[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08F 10/00
C08F210/16
C08F 4/26
C08F 4/70
C08F 4/80

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99806770.9

[45] 授权公告日 2005 年 5 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1203098C

[22] 申请日 1999.5.26 [21] 申请号 99806770.9

[30] 优先权

[32] 1998. 5.29 [33] US [31] 60/087152

[86] 国际申请 PCT/US1999/011549 1999.5.26

[87] 国际公布 WO1999/062967 英 1999.12.9

[85] 进入国家阶段日期 2000.11.29

[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 A·M·A·本尼特 J·菲尔德曼
E·F·麦科尔德

审查员 艾变开

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 杨丽琴

权利要求书 5 页 说明书 27 页

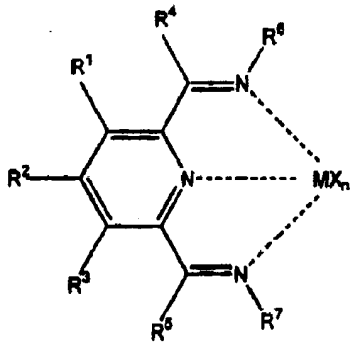
[54] 发明名称 烯烃的共聚合

[57] 摘要

乙烯和/或丙烯以及 α -烯烃，可以通过它们与选择的 2，6 -吡啶甲醛二亚胺和 2，6 -二酰基吡啶二亚胺的某种铁或钴络合物的接触来进行共聚合。 所制备的聚合物用作模塑树脂，其中一些是新型聚合物。

ISSN1008-4274

1. 一种聚合方法，其特征在于包括在-50℃～+100℃温度下，使下式的化合物



(II)

与（a）或（b）、（i）和（ii）相接触的步骤，：

(a)第一化合物 W，其为中性路易斯酸，能够从 M 上夺取 X^- 从而形成 WX^-、WR^{20}或 WH，并且其还能够将烷基或氢根转移给 M，条件是 WX^-是一种弱配位阴离子；或

(b)第二化合物和第三化合物的混合物，该第二化合物能够将烷基或氢根基团转移给 M，该第三化合物是中性路易斯酸，能够从 M 上夺取 X^- 从而形成弱配位阴离子；

其中：

所述第二化合物和所述第三化合物可以是相同的或不同的；

M 为钴或铁；

每个 X^-为阴离子；

n 为 1、2 或 3，以使得所述一个或多个阴离子所带的负电荷的总量等于式(II)中铁或钴原子的氧化态；

R^1，R^2和 R^3各自独立为氢、烃基、取代的烃基或惰性官能团；

R^4和 R^5各自独立为氢、烃基、惰性官能团或取代的烃基；

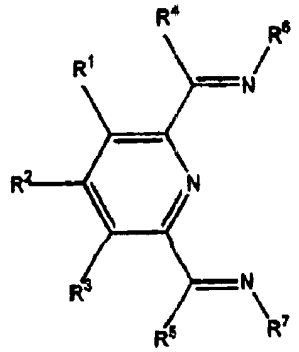
R^6和 R^7为芳基或取代的芳基；

R^{20}为烷基；

（i）乙烯和丙烯中之一或二者，和（ii）式 $H_2C=CHR^{21}$的烯烃，其中 R^{21}是除了甲基之外的烷基基团，使生成所述 $H_2C=CHR^{21}$的共聚物；

条件是所述共聚物具有-R^{21}支链，其中所述$H_2C=CHR^{21}$在所述共聚物中的数量为至少0.5摩尔%。

2. 一种聚合方法，其特征在于包括在-50℃～+100℃温度下，使下式的三齿配体的钴(II)、钴(III)、铁(II)或铁(III)的络合物



(I)

与下述（i）和（ii）相接触的步骤，

其中：

R^1，R^2和R^3各自独立为氢、烃基、取代的烃基或惰性官能团；

R^4和R^5各自独立为氢、烃基、惰性官能团或取代的烃基；

R^6和R^7为芳基或取代的芳基；

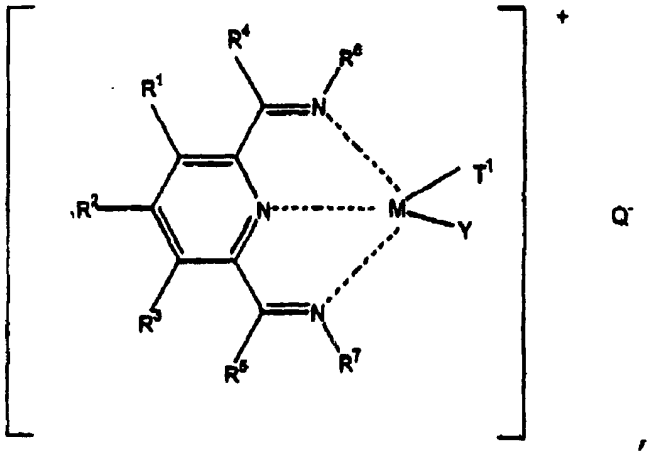
条件是钴[II]、钴[III]、铁[II]或铁[III]原子还已键合到空配合位上或可以被所述乙烯置换的配体上，以及可以加合到所述乙烯上的配体上，

（i）乙烯和丙烯中之一或二者，和

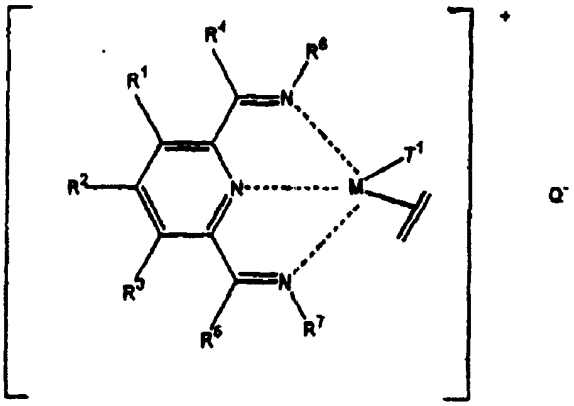
（ii）式$H_2C=CHR^{21}$的烯烃，其中R^{21}是除了甲基之外的烷基基团，使生成所述$H_2C=CHR^{21}$的共聚物；

条件是所述共聚物具有-R^{21}支链，其中所述$H_2C=CHR^{21}$在所述共聚物中的数量为至少0.5摩尔%。

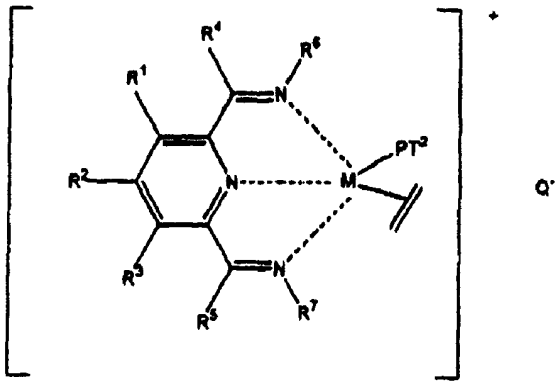
3. 一种聚合方法，其特征在于包括在-50℃～+100℃温度下，使乙烯或丙烯、下式(VII)、(XII)或(IX)的化合物与下述（i）和（ii）相接触的步骤，



(VII)



(XII)



(IX)

其中：

M为钴或铁；

R^1，R^2和R^3各自独立为氢、烃基、取代的烃基或惰性官能团；

R^4和R^5各自独立为氢、烃基、惰性官能团或取代的烃基；

R^6和R^7为芳基或取代的芳基；

T^1为氢根或者烷基，或者乙烯或α-烯烃能插入的任何其他阴离子配体；

Y为一种能够被乙烯所置换的中性配体或空配合位；

Q为相对非配位的阴离子；

P为二价聚烯烃基团；以及

T^2为端基，

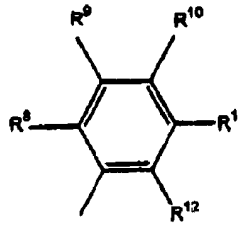
（i）乙烯和丙烯中之一或二者，和

（ii）式$H_2C=CHR^{21}$的非丙烯的烯烃，其中R^{21}是除了甲基的烷基基团，使生成所述$H_2C=CHR^{21}$的共聚物；

条件是所述共聚物具有-R^{21}支链，其中所述$H_2C=CHR^{21}$在所述共聚物中的数量为至少0.5摩尔%。

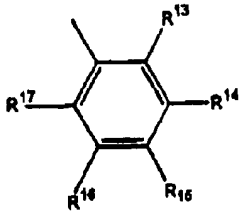
4. 权利要求1、2或3所述的方法，其特征在于：

R^6为



(X)；

R^7为



(XI)；

R^8和R^{13}各自独立为氢，烃基，取代的烃基或惰性官能团；

R^9，R^{10}，R^{11}，R^{14}，R^{15}和R^{16}各自独立为氢，烃基，取代的烃基或惰性官能团；

R^{12}和R^{17}各自独立为氢，烃基，取代的烃基或惰性官能团；

并且条件是R^8，R^9，R^{10}，R^{11}，R^{12}，R^{13}，R^{14}，R^{15}，R^{16}和R^{17}中彼此相邻的任何两者在一起可以成环。

5. 权利要求4所述的方法，其特征在于：

R^1，R^2和R^3为氢；

R^9，R^{10}，R^{11}，R^{14}，R^{15}和R^{16}各自独立为卤素，含1～6个碳原子的烷基，或氢；

R^8和R^{13}各自独立为卤素，苯基或含1～6个碳原子的烷基；

R^{12}和R^{17}各自独立为卤素，苯基，氢，或含1～6个碳原子的烷基；并且

R^4和R^5各自独立为氢或含1～6个碳原子的烷基。

6. 权利要求1所述的方法，其特征在于X^-为氯离子、溴离子或四氟硼酸根。

7. 权利要求1所述的方法，其特征在于所述中性路易斯酸为烷基铝化合物。

8. 权利要求7所述的方法，其特征在于所述烷基铝化合物为聚甲基铝氧烷。

9. 权利要求1、2或3所述的方法，其特征在于M为铁。

10. 权利要求1、2或3所述的方法，其特征在于所述化合物被载于基材上。

11. 权利要求3所述的方法，其特征在于所述化合物是（VII）。

12. 权利要求3所述的方法，其特征在于所述化合物是（IX）。

13. 权利要求3所述的方法，其特征在于所述化合物是（XII）。

14. 权利要求1、2或3所述的方法，其特征在于存在乙烯。

15. 权利要求14所述的方法，其特征在于存在乙烯而不存在丙烯。

16. 权利要求15所述的方法，其特征在于R^{21}为除了甲基之外的正-烷基。

17. 权利要求14所述的方法，其特征在于乙烯在分压小于1Mpa下存在。

18. 权利要求17所述的方法，其特征在于乙烯分压小于500Kpa。

19. 权利要求1、2或3所述的方法，其特征在于所述所述$H_2C=CHR^{21}$在所述共聚物中的数量为至少为1.0mol%。

烯烃的共聚合

发明领域

选择的 2,6-吡啶甲醛二亚胺(2,6-pyridinecarboxaldehydebis(imines))和 2,6-二酰基吡啶二亚胺(2,6-diacylpyridinebis(imines))的铁和钴的络合物是用于乙烯和/或丙烯以及α-烯烃的共聚合的催化剂. 可以制备出新型聚合物.

发明领域

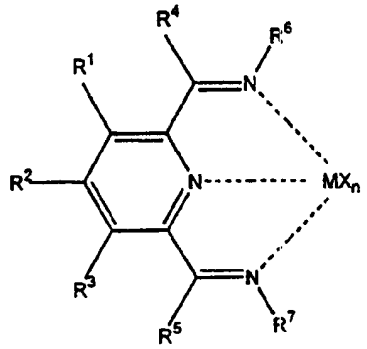
乙烯和/或丙烯以及α-烯烃的共聚物, 例如线型低密度聚乙烯(LLDPE), 都是重要的工业品种, 每年生产数百万吨. 人们以种种方式来使用这些聚合物, 例如用于纤维、薄膜、模塑树脂等等. 在多数情况下, 采用一种催化剂通常是一种过渡金属化合物或络合物来使乙烯和α-烯烃共聚合. 在每单位重量所得聚合物的成本、所得聚合物的结构、从聚合物中除去催化剂的可能的需求、催化剂的毒性等方面, 这些催化剂可能各不相同. 由于共聚合乙烯的工业重要性, 使得人们不断地寻找新型聚合催化剂.

B. L. Small 等人(J. Am. Chem. Soc., 第 120 卷, 4049~4050 页(1998))和 G. J. P. Britovsek 等人(J. Chem. Soc., Chem. Commun., 849~850 页(1998))报告了采用催化剂的乙烯聚合, 该催化剂包含 2,6-吡啶甲醛二亚胺和 2,6-二酰基吡啶二亚胺的铁或钴的络合物. 并未报告α-烯烃和乙烯的共聚合. 这些催化剂同样已公开于 WO98/27124 用来制备均聚聚乙烯, 以及公开于 WO98/30612 用来制备均聚聚丙烯.

在这些出版物中并未报告α-烯烃和乙烯的共聚合.

发明概述

本发明涉及一种第一聚合方法, 其包括, 在约-100℃~约+200℃温度下, 使下式(II)的化合物



(II)

与乙烯和丙烯中之一或二者、式 $H_2C=CHR^{21}$ 的烯烃以及以下物质相接触:

(a)第一化合物 W，其为中性路易斯酸，能够从 M 上夺取 X^-、烷基或氢根基团从而形成 WX^-、$(WR^{20})^-$或 WH^-，并且其还能够将烷基或氢根转移给 M，条件是 WX^-是一种弱配位阴离子；或

(b)第二化合物和第三化合物的混合物，该第二化合物能够将烷基或氢根基团转移给 M，该第三化合物是一种中性路易斯酸，能够从 M 上夺取 X^-、氢根或烷基从而形成弱配位阴离子;

其中:

M 为钴或铁;

每个 X 为阴离子;

n 为 1、2 或 3，以使得所述一个或多个阴离子所带的负电荷的总量等于式(II)中铁或钴原子的氧化态;

R^1，R^2和 R^3各自独立为氢、烃基、取代的烃基或惰性官能团;

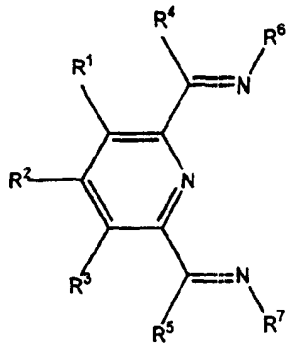
R^4和 R^5各自独立为氢、烃基、惰性官能团或取代的烃基;

R^6和 R^7为芳基或取代的芳基;

R^{20}为烷基；并且

R^{21}为烷基.

本发明还涉及一种第二聚合方法，其包括在约-100℃～约+200℃温度下，使下式(I)的三齿配体的钴(II)、钴(III)、铁(II)或铁(III)的络合物



(I)

与乙烯和丙烯中之一或二者以及一种式 $H_2C=CHR^{21}$ 的烯烃相接触，其中：

R^1，R^2和R^3各自独立为氢、烃基、取代的烃基或惰性官能团；

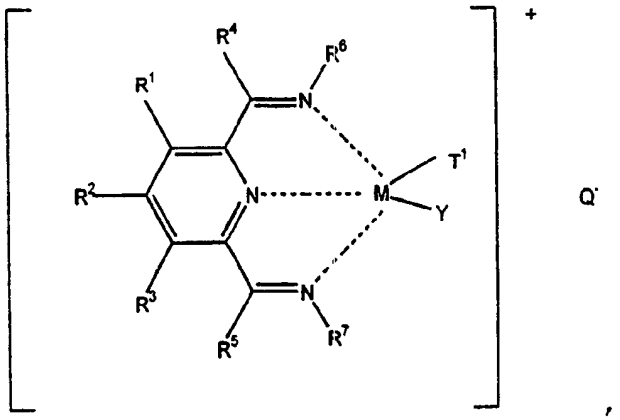
R^4和R^5各自独立为氢、烃基、惰性官能团或取代的烃基；和

R^6和R^7为芳基或取代的芳基；

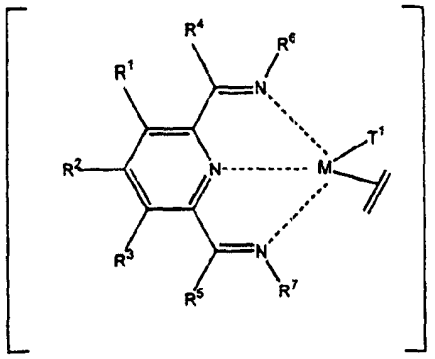
R^{21}为烷基；

条件是钴[II]、钴[III]、铁[II]或铁[III]原子还已键合到空配合位上或可以被所述乙烯置换的配体上，以及可以加到所述乙烯上的配体上。

本发明还涉及一种第三聚合方法，其包括，在约-100℃～约+200℃温度下，使乙烯和丙烯中之一或二者、式 $H_2C=CHR^{21}$ 的烯烃和下式的化合物相接触，

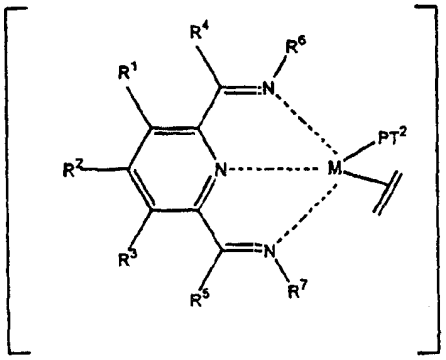


(VII)



，或

(XII)



(IX)

其中：

M为钴或铁；

R^1，R^2和R^3各自独立为氢、烃基、取代的烃基或惰性官能团；

R^4和R^5各自独立为氢、烃基、惰性官能团或取代的烃基；

R^6和R^7为芳基或取代的芳基；

R^{21}为烷基；

T^1为氢根或者烷基，或者乙烯或α-烯烃能插入其中的任何其他阴离子配体；

Y为一种能够被乙烯或空配合位所置换的中性配体；

Q为相对非配位的阴离子；

P为二价聚烯烃基团；以及

T^2为端基。

发明详述

此中，使用了某些术语。其中一些为：

·“烃基”是一种仅含碳和氢的一价基团。如果未作另外的说明，则优选的是此中烃基包含 1～30 个碳原子。

·此中以“取代的烃基”来表示一种包含一个或多个取代基的烃基，这些取代基在含有这些基团的化合物所处的工艺条件下是惰性的。这些取代基基本上不会与工艺过程相抵触。如果未作另外的说明，则优选的是此中取代的烃基包含 1～约 30 个碳原子。“取代的”的含义包括杂芳环。所有的氢原子都可以用于取代，如同三氟甲基。

·此中以“(惰性)官能团”来表示除烃基或取代的烃基以外的一种基团，其在含有此基团的化合物所处的工艺条件下是惰性的。该官能团基本上不会与此中所述的含有它们的化合物所参与的任何工艺过程相抵触。官能团的例子包括卤素(氟、氯、溴、碘)，醚例如-OR^{18}，其中 R^{18} 为烃基或取代的烃基。在官能团可能接近钴或铁原子的情况下，例如 R^4 和 R^5，官能团与金属原子的配合不应当比该官能团与含 R^4 和 R^5 的化合物基团的结合更强烈，已证明该含 R^4 和 R^5 的化合物基团与金属原子配合，也就是说它们不应当置换所希望的配位基团。

·以“烷基铝化合物”来表示一种其中至少有一个烷基键合在一个铝原子上的化合物。其他基团例如醇化物、氢根和卤素也可以键合在该化合物的铝原子上。

·以“中性路易斯碱”来表示一种化合物，其不是一种离子，其可以起路易斯碱的作用。此类化合物的例子包括醚类、胺类、硫化物和有机腈类。

·以“阳离子路易斯酸”来表示一种可以起路易斯酸作用的阳离子。此类阳离子的例子包括钠和银阳离子。

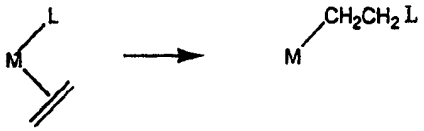
·以相对非配位的(或弱配位)阴离子来表示那些在现有技术中通常以这种方式表示的阴离子，此类阴离子的配位能力是公知的并已在文献中公开。例如参见 W. Beck. 等 Chem. Rev.，第 88 卷 1405～1421 页(1988)，和 S. H. Stares，Chem. Rev.，第 93 卷 927～942 页(1993))，二者均引入作为参考。一些此类阴离子是由下文段落中的铝化合物以及 X^- 形成的那些阴离子，包括 $R^9{}_3AlX^-$、$R^9{}_2AlClX^-$、$R^9AlCl_2X^-$ 和“R^9AlOX^-”，其中 R^9 是烷基。其他可用的非配位阴离子包括 BAF^-{BAF=四[3，5-二(三氟甲基)苯基]硼酸盐}，SbF_6^-，PF_6^- 和 BF_4^-，

三氟甲烷磺酸盐，对-甲苯磺酸盐，$(R_fSO_2)_2N^-$和$(C_6F_5)_4B^-$。

· 以空配合位来表示不含与之键合的配体的潜伏配合位。因而如果乙烯分子在空配合位附近，则乙烯或其他烯烃分子可以配位在金属原子上。

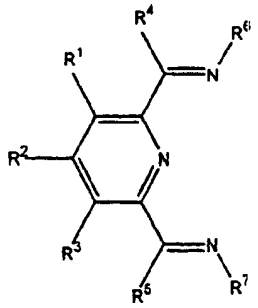
· 以“二价聚烯烃基团”来表示包含一个或多个乙烯和/或α-烯烃重复单元的-Z-基团。

· 以可以加到乙烯、丙烯或α-烯烃上的配体来表示配位在金属原子上的配体，乙烯分子(或配位的乙烯分子)可以插入从而引发或继续进行聚合反应。例如，这可以采用反应的形式来说明(其中 L 为配体)：



请注意，等式左侧的结构与化合物(IX)类似（见下文）。

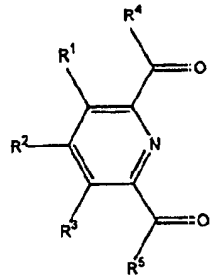
此中可用作铁和钴络合物中的配体的化合物是以下通式表示的2，6-吡啶二甲醛或2，6-二酰基吡啶的二亚胺



(IV)

其中R^1，R^2和R^3各自独立为氢，烃基，取代的烃基，或惰性官能团，R^4和R^5各自独立为氢，烃基，惰性官能团或取代的烃基，以及R^6和R^7为芳基或取代的芳基。

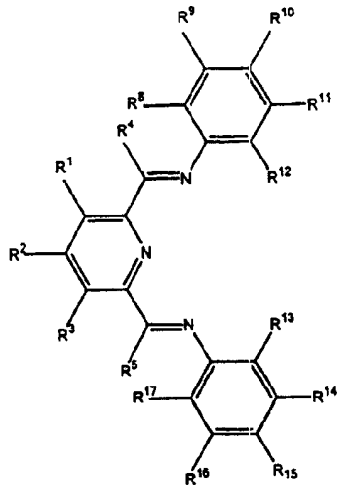
(IV)可以通过式(VI)的化合物与式H_2NR^6或H_2NR^7的化合物的反应而制得，



(VI)

其中 R^1，R^2 和 R^3 各自独立为氢，烃基，取代的烃基，或惰性官能团，R^4 和 R^5 各自独立为氢，烃基或取代的烃基，R^4 和 R^5 分别为烃基或取代的烃基，以及 R^6 和 R^7 为芳基或取代的芳基。这些反应通常以羧酸例如甲酸来催化。

无论是否存在于化合物例如(I)、(II)、(IV)、(VII)、(IX)和(XII)中，式(IV)所示的化合物和其中(IV)为配体的化合物优选为化合物(III)所示的物质



(III)

[请注意(III)为(IV)的子集]．在(III)中，以及由此在与式(III)相对应的(I)、(II)、(IV)、(VII)、(IX)和(XII)中，优选的是:

R^1，R^2 和 R^3 为氢；和/或

R^1和R^3为氢，R^2为三氟甲基；和/或

R^9，R^{10}，R^{11}，R^{14}，R^{15}和R^{16}各自独立为卤素，含1～6个碳原子的烷基，或氢，并且更优选的是，这些中每一个为氢；和/或

R^{10}和R^{15}均为甲基；和/或

R^8和R^{13}各自独立为卤素，苯基或含1～6个碳原子的烷基，并且特别优选的是R^8和R^{13}各自为含1～6个碳原子的烷基，以及更优选的是R^8和R^{13}均为甲基；和/或

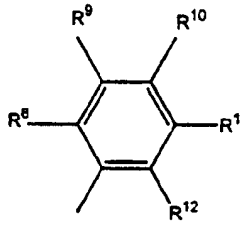
R^{12}和R^{17}各自独立为卤素，苯基，氢，或含1～6个碳原子的烷基，并且特别优选的是R^{12}和R^{17}各自为含1～6个碳原子的烷基，以及更优选的是R^{12}和R^{17}均为甲基；和/或

R^4和R^5各自独立为卤素，硫代烷基(thioalkyl)，氢或含1～6个碳原子的烷基，并且特别优选的是R^4和R^5各自独立为氢或甲基；和/或

R^8，R^{10}，R^{13}，R^{15}和R^{17}为氢，并且R^9，R^{11}，R^{14}和R^{16}为烃基或取代的烃基。

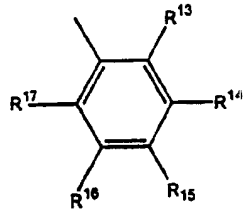
同样在(III)中，以及由此在与式(III)相对应的(I)、(II)、(IV)、(VII)、(IX)和(XII)中，优选的是：

R^6为



(X)；

R^7为



(XI)；

R^8和R^{13}各自独立为氢，烃基，取代的烃基或惰性官能团；

R^9，R^{10}，R^{11}，R^{14}，R^{15}和R^{16}各自独立为氢，烃基，取代的烃基或惰性官能团；

R^{12}和R^{17}各自独立为氢，烃基，取代的烃基或惰性官能团；

并且条件是R^8，R^9，R^{10}，R^{11}，R^{12}，R^{13}，R^{14}，R^{15}，R^{16}和R^{17}之中彼此相邻的任何两者被连在一起可以成环。

特别优选的化合物(III)[也包括在(I)、(II)、(IV)、(VII)、(IX)和(XII)中]为：

R^1，R^2，R^3，R^9，R^{11}，R^{14}和R^{16}为氢，并且R^4，R^5，R^8，R^{10}，R^{12}，R^{13}，R^{15}和R^{17}为甲基；

R^1，R^2，R^3，R^9，R^{10}，R^{11}，R^{14}，R^{15}和R^{16}为氢，R^8和R^{13}为氯，并且R^4，R^5，R^{12}和R^{17}为甲基；

R^1，R^2，R^3，R^9，R^{10}，R^{11}，R^{12}，R^{14}，R^{15}，R^{16}和R^{17}为氢，R^4和R^5为甲基，并且R^8和R^{13}为苯基；

R^1，R^2，R^3，R^4，R^5，R^9，R^{10}，R^{11}，R^{14}，R^{15}和R^{16}为氢，并且R^8，R^{12}，R^{13}和R^{17}为异-丙基；并且

R^1，R^2，R^3，R^4，R^5，R^{10}，R^8，R^{10}，R^{13}，R^{15}和R^{17}为氢，并且R^9，R^{11}，R^{14}，和R^{16}为三氟甲基。

在此中所述的聚合工艺中，由结果可知，对钴和铁原子而言优选至少存在由三齿配体带来的空间位阻集群(steric crowding)。因此，优选的是接近金属原子的基团相对较大。如果(III)为三齿配体，则控制空间位阻集群比较简单，因为可以通过控制R^8，R^{12}，R^{13}和R^{16}的大小来控制。这些基团也可以是稠环体系的一部分，例如9-蒽基。

在第一聚合工艺中优选X为氯、溴和四氟硼酸盐。还优选M为Fe[II]或Fe[III]。

在此中所述的第一聚合工艺中，铁或钴络合物(II)与乙烯、α-烯烃和一种能够从(II)中夺取X^-、氢根或烷基从而形成弱配位阴离子的中性路易斯酸W相接触，并且必须烷基化或能够使氢根离子加到金属原子上，或者必须存在另外的烷基化试剂或能够使氢根阴离子加到金属原子上的试剂。中性路易斯酸起始不带电(即，不是离子化的)。适宜的中性路易斯酸包括SbF_5、Ar_3B(其中Ar为芳基)和BF_3。适宜的

阳离子路易斯酸或质子酸包括 NaBAF，三氟甲烷磺酸银，HBF_4，或 $[C_6H_5N(CH_3)_2]^+[B(C_6F_5)_4]^-$。在其中(II)（以及要求存在中性路易斯酸或阳离子路易斯酸或质子酸的相似催化剂）不含已经键合到金属原子上的烷基或氢根基团的情况下，中性路易斯酸或阳离子路易斯酸或质子酸也能够烷基化或使氢根加到金属上，或者存在单独的烷基化试剂或氢化试剂，即使得烷基或氢根键合在金属原子上。

优选 R^{20} 包含 1～4 个碳原子，更优选 R^{20} 为甲基或乙基。

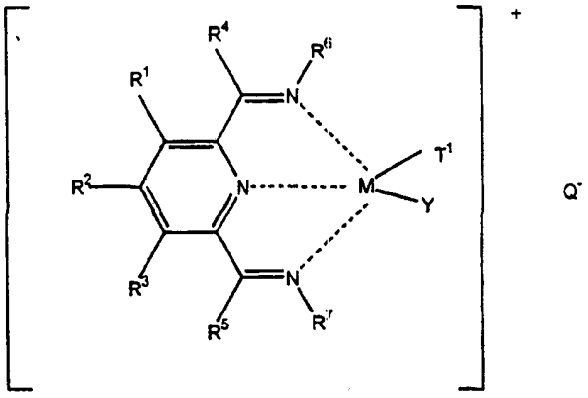
例如，烷基铝化合物(参见下述段落)可以使(II)烷基化。然而，并非所有烷基铝化合物都是足以从金属原子上夺取 X^- 或烷基的强路易斯酸。在那种情况下必须存在足够强的单独的路易斯酸来完成夺取。

可以使金属烷基化的中性路易斯酸优选为所选的烷基铝化合物，例如 $R^{19}{}_3Al$，$R^{19}AlCl_2$，$R^{19}{}_2AlCl$ 和“$R^{19}AlO$”(烷基铝氧烷)，其中 R^{19} 为含 1～25 个碳原子、优选 1～4 个碳原子的烷基。适宜的烷基铝化合物包括甲基铝氧烷(其为通式 $[MeAlO]_n$ 的低聚物)，$(C_2H_5)_2AlCl$，$C_2H_5AlCl_2$，和 $[(CH_3)_2CHCH_2]_3Al$。

金属氢化物例如 $NaBH_4$ 可以用于使氢根基团键合在金属 M 上。

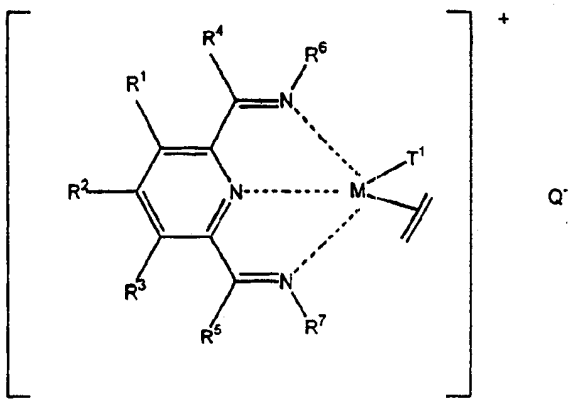
在此中所述的第二聚合工艺中，钴或铁络合物(I)要么加入到聚合工艺中要么在工艺中就地生成。实际上，不止一种此络合物可以在工艺过程中生成，例如先生成起始络合物然后该络合物反应从而形成一种含有此种络合物的活性端的聚合物。

可以在起始时就地生成的此类络合物的例子包括



(VII)

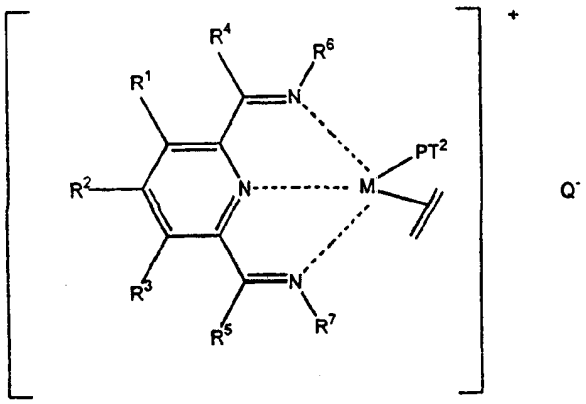
和



(XII)

其中 R^1 至 R^7，以及 M 如上所定义，T^1 为氢根或者烷基，或者乙烯或α-烯烃能够插入的任何其他阴离子配体，Y 为一种能够被乙烯、丙烯或α-烯烃所置换的中性配体或空配合位，“双线”表示配位在金属上的乙烯分子，以及 Q 为一种相对非配位的阴离子。络合物可以直接加入工艺中或就地生成。例如，(VII)可以通过(II)与一种中性路易斯酸（如一种烷基铝化合物）的反应而形成。就地生成此种络合物的另一种方法是，加入一种适宜的铁或钴化合物如乙酰丙酮酸铁[II]，(I)和一种烷基铝化合物。存在其他金属盐，其中阴离子类似于乙酰丙酮酸根，并且可以通过与路易斯酸或质子酸的反应而被除去。例如可以使用金属卤化物和羧酸盐(如醋酸盐)，特别是如果它们能稍微溶于工艺介质中。优选的是这些前体金属盐至少微溶于工艺介质中。

聚合开始之后，络合物可以以诸如(IX)的形式存在，



(IX)

其中 R^1 至 R^7、M 以及 Q 如上所定义，P 为包含重复单元的二价聚合基团，该重复单元衍生于乙烯和/或丙烯和/或α-烯烃，T^2 为端基，例如以上所列用于 T^1 的基团。本领域技术人员将会注意到，(IX)实质上是一种含有所谓的活性端的聚合物。优选的是，在(VII)、(VIII)和(IX)中 M 为+2 氧化态。诸如(VII)、(IX)和(XII)之类的化合物，当远离类似聚合工艺条件的环境时，其可能稳定也可能不稳定，但是可以运用核磁共振来检测它们，尤其是核磁共振氢谱和核磁共振 ^{13}C 谱中之一或二者，以及尤其是在较低的温度下。此类技术，尤其是用于这些聚合反应“中间体”的技术是已知的，例如参见世界专利申请 96/23010，特别是实施例 197～203，在此将其引入作为参考。

在第三聚合工艺中，进行乙烯的聚合反应时不存在任何“助催化剂”或“活化剂”的条件下，也可以使用(VII)、(IX)和(XII)。除工艺中的中间体以外，第三工艺的工艺条件，诸如温度、压力、聚合介质等等，可以与第一和第二聚合工艺的工艺条件相同，并且优选用于那些工艺过程的条件同样也优选用于第三聚合工艺过程。

在此中所有聚合工艺中，进行乙烯共聚合的温度为约-100℃～约+200℃，优选约-60℃～约 150℃，更优选约-50℃～约 100℃。

式 $H_2C=CHR^{21}$ 所示的一种或多种α-烯烃可以用于共聚合。优选的是，R^{21} 具有 1～18 个碳原子，更优选 2～8 个碳原子，和/或 R^{21} 为正-烷基。因为通过采用这些催化剂，乙烯聚合明显快于丙烯和大多数α-烯烃，为了使α-烯烃实际并入到聚合物中，聚合中乙烯的浓度，与丙烯和α-烯烃的浓度相比，应当优选为较低的浓度。这往往使得需要采用低分压的乙烯，优选小于 1.0MPa，更优选小于 500kPa，并且特别优选小于 300kPa(所有这些乙烯分压都是绝对分压)。如果α-烯烃为气体，则它的分压应当优选为较高分压。如果α-烯烃以液相方式来使用，则它的液体浓度应当优选为较高浓度。

产品共聚物的 NMR 分析表明，端基既有饱和的又有不饱和的(烯属的)，尽管饱和端基通常比不饱和端基多。据推测，经过引发和链转移，包括向聚合中所存在的烷基铝化合物的转移，产生饱和端基。可以确信的是，通过β-氢根消去机理可使不饱和端基产生。一小部分烯化末端表现为内烯烃(internal olefins)，但是大部分烯化末端

通常为α-烯烃(端烯烃（terminal olefins）)。

优选的是，产品共聚物具有至少 0.5mol%(全部)，更优选 0.75mol%(全部)，特别优选 1mol%(全部)，以及最优选至少约 2mol%(全部)引入产品共聚物中的α-烯烃。若1-己烯为共聚单体，则引入的百分比与短支化链(假定所有此分支为丁基)的对比列于下表中.

摩尔百分比 1-己烯	正-丁基分支 /1000 个碳原子
0.5	2.5
0.75	3.7
1.0	4.9
2.0	9.6
10.0	41.7

此中所制备的乙烯和 $H_2C=CHR^{21}$ 的共聚物中，聚合物包含-R^{21} 分支和甲基分支。将 $H_2C=CHR^{21}$ 的总量看作聚合物中-R^{21} 分支的总数，按照适宜的公式来计算，例如，每 1000 个碳原子的分支数或所引入的 $H_2C=CHR^{21}$ 的摩尔百分比. 可确信的是，共聚物中甲基分支与端基相连(但不是端基本身)。例如，连接甲基分支的端基为

$$\sim\sim\sim\sim\sim CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$$ 和

$$\sim\sim\sim\sim\sim CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$$

即分别对于1-戊烯和1-己烯(以及更高级和更低级同系物的类似结构)来说是与甲基分支相连的基团，其中“~~~~~~”表示聚合物链的其余部分。因为接近链端的甲基分支略微不同于深入聚合物链内部的甲基分支，所以可以通过 ^{13}C-NMR 检测此类基团，例如参见此中实施例。请注意，在次甲基碳原子以外(往链端方向)的基团实际上是-R^{21}。换句话说，甲基分支与-R^{21} 基团一样挂接在相同的碳原子上。并非所有聚合物链都具有此类链端，但是通常至少其中一部分存在于这些共聚物中。

优选的单体组合为乙烯和一种或多种式 $H_2C=CHR^{21}$ 的烯烃。

聚合工艺过程中，一部分或大多数烯烃共聚单体 $H_2C=CHR^{21}$ 往往未聚合。在聚合工艺后期对此未聚合的共聚单体的试验表明，它通常是基本上不变的(不是异构化的)，因此如果希望的话，可以将其回收并且循环加入聚合反应中。可以在未纯化的情况下进行循环，或者将共聚单体纯化同时将其循环加入聚合反应中，比如采用蒸馏。

此中聚合工艺可以在各种液体存在下进行，尤其是质子惰性有机液体。催化剂体系、乙烯、丙烯、α-烯烃和聚烯烃可以溶于或不溶于这些液体，但是这些液体显然不应妨碍聚合反应的发生。适宜的液体包括链烷烃，环烷烃，选择的卤代烃，和芳族烃。特别适用的溶剂包括己烷、甲苯和苯。

此中共聚合起始时也可以在固体状态下[假定(II)、(III)、(IV)或(VII)为固体]通过下述方式进行，即，例如，以一种基质(诸如二氧化硅或铝)或一种有机基质(诸如一种聚合物)作为(II)、(III)、(IV)或(VII)的载体，运用路易斯酸(诸如 W，例如一种烷基铝化合物)或质子酸使它活化，并且将它露置于烯烃中。也可以用载体代替路易斯酸或质子酸，例如一种酸性粘土如蒙脱石。制备载体催化剂的另一种方法是开始聚合反应或者至少使另一种烯烃或烯烃(如 1-己烯)低聚物的铁或钴络合物处于载体(如二氧化硅或铝)上。这些“多相”催化剂可以用来催化气相或液相中的聚合反应。气相意指当单体处于气相状态时输送单体使之与催化剂颗粒相接触。

氢也可以作为链转移剂用于此中所述所有聚合工艺。

在此中所述所有聚合工艺中，可以制备出乙烯和/或丙烯的共聚物和低聚物。它们在分子量上各不相同，从低聚物到更低分子量的油类和蜡类，到更高分子量的聚烯烃。一种优选的产品是聚合度(DP)约为 10 或大于 10 的聚合物，优选聚合度约为 40 或大于 40。“DP”意指聚合物分子中重复(单体)单元的平均数。

在实施例中，所给出的压力为表压。聚合物支化率的 NMR 分析方法和此中用来描述由 ^{13}C NMR 测得的支化率的符号表示法，创建于美国专利 5,880,241(等同于世界专利申请 96/23010)中，因此将其引入作为参考。二亚胺配体及其钴和铁络合物的合成方法创建于 B. L.

Small 等，J. Am. Chem. Soc.，第 120 卷，4049～4050 页(1998)，和 G. J. P. Britovsek 等，J. Chem. Soc.，Chem. Commun.，849～850 页(1998)中，因此将二者引入作为参考。并使用以下缩写和术语：

DSC——差示扫描量热法

GC——气相色谱法

GPC——凝胶渗透色谱法

HOF——熔解热

IBAO-0.65——通过三异丁基铝与 0.65 当量的水的反应而制备的异丁基铝氧烷

MMAO-3A——含有一部分异丁基的甲基铝氧烷

Mn——数均分子量

MeOH——甲醇

PMAO——聚甲基铝氧烷

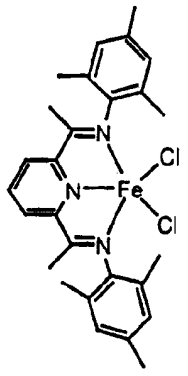
PMAO-IP——聚甲基铝氧烷(Akzo，甲苯中 12.8wt%的铝)

PDI——重均分子量除以数均分子量(Mn)

TCB——1,2,4-三氯苯

Tm——熔点

实施例 1



(XIII)

在处于氮气气氛下的干燥箱中，称取(XIII)(8mg，0.015mmol)加入 Schlenk 烧瓶并且使之与 20ml 无水甲苯形成淤浆。加入 1-辛烯(3ml，用钠进行蒸馏而干燥的)，将 Schlenk 烧瓶密封并从干燥箱中

取出．将烧瓶用乙烯冲洗好并加压至 35kPa．加入 PMAO-IP(0.8ml)，溶液变成桔红色并且变得温热．30 分钟后通过加入 MeOH 使反应终止．将固体聚合物过滤，采用 MeOH/10%HCl、MeOH 且最后采用丙酮将其洗涤好，然后在真空下干燥．产量=2.7 克白色聚合物．DSC(10℃/min，N_2)；Tm=123.2℃，峰肩为 100℃．GPC(120℃，TCB)；Mn=1500，PDI=5.6．降低的熔点(比较于纯的聚乙烯)表明引入了共聚单体．

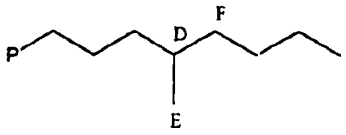
实施例 2

在处于氮气气氛下的干燥箱中，称取(XIII)(7.5mg，0.014mmol)加入 Schlenk 烧瓶并且使之与 10ml 无水甲苯形成淤浆．加入 1-己烯(3ml，用钠进行蒸馏而干燥的)，将 Schlenk 烧瓶密封并从干燥箱中取出．将烧瓶用乙烯冲洗好并加压至 35kPa．加入 PMAO-IP(0.8ml)，溶液变成桔红色并且变得温热．30 分钟后通过加入 MeOH 使反应终止．将固体聚合物过滤，采用 MeOH/10%HCl、MeOH 且最后采用丙酮将其洗涤好，然后在真空下干燥．产量=6.0 克白色聚合物．DSC(10℃/min，N_2)；Tm=126.3℃，峰肩位于峰的低温侧．GPC(120℃，TCB)；Mn=2420，PDI=8.0．^{13}C-NMR 分析结果显示引入了总量为 2.5mol%的 1-己烯．支化率为>75%丁基分支(引入 1,2 或 2,1 结构)．还测得戊基和甲基分支的含量较低．未检测到乙基和丙基分支．

实施例 3

在处于氮气气氛下的干燥箱中，称取(XIII)(2.0mg)加入烧瓶并且使之与 35ml 1-己烯(Aldrich，99+%，经由 Al_2O_3 过滤且贮存在活化的分子筛上方)形成淤浆．将烧瓶用塞子塞住并且从干燥箱中取出．将 PMAO-IP(1.0ml)加到 5ml 无水甲苯中并且将其放入一个小瓶内然后从干燥箱中取出．将 1-己烯淤浆放入一个处于氮气气氛下且带搅拌的 100ml Parr® 高压反应器中．开始搅拌且将反应器加热至 50℃．然后将 PMAO 溶液加入带有 140kPa 乙烯的反应器中．10 分钟后通过加入 MeOH 使反应终止．将固体聚合物过滤，采用 MeOH/10%HCl、MeOH 且最后采用丙酮将其洗涤好，然后在真空下干燥．产量=7.8 克白色聚合物．DSC(10℃/min，N_2)；Tm=102.0℃，较小的峰值为 112.0℃．GPC(120℃，三氯苯)；Mn=2534，PDI=2.3．^{13}C-NMR 分析(5wt%于 TCB 中，120℃)结果显示引入了总量为 3.9mol%的 1-己烯．其中大多

数产生了丁基分支(引入 1,2 或 2,1 结构)。也检测到痕量的戊基和甲基分支。未检测到乙基和丙基分支。以下给出测得的 NMR 和归属关系(assignments)。D, E 和 F 的归属关系(assignments)如下列结构所示，以“P”代表聚合物链的其余部分。



频率	PPM	峰高	归属关系
3816.348	37.946	32.9	MB_4
3716.490	36.954	2.0	
3498.618	34.787	4.3	
3455.364	34.357	67.6	$\alpha\gamma^*B$
3415.848	33.964	36.4	$4B_4$
3320.796	33.019	2.7	D
3224.143	32.058	10.8	$3B_{6+}$, 3EOC
3052.729	30.354	75.6	$\gamma\gamma^*B$
3004.669	29.876	1417.0	$\gamma^*\gamma^*B$
2953.405	29.366	50.9	$3B_4$
2728.058	27.125	67.0	$\beta\gamma^*B$
2340.374	23.271	37.6	$2B_4$
2290.178	22.772	10.1	$2B_{5+}$, 2EOC
1994.877	19.835	2.3	E
1412.818	14.048	40.1	$1B_{4+}$, 1EOC

实施例 4

在处于氮气气氛下的干燥箱中，称取(XIII)(6.1mg, 0.011mmol)加入 Schlenk 烧瓶并且使之与 10ml 无水甲苯形成淤浆。加入 1-己烯(5ml, 用钠进行蒸馏而干燥的)和无水甲苯(15ml)，将 Schlenk 烧瓶密封并从干燥箱中取出。将烧瓶冷却至 0℃，然后用乙烯冲洗好并加压至 35kPa。加入 PMAO-IP(0.9ml)，溶液变成绿色并且变得温热。30 分钟后通过加入 MeOH 使反应终止。将固体聚合物过滤，采用 MeOH/10%HCl、MeOH 且最后采用丙酮将其洗涤好，然后在真空下干燥。产量=2.7 克白色聚合物。DSC(10℃/min, N_2)；Tm=127.6℃，峰肩位于峰的低温侧。GPC(120℃，三氯苯)；Mn=2120, PDI=19.1。^{13}C-NMR 分析结果显示引入了总量为 1.2mol%的 1-己烯。仅测得甲基分支和丁

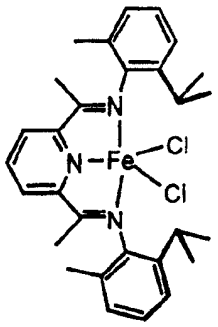
基分支(引入 1,2 或 2,1 结构)。

对比实施例 A

在处于氮气气氛下的干燥箱中，称取(XIII)(7.5mg, 0.014mmol)加入 Schlenk 烧瓶并且使之与 10ml 无水甲苯形成淤浆。加入无水甲苯(30ml)，将 Schlenk 烧瓶密封并从干燥箱中取出。将烧瓶冷却至 0℃，然后用乙烯冲洗好并加压至 35kPa。加入 PMAO-IP(0.9ml)，溶液变成桔红色并且变得温热。30 分钟后通过加入 MeOH 使反应终止。将固体聚合物过滤，采用 MeOH/10%HCl、MeOH 且最后采用丙酮将其洗涤好，然后在真空下干燥。产量=1.9 克白色聚合物。DSC(10℃/min, N_2)；Tm=132.7℃。GPC(120℃，三氯苯)；Mn=2900，PDI=19.1。

实施例 5

在处于氮气气氛下的干燥箱中，将(XIII)(1.8mg)放入 Hoke 气缸内的 1-己烯 (25ml，Aldrich 99+%，经由活化的 Al_2O_3过滤且贮存在活化的分子筛上方) 中然后将其密封。将 PMAO-IP(0.9ml)放入小瓶内的 2ml 无水甲苯中然后将其密封。将这些容器从干燥箱中取出。将 1-己烯淤浆放入一个带搅拌的 Parr® 高压反应器内。加入乙烯(70kPa)，开始搅拌并且将混合物加热至 75℃。将 PMAO-IP 溶液加入到带有另外 160kPa 乙烯的反应器内。81 分钟后通过加入 MeOH 使反应终止。将固体聚合物过滤，采用 MeOH/10%HCl、MeOH 且最后采用丙酮将其洗涤好，然后在真空下干燥。产量=1.61 克白色聚合物。DSC(10℃/min, N_2)；Tm(第二次加热)=115.5℃。GPC(135℃，TCB)；Mn=1090，PDI=1.8。^{13}C-NMR 分析结果显示引入了总量为 1.4mol%的 1-己烯。每 1000 个 CH_2基团中测得的短支化链数为甲基 1.9，丁基 7.1 和戊基 1.4。



(XIV)

实施例 6

在处于氮气气氛下的干燥箱中，将(XIV)(6.0mg)放入 Schlenk 烧瓶内，并且加入无水甲苯(5ml)和 1-己烯 (10ml，Aldrich 99+%，经由活化的 Al_2O_3过滤且贮存在活化的分子筛上方)。将烧瓶密封然后从干燥箱中取出。用乙烯冲洗烧瓶并加入 PMAO-IP(0.9ml)。30 分钟后通过加入 MeOH/10%HCl 使反应终止。将固体聚合物过滤，采用 MeOH/10%HCl、MeOH 且最后采用丙酮将其洗涤好，然后在真空下干燥。产量=2.43 克白色聚合物。DSC(10℃/min，N_2)；Tm(第二次加热)=123.1℃，109.2℃(宽)。GPC(135℃，TCB)；Mn=1620，PDI=8.4。^{13}C-NMR 分析结果显示引入了总量为 2.1mol%的 1-己烯。每 1000 个 CH_2基团中测得的短支化链数为甲基 0.8，丁基 10.5 和戊基 1.5。

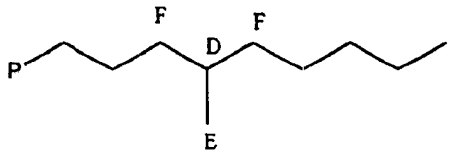
实施例 7

在处于氮气气氛下的干燥箱中，将(XIII) (3.0mg)放入 Schlenk 烧瓶内，并且加入无水甲苯(5ml)和 1-己烯 (10ml，Aldrich 99+%，经由活化的 Al_2O_3过滤且贮存在活化的分子筛上方)。将烧瓶密封然后从干燥箱中取出。用乙烯冲洗烧瓶并加入 MMAO-3A(0.45ml，Akzo，6.42wt% Al 于庚烷中)。30 分钟后通过加入 MeOH/10%HCl 使反应终止。将固体聚合物过滤，采用 MeOH/10%HCl、MeOH 且最后采用丙酮将其洗涤好，然后在真空下干燥。产量=1.1 克白色聚合物。DSC(10℃/min，N_2)；Tm(第二次加热)=121.0℃，~80℃(宽)。GPC(135℃，TCB)；Mn=1507，PDI=6.6。^{13}C-NMR 分析结果显示引入了总量为 6.4mol%的 1-己烯。每 1000 个 CH_2基团中测得的短支化链数为甲基 1.9，丁基 30.5 和戊基 0.5。另外，还检测到聚合物(来自 MMAO 活化剂)上的异丁基端基，在这种情况下异丁基端基不包括在甲基分支的总量之中。

实施例 8

在处于氮气气氛下的干燥箱中，将(XIII) (6.3mg)放入 Schlenk 烧瓶内，并且加入无水甲苯(5ml)和 1-庚烯 (10ml，利用 Na 进行蒸馏的)。将烧瓶密封然后从干燥箱中取出。用乙烯冲洗烧瓶并加入 PMAO-IP(0.9ml)。30 分钟后通过加入 MeOH/10%HCl 使反应终止。将固体聚合物过滤，采用 MeOH/10%HCl、MeOH 且最后采用丙酮将其洗涤好，然后在真空下干燥。产量=0.87 克白色聚合物。DSC(10℃/min，

N_2)；Tm(第二次加热)=122.3℃。GPC(135℃，TCB)；Mn=2680，PDI=5.9。^{13}C-NMR分析(10wt%于TCB中，120℃)结果显示引入了总量为5.3mol%的1-庚烯。每1000个CH_2基团中测得的短支化链数为甲基2.3和戊基24.6。以下给出测得的NMR和归属关系。D，E和F的归属关系如下列结构所示，以“P”代表聚合物链的其余部分。



频率	PPM	峰高	归属关系
3857.777	38.358	8.4	
3820.931	37.992	58.6	MB_{4+}
3750.443	37.291	7.4	F
3622.817	36.022	3.5	
3502.133	34.822	10.8	
3455.675	34.360	132.6	αB_{3+}
3398.004	33.787	4.6	
3323.778	33.049	4.9	D
3274.116	32.555	81.1	$3B_5$
3223.386	32.051	18.3	$3B_{6+}$, 3EOC
3142.218	31.243	7.9	
3080.808	30.633	30.3	
3051.438	30.341	108.0	$\gamma\gamma^+B$
3003.378	29.863	2327.2	$\gamma^+\gamma B$
2961.192	29.444	43.1	
2776.429	27.606	8.3	
2727.835	27.123	106.6	$\beta\gamma^+B$
2688.319	26.730	74.4	$4B_5$
2449.621	24.357	4.8	
2289.422	22.764	98.3	$2B_{5+}$, 2EOC
1994.654	19.833	4.8	E
1408.323	14.003	95.4	$1B_{4+}$, 1EOC

对比实施例B

在处于氮气气氛下的干燥箱中，将(XIII) (6.3mg)放入Schlenk烧瓶内，并且加入无水甲苯(15ml)。将烧瓶密封然后从干燥箱中取出。用乙烯冲洗烧瓶并加入PMAO-IP(0.9ml)。30分钟后通过加入MeOH/10%HCl使反应终止。将固体聚合物过滤，并采用MeOH/10%HCl、MeOH且最后采用丙酮将其洗涤好，然后在真空下干燥。产量=1.1克

白色聚合物。DSC(10℃/min, N_2); Tm(第二次加热)=127.2℃。GPC(135℃, TCB); Mn=1220, PDI=9.0。^{13}C-NMR 分析未检测到支化。

实施例 9

在处于氮气气氛下的干燥箱中，将(XIV) (6.0mg)放入 Schlenk 烧瓶内，并且加入无水甲苯(5ml)和 1-庚烯 (10ml，利用 Na 进行蒸馏的)。将烧瓶密封然后从干燥箱中取出。用乙烯冲洗烧瓶并加入 PMAO-IP(0.9ml)。30 分钟后通过加入 MeOH/10%HCl 使反应终止。将固体聚合物过滤，并采用 MeOH/10%HCl、MeOH 且最后采用丙酮将其洗涤好，然后在真空下干燥。产量=0.95 克白色聚合物。DSC(10℃/min, N_2); Tm(第二次加热)=123.4℃, 110.6℃。GPC(135℃, 三氯苯); Mn=2540, PDI=5.3。^{13}C-NMR 分析结果显示引入了总量为 3.0mol%的 1-庚烯。每 1000 个 CH_2 基团中测得的短支化链数为甲基 0.7 和戊基 14.4。

对比实施例 C

在处于氮气气氛下的干燥箱中，将(XIV) (6.0mg)放入 Schlenk 烧瓶内，并且加入无水甲苯(15ml)。将烧瓶密封然后从干燥箱中取出。用乙烯冲洗烧瓶并加入 PMAO-IP(0.9ml)。30 分钟后通过加入 MeOH/10%HCl 使反应终止。将固体聚合物过滤，并采用 MeOH/10%HCl、MeOH 且最后采用丙酮将其洗涤好，然后在真空下干燥。DSC(10℃/min, N_2); Tm(第二次加热)=131.2℃。GPC(135℃, TCB); Mn=1410, PDI=20.0。^{13}C-NMR 分析未检测到支化。

实施例 10

在处于氮气气氛下的干燥箱中，将(XIII) (6.1mg)放入 Schlenk 烧瓶内，并且加入无水甲苯(5ml)和 1-戊烯 (10ml，经由活化的 Al_2O_3 过滤且贮存在活化的分子筛上方)。将烧瓶密封然后从干燥箱中取出。用乙烯冲洗烧瓶并加入 PMAO-IP(0.9ml)。30 分钟后通过加入 MeOH/10%HCl 使反应终止。将固体聚合物过滤，采用 MeOH/10%HCl、MeOH 且最后采用丙酮将其洗涤好，然后在真空下干燥。产量=0.82 克白色聚合物。DSC(10℃/min, N_2); Tm(第二次加热)=117.8℃, ~90℃(宽)。GPC(135℃, TCB); Mn=1028, PDI=3.8。^{13}C-NMR 分析结果显示引入了总量为 10.0mol%的 1-戊烯。每 1000 个 CH_2 基团中测得的短

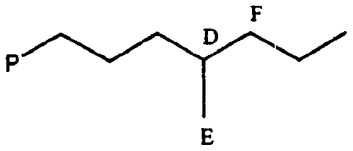
支化链数为甲基 6.3 和丙基 50.9. 浮于上层的 GC 分析表明，存在可忽略不计的未反应的 1-戊烯的异构化现象.

实施例 11

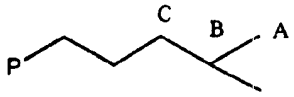
在处于氮气气氛下的干燥箱中，将(XIII) (1.4mg)放入小瓶内的~6ml 无水甲苯中. 在 Hoke 气缸内放入 1-戊烯 (30ml, 经由活化的 Al_2O_3 过滤且贮存在活化的分子筛上方)、无水甲苯(5ml)和 PMAO(0.5ml, Akzo, 10.9wt% Al 于甲苯中)，然后将其密封. 将这些容器从干燥向中取出. 将 1-戊烯淤浆放入一个带搅拌的 100ml Parr® 高压反应器内. 加入乙烯(41kPa)并且开始搅拌. 将催化剂溶液加入到带有另外 10psi 乙烯的反应器内. 12 分钟后通过加入 MeOH 使反应终止. 将固体聚合物过滤，并采用 MeOH/10%HCl、MeOH 且最后采用丙酮将其洗涤好，然后在真空下干燥. 产量=1.6 克白色聚合物. DSC(10℃/min, N_2); Tm(第二次加热)=123.6℃. ^{13}C-NMR 分析结果显示引入了总量为 0.8mol%的 1-戊烯.

实施例 12

在处于氮气气氛下的干燥箱中，将(XIII) (3.0mg)放入 Schlenk 烧瓶内，并且加入无水甲苯(5ml)和 1-戊烯 (10ml，经由活化的 Al_2O_3 过滤且贮存在活化的分子筛上方). 将烧瓶密封然后从干燥箱中取出. 用乙烯冲洗烧瓶并加入 MMAO-3A(0.45ml, Akzo, 6.42wt% Al 于庚烷中). 30 分钟后通过加入 MeOH/10%HCl 使反应终止. 将固体聚合物过滤，采用 MeOH/10%HCl、MeOH 且最后采用丙酮将其洗涤好，然后在真空下干燥. 产量=1.9 克白色聚合物. DSC(10℃/min, N_2); Tm(第二次加热)=128.0℃. GPC(135℃, TCB); Mn=1716, PDI=7.0. ^{13}C-NMR 分析(10wt% 于 TCB 中, 120℃)结果显示引入了总量为 4.5mol%的 1-戊烯. 每 1000 个 CH_2 基团中测得的短支化链数为甲基 2.4, 丙基 21.7 和戊基 0.4. 任何由于引发剂而存在的异丙基或异丁基端基不计入甲基的总量之中. 以下给出测得的 NMR 和归属关系. A, B, C, D, E 和 F 的归属关系列于以下结构中，以“p”代表聚合物链的其余部分.



和



频率	PPM	峰高	归属关系
3990.433	39.677	6.8	F
3950.917	39.284	7.1	C
3829.166	38.074	5.9	
3792.320	37.708	53.3	MB_{3+}
3752.270	37.309	8.0	
3696.200	36.752	58.8	$3B_3$
3497.018	34.771	9.4	
3451.628	34.320	105.7	$\alpha\gamma^{+}B$
3398.228	33.789	5.0	
3293.031	32.743	7.2	$2B_5$, D
3222.543	32.042	21.0	$3B_{6+}$, 3EOC
3139.773	31.219	6.5	
3050.061	30.327	120.9	$\gamma\gamma^{+}B$
3002.535	29.855	2288.8	$\gamma^{+}\gamma^{+}B$
2960.883	29.440	56.7	
2823.646	28.076	8.6	B
2763.838	27.481	12.4	
2724.856	27.094	104.6	$\beta\gamma^{+}B$
2442.904	24.290	2.4	
2288.578	22.756	22.5	$2B_{5+}$,2EOC
2276.297	22.634	17.2	A
2029.055	20.175	63.0	$2B_3$
1987.937	19.766	8.0	E
1459.812	14.515	60.5	$1B_3$
1407.480	13.995	21.1	$1B_{4+}$, 1EOC

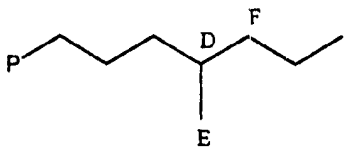
实施例 13

在处于氮气气氛下的干燥箱中，将(XIII) (3.0mg)放入 Schlenk 烧瓶内，并且加入无水甲苯(5ml)和 1-戊烯 (10ml，经由活化的 Al_2O_3 过滤且贮存在活化的分子筛上方)。将烧瓶密封然后从干燥箱中取出。用乙烯冲洗烧瓶并加入 $AlEt_3$(0.3ml， 0.1M 溶液于甲苯/己烷中)

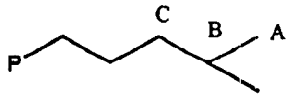
和 $B(C_6F_5)_3$ (0.0146 克于 0.5ml 甲苯中)。30 分钟后通过加入 MeOH/10%HCl 使反应终止。将固体聚合物过滤，并采用 MeOH/10% HCl、MeOH 且最后采用丙酮将其洗涤好，然后在真空下干燥。产量=0.21 克白色聚合物。DSC(10℃/min, N_2)；Tm(第二次加热)=127.6℃。^{13}C-NMR 分析结果显示引入了总量为 0.64mol%的 1-戊烯。

实施例 14

在处于氮气气氛下的干燥箱中，将(XIII) (3.0mg)放入 Schlenk 烧瓶内，并且加入无水甲苯(5ml)和 1-戊烯 (10ml，经由活化的 Al_2O_3 过滤且贮存在活化的分子筛上方)。将烧瓶密封然后从干燥箱中取出。用乙烯冲洗烧瓶并加入 IBAO-0.65(0.45ml，Akzo， 3.5wt% Al 于甲苯中)。90 分钟后通过加入 MeOH/10%HCl 使反应终止。将固体聚合物过滤，采用 MeOH/10%HCl、MeOH 且最后采用丙酮将其洗涤好，然后在真空下干燥。DSC(10℃/min, N_2)；Tm(第二次加热)=115.5℃(双峰)。GPC(135℃，TCB)；Mn=1957，PDI=8.9。^{13}C-NMR 分析(10wt%于 TCB 中，140℃)结果显示引入了总量为 8.2mol%的 1-戊烯。每 1000 个 CH_2 基团中测得的短支化链数为甲基 3.4，丙基 39.0。(由于重叠使得戊基不完整)。任何由于引发剂而存在的异丙基或异丁基端基不计入甲基总量之中。A，B，C，D，E 和 F 的归属关系列于以下结构中，以“p”代表聚合物链的其余部分。



和



频率	PPM	峰高	归属关系
3991.407	39.687	10.5	F
3951.357	39.289	8.9	C
3840.285	38.184	15.2	
3802.371	37.807	179.7	MB_{3+}
3753.243	37.319	16.2	
3706.251	36.852	200.4	$3B_3$
3577.023	35.567	5.4	
3509.740	34.898	27.2	
3462.214	34.425	345.1	$\alpha\gamma^+B$
3391.192	33.719	7.8	
3295.606	32.769	9.8	D
3271.576	32.530	8.2	$3B_5$
3218.710	32.004	21.9	$3B_{6+}$, 3EOC
3159.970	31.420	15.7	
3084.142	30.666	35.7	
3047.296	30.300	320.8	$\gamma\gamma^+B$
2998.168	29.811	3551.0	$\gamma^+\gamma^+B$
2954.915	29.381	64.8	
2822.483	28.064	10.4	B
2777.093	27.613	16.5	
2727.965	27.125	337.0	$\alpha\gamma^+B$
2565.629	25.510	3.9	
2455.091	24.411	13.7	
2282.076	22.691	24.5	$2B_{5+}$, 2EOC
2270.862	22.579	23.9	A
2029.494	20.180	216.3	$2B_3$
1986.774	19.755	13.3	E
1451.173	14.429	206.8	$1B_3$
1397.239	13.893	24.1	$1B_{4+}$, 1EOC
1355.054	13.473	6.7	

注意：Me 分支的存在暗示这些不是由活化剂而产生的。

实施例 15

在处于氮气气氛下的干燥箱中，将(XIII) (4.5mg)放入 Schlenk 烧瓶内，并且加入无水甲苯(5ml)和 4-甲基-1-戊烯 (10ml，经由活化的 Al_2O_3过滤且贮存在活化的分子筛上方)。将烧瓶密封然后从干燥箱中取出。用乙烯冲洗烧瓶并加入 PMAO-IP (0.9ml)。30 分钟后通过加入 MeOH/10%HCl 使反应终止。将固体聚合物过滤，采用 MeOH/10%HCl、MeOH 且最后采用丙酮将其洗涤好，然后在真空下干燥。产量=4.65 克白色聚合物。DSC(10℃/min, N_2); Tm(第二次加热)=121.4℃，100.6℃(宽)。GPC(135℃，TCB)；Mn=1740，PDI=5.0。^{13}C-NMR 分析结果显示引入了总量为 4.1mol%的 4-甲基-1-戊烯。

实施例 16

在处于氮气气氛下的干燥箱中，称取铁络合物 2,6-二酰基吡啶双(2,4,6-三甲基苯基亚胺)二氯化铁(1.5mg，2.86μmol)加入一个小瓶中并且用甲苯(Aldrich，无水 99.8%)将其稀释为 10ml．将 3ml 包含 0.45mg(0.86μmol)的催化剂的等分试样转移到带有 50ml 甲苯的注射器管中．将 100ml 用 CaH_2 纯化的 1-辛烯(Aldrich，98%)与 2ml 的 MMAO-3A(Akzo Nobel)混合入第二个管内．通过压力作用将这些溶液输送到一个 600ml Parr®高压反应器内．聚合反应温度为 120℃且乙烯压力为 860kPa，通过一个压力调节器来调整．聚合反应进行 30 分钟．用甲醇来终止反应．将固体聚合物过滤并采用丙酮来洗涤．产量=2.68 克，DSC(10℃/min)：Tm=126.2℃，HOF=212J/g。

实施例 17

在处于氮气气氛下的干燥箱中，用 50ml 甲苯来稀释 3ml 由实施例 16 的同一物料溶液而制得的等分试样，并且将其转移到注射器管中．将 80ml 用 CaH_2 纯化的 1-辛烯(Aldrich，98%)与 2ml 的 MMAO-3A(Akzo Nobel)混合入第二个管内．通过压力作用将这些溶液输送到一个 600 Parr®高压反应器内．聚合反应温度为 60℃且乙烯压力为 860kPa，通过一个压力调节器来调整．聚合反应进行 30 分钟．用甲醇来终止反应．将固体聚合物过滤并采用丙酮来洗涤，然后在真空下干燥．产量=38.9 克，DSC(10℃/min)：Tm=132.7℃，HOF=226J/g。

实施例 18

在处于氮气气氛下的干燥箱中，称取铁络合物[2,6-二酰基吡啶双{(3,5-三氟甲基)苯基亚胺}]二氯化铁(6mg，9.7μmol)，将其稀释到 100ml 甲苯(Aldrich，无水 99.8%)中，然后掺入 20 滴二氯甲烷(Aldrich)来示踪．将 5.6ml 的 MMAO-3A(Akzo Nobel)加入该溶液中．经由套管将催化剂溶液输送到一个催化剂泵的进料管中．15 分钟内保持恒定的泵送速率，得到 3.8mg 的所用催化剂．对于共聚单体，通过进料管将 85ml 用 CaH_2 纯化的 1-己烯(Aldrich，98%)输送到反应器内．在 500ml Zipperclave®反应器中充入 165ml 己烷 (Aldrich，无水，95%+)．在 50℃和 1.01MPa 的乙烯压力下进行聚合反应．30 分钟后，用甲醇终止反应．将固体聚合物过滤并采用丙酮来洗涤，然后

在真空下干燥。产量=1.4克，DSC(10℃/min)：Tm=126.6℃，带有约118℃的峰肩。HOF=194J/g。GPC Mw=11345，PDI=7.44。

对比实施例

采用催化剂泵进料管内的同样的铁络合物溶液来重复以上实施例18。此实施例中不加入共聚单体。在运转的起始15分钟内保持恒定的催化剂泵送速率，得到2.3mg的所用催化剂。在500ml Zipperclave®反应器中充入250ml己烷(Aldrich，无水，95%)。在50℃和1.01MPa的乙烯压力下进行聚合反应。30分钟后，用甲醇终止反应。将固体聚合物过滤，采用丙酮来洗涤然后在真空下干燥。产量=3.4克，DSC(10℃/min)：Tm=130.3℃，HOF=278 J/g。Mw=14434，PDI=6.03。