

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>



# [12] 发明专利申请公开说明书

C07F 5/02

C07F 5/06

C08F 10/00

C08F 4/54

[21] 申请号 02826635.8

[43] 公开日 2005 年 5 月 4 日

[11] 公开号 CN 1612881A

[22] 申请日 2002.12.18 [21] 申请号 02826635.8

[30] 优先权

[32] 2002. 1. 28 [33] US [31] 10/058,571

[86] 国际申请 PCT/US2002/040743 2002. 12. 18

[87] 国际公布 WO2003/064433 英 2003. 8. 7

[85] 进入国家阶段日期 2004. 7. 1

[71] 申请人 尤尼威蒂恩技术有限责任公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 M·W·霍尔特坎普

[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 邓毅

权利要求书 4 页 说明书 38 页

[54] 发明名称 聚合催化剂活化剂及其在聚合过程中的应用

[57] 摘要

公开了聚合催化剂活化剂化合物，包括与至少一个杂环基团相连的第 13 族原子、优选硼或铝。所述杂环基团优选含有一或多个选自第 15 和/或 16 族的杂原子，可以是未取代或取代的。优选所述杂环基被卤原子或含卤素的基团取代，其中所述卤素优选为氟。还公开了利用本发明的烯烃聚合方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种催化剂体系，包括催化剂化合物和活化剂化合物，其中所述活化剂化合物用下式表示：



其中 M 为与杂环基团(JY)相连的第 13 族原子；

J 为 Y 中所含第 15 或 16 族杂原子；

x 为 M 的化合价+1； 和

Cat<sup>+</sup>为阳离子组分；

而且其中至少两个杂环基团(JY)上的一或多个位置被卤原子或含卤原子的基团取代。

2. 权利要求 1 的活化剂化合物，其中 M 为硼或铝。

3. 权利要求 1 的活化剂化合物，其中 J 为氮、氧、或硫。

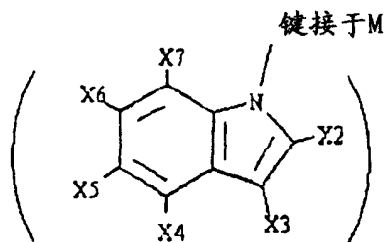
4. 权利要求 1 的活化剂化合物，其中每个 J 都为氮，每个(JY)独立地为吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡咯烷基、嘌呤基、呋唑基、或吲哚基，每个 J 都与 M 相连。

5. 权利要求 1 的活化剂化合物，其中每个(JY)独立地为未取代或被一或多个取代基取代，所述取代基选自氢、卤素、直链或支链烷基、链烯基或炔基、环烷基、芳基、芳基取代的烷基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、二烷基氨基、烷氧羰基、芳氧羰基、氨基甲酰基、烷基-或二烷基-氨基甲酰基、酰氧基、酰氨基、芳酰氨基、直链、支链或环状亚烷基。

6. 权利要求 5 的活化剂化合物，其中一或多个取代基被卤代。

7. 权利要求 1 的活化剂，其中每个(JY)都被卤素或含卤素的基团取代。

8. 权利要求 1 的活化剂，其中每个(JY)独立地用下式表示：



其中每个 X2-X7 独立地选自氢、卤素、烷基、卤代或部分卤代的烷基、芳基、卤代或部分卤代的芳基、芳基取代的烷基或卤代或部分卤代芳基取代的烷基。

9. 权利要求 8 的活化剂，其中每个 X4 至 X7 都为氟原子。

10. 权利要求 9 的活化剂，其中 X3 为氢、卤代或部分卤代的芳基、芳基取代的烷基、或卤代或部分卤代芳基取代的烷基。

11. 一种催化剂体系，包括催化剂化合物和活化剂化合物，其中所述活化剂化合物用下式表示：



其中 M 为与杂环基团(JY)相连的第 13 族原子；

J 为 Y 中所含第 15 或 16 族杂原子；和

x 为 M 的化合价；

而且其中至少两个杂环基团(JY)上的一或多个位置被卤原子或含卤原子的基团取代。

12. 权利要求 11 的活化剂化合物，其中 M 为硼或铝。

13. 权利要求 11 的活化剂化合物，其中 J 为氮、氧、或硫。

14. 权利要求 11 的活化剂化合物，其中每个 J 都为氮，每个(JY)独立地为吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡咯烷基、嘌呤基、呋唑基、或吲哚基，每个 J 都与 M 相连。

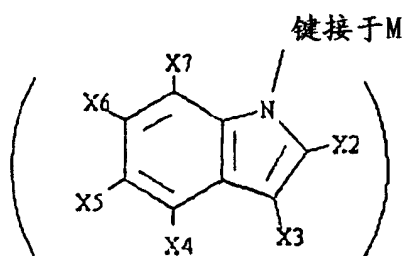
15. 权利要求 11 的活化剂化合物，其中每个(JY)独立地为未取代或被一或多个取代基取代，所述取代基选自氢、卤素、直链或支链烷基、链烯基或炔基、环烷基、芳基、芳基取代的烷基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、二烷氨基、烷氧羰基、芳氧羰基、氨基甲

酰基、烷基-或二烷基-氨基甲酰基、酰氧基、酰氨基、芳酰氨基、直链、支链或环状亚烷基。

16. 权利要求 15 的活化剂化合物，其中一或多个取代基被卤代。

17. 权利要求 11 的活化剂，其中每个(JY)都被卤素或含卤素的基团取代。

18. 权利要求 11 的活化剂，其中每个(JY)独立地用下式表示：



其中每个 X2-X7 独立地选自氢、卤素、烷基、卤代或部分卤代的烷基、芳基、卤代或部分卤代的芳基、芳基取代的烷基或卤代或部分卤代芳基取代的烷基。

19. 权利要求 18 的活化剂，其中每个 X4 至 X7 都为氟原子。

20. 权利要求 19 的活化剂，其中 X3 为氢、卤代或部分卤代的芳基、芳基取代的烷基、或卤代或部分卤代芳基取代的烷基。

21. 一种烯烃聚合方法，包括使单体和可选的共聚单体在聚合条件下与包含下式所示活化剂化合物的催化剂体系接触：



其中 M 为与杂环基团(JY)相连的第 13 族原子；

J 为 Y 中所含第 15 或 16 族杂原子；

x 为 M 的化合价+1；和

Cat<sup>+</sup>为阳离子组分；

而且其中至少两个杂环基团(JY)上的一或多个位置被卤原子或含卤原子的基团取代。

22. 一种烯烃聚合方法，包括使单体和可选的共聚单体在聚合条件下与包含下式所示活化剂化合物的催化剂体系接触：

**M(JY)<sub>x</sub>**

其中 M 为与杂环基团(JY)相连的第 13 族原子;

J 为 Y 中所含第 15 或 16 族杂原子; 和

x 为 M 的化合价;

而且其中至少两个杂环基团(JY)上的一或多个位置被卤原子或含卤原子的基团取代。

## 聚合催化剂活化剂及其在聚合过程中的应用

### 发明领域

本发明涉及聚合催化剂活化剂化合物、这些活化剂化合物的制备方法、包含这些活化剂化合物的聚合催化剂体系、和使用之的聚合方法。更具体地，本发明活化剂化合物可以是中性或离子化合物，包括与至少一个卤代或部分卤代的杂环配体键合的第 13 族原子、优选硼或铝。

### 发明背景

聚合催化剂化合物通常与活化剂(或助催化剂)组合产生有配位空位的组合物，其将使烯烃配位、插入和聚合。典型地，用甲基铝氧烷(MAO)使茂金属催化剂活化。近年来已发现了用于茂金属和其它单活性中心聚合催化剂的其它助催化剂。

已知包含一个阴离子含氮基团的全氟苯基铝和硼烷配合物可使茂金属活化。例如，R.E. LaPointe, G.R. Roof, K.A. Abboun, J. Klosin, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 9560-9561 和 WO 01/23442 A1 报导了  $(C_6F_5)_3Al(\text{咪唑})Al(C_6F_5)_3[HNR'R'']$  的合成。此外，G. Kehr, R. Frohlich, B. Wibbeling, G. Erker, Chem. Eur. J. 2000, 6, No.2, 258-266 报导了  $(N\text{-吡咯基})B(C_6F_5)_2$  的合成。

### 发明概述

一实施方案中，本发明活化剂化合物包括阳离子组分和新的配位阴离子组分，所述阴离子组分有与两或多个卤代或部分卤代的杂环配体键合的第 13 族原子、优选硼或铝。

另一实施方案中，本发明提供一种中性活化剂化合物，包括与至少两个或多个卤代或部分卤代的杂环配体键合的第 13 族原子、优选硼或铝。

另一实施方案中，上述各实施方案中所述卤代或部分卤代的杂环

配体包含一或多个选自第 15 或 16 族的杂原子, 优选所述杂原子为氮、氧或硫。所述杂原子基团可以是未取代的, 或者一或多个位置可被取代。一优选实施方案中, 所述杂环配体上的一或多个位置被卤原子或含卤素的基团取代, 其中所述卤素优选为氟。

其它实施方案中, 本发明提供上述活化剂在烯烃聚合过程中的应用。

### 发明详述

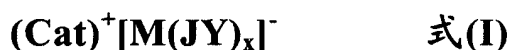
一实施方案中, 本发明活化剂化合物包括能与聚合催化剂化合物的金属反应产生催化活性的过渡金属配合物的阳离子组分和新的非配位/弱配位阴离子组分。另一实施方案中, 本发明活化剂化合物是新的中性活化剂化合物。本发明所述新的阴离子组分和新的中性活化剂化合物包括与至少一个卤代或部分卤代的杂环配体键合的第 13 族原子。

对于本专利说明书而言, 术语“活化剂”可与术语“助催化剂”互换使用, 术语“催化剂”意指与活化剂组合时使烯烃聚合的金属化合物, 术语“催化剂体系”意指催化剂、活化剂、和可选载体的组合物。

一实施方案中, 本发明所述配位阴离子或中性活化剂包括与至少一个卤代或部分卤代的杂环配体键合的第 13 族原子、优选硼或铝、更优选铝。优选所述卤代或部分卤代的杂环配体包含一或多个选自元素周期表第 15 或 16 族的杂原子, 更优选所述杂原子为氮、氧或硫, 最优选氮。杂环配体的非限制性实例包括吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡咯烷基、嘌呤基、呋唑基、和吲哚基。所述杂原子基团可以是未取代的, 或者一或多个位置可被取代。优选所述杂环配体上的一或多个位置被卤原子或含卤素的基团取代, 其中所述卤素优选为氟。

另一实施方案中, 本发明所述配位阴离子包括与杂环基团中所含氮原子键合的第 13 族原子、优选硼或铝、更优选铝, 其中所述杂环配体上的一或多个位置被氟原子或氟化基团、优选氟化芳基、例如氟化苯基取代。

一实施方案中, 本发明活化剂化合物是式(I)所示离子化合物。



式(I)中, M 为第 13 族原子、优选硼或铝、更优选铝。

M 与代表杂环基团的(JY)键合。Y 代表杂环基团, J 代表基团 Y 中所含至少一个杂原子。M 可与 Y 中所含任何原子键合, 但优选与杂原子 J 键合。

优选 J 为选自元素周期表第 15 或 16 族的原子, 更优选为氮、氧、或硫, 最优选氮。

(JY)的非限制性实例包括吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡咯烷基、嘌呤基、呋唑基、和吲哚基。

杂环基(JY)可以是未取代或被一或多个取代基取代的。适合取代基的例子包括氢、卤素、直链或支链烷基、链烯基或炔基、环烷基、芳基、芳基取代的烷基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、二烷氨基、烷氧羰基、芳氧羰基、氨基甲酰基、烷基-或二烷基-氨基甲酰基、酰氧基、酰氨基、芳酰氨基、直链、支链或环状亚烷基、或其组合。所述取代基也可被卤素特别是氟或杂原子等取代。

取代基的非限制性实例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环戊基、环己基、苄基或苯基等, 包括其所有异构体, 例如叔丁基、和异丙基等。取代基的其它例子包括氟甲基、氟乙基、二氟乙基、碘丙基、溴己基、氯苄基。

优选所述杂环基(JY)上的一或多个位置被卤原子或含卤原子的基团取代, 优选所述卤素为氟。更优选所述取代基为氟原子或氟代芳基如氟代苯基。

x 为 M 的化合价+1。

所述阳离子组分(Cat)<sup>+</sup>可包括能质子化或从所述催化剂前体化合物中夺取一部分如烷基或芳基产生过渡金属阳离子的布朗斯台德酸如质子或质子化路易斯碱或可还原路易斯酸。

所述活化阳离子(Cat)<sup>+</sup>可以是能给催化剂前体提供质子形成过渡金属阳离子的布朗斯台德酸, 包括铵、氧鎓、磷鎓、硅鎓类物质、及其混合物, 优选由甲胺、苯胺、二甲胺、二乙胺、N-甲基苯胺、二苯



胺、三甲胺、三乙胺、N,N-二甲基苯胺、甲基二苯胺、吡啶、对溴-N,N-二甲基苯胺和对硝基-N,N-二甲基苯胺衍生的铵类物质；由三乙磷、三苯磷、和二苯磷衍生的磷鎓类物质；由醚如二甲醚、二乙醚、四氢呋喃和二噁烷衍生的氧鎓类物质；由硫醚如二乙硫醚和四氢噻吩衍生的硫鎓类物质；及其混合物。所述活化阳离子(Cat)<sup>+</sup>还可以是夺取部分如银、碳鎓(carbonium)、革鎓、阳碳(carbenium)、二茂铁鎓类及其混合物，优选碳鎓或二茂铁鎓类，优选为三苯基碳鎓。一最优选实施方案中，所述阳离子组分为二甲基苯铵阳离子。

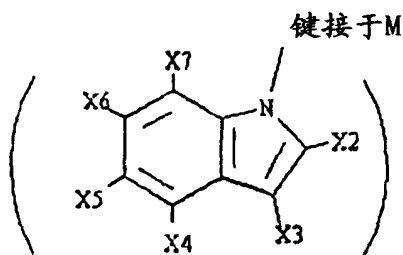
一优选实施方案中，式(I)中 M 为 Al 或 B、优选 Al，J 为杂环基 Y 中所含与 M 键合的氮原子，其中所述杂环配体上的一或多个位置被氟原子取代。更优选 Y 为氟代或部分氟代的吡啶基，Cat<sup>+</sup>为二甲基苯铵阳离子。

另一实施方案中，本发明活化剂化合物为式(II)所示中性化合物。



式(II)中，M 和(JY)如前面针对式(I)所定义，x 为 M 的化合价。

另一实施方案中，式(I)和(II)的每个(JY)独立地用式(III)表示

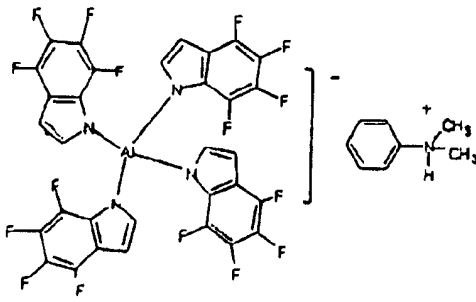


式(III)

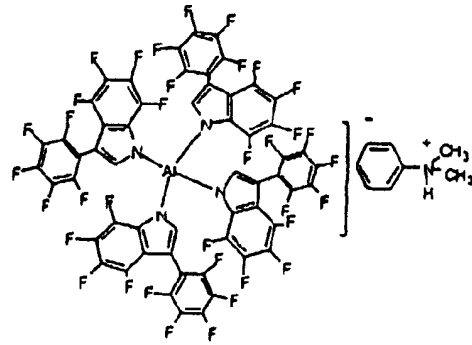
式(III)中，式(I)和(II)所指 J 是与 M 键合的氮原子，x 为 M 的化合价或 M 的化合价+1，Y 为有取代基 X2-X7 的吡啶基。每个 X2-X7 独立地选自氢、卤素(优选氟)、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基或烷基取代的芳基。优选每个 X2-X7 独立地为氢、卤素、烷基、卤代或部分卤代的烷基、芳基、卤代或部分卤代的芳基、芳基取代的烷基或卤代或部分卤代芳基取代的烷基。优选所述卤素为氟。更优选每个 X2 和 X4-X7 独立地为氢、卤素(优选氟)、烷基、卤代或部分卤代的烷基、

芳基、或卤代或部分卤代的芳基，X3 为氢、卤代或部分卤代的芳基、芳基取代的烷基、或卤代或部分卤代芳基取代的烷基。更优选 X3 为卤代或部分卤代的苯基。更优选 X4-X7 均为氟原子。

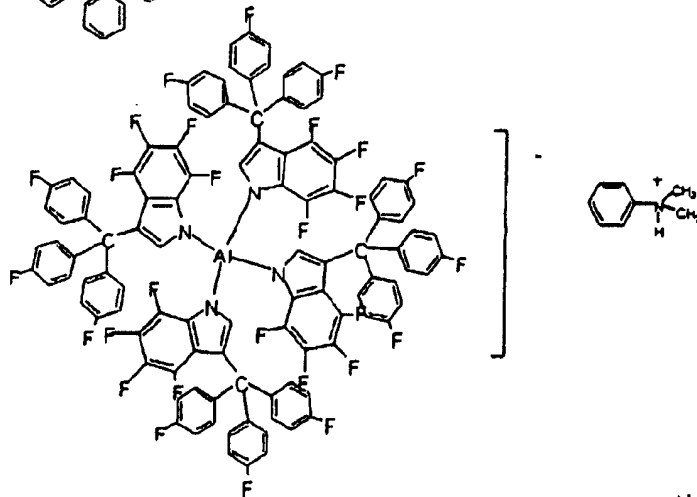
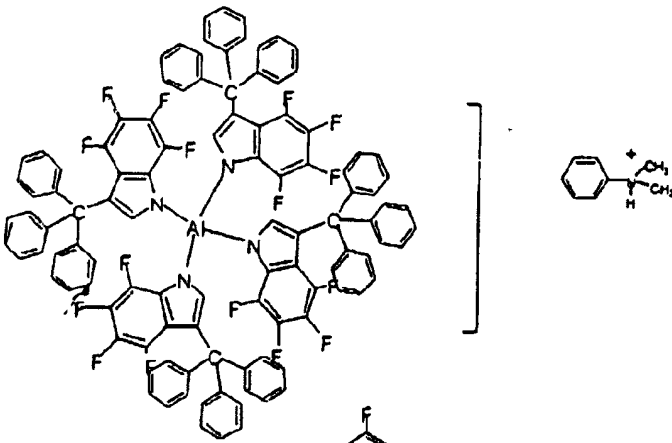
一特别优选的实施方案中，本发明活化剂配合物用以下结构式 (I)-(IV) 表示。虽然用 DMAH 作为阳离子绘图，但应理解本发明非配位、弱配位阴离子可与任何适合的阳离子一起使用。



结构 (I)



结构 (II)

结构 (III)  
和结构 (IV)

另一实施方案中，本发明活化剂之一或多种可相互组合或与其它活化剂或活化方法组合使用。例如，本发明活化剂可与其它活化剂包括铝氧烷、改性铝氧烷、四(五氟苯基)硼三正丁铵、三全氟苯基硼准

金属前体或三全氟萘基硼准金属前体、多卤代杂硼烷阴离子、三甲铵、三乙铵、三异丁铵、三正己铵、三正辛铵、三(2,2',2''-九氟联苯基)氟铝酸盐、高氟酸盐、高碘酸盐、碘酸盐和水合物、(2,2'-二苯基-二(三甲基)硅酸酯)·4THF 和有机-硼-铝化合物、硅鎓盐和二(十八烷基)甲基铵-双(三(五氟苯基)硼烷)-苯并咪唑或其组合物组合使用。

上述活化剂化合物可通过本领域已知的方法制备。例如，可使杂环化合物如吡啶溶于适合的溶剂，用碱如正丁基锂或氢氧化钾使之质子化。此反应典型地在二乙醚或四氢呋喃中进行。可使所述锂或钾盐离析，再现场与铝试剂如三氯化铝反应。然后使所述四铝酸盐离析或进一步与“活化”源如氯化二甲基苯铵在适合的溶剂如二氯甲烷中反应。

### 催化剂组合物

本发明活化剂配合物可与任何适合的聚合催化剂化合物一起用于烯烃聚合。适用催化剂化合物的例子包括庞大配体的茂金属催化剂组合物、含第 15 族元素的金属聚合催化剂组合物、和酚盐过渡金属催化剂组合物。以下是可与本发明活化剂配合物一起使用的各种聚合催化剂的非限制性论述。

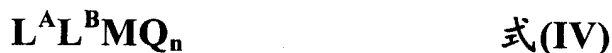
### 庞大配体茂金属催化剂组合物

本发明活化剂配合物可用于活化庞大配体茂金属催化剂组合物。一般地，这些催化剂化合物包括有一或多个与至少一个金属原子键合的庞大配体的半和全夹心化合物。典型的庞大配体茂金属化合物被说成是包含与至少一个金属原子键合的一或多个庞大配体和一或多个离去基团。

所述庞大配体一般以一或多个开环、无环、或稠合的环或环系或其组合为代表。这些庞大配体的环或环系典型地由选自元素周期表第 13 至 16 族的原子组成。优选所述原子选自碳、氮、氧、硅、硫、磷、锗、硼和铝或其组合。最优选所述环或环系由碳原子组成，例如但不限于那些环戊二烯基配体或环戊二烯基型配体结构或其它类似功能配体结构如戊二烯、环辛四烯二基(cyclooctatetraendiyl)或亚胺配体。所述金属原子优选选自元素周期表第 3 至 15 族和镧系或铜系。优选所述

金属是第 4 至 12 族的过渡金属、更优选第 4、5 和 6 族的过渡金属、最优选第 4 族的过渡金属。

一实施方案中，可与本发明活化剂配合物一起使用的庞大配体茂金属催化剂化合物可用式(IV)表示：



其中 M 为元素周期表中的金属原子，可以是元素周期表第 3 至 12 族金属或镧系或锕系元素，优选 M 为第 4、5 或 6 族过渡金属，更优选 M 为锆、铪或钛。所述庞大配体  $L^A$  和  $L^B$  为开环、无环或稠合的环或环系，是任何辅助配体体系，包括未取代或取代的环戊二烯基配体或环戊二烯基型配体、杂原子取代的和/或含杂原子的环戊二烯基型配体。庞大配体的非限制性实例包括环戊二烯基配体、环戊二烯并菲基配体、茛基配体、苯并茛基配体、芴基配体、八氢芴基配体、环辛四烯二基配体、环戊二烯并环十二烯配体、氮烯基配体、萹配体、并环戊二烯配体、磷酰配体、磷亚胺配体(WO99/40125)、吡咯基配体、吡唑基配体、咪唑基配体、和硼杂苯配体等，包括其氢化形式例如四氢茛基配体。另一实施方案中， $L^A$  和  $L^B$  可包含一或多个杂原子，例如氮、硅、硼、锆、硫和磷，与碳原子组合形成开环、无环、或优选稠合的环或环系，例如杂-环戊二烯基辅助配体。其它  $L^A$  和  $L^B$  庞大配体包括但不限于庞大的胺根、膦根、醇根、酚根、亚胺根、咪啉根(carbolides)、borollides、卟啉、酞菁、咕啉和其它多偶氮大环。 $L^A$  和  $L^B$  可独立地为与 M 键合的相同或不同类型的庞大配体。式(IV)之一实施方案中，仅存在  $L^A$  或  $L^B$  之一。

$L^A$  和  $L^B$  可独立地为未取代的或被取代基 R 的组合取代。取代基 R 的非限制性实例包括选自氢、或直链、支链的烷基、或链烯基、炔基、环烷基或芳基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、二烷氨基、烷氧羰基、芳氧羰基、氨基甲酰基、烷基-或二烷基氨基甲酰基、酰氧基、酰氨基、芳酰氨基、直链、支链或环状的亚烷基、或其组合的一或多个基团。一优选实施方案中，取代基 R 有最多 50 个非氢原子，优选 1 至 30 个碳，还可被卤素或杂原子等取代。烷基取代基 R

的非限制性实例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环戊基、环己基、苜基或苯基等，包括它们的所有异构体例如叔丁基和异丙基等。其它烃基包括氟甲基、氟乙基、二氟乙基、碘丙基、溴己基、氯苜基和烃基取代的有机准金属基包括三甲基甲硅烷基、三甲基甲锗烷基、和甲基二乙基甲硅烷基等；和卤代烃基取代的有机准金属自由基包括三(三氟甲基)甲硅烷基、甲基二(二氟甲基)甲硅烷基、和溴甲基二甲基甲锗烷基等；和二取代的硼基包括例如二甲基硼；和二取代的磷属元素自由基包括二甲胺、二甲膦、二苯基胺、甲基苯基膦，硫属元素自由基包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、苯氧基、二甲硫和二乙硫。非氢取代基 R 包括碳、硅、硼、铝、氮、磷、氧、锡、硫、和锗等原子，包括烯烃例如但不限于烯属不饱和取代基包括乙烯基封端的配体例如丁-3-烯基、丙-2-烯基、和己-5-烯基等。而且，至少两个 R 基(优选两个相邻的 R 基)连成有 3 至 30 个选自碳、氮、氧、磷、硅、锗、铝、硼或其组合的原子的环结构。取代基 R 如 1-丁烯基(1-butanyl)还可形成与金属 M  $\sigma$ -键合的碳。

其它配体可与金属 M 键合，如至少一个离去基团 Q。对于本专利说明书和所附权利要求书而言，术语“离去基团”是庞大配体茂金属催化剂化合物中可被夺取而形成能使一或多种烯烃聚合的庞大配体茂金属催化剂阳离子的任何配体。一实施方案中，Q 为与 M  $\sigma$ -成键的单阴离子易变配体。取决于所述金属的氧化态，n 的值为 0、1 或 2 以致上述式(IV)代表中性庞大配体茂金属催化剂化合物。

Q 配体的非限制性实例包括弱碱如胺、膦、醚、羧酸根、二烯、有 1 至 20 个碳原子的烃基、氢根或卤素等或其组合。另一实施方案中，两或多个 Q 构成稠环或环系的一部分。Q 配体的其它例子包括上述用于 R 的那些取代基，包括环丁基、环己基、庚基、甲苯基、三氟甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚甲基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、苯氧基、双(N-甲基苯胺根)、二甲胺根、和二甲膦根等。

另一实施方案中，本发明活化剂配合物与式(V)所示庞大配体茂金属催化剂化合物一起使用，其中  $L^A$  和  $L^B$  通过至少一个桥连基 A 彼此

桥连，如下式所示：



式(V)所示这些桥连化合物称为桥连的庞大配体茂金属催化剂化合物。 $L^A$ 、 $L^B$ 、 $M$ 、 $Q$ 和 $n$ 如前面所定义。桥连基 $A$ 的非限制性实例包括含有至少一个第13至16族原子的桥连基，通常称为二价部分例如但不限于碳、氧、氮、硅、铝、硼、锆和锡原子至少之一或其组合。优选桥连基 $A$ 含有碳、硅或锆原子，最优选 $A$ 含有至少一个硅原子或至少一个碳原子。所述桥连基 $A$ 可还含有如上定义的取代基 $R$ 包括卤素和铁。桥连基 $A$ 的非限制性实例可表示为 $R'_2C$ 、 $R'_2Si$ 、 $R'_2SiR'_2Si$ 、 $R'_2Ge$ 、 $R'_2P$ ，其中 $R'$ 独立地为选自氢根、烷基、取代烷基、卤代烷基(halocarbyl)、取代的卤代烷基、烷基取代的有机准金属、卤代烷基取代的有机准金属、二取代的硼、二取代的磷属元素、取代的硫属元素或卤素的自由基或者两或多个 $R'$ 可连成环或环系。一实施方案中，式(V)的桥连的庞大配体茂金属催化剂化合物有两或多个桥连基 $A$ (EP664 301B1)。

另一实施方案中，本发明活化剂配合物可与其中式(IV)和(V)的庞大配体 $L^A$ 和 $L^B$ 上的 $R$ 取代基被每个庞大配体上相同或不同数量的取代基取代的庞大配体茂金属催化剂化合物一起使用。另一实施方案中，式(IV)和(V)的庞大配体 $L^A$ 和 $L^B$ 彼此不同。

另一实施方案中，本发明活化剂配合物可与其它庞大配体茂金属催化剂化合物如 US5 064 802、5 145 819、5 149 819、5 243 001、5 239 022、5 276 208、5 296 434、5 321 106、5 329 031、5 304 614、5 677 401、5 723 398、5 753 578、5 854 363、5 856 547、5 858 903、5 859 158、5 900 517 和 5 939 503 和 WO93/08221、WO93/08199、WO95/07140、WO98/11144、WO98/41530、WO98/41529、WO98/46650、WO99/02540 和 WO99/14221 和 EP-A-0 578 838、EP-A-0 638 595、EP-B-0 513 380、EP-A1-0 816 372、EP-A2-0 839 834、EP-B1-0 632 819、EP-B1-0 748 821 和 EP-B1-0 757 996 中所描述的那些一起使用，均引入本文供参考。

另一实施方案中，本发明活化剂配合物可与包括桥连杂原子单庞

大配体茂金属化合物的庞大配体茂金属催化剂一起使用。这些类型的催化剂和催化剂体系描述在例如 WO92/00333、WO94/07928、WO91/04257、WO94/03506、WO96/00244、WO97/15602 和 WO99/20637 和 US5 057 475、5 096 867、5 055 438、5 198 401、5 227 440 和 5 264 405 和 EP-A-0 420 436 中，均引入本文供参考。

该实施方案中，本发明活化剂配合物可与式(VI)所示庞大配体茂金属催化剂化合物一起使用：



其中 M 为元素周期表第 3 至 16 族金属原子或选自钪系和镧系的金属，优选 M 为第 4 至 12 族过渡金属，更优选 M 为第 4、5 或 6 族过渡金属，最优选 M 为任何氧化态的第 4 族过渡金属，尤其是钛； $L^C$  为与 M 键合的取代或未取代的庞大配体；J 与 M 键合；A 与  $L^C$  和 J 键合；J 为杂原子辅助配体；A 为桥连基；Q 为一价阴离子配体；和 n 为整数 0、1 或 2。上式(VI)中， $L^C$ 、A 和 J 形成稠合的环系。一实施方案中，式(VI)的  $L^C$  如前面针对  $L^A$  所定义，式(VI)的 A、M 和 Q 如前面式(V)中所定义。

式(VI)中，J 为含杂原子的配体，其中 J 是元素周期表中配位数为 3 的第 15 族元素或配位数为 2 的第 16 族元素。优选 J 含有氮、磷、氧或硫原子，最优选氮。

另一实施方案中，本发明活化剂配合物与这样的庞大配体型茂金属催化剂化合物一起使用，它是金属(优选过渡金属)、庞大配体(优选取代或未取代的 $\pi$ -键合配体)、和一或多个杂烯丙基(heteroallyl)部分的配合物，如 US5 527 752 和 5 747 406 和 EP-B1-0 735 057 中所描述的那些，均引入本文供参考。

另一实施方案中，本发明活化剂配合物与式(VII)所示庞大配体茂金属催化剂化合物一起使用：



其中 M 为第 3 至 16 族金属，优选第 4 至 12 族过渡金属，最优选第 4、5 或 6 族过渡金属； $L^D$  为与 M 键合的庞大配体；每个 Q 独立地



与 M 键合， $Q_2(YZ)$  形成单电荷多齿配体；A 或 Q 为还与 M 键合的一价阴离子配体；n 为 2 时 X 为一价阴离子基，n 为 1 时 X 为二价阴离子基；n 为 1 或 2。

式(VII)中，L 和 M 如前面针对式(IV)所定义。Q 如前面针对式(IV)所定义，优选 Q 选自 -O-、-NR-、-CR<sub>2</sub>-和 -S-；Y 为 C 或 S；Z 选自 -OR、-NR<sub>2</sub>、-CR<sub>3</sub>、-SR、-SiR<sub>3</sub>、-PR<sub>2</sub>、-H、和取代或未取代的芳基，条件是当 Q 为 -NR- 时 Z 选自 -OR、-NR<sub>2</sub>、-SR、-SiR<sub>3</sub>、-PR<sub>2</sub> 和 -H；R 选自含有碳、硅、氮、氧、和/或磷的基团，优选 R 为含 1 至 20 个碳原子的烃基，最优选烷基、环烷基或芳基；n 为 1 至 4 的整数，优选 1 或 2；n 为 2 时 X 为一价阴离子基，n 为 1 时 X 为二价阴离子基；优选 X 为氨基甲酸根、羧酸根、或由所述 Q、Y 和 Z 组合所描述的其它杂烯丙基部分。

另一实施方案中，本发明活化剂配合物与庞大配体茂金属型催化剂化合物一起使用，所述催化剂化合物包括杂环配体配合物，其中所述庞大配体(所述环或环系)包括一或多个杂原子或其组合。杂原子的非限制性实例包括第 13 至 16 族元素，优选氮、硼、硫、氧、铝、硅、磷和锡。这些庞大配体茂金属催化剂化合物的例子描述在 WO96/33202、WO96/34021、WO97/17379、WO98/22486 和 EP-A1-0874 005 和 US5 637 660、5 539 124、5 554 775、5 756 611、5 233 049、5 744 417 和 5 856 258 中，均引入本文供参考。

另一实施方案中，本发明活化剂配合物可与庞大配体茂金属催化剂化合物一起使用，所述催化剂化合物包括称为基于含吡啶或喹啉部分的双齿配体的过渡金属催化剂的那些配合物，如 1998 年 6 月 23 日申请的 USSN09/103 620 中所描述的那些，引入本文供参考。另一实施方案中，所述庞大配体茂金属催化剂化合物是 WO99/01481 和 WO98/42664 中所描述的那些，均引入本文供参考。

另一实施方案中，本发明活化剂配合物可与式(VIII)所示庞大配体茂金属催化剂化合物一起使用：



其中 M 为选自元素周期表第 3 至 13 族或镧系和铜系的金属；Q 与 M 键合，每个 Q 为一价、二价或三价阴离子；X 和 Y 与 M 键合；X 和 Y 之一或多个为杂原子，优选 X 和 Y 均为杂原子；Y 包含在杂环 J 内，其中 J 包含 2 至 50 个非氢原子、优选 2 至 30 个碳原子；Z 与 X 键合，其中 Z 包含 1 至 50 个非氢原子、优选 1 至 50 个碳原子，优选 Z 为含 3 至 50 个原子、优选 3 至 30 个原子的环状基团；t 为 0 或 1；t 为 1 时，A 为与 X、Y 或 J 至少之一、优选 X 和 J 相连的桥连基；q 为 1 或 2；n 为 1 至 4 的整数，取决于 M 的氧化态。一实施方案中，X 为氧或硫时，则 Z 是可选的。另一实施方案中，X 为氮或磷时，则存在 Z。一实施方案中，Z 优选为芳基、更优选取代的芳基。

本发明范围内，一实施方案中，可与本发明活化剂化合物一起使用的所述庞大配体茂金属催化剂化合物包括以下文献中所述  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Pd}^{2+}$  的配合物：Johnson 等人，“New Pd(II)- and Ni(II)- Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and  $\alpha$ -Olefins”（用于乙烯和  $\alpha$ -烯烃聚合的新型 Pd(II)-和 Ni(II)-型催化剂），J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414-6415 和 Johnson 等人，“Copolymerization of Ethylene and Propylene with Functionalized Vinyl Monomers by Palladium(II) Catalysts”通过 Pd(II)催化剂的乙烯和丙烯与官能化乙烯基单体的共聚），J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267-268, 和 WO96/23010(1996 年 8 月 1 日公开)、WO99/02472、US5 852 145、5 866 663 和 5 880 241, 均引入本文供参考。这些配合物可以是所述二卤配合物的二烷基醚加合物或烷基化反应产物，可用后面所述本发明活化剂活化成阳离子状态。

庞大配体茂金属催化剂还包括 WO96/23010 和 WO97/48735 和 Gibson 等人, Chem. Comm., pp.849-850(1998)中公开的那些第 8 至 10 族金属的二亚胺基配体配位的化合物，均引入本文供参考。

可与本发明活化剂配合物一起使用的其它庞大配体茂金属催化剂是 EP-A2-0 816 384 和 US5 851 945 中描述的那些第 5 和 6 族金属亚氨基配合物，均引入本文供参考。此外，桥连的双(氨基)催化剂化合物

描述在 WO96/27439 中, 引入本文供参考。其它庞大配体茂金属催化剂在 US5 852 146 中称为双(羟基芳族氮配体), 引入本文供参考。其它含有一或多个第 15 族原子的茂金属催化剂包括 WO98/46651 中所述的那些, 引入本文供参考。其它庞大配体茂金属催化剂包括 WO99/20665 中描述的那些多核庞大配体茂金属催化剂, 引入本文供参考。

还设想一实施方案中, 上述本发明庞大配体茂金属催化剂包括它们的结构或光学或对映异构体(内和外消旋异构体, 例如参见 US5 852 143, 引入本文供参考)及其混合物。

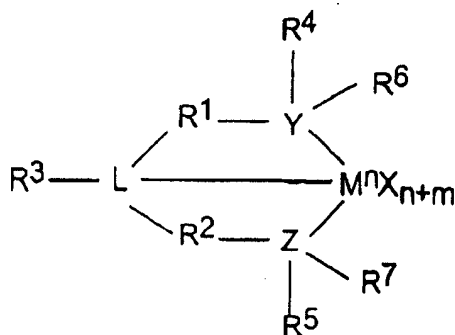
### 含第 15 族元素的聚合催化剂

本发明活化剂配合物还可与含金属的第 15 族聚合催化剂化合物一起使用。一般地, 这些催化剂包括与至少一个离去基团键合而且还与至少两个第 15 族原子键合的第 3 至 14 族金属原子、优选第 3 至 7 族、更优选第 4 至 6 族、甚至更优选第 4 族金属原子, 所述第 15 族原子至少之一还通过另一基团与第 15 或 16 族原子键合。

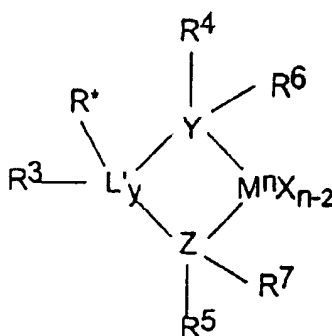
优选所述第 15 族原子至少之一还通过另一基团与第 15 或 16 族原子键合, 所述另一基团可以是 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基、含杂原子的基团、硅、锆、锡、铅或磷, 其中所述第 15 或 16 族原子还可不与其它基团键合或与氢、含第 14 族原子的基团、卤素、或含杂原子的基团键合, 其中两个第 15 族原子都还与环状基团键合, 和可任选地与氢、卤素、杂原子或烷基、或含杂原子的基团键合。

本发明另一实施方案中, 可用包含交替的第 14 和第 16 族原子的组合物产生包括一或多种庞大配体茂金属催化剂化合物和一或多种常规类型的催化剂化合物或催化剂体系的溶液或乳液。混合催化剂和催化剂体系的非限制性实例描述在 US 4 159 965、4 325 837、4 701 432、5 124 418、5 077 255、5 183 867、5 391 660、5 395 810、5 691 264、5 723 399 和 5 767 031 和 WO96/23010(1996 年 8 月 1 日公开)中, 均引入本文供参考。

含第 15 族元素的金属催化剂化合物可用式(IX)或(X)表示:



式(IX) 或



式(X)

其中 M 为过渡金属, 优选第 3 至 14 主族金属, 优选第 4、5 或 6 族金属, 更优选第 4 族金属, 最优选锆、钛或钪;

每个 X 独立地为离去基团, 优选阴离子离去基团, 更优选氢、烷基、杂原子、或卤素, 最优选烷基或芳基取代的烷基;

y 为 0 或 1(当 y 为 0 时, 不存在 L' 基);

n 为 M 的氧化态, 优选+3、+4 或+5, 更优选+4;

m 为 YZL 或 YZL' 配体的形式电荷, 优选 0、-1、-2 或-3, 更优选-2;

L 为第 15 或 16 族元素, 优选氮;

L' 为第 15 或 16 族元素或含第 14 族元素的基团, 优选碳、硅或锗;

Y 为第 15 族元素, 优选氮或磷, 更优选氮;

Z 为第 15 族元素, 优选氮或磷, 更优选氮;

R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 独立地为 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基、有最多 20 个碳原子的含杂原子的基团、硅、锗、锡、铅、或磷, 优选 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 烷基、芳基或芳烷基, 更

优选线型、支化或环状的  $C_2-C_{20}$  烷基，最优选  $C_2-C_6$  烃基；

$R^3$  不存在或为烃基、氢、卤素、含杂原子的基团，优选线型、环状或支化的有 1 至 20 个碳原子的烷基，更优选  $R^3$  不存在或为氢或烷基，最优选为氢；

$R^4$  和  $R^5$  独立地为烷基、芳基、取代芳基、环烷基、取代的环烷基、环状芳烷基、取代的环状芳烷基或多环体系，优选有最多 20 个碳原子、更优选在 3 和 10 个碳原子之间，甚至更优选  $C_1-C_{20}$  烃基、 $C_1-C_{20}$  芳基或  $C_1-C_{20}$  芳烷基，或含杂原子的基团例如  $PR_3$ ，其中 R 为烷基；

$R^1$  和  $R^2$  可彼此互连，和/或  $R^4$  和  $R^5$  可彼此互连；

$R^6$  和  $R^7$  独立不存在或为氢、烷基、卤素、杂原子或烃基，优选线型、环状或支化的有 1 至 20 个碳原子的烷基，更优选不存在；和

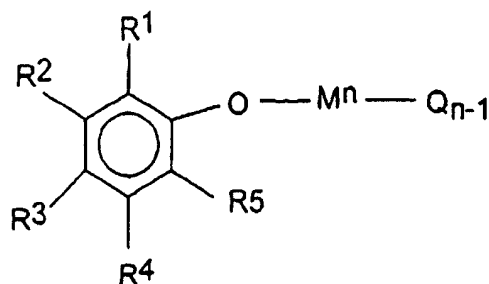
$R^*$  不存在或为氢、含第 14 族原子的基团、卤素、含杂原子的基团。

“YZL 或 YZL’配体的形式电荷”意指不存在所述金属和所述离去基团 X 的整个配体的电荷。“ $R^1$  和  $R^2$  也可互连”意指  $R^1$  和  $R^2$  可直接相互键合或者可通过其它基团相互键合。“ $R^4$  和  $R^5$  也可互连”意指  $R^4$  和  $R^5$  可直接相互键合或者可通过其它基团相互键合。

#### 酚根过渡金属催化剂组合物

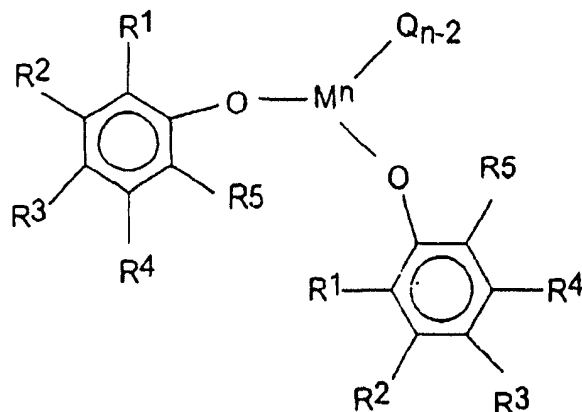
本发明活化剂配合物还可与酚根过渡金属催化剂化合物一起使用。一般地，这些配合物是有杂原子取代的酚根配体的第 3 至 10 族过渡金属或镧系金属化合物，其中所述金属与酚根基团的氧键合。

酚根过渡金属催化剂化合物可用式 XI 或 XII 表示：



式(XI)

或



式(XII)

其中  $R^1$  为氢或  $C_4-C_{100}$  基团, 优选叔烷基, 优选  $C_4-C_{20}$  烷基, 优选  $C_4-C_{20}$  叔烷基, 优选中性的  $C_4-C_{100}$  基团, 可还与  $M$  键合或不键合;

$R^2$  至  $R^5$  至少之一是含杂原子的基团, 其余的  $R^2$  至  $R^5$  独立地为氢或  $C_1-C_{100}$  基团, 优选  $C_4-C_{20}$  烷基, 其优选例子包括丁基、异丁基、戊基、己基、庚基、异己基、辛基、异辛基、癸基、壬基、十二烷基,  $R^2$  至  $R^5$  之任意可还与  $M$  键合或不键合;

$R^1$  至  $R^5$  基团均可独立地被其它原子包括杂原子或含杂原子的基团取代或未取代;

$O$  为氧;

$M$  为第 3 至 10 族过渡金属或镧系金属, 优选第 4 族金属, 优选  $M$  为  $Ti$ 、 $Zr$  或  $Hf$ ;

$n$  为金属  $M$  的价态, 优选 2、3、4 或 5; 和

$Q$  为而且每个  $Q$  可独立地为烷基、卤素、苄基、胺根、羧酸根、氨基甲酸根、硫醇根、氢根或醇根, 或与含杂原子的  $R$  基(可以是  $R^1$  至  $R^5$  之任意)键合的键。

含杂原子的基团可以是任何杂原子或与碳、硅或另一杂原子键合的杂原子。优选的杂原子包括硼、铝、硅、氮、磷、砷、锡、铅、铋、氧、硒和碲。特别优选的杂原子包括氮、氧、磷和硫。甚至更特别优选的杂原子包括氧和氮。所述杂原子本身可直接与酚根环键合, 也可与其它与所述酚根环键合的原子键合。所述含杂原子的基团可含有一或多个相同或不同的杂原子。优选的含杂原子的基团包括亚胺、胺、

氧化物、磷、醚、酮、噁唑啉(oxazolines)杂环化合物、噁唑啉、和硫醚等。特别优选的含杂原子的基团包括亚胺。任意两个相邻的 R 基可形成环结构、优选 5 或 6 元环。类似地，所述 R 基可形成多环结构。一实施方案中，任意两或多个 R 基不形成 5-元环。

一优选实施方案中，所述杂原子取代的酚根过渡金属化合物是亚氨基酚根第 4 族过渡金属化合物，更优选亚氨基酚根合锆化合物。

#### 其它庞大配体茂金属催化剂化合物

其它催化剂是 EP-A2-0 816 384 和 US5 851 945 中描述的那些第 5 和 6 族金属亚氨基配合物，引入本文供参考。此外，其它催化剂还包括 D.H. McConville 等人, *Organometallics* 1195, 14, 5478-5480 中描述的桥连的双(芳氨基)第 4 族化合物，引入本文供参考。WO96/27439(引入本文供参考)中描述了桥连的双(氨基)催化剂化合物，也可用本发明组合物活化。其它适用的催化剂在 US5 852 146 中称为双(羟基芳族氮配体)，引入本文供参考。其它含有一或多个第 15 族原子的催化剂包括 WO98/46651 中所述的那些，引入本文供参考。其它催化剂包括 WO99/20665 中描述的那些多核庞大配体茂金属催化剂，引入本文供参考。

还设想一实施方案中，本发明活化剂配合物与庞大配体茂金属催化剂包括它们的结构或光学或对映异构体(内和外消旋异构体，例如参见 US5 852 143，引入本文供参考)及其混合物一起使用。

另一实施方案中，还设想上述聚合催化剂可与本发明活化剂组合使用。

一实施方案中，本发明活化剂组分的金属与所述金属组分之摩尔比优选在 0.3:1 至 3:1 之间的比例范围内。

#### 载体、担体和通用负载技术

本发明活化剂配合物和/或聚合催化剂化合物可与一或多种载体材料或担体组合，采用本领域已知或如下所述负载方法之一。例如，一实施方案中，所述活化剂配合物为负载形式的，例如沉积至载体或担体之上、与载体或担体接触、汽化至载体或担体之上、与载体或担

体结合、并入载体或担体内、吸附或吸收至载体或担体之内或之上。另一实施方案中，可使所述活化剂和催化剂化合物沉积至载体或担体之上、与载体或担体接触、汽化至载体或担体之上、与载体或担体结合、并入载体或担体内、吸附或吸收至载体或担体之内或之上。

对于本专利说明书而言，术语“载体”或“担体”可互换使用，是任何载体材料，优选多孔载体材料，包括无机或有机载体材料。无机载体材料的非限制性实例包括无机氧化物和无机氯化物。其它载体包括树脂型载体材料如聚苯乙烯、官能化或交联的有机载体如聚苯乙烯、二乙烯基苯、聚烯烃、或聚合物、沸石、滑石、粘土、或任何其它有机或无机载体材料等、或其混合物。

优选的担体是无机氧化物，包括那些第 2、3、4、5、13 或 14 族金属氧化物。优选的载体包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氯化镁、及其混合物。其它适用的载体包括氧化镁、氧化钛、氧化锆、蒙脱石(EP-B1-0 511 665)、和页硅酸盐等。也可使用这些载体材料的组合物，例如二氧化硅-铬、二氧化硅-氧化铝、和二氧化硅-氧化钛等。其它载体材料可包括 EP 0 767 184B1 中所描述的那些多孔丙烯酸类聚合物，引入本文供参考。

优选所述担体(最优选无机氧化物)的表面积在约 10 至约 700m<sup>2</sup>/g 的范围内，孔体积在约 0.1 至约 4.0cc/g 的范围内，平均粒度在约 5 至约 500μm 的范围内。更优选所述担体的表面积在约 50 至约 500 m<sup>2</sup>/g 的范围内，孔体积在约 0.5 至约 3.5cc/g 的范围内，平均粒度在约 10 至约 200μm 的范围内。最优选所述担体的表面积在约 100 至约 400 m<sup>2</sup>/g 的范围内，孔体积在约 0.8 至约 3.0cc/g 的范围内，平均粒度在约 5 至约 100μm 的范围内。本发明担体的平均孔径大小典型地在 10 至 1000Å 的范围内、优选 50 至约 500Å、最优选 75 至约 350Å。

可用于负载本发明活化剂和/或催化剂体系的负载庞大配体茂金属催化剂体系的例子描述在 US4 701 432、4 808 561、4 912 075、4 925 821、4 937 217、5 008 228、5 238 892、5 240 894、5 332 706、5 346 925、5 422 325、5 466 649、5 466 766、5 468 702、5 529 965、5 554 704、5



629 253、5 639 835、5 625 015、5 643 847、5 665 665、5 698 487、5 714 424、5 723 400、5 723 402、5 731 261、5 759 940、5 767 032、5 770 664、5 846 895 和 5 939 348 和 1994 年 7 月 7 日申请的 USSN 271 598 和 1997 年 1 月 23 日申请的 USSN 788 736、和 WO95/32995、WO95/14044、WO96/06187 和 WO97/02297、和 EP-B1-0 685 494 中，均引入本文供参考。

另一实施方案中，制备 WO96/11960(引入本文供参考)中所述负载型催化剂体系中所用抗静电剂或表面改性剂可用于包括本发明活化剂化合物的催化剂体系。本发明催化剂体系还可在烯烃例如己烯-1 存在下制备。

另一实施方案中，本发明活化剂和/或催化剂体系可与金属酯的羧酸盐例如羧酸铝如单-、二-和三-硬脂酸铝、辛酸铝、油酸铝和环己基丁酸铝组合，如 US 6 300 436 和 6 304 984 中所述，引入本文供参考。

另一实施方案中，有一种可用于负载后面所述本发明活化剂的负载型庞大配体茂金属催化剂体系的生产方法，描述在 USSN 265 533(1994 年 6 月 24 日申请)和 USSN 265 532(1994 年 6 月 24 日申请)和 WO96/00245 和 WO 96/00243(均于 1996 年 1 月 4 日公开)中，均引入本文供参考。该方法中，使催化剂化合物在液体中淤浆化形成催化剂溶液或乳液。形成包含活化剂的单独溶液。所述液体可以是任何相容溶剂或能与催化剂化合物和/或活化剂形成溶液等的其它液体。最优选的实施方案中，所述液体为脂环族或芳族烃，最优选甲苯。使催化剂化合物和活化剂溶液混合在一起，加热并加入热的多孔载体中或将热的多孔载体加至该溶液中以致所述庞大配体茂金属型催化剂化合物溶液和活化剂溶液或庞大配体茂金属型催化剂化合物和活化剂溶液的总容积小于多孔载体孔体积的 4 倍、更优选小于 3 倍、甚至更优选小于 2 倍；优选在 1.1 至 3.5 倍的范围内，最优选在 1.2 至 3 倍的范围内。

负载型催化剂体系形成方法之一实施方案中，其中存在本发明活化剂和/或催化剂化合物的液体量为小于载体材料孔体积的 4 倍、更优选小于 3 倍、甚至更优选小于 2 倍；优选范围是 1.1 至 3.5 倍，最优选

在 1.2 至 3 倍的范围内。另一实施方案中，其中存在活化剂的液体量为形成负载型活化剂中所用载体材料孔体积的 1 至小于 1 倍。

多孔载体的总孔体积的测量方法为本领域公知。这些方法之一的详情详述在 Volume 1, *Experimental Methods in Catalytic Research* (催化研究中的试验方法) (Academic Press, 1968) 中(具体参见 67-96 页)。此优选方法涉及使用经典的 BET 氮吸收装置。本领域公知的另一方法描述在 Innes, *Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration* (通过液体滴定测定流体催化剂的总孔隙率和颗粒密度), Vol. 28, No. 3, *Analytical Chemistry* 332-334(1956 年 3 月)中。

### 聚合方法

本发明活化剂、利用上述活化剂的催化剂体系和负载型催化剂体系适用于宽温度和压力范围内的任何预聚和/或聚合方法。所述温度可在 -60 至约 280°C、优选 50 至约 200°C 的范围内。另一实施方案中，所述聚合温度高于 0°C、高于 50°C、高于 80°C、高于 100°C、高于 150°C、或高于 200°C。一实施方案中，所用压力可在 1 至约 500 大气压或更高的范围内。

聚合方法包括溶液、气相、淤浆相和高压法或其组合。特别优选的是一或多种烯烃(至少其一为乙烯或丙烯)的气相或淤浆相聚合。

一实施方案中，本发明方法目的在于一种或多种有 2 至 30 个碳原子、优选 2 至 12 个碳原子、更优选 2 至 8 个碳原子的烯烃单体的溶液、高压、淤浆或气相聚合方法。本发明特别适合于选自乙烯、丙烯、丁烯-1、戊烯-1、4-甲基-戊烯-1、己烯-1、辛烯-1 和癸烯-1 之两或多种烯烃单体的聚合。

适用于本发明方法的其它单体包括烯键式不饱和单体、有 4 至 18 个碳原子的二烯烃、共轭或非共轭二烯、多烯、乙烯基单体和环状烯烃。适用于本发明的非限制单体可包括降冰片烯、降冰片二烯、异丁烯、异戊二烯、乙烯基苯并环丁烷、苯乙烯、烷基取代的苯乙烯、亚乙基降冰片烯、二环戊二烯和环戊烯。

本发明方法的另一实施方案中，生产乙烯共聚物，其中以气相法使有至少一种有 4 至 15 个碳原子、优选 4 至 12 个碳原子、最优选 4 至 8 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚单体与乙烯聚合。

本发明方法的另一实施方案中，使乙烯或丙烯与至少两种不同的共聚单体(可选地其一可为二烯)聚合形成三元共聚物。

一实施方案中，本发明涉及用于使丙烯单独聚合或与包括乙烯和/或有 4 至 12 个碳原子的其它烯烃在内的一或多种其它单体聚合的聚合方法。

在气相聚合法中，典型地采用连续循环，所述反应器系统循环的一部分内，在反应器内用聚合热加热循环气流(或称为再循环物流或流化介质)。在所述循环的另一部分内用反应器外的冷却系统从所述再循环组合物中除去此热量。一般地，在用于生产聚合物的气体流化床工艺中，使包含一或多种单体的气流在催化剂存在下在反应条件下连续地通过流化床循环。所述气流从流化床中排出，再循环回所述反应器内。同时，从反应器中取出聚合物产品并加入新鲜单体置换所述聚合的单体。(参见例如 US4 543 399、4 588 790、5 028 670、5 317 036、5 352 749、5 405 922、5 436 304、5 453 471、5 462 999、5 616 661 和 5 668 228，均引入本文供参考。)

气相法中，反应器压力可在约 100psig(690kPa)至约 500psig(3448kPa)的范围内改变，优选在约 200psig(1379kPa)至约 400psig(2759kPa)的范围内，更优选在约 250psig(1724kPa)至约 350psig(2414kPa)的范围内。

气相法中，反应器温度可在约 30 至约 120℃的范围内改变，优选约 60 至约 115℃，更优选在约 70 至 110℃的范围内，最优选在约 70 至约 95℃的范围内。另一实施方案中，气相法中反应器温度高于 60℃。

本发明方法所设想的其它气相法包括串联或多级聚合法。本发明所设想的气相法还包括 US5 627 242、5 665 818 和 5 677 375、EP-A-0 794 200、EP-B1-0 649 992、EP-A-0 802 202 和 EP-B-0 634 421 中所描

述的那些，均引入本文供参考。

另一实施方案中，本发明所用反应器能生产而且本发明方法产生大于 500 lbs 聚合物/hr(227kg/hr)至约 200,000 lbs/hr(90,900kg/hr)或更多聚合物，优选大于 1000 lbs/hr(455kg/hr)、更优选大于 10,000 lbs/hr(4540kg/hr)、甚至更优选大于 25,000 lbs/hr(11,300kg/hr)、还更优选大于 35,000 lbs/hr(15,900kg/hr)、甚至还更优选大于 50,000 lbs/hr(22,700kg/hr)、最优选大于 65,000 lbs/hr(29,000kg/hr)至大于 100,000lbs/hr(45,500kg/hr)。

淤浆聚合法一般采用在约 1 至约 50 大气压和更高范围内的压力和 在 0 至约 120℃ 范围内的温度。另一实施方案中，所述淤浆过程的温度高于 100℃。在淤浆聚合中，乙烯和共聚单体和经常的氢气与催化剂一起加入液体聚合稀释介质中，形成固体颗粒状聚合物的悬浮体。间歇或连续地从反应器中排出包括稀释剂的悬浮体，使挥发性组分与聚合物分离，可选地在蒸馏后循环回反应器。所述聚合介质中所用液体稀释剂典型地为有 3 至 7 个碳原子的链烷烃，优选支化的链烷烃。所用介质在聚合条件下应为液体而且相对惰性。使用丙烷介质时，所述工艺必须在反应稀释剂的临界温度和压力以上操作。优选使用己烷或异丁烷介质。

另一实施方案中，本发明聚合技术称为成粒聚合或温度保持在聚合物进入溶液的温度以下的淤浆法。该技术为本领域公知，描述在例如 US3 248 179 中，引入本文供参考。其它淤浆法包括使用环管反应器的那些和使用多个串联、并联或其组合的搅拌反应器的那些。淤浆法的非限制性实例包括连续环管或搅拌釜法。淤浆法的其它例子还描述在 US4 613 484 中，引入本文供参考。

另一实施方案中，本发明淤浆法所用反应器能生产而且本发明方法产生大于 2000 lbs 聚合物/hr(907kg/hr)、更优选大于 5000 lbs/hr(2268kg/hr)、最优选大于 10,000 lbs/hr(4540kg/hr)。另一实施方案中，本发明方法所用淤浆反应器生产大于 15,000 lbs 聚合物/hr(6804kg/hr)、优选大于 25,000lbs/hr(11,340kg/hr)至约 100,000

lbs/hr(45,500kg/hr)。

溶液法的例子描述在 US4 271 060、5 001 205、5 236 998、5 589 555 和 WO99/32525 中，均引入本文供参考。

一实施方案中，本发明方法是所述过程(优选淤浆或气相法)在本发明催化剂体系存在下、在不存在或基本上不含任何清除剂如三乙基铝、三甲基铝、三异丁基铝和三正己基铝和氯化二乙基铝、二丁基锌等的情况下操作。此方法描述在 WO96/08520 和 US5 712 352 和 5 763 543 中，引入本文供参考。

另一实施方案中，本发明方法将本发明催化剂体系注入反应器特别是气相反应器中。一实施方案中，所述催化剂体系以非负载形式、优选在液体形式使用，如 US 5 317 036 和 5 693 727 和 EP-A-0 593 083 中所述，均引入本文供参考。液体形式的聚合催化剂可与活化剂、和/或载体、和/或负载型活化剂一起或分开地供入反应器中。可采用 WO 97/46599 中所述注射方法，均引入本文供参考。使用非负载型催化剂体系的情况下，路易斯酸活化剂组分的金属与酚根过渡金属催化剂化合物的金属之摩尔比在 0.3:1 至 10,000:1、优选 100:1 至 5000:1、最优选 500:1 至 2000:1 之间的范围内。

### 聚合物产品

通过本发明方法生产的聚合物可用于多种产品和最终应用。通过本发明方法生产的聚合物包括线形低密度聚乙烯、弹性体、塑性体、高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯、聚丙烯和聚丙烯共聚物。

所述聚合物(典型地为乙烯类聚合物)的密度在 0.86 至 0.97g/cc 的范围内、优选在 0.88 至 0.965g/cc 的范围内、更优选在 0.900 至 0.96g/cc 的范围内、甚至更优选在 0.905 至 0.95 g/cc 的范围内、甚至还更优选在 0.910 至 0.940g/cc 的范围内、最优选大于 0.915 g/cc、优选大于 0.920 g/cc、最优选大于 0.925 g/cc。密度按 ASTM-D-1238 测量。

通过本发明方法生产的聚合物典型地有大于 1.5 至约 15、特别地大于 2 至约 10、更优选大于约 2.2 至小于约 8、最优选 2.5 至 8 的分子

量分布(重均分子量/数均分子量,  $M_w/M_n$ )。

而且, 本发明聚合物典型地有窄的组成分布, 通过组成分布宽度指数(CDBI)度量。确定共聚物的 CDBI 的详情为本领域技术人员已知。参见例如 WO93/03093(1993 年 2 月 18 日公开), 引入本文供参考。一实施方案中, 本发明聚合物的 CDBI 一般在大于 50%至 100%(优选 99%)的范围内、优选在 55%至 85%的范围内、更优选 60%至 80%、甚至更优选大于 60%、甚至还更优选大于 65%。

另一实施方案中, 用本发明催化剂体系生产的聚合物有小于 50%、更优选小于 40%、最优选小于 30%的 CDBI。

一实施方案中, 本发明聚合物通过 ASTM-D-1238-E 测量的熔体指数(MI)或( $I_2$ )在无可测量流动至 1000dg/min 的范围内、更优选约 0.01 至约 100dg/min、甚至更优选约 0.1 至约 50dg/min、最优选约 0.1 至约 10dg/min。

一实施方案中, 本发明聚合物的熔体指数比( $I_{21}/I_2$ ) ( $I_{21}$  通过 ASTM-D-1238-F 测量)为 10 至小于 25、更优选约 15 至小于 25。

一优选实施方案中, 本发明聚合物的熔体指数比( $I_{21}/I_2$ ) ( $I_{21}$  通过 ASTM-D-1238-F 测量)优选大于 25、更优选大于 30、甚至更优选大于 40、甚至还更优选大于 50、最优选大于 65。一实施方案中, 本发明聚合物可有窄分子量分布和宽组成分布或相反, 可以是 US5 798 427 中所描述的那些聚合物, 引入本文供参考。

再另一实施方案中, 本发明方法中生产丙烯类聚合物。这些聚合物包括无规立构聚丙烯、全同立构聚丙烯、半全同立构和间同立构聚丙烯。其它丙烯聚合物包括丙烯嵌段或抗冲共聚物。这些类型的丙烯聚合物为本领域公知, 参见例如 US4 794 096、3 248 455、4 376 851、5 036 034 和 5 459 117, 均引入本文供参考。

本发明聚合物可与任何其它聚合物共混和/或共挤。其它聚合物的非限制性实例包括线形低密度聚乙烯、弹性体、塑性体、高压低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、和聚丙烯等。

通过本发明方法生产的聚合物及其共混物适用于薄膜、片材、和

纤维挤出和共挤以及吹塑、注塑和旋转模塑等成型操作。薄膜包括通过共挤或层压形成的吹塑或流延薄膜，适合在接触食品或不接触食品的应用中作为收缩薄膜、食品薄膜、拉伸薄膜、密封薄膜、定向膜、快餐包装、载重袋、食品杂货袋、烧烤和冷冻食品包装、医疗包装、工业衬里、膜等。纤维包括以织造或非织造形式用于制造过滤器、尿布织物、医用服装、土工织物(geotextiles)等的熔融纺丝、溶液纺丝和熔喷纤维操作。挤出制品包括医用管材、电线电缆涂层、地膜、和池塘衬里。模塑制品包括瓶、罐、较大的中空制品、硬质食品容器和玩具等形式的单和多层构造。

### 实施例

为更好地理解本发明包括其代表性优点，提供以下实施例。

4,5,6,7-四氟吲哚购自 Oakwood Chemicals, 原样使用。无水甲苯、二氯甲烷、戊烷、N,N-二甲基苯胺、 $\text{AlCl}_3$ 、2.5M 正丁基锂的己烷溶液、和 1.0M HCl 的二乙醚溶液购自 Aldrich。 $(1,3\text{-MeBuCp})_2\text{ZrCl}_2$  购自 Boulder Chemical Co.。 $(1,3\text{-MeBuCp})_2\text{ZrMe}_2$ 、 $(n\text{PrCp})_2\text{HfMe}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CpMe}_4)(\text{Ind})\text{ZrMe}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{CpMe}_4)(\text{Cp})\text{ZrMe}_2$  通过用两当量 1.4M 甲基锂的二乙醚溶液使相应茂金属二氯化物甲基化获得。 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$  购自 Witco。 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2-MeInd})_2\text{ZrMe}_2$  通过与 US 5 770 753 中所公开的合成类似的方法获得。合成  $(\text{CpMe}_4)_2\text{HfMe}_2$ 、 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2$ 、 $(p\text{-Et}_3\text{SiPh})_2\text{C}(2,7\text{-t-Bu}_2\text{FI})(\text{Cp})\text{HfMe}_2$ 、 $(n\text{PrCp})_2\text{HfCl}_2$ 。

### 实施例 1: $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{NH}][\text{Al}(\text{NC}_8\text{F}_4)_4]_2$ 的制备

将 9.8g 4,5,6,7-四氟吲哚加至在 1 升 Schlenk 烧瓶内的 300ml 二乙醚中。所述烧瓶配备载有 19.4ml 2.67M 正丁基锂的己烷溶液的加料漏斗。使该溶液冷却至  $-35^\circ\text{C}$ ，经半小时的时间缓慢加入正丁基锂。将 1.73g  $\text{AlCl}_3$  以固体形式加入该溶液中。几小时后，使该溶液升至室温。浓缩、通过硅藻土过滤而除去溶剂。用戊烷洗涤几遍得到醚合锂盐。加入 1 当量  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NHCl}$  (2.00g) 的二氯甲烷溶液。将所得浆液搅拌过夜。通过赛力特硅藻土(celite)过滤此浆液，使溶液真空浓缩。在

-35℃下从浓缩的二氯甲烷溶液中结晶出所述产品。<sup>19</sup>F NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ -152.4(m, 4F), -156.3(m, 4F), -171.1(m, 4F), -173.1(m, 4F)。<sup>1</sup>H NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 3.39(s, 6H), 6.62(t, 4H), 7.16(s, 1H), 7.21(m, 4H), 7.29(m, 2H), 7.57(m, 3H)。

#### 实施例 2: 乙烯-α-烯烃共聚

在惰性气氛(氮气)的手套箱内在配有机械搅拌器、用于控制温度的外部加热器、隔膜入口和干氮气和乙烯的调节供应的玻璃衬里的 20ml 高压釜反应器中用实施例 1 中的活化剂进行聚合。在 115℃下使反应器干燥并彻底脱气。在室温和常压下加入稀释剂、共聚单体和清除剂(如果使用的话)。然后使反应器达到工艺压力,以 800RPM 搅拌的同时加载乙烯。在工艺条件下通过注射器将所述活化剂和催化剂加入反应器中。在使反应容器保持在目标工艺温度的 3℃和目标工艺压力的 5psig 以内(通过根据需要自动加乙烯)的情况下聚合至记录到固定的乙烯摄入量(对应于约 0.15g 聚合物)或已经过 20 分钟的最大反应时间。用含 5mol%氧气的氮气组成的混合气将反应器加压至目标工艺压力以上 30psig 停止反应。将反应混合物真空离心分离回收聚合物。用聚合物产量除以催化剂装料之总重除以时间(小时)和绝对单体压力(大气压)计算总体聚合活性。用聚合物产量除以催化剂装料中所含过渡金属的总量(mmol)除以时间(小时)和绝对单体压力(大气压)计算比聚合活性。有关数据示于表 1 中。

#### 实施例 3: 四氟吲哚基钾

将 8.65g 4,5,6,7-四氟吲哚加至在 500ml 烧瓶内的 200ml 四氢呋喃中。使溶液冷却至-35℃。经 20 分钟的时间以小份固体形式加入 1.83g 氢氧化钾。观察到放出氢气。使反应升至室温。加入 400ml 戊烷使产品沉淀。将所得白色粉末过滤并真空干燥。(97%收率)。<sup>19</sup>F NMR (THF-d<sub>8</sub>) δ -157.4(m, 1F), -169.6(m, 1F), -184.5(m, 1F), -184.9(m, 1F)。<sup>1</sup>H NMR (THF-d<sub>8</sub>): δ 6.32(m, 1H), 7.32(d, 1H)。

#### 实施例 4: 3-三苯甲基-4,5,6,7-四氟吲哚

在四氢呋喃中使四氟吲哚基钾和 1 当量的三苯甲基氯混合。几小



时后除去溶剂。加入戊烷得到白色浆液。过滤该浆液，使戊烷溶液浓缩，从中得到产品。 $^{19}\text{F}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -157.4(m, 1F), -169.6(m, 1F), -184.5(m, 1F), -184.9(m, 1F)。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  6.29(d, 1H), 6.74(s (br), 1H), 7.15(m, 9H), 7.40(d, 6H)。

**实施例 5: 钾(四氢呋喃)<sub>n</sub>3-三苯甲基-4,5,6,7-四氟吡啶基**

将 2.0g 3-三苯甲基-4,5,6,7-四氟吡啶加至在 500ml 烧瓶内的 200ml 四氢呋喃中。使溶液冷却至  $-35^\circ\text{C}$ 。经 20 分钟的时间以小份固体形式加入 0.186g 氯化钾。观察到放出氢气。使反应升至室温得到金色溶液。通过抽空除去溶剂后，加入戊烷得到产品浆液。将所得茶-白色粉末过滤并真空干燥。 $^{19}\text{F}$  NMR (THF-d8)  $\delta$  -149.1(m, 1F), -170.9(m, 1F), -183.5(m, 1F), -184.7(m, 1F)。 $^1\text{H}$  NMR (THF-d8):  $\delta$  1.80(m), 3.62(m), 6.75(s, 1H), 7.06(m, 9H), 7.20(d, 6H)。

**实施例 6:  $\text{K}[\text{Al}(\text{3-三苯甲基-4,5,6,7-四氟吡啶基})_4]$**

在二乙醚中使钾(四氢呋喃)<sub>n</sub>3-三苯甲基-4,5,6,7-四氟吡啶基(2.25g)与 0.0986g 三氯化铝混合。得到白色浆液。使浆液搅拌过夜。滤出 KCl 固体，使溶液真空干燥。加入二氯甲烷使产品淤浆化，然后在真空下除去。此步骤重复几遍以除去剩余的二乙醚和四氢呋喃。 $^{19}\text{F}$  NMR (THF-d8)  $\delta$  -146.1(m, 4F), -159.7(m, 4F), -173.3(m, 4F), -176.8(m, 4F)。 $^1\text{H}$  NMR (THF-d8):  $\delta$  6.60(s, 4h), 7.09(m, 60H)。

**实施例 7:  $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{NH}][\text{Al}(\text{3-三苯甲基-4,5,6,7-四氟吡啶基})_4]$  (表 2B 中称为活化剂 A)**

在二氯甲烷溶液中加入  $\text{K}[\text{Al}(\text{3-三苯甲基-4,5,6,7-四氟吡啶基})_4]$ (0.46g)和 1 当量的  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NHCl}$  (0.0387g)。所得浆液搅拌过夜。通过赛力特硅藻土过滤该浆液，使溶液真空浓缩。在  $-35^\circ\text{C}$  下从浓缩的二氯甲烷溶液中结晶出所述产品。 $^{19}\text{F}$  NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  -144.9(m, 4F), -157.2(m, 4F), -170.6(m, 4F), -174.1(m, 4F)。 $^1\text{H}$  NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  3.25(s, 6H), 6.55(s, 4H), 7.08(s, (br) 60H), 7.3(m, 3H), 7.55(m, 2H)。按实施例 2 进行聚合。有关数据示于表 2B 中。

**实施例 8: 3-(4,4',4''-三氟三苯甲基)-4,5,6,7-四氟吡啶(TTFI)**

在 250ml 圆底烧瓶中，使四氟吡啶基钾(5.02, 22.1mmol)溶于 125ml THF。在室温下向此搅拌溶液中加入 4,4',4''-三氟三苯甲基溴。立即从黄色变成深紫色。几小时后，所述混合物变成金色浆液。在真空下除去溶剂并加入戊烷。通过玻璃料过滤该浆液除去 KBr。使戊烷溶液干燥得到 11.5g(94%收率) 3-(4,4',4''-三氟三苯甲基)-4,5,6,7-四氟吡啶。<sup>1</sup>H NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8.67(NH, s), 7.23-6.92(12H, m), 6.77(CH, d), 3.72(2H, m), 1.83(2H, m); <sup>19</sup>F NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ -117.6(m, 3F), -141.9(m, 1F), -163.2(m, 1F), -166.2(m, 1F), -170.4(m, 1F)。注：通过 <sup>19</sup>F NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 所测的少量产物：-115.1, -116.4, -146.4, -151.3, -151.8, -162.4, -167.7, -169.0, -171.2。

#### 实施例 9: K(THF)[TTFI]

在 250ml 圆底烧瓶中，使 3-(4,4',4''-三氟三苯甲基)-4,5,6,7-四氟吡啶(TTFI) (8.74g, 16.8mmol)溶于 100ml THF。然后使烧瓶冷却至-35℃并搅拌。用刮勺缓慢加入氢氧化钾(0.672g, 16.8mmol)。观察到混合物中冒出氢气气泡。将混合物在-35℃下再搅拌 20 分钟，然后升至室温。抽空除去 THF 得到紫色结晶固体(10.0g, 92%收率)。<sup>1</sup>H NMR(THF-d<sub>8</sub>): δ 7.20(6H, m), 6.85(6H, m), 6.73(H, s), 3.63(4H, m), 1.77(4H, m); <sup>19</sup>F NMR: δ -122.0(3F), -150.0(F), -169.9(F), -182.5(F), -183.8(F)。注：前面合成中遗留少量产物：<sup>19</sup>F NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): -117.4, -117.5, -119.7, -143.8, -148.0, -154.6, -157.1, -168.2, -168.8, -169.4, -171.3, -172.0, 182.8。

#### 实施例 10: K(TTFI)<sub>4</sub>Al

在 250ml 圆底烧瓶中，使[TTFI]K(THF) (10.3g, 15.4mmol)悬浮于 150ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中。加入氯化铝(0.513g, 3.8mmol)，将该混合物搅拌几小时。然后通过赛力特硅藻土过滤内容物并使所得滤液降至 25ml。加入戊烷，收集固体，真空干燥得到 1.90g(25%收率)产品。<sup>1</sup>H NMR(THF-d<sub>8</sub>): δ 7.13(24H, m), 6.90(24H, m), 6.53(4H, s)。<sup>19</sup>F NMR: δ -120.6(m, 12F), -145.7(m, 4F), -160.1(m, 4F), -172.6(m, 4F), -175.2(m, 4F)。

**实施例 11: [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH][Al(3-4,4',4''-三氟三苯甲基-4,5,6,7-四氟吲哚基)<sub>4</sub>] (表 2B 中称为活化剂 B)**

在 250ml 圆底烧瓶中, 使(TTFI)<sub>4</sub>AlK (1.90g, 0.9mmol)在 100ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中淤浆化。在室温下向搅拌的溶液中加入氯化二甲基苯胺 (0.149g, 0.9mmol)。将该混合物搅拌 2 小时。然后通过赛力特硅藻土过滤。使 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 减少并加入戊烷。将所得固体过滤, 用戊烷洗涤, 真空干燥得到 1.20g(61%)产品。<sup>1</sup>H NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7.72(H, m), 7.63(2H, m), 7.30(2H, m), 7.05(24H, m), 6.85(24H, m), 6.58(H, t), 6.48(4H, d), 3.41(6H,m)。<sup>19</sup>F NMR: δ -118.4(m, 12F), -144.3(m, 4F), -157.5(m, 4F), -170.1(m, 4F), -172.9(m, 4F)。按实施例 2 进行聚合。有关数据示于表 2A 和 2B 中。

表 1 采用  $[(C_6H_5)(CH_3)_2NH][Al(NC_8F_4)_2]$  的聚合数据

催化剂	平均 Mw	平均 Mn	平均 PDI	共聚单 体掺入量	产量	活性 (g/mmol*hr)
(1,3-MeBuCp)2ZrMe2	188383	79347	2.4	0.8	0.1093	332.1
(1,3-MeBuCp)2ZrMe2	92742	31516	2.9	4.5	0.1222	171.5
(1,3-MeBuCp)2ZrMe2	76597	27101	2.8	4.3	0.1104	202.3
平均	119241	45988	2.7	3.2	0.1140	235.3
stddev	60421	28974	0.3	2.1	0.0072	85.2
(CpMe4)2HfMe2	156106	79586	2.0	5.6	0.1047	68.1
(CpMe4)2HfMe2	149961	74672	2.0	4.9	0.1039	70.4
(CpMe4)2HfMe2	159838	65776	2.4	3.8	0.1016	69.1
平均	155302	73345	2.1	4.8	0.1034	69.2
stddev	4987	7000	0.2	0.9	0.0016	1.2
p-t-BuPh2Si(F)(Cp)HfMe2	781094	330162	2.4	21.1	0.1062	21.3
p-t-BuPh2Si(F)(Cp)HfMe2	459552	177429	2.6	23.3	0.1601	45.3
p-t-BuPh2Si(F)(Cp)HfMe2	457276	173432	2.6	21.0	0.1677	45.2
平均	565974	227007	2.5	21.8	0.1447	37.3
stddev	186303	89357	0.1	1.3	0.0335	13.8
rac-Me2Si(2-Me-4-PhInd)2ZrMe2	186375	77767	2.4	25.9	0.1937	252.7
rac-Me2Si(2-Me-4-PhInd)2ZrMe2	159308	55205	2.9	26.9	0.2015	262.8
rac-Me2Si(2-Me-4-PhInd)2ZrMe2	174760	57112	3.1	26.5	0.2078	237.5
平均	173481	63361	2.8	26.4	0.2010	251.0
stddev	13579	12512	0.4	0.5	0.0071	12.8
Si-(CH2)4(CpMe4)(Cp)ZrMe2	139229	78011	1.8	3.1	0.0178	16.3
Si-(CH2)4(CpMe4)(Cp)ZrMe2	132629	71307	1.9	2.7	0.0092	0.1
Si-(CH2)4(CpMe4)(Cp)ZrMe2	135929	74659	1.9	2.9	0.0246	0.2
平均	4667	4741	0.1	0.3	0.0172	5.5
stddev					0.0077	9.3

表 1 续

催化剂	平均 Mw	平均 Mn	平均 PDI	共聚单体掺入量	产量 (g/mmol*hr)	活性 (g/mmol*hr)
Me <sub>2</sub> Si(CpMe <sub>4</sub> )(F)ZrMe <sub>2</sub>	268049	172954	1.5	3.3	0.0965	80.4
Me <sub>2</sub> Si(CpMe <sub>4</sub> )(F)ZrMe <sub>2</sub>	291289	187621	1.6	3.5	0.0995	75.8
Me <sub>2</sub> Si(CpMe <sub>4</sub> )(F)ZrMe <sub>2</sub>	289832	179786	1.6	3.8	0.1018	80.9
平均	283057	180120	1.6	3.5	0.0993	79.0
stddev	13017	7339	0.1	0.3	0.0027	2.8
Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CpMe <sub>4</sub> )(Ind)ZrMe <sub>2</sub>	58375	37747	1.5	6.4	0.0607	12.4
Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CpMe <sub>4</sub> )(Ind)ZrMe <sub>2</sub>	55104	35297	1.6	5.6	0.0962	103.5
Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CpMe <sub>4</sub> )(Ind)ZrMe <sub>2</sub>	56719	36781	1.5	5.9	0.0903	55.1
平均	56733	36608	1.5	6.0	0.0824	57.0
stddev	1635	1234	0.1	0.4	0.0190	45.6
(nPrCp)2HfMe <sub>2</sub>					0.0090	0.1
(nPrCp)2HfMe <sub>2</sub>	275454	78742	3.5	4.4	0.0811	55.1
(nPrCp)2HfMe <sub>2</sub>	301777	92702	3.3	4.0	0.0862	54.4
平均	288615	85722	3.4	4.2	0.0588	36.6
stddev	18613	9871	0.1	0.3	0.0432	31.6
rac-Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd)ZrMe <sub>2</sub>	118377	67957	1.7	7.2	0.1303	217.2
rac-Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd)ZrMe <sub>2</sub>	109596	60845	1.8	9.5	0.1359	207.7
rac-Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd)ZrMe <sub>2</sub>	111984	63544	1.8	10.5	0.1339	204.7
平均	113319	64115	1.8	9.1	0.1334	209.9
stddev	4540	3590	0.1	1.7	0.0028	6.5
rac-Me <sub>2</sub> Si(2-Me-4-PhInd)ZrMe <sub>2</sub>	185773	100706	1.8	15.9	0.1367	166.5
rac-Me <sub>2</sub> Si(2-Me-4-PhInd)ZrMe <sub>2</sub>	206017	130633	1.6	11.3	0.1051	60.1
rac-Me <sub>2</sub> Si(2-Me-4-PhInd)ZrMe <sub>2</sub>	179135	98477	1.8	19.8	0.1455	127.0
平均	190309	109939	1.7	15.7	0.1291	117.9
stddev	14003	17956	0.1	4.3	0.0212	53.8

表 1 续

催化剂	平均 Mw	平均 Mn	平均 PDI	共聚单体 体掺入量	产量	活性 (g/mmol*hr)
rac-Me2Si(H4-Ind)2ZrMe2	257090	145393	1.8	3.8	0.0447	10.4
rac-Me2Si(H4-Ind)2ZrMe2	175850	90476	1.9	2.8	0.0713	56.9
rac-Me2Si(H4-Ind)2ZrMe2	199064	106541	1.9	3.7	0.0623	36.9
平均	210668	114136	1.9	3.4	0.0594	34.7
stddev	41845	28236	0.1	0.6	0.0135	23.3
Me2SilyMe4Cp(C12H23N)TiMe2	306988	175956	1.7	29.8	0.1509	74.7
Me2SilyMe4Cp(C12H23N)TiMe2	273790	107909	2.5	28.2	0.1575	107.1
Me2SilyMe4Cp(C12H23N)TiMe2	335409	127871	2.6	26.8	0.1589	132.4
平均	305396	137245	2.3	28.3	0.1558	104.7
stddev	30840	34978	0.5	1.5	0.0043	28.9
{{(2,4,6-Me3C6H2)NCH2CH2}2 NH}Hf(CH2Ph)2	199201	98497	2	13.7	0.0977	42.6
{{(2,4,6-Me3C6H2)NCH2CH2}2 NH}Hf(CH2Ph)2	192774	116087	1.7	13.1	0.0958	43.9
{{(2,4,6-Me3C6H2)NCH2CH2}2 NH}Hf(CH2Ph)2	218916	136693	1.6	13.4	0.0991	50.1
平均	203630	117092	1.8	13.4	0.0975	45.5
stddev	13622	19118	0.2	0.3	0.0017	4.0

表 2A 采用 [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH]Al(3-4,4',4'')-三氟三苯甲基-4,5,6,7-四氟吡啶基)<sub>4</sub>] 的聚合数据

催化剂	平均 Mw	平均 Mn	平均 PDI	共聚单体 掺入量	产量	活性 (g/mmol*hr)
Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CpMe <sub>4</sub> )(Cp)ZrMe <sub>2</sub>	68099	13799	4.9	12	0.204	184
Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CpMe <sub>4</sub> )(Cp)ZrMe <sub>2</sub>	0	0	0	0	0.203	206
Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CpMe <sub>4</sub> )(Cp)ZrMe <sub>2</sub>	59906	14879	4	9.4	0.201	204
平均	42668	9559	3	7.1	0.2	198.3
stddev	37178	8296	2.6	6.3	0	12.4
(1,3-MeBuCp) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	88022	13830	6.4	4.7	0.156	179
(1,3-MeBuCp) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	91220	12966	7	4.9	0.161	184
(1,3-MeBuCp) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	93882	11473	8.2	5	0.17	155
平均	91041	12756	7.2	4.9	0.2	172.8
stddev	2934	1192	0.9	0.2	0	15.5
Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CpMe <sub>4</sub> )(Ind)ZrMe <sub>2</sub>	42126	9344	4.5	23.1	0.211	325
Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CpMe <sub>4</sub> )(Ind)ZrMe <sub>2</sub>	41318	9741	4.2	23.2	0.218	393
Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CpMe <sub>4</sub> )(Ind)ZrMe <sub>2</sub>	48016	10653	4.5	22.3	0.214	375
平均	43820	9913	4.4	22.9	0.2	364.3
stddev	3656	671	0.2	0.5	0	35.6
rac-Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd)ZrMe <sub>2</sub>	128631	21079	6.1	19.8	0.206	152
rac-Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd)ZrMe <sub>2</sub>	133307	20039	6.7	20.3	0.208	166
rac-Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd)ZrMe <sub>2</sub>	119772	18778	6.4	20.5	0.202	165
平均	127237	19965	6.4	20.2	0.2	161
stddev	6874	1152	0.3	0.4	0	7.7
(CpMe <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HfMe <sub>2</sub>					0	0
(CpMe <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HfMe <sub>2</sub>					0	0
(CpMe <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HfMe <sub>2</sub>					0	0
平均					0	0
stddev					0	0

表 2A 续

rac-Me2Si(2-Me-4-PhInd)2ZrMe2	160409	21846	7.3	33.1	0.24	171
rac-Me2Si(2-Me-4-PhInd)2ZrMe2	151532	22379	6.8	37.7	0.245	153
rac-Me2Si(2-Me-4-PhInd)2ZrMe2	160061	25410	6.3	33.7	0.245	131
平均	157334	23212	6.8	34.8	0.2	151.4
stddev	5028	1922	0.5	2.5	0	20.2
rac-Me2Si(H4-Ind)2ZrMe2	52165	7964	6.5	12.9	0.197	301
rac-Me2Si(H4-Ind)2ZrMe2	54924	7761	7.1	12.8	0.194	271
rac-Me2Si(H4-Ind)2ZrMe2	54013	7798	6.9	11.4	0.179	288
平均	53701	7841	6.8	12.4	0.2	286.7
stddev	1406	108	0.3	0.8	0	15.3



表 2B 采用活化剂 B [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH][Al(3-4,4',4'')-三氟三苯甲基-4,5,6,7-四氟吲哚基)<sub>4</sub>]和活化剂 A [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH][Al(3-三苯甲基-4,5,6,7-四氟吲哚基)<sub>4</sub>]的聚合数据

催化剂	活化剂	平均 Mw	平均 Mn	平均 PDI	共聚单体掺入量	产量	活性 (g/mmol*hr)
Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CpMe <sub>4</sub> )(Cp)ZrMe <sub>2</sub>	B					0	0
Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CpMe <sub>4</sub> )(Cp)ZrMe <sub>2</sub>	B					0.014	0.1
Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CpMe <sub>4</sub> )(Cp)ZrMe <sub>2</sub>	B					0.003	0
	平均					0	0.1
	stddev					0	0.1
Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CpMe <sub>4</sub> )(Cp)ZrMe <sub>2</sub>	A					0	0
Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CpMe <sub>4</sub> )(Cp)ZrMe <sub>2</sub>	A					0	0
Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CpMe <sub>4</sub> )(Cp)ZrMe <sub>2</sub>	A					0	0
	平均					0	0
	stddev					0	0
(1,3-MeBuCp)2ZrMe <sub>2</sub>	B	276381	105672	2.6		0.013	0.1
(1,3-MeBuCp)2ZrMe <sub>2</sub>	B	269216	85159	3.2	2.4	0.03	1.3
(1,3-MeBuCp)2ZrMe <sub>2</sub>	B	272799	95416	2.9	2.6	0.037	2.7
	平均				2.5	0	1.4
	stddev	5066	14505	0.4	0.1	0	1.3
(1,3-MeBuCp)2ZrMe <sub>2</sub>	A					0.003	0
(1,3-MeBuCp)2ZrMe <sub>2</sub>	A					0.002	0
(1,3-MeBuCp)2ZrMe <sub>2</sub>	A					0.003	0
	平均					0	0
	stddev					0	0
Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CpMe <sub>4</sub> )(Ind)ZrMe <sub>2</sub>	B	82460	42453	1.9	8.1	0.06	7.5
Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CpMe <sub>4</sub> )(Ind)ZrMe <sub>2</sub>	B	61201	28245	2.2	14.9	0.167	149
Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CpMe <sub>4</sub> )(Ind)ZrMe <sub>2</sub>	B	67787	32847	2.1	12.6	0.147	88
	平均				11.9	0.1	81.5
	stddev	10883	7249	0.2	3.5	0.1	71

表 2B 续

Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CpMe <sub>4</sub> )(Ind)ZrMe <sub>2</sub>	A	77513	42026	1.8	6.6	0.057	1.8
Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CpMe <sub>4</sub> )(Ind)ZrMe <sub>2</sub>	A	73647	39084	1.9	6.8	0.04	1.1
Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CpMe <sub>4</sub> )(Ind)ZrMe <sub>2</sub>	A	73845	37945	1.9	6.5	0.047	1.4
		平均	39685	1.9	6.6	0	1.4
		stddev	2106	0.1	0.2	0	0.4
rac-Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd)ZrMe <sub>2</sub>	B	151770	58079	2.6	13.8	0.168	112.3
rac-Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd)ZrMe <sub>2</sub>	B	153782	58774	2.6	13.5	0.17	107.4
rac-Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd)ZrMe <sub>2</sub>	B	184662	83682	2.2	6.9	0.112	27.7
		平均	66845	2.5	11.4	0.2	82.5
		stddev	14585	0.2	3.9	0	47.5
rac-Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd)ZrMe <sub>2</sub>	A	180463	80431	2.2	4	0.066	5.7
rac-Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd)ZrMe <sub>2</sub>	A	182251	72126	2.5	6	0.065	5.8
rac-Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd)ZrMe <sub>2</sub>	A	175279	63638	2.8	4.4	0.062	4.8
		平均	72065	2.5	4.8	0.1	5.5
		stddev	8397	0.3	1.1	0	0.5
(CpMe <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HfMe <sub>2</sub>	B	331350	76538	4.3	3.4	0.028	0.3
(CpMe <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HfMe <sub>2</sub>	B	277194	41814	6.6	3	0.007	0.1
(CpMe <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HfMe <sub>2</sub>	B	304272	59176	5.5	3.2	0.017	0.2
		平均	24554	1.6	0.3	0	0.2
		stddev				0	0.1
(CpMe <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HfMe <sub>2</sub>	A					0.004	0
(CpMe <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HfMe <sub>2</sub>	A					0.002	0
(CpMe <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HfMe <sub>2</sub>	A					0.003	0
		平均				0	0
		stddev				0	0

表 2B 续

rac-Me <sub>2</sub> Si(2-Me-4-PhInd) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	B	238963	100194	2.4	21.7	0.157	36.6
rac-Me <sub>2</sub> Si(2-Me-4-PhInd) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	B	186041	56925	3.3	27.6	0.209	88.5
rac-Me <sub>2</sub> Si(2-Me-4-PhInd) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	B	206072	86081	2.4	23	0.171	51.4
平均		210359	81067	2.7	24.1	0.2	58.8
stddev		26720	22066	0.5	3.1	0	26.7
rac-Me <sub>2</sub> Si(2-Me-4-PhInd) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	A	270216	121532	2.2	15.9	0.058	3.2
rac-Me <sub>2</sub> Si(2-Me-4-PhInd) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	A	239106	110175	2.2	16.1	0.06	3.1
rac-Me <sub>2</sub> Si(2-Me-4-PhInd) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	A	241889	99717	2.4	17.3	0.06	3.1
平均		250404	110475	2.3	16.4	0.1	3.1
stddev		17214	10911	0.1	0.8	0	0
rac-Me <sub>2</sub> Si(H <sub>4</sub> -Ind) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	B					0.008	0.1
rac-Me <sub>2</sub> Si(H <sub>4</sub> -Ind) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	B					0.008	0.1
rac-Me <sub>2</sub> Si(H <sub>4</sub> -Ind) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	B					0.003	0
平均						0	0.1
stddev						0	0
rac-Me <sub>2</sub> Si(H <sub>4</sub> -Ind) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	A	472855	28424	16.6	1.6	0	0
rac-Me <sub>2</sub> Si(H <sub>4</sub> -Ind) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	A	461960	28428	16.3	1.4	0.1	0.9
rac-Me <sub>2</sub> Si(H <sub>4</sub> -Ind) <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	A	467408	28426	16.5	1.5	0.1	0.6
平均		7704	3	0.2	0.1	0.1	0.5
stddev							