



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1946748 B

(45) 授权公告日 2011.04.06

(21) 申请号 200580012809.5

(22) 申请日 2005.04.18

(30) 优先权数据

10/828,814 2004.04.21 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.10.23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/014340 2005.04.18

(87) PCT申请的公布数据

WO2005/105863 EN 2005.11.10

(73) 专利权人 诺沃连科技控股公司

地址 荷兰海牙

(72) 发明人 约尔格·斯楚塔克

尼克拉·斯蒂芬尼·帕克兹克沃斯  
基

安德鲁斯·温特尔

托尔斯滕·塞尔

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郇春艳 郭国清

(51) Int. Cl.

*C08F 10/00* (2006.01)

*C07F 17/00* (2006.01)

(56) 对比文件

US 5679812 A, 1997.10.21, 全文.

CN 1274360 A, 2000.11.22, 说明书第 29 页实  
施例 3、第 2 页第 24 行—第 3 页第 15 行、第 5 页  
第 8—28 行.

CN 1021523 A, 1988.10.19, 全文.

CN 1040036 A, 1990.02.28, 全文.

CN 1192442 A, 1998.09.09, 全文.

EP 0284708 B1, 1996.01.31, 全文.

审查员 陈曦

权利要求书 20 页 说明书 46 页

(54) 发明名称

金属茂配体, 金属茂化合物和金属茂催化  
剂, 它们的合成以及它们用于聚合烯烃的用途

(57) 摘要

一种催化剂体系, 包括式  $R^9L^1L^2M^1R^1R^2$  的金  
属茂化合物, 其中  $R^9$  是配体  $L^1$  和  $L^2$  间的桥,  $M^1$   
是元素周期表族 IVb 的金属, 如钛, 锆和铪,  $R^1$   
和  $R^2$  可以是氢或脂肪族或芳香族基团。桥  $R^9$  可  
以包括硅, 锗或锡。合成的本发明金属茂化合物  
中外消旋与内消旋异构体的比大于 5 : 1, 从而  
不用在后面分离内消旋异构体。

1. 一种组合物,包括下式金属茂化合物的外消旋和内消旋异构体的混合物:



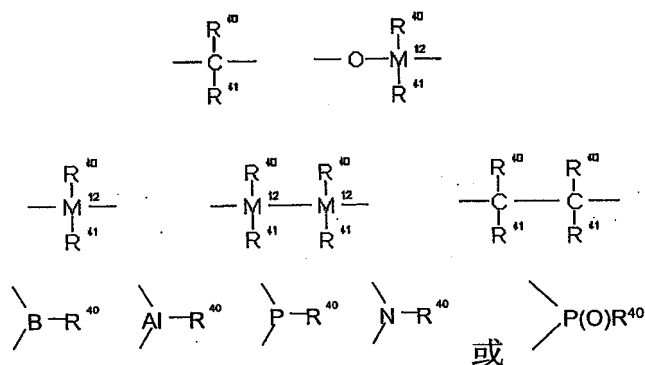
(式 1a)

其中  $L^1$  和  $L^2$  是相同或不同的配体,每一个是取代的单核或多核烃基,选自取代的环戊二烯基,茚基,四氢茚基,萘基,芴基,氮杂并环戊二烯基,硫杂并环戊二烯基或氧杂并环戊二烯基,并与其间的原子  $M^1$  形成夹心结构,

$R^1$  和  $R^2$  相同或不同,每一个是氢原子,1~10个碳原子的烷基,1~10个碳原子的烷氧基,6~20个碳原子的芳基,6~10个碳原子的芳氧基,2~10个碳原子的链烯基,OH基,卤原子,或  $NR_2^{32}$  基团,其中  $R^{32}$  是1~10个碳原子的烷基或6~14个碳原子的芳基,或  $R^1$  和  $R^2$  形成一个或多个环系,

$M^1$  是元素周期表族 IVb 的金属,

$R^9$  是配体  $L^1$  和  $L^2$  间的桥,具有以下一种结构:



其中  $R^{40}$  和  $R^{41}$ ,相同或不同,每一个是2~30个碳原子的烷基,2~10个碳原子的氟烷基,2~10个碳原子的烷氧基,6~10个碳原子的芳氧基,3~10个碳原子的链烯基,7~40个碳原子的芳烷基,7~40个碳原子的烷芳基,取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基,或8~40个碳原子的芳基链烯基,或者  $R^{40}$  和  $R^{41}$  以及连接它们的原子形成一个或多个环系,和如果  $R^{40}$  和  $R^{41}$  不同且  $R^{40}$  是4~40个碳原子的烃基,那么  $R^{41}$  是1~40个碳原子的烃基,

$M^{12}$  是硅,锆或锡,和

其中合成的外消旋和内消旋异构体的混合物中外消旋与内消旋异构体的重量比大于5:1,其中“合成的”指从反应混合物中分离出的材料,而没有使外消旋或假外消旋异构体与内消旋或假内消旋异构体有任何分离。

2. 如权利要求1所述的组合物,其中  $L^1$  是取代的环戊二烯基,茚基,四氢茚基,萘基,芴基,氮杂并环戊二烯基,硫杂并环戊二烯基或氧杂并环戊二烯基,

$L^2$  是取代的茚基,四氢茚基,萘基,芴基,氮杂并环戊二烯基,硫杂并环戊二烯基或氧杂并环戊二烯基,和

桥单元  $R^9$  是  $R^{40}R^{41}Si =$ ,  $R^{40}R^{41}Ge =$ ,  $R^{40}R^{41}C =$  或  $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$ , 其中  $R^{40}$  和  $R^{41}$  相同或不同,每一个是2~30个碳原子的烷基,7~14个碳原子的芳烷基或7~14个碳原子的烷芳基。

3. 如权利要求1所述的组合物,其中  $R^{40}$  和  $R^{41}$  不同,  $R^{40}$  是  $C_4-C_{30}$  烃基,和  $R^{41}$  是  $C_1-C_{30}$

烃基。

4. 如权利要求 1 所述的组合物,其中  $L^1$  和  $L^2$  相同或不同,每一个是取代的茚基,萹基,芴基,氮杂并环戊二烯基,硫杂并环戊二烯基或氧杂并环戊二烯基,和

桥单元  $R^9$  是  $R^{40}R^{41}Si =$  或  $R^{40}R^{41}Ge =$ , 其中  $R^{40}$  和  $R^{41}$  相同或不同, 并是丙基, 丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 环戊基或环己基。

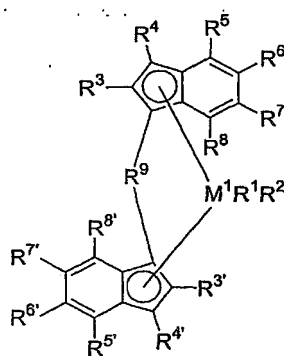
5. 如权利要求 3 所述的组合物,其中  $R^{40}$  和  $R^{41}$  不同,  $R^{40}$  是丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 环戊基或环己基, 和  $R^{41}$  是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 环戊基或环己基。

6. 如权利要求 1 所述的组合物,其中外消旋与内消旋异构体的重量比大于 10 : 1。

7. 如权利要求 1 所述的组合物,其中外消旋与内消旋异构体的重量比大于 15 : 1。

8. 如权利要求 1 所述的组合物,其中外消旋与内消旋异构体的重量比大于 20 : 1。

9. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述化合物具有下式:



(式 1b)

$R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$  和  $R^{3'}, R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{7'}$  和  $R^{8'}$  相同或不同,每一个是氢原子或直链、环状或支链基团,含有或不含杂原子,选自 1 ~ 10 个碳原子的烷基,2 ~ 10 个碳原子的链烯基,6 ~ 20 个碳原子的芳基,7 ~ 40 个碳原子的芳烷基,7 ~ 40 个碳原子的烷芳基或 8 ~ 40 个碳原子的芳基链烯基,或取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基,条件是  $R^3$  和  $R^{3'}$  不是氢,和其中两个相邻基团  $R^5, R^6$  或  $R^{5'}, R^{6'}$  或  $R^6, R^7$  或  $R^{6'}, R^{7'}$  或  $R^7, R^8$  或  $R^{7'}, R^{8'}$  形成烃环系。

10. 如权利要求 9 所述的组合物,其中  $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^{3'}, R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{7'}$  和  $R^{8'}$  中的至少一个包括选自 Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl 和 Br 的杂原子。

11. 如权利要求 9 所述的组合物,其中

$M^1$  是锆或钪,

$R^1$  和  $R^2$  相同或不同,并是 1 ~ 10 个碳原子的烷基,1 ~ 10 个碳原子的烷氧基,6 ~ 10 个碳原子的芳氧基或卤原子,或  $R^1$  和  $R^2$  一起形成一个或多个环系,

$R^3$  和  $R^{3'}$  相同或不同,每一个是直链、环状或支链基团,含有或不含卤素,选自 1 ~ 10 个碳原子的烷基或 2 ~ 10 个碳原子的链烯基,

$R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$  和  $R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{7'}$  和  $R^{8'}$  相同或不同,每一个是氢原子,或取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基,或直链、环状或支链基团,含有或不含杂原子,或 1 ~ 10 个碳原子的烷基,或 6 ~ 10 个碳原子的芳基,或两个相邻基团  $R^5, R^6$  和  $R^{5'}, R^{6'}$  形成烃环系,

$R^9$  是  $R^{40}R^{41}Si =$ ,  $R^{40}R^{41}Ge =$ ,  $R^{40}R^{41}C =$  或  $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$ , 其中  $R^{40}$  和  $R^{41}$  相同或不同, 每一个是 2 ~ 30 个碳原子的烷基, 7 ~ 14 个碳原子的芳烷基或 7 ~ 14 个碳原子的烷芳基。

12. 如权利要求 9 所述的组合物, 其中

$M^1$  是锆,

$R^1$  和  $R^2$  相同或不同, 并是甲基, 氯或酚盐,

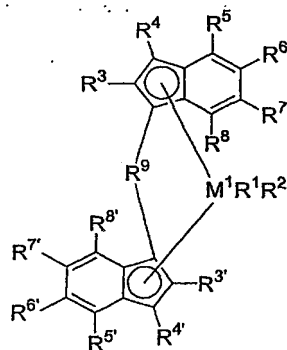
$R^3$  和  $R^{3'}$  相同或不同, 每一个是直链、环状或支链基团, 含有或不含卤素, 选自 1 ~ 10 个碳原子的烷基或 2 ~ 10 个碳原子的链烯基,

$R^4$  和  $R^{4'}$  是氢,

$R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  和  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$ ,  $R^{8'}$  相同或不同, 每一个是氢原子或 1 ~ 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基, 或 6 ~ 10 个碳原子的芳基, 或两个相邻基团  $R^5$ ,  $R^6$  和  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$  形成环系, 和

$R^9$  是  $R^{40}R^{41}Si =$  或  $R^{40}R^{41}Ge =$ , 其中  $R^{40}$  和  $R^{41}$  相同或不同, 并是丙基, 丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 环戊基或环己基。

13. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中所述化合物具有下式:



(式 1c)

其中  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  和  $R^{3'}$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  和  $R^{8'}$  相同或不同, 每一个是氢原子, 或直链、环状或支链烃基, 含有或不含杂原子, 选自 1 ~ 10 个碳原子的烷基, 2 ~ 10 个碳原子的链烯基, 6 ~ 20 个碳原子的芳基, 7 ~ 40 个碳原子的芳烷基, 7 ~ 40 个碳原子的烷芳基或 8 ~ 40 个碳原子的芳基链烯基, 或取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基, 条件是  $R^3$  和  $R^{3'}$  不是氢且  $R^5$  和  $R^{5'}$  相同或不同, 每一个是 6 ~ 40 个碳原子的取代或未取代的芳基。

14. 如权利要求 13 所述的组合物, 其中  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  和  $R^{3'}$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  和  $R^{8'}$  中的至少一个包括选自 Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl 和 Br 的杂原子。

15. 如权利要求 13 所述的组合物, 其中  $M^1$  是锆或钪,

$R^1$  和  $R^2$  相同或不同, 并是 1 ~ 10 个碳原子的烷基, 1 ~ 10 个碳原子的烷氧基, 6 ~ 10 个碳原子的芳氧基或卤原子, 或  $R^1$  和  $R^2$  一起形成一个或多个环系,

$R^3$  和  $R^{3'}$  相同或不同, 每一个是直链、环状或支链基团, 含有或不含卤素, 选自 1 ~ 10 个碳原子的烷基或 2 ~ 10 个碳原子的链烯基, 和

$R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  和  $R^{4'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  和  $R^{8'}$  相同或不同, 每一个是氢原子或 1 ~ 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基, 含有或不含杂原子,

$R^5$  和  $R^{5'}$  相同或不同, 每一个是 6 ~ 40 个碳原子的取代的芳基,

$R^9$  是  $R^{40}R^{41}Si =$ ,  $R^{40}R^{41}Ge =$ ,  $R^{40}R^{41}C =$  或  $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$ , 其中  $R^{40}$  和  $R^{41}$  相同或不同, 每一个是 2 ~ 30 个碳原子的烷基, 7 ~ 14 个碳原子的芳烷基或 7 ~ 14 个碳原子的烷芳基。

16. 如权利要求 13 所述的组合物, 其中  $M^1$  是锆,

$R^1$  和  $R^2$  相同或不同, 并是 1 ~ 10 个碳原子的烷基, 1 ~ 10 个碳原子的烷氧基, 6 ~ 10 个碳原子的芳氧基或卤原子, 或  $R^1$  和  $R^2$  一起形成一个或多个环系,

$R^3$  和  $R^{3'}$  相同或不同, 每一个是直链, 环状或支链的甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基或己基,

$R^4$  和  $R^{4'}$  是氢,

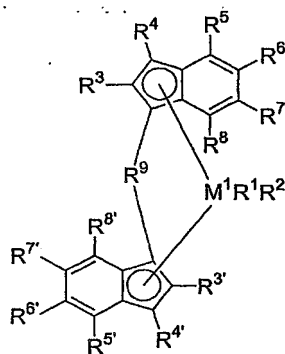
$R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  和  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  和  $R^{8'}$  相同或不同, 每一个是氢原子或 1 ~ 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基, 含有或不含杂原子,

$R^5$  和  $R^{5'}$  相同或不同, 并是萘基, 对  $(C_1-C_{10}-$  烷基) 苯基, 对  $(C_1-C_{10}-$  氟烷基) 苯基, 间  $-(C_1-C_{10}-$  烷基) 苯基, 间, 间'  $-(C_1-C_{10}-$  烷基) $_2$  苯基或间, 间'  $-(C_1-C_{10}-$  氟烷基) $_2$  苯基,

$R^9$  是  $R^{40}R^{41}Si =$  或  $R^{40}R^{41}Ge =$ , 其中  $R^{40}$  和  $R^{41}$  相同或不同, 并是丙基, 丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 环戊基, 环戊二烯基或环己基。

17. 如权利要求 16 所述的组合物, 其中  $R^1$  和  $R^2$  相同, 并是甲基, 氯, 或酚盐。

18. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中所述化合物具有下式:



(式 1d)

其中  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  和  $R^{4'}$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$  和  $R^{8'}$  相同或不同, 每一个是氢原子, 直链、环状或支链烃基, 含有或不含杂原子, 选自 1 ~ 10 个碳原子的烷基, 2 ~ 10 个碳原子的链烯基, 6 ~ 20 个碳原子的芳基, 7 ~ 40 个碳原子的芳烷基, 7 ~ 40 个碳原子的烷芳基, 或 8 ~ 40 个碳原子的芳基链烯基, 或取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基, 条件是  $R^5$  和  $R^{5'}$  相同或不同, 每一个是 6 ~ 40 个碳原子的取代的芳基,

$R^3$  是直链烃基, 含有或不含杂原子, 选自 1 ~ 20 个碳原子的烷基, 7 ~ 40 个碳原子的芳基取代的烷基, 或 8 ~ 40 个碳原子的芳基取代的链烯基,

$R^{3'}$  是  $\alpha$  位的环状或支链烃基, 含有或不含杂原子, 选自 3 ~ 20 个碳原子的烷基, 3 ~ 20 个碳原子的链烯基, 6 ~ 20 个碳原子的芳基, 7 ~ 40 个碳原子的芳烷基, 7 ~ 40 个碳原子的烷芳基, 或 8 ~ 40 个碳原子的芳基链烯基。

19. 如权利要求 18 所述的组合物, 其中  $M^1$  是锆或钪,

$R^1$  和  $R^2$  相同或不同, 并是 1 ~ 10 个碳原子的烷基, 1 ~ 10 个碳原子的烷氧基, 6 ~ 10 个碳原子的芳氧基或卤原子, 或  $R^1$  和  $R^2$  一起形成一个或多个环系,

$R^3$  是 1 ~ 10 个碳原子的直链烷基或 2 ~ 10 个碳原子的链烯基, 含有或不含卤素,

$R^{3'}$  是  $\alpha$  位的 3 ~ 20 个碳原子的环状或支链烷基, 3 ~ 20 个碳原子的链烯基, 或 7 ~ 20 个碳原子的烷芳基,

$R^4, R^6, R^7, R^8$  和  $R^{4'}, R^{6'}, R^{7'}$  和  $R^{8'}$  相同或不同, 每一个是氢原子或 1 ~ 20 个碳原子的直链、环状或支链烷基, 含有或不含卤素,

$R^5$  和  $R^{5'}$  相同或不同, 每一个是 6 ~ 40 个碳原子的取代的芳基, 选自对 ( $C_1-C_{10}$ -烷基) 苯基, 间 ( $C_1-C_{10}$ -烷基) 苯基, 间, 间' ( $C_1-C_{10}$ -烷基)<sub>2</sub> 苯基, 和

$R^9$  是  $R^{40}R^{41}Si =$ ,  $R^{40}R^{41}Ge =$ ,  $R^{40}R^{41}C =$  或  $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$ , 其中  $R^{40}$  和  $R^{41}$  相同或不同, 每一个是 2 ~ 30 个碳原子的烷基, 7 ~ 14 个碳原子的芳烷基, 或 7 ~ 14 个碳原子的烷芳基。

20. 如权利要求 18 所述的组合物, 其中 M1 是锆,

$R^1$  和  $R^2$  相同, 并是甲基, 氯, 或酚盐,

$R^3$  是甲基, 乙基, 正丙基, 正丁基, 正戊基或正己基,

$R^{3'}$  是异丙基, 仲丁基, 环丁基, 1-甲基-丁基, 1-乙基-丁基, 1-甲基-戊基, 环戊基, 环己基, 环戊-2-烯基, 环戊-3-烯基, 环己-2-烯基, 环己-3-烯基或对甲基-环己基,

$R^4$  和  $R^{4'}$  是氢, 和

$R^6, R^7, R^8$  和  $R^{6'}, R^{7'}$  和  $R^{8'}$  相同或不同, 每一个是氢原子或 1 ~ 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基, 含有或不含杂原子, 和

$R^5$  和  $R^{5'}$  相同或不同, 并是 p-异丙基-苯基, p-叔丁基-苯基, p-s-丁基-苯基, p-环己基-苯基, p-三甲基甲硅烷基-苯基, p-金刚烷基-苯基, p-(三氟)三甲基-苯基, m, m'-二甲基-苯基, 和

$R^9$  是  $R^{40}R^{41}Si =$  或  $R^{40}R^{41}Ge =$ , 其中  $R^{40}$  和  $R^{41}$  相同或不同, 并是丙基, 丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 环戊基, 环戊二烯基或环己基。

21. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中所述合成的化合物选自:

A-(2-异丙基-4-(p-异丙基-苯基)茛基)(2-甲基-4-(p-异丙基-苯基)茛基)-二氯化锆,

A-(2-异丙基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)(2-甲基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)-二氯化锆,

A-(2-异丙基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)(2,7-二甲基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)-二氯化锆,

A-(2-异丙基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)(2,5,6,7-四甲基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)-二氯化锆,

A-(2-异丙基-6-甲基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)(2,6-二甲基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)-二氯化锆,

A-(2-异丙基-4-(p-仲丁基-苯基)茛基)(2-甲基-4-(p-仲丁基-苯基)茛基)-二氯化锆,

A-(2-异丙基-4-(p-环己基-苯基)茛基)(2-甲基-4-(p-环己基-苯基)茛基)-二氯化锆,

A-(2-异丙基-4-(p-三甲基甲硅烷基-苯基)茛基)(2-甲基-4-(p-三甲基甲硅烷

基 - 苯基) 茛基) - 二氯化锆,

A-(2- 异丙基 -4-(p- 金刚烷基 - 苯基) 茛基) (2- 甲基 -4-(p- 金刚烷基 - 苯基) 茛基) - 二氯化锆,

A-(2- 异丙基 -4-(p- 三(三氟 - 甲基) 甲基 - 苯基) 茛基) (2- 甲基 -4-(p- 三(三氟甲基) 甲基 - 苯基) 茛基) - 二氯化锆,

A-(2- 异丙基 -4- 苯基 - 茛基) (2- 甲基 -4-(p- 叔丁基 - 苯基) 茛基) - 二氯化锆;

A-(2- 异丙基 -4-(p- 叔丁基 - 苯基) 茛基) (2- 甲基 -4- 苯基 - 茛基) - 二氯化锆,

A-(2- 异丙基 -4-(p- 叔丁基 - 苯基) 茛基) (2,7- 二甲基 -4- 苯基 - 茛基) - 二氯化锆,

A-(2- 异丙基 -4-(p- 叔丁基 - 苯基) 茛基) (2,5,6,7- 四甲基 -4- 苯基 - 茛基) - 二氯化锆,

A-(2- 异丙基 -6- 甲基 -4-(p- 叔丁基 - 苯基) 茛基) (2,6- 二甲基 -4- 苯基 - 茛基) - 二氯化锆,

A-(2- 异丙基 -4- 苯基 - 茛基) (2,7- 二甲基 -4-(p- 叔丁基 - 苯基) 茛基) - 二氯化锆,

A-(2- 异丙基 -4- 苯基 - 茛基) (2,5,6,7- 四甲基 -4-(p- 叔丁基 - 苯基) 茛基) - 二氯化锆,

A-(2- 异丙基 -6- 甲基 -4- 苯基 - 茛基) (2,6- 二甲基 -4-(p- 叔丁基 - 苯基) 茛基) - 二氯化锆,

A-(2- 异丙基 -4-(p- 叔丁基 - 苯基) 茛基) (2- 甲基 -4-(4- 萘基) - 茛基) 茛基) - 二氯化锆,

A-(2- 异丙基 -4-(4- 萘基) - 茛基) 茛基) (2- 甲基 -4-(p- 叔丁基 - 苯基) 茛基) - 二氯化锆,

A- 二(4- 萘基 - 茛基) 二氯化锆,

A- 二(2- 甲基 - 苯并茛基) 二氯化锆,

A- 二(2- 甲基 - 茛基) 二氯化锆,

A- 二(2- 甲基 -4-(1- 萘基) - 茛基) 二氯化锆,

A- 二(2- 甲基 -4-(2- 萘基) - 茛基) 二氯化锆,

A- 二(2- 甲基 -4- 苯基 - 茛基) 二氯化锆,

A- 二(2- 甲基 -4- 叔丁基 - 茛基) 二氯化锆,

A- 二(2- 甲基 -4- 异丙基 - 茛基) 二氯化锆,

A- 二(2- 甲基 -4- 乙基 - 茛基) 二氯化锆,

A- 二(2- 甲基 -4- 苄基 - 茛基) 二氯化锆,

A- 二(2,4- 二甲基 - 茛基) 二氯化锆,

A- 二(2- 乙基 - 茛基) 二氯化锆,

A- 二(2- 乙基 -4- 乙基 - 茛基) 二氯化锆,

A- 二(2- 乙基 -4- 苯基 - 茛基) 二氯化锆,

A- 二(2- 甲基 -4,6- 二异丙基 - 茛基) 二氯化锆,

A- 二(2- 甲基 -4,5 二异丙基 - 茛基) 二氯化锆,

A-二(2,4,6-三甲基-茛基)二氯化锆,  
A-二(2,5,6-三甲基-茛基)二氯化锆,  
A-二(2,4,7-三甲基-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-甲基-5-异丁基-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-甲基-5-叔丁基-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-甲基-4-(叔丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-甲基-4-(4-甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-甲基-4-(4-乙基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-甲基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-甲基-4-(4-甲氧基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-乙基-4-(4-叔丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-乙基-4-(4-甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-乙基-4-(4-乙基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-乙基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-乙基-4-(4-甲氧基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-甲基-4-(4-叔丁基-苯基)-茛基)锆二甲基,  
A-二(2-甲基-4-(4-甲基-苯基)-茛基)锆二甲基,  
A-二(2-甲基-4-(4-乙基-苯基)-茛基)锆二甲基,  
A-二(2-甲基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茛基)锆二甲基,  
A-二(2-甲基-4-(4-甲氧基-苯基)-茛基)锆二甲基,  
A-二(2-乙基-4-(4-叔丁基-苯基)-茛基)锆二甲基,  
A-二(2-乙基-4-(4-甲基-苯基)-茛基)锆二甲基,  
A-二(2-乙基-4-(4-乙基-苯基)-茛基)锆二甲基,  
A-二(2-乙基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茛基)锆二甲基,  
A-二(2-乙基-4-(4-甲氧基-苯基)-茛基)锆二甲基,  
A-二(2-异丙基-4-(叔丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-异丙基-4-(4-甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-异丙基-4-(4-乙基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-异丙基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-异丙基-4-(4-甲氧基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茛基)二氯化铪,  
A-二(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茛基)二氯化钛,  
A-二(2-异丙基-4-(4'-甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-异丙基-4-(4'-正丙基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-异丙基-4-(4'-正丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-异丙基-4-(4'-己基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-异丙基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-异丙基-4-苯基)-茛基)二氯化锆,



A-二(2-异丙基-4-(4'-甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-异丙基-4-(4'-乙基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-异丙基-4-(4'-正丙基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-异丙基-4-(4'-正丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-异丙基-4-(4'-己基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-异丙基-4-(4'-戊基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-异丙基-4-(4'-环己基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-异丙基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茛基)二氯化钛,  
A-二(2-甲基-4-(4'-甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-甲基-4-(4'-正丙基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-甲基-4-(4'-正丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-甲基-4-(4'-己基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-甲基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-乙基-4-苯基-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-乙基-4-(4'-甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-乙基-4-(4'-乙基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-乙基-4-(4'-正丙基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-乙基-4-(4'-正丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-乙基-4-(4'-己基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-乙基-4-(4'-戊基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-乙基-4-(4'-环己基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-乙基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-正丙基-4-苯基-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-正丙基-4-(4'-甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-正丙基-4-(4'-乙基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-正丙基-4-(4'-异丙基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-正丙基-4-(4'-正丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-正丙基-4-(4'-己基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-正丙基-4-(4'-环己基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-正丙基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-正丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-正丁基-4-苯基-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-正丁基-4-(4'-甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
A-二(2-正丁基-4-(4'-乙基-苯基)-茛基)二氯化锆,

A-二(2-正丁基-4-(4'-正丙基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
 A-二(2-正丁基-4-(4'-异丙基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
 A-二(2-正丁基-4-(4'-正丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
 A-二(2-正丁基-4-(4'-己基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
 A-二(2-正丁基-4-(4'-环己基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
 A-二(2-正丁基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
 A-二(2-正丁基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
 A-二(2-己基-4-苯基-茛基)二氯化锆,  
 A-二(2-己基-4-(4'-甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
 A-二(2-己基-4-(4'-乙基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
 A-二(2-己基-4-(4'-正丙基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
 A-二(2-己基-4-(4'-异丙基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
 A-二(2-己基-4-(4'-正丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
 A-二(2-己基-4-(4'-正己基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
 A-二(2-己基-4-(4'-环己基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
 A-二(2-己基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
 A-二(2-己基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
 A-二(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茛基)锆二(二甲基胺),  
 A-二(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茛基)锆二苄基,  
 A-二(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茛基)锆二甲基,  
 A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
 A-(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
 A-(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
 A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
 A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基-苯基)-茛基)-二氯化  
 锆,  
 A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基-苯基)-茛基)-二氯化  
 锆,  
 A-(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基-苯基)-茛基)-二氯化  
 锆,  
 A-(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基-苯基)-茛基)-二  
 氯化锆,  
 A-(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基-苯基)-茛基)二氯化  
 锆,  
 A-(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基-苯基)-茛基)-二氯化  
 锆,  
 A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基-苯基)-茛基)二氯化  
 锆,  
 A-(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基-苯基)-茛基)二氯化

锆,

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-s-丁基-苯基)-茚基)二氯化

锆,

A-(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-s-丁基-苯基)-茚基)二氯化

锆,

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)-二氯化

锆,

A-(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)-二氯化

锆,

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基-苯基)-茚基)-二氯化

锆,

A-(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基-苯基)-茚基)-二氯化锆,

A-(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基-苯基)-茚基)-二氯化

锆,

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)-二氯化

锆,

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)-二氯化

锆,

A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)-二氯化锆,

A-(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)-二

氯化锆,

A-(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)-二

氯化锆,

A-(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基-苯基)-茚基)-二

氯化锆,

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基-苯基)-茚基)-二氯化锆,

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基-苯基)-茚

基)-二氯化锆,

A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基-苯基)-茚基)二氯化锆,

A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基-苯基)-茚基)二氯化锆,

A-(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基-苯基)-茚基)-二氯化锆,

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基-苯基)-茚基)-二氯化锆,

A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基-苯基)-苕基)-二氯化锆,

A-(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基-苯基)-苕基)-二氯化锆,

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基-苯基)-苕基)-二氯化锆,

A-(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基-苯基)-苕基)二氯化锆,

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基-苯基)-苕基)二氯化锆,

A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基-苯基)-苕基)二氯化锆,

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-苕基)-二氯化锆,

A-(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-正丁基-4-(4'-叔丁基-苯基)-苕基)-二氯化锆,

A-(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-苕基)-二氯化锆,

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基苕基)二氯化锆,

A-(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基苕基)二氯化锆,

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基苕基)二氯化锆,

A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基苕基)二氯化锆,

A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基苕基)二氯化锆,

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(苕基)二氯化锆,

A-(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(苕基)二氯化锆,

A-(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(苕基)二氯化锆,

A-(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(苕基)二氯化锆,

A-(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(苕基)二氯化锆,

A-(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(苕基)二氯化锆,

A-(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(苕基)二氯化锆,

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(苕基)二氯化锆,

A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(苕基)二氯化锆,

A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(苕基)二氯化锆,

A-(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(苕基)二氯化锆,

A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-苕基)二氯化锆,

A-(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-苕基)二氯化锆,

A-(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-苕基)二氯化锆,

A-(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-苕基)二氯化锆,

A-(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-苕基)二氯化锆,

A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茛基)二氯化锆,  
 A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茛基)二氯化锆,  
 A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茛基)二氯化锆,  
 A-(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茛基)二氯化锆,  
 A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆,  
 A-(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆,  
 A-(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆,  
 A-(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆,  
 A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆,  
 A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆,  
 A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆,  
 A-(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆,  
 A-(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆,  
 A-(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆,  
 A-二(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)二氯化锆,  
 A-二(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)二氯化锆,  
 A-二(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)二氯化锆,  
 其中

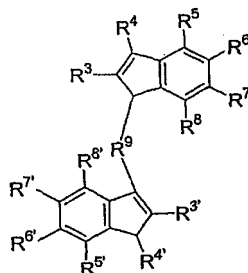
A选自如下的结构异构体:二丙基硅烷二基,二丁基硅烷二基,二戊基硅烷二基,二己基硅烷二基,二庚基硅烷二基,二辛基硅烷二基,二壬基硅烷二基,二癸基硅烷二基,二(十一烷基)硅烷二基,二(十二烷基)硅烷二基,二丙基锆烷二基,二丁基锆烷二基,二戊基锆烷二基,二己基锆烷二基,二庚基锆烷二基,二辛基锆烷二基,二壬基锆烷二基,二癸基锆烷二基,二(十一烷基)锆烷二基或二(十二烷基)锆烷二基,己基(甲基)锆烷二基,丁基(甲基)硅烷二基,丁基(乙基)硅烷二基,丁基(丙基)硅烷二基,戊基(甲基)硅烷二基,戊基(乙基)硅烷二基,戊基(丙基)硅烷二基,己基(甲基)硅烷二基,己基(乙基)硅烷二基或己基(丙基)硅烷二基。

22. 如权利要求 21 所述的组合物,其中单元 A 是:

二-正丙基硅烷二基,二-正丁基硅烷二基,二-正戊基硅烷二基,二(环戊基)硅烷二基,二-正己基硅烷二基,环己基(甲基)硅烷二基,(正丁基)(甲基)硅烷二基或(正己基)(甲基)硅烷二基。

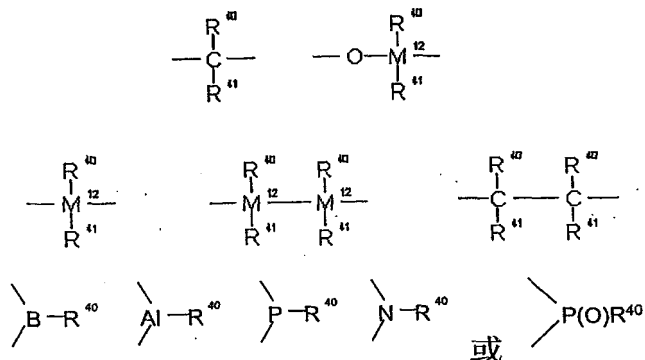
23. 一种制备金属茂化合物的外消旋和内消旋异构体的混合物的方法,包括如下步骤:

a) 提供下式的配体体系



(式 LS)

其中

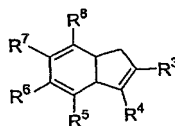
R<sup>9</sup> 是具有以下一种结构的桥：

其中 R<sup>40</sup> 和 R<sup>41</sup>, 相同或不同, 每一个是 2 ~ 30 个碳原子的烷基, 2 ~ 10 个碳原子的氟烷基, 2 ~ 10 个碳原子的烷氧基, 6 ~ 10 个碳原子的芳氧基, 3 ~ 10 个碳原子的链烯基, 7 ~ 40 个碳原子的芳烷基, 7 ~ 40 个碳原子的烷芳基, 取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基, 或 8 ~ 40 个碳原子的芳基链烯基, 或者 R<sup>40</sup> 和 R<sup>41</sup> 以及连接它们的原子形成一个或多个环系, 和如果 R<sup>40</sup> 和 R<sup>41</sup> 不同且 R<sup>40</sup> 是 4 ~ 40 个碳原子的烃基, 那么 R<sup>41</sup> 是 1 ~ 40 个碳原子的烃基,

M<sup>12</sup> 是硅, 锗或锡, 和

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> 和 R<sup>3'</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>5'</sup>, R<sup>6'</sup>, R<sup>7'</sup> 和 R<sup>8'</sup> 相同或不同, 每一个是氢原子或直链、环状或支链基团, 含有或不含杂原子, 选自 1 ~ 10 个碳原子的烷基, 2 ~ 10 个碳原子的链烯基, 6 ~ 20 个碳原子的芳基, 7 ~ 40 个碳原子的芳烷基, 7 ~ 40 个碳原子的烷芳基或 8 ~ 40 个碳原子的芳基链烯基, 取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基, 条件是 R<sup>3</sup> 和 R<sup>3'</sup> 不是氢, 或其中两个相邻基团 R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 或 R<sup>5'</sup>, R<sup>6'</sup> 或 R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> 或 R<sup>6'</sup>, R<sup>7'</sup> 或 R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> 或 R<sup>7'</sup>, R<sup>8'</sup> 形成一个或多个烃环系,

其中所述配体体系通过在 -70°C ~ 80°C 的温度下, 在惰性溶剂中, 用碱使下式化合物脱质子来制备,



(式 2)

和

b) 在 -70°C ~ 80°C 的温度下混合所述式 LS 的配体体系与式 M<sup>1</sup>X<sub>4</sub> 的化合物, 其中 M<sup>1</sup> 是锆, 钛或钪, X 是卤素, 以提供外消旋与内消旋异构体的重量比大于 5 : 1 的合成的金属茂化合物, 其中“合成的”指从反应混合物中分离出的材料, 而没有使外消旋或假外消旋异构体与内消旋或假内消旋异构体有任何分离。

24. 如权利要求 23 所述的方法, 其中外消旋与内消旋异构体的重量比大于 10 : 1, 没有进一步分离外消旋与内消旋异构体。

25. 如权利要求 23 所述的方法, 其中外消旋与内消旋异构体的重量比大于 15 : 1, 没有进一步分离外消旋与内消旋异构体。

26. 如权利要求 23 所述的方法,其中外消旋与内消旋异构体的重量比大于 20 : 1,没有进一步分离外消旋异构体与内消旋异构体。

27. 一种催化剂组合物,包括:

a) 至少一种式 1a 的金属茂化合物的混合异构体:



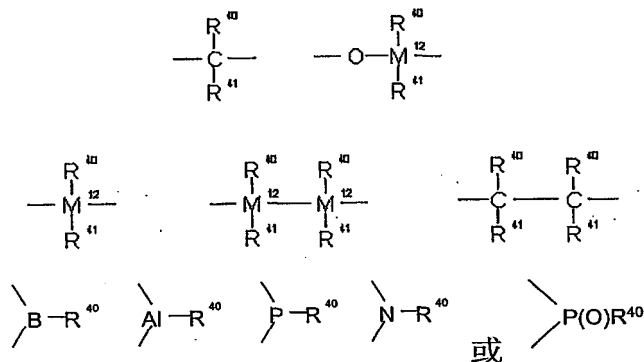
(式 1a)

其中  $L^1$  和  $L^2$  是相同或不同的配体,每一个是取代的单核或多核烃基,选自取代的环戊二烯基,茛基,四氢茛基,萹基,芴基,氮杂并环戊二烯基,硫杂并环戊二烯基或氧杂并环戊二烯基,并与其间的原子  $M^1$  形成夹心结构,

$R^1$  和  $R^2$  相同或不同,每一个是氢原子,1~10 个碳原子的烷基,1~10 个碳原子的烷氧基,6~20 个碳原子的芳基,6~10 个碳原子的芳氧基,2~10 个碳原子的链烯基,OH 基,卤原子,或  $NR_2^{32}$  基团,其中  $R^{32}$  是 1~10 个碳原子的烷基或 6~14 个碳原子的芳基,或  $R^1$  和  $R^2$  形成一个或多个环系,

$M^1$  是元素周期表族 IVb 的金属,

$R^9$  是配体  $L^1$  和  $L^2$  间的桥,具有以下一种结构:



其中  $R^{40}$  和  $R^{41}$ ,相同或不同,每一个是 2~30 个碳原子的烷基,2~10 个碳原子的氟烷基,2~10 个碳原子的烷氧基,6~10 个碳原子的芳氧基,3~10 个碳原子的链烯基,7~40 个碳原子的芳烷基,7~40 个碳原子的烷芳基,取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基,或 8~40 个碳原子的芳基链烯基,或者  $R^{40}$  和  $R^{41}$  以及连接它们的原子形成一个或多个环系,和如果  $R^{40}$  和  $R^{41}$  不同且  $R^{40}$  是 4~40 个碳原子的烃基,那么  $R^{41}$  是 1~40 个碳原子的烃基,

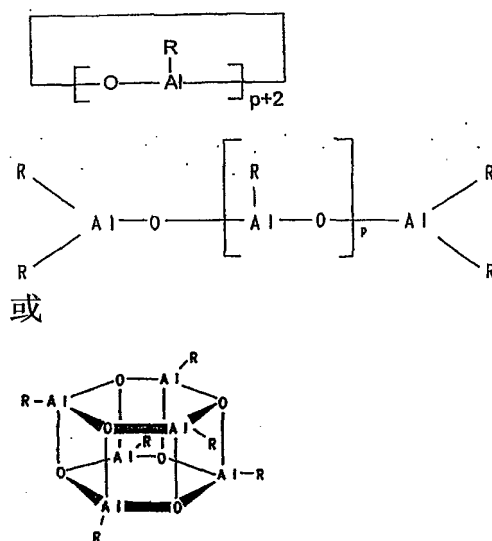
$M^{12}$  是硅,锆或锡,和

其中合成的化合物中外消旋或假外消旋异构体与内消旋或假内消旋异构体的比大于 5 : 1,其中“合成的”指从反应混合物中分离出的材料,而没有使外消旋或假外消旋异构体与内消旋或假内消旋异构体有任何分离;

b) 至少一种助催化剂;和

c) 至少一种多孔载体。

28. 如权利要求 27 所述的催化剂组合物,其中所述助催化剂是下式之一的铝氧烷



其中 R 是氢, 1 ~ 6 个碳原子的烷基, 6 ~ 18 个碳原子的芳基, 或苄基, p 是 2 ~ 50 的整数。

29. 如权利要求 28 所述的催化剂组合物体系, 其中铝氧烷的铝与金属茂化合物的金属  $M^1$  的原子比为 10 : 1 ~ 1000 : 1。

30. 如权利要求 27 所述的催化剂组合物, 其中所述助催化剂是下式的 Lewis 酸,  
 $M^2X^1X^2X^3$

其中  $M^2$  选自硼, 铝或镓, 和

$X^1, X^2$  和  $X^3$  相同或不同, 每一个是氢原子, 1 ~ 20 个碳原子的烷基, 6 ~ 15 个碳原子的芳基, 在烷基中具有 1 ~ 10 个碳原子、在芳基中具有 6 ~ 20 个碳原子的烷芳基、芳烷基、卤代烷基或卤代芳基, 其中卤素成分是氟, 氯, 溴或碘。

31. 如权利要求 27 所述的催化剂组合物, 其中 Lewis 酸选自三甲基铝, 三乙基铝, 三异丁基铝, 三丁基铝, 三氟硼烷, 三苯基硼烷, 三(4-氟苯基)硼烷, 三(3,5-二氟苯基)硼烷, 三(4-氟甲基苯基)硼烷, 三(2,4,6-三氟苯基)硼烷, 三(五氟苯基)硼烷, 三(甲苯基)硼烷, 三(3,5-二甲基-苯基)硼烷, 三(3,5-二氟苯基)硼烷和三(3,4,5-三氟苯基)硼烷。

32. 如权利要求 27 所述的催化剂组合物, 其中所述助催化剂是含有非配位阴离子的离子化合物, 选自四(五氟苯基)硼酸根, 四苯基硼酸根,  $SbF_6^-$ ,  $CF_3SO_3^-$  或  $ClO_4^-$ 。

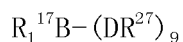
33. 如权利要求 27 所述的催化剂组合物, 其中所述多孔载体选自无机氧化物, 无机盐和聚合物粉末。

34. 如权利要求 27 所述的催化剂组合物, 其中所述多孔载体选自二氧化硅, 氧化铝, 铝硅酸盐, 沸石,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $ZnO$ ,  $ThO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Li_2O$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $MgCl_2$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $BaSO_4$ ,  $KNO_3$ ,  $Mg(NO_3)_2$  和  $Al(NO_3)_3$  和其组合。

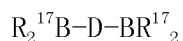
35. 如权利要求 27 所述的催化剂组合物, 其中所述多孔载体选自聚乙烯, 聚丙烯, 聚丁烯, 聚苯乙烯, 二乙烯基苯交联的聚苯乙烯, 聚氯乙烯, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物, 聚酰胺, 聚甲基丙烯酸酯, 聚碳酸酯, 聚酯, 聚缩醛或聚乙烯醇。

36. 如权利要求 27 所述的催化剂组合物, 其中所述助催化剂是至少一种式 (C) 和 / 或 (D) 和 / 或 (E) 的化合物与至少一种式 (F) 的化合物的反应产物,

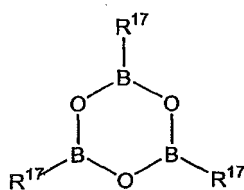




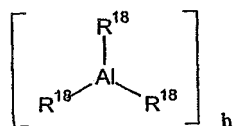
(C)



(D)



(E)



(F)

其中

$R^{27}$  是氢原子或无硼  $C_1-C_{40}$  含碳基团,选自 1~20 个碳原子的烷基,6~20 个碳原子的芳基,7~40 个碳原子的芳烷基或 7~40 个碳原子的烷芳基,

$R^{17}$  和  $R^{18}$  相同或不同,是氢原子,卤原子,  $C_1-C_{40}$  含碳基团,选自 1~20 个碳原子的烷基,1~20 个碳原子的卤代烷基,1~10 个碳原子的烷氧基,6~20 个碳原子的芳基,6~20 个碳原子的卤代芳基,6~20 个碳原子的芳氧基,7~40 个碳原子的芳烷基,7~40 个碳原子的卤代芳烷基,7~40 个碳原子的烷芳基,或 7~40 个碳原子的卤代烷芳基,或  $R^{17}$  是  $-OSiR^{51}_3$  基团,其中  $R^{51}$  基团相同或不同,是氢原子,卤原子,  $C_1-C_{40}$  含碳基团,选自 1~20 个碳原子的烷基,1~20 个碳原子的卤代烷基,1~10 个碳原子的烷氧基,6~20 个碳原子的芳基,6~20 个碳原子的卤代芳基,6~20 个碳原子的芳氧基,7~40 个碳原子的芳烷基,7~40 个碳原子的卤代芳烷基,7~40 个碳原子的烷芳基,或 7~40 个碳原子的卤代烷芳基,

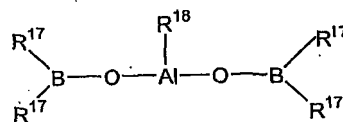
D 是元素周期表主族 VI 的元素或  $NR^{61}$  基团,其中  $R^{61}$  是氢原子或  $C_1-C_{20}$  烃基,选自 1~20 个碳原子的烷基或 6~20 个碳原子的芳基,

f 是 0~3 的整数,

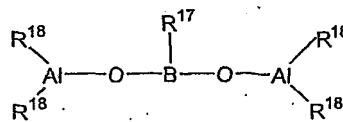
g 是 0~3 的整数, z+y 不等于 0, 和

h 是 1~10 的整数。

37. 如权利要求 27 所述的催化剂组合物,其中所述助催化剂是式 (A) 和 / 或 (B) 的化合物或式 (A) 和 / 或 (B) 化合物的混合物



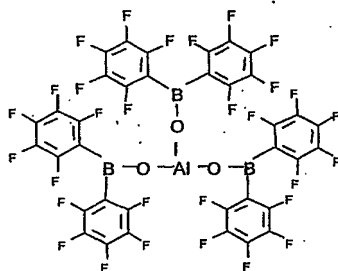
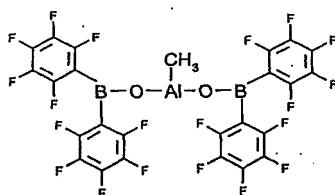
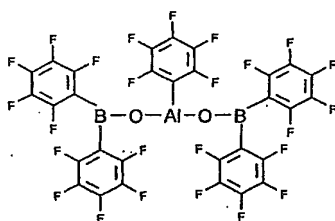
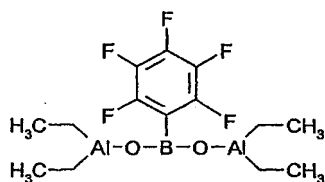
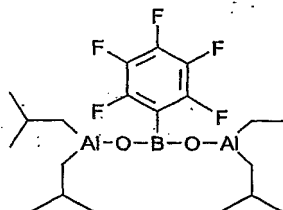
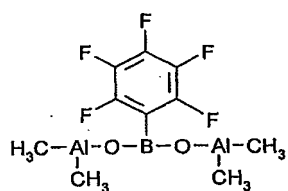
(A)



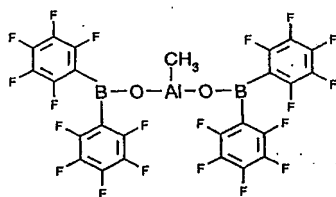
(B)

其中  $R^{17}$  和  $R^{18}$  相同或不同, 是氢原子, 卤原子,  $C_1-C_{40}$  含碳基团, 选自 1 ~ 20 个碳原子的烷基, 1 ~ 20 个碳原子的卤代烷基, 1 ~ 10 个碳原子的烷氧基, 6 ~ 20 个碳原子的芳基, 6 ~ 20 个碳原子的卤代芳基, 6 ~ 20 个碳原子的芳氧基, 7 ~ 40 个碳原子的芳烷基, 7 ~ 40 个碳原子的卤代芳烷基, 7 ~ 40 个碳原子的烷芳基, 或 7 ~ 40 个碳原子的卤代烷芳基, 或  $R^{17}$  是  $-OSiR^{51}_3$  基团, 其中  $R^{51}$  基团相同或不同, 每个是氢原子, 卤原子,  $C_1-C_{40}$  含碳基团, 选自 1 ~ 20 个碳原子的烷基, 1 ~ 20 个碳原子的卤代烷基, 1 ~ 10 个碳原子的烷氧基, 6 ~ 20 个碳原子的芳基, 6 ~ 20 个碳原子的卤代芳基, 6 ~ 20 个碳原子的芳氧基, 7 ~ 40 个碳原子的芳烷基, 7 ~ 40 个碳原子的卤代芳烷基, 7 ~ 40 个碳原子的烷芳基, 或 7 ~ 40 个碳原子的卤代烷芳基。

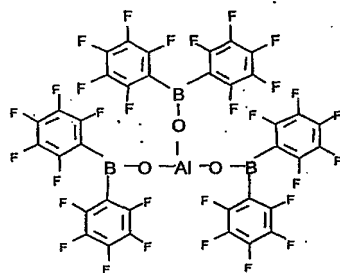
38. 如权利要求 27 所述的催化剂组合物, 其中所述助催化剂是下式的化合物或下式化合物的混合物



39. 如权利要求 27 所述的催化剂组合物,其中所述助催化剂是



40. 如权利要求 27 所述的催化剂组合物,其中所述助催化剂是



41. 一种聚合烯烃的方法,包括在聚合反应条件下使 2 ~ 20 个碳原子的一种或多种烯烃与权利要求 36 所述的催化剂组合物接触。

42. 一种聚合烯烃的方法,包括在聚合反应条件下使 2 ~ 20 个碳原子的一种或多种烯烃与权利要求 37 所述的催化剂组合物接触。

43. 一种聚合烯烃的方法,包括在聚合反应条件下使 2 ~ 20 个碳原子的一种或多种烯烃与权利要求 38 所述的催化剂组合物接触。

44. 一种聚合烯烃的方法,包括在聚合反应条件下使 2 ~ 20 个碳原子的一种或多种烯烃与权利要求 39 所述的催化剂组合物接触。

45. 一种聚合烯烃的方法,包括在聚合反应条件下使 2 ~ 20 个碳原子的一种或多种烯烃与权利要求 40 所述的催化剂组合物接触。

46. 一种聚合烯烃的方法,包括在聚合反应条件下使 2 ~ 20 个碳原子的一种或多种烯烃与权利要求 27 所述的催化剂组合物接触。

47. 一种聚合烯烃的方法,包括在聚合反应条件下使 2 ~ 20 个碳原子的一种或多种烯烃与权利要求 28 所述的催化剂组合物接触。

48. 一种聚合烯烃的方法,包括在聚合反应条件下使 2 ~ 20 个碳原子的一种或多种烯烃与权利要求 29 所述的催化剂组合物接触。

49. 一种聚合烯烃的方法,包括在聚合反应条件下使 2 ~ 20 个碳原子的一种或多种烯烃与权利要求 30 所述的催化剂组合物接触。

50. 一种聚合烯烃的方法,包括在聚合反应条件下使 2 ~ 20 个碳原子的一种或多种烯烃与权利要求 31 所述的催化剂组合物接触。

51. 一种聚合烯烃的方法,包括在聚合反应条件下使 2 ~ 20 个碳原子的一种或多种烯烃与权利要求 32 所述的催化剂组合物接触。

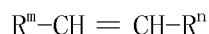
52. 一种聚合烯烃的方法,包括在聚合反应条件下使 2 ~ 20 个碳原子的一种或多种烯烃与权利要求 33 所述的催化剂组合物接触。

53. 一种聚合烯烃的方法,包括在聚合反应条件下使 2 ~ 20 个碳原子的一种或多种烯烃与权利要求 34 所述的催化剂组合物接触。

54. 一种聚合烯烃的方法,包括在聚合反应条件下使 2 ~ 20 个碳原子的一种或多种烯烃与权利要求 35 所述的催化剂组合物接触。

55. 如权利要求 46 所述的方法,其中至少一种烯烃是 1- 烯烃。

56. 如权利要求 46 所述的方法,其中至少一种烯烃具有式



其中  $R^m$  和  $R^n$  相同或不同,每一个是氢原子或 1 ~ 20 个碳原子的基团, 而且  $R^m$  和  $R^n$  一

起形成一个或多个环。

57. 如权利要求 46 所述的方法,其中所述烯烃包括乙烯和一种或多种 4 ~ 20 个碳原子的 1- 烯烃。

58. 如权利要求 46 所述的方法,其中所述烯烃包括丙烯。

59. 如权利要求 46 所述的方法,其中所述烯烃包括丙烯和乙烯。

60. 如权利要求 46 所述的方法,其中所述烯烃包括丙烯和一种或多种 4 ~ 20 个碳原子的 1- 烯烃。

61. 如权利要求 46 所述的方法,其中所述烯烃包括丙烯,乙烯和一种或多种 4 ~ 20 个碳原子的 1- 烯烃。

62. 一种聚合烯烃的方法,包括:

在聚合反应条件下使 2 ~ 20 个碳原子的一种或多种烯烃与权利要求 1 所述的包括至少一种式 1a 的化合物的催化剂组合物接触。

63. 一种聚合烯烃的方法,包括:

在聚合反应条件下使 2 ~ 20 个碳原子的一种或多种烯烃与权利要求 9 所述的包括至少一种式 1b 的化合物的催化剂组合物接触。

64. 一种聚合烯烃的方法,包括:

在聚合反应条件下使 2 ~ 20 个碳原子的一种或多种烯烃与权利要求 13 所述的包括至少一种式 1c 的化合物的催化剂组合物接触。

65. 一种聚合烯烃的方法,包括:

在聚合反应条件下使 2 ~ 20 个碳原子的一种或多种烯烃与权利要求 18 所述的包括至少一种式 1d 的化合物的催化剂组合物接触。

## 金属茂配体,金属茂化合物和金属茂催化剂,它们的合成以及它们用于聚合烯烃的用途

[0001] 背景

[0002] 1. 发明领域

[0003] 本发明涉及取代的配体,制备这种取代的配体的方法,包括这种取代的配体的金属茂,经济地制备这种纯异构型金属茂的方法,可用于烯烃聚合并包括这种金属茂的高活性催化剂体系,经济地制备这种催化剂体系的方法,使用这种催化剂体系聚合和共聚合烯烃的方法以及使用这种催化剂体系制备的聚合物。

### 2. 背景技术

[0004] 使用包括金属茂类的过渡金属成分和铝氧烷类、Lewis 酸或离子化合物的助催化剂成分的可溶、均相催化剂体系来制备聚烯烃的方法是已知的。在使用这种可溶、均相催化剂体系的聚合中,如果得到固体聚合物,那么在反应器壁和搅拌器上会形成重质沉淀物。无论金属茂和 / 或助催化剂在悬浮液中是否以溶解形式存在,因聚合物粒子的凝集都会形成这些沉淀物。反应器系统中的沉淀物快速到达相当厚度并具有高强度。它们阻碍了与冷却介质的热交换,因此必须定期去除。这种均相催化剂体系在工业上不适用于液体单体或气相。

[0005] 为避免反应器中形成沉淀物,提出了支撑的催化剂体系,其中金属茂和 / 或用作助催化剂铝的化合物被固定上在无机载体材料上。例如,EP-A-0576970 公开了金属茂和相应的支撑的催化剂体系。在 50°C ~ 80°C 的工业相关聚合温度下,这种支撑的催化剂体系可制备聚合物,尤其是熔点最多为 156°C 的聚丙烯。

[0006] 通常,金属茂催化剂体系的常见值是 130 ~ 160°C。尽管低熔点聚丙烯适于需要较高透明度、耐冲击或密封性能作为主要性能的应用(例如薄壁注射成型,纤维,薄膜),但是高熔点的聚丙烯适于较高硬度是主要需求的应用。

[0007] 金属茂可以用作聚合和共聚合烯烃的催化剂成分,可与一种或多种助催化剂混合使用。特别地,含卤金属茂用作催化剂前体,然后例如通过铝氧烷转化成聚合活性的阳离子金属茂络合物(EP-A-129,368)。

[0008] 金属茂本身的制备是已知的(US 4,752,597;US 5,017,714;EP-A-320,762;EP-A-416,815;EP-A-537,686;EP-A-669,340;H. H. Brintzinger 等人;Angew. Chem., 107(1995),1255;H. H. Brintzinger 等人;J. Organomet. Chem., 232(1982),233)。它们例如可通过使环戊二烯基金属化合物与过渡金属如钛,锆和铪的卤化物反应来制备。

[0009] 还已知的是,金属茂的基本性能,如聚合活性,立体选择性,区域选择性和可得到的最大聚合物分子量可通过配体球的具体取代模式系统地控制。例如,用二甲基甲硅烷基二(2-R-茛基)二氯化锆制备的聚丙烯的分子量  $M_w$  用 PP 蜡的常见值描述为 37,500g/mole(R = H) 到 197,500g/mole(R = 甲基)(EP 0485822B1,US 5,243,001)。

[0010] 关于控制立体选择性,区域选择性和聚合物分子量,发现在 4 位取代的茛基配体是有效的。例如,EP 0576970(US 5,770,753) 作为对比公开了金属茂,二甲基甲硅烷基二

(2-乙基-1-茛基)二氯化锆(作为立体和区域选择性量度的聚合物分子量为 450,000g/mole, 聚合物熔点为 147°C)和二甲基甲硅烷基二(2-乙基-4-苯基-1-茛基)二氯化锆(聚合物分子量为 1,790,000g/mole, 聚合物熔点为 162°C)。

[0011] 桥连茛基配体单元的控制作用也已被公开。例如, EP 0284708B1(US 6,117,957)公开了通过桥变化来控制聚合物分子量和聚合物熔点的方法(“已发现,改变桥的结构和组成导致聚合物产物的熔点和分子量变化。”)在 EP 0336128B1(US 5,679,812)和 EP 0344887(US 5,017,714)中报道了相似结果。

[0012] 具有标准桥的金属茂,如二甲基甲硅烷基桥,已在文献中公开,并在有些情况下正用于工业中,它们通常具有很多缺点。例如,以这种方式桥连的金属茂可分离成纯外消旋(“rac”)型,产率损失极高,副产物多,且在用于防止结壳的所有目前聚合方法中使用金属茂是必须的支撑-生产步骤,而由于这些化合物的溶解性不令人满意,所以更为复杂。

[0013] 然而,在烯烃聚合、异构纯外消旋型的制备中绝对必须使用金属茂,因为相应的内消旋型产生不需要的无规聚丙烯(“PP”)。异构纯外消旋型应被理解成指外消旋:内消旋比大于 5:1,优选至少 10:1,更优选至少 15:1 和最优选至少 20:1。

[0014] 通常经用有机溶剂溶解金属茂,无机副产物作为不溶成分分离,从而使金属茂与无机副产物分离。甲苯和二氯甲烷是适用于此目的的特别常用溶剂,但是也可使用其他溶剂,如四氢呋喃,乙醚和脂肪族、芳香族以及氯代烃。有机金属副产物经常在第二步骤中分离,其中粗产物溶解在溶剂中,然后通过分级结晶或分级沉淀除去不需要的有机金属副产物,例如,异构体。这些方法的缺点在于,很多金属茂在常用有机溶剂中仅中等程度地溶解,因此需要大量溶剂,大过滤设备,和大量时间。此外,经常使用的大量溶剂是有毒的或对环境有害。因为无机副产物经常分布极细,所以过滤时间极长,即使加入过滤助剂并在高压下进行过滤。为尽可能从滤液中完全地分离金属茂,经常需要蒸馏掉溶剂。这样使这些类型的金属茂溶液对杂质如痕量水气、碱、质子化合物和热应力的稳定性下降。另一点在于,大量反应步骤使得在有些情况下相当不经济。该问题因下述事实而加剧,即各纯化步骤中形成的化合物一些中含有离析物,且不能被分离,因为它们在混合物中是可分离度较差的成分。

[0015] 尽管除去无机和有机金属副产物的方法公开在 EP 0780396 中,但是不可以实现经济实用,因为这些纯化步骤使有价值的离析物和终产物损失,并且这些损失最终使所需终产物的产率降低到不可接受的程度。

[0016] 因此,本发明的目的是克服现有技术的缺点,得到更可溶解并且有相同或改进催化性能分布的化合物和/或可以直接合成,利用交替桥构思,适合配体取代形式和配体取代基的令人惊讶的协同作用得到所需异构体,同时能够避免大量反应步骤,此外,还具有决定性的经济优势。

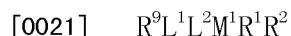
[0017] 本发明的目的基于特别桥连的和取代的金属茂通过使用更高度溶解的金属茂和/或通过生产异构纯金属茂的方法来实现。

[0018] 本发明的另一目的是提供使用这种取代和桥连的金属茂的支撑的金属茂催化剂,还提供使用本发明的催化剂体系在工业相关的聚合条件下,制备聚烯烃的环境友好、经济方法。

[0019] 我们已经发现,可以通过支撑的催化剂体系实现该目的,该支撑的催化剂体系包括至少一种取代的并具体而言是桥连的金属茂,至少一种助催化剂,至少一种载体以及需

要时的至少一种金属化合物和一种其他添加剂成分。根据本发明,该催化剂体系通过混合至少一种取代的并具体而言是桥连的金属茂,至少一种助催化剂,至少一种载体以及需要时的至少一种金属化合物和一种其他添加剂成分来制备。

[0020] 本发明催化剂体系的取代的并具体而言是桥连的金属茂成分由至少一种下式 1a 的化合物构成,



[0022] (式 1a)

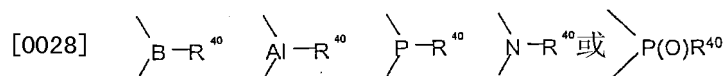
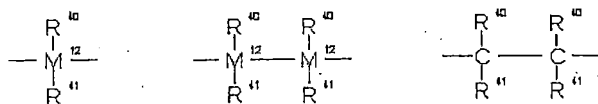
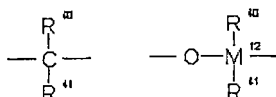
[0023] 其中  $L^1$  和  $L^2$  相同或不同,每一个是取代的单核或多核烃基或含杂原子的烃基,例如取代的环戊二烯基,茛基,四氢茛基,azurenyl,芴基,氮杂并环戊二烯基,硫杂并环戊二烯基或氧杂并环戊二烯基,并可以与中心原子  $M^1$  形成夹心结构,

[0024]  $R^1$  和  $R^2$  相同或不同,每一个是氢原子,1~约 10 个碳原子的烷基,1~约 10 个碳原子的烷氧基,6~约 20 个碳原子的芳基,约 6~约 10 个碳原子的芳氧基,2~约 10 个碳原子的链烯基,OH 基,卤原子,或  $NR_2^{32}$  基团,其中  $R^{32}$  是 1~约 10 个碳原子的烷基或 6~约 14 个碳原子的芳基,和  $R^1$  和  $R^2$  可以形成一个或多个环系,

[0025]  $M^1$  是元素周期表族 IVb 的金属,

[0026]  $R^9$  是配体  $L^1$  和  $L^2$  间的桥,

[0027]



[0029] 其中  $R^{40}$  和  $R^{41}$ ,即使带有相同指数,可以相同或不同,每一个是  $C_2$ - $C_{40}$  基团,如 2~约 30 个碳原子的烷基,2~约 10 个碳原子的氟烷基,2~约 10 个碳原子的烷氧基,6~约 10 个碳原子的芳氧基,约 3~约 10 个碳原子的链烯基,7~约 40 个碳原子的芳烷基,7~约 40 个碳原子的烷芳基,取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基,或 8~约 40 个碳原子的芳基链烯基。 $R^{40}$  和  $R^{41}$  以及连接它们的原子可以形成一个或多个环系和 / 或  $R^{40}$  和  $R^{41}$  可以含有另外的杂原子(即,非碳原子),如 Si, B, Al, O, S, N 或 P 或卤原子如 Cl 或 Br, 和 / 或如果  $R^{40}$  和  $R^{41}$  不同且  $R^{40}$  是约 4~约 40 个碳原子的烃基,那么  $R^{41}$  可以是约 1~约 40 个碳原子的烃基,

[0030]  $M^{12}$  是硅,锆或锡,和

[0031]  $R^9$  还可以使式 1a 的两个单元相互连接。

[0032] 在式 1a 中,优选的是  $L^1$  是取代的环戊二烯基,茛基,四氢茛基,azurenyl,芴基,氮杂并环戊二烯基,硫杂并环戊二烯基或氧杂并环戊二烯基,并可以与中心原子  $M^1$  形成夹心结构,和  $L^2$  是取代的茛基,四氢茛基,azurenyl,芴基,氮杂并环戊二烯基,硫杂并环戊二烯基或氧杂并环戊二烯基,并可以与中心原子  $M^1$  形成夹心结构,和桥单元  $R^9$  是  $R^{40}R^{41}Si =$ ,

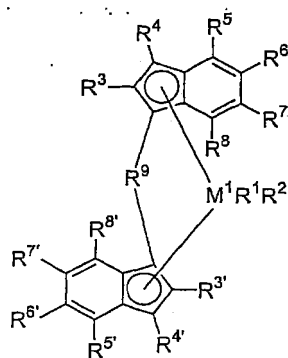


$R^{40}R^{41}Ge =$ ,  $R^{40}R^{41}C =$  或  $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$ , 其中  $R^{40}$  和  $R^{41}$  相同或不同, 每一个是 2 ~ 约 30 个碳原子的烃基, 特别是 2 ~ 约 30 个碳原子的烷基, 7 ~ 约 14 个碳原子的芳烷基, 7 ~ 14 个碳原子的烷芳基。如果  $R^{40}$  和  $R^{41}$  不同且  $R^{40}$  是约 4 ~ 约 40 个碳原子的烃基,  $R^{41}$  可以是 1 ~ 约 30 个碳原子的烃基。

[0033] 在式 1a 中, 极特别优选的是  $L^1$  和  $L^2$  相同或不同, 每一个是取代的茛基, azurenyl, 芴基, 氮杂并环戊二烯基, 硫杂并环戊二烯基或氧杂并环戊二烯基, 并可以与中心原子  $M^1$  形成夹心结构, 和桥单元  $R^9$  是  $R^{40}R^{41}Si =$  或  $R^{40}R^{41}Ge =$ , 其中  $R^{40}$  和  $R^{41}$  相同或不同, 并是丙基, 丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 环戊基, 环戊二烯基或环己基。如  $R^{40}$  和  $R^{41}$  不同, 且  $R^{40}$  是丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 环戊基, 环戊二烯基或环己基,  $R^{41}$  可以是甲基, 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, 环戊基, 环戊二烯基或环己基。

[0034] 更优选地, 本发明催化剂体系的取代的并具体而言是桥连的金属茂成分由至少一种下式 1b 的化合物构成,

[0035]



[0036] (式 1b)

[0037] 其中取代基和指数具有下面含义:

[0038]  $M^1$  是元素周期表族 IVb 的金属,

[0039]  $R^1$  和  $R^2$  相同或不同, 每一个是氢原子, 1 ~ 约 10 个碳原子的烷基, 1 ~ 约 10 个碳原子的烷氧基, 6 ~ 约 20 个碳原子的芳基, 6 ~ 约 10 个碳原子的芳氧基, 2 ~ 约 10 个碳原子的链烯基, OH 基, 卤原子, 或  $NR_2^{32}$  基团, 其中  $R^{32}$  是 1 ~ 约 10 个碳原子的烷基或 6 ~ 约 14 个碳原子的芳基, 或  $R^1$  和  $R^2$  可以形成一个或多个环系,

[0040]  $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$  和  $R^{3'}, R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{7'}$  和  $R^{8'}$  相同或不同, 每一个是氢原子, 直链、环状或支链烃基, 例如 1 ~ 约 10 个碳原子的烷基, 2 ~ 约 10 个碳原子的链烯基, 6 ~ 约 20 个碳原子的芳基, 7 ~ 约 40 个碳原子的芳烷基, 7 ~ 约 40 个碳原子的烷芳基或 8 ~ 约 40 个碳原子的芳基链烯基, 或取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基, 条件是  $R^3$  和  $R^{3'}$  不是氢。基团可以含有一个或多个杂原子, 如 Si, B, Al, O, S, N 或 P, 和 / 或可以含有卤原子, 如 F, Cl 或 Br, 和 / 或在每种情况下两个相邻基团  $R^5, R^6$  或  $R^{5'}, R^{6'}$  或  $R^6, R^7$  或  $R^{6'}, R^{7'}$  或  $R^7, R^8$  或  $R^{7'}, R^{8'}$  形成烃环系, 和桥单元  $R^9$  具有在式 1a 中所述的含义。

[0041] 相应于化合物 1b 的 4, 5, 6, 7- 四氢茛基和含杂原子的茛基类似物同样是重要的。

[0042] 在式 1b 中, 优选的是  $M^1$  是锆或铪,

[0043]  $R^1$  和  $R^2$  相同或不同, 并是 1 ~ 约 10 个碳原子的烷基, 1 ~ 约 10 个碳原子的烷氧

基,6~10个碳原子的芳氧基或卤原子,或 $R^1$ 和 $R^2$ 可以一起形成一个或多个环系,

[0044]  $R^3$ 和 $R^{3'}$ 相同或不同,每一个是可以被卤化的直链、环状或支链烷基,例如1~约10个碳原子的烷基或2~约10个碳原子的链烯基,

[0045]  $R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ 和 $R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 相同或不同,每一个是氢原子,取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基,1~约10个碳原子的直链、环状或支链烷基,或6~约10个碳原子的芳基,可以含有一个或多个杂原子,如Si, B, Al, O, S, N或P,和/或可以含有卤原子,如F, Cl或Br,和/或两个相邻基团 $R^5, R^6$ 和 $R^{5'}, R^{6'}$ 可以形成环系,

[0046]  $R^9$ 是 $R^{40}R^{41}Si =, R^{40}R^{41}Ge =, R^{40}R^{41}C =$ 或 $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$ ,其中 $R^{40}$ 和 $R^{41}$ 相同或不同,每一个是 $C_2-C_{30}$ 烃基,特别是2~约10个碳原子的烷基,7~约14个碳原子的芳烷基或7~约14个碳原子的烷芳基。如果 $R^{40}$ 和 $R^{41}$ 不同且 $R^{40}$ 是4~约30个碳原子的烃基, $R^{41}$ 可以是1~约30个碳原子的烃基。

[0047] 相应于化合物1b的4,5,6,7-四氢茚基和含杂原子的茚基类似物同样是重要的。

[0048] 在式1b中,极特别优选的是 $M^1$ 是锆,

[0049]  $R^1$ 和 $R^2$ 相同或不同,并是甲基,氯或酚盐,

[0050]  $R^3$ 和 $R^{3'}$ 相同或不同,每一个是可以被卤化的直链、环状或支链烷基,例如1~约10个碳原子的烷基或2~约10个碳原子的链烯基,

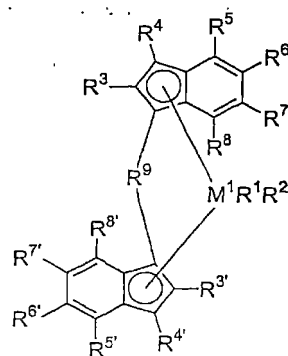
[0051]  $R^4$ 和 $R^{4'}$ 是氢,

[0052]  $R^5, R^6, R^7, R^8$ 和 $R^{5'}, R^{6'}, R^{7'}, R^{8'}$ 相同或不同,每一个是氢原子或1~约10个碳原子的直链、环状或支链烷基,或6~约10个碳原子的芳基和/或两个相邻基团 $R^5, R^6$ 和 $R^{5'}, R^{6'}$ 分别可以形成环系,

[0053]  $R^9$ 是 $R^{40}R^{41}Si =$ 或 $R^{40}R^{41}Ge =$ ,其中 $R^{40}$ 和 $R^{41}$ 相同或不同,并是丙基,丁基,戊基,己基,庚基,辛基,壬基,癸基,十一烷基,十二烷基,环戊基,环戊二烯基或环己基。如果 $R^{40}$ 和 $R^{41}$ 不同且 $R^{40}$ 是丁基,戊基,己基,庚基,辛基,壬基,癸基,十一烷基,十二烷基,环戊基,环戊二烯基或环己基, $R^{41}$ 可以是甲基,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,环戊基,环戊二烯基或环己基。

[0054] 为生产用于需要高硬度应用的高熔点聚丙烯,最优选地,本发明催化剂体系的取代的并具体而言是桥连的金属茂成分由至少一种下式1c的化合物构成,

[0055]



[0056] (式1c)

[0057] 其中取代基和指数具有下面含义:

[0058]  $M^1$ 是元素周期表族IVb的金属,

[0059]  $R^1$  和  $R^2$  相同或不同, 每一个是氢原子, 1 ~ 约 10 个碳原子的烷基, 1 ~ 约 10 个碳原子的烷氧基, 6 ~ 约 10 个碳原子的芳基, 6 ~ 约 10 个碳原子的芳氧基, 2 ~ 约 10 个碳原子的链烯基, OH 基, 卤原子, 或  $NR_2^{32}$  基团, 其中  $R^{32}$  是 1 ~ 约 10 个碳原子的烷基或 6 ~ 约 10 个碳原子的芳基, 和  $R^1$  和  $R^2$  可以形成一个或多个环系,

[0060]  $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$  和  $R^{3'}, R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{7'}$  和  $R^{8'}$  相同或不同, 每一个是氢原子, 直链、环状或支链烃基, 例如 1 ~ 约 10 个碳原子的烷基, 2 ~ 约 10 个碳原子的链烯基, 6 ~ 约 20 个碳原子的芳基, 7 ~ 约 40 个碳原子的芳烷基, 7 ~ 约 40 个碳原子的烷芳基或 8 ~ 约 40 个碳原子的芳基链烯基, 取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基, 条件是  $R^3$  和  $R^{3'}$  不是氢且  $R^5$  和  $R^{5'}$  相同或不同, 每一个是取代或未取代的 6 ~ 约 40 个碳原子的芳基。基团可以含有一个或多个杂原子, 如 Si, B, Al, O, S, N 或 P, 和 / 或可以含有卤原子, 如 F, Cl 或 Br, 和桥单元  $R^9$  具有在式 1a 中所述的含义。

[0061] 相应于化合物 1c 的 4, 5, 6, 7- 四氢茛基和含杂原子的茛基类似物同样是重要的。

[0062] 在式 1c 中, 优选的是  $M^1$  是锆或钪,

[0063]  $R^1$  和  $R^2$  相同或不同, 并是 1 ~ 约 10 个碳原子的烷基, 1 ~ 约 10 个碳原子的烷氧基, 6 ~ 约 10 个碳原子的芳氧基或卤原子, 和  $R^1$  和  $R^2$  可以一起形成一个或多个环系,

[0064]  $R^3$  和  $R^{3'}$  相同或不同, 每一个是可以被卤化的直链、环状或支链基团, 例如 1 ~ 约 10 个碳原子的烷基或 2 ~ 约 10 个碳原子的链烯基,

[0065]  $R^4, R^6, R^7, R^8$  和  $R^{4'}, R^{6'}, R^{7'}$  和  $R^{8'}$  相同或不同, 每一个是氢原子或 1 ~ 约 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基, 可以含有一个或多个杂原子, 如 Si, B, Al, O, S, N 或 P, 和 / 或可以含有卤原子, 如 F, Cl 或 Br,

[0066]  $R^5$  和  $R^{5'}$  相同或不同, 每一个是 6 ~ 约 40 个碳原子的取代的芳基,  $R^9$  是  $R^{40}R^{41}Si =$ ,  $R^{40}R^{41}Ge =$ ,  $R^{40}R^{41}C =$  或  $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$ , 其中  $R^{40}$  和  $R^{41}$  相同或不同, 每一个是  $C_2-C_{30}$  烃基, 特别是 2 ~ 约 10 个碳原子的烷基, 7 ~ 约 14 个碳原子的芳烷基或 7 ~ 约 14 个碳原子的烷芳基。如果  $R^{40}$  和  $R^{41}$  不同且  $R^{40}$  是 4 ~ 约 30 个碳原子的烃基,  $R^{41}$  可以是 1 ~ 约 30 个碳原子的烃基。

[0067] 相应于化合物 1c 的 4, 5, 6, 7- 四氢茛基和含杂原子的茛基类似物同样是重要的。

[0068] 在式 1c 中, 极特别优选的是  $M^1$  是锆,

[0069]  $R^1$  和  $R^2$  相同, 并是甲基, 氯, 或酚盐,

[0070]  $R^3$  和  $R^{3'}$  相同或不同, 每一个是直链, 环状或支链的甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基或己基,

[0071]  $R^4$  和  $R^{4'}$  是氢,

[0072]  $R^6, R^7, R^8$  和  $R^{6'}, R^{7'}$  和  $R^{8'}$  相同或不同, 每一个是氢原子或 1 ~ 约 10 个碳原子的直链、环状或支链烷基, 可以含有一个或多个杂原子, 如 Si, B, Al, O, S, N 或 P, 和 / 或可以含有卤原子, 如 F, Cl 或 Br,

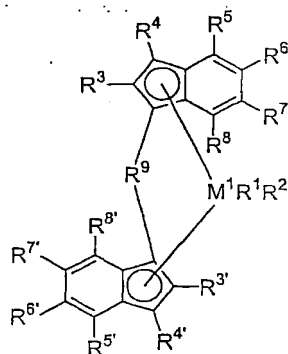
[0073]  $R^5$  和  $R^{5'}$  相同或不同, 并是萘基, 对  $(C_1-C_{10}-$  烷基) 苯基, 对  $(C_1-C_{10}-$  氟烷基) 苯基, 间  $-(C_1-C_{10}-$  烷基) 苯基, 间  $-(C_1-C_{10}-$  烷基) 苯基, 间, 间'  $-(C_1-C_{10}-$  烷基)<sub>2</sub> 苯基或间, 间'  $-(C_1-C_{10}-$  氟烷基)<sub>2</sub> 苯基,

[0074]  $R^9$  是  $R^{40}R^{41}Si =$  或  $R^{40}R^{41}Ge =$ , 其中  $R^{40}$  和  $R^{41}$  相同或不同, 并是丙基, 丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 环戊基, 环戊二烯基或环己基。如果  $R^{40}$  和

$R^{41}$  不同且  $R^{40}$  是丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 环戊基, 环戊二烯基或环己基,  $R^{41}$  可以是甲基, 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, 环戊基, 环戊二烯基或环己基。

[0075] 为生产高分子量无规共聚物或共聚物橡胶, 为生产包括高分子量共聚物的抗冲击共聚物, 或为生产用于需要高硬度应用的熔点高于  $155^{\circ}\text{C}$  的聚丙烯, 最优选地, 本发明催化剂体系的取代的并具体而言是桥连的金属茂成分由至少一种下式 1d 的化合物构成,

[0076]



[0077] (式 1d)

[0078] 其中取代基和指数具有下面含义:

[0079]  $M^1$  是元素周期表族 IVb 的金属,

[0080]  $R^1$  和  $R^2$  相同或不同, 每一个是氢原子, 1 ~ 约 10 个碳原子的烷基, 1 ~ 约 10 个碳原子的烷氧基, 6 ~ 约 10 个碳原子的芳基, 6 ~ 约 10 个碳原子的芳氧基, 2 ~ 约 10 个碳原子的链烯基, OH 基, 卤原子, 或  $\text{NR}_2^{32}$  基团, 其中  $R^{32}$  是 1 ~ 约 10 个碳原子的烷基或 6 ~ 约 14 个碳原子的芳基, 或  $R^1$  和  $R^2$  可以形成一个或多个环系,

[0081]  $R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$  和  $R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{7'}$  和  $R^{8'}$  相同或不同, 每一个是氢原子, 直链、环状或支链烃基, 例如 1 ~ 约 10 个碳原子的烷基, 2 ~ 约 10 个碳原子的链烯基, 6 ~ 约 20 个碳原子的芳基, 7 ~ 约 40 个碳原子的芳烷基, 7 ~ 约 40 个碳原子的烷芳基, 或 8 ~ 约 40 个碳原子的芳基链烯基, 取代或未取代的烷基甲硅烷基或芳基甲硅烷基, 条件是  $R^5$  和  $R^{5'}$  相同或不同, 每一个是 6 ~ 约 40 个碳原子的取代的芳基。烃基可以含有一个或多个杂原子, 如 Si, B, Al, O, S, N 或 P, 和 / 或可以含有卤原子, 如 F, Cl 或 Br,

[0082]  $R^3$  是在  $\alpha$  位不带环状或支链的烃基, 例如 1 ~ 约 20 个碳原子的烷基, 7 ~ 约 40 个碳原子的芳基取代的烷基, 或 8 ~ 约 40 个碳原子的芳基取代的链烯基。烃基可以含有一个或多个杂原子, 如 Si, B, Al, O, S, N 或 P, 和 / 或可以含有卤原子, 如 F, Cl 或 Br,

[0083]  $R^{3'}$  是  $\alpha$  位的环状或支链基团, 例如 3 ~ 约 20 个碳原子的烷基, 3 ~ 约 20 个碳原子的链烯基, 6 ~ 约 20 个碳原子的芳基, 7 ~ 约 40 个碳原子的芳烷基, 7 ~ 约 40 个碳原子的烷芳基, 或 8 ~ 约 40 个碳原子的芳基链烯基。基团可以含有一个或多个杂原子, 如 Si, B, Al, O, S, N 或 P, 和 / 或可以含有卤原子, 如 F, Cl 或 Br, 和桥单元  $R^9$  具有在式 1a 中所述的含义。

[0084] 相应于化合物 1d 的 4, 5, 6, 7- 四氢茚基和含杂原子的茚基类似物同样是重要的。

[0085] 在式 1d 中, 优选的是  $M^1$  是锆或铪,

[0086]  $R^1$  和  $R^2$  相同或不同, 并是 1 ~ 约 10 个碳原子的烷基, 1 ~ 约 10 个碳原子的烷氧

基,6~约10个碳原子的芳氧基,或卤原子,和 $R^1$ 和 $R^2$ 可以一起形成一个或多个环系,

[0087]  $R^3$ 是可以被卤化的1~约10个碳原子的直链烷基或2~约10个碳原子的链烯基,

[0088]  $R^{3'}$ 是 $\alpha$ 位的3~约20个碳原子的环状或支链烷基,3~约20个碳原子的链烯基,或7~约20个碳原子的烷芳基,

[0089]  $R^4, R^6, R^7, R^8$ 和 $R^{4'}, R^{6'}, R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 相同或不同,每一个是氢原子或1~约10个碳原子的直链、环状或支链烷基,可以含有一个或多个杂原子,如Si, B, Al, O, S, N或P,和/或可以含有卤原子,如F, Cl或Br,

[0090]  $R^5$ 和 $R^{5'}$ 相同或不同,每一个是6~约40个碳原子的取代的芳基,如对 $(C_1-C_{10}$ -烷基)苯基,间 $-(C_1-C_{10}$ -烷基)苯基,间,间' $-(C_1-C_{10}$ -烷基)<sub>2</sub>苯基。

[0091]  $R^9$ 是 $R^{40}R^{41}Si =, R^{40}R^{41}Ge =, R^{40}R^{41}C =$ 或 $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$ ,其中 $R^{40}$ 和 $R^{41}$ 相同或不同,每一个是 $C_2-C_{30}$ 基团,特别是2~约10个碳原子的烷基,7~约14个碳原子的芳烷基,或7~约14个碳原子的烷芳基。如果 $R^{40}$ 和 $R^{41}$ 不同且 $R^{40}$ 是4~约30个碳原子的烷基, $R^{41}$ 可以是1~约30个碳原子的烷基。

[0092] 相应于化合物1d的4,5,6,7-四氢茛基和含杂原子的茛基类似物同样是重要的。

[0093] 在式1d中,极特别优选的是 $M^1$ 是锆,

[0094]  $R^1$ 和 $R^2$ 相同,并是甲基,氯,或酚盐,

[0095]  $R^3$ 是甲基,乙基,正丙基,正丁基,正戊基或正己基,

[0096]  $R^{3'}$ 是异丙基,异丁基,正丁基,仲丁基,环丁基,1-甲基-丁基,1-乙基-丁基,1-甲基-戊基,环戊基,环己基,环戊-2-烯基,环戊-3-烯基,环己-2-烯基,环己-3-烯基或对甲基-环己基,

[0097]  $R^4$ 和 $R^{4'}$ 是氢,和

[0098]  $R^6, R^7, R^8$ 和 $R^{6'}, R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 相同或不同,每一个是氢原子或1~约10个碳原子的直链、环状或支链烷基,可以含有一个或多个杂原子,如Si, B, Al, O, S, N或P,和/或可以含有卤原子,如F, Cl或Br,  $R^5$ 和 $R^{5'}$ 相同或不同,并是p-异丙基-苯基, p-叔丁基-苯基, p-s-丁基-苯基, p-环己基-苯基, p-三甲基甲硅烷基-苯基, p-金刚烷基-苯基, p-(三氟)三甲基-苯基, m, m'-二甲基-苯基,

[0099]  $R^9$ 是 $R^{40}R^{41}Si =$ 或 $R^{40}R^{41}Ge =$ ,其中 $R^{40}$ 和 $R^{41}$ 相同或不同,并是丙基,丁基,戊基,己基,庚基,辛基,壬基,癸基,十一烷基,十二烷基,环戊基,环戊二烯基或环己基。如果 $R^{40}$ 和 $R^{41}$ 不同且 $R^{40}$ 是丁基,戊基,己基,庚基,辛基,壬基,癸基,十一烷基,十二烷基,环戊基,环戊二烯基或环己基, $R^{41}$ 可以是甲基,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,环戊基,环戊二烯基或环己基。

[0100] 本发明特别优选的金属茂化合物的非限制性实例是下面式1a-1d的化合物:

[0101] A-(2-异丙基-4-(p-异丙基-苯基)茛基)(2-甲基-4-(p-异丙基-苯基)茛基)-二氯化锆,

[0102] A-(2-异丙基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)(2-甲基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)-二氯化锆,

[0103] A-(2-异丙基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)(2,7-二甲基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)-二氯化锆,

[0104] A-(2-异丙基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)(2,5,6,7-四甲基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)-二氯化锆,

基)茛基)-二氯化锆,

[0105] A-(2-异丙基-6-甲基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)(2,6-二甲基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)-二氯化锆,

[0106] A-(2-异丙基-4-(p-仲丁基-苯基)茛基)(2-甲基-4-(p-仲丁基-苯基)茛基)-二氯化锆,

[0107] A-(2-异丙基-4-(p-环己基-苯基)茛基)(2-甲基-4-(p-环己基-苯基)茛基)-二氯化锆,

[0108] A-(2-异丙基-4-(p-三甲基甲硅烷基-苯基)茛基)(2-甲基-4-(p-三甲基甲硅烷基-苯基)茛基)-二氯化锆,

[0109] A-(2-异丙基-4-(p-金刚烷基-苯基)茛基)(2-甲基-4-(p-金刚烷基-苯基)茛基)-二氯化锆,

[0110] A-(2-异丙基-4-(p-三(三氟-甲基)甲基-苯基)茛基)(2-甲基-4-(p-三(三氟-甲基)甲基-苯基)茛基)-二氯化锆,

[0111] A-(2-异丙基-4-苯基-茛基)(2-甲基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)-二氯化锆;

[0112] A-(2-异丙基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)(2-甲基-4-苯基-茛基)-二氯化锆,

[0113] A-(2-异丙基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)(2,7-二甲基-4-苯基-茛基)-二氯化锆,

[0114] A-(2-异丙基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)(2,5,6,7-四甲基-4-苯基-茛基)-二氯化锆,

[0115] A-(2-异丙基-6-甲基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)(2,6-二甲基-4-苯基-茛基)-二氯化锆,

[0116] A-(2-异丙基-4-苯基-茛基)(2,7-二甲基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)-二氯化锆,

[0117] A-(2-异丙基-4-苯基-茛基)(2,5,6,7-四甲基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)-二氯化锆,

[0118] A-(2-异丙基-6-甲基-4-苯基-茛基)(2,6-二甲基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)-二氯化锆,

[0119] A-(2-异丙基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)(2-甲基-4-(4-萘基)-茛基)茛基)-二氯化锆,

[0120] A-(2-异丙基-4-(4-萘基)-茛基)茛基)(2-甲基-4-(p-叔丁基-苯基)茛基)-二氯化锆,

[0121] A-二(4-萘基-茛基)二氯化锆,

[0122] A-二(2-甲基-苯并茛基)二氯化锆,

[0123] A-二(2-甲基-茛基)二氯化锆,

[0124] A-二(2-甲基-4-(1-萘基)-茛基)二氯化锆,

[0125] A-二(2-甲基-4-(2-萘基)-茛基)二氯化锆,

[0126] A-二(2-甲基-4-苯基-茛基)二氯化锆,

- [0127] A-二(2-甲基-4-叔丁基-茛基)二氯化锆,  
[0128] A-二(2-甲基-4-异丙基-茛基)二氯化锆,  
[0129] A-二(2-甲基-4-乙基-茛基)二氯化锆,  
[0130] A-二(2-甲基-4-苄基-茛基)二氯化锆,  
[0131] A-二(2,4-二甲基-茛基)二氯化锆,  
[0132] A-二(2-乙基-茛基)二氯化锆,  
[0133] A-二(2-乙基-4-乙基-茛基)二氯化锆,  
[0134] A-二(2-乙基-4-苯基-茛基)二氯化锆,  
[0135] A-二(2-甲基-4,6-二异丙基-茛基)二氯化锆,  
[0136] A-二(2-甲基-4,5-二异丙基-茛基)二氯化锆,  
[0137] A-二(2,4,6-三甲基-茛基)二氯化锆,  
[0138] A-二(2,5,6-三甲基-茛基)二氯化锆,  
[0139] A-二(2,4,7-三甲基-茛基)二氯化锆,  
[0140] A-二(2-甲基-5-异丁基-茛基)二氯化锆,  
[0141] A-二(2-甲基-5-叔丁基-茛基)二氯化锆,  
[0142] A-二(2-甲基-4-(叔丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
[0143] A-二(2-甲基-4-(4-甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
[0144] A-二(2-甲基-4-(4-乙基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
[0145] A-二(2-甲基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
[0146] A-二(2-甲基-4-(4-甲氧基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
[0147] A-二(2-乙基-4-(4-叔丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
[0148] A-二(2-乙基-4-(4-甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
[0149] A-二(2-乙基-4-(4-乙基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
[0150] A-二(2-乙基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
[0151] A-二(2-乙基-4-(4-甲氧基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
[0152] A-二(2-甲基-4-(4-叔丁基-苯基)-茛基)锆二甲基,  
[0153] A-二(2-甲基-4-(4-甲基-苯基)-茛基)锆二甲基,  
[0154] A-二(2-甲基-4-(4-乙基-苯基)-茛基)锆二甲基,  
[0155] A-二(2-甲基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茛基)锆二甲基,  
[0156] A-二(2-甲基-4-(4-甲氧基-苯基)-茛基)锆二甲基,  
[0157] A-二(2-乙基-4-(4-叔丁基-苯基)-茛基)锆二甲基,  
[0158] A-二(2-乙基-4-(4-甲基-苯基)-茛基)锆二甲基,  
[0159] A-二(2-乙基-4-(4-乙基-苯基)-茛基)锆二甲基,  
[0160] A-二(2-乙基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茛基)锆二甲基,  
[0161] A-二(2-乙基-4-(4-甲氧基-苯基)-茛基)锆二甲基,  
[0162] A-二(2-异丙基-4-(叔丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
[0163] A-二(2-异丙基-4-(4-甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
[0164] A-二(2-异丙基-4-(4-乙基-苯基)-茛基)二氯化锆,  
[0165] A-二(2-异丙基-4-(4-三氟甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,

- [0166] A-二(2-异丙基-4-(4-甲氧基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0167] A-二(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0168] A-二(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-苄基)二氯化铪，  
[0169] A-二(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-苄基)二氯化钛，  
[0170] A-二(2-异丙基-4-(4'-甲基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0171] A-二(2-异丙基-4-(4'-正丙基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0172] A-二(2-异丙基-4-(4'-正丁基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0173] A-二(2-异丙基-4-(4'-己基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0174] A-二(2-异丙基-4-(4'-仲丁基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0175] A-二(2-异丙基-4-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0176] A-二(2-异丙基-4-(4'-甲基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0177] A-二(2-异丙基-4-(4'-乙基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0178] A-二(2-异丙基-4-(4'-正丙基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0179] A-二(2-异丙基-4-(4'-正丁基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0180] A-二(2-异丙基-4-(4'-己基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0181] A-二(2-异丙基-4-(4'-戊基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0182] A-二(2-异丙基-4-(4'-环己基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0183] A-二(2-异丙基-4-(4'-仲丁基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0184] A-二(2-异丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0185] A-二(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0186] A-二(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-苄基)二氯化铪，  
[0187] A-二(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-苄基)二氯化钛，  
[0188] A-二(2-甲基-4-(4'-甲基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0189] A-二(2-甲基-4-(4'-正丙基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0190] A-二(2-甲基-4-(4'-正丁基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0191] A-二(2-甲基-4-(4'-己基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0192] A-二(2-甲基-4-(4'-仲丁基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0193] A-二(2-乙基-4-苯基-苄基)二氯化锆，  
[0194] A-二(2-乙基-4-(4'-甲基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0195] A-二(2-乙基-4-(4'-乙基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0196] A-二(2-乙基-4-(4'-正丙基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0197] A-二(2-乙基-4-(4'-正丁基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0198] A-二(2-乙基-4-(4'-己基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0199] A-二(2-乙基-4-(4'-戊基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0200] A-二(2-乙基-4-(4'-环己基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0201] A-二(2-乙基-4-(4'-仲丁基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0202] A-二(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-苄基)二氯化锆，  
[0203] A-二(2-正丙基-4-苯基-苄基)二氯化锆，  
[0204] A-二(2-正丙基-4-(4'-甲基-苯基)-苄基)二氯化锆，



- [0205] A-二(2-正丙基-4-(4'-乙基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0206] A-二(2-正丙基-4-(4'-异丙基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0207] A-二(2-正丙基-4-(4'-正丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0208] A-二(2-正丙基-4-(4'-己基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0209] A-二(2-正丙基-4-(4'-环己基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0210] A-二(2-正丙基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0211] A-二(2-正丙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0212] A-二(2-正丁基-4-苯基-茛基)二氯化锆,
- [0213] A-二(2-正丁基-4-(4'-甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0214] A-二(2-正丁基-4-(4'-乙基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0215] A-二(2-正丁基-4-(4'-正丙基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0216] A-二(2-正丁基-4-(4'-异丙基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0217] A-二(2-正丁基-4-(4'-正丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0218] A-二(2-正丁基-4-(4'-己基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0219] A-二(2-正丁基-4-(4'-环己基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0220] A-二(2-正丁基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0221] A-二(2-正丁基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0222] A-二(2-己基-4-苯基-茛基)二氯化锆,
- [0223] A-二(2-己基-4-(4'-甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0224] A-二(2-己基-4-(4'-乙基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0225] A-二(2-己基-4-(4'-正丙基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0226] A-二(2-己基-4-(4'-异丙基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0227] A-二(2-己基-4-(4'-正丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0228] A-二(2-己基-4-(4'-正己基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0229] A-二(2-己基-4-(4'-环己基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0230] A-二(2-己基-4-(4'-仲丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0231] A-二(2-己基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0232] A-二(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茛基)锆二(二甲基胺),
- [0233] A-二(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茛基)锆二苄基,
- [0234] A-二(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茛基)锆二甲基,
- [0235] A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0236] A-(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0237] A-(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-甲基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0238] A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-乙基-苯基)-茛基)二氯化锆,
- [0239] A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丙基-苯基)-茛基)-二

氯化锆,

[0240] A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基-苯基)-茚基)-二氯化锆,

[0241] A-(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基-苯基)-茚基)-二氯化锆,

[0242] A-(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基-苯基)-茚基)-二氯化锆,

[0243] A-(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-异丙基-苯基)-茚基)-二氯化锆,

[0244] A-(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)-二氯化锆,

[0245] A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)-二氯化锆,

[0246] A-(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正丁基-苯基)-茚基)-二氯化锆,

[0247] A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-s-丁基-苯基)-茚基)-二氯化锆,

[0248] A-(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-s-丁基-苯基)-茚基)-二氯化锆,

[0249] A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)-二氯化锆,

[0250] A-(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茚基)-二氯化锆,

[0251] A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基-苯基)-茚基)-二氯化锆,

[0252] A-(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基-苯基)-茚基)-二氯化锆,

[0253] A-(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正戊基-苯基)-茚基)-二氯化锆,

[0254] A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)-二氯化锆,

[0255] A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)-二氯化锆,

[0256] A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)-二氯化锆,

[0257] A-(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)-二氯化锆,

[0258] A-(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-正己基-苯基)-茚基)-二氯化锆,

- [0259] A-(2,5-二甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-环己基-苯基)-茛基)-二氯化锆,
- [0260] A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基-苯基)-茛基)-二氯化锆,
- [0261] A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基-苯基)-茛基)-二氯化锆,
- [0262] A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基-苯基)-茛基)-二氯化锆,
- [0263] A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三甲基甲硅烷基-苯基)-茛基)-二氯化锆,
- [0264] A-(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基-苯基)-茛基)-二氯化锆,
- [0265] A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基-苯基)-茛基)-二氯化锆,
- [0266] A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基-苯基)-茛基)-二氯化锆,
- [0267] A-(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-金刚烷基-苯基)-茛基)-二氯化锆,
- [0268] A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基-苯基)-茛基)-二氯化锆,
- [0269] A-(2,5-二甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基-苯基)-茛基)-二氯化锆,
- [0270] A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基-苯基)-茛基)-二氯化锆,
- [0271] A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-三(三氟甲基)甲基-苯基)-茛基)-二氯化锆,
- [0272] A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-乙基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茛基)-二氯化锆,
- [0273] A-(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-正丁基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茛基)-二氯化锆,
- [0274] A-(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)-茛基)-二氯化锆,
- [0275] A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茛基)-二氯化锆,
- [0276] A-(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基茛基)-二氯化锆,
- [0277] A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基茛基)-二氯化锆,
- [0278] A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基茛基)-二氯化锆,
- [0279] A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基茛基)-二氯化锆,
- [0280] A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(茛基)-二氯化锆,
- [0281] A-(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(茛基)-二氯化锆,

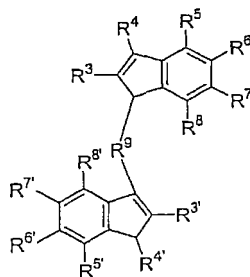
- [0282] A-(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(茛基)二氯化锆,
- [0283] A-(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(茛基)二氯化锆,
- [0284] A-(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(茛基)二氯化锆,
- [0285] A-(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(茛基)二氯化锆,
- [0286] A-(2,5-二甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(茛基)二氯化锆,
- [0287] A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(茛基)二氯化锆,
- [0288] A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(茛基)二氯化锆,
- [0289] A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(茛基)二氯化锆,
- [0290] A-(2,5-二甲基-4-硫杂并环戊二烯)(茛基)二氯化锆,
- [0291] A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茛基)二氯化锆,
- [0292] A-(2-甲基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茛基)二氯化锆,
- [0293] A-(2-甲基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茛基)二氯化锆,
- [0294] A-(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茛基)二氯化锆,
- [0295] A-(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茛基)二氯化锆,
- [0296] A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茛基)二氯化锆,
- [0297] A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茛基)二氯化锆,
- [0298] A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茛基)二氯化锆,
- [0299] A-(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4-苯基-茛基)二氯化锆,
- [0300] A-(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆,
- [0301] A-(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆,
- [0302] A-(2-甲基-N-苯基-5-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆,
- [0303] A-(2-甲基-N-苯基-6-氮杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆,
- [0304] A-(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆,
- [0305] A-(2-甲基-5-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆,
- [0306] A-(2-甲基-6-硫杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆,
- [0307] A-(2-甲基-4-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆,
- [0308] A-(2-甲基-5-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆,
- [0309] A-(2-甲基-6-氧杂并环戊二烯)(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆,
- [0310] A-二(2-甲基-4-氮杂并环戊二烯)二氯化锆,
- [0311] A-二(2-甲基-N-苯基-4-氮杂并环戊二烯)二氯化锆,
- [0312] A-二(2-甲基-4-硫杂并环戊二烯)二氯化锆。
- [0313] A 是二丙基硅烷二基,二丁基硅烷二基,二戊基硅烷二基,二己基硅烷二基,二庚基硅烷二基,二辛基硅烷二基,二壬基硅烷二基,二癸基硅烷二基,二(十一烷基)硅烷二基,二(十二烷基)硅烷二基,二丙基锆烷二基,二丁基锆烷二基,二戊基锆烷二基,二己基锆烷二基,二庚基锆烷二基,二辛基锆烷二基,二壬基锆烷二基,二癸基锆烷二基,二(十一烷基)锆烷二基或二(十二烷基)锆烷二基,己基(甲基)锆烷二基,丁基(甲基)硅烷二基,丁基(乙基)硅烷二基,丁基(丙基)硅烷二基,戊基(甲基)硅烷二基,戊基(乙基)硅烷二基,戊基(丙基)硅烷二基,己基(甲基)硅烷二基,己基(乙基)硅烷二基或己基(丙基)硅烷二基,上列桥元件A应被理解成桥原子上的取代基名称也包括所有的结构异构

体,就好像它们被明确列出一样。例如,二丁基硅烷二基同时包括二(正丁基)硅烷二基,二(仲丁基)硅烷二基,二(叔丁基)硅烷二基,或这些结构异构体的混合物。相似地,二戊基硅烷二基的名称也包括例如二(环戊基)硅烷二基,己基(甲基)硅烷二基的名称也包括例如环己基(甲基)硅烷二基。

[0314] 式 1a-1d 的金属茂化合物的特别优选的单元 A 是二-正丙基硅烷二基,二-正丁基硅烷二基,二-正戊基硅烷二基,二(环戊基)硅烷二基,二-正己基硅烷二基,环己基(甲基)硅烷二基,(正丁基)(甲基)硅烷二基和(正己基)(甲基)硅烷二基。

[0315] 本发明的另一目的是具有式 LS 或其双键异构体的配体体系,

[0316]



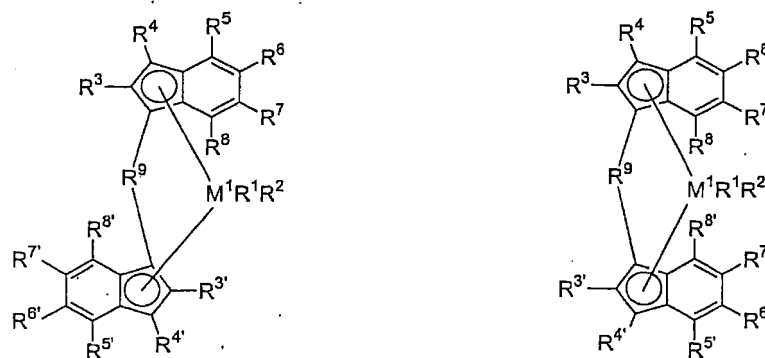
[0317] (式 LS)

[0318] 其中变量 R 按式 1a-1d 中定义的,包括优选的实施方案。

[0319] 代替式 1a-1d 的优选的纯手性桥连外消旋或假外消旋金属茂化合物,在催化剂制备中可以使用式 1a-1d 的金属茂和相应的内消旋或假内消旋金属茂的混合物。然而,对于使用金属茂聚合烯烃成全规聚烯烃中,特别优选的是制备异构纯外消旋型,因为相应的内消旋型会产生不需要的无规立构聚丙烯(“PP”)。“异构纯”外消旋型应被理解成指外消旋:内消旋比大于 5:1,优选至少 10:1,更优选至少 15:1 和最优选至少 20:1。本文中,术语“外消旋”包括“假外消旋”,术语“内消旋”包括“假内消旋”。

[0320] 外消旋/假外消旋异构体      内消旋/假内消旋异构体

[0321]



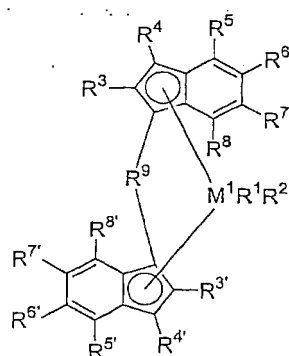
[0322] 本发明还包括制备本发明的过渡金属化合物的方法。

[0323] 因此,本发明的一个目的是制备下式 1a-1d 的化合物的方法。

[0324]  $R^9L^1L^2M^1R^1R^2$

[0325] (式 1a)

[0326]

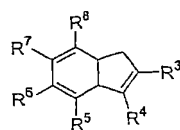


[0327] (式 1b-1d)

[0328] 其中变量 L, R 和  $M^1$  具有上述含义, 包括优选的实施方案, 该方法包括如下步骤:

[0329] a) 用碱使下式 2 的化合物脱质子:

[0330]

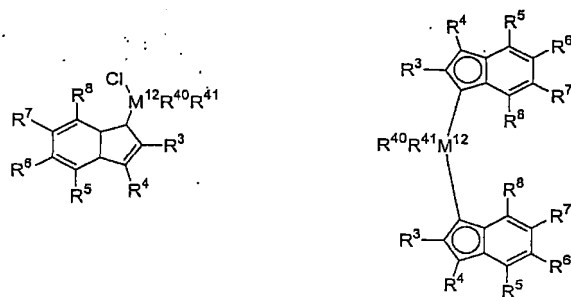


[0331] (式 2)

[0332] 其中  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , 和  $R^8$  具有上述含义。

[0333] b) 如果  $R^9$  为  $M^{12}R^{40}R^{41}$ , 其中  $M^{12}$ ,  $R^{40}$ , 和  $R^{41}$  具有上述含义, 那么使步骤 (a) 的脱质子的化合物与  $R^{40}R^{41}M^{12}X_2$  反应, 依据所用的定量比, 形成式 3 或式 4 的化合物, 进一步进行制备, 其中  $R^{40}$ ,  $R^{41}$ , 和  $M^{12}$  具有上述含义, X 可以相同或不同, 是卤原子, 优选氯, 溴, 或碘, 或另一种离去基团, 优选三氟甲磺酸酯, 甲苯磺酸酯, 或甲磺酸酯。

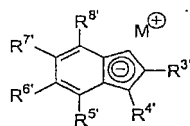
[0334]



[0335] (式 3) (式 4)

[0336] c) 在制备的式 3 的氯硅烷茚或氯锆烷茚中, 这些与式 5 的金属 - 茚化合物反应

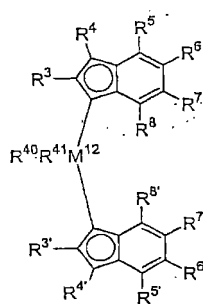
[0337]



[0338] (式 5)

[0339] 其中 M 代表 Li, Na, 或 K, 和  $R^{3'}$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^{5'}$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{7'}$ , 和  $R^{8'}$  具有上述含义, 以得到式 6 的化合物。

[0340]



[0341] (式 6)

[0342] d) 式 4 或 6 的化合物与碱反应并加入  $M^1C_{14}$ , 其中  $M^1$  代表锆, 钛, 或钪, 以形成式 1a-1d 的化合物。

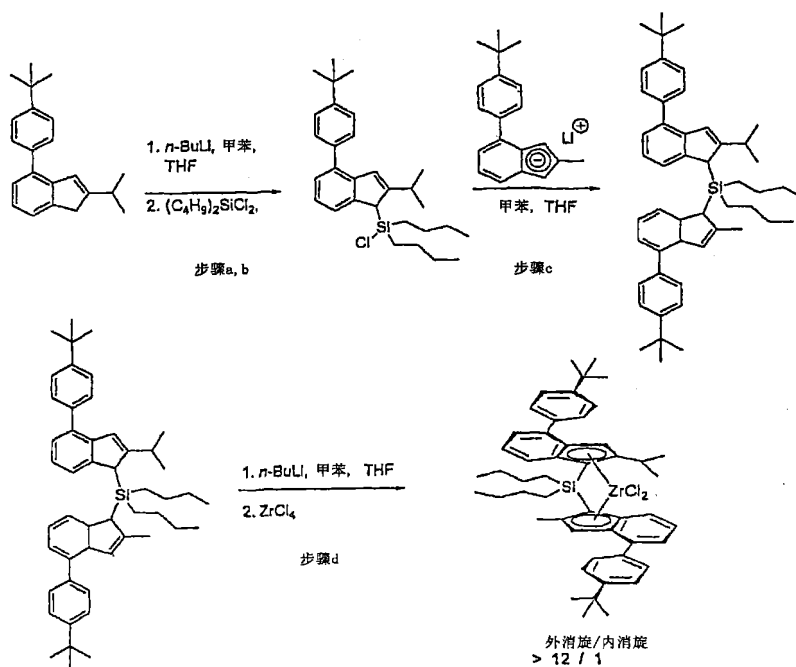
[0343] 在步骤 (a) 中, 使用强碱 (例如正丁基锂), 在惰性溶剂 (由一种或多种芳香或脂肪族烃和 / 或一种或多种极性、非质子溶剂组成) 中, 使式 2 的化合物例如 2- 甲基 -7-(4' - 叔丁基苯基) 茛脱质子。脱质子在  $-70^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$  的温度下进行, 并优选  $0^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 。然后得到的金属盐在步骤 (b) 中与含有两个离去基团的硅化合物或锆化合物直接反应, 没有进一步分离。通过调节定量比, 可以优选制备式 3 化合物或式 4 化合物。在步骤 (c) 中式 3 化合物与式 5 的金属 - 茛基化合物。在后面的步骤 (d) 中, 使用强碱 (例如正丁基锂), 在惰性溶剂 (由一种或多种芳香或脂肪族烃和 / 或一种或多种极性、非质子溶剂组成) 中, 使式 4 或 6 的二 (茛基) 硅烷双重脱质子, 由此形成的二锂盐与 Ti, Zr, 或 Hf 源直接反应, 得到式 1a-1d 的化合物, 没有分离。脱质子在  $-70^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$  的温度下进行, 并优选  $0^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 。分别取决于桥  $R^9$  和桥  $R^{40}R^{41}M^{12}$  的性质, 从反应混合物中分离出金属茂, 其中外消旋: 内消旋比或假外消旋: 内消旋比大于 5 : 1, 优选至少 10 : 1, 更优选至少 15 : 1, 最优选至少 20 : 1, 没有任何进一步的外消旋: 内消旋分离步骤。

[0344] 即, 本发明的显著特征在于, 所述方法提供一种包括所述合成的化合物异构体混合物的组合物, 其中外消旋或假外消旋与内消旋或假内消旋重量比大于 5 : 1 (即, 内消旋或假内消旋异构体在混合物中小于 16%)。本文中术语 " 合成的 " 或 " 制备的 " 指从反应混合物中分离出的材料, 而没有使外消旋或假外消旋异构体与内消旋或假内消旋异构体有任何分离。这种特征具有明显的优点, 避免使外消旋和内消旋异构体分离的耗时以及昂贵成本, 从而得到适合催化剂。

[0345] 在下面的图解 1 和 2 中, 再次显示了用于制备式 1a-1d 的过渡金属化合物的本发明方法的各步骤, 列举了优选的实施方案。

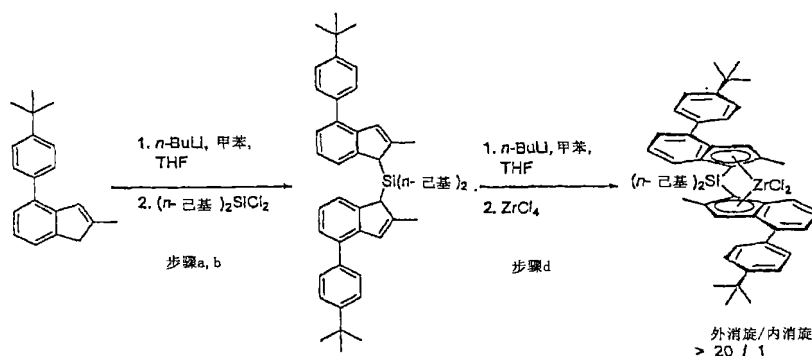
[0346] 图解 1

[0347]



[0348] 图解 2

[0349]



[0350] 此外,本发明涉及一种催化剂体系,其包括至少一种式 1a-1d 的化合物和至少一种助催化剂。

[0351] 可以在根据本发明的催化剂体系中存在的适合助催化剂成分包括铝氧烷, Lewis 酸或离子化合物中的至少一种化合物,其可以与金属茂反应并将金属茂转化成阳离子化合物。

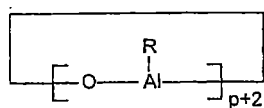
[0352] 作为铝氧烷,优选使用式 7 的化合物。

[0353]  $(R-Al-O)_p$

[0354] (式 7)

[0355] 铝氧烷可以是例如式 8 的环状

[0356]

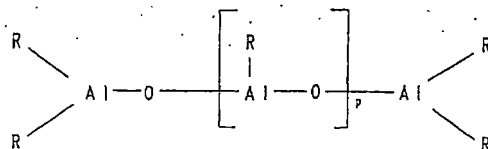




[0357] (式 8)

[0358] 或式 9 的直链状

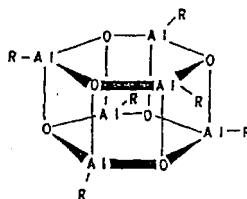
[0359]



[0360] (式 9)

[0361] 或式 10 的簇状, 如最近文献中所述的, 参考 JACS 117(1995), 6465-74, Organometallics 13(1994), 2957-2969。

[0362]



[0363] (式 10)

[0364] 式 (7), (8), (9) 和 (10) 中的基团 R 可以相同或不同, 每一个是  $C_1-C_{20}$  基团, 如 1 ~ 约 6 个碳原子的烷基, 6 ~ 约 18 个碳原子的芳基, 苄基或氢, p 是 2 ~ 50 的整数, 优选 10 ~ 35。

[0365] 优选地, 基团 R 相同, 并且是甲基, 异丁基, 正丁基, 苯基或苄基, 特别优选甲基。

[0366] 如果基团 R 不同, 则它们优选是甲基和氢, 甲基和异丁基或甲基和正丁基, 其中氢, 异丁基或正丁基优选存在比例为 0.01 ~ 40% (基团 R 的量)。

[0367] 铝氧烷可以通过已知方法用各种方式制备。一种方法包括在惰性溶剂如甲苯中铝-烃化合物和 / 或氢化铝-烃化合物与水反应, 水可以是气态、固态、液态或是被束缚的结晶水。为制备具有不同烷基 R 的铝氧烷, 使相应于所需组成和反应性的两种不同三烷基铝 ( $AlR_3 + AlR'_3$ ) 与水反应, 参见 S. Pasykiewicz, Polyhedron 9(1990)429 和 EP-A-0302424。

[0368] 不管是何种制备方法, 所有铝氧烷溶液中通常未反应的铝原料化合物含量都可以变化, 可以是游离形式或是加成物。

[0369] 此外, 代替式 7, 8, 9 或 10 的铝氧烷化合物, 也可以使用经改性的铝氧烷, 其中烃基或氢原子部分地被烷氧基, 芳氧基, 硅氧基或酰氨基团替换。

[0370] 在制备支撑的催化剂体系中所用的铝氧烷和金属茂的量可以在很大范围内变化。然而, 发现有利的是, 式 1a-1d 的金属茂化合物和铝氧烷化合物的量为铝氧烷化合物的铝与金属茂化合物的过渡金属的原子比为 10 : 1 ~ 1000 : 1, 优选 20 : 1 ~ 500 : 1, 特别是 30 : 1 ~ 400 : 1。在甲基铝氧烷情况下, 优选使用  $\geq 30\%$  强度的甲苯溶液, 但也可以使用 10% 强度的溶液。

[0371] 作为 Lewis 酸, 优选使用式 11 的化合物

[0372]  $M^2X^1X^2X^3$

[0373] (式 11)

[0374] 其中  $M^2$  是元素周期表族 13 的元素,特别是 B, Al 或 Ga, 优选 B 或 Al,

[0375]  $X^1, X^2$  和  $X^3$  相同或不同,每一个是氢原子,1 ~ 约 20 个碳原子的烷基,6 ~ 约 15 个碳原子的芳基,在烷基中具有 1 ~ 10 个碳原子、在芳基中具有 6-20 个碳原子的烷芳基、芳烷基、卤代烷基或卤代芳基,或氟,氯,溴或碘。 $X^1, X^2$  和  $X^3$  的优选例子是甲基,丙基,异丙基,异丁基或三氟甲基,不饱和基团,如芳基或卤代芳基,如苯基,甲苯基,苄基, p- 氟苯基; 3,5- 二氟苯基,五氯苯基,五氟苯基,3,4,5- 三氟苯基和 3,5- 二(三氟甲基)苯基。

[0376] 优选的 Lewis 酸是三甲基铝,三乙基铝,三异丁基铝,三丁基铝,三氟硼烷,三苯基硼烷,三(4- 氟苯基)硼烷,三(3,5- 二氟苯基)硼烷,三(4- 氟甲基苯基)硼烷,三(2,4,6- 三氟苯基)硼烷,三(五氟苯基)硼烷,三(甲苯基)硼烷,三(3,5- 二甲基- 苯基)硼烷,三(3,5- 二氟苯基)硼烷和 / 或三(3,4,5- 三氟苯基)硼烷。

[0377] 特别优选三(五氟苯基)硼烷。

[0378] 作为离子助催化剂,优选使用含有非配位阴离子如四(五氟苯基)硼酸根,四苯基硼酸根,  $SbF_6^-$ ,  $CF_3SO_3^-$  或  $ClO_4^-$  的化合物。适合相反电荷离子是 Lewis 酸或 Broenstedt 酸阳离子。

[0379] 作为 Broensted 酸,特别优选质子化的胺或苯胺衍生物如甲基铵,苯铵,二甲基铵,二乙基铵, N- 甲基苯铵,二苯基铵, N, N- 二甲基苯铵,三甲基铵,三乙基铵,三- 正丁基铵,甲基二苯基铵,吡啶盐, p- 溴 -N, N- 二甲基苯铵或 p- 硝基 -N, N- 二甲基苯铵。

[0380] 适合的 Lewis 酸阳离子是式 12 的阳离子

[0381]  $[(Y^{a+})Q_1Q_2 \dots Q_z]^{d+}$

[0382] (式 12)

[0383] 其中 Y 是元素周期表族 1 ~ 16 的元素,

[0384]  $Q_1 \sim Q_z$  是每一个是负电荷基团,如  $C_1-C_{28}$ - 烷基,  $C_6-C_{15}$ - 芳基,在芳基中具有 6 ~ 20 个碳原子、在烷基中具有 1-28 个碳原子的烷芳基、芳烷基、卤代烷基、卤代芳基,3 ~ 约 10 个碳原子并可以带有 1 ~ 约 10 个碳原子的烷基作为取代基的环烷基,卤素,1 ~ 28 个碳原子的烷氧基,6 ~ 15 个碳原子的芳氧基,甲硅烷基或巯基。

[0385] a 是 1-6 的整数,

[0386] z 是 0 ~ 5 的整数,和

[0387] d 相应于 a-z 的差,但 d 大于或等于 1。

[0388] 特别适合的阳离子是碳鎓阳离子,如三苯基碳鎓,氧鎓阳离子,铈阳离子,如四氢噻吩鎓,磷阳离子,如三乙基磷,三苯基磷和二苯基磷,和阳离子过渡金属配合物,如银阳离子和 1,1'- 二甲基二茂铁盐阳离子。

[0389] 可用于本发明中的优选离子化合物包括:

[0390] 三乙基铵四(苯基)硼酸盐,

[0391] 三丁基铵四(苯基)硼酸盐,

[0392] 三甲基铵四(甲苯基)硼酸盐,

[0393] 三丁基铵四(甲苯基)硼酸盐,

[0394] 三丁基铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0395] 三丁基铵四(五氟苯基)铝酸盐,

[0396] 三丙基铵四(二甲基苯基)硼酸盐,

- [0397] 三丁基铵四（三氟甲基苯基）硼酸盐，
- [0398] 三丁基铵四（4-氟苯基）硼酸盐，
- [0399] N,N-二甲基环己基铵四（五氟苯基）硼酸盐，
- [0400] N,N-二甲基苄基铵四（五氟苯基）硼酸盐，
- [0401] N,N-二甲基苯铵四（苯基）硼酸盐，
- [0402] N,N-二乙基苯铵四（苯基）硼酸盐，
- [0403] N,N-二甲基苯铵四（五氟苯基）硼酸盐，
- [0404] N,N-二甲基苯铵四（五氟苯基）铝酸盐，
- [0405] 二（丙基）铵四（五氟苯基）硼酸盐，
- [0406] 二（环己基）铵四（五氟苯基）硼酸盐，
- [0407] 三苯基磷四（苯基）硼酸盐，
- [0408] 三乙基磷四（苯基）硼酸盐，
- [0409] 二苯基磷四（苯基）硼酸盐，
- [0410] 三（甲基苯基）磷四（苯基）硼酸盐，
- [0411] 三（二甲基苯基）磷四（苯基）硼酸盐，
- [0412] 三苯基碳鎓四（五氟苯基）硼酸盐，
- [0413] 三苯基碳鎓四（五氟苯基）铝酸盐，
- [0414] 三苯基碳鎓四（苯基）铝酸盐，
- [0415] 二茂铁盐四（五氟苯基）硼酸盐，和 / 或
- [0416] 二茂铁盐四（五氟苯基）铝酸盐。
- [0417] 优选三苯基碳鎓四（五氟苯基）硼酸盐，N,N-二甲基环己基铵四（五氟苯基）硼酸盐或 N,N-二甲基苄基铵四（五氟苯基）硼酸盐。
- [0418] 也可以使用上述和下述形成阳离子的化合物的混合物。优选的混合物包括铝氧烷和离子化合物和 / 或 Lewis 酸。
- [0419] 其他有用的助催化剂成分是硼烷或碳硼烷化合物，如
- [0420] 7,8-二碳十一碳硼烷 (13)，
- [0421] 十一氢化 -7,8-二甲基 -7,8-二碳十一碳硼烷，
- [0422] 十二氢化 -1-苯基 -1,3-二碳九硼烷，
- [0423] 三（丁基）铵十氢化 -8-乙基 -7,9-二碳十一碳硼酸盐，
- [0424] 4-碳九硼烷 (14)，
- [0425] 二（三（丁基）铵）九硼酸盐，
- [0426] 二（三（丁基）铵）十一硼酸盐，
- [0427] 二（三（丁基）铵）十二硼酸盐，
- [0428] 二（三（丁基）铵）十氯十硼酸盐，
- [0429] 三（丁基）铵 -1-碳十硼酸盐，
- [0430] 三（丁基）铵 -1-碳十二硼酸盐，
- [0431] 三（丁基）铵 -1-三甲基甲硅烷基 -1-碳十硼酸盐，
- [0432] 三（丁基）铵二（九氢化 -1,3-二碳九硼酸根）钴酸盐 (III)，
- [0433] 三（丁基）铵二（十一氢化 -7,8-二碳十一硼酸根）高铁酸盐 (III)。

[0434] 按式 1a-1d 的金属茂化合物计, Lewis 酸或具有 Lewis 酸或 Broensted 酸阳离子的离子化合物的量优选为 0.1 ~ 20 当量, 优选 1 ~ 10 当量。

[0435] 如专利申请 WO 99/40,129 中所述, 至少一种 Lewis 碱与双金属化合物  $R_i^{17}M^3(-O-M^3R_j^{18})_v$  或  $R_i^{18}M^3(-O-M^3R_j^{17})_v$  (式 13) 的组合物作为助催化剂体系同样是重要的。

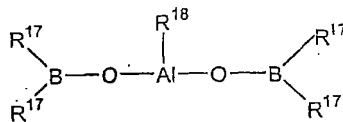
[0436] 在这一点上,  $R^{17}$  和  $R^{18}$  相同或不同, 代表氢原子, 卤原子,  $C_1-C_{40}$  含碳基团, 特别是 1 ~ 约 20 个碳原子的烷基, 1 ~ 约 20 个碳原子的卤代烷基, 1 ~ 约 10 个碳原子的烷氧基, 6 ~ 约 20 个碳原子的芳基, 6 ~ 约 20 个碳原子的卤代芳基, 6 ~ 约 20 个碳原子的芳氧基, 7 ~ 约 40 个碳原子的芳烷基, 7 ~ 约 40 个碳原子的卤代芳烷基, 7 ~ 约 40 个碳原子的烷芳基, 或 7 ~ 约 40 个碳原子的卤代烷芳基。  $R^{17}$  也可以是  $-OSiR^{51}_3$  基团, 其中  $R^{51}$  基团相同或不同, 与  $R^{17}$  具有相同含义,

[0437]  $M^3$  相同或不同, 代表元素周期表主族 III 的元素,

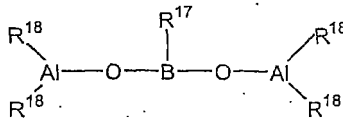
[0438]  $i, j$  和  $v$  每一个代表 0, 1, 或 2 整数,  $i+j+v$  不等于 0。

[0439] 优选的助催化剂体系是式 (A) 和 (B) 的化合物

[0440]



(A)



(B)

[0441] 其中  $R^{17}$  和  $R^{18}$  具有上述相同含义。

[0442] 此外, 通常被认为是优选的化合物是通过使至少一种式 (C) 和 / 或 (D) 和 / 或 (E) 的化合物与至少一种式 (F) 的化合物反应形成的那些。

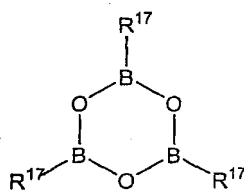
[0443]  $R_f^{17}B-(DR^{27})_g$

[0444] (C)

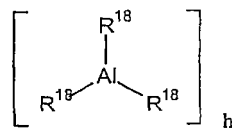
[0445]  $R_2^{17}B-D-BR^{17}_2$

[0446] (D)

[0447]



(E)



(F)

[0448] 其中

[0449]  $R^{27}$  可以是氢原子或无硼  $C_1-C_{40}$  含碳基团, 如 1 ~ 约 20 个碳原子的烷基, 6 ~ 约 20 个碳原子的芳基, 7 ~ 约 40 个碳原子的芳烷基, 和 7 ~ 约 40 个碳原子的烷芳基, 和其中  $R^{17}$ ,  $R^{18}$  具有上述相同含义,

[0450] D 是元素周期表主族 VI 的元素或  $NR^{61}$  基团, 其中  $R^{61}$  是氢原子或  $C_1-C_{20}$  烃基, 如 1 ~ 约 20 个碳原子的烷基或 6 ~ 约 20 个碳原子的芳基,

[0451] f 是 0 ~ 3 的整数,

[0452] g 是 0 ~ 3 的整数,  $z+y$  不等于 0, 和

[0453] h 是 1 ~ 10 的整数。

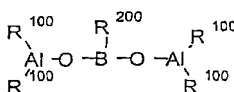
[0454] 式 13 的双金属化合物可以与式 14 的有机金属化合物即  $[M^4R^{19}_q]_k$  化合, 其中  $M^4$  是元素周期表主族 I, II, 或 III 的元素,  $R^{19}$  相同或不同并代表氢原子, 卤原子,  $C_1-C_{40}$  含碳基团, 1 ~ 约 20 个碳原子的烷基, 约 6 ~ 约 40 个碳原子的芳基, 7 ~ 约 40 个碳原子的芳烷基, 和 7 ~ 约 40 个碳原子的烷芳基, q 是 1 ~ 3 的整数, 和 k 是 1 ~ 4 的整数。

[0455] 式 14 的有机金属化合物优选是中性 Lewis 酸, 其中  $M^4$  代表锂, 镁, 和 / 或铝, 特别是铝。优选的式 14 的有机金属化合物的实例是三甲基铝, 三乙基铝, 三异丙基铝, 三己基铝, 三辛基铝, 三 - 正丁基铝, 三 - 正丙基铝, 三异戊二烯铝, 二甲基铝一氯化物, 铝一氯化物, 二异丁基铝一氯化物, 甲基铝倍半氯化物, 乙基铝倍半氯化物, 二甲基铝氢化物, 铝氢化物, 二异丙基铝氢化物, 二甲基铝 (三甲基硅氧化物), 二甲基铝 (三乙基硅氧化物), 苯基丙氨酸 (phenylalan), 五氟苯基丙氨酸和 o- 甲苯基丙氨酸。

[0456] 本发明的催化剂体系含有有机硼铝化合物作为助催化活性化合物, 并含有式 13 的单元。其中  $M^3$  代表硼或铝的式 13 化合物是优选的。含有式 13 单元的化合物可以是单体或直链、环状或笼状低聚物。通过 Lewis 酸 - 碱相互作用, 含有式 13 单元的两种或多种化合物自身可以形成二聚物、三聚物或高级化合物。

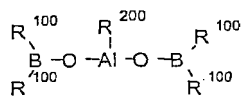
[0457] 优选的助催化活性双金属化合物相应于式 15 和 16,

[0458]



[0459] (式 15)

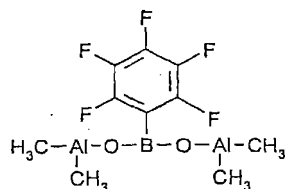
[0460]



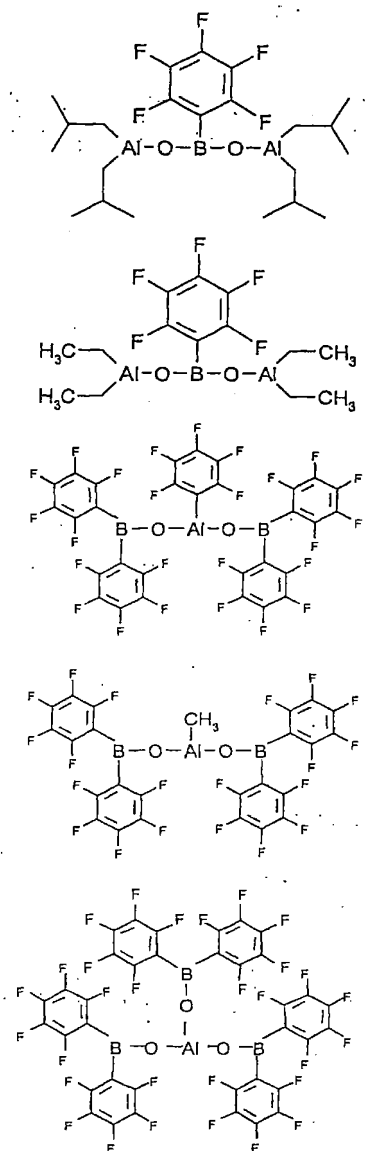
[0461] (式 16)

[0462] 其中  $R^{100}$  和  $R^{200}$  与式 13 中的取代基  $R^{17}$  和  $R^{18}$  具有相同含义。式 15 和 16 的助催化活性化合物实例是

[0463]



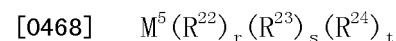
[0464]



[0465] EP-A-924, 223, DE 19622207.9, EP-A-601, 830, EP-A-824, 112, EP-A-824, 113, WO 99/06, 414, EP-A-811, 627, WO 97/11, 775, DE 19606167.9 和 DE 19804970 中所述的化合物将被用作另外的助催化剂,可以是未支撑或支撑的形式。

[0466] 按所用的式 1a-1d 的金属茂化合物的量计,本发明催化剂中所用的式 13 和 / 或 15 和 / 或 16 的助催化剂的量可以为 0.1 ~ 500 当量,优选 1 ~ 300 当量,最优选 5 ~ 150 当量。

[0467] 本发明的催化剂体系还可以包括作为额外成分的式 17 的金属化合物,



[0469] (式 17)

[0470] 其中  $M^5$  是碱金属,碱土金属或元素周期表族 13 的金属,

[0471]  $R^{22}$  是氢原子,1 ~ 约 10 个碳原子的烷基,6 ~ 约 15 个碳原子的芳基,或在烷基部分具有 1 ~ 10 个碳原子、在芳基部分具有 6 ~ 20 个碳原子的烷芳基或芳烷基,

[0472]  $R^{23}$  和  $R^{24}$  每一个是氢原子,卤原子,1 ~ 约 10 个碳原子的烷基,约 6 ~ 约 15 个碳原子的  $C_6-C_{15}$ -芳基,或在烷基部分具有 1 ~ 10 个碳原子、在芳基部分具有 6 ~ 20 个碳原子的烷芳基、芳烷基或烷氧基,

[0473] r 是 1 ~ 3 的整数, s 和 t 是 0 ~ 2 的整数,其中 r+s+t 之和相应于  $M^5$  的化合价,

[0474] 其中该成分与上述助催化剂化合物不同。也可以使用各种式 17 金属化合物的混合物。

[0475] 在式 17 的金属化合物中,优选是其中  $M^5$  是锂,镁或铝, $R^{23}$  和  $R^{24}$  每一个是 1 ~ 约 10 个碳原子的烷基的那些。特别优选的式 17 金属化合物是正丁基锂,正丁基 - 正辛基 - 镁,正丁基 - 正庚基镁,三 - 正己基铝,三异丁基铝,三乙基铝,三甲基铝或其混合物。

[0476] 如果使用式 17 的金属化合物,那么优选其在催化剂体系中的量使得  $M^5$  与式 1a-1d 的金属茂化合物的过渡金属的摩尔比为 800 : 1 ~ 1 : 1,特别 200 : 1 ~ 2 : 1。

[0477] 本发明的催化剂体系的载体成分可以是任何有机或无机惰性固体,特别是多孔载体如水滑石,滑石,无机氧化物和细分散的聚合物粉末。

[0478] 优选使用的适合无机氧化物包括元素周期表族 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 和 16 的金属氧化物,如二氧化硅,氧化铝,铝硅酸盐,沸石, MgO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 或 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ZnO, ThO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O 或混合氧化物,如 Al/Si 氧化物, Mg/Al 氧化物或 Al/Mg/Si 氧化物。其他适合无机载体材料是 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>。

[0479] 适合聚合物粉末是均聚物,共聚物,交联的聚合物或聚合物共混物。这种聚合物的实例是聚乙烯,聚丙烯,聚丁烯,聚苯乙烯,二乙烯基苯交联的聚苯乙烯,聚氯乙烯,丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物,聚酰胺,聚甲基丙烯酸酯,聚碳酸酯,聚酯,聚缩醛或聚乙烯醇。

[0480] 优选的载体材料其比表面积为 10 ~ 1000m<sup>2</sup>/g,孔体积为 0.1 ~ 5cm<sup>3</sup>/g,平均粒度为 1 ~ 500 μm。优选载体其比表面积为 50 ~ 500m<sup>2</sup>/g,孔体积为 0.5 ~ 3.5cm<sup>3</sup>/g,平均粒度为 5 ~ 250 μm。特别优选载体其比表面积为 200 ~ 400m<sup>2</sup>/g,孔体积为 0.8 ~ 3.0cm<sup>3</sup>/g,平均粒度为 10 ~ 100 μm。

[0481] 载体材料可以进行热和化学预处理,以调节载体的某些性能(例如水或羟基含量)。

[0482] 如果载体材料具有低水分含量或残余溶剂含量,那么可以省略使用之前的脱水或

干燥。如果不是这种情况,例如在使用硅胶作为载体材料时,建议进行脱水或干燥。载体材料的热脱水或干燥可以在减压、同时充入惰性气体(氮气)的条件下进行。干燥温度为 $100^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ,优选 $150^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。在这种情况下压力不是很关键。干燥过程的时间可以是 $1\sim 24$ 小时。但也可以是更短或更长的干燥时间。

[0483] 此外或可选择地,载体材料的脱水或干燥也可以利用化学手段进行,通过使吸附的水和/或表面羟基与适合钝化剂反应。与钝化剂的反应可以使羟基完全或部分地转化成不会与催化活性中心有任何不利相互作用的形式。适合的钝化剂是卤化硅,硅烷或胺,例如四氯化硅,氯三甲基硅烷,二氯二烷基硅烷,二甲基氨基三氯硅烷,N,N-二甲基苯胺或N,N-二甲基苄基胺,或铝,硼和镁的有机金属化合物,例如,铝氧烷,三甲基铝,三乙基铝,三异丁基铝,三乙基硼烷或二丁基镁。载体材料的化学脱水或钝化可以通过在没有空气和水分的条件下,使载体材料在适合溶剂中的悬浮液与纯形式或溶解在适合溶剂中的钝化剂反应来进行。适合溶剂是脂肪烃或芳香烃,如戊烷,己烷,庚烷,甲苯或二甲苯。钝化在 $25^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行,优选 $50^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 。温度也可以更高或更低。反应时间是30分钟到20小时,优选 $1\sim 5$ 小时。化学脱水完成后,通过在惰性条件下过滤,用上述适合惰性溶剂洗涤一次或多次,然后在惰性气流中或减压干燥,来分离载体材料。

[0484] 如上所述,也可以使用有机载体材料如细分散的聚烯烃粉末,同样在使用之前应该通过适当的纯化和干燥步骤除去任何结合水分,残余溶剂或其他杂质。

[0485] 根据本发明的支撑的催化剂体系可以各种方法制备。

[0486] 在本发明一个实施方案中,至少一种上述式1a-1d的金属茂成分在适合溶剂中与至少一种助催化剂成分接触,优选得到可溶解的反应产物,加成物或混合物。得到的组合物与脱水或钝化的载体材料混合,除去溶剂,干燥得到的支撑的金属茂催化剂体系,以确保从载体材料的孔中完全或大部分地除去溶剂。得到的支撑的催化剂是自由流动的粉末。

[0487] 例如,制备自由流动并在需要时预聚合的支撑的催化剂体系的方法包括如下步骤:

[0488] a) 在适合溶剂或悬浮介质中制备金属茂/助催化剂混合物,其中金属茂成分具有上述一种结构,

[0489] b) 将得到的金属茂/助催化剂混合物涂覆到多孔、优选无机并在需要时经热或化学预处理的载体上,

[0490] c) 从得到的混合物中除去大部分溶剂,

[0491] d) 分离支撑的催化剂体系,和

[0492] e) 需要时,使得到的支撑的催化剂体系与一种或多种烯烃单体预聚合,得到预聚合的支撑的催化剂体系。

[0493] 在本发明另一个实施方案中,金属茂/助催化剂组合物与脱水或钝化的载体材料混合,回收支撑的催化剂,并任选用芳香烃和/或链烷烃溶剂洗涤。然后在非反应性悬浮介质如链烷烃溶剂,矿物油或蜡中分散分离的催化剂。

[0494] 在本发明另一个实施方案中,根据WO 00/05277和WO 98/01481(相应于EP 0909279B1和US 6,265,339)中所公开的过程制备催化剂。

[0495] 在本发明另一个实施方案中,制备自由流动并在需要时预聚合的支撑的催化剂体系,包括如下步骤:



- [0496] a) 在适合溶剂或悬浮介质中制备三烷基铝 / 硼酸混合物,
- [0497] b) 将三烷基铝 / 硼酸混合物涂覆到多孔、优选无机并在需要时经热或化学预处理的载体上, 该载体之前用碱处理过,
- [0498] c) 从得到的混合物中除去大部分溶剂, 得到支撑的助催化剂,
- [0499] d) 在适合溶剂或悬浮介质中制备金属茂 / 支撑的助催化剂混合物, 其中金属茂成分具有上述一种结构,
- [0500] e) 分离支撑的催化剂体系, 和
- [0501] f) 需要时, 使得到的支撑的催化剂体系与一种或多种烯烃单体预聚合, 得到预聚合的支撑的催化剂体系。
- [0502] 制备金属茂 / 助催化剂混合物的优选溶剂是烃和烃混合物, 它在选定的反应温度下是液体, 并且各成分优选在其中溶解。然而, 各成分的溶解度不是先决条件, 只要能保证金属茂和助催化剂成分的反应产物可以在所选溶剂中溶解。适合溶剂是烷烃, 如戊烷, 异戊烷, 己烷, 异己烷, 庚烷, 辛烷和壬烷, 环烷烃, 如环戊烷和环己烷, 和芳香烃, 如苯, 甲苯, 乙苯和二乙苯。极特别优选甲苯, 庚烷和乙苯。
- [0503] 为进行预活化, 固体形式的金属茂溶解在助催化剂在适合溶剂中的溶液中。也可以单独将金属茂溶解在适合溶剂中, 然后将该溶液与助催化剂溶液混合。优选使用甲苯。预活化时间为 1 分钟到 200 小时。预活化可以在室温 25°C 下进行。在各别情况下, 使用较高温度可以减少所需的预活化时间, 并另外地提高活性。在这种情况下高温指 25°C ~ 100°C。
- [0504] 随后将预活化的溶液或金属茂 / 助催化剂混合物与干粉末形式或上述一种溶剂中的悬浮液形式的惰性载体材料 (通常是硅胶) 混合。载体材料优选用作粉末。预活化的金属茂 / 助催化剂溶液或金属茂 / 助催化剂混合物可以加到初始加入的载体材料中, 或者载体材料可以加到初始加入的溶液中。
- [0505] 预活化的溶液或金属茂 / 助催化剂混合物的体积可以超过所用载体材料的总孔体积的 100%, 或者达到总孔体积的 100%。
- [0506] 预活化的溶液或金属茂 / 助催化剂混合物与载体材料接触的温度可以为 0°C ~ 100°C。然而, 也可以使用更低或更高温度。
- [0507] 在从支撑的催化剂体系中完全或大部分除去溶剂时, 可以搅拌混合物并在需要时进行加热。优选地, 除去可见部分的溶剂和载体材料的孔中的部分。可以使用减压和 / 或充入惰性气体的常规方法除去溶剂。在干燥过程中, 加热混合物, 直到自由溶剂已被除去, 这通常在 30°C ~ 60°C 的优选温度下进行 1 ~ 3 小时。自由溶剂是混合物中溶剂的可见部分。在本发明中, 残余溶剂是孔中的部分。
- [0508] 作为对完全除去溶剂的选择, 也可以干燥支撑的催化剂体系, 直到仅有一定残余溶剂量存在, 而自由溶剂已被完全除去。随后, 用低沸点烃如戊烷或己烷洗涤支撑的催化剂体系, 并再次干燥。
- [0509] 根据本发明制备的支撑的催化剂体系可直接用于聚合烯烃, 或在聚合过程中使用之前与一种或多种烯烃单体预聚合, 可以使用氢作为摩尔质量调节剂或者不使用氢。预聚合支撑的催化剂体系的过程公开在 WO 94/28034 中。
- [0510] 作为添加剂, 可以在制备支撑的催化剂体系之前或之后, 加入少量烯烃, 优选  $\alpha$ - 烯烃如苯乙烯或苯基二甲基乙烯基硅烷, 作为提高活性成分或抗静电剂, 这公开在

U. S. 申请 08/365, 280 中。添加剂与式 1a-1d 的金属茂成分的摩尔比优选为 1 : 1000 ~ 1000 : 1, 极特别优选为 1 : 20 ~ 20 : 1。

[0511] 本发明也提供一种在包括至少一种式 1a-1d 的过渡金属成分的本发明催化剂体系存在下通过聚合一种或多种烯烃来制备聚烯烃的方法。在本发明中, 术语聚合指均聚合和共聚合, 术语共聚合包括超过三种不同单体的三聚合或共聚合。

[0512] 优选聚合式  $R^m-CH=CH-R^n$  的烯烃, 其中  $R^m$  和  $R^n$  相同或不同, 每一个是氢原子或 1 ~ 20 个碳原子的基团, 特别是 1 ~ 10 个碳原子的基团, 且  $R^m$  和  $R^n$  与连接它们的原子一起形成一个或多个环。

[0513] 适合烯烃是 1- 烯烃, 例如乙烯, 丙烯, 1- 丁烯, 1- 戊烯, 1- 己烯, 4- 甲基 -1- 戊烯或 1- 辛烯, 苯乙烯, 二烯, 如 1, 3- 丁二烯, 1, 4- 己二烯, 乙烯基降冰片烯, 降冰片二烯, 乙基降冰片二烯, 和环烯烃如降冰片烯, 四环十二烯或甲基降冰片烯。在本发明的方法中, 优选均聚合丙烯或乙烯或共聚合丙烯与乙烯和 / 或一种或多种 4 ~ 20 个碳原子的 1- 烯烃, 例如 1- 丁烯或己烯, 和 / 或一种或多种 4 ~ 20 个碳原子的二烯, 例如 1, 4- 丁二烯, 降冰片二烯, 亚乙基降冰片烯或乙基降冰片二烯。极适合的共聚物是乙烯 - 丙烯共聚物, 丙烯 -1- 戊烯共聚物和乙烯 - 丙烯 -1- 丁烯, 乙烯 - 丙烯 -1- 戊烯或乙烯 - 丙烯 -1, 4- 己二烯三聚物。

[0514] 聚合在  $-60^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$  下进行, 优选  $50^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ , 极特别优选  $50^{\circ}\text{C} \sim 95^{\circ}\text{C}$ 。压力是 0.5 ~ 2000bar, 优选 5 ~ 100bar。

[0515] 聚合可以在溶液, 本体, 悬浮液或气相中连续或间歇地在一个或多个阶段中进行。例如, 抗冲击共聚物优选在超过一个阶段中制备。这种聚合物的均聚物或无规共聚物可以在第一阶段中制备, 共聚物橡胶可以在连续阶段中制备。

[0516] 根据本发明制备的支撑的催化剂体系可以用作聚合烯烃的单独催化剂成分, 或优选与至少一种周期表主族 I ~ III 的元素的烷基化合物混合使用, 例如烷基铝, 烷基镁或烷基锂或铝氧烷。烷基化合物被加到单体或悬浮介质中, 用于使单体物质释放, 从而削弱催化活性。所加入的烷基化合物的量取决于所用单体的质量。

[0517] 为制备具有宽峰或双峰分子量分布或宽或双熔点范围的烯烃聚合物, 推荐使用包括两种或多种不同的金属茂和 / 或两种或多种不同的助催化剂的催化剂体系。可选择地, 可以使用两种或多种不同的本发明催化剂体系的混合物。

[0518] 作为摩尔质量调节剂和 / 或为提高活性, 在需时加入氢。

[0519] 催化剂体系可以固体或烃中悬浮液的形式加到聚合体系中, 或可以用惰性成分处理, 如石蜡、油或蜡, 以实现较佳计量。如果催化剂体系与待聚合的单体或与待聚合的单体混合物一起定量加到反应器中, 那么优选冷却混合单元和定量供给线。

[0520] 此外, 在本发明的方法中可以使用添加剂如抗静电剂或醇, 例如用来改进烯烃聚合物的粒子形态。通常可以使用适合于烯烃聚合方法中的所有抗静电剂。优选将抗静电剂直接加到聚合体系中, 或者与所用催化剂体系一起加入或者单独加入。

[0521] 使用本发明的催化剂体系制备的聚合物表现出均匀粒子形态, 不含有细粉。在使用本发明的催化剂体系进行聚合过程中, 没有得到凝集物或沉淀物。

[0522] 本发明的催化剂体系可提供聚合物, 如高分子量聚丙烯, 并具有较宽范围的立体专一性和区域专一性。

[0523] 使用本发明基于式 1d 的金属茂的催化剂体系制备的共聚物, 其摩尔质量明显高

于现有技术。同时,可以使用本发明的催化剂体系以较高生产能力并在工业相关方法参数条件下制备这种共聚物,而没有形成沉淀物。

[0524] 用本发明方法制备的聚合物特别适于制备如下产品,如纤维,细丝,注射成型零件,薄膜,薄片,盖子,封闭件,瓶子,或大中空体,如性能优异的管道。

[0525] 实施例

[0526] 通用过程

[0527] 在氩气中使用 Schlenk 技术或在手套箱中制备和处理有机金属化合物。所有溶剂在使用之前都用氩气冲洗,并用分子筛干燥。

[0528] 用  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , DSC, GPC 和 IR 谱表征制备的聚合物和所用的金属茂。

[0529] 使用下面的缩略语:

[0530] PP = 聚丙烯

[0531] MC = 金属茂

[0532] Cat = 支撑的催化剂体系

[0533] h = 小时

[0534] VN = 粘度值,单位  $\text{cm}^3/\text{g}$

[0535]  $M_w$  = 聚合物的重均摩尔质量,单位  $\text{g}/\text{mol}$

[0536]  $M_w/M_n$  = 多分散性,根据凝胶渗透色谱 (GPC) 测定

[0537] MFR = 熔流速率,在  $230^\circ\text{C}$  下用 2.16kg 负载测量 (ISO1133)

[0538] m. p. = 聚合物熔点,单位  $^\circ\text{C}$ ,以  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  的第一次加热/冷却/第二次加热速率,根据差示扫描量热法 (DSC, ISO 3146) 测定

[0539]  $T_g$  = 玻璃化转变温度,单位  $^\circ\text{C}$ ,根据差示扫描量热法 (DSC, 条件如上) 测定

[0540] 实施例 1:制备二-正己基硅烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茛)

[0541] 将 10.9g (41.5mmoles) 2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茛加到 190mL 甲苯和 11mL THF 中,在室温下连续加入 17.4mL 正丁基锂 (2.5.M, 甲苯中)。加完后,混合物加热到  $80^\circ\text{C}$ ,在此温度下搅拌 1 小时。冷却到  $40^\circ\text{C}$ ,缓慢滴加 5.8mL (20.7mmoles) 二-正己基二氯硅烷。加入后,反应溶液在  $60^\circ\text{C}$  搅拌 3 小时,室温下过夜。加入 60mL 水,分离形成的各相。有机相用 100mL 水洗涤,水相用总量 100mL 甲苯萃取三次。合并有机相,用硫酸镁干燥。分离硫酸镁之后,除去溶剂,残渣用柱色谱纯化。分离出目标产物二-正己基硅烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茛) 产量 6.6g (44%) (纯度 98%)。

[0542]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

[0543] 7.42-7.04 (m, 14H, 芳香-H), 6.72 (s, br, 2H, 烯烃-H 茛), 3.60, 3.48 (each s, each 1H, SiC-H), 2.04, 2.02 (each s, each 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.33, 1.31 (each s, each 9H, 叔丁基), 1.20-1.02 (m, 16H, 脂肪-H), 0.78-0.72 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.67-0.50 (m, 4H, 脂肪-H)。

[0544] 实施例 2:制备二-正己基硅烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-茛基)二氯化锆

[0545] 将 7.3g (10.1mmoles) 二-正己基硅烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茛)加到 80mL 乙醚中,在室温下加入 8.1mL 正丁基锂溶液 (2.5M, 甲苯中)。加完后,混合物在此温度下搅拌过夜。冷却到  $0^\circ\text{C}$ ,分批加入 2.36g (10.1mmoles) 四氯化锆。加入 20mL 乙醚后,混合物升到室温,在此温度下搅拌 2 小时。用 G3 多孔玻璃过滤器分离形成的沉淀,用

20mL 乙醚洗涤一次。残渣在油泵真空中干燥。得到目标产物,产量 4.9g(55%),外消旋:内消旋比 > 20 : 1。

[0546]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :

[0547] 7.60-6.96(m, 16H, 芳香 -H), 2.22(s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.87-1.35(m, 20H, 脂肪 -H), 1.31(s, 18H, 叔丁基), 0.92(t, 6H,  $\text{CH}_3$ )。

[0548] 实施例 1a 和实施例 2a :

[0549] 分别与实施例 1 和实施例 2 相似,合成配体体系二-正丙基硅烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茛)和相应的金属茂二-正丙基硅烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-茛基)二氯化锆。得到目标产物,外消旋:内消旋比 > 8 : 1。

[0550] 实施例 1b 和实施例 2b :

[0551] 分别与实施例 1 和实施例 2 相似,合成配体体系二-正丁基硅烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茛)和相应的金属茂二-正丁基硅烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-茛基)二氯化锆。得到目标产物,外消旋:内消旋比 > 12 : 1。

[0552] 实施例 1c 和实施例 2c :

[0553] 分别与实施例 1 和实施例 2 相似,合成配体体系二-正戊基硅烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茛)和相应的金属茂二-正戊基硅烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-茛基)二氯化锆。得到目标产物,外消旋:内消旋比 > 17 : 1。

[0554] 实施例 3:制备二乙基硅烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茛)将 48.0g(183mmoles)2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茛加到 822mL 甲苯和 48mL THF 中,在室温下连续加入 77mL 正丁基锂溶液(2.5M, 甲苯中)。加完后,混合物加热到 80°C,在此温度下搅拌 1 小时。冷却到 40°C,缓慢滴加 13.7mL(91.5mmoles)二乙基二氯硅烷。加入后,反应溶液在 60°C 搅拌 3 小时,室温下过夜。加入 400mL 水,分离形成的各相。有机相用 200mL 水洗涤,水相用总量 300mL 甲苯萃取三次。合并有机相,用硫酸镁干燥。分离硫酸镁之后,除去溶剂,残渣用 300mL 戊烷搅拌。过滤分离无色沉淀,用 100mL 戊烷洗涤,真空干燥。分离出目标产物二乙基硅烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茛),产量 27.3g(49%)(纯度 99%)。

[0555]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :

[0556] 7.45-7.09(m, 14H, 芳香 -H), 6.77(s, br, 2H, 烯炔 -H 茛), 3.63, 3.53(each s, each 1H, SiC-H), 2.07(s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.37(s, 18H, 叔丁基), 0.78-0.61(m, 10H, 脂肪 -H)。

[0557] 实施例 4:制备二乙基硅烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-茛基)二氯化锆

[0558] 将 13.3g(21.8mmoles)二乙基硅烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茛)加到 135mL 乙醚中。在室温下加入 17.5mL 正丁基锂溶液(2.5M, 甲苯中),悬浮液在此温度下搅拌过夜。反应溶液冷却到 0°C,分批加入 5.1g(21.8mmoles)四氯化锆。加入后,反应溶液升到室温,在此温度下搅拌 2 小时。用 G3 多孔玻璃过滤器过滤形成的沉淀,残渣用 38mL 乙醚洗涤一次。真空干燥残渣,得到目标产物,产量 8.6g(51%),外消旋:内消旋比 5 : 1。

[0559]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :

[0560] 7.60-6.99(m, 16H, 芳香 -H), 2.23(s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.95-1.78(m, 4H, 脂肪 -H), 1.45(t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.31(s, 18H, 叔丁基)。

[0561] 实施例 5 :制备 (2- 异丙基 -4-(4' - 叔丁基苯基)-1- 茛基) 二 - 正己基氯硅烷  
[0562] 将 20g(68.9mmoles) 2- 异丙基 -4-(4' - 叔丁基苯基)-1- 茛基加到 145mL 甲苯和 4.5mL 二甲氧基乙烷中,在室温下连续加入 27.6mL 正丁基锂溶液 (2.5M, 甲苯中)。加入完成后,混合物加热到 80°C,在此温度下搅拌 1 小时。冷却到室温。得到的反应溶液缓慢滴加到 57.8mL(206mmoles) 二 - 正己基二氯硅烷在 236mL 四氯呋喃中并已冷却到 -40°C 的溶液中。溶液升到室温,搅拌过夜。油泵真空中除去溶剂,余下的残渣溶解在 91mL 甲苯中。用 G4 多孔玻璃过滤器过滤不溶解的氯化锂,用每次 9mL 甲苯洗涤两次。用旋转蒸发器除去溶剂,真空蒸馏除去过量二 - 正己基二氯硅烷。分离出目标产物,产量 34.6g(96%) (70% 根据 GC)。

[0563]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :

[0564] 7.29-7.05(m, 7H, 芳香 -H), 6.73(s, 1H, 烯烃 -H 茛), 3.75(s, 1H, SiCH), 2.86-2.77(m, 1H, 异丙基 -H), 1.29(s, 9H, 叔丁基), 1.29, 1.24(each d, each 3H, 异丙基 - $\text{CH}_3$ ), 0.72-0.63(m, 6H, 脂肪 -H), 0.42-0.06(m, 20H, 脂肪 -H)。

[0565] 实施例 6 :制备二 - 正己基硅烷二基 (2- 异丙基 -4-(4' - 叔丁基苯基)-1- 茛基) (2- 甲基 -4-(4' - 叔丁基苯基)-1- 茛基) 二氯化锆

[0566] 将 16.4g(62.5mmoles) 2- 甲基 -4-(4' - 叔丁基苯基)-1- 茛基加到 197mL 甲苯和 9.2mL 四氯呋喃中,在室温下连续加入 26.3mL 正丁基锂溶液 (2.5M, 甲苯中)。加完后,混合物加热到 80°C,在此温度下搅拌 1 小时。然后冷却。10 分钟内将 32.7g(62.5mmoles) (2- 异丙基 -4-(4' - 叔丁基苯基)-1- 茛基) 二 - 正己基氯硅烷在 68mL 甲苯中的溶液滴加到该反应溶液中。悬浮液在 60°C 搅拌 3 小时。反应溶液冷却到室温,连续加入 50mL 正丁基锂溶液 (2.5M, 甲苯中)。加完后,混合物加热到 80°C,在此温度下搅拌 2 小时。冷却到室温,分批加入 16.9g(72.5mmoles) 四氯化锆。得到的混合物在 45°C 搅拌 2 小时,在室温搅拌 1 小时。用 G3 多孔玻璃过滤器过滤分离形成的沉淀,用 20-mL 四氯呋喃小心洗涤。残渣在油泵真空中干燥,得到产物,产量 32.9g(58%), 外消旋 : 内消旋比 > 15 : 1。

[0567]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :

[0568] 7.71-7.01(m, 16H, 芳香 -H), 3.18-3.11(m, 1H, 异丙基 -H), 2.23(s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.86-1.33(m, 20H, 脂肪 -H), 1.30(s, 18H, 叔丁基), 1.12(d, 3H, 异丙基 - $\text{CH}_3$ ); 1.05(d, 3H, 异丙基 - $\text{CH}_3$ ), 0.89(t, 6H,  $\text{CH}_3$ )。

[0569] 实施例 7 :制备 (2- 异丙基 -4-(4' - 叔丁基苯基)-1- 茛基) 二乙基氯硅烷

[0570] 将 16.4g(56.5mmoles) 2- 异丙基 -4-(4' - 叔丁基苯基)-1- 茛基加到 120mL 甲苯和 4.0mL 二甲氧基乙烷中,在室温下连续加入 22.6mL 正丁基锂溶液 (2.5M, 甲苯中)。加完后,混合物加热到 80°C,在此温度下搅拌 1 小时。冷却到室温。得到的反应溶液缓慢滴加到 25.3mL(169mmoles) 二乙基二氯硅烷在 190mL 四氯呋喃中并已冷却到 -40°C 的溶液中。溶液升到室温,搅拌过夜。油泵真空中除去溶剂,残渣溶解在 75mL 甲苯中。用 G4 多孔玻璃过滤器过滤不溶解的氯化锂,用每次 7mL 甲苯洗涤两次。用旋转蒸发器除去溶剂,得到油。目标产物在 50°C 下在油泵真空中干燥,分离,产量 21.8g(94%) (72% 根据 GC)。

[0571]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :

[0572] 7.16-7.01(m, 7H, 芳香 -H), 6.71(s, 1H, 烯烃 -H 茛), 3.71(s, 1H, SiCH), 2.89-2.81(m, 1H, 异丙基 -H), 1.27(s, 9H, 叔丁基), 1.25, 1.22(each d, each 3H, 异丙基 - $\text{CH}_3$ )。

基-CH<sub>3</sub>), 0.72-0.63(m, 6H, 脂肪-H), 0.21-0.12(m, 4H, 脂肪-H)。

[0573] 实施例 8:制备二乙基硅烷二基(2-异丙基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茛基)(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茛基)二氯化锆

[0574] 将 17.6g(67.0mmoles)2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茛基加到 210mL 甲苯和 10.0mL 四氢呋喃中,在室温下连续加入 28.1mL 正丁基锂溶液(2.5M,甲苯中)。加完后,混合物加热到 80℃,在此温度下搅拌 1 小时。然后冷却。10 分钟内将 27.5g(67.0mmoles)(2-异丙基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茛基)二乙基氯硅烷在 72mL 甲苯中的溶液滴加到该反应溶液中。悬浮液在 60℃搅拌 3 小时。反应溶液冷却到室温,连续加入 54mL 正丁基锂溶液(2.5M,甲苯中)。加完后,混合物加热到 80℃,在此温度下搅拌 2 小时。冷却到室温,分批加入 18.1g(77.6mmoles)四氯化锆。在 45℃搅拌 2 小时,在室温搅拌 1 小时。用 G3 多孔玻璃过滤器过滤分离形成的沉淀,用 20-mL 四氢呋喃小心洗涤。残渣在油泵真空中干燥,得到产物,产量 28.8g(54%),外消旋:内消旋比 5:1。

[0575] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>):

[0576] 7.63-6.90(m, 16H, 芳香-H), 3.20-3.12(m, 1H, 异丙基-H), 2.26(s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.89-1.68(m, 4H, 脂肪-H), 1.47(t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.33(s, 18H, 叔丁基), 1.09(d, 3H, 异丙基-CH<sub>3</sub>), 1.03(d, 3H, 异丙基-CH<sub>3</sub>)。

[0577] 实施例 9:制备二-正己基二(2-甲基-4,5-苯并茛基)硅烷

[0578] 用 12mL 正丁基锂溶液(2.5M, 己烷中)处理 5.4g(30.0mmoles)2-甲基-4,5-苯并茛和 2-甲基-6,7-苯并茛的异构体混合物在 50mL 四氢呋喃中的溶液,加热回流 1 小时。在室温下将得到的红色溶液滴加到 4.0g(15.0mmoles)二-正己基二氯硅烷在 10mL THF 中的溶液中,得到的溶液加热回流 5-6 小时。反应溶液冷却到室温,倒进冰水中。水相用 50mL 乙醚反复萃取。用硫酸镁干燥有机相,除去溶剂,残渣用柱色谱纯化。分离出目标产物,产量 4.8g(58%)。

[0579] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>):

[0580] 7.93-7.18(m, 12H, 芳香-H), 6.33(s, br, 2H, 烯烃-H), 3.50, 3.42(each s, each 1H, SiC-H), 1.98, 1.94(each s, each 3H, CH<sub>3</sub>), 1.25-1.04(m, 16H, 脂肪-H), 0.72-0.65(m, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.63-0.48(m, 4H, 脂肪-H)。

[0581] 实施例 10:制备二-正己基硅烷二基二(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆

[0582] 用 2.9mL 正丁基锂溶液(2.5M, 己烷中)处理 2.0g(3.6mmoles)二-正己基二(2-甲基-4,5-苯并茛基)硅烷在 20mL 四氢呋喃中的溶液,在室温下搅拌 16 小时。反应溶液冷却到 0℃,分批加入 606mg(3.6mmoles)四氯化锆。加入后,溶液升到室温,在此温度下搅拌 2 小时。用 G3 多孔玻璃过滤器过滤形成的沉淀,残渣用 5mL 乙醚洗涤一次。真空干燥残渣,得到目标产物,产量 1.34g(52%),外消旋:内消旋比 > 15:1。

[0583] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>):

[0584] 7.58-7.01(m, 14H, 芳香-H), 2.24(s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.85-1.30(m, 20H, 脂肪-H), 0.88(t, 6H, CH<sub>3</sub>)。

[0585] 实施例 11:制备二-正己基二(2-甲基-茛基)硅烷

[0586] 将 9.2g(70.7mmoles)2-甲基茛基加到 200mL 甲苯和 15mL THF 中,在室温下连续加入 28.3mL 正丁基锂(2.5M,甲苯中)。加完后,混合物加热到 80℃,在此温度下搅拌 1 小时。

冷却到 40℃, 缓慢滴加 9.5g (35.4mmoles) 二-正己基二氯硅烷。加入后, 反应溶液在 60℃ 搅拌 3 小时, 在室温下搅拌过夜。加入 80mL 水, 分离形成的各相。有机相用 100mL 水洗涤, 水相用总量 100mL 甲苯萃取三次。合并有机相, 用硫酸镁干燥。分离硫酸镁之后, 除去溶剂, 残渣用柱色谱纯化。分离出目标产物, 产量 13.3g (82%) (纯度 99%)。

[0587]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :

[0588] 7.53-7.08 (m, 8H, 芳香 -H), 6.38 (s, br, 2H, 烯烃 -H 茛), 3.53, 3.47 (each s, each 1H, SiC-H), 2.07, 2.04 (each s, each 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.15-0.89 (m, 16H, 脂肪 -H), 0.67-0.55 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.51-0.35 (m, 4H, 脂肪 -H)。

[0589] 实施例 12: 制备二-正己基硅烷二基二(2-甲基茛基)二氯化锆

[0590] 用 8.4mL 正丁基锂溶液 (2.5M, 己烷中) 处理 4.8g (10.5mmoles) 二-正己基二(2-甲基茛基)硅烷在 30mL 四氯呋喃中的溶液, 在室温下搅拌 16 小时。反应溶液冷却到 0℃, 分批加入 2.4g (10.5mmoles) 四氯化锆。加入后, 溶液加热到室温, 在此温度下搅拌 2 小时。用 G3 多孔玻璃过滤器过滤形成的沉淀, 残渣用 10mL 乙醚洗涤一次。真空干燥残渣, 得到目标产物, 产量 3.1g (48%), 外消旋: 内消旋比 > 20 : 1。

[0591]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :

[0592] 7.46-6.93 (m, 10H, 芳香 -H), 2.23 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.79-1.29 (m, 20H, 脂肪 -H), 0.86 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ )。

[0593] 实施例 13: 制备二-正己基二(2-甲基-4-苯基茛基)硅烷

[0594] 将 8.0g (38.8mmoles) 2-甲基-4-苯基茛加到 180mL 甲苯和 1.0mL THF 中, 在室温下连续加入 15.5mL 正丁基锂溶液 (2.5M, 甲苯中)。加完后, 混合物加热到 80℃, 在此温度下搅拌 1 小时。冷却到 40℃, 缓慢滴加 5.2g (19.4mmoles) 二-正己基二氯硅烷。加入后, 反应溶液在 60℃ 搅拌 3 小时, 室温下搅拌过夜。加入 80mL 水, 分离形成的各相。有机相用 80mL 水洗涤, 水相用总量 80mL 甲苯萃取三次。合并有机相, 用硫酸镁干燥。分离硫酸镁之后, 除去溶剂, 残渣用柱色谱纯化。分离出目标产物, 产量 8.9g (75%) (纯度 97%)。

[0595]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :

[0596] 7.83-7.10 (m, 16H, 芳香 -H), 6.27 (s, br, 2H, 烯烃 -H 茛), 3.55, 3.47 (each s, each 1H, SiC-H), 1.92, 1.90 (each s, each 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30-1.11 (m, 16H, 脂肪 -H), 0.76-0.65 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.65-0.50 (m, 4H, 脂肪 -H)。

[0597] 实施例 14: 制备二-正己基硅烷二基二(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆

[0598] 将 6.0g (9.8mmoles) 二-正己基硅烷二基二(2-甲基-4-苯基)茛加到 80mL 乙醚中, 在室温下加入 7.8mL 正丁基锂溶液 (2.5M, 甲苯中)。加完后, 混合物在此温度下搅拌过夜。分批加入冷却到 0℃, 2.3g (9.8mmoles) 四氯化锆。加入 20mL 乙醚, 溶液加热到室温, 在此温度下搅拌 2 小时。用 G3 多孔玻璃过滤器过滤形成的沉淀, 用 20mL 乙醚洗涤一次。残渣在油泵真空中干燥, 得到目标产物, 产量 3.9g (52%), 外消旋: 内消旋比 > 20 : 1。

[0599]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :

[0600] 7.63-6.93 (m, 18H, 芳香 -H), 2.24 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.90-1.37 (m, 20H, 脂肪 -H), 0.95 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ )。

[0601] 实施例 15: 制备二-正己基锆烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茛)

[0602] 将 12.3g (46.9mmoles) 2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茛加到 190mL 甲苯和

11mL THF 中,在室温下连续加入 18.8mL 正丁基锂 (2.5M, 甲苯中)。加完后,混合物加热到 80°C,在此温度下搅拌 1 小时。冷却到 40°C,缓慢滴加 7.4g (23.5mmoles) 二-正己基二氯化锆。加入后,反应溶液在 60°C 搅拌 3 小时,室温下搅拌过夜。加入 70mL 水,分离形成的各相。有机相用 100mL 水洗涤,水相用总量 100mL 甲苯萃取三次。合并有机相,用硫酸镁干燥。分离硫酸镁之后,除去溶剂,残渣用柱色谱纯化。分离出目标产物,即二-正己基锆烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茛),产量 11.0g (61%) (纯度 95%)。

[0603]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :

[0604] 7.50-7.14(m, 14H, 芳香 -H), 6.75(s, br, 2H, 烯烃 -H 茛), 3.63, 3.50 (each s, each 1H, SiC-H), 2.06, 2.02 (each s, each 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36, 1.33 (each s, each 9H, 叔丁基), 1.23-1.07 (m, 16H, 脂肪 -H), 0.79-0.71 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.65-0.50 (m, 4H, 脂肪 -H)。

[0605] 实施例 16:制备二-正己基锆烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-茛基)二氯化锆

[0606] 将 6.3g (8.2mmoles) 二-正己基锆烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茛)加到 80mL 乙醚中,在室温下加入 6.6mL 正丁基锂溶液 (2.5M, 甲苯中)。加完后,混合物在此温度下搅拌过夜。冷却到 0°C,分批加入 1.9g (8.2mmoles) 四氯化锆。加入 20mL 乙醚后,混合物升到室温,在此温度下搅拌 2 小时。用 G3 多孔玻璃过滤器分离形成的沉淀,用 10mL 乙醚洗涤一次。残渣在油泵真空中干燥。得到目标产物,产量 3.6g (47%),外消旋:内消旋比 > 20 : 1。

[0607]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :

[0608] 7.74-7.03(m, 16H, 芳香 -H), 2.23(s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.92-1.40 (m, 20H, 脂肪 -H), 1.36(s, 18H, 叔丁基), 0.94(t, 6H,  $\text{CH}_3$ )。

[0609] 实施例 17:制备环己基(甲基)硅烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)茛)

[0610] 将 4.0g (15.2mmoles) 2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茛加到 68mL 甲苯和 4mL THF 中,在室温下连续加入 6.5mL 正丁基锂 (2.5M, 甲苯中)。加完后,混合物加热到 80°C,在此温度下搅拌 1 小时。冷却到 40°C,缓慢滴加 5.8mL (20.7mmoles) 环己基(甲基)二氯化硅烷。加入后,反应溶液在 60°C 搅拌 3 小时,室温下搅拌过夜。加入 50mL 水,分离形成的各相。有机相用 25mL 水洗涤,水相用总量 20mL 甲苯萃取两次。合并有机相,用硫酸镁干燥。分离硫酸镁之后,除去溶剂,残渣用柱色谱纯化。分离出目标产物,即环己基(甲基)硅烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茛),产量 2.35g (48%) (纯度 97%)。

[0611]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :

[0612] 7.45-7.02(m, 14H, 芳香 -H), 6.76(s, 1H, 烯烃 -H 茛), 3.61(s, 1H, SiC-H), 3.50(s, 2H, 苄基 -H), 2.21, 2.06 (each s, each 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.81-1.23 (m, 11H, 脂肪 -H), 1.38, 1.37 (each s, each 9H, 叔丁基), 0.18(s, 3H, Me)。

[0613] 实施例 18:制备环己基(甲基)硅烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)茛基)二氯化锆

[0614] 将 7.0g (10.8mmoles) 环己基(甲基)硅烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)茛)加到 70mL 乙醚中,室温下加入 8.6mL 正丁基锂溶液 (2.5M, 甲苯中)。加完后,混合物在此温度下搅拌过夜。冷却到 0°C,分批加入 2.51g (10.8mmoles) 四氯化锆。溶液在室



温搅拌 2 小时。用 G3 多孔玻璃过滤器过滤分离形成的沉淀,用 6mL 乙醚洗涤两次。残渣在油泵真空中干燥,得到目标产物,产量 4.66g(53%),外消旋:内消旋比 > 20 : 1。

[0615]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :

[0616] 7.40-6.97(m,16H, 芳香 -H),2.22(s,6H,  $\text{CH}_3$ ),2.19-1.46(m,11H, 脂肪 -H),1.32(s,18H,叔丁基),1.27(s,3H,  $\text{CH}_3$ )。

[0617] 实施例 19 :制备二环戊基硅烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-茛)

[0618] 此合成相似于实施例 17。

[0619] 实施例 20 :制备二环戊基硅烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-茛基)二氯化锆

[0620] 此合成相似于实施例 18。

[0621] 实施例 21 :制备正丁基(甲基)硅烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)茛基)二氯化锆

[0622] 将 16g(60mmoles)2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茛加到 260mL 甲苯和 16mL 四氯呋喃中,在室温下连续加入 25.9mL 正丁基锂溶液(2.5M,甲苯中)。加完后,混合物加热到 80°C,在此温度下搅拌 1 小时。冷却到 40°C,将 5.1g(30mmoles)正丁基(甲基)二氯硅烷滴加到该反应溶液中。反应溶液在 60°C 搅拌 3 小时。冷却到室温,滴加 24.2mL 正丁基锂溶液(2.5M,甲苯中)。加完后,溶液加热到 80°C,在此温度下搅拌 1 小时。冷却到室温,分批加入 7.0g(30mmoles)四氯化锆。溶液在 45°C 搅拌 2 小时,用 G3 多孔玻璃过滤器过滤分离形成的沉淀,用 80mL 四氯呋喃小心洗涤。残渣在油泵真空中干燥,得到产物,产量 12.4g(53%),外消旋:内消旋比 > 6 : 1。

[0623]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :

[0624] 7.68-6.88(m,16H,芳香 -H),2.24(s,6H,  $\text{CH}_3$ ),1.82-0.88(m,30H,脂肪 -H)。

[0625] 实施例 22 :制备正己基(甲基)硅烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)茛基)二氯化锆

[0626] 将 30g(114mmoles)2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茛加到 508mL 甲苯和 30mL 四氯呋喃中,在室温下连续加入 45.8mL 正丁基锂溶液(2.5M,甲苯中)。加完后,混合物加热到 80°C,在此温度下搅拌 1 小时。冷却到 40°C,将 11.4g(57mmoles)正己基(甲基)二氯硅烷滴加到该反应溶液中。反应溶液在 60°C 搅拌 3 小时。冷却到室温,滴加 46mL 正丁基锂溶液(2.5M,甲苯中)。加完后,溶液加热到 80°C,在此温度下搅拌 1 小时。冷却到室温,分批加入 13.3g(57mmoles)四氯化锆。溶液在 45°C 搅拌 2 小时,用 G3 多孔玻璃过滤器过滤分离形成的沉淀,用 140mL 四氯呋喃小心洗涤。残渣在油泵真空中干燥,得到产物,产量 22.7g(49%),外消旋:内消旋比 > 15 : 1。

[0627]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :

[0628] 7.70-6.81(m,16H,芳香 -H),2.23(s,6H,  $-\text{CH}_3$ ),1.89-0.79(m,34H,脂肪 -H)。

[0629] 比较例 23 :制备二甲基硅烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)茛基)二氯化锆

[0630] 将 143g(0.54moles)2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茛加到 2.4L 甲苯和 143mL 四氯呋喃中,在室温下连续加入 234mL 正丁基锂溶液(2.5M,甲苯中)。加完后,混合物加热到 80°C,在此温度下搅拌 1 小时。冷却到 40°C,将 33.6g(0.26moles)二甲基二氯硅烷

滴加到该反应溶液中。反应溶液在 60℃ 搅拌 3 小时。冷却到室温,滴加 218mL 正丁基锂溶液 (2.5M, 甲苯中)。加完后,溶液加热到 80℃,在此温度下搅拌 1 小时。冷却到室温,分批加入 71.1g (0.305moles) 四氯化锆。溶液在 45℃ 搅拌 2 小时,用 G3 多孔玻璃过滤器过滤分离形成的沉淀,用 700-mL 四氯呋喃小心洗涤。残渣在油泵真空中干燥,得到产物,产量 155g (80%),外消旋:内消旋比 1:1。异构体必须在另外步骤中分离,以得到丙烯聚合的选择性催化剂。

[0631]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

[0632] 7.63-6.85 (m, 16H, 芳香 -H), 2.44 (s, 3H, 内消旋  $-\text{CH}_3$ ), 2.24 (s, 3H, 外消旋  $-\text{CH}_3$ ), 1.46 (s, 1.5H, 内消旋  $-\text{SiMe}_2$ ), 1.33-1.29 (m, 21H, 叔丁基, 外消旋  $-\text{SiMe}_2$ ), 1.23 (s, 1.5H, 内消旋  $-\text{CH}_3$ )。

[0633] 比较例 24:制备乙基(甲基)硅烷二基二(2-甲基-4-(4'-叔丁基-苯基)茛基)二氯化锆

[0634] 将 32.8g (125mmoles) 2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-1-茛加到 500mL 甲苯和 33mL 四氯呋喃中,在室温下连续加入 53.8mL 正丁基锂溶液 (2.5M, 甲苯中)。加完后,混合物加热到 80℃,在此温度下搅拌 1 小时。冷却到 40℃,将 8.9g (63mmoles) 乙基(甲基)二氯硅烷滴加到该反应溶液。反应溶液在 60℃ 搅拌 3 小时。冷却到室温,滴加 50mL 正丁基锂溶液 (2.5M, 甲苯中)。加完后,溶液加热到 80℃,在此温度下搅拌 1 小时。冷却到室温,分批加入 14.7g (63mmoles) 四氯化锆。溶液在 45℃ 搅拌 2 小时,用 G3 多孔玻璃过滤器过滤分离形成的沉淀,用 160mL 四氯呋喃小心洗涤。残渣在油泵真空中干燥,得到产物,产量 36g (76%),外消旋:内消旋比 1.8:1。异构体必须在另外步骤中分离,以得到丙烯聚合的选择性催化剂。

[0635]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

[0636] 7.66-6.87 (m, 16H, 芳香 -H), 2.23 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.79-1.48 (m, 5H, 脂肪 -H), 1.35-1.29 (m, 21H, 脂肪 -H)。

[0637] 比较例 25:制备二甲基二(2-甲基-4,5-苯并茛基)硅烷

[0638] 用 15.6mL 正丁基锂溶液 (2.5M, 己烷中) 处理 7.0g (38.8mmoles) 2-甲基-4,5-苯并茛和 2-甲基-6,7-苯并茛的异构体混合物在 65mL 四氯呋喃中的溶液,加热回流 1 小时。在室温下将得到的红色溶液滴加到 2.51g (19.4mmoles) 二甲基二氯硅烷在 10mL THF 中的溶液中,得到的溶液加热回流 5-6 小时。反应溶液冷却到室温,倒进冰水中。水相用 60mL 乙醚反复萃取。用硫酸镁干燥有机相,除去溶剂,残渣用柱色谱纯化。分离出目标产物,产量 4.85g (60%)。

[0639]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

[0640] 8.01-7.36 (m, 12H, 芳香 -H), 7.21 (s, br, 2H, 烯烃 -H 茛), 3.96 (s, 2H, SiC-H), 2.43 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), -0.22 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ )。

[0641] 比较例 26:制备二甲基硅烷二基二(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆

[0642] 用 5.8mL 正丁基锂溶液 (2.5M, 己烷中) 处理 3.0g (7.2mmoles) 二甲基二(2-甲基-4,5-苯并茛基)硅烷在 30mL 四氯呋喃中的溶液,室温下搅拌 16 小时。反应溶液冷却到 0℃,分批加入 1.68g (7.2mmoles) 四氯化锆。加入后,溶液升到室温,在此温度下搅拌 2 小时。用 G3 多孔玻璃过滤器过滤形成的沉淀,残渣用 5mL 乙醚洗涤一次。真空干燥残渣.,

得到目标产物,产量 2.32g(56%),外消旋:内消旋比接近 1:1。异构体必须在另外步骤中分离,以得到丙烯聚合的选择性催化剂。

[0643]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

[0644] 7.85-7.10(m,14H,芳香-H),2.25(s,6H, $\text{CH}_3$ ),1.30(s,6H, $\text{CH}_3$ )。

[0645] 比较例 27:制备二甲基二(2-甲基-茛基)硅烷

[0646] 将 8.0g(61.4mmoles)2-甲基茛基加到 175mL 甲苯和 13mL THF 中,在室温下连续加入 24.6mL 正丁基锂(2.5M,甲苯中)。加完后,混合物加热到 80°C,在此温度下搅拌 1 小时。冷却到 40°C,缓慢滴加 3.96g(30.7mmoles)二甲基二氯硅烷。加入后,反应溶液在 60°C 搅拌 3 小时,室温下搅拌过夜。加入 70mL 水,分离形成的各相。有机相用 100mL 水洗涤,水相用总量 100mL 甲苯萃取三次。合并有机相,用硫酸镁干燥。分离硫酸镁之后,除去溶剂,残渣用柱色谱纯化。分离出目标产物,产量 8.16g(84%)(纯度 99%)。

[0647]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

[0648] 7.55-7.12(m,8H,芳香-H),6.40(s,br,2H,烯炔-H 茛基),3.51,3.48(each s,each 1H, SiC-H),2.09,2.04(each s,each 3H, $\text{CH}_3$ ),1.71(s,6H, $\text{CH}_3$ ),0.08(s,6H, $\text{SiMe}_2$ )。

[0649] 比较例 28:制备二甲基硅烷二基二(2-甲基茛基)二氯化锆

[0650] 用 12.6mL 正丁基锂溶液(2.5M,己烷中)处理 5.0g(15.8mmoles)二甲基二(2-甲基茛基)硅烷在 45mL 四氯呋喃中的溶液,室温下搅拌 16 小时。反应溶液冷却到 0°C,分批加入 1.84g(7.9mmoles)四氯化锆。加入后,溶液加热到室温,在此温度下搅拌 2 小时。用 G3 多孔玻璃过滤器过滤形成的沉淀,残渣用 10mL 乙醚洗涤一次。真空干燥残渣,得到目标产物,产量 1.89g(50%),外消旋:内消旋比接近 1:1。异构体必须在额外步骤中分离,以得到丙烯聚合的选择性催化剂。

[0651]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

[0652] 7.75-6.85(m,10H,芳香-H),2.24(s,6H, $\text{CH}_3$ ),1.25(s,6H,脂肪-H)。

[0653] 比较例 29:制备二甲基二(2-甲基-4-苯基茛基)硅烷

[0654] 将 8.0g(38.8mmoles)2-甲基-4-苯基茛基加到 180mL 甲苯和 10mL THF 中,在室温下连续加入 15.5mL 正丁基锂溶液(2.5M,甲苯中)。加完后,混合物加热到 80°C,在此温度下搅拌 1 小时。冷却到 40°C,缓慢滴加 2.5g(19.4mmoles)二甲基二氯硅烷。加入后,反应溶液在 60°C 搅拌 3 小时,室温下搅拌过夜。加入 80mL 水,分离形成的各相。有机相用 80mL 水洗涤,水相用总量 80mL 甲苯萃取三次。合并有机相,用硫酸镁干燥。分离硫酸镁之后,除去溶剂,残渣用柱色谱纯化。分离出目标产物,产量 7.27g(80%)(纯度 97%)。

[0655]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

[0656] 7.73-7.12(m,16H,芳香-H),6.75(s,br,2H,烯炔-H 茛基),3.76(s,2H, SiC-H),2.17(s,6H, $\text{CH}_3$ ),0.20(m,6H, $\text{SiMe}_2$ )。

[0657] 比较例 30:制备二甲基硅烷二基二(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆

[0658] 将 5.0g(10.7mmoles)二甲基硅烷二基二(2-甲基-4-苯基)茛基加到 80mL 乙醚中,在室温下加入 8.6mL 正丁基锂溶液(2.5M,甲苯中)。加完后,混合物在此温度下搅拌过夜。冷却到 0°C,分批加入 2.49g(10.7mmoles)四氯化锆。加入 20mL 乙醚,溶液加热到室温,在此温度下搅拌 2 小时。用 G3 多孔玻璃过滤器过滤形成的沉淀,用 20mL 乙醚洗涤一次。残渣在油泵真空中干燥,得到目标产物,产量 3.70g(55%),外消旋:内消旋比接近 1:1。异

构体必须在另外步骤中分离,以得到丙烯聚合的选择性催化剂。

[0659]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :

[0660] 7. 69-6. 93(m, 18H, 芳香 -H), 2. 24(s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1. 30(s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ )。

[0661] 比较例 31 :制备 (2- 异丙基 -4-(4' - 叔丁基苯基)-1- 茛基) (正丙基) (甲基) 氯硅烷

[0662] 将 25g(86. 1mmoles) 2- 异丙基 -4-(4' - 叔丁基苯基)-1- 茛基加到 180mL 甲苯和 5. 6mL 二甲氧基乙烷中,在室温下连续加入 34. 4mL 正丁基锂溶液 (2. 5M, 甲苯中)。加完后,混合物加热到  $80^\circ\text{C}$ ,在此温度下搅拌 1 小时。冷却到室温。得到的反应溶液缓慢滴加到 40. 5g(258mmoles) 正丙基 (甲基) 二氯硅烷在 295mL 四氯呋喃中并已冷却到  $-40^\circ\text{C}$  的溶液中。溶液升到室温,搅拌过夜。油泵真空中除去溶剂,余下的残渣溶解在 113mL 甲苯中。用 G4 多孔玻璃过滤器过滤不溶解的氯化锂,用每次 15mL 甲苯洗涤两次。用旋转蒸发仪除去溶剂,真空蒸馏除去过量二己基二氯硅烷。分离出目标产物,产量 32. 6g(92%) (70% 根据 GC)。

[0663]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :

[0664] 7. 35-7. 13(m, 7H, 芳香 -H), 6. 73(s, 1H, 烯烃 -H 茛), 3. 69(s, 1H,  $\text{SiCH}$ ), 2. 90-2. 81(m, 1H, 异丙基 -H), 1. 33-0. 42(m, 25H, 脂肪 -H)。

[0665] 比较例 32 :制备正丙基 (甲基) 硅烷二基 (2- 异丙基 -4-(4' - 叔丁基苯基)-1- 茛基) (2- 甲基 4-(4' - 叔丁基苯基)-1- 茛基) 二氯化锆

[0666] 将 15. 0g(57. 2mmoles) 2- 甲基 -4-(4' - 叔丁基苯基)-1- 茛基加到 180mL 甲苯和 8. 4mL 四氯呋喃中,在室温下连续加入 23. 2mL 正丁基锂溶液 (2. 5M, 甲苯中)。加完后,混合物加热到  $80^\circ\text{C}$ ,在此温度下搅拌 1 小时。然后冷却。10 分钟内将 23. 5g(57. 2mmoles) (2- 异丙基 -4-(4' - 叔丁基苯基)-1- 茛基) - 正丙基 (甲基) 氯硅烷在 62mL 甲苯中的溶液滴加到该反应溶液中。悬浮液在  $60^\circ\text{C}$  搅拌 3 小时。反应溶液冷却到室温,连续加入 45. 8mL 正丁基锂溶液 (2. 5M, 甲苯中)。加完后,混合物加热到  $80^\circ\text{C}$ ,在此温度下搅拌 2 小时。冷却到室温,分批加入 13. 3g(57. 2mmoles) 四氯化锆。得到的混合物在  $45^\circ\text{C}$  搅拌 2 小时,在室温搅拌 1 小时。用 G3 多孔玻璃过滤器过滤分离形成的沉淀,用 20-mL 四氯呋喃小心洗涤。残渣在油泵真空中干燥,得到产物,产量 27. 4g(60%, 纯度 91% 根据 NMR), 外消旋 : 内消旋比 3 : 1。异构体必须在另外步骤中分离,以得到丙烯聚合的选择性催化剂。

[0667]  $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :

[0668] 7. 75-6. 99(m, 16H, 芳香 -H), 3. 20-3. 10(m, 1H, 异丙基 -H), 2. 25(s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1. 64-0. 91(m, 34H, 脂肪 -H)。

[0669] 实施例 33 :制备催化剂体系 1

[0670] a) 制备二 (五氟苯基硼氧基) 甲基丙氨酸 (alan), 将 1mL 三甲基铝溶液 (2. 1M, Exxonol 中) 加入室温下的 13mL 甲苯中,加入 1. 45g(4. 0mmoles) 二 (五氟苯基) 硼酸,溶液搅拌 90 分钟。

[0671] b) 制备支撑的二 (五氟苯基硼氧基) 甲基丙氨酸 (alan), 将 1. 5g $\text{SiO}_2$  (Grace XPO 2107) 悬浮在 15mL 甲苯中。加入 220  $\mu\text{L}$  (1. 5mmoles) N, N- 二甲基苄基胺,在室温下缓慢搅拌悬浮液 1 小时。在室温下将 (a) 中制备的溶液滴加到该悬浮液中,得到的悬浮液在室温搅拌 1 小时。悬浮液用 G4 多孔玻璃过滤器过滤,真空干燥残渣。得到 2. 1g 载体材料。

[0672] c) 制备催化剂体系 1

[0673] 将 0.064mmole 二氯二茂锆 (参见实施例 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 和比较例 23) 溶解在 18mL 甲苯中 (因为比较例 23 的金属茂溶解度较差, 在这种情况下, 使用 180ml 甲苯溶解金属茂), 在室温下滴加 320  $\mu$  L 三甲基铝溶液 (2M, 甲苯中)。悬浮液在 50°C 搅拌 1 小时。将该溶液滴加到 (b) 中制备的 2g 载体材料在 10mL 甲苯中的悬浮液中。悬浮液在室温搅拌 1 小时, 真空除去溶剂。得到约 2.0-2.3g 自由流动的粉末。

[0674] 实施例 34 : 制备催化剂体系 2

[0675] 将 0.032mmole 二氯二茂锆 (参见实施例 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 和比较例 23) 溶解在 10mL 甲苯中 (在比较例 23 时使用 50ml 甲苯), 加入 1.5mL 甲基铝氧烷溶液 (30%, 甲苯中)。溶液在室温搅拌 1 小时。然后将该溶液加到 1.5g SiO<sub>2</sub> (Grace XPO 2107) 在 10mL 甲苯中的悬浮液中, 悬浮液在室温搅拌 15 分钟。真空除去溶剂, 得到约 1.8-2.1g 自由流动的粉末。

[0676] 表 1 : 根据实施例 33 和 34 制备的选择催化剂的金属茂含量

[0677]

所用实施例的 金属茂	根据实施例制备 的催化剂体系	催化剂的金属茂含量 [mg 金属茂 /g 催化剂]
2	34	15.6
4	34	13.7
6	34	16.1
8	33	25.5
10	34	12.7
12	33	19.7
14	33	24.6
16	34	16.4
18	33	25.8
20	34	15.1
21	34	12.5
22	33	25.9
比较例 23	34	13.2

比较例 23	33	23.7
比较例 24	34	12.7
比较例 24	33	23.0
比较例 26	34	10.2
比较例 26	33	17.6
比较例 28	34	8.5
比较例 28	33	15.2
比较例 30	34	10.6
比较例 30	33	18.3
比较例 32	34	13.4
比较例 32	33	24.3

[0678] 聚合过程 A

[0679] (聚合实施例 P1-P10, 比较例 P11 和 P12)

[0680] 用氮气冲洗干 1.8dm<sup>3</sup> 高压釜, 然后用丙烯冲洗, 加入 1500cm<sup>3</sup> 液体丙烯。加入 2cm<sup>3</sup> 三异丁基铝 (20wt.-% 溶液, 庚烷中), 混合物在 30°C 搅拌 15 分钟。

[0681] 为进行聚合, 使用 0.004mmol 根据实施例 33 或 34 支撑的金属茂化合物。相应量的催化剂粉末悬浮在 20cm<sup>3</sup> 庚烷中, 用 15cm<sup>3</sup> 庚烷注射。反应混合物加热到聚合温度 65°C, 聚合在 65°C 下进行 60 分钟。通过放出液体单体并冷却反应器, 使聚合停止。在 80°C 下减压干燥制备的聚合物 (聚合结果列于表 2 和表 3 中)。

[0682] 实施例 P1 ~ P10 中制备的聚合物是球状聚合物粒子的自由流动的粉末, 粒度分布较窄, 体积密度 > 430g/dm<sup>3</sup>。

[0683] 比较例 P11 和 P12 中制备的聚合物表明聚合物粒子凝集, 粒度分布比实施例 P1 ~ P10 大, 体积密度 < 400g/dm<sup>3</sup>。此外, 反应器壁和搅拌器都被一层粘性聚合物材料覆盖。

[0684] 对比较例 P11 和 P12 中制备的聚合物进行庚烷萃取试验 (根据 ISO6427: 1992(E)), 立构规正度下降的低分子量聚丙烯的量达到不容许的量 5wt. % (半全同立构和无规聚合物)。使用根据本发明的金属茂和催化剂体系 (实施例 P1 ~ P10) 进行的相应测试发现该量小于 0.5wt. %。

[0685] 聚合过程 B

[0686] (聚合实施例 P13-P20, 比较例 P21)

[0687] 用氮气冲洗干 1.8dm<sup>3</sup> 高压釜, 然后用丙烯冲洗, 加入 0.4Nd<sup>3</sup> 氢和 1500cm<sup>3</sup> 液体丙烯。加入 2cm<sup>3</sup> 三异丁基铝 (20wt.-% 溶液, 庚烷中), 混合物在 30°C 搅拌 15 分钟。为进行聚合, 使用 0.002mmol 根据实施例 33 或 34 支撑的金属茂化合物。相应量的催化剂粉末悬

浮在 20cm<sup>3</sup> 庚烷中,用 15cm<sup>3</sup> 庚烷注射。反应混合物加热到聚合温度 65℃,聚合在 65℃下进行 60 分钟。通过放出液体单体并冷却反应器,使聚合停止。在 80℃下减压干燥制备的聚合物(聚合结果列于表 4 中)。实施例表明使用氢作为摩尔重量调节剂以及本发明的催化剂可以使催化剂生产能力显著增加。相比而言,比较催化剂的生产能力增加更少,反应器壁和搅拌器都被一层粘性聚合物材料覆盖。

[0688] 聚合过程 C

[0689] (共聚合实施例 P22-P31)

[0690] 向安装有螺旋搅拌器的干燥和氮气冲洗过的 5dm<sup>3</sup> 高压釜中加入 0.05Ndm<sup>3</sup> 氢,1cm<sup>3</sup> 三异丁基铝(25wt.-%溶液,庚烷中)和 1500cm<sup>3</sup> 液体丙烯。混合物在 20℃搅拌至少 5 分钟(搅拌器速率 200rpm)。然后将约 100mg 金属茂催化剂(根据实施例 33 制备)悬浮在 5cm<sup>3</sup> 白油中,用 1500cm<sup>3</sup> 液体丙烯注射。10 分钟内将高压釜加热至内温 65℃。聚合反应在 65℃下进行 90 分钟。在将催化剂注射进高压釜之后,开始加入共聚单体,并在加热过程和聚合时间内持续以恒速加入。通过放出单体并冷却反应器,使共聚合停止。在 80℃下减压干燥制备的共聚物(加入的共聚单体量 and 共聚合结果列于表 5 和表 6 中)。

[0691] 表 2 聚合性能

[0692]

聚合实施例	基于实施例的金属茂的催化剂	根据实施例制备的催化剂	生产能力 [kg PP/g 金属茂 ×h]
P1	2	34	110.4
P2	4	34	61.2
P3	6	34	88.5
P4	8	33	63.7
P5	10	34	74.3
P6	12	33	70.5
P7	14	33	88.5
P8	16	34	104.5
P9	18	33	124.3
P10	20	34	59.5
比较例 P11	比较例 23	34	43.8
比较例 P12	比较例 23	33	36.0

[0693] 表 3 聚合物性能

[0694]

聚合实施例	聚合物 m. p. [°C]	MW [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	庚烷萃取物 [wt. %]
P1	152	688100	2.1	0.3
P2	151	649700	2.7	0.5
P3	158	440500	2.3	0.2
P4	156	425200	2.3	0.5
P5	145	245600	2.5	0.3
P6	147	192700	2.1	0.3
P7	149	861000	2.6	0.3
P8	153	705500	2.4	0.2
P9	153	695400	2.2	0.3
P10	152	692100	2.5	0.3
比较例 P11	151	690500	2.8	4.1
比较例 P12	152	687700	3.0	5.0

[0695] 表 4 使用氢作为摩尔重量调节剂的聚合性能

[0696]

聚合实施例	基于实施例的金属 茂的催化剂	根据实施例制备 的催化剂	生产能力 [kg PP/g 金属茂 × h]
P13	2	34	267.4
P14	4	34	141.2
P15	6	34	178.3
P16	10	34	154.7
P17	12	33	135.2
P18	14	33	205.4



P19	16	34	254.4
P20	18	33	244.2
比较例 P21	比较例 23	33	66.9

[0697] 表 5 共聚合条件

[0698]

聚合实施例	基于实施例的金属茂的催化剂	加入的共聚单体 [g 乙烯]
P22	2	25
P23	2	50
P24	6	30
P25	6	90
P26	6	300
P27	10	25
P28	12	25
P29	14	25
P30	16	25
P31	18	25

[0699] 表 6 共聚物性能

[0700]

聚合实施例	共聚单体含量 [wt.-%]	聚合物 m. p. [°C]	MW [g/mol]
P22	2.8	146	702000
P23	5.0	132	604300
P24	1.8	151	437300

P25	5.2	143	498500
P26	17.1	$T_g = -33$	527500
P27	2.2	141	n. m.
P28	2.0	143	n. m.
P29	2.5	145	n. m.
P30	2.3	147	703100
P31	1.9	148	785500

[0701] 聚合实施例 P32

[0702] 重复聚合实施例 P26。但是直到加入催化剂后 60 分钟才开始加入共聚单体，即在聚合时间余下 30 分钟时将乙烯加到高压釜中。代替 300g，仅加入 180g 乙烯。

[0703] 分离出的抗冲击共聚物其 MFR 为 12dg/min。使聚合物分馏，均聚物部分 (78wt.-%) 的熔点为 157℃，共聚物橡胶部分 (22wt.-%) 的  $T_g$  为 -55℃，乙烯含量为 43.5wt.-%。使用加入 0.05wt.-% 硬脂酸钙，0.1% Irganox 1010 和 Irgafos 168 的聚合物制备的注射成型零件，表现出优异的应力增白性能。

[0704] 聚合实施例 P33

[0705] 重复聚合实施例 P32，但代替 180g，仅加入 100g 乙烯。

[0706] 分离出的抗冲击共聚物其 MFR 为 15dg/min。使聚合物分馏，均聚物部分 (81wt.-%) 的熔点为 157℃，共聚物橡胶部分 (19wt.-%) 的  $T_g$  为 -35℃，乙烯含量为 18.2wt.-%。使用加入 0.25wt.-% Millad 3988，0.05wt.-% 硬脂酸钙，0.1% Irganox 1010 和 0.1wt.-% Irgafos 168 的聚合物制备的注射成型零件，表现出优异的硬度，透明度和低温抗冲击强度组合。

[0707] 聚合实施例 P34

[0708] 重复聚合实施例 P32，但代替 180g，仅加入 60g 乙烯。

[0709] 分离出的抗冲击共聚物其 MFR 为 20dg/min。使聚合物分馏，均聚物部分 (80wt.-%) 的熔点为 157℃，共聚物橡胶部分 (20wt.-%) 的  $T_g$  为 -9℃，乙烯含量为 10.2wt.-%。使用加入 0.2wt.-% Millad 3988，0.05wt.-% 硬脂酸钙，0.1% Irganox 1010 和 0.1wt.-% Irgafos 168 的聚合物制备的注射成型零件，在 0℃ 表现出优异的硬度，透明度和抗冲击强度组合。

[0710] 聚合实施例 P35

[0711] 重复聚合实施例 P26。但以下述方式加入共聚单体：加入催化剂后，在聚合的第一个 60 分钟中，加入 30g 乙烯，在聚合时间余下 30 分钟中，再加入 120g 乙烯。

[0712] 分离出的无规抗冲击共聚物其 MFR 为 10dg/min。使聚合物分馏，无规共聚物部分 (85wt.-%) 的熔点为 149℃，乙烯含量为 2.2wt.-%，而共聚物橡胶部分 (15wt.-%)

的  $T_g$  为  $-45^{\circ}\text{C}$ ，乙烯含量为 25.5wt.-%。使用加入 0.22wt.-% Millad 3988, 0.05wt.-% 硬脂酸钙, 0.1% Irganox 1010 和 0.1wt.-% Irgafos 168 的聚合物制备的注射成型零件，在  $-30^{\circ}\text{C}$  表现出优异的硬度, 透明度和低温抗冲击强度组合。