

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97196700.8

[43]公开日 1999年8月18日

[11]公开号 CN 1226255A

[22]申请日 97.8.1 [21]申请号 97196700.8

[30]优先权

[32]96.8.9 [33]US [31]60/023,608

[86]国际申请 PCT/US97/13560 97.8.1

[87]国际公布 WO98/06760 英 98.2.19

[85]进入国家阶段日期 99.2.5

[71]申请人 陶氏化学公司

地址 美国密歇根州

共同申请人 西北大学

[72]发明人 P·N·尼奇阿斯 大洞康嗣

T·J·马克思

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

代理人 李 勇

权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含饱和和三环配体的金属配合物及烯烃聚合方法

[57]摘要

适用作烯烃聚合催化剂组分的桥连的第 4 族金属配合物,它对应于下式: $L_1ZL_2MX_mX'_n$ ,或其二聚体、溶剂化加合物、螯合衍生物或上述的混合物,其中: $L_1$ 为部分饱和的三环基团,特别是八氢茚基, $L_2$ 为通过离域  $\pi$ -电子与 M 键合的取代的环戊二烯基,所述环戊二烯基在且仅在其两个远端位置之一被庞大的配体基团取代; $Z$ 为二价桥连取代基;每次出现的 X 为最多 40 个非氢原子的一价阴离子部分,可选地两个 X 基可通过共价键彼此键合形成有两个与 M 键合的化合价的二价阴离子部分,还可选地两个 X 基可通过共价键彼此键合形成通过离域  $\pi$ -电子与 M 键合的中性共轭或非共轭二烯(此时 M 处于 +2 氧化态),或者还可选地一或多个 X 和一或多个 X'基可彼此键合形成通过共价键与 M 键合并与之配位的部分; $m$ 为 1 或 2 且等于 M 的氧化态减 2,但当两个 X 基一起形成与  $M\pi$ -键合的中性共轭或非共轭二烯时, $m$ 等于 M 的氧化态; $X'$ 为最多 20 个非氢原子的中性配体,和  $n$ 为 0 至 3 的数。

ISSN 1000-4274

## 权 利 要 求 书

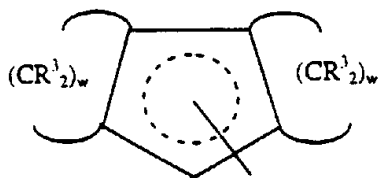
1. 一种金属配合物，对应于下式：



或其二聚体、溶剂化加合物、螯合衍生物或上述的混合物，其中：

M 每次出现时独立地为元素周期表第 4 族金属；

$L_1$  为通过离域  $\pi$ -电子与 M 键合的部分饱和的三环基团，所述基团含有最多 50 个非氢原子，并对应于下式：



其中  $R^3$  每次出现时独立地为氢、或最多 10 个非氢原子的硅烷基、烃基或硅烷基取代的烃基，每个  $w$  独立地为 4 至 6 的整数，

$L_2$  为通过离域  $\pi$ -电子与 M 键合的取代的环戊二烯基，所述环戊二烯基在且仅在其两个远端位置之一被庞大的配体基团  $R^4$  取代，所述  $L_2$  基团含最多 50 个非氢原子；

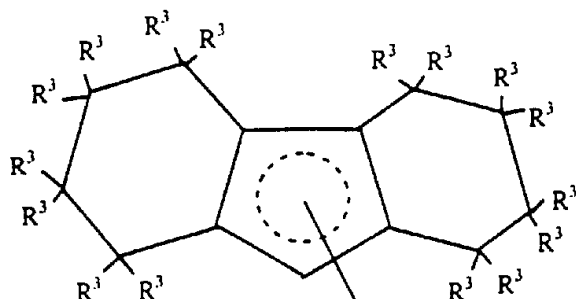
Z 为下式的最多 50 个非氢原子的二价取代基： $-(ER^2)_m$ ，其中 E 每次出现时独立地为碳、硅或锆， $R^2$  每次出现时独立地选自最多 20 个非氢原子的烃基、烃氧基、硅烷基和锆烷基，和  $m$  为 1 至 3 的整数；

每次出现的 X 为最多 40 个非氢原子的一价阴离子部分，可选地两个 X 基团可通过共价键彼此键合形成有两个与 M 键合的化合价的二价阴离子部分，还可选地两个 X 基团可通过共价键彼此键合形成通过离域  $\pi$ -电子与 M 键合的中性共轭或非共轭二烯（此时 M 处于 +2 氧化态），或者还可选地一或多个 X 和一或多个 X' 基团可彼此键合形成通过共价键与 M 键合并与之配位的部分；

$m$  为 1 或 2 且等于 M 的表观氧化态减 2，但当两个 X 基团一起形成与 M  $\pi$ -键合的中性共轭或非共轭二烯时， $m$  等于 M 的表观氧化态，

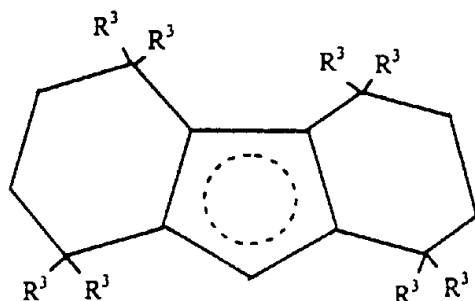
X' 为非二烯烃的最多 20 个非氢原子的中性配体，可选地 X' 和 L<sub>1</sub> 或 X' 和 L<sub>2</sub> 通过共价键彼此键合，和 n 为 0 至 3 的数。

2. 权利要求 1 的金属配合物或其二聚体、溶剂化加合物、螯合衍生物或上述的混合物，其中 L<sub>1</sub> 对应于下式：



其中 R<sup>3</sup> 每次出现时独立地为氢或 C<sub>1-6</sub> 烷基。

3. 权利要求 1 的金属配合物或其二聚体、溶剂化加合物、螯合衍生物或上述的混合物，其中 L<sub>1</sub> 对应于下式：



其中 R<sup>3</sup> 每次出现时独立地为氢或 C<sub>1-4</sub> 烷基。

4. 权利要求 3 的金属配合物或其二聚体、溶剂化加合物、螯合衍生物或上述的混合物，其中 L<sub>2</sub> 对应于下式：



其中一个 R<sup>4</sup> 为氢而另一 R<sup>4</sup> 为通过仲或叔取代的碳原子与所述环戊二烯基环键合的 C<sub>3-20</sub> 烷基或最多 20 个碳原子的芳基。

5. 一种催化剂组合物, 包含活化助催化剂和一或多种根据权利要求 1 的金属配合物。

6. 一种负载型催化剂体系, 包含根据权利要求 5 的催化剂体系和基质。

7. 一种聚合 $\alpha$ -烯烃的方法, 包括使一种 $\alpha$ -烯烃或 $\alpha$ -烯烃的混合物与根据权利要求 5 的催化剂组合物接触。

8. 一种聚合 $\alpha$ -烯烃的方法, 包括使一种 $\alpha$ -烯烃或 $\alpha$ -烯烃的混合物与根据权利要求 6 的催化剂体系接触。

9. 根据权利要求 7 或 8 的方法, 其中所述 $\alpha$ -烯烃为丙烯。

说明书

含饱和三环配体的金属配合物及烯烃聚合方法

本发明涉及金属配合物及由其形成的有改进催化性能的加聚催化剂。更具体地说，本发明涉及包含含饱和三环配体基团的第 4 族金属配合物的加聚催化剂组合物。此外，本发明还涉及包含多种上述配合物的催化剂组合物。最后，本发明涉及上述催化剂组合物在加聚方法中用于聚合可加聚单体的方法。

US-A-5 455 317 和 US-A-5 416 228 中公开了一些双-环戊二烯基金属配合物，其中一个环戊二烯基配体在一个且仅一个远端位置含有一个庞大的基团。理想地是这两个环戊二烯基配体基团的立体结构是不同的。这些参考文献还公开了其中剩余的环戊二烯基左右对称或假左右对称的配合物。这种金属配合物适合与活化助催化剂组合用作烯烃聚合催化剂，特别是适用于制备高度全同立构的 C<sub>3</sub> 和更高 α-烯烃的聚合物。

希望提供改进的金属配合物和由其衍生的改进的催化剂组合物以及利用这种催化剂组合物的改进的加聚方法。

本发明人经过研究发现了新的改进的第 4 族金属配合物，对应于下式：

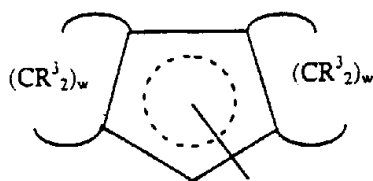


或其二聚体、溶剂化加合物、整合衍生物或上述的混合物，

其中：

M 每次出现时独立地为元素周期表第 4 族金属；

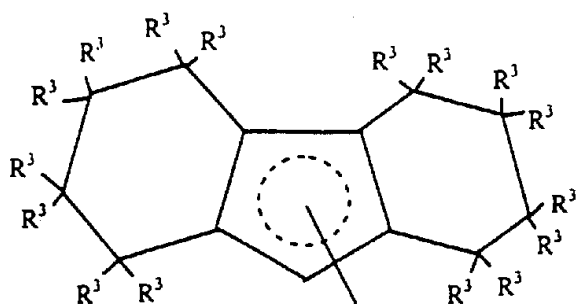
L<sub>1</sub> 为通过离域 π-电子与 M 键合的部分饱和的三环基团，所述基团含有最多 50 个非氢原子，并对应于下式：





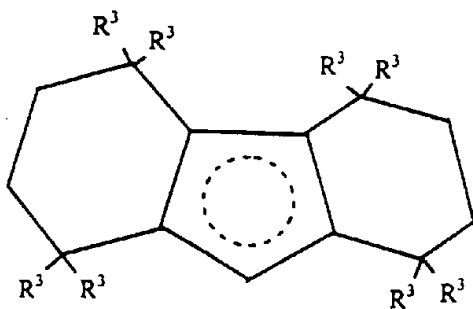
并拥有版权的元素周期表。而且，任何关于族的引用均是用 IUPAC 计族体系在该元素周期表中反映的族。

优选用于本发明的  $L_1$  基团是对应于下式的取代或未取代的八氢茚基配合物：



其中  $R^3$  每次出现时独立地为氢或  $C_{1-6}$  烷基。

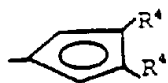
非常优选的  $L_1$  基团是对应于下式的八氢茚基和取代的八氢茚基配合物：



其中  $R^3$  每次出现时独立地为氢或  $C_{1-4}$  烷基。

最优选的  $L_1$  基团为八氢茚基。

优选的  $L_2$  基团是对应于下式的取代的环戊二烯基：



其中一个  $R^4$  为氢而另一  $R^4$  为通过仲或叔取代的碳原子与所述环戊二烯基环键合的  $C_{3-20}$  烃基或最多 20 个碳原子的芳基。最优选一个  $R^4$  为氢而另一  $R^4$  为环状烃基，最优选苯基、环己基或烃基取代的环己基，特别是盖基。

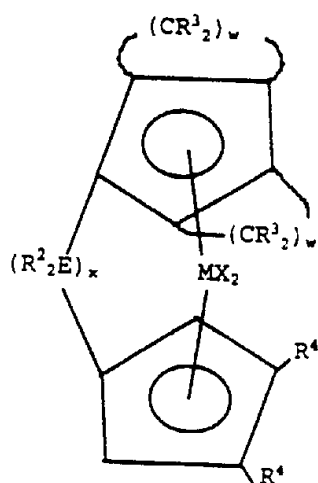
优选的 Z 基团是二甲基硅烷二基、二苯基硅烷二基、甲基异丙基硅烷二基、甲基苯基硅烷二基和 1, 2-乙烷二基。

这里优选使用的金属是钛或锆，特别是锆。

这里优选的 X 基团是卤离子、 $C_{1-20}$  烃基，或者两个 X 基团一起为中性  $C_{5-20}$  二烯烃，和 m 优选等于 2。

优选的 X' 基团包括最多 20 个非氢原子的醚、胺和膦。但更优选 n 为 0。

按照本发明非常优选的配合物的例子对应于下式：



其中：

M 为 +2 或 +4 表观氧化态的钛或锆；

$(R^2)_2E_x$  为二甲基硅烷；和

X、 $R^3$  和  $R^4$  如前面所定义。

具体的例子包括：

二氯·(八氢芴基)(3-环己基- $\eta^5$ -环戊二烯基)二甲基甲硅烷合锆、  
二氯·(八氢芴基)(3-盖基- $\eta^5$ -环戊二烯基)二甲基甲硅烷合锆、二





的活化技术是本体电解（后面详细解释）。如需要也可将上述活化助催化剂和技术组合使用。上述活化助催化剂和活化技术在以下参考文献中针对不同的金属配合物公开： EP-A-277 003 、 US-A-5 153 157 、 US-A-5 064 802 、 EP-A-468 651 、 EP-A-520 732 和 US-A-5 350 723 。

适合在本发明一实施方案中作为助催化剂的非聚合的、惰性的、相容的、非配位的、生成离子的化合物包含一阳离子（是能提供质子的布朗斯台德酸）和一相容的非配位的阴离子  $A^-$ 。优选的阴离子是含有单配位配合物的那些阴离子，所述配合物包含带电荷的金属或准金属芯，该阴离子能够平衡两组分组合时生成的活化催化剂部分（金属阳离子）的电荷。而且，所述阴离子可被烯属、二烯属和炔属不饱和化合物或其它化合物如醚或腈置换。适合的金属包括但不限于铝、金和铂。适合的准金属包括但不限于硼、磷和硅。含有包括含单一金属或准金属原子的配位配合物的阴离子的化合物是公知的，许多可商购，特别是阴离子部分中含单一硼原子的这种化合物可商购。

优选地，这种助催化剂可由以下通式表示：



其中：

$L^*$ 为  $L^*H^+$ 的共轭路易斯碱；

$(L^*-H)^+$ 为布朗斯台德酸；

$A^{d-}$ 为非配位的、相容阴离子，具有电荷  $d-$ ，和

$d$ 为 1 至 3 的整数。

更优选  $d$ 为 1，即  $A^{d-}$ 为  $A^-$ 。

特别优选  $A^-$ 对应于下式： $[BQ_4]^-$

其中：

$B$ 为+3表观氧化态的硼；和

$Q$ 每次出现时独立地选自氢负离子、二烷基氨基、卤离子、烷氧基、芳氧基、烃基、卤碳基(halocarbyl)和卤代烃基，所述  $Q$ 有最多 20 个碳原子，条件是  $Q$ 为卤离子的情況不多于一次。

在更优选的实施方案中， $Q$ 为氟代  $C_{1-20}$ 烃基，最优选氟代芳基，特

别是五氟苯基。

可在本发明催化剂制备中用作活化助催化剂的包含可供质子的阳离子的生成离子化合物的说明性而非限制性例子是：

三取代的铵盐如：

四苯基硼酸三甲基铵，

四苯基硼酸甲基二（十八烷基）铵，

四苯基硼酸三乙基铵，

四苯基硼酸三丙基铵，

四苯基硼酸三正丁基铵，

四苯基硼酸甲基十四烷基十八烷基铵，

四苯基硼酸 N， N-二甲基苯基铵，

四苯基硼酸 N， N-二乙基苯基铵，

四苯基硼酸 N， N-二甲基（2， 4， 6-三甲基苯基）铵，

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-二甲基苯基铵，

四（五氟苯基）硼酸 N， N-二乙基苯基铵，

四（五氟苯基）硼酸 N， N-二甲基（2， 4， 6-三甲基苯基）铵，

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-二甲基苯基铵，

四（2， 3， 4， 6-四氟苯基）硼酸 N， N-二乙基苯基铵，

四（2， 3， 4， 6-四氟苯基）硼酸 N， N-二甲基（2， 4， 6-

三甲基苯基) 铵。

二烷基铵盐如:

四(五氟苯基) 硼酸二异丙基铵, 和

四(五氟苯基) 硼酸二环己基铵。

三取代的磷盐如:

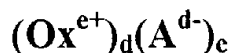
四(五氟苯基) 硼酸三苯基磷,

四(五氟苯基) 硼酸三(邻甲苯基) 磷, 和

四(五氟苯基) 硼酸三(2, 6-二甲苯基) 磷。

优选长链烷基一-和二-取代的铵复合物, 特别是 C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> 烷基铵复合物的四(五氟苯基) 硼酸盐, 特别是四(五氟苯基) 硼酸甲基二(十八烷基) 铵和四(五氟苯基) 硼酸甲基二(十四烷基) 铵。

另一种适用的生成离子的活化助催化剂包含阳离子氧化剂和非配位的相容阴离子的盐, 由下式表示:



其中:

Ox<sup>e+</sup> 为具有电荷 e+ 的阳离子氧化剂;

e 为 1 至 3 的整数; 和

A<sup>d-</sup> 和 d 如前面所定义。

阳离子氧化剂的例子包括: 二茂铁鎓(ferrocenium)、烃基取代的二茂铁鎓、Ag<sup>+</sup> 或 Pb<sup>+2</sup>。A<sup>d-</sup> 的优选方案是前面描述含布朗斯台德酸的活化助催化剂时所定义的那些阴离子, 特别是四(五氟苯基) 硼酸根。

另一种适用的生成离子的活化助催化剂包含碳鎓离子或硅鎓离子和非配位的相容阴离子的盐, 由下式表示:



其中:

C<sup>+</sup> 为 C<sub>1-20</sub> 碳鎓离子或硅鎓离子; 和

A<sup>-</sup> 如前面所定义。

优选的碳鎓离子是三苯甲基阳离子, 即三苯基碳鎓。优选的硅鎓离子是三苯基硅鎓。

如需要，上述活化技术和生成离子的助催化剂还优选与每个烃基中有 1 至 10 个碳的三烷基铝化合物、低聚的或聚合的铝氧烷化合物、每个烃基或烃氧基中有 1 至 20 个碳的双（烃基）（烃氧基）铝化合物、或上述化合物的混合物组合使用。这些铝化合物因具有清除聚合混合物中的杂质如氧、水和醛的有益能力，而适于使用。

适用的双（烃基）（烃氧基）铝化合物对应于下式： $T^1_2AlOT^2$ ，其中  $T^1$  为  $C_{3-6}$  仲或叔烷基，最优选异丙基、异丁基或叔丁基；和  $T^2$  为  $C_{12-30}$  烷芳基或芳烷基，最优选 2, 6-二叔丁基-4-甲基苯基、2, 6-二叔丁基-4-甲基甲苯基、2, 6-二异丁基-4-甲基苯基或 4-(3', 5'-二叔丁基甲苯基)-2, 6-二叔丁基苯基。

优选的铝化合物包括  $C_{2-6}$  三烷基铝化合物，特别是其中所述烷基为乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、戊基、新戊基或异戊基的那些三烷基铝化合物；烷基中含 1-6 个碳和芳基中含 6-18 个碳的二烷基（芳氧基）铝化合物，特别是(3, 5-二叔丁基-4-甲基苯氧基)二异丁基铝；甲基铝氧烷，改性的甲基铝氧烷和二异丁基铝氧烷。铝化合物与金属配合物之摩尔比优选为 1: 10 000 至 1000: 1，更优选 1: 5000 至 100: 1，最优选 1: 100 至 100: 1。

特别优选的活化助催化剂包括三烷基铝化合物（每个烷基中有 1 至 4 个碳）和四（五氟苯基）硼酸的铵盐的混合物，其摩尔比为 0.1: 1 至 1: 0.1，可选地还存在相对于 M 最多 1000mol% 的烷基铝氧烷。

本体电解的活化技术涉及在电解条件下在包含非配位惰性阴离子的支持电解质存在下将金属配合物电化学氧化。该技术中，用于电解的溶剂、支持电解质和电解势这样使用以致反应期间基本上不生成使金属配合物失去催化活性的电解副产物。更具体地说，适合的溶剂是在电解条件（一般温度在 0 至 100 °C）下为液态、能溶解支持电解质、且惰性的物质。“惰性溶剂”是在电解所用的反应条件下不被还原或氧化的溶剂。鉴于要求的电解反应，一般可选择不受所要求的电解所用电解势影响的溶剂和支持电解质。优选的溶剂包括二氟代苯（所有异构体）、DME 及其混合物。

该电解可在装有阳极和阴极（也分别称为工作电极和反电极）的标准电解槽中进行。适用于构造电解槽的材料是玻璃、塑料、陶瓷和玻璃涂敷的金属。电极由惰性导电材料制备，惰性导电材料意指不受反应混合物或反应条件影响的导电材料。铂或钨是优选的惰性导电材料。通常，离子可渗透膜如细玻璃料将电解槽分隔成分开的室-工作电极室和反电极室。工作电极浸入反应介质中，反应介质包括要被活化的金属配合物、溶剂、支持电解质和用于使电解缓和或稳定所得配合物所需的任何其它物质。反电极浸于溶剂和支持电解质的混合物中。可通过理论计算或用参考电极如浸于电解槽的电解质中的银电极清扫电解槽试验确定所需电压。也确定电解槽的本底电流，即在无所要求的电解的情况下的电流。当电流从要求的水平降至本底电流水平时电解完成。按照这种方式，可容易地检测初始金属配合物的完全转化。

适合的支持电解质是包含阳离子和惰性相容非配位阴离子  $A^-$  的盐。优选的支持电解质是对应于下式的盐：



其中：

$G^+$  为不与起始配合物和所得配合物反应的阳离子，和  
 $A^-$  为非配位的相容阴离子。

阳离子  $G^+$  的例子包括最多有 40 个非氢原子的四烷基取代的铵或磷阳离子。优选的阳离子是四正丁铵阳离子。

通过本体电解活化本发明配合物期间，支持电解质的阳离子移至反电极， $A^-$  迁移至工作电极成为所得氧化产物的阴离子。溶剂或支持电解质的阳离子在反电极上以与工作电极上生成的氧化金属配合物的量相等的摩尔量还原。

优选的支持电解质是四（全氟芳基）硼酸的四烷基铵盐，其中每个烷基中有 1 至 10 个碳，特别是四（五氟苯基）硼酸四正丁基铵。

所用催化剂/助催化剂的摩尔比优选在 1：10 000 至 100：1 的范围内，更优选 1：5000 至 10：1，最优选 1：10 至 1：2。

一般情况下，可通过在适合的溶剂中在 100 °C 至 300 °C 的温度下混

合两种组分（金属配合物和活化剂）制备催化剂，或如前面所述通过电化学方法产生活化催化剂。活化的催化剂可在使用前通过混合各组分单独制备或在要聚合的单体存在下混合各组分就地制备。优选就地形成活化的催化剂，因为以此方式制备的活化催化剂的催化效率极高。催化剂和助催化剂以及活化的催化剂对湿气和氧气敏感，所以应在惰性气氛中处理和转移。

如前面所述，本发明的金属配合物用于制备负载型催化剂是很理想的。特别适用的基质包括氧化铝、氧化硅和预聚的聚物质。使本发明金属配合物与基质接触，同时可选地使该混合物经加热和/或减压，很容易制备适用的负载型催化剂体系。

优选用于本发明的载体包括多孔氧化硅类、氧化铝类、硅铝酸盐类及其混合物。最优选的载体材料是氧化硅。载体材料可以是颗粒状的、附聚的、丸状的或任何其它物理形式。适合的材料包括但不限于购自 Grace Davison（W.R. Grace & Co. 的分部）的牌号为 SD 3216.30、Davison Syloid 245、Davison 948 和 Davison 952 的氧化硅、购自 Degussa AG 的牌号为 Aerosil 812 的氧化硅和购自 Akzo Chemicals Inc. 的牌号为 Ketzen Grade B 的氧化铝。

适用于本发明的载体用 B.E.T. 法由氮孔度计确定的表面积优选为 10 至约  $1000\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选约 100 至  $600\text{m}^2/\text{g}$ 。通过氮吸附确定的载体的孔体积有利地是在  $0.1$  和  $3\text{cm}^3/\text{g}$  之间，优选约  $0.2$  至  $2\text{cm}^3/\text{g}$ 。平均粒径不太重要，但典型地为  $0.5$  至  $500\mu\text{m}$ ，优选  $1$  至  $100\mu\text{m}$ 。

已知氧化硅和氧化铝均固有少量与晶体结构相连的羟基官能团。在本发明中用作载体时，优选使这些材料经过热处理和/或化学处理以降低其羟基含量。典型的热处理是在惰性气氛中或在减压下在  $30$  至  $1000\text{C}$  的温度下处理 10 分钟至 50 小时。典型的化学处理包括与路易斯酸烷基化剂如三烷基铝化合物、三烷基氯代硅烷化合物、三烷基烷氧基硅烷化合物或类似试剂接触。优选用于本发明的氧化硅或氧化铝材料表面羟基含量低于  $0.8\text{mmol}$  羟基/g 固体载体，更优选低于  $0.5\text{mmol}/\text{g}$ 。可通过向固体载体的浆液中加入过量的二烷基镁然后通过已知技术确定溶



液中二烷基镁的残留量确定羟基含量。该方法基于以下反应:



其中 S 为固体载体, Alk 为  $\text{C}_{1-4}$  烷基。

该载体可以是未官能化的(除上述羟基之外),或者可用硅烷或氯代硅烷官能化试剂使载体连有侧硅烷-(Si-R)=或氯代硅烷-(Si-Cl)=官能团而官能化,其中 R 为  $\text{C}_{1-10}$  烷基。适合的官能化试剂是与载体的表面羟基反应或与基质的硅或铝反应的化合物。适合的官能化试剂的例子包括苯基甲硅烷二苯基甲硅烷、甲基苯基甲硅烷、二甲基甲硅烷、二乙基甲硅烷、二氯甲硅烷和二氯二甲基甲硅烷。形成这种官能化的氧化硅或氧化铝化合物的技术已公开在 US-A-3 687 920 和 US-A-3 879 368 中。

也可用铝组分处理载体,所述铝组分选自铝氧烷或下式的铝化合物:  $\text{AlR}_3$ , 其中 R 每次出现时独立地为氢负离子或  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^1$  为  $\text{C}_{1-4}$  烷基。优选地,所述铝组分选自铝氧烷和三( $\text{C}_{1-4}$  烷基)铝化合物。最优选的铝组分是铝氧烷、三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝及其混合物。

铝氧烷是低聚或聚合的铝氧化合物,含有交替的铝和氧原子链,铝带有取代基,优选烷基。据信铝氧烷的结构由以下通式表示:环状铝氧烷为  $(-\text{Al}(\text{R}^1)-\text{O}-)_{m'}$ , 线型化合物为  $\text{R}^1_2\text{Al}-\text{O}(-\text{Al}(\text{R}^1)-\text{O})_{m'}-\text{AlR}^1_2$ , 其中  $\text{R}^1$  为  $\text{C}_{1-4}$  烷基,  $m'$  为 1 至约 50 的整数,优选至少约 4。铝氧烷典型地是水和烷基铝化合物的反应产物,所述烷基铝除烷基之外还可含有卤素或烷氧基。几种不同的烷基铝化合物如三甲基铝和三异丁基铝与水反应产生所谓的改性或混合铝氧烷。优选的铝氧烷是甲基铝氧烷和用少量  $\text{C}_{2-4}$  烷基、特别是异丁基改性的甲基铝氧烷。铝氧烷一般含有少量至大量起始的烷基铝化合物。

使烷基铝化合物与含有结晶水的无机盐接触制备铝氧烷化合物的特殊技术公开在 US4 542 119 中。在特别优选的实施方案中,使烷基铝化合物与可再生的含水物质如水合氧化铝、氧化硅或其它物质接触。这公开在 EP-A-338 044 中。这样,可按已知技术通过水合氧化铝或氧化硅材料(可选地已用硅烷、硅氧烷、羟氧基硅烷或氯代硅烷基官能化)与



三 (C<sub>1-10</sub> 烷基) 铝化合物的反应将铝氧烷加入载体中。

为了还包含可选的铝氧烷或三烷基铝负载, 载体材料的处理涉及在加入配合物或活化的催化剂之前、之后或同时使之与铝氧烷或三烷基铝化合物接触。可选地, 也可在惰性气氛下加热该混合物一段时间, 加热温度和时间应足以使铝氧烷、三烷基铝化合物、配合物或催化剂体系固定于载体上。可选地, 可使含有铝氧烷或三烷基铝化合物的处理过的载体组分经一或多个洗涤步骤, 使用甲苯或类似溶剂, 以除去未固定于载体上的过量铝氧烷或三烷基铝。

除使载体与铝氧烷接触之外, 还可通过使未水解的氧化硅或氧化铝或湿的氧化硅或氧化铝与三烷基铝化合物可选地在惰性稀释剂存在下接触就地产生铝氧烷。这种方法为本领域所公知, 已公开在 EP-A-250 600、US-A-4 912 075 和 US-A-5 008 228 中。适合的脂肪烃稀释剂包括戊烷、异戊烷、己烷、庚烷、辛烷、异辛烷、壬烷、异壬烷、癸烷、环己烷、甲基环己烷和两种或多种这类稀释剂的混合物。适合的芳烃稀释剂是苯、甲苯、二甲苯和其它烷基或卤素取代的芳香化合物。最优选的稀释剂是芳烃, 特别是甲苯。按上述方式制备后, 理想地通过任何前述技术将剩余的羟基含量降至低于 1.0 meq OH/g 载体的水平。

该催化剂无论是否按上述任何方法负载, 均可用于聚合有 2 至 100 000 个碳原子的单一或混合的烯属和/或炔属不饱和单体。优选的单体包括 C<sub>2-20</sub> α-烯烃, 特别是乙烯、丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、长链大分子 α-烯烃或其混合物。其它优选的单体包括苯乙烯、C<sub>1-4</sub> 烷基取代的苯乙烯、四氟乙烯、乙烯基苯并环丁烷、亚乙基降冰片烯、1, 4-己二烯、1, 7-辛二烯、乙烯基环己烷、4-乙烯基环己烯、二乙烯基苯、及其与乙烯的混合物。长链大分子 α-烯烃是连续溶液聚合反应期间就地形成的乙烯基封端的聚合残余物。在适合的工艺条件下, 这种长链大分子单元易于与乙烯和其它短链烯烃单体聚合成聚合产物, 而在所得聚合物中获得少量长链支化。最优选地, 本发明金属配合物用于聚合丙烯, 制备有高度全同立构规整度的聚丙烯。



一般地，聚合可在本领域公知的 Ziegler-Natta 或 Kaminsky-Sinn 型聚合反应条件下进行，如温度为 0-250 ℃，压力为大气压至 1000 大气压（0.1-100MPa）。如需要，可采用悬浮、溶液、淤浆、气相或其它工艺条件。载体（如存在）的用量优选使催化剂（按金属计）：载体之重量比为 1：100 000 至 1：10，更优选 1：50 000 至 1：20，最优选 1：10 000 至 1：30。适用的气相反应可使用反应中所用一种或多种单体或惰性稀释剂的冷凝物以除去反应热。

在多数聚合反应中，所用催化剂：可聚合化合物的摩尔比为  $10^{-12}$ ：1 至  $10^{-1}$ ：1，更优选  $10^{-12}$ ：1 至  $10^{-5}$ ：1。

适用于溶液聚合方法的溶剂是非配位的惰性液体。例子包括：直链和支链烃，如异丁烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷及其混合物；环和脂环烃，如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷及其混合物；全氟代烃，如全氟代 C<sub>4-10</sub> 链烷烃；芳香化合物和烷基取代的芳香化合物，如苯、甲苯和二甲苯。适合的溶剂还包括可作为单体或共聚单体的液态烯烃，包括乙烯、丙烯、1-丁烯、丁二烯、环戊烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1, 4-己二烯、1, 7-辛二烯、1-辛烯、1-癸烯、苯乙烯、二乙烯基苯、亚乙基降冰片烯、烯丙基苯、乙烯基甲苯（包括所有异构体，单独的或混合的）、4-乙烯基环己烯和乙烯基环己烷。上述溶剂的混合物也适用。

该催化剂还可与至少一种其它的均相或多相聚合催化剂在同一反应器中或在串联或并联连接的分开的反应器中组合使用以制备有理想性能的聚合物共混物。这种方法的例子公开在 WO 94/00500 及 1993 年 1 月 29 日申请的 USSN 08/10958 中。

此聚合方法之一包括：可选地在溶剂中，在一或多个串联或并联连接的连续搅拌的反应釜或管式反应器中，或在无溶剂的情况下，可选地在流化床气相反应器中，使一或多种  $\alpha$ -烯烃与本发明催化剂接触，并回收所得聚合物。如本领域所公知的，可将冷凝的单体或溶剂加入气相反应器中。

显然本领域技术人员可在无尚未具体公开的任何组分的情况下实施

本文所公开的发明。

### 实施例 1

二氯·(八氢芴基)(3-苄基- $\eta^5$ -环戊二烯基)二甲基甲硅烷基合锆(OHF-Me<sub>2</sub>Si-MCp)ZrCl<sub>2</sub>的制备

对空气敏感的物料的所有操作均在严格排除氧气和湿气的情况下在双歧管 Schlenk 管线上或与高真空(10<sup>-6</sup>Torr)管线对接的 Schlenk 型耐热玻璃器皿中或在有高容量再循环器的充满氮气的 Vacuum Atmospheres 手套箱(1-2ppm O<sub>2</sub>)中进行。氮气(Matheson, 预纯化的)、氩气(Matheson, 预纯化的)、乙烯(Matheson, 聚合级)和丙烯(Matheson, 聚合级)通过 MnO/蛭石除氧柱和活化的 Davison 4Å 分子筛柱, 再经过 MnO/氧化硅提纯。醚溶剂通过从 Na/K 合金/二苯酮羰游基中蒸馏提纯。烃溶剂(甲苯和戊烷)在氮气下从 Na/K 合金中蒸馏。用于真空管线操作的所有溶剂均在可再封的泡中 Na/K 合金之上储存在真空中。氘化溶剂由 Cambridge Isotope Laboratories 获得(均为 99+原子%D), 经冻-泵-熔脱气。非卤代溶剂经 Na/K 合金干燥, 卤代溶剂经 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 干燥, 储存在活化的 Davison 4Å 分子筛之上。ZrCl<sub>4</sub>(Aldrich, 99.99%)在不进一步提纯的情况下使用。手性配体试剂 Na[(-)苄基 Cp]<sup>2</sup> 如 Giardello 等人在 美国化学学会会志 (J. Am. Chem. Soc.) 1994, 116, 10212-10240 中所述制备。B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 和 Ph<sub>3</sub>CB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 根据 Massey, A. G. 等人在 有机金属化学杂志 (J. Organomet. Chem.), 1964, 2, 245-250 和 Chien, J. C. W. 等人在 美国化学学会会志, 1984, 106, 6355-6364 中公开的技术制备。在 25 °C、真空(10<sup>-6</sup>torr)下从 MAO 溶液(Schering, 20wt% 甲苯溶液)中缓慢除去溶剂得到固体甲基铝氧烷。将残余固体继续抽空(12-16 小时)除去大部分 AlMe<sub>3</sub>。

### 物理和分析测量

在 Varian VXR 300 (FT, 300MHz, <sup>1</sup>H; 75 MHz, <sup>13</sup>C) 或 Varian XL-400 (FT, 400MHz, <sup>1</sup>H; 100 MHz, <sup>13</sup>C) 仪器上记录 NMR 光谱。<sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C 的化学位移参考内溶剂共振并相对于四甲基甲硅烷记录。纯

净的甲醇或乙二醇在所有变温 NMR 试验中用作温度标准。对空气敏感试样的 NMR 试验在 Teflon 密封真空管 ( J. Young ) 中或在有隔膜的螺丝帽管 ( Wilmad ) 中进行。在装有 JASCO DP-500/AT 软件包 ( 1.2 版 ) 的 Jasco J-500 分光光度计上记录圆二色性 ( CD ) 光谱。对空气敏感的试样在装有 Teflon 针阀的 10mm 光程长度的筒形石英比色杯 ( Helma Cells ) 中制备。在相同条件下记录溶剂空白, 并从试验光谱中减去基线。以度·厘米<sup>2</sup>·分摩尔<sup>-1</sup>为单位相对于最大吸收记录摩尔椭圆度[θ]。通过 Oneida Research Services, Inc., Whitesboro, New York 进行元素分析。

### 八氢芴基锂

在 2 升烧瓶中, 用机械搅拌器搅拌 500ml 浓硫酸。向其中加入 1-金刚醇 ( 68.1g, 0.44mol ), 其部分溶解。向该混合物中滴加 40.0g ( 0.22mol ) 全氢芴, 加完后, 将反应混合物搅拌 3 小时。之后用己烷 ( 3 × 500ml ) 萃取。然后将酸小心地倒入 3000ml 冰水中。然后用醚 ( 3 × 600ml ) 萃取该水溶液。将醚萃取物用水 ( 3 × 600ml ) 洗涤, 经 MgSO<sub>4</sub> 干燥。然后在旋转蒸发器上除去醚留下橙色油。然后将油溶于己烷中, 通过硅胶柱用己烷洗脱。在减压下除去己烷, 得到二烯烃混合物 ( 通过 GC 分析 ), 重 27.5g ( 0.16mol )。然后使二烯烃混合物脱气, 与 200ml 戊烷混合。向此溶液中滴加 66.4ml ( 0.17mol ) n-BuLi ( 2.5M 己烷溶液 ), 搅拌过夜。然后通过吸滤收集所得固体, 用戊烷洗涤, 在减压下干燥, 得到 12.4g ( 0.068mol, 44% ) 的标题化合物。

### (八氢芴基) 二甲基氯代甲硅烷

向有 Teflon 入口阀的 500ml Schlenk 烧瓶中加入 (八氢芴基) 锂 ( 12.5g, 0.068mol )。在 Ar 冲洗下, 将 THF 100ml 注入反应烧瓶中。然后, 在 -78 °C 下经 30 分钟向悬浮液中滴加二氯二甲基甲硅烷 ( 30ml, 0.218mol )。在 2 小时内, 该白色悬浮液变成浅黄色透明溶液, 将该溶液在室温下搅拌过夜。THF 蒸发后, 残余物用 100ml 醚萃取, 过滤, 在减压下从滤液中除去醚。在 80-82 °C / 0.04mmHg 下分馏得到纯的 Me<sub>2</sub>SiCl(八氢芴化物) ( 10.7g, 0.040mmol, 58% 产率 )。

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  0.52, 22.83, 22.98, 23.74, 26.57, 44.80, 53.17, 135.17, 139.53.

### (八氢芴基) (3-苐基环戊二烯基) 二甲基甲硅烷

在手套箱中向有 Teflon 入口阀的 250ml 烧瓶中加入  $\text{Na}[(-)\text{-苐基 Cp}]$  (8.98g, 0.040mmol)。利用注射器将 THF (150ml) 注入反应烧瓶中。将混合物搅拌, 使固体完全溶解, 得到浅黄色透明溶液。在氩气冲洗下, 向搅拌的该钠盐溶液中注射加入  $\text{Me}_2\text{SiCl}$ (八氢芴化物) (10.7g, 0.040mmol) 溶液。立即沉淀出絮状无色固体 ( $\text{NaCl}$ )。将该悬浮液在环境温度下搅拌 18 小时。然后在减压下除去溶剂, 残余物用 250ml 戊烷萃取。使戊烷溶液减至 50ml, 冷却至  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , 重结晶得到纯化合物 (14.5g, 0.035mol, 88% 产率), 为两种异构体的混合物。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -0.07 (d, 3H), -0.05 (d, 3H), 0.82-2.03 (m, 36H), 2.17-2.50 (m, 12H), 2.73 (s, 1H), 3.38 (d, 1H), 6.13 (s, 1H), 6.45 (s, 1H), 6.61 (s, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -4.87, -4.25, -4.17, -3.71, 14.32, 15.70, 21.82, 22.75, 22.93, 23.25, 23.59, 24.40, 24.71, 24.82, 27.50, 28.03, 33.38, 34.48, 35.73, 42.98, 44.61, 44.82, 47.21, 47.54, 48.17, 48.36, 52.58, 126.95, 127.02, 130.94, 131.71, 134.00, 136.71, 136.80, 137.92, 150.59.

### (八氢芴基) (3-苐基环戊二烯基) 二甲基甲硅烷二锂

在手套箱中向有 Teflon 入口阀的 250ml 烧瓶中加入(八氢芴基) (3-苐基环戊二烯基) 二甲基甲硅烷 (2.00g, 4.82mmol)。利用注射器将戊烷 (50ml) 注入反应烧瓶中。将混合物搅拌, 使固体完全溶解, 得到浅黄色透明溶液。在氩气冲洗下, 向搅拌的该溶液中注射加入  $\text{LiCH}_2(\text{TMS})$  (91mg, 9.64mmol) 的戊烷 (30ml) 溶液。将该溶液在环境温度下搅拌 10 小时。然后在减压下除去溶剂, 所得固体在不进一步提纯的情况下使用。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{THF-}d_6$ ):  $\delta$  0.00 (s, 3H),

0.02 (s, 3H), 0.68 (d, 4H), 0.72 (d, 4H), 0.88 (d, 4H), 0.93-1.76 (m, 15H), 1.88-2.17 (m, 6H), 2.27-2.38 (m, 1H), 2.77 (s, 1H), 5.71-5.77 (m, 2H), 5.85 (s, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{THF-}d_6$ )  $\delta$  3.82, 3.97, 16.16, 22.39, 23.42, 25.90, 25.94, 26.35, 27.22, 27.86, 28.05, 34.77, 36.81, 43.49, 48.77, 50.77, 51.19, 101.60, 101.86, 103.89, 110.12, 112.46, 113.55, 120.20, 127.47.

### 85/15(S)/(R)-(OHF-Me<sub>2</sub>Si-MCp)Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

在手套箱中向有 Teflon 入口阀的 100ml 烧瓶中加入 Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> ( 0.50g, 1.9mol ) 和(OHF-Me<sub>2</sub>Si-MCp)H<sub>2</sub> ( 0.78g, 1.8mmol )。在-78 ℃、真空下向反应烧瓶中加入甲苯 ( 50ml )。然后将反应混合物在 120 ℃、氩气下搅拌 6 小时。在真空下除去溶剂, 加入戊烷 ( 20ml ), 过滤混合物。滤液蒸发后得到橙色固体 ( 0.90g, 82%产率)。

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) 0.61 (s, 3H), 0.63 (s, 3H), 0.81 (d, 3H), 0.94 (d, 3H), 1.09 (d, 3H), 1.36 (t, 1H), 1.42-1.89 (m, 14H), 2.24 (d, 1H), 2.26-2.86 (m, 12H), 2.91 (s, 3H), 2.99 (s, 3H), 3.00-3.14 (m, 4H), 5.60 (t, 1H), 5.80 (t, 1H), 6.63 (t, 1H). <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ -1.64, -0.28, 15.88, 21.78, 23.00, 23.20, 23.51, 23.62, 24.25, 24.28, 25.41, 26.41, 26.74, 27.55, 33.86, 35.77, 41.40, 42.82, 47.68, 48.86, 51.74, 102.10, 109.13, 110.54, 113.30, 116.41, 119.30, 124.48, 125.21, 132.86, 141.54.

### 85/15(S)/(R)-(OHF-Me<sub>2</sub>Si-MCp)ZrCl<sub>2</sub>

在手套箱中向有 Teflon 入口阀的 100ml 烧瓶中加入(OHF-Me<sub>2</sub>Si-MCp) Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ( 0.50g, 0.82mmol )。将烧瓶从手套箱中移出, 在惰性气氛下, 将 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( 20ml ) 移至-78 ℃下的反应烧瓶中。然后在 -78 ℃下滴加 Me<sub>2</sub>NH · HCl ( 150mg, 1.80mmol ) /CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液。所得黄色透明溶液在室温下搅拌 1 小时。在减压下除去溶剂, 然后用戊烷 ( 50ml ) 萃取, 除去溶剂后得到浅黄色固体 ( 620mg, 79%产率)。

在戊烷中缓慢冷却使该固体两次重结晶, 得到化合物的 90/10 (S)/(R)非对映混合物 ( 20%产率)<sup>1</sup>H NMR δ 0.21 (s, 3H), 0.25 (s, 3H), 0.61 (d, 4H), 0.74 (d, 4H), 0.83 (d, 4H), 1.14-1.36 (m, 6H), 1.46 (t, 1H), 1.56-2.06 (m, 6H), 2.0-2.15 (m, 6H), 2.76-3.05 (m, 4H), 5.24 (t, 1H), 5.38 (t, 1H), 6.80 (t, 1H). <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ -2.16, -1.13, 14.27, 15.89, 21.75, 22.06, 22.29, 22.65, 22.87, 22.96, 25.19, 26.98, 27.29, 27.63, 33.30, 34.40, 35.77, 41.56, 50.83, 96.17, 104.20, 112.08, 114.87, 125.59, 127.19, 130.68, 134.21, 137.28, 143.58. C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>Cl<sub>2</sub>SiZr:分析 计算值: C, 60.57; H, 7.46; N, 0.00. 测定值: C, 61.09; H, 7.62; N, 0.00.

### (R)/(S)-(OHF-Me<sub>2</sub>Si-MCp)ZrCl<sub>2</sub>

在手套箱中装入 Li<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Si(C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>)[(-)- 盖基 Cp] ( 0.30g, 0.67mmol )和 ZrCl<sub>4</sub> ( 0.16g, 0.70mmol ), 在-78 ℃、减压下加入 Et<sub>2</sub>O



( 20ml )。使混合物升至室温，搅拌 30 分钟。然后在真空下除去挥发分，残余物真空干燥 3 小时。然后在真空中将戊烷 ( 30ml ) 加入到残余物上，使溶液升至环境温度。利用外磁铁使残余物彻底混合，过滤所得溶液，用戊烷 ( 3 × 50ml ) 彻底洗涤该 LiCl。将合并的萃取物在真空中浓缩，得到固体产物。  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -

2.14, -1.95, -1.27, -1.10, 14.26, 15.90, 16.78, 21.77, 22.08, 22.09, 22.32, 22.69, 22.72, 22.89, 22.93, 23.01, 23.05, 25.22, 27.00, 27.22, 27.25, 27.31, 27.41, 27.64, 32.96, 33.31, 34.41, 35.36, 35.80, 40.80, 41.57, 41.61, 43.94, 48.35, 50.86, 96.12, 96.19, 104.21, 105.65, 111.57, 112.09, 114.90, 123.80, 125.61, 127.20, 127.25, 130.56, 130.71, 134.21, 134.47, 136.90, 137.28, 143.59, 148.21.

## 实施例 2

### 90/10 (S)/(R)- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_{16})$ [(-)- 盖基 Cp]ZrMe<sub>2</sub> 的合成

在手套箱中将 90/10 (R)/(S)-  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_{16})$ [(-)- 盖基 Cp]ZrCl<sub>2</sub> ( 0.25g, 0.41mmol ) 装入 100ml 烧瓶中。然后在 -78 °C、真空下将甲苯 ( 20ml ) 加入到该固体上。将 MeLi ( 0.61ml, 0.85mmol, 1.4M 的 Et<sub>2</sub>O 溶液 ) 滴加至溶液中，将混合物在室温下搅拌 4 小时。然后在真空下除去挥发分，残余物真空干燥 3 小时。然后在真空中将戊烷 ( 30ml ) 加入到残余物上，使溶液升至环境温度。利用外磁铁使残余物彻底混合，过滤所得溶液，用戊烷 ( 3 × 50ml ) 彻底洗涤该 LiCl。将合并的萃取物在真空中浓缩，得到白色固体产物 ( 173mg, 0.30mmol )  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -0.05 (s, 3H), -0.01 (s, 3H),

0.40 (s, 3H), 0.44 (s, 3H), 0.88 (d, 4H), 1.00 (d, 4H), 1.22 (d, 4H), 1.10-1.35 (m, 4H), 1.37-2.26 (m, 9H), 2.32-2.73 (m, 9H), 2.87 (t, 1H), 5.32 (t, 1H), 5.54 (t, 1H), 6.87 (t, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -1.97, -0.72, 15.93, 21.89, 22.56, 22.76, 23.03, 23.14, 23.52, 23.67, 25.27, 26.82, 26.98, 27.48, 33.41, 33.79, 34.84, 35.80, 41.31, 41.90, 51.34, 90.14, 98.02, 111.35, 113.09, 119.09, 124.03, 127.39, 127.56, 128.20, 137.52.  $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{SiZr}$

分析 计算值: C, 69.30; H, 9.10; N, 0.00. 测定值: C, 69.32; H, 8.87; N, 0.00.

## 聚合

在手套箱中，将金属茂（5-20mg）和助催化剂装入配有磁力搅拌棒的 100ml 反应烧瓶中，再使烧瓶与高真空管线连接。然后将计量的甲苯加入到固体上，在搅拌下使混合物升至 0 ℃ 15 分钟，使催化剂预活化。然后用外部恒温浴在要求的反应温度下使浅黄至红色的溶液平衡。然后在快速搅拌下加入气态丙烯，利用水银起泡器使压力保持在 1 大气压。经过一定时间后，加入酸化的甲醇终止反应。在真空下除去溶剂，然后加入戊烷（50ml），搅拌混合物。过滤收集聚合物，用戊烷、然后用甲醇充分洗涤。然后将聚合物在真空中干燥数小时。除去滤液中的所有挥发分，残余的有机物用 HPLC 级戊烷在氧化硅上色谱分析。

在 Waters 150 ℃ ALC/GPC; Waters Millennium（2.15 版）色谱控制和数据库上 GPC 分析确定所得聚合物的数均（ $M_n$ ）和重均（ $M_w$ ）分子量。将每个试样溶解于热（ $T=135\text{ ℃}$ ）1, 2, 4-三氯苯（Aldrich, HPLC 级）并通过 160 ℃ 的 1 $\mu\text{m}$  纤维素滤器热过滤，使聚合物溶液预纯化。用传统的校准技术以聚苯乙烯为标样计算  $M_n$  和  $M_w$  值和 MWD 曲线。对于较低分子量试样，利用 NMR 端基分析、GLC 和 GC-MS 确定  $M_n$  和  $M_w/M_n$ 。所有测量均很一致。结果示于表 1 中。

表 1

试验	催化剂	助催化剂 (mol/L)	温度 ℃	[ $\text{C}_3\text{H}_6$ ] <sup>1</sup>	时间 (h)	$M_n$ $\times 10^3$	$M_w$ $\times 10^3$	产率 (g)	% mmmm
1	Ex.1	MAO <sup>2</sup> (180)	25	0.8	2.0	7.1	25.0	1.71	83
	“	“	0	1.6	3.0	9.7	39.3	0.78	90
3	Ex.2	“	25	0.8	2.0	6.3	18.9	5.25	85
4	“	TPB <sup>3</sup> (0.7)	0	1.6	“	5.1	13.0	0.40	90
5	“	CTB <sup>4</sup> (0.7)	0	“	0.5	24.3	70.4	1.82	89

1. 摩尔/升

2. 甲基铝氧烷

3. 三（五氟苯基）硼烷

4. 四（五氟苯基）硼酸三苯基碳镆