

茂金属化合物、催化剂组合物、烯烃聚合方法和乙烯-环烯烃共聚物及其制备方法

相关申请的交叉引用

本申请要求 2023 年 08 月 01 日提交的中国专利申请 202310961989.1 和 202310961997.6 的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文。

技术领域

本发明涉及烯烃聚合领域，具体地，涉及一种茂金属化合物、使用所述茂金属化合物的催化剂组合物、使用所述催化剂组合物的烯烃聚合方法以及乙烯-环烯烃共聚物及其制备方法。

背景技术

烯烃聚合用的茂金属化合物在近几十年一直是金属有机化学、催化学、高分子化学和材料学的研究热点。使用这类催化剂，可以得到分子量分布和化学组成分布都很均匀的烯烃聚合物，同时聚合物的分子结构和分子量可以通过调整催化剂结构高度可控。茂金属的共聚能力强，体现在两个方面(ChemistrySelect 2020, 5, 7581-7585)：一方面，在相同的聚合条件下，茂金属得到的共聚物所含共单体的含量要高于其他催化剂，这是其共聚的高效性；另一方面，一些不能被其他催化剂催化聚合的单体也可以作为茂金属化合物体系的共单体，这是其共聚的广谱性。由于茂金属化合物具有共聚的高效性和广谱性，使得它可以催化得到很多新型的共聚物，这些共聚物与其他催化剂得到的共聚物相比，具有新的组成和结构，从而可能具有新的性能，进而实现聚烯烃材料在新的领域的应用。

茂金属催化剂的结构决定了它的催化性能，结构上微小的变化，可能导致催化性能的巨大变化。在设计茂金属催化剂时，将通过结构设计尽可能提升催化剂的聚合活性及共聚性能，以及聚合物的分子量，从而拓宽生产的操作空间，提升生产的经济性。

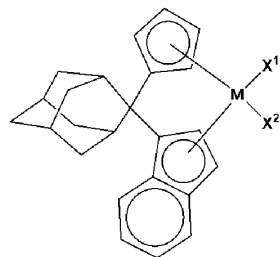
现有的茂金属催化剂依然存在催化剂活性、共聚性能和聚合物分子量有待提高的问题。

发明内容

本发明的目的在于提供一种新的茂金属化合物、使用所述茂金属化合物的催化剂组合物、使用所述催化剂组合物的烯烃聚合方法以及乙烯-环烯烃共聚物及其制备方法，通过使用本发明的催化剂组合物，具有催化活性高、共聚性能好且得到的聚合物的分子量高的优点，同时催化剂易于合成，合成成本较低。

为了实现上述目的，本发明一方面提供一种茂金属化合物，其中，所述茂

金属化合物具有式(1)所示的结构,



式(1)

式(1)中, M为四价过渡金属原子; X^1 和 X^2 各自独立地为卤素原子、碳原子数 1-10 的烷基、碳原子数 6-12 的芳香基或碳原子数 2-8 的 N,N-二烷基胺基。

优选地, M 为钛原子、锆原子或铪原子, 优选为钛原子或锆原子, 更优选为铪原子。

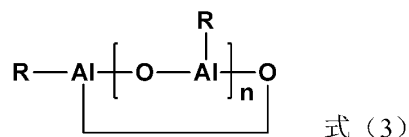
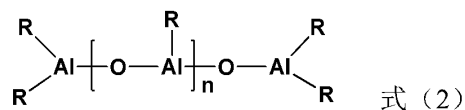
优选地, X^1 和 X^2 各自独立地为卤素原子、碳原子数 1-6 的烷基、碳原子数 6-10 的芳香基或碳原子数 2-6 的 N,N-二烷基胺基; 更优选地, X^1 和 X^2 各自独立地为卤素原子、碳原子数 1-3 的烷基、碳原子数 6-8 的芳香基或碳原子数 2-6 的 N,N-二烷基胺基; 进一步优选地, X^1 和 X^2 各自独立地为 F、Cl、Br、I、甲基、乙基、丙基、苯基、苄基、N,N-二甲胺基、N,N-二乙胺基或 N,N-二丙胺基; 更进一步优选地, X^1 和 X^2 各自独立地为 Cl、甲基、苄基或 N,N-二甲胺基。

根据本发明第二方面, 提供一种催化剂组合物, 其中, 该催化剂组合物包括以下组分,

- a) 本发明第一方面所述的茂金属化合物;
- b) 助催化剂组分。

优选地, 所述助催化剂组分包括烷基铝氧烷或有机硼化合物与有机铝化合物的组合; 更优选地, 所述助催化剂组分为烷基铝氧烷或有机硼化合物与有机铝化合物的组合。

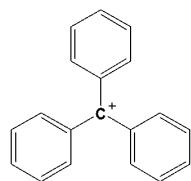
优选地, 所述烷基铝氧烷为选自式(2)和/或式(3)所示的结构化合物,



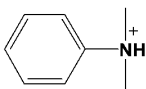
在式(2)和式(3)中, R 选自碳原子数 1-15 的烷基, n 表示 4-30 的整数; 更优选地, R 选自碳原子数 1-5 的烷基, n 表示 10-30 的整数。

优选地, 所述烷基铝氧烷为甲基铝氧烷。

优选地, 所述有机硼化合物为 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^- \text{Z}^+$, Z^+ 具有式(4)或式(5)所示的结构,



式 (4)



式 (5)。

优选地，所述有机铝化合物为通式为 $\text{AlX}_1\text{X}_2\text{X}_3$ 所示结构的化合物， X_1 、 X_2 和 X_3 分别为卤素原子或碳原子数为 1-12 的烷基， X_1 、 X_2 和 X_3 可以相同，也可以不同，且至少一个为碳原子数为 1-12 的烷基。

优选地，所述有机铝化合物为二乙基氯化铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝和三正辛基铝中的一种或二种以上的混合物，优选为三异丁基铝。

优选地，所述助催化剂组分为烷基铝氧烷，所述茂金属化合物与以铝计的烷基铝氧烷的摩尔比为 1: (100-50000)，优选为 1: (500-10000)，更优选为 1: (500-2000)。

优选地，所述助催化剂组分为有机硼化合物与有机铝化合物的组合，所述茂金属化合物与有机硼化合物的摩尔比为 1: (1-20)，优选为 1: (1-5)，更优选为 1: (1-2)，所述茂金属化合物与有机铝化合物的摩尔比为 1: (10-5000)，优选为 1: (50-1000)，更优选为 1: (50-500)。

根据本发明第三方面，提供一种烯烃聚合方法，其中，该方法包括使烯烃与本发明第二方面所述的催化剂组合物接触发生聚合反应。

优选地，所述聚合反应体系中的所述茂金属化合物的浓度为 1×10^{-8} 摩尔/升~ 1×10^{-2} 摩尔/升，优选为 1×10^{-6} 摩尔/升~ 1×10^{-3} 摩尔/升。

优选地，所述烯烃为乙烯或乙烯与 α -烯烃的组合。

优选地，所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯和 4-甲基-1-戊烯中的一种或多种。

优选地，所述乙烯的分压为 0.1-6MPa，优选为 0.1-3MPa。

优选地，所述聚合反应在有机溶剂存在下进行，所述有机溶剂为甲苯、环己烷和己烷中的一种或多种。

优选地，聚合反应的温度为 -50~200°C，聚合反应的时间为 1-300 分钟；更优选地，聚合反应的温度为 -20~150°C，聚合反应的时间为 5-60 分钟。

根据本发明第四方面，提供一种乙烯-环烯烃共聚物的制备方法，其中，该方法包括：使用本发明第二方面所述的催化剂组合物使乙烯与环烯烃进行共聚反应。

优选地，所述共聚反应体系中的所述茂金属化合物的浓度为 1×10^{-8} 摩尔/升~ 1×10^{-2} 摩尔/升，优选为 1×10^{-6} 摩尔/升~ 1×10^{-3} 摩尔/升。

优选地，所述环烯烃为环戊烯、环己烯、环庚烯、环辛烯、降冰片烯、四环[6.2.1.1.3,6.2,7]十二-4 烯中的一种或多种。

优选地，所述乙烯的分压为 0.1-6MPa，优选为 0.1-3MPa。

优选地，所述共聚反应在有机溶剂存在下进行，所述有机溶剂为甲苯、环己烷和己烷中的一种或多种。

优选地，共聚反应的温度为-50~200℃，共聚反应的时间为1-300分钟；更优选地，共聚反应的温度为-20~150℃，共聚反应的时间为5-60分钟。

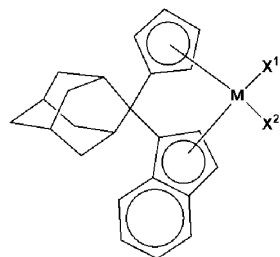
根据本发明第五方面，提供一种乙烯-环烯烃共聚物，其中，该共聚物通过本发明第四方面所述的方法制备得到。

通过上述技术方案，本发明提供一种新的茂金属化合物、使用所述茂金属化合物的催化剂组合物、使用所述催化剂组合物的烯烃聚合方法以及乙烯-环烯烃共聚物及其制备方法，通过使用本发明的催化剂组合物，具有催化活性高、共聚性能好且得到的聚合物的分子量高的优点，同时催化剂易于合成，合成成本较低。

具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本发明第一方面提供一种茂金属化合物，其中，所述茂金属化合物具有式(1)所示的结构，



式(1)

式(1)中，M为四价过渡金属原子；X¹和X²各自独立地为卤素原子、碳原子数1-10的烷基、碳原子数6-12的芳香基或碳原子数2-8的N,N-二烷基胺基。

根据本发明的茂金属化合物，式(1)中，M为四价过渡金属原子，优选地，M为钛原子、锆原子或铪原子；更优选地，M为钛原子或锆原子；特别优选地，M为锆原子。

根据本发明的茂金属化合物，式(1)中，X¹和X²各自独立地为卤素原子、碳原子数1-10的烷基、碳原子数6-12的芳香基或碳原子数2-8的N,N-二烷基胺基。

作为上述卤素原子，例如可以举出：氟、氯、溴或碘，优选为氟、氯或溴，更优选为氯或溴，特别优选为氯。

作为上述碳原子数为1-10的烷基，例如，可以举出甲基、乙基、丙基、异

丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基等。它们中，优选为甲基、乙基、丙基或异丙基，更优选为甲基或乙基。

作为上述碳原子数 6-12 的芳香基，例如，可以举出苯基、苄基或苯乙基等。它们中，优选为苄基。

在本发明中，优选地，式 (1) 中， X^1 和 X^2 各自独立地为卤素原子、碳原子数 1-6 的烷基、碳原子数 6-10 的芳香基或碳原子数 2-6 的 N,N-二烷基胺基；更优选地， X^1 和 X^2 各自独立地为卤素原子、碳原子数 1-3 的烷基、碳原子数 6-8 的芳香基或碳原子数 2-6 的 N,N-二烷基胺基；进一步优选地， X^1 和 X^2 各自独立地为 F、Cl、Br、I、甲基、乙基、丙基、苯基、苄基、N,N-二甲胺基、N,N-二乙胺基或 N,N-二丙胺基；特别优选地， X^1 和 X^2 各自独立地为 Cl、甲基、苄基或 N,N-二甲胺基。

在本发明的一个特别优选的实施方式中， X^1 和 X^2 同为 Cl。

在本发明的另一个特别优选的实施方式中， X^1 和 X^2 同为甲基。

在本发明的另一个特别优选的实施方式中， X^1 和 X^2 同为苄基。

在本发明的另一个特别优选的实施方式中， X^1 和 X^2 同为 N,N-二甲胺基。

作为具体的茂金属化合物优选可以举出下述化合物，

式 (1) 中，M 为钛原子， X^1 和 X^2 同为 Cl；

式 (1) 中，M 为钛原子， X^1 和 X^2 同为甲基；

式 (1) 中，M 为钛原子， X^1 和 X^2 同为苄基；

式 (1) 中，M 为钛原子， X^1 和 X^2 同为 N,N-二甲胺基；

式 (1) 中，M 为锆原子， X^1 和 X^2 同为 Cl；

式 (1) 中，M 为锆原子， X^1 和 X^2 同为甲基；

式 (1) 中，M 为锆原子， X^1 和 X^2 同为苄基；

式 (1) 中，M 为锆原子， X^1 和 X^2 同为 N,N-二甲胺基；

式 (1) 中，M 为铪原子， X^1 和 X^2 同为 Cl；

式 (1) 中，M 为铪原子， X^1 和 X^2 同为甲基；

式 (1) 中，M 为铪原子， X^1 和 X^2 同为苄基；

式 (1) 中，M 为铪原子， X^1 和 X^2 同为 N,N-二甲胺基。

根据本发明的茂金属化合物，其可以按照本领域的常规方法合成得到。

从合成容易性、收率高方面来考虑，优选 X^1 和 X^2 同为 N,N-二甲胺基的茂金属化合物。通过 X^1 和 X^2 同为 N,N-二甲胺基，能够使得合成的收率提高，且后处理简单。

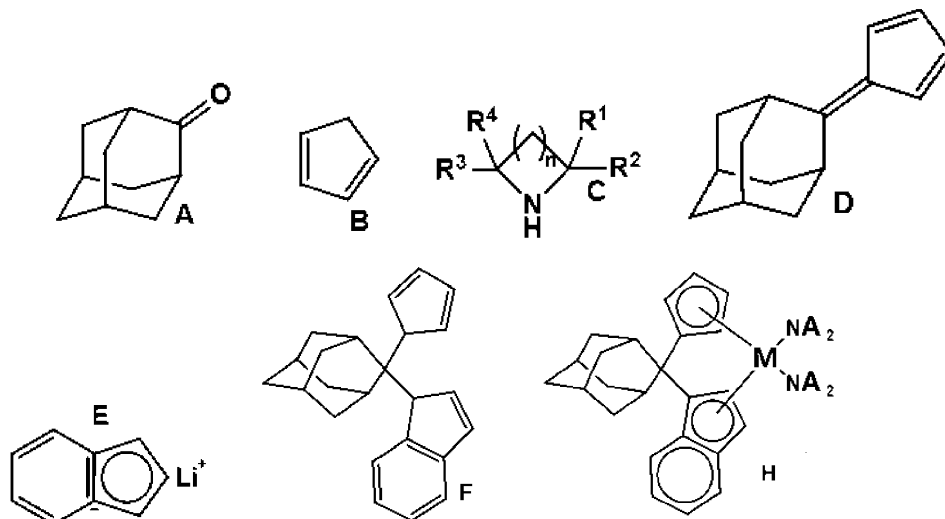
在本发明中， X^1 和 X^2 为碳原子数 2-8 的 N,N-二烷基胺基的茂金属化合物的制备方法优选包括以下步骤，

1) 在催化剂 C 的存在下，在第一溶剂的存在下，使化合物 A 和化合物 B 进行第一接触反应，得到中间产物 D 的步骤；

2) 在第二溶剂的存在下，使中间产物 D 与化合物 E 进行第二接触反应，

得到中间产物 F 的步骤；

3) 在第三溶剂的存在下，使中间产物 F 与 $M(NA_2)_4$ 进行第三接触反应，得到化合物 H 的步骤，



其中，A 为原子数 1-4 的烃基；n 为 1-5 的整数； R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 各自独立地为氢原子、甲基、乙基、异丙基或叔丁基。

下面分步骤进行说明。

步骤 1)：在催化剂 C 的存在下，在第一溶剂的存在下，使化合物 A 和化合物 B 进行第一接触反应，得到中间产物 D。

上述步骤 1) 中，所述催化剂 C 中，n 优选为 2 或 3。

作为所述催化剂 C，优选举出吡咯烷、2-甲基吡咯烷、2,5-二甲基吡咯烷、2,2,5,5-四甲基吡咯烷、哌啶和 2,2,6,6-四甲基哌啶中的一种或多种。

所述催化剂 C 用量可以根据所述化合物 A 来选择，优选地，所述反应物 A 与所述催化剂 C 的摩尔比为 1: 1-5，优选为 1: 1.1-3。

上述步骤 1) 中，所述第一溶剂优选为甲醇，更优选为无水甲醇。

所述第一溶剂的用量可以根据所述化合物 A 来选择，例如相对于 1 摩尔的所述化合物 A，所述第一溶剂的用量可以为 0.5-10L，优选为 0.8-5L，更优选为 0.8-2L。

上述步骤 1) 中，所述化合物 B 用量可以根据所述化合物 A 来选择，优选地，所述反应物 A 与所述化合物 B 的摩尔比为 1: 1.2-10，优选为 1: 1.5-5，更优选为 1: 2-4。

上述步骤 1) 中，所述第一接触反应的接触方式没有特别的限定，只要能够得到所述中间产物 D 即可，优选地，将所述催化剂 C 与所述第一溶剂混合后，再与所述化合物 B 进行第一接触反应。

所述第一接触反应的条件可以包括：温度为 10-25℃，时间为 8-90h。

在所述第一接触反应接触后，可以采用本领域的常规精制方法进行精制，在本发明的一个优选的实施方式中，在所述第一接触反应结束后，将第一接触反应产物进行固液分离，由此除去第一溶剂和未反应的催化剂，然后将固液分离得到的固体使用所述第一溶剂进行洗涤、干燥得到中间产物 D。

上述固液分离没有特别的限定，可以使用本领域通常用于固体与液体分离的各种方法，例如可以通过过滤和/或离心来进行上述固液分离。

上述干燥可以使用本领域通常使用的去除溶剂的方法，在本发明的一个优选的实施方式中，通过在 10-25℃ 下真空除去溶剂。

步骤 2)：在第二溶剂的存在下，使中间产物 D 与化合物 E 进行第二接触反应，得到中间产物 F。

上述步骤 2) 中，所述化合物 E 的用量可以根据所述中间产物 D 的用量来选择，优选地，所述中间产物 D 与所述化合物 E 的摩尔比为 1: 0.9-1.1，更优选为 1: 0.95-1.05。

上述步骤 2) 中，所述第二溶剂为芳香烃、醚和卤代烷烃中的一种或多种，优选乙醚、四氢呋喃、甲苯、二氯甲烷和 1,2-二氯乙烷中的一种或多种。

所述第二溶剂的用量可以根据所述中间产物 D 来选择，例如相对于 1 摩尔的所述中间产物 D，所述第二溶剂的用量可以为 1-30L，优选为 5-20L，更优选为 12-18L。

上述步骤 2) 中，所述第二接触反应的接触方式没有特别的限定，只要能够得到所述中间产物 F 即可，优选地，在惰性气氛下（例如可以在氮气气氛下或氩气气氛下进行），将所述化合物 E 分散于部分所述第二溶剂中，然后在另一部分溶剂中溶解了中间产物 D 的溶液滴加到分散有所述化合物 E 的溶液中进行所述第二接触反应。

优选地，将所述化合物 E 分散于部分所述第二溶剂中的操作在温度为 -30~0℃ 下进行，例如可以在 -20℃ 下搅拌 30 分钟左右。

所述第二接触反应的条件可以包括：温度为 10-40℃，时间为 8-40h。

在所述第二接触反应接触后，可以采用本领域的常规精制方法进行精制，在本发明的一个优选的实施方式中，在所述第二接触反应结束后，将第二接触反应产物倒入氯化铵饱和水溶液，分离有机相，水相用例如乙醚萃取，将有机相合并，用干燥剂（例如无水硫酸钠）干燥后，除去有机溶剂（例如真空除去有机溶剂），得到中间产物 F。

步骤 3)：在第三溶剂的存在下，使中间产物 F 与 $M(NA_2)_4$ 进行第三接触反应，得到化合物 H。

上述 $M(NA_2)_4$ 中，优选地，A 为甲基、乙基或丙基，更优选为甲基或乙基，特别优选为甲基。

上述 $M(NA_2)_4$ 中，优选地，M 为四价过渡金属原子，更优选为钛原子、锆原子或铪原子，进一步优选为钛原子或锆原子，特别优选为铪原子。

上述步骤 3) 中, $M(\text{NA}_2)_4$ 的用量可以根据所述中间产物 F 的用量来选择, 优选地, 所述中间产物 F 与 $M(\text{NA}_2)_4$ 的摩尔比为 1:0.95-1.05, 更优选为 1:0.98-1.02。

上述步骤 3) 中, 所述第三溶剂例如可以为甲苯。

所述第三溶剂的用量可以根据所述中间产物 F 来选择, 例如相对于 1 摩尔的所述中间产物 F, 所述第三溶剂的用量可以为 1-30L, 优选为 5-20L, 更优选为 12-18L。

所述第三接触反应的条件可以包括: 在回流下反应 12-36h。

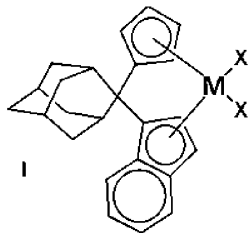
优选地, 所述第三接触反应在惰性气氛下进行, 例如可以在氮气气氛下或氩气气氛下进行。

在所述第三接触反应接触后, 可以采用本领域的常规精制方法进行精制, 在本发明的一个优选的实施方式中, 在所述第三接触反应结束后, 将第三接触反应产物冷却后进行固液分离, 然后真空除去溶剂, 得到化合物 H。

上述固液分离没有特别的限定, 可以使用本领域通常用于固体与液体分离的各种方法, 例如可以通过过滤和/或离心来进行上述固液分离。

在本发明中, X^1 和 X^2 为卤素原子的茂金属化合物的制备方法优选包括以下步骤,

4) 在第四溶剂存在下, 使所述中间产物 F 与正丁基锂进行第四接触反应后, 使第四接触反应产物与 MX_4 进行第五接触反应, 得到化合物 I,



MX_4 和化合物 I 中, X 为卤素原子, M 为四价过渡金属原子。

作为上述卤素原子, 例如可以举出: 氟、氯、溴或碘, 优选为氟、氯或溴, 更优选为氯或溴, 特别优选为氯。

优选地, M 为钛原子、锆原子或铪原子, 更优选为钛原子或锆原子, 特别优选为锆原子。

作为 MX_4 具体的化合物, 例如可以举出: 四氟化锆、四氯化锆、四溴化锆、四碘化锆、四氟化钛、四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、四氟化铪、四氯化铪、四溴化铪或四碘化铪, 优选四氯化锆。

在上述步骤 4) 中, 所述第四溶剂为烷烃、芳香烃、醚和卤代烷烃中的一种或多种, 优选正己烷、乙醚、四氢呋喃、甲苯、二氯甲烷和 1,2-二氯乙烷中的一种或多种。

在上述步骤 4) 中, 所述第四溶剂的用量可以根据所述中间产物 F 来选择, 例如相对于 1 摩尔的所述中间产物 F, 所述第四溶剂的用量可以为 1-30L, 优选

为 5-20L, 更优选为 12-18L。

在上述步骤 4) 中, 所述第四接触反应的方式优选为: 在惰性气氛下 (例如可以在氮气气氛下或氩气气氛下进行), 将所述中间产物 F 分散于所述第四溶剂中, 然后将正丁基锂溶液 (例如正丁基锂己烷溶液) 滴加到分散有所述中间产物 F 的溶液中进行所述第四接触反应。

优选地, 将所述中间产物 F 分散于所述第四溶剂中的操作在温度为 $-30\sim 0^{\circ}\text{C}$ 下进行, 例如可以在 -20°C 下搅拌 30 分钟左右。

所述第四接触反应的条件可以包括: 温度为 $10\sim 40^{\circ}\text{C}$, 时间为 8-40h。

在上述步骤 4) 中, 优选地, 所述中间产物 F 与正丁基锂的摩尔比为 1: 2-2.4, 优选 1: 2.1-2.2。

在上述步骤 4) 中, 使第四接触反应产物与 MX_4 进行第五接触反应, 在所述第五接触反应中, MX_4 可以以固体的形式直接加入到所述第四接触反应产物中, 也可以以分散于第五溶剂中的方式使用。

作为上述第五溶剂可以举出与上述第四溶剂相同的溶剂。

在上述步骤 4) 中, MX_4 的用量可以根据所述中间产物 F 来选择, 优选地, 所述中间产物 F 与 MX_4 的摩尔比为 1: 0.95-1。

在上述步骤 4) 中, 所述第五接触方式优选为: 在惰性气氛下 (例如可以在氮气气氛下或氩气气氛下进行), 在 $-80\sim -60^{\circ}\text{C}$ 下将 MX_4 溶液滴加到所述第四接触反应产物中后进行所述第五接触反应。

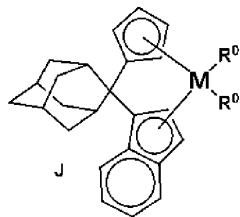
所述第五接触反应的条件可以包括: 温度为 $10\sim 40^{\circ}\text{C}$, 时间为 8-96h。

在所述第五接触反应接触后, 可以采用本领域的常规精制方法进行精制, 在本发明的一个优选的实施方式中, 在所述第五接触反应结束后, 将第五接触反应产物进行固液分离, 将固液分离得到的固体使用有机溶剂 (优选为甲苯) 进行萃取 3-5 次, 然后将固液分离得到的液相与萃取液合并, 真空除去溶剂后进行洗涤 (例如使用正己烷进行洗涤), 进而通过真空除去固体中残余的溶剂, 得到化合物 I。

在本发明中, 化合物 I 的制备方法也可以使上述步骤 2) 得到的第二接触反应产物直接与 MX_4 进行第五接触反应, 得到化合物 I。

在本发明中, X^1 和 X^2 为碳原子数 1-10 的烷基或碳原子数 6-12 的芳香基的茂金属化合物的制备方法优选包括以下步骤,

5) 在第六溶剂存在下, 使所述化合物 I 与 R^0MgY 进行第六接触反应, 得到化合物 J 的步骤,



R^0MgY 中, R^0 为碳原子数 1-10 的烷基或碳原子数 6-12 的芳香基; Y 为氯原子或溴原子。

碳原子数 1-10 的烷基或碳原子数 6-12 的芳香基如上所述。

在上述步骤 5) 中, 优选地, 所述化合物 I 与 R^0MgY 的摩尔比为 1: 2-3, 优选为 1: 2.2-2.5。

在上述步骤 5) 中, 优选地, 所述第六溶剂为烷烃、芳香烃、醚和卤代烷烃中的一种或多种, 优选正己烷、乙醚、四氢呋喃、甲苯、二氯甲烷和 1,2-二氯乙烷中的一种或多种。

所述第六溶剂的用量可以根据所述化合物 I 来选择, 例如相对于 1 摩尔的所述中间产物 I, 所述第六溶剂的用量可以为 5-60L, 优选为 10-40L, 更优选为 25-32L。

在上述步骤 5) 中, 所述第六接触方式优选为: 在惰性气氛下 (例如可以在氮气气氛下或氩气气氛下进行), 在 $-30\sim 0^\circ\text{C}$ 下将 R^0MgY 溶液滴加到所述化合物 I 和所述第六溶剂的混合物中后进行所述第六接触反应。

所述第六接触反应的条件可以包括: 温度为 $10\sim 40^\circ\text{C}$, 时间为 10-30h。

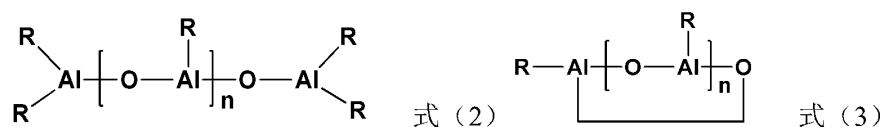
在所述第六接触反应接触后, 可以采用本领域的常规精制方法进行精制, 在本发明的一个优选的实施方式中, 在所述第六接触反应结束后, 将第五接触反应产物进行固液分离, 然后将得到的固体真空除去溶剂, 得到化合物 J。

根据本发明第二方面, 提供一种催化剂组合物, 其中, 该催化剂组合物包括以下组分,

- a) 本发明第一方面所述的茂金属化合物;
- b) 助催化剂组分。

根据本发明的催化剂组合物, 优选地, 所述助催化剂组分包括烷基铝氧烷或有机硼化合物与有机铝化合物的组合; 更优选地, 所述助催化剂组分为烷基铝氧烷或有机硼化合物与有机铝化合物的组合。

作为上述烷基铝氧烷, 优选为选自式 (2) 和/或式 (3) 所示的结构化合物,



在式 (2) 和式 (3) 中, R 选自碳原子数 1-15 的烷基, n 表示 4-30 的整数; 更优选地, R 选自碳原子数 1-5 的烷基, n 表示 10-30 的整数。

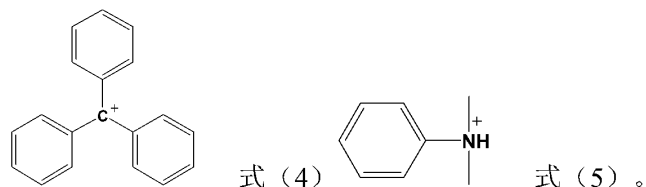
作为上述的烷基的具体例子, 例如可以举出: 甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、仲丁基、异丁基、戊基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、新戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、异戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基和十五烷基等。

作为上述 n , 例如可以举出: 4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、

15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30 等。

作为所述烷基铝氧烷的具体例子，例如可以举出：甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、丙基铝氧烷等，它们中优选为甲基铝氧烷。

根据本发明的催化剂组合物，优选地，所述有机硼化合物为 $[B(C_6F_5)_4]^- Z^+$ ， Z^+ 具有式 (4) 或式 (5) 所示的结构，



根据本发明的催化剂组合物，优选地，所述有机铝化合物为通式为 $AlX_1X_2X_3$ 所示结构的化合物， X_1 、 X_2 和 X_3 分别为卤素原子或碳原子数为 1-12 的烷基， X_1 、 X_2 和 X_3 可以相同，也可以不同，且至少一个为碳原子数为 1-12 的烷基。

作为上述碳原子数为 1-12 的烷基，例如可以举出：甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、仲丁基、异丁基、戊基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、新戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、异戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等。

作为上述卤素原子，例如可以举出：氟、氯、溴或碘，优选为氟、氯或溴，更优选为氯或溴，特别优选为氯。

在本发明中，作为所述有机铝化合物的具体例子，例如可以举出：二乙基氯化铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝和三正辛基铝中的一种或二种以上的混合物，优选为三异丁基铝。

根据本发明的催化剂组合物，所述助催化剂组分为烷基铝氧烷，所述茂金属化合物与以铝计的烷基铝氧烷的摩尔比为 1: (100-50000)，优选为 1: (500-10000)，更优选为 1: (500-2000)。

根据本发明的催化剂组合物，所述助催化剂组分为有机硼化合物与有机铝化合物的组合时，所述茂金属化合物与有机硼化合物的摩尔比为 1: (1-20)，优选为 1: (1-5)，更优选为 1: (1-2)，所述茂金属化合物与有机铝化合物的摩尔比为 1: (10-5000)，优选为 1: (50-1000)，更优选为 1: (50-500)。

根据本发明第三方面，提供一种烯烃聚合方法，其中，该方法包括使烯烃与本发明第二方面所述的催化剂组合物接触发生聚合反应。

根据本发明的方法，优选地，所述聚合反应体系中的所述茂金属化合物的浓度为 1×10^{-8} 摩尔/升 $\sim 1 \times 10^{-2}$ 摩尔/升，优选为 1×10^{-6} 摩尔/升 $\sim 1 \times 10^{-3}$ 摩尔/升。

根据本发明的方法，优选地，聚合反应在惰性有机溶剂中进行。作为所述惰性有机溶剂可以为直链脂肪烃、支链脂肪烃、取代或未取代的环状脂肪烃、取代或未取代的芳烃中的一种或几种的混合物。作为所述惰性有机溶剂的具体例子

可以举出：己烷、庚烷、环己烷、环辛烷、甲苯、二甲苯，它们中，优选为甲苯、环己烷和己烷中的一种或多种。另外，有机溶剂量可以根据反应活性而定，保证产生聚合物在体系中良好溶解，至少不会影响分散。

根据本发明的方法，优选地，所述烯烃为乙烯或乙烯与 α -烯烃的组合。

根据本发明的方法，优选地，所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯和 4-甲基-1-戊烯中的一种或多种。

根据本发明的方法，所述烯烃为乙烯时，所述乙烯的分压为 0.1-6MPa，优选为 0.1-3MPa。

根据本发明的方法，所述烯烃为乙烯与 α -烯烃的组合时，乙烯与所述 α -烯烃的用量可以为本领域用于合成乙烯- α -烯烃共聚物中通常的用量，例如，所述聚合反应体系中的 α -烯烃浓度为 0.001-8 摩尔/升，优选为 0.005-4 摩尔/升。此外，所述乙烯的分压为 0.1-6MPa，优选为 0.1-3MPa。

根据本发明的方法，所述聚合反应条件可以为本领域用于合成聚烯烃中通常的条件。优选地，聚合反应的温度为-50~200℃，聚合反应的时间为 1-300 分钟；更优选地，聚合反应的温度为-20~150℃，聚合反应的时间为 5-60 分钟。

根据本发明第四方面，提供一种乙烯-环烯烃共聚物的制备方法，该方法包括：使用本发明第二方面所述的催化剂组合物使乙烯与环烯烃进行共聚反应。

根据本发明，优选地，所述共聚反应体系中的所述茂金属化合物的浓度为 1×10^{-8} 摩尔/升~ 1×10^{-2} 摩尔/升，优选为 1×10^{-6} 摩尔/升~ 1×10^{-3} 摩尔/升。

根据本发明，优选地，共聚反应在惰性有机溶剂中进行。作为所述惰性有机溶剂可以为直链脂肪烃、支链脂肪烃、取代或未取代的环状脂肪烃、取代或未取代的芳烃中的一种或几种的混合物。作为所述惰性有机溶剂的具体例子可以举出：己烷、庚烷、环己烷、环辛烷、甲苯、二甲苯，它们中，优选为甲苯、环己烷和己烷中的一种或多种。另外，有机溶剂量可以根据反应活性而定，保证产生共聚物在体系中良好溶解，至少不会影响分散。

根据本发明，优选地，所述环烯烃为含有 5-18 个碳原子的环烯烃；更优选地，所述环烯烃为环戊烯、环己烯、环庚烯、环辛烯、降冰片烯、四环[6.2.1.1.3,6.2,7]十二-4 烯中的一种或多种。

根据本发明，乙烯与所述环烯烃的用量可以为本领域用于合成乙烯-环烯烃共聚物中通常的用量，例如，所述共聚反应体系中的环烯烃浓度可以为 0.001-10 摩尔/升，优选为 0.05-5 摩尔/升。此外，所述乙烯的分压为 0.1-6MPa，优选为 0.1-3MPa。

根据本发明的方法，所述共聚反应条件可以为本领域用于合成聚烯烃中通常的条件。优选地，共聚反应的温度为-50~200℃，共聚反应的时间为 1-300 分钟；更优选地，共聚反应的温度为-20~150℃，共聚反应的时间为 5-60 分钟。

根据本发明第五方面，提供一种乙烯-环烯烃共聚物，其中，该共聚物通过本发明第四方面所述的方法制备得到。

以下将通过实施例对本发明进行详细描述，但本发明并不仅限于下述实施例。

以下实施例与对比例中采用的原料，如果没有特别限定，那么均是现有技术公开的，例如可直接购买获得或者根据现有技术公开的制备方法制得。

以下实施例与对比例中，合成得到的化合物的¹H核磁共振(¹H-NMR)在Bruker AVANCEIII-400MHz波谱仪上进行，以CDCl₃为溶剂，在25℃下进行。

聚合物分子量通过凝胶渗透色谱法(GPC)在150℃下以1,2,4-三氯苯作为溶剂在Waters Alliance GPCV2000上测定。

聚合物中共单体含量通过溶液¹³C核磁共振(¹³C-NMR)实验测定，实验在Bruker AVANCEIII-400MHz波谱仪上进行，该波谱仪带有10毫米PASEX 13C-1H/D Z-GRD探针。波谱仪的¹³C分辨率为0.09赫兹。在130℃下，将200毫克聚合物材料溶解在10毫米试管中的2.5毫升D₄-o-邻二氯苯(ODCB-d₄)中，制备样品溶液。¹³C-NMR测定实验在125℃下、20Hz自旋速率、90°脉冲角，连续Waltz-16去耦、120ppm谱宽、5s采集时间、10s弛豫延迟下进行的。重复主链亚甲基峰被设定为30.0000ppm作为化学位移参考。

实施例1

本实施例用于说明茂金属化合物H-1的合成

茂金属化合物H-1：上述化合物H中，M为锆，NA₂为二甲基氨基。

1) 中间产物D的合成

在15℃下，在带有磁力搅拌的250毫升三口瓶中，加入催化剂C(吡咯烷，12毫摩尔)并加入30毫升无水甲醇，搅拌5分钟，加入化合物A(1.8克，11.98毫摩尔)，搅拌5分钟，加入化合物B(2.0克，30.26毫摩尔)，搅拌反应24小时，保持反应温度不高于25℃。过滤除去溶剂和催化剂，所得产物用无水甲醇洗涤。室温下真空除去残余溶剂，得到黄色固体2.26克，收率94%。

¹H-NMR(CDCl₃): 6.62-6.55ppm (2H), 6.55-6.48ppm (2H), 3.33-3.24ppm (2H), 2.14-1.85ppm (12H)。

2) 中间产物F的合成

氮气气氛下，将反应物E(茚基锂)244毫克(2.0毫摩尔)分散于30毫升四氢呋喃中，置于-20℃下搅拌30分钟；将400毫克中间产物D(2.0毫摩尔)溶于10毫升四氢呋喃中，将此溶液缓慢逐滴加茚基锂四氢呋喃溶液中；加完后，缓慢升至室温，搅拌反应24小时；将反应混合物倒入氯化铵饱和水溶液，分离有机相，水相用乙醚萃取，将有机相合并，用无水硫酸钠干燥后，真空除去有机溶剂，得到黄色固体597毫克，收率90%。

3) 茂金属化合物H-1的合成

氮气气氛下，将333毫克中间产物F(1毫摩尔)溶解于15毫升甲苯，加入267毫克反应物Zr(NMe₂)₄(1毫摩尔)，110℃下回流反应17小时，冷却后

过滤，将溶剂真空除去，得到橘黄色固体 436 毫克，收率 89%。

¹H-NMR(CDCl₃): 7.49-7.46ppm(1H), 7.38-7.35ppm(1H), 7.30-7.28ppm(1H), 7.02-6.98ppm(1H), 6.82-6.78ppm(1H), 6.50-6.45ppm(2H), 6.11-6.08ppm(1H), 5.74-5.71ppm(1H), 5.66-5.63ppm(1H), 3.29-3.24ppm(1H), 2.80-2.74ppm(1H), 2.48-2.46ppm(12H), 2.36-2.29ppm(2H), 2.26-2.18ppm(2H), 2.06-1.84ppm(8H)。

实施例 2

茂金属化合物 I-1 的合成

茂金属化合物 I-1: 化合物 I 中，M 为锆，X 为氯原子。

称取预先蒸馏过的茚 (348.5mg, 3mmol) 至 250 毫升三口瓶 A 中，真空-氮气置换三次后，加入预先脱水、脱氧处理过的无水乙醚 10mL 溶解。三口瓶 A 置于-20°C 油浴中搅拌 15 分钟。 -20°C 下，将正丁基锂 (1.05 当量, 2.5 摩尔每升己烷溶液) 滴加入到三口瓶 A 中，完成后将三口瓶 A 转移到室温下搅拌 8 小时。称取中间产物 D (631 毫克, 1.05 当量) 于另一 100 毫升三口瓶 B 中，氮气置换三次后，加入预先用烘干分子筛处理过的无水乙醚 10 毫升溶解。将前述三口瓶 A 置于-20°C 油浴中搅拌 15 分钟。将三口瓶 B 中溶液滴加入到三口瓶 A。完成后，将三口瓶 A 转移到室温条件下，搅拌 24 小时。将三口瓶 A 置于-20°C 油浴中搅拌 15 分钟，将正丁基锂 (1.05 当量, 2.5 摩尔每升己烷溶液) 滴加入到三口瓶 A 中，完成后将三口瓶 A 转移到室温下搅拌 8 小时。将三口瓶 A 置于-70°C 油浴中搅拌 30 分钟，氮气保护下，将四氯化锆 (700 毫克, 3 毫摩尔) 固体分三次加入三口瓶 A，室温下搅拌 72 小时。将反应混合物转移到离心管中，离心 (3500 转每分钟) 取上清液，残余固体用 5 毫升无水乙醚萃取，离心 (3500 转每分钟) 取上清液，总计萃取三次，弃去残余固体。将上清液和萃取液合并，真空下除去乙醚。将所得固体用少量甲苯溶解，过滤至样品瓶中，加入等体积正己烷后，室温下在氮气箱静止 24 小时后，离心得到固体化合物 326 毫克，收率 23%。

¹H-NMR(CDCl₃): 7.65-7.62ppm(1H), 7.52-7.48ppm(1H), 7.36-7.32ppm(1H), 7.05-7.01ppm(1H), 6.91-6.88ppm(1H), 6.56-6.51ppm(2H), 6.15-6.12ppm(1H), 5.78-5.73ppm(1H), 5.69-5.65ppm(1H), 3.30-3.25ppm(1H), 2.83-2.76ppm(1H), 2.37-2.29ppm(2H), 2.27-2.18ppm(2H), 2.08-1.87ppm(8H)。

实施例 3

茂金属化合物 I-1 的合成

茂金属化合物 I-1: 化合物 I 中，M 为锆，X 为氯原子。

氮气气氛下，将 333 毫克中间产物 F (1 毫摩尔) 溶解于 15 毫升甲苯，-20°C 下，将正丁基锂 0.84mL (2.5 摩尔每升己烷溶液) 逐滴加入，完成后将三口瓶 A 转移到室温下搅拌 8 小时。将三口瓶 A 置于-70°C 油浴中搅拌 30 分钟，氮气保护下，将四氯化锆 (233 毫克, 1 毫摩尔) 固体分三次加入三口瓶 A，室温下搅拌

72 小时。将反应混合物转移到离心管中，离心（3500 转每分钟）取上清液，残余固体用 5 毫升无水乙醚萃取，离心（3500 转每分钟）取上清液，总计萃取三次，弃去残余固体。将上清液和萃取液合并，真空下除去乙醚。将所得固体用少量甲苯溶解，过滤至样品瓶中，加入等体积超干正己烷后，室温下在氮气箱静止 24 小时后，样品离心得到固体化合物 259 毫克，收率 55%。

通过核磁测定确认得到的固体化合物为茂金属化合物 I-1。

实施例 4

茂金属化合物 J-1 的合成

茂金属化合物 J-1：化合物 J 中，M 为锆，R⁰ 为苄基。

氮气气氛下，将 474 毫克茂金属化合物 I-1（1 毫摩尔）溶解于 30 毫升甲苯，-70 摄氏度油浴中搅拌 30 分钟，逐滴加入 2.2 毫升苄基氯化镁溶液（1 摩尔每升四氢呋喃溶液），缓慢升至室温，反应 24 小时，过滤，将溶剂真空除去，得到橘黄色固体 502 毫克，收率 85%。

¹H-NMR(CDCl₃): 7.61-7.58ppm(1H), 7.50-7.47ppm(1H), 7.42-7.38ppm(4H), 7.36-7.32ppm(1H), 7.12-7.10ppm(4H), 7.04-7.00ppm(1H), 6.95-6.88ppm(2H), 6.92-6.88ppm(1H), 6.55-6.51ppm(2H), 6.16-6.11ppm(1H), 5.78-5.73ppm(1H), 5.68-5.64ppm(1H), 3.30-3.25ppm(1H), 2.83-2.74ppm(1H), 2.67-2.61(4H), 2.36-2.27ppm(2H), 2.24-2.13ppm(2H), 2.08-1.190ppm(8H)。

实施例 5

茂金属化合物 J-2 的合成

茂金属化合物 J-2：化合物 J 中，M 为锆，R⁰ 为甲基。

氮气气氛下，将 472 毫克茂金属化合物 I（1 毫摩尔）溶解于 30 毫升甲苯，-70 摄氏度油浴中搅拌 30 分钟，逐滴加入 2 毫升甲基溴化镁溶液（1 摩尔每升四氢呋喃溶液），缓慢升至室温，反应 24 小时，过滤，将溶剂真空除去，得到橘黄色固体 311 毫克，收率 72%。

¹H-NMR(CDCl₃): 7.64-7.60ppm(1H), 7.50-7.47ppm(1H), 7.35-7.32ppm(1H), 7.05-7.00ppm(1H), 6.91-6.88ppm(1H), 6.56-6.51ppm(2H), 6.15-6.11ppm(1H), 5.76-5.71ppm(1H), 5.68-5.65ppm(1H), 3.30-3.24ppm(1H), 2.83-2.76ppm(1H), 2.37-2.29ppm(2H), 2.27-2.18ppm(2H), 2.08-1.87ppm(8H), -0.99ppm(6H)。

实施例 6

本实施例用于说明乙烯均聚。

充分烘干的 250 毫升玻璃聚合瓶抽真空，氮气冲洗，反复三次。抽真空，充入乙烯，油浴加热至 70℃，使聚合瓶内保持 1 个标准大气压的乙烯。依次加入 25 毫升甲苯、1 毫升三异丁基铝甲苯溶液（含有 1.0 毫摩尔三异丁基铝）、2 毫

升催化剂甲苯溶液（含有 5 微摩尔化合物 I-1），待温度 70℃ 稳定后，加入 2 毫升三苯碳四(五氟苯基)硼酸盐甲苯溶液（含有 6.0 微摩尔三苯碳四(五氟苯基)硼酸盐），开始计时。反应过程中，乙烯消耗时，补充乙烯，使聚合瓶中乙烯始终保持 1 个标准大气压。20 分钟后，关闭乙烯，将反应液倒入烧杯，加入 300 毫升乙醇和 5 毫升浓盐酸，搅拌 6 小时以上，过滤得到聚合物，60℃ 下真空干燥 24 小时，得到聚合物 0.72g，活性 432 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时，凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=6.5 \times 10^4$ ，分子量分布 $MWD=1.98$ 。

实施例 7

本实施例用于说明乙烯均聚。

充分烘干的 250 毫升玻璃聚合瓶抽真空，氮气冲洗，反复三次。抽真空，电磁阀控制，充入乙烯，油浴加热至 70℃，使聚合瓶内保持 1 个标准大气压的乙烯。依次加入 25 毫升甲苯、1 毫升三异丁基铝甲苯溶液（含有 1.0 毫摩尔三异丁基铝）、2 毫升催化剂甲苯溶液（含有 5 微摩尔化合物 I-1），待温度 70℃ 稳定后，加入 2 毫升 N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐甲苯溶液（含有 6.0 微摩尔 N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐），开始计时。反应过程中，乙烯消耗时，补充乙烯，使聚合瓶中乙烯始终保持 1 个标准大气压。20 分钟后，关闭乙烯，将反应液倒入烧杯，加入 300 毫升乙醇和 5 毫升浓盐酸，搅拌 6 小时以上，过滤得到聚合物，60℃ 下真空干燥 24 小时，得到聚合物 0.81g，活性 486 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时，凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=7.2 \times 10^4$ ，分子量分布 $MWD=2.03$ 。

实施例 8

本实施例用于说明乙烯均聚。

充分烘干的 250 毫升玻璃聚合瓶抽真空，氮气冲洗，反复三次。抽真空，电磁阀控制，充入乙烯，油浴加热至 70℃，使聚合瓶内保持 1 个标准大气压的乙烯。依次加入 25 毫升甲苯、3 毫升甲基铝氧烷甲苯溶液（含有 5.0 毫摩尔甲基铝氧烷），待温度 70℃ 稳定后，2 毫升催化剂甲苯溶液（含有 5 微摩尔化合物 I-1），开始计时。反应过程中，乙烯消耗时，补充乙烯，使聚合瓶中乙烯始终保持 1 个标准大气压。20 分钟后，关闭乙烯，将反应液倒入烧杯，加入 300 毫升乙醇和 5 毫升浓盐酸，搅拌 6 小时以上，过滤得到聚合物，60℃ 下真空干燥 24 小时，得到聚合物 0.68g，活性 408 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时，凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=6.7 \times 10^4$ ，分子量分布 $MWD=2.11$ 。

实施例 9

本实施例用于说明乙烯均聚。

充分烘干的 100 毫升不锈钢聚合釜抽真空，氮气冲洗，反复三次，最后为

充入乙烯。加热设定 75℃，加热过程中，依次加入 50 毫升甲苯，1 毫升三异丁基铝甲苯溶液（含有 1.0 毫摩尔三异丁基铝），待温度 75℃稳定后，加入 2 毫升催化剂甲苯溶液（含有 2 微摩尔化合物 I-1），5 分钟后，加入 2 毫升三苯碳四(五氟苯基)硼酸盐甲苯溶液（含有 2.4 微摩尔三苯碳四(五氟苯基)硼酸盐），将乙烯快速升压至 6 个标准大气压，加热设定 80℃，开始计时。反应过程中，乙烯消耗时，补充乙烯，使聚合瓶中总压始终保持 6 个标准大气压。30 分钟后，关闭乙烯，将反应液倒入烧杯，加入 300 毫升乙醇和 5 毫升浓盐酸，搅拌 6 小时以上，过滤得到聚合物，60℃下真空干燥 24 小时，得到聚合物 5.70g，活性 5700 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时，凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=14.7 \times 10^4$ ，分子量分布 $MWD=2.25$ 。

实施例 10

本实施例用于说明乙烯均聚。

按照实施例 8 的方法进行，不同的是，使用相同摩尔量的化合物 H-1 替换化合物 I-1，相同地得到聚合物 0.65 克，活性为 3890 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时，凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=6.9 \times 10^4$ ，分子量分布 $MWD=2.16$ 。

实施例 11

本实施例用于说明乙烯均聚。

按照实施例 8 的方法进行，不同的是，使用相同摩尔量的化合物 J-1 替换化合物 I-1，相同地得到聚合物 0.93 克，活性为 558 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时，凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=9.6 \times 10^4$ ，分子量分布 $MWD=2.25$ 。

实施例 12

本实施例用于说明乙烯均聚。

按照实施例 8 的方法进行，不同的是，使用相同摩尔量的化合物 J-2 替换化合物 I-1，相同地得到聚合物 0.99 克，活性为 594 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时，凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=8.2 \times 10^4$ ，分子量分布 $MWD=2.19$ 。

对比例 1

充分烘干的 250 毫升玻璃聚合瓶抽真空，氮气冲洗，反复三次。抽真空，电磁阀控制，充入乙烯，油浴加热至 70℃，使聚合瓶内保持 1 个标准大气压的乙烯。依次加入 25 毫升甲苯、3 毫升甲基铝氧烷甲苯溶液（含有 5.0 毫摩尔甲基铝氧烷），待温度 70℃稳定后，2 毫升催化剂甲苯溶液（含有 5 微摩尔二氯二茂锆），开始计时。反应过程中，乙烯消耗时，补充乙烯，使聚合瓶中乙烯始终保持 1 个标准大气压。20 分钟后，关闭乙烯，将反应液倒入烧杯，加入 300 毫升乙醇和 5 毫升浓盐酸，搅拌 6 小时以上，过滤得到聚合物，60℃下真空干燥 24

小时，得到聚合物 0.47g，活性 282 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时，凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=2.6 \times 10^4$ ，分子量分布 $MWD=1.99$ 。

实施例 13

本实施例用于说明乙烯与 1-己烯共聚。

充分烘干的 250 毫升玻璃聚合瓶抽真空，氮气冲洗，反复三次。抽真空，电磁阀控制，充入乙烯，油浴加热至 70℃，使聚合瓶内保持 1 个标准大气压的乙烯。依次加入 24 毫升甲苯、1 毫升 1-己烯、3 毫升甲基铝氧烷甲苯溶液（含有 5.0 毫摩尔甲基铝氧烷），待温度 70℃ 稳定后，2 毫升催化剂甲苯溶液（含有 5 微摩尔化合物 I-1），开始计时。反应过程中，乙烯消耗时，补充乙烯，使聚合瓶中乙烯始终保持 1 个标准大气压。20 分钟后，关闭乙烯，将反应液倒入烧杯，加入 300 毫升乙醇和 5 毫升浓盐酸，搅拌 6 小时以上，过滤得到聚合物，60℃ 下真空干燥 24 小时，得到聚合物 1.82g，活性 1092 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时，凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=3.7 \times 10^4$ ，分子量分布 $MWD=1.88$ ，核磁共振碳-13 谱检测聚合物中 1-己烯单元含量 8.7 摩尔%。

实施例 14

本实施例用于说明乙烯与 1-己烯共聚。

按照实施例 13 的方法进行，不同的是，使用相同摩尔量的化合物 H-1 替换化合物 I-1，相同地得到聚合物 1.52 克，活性为 912 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时，凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=3.1 \times 10^4$ ，分子量分布 $MWD=1.91$ ，核磁共振碳-13 谱检测聚合物中 1-己烯单元含量 9.1 摩尔%。

实施例 15

本实施例用于说明乙烯与 1-己烯共聚。

按照实施例 13 的方法进行，不同的是，使用相同摩尔量的化合物 J-1 替换化合物 I-1，相同地得到聚合物 2.01，活性为 1206 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时，凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=4.1 \times 10^4$ ，分子量分布 $MWD=1.90$ ，核磁共振碳-13 谱检测聚合物中 1-己烯单元含量 8.9 摩尔%。

实施例 16

本实施例用于说明乙烯与 1-己烯共聚。

按照实施例 13 的方法进行，不同的是，使用相同摩尔量的化合物 J-2 替换化合物 I-1，相同地得到聚合物 2.11，活性为 1266 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时，凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=4.0 \times 10^4$ ，分子量分布 $MWD=1.86$ ，核磁共振碳-13 谱检测聚合物中 1-己烯单元含量 9.4 摩尔%。

对比例 2

按照实施例 13 的方法进行，不同的是，使用相同摩尔量的二氯二茂锆替换化合物 I-1，相同地得到聚合物 1.01 克，活性为 606 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时，凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=0.97 \times 10^4$ ，分子量分布 $MWD=1.94$ ，核磁共振碳-13 谱检测聚合物中 1-己烯单元含量 7.8 摩尔%。

实施例 17

本实施例用于说明乙烯-降冰片烯的共聚

充分烘干的 250 毫升玻璃聚合瓶内加入降冰片烯 3.77 克，抽真空，氮气冲洗，反复三次。抽真空，充入乙烯，油浴加热至 70℃，使聚合瓶内保持 1 个标准大气压的乙烯。依次加入 25 毫升甲苯、3 毫升甲基铝氧烷甲苯溶液（含有 5.0 毫摩尔甲基铝氧烷），待温度 70℃ 稳定后，2 毫升催化剂甲苯溶液（含有 2 微摩尔茂金属化合物 I-1），开始计时。反应过程中，乙烯消耗时，补充乙烯，使聚合瓶中乙烯始终保持 1 个标准大气压。20 分钟后，关闭乙烯，将反应液倒入烧杯，加入 300 毫升乙醇和 5 毫升浓盐酸，搅拌 6 小时以上，过滤得到聚合物，60℃ 下真空干燥 24 小时，得到聚合物 2.87g，聚合活性为 4305 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时，凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=26.6 \times 10^4$ ，分子量分布 $MWD=1.89$ 。核磁共振碳-13 谱检测聚合物中降冰片烯单元含量 54.3 摩尔%。

对比例 3

按照实施例 17 的方法进行，不同的是，将茂金属化合物 I-1 替换为相同摩尔用量的二苯亚甲基(环戊二烯)(9-苄基)二氯化锆，相同地得到聚合物 2.01 克，聚合活性为 3015 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时，凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=12.6 \times 10^4$ ，分子量分布 $MWD=2.27$ 。核磁共振碳-13 谱检测聚合物中降冰片烯单元含量 51.0 摩尔%。

实施例 18

本实施例用于说明乙烯-降冰片烯的共聚

充分烘干的 250 毫升玻璃聚合瓶加入降冰片烯 3.77 克，抽真空，氮气冲洗，反复三次。抽真空，充入乙烯，油浴加热至 70℃，使聚合瓶内保持 1 个标准大气压的乙烯。依次加入 25 毫升甲苯、1 毫升三异丁基铝甲苯溶液（含有 1.0 毫摩尔三异丁基铝）、2 毫升催化剂甲苯溶液（含有 2 微摩尔茂金属化合物 I-1），待温度 70℃ 稳定后，加入 2 毫升三苯碳四(五氟苯基)硼酸盐甲苯溶液（含有 2.4 微摩尔三苯碳四(五氟苯基)硼酸盐），开始计时。反应过程中，乙烯消耗时，补充乙烯，使聚合瓶中乙烯始终保持 1 个标准大气压。20 分钟后，关闭乙烯，将反应液倒入烧杯，加入 300 毫升乙醇和 5 毫升浓盐酸，搅拌 6 小时以上，过滤得到聚合物，60℃ 下真空干燥 24 小时，得到聚合物 2.97g，活性 4455 公斤聚合物/

摩尔催化剂/小时，凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=27.1 \times 10^4$ ，分子量分布 $MWD=1.96$ 。核磁共振碳-13 谱检测聚合物中降冰片烯单元含量 55.8 摩尔%。

对比例 4

按照实施例 18 方法进行，不同的是，将茂金属化合物 I-1 替换为相同摩尔用量的二苯亚甲基(环戊二烯)(9-苄基)二氯化锆，相同地得到聚合物 2.51 克，聚合活性为 3765 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时，凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=18.5 \times 10^4$ ，分子量分布 $MWD=2.07$ 。核磁共振碳-13 谱检测聚合物中降冰片烯单元含量 54.1 摩尔%。

实施例 19

本实施例用于说明乙烯-降冰片烯的共聚

充分烘干的 250 毫升玻璃聚合瓶加入降冰片烯 4.71 克，抽真空，氮气冲洗，反复三次。抽真空，充入乙烯，油浴加热至 70℃，使聚合瓶内保持 1 个标准大气压的乙烯。依次加入 25 毫升甲苯、1 毫升三异丁基铝甲苯溶液（含有 1.0 毫摩尔三异丁基铝）、2 毫升催化剂甲苯溶液（含有 2 微摩尔茂金属化合物 I-1），待温度 70℃ 稳定后，加入 2 毫升 N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐甲苯溶液（含有 6.0 微摩尔 N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐），开始计时。反应过程中，乙烯消耗时，补充乙烯，使聚合瓶中乙烯始终保持 1 个标准大气压。20 分钟后，关闭乙烯，将反应液倒入烧杯，加入 300 毫升乙醇和 5 毫升浓盐酸，搅拌 6 小时以上，过滤得到聚合物，60℃ 下真空干燥 24 小时，得到聚合物 3.02g，聚合活性为 4530 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时，凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=7.3 \times 10^4$ ，分子量分布 $MWD=1.90$ 。核磁共振碳-13 谱检测聚合物中降冰片烯单元含量 55.0 摩尔%。

实施例 20

本实施例用于说明乙烯-降冰片烯的共聚

充分烘干的 100 毫升不锈钢聚合釜内加入降冰片烯 20 克，抽真空，氮气冲洗，反复三次，最后为充入乙烯。加热设定 75℃，加热过程中，依次加入 30 毫升甲苯，1 毫升三异丁基铝甲苯溶液（含有 1.0 毫摩尔三异丁基铝），待温度 75℃ 稳定后，加入 2 毫升催化剂甲苯溶液（含有 2 微摩尔茂金属化合物 I-1），5 分钟后，加入 2 毫升三苯碳四(五氟苯基)硼酸盐甲苯溶液（含有 2.4 微摩尔三苯碳四(五氟苯基)硼酸盐），将乙烯快速升压至 2 个标准大气压，加热设定 80℃，开始计时。反应过程中，乙烯消耗时，乙烯会持续补充，使聚合瓶中总压始终保持 2 个标准大气压。30 分钟后，关闭乙烯，将反应液倒入烧杯，加入 300 毫升乙醇和 5 毫升浓盐酸，搅拌 6 小时以上，过滤得到聚合物，60℃ 下真空干燥 24 小时，得到聚合物 11.95g，聚合活性为 11950 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时，凝胶渗透

色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=42.5 \times 10^4$ ，分子量分布 $MWD=2.00$ 。核磁共振碳-13 谱检测聚合物中降冰片烯单元含量 52.7 摩尔%。

实施例 21

本实施例用于说明乙烯-降冰片烯的共聚

充分烘干的 100 毫升不锈钢聚合釜内加入降冰片烯 20 克，抽真空，氮气冲洗，反复三次，最后为充入乙烯。加热设定 75°C ，加热过程中，依次加入 30 毫升甲苯，1 毫升三异丁基铝甲苯溶液（含有 1.0 毫摩尔三异丁基铝），待温度 75°C 稳定后，加入 2 毫升催化剂甲苯溶液（含有 2 微摩尔茂金属化合物 I-1），5 分钟后，加入 2 毫升三苯碳四(五氟苯基)硼酸盐甲苯溶液（含有 2.4 微摩尔三苯碳四(五氟苯基)硼酸盐），将乙烯快速升压至 4 个标准大气压，加热设定 80°C ，开始计时。反应过程中，乙烯消耗时，乙烯会持续补充，使聚合瓶中总压始终保持 4 个标准大气压。30 分钟后，关闭乙烯，将反应液倒入烧杯，加入 300 毫升乙醇和 5 毫升浓盐酸，搅拌 6 小时以上，过滤得到聚合物， 60°C 下真空干燥 24 小时，得到聚合物 16.37g，活性 16370 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时，凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=46.8 \times 10^4$ ，分子量分布 $MWD=1.98$ 。核磁共振碳-13 谱检测聚合物中降冰片烯单元含量 49.7 摩尔%。

实施例 22

本实施例用于说明乙烯-降冰片烯的共聚

按照实施例 17 的方法进行，不同的是，将茂金属化合物 I-1 替换为相同摩尔用量的茂金属化合物 H-1，相同地得到聚合物 2.80 克，聚合活性为 4200 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时，凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=30.1 \times 10^4$ ，分子量分布 $MWD=2.11$ 。核磁共振碳-13 谱检测聚合物中降冰片烯单元含量 55.0 摩尔%。

实施例 23

本实施例用于说明乙烯-降冰片烯的共聚

按照实施例 18 的方法进行，不同的是，将茂金属化合物 I-1 替换为相同摩尔用量的茂金属化合物 H-1，相同地得到聚合物 2.88 克，聚合活性为 4320 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时，凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=31.5 \times 10^4$ ，分子量分布 $MWD=1.99$ 。核磁共振碳-13 谱检测聚合物中降冰片烯单元含量 54.9 摩尔%。

实施例 24

本实施例用于说明乙烯-降冰片烯的共聚

按照实施例 17 的方法进行，不同的是，将茂金属化合物 I-1 替换为相同摩

尔用量的茂金属化合物 J-1, 相同地得到聚合物 3.23 克, 聚合活性为 4845 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时, 凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=31.1 \times 10^4$, 分子量分布 $MWD=2.01$ 。核磁共振碳-13 谱检测聚合物中降冰片烯单元含量 55.0 摩尔%。

实施例 25

本实施例用于说明乙烯-降冰片烯的共聚

按照实施例 18 的方法进行, 不同的是, 将茂金属化合物 I-1 替换为相同摩尔用量的茂金属化合物 J-1, 相同地得到聚合物 3.51 克, 聚合活性为 5265 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时, 凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=31.9 \times 10^4$, 分子量分布 $MWD=2.11$ 。核磁共振碳-13 谱检测聚合物中降冰片烯单元含量 54.8 摩尔%。

实施例 26

本实施例用于说明乙烯-降冰片烯的共聚

按照实施例 17 的方法进行, 不同的是, 将茂金属化合物 I-1 替换为相同摩尔用量的茂金属化合物 J-2, 相同地得到聚合物 3.15 克, 聚合活性为 4725 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时, 凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=30.5 \times 10^4$, 分子量分布 $MWD=2.08$ 。核磁共振碳-13 谱检测聚合物中降冰片烯单元含量 54.6 摩尔%。

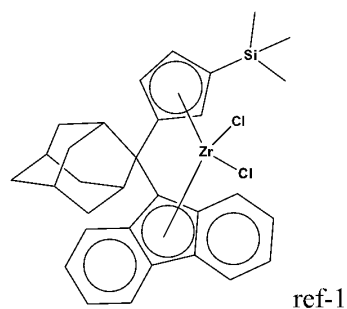
实施例 27

本实施例用于说明乙烯-降冰片烯的共聚

按照实施例 18 的方法进行, 不同的是, 将茂金属化合物 I-1 替换为相同摩尔用量的茂金属化合物 J-2, 相同地得到聚合物 3.25 克, 聚合活性为 4875 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时, 凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=32.2 \times 10^4$, 分子量分布 $MWD=2.02$ 。核磁共振碳-13 谱检测聚合物中降冰片烯单元含量 54.8 摩尔%。

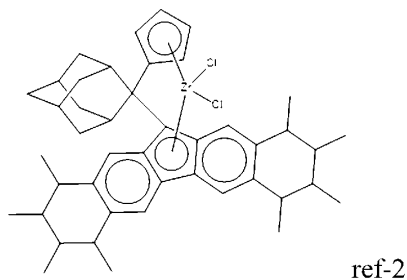
对比例 5

按照实施例 17 的方法进行, 不同的是, 将茂金属化合物 I-1 替换为相同摩尔用量的 ref-1, 相同地得到聚合物 1.82 克, 聚合活性为 2730 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时, 凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=14.8 \times 10^4$, 分子量分布 $MWD=2.32$ 。核磁共振碳-13 谱检测聚合物中降冰片烯单元含量 44.2 摩尔%。



对比例 6

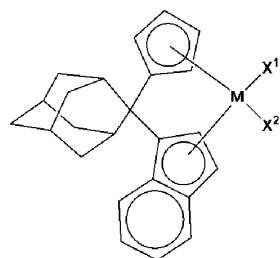
按照实施例 17 的方法进行，不同的是，将茂金属化合物 I-1 替换为相同摩尔用量的 ref-2，相同地得到聚合物 1.56 克，聚合活性为 2340 公斤聚合物/摩尔催化剂/小时，凝胶渗透色谱检测聚合物重均分子量 $M_w=13.9 \times 10^4$ ，分子量分布 $MWD=2.28$ 。核磁共振碳-13 谱检测聚合物中降冰片烯单元含量 45.4 摩尔%。



以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

权利要求书

1、一种茂金属化合物，其特征在于，所述茂金属化合物具有式（1）所示的结构，



式（1）

式（1）中，M 为四价过渡金属原子；X¹ 和 X² 各自独立地为卤素原子、碳原子数 1-10 的烷基、碳原子数 6-12 的芳香基或碳原子数 2-8 的 N,N-二烷基胺基。

2、根据权利要求 1 所述的茂金属化合物，其中，M 为钛原子、锆原子或铪原子，优选为钛原子或锆原子，更优选为锆原子；X¹ 和 X² 各自独立地为卤素原子、碳原子数 1-6 的烷基、碳原子数 6-10 的芳香基或碳原子数 2-6 的 N,N-二烷基胺基；或者

M 为钛原子或锆原子；X¹ 和 X² 各自独立地为 F、Cl、Br、I、甲基、乙基、丙基、苯基、苄基、N,N-二甲胺基、N,N-二乙胺基或 N,N-二丙胺基；或者

M 为钛原子或锆原子；X¹ 和 X² 各自独立地为 Cl、甲基、苄基或 N,N-二甲胺基。

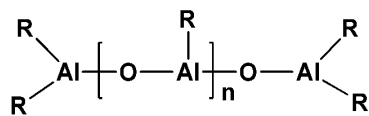
3、一种催化剂组合物，其特征在于，该催化剂组合物包括以下组分，

- a) 权利要求 1 或 2 所述的茂金属化合物；
- b) 助催化剂组分。

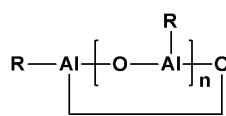
4、根据权利要求 3 所述的催化剂组合物，其中，所述助催化剂组分包括烷基铝氧烷或有机硼化合物与有机铝化合物的组合；或者

所述助催化剂组分为烷基铝氧烷或有机硼化合物与有机铝化合物的组合。

5、根据权利要求 4 所述的催化剂组合物，其中，所述烷基铝氧烷为选自式（2）和/或式（3）所示的结构的化合物，



式（2）



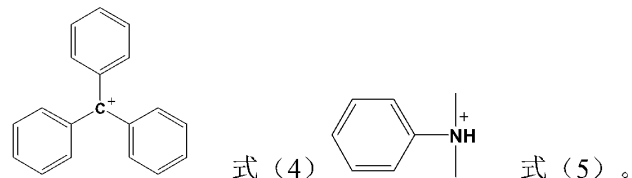
式（3）

在式（2）和式（3）中，R 选自碳原子数 1-15 的烷基，n 表示 4-30 的整数；

或者

所述烷基铝氧烷为甲基铝氧烷。

6、根据权利要求 4 所述的催化剂组合物，其中，所述有机硼化合物为 $[B(C_6F_5)_4]^-Z^+$ ， Z^+ 具有式 (4) 或式 (5) 所示的结构，



7、根据权利要求 4 所述的催化剂组合物，其中，所述有机铝化合物为通式为 $AlX_1X_2X_3$ 所示结构的化合物， X_1 、 X_2 和 X_3 分别为卤素原子或碳原子数为 1-12 的烷基， X_1 、 X_2 和 X_3 可以相同，也可以不同，且至少一个为碳原子数为 1-12 的烷基；或者

所述有机铝化合物为二乙基氯化铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝和三正辛基铝中的一种或二种以上的混合物，优选为三异丁基铝。

8、根据权利要求 4 所述的催化剂组合物，其中，所述助催化剂组分为烷基铝氧烷，所述茂金属化合物与以铝计的烷基铝氧烷的摩尔比为 1: (100-50000)；或者

所述助催化剂组分为烷基铝氧烷，所述茂金属化合物与以铝计的烷基铝氧烷的摩尔比为 1: (500-2000)。

9、根据权利要求 4 所述的催化剂组合物，其中，所述助催化剂组分为有机硼化合物与有机铝化合物的组合，所述茂金属化合物与有机硼化合物的摩尔比为 1: (1-20)，所述茂金属化合物与有机铝化合物的摩尔比为 1: (10-5000)；或者

所述助催化剂组分为有机硼化合物与有机铝化合物的组合，所述茂金属化合物与有机硼化合物的摩尔比为 1: (1-2)，所述茂金属化合物与有机铝化合物的摩尔比为 1: (50-500)。

10、一种烯烃聚合方法，其特征在于，该方法包括使烯烃与权利要求 3-9 中任意一项所述的催化剂组合物接触发生聚合反应。

11、根据权利要求 10 所述的方法，其中，所述聚合反应体系中的所述茂金属化合物的浓度为 1×10^{-8} 摩尔/升~ 1×10^{-2} 摩尔/升；或者

所述聚合反应体系中的所述茂金属化合物的浓度为 1×10^{-6} 摩尔/升~ 1×10^{-3}

摩尔/升。

12、根据权利要求 10 所述的方法，其中，所述烯烃为乙烯或乙烯与 α -烯烃的组合；或者

所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯和 4-甲基-1-戊烯中的一种或多种。

13、根据权利要求 12 所述的方法，其中，所述乙烯的分压为 0.1-6MPa。

14、根据权利要求 10 所述的方法，其中，所述聚合反应在有机溶剂存在下进行，所述有机溶剂为甲苯、环己烷和己烷中的一种或多种。

15、根据权利要求 10-14 中任意一项所述的方法，其中，聚合反应的温度为-50~200℃，聚合反应的时间为 1-300 分钟。

16、一种乙烯-环烯烃共聚物的制备方法，其特征在于，该方法包括：使用权利要求 3-9 中任意一项所述的催化剂组合物使乙烯与环烯烃进行共聚反应。

17、根据权利要求 16 所述的方法，其中，所述共聚反应体系中的所述茂金属化合物的浓度为 1×10^{-8} 摩尔/升~ 1×10^{-2} 摩尔/升；或者

所述共聚反应体系中的所述茂金属化合物的浓度为 1×10^{-6} 摩尔/升~ 1×10^{-3} 摩尔/升。

18、根据权利要求 16 所述的方法，其中，所述环烯烃为环戊烯、环己烯、环庚烯、环辛烯、降冰片烯、四环[6.2.1.1.3,6.2,7]十二-4 烯中的一种或多种。

19、根据权利要求 16-18 中任意一项所述的方法，其中，所述乙烯的分压为 0.1-6MPa。

20、根据权利要求 16-18 中任意一项所述的方法，其中，所述共聚反应在有机溶剂存在下进行，所述有机溶剂为甲苯、环己烷和己烷中的一种或多种。

21、根据权利要求 16-18 中任意一项所述的方法，其中，共聚反应的温度为-50~200℃，共聚反应的时间为 1-300 分钟。

22、一种乙烯-环烯烃共聚物，其特征在于，该共聚物通过权利要求 16-21 中任意一项所述的方法制备得到。