



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105829326 B

(45)授权公告日 2019.11.08

(21)申请号 201480068482.2

(22)申请日 2014.12.16

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105829326 A

(43)申请公布日 2016.08.03

(30)优先权数据  
14163818.9 2014.04.08 EP  
61/918,328 2013.12.19 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.06.16

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2014/070591 2014.12.16

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/095188 EN 2015.06.25

(73)专利权人 埃克森美孚化学专利公司  
地址 美国得克萨斯

(72)发明人 J·杨 M·W·赫尔特卡普 X·连  
G·S·戴

(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 11038  
代理人 杨立芳

(51)Int.Cl.  
C07F 7/00(2006.01)  
C07F 7/08(2006.01)  
C07F 17/00(2006.01)  
C08F 4/6592(2006.01)

(56)对比文件  
CN 1332966 C,2007.08.22,  
CN 1274701 C,2006.09.13,  
CN 102245620 A,2011.11.16,  
审查员 张洁

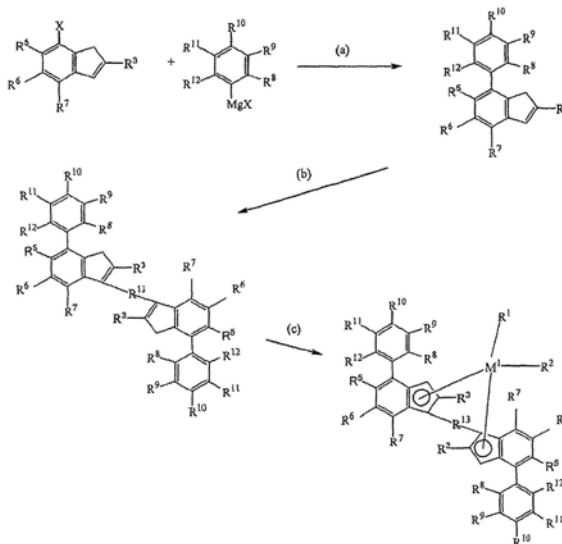
权利要求书4页 说明书53页 附图3页

(54)发明名称

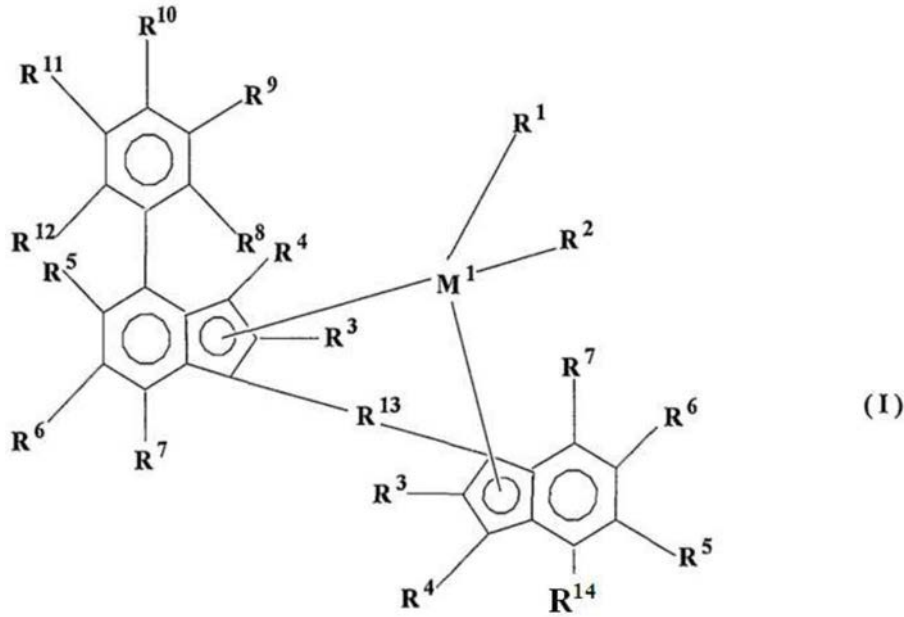
桥连双(茛基)过渡金属络合物、其制备与应用

(57)摘要

本发明涉及新颖的桥连茂金属过渡金属络合物,其中该络合物包括至少一茛基配体,其在4位由苯基取代,该4-苯基优选在3',4',以及5'位由特定的取代基组合取代,尤其其中4'-取代基是式(XR'n)-基团,其中X是原子量为13-79的第14-17族杂原子和R'是以下之一:氢原子、卤素原子、C1-C10烷基、或者C6-C10芳基,和n是0,1,2或者3.还公开了包括该过渡金属络合物的催化剂体系、使用该过渡金属络合物的聚合方法,并且使用该过渡金属络合物制备的聚合物。



1. 式 (I) 表示的过渡金属络合物:

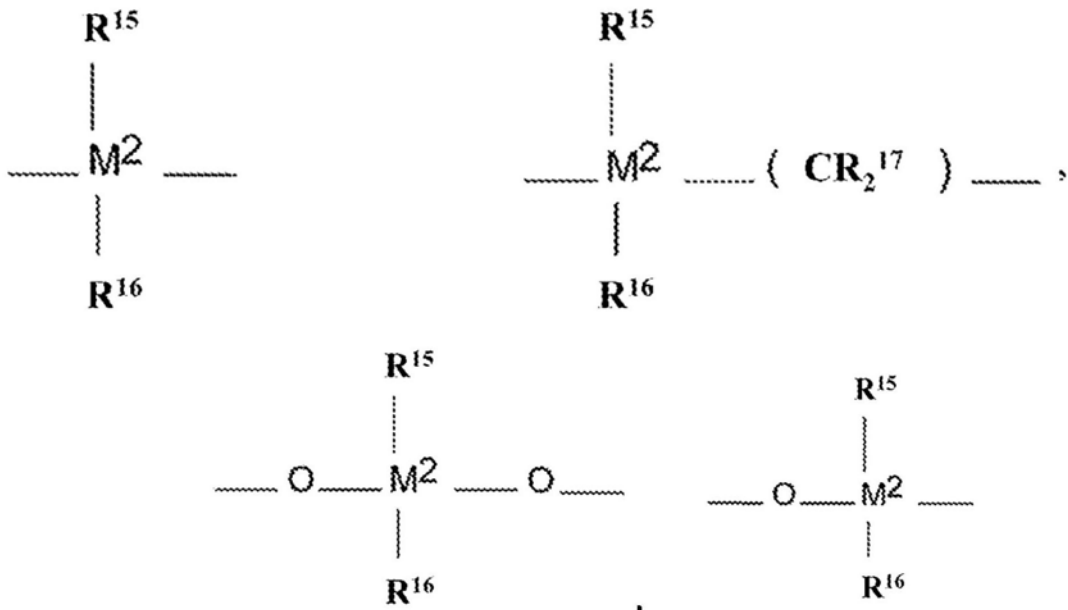


其中M<sup>1</sup>选自钛、锆和钪;

R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>可以是相同的或者不同的,和各自是氢原子,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷氧基,C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基,C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳氧基,C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>烯基,C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>芳基烷基,C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>烷基芳基,C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>芳基烯基、OH基团或者卤素原子;

R<sup>3</sup>至R<sup>7</sup>可以相同或不同,并且各自是氢原子,环丙基,卤素原子,可被卤化的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基,C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯基,C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>芳基烷基,C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>烷基芳基,C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>芳基烯基,-NR'<sub>2</sub>,-SR',-OR',-OSiR'<sub>3</sub>或-PR'<sub>2</sub>基团,其中R'是以下之一:氢原子,卤素原子,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基;

R<sup>13</sup>满足以下之一:



其中:R<sup>15</sup>,R<sup>16</sup>,R<sup>17</sup>是相同的或者不同的,和是氢原子,卤素原子,C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>氟代烷基或者硅杂烷基,C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳基,C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>芳基烷基,或者一个R<sup>15</sup>和一个R<sup>16</sup>,连同R<sup>13</sup>中连接它们的原子,一起形成一个或多个环;M<sup>2</sup>是碳、硅、锆或者锡中的一种或多种;

$R^8$ 和 $R^{12}$ 可以是相同或者不同的,和各自是氢原子,卤素原子,可被卤化的 $C_3$ - $C_{10}$ 烷基,可被卤化的 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基, $C_7$ - $C_{40}$ 芳基烷基, $-NR'_2$ , $-SR'$ , $-OR'$ , $-OSiR'_3$ 或者 $-PR'_2$ 基团,其中 $R'$ 是氢原子,卤素原子, $C_1$ - $C_{10}$ 烷基,或 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基中的一种;

$R^9$ 和 $R^{11}$ 是相同的或者不同的,和选自可被卤化的 $C_2$ - $C_{20}$ 烷基,可被卤化的 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基, $C_2$ - $C_{10}$ 烯基, $C_7$ - $C_{20}$ 芳基烷基, $C_7$ - $C_{20}$ 烷基芳基, $C_8$ - $C_{20}$ 芳基烯基;和

$R^{10}$ 是 $-OR'$ , $-OSiR'_3$ ,其中 $R'$ 是以下之一:氢原子,卤素原子, $C_1$ - $C_{10}$ 烷基,或者 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基;和

$R^{14}$ 是氢原子,卤素原子,可被卤化的 $C_3$ - $C_{10}$ 烷基,可被卤化的 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基, $C_7$ - $C_{40}$ 芳基烷基, $-NR'_2$ , $-SR'$ , $-OR'$ , $-OSiR'_3$ 或者 $-PR'_2$ 基团,其中 $R'$ 如上所定义。

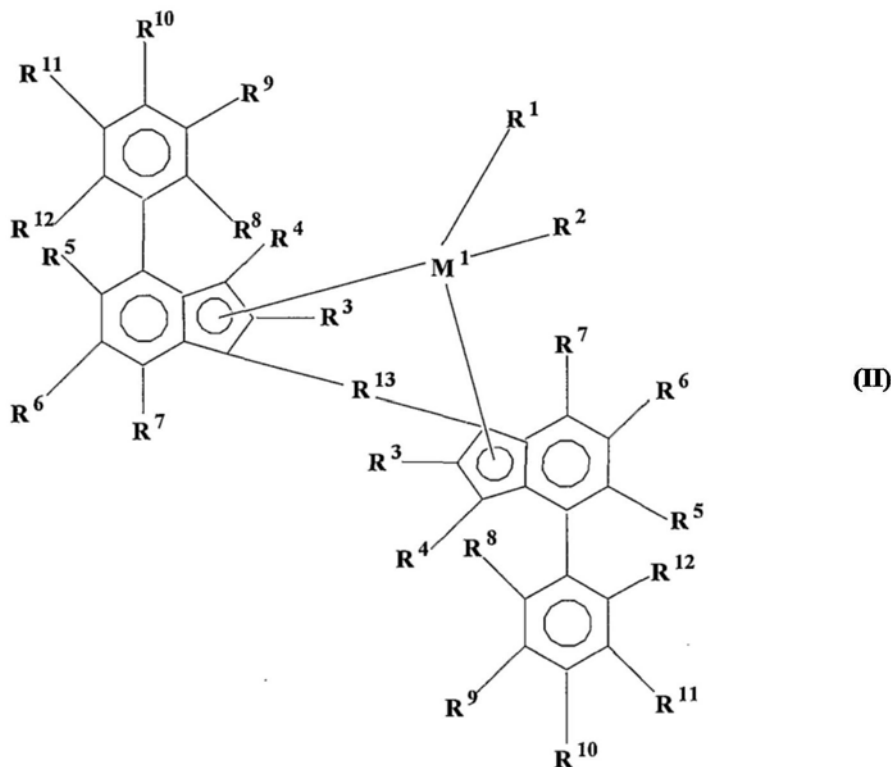
2. 权利要求1的过渡金属络合物,其中 $R^{10}$ 是 $-OR'$ 或 $-OSiR'_3$ ,其中 $R'$ 是以下之一:氢原子,卤素原子, $C_1$ - $C_{10}$ 烷基。

3. 权利要求1的过渡金属络合物,其中 $R^{10}$ 是 $-OR'$ 基团,其中 $R'$ 是以下之一:氢原子,卤素原子, $C_1$ - $C_{10}$ 烷基,或者 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基。

4. 权利要求1的过渡金属络合物,其中 $R^3$ 是 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基或者 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基。

5. 权利要求1的过渡金属络合物,其中 $R^9$ 和 $R^{11}$ 各自选自正丁基,异丁基,以及叔丁基和 $R^{10}$ 是 $OR'$ ,其中 $R'$ 是 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基。

6. 一种过渡金属络合物,由式(II)表示:

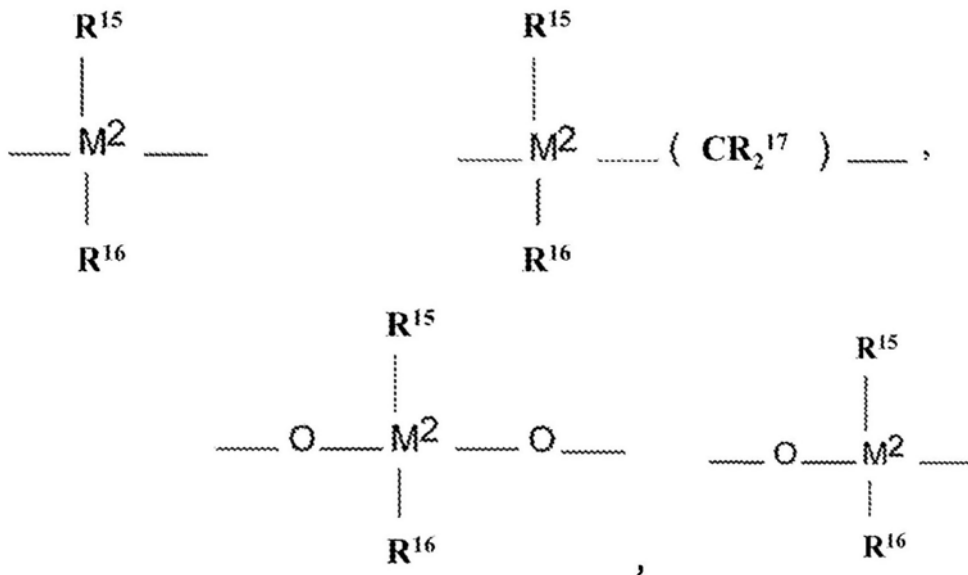


$M^1$ 选自钛、锆和钪;

$R^1$ 和 $R^2$ 可以是相同的或者不同的,和各自是氢原子, $C_1$ - $C_{10}$ 烷基, $C_1$ - $C_{10}$ 烷氧基, $C_6$ - $C_{10}$ 芳基, $C_6$ - $C_{10}$ 芳氧基, $C_2$ - $C_{40}$ 烯基, $C_7$ - $C_{40}$ 芳基烷基, $C_7$ - $C_{40}$ 烷基芳基, $C_8$ - $C_{40}$ 芳基烯基、OH基团或者卤素原子;

$R^3$ 至 $R^7$ 可以相同或不同,并且各自是氢原子,环丙基,卤素原子,可被卤化的 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基,可被卤化的 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基, $C_2$ - $C_{10}$ 烯基, $C_7$ - $C_{40}$ 芳基烷基, $C_7$ - $C_{40}$ 烷基芳基, $C_8$ - $C_{40}$ 芳基烯基, $-NR$

'<sub>2</sub>, -SR', -OR', -OSiR'<sub>3</sub>或-PR'<sub>2</sub>基团,其中R'是以下之一:氢原子,卤素原子,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基;  
R<sup>13</sup>满足以下之一:



其中R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>是相同的或者不同的,和是氢原子,卤素原子,C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>氟代烷基或者硅杂烷基;M<sup>2</sup>是碳、硅、锆或者锡中的一种或多种;

其中R<sup>8</sup>和R<sup>12</sup>各自可以是相同或者不同的,和各自是氢原子,卤素原子,可被卤化的C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>烷基,可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基,C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>芳基烷基,-NR'<sub>2</sub>, -SR', -OR', -OSiR'<sub>3</sub>或者-PR'<sub>2</sub>基团,其中R'是以下之一:氢原子,卤素原子,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,或者C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基;

其中各R<sup>9</sup>和R<sup>11</sup>是相同或者不同的,和各自是可被卤化的C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烷基,可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基,C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯基,C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>芳基烷基,C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>烷基芳基,或者C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>芳基烯基;和

其中各R<sup>10</sup>分别选自-OR', -OSiR'<sub>3</sub>,其中R'是以下之一:氢原子,卤素原子,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,或者C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基。

7. 权利要求6的过渡金属络合物,其中各个R<sup>10</sup>分别是-OR', -OSiR'<sub>3</sub>,其中R'是以下之一:氢原子,卤素原子,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基。

8. 权利要求6的过渡金属络合物,其中各个R<sup>10</sup>分别是-OR'或-OSiR'<sub>3</sub>,其中R'是以下之一:氢原子,卤素原子,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,或者C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基。

9. 权利要求6的过渡金属络合物,其中各个R<sup>10</sup>分别是-OR',其中R'是以下之一:氢原子,卤素原子,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基。

10. 权利要求7的过渡金属络合物,其中各个R<sup>10</sup>分别是甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基或者叔丁氧基。

11. 权利要求6的过渡金属络合物,其中各个R<sup>9</sup>和各个R<sup>11</sup>选自正丁基,异丁基,以及叔丁基,和各个R<sup>10</sup>是OR',其中R'是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基。

12. 权利要求6的过渡金属络合物,其中各R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>可以是相同或者不同的,和各自是卤素原子;

其中各R<sup>3</sup>可以是相同或者不同的,和各自是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基;

其中各R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>可以是相同或者不同的,和各自是氢原子或者C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基;和

其中各R<sup>8</sup>和R<sup>12</sup>各自是氢原子;R<sup>13</sup>是-SiR''<sub>2</sub>-,其中各R''可以是相同或者不同的,和各自是氢或者甲基;其中各R<sup>9</sup>和R<sup>11</sup>是叔丁基;和其中各R<sup>10</sup>是甲氧基。

13. 权利要求6的过渡金属络合物,其中各 $R^1$ 和 $R^2$ 是C1原子;其中各 $R^3$ 是甲基;其中各 $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ 和 $R^7$ 是氢原子;和 $R^{13}$ 是 $-\text{SiR}''_2-$ ,其中各 $R''$ 是甲基。

14. 催化剂体系,其包含活化剂和权利要求1或6的过渡金属络合物。

15. 权利要求14的催化剂体系,其中该活化剂包含铝氧烷。

16. 权利要求14的催化剂体系,其中该活化剂包含非配位阴离子。

17. 聚合方法,包括a)使一种或多种烯烃单体与催化剂体系接触,该催化剂体系包含:  
i) 活化剂和ii) 权利要求1或6的过渡金属络合物。

18. 权利要求17的方法,其中该活化剂包含铝氧烷。

19. 权利要求17的方法,其中该活化剂包含非配位阴离子。

20. 权利要求17的方法,其中该一种或多种烯烃单体包含丙烯。

21. 权利要求17的方法,其中该催化剂化合物是负载的。

22. 权利要求17的方法,还包括获得聚合物。

23. 权利要求22的方法,其中该聚合物包含通过DSC测量的熔点 $152.0^\circ\text{C}$ 至 $162.0^\circ\text{C}$ ,通过GPC测量的 $M_w$ 为 $60,000-1,400,000\text{g/mol}$ ;和通过GPC测量的 $M_w/M_n$ 为 $1.5-3.5$ 的聚丙烯。

24. 权利要求1的过渡金属络合物,其中 $R^3$ 选自氢和环丙基; $R^9$ 和 $R^{11}$ 中的每一个选自正丁基、异丁基;和 $R^{10}$ 是甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、或者叔丁氧基。

25. 权利要求17的方法,其中该一种或多种烯烃单体包含乙烯和丙烯。

26. 权利要求22的方法,其中使用下述过渡金属络合物制备聚合物,其中两个 $R^{10}$ 基团是相同的或者不同的基团,和都表示为式: $-\text{OR}'$ ,  $-\text{OSiR}'_3$ ,其中 $R'$ 是以下之一:氢原子,卤素原子, $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ 烷基或者 $\text{C}_6-\text{C}_{10}$ 芳基,所制备的聚合物与由类似的过渡金属络合物,除了两个 $R^{10}$ 基团都是氢以外,结合相同的活化剂并在相同条件下以相同单体聚合制备的聚合物相比, $M_w$ 高至少20%。

27. 权利要求26的方法,其中该一种或多种烯烃单体包含乙烯和丙烯。

28. 权利要求17的方法,其中存在烷基铝清除剂,而且在烷基铝清除剂中的铝相对该过渡金属络合物的过渡金属的摩尔比率是 $100:1$ 或者更低。

29. 权利要求1或6的过渡金属络合物,其中各个 $R^3$ 是环丙基;和各 $R^{10}$ 是乙氧基。

30. 权利要求26的方法,其中该一种或多种烯烃单体由乙烯和丙烯组成。

31. 权利要求6的过渡金属络合物,其中 $R^3$ 选自氢和环丙基; $R^9$ 和 $R^{11}$ 中的每一个选自正丁基、异丁基;和 $R^{10}$ 是甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、或者叔丁氧基。

## 桥连双(茛基)过渡金属络合物、其制备与应用

[0001] 发明人: Jian Yang, Matthew W. Holtcamp, Xiongdong Lian, 和 Gregory S. Day

[0002] 优先权

[0003] 本发明要求2013年12月19日提交的申请号为61/918,328的美国专利申请以及2014年4月8日提交的申请号为14163818.9的欧洲专利申请的优先权以及权益。

### 技术领域

[0004] 本发明涉及新颖的包含桥连双(茛基)过渡金属络合物的催化剂化合物以及用于制备上述络合物的方法。该过渡金属络合物可以用作烯烃聚合方法的催化剂。

### 背景技术

[0005] 烯烃聚合催化剂在工业中有重要应用。因此关注发现新的催化剂体系,提高该催化剂工业有用性以及使得所制备聚合物具有改善性能。

[0006] 烯烃聚合催化剂常基于过渡金属混合物,例如茂金属,作为催化剂前体,其或者借助于铝氧烷活化,或者用包含非配位阴离子活化剂活化。

[0007] WO 2002/002576公开了茂金属组合物以及它们在制备烯烃聚合催化剂体系中的应用,特别是丙烯聚合。在其中公开桥连双(2-R<sup>3</sup>-4-苯基-茛基)茂金属包括那些其中苯基环至少之一在3'和5'位取代有丁基其可以是相同或者不同的,例如,叔丁基。

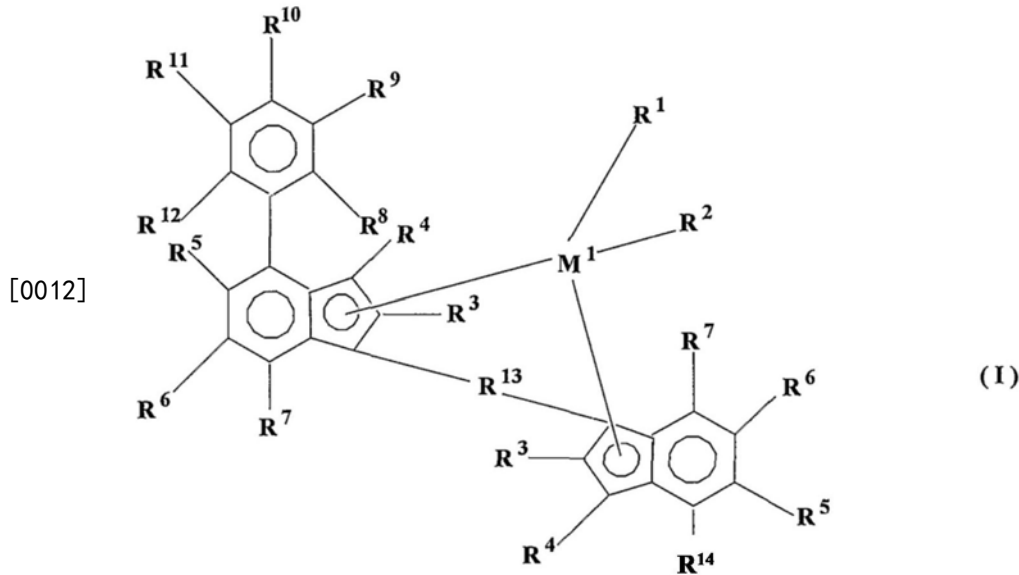
[0008] 其它所考虑的参考文献包括:WO 98/403331;Organometallics 2012或31,第4962-4970页;美国专利US6,489,168;美国专利申请US 2011/0230622;国际专利申请WO 02/102575;和欧洲专利申请EP 2360163A1。

[0009] 本领域仍然需要新的以及改进的烯烃聚合催化剂体系,以实现特定的聚合物性能,比如高熔点,高分子量,以提高转化率或者共聚单体引入,或者改变共聚单体分布而没有使所得到的聚合物的性能劣化。因此本发明目标是提供新颖的催化剂化合物、包含上述化合物的催化剂体系、以及使用上述的化合物以及体系聚合烯烃的方法。

### 发明内容

[0010] 发明概述

[0011] 本发明涉及式(I)表示的新颖的桥连过渡金属络合物:

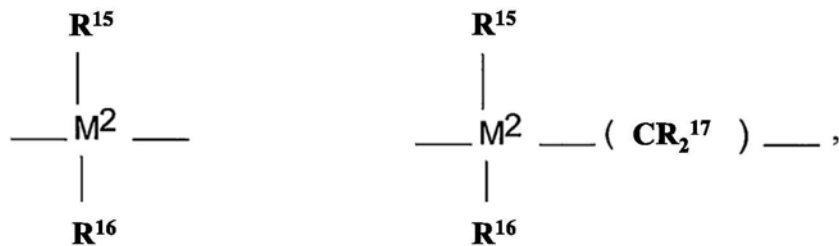


[0013] 其中M<sup>1</sup>选自钛、锆、钪、钒、铌、钽、铬、钼以及钨；

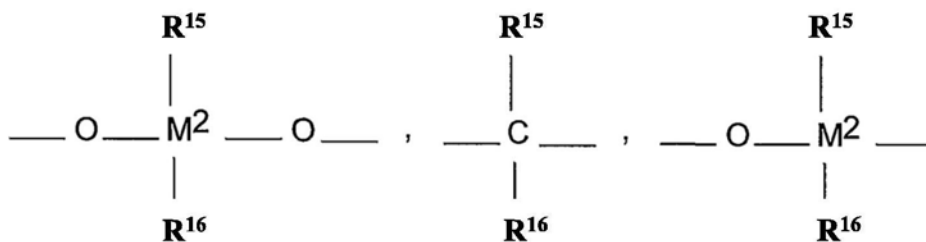
[0014] R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>可以是相同的或者不同的,和各自是氢原子,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷氧基,C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基,C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳氧基,C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯基,C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>烯基,C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>芳基烷基,C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>烷基芳基,C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>(优选C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>)芳基烯基、OH基团或者卤素原子或者非必要地被一个或多个烃基、三(烃基)甲硅烷基或者三(烃基)甲硅烷基烃基取代的共轭二烯,所述二烯具有至多30个原子,未计入氢；

[0015] R<sup>3</sup>至R<sup>7</sup>可以相同或不同,并且各自是氢原子,卤素原子,可被卤化的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基,C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯基,C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>芳基烷基,C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>烷基芳基,C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>芳基烯基,-NR'<sub>2</sub>,-SR',-OR,-OSiR'<sub>3</sub>或-PR'<sub>2</sub>基团,其中R'是以下之一:氢原子,卤素原子,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,或C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基,或两个或更多个相邻的基团R<sup>5</sup>至R<sup>7</sup>与将它们连接的茛基的原子一起形成一个或多个环；

[0016] R<sup>13</sup>是-B(R<sup>15</sup>)-,-Al(R<sup>15</sup>)-,-Ge-, -Sn-, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -N(R<sup>15</sup>)-,-CO-, -P(R<sup>15</sup>)-,或-P(O)(R<sup>15</sup>)-,氨基硼烷基(amidoborane radical)或者满足以下之一:



[0017]



[0018] 其中:R<sup>15</sup>,R<sup>16</sup>,R<sup>17</sup>是相同的或者不同的,和是氢原子,卤素原子,C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>氟代烷基或者硅杂烷基(silaalkyl),C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳基,C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>氟代芳基,C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷氧基,C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烯

基, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>芳基烷基, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>芳基烯基, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>烷基芳基, 或者一个R<sup>15</sup>和一个R<sup>16</sup>, 连同R<sup>13</sup>中连接它们的原子, 一起形成一个或多个环; M<sup>2</sup>是碳, 硅, 锆或者锡中的一种或多种;

[0019] R<sup>8</sup>和R<sup>12</sup>可以是相同的或者不同的, 和各自是氢原子, 卤素原子, 可被卤化的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基, 可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯基, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>芳基烷基, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>烷基芳基, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> (优选C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>) 芳基烯基, -NR'<sub>2</sub>, -SR', -OR, -OSiR'<sub>3</sub>或者-PR'<sub>2</sub>基团, 其中R'定义如上;

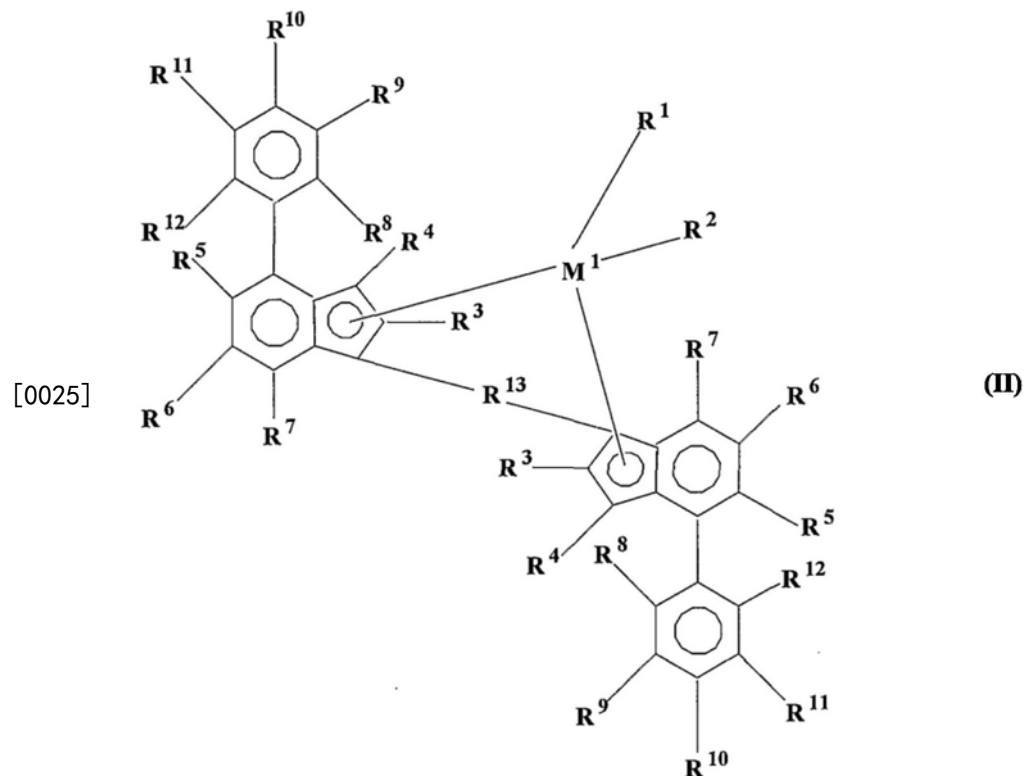
[0020] 其中R<sup>9</sup>和R<sup>11</sup>是相同的或者不同的, 和选自可被卤化的C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烷基, 可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯基, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>芳基烷基, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>烷基芳基, C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>芳基烯基; 和

[0021] 其中R<sup>10</sup>是(XR'<sub>n</sub>)<sup>-</sup>, 其中X是具有13-79的原子量的第14、15、16或17族杂原子和R'是以下之一: 氢原子, 卤素原子, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基, 或者C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基, 和n是0, 1, 2或者3; 和

[0022] R<sup>14</sup>是氢原子, 卤素原子, 可被卤化的C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>烷基, 可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯基, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>芳基烷基, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>烷基芳基, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>芳基烯基, -NR'<sub>2</sub>, -SR', -OR, -OSiR'<sub>3</sub>或者-PR'<sub>2</sub>基团, 其中R'定义如上, 优选取代的苯基。

[0023] 另一方面, 本发明实施方案提供桥连双(4-苯基茛基)过渡金属络合物, 其中: 至少一个4-苯基环在3'和5'位被下述基团取代: 该基团可以是相同的或者不同的, 和选自可被卤化的C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烷基, 可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯基, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>芳基烷基, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>烷基芳基, C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>芳基烯基, 其中该至少一个在3'和5'位被取代的苯基环还在4'位被式(XR'<sub>n</sub>)<sup>-</sup>基团取代, 其中X是原子量为13-79的第14, 15, 16, 或者17族杂原子和R'是以下之一: 氢原子, 卤素原子, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基, 或者C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基以及n是0, 1, 2, 或者3; 优选苯基至少之一在4'位由-NR'<sub>2</sub>, -SR', -OR', -OSiR'<sub>3</sub>, -SiR'<sub>3</sub>, 或者-PR'<sub>2</sub>中的一个或多个取代; 和非必要地, 其中在该过渡金属络合物的苯基和/或茛基环(一个或多个)上剩余位置中的一个或多个, 比如2位, 被取代。

[0024] 更具体而言, 本发明实施方案提供式(II)表示的过渡金属络合物:



[0026] 其中M<sup>1</sup>是Zr, Hf或者Ti; R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>是Cl; 各R<sup>3</sup>是甲基; 各R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, 和R<sup>7</sup>是氢原子; 各R<sup>8</sup>和



R<sup>12</sup>各自是氢原子;R<sup>13</sup>是-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-;各R<sup>9</sup>和R<sup>11</sup>是叔丁基;和各R<sup>10</sup>是甲氧基。

[0027] 在另一方面,本发明实施方案提供催化剂体系,其包含活化剂以及本申请公开的过渡金属络合物。

[0028] 再一个方面,本发明实施方案提供聚合方法,包括a)使一种或多种烯烃单体与催化剂体系接触,该催化剂体系包含:i)活化剂和ii)本申请公开的过渡金属络合物。

[0029] 本发明进一步涉及由本申请公开方法所制备的聚合物组合物。

## 附图说明

[0030] 附图1举例说明了适于制备本申请所公开的过渡金属络合物的一般反应途径。

[0031] 附图2图解表示聚丙烯分子量对照熔点。

[0032] 附图3图解表示该催化剂活性对照聚丙烯熔点。

[0033] 发明详述

[0034] 本说明书描述过渡金属络合物。该术语络合物用来描述辅助配体配位至中心过渡金属原子的分子。该配体是大体积的并且稳定键接至该过渡金属以致在应用该催化剂期间(比如聚合)保持它的影响。该配体可以通过共价键和/或电子给予作用配位或者居间键配位至该过渡金属。该过渡金属络合物通常使用活化剂进行活化以实施它们的聚合或者低聚功能,据信活化剂由于从该过渡金属脱除常常称为离去基团的阴离子基团而产生阳离子。

[0035] 就本发明和所附的权利要求而言,使用的是Chemical and Engineering News公开的周期表族的新编号方案,63(5),第27页(1985)。因此,“第4族金属”是周期表第4族元素,例如,Hf,Ti或Zr。

[0036] 下列缩写贯穿本说明书中使用:DME是1,2-二甲氧基乙烷,Me是甲基,Ph是苯基,Et是乙基,Pr为丙基,iPr是异丙基,n-Pr为正丙基,Bu是丁基,cPR是环丙基,iBu是异丁基,tBu是叔丁基,p-tBu是对叔丁基,nBu是正丁基,sBu是仲丁基,TMS为三甲基甲硅烷基,TIBAL是三异丁基铝,TNOAL是三(正辛基)铝,MAO是甲基铝氧烷,p-Me是对甲基,Ph为苯基,Bn为苄基(即CH<sub>2</sub>Ph),THF(也称为THF)是四氢呋喃,RT是室温(并且是23°C,除非另有说明),tol为甲苯,EtOAc是乙酸乙酯,Cy是环己基。

[0037] 对于本发明和其权利要求书的目的,术语“取代的”是指氢基已经被替换为杂原子、或含有杂原子的基团或其中环烷基具有被非氢原子替换的氢。例如,甲氧基环戊二烯是被甲氧基取代的环戊二烯,甲基-苯基是被甲基取代的苯基。

[0038] 术语“烃基基团”,“烃基”,“烃基团”,“烷基团”和“烷基”在整个本文各处可互换使用。同样地,术语“基团”,“基”和“取代基”在本文件中也可以互换使用。对于本公开内容而言,“烃基”被定义为C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub>基团,其可以是直链、支链或环状的,并且如果是环状,则是芳族或非芳族的。这种基团的例子包括,但不限于,甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,仲丁基,叔丁基,戊基,异戊基,己基,辛基,环丙基,环丁基,环戊基,环己基,环辛基等,包括它们的取代的类似物。取代的烃基是其中烃基的至少一个氢原子被至少一个卤素基团(如Br,Cl,F或I)或至少一种官能团如NR<sup>\*2</sup>,OR<sup>\*</sup>,SeR<sup>\*</sup>,TeR<sup>\*</sup>,PR<sup>\*2</sup>,AsR<sup>\*2</sup>,SbR<sup>\*2</sup>,SR<sup>\*</sup>,BR<sup>\*2</sup>,SiR<sup>\*3</sup>,GeR<sup>\*3</sup>,SnR<sup>\*3</sup>,PbR<sup>\*3</sup>等取代,或其中至少一个杂原子已经插入烃基环内。

[0039] 术语“烯基”是指具有一个或多个双键的直链,支链,或环状烃基。这些烯基可非必要地被取代。合适的烯基的实例包括,但不限于,乙烯基,丙烯基,烯丙基,1,4-丁二烯基,环

丙烯基,环丁烯基,环戊烯基,环己烯基,环辛烯基等,包括它们的取代类似物在内。

[0040] 术语“烷氧基”或“醇基”是指烷基醚或芳基醚基团,其中术语烷基如上文定义。合适的烷基醚基的实例包括,但不限于甲氧基,乙氧基,正丙氧基,异丙氧基,正丁氧基,异丁氧基,仲丁氧基,叔丁氧基,苯氧基,和类似物。

[0041] 术语“芳基”或“芳基基团”是指六碳芳族环及其取代的变体,包括但不限于,苯基,2-甲基-苯基,二甲苯基,4-溴-二甲苯基。同样杂芳基是指其中环碳原子(或两个或三个环碳原子)已被替换为杂原子,优选N,O或S的芳基。如本文所用的,术语“芳族”还指准芳族杂环,它们是以下杂环取代基:其具有与芳族杂环配体类似的性质和结构(近平面),但不定义为芳族;同样地,术语芳族还指被取代的芳族物质。

[0042] 如果存在名称为烷基,烯基,烷氧基,或芳基的异构体(例如,正丁基,异丁基,仲丁基,和叔丁基),则所提及该组中的一个对象(例如,正丁基)将明确公开了该族系中其余异构体(例如,异丁基,仲丁基,和叔丁基)。同样地,提及了烷基,烯基,烷氧基,或芳基,而不指定具体的异构体(例如,丁基),则明确公开了所有的异构体(例如,正丁基,异丁基,仲丁基,和叔丁基)。

[0043] 术语“环原子”是指是环状环结构的一部分的原子。通过此定义,苯基具有六个环原子和四氢呋喃具有5个环原子。

[0044] 杂环环是在环结构中具有杂原子的环,而非其中环原子上的氢被替换为杂原子的杂原子取代的环。例如四氢呋喃是杂环环,而4-N,N-二甲基氨基苯基是杂原子取代的环。

[0045] 术语“催化剂体系”定义是指络合物/活化剂对。如果“催化剂体系”用于活化之前描述这样的一对,则它意指未活化的催化剂络合物(预催化剂)连同活化剂和,非必要地的共活化剂。如果它被用于描述活化后这样的一对,则它意指被活化的络合物和活化剂或其它电荷平衡结构部分。过渡金属化合物可以是中性的如在预催化剂中那样,或意指带有抗衡离子的带电物质,如活化的催化剂体系中那样。

[0046] 本文使用的“络合物”,通常也被称为催化剂前体,预催化剂,催化剂,催化剂化合物,过渡金属化合物或过渡金属络合物。这些词可互换使用。活化剂和助催化剂也可互换使用。

[0047] 清除剂是一般加入通过清除杂质以促进聚合的化合物。一些清除剂也可以充当活化剂和可称为共活化剂。不是清除剂的共活化剂,其也可以与活化剂结合使用以形成活性催化剂。在一些实施方案中,共活化剂可以与过渡金属化合物预混合以形成烷基化过渡金属化合物。

[0048] 非配位阴离子(NCA)被定义为是指或者不配位到催化剂金属阳离子或者只弱配位到金属阳离子的阴离子。术语NCA还定义为包括含多组分NCA的活化剂,如N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐,其含有酸性阳离子基团和非配位阴离子。术语NCA还定义为包括中性路易斯酸,如三(五氟苯基)硼,其可以与催化剂反应通过抽取阴离子基团,以形成活化类物质。NCA弱配位足以使中性路易斯碱,如烯属或炔属不饱和单体可以从催化剂中心替换它。可以形成相容的弱配位络合物的任何金属或准金属可以被使用或包含在非配位阴离子之中。合适的金属包括,但不限于,铝,金,和铂。合适的准金属包括,但不限于,硼,铝,磷和硅。含非配位阴离子的活化剂也可以被称为化学计量活化剂。化学计量活化剂可以是中性或离子。术语离子活化剂和化学计量离子活化剂可互换使用。同样地,术语中性化学计量活化剂

和路易斯酸活化剂可以互换地使用。术语非配位阴离子活化剂包括中性化学计量活化剂，离子化学计量活化剂，离子活化剂和路易斯酸活化剂。

[0049] 在本说明书中，茂金属催化剂可被描述为催化剂前体，预催化剂化合物，茂金属催化剂化合物或过渡金属化合物，并且这些术语可以互换使用。聚合催化剂体系是可使单体聚合为聚合物的催化剂体系。“阴离子配体”是带负电荷的配体，其向金属离子提供一对或多对电子。“中性给体配体”是电中性的配体，其向金属离子提供一对或多对电子。

[0050] 茂金属催化剂定义是具有至少一个 $\pi$ 键合的环戊二烯基部分(或取代的环戊二烯基部分)、以及更多是2个 $\pi$ 键合的环戊二烯基部分或取代的环戊二烯基部分的有机金属化合物。

[0051] 就本发明和所附权利要求书的茂金属催化剂化合物而言，“取代”一词是指氢基已经被替换为烃基、杂原子或含杂原子的基团。例如，甲基环戊二烯(CP)是具有甲基取代的Cp基。

[0052] “催化剂生产率”是在一段时间T小时内使用包含W克催化剂(cat)的聚合催化剂生产多少克聚合物(P)的量度；并且可以由下式表示： $P/(T \times W)$ ，并以单位 $\text{gPgcat}^{-1}\text{hr}^{-1}$ 表示。转化率是单体转化为聚合物产物的量，并报告为摩尔%，基于该聚合物的产量和供入反应器中的单体的量来计算。催化剂活性是催化剂活性如何的量度以及报告为使用每摩尔催化剂(cat)所制备的产物聚合物(P)的质量( $\text{kgP/molcat}$ )。

[0053] 就本文“烯烃”而言，可另称为“烯炔”，是直链，支链或环状化合物，其包含碳和氢，具有至少一个双键。就本说明书和所附的权利要求而言，当聚合物或共聚物涉及包含烯烃时，存在于这种聚合物或共聚物的烯烃是聚合形式的烯烃。例如，如果共聚物声称有35重量%~55重量%“丙烯”含量，则可以理解的是在共聚物中的单体单元从聚合反应中的丙烯衍生和所述衍生单元含量为35重量%~55重量%，基于共聚物的重量。高级 $\alpha$ -烯烃定义为具有4个或更多个碳原子的 $\alpha$ -烯烃。就本公开内容而言，乙烯被认为是一种 $\alpha$ -烯烃。

[0054] 就本申请而言，“聚合物”具有两个或更多个相同或不同的“单体(mer)”单元。“均聚物”是具有相同单体单元的聚合物。“共聚物”是指具有两种或更多种彼此不同单体单元的聚合物。“三元共聚物”是具有彼此不同的三种单体单元的聚合物。关于单体单元“不同”表示单体单元因至少一个原子而彼此不同或属于不同的异构体。因此，如本文所用共聚物的定义包括三元共聚物等。低聚物通常是具有低分子量的聚合物，比如 $M_n$ 低于25,000克/摩尔，或者小于2500克/摩尔，或数量少的单体单元，如75个单体单元或更少，或50个单体单元或更少。“乙烯聚合物”或“乙烯共聚物”是聚合物或共聚物，其包含至少50摩尔%的乙烯衍生的单元，“丙烯聚合物”或“丙烯共聚物”是聚合物或共聚物，其包含至少50摩尔%的丙烯衍生的单元，等等。

[0055] 如本文所用， $M_n$ 为数均分子量， $M_w$ 为重均分子量，和的 $M_z$ 是z均分子量，wt%是重量百分比，并且mol%是摩尔%。分子量分布(MWD)，也称为多分散性(PDI)，被定义为 $M_w$ 除以 $M_n$ 。除非另有说明，所有分子量单位(例如 $M_w$ ， $M_n$ ， $M_z$ )为克/摩尔。

[0056] 术语“连续”的意思是没有中断或停止操作的体系。例如连续方法生产聚合物是其中反应物连续引入一个或多个反应器并且聚合物产物被连续取出。

[0057] 溶液聚合指聚合方法，其中聚合物溶解在液体聚合介质中，例如惰性溶剂或单体(一种或多种)或它们的共混物。溶液聚合通常是均相的。均相聚合是其中聚合物产物溶解

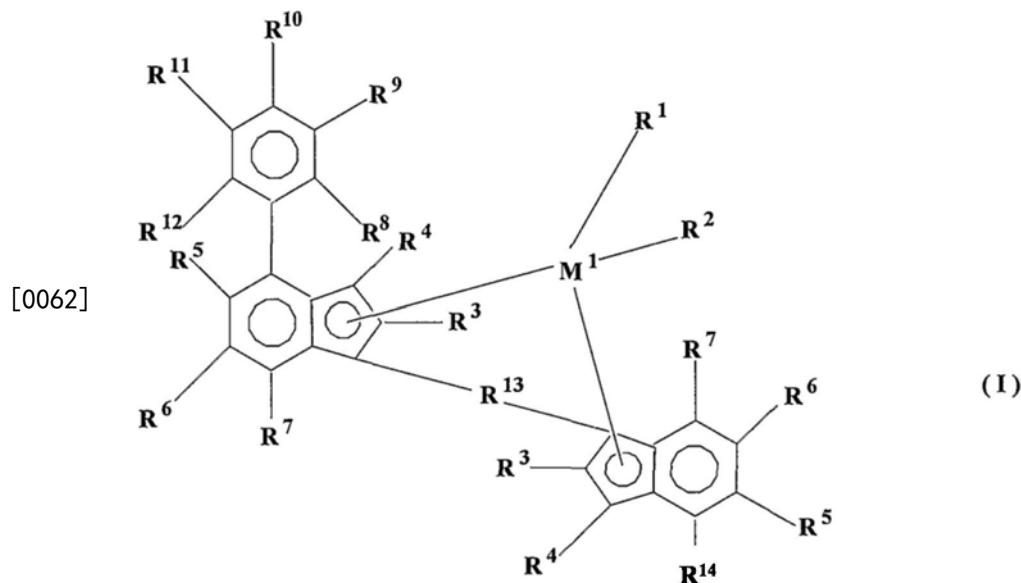
在聚合介质中。如在J.Vladimir Oliveira, C.Dariva and J.C.Pinto, Ind.Eng.Chem.Res.29,2000,第4627页公开的,上述体系优选不浑浊。

[0058] 本体聚合是指聚合方法,其中待聚合的单体和/或共聚单体用作溶剂或稀释剂,几乎没有或没有惰性溶剂用作溶剂或稀释剂。一小部分惰性溶剂可能被用作催化剂和清除剂的载体。本体聚合体系含有惰性溶剂或稀释剂少于25重量%,优选少于10重量%,优选少于1重量%,优选0重量%。

[0059] 过渡金属络合物

[0060] 在具体的实施方案中,本发明涉及新的桥连茂金属的过渡金属络合物,其中该络合物包括至少一个茛基配体,其在4位被苯基取代,该苯基在3',4'和5'位被取代基的特定组合取代。在优选的实施方案中,苯基环的3'和5'位置被选择为空间位阻(例如,支链烷基)和4'-取代基选自 $(XR'_n)^-$ ,其中X为原子量为13-79的第14,15,16或17族的杂原子(优选N, O, S, P, 或Si)和R'是以下之一:氢原子,卤素原子,  $C_1-C_{10}$ 烷基(如甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,己基,辛基,壬基,癸基或其异构体),或 $C_6-C_{10}$ 芳基,和n为0,1,2,或3;优选 $(XR'_n)^-$ 是 $-NR'_2$ ,  $-SR'$ ,  $-OR'$ ,  $-OSiR'_3$ ,  $-SiR'_3$ , 或者 $-PR'_2$ , 优选 $(XR'_n)^-$ 是 $-NR'_2$ ,  $-SR'$ ,  $-OR'$ ,  $-OSiR'_3$ , 或者 $-PR'_2$ , 优选 $(XR'_n)^-$ 是 $-SR'$ ,  $-OR'$ , 或 $-OSiR'_3$ , 优选 $(XR'_n)^-$ 是 $-NR'_2$ 或 $-PR'_2$ , 或优选 $(XR'_n)^-$ 是 $-OR'$ 。

[0061] 在一个优选的实施方案中,本发明涉及一种催化剂化合物和催化剂体系,其包含上述化合物,由式(I)表示:



[0063] 其中,  $M^1$ 选自钛,锆,铪,钒,铌,钽,铬,钼和钨(优选钛,锆和铪);

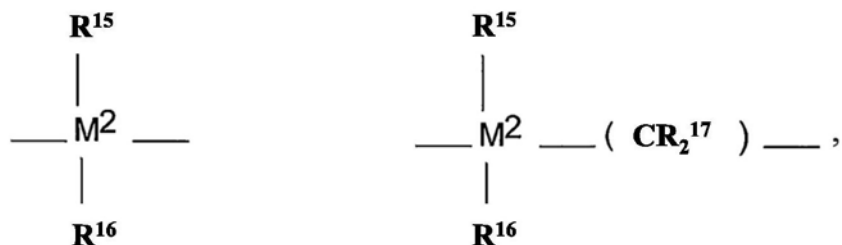
[0064]  $R^1$ 和 $R^2$ 可以相同或不同,和各自为氢原子,  $C_1-C_{10}$ 烷基(例如甲基,乙基,丙基,丁基,戊基,己基,辛基及其异构体),  $C_1-C_{10}$ 烷氧基,  $C_6-C_{10}$ 芳基,  $C_6-C_{10}$ 芳氧基,  $C_2-C_{10}$ 烯基,  $C_2-C_{40}$ 烯基,  $C_7-C_{40}$ 芳基烷基,  $C_7-C_{40}$ 烷基芳基,  $C_8-C_{40}$ 芳基烯基, OH基, 卤素原子, 非必要地被一个或多个烷基、三(烷基)甲硅烷基或三(烷基)甲硅烷基烷基取代的共轭二烯,所述二烯具有至多30个原子(未计入氢), 氢基(hydride), 氨基(amide), 硫基(sulfide), 磷基(phosphide), 胺, 膦, 醚, 或它们的组合;

[0065] 各 $R^3$ 可以相同或不同,并且各自是氢原子, 卤素原子, 可被卤化的 $C_1-C_{10}$ 烷基(优选

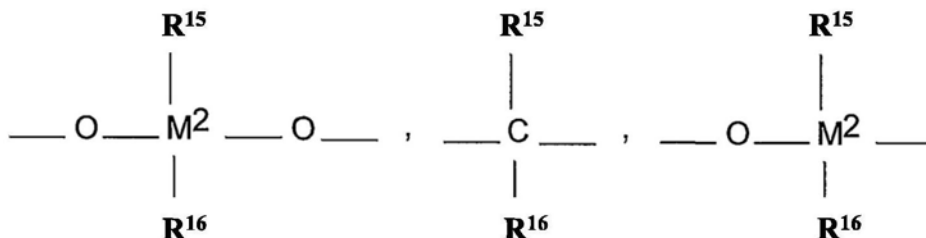
C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>烷基, 优选C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>烷基), 可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯基, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>芳基烷基, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>烷基芳基, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> (优选C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>) 芳基烯基, -NR'<sub>2</sub>, -SR', -OR, -OSiR'<sub>3</sub>或-PR'<sub>2</sub>, 其中R'是以下之一: 氢原子, 卤素原子, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基, 或C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基或两个或更多个相邻的基团R<sup>5</sup>-R<sup>7</sup>与连接它们的茛基的原子一起形成一个或多个环 (优选一个或两个R<sup>3</sup>都不是氢, 优选一个或两个R<sup>3</sup>是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基 (通常, 其异构体, 如环丙基) 或类似物);

[0066] 其中: R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, 和R<sup>7</sup>可以相同或不同, 并且各自是氢原子, 卤素原子, 可被卤化的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基 (优选甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基等), 可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯基, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>芳基烷基, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>烷基芳基, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>芳基烯基, -NR'<sub>2</sub>, -SR', -OR, -OSiR'<sub>3</sub>或者-PR'<sub>2</sub>基团, 其中R'是以下之一: 氢原子, 卤素原子, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基, 或C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基, 或两个或更多个相邻的基团R<sup>5</sup>-R<sup>7</sup>与连接它们的茛基的原子一起形成一个或多个环;

[0067] R<sup>13</sup>是-B(R<sup>15</sup>)-, -Al(R<sup>15</sup>)-, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -N(R<sup>15</sup>)-, -CO-, -P(R<sup>15</sup>)-, 或者-P(O)(R<sup>15</sup>)-, 氨基硼烷基团或由下式之一表示:



[0068]



[0069] 其中: R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>是相同或者不同的, 和是氢原子, 卤素原子, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>氟代烷基或者硅杂烷基, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳基, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>氟代芳基, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷氧基, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烯基, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>芳基烷基, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>芳基烯基, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>烷基芳基, 或者一个R<sup>15</sup>和一个R<sup>16</sup>, 连同R<sup>13</sup>中连接它们的原子, 一起形成一个或多个环; M<sup>2</sup>是碳、硅、锗或者锡中的一种或多种;

[0070] R<sup>8</sup>和R<sup>12</sup>是相同或者不同的, 和各自是氢原子, 卤素原子, 可被卤化的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基 (优选C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, 优选C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, 优选甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等), 可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯基, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>芳基烷基, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>烷基芳基, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>芳基烯基, -NR'<sub>2</sub>, -SR', -OR, -OSiR'<sub>3</sub>或者-PR'<sub>2</sub>基团, 其中R'是以下之一: 氢原子, 卤素原子, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基, 或者C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基;

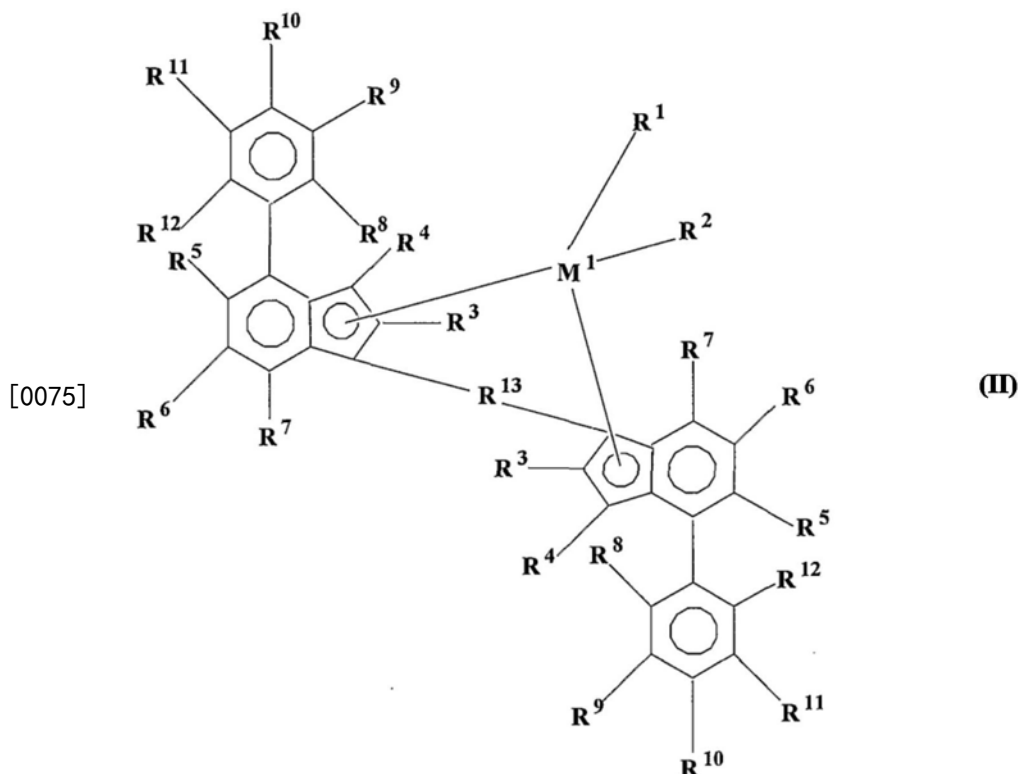
[0071] R<sup>9</sup>和R<sup>11</sup>是相同或者不同的, 和选自可被卤化的C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烷基 (优选C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>, 优选C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, 优选丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基及其异构体, ) , 可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯基, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>芳基烷基, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>烷基芳基, C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>芳基烯基; 和

[0072] R<sup>10</sup>选自(XR'<sub>n</sub>)<sup>-</sup>, 其中X是原子量为13-79的第14, 15, 16或者17族杂原子和R'是以

下之一:氢原子,卤素原子, $C_1$ - $C_{10}$ 烷基,或者 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基,和 $n$ 是0,1,2或3;尤其其中 $R^{10}$ 是 $-NR'_2$ , $-SR'$ , $-OR'$ , $-OSiR'_3$ , $-SiR'_3$ ,或者 $-PR'_2$ ,其中 $R^{10}$ 选自 $-NR'_2$ , $-SR'$ , $-OR'$ , $-OSiR'_3$ ,或者 $-PR'_2$ ,其中 $R^{10}$ 是 $-SR'$ , $-OR'$ ,或者 $-OSiR'_3$ ,其中 $R^{10}$ 是 $-NR'_2$ 或者 $-PR'_2$ 基团,或者其中 $R^{10}$ 是 $-OR'$ ;和

[0073]  $R^{14}$ 是氢原子,卤素原子,可被卤化的 $C_3$ - $C_{10}$ 烷基,可被卤化的 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基, $C_2$ - $C_{10}$ 烯基, $C_7$ - $C_{40}$ 芳基烷基, $C_7$ - $C_{40}$ 烷基芳基, $C_8$ - $C_{40}$ 芳基烯基, $-NR'_2$ , $-SR'$ , $-OR$ , $-OSiR'_3$ 或者 $-PR'_2$ 基团,其中 $R'$ 定义如上,优选取代的苯基,优选3',5'取代的苯基,优选3',4',5'取代的苯基。

[0074] 在本发明的优选实施方案中,尤其有用的本发明过渡金属络合物可以表示为式(II):



[0076] 其中 $M^1, M^2, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{15}, R^{16}$ 和 $R^{17}$ 如上所述。

[0077] 在本申请公开任一式的任何实施方案中的本发明优选的实施方案中, $M^1$ 是Hf,Zr或者Ti,优选Hf或者Zr,优选Zr。

[0078] 在本申请公开任一式的任何实施方案中的本发明优选的实施方案中, $M^2$ 是Si,C或者Ge,优选C或者Si,优选Si。

[0079] 在本申请公开任一式的任何实施方案中的本发明优选的实施方案中, $R^{15}, R^{16}$ 和 $R^{17}$ 优选甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、或者十二烷基。

[0080] 在本申请公开任一式的任何实施方案中的本发明优选的实施方案中, $R^{13}$ 表示为式 $R^a J$ ,其中 $J$ 是C,Si,或者Ge,和各个 $R^a$ 独立地是,氢,卤素, $C_1$ - $C_{20}$ 烃基(比如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、或者十二烷基)或者 $C_1$ - $C_{20}$ 取代的烃基,以及两个 $R^a$ 可以形成环状结构,包括芳族、部分饱和、或者饱和环状或者稠环体系。优选, $R^{13}$ 是桥连基,包含碳或者硅,比如二烷基甲硅烷基,优选 $R^{13}$ 选自 $CH_2, CH_2CH_2, C(CH_3)_2, SiMe_2, SiPh_2, SiMePh$ ,甲硅烷基环丁基, $(Si(CH_2)_3), (Ph)_2C, (p-(Et)_3SiPh)_2C$ ,以及环五亚甲硅烷

基(Si(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)。

[0081] 在可供选择的实施方案中,在本申请公开任一式中,各R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地选自具有1到20个碳原子的烃基,氢基,氨基,烷氧基,硫基,磷基(phosphide),卤基,二烯,胺,膦,醚,及其组合,(R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>可以形成稠环或者环体系的一部分),优选各R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>独立地选自卤基以及C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>烷基(优选甲基)。优选R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>选自氯、溴、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、以及十二烷基。

[0082] 可替换地是,R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>也可连在一起以形成烷烃二基或者共轭C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>二烯配体,其以金属环戊烯方式配位至M<sup>1</sup>;R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>也可以是相同或者不同的共轭二烯,非必要地取代有一个或多个烃基、三(烃基)甲硅烷基或者三(烃基)甲硅烷基烃基,所述二烯具有至多30原子,未计入氢,以及与M<sup>1</sup>形成 $\pi$ -络合物。

[0083] 适于R<sup>1</sup>和/或R<sup>2</sup>的示例性基团包括1,4-联苯,1,3-丁二烯,1,3-戊二烯,2-甲基-1,3-戊二烯,2,4-己二烯,1-苯基,1,3-戊二烯,1,4-二苄基,1,3-丁二烯,1,4-二甲苯基-1,3-丁二烯,1,4-双(三甲基甲硅烷基)-1,3-丁二烯,以及1,4-二萘基-1,3-丁二烯;优选R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>相同以及是C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基或者烷氧基,C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>芳基或者芳氧基,C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>烯基,C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>芳基烷基,C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>烷基芳基,或者卤素原子,尤其是氯。

[0084] 在本发明任何实施方案中,包括本文公开任何式(尤其式I或者II),该一个或多个茛基的2位,例如,在式I或者II中的R<sup>3</sup>可以选自氢、甲基、乙基、正-丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲-丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、辛基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环辛基、或者取代的或者未被取代的苯基,尤其甲基、乙基、正-丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲-丁基、叔丁基、更具体而言是氢或者甲基。在本发明任何实施方案中,包括本文公开任何式(尤其式I以及II),该一个或多个茛基的2位,例如,在式I或者II中的R<sup>3</sup>,没有被杂原子取代,优选各独立地是具有1到20碳原子的烃基基团,未被杂原子取代。

[0085] 在本发明任何实施方案中,包括本文公开任何式(尤其式I或者II),R<sup>4</sup>,R<sup>5</sup>,R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>是相同或者不同的,和各自是氢原子,卤素原子,可被卤化的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基(甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基或者其异构体),或者可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基。

[0086] 在本发明任何实施方案中,包括本文公开任何式(尤其式I或者II),R<sup>8</sup>和R<sup>12</sup>是相同或者不同的,和各自是氢原子,卤素原子,可被卤化的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基(优选C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>,优选C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>,优选甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基或者其异构体),可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基,优选甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、苯基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基,优选甲基、乙基、或者苯基。

[0087] 在本发明任何实施方案中,包括本文公开任何式(尤其式I或者II),R<sup>9</sup>和R<sup>11</sup>是相同或者不同的,和选自可被卤化的C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烷基(优选C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>,优选C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>,优选丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基及其异构体),可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基。在一些实施方案中,R<sup>9</sup>和R<sup>11</sup>可以是相同或者不同的,和各自是丁基、芳基、异丙基、或者氟代烷基,尤其其中R<sup>9</sup>和R<sup>11</sup>每一个选自丙基、异丙基、正-丙基、正丁基、异丁基、以及叔丁基。在本发明的优选实施方案中R<sup>9</sup>和R<sup>11</sup>是相同或者不同的,和是C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>,优选C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>烷基和各个R<sup>3</sup>独立地是具有1到20碳原子的烃基,未被杂原子取代。

[0088] 在本发明任何实施方案中,包括本文公开任何式(尤其式I或者II),R<sup>10</sup>选自-NR

'<sub>2</sub>, -SR', -OR', -OSiR'<sub>3</sub>或者-PR'<sub>2</sub>基团,其中R'是以下之一:氢原子,卤素原子,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,或者C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基,尤其其中R<sup>10</sup>是OR',其中R'是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,尤其是甲氧基、乙氧基、正-丙氧基、异丙氧基、正-丁氧基、异丁氧基、仲-丁氧基、或者叔-丁氧基,最尤其是甲氧基。

[0089] 在本发明任何实施方案中,包括本文公开任何式(尤其式I或者II),R<sup>14</sup>是取代的或者未被取代的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基(优选苯基、萘基、茛基,优选苯基),其可以被取代(比如卤代),例如,取代的或者未被取代的苯基、萘基、或者茛基。优选,R<sup>14</sup>可以是苯基,特别是3'-和/或5'-取代苯基,更具体而言,其中该3'和/或5'取代基选自可被卤化的C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烷基,可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基,C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯基,C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>芳基烷基,C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>烷基芳基,C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>芳基烯基。在本发明特定实施方案中,其中R<sup>14</sup>是苯基,3'以及5'位是相同或者不同的,和各自是丁基、芳基、异丙基、或者氟代烷基,尤其其中各自选自正丁基、异丁基、以及叔丁基,最尤其其中各自是叔丁基。在本发明特定实施方案中,其中R<sup>14</sup>是苯基,3'以及5'位是相同或者不同的,和各自是丁基、芳基、异丙基、或者氟代烷基(尤其其中各自选自正丁基、异丁基、以及叔丁基,最尤其其中各自是叔丁基);和该苯基也在4'位取代有-NR'<sub>2</sub>, -SR', -OR', -OSiR'<sub>3</sub>或者-PR'<sub>2</sub>基团,其中R'是以下之一:氢原子,卤素原子,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,或者C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基,优选烷氧基、优选甲氧基、乙氧基、正-丙氧基、异丙氧基、正-丁氧基、异丁氧基、仲-丁氧基、或者叔-丁氧基。

[0090] 在一些实施方案中,R<sup>3</sup>选自氢以及甲基;R<sup>9</sup>和R<sup>11</sup>中的每一个选自正丁基、异丁基、以及尤其叔丁基。在其它实施方案中,R<sup>3</sup>选自氢以及甲基;R<sup>9</sup>和R<sup>11</sup>中每一个选自正丁基、异丁基、以及尤其叔丁基;和R<sup>10</sup>是甲氧基、乙氧基、正-丙氧基、异丙氧基、正-丁氧基、异丁氧基、仲-丁氧基、或者叔-丁氧基,尤其是甲氧基。

[0091] 在一些实施方案中,R<sup>3</sup>选自氢和环丙基;R<sup>9</sup>和R<sup>11</sup>中每一个选自正丁基、异丁基,以及尤其叔丁基。在其它实施方案中,R<sup>3</sup>选自氢和环丙基;R<sup>9</sup>和R<sup>11</sup>中每一个选自正丁基、异丁基,以及尤其叔丁基;和R<sup>10</sup>是甲氧基、乙氧基、正-丙氧基、异丙氧基、正-丁氧基、异丁氧基、仲-丁氧基、或者叔-丁氧基,尤其是甲氧基。

[0092] 用于本申请的一些过渡金属络合物可以描述为桥连双(4-苯基-茛基)过渡金属络合物,其中:至少一个4-苯基环在3'和5'位通过下述基团取代:该基团可以是相同或者不同的,和选自可被卤化的C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烷基,可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基,C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯基,C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>芳基烷基,C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>烷基芳基,C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>芳基烯基,其中该至少一个在3'以及5'位被取代的苯基环还在4'位被-NR'<sub>2</sub>, -SR', -OR', -OSiR'<sub>3</sub>或者-PR'<sub>2</sub>基团取代,其中R'是以下之一:氢原子,卤素原子,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,或者C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基;和非必要地,其中在该过渡金属络合物的苯基和/或茛基环(一个或多个)上剩余位置中的一个或多个被取代。在特定的实施方案中,每一4-苯基环在3'以及5'位被以下基团取代:该基团可以是相同或者不同的,和选自可被卤化的C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烷基,可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基,C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯基,C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>芳基烷基,C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>烷基芳基,C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>芳基烯基。在一些过渡金属络合物中,至少一个或者两个4-苯基-茛基配体都在该4-苯基-茛基配体的2位包含R<sup>3</sup>基团,其中R<sup>3</sup>可以是氢原子,卤素原子,可被卤化的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基,C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯基,C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>芳基烷基,C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>烷基芳基,C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>芳基烯基,-NR'<sub>2</sub>, -SR', -OR', -OSiR'<sub>3</sub>或者-PR'<sub>2</sub>基团,其中R'是以下之一:卤素原子,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,或者C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基。在特定的实施方案中,如果任一R<sup>3</sup>是氢原子、甲基或者乙基,则两个苯基环都在3'以及5'位通过丁基取代,所述丁基可以是相同或者不同的。在一些过渡金属络合物中,至少一个4-苯基在3'以及5'位被叔丁基取代以及在4'位被OR'基团取代,其中R'是以下之一:氢原子,卤素原子,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷



基,尤其甲氧基,或者C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基。

[0093] 尤其有用的过渡金属络合物是基于Zr-或者Hf的络合物。另外,一些上述的过渡金属络合物通过二烷基硅杂二基(siladiyl)或者二异丙基氨基硼烷(amidoborane)基桥连。

[0094] 本发明尤其优选的过渡金属络合物是以上式(II)表示的:其中M<sup>1</sup>选自钛、锆、以及铪,尤其锆或者铪,更一般是锆;R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>是相同或者不同的,以及是以下之一:氢原子,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基(优选甲基、乙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基及其异构体),或者卤素原子(优选Cl,Br,F或者I)。

[0095] 在根据式(II)络合物的特定实施方案中,R<sup>3</sup>基团是相同或者不同的,和各自是氢原子,卤素原子,可被卤化的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基(优选C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>,优选C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>,优选甲基、乙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基或者其异构体),可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基。在一些实施方案中,各R<sup>3</sup>是相同或者不同的,和各自是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基。在特定的实施方案中,R<sup>3</sup>不是氢原子,例如,在特定的实施方案中,各R<sup>3</sup>相同以及是氟,氯或者溴,可被卤化的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>芳基,-NR'<sub>2</sub>,-SR',-OR,-OSiR'<sub>3</sub>或者-PR'<sub>2</sub>基团,其中R'是以下之一:氯原子,C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,或者C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>芳基;优选R<sup>3</sup>相同,和各自是C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基,优选各R<sup>3</sup>是C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>(例如,-CH<sub>3</sub>或者-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)基团。

[0096] 在优选实施方案中,在式(II)中,R<sup>4</sup>-R<sup>7</sup>基团是相同或者不同的,和可以是氢,卤素原子,可被卤化的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基(优选甲基、乙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基或者其异构体),可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基。在特定的实施方案中,两个或者更多个相邻的基团R<sup>5</sup>-R<sup>7</sup>与连接它们的原子一起形成一个或多个环,优选6元环,优选4-8元环。

[0097] 在优选实施方案中,在式(II)中R<sup>13</sup>是-SiR''<sub>2</sub>-,其中该R''基团是相同或者不同的,和各自选自氢或者C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,优选C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>烷基(例如甲基或者乙基)或者其中R<sup>13</sup>是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>二烷基氨基硼烷。

[0098] 在优选实施方案中,在式(II)中,R<sup>8</sup>和R<sup>12</sup>各自是相同或者不同的,和各自是氢原子,卤素原子,可被卤化的C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>烷基,可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基。

[0099] 在优选实施方案中,在式(II)中,R<sup>9</sup>和R<sup>11</sup>各自是相同或者不同的,和各自是可被卤化的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基,C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯基,C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>芳基烷基,C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>烷基芳基,或者C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>芳基烯基。在根据式(II)的特定实施方案中,各R<sup>9</sup>和各个R<sup>11</sup>选自伯、仲或者叔丁基、芳基、异丙基、氟代烷基、三烷基甲硅烷基、或者相似尺寸的其它基团,优选叔丁基,尤其是正丁基、异丁基、以及叔丁基。

[0100] 在本发明任何实施方案中,包括本文公开任何式(尤其式I或者II,尤其式(II)),各R<sup>10</sup>选自(XR'<sub>n</sub>)<sup>-</sup>,其中X是原子量为13-79的第14-17族杂原子和R'是以下之一:氢原子,卤素原子,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,或者C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基,和n是0,1,2或3;优选R<sup>10</sup>是-NR'<sub>2</sub>,-SR',-OR',-OSiR'<sub>3</sub>,-SiR'<sub>3</sub>,或者-PR'<sub>2</sub>,优选R<sup>10</sup>是-NR'<sub>2</sub>,-SR',-OR',-OSiR'<sub>3</sub>,或者-PR'<sub>2</sub>,其中R<sup>10</sup>是-SR',-OR',或者-OSiR'<sub>3</sub>,优选R<sup>10</sup>是-NR'<sub>2</sub>或者-PR'<sub>2</sub>基团,优选R<sup>10</sup>是-OR'。优选,各R<sup>10</sup>选自-NH<sub>2</sub>,-NH(甲基),-NH(乙基),-NH(正丙基),-NH(异丙基),-NH(苯基),-N(甲基)<sub>2</sub>,-N(甲基)(乙基),-N(正丙基)(苯基),-N(异丙基)(苯基),-N(甲基)(苯基),N(乙基)(乙基),-N(乙基)(正丙基),-N(乙基)(异丙基),-N(正丙基)(苯基),-N(苯基)(苯基)等.;-SH,-S(甲基),-S(乙基),-S(正丙基),-S(异丙基),-S(正丁基),-S(异丁基),-S(仲丁基),-S(叔丁基),-S(苯

基)等;-OH,-O(甲基),-O(乙基),-O(正丙基),-O(异丙基),-O(正丁基),-O(异丁基),-O(仲丁基),-O(叔丁基),-O(苯基)等;-OSiH<sub>3</sub>, -OSiH<sub>2</sub>(甲基), -OSiH(甲基)<sub>2</sub>, -OSi(甲基)<sub>3</sub>, -OSiH<sub>2</sub>(乙基), -OSiH(乙基)<sub>2</sub>, -OSi(乙基)<sub>3</sub>, -OSiH<sub>2</sub>(丙基), -OSiH(丙基)<sub>2</sub>, -OSi(丙基)<sub>3</sub>, -OSiH<sub>2</sub>(丁基), -OSiH(丁基)<sub>2</sub>, -OSi(丁基)<sub>3</sub>, -OSiH(甲基)(乙基), -OSi(甲基)(乙基)<sub>2</sub>, -OSiH(甲基)(丙基), -OSi(甲基)(丙基)<sub>2</sub>, -OSiH(甲基)(丁基), -OSi(甲基)(丁基)<sub>2</sub>, -OSiH(乙基)(丙基), -OSi(乙基)(丙基)<sub>2</sub>, -OSiH(乙基)(丁基), -OSi(乙基)(丁基)<sub>2</sub>, 等, -PH<sub>2</sub>, -PH(甲基), -PH(乙基), -PH(正丙基), -PH(异丙基), -PH(苯基), -P(甲基)<sub>2</sub>, -P(甲基)(乙基), -P(正丙基)(苯基), -P(异丙基)(苯基), -P(甲基)(苯基), P(乙基)(乙基), -P(乙基)(正丙基), -P(乙基)(异丙基), -P(正丙基)(苯基), -P(苯基)(苯基), 等; -SiH<sub>3</sub>, -SiH<sub>2</sub>(甲基), -SiH(甲基)<sub>2</sub>, -Si(甲基)<sub>3</sub>, -SiH<sub>2</sub>(乙基), -SiH(乙基)<sub>2</sub>, -OSi(乙基)<sub>3</sub>, -SiH<sub>2</sub>(丙基), -SiH(丙基)<sub>2</sub>, -Si(丙基)<sub>3</sub>, -SiH<sub>2</sub>(丁基), -SiH(丁基)<sub>2</sub>, -Si(丁基)<sub>3</sub>, -SiH(甲基)(乙基), -Si(甲基)(乙基)<sub>2</sub>, -SiH(甲基)(丙基), -Si(甲基)(丙基)<sub>2</sub>, -SiH(甲基)(丁基), -Si(甲基)(丁基)<sub>2</sub>, -OSiH(乙基)(丙基), -OSi(乙基)(丙基)<sub>2</sub>, -OSiH(乙基)(丁基), -OSi(乙基)(丁基)<sub>2</sub>等。

[0101] 在本发明任何实施方案中,包括本文公开任何式(尤其式I或者II),各R<sup>9</sup>和各个R<sup>11</sup>选自伯-、仲-或者叔丁基、芳基、异丙基,优选叔丁基,尤其叔丁基;和至少一个R<sup>10</sup>是-OH,-O(甲基),-O(乙基),-O(正丙基),-O(异丙基),-O(正丁基),-O(异丁基),-O(仲丁基),-O(叔丁基),-O(苯基),尤其是-O(甲基)。尤其,在上述实施方案中,各R<sup>10</sup>选自-OH,-O(甲基),-O(乙基),-O(正丙基),-O(异丙基),-O(正丁基),-O(异丁基),-O(仲丁基),-O(叔丁基),-O(苯基),尤其其中各R<sup>10</sup>是-O(甲基)。

[0102] 更具体地说,在某些实施方案中,各R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>是相同或者不同的,和各自是卤素原子,优选Cl;各R<sup>3</sup>是相同或者不同的,和各自是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,优选甲基;各R<sup>4</sup>,R<sup>5</sup>,R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>是相同或者不同的,和各自是氢原子或者C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,优选各是氢原子;各R<sup>8</sup>和R<sup>12</sup>各自是氢原子;R<sup>13</sup>是-SiR''<sub>2</sub>-其中各个R''是相同或者不同的,和各自是氢或者C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,优选甲基;各R<sup>9</sup>和R<sup>11</sup>是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,尤其是正丁基、异丁基、以及叔丁基,更尤其是叔丁基;和其中各R<sup>10</sup>是-OH,-O(甲基),-O(乙基),-O(正丙基),-O(异丙基),-O(正丁基),-O(异丁基),-O(仲丁基),-O(叔丁基),-O(苯基),尤其-O(甲基)。

[0103] 在特定的实施方案中,根据式(II)的过渡金属络合物包括那些:其中各个R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>是氯;各R<sup>3</sup>是甲基;各R<sup>4</sup>,R<sup>5</sup>,R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>,R<sup>8</sup>和R<sup>12</sup>是氢;R<sup>13</sup>是-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-;其中各R<sup>9</sup>和R<sup>11</sup>是叔丁基;和其中各R<sup>10</sup>是甲氧基。

[0104] 下面的特定的含锆茂金属以及它们的含钪类似物被清楚地公开:外消旋-二甲基硅杂二基(2-甲基,4-[3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基]茛基)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>;外消旋-二甲基硅杂二基(2-乙基,4-[3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基]茛基)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>;外消旋-二甲基硅杂二基(2-丙基,4-[3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基]茛基)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>;外消旋-二甲基硅杂二基(2-丁基,4-[3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基]茛基)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>;外消旋-二甲基硅杂二基(2-甲基,4-[3',5'-双(三氟甲基)-4'-甲氧基苯基]茛基)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>;外消旋-二甲基硅杂二基(2-乙基,4-[3',5'-双(三氟甲基)-4'-甲氧基苯基]茛基)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>;外消旋-二甲基硅杂二基(2-丙基,4-[3',5'-双(三氟甲基)-4'-甲氧基苯基]茛基)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>;外消旋-二甲基硅杂二基(2-丁基,4-[3',5'-双(三氟甲基)-4'-甲氧基苯基]茛基)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>;外消旋-二甲基硅杂二基(2-甲基,4-[3',5'-二异丙基-4'-甲氧基苯基]茛基)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>;外消旋-二甲基硅杂二基(2-乙基,4-[3',



(2-乙基,4-[3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基]茛基) $_2\text{ZrCl}_2$ ;外消旋-双(三甲基甲硅烷基)氨基硼烷(2-丙基,4-[3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基]茛基) $_2\text{ZrCl}_2$ ;外消旋-双(三甲基甲硅烷基)氨基硼烷(2-丁基,4-[3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基]茛基) $_2\text{ZrCl}_2$ ;外消旋-双(三甲基甲硅烷基)氨基硼烷(2-甲基,4-[3',5'-双(三氟甲基)-4'-甲氧基苯基]茛基) $_2\text{ZrCl}_2$ ;外消旋-双(三甲基甲硅烷基)氨基硼烷(2-乙基,4-[3',5'-双(三氟甲基)-4'-甲氧基苯基]茛基) $_2\text{ZrCl}_2$ ;外消旋-双(三甲基甲硅烷基)氨基硼烷(2-丙基,4-[3',5'-双(三氟甲基)-4'-甲氧基苯基]茛基) $_2\text{ZrCl}_2$ ;外消旋-双(三甲基甲硅烷基)氨基硼烷(2-丁基,4-[3',5'-双(三氟甲基)-4'-甲氧基苯基]茛基) $_2\text{ZrCl}_2$ ;外消旋-双(三甲基甲硅烷基)氨基硼烷(2-甲基,4-[3',5'-二异丙基-4'-甲氧基苯基]茛基) $_2\text{ZrCl}_2$ ;外消旋-双(三甲基甲硅烷基)氨基硼烷(2-乙基,4-[3',5'-二异丙基-4'-甲氧基苯基]茛基) $_2\text{ZrCl}_2$ ;外消旋-双(三甲基甲硅烷基)氨基硼烷(2-丙基,4-[3',5'-二异丙基-4'-甲氧基苯基]茛基) $_2\text{ZrCl}_2$ ;外消旋-双(三甲基甲硅烷基)氨基硼烷(2-丁基,4-[3',5'-二异丙基-4'-甲氧基苯基]茛基) $_2\text{ZrCl}_2$ ;外消旋-双(三甲基甲硅烷基)氨基硼烷(2-甲基,4-[3',5'-二苯基-4'-甲氧基苯基]茛基) $_2\text{ZrCl}_2$ ;外消旋-双(三甲基甲硅烷基)氨基硼烷(2-乙基,4-[3',5'-二苯基-4'-甲氧基苯基]茛基) $_2\text{ZrCl}_2$ ;外消旋-双(三甲基甲硅烷基)氨基硼烷(2-丙基,4-[3',5'-二苯基-4'-甲氧基苯基]茛基) $_2\text{ZrCl}_2$ ;外消旋-双(三甲基甲硅烷基)氨基硼烷(2-丁基,4-[3',5'-二苯基-4'-甲氧基苯基]茛基) $_2\text{ZrCl}_2$ 。

[0105] 尽管列举以上4'-甲氧基(即,0(甲基))同型物,但也清楚地公开了以下同型物:-0(乙基),-0(正丙基),-0(异丙基),-0(正丁基),-0(异丁基),-0(仲丁基),-0(叔丁基),-0(苯基),等;-OSiH<sub>3</sub>, -OSiH<sub>2</sub>(甲基), -OSiH(甲基)<sub>2</sub>, -OSi(甲基)<sub>3</sub>, -OSiH<sub>2</sub>(乙基), -OSiH(乙基)<sub>2</sub>, -OSi(乙基)<sub>3</sub>, -OSiH<sub>2</sub>(丙基), -OSiH(丙基)<sub>2</sub>, -OSi(丙基)<sub>3</sub>, -OSiH<sub>2</sub>(丁基), -OSiH(丁基)<sub>2</sub>, -OSi(丁基)<sub>3</sub>, -OSiH(甲基)(乙基), -OSi(甲基)(乙基)<sub>2</sub>, -OSiH(甲基)(丙基), -OSi(甲基)(丙基)<sub>2</sub>, -OSiH(甲基)(丁基), -OSi(甲基)(丁基)<sub>2</sub>, -OSiH(乙基)(丙基), -OSi(乙基)(丙基)<sub>2</sub>, -OSiH(乙基)(丁基), -OSi(乙基)(丁基)<sub>2</sub>。同样,尽管二氯取代化合物(-ZrCl<sub>2</sub>以及-HfCl<sub>2</sub>) 在以上列举,但是其中各个氯替换为甲基的化合物(例如, -Zr((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>以及-Hf(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 也清楚地公开。同样,尽管以上列举了二氯取代化合物(-ZrCl<sub>2</sub>以及-HfCl<sub>2</sub>),但是其中各个氯替换为甲基的化合物(例如, -Zr((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>以及-Hf(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 也清楚地公开。以及尽管上述络合物在茛环2位被取代,但是其中在茛环1、3、4、5、6、和/或7位发生取代也被预期。

[0106] 在本发明另一实施方案中,茛基环2,4以及6位被取代,例如,在式I中,R<sup>3</sup>,R<sup>14</sup>和R<sub>6</sub>不是H以及在式(II)中R<sup>3</sup>和R<sub>6</sub>不是H。

[0107] 在本申请公开的任一项方法根据本发明的优选实施方案使用一种催化剂化合物,例如,该催化剂化合物没有差异。对本发明来说,一种茂金属催化剂化合物如果与另外的茂金属催化剂化合物相差至少一个原子,则认为它们不同。例如“双茛基ZrCl<sub>2</sub>”不同于“(茛基)(2-甲基茛基)ZrCl<sub>2</sub>”,其又不同于“(茛基)(2-甲基茛基)HfCl<sub>2</sub>”。仅因异构体不同的那些催化剂化合物对本发明而言认为是一样的,例如外消旋-二甲基甲硅烷基双(2-甲基4-苯基)Hf(Me)<sub>2</sub>被认为相同于内消旋-二甲基甲硅烷基双(2-甲基4-苯基)Hf(Me)<sub>2</sub>。

[0108] 在一些实施方案中,两种或更多种不同的催化剂化合物存在于本申请使用的催化剂体系中。在一些实施方案中,两种或更多种不同的催化剂化合物存在于其中发生本申请所述方法的反应区。当两种基于过渡金属化合物的催化剂作为混合催化剂体系用于一个反

应器时,优选选择该两种过渡金属化合物使二者是相容的。简单筛选法是通过 $^1\text{H}$ 或者 $^{13}\text{C}$  NMR,其为本领域普通技术人员所知,可用于确定哪些过渡金属化合物是相容的。优选使用相同活化剂用于该过渡金属化合物,然而,两种不同的活化剂,比如非配位阴离子活化剂以及铝氧烷可组合使用。如果一种或多种过渡金属化合物包含 $\text{R}^1$ 或者 $\text{R}^2$ 配体(其不是氢基、烃基、或者取代的烃基),则在添加该非配位阴离子活化剂之前,该铝氧烷应该与该过渡金属化合物接触。

[0109] 两种过渡金属化合物(预催化剂)可以按任何比率使用。优选(A)过渡金属化合物相对(B)过渡金属化合物摩尔比率属于(A:B)范围1:1000至1000:1,可替换地是1:100至500:1,可替换地是1:10至200:1,可替换地是1:1至100:1,以及也可以1:1至75:1,以及可替换地是5:1至50:1。该特定比率的选择取决于确切的预催化剂选择、活化方法、以及所要求的最终产品。在特定的实施方案中,当使用该两种预催化剂时,如果二者都用相同活化剂活化,有用的摩尔百分数,基于该预催化剂分子量,是10-99.9%A相对0.1-90%B,可替换地是25-99%A相对0.5-50%B,可替换地是50-99%A相对1-25%B,以及也可以75-99%A相对1-10%B。

[0110] 制备催化剂化合物的方法

[0111] 所有空气敏感合成在氮气吹扫干燥箱中进行。所有溶剂从商业来源获得。4-溴-2-甲基茛,4-氯-2-甲基-茛以及在甲苯中的三(全氟苯基)硼烷从商业来源获得。烷基铝可按烃类溶液从商业来源得到。甲基铝氧烷("MAO")可以按30wt%在甲苯中的溶液得自Albemarle。外消旋二甲基硅杂二基(2-甲基-4-苯基茛基) $\text{ZrCl}_2$ 也从商业来源获得。

[0112] 通常,按附图1所示示意性反应过程合成这种类型的金属茂,其中(i)是通过烷基阴离子的金属盐(如正丁基锂)去质子化形成茛盐(indenide);(ii)是茛盐与合适的桥联前体(如 $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ )反应;(iii)是上述产物与 $\text{AgOTf}$ 反应;(iv)是上述三氟甲磺酸酯化合物与另一当量的茛盐反应;(v)是通过烷基阴离子(如正丁基锂)两次去质子化形成二阴离子;(vi)是二阴离子与金属卤化物(如 $\text{ZrCl}_4$ )反应。通过粗固体重结晶获得最终产品。

[0113] 活化剂

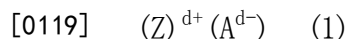
[0114] 在该络合物已经合成之后,可以以文献已知的任意方式通过将它们与活化剂组合形成催化剂体系,包括通过将它们负载用于淤浆或者气相聚合。该催化剂体系也可加入或者在溶液聚合中或者本体聚合产生(在单体中)。该催化剂体系一般包含如上所述过渡金属络合物以及活化剂比如铝氧烷或者非配位阴离子活化剂。活化实施中可以使用铝氧烷溶液包括甲基铝氧烷,称为MAO,以及改性MAO,在本申请中称为MMAO,其包含一些高级烷基以改善该溶解度。特别有用的MAO可以从Albemarle购买,其一般是10wt%甲苯溶液。用于本发明催化剂体系优选应用的活化剂选自铝氧烷,比如甲基铝氧烷,改性甲基铝氧烷,乙基铝氧烷,异丁基铝氧烷等。

[0115] 当使用铝氧烷或者改性铝氧烷时,该络合物-相对-活化剂摩尔比率为约1:3000-10:1;可替换地是1:2000-10:1;可替换地是1:1000-10:1;可替换地是1:500-1:1;可替换地是1:300-1:1;可替换地是1:200-1:1;可替换地是1:100-1:1;可替换地是1:50-1:1;可替换地是1:10-1:1。当该活化剂是铝氧烷(改性或者未改性的),一些实施方案选择该最高量的活化剂,相对该催化剂前体(每金属催化位点)5000-倍摩尔过量。优选最低量的活化剂-相对-络合物比率是1:1摩尔比率。

[0116] 也可使用非配位阴离子进行活化,称为NCA,该类型公开在EP 277 003A1以及EP 277 004A1中。NCA可以以离子对使用的形式加入,例如, $[\text{DMAH}]^+[\text{NCA}]^-$ ,其中该N,N-二甲基苯铵(DMAH)阳离子与在该过渡金属络合物上碱性的离去基团反应以形成过渡金属络合物阳离子以及 $[\text{NCA}]^-$ 。在该前体中该阳离子可以是,可替换地是,三苯甲基鎓(trityl)。可替换地是,该过渡金属络合物可以与中性NCA前体反应,比如 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ,其从该络合物抽取阴离子基团以形成活化原子团。有用的活化剂包括N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐(i.e.,  $[\text{PhNMe}_2\text{H}]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ),和N,N-二甲基苯铵四(七氟萘基)硼酸盐,其中Ph是苯基,以及Me是甲基。

[0117] 用于本申请的另外优选的活化剂包括US 7,247,687在栏169,行50至栏174,行43,尤其栏172,行24至栏173,行53公开的那些。

[0118] 在本文公开本发明的实施方案中,该非配位阴离子活化剂表示为下式(1):



[0120] 其中Z是(L-H)或者可还原的路易斯酸,L是中性的路易斯碱,H是氢以及 $(\text{L}-\text{H})^+$ 是布朗斯台德酸; $\text{A}^{\text{d}-}$ 是非-配位阴离子具有电荷 $\text{d}-$ ;和d是1-3整数。

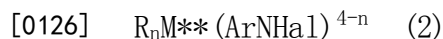
[0121] 当Z是(L-H)使该阳离子组分是 $(\text{L}-\text{H})^{\text{d}+}$ 时,该阳离子组分可以包括布朗斯台德酸比如质子化了的的路易斯碱,能从该催化剂前体将诸如烷基或者芳基之类的组成部分发生质子化,产生阳离子性的过渡金属物质,或者该活化阳离子 $(\text{L}-\text{H})^{\text{d}+}$ 是布朗斯台德酸,能够捐赠质子至该催化剂前体产生过渡金属阳离子,包括铵,氧鎓,磷,甲硅烷基鎓,及其混合物,或者甲胺、苯胺、二甲胺、二乙胺、N-甲基苯胺、二苯胺、三甲胺、三乙胺、N,N-二甲苯胺、甲基联苯胺、吡啶、对溴基N,N-二甲苯胺、对硝基-N,N-二甲苯胺的铵,三乙基膦、三苯基膦、以及二苯基膦的磷,醚、比如二甲醚二乙醚、四氢呋喃、以及二氧杂环己烷的氧鎓,硫醚、比如二乙基硫醚以及四氢噻吩的硫,及其混合物。

[0122] 当Z为可还原的路易斯酸时,可表示为式: $(\text{Ar}_3\text{C}^+)$ ,其中Ar是芳基或者杂原子取代芳基,或者 $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ 烃基,可还原的路易斯酸可以表示为式: $(\text{Ph}_3\text{C}^+)$ ,其中Ph是苯基或者杂原子取代苯基,和/或 $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ 烃基。在实施方案中,该可还原的路易斯酸是三苯基碳正离子。

[0123] 该阴离子组分 $\text{A}^{\text{d}-}$ 实施方案包括具有式 $[\text{M}^{\text{k}+}\text{Q}^{\text{n}-}]^{\text{d}-}$ 那些,其中k是1,2,或者3;n是1,2,3,4,5或者6,或者3,4,5或者6;n-k=d;M是选自元素周期表13族元素,或者硼或者铝,以及Q独立地是氢基,桥连或者未桥连二烷基氨基,卤基,烷氧基,芳氧基,烃基基团,所述Q至多具有20个碳原子前提是至多在一种情况下Q为卤基,以及两个Q可以形成环状结构。各Q可以是具有1-20个碳原子氟代烃基,或者各Q氟代芳基,或者各Q五氟芳基。适合的 $\text{A}^{\text{d}-}$ 组分实例也包括在专利美国专利US5,447,895中公开的二硼化合物,其全部被引入本文作为参考。

[0124] 在实施方案中,在上述式1表示任何NCA中,阴离子组分 $\text{A}^{\text{d}-}$ 表示为式 $[\text{M}^{\text{k}*}\text{Q}^{\text{n}*}]^{\text{d}*}$ 其中 $\text{k}^*$ 是1,2,或者3; $\text{n}^*$ 是1,2,3,4,5,或者6(或者1,2,3,或者4); $\text{n}^*-\text{k}^*=\text{d}^*$ ;M\*是硼;和Q\*独立地选自氢基,桥连或者未桥连二烷基氨基,卤素,烷氧基,芳氧基,烃基基团,所述Q\*至多具有20个碳原子,前提是至多在一种情况下Q\*为卤素。

[0125] 本发明还涉及聚合烯烃方法包含烯烃(比如丙烯)接触上述催化剂络合物,和NCA活化剂由式(2)表示:



[0127] 其中R是单阴离子配体;M\*\*是第13族金属或者准金属;ArNHal是卤化含氮芳族环,

多环芳族环,或者芳族环组合体(assembly)其中两个或者更多个环(或者稠环体系)直接彼此相连或者连在一起;和n是0,1,2,或者3。一般NCA包含式2阴离子也包含合适的阳离子其基本上不干扰该过渡金属化合物形成的该离子催化剂络合物,或者该阳离子是如上所述 $Z^{d+}$ 。

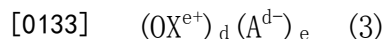
[0128] 在实施方案中,在包含上述式2表示阴离子的任何NCA中,R选自 $C_1-C_{30}$ 烃基基团。在实施方案中, $C_1-C_{30}$ 烃基基团可以用一个或多个以下基团取代: $C_1-C_{20}$ 烃基基团、卤基、烃基取代的有机准金属、二烷基酰胺、烷氧基、芳氧基、烷硫基(alkylsulfido)、芳基硫基(arylsulfido)、烷基磷基(alkylphosphido)、芳基磷基(arylphosphide)、芳基磷基(phosphide),或者其它的阴离子取代基;氟基;大体积烃氧化物,如果大体积意指 $C_4-C_{20}$ 烃基;--SRa,--NRa<sub>2</sub>,以及--PRa<sub>2</sub>,其中各个Ra独立地是单价的 $C_4-C_{20}$ 包含分子体积大于或等于异丙基取代基分子体积的烃基或者 $C_4-C_{20}$ 分子体积大于或等于异丙基取代基分子体积的烃基取代的有机准金属。

[0129] 在实施方案中,在含有上述式2所示阴离子的任何NCA中,NCA还包含阳离子,其含式(Ar<sub>3</sub>C<sup>+</sup>)所示的可还原的路易斯酸,其中Ar是芳基或被一个杂原子、和/或 $C_1-C_{40}$ 烃基取代的芳基,或者可还原的路易斯酸是式(Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>)所示的,其中Ph是苯基或被一个杂原子、和/或 $C_1-C_{40}$ 烃基取代的苯基。

[0130] 在实施方案中,在包含上述式2表示阴离子的任何NCA中,NCA还包含式(L-H)<sup>d+</sup>所示的阳离子,其中L是中性路易斯碱;H是氢;(L-H)是布朗斯台德酸;d是1、2或3,优选(L-H)<sup>d+</sup>是选自铵、氧鎓、磷、甲硅烷基鎓和其混合物的布朗斯台德酸。

[0131] 有用的活化剂的另外的例子包括那些在US 7,297,653和US 7,799,879中公开的。

[0132] 在实施方案中,本申请使用的另一种活化剂包括阳离子氧化剂的盐和非配位的相容的阴离子,如式(3)所示:



[0134] 其中, $OX^{e+}$ 是带e+电荷的阳离子氧化剂;e是1、2或3;d是1、2或3;并且 $A^{d-}$ 是带d-电荷的非配位阴离子(如上所述)。阳离子氧化剂的例子包括:二茂铁盐、烃基取代的二茂铁、 $Ag^+$ 或者 $Pb^{+2}$ 。Ad-的优选实施方案包括四(五氟苯基)硼酸盐。

[0135] 对本申请催化剂体系有用的活化剂包括:三甲基铵四(全氟萘基)硼酸盐,N,N-二甲基苯铵四(全氟萘基)硼酸盐,N,N-二乙基苯铵四(全氟萘基)硼酸盐,三苯基碳鎓四(全氟萘基)硼酸盐,三甲基铵四(全氟联苯基)硼酸盐,N,N-二甲基苯铵四(全氟联苯基)硼酸盐,三苯基碳鎓四(全氟联苯基)硼酸盐,以及该类型公开在美国专利US7,297,653中,其全篇引入本申请作为参考。

[0136] 合适的活化剂还包括N,N-二甲基苯铵四(全氟萘基)硼酸盐,N,N-二甲基苯铵四(全氟联苯基)硼酸盐,N,N-二甲基苯铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,三苯基碳鎓四(全氟苯基)硼酸盐,三苯基碳鎓四(全氟联苯基)硼酸盐,三苯基碳鎓四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,三苯基碳鎓四(全氟苯基)硼酸盐, $[Ph_3C^+][B(C_6F_5)_4^-]$ , $[Me_3NH^+][B(C_6F_5)_4^-]$ ;1-(4-(三(五氟苯基)硼酸盐)-2,3,5,6-四氟苯基)吡咯烷鎓;和四(五氟苯基)硼酸盐;4-(三(五氟苯基)硼酸盐)-2,3,5,6-四氟吡啶。

[0137] 在实施方案中,该活化剂包含三芳基碳鎓盐(比如三苯基碳鎓四苯基硼酸盐,三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐,三苯基碳鎓四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,三苯基碳鎓四

(全氟萘基)硼酸盐,三苯基碳鎓四(全氟联苯基)硼酸盐,三苯基碳鎓四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐)。

[0138] 在实施方案中,两种NCA活化剂可用于聚合中,第一NCA活化剂和第二NCA活化剂的摩尔比率可以是任何比率。在一些实施方案中,第一NCA活化剂和第二NCA活化剂的摩尔比率是0.01:1-10,000:1,或者0.1:1-1000:1,或者1:1-100:1。

[0139] 在本发明实施方案中,该NCA活化剂相对催化剂比率1:1摩尔比,或者0.1:1至100:1,或0.5:1至200:1,或1:1至500:1,或1:1至1000:1。在实施方案中,该NCA活化剂相对催化剂比率是0.5:1至10:1,或者1:1至5:1。

[0140] 在实施方案中,催化剂化合物可与组合的铝氧烷和NCA结合(参见,例如US 5,153,157、US 5,453,410、EP 0 573 120B1、WO 94/07928和WO 95/14044,所有这些文献引入本申请作为参考)。

[0141] 在本发明的优选实施方案中,如果使用NCA(比如离子或者中性的化学计量的活化剂),则该络合物相对活化剂摩尔比率一般是1:10至1:1;1:10至10:1;1:10至2:1;1:10至3:1;1:10至5:1;1:2至1.2:1;1:2至10:1;1:2至2:1;1:2至3:1;1:2至5:1;1:3至1.2:1;1:3至10:1;1:3至2:1;1:3至3:1;1:3至5:1;1:5至1:1;1:5至10:1;1:5至2:1;1:5至3:1;1:5至5:1;1:1至1:1.2。

[0142] 或者共活化剂,比如第1,2,或者13族有机金属物质(例如,烷基铝化合物三正辛基铝),可以用在本申请催化剂体系中。该络合物相对共活化剂摩尔比率为1:100至100:1;1:75至75:1;1:50至50:1;1:25至25:1;1:15至15:1;1:10至10:1;1:5至5:1;1:2至2:1;1:100至1:1;1:75至1:1;1:50至1:1;1:25至1:1;1:15至1:1;1:10至1:1;1:5至1:1;1:2至1:1;1:10至2:1。

[0143] 非必要的载体材料

[0144] 在本申请实施方案中,催化剂体系可包含惰性载体材料。优选负载的材料是多孔载体材料,例如,滑石,和无机氧化物。其它载体材料包括沸石、粘土、有机粘土或任何其它有机或无机的载体材料等,或其混合物。

[0145] 优选,载体材料是细碎形式的无机氧化物。在本申请中用于金属茂催化剂体系的适合的无机氧化物材料包括第2、4、13和14族金属氧化物,例如二氧化硅、氧化铝和其混合物。可单独使用或与二氧化硅或氧化铝联用的其它无机氧化物是氧化镁、二氧化钛、氧化锆和类似物。但是,可以使用其它适合的载体材料,例如细微分隔的官能化的聚烯烃,例如细碎的聚乙烯。特别有用的载体材料包括氧化镁、二氧化钛、氧化锆、蒙脱石、层状硅酸盐、滑石、粘土和或类似物。而且,可以使用这些载体材料的组合,例如二氧化硅-铬、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛等。优选的载体材料包括 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ 以及它们的组合,更优选 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0146] 优选载体材料,最优选无机氧化物具有在约10-约700 $\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的表面积,约0.1-约4.0 $\text{cc}/\text{g}$ 范围内的孔隙体积,约5-约500 $\mu\text{m}$ 范围内的平均粒度。更优选载体材料具有约50-约500 $\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的表面积,约0.5-约3.5 $\text{cc}/\text{g}$ 范围内的孔隙体积,约10-约200 $\mu\text{m}$ 范围内的平均粒度。最优选载体材料的主要部分具有约100-约400 $\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的表面积,约0.8-约3.0 $\text{cc}/\text{g}$ 范围内的孔隙体积,约5-约100 $\mu\text{m}$ 范围内的平均粒度。本发明中有用的载体材料的平均孔隙尺寸在10-1000  $\text{\AA}$ , 范围内,优选50-约500  $\text{\AA}$ , 最优选75-约350  $\text{\AA}$ 。在一



些实施方案中,载体材料是一个高表面面积、无定形二氧化硅(表面积=300m<sup>2</sup>/g;孔隙体积=1.65cm<sup>3</sup>/g)。优选的二氧化硅以商品名DAVISON 952或DAVISON 955由Davison Chemical Division,W.R.Grace and Company出售。在另一些实施方案中,使用DAVISON 948。

[0147] 载体材料应是干的,即,基本上不含有吸收的水。载体材料的干燥可在约100℃-约1000℃、优选在至少约600℃的温度加热或煅烧来进行。当载体材料是二氧化硅时,其被加热到至少200℃,优选约200℃-约850℃,最优选至少在约600℃;加热时间约1分钟-约100小时,或约12小时-约72小时,或约24小时-约60小时。煅烧的载体材料必须具有至少一些反应性的羟基(OH)基团以生产本发明的负载的催化剂体系。煅烧的载体材料然后与至少中聚合催化剂接触,聚合催化剂包含至少一种茂金属化合物和活化剂。

[0148] 载体材料具有反应性表面基团,一般为羟基,其在非极性溶剂中形成淤浆,得到的淤浆与茂金属化合物和活化剂的溶液接触。在一些实施方案中,载体材料的淤浆首先与活化剂接触约0.5小时-约24小时、或约2小时-约16小时、或约4小时-约8小时。然后使茂金属化合物的溶液与分离的载体/活化剂接触。在一些实施方案中,负载的催化剂体系在原位生成。在一个可替换的实施方案中,载体材料的淤浆首先与催化剂接触约0.5小时-约24小时、或约2小时-约16小时、或约4小时-约8小时。负载的茂金属化合物的淤浆随后与活化剂溶液接触。

[0149] 将茂金属、活化剂和载体的混合物加热到约0℃-约70℃,优选约23℃-约60℃,优选室温。典型的接触时间从约0.5小时至约24小时,或从约2小时至约16小时,或从约4小时至约8小时。

[0150] 适合的非极性溶剂是所有本申请使用的反应物,即,活化剂和茂金属化合物,至少在其中部分可溶,并且在反应温度为液体的物质。优选的非极性溶剂是烷烃,例如,异戊烷、己烷、正庚烷、辛烷、壬烷和癸烷,尽管还可以使用许多其他的材料,包括环烷烃,例如环己烷,芳烃,例如苯、甲苯和乙苯。

[0151] 聚合方法

[0152] 在本申请的实施方案中,本发明涉及聚合方法,其中单体(例如丙烯)和非必要地的共聚单体与如上所述包含活化剂和至少一种茂金属化合物的催化剂体系接触。催化剂化合物与活化剂可以任意顺序合并,并可在接触单体前合并。

[0153] 在此有用的单体包括取代或未取代的C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> $\alpha$ -烯炔,优选C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> $\alpha$ -烯炔,优选C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> $\alpha$ -烯炔,优选乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一碳烯、十二碳烯和其异构体。在本发明优选的实施方案中,单体包含丙烯和可选的共聚单体,包括以下的一种或多种:乙烯或者C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>烯炔,优选C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>烯炔,或优选C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>烯炔。C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>烯炔单体可以是直链、支链或环状的。C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>环烯炔可以是受张力的(strained)或非受张力的、单环的或多环的,并可非必要地包括杂原子和/或一或多个官能团。在另一个优选的实施方案中,单体包含乙烯和非必要地的共聚单体,共聚单体包括一种或多种C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>烯炔,优选C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>烯炔,或优选C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>烯炔。C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>烯炔单体可以是直链、支链或环状的。C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>环烯炔可以是受张力的或非受张力的、单环的或多环的,并可非必要地包括杂原子和/或一或多个官能团。

[0154] 示例性C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>烯炔单体与可选的共聚单体的例子包括乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一碳烯、十二碳烯、降冰片烯、降冰片二烯、二环戊二烯、环戊烯、环庚烯、环辛烯、环辛二烯、环十二烯、7-氧杂降冰片烯、7-氧杂降冰片二烯,其取代的衍

生物,其异构体,优选己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十二碳烯、环辛烯、1,5-环辛二烯、1-羟基-4-环辛烯、1-乙酰氧基-4-环辛烯、5-甲基环戊烯、环戊烯、二环戊二烯、降冰片烯、降冰片二烯和它们各自的同系物和衍生物,优选降冰片烯、降冰片二烯和二环戊二烯。

[0155] 在优选的实施方案中,在此制备的聚合物中,基于组合物的总重量,存在一种或多种二烯,其至多为10wt%,优选0.00001-1.0wt%,优选0.002-0.5wt%,甚至更优选0.003-0.2wt%。在一些实施方案中,在聚合中加入500ppm或者更少的二烯,优选400ppm或者更少,或优选300ppm或者更少。在其它的实施方案中,向聚合中加入至少50ppm的二烯,或者100ppm或更多,或150ppm或更多。

[0156] 在本发明中有用的优选的二烯烃单体包括任何烃结构,优选C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>,具有至少二个不饱和键,其中至少二个不饱和键容易地通过立体特异的或非立体特异的催化剂引入聚合物中。进一步优选二烯烃单体选自 $\alpha$ ,  $\omega$ -二烯系单体(即,二-乙炔基单体)。更优选,二烯烃单体是线性的二乙炔基单体,最优选含4-30个碳原子的那些。优选的二烯的例子包括丁二烯、戊二烯、己二烯、庚二烯、辛二烯、壬二烯、癸二烯、十一碳二烯、十二碳二烯、十三碳二烯、十四碳二烯、十五碳二烯、十六碳二烯、十七碳二烯、十八碳二烯、十九碳二烯、二十碳二烯、二十一碳二烯、二十二碳二烯、二十三碳二烯、二十四碳二烯、二十五碳二烯、二十六碳二烯、二十七碳二烯、二十八碳二烯、二十九碳二烯、三十碳二烯,特别优选的二烯包括1,6-庚二烯、1,7-辛二烯、1,8-壬二烯、1,9-癸二烯、1,10-十一碳二烯、1,11-十二碳二烯、1,12-十三碳二烯、1,13-十四碳二烯和低分子量聚丁二烯(M<sub>w</sub>小于1000g/mol)。优选环状二烯包括环戊二烯、乙烯基降冰片烯、降冰片二烯、亚乙基降冰片烯、二乙炔基苯、二环戊二烯或者含二烯烃的更高的环,在各个环位点上有或没有取代基。

[0157] 在一些实施方案中,当丁烯是共聚单体时,丁烯源可以是混合的丁烯流,包含丁烯的多种异构体。认为在聚合方法中优选使用的是1-丁烯单体。使用这样的混合丁烯流将带来经济效益,因为这些混合流经常是精炼过程的废物流,例如,C<sub>4</sub>残液流,并因此比纯1-丁烯价格便宜得多。

[0158] 本发明的聚合方法可以本领域已知的任何方式进行。可使用任何本领域已知的悬浮聚合、均相聚合、本体聚合、溶液聚合、淤浆聚合或气相聚合方法。所述方法可以间歇、半间歇或连续的形式进行。均相聚合方法和淤浆聚合方法是优选的。(均相聚合方法定义为至少90wt%的产品可溶于反应介质的方法。)本体均相聚合方法是特别优选的。(本体聚合方法定义为单体浓度占有所有加入到反应器物料的70体积%或更高。)或者,在反应介质中不存在或不加入溶剂或者稀释剂(除了微量用作催化剂体系或其它添加剂的载体,在单体中存在的一般量;例如,丙烯中的丙烷)。在另一个实施方案中,聚合方法为淤浆法。在此使用的术语“淤浆聚合方法”是指聚合方法中,使用负载的催化剂,单体在负载的催化剂颗粒上聚合。从负载的催化剂生成的聚合物产物至少95wt%是粒状形态的固体颗粒(不溶于稀释剂中)。

[0159] 适用于聚合的稀释剂/溶剂包括非配位、惰性的液体。例子包括直链和支链的烃,例如异丁烷、丁烷、戊烷、异戊烷、己烷、异己烷、庚烷、辛烷、十二烷和其混合物;环状的和脂环族烃,例如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷和其混合物,例如可在市场上找到的(Isopar™);全卤代烃,例如全氟代C<sub>4-10</sub>链烷烃、氯苯,和芳族和烷基取代的芳族化合物,例如苯、甲苯、均三甲苯和二甲苯。适合的溶剂还包括液态烯烃,其可用作单体或者共聚单体,

包括乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯及其混合物。在优选的实施方案中,使用脂肪族烃溶剂作为溶剂,例如异丁烷、丁烷、戊烷、异戊烷、己烷、异己烷、庚烷、辛烷、十二碳烷或其混合物;环状的和脂环族烃,例如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷和其混合物。在另一个实施方案中,溶剂不是芳族的,优选以溶剂的重量为基础,在溶剂中存在的芳族溶剂小于1wt%,优选小于0.5wt%,优选小于0wt%。

[0160] 在优选的实施方案中,以原料物流总体积为基准,用于聚合的单体和共聚单体的进料浓度是60vol%溶剂或者更少,优选40vol%或者更少,或优选20vol%或者更少。优选聚合以本体聚合方法进行。

[0161] 优选聚合可以在适于获得所需乙烯聚合物的任何温度和/或压力下进行。典型的温度和/或压力包括温度范围从约0°C到约300°C,优选约20°C到约200°C,优选约35°C到约150°C,优选从约40°C到约120°C,优选从约45°C到约80°C;压力范围从约0.35MPa到约10MPa,优选从约0.45MPa到约6MPa,或优选从约0.5MPa到约4MPa。

[0162] 在典型的聚合中,反应的进行时间至多300分钟,优选约5分钟到约250分钟,或优选从约10分钟到120分钟。

[0163] 在一些实施方案中,存在于聚合反应器中的氢气分压为从0.001到50psig(0.007到345kPa),优选从0.01到25psig(0.07到172kPa),或者0.1到10psig(0.7到70kPa)。

[0164] 在本可替换的实施方案中,催化剂的活性为至少50g/mmol/hr,优选500g/mmol/hr或更高,优选5000g/mmol/hr或更高,优选50000g/mmol/hr或更高。在一个可替换实施方案中,基于生成的聚合物和进入反应区的单体的重量,烯烃单体的转化率为至少10%,优选20%或以上,优选30%或以上,优选50%或以上,优选80%或以上。在特定的实施方案中,该催化剂活性为150,000至约320,000g/mmol/hour,以及尤其是能够产生以下聚丙烯:所具有的 $T_m$ 为158°C-162°C,例如,158.5°C,159.0°C,159.5°C,160.0°C,160.5°C,161.0°C,161.5°C,或者162.0°C)。

[0165] 在优选实施方案中,几乎没有铝氧烷用于该方法产生该聚合物。优选,铝氧烷含量零mol%,或者该铝氧烷的铝相对过渡金属的摩尔比率小于500:1,优选小于300:1,优选小于100:1,优选小于1:1。

[0166] 在优选的实施方案中,在生产乙烯聚合物的过程中不使用或几乎不使用清除剂。优选,清除剂(如三烷基铝)以0mol%存在,或者,清除剂以清除剂金属相对过渡金属摩尔比小于100:1、优选小于50:1、优选小于15:1、优选小于10:1的量存在。

[0167] 在优选的实施方案中,聚合:1)在温度0-300°C(优选25-150°C,优选40-120°C,优选45-80°C)进行;2)在压力从大气压力到10MPa(优选0.35-10MPa,优选0.45-6MPa,优选0.5-4MPa)进行;3)在脂族烃溶剂(例如异丁烷、丁烷、戊烷、异戊烷、己烷、异己烷、庚烷、辛烷、十二烷和其混合物;环烃和脂环族烃,例如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷和其混合物;优选,基于溶剂的重量,芳烃在溶剂中存在的量小于1wt%,优选小于0.5wt%,优选为0wt%)中进行;4)催化剂化合物的生产率在至少80,000g/mmol/hr(优选至少150,000g/mmol/hr,优选至少200,000g/mmol/hr,优选至少250,000g/mmol/hr,优选至少300,000g/mmol/hr)。在优选的实施方案中,聚合用的催化剂体系包含至多一种催化剂化合物。”反应区域”也称为”聚合区”,是容器中发生聚合之处,例如,间歇反应器。当串联或并联使用

多个反应器时,每个反应器被认为是独立的聚合区。对于在间歇反应器和连续反应器中进行的多级聚合,每聚合级被认为是一个单独的聚合区。在根据本发明的一个实施方案中,聚合在一个反应区发生。在优选的实施方案中,聚合在一个反应区中进行。室温为23℃,除非另有说明。

[0168] 根据需要,其它添加剂也可以在聚合中使用,如一种或多种清除剂、促进剂、改性剂、链转移剂(如二乙基锌)、还原剂、氧化剂、氢气、烷基铝或硅烷。

[0169] 有用的链转移剂一般是烷基铝氧烷、式 $AlR_3$ ,  $ZnR_2$ 表示化合物(其中各个R独立地选自 $C_1$ - $C_8$ 脂烃基、优选甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、己基辛基或者其异构体)或者其组合,比如二乙基锌、甲基铝氧烷、三甲基铝、三异丁基铝、三辛基铝、或者其组合。

[0170] 聚烯烃产品

[0171] 本发明还涉及通过在此描述的方法制备的物质组合物。

[0172] 在一个优选的实施方案中,所述方法制备丙烯均聚物或丙烯共聚物,例如丙烯-乙烯和/或丙烯- $\alpha$ -烯炔(优选 $C_3$ - $C_{20}$ )共聚物(例如,丙烯-己烯共聚物或者丙烯-辛烯共聚物),其具有大于1至4(优选大于1-3)的 $M_w/M_n$ 。

[0173] 同样地,本发明的方法制备烯烃聚合物,优选聚乙烯和聚丙烯均聚物以及共聚物。在一个优选的实施方案中,在此制备的聚合物为乙烯或者丙烯的均聚物,为乙烯共聚物,其优选具有0-25摩尔%(或0.5-20摩尔%,或1-15摩尔%,或3-10摩尔%)一种或多种 $C_3$ - $C_{20}$ 烯炔共聚单体(优选 $C_3$ - $C_{12}$  $\alpha$ -烯炔,优选丙烯、丁烯、己烯、辛烯、癸烯、十二碳烯,优选丙烯、丁烯、己烯、辛烯),或是丙烯的共聚物,其优选具有0-25摩尔%(或0.5-20摩尔%,或1-15摩尔%,或3-10摩尔%)一种或多种 $C_2$ 或 $C_4$ - $C_{20}$ 烯炔共聚单体(优选乙烯或 $C_4$ - $C_{12}$  $\alpha$ -烯炔,优选乙烯、丁烯、己烯、辛烯、癸烯、十二碳烯,优选乙烯、丁烯、己烯、辛烯)。

[0174] 在一个优选的实施方案中,单体为丙烯,共聚单体是己烯,优选从1至15mol%的己烯,或者1至10mol%。

[0175] 典型地,在此制备的聚合物 $M_w$ 为5,000-1,000,000g/mol(优选25000-750000g/mol,优选50000g/mol-500,000g/mol,和/或 $M_w/M_n$ 大于1至40,或者1.2至20,或者1.3至10,或者1.4至5,或者1.5至4,或者1.5至3)。

[0176] 在一个优选的实施方案中,利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定,在此制备的聚合物有单峰或多峰分子量分布。“单峰”是指GPC轨迹有一个峰值或者拐点。“多峰”是指GPC轨迹有至少两个峰值或者拐点。拐点是二阶导数改变符号的点(例如从负到正,或反之亦然)。

[0177] 在优选实施方案中,本申请产生的聚合物的组成分布宽度指数(CDBI)为50%以上,优选60%以上,优选70%以上。CDBI是在聚合物链之内单体组成分布的尺度,以及测量程序公开在PCT公开说明书WO 93/03093中,1993年2月18日公布,具体说是第7和8栏以及在Wild等人的,J.Poly.Sci.,Poly.Phys.Ed.,第20卷,第441页(1982)以及美国专利US 5,008,204中,包括当测定CDBI时重均分子量( $M_w$ )15,000以下级分忽略。

[0178] 在另一个实施方案中,使用以下催化剂化合物,其中两个 $R^{10}$ 基团是相同的或者不同的基团,以及都表示为式: $(XR'_n)^-$ ,其中X是原子量为13-79的第14、15、16或者17族杂原子和 $R'$ 是以下之一:氢原子、卤素原子、 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基、或者 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基,和n是0,1,2或者3,所制备的聚合物,与由相同的催化剂化合物(除了两个 $R^{10}$ 基团是氢以外)、结合相同活化剂以及在相同条件下以相同单体(如乙烯和丙烯)聚合制备的聚合物相比,本申请聚合物 $M_w$ 高至少

20% (或者至少30%, 或者至少40%)。在有用的实施方案中, 各 $R^{10}$ 独立地是 $-NR'_{2}$ ,  $-SR'$ ,  $-OR'$ ,  $-OSiR'_{3}$ ,  $-SiR'_{3}$ , 或者 $-PR'_{2}$ , 更具体而言,  $R^{10}$ 选自 $-NR'_{2}$ ,  $-SR'$ ,  $-OR'$ ,  $-OSiR'_{3}$ , 或者 $-PR'_{2}$ , 优选 $-OR'$ ; 其中 $R'$ 是 $C_{1}$ - $C_{10}$ 烷基, 尤其各 $R^{10}$ 是甲氧基、乙氧基、正-丙氧基、异丙氧基、正-丁氧基、异丁氧基、仲-丁氧基、或者叔-丁氧基, 最尤其是甲氧基。

[0179] 在另一个实施方案中, 使用其中两个基团 $R^{10}$ 是相同或者不同的基团以及都表示为式:  $OR'$ 的催化剂化合物, 其中 $R'$ 是 $C_{1}$ - $C_{10}$ 烷基, 本申请制备包含乙烯和丙烯的聚合物, 与由相同的催化剂化合物(除两个 $R^{10}$ 基团是氢以外)、结合相同活化剂以及在相同条件下以相同单体聚合制备的聚合物相比,  $M_w$ 高至少20% (或者至少30%, 或者至少40%)。在有用的实施方案中, 各 $R^{10}$ 独立地是甲氧基、乙氧基、正-丙氧基、异丙氧基、正-丁氧基、异丁氧基、仲-丁氧基、或者叔-丁氧基, 有效地两个 $R^{10}$ 是甲氧基。

[0180] 在特别有用的实施方案中, 本申请使用其中两个 $R^{10}$ 基团都是甲氧基的催化剂化合物制备的乙烯丙烯共聚物, 与由相同的催化剂化合物(除两个 $R^{10}$ 基团是氢以外)、结合相同活化剂以及在相同条件下以相同单体聚合制备的聚合物相比,  $M_w$ 高至少20% (或者至少30%, 或者至少40%)。

[0181] 共混物

[0182] 在另一个实施方案中, 在此制备的聚合物(优选聚乙烯或聚丙烯)与一种或多种另外的聚合物结合, 然后制成膜、模制品或其它制品。其它有用的聚合物包括聚乙烯、全同立构聚丙烯、高全同立构聚丙烯、间同立构聚丙烯, 丙烯和乙烯、和/或丁烯、和/或己烯的无规共聚物、聚丁烯、乙烯乙酸乙烯酯、LDPE、LLDPE、HDPE、乙烯乙酸乙烯酯、乙烯丙烯酸甲酯、丙烯酸共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯或者任何其它通过高压自由基方法可聚合的聚合物, 聚氯乙烯、聚1-丁烯、全同立构聚丁烯、ABS树脂、乙烯-丙烯橡胶(EPR)、硫化的EPR、EPDM、嵌段共聚物、苯乙烯嵌段共聚物、聚酰胺、聚碳酸酯、PET树脂、交联聚乙烯、乙烯和乙烯基醇的共聚物(EVOH)、芳族单体的聚合物, 例如聚苯乙烯, 聚-1酯、聚缩醛、聚偏二氟乙烯、聚乙二醇或聚异丁烯。

[0183] 在一个优选的实施方案中, 上述共混物中存在的聚合物(优选聚乙烯或聚丙烯)为10-99wt%, 优选为20-95wt%, 甚至更优选至少30-90wt%, 甚至更优选至少40至90wt%, 甚至更优选至少50至90wt%, 甚至更优选至少60至90wt%, 甚至更优选为至少70至90wt%, 基于共混物中聚合物的重量。

[0184] 上述的共混物的制备可通过将本发明的聚合物与一种或多种聚合物(如上所述的)混合, 通过串联反应器制备反应器共混物, 或通过相同反应器中使用多于一种的催化剂制备多种聚合物。聚合物可以在被放进挤出机之前混合在一起, 或可在挤出机中混合。

[0185] 可以用常规的设备和方法形成共混物, 例如通过干混各个成分然后在混合机中熔融混合, 或通过各个成分直接在混合机中混合, 诸如, 例如Banbury混合机、Haake混合机、Brabender密炼机或单或双螺杆挤出机, 其可包括连续混炼机(compounding extruder)和直接用于聚合方法下游的侧臂挤出机(side-arm extruder), 其可包括在薄膜挤出机的储料器中混合树脂的粉末或颗粒。此外, 添加剂可根据需要包括在共混物、一种或多种共混物成分和/或混合形成的产品中, 例如薄膜。这类添加剂是本领域公知的, 可以包括, 例如: 填料; 抗氧化剂(例如, 受阻酚, 诸如IRGANOX™1010或者IRGANOX™1076, 可从Ciba-Geigy获得); 亚磷酸酯, 例如IRGAFOS™168, 可从Ciba-Geigy获得); 抗附着添加剂; 增粘剂, 例如聚丁

烯、萘烯树脂、脂族和芳族烃树脂,碱金属和硬脂酸甘油酯,以及氢化松香;UV稳定剂;热稳定剂;抗粘连剂(anti-blocking);脱模剂;抗静电剂;颜料;着色剂;染料;蜡;二氧化硅;填料;滑石等等。

#### [0186] 膜

[0187] 特别地,任何先前的聚合物,例如先前的聚丙烯或其共混物,可用于各种最终用途应用。这类应用包括,例如,单层或多层吹制、挤出和/或收缩膜。这些膜通过任何公知的挤出或共挤出技术形成,诸如吹泡膜加工技术,其中可将组合物在熔融状态挤压通过一个环形模口然后扩展成为一个单轴的或双轴的定向熔融体,然后冷却形成管状,吹膜,其可以接着从轴向切开并展开形成平面膜。薄膜可随后无定向、单向定向或双向定向到相同或不同的程度。一层或多层膜横向定向和/或纵向定向到相同或不同的程度。单轴取向可使用典型的冷拉伸或热拉伸方法完成。双轴取向可使用拉辐机或双泡过程完成,可在各层放在一起之前或之后进行。例如,聚乙烯层可以被挤压涂覆或由层压到定向的聚丙烯层,或聚乙烯与聚丙烯可以一起共挤出成膜然后定向。同样,定向聚丙烯可层压到定向聚乙烯或定向聚乙烯可包覆在聚丙烯上然后非必要地进一步将复合物取向。一般,膜在加工方向(MD)以至多15、优选在5-7之间的比例定向,在横向(TD)以至多15、优选7-9的比例定向。但是,在一个实施方案中,以在MD和TD方向相同的程度定向膜。

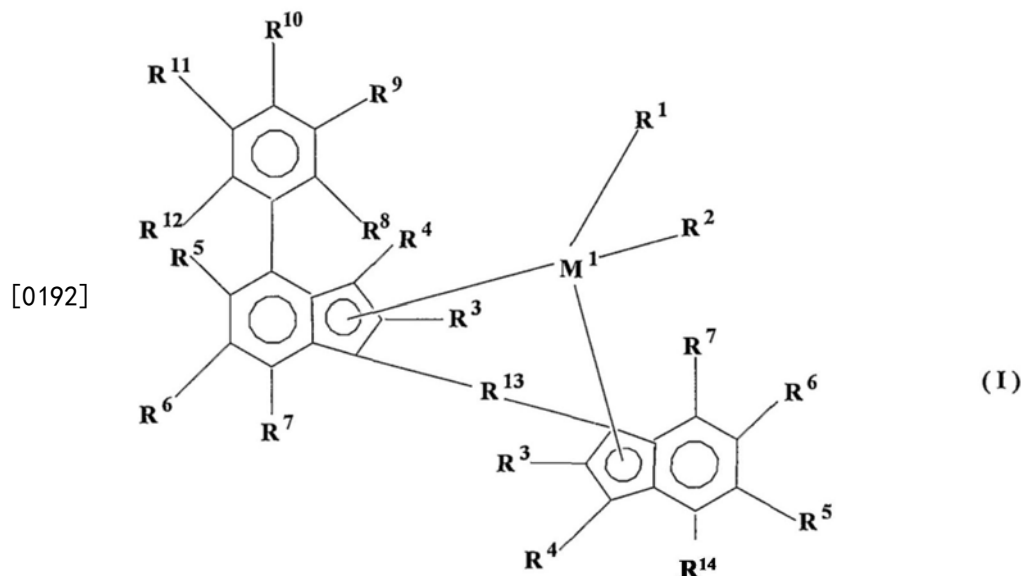
[0188] 膜的厚度可能根据所需用途而改变;但是,膜厚度在1-50 $\mu\text{m}$ 通常是适合的。用于包装的膜通常是10-50 $\mu\text{m}$ 厚。密封层的厚度通常为0.2到50 $\mu\text{m}$ 。在膜的内外表面可都有密封层,或密封层可以仅在内表面或外表面上存在。

[0189] 在一个实施方案中,一层或多层可通过电晕处理、电子束辐射、伽马照射、火焰处理、微波来改进。在一个优选的实施方案中,一个表层或两个表层通过电晕处理改进。

#### 具体实施方案

[0190] 本发明进一步涉及:

[0191] 实施方案A:式(I)表示的过渡金属络合物:

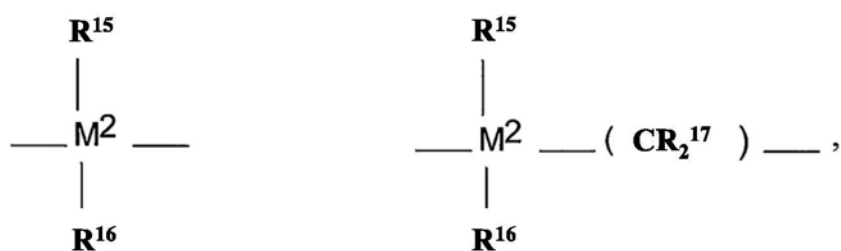


[0193] 其中 $M^1$ 选自钛、锆、钪、钒、铌、钽、铬、钼以及钨; $R^1$ 和 $R^2$ 可以是相同的或者不同的,和各自是氢原子, $C_1$ - $C_{10}$ 烷基, $C_1$ - $C_{10}$ 烷氧基, $C_6$ - $C_{10}$ 芳基, $C_6$ - $C_{10}$ 芳氧基, $C_2$ - $C_{10}$ 烯基, $C_2$ - $C_{40}$ 烯

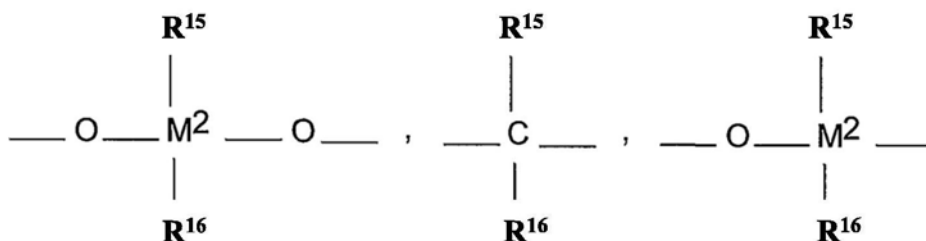
基, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>芳基烷基, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>烷基芳基, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>芳基烯基、OH基团或者卤素原子, 或者非必要地被一个或多个烃基、三(烃基)甲硅烷基或者三(烃基)甲硅烷基烃基取代的共轭二烯, 所述二烯具有至多30个原子, 未计入氢;

[0194] R<sup>3</sup>至R<sup>7</sup>可以相同或不同, 并且各自是氢原子, 卤素原子, 可被卤化的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基, 可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯基, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>芳基烷基, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>烷基芳基, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>芳基烯基, -NR'<sub>2</sub>, -SR', -OR, -OSiR'<sub>3</sub>或-PR'<sub>2</sub>基团, 其中R'选自以下之一: 氢原子, 卤素原子, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基, 或C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基或两个或更多个相邻的基团R<sup>5</sup>至R<sup>7</sup>与将它们连接的茛基的原子一起形成一个或多个环;

[0195] R<sup>13</sup>是-B(R<sup>15</sup>)-, -Al(R<sup>15</sup>)-, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -N(R<sup>15</sup>)-, -CO-, -P(R<sup>15</sup>)-, 或-P(O)(R<sup>15</sup>)-, 氨基硼烷基或者满足以下之一:



[0196]



[0197] 其中: R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>是相同的或者不同的, 和是氢原子, 卤素原子, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>氟代烷基或者硅杂烷基, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳基, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>氟代芳基, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷氧基, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烯基, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>芳基烷基, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>芳基烯基, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>烷基芳基, 或者一个R<sup>15</sup>和一个R<sup>16</sup>, 连同R<sup>13</sup>中连接它们的原子, 一起形成一个或多个环; M<sup>2</sup>是碳, 硅, 锆或者锡中的一种或多种;

[0198] 其中R<sup>8</sup>, R<sup>12</sup>和R<sup>14</sup>可以是相同或者不同的, 和各自是氢原子, 卤素原子, 可被卤化的C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>烷基, 可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯基, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>芳基烷基, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>烷基芳基, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>芳基烯基, -NR'<sub>2</sub>, -SR', -OR, -OSiR'<sub>3</sub>或者-PR'<sub>2</sub>基团, 其中R'是氢原子, 卤素原子, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基, 或C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基中的一种;

[0199] 其中R<sup>9</sup>和R<sup>11</sup>是相同的或者不同的, 和选自可被卤化的C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烷基, 可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯基, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>芳基烷基, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>烷基芳基, C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>芳基烯基; 和

[0200] 其中R<sup>10</sup>选自(XR'<sub>n</sub>)<sup>-</sup>, 其中X是原子量为13-79的第14-17族杂原子和R'是以下之一: 氢原子, 卤素原子, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基, 或者C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基, 和n是0-3的整数; 和

[0201] 尤其其中R<sup>10</sup>是NR'<sub>2</sub>, -SR', -OR', -OSiR'<sub>3</sub>, -SiR'<sub>3</sub>, 或PR'<sub>2</sub>, 其中R<sup>10</sup>选自-NR'<sub>2</sub>, -SR', -OR', -OSiR'<sub>3</sub>或PR'<sub>2</sub>, 其中R<sup>10</sup>是-SR', -OR', 或-OSiR'<sub>3</sub>, 其中R<sup>10</sup>可以是-NR'<sub>2</sub>或-PR'<sub>2</sub>基团, 或者其中R<sup>10</sup>是-OR'。

[0202] 实施方案B: 实施方案A的过渡金属络合物, 其中R<sup>14</sup>是取代的或者未被取代的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基, 其可以被卤化。

[0203] 实施方案C:实施方案A或者B的过渡金属络合物,其中 $R^{14}$ 是取代的或者未被取代的苯基。

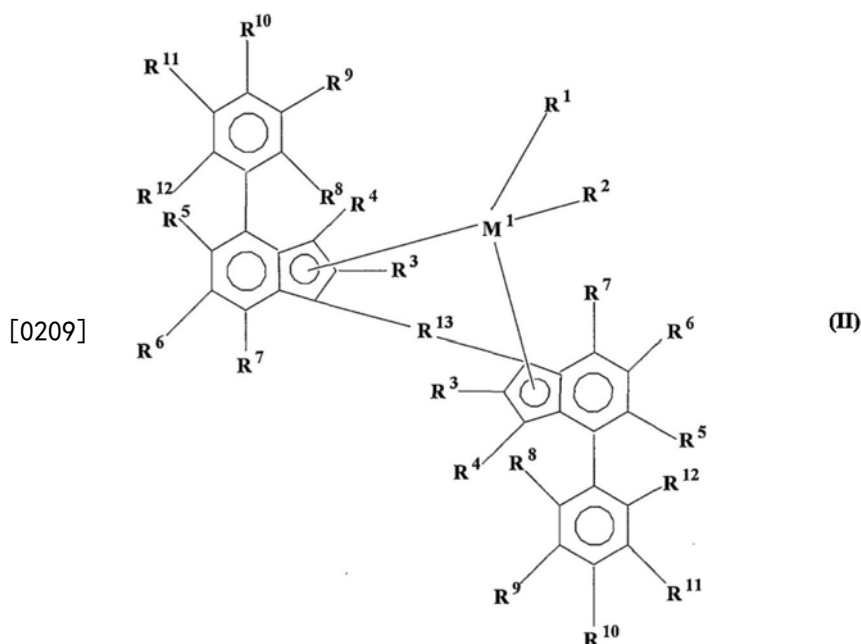
[0204] 实施方案D:实施方案A至C中任一项过渡金属络合物,其中 $R^3$ 是 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基或者 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基。

[0205] 实施方案E:实施方案A至D中任一项过渡金属络合物,其中 $R^3$ 是甲基。

[0206] 实施方案F:实施方案A至E中任一项过渡金属络合物,其中 $R^9$ 和 $R^{11}$ 可以是相同或者不同的,和各自是丁基、芳基、异丙基、或者氟代烷基。

[0207] 实施方案G:实施方案A至F中任一项过渡金属络合物,其中 $R^9$ 和 $R^{11}$ 各自选自正丁基,异丁基,以及叔丁基和 $R^{10}$ 是 $OR'$ ,其中 $R'$ 是 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基。

[0208] 实施方案H:实施方案A的过渡金属络合物,表示为式(II):



[0210] 其中 $R^8$ 和 $R^{12}$ 各自可以是相同或者不同的,和各自是氢原子,卤素原子,可被卤化的 $C_3$ - $C_{10}$ 烷基,可被卤化的 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基, $C_2$ - $C_{10}$ 烯基, $C_7$ - $C_{40}$ 芳基烷基, $C_7$ - $C_{40}$ 烷基芳基, $C_8$ - $C_{40}$ 芳基烯基, $-NR'_2$ , $-SR'$ , $-OR$ , $-OSiR'_3$ 或者 $-PR'_2$ 基团,其中 $R'$ 是以下之一:氢原子,卤素原子, $C_1$ - $C_{10}$ 烷基,或者 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基;

[0211] 其中各 $R^9$ 和 $R^{11}$ 是相同或者不同的,和各自是可被卤化的 $C_2$ - $C_{20}$ 烷基,可被卤化的 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基, $C_2$ - $C_{10}$ 烯基, $C_7$ - $C_{20}$ 芳基烷基, $C_7$ - $C_{20}$ 烷基芳基,或者 $C_8$ - $C_{20}$ 芳基烯基;和其中 $R^{10}$ 选自 $(XR'_n)^-$ ,其中 $X$ 是原子量为13-79的第14-17族杂原子和 $R'$ 是以下之一:氢原子,卤素原子, $C_1$ - $C_{10}$ 烷基,或者 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基,和 $n$ 是0-3的整数;尤其其中 $R^{10}$ 是 $-NR'_2$ , $-SR'$ , $-OR'$ , $-OSiR'_3$ , $-SiR'_3$ ,或者 $-PR'_2$ ,其中 $R^{10}$ 选自 $-NR'_2$ , $-SR'$ , $-OR'$ , $-OSiR'_3$ ,或者 $-PR'_2$ ,其中 $R^{10}$ 是 $-SR'$ , $-OR'$ ,或者 $-OSiR'_3$ ,其中 $R^{10}$ 是 $-NR'_2$ 或者 $-PR'_2$ 基团,或者其中 $R^{10}$ 是 $-OR'$ 。

[0212] 实施方案I:实施方案H的过渡金属络合物,其中各个 $R^9$ 和各个 $R^{11}$ 选自正丁基,异丁基,以及叔丁基和各个 $R^{10}$ 是 $OR'$ ,其中 $R'$ 是 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基。

[0213] 实施方案J:实施方案H或者I的过渡金属络合物,其中各 $R^9$ 和各 $R^{11}$ 是叔丁基以及至少一个 $R^{10}$ 是甲氧基。

[0214] 实施方案K:实施方案H至J中任一项的过渡金属络合物,其中各 $R^3$ 可以相同或者不

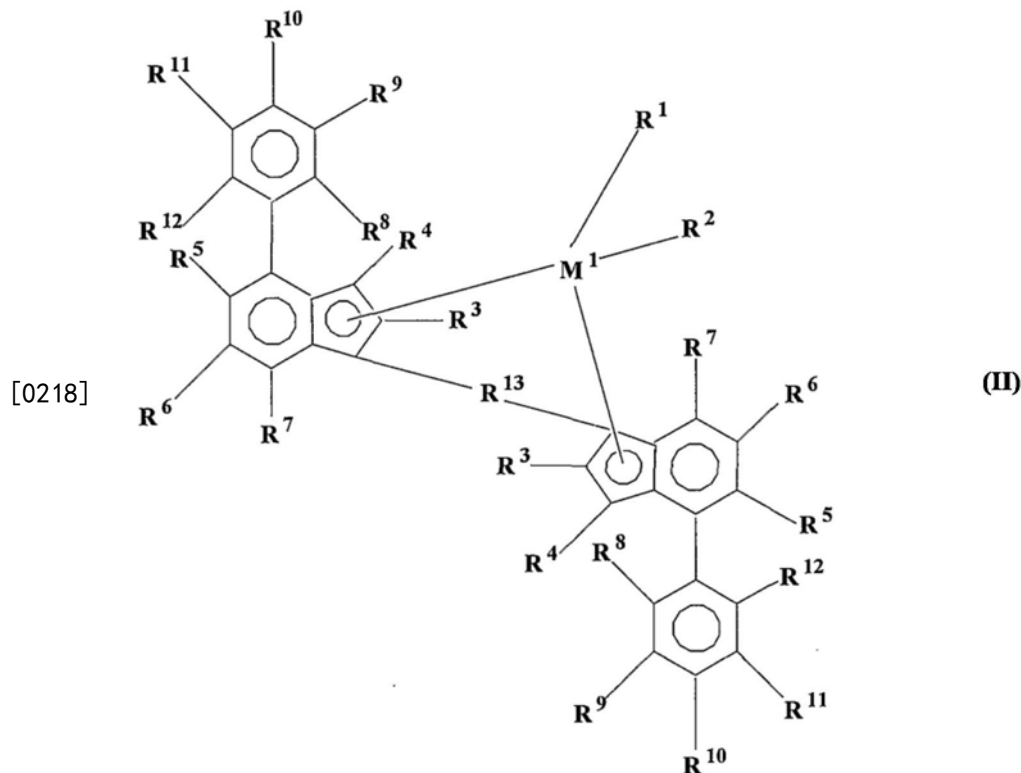


同,和各自是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基。

[0215] 实施方案L:实施方案H至K中任一项的过渡金属络合物,其中各R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>可以是相同或者不同的,和各自是卤素原子,优选Cl;其中各R<sup>3</sup>可以是相同或者不同的,和各自是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,优选为甲基;其中各R<sup>4</sup>,R<sup>5</sup>,R<sup>6</sup>,和R<sup>7</sup>可以是相同或者不同的,和各自是氢原子或者C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,以及优选各个是氢原子;其中各R<sup>8</sup>和R<sup>12</sup>各自是氢原子;R<sup>13</sup>是-SiR''<sub>2</sub>-,其中各R''是相同或者不同的,和各自是氢或者甲基,优选为甲基;其中各R<sup>9</sup>和R<sup>11</sup>是叔丁基;和其中各R<sup>10</sup>是甲氧基。

[0216] 实施方案M:实施方案H至K中任一项的过渡金属络合物,其中M<sup>1</sup>是Zr或者Hf。

[0217] 实施方案N:式(II)表示的过渡金属络合物:



[0219] 其中各R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>是Cl;各R<sup>3</sup>是甲基;各R<sup>4</sup>,R<sup>5</sup>,R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>是氢原子;

[0220] 各R<sup>8</sup>和R<sup>12</sup>各自是氢原子;R<sup>13</sup>是-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-;其中各R<sup>9</sup>和R<sup>11</sup>是叔丁基;和其中各R<sup>10</sup>是甲氧基。

[0221] 实施方案O:桥连双(4-苯基-茛基)过渡金属络合物,其中:至少一个4-苯基环在3'和5'位被以下基团取代:该基团可以是相同或者不同的,和选自可被卤化的C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烷基,可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基,C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯基,C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>芳基烷基,C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>烷基芳基,C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>芳基烯基,其中该至少一个在3'和5'位被取代的该苯基环还在4'位被式(XR'<sub>n</sub>)<sup>-</sup>基团取代,其中X是原子量为13-79的第14-17族杂原子,和R'是以下之一:氢原子,卤素原子,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,或者C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基以及n是0-3的整数;尤其其中(XR'<sub>n</sub>)<sup>-</sup>是-NR'<sub>2</sub>,-SR',-OR',-OSiR'<sub>3</sub>,-SiR'<sub>3</sub>,或者-PR'<sub>2</sub>;其中(XR'<sub>n</sub>)<sup>-</sup>是选自-NR'<sub>2</sub>,-SR',-OR',或者-OSiR'<sub>3</sub>,或者-PR'<sub>2</sub>,其中(XR'<sub>n</sub>)<sup>-</sup>是-SR',-OR',-OSiR'<sub>3</sub>,其中(XR'<sub>n</sub>)<sup>-</sup>是-NR'<sub>2</sub>或者-PR'<sub>2</sub>基团,或者其中(XR'<sub>n</sub>)<sup>-</sup>是-OR',其中R'是以下之一:氢原子,卤素原子,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,或者C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基;还非必要地,其中在该过渡金属络合物的苯基和/或茛基环(一个或多个)上剩余位置中的一个或多个被取代。

[0222] 实施方案P:实施方案0的过渡金属化合物,其中每一4-苯基环在3'以及5'位被以下基团取代:该基团可以是相同或者不同的,和选自可被卤化的C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烷基,可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基,C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯基,C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>芳基烷基,C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>烷基芳基,C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>芳基烯基。

[0223] 实施方案Q:实施方案0或者P的过渡金属络合物,其中:至少一个4-苯基-茛基配体在该4-苯基-茛基配体的2位包含R<sup>3</sup>基团,其中R<sup>3</sup>可以是氢原子,卤素原子,可被卤化的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基,C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯基,C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>芳基烷基,C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>烷基芳基,C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>芳基烯基,-NR'<sub>2</sub>,-SR',-OR',-OSiR'<sub>3</sub>或者-PR'<sub>2</sub>基团,其中R'是以下之一:卤素原子,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,或者C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基。

[0224] 实施方案R:实施方案0至Q中任一项过渡金属络合物,其中各个4-苯基茛基配体在4-苯基茛基配体的2位包含R<sup>3</sup>取代基,其中R<sup>3</sup>可以是相同或者不同的,和各自是氢原子,卤素原子,可被卤化的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,可被卤化的C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基,C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯基,C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>芳基烷基,C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>烷基芳基,C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>芳基烯基,-NR'<sub>2</sub>,-SR',-OR',-OSiR'<sub>3</sub>或者-PR'<sub>2</sub>基团,其中R'是以下之一:卤素原子,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,或者C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基。

[0225] 实施方案S:实施方案Q至R中任一项过渡金属络合物,条件是如果任一个R<sup>3</sup>是氢原子、甲基或者乙基,则两个苯基环都是在3'以及5'位取代有丁基,所述丁基是相同或者不同的。

[0226] 实施方案T:实施方案0至S中任一项过渡金属络合物,其中至少一个4-苯基在3'以及5'位由叔丁基取代以及在4'位取代有OR'基团,其中R'是以下之一:氢原子,卤素原子,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,或者C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基。

[0227] 实施方案U:实施方案T的过渡金属络合物,其中该OR'基团是甲氧基。

[0228] 实施方案V:实施方案0至U中任一项过渡金属络合物,其中该过渡金属是Zr或者Hf。

[0229] 实施方案W:催化剂体系,其包含活化剂以及实施方案A至V中任一项的过渡金属络合物。

[0230] 实施方案X:实施方案W的催化剂体系,其中该活化剂包含铝氧烷。

[0231] 实施方案Y:实施方案W或者X的催化剂体系,其中该活化剂包含非配位阴离子。

[0232] 实施方案Z:实施方案W至Y任一项催化剂体系,其中该活化剂包含以下的一种或多种:三甲基铵四(全氟萘基)硼酸盐,N,N-二甲基苯铵四(全氟萘基)硼酸盐,N,N-二乙基苯铵四(全氟萘基)硼酸盐,三苯基碳鎓四(全氟萘基)硼酸盐,三甲基铵四(全氟联苯基)硼酸盐,N,N-二甲基苯铵四(全氟联苯基)硼酸盐,三苯基碳鎓四(全氟联苯基)硼酸盐;N,N-二甲基苯铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,三苯基碳鎓四(全氟萘基)硼酸盐,三苯基碳鎓四(全氟联苯基)硼酸盐,三苯基碳鎓四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,三苯基碳鎓四(全氟苯基)硼酸盐,[Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>],[Me<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>];1-(4-(三(五氟苯基)硼酸盐)-2,3,5,6-四氟苯基)吡咯烷鎓;和四(五氟苯基)硼酸盐;4-(三(五氟苯基)硼酸盐)-2,3,5,6-四氟吡啶;三苯基碳鎓四苯基硼酸盐,以及三苯基碳鎓四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐。

[0233] 实施方案AA:聚合方法,包括a)使一种或多种烯烃单体与催化剂体系接触,该催化剂体系包含:i)活化剂和ii)实施方案A至V中任一项过渡金属络合物。

[0234] 实施方案AB:实施方案AA的方法,其中该活化剂包含铝氧烷。

[0235] 实施方案AC:实施方案AA的方法,其中该活化剂包含非配位阴离子。

[0236] 实施方案AD:实施方案AA至AC任一项的方法,其中该一种或多种烯烃单体包含丙烯。

[0237] 实施方案AE:实施方案AA至AD任一项的方法,其中该催化剂化合物是负载的。

[0238] 实施方案AF:实施方案AA至AE任一项的方法,其中该方法在以下条件进行:温度从约0°C至约300°C,压力在约0.35MPa至约10MPa,和持续时间至多300分钟。

[0239] 实施方案AG:实施方案AA至AF任一项的方法,还包括获得聚合物。

[0240] 实施方案AH:实施方案AG的方法,其中该聚合物包含以下聚丙烯:熔点>152.0°C,尤其>155.0°C、>158.0°C、>160.0°C、>162.0°C、或者>165.0°C(例如,152.0°C至约162.0°C;155.0°C至约162.0°C;158.0°C至约162.0°C;或者160.0°C至约162.0°C); $M_w$ 为60,000至1,400,000g/mol,尤其60,000至1,200,000g/mol,尤其,200,000至700,000g/mol,或者400,000至600,000g/mol;和MWD>1.0至5,尤其1.2至4.5,尤其1.5至4.0,尤其1.5至3.5,尤其1.8至3.0,尤其2.0至2.5。在本发明一些实施方案中,比如当两种催化剂使用时,MWD可以是>1.0至25,尤其1.2至20,尤其1.5至10,尤其1.5至5,尤其1.8至3.0,尤其2.0至2.5。

[0241] 实验

[0242]  $^1\text{H}$  NMR用于茂金属表征:外消旋以及内消旋异构体数量通过质子NMR测定。 $^1\text{H}$  NMR数据在23°C以5mm探针收集使用400MHz Bruker光谱仪,采用氘化二氯甲烷或者氘化苯。记录数据,使用最大脉冲宽度45°,脉冲之间8秒时间,信号平均16个瞬变值。该波谱归一化至在该氘化苯中的质子化苯,预计其在7.16ppm显示峰值。

[0243] 催化剂1是外消旋-二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基4'-甲氧基苯基)-茛基)二氯化锆。

[0244] 催化剂2是外消旋-二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆。

[0245] 催化剂3是外消旋-二甲基甲硅烷基双(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-环丙基茛基)二氯化锆。

[0246] 催化剂4是外消旋-二甲基甲硅烷基双(4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基)-2-环丙基茛基)二氯化锆。

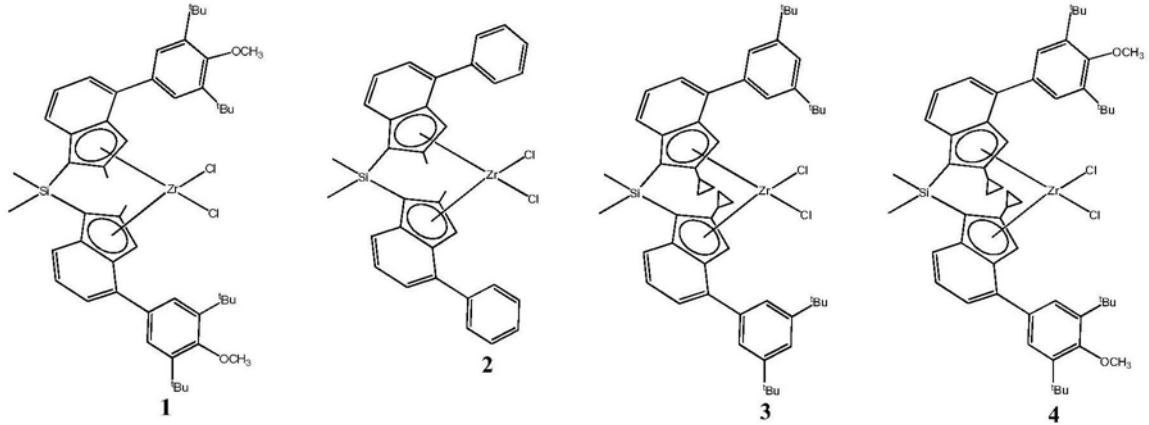
[0247] 催化剂5是外消旋-二甲基甲硅烷基(4-邻-联苯基-2-环丙基茛基)(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基)-茛基)二氯化锆。

[0248] 催化剂6是外消旋-二甲基甲硅烷基(4-邻-联苯基-2-环丙基茛基)(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基-茛基)二氯化锆。

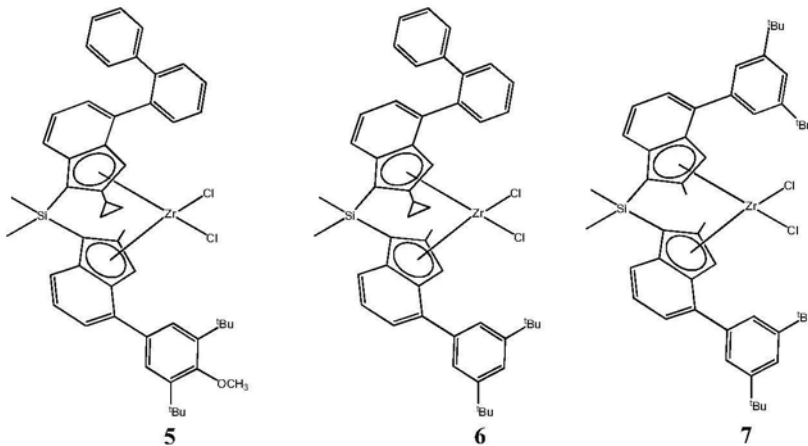
[0249] 催化剂7是外消旋-二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)-茛基)二氯化锆。

[0250] MAO是甲基铝氧烷(30wt%在甲苯中),从Albemarle获得。

[0251]



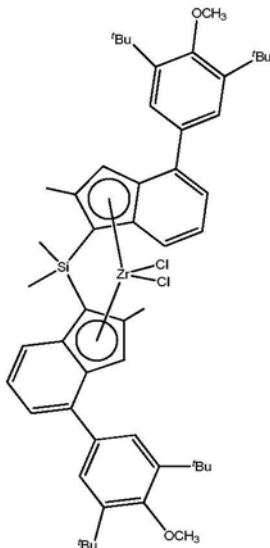
[0252]



[0253] 实施例

[0254] 合成外消旋-二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基)-茚基)二氯化锆(催化剂1)。

[0255]



[0256] 锂{1-[2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基)-茚盐]}。

[0257] 将2-甲基-7-(3,5-二叔丁基-4'-甲氧基-苯基)-茚(7.15g, 20.515mmol)在二乙醚(50ml)中的溶液在-35℃预冷20min。加入正丁基锂(2.5M, 8.5ml, 21.25mmol)溶液。该溶液在室温下搅拌4小时。蒸发所有挥发物。将残余物用戊烷(20ml×3)洗涤以及在真空下干

燥,得到粗产物,其含0.06当量Et<sub>2</sub>O(8.05g)。

[0258] 氯代-(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基-苯基)-茛基)二甲基甲硅烷

[0259] 将Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>(23g)加入到预冷的锂{1-[2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基)-茛盐]}(Et<sub>2</sub>O)<sub>0.06</sub>(4.1g)在二乙醚(50mL)中的溶液中。将该淤浆在室温下搅拌17小时。在真空中除去所有挥发物。用戊烷(40mL×2)提取残余物。将该戊烷滤液在真空下蒸干以产生氯代-(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基-苯基)-茛基)二甲基甲硅烷呈灰白色发粘固体(3.765g)。

[0260] (2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基-苯基)-茛基)二甲基甲硅烷基三氟甲烷磺酸酯

[0261] 将甲苯(25mL)加入到三氟甲烷磺酸银(1.21g)以及氯代(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基)-茛基)二甲基甲硅烷(2g)的固体混合物中。将该淤浆在室温下搅拌4小时。在真空下除去甲苯。用戊烷(40mL)提取该残余物。将该戊烷滤出液在真空下浓缩产生粗产物(包含约0.26当量甲苯以及约10%未知化合物)(2.56g)。使用此粗产物,无需进一步提纯。

[0262] 双-(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基-苯基)-茛基)二甲基甲硅烷

[0263] 将上述的锂{1-[2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基-苯基)茛盐]}(Et<sub>2</sub>O)<sub>0.06</sub>(1.575克)在二乙醚(20mL)中的预冷溶液加入到上述(2-甲基-4-(3,5-二叔丁基-4-甲氧基苯基)-茛基)二甲基甲硅烷基三氟甲基磺酸酯(2.54g)在二乙醚中(15mL)的预冷溶液(-35℃,15min)中。该反应在室温搅拌下进行2天。在真空下除去全部挥发物。残余物用己烷(20mL×2)提取。将该己烷滤出液浓缩干燥以析出白色固体。该固体溶于己烷(10mL)。该溶液浓缩至约5mL以及放进-35℃制冷器。沉淀物分离、用冷己烷洗、以及真空干燥(3.2g)。使用此粗产物,无需进一步提纯。

[0264] 双锂二甲基甲硅烷基双{1-[2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基-苯基)茛盐]}

[0265] 将正丁基锂(2.5M、3.5mL、8.75mmol)加入上述粗产物(3.12g)在二乙醚(30mL)中的预冷淤浆中。该溶液在室温下搅拌22小时。然后该淤浆冷却至-35℃持续0.5小时。该淤浆过滤。该固体收集、用冷二乙醚(10mL×2)洗,以及真空干燥以产生作为Et<sub>2</sub>O(0.9当量)加合物(2.15g)双锂化合物

[0266] 外消旋-二甲基甲硅烷基-双-(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基-苯基)-茛基)二氯化锆

[0267] 将ZrCl<sub>4</sub>(0.6g,2.575mmol)加入到上述双锂二甲基甲硅烷基双{1-[2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基-苯基)茛盐]}[Et<sub>2</sub>O]<sub>0.9</sub>(2.14g,2.573mmol)在甲苯(30mL)中的预冷(-35℃,持续15min)淤浆中。将另外的甲苯(10mL)(在-35℃预冷15min)也加入。该橙色的淤浆在室温下搅拌16小时。然后将该反应混合物过滤以及将该不溶性固体进一步用甲苯(10mL×2)洗。该滤出液和洗涤物合并以及真空蒸干。己烷(45mL)和甲苯(6mL)加入。将该淤浆混合充分以及容许在室温下保留过夜。将该沉淀物分离以及用己烷(6mL×4)洗以及真空干燥产生1.85g茂金属,具有外消旋/内消旋比率为约1.08:1。进一步分级结晶提供0.31g(12%)外消旋茂金属(外消旋/内消旋>50/1,包含约1.2当量的甲苯)(此级分用于合成以下负载催化剂)。另外的外消旋茂金属级分(外消旋/内消旋>25/1)也获得(0.438g,包含1.2-

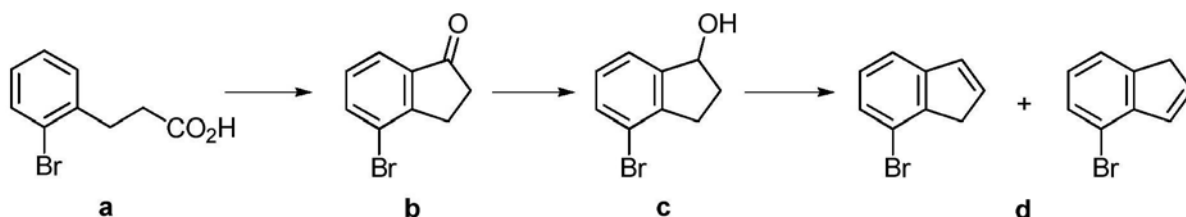
1.3当量的甲苯)。

[0268]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $23^\circ\text{C}$ ) : rac : 7.93 (s, 4H) , 7.47 (d, 2H) , 7.43 (d, 2H) , 7.13 (s, 2H) , 6.91 (m, 2H) , 3.44 (s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ) , 2.01 (s, 6H, ind- $\text{CH}_3$ ) , 1.60 (s, 36H,  $4 \times \text{tBu}$ ) , 0.79 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ) .

[0269] 合成外消旋-二甲基甲硅烷基-双-(2-环丙基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)-茚基)二氯化锆(催化剂3,对比例)

[0270] 茚合成

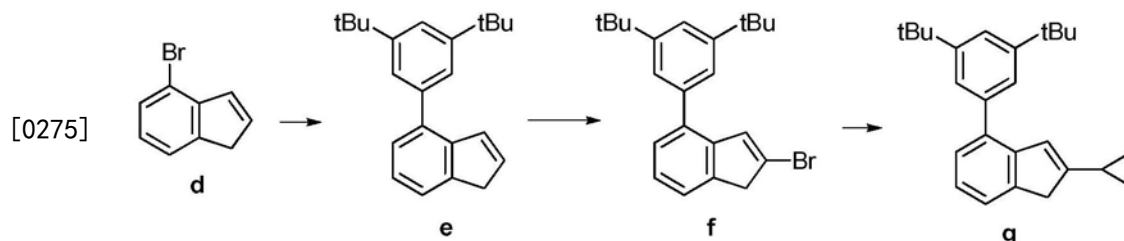
[0271]



[0272] 4-溴代-2,3-二氢1H-茚-1-酮 (b) : 3-(2-溴苯基)丙酸 (a) (550g, 2.4mol, 1当量) 溶于1,2-二氯乙烷 (5.5L)。亚硫酸氯 (437.8mL, 6mol, 2.5当量) 加入溶液以及该混合物回流24小时。该反应冷却至室温在减压下浓缩。该残余物溶于二氯甲烷 (1L) 以及滴加至机械搅拌无水氯化铝在二氯甲烷 (1L) 中的悬浮液 (526.9g, 3.96mol, 1.65当量), 同时保持该反应温度  $27^\circ\text{C}$  以下。在进入半桶冰的五加仑桶骤冷之前, 该反应在室温搅拌三小时。所生成混合物用二氯甲烷 (3x 3L) 提取。所合并有机层顺序用饱和盐水 (2L) 以及使饱和碳酸氢钠 (2L) 洗涤。该有机层经由硫酸钠干燥, 并且减压浓缩。所产生固体在真空烘箱  $30^\circ\text{C}$  干燥过夜产生化合物 b (435g, 86% 产率) 呈灰白色固体。

[0273] 4-溴代-2,3-二氢-1H-茚-1-醇 (c) : 化合物 b (435g, 2.06mol, 1当量) 在乙醇中 (5L) 的溶液用硼氢化钠处理 (101.6g, 2.68mol, 1.3当量) 以及在室温下搅拌过夜。该反应减压浓缩以及该残余物在4L二氯甲烷和4L 10% 含水盐酸之间分配。分离层以及该含水层用二氯甲烷 (3x 1L) 提取。所合并有机层顺序用饱和盐水 (2L) 洗涤, 经由硫酸钠干燥, 并且减压浓缩。所产生固体在真空烘箱中在  $30^\circ\text{C}$  干燥过夜产生化合物 c (422g, 96% 产率) 呈灰白色固体。

[0274] 4-溴代-1H-茚 (d) : 化合物 c (150g, 704mmol, 1当量) 悬浮在浓硫酸 (250mL) 以及水 (1.25L) 的混合物中。该混合物回流过夜。该反应冷却以及用1.5L的二氯甲烷提取。有机层顺序用饱和碳酸氢钠 (1.5L) 洗涤, 经由硫酸钠干燥, 以及减压浓缩。该残余物经由硅胶 (800g) 净化, 用庚烷洗脱产生化合物 d (95g, 69% 产率) 呈淡黄色油状物。

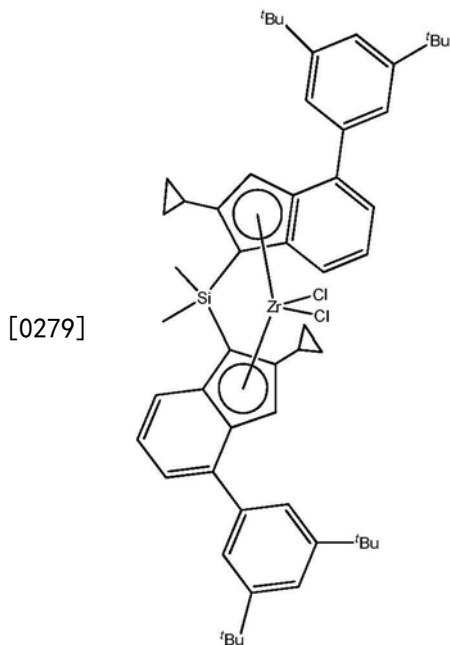


[0276] 4-(3',5'-二叔丁基苯基)-1H-茚 (e) : 化合物 d (60g, 308mmol, 1当量), 2-(3,5-二叔丁基苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷 (borolane) (126g, 400mmol, 1.3当量) 混合物, 粉末碳酸钾 (128g, 924mmol, 3当量) 以及双(三苯基膦)钼(II)二氯化物 (25.3g,

31mmol, 0.1当量), 1,4-二氧六环(300mL)以及水(150mL)在80℃加热过夜。该反应注入700mL水以及用乙酸乙酯(3x 500mL)提取。所合并有机层用饱和盐水(1L)洗涤,经由硫酸钠干燥,以及减压浓缩。该产生残余物经由硅胶(1Kg)净化,用庚烷洗脱产生化合物e(59g、63%产率)呈淡黄色油状物。

[0277] 2-溴-4-(3',5'-二叔丁基苯基)-1H-茚(f):冷溶液(5℃)化合物e(49g,161mmol,1当量),二甲基亚砜(500mL)以及水(5mL)用N-溴代琥珀酰亚胺(43g,241mmol,1.5当量)处理成为一体。除去该浴以及容许该反应在室温下搅拌过夜。该反应注入水之中(1L)以及该混合物用乙酸乙酯提取(2×500mL)。所合并有机层用饱和盐水洗涤(1L),经由硫酸钠干燥,并且减压浓缩。所产生残余物溶于甲苯(500mL)以及加入对-甲苯磺酸(6.2g,32.6mmol,0.2当量)。该混合物回流20小时同时用迪安-斯达克气水分离器除去水。该反应冷却至室温在减压下浓缩。产生残余物经由硅胶(1Kg)净化用庚烷洗脱产生化合物f(41g,66%产率)呈白色固体。

[0278] 2-环丙基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)-1H-茚(g):化合物f的溶液(16.1g,42.0mmol,1当量)以及无水的甲苯(200mL)用处理[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钪(II)DCM加合物(3.43g,4.2mmol,0.1当量)。在搅拌10分钟以后,滴加在四氢呋喃中0.5M环丙基溴化镁(420mL,210mmol,5当量)。该反应在60℃加热过夜。该反应用冰浴冷却、用1N HCl酸化至pH 3以及用乙酸乙酯(3×500mL)提取。所合并有机层用饱和盐水洗涤(800mL),经由硫酸钠干燥,以及减压浓缩。该残余物经干燥填充AnaLogix(65-200g)柱净化,用庚烷洗脱产生化合物g(7.0g,48%产率)呈白色固体。



[0280] 锂{1-[2-环丙基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)茚盐]}:将2-环丙基-7-(3',5'-二叔丁基苯基)-茚(9)(5.93g,17.21mmol)在二乙醚(40ml)中的溶液在-35℃预冷30min。加入正丁基锂(2.5M,7mL,17.5mmol)。该溶液在室温下搅拌16h。蒸发所有挥发物。用戊烷(10mL×4,40mL×1)洗该残余物以及真空干燥以产生该粗产物(4.68g)。

[0281] 氯代(2-环丙基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)-茚基)二甲基甲硅烷:

[0282] 锂{1-[2-环丙基-4-(3,5-二叔丁基苯基)茚盐]}(2.38g,6.791mmol)在二乙醚中

(30毫升)的溶液在-35℃预冷10min。 $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  (12.9g, 99.95mmol) 加入以及该白色淤浆在室温下搅拌28h。蒸发所有挥发物。用戊烷(40mL)提取该残余物。将该戊烷滤出液真空蒸干以产生氯代(2-环丙基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)-茛基)二甲基甲硅烷,呈白色发粘的固体(1.68g)。

[0283] (2-环丙基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)-茛基)二甲基甲硅烷基三氟甲基磺酸酯:加入氯代(2-环丙基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-茛基)二甲基甲硅烷(1.64g, 3.752mmol)在甲苯中(10mL)的溶液以搅拌三氟甲烷磺酸银(1g, 3.892mmol)在甲苯中(10mL)混合物。将该淤浆在室温下搅拌3h。在真空下除去甲苯以及用戊烷(40mL)提取该残余物。将该戊烷滤出液真空浓缩以产生粗(2-环丙基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)-茛基)二甲基甲硅烷基三氟甲基磺酸酯(1.93g)。

[0284] 双(2-环丙基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)-茛基)二甲基硅烷:锂{1-[2-环丙基-4-(3,5-二叔丁基苯基)茛基]}(1.26g, 3.595mmol)在二乙醚中(20毫升)的预冷溶液加入至(2-环丙基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-茛基)二甲基甲硅烷基三氟甲烷磺酸酯(1.93g、3.504mmol)在二乙醚(10mL)中预冷溶液(-35℃, 预冷30min)。该混合物在室温搅拌23hr。在真空下除去全部挥发物。用戊烷(40mL)提取该残余物。将该戊烷滤出液蒸干以产生该粗产物(2.6g)。

[0285] 双锂二甲基甲硅烷基双{1-[2-环丙基-4-(3',5'-二叔丁基-苯基)茛盐]}:然后上述粗产物(2.54g, 3.408mmol)溶于二乙醚(25mL)以及-20℃预冷1h。正-丁基锂(2.5M, 2.8mL, 7mmol)加入。该溶液在室温下搅拌22h。在真空下除去全部挥发物。用戊烷(5mL×3)洗该残余物以及真空干燥以产生双锂化合物作为 $\text{Et}_2\text{O}$ (0.88eq)加合物(2.66g)。

[0286] 二甲基甲硅烷基双(2-环丙基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)-茛基)二氯化锆:双锂二甲基甲硅烷基双{1-[2-环丙基-4-(3,5-二叔丁基-苯基)茛盐]} [ $\text{Et}_2\text{O}$ ]<sub>0.88</sub>(2.64g, 3.211mmol)在 $\text{Et}_2\text{O}$ (15mL)中预冷的溶液加入在 $\text{Et}_2\text{O}$ (20mL)中预冷的 $\text{ZrCl}_4$ (0.75g, 3.218mmol)中。将该淤浆在室温下搅拌20h。该混合物蒸干。用戊烷(15mL一次, 5mL一次)提取该残余物(级分1)。然后用甲苯(15mL)提取该残余物(级分2)。

[0287] 级分1:将该戊烷滤出液浓缩以真空干燥以产生粗茂金属。在戊烷(20mL)-15℃中结晶粗产物提供该茂金属具有外消旋/内消旋-比率为7:1(0.79g, 27%)。进一步分级结晶分离产生外消旋-二甲基甲硅烷基-双-(2-环丙基-4-(3,5-二叔丁基苯基)-茛基)呈二氯化锆黄色固体(0.15g, 5.2%)具有外消旋/内消旋比率为大于20:1。

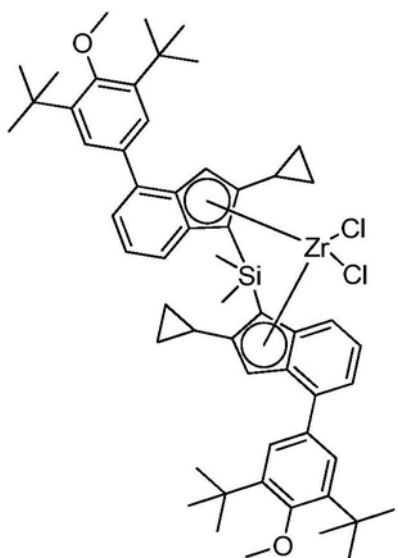
[0288] 级分2:将甲苯滤出液浓缩干燥以产生0.74克(25%)茂金属,具有外消旋/内消旋比率为1:28。进一步用戊烷洗涤0.5g此原料提供0.4g茂金属,具有外消旋/内消旋比率为1:56。

[0289]  $^1\text{H}$  NMR(400MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23℃): rac: 7.95(m, 4H), 7.62(m, 2H), 7.49(m, 4H), 6.98(s, 2H), 6.90(m, 2H), 1.84(m, 2H), 1.42(s, 36H), 0.99(s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.86(m, 2H), 0.66(m, 2H), 0.50(m, 2H), 0.13(m, 2H). meso: 7.92(m, 4H), 7.61(m, 2H), 7.59-7.27(m, 4H), 6.86-6.82(m, 4H), 1.91(m, 2H), 1.44(s, 36H), 1.27(m, 2H), 1.09(s, 3H,  $\text{SiMe}$ ), 0.91(s, 3H,  $\text{SiMe}$ ), 0.68(m, 2H), 0.61(m, 2H), 0.13(m, 2H)。

[0290] 合成外消旋-二甲基甲硅烷基-双-(4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基-苯基)-2-环丙基茛基)二氯化锆(催化剂4)



[0291]



[0292] 2-(1H-茛-4-基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷:混合物:4-溴代-1H-茛(21.0g,107.7mmol),双(pinacolato)二硼(30.0g,118.1mmol),粉末无水醋酸钾(21.0g,214.3mmol),双(三苯基膦)二氯化钼(II)(2.4g,3.4mmol),以及DMF(100mL)氮气下110°C加热5小时。该混合物注入500mL水以及用己烷(2×100mL)提取。该合并有机相用水(50mL)洗以及减压浓缩。所产生残余物经由硅胶(洗脱剂:己烷)净化以产生2-(1H-茛-4-基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷(21.63g,83%),呈无色油状物。

[0293] 4-(3,5-二叔丁基-4-甲氧基苯基)-1H-茛:混合物:5-溴代-1,3-二叔丁基-2-甲氧基苯(11.0g,36.9mmol),2-(1H-茛-4-基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷(8.9g,36.9mmol),碳酸钾(10.2g,73.8mmol),四丁基铵溴化物(2.37g,7.38mmol),双(三苯基膦)二氯化钼(II)(0.52g,0.74mmol),水(100mL)以及乙醇(10mL)回流3小时。该反应冷却降温以及用己烷(2×100mL)提取。该合并有机层减压浓缩,然后产生残余物经由硅胶(洗脱剂:己烷)净化以得到4-(3,5-二叔丁基-4-甲氧基苯基)-1H-茛(10.8g,88%)呈无色油状物。

[0294] 2-溴代-4-(3,5-二叔丁基-4-甲氧基苯基)-1H-茛:预冷(5°C)4-(3,5-二叔丁基-4-甲氧基苯基)-1H-茛(10.5g,31.4mmol)在二甲基亚砜中(100mL)溶液以及水(1mL)与N-溴代琥珀酰亚胺(8.3g,47.2mmol)处理成为一体,以及该反应在室温下搅拌过夜。该混合物注入水(500mL)之中以及用甲苯(2×200mL)提取。该合并有机相,用水(100mL)洗。然后向该溶液加入对-甲苯磺酸一水合物(1.2g,6.3mmol),并将该混合物回流6小时同时用迪安-斯达克气液分离器除去水。该混合物冷却降温以及在减压下浓缩。该残余物经由硅胶净化(洗脱剂:己烷)以得到2-溴代-4-(3,5-二叔丁基-4-甲氧基苯基)-1H-茛(7.21g,56%)呈淡黄固体。

[0295] 4-(3,5-二叔丁基-4-甲氧基苯基)-2-环丙基茛:将2-溴代-4-(3,5-二叔丁基-4-甲氧基苯基)-1H-茛(2.80g,6.8mmol)与[1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑-2-叉基]三苯基膦二氯化镍(II)(95mg,0.14mmol)溶液由环丙基溴化镁溶液(0.5M在THF中,16.0mL,8.2mmol)处理,以及将所生成混合物回流5小时。然后将该反应注入50ml含水0.5N HCl中以及用甲苯(50mL×2)提取,所合并有机相用水(50mL)洗,经由MgSO<sub>4</sub>干燥,以及减压浓缩。所得到的沉淀物经由硅胶净化(洗脱剂:己烷)产生灰白色固体产物(1.40g,55%)。

[0296] 锂{1-[4-(3,5-二叔丁基-4-甲氧基苯基)-2-环丙基茛盐]}:将7-(3,5-二叔丁基-

4-甲氧基苯基)-2-环丙基茛(1.35g, 3.61mmol)在二乙醚中(20mL)的溶液由正丁基锂(2.5M, 1.5mL, 3.79mmol)处理,以及将该反应室温下搅拌3h。然后所有挥发物挥发。残余物用己烷(5mL×2)洗以及真空干燥至白色固体产物(1.28g, 93%)。

[0297] 氯代二甲基[4-(3,5-二叔丁基-4-甲氧基苯基)-2-环丙基茛基]硅烷:锂1-[4-(3,5-二叔丁基-4-甲氧基苯基)-2-环丙基茛盐]}(0.65g, 1.71mmol)在二乙醚(30mL)中的溶液由 $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ (1.30g, 10.3mmol)处理,以及所产生淤浆室温下搅拌5h。所有挥发物挥发以及该残余物用己烷(30mL×3)提取。合并溶液浓缩至无水以及经由真空干燥以产生白色泡沫产物(0.77g, 96%)。

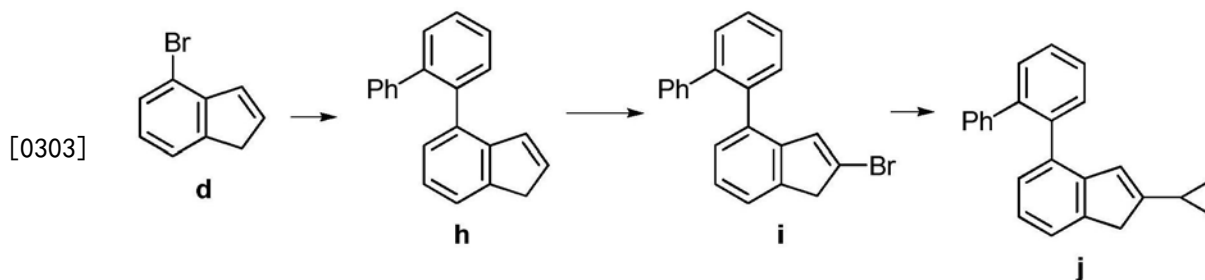
[0298] 二甲基甲硅烷基[4-(3,5-二叔丁基-4-甲氧基苯基)-2-环丙基茛基]三氟甲烷磺酸酯:将氯代二甲基[4-(3,5-二叔丁基-4-甲氧基苯基)-2-环丙基茛基]硅烷(0.76g, 1.64mmol)在甲苯(30mL)中的溶液搅拌的同时,由三氟甲烷磺酸银(0.48g, 1.80mmol)处理,以及所产生白色淤浆室温下搅拌5h。真空除去甲苯以及该残余物由己烷(30mL×3)提取。合并溶液浓缩至无水以及经由真空干燥以产生白色泡沫产物(0.93g, 98%)。

[0299] 双(4-(3,5-二叔丁基-4-甲氧基苯基)-2-环丙基茛基)二甲基甲硅烷:将二甲基甲硅烷基[4-(3,5-二叔丁基-4-甲氧基苯基)-2-环丙基茛基]三氟甲烷磺酸酯(0.90g, 1.55mmol)在二乙醚(30mL)中的溶液由锂1-[4-(3,5-二叔丁基-4-甲氧基苯基)-2-环丙基茛盐](0.59g, 1.55mmol)处理,以及该反应室温下搅拌6小时。该溶剂挥发以及所产生残余物进行闪蒸色谱法(flash chromatography)(硅胶,洗脱剂:己烷)以产生白色固体(0.96g, 77%)。

[0300] 双锂二甲基甲硅烷基双(4-(3,5-二叔丁基-4-甲氧基苯基)-2-环丙基茛盐):将双(4-(3,5-二叔丁基-4-甲氧基苯基)-2-环丙基茛基)二甲基硅烷(0.95g, 1.18mmol)在二乙醚(20mL)中的溶液由正丁基锂(2.5M, 0.97mL, 2.42mmol)处理,以及该反应室温下搅拌3h。所有挥发物挥发。残余物用冷却己烷(10mL×2)洗以及真空干燥至白色固体(0.89g, 92%)。

[0301] 二甲基甲硅烷基双(4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基)-2-环丙基茛基)二氯化锆:将双锂二甲基甲硅烷基双(4-(3,5-二叔丁基-4-甲氧基苯基)-2-环丙基茛盐)(0.86g, 1.05mmol)在二乙醚(30mL)中的溶液由 $\text{ZrCl}_4$ (0.24g, 1.05mmol)处理。该混合物在室温下搅拌过夜。所有挥发物蒸干。残余物用甲苯(40mL)提取。该提取溶液浓缩以及该残余物用10mL的己烷洗以得到粗产物(0.72g),外消旋/内消旋比率为2.0:1。该粗产物从20mL的己烷以及1.5mL甲苯再结晶以产生433mg的茂金属,外消旋/内消旋比率4.8:1。然后该产物从20mL的己烷以及1.0mL甲苯再结晶以提供261mg的茂金属,外消旋/内消旋比率8.5:1。该产物进一步从15mL的己烷以及0.5mL甲苯再结晶以提供二甲基甲硅烷基双(4-(3,5-二叔丁基-4-甲氧基苯基)-2-环丙基茛基)二氯化锆(包含大约0.44当量己烷以及大约0.07当量甲苯残余物)具有外消旋/内消旋比率15:1(0.121g, 11.4%)。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 23°C, rac: 7.96(m, 4H), 7.48(m, 4H), 6.97(s, 2H), 6.89(m, 2H), 3.37(s, 6H), 1.83(m, 2H), 1.59(s,  $^t\text{Bu} \times 4$ , 36H), 0.96(s,  $\text{SiMe}_2$ , 6H), 0.90-0.81(m, 2H), 0.65(m, 2H), 0.50(m, 2H), 0.10(m, 2H)。

[0302] 合成外消旋-二甲基甲硅烷基(4-邻-联苯基-2-环丙基茛基)(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基)-茛基)二氯化锆(催化剂5)。茛合成:

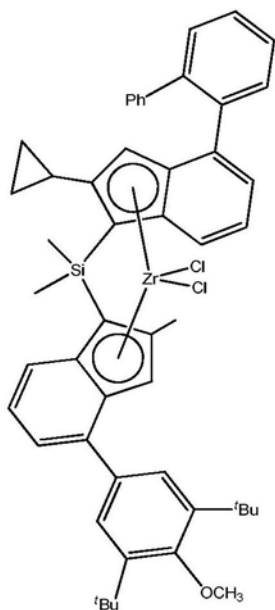


[0304] 4-([1,1'-联苯]-2-基)-1H-茛 (h) : 混合物: 化合物d (40g, 205mmol, 1当量), (联苯-2-基) 硼酸 (81.2g, 410mmol, 2当量), 粉末碳酸钾 (85g, 615mmol, 3当量), 以及双(三苯基膦)-二氯化钯(II) (7.2g, 10.3mmol, 0.05当量), 1,4-二氧杂环己烷 (300mL) 以及水 (150mL) 在80℃加热过夜。该反应注入500mL水之中以及用乙酸乙酯 (3x 400mL) 提取。所合并有机层用饱和盐水 (300mL) 洗, 经由硫酸钠干燥, 以及减压浓缩。所得到的沉淀物经由硅胶 (400g) 净化庚烷洗提以产生化合物 (h) (50g, 91%产率) 呈淡黄色油, 经静置, 其慢慢变成灰白色固体。

[0305] 4-([1,1'-联苯]-2-基)-2-溴代-1H-茛 (i) : 低温溶液 (5℃ 化合物h (40g, 149mmol, 1当量), 二甲基亚砜 (400mL) 以及水 (5mL) 合而为一用N-溴代琥珀酰亚胺 (39.8g, 224mmol, 1.5当量) 处理。除去该浴以及使得该反应在室温下搅拌过夜。该反应注入水 (1L) 以及用乙酸乙酯 (2x 500mL) 提取。所合并有机层用饱和盐水 (1L) 洗, 经由硫酸钠干燥, 以及减压浓缩。所得到的残余物溶解于500mL甲苯以及加入对-甲苯磺酸 (5.6g, 29.4mmol, 0.2当量)。此混合物回流20小时同时用迪安-斯达克气水分离器除去水。该反应冷却至室温以及减压浓缩。所得到的沉淀物经由硅胶 (1Kg) 净化、用庚烷洗提以产生化合物i (39g, 75%产率) 呈淡黄固体。

[0306] 4-([1,1'-联苯]-2-基)-2-环丙基-1H-茛 (j) : 化合物i (10g, 28.8mmol, 1当量) 以及无水甲苯 (100mL) 溶液由双(三苯基膦)-二氯化钯(II) (2.35g, 2.9mmol, 0.1当量) 处理。在搅拌10分钟以后, 滴加在四氢呋喃 (300mL, 149.7mmol, 5.2当量) 中0.5M环丙基溴化镁。该反应在60℃加热过夜。加入附加的双(三苯基膦)-二氯化钯(II) (2.35g, 2.9mmol, 0.1当量) 以及该反应在60℃额外加热24小时。该反应减压浓缩以及该残余物在水 (1L) 以及乙酸乙酯 (1L) 之间分配。该层分离以及该水层用乙酸乙酯 (1L) 洗。所合并有机层用饱和盐水 (1L) 洗, 经由硫酸钠干燥, 以及减压浓缩。所得到的沉淀物经由硅胶 (200g) 净化, 用庚烷洗提以产生化合物j (3.3g, 37%产率) 呈淡黄色油状物。

[0307]



[0308] 锂[1-(4-邻-联苯-2-环丙基茛盐)]:7-邻-联苯-2-环丙基-茛(j) (2.538g, 8.229mmol) 在二乙醚(40mL)中溶液在-35℃预冷持续0.5h。正-丁基锂(2.5M, 3.3mL, 8.25mmol)加入。该溶液室温下搅拌18h。所有挥发物挥发。该黄色固体用戊烷(5mL两次, 10mL一次)洗以及真空干燥以产生该锂化合物(2.11g)。

[0309] 锂{1-[2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基)-茛盐]}。2-甲基-7-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基)-茛(7.15g, 20.515mmol)在二乙醚(50mL)中的溶液在-35℃预冷20min。正-丁基锂(2.5M, 8.5mL, 21.25mmol)加入。该溶液室温下搅拌4小时。所有挥发物挥发。残余物用戊烷(20mL×3)洗以及真空干燥以产生粗制品,包含0.06当量Et<sub>2</sub>O(8.05g)。

[0310] 氯二甲基[4-邻-联苯基-2-环丙基茛基]硅烷:锂[1-(4-邻-联苯基-2-环丙基茛盐)](0.87g, 2.768mmol)在二乙醚(30mL)和THF(10mL)中的溶液在-35℃预冷30min。Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>(5.8g, 44.94mmol)加入以及该淤浆室温下搅拌21h。所有挥发物挥发。残余物用戊烷(50mL)提取以及该滤液浓缩以真空干燥以产生该产物(1.037g)。

[0311] 二甲基甲硅烷基[4-邻-联苯基-2-环丙基茛基]三氟甲烷磺酸酯:三氟甲烷磺酸银(0.67g, 2.618mmol)在甲苯(15mL)中的溶液加入搅动的以上产物(1.02g, 2.544mmol)在甲苯(10mL)中溶液。该淤浆室温下搅拌3h。真空除去甲苯以及该残余物由己烷(50mL)提取。该戊烷滤液真空浓缩以产生该产物(1.13g)。

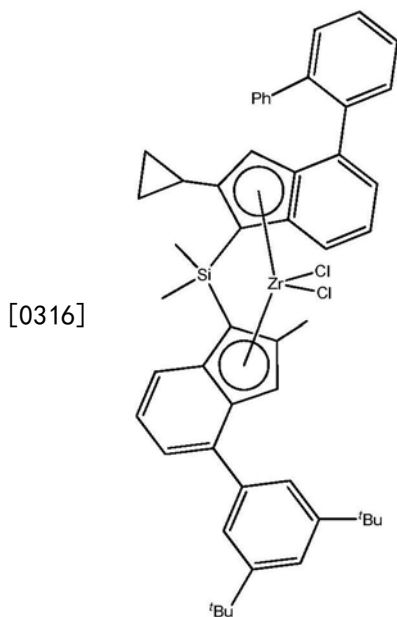
[0312] (4-邻-联苯基-2-环丙基茛基)(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基)-茛基)二甲基硅烷:将预冷的锂{1-[2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基)-茛盐]}(Et<sub>2</sub>O)<sub>0.06</sub>(0.71g, 1.978mmol)在二乙醚(20mL)中的溶液加至二甲基甲硅烷基[4-邻-联苯-2-环丙基茛基]三氟甲烷磺酸酯(1.01g, 1.963mmol)在二乙醚(15mL)中的预冷溶液。该反应室温下搅拌21h。二乙醚挥发。己烷(40mL)加至该残余物。该己烷淤浆经在玻璃料上Celite™过滤。该玻璃料用另外的己烷(20mL一次, 10mL一次)洗。所有滤液合并以及真空浓缩以产生粗产物(1.515g)。

[0313] 双锂二甲基甲硅烷基(4-邻-联苯-2-环丙基茛盐)(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基)茛盐):正-丁基锂(2.5M, 1.8mL, 4.5mmol)加入上述粗产物(1.5g)在二乙醚(30mL)中预冷溶液。该溶液室温下搅拌23h。所有挥发物真空除去。残余物用己烷(30mL一

次, 20mL两次) 洗以及真空干燥以产生粗产物 (1.25g)。

[0314] 二甲基甲硅烷基 (4-邻-联苯-2-环丙基茛基) (2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基)-茛基) 二氯化锆: 上述粗产物 (1.2g) 在甲苯 (30mL) 中预冷溶液加入至  $ZrCl_4$  (0.386g, 1.656mmol)。另外的低温甲苯 (20mL) 加入。该混合物在室温下搅拌 16h。该混合物浓缩至约 35mL 以及经在玻璃料 Celite™ 上过滤。该 Celite™ 用另外的甲苯 (5mL) 洗。所有的滤液合并以及浓缩至无水。Et<sub>2</sub>O (20mL) 加入以及将混合物放进 -35°C 制冷器。在 2h 之后该混合物再次浓缩至无水。残余物用戊烷提取 (20mL 四次)。戊烷滤液合并以及蒸干。Et<sub>2</sub>O (10mL) 加入以及该溶液再次蒸干。向该残余物加入戊烷 (20mL)。该淤浆室温下搅拌 3d。该沉淀物分离, 用戊烷洗 (10mL 两次) 以及真空干燥 (0.185g, 外消旋/内消旋 = 4/1)。进一步从己烷/甲苯分级结晶提供该产物 (0.055g, 外消旋/内消旋 = 79/1)。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 23°C: rac: 7.67 (m, 1H), 7.58 (m, 2H), 7.48 (s, 2H), 7.43 (m, 3H), 7.28 (m, 1H), 7.15 (m, 1H), 7.08 (m, 5H), 7.0 (m, 1H), 6.96 (m, 1H), 6.84 (s, 1H), 5.99 (s, 1H), 3.71 (s, 3H), 2.22 (s, 3H), 1.90 (m, 1H), 1.43 (tBu × 2, 18H), 1.33 (s, 3H), 1.32 (s, 3H), 0.94 (m, 1H), 0.70-0.60 (m, 2H), 0.15 (m, 1H)。

[0315] 合成外消旋-二甲基甲硅烷基 (4-邻-联苯-2-环丙基茛基) (4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基-茛基) 二氯化锆 (催化剂 6, 对比例)。



[0317] 锂 {1-[4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茛基]} : 7-(3,5-二叔丁基苯基)-2-甲基茛基 (5.46g, 17.14mmol) 在二乙醚 (50mL) 中的溶液在 -35°C 预冷 0.5h。正-丁基锂 (2.5M, 7mL, 17.5mmol) 加入。该溶液室温下搅拌 17h。所有挥发物挥发。残余物用己烷 (10mL × 4) 洗以及真空干燥以产生粗产物 (5.7g)。

[0318] 氯代二甲基 [4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茛基] 硅烷: 上述粗产物 (1.4g, 4.315mmol) 在二乙醚 (20mL) 中的溶液在 -35°C 预冷 30min。Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> (8g, 61.99mmol) 加入以及该白色淤浆室温下搅拌 17h。所有挥发物挥发。残余物用戊烷 (20mL) 提取以及该滤液浓缩以真空干燥以产生该产物 (1.74g, 98%)。

[0319] 二甲基甲硅烷基 [4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茛基] 三氟甲烷磺酸酯: 氯代二甲基 [4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基-茛基] 硅烷 (1.71g, 4.16mmol) 在甲苯 (10mL) 中

的溶液随着搅拌加入至三氟甲烷磺酸银溶液(1.1g, 4.28mmol)在甲苯(5mL)中。该白色淤浆室温下搅拌3h。真空除去甲苯以及该残余物由戊烷(25mL)提取。该戊烷滤液真空浓缩以产生该产物(1.88g)。

[0320] (4-邻-联苯-2-环丙基茛基)(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基-茛基)二甲基硅烷:二甲基甲硅烷基[4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基-1H-茛-1-基]三氟甲烷磺酸酯(0.71g, 1.353mmol)在二乙醚(10mL)中的预冷溶液加入至锂[1-(4-邻-联苯-2-环丙基茛盐)](0.435g, 1.384mmol)在二乙醚(20mL)中的预冷混合物。该溶液室温下搅拌17h。二乙醚挥发。残余物用戊烷(30mL)提取以及该戊烷滤液真空浓缩以产生粗产物呈白色固体(0.9g)。

[0321] 双锂二甲基甲硅烷基(4-邻-联苯-2-环丙基茛盐)(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茛盐):正-丁基锂(2.5M, 1mL, 2.5mmol)加入至上述粗产物(0.86g, 1.259mmol)在二乙醚(25mL)中预冷溶液。该溶液室温下搅拌22h。所有挥发物真空除去。残余物用戊烷(10mL×2)洗以及真空干燥以产生双锂化合物作为Et<sub>2</sub>O加合物(0.915g)。

[0322] 二甲基甲硅烷基(4-邻-联苯-2-环丙基茛基)(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基-茛基)二氯化锆:将上述[双锂二甲基甲硅烷基(4-邻-联苯-2-环丙基茛盐)(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茛盐)][Et<sub>2</sub>O](0.9g, 1.17mmol)在Et<sub>2</sub>O(15mL)中的预冷溶液加入至ZrCl<sub>4</sub>(0.275g, 1.18mmol)在Et<sub>2</sub>O(15mL)中的预冷淤浆。该混合物在室温下搅拌20h。该溶液蒸干。残余物用戊烷洗(15mL一次以及5mL一次)然后用甲苯(20mL)提取。该甲苯滤液蒸干以及用二乙醚洗然后用戊烷洗以提供0.11g(11%)外消旋/内消旋比率5:1茂金属。该产物进一步用二乙醚洗以产生0.04g(4.1%)的二甲基甲硅烷基(4-邻-联苯-2-环丙基茛基)(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基-茛基)二氯化锆,外消旋/内消旋比率33:1。<sup>1</sup>H NMR(400MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 23°C:rac:7.67(m, 1H), 7.59(m, 2H), 7.4(m, 6H), 7.33(m, 1H), 7.15(m, 1H), 7.08(m, 5H), 7.01(m, 1H), 6.96(m, 1H), 6.85(s, 1H), 6.00(s, 1H), 2.22(s, 3H), 1.89(m, 1H), 1.34-1.32(<sup>t</sup>Bu×2overlapped with SiMe<sub>2</sub>, 24H), 0.94(m, 1H), 0.73-0.60(m, 2H), 0.15(m, 1H)。对于内消旋的特征<sup>1</sup>H NMR化学位移:s, 1H), 2.38(s, 3H), 1.90(m, 1H), 1.46(s, 3H, SiMe), 1.33(s, 18H, <sup>t</sup>Bu×2), 1.23(s, 3H, SiMe)。

[0323] 负载催化剂

[0324] 负载外消旋-二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基)-茛基)二氯化锆(催化剂A)。43.0mg, 0.0420mmol催化剂1(在其中具有1.2当量甲苯)以及在甲苯中0.3854g 30wt% MAO在2mL甲苯中一起搅拌1.5h。在小celstir瓶中,将采用MAO(SMAO)(1.0499g)预先处理的130°C煅烧二氧化硅在20ml甲苯中淤浆化以及冷冻。将该过渡金属催化剂加入至该二氧化硅以及搅拌1小时。通过在这一小时期间将该淤浆放在制冷器中保持冷却。然后该淤浆在40°C下搅拌1小时。其后将它过滤,在20ml甲苯中在60°C再淤浆化30min和再过滤。该淤浆在20ml甲苯中在60°C再另外淤浆化30min以及另外过滤两次。该固体用25ml甲苯以及10ml的戊烷洗。该固体真空干燥过夜。0.9177g取得粉红固体。

[0325] SMAO一般如下制备:将130°C煅烧Davison™ 948二氧化硅(20.8606g, 在130°C煅烧)在121ml甲苯中淤浆化,以及在制冷器(-35°C)中冷却。将MAO(50.5542g, 30wt%在甲苯中溶液)按3部分和二氧化硅淤浆一起慢慢加入,将其返回到制冷器,在加料之间持续几分钟(大约2min)。将该淤浆在室温下搅拌2小时,用精细玻璃烧结料过滤器过滤,在80mL甲苯

中在室温下再淤浆化15min,然后再次过滤。该固体在80ml甲苯中在80℃再淤浆化30min然后过滤。该固体在80ml甲苯中在80℃再淤浆化30min然后最后一次过滤。该celstir瓶和固体用40ml甲苯冲洗。然后该固体用戊烷洗以及真空干燥24小时。收集28.9406g的易流动的白色粉末。

[0326] 负载外消旋-二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-苯基)-茛基)二氯化锆(催化剂B)。外消旋-二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-苯基)-茛基)二氯化锆(催化剂7)(36mg,0.042mmol)以及MAO(0.3480g在甲苯溶液中30重量%)与2ml甲苯混合,以及开始在室温下搅拌1hr 10min。SMAO(1.0598g)在20ml甲苯中淤浆化以及在制冷器(-35℃)中冷冻。该催化剂溶液加入至该淤浆以及搅拌1h。该淤浆不时被放入制冷器中以保持它略微低于室温。该淤浆在40℃搅拌2h然后过滤,在20ml甲苯中在60℃再淤浆化30min和再过滤。在再次过滤之前,该淤浆在20ml甲苯中在60℃再另外淤浆化30min,然后在60℃最后一次再淤浆化30min。该淤浆过滤最后一次以及该celstir瓶用20ml甲苯冲洗。该固体用戊烷洗以及干燥以产生0.9494g粉红固体。

[0327] 负载二甲基甲硅烷基双(4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基)-2-环丙基茛基)二氯化锆(催化剂C)。二甲基甲硅烷基双(4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基)-2-环丙基茛基)二氯化锆(催化剂4)(25.5mg,0.0252mmol)以及MAO(0.2141g,30重量%在甲苯溶液中)与2ml甲苯混合以及开始在室温下搅拌1h。SMAO(0.6308g)在20ml甲苯中淤浆化以及在制冷器(-35℃)中冷冻5min。该催化剂溶液加入至该淤浆以及搅拌1h。该淤浆被放入制冷器中以保持它略微低于室温。该淤浆在40℃搅拌2h然后过滤,在20ml甲苯中在60℃再淤浆化30min和再过滤。在再次过滤之前,该淤浆在20ml甲苯中在60℃再另外淤浆化30min,然后在60℃最后一次再淤浆化30min。该淤浆过滤最后一次以及该celstir瓶用20ml甲苯冲洗。该固体用戊烷洗以及真空干燥。收集0.5682g粉红固体。

[0328] 负载二甲基甲硅烷基双(4-(3',5'-二叔丁基-苯基)-2-环丙基茛基)二氯化锆(催化剂D)。二甲基甲硅烷基双(4-(3',5'-二叔丁基-苯基)-2-环丙基茛基)二氯化锆(催化剂3)(31.0mg,0.0342mmol)以及MAO(0.2869g 30重量%在甲苯溶液中)与2ml甲苯混合以及开始在室温下搅拌1h。SMAO(0.8565g)在20ml甲苯中淤浆化以及在制冷器(-35℃)中冷冻5min。该催化剂溶液加入至该淤浆以及搅拌1h。该淤浆不时被放入制冷器中以保持它略微低于室温。该淤浆在40℃搅拌2h然后过滤,在20ml甲苯中在60℃再淤浆化30min和再过滤。在再次过滤之前,该淤浆在20ml甲苯中在60℃再另外淤浆化30min,然后在60℃最后一次再淤浆化30min。该淤浆过滤最后一次以及该celstir瓶用20ml甲苯冲洗。该固体用戊烷洗以及真空干燥。收集0.8066g粉红固体。

[0329] 负载二甲基甲硅烷基(4-邻-联苯-2-环丙基茛基)(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基)-茛基)二氯化锆(催化剂E)。二甲基甲硅烷基(4-邻-联苯-2-环丙基茛基)(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基苯基)-茛基)二氯化锆(催化剂5)(22.4mg,0.0257mmol)以及MAO(0.22g 30重量%在甲苯溶液中)与2ml甲苯混合以及开始在室温下搅拌1h。SMAO(0.6439g)在20ml甲苯中淤浆化以及在制冷器里(-35℃)冷冻5min。该催化剂溶液加入至该淤浆以及搅拌1h。该淤浆被放入制冷器中以保持它略微低于室温。该淤浆在40℃搅拌2h然后过滤,在20ml甲苯中在60℃再淤浆化30min和再过滤。在再次过滤之前,该淤浆在20ml甲苯中在60℃再另外淤浆化30min,然后在60℃最后一次再淤浆化30min。该淤浆

过滤最后一次以及该celstir瓶用20ml甲苯冲洗。该固体用戊烷洗以及真空干燥过夜。收集0.5910g粉红固体。

[0330] 负载二甲基甲硅烷基(4-邻-联苯-2-环丙基茛基)(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-苯基)-茛基)二氯化锆(催化剂F)。在20ml小瓶中,该茂金属二甲基甲硅烷基(4-邻-联苯-2-环丙基茛基)(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-苯基)-茛基)二氯化锆(催化剂6)(19.4mg, 0.0230mmol)与MAO(30重量%在甲苯中,0.2125g溶液)连同另外2ml甲苯一起搅拌1h。在小型的celstir瓶中,SMAO(0.5747g)在20ml甲苯中淤浆化。在该催化剂溶液加入至该淤浆之前,该celstir瓶在制冷器中冷冻1min。该淤浆搅拌1h同时每10min在制冷器中停留1min。然后该淤浆被加热到40℃以及搅拌2h。然后该淤浆过滤,在20ml甲苯中再淤浆化以及在60℃另外搅拌30min。然后该淤浆过滤,在20ml甲苯中再淤浆化以及在60℃另外搅拌30min。然后该淤浆过滤,在20ml甲苯中再淤浆化以及在60℃另外搅拌30min然后过滤最后一次。该celstir瓶用20ml甲苯冲洗以及该固体真空干燥。收集0.5044g粉红固体。

[0331] 小规模聚合的通用方法

[0332] 除非另有说明,丙烯均聚和乙烯-丙烯共聚(如果有的话)在并联、加压反应器中进行,如在US 6,306,658;US 6,455,316;W000/09255和Murphy等人,J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 第4306-4317页中所公开的,其每篇都被整体引入本文作为参考。虽然从一个聚合到下一个聚合,具体的量、温度、溶剂、反应物、反应物比例、压力和其他变量可能需要调整,但是下文公开了在并联、加压反应器进行的典型聚合。

[0333] 使用茂金属的丙烯聚合实施例1-18。将预称重的玻璃小瓶插入体(glass vial insert)和一次性搅拌桨装配到反应器的每个反应容器中,反应器包括48个单独的反应容器。然后,将反应器关闭,将丙烯(通常为1ml)作为气体引入每个容器,然后,加入溶剂(通常为异己烷)使总反应体积(包括随后加入的)达到5ml,加热反应器容器至其设定温度(通常在50℃和110℃之间)。

[0334] 该容器的内容物在800rpm下搅拌。然后将在甲苯中的100-1000摩尔当量的甲基铝氧烷(MAO)活化剂溶液注入到有500微升甲苯的反应容器中,接着加入催化剂的甲苯溶液(典型地为在甲苯中0.50mM,通常20-40纳摩尔催化剂)和另一等份甲苯(500微升)。当量是基于相对于过渡金属络合物中过渡金属的物质的量的摩尔当量确定的。然后进行反应直至通过反应达到预定压力降。可替换地是,可进行反应达到预定的时间量。其后,用压缩空气给容器加压结束反应。在聚合反应后,将含有聚合物产物和溶剂的玻璃小瓶插入体从压力室和惰性气氛手套箱移出,并且用Genevac HT-12离心分离机和Genevac VC3000D真空蒸发器在升高的温度和减压下除去挥发性组分。然后将小瓶称重,测定聚合物产物的产量。所得聚合物用快速GPC进行分析,以确定分子量,用DSC确定熔点。

[0335] 使用负载催化剂的乙烯丙烯共聚将预称重的玻璃小瓶插入体和一次性搅拌桨装配到反应器的每个反应容器中,反应器包括48个单独的反应容器。然后,将反应器关闭,将丙烯引入每个容器将氮气从体系中清除。如果任何单元接收氢气,在清除过程期间即将其引入。然后根据设定的反应体积加入溶剂(通常为异己烷)使总反应体积(包括随后加入的)通常达到5ml。在此时加入清除剂和/或助催化剂和/或链转移剂,如在甲苯中的三-正辛基铝(通常为100-1000纳摩尔)。现在在800rpm搅拌容器的内容物。现在加入丙烯气体达到设定的压力。现在,将反应器容器加热到其设定的运行温度(通常在50℃和110℃之间)。现在



加入乙烯作为共聚单体,它作为气体加入到预定的压力(通常为10-100psi),该压力高于丙烯的压力,同时反应容器加热到预定的运行温度。涡流搅拌淤浆催化剂以便将催化剂粒子悬浮在溶液中。现在,在反应器中注入缓冲剂甲苯(通常为100微升)、催化剂的甲苯溶液(通常为3mg/ml浓度)和另一等份甲苯(500微升)。然后进行反应直至通过反应达到预定压力。可替换地是,可进行反应达到预定的时间量。此时,用压缩空气给容器加压结束反应。在聚合反应后,将含有聚合物产物和溶剂的玻璃小瓶插入体从压力室和惰性气氛手套箱移出,并且用Genevac HT-12离心分离机和Genevac VC3000D真空蒸发器在升高的温度和减压下除去挥发性组分。然后将小瓶称重,测定聚合物产物的产量。所得聚合物用快速GPC进行分析,以确定分子量,用DSC确定熔点。

[0336] 为了用GPC测定各种分子量相对值,使用自动化“快速GPC”系统进行高温尺寸排阻色谱法,在US 6,491,816;US 6,491,823;US 6,475,391;US 6,461,515;US 6,436,292;US 6,406,632;US 6,175,409;US 6,454,947;US 6,260,407;和US 6,294,388中有所一般性地描述,对于US,其中的每一篇全文引用在此作为参考。该装置具有串联的三个30厘米×7.5毫米的线性柱,每个柱含有根PLgel 10um,Mix B。GPC系统是用580-3,390,000g/mol范围的聚苯乙烯标准校准的。该系统是在2.0ml/min的洗脱流速和165°C的烘箱温度操作。1,2,4-三氯苯用作洗脱剂。聚合物样品以0.1-0.9mg/ml的浓度溶解在1,2,4-三氯苯中。将250uL的聚合物溶液注射到体系中。使用Polymer Char IR4检测器监测洗脱剂中聚合物的浓度。所示的分子量是相对于线性聚苯乙烯标准的,并且未校正。

[0337] 差示扫描量热法(DSC)(DSC程序-1)测量在TA-Q200仪器上进行,以确定聚合物的熔点。样品在220°C进行15分钟预退火,然后使其冷却至室温过夜。然后,将样品以100°C/min的速率加热到220°C,然后以50°C/min的速率冷却。在加热期间收集熔点。

[0338] 聚合物中结合的乙烯的量(wt%)通过快速FT-IR光谱在Bruker Vertex 70IR以反射模式来测定。通过蒸发沉积技术制备薄膜形式的样品。从729.8和1157.9 $\text{cm}^{-1}$ 处峰高之比得到乙烯的重量百分比。该方法使用一组已知wt%乙烯含量的乙烯/丙烯共聚物进行校准。

[0339] 2L反应器中采用负载催化剂聚合丙烯的一般过程

[0340] 负载的催化剂在HYDROBRITE™油中淤浆化,得到的淤浆含5wt%负载的催化剂。2L反应器中装有丙烯(600ml)、 $\text{H}_2$ (从183ml的容器提供,在表3中所示的压力下)和三正辛基铝,1.0ml的4.76vol%的己烷溶液。其后,将反应器温度升高到70°C。然后,连同200ml丙烯将所需数量的含催化剂淤浆注入到2升高压釜反应器中。使聚合反应进行预定周期的时间,通常为60分钟。然后,将反应器冷却并排气。

[0341] 熔体流动速率(MFR)

[0342] MFR为用熔体指数仪按照ASTM D1238,条件L,在230°C和2.16kg负荷测定。

[0343]  $M_w$ 、 $M_n$ 和 $M_w/M_n$ 的确定使用高温凝胶渗透色谱法(Polymer Laboratories),配有差示折光率检测器(DRI)。使用三个Polymer Laboratories PLgel 10 $\mu\text{m}$  Mixed-B柱。标称流速为1.0ml/min,标称注射体积为300 $\mu\text{L}$ 。各种转移管线、柱和差示折光计(DRI检测器)置于保持在160°C的烘箱内。将6g丁基化羟基甲苯作为抗氧化剂溶于4升Aldrich试剂级1,2,4-三氯苯(TCB)中制备用于实验的溶剂。然后,将TCB混合物经0.1 $\mu\text{m}$ 的特氟隆过滤器过滤。在进入GPC仪器前,TCB经在线脱气装置脱气。通过将干燥的聚合物置于玻璃小瓶,加入所需量的TCB,然后将混合物在160°C加热并连续摇动约2小时制备聚合物溶液。所有的量按重量测

量。注射浓度为0.5至2.0mg/ml,较高分子量的样品使用较低的浓度。各样品进样前,清扫DRI检测器。然后在装置中的流速增加到1.0ml/min,DRI在注射第一个样品之前稳定8小时。通过普适标定关系结合采用一系列单分散聚苯乙烯(PS)标准样进行的柱校准来测定分子量。MW在每个洗脱体积用下面等式计算。

$$[0344] \quad \log M_X = \frac{\log(K_X / K_{PS})}{a_X + 1} + \frac{a_{PS} + 1}{a_X + 1} \log M_{PS}$$

[0345] 其中,下标变量“X”代表测试样品,而那些带下标“PS”的代表聚苯乙烯。在该方法中, $a_{PS}=0.67$ 并且 $K_{PS}=0.000175$ ,其中 $a_X$ 和 $K_X$ 从公开的文献获得。具体而言,对于乙烯聚合物, $a$ 和 $K=0.695$ 和 $0.000579$ ,对于丙烯聚合物,为 $0.705$ 和 $0.0002288$ 。

[0346] 浓度 $c$ ,在色谱图中每个点,是从基线减去的DRI信号, $I_{DRI}$ ,使用下列公式计算:

$$[0347] \quad c = K_{DRI} I_{DRI} / (dn/dc)$$

[0348] 其中 $K_{DRI}$ 是通过校准DRI确定的常数,和 $(dn/dc)$ 是体系折光指数增量。具体而言,对于丙烯聚合物和乙烯聚合物, $dn/dc=0.109$ 。

[0349] 从浓度色谱对洗脱体积的积分面积和注射质量的比值计算得到质量回收率,其等于所述预定浓度乘以注射环管体积。

[0350] 所有分子量以g/mol记录,除非另有说明。如果在GPC-DRI程序和“Rapid GPC”,GPC-DR之间存在冲突,应该立即使用上述GPC-DRI方法。有关测定 $M_w$ , $M_n$ ,MWD的进一步细节公开在US 2006/0173123第24-25页,段落[0334]-[0341]中。

[0351] 差示扫描量热法(DSC)-程序-2

[0352] 熔融温度( $T_m$ )通过使用DSCQ200单元经由差示扫描量热法(“DSC”)测量。样品首先在 $25^\circ\text{C}$ 平衡,随后使用 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率加热至 $220^\circ\text{C}$ (第一次加热)。将样品保持在 $220^\circ\text{C}$ 3分钟。样品随后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的恒定冷却速率冷却至 $-100^\circ\text{C}$ (第一次冷却)。样品在 $-100^\circ\text{C}$ 平衡,然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的恒定加热速率加热到 $220^\circ\text{C}$ (第二次加热)。使用TA通用分析软件分析结晶放热峰(第一次冷却)并确定与 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 冷却速率的对应的温度峰。使用TA通用分析软件分析熔化吸热峰(第二次加热)并确定对应于 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热速率的熔融温度峰( $T_m$ )。在DSC过程-1和DSC过程-2之间发生冲突时,应使用DSC过程-2。

[0353] 1%正割挠曲模量

[0354] 1%正割挠曲模量的测量根据ASTM D 790(A,1.0mm/min)使用Instron机器,使用ISO 37-类型3棒,采用1.0mm/min的十字头速度和30.0mm的支撑跨度。

[0355] 聚合数据公开在表1-5。

[0356] 表1:小规模溶液丙烯聚合使用 $0.025\mu\text{mol}$ 的催化剂以及500摩尔当量的MAO条件:异己烷溶剂、总体积=5ml。

[0357]

| 实例 | 催化剂 | T <sub>p</sub><br>(°C) | 丙烯<br>(mmol) | M <sub>n</sub><br>(kg/mol) | M <sub>w</sub><br>(kg/mol) | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> | T <sub>n</sub><br>(°C) | 骤冷<br>时间<br>(sec) | 产量<br>(g) | 活性<br>(g/mmol·hr) |
|----|-----|------------------------|--------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------|------------------------|-------------------|-----------|-------------------|
| 1  | 1   | 50                     | 4.777        | 564                        | 1173                       | 2.1                            | 160.7                  | 148               | 0.1718    | 167157            |
| 2  | 1   | 50                     | 9.553        | 564                        | 1370                       | 2.4                            | 160.2                  | 143               | 0.2426    | 244267            |
| 3  | 2   | 50                     | 4.777        | 303                        | 632                        | 2.1                            | 157.0                  | 84                | 0.1501    | 257314            |
| 4  | 2   | 50                     | 9.553        | 188                        | 572                        | 3.0                            | 158.0                  | 124               | 0.3358    | 389961            |
| 5  | 3   | 50                     | 4.777        | 348                        | 640                        | 1.8                            | 161.2                  | 118               | 0.1179    | 143878            |
| 6  | 3   | 50                     | 9.553        | 229                        | 568                        | 2.5                            | 159.9                  | 126               | 0.2592    | 296229            |
| 7  | 1   | 70                     | 4.777        | 354                        | 643                        | 1.8                            | 158.7                  | 93                | 0.1174    | 181781            |
| 8  | 1   | 70                     | 9.553        | 226                        | 589                        | 2.6                            | 157.6                  | 122               | 0.2683    | 316682            |
| 9  | 2   | 70                     | 4.777        | 146                        | 298                        | 2.0                            | 155.8                  | 73                | 0.1129    | 222707            |
| 10 | 2   | 70                     | 9.553        | 141                        | 331                        | 2.3                            | 155.4                  | 64                | 0.2159    | 485775            |
| 11 | 3   | 70                     | 4.777        | 145                        | 292                        | 2.0                            | 157.8                  | 94                | 0.1102    | 168817            |
| 12 | 3   | 70                     | 9.553        | 130                        | 295                        | 2.3                            | 157.2                  | 92                | 0.2016    | 315548            |
| 13 | 1   | 100                    | 4.777        | 83                         | 163                        | 2.0                            | 152.6                  | 97                | 0.0787    | 116833            |
| 14 | 1   | 100                    | 9.553        | 103                        | 196                        | 1.9                            | 153.3                  | 76                | 0.1199    | 227179            |
| 15 | 2   | 100                    | 4.777        | 37                         | 69                         | 1.9                            | 148.8                  | 63                | 0.0751    | 171657            |
| 16 | 2   | 100                    | 9.553        | 45                         | 91                         | 2.1                            | 150.3                  | 56                | 0.1208    | 310629            |
| 17 | 3   | 100                    | 4.777        | 44                         | 84                         | 1.9                            | 148.8                  | 126               | 0.0707    | 80800             |
| 18 | 3   | 100                    | 9.553        | 57                         | 104                        | 1.8                            | 150.8                  | 88                | 0.1047    | 171327            |

[0358]

表 2: 小规模溶液丙烯聚合使用 0.025  $\mu\text{mol}$  催化剂 1 或者 7 以及 500 摩尔当量的 MAO.

条件: 异己烷溶剂, 加入的丙烯 (作为气体引入各容器) = 9.553 毫摩尔、总体积=5ml.

| 实施例 | 催化<br>剂 | Tp<br>(°C) | Mw<br>(kg/mol) | Mw/Mn | Tm<br>(°C) | 骤冷<br>时间<br>(sec) | 产量<br>(g) | 活性<br>(g/mmole.hr) | 平均 活性<br>(g/mmole.hr) | 平均<br>Tm<br>(°C) | 平均 Mw<br>(kg/mol) |
|-----|---------|------------|----------------|-------|------------|-------------------|-----------|--------------------|-----------------------|------------------|-------------------|
| 19  | 1       | 50         | 1755           | 2.5   | 159.7      | 187               | 0.1937    | 149159             |                       |                  |                   |
| 20  | 1       | 50         | 1631           | 2.3   | 158.9      | 196               | 0.194     | 142531             |                       |                  |                   |
| 21  | 1       | 50         | 1603           | 2.2   | 160.5      | 185               | 0.186     | 144778             |                       |                  |                   |
| 22  | 1       | 50         | 1431           | 2.8   | 158.7      | 270               | 0.2808    | 149760             | 146557                | 159.5            | 1605              |
| 23  | 7       | 50         | 1722           | 1.9   | 160.4      | 268               | 0.2402    | 129063             |                       |                  |                   |
| 24  | 7       | 50         | 1414           | 2.6   | 158.4      | 315               | 0.2632    | 120320             |                       |                  |                   |
| 25  | 7       | 50         | 1837           | 2.7   | 159.5      | 208               | 0.158     | 109385             |                       |                  |                   |
| 26  | 7       | 50         | 1295           | 3.0   | 158.9      | 312               | 0.2904    | 134031             | 123200                | 159.3            | 1567              |
| 27  | 1       | 70         | 668            | 2.2   | 157.9      | 127               | 0.2023    | 229380             |                       |                  |                   |
| 28  | 1       | 70         | 622            | 2.4   | 158.2      | 116               | 0.2163    | 268510             |                       |                  |                   |
| 29  | 1       | 70         | 741            | 2.3   | 157.4      | 125               | 0.2021    | 232819             |                       |                  |                   |
| 30  | 1       | 70         | 628            | 2.5   | 157.9      | 128               | 0.2467    | 277538             | 252062                | 157.9            | 665               |
| 31  | 7       | 70         | 621            | 2.3   | 157.2      | 146               | 0.2382    | 234937             |                       |                  |                   |
| 32  | 7       | 70         | 685            | 2.3   | 157.2      | 127               | 0.2418    | 274167             |                       |                  |                   |
| 33  | 7       | 70         | 810            | 2.1   | 157.4      | 115               | 0.1599    | 200223             |                       |                  |                   |
| 34  | 7       | 70         | 715            | 2.0   | 157.2      | 118               | 0.2138    | 260908             | 242559                | 157.3            | 708               |

[0359]

表 3: 在 2L 反应器中用负载催化剂 A 的丙烯聚合

| 实施例 | 催化剂 | 催化剂量<br>(g) | 运行<br>时间<br>(min) | H <sub>2</sub> 压力<br>(psi) | 产量<br>(g) | 活性<br>(g <sub>polymer</sub><br>/g <sub>cat</sub> *hr) | Primary<br>T <sub>m</sub> (°C) | MFR<br>(dg/min<br>) | 1% 正割<br>模量<br>(MPa) | M <sub>w</sub><br>(kg/mol) | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub><br>(kg/mol) |
|-----|-----|-------------|-------------------|----------------------------|-----------|---|--------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------------|--|
| 35  | A   | 0.0178      | 60                | 5                          | 35.22     | 1979  | 158.2                          | 2.1                 | 1677                 |                            |  |
| 36  | A   | 0.0177      | 60                | 0                          | 6.83      | 384   | 154.8                          | <0.085              |                      | 1328                       | 2.76                                       |
| 37  | A   | 0.1207      | 60                | 0                          | 52.98     | 439   |                                | 0.108               | 1618                 |                            |  |
| 38  | A   | 0.0179      | 60                | 10                         | 24.77     | 1384  | 156.9                          | 2.2                 | 1643                 | 614                        | 3.84                                       |
| 39  | A   | 0.0178      | 60                | 20                         | 54.16     | 3043  | 157.3                          | 52                  | 1148                 | 179                        | 3.22                                       |

[0360]

表 4: 小规模乙烯丙烯共聚反应, 使用 0.39 mg 负载催化剂.

条件: 异己烷溶剂, 加入的丙烯(作为气体引入各容器)=9.553mmol, TONAL=4 $\mu$ mol 总体积=5mL

| 实施例 | 催化剂        | C2 ( $\mu$ mol) | 骤冷时间 (s) | 产量 (mg) | gPolymer /gcat sup. hr | Mw (kg/mol) | Mw/Mn | C2 wt % | 平均 Mw (kg/mol) | T <sub>m</sub> (°C) |
|-----|------------|-----------------|----------|---------|------------------------|-------------|-------|---------|----------------|---------------------|
| 40  | 催化剂 B (对比) | 0               | 2701     | 21.4    | 73                     | 1054        | 2.6   | 0       | 996            | 153.0               |
| 41  |            | 1.426           | 786      | 108.2   | 1271                   | 216         | 2.3   | 13.3    | 224            |                     |
| 42  |            | 2.852           | 257      | 116.7   | 4192                   | 166         | 2.2   | 20.2    | 171            |                     |
| 43  |            | 4.278           | 170      | 120.2   | 6527                   | 181         | 2.4   | 27.0    | 180            |                     |
| 44  |            | 5.703           | 138      | 120.7   | 8074                   | 213         | 2.1   | 31.8    | 210            |                     |
| 45  |            | 7.842           | 95       | 151.3   | 14701                  | 239         | 2.1   | 40.3    | 249            |                     |
| 46  |            | 0               | 2700     | 22.4    | 77                     | 938         | 3.1   | 0       |                | 153.4               |
| 47  |            | 1.426           | 2183     | 106.8   | 452                    | 231         | 2.2   | 13.2    |                |                     |
| 48  |            | 2.852           | 317      | 131.5   | 3829                   | 175         | 2.2   | 19.7    |                |                     |
| 49  |            | 4.278           | 205      | 141.6   | 6376                   | 179         | 2.4   | 25.7    |                |                     |
| 50  |            | 5.703           | 160      | 131.5   | 7587                   | 206         | 2.2   | 30.3    |                |                     |
| 51  |            | 7.842           | 105      | 146.5   | 12879                  | 258         | 2.3   | 40.0    |                |                     |
| 52  | 催化剂 A      | 0               | 2700     | 18.8    | 64                     | 1073        | 3.4   | 0       | 1076           | 153.9               |
| 53  |            | 1.426           | 2701     | 73.8    | 252                    | 364         | 2.4   | 13.7    | 352            |                     |
| 54  |            | 2.852           | 2700     | 85.8    | 293                    | 306         | 2.5   | 20.5    | 312            |                     |

[0361]

|    |               |       |      |       |       |      |     |      |     |       |
|----|---------------|-------|------|-------|-------|------|-----|------|-----|-------|
| 55 |               | 4.278 | 345  | 98.3  | 2630  | 272  | 2.5 | 25.9 | 276 |       |
| 56 |               | 5.703 | 176  | 95    | 4983  | 315  | 2.1 | 34.7 | 327 |       |
| 57 |               | 7.842 | 2701 | 64.1  | 219   | 347  | 2.1 | 46.8 | 351 |       |
| 58 |               | 0     | 2700 | 15.4  | 53    | 1078 | 3.0 | 0    |     | 153.7 |
| 59 |               | 1.426 | 2701 | 32.8  | 112   | 339  | 2.4 | 13.7 |     |       |
| 60 |               | 2.852 | 2700 | 33.2  | 114   | 318  | 2.3 | 24.4 |     |       |
| 61 |               | 4.278 | 221  | 98.8  | 4127  | 280  | 2.9 | 25.5 |     |       |
| 62 |               | 5.703 | 1673 | 76.3  | 421   | 339  | 2.3 | 35.7 |     |       |
| 63 |               | 7.842 | 131  | 90.7  | 6391  | 355  | 2.3 | 37.5 |     |       |
| 64 | 催化剂 D<br>(对比) | 0     | 2701 | 37.1  | 127   | 449  | 2.9 | 0    | 441 | 153.3 |
| 65 |               | 1.426 | 533  | 126.1 | 2184  | 86   | 2.0 | 12   | 88  |       |
| 66 |               | 2.852 | 280  | 126.5 | 4170  | 77   | 2.4 | 19.3 | 79  |       |
| 67 |               | 4.278 | 287  | 139.3 | 4480  | 82   | 2.2 | 28.3 | 84  |       |
| 68 |               | 5.703 | 165  | 152.9 | 8554  | 99   | 2.6 | 34.4 | 99  |       |
| 69 |               | 7.842 | 110  | 192.2 | 16129 | 136  | 2.0 | 46.8 | 134 |       |
| 70 |               | 0     | 2700 | 36    | 123   | 433  | 2.5 | 0    |     | 152.6 |
| 71 |               | 1.426 | 509  | 125.8 | 2281  | 90   | 2.8 | 14.4 |     |       |
| 72 |               | 2.852 | 306  | 143.6 | 4332  | 81   | 1.9 | 20.3 |     |       |

[0362]

|    |       |       |      |       |       |     |     |      |       |
|----|-------|-------|------|-------|-------|-----|-----|------|-------|
| 73 |       | 4.278 | 238  | 150.9 | 5853  | 85  | 2.1 | 26.6 |       |
| 74 |       | 5.703 | 188  | 194.2 | 9535  | 99  | 2.3 | 30.9 |       |
| 75 |       | 7.842 | 108  | 185.5 | 15855 | 131 | 2.0 | 42   |       |
| 76 | 催化剂 C | 0     | 2700 | 49.3  | 169   | 444 | 3.1 | 0    | 435   |
| 77 |       | 1.426 | 425  | 114.5 | 2487  | 110 | 2.4 | 13.6 | 119   |
| 78 |       | 2.852 | 245  | 130.9 | 4932  | 110 | 2.0 | 23.5 | 113   |
| 79 |       | 4.278 | 149  | 159.7 | 9894  | 136 | 1.9 | 27.5 | 130   |
| 80 |       | 5.703 | 130  | 219   | 15550 | 155 | 2.0 | 37   | 156   |
| 81 |       | 7.842 | 77   | 223.3 | 26769 | 191 | 2.3 | 45.9 | 196   |
| 82 |       | 0     | 2701 | 51.8  | 177   | 425 | 3.0 | 0    | 154.6 |
| 83 |       | 1.426 | 454  | 136.6 | 2777  | 128 | 2.4 | 11.7 |       |
| 84 |       | 2.852 | 257  | 146.2 | 5251  | 115 | 2.3 | 20.4 |       |
| 85 |       | 4.278 | 159  | 163.7 | 9504  | 124 | 1.9 | 28.5 |       |
| 86 |       | 5.703 | 138  | 213.1 | 14254 | 156 | 2.1 | 36.2 |       |
| 87 |       | 7.842 | 88   | 296.2 | 31070 | 201 | 2.2 | 42.8 |       |



[0363]

表 5: 小规模乙烯丙烯共聚反应, 使用 0.39 mg 负载催化剂。

条件: 异己烷溶剂, 加入的丙烯(作为气体引入各容器)=9.553mmol, TONAL=0.4 $\mu$ mol 总体积=5mL

| 实施例 | 催化剂           | C2<br>( $\mu$ mol) | 骤冷时间<br>(s) | 产量<br>(mg) | gPolymer/gcat<br>-sup. hr | Mw<br>(kg/mol) | Mw/Mn | C2 wt % | 平均 Mw<br>(kg/mol)  | T <sub>m</sub> (°C) |
|-----|---------------|--------------------|-------------|------------|---------------------------|----------------|-------|---------|--------------------|---------------------|
| 88  | 催化剂 F<br>(对比) | 0                  | 2700        | 24.6       | 84                        | 998            | 2.6   | 0       | 991                | 151.5               |
| 89  |               | 1.426              | 1070        | 116.7      | 1007                      | 258            | 2.1   | 11.5    | 251                |                     |
| 90  |               | 2.852              | 417         | 107.8      | 2386                      | 169            | 2.2   | 18.8    | 172                |                     |
| 91  |               | 4.278              | 216         | 135.2      | 5778                      | 196            | 2.0   | 28.3    | 196<br>(one datum) |                     |
| 92  |               | 5.703              | 281         | 103.2      | 3390                      | 238            | 1.9   | 33.1    | 238<br>(one datum) |                     |
| 93  |               | 0                  | 2702        | 24.4       | 83                        | 984            | 2.9   | 0       |                    | 151.8               |
| 94  |               | 1.426              | 832         | 118.5      | 1315                      | 244            | 2.2   | 11.6    |                    |                     |
| 95  |               | 2.852              | 313         | 125.4      | 3698                      | 174            | 2.2   | 17.6    |                    |                     |
| 96  | 催化剂 E         | 0                  | 2702        | 26.1       | 89                        | 972            | 3.5   | 0       | 939                | 151.5               |
| 97  |               | 1.426              | 2095        | 113.1      | 498                       | 254            | 2.4   | 12.4    | 272                |                     |
| 98  |               | 2.852              | 388         | 115.4      | 2745                      | 198            | 2.3   | 17.9    | 209                |                     |
| 99  |               | 4.278              | 231         | 106.8      | 4268                      | 217            | 2.2   | 28.7    | 218                |                     |
| 100 |               | 5.703              | 262         | 80.7       | 2843                      | 261            | 2.0   | 35.5    | 252                |                     |
| 101 |               | 0                  | 2701        | 22.2       | 76                        | 905            | 4.3   | 0       |                    | 151.8               |
| 102 |               | 1.426              | 2702        | 101.8      | 348                       | 290            | 2.9   | 13.0    |                    |                     |
| 103 |               | 2.852              | 408         | 108.8      | 2462                      | 219            | 2.4   | 18.1    |                    |                     |
| 104 |               | 4.278              | 190         | 119.5      | 5806                      | 219            | 2.1   | 27.3    |                    |                     |
| 105 |               | 5.703              | 155         | 131.8      | 7849                      | 242            | 2.1   | 34.8    |                    |                     |

[0364] 如图2举例说明的,采用催化剂1生产的聚合物具有高熔点以及高分子量。图3举例说明了催化剂1平衡了催化剂活性和更高熔点。换言之,该聚合物可以不降低催化剂活性而

提高熔点。

[0365] 本文公开的所有文献,包括任何优先权文件和/或测试程序,均以不与本文冲突的程度引入在此作为参考,如从前面的一般描述和具体实施方案所显示,尽管已经说明和描述了本发明的形式,但是在不背离本发明的精神和范围的情况下还可以做出各种改进。因此,并不意味着本发明局限于此。同样,认为术语“包括(comprising)”是澳大利亚法律中的术语“包括(including)”的同义词。同样地,每当组分、元素或一组元素前面带有过渡短语“包含”,应当理解为我们还考虑了相同组成或者元素的组,其带有过渡短语“基本上由...组成”,“由...组成”,“选自的由……组成的组”或“是”位于所述组分、元素或元素集合之前,反之亦然。

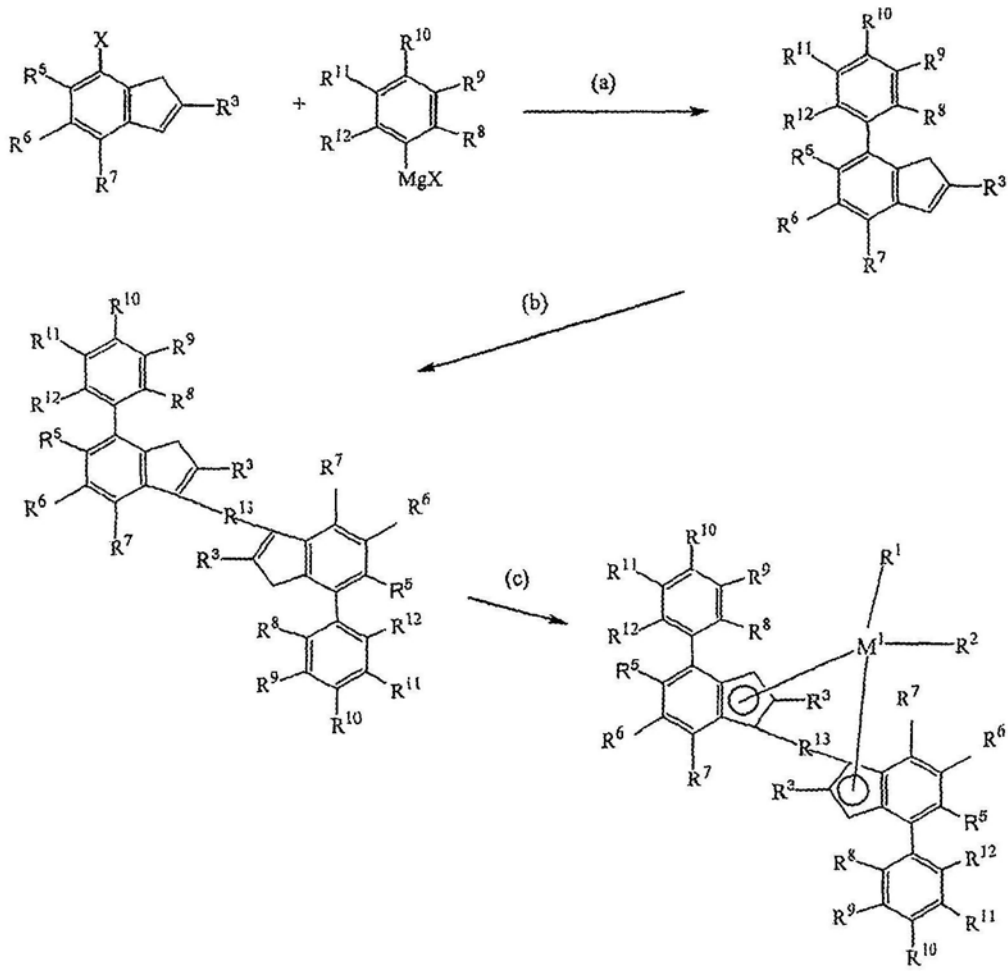


图1

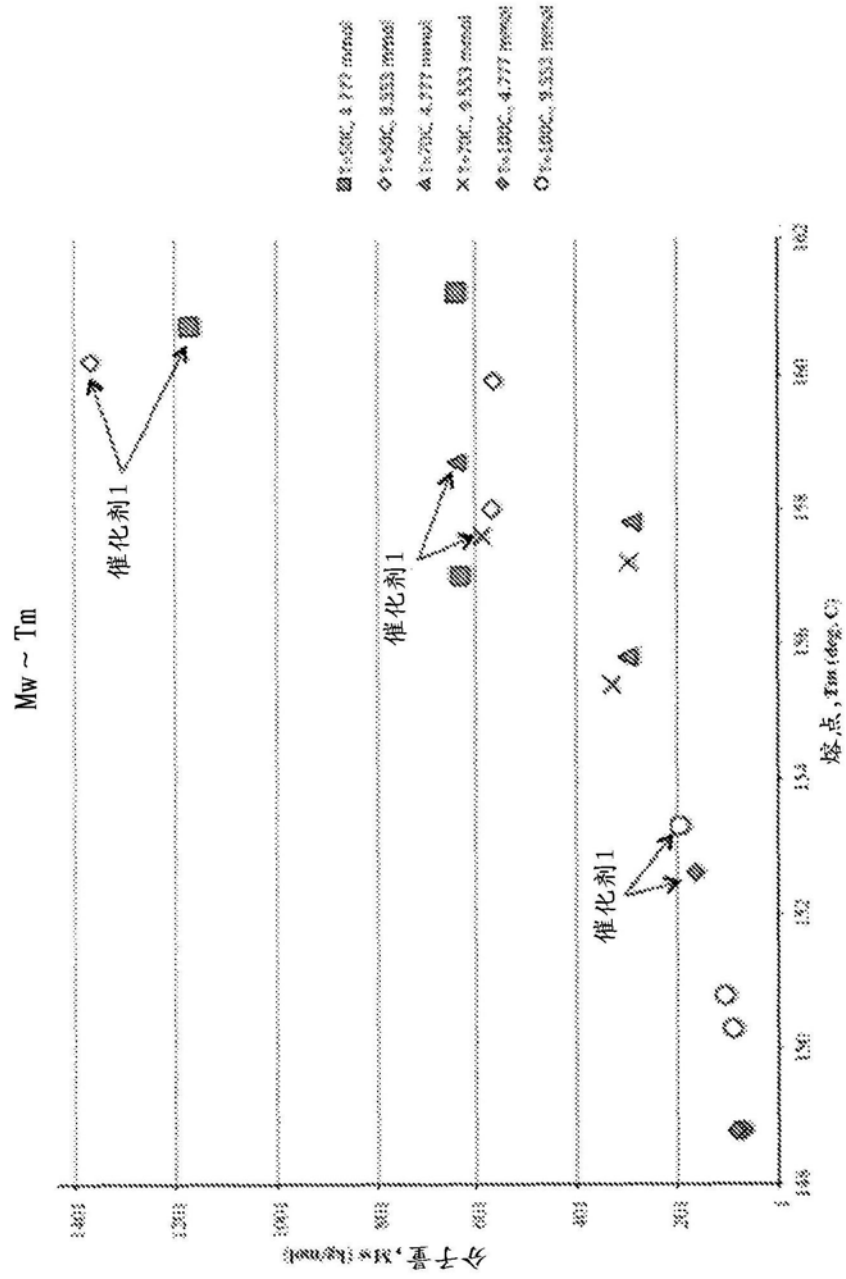


图2

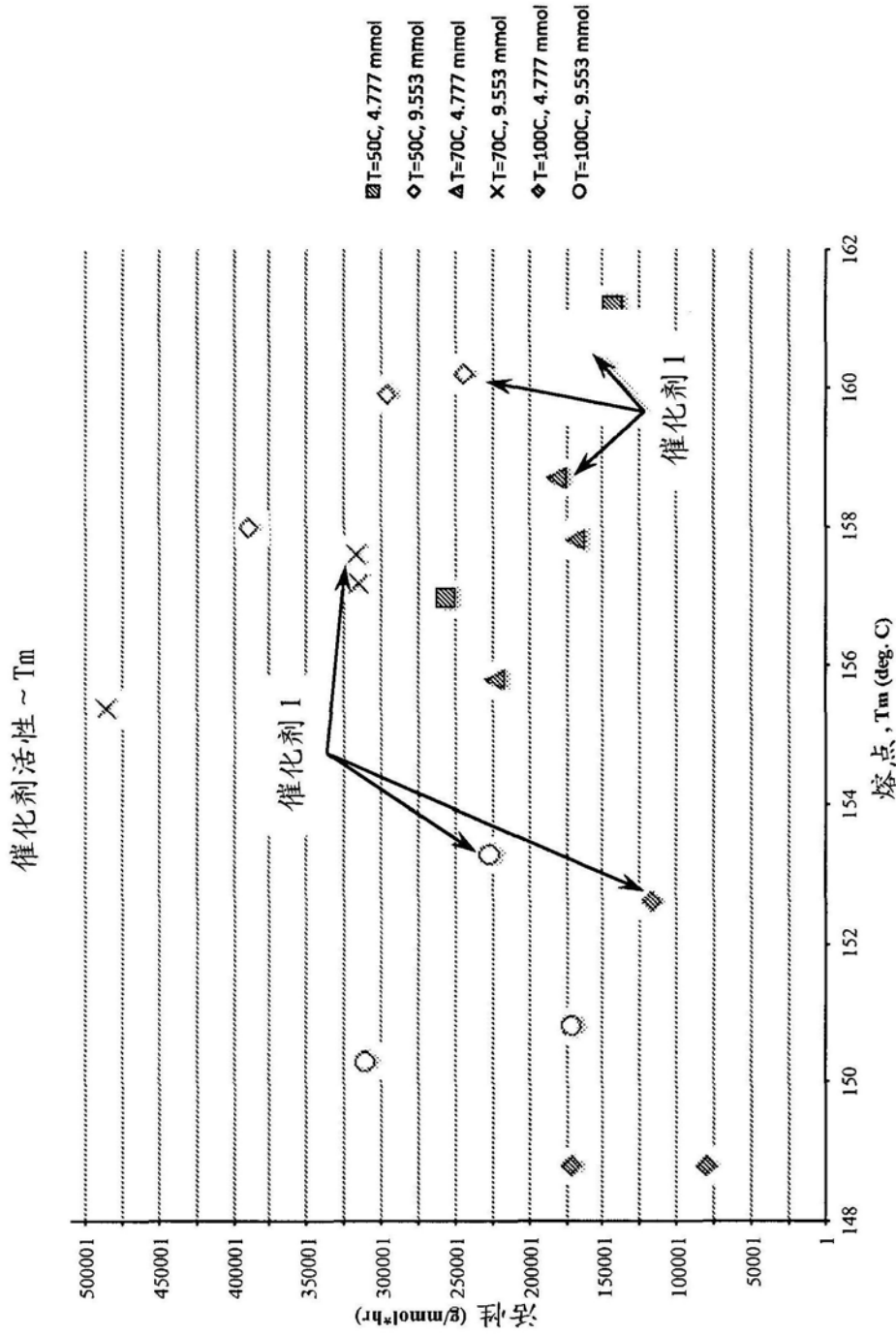


图3