碘，硼烷，硼酸酯，铝烷或铝酸酯基团或这些基团的任何结合；和其中各芳基的相邻 G 基团可以连在一起形成 2－8 个碳原子的环体系并且还含有胺，甲硅烷基或醚基；和

其中 M 是金属如 Li，Na 或 K。

16、权利要求 15 的方法，其中有机金属环戊二烯基结构部分是茚基结构部分。

17、权利要求 14 的方法，其中二芳基金属二磺酸酯结构部分选自以下化合物:

二苯基甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(2-萘基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

(2-甲基-4-苯基-5-甲基)(4-三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(2,4,6-三甲基苯基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(5-四氢萘基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(4-三乙基甲硅烷基苯基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(3,5-二(三氟甲基)苯基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

(4-二甲基甲硅烷基三氟甲磺酸酯)(苯基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(二苯基甲硅烷基双三氟甲磺酸酯)

双(4-甲基苯基)(2,5-二叔丁基吡啶)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(联苯基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(2-乙基苯基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

4,5-(9,10-二氢菲基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

4,4'-亚甲基-3,3'-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

联苯基甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

菲-4,5-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

萘-4,5-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

4,4'-亚乙基-3,3'-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二-1,1'-氧苯基-2,2'-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二-1,1'-甲基胺-2,2'-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二-1,1'-二甲基甲硅烷基-2,2'-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯.

18、权利要求 16 的方法，其中有机金属环戊二烯基结构部分选自:茚基锂，2-甲基茚基锂，2-乙基茚基锂，2-异丙基茚基锂，4,6-二甲基茚基锂，2,4,6-三甲基茚基锂，2-乙基-4,6-二甲基茚基锂，2-异丙基-4,6-二甲基茚基锂，4,6-二异丙基茚基锂，2-甲基-4,6-二异丙基茚基锂，2-乙基-4,6-二异丙基茚基锂，4,5-苯并茚基锂，4,5-苯并-2-甲基

茚基锂，4,5-苯并-2-乙基茚基锂，4,5-苯并-2-异丙基茚基锂，4,5-环己基茚基锂，4,5-环己基-2-甲基茚基锂，4,5-环己基-2-乙基茚基锂，4,5-环己基-2-异丙基茚基锂，4-苯基茚基锂，2-甲基-4-苯基茚基锂，2-乙基-4-苯基茚基锂，2-丙基-4-苯基茚基锂，4-苯基-6-甲基茚基锂，2,6-二甲基-4-苯基茚基锂，2-乙基-4-苯基-6-甲基茚基锂，2-异丙基-4-苯基-6-甲基茚基锂，4-[1-萘基]茚基锂，2-甲基-4-[1-萘基]茚基锂，2-乙基-4-[1-萘基]茚基锂，2-异丙基-4-[1-萘基]茚基锂，4-[1-萘基]-6-甲基茚基锂，2,6-二甲基-4-[1-萘基]茚基锂，2-乙基-4-[1-萘基]-6-甲基茚基锂，2-异丙基-4-[1-萘基]-6-甲基茚基锂，4-(3,5-二甲基苯基)茚基锂，2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)茚基锂，2-乙基-4-(3,5-二甲基苯基)茚基锂，2-异丙基-4-(3,5-二甲基苯基)茚基锂，6-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)茚基锂，2,6-二甲基-4-(3,5-二甲基苯基)茚基锂，2-乙基-4-(3,5-二甲基苯基)-4-甲基茚基锂，2-异丙基-4-(3,5-二甲基苯基)-6-甲基茚基锂，4-(3,5-二叔丁基苯基)茚基锂，2-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)茚基锂，2-乙基-4-(3,5-二叔丁基苯基)茚基锂，2-异丙基-4-(3,5-二叔丁基苯基)茚基锂，6-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)茚基锂，2,6-二甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)茚基锂，2-乙基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-6-甲基茚基锂，和 2-异丙基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-6-甲基茚基锂。

19、权利要求 14 的方法，其中二芳基金属二磺酸酯结构部分是 $Ph_2Si(OSO_2CF_3)_2$。

制备14族桥连双环戊二烯基配体的方法

发明领域

本发明涉及用于金属茂配合物的配体和这些配体的合成方法。更具体地说，本发明涉及使用二芳基甲硅烷基二磺酸酯合成二芳基甲硅烷基桥连的双环戊二烯的方法。还更具体地说，本发明描述了含有使二芳基甲硅烷基二磺酸酯与有机金属茚基试剂接触所制备的二芳基甲硅烷基桥连的双环戊二烯基配体的4族金属茂。

背景技术

来自周期表的 4 族金属茂配合物已广泛用作烯烃聚合的催化剂的前体。在这些金属茂中使用的环戊二烯基配体的取代被广泛认为对催化剂体系的聚合活性和选择性具有关键的作用。还公知的是，如果两个环戊二烯基配体通过普通的取代基如二烃基甲硅烷基桥连，催化剂性能相对于非甲硅烷基桥连的类似物能够急剧改变。

例如，非桥连(2-甲基茚基)$ZrCl_2$/MAO(MAO=甲基铝氧烷)对于生产全同立构聚丙烯而言是差的催化剂体系，而相反，外消旋-Me_2Si(2-甲基茚基)$_2ZrCl_2$/MAO 使丙烯聚合成高度全同立构的聚合物。还有，通过简单改变桥基能够发现分子量增加。例如，在 193 *Makromol. Chem.* 1643(1992)，和 EP 0399348A2 中，将桥基从 Me_2Si(茚基)$_2ZrCl_2$/MAO 中的 Me_2Si 改变为 Ph_2Si(茚基)$_2ZrCl_2$/MAO 中的 Ph_2Si 时，发现乙烯聚合的分子量增加了 23%。

如在 EP 0376154 中公开的那样（它在这里引用供参考，以便 U.S. 专利实施），Ph_2Si(茚)$_2$ 配体从 Ph_2SiCl_2 和二当量的茚基锂制备，收率仅为 42%。如在 EP 485822A1，EP 485823A1 中那样（它们在这里引用供参考，以便 U.S. 专利实施），已经报道了从 $ZrCl_4$ 和 Ph_2Si(2-甲基茚基锂)$_2$ 制备金属茂 Ph_2Si(2-甲基茚基)$_2ZrCl_2$，但没有关于制备 Ph_2Si(2-甲基茚)$_2$ 的

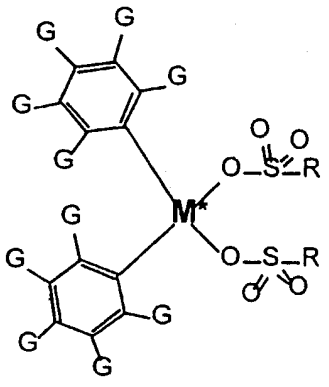
程序。

甲硅烷基桥连的金属茂一般由有机金属环戊二烯基配体和二氯化二烃基甲硅烷的反应制备。还曾有在WO99/38871中公开的使用二甲基甲硅烷基双三氟甲磺酸酯作为甲硅烷基化剂的实例。然而，二芳基甲硅烷基双三氟甲磺酸酯的使用没有受到类似的详尽研究。这些试剂便于由二氯化二芳基甲硅烷和三氟甲磺酸银制备，或由在103 *Chem. Ber.* 868(1970)；409 *J. Organomet. Chem.* 377(1991)中论述的四芳基硅烷用三氟甲磺酸质子分解来制备。本发明包括了使用二芳基甲硅烷基二磺酸酯以制备二芳基甲硅烷基桥连的二环戊二烯基配体和含有二芳基甲硅烷基桥连的二环戊二烯基配体的金属茂的方法以及用含有二芳基甲硅烷基桥连的二环戊二烯基配体的金属茂制备的聚合物。

概述

本发明包括了制备能够与4族过渡金属结合以形成适合于烯烃聚合工艺的金属茂催化剂组分的化合物的方法，该方法包括在适合的溶剂中将二芳基金属二磺酸酯结构部分与有机金属环戊二烯基结构部分合并以形成二芳基金属桥连的双环戊二烯基化合物。

二芳基金属二磺酸酯描述如下:



其中G是相同或不同的，并且是氢，烷基，卤代烷基，乙烯基，芳基，炔基，甲硅烷基，甲锗烷基，胺，铵，膦，鏻，醚，硫醚，氟，氯，溴，碘，硼烷，硼酸酯，铝烷，铝酸酯基团或这些基团的任何结合；并且其中各芳基的相邻G基团可以连在一起形成2－8个碳原子的环体系，并且

还可含有胺，甲硅烷基，或醚基；和其中芳基可以通过共价键在相应的邻(2)位连接在一起；

和其中芳基还可以是芳族杂环；

和其中芳环还可以被环状环取代，这种环状芳族环是萘，四氢萘基，菲基和芴基；

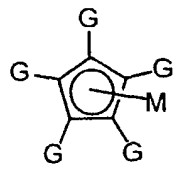
和其中芳环还可以被其它甲硅烷基磺酸酯取代；

和其中结合于甲硅烷基二磺酸酯片段的两个芳基还可以直接连接在一起，如在取代的联苯衍生物中那样，或通过连接基连接在一起；其中连接基是烷基，乙烯基，苯基，炔基，甲硅烷基，甲锗烷基，胺，铵，膦，鏻，醚，硫醚，硼烷，硼酸酯，铝烷，或铝酸酯基团；

其中 M^* 是 Si，Sn 或 Ge；和

其中 R 基可以是相同或不同的，并且是烷基，全卤烷基，苯基，全卤苯基。

有机金属环戊二烯基结构部分描述如下：



其中 G 是相同或不同的，并且是氢，烷基，卤代烷基，乙烯基，芳基，炔基，甲硅烷基，甲锗烷基，胺，铵，膦，鏻，醚，硫醚，氧，氯，溴，碘，硼烷，硼酸酯，铝烷或铝酸酯基团或这些基团的任何结合；和其中各芳基的相邻 G 基团可以连在一起形成 2－8 个碳原子的环体系并且还含有胺，甲硅烷基或醚基；和

其中 M 是金属如 Li，Na 或 K。

这样描述和合成的配体能够用于制备适合于烯烃聚合的 4 族金属茂，尤其是聚丙烯和乙烯的均聚物或共聚物，和它们的抗冲共聚物。

本发明的详细描述

术语的定义

术语“环戊二烯基”用来指环戊二烯基，茚基，芴基，甘菊环基，氮杂茚基，氮杂并环戊二烯基，硫代并环戊二烯基，和能够结合于金属中心的其它环体系。这些环戊二烯基，茚基，芴基和其它环体系可以是取代或未取代的。“双环戊二烯基”的使用是指这些基团的两种的任意组合。

短语“催化剂体系”是指用于烯烃聚合的金属茂和其它活化剂和助催化剂，包括MAO和硼烷活化剂。

术语“烃基”是指任何烷基、烯基、炔基或芳基；二烃基的两个烃基可以是相同或不同的。

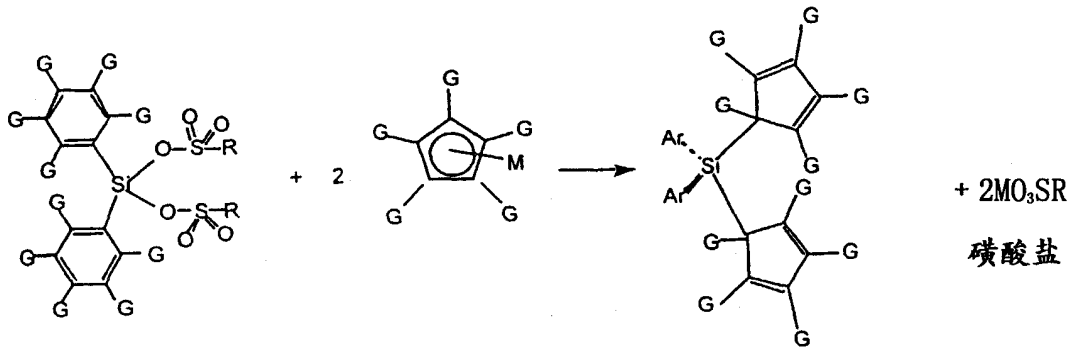
术语“磺酸酯”是指结构式$-OSO_2R$的官能团，其中R可以是烃基，卤化烃基，全氟烃基，或CF_3。

术语“三氟甲磺酸酯”是指三氟甲磺酸酯官能团：$-O_3SCF_3$。

对于本发明，这里引用的所有周期表“族”以在HAWLEY'S CHEMICAL DICTIONARY, 11th Ed., Van Nostrand Reinhold, New York(1987)中所述的元素周期表的标志法为基准。

配体的合成

如在以下反应（A）中所示，二芳基甲硅烷基桥连的环戊二烯基配体通过使二芳基甲硅烷基二磺酸酯与有机金属茚基试剂接触来制备：



(1) 二芳基甲硅烷基二磺酸酯　(2) 有机金属环戊二烯基　(3) 二芳基甲硅烷基桥联的双环戊二烯基

(A)

其中二芳基甲硅烷基二磺酸酯(1)结构部分具有两种组分：芳基和磺酸酯基。芳基可以是相同或不同的。芳基可以含有含任何元素的任何官能团，只要其不以完全阻止二芳基甲硅烷基桥连的双茚基化合物形成的这样一种方式与二芳基甲硅烷基二磺酸酯，有机金属茚基试剂或反应介质的其它组分反应。

在一个实施方案中，芳基可以含有含 13－17 族元素的任何官能团，前提是它们不以完全阻止二芳基甲硅烷基桥连的双茚基化合物的形成的这样一种方式与二芳基甲硅烷基二磺酸酯，有机金属茚基试剂或反应介质的其它组分反应。

G 可以是相同或不同的。G 的非限制性实例包括不完全阻止二芳基甲硅烷基桥连的双茚基化合物形成的氢，烷基，卤代烷基，乙烯基，芳基，炔基，甲硅烷基，甲锗烷基，胺，铵，膦，鏻，醚，硫醚，氟，氯，溴，碘，硼烷，硼酸酯，铝烷和铝酸酯基团或这些基团的任意结合。各芳基的相邻 G 基团可以连在一起形成 2－8 碳原子的环体系并且还含有胺，甲硅烷基或醚基。还有，芳基可以通过共价键在相应的邻(2)位和/或间(3)位连接在一起。

除了 Si 以外的金属也可以用于以上二芳基金属二磺酸酯基团(1)，如 Sn 或 Ge。

芳基还可以是芳族杂环。芳族杂环在直接键合于硅的杂环中含有 4n+2 个π电子（其中 n 是非 0 整数）。

芳环还可以被环状环取代。这种环状芳环的非限制性实例是萘基，四氢萘基，菲基和芴基。

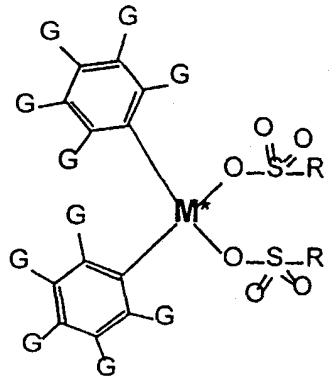
芳环还可以被其它甲硅烷基磺酸酯取代。这样，可以制备含有 2 个以上茚基环的化合物，使得可以制备多金属聚合前体催化剂。

键合于甲硅烷基二磺酸酯片段的两个芳基还可以直接连在一起，如在取代的联苯衍生物中那样，或通过连接基连在一起。连接基可以是烷基，乙烯基，苯基，炔基，甲硅烷基，甲锗烷基，胺，铵，膦，鏻，醚，硫醚，硼烷，硼酸酯，铝烷或铝酸酯基团。两个芳基可以是具有直接配位

于硅的芳环的多环烃。

二芳基金属二磺酸酯(1)

以上反应（A）的二芳基甲硅烷基二磺酸酯（1）可以更一般地描述为二芳基金属二磺酸酯，并且包括作为金属的 Ge 或 Sn。更具体地，(1)描述如下:



其中 G 是相同或不同的。G 的非限制性实例包括不完全阻止二芳基甲硅烷基桥连的双茚基化合物的形成的氢，烷基，卤代烷基，乙烯基，芳基，炔基，甲硅烷基，甲锗烷基，胺，铵，膦，鏻，醚，硫醚，氟，氯，溴，碘，硼烷，硼酸酯，铝烷和铝酸酯基团或这些基团的任意结合。各芳基的相邻 G 基团可以连在一起形成 2－8 个碳原子的环体系并且还含有胺，甲硅烷基或醚基。还有，芳基可以通过共价键在相应的邻(2)位连接在一起;

和其中芳基还可以是芳族杂环;

芳环还可以被环状环取代，这种环状芳环是萘基，四氢萘基，菲基和芴基;

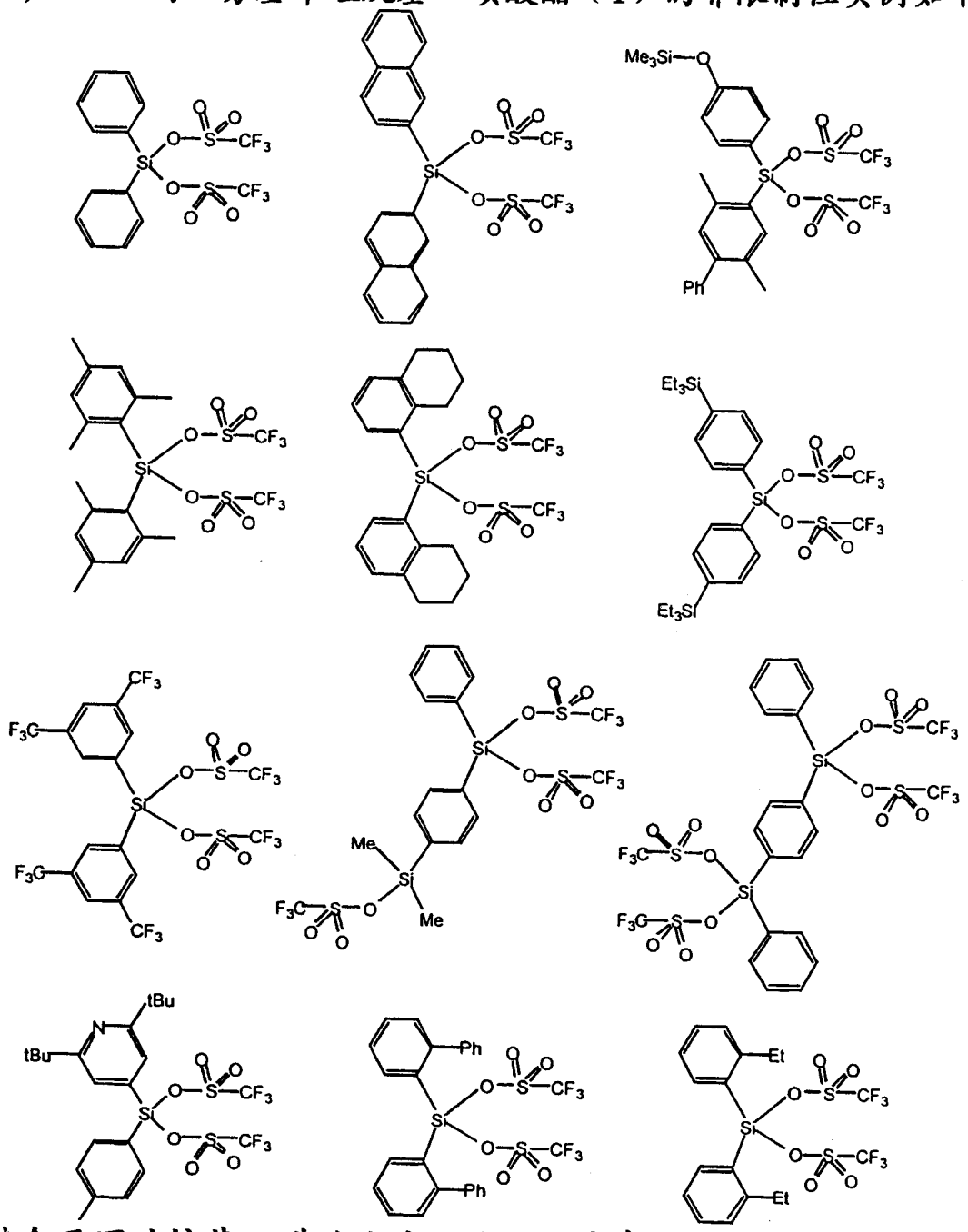
芳环还可以被其它甲硅烷基磺酸酯取代。这样，可以制备含有 2 个以上茚基环的化合物，使得可以制备多金属聚合前体催化剂；和

键合于甲硅烷基二磺酸酯片段的两个芳基还可以直接连在一起，如在取代的联苯衍生物中那样，或通过连接基连在一起。连接基可以是烷基，乙烯基，苯基，炔基，甲硅烷基，甲锗烷基，胺，铵，膦，鏻，醚，硫醚，硼烷，硼酸酯，铝烷或铝酸酯基团，其中两个芳基可以是具有直接配位于硅的芳族环的多环烃;

其中 M^* 是 Si，Sn 或 Ge。

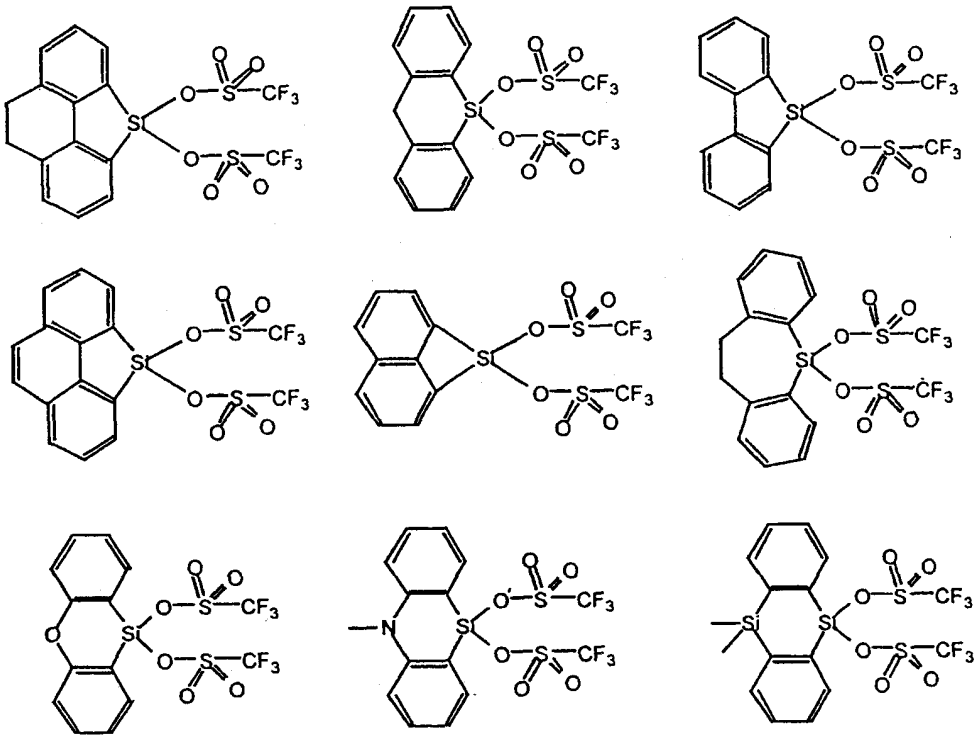
还有，R 基团可以是相同或不同的，并且是烷基，全卤烷基，苯基，全卤苯基。在一个实施方案中，R 基团是全卤取代基团，在又一个实施方案中，R 基团是 CF_3 基。

反应（A）的二芳基甲硅烷基二磺酸酯（1）的非限制性实例如下:



键合于甲硅烷基二磺酸酯片段的两个芳基还可以如取代的联苯衍生物那样直接连在一起，或通过连接基连在一起。连接基可以是烷基，乙烯基，苯基，炔基，甲硅烷基，甲锗烷基，胺，铵，膦，鏻，醚，硫醚，

硼烷，硼酸酯，铝烷或铝酸酯基团，其中两个芳基可以是具有直接配位于硅的芳族环的多环烃。它们的非限制性实例如下：



以上列举的二芳基甲硅烷基二磺酸酯基团可以用它们各自的命名描述如下：

二苯基甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(2-萘基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

(2-甲基-4-苯基-5-甲基)(4-三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(2,4,6-三甲基苯基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(5-四氢萘基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(4-三乙基甲硅烷基苯基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(3,5-二(三氟甲基)苯基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

(4-二甲基甲硅烷基三氟甲磺酸酯)(苯基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(二苯基甲硅烷基双三氟甲磺酸酯)

双(4-甲基苯基)(2,5-二叔丁基吡啶)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(联苯基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二(2-乙基苯基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

4,5-(9,10-二氢菲基)甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

4,4'-亚甲基-3,3'-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

联苯基甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

菲-4,5-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

萘-4,5-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

4,4'-亚乙基-3,3'-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

二-1,1'-氧苯基-2,2'-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯

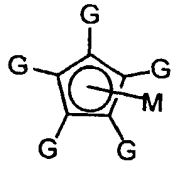
二-1,1'-甲基胺-2,2'-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯,

二-1,1'-二甲基甲硅烷基-2,2'-甲硅烷基双三氟甲磺酸酯等。

Sn 或 Ge 类似物，例如二苯基甲锡烷基双三氟甲磺酸酯或二苯基甲锗烷基双三氟甲磺酸酯对于二苯基金属双三氟甲磺酸酯(1)也是可行的。

有机金属环戊二烯基结构部分（2）。

参照以上反应（A），有机金属环戊二烯基结构部分（2）可以更一般地描述如下:



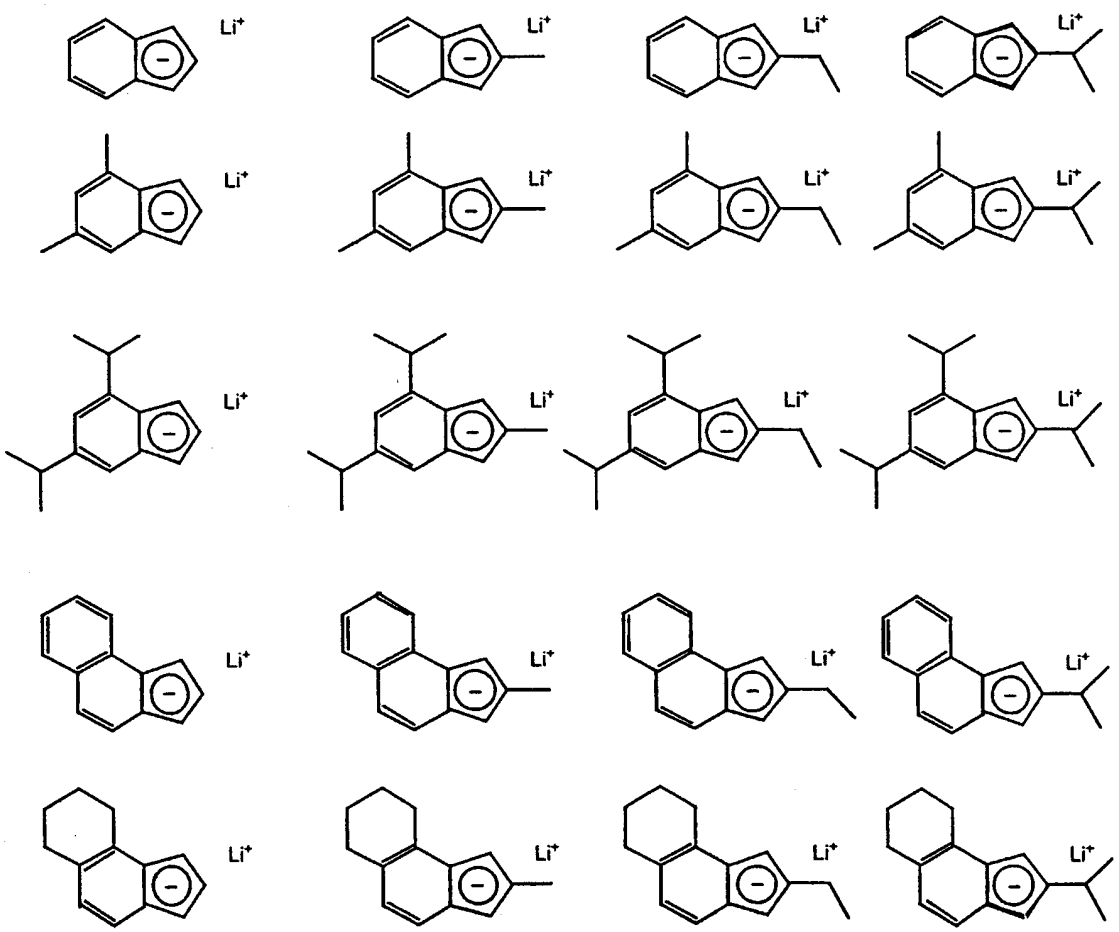
其中 M 是金属如 Li，Na 或 K。M 还可以是 Mg，Ca，Hg 或其它适合金属。本领域的技术人员将会知道，当 M 具有 n 的克式量氧化态时，n-1 个另外的阴离子也配位于 M。例如，当 M 是 Mg 时，M 的第二个阴离子配体是必需的，如卤根，或第二个环戊二烯基结构部分。G 基团如对于二芳基甲硅烷基二磺酸酯（1）结构部分所定义的那样。

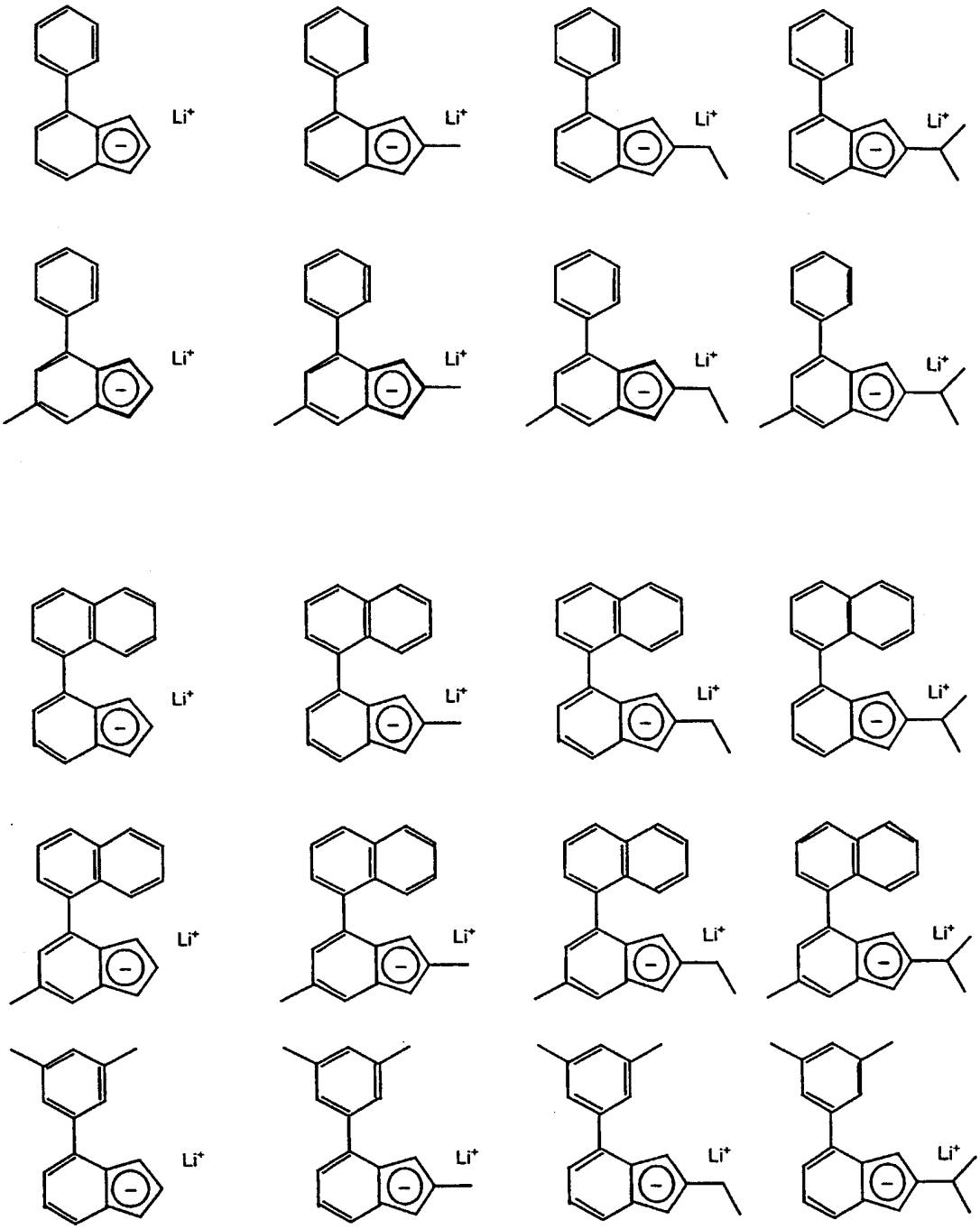
环戊二烯基环体系可以用含有任意元素的任意官能团 G 取代，只要其

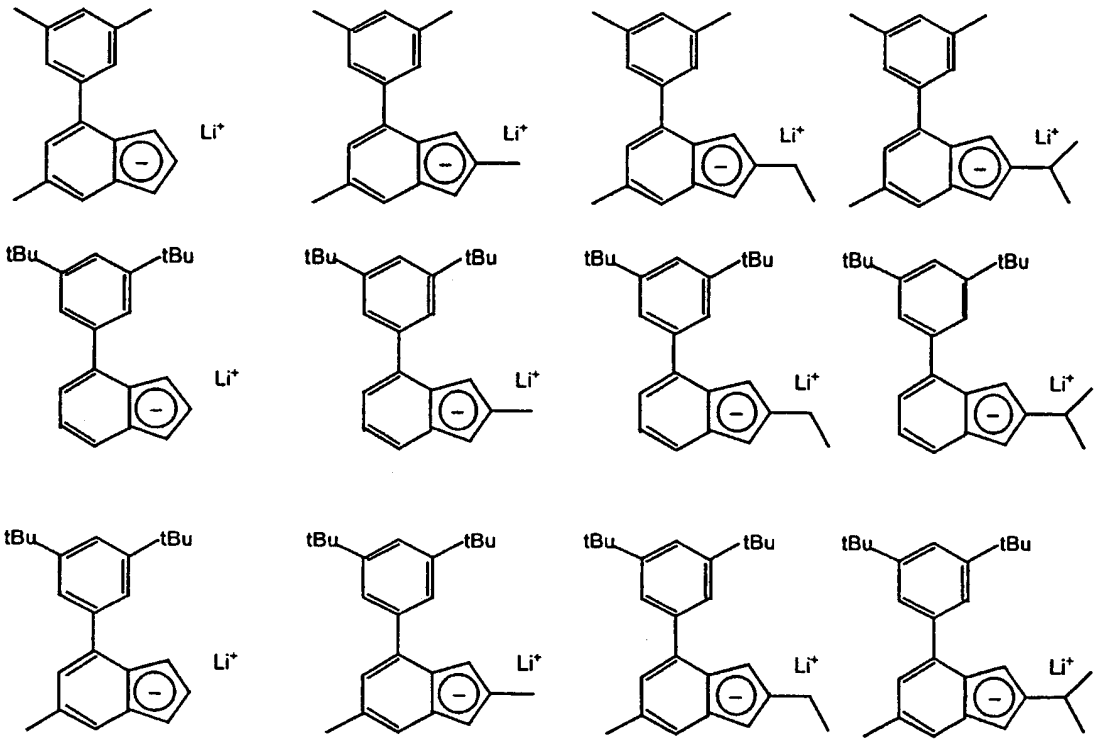
不以完全阻止二芳基甲硅烷基桥连的双环戊二烯基化合物的形成的这样一种方式与二芳基甲硅烷基二磺酸酯，有机金属环戊二烯基试剂或反应介质的其它组分反应。更优选的是，芳基可以含有含 13－17 族元素的任意官能团，只要其不以完全阻止二芳基甲硅烷基桥连的双环戊二烯基化合物的形成的这样一种方式与二芳基甲硅烷基二磺酸酯，有机金属环戊二烯基试剂或反应介质的其它组分反应。

环戊二烯基环体系可以被不完全阻止二芳基甲硅烷基桥连的双环戊二烯基化合物形成的烷基，全卤烷基，乙烯基，芳基，炔基，甲硅烷基，甲锗烷基，胺，铵，膦，鏻，醚，硫醚，氟，氯，溴，碘，硼烷，硼酸酯，铝烷和铝酸酯基团或这些基团的任意组合取代。环戊二烯基环体系还可以含有环状环。

以上反应（A）的有机金属环戊二烯基（2）的具体实例如下所示，其中“tBu”是叔丁基:




Li+



以上列举的有机金属环戊二烯基基团可以用它们各自的命名描述如下:

茚基锂,

2-甲基茚基锂,

2-乙基茚基锂,

2-异丙基茚基锂,

4,6-二甲基茚基锂,

2,4,6-三甲基茚基锂,

2-乙基-4,6-二甲基茚基锂,

2-异丙基-4,6-二甲基茚基锂,

4,6-二异丙基茚基锂,

2-甲基-4,6-二异丙基茚基锂,

2-乙基-4,6-二异丙基茚基锂,

4,5-苯并茚基锂,

4,5-苯并-2-甲基茚基锂,

4,5-苯并-2-乙基茚基锂,

4,5-苯并-2-异丙基茚基锂,

4,5-环己基茚基锂,

4,5-环己基-2-甲基茚基锂,

4,5-环己基-2-乙基茚基锂,

4,5-环己基-2-异丙基茚基锂,

4-苯基茚基锂,

2-甲基-4-苯基茚基锂,

2-乙基-4-苯基茚基锂,

2-异丙基-4-苯基茚基锂,

4-苯基-6-甲基茚基锂,

2,6-二甲基-4-苯基茚基锂,

2-乙基-4-苯基-6-甲基茚基锂,

2-异丙基-4-苯基-6-甲基茚基锂,

4-[1-萘基]茚基锂,

2-甲基-4-[1-萘基]茚基锂,

2-乙基-4-[1-萘基]茚基锂,

2-异丙基-4-[1-萘基]茚基锂,

4-萘-6-甲基茚基锂,

2,6-二甲基-4-[1-萘基]茚基锂,

2-乙基-4-[1-萘基]-6-甲基茚基锂,

2-异丙基-4-[1-萘基]-6-甲基茚基锂,

4-(3,5-二甲基苯基)茚基锂,

2-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)茚基锂,

2-乙基-4-(3,5-二甲基苯基)茚基锂,

2-异丙基-4-(3,5-二甲基苯基)茚基锂,

6-甲基-4-(3,5-二甲基苯基)茚基锂,

2,6-二甲基-4-(3,5-二甲基苯基)茚基锂,

2-乙基-4-(3,5-二甲基苯基)-4-甲基茚基锂,

2-异丙基-4-(3,5-二甲基苯基)-6-甲基茚基锂,

4-(3,5-二叔丁基苯基)茚基锂,

2-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)茚基锂,

2-乙基-4-(3,5-二叔丁基苯基)茚基锂,

2-异丙基-4-(3,5-二叔丁基苯基)茚基锂,

6-甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)茚基锂,

2,6-二甲基-4-(3,5-二叔丁基苯基)茚基锂,

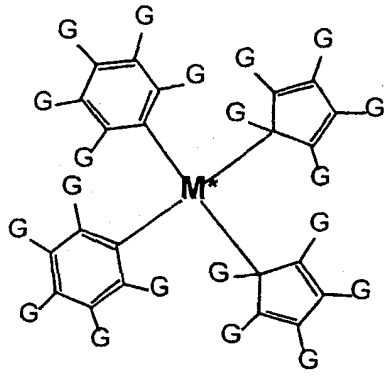
2-乙基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-6-甲基茚基锂,

2-异丙基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-6-甲基茚基锂，以及其它等等。

二芳基甲硅烷基桥连的双环戊二烯基化合物的合成

如在以上反应（A）中所示，二芳基甲硅烷基二磺酸酯和有机金属环戊二烯基试剂（2 当量的活性环戊二烯基/二芳基甲硅烷基二磺酸酯）的反应获得了二芳基甲硅烷基桥连的双环戊二烯基化合物和当量的磺酸盐。在以上反应（A）中用(3)标记的结构中所示的芳基(Ar)对应于相应的二芳基甲硅烷基二磺酸酯（1）的G取代的芳基。

一般地，二芳基甲硅烷基桥连的双环戊二烯基化合物（3）具有以下结构:



其中G基团和M*如以上所定义。

（A）中的反应可以在耐受所存在的官能团的溶剂中进行。典型溶剂包括二乙醚和甲苯或苯。一旦形成，二芳基甲硅烷基桥连的双环戊二烯

基化合物和磺酸盐可以在后续合成中直接使用或磺酸盐可以在该阶段去除。该盐的去除可以通过过滤烃溶剂中的反应产物或用水萃取来实现。如果磺酸盐是三氟甲磺酸锂，和二芳基甲硅烷基桥连的双环戊二烯基化合物在醚中溶解性低，可溶性三氟甲磺酸锂可以通过过滤和醚洗涤容易地去除。然后如果需要，可以通过标准方法分离和纯化二芳基甲硅烷基桥连的双环戊二烯基化合物。

二芳基甲硅烷基桥连的双环戊二烯基化合物的理想具体实例包括二苯基二(2-甲基茚基)甲硅烷；二苯基二(2-甲基-4-苯基茚基)甲硅烷；和二苯基二(2-甲基-4-[1-萘基]茚基)甲硅烷。

与前面报道的收率 42％的从 Ph_2SiCl_2 和 2 当量的环戊二烯基锂制备 $Ph_2Si(茚)_2$ 相比，该合成方法提供了改进。该二苯基甲硅烷基二磺酸酯路线还能够用于从茚如 2-甲基茚，2-甲基-4-苯基茚和 2-甲基-4-[1-萘基]茚制备二苯基甲硅烷基桥连的 2-烷基茚配合物。对比实施例说明 Ph_2SiCl_2 方法对于桥连 2-烷基茚基锂如 2-甲基茚基锂和 2-甲基-4-苯基茚基锂是无效的。

金属茂合成

二芳基甲硅烷基桥连的双环戊二烯基化合物可以通过任何适当方法转化为金属茂。一些标准方法包括如 *Jordan* 在 15 *Organometallics* 4045(1996)中报道的中性二芳基甲硅烷基桥连的双环戊二烯与 $M(NR_2)_4$ (M=Ti，Zr，Hf)的直接反应。如在 13 *Organometallics* 964(1994)和在 16 *Organometallics* 3413(1997)和 EP 669340A 1 中公开的那样，二芳基甲硅烷基桥连的双环戊二烯用试剂如烷基锂双去质子化提供了二芳基甲硅烷基桥连的环戊二烯基二锂试剂，它可以与 MX_2Y_2 反应（X 是不稳定的单阴离子配体，Y 是不稳定或稳定的单阴离子配体）。二芳基甲硅烷基桥连的双茚基二锂试剂还可以用卤化三烷基锡处理。

二苯基甲硅烷基桥连体系可以在上述二芳基甲硅烷基二磺酸酯和有机金属环戊二烯基配合物之间形成。本发明合成方法的一个实施方案可以在有机溶剂或溶剂混合物，有机金属环戊二烯基配体与 4－6 族过渡金

属卤化物，优选钛，锆，或铪四卤化物的溶液或淤浆，或相应的过渡金属四卤化物-醚合物配合物，例如 $ZrCl_4(THF)_2$ 的存在下发生。THF 是四氢呋喃。溶剂和副产物，如 Me_3SnCl 或 LiCl 的去除提供了呈固体的金属茂二氯化物产物。

使用二芳基甲硅烷基桥连的双茚基配体的金属茂一般最初以外消旋和内消旋异构体的混合物形式获得。如在 WO 96/19488 中公开的那样（该专利在这里引用供参考，用于 U.S. 专利实施），外消旋或内消旋异构体的分离可以用适当方法如结晶或用溶剂洗涤来实现。后续聚合能够用 100% 外消旋，100% 内消旋或中等量的外消旋和内消旋异构体进行。

如在转让给本申请的受让人的待审查申请（申请日 2001 年 2 月 8 日）中公开的那样，本发明的方法适合于制备用于烯烃聚合的高纯度金属茂。这在α-烯烃的定向聚合中是特别重要的，因为只有外消旋形式产生有规立构聚合物。环烯烃共聚物（包括高结晶熔点的那些）也将从用于制备适合的金属茂催化剂的该方法受益，这些聚合物使用离子催化剂体系制备。例如参阅 U.S. 专利 5,324,801，该专利在这里引用供参考，以便 U.S. 专利的实施。

4 族金属茂衍生物可以用传统活化剂，如铝氧烷活化剂，或用如在 U.S. 5,198,401 中所述的离子活化剂活化，以形成用于将烯烃聚合成聚烯烃，例如在适合的聚合条件下将 C_{2-20} 烯烃聚合成聚乙烯、聚丙烯等的均聚物或共聚物的催化剂体系。根据本发明，所形成的手性外消旋金属茂二烷基化物尤其可用于生产立体定向聚合物如全同立构聚丙烯。催化剂体系可以用本领域技术人员已知的技术，如在 1999 年 6 月 24 日提交的 U.S. 专利申请号 09/339,128 中公开的技术负载于载体上，该申请在这里引用供参考，以便 U.S. 专利的实施，或者另外可以以未负载的形式使用，或者与具有 2 - 20 个碳原子，优选 2 个碳原子的烯属单体预聚合。

烯烃聚合

作为本发明的一个实施方案的上述二芳基甲硅烷基二环戊二烯基配体可用于合成金属茂，该金属茂进而可用作用于烯烃聚合以形成诸如丙

烯均聚物，丙烯、乙烯和其它α-烯烃的共聚物之类的聚合物，以及诸如抗冲共聚物之类的聚合物的金属茂催化剂体系的一部分。丙烯抗冲共聚物（“ICP”）包括至少两种主要组分，即组分A和组分B。组分A优选是全同立构丙烯均聚物，虽然可以使用少量的共聚单体来获得特定性能。最终结果通常是与均聚物组分 A 相比具有较低劲度，但抗冲强度有一些增加的产物。

丙烯抗冲共聚物通常用于其中需要强度和抗冲性的各种应用，如模塑和挤出汽车部件，家用电器，皮箱和家具。丙烯均聚物常常不适合于这些应用，因为它们太脆并且具有低抗冲性（尤其在低温下），然而丙烯抗冲共聚物特殊设计成适合用于诸如这些的应用。

典型丙烯抗冲共聚物含有双相或组分，即均聚物组分和共聚物组分。这两种组分通常以相继的聚合方法来生产，在该方法中，将在第一反应器中生产的均聚物转移到其中共聚物被生产并引入到均聚物组分基质内的第二反应器。共聚物组分具有橡胶状特性和提供了所需的抗冲性，而均聚物组分提供了整体的劲度。

许多工艺变量影响所得抗冲共聚物，它们已被广泛研究，并进行控制，以获得各种所希望的效果。例如，U.S.专利号 5,166,268 描述了用于生产丙烯抗冲共聚物的“冷成型”方法，其中成品在预成型材料（在这种情况下为丙烯抗冲共聚物）的熔点以下的温度制造。该专利方法使用由均聚物或结晶共聚物基质（第一组分）和至少 10wt%的乙烯和少量丙烯的“共聚物”（第二组分）组成的丙烯抗冲共聚物。将共聚单体加到第一组分中降低了它的劲度。乙烯/丙烯共聚物第二组分能使冷成型成品更好地保持其形状。

更具体地说，上述金属茂能够用于生产丙烯抗冲共聚物组合物，在一个实施方案中，该组合物包括:

(a) 40－95wt%组分 A，基于抗冲共聚物的总重量，组分 A 包括丙烯均聚物或共聚物，其中共聚物包含 10wt%或 10wt%以下的乙烯，丁烯，己烯或辛烯共聚单体;

(b) 5－60wt%组分B，基于抗冲共聚物的总重量，组分B包括丙烯共

聚物，其中共聚物包含 20－70wt%的乙烯，丁烯，己烯和/或辛烯共聚单体，和 80－30wt%的丙烯，其中组分 B:

(i) 具有至少 100,000 的重均分子量;

(ii) 大于 60%的组成分布; 和

(iii) 大于 1.00dl/g 的特性粘度。

本发明还提供了以多段工艺生产丙烯抗冲共聚物的方法，其中包括丙烯均聚物或共聚物的组分 A 在第一阶段生产，其中所述共聚物包括 10wt%或 10wt%以下的乙烯、丁烯、己烯或辛烯共聚单体，组分 B 在后续阶段中生产，组分 B 包括丙烯共聚物，其中该共聚物包括 20－70wt%乙烯、丁烯、己烯和/或辛烯共聚单体，和 80－30wt%丙烯。在一个实施方案中，组分 A 和/或 B 的至少一种使用选自以下组中的金属茂来聚合: 外消旋二氯·二苯基硅烷二基(2-甲基茚基)$_2$合锆; 外消旋二氯·二苯基硅烷二基(2-甲基-4-苯基茚基)$_2$合锆; 和外消旋二氯·二苯基硅烷二基(2-甲基-4-[1-萘基]茚基)$_2$合锆。

本发明的丙烯抗冲共聚物(“ICP”)包括至少两种主要组分，即组分 A 和组分 B。组分 A 优选是全同立构丙烯均聚物，虽然可以使用少量共聚单体以获得特定性能。一般地，组分 A 的这种共聚物含有 10wt%或 10wt%以下，优选低于 6wt%或更少的共聚单体，如乙烯、丁烯、己烯或辛烯。最优选使用低于 4wt%的乙烯。最终结果通常是与均聚物组分 A 相比劲度降低，但抗冲强度有一些增加的产物。

在这里，“组分 A”通常指 ICP 组合物的二甲苯不溶部分，“组分 B”通常指二甲苯可溶部分。在二甲苯可溶部分明显具有高分子量组分和低分子量组分的场合，我们发现低分子量组分归属于无定形低分子量丙烯均聚物。因此，组分 B 在这些情况下仅指高分子量部分。

组分 A 优选具有窄分子量分布 Mw/Mn(“MWD”)，即低于 4.0，优选低于 3.5，更优选低于 3.0，和最优选 2.5 或低于 2.5。这些分子量分布在没有减粘裂化，使用过氧化物或设计用于减少分子量的其它后反应器处理的情况下获得。组分 A 优选具有至少 100,000，优选至少 200,000 的重均分子量(Mw，用 GPC 测定)和至少 145℃，优选至少 150℃，更优选至

少 152℃和最优选至少 155℃的熔点（Mp）。

ICP 的另一重要特征是它们含有的无定形聚丙烯的量。本发明的 ICP 的特征在于，具有低无定形聚丙烯，优选低于 3wt%，更优选低于 2wt%，甚至更优选低于 1wt%和最优选没有可测得的无定形聚丙烯。

组分 B 最优选是基本由丙烯和乙烯组成的共聚物，尽管其它丙烯共聚物，乙烯共聚物或三元共聚物可以是适合的，取决于所需特定产品性能。例如，可以使用丙烯/丁烯，己烯或辛烯共聚物和乙烯/丁烯、己烯或辛烯共聚物，以及可以使用丙烯/乙烯/己烯-1 三元共聚物。然而在优选的实施方案中，组分 B 是包括至少 40wt%丙烯，更优选 80 到 30wt%丙烯，甚至更优选 70 到 35wt%丙烯的共聚物。组分 B 的共聚单体含量优选为 20 到 70wt%共聚单体，更优选为 30 到 65wt%共聚单体，甚至更优选为 35 到 60wt%的共聚单体。最优选的是，组分 B 基本由丙烯和 20 到 70%乙烯，更优选 30 到 65%乙烯，和最优选 35 到 60%乙烯组成。

对于其它组分 B 共聚物，共聚单体含量需要根据所需的特殊性能来进行调节。例如，对于乙烯/己烯共聚物，组分 B 应该含有至少 17wt%己烯和至少 83wt%乙烯。

组分 B 优选具有窄分子量分布 Mw/Mn（“MWD”），即低于 5.0，优选低于 4.0，更优选低于 3.5，甚至更优选低于 3.0 和最优选 2.5 或 2.5 以下。这些分子量分布应该在没有减粘裂化或过氧化物或设计用于降低分子量的其它后反应器处理的情况下获得。组分 B 优选具有至少 100,000，优选至少 150,000 和最优选至少 200,000 的重均分子量（Mw，通过 GPC 测定）。

组分 B 优选具有大于 1.00dl/g，更优选大于 1.50dl/g 和最优选大于 2.00dl/g 的特性粘度。术语“特性粘度”或“IV”这里通常用来指聚合物如组分 B 在给定溶剂中的溶液在给定温度下的粘度，当聚合物组合物在无限稀释度下时。根据 ASTM 标准测试方法 D 1601-78，IV 测量涉及使用标准毛细管粘度测量设备，其中在给定温度下测定系列浓度的聚合物在溶剂中的溶液的粘度。对于组分 B，十氢萘是适合的溶剂，典型温度是 135℃。从不同浓度的溶液的粘度值，通过外推法来测定在无限稀释度下的“值”。

组分B优选具有大于60%，更优选大于65%，甚至更优选大于70%，还更优选大于75%，进一步优选大于80%，和最优选大于85%的组成分布（CD）。CD规定了总体上就共聚物的乙烯（或其它共聚单体）含量而论的聚合物链中的组成变化。CD的测定详细描述在U.S.专利号5,191,042中，该专利在这里全文引用供参考，以便U.S.专利实施。CD在这里被定义为共聚单体含量在总摩尔共聚单体含量中值的50%以内的共聚物分子的重量百分数。

如在U.S.专利号5,191,042中所述，CD通过下列步骤确定：首先用适合的测试方法如ASTM D-3900测定共聚物的平均乙烯（或其它共聚单体）含量。接着，将共聚物样品溶解在溶剂如己烷中，多个不同组成的级分通过添加递增量的共聚物在其中不溶的液体如异丙醇来沉淀。通常，以这种方式沉淀出4到6个级分，并且在去除溶剂后测定各级分的重量和乙烯（或其它共聚单体）含量。根据各级分的重量和其乙烯含量，可以定出聚合物的wt%组成对累积wt%的各点位置，再通过各点绘制平滑曲线。

ICP的组分B优选具有低结晶度，优选低于10wt%的结晶部分，更优选低于5wt%的结晶部分。在组分B具有结晶部分的场合，就总共聚单体重量百分数而论，它的组成优选与组分B的剩余物相同或至少类似（在15wt%内）。

本发明的ICP是“反应器生产的”，意思是组分A和B并非以物理或机械方式共混在一起。相反，它们在至少一个反应器中共聚。然而，从一个或多个反应器中获得的最终ICP可以与包括其它聚合物的各种其它组分共混。

这些ICP的优选熔体流动速率（“MFR”）取决于所需的最终用途，但通常为0.2dg/min到200dg/min，更优选为5dg/min到100dg/min。重要的是，高MFR，即高于50dg/min是可以获得的。

ICP包括40到95wt%的组分A和5到60wt%的组分B，优选50到95wt%的组分A和5到50wt%的组分B，甚至更优选60到90wt%的组分A和10到40wt%的组分B。在最优选的实施方案中，ICP基本由组分A和B组成。

总 ICP 的总共聚单体(优选乙烯)含量优选为 2 到 30wt%,优选 5 到 25wt%,甚至更优选 5 到 20wt%,还更优选 5 到 15wt%的共聚单体。

各种添加剂可以因各种目的而引入到 ICP 中。这些添加剂包括例如稳定剂,抗氧化剂,填料,着色剂,成核剂和脱模剂。

本发明的 ICP 组合物可以通过普通聚合方法如二步法来制备。虽然目前无法实施,但可以设想在单一反应器中工业化生产 ICP。各步骤可以独立地在气相或液体淤浆相中进行。例如,第一步可以在气相中进行和第二步在液体淤浆中进行,反之亦然。或者,各相可以是相同的。优选地,本发明的 ICP 在串联操作的多个反应器,优选两个或三个中生产,组分 B 优选在第二个气相反应器中进行聚合。组分 A 优选以液体淤浆或溶液聚合方法最先聚合。

在供选择的一个实施方案中,组分 A 在至少两个反应器中制备,以便获得具有不同熔体流动速率的级分。发现如此可以改进 ICP 的加工性能。

这里所使用的“段”被定义为聚合过程的一部分,在该过程中,ICP 的一种组分,即组分 A 或组分 B 被生产。在每一段中可以使用一个或多个反应器。

氢可以加到一个或两个反应器中,以控制分子量、IV 和 MFR。氢用于这些目的的用途对本领域技术人员来说是公知的。

优选使用金属茂催化剂体系来生产本发明的 ICP 组合物。迄今为止,看起来最适合的金属茂是桥联的、取代的双(环戊二烯基)金属茂类的那些,具体说,是已知用于生产高分子量、高熔点、高度全同立构丙烯聚合物的桥联的、取代的双(茚基)金属茂。一般而言,在 U.S.专利号 5,770,753(这里全部引用供参考)中公开的类属中的那些应该是适合的,然而,已经发现,所获得的确切的聚合物高度取决于金属茂的具体取代方式。

我们已经发现,以下外消旋金属茂对于制备本发明的 ICP 组合物是最适合的:外消旋二氯·二苯基硅烷二基(2-甲基-4-[苯基]茚基)$_2$合锆;和外消旋二氯·二苯基硅烷二基(2-甲基-4-[1-萘基]茚基)$_2$合锆。本领域中的技术人员将马上会清楚,这些金属茂物质的某些改变不大可能导

致明显变化的 ICP 组合物，虽然活性或合成的容易性可能受影响。虽然不希望受理论的制约，据信这些特殊金属茂的关键特征是它们在碱性茚基上的取代方式。因此，可以认为改变桥基，例如用碳取代硅，或将金属换为铪或钛，或将金属二氯化物改变为一些其它的二卤化物或二甲基化物将不会明显改变本发明的 ICP 组合物。另一方面，用在茚基上的任意位置上的一个基团取代另一个，或增加一个或多个基团或取代基很可能导致明显不同的组合物，它们可以是或不是本发明的 ICP。

金属茂一般与某些形式的活化剂结合使用以便产生活性催化剂体系。术语“活化剂”在这里被定义为能够增强一种或多种金属茂聚合烯烃的能力的任意化合物或组分，或化合物或组分的组合。烷基铝氧烷如甲基铝氧烷（MAO）通常用作金属茂活化剂。通常，烷基铝氧烷含有 5 到 40 个重复单元:

$R(AlRO)_xAlR_2$（线性物质）和$(AlRO)_x$（环状物质），

其中 R 是 C_1-C_8烷基，包括混合烷基。其中 R 为甲基的化合物是特别优选的。铝氧烷溶液，尤其甲基铝氧烷溶液可以从商家那里以具有各种浓度的溶液获得。制备铝氧烷有各种方法，它们的非限制性实例描述在 U.S.专利号 4,665,208，4,952,540，5,091,352，5,206,199，5,204,419，4,874,734，4,924,018，4,908,463，4,968,827，5,308,815，5,329,032，5,248,801，5,235,081，5,103,031 以及 EP-A-0 561 476，EP-B1-0 279 586，EP-A-0 594 218 和 WO 94/10180 中，各专利在这里引用供参考，以便 U.S.专利实施。

还可以使用离子化活化剂来活化金属茂二烷基化物。这些活化剂是中性或离子型的，或是诸如四（五氟苯基）硼酸三（正丁基）铵之类的化合物，它们可以电离中性金属茂二烷基化合物。这些离子化化合物可以含有活性质子，或与离子化化合物的其余离子相连，但不配位或仅松散地配位于其余离子的一些其它阳离子。还可以使用活化剂的组合，例如，铝氧烷和离子化活化剂组合，例如参阅 WO 94/07928，该专利在这里引用供参考，以便 U.S.专利实施。

包括由非配位阴离子活化的金属茂阳离子的用于配位聚合的离子催

化剂的描述出现在早期的文献 EP-A-0 277 003, EP-A-0 277 004 和 US 专利 5,198,401 和 WO-A-92/00333 中（这里引用供参考，目的是为了实施 U.S.专利）。它们教导了理想的制备方法，其中金属茂（双 Cp 和单 Cp）二烷基化物或二氢化物用阴离子前体质子化，使得烷基/氢化物基团从过渡金属上被夺取，以使其变成阳离子的和被非配位阴离子电荷平衡的形式。适合的离子盐包括具有氟化芳基成分如苯基、联苯基和萘基的四取代的硼酸盐或铝盐。

术语“非配位阴离子”（NCA）是指不配位于所述阳离子或仅弱配位于所述阳离子，从而保持充分容易被中性路易斯碱置换的阴离子。“相容的”非配位阴离子是当初始形成的配合物分解时不被降解为中性的那些。此外，该阴离子不会将阴离子取代基或片段转移到阳离子上，以形成中性四配位金属茂化合物和源自阴离子的中性副产物。尤其有用的非配位阴离子是相容的，在平衡其离子电荷的意义上稳定金属茂阳离子在+1 价态，但还保持在聚合期间被烯属或炔属不饱和单体置换的足够倾向性的那些。

使用不含活性质子，但能够产生活性金属茂阳离子和非配位阴离子的电离离子化合物也是已知的。参阅例如 EP-A-0 426 637 和 EP-A- 0 573 403（在这里引用供参考，以便实施 U.S.专利）。制备离子催化剂的另一种方法使用电离阴离子前体，它们最初是中性路易斯酸，但在与金属茂化合物的电离反应时形成了阳离子和阴离子，例如使用三（五氟苯基）硼烷。参阅 EP-A-0 520 732（这里引用供参考，以便 U.S.专利的实施）。用于加聚的离子催化剂还能够通过过渡金属化合物的金属中心用含有金属氧化基团与阴离子基团的阴离子前体氧化来制备，参阅 EP-A-0 495 375（这里引用供参考，以便 U.S.专利的实施）。

在金属配体包含在标准条件下不能电离夺取的卤素结构部分（例如二氯·双环戊二烯基合锆）的场合，它们可以通过与有机金属化合物如氢化或烷基锂或铝，烷基铝氧烷，格利雅试剂等的已知的烷基化反应来转化。关于就地方法，参阅 EP-A-0 500 944 和 EP-A1-0 570 982（这里引入供参考，以便 U.S.专利的实施），它们描述了烷基铝化合物与二卤代金

属茂化合物在添加活化阴离子化合物之前或同时进行反应。

负载包括金属茂阳离子和 NCA 的离子催化剂的方法描述在 U.S.专利号 5,643,847, 1998 年 11 月 2 日提出的 U.S.专利申请 09184358 和 1998 年 11 月 2 日提出的 U.S.专利申请 09184389 中（全部在这里全文引用供参考，以便 U.S.专利的实施）。

当用于金属茂负载催化剂组合物的活化剂是 NCA 时，优选首先将 NCA 加到载体组合物中，随后添加金属茂催化剂。当活化剂是 MAO 时，优选将 MAO 和金属茂催化剂一起溶解在溶液中。载体然后与 MAO/金属茂催化剂溶液接触。其它方法和添加次序对本领域中的技术人员来说是显而易见的。

用于制备本发明的组合物的催化剂体系优选使用多孔颗粒状材料，例如滑石，无机氧化物，无机氯化物和树脂材料如聚烯烃或聚合物来负载。

优选的是，载体材料是多孔无机氧化物材料，它们包括来自于元素周期表的 2、3、4、5、13 或 14 族金属氧化物的那些。二氧化硅，氧化铝，二氧化硅-氧化铝以及它们的混合物是特别优选的。可以单独或与二氧化硅、氧化铝或二氧化硅-氧化铝结合使用的其它无机氧化物是氧化镁、二氧化钛、氧化锆等。

优选地，载体材料是表面积在 10－700m^2/g 范围内，总孔体积在 0.1－4.0cc/g 范围内和平均粒度在 10－500μm 范围内的多孔二氧化硅。更优选地，表面积是在 50－500m^2/g 的范围内，孔体积在 0.5－3.5cc/g 的范围内和平均粒度在 20－200μm 的范围内。最希望的是，表面积是在 100－400m^2/g 的范围内，孔体积在 0.8－3.0cc/g 的范围内和平均粒度在 30－100μm 的范围内。典型多孔载体材料的平均孔径是在 10－1000Å 的范围内。优选使用平均孔径为 50－500Å，最好为 75－350Å 的载体材料。特别希望将二氧化硅在 100－800℃的温度下在任意地方脱水 3－24 小时。

金属茂、活化剂和载体材料可以许多方式结合。适合的负载技术描述在 U.S.专利号 4,808,561 和 4,701,432（各自全文引用供参考，以便 U.S.专利实施）中。优选地，如在 U.S.专利号 5,240,894 和 WO 94/28034, WO 96/00243 和 WO96/00245（各在这里全文引用供参考，以便 U.S.专利

的实施）中所述，将金属茂和活化剂合并，再将它们的反应产物负载在多孔载体材料上。或者，金属茂可以单独预活化，然后与载体材料单独或一起合并。如果金属茂单独负载，那么优选将它们干燥，然后在聚合中使用前作为粉末合并。

不管是否将金属茂和它们的活化剂单独预接触，或者是否将金属茂和活化剂立刻合并，希望施用于多孔载体的反应溶液的总体积低于多孔载体总孔体积的 4 倍，更希望低于多孔载体总孔体积的 3 倍，甚至更希望为多孔载体总孔体积的大于 1 到低于 2.5 倍。测量多孔载体的总孔体积的程序在本领域中是公知的。一种这样的方法描述在 1EXPERIMENTAL METHODS IN CATALYST RESEARCH 67-96 (1968) 中。

负载包括金属茂阳离子和非配位阴离子的离子催化剂的方法描述在 WO 91/09882, WO 94/03506, WO 96/04319 和在 1994 年 8 月 3 日提出的待审查 U.S. 专利申请 08/248,284 中（在这里引用作为参照，以便 U.S. 专利的实施）。这些方法通常包括在传统聚合物或已经大量脱水和脱羟基的无机载体上的物理吸收，或者使用属于足够强的路易斯酸的中性阴离子前体，以活化在含二氧化硅的无机氧化物载体中的保留羟基，使得路易斯酸变成共价结合和羟基的氢可用于使金属茂化合物质子化。

负载催化剂体系可以在聚合中直接使用，或者催化剂体系可以使用本领域中公知的方法来预聚合。关于预聚合的详细情况，参阅美国专利号 4,923,833 和 4,921,825, EP 0 279 863 和 EP 0 354 893，各专利在这里全文引用供参考，以便 U.S. 专利实施。

本发明的催化剂配合物可用于通常已知在使用金属茂的配位聚合下可聚合的不饱和单体的聚合。这些条件是公知的，包括溶液聚合，淤浆聚合，气相聚合和高压聚合。本发明的催化剂可以负载（优选如上所述），并且这样尤其可用于采用在单个、串联或并联反应器中进行的固定床，移动床，流化床，淤浆或溶液法的已知操作模式。本发明的负载催化剂的预聚合还可以用于按照一般的教导在典型淤浆或气相反应工艺中进一步控制聚合物颗粒的形态。

在本发明的烯烃聚合方法的供选择的实施方案中，所述催化剂体系可

用于液相（溶液，淤浆，悬浮液，本体相或它们的结合），高压液相或超临界流体相或气相中。这些方法的每一种还可以在单个、串联或并联反应器中应用。液相方法包括将烯烃单体与上述催化剂体系在适合的稀释剂或溶剂中接触和使所述单体反应足够长的时间以产生本发明共聚物。烃溶剂是适合的，包括脂族和芳族，己烷是优选的。本体和淤浆法一般通过使催化剂与液体单体的淤浆接触来进行，催化剂体系负载在载体上。气相法一般使用负载催化剂和以已知适合于通过配位聚合制备乙烯均聚物或共聚物的任何方式来进行。示例性实例可见 U.S.专利 4,543,399, 4,588,790, 5,028,670, 5,382,638, 5,352,749, 5,408,017, 5,436,304, 5,453,471, 和 5,463,999, 5,767,208 和 WO 95/07942。这些专利的每一篇作为参照引用，以便U.S.专利实施。

一般来说，聚合反应温度可以是 40℃－250℃。优选聚合反应温度是 60℃到 220℃。压力可以是约 1mm Hg 到 2500 巴，优选 0.1 巴到 1600 巴，最优选 1.0 巴到 500 巴。

本发明因此特别适用于使用二芳基甲硅烷基桥连的体系和含萘基的非配位阴离子的溶液聚合，它们对于较高温度和/或在超过 130 乃至 170℃和高达 250℃的温度下的较高分子量的产生来说已经优化。

线性聚乙烯，包括高和超高分子量聚乙烯，包括均聚物和与其它α-烯烃单体，α-烯属和/或非共轭二烯，例如 C_3－C_{20}烯烃，二烯烃或环烯烃的共聚物，通过将乙烯，和任选的一种或多种其它单体与已用溶剂如己烷或甲苯匀浆的本发明催化剂一起加到在低压（典型地<50 巴）和 40－250℃的典型温度下的反应容器中来生产。聚合热一般通过冷却来去除。气相聚合例如可以在于 2000-3000kPa 和 60－160℃下操作的连续流化床气相反应器中进行，使用氢作为反应调节剂（100－200ppm），C_4－C_8共聚单体原料流(0.5－1.2mol%)，和 C_2 原料流（25－35mol%）。参见 U.S. 4,543,399, 4,588,790, 5,028,670, 5,405,922 和 5,462,999, 它们结合在此作为参考，以便U.S.专利实施。

利用本发明催化剂在传统溶液聚合方法下，或通过将乙烯气体引入到利用α-烯烃或环烯烃或它们与其它单体（可聚合的和不可聚合的）的混

合物作为本发明催化剂悬浮于其中的聚合稀释剂的淤浆中，能够制备高分子量和低结晶度的乙烯-α-烯烃（包括乙烯-环烯烃和乙烯-α-烯烃-二烯烃）弹性体。典型乙烯压力为 10－1000psig(69－6895kPa)，聚合稀释剂温度通常为 40－160℃。该方法可以在单个搅拌釜反应器中，或者串联或并联操作的一个以上反应器中进行。关于一般性的工艺条件请参阅 U.S. 专利 5,001,205 的一般公开内容。还可参阅国际专利申请 WO96/33227 和 WO97/22639。所有文件就聚合方法，金属茂的选择和有用的清除化合物的叙述方面引用在此供参考，以便 U.S. 专利的实施。

除了以上特别叙述的那些以外的其它烯属不饱和单体也可以使用本发明的催化剂聚合，例如，苯乙烯，烷基取代的苯乙烯，异丁烯和其它成对二取代的烯烃，乙叉基降冰片烯，降冰片二烯，二环戊二烯，和其它烯属不饱和单体，包括其它环烯烃，如环戊烯，降冰片烯，烷基取代的降冰片烯，和能够配位聚合的含乙烯基的极性单体。参阅例如 U.S. 专利 5,635,573，5,763,556，和 WO 99/30822。另外，还可以通过共聚引入高达 1000 个单体单元或更多的α-烯属大分子单体，获得含分支的烯烃聚合物。另外，使用本发明的助催化剂配合物与本领域已知的选择的有机金属化合物能够完成低聚，二聚，氢化，烯烃/一氧化碳共聚，醛化，硅氢化，氢胺化和使用有机金属阳离子配合物的相关催化反应。

本发明的催化剂组合物能够如上所述单独用于配位聚合，或可以与其它已知的烯烃聚合催化剂化合物混合以制备聚合物共混物。通过选择单体，配位催化剂化合物的共混物，聚合物共混物能够在类似于使用单独催化剂组合物的那些的聚合条件下制备。这样能够获得具有增加的 MWD 的聚合物，以具有改进加工性能和可从用混合催化剂体系制备的聚合物中得到的其它传统益处。

共混聚合物的形成可以通过机械共混在外部或通过使用混合催化剂体系就地实现。普遍认为，就地共混提供了更均匀的产物和使共混物在一步中产生。用于就地共混的混合催化剂体系的使用涉及在同一反应器中合并一种以上催化剂以同时生产多种不同的聚合物产物。该方法要求合成其它催化剂，并且各种催化剂组分必须在它们的活性，它们在特定

条件下产生的聚合物产物和它们对聚合条件的变化的响应方面相匹配。

在金属配体包括易于电离夺取的烃基结构部分（例如外消旋的二甲基·二苯基硅烷二基(2-甲基茚基)$_2$合锆）的场合，单体的溶液聚合可以通过结合这些金属茂与式 Ct+[(M)$Q_1Q_2\cdots Q_i$]$^-$的离子化试剂和中性路易斯酸如三（全氟苯基）硼烷来进行。

有效的阳离子(Ct$^+$)可以是已知适合于夺取在适合用作插入聚合催化剂的有机金属化合物上的任意单阴离子氢，烷基，或其它烃基或烃基甲硅烷基配体的那些阳离子中的任何一种，或切断这种有机金属化合物中的共价金属-碳η^1或η^2键的那些阳离子中的任何一种。优选所述阳离子基本不干扰用有机金属催化剂前体化合物形成的离子催化剂配合物。这样的阳离子包括含氮阳离子，如U.S.专利5,198,401和WO 97/35893的苯铵和铵盐，U.S.专利5,387,568的三苯甲基碳鎓阳离子，金属阳离子，例如Ag^+，WO 96/08519的甲硅烷鎓阳离子，和U.S.专利5,767,208的1或2族金属的水合盐的阳离子。另外，适合的阳离子包括WO 97/35893，1999年10月22日提出的待审查U.S.专利申请60/160,942和1999年12月9日提出的待审查U.S.专利申请60/169,768中所述的氮和碳基阳离子。因此，根据本发明，烃基，烃基胺，烃基甲硅烷基，优选C_1-C_{20}，和1、2、11和12族金属基阳离子是适合的。这些参考文献的教导被参考用来查找信息和为了U.S.专利实施的目的引用作为参考。

在优选的实施方案中，本发明的有效的8-15族元素阴离子助催化剂配合物从离子盐衍生而来，包括4-配位的10-14族元素阴离子配合物，其中A^-可以表示为：

[(M)$Q_1Q_2\cdots Q_i$]$^-$，

其中M是一种或多种10-15族准金属或金属，优选硼或铝，并且各Q是有效提供电子或空间效应使得[(M')$Q_1Q_2\cdots Q_n$]$^-$适合作为如本领域所认为的非配位阴离子的配体，或足够数目的Q使得[(M')$Q_1Q_2\cdots Q_n$]$^-$整体上是有效的非配位或弱阴离子。示例性Q取代基特别包括氟化芳基，优选全氟化芳基，并包括具有除氟取代以外的取代基如氟化烃基的取代Q基。优选的氟化芳基包括苯基，联苯基，萘基和它们的衍生物。U.S.专利

5,198,401, 5,296,433, 5,278,119, 5,447,895, 5,688,634, 5,895,771, WO93/02099, WO 97/29845, WO 99/43717, WO99/42467 和 1999 年 3 月 3 日提出的待审查 U.S.申请序列号 09/261,627, 和它的同族专利 WO 99/45042 公开的内容对于适合的 Q 取代基具有特别的指导意义, 并且被引用供参考, 以便 U.S.专利实施。

其它适合的阴离子在本领域中是已知的, 并且适合与本发明的金属茂催化剂一起使用。参阅 U.S.5,483,014, 该专利描述和例举了来自硼烷, 碳硼烷, 硼酸盐, 碳硼酸盐, 金属硼烷, 或金属碳硼烷配合物的弱配位阴离子。例如还可参阅 S.H. Strauss 的综述文章, "The Search for Larger and More Weakly Coordinating Anions", 93 Chem. Rev. 927-942(1993), 和 C.A. Red 的综述文章, "Carboranes: A New Class of Weakly Coordinating Anions for Strong Electrophiles, Oxidants and Superacids", 31 Acc. Chem. Res. 133-139(1998)。

不含活性质子但能够产生活性金属茂阳离子和非配位阴离子的电离离子化合物的使用也是已知的。参阅例如 EP-A-0 426 637 和 EP-A-0 573 403 (这里引用供参考, 以便 U.S.专利的实施)。制备离子催化剂的另一种方法使用电离阴离子前体, 它们最初是中性路易斯酸, 但在与金属茂化合物进行电离反应时形成了阳离子和阴离子, 例如使用三(全氟苯基)硼烷。参阅 EP-A-0 520 732 (这里引用供参考, 以便 U.S.专利实施)。加聚用离子催化剂还可以通过用含金属氧化基团及阴离子基团的阴离子前体氧化过渡金属化合物的金属中心来制备, 参阅 EP-A-0 495 375 (这里引用供参考, 以便 U.S.专利实施)。

在特定实施方案中, 阴离子配合物的一个 Q 基, 或配体还可以键合于金属/准金属氧化物载体或聚合物载体。参阅例如 U.S.专利 5,427,991 和 5,939,347, 各自引用在这里供参考, 以便 U.S.专利的实施。本发明的所述键合方法的金属或准金属氧化物载体包括任何金属/准金属氧化物, 优选表面羟基的 pKa 等于或低于无定形二氧化硅的所测值, 即 pKa 小于或等于大约 11 的那些氧化物。因此, 根据本发明, 在脱水处理方法后保留羟基的任何通常已知的二氧化硅载体材料都是适合的。因为容易

获得，二氧化硅和含二氧化硅的金属氧化物基载体，例如二氧化硅-氧化铝是优选的。二氧化硅颗粒，凝胶和玻璃珠是最典型的。

聚合物载体优选是含有羟基官能团的聚合物基材，但官能团可以是伯烷基胺，仲烷基胺，和其它中的任意一种，其中这些基团结构性地引入到聚合物链上，并能够与路易斯酸进行酸碱反应，使得填充13族元素的一个配位点的配体被质子化并被聚合物引入的官能团所置换。参阅例如U.S.5,288,677的含官能团的聚合物，U.S. 5,427,991的官能化聚合物，以及在1999年3月26日提出的待审查U.S.专利申请09/277,339和它的同族专利PCT/99 US/06135，和1998年6月5日提出的U.S.序列号09/092,752和它的同族专利WO 98/55518中的描述。所有这些被引用供参考，以便U.S.专利的实施。

负载包括非配位阴离子助催化剂的催化剂体系的其它已知方法作为负载本发明的催化剂配合物的方式也是适合的。因此，本发明的催化剂配合物还可以物理沉积或附着于适合的载体材料上。参阅例如WO 91/09882,WO 93/11172,WO 96/35726和U.S.专利4,463,135和5,610,115的教导。

当使用本发明的以上催化剂时，总催化剂体系一般另外包含一种或多种清除剂化合物。在本申请和其权利要求书中使用的这些化合物包括有效用于从反应环境中去除极性杂质和增加催化剂活性的那些化合物。杂质能够随任意聚合反应组分，尤其是随溶剂，单体和催化剂给料一起偶然引入，并且不利地影响催化剂活性和稳定性。它能够导致催化活性的降低乃至消除，尤其当电离阴离子前体活化催化剂体系时。极性杂质，或催化剂毒害物包括水，氧，金属杂质等。优选的是，在将它们引入到反应容器之前采取措施，例如在各种组分的合成或制备之后或过程中进行化学处理或采用仔细的分离技术，但通常在聚合工艺本身中仍然使用少量的有机金属化合物。

通常，这些化合物将是有机金属化合物，如U.S.专利5,153,157,5,241,025和WO-A-91/09882，WO-A-94/03506，WO-A-93/14132中的13族有机金属化合物，以及WO95/07941的化合物。示例化合物包括三乙基

Ph_2Si(2-甲基-4-苯基茚)$_2$的制备

在干燥箱中，在 100mL 烧瓶中先后加入 $Ph_2Si(OSO_2CF_3)_2$(4.81g, 10mmol)，乙醚(40mL)和 2-甲基-4-苯基茚基锂(4.24g, 20mmol)。在搅拌过夜后，将混合物从干燥箱中取出，再用水(50mL)处理。过滤醚萃取物。产物作为沉淀获得。产量 3.6g，6.1mmol，61％。

Ph_2Si(2-甲基-4-[1-萘基]茚)$_2$的制备

在干燥箱中，在 250mL 烧瓶中先后加入 $Ph_2Si(OSO_2CF_3)_2$(9.6g, 20mmol)，乙醚(100mL)和 2-甲基-4-[1-萘基]茚基锂(11g, 42mmol)。在搅拌 2 天后，除去一半溶剂，淤浆用 4－8μm 玻璃滤器过滤。固体产物用另外的乙醚(2 ×25mL)洗涤，然后在真空中干燥。产量 10.9g，15.7mmol，79％。

Ph_2Si(2-甲基-4-[1-萘基]茚)$_2$的制备

将 2-甲基-4-[1-萘基]茚基锂(5.5g, 21mmol)加到 $Ph_2Si(OSO_2CF_3)_2$(4.8g, 10mmol)和乙醚(50mL)的溶液中。将混合物搅拌过夜，然后通过过滤分离产物，用乙醚(4 ×50mL)洗涤，然后在真空中干燥。产量 4.71g，6.8mmol，68％。

Ph_2Si(2-甲基-4-苯基茚基锂)$_2$的制备

将 2-甲基-4-苯基茚基锂溶解在 50℃下的甲苯中。在干燥箱中，在烧瓶中先后加入 $Ph_2Si(OSO_2CF_3)_2$(9.61g, 20mmol)，甲苯(100mL)和 2-甲基-4-苯基茚基锂(9.3g, 42.6mmol)。将混合物在 50℃下加热过夜。混合物用塞力特硅藻土过滤。用另外的甲苯(2 ×50mL)洗涤塞力特硅藻土和固体。Ph_2Si(2-甲基-4-苯基茚)$_2$ 的甲苯溶液用在戊烷中的 2M BuLi(20mL, 40mmol)处理，搅拌过夜，然后在 50℃下加热 4 小时，然后冷却到室温。将稠溶液倒入戊烷(500mL)中，有黄色固体沉淀出来。固体通过过滤收集，用戊烷(4 ×100mL)洗涤，然后在真空中干燥，获得了 Ph_2Si(2-甲基-4-苯基茚基锂)$_2$。产量 10.6g，17.1mmol，85.5%。

通过 $Ph_2Si(OSO_2CF_3)_2$的金属茂合成

金属茂 A: 外消旋 Ph_2Si(2-甲基-4-苯基茚)$_2HfCl_2$的制备

在干燥箱中，将 Ph_2Si(2-甲基-4-苯基茚基锂)$_2$(3.07g, 5.1mmol)和

铝，三乙基硼烷，三异丁基铝，甲基铝氧烷，和异丁基铝氧烷。具有共价键键合于金属或半金属中心的大的或 C_6-C_{20} 线性烃基取代基的那些化合物是优选的，以使与活性催化剂的不利相互作用减至最小。实例包括三乙基铝，但更优选体积大的化合物如三异丁基铝，三异戊二烯基铝，和长链线性烷基取代的铝化合物，如三正己基铝，三正辛基铝，或三正十二烷基铝。当铝氧烷用作活化剂时，超过活化所存在的催化剂所需量的任意过量能够起毒害物清除剂化合物的作用，并且可以不需要其它有机金属化合物。铝氧烷还可以以清除量与其它活化物质一起使用，例如甲基铝氧烷和三异丁基铝氧烷与硼基活化剂一起使用。与本发明的催化剂化合物一起使用的这些化合物的量在聚合反应过程中被减少至有效增强活性的量（和活化催化剂化合物所必需的量，如果以双重作用使用），因为过量可以起催化剂毒害物的作用。

提供了以下实施例来说明前面的论述。所有份、比例和百分率均按重量计，除非另有规定。所有实施例是在干燥、无氧环境和溶剂中进行。所有溶剂从商业来源购买。烷基铝作为烃溶液从商业来源购买。工业甲基铝氧烷（“MAO”）从 Albemarle 作为 30wt%的甲苯溶液购买。虽然实施例可能涉及本发明的某些实施方案，但它们不应被认为将本发明限制于任何具体的方面。在这些实施例中，使用了某些缩写以便描述。它们包括用于元素的标准化学缩写和某些普遍被接受的缩写，如：Me=甲基，Et=乙基，t-Bu=叔丁基，Ind=茚基，Flu=芴基，THF（或 thf）=四氢呋喃，和 Ph=苯基。

实施例

本发明配体合成实施例

$Ph_2Si(茚)_2$的制备

在干燥箱中，在 100mL 烧瓶中先后加入 $Ph_2Si(OSO_2CF_3)_2$(4.81g, 10mmol)，乙醚(40mL)和茚基锂(2.44g, 20mmol)。在搅拌过夜后，将混合物从干燥箱中取出，再用水(50mL)处理。除去含水层和过滤有机层，获得了呈白色沉淀的产物。产量（来自过滤器）3.35g, 8.1mmol, 81%.

甲苯(20mL)的混合物用 1M 氯化三甲基锡(11mL, 11mmol)处理。在搅拌 3 小时后，混合物通过塞力特硅藻土过滤到 $HfCl_4$(1.6g, 5mmol)和甲苯(10mL)的淤浆中。在用甲苯（3 ×15mL）冲洗塞力特硅藻土填料后，使反应物搅拌过夜。将混合物在 50℃下在真空中干燥和用戊烷（3 ×50mL）冲洗，以除去氯化三甲基锡。剩余固体在-30℃下从甲苯中结晶出来，获得了外消旋 Ph_2Si(2-甲基-4-苯基茚)$_2HfCl_2$。三次收获，总产量 0.95g, 1.1mmol, 22%。

金属茂 B: Ph_2Si(2-甲基茚基)$_2ZrCl_2$的制备

在干燥箱中，在烧瓶中加入 Ph_2Si(2-甲基茚基锂)$_2$(2.5g, 5.5mmol)和醚(80mL)，然后在电冰箱中冷却到-35℃。从电冰箱中取出混合物，然后用 $ZrCl_4$(1.28g, 5.5mmol)处理。在搅拌 2 小时后，除去溶剂，固体用甲苯处理，然后用塞力特硅藻土过滤以除去 LiCl。减少滤液的体积，再将溶液冷却到-35℃，以实现结晶。产量 0.128g, 0.21mmol, 3.8%的 92%外消旋 Ph_2Si(2-甲基茚基)$_2ZrCl_2$。

金属茂 C: 外消旋 Ph_2Si(2-甲基-4-苯基茚基)$_2ZrCl_2$的制备

在干燥箱中，将 Ph_2Si(2-甲基-4-苯基茚基锂)$_2$(3.09g, 5.1mmol)和甲苯(20mL)的混合物用 1M 氯化三甲基锡(11mL, 11mmol)处理。在搅拌 2－3 小时后，混合物通过塞力特硅藻土过滤到 $ZrCl_4$(1.17g, 5mmol)和甲苯(10mL)的淤浆中。在用甲苯（3 ×15mL）冲洗塞力特硅藻土填料后，将反应物搅拌过夜，然后用 0.45μm 过滤器过滤。将混合物在 50℃下在真空中干燥和用戊烷（100mL）捣碎。剩余固体在-30℃下从甲苯中结晶出来，获得了外消旋 Ph_2Si(2-甲基-4-苯基茚)$_2HfCl_2$。产量 0.4g, 0.53mmol, 11%。

金属茂 D: 外消旋 Ph_2Si(2-甲基-4-[1-萘基]茚基)$_2ZrCl_2$的制备

通过将正丁基锂和戊烷的 2.0M 溶液 (1.5mL, 3.0mmol)添加到 Ph_2Si(2-甲基-4-[1-萘基]茚)$_2$(1.0g, 1.44mmol)和乙醚(20mL)的混合物中，来制备 Ph_2Si(2-甲基-4-[1-萘基]茚基锂)$_2$的淤浆。在搅拌 2 小时后，添加氯化三甲基锡(0.6g, 3.0mmol)。颜色立即从正黄色变到浅黄色。除去醚，产物用戊烷（3 ×20mL）萃取。除去溶剂获得产物。产量 0.88g,

0.86mmol，60%。

在100mL烧瓶中先后添加$ZrCl_4$(180mg，0.77mmol)，甲苯(20mL)，和Ph_2Si(2-甲基-4-[1-萘基]茚基 $SnMe_3)_2$ (815mg，0.8mmol)。将混合物搅拌过夜，然后在真空中在90℃下加热48小时。将橙色粉末溶解在甲苯(5mL)中，然后用0.45μm过滤器过滤。将乙醚(2-3mL)加到甲苯溶液中，再将溶液冷却到-30℃。在长期的冷却后，分离晶体，然后先后用冷甲苯(3 ×1mL)和戊烷(3×5mL)洗涤。在进一步用甲苯(3 ×1mL)和己烷(3 ×5mL)洗涤后，干燥样品，获得了产物。产量17mg，2.6%。

对比配体合成

对比实施例：2-甲基茚基锂与Ph_2SiCl_2的反应

在干燥箱中，在闪烁管中先后加入Ph_2SiCl_2(0.26g，1mmol)，Et_2O(5mL)和2-甲基茚基锂(0.277g，2mmol)。将混合物搅拌4小时20分钟，然后加入水(5mL)以淬灭反应。将混合物从箱中取出，分离醚层，再浓缩成油。将油溶解在CD_2Cl_2中。在用$MgSO_4$干燥后，通过^1H NMR波谱法检测样品。没有发现Ph_2Si(2-甲基茚)$_2$。

对比实施例：2-甲基-4-苯基茚基锂与Ph_2SiCl_2的反应

在干燥箱中，在闪烁管中先后加入Ph_2SiCl_2(0.26g，1mmol)，Et_2O(5mL)和2-甲基-4-苯基茚基锂(0.424g，2mmol)。将混合物搅拌4小时20分钟，然后加入水(5mL)以淬灭反应。将混合物从箱中取出，分离醚层，再浓缩成油。将油溶解在CD_2Cl_2中。在用$MgSO_4$干燥后，通过^1H NMR波谱法检测样品。没有发现Ph_2Si(2-甲基-4-苯基茚)$_2$。

负载的催化剂体系

催化剂体系A。在100mL圆底烧瓶中，将二氯·二苯基硅烷二基(2-甲基-4-茚基)$_2$合铪 (0.018g)加到MAO-甲苯溶液(1.7g)中，再搅拌20分钟。所得物用中孔烧结玻璃漏斗过滤，再用甲苯(5.3mL)洗涤。向合并的滤液中添加脱水二氧化硅(1.0g，Davison 948 Regular，600℃脱水)。将该淤浆搅拌20分钟，然后用旋转蒸发仪在真空和40℃下干燥2分钟，直到液体蒸发为止，然后固体进一步干燥总共大约2小时20分钟。负载的催化剂作为橙色自由流动的固体回收(1.2g)。聚合结果表示在表1A和

1B 中。

催化剂体系 B。在 100mL 圆底烧瓶中，将二氯·二苯基硅烷二基(2-甲基茚基)$_2$合锆 (0.050g) 加到 MAO-甲苯溶液(4.8g)中，再搅拌 20 分钟。所得物用中孔烧结玻璃漏斗过滤，再用甲苯(10mL)洗涤。向合并的滤液中添加脱水二氧化硅(2.85g, Davison 948 Regular, 600℃脱水)。将该淤浆搅拌 20 分钟，然后用旋转蒸发仪在 40℃和真空下干燥 1 分钟，直到液体蒸发，然后固体进一步干燥总共大约 2 小时 28 分钟。负载的催化剂作为紫色自由流动的固体回收(3.90g)。聚合结果表示在表 2A 和 2B 中。

催化剂体系 C。在 100mL 圆底烧瓶中，将二氯·二苯基硅烷二基(2-甲基-4-苯基茚基)$_2$合锆(0.033g)加到 MAO-甲苯溶液(3.37g)中，再搅拌 20 分钟。所得物用中孔烧结玻璃漏斗过滤，再用甲苯(10.6mL)洗涤。向合并的滤液添加脱水二氧化硅(2.85g, Davison 948 Regular, 600℃脱水)。将该淤浆搅拌 20 分钟，然后用旋转蒸发仪在 40℃和真空下干燥 1 分钟，直到液体蒸发为止，然后固体进一步干燥总共大约 2 小时 28 分钟。负载的催化剂作为紫色自由流动的固体回收(2.69g)。聚合结果表示在表 3A 和 3B 中。

催化剂体系 D。在 100mL 圆底烧瓶中，将二氯·二苯基硅烷二基(2-甲基-4-[1-萘基]茚基)$_2$合铪 (0.017g)加到 MAO-甲苯溶液(1.52g)中，再搅拌 20 分钟。所得物用中孔烧结玻璃漏斗过滤，再用甲苯(3.2mL)洗涤。向合并的滤液添加脱水二氧化硅(4.0g, Davison 948 Regular, 600℃脱水)。将该淤浆搅拌 20 分钟，然后用旋转蒸发仪在 40℃和真空下干燥 2 分钟，直到液体蒸发为止，然后固体进一步干燥总共大约 2 小时 20 分钟。负载的催化剂作为橙色自由流动的固体回收(1.06g)。聚合结果表示在表 4A 至 4D 中。

聚合

聚丙烯均聚物。用负载的催化剂生产均聚物的聚合工序如下所示。在已用丙烯蒸气吹扫的清洁干燥 2 升高压釜中，添加 TEAL 清除剂(0.3mL, 1.5M)。这时添加氢气。关闭反应器，再填充 800mL 液体丙烯。在将反应

器加热至70℃后，通过用丙烯(200mL)冲洗来添加催化剂。在指定时间(通常1小时）之后，冷却反应器，再将过量丙烯放空。排出聚合物并干燥。

无规共聚物（“RCP”)。按照全同立构聚丙烯均聚物工序，只是在加热到60℃之后，添加一定分压的乙烯。

抗冲共聚物（ICP)。用负载的催化剂生产ICP的聚合工序如下所示。在已用丙烯蒸气吹洗的清洁干燥两升高压釜中，添加TEAL清除剂(0.3mL，1.5M)。在此时加入氢气。关闭反应器，填充800mL液体丙烯。在将反应器加热至70℃之后，通过用丙烯(200mL)冲洗添加催化剂。在指定时间(通常1小时）之后，将反应器排空到大约170psig压力，然后以指定的速率将乙烯/丙烯气体混合物通入反应器，同时保持200psig。在气相阶段的最后（通常90－150分钟)，排空反应器，再在N_2下冷却。将颗粒状ICP聚合物排出并干燥。

聚合物分析

按照以下技术通过凝胶渗透色谱法（GPC）进行分子量测定。使用装有Shodex(Showa Denko) AT-80 M/S柱和差示折射指数（DRI）检测器的Waters 150℃凝胶渗透色谱仪，用1,2,4-三氯苯作为流动相在1.0mL/min流速下，在145℃下操作来测定分子量和分子量分布。样品注射体积是300微升。柱使用窄聚苯乙烯标准物校准，以产生通用的校准曲线。聚丙烯校准曲线使用$k=8.33\times10^{-5}$和a=0.800作为Mark-Houwink系数来建立。数值分析使用Waters“Millennium”软件来进行。

MFR通过常规程序如ASTM-1238条件L.来测定.ICP优选具有至少145℃，优选至少150℃，更优选至少152℃，和最优选至少155℃的熔点。

DSC熔点用商购DSC仪器测定，并且作为第二熔点来报道。将聚合物样品经10分钟加热至230.0℃，然后以10℃/分钟从230℃冷却至50℃。样品在50℃下保持5分钟。然后当以10℃/分钟的速度将样品从50℃加热到200℃时，记录第二次熔化。峰温度记录为第二熔点。

二甲苯可溶物。将ICP聚合物溶解在热二甲苯中，然后冷却过夜。在过滤后，干燥不溶物。蒸发二甲苯可溶性部分，再回收可溶性物质。通过使用已知方法和仪器如Schott A VSPro Viscosity Automatic Sampler

在 135℃下在十氢萘中，测定回收的可溶性物质的 IV。

乙烯的 FTIR 分析通过本领域技术人员已知的标准技术来进行。校准曲线从也为本领域技术人员已知的 NMR 技术产生。

在可比模量下的改进抗冲强度由较高分子量的组分 B（通过 IV 测量）获得。组分 B 的分子量越高，冲击试验值越好。

尽管已参照特定实施方案描述和说明了本发明，本领域中的普通技术人员应意识到，本发明本身提供了这里没有说明的许多不同的变化。因为这些原因，那么应该单独参照所附权利要求书来确定本发明的真正范围。要求了优选权的所有申请和所有指定的测试程序在这里作为参考整体引用。

表 1A　负载的金属茂催化剂体系 A

试验号	描述	催化剂量(mg)	收率(g)	效率(kg/g cat)	$C_2^=$(delta psi)	时间(min)
1	RCP[1]	405	22.6	0.06	20	22
2	RCP	383	21.6	0.06	20	60

1、RCP = 无规共聚物

表 1B　负载的金属茂催化剂体系 A

试验号	总乙烯(wt%)	聚合物的熔点(℃)	MW ($\times 10^{-3}$)	MWD
1	1.37	144.2 139.1	416.633 337.0	2.67 2.98
2	3.04	142.8	513.0	2.65

表 2A　负载的金属茂催化剂体系 B

试验号	描述	催化剂量(mg)	收率(g)	效率(kg/g cat)	$C_2^=$分压(psi)	H_2(mmol)	时间(min)
3	Homo PP[1]	124	20.3	0.16	0	0	60
4	Homo PP	120	26.4	0.22	5	0	60

1、homoPP=丙烯的均聚物

表 2B　负载的金属茂催化剂体系 B

试验号	总乙烯(wt%)	最终 MFR(dg/min)	熔点(℃)	MW ($\times 10^{-3}$)	MWD
3	-	1.29	142.3	355.5	2.07
4	1.8	4.48	129.7	257.9	2.03

表 3A　负载的金属茂催化剂体系 C

试验号	描述	催化剂量 (mg)	收率 (g)	效率 (kg/g cat)	$C_2^=$ (delta psi)	H_2 (mmol)	时间分割 (min)	$C_2^=/C_3^=$ 流速(l/min)
5	RCP	40	186.7	4.67	20	0	60	-
6	RCP	42	50.9	1.21	0	0	60	-
7	RCP	44	264.1	6.00	55	0	60	-
8	RCP	40	112.5	2.81	10	0	60	-
9	HomoPP	61	190.2	3.12	-	77.5	30	-
10	ICP	31	205.6	6.63	-	77.5	60/90	4.0/1.0
11	ICP	33	218.1	6.61	-	77.5	60/150	4.0/1.0
12	ICP	31	243.9	7.87	-	77.5	60/150	4.1/0.9
13	ICP	30	223.3	7.44	-	77.5	60/150	3.6/1.4
14	HomoPP	30	155.1	5.17	-	77.5	60	-

1、时间分割是指两个反应的时间：一个时间是丙烯均聚物反应时间，而另一个时间是共聚物反应时间。

表 3B　负载的金属茂催化剂体系 C

试验号	总乙烯(wt%)	组分 B 中的乙烯(wt%)	总组分 B (wt%)	最终 MFR (dg/min)	熔点(℃)	MW($\times10^{-3}$)	MWD	组分 B 的 IV
5	1.14	-	-	0.66	140.83	425.3	2.48	-
6	-	-	-	0.01	148.6	879.9	2.78	-
7	3.17	-	-	2.23	125.4	313.8	2.11	-
8	0.55	-	-	0.21	144.6	542.0	2.32	-
9	-	-	-	351.9	150.0	77.4	2.90	-
10	4.97	49.84	9.97	378.3	151.1	83.3	2.47	0.9957
11	9.10	48.23	18.87	259.6	150.2	86.3	2.39	0.9989
12	10.24	50.80	20.16	114.0	151.1	103.5	2.88	0.9786
13	7.12	38.25	18.61	213.17	150.2	90.5	2.49	0.9142
14	-	-	-	459.2	150.2	75.4	3.15	-

表 4A　负载的金属茂催化剂体系 D

试验号	催化剂量(mg)	收率(g)	效率(kg/g cat)	H_2(mmol)	时间分割(min)	$C_2^=/C_3^=$ 流速(l/min)
15	31	243.9	7.87	78	60/150	4.1/0.9
16	30	155.1	5.17	78	60	-
17	43	139.0	3.23	62	60	-
18	44	154.0	3.50	62	60/150	4.1/0.9
19	43	102.2	2.38	62	60/150	2.6/1.4
20	43	81.1	1.89	78	60/150	4.0/1.0
21	41	53.3	1.30	78	60	-

表 4B　负载的金属茂催化剂体系 D

试验号	总乙烯(wt%)	组分 B 中的乙烯(wt%)	总组分 B (wt%)	最终 MFR (dg/min)	熔点(℃)	MW($\times10^{-3}$)	MWD	组分 B 的 IV
15	10.24	50.80	20.16	114.0	151.1	103.5	2.88	0.9786
16	-	-	-	459.2	150.2	75.4	3.15	-
17	-	-	-	10.3	151.83,较小的 138.33	225.6	1.93	-
18	10.95	50.37	21.74	3.66	151.97	302.3	2.78	2.185
19	6.46	36.4	17.75	7.01	152.77	240.3	2.44	2.11
20	9.37	47.34	19.79	131.01	150.83	122.6	4.26	2.063
21	-	-	-	681.8	151.23	76.9	3.5	-

表 4C　负载的金属茂催化剂体系 D

试验号	描述	MFR (dg/min)	二甲苯可溶物%(wt%)	二甲苯不溶物%(wt%)	FTIR 数据			组分 B 的 IV
					总 C_2	组分 B 中的 C_2	总组分 B	
15	ICP	114.0	25.6	74.5	10.24	50.8	20.2	0.979
16	HomoPP	459.2	1.2	98.8	-	-	-	-
17	HomoPP	10.3	0.7	99.3	-	-	-	-
18	ICP	3.66	24	75.6	10.95	50.37	21.7	2.185
19	ICP	7.01	20.9	79.3	6.46	36.4	17.7	2.11
20	ICP	131.01	22	78.1	9.37	47.34	19.8	2.06
21	HomoPP	681.9	2.1	98	-	-	-	-

表 4D　负载的金属茂催化剂体系 D

试验号	描述	MFR	二甲苯可溶物(低 MW 峰)[1]				二甲苯可溶物(高 MW 峰)[2]				二甲苯不溶物			
		(dg/min)	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
15	ICP	114.0	1251	1554	1874	1.24	38015	74567	115589	1.96	12314	32426	54966	2.63
16	Homo PP	459.2	1513	2013	2599	1.33	18384	30191	45639	1.64	17552	41149	67038	2.34
17	Homo PP	10.3	1114	1383	1715	1.24	12228	23656	42278	1.93	82347	184675	309914	2.24
18	ICP	3.66	929	1153	1502	1.24	77378	211252	413832	2.73	97431	248553	471070	2.55
19	ICP	7.01	982	1165	1403	1.19	57316	166144	312133	2.9	85158	206876	354334	2.43
20	ICP	131.01	1515	2556	4282	1.69	74803	161031	319874	2.15	27750	76477	129002	2.70
21	Homo PP	681.8	1430	1868	2472	1.31	10530	13500	17834	1.28	24398	76119	137103	3.12

1、“低”峰是指从 GPC 中的检测器获得的峰。

2、“高”峰是指从 GPC 中的检测器获得的峰。