

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C07F 17/00 C08F 10/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96197900.3

[45] 授权公告日 2002 年 11 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1094128C

[22] 申请日 1996. 9. 20 [21] 申请号 96197900.3

[30] 优先权

[32] 1995. 10. 27 [33] US [31] 08/008,073

[86] 国际申请 PCT/US96/15074 1996. 9. 20

[87] 国际公布 WO97/15582 英 1997. 5. 1

[85] 进入国家阶段日期 1998. 4. 27

[73] 专利权人 陶氏化学公司

地址 美国密执根

[72] 发明人 P·N·尼克斯 L·斯佩尔

[56] 参考文献

CN1107854A 1995. 9. 6 C07F19/00

WO95/06071 1995. 3. 2 C08F4/605

审查员 张轶东

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

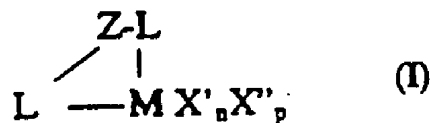
代理人 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图 0 页

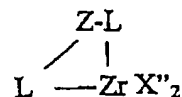
[54] 发明名称 可载持的双环戊二烯基金属配合物

[57] 摘要

对应于式(I)的金属配合物,式中 L 各自独立为一含有至多 50 个非氢原子的键联到 M 上的离域 π 键联基团;M 为元素周期表第 3、4 族或镧系金属;Z 为有式 $-(ER_2)_m-$ 的有至多 50 个非氢原子的共价键联的二价取代基,其中 E 各自独立为碳、硅或锆,R 各自独立选自 C_1-C_{20} 烷基和 C_1-C_{20} 烷氧基,条件是至少一个 R 为 C_1-C_{20} 烷氧基,m 为 1-3 中的一个整数; X' 为有至多 20 个非氢原子的中性路易斯碱配体; X'' 各自独立为选自有至多 20 个非氢原子的氢化物、卤素、烷基、甲硅烷基、甲锆烷基、烷氧基、酰胺、甲硅烷氧基、卤代烷基、卤代甲硅烷基、甲硅烷基基和氨基烷基的一价阴离子残基,或两个 X'' 一起构成二价烃二基或中性烷基;n 为 0-3 中的一个数;p 为 0-2 中的一个整数。



1. 一种符合下式的金属配合物:



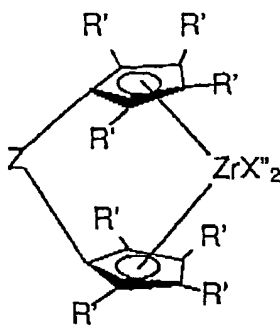
其中:

L 各自独立为含有至多 50 个非氢原子的离域的 π -键联的基团;

Z 为甲氧基甲基硅烷二基, 乙氧基甲基硅烷二基或丙氧基甲基硅烷二基;

X''各自独立为卤素或有至多 20 个非氢原子的烃基阴离子配位基团。

2. 根据权利要求 1 的金属配合物, 符合下式:



式中:

Z 为甲氧基甲基硅烷二基, 乙氧基甲基硅烷二基或丙氧基甲基硅烷二基;

R'各自独立选自氢或 C₁₋₂₀ 烷基, 以及

X''各自独立为卤素或具有至多 20 个非氢原子的烃基阴离子配位基团。

3. 根据权利要求 2 的金属配合物, 其中 R'各自独立选自氢、甲基、乙基, 以及丙基、丁基, 戊基和己基的所有异构体。

4. 根据权利要求 1 的金属配合物, 其中 X''为卤素。

5. 根据权利要求 1 的金属配合物, 其中 X''为氯。

6. 根据权利要求1的金属配合物, 其中Z是异丙氧基甲基硅烷二基。

7 一种用于聚合 α -烯烃单体的催化剂组合物, 它含有权利要求1的金属配合物和活化助催化剂。

8 一种载体催化剂组合物, 它含有权利要求7的催化剂组合物和含铝或硅的基材。

9 一种聚合 α -烯烃的方法, 它包括使 α -烯烃或 α -烯烃混合物与权利要求7或8的催化剂组合物接触。

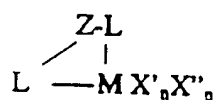
可载持的双环戊二烯基金属配合物

本发明涉及含有两个环戊二烯基或取代的环戊二烯基残基的金属配合物，以及涉及由它们制得的有改进催化性能的加成聚合催化剂，特别是当该金属配合物负载在含铝或硅的载体上时。更具体地说，这样的配合物为含有一个或多个烃氧基取代的硅烷桥基的第3、4族或镧系金属配合物。此外，本发明涉及这样的配合物的载体衍生物的制备方法，以及涉及在加成聚合法中用这样的配合物使可加成聚合的单体聚合的方法。

在 US - A - 489 2851 中，公开了双环戊二烯基第4族金属配合物，特别是锆或铪的配合物。它们适合与铝氧烷活化共催化剂一起用于加成聚合，特别是脂族 α -烯烃的聚合。在一系列的专利中，W. Spaelick 公开了一些环取代的立构刚性的双茚基配合物及其用作烯烃聚合的催化剂。这样的配合物的桥基通常包括含硅、锆或锡的二价基，它们含有氢化物、卤素、 $C_1 - C_{10}$ 烷基、 $C_1 - C_{10}$ 氟代烷基、 $C_6 - C_{10}$ 芳基、 $C_6 - C_{10}$ 氟代芳基、 $C_1 - C_{10}$ 烷氧基、 $C_2 - C_{10}$ 链烯基、 $C_7 - C_{40}$ 芳烷基、 $C_8 - C_{40}$ 芳链烯基或 $C_7 - C_{40}$ 烷芳基或其成环组合。这样的公开内容特别是可在 US 5 243 001、5 145 819、5 304 614 和 5 350 817 中找到。

希望能提供更容易适合于制作载体催化剂体系的改进金属配合物，以及提供使用这种催化剂体系的改进加成聚合法。

由于本发明人进行的研究，现已发现对应于下式新的改进的第3、4族或镧系金属配合物



或其二聚物、溶剂化加合物、螯合衍生物或混合物，

式中：L各自独立为有至多50个非氢原子并键联到M上的离域的 π -键联基团；

M为元素周期表第3、4族或镧系金属；

Z为有式 $-(ER^*)_m$ 的至多50个非氢原子共价键联的二价取代基，其中E各自独立为碳、硅或锆， R^* 各自独立选自 $C_1 - C_{20}$ 烃基和 $C_1 - C_{20}$ 烃氧基，条件是至少一个 R^* 为 $C_1 - C_{20}$ 烃氧基，以及

m为1-3中的一个整数；

X' 为至多有20个非氢原子的中性路易斯碱配体；

X'' 各自独立为选自氢化物、卤素、烃基、甲硅烷基、甲锆烷基、烃氧基、酰胺、甲硅烷氧基、卤代烃基、卤代甲硅烷基、甲硅烷基烃基和氨基烃基的，有至多20个非氢原子的一价阴离子残基，或者两个 X'' 基团一起构成二价烃二基或中性烃基；

n为0-3中的一个数；以及

p为0-2中的一个整数。

还提供含有一种或多种所述的第3、4族或镧系金属配合物和一种或多种活化的共催化剂的改进催化剂组合物。

在另一实施方案中，提供一种含有一种或多种所述的金属配合物、一种或多种活化的共催化剂和一种含铝或硅的载体材料的载体催化剂体系。

最后，提供一种使用上述的一种或多种加成聚合催化剂或催化剂体系，使可加成聚合的单体聚合的改进方法。这样的加成聚合方法可用于制备模塑、成膜、制片、挤塑、发泡以及其他应用的聚合物。

在这里元素周期表的所有引用内容都涉及CRC Press, Inc. 1989出版并取得版权的元素周期表。此外，有关类的任何内容都为使用IUPAC体系编号类，在该元素周期表中反映的类。

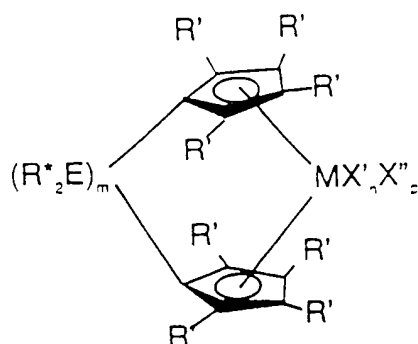
这里使用的适合L基团包括任何能与第3、4族或镧系金属形成离域键的含中性或阴离子 π 电子残基。这样的中性基团的例子包括芳烃残基，如苯、蒽或萘，以及这些基团的取代的取代衍生物。含阴离子 π 电子的残基的例子包括烯丙基、戊二烯基、环戊二烯基、环己二烯基，

以及这些基团的取代衍生物。

当用于描述上述的取代的离域 π 键联基团时,所谓的“衍生物”指在离域 π 键联的基团中每一原子可独立用选自以下的基团取代:烃基、卤代-、烷氧基-、氨基-或氰基-取代的烃基以及烃基取代的准金属基团,其中准金属选自元素周期表第14类。离域的 π 键联基团的适合取代基含有1-20个非氢原子。适合的烃基取代基包括直链的和支链的烷基、环烷基、芳基和烷基取代的环烷基或芳基。此外,两个或两个以上的这种基团可一起形成稠环体系或氢化的稠环体系。后者的例子是茚基、四氢茚基、茛基和八氢茛基以及它们的环上烷基取代的衍生物。适合的烃基取代的有机准金属基团的例子包括三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、乙基二甲基甲硅烷基、甲基二乙基甲硅烷基、三苯基甲锗烷基和三甲基甲锗烷基。

优选的L基团为阴离子L基团,包括环戊二烯基、茚基、茛基、四氢茚基、四氢茛基、八氢茛基、戊二烯基、环己二烯基、二氢蒎基、六氢蒎基、十氢蒎基和它们的 $C_1 - C_{10}$ 烃基取代的衍生物。最优选的阴离子L基团为五甲基环戊二烯基、2-甲基茚基、3-甲基茚基、2,3-二甲基茚基、2-甲基-4-苯基茚基和2-甲基-4-萘基茚基。

本发明高度优选的配合物的例子对应于下式:



式中: M为钛、锆或铪,其形式氧化态为+2、+3或+4;

E各自独立为碳或硅;

R^* 各自独立选自 $C_1 - C_6$ 烃基和 $C_1 - C_6$ 烃氧基, 条件是至少一个 R^* 为 $C_1 - C_6$ 烃氧基;

m 为 1 或 2;

R' 各自独立选自氢、烃基、甲硅烷基、甲锗烷基、氟基、卤素及其组合, 所述的 R' 有至多 20 个非氢原子, 或者相邻 R' 一起构成烃二基、甲硅烷二基或甲锗烷二基的二价衍生物;

X' 为有 4 - 30 个非氢原子的共轭二烯烃, 当 M 处于 + 2 形式氧化态、 n 为 1 和 P 为 0 时, X' 与 M 形成 π - 配合物。

当 M 处于 + 3 或 + 4 形式氧化态, n 为 0 和 P 为 1 或 2 时, X'' 为一阴离子配体基团, 以及任选两个 X'' 基团一起形成二价阴离子配体基团。

优选的是, R' 各自独立选自氢、甲基、乙基、和丙基、丁基、戊基和己基的所有异构体以及环戊基、环己基、降冰片基、苯基、萘基、苄基和三甲基甲硅烷基; 或者相邻的 R' 基团键联在一起形成稠环体系, 如茚基、2 - 甲基茚基、3 - 甲基茚基、2, 3 - 二甲基茚基、2 - 甲基 - 4 - 苯基茚基、2 - 甲基 - 4 - 萘基茚基、四氢茚基、茚基、四氢茚基或八氢茚基。

优选的 L 基团包括环戊二烯基, 四甲基环戊二烯基、茚基、四氢茚基、茚基、四氢茚基、八氢茚基, 或上述基团中的一个还被一个或多个甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基 (包括支链的和环状的异构体)、降冰片基、苄基或苯基取代。

适合的 X' 残基的例子包括: $\eta^4 - 1$, 4 - 二苯基 - 1, 3 - 丁二烯、 $\eta^4 - 1$, 3 - 戊二烯、 $\eta^4 - 1$ - 苯基 - 1, 3 - 戊二烯、 $\eta^4 - 1$, 4 - 二苄基 - 1, 3 - 丁二烯、 $\eta^4 - 2$, 4 - 己二烯、 $\eta^4 - 3$ - 甲基 - 1, 3 - 戊二烯、 $\eta^4 - 1$, 4 - 二甲苯基 - 1, 3 - 丁二烯和 $\eta^4 - 1$, 4 - 双 (三甲基甲硅烷基) - 1, 3 - 丁二烯。其中, 1, 4 - 二苯基 - 1, 3 - 丁二烯、1 - 苯基 - 1, 3 - 戊二烯和 2, 4 - 己二烯是优选的。

适合的 X'' 残基的例子包括氢化物、氯化物、甲基、苄基、苯基、

甲基、叔丁基、甲氧化物和三甲基甲硅烷基，或者两个X”基团一起形成1,4-丁烷二基、S-顺(1,3-丁二烯)或S-顺-(2,3-二甲基-1,3-丁二烯)。

最优选的Z基团是其中E为硅，m为1和R*至少一个为甲氧化物、乙氧化物、丙氧化物或丁氧化物。

在最优选的实施方案中，-Z-为乙氧甲基硅烷二基、异丙氧甲基硅烷二基、2-丁氧甲基硅烷二基、二乙氧基硅烷二基、二异丙氧基硅烷二基或二(2-丁氧基)硅烷二基。

可用于本发明实施的第3、4族或铜系金属的说明性衍生物包括：

乙氧甲基硅烷二基配合物：

乙氧甲基硅烷双(环戊二烯基)锆(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯，

乙氧甲基硅烷双(五甲基环戊二烯基)锆(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯，

乙氧甲基硅烷双(五甲基环戊二烯基)锆(II) 1,3-戊二烯，

乙氧甲基硅烷双(环戊二烯基)锆(III) 2-(N,N-二甲基氨基)苄基，

乙氧甲基硅烷双(环戊二烯基)锆(IV) 二甲基，

乙氧甲基硅烷双(五甲基环戊二烯基)锆(IV) 二甲基，

乙氧甲基硅烷双(环戊二烯基)(苄基)锆(IV) 二甲基，

乙氧甲基硅烷双(五甲基环戊二烯基)锆(IV) 二苄基，

乙氧甲基硅烷双(2-甲基茚基)锆(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯，

乙氧甲基硅烷双(2-甲基茚基)锆(II) 1,3-戊二烯，

乙氧甲基硅烷双(2-甲基茚基)锆(III) 2-(N,N-二甲基氨基)苄基，

乙氧甲基硅烷双(2-甲基茚基)锆(IV) 二甲基，

乙氧甲基硅烷双(2-甲基茚基)锆(IV) 二苄基，

乙氧甲基硅烷双(3-甲基茚基)锆(II) 1,4-二苯基-1,

3-丁二烯,

乙氧甲基硅烷双(3-甲基茚基)锆(II) 1, 3-戊二烯,

乙氧甲基硅烷双(3-甲基茚基)锆(III) 2-(N, N-二甲基氨基)苄基,

乙氧甲基硅烷双(3-甲基茚基)锆(IV) 二甲基,

乙氧甲基硅烷双(3-甲基茚基)锆(IV) 二苄基,

乙氧甲基硅烷双(2, 3-二甲基茚基)锆(II) 1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯,

乙氧甲基硅烷双(2, 3-二甲基茚基)锆(II) 1, 3-戊二烯,

乙氧甲基硅烷双(2, 3-二甲基茚基)锆(III) 2-(N, N-二甲基氨基)苄基,

乙氧甲基硅烷双(2, 3-二甲基茚基)锆(IV) 二甲基,

乙氧甲基硅烷双(2, 3-二甲基茚基)锆(IV) 二苄基,

乙氧甲基硅烷双(2-甲基-4-苯基茚基)锆(II) 1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯,

乙氧甲基硅烷双(2-甲基-4-苯基茚基)锆(II) 1, 3-戊二烯,

乙氧甲基硅烷双(2-甲基-4-苯基茚基)锆(III) 2-(N, N-二甲基氨基)苄基,

乙氧甲基硅烷双(2-甲基-4-苯基茚基)锆(IV) 二甲基,

乙氧甲基硅烷双(2-甲基-4-苯基茚基)锆(IV) 二苄基,

乙氧甲基硅烷双(四氢茚基)锆(II) 1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯

乙氧甲基硅烷双(四氢茚基)锆(II) 1, 3-戊二烯,

乙氧甲基硅烷双(四氢茚基)锆(III) 2-(N, N-二甲基氨基)苄基,

乙氧甲基硅烷双(四氢茚基)锆(IV) 二甲基,

乙氧甲基硅烷双(四氢茚基)锆(IV) 二苄基,

异丙氧甲基硅烷二基配合物:

异丙氧甲基硅烷双(环戊二烯基)锆(II) 1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯,

异丙氧甲基硅烷双(五甲基环戊二烯基)锆(II) - 1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯,

异丙氧甲基硅烷双(五甲基环戊二烯基)锆(II) 1, 3-戊二烯,

异丙氧甲基硅烷双(环戊二烯基)锆(III) 2-(N, N-二甲基氨基)苄基,

异丙氧甲基硅烷双(环戊二烯基)锆(IV) 二甲基,

异丙氧甲基硅烷双(五甲基环戊二烯基)锆(IV) 二甲基,

异丙氧甲基硅烷双(环戊二烯基)(苄基)锆(IV) 二甲基,

异丙氧甲基硅烷双(五甲基环戊二烯基)锆(IV) 二苄基,

异丙氧甲基硅烷双(2-甲基茚基)锆(II) 1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯,

异丙氧甲基硅烷双(2-甲基茚基)锆(II) 1, 3-戊二烯,

异丙氧甲基硅烷双(2-甲基茚基)锆(III) 2-(N, N-二甲基氨基)苄基,

异丙氧甲基硅烷双(2-甲基茚基)锆(IV) 二甲基,

异丙氧甲基硅烷双(2-甲基茚基)锆(IV) 二苄基,

异丙氧甲基硅烷双(3-甲基茚基)锆(II) 1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯,

异丙氧甲基硅烷双(3-甲基茚基)锆(II) 1, 3-戊二烯,

异丙氧甲基硅烷双(3-甲基茚基)锆(III) 2-(N, N-二甲基氨基)苄基,

异丙氧甲基硅烷双(3-甲基茚基)锆(IV) 二甲基,

异丙氧甲基硅烷双(3-甲基茚基)锆(IV) 二苄基,

异丙氧甲基硅烷双(2, 3-二甲基茚基)锆(II) 1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯,

异丙氧甲基硅烷双(2,3-二甲基茚基)锆(II) 1,3-戊二烯,

异丙氧甲基硅烷双(2,3-二甲基茚基)锆(III) 2-(N,N-二甲基氨基)苄基,

异丙氧甲基硅烷双(2,3-二甲基茚基)锆(IV) 二甲基,

异丙氧甲基硅烷双(2,3-二甲基茚基)锆(IV) 二苄基,

异丙氧甲基硅烷双(2-甲基-4-苯基茚基)锆(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

异丙氧甲基硅烷双(2-甲基-4-苯基茚基)锆(II) 1,3-戊二烯,

异丙氧甲基硅烷双(2-甲基-4-苯基茚基)锆(III) 2-(N,N-二甲基氨基)苄基,

异丙氧甲基硅烷双(2-甲基-4-苯基茚基)锆(IV) 二甲基,

异丙氧甲基硅烷双(2-甲基-4-苯基茚基)锆(IV) 二苄基,

异丙氧甲基硅烷双(四氢茚基)锆(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

异丙氧甲基硅烷双(四氢茚基)锆(II) 1,3-戊二烯,

异丙氧甲基硅烷双(四氢茚基)锆(III) 2-(N,N-二甲基氨基)苄基,

异丙氧甲基硅烷双(四氢茚基)锆(IV) 二甲基,

异丙氧甲基硅烷双(四氢茚基)锆(IV) 二苄基,

2-丁氧甲基硅烷二基配合物:

2-丁氧甲基硅烷双(环戊二烯基)锆(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

2-丁氧甲基硅烷双(五甲基环戊二烯基)锆(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

2-丁氧甲基硅烷双(五甲基环戊二烯基)锆(II) 1,3-戊二烯,

2-丁氧甲基硅烷双(环戊二烯基)锆(III) 2-(N,N-二

甲基氨基) 苺基,

2-丁氧甲基硅烷双(环戊二烯基) 锆(IV) 二甲基,

2-丁氧甲基硅烷双(五甲基环戊二烯基) 锆(IV) 二甲基,

2-丁氧甲基硅烷双(环戊二烯基)(苺基) 锆(IV) 二甲基,

2-丁氧甲基硅烷双(五甲基环戊二烯基) 锆(IV) 二苺基,

2-丁氧甲基硅烷双(2-甲基苺基) 锆(II) 1, 4-二苺基-1, 3-丁二烯,

2-丁氧甲基硅烷双(2-甲基苺基) 锆(II) 1, 3-戊二烯,

2-丁氧甲基硅烷双(2-甲基苺基) 锆(III) 2-(N, N-二甲基氨基) 苺基,

2-丁氧甲基硅烷双(2-甲基苺基) 锆(IV) 二甲基,

2-丁氧甲基硅烷双(2-甲基苺基) 锆(IV) 二苺基,

2-丁氧甲基硅烷双(3-甲基苺基) 锆(II) 1, 4-二苺基-1, 3-丁二烯,

2-丁氧甲基硅烷双(3-甲基苺基) 锆(II) 1, 3-戊二烯,

2-丁氧甲基硅烷双(3-甲基苺基) 锆(III) 2-(N, N-二甲基氨基) 苺基,

2-丁氧甲基硅烷双(3-甲基苺基) 锆(IV) 二甲基,

2-丁氧甲基硅烷双(3-甲基苺基) 锆(IV) 二苺基,

2-丁氧甲基硅烷双(2,3-二甲基苺基) 锆(II) 1, 4-二苺基-1, 3-丁二烯,

2-丁氧甲基硅烷双(2,3-二甲基苺基) 锆(II) 1,3-戊二烯,

2-丁氧甲基硅烷双(2,3-二甲基苺基) 锆(III) 2-(N, N-二甲基氨基) 苺基,

2-丁氧甲基硅烷双(2,3-二甲基苺基) 锆(IV) 二甲基,

2-丁氧甲基硅烷双(2,3-二甲基苺基) 锆(IV) 二苺基,

2-丁氧甲基硅烷双(2-甲基-4-苺基苺基) 锆(II) 1, 4-二苺基-1, 3-丁二烯,

2-丁氧甲基硅烷双(2-甲基-4-苺基苺基) 锆(II) 1, 3

- 戊二烯,

2-丁氧甲基硅烷双(2-甲基-4-苯基茚基)锆(III) 2-(N, N-二甲基氨基)苄基,

2-丁氧甲基硅烷双(2-甲基-4-苯基茚基)锆(IV) 二甲基,

2-丁氧甲基硅烷双(2-甲基-4-苯基茚基)锆(IV) 二苄基,

2-丁氧甲基硅烷双(四氢茚基)锆(II) 1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯,

2-丁氧甲基硅烷双(四氢茚基)锆(II) 1, 3-戊二烯,

2-丁氧甲基硅烷双(四氢茚基)锆(III) 2-(N, N-二甲基氨基)苄基,

2-丁氧甲基硅烷双(四氢茚基)锆(IV) 二甲基, 以及

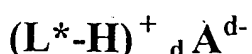
2-丁氧甲基硅烷双(四氢茚基)锆(IV) 二苄基。

当然, 对于熟悉本专业的技术人员来说, 其他金属配合物, 特别是含其他第3、4族或镧系金属的化合物是显而易见的。

通过与活化共催化剂组合或通过使用活化技术可使配合物具有催化活性。这里使用的适合的活化共催化剂包括聚合的或低聚的铝氧烷, 特别是甲基铝氧烷、三异丁基铝改性的甲基铝氧烷或二异丁基铝氧烷; 强路易斯酸, 如 $C_1 - C_{30}$ 烷基取代的第13类化合物, 特别是三(烷基)铝-或三(烷基)硼-化合物以及它们的卤化衍生物(在每一烷基或卤代烷基中有1-10个碳原子), 特别是三(五氟苯基)硼烷; 以及未聚合的惰性的未配位的相容的生成离子的化合物(包括在氧化条件下使用这些化合物)。适合的活化技术是整体电解(下文将更详细说明)。如果需要, 也可将上述活化共催化剂和活化技术组合使用。就不同的金属配合物来说, 上述的活化共催化剂和活化技术已在以下参考文献中描述: EP-A-277003、US-A-5 153 157、US-A-5064802、EP-A-468651、EP-A-520732 和 WO 93/23412。

在本发明的一个实施方案中,适用作共催化剂的未聚合的惰性的相容的未配位的生成离子的化合物含有能给出质子的 Bronsted 酸的阳离子和相容的未配位的阴离子 A^- 。优选的阴离子是含在这样的单一配位配合物的那些阴离子,该配合物含带电荷的金属或准金属芯,阴离子能平衡当两个组分混合时形成的活性催化剂物种(金属阳离子)的电荷。此外,所述的阴离子可被烯属、二烯属和炔属不饱和化合物或其他中性路易斯碱如醚类或腈类代替。适合的金属包括但不限于铝、金和铂。适合的准金属包括但不限于硼、磷和硅。含有单一金属或准金属原子的配位配合物阴离子的化合物,特别是在阴离子部分含有单一硼原子的化合物是大家熟悉的,和可商购的。

优选的共催化剂可用以下通式表示:



式中, L^* 为中性路易斯碱;

$(L^*-H)^+$ 为 Bronsted 酸;

A^{d-} 为未配位的相容的电荷为 $d-$ 的阴离子;

d 为 1 - 3 中的一个整数。

更优选的是, d 为 1, 即 A^{d-} 为 A^- 。

高度优选的是, A^- 对应于式 $[BQ_4]^-$,

式中, B 为处于 +3 形式氧化态的硼; 以及

Q 各自独立选自氢化物、二烷基酰氨基、卤化物、醇盐、芳醚、烷基、卤碳基和卤素取代的烷基,所述的 Q 有至多 20 个碳原子,条件是 Q 卤化物不大于 1 个。

在更高度优选的实施方案中, Q 为氟化的 $C_1 - C_{20}$ 烷基,最优选为氟化的芳基,特别是五氟苯基。

含有在本发明催化剂的制备中可用作活化共催化剂的可给出质子的阳离子的成离子化合物的说明性但未限定的例子是三取代的铝盐,例如:

四苯基硼酸三甲铵,

四苯基硼酸三乙铵,

四苯基硼酸三丙铵，
四苯基硼酸三正丁基铵，
四苯基硼酸三叔丁基铵，
四苯基硼酸 N，N-二甲基苯铵，
四苯基硼酸 N，N-二乙基苯铵，
四苯基硼酸 N，N-二甲基（2，4，6-三甲基苯铵）
四（五氟苯基）硼酸三甲铵，
四（五氟苯基）硼酸三乙铵，
四（五氟苯基）硼酸三丙铵，
四（五氟苯基）硼酸三正丁基铵，
四（五氟苯基）硼酸三仲丁基铵，
四（五氟苯基）硼酸 N，N-二甲基苯铵，
四（五氟苯基）硼酸 N，N-二乙基苯铵，
四（五氟苯基）硼酸 N，N-二甲基（2，4，6-三甲基苯铵）
四（2，3，4，6-四氟苯基）硼酸三甲铵，
四（2，3，4，6-四氟苯基）硼酸三乙铵，
四（2，3，4，6-四氟苯基）硼酸三丙铵，
四（2，3，4，6-四氟苯基）硼酸三正丁基铵，
四（2，3，4，6-四氟苯基）硼酸二甲基（叔丁基）铵，
四（2，3，4，6-四氟苯基）硼酸 N，N-二甲基苯铵，
四（2，3，4，6-四氟苯基）硼酸 N，N-二乙基苯铵，
四（2，3，4，6-四氟苯基）硼酸 N，N-二甲基-（2，4，6-三甲基苯铵）。

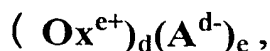
二烷基铵盐如：四（五氟苯基）硼酸二异丙基铵和四（五氟苯基）硼酸二环己铵。

三取代的磷盐如：四（五氟苯基）硼酸三苯基磷、四（五氟苯基）硼酸三（邻甲苯基）磷和四（五氟苯基）硼酸三（2，6-二甲基苯基）磷。

优选的是四（五氟苯基）硼酸 N，N-二甲基苯铵和四（五氟苯

基) 硼酸三丁基铵。

另一适合的成离子的活化共催化剂含有下式的阳离子氧化剂和未配位的相容的阴离子的盐:



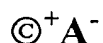
式中, Ox^{e+} 为电荷为 $e+$ 的阳离子氧化剂;

e 为 1 - 3 中的一个整数; 以及

A^{d-} 和 d 规定如上。

阳离子氧化剂的例子包括: 二茂铁阳离子、烃基取代的二茂铁阳离子、 Ag^+ 或 Pd^{+2} 。就含 Bronsted 酸的活化共催化剂, 特别是四(五氟苯基) 硼酸盐来说, A^{d-} 优选的实施方案为上面规定的那些阴离子。

另一适合的成离子的活化共催化剂含有这样的化合物, 它为下式表示的碳鎓离子或硅鎓离子和未配位的相容的阴离子的盐:



式中, C^+ 为有至多 20 个非碳原子的 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 碳鎓离子或硅鎓离子; 以及 A^- 规定如上。

优选的碳鎓离子为三苯甲基阳离子, 即三苯基碳鎓离子, 优选的硅鎓离子为三苯基硅鎓离子。

上述活化技术和成离子共催化剂优选与每一烃基有 1 - 4 个碳原子的三烷基铝化合物、低聚的或聚合的铝氧烷化合物或每一烃基有 1 - 4 个碳原子的三烷基铝化合物和聚合的或低聚的铝氧烷的混合物组合使用。

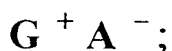
特别优选的活化共催化剂含有每一烷基有 1 - 4 个碳原子的三烷基铝化合物和四(五氟苯基) 硼酸的铵盐的组合物, 其摩尔比为 0.1:1 至 1:0.1, 对于 M 来说, 也可有任选至多 1000 % (摩尔) 烷基铝氧烷存在。

整体电解的活化技术涉及在电解条件下, 在含有未配位的惰性阴离子的支持电解质存在下金属配合物的电化学氧化。在这一技术中, 使用这样的溶剂、支持电解质和电解势, 以致在反应过程中基本上不生成使金属配合物在催化上无活性的电解副产物。更具体地说, 适合的

溶剂是在电解条件下（通常为 0 – 100 °C）为液体、能溶于支持电解质以及是惰性的材料。“惰性溶剂”是电解所用的反应条件下不还原或氧化的那些溶剂。考虑到所需的电解反应，通常选择不受用于所需电解的电解势影响的溶剂和支持电解质是可能的。优选的溶剂包括三氟苯（所有异构体）、DME 及其混合物。

电解可在装有阳极和阴极（也分别称为工作电极和反电极）的标准电解池中进行。电解池结构物的适合材料是玻璃、塑料、陶瓷和涂有玻璃的金属。电极由惰性的导电材料制备，指不受反应混合物或反应条件影响的导电材料。铂和钨是优选的惰性导电材料。通常，用可离子渗透膜如细玻璃料将电解池分成单独的室，工作电极室和反电极室。工作电极浸入含有要活化的配合物、溶剂、支持电解质以及任何用于使电解缓和或使生成的配合物稳定的其他材料的反应介质中。反电极浸入溶剂和支持电解质的混合物中。所需的电压可用理论计算确定或通过使用浸入电解池电解质中的参考电极如银电极扫描电解池在实验上来确定。也测定了本底电解池电流，即在所需的电解不存在下引起的电流。当电流从所需的水平下降到本底水平时电解完全。用这种方法，可很容易测定最初的金属配合物完全转化。

适合的支持电解质为含有阳离子和惰性的相容的未配位的阴离子 A^- 的盐。优选的支持电解质为对应于下式的盐：



式中， G^+ 为不与起始配合物和生成配合物反应的阳离子，而 A^- 为未配位的相容的阴离子。

阳离子 G^+ 的例子包括有至多 40 个非氢原子的四烷基取代的铵或磷阳离子。优选的阳离子为四正丁基铵阳离子。

本发明的配合物通过整体电解进行活化的过程中，支持电解质的阳离子移动到反电极，而 A^- 迁移到工作电极，变成生成氧化的产物的阴离子。溶剂或支持电解质的阳离子在反电极处以工作电极处形成的氧化金属配合物的等摩尔数量被还原。

优选的支持电解质是在每一烷基中有 1 – 10 个碳原子的四（全氟

芳基) 硼酸的四烷基铵盐, 特别是四(五氟苯基) 硼酸四正丁基铵。

所用的催化剂/共催化剂的摩尔比优选为 1: 10000 至 100: 1、更优选 1: 5000 至 10: 1、最优选 1: 10 至 1: 2。

通常, 催化剂可通过将两组分在 -100 - 300 °C 范围内、在适合的溶剂中混合来制备。催化剂可在使用前通过将各自的组分混合的方法来单独制备, 或者可在要聚合的单体存在下通过就地组合来制备。由于用就地制备的方法可制备极高催化活性的催化剂, 所以就地制备催化剂是优选的。催化剂组分对水分和氧是敏感的, 所以应在惰性气氛中处理和转移。

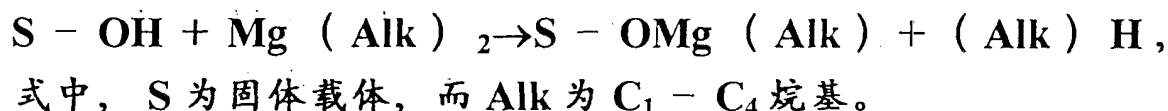
正如上述, 对用于制备载体催化剂来说, 本发明的金属配合物是高度希望的。已发现, 在桥基中烷氧官能度的存在特别有利于使配合物化学上键联到基质的铝或硅原子上, 或者基材的羟基、硅烷或氯硅烷官能度上。特别适合的基材包括氧化铝或氧化硅。适合的载体催化剂体系很容易通过本发明的金属配合物与基材的接触来制备, 任选同时进行加热和/或减压。路易斯碱, 特别是三烷基胺可以存在, 以便有助于载体和金属配合物的硅烷官能度之间的反应。

优选用于本发明的载体包括高度多孔的氧化硅、氧化铝、硅酸铝及其混合物。最优选的载体材料是氧化硅。载体材料可呈颗粒的、团聚的、造粒的或任何其他物理形式。适合的材料包括但不限于由 Grace Davison(W. R. Grace & Co.的分部) 以商品名 SD 3216.30、Davison Syloid 245、Davison 948 和 Davison 952 得到的氧化硅, 由 Degussa AG 以商品名 Aerosil 812 得到的氧化硅, 以及由 Akzo Chemicals Inc. 以商品名 Kelzen Grade B 得到的氧化铝。

适合于本发明的载体的表面积优选用 B. E. T.法由氮吸附孔隙率测定, 其数值为 10 - 1000m²/g、优选 100 - 600m²/g。用氮吸附法测定的载体孔体积为 0.1-3cm³/g、优选 0.2-2cm³/g。平均粒度并不重要, 但通常为 0.5-500μm, 优选 1 - 100μm。

已知氧化硅和氧化铝都本身含有少量连接到晶体表面上的羟基官能度。当在这里用作载体时, 这些材料优选经热处理和/或化学处理,

以减少其羟基含量。典型的热处理在惰性气氛中或在减压下, 在 30 - 1000 °C 下进行 10 分钟至 50 小时。典型的化学处理包括与路易斯酸烷基化剂接触, 如三烷基铝化合物、三烷基氯硅烷化合物、三烷基烷氧基硅烷化合物或类似的试剂。这里使用的优选的氧化硅或氧化铝材料的表面羟基含量小于 0.8mmol 羟基/g 固体载体、更优选小于 0.5mmol/g。羟基含量可通过将过量二烷基镁加到固体载体的浆液中, 然后用已知的技术测定溶液中二烷基镁的数量来确定。这一方法基于以下反应:



载体可为未官能化的 (除了如上所述的羟基外) 或用硅烷或氯硅烷官能化剂处理已官能化, 以便连接上侧链硅烷 - (Si-R) = 或氯硅烷 - (Si-Cl) = 官能度的, 其中 R 为 C₁ - C₁₀ 烷基。适合的官能化剂是与载体表面羟基反应或与基质的硅或铝反应的化合物。适合的官能化剂的例子包括苯基硅烷、二苯基硅烷、甲基苯基硅烷、二甲基硅烷、二乙基硅烷、二氯硅烷和二氯二甲基硅烷。制备这样的官能化的氧化硅或氧化铝化合物的技术以前在 US 3687920 和 3879368 中公开。

载体还可选用选自式 $\text{AlR}^1_{x'}\text{R}^2_{y'}$ 的铝氧烷或铝化合物的铝组分处理, 其中 R¹ 各自独立为氢化物或 R; R² 为氢化物、R 或 OR; x' 为 2 或 3; y' 为 0 或 1, x' 与 y' 的和为 3。适合的 R¹ 和 R² 基团的例子包括甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基 (所有异构体)、丙氧基 (所有异构体)、丁基 (所有异构体)、丁氧基 (所有异构体)、苯基、苯氧基、苄基和苄氧基。优选的是, 铝化合物选自铝氧烷和三 (C₁ - C₄ 烷基) 铝化合物。最优选的铝组分为铝氧烷、三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝及其混合物。

铝氧烷为含有交替铝原子和氧原子链的低聚的或聚合的铝氧化合物, 因此铝带有取代基、优选烷基。据认为铝氧烷的结构用通式 $(-\text{Al}(\text{R})-\text{O})_{m'}$ 表示 (对于环状铝氧烷) 和用通式 $\text{R}_2\text{Al}-\text{O}(-\text{Al}(\text{R})-\text{O})_m-\text{AlR}_2$ 表示 (对于线型化合物), 其中 R 规定如上, m' 为 1 - 50

中的一个整数, 优选至少 4。铝氧烷通常为水与烷基铝的反应产物, 除了烷基外, 它还可含有氧化物 (oxide) 或醇盐基团。几种不同的烷基铝化合物如三甲基铝和三异丁基铝与水的反应得到所谓改性的或混合的铝氧烷。优选的铝氧烷为甲基铝氧烷和用少量 $C_2 - C_4$ 烷基特别是异丁基改性的甲基铝氧烷。铝氧烷通常含有少量至显著数量的起始烷基铝化合物。

通过烷基铝化合物与含结晶水的无机盐接触来制备铝氧烷类型化合物的特定技术在 US - A - 4542119 中公开。在特别优选的实施方案中, 烷基铝化合物与含可产生的物质如水合氧化铝、氧化硅或其他物质接触。这一点在 EP - A - 338044 中公开。因此, 铝氧烷可根据已知的技术通过水合氧化铝或氧化硅材料 (任选用硅烷、硅氧烷、烃氧基硅烷或氯硅烷基官能化) 与三 ($C_1 - C_{10}$ 烷基) 铝化合物反应加到载体中。

为了也包括任选的铝氧烷或三烷基铝载量, 载体材料的处理涉及配合物或活化催化剂加入前后或同时与三烷基铝化合物, 特别是三乙基铝或三异丁基铝接触。任选的是, 也可将混合物在足以使铝氧烷、三烷基铝化合物、配合物或催化剂体系固定到载体上的温度下, 在惰性气氛中加热一段时间。任选的是, 可将含有铝氧烷或三烷基铝化合物的经处理的载体组分进行一次或多次洗涤步骤, 除去未固定到载体上的铝氧烷或三烷基铝。

除了载体与铝氧烷接触外, 铝氧烷可就地通过未水解的氧化硅或氧化铝或加湿的氧化硅或氧化铝任选在惰性稀释剂存在下与三烷基铝化合物接触来形成。这一方法在本专业中是大家熟悉的, 已在 EP - A - 250600、US - A - 4912075 和 US - A - 5008228 中公开。适合的脂族烃类稀释剂包括戊烷、异戊烷、己烷、庚烷、辛烷、异辛烷、壬烷、异壬烷、癸烷、环己烷、甲基环己烷及其两处或两种以上稀释剂的组合。适合的芳烃稀释剂为苯、甲苯、二甲苯和其他烷基或卤素取代的芳烃化合物。更优选的是, 稀释剂为芳烃, 特别是甲苯。按上述方法制备后, 希望通过以前公开的任何方法将残留的羟基含量降到

小于 $1.0\text{meq} \cdot \text{OH/g}$ 载体。

催化剂无论是否用上述方法负载，都可用于使有 $2 - 100000$ 个碳原子的乙烯属和/或乙炔属不饱和单体单独地或组合地聚合。优选的单体包括 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ α -烯烃，特别是乙烯、丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、长链大分子 α -烯烃及其混合物。其他优选的单体包括苯乙烯、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基取代的苯乙烯、四氟乙烯、乙烯基苯并环丁烷、亚乙基降冰片烯、1, 4-己二烯、1, 7-辛二烯、乙烯基环己烷、4-乙烯基环乙烯、二乙烯基苯及其与乙烯的混合物。长链大分子 α -烯烃是在连续的溶液聚合反应过程中就地形成的乙烯基端接的聚合物残留物。在适合的加工条件下，这样的长链大分子单元很容易与乙烯和其他短链烯烃单体一起聚合成聚合物产物，在生成的聚合物中得到少量长链支链。

通常，聚合可在本专业中对于齐格勒-纳塔或 Kaminsky-Sinn 类型聚合反应来说大家熟悉的条件下进行，如温度 $0 - 250^\circ\text{C}$ 、压力常压至 1000 大气压 ($0.1-100\text{MPa}$)。如果需要，也可使用悬浮液法、溶液法、浆液法、气相法或其他方法的条件。载体如果存在的话，其用量使催化剂（按金属计）：载体的重量比为 $1: 100000$ 至 $1: 10$ 、更优选 $1: 50000$ 至 $1: 20$ 、最优选 $1: 10000$ 至 $1: 30$ 。适合的气相反应可利用反应中使用的单体的缩合或惰性稀释剂从反应器中除去热量。

在大多数聚合反应中，所用的催化剂：可聚合化合物的摩尔比为 $10^{-12}: 1$ 至 $10^{-1}: 1$ 、更优选 $10^{-12}: 1$ 至 $10^{-5}: 1$ 。

适合用于溶液法聚合的溶剂是未配位的惰性的液体。例子包括直链的和支链的烃类，如异丁烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷及其混合物；环状的和无环的烃类，如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷及其混合物；氟化的烃类，如全氟 $\text{C}_4 - \text{C}_{10}$ 烷烃；以及芳烃和烷基取代的芳烃化合物，如苯、甲苯和二甲苯。适合的溶剂还包括可用作单体的液体烯烃，包括乙烯、丙烯、1-丁烯、丁二烯、环戊烯、

1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯, 1, 4-己二烯、1, 7-辛二烯、1-辛烯、1-癸烯、苯乙烯、二乙烯基苯、亚乙基降冰片烯、烷基苯、乙烯基甲苯(包括所有单个的异构体或混合物)、4-乙烯基环己烯和乙烯基环己烷。上述的混合物也是适合的。

催化剂也可与至少一种另外的均相或多相聚合催化剂在同一反应器中或串联或并联操作的单独反应器中组合使用, 以制备有所需性质的聚合物共混物。这样的方法的例子在 WO 94/00500 以及 WO 94/17112 中公开。

一种这样的聚合法包括: 任选在溶剂中, 一种或多种 α -烯烃在一个或多个连续搅拌釜或管式反应器中, 或在无溶剂条件下, 任选在流化床气相反应器中, 按串联或并联方式与本发明的催化剂接触; 然后回收生成的聚合物。正如在本专业中大家熟悉的, 可将缩合的单体或溶剂加到气相反应器中。

上述技术也可用于制备有宽分子量分布和组成分布的乙烯/ α -烯烃共聚物。特别适合用于上述方法的 α -烯烃是 $C_4 - C_8$ α -烯烃, 最优选 1-辛烯。

熟练的技术人员应当理解, 在这里公开的本发明可在未具体公开的任何组分存在下实施。以下实施例提供了进一步的说明, 但不把它们看成对本发明的限制。除非另加说明, 所有的份数和百分数都按重量表示。

实施例

材料和方法

除非另加说明, 所有的化学操作都在氮气下、在惰性气手套箱中或在氮气/真空双歧管上, 用标准的 Schlenk 技术进行。四氯化锆、二氯二甲基硅烷、三乙基胺和 2-丙醇由 Aldrich Chemicals Inc. 提供。

实施例 1 异丙氧基甲基硅烷双(四甲基环戊二烯基)二氯化锆 (异丙氧基)甲基二氯硅烷的制备

将 51.5ml (0.38mol) 三乙基胺加到在冰浴中冷却到 0 °C 的 1.5l

无水乙醚中的 45ml (0.38mol) 三氯甲基硅烷中, 接着滴加入 29.5ml(0.38mol) 2-丙醇。搅拌 4 小时后, 用过滤的方法除去沉淀的白色固体 (盐酸三乙基胺), 并用 $2 \times 100\text{ml}$ 乙醚洗涤。然后将含乙醚的滤液和洗涤液合并, 并在减压下除去溶剂, 留下所需的产物。

异丙氧基甲基硅烷双 (四甲基环戊二烯) 的制备

在 1 小时内将 16.0g (0.10mol) 四甲基环戊二烯钾加到溶于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 500ml 四氢呋喃中的 7.9g (0.05mol) $\text{MeSi}(\text{OiPr})\text{Cl}_2$ 中。将混合物回流, 然后在室温下搅拌 4 小时。过滤浆液, 用四氢呋喃洗涤, 在真空下除去溶剂, 得到所需的产物。

[异丙氧基甲基硅烷双 (四甲基环戊二烯基)] 二锂的制备。

在 1 小时内, 将 2.3ml 正丁基锂 (2.5M, 在己烷中) 滴加到于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 50ml 乙醚中的 2.0g (5.8mmol) 异丙氧基甲基硅烷双 (四甲基环戊二烯) 中。将混合物在室温下搅拌 6 小时。在真空中除去溶剂, 然后用己烷洗涤残留物, 得到所需的产物。

异丙氧基甲基硅烷双 (四甲基环戊二烯基) 二氯化锆的制备

在 30 分钟内, 将 1.3g (5.6mmol) ZrCl_4 缓慢加到于 50ml 四氢呋喃中的 2.0g (5.6mmol) [异丙氧基甲基硅烷双 (四甲基环戊二烯基) 二锂] 中。再搅拌 3 小时后, 在减压下除去溶剂, 在 $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下剩余的固体从正戊烷中重结晶, 得到所需的产物。

聚合

将 740g Isopar-ETM 混合烷烃溶剂 (由 Exxon Chemicals Inc. 提供) 和 118g 1-辛烯共聚单体装入 2 升 Parr 反应器中。通过差压膨胀, 从 25psi (2070 kPa) 的另一 75ml 罐中加入氢气作为分子量控制剂。将反应器加热到 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 聚合温度, 并用 500psi (3.4MPa) 乙烯饱和。各 $2.0\mu\text{mol}$ 上述金属配合物和三全氟苯基丙烷共催化剂在甲苯中的 0.005M 溶液在干燥箱中预混合。预混合 5 分钟后, 将溶液转移到催化剂加入罐中, 并注入反应器。按需要用乙烯将聚合条件保持 15 分钟。从反应器中除去生成的溶液, 然后将受阻酚抗氧化剂 (IrganoxTM 1010, 由 Ciba Geigy Corporation 提供) 加到溶液中。将生成的聚合

物在 120 ℃ 下在真空炉中干燥 20 小时。