

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F 10/06
C08F232/00 C08F 4/64



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99804919.0

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 7 日 [11] 授权公告号 CN 1133662C

[22] 申请日 1999.4.8 [21] 申请号 99804919.0 [30] 优先权 [32] 1998. 4. 9 [33] DE [31] 19816154.9 [86] 国际申请 PCT/EP99/02379 1999.4.8 [87] 国际公布 WO99/52955 英 1999.10.21 [85] 进入国家阶段日期 2000.10.9 [71] 专利权人 伯恩哈德·里格尔 地址 德国乌尔姆 [72] 发明人 伯恩哈德·里格尔 审查员 夏正东	[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责 任公司 代理人 丁业平 王维玉
权利要求书 4 页 说明书 12 页 附图 4 页	

[54] 发明名称 线性、全同立构聚合物,它们的制备方法和其用途

[57] 摘要

本发明涉及线性、全同立构聚合物,它具有一种或几种 C₂ - C₂₀ 烯烃的结构, 其中由于聚合物链中体视误差的统计分布, 它的全同立构规整度是在 25 - 60% 的 [mmmm] 五单元浓度范围内, 前提条件是排除了全同立构和无规立构嵌段的随意或相当规则的序列, 该聚合物的平均分子量 Mw 在 100,000 - 800,000g/mol 范围内和 Tg 在 - 50 到 + 30 范围内。

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

5 1. 线性、全同立构聚合物，它具有一种或几种 C_2-C_{20} 烯烃的结构，和由于在聚合物链中体视误差的统计分布，它的全同立构规整度是在 25—60 %的[mmmm]五单元浓度范围内，前提条件是排除了全同立构和无规立构嵌段的随意或相当规则的序列，该聚合物的平均分子量 M_w 在 100,000 至 800,000 g/mol 范围内和 T_g 在 -50 到 +30 范围内。

10 2. 根据权利要求 1 的全同立构聚合物，其特征在于[rrmr]五单元最高占全部五单元面积的 2.5 %以及[rrrr]和[mrrr]五单元各自均多于[rrmr]五单元。

15 3. 根据权利要求 1 的全同立构聚合物，其特征在于该聚合物具有热塑性-弹性。

4. 根据权利要求 1 的线性、全同立构聚合物，其特征在于所述烯烃是 C_3-C_{20} 烷-1-烯。

20 5. 根据权利要求 4 的全同立构聚合物，其特征在于所述烷-1-烯选自丙烯，1-丁烯，2-丁烯，1-戊烯，1-己烯，1-辛烯，1-壬烯，1-癸烯，1-十二碳烯，1-十六碳烯，1-十八碳烯，1-二十碳烯。

25 6. 根据权利要求 1 的全同立构聚合物，其特征在于所述烯烃是 C_5-C_{20} 环烯烃。

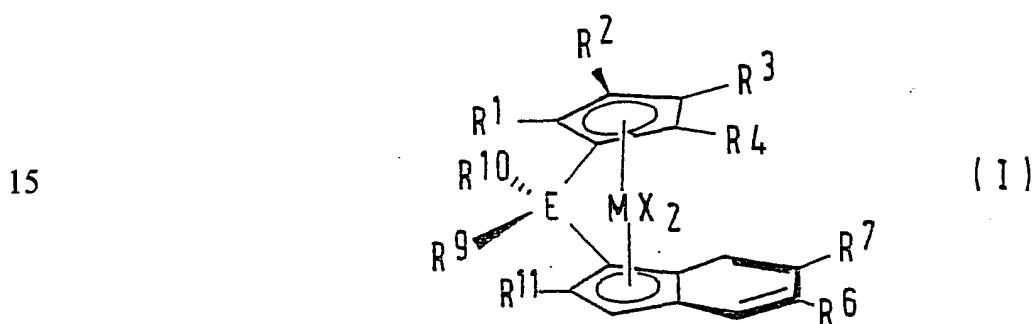
7. 根据权利要求 6 的全同立构聚合物，其特征在于所述环烯烃选自环戊烯，环己烯，降冰片烯和它的衍生物。

30 8. 根据权利要求 1 的全同立构聚合物，其特征在于它是聚丙烯。

9. 根据权利要求 1 的全同立构聚合物, 其特征在于它是具有丙烯和 C_4-C_{20} 烯烃和/或环烯烃的结构共聚物。

10. 根据权利要求 1 的全同立构聚合物, 其特征在于它是具有丙烯和 C_2-C_{20} 烯烃和环烯烃的结构三元共聚物。

11. 制备线性、全同立构聚合物的方法, 所述聚合物具有至少一种 C_2-C_{20} 烯烃单体的结构和它的立构规整度在 25—60% 的 [mmmm] 五单元浓度范围内变化, 并排除了全同立构和无规立构嵌段的随意或相当规则的序列, 在该方法中 C_2-C_{20} 烯烃和活化剂在含有通式 I 所示的金属配合物的催化剂组合物存在下进行反应



其中各取代基具有以下意义:

20 R^1-R^7 代表线性或支化 C_1-C_{10} 烷基; 5—7 元环烷基, 该环烷基进而可携带一个或几个 C_1-C_6 烷基残基作为取代基; C_6-C_{18} 芳基或芳烷基或烷芳基; 在这种情况下, R^1/R^2 、 R^3/R^4 、 R^6/R^7 能够部分或同时结合到与其稠合的 5—7 元环烷基或芳基环中;

25 R^9 , R^{10} 代表 C_1-C_8 烷基, 4—7 元环烷基, 芳基, 在这种情况下 R^9 、 R^{10} 能够与 E 结合形成 4—7 元环烷基或芳基;

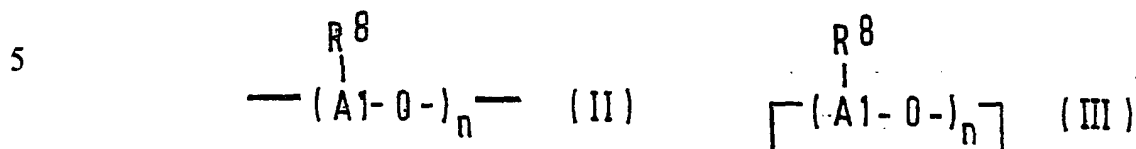
R^{11} 代表 C_1-C_8 烷基, 芳基, C_1-C_8 氧烷基, C_1-C_8 三烷基硅氧基;

M 代表钛, 锆, 铪, 钒, 铌, 钽;

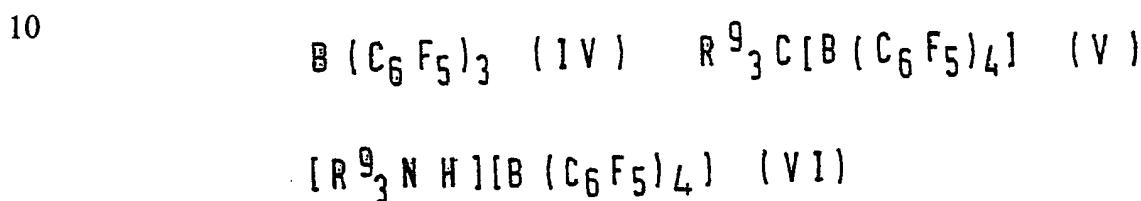
X 代表卤素或 C_1-C_8 烷基, 芳基, 苄基;

30 E 代表碳, 硅, 锗或 1,2-乙基, 1,3-丙基, 1,4-丁基。

12. 根据权利要求 11 的方法, 其特征在于所述活化剂是通式 II 或 III 所示的开链或环状铝氧烷化合物

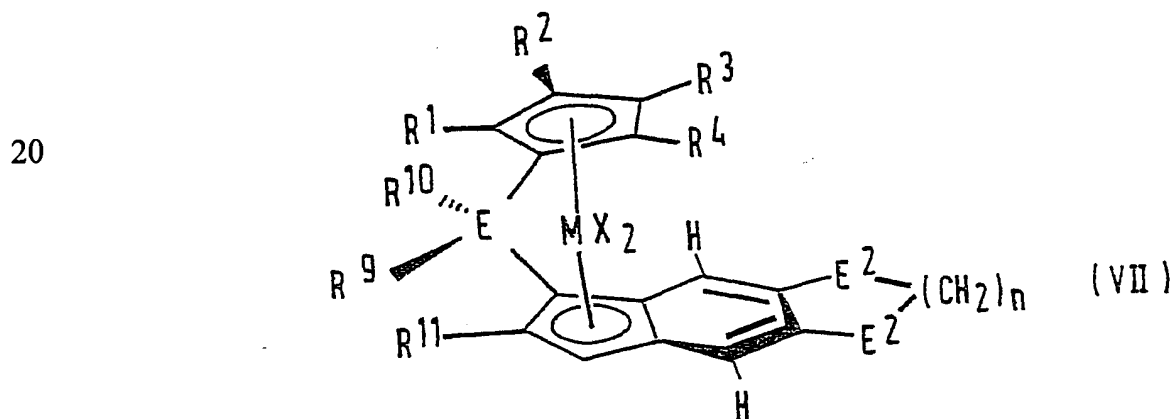


R^8 表示 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷基和 n 表示 5 和 30 之间的数; 和/或通式 IV—VI 所示的阳离子活化剂



R^9 表示 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷基或芳基。

13. 根据权利要求 11 的方法, 其特征在于通式 I 所示的金属配合物优选是具有通式 VII 的化合物



其中残基 $\text{R}^1\text{--R}^{11}$ 具有在通式 I 中指定的意义和 $\text{E}^2 = \text{CH}_2$ 、O 或 S, 和 $n = 1$ 或 2。

14. 根据权利要求 11 的方法, 其特征在于通式 I 所示的金属茂配合物和通式 II—VI 所示的活化剂是以使得来自铝氧烷的铝和/或来自阳离子活化剂的硼与来自金属茂配合物的过渡金属之间的原子比在 1:1

— 10^6 :1 范围内的用量来使用。

5 15. 根据权利要求 11 的方法，其特征在于所述聚合反应是在气相中、在悬浮液中或在超临界单体中，尤其是在聚合条件下在呈惰性的溶剂中进行。

10 16. 根据权利要求 11 的方法，其特征在于作为惰性溶剂，使用不含任何反应活性分子的溶剂，如苯、甲苯、二甲苯、乙基苯或链烷烃类如丙烷、正丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、庚烷或它们的混合物。

17. 根据权利要求 11 的方法，其特征在于聚合反应是在 1×10^5 帕— 100×10^5 帕的压力下，和在 -50°C — 200°C 之间的温度下进行。

15 18. 根据权利要求 1—11 中任一项的全同立构聚合物用于制造纤维、片材和模塑体或在聚合物中用作抗冲击性改性剂的用途。

线性、全同立构聚合物，它们的制备方法和其用途

5 本发明涉及线性、全同立构聚合物，制备它的方法和它的用途，其中由于聚合物链中体视误差的统计分布，线性聚合物的全同立构规整度的范围是 25—60 %的[mmmm]五单元浓度。

10 长时间以来，全同立构聚合物已经用作具有相对良好的抗变形性能的制品(如家用电器的衬板)的塑料。总之，有丙烯作为单体的这类全同立构聚合物具有高结晶性，因此较硬、很少有或根本没有抗冲击性，这样它们仅对于需要上述特性的应用领域才具有实际意义。

15 最近，人们进行了各种尝试，旨在制备也具有弹性的聚丙烯。欧洲专利公开 0 707 016 A1 指定了催化剂组合物和制备聚烯烃的方法。在欧洲专利公开 0 707 016 A1 中指出的催化剂实质上是由具有经由碳、硅或锆桥接的茚环和芴环的金属茂化合物组成的。对于金属茂化合物，在这一情况下，很显然重要的是在茚环中至少由 R4 表示的残基不是氢。当残基 R4 是氢时，将不会获得上述的欧洲专利公开说明书中指出的效果(P6, 从 L 57 到 P7, L 3)。然而，在欧洲专利公开 0 707 016A1 中指出的并用金属茂制备的聚合物，尤其用上述金属茂制得的聚丙烯，能够从实施例和附图中了解到，但就弹性而言不令人满意。

25 撇开所有这些事实，本发明的目的是从可获得的烯属不饱和化合物制备聚合物，该聚合物不仅显示热塑性，而且与此同时还显示出热塑性-弹性特性，因此适用于许多应用领域。本发明再一目的是建议一种适合于本发明和用于制备该聚合物的方法以及清楚说明它们的用途。

30 就聚合物它们本身而言，本发明的目的是通过权利要求 1 的特征

解决的；就制备聚合物的方法而言，本发明目的是通过权利要求 11 的特征解决的，和就其用途而言，它通过权利要求 18 来解决。从属权利要求显示了理想的进一步发展。

5 根据本发明，因此建议了从烯属不饱和化合物形成的具有单体单元的全同立构排列和具有沿各链的独立的体视误差的统计分布以及聚合物的平均分子量 M_w 在 100,000—800,000 g/mol 和 TG 为 -50 到 +30 °C 范围内的一种线性、热塑性、弹性聚合物，排除了显示出全同立构和无规立构嵌段的任意或相当规则的序列的二元、线性烯烃。

10

对于根据本发明的聚合物，必不可少的是体视误差位于聚合物链本身中和获得特定的五单元浓度。在这方面已经发现，对于根据本发明制得的聚合物，一般存在着占全部五单元面积的最高 2.5% 比例的 [rmrm] 五单元。在很多情况下，还发现 [rmrm] 五单元完全消失。

15

而且，在大多数场合下比较清楚的是，[rrrr] 和 [rrrm] 五单元总是多于 [rmrm] 五单元。聚合物中五单元浓度的测定，严格地说，在现有技术中是已知的并在例如 J. A. Ewen, "Catalytic Polymerisation of Olefins", Eds. T. Keii, K. Soga 编; Kodansha Elsevier Pub.; 东京, 20 1986, P271 以及后面的页数中有说明。现在给出的根据本发明的五单元浓度测定也是通过以上提及的一篇相关文献中说明的方法来进行的。

除了以上提及的特定五单元浓度外，本发明的线性、全同立构聚
25 合物具有分子量在 100,000—800,000 范围内，优选在 110,000—500,000 范围内和特别优选在 120,000—300,000 g/mol 范围内。根据本发明的聚合物的平均分子量 M_w (重均值) 是通过凝胶渗透色谱 (GPC) 方法在 135 °C 下以微聚苯乙烯型交联共聚物作为柱填充材料和 1,2,4-三氯苯作为溶剂，针对极接近分布的聚丙烯标准物来测定的。根据本发明的聚
30 合物的分子量分布 M_w/M_n (重均值/数均值) 同样通过凝胶渗透色谱法

测量并且一般测得是 1.2—3.5。

除所有这些之外，根据本发明的聚合物显示玻璃化转变温度 T_g 在 -50°C 至 $+30^{\circ}\text{C}$ 范围内、 T_g 优选在 -20°C 至 $+10^{\circ}\text{C}$ 范围内。玻璃化转变温度是通过 DSC 方法测定的。

根据本发明的线性、全同立构聚合物最终具有一种或多种 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ 烯烃的结构。在这种情况下，该烯烃优选是 $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$ 烷-1-烯。该 $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$ 烷-1-烯的例子是：丙烯，1-丁烯，2-丁烯，1-戊烯，1-己烯，1-辛烯，1-壬烯，1-癸烯，1-十二碳烯，1-十六碳烯，1-十八碳烯，1-二十碳烯。

除了早已提及的烯烃外， $\text{C}_5 - \text{C}_{20}$ 环烯烃属于特别合适的类型。

它的例子是环戊烯，环己烯，降冰片二烯和它的衍生物。

对于线性、全同立构聚合物，聚丙烯是尤其优选的。其它合适的聚合物是丙烯和 $\text{C}_4 - \text{C}_{20}$ 烯烃或环烯烃的共聚物。也有可能制备出三元共聚物，当它们具备丙烯、 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ 烯烃和环烯烃的结构时它们显示出专利权利要求 1 中定义的特征。

根据本发明的聚合物例如可在 $20 - 80^{\circ}\text{C}$ 下溶于甲苯中；它们在用标准万能试验机 ZWICK 1445 测量的拉伸强度测试中显示出明显的弹性(如实施例中所说明的)并且通常具有由差示扫描量热法(DSC)测得的结晶熔化温度在 -50°C 到 150°C 范围内。尤其应该强调的是，也在这种情况下，根据本发明的聚合物在它们的弹性-热塑性上明显不同于现有技术，即不同于在本说明书的介绍部分提及的欧洲专利公开 0 707 016 A1。既然如此，根据本发明的聚合物特别适合于制造具有相对优良的抗变形性能的制品，如家用电器的衬板。而且，有必要提及的是该聚合物可用于抗冲击性改性的聚合物混合物中。由于它们的弹性特

性, 该聚合物尤其适合于弹性片材, 模塑体和垫圈。

本发明进一步涉及从烯属不饱和化合物制备线性、热塑性-弹性聚合物的方法, 它具有单体单元的全同立构排列和沿各链的独立的体视误差的统计分布, 在 25—60% [mmmm]五单元浓度范围内变化的立构规整度。因此排除了全同立构和无规立构嵌段的规则序列。在很多情况下, 人们发现[rrmr]五单元完全消失或以占全部五单元面积的最高 2.5%的比例存在。而且, 在大多数场合下比较清楚的是, [rrrr]和[rrrm]五单元总是多于[rrmr]五单元。根据本发明的方法(专利权利要求 11)尤其体现于使用特意选择的催化剂组合物, 一方面, 它含有特定的、精确定义的金属配合物, 和另一方面, 它含有活化剂。

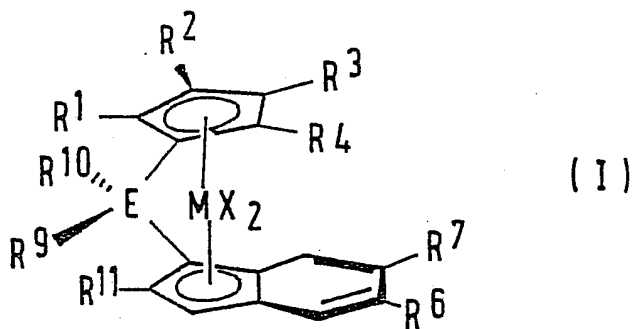
金属配合物是金属茂化合物。因此, 元素周期表的第四副族 IVB 的金属化合物一般就可使用, 该化合物以定义的金属配合物形式存在并且活化剂与该化合物混合。一般而言, 该金属以带正电荷方式存在于该配合物中。

至于金属, 钛、锆、铪、钒、铌和钽有特定的实际意义, 该金属原子优选有卤素或 C_1-C_8 烷基、芳基或苄基作为残基 x。

20

适合于制备根据专利权利要求 11 的线性、全同立构聚合物的金属茂化合物是由通式 I 来定义。

25



30

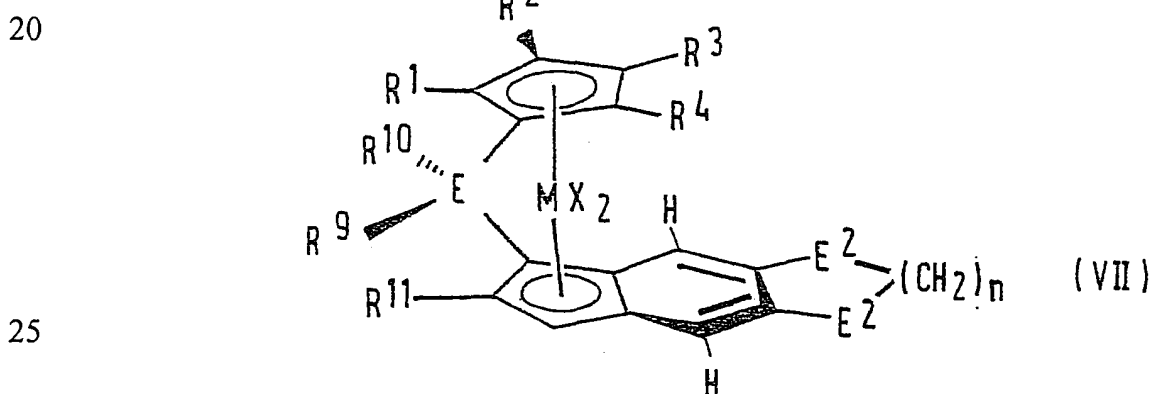
其中残基 $R^1 - R^7$ 是线性或支化 C_1-C_{10} 烷基, 5-7 元环烷基(它进而可

携带一个或几个 C_1-C_6 烷基残基作为取代基), C_6-C_{18} 芳基、芳烷基或烷芳基, 在这种情况下 R^1 、 R^2 ; R^3 、 R^4 ; 和 R^6 、 R^7 再次是部分或同时结合到与其耦合的 5-7 元环烷基或芳基环中。

5 对于根据通式 I 的金属茂化合物, 重要的是, 在通式 I 中 与残基 R^7 相邻的碳原子和与残基 R^6 相邻的碳原子, 对于茚环体系, 仅仅是氢。因此可以确保, 对于茚环体系, 线性体系能够由残基 R^6 和 R^7 形成, 该体系将被证明当制备本发明的全同立构弹性体时是特别理想的。与欧洲专利公开 0 707 016 A1 的金属茂配合物相比较, 对于其它
10 残基仅仅氢原子而没有碳原子能够在前面提及的位置见到, 而这是上述欧洲专利公开说明书所规定的。

在这 方面, 合适的桥接用结构单元 E 是 1,2-乙基, 1,3-丙基, 1,4-丁基, 碳, 硅或锆。对于 E 是碳、硅或锆的情况, 桥接用结构单元 E
15 因此可另外携带残基 R^9 和 R^{10} , 该残基则是 C_1-C_8 烷基、 C_4-C_7 元环烷基或芳基, R^9 和 R^{10} 也能够与 E 相连形成 4-7 元环烷基或芳基。

本发明的特别最优的实施方案在于使用由通式 VII 表示的金属茂配合物。

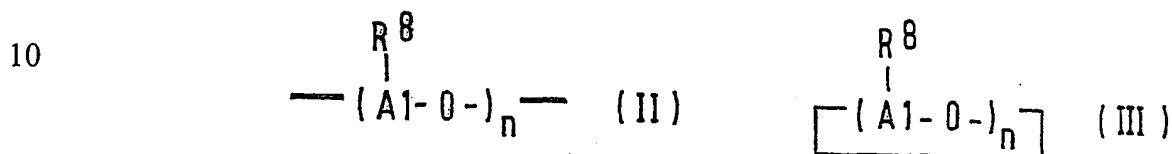


其中所有的残基具有以上指出的意义。然而, 与根据通式 I 的金属茂配合物相比较, 现在对茚环体系有硬性规定: 与其耦合的另一个环必须存在, 它通过两个 E^2 基团来桥接。

30

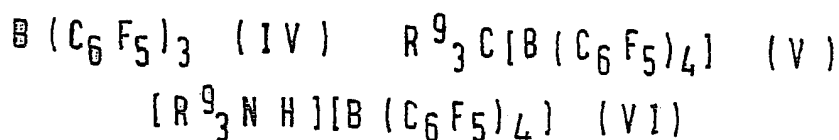
E^2 因此表示 CH_2 、氧或硫和 n 是 1 或 2。

正如专利权利要求 11 中所定义的, 根据本发明还必须另外使用至少一种不同于以上指定的金属茂化合物的活化剂。本发明因此一般包括了在现有技术中对于金属茂化合物已知的所有活化剂。此类活化剂在欧洲专利公开 0 707 016A1 中进行了说明。然而, 作为活化剂, 特别优选使用通式 II—VI 的至少一种化合物。因此, 该活化剂可以是如下所示的通式 II 或 III 的开链或环状铝氧烷化合物:



其中 R^8 是 C_1 — C_4 烷基和 n 是 5—30 之间的数。

对于根据本发明的催化剂组合物, 通式 II 和 III 的以上指定化合物能够单独使用或与由通式 IV—VI 表示的其它活化剂相结合使用。



在通式 IV—VI 中, 在这方面 R^9 表示 C_1 — C_4 烷基或芳基。

因此当根据通式 I 的金属茂配合物和根据通式 II—VI 的活化剂以使得来自铝氧烷的铝或来自阳离子活化剂的硼与来自金属茂配合物的过渡金属之间的原子比在 $1:1-10^6:1$ 范围内的用量使用时, 已经证明是特别理想的。

1—100 巴、优选 3—20 巴和尤其优选 5—15 巴的压力已经被证明是制备线性、热塑性、弹性的烯烃聚合物的合适反应参数。可用的温度是在 $-50^\circ C-200^\circ C$ 范围内, 优选在 $100-150^\circ C$ 范围内和更优选在

20—50℃范围内。

5 聚合反应能够在聚合反应条件下在气相中、在悬浮液中和在超临界单体中和尤其在惰性溶剂中进行。尤其溶液聚合已经证明明显优于目前的其它制备方法。用于此目的合适惰性溶剂是在分子中不含有任何反应活性基团的溶剂，即象苯、甲苯、二甲苯、乙基苯之类的芳族烃溶剂或链烷烃类如丙烷、正丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、庚烷或它们的混合物。

10 根据本发明的聚合物特别适合制造纤维、片材和模塑体并且非常适合于抗冲击性作为先决条件的应用。根据本发明的聚合物能够进一步作为共混组分用于塑料中，尤其用于属于抗冲击性类型的塑料。

15 下面根据几个催化剂制备实施例和根据聚合实施例来详细解释本发明。因此，给出了：

图 1 对根据本发明的两种聚合物的拉伸强度测量，与欧洲专利公开 0 707 016 A1 的两种聚合物进行对比，

图 2 根据本发明的金属茂配合物的 X 射线结构分析，

图 3 根据本发明制得的聚合物的核磁共振(NMR)谱，和

20 图 4 根据本发明制得的另一种聚合物的核磁共振(NMR)谱。

图 1 现在说明了欧洲专利公开 0 707 016 A1 的两个所选实施例的拉伸强度测量值，与根据本发明制得的两种聚合物比较。对于图 1 中的说法“参见图 4”和“参见图 5”，在这种情况下是指欧洲专利公开 0 707 016 A1 的相应实施例。从它们的拉伸强度曲线与根据本发明制得的聚合物(PP36 和 PP45)的拉伸强度曲线对比可以看出，根据本发明的聚合物显示出一个明显的橡胶-弹性体平台。与此相反，根据欧洲专利公开 0 707 016 A1 的聚合物显示出流动性(图 4)或该聚合物在施加较大外力时会破裂(图 5)。正是这一对比清楚地说明了根据本发明制得的聚合物的令人惊奇的特性和显示出明显的橡胶-弹性。

25

30

催化剂制备

5.6-环戊二烯并 2-甲基-2,3-二氢-1-茛酮的获得

- 40.4 mL 的甲基丙烯酰氯(387.9 mmols)与 62.06g 的无水氯化铝 (20mol%过量)一起被引入到 250 mL 已冷却至-78℃的 CH_2Cl_2 中, 然后缓慢地与 50.0 mL 的 1,2-二氢化茛(45.84g, 387.9 mmols)混合。在 1,2-二氢化茛添加进去后, 颜色从嫩黄变至橙红色。该混合物小心地用稀盐酸水溶液淬灭, 用 K_2CO_3 水溶液和水洗涤, 然后用 Na_2SO_4 干燥。
- 产量: 70.07 g (376.2 mmols)油状产物, 97.0%的理论 NMR (200 mcps, CDCl_3 7.24 ppm): δ 1.25 ppm d ($J = 6.9$ cps) 3H 甲基, δ 2.10 ppm m ($J = 3.7$ 至 7.6 cps) 2H 环的脂族质子, δ 2.62 ppm m 2H 2,3-二氢-1-茛酮环的脂族质子, δ 2.86 ppm m ($J = 11$ 至 14 cps) 4 H 环的脂族质子, δ 3.25 ppm m ($J = 7.0$ cps) 1H 2,3-二氢-1-茛酮体系的脂族质子, δ 7.21 和 7.51 ppm s 2H 芳族 MS (GC-MS) m/z 186 (M^+ 100 %), (186, 251 mol^{-1})。

5.6-环戊二烯并 2-甲基-2,3-二氢-1-茛醇的获得

- 70.07 g(376.2 mmols)的 2-甲基-5.6-环戊基-2,3-二氢-1-茛酮用 5g 的 LiAlH_4 在 200 mL Et_2O 中进行还原反应, 方法是将酮缓慢地(2 小时)滴加到 LiAlH_4 的冰冷悬浮液中。搅拌进行一整夜和用水淬灭反应, 溶液的颜色从石灰绿变成嫩黄。现在添加 15 mL 浓盐酸, 乳液被搅拌 1 小时。分离醚相, 用 200 mL 的 K_2CO_3 溶液中和, 用水洗涤三次。其后, 用 Na_2SO_4 进行干燥, 和完全除去溶剂。获得了非对映异构体 2,3-二氢-1-茛醇的晶体混合物。NMR (200 mcps, CDCl_3): δ 1.13 ppm d 3H 甲基, δ 1.76 ppm 宽 1 H OH 基团, δ 2.05 ppm m 2 H 环的脂族质子, δ 2.15 到 2.71 ppm m 2 H 2,3-二氢-1-茛醇环的脂族质子, δ 2.87 ppm m 4 H 环的脂族质子, δ 3.08 ppm 1 H 2,3-二氢-1-茛醇体系的脂族质子, δ 4.17 和 4.93 ppm d 2 H 对于 2,3-二氢-1-茛醇环上的 OH 官能团, δ 7.08 和 7.23 ppm d 2 H 芳族。

产量: 69.62 g, 369.8 mmols, 98.3 %的理论 MS (GC-MS) m/z 188 ($M+100\%$), ($188.267\text{ g mol}^{-1}$).

5 5.6-环戊二烯并-2-甲基茚的获得

将 69.62 g (369.8 mmols) 的 2-甲基-5.6-环戊基茚-1-醇的非对映体混合物溶于 500 mL 苯中; 然后添加 3–5g 的 *p*-TosOH, 该乳液在回流条件下在水分离器中煮沸三刻钟。分离有机相, 用 200 mL 的 K_2CO_3 溶液中和, 用水洗涤三次。其后, 用 Na_2SO_4 进行干燥, 和完全除去溶剂。

从正戊烷中结晶出无色的产物; 产量: 57.67 g, 338.7 mmols, 对应于 91.6%的理论 MS(GC - MS) m/z 170 ($M+100\%$), ($170.225\text{ g mol}^{-1}$)。NMR (200 mcps, $CDCl_3$ 7.24 ppm): δ 2.23 ppm m/s 5 H 茚体系的亚甲基和 2-甲基, δ 3.01 ppm t 4 H 亚甲基, δ 3.32 ppm s 2 H 亚甲基基团 酸, δ 6.51 ppm s 1 H 烯属茚体系, δ 7.20 和 7.34 ppm s 2 H 芳族, 13-NMR (200 mcps, $CDCl_3$): δ 16.8 ppm 甲基, δ 25.8 ppm 环 5 的亚甲基, δ 32.66 和 32.72 ppm 环的亚甲基, δ 42.2 ppm 茚体系的亚甲基, δ 127.1 ppm 茚体系的叔碳-原子, δ 115.5 和 119.5 (各自有 H) ppm 芳族碳-原子, 同样的它但没有 H 则是 139.6, 141.7, 142.1, 144.4, 和 145.0 ppm incl 4° 茚体系的烯属碳-原子(cf. CH 关联和 HH-COSY).

1-(9-苄基)-2(1-(5.6-环戊二烯并-2-甲基)茚基)乙烷的获得

3.89 g 的 2-甲基-5.6-环戊基茚-1 (22.85 mmols) 用 14.3 mL 的 *n*-Buli 在 150 mL mL 二噁烷中去除质子, 然后与 25.13 mmols 的 2-(9-苄基)乙基三氟甲烷磺酸酯在 100 mL 二噁烷中的溶液混合。搅拌进行一整夜, 经过半小时加热至 $60^\circ C$, 该溶液用大约 3 mL H_2O 淬灭。除去二噁烷, 产物用 200 mL Et_2O 萃取三次。无需进行色谱处理, 获得 6.49 g (17.9 mmols, 78.3 %的理论值) 的无色、结晶性产物。

NMR (200 mcps, CDCl_3 , 7.24 ppm): δ 1.89 ppm s 3 H 甲基, δ 1.41 ppm 到 1.72 ppm m 4 H 桥的脂族质子, δ 2.10 ppm pseudo-t 2 H 环的脂族质子, δ 2.90 ppm pseudo-t 4 H 环的脂族质子, δ 3.87 ppm t 1 H 芴体系的脂族质子, δ 6.40 ppm s 1 H 茛质子, δ 6.98 和 7.07 ppm 茛体系的芳族质子, δ 7.31 到 7.77 ppm m 8 H 芴的芳族。MS (FD) m/z 362.5 (M^+ 100%)。

10 1-(9-芴基)-2-(1-(5,6-环戊二烯并-2-甲基)茛基)乙烷二茂锆二氯化物的获得

1.711 g 的 1-[1'-(2'-甲基) 5',6'-环戊基茛基-2-(9"-芴基)]乙烷(4.72 mmols)溶于 100 mL 甲苯中, 与 10 mL 二噁烷混合, 然后在低温下用 5.9 mL 的 $n\text{-BuLi}$ 去除质子。搅拌进行大约 1 小时, 然后将该悬浮液再次冷却到 -78°C 。现在添加 1.10g 的 ZrCl_4 。该悬浮液在室温下搅拌另外 14 小时, 在这一情况下, 形成了细的红色粉末, 在从甲苯中分离所形成的 LiCl 之后它能够发生结晶。

20 产量: 2.148 g (4.11 mmols, 87.1 %的理论值) NMR (500 mcps, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ 80°C) ; δ 2.00 ppm m 2 H 亚甲基基团 环戊烷环 ($J = 6.8$ 至 7.5 cps), δ 2.15 ppm s 3 H 甲基, δ 2.79 至 2.94 ppm m 4 H 与芳族体系相邻的亚甲基基团 环戊烷环($J = 7.5$ 至 9.7 cps), δ 4.05 ppm m ($J=3.5$ 至 13.2 cps) 2 H 桥的脂族质子(对于芴的情况), δ 3.83 和 4.57 ppm m ($J = 4.2$ 至 10.0 cps) 1 H 桥(非对映异构) 的脂族质子在一时, δ 6.05 ppm s 1 H 茛质子, δ 7.03 至 7.85 ppm m 10 H 芳族。

25

MS (E1) m/z 5, 22, 6 同位素模式, 对应于天然分布。

EA CH-燃烧分析: 计算值: 64.35% C 4, 63 % H

实测值: 64.08/63.89 % 4.53/4.63%

30

聚合实施例

所有的聚合反应都是在表 1 中指定的条件下在 300 mL 甲苯中进行。

- 5 利用 Bruker AMX 500 装置来测量 NMR 数据并根据文献中数据来进行评价。

表 1

实验号	催化剂	量 #	Tp [°C]	C3 [mol(-1)]	产量 [g]	tp [min]	活性 *	Tg [°C]	Tm [°C]	Mw	Mw/Mn
P 36	Flu-Et-Ind	7,5	30	2,9	36,87	33	3080	-5,9	50,2	171.000	1,96
P 45	Flu-Et-Ind	10	35	4,92	115,23	39	3603	-7,5	51,7	95.700	1,74
实验号	Pentaden %	mmmm	mmmr	rmrr	mmrr	mmrr+rmrr	rmrr	rrrr	rrrr	mmrr	Al/Zr
P 36		36,7	18,5	2,1	21,1	5,0	0,0	2,5	3,7	10,3	2000
P 45		36,5	17,9	1,7	21,0	5,8	0,3	3,1	3,6	10,1	2000
	# μmol		*kg PP/mol(Zr)	mol(C3)h							

图 1

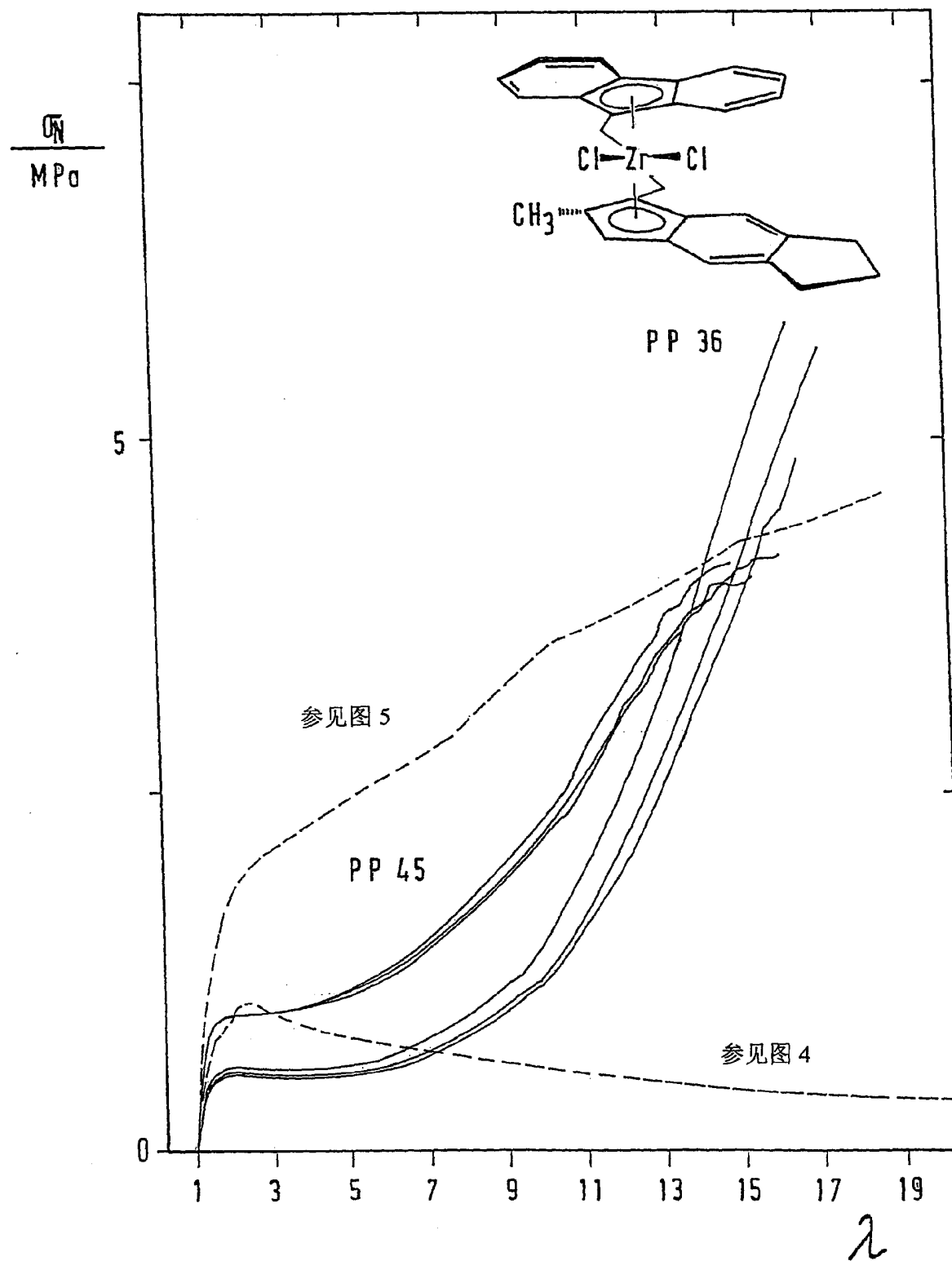


图 2

