

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F 10/00

C08F 4/76

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99127794.5

[43]公开日 2000年7月19日

[11]公开号 CN 1260351A

[22]申请日 1999.12.17 [21]申请号 99127794.5

[30]优先权

[32]1998.12.17IT [33]IT [31]002718A/1998

[71]申请人 恩尼彻姆公司

地址 意大利米兰

[72]发明人 A·萨默兹 F·马西 G·博索蒂

A·普罗托 R·桑蒂

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 黄泽雄

权利要求书 7 页 说明书 32 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 烯烃催化(共)聚合工艺中的金属茂配合物的活化组合物

[57]摘要

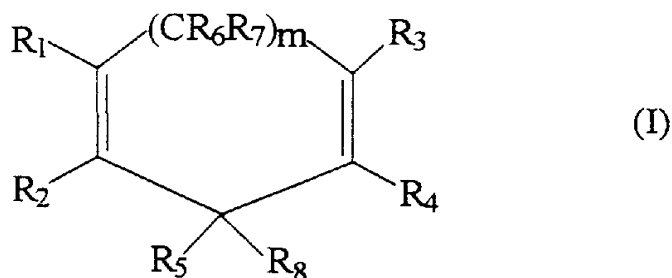
本发明涉及不含硼的有机金属组合物,该组合物含有被大量氟化的有机化合物,该化合物对空气是稳定的,具有5或6个碳原子的双不饱和环,以及镁或优选铝的烷基衍生物。所述的组合物可用作元素周期表第4族金属茂配合物的活化剂,以形成具有高活性和低金属含量的、可用于 α -烯烃聚合的催化剂。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 有机金属组合物，该组合物可用作第 4 族金属的金属茂配合物的活化剂，以形成 α -烯烃（共）聚合的催化剂，其特征在于该组合物含有下述两种化合物的反应产物：

(A) 氟化有机化合物，至少包括一种具有 5 或 6 个碳原子的，具有下式(I)结构的二不饱和环：



其中 R_i 基团 (i 为 1-7 的整数) 是二不饱和环的取代基，独立地选自氢、氟和氟化或非氟化的、具有 1-20 个碳原子的脂族或芳族烃基，不同的 R_i 基团可任选地结合以形成另一个环，

条件是 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 或 R_5 基团中有至少两个，优选至少三个选自下述基团：

氟，或

式 $CF(R_9 R_{10})$ 的氟代烷基，其中 R_9 和 R_{10} 基团可以是上述任意的 R_i 基团定义，和它们之中至少一个是氟，或至少在位置 1 上氟代的烷基，或下文定义的氟代芳基 Ar_F 、或下文定义的氟代乙烯基 V_F ，或

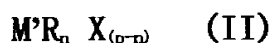
芳环上至少由两个选自下述的基团取代的氟代芳基 Ar_F ：氟、上文定义的 $CF(R_9 R_{10})$ 基团或不同的 Ar_F 基团，或

双键上至少有两个位置由选自下述的基团取代的氟代乙烯基 V_F ：氟、 $CF(R_9 R_{10})$ 基团或上文定义的 Ar_F 基团；

R_8 基团是氢、 $-OH$ 、 $-SH$ ，或与所述的 R_5 基团一起形成羰基氧；

“ m ”可以是具有 0 或 1 的值；

(B) 具有下式 (II) 的有机金属化合物：



其中 M' 是元素周期表第 2 或 13 族的金属，每个 R 各自独立地是具有 1-10 个碳原子的烃基，

每个 X 是卤原子，

“p” 是 M' 的化合价，对第 2 族而言 p=2，对第 13 族而言 p=3，

“n” 是范围为 1-p 的十进位的数字。

2. 按照权利要求 1 的有机金属组合物，其中式 (II) 中的 M' 是 Mg 或 Al，以及所述的 X 是氯或溴。

3. 按照权利要求 1 或 2 的有机金属组合物，其中式 (II) 中的 M' 是 Al，“p” = “n” = 3，以及 R 是烷基。

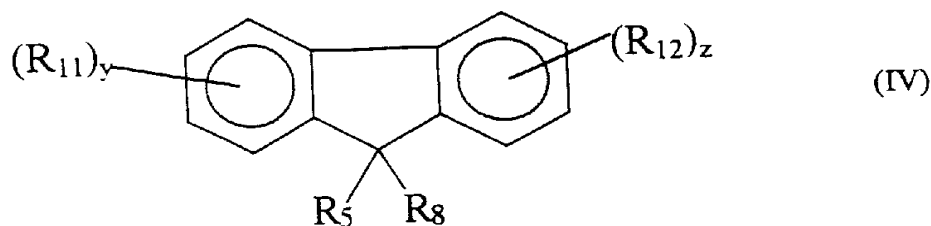
4. 按照前述任意一项权利要求的有机金属组合物，其中式 (I) 中的 “m” = 0。

5. 按照前述任意一项权利要求的有机金属组合物，其中式 (I) 中的 R₅ 选自氟或氟代芳基。

6. 按照前述任意一项权利要求的有机金属组合物，其中式 (I) 中的 R₈ 是氢。

7. 按照前述权利要求 1-5 任意一项的有机金属组合物，其中式 (I) 中的 R₈ 是 -OH 羟基基团。

8. 按照前述任意一项权利要求的有机金属组合物，其中所述的氟代二不饱和化合物具有下述式 (IV) 结构：



其中：

- R₅ 和 R₈ 与式 (I) 中定义相同；

- “y” 和 “z” 各自独立地是 1-4 的整数，包括端值；

- R₁₁ 和 R₁₂ 基团各自是各个芳环上的氢原子的取代基，在每个环的 4 个位置中有一个或多个位置取代，而且选自氟，或具有 1-20 个碳原子的氟代或非氟

代脂族或芳族烃基，或各自不同的 R_{11} 烃和 R_{12} 烃基团非必要地结合形成另外的环，

条件是在有至少 3 个，优选至少 4 个 R_5 、 R_{11} 和 R_{12} 基团各自独立地选自下述基团：

- 氟，或

- 式 $CF(R_9 R_{10})$ 的氟代烷基，其中 R_9 和 R_{10} 基团可以是上述任意的 R_i 基团定义和它们之中至少一个是氟、或至少在位置 1 上氟代的烷基、或如下文定义的氟代芳基 Ar_F 、或如下文定义的氟代乙烯基 V_F ，或

- 芳环上至少由两个选自下述的基团取代的氟代芳基 Ar_F ：氟、上文定义的 $CF(R_9 R_{10})$ 基团或不同的 Ar_F 基团，或

- 双键上至少有两个位置由选自下述的基团取代的氟代乙烯基 V_F ：氟、上文定义的 $CF(R_9 R_{10})$ 基团或如上文定义的 Ar_F 基团。

9. 按照权利要求 8 的有机金属组合物，其中式 (IV) 中全部 8 个 R_{11} 和 R_{12} 基团是相同的，都是三氟甲基，或优选氟。

10. 按照前述权利要求任意一项的有机金属组合物，其中组分 (A) 和 (B) 的量是式 (II) 有机金属化合物中的 M' 与所述式 (I) 或 (IV) 的二不饱和环化化合物的比例为 0.1-100，优选 1-10。

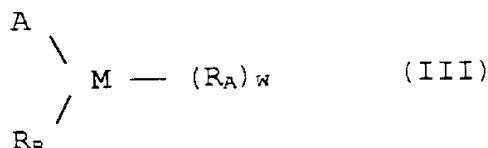
11. 在 α -烯烃 (共) 聚合反应中具有活性的催化剂组合物，该组合物包括下述组分相互接触：

- 按照前述权利要求 1-10 任意一项要求保护的有机金属组合物，

- 元素周期表第 4 族金属 M 的金属茂配合物，至少含有一个取代或不取代的环戊二烯基基团，与所说的金属 penta- η^5 配位。

12. 按照权利要求 11 的催化剂组合物，其中所述的组分 (i) 和 (ii) 的量是 (A)/(M) 的摩尔比为 0.5 至 50，优选 1 至 10，其中 (M) 是组分 (ii) 中金属的摩尔数，以及 (A) 是有机金属组合物 (i) 中二不饱和化合物的摩尔数。

13. 按照前述权利要求 11 或 12 任意一项的催化剂组合物，其中所述的金属茂配合物 (ii) 具有下式 (III) 的结构：

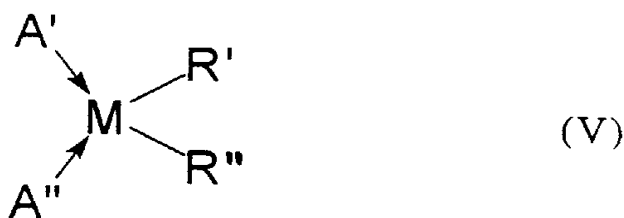


其中:

- M表示选自 Ti、Zr 或 Hf 的金属;
- 各个 R_A 各自独立地是表示键合于金属 M 的阴离子性质的基团, 它们不同于环戊二烯基或取代的环戊二烯基;
- 根据 M 是 3 或 4 的化合价, “w” 可以是 1 或 2 的整数的指数;
- A 表示具有 5-30 个碳原子的阴离子配位体;
- 不管其它取代基的性质如何, R_B 可以是前述配位体 A 和基团 R_A 的任何定义, 并且可与基团 A 通过具有 1-15 个碳原子的二价有机基团相连接, 以形成所谓的“桥连的”金属茂配合物。

14. 按照前述权利要求 11-13 任意一项的催化剂组合物, 其中所述式 (III) 的金属茂配合物中的 R_A 和 R_B 基团独立地选自氢化物, 氯化物, 溴化物, 不同于环戊二烯基的具有 1-30、优选具有 1-10 个碳原子的烃基的或卤代烃基基团, 膦酸根、磺酸根或碳酸根基团, 具有 1-20, 优选具有 1-10 个碳原子的烷氧基, 羧基或芳氧基基团, 酰胺基基团, 具有 1-20、优选具有 1-10 个碳原子并以酰胺的氮原子键合于金属 M 的有机基团, 具有 1-20、优选具有 1-10 个碳原子并以硅原子键合于金属 M 的有机基团。

15. 按照前述权利要求 11-13 任意一项的催化剂组合物, 其中所述式 (III) 的金属茂配合物是具有下式 (V) 的双环戊二烯基配合物:



其中:

- M 表示选自钛、锆或铪的金属;
- 每个 A' 或 A'' 各自独立地是表示含有阴离子特性的、配位于金属 M 的 η^5 -环戊二烯基环的有机基团;
- 每个 R' 或 R'' 各自独立地表示阴离子特性的, 与金属 M 以 σ 键键合的基团,

选自下述基团：氢化物、氯化物、溴化物、 C_1-C_{20} 烷基或烷芳基、 C_3-C_{20} 烷基甲硅烷基、 C_5-C_{20} 环烷基、 C_6-C_{20} 芳基或芳烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基或硫代烷氧基、 C_2-C_{20} 羧酸根或氨基甲酸根、 C_2-C_{20} 二烷基酰胺基基团和 C_4-C_{20} 烷基甲硅烷基酰胺基基团。

16. 按照前述权利要求 15 的催化剂组合物，其中所述式 (V) 的金属茂配合物之中的 A' 和 A'' 基团是环戊二烯基、茚基、芴基和它们的同系物，其中分子骨架上有一个或多个碳原子被选自下述的基团取代：具有 1 至 10 个碳原子的直链或支链的烷基，芳基，烷基甲硅烷基，优选甲基。

17. 按照前述权利要求 11-16 任意一项催化剂组合物的制备方法，该方法包括使前述权利要求 11 的组分 (i) 和 (ii) 相互接触，其中的比例范围是 (A) / (M) 为 0.5-50，优选 1-10，其中的 (M) 是具有式 (III) 的金属茂配合物的摩尔数，以及 (A) 是式 (I) 氟代化合物的摩尔数。

18. 按照前述权利要求 17 的方法，其中所说的组分 (i) 和 (ii) 在惰性稀释剂中，于室温至 150°C 的温度范围相互接触和反应 1 至 30 分钟。

19. 按照前述权利要求 17 或 18 的方法，其中所说的组分 (ii) 的金属茂配合物由具有式 (III) 的配合物构成，其中 R_A 和 R_B 基团都不是烷基，或由具有式 (V) 的配合物构成，其中 R' 和 R'' 基团都不是烷基，该方法包括使所述的金属茂配合物与一定量的、足以能够使所述的金属茂配合物烷基化的所述式 (II) 有机金属化合物反应。

20. 按照权利要求 19 的方法，其中式 (II) 化合物中的 M' 是 Mg 或优选 Al，M'/M 的原子比范围是 3 至 10。

21. 一种或多种 α -烯烃的连续或间歇的 (共) 聚合方法，该方法在适当的反应器中以一个或多个反应阶段，于低 (0.1-1.0MPa)、中 (0.1-10MPa) 或高 (10-150MPa) 的压力下进行，温度范围 20 至 240°C，可选择地存在惰性稀释剂，其特征在于使一种或多种 α -烯烃在上述之一的条件下，在前述权利要求 11-16 任意一项的催化剂组合物存在下进行 (共) 聚合。

22. 按照权利要求 21 的方法，其中是将乙烯与至少一种具有 3-10 个碳原子的 α -烯烃进行共聚合。

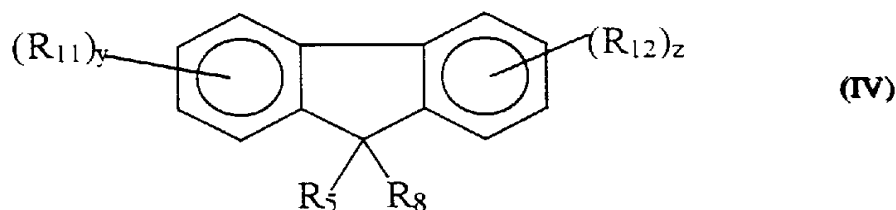
23. 按照权利要求 22 的方法，其中除了所述的至少一种 α -烯烃以外，将乙烯与具有 5-20 个碳原子的脂族或脂环的不共轭二烯进行共聚合。

24. 按照前述权利要求 21-23 任意一项的方法, 其特征在于反应在适当惰性液体介质的溶液或悬浮液中进行, 所述的液体介质是具有 3-15 个碳原子的脂族、环脂族烃, 或它们的混合物。

25. 按照前述权利要求 21-24 任意一项的方法, 其中所述的催化剂组合物是另外制备的, 然后再与所说的一种或多种 α -烯烃接触。

26. 按照前述权利要求 21-24 任意一项的方法, 其中所述的催化剂组合物是通过将氟代的式 (I) 有机化合物、式 (II) 的有机金属化合物和式 (III) 的金属茂配合物以适当的比例, 在聚合环境中相互接触而制成的。

27. 下式 (IV) 的氟代有机化合物:



其中:

R_5 和 R_8 如式 (I) 中定义;

(y) 和 (z) 各自独立地是 1-4 的整数, 包括端值;

R_{11} 和 R_{12} 基团各自是各个芳环上的氢原子的取代基, 在环上四个可用的位置中有一个或多个位置被取代, 而且每个是选自氟, 或具有 1-20 个碳原子的氟代或非氟代脂族或芳族烃基, 各自与不同的 R_{11} 和 R_{12} 基团非必要地结合形成另外的环,

条件是基 R_5 、 R_{11} 和 R_{12} 中至少 3 个, 优选至少 4 个独立地选自下述基团:

- 氟, 或

- 式 $CF(R_9 R_{10})$ 的氟代烷基, 其中各个 R_9 和 R_{10} 基团可以是上述任意的 R_i 基团定义和它们之中至少一个是氟、或至少在位置 1 上氟代的烷基、或如下文定义的氟代芳基 Ar_F 、或如下文定义的氟代乙烯基 V_F , 或

- 芳环上至少由两个选自下述的基团取代的氟代芳基 Ar_F : 氟、上文定义的 $CF(R_9 R_{10})$ 基团或不同的 Ar_F 基团, 或

- 双键上至少有两个位置由选自下述的基团取代的氟代乙烯基 V_F : 氟、上文定义的 $CF(R_9 R_{10})$ 基团或 Ar_F 基团;

此外， R_5 基团不是氢，以及当 R_8 基团是氢时 R_5 不是五氟苯基。

28. 按照前述权利要求 27 的组合物，其中式 (IV) 化合物的 8 个 R_{11} 和 R_{12} 基团全部相同，都是三氟甲基，或优选氟。

烯烃催化(共)聚合工艺中的
金属茂配合物的活化组合物

本发明涉及 α -烯烃催化(共)聚合工艺中金属茂配合物的活化组合物。

更具体地,本发明涉及有机金属组合物,该组合物不含硼和含有少量其它金属,具体地是含有铝,与元素周期表第4族的金属茂配合物结合,能够形成对 α -烯烃聚合有高活性的催化剂。本发明还涉及所述的催化剂,以及使用该催化剂的 α -烯烃聚合工艺。

通常,乙烯,或 α -烯烃可用基于过渡金属的催化剂通过低、中或高压的方法进行聚合或共聚合,这在本领域是已知的,在烯烃聚合中一组特定的活性催化剂是由铝的有机氧衍生物(具体地是聚合的甲基铝氧烷或MAO)与元素周期表第4族过渡金属的 η^5 -环戊二烯基衍生物(金属茂)(以IUPAC认可的形式和“CRC Press Inc.”,1989年公开的形式)结合而组成的。对上述化合物的已知制备工艺而言,可参考H. Sinn, W. Kaminsky于Adv. Organomet. Chem., Vol. 18(1980), p99和USP4,542,199中所描述的内容。

尽管本领域已知的传统的多相催化剂,即所谓的齐格勒-纳塔型的,具有多中心的性质,以金属茂为基础的催化剂有很多优点,但是也有各种各样的缺点,从而限制了它们的工业应用。在聚合物的生产中,聚合物的平均分子量不足,特别是用高温聚合工艺生产时更是如此,在以减少反应器中的滞留时间为特征的方法中其催化剂系统的活化速率不能令人满意,需要使用大量的MAO活化剂和后者难于以工业规模制备和保存都是上述工艺的缺点。

为了解决这些问题,特别是关于使用MAO,和能使烯烃聚合且不含铝化合物的金属茂型催化剂,或只存在很有限的此类金属的方法最近有很大进展。但是,这些系统是以形成阳离子性催化剂为基础的,是通过将适当的金属茂与活化剂接触而得到的,所述的活化剂是由强路易斯酸组成,或更有利的是由有机金属盐组成,所述的有机金属盐的阴离子带有离域电荷,并且通常是与氟代四芳基硼烷弱配位。这种类型的各种阳离子系统在例如下述的文献中已有描述: R. R. Jordan, “Advances in Organometallic

Chemistry”, Vol. 32(1990), p325-387, 和 X. yang 等, “Journal of the American Chemical Society” Vol. 116(1994), p10015, 除了广泛描述此领域外, 还提供了此类专题的多种专利文献。

但是, 通常认为阳离子金属茂催化剂系统的活性比使用甲基铝氧烷系统时低。此外, 制备上述以氟代芳基硼烷为基的离子活化剂的各种方法是复杂的, 其产率不令人满意, 这就进一步限制了阳离子催化剂的工业应用。这些离子型活化剂对空气和湿气的灵敏性也使它们的运输和储存困难。

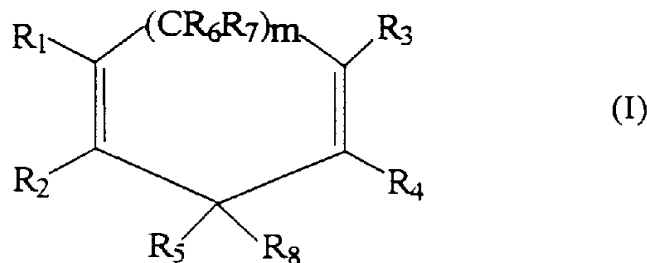
上述催化剂, 包括离子型和以 MAO 为基的两种催化剂, 它们不能完全令人满意, 另一方面是它们在乙烯与 α -烯烃和/或二烯共聚合时的作用, 它们会产生线性低密度聚乙烯或烯烃弹性体, 而难于得到适合于多种工业应用的高分子量的共聚物。事实上, 已经知道必须与大量的共聚单体一起反应以便能够在共聚物中插入所需数量, 结果会提高链转移反应速率, 它是聚合的竞争反应, 会产生不令人满意的分子量。在高温聚合反应操作中链转移反应没有共聚单体已很明显, 这些缺点就更为关键。

其它以金属茂和氟代芳基铝酸盐为基的阳离子烯烃在国际专利申请 W098/0715 中已有描述, 该申请要求保护更高催化活性的催化剂, 但是这些催化剂的制备相当复杂, 对空气和湿气不稳定, 与含有硼阴离子的催化剂类似, 而且不容易与非烷基化金属茂配合物配合使用。

本申请人发现一组新的金属茂配合物活化剂, 适合于制备 α -烯烃(共)聚合反应的催化剂, 具有高活性和没有上述缺陷。这些活化剂是以某些扩大的范围的氟化的二不饱和环状化合物为基础的, 而且可以低铝含量制成高活性催化剂。具体地说, 它们可以用与已知方法类似的并相当简单的方法获得的前体作原料在使用时制得, 它们对空气和湿气是稳定的, 因此可以解决处理、运输和储存的问题。

本发明的第一个目的涉及有机金属组合物, 该组合物可用作第 4 族金属的金属茂配合物的活化剂, 以形成 α -烯烃(共)聚合的催化剂, 其特征在于该组合物含有下述两种化合物的反应产物:

(A) 氟化有机化合物, 至少包括一种具有 5 或 6 个碳原子的, 具有下式(I)结构的二不饱和环:



其中 R_i 基团 (i 为 1-7 的整数) 是二不饱和环的取代基, 独立地选自氢、氟和氟化或非氟化的、具有 1-20 个碳原子的脂族或芳族烃基, 不同的 R_i 烃基团可任选地结合以形成另一个环,

条件是 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 或 R_5 基团中有至少两个, 优选三个独立地选自下述基团:

氟, 或

式 $CF(R_9 R_{10})$ 的氟代烷基, 其中 R_9 和 R_{10} 基团可以是上述任意的 R_i 基团和它们之中至少一个是氟、或至少在位置 1 上氟代的烷基、或下文定义的氟代芳基 Ar_F 、或下文定义的氟代乙烯基 V_F , 或

芳环上至少由两个选自下述的基团取代的氟代芳基 Ar_F : 氟、上文定义的 $CF(R_9 R_{10})$ 基团或不同的 Ar_F 基团, 或

双键上至少有两个位置由选自下述的基团取代的氟代乙烯基 V_F : 氟、 $CF(R_9 R_{10})$ 基团或上文定义的 Ar_F 基团;

R_6 基团是氢、 $-OH$ 、 $-SH$, 或与所述的 R_5 基团一起形成羰基氧; 和

“ m ”可具有 0 或 1 的值;

(B) 具有下式 (II) 的有机金属化合物:



其中 M' 是元素周期表第 2 或 13 族的金属, 优选镁或铝, 更优选铝, 每个 R 各自独立地是具有 1-10 个碳原子的烃基, 优选烷基,

每个 X 是卤原子, 优选氟或溴,

“p”是M'的化合价，对2族而言p=2，对13族而言p=3，

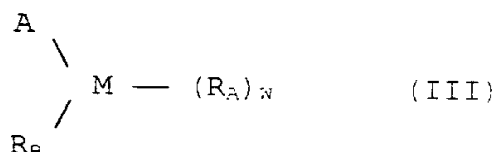
“n”是范围为1-p的十进位的数，优选p。

本发明的第二个目的涉及对 α -烯烃(共)聚合具有活性的催化剂组合物，该组合物含有下述相互接触的各个组分：

上述有机金属组合物

元素周期表第4族的金属茂配合物，含有至少一个选择取代的环戊二烯基阴离子，与所说的金属 penta-apto(η^5 -)配位。

此配合物优选的具有下式(III)结构：



其中：

M表示第4族金属，特别是Ti、Zr或Hf；

各个 R_A 各自独立地是表示键合于金属M的阴离子特性的基团，它们不同于环戊二烯基或取代的环戊二烯基；

根据M是3或4的化合价，“w”可以是1或2的整数的指数；

A表示具有5-30个碳原子的阴离子配位体，包括与金属M配位的 η^5 -环戊二烯基环；

不管其它取代基的性质如何， R_B 可以是前述配位体A和基团 R_A 的任何定义，并且可与基团A通过具有1-15个碳原子的二价有机基团相连接，以形成所谓的“桥连的”金属茂配合物。

由下述说明书和实施例的描述，其它可能的目的是显而易见的。

下文以及权利要求书中所用的术语“ α -烯烃(共)聚合”是指 α -烯烃之间或 α -烯烃与其它可聚合的乙烯类不饱和化合物的均聚和共聚合作用。

有机金属组合物

按照本发明，根据式(I)中的“m”分别是0或1，上述式(I)的氟代有机化合物的特征在于在分子中具有5或6个碳原子的二不饱和环，即环戊二烯基环或1,2,4,6-环己二烯基环。“m”是0的式(I)化合物是优选的，因为在 α -烯烃聚合过程中它们具有更大的活化能力。

当 R_1 - R_7 单独存在时, 构成二不饱和环的取代基的 R_1 - R_7 的各个基团可以是氢、氟或选择性氟化的脂族或芳族一价烃基。下面是 R_1 - R_7 的典型实例, 但不限于此: 氢、氟、甲基、三氟甲基、乙基、五氟乙基、2, 2, 2-三氟乙基、1, 1-二氟乙基、七氟异丙基、1, 1-二氟己基、全氟环己基、五氟苯基、邻-、间-和对-九氟二苯基、2, 4, 6-三氟苯基、2, 3, 5-三氟苯基、1, 1-二氟苄基、七氟苄基、五氟苯甲基、2, 6-双(三氟甲基)苯基、2, 6-二氟-4-三氟甲基苯基等。氟、三氟甲基, 五氟苯基, 邻-、间-和对-双(三氟甲基)苯基是优选的氟代基团, 因为它们具有高活性, 并且被这些基团取代的式 (I) 化合物的前体可以买到。

当两个或多个 R_1 - R_7 相互结合形成式 (I) 的有二不饱和环的两个原子的环状结构时, 这些 R_i 基团 ($i=1-7$) 通常是二价的, 可以是饱和或不饱和的, 以形成饱和的、不饱和的或芳族环, 并与第一个二不饱和环稠合, 优选具有 5-8 个碳原子, 更优选具有 6 个碳原子的芳环。在此情况下, 式 (I) 化合物由稠合的二或多环结构构成。

与本发明优选的方面相应的, 在式 (I) 化合物的“ m ”等于 0 时, 两个基团 R_1 和 R_2 , 和还可选择的是两个 R_3 和 R_4 基团是由上述的氟代乙烯基基团构成的, 所述基团键合于第二个不饱和碳原子上, 这就可以形成一个, 或选择地形成二个稠合于所述的二不饱和环的芳环。在此情况下, 按照式 (I) 化合物的要求, 可分别形成茚或茛 (或 R_5 分别为 -OH 或 -SH 的相应羟基-或硫代衍生物), 在其每个芳环上至少被两个选自氟、氟代烷基或氟代芳基的基团取代。

在这些多环化合物中, 茛是特别优选的, 尤其是具有安排在两个芳环上的 6-8 个氟原子的茛, 以及相应羟基-或硫代衍生物。

按照具体的实施方案, 本发明有机金属组合物的组分 (A) 由其中两个基团 R_5 和 R_6 一起表示羰基氧原子的式 (I) 化合物组成。根据上文所述, 在环上被氟或氟代基团取代的环戊二烯酮和环己二烯酮包括在式 (I) 的范围之内。

式 (I) 化合物优选含有 5-50 个碳原子和 5-25 个氟原子。更优选的本发明化合物是含有 9-40 个碳原子和 9-25 个氟原子的环戊二烯化合物 (“ m ” = 0)。

例如, “ m ” = 1 的式 (I) 化合物是全氟-3-羟基环己-1, 4-二烯, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 6, -七氟环己-1, 4-二烯, 1, 2, 4, 5-四(五氟苯基)环己-1, 4-二烯, 1, 2, 4, 5-四(三氟甲基)环己-1, 4-二烯, 1, 2, 4, 5-四(五氟苯基)-3-羟基环己-1, 4-二烯, 9, 10-二氢全氟蒽, 9-羟基-9, 10-二氢全氟蒽, 10, 10-H, H-

全氟-9-苯基-9,10-二氢蒽, 10,10-H,H-9-羟基全氟-9-苯基-9,10-二氢蒽。

“m” = 0 的式 (I) 氟代化合物的典型实例是在其环上至少有 3 个氟原子的环戊二烯, 或是被三氟甲基取代的环戊二烯。在式 (I) 化合物的范围内还包括与一或两个广泛氟代芳环稠合的环戊二烯衍生物, 如六氟茚或八氟茚。其它式 (I) 化合物的实例是在芳环上被氢化的茚和茚, 如在其环戊二烯基环上至少被两个氟原子或两个五氟苯基取代的 4,4,7,7-四氟-4,5,6,7-四氢茚, 和 1,1,4,4,5,5,8,8-八氟-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢茚, 和在 9 位上被五氟苯基取代的相应化合物。除了氟代烃化合物以外, 在环戊二烯基环的饱和位置上被 -OH 和 -SH 取代的羟基和硫代衍生物是式 (I) 化合物的典型实例。

按照本发明优选的实施方案, 式 (I) 化合物中的 “m” 等于 0 和 R₅ 选自氟、五氟苯基、九氟联苯基、双(三氟甲基)苯基和三(三氟甲基)苯基。

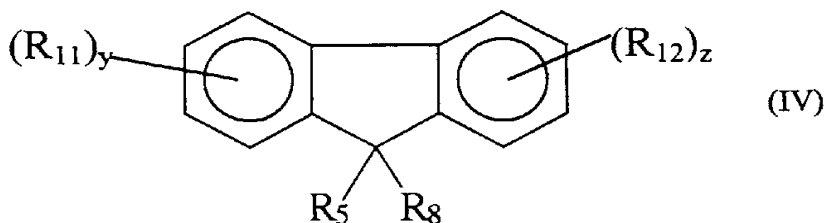
按照本发明优选的实施方案, 优选的式 (I) 化合物是其中的 R₆ 是氢或羟基, 和 R₅ 是氟、三氟甲基、五氟苯基或双(三氟甲基)苯基的 1,2,3,4,5,6,7,8-八氟茚。

所述式 (I) 化合物的特定和非限定性实例是: 1,2,4-三(五氟苯基)环戊二烯、1,2,3-三(五氟苯基)环戊二烯、1,2,3,4-四(五氟苯基)环戊二烯、1,2,3,4,5,6,7,8-八氟茚、1,2,3,4,5,6,7,8-八氟-9-羟基-9-(2,4-双三氟甲基苯基)茚、1,2,3,4,5,6,7,8-八氟-9-(2,4-双三氟甲基苯基)茚、1,2,3,4,5,6,7,8-八氟-9-羟基-9-(3,5-双三氟甲基苯基)茚、1,2,3,4,5,6,7,8-八氟-9-(五氟苯基)茚、1,2,3,4,5,6,7,8-八氟-9-羟基-9-(五氟苯基)茚、1,2,3,4,5,6,7,8-八氟-9-羟基-9-(九氟联苯基)茚、1,2,3,4,5,6,7,8-八氟茚-9-酮。

这些式 (I) 环状化合物的混合物适合于作为本发明有机金属组合物的组分 (A)。

包括在式 (I) 化合物之中的某些化合物在文献中是已知的, 其制备方法已被公开。例如, 五氟环戊二烯、八氟茚、八氟-9-羟基茚、9-五氟苯基八氟茚、2,3,4,5-四(三氟甲基)-1-羟基环戊二烯、1,2,3,4,5-戊(三氟甲基)环戊二烯、1,4-双(五氟苯基)环戊二烯、10,10-H,H-全氟-9-苯基-9,10-二氢蒽。正如申请人所知, 这些化合物和其它未知的式 (I) 化合物在形成活性有机金属组合物如本发明的目的组合物方面的用途从未公开或被提示过。

具体地说，式(I)的氟代环戊二烯化合物和下述式(IV)化合物是新的，这是本发明的另一个目的：



其中：

R_5 和 R_8 如式(I)化合物定义；

(y) 是 1-4 的整数；

(z) 是 1-4 的整数；

R_{11} 和 R_{12} 基团各自是各个芳环上的氢原子的取代基，有一个或多个可用的位置，而且选自氟，或具有 1-20 个碳原子的氟代或非氟代脂族或芳族烃基，或各自与不同的 R_{11} 和 R_{12} 烃基团结合形成另外的环，

条件是基团 R_5 、 R_{11} 和 R_{12} 中至少 3 个，优选至少 4 个独立地选自下述基团：

氟，或式 $CF(R_9 R_{10})$ 的氟代烷基，其中 R_9 和 R_{10} 基团可以是上述任意的 R_i 基团和它们之中至少一个是氟、或至少在位置 1 上氟代的烷基、或如下文定义的氟代芳基 Ar_F 、或如下文定义的氟代乙烯基 V_F ，或

芳环上至少由两个选自下述的基团取代的氟代芳基 Ar_F ：氟、上文定义的 $CF(R_9 R_{10})$ 基团或不同的 Ar_F 基团，或

双键上至少有两个位置由选自下述的基团取代的氟代乙烯基 V_F ：氟、上文定义的 $CF(R_9 R_{10})$ 基团或 Ar_F 基团；

此外， R_5 基团不是氢，以及当 R_8 基团是氢时 R_5 不是五氟苯基。

在一优选的实施方案中，式(IV)化合物的 8 个 R_{11} 和 R_{12} 基团全部相同，优选都是三氟甲基，或更优选氟。

在上述式(I)化合物中，即使是新的，通常也可以为此目的以常规的有机化学合成方法，用特定的前体和本领域普通技术人员已知的反应获得，并能以目的化合物的结构进行鉴定。具体反应的实例如下述文献的描述：R. Filler 等人，“Journal of Organic Chemistry”，Vol. 45 (1980), p1290；Vlasov V. M. 等人，“Chemical Abstract”，Vol. 90 (1979), Nr. 90:86522q；Mark J. B. 等人，“Journal of the American Chemical Society”，Vol. 113

(1991), p2209-2222; P. A. Deck 等人, "Organometallics", Vol. 15
(1996), p5287-5291; V. M. Vlasov, "Journal of Fluorine Chemistry", Vol. 9
(1977), p321-325.

按照申请人确定的具体方法, 以五氟芴为原料, 通过与等当量(大约 1/1 摩尔)的式 $R_5 Li$ 的锂衍生物(R_5 是具有 1-20 个碳原子的烷基或氟代芳基, 优选三氟甲基、五氟乙基、五氟苯基和双(三氟甲基)苯基)反应可得到在 9 位被烷基或氟代芳基取代的八氟-9-羟基芴, 反应在烃类溶剂的溶液中, 优选在 $-50^{\circ}C$ 至 $+20^{\circ}C$ 的范围内进行, 接着进行水解。

相应的八氟芴的制备可用羟基衍生物, 通过用适当的溴化试剂如 PBr_3 进行羟基的溴化反应, 接着选择地用锌或其它溴基团的还原剂还原, 得到相应的氟代烃。在 "y" 和 "z" 均为 4, R_{11} 和 R_{12} 是 F, 和式 (IV) 的 R_5 是 3,5-双(三氟甲基)苯基的特定情况下, 此制备方法中不需要任何还原步骤。

就最常规的意义而言, 本发明活化的有机金属组合物的组分 (B) 由元素周期表的第 2 或 13 族金属, 优选镁或铝, 更优选铝的烷基化合物组成。这些化合物也可以含有卤原子, 特别是氟, 以及烷基部分。这些化合物的非限制性实例是: 格利雅试剂如甲基氯化镁、乙基氯化镁、辛基氯化镁和苯基氯化镁; 二烷基镁如二乙基镁、二丁基镁等; 烷基铝和烷基铝卤化物, 如三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、异戊间二烯基(isoprenyl)铝、二乙基氯化铝、二丁基氯化铝、甲基铝倍半氯化物、二异丁基氯化铝和二正辛基氯化铝、三异戊间二烯基铝或它们的混合物。在这些有机金属化合物中有很多是本领域已知的, 有些是可以买到的。

特别适合于用作组分 (B) 的烷基铝是三烷基铝, 在式 (II) 中 "n" 是 3, 并且三个烷基相同和具有 2 至 6 个碳原子, 如三乙基铝、三丁基铝、三正己基铝、三异丁基铝或它们的混合物。

这些烷基铝是商业化产品, 或在各自情况下可以按照有机金属化学领域中已知的制备方法获得。

在本发明活化的有机金属组合物中, 两种组分 (A) 和 (B) 的摩尔比 (B) / (A) 优选在 0.1 至 100 的范围内。已经发现, 所用的 (B) / (A) 摩尔比大于 100 时, 催化剂系统没有特别的优点, 但在最后的聚合反应中留在烯烃聚合物中铝的总含量增加, 因而是有利的。特别优选 (B) / (A) 摩尔比在 1.0 至

10 的范围内。

应该指出，关于有效的用于本发明催化剂系统的组分 (B) 的量可以有很大变化，这与本发明所使用的活化组合物相关的各种因素有关。特别是如下文所述，式 (II) 的烷基铝和镁，特别是三烷基铝以各种程度使用对式 (III) 金属茂的活化都是有利的，当 R_A 基团不是烷基或芳基时，或按照本领域已知的基团（例如“Journal of Polymer Science, Part A”，Vol. 32(1994), p2387-2393）时，它们可作为“净化剂”，以保证除去可能存在于反应器或聚合溶剂和单体本身中的催化剂系统的有毒不纯物，或使其减活。用于催化剂和聚合方法中不同制备相中的组分 (B) 部分有助于测定包含于最后聚合反应得到的烯烃聚合物中的第 2 或第 13 族金属，特别是铝或镁的总量，并代表了关键的参数，其规律是尽可能低，以得到所需绝缘应用介电性能的聚合物本身，和避免进料的污染。

另外，更详细地说，在形成本发明的催化剂组合物（活化的有机金属组合物 + 金属茂配合物）时，有可能预活化氯代金属茂配合物，例如在与实际上活化的组合物本身接触之前用烷基铝活化，和同时把各自为式 (I)、(II) 和 (III) 的三种化合物以适当的比例相互接触。在此情况下，如果金属茂是氯代的，式 (II) 的组分 (B) 可以是较大量的常规剂量，如果金属茂是烷基化的，组分 (B) 可以是较小剂量的。

就本发明而言，如本发明说明书和权利要求书所述，所述组分 (B) 的量与组分 (A) 的比例，不包括式 (II) 的烷基金属，通常是三烷基铝，它通常被引入聚合反应器的最后制备相而选择地用作“清洗剂”，相对于聚合混合物而言，其浓度范围为 0.5-1mmol/l。

按照本发明，活化的有机金属组合物优选在下述条件下制备：在适当的烃类溶剂中，于惰性气氛下，通常为氮气或氩气下，使组分 (A) 和 (B) 以所需的比例接触。在宽温度范围内两组分之间可快速进行反应，两组分 (A) 和 (B) 也可以在式 (III) 的金属茂配合物存在下相互接触以便可以一步得到本发明的催化剂组合物。

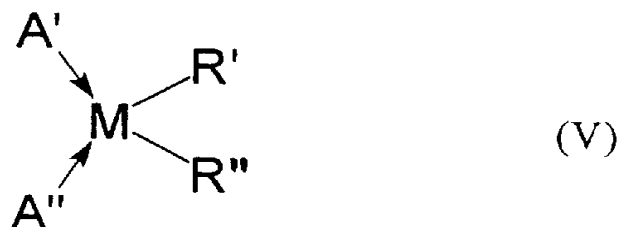
本发明的催化剂组合物

形成本发明催化剂组合物的组分 (ii) 的式 (III) 的金属茂配合物可含有单一的环戊二烯基配位体 A，和当 R_B 也是此定义时为两个环戊二烯基配位体。

在各种情况下，非环戊二烯基的 R_A 和 R_B 基团优先选自氢化物；卤化物（更优选氯化物或溴化物）；具有 1 至 30，优选 1 至 10 个碳原子，但不是环戊二烯基的烃基或卤代烃基；膦酸根；磺酸根或碳酸根基；烷氧基；羧基或具有 1 至 20，优选 1 至 10 个碳原子的芳氧基；酰胺基；具有 1 至 20，优选 1 至 10 个碳原子，并通过酰胺基的氮原子键合于金属 M 的有机基团；具有 1 至 20，优选 1 至 10 个碳原子，并通过硅原子键合于金属 M 的有机基团。

其中 R_B 不是环戊二烯基的式 (III) 配合物在本领域是已知的，如一环戊二烯基配合物。这些配合物中的具体基团是所谓的“受限金属茂”，其中的 R_B 基团优选的是烷基、烷基甲硅烷基或烷酰胺基，是与一个环戊二烯基桥连接的配合物。这些配合物在 EP-A 420 436, EP-A 418 044 和 EP-A 416 815 的公开说明书中已有描述。

第 4 族金属的配合物包括两个环戊二烯基配位体，它们适合于用作本发明的组分 (ii)，例如这些配合物可用下式 (V) 表示：



其中：

M 表示选自钛、锆或铪的金属；

每个 A' 或 A'' 各自独立地是表示含有阴离子特性的，配位于金属 M 的 η^5 -环戊二烯基环的有机基团；

每个 R' 或 R'' 各自独立地表示阴离子特性的，与金属 M 以 σ 键键合的基团，优先选自下述基团：氢化物、卤化物、 C_1 - C_{20} 烷基或烷芳基、 C_3 - C_{20} 烷基甲硅烷基、 C_5 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基或芳烷基、 C_1 - C_{20} 烷氧基或硫代烷氧基、 C_2 - C_{20} 羧酸根或氨基甲酸根、 C_2 - C_{20} 二烷基酰胺基基团和 C_4 - C_{20} 烷基甲硅烷基酰胺基基团。

按照本发明，式 (V) 的 R' 或 R'' 各自独立地表示阴离子特性的，与金属 M 以 σ 键键合的基团。典型的 R' 或 R'' 的实例是：氢化物；卤化物，优选氯化物或溴化物；直链或支链的烷基基团如甲基、乙基、丁基、异丙基、异戊基、辛基、

癸基；苜基；烷基甲硅烷基如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基或三丁基甲硅烷基；环烷基如环戊基、环己基、4-甲基环己基；芳基如苯基或甲苯基；烷氧基或硫代烷氧基如甲氧基、乙氧基、异-或仲-丁氧基、乙硫基；羧酸根基如乙酸根、三氟乙酸根、丙酸根、丁酸根、戊酸根、硬脂酸根、苯甲酸根；或二烷基酰胺基如二乙基酰胺基、二丁基酰胺基；或烷基甲硅烷基-酰胺基，如双（三甲基甲硅烷基）酰胺基或乙基三甲基甲硅烷基酰胺基。两个基团 R' 或 R'' 也可互相化学键合以形成具有 4 至 7 个非氢原子的，包括金属 M 的环。典型的实例是两价的阴离子基团如三亚甲基或四亚甲基或亚乙基二氧基基团。对于配合物的可及性和容易制备而言，特别优选的 R' 或 R'' 基团包括氯甲基和乙基。

按照本发明，式 (III) 中阴离子性质的 A 和式 (V) 中的 A' 或 A'' 的各种基团包括与金属 M 配位的 η^5 -环戊二烯基环，该基团通常由取代或未取代的环戊二烯分子衍生，通过 H⁺ 离子萃取得到。钛、锆或铪的金属茂配合物的分子结构和典型的电子的和配位的构型包括两个 η^5 -环戊二烯基基团，这些已在文献中被充分描述，对本领域的技术人员来说是已知的。

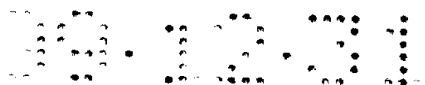
在本发明更一般的形式中，二价有机基团，优选含有 1 至 20 个碳原子和选择地带有一个或多个选自硅、锆和卤素的杂原子的有机基团可与式 (V) 的 A' 和 A'' 基团各自的环戊二烯基环上的任一碳原子键合（条件是符合化合价）。

优选的 A' 和 A'' 基团是已知的环戊二烯基、茚基、芴基和它们的同系物，其中分子骨架上（包括或不包括在环戊二烯基环中）的一个或多个碳原子被选自下述的基团取代：卤素，优选氯化物或溴化物；具有 1 至 10 个碳原子的、选择性卤化的直链或支链的烷基基团如甲基、三氟甲基、乙基、丁基、异丙基、异戊基、辛基、癸基；苜基；烷基甲硅烷基如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基或三丁基甲硅烷基；环烷基如环戊基、环己基、4-甲基环己基；具有 6 至 10 个碳原子的、选择性卤化的芳基如苯基、五氟苯基或甲苯基；烷氧基或硫代烷氧基如甲氧基、乙氧基、异-或仲-丁氧基、乙硫基；或二烷基酰胺基如二乙基酰胺基、二丁基酰胺基；或烷基甲硅烷基-酰胺基，如双（三甲基甲硅烷基）酰胺基或乙基三甲基甲硅烷基酰胺基。这些 A' 或 A'' 基团还可以包括一些稠合的芳族环，在某些情况下例如是 4,5-苯并茚基。特别优选的 A' 或 A'' 基团是环戊二烯基、茚基、4,5,6,7-四氢茚基、芴基、奥基和相应的甲基取代的基团。

适合于本发明的目的是式 (III) 和/或的配合物 (V) 的典型实例是下述化

合物，但是并不限定本发明的整个保护范围。

- $(\eta^5-C_5H_5)_2 TiCl_2$; $[Me_2Si(\eta^5-C_5Me_4)(Nbu^i)]TiCl_2$;
 $(\eta^5-C_5H_5)_2 TiClMe$; $[1,2-en(\eta^5-Ind)_2]TiMe_2$;
 $(\eta^5-C_5H_5)_2 TiCl_3$; $(\eta^5-C_5Me_5) TiCl_2$;
 $(\eta^5-C_5Me_5)_3 TiCl$; $[1,2-en(\eta^5-Ind)_2]TiCl_2$;
 $(\eta^5-C_5H_5)Ti(OCOMe)_3$; $(\eta^5-C_5H_5)Ti(OCOPh)_2$;
 $[(\eta^5-(3,5-CF_3)_2 Bz)C_6H_4]_2TiCl_2$; $(\eta^5-Ind)Ti(OCOMe)_3$;
 $(\eta^5-C_5Me_5)Ti(OCOMe)_3$; $[o-Xen-(\eta^5-(THInd)_2)]TiCl$;
 $(\eta^5-Ind)Ti(OCOCF_3)_2$; $[\eta^5-(4-CF_3 Bz)C_6H_4]_2 TiCl_2$;
 $[\eta^5-1,3-(CF_3)_2C_5H_3]Ti(OCOMe)_2$; $(\eta^5-C_5H_5)Ti(OCOCF_3)_2$;
 $[1,2-en(\eta^5-1-(4-CF_3Bz)Ind)_2]TiMe_2$; $(\eta^5-C_5H_5)Ti(OCOPh)_3$;
 $[Pr^i(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-Flu)]TiCl_2$; $o-Bzn[1-(3-Me-\eta^5-Ind)]_2TiCl_2$;
 $o-Bzn-[1-(4,7-Me_2)-\eta^5-Ind]_2TiBz_2$; $[1,2-en(\eta^5-Ind)_2]ZrCl_2$;
 $o-Bzn-[1-(\eta^5-THInd)_2]TiCl_2$; $[Ph_2Si(\eta^5-Ind)_2]ZrCl_2$;
 $(\eta^5-THInd)_2ZrCl_2$; $(\eta^5-C_5H_5)_2ZrCl_2$;
 $o-Bzn-[1-(4,7-Me_2)-\eta^5-Ind]_2TiBr_2$; $(\eta^5-Ind)Zr(NMe_2)_3$;
 $[Pri(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-Flu)]ZrCl_2$; $(\eta^5-C_5H_5)_2ZrCl(NMe_2)$;
 $(\eta^5-C_5Me_5)_2ZrMe_2$; $[1,2-en(\eta^5-THInd)_2]ZrCl_2$;
 $(\eta^5-Ind)_2Zr(NMe_2)_2$; $[Pri(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-Flu)]ZrCl_2$;
 $(\eta^5-C_5H_5)_2ZrCl(NMe_2)$; $[Me_2Si(\eta^5-Ind)_2]HfCl_2$;
 $(\eta^5-C_5Me_5)_2ZrCl_3$; $o-Bzn-[1-(4,7-(Me)_2Ind)]_2ZrCl_2$;
 $[o-Xen(\eta^5-Ind)_2]ZrCl_2$; $(\eta^5-C_5Me_5)Zr(OCOPh)_3$;
 $(\eta^5-C_5Me_5)_2ZrBz_2$; $[1,2-en(\eta^5-1-(2,4-(CF_3)_2Bz)Ind)_2]ZrCl_2$;
 $[\eta^5-(2,4-(CF_3)_2Bz)C_6H_4]_2ZrCl_2$; $[Me_2Si(CH_2-\eta^5-C_5H_4)]_2ZrCl_2$;
 $[o-Xen-(\eta^5-C_5H_5)_2]ZrCl_2$; $(\eta^5-THInd)_2Zr(OCOCF_3)_2$;
 $[o-Xen-(\eta^5-THInd)_2]ZrCl_2$; $[o-Xen-(\eta^5-THInd)_2]ZrBz_2$;



$[\eta^5-(2,4-(CF_3)_2Bz)C_5H_4]_2ZrCl(NMe_2)$; $[o-Xen(\eta^5-C_5H_5)_2]ZrMe_2$;
 $[o-Xen-(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-Flu)]ZrCl_2$; $[\eta^5-(4-F-Ph)C_5H_4]_2ZrCl_2$;
 $(\eta^5-C_5Me_5)_2ZrCl_2$; $[Me_2Si(CH_2)_2-(\eta^5-Ph-C_5H_3)_2]ZrCl_2$;
 $o-Bzn[1-(5,6-(Me)_2Ind)]_2ZrCl_2$; $[1,2-en(\eta^5-THInd)_2]ZrMe_2$;
 $o-Bzn-[1-(4,7-diphenyl)-\eta^5-Ind]_2ZrMe_2$; $o-Bzn-(Flu)_2HfCl$;
 $o-Bzn[1-(\eta^5-THInd)_2]ZrCl_2$; $o-Bzn-[\eta^5-C_5Me_5]_2ZrCl_2$;
 $o-Bzn-[1(3-Me)-\eta^5-Ind]_2HfCl_2$; $[Me_2Si(\eta^5-C_5H_4)_2]HfCl_2$;
 $o-Bzn[1-\eta^5-Ind]_2Zr(OCO-n-C_3H_7)_2$; $[Me_2Si(\eta^5-(1-Ind)_2]HfCl_2$;
 $[Me_2Si(\eta^5-THInd)_2]HfCl_2$; $o-Bzn-[1-\eta^5-(3-Me)Ind]_2HfCl_2$;

上式中使用了下面的缩写: Me=甲基, Et=乙基, Bu_t=叔丁基, Bz=苄基, Pr_i=2,2-亚异丙基, Ind=茚基, THInd=4,5,6,7-四氢茚基, Flu=芴基, 1,2-en=1,2-亚乙烯基, Ph₂Si=二苯基甲硅烷亚基, Me₂Si=二甲基甲硅烷亚基, o-Xen=间-亚二甲苯基, o-Bzn=间-亚苯甲基。

本发明的催化剂组合物包括可通过使上述组分(i)和(ii)接触获得的组合物。本专业技术人员根据最佳条件和工业设计,参照与各种聚合过程的参数有关的金属茂配合物的特定性能进行选择。

本发明的范围还包括那些含有两或三种相互混合的具有式(III)或(V)的配合物的催化剂组合物。本发明的组合物是以具有不同催化剂性能的金属茂配合物的混合物为基础的,例如,在需要得到的聚烯烃有更宽的分子量分布时,使用所述的催化剂组合物进行聚合是有利的。

当式(III)的金属茂配合物没有足够反应活性的R_n基团如烷基或芳基时,优选在催化剂组合物主体中加入足够量的式(II)有机金属化合物,以便能够作为烷基化试剂活化所述的式(III)的配合物。式(II)化合物,更优选烷基铝可作为另一部分加入金属茂配合物以形成催化剂组合物的组分(ii),M'/M的范围是1至10,优选3至10,按照上文所述使用不同比例以形成活化有机金

属组合物 (i)。

另外，可以把全部式 (II) 化合物，也包括金属茂配合物的烷基化部分与式 (I) 的氟代化合物或与使 (III) 的金属茂配合物接触，将如此得到的产物再与缺少的组分反应以形成本发明的催化剂组合物。

本发明的另一方面，为了制备烯烃聚合形成的固体组分，例如用于气相聚合反应的催化剂的固体组分，也可将所述配合物负载于惰性固体，所述惰性固体优选由 Si 和/或 Al 的氧化物如二氧化硅、氧化铝或硅铝酸盐组成，但如果需要，也要考虑聚合物的性质，例如为了得到某些已知的功能化聚苯乙烯。已知的负载金属可用于负载这些催化剂，通常包括在适当的液体介质中使选择地通过加热至 200°C 以上进行活化的载体，与本发明催化剂的组分 (i) 和 (ii) 之一或两种接触。为了达到本发明的目的，不必把两种组分都进行负载。因此，在载体的表面仅有式 (III) 的配合物或组分 (i) 形式的活化组合物。在后一种情况下，当需要形成聚合反应活性的催化剂时再把表面上缺少的组分与负载的组分接触。

本发明的范围还包括所述的配合物，以及以其为基础的催化剂组合物，通过后者的功能化将它们负载于固体之上，在固体和金属茂配合物之间形成的共价键包括于前述式 (III) 化合物之中。

按照烯烃聚合常规实践所知，要得到能够满足本领域各种特定需求的催化剂系统，除组分 (i) 和 (ii) 之外，还可选择地把一种或多种添加剂或组分加入本发明的催化剂组合物，如此得到的催化剂系统应当包括在本发明的范围内。在本发明催化剂组合物的制备和/或制剂中可以包括的添加剂或组分例如是惰性溶剂如脂族和/或芳族烃，选自如非聚合的烯烃或特定的氟代醚的弱配位添加剂，卤化剂如硅卤化物，卤代烃，优选氟代烃等，以及本领域中通常可用来制备常规均一的、用于 α -烯烃催化(共)聚合的金属茂型催化剂的所有其它可能的组分。

通过组分 (i) 和 (ii) 的相互接触形成本发明的催化剂组合物时优选这些惰性稀释剂中于室温至可以发生聚合的温度下进行，用作一些方法中所述可聚合的温度可以是 150°C 或更高，反应时间可在 10 秒至 1 小时内变化，更优选 1 至 30 分钟。适合于此目的的惰性稀释剂如在室温下是液体的脂族和芳族烃。

本发明催化剂组合物中两种组分的相对量是如此选择的：(A)/(M) 的摩尔比为 0.5-50，优选 1-10，其中的 (M) 是具有式 (III) 的金属茂配合物的摩

尔数, 以及(A)是式(I)氟代化合物的摩尔数。

经过系统的观察, 本发明的催化剂组合物在紫外光谱上有一特征性形式, 在更高波长时有一个峰, 通常是在至少 50nm 处, 该特征峰可在典型的离子型金属茂催化剂的紫外光谱中观察到, 所述的典型离子型金属茂催化剂是用已知的、以四(五氟苯基)硼烷为基础的活化剂与相同的金属茂配合物混合制成的。

为了说明此目的, 本专利申请给出了紫外光谱图 1 和 2, A 是在室温下, 以甲苯为溶剂, 使下述组分接触和反应得到的各种催化剂组合物的吸收值:

图 1

- (a) 1, 2-亚乙基双(4, 5, 6, 7-四氢茚基)二甲基合锆/MAO (Witco 提供) (Al/Zr=2000);
- (b) 1, 2-亚乙基双(4, 5, 6, 7-四氢茚基)二甲基合锆/B(C₆H₅)₄CPh₃ (B/Zr=1/1);
- (c) 1, 2-亚乙基双(4, 5, 6, 7-四氢茚基)二甲基合锆/1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟-9-(五氟苯基)茚/TIBAL (Zr/茚/Al=1/1/0.33);
- (d) 1, 2-亚乙基双(4, 5, 6, 7-四氢茚基)二甲基合锆/1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟茚/TIBAL (Zr/茚/Al=1/1/0.33);

图 2

- (e) 五甲基环戊二烯基三氯化钛/TIBAL/B(C₆H₅)₄CPh₃ (Al/B/Zr=50/1/1);
- (f) 五甲基环戊二烯基三氯化钛/MAO (Al/Zr=250);
- (g) 五甲基环戊二烯基三氯化钛/TIBAL//1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟-9-(五氟苯基)茚 (Zr/茚/Al=1/1/50)。

图 1 和 2 的紫外光谱指出相对于本发明的催化剂组合物, (c)、(d)和(f)各自的曲线的吸收峰在 630、640 和 920, 可以把它们清楚地区分开。与常规的用 MAO 或 B(C₆H₅)₄CPh₃ 活化的相应金属茂为基的组合物相比, 这些峰处于更高的波长。

本发明的催化剂组合物在所有已知的 α -烯烃(共)聚合方法, 包括连续的和间歇的方法中都得到了良好的结果, 该方法是在一个或多个反应阶段, 例如于低(0.1-1.0MPa)、中(0.1-10MPa)或高(10-150MPa)的压力下进行, 温度范围 20 至 240℃, 可选择地存在惰性稀释剂。氢气通常被用作分子量调节剂。

可用本发明催化剂进行(共)聚合的 α -烯烃是具有 2-30 个碳原子的直链或

支链的脂族不饱和烃，可选择地被一个或多个卤原子如氟或氯取代。所述的分子上至少有一个一级不饱和基团（ $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ）。这些不饱和烃还可以含有环状基团和/或一个或多个另外的 $\text{C}=\text{C}$ 端基或内部的不饱和位置，与所述的一级不饱和基团是共轭或非共轭的。这些 α -烯烃例如是乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基戊-1-烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十八烯、1,4-己二烯、1,3-丁二烯、亚乙基-降冰片烯。在可以得到高结晶、高密度聚乙烯的均聚过程，和在与一种或多种其它 α -烯烃，或与非共轭二烯进行共聚得到低密度聚乙烯（也可称之为LLDPE或VLDPE），或得到饱和（例如EPR）或不饱和（如EPDM）烯烃橡胶的过程中，乙烯是最优选的。

这些方法可在液体稀释剂的溶液或悬浮液中进行，所述的稀释剂通常由具有3-8个碳原子的脂族、环脂族饱和烃组成，也可以由单体构成，例如已知乙烯和丙烯的共聚反应可在液体丙烯中进行。引入聚合混合物的催化剂量优选是使金属M的浓度在 10^{-5} 至 10^{-8} 摩尔/升的范围内选择。

另外，聚合可在气相中进行，例如在流动床反应器中，通常是在0.5-5MPa的压力范围和50-150°C的温度范围内进行。

按照本发明更具体的一个方面，本发明 α -烯烃（共）聚合的催化剂组合物可通过使组分（i）和（ii）接触制备，接着将其引入聚合环境。首先把催化剂组合物引入聚合反应器，接着把含有需要聚合的烯烃或烯烃混合物的试剂混合物加入反应器，或者将催化剂组合物引入已经装有试剂混合物的反应器，最后，把试剂混合物和催化剂组合物同时加入典型的连续工艺反应器。

另外，可使分别相应于式（I）、（II）和（III）的三种组分以适当的比例相互接触，同时进行反应，如此得到的催化剂组合物可被引入聚合环境。

按照本发明的另一方面，催化剂可在原地形成，例如在含有预选的烯烃单体的聚合反应器中分别加入组分（i）和（ii）。

共聚包括在本发明之内的不同技术，可在聚合环境中引入氟代环戊二烯基化合物（A）、金属茂配合物（ii）和适当量的烷基铝（B）（足以能够形成活化剂的功能，如果需要，可将金属茂配合物烷基化），这样在原地形成聚合催化剂的过程由上述起始组分开始。

相对于特定的聚合条件和 α -烯烃本身的数量和结构，按照本发明的催化剂可以良好的效果应用于乙烯聚合时得到线性聚乙烯，应用于乙烯和丙烯或更高级

α -烯烃, 优选具有 4 至 10 个碳原子的 α -烯烃共聚合时, 得到具有各种特性的共聚物。例如, 可得到密度范围为 0.880-0.940 和分子量范围为 10,000-2,000,000 的线性聚乙烯。在生产线性低或中密度聚乙烯(按照密度已知缩写为 ULDPE, VLDPE 和 LLDPE) 时优选用作乙烯单体的 α -烯烃是丙烯, 1-丁烯, 1-己烯和 1-辛烯。

本发明的催化剂组合物通常还可用于乙烯和丙烯共聚工艺得到饱和弹性共聚物, 该共聚物可以通过例如过氧化物硫化, 并可抗老化和抗降解, 或者在乙烯、丙烯和具有 5 至 20 个碳原子的非共轭二烯的三聚合作用得到 EPDM 类的硫化橡胶。在后一种工艺中, 发现在聚合条件下使用本发明催化剂可以得到的特别高的二烯和平均分子量。

为达到此目的, 优选的非共轭二烯例如是 1,4-己二烯和 1,6-辛二烯; 5-甲基-1,4-己二烯; 3,7-二甲基-1,6-辛二烯; 1,4-环己二烯; 1,5-环辛二烯; 5-亚甲基-2-降冰片烯, 5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB) 和它们的混合物。

在 EPDM 三聚物的情况下, 二烯单体的量通常不超过重量的 15%, 优选范围为重量的 2 至 10%。另一方面, 丙烯的量通常为重量的 20 至 50% 范围内。

在本领域用已知金属茂为基的催化剂己烯的相应聚合反应的常规条件下, 本发明的催化剂组合物还可以用于不是乙烯的 α -烯烃的均聚和共聚工艺, 根据活化的金属茂配合物的结构和几何构型, 可以良好的产率得到无规立构的、等规立构的和间规的聚合物。适合于此目的的 α -烯烃具有 3-20 个碳原子, 优选具有 3-10 个碳原子, 并由卤原子或芳核选择取代, 例如丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-癸烯和苯乙烯。

本发明由下述的实施例进一步说明, 这些实施例仅仅用于说明本发明但不限制本发明的保护范围。

实施例

下述说明性实施例的实施方案中使用了下面的分析和鉴定技术:

$^1\text{H-NMR}$ 和 $^{19}\text{F-NMR}$ 谱, 用于鉴定活化剂、配合物和烯烃聚合物的分子结构, 除非另有说明, 使用型号为 Bruker MSL-300 的核磁共振仪, 用 CDCl_3 作为溶剂。

UV 光谱, 用于鉴定催化剂组合物甲苯溶液的特性, 使用型号为 LAMBDA-20 的 Perkin-Elmer 光谱仪。

使用凝胶渗透色谱 (GPC) 测定烯烃聚合物的平均分子量 M_n 和 M_w , 以及相

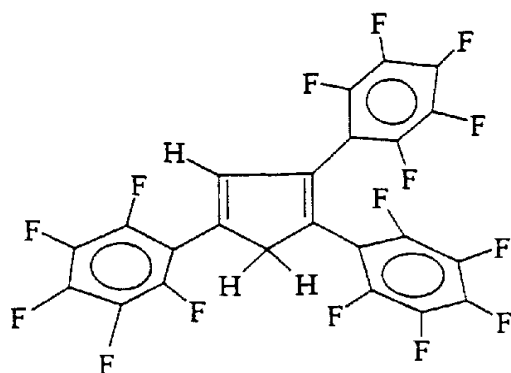
对分布 MWD, 使用配备有 Waters 差示折光仪为鉴定器的 WATERS 150-CV 色谱仪, 在 135℃ 用 1, 2, 4-三氯苯洗脱 (用 Santonox 稳定), 使用 μ -styrigel HT 柱 (Waters), 三种孔径分别是 10^3 、 10^4 和 10^5 A 和两种孔径为 10^6 A, 洗脱液流速为 1ml/min. 通过 Maxima 820, 软件版本为 3.30 (Millipore) 进行分析并得到数据; 数均 (M_n) 和重均 (M_w) 分子量的计算要经过通常方法校准选择分子量范围 6, 500, 000-2, 000 的聚苯乙烯作为校准的标准。

DSC 量热计, 用于测定烯烃聚合物的熔点 T_f 和结晶点 T_c 。在 Perkin-Elmer 微量热计上可测定各自的热焓 ΔH_f 和 ΔH_c 。以 10℃/min. 等速加热和冷却聚合物样品可达到热焓曲线。在使样品以 10℃/min. 的速度加热或冷却之后, 在加热和冷却的情况下, 由以秒扫描得到的曲线分别测定熔点或结晶点。

在下面的实施例的实施方案中使用的试剂和溶剂是纯的商业产品, 除非另有说明。使用前按照常规技术使溶剂经过干燥或干燥蒸馏。

除非另有说明, 根据需要, 聚合工艺的所有合成反应和基本操作, 以及金属茂化合物的保存和储藏均是在氮气或氩气的惰性气氛中进行的。

实施例 1: 制备 1, 2, 4-三(五氟苯基)环戊二烯 (VI)



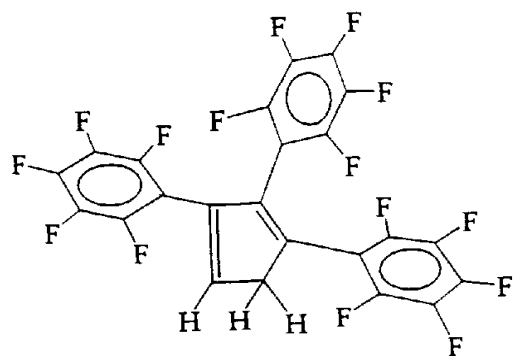
(VI)

在 30 分钟左右把 2.6g (0.039mol) 环戊二烯加入含有 1.61g (0.035mol) 金属钠的 50% 石蜡分散液的 100ml 无水 THF 之中, 使温度保持在 20-25℃, 在惰性气氛中搅拌混合物。当不再有氢气溢出时, 以 55% 石蜡分散液的形式加入 3.05g (0.070mol) NaH, 同时加入 65g (0.35mol) C₆F₆, 将混合物回流加热 70 小时。加热完成时, 于 30-40℃ 真空蒸馏溶剂, 残余物用 100ml 石油醚洗涤 3 次, 剧烈搅拌。然后把残余物溶于 50ml 乙醚, 加入 50ml 水, 再加入 250ml 石油醚, 分离出醚相, 用 5cm 硅胶层过滤, 然后干燥。在半固体的残余物中加入 50ml 石油醚, 过滤分离固体产物。得到的固体用热庚烷结晶和用碳脱色。在过滤和干燥后达到 1.2g 目的产物, 为白色结晶固体。

¹H NMR: 4.13 ppm (s, 2H); 7.31 ppm (s, 1H);

¹⁹F NMR: -140.3 ppm (m, 4F); -140.7 ppm (m, 2F); -153.3 ppm (t, 1F); -153.8 ppm (t, 1F); -154.4 ppm (t, 1F); -160.9 ppm (quint. 4F); -162.0 ppm (t, 2F).

实施例 2: 制备 1,2,3-三(五氟苯基)环戊二烯 (VII)



(VII)

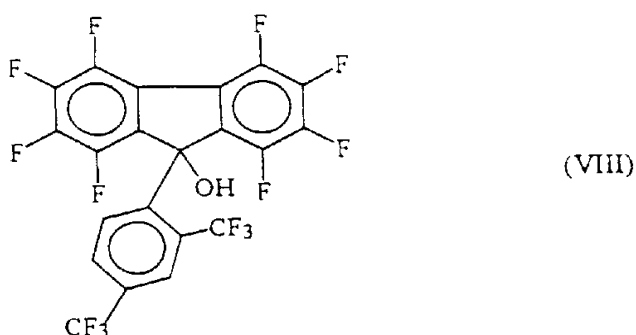
前述实施例最后得到的 1,2,4-三(五氟苯基)环戊二烯化合物的结晶母液

在用硅胶柱浓缩和分离(洗脱液石油醚)之后,以白色结晶固体的形式得到 0.2g 1,2,3-三(五氟苯基)环戊二烯异构体。

$^1\text{HNMR}$: 3.84 ppm (d, 2H); 6.98 ppm (t, 1H);

$^{19}\text{FNMR}$: -140.38 ppm (m, 4F); -140.8 ppm (m, 2F); -151.8 ppm (t, 1F); -152.9 ppm (t, 1F); -153 ppm (t, 1F); -160 ppm (m, 6F).

实施例 3: 制备 1,2,3,4,5,6,7,8-八氟-9-羟基-9-(2,4-双(三氟甲基)苯基)芴 (VIII)

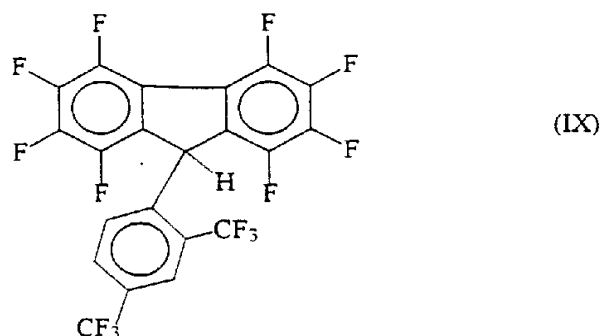


把 7ml (2.5M) 正丁基锂滴加到含有 5g (0.017mol) 2,4-双(三氟甲基)溴代苯的 100ml 无水乙醚中, 冷却至 -75°C 。1 小时后, 一次加入 3g (0.009mol) 1,2,3,4,5,6,7,8-八氟芴, 该化合物是按照 “Journal of Chemical Society, part C”, p2394 (1968) 公开的方法制备的。混合物搅拌 1 小时, 然后水解, 分离醚相, 硫酸钠干燥。在过滤和干燥后得到的固体中加入少量的冷石油醚, 得到 2.55g 纯的目的产物 (相对于八氟芴产率为 52.64%)。

$^1\text{HNMR}$: 8.8 ppm (d, 1H); 8.0 ppm (d, 1H); 7.9 ppm (s, 1H); 3.0 ppm (s, 1H).

$^{19}\text{FNMR}$: -58.2 ppm (s, 3F); -63.2 ppm (s, 3F); -133.3 ppm (s, 2F); -143.2 ppm (d, 2F); -150.2 ppm (s, 2F); -152.0 ppm (t, 2F).

实施例 4: 制备 1,2,3,4,5,6,7,8-八氟-9-(2,4-双(三氟甲基)苯基)芴 (IX)

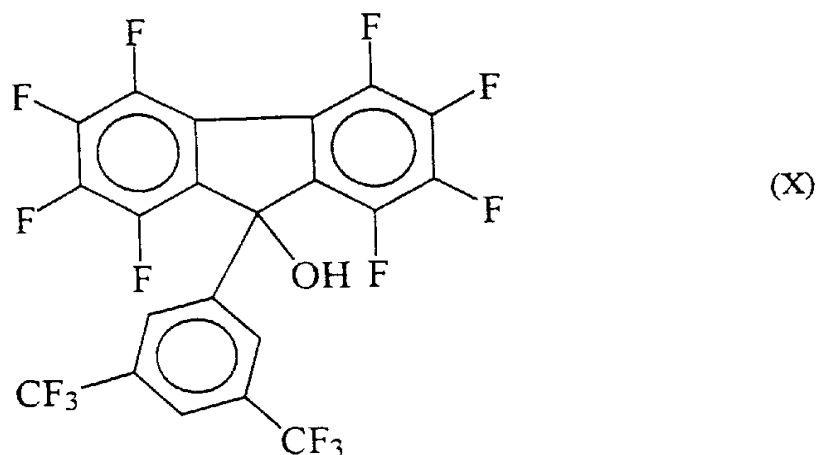


将 0.95g (0.0017mol) 前述实施例 3 制备得到的产物与 10ml (0.105mol) PBr_3 于 110–120℃ 加热 40 分钟。反应物在冰中水解，用乙醚萃取，萃取物用碳酸氢钠水溶液 (10%) 洗涤，硫酸钠干燥，过滤和干燥醚溶液。残余物用硅胶柱色谱纯化 (洗脱液石油醚)，纯馏份经蒸发后得到 0.61g 白色结晶产物。

$^1\text{H NMR}$: 8.05 ppm (s, 1H); 7.6 ppm (d, 1H); 6.7 ppm (d, 1H); 5.86 ppm (s, 1H).

$^{19}\text{F NMR}$: -58.3 ppm (s, 3F); -63.2 ppm (s, 3F); -133.9 ppm (d, 2F); -140.9 ppm (d, 2F); -152.3 ppm (t, 4F).

实施例 5: 制备 1,2,3,4,5,6,7,8-八氟-9-羟基-9-(3,5-双-三氟甲基苯基) 芴 (X)



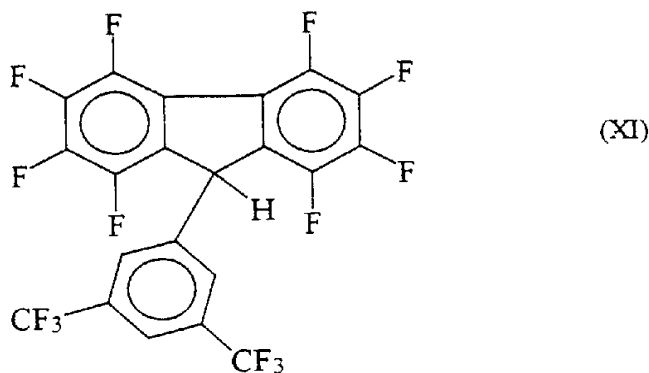
在惰性气氛中，把 4.2ml (1.6M) 正丁基锂加到 2g (0.0068mol) 3,5-双(三氟甲基)溴代苯的乙醚溶液 (100ml 无水溶剂) 中，冷却至 -75℃。加完后，混合物搅拌 1 小时，然后加入 1g (0.003mol) 1,2,3,4,5,6,7,8-八氟芴，该化合物是按照文献公开的方法 (R. D. Chambers 和 D. J. Spring, J. Chem.

Soc., (C), p2394(1968) 制备的。混合物搅拌 1 小时, 然后在水中水解, 分离醚相, 硫酸钠干燥。过滤和干燥醚溶液, 得到 2.1g 黄色产物。用硅胶柱分离 (洗脱液石油醚/丙酮 (90/10)) 后得到 1.6g 纯产物 (产率为 99%)。

$^1\text{H NMR}$ (solvent CDCl_3): 7.87 ppm (s, 1H); 7.84 ppm (s, 2H); 3.2 ppm (s, 1H)。

$^{19}\text{F NMR}$ (solvent CDCl_3): -62.9 ppm (s, 6F); -132.6 ppm (s, 2F); -142.1 ppm (s, 2F); -149.3 ppm (s, 2F); -150.5 ppm (t, 2F)。

实施例 6: 制备 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟-9-(3, 5-双-三氟甲基苯基) 茚 (XI)

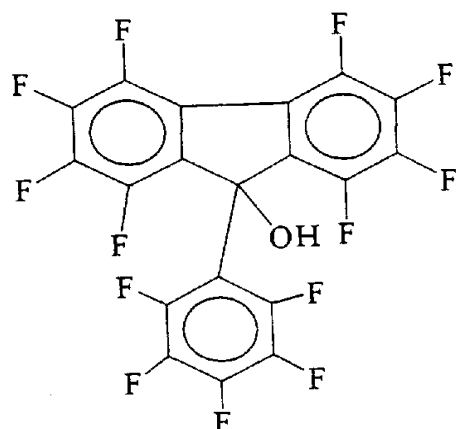


将 g(0.002mol) 前述实施例 5 制备得到的产物 (X) 与 10ml(0.105mol) PBr_3 于 110°C 加热 40 分钟。反应物在冰中水解, 用乙醚萃取, 醚萃取物用碳酸氢钠水溶液 (10%) 洗涤, 硫酸钠干燥, 过滤和干燥醚溶液。将残余物溶于 20ml 乙酸, 加入 1g Zn 粉。混合物于室温搅拌 1 小时, 水解和用乙醚萃取。醚萃取液用碳酸氢钠水溶液 (10%) 中和, 硫酸钠干燥, 过滤和干燥。残余物用硅胶柱色谱纯化 (洗脱液石油醚), 纯馏份经蒸发后得到 0.8g 纯的产物 (产率 76.6%)。

$^1\text{H NMR}$: 7.84 ppm (s, 1H); 7.53 ppm (s, 2H); 5.57 ppm (s, 1H)

$^{19}\text{F NMR}$: -63 ppm (s, 6F); -133.5 ppm (s, 2F); -141.2 ppm (d, 2F); -151.9 ppm (d, 2F); -152.2 ppm (t, 2F)。

实施例 7: 制备 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟-9-羟基-9-(五氟苯基) 茚 (XII)



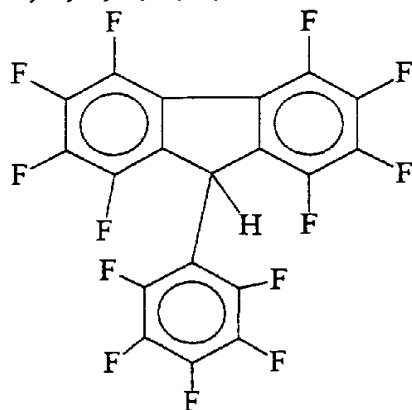
(XII)

在 15 分钟内,把 3ml (1.6M) 丁基锂滴加到 5g (0.02mol) 溴代五氟苯的乙醚溶液 (120ml 无水溶剂) 中,冷却至 -75°C 。搅拌溶液 30 分钟,然后一次加入 3.2g (0.0097mol) 1,2,3,4,5,6,7,8-八氟芴,该化合物是按照文献公开的方法 (R. D. Chambers 和 D. J. Spring, J. Chem. Soc., (C), p2394 (1968)) 制备的。溶液搅拌 30 分钟后,将其倾入水中,用乙醚萃取,在硫酸钠干燥后过滤和干燥,在得到的固体中加入 20ml 冷却石油醚,然后过滤。用少量冷石油醚洗涤,真空干燥,得到 4.6g 白色结晶产物,产率 93%。

$^1\text{H NMR}$: 3.75 ppm (t, 1H).

$^{19}\text{F NMR}$: -133 ppm (d, 2F); -141 ppm (m, 2F); -143.8 ppm (d, 2F); -149.7 ppm (s, 2F); -151.4 ppm (t, 2F); -151.7 ppm (t, 1F); -159.8 ppm (m, 2F).

实施例 8: 制备 1,2,3,4,5,6,7,8-八氟-9-(五氟苯基)芴 (XIII)



(XIII)

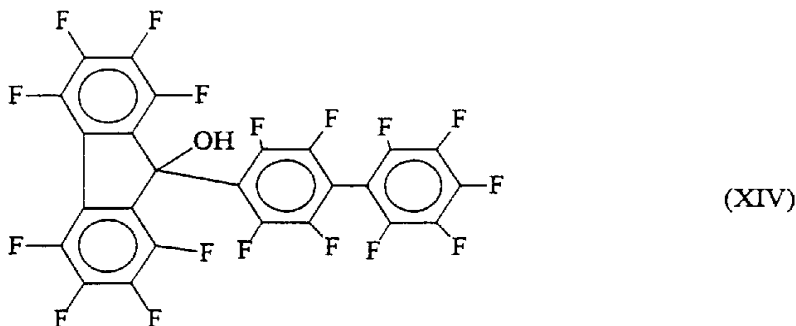
在惰性气氛中,把 4.5g (0.009mol) 前述实施例 7 制备的 1,2,3,4,5,6,7,8-

八氟-9-羟基-9-(五氟苯基)芴 (XII) 加入 25ml (0.26mol) PBr_3 , 于 110°C 加热 30 分钟。反应物在冰中水解, 用乙醚萃取, 萃取物用碳酸氢钠水溶液 (10%) 洗涤, 硫酸钠干燥, 过滤和干燥。残余物用硅胶柱色谱纯化 (洗脱液为石油醚/二氯甲烷, 98/2), 纯馏份经蒸发后得到 3.61g 白色结晶产物 (产率 84%)。

^1H NMR: 5.78 ppm (s, 1H)。

^{19}F NMR: -133.8 ppm (s, 2F); -141.6 ppm (d, 1F); -142.6 ppm (d, 1F); -143.1 ppm (d, 2F); -152.1 ppm (m, 2F); -152.4 ppm (t, 1F); -152.7 ppm (t, 2F); -160.1 ppm (m, 1F); -160.7 (m, 1F)。

实施例 9: 制备 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟-9-羟基-9-(九氟联苯基)芴 (XIV)



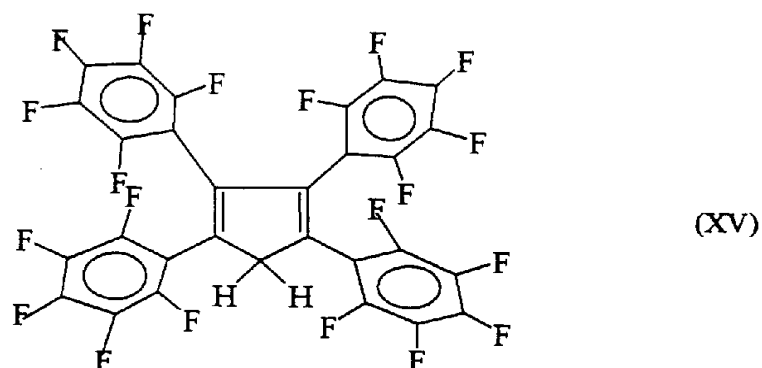
把 1.6ml (1.6M) 丁基锂滴加到 1.1g (0.0028mol) 2-溴代九氟联苯的乙醚溶液 (50ml 无水溶剂) 中, 该化合物是按照文献公开的方法 (S. C. Cohen 等人, *Organomet. Chem.*, 11, 385, (1968)) 制备的, 冷却至 -70°C 。搅拌 1 小时, 然后一次加入 0.6g (0.0018mol) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟芴, 该化合物是按照文献公开的方法 (R. D. Chambers 和 D. J. Spring, *J. Chem. Soc.*, (C), p2394(1968)) 制备的。溶液搅拌 1 小时后, 在水中水解, 乙醚萃取在硫酸钠干燥后将醚溶液过滤和干燥, 残余物用硅胶柱色谱纯化 (洗脱液为石油醚/丙酮, 90/10), 纯馏份经蒸发后得到 1.1g 白色产物, 产率 96%。

^1H NMR: 3.35 ppm (s, 1H)。

^{19}F NMR: -133 ppm (m, 2F); -133.6 ppm (m, 1F); -136.3 ppm (m, 1F); -137.9 ppm (m, 1F); -138.3 ppm (d, 1F); -141.6

ppm (m, 1F); - 141.8 ppm (m, 1F); -149.9 ppm (m, 2F); -
 151.39 ppm (m, 3F); -152.6 ppm (t, 1F); -153.9 ppm (t,
 2F); -163.3 ppm (m, 2F).

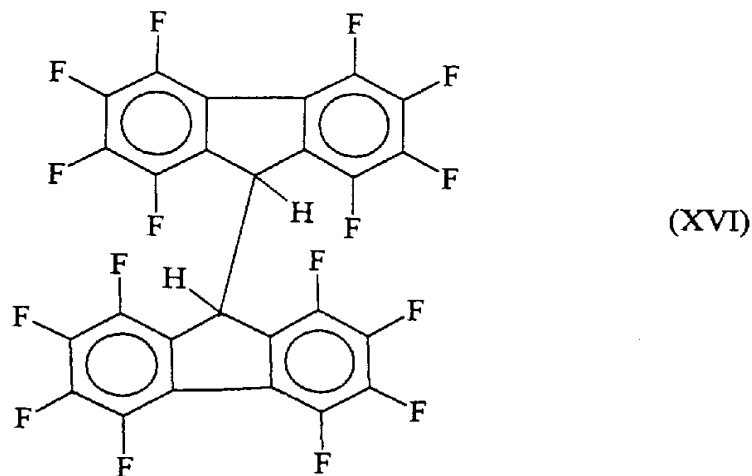
实施例 10: 制备 1, 2, 3, 4-四(五氟苯基)环戊二烯 (XV)



把 4.1g (0.1mol) 氯化钠和 10g 六氟苯加入 1g (1.77mol) 1, 2, 3-三(五氟苯基)环戊二烯的 50ml 无水 THF 溶液中, 后者是按照实施例 1 的方法制备的, 反应混合物回流加热 50 小时。然后在含有 5ml 10% 盐酸的 200g 冰中水解, 乙醚萃取。萃取物用硫酸钠干燥和经 5cm 颗粒二氧化硅层过滤。干燥溶液, 残余物用硅胶柱色谱分离 (洗脱液为石油醚/丙酮, 95/5), 纯馏份经蒸发后得到 150mg 白色结晶的目的产物。

^1HMR : 4.3ppm (s, 2H).

实施例 11: 制备 9, 9'-双(1, 1', 2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6, 6', 7, 7', 8, 8'-十六氟-9H-芴) (XVI)



i) 八氟茚酮的还原

把 2g 八氟茚酮悬浮于 20ml 乙酸 (CH_3COOH) 并加入 1g 粉状的锌。混合物于室温搅拌 1 小时直到原料八氟茚酮消失 (通过 TLC 检测, 洗出液为石油醚: 丙酮, 8:2)。反应混合物用 150ml 水稀释和乙醚萃取, 由萃取液中蒸发溶剂之后, 得到 2g 基本纯的 9-OH, 9-H-八氟茚 (产率 99%)。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 6,16 ppm (d, 1H), 2,62 ppm (d, 1H.OH)

$^{19}\text{F NMR}$ (CDCl_3) -134,3 ppm (s, 2F), -142,5 ppm (d, 2F), -151,3 ppm (s, 2F), -152,8 ppm (t, 2F)。

ii) 9-H, 9-羟基八氟茚的溴化

由上述步骤(i)得到的 2g 9-H, 9-羟基八氟茚与 10ml 三溴化磷混合, 于 80 $^\circ\text{C}$ 加热 1 小时。然后将反应混合物倾入冰中, 乙醚萃取。乙醚萃取液用水洗涤数次直到呈中性, 用硫酸钠干燥, 蒸发溶剂后得到 2g 纯的 9-H, 9-Br-八氟茚。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 6,14 ppm (s)

$^{19}\text{F NMR}$ -133,8 ppm (s, 2F), -137,2 ppm (t, 2F), -150,5 ppm (d, 2F), -152,5 ppm (t, 2F)

iii) 二聚

在 2g 9-H, 9-Br 八氟茚的 50ml 无水乙醚溶液中加入 10ml 仲丁基氯化镁的 1M 乙醚溶液, 室温搅拌 2 小时后, 反应混合物用冰水解, 500ml 二氯甲烷萃取。硫酸镁干燥后蒸发溶剂, 固体残余物用热甲苯溶解。用活性炭和硅藻土过滤, 冷却。形成结晶固体, 过滤和干燥后得到 1g 纯的目的产物 9, 9'-双(9H-十六氟茚)。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 5,4 ppm (s)

$^{19}\text{F NMR}$: -133,2 ppm (s, 4F), -138 to -142 ppm (m, 4F), -151,6 ppm (s, 4F), -152,7 ppm (d, 4F)

实施例 12-33: 聚合作用

聚合实验在不同的条件下, 和使用不同式 (I) 化合物的结合进行, 以形成相应的催化剂组合物。

一般方法

活性有机金属组合物的制备

准确测量出 0.03mmol 选自氟代式 (I) 的化合物 (组分 A), 将其溶解于大约 9ml 甲苯, 在溶液中加入一定量的三异丁基铝 (TIBAL), 以使其与式 (I) 化合物具有一定的摩尔比。搅拌混合物几分钟, 在用于制备催化剂组合物之前将其体积调节至准确的 10ml。

制备催化剂组合物

将 0.03mmol 经过选择的金属茂配合物溶于 20ml 甲苯, 加入 0.09mmol TIBAL (Al/Zr=3), 将混合物搅拌几分钟, 在上面制备的活化组合物中加入金属茂配合物溶液, 每次选择加入量以得到一定的摩尔比 (组分 A) / (金属茂), 在将其用作催化剂组分前将得到的混合物搅拌几分钟。

实施例 12

把含有 0.3mmol/l 作为不纯物清洗剂的 TIBAL 的 98.5ml 甲苯加入配备有磁力搅拌器和调节至 30℃ 恒温的 250ml 玻璃反应器, 按上述一般方法制备催化剂组合物, 该组合物含有 1.5×10^{-3} mmol 1,2-Et(Ind)₂ZrCl₂ 和引入 1.5×10^{-3} mmol 前述实施例 2 制备的 1,2,3-三(五氟苯基)环戊二烯, 摩尔比是 (组分 A) / Zr=1 和 (总 Al) / (组分 A)=3.5。反应器用乙烯加压至 50Kpa (rel.), 搅拌混合物 60 分钟, 连续加入乙烯, 以使压力保持在起始值。反应结束时除去反应器的压力, 加入 5ml 甲醇终止聚合反应, 并使催化剂去活。在 400ml 用盐酸酸化的甲醇中使聚合物沉淀回收, 过滤, 40℃ 真空干燥大约 8 小时, 得到 0.5g 聚乙烯。

实施例 13

按照与前述实施例 12 相同的方法, 只是用 1.5×10^{-3} mmol 1,2,4-三(五氟苯基)环戊二烯 (按前述实施例 1 制备) 代替 1,2,3-三(五氟苯基)环戊二烯, 得到 0.4g 聚乙烯。

实施例 14

按照与前述实施例 12 相同的方法, 只是用 3.0×10^{-3} mmol 1,2,4,5-四(五氟苯基)环戊二烯 (按前述实施例 10 制备) 代替 1.5×10^{-3} mmol 1,2,3-三(五氟苯基)环戊二烯, 摩尔比为 Al / (组分 A)=3.5 和 Zr / 活化剂=0.5, 得到 0.8g 聚乙烯。

实施例 15

按照与前述实施例 12 相同的方法, 只是用 1.5×10^{-3} mmol 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟-9-(3, 5-双-三氟甲基苯基) 芴 (按前述实施例 6 制备) 代替 1, 2, 3-三(五氟苯基) 环戊二烯, 摩尔比为 $\text{Al}/(\text{组分 A})=5$, 得到 1.15g 聚乙烯。

实施例 16

按照与前述实施例 12 相同的方法, 只是用 1.9×10^{-3} mmol 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟-9-(五氟苯基) 芴 (按前述实施例 8 制备) 代替 1.5×10^{-3} mmol 1, 2, 3-三(五氟苯基) 环戊二烯, 摩尔比为 $\text{Al}/(\text{组分 A})=3.3$ 和 $\text{Zr}/(\text{组分 A})=0.8$, 得到 1.2g 聚乙烯。

实施例 17 (对照)

按照与前述实施例 12 相同的设备和条件, 但是使用常规的离子型催化剂系统。通常是把 1.5×10^{-3} mmol 1, 2-Et(Ind)₂ZrCl₂ 溶于 1ml 甲苯, 在此溶液中加入 0.015mmol 三异丁基铝作为烷基化试剂, 搅拌混合物 15 分钟。把此混合物加入 1.5×10^{-3} mmol B(C₆F₅)₄PhNHMe₂ 的 1ml 甲苯溶液, 把整个混合物搅拌几分钟。把得到的催化剂组合物 (对比) 加入 250ml 玻璃反应器中, 用乙烯加压至 50Kpa (rel.), 按照实施例 12 同样的方法进行反应, 最后得到 1.1g 聚乙烯。

实施例 18

把含有 1mmol/l 作为不纯物清洗剂的 TIBAL 的 98.5ml 甲苯加入配备有磁力搅拌器和调节至 80℃ 恒温的 250ml 玻璃反应器, 加入部分是按上述一般方法制备的, 含有 1.5×10^{-3} mmol 1, 2-Et(Ind)₂ZrCl₂ 和 3.0×10^{-3} mmol 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟-9-羟基-9-(五氟苯基) 芴 (作为组分 A) (按前述实施例 7 制备) 的催化剂组合物, 其摩尔比是 $(\text{组分 A})/\text{Zr}=2$ 和 $(\text{总 Al})/(\text{组分 A})=2.7$ 。反应器用乙烯加压至 50Kpa (rel.), 混合物于 80℃ 搅拌 60 分钟, 连续加入乙烯, 以使压力保持在起始值。反应结束时除去反应器的压力, 加入 5ml 甲醇以终止聚合反应, 并使催化剂去活。在 400ml 用盐酸酸化的甲醇中使聚合物沉淀回收, 过滤, 40℃ 真空干燥大约 8 小时, 得到 10g 聚乙烯, 其 $M_w=114000$, $M_n=47200$, $MWD=2.4$; $T_f=132.98^\circ\text{C}$, $\Delta H_f=-194.34\text{J/g}$, $T_c=114.22^\circ\text{C}$, $\Delta H_c=-197.52\text{J/g}$ 。

实施例 19

按照实施例 18 同样的方法, 使用相同摩尔量的 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟-9-(五氟苯基) 芴 (按前述实施例 8 制备) 代替 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟-9-(羟基五氟苯基) 芴的催化剂组合物, 得到 10.5g 聚乙烯, 其 $M_w=88250$, $M_n=42700$, $MWD=2.08$; $T_f=132.6^\circ\text{C}$, $\Delta H_f=203.7\text{J/g}$, $T_c=113.54^\circ\text{C}$, $\Delta H_c=-205.33\text{J/g}$.

实施例 20

按照实施例 18 同样的方法, 使用 7.5×10^{-3} mmol 的 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟-9-(2, 4-双-三氟甲基苯基) 芴 (按前述实施例 4 制备) 代替 3.0×10^{-3} mmol 的 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟-9-羟基-9-(五氟苯基) 芴, 其摩尔比是组分 A/Zr=5.0 和 $Al_{total}/(\text{组分 A})=1.6$. 最后得到 7.5g 聚乙烯.

实施例 21

按照实施例 18 同样的方法, 使用相同摩尔量的 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟-9-羟基-9-(3, 5-双-三氟甲基苯基) 芴代替 3.0×10^{-3} mmol 的 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟-9-羟基-9-(五氟苯基) 芴, 得到 6g 聚乙烯.

实施例 22 (对照)

按照与上述实施例 18 相同的设备和条件, 但是使用常规的离子型催化剂系统. 就是把 1.5×10^{-3} mmol 1, 2-Et(Ind)₂ZrCl₂ 溶于 1ml 甲苯, 在此溶液中加入 0.015mmol 三异丁基铝作为烷基化试剂, 搅拌混合物 15 分钟. 将此混合物加入 1.5×10^{-3} mmol B(C₆F₅)₄Ph₃C 的 1ml 甲苯溶液, 把整个混合物搅拌几分钟. 把得到的催化剂组合物 (对比) 加入 250ml 玻璃反应器中, 用乙烯加压至 50Kpa (rel.), 按照实施例 17 同样的方法进行反应, 最后得到 9.6g 聚乙烯, 其 $M_w=56000$, $M_n=23100$, $MWD=2.4$; $T_f=130.05^\circ\text{C}$, $\Delta H_f=214.09\text{J/g}$, $T_c=112.95^\circ\text{C}$, $\Delta H_c=-218.7\text{J/g}$.

实施例 23

把含有 0.72mmol/l 作为不纯物清洗剂的 TIBAL 的 500ml 甲苯加入配备有机械叶片式搅拌器的 1 升 AISI 钢反应器, 反应器用恒温调节器调节至 80°C, 然后加入部分按照是上述一般方法制备的催化剂组合物, 该组合物含有 1.5×10^{-3} mmol 1, 2-Et(Ind)₂ZrCl₂ 和 1.5×10^{-3} mmol 按前述实施例 8 制备的 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟-9-(五氟苯基) 芴 (作为组分 A), 其摩尔比是 (组分 A)

/Zr=1 和 (总 Al) / (组分 A) =4. 反应器用乙烯加压至 0.80Mpa (rel.), 混合物于 80℃ 搅拌 60 分钟, 连续加入乙烯, 以使压力保持在起始值. 反应结束时除去反应器的压力, 加入 5ml 甲醇以终止聚合反应, 并使催化剂去活. 在 1000ml 用盐酸酸化的甲醇中使聚合物沉淀回收, 过滤, 40℃ 真空干燥大约 8 小时, 得到 78g 聚乙烯, 其 Mn=47800, Mw=88500, MWD=1.85.

实施例 24

按与实施例 23 同样的方法, 使用相同摩尔量的按前述实施例 7 制备的 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟-9-羟基-9-(五氟苯基) 芴代替 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟-9-(五氟苯基) 芴, 得到 79.2g 聚乙烯, 其 Mn=47350, Mw=110560, MWD=2.3.

实施例 25

按与实施例 23 同样的方法, 使用相同摩尔量的按前述实施例 6 制备的 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟-9-(3, 5-双-三氟甲基苯基) 芴代替 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟-9-(五氟苯基) 芴, 得到 74g 聚乙烯, Mw=46000, Mn=80000, MWD=1.73; $T_f=137^\circ\text{C}$, $\Delta H_f=216.3\text{J/g}$, $T_c=110.5^\circ\text{C}$, $\Delta H_c=-206.45\text{J/g}$.

实施例 26

按与实施例 23 同样的方法, 使用 4.5×10^{-3} mmol 氟代化合物 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟芴代替 1.5×10^{-3} mmol 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟-9-(五氟苯基) 芴, 所述的氟代化合物是按照 "Journal Organic Chemistry", Vol. 45, p1290(1980) 公开的方法制备的, 其摩尔比是 (组分 A) /Zr=3 和 (总 Al) / (组分 A) =4. 得到 66.8g 聚乙烯, Mn=50600, Mw=111200, MWD=2.19.

实施例 27

按与实施例 25 同样的方法和催化剂两组分之间相同的比例, 使用前述实施例 9 制备的 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟-9-羟基-9-(五氟苯基) 芴代替 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟芴, 得到 66.8g 聚乙烯, Mn=45100, Mw=85800, MWD=1.9.

实施例 28 (对照)

按与实施例 23 同样的设备和条件方法, 使用与前述实施例 22 (对照) 相同的常规离子型催化剂系统, 得到 76.6g 聚乙烯.

实施例 29

把 30ml 甲苯加入配备有磁力搅拌器的 100ml 玻璃反应器, 用恒温调节器调节至 30℃ 恒温, 将 1.5×10^{-3} mmol 1, 2-亚乙基双(4, 5, 6, 7-四氢茚基)二甲基金属($\text{Et}(\text{THInd})_2\text{ZrMe}_2$) 溶于 10ml 甲苯, 并将此溶液加入含有 1.5×10^{-3} mmol 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟-9-(五氟苯基)茚和 1.5×10^{-3} mmol TIBAL 的 10ml 甲苯溶液, 将整个混合物甲苯数分钟(其摩尔比是 $\text{Zr}/(\text{组分 A})/\text{TIBAL}=1/1/1$)。把得到的催化剂组合物加入反应器, 反应器用乙烯加压至 50Kpa (rel.), 混合物于 30℃ 搅拌 60 分钟, 连续加入乙烯, 以使压力保持在起始值。反应结束时除去反应器的压力, 加入 5ml 甲醇以终止聚合反应, 并使催化剂去活。在 200ml 用盐酸酸化的甲醇中使聚合物沉淀回收, 过滤, 40℃ 真空干燥大约 8 小时, 得到 0.65g 聚乙烯。

实施例 30(对照)

按与实施例 29 同样的方法, 使用由 1.5×10^{-3} mmol $\text{Et}(\text{THInd})_2\text{ZrMe}_2$ 和 1.5×10^{-3} mmol $\text{CPh}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 在甲苯中反应制得的常规离子型催化剂组合物(摩尔比 $\text{Zr}/\text{B}=1$), 得到 0.7g 聚乙烯。

实施例 31

把含有 1.1mmol/l TIBAL 作为不纯物清洗剂的 98.5ml 甲苯和 2.5g 1-己烯加入 250ml 玻璃反应器, 用恒温调节器调节至 50℃ 恒温, 加入 1.5ml 按上述一般方法制备的催化剂溶液, 其中含有 1.5×10^{-3} mmol 作为组分 A 的 1, 2-Et(Ind) $_2$ ZrCl $_2$, 1.5×10^{-3} mmol 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氟-9-(五氟苯基)茚, 其摩尔比是 $\text{Zr}/(\text{组分 A})=1$ 和 $(\text{Al}_{\text{total}})/(\text{组分})=1$ 。反应器用乙烯加压至 50Kpa (rel.), 按前述方法进行反应, 最后得到 7g 乙烯/己烯共聚物(聚合物中的己烯含量为 16% 摩尔)。

实施例 32(对照)

按与实施例 31 同样的方法, 使用由 1.5×10^{-3} mmol $\text{Et}(\text{THInd})_2\text{ZrMe}_2$ 和 1.5×10^{-3} mmol $\text{CPh}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 在甲苯中反应制得的常规离子型催化剂组合物(摩尔比 $\text{Zr}/\text{B}=1$), 得到 8.5g 乙烯/己烯共聚物(聚合物中的己烯含量为 17% 摩尔)。

实施例 33

把下述物质加入配备有磁力搅拌器的 25ml 玻璃反应器: 6.7ml 甲苯,

0.03mmol (五甲基环戊二烯基)-三氯化钛 (Cp^*TiCl_3), 3mmol TIBAL 和 0.03mmol 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氯-9-(五氟苯基)芴 (摩尔比是 Ti/Al/(组分 A) = 1:1:1)。混合物于 65℃ 加热 15 分钟, 加入 6.9ml (60mmol) 苯乙烯, 将其先用 NaH 减压蒸馏纯化, 然后再加入 (摩尔比是 苯乙烯/Ti=2000)。聚合 60 分钟后加入 30ml 用 10% 盐酸酸化的甲醇以终止聚合反应。过滤和在 80℃ 真空干燥大约 48 小时回收聚合物, 得到 3.5g 聚苯乙烯。

实施例 34 (高温聚合)

聚合实验在 1 升的绝热钢反应器中进行, 该反应器能够在 100MPa 和在 160-220℃ 的温度范围内进行操作。将含有单体和催化剂溶液的两种物流分别通入反应器, 流速保持在能够使保留时间为大约 45 秒。为了使聚合物的产量维持在 3-4kg/h 的范围内, 每批料的转化率以及最终温度可由催化剂溶液的流速控制和调节。催化剂溶液按下述方法制备: 将 550mg (1.14mmol) 按 Nr. MI98-A00479 专利申请的实施例 1 的方法制备的 o-亚苄基-双(η^5 -1-茚基)二氯化锆溶于 211ml 甲苯, 加入 552.2mg (1.16mmol) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氯-9-(五氟苯基)芴 (摩尔比为组分 A/Zr=大约 1), 并加入等于 29ml 的 116mmol TIBAL (还含有作为必要的清洗剂量的 TIBAL)。此溶于室温搅拌 30 分钟, 然后在引入反应器之前加入 1800ml Isopar-L 进行稀释。加入溶液中的锆浓度为 0.57mM。含有单体的物流由 64% 体积的乙烯和 46% 体积的 1-丁烯组成。聚合温度维持在 160℃ 左右, 压力设置为 80Mpa。在这些条件下, 得到具有下述特性的乙烯-丁烯共聚物: $M_n=38000$, $M_w=102000$, $MWD=2.6$

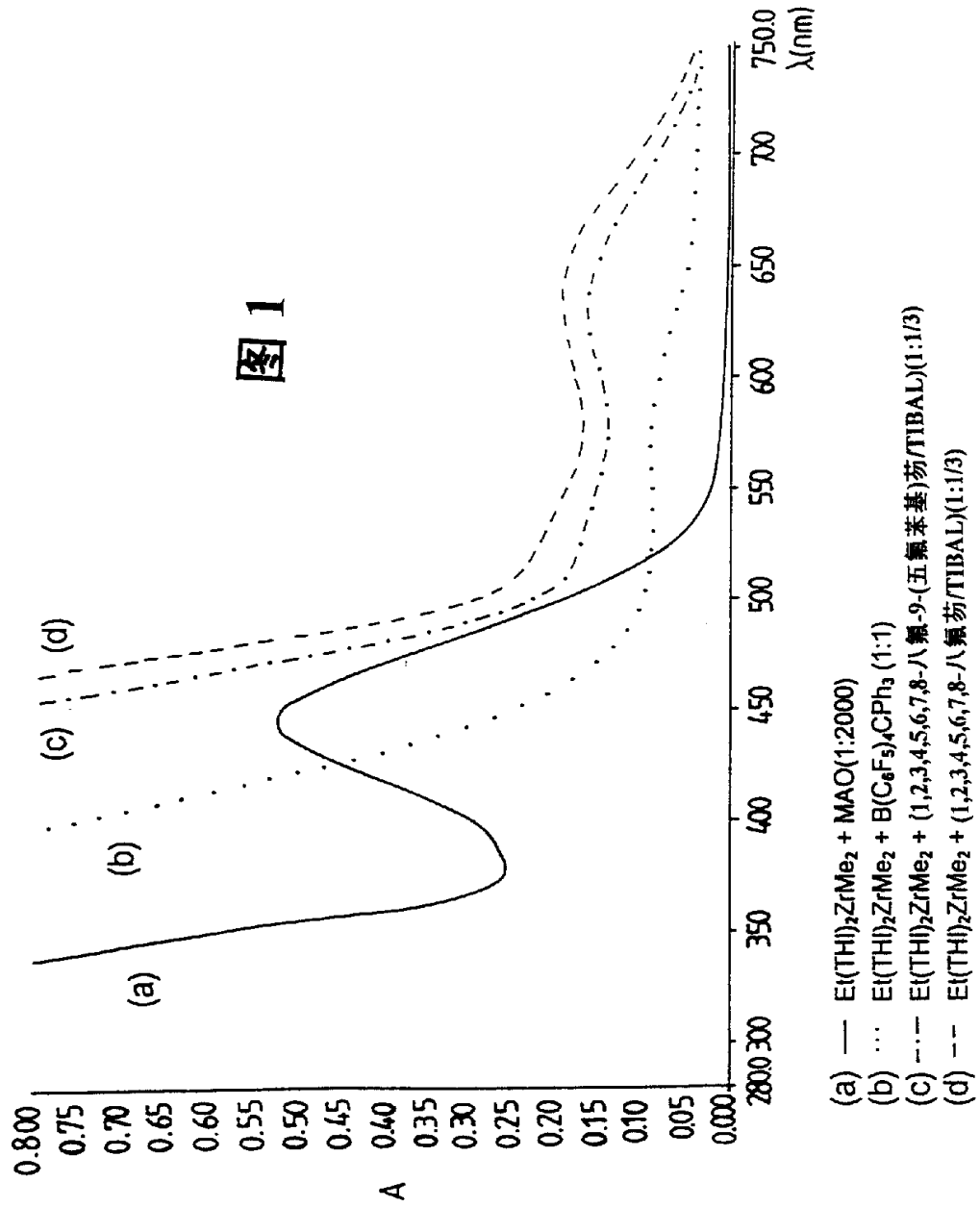
$MFI=0.5g/10min$, 密度 = $0.9208g/cm^3$

短链支化数 = $8.3/(1000C)$

熔点 = $118.4^\circ C$ 。

证明催化剂的活性是 $9200kg/g Zr$ 。

说明书附图



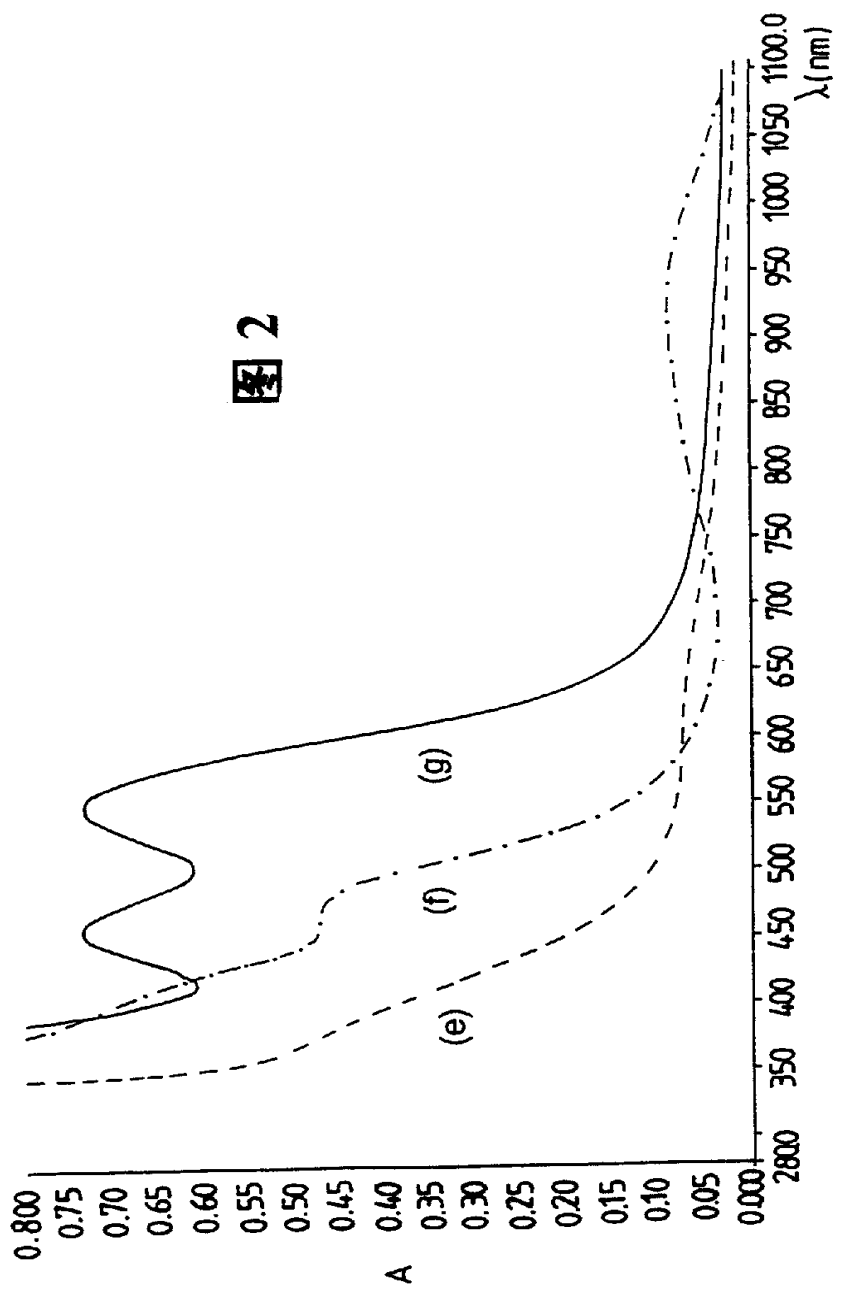


图 2

- (g) — $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3 + \text{MAO} (1:250)$
- (e) - - - $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3 + \text{TIBAL} + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{CPh}_3 (1:50:1)$
- (f) - · - $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3 + \text{TIBAL} + (1,2,3,4,5,6,7,8\text{-八氟苯基})\text{TIBAL} (1:50:3/3)$