

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/646 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02806696.0

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1309744C

[22] 申请日 2002.3.15 [21] 申请号 02806696.0

[30] 优先权

[32] 2001. 3. 16 [33] US [31] 60/276,719

[86] 国际申请 PCT/US2002/008121 2002. 3. 15

[87] 国际公布 WO2002/074817 英 2002. 9. 26

[85] 进入国家阶段日期 2003. 9. 16

[73] 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 J·C·斯蒂文

D·D·范德莱恩德

[56] 参考文献

WO0114434 2001.3.1

审查员 肖 刚

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

司

代理人 程 伟

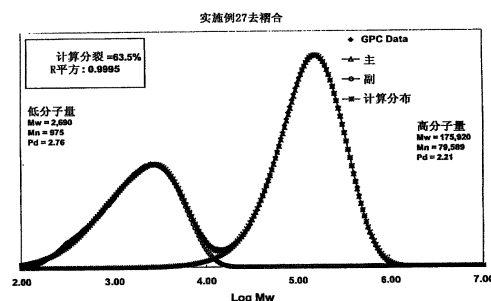
权利要求书 4 页 说明书 96 页 附图 7 页

[54] 发明名称

制备共聚体的方法和由其制得的产物

[57] 摘要

一种聚合方法，其包括在一个单一反应器中，在至少一种高分子量催化剂与至少一种低分子量催化剂的存在下，接触一种或多种烯烃共聚单体；及在该反应器中完成烯烃共聚单体的聚合反应，而得一烯烃聚合物。该两种催化剂优选具有在该烯烃聚合物中引入实质类似量的共聚单体的能力。由该方法所制得的聚合物，可具有较高的长链分支水平，同时保有较窄的分子量分布，亦即 MWD 小于约 6。这些共聚体的加工性能系与 LDPE 类似或更好，但其物理性质类似于经金属茂催化的聚合物。

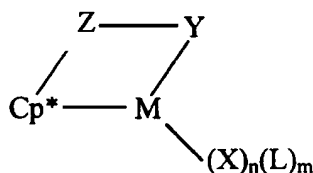


1. 一种制造烯烃聚合物的方法，其包括：

在一个单一反应器中，在至少一种高分子量催化剂与至少一种低分子量催化剂的存在下，接触一种或多种烯烃单体；及

在该反应器中在聚合条件下完成烯烃单体的聚合反应，而得烯烃聚合物，

其中，该高分子量催化剂与该低分子量催化剂都包括如下通式的化合物：



其中：M为元素周期表第3、4-10族或镧系的金属；Cp*为环戊二烯基或被取代的环戊二烯基；Z为包含硼或元素周期表第14族的一元素及或硫或氧的一部分，该部分含有至多40个非氢原子，及非必要地Cp*与Z一起形成一个稠环系统；X各自独立地为一种阴离子配体，该X含有至多30个非氢原子；当Y为阴离子时，n比M的价数少2，或当Y为中性时，n比M的价数少1；L各自独立地为中性路易斯碱配体，该L含有至多30个非氢原子；m为0、1、2、3或4；Y为与Z和M键合的阴离子或中性配体，它包含氮、磷、氧或硫及含有至多40个非氢原子，非必要地Y与Z一起形成一个稠环系统；

其中该高分子量催化剂与低分子量催化剂在聚合条件下在该聚合物中引入类似量的共聚单体，其中类似量表示其中在反应条件下，当高分子量催化剂在聚合条件下引入少于5摩尔%的共聚单体时，低分子量催化剂引入的共聚单体的摩尔百分比与高分子量催化剂引入的共聚单体的摩尔百分比差距在2摩尔%以内；其中当高分子量催化剂引入5摩尔%到10摩尔%的共聚单体时，低分子量催化剂引入的共聚单体的摩尔百分比与高分子量催化剂引入的共聚单体的摩尔百分比差距在3摩尔%以内；其中当高分子量催化剂引入10摩尔%到20摩尔%的共聚单体时，低分子量催化剂引入的共聚单体的摩尔百分比与高分子量催化剂

引入的共聚单体的摩尔百分比差距在4摩尔%以内；其中当高分子量催化剂引入20摩尔%或更多的共聚单体时，低分子量催化剂引入的共聚单体的摩尔百分比与高分子量催化剂引入的共聚单体的摩尔百分比差距在6摩尔%以内，

其中该高分子量催化剂在聚合条件下，自单体制造具有高分子量 M_{wH} 的聚合物；而该低分子量催化剂在聚合条件下，自相同的单体制造具有低分子量 M_{wL} 的聚合物，其中 M_{wH} 至少1.3倍地大于 M_{wL} ，

其中该烯烃聚合物的特征在于具有如下所界定的 R_v ：

$$R_v = \frac{[\text{乙烷基}]}{[\text{乙烷基}] + [\text{亚乙烷基}] + [\text{顺式}] + [\text{反式}]}$$

其中[乙烷基]为烯烃聚合物中的乙烷基浓度，以乙烷基/1,000 碳原子示之；[亚乙烷基]、[顺式]及[反式]为烯烃聚合物中的亚乙烷基、顺式基与反式基的浓度，以每 1,000 碳原子的各自基团的数目示之，其中 R_v 为0.12或更高。

2. 如权利要求1所述的方法，其中该低分子量催化剂的反应竞聚率为18或更小。

3. 如权利要求2所述的方法，其中 r_1^H/r_1^L 介于0.2与5之间。

4. 如权利要求1所述的方法，

其中，单独使用时各催化剂的 R_v 由下列由该催化剂制造的聚合物的等式所界定：

$$R_v = \frac{[\text{乙烷基}]}{[\text{乙烷基}] + [\text{亚乙烷基}] + [\text{顺式}] + [\text{反式}]}$$

其中[乙烷基]为聚合物中的乙烷基浓度，以乙烷基/1,000碳原子示之；[亚乙烷基]、[顺式]及[反式]为聚合物中的亚乙烷基、顺式基与反式基的浓度，以每1,000碳原子的各自基团的数目示之。

5. 如权利要求4所述的方法，其中 R_v^L 为0.12或更大，而 R_v^H 为0.08或更小。

6. 如权利要求4所述的方法，其中 R_v^L 为0.12或更大，而 R_v^H 为0.08或更大。

7. 如权利要求4所述的方法，其中 R_v^L 为0.08或更小，而 R_v^H 为0.12或更大。

8. 如权利要求4所述的方法，其中 R_v^L 为0.08或更小，而 R_v^H 为0.12或更小。

9. 如权利要求1所述的方法，其中所述催化剂之一为(N-1,1-二甲基乙基)-1,1-(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-二氢-2H-异氮茛-2-基)-1H-茛-1-基)-硅烷氨基酸阴离子-(2-)-N-)二甲基钛。

10. 如权利要求1所述的方法，其中所述催化剂之一为(N-1,1-二甲基乙基)-1,1-(4-丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-二氢-2H-异氮茛-2-基)-1H-茛-1-基)-硅烷氨基酸阴离子-(2-)-N-)二甲基钛。

11. 如权利要求1所述的方法，其中所述催化剂之一为 $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(\eta^4-1,3-戊二烯)$ 。

12. 如权利要求1所述的方法，其中该高分子量催化剂为(N-1,1-二甲基乙基)-1,1-(4-丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-二氢-2H-异氮茛-2-基)-1H-茛-1-基)-硅烷氨基酸阴离子-(2-)-N-)二甲基钛。

13 如权利要求1所述的方法，其中该高分子量催化剂为(N-1,1-二甲基乙基)-1,1-(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-二氢-2H-异氮茛-2-基)-1H-茛-1-基)-硅烷氨基酸阴离子-(2-)-N-)二甲基钛。

14 如权利要求1所述的方法，其中该低分子量催化剂为 $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(\eta^4-1,3-戊二烯)$ 。

15. 如权利要求1所述的方法，其中该烯烃单体选自：乙烯、丙烯、

1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、乙烯基环己烯、苯乙烯、亚乙基降冰片烯、降冰片二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯及1,9-癸二烯。

16. 如权利要求1所述的方法，其中该烯烃聚合物具有一种梳状结构。

17. 如权利要求1所述的方法，其中该烯烃聚合物为一均聚物。

18. 如权利要求17所述的方法，其中该烯烃单体为丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、乙烯基环己烯、苯乙烯、亚乙基降冰片烯、降冰片二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯及1,9-癸二烯。

19. 一种由权利要求1所述的方法制备的聚乙烯聚合物，其于190°C的熔体强度为5 cN，及当该聚合物制成一薄膜时，该薄膜的CD收缩至少为20%。

制备共聚体的方法和由其制得的产物

发明领域

本发明涉及一种制造烯烃聚合物的方法，及由其所制得的产物。

发明背景

乙烯均聚物与共聚物是公知的烯烃聚合物类型，自其可制造各种塑料产品。这样的产品包括薄膜、纤维、涂层与模制品，如容器与消费用品。用于制造这些制品的聚合物由乙烯，非必要地与可共聚单体进行制备。存在多种的聚乙烯类型。例如，低密度聚乙烯(“LDPE”)一般通过自由基聚合反应进行制造，且其由在聚合物中遍布长链与短链分支的高度分支聚合物所组成。因其分支结构，LDPE一般容易加工处理；例如它可在低能量输入下，大量地熔融加工处理。然而，相对于直链低密度聚乙烯(“LLDPE”)，LDPE薄膜具有较低的韧度、低的抗穿刺强度、低的抗张强度及不良的撕裂性质。更进一步，LDPE的制造成本较高，这是因为它于高压(如高达45,000 psi)与高温之下制造。大部分LDPE商业化方法的乙烯转化率较低。因此，必须回收大量未反应的乙烯并重新加压，而产生一种耗费高能源成本的无效率的方法。

一种生产聚乙烯的较经济的方法，涉及在低压下使用一种配位催化剂，如齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂。常规的齐格勒-纳塔催化剂典型地由多种类型的催化剂物种所组成，每种具有不同的金属氧化态及与配体的不同的配位环境。这样非均相系统的实例是已知的，且包括由一种有机金属共催化剂所活化的金属卤化物，如以氯化镁为载体且由三烷基铝所活化的氯化钛。因为这些系统含有一种以上的催化剂物种，在将共聚单体引入聚合物链方面，它们所拥有的聚合地址具有不同的活性及不等的能力。与相邻链相比，这样的多点化学的结果是聚合物链结构控制不良的产物。更进一步，单个催化剂地址的差异，制造出在一些地址具有高分子量而在其它地址具有低分子量的聚合物，这产生一种具有宽广的分子量分布及非均相组成的聚合物。结果，

如 M_w/M_n (亦称作多分散指数, 即“PDI”或“MWD”)所示, 这样聚合物的分子量分布相当宽。因为该组合物的非均相性, 它们的机械与其它性质不理想。

近来, 曾报导一种适用于烯烃聚合反应的新的催化剂技术。其以单一地址均相催化剂的化学为基础, 包括金属茂, 它们是含有一个或多个连接于一种金属(如钪、钛、钒或锆)的环戊二烯基配体的有机金属化合物。通常使用共催化剂(如低聚甲基铝氧烷)以促进催化剂的催化活性。通过变换环戊二烯基配体上的金属组分与取代基, 可量身订作分子量自约200至高于1,000,000且分子量分布自1.0至约15的大量聚合物产物。典型地, 由金属茂催化的一种聚合物的分子量分布小于约3, 且这样的聚合物被视为具有窄的分子量分布的聚合物。

金属茂催化剂的独特之处, 部分在于各活性催化剂分子的立体与电子当量。更准确地, 金属茂的特征在于具有一个单一的稳定化学地址, 而非如上所论及的对于常规齐格勒-纳塔催化剂的混合地址。所产生的系统由具有单一活性与选择性的催化剂所组成。鉴于该原因, 金属茂催化剂系统由于它们的均相性质, 而通常称作“单一地址”。由这样的系统所制造的聚合物, 通常在本领域中被称为单一地址树脂。

随着用于乙烯聚合反应的配位催化剂的出现, 乙烯聚合物中的长链分支程度显著减少, 对于传统的齐格勒-纳塔乙烯聚合物及较新的经金属茂催化的乙烯聚合物两者而言均然。两者(特别是金属茂共聚物)均为直链聚合物或具有有限的长链分支程度的实质直链聚合物。当分子量分布小于约3.5时, 这些聚合物相当难以熔融加工处理。因此, 似乎存在一个两难困境—具有宽广的分子量分布的聚合物较易于加工处理, 但可能缺乏经金属茂催化的共聚物所获致的理想的固态属性。反之, 由一种金属茂催化剂催化所得的直链或实质直链聚合物在固态时具有理想的物理性质, 但可能在熔融状态时缺乏理想的加工性能。

曾观察到在实质直链烯烃共聚物中引入长链分支, 可改进该聚合物的加工特性。这通过使用经金属茂催化的聚合物而达成, 其中在聚合反应期间产生显著数目的烯属不饱和链末端。烯属不饱和聚合物链可成为“大分子单体”或“大分子体”, 其可与其它可共聚单体再度嵌入, 以形成分支共聚物。然而, 以目前已知方法所能获致的长链分支程度,

无法与通过自由基聚合反应所制造的LDPE中的一般高。现存的聚乙烯组合物的另一限制，在于虽然可通过在聚合物中引入长链分支而改进加工性能、熔融加工处理的容易性或增加剪切稀化性质，但其分子量分布倾向于随着分支的增加而增加。

至目前为止，可通过掺合不同分子量的聚乙烯共聚物组分，或通过在聚乙烯聚合物中引入有限程度的分支，而改进加工性能。因此，一般认为若要改进加工性能，则必须牺牲(至少部分牺牲)通过金属茂催化作用所能达成的窄分子量分布的优点。鉴于这些因素，需要一种聚合方法，其能够制造具有类似于或优于LDPE的熔融加工处理特性的聚合物，同时展现可与经金属茂催化的聚合物相比的固态性质。

发明概述

本发明的实施方案提供一种制造一种烯烃聚合物的方法，其包括(a)在至少一种高分子量催化剂与至少一种低分子量催化剂的存在下，在一个单一反应器中接触一种或多种烯烃单体；及(b)在该反应器中完成烯烃单体的聚合反应，以制得一种烯烃聚合物，其中该高分子量催化剂与低分子量催化剂具有在该聚合物中引入实质类似量的共聚单体的能力，其中该高分子量催化剂能在所选择的聚合条件下，自单体制造一种具有高分子量 M_{wH} 的聚合物，而该低分子量催化剂能在实质相同的聚合条件下，自相同的单体制造一种具低分子量 M_{wL} 的聚合物，其中 M_{wH}/M_{wL} 大于约1.3。在一些实施方案中，高分子量催化剂具有一个反应竞聚率 r_1^H ，低分子量催化剂具有一个反应竞聚率 r_1^L ； r_1^L 为约18或更小。在一些方法中，烯烃聚合物的特征在于具有如下所界定的 R_v ：

$$R_v = \frac{[\text{乙烯基}]}{[\text{乙烯基}] + [\text{亚乙烯基}] + [\text{顺式}] + [\text{反式}]}$$

其中[乙烯基]为烯烃聚合物中的乙烯基浓度，以乙烯基/1,000碳原子示之；[亚乙烯基]、[顺式]及[反式]为烯烃聚合物中的亚乙烯基、顺式基与反式基的浓度，以每1,000碳原子的各自基团的数目示之，其中 R_v 为约0.12或更大。在一些实施方案中，高分子量催化剂的反应竞聚率相对于低分子量催化剂的反应竞聚率的比值 r_1^H/r_1^L ，介于约0.2与约5之间。在其它实施方案中， r_1^H/r_1^L 介于约0.3与约3.3之间。在其它实施方

案中, r_1^H/r_1^L 介于约0.4与约2.5之间, 介于约0.5与约2.0之间, 或介于约0.6与约1.7之间。该方法的其它实施方案的 r_1^H/r_1^L 比值介于约0.7与约1.4之间, 介于约0.8与约1.3之间, 或介于约0.9与约1.1之间, 或实质上等于1。

在一些实施方案中, 本发明方法的特征在于一种具有 R_v^H 的高分子量催化剂及一种具有 R_v^L 的低分子量催化剂, 其中各催化剂的 R_v 由下列等式(就单独使用时由该催化剂所制造的聚合物而言)所界定:

$$R_v = \frac{[\text{乙烯基}]}{[\text{乙烯基}] + [\text{亚乙烯基}] + [\text{顺式}] + [\text{反式}]}$$

其中[乙烯基]为聚合物中的乙烯基浓度, 以乙烯基/1,000碳原子示之; [亚乙烯基]、[顺式]及[反式]为聚合物中的亚乙烯基、顺式基与反式基的浓度, 以每1,000碳原子的各自基团的数目示之。在一些实施方案中, R_v^L 大于 R_v^H 。在其它实施方案中, R_v^L 系小于 R_v^H 。在一些方法中, R_v^L 为约0.12或更大, 而 R_v^H 为约0.08或更小; 而在其它方法中, R_v^L 为约0.12或更大, 而 R_v^H 为约0.08或更大。在其它方法中, R_v^L 为约0.08或更小, 而 R_v^H 为约0.12或更大; 而在其它方法中, R_v^L 为约0.08或更小, 而 R_v^H 为约0.12或更小。在一些实施方案中, 高分子量与低分子量催化剂具有实质相同或类似的共聚单体引入能力。

在本发明的一些方法中, 高分子量催化剂制造具有分子量 M_{wH} 的聚合物, 而低分子量催化剂制造具有分子量 M_{wL} 的聚合物; 而 M_{wH}/M_{wL} 大于约2。在一些实施方案中, M_{wH}/M_{wL} 介于约2与约40之间。在一些方法中, 该聚合物的 M_{wH}/M_{wL} 介于约1.5与约10之间。在其它实施方案中, M_{wH}/M_{wL} 介于约1.5与约8.5之间。在其它实施方案中, M_{wH}/M_{wL} 的比值介于约2.0与约7.0之间, 或介于约3.0与约6.0之间。

在特定方法中, 高分子量与低分子量催化剂中的一或两者, 是单一地址催化剂。在一些实施方案中, 单一地址催化剂是金属茂催化剂或几何形状受限型催化剂。一些单一地址催化剂或几何形状受限型催化剂的 R_v , 大于约0.12。适宜的几何形状受限型催化剂包括但不限于: (N-1,1-二甲基乙基)-1,1-(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-二氢-2H-异氮茛-2-基)-1H-茛-1-基)-硅烷氨基酸阴离子-(2-)-N-)二甲基钛、(N-1,1-二甲基乙基)-1,1-(4-丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-二氢-2H-异氮茛

-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基酸阴离子-(2-)-N-)二甲基钛及(C₅Me₄SiMe₂N^tBu)Ti(η⁴-1,3-戊二烯)。

在一些实施方案中,高分子量催化剂为(N-1,1-二甲基乙基)-1,1-(4-丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-二氢-2H-异氮茛-2-基)-1H-茛-1-基)-硅烷氨基酸阴离子-(2-)-N-)二甲基钛、(N-1,1-二甲基乙基)-1,1-(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-二氢-2H-异氮茛-2-基)-1H-茛-1-基)-硅烷氨基酸阴离子-(2-)-N-)二甲基钛。一种适宜的低分子量催化剂为(C₅Me₄SiMe₂N^tBu)Ti(η⁴-1,3-戊二烯)。

该方法能以连续溶液方法的形式进行,其中烯烃聚合物的稳定态浓度为该反应器内容物的约15重量%或更大。在一些连续溶液方法中,烯烃聚合物所具有的乙烯的稳定态浓度为该反应器内容物的约3.5重量%或更小。

适用于本发明实施方案中的一些烯烃单体包括:乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、乙烯基环己烯、苯乙烯、亚乙基降冰片烯、降冰片二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯及1,9-癸二烯。

一些方法提供具有梳状结构的烯烃聚合物。一些具有梳状结构的聚合物包含乙烯与至少一种α-烯烃聚合物,包括乙烯与至少一种亚乙烯基烯烃的聚合物。其它的聚合物包含乙烯与至少一种二烯。仍然其它的聚合物包含乙烯/丙烯共聚物、乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/1-己烯、乙烯/苯乙烯、乙烯/1-辛烯共聚物或乙烯/丙烯/二烯三元共聚物。

在一些实施方案中,该方法提供一种均聚物,如聚丙烯、聚丁烯或聚苯乙烯。一些均聚物具有至少3个长链分支/1000个碳原子。

一些聚合物于190℃的熔体强度为约5 cN。一些聚合物可制成一种CD收缩至少为20%的薄膜。一些实施方案提供一种具有高分子量级分与一种低分子量级分的聚合物。在一些实施方案中,该高分子量级分构成该组合物的自0至100重量%。在其它实施方案中,该低分子量级分构成该组合物的自0至100重量%。

其它实施方案公开用于制造C₂₋₂₀烯烃均聚物或共聚体的方法,其包括(a)在一个反应器中,以受控方式添加一种低分子量催化剂,(b)在该反应器中,以受控方式添加一种高分子量催化剂,该低分子量与高分子量催化剂具有实质类似的共聚单体引入能力,(c)在该反应器中持续

地添加一种或多种C₂₋₂₀烯烃，(d)在该反应器中，以固定速率持续地添加该低分子量催化剂，(e)在该反应器中，以足以制造一种聚合物的速率持续地添加该高分子量催化剂，其中由该高分子量催化剂所制造的聚合物的分子量相对于由该低分子量催化剂所制造的聚合物的分子量的比值M_{wH}/M_{wL}，介于约1.5至约40的范围；及(f)回收该聚合物产物。

在一些实施方案中，在该反应器中持续地添加该低分子量催化剂，包括以第一速率添加该低分子量催化剂，以制造熔体指数等于或比目标熔体指数大2倍的聚合物；及在该反应器中持续地添加该高分子量催化剂的作用，包括以第二速率添加该高分子量催化剂，以调整该聚合物的熔体指数，而制造具有目标熔体指数的聚合物。

一些实施方案可非必要地包括在第一反应器中添加一种活化催化剂以形成第一反应器内容物，在第二反应器中将乙烯与非必要地一种或多种 α -烯烃、一种齐格勒-纳塔或铬催化剂及非必要地一种活化催化剂接触以形成第二反应器内容物，并将第一反应器内容物与第二反应器内容物进行混合。

在该方法的一些实施方案中，第一反应器与第二反应器并联连接，以便可在第三反应器中进行混合。在其它实施方案中，第一反应器与第二反应器串联连接，而在其它实施方案中，将第一反应器内容物连续导入第二反应器中。

在一些实施方案中，这样的方法于连续溶液式聚合条件下进行。在一些实施方案中，第二反应器于连续溶液式聚合条件下运作。在一些实施方案中，乙烯的稳定态浓度为第一反应器内容物的约3.5重量%或更小，为反应器内容物的约2.5重量%或更小，或为第一反应器内容物的约2.0重量%或更小。在特定的方法中，第一反应器具有一种聚合物，其稳定态浓度为第一反应器内容物的约15重量%或更大，为该反应器内容物的约18重量%或更大，或为该反应器内容物的约20重量%或更大。

附图简单说明

图1显示适用于本发明实施方案的各种催化剂的化学结构。

图2比较依据本发明实施方案的共聚体与LDPE的流变性质：图2A

是剪切粘度作为剪切速率(介于 0.1 至 100秒^{-1} 的范围)的函数的坐标图；而图2B是剪切粘度作为剪切速率(介于 10 至 100秒^{-1} 的范围)的函数的坐标图。

图3是图2聚合物的熔体强度数据的坐标图。

图4是图2聚合物的热封强度数据的坐标图。

图5是图2聚合物的热粘性数据的坐标图。

图6显示依据本发明的一个实施方案所制造的乙烯/1-辛烯共聚体的GPC光谱与其去褶合峰。

本发明实施方案的描述

本发明的实施方案提供一种制造具有理想的加工性能与物理特性的聚合物的新方法。该方法包括在一个单一聚合反应器中，在至少一种高分子量催化剂与至少一种低分子量催化剂的存在下，接触一种或多种烯烃单体或共聚单体；及在该反应器中完成烯烃共聚单体的聚合反应，而得到一种烯烃聚合物。该高分子量催化剂与低分子量催化剂优选具有在所制造的聚合物中引入实质类似量共聚单体的能力。

用于此的术语“聚合物”，指通过聚合相同或不同类型单体所制备的大分子化合物。聚合物指均聚物、二元共聚物、三元共聚物、共聚体等。用于此的术语“共聚体”，指通过聚合至少两种单体或共聚单体所制备的聚合物。其包括但不限于二元共聚物(通常指由两种不同的单体或共聚单体制备的聚合物)、三元共聚物(通常指由三种不同的单体或共聚单体制备的聚合物)及四元共聚物(通常指由四种不同的单体或共聚单体制备的聚合物)及其类似物。术语“单体”或“共聚单体”，指添加至一个反应器中以制造一种聚合物的含有可聚合部分的任意化合物。用于此的“经金属茂催化的聚合物”，指在一种金属茂催化剂或一种几何形状受限型催化剂存在下所制造的任意聚合物。用于此的术语“金属茂”，指一种含金属化合物，其在金属上键合至少一个被取代或未被取代的环戊二烯基。

高分子量催化剂系相对于低分子量催化剂而界定。高分子量催化剂，指在一组特定的聚合条件下，自所选择的共聚单体制造一种具有高重量平均分子量 M_{wH} 的聚合物的催化剂；而低分子量催化剂，指在实

质相同的聚合条件下，自相同的共聚单体制造一种具有低重量平均分子量 M_{wL} 的聚合物的催化剂。因此，在此所用的术语“低分子量催化剂”与“高分子量催化剂”，并非指催化剂的分子量；反之，它们指催化剂制造具有低或高分子量的聚合物的能力。高分子量与低高分子量的比值，即 M_{wH}/M_{wL} 优选大于约1.3。一般而言， M_{wH}/M_{wL} 比值介于约1.5至约60的范围，优选介于约1.5至约40的范围，更优选约自1.5至约15，且最优选约自1.5至约15。在一些实施方案中，该比值自约3.0至约15.0，更优选自约3.0至约10.0，且最优选自约3.0至约6.0。在其它实施方案中， M_{wH}/M_{wL} 比值可大于60(如70、80、90或甚至100)，但其一般并非是优选的。

聚合条件一般指温度、压力、单体含量(包括共聚单体浓度)、催化剂浓度、共催化剂浓度、活化剂浓度等，它们影响所制造聚合物的分子量。均聚物、二元共聚物或其它共聚体的重量平均分子量(M_w)，可通过凝胶渗透色谱进行测定，如第5,272,236号美国专利所述的那样，其在此完整引入作为参考。就乙烯聚合物或共聚体而言，测定分子量的一种方法，是依据ASTM D-1238条件190°C/2.16公斤(以前称作“条件E”且亦称作“ I_2 ”)测定熔体指数。一般而言，熔体指数 I_2 与乙烯聚合物的分子量成反比。分子量越高，熔体指数则越低，虽然其间的关系并非线性。用于特征化乙烯聚合物的分子量的另一测量方法，涉及依据ASTM D-1238条件190°C/10公斤(以前称作“条件N”且亦称作“ I_{10} ”)，以较大的重量测量熔体指数。类似地，熔体指数 I_{10} 与乙烯聚合物的分子量成反比。

鉴于因所选择的高分子量与低分子量催化剂所制造的聚合物的本质的分子量差异，在单一反应器中通过该两种催化剂所制造的聚合物具有一个高分子量级分与一个低分子量级分。这一现象在此称作“聚合物分裂”。“聚合物分裂”界定为在具有该分裂的聚合物中的高分子量聚合物组分的重量分数。高分子量组分的相对分数，可通过去褶合凝胶渗透色谱(“GPC”)峰值进行测定。在此所述方法的特征之一，在于通过调整高分子量相对于低分子量催化剂的比值，该聚合物分裂可自0至100%变化。因为在一组特定的聚合方法条件下，任何两种催化剂可能展现不同的催化效力，该聚合物分裂可能不直接对应于该两种催化剂

的摩尔比。

高分子量催化剂与低分子量催化剂系通过彼此参照而确定。故只有在选择另一种催化剂之后，才能知道一种催化剂是高分子量催化剂抑或低分子量催化剂。因此，当用于此的术语“高分子量”与“低分子量”等词指一种催化剂时，它们仅为相对性术语，而非涵盖有关聚合物分子量的任意绝对值。在选择一对催化剂之后，可通过下列程序而容易地确定何者为高分子量催化剂：1)选择至少一种可通过所选择的催化剂而聚合的单体；2)在预选定的聚合条件下，在一个含有所选择的催化剂中的一者的单一反应器中，自所选择的单体制造一种聚合物；3)在实质相同的聚合条件下，在一个含有另一种催化剂的单一反应器中，自相同的单体制造另一种聚合物；及4)测量各共聚体的熔体指数 I_2 。产生较低的 I_2 的催化剂，即为高分子量催化剂。反之，产生较高的 I_2 的催化剂，即为低分子量催化剂。使用该方法，则可能以在实质相同的条件下所产生聚合物的分子量为基础，而将数种催化剂排序。同样，可依据它们的分子量能力选择三、四、五、六或更多种催化剂，并于一个单一聚合反应器中同时使用这些催化剂，以制造具有量身订作的结构与性质的聚合物。

在一些实施方案中，选择高分子量催化剂与低分子量催化剂，以便它们具有在聚合物中引入实质类似量的共聚单体的能力。换言之，在温度、压力及单体含量(包括共聚单体浓度)的相同条件下，各催化剂将实质相同摩尔百分比的共聚单体引入所产生的共聚体中。量化“实质相同”或“实质类似”摩尔百分比的共聚单体的一种方法如下：当第一催化剂在一组聚合条件下引入少于5摩尔%的共聚单体时，第二催化剂引入差距在2摩尔%以内的相同摩尔百分比的共聚单体。例如，当第一催化剂在乙烯-1-辛烯聚合反应中引入4摩尔%的1-辛烯，如果第二催化剂在温度、压力、共聚单体浓度及共聚单体种类实质相同的聚合条件下产生具有约2.0摩尔%至约6.0摩尔%的辛烯的共聚体，则它展现实质相同的共聚单体引入作用。就具有约5摩尔%至约10摩尔%共聚单体引入的催化剂而言，第二催化剂的“实质相同的共聚单体引入”的范围在共聚单体引入的3摩尔%之内。就具有约10摩尔%至约20摩尔%共聚单体引入的催化剂而言，“实质相同的共聚单体引入”的范围将在4摩尔%之

内。就引入约20摩尔%或更多共聚单体的催化剂而言，另一催化剂的“实质相同的共聚单体引入”的范围将在6摩尔%之内。

就烯烃均聚物的情况而言，若两种催化剂的反应条件与用于制备均聚物的条件相当，但差异在于如果作为共聚单体的1-辛烯的用量，使得催化剂中的一者制造1.0摩尔%辛烯共聚物，而另一催化剂制造具有差距在0.75摩尔%之内的相同摩尔%辛烯的1-辛烯共聚物，则这两种催化剂视作具有“实质相同的共聚单体引入作用”。就1-辛烯均聚物的特殊情况而言，使用1-癸烯作为共聚单体。

可通过本领域中已知的众多技术，测量共聚单体引入作用。可采用的一种技术为 ^{13}C NMR光谱，其中的一个实例在Randall (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, 第C29(2&3)期, 第201-317页(1989))中描述用于测定乙烯/ α -烯烃共聚物的共聚单体含量，其公开内容在此引入作为参考。测定一种烯烃共聚体的共聚单体含量的基本程序，包括在对应于试样中不同碳原子的峰强度与试样中贡献核的总数直接成比例的情况下，取得 ^{13}C NMR光谱。确保该比例性的方法在本领域中是已知的，且包括在脉冲后容许充分的驰豫时间、使用闸控去偶技术、驰豫剂及其类似物。一个峰或一组峰的相对强度，实际上由计算机所产生的积分得到。在取得光谱且对峰积分之后，指定与共聚单体相关的那些峰。可通过参照已知光谱或文献，或通过合成与分析典型化合物，或通过使用经同位素标示的共聚单体，进行该项指定工作。可通过对应共聚单体摩尔数的积分与对应共聚体中所有共聚单体摩尔数的积分的比值，测定共聚单体摩尔%，例如在Randall中描述的那样。

本领域中已知用于烯烃聚合反应的催化剂，可在不同的反应条件下，特别是在不同的反应器温度下，改变它们引入共聚单体的能力。例如，已知大部分的单一地址与金属茂催化剂在乙烯/ α -烯烃共聚反应中引入较多 α -烯烃的能力，随着聚合温度的增高而降低。换言之，反应竞聚率 r_1 一般随着聚合温度的增高而增加。

金属茂的反应竞聚率一般通过已知方法获得，例如在“用于测定共聚反应中单体反应竞聚率的线性方法”，M. Fineman与S. D. Ross, J. Polymer Science, 第5期, 第259页(1950)或“共聚反应”，F. R. Mayo与

C. Walling, Chem. Rev., 第46期, 第191页(1950)中所述的那样, 其在此完整引入作为参考。例如, 为测定反应竞聚率, 最广泛使用的共聚反应模式以下列等式为基础:



其中 M_i 指任意指定为“i”的一单体分子, 其中i为1或2; 而 M_2^* 指最新连接上单体i的增长的聚合物链。

k_{ij} 值是所示反应的速率常数。例如, 在乙烯/丙烯共聚反应中, k_{11} 代表在增长的聚合物链(其中先前插入的单体单元亦为乙烯)中插入一个乙烯单元的速率。反应竞聚率如下: $r_1 = k_{11}/k_{12}$, 而 $r_2 = k_{22}/k_{21}$, 其中 k_{11} 、 k_{12} 、 k_{22} 与 k_{21} 为乙烯(1)或丙烯(2)加成至一个催化剂地址的速率常数, 其中上一个聚合单体为乙烯(k_{1X})或丙烯(k_{2X})。

因为 r_1 随着温度的变化可能因催化剂而异, 应了解术语“实质相同的共聚单体引入作用”, 指在相同或实质相同的聚合条件(特别是聚合温度)下相比较的催化剂。因此, 一对催化剂可能在低聚合温度下不具有“实质相同的共聚单体引入作用”, 但可能在较高的温度具有“实质相同的共聚单体引入作用”; 反之亦然。就本发明的目的而言, “实质相同的共聚单体引入作用”指在相同或实质相同的聚合温度相比较的催化剂。因为也已知不同的共催化剂或活化剂可影响烯烃共聚反应中共聚单体的引入量, 应了解“实质相同的共聚单体引入作用”, 指在使用相同或实质相同的共催化剂或活化剂的情况下相比较的催化剂。因此, 就本发明的目的而言, 为测定两种或多种催化剂是否具有“实质相同的共聚单体引入作用”的试验, 应对每种催化剂在对每种催化剂使用相同活化方法的条件下进行, 且当单个催化剂在一起使用时, 该试验应在与本发明方法相同的聚合温度、压力和单体含量(包括共聚单体浓度)的条件进行。

当选择一种具有 r_1^L 的低分子量催化剂与一种具有 r_1^H 的高分子量催化剂时, r_1 比值 r_1^H/r_1^L 系界定低分子量与高分子量催化剂的共聚单体引

入量的另一方式。为了在本发明的一些实施方案中获致实质相同或相同的共聚单体引入作用， r_1^H/r_1^L 比值优选应介于约0.2至约5之间，更优选介于约0.25至约4之间，且最优选介于约0.3至约3.5之间。在一些实施方案中，当 r_1^H/r_1^L 比值趋近约1(亦即约自0.9至1.1)时，可获得实质类似或相同的共聚单体引入作用。

虽然 r_1 可为任意数值，其优选应为约18或更小。例如， r_1 可为约15、10、5或1。一般而言，较低的 r_1 表示催化剂的共聚单体引入能力较高。反之，较高的 r_1 一般表示催化剂的共聚单体引入能力较低(亦即制造一均聚物的倾向较高)。因此，若意欲制造具有极小的密度分裂的共聚物，优选应使用具有实质相似或相同的 r_1 (各小于18)的至少两种催化剂。另一方面，若意欲制造具有明显密度分裂的均聚物与共聚物的掺合物时，优选使用具有实质不相似的至少两种催化剂，这些 r_1 中的至少一者可大于18。

如上述，虽然优选选择具有实质相似的共聚单体引入能力的高分子量催化剂与低分子量催化剂，然而具有相异或实质不相似的共聚单体引入能力的催化剂，亦可用于本发明的实施方案中。当两种催化剂具有实质相似的共聚单体引入能力时，所制造的共聚体具有极小的密度分裂，即从一种聚合物链到另一种的密度变化。反之，当两种催化剂具有相异或实质不相似的共聚单体引入能力时，由这两种催化剂所制造的共聚体具有明显的密度分裂。这样的密度分裂直接影响共聚体的物理特性。一般就众多应用而言，更理想的是制造具有极小的密度分裂的共聚体。

长链分支

依据本发明的一些实施方案所制造的共聚体，具有相当高的长链分支(“LCB”)水平。通过重引入乙烯基封端的聚合物链，可在此处公开的新颖共聚体中形成长链分支。同样，长链分支的长度分布对应于该聚合物试样中乙烯基封端的聚合物分子的分子量分布。就本发明的目的而言，长链分支代表通过再度引入乙烯基封端的大分子体所形成的分支，而非通过引入共聚单体所形成的分支。依据聚合条件而定，长链分支上的碳原子数目可自四、五、六或七至数千变化。长链分支的

水平指每1000个碳原子的长链分支数目。共聚体中的长链分支水平，典型地为约0.2分支/1,000个碳原子或更高。一些共聚体可具有约0.05至1长链分支/1,000个碳原子，或甚至约0.05至3长链分支/1,000个碳原子，而其它的共聚体可具有约0.1长链分支/1,000个碳原子至约10长链分支/1,000个碳原子。仍然其它的共聚体的长链分支可能超过10分支/1,000个碳原子。较高的长链分支水平的存在，可能具有一些有利效应。例如，如在第5,272,236号美国专利中所述的那样，观察到具长链分支的乙烯共聚体具有改进的加工性能，如与剪切稀化与延迟熔体破裂。预期共聚体的较高的长链分支水平，可进一步改进熔融加工性能。

就本发明的特定实施方案而言，可将聚合物描述为具有一种“梳状”长链分支结构。就本发明的目的而言，“梳状”长链分支结构，指以显著的水平存在具有相当长的主链且具有数个长链分支(其相对于主链长度而言为相当短者)的聚合物分子。就本发明的目的而言，一般少于聚合物主链平均长度的约三分之一的长链分支，视作相当短者。例如，包含平均为约5,000个碳原子的主链及3个平均各为500个碳原子的长链分支的聚合物，将具有“梳状”结构。

依据本发明的一些实施方案所制造的共聚体，具有如下的独特之处：它们与LDPE的差异在于它们具有相当窄的分子量分布及一受控的长链分支结构；另一方面，它们与典型的经金属茂催化的聚合物的差异，在于它们的加工性能更好。因此，某些共聚体可弥补LDPE与目前可取得的经金属茂催化的聚合物之间的差距。

已知用于测定长链分支的存在各种方法。例如，可使用 ^{13}C 核磁共振(NMR)光谱，测定在此公开的一些本发明的共聚体的长链分支，及在有限的程度上，例如用于测定乙烯均聚物及某些二元共聚物的长链分支，且它可使用蓝道尔(Randall)方法(*Journal of Macromolecular Science, Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 第C29 (2&3)期, 第285-297页)加以量化。虽然常规的 ^{13}C 核磁共振光谱无法测定超过约6个碳原子的长链分支长度，但尚有其它已知的技术适用于测定乙烯聚合物(如乙烯/1-辛烯共聚体)中长链分支的存在。就其中共聚单体的 ^{13}C 共振与长链分支的 ^{13}C 共振完全重叠的那些共聚体而言，能以同位素标示该共聚单体或其它单体(如乙烯)，以便可从该共聚单体区分出长链分支。例如，可使

用经 ^{13}C 标示的乙烯，制备乙烯与1-辛烯的共聚物。在该情况下，将显著增强与大分子体引入作用相关的长链分支共振强度，及显示与邻近 ^{13}C 碳原子的偶合作用，而辛烯的共振并未增强。

其它方法包括第4,500,648号美国专利公开的方法，其在此完整引入作为参考，其教导能以等式 $\text{LCBF}=\text{b}/\text{M}_w$ 代表长链分支频率(LCBF)，其中b为每分子的长链分支的重量平均数目，而 M_w 为重量平均分子量。分子量平均与长链分支特性，分别通过凝胶渗透色谱与特性粘度方法测定之。

适用于量化或测定乙烯聚合物(如乙烯/1-辛烯共聚体)中的长链分支存在的两种其它有效的方法，为与小角度激光散射检测器耦合的凝胶渗透色谱法(GPC-LALLS)，以及与差示粘度检测器耦合的凝胶渗透色谱法(GPC-DV)。这些技术在检测长链分支方面的应用及其所依据的理论，完整地记载于文献中。例如，参见Zimm, G. H.与Stockmayer, W. H., J. Chem. Phys., 第17期, 第1301页(1949), 及Rudin, A., 聚合物特征分析的现代方法(Modern Methods of Polymer Characterization), John Wiley & Sons公司, 纽约, (1991), 第103-112页, 这两者的公开内容在此引入作为参考。用于测定长链分支的仍然另一种方法使用GPC-FTIR, 如在Markel, E. J.等人, Macromolecules, 2000, 第33期, 第8541-48页(2000)中所述的那样, 其在此完整引入作为参考。

长链分支的形成取决于数个因子, 包括但不限于单体(或共聚单体)浓度、反应器温度、压力、聚合物浓度及所用的催化剂。一般而言, 当聚合反应在较高温度、较低的共聚单体浓度、较高的聚合物浓度下进行, 并使用可产生较高百分比的乙烯基末端基且具有较高的共聚单体引入能力(即较低的 r_1)的催化剂时, 可获致较高的长链分支水平。反之, 当聚合反应于较低温度、较高的共聚单体浓度、较低的聚合物浓度下进行, 并使用可产生较低百分比的乙烯基末端基且具有较低的共聚单体引入能力(即较高的 r_1)的催化剂时, 可获致较低的长链分支水平。

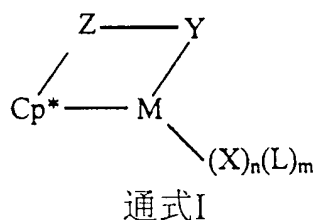
催化剂:

在本发明的实施方案中, 可使用能够共聚合一种或多种烯烃单体以制造一共聚体或均聚物的任意催化剂。就特定的实施方案而言, 优

选应符合附加的挑选标准，如分子量能力和/或共聚单体引入能力。适宜的催化剂包括但不限于：单一地址催化剂(金属茂催化剂与几何形状受限型催化剂)、多地址催化剂(齐格勒-纳塔催化剂)及其变体。它们包括用于烯烃聚合反应的任意已知与目前未知的催化剂。应了解用于此的术语“催化剂”，指含金属的一种化合物，其与一种活化共催化剂并用以形成一个催化剂系统。如用于此的催化剂在缺乏共催化剂或其它活化技术之下，通常不具有催化活性。然而，在缺乏共催化剂的条件下，并非所有适宜的催化剂皆不具有催化活性而因此需要活化作用。

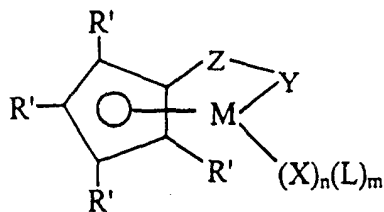
一种适宜类型的催化剂为几何形状受限型催化剂，公开于第5,064,802号、第5,132,380号、第5,703,187号、第6,034,021号美国专利，EP 0 468 651、EP 0 514 828、WO 93/19104与WO 95/00526中，它们皆在此完整引入作为参考。另一适宜类型的催化剂为金属茂催化剂，公开于第5,044,438号、第5,057,475号、第5,096,867号及第5,324,800号美国专利中，它们皆在此完整引入作为参考。应注意可将几何形状受限型催化剂视作金属茂催化剂，且在本领域中有时将两者称作单一地址催化剂。

例如，催化剂可选自对应于下列通式的金属配位化合物：



其中：M为元素周期表第3、4-10族或镧系的金属；Cp*以 η^5 键合模式与M结合的环戊二烯基或被取代的环戊二烯基；Z为包含硼或元素周期表第14族的一元素及非必要地包含硫或氧的一部分，该部分含有至多40个非氢原子，及非必要地Cp*与Z一起形成一个稠环系统；X各自独立地为一阴离子配体，该X含有至多30个非氢原子；当Y为阴离子时，n比M的价数少2，或当Y为中性时，n比M的价数少1；L各自独立地为中性路易斯碱配体，该L含有至多30个非氢原子；m为0、1、2、3或4；Y为与Z和M键合的阴离子或中性配体，它包含氮、磷、氧或硫及含有至多40个非氢原子，非必要地Y与Z一起形成一个稠环系统。

适宜的催化剂亦可选自对应于下列通式的金属配位化合物：



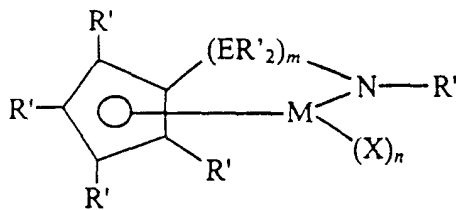
通式II

其中R'各自独立地选自氢、烷基、芳基、甲硅烷基、甲锆烷基、氰基、卤素及其组合，且含有至多20个非氢原子；X各自独立地选自氢化物、卤素、烷基、芳基、甲硅烷基、甲锆烷基、芳氧基、烷氧基、酰胺、甲硅烷氧基及其组合，且含有至多20个非氢原子；L各自独立地为含有至多30个非氢原子的中性路易斯碱配体；Y为-O-、-S-、-NR*-、-PR*-或选自OR*、SR*、NR*₂、PR*₂的中性二电子给体配体；M、n与m如上所界定；而Z为SiR*₂、CR*₂、SiR*₂SiR*₂、CR*₂CR*₂、CR*=CR*、CR*₂SiR*₂、GeR*₂、BR*、BR*₂；其中R*各自独立地选自氢、烷基、芳基、甲硅烷基、卤化烷基、卤化芳基，及其混合物，且含有至多20个非氢原子，或来自Y、Z的两个或多个R*或Y与Z两者形成一个稠环系统。

应注意到虽然通式I与下列通式代表催化剂的单体结构，该配合物能以二聚物或更高的低聚物形式存在。

R'、Z或R*中的至少一者进一步优选为给电子部分。因此，非常优选地Y是对应于通式-N(R''')-或-P(R''')-的含氮或磷的基团，其中R'''为C₁₋₁₀烷基或芳基，即酰胺基或磷化基(phosphido)。

其它的催化剂可选自对应于下列通式的酰胺硅烷基或酰胺双烷基化合物：



通式III

其中M为以 η^5 键合模式与环戊二烯基结合的钛、锆或钪；R'各自独立地选自氢、甲硅烷基、烷基、芳基及其组合，其含有至多10个碳或硅原子；E为硅或碳原子；X各自独立地选自氢化物、卤素、烷基、芳基、芳氧基或烷氧基，含有至多10个碳原子；m为1或2；n为1或2，依

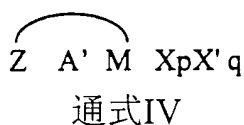
M的价数而定。

上述金属配位化合物的实例，包括但不限于这样的化合物，其中酰胺基上的R'为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基(包括异构物)、降冰片基、苄基、苯基等；环戊二烯基基团为环戊二烯基、茛基、四氢茛基、芴基、八氢芴基等；前述环戊二烯基基团上的R'各自独立地为氢、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基(包括异构物)、降冰片基、苄基、苯基等；及X为氯代、溴代、碘代、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基(包括异构物)、降冰片基、苄基、苯基等。

具体的化合物包括但不限于：(叔丁基酰胺基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1,2-乙二基锆二甲基、(叔丁基酰胺基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1,2-乙二基钛二甲基、(甲基酰胺基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1,2-乙二基锆二氯化物、(甲基酰胺基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1,2-乙二基钛二氯化物、(乙基酰胺基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-亚甲基钛二氯代基、(叔丁基酰胺基)二苄基(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-硅烷锆二苄基、(苄基酰胺基)二甲基-(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷钛二氯化物、(苯基磷化基)二甲基(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷锆二苄基及其类似物。

另一适宜类型的催化剂是含有被取代的茛基的金属配合物，如在第5,965,756号及第6,015,868号美国专利中公开的那样，它们在此完整引入作为参考。其它的催化剂公开于共审查中的申请：美国申请序号第09/230,185号与第09/715,380号及美国临时申请序号第60/215,456号、第60,170,175号与第60/393,862号。前述所有专利申请的公开内容，皆在此完整引入作为参考。这些催化剂趋向于具有较高的分子量能力。

上述催化剂中的一类，是含茛基金属，其中：



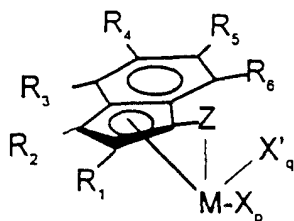
M是处于+2、+3或+4形式氧化态的钛、锆或钪。

A'是至少在2或3位置被选自烃基、被氟取代的烃基、被炔氧基取代的烃基、被二烷基氨基取代的烃基、甲硅烷基、甲锆烷基及其混合物的基团取代的被取代的茛基，该基含有至多40个非氢原子，及A'进一步通过一个二价Z基而共价键合至M；Z是经由 σ 键而与A'及M两者

结合的一个二价部分，Z包含硼或元素周期表第14族的一元素，及亦包含氮、磷、硫或氧；X是除了环状、非定域、 π 结合类型的配体以外的阴离子或双阴离子配体，其含有至多60个原子；X'各自独立地为含有至多20个原子的中性路易斯碱；p为0、1或2，及比M的形式氧化态少2，前提在于当X为双阴离子配体时，p为1；及q为0、1或2。

上述配合物可以作为分离晶体非必要地以纯形式或作为与其它配合物的混合物以溶剂化加合物的形式存在，非必要地位于一种溶剂中，特别是一种有机液体中；以及以二聚体或其螯合衍生物的形式存在，其中该螯合剂是一种有机物质，优选是一种中性路易斯碱，特别是三烷基胺、三烷基膦或其卤化衍生物。

优选的催化剂是对应于下列通式的配合物：

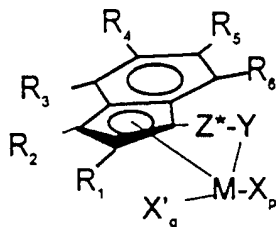


通式V

其中R₁与R₂独立地是选自氢、烃基、被全氟取代的烃基、甲硅烷基、甲锆烷基及其混合物的基团，该基含有至多20个非氢原子，前提在于R₁或R₂中的至少一者并非氢；R₃、R₄、R₅与R₆独立地是选自氢、烃基、被全氟代基取代的烃基、甲硅烷基、甲锆烷基及其混合物的基团，该基含有至多20个非氢原子；M为钛、锆或钪；Z为含有硼或元素周期表第14族的一元素的一个二价部分，及亦包含氮、磷、硫或氧，该部分含有至多60个非氢原子；p为0、1或2；q为0或1；前提在于：当p为2时，q为0，M处于+4形式氧化态，而X为一选自如下的阴离子配体：卤化物、烃基、烃氧基、二(烃基)酰胺基、二(烃基)磷化基、烃基硫化基、甲硅烷基以及它们的被卤素、二(烃基)氨基、烃氧基与二(烃基)磷化基取代的衍生物，X含有至多20个非氢原子；当p为1时，q为0，M处于+3形式氧化态，而X为选自下列的稳定阴离子配体：烯丙基、2-(N,N-二甲基氨基甲基)苯基及2-(N,N-二甲基)-氨基苄基，或者M处于+4形式氧化态，而X为一共轭二烯的二价衍生物，M与X一起形成一个金属环戊烯基；及当p为0时，q为1，M处于+2形式氧化态，而X'为一中性共

轭或非共轭二烯，其非必要地被一个或多个烃基所取代，X'含有至多40个碳原子及与M形成一 π 配合物。

更优选的催化剂是对应于下列通式的配合物：



通式VI

其中其中 R_1 与 R_2 为氢或 C_{1-6} 烷基，前提在于 R_1 或 R_2 中的至少一者并非氢； R_3 、 R_4 、 R_5 与 R_6 独立地是氢或 C_{1-6} 烷基；M为钛；Y为-O-、-S-、-NR*-、-PR*-；Z为 SiR^*_2 、 CR^*_2 、 $SiR^*_2SiR^*_2$ 、 $CR^*_2CR^*_2$ 、 $CR^*=CR^*$ 、 $CR^*_2SiR^*_2$ 或 GeR^*_2 ； R^* 各自独立地为氢或为选自烃基、烃氧基、甲硅烷基、卤化烷基、卤化芳基及其组合的基团， R^* 含有至多20个非氢原子，及非必要地来自Z的两个 R^* (当 R^* 并非氢的情况)或来自Z的一个 R^* 与来自Y的一个 R^* 形成一个环系统；p为0、1或2；q为0或1；前提在于：当p为2时，q为0，M处于+4形式氧化态，而X各自独立地为甲基或苄基；当p为1时，q为0，M处于+3形式氧化态，而X为2-(N,N-二甲基)-氨基苄基；或M处于+4形式氧化态，而X为1,4-丁二烯基；及当p为0时，q为1，M处于+2形式氧化态，而X'为1,4-二苯基-1,3-丁二烯或1,3-戊二烯。后者的二烯为非对称二烯基的说明例，其造成产生实际上为单独几何异构物混合物的金属配合物。

可用于本发明实施方案中的具体催化剂的实例，包括但不限于下列金属配合物：

2-甲基茚基配合物：

(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯；(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基；(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(IV)二甲基；(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(IV)二苄基；(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；(正丁基酰胺基)二

甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(IV)二甲基; (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(IV)二苄基; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(IV)二甲基; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(IV)二苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(IV)二甲基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(IV)二苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(IV)二甲基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(IV)二苄基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(IV)二甲基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(IV)二苄基; (正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(IV)二甲基; (正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(IV)二苄基; (环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷钛

(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲

基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基;

2.3-二甲基茛基配合物:

(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁

二烯；(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯；(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基；(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基；(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基；(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯；(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基；(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基；(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基；(2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；(2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯；(2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基；(2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基；(2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基；(1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；(1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯；(1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基；(1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基；(1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基；(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯；(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基；(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基；(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基；(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯；(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基；(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基；(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基；(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-

二苯基-1,3-丁二烯; (环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-

二甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基;

3-甲基茛基配合物:

(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-

戊二烯；(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基；(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基；(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基；(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯；(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基；(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基；(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基；(2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；(2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯；(2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基；(2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基；(2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基；(1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；(1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯；(1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基；(1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基；(1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基；(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯；(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基；(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基；(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基；(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯；(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基；(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基；(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基；(2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；(2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛

(II)1,3-戊二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛
 (III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -3-甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基;

2-甲基-3-乙基茛基配合物:

(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基

茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基

-1,3-丁二烯; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(IV)二甲基; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(IV)二苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(IV)二甲基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(IV)二苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(IV)二甲基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(IV)二苄基; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(IV)二甲基; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(IV)二苄基; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(IV)二甲基; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(IV)二苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基;

(2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茛基)硅烷钛(IV)二苄基;

2,3,4,6-四甲基茛基配合物:

(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (2,4,6-

三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基

(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(IV)二甲基; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(IV)二苄基; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(IV)二甲基; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(IV)二苄基; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(IV)二甲基; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(IV)二苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(IV)二甲基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(IV)二苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(IV)二甲基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(IV)二苄基; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷钛(IV)二甲基;

(正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; 及(1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基。

2,3,4,6,7-五甲基茛基配合物:

(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (正丁基酰

胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (环十二烷基酰胺基)二异丙氧基

(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (1-金钢烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)

基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (1-金钢烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (正丁基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (环十二烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基; (2,4,6-三甲基酰苯胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基; (1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲

基；及(1-金钢烷基酰胺基)乙氧甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基。

可用于在此公开的本发明实践中的其它催化剂、共催化剂、催化剂系统及活化技术，可包括公开于1996年8月1日公布的WO 96/23010中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于1999年3月25日公布的WO 99/14250中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于1998年9月24日公布的WO 98/41529中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于1997年11月13日公布的WO 97/42241中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；由Scollard等人于J. Am. Chem. Soc. 1996, 第118期, 第10008-10009页中公开的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于1996年11月13日公布的EP 0 468 537 B1中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于1997年6月26日公布的WO 97/22635中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于1999年10月13日公布的EP 0 949 278 A2中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于1999年10月13日公布的EP 0 949 279 A2中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于2000年12月27日公布的EP 1 063 244 A2中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于第5,408,017号美国专利中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于第5,767,208号美国专利中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于第5,907,021号美国专利中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于1988年8月11日公布的WO 88/05792中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于1988年8月11日公布的WO 88/05793中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于1993年12月23日公布的WO 93/25590中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于第5,599,761号美国专利中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于第5,218,071号美国专利中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于1990年7月12日公布的WO 90/07526中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于第5,972,822号美国专利中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于第6,074,977号美国专利中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于第6,013,819号美国专利中的那些，其公开内容在此完

整引入作为参考；公开于第5,296,433号美国专利中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于第4,874,880号美国专利中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于第5,198,401号美国专利中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于第5,621,127号美国专利中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于第5,703,257号美国专利中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于第5,728,855号美国专利中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于第5,731,253号美国专利中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于第5,710,224号美国专利中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于第5,883,204号美国专利中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于第5,504,049号美国专利中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于第5,962,714号美国专利中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于第5,965,677号美国专利中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于第5,427,991号美国专利中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于1993年10月28日公布的WO 93/21238中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于1994年2月17日公布的WO 94/03506中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于1993年10月28日公布的WO 93/21242中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于1994年1月6日公布的WO 94/00500中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于1996年1月4日公布的WO 96/00244中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于1998年11月12日公布的WO 98/50392中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于Wang等人的Organometallics 1998，第17期，第3149-3151页中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于Younkin等人的Science 2000，第287期，第460-462页中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于Chen与Marks, Chem. Rev. 2000，第100期，第1391-1434页中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于Alt与Koppl, Chem. Rev. 2000，第100期，第1205-1221页中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；公开于Resconi等人, Chem. Rev. 2000，第100期，第1253-1345页中的那些，其公开内容在此完整引入作为参考；

公开于Ittel等人, Chem. Rev. 2000, 第100期, 第1169-1203页中的那些, 其公开内容在此完整引入作为参考; 公开于Coates, Chem. Rev., 2000, 第100期, 第1223-1251页中的那些, 其公开内容在此完整引入作为参考; 公开于1996年5月9日公布的WO 96/13530中的那些, 其公开内容在此完整引入作为参考。同样有效的是公开于1999年1月15日提交的USSN 09/230,185、第5,965,756号美国专利、第6,150,297号美国专利、2000年11月17日提交的USSN 09/715,380中的那些催化剂、共催化剂及催化剂系统。

用于制备前述催化剂的方法, 描述于例如第6,015,868号美国专利中。在一些实施方案中, 使用下列催化剂: 1) (N-1,1-二甲基乙基)-1,1-(4-甲基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-二氢-2H-异氮茛-2-基)-1H-茛-1-基)-硅烷氨基酸阴离子-(2-)-N-)二甲基钛; 及2) (N-1,1-二甲基乙基)-1,1-(4-丁基苯基)-1-(1,2,3,3a,7a-n)-3-(1,3-二氢-2H-异氮茛-2-基)-1H-茛-1-基)-硅烷氨基酸阴离子-(2-)-N-)二甲基钛。这些催化剂中的某些的化学结构, 示于图1。

共催化剂:

通过与一活化共催化剂组合并用或通过使用一活化技术, 可使得上述催化剂具有催化活性。用于此的活化共催化剂包括但不限于: 聚合或低聚铝氧烷, 特别是甲基铝氧烷、经三异丁基铝改性的甲基铝氧烷或异丁基铝氧烷; 中性路易斯酸, 如经C₁₋₃₀烃基取代的第13族化合物, 特别是三(烃基)铝-或三(烃基)硼化合物及其卤化(包括全卤化)衍生物, 各烃基或卤化烃基具有1至30个碳原子, 更特别是全氟三(芳基)硼与全氟三(芳基)铝化合物、经氟取代的(芳基)硼化合物与含烷基的铝化合物的混合物, 特别是三(五氟苯基)硼烷与三烷基铝的混合物或三(五氟苯基)硼烷与烷基铝氧烷的混合物, 更特别是三(五氟苯基)硼烷与甲基铝氧烷的混合物以及三(五氟苯基)硼烷与经一定百分比的高级烷基改性的甲基铝氧烷(MMAO)的混合物, 及最特别是三(五氟苯基)硼烷与三(五氟苯基)铝; 非聚合、可兼容性、非配位性离子生成化合物(包括在氧化条件下使用这样的化合物), 特别是使用可兼容的非配位阴离子的铵、磷鎓、氧鎓、碳鎓、甲硅烷基鎓或硫鎓盐, 或可兼容的非配位阴

离子的二茂铁鎓盐；大型电解作用及前述活化共催化剂与技术的组合。在下列参考文献中，曾就不同的金属配合物方面教导前述的活化共催化剂与活化技术：EP-A-277,003、US-A-5,153,157、US-A-5,064,802、EP-A-468,651(相当于美国序号第07/547,718号)、EP-A-520,732(相当于美国序号第07/876,268号)、及EP-A-520,732(相当于1992年5月1日提交的美国序号第07/884,966号)。前述所有专利或专利申请的公开内容，皆在此完整引入作为参考。

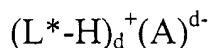
中性路易斯酸的组合，特别是各烷基具有1至4个碳原子发三烷基铝化合物与各烃基具有1至20个碳原子的卤化三(烃基)硼化合物，特别是三(五氟苯基)硼烷的组合；这样的中性路易斯酸混合物与一聚合或低聚铝氧烷的进一步组合；以及单一的中性路易斯酸，特别是三(五氟苯基)硼烷，与一聚合或低聚铝氧烷的组合是特别理想的活化共催化剂。已经观察到，当使用由三(五氟苯基)硼烷/铝氧烷混合物所组成的这样的组合物时，在较低的铝氧烷水平下可发生最有效率的催化剂活化作用。第4族金属配合物：三(五氟苯基)硼烷：铝氧烷的优选摩尔比，为自1:1:1至1:5:10，更优选为自1:1:1至1:3:5。这样有效率地使用较低的铝氧烷水平，使得在使用较少量昂贵的铝氧烷共催化剂之下，以高催化效率制造烯烃聚合物。此外，获得了具有较低的铝残余物水平，并因此具有较高透明度的聚合物。

适于在本发明的一些实施方案中作为共催化剂的离子生成化合物，包括一阳离子(其为可提供一质子的布朗斯台德(Bronsted)酸)，以及一可兼容的非配位阴离子A⁻。如用于此，术语“非配位”指一阴离子或物质，其不与含有第4族金属的前体配合物及其催化衍生物配位，或仅微弱地与这样的配合物配位，从而维持充分的不稳定性以被一中性路易斯碱所置换。非配位阴离子特别指一阴离子，当其在—阳离子金属配合物中作为电荷平衡阴离子时，并不将其阴离子取代基或片段转移至该阳离子，从而在该期间形成将实质干扰该阳离子金属配合物作为催化剂的预期应用的中性配合物。“可兼容的阴离子”指当最初形成的配合物分解时，不会降解成中性的阴离子，及它们不干扰想要的后续聚合反应或该配合物的其它应用。

优选的阴离子是含有单一配位化合物的那些，该配合物包括一带

电荷的金属或类金属核心，该阴离子可平衡当该两种组分结合时所形成的活性催化剂物种(金属阳离子)的电荷。同样，该阴离子应具有充分的不稳定性，以被烯烃、二烯烃及炔属不饱和化合物或其它中性路易斯碱(如醚类或腈类)所置换。适宜的金属包括但不限于铝、金与铂。适宜的一类金属包括但不限于硼、磷与硅。含有阴离子的化合物(其包括含有一单一金属或类金属原子的配位化合物)，当然在本领域中是已知的，及其中的许多，特别是在阴离子部分含有单一硼原子的这样的化合物，可从市场上购得。

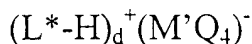
优选，这样的共催化剂可由下列通式所代表：



通式VII

其中L*为一中性路易斯碱；(L*-H)⁺为一布朗斯台德(Bronsted)酸；A^{d-}为具电荷d-的一阴离子，而d为自1至3的一整数。更优选地，A^{d-}系对应于通式[M'Q₄]⁻，其中M'处于+3形式氧化态的硼或铝；而Q各自独立地选自氢化物、二烷基酰胺基、卤化物、烃基、烃基氧化物、经卤素取代的烃基、经卤素取代的烃氧基和经卤素取代的甲硅烷基烃基自由基(包括全卤化烃基、全卤化烃氧基及全卤化甲硅烷基烃基自由基)，Q含有至多20个碳原子，前提在于Q为卤化物的情况不超过1次。适宜的烃基氧化物Q基的实例，公开于第5,296,433号美国专利中。

在一个更优选的实施方案中，d为1，即该平衡离子具有一个单一负电荷且为A⁻。特别适用于制备本发明催化剂的含硼的活化共催化剂可由下列通式所代表：



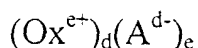
通式VIII

其中L*如上所定义；M'为处于+3形式氧化态的硼或铝；而Q为含有至多20个非氢原子的一烃基、烃氧基、氟化烃基、氟化烃氧基或氟化甲硅烷基烃基，前提在于Q为烃基的情况不超过1次。最优选地，Q各自为氟化芳基，特别是五氟苯基。优选的(L*-H)⁺阳离子为N,N-二甲基苯胺离子、N,N-二(十八烷基)苯胺离子、二(十八烷基)甲基铵、甲基双(氢化动物脂基)铵及三丁基铵。

可作为活化共催化剂的硼化合物的说明性但非限制性实例为三取

代铵盐, 如: 四(五氟苯基)硼酸三甲基铵、四(五氟苯基)硼酸三乙基铵、四(五氟苯基)硼酸三丙基铵、四(五氟苯基)硼酸三(正丁基)铵、四(五氟苯基)硼酸三(仲丁基)铵、四(五氟苯基)硼酸-N,N-二甲基苯胺、正丁基三(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯胺、苄基三(五氟苯基)硼酸-N,N-二甲基苯胺、四(4-(叔丁基二甲基甲硅烷基)-2,3,5,6-四氟苯基)硼酸-N,N-二甲基苯胺、四(4-(三异丙基甲硅烷基)-2,3,5,6-四氟苯基)硼酸-N,N-二甲基苯胺、五氟苯氧三(五氟苯基)硼酸-N,N-二甲基苯胺、四(五氟苯基)硼酸-N,N-二乙基苯胺、四(五氟苯基)硼酸-N,N-二甲基-2,4,6-三甲基苯胺、四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三甲基铵、四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三乙基铵、四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三丙基铵、四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三(正丁基)铵、四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸二甲基(叔丁基)铵、四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸-N,N-二甲基苯胺、四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸-N,N-二乙基苯胺及四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸-N,N-二甲基-2,4,6-三甲基苯胺; 二烷基铵盐, 如: 四(五氟苯基)硼酸二-(异丙基)铵及四(五氟苯基)硼酸二环己基铵; 三取代的磷鎓盐, 如: 四(五氟苯基)硼酸三苯基磷鎓、四(五氟苯基)硼酸三(邻甲苯基)磷鎓及四(五氟苯基)硼酸三(2,6-二甲基苯基)磷鎓; 二取代的氧鎓盐, 如: 四(五氟苯基)硼酸二苯基氧鎓、四(五氟苯基)硼酸二(邻甲苯基)氧鎓及四(五氟苯基)硼酸二(2,6-二甲基苯基)氧鎓; 二取代的硫鎓盐, 如: 四(五氟苯基)硼酸二苯基硫鎓、四(五氟苯基)硼酸二(邻甲苯基)硫鎓及四(五氟苯基)硼酸二(2,6-二甲基苯基)硫鎓。

另一适宜的离子生成型活化共催化剂, 包括一阳离子氧化剂与一非配位可兼容性阴离子的盐类, 其系由下列通式所代表:



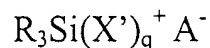
通式IX

其中 Ox^{e+} 是具有 $e+$ 电荷的一阳离子氧化剂; e 是自1至3的一整数; 而 A^{d-} 与 d 如上所界定。

阳离子氧化剂的实例包括但不限于: 二茂铁鎓、经烷基取代的二茂铁鎓、 Ag^+ 或 Pb^{+2} 。 A^{d-} 的优选实施方案如上述有关含布朗斯台德(Bronsted)酸的活化共催化剂部分所定义的那些阴离子, 特别是四(五氟苯基)硼酸盐。

另一适宜的离子生成型活化共催化剂包括一化合物，它是一碳鎓离子与一非配位可兼容性阴离子形成的一盐类，其由通式 $\text{C}^+ \text{A}^-$ 所代表：其中 C^+ 为一 C_{1-20} 碳鎓离子；A-如上所界定。优选的碳鎓离子为三苯甲基阳离子，即三苯基甲基。

另一适宜的离子生成型活化共催化剂包括一化合物，其为一甲硅烷基鎓离子与一非配位可兼容性阴离子形成的一盐类，由下列通式所代表：



通式X

其中R为 C_{1-10} 烷基，而 X' 、q与 A^- 如上所界定。

优选的甲硅烷基鎓盐活化共催化剂包括但不限于四(五氟苯基)硼酸三甲基甲硅烷基鎓、四(五氟苯基)硼酸三乙基甲硅烷基鎓及其被醚取代的加合物。甲硅烷基鎓盐曾一般性地公开于J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 第383-384页以及Lambert, J. B.等人家, Organometallics, 1994, 第13期, 第2430-2443页中。上述甲硅烷基鎓盐作为加成聚合催化剂的活化共催化剂的应用, 公开于第5,625,087号美国专利中, 其在此完整引入作为参考。醇类、硫醇、硅烷醇及与三(五氟苯基)硼烷的特定配合物, 亦为有效的催化剂活化剂, 及可用于本发明的实施方案中。这样的共催化剂公开于第5,296,433号美国专利, 其在此完整引入作为参考。

单体:

此述的方法可用于制备任意烯烃聚合物, 包括但不限于: 乙烯/丙烯、乙烯/1-丁烯、乙烯/1-己烯、乙烯/4-甲基-1-戊烯、乙烯/苯乙烯、乙烯/丙烯/苯乙烯及乙烯/1-辛烯共聚物; 全同立构的聚丙烯/1-丁烯、全同立构的聚丙烯/1-己烯、全同立构的聚丙烯/1-辛烯; 乙烯、丙烯与一非共轭二烯的三元共聚物, 即EPDM三元共聚物, 以及乙烯、丙烯、丁烯、苯乙烯等的均聚物。

如用于此的“烯烃”指一类不饱和烃基化合物, 该化合物具有至少一个碳-碳双键。依所选择催化剂而定, 可在本发明的实施方案中使用任意烯烃。适宜的烯烃优选为具有乙烯不饱和现象的 C_{2-20} 脂族与芳族化

合物, 以及环状化合物如环丁烯、环戊烯、二环戊二烯及降冰片烯(包括但不限于在5与6位置被 C_{1-20} 烷基或环烷基取代的降冰片烯)。亦包括这样烯烃的混合物, 以及这样烯烃与 C_{4-40} 二烯化合物的混合物。

烯烃单体的实例包括但不限于乙烯、丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-廿碳烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4,6-二甲基-1-庚烯、4-乙烯基环己烯、乙烯基环己烷、降冰片二烯、亚乙基降冰片烯、环戊烯、环己烯、二环戊二烯、环辛烯、 C_{4-40} 二烯(包括但不限于1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、其它 C_{4-40} α -烯烃及其类似物)。虽然含有一乙烯基的任意碳氢化合物皆可能适用于本发明实施方案中, 但实用上的议题如单体可取得性、成本及自所产生的聚合物便利地移除未反应单体的能力, 将随着单体的分子量变得过高而更易构成问题。

此述的新颖方法非常适用于制造含有单亚乙烯基芳族单体(包括苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、特丁基苯乙烯及其类似物)的烯烃聚合物。具体来说, 可通过遵循此处的教导, 有利地制备含有乙烯与苯乙烯的共聚体。非必要地, 亦可制备具有乙烯、苯乙烯与 C_{3-20} α -烯烃及非必要地具有 C_{4-20} 二烯的二元共聚物, 其性质优于本领域中目前已知的那些。

适宜的非共轭二烯单体可为具有6至15个碳原子的一直链、支链或环状烃二烯。适宜的非共轭二烯的实例, 包括但不限于直链非环状二烯, 如1,4-己二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯; 支链非环状二烯, 如5-甲基-1,4-己二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯、3,7-二甲基-1,7-辛二烯及二氢月桂烯与dihydroocinene的混合异构体; 单环脂环族二烯, 如1,3-环戊二烯、1,4-环己二烯、1,5-环辛二烯及1,5-环十二碳二烯; 及多环脂环族稠合与桥连环二烯, 如四氢茛基、甲基四氢茛基、二环戊二烯、双环-(2,2,1)-庚-2,5-二烯; 烯基、亚烷基、环烯基及环亚烷基降冰片烯, 如5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-异亚丙基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯、5-环亚己基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯及降冰片二烯。在典型用于制备EPDM的二烯之

中，特别优选的二烯为1,4-己二烯(HD)、5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、5-亚乙烯基-2-降冰片烯(VNB)、5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)及二环戊二烯(DCPD)。特别优选的二烯为5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)与1,4-己二烯(HD)。

聚合方法：

所用的催化剂/共催化剂的摩尔比值，优选自1：10,000至100：1，更优选自1：5000至10：1，最优选自1：1000至1：1。当单独使用铝氧烷作为活化共催化剂时，一般以大量使用之，一般为以摩尔为基础的金属配合物量的至少100倍。当使用三(五氟苯基)硼烷与三(五氟苯基)铝作为活化共催化剂时，其相对于金属配合物的摩尔比值优选自0.5：1至10：1，更优选自1：1至6：1，最优选自1：1至5：1。其它的活化共催化剂一般以约与金属配合物等摩尔的量使用。

一般而言，聚合反应在本领域中已知用于齐格勒-纳塔或卡敏斯基-辛恩(Kaminsky-Sinn)类型的聚合反应的条件下完成；亦即温度自-50至250℃，优选自30至200℃，压力自大气压力至10,000大气压。如果想要，可采用悬浮式、溶液式、淤浆式、气相、固态粉末聚合反应或其它的加工条件。可使用一载体，特别是氧化硅、氧化铝或一聚合物(特别是聚四氟乙烯或一聚烯烃)，及有利地在催化剂用于一气相或淤浆式聚合反应的情况下使用。优选在添加催化剂之前，钝化处理该载体。钝化处理技术在本领域中是已知的，且包括以一钝化剂(如三乙基铝)处理该载体。该载体的用量优选使得催化剂(以金属为基础)：载体的重量比值为约1：100,000至约1：10，更优选为约1：50,000至约1：20，且最优选为约1：10,000至约1：30。在大部分的聚合反应中，催化剂：所用的可聚合化合物的摩尔比值，优选为约 10^{-12} ：1至约 10^{-1} ：1，更优选为约 10^{-9} ：1至约 10^{-5} ：1。

适用于聚合反应的溶剂，为惰性液体。实例包括但不限于直链与支链碳氢化合物，如异丁烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷及其混合物；混合的脂族碳氢化合物溶剂，如煤油与ISOPAR(可自Exxon化学公司取得)；环状与脂环碳氢化合物，如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷及其混合物；全氟化碳氢化合物，如全氟化 C_{4-10} 链烷及其类

似物；及芳族与经烷基取代的芳族化合物，如苯、甲苯、二甲苯、乙基苯及其类似物。适宜的溶剂亦包括但不限于可作为单体或共聚单体的液态烯烃，包括乙烯、丙烯、丁二烯、环戊烯、1-己烯、1-己烷、4-乙基环己烯、乙基环己烷、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1,4-己二烯、1-辛烯、1-癸烯、苯乙烯、二乙基苯、烯丙基苯、乙基甲苯(包括所有单独的异构物或其掺合物)及其类似物。前述各者的混合物亦适用。

催化剂可与位于以串联或并联方式连接的分离反应器中的至少一种额外的均相或非均相催化剂合并使用，以制备具有理想性质的聚合物掺合物。该方法的一实例，公开于WO 94/00500(相当于美国序号第07/904,770号)以及于1993年1月29日提交的美国序号第08/10958号。这些专利申请的公开内容在此完整引入作为参考。

可通过在一溶剂中添加所需组分，而以一均相催化剂形式制备催化剂系统，其中聚合反应将通过溶液聚合程序在所述溶剂进行。该催化剂系统亦可通过将所需组分吸附于一催化剂载体材料(如硅胶、氧化铝或其它适宜的无机载体材料)上，而以一非均相催化剂形式制备与使用之。当以非均相或被承载形式制备时，优选使用氧化硅作为载体材料。催化剂系统的非均相形式，可用于淤浆式聚合反应中。就应用上的限制而言，淤浆式聚合反应于一液态稀释剂中进行，其中的聚合产物实质上不可溶者。用于淤浆式聚合反应的稀释剂，优选为具有少于5个碳原子的一种或多种碳氢化合物。如果想要，可完全或部分使用饱和碳氢化合物(如乙烷、丙烷或丁烷)作为稀释剂。同样地，可完全或部分使用 α -烯烃单体或不同的 α -烯烃单体的一混合物作为稀释剂。稀释剂的主要部分最优选至少包括待聚合的一种或多种 α -烯烃单体。

溶液聚合反应的条件，在于使用该反应的各自组分所用的一溶剂。优选的溶剂包括但不限于矿物油以及在反应温度与压力下为液态的各种碳氢化合物。适用的溶剂的说明例包括但不限于链烷类(如戊烷、异戊烷、己烷、庚烷、辛烷及壬烷)以及链烷的混合物(包括煤油与Isopar ETM(可自Exxon化学公司取得))；环烷类(如环戊烷、环己烷及甲基环己烷)；及芳族化合物(如苯、甲苯、二甲苯、乙基苯及二乙基苯)。

在任意时间，应保护单个成份以及催化剂组分，以避免接触氧与

水份。因此，应于无氧与无水分的环境下，制备与回收催化剂组分与催化剂。因此，该反应优选在一干燥惰性气体(例如氮或氩)的存在下进行。

聚合反应能以一分批式或一连续式聚合方法进行。优选为一连续式方法，其中持续地将催化剂、溶剂或稀释剂(若使用的情况)及共聚单体(或单体)供应至反应区，及持续地自该区移出聚合物产物。用于制造如本发明实施方案的共聚体的聚合条件，为溶液聚合反应中一般所用的那些，但是其应用不局限于此。据信在使用适当的催化剂与聚合条件的前提下，气相与淤浆式聚合反应亦为适用者。

在一些实施方案中，聚合反应于一连续式溶液聚合系统中进行，该系统包括以串联或并联方式连接的两个反应器。该反应器中的一或两者含有至少两种催化剂，它们具有实质类似的共聚单体引入能力但具有不同的分子量能力。在一反应器中形成具较高分子量的一产物(M_w 自100,000至超过1,000,000，更优选自200,000至1,000,000)，而在第二反应器中形成具较低分子量的一产物(M_w 自2,000至300,000)。最终产物为该二反应器排出物的一混合物，它们于脱挥发作用之前混合，以产生该二聚合物产物的均匀混合物。这样的双反应器/双催化剂方法，使得可以制备具量身订作的性质的产物。在一个实施方案中，反应器以串联连接，亦即第一反应器的排出物添加至第二反应器，及于第二反应器中添加新的单体、溶剂与氢。调整反应器的条件，使得第一反应器所制造的聚合物相对于第二反应器所制造的聚合物的重量比值自20:80至80:20。此外，控制第二反应器的温度，以制造具较低分子量的产物。在一个实施方案中，在一系列聚合方法中的第二反应器，含有本领域已知的非均相齐格勒-纳塔催化剂或铬催化剂。齐格勒-纳塔催化剂的实例包括但不限于承载于氯化镁之上的钛基催化剂，及另外包括含有至少一个铝-烷基键的铝化合物。适宜的齐格勒-纳塔催化剂及其制备，包括但不限于公开于第4,612,300号美国专利、第4,330,646号美国专利与第5,869,575号美国专利中的那些。该三项专利中的各者的公开内容，在此引入作为参考。

此述的方法可适用于制备高产率与产量的EP与EPDM共聚物。所用的方法可为本领域中已知的溶液式或淤浆式方法。Kaminsky, J. Poly.

Sci., 第23卷, 第2151-64页(1985)中报导一种可溶性双(环戊二烯基)锆二甲基-铝氧烷催化剂系统在EP与EPDM弹性体的聚合反应中的应用。第5,229,478号美国专利公开一种淤浆式聚合方法, 其使用类似的双(环戊二烯基)锆基催化剂系统。

可进行下列方法, 以制得EPDM聚合物: 在一搅拌着的槽式反应器中, 持续地添加丙烯单体以及溶剂、二烯单体与乙烯单体。该反应器含有实质上由乙烯、丙烯与二烯单体以及任意溶剂或附加的稀释剂所组成的一液相。如果想要, 亦可添加少量的“H”-分支引发性二烯, 如降冰片二烯、1,7-辛二烯或1,9-癸二烯。在反应器的液相中, 持续地加入至少两种催化剂与适宜的共催化剂。可通过调整溶剂/单体比值、催化剂的添加速率, 以及通过冷却或加热旋管、套管或两者, 来控制反应器的温度与压力。聚合速率通过催化剂的添加速率而加以控制。聚合产物中的乙烯含量, 取决于反应器中乙烯相对于丙烯的比例, 该比例则通过操纵这些组分添加至该反应器的各自的进料速率而加以控制。非必要地, 如本领域中已知的, 可通过控制聚合反应的其它变量(如温度、单体浓度), 或通过向反应器中通入一氢气流, 而控制聚合产物的分子量。将反应器的排出物与一催化剂终止剂(如水)接触。非必要地加热该聚合物溶液, 及通过在减压下闪蒸除去未反应的气相乙烯与丙烯以及残余的溶剂或稀释剂, 若需要可在如脱挥发压出机的设备或其它在减压下运作的脱挥发设备中, 进一步进行脱挥发作用, 而回收聚合产物。在一连续式方法中, 催化剂与聚合物在反应器中的平均停留时间, 一般自5分钟至8小时, 优选自10分钟至6小时, 更优选自10分钟至1小时。

在一些实施方案中, 在反应容器中以一定量添加乙烯, 以维持高过 α -烯烃与二烯单体的组合蒸汽压的一差示压力。聚合物的乙烯含量, 取决于乙烯差示压力相对于反应器总压力的比值。一般来说, 聚合方法在乙烯压力为自10至1000 psi(70至7000 kPa), 最优选自40至800 psi(30至600 kPa)下进行。聚合反应一般于自25至250°C的一温度进行, 优选自75至200°C, 最优选自95至200°C。

在本发明的一个实施方案中, 用于制造一C2-20烯烃均聚物或共聚体的一种方法包括一个或多个下列步骤: 1)在一反应器中, 以受控方式

添加一种低分子量催化剂，非必要地包括一种共催化剂与一种清除剂组分；2)在同一反应器中，以受控方式添加一种高分子量催化剂，非必要地包括一种共催化剂与一种清除剂组分；3)在该反应器中，持续地添加一种或多种C₂₋₂₀烯烃，非必要地还有一溶剂或稀释剂及非必要地还有一受控量的氢气；4)在该反应器中，以一固定速率持续地添加该低分子量催化剂；5)在同一反应器中，以足以制造聚合物产物的理想M_w的一速率，持续地添加该高分子量催化剂，其中由该高分子量催化剂所制造的聚合物的分子量相对于由该低分子量催化剂所制造的聚合物的分子量的比值(M_{wH}/M_{wL})，介于约1.5至约15的范围；及(6)回收该聚合物产物。该方法优选为一连续式溶液方法。新颖方法中的非必要的共催化剂与清除剂组分，可在将催化剂组分添加至反应器之前，独立地与各催化剂组分混合；或者它们可使用分开的物流而各自独立地添加至反应器中，而产生“反应器内”的活化作用。清除剂组分在本领域中是已知的，且包括但不限于烷基铝化合物(包括铝氧烷)。清除剂的实例包括但不限于三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝、甲基铝氧烷(MAO)及其它铝氧烷(包括但不限于MMAO-3A、MMAO-7、PMAO-IP(皆可自Akzo Nobel公司取得))。

在本发明的另一个实施方案中，一种用于控制聚烯烃的熔体指数的方法包括一个或多个下列步骤：1)在一个反应器中，以受控方式添加一种低分子量催化剂，非必要地包括一种共催化剂与一种清除剂组分；2)在同一反应器中，以受控方式添加一种高分子量催化剂，非必要地包括一种共催化剂与一种清除剂组分；3)在该反应器中，持续地添加一种或多种C₂₋₂₀烯烃，非必要地还有一种溶剂或稀释剂且非必要地还有受控量的氢气；4)在其中由低分子量催化剂制造的聚合物的熔体指数等于或大于反应器产物的理想熔体指数的大约两倍的条件下，在该反应器中，以固定速率持续地添加该低分子量催化剂；5)通过在同一反应器中，以足以制造聚合物产物的理想熔体指数的速率，持续地添加该高分子量催化剂，而控制该聚合物产物的熔体指数，其中由该高分子量催化剂所制造的聚合物的分子量相对于由该低分子量催化剂所制造的聚合物的分子量的比值(M_{wH}/M_{wL})，介于约1.5至约15的范围；及(6)回收该聚合物产物。

就此述的新颖方法而言，可通过调整加工条件而量身订作聚合物性质。一般就乙烯基聚合物而言，长链分支量随着乙烯浓度的减少而增加。因此，特别在溶液聚合反应中，可通过调整乙烯浓度、反应器温度及聚合物浓度，而控制长链分支量。一般而言，较高的反应器温度，导致产生较高水平的含有不饱和末端基的聚合物分子。可通过选择产生较高百分比的乙烯基末端基的催化剂，通过选择具有较高的共聚单体引入能力(亦即较低的 r_1)的催化剂，通过在较高的反应器温度、低的乙烯与共聚单体浓度及高的聚合物浓度下运作，而增加长链分支。若期望较低的长链分支水平，则可通过选择产生较低百分比的乙烯基末端基的催化剂，通过选择具有较低的共聚单体引入能力(亦即较高的 r_1)的催化剂，通过在较低的反应器温度、高的乙烯浓度及低的聚合物浓度运作，而减少长链分支。通过适当地选择加工条件(包括选择催化剂)，可制造具有量身订作的性质的聚合物。就一溶液聚合方法(特别是一连续式溶液聚合方法)而言，稳定状态的乙烯浓度的优选范围，为自总反应器内容物的约0.25重量%至总反应器内容物的约5重量%；而聚合物浓度的优选范围为自反应器内容物的约10重量%至反应器内容物的约45重量%或更高。

一般而言，催化剂效率(以每克过渡金属所制得的聚合物克数为单位而示之)随着温度的增加及乙烯浓度的降低而降低。此外，聚合物产物的分子量一般随着反应器温度的增加而降低，及随着乙烯浓度的降低而降低。亦可通过添加链转移化合物，特别是通过添加氢气，而控制聚烯烃的分子量。

当在一反应器中添加更多的氢气时，一般制得分子量较低的聚合物。在任意具体的聚合条件下，不同的催化剂可能具有不同的氢气耗用速率。因此，当在一个单一反应器中同时使用两种或多种催化剂及使用氢作为分子量控制剂时，其中一种催化剂所转换的氢将多于其它催化剂。因此，由该两种(或更多种)催化剂所制得的聚合物分子的分子量比值，可能不同于各催化剂在相同条件下单独运作时所制得者。

因此，在此公开的聚合方法，采用依据同一反应器方法论或分离反应器方法论所选择的催化剂。同一反应器方法论指测定 M_{wH}/M_{wL} 的一方法，其中在反应条件下，至少一种高分子量催化剂与一种低分子量

催化剂同时用于一个单一反应器中。优选通过将GPC去褶合成单个组分，或通过物理分开单个聚合物部分及测量各分离的组分的 M_w ，而测定各催化剂所制得聚合物的分子量(分别为 M_{wH} 与 M_{wL})。由利用在此公开的本发明的同一反应器方法论所测定的 M_{wH}/M_{wL} 比值，优选大于约1.3，及各催化剂具有实质相同的共聚单体引入作用，不论该两种催化剂在相同条件下在一反应器中单独运作时是否符合这些标准。另一方面，分离反应器方法论指应用一次仅单独使用一催化剂的一聚合方法，以测定各催化剂的 M_w 并因此测定 M_{wH}/M_{wL} 比值，其中各 M_w 系在不受其它催化剂的影响之下测定之。由利用在此公开的本发明的分离反应器方法论所测定的 M_{wH}/M_{wL} 比值，优选大于约1.3，及各催化剂具有实质相同的共聚单体引入作用，不论该两种催化剂同时在一个单一反应器中共同运作时是否符合这些标准。可认知到使用个别反应器方法论以辨识适宜的高分子量与低分子量催化剂，是较为简单的。亦应了解随着 M_{wH}/M_{wL} 比值的增加，同一反应器方法论的使用将更加简单。因此，当使用同一反应器方法论时， M_{wH}/M_{wL} 更优选大于或等于约2，仍然更优选大于或等于约3，且最优选大于或等于约4。应了解依据任意方法论所选择的催化剂，皆可用于本发明的实施方案中。这些方法论并不具排他性。可使用其它的方法，以选择适宜的催化剂。

催化剂的选择：

本发明的聚合物产物的性质，依各催化剂的特性以及使用该催化剂的方法细节而定。通过仔细地选择各催化剂，可量身订作该聚合物产物以达到特定的性质。例如，为制得具有宽广的分子量分布的一聚合物，优选应选择两种(或更多种)催化剂以使得在聚合条件下的分子量差异(M_{wH}/M_{wL})大，优选大于4.0，更优选大于6.0，甚至更优选大于8.0。就具有窄的分子量分布的一聚合物而言，所选择的催化剂应当优选使得 M_{wH}/M_{wL} 较小，优选4.0或更小，更优选3.0或更小，仍然更优选2.5或更小。应了解聚合物分裂(亦即在一聚合物中的高分子量聚合物组分的重量分数)连同 M_{wH}/M_{wL} ，亦显著地影响分子量分布。

催化剂的选择以及用于此述新颖方法中的加工条件细节，可影响长链分支量。长链分支量(以聚合物中每1000个碳原子的长链分支示

之)，一般随着乙烯基封端的聚合物链的水平增加而增加。因为不同的催化剂相对于其它形式的末端具有不同的乙烯基末端水平，优选应选择具有较高的乙烯基末端水平的催化剂，以增加长链分支量。乙烯基封端的链相对于所有热引发的不饱和链末端的总和(例如对于乙烯/ α -烯烃共聚物，为乙烯基+亚乙烯基+顺式+反式)的比值，优选应越高越好。可通过本领域中的已知方法完成不饱和链末端的测定，所述方法优选包括NMR光谱，特别是 ^{13}C NMR光谱，且最优选为 ^1H NMR光谱。使用 ^1H NMR光谱以量化乙烯/ α -烯烃共聚物中的不饱和链末端的一个实例，由Hasegawa等人所提供(于J. Poly. Sci., A部分, 第38卷(2000), 第4641-4648页)，其公开内容在此引入作为参考。

为获致具相当高的长链分支水平的聚合物产物，所选择的催化剂优选应产生高水平的乙烯基封端的链。乙烯基相对于所有末端不饱和现象总和的比值 R_v (如后所定义)，优选相当高。如上述， R_v 可通过 ^1H NMR光谱测定，若无法测定，则可在对应试样中的不同碳原子的峰的强度直接与试样中的贡献核总数成比例的情况下，通过 ^{13}C NMR光谱测定之。

$$R_v = \frac{[\text{乙烯基}]}{[\text{乙烯基}] + [\text{亚乙烯基}] + [\text{顺式}] + [\text{反式}]}$$

其中[乙烯基]为所分离的聚合物中的乙烯基浓度，以乙烯基/1,000碳原子示之；[亚乙烯基]、[顺式]及[反式]分别为分离的聚合物中的亚乙烯基、顺式基与反式基的浓度，以每1,000碳原子的各自量示之。

在本发明的一个方面中，就在一个单一反应器中使用一种以上的催化剂所制造的乙烯均聚物而言，各催化剂的 R_v 大于或等于0.14， R_v 优选大于或等于0.17， R_v 更优选大于或等于0.19， R_v 最优选大于或等于0.21。在一些实施方案中， R_v 大于或等于0.25、0.30、0.35或0.40。在一些实施方案中， R_v 的数值可为0.45或0.50或更高。就在一个单一反应器中使用一种以上的催化剂所制造的密度大于或等于0.920克/毫升的乙烯共聚体而言，各催化剂的 R_v 大于或等于0.13， R_v 优选大于或等于0.15， R_v 更优选大于或等于0.17， R_v 最优选大于或等于0.19。就在一个单一反应器中使用一种以上的催化剂所制造的密度大于或等于0.900克/毫升但小于0.920克/毫升的乙烯共聚体而言，各催化剂的 R_v 大于或等于0.12，

R_v 优选大于或等于0.14, R_v 更优选大于或等于0.16, R_v 最优选大于或等于0.18。就在一个单一反应器中使用一种以上的催化剂所制造的密度大于或等于0.880克/毫升但小于0.900克/毫升的乙烯共聚体而言, 各催化剂的 R_v 大于或等于0.10, R_v 优选大于或等于0.12, R_v 更优选大于或等于0.14, R_v 最优选大于或等于0.16。就在一个单一反应器中使用一种以上的催化剂所制造的密度小于0.880克/毫升的乙烯共聚体而言, 各催化剂的 R_v 大于或等于0.08, R_v 优选大于或等于0.10, R_v 更优选大于或等于0.12, R_v 最优选大于或等于0.16。

就上面刚刚描述的所有乙烯均聚物与共聚体而言, 用于一个单一反应器中的至少两种催化剂, 优选具有实质相同的共聚单体引入作用; M_{wH}/M_{wL} 优选介于约1.5至约15的范围; 而所用的方法优选为气相、淤浆或溶液方法。更优选地, 就上面刚刚描述的所有乙烯均聚物与共聚体而言, 用于一个单一反应器中的至少两种催化剂, 具有实质相同的共聚单体引入作用; M_{wH}/M_{wL} 介于约1.5至约15的范围; 而所用的方法为连续式溶液方法, 特别是其中反应器中的稳定态聚合物浓度至少为反应器内容物的约15重量%及乙烯浓度为约反应器内容物重量的3.5%或更小的一连续式溶液方法。仍然更优选地, 就上面刚刚描述的所有乙烯均聚物与共聚体而言, 用于一个单一反应器中的至少两种催化剂, 具有实质相同的共聚单体引入作用; M_{wH}/M_{wL} 介于约1.5至约15的范围; 而所用的方法为连续式溶液方法, 其中反应器中的稳定态聚合物浓度至少为反应器内容物的约重量18%及乙烯浓度为约反应器内容物重量的2.5%或更小。最优选地, 就上面刚刚描述的所有乙烯均聚物与共聚体而言, 用于一个单一反应器中的至少两种催化剂, 具有实质相同的共聚单体引入作用; M_{wH}/M_{wL} 介于约1.5至约15的范围; 而所用的方法为连续式溶液方法, 其中反应器中的稳定态聚合物浓度至少为反应器内容物的约20重量%及乙烯浓度为反应器内容物的约2.0重量%或更小。就上面刚刚描述的所有乙烯均聚物与共聚体而言, 该共聚体优选包括乙烯与选自 C_{3-10} α -烯烃的至少一种烯烃(特别是丙烯、1-丁烯、1-己烯及1-辛烯)的共聚体, 该共聚体的熔体指数优选介于约0.1至约500的范围, 更优选介于约0.1至约100的范围。

可通过控制在此述新颖方法中使用一种以上的催化剂所制得聚合

物的高分子量组分与低分子量组分之间的长链分支的分布与性质，而制备具有理想性质的量身订作的聚合物。例如，通过选择一种具有高的 R_v 数值的低分子量催化剂及一种具有低的 R_v 数值的高分子量催化剂，长链分支将主要为低分子量催化剂所产生的长度。通过选择一种具有低的 R_v 数值的低分子量催化剂及一种具有高的 R_v 数值的高分子量催化剂，长链分支将主要为高分子量催化剂所产生的长度。可使用 R_v (高或低)与分子量(高或低)的其它变化，以选择用于制造理想的聚合物的一对催化剂。因此，通过适当地选择一对催化剂，可控制和/或量身订作该聚合物的物理性质，如分子量分布、长链分支量、长链分支的平均长度、长链分支在整个分子量分布中的分布等。

此述的新颖方法可非必要地使用一个以上的反应器，特别是使用一个第二反应器，其中该第二反应器含有一附加的催化剂(特别是一种齐格勒-纳塔催化剂或铬催化剂)。

因此，提供用于制备乙烯均聚物或乙烯/ α -烯烃共聚体的一种方法，及由其制得的新颖组合物。该方法包括一个或多个下列步骤：1)在第一反应容器中，在连续式溶液聚合条件下，接触(a)乙烯与非必要地一种或多种 α -烯烃、(b)数种单一地址催化剂(其中 M_{wH}/M_{wL} 自约1.5至约40)及(c)非必要地一活化共催化剂；2)在连续式溶液聚合条件下，继续自第一反应器将反应器内容物送入第二反应器中，该内容物含有(d)乙烯与非必要地一种或多种 α -烯烃、(e)一种齐格勒-纳塔催化剂或铬催化剂及(f)非必要地一活化共催化剂；3)自所产生的聚合物溶液中移除溶剂；及4)回收产物。含有单一地址催化剂或齐格勒-纳塔催化剂(或铬催化剂)的附加的反应器，如一个第三或第四反应器，能以与第一或第二反应器呈系列或平行的方式使用。

单一地址催化剂中的至少一者的 R_v ，优选大于或等于约0.12。单一地址催化剂中的各者，优选具有实质相同的共聚单体引入作用，第一反应器中的稳定态聚合物浓度至少为反应器内容物的约15重量%或更大及乙烯浓度为反应器内容物的约3.5重量%或更小。更优选地，第一反应器中的稳定态聚合物浓度至少为反应器内容物的约18重量%或更大及乙烯浓度为反应器内容物的约2.0重量%或更小。优选第一反应器的温度至少130°C，而第二反应器的温度高于第一反应器。 M_{wH}/M_{wL} 亦

优选自约1.5至约15，更优选自约2.5至约10，最优选自约4.0至约10。

亦可通过一种方法而制备乙烯均聚物或乙烯/ α -烯烃共聚体，该方法包括一个或多个下列步骤：1)在第一反应容器中，在连续式溶液聚合条件下，接触(a)乙烯与非必要地一种或多种 α -烯烃、(b)数种单一地址催化剂(其中 M_{wH}/M_{wL} 自约1.5至约40)及(c)非必要地一活化共催化剂；2)在连续式溶液聚合条件下，在至少一个附加的反应容器中，接触(d)乙烯与非必要地一种或多种 α -烯烃、(e)一种齐格勒-纳塔催化剂或铬催化剂及(f)非必要地一活化共催化剂；3)将来自第一反应器的溶液与来自附加的反应容器的溶液混合；4)自所产生的聚合物溶液中移除溶剂；及5)回收产物。类似地，含有单一地址催化剂或齐格勒-纳塔催化剂(或铬催化剂)的附加的反应器，如一个第三或第四反应器，能以与第一或第二反应器呈串联或并联的方式使用。

单一地址催化剂中的至少一者的 R_v ，优选大于或等于约0.12。单一地址催化剂中的各者，优选具有实质相同的共聚单体引入作用，第一反应器中的稳定态聚合物浓度至少为反应器内容物的约15重量%或更大及乙烯浓度为反应器内容物的约3.5重量%或更小。该反应器中的稳定态聚合物浓度更优选至少为反应器内容物的约18重量%或更大及乙烯浓度为反应器内容物的约2.0重量%或更小。优选第一反应器的温度至少130℃，而第二反应器的温度高于第一反应器。 M_{wH}/M_{wL} 亦优选自约1.5至约15，更优选自约2.5至约10，最优选自约4.0至约10。

在本发明的一个实施方案中，在一个反应器中同时使用一对催化剂，其中 M_{wH}/M_{wL} 比值介于约1.5至约15的范围，低分子量催化剂的 R_v 大于或等于约0.12，而高分子量催化剂的 R_v 小于或等于约0.08。优选地，具有位于该范围的 M_w 与 R_v 的催化剂具有实质相同的共聚单体引入作用；而所用的方法为气相、淤浆或溶液方法。更优选地，用于一个单一反应器中的至少两种催化剂具有实质相同的共聚单体引入作用； M_{wH}/M_{wL} 介于约1.5至约15的范围；而所用的方法为连续式溶液方法，特别是其中该反应器中的稳定态聚合物浓度至少为反应器内容物的15重量%且乙烯浓度为反应器内容物的3.5重量%或更小的连续式溶液方法。仍然更优选地，这些催化剂用于一个单一反应器中且具有实质相同的共聚单体引入作用； M_{wH}/M_{wL} 介于约1.5至约15的范围；而所用的

方法为连续式溶液方法，其中该反应器中的稳定态聚合物浓度至少为反应器内容物的18重量%且乙烯浓度为反应器内容物的2.5重量%或更小。最优选地，这些催化剂用于一个单一反应器中且具有实质相同的共聚单体引入作用； M_{wH}/M_{wL} 介于约1.5至约15的范围；而所用的方法为连续式溶液方法，其中该反应器中的稳定态聚合物浓度至少为反应器内容物的20重量%且乙烯浓度为反应器内容物的2.0重量%或更小。

在本发明的另一个实施方案中，在一个反应器中同时使用一对催化剂，其中 M_{wH}/M_{wL} 比值介于约1.5至约15的范围，低分子量催化剂的 R_v 小于或等于约0.08，而高分子量催化剂的 R_v 大于或等于约0.12。优选地，具有该 M_w 与 R_v 范围的催化剂具有实质相同的共聚单体引入作用；而所用的方法为气相、淤浆或溶液方法。更优选地，用于一个单一反应器中的具有该 M_w 与 R_v 范围的至少两种催化剂，具有实质相同的共聚单体引入作用，而所用的方法为连续式溶液方法，特别是其中该反应器中的稳定态聚合物浓度至少为反应器内容物的15重量%且乙烯浓度为反应器内容物的3.5重量%或更小的连续式溶液方法。仍然更优选地，具有该 M_w 与 R_v 范围的催化剂用于一个单一反应器中且具有实质相同的共聚单体引入作用，而所用的方法为连续式溶液方法，其中该反应器中的稳定态聚合物浓度至少为反应器内容物的18重量%且乙烯浓度为反应器内容物的2.0重量%或更小。最优选地，具有该 M_w 与 R_v 范围的催化剂用于一个单一反应器中且具有实质相同的共聚单体引入作用，而所用的方法为连续式溶液方法，其中该反应器中的稳定态聚合物浓度至少为反应器内容物的20重量%且乙烯浓度为反应器内容物的1.5重量%或更小。

在本发明的仍然另一个实施方案中，提供新颖的乙烯均聚物与乙烯共聚体，以及提供用于制造这些聚合物的一种方法。具有改良性质的乙烯均聚物或乙烯共聚体，包含至少一种 C_{4-20} α -烯烃，优选为 C_{6-10} α -烯烃，非必要地另外包含一非共轭二烯，其中在一反应器中同时使用数种催化剂(优选为金属茂催化剂)；其中 M_{wH}/M_{wL} 比值介于约1.5至约15的范围，优选自约2.5至约10，更优选自约4.0至约10；低分子量催化剂的 R_v 大于或等于约0.12，优选大于或等于约0.14，更优选大于或等于约0.18，最优选大于或等于约0.25；而高分子量催化剂的 R_v 大于或等于

约0.12, 优选大于或等于约0.14, 更优选大于或等于约0.18, 最优选大于或等于约0.22; M_{wL} 大于或等于共聚体 M_w 的约50%, 优选大于或等于共聚体 M_w 的约60%; 级分小于或等于0.20, 优选小于或等于0.15, 更优选小于或等于0.10; 共聚体的密度大于或等于0.880克/毫升, 优选大于或等于0.890克/毫升, 更优选大于或等于0.900克/毫升, 最优选大于或等于0.920克/毫升; 共聚体的熔体指数(I_2)介于约0.01至约100的范围, 优选介于约0.02至约50的范围, 更优选介于约0.05至约20的范围。优选具有该 M_{wL} 与 R_v 范围的催化剂, 具有实质相同的共聚单体引入作用, 而所用的方法为气相、淤浆或溶液方法。

更优选地, 用于一个单一反应器中的具有前述 M_{wL} 与 R_v 、分裂、密度及 I_2 范围的至少两种催化剂, 具有实质相同的共聚单体引入作用, 而所用的方法为连续式溶液方法, 特别是其中该反应器中的稳定态聚合物浓度至少为反应器内容物的约15重量%且乙烯浓度为反应器内容物的约3.5重量%或更小的连续式溶液方法, 反应器的温度至少为130°C, 送至该反应器的进料中的氢气浓度, 为送至该反应器的总进料重量的约0.10 ppm或更小, 优选为约0.05 ppm或更小, 仍然更优选为约0.02 ppm或更小。

仍然更优选地, 具有前述 M_{wL} 与 R_v 、分裂、密度及 I_2 范围的催化剂用于一个单一反应器中, 且具有实质相同的共聚单体引入作用, 而所用的方法为连续式溶液方法, 其中该反应器中的稳定态聚合物浓度至少为反应器内容物的约18重量%且乙烯浓度为反应器内容物的约2.0重量%或更小, 反应器的温度至少为140°C, 而送至该反应器的进料中的氢气浓度, 为送至该反应器的总进料重量的约0.10 ppm或更小, 优选为约0.05 ppm或更小, 仍然更优选为约0.02 ppm或更小。

甚至更优选地, 具有前述 M_{wL} 与 R_v 、分裂、密度及 I_2 范围的催化剂用于一个单一反应器中, 且具有实质相同的共聚单体引入作用, 而所用的方法为连续式溶液方法, 其中该反应器中的稳定态聚合物浓度至少为反应器内容物的约20重量%且乙烯浓度为反应器内容物的约1.5重量%或更小, 反应器的温度至少为150°C, 而氢气浓度为送至该反应器的总进料重量的约0.10 ppm或更小, 优选为约0.05 ppm或更小, 仍然更优选为约0.02 ppm或更小。

最优选地，具有前述 M_{wL} 与 R_v 、分裂、密度及 I_2 范围的催化剂用于一个单一反应器中，且具有实质相同的共聚单体引入作用，而所用的方法为连续式溶液方法，其中该反应器中的稳定态聚合物浓度至少为反应器内容物的20重量%且乙烯浓度为反应器内容物的0.5重量%或更小，反应器的温度至少为150℃，而氢气浓度为送至该反应器的总进料重量的约0.02 ppm或更小。

其它的催化剂选择标准包括但不限于 r_1 与 r_1^H/r_1^L 。例如，可使用符合一个或多个下列标准的两种或多种催化剂，以制造本发明的一些实施方案中的理想聚合物，这些标准为：各催化剂的 r_1 优选为约18或更小，更优选为约14或更小，且甚至更优选为约10或更小； r_1^H/r_1^L 优选介于约0.25至约4之间，更优选介于约0.3至约3.5之间，甚至更优选介于约0.4至约2.5之间，介于约0.5至约2之间，介于约0.6至约1.7之间，介于约0.7至约1.4之间，或介于约0.8至约1.2之间；且最优选介于约0.9至约1.1之间； R_v 优选为约0.10或更大，更优选为约0.14或更大，及甚至更优选为约0.19或更大；及 M_{wH}/M_{wL} 优选为约1.3或更大，更优选自约1.5至约40，且甚至更优选自约1.5至约15。可采用一种或多种前述标准的任意变化，以选择催化剂。虽然上述范围是优选的，亦可使用其它的范围(特别是位于所述范围之外的那些)，以选择适宜的催化剂。

应用：

依据本发明实施方案所制造的聚合物，具有多种有效应用。例如，可使用所有常规的聚烯烃加工处理技术，自该聚合物制造加工制品。有效的制品包括薄膜(如浇铸、吹塑及压出涂覆薄膜)，包括多层薄膜，纤维(如人造纤维，包括使用在此公开的一种共聚体作为至少一种包括至少一部分纤维表面的组分)、纺粘纤维或熔喷纤维(使用如第4,430,563号美国专利、第4,663,220号美国专利、第4,668,566号美国专利或第4,322,027号美国专利公开的系统，这些专利在此引入作为参考)，及胶纺纤维(如第4,413,110号美国专利公开的系统，该专利在此引入作为参考)，由这样的纤维(包括例如这些纤维与其它纤维(如PET或棉)的掺合物)所制造的织造和非织造织物(如第3,485,706号美国专利公开的射流喷网法非织造织物，该专利在此引入作为参考)或结构，及模制品(如使

用注射模制方法、吹模法或旋转模制方法所制造的那些)。可依据第5,685,128号美国专利所述的薄膜结构与制造方法,制造单层与多层薄膜,该专利在此完整引入作为参考。此述的聚合物亦可用于线缆和涂敷操作,以及用于真空成形操作中的薄板压出。此外,在此公开的聚合物可取代在第6,270,856号美国专利、第5,674,613号美国专利、第5,462,807号美国专利、第5,246,783号美国专利和第4,508,771号美国专利中描述的组合物和结构中使用的某些中一种或多种,这些专利中的每个在此完整引入作为参考。

其中可使用在此公开的本发明聚合物的具体应用,包括但不限于温室薄膜、收缩薄膜、透明收缩薄膜、层压薄膜、压出涂层、衬垫、透明衬垫、外包装用薄膜、农业用薄膜、高强度发泡体、软性发泡体、刚性发泡体、交联式发泡体、用于缓冲应用的高强度发泡体、隔音发泡体、吹模瓶、线缆套壳(包括中压与高压电缆套壳)、线缆绝缘材料(特别是中压与高压电缆绝缘材料)、电信电缆套壳、光纤套壳及冷冻食品包装。熟练技术人员将了解在此公开的新颖聚合物与组合物的其它应用。

亦可适宜地制备适用的组合物,其包括如本发明实施方案的聚合物及至少一种其它的天然或合成聚合物。优选的其它聚合物包括但不限于热塑性塑料,如苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、聚苯乙烯(包括高抗冲聚苯乙烯)、乙烯乙醇共聚物、乙烯丙烯酸共聚物、其它烯烃共聚物(特别是聚乙烯共聚物)与均聚物(如使用常规的非均相催化剂所制造的那些)。实例包括通过第4,076,698号美国专利的方法所制造的聚合物,该专利在此引入作为参考,如第5,272,236号美国专利所述的其它直链或实质直链聚合物,及其混合物。其它的实质直链聚合物及常规的HDPE和/或LDPE,亦可用于热塑性组合物中。

实施例

给出下列实施例用于说明本发明的不同的实施方案。这些实例并非意欲限制本发明,如在此处要求的那样。所有的数值皆为近似值。当显示一数值范围时,应了解在该范围之外的实施方案仍涵盖于本发明的范畴之内,除非另外说明。在下列实施例中,通过数种方法进行

聚合物的特性分析。亦取得这些聚合物的性能数据。大部分的方法与试验依据ASTM标准，如果适用，或已知程序而进行。

在一TA(杜邦)差示扫描量热计(DSC)上，进行差示扫描量热法的测量。各试样以100°C/分钟熔融，以10°C/分钟冷却，及通过以10°C/分钟自-30°C至140°C扫描，而记录常规的DSC吸热线。使用华特斯(Waters) 150°C高温凝胶渗透色谱(GPC)，在标准运作条件下使用三氯苯作为溶剂，而产生GPC数据。使用RMS 800分析器，在190°C获得低剪切流变学数据。吹塑薄膜于一条爱根(Egan)吹塑薄膜生产线上制造。

凝胶渗透色谱(GPC)数据通过使用华特斯(Waters) 150C/ALC、聚合物实验室(Polymer Laboratories)型号PL-210或聚合物实验室型号PL-220所产生。管柱与转盘区于140°C运作。所用的管柱是3个聚合物实验室的10微米混合型B管柱。以位于50毫升1,2,4-三氯苯中的0.1克聚合物的一浓度，制备试样。用于制备试样的1,2,4-三氯苯，含有220 ppm丁基化羟基甲苯(BHT)。通过在160°C轻微地搅拌2小时，而制备试样。所用的注射体积为100微升，流速为1.0毫升/分钟。使用购自聚合物实验室的具有窄分子量分布的聚苯乙烯标准，进行GPC的校正。使用下列等式(如述于Williams与Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 第6期, 第621页(1968)), 将这些聚苯乙烯标准的峰值分子量转换为聚乙烯分子量:

$$M_{\text{聚乙烯}} = A \times (M_{\text{聚苯乙烯}})^B$$

其中M是分子量，A的数值为0.4316，而B等于1.0。使用Viscotek TriSEC软件，进行分子量的计算。

然后将GPC数据加以去褶皱，而得到对于两个分子量组分而言最近真的拟合。有许多可从商业上也可从文献中得到的去褶皱算法。依据所用的假设，这些算法可能导向不同的答案。在此所概述的算法，针对两个最近真的分子量分布的去褶皱问题是最佳化的(加上一个可调整的误差项)。为容许主要的分布因大分子体引入作用及反应器条件(亦即温度、浓度)的小幅波动而起的变异，调整该基本函数以引入正态分布项。该项容许沿着分子量轴，而将各分量的基本函数“曳尾(smear)”至不同的程度。其优点在于该基本函数在极限值(低长链分支、完美的浓度与温度控制)时，将变成简单、最近真的弗洛里(Flory)分布。

导出3个分量(j=1、2、3)，而第3个分量(j=3)为一可调整的误差项。必须将GPC数据加以标准化，及适当地转化成重量级分相对于Log₁₀分子量向量。换言之，各个可能的去褶合曲线应包括一高度向量h_i(其中高度于Log₁₀分子量的已知区间进行记录)，该h_i已适当地自洗提体积定义域转化至Log₁₀分子量定义域，及将h_i加以标准化。此外，应使这些数据适用于微软EXCEL™的应用。

在去褶合中设下数个假设。各分量j包括一个最近真的弗洛里分布，其已使用参数σ_j而由一正态或高斯(Gaussian)扩展函数加以褶合。将所得的3个基本函数用于卡方X²求极小值例行程序中，以找出最拟合h_i中的n点的参数，GPC数据向量。

$$X^2(\mu_j, \sigma_j, w_j) = \sum_{i=1}^n \left[\sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^{20} w_j \cdot M_i^2 \cdot \lambda_{j,k}^2 \cdot \text{CumND}_{j,k} \cdot e^{-\lambda_{j,k} \cdot M_i} \cdot \Delta \text{Log}_{10} M - h_i \right]^2$$

$$\lambda_{j,k} = 10^{\mu_j + \frac{k-10}{3} \sigma_j}$$

使用EXCEL™函数“NORMDIST(x, 平均, 标准偏差, 累积)”计算变量CumND_{j,k}，其中的参数设定如下：

$$x = \mu_j + (k-10) \cdot \sigma_j / 3$$

$$\text{平均} = \mu_j$$

$$\text{标准偏差} = \sigma_j$$

$$\text{累积} = \text{TRUE}$$

下列的表I概述这些变量与它们的定义。

使用微软EXCEL™软件应用程序“规划求解(Solver)”足以完成该项工作。在“规划求解”软件中添加约束条件，以确保适当的求极小值方法。

表I: 变量的定义

变量名称	定义
$\lambda_{j,k}$	分量j、正态分布分割区k的最近真的(弗洛里)分布的数量平均分子量的倒数
σ_j	分量j的正态(高斯(Gaussian))扩展函数的σ值(方差平方根)
w_j	分量j的重量级分
K	标准化项(1.0/Log _e 10)
M_i	洗提体积分割区i的分子量

h_i	在分割区i的 Log_{10} (分子量)绘图的高度
n	在Log分子量绘图中的分割区数目
i	Log分子量分割区指数(1至n)
j	分量指数(1至3)
l. k	正态分布分割区指数
$\Delta \log_{10}M$	在高度相对于 $\log_{10}M$ 的绘图中, $\log_{10}M_i$ 与 $\log_{10}M_{i-1}$ 之间的平均差异

导自卡方求极小值法的8个参数为 μ_1 、 μ_2 、 μ_3 、 σ_1 、 σ_2 、 σ_3 、 w_1 与 w_2 。后续自 w_1 与 w_2 导出 w_3 ，因为该三项分量的总和必须等于1。表II系用于EXCEL程序的“规划求解”软件的约束条件。

表II: 约束条件概述

叙述	约束条件
级分1的最大值	$w_1 < 0.95$ (使用者可加以调整)
扩展函数的下限	σ_1 、 σ_2 、 $\sigma_3 > 0.001$ (必须为正数)
扩展函数的上限	σ_1 、 σ_2 、 $\sigma_3 < 0.2$ (使用者可加以调整)
标准化级分	$w_1 + w_2 + w_3 = 1.0$

应了解的其它约束条件，包括仅容许 $\mu_j > 0$ 的限制；但是若正确地初始化“规划求解”软件，则不需要输入该项约束条件，因“规划求解”软件的例行程序不会将任意 μ_j 移至小于约0.005的数值。同时，应了解 w_j 皆为正数。该项约束条件可在“规划求解”软件之外处理。若已知 w_j 沿着区间 $0.0 < P_1 < P_2 < 0.1$ 的两个点开始选择，从而 $w_1 = P_1$ ， $w_2 = P_2 - P_1$ ，而 $w_3 = 1.0 - P_2$ ；则约束 P_1 与 P_2 相当于上述对于 w_j 的约束条件。

表III概述在“Option tab”之下的“规划求解”软件的设定。

表III: “规划求解”软件的设定

标记	数值或选择
时间最大值(秒)	1000
迭代法	100
精确度	0.000001
容许偏差(%)	5
收敛性	0.001
估算值	正切
导数	正向
搜寻	牛顿
所有的其它选项	未选择

可通过假设两个理想的弗洛里分量，其赋予所观察到的GPC分布的所观察到的重量平均、数量平均及z-平均分子量，而获致对于 μ_1 、 μ_2 、 w_1 与 w_2 数值的首次猜测。

$$M_{n,GPC} = \left[w_1 \cdot \frac{1}{10^{\mu_1}} + w_2 \cdot \frac{1}{10^{\mu_2}} \right]^{-1}$$

$$M_{w,GPC} = \left[w_1 \cdot 2 \cdot 10^{\mu_1} + w_2 \cdot 2 \cdot 10^{\mu_2} \right] / M_{n,GPC}$$

$$M_{z,GPC} = \left[w_1 \cdot 6 \cdot 10^{\mu_1} + w_2 \cdot 6 \cdot 10^{\mu_2} \right] / M_{w,GPC}$$

$$w_1 + w_2 = 1$$

然后计算 μ_1 、 μ_2 、 w_1 与 w_2 的数值。应仔细地调整这些数值，以容许一小幅误差项 w_3 ，及在进入“规划求解”软件以进行求极小值步骤之前，符合表II中的约束条件。 σ_j 的起始数值皆设定于0.05。

用于收集所选择的聚合物级分的制备级凝胶渗透色谱(GPC)，于一华特斯(Waters) 150C/ALC上进行，其配备有制备级泵压头，及以一个3000毫升的注射回路与14毫升的试样瓶加以改良。该管柱与转盘区于140°C运作。所用的制备级GPC管柱是舟帝公司(Jordi Associates)的5微米二乙烯苯(DVB)管柱(型录编号15105)。管柱尺寸为长度500毫米，内径22毫米。1,2,4三氯苯用于该二试样的制备中，及作为色谱移动相。以位于50毫升溶剂中的0.1克聚合物的一浓度，制备试样。用于制备该试样的溶剂含有200 ppm丁基化羟基甲苯(BHT)。通过在160°C轻微地搅拌2小时，而制备试样。所用的注射体积为2,500微升，流速为5.0毫升/

分钟。

进行约200-300次注射，以收集用于离线分析的适宜的试样量。收集跨越整个管柱洗提范围的16个级分，其中的8-12个级分典型地跨越试样洗提范围。在起动期间，通过折射指数分析而校验洗提范围。使用配备有一真空控制器模块V-805与一加热浴模块B-409的Buchi Rotovapor R-205单元，将所收集的溶剂级分蒸发至体积为约50-60毫升。然后让这些级分冷却至室温，及通过添加约200毫升甲醇而让聚乙烯物质沉淀。经由具折射指数检测作用的高温GPC分析，而完成分子量分化的校验。由GPC分析所测得的典型的级分多分散性，为约1.1至1.4。

通过直接测定各色谱数据分割区的特性粘度与分子量，而获得所选择级分的重量平均分支指数。色谱系统系由聚合物实验室型号PL-210或聚合物实验室型号PL-220，其配备有一Viscotek差示粘度计型号210R，以及一精确度检测器二角度雷射光散射检测器型号2040所组成。使用光散射检测器的15度角度，以计算分子量。

该管柱与转盘区于140°C运作。所用的管柱系3个聚合物实验室的10微米混合型B管柱。所用的溶剂为1,2,4-三氯苯。以位于50毫升溶剂中的0.1克聚合物的一浓度，制备试样。用于制备试样的溶剂含有200 ppm丁基化羟基甲苯(BHT)。通过在160°C轻微地搅拌2小时，而制备试样。所用的注射体积为100微升，流速为1.0毫升/分钟。

使用购自聚合物实验室的具窄分子量分布的聚苯乙烯标准，进行GPC管柱组的校正。使用一直链聚乙烯均聚物，以可追溯至NBS 1475的方式进行检测器的校正。使用¹³C NMR以校验该均聚物标准的直链性与组成。以已知的浓度与注射体积为基础，就质量校验的目的校正折射计。使用1.01分升/克的一数值，以NBS 1475校正粘度计；及使用52,000道耳顿的分子量，以NBS 1475校正光散射检测器。

用于测定多检测器偏移的系统性方法的进行方式，与Mourey与Balke，“聚合物色谱法”：T. Provder编辑；ACS论文集系列第521号；美国化学学会：华盛顿特区，(1993)，第180-189页以及Balke等人；T. Provder编辑；ACS论文集系列第521号；美国化学学会：华盛顿特区，(1993)，第199-219页中所述者相符，两者皆在此完整引入作为参考。三重检测器结果是根据聚苯乙烯窄标准校正曲线，利用聚苯乙烯标准

参考物质NBS 706(国家标准局)或陶氏化学公司的聚苯乙烯树脂1683相对于聚苯乙烯管柱的校正结果。

通过分析多分散性为约3及分子量为115,000的一直链聚乙烯均聚物,以验证检测器的校准与校正工作。验证所得的直链均聚物的马克-霍温克(Mark-Houwink)图的斜率,在分子量为30,000与600,000之间时介于0.725至0.730的范围内。验证程序包括分析最少3次注射,以确保可信度。使用上述Williams与Ward的方法,将这些聚苯乙烯标准的峰值分子量转换为聚乙烯分子量。聚苯乙烯校正方法与绝对三重检测器方法之间的 M_w 与 M_n 的一致性,对于聚乙烯均聚物来说,被验证在5%之内。

获得特性粘度数据的方式,与第4,463,598号美国专利中所述的汉尼(Haney)4-毛细管粘度计相符,其在此引入作为参考。获得分子量数据的方式,与Zimm(Zimm, B. H., J. Chem. Phys., 第16期,第1099页(1948))与Kratochvil(Kratochvil, P., “来自聚合物溶液的典型光散射作用”, Elsevier, Oxford, 纽约, (1987))中所公开的那些相符。用于测定特性粘度与分子量的总注射浓度,得自直链聚乙烯均聚物的试样折射指数面积与折射指数检测器校正,及发现所有的试样皆位于标称浓度的实验误差之内。假设色谱浓度够低,而不需要哈金斯(Huggin)常数(浓度对于特性粘度的效应)及第二维里系数效应(浓度对于分子量的效应)。

就含有共聚单体的试样而言,所测得的 g' 代表归因于共聚单体的长链分支以及短链分支效应。就含有共聚物组分的试样而言,如上述Scholte等人所教导的,应除去短链分支结构的贡献。若引入共聚单体的方式,使得证明在低分子量与高分子量组分中的短链分支结构皆相等与恒定,则可自共聚物试样直接计算介于100,000与500,000之间的长链分支指数的差异。在无法证明在高分子量与低分子量组分中的共聚单体引入作用为相等与恒定的情况下,则需要制备级GPC分馏作用,以分离多分散性低于1.4的窄分子量级分。使用 ^{13}C NMR,以测定制备级分中的共聚单体含量。

可选地,在无法显示在高分子量与低分子量组分中的共聚单体引入作用为相等与恒定的情况下,建立一系列具有相同共聚单体的直链

共聚物的 g' 相对于共聚单体的校正以修正共聚单体的含量。然后分析对应理想分子量区域的所分离级分的 g' 值,及经由共聚单体校正函数加以修正,以除去来自 g' 的共聚单体效应。估算高分子量物种的每分子的分支数目。

亦通过GPC方法测定每分子的长链分支数目。将高温GPC结果(HTGPC)与高温GPC光散射结果(HTGPC-LS)比较。这样的测量便利地记录在含有光散射与浓度检测器的一经校正的GPC系统上,其允许自单一的色谱系统与注射而收集所需的数据。这些测量系假定HTGPC的分离机制归因于一聚合物分子中的最长的连续不间断的主链片段(亦即主链)。因此,其假定HTGPC所得的分子量可产生聚合物的主链分子量(直链当量分子量)。通过自HTGPC-LS所得的绝对分子量减去主链分子量估算值,而得在任意色谱数据分割区的主链上所添加的长链分支的分子量平均总和。若聚合物中的高分子量与低分子量物种的共聚单体含量的差异显著,则必需使用高分子量催化剂的知识,自HTGPC-LS结果减去共聚单体的重量。

假定添加至高分子量聚合物的长链分支的平均分子量,相当于整体聚合物(同时考量高分子量与低分子量物种)的数量平均分子量。可选地,通过将低分子量物种的重量平均分子量(经由去褶皱合技术获得)除以低分子量物种的多分散性估算值,可得一长链分支的平均分子量估算值。若聚合物中的高分子量与低分子量物种的共聚单体含量的差异显著,则必需首先使用有关低分子量催化剂的共聚单体引入作用的知识,自数量平均分子量结果加上或减去共聚单体的差示性总重。

通过将全部长链分支的分子量总和除以长链分支的平均分子量,而估算在任意色谱分割区的长链分支数目。通过将经去褶皱合高分子量峰值加权的该长链分支数目加以平均,而测定高分子量物种的长链分支平均量。虽然设下有关GPC分离作用的假定,及事实上聚合物主链因在接近主链片段的链末端处引入一长链分支之故而可延伸,但我们发现分支数目的测量在预测树脂性能方面非常有效。

此述聚合物实施方案的额外性质公开于2002年3月15日由Alexander W. DeGroot等人同时提交的美国专利申请中,其名称为“高熔体强度聚合物及其制备方法(High Melt Strength Polymers and Method

of Making Same)”，其在此完整引入作为参考。

在以干燥的纯氮清洗及通过装填有活化氧化铝与承载于氧化铝之上的混合型金属氧化物催化剂(可自Engelhard公司取得的Q-5催化剂)的双重管柱之后，使用四氢呋喃(THF)、二乙基醚、甲苯、己烷及ISOPAR E(得自Exxon化学公司)。除非另外说明，使用手套箱、高度真空或施冷克(Schlenk)技术，在氮气或氩气惰性环境下，使用经严格干燥与脱氧的溶剂，而进行催化剂组分的所有合成与处理。rac-(二甲基甲硅烷基双(茚基))钪二甲基系购自Albemarle公司。

(C₅Me₄SiMe₂N^tBu)钛(η⁴-1,3-戊二烯)(催化剂A)的合成

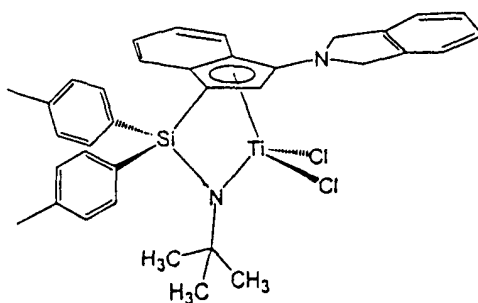
可依据第5,556,928号美国专利的实施例17(该专利的公开内容在此完整引入作为参考)，合成催化剂A。

二甲基甲硅烷基(2-甲基-s-茚满并环戊二烯)(叔丁基酰胺基)钛1,3-戊二烯)(催化剂B)的合成

可依据第5,965,756号美国专利的实施例23(该专利的公开内容在此完整引入作为参考)，合成催化剂B。

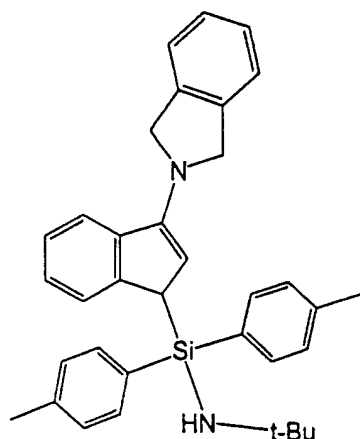
(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二-对-甲苯基-1-((1,2,3,3a, 7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异氮茚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基酸阴离子-(2-)-N-)二甲基钛(催化剂C)的合成

(1) 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二(对-甲苯基)-1-((1,2,3,3a, 7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异氮茚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷氨基酸阴离子-(2-)-N-)钛的制备



(A) N-(叔丁基)-N-(1,1-对-甲苯基)-1-(3-(1,3-二氢-2H-异氮茚-2-

基)-1H-茛基)甲硅烷基)胺的制备



在溶于20毫升四氢呋喃(THF)的1.70克(5.35毫摩尔)N-(叔丁基)-N-(1-氯-1,1-二(3-对-甲苯基)甲硅烷基)胺中,添加溶于20毫升四氢呋喃(THF)的1.279克(5.35毫摩尔)1-(1H-3-茛基)-1-(2,3-二氢-1H-异氮茛基)锂盐。在添加之后,搅拌该反应混合物9小时,然后于减压下除去溶剂。以40毫升己烷萃取残余物,及加以过滤。于减压下除去溶剂,而得2.806克灰色固体形式的产物。

^1H (C_6D_6) δ : 1.10 (s, 9H), 2.01 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 4.12 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=1.5$ Hz), 4.39 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}}=11.1$ Hz), 4.57 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}}=11.7$ Hz), 5.55 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=2.1$ Hz), 6.9-7.22 (m, 10H), 7.56 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz), 7.62 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=6.9$ Hz), 7.67 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz), 7.83 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz)。

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ : 21.37, 21.43, 33.78, 41.09, 50.05, 56.56, 104.28, 120.98, 122.46, 123.84, 124.71, 124.84, 126.98, 128.29, 128.52, 129.05, 132.99, 133.68, 135.08, 135.90, 136.01, 138.89, 139.05, 139.09, 141.27, 146.39, 148.48。

(B) N-(叔丁基)-N-(1,1-对-甲苯基)-1-(1,3-二氢-2H-异氮茛-2-基)-1H-茛基)甲硅烷基)胺的二锂盐的制备

在含有2.726克(5.61毫摩尔)N-(叔丁基)-N-(1,1-对-甲苯基)-1-(3-(1,3-二氢-2H-异氮茛-2-基)-1H-茛基)甲硅烷基)胺的50毫升己烷溶液中,添加7.4毫的1.6M正丁基锂溶液。在添加正丁基锂期间,出现黄色沉淀物。在搅拌6小时之后,在熔块上收集该黄色沉淀物,以2 x 25毫升己烷加以清洗,及于减压下干燥而得2.262克黄色粉末形式的产

物。

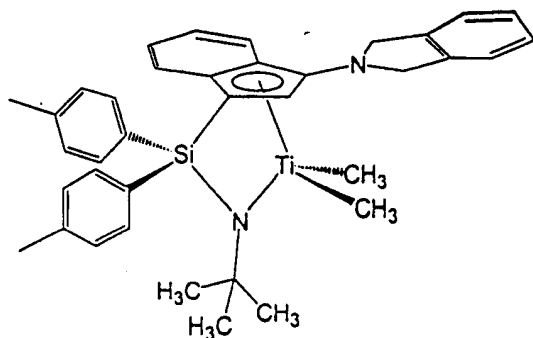
^1H (C_6D_6) δ : 1.17 (s, 9H), 2.30 (s, 6H), 4.51 (s, 4H), 6.21 (s, 1H), 6.47 (m, 2H), 6.97 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}}=8.1$ Hz), 7.15 (m, 2H), 7.23 (m, 2H), 7.50 (m, 1H), 7.81 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz), 8.07 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.2$ Hz)。
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ : 21.65, 38.83, 52.46, 59.82, 95.33, 112.93, 114.15, 115.78, 118.29, 122.05, 122.60, 124.16, 124.78, 126.94, 127.30, 133.06, 134.75, 137.30, 141.98, 148.17。

(C) 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二-对-甲苯基-1-((1, 2,3,3a, 7a-n)-3-(1,3-二氢-2H-异氮茛-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基酸阴离子-(2-)-N-)-钛的制备

在干燥箱中,将1.552克(4.19毫摩尔) $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ 悬浮于20毫升四氢呋喃中。在该溶液中,在1分钟内添加溶于30毫升四氢呋喃中的2.206克(4.19毫摩尔)的N-(叔丁基)-N-(1,1-对-甲苯基)-1-(1,3-二氢-2H-异氮茛-2-基)-1H-茛基)甲硅烷基)胺的二锂盐。然后搅拌该溶液60分钟。之后,添加0.76克(2.75毫摩尔)氯化铅,及搅拌该溶液60分钟。然后在减压下除去四氢呋喃。首先以60毫升二氯甲烷萃取残余物,及加以过滤。在减压下除去溶剂,而留下黑色结晶固体物。添加己烷(30毫升),及搅拌该黑色悬浮液10小时。在熔块上收集固体物,以30毫升己烷加以清洗,及于减压下干燥而得2.23克深紫色固体形式的理想产物。

^1H (THF-d_8) δ : 1.40 (s, 9H), 2.46 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 5.07 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}}=12.3$ Hz), 5.45 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}}=12.6$ Hz), 5.93 (s, 1H), 6.95 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=9.0$ Hz), 7.08 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz), 7.15-7.4 (m, 9H), 7.76 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz), 7.82 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.5$ Hz), 8.05 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=8.7$ Hz)。
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (THF-d_8) δ : 21.71, 21.76, 33.38, 56.87, 61.41, 94.5, 107.95, 122.86, 125.77, 126.68, 127.84, 127.92, 128.40, 128.49, 129.36, 129.79, 131.23, 131.29, 135.79, 136.43, 136.73, 141.02, 141.22, 150.14。

(2) (N-1,1-二甲基乙基)-1,1-二-对-甲苯基-1-((1,2,3,3a, 7a-n)-3-(1,3-二氢-2H-异氮茛-2-基)-1H-茛-1-基)-硅烷氨基酸阴离子-(2-)-N-)-二甲基钛的制备



在干燥箱中，将0.50克二氯(N-1,1-二甲基乙基)-1,1-二-对-甲苯基-1-((1,2,3,3a, 7a-n)-3-(1,3-二氢-2H-异氮茛-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基酸阴离子-(2-)-N-)-钛配合物(0.79毫摩尔)溶于30毫升二乙基醚中。在该溶液中逐滴添加1.14毫升(1.6毫摩尔)的甲基锂(溶于乙醚中的1.6M溶液)，同时搅拌超过1分钟。在甲基锂的添加完成之后，搅拌该溶液1.5小时。在减压下除去二乙基醚，以45毫升己烷萃取残余物。在减压下除去己烷，而得一红色结晶物质。将该固体物溶于7毫升甲苯与25毫升己烷中，加以过滤，及将该溶液置于冷冻器(-27℃)中2天。然后将溶剂倾析，以冷的己烷清洗所产生的结晶。及于减压下干燥而得156毫克的产物。

^1H (C_6D_6) δ : 0.25 (s, 3H), 0.99 (3H), 1.72 (s, 9H), 2.12 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 4.53 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}}=11.7$ Hz), 4.83 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}}=11.7$ Hz), 5.68 (s, 1H), 6.72 (dd, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=8.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}}=6.6$ Hz), 6.9-7.2 (m, 11H), 7.30 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=8.6$ Hz), 7.71 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=8.5$ Hz), 7.93 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz), 8.11 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}}=7.8$ Hz)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ : 21.45, 21.52, 35.30, 50.83, 56.03, 56.66, 57.65, 83.80, 105.64, 122.69, 124.51, 124.56, 125.06, 125.35, 127.33, 128.98, 129.06, 129.22, 133.51, 134.02, 134.62, 136.49, 136.84, 137.69, 139.72, 139.87, 143.84。

(1H-环戊[1]菲-2-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二甲基(催化剂D)的合成

可依据第6,150,297号美国专利的实施例2(该专利的公开内容在此完整引入作为参考)，合成催化剂D。

rac-[二甲基甲硅烷基双(1-(2-甲基-4-苯基)茛基)]锆(1,4-二苯基-1,3-丁二烯)(催化剂E)的合成

可依据第5,616,664号美国专利的实施例15(该专利的公开内容在此完整引入作为参考),合成催化剂E。

rac-[1,2-乙二基双(1-茛基)]锆(1,4-二苯基-1,3-丁二烯)(催化剂F)的合成

可依据第5,616,664号美国专利的实施例11,合成催化剂F。

双(正丁基-环戊二烯基)锆二甲基的合成

可自Boulder Scientific公司购得双(正丁基环戊二烯基)锆二氯化物。在一干燥箱中,将12.00克双(正丁基环戊二烯基)锆二氯化物溶于位于8盎司瓶中的100毫升二乙基醚。在搅拌下,经由注射器逐滴添加位于四氢呋喃(可自Aldrich化学公司取得)中的3.0M氯化甲基镁20.765毫升。在搅拌30分钟之后,在真空中除去挥发性物质。残余物以己烷加以萃取,及通过硅藻土过滤。在真空中汽提己烷,而得一褐色液体,其经¹H与¹³C NMR光谱确定。产量为7.6克。

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a, 7a-n)-3-(吡咯烷基)-1H-茛-1-基)硅烷氨基酸阴离子-(2-)-N-)((2,3,4,5-η)-2,4-戊二烯)钛(催化剂G)的合成

可依据WO 98/06727的实施例21(该专利的公开内容在此完整引入作为参考),合成催化剂G。

脂肪胺阳离子硼酸盐[甲基双(氢化动物脂烷基)铵四(五氟苯基)硼酸盐]的合成

可依据第5,919,983号美国专利的实施例2(该专利的公开内容在此完整引入作为参考),而自ARMEEN® M2HT(可自Akzo-Nobel公司取得)、氢氯酸与Li[B(C₆F₅)₄]制备脂肪胺阳离子硼酸盐。

抗氧化剂/稳定剂添加剂溶液的制备:

通过将6.66克Irgaphos 168与3.33克Irganox 1010溶于500毫升甲苯中,而制备添加剂溶液。因此,该溶液的浓度为20毫克总添加剂/1毫升溶液。

1加仑溶液半分批式反应器的乙烯/1-辛烯共聚反应的通用程序

乙烯与辛烯的溶液半分批式反应器共聚反应,于一个1加仑的金属高压釜反应器中进行,该反应器配备有一机械搅拌器、一具有循环的传热液体的套管(其可加热或冷却以控制反应器内部温度)、一内部热电偶、压力传感器、一部控制计算机与数个入口与出口阀。在聚合反应

期间，持续地监测温度与压力。在含有约1442克Isopar E(作为溶剂)的反应器中，添加实测量的1-辛烯。在搅拌(一般约1,000 rpm或更高)下，将反应器加热至反应温度，然后在理想的压力以乙烯加压，直至溶剂饱和为止。在一干燥箱中通过将适宜的催化剂、共催化剂及任意清除剂(如果想要)组分与附加溶剂的溶液灌注在一起，而制备活性催化剂，所得的总体积(典型地总共10-20毫升)可便利地添加至反应器中。如果想要，在添加活性催化剂溶液之前，可在反应器中分开地添加一部分的清除剂(典型地为烷基铝、铝氧烷或其它的烷基铝化合物)。然后通过注射器将活性催化剂溶液转移至一催化剂添加回路中，然后使用一高压溶剂流，以大约4分钟的时间注入至反应器中。让聚合反应进行理想的时间长度，其间依需要添加乙烯以维持一恒定压力。使用一质量流量计监测反应期间所消耗的乙烯量。在预期的聚合时间之后，使用一底部阀及经过一经加热的输送管线，将反应器中的聚合物溶液倒入一经氮气吹洗的玻璃釜中，该玻璃釜中含有10至20毫升异丙醇(作为催化剂终止剂)。在该釜中添加一整份的上述添加剂溶液(添加剂用量的选择基于聚合反应期间所消耗的乙烯总量，及典型地订标于约1000至2000 ppm的水平)，及彻底地搅拌该溶液。将聚合物溶液倒入一盘中，风干过夜，然后在真空烘箱中干燥2天。记录聚合物的重量，及以每克过渡金属所得的聚合物克数而计算效率。因为乙烯与 α -烯烃的聚合反应的放热性高，在添加活性催化剂之后，通常观察到反应溶液温度的增加(散热现象)。可使用加工控制计算机，通过冷却反应器的套管而于聚合反应期间维持相当恒定的反应温度，但通常可观察到偏离设定点的些许偏差，特别是在催化剂具有相当快速的聚合反应起始速率的情况。若在半分批式反应器中添加过多的催化剂，散热量可能相当大，而单体浓度(特别是乙烯浓度)可能显著地偏离均衡浓度。因为聚合物分子量与共聚单体引入作用显著地仰赖乙烯浓度，因此控制散热量为重要的。就在此所报导的半分批式反应器聚合反应而言，散热量一般控制于5°C或更低。不同催化剂的聚合反应速率显著不同，因此它们的散热量亦不同。可通过调整催化剂的添加量或添加速度，而控制散热量。

实施例1

使用催化剂A的乙烯与1-辛烯共聚反应

使用上述的溶液半分批式反应器聚合反应通用程序,将25克1-辛烯与1442克ISOPAR-E一起添加。加热至165°C,及于反应器总压力约169 psi的情况下,以乙烯加以饱和。通过将催化剂A、脂肪胺阳离子硼酸盐及MMAO-3A的溶液混合,而制备一催化剂溶液,而得6微摩尔钛、7.2微摩尔脂肪胺阳离子硼酸盐及30微摩尔铝。如通用程序中所述,将催化剂溶液添加至反应器中。在1.7分钟的反应时间之后,开启底部阀,及将反应器内容物转移至含有异丙醇的玻璃釜中。加入添加剂溶液,及搅拌聚合物溶液以让其彻底混合。将内容物倒入一玻璃锅中,让其冷却及置于一通风橱中过夜,及于真空烘箱中干燥2天。所分离的聚合物产量为46.4克。产物密度为0.9225克/毫升,熔体指数为48, M_w 为36,900,而 M_n 为13,900。 ^1H NMR分析显示每1000个碳原子具有0.175个乙烯基,每1000个碳原子具有0.402个顺式与反式基,每1000个碳原子具有0.610个亚乙烯基,这意味着 R_v 为0.18。辛烯的摩尔为4%。

实施例2

使用催化剂B的乙烯与1-辛烯共聚反应

使用上述的溶液半分批式反应器聚合反应通用程序,将25克1-辛烯与1442克ISOPAR-E一起添加。加热至165°C,及于反应器总压力约166 psi的情况下,以乙烯加以饱和。通过将催化剂B、脂肪胺阳离子硼酸盐及MMAO-3A的溶液混合,而制备一催化剂溶液,而得6微摩尔钛、7.2微摩尔脂肪胺阳离子硼酸盐及30微摩尔铝。如通用程序中所述,将催化剂溶液添加至反应器中。在3分钟的反应时间之后,开启底部阀,及将反应器内容物转移至含有异丙醇的玻璃釜中。加入添加剂溶液,及搅拌聚合物溶液以让其彻底混合。将内容物倒入一玻璃锅中,让其冷却及置于一通风橱中过夜,及于真空烘箱中干燥2天。所分离的聚合物产量为38克。产物密度为0.9168克/毫升,熔体指数为1.6, M_w 为73,400,而 M_n 为27,500。 ^1H NMR分析显示每1000个碳原子具有0.079个乙烯基,每1000个碳原子具有0.2045个顺式与反式基,每1000个碳原子具有0.1337个亚乙烯基,及 R_v 为0.19。辛烯的摩尔为3%。

实施例3

使用催化剂C的乙烯与1-辛烯共聚反应

使用上述的溶液半分批式反应器聚合反应通用程序,将25克1-辛烯与1442克ISOPAR-E一起添加。加热至165°C,及于反应器总压力约166 psi的情况下,以乙烯加以饱和。通过将催化剂C、脂肪胺阳离子硼酸盐及MMAO-3A的溶液混合,而制备一催化剂溶液,而得1.5微摩尔钛、1.8微摩尔脂肪胺阳离子硼酸盐及7.5微摩尔铝。如通用程序中所述,将催化剂溶液添加至反应器中。在2.6分钟的反应时间之后,开启底部阀,及将反应器内容物转移至含有异丙醇的玻璃釜中。加入添加剂溶液,及搅拌聚合物溶液以让其彻底混合。将内容物倒入一玻璃锅中,让其冷却及置于一通风橱中过夜,及于真空烘箱中干燥2天。所分离的聚合物产量为31.3克。产物密度为0.9109克/毫升,熔体指数为0.084, M_w 为168,000, 而 M_n 为72,400。 ^1H NMR分析显示每1000个碳原子具有0.034个乙烯基,每1000个碳原子具有0.0967个顺式与反式基,每1000个碳原子具有0.0464个亚乙烯基,及 R_v 为0.19。辛烯的摩尔为3%。

实施例1、2与3的结果显示,在这些实施例中所述的反应条件下,催化剂A、B与C具有实质相同的辛烯引入作用。催化剂C相对于催化剂B的 M_w 比值(M_{wH}/M_{wL})为2.29。在这些实施例中所述的反应条件下,催化剂C相对于催化剂A的 M_w 比值(M_{wH}/M_{wL})为4.55。催化剂B相对于催化剂A的 M_w 比值(M_{wH}/M_{wL})为1.99。这些实施例显示,一具体催化剂(如此情况下的催化剂B)可依另一催化剂的选择,而为低分子量催化剂或高分子量催化剂。

实施例4

使用rac-(二甲基甲硅烷基双(茛基))钪二甲基的乙烯与1-辛烯共聚反应

使用上述的溶液半分批式反应器聚合反应通用程序,将25克1-辛烯与1442克ISOPAR-E一起添加。加热至165°C,及于反应器总压力约166 psi的情况下,以乙烯加以饱和。通过将rac-二甲基甲硅烷基双(茛基)钪二甲基、脂肪胺阳离子硼酸盐及MMAO-3A的溶液混合,而制备一催化剂溶液,而得4.5微摩尔钪、5.4微摩尔脂肪胺阳离子硼酸盐及22.5微摩尔铝。如通用程序中所述,将催化剂溶液添加至反应器中。在2.1分钟

的反应时间之后，开启底部阀，及将反应器内容物转移至含有异丙醇的玻璃釜中。加入添加剂溶液，及搅拌聚合物溶液以让其彻底混合。将内容物倒入一玻璃锅中，让其冷却及置于一通风橱中过夜，及于真空烘箱中干燥2天。所分离的聚合物产量为68.8克。产物密度为0.9038克/毫升，熔体指数为246， M_w 为25,300，而 M_n 为8,900。 ^1H NMR分析显示每1000个碳原子具有0.171个乙烯基，每1000个碳原子具有1.09个顺式与反式基，每1000个碳原子具有0.832个亚乙烯基，及 R_v 为0.08。本实例显示辨识出一种催化剂，其 R_v 实质低于第1至3例的催化剂。

实施例5

使用催化剂D的乙烯与1-辛烯共聚反应

使用上述的溶液半分批式反应器共聚反应通用程序，将25克1-辛烯与1442克ISOPAR-E一起添加。加热至165°C，及于反应器总压力约166 psi的情况下，以乙烯加以饱和。通过将催化剂D、脂肪胺阳离子硼酸盐及MMAO-3A的溶液混合，而制备一催化剂溶液，而得4.5微摩尔钛、5.4微摩尔脂肪胺阳离子硼酸盐及22.5微摩尔铝。如通用程序中所述，将催化剂溶液添加至反应器中。在2.2分钟的反应时间之后，开启底部阀，及将反应器内容物转移至含有异丙醇的玻璃釜中。加入添加剂溶液，及搅拌聚合物溶液以让其彻底混合。将内容物倒入一玻璃锅中，让其冷却及置于一通风橱中过夜，及于真空烘箱中干燥2天。所分离的聚合物产量为50.6克。产物密度为0.8865克/毫升，熔体指数为750， M_w 为15,200，而 M_n 为7,000。 ^1H NMR分析显示每1000个碳原子具有0.380个乙烯基，每1000个碳原子具有0.972个顺式与反式基，每1000个碳原子具有0.955个亚乙烯基，及 R_v 为0.16。

实施例6

1加仑连续溶液式乙烯/1-辛烯共聚反应的通用程序

在配备有一温度控制套管与一内部热电偶的一加仑反应器中，添加纯化的ISOPAR-E溶剂、乙烯、氢与1-辛烯。通过一质量流量控制器测量进入反应器中的溶剂进料。经由一个变速隔膜泵控制溶剂流速，及增加反应器的溶剂压力。通过一质量流量控制器测量进入反应器中

的1-辛烯进料，及由一研究控制阀加以控制。辛烯于溶剂泵的吸入处与溶剂物流混合，及与溶剂一起泵送至反应器中。在泵的出口处取出一侧物流，以提供作为催化剂注入管线与反应器搅拌器的冲洗物流。剩余的溶剂与乙烯及氢混合，及送至反应器中。以一质量流量计测量乙烯物流，及由一研究控制阀加以控制。使用一质量流量控制器，以在乙烯控制阀的出口处将氢送入乙烯物流中。在进入反应器之前，通过使用一热交换器而控制溶剂/单体的温度。该物流进入反应器的底部。催化剂组分溶液通过使用泵与质量流量计加以计量，及与催化剂冲洗溶剂混合。该物流进入反应器的底部，但其入口与单体物流不同。在强力搅拌下，充满液体的反应器于450 psig运作。加工物流自底部进入及自顶部离开。离开反应器的所有管道系加热蒸汽管道及加以绝缘。通过添加少量的水而停止聚合反应，亦可在此时点添加其它添加剂与稳定剂。该物流流经一静态混合器与一热交换器，以加热该溶剂/聚合物混合物。在减压下除去溶剂与未反应的单体，使用一脱挥发式压出机，通过压出作用而回收产物。在水下冷却该压出股，及切成片状物。该反应器的操作系由一加工控制计算机加以控制。

使用催化剂A与C的乙烯/1-辛烯聚合反应

使用上述的1加仑连续式溶液聚合反应的通用程序。制备含有来自催化剂A的10.29 ppm钛与来自催化剂C的1.71 ppm钛的一催化剂溶液，并将其添加至一个4升的催化剂储存槽中。将该溶液混入一连续物流中，该物流具有含有脂肪胺阳离子硼酸盐于ISOPAR E中的一溶液的连续物流及MMAO-3A于ISOPAR E中的一溶液的连续物流，而得1: 1.2: 6的总钛: 硼: 铝比值。在反应器中持续地添加活化的催化剂溶液，其添加速率系足以维持约160°C的反应器温度及95%的乙烯转化作用。自反应器出口持续地移出聚合物溶液，及与每部分的聚合物溶液含有100 ppm水的一溶液及聚合物稳定剂(亦即对每部分聚合物溶液提供2333 ppm的Irgaphos 168与1168 ppm的Irganox 1010)接触。将所产生的排出物流混合，于一热交换器中加热，及将该混合物导入一分离器中，于其中将熔融聚合物与溶剂及未反应单体分离。压出所产生的熔融聚合物，在水浴中冷却之后切成片状物。就本实施例而言，乙烯浓度为反应器

内容物总重的约0.8%，聚合物浓度为反应器内容物重量的约16%，而添加至该反应器中的氢气量为其重量的约0.14 ppm。以1小时的时间收集产物试样(一般约每小时5磅)，之后测定各试样的熔体指数与密度。收集总共10个各1小时的试样。聚合条件与所产生的聚合物的物理性质的概述，见表I。表I中的效率、聚合物密度、 I_2 与 I_{10}/I_2 值，是10个各1小时试样中的各者的单个数值的平均结果。

实施例7-9

除了下列表I中所注明之外，以类似于实施例6的方式进行实施例7-9。实施例7为收集13个各1小时的试样。实施例8为收集10个各1小时的试样，实施例9为收集7个各1小时的试样。

表I: 聚合条件及所产生的聚合物的性质

实施例	温度 °C	乙烯流速 磅/小时	溶剂流速 磅/小时	辛烯流速 磅/小时	氢流速 sccm	乙烯转化 作用 %
6	160.3	5.00	27.00	0.86	22.6	95.0
7	160.3	5.00	27.00	0.86	23.6	94.8
8	159.9	5.00	27.00	0.93	47.0	94.8
9	160.6	5.00	27.00	0.78	4.0	96.0

实施例	ppm钛催化剂A /催化剂C	效率 克/克钛	生产速率 磅/小时	聚合物密度 克/毫升	I_2	I_{10}/I_2
6	10.29/1.71	1,570,095	5.22	0.9221	0.61	18.3
7	10.29/1.71	1,505,411	5.20	0.9223	0.73	17.8
8	8.3/3.7	1,603,527	5.22	0.9214	0.65	15.0
9	11.0/1.0	966,089	5.02	0.9221	0.70	18.3

实施例	重量% 乙烯	重量% 聚合物	反应物 进料中的 氢气ppm	M_w	M_n
6	0.76	15.89	0.14	83,600	19,200
7	0.79	15.82	0.14	85,300	19,700
8	0.79	15.85	0.28	84,100	17,600
9	0.61	15.31	0.02	79,800	20,300

实施例10-13

就实施例10而言，将来自实施例6连续式溶液聚合反应的10个各1小时的试样混合一起，而得一较大量的试样(约50磅)。实施例11为混合

来自实施例7的各1小时的试样的结果。实施例12为混合来自实施例8的各1小时的试样的结果，实施例13为混合来自实施例9的各1小时的试样的结果。在混合个别试样之前，取得各1小时的试样中的各者的凝胶渗透色谱(GPC)。将各GPC加以去褶皱，而得聚合物分裂的一估算值(高 M_w 聚合物的重量分数)及各聚合物组分的 M_w 。平均分数及经去褶皱的 M_w 与 M_n 的平均，示于下列表II中。

表II: 经去褶皱的聚合物性质

实施例	分数	高分子量级分的 M_w	高分子量级分的 M_n	低分子量级分的 M_w	低分子量级分的 M_n	M_{wH}/M_{wL}
10	0.34	201,000	84,500	39,700	16,400	5.06
11	0.31	205,000	88,100	39,500	15,300	5.19
12	0.50	158,000	68,400	27,100	10,600	5.83
13	0.17	254,000	116,000	52,500	17,600	4.84

通过数种技术分析实施例10-13的乙烯/1-辛烯共聚体的特性。表III归纳在本研究所得的四种聚合物的物理性质。表III亦包括供比较的LDPE 6821与LDPE 170A的数据，LDPE 6821与LDPE 170A是自陶氏化学公司取得的商品化自由基LDPE树脂。

表III: 聚合物的特性分析数据

树脂		实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 10	LDPE 6821	LDPE 170
密度	克/立方厘米	0.9227	0.9218	0.9224	0.9226	0.9211	0.9225
I ₅		3.53	2.49	3.64	2.70	2.38	2.96
I ₁₀	克/10分钟	12.63	9.31	12.85	11.05	8.25	9.86
I ₂	克/10分钟	0.7287	0.6758	0.6714	0.6805	0.6923	0.5643
I ₁₀ /I ₂	-	17.3	13.8	19.1	16.2	11.9	17.5
GPC数据							
Mw	-	83,600	84,100	79,800	85,300	84,000	91,700
Mp	-	37,500	32,800	43,200	40,200	61,300	56,500
Mn	-	19,200	17,600	20,300	19,700	25,300	17,000
Mw/Mn	-	4.35	4.78	3.93	4.33	3.32	5.39
由 FTIR 测得的不饱和现象							
甲基/1000碳 (FTIR)	-	8.59	8.99	8.37	8.19	16.98	19.13
反式基/1000 碳(FTIR)	-	0.239	0.152	0.306	0.228	0.014	0.012
乙烯基/1000 碳(FTIR)	-	0.11	0.10	0.11	0.11	0.02	0.1850
重量% 共聚单体	%	7.74	8.02	7.50	7.36	-	-
熔体强度	cN	5.0	5.0	5.0	5.0	18.0	-
DSC-冷却							
峰值	C	102.40	101.00	102.55	102.48	96.99	96.55
热熔融	焦耳/克	146.10	147.90	147.10	146.10	139.60	139.60
DSC-加热							
1峰值	C	115.32	114.50	115.29	115.80	111.70	112.18
热熔融	焦耳/克	150.40	152.30	152.90	146.60	146.30	146.20
CRYSTAF							
峰值	C	89.8	69.8	69.9	70.7	88.9	77.0
清洗	%	1.7	3.0	2.7	2.2	1.3	3.9
高密度	%	97.7	93.9	95.9	95.1	98.4	95.9
ATREF							
1峰值	C	88.0	87.0	85.0	88.0	84.0	80.0
清洗	%	12.4	12.9	8.1	9.6	14.0	9.6
高密度	%	82.9	82.7	64.5	81.9	80.5	63.3
剪切粘度							
Eta 0.1000Hz)	泊	2.10E+05	1.51E+05	2.28E+05	1.68E+05	1.57E+05	2.04E+05
Eta 0.1585Hz)	泊	1.80E+05	1.34E+05	1.94E+05	1.44E+05	1.44E+05	1.77E+05
Eta 0.2512Hz)	泊	1.52E+05	1.16E+05	1.63E+05	1.21E+05	1.30E+05	1.52E+05
Eta 0.3981Hz)	泊	1.27E+05	9.93E+04	1.36E+05	1.00E+05	1.16E+05	1.28E+05
Eta 0.6310Hz)	泊	1.05E+05	8.37E+04	1.12E+05	8.27E+04	1.01E+05	1.06E+05

Eta 1.0000Hz)	泊	8.62E+04	6.99E+04	9.22E+04	6.75E+04	8.68E+04	8.63E+04
Eta 1.5820Hz)	泊	7.05E+04	5.80E+04	7.53E+04	5.50E+04	7.33E+04	6.96E+04
Eta 2.5120Hz)	泊	5.74E+04	4.79E+04	6.11E+04	4.46E+04	6.10E+04	5.56E+04
Eta 3.9813Hz)	泊	4.66E+04	3.94E+04	4.94E+04	3.60E+04	5.00E+04	4.39E+04
Eta 6.3101Hz)	泊	3.78E+04	3.23E+04	3.96E+04	2.89E+04	4.04E+04	3.43E+04
Eta 10.001Hz)	泊	3.02E+04	2.63E+04	3.17E+04	2.30E+04	3.22E+04	2.67E+04
Eta 15.850Hz)	泊	2.41E+04	2.12E+04	2.52E+04	1.83E+04	2.54E+04	2.05E+04
Eta 25.121Hz)	泊	1.91E+04	1.70E+04	2.00E+04	1.44E+04	1.98E+04	1.57E+04
Eta 39.813Hz)	泊	1.51E+04	1.35E+04	1.58E+04	1.13E+04	1.52E+04	1.19E+04
Eta 63.101Hz)	泊	1.18E+04	1.05E+04	1.25E+04	8.82E+03	1.16E+04	8.94E+03
Eta 100.00Hz)	泊	9.22E+03	8.11E+03	9.79E+03	6.82E+03	8.75E+03	6.68E+03

图2A与2B为实施例10至13的四个乙烯共聚体中的各者以及LDPE 6821与LDPE 170的剪切粘度数据的坐标图。各聚合物的剪切粘度数据，自一Rheometrics力学光谱仪(型号RMS 800)获得。各试样的动态剪切粘度，以作为剪切速率的一函数的形式而测定之。RMS 800于230℃使用。应变百分比为10%(其位于线性粘弹性的区域之内)，及使用在氮气清洗下的0.1至100拉德(rad)/秒的频率扫描。平行盘的放置位置，系使得其间具有约1.5至约2毫米的间隙。如图2A与2B所示，自第1至4操作回合所得的四个聚合物的流变性质，实质上与LDPE 6821及LDPE 170类似。这显示这些共聚体的操作性能，实质上类似于具有类似熔体指数与密度的低密度聚乙烯。

依据下列所述的程序，测量第11至13操作回合的乙烯共聚体的熔体强度，以及测量LDPE 6821、LDPE 5271与LDPE 5291以供比较。在与一尹士壮(Instron)毛细管流变仪连接的Goettfert Rheotens上，进行熔体强度的测量。在恒定的活塞速度之下，将一聚合物熔体压出通过一毛细管铸模(平模，180度角度)，毛细管的直径为2.1毫米及长宽比(毛细管长度/毛细管半径)为20。因此，聚合物熔体承受恒定的表观壁剪切速率。之后，通过距毛细管出口100毫米的一对锯齿轮，而拉延该压出熔体。该对锯齿轮的旋转速度，随着时间而以线性方式增加，同时监测拉伸力。熔体强度以在股断裂之前的稳定态力(cN)进行记录。在熔体强度测量中，采用下列条件：

温度= 190℃

活塞速度= 0.423毫米/秒

轮的加速度= 2.4毫米/秒/秒

毛细管直径= 2.1毫米

毛细管长度= 42毫米

桶直径= 9.52毫米

图3显示聚合物的熔体强度曲线。在该图中，第1操作回合系对应于实施例11，第2操作回合系对应于实施例12，而第3操作回合系对应于实施例13。自图3中可见，实施例10至13的乙烯共聚体的熔体强度，系低于低密度聚乙烯。

通过简单的气泡压出，而自乙烯共聚体制备吹塑薄膜，及自低密度聚乙烯制备以供比较。常规的简单的气泡压出作用(亦称作热吹塑薄膜法)，述于例如Kirk-Othmer所着的化学科技百科全书(Encyclopedia of Chemical Techlogy)第3版(美国纽约John Wiley & Sons公司于1981年出版)第16卷，第416-417页及第18册第191-192页，其公开内容在此引入作为参考。表IV概述自这些聚合物所得的薄膜制造数据。

表IV-薄膜制造数据

树脂		实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 10	LDPE 6821	LDPE 170
密度	克/立方厘米	0.9227	0.9218	0.9224	0.9226	0.9211	0.9225
I ₅		3.53	2.49	3.64	2.70	2.38	2.96
I ₁₀	克/10分钟	12.63	9.31	12.85	11.05	8.25	9.86
I ₂	克/10分钟	0.7287	0.6758	0.6714	0.6805	0.6923	0.5643
I ₁₀ /I ₂	-	17.3	13.8	19.1	16.2	11.9	17.5
卷取速度		50.2	50.3	50.4	50.3	45.4	50.3
FLH	英吋	11	11	11	11	11	11
压出机设定		50	54	50	50	50	50
安培		29	27	28	30	30	22
TPM		430	429	428	430	429	458
压平	英吋	12	12	12	12	12	12
厚度(gauge)	密耳	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
单层薄膜数据							
透明度	%透光	96.5	95.7	96.6	93.5	88.1	87.2
光泽20	-	52.23	53.02	51.85	43.95	47.74	30.48
光泽45	-	60.51	60.21	61	58.29	70.57	59.57
混浊度	%	8.67	8.80	8.22	9.193	5.803	9.577
突进A	克	194	232	176	190	132	104

突进B	克	126	134	112	114	100	100
埃尔门多夫 撕裂度A CD	克	625.6	758.4	579.2	596.8	254.4	148.8
埃尔门多夫 撕裂度A MD	克	201.6	305.6	132.8	190.4	128.0	124.8
埃尔门多夫 撕裂度B CD	克	704.0	760.0	622.4	728.0	190.4	107.2
埃尔门多夫 撕裂度B MD	克	225.6	254.4	142.4	164.8	120	97.6
标准化埃尔门多 夫撕裂度A CD	克/密耳	406.2	463.7	378.6	380.2	157.7	99.4
标准化埃尔门多 夫撕裂度A MD	克/密耳	127.9	204.8	89.8	116.1	74.7	86.1
标准化埃尔门多 夫撕裂度B CD	克/密耳	434.4	528.8	433.7	482.0	155.4	71.1
标准化埃尔门多 夫撕裂度B MD	克/密耳	145.0	254.4	92.19	104.13	69.47	67.0
CD 1%正割	psi	36518.46	31697.12	35788.58	34909.26	30444.14	33276.52
CD 2%正割	psi	30559.16	26707.56	29580.72	29388.9	26257.58	28666.24
MD 1%正割	psi	33759.6	30164.16	33517.68	31673.16	25802.62	30126.68
MD 2%正割	psi	28649.08	25965.7	28452.58	27587.1	22998.68	26521.04
断裂载荷	磅	15	16	13.64	15.3	12.82	8.26
拉延作用	英吋	4.98	5.52	4.52	4.84	2.92	2.36
致断裂能量	英吋-磅	41.754	48.804	34.752	41.262	19.868	10.41
峰值载荷	磅	14.994	15.994	13.634	15.296	12.806	8.248
击穿	英呎-磅/ 立方英吋	169.16	202.42	142.16	167.38	74.92	48.06
击穿厚度	密耳	1.64	1.6	1.62	1.64	1.76	1.44
CD%拉延作用	%	781.88	754.94	781.36	751.82	659.4	617.36
CD断裂载荷	磅(lbf.)	9.16	9.38	8.74	9.08	6.5	4.64
断裂时的CD拉延 作用	英吋	15.62	15.1	15.62	15.04	13.18	12.36
CD致断裂能量	英吋-磅	62.836	56.184	61.612	59.12	45.562	31.722
CD厚度	密耳	1.368	1.184	1.312	1.348	1.496	1.216
CD韧度	英呎-磅/ 立方英吋	3827.254	3953.284	3912.034	3660.764	2540.238	2176.178
CD最大抗张强度	psi	6711.9	7925.8	6658.36	6729.14	4352.1	3822.42
CD屈服载荷	磅(lbf.)	2.52	2.1	2.44	2.48	2.4	2
CD屈服强度	psi	1831.74	1778.2	1848.74	1836.4	1610.88	1640.52
CD塑性应变	%	14.624	14.62	14.574	14.614	15.234	14.588

MD%拉延作用	%	635.5	634.88	663.08	645.48	365.88	349.88
MD断裂载荷	磅(lbf.)	9.28	10.22	9.04	9.86	6.86	5.1
断裂时的MD拉延作用	英吋	12.72	12.86	13.26	12.9	7.3	7
MD致断裂能量	英吋-磅	58.104	59.438	61.346	61.676	37.076	27.388
MD厚度	密耳	1.348	1.272	1.28	1.312	1.428	1.224
MD韧度	英尺-磅/立方英尺	3594.442	3893.31	4000.144	3908.07	2165.65	1866.58
MD最大抗张强度	psi	6889.28	8037.54	7076.54	7502.48	4786.9	4167.2
MD屈服载荷	磅(lbf.)	2.36	2.22	2.28	2.34	2.5	2.12
MD屈服强度	psi	1756.3	1746.26	1782.8	1783.28	1740.08	1738.36
MD塑性应变	%	14.778	14.77	15.226	14.802	15.292	14.97
收缩性							
MD(1)	%	74.4	74.4	76.9	74.4	79.3	77.4
MD(2)	%	73.4	73.9	76.4	75.4	79.8	78.3
CD(1)	%	21.8	29.1	25.2	25.2	19.3	25.2
CD(2)	%	24.2	24.2	24.2	24.2	19.8	25.7
单层热封							
110	磅(lbf.)	0.04	0.066	0.228	0.028	0.338	0.526
120	磅(lbf.)	3.518	3.574	3.494	4.126	4.292	3.524
130	磅(lbf.)	3.984	3.284	3.195	4.105	4.148	3.866
140	磅(lbf.)	3.706	2.896	3.196	3.212	4.872	3.532
150	磅(lbf.)	3.17	2.748	1.992	3.078	5.352	3.648
HSIT (2磅)	C	107.47	106.92	115.28	109.39	104.23	105.11
热粘性							
110	N	0.151	0.183	0.162	0.173	0.188	0.25
120	N	0.478	1.512	0.733	0.844	1.195	0.798
130	N	2.436	2.731	2.695	2.727	1.361	1.075
140	N	3.307	3.455	1.857	1.994	1.313	0.959
150	N	1.602	1.571	1.362	1.434	1.198	0.702
160	N	2.413	1.692	1.369	0.495	1.166	0.524
170	N						
HTIT(2 N)	C	127.77	124.00	126.46	126.14	168.49	163.39
最大热粘性	N	3.307	3.455	2.695	2.727	1.361	1.075

图4为聚合物的热封强度作为温度的一函数的坐标图。图5为聚合物的热粘性(以峰值载荷测得)作为温度的一函数的坐标图。如图4与5所示,第1至4操作回合的乙烯共聚体的热封与热粘性质,与低密度聚

乙烯类似。就实施例1至13的聚合物而言，观察到良好的催化剂效率(于160°C为1.6MM克/克，及95%乙烯转化率)，及其随着聚合物分裂的增加而增加。此外，获得介于13.8至19.1范围的熔体流动比 I_{10}/I_2 。由压出机安培数与反压力所示的各乙烯共聚体的加工性能，系相当于或优于LDPE 6821与LDPE 170A。即使熔体强度系低于具有相当的密度与熔体指数的LDPE，仍具有极佳的气泡安定性。更进一步，乙烯共聚体的光学性质极佳，而其突进与撕裂性质系显著地优于LDPE 6821与LDPE 170A。最后，乙烯共聚体的流变性质，系与具有类似的熔体指数与密度的LDPE非常相近。

实施例14-19

进行一系列的聚合反应，以自乙烯与1-辛烯制得乙烯/1-辛烯共聚体，其密度为约0.920克/cc及 I_2 为约1.0。此外，该乙烯共聚体系订标于具有较低水平的高分子量级分。除了聚合反应于140°C进行之外，遵循实施例6的通用程序，乙烯转化率为85%。在该聚合反应中使用催化剂A与催化剂C。制得6种不同的聚合物，其分裂系自0至约0.17。测量各聚合物的熔体流动比 I_{10}/I_2 ，结果归纳于下列的表V。

表V-聚合条件及所产生的聚合物的性质

实施例	温度 °C	乙烯流速 升/小时	溶剂流速 磅/小时	辛烯流速 磅/小时	氢流速 sccm	乙烯转化 作用 %
14	140.3	5.4	35	1.00	20	85.4
15	140.0	5.4	35	1.01	20	85.1
16	140.0	5.4	35	1.00	28	85.3
17	140.1	5.4	35	0.98	22.4	85.7
18	140.0	5.4	35	1.05	33	85.3
19	140.3	5.4	35	1.10	37.4	85.5

实施例	ppm钛催化剂 A/ppm催化剂C	效率 克/克钛	标的 分裂	聚合物密度 克/毫升	I_2	I_{10}/I_2
14	4.1/0.00	4,600,000	0.00	0.9194	1.02	9.28
15	3.4/0.017	4,500,000	0.01	0.9195	0.95	9.44

16	2.14/0.107	4,900,000	0.09	0.9207	1.00	11.04
17	3.34/0.083	4,500,000	0.05	0.9197	1.01	10.10
18	2.09/0.157	5,500,000	0.13	0.9209	1.01	12.04
19	2.05/0.205	4,800,000	0.17	0.9203	1.05	13.1

实施 例	聚合物 制造速率 磅/小时	占反应器内容物 的乙烯 重量%	占反应器内容物 的聚合物 重量%	反应器进料中 的氢气 ppm
14	5.13	1.90	12.39	0.10
15	5.11	1.94	12.34	0.09
16	5.09	1.92	12.29	0.13
17	5.14	1.87	12.42	0.11
18	5.09	1.92	12.28	0.16
19	5.11	1.89	12.31	0.18

表V的数据显示，作为介于0与约0.17之间的高分子量级分的一函数的熔体流动比(I_{10}/I_2)，以近乎直线的方式增加。亦观察到加工性能的增加并未损及催化剂效率。事实上，这些方法中的整体效率，实际上随着熔体流动比的增加而增加。

实施例20

本实施例显示在一连续式溶液聚合反应中，使用一种具有较低的 R_v 的催化剂作为低分子量催化剂，及使用一种具有较高的 R_v 的催化剂作为高分子量催化剂。

在配备有一温度控制套管与一内部热电偶的一加仑反应器中，添加纯化的ISOPAR-E溶剂、乙烯、氢与1-辛烯。通过一质量流量控制器测量进入反应器中的溶剂进料。经由一个变速隔膜泵控制溶剂流速，及增加反应器的溶剂压力。通过一质量流量控制器测量的1-辛烯进料，及由一研究控制阀加以控制。辛烯于溶剂泵的吸入处与溶剂物流混合，及与溶剂一起泵送至反应器中。在泵的出口处取出一侧物流，以提供作为催化剂注入管线与反应器搅拌器的冲洗物流。剩余的溶剂与乙烯及氢混合，及送至反应器中。以一质量流量计测量乙烯物流，及由一

研究控制阀加以控制。使用一质量流量控制器，以在乙烯控制阀的出口处将氢送入乙烯物流中。在进入反应器之前，通过使用一热交换器而控制溶剂/单体的温度。该物流进入反应器的底部。催化剂组分溶液使用泵与质量流量计加以计量，及与催化剂冲洗溶剂混合。该物流进入反应器的底部，但其入口与单体物流不同。在强力搅拌下，充满液体的反应器于450 psig运作。加工物流系自底部进入及自顶部离开。离开反应器的所有管道为加热蒸汽管道及加以绝缘。通过添加少量的水而停止聚合反应，亦可在此时添加其它的添加剂与稳定剂。该物流流经一静态混合器与一热交换器，以加热该溶剂/聚合物混合物。在减压下除去溶剂与未反应的单体，使用一脱挥发式压出机，通过压出作用而回收产物。在水下冷却该压出股，及切成片状物。该反应器的操作系由一加工控制计算机加以控制。

在一个4升的催化剂槽中，充满铪浓度为8.0 ppm的rac-二甲基硅烷双(茛基)铪二甲基的ISOPAR E溶液。在第二个4升的催化剂槽中，充满钛浓度为4.0 ppm的催化剂C溶液。提供其它的槽，它们具有N,N-二(十八烷基)苯胺离子四(五氟苯基)硼酸盐于ISOPAR E中的一溶液(硼浓度为100 ppm)及MMAO-3A于ISOPAR E中的一溶液(铝浓度为100 ppm)。ISOPAR E以27.0磅/小时的速率持续地添加至反应器中，1-辛烯则以0.50磅/小时的速率添加。该两种催化剂溶液最初以1:1的体积比连同足量的位于ISOPAR E中的N,N-二(十八烷基)苯胺离子四(五氟苯基)硼酸盐及位于ISOPAR E中的MMAO-3A一起添加，以维持1:1.2:5的总过渡金属(铪+钛):硼:铝摩尔比；其速率足以维持95%的乙烯转化作用及约165°C的反应温度。调整催化剂C的流速，以使产物熔体指数维持为1.0；同时通过调整反应器套管的温度，而维持95%的乙烯转化作用及约165°C的反应器温度。可调整铝的摩尔比，以最佳化整体的催化剂效率。收集具有高加工性能的该产物，及可用以制造在撕裂与模数性质之间取得极佳平衡的吹塑薄膜。

实施例21

遵循实施例20的程序，除了下列各者之外：以2.2磅/小时的速率添加1-丁烯(而非1-辛烯)至反应器中，低分子量催化剂是具有6.0 ppm钛的

催化剂D, 高分子量催化剂是具有6.0 ppm钛的催化剂B, 反应器温度为145°C, 及亦于反应器中添加1,7-辛二烯(其速率系足以在92%的乙烯转化率之下在聚合物产物中维持0.1重量%的1,7-辛二烯)。调整催化剂B的添加速率, 以使产物熔体指数维持为0.7; 同时通过调整反应器套管的温度, 而维持整体的乙烯转化作用及反应器温度。具有高加工性能的该产物, 系适用于广泛的应用, 包括管线与揽线应用、薄膜、模制品与发泡体。

实施例22

遵循实施例21的程序, 除了下列各者之外: 以3.6磅/小时的速率添加1-丁烯至反应器中, 低分子量催化剂是具有6.0 ppm钛的催化剂D, 高分子量催化剂是具有6.0 ppm钛的催化剂B, 反应器温度为140°C, 及亦于反应器中添加降冰片二烯(其速率系足以在92%的乙烯转化率之下在聚合物产物中维持0.1重量%的降冰片二烯)。调整催化剂B的添加速率, 以使产物熔体指数维持为1.0; 同时通过调整反应器套管的温度, 而维持整体的乙烯转化作用及反应器温度。具有高加工性能的该产物, 系适用于多种应用, 包括管线与揽线应用、薄膜、模制品与软性发泡体。

实施例23

实质上依据第4,612,300号美国专利(实施例P), 而制备非均相齐格勒-纳塔催化剂; 其通过依序在一体积的ISOPAR E中添加无水氯化镁于ISOPAR E中的一浆状物、 EtAlCl_2 于己烷中的一溶液及 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ 于ISOPAR E中的一溶液, 而产生镁浓度为0.17M及镁/铝/钛的比值为40/12/3的一组合物。

遵循实施例20的程序, 除了下列各者之外: 在第一反应器之后以呈串联方式连接一个1加仑的第二反应器, 在第一反应器中添加1-丁烯, 低分子量催化剂是具有8.0 ppm钛的催化剂A, 高分子量催化剂是具有4.0 ppm钛的催化剂C, 反应器温度为150°C, 及调整该两种催化剂与1-辛烯的流量, 以在熔体指数为0.10及90%的乙烯转化率之下, 制造密度为0.908的聚合物及具有50%级分。在第二反应器中添加附加的乙烯与辛烯以及附加的溶剂。在第二反应器(在与钛: 三甲基铝(TEA)的比值

为1: 8的TEA溶液接触之后)添加钛基齐格勒-纳塔催化剂(如上述所制备),其添加速率系足以在195°C的温度自第二反应器制造总聚合物产物的55重量%,及总熔体指数为1.6而整体密度为0.920克/毫升。可视需要在第一与第二反应器中使用氢气,以控制分子量。具有高加工性能的该产物,适用于多种应用,包括薄膜(特别是温室与农业用薄膜)、衬垫及模制品。

实施例24

遵循实施例20的程序,除了下列各者之外:以2.37磅/小时的速率添加苯乙烯(而非1-辛烯)至反应器中,在反应器中以30.97磅/小时的速率添加甲苯(而非ISOPAR E)作为溶剂,乙烯以4.00磅/小时的速率添加至反应器中,催化剂溶液系装于一个含有来自催化剂D的20 ppm钛与来自催化剂A的10.0 ppm钛的一溶液(该两种催化剂皆位于甲苯中)的单一槽中,氢气以10 sccm添加至反应器中,反应器温度为120°C及乙烯转化率为92%。分离具有高加工性能的该产物,及其可用于模制应用、发泡体及多种的其它应用。

实施例25

遵循实施例20的程序,除了下列各者之外:1-辛烯以足以制造密度为0.940的一产物的一速率添加至反应器中,催化剂溶液系装于一个含有来自催化剂D的10 ppm钛与来自催化剂C的3 ppm钛的一溶液(该两种催化剂皆位于ISOPAR E中)的单一槽中,反应器温度为150°C及乙烯转化率为95%。以氢气控制产物的熔体指数,而得产物熔体指数为0.5。分离具有高加工性能的该产物,及其可用于模制应用、发泡体(特别是用于减震包装的高模数高强度发泡体)及多种的其它应用。

实施例26

使用催化剂E与F的丙烯/1-辛烯聚合反应

除了使用丙烯与少量的乙烯(而非仅使用乙烯)之外,使用实施例6中所述的1加仑连续式溶液聚合反应的通用程序,以制备全同立构的丙烯/1-辛烯/乙烯共聚体。就本实施例而言,反应器温度为55°C,丙烯以

19.97磅/小时的速率添加至反应器中，乙烯以0.14磅/小时的速率计量添加至反应器中，辛烯以4.99磅/小时的速率添加，及ISOPAR E溶剂以24.27磅/小时的速率添加。制备含有来自催化剂E的0.70 ppm锆与来自催化剂F的0.80 ppm锆的一催化剂溶液，及添加至一个4升的催化剂储存槽中。将该溶液混入一连续物流，其具有脂肪胺阳离子硼酸盐于ISOPAR E中的一溶液的一连续物流及MMAO-3A于ISOPAR E中的一溶液的一连续物流，而得1: 1.2: 6的总锆: 硼: 铝比值。将活化的催化剂溶液持续地添加至反应器中，其速率系足以维持约55°C的反应器温度。视需要添加氢气，以控制产物分子量。自反应器出口持续地移出聚合物溶液，与每部分聚合物溶液含有100 ppm水的一溶液接触，及与聚合物稳定剂接触。将所产生的排出物流混合，于一热交换器中加热，及将该混合物导入一分离器中，于其中将熔融聚合物与溶剂及未反应单体分离。压出所产生的熔融聚合物，在水浴中冷却之后切成片状物。以1小时的期间收集产物试样，之后测定各试样的熔体指数与密度。收集丙烯/1-辛烯/乙烯共聚体，其熔点为约75°C而熔体指数为约2。

实施例27

丙烯/1-辛烯/乙烯共聚体

除了使用丙烯与少量的乙烯(而非仅使用乙烯)之外，使用实施例6中所述的1加仑连续式溶液聚合反应的通用程序，以制备全同立构的丙烯/1-辛烯/乙烯共聚体。就本实施例而言，反应器温度为75°C，丙烯以11.5磅/小时的速率添加至反应器中，乙烯以0.15磅/小时的速率计量添加至反应器中，辛烯以1.17磅/小时的速率添加，及ISOPAR E溶剂以36.0磅/小时的速率添加。制备含有来自催化剂E的0.70 ppm锆与来自催化剂F的0.30 ppm锆的一催化剂溶液，及添加至一个4升的催化剂储存槽中。将该溶液混入一连续物流，其具有脂肪胺阳离子硼酸盐于ISOPAR E中的一溶液的一连续物流及MMAO-3A于ISOPAR E中的一溶液的一连续物流，而得1: 1.2: 6的总锆: 硼: 铝比值。将活化的催化剂溶液持续地添加至反应器中，其速率系足以维持约75°C的反应器温度。视需要添加氢气，以控制产物分子量。自反应器出口持续地移出聚合物溶液，与每部分聚合物溶液含有100 ppm水的一溶液接触，及与聚合物稳定剂

接触。将所产生的排出物流混合，于一热交换器中加热，及将该混合物导入一分离器中，于其中将熔融聚合物与溶剂及未反应单体分离。压出所产生的熔融聚合物，在水浴中冷却之后切成片状物。以1小时的期间收集产物试样，之后测定各试样的熔体指数与密度。收集丙烯/1-辛烯/乙烯共聚体，其熔点为约110°C而熔体指数为约30。

实施例28.

除了制备乙烯均聚物之外，使用实施例6中所述的1加仑连续式溶液聚合反应的通用程序。因此，并未在反应器中添加共聚单体。就本实施例而言，反应器温度为138.4°C，乙烯以4.5磅/小时的速率计量添加至反应器中，及ISOPAR E溶剂以33.9磅/小时的速率添加。制备含有来自双(正丁基环戊二烯基)锆二甲基的1.13 ppm锆与来自催化剂G的0.510 ppm钛的一催化剂溶液，及添加至一个4升的催化剂储存槽中。将该溶液混入一连续物流，其具有送至反应器中的一ISOPAR E连续物流。在送至反应器中的另一分开的ISOPAR E连续物流中，添加含有脂肪胺阳离子硼酸盐于ISOPAR E中的一溶液及MMAO-3A于ISOPAR E中的一溶液的一连续物流，而得1: 2: 17.9的总(锆+钛): 硼: 铝比值。将催化剂溶液持续地添加至反应器中，其速率系足以维持约138.4°C的反应器温度及77.6%的乙烯转化率。以230 sccm添加氢气，以控制产物的熔体指数。自反应器出口持续地移出聚合物溶液，与每部分聚合物溶液含有100 ppm水的一溶液接触，及与聚合物稳定剂接触。将所产生的排出物流混合，于一热交换器中加热，及将该混合物导入一分离器中，于其中将熔融聚合物与溶剂及未反应单体分离。压出所产生的熔融聚合物，在水浴中冷却之后切成片状物。以1小时的期间收集产物试样，之后测定各试样的熔体指数与密度。收集数小时所生产的乙烯均聚物，其熔体指数为0.9而 I_{10}/I_2 为7.4。

该聚合物的GPC分析显示一双峰型产物($M_w=108,900$, $M_n=2,980$, $MWD=36.54$)，其可去褶合成为两个组分。GPC曲线及去褶合成为两个分离峰的作用，示于图6。低分子量组分的 M_w 为2,690， M_n 为975而 MWD 为2.76；高分子量组分的 M_w 为175,920， M_n 为79,589而 MWD 为2.21。高分子量组分的 M_w 相对于低分子量组分的 M_w 的比值为175,920/2,690，其

等于65。该实施例显示，操作范围影响所产生聚合物的物理性质。

施例29-31

以不同的级分重复实施例28

除了下列表VI所示者之外，遵循实施例28的程序。这些实施例进一步显示所选择的操作范围对于所得聚合物的影响。

表VI-聚合条件及所产生的聚合物的性质

实施 例	温度 ℃	乙烯流速 升/小时	溶剂流速 磅/小时	氢流速 sccm	乙烯转化 作用%	(锆+钛): 硼: 铝 的摩尔比
28	138.4	4.5	33.9	230	77.6	1: 2: 17.9
29	138.4	4.5	33.9	120	79.3	1: 1.5: 25
30	138.1	4.5	33.9	97	78.9	1: 1.6: 24.6
31	137.7	4.5	33.9	84	78.5	1: 1.6: 24.6

实施 例	ppm锆/ ppm钛	效率 克/克金属	生产率 磅/小时	自GPC去褶皱 作用的分裂	I ₂	I ₁₀ /I ₂
28	1.13/0.51	10,880,000	3.49	0.635	0.9	7.4
29	0.39/1.18	17,200,000	3.57	0.916	1.0	6.7
30	0.107/0.680	19,100,000	3.55	0.958	1.0	6.6
31	0.050/0.720	22,800,000	3.53	0.983	1.0	6.5

实施 例	Mw	Mn	来自去褶皱作 用的高分子量 组分的Mw	来自去褶皱作 用的高分子量 组分的Mn	来自去褶皱作 用的低分子量 组分的Mw	来自去褶皱作 用的低分子量 组分的Mw
28	108,900	2,980	175,920	79,589	2,690	975
29	107,700	7,870	121,011	55,272	1,702	677
30	110,700	14,300	118,012	53,516	1,760	685
31	111,400	19,700	117,204	53,559	1,768	673

实施 例	反应器内容 物的乙烯重 量%	反应器内容 物的聚合物 重量%	反应器内 容物的氢 气ppm	ppm IRGANOX 1010	ppm IRGAFOX 168	来自反褶 积作用的 M _{wH} /M _{wL}
28	2.63	9.09	1.18	669	1335	65.4
29	2.43	9.30	0.61	655	1307	71.1
30	2.47	9.24	0.50	658	1314	67.0

31	2.52	9.19	0.43	661	1320	66.3
----	------	------	------	-----	------	------

实施例32

遵循实施例23的程序，除了下列各者之外：使用由催化剂A与催化剂C(分别具有8 ppm钛与2 ppm钛)所组成的单一的催化剂溶液，第一反应器温度为150℃，调整催化剂溶液与1-辛烯的混合物流，以于95%乙烯转化率及3磅聚合物/小时的生产速率之下，制造密度为0.920及I₂为0.3的第一反应器产物。来自第一反应器的溶液连同未使用过的溶剂、1-辛烯及乙烯，一起流入第二反应器中。在第二反应器中添加钛基齐格勒-纳塔催化剂(如实施例23所述制备之)，其速率系足以在195℃的温度自第二反应器制造总聚合物产物的35重量%，及总熔体指数为1.6而整体密度为0.920克/毫升。可视需要在第一与第二反应器中使用氢气，以控制熔体指数。该产物适用于吹塑收缩薄膜应用。

实施例33

遵循实施例23的程序，除了下列各者之外：使用由催化剂A与催化剂C(分别具有10 ppm钛与2 ppm钛)所组成的单一的催化剂溶液，第一反应器温度为150℃，调整催化剂溶液与1-辛烯的混合物流，以于95%乙烯转化率及3磅聚合物/小时的生产速率之下，制造密度为0.918及I₂为0.5的第一反应器产物。来自第一反应器的溶液连同未使用过的溶剂、1-辛烯及乙烯，一起流入第二反应器中。在第二反应器中添加钛基齐格勒-纳塔催化剂(如实施例23所述制备之)，其速率系足以在195℃的温度自第二反应器制造总聚合物产物的50重量%，及总熔体指数为5而整体密度为0.918克/毫升。可视需要在第一与第二反应器中使用氢气，以控制熔体指数。该产物系适用于压出涂层的应用。

实施例34

遵循实施例23的程序，除了下列各者之外：使用由催化剂A与催化剂C(分别具有5 ppm钛与4 ppm钛)所组成的单一的催化剂溶液，第一反应器温度为155℃，调整催化剂溶液与1-辛烯的混合物流，以于95%乙烯转化率及3磅聚合物/小时的生产速率之下，制造密度为0.908及I₂为1.0的第一反应器产物。来自第一反应器的溶液连同未使用过的溶剂、

1-辛烯及乙烯，一起流入第二反应器中。在第二反应器中添加钛基齐格勒-纳塔催化剂(如实施例23所述制备之)，其速率系足以在195℃的温度自第二反应器制造总聚合物产物的35重量%，及总熔体指数为1.5而整体密度为0.924克/毫升。可视需要在第一与第二反应器中使用氢气，以控制熔体指数。该产物适用于吹塑薄膜应用。

如上所示，本发明的实施方案提供制造烯烃聚合物的一种新颖方法。该新颖方法可提供下列的一种或多种优点。首先，该方法的相关成本系与由金属茂催化的方法的成本相近。在该方法中获致良好的催化剂效率。该方法所制造的聚合物的加工性能，通常优于以单一催化剂制造的经金属茂催化的聚合物。因此，现在可能制造具有更优选的加工性能的一共聚体，而毋需牺牲效率或因而造成成本增加。因为在该聚合反应中使用至少两种催化剂，如果想要，可通过选择适当的催化剂而调整密度分裂与聚合物分裂。通过控制密度分裂和/或聚合物分裂，则可设计具有理想的特征与性质的一系列聚合物。通过该方法，可能调整自0至100%的密度分裂与聚合物分裂。通过适当地选择催化剂，亦可能显著地增加长链分支的水平。更进一步，可获致一梳状长链分支结构。

依据本发明实施方案的聚合物，可提供下列的一种或多种优点。首先，特定的共聚体的加工性能与光学性质，与LDPE相近；而特定的共聚体的机械性质，优于LDPE。更进一步，在改进加工性能之同时，并未使分子量分布变得过度宽广。该共聚体亦保有经金属茂催化的聚合物之许多理想的特征与性质。实质上，依据本发明实施方案所制备的一些聚合物，结合了LDPE与经金属茂催化的聚合物的理想的属性。其它优点对本领域的技术人员是显而易见的。

虽然本发明曾述及有限数目的实施方案，这些具体实施方案并非意欲限制本发明范畴，如在此处所要求的那样。可自所述实施方案进行改良与变化。例如，虽然有关高分子量催化剂与低分子量催化剂的说明是参照一单一地址或金属茂催化剂，但适宜的催化剂并不局限于此。在催化剂符合用于制造一理想聚合物的选择标准之前提下，可混合一种齐格勒-纳塔催化剂与一种单一地址或金属茂催化剂。本领域的普通技术人员了解催化剂活性可能依温度、压力、单体浓度、聚合物

浓度、氢气分压等而异。亦应了解共催化剂可能影响该催化剂制造共聚体的能力及引入共聚单体的能力。因此，在一组反应条件下无法符合选择标准之一对催化剂，在另一组反应条件下可能适用于本发明的实施方案中。虽然所有实施方案之说明系参照一对催化剂，但并非排除在一个单一反应器中使用具类似或不同的分子量和/或共聚单体引入能力之三种、四种、五种或更多种催化剂。虽然该方法的说明参照共聚体的制造，亦可通过此述之方法制造均聚物，如均聚乙烯、均聚丙烯、均聚丁烯等。预期这些均聚物具有较高的长链分支水平及因此展现改进的加工性能，同时保有一金属茂催化剂所制造的均聚物所具有的理想特征。应了解此述之方法可用于制造三元共聚物、四元共聚物或具五种或更多种共聚单体的聚合物。附加的共聚单体的引入作用可能产生共聚物所无法取得的有益性质。虽然所述的该方法包括一个或多个步骤，应了解这些步骤可依任意顺序或次序进行，除非另外说明。可将这些步骤结合或分开。最后，在此公开的任意数值应视作指近似值，毋论用于说明该数值的词为“约”抑或“近似”。所附权利要求书意欲涵盖落入本发明范畴内的所有变化与改良。

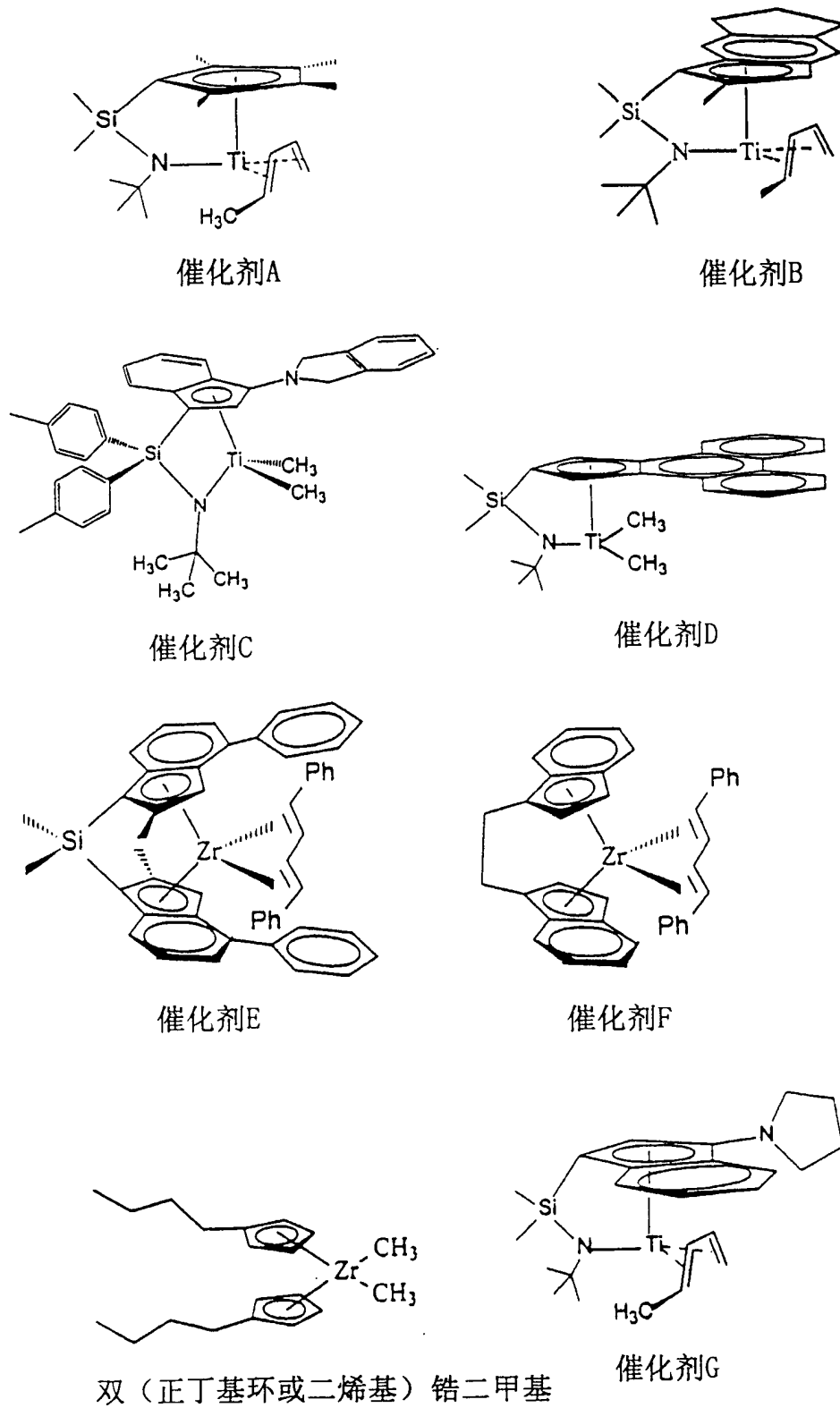


图1

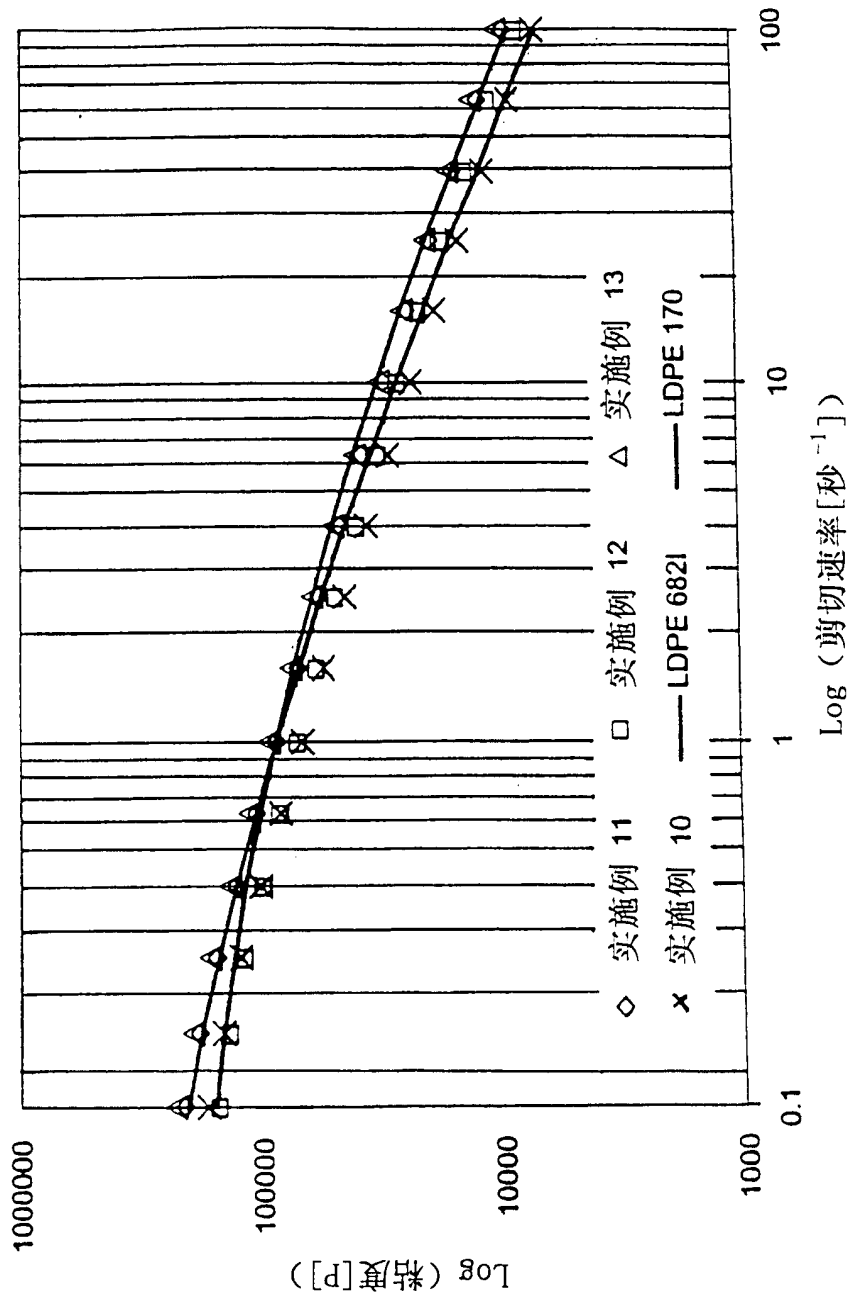


图2A

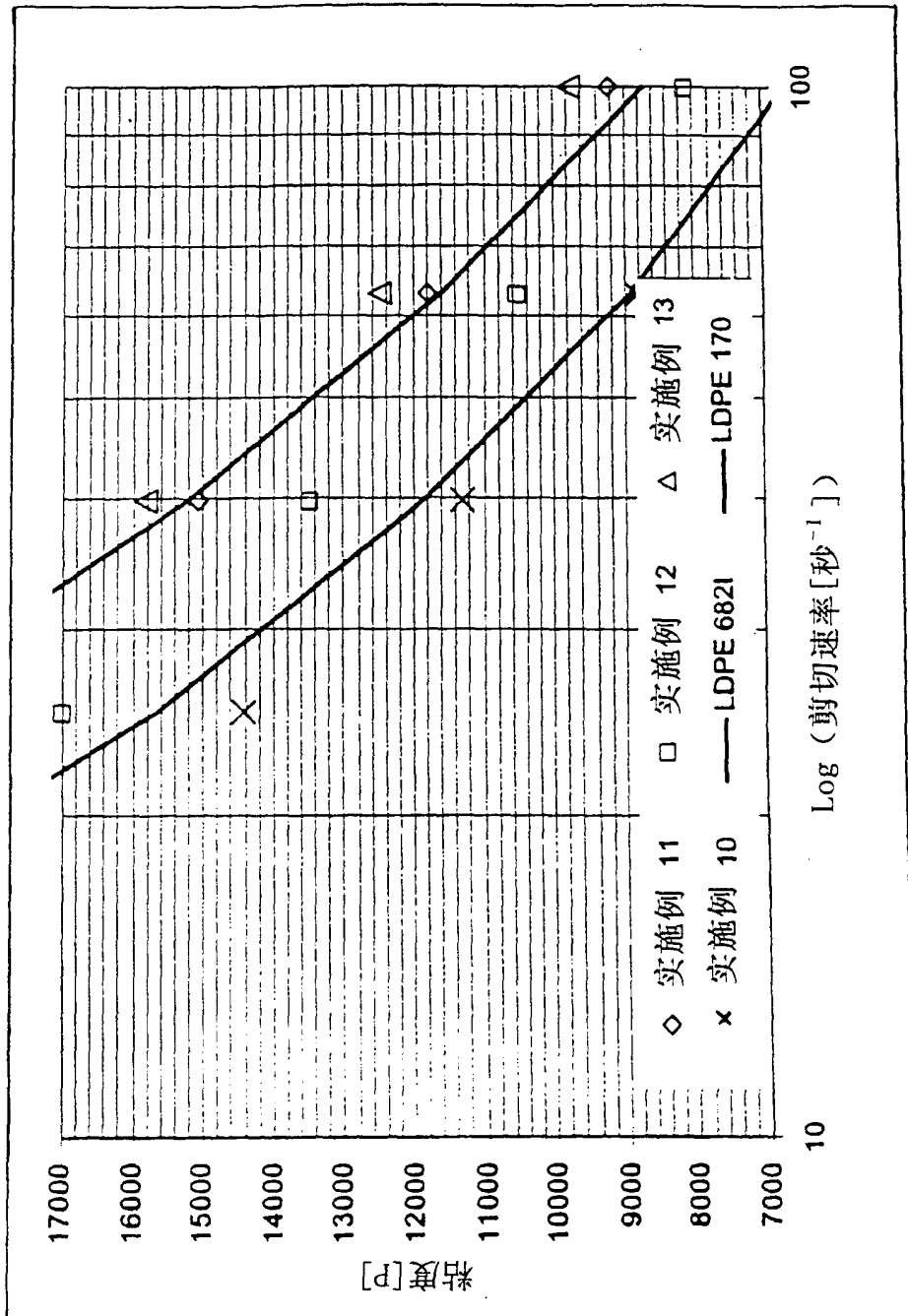


图2B

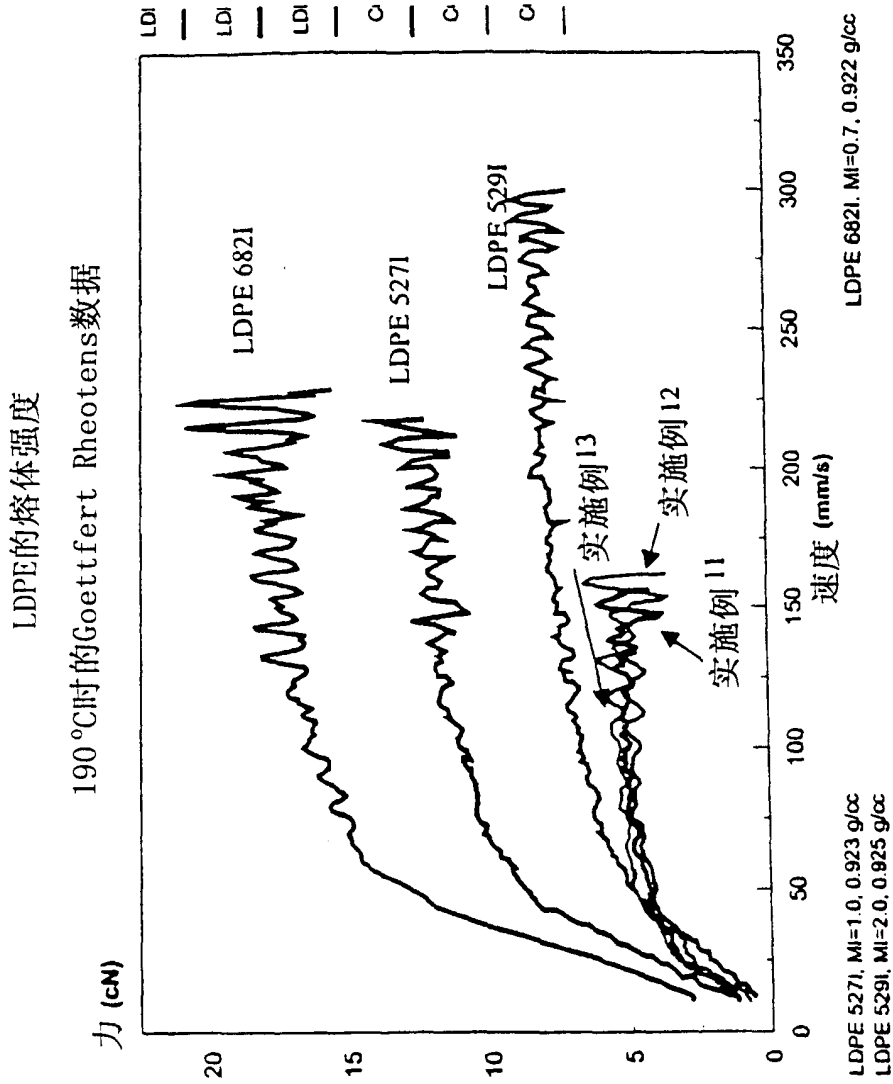


图3

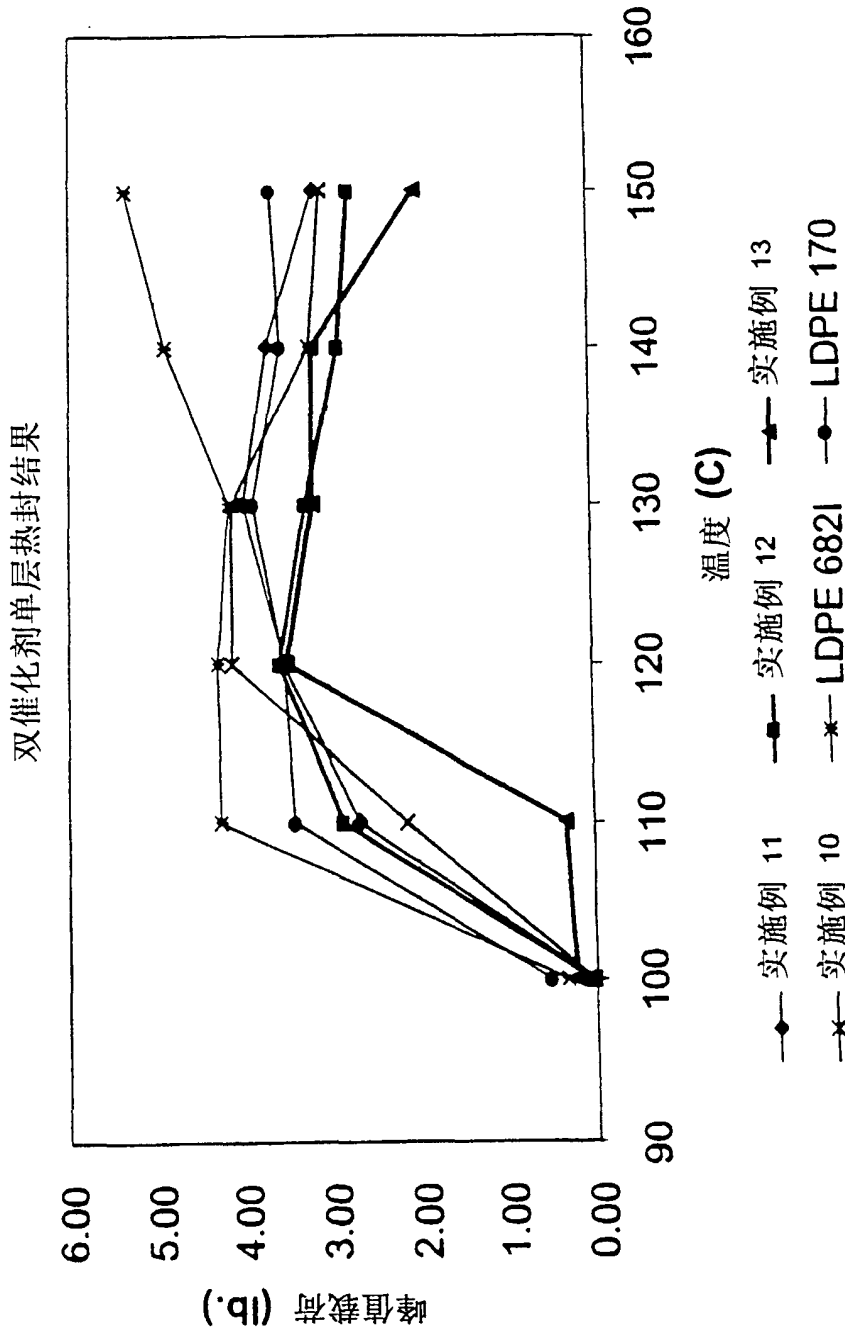


图4

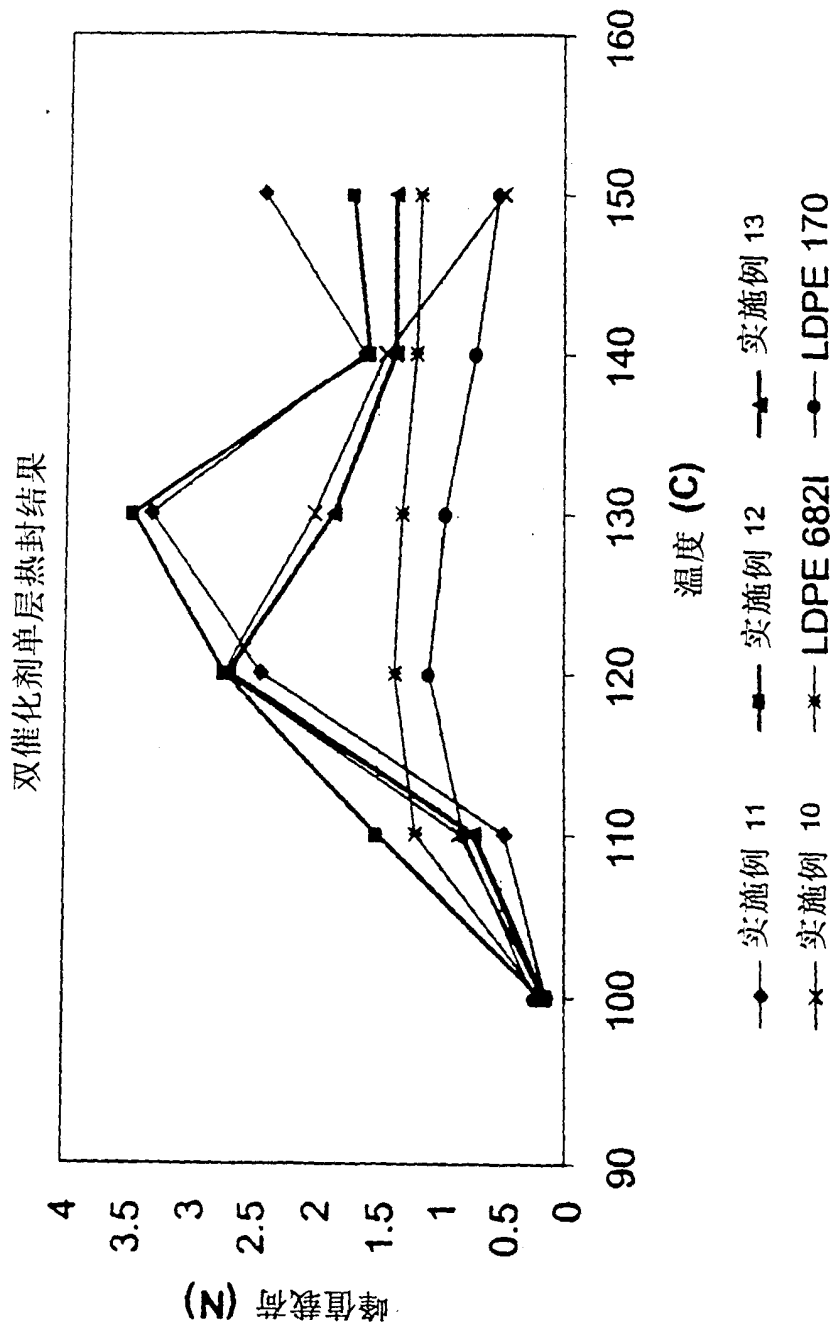


图5

实施例27去褶皱

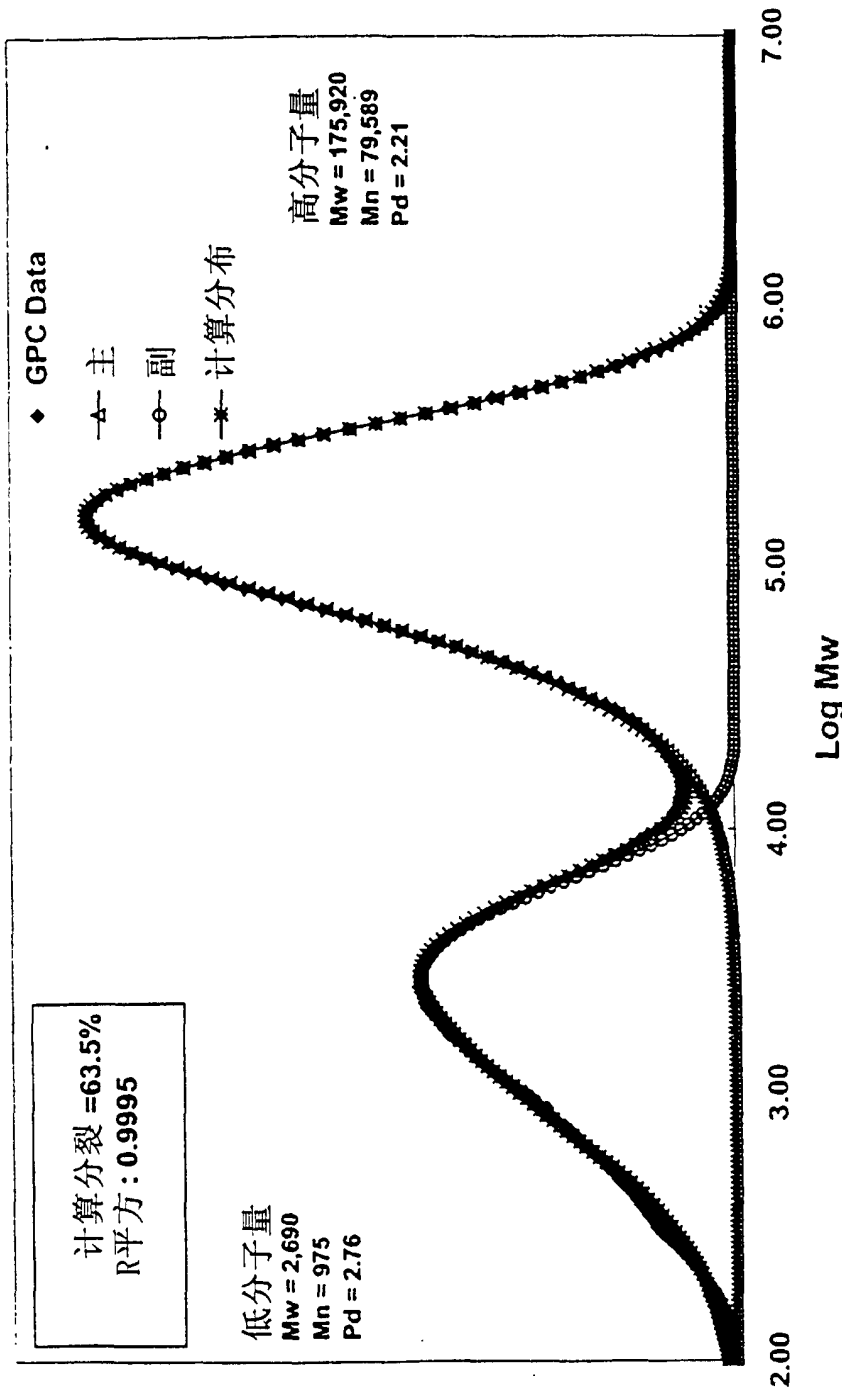


图6