

[19]中华人民共和国国家知识产权局

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

C08F 4/64

C07F 17/00

C08F 10/06

## [12]发明专利说明书

[21]ZL专利号 94105683.X

[45]授权公告日 2000年1月19日

[11]授权公告号 CN 1048501C

[22]申请日 1994.6.7 [24] 颁证日 1999.12.3

[21]申请号 94105683.X

[30]优先权

[32]1993.6.7 [33]JP [31]136253/93

[32]1993.9.24 [33]JP [31]238561/93

[32]1993.10.6 [33]JP [31]250742/93

[32]1993.11.29 [33]JP [31]298744/93

[32]1993.11.29 [33]JP [31]298745/93

[32]1994.2.23 [33]JP [31]25548/94

[73]专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 福冈大典 田代孝司 川合浩二  
齐藤纯治 上田孝 木曾佳久 水野章  
川崎雅昭 伊藤雅章 伊牟田淳一  
藤田昭典 二田原正利 吉田昌靖  
桥本千夫

[56]参考文献

EP530647 1993.3.10 C08F4/602

EP546191 1993.6.16 C08F210/06

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 刘立平

审查员 曹宪鹏

权利要求书3页 说明书104页 附图页数1页

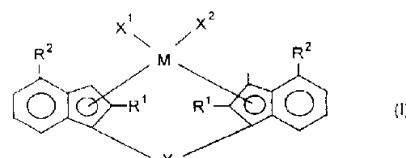
[54]发明名称 过渡金属化合物、烯烃聚合催化剂、烯烃聚合方法

[57]摘要

由下式(I)表示的本发明的新颖的过渡金属化合物：

式中，M为过渡金属，R<sup>1</sup>为2—6个碳原子的烃基；R<sup>2</sup>为6—16个碳原子的芳基；X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>各为氢原子等，Y为二价的烃基，二价的含硅基等。

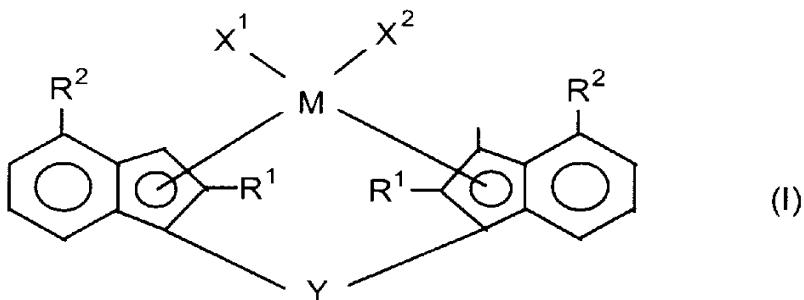
本发明又提供一种包括上述过渡金属化合物的烯烃聚合催化剂组份及烯烃聚合催化剂。使用本发明的烯烃聚合催化剂，可以提供一种具有高的有规立构性和低的反相插入单元量的烯烃聚合物。



ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1.一种由下式(I)代表的过渡金属化合物:



式中, M 为锆;

$R^1$  为 2 至 4 个碳原子的烷基;

$R^2$  为选自苯基、萘基、蒽基、菲基的芳基;

$X^1$  和  $X^2$  各为氯原子或溴原子; 和

$Y$  为烷基亚甲硅基。

2.一种烯烃聚合催化剂, 所述催化剂包括:

(A) 如权利要求 1 所述的过渡金属化合物; 和

(B) 选自下列组中的至少一种化合物;

(B-1) 有机铝含氧化合物, 及

(B-2) 与过渡金属化合物反应形成离子对的化合物。

3.一种如权利要求 2 所述的烯烃聚合催化剂, 其特征在于, 所述催化剂进一步包括:

(C) 有机铝化合物。

4.一种如权利要求 2 所述的烯烃聚合催化剂, 其特征在于, 所

2019.07.05

述催化剂进一步包括:

细粒载体;

所述过渡金属催化剂组份(A)和所述至少一种(B)化合物承载于所述细粒载体上。

5.如权利要求 2 所述的烯烃聚合催化剂, 其特征在于, 所述催化剂进一步包括:

细粒载体和(C)有机铝化合物, 所述组份 (A)和组份(B)系载于细粒载体上。

6.一种如权利要求 2 所述的烯烃聚合催化剂, 其特征在于, 所述催化剂进一步包括:

细粒载体;

由预聚反应形成的预聚的烯烃聚合物。

7.一种如权利要求 6 所述的烯烃聚合催化剂, 其特征在于, 所述催化剂进一步包括:

(C)有机铝化合物。

8.一种烯烃聚合方法, 该方法包括在如权利要求 2-7 中之任一项所述的烯烃聚合催化剂存在下使烯烃聚合或共聚。

9. 一种如权利要求 8 所述的烯烃聚合方法, 其特征在于, 所述方法系在有如权利要求 6 或 7 所述的烯烃聚合催化剂的存在下, 使烯烃聚合或共聚。

2019.07.05

10. 如权利要求 8 或 9 所述的烯烃聚合方法，其特征在于，所述待聚合烯烃仅是丙烯。

11. 如权利要求 8 或 9 所述的烯烃聚合方法，其特征在于所述待共聚的烯烃为丙烯和选自乙烯和 4 - 20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃中的一种  $\alpha$ -烯烃。

09 05·11

## 说 明 书

---

### 过渡金属化合物、 烯烃聚合催化剂、烯烃聚合方法

本发明涉及一种新颖的过渡金属化合物，含该过渡金属化合物的烯烃聚合催化剂组份，含该催化剂组份的烯烃聚合用催化剂及使用该烯烃聚合用催化剂的烯烃聚合方法。本发明也涉及一种使用所述烯烃聚合催化剂、烯烃聚合方法聚合得到的丙烯聚合物。

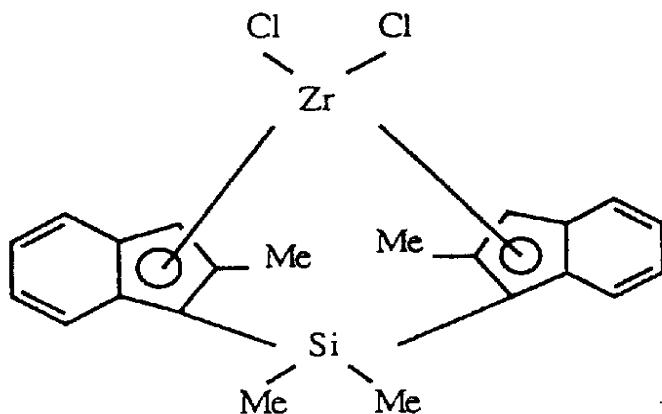
一种众所熟知的均相催化剂是，例如，所谓的 Kaminsky 催化剂。使用这种催化剂可制造出具有很高聚合活性和分子量分布窄的聚合物。

在 Kaminsky 催化剂中，已知二氯·亚乙基双茚合锆(IV)和二氯·亚乙基双(4,5,6,7-四氢茚·)化合物锆(IV)为用于制备全同聚烯烃的过渡金属化合物，如日本专利公开出版物 No.130314/1986 所述。但是，用这些催化剂制得的聚烯烃通常其有规立构度低，分子量也低。有一个用这些催化剂制备高有规立构度和高分子量的聚烯烃的方法，其中聚合反应在低温下进行，但此方法有聚合活性低的问题。

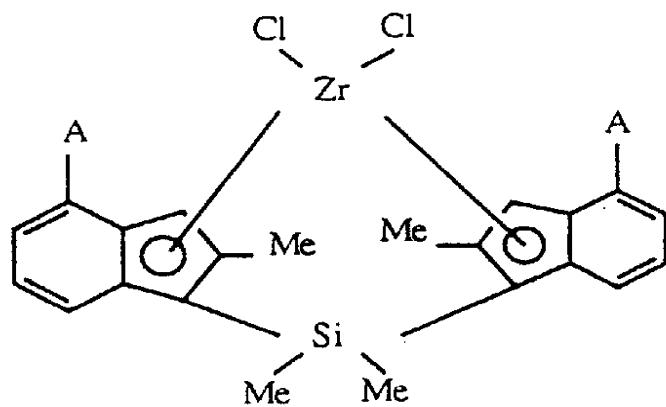
如 “Journal of Molecular Catalysis”，56(1989), pp. 237-247 所描述的，已知用铪化合物取代锆化合物可制备高分子聚合物，但是，此法也有低的聚合活性的问题。另外，二氯·二甲基甲硅烷基

双取代环戊二烯合锆(IV)也是已知的，如日本专利公开出版物 No. 301704/1989 和“Polymer Preprint”，Japan, Vol. 39, No. 6, pp. 1,614—1,616(1990)所述，但此化合物在聚合活性及所谓聚合物的有规立构度和分子量上都不令人满意。

为了解决这些问题，提出了各种建议。例如，日本专利公开出版物 268307/1993 公开了一种烯烃聚合催化剂，它是由下式表示的金属茂化合物和铝氧烷(alumininoxane)形成的，可作为制备高分子聚烯烃的催化剂。



另外，EP 0 530 648 A1 描述了从下式代表的金属茂化合物和铝氧烷(alumininoxane)得到的烯烃聚合催化剂。

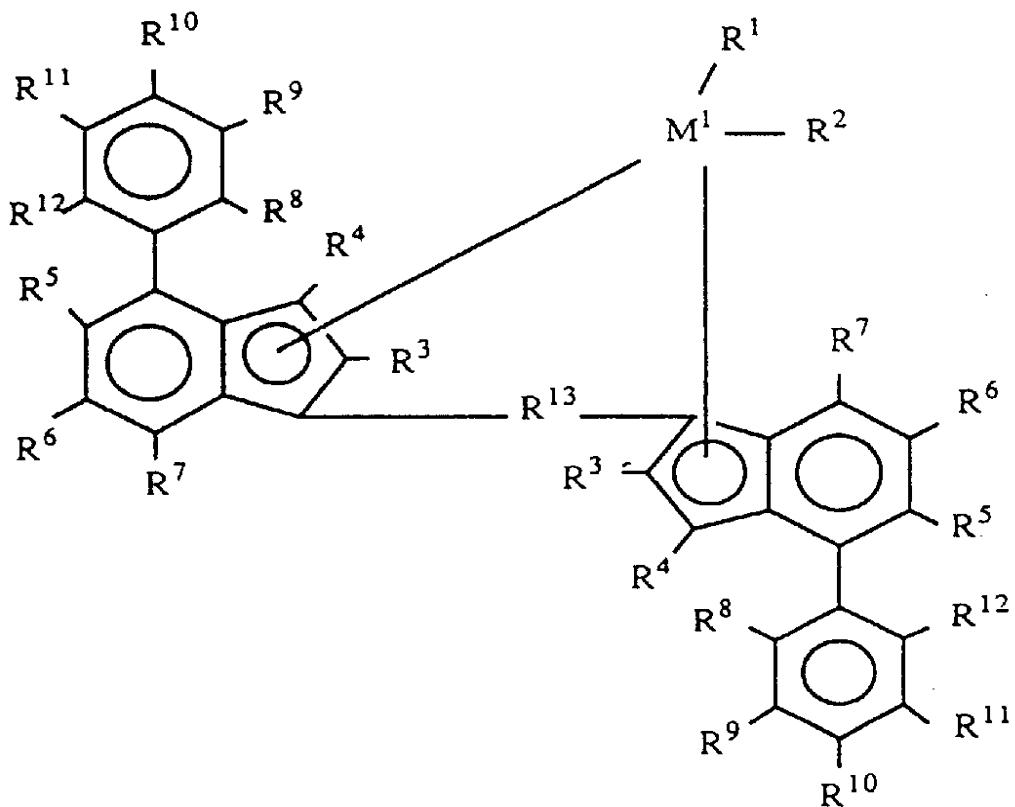


式中 A 为低级烷基。

然而，用上述催化剂所获得的聚烯烃的有规立规度及分子量并不总是令人满意的，而且，反相插入的单元量仍太大。

而且，一种催化剂组份(其中，A 为以上所述的金属茂化合物中的苯基或萘基)已由 HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT 在 40 YEARS ZIEGLER CATALYST IN HONOR OF KARL ZIEGER AND WORKSHOP(1993 年 9 月，1—3)公开。

EP0576970A1 描述了一种由下式代表的金属茂化合物和铝氧烷形成的烯烃聚合催化剂。



其中,  $M^1$  为过渡金属原子,  $R^1$  和  $R^2$  各为一卤原子等,  $R^3$  为 1 至 10 个碳原子等的烷基;  $R^4$  至  $R^{12}$  各为 1—10 个碳原子等的烷基;  $R^{13}$  为一烃基或含硅基团。

然而, 由使用这些催化剂所获得的聚烯烃的有规立构性及分子量并不总是令人满意的, 而且, 反相插入的单元量仍太大。

根据如上所述的已有技术, 本发明者们发现, 含上述过渡金属化合物的催化剂组份的聚合活性取决于该茚基上的取代基种类, 且, 生成的聚烯烃的有规立构性及反相插入单元量显著变化。另外, 本发明者们还发现: 具有含特殊的取代基作为配位体的茚基的过渡金属化合物具有优异的烯烃聚合活性, 并可给出一种烯烃聚合催化剂, 该烯

烃聚合催化剂提供了一种具有高的有规立构性和低的反相插入单元量的烯烃聚合物。

丙烯聚合物,特别是丙烯均聚物,因其优异的刚性、表面硬度、耐热性、光泽度及透明度而被使用于各种用途,如,工业部件,容器,薄膜及无纺织物。

然而,通常的丙烯均聚物在透明度、耐冲击力等方面并不总是足够的。因此,在某些使用领域,人们期望一种具优异的刚性、耐热性、表面硬度、光泽度、透光度及耐冲击性能的丙烯聚合物。

而且,丙烯与除丙烯外的 $\alpha$ -烯烃形成的共聚物的物理性能根据其组份不同而异,因此,该共聚物可从其除丙烯之外的 $\alpha$ -烯烃衍生的单体的含量5%(摩尔)这一界线而得以相互区分开来。

含少于5%(摩尔)量的从丙烯之外的 $\alpha$ -烯烃衍生的单体单元的丙烯共聚物,因其优异的刚性、表面硬度、耐热性、透光度及热封性能等而已被广泛应用于各种用途,如容器和包装材料(例如、薄膜)。但是,当该共聚物用于薄膜时,生成的薄膜并不总是具有足够的透光度、热封性、防结块性能、防渗露性及耐冲击强度。因此,人们期望一种更加改善了透光度、刚性、表面硬度、耐热性和热封性能,及具有优异的防结块特性、防渗露性能和耐冲击强度的丙烯共聚物。

另一方面,含多于5%(摩尔)量从丙烯之外的 $\alpha$ -烯烃衍生的单体单元的丙烯共聚物,因其优异的透光度、低温下的热封性能、耐老化性能及冲击吸收性能而广泛用于如,薄膜、层压薄膜的热封层及用于改善热塑性树脂的耐冲击和热封性能的改性物。然而,对某些用途来说,通常的丙烯共聚物并不总是具有足够的透光度、低温下的热封性能、防结块性能、防渗漏性能,耐冲击性能等,而且,其改性剂对改善低温下的热封性以及耐冲击强度也并不总是足够有效的。因此,人们要求一种进一步改善了透光性、耐老化性能和耐冲击强度,以及在改善低温下的热封性能和耐冲击强度方面有优异效果

的丙烯共聚物。

根据以上所述情形，本发明者们作了进一步研究，结果发现：在含有一种特殊的过渡金属化合物的烯烃聚合催化剂的存在下，丙烯经均聚反应而得到和一种丙烯均聚物，一种由丙烯和至少一种选自乙稀和具有4—20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚反应而得到的丙烯共聚物，可以满足上述要求。

一种包含少量的乙烯单元的丙烯/乙烯无规共聚物具有优异的透光性、刚性、表面硬度、耐热性，因而用于薄膜、容器等。

至今，已知有一些方法用于制造含少量乙烯单元的丙烯/乙烯无规共聚物，如，使用包含钛化合物和有机铝化合物的钛催化剂体系的方法，及使用包含金属茂化合物(例如，二茂锆和二茂铪)和烷基铝氧烷或无机化合物的金属茂催化剂体系的方法。

然而，由使用钛催化剂体系的方法而得到的丙烯/乙烯无规共聚物在某些用途中，其热封性能并不总是足够的，在防结块性能、防渗漏性能及耐冲击强度上也并不总是足够的。另一方面，由使用金属茂催化剂体系的方法所获得的丙烯/乙烯无规共聚物在刚性、表面硬度及耐热性能等方面，也并不总是足够的。因此，人们希望一种具有上述二方面优点、具有各种性能之间的优异平衡的丙烯/乙烯无规共聚物。

根据以上所述情形，本发明者们作了进一步研究，结果发现：含有特殊量的乙烯单元、具有 $^{13}\text{C-NMR}$ 所测得的高的三次立构规正度，含由头-尾结构组成的丙烯链的丙烯共聚物，含有特定比例的反相插入的丙烯单元及具有特性粘度的丙烯共聚物具有优异的透光性，刚性、表面硬度、热封性能，及具有优异的防结块性能、防渗漏性能和耐冲击强度。

另外，丙烯弹性体具有优异的冲击吸收能力、耐热性及热封性能，它可单用于薄膜，也可用于热塑性树脂的改性剂。

然而，当该通常的丙烯弹性体单用作薄膜时，生成的薄膜并不总具有足够的热封性能、防结块性能及耐热性。当该弹性体用作改性物时，其对耐冲击强度的改善也并不总是足够的。因此，人们期望一种具优异的耐冲击强度、有效改善了耐热性、透光性、热封性能、防结块性能及耐冲击的丙烯弹性体。

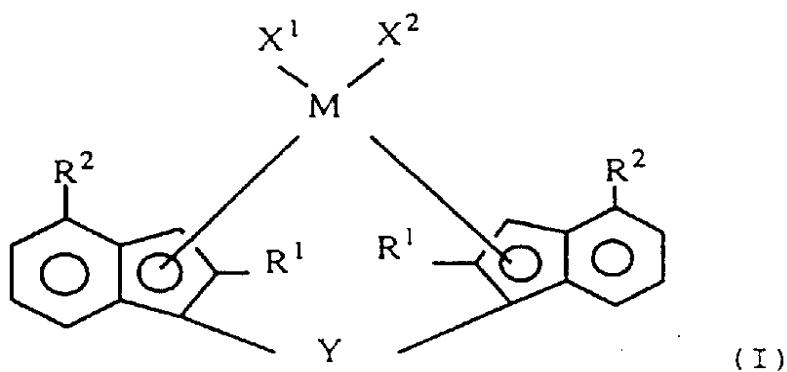
根据以上所述情形，本发明者们作了进一步研究，结果发现：含有特殊量的乙烯单元、具有<sup>13</sup>C-NMR 所测得的高的三次立构规正度、含由头-尾结构组成的丙烯链的丙烯共聚物，含有特定比例的反相插入的丙烯单元部分及具有特性粘度的丙烯共聚物具优异的上述性能，从而完成了本发明。

本发明的一个目的是提供一种新颖的可用于烯烃催化剂组份过渡金属化合物，该组份具有高的聚合催化活性，并可给出一种具高的有规立构度和低的反相插入单元量的烯烃聚合物；并提供一种含上述过渡金属化合物的聚烯烃合催化剂组份。

本发明的另一个目的是提供含上述烯烃聚合催化剂组份的烯烃聚合催化剂，和用该烯烃聚合催化剂进行烯烃聚合的方法。

本发明的再一目的是，提供一种具优异的刚性和透光性的丙烯均聚物，具优异的抗冲击强度和透光性的丙烯共聚物，及具优异的抗冲击强度和透光性的丙烯弹性体。

根据本发明的新颖过渡金属化合物是以下式(I)表示的过渡金属化合物



其中，M 为周期表中Ⅳa 族、Ⅴa 族和Ⅵa 族的过渡金属元素；

R¹ 为 2 至 6 个碳原子的烃基；

R² 为可被卤原子取代的、6—16 碳原子的芳基，氢原子，1—20 碳原子的烃基或有机甲硅烷基；

X¹ 和 X² 各为氢原子，卤原子，1—20 碳原子的烃基，1—20 碳原子的卤代烃基，含氧基团或含硫基团；和

Y 为二价的 1—20 碳原子的烃基，二价的 1—20 碳原子的卤代烃基，二价的含硅基团，二价的含锗基团，-O-，-CO-，-S-，-SO-，-SO₂-，-NR³-，-P(R³)-，-P(O)(R³)-，-BR³- 或-AIR³-(R³ 为氢原子，卤原子，1-20 碳原子的烃基或 1-20 碳原子的卤代烃基)。

根据本发明的烯烃聚合催化剂组份包括一由上述式(I)代表的过渡金属化合物。

根据本发明的第一个烯烃聚合催化剂包括：

(A) 由上式(I)代表的过渡金属化合物；和

(B) 至少选自下列组中之一的化合物

(B-1) 有机铝含氧化合物，

(B-2) 与过渡金属化合物反应形成离子对的化合物。

根据本发明的第二个烯烃聚合催化剂包括：

- (A)由上式(I)代表的过渡金属化合物；和
- (B)选自下列组中的至少一个化合物
  - (B-1)有机铝含氧化合物，及
  - (B-2)与过渡金属化合物反应形成离子对的化合物；及
- (C)有机铝化合物。

根据本发明的第三个烯烃聚合催化剂包括：

细粒载体；

- (A)由上式(I)代表的过渡金属化合物；和
- (B)至少选自下列组中之一的化合物
  - (B-1)有机铝含氧化合物，及
  - (B-2)与过渡金属化合物反应形成离子对的化合物；

所述过渡金属化合物(A)和所述至少一种的(B)化合物承载于细粒载体上。

根据本发明的第四个烯烃聚合催化剂包括：

固体催化剂组份，该固体催化剂组份又包括：

- (A)由上式(I)代表的过渡金属化合物；和
- (B)选自下列组中的至少一个化合物
  - (B-1)有机铝含氧化合物，及
  - (B-2)与过渡金属化合物反应形成离子对的化合物；
- (C)有机铝化合物。

根据本发明的第四个烯烃聚合催化剂包括：

细粒载体；

- (A)由上式(I)代表的过渡金属化合物；和
- (B)至少选自下列组中之一的化合物
  - (B-1)有机铝含氧化合物，及

(B-2)与过渡金属化合物反应形成离子对的化合物；和由预聚反应形成的预聚的烯烃聚合物。

根据本发明的第六个烯烃聚合催化剂包括：

细粒载体；

(A)由上式(I)代表的过渡金属化合物；和

(B)至少选自下列组中之一的化合物

(B-1)有机铝含氧化合物，及

(B-2)与过渡金属化合物反应形成离子对的化合物；

(C)有机铝化合物；和

由预聚反应产生的预聚的烯烃聚合物。

根据本发明的用于烯烃聚合的方法包括，存在上述第一至第六个烯烃聚合催化剂之任一个时，聚合或共聚烯烃。

根据本发明的烯烃聚合催化剂具有高的聚合活性，而使用该催化剂所得的烯烃聚合物具有窄的分子量分布，窄的组份分布及一大的分子量。当它们被用于聚合3个或更多碳原子的 $\alpha$ -烯烃时，可获得具有高的有规立构性，少量的反相插入的单元，并具优异的耐热性和刚性的聚合物。

根据本发明的第一个丙烯均聚物由存在本发明的烯烃聚合催化剂时聚合丙烯而得到，该丙烯均聚物包括：

(A)由上式(I)代表的过渡金属化合物；和

(B)选自下组的至少一种化合物

(B-1)有机铝含氧化合物，及

(B-2)与过渡金属化合物反应生成离子对的化合物。

本发明的丙烯均聚物具优异的刚性、耐热性、表面硬度、光泽度、透光性及耐冲击强度。

根据本发明的第二个丙烯均聚物具有如下特性：

(i)以 $^{13}\text{C-NMR}$ 所测的丙烯单元链的三次立构规正度，不小于

99.0%;

(ii)以<sup>13</sup>C-NMR 所测的、基于所有丙烯插入(物)中丙烯单体的2,1-插入段的反相插入丙烯单元的部分，不大于0.20%；和

(iii)如在135 °C的十氢化萘中测定的特性粘度，在0.1—20dl/g 范围。

本发明的丙烯聚合物具优异的刚性、耐热性、表面硬度、光泽度、透光性及耐冲击强度。

根据本发明的第二个丙烯共聚物具有如下特性：

(i)所述共聚物含乙烯单元的量不大于50%(摩尔)；

(ii)由头-尾结构(键)组成的丙烯单元链的三次立构规正度，如<sup>13</sup>C-NMR 所测，不小于98.0%；

(iii)基于所有丙烯插入物中的丙烯单体的2,1-插入段的反相插入的丙烯单元的部分，如<sup>13</sup>C-NMR 所测，不大于20%；及

(iv)在135 °C十氢化萘中所测的特性粘度，在0.1—20dl/gr 的范围。

本发明的丙烯共聚物(其中，从丙烯之外的α-烯烃衍生的单体单元量不大于5%(摩尔))具优异的透光性、刚性、表面硬度、耐热性、热封性能、防结块性能、防渗漏性能及耐冲击强度。本发明的丙烯共聚物(其中，衍生自非丙烯的α-烯烃的单体单元量不小于5%(摩尔))具优异的透光性、耐环境老化性能；在低温下有效改善了热封性能及耐冲击强度。

根据本发明的第三个丙烯共聚物具有如下特性：

(i)所述共聚物含丙烯单元的量为95—99.5%(摩尔)，而含乙烯单元的量为0.5—5%(摩尔)；

(ii)由头-尾结构组成的丙烯单元链的三次立构规正度，如<sup>13</sup>C-NMR 所测，不小于95.0%；

(iii)基于所有丙烯插入中的丙烯单体的2,1-插入段的反相插入

的丙烯单元的部分，如<sup>13</sup>C-NMR 所测，在 0.05—0.5%，及

(iv) 在 135 °C 十氢化萘中所测的特性粘度，在 0.1—12dl/gr 的范围。

本发明的丙烯共聚物具优异的刚性、表面硬度、透光性、热封性能、防结块性能及防渗漏性能。

根据本发明的丙烯弹性体具有如下特性：

(i) 所述弹性体含丙烯单元的量为 50—90% (摩尔)，而含乙烯单元的量为 5—50% (摩尔)；

(ii) 由头-尾结构组成的丙烯单元链的三次立构规正度，如<sup>13</sup>C-NMR 所测，不小于 90.0%；

(iii) 基于所有丙烯插入中的丙烯单体的 2,1-插入段的反相插入的丙烯单元的部分，如<sup>13</sup>C-NMR 所测，在 0.05—0.5%，及

(iv) 在 135 °C 十氢化萘中所测的特性粘度，在 0.1—12dl/g 的范围。

本发明的弹性体具优异的耐热性、冲击吸收能力、透光性、热封性能及防结块性能。

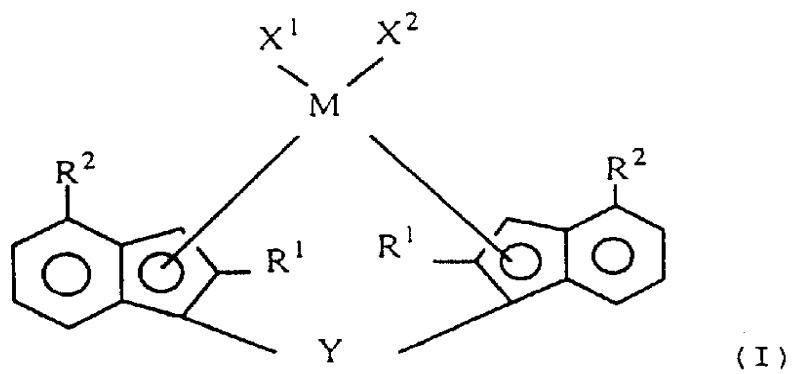
图 1 为根据本发明的烯烃聚合催化剂的制造方法的步骤的说明图。

下面，将详细描述根据本发明的新颖的过渡金属化合物，含该过渡金属化合物的烯烃聚合催化剂组份，含该烯烃聚合催化剂组份的烯烃聚合催化剂，使用该烯烃聚合催化剂的烯烃聚合方法，丙烯均聚物，丙烯共聚物及丙烯弹性体。

图 1 为根据本发明的烯烃聚合催化剂的制造方法的说明图。

首先，描述根据本发明的新颖的过渡金属化合物。

本发明的新颖的过渡金属化合物为由下式(I)表示的过渡金属化合物。



在式(I)中, M 为周期表中Ⅳa 族、Ⅴa 族或Ⅵa 族的过渡金属。该过渡金属的例子包括: 钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼和钨。其中, 优选钛、锆和铪, 特别优选锆。

$R_1$  为 2—6 个碳原子的烃基。该 2—6 个碳原子的烃基的例子包括诸如乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基及正己基之类的烷基; 诸如环己基之类的环烷基; 及诸如乙烯基和丙烯基之类的链烯基。

此中, 优选的是其中与茚基连结的一个碳原子是伯碳原子的烷基, 更优选的是 2—4 个碳原子的烷基, 特别优选的是乙基。

$R^2$  是 6—16 个碳原子的芳基。该 6—16 个碳原子的芳基的例子包括苯基,  $\alpha$ -萘基,  $\beta$ -萘基, 蔚基, 菲基, 芝基, 茚基, phenalenyl, 醋蔚基, 四氢化萘基, 二氢化茚基, 联苯基。其中, 优选的是苯基, 萘基, 蔚基或菲基。

上述芳基可用如氟、氯、溴或碘的卤原子加以取代。或由以下的基团取代:

1—20 个碳原子的烃基, 例如, 如甲基、乙基、丙基、丁基己基、环己基、辛基、壬基、十二烷基, 二十烷基、降冰片基及金刚烷基的烷基; 如乙烯基、丙烯基和环己烯基等的链烯基; 如苄基、苯乙基和苯

丙基等的芳烷基；如苯基、甲苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、联苯基、萘基、甲基萘基、蒽基及菲基的芳基；或如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基和三苯基甲硅烷基等的有机甲硅烷基。

$X^1$  和  $X^2$  各为一氢原子，卤原子，1—20个碳原子的烃基，1—20个碳原子的卤代烃基，含氧基团或含硫基团。这些原子和基团的例子包括上述列举的卤原子和1—20个碳原子的烃基。1—20个碳原子的烃基包括上述1—20个碳原子的烃基的卤代基团。

含氧基团的例子包括羟基；烷氧基，如甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基；芳氧基，如苯氧基、甲基苯氧基、二甲基苯氧基和萘氧基；及芳基烷氧基，如苯基甲氧基和苯基乙氧基。

含硫基团的例子包括用硫取代上述含氧基团中的氧而获得的基团。作为含硫基团，还可提到，如甲磺酸基、三氟甲磺酸基、苯磺酸基、苄磺酸基、对甲苯磺酸基、三甲基苯磺酸基、三异丁基苯磺酸基、对氯苯磺酸基及五氟苯磺酸基等的磺酸基；及如甲亚磺酸基、苯亚磺酸基、对甲苯亚磺酸基、三甲基苯亚磺酸基和五氟苯亚磺酸基等的亚磺酸基。

其中，优选的是卤原子或1—20个碳原子的烃基。

$Y$  为1—20个碳原子的二价烃基、1—20个碳原子的二价卤代烃基、二价含硅基团、二价含锗基团、二价含锡基团、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^3-$ 、 $-P(R^3)-$ 、 $-P(O)(R^3)-$ 、 $-BR^3-$  或  $-AlR^3-$  ( $R^3$  为氢原子、卤原子、1—20个碳原子的烃基或1—20个碳原子的卤代烃基)。

1—20个碳原子的二价烃基的例子包括亚烷基，如亚甲基、二甲基亚甲基、1,2-亚乙基、二甲基-1,2-亚乙基、1,3-亚丙基，1,4-亚丁基；如1,2-亚环己基和1,4-亚环己基的亚环烷基；和如二苯亚甲基和二苯-1,2-亚乙基。

二价卤代烃基的例子包括对上述1—20个碳原子的烃基卤化得

到的基团，如氯代亚甲基。

二价含硅基团的例子包括烷基亚甲硅基、烷基芳基亚甲硅基和芳基亚甲硅基，如甲基亚甲硅基、二甲基亚甲硅基、二乙基亚甲硅基、二正丙基亚甲硅基，二异丙基亚甲硅基、二环己基亚甲硅基、甲基苯基亚甲硅基、二苯基亚甲硅基、二对甲苯基亚甲硅基和二对氯苯基亚甲硅基；以及烷基二甲硅烷基、烷基芳基二甲硅烷基和芳基二甲硅烷基，如四甲基-1,2-二甲硅烷基和四苯基-1,2-的甲硅烷基。

二价含锗基团的例子包括上述二价含硅基团中以锗取代硅所得的基团。

$R^3$  表示的原子和基团的例子包括卤原子，1—20个碳原子的烃基及上述列举的1—20个碳原子的卤代烃基。

其中，优选的是二价含硅基团和二价含锗基团，特别优选的是烷基亚甲硅烷基，烷基芳基亚甲硅烷基和芳基亚甲硅烷基。

下面所列的为上述式(I)所示过渡金属化合物的例子：

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-( $\beta$ -萘基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2-甲基-1-萘基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(5-苊基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(9-蒽基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(9-菲基)茚

锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(邻甲基苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(间甲基苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(对甲基苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2,3-二甲基苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2,4-二甲基苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2,5-二甲基苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2,4,6-三甲基苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(邻氯苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(间氯苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(对氯苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2,3-二氯苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2,6-二氯苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(3,5-二氯苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(2-溴苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(3-溴苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(4-溴苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(4-联苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(4-三甲基甲硅烷基苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-苯基茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-( $\alpha$ -萘基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-正丙基-4-( $\beta$ -萘基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-正丙基-4-(2-甲基-1-萘基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-正丙基-4-(5-苊基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-正丙基-4-(9-蒽基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-正丙基-4-(9-菲基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-异丙基-4-苯基茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-异丙基-4-( $\alpha$ -萘基)茚基)}合锆(IV)，

基) } 合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-异丙基-4-( $\beta$ -萘基)茚基) } 合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-异丙基-4-(8-甲基-9-萘基)茚基) } 合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-异丙基-4-(5-苊基)茚基) } 合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-异丙基-4-(9-蒽基)茚基) } 合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-异丙基-4-(9-菲基)茚基) } 合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-仲丁基-4-苯基)茚基) } 合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-仲丁基-4-( $\alpha$ -萘基)茚基) } 合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-仲丁基-4-( $\beta$ -萘基)茚基) } 合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-仲丁基-4-(2-甲基-1-萘基)茚基) } 合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-仲丁基-4-(5-苊基)茚基) } 合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-仲丁基-4-(9-蒽基)茚基) } 合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-仲丁基-4-(9-菲基)茚基) } 合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-正戊基-4-苯基茚基) } 合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-正戊基-4-( $\alpha$ -萘基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-正丁基-4-苯基茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-正丁基-4-( $\alpha$ -萘基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-正丁基-4-( $\beta$ -萘基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-正丁基-4-(2-甲基-1-萘基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-正丁基-4-(5-苊基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-正丁基-4-(9-蒽基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-正丁基-4-(9-菲基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-异丁基-4-苯基茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-异丁基-4-( $\alpha$ -萘基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-正己基-4-( $\beta$ -萘基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-异丁基-4-(2-甲基-1-萘基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-异丁基-4-(5-苊基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-异丁基-4-(9-蒽基)茚基)}合锆(IV)，

基)}合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-异丁基-4-(9-菲基)茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-新戊基-4-苯基茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-新戊基-4-( $\alpha$ -萘基)茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-正己基-4-苯基)茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双-{1-(2-正己基-4-( $\alpha$ -萘基)茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·甲基苯基甲硅烷基-双-{1-(2-乙基-4-苯基茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·甲基苯基甲硅烷基-双-{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·甲基苯基甲硅烷基-双-{1-(2-乙基-4-(9-蒽基)茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·甲基苯基甲硅烷基-双-{1-(2-乙基-4-(9-菲基)茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·二苯基甲硅烷基-双-{1-(2-乙基-4-苯基茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·二苯基甲硅烷基-双-{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·二苯基甲硅烷基-双-{1-(2-乙基-4-(9-蒽基)茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·二苯基甲硅烷基-双-{1-(2-乙基-4-(9-菲基)茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·二苯基甲硅烷基-双-{1-(2-乙基-4-(4-联苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·亚甲基-双-{1-(2-乙基-4-苯基茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·亚甲基-双-{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·亚乙基-双-{1-(2-乙基-4-苯基茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·亚乙基-双-{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·亚乙基-双-{1-(2-正丙基-4-( $\alpha$ -萘基)茚基)}合锆(IV)，

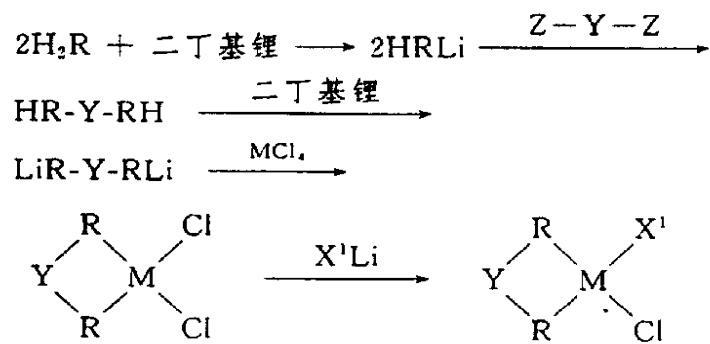
外消旋二氯·二甲基甲锗烷基-双-{1-(2-乙基-4-苯基茚基)}合锆(IV)，

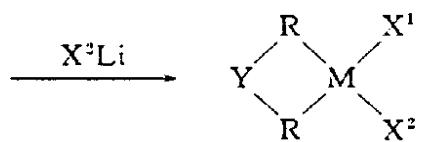
外消旋二氯·二甲基甲锗烷基-双-{1-(2-乙基-4-( $\alpha$ -萘基)茚基)}合锆(IV)，和

外消旋二氯·二甲基甲锗烷基-双-{1-(2-正丙基-4-苯基茚基)}合锆(IV)。

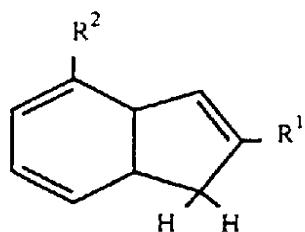
也可使用以钒金属、铌金属、钽金属、铬金属、钼金属或钨金属取代上述列举的化合物中的锆金属、钛金属或铪金属而得到的过渡金属化合物。

根据本发明的过渡金属化合物可根据记载于“Journal of Organometallic Chem. 288(1985)和欧洲专利公开号 0320762 的说明书及其中的实施例，例如，由下述方法制得。





其中, Z 代表 Cl, Br, I 或邻甲苯磺酰基, H<sub>2</sub>R 则表示



根据本发明的新颖的过渡金属化合物可以与有机铝氧化物等合用，作为烯烃聚合催化剂成分。

根据本发明的过渡金属化合物通常以外消旋形式用作烯烃聚合催化剂成分，但 R 构型或 S 构型也可使用。

其次，也描述了含上述新颖过渡金属化合物为其催化剂成分的烯烃聚合催化剂。

本说明书中所用的术语“聚合”并不限于“均聚作用”，还可包括“共聚作用”。同样，本说明书中所用的“聚合物”并不限于“均聚物”，还可包括“共聚物”。

现将按本发明所述的第一和第二种烯烃聚合催化剂描述如下。

按本发明的第一种烯烃聚合催化剂系形成如下：

(A) 上式(I)所示的过渡金属化合物(下文中有时称作“成分(A)”)；和

(B) 选自下列一组化合物中的至少一种化合物：

(B-1) 有机铝氧化物，和

(B-2) 与过渡金属化合物反应形成离子对的化合物。

本发明的第二种烯烃聚合催化剂系形成自

(A)上式(I)所示的过渡金属化合物；

(B)选自下列一组化合物中的至少一种化合物

(B-1)有机铝氧化物，

(B-2)与过渡金属化合物反应形成离子对的化合物；和

(C)有机铝化合物。

用于本发明的第一和第二种烯烃聚合催化剂的有机铝氧化物(B-1)(下文有时称作“成分(B-1)”)可以是常规已知的铝氧烷或可以是如日本专利公开公布No.78687/1990所描述的不溶于苯的有机铝含氧化物。

通常已知的铝氧烷可以，例如用诸如下面的方法进行制备。这些方法是：

(1)使有机铝化合物如三烷基铝与含吸附水的化合物或与含结晶水的盐(如氯化镁、硫酸铜、硫酸铝、硫酸镍或三氯化铈水合物)在烃溶剂中的悬浮液进行反应；

(2)在苯、甲苯、乙醚和四氢呋喃之类的溶剂中，使水、冰或水蒸气与有机铝化合物，如三烷基铝直接反应；

(3)在癸烷、苯和甲苯之类的溶剂中，使有机锡氧化物如氧化二甲基锡和氧化二丁基锡与有机铝化合物如三烷基铝进行反应。

铝氧烷可含有小量有机金属成分。此外，溶剂或未反应的有机铝化合物可从上述铝氧烷回收溶液中蒸去，所得的产物可再溶解于一种溶剂中。

用于制备铝氧烷的有机铝化合物的例子包括：

三烷基铝，如三甲基铝、三乙基铝、三丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三仲丁基铝、三叔丁基铝、三戊基铝、三己基铝、三辛基铝和三癸基铝；

三环烷基铝，如三环己基铝和三环辛基铝；

二烷基铝卤化物，如氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、溴化二乙基铝和氯化二异丁基铝；

二烷基铝氢化物，如氢化二乙基铝和氢化二异丁基铝；

二烷基铝烷氧化物，如甲氧基二甲基铝和乙氧基二乙基铝；及二烷基铝芳氧化物，如苯氧基二乙基铝。

在有机铝化合物中，尤以三烷基铝和三环烷基铝为佳。

作为制备铝氧烷的有机铝化合物，还可使用下式(Ⅱ)所示的异戊二烯铝



其中X、Y和Z各为正数，且 $Z \geq 2X$ 。

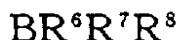
上面提到的有机铝化合物可单独使用或合并使用。

用于制备铝氧烷的溶剂包括芳烃类，如苯、甲苯、二甲苯、枯烯和缴花烃；脂肪烃类，如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、十六烷和十八烷；脂环烃，如环戊烷，环己烷、环辛烷和甲基环戊烷；石油馏分，如汽油、煤油和瓦斯油；以及上述芳烃、脂烃和脂环烃的卤代物，特别是它们的氯代物和溴代物。此外，如乙醚等醚类和四氢呋喃也可使用。这些溶剂中，特别优选的是芳烃类。

如国际专利 No. 501950/1989 和 No. 502036/1989 的国家出版物、日本专利公开公报 No. 179005/1992、No. 179006/1992、No. 207703/1992 和 No. 7704/1994 及美国专利 No. 547718 中所描述的那样，与过渡金属化合物(A)反应以形成离子对，用于第一和第二种烯烃聚合催化剂的化合物(下文有时称作“成分(B-2)”), 其例子有路易斯酸、离子化合物、甲硼烷化合物和碳硼烷化合物。

路易斯酸包括含Mg路易斯酸、含Al路易斯酸和含B路易斯酸。其中，以含B路易斯酸为佳。

含硼原子的路易斯酸(含B路易斯酸)为例如下式表示的化合物。



其中， $R^6$ 、 $R^7$  和  $R^8$  各自独立地为一个苯基，它可有一个取代基如一个氟原子，一个甲基和一个三氟甲基，或为一个氟原子。

上式表示的化合物包括例如三氟化硼、三苯基硼、三(4-氟苯基)硼、三(3,5-二氟苯基)硼、三(4-氟甲基苯基)硼、三(五氟苯基)硼、三(对甲苯基)硼、三(邻甲苯基)硼和三(3,5-二甲基苯基)硼。其中，尤其优选的是三(五氟苯基)硼。

本发明中所用的离子化合物是含阳离子化合物和阴离子化合物的盐。一种阴离子与过渡金属化合物(A)反应使过渡金属化合物(A)阳离子化，并形成离子对，以便稳定过渡金属阳离子种子。这样的阴离子的例子为有机硼化合物阴离子、有机砷化合物阴离子和有机铝化合物阴离子。较佳的这样的阴离子应是体积相对较大的能稳定过渡金属阳离子种子的那种阴离子种。阳离子的例子包括金属阳离子、有机金属阳离子、阳碳离子、氧𬭩阳离子、锍阳离子和铵阳离子。更具体地，可提及三苯基碳𬭩阳离子、三丁基铵阳离子、N,N-二甲基铵阴离子和二茂铁(ferrocenium)阳离子。

其中，较佳的是含硼化合物作为阴离子的离子化合物。更具体地，三烷基取代的铵盐的例子包括：

三乙基铵四苯基硼、

三丙基铵四苯基硼、

三正丁基铵四苯基硼、

三甲基铵四对甲苯基硼、

三甲基铵四邻甲苯基硼、

三丁基铵四(五氟苯基)硼、

三丙基铵四(邻，对-二甲基苯基)硼、

三丁基铵四(间，间-二甲基苯基)硼、

三丁基铵四(对-三氟甲基苯基)硼、

三正丁基铵四(邻甲苯基)硼和

三正丁基铵四(4-氟苯基)硼。

N,N-二烷基苯铵盐的例子包括N,N-二甲基苯铵四苯基硼。

N,N-二乙基苯铵四苯基硼和N,N-2,4,6-五甲基苯铵四苯基硼。

二烷基铵盐的例子包括二正丙基铵四(五氟苯基)硼和二环己基铵四苯基硼。

三芳基𬭸盐的例子包括三苯基𬭸四苯基硼、三(甲基苯基)𬭸四苯基硼和

三(二甲基苯基)𬭸四苯基硼。

含硼原子的也可用作为离子化合物的有：

三苯基碳鎔四(五氟苯基)硼酸盐、

N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐和二茂铁鎔四(五氟苯基)硼酸盐。

下面的化合物也可应用。(在下面列举的离子化合物中，相反离子为三正丁基铵，但相反离子决不限于此。)

即，可被提及的阴离子的盐有，例如：

双{三(正丁基)铵}壬硼酸盐、

双{三(正丁基)铵}癸硼酸盐、

双{三(正丁基)铵}十一硼酸盐、

双{三(正丁基)铵}十二硼酸盐、

双{三(正丁基)铵}九氯九硼酸盐、

双{三(正丁基)铵}十二氯十二硼酸盐、

三(正丁基)铵-1-碳癸硼酸盐、

三(正丁基)铵-1-碳十一硼酸盐、

三(正丁基)铵-1-碳十二硼酸盐、

三(正丁基)铵基-1-三甲基甲硅烷-1-碳癸硼酸盐和三(正丁

基)；铵-1-碳癸硼酸盐。

此外，也可应用甲硼烷化合物和碳硼烷化合物。这些化合物被用作路易斯酸或离子化合物。

甲硼烷化合物和碳硼烷化合物的例子包括：

甲硼烷和碳硼烷复合化合物及碳硼烷阴离子的盐；例如，

癸硼烷(氢原子数=14)、

7,8-二碳十一硼烷(13)、

2,7-二碳十一硼烷(13)、

十一氢化物-7,8-二甲基-7,8-二碳十一硼烷、

十二氢化物-11-甲基-2,7-二碳十一硼烷、三正丁基铵-6-碳十硼酸盐(14)、

三正丁基铵-6-碳十硼酸盐(12)、

三正丁基铵-7-碳十-硼酸盐(13)、

三正丁基铵-7,8-二碳十-硼酸盐(12)、

三正丁基铵-2,9-二碳十-硼酸盐(12)、

三正丁基铵十二氢化物-8-甲基-7,9-二碳十一硼酸盐、

三正丁基铵十一氢化物-8-乙基-7,9-二碳十一硼酸盐、

三正丁基铵十一氢化物-8-丁基-7,9-二碳十一硼酸盐、

三正丁基铵十一氢化物-8-烯丙基-7,9-二碳十一硼酸盐、

三正丁基铵十一氢化物-9-三甲基甲硅烷基-7,8-二碳十一硼酸盐和

三正丁基铵十一氢化物-4,6-二溴-7-碳十一硼酸盐；以及  
碳硼烷和碳硼烷的盐，例如，

4-碳壬硼烷(14)、

1,3-二碳壬硼烷(13)、6,9-二碳癸硼烷(14)、

十二氢化物-1-苯基-1,3-二碳壬硼烷、

十二氢化物-1-甲基-1,3-二碳壬硼烷和

十一氢化物-1,3-二甲基-1,3-二碳壬硼烷。

此外，下面的化合物也可应用。（在下面列举的离子化合物中，相反离子为三正丁基铵离子，但相反离子决不限于此。）

即，可予提及的金属碳硼烷和金属甲硼烷阴离子的盐有，例如，三正丁基铵二(九氢化物-1,4-二碳九硼酸盐)钴酸盐(Ⅲ)、三正丁基铵二(十-氢化物-7,8-二碳十-硼酸盐)高铁酸盐(Ⅲ)、

三正丁基铵二(十一氢化物-7,8-二碳十一硼酸盐)钴酸盐(Ⅲ)、

三正丁基铵二(十一氢化物-7,8-二碳十一硼酸盐)镍酸盐(Ⅲ)、

三正丁基铵二(十一氢化物-7,8-二碳十一硼酸盐)铜酸盐(Ⅲ)、

三正丁基铵二(十一氢化物-7,8-二碳十一硼酸盐)金酸盐(Ⅲ)、

三正丁基铵二(九氢化物-7,8-二甲基-7,8-二碳十一硼酸盐)高铁酸盐(Ⅲ)、

三正丁基铵二(九氢化物-7,8-二甲基-7,8-二碳十一硼酸盐)铬酸盐(Ⅲ)

三正丁基铵二(三溴八氢化物-7,8-二碳十一硼酸盐)钴酸盐(Ⅲ)、

三正丁基铵二(十二氢化物二碳十二硼酸盐)钴酸盐(Ⅲ)、

二{三(正丁基)铵}二(十二氢化物十二硼酸盐)镍酸盐(Ⅲ)、

三{三(正丁基)铵}二(十一氢化物-7-碳十一硼酸盐)铬酸盐(Ⅲ)、

二{三(正丁基)铵}二(十一氢化物-7-碳十一硼酸盐)锰酸盐(Ⅳ)、

二{三(正丁基)铵}二(十一氢化物-7-碳十一硼酸盐)钴酸盐(Ⅲ)和

二{三(正丁基)铵}二(十一氢化物-7-碳十一硼酸盐)镍酸盐(Ⅳ)。

与过渡金属化合物(A)反应以形成离子对的化合物(B-2)可以

两种或两种以上合用。

用作本发明的第二烯烃聚合催化剂的有机铝化合物(C)(此后有时简称为“组分(C)”)是，例如，由下式(Ⅲ)所代表的有机铝化合物：



其中  $R^9$  是含 1 至 12 个碳原子的烃基， $X$  是卤素原子或氢原子， $n$  是 1 至 3。

在上式(Ⅲ)中， $R^9$  是含 1 至 12 个碳原子的烃基，如烷基、环烷基或芳基。其特例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、戊基、己基、辛基、环戊基、环己基、苯基和甲苯基。

这些有机铝化合物(C)的实例包括：三烷基铝类，如三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三辛基铝和三(2-乙己基)铝；链烯基铝，如异戊二烯基铝；二烷基铝卤化物，如二甲基氯化铝物、二乙基铝氯化物、二异丙基铝氯化物、二异丁基铝氯化物和二甲基铝溴化物；烷基铝倍半氯化物，如甲基铝倍半氯化物、乙基铝倍半氯化物、异丙基铝倍半氯化物、丁基铝倍半氯化物和乙基铝倍半溴化物；烷基铝二氯化物，如甲基铝二氯化物、乙基铝二氯化物、异丙基铝二氯化物和乙基铝二溴化物；以及烷基铝氢化物，如二乙基铝氢化物和二异丁基铝氢化物。

也可用作有机铝化合物(C)的是由下式(IV)所代表的化合物：



其中  $R^9$  与上式(Ⅲ)中的烃基相同； $L$  是 $-OR^{10}$  基团、 $-OSiR_3^{11}$  基、 $-OAlR_2^{12}$  基、 $-NR_3^{13}$  基、 $-SiR_3^{14}$  基或 $-N(R^{15})AlR_2^{16}$  基； $n$  是 1 至 2； $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  和  $R^{16}$  分别是甲基、乙基、异丙基、异丁基、环己基、苯基或类似基团； $R^{13}$  是氢、甲基、乙基、异丙基、苯基、三甲基甲硅烷基或类似基团； $R^{14}$  和  $R^{15}$  分别是甲基、乙基或类似基团。

这些有机铝化合物(C)的实例包括：

(1) 由式  $R_n^9 Al(OR^{10})_{3-n}$  代表的化合物，例如，二甲基铝甲氧化物、二乙基铝乙氧化物和二异丁基铝甲氧化物；

(2) 由式  $R_n^9 Al(OSiR_3^{11})_{3-n}$  代表的化合物，例如， $Et_2 Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2 Al(OSiMe_3)$  和  $(iso-Bu)_2 Al(OSiEt_3)$ ；

(3) 由式  $R_n^9 Al(OAlR_2^{12})_{3-n}$  代表的化合物，例如， $Et_2 AlOAlEt_2$  和  $(iso-Bu)_2 AlOAl(iso-Bu)_2$ ；

(4) 由式  $R_n^9 Al(NR_2^{13})_{3-n}$  代表的化合物，例如， $Me_2 AlNNEt_2$ 、 $Et_2 AlNHMe$ 、 $Me_2 AlNHEt$ 、 $Et_2 AlN(SiMe_3)_2$  和  $(iso-Bu)_2 AlN(SiMe_3)_2$ ；

(5) 由式  $R_n^9 Al(SiR_3^{14})_{3-n}$  代表的化合物，例如， $(iso-Bu)_2 AlSiMe_3$ ；和

(6) 由式  $R_n^9 Al(N(R^{15})AlR_2^{16})_{3-n}$  代表的化合物，例如  $Et_2 AlN(Me)AlEt_2$  和  $(iso-Bu)_2 AlN(Et)Al(iso-Bu)_2$ 。

在由式(III)和(IV)所代表的有机铝化合物中，由式  $R_3^9 Al$ 、 $R_n^9 Al(OR^{10})_{3-n}$  和  $R_n^9 Al(OAlR_2^{12})_{3-n}$  所代表的化合物是优选的，具有这些分子式且其中 R 是异烷基基团而 n 是 2 的化合物是特别优选的。

在本发明中，除了组分(A)、组分(B-1)、组分(B-2)和组分(C)外，水也可用一种催化剂组分。作为本发明可使用的水，它可以是溶于下文将述及的聚合溶剂中的水，以及含于用来制备组份(B-1)的一种化合物或盐中的吸附水或结晶水。

本发明的第一烯烃聚合催化剂可通过在惰性烃介质(溶剂)或烯烃介质(溶剂)中将组分(A)和组分(B-1)(或组分(B-2))，和水(作为一种催化剂组份，如果需要的话)混合而制得。

至于那些组分的混合顺序，无特定限制，但优选的是先将组分(B-1)(或组分(B-2))与水混合，然后与组分(A)混合。

本发明的第二种烯烃聚合催化剂可以通过在惰性烃介质(溶剂)或烯烃介质(溶剂)中将组分(A)、组分(B-1)(或组分(B-2))与组

分(C)，和水(作为一种催化剂组分，如果需要的话)进行混合而制得。

至于那些组分的混合顺序，无特定的限制。但当使用组分(B-1)时，优选的是先将组分(B-1)与组分(C)混合，然后与组分(A)混合。当使用组分(B-2)时，优选的是先将组分(C)与组分(A)混合，然后与组分(B-2)混合。

在将各个组分进行混合中，组分(B-1)中的铝与组分(A)中的过渡金属的原子比(Al/过渡金属)的范围通常是10至10,000，优选的是20至5,000；组分(A)的浓度范围为约 $10^{-8}$ 至 $10^{-1}$ 摩尔/升介质，优选的是 $10^{-7}$ 至 $5\times10^{-2}$ 摩尔/升介质。

当使用组分(B-2)时，组分(A)与组分(B-2)的摩尔比(组分(A)/组分(B-2))的范围通常为0.01至10，优选的是0.1至5；组分(A)的浓度范围为约 $10^{-8}$ 至 $10^{-1}$ 摩尔/升介质，优选的是 $10^{-7}$ 至 $5\times10^{-2}$ 摩尔/升介质。

在制备本发明的第二种烯烃聚合催化剂中，组分(C)中的铝原子( $Al_c$ )与组分(B-1)中的铝原子( $Al_{B-1}$ )的原子比( $Al_c/Al_{B-1}$ )范围通常是0.02至20，优选的是0.2至10。

当水用作一种催化剂组分时，组分(B-1)中的铝原子( $Al_{B-1}$ )与水( $H_2O$ )的摩尔比( $Al_{B-1}/H_2O$ )的范围为0.5—50，优选的是1至40。

可在聚合器中将上述各组分进行混合，或将事先制备好的那些组分的混合物给料至聚合器。

如果组分被预先混合，混合温度范围通常为-50至150°C，优选的是-20至-120°C；接触时间范围为1至1,000分钟，优选的是5至600分钟。各组分互相混合和接触时的混合温度是可以变化的。

按照本发明，用于制备烯烃聚合催化剂的介质(溶剂)的实例包

括：

脂肪烃，如丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷和煤油；

脂环烃，如环戊烷、环己烷和甲基环戊烷；

芳香烃，如苯、甲苯和二甲苯；

卤代烃，如二氯乙烷、氯苯和二氯甲烷；以及这些烃的混合物。

下面，将说明本发明的第三和第四种烯烃聚合催化剂。

按照本发明，第三种烯烃聚合催化剂包括：

细颗粒载体；

(A)由上式(I)所代表的过渡金属化合物；和

(B)至少一种化合物，选自：

(B-1)有机铝氧-化合物，和

(B-2)与过渡金属化合物反应形成离子对的化合物；

所述的过渡金属(A)和所述的至少一种化合物(B)是被载持于细颗粒载体上的。

本发明的第四种烯烃聚合催化剂包括：

一种固体催化剂组分，包括：

一种细颗粒载体，

(A)由上式(I)所代表的过渡金属化合物，和

(B)至少一种化合物，选自：

(B-1)有机铝氧-化合物，和

(B-2)与过渡金属化合物反应形成离子对的化合物，

所述的过渡金属化合物(A)和所述的至少一种化合物(B)是被载持于细颗粒载体上的；以及

(C)有机铝化合物。

用于本发明的第三和第四种烯烃聚合催化剂的过渡金属化合物

(A)与前述的第一和第二种烯烃聚合催化剂中的相同，由上式(I)表示。

用于本发明的第三和第四种烯烃聚合催化剂的有机铝氧-化合物(B-1)的实例与第一和第二种烯烃聚合催化剂中所用的那些相同。

与过渡金属化合物(A)反应形成离子对并用于本发明的第三和第四种烯烃聚合催化剂的化合物(B-2)的实例与第一和第二种烯烃聚合催化剂中所用的那些相同。

用于本发明第四种烯烃催化剂的有机铝化合物(C)的实例与第二种烯烃聚合催化剂所用的那些相同。

用于本发明第三和第四种烯烃聚合催化剂中的细粒载体是无机或有机化合物，并且是粒子或颗粒状固体，其粒径为10—300 $\mu\text{m}$ ，优选的是20—200 $\mu\text{m}$ 。

优选的无机载体是多孔氧化物，其实例包括 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$ 及其混合物，例如 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ 。其中，优选的是含 $\text{SiO}_2$ 和/或 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为其主要成分的载体。

上述无机氧化物可以含有少量的碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐和氧化物，例如 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}_2\text{O}$ 。

细粒载体依据其种类和制备的方法的不同，其性质有所变化，但本发明中优选使用的是具有表面积为50—1,000 $\text{m}^2/\text{g}$ ，优选的是100至700 $\text{m}^2/\text{g}$ ，孔体积为0.3—2.5 $\text{cm}^3/\text{g}$ 的载体。所使用的细粒载体在100至1,000°C，优选的是150至700°C，如果需要的话，经过烧结后加以使用的。

也可用于本发明的细粒载体是有机化合物的颗粒状或粒子固

体，其粒径为 10 至  $300\mu\text{m}$ 。有机化合物的实例包括主要从含 2 至 14 碳原子的  $\alpha$ -烯烃，如乙烯、丙烯、1-丁烯和 4-甲基-1-戊烯制备得的共聚物，和主要从乙烯基环己烷或苯乙烯制得的共聚物。

细粒载体可含有一个表面羟基基团或水。此时，所含的表面羟基基团的量不少于 1.0% (重量)，优选的是 1.5 至 4.0% (重量)，更优选的是 2.0 至 3.5% (重量)；所含的水的量不少于 1.0% (重量)，优选的是 1.2 至 20% (重量)，更优选的是 1.4 至 15% (重量)。细粒载体中所含的水是指吸附在细粒载体表面的水。

细粒载体所吸附的水的量 (% 重量) 和表面羟基基团的量 (% 重量) 可用下列方法测定。

#### 所吸附的水的量

测量在  $200^\circ\text{C}$  常压下在氮气流中干燥 4 小时后细粒载体的重量减少值，算出干燥后重量与干燥前重量的百分比。

#### 表面羟基基团的量

将在  $200^\circ\text{C}$  常压下在氮气流中干燥 4 小时后细粒载体的重量记作 X(g)。在  $1,000^\circ\text{C}$  将载体烧结 20 小时，得不含表面羟基基团的烧结产物。将由此所得的烧结产物的重量记为 Y(g)。从下式算出表面羟基基团的量 (% 重量)。

$$\text{表面羟基基团的量 (重量 \%)} = \{(X - Y)/X\} \times 100$$

而且，在本发明的第三和第四烯烃聚合催化剂中，这种水可如第一和第二烯烃聚合催化剂中所述那样用作一种催化剂组分。

本发明的第三种烯烃聚合催化剂(即固体催化剂组分可通过在惰性介质(溶剂)或烯烃介质(溶剂)中将细粒载体、组分(A)和组分(B-1)(或组分(B-2))，以及如有需要的水(作为一种催化剂组分)进行混合而加以制得。在混合这些组分时，也可进一步加入组分(C)。

至于那些组分的混合顺序，并无特定限制。

然而，优选的步骤有：

将细粒载体与组分(B-1)(或组分(B-2)混合和接触、然后与组分(A)、再与水(如果需要)混合的步骤；

将组分(B-1)(或组分(B-2)与组分(A)混合并与细粒载体接触，然后与水(如果需要)混合的步骤；以及

将细粒载体与组分(B-1)(或组分(B-2)和水混合并接触后与组分(A)混合的步骤。

在各组分的混合中，所使用的组分(A)的量通常是每1g细粒载体 $10^6$ 至 $5 \times 10^{-3}$ mol，优选的是 $3 \times 10^{-6}$ 至 $10^{-3}$ mol；组分(A)的浓度范围约为 $5 \times 10^{-6}$ 至 $2 \times 10^{-2}$ 摩尔/升介质，优选的是 $2 \times 10^{-5}$ 至 $10^{-2}$ 摩尔/升介质。组分(B-1)中的铝与组分(A)中的过渡金属的原子比(Al/过渡金属)的范围通常为10至3,000，优选的是20至3,000。当使用组分(B-2)时，组分(A)与组分(B-2)的摩尔比(组分(A)/组分(B-2))的范围通常是0.01至10，优选的是0.1至5。

当水用作催化剂组分时，组分(B-1)中的铝原子( $Al_{B-1}$ )与水( $H_2O$ )的摩尔比( $Al_{B-1}/H_2O$ )的范围为0.5—50，优选的是1至40。

用以混合各组分的温度范围通常是-50至150°C，优选的是一20至120°C；接触时间的范围是1至1,000分钟，优选的是5至600分钟。各组分互相混合和接触时的混合温度是可变化的。

本发明的第四种烯烃聚合催化剂是由上述第三种烯烃聚合催化剂(固体催化剂组分)和有机铝化合物(C)生成的。固体催化剂组分中所含组分(A)中每1g过渡金属原子所用组分(C)的量不超过500mol，优选的是5至200mol。

本发明的第三和第四种烯烃聚合催化剂可以含有除上述组分外的其它对烯烃聚配有用的组分。

用于制备本发明的第三和第四种烯烃聚合催化剂的惰性烃介质(溶剂)的实例与第一和第二种烯烃聚合催化剂所用的那些相同。

下面，说明本发明的第五和第六种烯烃聚合催化剂。

本发明的第五种烯烃聚合催化剂包括：

细粒载体；

(A)由上式(I)所代表的过渡金属化合物；

(B)至少一种化合物，选自：

(B-1)有机铝氧一化合物，和

(B-2)与过渡金属反应形成离子对的化合物；以及通过预聚反应所得的预聚的烯烃聚合物。-

本发明的第六种烯烃聚合催化剂包括：

细粒载体；

(A)由上式(I)所代表的过渡金属化合物；

(B)至少一种化合物，选自：

(B-1)有机铝氧-化合物，以及

(B-2)与过渡金属化合物反应生成离子对的化合物；

(C)有机铝化合物；以及

通过预聚反应所得的预聚的烯烃聚合物。

本发明的第五和第六种烯烃聚合催化剂所用的细粒载体的实例与前述第三和第四种烯烃聚合催化剂所用的那些相同。

本发明的第五和第六种烯烃聚合催化剂所用的过渡金属化合物(A)与前述的第一和第二烯烃聚合催化剂所用的相同，并由上式(I)加以表示。

用于本发明的第五和第六种烯烃聚合催化剂的有机铝氧-化合物(B-1)的实例与用于第一和第二种烯烃聚合催化剂的那些相同。

与过渡金属化合物(A)反应形成离子对并用于本发明的第五和第六种烯烃聚合催化剂的化合物(B-2)的实例与用于第一和第二种烯烃聚合催化剂的那些相同。

用于本发明的第六种烯烃聚合催化剂的有机铝化合物(C)的实例与用于第二烯烃聚合催化剂的那些相同。

而且，在本发明的第五和第六种烯烃聚合催化剂中，如在第一和第二种烯烃聚合催化剂中所述的水可被用作催化剂组分。

本发明的第五种烯烃聚合催化剂可通过将少量烯烃预聚在固体催化剂组分而制成。固体催化剂组分系通过在惰性烃介质(溶剂)或烯烃介质(溶剂)中将细粒载体、组分(A)和组分(B-1)(或组分(B-2))，以及水(如果需要)进行混合而得。在那些组分的混合中，可进一步加入组分(C)。

至于混合那些组分的顺序，并无特定限制。

然而，优选的步骤是：

将细粒载体先与组分(B-1)(或组分(B-2))，再与组分(A)混合并接触，然后与水(如果需要)混合的步骤；

将组分(B-1)(或组分(B-2))与组分(A)的混合物先与细粒载体混合并接触，然后与水(如果需要)混合的步骤；以及

将细粒载体与组分(B-1)(或组分(B-2))和水混合并接触，然后与组分(A)混合的步骤。

各组分的混合最好在搅拌下加以进行。

在各组分的混合中，所用的组分(A)的量通常为每1g细粒载体 $10^{-6}$ 至 $5\times10^{-3}$ mol，优选的是 $3\times10^{-6}$ 至 $5\times10^{-3}$ mol；组分(A)的浓度范围为约 $5\times10^{-6}$ 至 $2\times10^{-2}$ 摩尔/升介质，优选的是 $10^{-5}$ 至 $5\times10^{-2}$ 摩尔/升介质。组分(B-1)中的铝与组分(A)中的过渡金属的原子重量比(Al/过渡金属)的范围通常为10至3,000，优选的是20至2,000。当使用组分(B-2)时，组分(A)与组分(B-2)的摩尔比范围通常为0.01至-10，优选的是0.1至5。

当水被用作催化剂组分时，组分(B-1)中的铝原子(Al<sub>B-1</sub>)与水(H<sub>2</sub>O)的摩尔比(Al<sub>B-1</sub>/H<sub>2</sub>O)的范围内为0.5至50，优选的是1至

—40。

用以混合各组分的温度范围通常为—50至—150°C，优选的是—20至—120°C；接触时间的范围为1至1,000分钟，优选的是5至600分钟。在各组分互相混合和接触时，混合温度是可以变化的。

本发明的第五种烯烃聚合催化剂可通过在上述组分存在下将一种烯烃预聚而制得。预聚合作用可以通过在各组分，及组分(C)(如果需要)存在下向惰性烃介质(溶剂)中引入一种烯烃而完成之。

在预聚合中，所使用的组分(A)的量通常是 $10^{-5}$ 至 $2 \times 10^{-2}$ mol，优选的是 $5 \times 10^{-5}$ 至 $10^{-2}$ mol/l。预聚合温度的范围为—20至80°C，优选的是0至50°C，预聚合的时间是0.5至100小时，优选的约是1至50小时。

用于预聚合的烯烃选自用于聚合的烯烃，优选的是使用与聚合中使用的同一单体或聚合中所用的同一单体与 $\alpha$ -烯烃的混合物。

在上述所得的本发明的烯烃聚合催化剂中，理想的是过渡金属原子以每1g细粒载体载持约 $10^{-6}$ 至 $5 \times 10^{-3}$ 克原子的量被载持，优选的是 $2 \times 10^{-6}$ 至 $3 \times 10^{-4}$ 克原子；铝原子以每1g细粒载体约 $10^{-3}$ 至 $10^{-1}$ 克原子的量被载持，优选的是 $2 \times 10^{-3}$ 至 $5 \times 10^{-2}$ 克原子。而且，理想的是组分(B-2)的载持量为 $5 \times 10^{-7}$ 至0.1克原子，优选的是 $2 \times 10^{-7}$ 至 $3 \times 10^{-2}$ 克原子，以组分(B-2)中所含的硼原子计。

通过预聚合作用制得的预聚的聚合物量的范围理想的为每1g细粒载体约0.1至500g，优选的是0.3至300g，特别优选的是1至100g。

本发明的第六种烯烃聚合催化剂由上述的第五种烯烃聚合催化剂(组分)和有机铝化合物(C)生成。有机铝化合物(C)的使用量对组分(A)中的每1克原子过渡金属原子而言为不超过500mol，优选的是5至200mol。

本发明的第五和第六种烯烃聚合催化剂可含有除上述组分外的

对烯烃聚合有用的其它组分。

用于本发明的第五和第六种烯烃聚合催化剂的惰性烃溶剂的实例与用于制备前述第一和第二种烯烃聚合催化剂的那些相同。

通过使用上述烯烃聚合催化剂所得的聚烯烃具有窄的分子量分布、窄的组分分布和高的分子量，故烯烃聚合催化剂具有高的聚合活性。

而且，当含有3个或更多个碳原子的烯烃在烯烃聚合催化剂存在下被聚合时，可以得到极好的有规立构度。

下面，说明本方法的烯烃聚合方法。

在上述任何一种烯烃聚合催化剂存在下使烯烃聚合。可以通过诸如混悬聚合之类的液相聚合方法或气相聚合方法进行聚合作用。

在液相聚合方法中，可以使用与用于制备催化剂相同惰性烃溶剂，或者也可用烯烃本身作为溶剂。

在使用第一或第二种聚合催化剂进行烯烃聚合时，催化剂的使用量通常是 $10^{-8}$ 至 $10^{-3}$ 克原子/升，优选的是 $10^{-7}$ 至 $10^{-4}$ 克原子，以聚合系统中的组分(A)的过渡金属原子的浓度计。

在使用第三和第四种聚合催化剂进行烯烃聚合时，催化剂的使用量通常是 $10^{-8}$ 至 $10^{-3}$ 克原子/升，优选的是 $10^{-7}$ 至 $5 \times 10^{-4}$ 克原子/升，以聚合体系中组分(A)的过渡金属原子的浓度计。此时，如果需要，可以使用未载持于载体上的铝噁烷(aluminoxane)。

在使用第五和第六种聚合催化剂进行烯烃聚合时，催化剂的使用量通常是 $10^{-8}$ 至 $10^{-3}$ 克原子/升，优选的是 $10^{-7}$ 至 $10^{-4}$ 克原子，以聚合体系中的组分A的过渡金属原子的浓度计。此时，如果需要，可以使用未载持于载体上的铝噁烷。

在淤浆聚合法中，用以使烯烃聚合的温度范围通常为-100至100°C，优选的是-50至90°C。在液相聚合法中，温度范围通常为-100至250°C，优选的是-50至200°C。在气相聚合法中，温度范围

通常是-47至120°C，优选的是-40至100°C。聚合压力的范围通常为大气压至100kg/cm<sup>2</sup>，优选的是大气压至50kg/cm<sup>2</sup>。聚合反应可以分批、半连续或连续地加以完成。而且，可以使聚合反应在两个或更多个具不同反应条件的阶段中完成。

生成的烯烃聚合物的分子可通过允许氢气存在于聚合系统中或通过变动聚合温度而得到调整。

可用本发明的烯烃聚合催化剂使之聚合的烯烃的实例包括：

含2至20个碳原子的α-烯烃，如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯和1-二十烯；以及

含3至20个碳原子的环烯烃，如环戊烯、环庚烯、降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、四环十二烯和2-甲基-1,4,5,8-二甲桥-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢萘。

可使用的还有苯乙烯、乙烯基环己烷、二烯烃等。

本发明的烯烃聚合催化剂适宜于用作丙烯的均聚或丙烯与至少一种选自乙烯和含4至20个碳原子的α-烯烃的α-烯烃的共聚。

通过使用本发明的烯烃聚合催化剂所得的聚烯烃(例如所述的聚烯烃是含有不少于50%(摩尔)丙烯单元的丙烯/乙烯共聚物)通常具有Mw/Mn值为1.5至3.5，三单元立构规正度(mm分数)不小于98.0%，以丙烯单体的2,1-插入为基准的反相插入单元的比例不超过0.20%，以丙烯单体的1,3-插入为基准的反相插入单元的比例不超过0.03%。

当生成的聚烯烃是丙烯均聚物时，所述的聚合物通常，具有Mw/Mn值为1.5至3.5，三单元立构规正度(mm分数)不小于99.0%，以丙烯单体的2,1-插入为基准的反相插入单元的比例不超过0.5%，以丙烯单体的1,3-插入为基准的反相插入单元的比例为大于0.03%。

本发明的丙烯均聚物，丙烯共聚物和丙烯弹性体在下文中加以说明。

### 丙烯均聚物

按照本发明的第一种丙烯均聚物是在前述的供烯烃聚合用的催化剂存在下通过丙烯均聚所得的丙烯均聚物。

理想的是本发明的丙烯均聚物在十氢化萘中在 135°C 测量时具有特性粘度  $[\eta]$  为 0.1 至 20dl/g, 优选的是 0.5 至 10dl/g, 更优选的是 1 至 5dl/g, 其  $M_w/M_n$  值为 1.5 至 3.5, 优选的是 2.0 至 3.0, 更优选的是 2.0 至 2.5。

按照本发明的第二种丙烯均聚物具有三单元立构规正度不小于 99.0%, 优选的是不小于 99.2%, 更优选的是不小于 99.5%。术语“三单元立构规正度”指这样的三种丙烯单元链(即由连续键合的三个丙烯单元组成的链)与聚合物中总的丙烯单元链的比例; 上述丙烯单元链中的甲基分枝方向彼此是相同的, 且每个丙烯单元互相以头-尾接合。该术语有时被称作后文所指的“mm 分数”。同样, 理想的是以丙烯单体 2,1-插入为基准的反相插入单元的比例范围为不超过 0.50%, 优选的是不超过 0.18%, 更优选的是不超过 0.15%, 在十氢化萘中在 135°C 测得的特性粘度  $[\eta]$  的范围为 0.1 至 20dl/g, 优选的是 0.5 至 10dl/g, 更优选的是 1 至 5dl/g。

具有三单元立构规正度(mm 分数)不小于 99.0%, 以丙烯单体的 2,1-插入为基准的反向插入单元的比例不超过 0.5%, 且在十氢化萘中在 135°C 测得的特性粘度  $[\eta]$  为 0.1 至 20dl/g 的丙烯均聚物是新颖的。

而且, 在本发明的第二种丙烯均聚物中, 以丙烯单体的 1,3-插入为基准的反向插入单元的比例理想地小于  $^{13}\text{C-NMR}$  探测下限,  $M_w/M_n$  值的范围理想地为 1.5 至 3.5, 优选的是 2.0 至 3.0, 更优选的是 2.0 至 2.5。

本发明的第二种丙烯均聚物可以在例如前述的烯烃聚合催化剂存在下通过使丙烯均聚制得。该聚合能通过液相聚合(如混悬液聚合或溶液聚合)或气相聚合而完成。

在液相聚合中，可用使用于制备前述催化剂的相同惰性烃溶剂，或者丙烯也可被用作溶剂。

在混悬液聚合中，丙烯聚合的温度范围通常是一50至100°C，优选的是0至90°C。在溶液聚合中，温度范围通常是0—250°C，优选的是20至200°C。在气相聚合中，温度范围通常是0—120°C，优选的是20至100°C。聚合压力的范围通常是大气压至100kg/cm<sup>2</sup>，优选的是大气压至50kg/cm<sup>2</sup>。聚合反应可以分批、半连续或连续地进行。而且，聚合可以在具有不同反应条件的两个或更多个阶段中加以完成。

生成的丙烯聚合物的分子量可以通过允许氢气存在于聚合体系或通过变动聚合温度和聚合压力来调节。

#### 丙烯共聚物

本发明的第一种丙烯共聚物是丙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物，它是通过在前述烯烃聚合催化剂存在下丙烯与至少一种选自乙烯和含4至20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的 $\alpha$ -烯烃共聚得到的。

丙烯共聚物含有丙烯单元的量为不少于50%(摩尔)，优选的是不少于60%(摩尔)，更优选的是不少于70%(摩尔)，衍生自选自乙烯和含4至20个碳原子 $\alpha$ -烯烃的 $\alpha$ -烯烃的共聚用的单体单元的量不超过50%(摩尔)，优选的是5至40%(摩尔)，更优选的是10至30%(摩尔)。

含4至20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的实例包括1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、2-乙基-1-己烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯和1-二十烯。

其中，用于共聚的优选的共聚用的单体包括乙烯、1-丁烯、1-戊

烯、1-己烯、1-辛烯和1-癸烯。

本发明中，丙烯共聚物的组成是通过使用<sup>13</sup>C-NMR加以测定的。

在十氢化萘中在135℃测得的丙烯共聚物的特性粘度[η]为0.1至20dl/g，优选的是0.5至10dl/g，更优选的是1至5dl/g，Mw/Mn值为1.5至3.5，优选的是2.0至3.0，更优选的为2.0至2.5。

本发明的第二种丙烯共聚物含丙烯单元的量不少于50%(摩尔)，优选的是不少于60%(摩尔)，更优选的是不少于70%(摩尔)，乙烯单元的量不多于50%(摩尔)，优选的是5至40%(摩尔)，更优选的是10至30%(摩尔)。丙烯共聚物可含有少量衍生自除丙烯和乙烯外的其它烯烃的组成单元，例如衍生自如前述的含4至20个碳原子的α-烯烃和二烯烃的其它单体单元。

按照本发明的第二种丙烯共聚物的三单元立构规正度(mm分数)不少于98.0%，优选的是不少98.2%，更优选的是不少于98.5%。同样，理想的是，以丙烯单体的2,1-插入为基准的反相插入单元的比例范围不超过0.50%，优选的是不超过0.18%，更优选的是不超过0.15%，在十氢化萘中在135℃测得特性粘度[η]的范围为0.1至20dl/g，优选的是0.5至10dl/g，更优选的是1至5dl/g。

丙烯/乙烯无规共聚物，它具有三单元立构规正度(mm分数)不小于98.0%，丙烯单体的2,1-插入为基准的反相插入单元的比例不超过0.5%，在十氢化萘中在135℃测得的特性粘度为0.1至20dl/g，是新颖的。

而且，按照本发明，在第二种丙烯共聚物中，以丙烯单体的1,3-插入为基准的反相插入单元的比例理想地低于<sup>13</sup>C-NMR所探测的下限，Mw/Mn值的范围理想地为1.5至3.5，优选的是2.0至3.0，更优选的是2.0至2.5。

本发明的第二种丙烯共聚可在例如前述烯烃聚合催化剂的存在

下使丙烯和乙烯共聚来制得。共聚可以通过液相聚合(例如混悬液聚合和溶液聚合)或气相聚合来完成。

在液相聚合中，可以使用与用于制备前述催化剂的相同惰性烃溶剂，或者也可使用丙烯和/或乙烯作为溶剂。

在混悬液聚合中，丙烯和乙烯的共聚温度范围通常是一50至100°C，优选的是0至90°C。在溶液聚合中，温度范围通常是20至200°C。在气相聚合中，温度范围通常是0至120°C，优选的是20至100°C。共聚的压力范围通常是大气压至100kg/cm<sup>2</sup>，优选的是大气压至50kg/cm<sup>2</sup>。共聚反应可以分批、半连续或连接地使之进行。而且，共聚可以在具有不同反应条件的两个或更多个阶段中使之进行。

按照本发明的第三种丙烯共聚物含有丙烯单元的量为95至99.5%摩尔)，优选的是95至99%(摩尔)，更优选的是95至98%(摩尔)，乙烯单元的量为0.5至5%(摩尔)，优选的是1至5%(摩尔)，更优选的是2至5%(摩尔)。

丙烯共聚物可含有衍生自除丙烯和乙烯外的其它烯烃的组成单元，其量不超过5%(摩尔)。

按照本发明的第三种丙烯共聚物具有三单元立构规正度不小于95.0%，优选的是不小于96.0%，更优选的是不小于97.0%。同样，理想的，以丙烯单体的2,1-插入为基准的反相插入单元的比例范围为0.05至0.5%，优选的是0.05至0.4%，更优选的是0.05至0.3%，在十氢化萘中在135°C测得的特性粘度[η]范围为0.1至12dl/g，优选的是0.5至12dl/g，更优选的是1至12dl/g。

在本发明的丙烯共聚物中，以丙烯单体的1,3-插入为基准，反相插入单元的比例理想地不超过0.05%。

按照本发明，第三种丙烯共聚物可在烯烃共聚催化剂的存在下使乙烯和丙烯共聚制得，例如，该催化剂含有：

(A)由下式(Ia)所代表的过渡金属化合物；

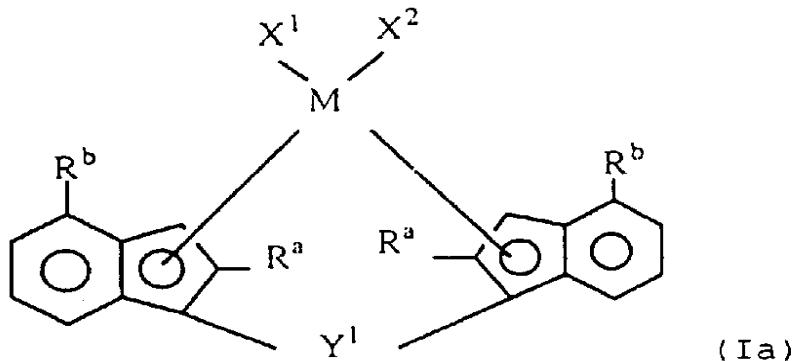
(B)至少一种化合物，选自以下各组：

(B-1)有机铝氯-化合物，和

(B-2)与过渡金属化合物反应形成离子对的化合物；和任意地，

(C)有机铝化合物。

用于制备本发明的第三种丙烯共聚物的过渡金属化合物是一种由下式(Ia)所代表的过渡金属化合物。



式(Ia)中，M是前述式(I)中所指的过渡金属原子。

R<sup>a</sup>是氢原子、卤原子、含有1至20个碳原子的烃基基团、含有1至20个碳原子的卤代烃基基团、含硅基团、含氧基团、含硫基团、含氮基团或含磷基团。卤原子、含1至20个碳原子的烃基基团、含1至20个碳原子的卤代烃基团的实例包括为前述式(I)中的X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>所列举的原子和基团。

含硅基团的实例包括单烃基取代的甲硅烷基，如甲基甲硅烷基和苯基甲硅烷基；二烃基取代的甲硅烷基，如二甲基甲硅烷基和二苯基甲硅烷基；三烃基取代的甲硅烷基，如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、三环己基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、

二甲基苯基甲硅烷基、甲基二苯基甲硅烷基、三甲苯基甲硅烷基和三萘基甲硅烷基；烃基取代的甲硅烷基的甲硅烷醚，如三甲基甲硅烷醚；硅取代的烷基基团，如三甲基甲硅烷基甲基；以及硅取代的芳基基团，如三甲基甲硅烷基苯基。

含氧基团的实例包括羟基基团；烷氧基基团如甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基；烯丙氧基如苯氧基、甲基苯氧基、二甲基苯氧基和萘氧基；以及芳基烷氧基基团如苯基甲氧基和苯基乙氧基。

含硫基团的实例包括在上述含氧基团中用硫取代氧所得的基团。

含氮基团的实例包括氨基基团；烷氨基基团如甲氨基、二甲氨基、二乙氨基、二丙氨基、二丁氨基和二环己基氨基；芳氨基基团如苯氨基、二苯氨基、二甲苯基氨基、二萘基氨基和甲基苯基氨基；和烷基芳基氨基基团。

含磷基团的实例包括膦基，如二甲基膦基和二苯基膦基。

其中， $R^a$  优选的是烃基，特别是含 1 至 4 个碳原子的烃基，如甲基、乙基、丙基和丁基。

$R^b$  是含 6 至 16 个碳原子的芳基基团，其实例与  $R^2$  所述的基团相同。

该芳基基团可被卤原子、含 1 至 20 个碳原子的烃基基团或含 1 至 20 个碳原子的卤代烃基基团所取代，与前述  $R^a$  相同。

$X^1$  和  $X^2$  分别是氢原子、卤原子、含 1 至 20 个碳原子的烃基团、含 1 至 20 个碳原子的卤代烃基团、含氧基团或含硫基团。那些原子和基团的实例包括卤原子、含 1 至 20 个碳原子的烃基团、含 1 至 20 个碳原子的卤代烃基团以及含氧基团，如为前述式(I)中  $X^1$  和  $X^2$  所列举的那些。

$Y^1$  是含 1 至 20 个碳原子的二价烃基团、含 1 至 20 个碳原子的二价卤代烃基团、二价含硅基团、二价含锗基团、二价含锡基团、-

$O^-$ 、 $-CO^-$ 、 $-S^-$ 、 $-SO^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-NR^3^-$ 、 $-P(R^3)_2^-$ 、 $-P(O)R^3^-$ 或 $-AlR^3^-$ ( $R^3$ 是氢原子、卤原子、含1—20个碳原子的烃基团或含1—20个碳原子的卤代烃基团)。其实例包括与前述式(I)中Y所指的相同基团和二价含锡基团包括在上述二价含硅基团中以锡取代硅所得的基团。

其中，优选的是二价含硅基团、二价含锗基团和二价含锡基团。更优选的是二价含硅基团。

以下面列出由上式(Ia)所代表的过渡金属化合物的实例。

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(4-苯基茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-( $\alpha$ -萘基)茚基}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-( $\beta$ -萘基茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(1-蒽基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(2-蒽基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(9-蒽基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(9-菲基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对氟苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(五氟苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对氯苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(间氯苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(邻氯苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(邻, 对二氯苯基)苯基-1-茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对溴苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对甲苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(间甲苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(邻甲苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(邻, 邻'二甲基苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对乙基苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对异丙基苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对苄基苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对联苯基)茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(间联苯基)茚

基) } 合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(对三甲基甲硅烷基苯基)茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-(间三甲基甲硅烷基苯基)茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(苯基苯基)茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-苯基-4-苯基茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·二苯基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-苯基-4-苯基茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-苯基茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·二乙基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·二异丙基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·二正丁基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·二环己基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·甲基苯基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茚基)}合锆(IV),

外消旋二氯·二苯基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茚基)}合  
锆(IV)，

外消旋二氯·二(对甲基苯基)甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基  
茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二(对氯苯基)甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茚  
基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·亚甲基-双{1-(2-甲基-4-苯基茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·亚乙基-双{1-(2-甲基-4-苯基茚基)}合锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲锗烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茚基)}合  
锆(IV)，

外消旋二氯·二甲基甲锡烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基)茚基)}合  
锆(IV)，

外消旋二溴·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茚基)}合  
锆(IV)，

外消旋二甲基·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茚基)}  
合锆(IV)，

外消旋甲基·氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茚  
基)}合锆(IV)，

外消旋单氯·单(三氟甲磺酸基)·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-  
甲基-4-苯基茚基)}合锆(IV)，

外消旋二(三氟甲磺酸基)·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-  
苯基茚基)}合锆(IV)，

外消旋二(对甲苯磺酸基)·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-  
苯基茚基)}合锆(IV)，

外消旋二(甲磺酸基)·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基  
茚基)}合锆(IV)，

外消旋二(三氟甲亚磺酸基)·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-

4-苯基苯基)合锆(IV)，

外消旋二(三氟醋酸基)·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茚基)合锆(IV)，

外消旋单氯·(正丁氧基)·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茚基)合锆(IV)，

外消旋二(正丁氧基)·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茚基)合锆(IV)，和

外消旋单氯·苯氧基·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茚基)合锆(IV)。

也可使用通过用钛金属、铪金属、钒金属、铌金属、钽金属、铬金属、钼金属或钨金属取代上述列举化合物中的锆金属所得的过渡金属化合物。

作为烯烃聚合催化剂组分的过渡金属化合物通常以外消旋体形式使用，但也可使用 R 构型或 S 构型。

按照本发明，用于制备丙烯共聚物的烯烃聚合催化剂是通过用由上述式(Ia)所代表的过渡金属化合物代替第一至第六种烯烃聚合催化剂的组分(A)所得的一种催化剂。

本发明的丙烯共聚物可以通过在例如前述烯烃聚合催化剂存在下使丙烯和乙烯共聚而制得。共聚能够通过液相聚合(如悬浮聚合和溶液聚合)或气相聚合加以完成。

在液相聚合时，可以使用与用于制备前述催化剂时相同的惰性烃溶剂，也可将丙烯和/或乙烯用作溶剂。

在悬浮聚合时，丙烯与乙烯共聚的温度范围通常是一50至100°C，优选0至90°C。在溶液聚合时，温度范围通常是0至250°C，优选20至200°C。在气相聚合时，温度范围通常是0至120°C，优选20至100°C。共聚的压力范围通常是大气压至100kg/cm<sup>2</sup>，优选大气压至50kg/cm<sup>2</sup>。共聚反应可以分批、半连续或连续地进行。而且，共

聚可以在具有不同反应条件的二个或更多阶段进行。

生成的丙烯共聚物的分子量可以通过允许氢存在于共聚体系中或变化共聚温度和共聚压力而得到调节。

### 丙烯弹性体

本发明的丙烯弹性体是丙烯/乙烯无规共聚物，它所含丙烯单元的量为 50 至 95% (摩尔)，优选 60 至 93% (摩尔)，更优选 70 至 90% (摩尔)，所含乙烯单元的量为 5 至 50% (摩尔)，优选 7 至 40% (摩尔)，更优选 10 至 30% (摩尔)。

丙烯弹性体可含有衍生自除丙烯和乙烯外的其它烯烃的构成单元，其量不超过 10% (摩尔)。

在本发明的丙烯弹性体中，理想的是三单元立构规正度不小于 90.0%，优选不小于 93.0%，更优选不小于 96.0%，基于 2,1-插入的丙烯单体的反相插入单元的比例为 0.05 至 0.5%，优选 0.05 至 0.4%，更优选 0.05 至 0.3%，在十氢化萘中在 135 °C 测得特性粘度  $[\eta]$  是 0.1 至 12dl/g，优选 0.5 至 12dl/g，更优选 1 至 12dl/g。

而且，在本发明的丙烯弹性体中，基于 1,3-插入的丙烯单体的反相插入单元的比例理想的是不超过 0.05%，优选不超过 0.03%。

本发明的丙烯弹性体可以通过在例如制备第三种丙烯共聚物时所用的烯烃聚合催化剂存在下使丙烯和乙烯共聚制得。共聚可通过液相聚合(如悬浮聚合和溶液聚合)或气相聚合加以完成。

在液相聚合时，可使用与用于制备前述催化剂时相同惰性烃溶剂，且丙烯和/或乙烯也可用作溶剂。

在悬浮聚合时，丙烯和乙烯的共聚温度范围通常为 -50 至 100°C，优选 0 至 90°C。在溶液聚合时，温度范围通常为 0 至 250°C，优选 20 至 200°C。在气相聚合时，温度范围通常是 0 至 120°C，优选 20 至 100°C。共聚的压力范围通常是大气压至 100 kg/cm<sup>2</sup>，优选大气压至 50 kg/cm<sup>2</sup>。共聚反应可以分批、半连续或连续进行。而且，共

聚可在具有不同反应条件的二个或更多阶段进行。

生成的丙烯共聚物的分子量可通过允许氢存在于共聚体系中或变化共聚温度和共聚压力加以调节。

在本发明中，分子量分布( $M_w/M_n$ )、三单元立构规正度(mm 分数)、基于 2,1-插入二丙烯单体的反相插入单元的比例、和基于 3,1-插入的丙烯单体的反相插入单元的比例，系按下列方法测得。

#### 分子量分布( $M_w/M_n$ )

$M_w/M_n$  是使用凝胶渗透层析法(GPC)经色谱仪(150-ALC/GPC<sup>TM</sup>, Waters Co. 生产)。

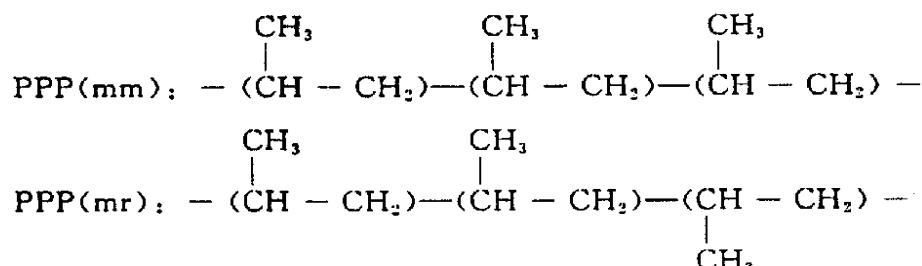
该测量在 140°C 的温度时进行，使用 GMH-HT 和 GMH-HLT 型柱(均由 Toyo Soda K・K・生产)，以邻二氯苯作洗脱剂。从色谱法算出数均分子量( $M_n$ )和重均分子量( $M_w$ )，均以聚丙烯为准并按照通用的方法(条件是当共聚用单体含量不小于摩尔 10% 时，使用聚苯乙烯标准)，以求得  $M_w/M_n$ 。

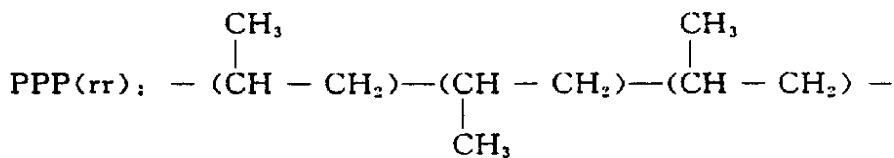
#### 三单元立构规正度(mm 分数)

丙烯共聚物的三单元立构规正度(mm 分数)是通过将其定义为是当主链用平面-曲折结构表示时的一种三丙烯单元的链的比例而加以测定的，在该丙烯单元链中的甲基支链的方位彼此相同，且各丙烯单元互相首尾相链合。丙烯共聚物的三单元立构规正度(mm 分数)可由丙烯共聚物的<sup>13</sup>C-NMR 韵及下列公式测定：

$$\text{三单元立构规正度(单位)} = \frac{\text{PPP(mm)}}{\text{PPP(mm)} + \text{PPP(mr)} + \text{PPP(rr)}} \times 100$$

其中 PPP(mm)、PPP(mr) 和 PPP(rr) 分别表示下列含首尾链的三丙烯单元链中第二单元的由甲基基团导出的峰面积：





$^{13}\text{C}$ -NMR 谱按下列方法测量。在 NMR 样品管(直径=5mm)中将样品完全溶于含约 0.5ml 六氯丁二烯、邻二氯苯或 1,2,4-三氯苯和约 0.05ml 氟化苯(即, 锁定溶剂), 然后在 120°C 经过质子完全去偶方法测量  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱。进行测量时的条件是翻转角 45° 及不小于 3.4T<sub>1</sub> 的脉冲间隔( $T_1$  是甲基基团的自旋晶格松弛时间的最大值)。在聚丙烯中, 亚甲基基团的  $T_1$  和次甲基基团的  $T_1$  均比甲基基团的短, 因而 在这些条件下所有碳的磁化恢复不小于 99%。就化学位移而言, 含有首尾链的五丙烯单元中的第三单元的甲基基团固定在 21.593ppm, 其它碳峰的化学位移参照使用上述值决定。

谱被分为第一区(21.1—21.91ppm)、第二区(20.3—21.0ppm)和第三区(19.5—20.3ppm)。

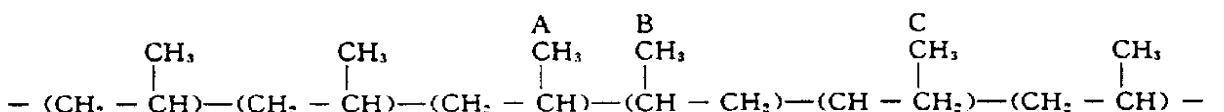
在第一区中, 由 PPP(mm)代表的三丙烯单元链的第二单元的甲基基团共振。

在第二区中, 由 PPP(mr)代表的三丙烯单元链中的第二单元的甲基基团共振, 并且邻近单元为一个丙烯单元和一乙烯单元的丙烯单元的甲基基团(PPE-甲基基团)共振。

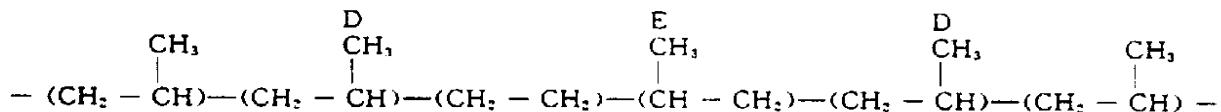
在第三区中, 由 PP(rr)代表的三丙烯单元链中的第二单元的甲基基团共振, 并且邻近单元均为乙烯单元的丙烯单元的甲基基团(EPE-甲基基团)共振。

而且, 丙烯共聚物具有含一个反相插入单元的下列(i)、(ii)和(iii)结构。

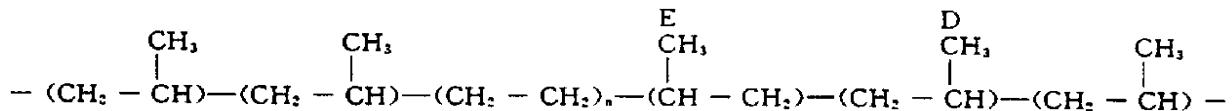
\*结构(i)



结构(ii)



结构(iii)



(n≥2)

在来自结构(i)、(ii)和(iii)的峰中, 碳 A 和碳 B 的峰不在第一至第三区中出现, 因为碳 A 在 17.3 ppm 共振, 碳 B 在 17.0 ppm 共振。而且, 碳 A 和碳 B 与三丙烯单元链无关, 因而在三单元立构规正度的计算中无需考虑这些碳。

碳 C、碳 D 和碳 D' 的峰出现于第二区中; 碳 E 和碳 E' 的峰出现于第三区中。

上述第一至第三区的峰中, 不基于含首尾链的三丙烯单元链的峰是基于 PPE-甲基基团(在 20.7 ppm 附近共振)、EPE-甲基基团(在 19.8 ppm 附近共振)、碳 C、碳 D、碳 D'、碳 E 和碳 E' 的峰。

基于 PPE-甲基基团的峰面积可通过 PPE 次甲基基团的峰面积(在 30.6 ppm 附近共振)估定, 基于 EPE-甲基基团的峰面积可通过 EPE 一次甲基基团的峰面积(在 32.9 ppm 附近共振)估定。基于碳 C 的峰面积可由邻近的次甲基基团的峰面积(在 31.3 ppm 附近共振)估定, 基于碳 D 的峰面积可由结构(ii)的  $\alpha\beta$  亚甲基碳的峰面积(分别在 34.3 ppm 和 34.5 ppm 附近共振)的总和的 1/2 估定, 基于碳 D' 的峰面积可由上述结构(iii)的碳 E' 的甲基基团邻近的次甲基基团的峰面积(在 33.3 ppm 附近共振)估定, 基于碳 E 的峰面积可由邻近次甲基基团的峰面积(在 33.7 ppm 附近共振)估定, 基于碳 E' 的峰面积可由邻近次甲基基团的峰面积(在 33.3 ppm 附近共振)估定。

按此, 将这些峰面积从第二区和第三区的总峰面积中减去后即

可得到基于首尾链构成的三丙烯单元链的峰面积( $\text{PPP}(\text{mr}) + \text{PPP}(\text{rr})$ )。

这样，可估定  $\text{PPP}(\text{mm})$ 、 $\text{PPP}(\text{mr})$  和  $\text{PPP}(\text{rr})$  的峰值面积，因而即可测定由首尾键构成的丙烯单元链的三单元立构规定度。

丙烯均聚物的三单元立构规正度(mm 分数)也是通过将其定义为是当主链用平面一曲折结构表示时的一种三丙烯单链的比例而加以测定的，在该丙烯单元链中的甲基支链的方位彼此相同，且各丙烯单元首尾相键合。丙烯均聚物的三单元立构规正度(mm 分数)可由丙烯均聚物的 $^{13}\text{C}$ -NMR 谱和下列公式测定：

$$\text{三单元立构规正度}(\%) = \frac{\text{PPP}(\text{mm})}{\sum \text{ICH}_3} \times 100$$

其中  $\text{PPP}(\text{mm})$  与上述定义相同， $\sum \text{ICH}_3$  表示来自甲基基团的所有峰的总面积。

就化学位移而言，含有首尾键的五丙烯单元链中的第三单元的甲基固定在 21.593 ppm，其它碳峰的化学位移参照使用上述值决定。

按此标准，由  $\text{PPP}(\text{mm})$  代表的三丙烯单元链中的第二单元的甲基基团峰出现在 21.1 至 21.9 ppm 范围内，由  $\text{PPP}(\text{mr})$  代表的三丙烯单元链中的第二单元的甲基基团峰出现在 20.3 至 21.0 ppm 范围内，由  $\text{PPP}(\text{rr})$  代表的三丙烯单元链中的第二单元的甲基基团峰出现在 20.3 至 21.0 ppm 范围内，由  $\text{PPP}(\text{rr})$  代表的三丙烯单元链中的第二单元的甲基基团峰出现在 19.5 至 20.3 ppm 中。

此处，如前述结构(i)所示，丙烯均聚物除含丙烯单元首尾键合的常规结构外还含有少量由基于 2,1-插入作用的反相插入单元组成的部分结构。

在由前述结构(i)所代表的不规则结构中，前述  $\text{PPP}(\text{mm})$  的定义不适用于碳 A、碳 B 和碳 C。然而，碳 A 和碳 B 在 16.5 至

17.5 ppm 的区域内共振，碳 C 在 20.7 PPM (PPP(mr)) 附近共振。在含有反相插入单元的部分结构中，不仅甲基基团峰而且邻近的亚甲基和次甲基基团峰均必需被确认。因此，碳 A、碳 B 和碳 C 不被包括在 PPP(mm) 区中。

这样，丙烯均聚物的三单元立构规正度 (mm 分数) 即可由上述公式算出。

#### 基于丙烯单体的 2,1-插入作用的反相插入单元的比例

在聚合中，主要发生的是丙烯单体的 1,2-插入作用（亚甲基侧键合于催化剂），但有时发生的是 2,1-插入。因此，丙烯共聚物和丙烯弹性体含有基于 2,1-插入作用的反相插入单元，如上述结构(i)、(ii) 和 (iii) 所示。基于 2,1-插入作用的反相插入单元的比例系通过使用<sup>13</sup>C-NMR 按下式算得。

$$\text{基于 2,1-插入作用} = \frac{0.5A + 0.25B}{C + D + 0.5E} \times 100$$

反向插入单元的比例 (%)

A: I<sub>αβ</sub> [结构(i) 和 (iii)]

B: I<sub>αβ</sub> [结构(ii)]

C: I<sub>αα</sub>

D: I<sub>αβ</sub> [结构(i) 和 (iii)]

E: I<sub>αδ</sub> + I<sub>αβ</sub> [结构(ii)] + I<sub>αδ</sub>

这些峰的命名根据是 Carman 等 (Rubber Chem. Technol., 44, 781 (1971)) 的方法。I<sub>αβ</sub> 等表示 αβ-峰等的峰面积。

丙烯均聚物含有基于 2,1-插入作用的反相插入单元。2,1-丙烯单体插入与所有丙烯插入的比例可从下式算得。

基于 2,1-插入作用的

$$\text{反相插入单元的比例} (\%) = \frac{0.5 \times \text{在 } 16.5-17.5 \text{ ppm 共振的甲基基团面积}}{\sum ICH_3} \times 100$$

其中  $\sum ICH_3$  与前面提过的相同。

### 基于丙烯单体 1,3-插入作用的反相插入单元的比例

在丙烯共聚物和丙烯单性体中, 基于丙烯 1,3-插入作用的三单元链的量可从  $\beta\gamma$ -峰(在 27.4ppm 附近共振)测定。

在丙烯均聚物中, 基于丙烯 1,3-插入作用三单元链的量可从  $\alpha\delta$ -峰(在 37.1ppm 附近共振)和  $\beta\delta$ -峰(在 27.4ppm 附近共振)测定。

### 发明的效果

按照本发明的新颖过渡金属化合物适用于作为烯烃聚合催化剂组分。

本发明的烯烃聚合催化剂具有高聚合活性, 使用此催化剂所制得的聚烯烃具有窄的分子量分布、窄的组分分布和高的分子量。当使用含 3 或更多碳原子的  $\alpha$ -烯烃时, 可制得具有高度立体结构规正度的聚合物低比例的反相插入单元、且有极好的抗热性和刚性。

本发明的丙烯均聚体具有极好的刚性, 抗热性、表面硬度、光泽度、透明度和冲击强度。

本发明的第一和第二种丙烯共聚物(其中来自丙烯以外的  $\alpha$ -烯烃的单体单元的量部大于 5%(摩尔))具有极好的透明度、刚性、表面硬度、抗热性、热封性、抗粘着性、抗渗出性和冲击强度。本发明的丙烯共聚物(其中来自丙烯以外的  $\alpha$ -烯烃的单体单元的量不小于 5%(摩尔))具有极好的透明度、环境老化性, 并有效地改进了低温时的热封性和冲击强度。

本发明的第三种丙烯共聚物具有极好的刚性, 表面硬度、抗热性、透明度、热封性、抗粘着性和抗渗出性, 并适于用作薄膜、薄层、容器、弹力丝、非织造织物等。

本发明的丙烯单性体具有极好的抗热性, 冲击吸收性能、透明度、热封性和抗粘着性, 所以, 它可被单独用作薄膜、薄层等, 而且它适用用作热塑树脂的改性剂。

### 实施例

参照下列实施例本发明可使得到更详细的说明,但不应理解为本发明限于这些实施例。

本发明中,共聚物的特性粘度[ $\eta$ ]和组成由下列方法测定。

又,在某些实施例中,热封起始温度和热处理后的热封起始温度、熔点( $T_m$ )、熔流速率(MFR)、悬臂梁式冲击强度(IZ)和薄膜冲击强度按下列方法测定。

### 特性粘度[ $\eta$ ]

在十氢化萘中在135°C测定特性粘度[ $\eta$ ],并用 dl/g 表示。

### 共聚物的组成

丙烯共聚物的组成用<sup>13</sup>C-NMR 测定。

### 热封起始温度和热处理后的热封起始温度

对于用其30mm 直径的单螺杆挤出机在树脂温度210°C(在挤出机的切割器部分)、取走速度为3m/min 及冷却辊温度为25°C的条件下制得的具有宽度为30cm、厚度为50μm 的T 模薄膜而言,两张薄膜的热封是通过使用热封器在不同封杆温度来进行的。其条件是热封压力为2kg/cm<sup>2</sup>,封闭时间为1秒,宽度为5mm 以制备具宽为15mm 的封闭膜。将上述制得的封闭膜放置过夜。

热封起始温度的定义是当封闭膜剥离阻力变成300g/25mm 时热封杆的温度,所处条件是在23°C剥离封闭膜,剥离速度为200mm/min,剥离角度为180°C。

独立地,使另一张封闭薄膜在50°C进行热处理7天,使用热处理后的样品测量处理后的热封起始温度。

### 熔点( $T_m$ )

通过以10°C/min 的速率加热装在一平底铝盘中的5mg 样品至200°C,将其保持在200°C 5分钟,然后以20°C/min 的速率将其冷却到室温,再以10°C/min 速率加热,从所得的吸热曲线中决定熔点。该测量使用Perkin Elmer Co. 生产的DSC-7 装置进行。

### 熔流速率(MFR)

按照 ASTMD 1238 在负荷为 2.16kg 下于 230°C 测量 MFR。

### 悬臂梁式冲击强度(Iz)

按照 ASTM D 256 在 230°C 使用 12.7mm(宽)×6.4mm(厚)×64mm(长)的带凹槽样品测量 Iz。

样品的制备是通过在树脂温度 200°C 和模压温度 40°C 时注模而得, 使用通过干混合 20%(重量)本发明的聚合物和 80%(重量)聚丙烯(HIPOL<sup>TM</sup>, J700 级, 熔流速率: 118/10min (230°C), 密度: 0.91, Mitsui Petrochemical Industries Ltd 制造)所得的聚丙烯组合物, 使用双螺杆挤出机在 200°C 熔捏。

### 薄膜冲击强度

使用薄膜冲击测试机(由 Toyo Seiki K. K. 生产, 冲击头茎的直径: 1/2 英寸(12.7mmφ))测量薄膜冲击强度。

### 实施例 1

外消旋二氯·二甲基硅烷基一双{1-[2-乙基-4-苯基茚基]}合锆(N)的合成

#### 3-(2-联苯基)-2-乙基丙酸的合成

在装备有搅拌器、Dimroth 冷凝管、滴液漏斗和温度计的 500ml 四颈圆底烧瓶中装入 13.46g (120mm) 叔丁醇钾、100ml 甲苯和 20ml N-甲基吡咯烷酮。在氮气下在加热于 60°C 向该混合物中滴加含 20.7g (110mmol) 乙基丙二酸二乙酯的 50ml 甲苯溶液。滴加完毕后, 在此温度搅拌该混合物 1 小时。然后生成的混合物中滴加含 20.27g (100mmol) 2-苯基溴苄的 30ml 甲苯溶液。加毕, 升高温度, 回流搅拌生成的混合物 2 小时。将生成的混合物例在 200ml 水上, 加入 2NHCl 将生成的混合物调节至 pH1。分离有机相, 进而用 100ml 甲苯萃取水相三次。用饱和的氯化钠水溶液洗涤合并的有机相直至生成的材料为中性, 随后用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥。减压浓缩溶剂, 得 36.7g 桔

黄色液体。

在装备有搅拌器、Dimroth 冷凝管、滴液漏斗和温度计的 1 升四颈圆底烧瓶中加入 67.3g (1.02mol) 氢氧化钾和 160ml 甲醇水溶液 (甲醇/水 = 4/1(V/V))。室温氮气下向混合物中滴加溶于 50ml 甲醇水溶液 (甲醇/水 = 4/1(V/V)) 中的上述浓缩液。加毕，升温并使生成的混合物搅拌回流 4 小时。然后，将温度冷却至室温，滤出生成的固体沉淀。将残余物溶于水，加入硫酸使其酸化至 pH 1。用 100ml 二氯甲烷萃取生成的溶液 5 次。合并的有机相用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。减压浓缩除溶剂，得 24.29 白色固体。

然后，在装备有搅拌棒、Dimroth 冷凝器、温度计的 300ml 三颈圆底烧瓶中加入 24.2g 上面得到的白色固体、56ml 乙酸、37ml 水和 13.1ml 浓硫酸，在氮气下回流搅拌该混合物 6 小时。反应结束后，减压蒸去乙酸。向生成的产物中加入 50ml 水，用 50ml 二氯甲烷萃取三次。合并的有机相用 50ml 氯化钠饱和水溶液洗涤，然后用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。减压蒸除溶剂。残余物经硅胶层析 (用乙烷/乙酸乙酯 (2/1) 和乙烷/乙酸乙酯 (1/1)，按体积计，进行洗脱) 得到 13.7g 所需产物，为一白色固体 (产率：54%)。

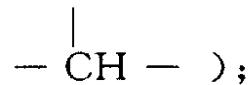
FD-MS : 254 ( $m^+$ )

mp. : 91.2—94.0 °C

NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 90Hz) :  $\delta = 0.71$  (t,  $J = 7.2\text{Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ );

1.16—1.58 (m, 2H);

2.32 (bquin,  $j = 7.0\text{Hz}$ , 1H,



2.61—2.99 (m, 2H);

6.98—7.47 (m, 9H);

6.89—7.47 (m, 9H).

IR (KBr disk) :  $1696\text{cm}^{-1}(\nu_{\text{C=O}})$

### 3-(2-联苯基)-2-乙基丙酰氯的合成

在装备有搅拌棒、Dimroth 冷凝管、温度计和 NaOH 饱和的 100ml 三颈圆底烧瓶中加入 13.3g (52.4mmol) 3-(2-联苯基)-2-乙基丙酸和 25.9ml (355mmol) 亚硫酰氯，在氮气下回流搅拌生成的混合物 2.5 小时。反应完毕后，减压蒸除未反应的亚硫酰氯；得到 15.2g 桔黄色液体粗产物。由此得到的酰氯无需进一步纯化而被用于下一步反应。

IR (液膜):  $1786\text{cm}^{-1}(\nu_{\text{C=O}})$

### 4-乙基-2-苯基-1-(2,3-二氢茚酮)的合成

在装备有搅拌棒 Dimroth 冷凝管、滴液漏斗、温度计和 NaDH 饱和的 200ml 三颈圆底烧瓶中加入 8.04g (60.3mmol) 无水氯化铝和 50ml 二硫化碳。在氮气下在 0°C 向混合物中滴加含 15.2g (52.4mmol) 上述得到的 3-(2-联苯基)-2-乙基丙酰氯溶液。滴加完毕后，将烧瓶温度升至室温，搅拌该反应混合物 1 小时。将反应混合物倒在 200ml 冰水上，用 100ml 醇萃取 2 次。合并的有机相先后用 100ml 饱和  $\text{NaHCO}_3$  水溶液和 100ml 氯化钠水溶液洗涤，然后用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。减压蒸去溶剂。残余物经硅胶层析(用乙烷/乙酸乙酯(10/1)，按体积计洗脱)，得 10.8g 所需产物，为一黄色固体(产率：88%)。

NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 90Hz):  $\delta = 0.98(t, J=7.2\text{Hz}, 3\text{H}, \text{CH}_3);$

1.60—2.20(m, 2H);

2.42—2.82(m, 1H, — $\overset{|}{\text{CH}}—$ );

2.80(dd,  $J=3.8\text{Hz}$ ,

16.5Hz, 1H);

3.36(dd,  $J=7.6\text{Hz}$ ,

16.5Hz, 1H);

7.09—7.91(m, 8H).

IR (Neat) : 1705 cm<sup>-1</sup>(ν<sub>C=O</sub>)

### 2-乙基-1-羟基-4-苯基茚的合成

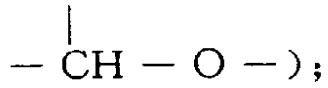
在装备有搅拌棒、Dimroth 冷凝管、滴液漏斗和温度计的 200ml 三颈圆底烧瓶中加入 0.85g(22.6mmol)硼氢化钠和 28ml 乙醇。在氮气下向温合物中滴加含 10.6g(45.1mmol)上述 2-乙基-4-苯基-1-(2,3-二氢茚酮)的 20ml 乙醇溶液。加毕, 升温至 50℃, 搅拌反应混合物 3.5 小时。反应完毕后, 用丙酮分解未反应的硼氢化钠。然后, 减压浓缩反应混合物, 将其溶于 50ml 水中, 用 50ml 醚萃取。有机相分出后, 水相用 50ml 醚萃取 2 次。合并的有机相用 100ml 饱和的氯化钠水溶液洗涤, 然后用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥。减压蒸除溶剂得 10.6g 所需产物, 为糊状浅黄色深体(两种异构体的混合物)(产率: 99%)。

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ = 1.02(t, J = 7.1Hz, 3H, CH<sub>3</sub>);

1.31—3.28(m, 5H);

4.86, 5.03(each d, each

J = 6.4Hz, 5.1Hz, total 1H,



7.10—7.66(m, 8H).

IR (Neat) : 3340 cm<sup>-1</sup>(ν<sub>c=O</sub>)

### 2-乙基-4-苯基茚的合成

在装备有搅拌棒、滴液漏斗和温度计的 300 ml 四颈圆底瓶中加入 9.78g (41.3 mmol) 2-乙基-1-羟基-4-苯基二氢茚、17.2ml(123.8 mmol) 三乙胺、0.25g(2.1 mmol) 4-二甲氨基吡啶和 98ml 二氯甲烷。在氮气氛下在 0℃ 向混合物中滴加含 6.4ml (82.5mmol) 甲磺酰氯溶于 6.5ml 二氯甲烷中的溶液。加毕, 在此温度搅拌反应混合物

3.5 小时。将反应混合物倒入 250ml 冰水中。然后，分离有机相，再用 50ml 二氯甲烷萃取水相二次。合并的有机相先后用饱和的  $\text{NaHCO}_3$  水溶液和饱和的氯化钠水溶液洗涤，然后用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。减压蒸除溶剂。残余物经硅胶色谱层析(用己烷洗脱)得 6.56g 所需产物，为一浅黄色液体(两种异构体的混合物)(产率：73%)。

NMR ( $\text{CDDI}_3$ , 90 MHz):  $\delta = 1.20(\text{t}, J = 7.6\text{Hz}, 3\text{H}, \text{CH}_3)$ ;  
 $2.49(\text{q}, J = 7.6\text{Hz}, 2\text{H})$ ;  
 $3.41(\text{s}, 2\text{H})$ ;  
 $6.61, 6.72(\text{each bs, total } 1\text{H})$ ;  
 $7.09-8.01(\text{m}, 8\text{H})$ .

### 二甲基甲硅烷基-双(2-乙基-4-苯基茚)的合成

在装备有搅拌棒、Dimroth 冷凝管、滴液漏斗和温度计的 200ml 三颈圆底烧瓶中加入 5.0g (22.8mmol) 2-乙基-4-苯基茚、80mg (0.63mmol) 硫氰酸铜和 50ml 无水醚。在氮气氛下在 0°C 向混合物中逐渐滴加 15.8ml (25.1mmol) 1.6M 正丁基锂的己烷溶液。加毕，将温度升至室温，搅拌反应混合物 1 小时。然后，向反应混合物中逐渐滴加含 1.52ml (12.6mmol) 二甲基二氯硅烷在 4.5ml 无水醚中的溶液。加毕，室温搅拌反应混合物 12 小时。反应混合物经硅藻土过滤，将滤液倒在 50ml 饱和氯化铵水溶液上。分出有机相后，用 50ml 醚萃取水相。合并的有机相用饱和氯化钠水溶液洗涤，然后用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。减压除溶剂。残余物经硅胶色谱层析(用己烷和己烷/二氯甲烷(20/1)按体积计洗脱)，得 4.5g 所需产物(两种异构体的混合物)，为浅黄色固体(产率：80%)。

NMR ( $\text{CDDI}_3$ , 90MHz):  $\delta = -0.23, -0.17$   
(each s, total 6H, Si- $\text{ch}_3$ );  
 $1.12, 1.19(\text{each t, each}$   
 $J = 7.4\text{Hz}, 6\text{H, } \text{Ch}_3)$ ;

2.44(bq,  $J=7.4\text{Hz}$ , 4H);  
3.81(s, 2H, —CH—Si);  
6.75(bs, 2H, 3-H-Ind);  
6.88—7.74(m, 16H).

### 外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基茚基)}合锆(IV)和合成

在装备有搅拌棒、冷凝管、滴液漏斗和温度计的 50ml 三颈圆底烧瓶中加入 0.84g (1.69mmol) 二甲基甲硅烷-双(2-乙基-4-苯基茚) 和 17ml 无水醚。在室温向混合物中逐渐滴加入 2.25ml (3.56mmol) 1.58M 正丁基锂的己烷溶液。加毕，搅拌反应混合物 13.5 小时。在  $-70^\circ\text{C}$  向生成的溶液中逐渐加入 0.395g (1.69mmol)  $\text{ZrCl}_4$ 。加毕，让混合物升温至室温过夜。然后，在室温减压蒸除溶剂。向生成的产物中加入 30ml 二氯甲烷。然后，滤除不溶物，浓缩滤液并在室温结晶。滤出沉淀后，将残余物用 3ml 无水醚洗涤二次，然后减压干燥，得 0.17g 所需产物，为桔黄色(产率:15%)。

NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 90MHz):  $\delta=10.09(t, J=7.3\text{Hz}, 6\text{H}, \text{CH}_3)$ ;  
1.34 (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>);  
2.46 (quin,  $J=7.3\text{Hz}, 2\text{H})$   
2.73 (quin,  $J=7.3\text{Hz}, 2\text{H})$   
6.96 (s, 2H, 3-H-Ind);  
6.99—7.88 (m, 16H).

### 实施例 2

在一个用氮气彻底洗涤过的 2 升通气式玻璃反应器中加入 1.7 升甲苯。将反应器冷却至  $-30^\circ\text{C}$ ，分别以 100L/hr 和 10L/hr 的流速通过丙烯和氢气，使反应系统充分地饱和。然后，向反应器中加入 4.25mmol 三异丁基铝、8.5mmol (以 Al 原子计) 甲基铝氧烷和

0.017mmol(以 Zr 原子计)外消旋二氯·二甲基甲硅烷基—双{1—2—乙基—4—苯基茚基}合锆(IV)。将反应体系的温度保持在—30℃, 进行聚合 45 分钟。通过加入少量的甲醇使聚合停止。将聚合悬浮液加入至含少量盐酸的 3 升甲醇中, 然后将其充分搅拌并过滤。生成的聚合物用大量甲醇洗涤并在 80℃ 干燥 10 小时。

由此得到的聚合物的量为 51.3g。聚合活性为 4.02kg—PP/mmol—Zr · hr, 特性粘度 $[\eta]$ 为 3.37dl/g, Mw/Mn 为 2.22。在聚合物中, 三单元立构规正度是 99.7%, 基于 2;1-插入的丙烯单体的反相插入单元的比例是 0.10%, 基于 1,3-插入的丙烯单体的反相插入单元的比例小于检测的下限(低于 0.03%)。

结果示于表 1(I) 和 (II) 中。

### 实施例 3

以与实施例 2 相同的方式进行聚合。除了通过丙烯和乙烯的流速分别是 100l/hr 和 2l/hr, 使用 0.65mmol 三异丁基铝和 0.0026mmol(以 Zr 原子计)外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基茚基)}合锆(IV), 并将系统温度保持在 60℃ 以得到一聚合物。

由此得到的聚合物的量是 60.17g。聚合活性是 31.1kg—PP/mmol—Zr · hr, 特性粘度 $[\eta]$ 是 3.01dl/g, Mw/Mn 是 2.18。聚合物中, 三单元立构规正度是 99.5%, 基于丙烯单体的 2,1-插入的反相插入单元的比例是 0.15%, 基于丙烯单体的 1,3-插入的反相插入单元的比例为小于检测的下限(低于 0.03%)。

结果示于表 1(I) 和 (II) 中。

### 对照实施例 1

以与实施例 3 相同的方式进行聚合, 除了使用外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茚基)}合锆(IV)代替外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基茚基)}合锆(IV)。

由此所得的聚合物量为 4.7g。聚合活性是 2.4kg-PP/mmol-Zr·hr, 特性粘度是 4.05dl/g, Mw/Mn 是 2.18。在聚合物中, 三单元立构规正度是 98.6%, 基于丙烯单体的 2,1-插入的反相插入单元的比例是 0.33%, 基于丙烯单体的 1,3-插入的反相插入单元的比例为小于检测的下聚(低于 0.03%)。

#### 实施例 4

在一个用氮气彻底扫洗过的 500ml 通气式玻璃反应器中加入 250ml 甲苯。将反应器冷却至 0°C, 分别以 160l/hr 和 40l/hr 的流速通过丙烯和乙烯使反应系统充分被饱和。然后, 向反应器中加入 .025mmol 三异丁基铝、0.5mmol(以 Al 原子计)甲基铝氧烷和 0.001mmol(以 Zr 原子计)外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基茚基)}合锆(IV)。保持反应系统的温度在 0°C, 进行聚合 10 分钟。加入少量甲醇使聚合停止。将聚合悬浮液倒至 2 升含少量盐酸的甲醇上, 然后充分搅拌并过滤。生成的聚合物用大量甲醇洗涤, 并在 80°C 干燥 10 小时。

由此得到的聚合物的量为 5.62g。聚合活性是 33.7kg-PP/mmol-Zr·hr。乙烯含量是 3.9%(摩尔), 特性粘度  $[\eta]$  是 1.80dl/g, Mw/Mn 是 2.15, T<sub>m</sub> 是 126°C, 在聚合物中, 三单元立构规正度是 99.3%, 基于丙烯单体的 2,1-插入的反相插入单元的比例是 0.12%, 基于丙烯单体的 1,3-插入的反相插入单元的比例为小于检测的下限(低于 0.03%)。

结果列于表 1(I) 和 (II) 中。

聚合物薄膜具有的垫封起始温度为 129°C, 经垫处理后的垫封起始温度为 132°C。

结果示于表 2 中。

#### 实施例 5

以与实施例 4 相同的方法进行聚合, 除了分别以 140l/hr 和

60l/hr 的流速通过丙烯和乙烯以使反应系统充分被饱和。将由此得到的聚合物溶液倒至含少量盐酸的 2 升甲醇上以沉淀出聚合物。充分地除去甲醇, 将生成的聚合物在 130℃ 干燥 10 小时。

由此得到的聚合物的量为 6.63g, 聚合活性为 39.8kg—聚合物/mmol-Zr·hr。乙烯含量为 8.7% (摩尔), 特性粘度  $[\eta]$  为 1.66dl/g, Mw/Mn 为 2.46, Tm 是 105℃。聚合物中, 三单元立构规正度是 99.2%, 基于丙烯单体的 2,1-插入的反相插入单元的比例是 0.12%, 基于丙烯单体的 1,3-插入的反相插入单元的比例为小于检测的下限(低于 0.03%)。

结果示于表 1(I) 和 (II)。

聚合物膜的热封起始温度是 106℃, 经热处理后的热封起始温度是 109℃。

结果示于表 2 中。

#### 实施例 6

以与实施例 4 相同的方式进行聚合, 除了分别以 100l/hr 和 100l/hr 的流速通过丙烯和乙烯以使反应系统充分被饱和。将由此得到的聚合物溶液倒至含少量盐酸的 2 升甲醇上以沉淀出聚合物。充分地除去甲醇, 将生成的聚合物在 130℃ 干燥 10 小时。

由此得到的聚合物的量为 8.95g, 聚合活性为 53.7kg—聚合物/mmol-Zr·hr。乙烯含量为 28.9% (摩尔), 特性粘度  $[\eta]$  为 1.34dl/g, Mw/Mn 为 1.95。聚合物中, 三单元立构规正度是 98.5%, 基于丙烯单体的 2,1-插入的反相插入单元的比例是 0.09%, 基于丙烯单体的 1,3-插入的反相插入单元的比例为小于检测的下限(低于 0.03%)。

结果示于表 1(I) 和 (II)。

共聚物的悬臂梁式冲击强度为 28kg·cm/cm, 膜冲击强度 5200kg·cm/cm。

结果示于表 2 中。

### 实施例 7

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(1-萘基)茚基)}合  
锆(IV)的合成

#### 3-(2-溴代苯基)-2-乙基丙酸的合成

在装备有搅拌器、Dimroth 冷凝管、滴液漏斗和温度计的 2 升四颈圆底烧瓶中加入 44.2g (394mmol) 叔丁醇钾、392ml 甲苯和 30ml N-甲基吡咯烷酮。在氮气下 460℃ 向混合物中滴加 61.2g (325mmol) 乙基丙二酸二乙酯溶于 61ml 甲苯中的溶液。滴加完毕后，在此温度搅拌该反应物 1 小时。然后，向生成的混合物中滴加含 75.4g (302mmol) 2-溴溴苄在 75ml 甲苯中的溶液。加毕，升温并回流搅拌生成的混合物 5 小时。将反应混合物倒至 300ml 水上，用 10% 硫酸调整节至 pH1。分离有机相，用 100ml 醚萃取水相三次。合并的有机相先后用 200ml 饱和 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液和 150ml 饱和 NaCl 水溶液洗涤三次，然后用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥。减压浓缩溶剂，得 111.1g 黄色浓缩物液状。

在装备有搅拌器、Dimroth 冷凝管、滴液漏斗和温度计的 2 升四颈圆底中加入 195g (2.96mol) 氢氧化钾和 585ml 甲醇水溶液 (甲醇 / 水 = 4/1(V/V))。在氮气氛下于室温向混合物中滴加上述得到的浓缩物。加毕，升温并回流加热生成的混合物 3 小时。然后，将温度冷却至室温，滤出析出的白色固体。浓缩滤液，冷却以得到第二批产物。重复上述相同步骤，得到第三批产物。将合并的产物在己烷中打成浆料，过滤。干燥由此得到的固体，得 101.5g 白色固体。将白色固体溶于 400ml 水中，加入 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液酸化生成的溶液至 pH1。生成的混合物用 200ml 二氯甲烷萃取五次。合并的有机相用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥。减压浓缩溶剂，得 74.2g 硬质白色固体。

然后，在装备有搅拌棒、Dimroth 冷凝管和温度计的 300ml 三颈

圆底瓶中加入上述白色固体。然后,将固体加热至 200℃,在氮气下搅拌 5 小时。反应完成后,冷却反应产物至室温,得 61.2g 所需产物,为浅黄白色固体(产率:79%)。

FD-MS : 256(M<sup>+</sup>), 258(M<sup>+</sup>+2)

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90MHz) : δ = 1.0(t, J=7.0Hz, 3H, CH<sub>3</sub>)  
1.40—1.85(m, 2H);  
2.53—3.12(m, 3H);  
6.88, 7.66(m, 3H).

### 3-(2-溴苯基)-2-乙基丙酰氯的合成

在装备有搅拌棒、Dimroth 冷凝管、温度计和 NaOH 饼的 300ml 三颈圆底烧瓶中加入 60.86g (237mmol) 3-(2-溴苯基)-2-乙基丙酸、40ml 苯和 120ml 亚硫酰氯, 氮气下回流搅拌混合物 1.5 小时。反应结束后, 减压蒸除未反应的亚硫酰氯, 得到黄色液状粗产物。由此得到的酰氯无需进一步纯化而被用下一反应。

### 4-溴-2-乙基-1-二氢茚酮的合成

在装备有搅拌棒、Dimroth 冷凝管、滴液漏斗、温度计和 NaOH 饼的 1 升三颈圆底烧瓶中装入 36.3g (272ml) 无水氯化铝和 280ml 二硫化碳。在氮气下在 0℃ 向混合物中滴加上述 3-(2-溴苯基)-2-乙基丙酰氯在 50ml 二硫化碳中的溶液。加毕, 将烧瓶内温度升高至室温, 将反应混合物搅拌 1 小时。将反应混合物倒至 1 升冰水上, 用 300ml 酤萃取 2 次。合并的有机相先后用饱和的 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液和 NaCl 饱和的水溶液洗涤, 然后用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥。减压蒸去溶剂。得 56.9g 所需产物, 为略呈糊状的红棕色液体。由此得到的酮无需纯化而被用于下一步反应中。

### 4-溴-2-乙基-1-三甲基甲硅烷氧基二氧化茚的合成

在装备有搅拌棒、Dimroth 冷凝管、滴液漏斗和温度计的 500ml 三颈圆底烧瓶中加入 4.97g (118mmol) 硼氢化钠和 200ml 乙醇。在

室温,氮气下向混合物中滴加含 56.93g 上面得到的 4-溴-2-乙基-1-二氢茚酮的 85ml 乙醇溶液。加毕,再搅拌反应混合物 4 小时。反应完全后,将反应混合物冷却,用丙酮分解未反应的硼氢化钠。然后,减压浓缩反应混合物,将其溶于 300ml 水中。用 300ml 醚萃取。分离有机相后,水相用 100ml 醚萃取三次。合并的有机相用 150ml 饱和氯化钠水溶液洗涤三次,然后用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。减压蒸除溶剂,得 58.92g 肉色固体。

在装备有搅拌棒、Dimroth 冷凝管、滴液漏斗和温度计的 500ml 四颈圆底烧瓶中加入 58.91g(244mmol)上述得到的固体、43.3ml(307mmol)三乙胺和 280ml 二氯甲烷。在氮气下,在 0°C 向混合物中逐渐滴加 37.2ml(293mmol) $\text{Me}_3\text{SiCl}$  溶于 15ml 二氯甲烷中的溶液。加毕,升温至室温,再搅拌反应混合物 3.5 小时。将反应混合物倒至 100ml 水上。然后,分离有机相,水相用 100ml 二氯甲烷萃取二次。合并的有机相用 100ml 水洗涤三次,然后用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。减压蒸除溶剂。减压蒸馏残余物,得 69.9g 所需产物(两种异构体的混合物),为一无色液体(总产率:95%,自 3-(2-溴苯基)-2-乙基丙酸)。

mp.	: 133—135°C / 2mmHg
FD-MS	: 312 ( $\text{M}^+$ ), 314 ( $\text{M}^+ + 2$ )
NMR (CDCl <sub>3</sub> , 90 MHz)	: $\delta = 0.17, 0.24$ (each s, total 9H, Si—CH <sub>3</sub> ); 0.79—1.12 (m, 3H); 1.16—3.31 (m, 5H); 4.82, 5.10 (each bd, each $J = 6.4\text{Hz}$ , total 1H, -CH-O-); 6.91—7.46 (m, 3H);

## 2-乙基-4-(1-萘基)苯基茚的合成

在装备有搅拌棒、Dimroth 冷凝管、滴液漏斗和温度计的 300ml 三颈圆底烧瓶中加入 11.4g (36.4mmol) 4-溴-2-乙基-1-三甲基甲硅烷氧基二氢化茚, 0.13g (0.18mmol) PdCl<sub>2</sub>(dppf) 和 35ml 无水醚。在室温和氮气氛下向生成的混合物中滴加 101ml (72.8mmol) 1-萘基溴化镁的 0.72M 醚/苯溶液。加毕, 将反应混合物搅拌 1 小时。然后, 将烧瓶中温度升高至 50 至 51℃, 再搅拌反应混合物 5 小时。反应完成后, 在 0℃ 向反应混合物中加入 135ml 5N 盐酸以分解过量的 Grignard 试剂, 生成的混合物用 100ml 醚萃取二次。合并的有机相先后用饱和 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液、饱和 NaCl 水溶液洗涤, 然后用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥。减压蒸除溶剂, 得 20.5g 红棕色液状产物。

然后, 用 20ml THF 稀释上述得到的红棕色液体。向该混合物中加入 5ml 12% 盐酸, 室温搅拌反应混合物过夜。反应结束后, 向反应混合物中加入 100ml 醚, 分离有机相。有机相先后用饱和 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液、饱和 NaCl 水溶液洗涤, 然后用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥。减压蒸除溶剂。将残余物进行硅胶色谱层析(得自 MERCK Co., 硅胶 60, 70—230 目, 先后用己烷、己烷/乙酸乙酯(1/3, 按体积计)洗脱), 得 9.0g 所需产物(两种异构体的混合物), 为黄色固体(产率: 98%)。

FD-MS : 270 (M<sup>+</sup>)

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz) : δ = 1.20 (t, J = 7.4Hz, 3H, CH<sub>3</sub>);  
2.38 (bq, J = 7.4Hz, 2H);  
3.02, 3.42 (each s, total 2H);  
6.54 (bs, 1H);  
6.19—8.12 (m, 10H)

## 二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(1-萘基)茚}的合成

在装备有搅拌棒、Dimroth 冷凝管、滴液漏斗和温度计的 200ml 三颈圆底烧瓶中加入 4.97g (18.4mmol) 2-乙基-4-(1-萘基)茚、

50mg(0.51mmol)氯化铜和53ml无水醚。在氮气氛下于-10℃向混合物逐渐滴加12.8ml(20.2mmol)1.58M正丁基锂的己烷溶液。加毕，将温度升至室温，搅拌该反应混合物4小时。然后，向反应混合物中逐渐滴加含1.24ml(10.1mmol)二甲基二氯硅烷的5ml无水醚溶液。加毕，室温搅拌反应混合物15小时。将反应混合物倒至50ml饱和NH<sub>4</sub>Cl水溶液中，经硅藻土过滤。分离有机相，水相用50ml醚萃取。合并的有机相用饱和NaCl水溶液洗涤，然后用无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥。减压蒸除溶剂。残余物经硅胶色谱层析(用己烷洗脱)，得3.2g所需产物(两种异构体的混合物)，为一黄色固体(产率：58%)。

FD-MS : 596 (M<sup>+</sup>)

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90MHz) : δ = -0.20, -0.20 (each s, total  
6H, Si-CH<sub>3</sub>);  
0.82—1.41 (m, 6H, CH<sub>3</sub>);  
2.23, 2.74 (m, 4H);  
3.84—4.10 (m, 2H, -CH-Si);  
6.20, 6.30 (each bd, 2H);  
6.98—8.14 (m, 20H)

#### 外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(1-萘基)茚基}合锆(N)的合成

在装备有搅拌棒、含玻珠冷凝器、滴液漏斗和温度计的100ml三颈圆底烧瓶中在氩气下加入2.0g(3.36mmol)二甲基甲硅烷基-双(2-乙基-4-(1-萘基)茚和40ml无水醚。于室温向该混合物中逐渐滴加4.58ml(7.06mmol)1.54M正丁基锂的己烷溶液。加毕，搅拌生成的混合物17.5小时。将生成的反应液冷却至-75℃。然后，向溶液中逐渐加入0.83g(3.56mmol)ZrCl<sub>4</sub>。加毕，让混合物升温至室温过夜。

将由此得到的红黄色反应浆过滤，用45ml无水醚洗涤。向残留

物中加入 60ml 二氯甲烷和 40ml 无水醚，然后滤除不溶物。室温浓缩滤液至干。将残余物溶于 15ml 二氯甲烷，浓缩至混合物总体积的约 1/3。然后，加入 2ml 无水醚使其产生沉淀。滤出沉淀物，用 2ml 无水醚洗涤，然后减压干燥，得 0.12g 所需产物，为一桔黄色粉末(产率：5%)。

NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 90MHz):  $\delta = 1.04$  (t,  $J=7.4\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ );  
1.38 (s, 6H, Si- $\text{CH}_3$ );  
2.12—3.02 (m, 4H);  
6.53 (s, 2H, 3-H-Ind);  
6.86—8.02 (m, 20H).

### 实施例 8

以与实施例 3 相同的方式进行聚合，除了使用外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(1-萘基)茚基)}合锆( $\text{N}$ )代替外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基茚基)}合锆( $\text{N}$ )，作为过渡金属化合物催化剂组分。

由此得到的聚合物的量为 20.2g，聚合活性为  $10.4\text{kg-PP/mmol-Zr}\cdot\text{hr}$ 。特性粘度  $[\eta]$  为  $3.08\text{dl/g}$ ,  $M_w/M_n$  为 2.09。聚合物中，三单元立构规正度是 99.7%，基于丙烯单体的 2,1-插入的反相插入单元的比例是 0.12%，基于丙烯单体的 1,3-插入的反相插入单元的比例为小于检测的下限(低于 0.03%)。

结果示于表 1(I) 和 (II)。

### 实施例 9

以与实施例 5 相同的方式进行聚合反应，除了用外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(1-萘基)茚基)}合锆( $\text{N}$ )代替外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基茚基)}合锆( $\text{N}$ )，作为过渡金属化合物催化剂组分。

由此得到的聚合物的量为 2.08g，聚合活性为  $12.5\text{kg-PP}/$

mmol-Zr · br。乙烯含量为 7.9% (摩尔), 特性粘度  $[\eta]$  为 1.39dl/g, Mw/Mn 为 2.33, Tm 是 109°C。聚合物中, 三单元立构规正度是 99.2%, 基于丙烯的 2,1-插入的反相插入单元的比例是 0.10%, 基于丙烯的 1,3-插入的反相插入单元的比例为小于检测的下限(低于 0.03%)。

结果示于表 1(I) 和 (II)。

聚合物膜的热封起始温度是 106°C, 经热处理后的热封起始温度是 110°C。

结果示于表 2 中。

#### 实施例 10

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(1-萘基)茚基}合锆(IV)的合成

#### 3-(2-溴苯基)-2-正丙基丙酸的合成

在装备有搅拌器、Dimroth 冷凝器、滴液漏斗和温度计的 1 升四颈圆底烧瓶中加入 37g(330mmol)叔丁醇钾、32ml(334mmol)N-甲基吡咯烷酮和 400ml 甲苯。在冰浴中在 5 至 10°C 的反应温度经 30 分钟于搅拌下向混合物中滴加含 60.7g(300mmol)正丙基丙二酸二乙基酯的 50ml 甲苯溶液。加毕后, 在 45°C 搅拌混合物 30 分钟, 在 65°C 再搅拌 1 小时。生成的溶液于加热后立即变成乳色非均质物。

在冰浴中在 5 至 15°C 的反应温度经 30 分钟向生成的物料中滴加含 65g(300mmol)2-溴溴苄的 50ml 甲苯溶液。加毕后, 在 65°C 搅拌混合物 30 分钟。升温, 回流加热反应混合物 1 小时。反应产物的颜色渐变成灰色。让反应产物冷却, 将其倒在 500ml 水上, 加入 10% 硫酸水溶液将混合物控制至 pH1。分离有机相, 水相用 100ml 甲苯萃取 5 次, 合并的有机相用 200ml NaCl 水溶液洗四次, 然后, 用 MgSO<sub>4</sub> 干燥。蒸发溶剂, 得 114g 棕色液体。

在装备有搅拌器、Dimroth 冷凝管、滴液漏斗和温度计的 1 升四

颈圆底烧瓶中加入以上得到的液体和 200ml 甲醇, 搅拌。向混合物中加入含 237g (含量: 85%, 3.59mol) KOH 溶于 520ml 甲醇和 180ml 水中的溶液。然后, 在 90°C 将此烧瓶加热, 将混合物回流 5 小时。然后, 使用蒸发器蒸发几乎所有的甲醇, 加入 500ml 水使成均质溶液。用冰冷却时, 加入 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液将该均质溶液控制至 pH 1。过滤以分离生成的白色沉淀。然后, 从滤液中分离有机相, 水相用 200ml 醚萃取六次。合并的有机相用无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥。蒸除溶剂, 得 94g 黄白色半固体。

然后, 将半固体加入至 1 升圆底烧瓶中, 在 180°C 加热 10 分钟。加热后, 将生成的产物冷却, 得到 78.0g 所需产物, 为一棕色半透明液体(产率: 96%)。

FD-MS : 270 (M<sup>+</sup>), 272 (M<sup>+</sup>+2)

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90MHz) : δ = 0.95 (t, J = 7.0Hz, 3H, CH<sub>3</sub>);

1.10—2.00 (m, 4H);

2.60—3.25 (m, 3H);

6.90—7.80 (m, 4H)

### 3-溴苯基-2-正丙基丙酰氯的合成

在装备有搅拌棒、Dimroth 冷凝管、温度计和 NaOH 肪的 500ml 三颈圆底烧瓶中加入 277mmol 3-(2-溴苯基)-2-丙基丙酸和 200ml 亚硫酰氯, 将混合物回流加热 2 小时。然后, 通过蒸馏过量亚硫酰氯除去, 将残余物减压蒸馏得 77.4g 粗产物, 其沸点为 130 至 135°C / 1mmHg, 为一浅棕色透明液体。该酰氯无需纯化而被用于下一步反应。

### 4-溴-2-正丙基-1-二氢茚酮的合成

在装备有搅拌棒、Dimroth 冷凝管、滴液漏斗、温度计和 NaOH 肪的 1 升四颈圆底烧瓶中加入 74.5g (559mmol) 无水氯化铝和

400ml 二硫化碳。用冰浴冷却下,向该混合物中逐渐滴加上述酰氯溶于 100ml 二硫化碳中的溶液。加毕后,在 0°C 搅拌混合物 3 小时。然后,将反应液倒到 600ml 冰水上。分离有机相,用 200ml 醚萃取水相四次。合并的有机相用 300ml 饱和  $\text{NaHCO}_3$  水溶液洗涤四次,然后用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。蒸去溶剂,得 66.7g 棕色液体。该酮无需进一步纯化而被用于下一步反应。

#### 4-溴-2-正丙基-1-三甲基甲硅烷氧基二氢化茚的合成

在装备有搅拌棒、Dimroth 冷凝器、滴液漏斗和温度计的 1 升四颈圆底烧瓶中加入 4.96g(131mmol)硼氢化钠和 30ml 乙醇。用冰浴冷却下,向该混合物中滴加含上面得到的 4-溴-2-正丙基-1-二氢茚酮的 200ml 乙醇溶液,加毕后,室温搅拌混合物 3 小时。反应完成后,向反应混合物中加入 200ml 冰水,使用蒸发器使几乎所有的甲醇蒸发。用 300ml 醚将残余物移至一分液漏斗中。分离有机相后,水相用 200ml 醚萃取三次。合并的有机相用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥。然后,蒸发溶剂,得 66.50g 黄白色粉末。

然后,将上面得到的黄白色粉末、200ml 醚和 47ml(337mmol)三乙胺加入至 1 升四颈圆底烧瓶中。向混合物中加入含 39ml(307mmol)三甲基甲硅烷基氯化物的 50ml 醚溶液,加入时用冰浴冷却。将反应混合物搅拌 7 小时后,将其倒入 400ml  $\text{NaHCO}_3$  饱和水溶液上,并分离有机相。然后,将水相用 200ml 醚萃取三次。合并的有机相用 400ml 饱和  $\text{NaCl}$  水溶液洗涤,然后用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥。然后,将溶剂蒸发,得黄棕色液体。减压蒸馏该液体,得 76.00g 所需产物,为一浅黄白色透明溶液,其沸点为 120 至 125°C/2mmHg。自 3-(2-溴苯基)-2-正丙基丙酸,该液体的总产率为 81%。

#### 2-正丙基-4-(1-萘基)茚的合成

在装备有搅拌棒、滴液漏斗和温度计的 300ml 四颈圆底烧瓶中加入 10g(30.5mmol)4-溴-2-正丙基-1-三甲基甲硅烷氧基二氢化

茚、50ml 无水醚和 112ml(0.153mmol)PdCl<sub>2</sub>(dpff)。于室温向该混合物中逐渐滴加含 0.72M 1-萘基溴化镁的醚/苯溶液 85ml (61mmol)。然后，将烧瓶中温度升温至 48℃，回流搅拌混合物 4 小时。然后，将反应产物倒至 300ml 饱和 NH<sub>4</sub>Cl 水溶液上，然后用 200ml 醚萃取四次。有机相用饱和的 NaCl 水溶液洗涤，然后用无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥。将溶剂蒸发，得 17.83g 黄棕色半固体。

将上面得到的黄棕色半固体和 50ml 醚加入至 300ml 三颈圆底烧瓶中。在室温向混合物中滴加 60ml 5N 盐酸水溶液，剧烈搅拌。2 小时后，将混合物移至分液漏斗中，用 50ml 萃取三次。合并的有机相用 100ml 饱和的 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液洗涤二次，然后用 MgSO<sub>4</sub> 干燥。将溶剂蒸发得一棕色半固体。将由此得到的半固体经硅胶层析(用己烷/乙酸乙酯=50/1 至 50/5 洗脱)纯化，得 8.40g 黄白色粉末。

然后，将上面得到的黄白色粉末、80ml 无水二氯甲烷、11.3ml (81mmol) 三乙胺和 165ml(1.35mmol)4-二甲氨基吡啶加至 200ml 四颈圆底烧瓶中。向混合物中逐渐滴加 4.2ml(54.3mmol) 甲磺酰氯溶于 20ml 无水二氯甲烷中的溶液，加时用冰浴冷却。加毕，将温度升至室温，搅拌混合物过夜。然后，将反应产物倒至 100ml 冰水上，然后用 100ml 二氯甲烷萃取三次。合并的有机相用 100ml 饱和的 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液洗涤三次，然后用无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥。将溶剂蒸发得棕色液体。将由此得到的棕色液体经硅胶层析 200g 硅胶，己烷/乙酸乙酯=50/1)，得 6.51g 所需产物，为白色固体(产率：75%)。

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ = 0.91 (t, J = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>);  
1.53 (m, 2H);  
2.40 (t, J = 7.0 Hz, 2H);  
3.04, 3.41 (each s, total 2H);  
6.60 (s, 1H)  
7.00–8.00 (m, 10H)

### 二甲基甲硅烷基一双{1-(2-正丙基-4-(1-萘基)茚基}的合成

在装备有搅拌棒、Dimroth 冷凝管、滴液漏斗和温度计的 200ml 四颈圆底烧瓶中加入 6.27g (22.0mmol) 2-正丙基-4-(1-萘基)茚、120ml 无水醚和 60mg 氯化铜。向混合物中滴加含 1.63M 正丁基锂的 15ml (24.5mmol) 己烷溶液，滴加用冰浴冷却。加毕，回流搅拌该混合物 30 分钟。然后，向生成的混合物中滴加 1.5ml (12.4mmol) 二甲基二氯硅烷溶于 5ml 无水醚中的溶液，滴加时用冰浴冷却。加毕，室温搅拌混合物过夜。然后，将反应混合物倒至饱和的 NH<sub>4</sub>Cl 水溶液上。过滤后，分离滤液的有机相，水相用 50ml 醚萃取二次。合并的有机相用 100ml 饱和的 NaCl 水溶液洗涤二次，然后用无水 Mg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥。将溶剂蒸发，得黄色油状物。然后将由此得到的黄色油状物经硅胶层析 (200g 硅胶，己烷/乙酸乙酯 = 50/1)，得 5.80g 所需产物，为黄白色粉末 (产率: 84%)。

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ = -0.20, -0.17 (each s, total 6H, Si-CH<sub>3</sub>);  
0.64–2.70 (m, 14H);  
3.80–4.10 (m, 2H, -CH-Si);  
6.25, 6.34, (each 6d, total 2H);  
7.20–8.20 (m, 20H);

### 外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(1-萘基)茚基}合锆(IV)的合成

在装备有搅拌棒、冷凝管、滴液漏斗和温度计的 100ml 四颈圆底烧瓶中加入 2.5g (4.00mmol) 二甲基甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(1-萘基)茚基}和 50ml 无水醚。外置水浴，向混合物中滴加含 1.63M 正丁基锂的 5.15ml (8.40mmol) 己烷溶液。加毕，室温搅拌混合物过夜。然后，在 -78°C 向生成的混合物中加入 1.00g (4.29mmol) ZrCl<sub>4</sub>。加毕，让混合物静置过夜。将生成的橙色反应浆料过滤，滤得的物料

用 40ml 无水醚和 40ml 无水二氯甲烷洗涤。过滤混合物，将滤液浓缩至滤液总体积的约 1/3。将沉淀物溶于 10ml 二氯甲烷，然后自 20ml 无水醚中结晶，滤出沉淀物，用 5ml 无水醚洗涤，然后减压干燥，得 0.09g 所需产物，为一黄色粉末(产率：3%)

NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 90MHz):  $\delta = 0.80$  (t,  $J = 7.4\text{Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ );

1.36 (s, 6H,  $\text{Si-CH}_3$ );

1.10—3.00 (m, 8H);

6.53(s, 2H, 3-H-Ind);

7.00—8.00(m, 20H)

### 实施例 11

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(9-菲基-茚))合锆(N)的合成。

2-正丙基-4-(9-菲基-茚)的合成：

在装有搅拌棒、滴液漏斗和温度计的一只 300ml 四口圆底烧瓶中投入在实施例 10 中合成的 10g (30.5mmol) 4-溴-2-正丙基-1-三甲硅氧基二氯化茚，50ml 干燥己醚和 112mg (0.153mmol)  $\text{PdCl}_2$  (dppf)。在搅拌下于室温向该混合物滴加含 1.45M 9-菲基溴化镁的乙醚/苯溶液 42ml (61mol)。然后，将瓶中温度提升至 42°C，并在回流下将混合物搅拌 10 小时。然后将反应混合物倒入 300 ml 饱和氯化铵溶液中，用 200 ml 乙醚萃取 4 次。合并的有机相用饱和的 NaCl 水溶液洗涤，并用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥。蒸去溶剂，得到 20.3g 棕色液体。

将以上得到的棕色液体和 50ml 乙醚加入至 300 ml 的四口圆底烧瓶中，于室温下向该烧瓶中滴加 60ml 5N 盐酸水溶液，并将该混合物强烈搅拌 6.5 小时。将得到的混合物转入分液漏斗，用 50ml 乙醚洗涤四次。合并的有机相用 100 ml 饱和碳酸氢钠溶液洗涤二次，然后用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥。蒸去溶剂得到棕色半固体。将该棕色半固

体用硅胶层析提纯，得 10.75g 黄色粉末。

然后，将上述得到的黄色粉色，80ml 无水二氯甲烷，12.8ml (92.0mmol) 三乙胺和 187 ml(1.53mmol) 4-二甲氨基吡啶加至 200 ml 的四口圆底烧瓶中。在冰浴的冷却下，向该混合物滴加 4.72ml (61.0mmol) 甲磺酰氯溶解在 20ml 无水二氯甲烷的溶液。滴加完后，将温度提升至室温，并将混合物搅拌 4 小时。然后将反应产物倾入 100 ml 冰水中，再用 100 ml 二氯甲烷将其萃取 3 次。合并的有机相用 100 ml 饱和碳酸氢钠溶液洗涤三次，接着用无水  $MgSO_4$  干燥。蒸去溶剂，得到红-棕色半固体。由此得到的红-棕色半固体用硅胶层析法提纯，得 7.20g 所需的产物，为黄-白色粉(收率: 71%)，

NMR( $CDCl_3$ , 90MHz);  $\delta = 0.92(t, J = 7.0\text{ Hz}, 3\text{H}, CH_3)$ ;

1.50(m, 2H);

2.36(t,  $J = 7.0\text{ Hz}$ , 2H);

3.02(, bd, 2H);

6.60(s, 1H);

7.05—9.00(m, 12H)

### 二甲基甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(9-菲基)茚)}的合成：

在装有搅拌棒、Dimroth 冷凝器、滴液漏斗和温度计的一只 300 ml 四口圆底烧瓶中加入 6.20g (18.5mmol) 2-正丙基-4-(9-菲基)茚，120 ml 干燥乙醚和 50mg 氯化铜。在冰浴的冷却下，向该混合物滴加含有 1.63M 的正丁基锂的 12.5ml (20.4mmol) 的己烷溶液。滴加完后，将混合物在回流下搅拌 1.5 小时。然后，而生成的混合物中滴加含 1.35ml (11.1mmol) 二甲基二氯硅烷溶解在 10ml 干燥乙醚中的溶液。加完后，将混合物于室温搅拌过夜。然后，将反应混合物倾入 200 ml 饱和的氯化铵溶液中。过滤，滤液用 100 ml 乙醚萃取 3 次。有机相用 200 ml 饱和  $NaCl$  水溶液洗涤并用无水  $MgSO_4$  干燥。蒸去溶剂，得黄-白色粉末。由此得到的粉末用硅胶层析法提纯，得

3. 80g 所需产物，为黄-白色粉末(收率：54%)。

NMR(CDCl<sub>3</sub>, 90MHz); δ = -0.17, -0.15(各为 S, 总共 6H,  
Si-CH<sub>3</sub>);  
0.65—2.75(m, 114H);  
3.86—4.25(m, 2H, —CH-Si);  
6.25, 6.34(各为 6d, 2H);  
7.05—9.05(m, 24H)

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(9-菲基)茚)合锆(IV)的合成：

在装有搅拌棒、具有玻璃珠的冷凝器，滴液漏斗和温度计的200ml 四口圆底烧瓶中加入 2.9g (4.00mmol) 二甲基甲硅烷基-双{1-(2-正丙基-4-(9-菲基)茚)} 和 60ml 干燥乙醚。在冰浴的冷却下向该混合物滴加含有 1.63M 正丁基锂的己烷溶液 5.15ml (8.40mmol)。加完后，将混合物于室温搅拌过夜。然后，在-78 °C 向生成的混合物滴加 1.00g (4.29mmol) ZrCl<sub>4</sub>。加完后，让混合物热至室温。将得到的橙色反应混合物过滤，并用 100 ml 干燥二氯甲烷洗涤。将滤液浓缩至干，然后用 100 ml 干燥二氯甲烷溶解。向该溶液加入干燥乙醚以得到沉淀，然后将其过滤，并用 15ml 干燥乙醚洗涤，接着在减压干燥，得到 0.10g 所需的产物，为黄色粉末(收率：2.8%)。

NMR(CDCl<sub>3</sub>, 90MHz); δ = 0.80(t, J = 7.4Hz, 6H, CH<sub>3</sub>);  
1.39(s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>);  
1.10—3.00(m, 8H);  
6.61(s, 2H, 3-H-茚)  
7.00—9.10(m, 24H)

### 实施例 12

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(9-菲基)茚)合锆(IV)的合成

### 2-乙基-1-羟基-4-(9-菲基)二氢化茚的合成：

在装有搅拌棒、Dimroth 冷凝器，滴液漏斗和温度计的一只 200 ml 三口圆底烧瓶中加入 11.54g(36.8mmol)4-溴-2-乙基-1-三甲硅氧基二氢化茚，0.135g(0.184mmol)PdCl<sub>2</sub>(dppf)和 35ml 干燥乙醚，于室温在氮气氛下滴加含 1.4M 9-菲基溴化镁的乙醚/苯溶液 51.5ml(73.7mmol)加完后，将瓶内温度提升到 42℃，并将混合物在回流下搅拌 8 小时。反应完成后，将反应混合物冷却至室温，并逐渐加入 100 ml 水以分解过量的格氏试剂。加入 50ml 乙醚后，有机相分层而出，通过硅藻土过滤，并将滤液用 100 ml 饱和 NaCl 水溶液洗涤，接着用无水 NaSO<sub>4</sub> 干燥，在减压下蒸去溶剂，得 25g 暗红-棕色液体。然后，在装有搅拌棒，Dimroth 冷凝器，滴液漏斗和温度计的 200 ml 三口圆底烧瓶中加入上述暗红-棕色液体和 50ml 四氢呋喃。向该混合物于室温和氮气氛下滴加 6 ml 12% 的盐酸水溶液。将混合物搅拌 5 小时，反应完成后，加入 100 ml 乙醚并分出有机相，用 100 ml 饱和 NaHCO<sub>3</sub> 的水溶液洗涤，然后用 100 ml 饱和氯化钠溶液洗涤三次，接着用无水 MaSO<sub>4</sub> 干燥，蒸去溶剂，得暗红色液体残留物。由此得到的暗红色液体残留物用硅胶层析法提纯[用己烷，(以及然攘 和 己烷/乙酸乙酯(4/1 体积分)洗提]得 12.33g 所需产物(两种异构体的混合物)，为膏状红-棕液体(收率：99%)

FD-MS : 338(M<sup>+</sup>)

### 2-乙基-4-(9-菲基)茚的合成：

在装有搅拌棒、Dimroth 冷凝器、滴液漏斗和温度计的 300 ml 的三口圆底烧瓶中加入 12.3g(36.3mmol)2-乙基-1-羟基-4-(9-菲基)二氢化茚，19.7ml(142mmol)三乙胺和 61.5ml 二氯甲烷。在氮气氛下于 0 ℃ 向该混合物逐步滴加溶解在 5 ml 二氯甲烷中的含有 3.3 ml(42.6mmol)甲磺酰氯的溶液。加完后将温度提升至室温，并将反应混合物再搅拌 4 小时。向反应混合物中加入 80ml 饱和的

$\text{NaHCO}_3$  溶液。将有机相分离，并用 50ml 二氯甲烷萃取相 2 次。合并的有机相用水洗涤，然后用饱和氯化钠溶液洗涤，接着用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥。在减压下蒸去溶剂。将残留物用硅胶层析法提纯[用己烷和己烷/乙酸乙酯(100/3 体积份)]洗提，得到 9.61g 所需产物(两种异构体的混合物)。这膏状淡黄-绿色液体(收率：83%)。

FD-MS : 320( $\text{M}^+$ )  
NMR( $\text{CDCl}_3$ , 90MHz) :  $\delta = 0.86 - 1.44$ (m, 3H,  $\text{CH}_3$ );  
2.16—2.58(m, 2H);  
3.04, 3.42(each bs, total 2H);  
6.09, 6.55(each bs, total 1H);  
6.95—7.97(m, 10H);  
8.57—8.93(m, 2H)

#### 二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(9-菲基)茚)-}的合成：

在装有搅拌棒、Dimroth 冷凝器、滴液漏斗和温度计的 200ml 三口圆底烧瓶中，加入 5.3g(16.5mmol) $\alpha$ -乙基-4-(9-菲基)茚，45mg(0.45mmol)氯化铜和 106 ml 干燥乙醚。在氮气氛围下于-10 °C 向该混合物滴加含 1.54M 正丁基锂的 11.8ml(18.2mmol)的己烷溶液。加完后，升温至室温将混合物再搅拌 5 小时。然后在冰浴冷却下向反应混合物滴加含 1.12ml(9.1mmol)二甲基二氯硅烷溶在 5 ml 干燥乙醚中的溶液。加完后，将温度提升至室温，并将混合物搅拌 15 小时。向该反应混合物加入 50ml 饱和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液。然后通过硅藻土过滤除去不溶物，并将滤液分成有机相和水相。水相用 50ml 乙醚萃取。合并的有机相用 50ml 饱和  $\text{NaCl}$  水溶液洗涤三次，并用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥。在减压下蒸去溶剂，得膏状淡黄-棕色残液。将得到的残留物用硅胶层析法分离(用己烷和己烷/乙酸乙酯(1000/7 体积份)洗提)，得到 3.19g 所需产物(立体异构体的混合物)为一种黄色固体(收率：55%)。

FD-MS

: 697(M<sup>+</sup>)

NMR(CDCl<sub>3</sub>, 90MHz) : δ = -0.18, -0.14(each s, total 6H, Si-CH<sub>3</sub>);

0.79—1.41(m, 6H, CH<sub>3</sub>);  
2.13—2.73(m, 4H);  
3.84—4.15(m, 2H, —CH—Si);  
6.21, 6.31(each bs, 2H);  
6.98—8.05(m, 20H);  
8.52—8.93(m, 4H)

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(9-菲基)茚)}合锆(N)的合成:

在装有搅拌棒、冷凝器滴液漏斗和温度计的100 ml三口圆底烧瓶中在氮气氛下加入0.60g(0.86mmol)二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(9-菲基)茚)}和12ml干燥乙醚。在室温下向该混合物滴加1.18ml(1.81mmol)含1.54M正丁基锂的己烷溶液。加完后，将混合物再搅拌18.5小时。将淡黄-橙色的反应混合物冷却至-70℃。然后，向混合物加入0.20g(0.86mmol)ZrCl<sub>4</sub>。加完后，将其放置，让混合物热至室温过夜。将产生的橙-黄色反应浆料过滤，残留物用6ml干燥乙醚洗涤，然后用5ml二氯甲烷洗涤5次。向得到的产物加入55ml二氯甲烷，并将不溶物滤去。滤液浓缩至干。将干燥的产物在2ml干燥的乙醚中再打成浆后干燥，以得到80mg黄-橙色粉末。NMR分析表明该粉末包括外消旋/内消旋(91/9)的一种混合物。然后，将上述得到的粉末再打成浆并用2ml二氯甲烷和2ml干燥乙醚洗涤。在减压下将产生的产物干燥，得到66mg所需的产物，为黄-橙色粉末(收率：9%)。

NMR(CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ = 1.01(t, J = 7.6Hz, 6H, CH<sub>3</sub>);

1.37(s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>);

2.16—2.91(m, 4H);  
6.55(s, 2H, 3-H-Ind));  
8.39—8.76(m, 4H)

### 实施例 13

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-异丁基-4-(1-萘基)茚)}合锆(IV)的合成:

#### 2-溴亚苄基二乙酯

在装有搅拌棒、Dimroth 冷凝器、和温度计的 500 ml 三口圆底烧瓶(Dean and stark)中加入 74.0g(400mmol)2-溴苯甲醛, 70.48g 1440 mmol 丙二酸二乙酯、1.6 ml 氨啶, 4.8 ml 乙酸和 80ml 苯。将混合物在 110 °C 的油浴中于氮气氛下共沸脱水 7 小时。反应完全后, 将反应混合物冷却至室温并加入 300 ml 乙醚, 接着用 100 ml 水洗涤 2 次。将有机相用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。在减压下浓缩溶液并将橙色浓缩液在减压下蒸馏, 得到 17.2g 所需产物, 为黄色液体(收率; 90%)

bp. 164—171 °C / 0.2 mmHg

NMR( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta = 1.17(\text{t}, J = 7.0 \text{ Hz}, 3\text{H}, \text{CH}_3)$   
 $1.34(\text{t}, J = 7.0 \text{ Hz}, 3\text{H}, \text{CH}_3);$   
 $4.22(\text{q}, J = 7.0 \text{ Hz}, 2\text{H},$   
 $-\text{O}-\text{CH}_2-);$   
 $4.32(\text{q}, J = 7.0 \text{ Hz}, 2\text{H},$   
 $-\text{O}-\text{CH}_2-)$   
 $7.06—7.80(\text{m}, 3\text{H});$   
 $7.97(\text{s}, 1\text{H});$

IR(Neat) :  $1725 \text{ Cm}^{-1} (\nu_{\text{c=o}});$

mp. : 43.6—45.6 °C

2-溴苄基丙二酸二乙酯的合成:

在装有搅拌棒、滴液漏斗和温度计的 500 ml 三口圆底烧瓶中加入 13.64g(360.8mmol)硼氢化钠和 280 ml 乙醇，在冷浴冷却和氮气氛下向混合物分批加入固体 2-溴亚苄基丙二酸二乙酯。加完后，将混合物再搅拌 1 小时。然后，将产生的白色浆料过滤，残留物用 50ml 乙醇洗涤。合并的滤液在减压下浓缩，然后用和 200 ml 水和 200 ml 乙醚萃取之。分离有机相，水相用 200 ml 乙醚进一步萃取。合并的有机相用 200 ml 饱和 NaCl 溶液洗涤二次，接着用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。在减压下蒸去溶剂。分离残留物并用硅胶层析法提纯[用己烷/乙酸乙酯(6/1 体积份)洗提]，得到 55.4g 所需产物，为无色液体(收率：47%)。

NMR( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta = 121(\text{t}, J = 7.1\text{Hz}, 6\text{H}, \text{CH}_3);$   
 $3.33(\text{d}, J = 7.6\text{Hz}, 2\text{H});$   
 $3.84(\text{dd}, J = 7.6\text{Hz}, 7.6\text{Hz}, 1\text{H});$   
 $4.13(\text{q}, J = 7.1\text{Hz}, 4\text{H}, -\text{O}-\text{CH}_2-)$   
 $6.87-7.36(\text{m}, 3\text{H});$   
 $7.51(\text{dd}, J = 2.8\text{Hz}, 1.6\text{Hz}, 1\text{H});$

IR(Neat):  $1730\text{ cm}^{-1}$ ,  $1750\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{C=O}})$

### 3-(2-溴苯基)-2-异丁基丙酸的合成：

在装有搅拌器、Dimroth 冷凝器、滴液漏斗和温度计的 1 升四口圆底烧瓶中加入 20.45 g(182.3mmol)叔丁醇钾，180 ml 甲苯和 25ml N-甲基吡咯烷酮。在氮气氛下于室温向该混合物加入含 50.0g(151.9mmol)2-溴苄基丙二酸二乙酯溶解在 40ml 甲苯中的溶液。加完后，将烧瓶中的温度提升至 60°C 并此反应混合物搅拌 1 小时。然后，在相同的温度下向生成的混合物加入含 24.97 g(182.3mmol)

异丁基溴溶解在 30ml 甲苯中的溶液。加完后，将温度提高并将该混合物在回流下搅拌 18 小时。将反应混合物倾入 150 ml 饱和 NaCl 溶液中，通过加入 12% HCl 调节该混合物的 PH 至 3。分离有机相，水相用 100 ml 乙醚萃取 2 次。合并的有机相用 200 ml 饱和 NaHCO<sub>3</sub> 溶液洗涤，然后 150 ml 饱和 NaCl 溶液洗涤，接着用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥。在减压下将该溶液浓缩，得到 64g 浓缩物，为橙色液体。

在装有搅拌器、Dimroth 冷凝器、滴液漏斗和温度计的 1 升四口圆底烧瓶中加入 100 g(1.52 mmol) 氢氧化钾和 300 ml 甲醇含水溶液(甲醇 / 水 = 4/1(V/V))。在氮气氛下于室温向该混合物滴加入上述得到的浓缩物。加完后，将温度提升，并将该混合物回流搅拌 7 小时。反应完成后，在减压下蒸去甲醇。将残留的溶解在水中，通过加入稀 HCl 调节 PH 至 3。将沉淀过滤并用 150 ml 乙醚洗涤。合并的滤液分成油相和水相。水相用 100 ml 乙醚萃取 2 次。合并的有机相用 100 ml 饱和 NaCl 溶液洗涤，接着用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥。在减压下蒸去溶剂，得到 49.7g 橙-棕色膏状液。然后将上述得到的橙-棕色膏状液加入装有搅拌棒、Dimroth 冷凝器的 300 ml 烧瓶中，加热至 180 °C 并在氮气氛下搅拌 1.5 小时。得到 42.1g 所需产物(收率：97%)，为深红色膏状液。该羧酸用在下步反应中无需进一步纯化。

NMR(CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ = 0.90(d, J = 6.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>);  
0.93(d, J = 6.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>);  
1.07—1.89(m, 3H);  
2.57—3.09(m, 3H);  
6.72—7.30(m, 4H);  
7.51 (dd, J = 2.0 Hz, 7.1 Hz,  
1H);

3-(2-溴苯基)-2-异丁基丙酰氯的合成：

在装有搅拌棒、Dimroth 冷凝器、温度计和 NaOH 的 200 ml 四口圆底烧瓶中加入 42.1g 3-(2-溴苯基)-2-异丁基丙酸和 60ml 氯化亚砜。在氮气氛下将混合物在回流下搅拌 1.5 小时。反应完成后，在减压下蒸去未反应的氯化亚砜。残留物在减压下蒸馏，得到 40.3g 所需产物，为淡橙色液体(收率：90%)。

bp. : 130—132°C / 0.1—0.2 mmHg

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ = 0.90(d, J = 6.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>);  
0.96(d, J = 6.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>);  
1.13—2.06(m, 3H);  
2.71—3.53(m, 3H);  
6.88—7.40(m, 3H);  
7.50(d, J = 6.9 Hz, 1H);

IR (Neat): 1780 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C=O</sub>)

#### 4—溴-2-异丁基-1-二氢茚酮的合成：

在装有搅拌器、Dimroth 冷凝器、滴液漏斗、温度计和 NaOH 封阱的四口圆底烧瓶中加入 20.33 g (152.5 mmol) 无水三氯化铝和 70ml 二硫化碳。在氮气氛下于冰浴冷却下向该混合物滴加含有 40.2g (132.6 mmol) 上述得到的 3-(2-溴苯基)-2-异丁基丙酰氯溶解在 50ml 二硫化碳中的溶液。加完后，使烧瓶中的温度提升至室温，并将混合物搅拌 1 小时。然后，将反应混合物倾入 200 ml 冰水中使反应淬灭，然后用 100 ml 乙醚萃取 3 次。合并的有机相用 100 ml 饱和 NaHCO<sub>3</sub> 溶液洗涤，然后用 100 ml 饱和 NaCl 溶液洗涤，接着用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥，在减压下蒸去溶剂，得到 37.4g 所需产物，为橙色液体。该酮用在下步反应中，无需进下提纯。

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ = 0.99(t, J = 6.4 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>);  
1.02—1.55(m, 1H);  
1.59—2.12(m, 2H);

2.53—2.94(m, 2H);  
3.02—3.62(m, 1H);  
7.24(t,  $J=7.6\text{Hz}$ , 1H);  
7.66(d,  $J=7.6\text{Hz}$ , 1H);  
7.74(d,  $J=7.6\text{Hz}$ , 1H);

IR(neat):  $1718\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{C=O}})$

#### 4-溴-2-异丁基-1-羟基二氢茚的合成:

在装有搅拌棒、Dimroth 冷凝器、滴液漏斗和温度计的 300 ml 三口圆底烧瓶中加入 2.51g(66.3 mmol)硼氢化钠和 85ml 乙醇)。在氮气氛下于室温向该混合物滴加含有 37.0g \* 132.6mmol)上述得到的 4-溴-2-异丁基-1-二氢茚酮溶解在 55ml 乙醇中的溶液。加完后, 将混合物再搅拌 16 小时。然后, 在减压下将反应混合物浓缩, 然后, 用 150 ml 水和 150 ml 乙醚将其萃取。分离有机相, 水相则进一步用 100 ml 乙醚萃取。接着用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。在减压下蒸去溶剂得到 34.4g 所需产物(两种异构体的混合物)。为淡黄色固体(收率: 96%)。该醇用于下步反应, 无需进一步纯化。

NMR( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta=0.76-1.23(\text{m}, 6\text{H}, \text{CH}_3);$

1.25—2.01(m, 3H);  
2.05—3.36(m, 3H);  
4.80, 5.03(each bs, total 1H),  
-CH-O-);  
6.89—7.57(m, 3H);

IR(KBr 片):  $3232\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{OH}})$

#### 4-溴-2-异丁基-1-三甲基甲硅氧基二氢茚的合成:

在装有搅拌棒、Dimroth 冷凝器、滴液漏斗和温度计的 300 ml 三口圆底烧瓶中加入 34.4g(127.8mmol)4-溴-2-异丁基-1-羟基二氢茚, 23.1ml(1662 mmol)三乙受和 118 ml 二氯甲烷。在冰浴冷却

和氮气氛下向该混合物滴加含有 19.45 ml(153.4mmol)三甲基氯硅烷的二氯甲烷溶液。加完后，将温度提升至室温，并将混合物进一步搅拌 1.5 小时。将反应混合物倾入 200 ml 冰水和 20ml 饱和  $\text{NaHCO}_3$  的溶液的混合物中。然后，分离有机相，水相则进下用 50ml 二氯甲烷萃取 2 次。合并的有机相用 100 ml 饱和  $\text{NaCl}$  溶液洗涤，接着用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。减压蒸去溶剂。残留物减压蒸馏，得到 41.8 所需产物(两种异丁基的混合物)，为淡黄色液体(收率：96%)。

bp. : 141—146 °C / 0.1—0.2 mmHg

NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta = 0.15 - 0.24$  (each s, total 9H,  $\text{SiCH}_3$ );  
0.76—1.10(m, 6H,  $\text{CH}_3$ );  
1.20—1.84(m, 3H);  
2.12—3.26(m, 3H);  
4.77, 5.06(each bd, each  
 $J=6.4\text{Hz}$ , total 1H,  $-\text{CH}-\text{O}-$ );  
6.88—7.44(m, 3H)

### 2-异丁基-1-羟基-4-(1-萘基)茚的合成：

在装有搅拌棒、Dimroth 冷凝器、滴液漏斗和温度计的 200 ml 三口圆底烧瓶中加入 5.0 g(14.65mmol)4-溴-2-异丁基-1-三甲基甲硅氧基二氢茚，53.6mg(0.073mmol) $\text{PdCl}_2(\text{dpff})$  和 15ml 干燥乙醚。于氮气氛和室温下向该混合物滴加含有 0.72M 1-萘基溴化镁的 40.7ml(29.3 mmol)乙醚/苯溶液。加完后，将烧瓶中温度提升至 50—51°C，将混合物在回流下搅拌 18 小时。反应完成后，将温度冷却至室温。然后将反应混合物加至 100 ml 饱和氯化铵溶液和冰的混合物中，以分解过量的格氏试剂。由此形成的混合物用 50ml 乙醚萃取 2 次。合并的有机相用饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液洗涤，然后用饱和  $\text{NaCl}$

溶液洗涤，接着用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。蒸去溶剂，得到 12.1g 齿状液体。

然后将上述得到的齿状液体用 24.2ml 四氢呋喃稀释，并加入 7 ml 12% 盐酸，将该混合物于室温搅拌 3 小时，反应完全后，将反应混合物加至 50ml 饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液中，然后，用 50ml 乙醚萃取 2 次。合并的有机相用饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液洗涤，再用饱和  $\text{NaCl}$  溶液洗涤，接着用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。减压蒸去溶剂。通过硅胶层析法分离和提纯该残留物用己烷/乙酸乙酯洗提，20/1 体积份)，得到 4.54g 所需产物(两种异构体的混合物)，为棕色齿状液体(收率：98%)。

NMR( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta = 0.71 - 1.07(\text{m}, 6\text{H})$ ;  
1.13—2.91(m, 7H);  
4.88, 5.07(each bs, total  
1H,  $-\text{CH}-\text{O}-$ );  
7.12—8.01(m, 10H);

IR(Neat):  $3328 \text{ cm}^{-1} (\nu_{\text{C=O}})$

#### 2-异丁基-4-(1-萘基)茚的合成：

在装有搅拌棒、Dimroth 冷凝器、滴液漏斗和温度计的 200 ml 三口圆底烧瓶中加入 4.54g(14.4 mmol)

2-异丁基-1-羟基-4-(1-萘基)茚(14.4 mmol), 5.13 g(50.8 mmol)三乙胺, 0.10g(0.82 mmol)4-二甲氨基吡啶和 57.7ml 二氯甲烷。在氮气氛和冰浴冷却下向该混合物滴加含有 3.87ml(33.8 mmol)甲磺酰氯溶解在 7.7 ml 二氯甲烷中的溶液。加完后，将温度提升至室温并将混合物进一步搅拌 3 小时。将反应混合物倾入 100 ml 水中。然后，分离有机相，水相则用 50ml 二氯甲烷萃取。合并萃取的各有机相并用饱和  $\text{NaCl}$  溶液洗涤，接着用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。减压蒸发溶剂，残留物用硅胶层析法分离和提纯(用己烷/乙酯洗

提, 20/1 体积份), 得到 3.98g 所需产物(二种异构体的混合物), 为淡黄色膏状液体(收率: 93%)。

NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta = 0.86(\text{d}, J=6.4\text{Hz}, 6\text{H}, \text{CH}_3);$   
 $1.13-1.99(\text{m}, 1\text{H});$   
 $2.24(\text{d}, J=6.4\text{Hz}, 2\text{H});$   
 $3.01, 3.40(\text{each s, total } 2\text{H});$   
 $6.07, 6.55(\text{each s, total } 1\text{H});$   
 $6.92-7.98(\text{m}, 10\text{H})$

### 二甲基甲硅烷基-双[1-(2-异丁基-4-(1-萘基)]茚的合成:

在装有搅拌棒、Dimroth 冷凝器、滴液漏斗和温度计的 100 ml 三口烧瓶中加入 2.37g (7.95 mmol) 2-异丁基-4(1-萘基)茚, 28mg (0.22 mmol) 硫氯酸铜和 24ml 无水乙醚。在氮气氛和室温下向该混合物滴加含有 1.58M 正丁基锂的 5.54ml (8.75 mmol) 己烷溶液。加完后, 将混合物进一步搅拌 15 小时。然后向该混合物滴加含有 0.53ml (4.37 mmol) 二甲基二氯硅烷溶解在 1.6 ml 无水乙醚中的溶液。加完后, 在室温将混合物进一步搅拌 27.5 小时, 滤液通过添加 30ml 水而分离为有机相和水相。分出有机相, 水相则用 30ml 乙醚萃取。合并的有机相用饱和  $\text{NaCl}$  溶液洗涤, 接着用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。在减压下蒸发溶剂, 得到黄色膏状残留物。由此得到的残留物用硅胶层析法分离和提纯(用己烷/乙酸乙酯洗提, 160/1 体积份), 得到 1.85g 所需产物(二种异构体的混合物), 为淡黄色固体(收率: 71%)。

FD-MS :  $653(\text{M}^+)$

NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta = -0.37 \text{ to } -0.08(\text{m, } 6\text{H, Si-CH}_3);$   
 $0.59-1.10(\text{m, } 12\text{H, CH}_3);$   
 $1.19-2.06(\text{m, } 2\text{H});$

2.12—2.57(m, 4H);  
3.86, 3.95(each bs,  
total 2H), -CH-Si);  
6.17, 6.26(each bs,  
total 2H);  
6.92—8.04(m, 20H)

外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-异丁基-4-(1-萘基)茚基)}合锆(IV)的合成:

在装有搅拌棒、冷凝器、滴液漏斗和温度计的50ml三口圆底烧瓶中加入1.0g(1.53 mmol)二甲硅基-双{1-(2-异丁基-4-(1-萘基)茚基)}和20ml干燥乙醚。在室温下向该混合物滴加含有1.54M正2.09ml(3.22 mmol)己烷溶液。加完后，将该混合物进一步搅拌15小时。将形成的透亮红色反应液冷却至-68 °C。向该溶液加入0.36g(1.53 mmol)ZrCl<sub>4</sub>。加完后，让混合物温热至室温搅拌过夜。将产生的橙色-黄色反应浆料过滤并用干燥乙醚洗涤2次。向残留物加入25ml二氯甲烷并过滤除去不溶物质。将滤液于室温浓缩至干。将产生的橙-黄色干燥物料溶解在8 ml二氯甲烷中，并将该溶液浓缩至溶液总体积的大约1/2，向该溶液加入1 ml干燥乙醚使产生沉淀，将其过滤，并用1 ml干燥乙醚洗涤。将所得固体在减压下干燥，得到140mg 橙-黄色粉末。NMR分析表明该粉末由外消旋/内消旋(88/12)的混合物组成。然后，将上述得到的粉末溶解在3 ml二氯甲烷中。向该溶液加6 ml干燥乙醚使产生沉淀，将其过滤并用0.5 ml干燥乙醚洗涤，接着减压干燥，得到77mg 所需产物，为黄-橙色粉末(收率：6%)

FD-MS : 812(M<sup>+</sup>)

NMR(CDCl<sub>3</sub>, 90MHz): δ = 0.71(d, J=6.4Hz, 6H, CH<sub>3</sub>);  
0.86(d, J=6.4Hz, 6H, CH<sub>3</sub>);

1. 36(s, 6H, Si—CH<sub>3</sub>);  
1. 78—2. 22(m, 2H);  
2. 51—2. 87(m, 4H);  
6. 41(s, 2H, 3-H-Ind);  
6. 86—8. 02(m, 20H)

### 实施例 14

聚合反应以实施例 2 相同的方式进行，除了采用外消旋-二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-(菲基)茚基)}合锆(IV)代替外消旋-二氯二甲基甲硅基-双{1-(2-乙基-4-苯基茚基)}合锆(IV)作为过渡金属化合物催化剂组份，以及氢的流速改变成 3 升/ 小时。

由此得到的聚合物为 23. 4g，以及聚合活性为 12. 0Kg-pp/mmol-Zr · hr。特性粘度[η]为 2. 92dl/g，以及 Mw/Mn 为 2. 22。在该聚合物中，三单元立构规正度为 99. 7% 基于丙烯单体的 2,1-插入的反相插入单元的比例为 0. 14% 基于丙烯单体的 1,3-插入的反相插入单元的比例则低于可检测的下限(小于 0. 03%)。其结果示于表(I)和(Ⅱ)中。

### 实施例 15

聚合反应以实施例 2 相同的方式进行，除了采用外消旋-二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-丁基-4-(1-萘基)茚基)}合锆(IV)代替外消旋-二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基茚基)}合锆(IV)作为过渡金属化合物催化剂组份，以及氢的流速则改变成 3 升/ 小时。

由此得到的聚合物 24. 6g 以及聚合活性为 12. 6Kg-pp/mmol-Zr · hr。特性粘度[η]为 3. 05dl/g，以及 Mw/Mn 为 2. 10。在该聚合物中，三单元立构规正度为 99. 2% 基于丙烯单体的 2,1-插入的反相插入单元的比例为 0. 19% 基于丙烯单体的 1,3-插入的反相插入单元的比例则低于可检测的下限(小于 0. 03%)。其结果示于表(I)

和(Ⅱ)中。

实施例 16:

聚合反应以实施例 2 相同的方式进行，除了采用外消旋-二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-丁基-4-(1-萘基)茚基)合锆(IV)}代替外消旋-二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基茚基)}合锆(IV)作为过渡金属化合物催化剂组份，以及氢的流速则改变成 3 升/小时。

由此得到的聚合物 19.9g 以及聚合活性为 10.2 Kg-pp/mmol-Zr · hr。特性粘度 $[\eta]$ 为 3.13 dl/g，以及 MW/Mn 为 2.19。在该聚合物中，三单元立构规正度为 99.5% 基于丙烯单体的 2,1-插入的反相插入单元的比例为 0.19% 基于丙烯单体的 1,3-插入的反相插入单元的比例则低于可检测的下限(小于 0.03%)。其结果示于表(I)和(Ⅱ)中。

实施例 17:

聚合反应以实施例 2 相同的方式进行，除了采用外消旋-二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-正丙-4-(9-菲基)茚基)合锆(IV)}代替外消旋-二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基茚基)}合锆(IV)作为过渡金属化合物催化剂组份，以及氢的流速则改变成 3 升/小时。

由此得到的聚合物 14.5g 以及聚合活性为 7.4 Kg-pp/mmol-Zr · hr。特性粘度 $[\eta]$ 为 3.47 dl/g，以及 MW/Mn 为 2.15。在该聚合物中，三单元立构规正度为 99.7% 基于丙烯单体的 2,1-插入的反相插入单元的比例为 0.16% 基于丙烯单体的 1,3-插入的反相插入单元的比例则低于可检测的下限(小于 0.03%)。其结果示于表(I)和(Ⅱ)中。

实施例 18:

在经氮气彻底吹洗过的 2 升高压釜中加入 920 ml 己烷和 50g

1-丁烯。然后，向高压釜加入 1 mmol 三异丁基铝。将反应系统升温至 70°C 后，向该系统馈入丙烯至总压力为 7Kg/cm<sup>2</sup>-G。向高压釜加入 0.28mmol 甲基铝噁烷和  $7 \times 10^{-4}$ mmol(以 Zr 原子计)外消旋-二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基-1-茚基)}合锆(IV)使单体聚合 30 分钟并继续馈入丙烯以保持总压力为 7Kg/cm<sup>2</sup>-G。聚合后，高压釜放空，将产生的聚合物用大量甲醇加以回收，并在减压下于 110 °C 干燥 12 小时。

得到的聚合物数量为 52.1g。该聚合反应活性为 149Kg-聚合物/mmolZr · 小时。该聚合物的 1-丁烯含量为 20.2mol%，特性粘度  $[\eta]$  为 1.90dl/g, MW/Mn 为 2.05, m · p 为 101.5 °C。

其结果示于表 1(I) 和 (II) 中。

#### 实施例 19

在经氮气彻底吹洗过的 500ml 气体通过越貳式玻璃反应器中加入 250ml 甲苯和 9.4ml 1-辛烯，接着将反应器温度升至 50°C。通过以 250 升/小时的速率馈入丙烯而将系统充分饱和。然后，向高压釜加入 0.1mmol 三异丁基铝，1.1mmol 甲基铝噁烷和 0.002mmol(以锆原子计)外消旋-二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-乙基-4-苯基-1-茚基)}合锆(IV)，使单体聚合 30 分钟，同时连续地以 250 升/小时的速率馈入丙烯以保持系统中温度为 50°C。通过加入少量甲醇以停止聚合。将聚合物溶液加至含少量盐酸的 2 升甲醇中以析出聚合物。将析出的聚合物回收并于 110 °C 减压干燥 12 小时。

得到的聚合物数量 5.4g。聚合活性为 5.4Kg-聚合物该聚合物的 1-辛烯含量为 6.7mol%，特性粘度  $[\eta]$  为 1.44dl/g, Mw/Mn 为 2.41 以及 m · p 为 131 °C。

其结果示于表 1(I) 和 (II) 中。

#### 实施例 20：

经氮气彻底吹洗过的装备有搅拌浆的 200 升反应器中加入 80

升己烷，80mmol 三异丁基铝，0.25 升氢，9Kg 乙烯和 0.3Kg 丙烯，接着将反应器温度升至 70℃。然后，向反应器加入 18mmol 甲基铝噁烷和 0.06mmol(以 Zr 原子计)外消旋-二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-甲基-4-苯基茚基)}合锆(IV)，在 70℃ 聚合 30 分钟。聚合期间，分别向反应器馈入 13.7Kg 丙烯和 0.5Kg 乙烯。聚合后，放空该高压釜，回收用大量甲醇回收产生的聚合物，并在减压下于 80℃ 干燥 10 小时。

得到的聚合物数量为 7.0Kg。聚合活性为 117Kg 聚合物具有的乙烯含量为 4.7mol%，特性粘度  $[\eta]$  为 2.7dl/g。在该聚合物中，由头-尾键构成的丙烯单元链的三单元立构规正度为 97.5%。基于丙烯单体 2,1-插入的反相插入单元的比例为 0.22%，以及基于丙烯单体的 1,3-插入的反相插入单元的比例为不大于 0.05%。

其结果示于表 1(I) 和 (II) 中。

该共聚物的膜具有的热封-起始温度为 120 ℃，经热处理后的热封-起始温度为 123 ℃。

其结果示于表 2 中。

### 实施例 21

向经氮气彻底吹洗过的 2 升高压釜中加入 900 ml 己烷。然后，向高压釜加入 1 mmol 三异丁基铝。将反应系统升温至 70℃ 后，向该系统馈入丙烯至总压力达 8Kg/cm<sup>2</sup>-G。向高压釜加入 0.3 mmol 甲基铝噁烷和 0.001 mmol(以 Zr 原子计)外消旋二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-二甲基-4-苯基茚基)}合锆(IV)，使单体聚合 7 分钟并继续馈入丙烯以保持总压力 8Kg/cm<sup>2</sup>-G。聚合后，高压釜放空，将产生的聚合物用大量甲醇加以回收，并在减压下于 110 ℃ 干燥 10 小时。得到数量为 25.4g 的聚合物。该聚合反应的活性为 25Kg-聚合物 / mmolZr · 小时。聚合物具有的乙烯含量为 2.5mol%，特性粘度  $[\eta]$  为 3.1dl/g。在该聚合中，由头-尾键的丙烯单元链的三单元立构

规正度为 97.6%，基于丙烯单体 2,1-插入的反相插入单元的比例为 0.22%，以及基于丙烯单体 1,3-插入的反相插入单元的比例为不大于 0.05% 其结果示于表 1(I) 和 (II) 中。

该共聚物的膜具有的热封-起始温度为 134°C，经热处理后的热封-起始温度为 134°C。

其结果示于表 2 中。

#### 实施例 22：

在经氮气彻底吹洗过的 17 升高压釜中加入 8 升己烷。将反应系统升温至 60°C，将丙烯和乙烯分别以 250 升/小时和 170 升/小时的流速连续馈入该系统以提升系统压力至 8Kg/cm<sup>2</sup>-G。

然后，向高压釜加入 8 mmol 三异丁基铝，1.8mmol 甲基铝噁烷和 0.006 mmol(以 Zr 原子计)外消旋-二氯·-二甲基甲硅烷基-双{1-(2-二甲基-4-苯基茚基)}合锆(IV)，于 60°C 使单体聚合 45 分钟并连续馈入丙烯和乙烯(摩尔比:60/40)以保持压力为 8Kg/cm<sup>2</sup>-G。聚合后，将高压釜放空，在用大量甲醇回收产生的聚合物，并在减压下于 110 °C 干燥 10 小时。所得聚合物的量为 860 g。聚合反应的活性为 143Kg-聚合物/mmol Zr 小时，以及特性粘度  $[\eta]$  为 1.4dl/g。在该聚合物中，由头-尾键组成的丙烯单元链三单元立构规正度为 97.5%，基于丙烯单体 2,1-插入的反相插入单元的比例为 0.27%，以及基于丙烯单体 1,3-插入的反相插入单元的比例为不大于 0.03% 其结果示于表 1(I) 和 (II) 中。

该共聚物具有的悬梁式冲击强度为 30Kg · cm/cm，膜冲击强度为 5300Kg · cm/cm，以及 MFR 为 17.8g/10min。

其结果示于表 2 中。

#### 实施例 23

聚合反应以实施例 22 中相同的方式进行，除了乙烯进料从 170 升改变为 60 升，以及丙烯对乙烯在混合气体中的摩尔比从 60/40

改变为 81/19。

得到 900g 数量的聚合物。聚合反应的活性为 150Kg 聚合物/mmol Zr · 小时。该聚合物具有的乙烯含量为 15.4mol% 以及特性粘度  $[\eta]$  为 1.5dl/g。在聚合物中，由头-尾键组成的三单元立构规正度为 96.7%，基于丙烯单体的 2.1-插入的反相插入单元的比例为 0.28%，以及基于丙烯单体的 1,3-插入的反相插入单元的比例为不大于 0.03% 其结果示于表 1(I) 和 (II) 中。

该共聚物的膜具有的热封-起始温度为 80°C，经热处理后的热封-起始温度为 83°C。

其结果示于表 2 中。

#### 实施例 24：

在经氮气彻底吹洗过的 17 升高压釜中加入 8 升己烷和 40mL 氢。反应系统升温至 70°C 后，斜丙烯和乙烯分别以 253 升/小时和 22 升/小时的流速连续馈入该系统以提升系统压力至 6.5Kg/cm<sup>2</sup>-G。

然后，向高压釜加入 8 mmol 三异丁基铝，1.8 mmol 甲基铝噁烷和 0.006 mmol(以 Zr 原子计)外消旋-二氯·二甲基甲硅烷基-双{1-(2-二甲基-4-苯基茚基)}合锆(IV)，于 70°C 使单体聚合 30 分钟并连续馈入混合物丙烯和乙烯(摩尔比 92/8)以维持 6.5Kg/cm<sup>2</sup>-G 的压力。聚合后，高压釜放空，用大量甲醇回收聚合物，并在减压下于 110 °C 干燥 10 小时。

得到 700g 数量的聚合物。聚合反应的活性为 117Kg-聚合物/mmol Zr · 小时。聚合物具有的乙烯含量为 6.0mol%。特性粘度  $[\eta]$  为 2.0dl/g。在该聚合物中，由头-尾键组成的丙烯单元链的三单元立构规正度为 97.5%，基于丙烯单体的 2.1-插入的反相插入单元的比例为 0.18%，以及基于丙烯单体的 1,3-插入的反相插入单元的比例为小于 0.03%。

其结果示于表 1(I) 和 (II) 中。

该共聚物的膜具有热封-起始温度为 112 °C，经热处理后的热封-起始温度为 115 °C。

其结果示于表 2 中。

表 1(I)

	共聚用单体		产量 (g)	聚合活性 * 1	[η] (dl/g)
	种类	含量 (%)			
实施例 2	—	—	51.3	4.02	3.37
实施例 3	—	—	60.7	31.1	3.01
对比例 1	—	—	4.7	2.4	4.05
实施例 4	乙烯	3.9	5.62	33.7	1.80
实施例 5	乙烯	8.7	6.63	39.8	1.66
实施例 6	乙烯	28.9	8.95	53.7	1.34
实施例 8	—	—	20.2	10.4	3.08
实施例 9	乙烯	7.9	2.08	12.5	1.39
实施例 14	—	—	23.4	12.0	2.92
实施例 15	—	—	24.6	12.6	3.05
实施例 16	—	—	19.9	10.2	3.13
实施例 17	—	—	14.5	7.4	3.47
实施例 18	1—丁烯	20.2	52.1	149	1.90
实施例 19	1—辛烯	6.7	5.4	5.4	1.44
实施例 20	乙烯	4.7	7000	117	2.7
实施例 21	乙烯	2.5	25.4	25	3.1
实施例 22	乙烯	33.6	860	143	1.4
实施例 23	乙烯	15.4	900	150	1.5
实施例 24	乙烯	6.0	700	117	2.0

\* 1: Kg—聚合物/mmol—Zr • 小时

表 1(II)

	mm 份数	反相插入单元的比例 2,1—插入 (%)	1,3—插入 (%)	Mw/Mn
实施例 2	99.7	0.10	<0.03	2.22
实施例 3	99.5	0.15	<0.03	2.18
对比例 1	98.6	0.33	<0.03	2.18
实施例 4	99.3	0.12	<0.03	2.15
实施例 5	99.2	0.12	<0.03	2.46
实施例 6	98.5	0.09	<0.03	1.95
实施例 8	99.7	0.12	<0.03	2.09
实施例 9	99.2	0.10	<0.03	2.33
实施例 14	99.7	0.14	<0.03	2.22
实施例 15	99.2	0.19	<0.03	2.10
实施例 16	99.5	0.19	<0.03	2.19\=2.15
实施例 17	99.7	0.16	<0.03	
实施例 18	—	—		2.05
实施例 19	—	—		2.41
实施例 20	97.5	0.22	<0.05	—
实施例 21	97.6	0.02	<0.05	—
实施例 22	97.5	0.27	<0.03	—
实施例 23	96.7	0.28	<0.03	—
实施例 24	97.5	0.18	<0.03	—

表 2

实施例	熔点 (℃)	热封-起始温度 (℃)	热处理后的热封-起始温度(℃)	膜冲击强度 (Kg·cm/cm)	用丙烯组份的IZ (Kgf·cm/cm)	用丙烯组份的MFR (g/10分钟)
实施例 4	126	129	132	—	—	—
实施例 5	105	106	109	—	—	—
实施例 6	—	—	—	5300	28	—
实施例 9	109	106	110	—	—	—
实施例 20	123	120	123	—	—	—
实施例 21	137	134	134	—	—	—
实施例 22	—	—	—	5300	30	17.8
实施例 23	78	80	83	—	—	—
实施例 24	115	112	115	—	—	—

# 说 明 出 球 图

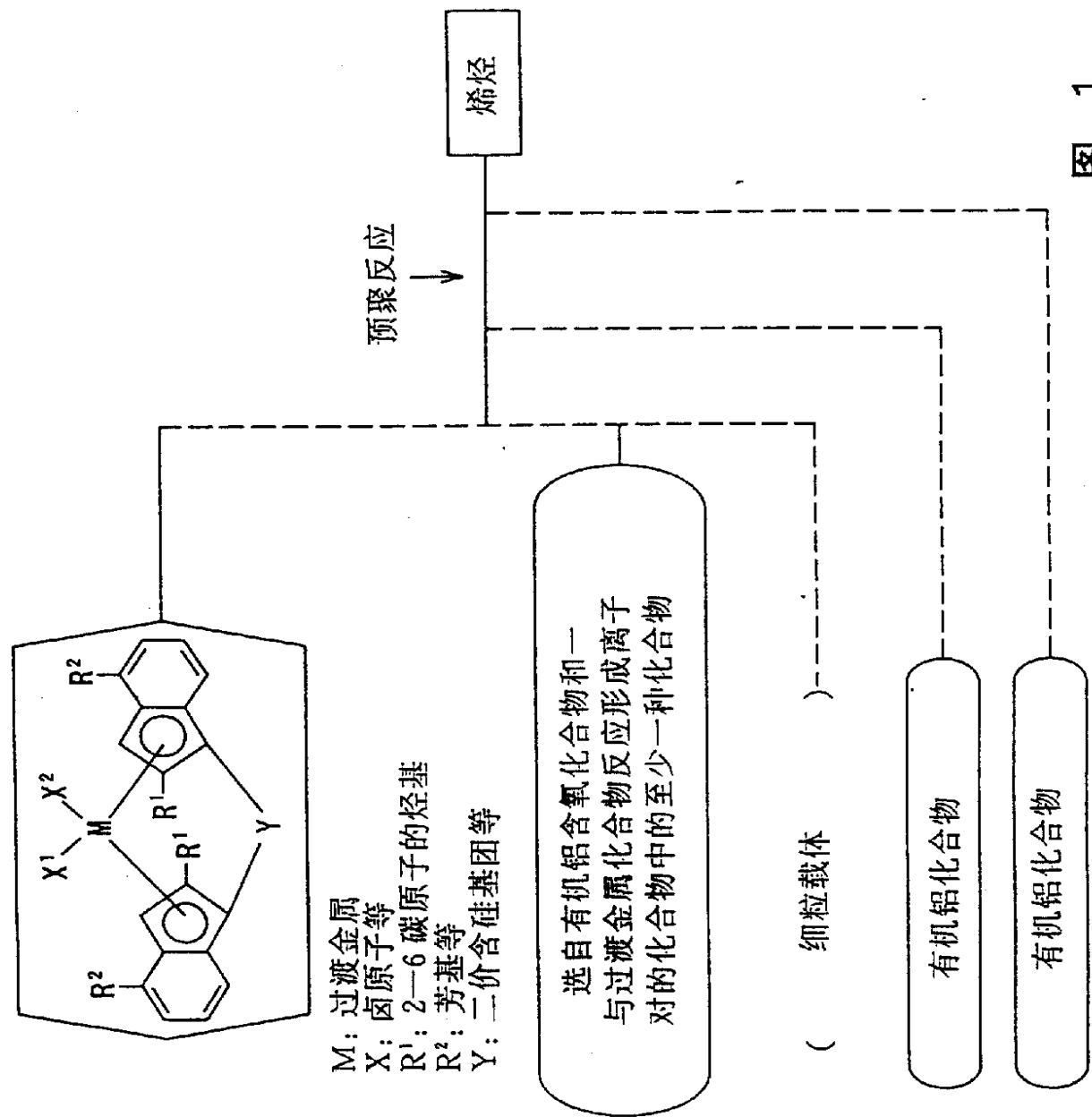


图 1