

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/69 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02817845.9

[45] 授权公告日 2006 年 5 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1255441C

[22] 申请日 2002.9.10 [21] 申请号 02817845.9

[30] 优先权

[32] 2001.9.14 [33] DE [31] 10145454.6

[86] 国际申请 PCT/EP2002/010130 2002.9.10

[87] 国际公布 WO2003/025028 德 2003.3.27

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.12

[71] 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 S·米汉 B·多雷尔

M·恩德尔斯 P·费尔南德斯

审查员 夏正东

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 马崇德

权利要求书 4 页 说明书 31 页

[54] 发明名称

烯烃的聚合方法

[57] 摘要

本发明涉及使用包括至少一个基团 $C = NR^1$, $C = PR^1$, $C = O$, $C = S$ 或含有选自 N、P、O 或 S 中的至少一个原子的杂芳环体系的周期表的 3、4、5、6、7、8、9 或 10 族的金属配合物聚合烯烃的方法, 由此所得的聚合物, 以及该方法用于控制的摩尔质量分布的宽度的用途。

1. 在包括以下组分的催化剂体系的存在下聚合烯烃的方法:

A) 包括至少一个基团 $C=E$ 或含有选自 N、P、O 和 S 中的至少一个原子的杂芳环体系的周期表 3、4、5、6、7、8、9 或 10 族的金属配合物, 其中:

E 是 NR^1 , PR^1 , O 或 S,

R^1 是 C_1-C_{10} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷芳基, SiR^2 , 其中有机基团 R^1 还可以被卤素取代, 和

10 R^2 各自独立是氢, C_1-C_{10} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷芳基, 以及两个基团 R^3 还可以连接成五或六元环,

B) 任选地有机或无机载体,

C) 任选地一种或多种阳离子形成化合物, 和

15 D) 任选地一种或多种周期表的 13 族的金属化合物,

其特征在于, 所述催化剂体系与式 F-I 的化合物在聚合之前进行反应:



20 其中

M^1 是 Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba 或 Zn,

R^3 是 C_1-C_{10} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷芳基,

25 R^4 是氢, 卤素, C_1-C_{10} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷芳基, 或在烷基中具有 1-10 个碳原子的烷氧基,

r 是整数 1 或 2,

和

s 是 0 或 1, 其中 $r+s$ 总和对应于 M^1 的化合价。

30 2. 如权利要求 1 的方法, 其特征在于, 在金属配合物 A) 中, E 或在杂芳环体系中的选自 N、P、O 和 S 中的至少一个原子直接键接于金

属配合物中的金属。

3. 如权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 在式 F-I 的化合物中的 M' 是锂。

4. 如权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 金属配合物 A) 具有通式 $(Cp)(-Z-A)MX_k$, 其中各变量具有以下含义:

Cp 是环戊二烯基体系,

Z 是在 A 和 Cp 之间的二价桥基,

A 是 $C=NR^5$ 或未取代、取代或稠合的杂芳环体系,

M 是周期表的 3、4、5 或 6 族的金属,

10 X 各自独立是氟, 氯, 溴, 碘, 氢, C_1-C_{10} -烷基, C_2-C_{10} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷芳基, NR^6R^7 , OR^6 , SR^6 , SO_3R^6 , $OC(O)R^6$, BF_4^- , PF_6^- 或庞大非配位阴离子,

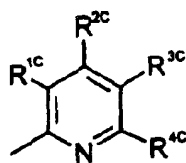
15 R^5-R^7 各自独立是 C_1-C_{20} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷芳基, SiR^8 , 其中有机基团 R^5-R^7 还可以被卤素取代, 且 R^5-R^7 中的两个基团还可以连接成五或六元环,

20 R^8 各自独立是氢, C_1-C_{20} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷芳基, 以及两个基团 R^8 还可以连接成五或六元环,

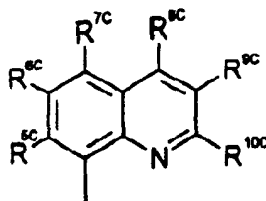
k 是 1、2 或 3, 和

m 是 1, 或当 A 是杂芳环体系时, 还可以是 0。

5. 如权利要求 4 的方法, 其特征在于, 在通式 $(Cp)(-Z-A)MX_k$ 的金属配合物 A) 中, A 选自以下基团,



2-吡啶基



8-喹啉基

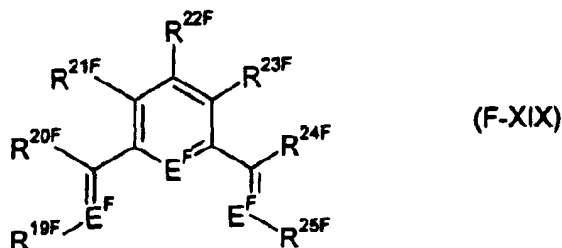
5 其中

$R^{1c}-R^{10c}$ 各自独立是氢, C_1-C_{20} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷芳基或 SiR^{11c}_3 , 其中有机基团 $R^{1c}-R^{10c}$ 还可以被卤素取代, 且两个相邻基团 $R^{1c}-R^{10c}$ 还可以连接成五或六元环, 和

- 10 R^{11c} 各自独立是氢, C_1-C_{20} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 或在烷基部分中具有 1-10 个碳原子和在芳基部分中具有 6-20 个碳原子的烷芳基, 以及两个基团 R^{11c} 还可以连接成五或六元环。

6. 如权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 金属配合物 A) 包括周期表的 6 或 7 族的金属和通式 F-XIX 的配体:

15



(F-XIX)

其中

E^F 是 N 或 P,

- 20 R^{19F} 和 R^{25F} 各自独立是 C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷芳基, 其中有机基团 R^{19F} 和 R^{25F} 还可以被卤素取代,

$R^{20F}-R^{24F}$ 各自独立是氢, C_1-C_{20} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷

芳基或 $\text{SiR}^{26\text{F}}_3$, 其中有机基团 $\text{R}^{26\text{F}}-\text{R}^{24\text{F}}$ 还可以被卤素取代, 且两个相邻基团 $\text{R}^{26\text{F}}-\text{R}^{24\text{F}}$ 还可以连接成五或六元环, 和

$\text{R}^{26\text{F}}$ 各自独立是氢, C_1-C_{20} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 或在烷基部分中具有 1-10 个碳原子和在芳基部分中具有 6-20 个碳原子的烷芳基, 以及两个基团 $\text{R}^{26\text{F}}$ 还可以连接成五或六元环。

7. 可通过权利要求 1-6 中任一项的方法获得的聚合物。

烯烃的聚合方法

本发明涉及使用包括至少一个基团 $C=NR^1$ 、 $C=PR^1$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 或含有选自 N、P、O 和 S 中的至少一个原子的杂芳环体系的周期表的 3、4、5、6、7、8、9 或 10 族的金属配合物来聚合烯烃的方法，以及可以这种方式获得的聚合物。

本发明进一步涉及该方法用于控制摩尔质量分布宽度的用途。

有机过渡金属化合物如金属茂配合物作为用于烯烃聚合的催化剂具有重要意义，因为它们使得可以合成使用普通齐格勒-纳塔催化剂不能获得的聚烯烃。例如，这种单中心催化剂获得了具有窄摩尔质量分布和共聚单体均匀引入的聚合物。除了双(环戊二烯基)化合物以外，还使用所谓的“限制几何结构”催化剂。它们大多数是仅具有通过桥基键接于阴离子酰胺(该酰胺同样键接于钛中心)的一个环戊二烯基体系的氧化态为 4 的钛配合物。

然而，窄摩尔质量分布能够导致加工过程中的问题。为了避免这种情况，已经开发了具有两种活性催化剂组分的催化剂体系。这使得可以将分子量分布拓宽到双峰型产物。这类的已知的催化剂体系例如是两种金属茂的组合、金属茂和齐格勒催化剂的组合或金属茂和铬催化剂的组合。这两种催化剂组分通常一起担载于载体上。两种催化剂彼此的相对比率因此是固定的。这意味着，在各种情况下对于不同的产物不得不制备具有不同催化剂比率的不同催化剂体系。这些体系的其它缺点是这两种催化剂之一常常对于少量的催化剂毒物更敏感，因此仅一种催化剂在杂质的存在下中毒。这导致了由各催化剂形成的聚合物的相对比例的改变，并且不能矫正。

我们现已发现了使用仅一种催化剂体系的一种方法，通过添加另一试剂它能够转化为第二催化剂体系。

本发明因此提供了在包括下列组分的催化剂体系的存在下聚合烯烃的方法：

A) 包括至少一个基团 $C=E$ 或含有选自 N、P、O 和 S 中的至少一个原子的杂芳环体系的周期表 3、4、5、6、7、8、9 或 10 族的金属配合物，其中：

E 是 NR^1 , PR^1 , O 或 S,

R^1 是 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -链烯基, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷基芳基, SiR^2_3 , 其中有机基团 R^1 还可以被卤素取代, 和

- 5 R^2 各自独立是氢, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -链烯基, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷基芳基, 以及两个基团 R^3 还可以连接成五或六元环,

B) 任选地含有机或无机载体,

C) 任选地含一种或多种阳离子形成化合物, 和

- 10 D) 任选地含一种或多种周期表的 13 族的金属化合物, 其特征在于, 所述催化剂体系与式 F-I 的化合物反应:



其中

- 15 M^1 是 Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba 或 Zn,

R^3 是 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -链烯基, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷基芳基,

- 20 R^4 是氢, 卤素, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -链烯基, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷基芳基, 或在烷基中具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷氧基,

r^A 是 1 或 2,

和

s^A 是 0 或 1, 其中 r^A+s^A 总和对应于 M^1 的化合价。

- 25 本发明进一步提供了本发明的方法用于控制摩尔质量分布宽度和 / 或共聚单体含量的组成分布的用途以及通过该方法获得的聚合物。

金属配合物 A) 包含至少一个基团 $\text{C}=\text{E}$ 或含有 N、P、O 和 S 中的至少一个原子的杂芳环体系。 $\text{C}=\text{E}$ 例如可以是亚氨基、酮基、酯基、硫代或硫代酸酯基团, 优选是亚氨基。

- 30 可能的含碳有机取代基 R^1 的实例是: 可以呈线性或支化的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基, 例如甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 叔丁基,

正戊基, 正己基, 正庚基, 正辛基, 正壬基, 正癸基或正十二烷基, 进而可以携带 C_6-C_{10} -芳基作为取代基的五到七元环烷基, 例如环丙基, 环丁基, 环戊基, 环己基, 环庚基, 环辛基, 环壬基或环十二烷基, 可以呈线性、环状或支化和具有内双键或末端双键的 C_2-C_{20} -链烯基, 例如乙烯基, 1-烯丙基, 2-烯丙基, 3-烯丙基, 丁烯基, 戊烯基, 己烯基, 环戊烯基, 环己烯基, 环辛烯基或环辛二烯基, 芳基部分可以被其它烷基取代的 C_6-C_{20} -芳基, 例如苯基, 萘基, 联苯基, 蒽基, 邻、间、对甲基苯基, 2, 3-、2, 4-、2, 5-或 2, 6-二甲基苯基, 2, 3, 4-、2, 3, 5-、2, 3, 6-、2, 4, 5-、2, 4, 6-或 3, 4, 5-三甲基苯基, 或可以被其它烷基取代的芳烷基, 例如苄基, 邻、间、对甲基苄基, 1-或 2-乙基苄基, 其中有机基团 R^1 还可能被卤素如氟、氯或溴取代。在有机硅取代基 SiR^2_3 中的基团 R^2 能够是以上对于 R^1 详细描述的不同基团, 其中两个 R^2 还可能连接成五或六元环, 例如三甲基甲硅烷基, 三乙基甲硅烷基, 丁基二甲基甲硅烷基, 三丁基甲硅烷基, 三烯丙基甲硅烷基, 三苯基甲硅烷基或二甲基苯基甲硅烷基。优选的基团 R^1 是甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 叔丁基, 正戊基, 正己基, 正庚基, 正辛基, 乙炔基, 烯丙基, 苄基, 苯基, 邻二烷基-或二氯取代的苯基, 三烷基-或三氯取代的苯基, 萘基, 联苯基和蒽基。作为有机硅取代基尤其可以考虑在烷基中具有 1-10 个碳原子的三烷基甲硅烷基, 尤其三甲基甲硅烷基。

在优选的亚氨基中, 所含的基团 R^1 是可以呈线性或支化的 C_1-C_{20} -烷基, 例如甲基亚胺, 乙基亚胺, 正丙基亚胺, 异丙基亚胺, 正丁基亚胺, 异丁基亚胺, 叔丁基亚胺, 正戊基亚胺, 正己基亚胺, 正庚基亚胺, 正辛基亚胺, 正壬基亚胺, 正癸基亚胺或正十二烷基亚胺, 进而可以携带 C_6-C_{10} -芳基作为取代基的五到七元环烷基, 例如环丙基亚胺, 环丁基亚胺, 环戊基亚胺, 环己基亚胺, 环庚基亚胺, 环辛基亚胺, 环壬基亚胺或环十二烷基亚胺, 可以具有其它烷基作为取代基的 C_6-C_{20} -芳基, 例如苯基亚胺, 萘基亚胺, 联苯基亚胺, 蒽基亚胺, 邻、间、对甲基苯基亚胺, 2, 3-、2, 4-、2, 5-或 2, 6-二甲基苯基亚胺, 2, 3, 4-、2, 3, 5-、2, 3, 6-、2, 4, 5-、2, 4, 6-或 3, 4, 5-三甲基苯基亚胺, 或可以具有其它烷基作为取代基的芳烷基, 例如苄基亚胺, 邻、间、对甲基苄基亚胺, 1-或 2-乙基苄基亚胺, 其中有机基团 R^1 还可能

被卤素如氟, 氯或溴取代。在特别优选的亚氨基中, 含有的基团 R^1 是 C_6-C_{10} -芳基。

金属配合物 A) 还能够携带含有选自 N、P、O 和 S 中的至少一个原子的杂芳环体系。为此, 杂芳环体系可以是单独键接的、形成取代基、
5 或稠合于另一配体体系。作为单独键接或稠合于另一配体体系的杂芳环, 优选的是具有 5 或 6 个环原子的环大小的杂芳环。除了碳原子以外可以含有 1-4 个氮原子和/或一个硫或氧原子作为环原子的五元杂环的实例是呋喃, 噻吩, 吡咯, 异噁唑, 3-异噻唑, 吡唑, 噁唑, 噻唑, 咪唑, 1, 2, 4-噁二唑, 1, 2, 5-噁二唑, 1, 3, 4-噁二唑, 1, 2, 3-三唑或
10 1, 2, 4-三唑。可以含有 1-4 个氮原子和/或一个磷原子的六元杂芳基的实例是吡啶, 磷杂苯, 哒嗪, 嘧啶, 吡嗪, 1, 3, 5-三嗪, 1, 2, 4-三嗪或 1, 2, 3-三嗪。五元环和六元环的杂环还可以被 C_1-C_{10} -烷基, C_6-C_{10} -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-10 个碳原子的烷芳基, 三烷基甲硅烷基或卤素如氟, 氯或溴取代, 或与一个或多个芳环或杂芳环稠合。苯稠合的五元杂芳基的实例是吲哚, 吲唑, 苯并呋喃, 苯并噻吩, 苯并噻唑, 苯并噁唑和苯并咪唑。苯稠合的六元杂芳基的实例是苯并二氢吡喃, 苯并吡喃, 喹啉, 异喹啉, 噌啉, 酞嗪, 喹唑啉, 喹喔啉, 1, 10-菲咯啉和喹嗪。杂环的命名法和编号方式取自 Lettau, *Chemie der Heterocyclen*, 第一版, VEB, Weinheim
15 20 1979。杂环优选通过杂环的 C-C 双键与环戊二烯基基础骨架稠合。具有一个杂原子的杂环优选是 2, 3-或 b-稠合型的。

能够形成取代基的杂芳环例如包括五元环杂芳基, 除了碳原子以外, 它可以含有 1-4 个氮原子或 1-3 个氮原子和/或一个硫或氧原子作为环原子, 例如 2-呋喃基, 2-噻吩基, 2-吡咯基, 3-异噁唑基, 5-异噁唑基, 3-异噻唑基, 5-异噻唑基, 1-吡唑基, 3-吡唑基, 5-吡唑基,
25 2-噁唑基, 4-噁唑基, 5-噁唑基, 2-噻唑基, 4-噻唑基, 5-噻唑基, 2-咪唑基, 4-咪唑基, 5-咪唑基, 1, 2, 4-噁二唑-3-基, 1, 2, 4-噁二唑-5-基, 1, 3, 4-噁二唑-2-基, 或 1, 2, 4-三唑-3-基。可以含有 1-4 个氮原子和/或一个磷原子的六元杂芳基的实例是 2-吡啶基, 2-磷杂苯甲酰基 (2-phosphabenzoyl), 3-哒嗪基, 2-嘧啶基, 4-嘧啶基, 2-吡嗪基, 1, 3, 5-三嗪-2-基和 1, 2, 4-三嗪-3-基, 1, 2, 4-三嗪-5-基或
30 1, 2, 4-三嗪-6-基。五元环和六元环杂芳基还可以被 C_1-C_{10} -烷基、 C_6 -

C₁₀-芳基、在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-10 个碳原子的烷芳基、三烷基甲硅烷基或卤素如氟、氯或溴取代，或与一个或多个芳环或杂芳环稠合。苯稠合的五元杂芳基的实例是 2-吡啶基，7-吡啶基，2-香豆酮基，7-香豆酮基，2-硫代次萘甲基，7-硫代次萘甲基，3-吡唑基，7-吡唑基，2-苯并咪唑基和 7-苯并咪唑基。苯稠合的六元杂芳基的实例是 2-喹啉基，8-喹啉基，3-噌啉基，8-噌啉基，1-酞嗪基，2-喹唑啉基，4-喹唑啉基，8-喹唑啉基，5-喹喔啉基，4-吡啶基，1-菲啶基和 1-吩嗪基。在这些杂芳环体系中，尤其优选的是取代或未取代的 2-吡啶基和 8-喹啉基。

10 优选的是其中 E 或在杂芳环体系中的 N、P、O 或 S 中的至少一个原子直接键接于金属配合物中的金属的金属配合物 A)。

另外，其它配体可以键接于金属配合物中的金属原子。其它配体的数目例如取决于金属原子的氧化态。适合的其它配体是单阴离子和二阴离子配体如对于 X 所述的那些。还可行的是，路易斯碱如胺、醚、酮、醛、酯、硫醚或膦键接于金属中心。

15 基团 C=E 或含有选自 N、P、O 或 S 中的至少一个原子的杂芳环体系优选键接于环戊二烯基体系。

适合的金属配合物例如是具有由环戊二烯基或杂环戊二烯基与稠合在其上的杂芳环一起形成的至少一个配体的金属茂，其中杂芳环优选含氮和/或硫。这种化合物例如描述在 WO 98/22486 中。它们尤其是二氯·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·二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基-4-氢化甘菊环基)合锆或二氯·二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基-4-氢化甘菊环基)合锆。

25 优选的是使用通式为 (Cp) (-Z_n-A)MX_k 的金属配合物 A)，其中各变量具有以下含义：

Cp 是环戊二烯基体系，

Z 是在 A 和 Cp 之间的二价桥基，

A 是 C=NR⁵ 或未取代、取代或稠合的杂芳环体系，

30 M 是周期表的 3、4、5 或 6 族的金属，

X 各自独立是氟，氯，溴，碘，氢，C₁-C₁₀-烷基，C₂-C₁₀-链烯基，C₆-C₂₀-芳基，在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20

个碳原子的烷芳基, NR^6R^7 , OR^6 , SR^6 , SO_3R^6 , $\text{OC}(\text{O})\text{R}^6$, BF_4^- , PF_6^- 或庞大非配位阴离子,

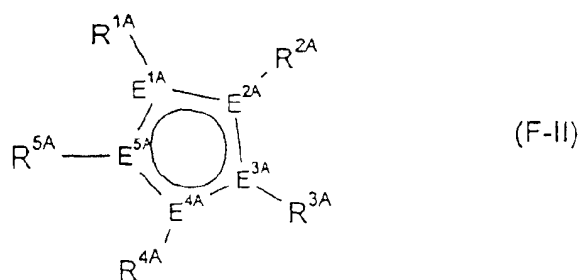
R^5-R^7 各自独立是 C_1-C_{20} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷芳基, SiR^8_3 , 其中有机基团 R^5-R^7 还可以被卤素取代且 R^5-R^7 中的两个基团还可以连接成五或六元环,

R^8 各自独立是氢, C_1-C_{20} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷芳基, 并且两个基团 R^8 还可以连接成五或六元环,

10 k 是 1、2 或 3, 和

m 是 1, 或当 A 是杂芳环体系时, 还可以是 0。

Cp 是环戊二烯基体系或具有至少一个稠合杂环的环戊二烯基体系。在下文中, 环戊二烯基是指具有 6 个 π 电子的 C_5 环体系, 其中碳原子之一还可以被氮或磷、优选被磷置换。优选使用没有被杂原子置换的 C_5 环体系。含有选自 N、P、O 或 S 中的至少一个原子的杂芳环也可以稠合到该环戊二烯基基础骨架上。对于本发明来说, 稠合是指杂芳环和环戊二烯基骨架共享两个原子, 优选碳原子。优选的是式 (F-II) 的环戊二烯基体系 Cp :



20

其中各变量具有以下含义:

$\text{E}^{1A}-\text{E}^{5A}$ 各自是碳或至多一个 $\text{E}^{1A}-\text{E}^{5A}$ 是磷或氮,

$\text{R}^{1A}-\text{R}^{5A}$ 各自独立是氢, C_1-C_{20} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷芳基, SiR^{6A}_3 , 其中 1 个有机基团 $\text{R}^{1A}-\text{R}^{5A}$ 是 $-\text{Z}-\text{A}$ 或 A , 且其中有机基团 $\text{R}^{1A}-\text{R}^{5A}$ 还可以被卤素取代, 且两个相邻基团 $\text{R}^{1A}-\text{R}^{5A}$ 还可以连接成五或六元环, 和/或两个相邻基团 $\text{R}^{1A}-\text{R}^{5A}$ 连接成含有 N、P、O 或 S 中的至少

25

一个原子的杂芳环, 和

R^{6A} 各自独立是氢, C_1-C_{20} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 在烷基中具有 1-10 个碳原子和在芳基中具有 6-20 个碳原子的烷芳基, 且两个成对基团 R^{6A} 还可以连接成五或六元环。

5 在优选的环戊二烯基体系 Cp 中, $E^{1A}-E^{5A}$ 全部是碳。

两个相邻基团 $R^{1A}-R^{5A}$ 还可以形成含有氮、磷、氧和/或硫中的至少一个原子、尤其优选氮和/或硫的杂芳环。优选的是具有 5 或 6 个环原子的环大小的杂芳环。除了碳原子以外可以含有 1-4 个氮原子和/或一个硫或氧原子作为环原子的五元环杂芳环的实例是呋喃, 噻吩, 吡咯, 10 异噁唑, 3-异噻唑, 吡唑, 噁唑, 噻唑, 咪唑, 1, 2, 4-噁二唑, 1, 2, 5-噁二唑, 1, 3, 4-噁二唑, 1, 2, 3-三唑和 1, 2, 4-三唑。可以含有 1-4 个氮原子和/或一个磷原子的六元杂芳基的实例是吡啶, 磷杂苯, 哒嗪, 嘧啶, 吡嗪, 1, 3, 5-三嗪, 1, 2, 4-三嗪和 1, 2, 3-三嗪。五元环和六元环的杂芳环还可以被 C_1-C_{10} -烷基, C_6-C_{10} -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个 15 碳原子和在芳基部分具有 6-10 个碳原子的烷芳基, 三烷基甲硅烷基或卤素如氟、氯或溴取代, 或与一个或多个芳环或杂芳环稠合。苯稠合的五元杂芳基的实例是吡啶, 吡唑, 苯并呋喃, 苯并噻吩, 苯并噻唑, 苯并噁唑或苯并咪唑。苯稠合的六元杂芳基的实例是苯并二氢吡喃, 苯并吡喃, 喹啉, 异喹啉, 噌啉, 酞嗪, 喹唑啉, 喹喔啉, 1, 10-菲咯 20 啉和喹嗪。杂环的命名法和编号方式取自 Lettau, Chemie der Heterocyclen, 第一版, VEB, Weinheim 1979。杂芳环通过杂环的 C-C 双键与环戊二烯基基础骨架稠合。具有一个杂原子的杂环优选是 2, 3-或 b-稠合型的。

带有稠合杂芳环的环戊二烯基体系 Cp 的实例是硫杂并环戊二烯, 25 2-甲基硫杂并环戊二烯, 2-乙基硫杂并环戊二烯, 2-异丙基硫杂并环戊二烯, 2-正丁基硫杂并环戊二烯, 2-叔丁基硫杂并环戊二烯, 2-三甲基甲硅烷基硫杂并环戊二烯, 2-苯基硫杂并环戊二烯, 2-萘基硫杂并环戊二烯, 3-甲基-硫代并环戊二烯, 4-苯基-2, 6-二甲基-1-硫代并环戊二烯, 4-苯基-2, 6-二乙基-1-硫代并环戊二烯, 4-苯基-2, 6-二 30 异丙基-1-硫代并环戊二烯, 4-苯基-2, 6-二正丁基-1-硫代并环戊二烯, 4-苯基-2, 6-二(三甲基甲硅烷基)-1-硫代并环戊二烯, 氮杂并环戊二烯, 2-甲基氮杂并环戊二烯, 2-乙基-氮杂并环戊二烯, 2-异丙基

氮杂并环戊二烯, 2-正丁基氮杂并环戊二烯, 2-三甲基甲硅烷基氮杂并环戊二烯, 2-苯基氮杂并环戊二烯, 2-萘基氮杂并环戊二烯, 1-苯基-2,5-二甲基-1-氮杂并环戊二烯, 1-苯基-2,5-二乙基-1-氮杂并环戊二烯, 1-苯基-2,5-二正丁基-1-氮杂并环戊二烯, 1-苯基-2,5-二叔丁基-1-氮杂并环戊二烯, 1-苯基-2,5-二(三甲基甲硅烷基)-1-氮杂并环戊二烯, 1-叔丁基-2,5-二甲基-1-氮杂并环戊二烯, 氧杂并环戊二烯, 磷杂并环戊二烯, 1-苯基-2,5-二甲基-1-磷杂并环戊二烯, 1-苯基-2,5-二乙基-1-磷杂并环戊二烯, 1-苯基-2,5-二正丁基-1-磷杂并环戊二烯, 1-苯基-2,5-二叔丁基-1-磷杂并环戊二烯, 1-苯基-2,5-二(三甲基甲硅烷基)-1-磷杂并环戊二烯, 1-甲基-2,5-二甲基-3-磷杂并环戊二烯, 1-叔丁基-2,5-二甲基-1-磷杂并环戊二烯, 7-环戊[1,2]噻吩[3,4]-环戊二烯或 7-环戊[1,2]吡咯[3,4]-环戊二烯。

在进一步优选的环戊二烯基体系 Cp 中, 基团 $R^{1A}-R^{5A}$ 中的四个, 即两对相邻基团形成了两个杂芳环。杂芳环体系如以上所详细描述。带有两个稠合杂环的环戊二烯基体系 HCp 的实例是 7-环戊二噻吩, 7-环戊二吡咯或 7-环戊二磷杂环戊烷 (7-Cyclopentadiphosphole)。

这种环戊二烯基体系 Cp 的合成例如描述在上述 W0 98/22486 中。在 “metalorganic catalysts for synthesis and polymerisation”, Springer Verlag 1999, Ewen 等人, 150 页以下描述了其它环戊二烯基体系 Cp 的合成。

取代基 $R^{1A}-R^{5A}$ 的变化同样能够影响金属配合物的聚合特性。取代基的数目和类型可以影响所要聚合的烯烃与金属原子 M 的接近。这样, 能够改变催化剂对于各种单体, 尤其庞大单体的活性和选择性。因为取代基还能够影响生长聚合物链的终止反应的速率, 所以它们还可以改变所形成的聚合物的分子量。取代基 $R^{1A}-R^{5A}$ 的化学结构因此能够在宽范围内变化, 以便获得所需的结果和获得定制催化剂体系, 其中一个有机基团 $R^{1A}-R^{5A}$ 是 -Z-A 或 A。可行的含碳有机取代基 $R^{1A}-R^{5A}$ 的实例是: 可以呈线性或支化的 C_1-C_{20} -烷基, 例如甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 叔丁基, 正戊基, 正己基, 正庚基, 正辛基, 正壬基, 正癸基或正十二烷基, 进而可以携带 C_6-C_{10} -芳基作为取代基的五到七元环烷基, 例如环丙基, 环丁基, 环戊基, 环己基, 环庚基, 环辛基, 环壬基或环十二烷基, 可以呈线性、环状或支化和具有内双

键或末端双键的 C_2-C_{20} -链烯基, 例如乙烯基, 1-烯丙基, 2-烯丙基, 3-烯丙基, 丁烯基, 戊烯基, 己烯基, 环戊烯基, 环己烯基, 环辛烯基或环辛二烯基, 可以携带其它烷基作为取代基的 C_6-C_{20} -芳基, 例如苯基, 萘基, 联苯基, 蒽基, 邻、间、对甲基苯基, 2, 3-、2, 4-、2, 5-或 2, 6-二甲基苯基, 2, 3, 4-、2, 3, 5-、2, 3, 6-、2, 4, 5-、2, 4, 6-或 3, 4, 5-三甲基苯基, 或可以携带其它烷基作为取代基的芳烷基, 例如苄基, 邻、间、对甲基苄基, 1-或 2-乙基苯基, 其中两个 $R^{1A}-R^{5A}$ 也可能连接成五或六元环且有机基团 $R^{1A}-R^{5A}$ 还可以被卤素如氟、氯或溴取代。可行的有机硅取代基 SiR^{6A}_3 中, R^{6A} 可以为与以上对于 $R^{1A}-R^{5A}$ 所述的那些相同的基团, 其中两个 R^{6A} 还可以连接成五或六元环, 例如三甲基甲硅烷基, 三乙基甲硅烷基, 丁基二甲基甲硅烷基, 三丁基甲硅烷基, 三烯丙基甲硅烷基, 三苯基甲硅烷基或二甲基苯基甲硅烷基。优选的基团 $R^{1A}-R^{5A}$ 是氢, 甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 叔丁基, 正戊基, 正己基, 正庚基, 正辛基, 乙烯基, 烯丙基, 苄基, 苯基, 邻二烷基-或二氯取代的苯基, 三烷基或三氯取代的苯基, 萘基, 联苯基和蒽基。尤其有用的有机硅取代基是在烷基中具有 1-10 个碳原子的三烷基甲硅烷基, 尤其三甲基甲硅烷基。还优选的是其中两个相邻基团 $R^{1A}-R^{5A}$ 形成稠环体系的化合物, 即与 $E^{1A}-E^{5A}$ 骨架, 优选 C_5 -环戊二烯基骨架一起形成例如未取代或取代的茚基、苯并茚基或四氢茚基体系的化合物。

如在金属茂的情况下那样, 金属配合物也可以是手性的。因此, 环戊二烯基基础骨架的取代基 $R^{1A}-R^{5A}$ 之一具有一个或多个手性中心, 或环戊二烯基体系 Cp 本身可以是对映异构的, 使得只有当它键接于过渡金属 M 的时候, 才诱发了手性(关于环戊二烯基化合物手性的形成机理, 参阅 R. Halterman, Chem. Rev. 92, (1992), 965-994)。

M 是周期表的 3、4、5 或 6 族的金属, 例如钪, 钇, 钛, 锆, 铪, 钒, 钼, 钽, 铬或钨。更尤其优选的是, M 是钛或铬。金属配合物, 尤其铬配合物能够简单地通过让相应的金属盐, 例如金属氯化物与配体阴离子反应来获得(例如使用与在 DE 197 10615 中的实施例类似的工序)。

配体 X 例如通过选择用于合成金属配合物的相应起始金属化合物来决定, 但随后还能够改变。可行的配体 X 尤其是卤素氟、氯、溴或

碘, 尤其氯。烷基如甲基、乙基、丙基、丁基、乙烯基、烯丙基、苄基和苄基也是有利的配体 X。可以作为例子提及和不构成详细清单的其它配体 X 是三氟乙酸根、 BF_4^- 、 PF_6^- 以及弱配位或非配位阴离子 (例如参照 S. Strauss, Chem. Rev. 1993, 93, 927-942), 例如 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 。

- 5 酰胺、醇根和磺酸根是特别有用的配体 X。改变基团 R^6 和 R^7 例如可以对物理性能如溶解度进行微调。可行的含碳有机取代基 R^6 - R^7 的实例是下列基团: 可以呈线性或支化的 C_1 - C_{20} -烷基, 例如甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 叔丁基, 正戊基, 正己基, 正庚基, 正辛基, 正壬基, 正癸基或正十二烷基, 进而可以携带 C_6 - C_{10} -芳基作为取代基的五到七元环烷基, 例如环丙烷, 环丁烷, 环戊烷, 环己烷, 环庚烷, 环辛烷, 环壬烷或环十二烷, 可以呈线性、环状或支化和具有内双键或末端双键的 C_2 - C_{20} -链烯基, 例如乙烯基, 1-烯丙基, 2-烯丙基, 3-烯丙基, 丁烯基, 戊烯基, 己烯基, 环戊烯基, 环己烯基, 环辛烯基或环辛二烯基, 可以携带其它烷基作为取代基的 C_6 - C_{20} -芳基, 例如苯基, 萘基, 联苯基, 蒽基, 邻、间、对甲基苯基, 2, 3-, 2, 4-, 2, 5-或 2, 6-二甲基苯基, 2, 3, 4-, 2, 3, 5-, 2, 3, 6-, 2, 4, 5-, 2, 4, 6-或 3, 4, 5-三甲基苯基, 或可以携带其它烷基作为取代基的芳烷基, 例如苄基, 邻、间、对甲基苄基, 1-或 2-乙基苯基, 其中 R^6 还可能与 R^7 连在一起, 形成五或六元环, 且有机基团 R^6 - R^7 还可以被卤素如
- 10 氟、氯或溴取代。可行的在有机硅取代基 SiR^8_3 中的基团 R^8 可以是与以上对于 R^6 - R^7 详细描述的那些相同的基团, 其中两个 R^8 还可能连接成五或六元环, 例如三甲基甲硅烷基, 三乙基甲硅烷基, 丁基二甲基甲硅烷基, 三丁基甲硅烷基, 三烯丙基甲硅烷基, 三苯基甲硅烷基或二甲基苯基甲硅烷基。优选使用 C_1 - C_{10} -烷基, 如甲基, 乙基, 正丙基, 正丁基, 叔丁基, 正戊基, 正己基, 正庚基, 正辛基, 以及乙烯基, 烯丙基, 苄基和苯基作为基团 R^6 和 R^7 。更尤其优选使用一些取代的配体 X, 因为它们能够由廉价和容易得到的起始原料来获得。因此, 当 X 是二甲基酰胺, 甲氧基, 乙氧基, 异丙氧基, 酚基, 萘氧基, 三氟甲磺酸根或对甲苯磺酸根时, 获得了特别优选的实施方案。
- 15 配体 X 的数目 k 取决于过渡金属 M 的氧化态。数目 k 因此可以不
- 20 作为通用的数字给出。在催化活性配合物中的过渡金属 M 的氧化态对本领域的那些技术人员来说大多是已知的。铬、钼和钨更可能以氧化

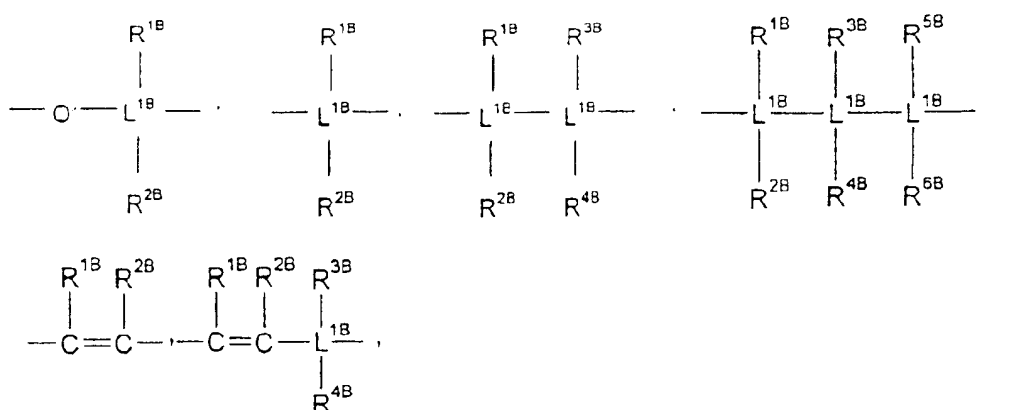
态 + 3 存在。然而, 还可以使用其氧化态不对应于活性催化剂的氧化态的配合物。这些配合物然后可以利用适合的活化剂来相应还原或氧化。优选使用其中氧化态为 + 3 的铬配合物和氧化态为 3 或 4 的钛配合物。

- 5 A 可以是亚氨基 $C=NR^5$, 或未取代、取代或稠合的杂芳环体系。在优选的亚氨基中, 所含的基团 R^5 是可以呈线性或支化的 C_1-C_{20} -烷基, 例如甲基亚胺, 乙基亚胺, 正丙基亚胺, 异丙基亚胺, 正丁基亚胺, 异丁基亚胺, 叔丁基亚胺, 正戊基亚胺, 正己基亚胺, 正庚基亚胺, 正辛基亚胺, 正壬基亚胺, 正癸基亚胺或正十二烷基亚胺, 进而可以
- 10 携带 C_6-C_{10} -芳基作为取代基的五到七元环烷基, 例如环丙基亚胺, 环丁基亚胺, 环戊基亚胺, 环己基亚胺, 环庚基亚胺, 环辛基亚胺, 环壬基亚胺或环十二烷基亚胺, 可以具有其它烷基作为取代基的 C_6-C_{20} -芳基, 例如苯基亚胺, 萘基亚胺, 联苯基亚胺, 蒽基亚胺, 邻、间、对甲基苯基亚胺, 2, 3-、2, 4-、2, 5-或 2, 6-二甲基苯基亚胺, 2, 3, 4-、
- 15 2, 3, 5-、2, 3, 6-、2, 4, 5-、2, 4, 6-或 3, 4, 5-三甲基苯基亚胺, 或可以具有其它烷基作为取代基的芳烷基, 例如苄基亚胺, 邻、间、对甲基苄基亚胺, 1-或 2-乙基苄基亚胺, 其中有机基团 R^5 还可能被卤素如氟、氯或溴取代。在特别优选的亚氨基中, 所含的基团 R^5 是 C_6-C_{20} -芳基。

- 20 A 优选是未取代、取代或稠合的杂芳环体系, 除了碳环原子以外, 它可以含有选自氧、硫、氮和磷中的杂原子。除了碳原子以外可以含有 1-4 个氮原子或 1-3 个氮原子和/或一个硫或氧原子作为环原子的五元杂芳基的实例为 2-呋喃基, 2-噻吩基, 2-吡咯基, 3-异噁唑基, 5-异噁唑基, 3-异噻唑基, 5-异噻唑基, 1-吡唑基, 3-吡唑基, 5-吡唑基,
- 25 2-噁唑基, 4-噁唑基, 5-噁唑基, 2-噻唑基, 4-噻唑基, 5-噻唑基, 2-咪唑基, 4-咪唑基, 5-咪唑基, 1, 2, 4-噁二唑-3-基, 1, 2, 4-噁二唑-5-基, 1, 3, 4-噁二唑-2-基, 或 1, 2, 4-三唑-3-基。可以含有 1-4 个氮原子和/或一个磷原子的六元杂芳基的实例是 2-吡啶基, 2-磷杂苯甲酰基, 3-哒嗪基, 2-嘧啶基, 4-嘧啶基, 2-吡嗪基, 1, 3, 5-三嗪-2-基和 1, 2, 4-三嗪-3-基, 1, 2, 4-三嗪-5-基或 1, 2, 4-三嗪-6-基。
- 30 五元环和六元环杂芳基还可以被 C_1-C_{10} -烷基, C_6-C_{10} -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-10 个碳原子的烷芳

基，三烷基甲硅烷基或卤素如氟、氯或溴取代，或一个或多个芳环或杂芳环稠合。苯稠合的五元杂芳基的实例是 2-吡啶基，7-吡啶基，2-香豆酮基，7-香豆酮基，2-硫代次萘甲基，7-硫代次萘甲基，3-吡唑基，7-吡唑基，2-苯并咪唑基或 7-苯并咪唑基。苯稠合的六元杂芳基的实例是 2-喹啉基，8-喹啉基，3-噌啉基，8-噌啉基，1-酞嗪基，2-喹唑啉基，4-喹唑啉基，8-喹唑啉基，5-喹喔啉基，4-吡啶基，1-菲啶基或 1-吩嗪基。在这些杂芳环体系中，尤其优选的是取代和未取代的 2-吡啶基和 8-喹啉基。

在环戊二烯基体系 Cp 和官能团 A 之间的桥基 Z 是由碳和/或硅单元和具有 1-5 的链长构成的有机双基。Z 可以键接于环戊二烯基基础骨架或杂环。Z 优选键接于环戊二烯基骨架。改变在环戊二烯基体系和杂原子给体 A 之间的连接基的长度可以影响催化剂的活性。优选的 Z 是：



15 $=BR^{1B}$, $=BNR^{1B}R^{2B}$, $=AlR^{1B}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{1B}$, $=CO$, $=PR^{1B}$, 或 $P(O)R^{1B}$,

其中

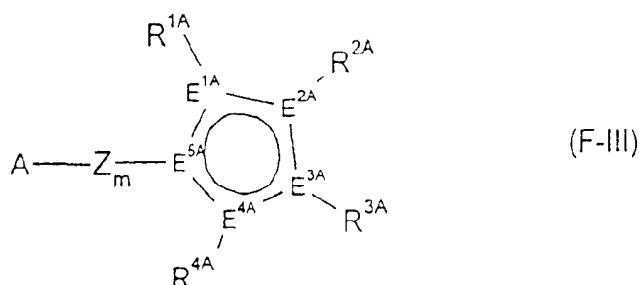
20 $R^{1B}-R^{6B}$ 各自独立是氢， C_1-C_{20} -烷基， C_2-C_{20} -链烯基， C_6-C_{20} -芳基，在烷基部分中具有 1-10 个碳原子和在芳基部分中具有 6-20 个碳原子的烷芳基， SiR^{7B} ，其中有机基团 $R^{1B}-R^{6B}$ 还可以被卤素取代，且两个基团 $R^{1B}-R^{6B}$ 还可以连接成五或六元环，

R^{7B} 各自独立是氢， C_1-C_{20} -烷基， C_2-C_{20} -链烯基， C_6-C_{20} -芳基，在烷基部分中具有 1-10 个碳原子和在芳基部分中具有 6-20 个碳原子的烷芳基，以及两个基团 R^{7B} 也可以连接成五或六元环，和

L^{1B} 是碳、硅或锗，优选碳或硅。

可行的取代基 $R^{1B}-R^{6B}$ 是与对于 R^1 所述的相同的基团和氢，其中可能的话两个成对或相邻基团 $R^{1B}-R^{6B}$ 也可以连接成五或六元环并还可以被卤素如氟、氯或溴取代。优选的基团 $R^{1B}-R^{6B}$ 是氢，甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，叔丁基，正戊基，正己基，正庚基，正辛基，
5 乙烯基，烯丙基，苄基，苯基，萘基，联苯基和蒽基。可行的有机硅取代基尤其是在烷基中具有 1-10 个碳原子的三烷基甲硅烷基，尤其三甲基甲硅烷基。

在优选的单环戊二烯基配合物 A) 中，环戊二烯基体系 Cp 和 -Z-A
10 形成了下式 F-III 的配体 (Cp) (-Z_m-A):



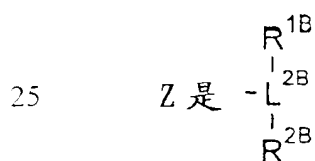
其中变量 A、Z、m、 $E^{1A}-E^{5A}$ 和 R^{6A} 如以上所定义，并且它们的优选方案在这里也是优选的，并且

15 $R^{1A}-R^{5A}$ 各自独立是氢， C_1-C_{20} -烷基， C_2-C_{20} -链烯基， C_6-C_{20} -芳基，在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷芳基， SiR^{6A}_3 ，其中有机基团 $R^{1A}-R^{5A}$ 还可以被卤素取代，两个相邻基团 $R^{1A}-R^{5A}$ 还可以连接成五或六元环，和/或两个相邻基团 $R^{1A}-R^{5A}$ 连接成含有 N、P、O 和 S 中的至少一个原子的杂芳环。

20 上述实施方案和优选实施方案同样适用于 $R^{1A}-R^{5A}$ 。

这些金属配合物的另一优选的实施方案包括其中 A、Z 和 m 具有以下含义的那些：

A 是未取代、取代或稠合的杂芳环体系，和



其中

L^{2B} 各自独立是碳或硅,

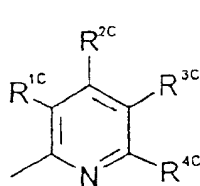
$R^{1B}-R^{2B}$ 各自独立是氢, C_1-C_{20} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 在烷基中具有 1-10 个碳原子和在芳基中具有 6-20 个碳原子的烷芳基或 SiR^{7B}_3 , 其中有机基团 $R^{1B}-R^{2B}$ 还可以被卤素取代并且两个基团 $R^{1B}-R^{2B}$ 还可以连接成五或六元环, 和

R^{7B} 各自独立是氢, C_1-C_{20} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 或在烷基中具有 1-10 个碳原子和在芳基中具有 6-20 个碳原子的烷芳基, 以及两个基团 R^{7B} 还可以连接成五或六元环, 和

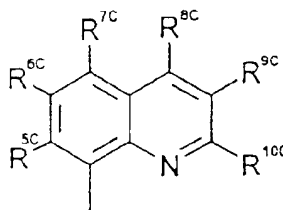
m 是 0 或 1。

上述对于 $R^{1B}-R^{2B}$ 和 R^{7B} 的实施方案和优选实施方案也适用于这些优选的金属配合物。

在本发明的方法中, 尤其优选的是通式为 $(Cp)(-Z_m-A)MX_k$ 的金属配合物 A), 其中 A 选自下式的 2-吡啶基和 8-喹啉基,



2-吡啶基



8-喹啉基

其中

$R^{1C}-R^{10C}$ 各自独立是氢, C_1-C_{20} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷芳基或 SiR^{11C}_3 , 其中有机基团 $R^{1C}-R^{10C}$ 还可以被卤素取代并且两个相邻基团 $R^{1C}-R^{10C}$ 还可以连接成五或六元环, 和

R^{11C} 各自独立是氢, C_1-C_{20} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 或在烷基部分中具有 1-10 个碳原子和在芳基部分中具有 6-20 个碳原子的烷芳基, 以及两个基团 R^{11C} 还可以连接成五或六元环。

尤其, 在这些金属配合物 A) 中, m 是 0 (对于 8-喹啉基) 且 m 是 1 (对于 2-吡啶基)。

可行的取代基 $R^{1C}-R^{10C}$ 是与对于 R^{1A} 所述相同的基团,其中可能的话两个相邻基团 $R^{1C}-R^{10C}$ 还可以连接成五或六元环并还可以被卤素如氟、氯或溴取代。优选基团 $R^{1C}-R^{10C}$ 是氢,甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,叔丁基,正戊基,正己基,正庚基,正辛基,苄基,苯基,萘基,联苯基和蒽基。尤其有用的有机硅取代基是在烷基中具有 1-10 个碳原子的三烷基甲硅烷基,尤其三甲基甲硅烷基。

更尤其容易获得和因此优选的金属配合物还是其中 m 是 0 且 A 是未取代或取代的 8-喹啉基的没有桥基 Z 的金属配合物。在这些配合物中, $R^{5C}-R^{10C}$ 优选是氢,或 $R^{5C}-R^{9C}$ 是氢且 R^{10C} 是甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,叔丁基,正戊基,正己基,正庚基,正辛基,苄基,苯基,萘基,联苯基或蒽基。它们的制备简单并同时显示了非常高的活性。

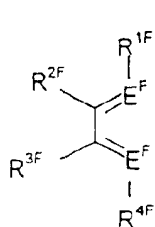
在优选的实施方案中, M 是铬, A 更尤其优选是未取代或取代例如烷基取代的、尤其在 8-位上连接的喹啉基,例如 8-喹啉基, 8-(2-甲基喹啉基), 8-(2, 3, 4-三甲基喹啉基)或 8-(2, 3, 4, 5, 6, 7-六甲基喹啉基)。这类优选的金属配合物是二氯·1-(8-喹啉基)-2-甲基-4-甲基环戊二烯基合铬(III), 二氯·1-(8-喹啉基)-3-异丙基-5-甲基环戊二烯基合铬(III), 二氯·1-(8-喹啉基)-3-叔丁基-5-甲基-环戊二烯基合铬(III), 二氯·1-(8-喹啉基)-2, 3, 4, 5-四甲基环戊二烯基合铬(III), 二氯·1-(8-喹啉基)四氢茚基合铬(III), 二氯·1-(8-喹啉基)茚基合铬(III), 二氯·1-(8-喹啉基)-2-甲基茚基合铬(III), 二氯·1-(8-喹啉基)-2-异丙基茚基合铬(III), 二氯·1-(8-喹啉基)-2-乙基茚基合铬(III), 二氯·1-(8-喹啉基)-2-叔丁基茚基合铬(III), 二氯·1-(8-喹啉基)苯并茚基合铬(III), 二氯·1-(8-喹啉基)-2-甲基-苯并茚基合铬, 二氯·1-(8-(2-甲基-喹啉基))-2-甲基-4-甲基环戊二烯基合铬(III), 二氯·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·1-(8-(2-甲基喹啉基))四氢茚基合铬(III), 二氯·1-(8-(2-甲基喹啉基))茚基合铬(III), 二氯·1-(8-(2-甲基喹啉基))-2-甲基茚基合铬(III), 二氯·1-(8-(2-甲基喹啉基))-2-异丙基茚基合铬(III), 二氯·1-(8-(2-甲基喹啉基))-2-乙基茚基合铬(III), 二氯·1-(8-(2-甲基喹啉基))-2-叔丁基茚基合铬(III), 二氯·1-(8-(2-甲基喹啉基))-苯并茚基合铬

(III)或二氯·1-(8-(2-甲基喹啉基))-2-甲基苯并茚基合铬(III)。

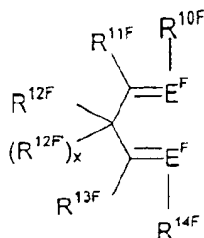
这种官能化环戊二烯基配体的制备已知很久了。这些配体的各种合成途径例如由 M. Enders 等人描述在 Chem. Ber. (1996), 129, 459-463 或 P. Jutzi 和 U. Siemeling, J. Orgmet. Chem. (1995), 500, 175-185 中。

金属配合物, 尤其铬配合物能够简单地通过使相应的金属盐, 例如金属氯化物与配体阴离子反应来获得(例如使用与在 DE-A-19710615 中的实施例类似的工序)。

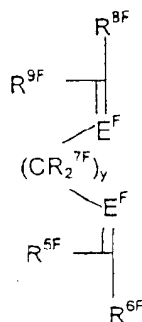
其它适合的金屬配合物的实例是含有通式 F XV-F XIX 的至少一个配体的过渡金属配合物:



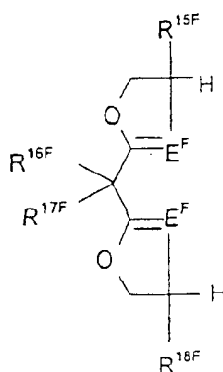
F-XV



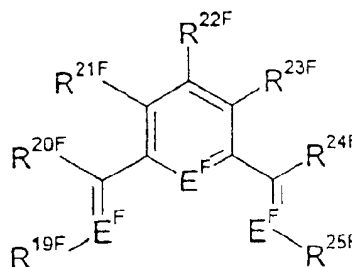
F-XVI



F-XVII



F-XVIII



F-XIX

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 或稀土金属类元素。这里优选的是具有镍、铁、钴和钇作为中心金属的化合物。

E^F 是元素周期表 15 族的元素, 优选 N 或 P, 其中 N 是特别优选的。在分子中的两个或三个 E^F 在此可以是相同或不同的。

在配体体系 F-XV 到 F-XIX 内的可以相同或不同的基团 R^{1F} - R^{25F} 是

以下基团:

R^{1F} 和 R^{4F} 各自独立是烃基或取代烃基, 优选其中与元素 E^F 相邻的碳原子键接于至少两个碳原子的烃基,

5 R^{2F} 和 R^{3F} 各自独立是氢、烃基或取代烃基, 其中 R^{2F} 和 R^{3F} 还可以一起形成其中还可以存在一个或多个杂原子的环体系,

R^{6F} 和 R^{8F} 各自独立是烃基或取代烃基,

R^{5F} 和 R^{9F} 各自独立是氢、烃基或取代烃基,

其中 R^{6F} 和 R^{5F} 或 R^{8F} 和 R^{9F} 还可以一起形成环体系,

10 R^{7F} 各自独立是氢、烃基或取代烃基, 其中两个 R^{7F} 还可以一起形成环体系,

R^{10F} 和 R^{14F} 各自独立是烃基或取代烃基,

R^{11F} 、 R^{12F} 、 $R^{12F'}$ 和 R^{13F} 各自独立是氢、烃基或取代烃基, 其中两个或多个成对或相邻基团 R^{11A} 、 R^{12A} 、 $R^{12A'}$ 和 R^{13A} 还可以一起形成环体系,

R^{15F} 和 R^{18F} 各自独立是氢、烃基或取代烃基,

15 R^{16F} 和 R^{17F} 各自独立是氢、烃基或取代烃基,

R^{19F} 和 R^{25F} 各自独立是 C_2 - C_{20} -链烯基, C_5 - C_{20} -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷芳基, 其中有机基团 R^{19F} 和 R^{25F} 还可以被卤素取代,

20 R^{20F} - R^{24F} 各自独立是氢, C_1 - C_{20} -烷基, C_2 - C_{20} -链烯基, C_6 - C_{20} -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷芳基或 SiR^{26F} , 其中有机基团 R^{20F} - R^{24F} 还可以被卤素取代且两个相邻基团 R^{20F} - R^{24F} 还可以连接成五或六元环, 和

25 R^{26F} 各自独立是氢, C_1 - C_{20} -烷基, C_2 - C_{20} -链烯基, C_6 - C_{20} -芳基, 或在烷基部分中具有 1-10 个碳原子和在芳基部分中具有 6-20 个碳原子的烷芳基, 以及两个基团 R^{26F} 还可以连接成五或六元环,

x 是 0 或 1, 其中当 x 是 0 时, F -XVI 带负电荷, 和

y 是 1-4 的整数, 优选 2 或 3。

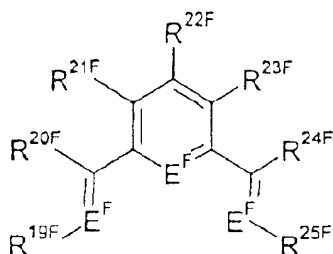
具有 Fe、Co、Ni、Pd 或 Pt 作为中心金属和含有式 F-XV 的配体的金属配合物是特别适用的。尤其优选的是 Ni 或 Pd 的二亚胺配合物,

30 例如:

二氯·二(2,6-二异丙基苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯合钪, 二氯·二(2,6-二异丙基苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯合镍, 二甲基·二

- (2,6-二异丙基苯基)二甲基二氮杂丁二烯合钯, 二甲基·二(2,6-二异丙基苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯合镍, 二氯·二(2,6-二甲基苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯合钯, 二氯·二(2,6-二甲基苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯合镍, 二甲基·二(2,6-二甲基苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯合钯, 二甲基·二(2,6-二甲基苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯合镍, 二氯·二(2-甲基苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯合钯, 二氯·二(2-甲基苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯合镍, 二甲基·二(2-甲基苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯合钯, 二甲基·二(2-甲基苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯合镍, 二氯·二苯基-2,3-二甲基二氮杂丁二烯合钯, 二氯·二苯基-2,3-二甲基二氮杂丁二烯合镍, 二甲基·二苯基-2,3-二甲基二氮杂丁二烯合钯, 二甲基·二苯基-2,3-二甲基二氮杂丁二烯合镍, 二氯·二(2,6-二甲基苯基)氮杂萘合钯, 二氯·二(2,6-二甲基苯基)氮杂萘合镍, 二甲基·二(2,6-二甲基苯基)氮杂萘合钯, 二甲基·二(2,6-二甲基苯基)氮杂萘合镍, 二氯·1,1'-双吡啶合钯, 二氯·1,1'-双吡啶合镍, 二甲基·1,1'-双吡啶合钯, 二甲基·1,1'-双吡啶合镍。

特别适用的是周期表 6 或 7 族和通式 F-XIX 的配体的金属配合物:



其中

E^F 是 N 或 P, 优选 N,

R^{19F} 和 R^{25F} 各自独立是 C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷芳基, 其中有机基团 R^{19F} 和 R^{25F} 还可以被卤素取代,

$R^{20F}-R^{24F}$ 各自独立是氢, C_1-C_{20} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 在烷基部分具有 1-10 个碳原子和在芳基部分具有 6-20 个碳原子的烷

芳基或 $\text{SiR}^{26\text{F}}_3$, 其中有机基团 $\text{R}^{20\text{F}}-\text{R}^{24\text{F}}$ 还可以被卤素取代且两个相邻基团 $\text{R}^{20\text{F}}-\text{R}^{24\text{F}}$ 还可以连接成五或六元环, 和

- 5 $\text{R}^{26\text{F}}$ 各自独立是氢, C_1-C_{20} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 或在烷基部分中具有 1-10 个碳原子和在芳基部分中具有 6-20 个碳原子的烷芳基, 以及两个基团 $\text{R}^{26\text{F}}$ 还可以连接成五或六元环。

- 尤其适用的化合物 F-XIX 还包括在 J. Am. Chem. Soc. 120, 4049 页以下, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 849 和 WO 98/27124 中所述的那些。在 F-XIX 中的 $\text{R}^{19\text{F}}$ 和 $\text{R}^{25\text{F}}$ 优选是苯基, 萘基, 联苯基, 蒽基, 邻、间、对甲基苯基, 2,3-、2,4-、2,5-或 2,6-二甲基苯基、
10 -二氯苯基或-二溴苯基, 2-氯-6-甲基苯基, 2,3,4-、2,3,5-、2,3,6-、2,4,5-、2,4,6-或 3,4,5-三甲基苯基, 尤其 2,3-或 2,6-二甲基苯基、-二异丙基苯基、-二氯苯基或-二溴苯基和 2,4,6-三甲基苯基。同时, $\text{R}^{20\text{F}}$ 和 $\text{R}^{24\text{F}}$ 优选是氢, 甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 叔丁基, 正戊基, 正己基, 正庚基, 正辛基, 苄基或苯基, 尤其氢或甲基。 $\text{R}^{21\text{F}}$ 和 $\text{R}^{23\text{F}}$ 优选是氢且 $\text{R}^{22\text{F}}$ 优选是氢, 甲基, 乙基或苯基, 尤其氢。优选的是配体 F-XIX 与过渡金属 Fe、Co 或 Ni, 尤其 Fe 的配合物。尤其优选的金属配合物是二氯·2,6-二乙酰基吡啶双(2,4-二甲基苯基亚胺)合铁, 二氯·2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基苯基亚胺)合铁, 二氯·2,6-二乙酰基吡啶双(2-氯-6-甲基苯基)合铁, 二氯·2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二异丙基苯基亚胺)合铁, 二氯·2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二氯苯基亚胺)合铁, 二氯·2,6-吡啶二甲醛双(2,6-二异丙基苯基亚胺)合铁, 二氯·2,6-二乙酰基吡啶双(2,4-二甲基苯基亚胺)合钴, 二氯·2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基苯基亚胺)合钴, 二氯·2,6-二乙酰基吡啶双(2-氯-6-甲基苯基)合钴, 二氯·2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二异丙基苯基亚胺)合钴, 二氯·2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二氯苯基亚胺)合钴和二氯·2,6-吡啶二甲醛双(2,6-二异丙基苯基亚胺)合钴。
- 25

金属配合物与式 F-I 的化合物反应, 其中 M^1 优选是锂、钠、钾或镁, 尤其优选锂。

- 30 取代基 R^3 如以上对于 R^1 详细定义的那样, 优选是甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 叔丁基, 正戊基, 正己基, 正庚基, 正辛基, 乙烯基, 烯丙基, 苄基, 苯基, 邻二烷基取代的或邻二氯取

代的苯基，三烷基取代的或三氯取代的苯基、萘基、联苯基和蒽基。

取代基 R^4 如对于 R^3 所定义的那样，并且此外还可以是氢、卤素或在烷基中具有 1-10 个碳原子和在芳基中具有 6-20 个碳原子的烷氧基。 R^4 优选等于 R^3 或是卤素或烷氧基，尤其优选等于 R^3 。

- 5 式 (F-I) 的尤其优选的化合物是甲基锂，乙基锂，正丁基锂，苯基锂，苄基锂，甲基氯化镁，甲基溴化镁，乙基氯化镁，乙基溴化镁，丁基氯化镁，二甲基镁，二乙基镁，二丁基镁和二戊基镁。

还可以使用各种化合物 F-I 的混合物。

- 10 式 F-I 的化合物优选以使得 M^1 与金属配合物的摩尔比为 100:1 到 0.1:1、优选 10:10 到 2:1 和尤其优选 1:1 到 0.5:1 的这种量存在于催化剂体系中。

- 15 通常在聚合之前或在聚合过程中将式 F-I 的化合物加入到金属配合物中。如果它在聚合之前添加，这通常在聚合开始之前的 1 分钟到 5 小时进行，优选在聚合开始之前的 5 分钟到 2 小时进行和尤其优选在聚合开始之前的 10 分钟到 1 小时进行。尤其优选的是其中金属配合物与式 F-I 的化合物在聚合过程中进行反应的方法。

在本发明的方法中，金属配合物 A) 可与其它组分一起用作烯烃聚合的催化剂体系。该催化剂体系可以进一步包含：

- 20 B) 任选地有机或无载体，
C) 任选地一种或多种阳离子形成化合物，或
D) 任选地周期表的 13 族的一种或多种金属化合物。

- 25 为了能使金属配合物在气相或悬浮液聚合方法中使用，常常有利的是，它们以固态使用，即将它们担载于固体载体 B) 上。此外，担载金属配合物显示了高生产率。金属配合物因此还可以任选地固定在有机或无载体 B) 上并以担载形式在聚合中使用。这是避免在反应器中出现沉积物和控制聚合物形态的常用方法。作为载体材料，优选使用硅胶，氯化镁，氧化铝，中孔材料，硅酸铝，水滑石和有机聚合物如聚乙烯，聚丙烯或聚苯乙烯。优选的是金属配合物固定于载体上。

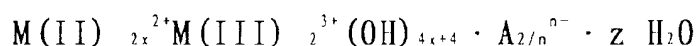
- 30 作为用于烯烃聚合的催化剂的固体载体材料 B)，优选使用硅胶，因为能够由该材料生产出具有适合作为烯烃聚合的载体的尺寸和结构的颗粒。已发现属于细小颗粒(所谓的初级颗粒)的球形附聚物的喷雾干燥硅胶是特别有效的。硅胶可以在使用之前干燥和/或煅烧。

同样优选的载体 B) 是水滑石和煅烧水滑石。在矿物学中, 水滑石是具有以下理想结构式和其结构由水镁石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的结构衍生而来的天然矿物:



水镁石在其中金属离子位于两层密堆积羟基离子之间的八面体孔中的层结构中结晶, 其中八面体孔的每隔一层被占据。在水滑石中, 一些镁离子被铝离子置换, 该组层获得了正电荷。这通过与结晶水一起位于中间层的阴离子来补偿。

10 相应的层结构不仅在氢氧化铝镁的情况下发现, 而且普遍在具有层结构和以下结构式的混合金属氢氧化物中发现:



其中 M(II) 是二价金属如 Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Ca 和/或 Fe, M(III) 15 是三价金属如 Al, Fe, Co, Mn, La, Ce 和/或 Cr, x 是以 0.5 为一级的从 0.5 到 10 的数值, A 是填隙阴离子, n 是填隙阴离子的电荷, 它可以是 1-8, 通常为 1-4, 且 z 是 1-6, 尤其 2-4 的整数。可能的填隙阴离子是有机阴离子如醇根阴离子, 烷基醚硫酸根, 芳基醚硫酸根, 或乙二醇醚硫酸根, 无机阴离子, 尤其如碳酸根, 碳酸氢根, 硝酸根, 20 氯阴离子, 硫酸根或 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 或多金属氧阴离子如 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 或 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 。然而, 还可以存在多种这些阴离子的混合物。

因此, 对于本发明来说, 所有这些具有层结构的混合金属氢氧化物被认为是水滑石。

水滑石可以通过煅烧, 即加热转化为煅烧水滑石, 由此尤其可以 25 建立所需的羟基含量。另外, 晶体结构也改变。根据本发明使用的煅烧水滑石的制备通常在 180°C 以上的温度进行。优选在 250-1000°C, 尤其 400-700°C 的温度下煅烧 3-24 小时。也可以同时让空气或惰性气体通过正在煅烧的材料或施加真空。

在加热时, 天然或合成水滑石首先释放出水, 即发生干燥。在进 30 一步加热即实际煅烧过程中, 金属氢氧化物脱除了羟基和填隙阴离

子, 形成金属氧化物, 其中 OH 基或填隙阴离子如碳酸根还可以存在于煅烧的水滑石中。测量该存在的方式是烧失量。这是样品在两步加热中(首先在干燥烘箱中在 200℃ 下加热 30 分钟和然后在马弗炉中在 950℃ 下加热 1 小时)经历的重量的减轻。

- 5 用作组分 B) 的煅烧水滑石因此是二价和三价金属 M(II) 和 M(III) 的混合氧化物, 其中 M(II) 与 M(III) 的摩尔比一般是 0.5-10, 优选 0.75-8 和尤其 1-4。此外, 还可以存在正常水平的杂质, 例如 Si, Fe, Na, Ca 或 Ti。

10 优选的煅烧水滑石 B) 是其中 M(II) 是镁和 M(III) 是铝的混合氧化物。相应的铝-镁混合氧化物可以 Pruralox Mg 的商品名从汉堡 Fa. Condea Chemie GmbH 获得。

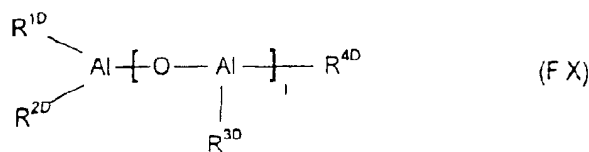
还优选的是其中结构转换完全或基本完全的煅烧水滑石。煅烧, 即结构转换例如可以通过 X 射线衍射图来确定。

15 所使用的水滑石、煅烧水滑石或硅胶一般作为具有 5-200 μm 、优选 10-150 μm 、尤其优选 15-100 μm 和更尤其 20-70 μm 的平均粒径 D_{50} , 和通常具有 0.1-10 cm^3/g 、优选 0.2-5 cm^3/g 的孔体积, 和 30-1000 m^2/g 、优选 50-800 m^2/g 和更尤其 100-600 m^2/g 的比表面积的精细粉末使用。金属配合物优选以使得金属配合物在成品催化剂体系中的浓度为 10-200 μmol , 优选 20-100 μmol 和尤其优选 25-70 $\mu\text{mol}/\text{g}$ 载体 A) 的这种量应用。

20 一些金属配合物仅具有低聚合活性, 因此将它们与活化剂即组分 C) 接触, 以便能够显示良好的聚合活性。催化剂体系因此任选地进一步包括作为组分 C) 的一种或多种阳离子形成化合物, 优选至少一种阳离子形成化合物 C)。

25 能够与金属配合物反应以使其转化为阳离子化合物的适合的阳离子形成化合物 C) 例如是铝氧烷、无荷电的强路易斯酸、具有路易斯酸阳离子的离子化合物或具有布朗斯台德酸作为阳离子的离子化合物型的化合物。

30 作为铝氧烷, 例如可以使用在 WO 00/31090 中所述的化合物。尤其适用的化合物是通式 (F X) 或 (F XI) 的开链或环状铝氧烷化合物:



其中 R^{10} - R^{40} 各自独立是 C_1 - C_6 -烷基, 优选甲基, 乙基, 丁基或异丁基, 1 是 1-30、优选 5-25 的整数。

5 尤其适用的铝氧烷化合物是甲基铝氧烷。

这些低聚铝氧烷化合物通常通过三烷基铝与水的溶液的控制反应来制备。以这种方式获得的低聚铝氧烷化合物一般以不同长度的线性和环状链分子的混合物的形式存在, 使得 1 作为平均值来考虑。铝氧烷化合物还可以与其它烷基金属、通常与烷基铝混合存在。适合作为

10 组分 C) 的铝氧烷制剂可以商购。

此外, 可以使用其中烷基被氢原子或烷氧基、芳氧基、甲硅烷氧基或酰胺基团部分置换的改性铝氧烷代替式 (F X) 或 (F XI) 的铝氧烷化合物作为组分 C)。

已经发现, 以使得铝氧烷化合物(包括还存在的任何烷基铝)的铝

15 与金属配合物的过渡金属的原子比率为 10:1 到 1000:1, 优选 20:1 到 500:1 和尤其 30:1 到 400:1 的这种量使用金属配合物和铝氧烷化合物是有利的。

作为无荷电的强路易斯酸, 优选的是式 (F XII) 的化合物:



其中

M^{20} 是元素周期表 13 族的元素, 尤其 B、Al 或 Ga, 优选 B,

X^{10} 、 X^{20} 和 X^{30} 是氢, C_1 - C_{10} -烷基, C_6 - C_{15} -芳基, 各自在烷基中具有 1-10 个碳原子和在芳基中具有 6-20 个碳原子的烷芳基、芳烷基、卤

25 代烷基或卤代芳基, 或氟、氯、溴或碘, 尤其是卤代芳基, 优选五氟

苯基。

在 W0 00/31090 中提及了无荷电的强路易斯酸的其它实例。

特别适合作为组分 C) 的化合物是硼烷或环硼氧烷，例如三烷基硼烷，三芳基硼烷或三甲基环硼氧烷。特别优选使用携带至少两个全氟芳基的硼烷。尤其优选的是通式 (F XII) 的化合物，其中 X^{1D} 、 X^{2D} 和 X^{3D} 是相同的，优选为三(五氟苯基)硼烷。

适合作为阳离子形成化合物 C) 的无荷电的强路易斯酸还包括由烷基硼酸 (Boronsäure) 与 2 当量的三烷基铝的反应获得的反应产物，或由三烷基铝与 2 当量的酸性氟化，尤其全氟碳化物如五氟苯酚或双(五氟苯基)硼酸 (borin Säure) 的反应获得的反应产物。

具有路易斯酸阳离子的适合离子化合物包括通式 (F XIII) 的阳离子的盐形化合物：



其中：

M^{3D} 是元素周期表 1-16 族的元素，

Q_1 - Q_z 是单价负电荷基团如 C_1 - C_{28} -烷基， C_6 - C_{15} -芳基，各自在芳基中具有 6-20 个碳原子和在烷基中具有 1-28 个碳原子的烷芳基、芳烷基、卤代烷基、卤代芳基，可能的话可被 C_1 - C_{10} -烷基取代的 C_3 - C_{10} -环烷基，卤素， C_1 - C_{28} -烷氧基， C_6 - C_{15} -芳氧基，甲硅烷基或巯基，

a 是 1-6 的整数，和

z 是 0-5 的整数，

d 是 a-z 的差，但其中 d 大于或等于 1。

尤其有用的阳离子是碳鎓阳离子、氧鎓阳离子和铈阳离子以及阳离子过渡金属配合物。尤其可以提及三苯基甲基阳离子、银阳离子和 1, 1'-二甲基二茂铁基阳离子。它们优选具有非配位抗衡离子，尤其如也在 W0 91/09882 中所述的硼化合物，优选四(五氟苯基)硼酸根。

含有非配位阴离子的盐还可以通过将硼或铝化合物，例如烷基铝，与通过反应可以将两个或多个硼或铝原子彼此连接的第二化合物，例如水，和与该硼或铝化合物形成电离离子化合物的第三化合物，例如三苯基氯甲烷结合来制备。另外，可以添加同样与该硼或铝化合

物反应的第四化合物，例如五氟苯酚。

- 具有布朗斯台德酸作为阳离子的离子化合物优选同样具有非配位抗衡离子。作为布朗斯台德酸，尤其优选的是质子化胺或苯胺衍生物。优选的阳离子是 N, N-二甲基苯胺鎓、N, N-二甲基环己基铵和 N, N-二甲
- 5 基苄基铵以及后两者的衍生物。

如在 W0 9736937 中所述的含有阴离子硼杂环的化合物也适合作为组分 C)，尤其二甲基苯胺鎓硼杂苯或三苯甲基硼杂苯。

- 优选的离子化合物 C) 含有携带至少两个全氟化芳基的硼酸根。尤其优选的是四(五氟苯基)硼酸 N, N-二甲基苯胺鎓和尤其四(五氟苯基)
- 10 硼酸 N, N-二甲基环己基铵、四(五氟苯基)硼酸 N, N-二甲基苄基铵或四(五氟苯基)硼酸三苯甲基酯。

两个或多个硼酸根阴离子还可以互相连接，如在双阴离子 $[(C_6F_5)_2B-C_6F_4-(C_6F_5)_2B]^{2-}$ 中那样，或者硼酸根阴离子可以通过包括适合官能团的桥基连接于载体表面上。

- 15 在 W0 00/31090 中列举了其它适合的阳离子形成化合物 C)。

无荷电的强路易斯酸、具有路易斯酸阳离子的离子化合物或具有布朗斯台德酸作为阳离子的离子化合物的量优选是 0.1-20 当量，优选 1-10 当量，以金属配合物为基准。

- 其它适合的阳离子形成化合物 B) 是硼-铝化合物，如二[双(五氟苯基硼氧基)]甲基铝烷。相应的硼-铝化合物例如描述在 W0 99/06414
- 20 中。

- 还可以使用所有上述阳离子形成化合物 C) 的混合物。优选的混合物含有铝氧烷，尤其甲基铝氧烷，和离子化合物，尤其含有四(五氟苯基)硼酸根阴离子的离子化合物，和/或无荷电的强路易斯酸，尤其三
- 25 (五氟苯基)硼烷。

优选在溶剂中使用金属配合物和阳离子形成化合物 C)，优选的是具有 6-20 个碳原子的芳族烃类，尤其二甲苯类，甲苯，戊烷，己烷，庚烷或它们的混合物。

- 另外，催化剂体系可以进一步包括作为其它组分 D) 的通式 (F-XX)
- 30 的金属化合物：



其中

M^G 是硼, 铝, 镓, 铟或铊,

R^{1G} 是氢, C_1-C_{10} -烷基, C_6-C_{15} -芳基, 或各自在烷基中具有 1-10 个碳原子和在芳基中具有 6-20 个碳原子的烷芳基或芳烷基,

- 5 R^{2G} 和 R^{3G} 是氢, 卤素, C_1-C_{10} -烷基, C_6-C_{15} -芳基, 或各自在烷基中具有 1-10 个碳原子和在芳基中具有 6-20 个碳原子的烷芳基、芳烷基或烷氧基,

r^G 是 1-3 的整数,

和

- 10 s^G 和 t^G 是 0-2 的整数, 其中 $r^G+s^G+t^G$ 总和对应于 M^G 的化合价,

其中组分 D) 与组分 C) 不相同。还可以使用式 (F-XX) 的不同金属化合物的混合物。

在通式 (F-XX) 的金属化合物当中, 优选的是其中 M^G 是铝且 R^{2G} 和 R^{3G} 是 C_1-C_{20} -烷基的那些。

- 15 式 (F-XX) 的特别优选的金属化合物是三正己基铝, 三异丁基铝, 三正丁基铝, 三乙基铝, 氯化二甲基铝, 氟化二甲基铝, 二氯化甲基铝, 三氯化二甲基铝 (Methylaluminiumsesquichlorid), 氯化二乙基铝, 和三甲基铝以及它们的混合物。还能够使用烷基铝与醇的部分水解产物。

- 20 当使用金属化合物 D) 时, 它优选以使得式 (F-XX) 的 M^G 与金属配合物的过渡金属的摩尔比为 2000:1 到 0.1:1, 优选 800:1 到 0.2:1 和尤其优选 100:1 到 1:1 的这种量存在于催化剂体系中。

- 为了制备本发明的催化剂体系, 优选通过物理吸附法或通过化学反应, 即利用反应基团使各组分与载体表面共价键接而将至少一种金属配合物 A) 与 C) 一起固定于载体 B) 上。可以自由选择其中将载体组分 B)、金属配合物 A) 和倘若使用的组分 C) 合并的顺序。金属配合物 A) 和阳离子形成化合物 C) 可以彼此独立或同时或以预混形式加入到组分 B) 中。在各工艺步骤之后, 固体可以用适合的惰性溶剂如脂族或芳族烃类洗涤。

- 30 在优选的实施方案中, 让金属配合物 A) 与阳离子形成化合物 C) 在适合的溶剂中接触, 由此通常获得了可溶性反应产物、加合物或混合物。以这种方式获得的制剂然后与视需要已进行预处理的载体 B) 接

触，再完全或部分脱除溶剂。这优选获得了自由流动的粉末形式的固体。以上方法的工业实施的实例描述在 WO 96/00243，WO 98/40419 或 WO 00/05277 中。进一步优选的实施方案包括首先将阳离子形成化合物 C) 施加于载体 B) 上，随后让该担载的阳离子形成化合物与金属配合物接触。

优选的是首先让 D) 与所要聚合的 α -烯烃接触，随后添加如上所述由金属配合物 A) 以及组分 B) 和 C) 获得的所述催化剂固体。化合物 F-I 同样可以以任何顺序添加，但优选在使金属配合物与 B) 和/或 C) 接触之后混入。

还可以首先使催化剂体系与 α -烯烃，优选线性 C_2-C_{10} -1-链烯烃和尤其乙烯或丙烯一起预聚合，然后在实际聚合中使用所得预聚合催化剂固体。在预聚合中使用的催化剂固体与待聚合单体的质量比通常为 1:0.1 到 1:1000，优选 1:1 到 1:200。

此外，在催化剂体系的制备过程中或之后可以添加作为添加剂的少量的烯烃，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(作为改性组分)，抗静电剂或适合的惰性化合物如蜡或油。添加剂与金属配合物的摩尔比通常是 1:1000 到 1000:1，优选 1:5 到 20:1。

在烯烃聚合的方法中，特别优选使用 α -烯烃，即具有末端双键的烃类作为单体。适合的单体还可以是官能化烯属不饱和化合物如丙烯醛，丙烯酸或甲基丙烯酸的酯或酰胺衍生物，例如丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯或丙烯腈，或乙烯基酯，例如乙酸乙烯酯。优选使用非极性烯烃化合物，这包括芳基取代的 α -烯烃。特别优选的 α -烯烃是线性或支化 C_2-C_{12} -1-链烯烃，尤其线性 C_2-C_{10} -1-链烯烃，如乙烯，丙烯，1-丁烯，1-戊烯，1-己烯，1-庚烯，1-辛烯，1-癸烯或支化 C_2-C_{10} -1-链烯烃如 4-甲基-1-戊烯，共轭和非共轭二烯如 1,3-丁二烯，1,5-己二烯，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。还可以将各种 α -烯烃的混合物聚合。优选将选自乙烯，丙烯，1-丁烯，1-戊烯，1-己烯，1-庚烯，1-辛烯和 1-癸烯中的至少一种烯烃聚合。

其它适合的烯烃包括其中双键为环结构的一部分的烯烃，它可以包括一个或多个环体系。实例是环戊烯，环己烯，降冰片烯或四环十二碳烯，或甲基降冰片烯和二烯如 5-亚乙基-2-降冰片烯，降冰片二烯

或乙基降冰片二烯。

还可以将两种或多种烯烃的混合物聚合。作为在乙烯聚合中的共聚单体，优选使用 $C_3-C_8-\alpha$ -烯烃，尤其 1-丁烯，1-戊烯，1-己烯和/或 1-辛烯。优选使用含有至少 50mol% 的乙烯的单体混合物。在丙烯聚合中的优选共聚单体是乙烯和/或丁烯。

聚合方法可以在用于烯烃聚合的常用反应器中按已知方式在本体、悬浮液、气相或超临界介质中进行。它可以间歇或优选连续在一个或多个阶段中进行。在管式反应器或压力釜中的高压聚合方法，溶液方法，悬浮液方法，搅拌式气相方法或气相流化床方法是可行的。

聚合通常在 -60°C 到 350°C 的温度和在 0.5-4000 巴的压力下进行，平均停留时间为 0.5-5 小时，优选 0.5-3 小时。用于进行聚合的有利压力和温度范围很大程度取决于聚合方法。通常在 1000-4000 巴，尤其 2000-3500 巴的压力下进行的高压聚合方法中，一般也设定高聚合温度。用于这些高压聚合方法的有利温度范围是 $200-320^{\circ}\text{C}$ ，尤其 $220-290^{\circ}\text{C}$ 。在低压聚合方法的情况下，通常设定至少比聚合物的软化温度低几度的温度。尤其，在这些聚合方法中设定 $50-180^{\circ}\text{C}$ ，优选 $70-120^{\circ}\text{C}$ 的温度。在悬浮液聚合的情况下，聚合通常在悬浮介质，优选惰性烃如异丁烷，或者在单体本身中进行。聚合温度一般是 -20 到 150°C ，压力一般是 1-100 巴。悬浮液的固体含量一般是 10-80%。聚合既可以间歇、例如在搅拌釜中进行，也可以连续、例如在管式反应器、优选环管反应器中进行。尤其，聚合可以按照 Phillips-PF-方法，如在 US-A 3 242 150 和 US-A 3 248 179 中所述进行。气相聚合一般在 $30-125^{\circ}\text{C}$ 进行。

在所提及的聚合方法中，尤其优选气相聚合（特别是在气相流化床反应器中）、溶液聚合和悬浮液聚合（特别是在环路反应器和搅拌釜反应器中）。气相聚合还可以以所谓冷凝或超冷凝模式进行，其中将一部分循环气体冷却到露点以下并作为两相混合物返回到反应器中。任选地，可以串联连接不同聚合方法或相同聚合方法，这样形成了聚合级联。此外，在聚合中可以使用摩尔质量调节剂，例如氢，或其它添加剂如抗静电剂。

式 F-I 的化合物的添加导致了金属配合物中的基团 $C=E$ 或含有选自 N、P、O 或 S 中的至少一个原子的杂芳环体系的改性。在金属配合

物例如通过与 C) 和可能的 D) 反应之后已转化为聚合活性形式, 这也是可行的。亚氨基因此例如可以转化为酰胺。吡啶和喹啉例如可以以这种方式在 2 位上被取代。在游离化合物上的反应是已知的, 例如描述在 Wakefield, "Organomagnesium methods in Organic Synthesis", 5 96 页中。

这样获得了第二金属配合物, 它具有不同分子量和/或不同的共聚单体引入特性。

通过该化学改性, 本方法可以用于控制摩尔质量分布 M_w/M_n 和/或共聚单体引入特性。

10 本发明的方法可以制备烯烃的聚合物。这里用于描述本发明的术语聚合包括了聚合和低聚, 即能够通过本方法生产具有大约 56 到 3000000 的摩尔质量 M_w 的低聚物和聚合物。取决于化合物 F-I, 摩尔质量分布 M_w/M_n 在 2-30, 优选 2-20 和尤其优选 2-10 的宽范围内变化。

15 由于它们良好的机械性能, 使用本发明的催化剂体系制备的烯烃聚合物尤其适合于制造薄膜、纤维和模制品。

本发明的催化剂体系的特征在于在烯烃的聚合中显示了非常高的生产率, 在聚合之后的聚合物的后处理中提供了优点和显著减少了与聚合物中的催化剂残留物有关的问题。使用本发明的催化剂体系制备的聚合物优选适用于需要高产物纯度的应用。另外, 本发明的催化剂体系还在相对低的铝氧烷与有机过渡金属化合物的摩尔比下显示了非常好的活性。

实施例

为了表征样品, 进行以下试验:

25 Eta 值的测定:

使用十氢化萘作为溶剂在 130℃ 下用自动 Ubbelohde 粘度计 (Lauda PVS 1) 进行 (ISO 1628, 130℃, 0.001g/ml 的十氢化萘)。

30 摩尔质量分布和由此得出的平均 M_n 、 M_w 、 M_w/M_n 和 M_z 的测定利用高温凝胶渗透色谱法使用以 DIN 55672 为基础的方法在以下条件下进行: 溶剂: 1, 2, 4-三氯苯, 流速: 1ml/min, 温度: 135℃, 使用 PE 标准校准。

通过 IR 光谱法测定聚合物的共聚单体含量 (% C₆), 它的甲基侧链

含量/聚合物链的 1000 碳原子($\text{CH}_3/1000$)和它的密度(ISO 1183)。

在以下实施例中使用的催化剂在各种情况下是二氯·1-(8-喹啉基)-2,3,4,5-四甲基环戊二烯基合铬。该配合物的制备描述在 W0 01/12641 中。催化剂溶液在各种情况下在随后进行聚合的烧瓶内制备。聚合在 50℃下在装配有接触温度计、带特氟隆叶片的搅拌器、加热外罩和气体进口管的 1L 四颈烧瓶内进行。通过添加 15ml 的浓盐酸和 50ml 的甲醇的混合物在 0℃下终止聚合,并再搅拌另外 15 分钟。然后添加另外 250ml 的甲醇,再继续搅拌 15 分钟,此后,过滤出聚合物,用甲醇洗涤 3 次,再在 70℃下干燥。

10 对比实施例 V1

将 4.22mg 的二氯·1-(8-喹啉基)-2,3,4,5-四甲基环戊二烯基合铬($11.3\mu\text{mol}$)溶解在 250ml 甲苯中,加热到 40℃并加入 18.4mg 的四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺鎓($22.7\mu\text{mol}$)。在将反应混合物加热到 70℃和在 70℃下搅拌 10 分钟之后,将它冷却到 50℃,然后与 0.284ml 的三异丁基铝($567\mu\text{mol}$)在庚烷中的 2M 溶液混合。然后添加 5ml 的己烯,随后将大约 20-40L/h 的乙烯通入该溶液达 15 分钟。如上所述进行后处理。

生产率是 3245g 的 PE/(mmol 的铬配合物 × h)。

产物数据在表 1 中总结。

20 实施例 1

将 4.67mg 的二氯·1-(8-喹啉基)-2,3,4,5-四甲基环戊二烯基合铬($12.6\mu\text{mol}$)溶解在 250ml 甲苯中,加热到 40℃并与 20.3 mg 的四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺鎓($25.1\mu\text{mol}$)混合。在将反应混合物加热到 70℃和在 70℃下搅拌 10 分钟之后,将它冷却到 50℃,然后首先与 0.215ml 的丁基辛基镁($188.25\mu\text{mol}$) 在庚烷中的 0.875M 溶液混合,随后与 0.31ml 的三异丁基铝($628\mu\text{mol}$) 在庚烷中的 2M 溶液混合。然后添加 5ml 的己烯,随后将大约 20-40L/h 的乙烯通入该溶液达 15 分钟。如上所述进行后处理。

生产率是 1785g 的 PE/(mmol 的铬配合物 × h)。

30 产物数据在表 1 中总结。

实施例 2

将 4.3mg 的二氯·1-(8-喹啉基)-2,3,4,5-四甲基环戊二烯基合

铬(11.6 μ mol)溶解在 250ml 甲苯中,加热到 40℃并与 18.7 mg 的四(五
 氟苯基)硼酸二甲基苯胺鎓(23.16 μ mol)混合。在将反应混合物加热到
 70℃和在 70℃下搅拌 10 分钟之后,将它冷却到 50℃,然后首先与
 0.217ml 的正丁基锂在己烷(34.7 μ mol)中的 0.16M 溶液混合,随后与
 5 0.29ml 的三异丁基铝(579 μ mol)在庚烷中的 2M 溶液混合。然后添加
 5ml 的己烯,随后将大约 20-40L/h 的乙烯通入该溶液达 60 分钟。如
 上所述进行后处理。

生产率是 147g 的 PE/(mmol 的铬配合物 $\times$ h)。

产物数据在表 1 中总结。

10

表 1: 聚合物数据

实施例	Eta [dl/g]	密度 [g/cm ³]	% C ₆	Mw	Mw/Mn
V1	2.02	0.9099	6.1	151502	3.01
1	1.47	0.9367	3.3	109936	8.49
2	5.74	0.9259	1.7	628848	7.67

实施例 3

重复实施例 2, 不同之处在于添加三异丁基铝之后添加正丁基锂
 15 (0.6 当量/mol Cr)。从 CRYSTAF 谱中可以看出, 实施例 3 中的组成分
 布比 V1 更宽, 即实施例 3 不仅形成了 V1 的共聚物, 而且形成了具有
 不同共聚单体含量的其它共聚物。