



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101263148 B

(45) 授权公告日 2012.06.06

(21) 申请号 200680033034.4

C08F 4/00(2006.01)

(22) 申请日 2006.06.16

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

11/186,238 2005.07.21 US

WO 2004026923 A2, 2004.04.01,

US 6291695 B1, 2001.09.18,

CN 1568332 A, 2005.01.19,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.03.10

Joanna Newton et al.. Synthesis of polysilanes using group IV metallocene based catalysts and unusual boron

based co-catalysts. 《American

chemical society, division of polymer

chemistry》. 1998, 第39卷(第1期), 587-588.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/023404 2006.06.16

(87) PCT申请的公布数据

W02007/018743 EN 2007.02.15

(73) 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

审查员 孙文倩

(72) 发明人 G·罗德里格斯

(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 11038

代理人 邓毅

(51) Int. Cl.

C07F 5/02(2006.01)

C08F 10/00(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 19 页

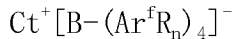
(54) 发明名称

氟苯基硼酸盐及其作为烯烃聚合用催化剂体系中的活化剂的用途

(57) 摘要

可用作烯烃聚合催化剂的活化剂的氟苯基硼酸盐由下式表示： $Ct^+[B-(Ar^fR_n)_4]^-$ ，其中  $Ct^+$  是能够从有机金属化合物中夺取烷基或使其碳-金属键断裂的阳离子； $Ar^f$  是氟苯基； $n$  是 1 或 2；以及每一个  $R$  独立地选自氟苯基和氟萘基，只要当  $n = 1$  时，每一个  $R$  基团连接在相对所结合的  $Ar^f$  基团与硼原子之间连接的 3- 位上，以及当  $n = 2$  时， $R$  基团连接在分别相对所结合的  $Ar^f$  基团与硼原子之间连接的 3- 位和 5- 位上。

1. 一种由下式表示的氟苯基硼酸盐：



其中  $\text{Ct}^+$  是能够从有机金属化合物中夺取烷基或使其碳-金属键断裂的阳离子,选自甲硅烷基鎓、三苯甲基碳正离子、苯胺鎓、铵、[4-叔丁基-N,N-二甲基苯胺鎓]阳离子、磷阳离子; $\text{Ar}^f$  是氟苯基;n 是 1 或 2;以及每一个 R 独立地选自氟苯基和氟萘基;条件是当  $n = 1$  时,每一个 R 基团连接在相对所结合的  $\text{Ar}^f$  基团与硼原子之间连接的 3-位上;以及当  $n = 2$  时,R 基团连接在分别相对所结合的  $\text{Ar}^f$  基团与硼原子之间连接的 3-位和 5-位上,其中氟苯基是指其中至少一个氢原子已经被氟取代的苯基,和氟萘基是指其中至少一个氢原子已经被氟取代的萘基。

2. 权利要求 1 的氟苯基硼酸盐,其中每一个 R 独立地选自全氟苯基和全氟萘基。

3. 权利要求 1 的氟苯基硼酸盐,其中每一个  $\text{Ar}^f$  是全氟苯基。

4. 权利要求 1 的氟苯基硼酸盐,其中  $\text{Ct}^+$  是苯胺鎓阳离子。

5. 权利要求 1 的氟苯基硼酸盐,其中  $[\text{B}-(\text{Ar}^f\text{R}_n)_4]^-$  是 (间  $-\text{C}_6\text{F}_5-\text{C}_6\text{F}_4$ ) $_4\text{B}^-$  或 (3,5- $(\text{C}_6\text{F}_5)_2-\text{C}_6\text{F}_3$ ) $_4\text{B}^-$ 。

6. 烯烃聚合催化剂体系,其包括 (a) 包含有机金属化合物的催化剂前体和 (b) 包含权利要求 1、2、3、4 或 5 任一项的氟苯基硼酸盐的活化剂。

7. 权利要求 6 的催化剂体系,其中所述催化剂前体选自金属茂催化剂前体、双氨化物催化剂前体。

8. 权利要求 6 的催化剂体系,其中所述催化剂前体选自胺双氨化物催化剂前体。

9. 权利要求 6 的催化剂体系,其中所述催化剂前体选自吡啶双氨化物催化剂前体。

10. 权利要求 6 的催化剂体系,其中所述催化剂前体 (a) 和活化剂 (b) 以 10 : 1-1 : 10 的重量比例存在。

11. 权利要求 6 的催化剂体系,其中所述催化剂前体 (a) 和活化剂 (b) 以 5 : 1-1 : 5 的重量比例存在。

12. 权利要求 6 的催化剂体系,其中所述催化剂前体 (a) 和活化剂 (b) 以 2 : 1-1 : 2 的重量比例存在。

13. 权利要求 6 的催化剂体系,其进一步包括多孔载体。

14. 聚合至少一种烯烃单体的方法,其包括使所述单体与权利要求 6、7、8、9、10、11、12 或 13 任一项的催化剂体系接触。

15. 权利要求 14 的方法,其中所述烯烃单体是  $\text{C}_2-\text{C}_{30}$  烯烃、 $\text{C}_7-\text{C}_{30}$  乙烯基芳族单体中的至少一种。

16. 权利要求 14 的方法,其中所述烯烃单体是  $\text{C}_4-\text{C}_{30}$  二烯烃和  $\text{C}_5-\text{C}_{20}$  环状烯烃中的至少一种。

17. 权利要求 14 的方法,其中所述烯烃单体是乙烯和 / 或丙烯。

18. 权利要求 14 的方法,其中所述烯烃单体是乙烯。

19. 权利要求 14 的方法,其中所述烯烃单体是丙烯。

## 氟苯基硼酸盐及其作为烯烃聚合用 催化剂体系中的活化剂的用途

[0001] 领域

[0002] 本发明涉及新型氟苯基硼酸盐及其作为烯烃聚合用催化剂体系中的活化剂的用途。

[0003] 背景

[0004] 包括金属茂和齐格勒-纳塔催化剂体系在内的许多聚合烯烃用催化剂体系包括活化剂或助催化剂以提高主催化剂例如金属茂配合物聚合烯烃单体的速率。活化剂也会影响所得聚合物的分子量、支化度、共聚单体含量和其它性能。通常的活化剂包括例如铝氧烷、烷基铝和离子化活化剂。

[0005] 离子化活化剂一般包括连同电荷平衡的非配位或弱配位阴离子的能够从有机金属主催化剂物质夺取烷基或使碳-金属键断裂的阳离子。已知的一类离子化活化剂为氟苯基硼酸盐,特别是全氟苯基硼酸盐,Eugene 等在 Chem. Rev. 2000, 100, 第 1391 页中对其应用进行了综述。

[0006] 近来,许多研究人员为提高活化剂在溶液聚合法中通常使用的脂族溶剂中的溶解度以及提高所得聚合物的分子量起见,已经研究了用大体积基团取代氟苯基硼酸盐中的氟原子、特别是在硼原子对位上的氟原子的效果。例如, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 第 6287 页, Chen 等,在其中公开了用  $-\text{Si}(\text{t-Bu})_2\text{Me}$  基团或  $-\text{Si}(\text{i-Pr})_3$  基团取代对位氟,而在美国专利 6,541,410 中提出同样在对位用  $-\text{OSi}(\text{i-Pr})_3$  基团取代。国际专利申请 WO 01/81435 公开了用  $-\text{N}(\text{R})(\text{C}_6\text{F}_5)$  结构部分的对位取代,其中 R 可以是甲基,而在日本专利申请公开 9-15892 中提出用  $-\text{C}_6\text{F}_5$  结构部分对位取代,在 J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 第 1832 页中提出用  $-\text{CF}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  结构部分对位取代。

[0007] 然而,迄今很少或没有注意到在氟苯基硼酸盐的苯基的间位上的取代。

[0008] 概述

[0009] 因此,本发明在一方面中涉及可用作烯烃聚合催化剂的活化剂的氟苯基硼酸盐,所述氟苯基硼酸盐由下式表示:

[0010] 
$$\text{Ct}^+[\text{B}-(\text{Ar}^f\text{R}_n)_4]^-$$

[0011] 其中  $\text{Ct}^+$  是能够从有机金属化合物中夺取烷基或使其碳-金属键断裂的阳离子; $\text{Ar}^f$  是氟苯基; $n$  是 1 或 2;以及每一个 R 独立地选自氟苯基和氟萘基;条件是当  $n = 1$  时,每一个 R 基团连接在相对所结合的  $\text{Ar}^f$  基团与硼原子之间连接的 3- 位上;以及当  $n = 2$  时,R 基团连接在分别相对所结合的  $\text{Ar}^f$  基团与硼原子之间连接的 3- 位和 5- 位上。

[0012] 适宜地,每一个 R 独立地选自全氟苯基和全氟萘基。

[0013] 在一种实施方案中,每一个  $\text{Ar}^f$  是全氟苯基。

[0014] 适宜地, $\text{Ct}^+$  选自甲硅烷基鎓、三苯甲基碳鎓、第 12 族金属、苯胺鎓、铵、磷和钟阳离子,以及苯胺鎓、铵、磷和钟阳离子衍生物,其中该阳离子衍生物含有对于一个或多个阳离子氢原子而言的  $\text{C}_1\text{-C}_8$  烷基、烷基甲硅烷基或烷基-胺取代基。在一种优选的实施方案中, $\text{Ct}^+$  是 [4-叔丁基-N,N-二甲基苯胺鎓] 阳离子。

[0015] 在另一方面,本发明涉及烯烃聚合催化剂体系,其包括 (a) 包含有机金属化合物的催化剂前体和 (b) 包含由下式表示的化合物的活化剂:



[0017] 其中  $\text{Ct}^+$  是能够从有机金属化合物中夺取烷基或使其碳-金属键断裂的阳离子; $\text{Ar}^f$  是氟苯基; $n$  是 1 或 2;以及每一个 R 独立地选自氟苯基和氟萘基;条件是当  $n = 1$  时,每一个 R 基团连接在相对所结合的  $\text{Ar}^f$  基团与硼原子之间连接的 3-位上;以及当  $n = 2$  时,R 基团连接在分别相对所结合的  $\text{Ar}^f$  基团与硼原子之间连接的 3-位和 5-位上。

[0018] 适宜地,所述催化剂前体选自金属茂催化剂前体、双氨化物催化剂前体、胺双氨化物催化剂前体或吡啶双氨化物催化剂前体。

[0019] 在又一方面中,本发明涉及在根据本发明所述另一方面的催化剂体系的存在下聚合至少一种烯烃单体的方法。

#### [0020] 详述

[0021] 就本发明及所附权利要求书而言,当称聚合物包含单体时,存在于聚合物中的单体是该单体的聚合形式。同样当将催化剂组分描述成包含各组分的中性稳定形式时,本领域普通技术人员完全理解该组分的活性形式是与单体反应以制备聚合物的形式。另外,反应器是其中发生化学反应的任意容器。

[0022] 就本发明及所附权利要求书而言,周期表各族的新编号方案如 CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS, 63(5), 27(1985) 中所述那样使用。

[0023] 术语“催化剂体系”定义为是指催化剂前体/活化剂对。当“催化剂体系”用来描述活化之前的上述对时,它是指连同活化剂以及非必要的助催化剂的未活化的催化剂(预催化剂)。当它用来描述活化之后的上述对时,它是指活化过的催化剂和活化剂或其它电荷平衡结构部分。

[0024] 术语“催化剂前体”也往往称作预催化剂、催化剂、催化剂前体、催化剂化合物、过渡金属化合物、金属茂配合物和/或过渡金属配合物。这些词可互换使用。活化剂和助催化剂也可互换使用。清除剂是通常添加以通过清除杂质来促进低聚或聚合的化合物。一些清除剂也可以充当活化剂而且可以被称作助活化剂。不是清除剂的助活化剂也可以与活化剂一起使用以便形成活性催化剂。在一些实施方案中,助活化剂可以与过渡金属化合物预先混合以形成烷基化的过渡金属化合物。该过渡金属化合物可以如同在预催化剂中那样是中性的,或者如同在活化过的催化剂体系中那样是具有抗衡离子的带电荷物质。

[0025] 就本公开而言,术语“氟苯基”是指其中至少一个氢原子已经被氟取代的苯基,而且意图包括其中芳环上的其它氢原子已经被其它取代基例如烷基取代基所取代的苯基化合物。术语“全氟苯基”是指除了在  $\text{Ar}^f$  基团的情况下被 R 基团所取代的氢原子或各个氢原子以外,每一个苯基氢原子被氟原子取代。

[0026] 类似地,术语“氟萘基”是指其中至少一个氢原子已经被氟取代的萘基,而且意图包括其中芳环上的其它氢原子已经被其它取代基例如烷基取代基所取代的萘基化合物。术语“全氟萘基”是指每一个萘基氢原子被氟原子取代。

[0027] 术语“烃基基团”、“烃基”和“烃基团”定义为包括含有碳和氢并且可以是线性、支化或环状的任何基团,而且是环状基团时为芳族或非芳族基团,并且如同该术语在下面定义的那样包括取代的烃基基团。当提及氢取代基时,术语“氢”和“氢基团”可互换使用。

[0028] 取代的烃基基团是其中用至少一个官能团如  $\text{NR}^*_2$ 、 $\text{OR}^*$ 、 $\text{SeR}^*$ 、 $\text{TeR}^*$ 、 $\text{PR}^*_2$ 、 $\text{AsR}^*_2$ 、 $\text{SbR}^*_2$ 、 $\text{SR}^*$ 、 $\text{BR}^*_2$ 、 $\text{SiR}^*_3$ 、 $\text{GeR}^*_3$ 、 $\text{SnR}^*_3$ 、 $\text{PbR}^*_3$  等取代至少一个氢原子的基团,或者其中在烃基基团中插入至少一个非烃原子或基团例如  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{Se}-$ 、 $-\text{Te}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^*)-$ 、 $=\text{N}-$ 、 $-\text{P}(\text{R}^*)-$ 、 $=\text{P}-$ 、 $-\text{As}(\text{R}^*)-$ 、 $=\text{As}-$ 、 $-\text{Sb}(\text{R}^*)-$ 、 $=\text{Sb}-$ 、 $-\text{B}(\text{R}^*)-$ 、 $=\text{B}-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^*)_2-$ 、 $-\text{Ge}(\text{R}^*)_2-$ 、 $-\text{Sn}(\text{R}^*)_2-$ 、 $-\text{Pb}(\text{R}^*)_2-$  等,其中  $\text{R}^*$  独立地是烃基或卤代烃基 (halocarbyl) 基团,以及两个或多个  $\text{R}^*$  可以连在一起以形成取代或未取代的饱和的、部分不饱和的或芳族环状的结构。

[0029] 在一些实施方案中,所述烃基基团选自甲基、乙基、乙烯基,以及丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基、丁二烯基、戊二烯基、己二烯基、庚二烯基和辛二烯基的异构体。

[0030] 另外包括饱和的、部分不饱和的和芳族环状或多环结构的异构体,其中该烃基基团可以另外经历上述的取代类型。实例包括苯基、甲基苯基、二甲基苯基、乙基苯基、苄基、甲基苄基、环戊基、环戊烯基、环己基、环己烯基、甲基环己基、环庚基、环庚烯基、降冰片烷基、降冰片烯基、金刚烷基等。

[0031] 对于本公开,当列出一种基团时,它表示该基团类型以及当该基团类型经历上述取代时形成的所有其它基团。列出的烷基、烯基和炔基包括所有异构体,合适的话包括环状异构体在内。例如,丁基包括正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、叔丁基和环丁基(以及类似的取代环丙基);戊基包括正戊基、环戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丙基和新戊基(以及类似的取代环丁基和环丙基);丁烯基包括 E 和 Z 形式的 1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基和 2-甲基-2-丙烯基(以及环丁烯基和环丙烯基)。具有取代的环状化合物包括所有的异构体形式,例如甲基苯基将包括邻-甲基苯基、间-甲基苯基和对-甲基苯基;二甲基苯基将包括 2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基和 3,5-二甲基苯基。

[0032] 术语“烃基甲硅烷基”在本文中用于指任何支化的或未支化的、饱和的或不饱和的无环或环状的烃基团,其具有 1-8 个碳原子而且其具有一个或多个由硅原子替代的氢原子。

[0033] 术语“烃基-胺”在本文中用于指任何支化的或未支化的、饱和的或不饱和的无环或环状的烃基团,其具有一个或多个由氨基或取代氨基替代的氢原子。

#### [0034] 氟苯基硼酸盐活化剂

[0035] 本发明提供一种可用作烯烃聚合催化剂体系的活化剂而且具有下式的新型氟苯基硼酸盐:

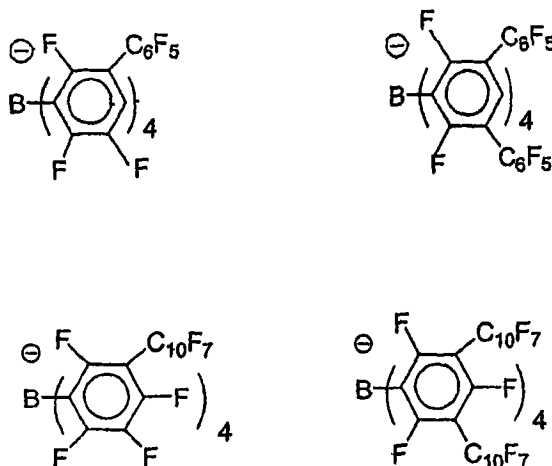


[0037] 其中  $\text{Ct}^+$  是从有机金属化合物中夺取烷基或使其碳-金属键断裂的阳离子; $\text{Ar}^f$  是氟苯基;n 是 1 或 2;以及每一个 R 独立地选自氟苯基和氟萘基;条件是当  $n = 1$  时,每一个 R 基团连接在相对所结合的  $\text{Ar}^f$  基团与硼原子之间连接的 3-位上;以及当  $n = 2$  时,R 基团连接在分别相对所结合的  $\text{Ar}^f$  基团与硼原子之间连接的 3-位和 5-位上。

[0038] 适宜地,每一个 R 独立地选自全氟苯基和全氟萘基以及每一个  $\text{Ar}^f$  是全氟苯基。

[0039] 因此根据本发明的代表性化合物包括以下阴离子:

[0040]



[0041] 适宜地,  $Ct^+$  选自甲硅烷基鎓、三苯甲基碳鎓、第 12 族金属、苯胺鎓、铵、磷和钟阳离子, 以及苯胺鎓、铵、磷和钟阳离子衍生物, 其中该阳离子衍生物含有对于一个或多个阳离子氢原子而言的  $C_1-C_8$  烃基、烃基甲硅烷基或烃基-胺取代基。在一种优选的实施方案中,  $Ct^+$  是 [4-叔丁基-N,N-二甲基苯胺鎓] 阳离子 (本文中缩写为 DMAH)。

[0042] 合成所述氟苯基硼酸盐活化剂的方法

[0043] 本发明的氟苯基硼酸盐可以通过本领域中公知的合成方法制备。例如, 当  $n = 1$  以及  $R$  和  $Ar^f$  各自是全氟苯基时, 市售 1,3-二溴四氟苯中的一个溴取代基可以通过 1 当量  $EtMgBr$  的连续加入接着用含水盐酸猝灭而容易地由氢替代。然后将所得的 3-溴四氟苯用于制备 3-五氟苯基-2,4,5,6-四氟苯, 该制备经由在二噁烷中例如使用  $(C_6F_5)_2Cu$  的铜媒介的偶联反应, 参见 Sakamoto 等, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 第 1832 页。然后将所得联苯用标准技术转化成相应的苯胺鎓硼酸盐。

[0044] 当  $n = 2$  以及  $R$  和  $Ar^f$  各自是全氟苯基时, 可以容易地实现合成, 其中最初溴化市售的 1,3,5-三氟苯以产生相应的三氟三溴苯。然后可以使所得的三氟三溴苯中的一个溴取代基通过 1 当量  $EtMgBr$  的连续加入接着用含水盐酸猝灭而由氢替代。接着可以将所得的 3,5-二溴三氟苯经由铜媒介的偶联反应用于制备 3,5-二(五氟苯基)三氟苯。然后可以溴化该得到的三苯基化合物以产生 3,5-二(五氟苯基)-1-溴三氟苯, 其可以接着用标准技术转化成相应的苯胺鎓硼酸盐。

[0045] 烯烃聚合催化剂体系

[0046] 本发明的氟苯基硼酸盐根据本发明特别可用作聚合烯烃用催化剂体系的一部分。在这样的催化剂体系中, 所述氟苯基硼酸盐与有机金属催化剂前体结合以用作活化剂来提高该催化剂前体聚合烯烃单体的速率和 / 或影响所得聚合物的分子量、支化度、共聚单体含量或其它性能。

[0047] 适合与本发明的氟苯基硼酸盐活化剂一起使用的有机金属前体化合物包括可用于传统的齐格勒-纳塔配位聚合的已知的有机金属、过渡金属化合物, 特别是已知可用于配位聚合的金属茂化合物。这些化合物通常会包括第 3-10 族过渡金属化合物, 其中至少一个金属配体可以被助催化剂活化剂夺取, 特别是包括氢负离子、烃基和烃基甲硅烷基及其低级烷基取代 ( $C_1-C_{10}$ ) 衍生物的那些配体。实例包括氢负离子、甲基、苄基、二甲基-丁二烯等。能够被夺取的配体和包含它们的过渡金属化合物包括在例如美国专利 5, 198, 401 和

国际专利申请 W092/00333 中描述的那些金属茂。另外,在金属配体包括不容易用本发明的活化助催化剂夺取的卤素、氨基或烷氧基不稳定配体(例如二氯·二环戊二烯基合锆)的情况下,它们可以通过与有机金属化合物如氢化或烷基锂或铝、烷基铝氧烷、格氏试剂等的已知的烷基化反应转化成合适的配体。对于有机铝化合物与二卤-取代的金属茂化合物在加入活化阴离子化合物之前的反应,参见 EP 0 500 944 和 EP 0 570 982。

[0048] 包含至少一个能够夺取以形成催化活性过渡金属阳离子的配体或者可以进行烷基化来包含上述配体的金属茂化合物的更多描述在专利文献中出现,例如 EP-A-0 129 368、美国专利 4,871,705、4,937,299、5,324,800、5,470,993、5,491,246、5,512,693、EP-A-0418 044、EP-A-0 591 756 和国际专利申请 WO 92/00333、WO 94/01471 和 WO 97/22635。通常,所述金属茂化合物包含单-或二环戊二烯基取代的第 3、4、5 或 6 族过渡金属化合物,其中辅助配体本身可以被一个或多个基团取代且可以相互桥接,或者可以通过杂原子桥接至过渡金属。优选环戊二烯基环(包括基于取代环戊二烯基的稠环体系,如茚基、芴基、奥基、或其取代的类似物)在相互桥接时,在 2 位上将是低级烷基取代的( $C_1-C_6$ ) (在稠环体系中有或没有类似的 4 位取代基),而且可以另外包含烷基、环烷基、芳基、烷基芳基和 / 或芳基烷基取代基,后者为线性、支化或环状的结构,包括多环结构在内,例如美国专利 5,278,264 和 5,304,614 的那些。这些取代基应当各自具有基本上烷基特性以及通常将包含至多 30 个碳原子,但可以是具有 1-5 个非氢 / 碳原子的含杂原子的基团,例如含 N、S、O、P、Ge、B 和 Si。

[0049] 适合制备线性聚乙烯或含乙烯的共聚物(其中共聚物是指包含至少两种不同的单体)的金属茂化合物基本上是本领域已知的任何化合物,具体列举参见国际专利申请 WO 92/00333 和美国专利 5,001,205、5,198,401、5,324,800、5,304,614 和 5,308,816。用于制造等规或间规聚丙烯的金属茂化合物的选择及其合成在本领域中是公知的,可以具体参照专利和学术文献,参见例如 Journal of Organometallic Chemistry, 369, 359-370 (1989)。通常那些催化剂是立体刚性的不对称的、手性或桥接的手性金属茂。参见,例如美国专利 4,892,851、5,017,714、5,296,434、5,278,264、国际专利申请 WO-A-93/19103、EP-A2-0 577 581、EP-A1-0 578 838; Spaleck 等, Organometallics, 1994, 13, 954-963; 和 Brinzinger 等, Organometallics, 1994, 13, 964-970; 以及其中的参考文献。尽管上述文献中的许多涉及具有铝氧烷活化剂的催化剂体系,但是当金属的含卤素、氨基或烷氧基的配体(存在时)例如经由上述烷基化反应用能够夺取的配体替代,而另一个是乙烯基团可以插入其中的基团、例如氢负离子、烷基、链烯基或甲硅烷基时,类似的金属茂化合物会与本发明的助催化剂活化剂一起可用于活性配位催化剂体系。

[0050] 代表性的金属茂化合物可以具有下式:



[0052] 其中, M 是第 3-6 族金属;  $L^A$  是与 M 进行  $\pi$ -键合的取代的或未取代的环戊二烯基或杂环戊二烯基辅助配体;  $L^B$  是对于  $L^A$  限定的辅助配体类中的一种,或者是 J, 与 M 进行  $\sigma$ -键合的杂原子辅助配体;  $L^A$  和  $L^B$  配体可以通过一个或多个含第 13-16 族元素的连接基团共价桥接在一起;  $L^C$  是与 M 具有配价键的非必要的中性、非氧化配体 (i 等于 0-3); 以及 D 和 E 独立地是各自与 M 具有金属-碳键、任选地相互桥接或桥接至  $L^A$  或  $L^B$  的不稳定配体,该键可以为了夺取而被适合的活化剂破坏以及可聚合单体或大分子单体可以插入其中

以便配位聚合。另外,其中非碳第 13、14、15 或 16 族原子替代一个环上碳原子的含杂原子的环或稠环的使用在本说明书中被认为处于术语“环戊二烯基”、“茛基”和“芴基”的范围内。参见例如国际专利申请 WO 98/37106 和 WO 98/41530。取代的环戊二烯基结构是指一个或多个氢原子用烃基、烃基甲硅烷基或者含杂原子的类似结构替代。烃基结构具体地包括 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 线性、支化、环状的烷基以及环芳族稠合和侧环。这些环也可以用类似结构取代。

[0053] 非限制性的代表性金属茂化合物包括单环戊二烯基化合物如异丙氧基·五甲基环戊二烯基合钛、三苄基·五甲基环戊二烯基合钛、二氯·二甲基甲硅烷基四甲基环戊二烯基-叔丁基氨基合钛、三甲基·五甲基环戊二烯基合钛、二甲基·二甲基甲硅烷基四甲基环戊二烯基-叔丁基氨基合钛、二氢·二甲基甲硅烷基四甲基环戊二烯基-十二烷基氨基合钛、二甲基·二甲基甲硅烷基四甲基环戊二烯基-十二烷基氨基合钛;未桥接的二环戊二烯基化合物如二甲基·二(1,3-丁基,甲基环戊二烯基)合钛、二甲基·五甲基环戊二烯基-环戊二烯基合钛、二甲基·(四甲基环戊二烯基)(正丙基环戊二烯基)合钛;桥接的二环戊二烯基化合物如二氯·二甲基甲硅烷基二(四氢茛基)合钛和二甲基·硅杂环丁基(四甲基环戊二烯基)(正丙基-环戊二烯基)合钛;桥接的二茛基化合物如二氯·二甲基甲硅烷基二茛基合钛、二甲基·二甲基甲硅烷基二茛基合钛、二氯·二甲基甲硅烷基二(2-甲基苯并茛基)合钛、二甲基·二甲基甲硅烷基二(2-甲基苯并茛基)合钛;和含芴基配体的化合物,如二甲基·二苄基甲基(芴基)(环戊二烯基)合钛;和其它的单和二环戊二烯基化合物如在美国专利 5,017,714 和 5,324,800,国际专利申请 WO 92/00333 和 EP-A-0 591 756 中列举和描述的那些。

[0054] 代表性的传统齐格勒-纳塔过渡金属化合物包括四苄基钛、四-二(三甲基甲硅烷基甲基)钛、氧-三(三甲基甲硅烷基甲基)钒、四苄基钨、四苄基钼、二(六甲基二硅叠氮基)二甲基钛、二氯·三(三甲基甲硅烷基甲基)合铌、二氯·三(三甲基甲硅烷基甲基)合钽。这些组合物用于配位聚合的重要特征是能够夺取的配体以及乙烯(烯属)基团可以插入其中的配体。这些特征使得能够从过渡金属化合物中夺取配体并且伴随形成本发明的离子催化剂组合物。

[0055] 适合作为本发明烯烃聚合催化剂的其它有机金属过渡金属化合物会是以下那些第 3-10 族化合物的任一种,其可以通过配体夺取或  $\sigma$ -键断裂转化成催化活性的阳离子,并且在该活性电子态下通过足够不稳定以被烯键式不饱和单体如乙烯替代的非配位的或弱配位的阴离子稳定化。

[0056] 示例性的化合物包括在以下中描述的那些:国际专利申请 WO 96/23010 和 WO 97/48735 以及 Gibson 等, Chem. Comm., 第 849-850 页 (1998), 其公开了表现出适合于离子活化和烯烃聚合的第 8-10 族金属化合物用的二亚胺类配体。另外参见 WO 97/48735。其中活性过渡金属中心处于高氧化态并通过低配位数的多阴离子辅助配体体系稳定化的来自第 5-10 族金属的过渡金属聚合催化剂体系在美国专利 5,502,124 和 5,504,049 中得到描述。另外参见美国专利 5,851,945 的第 5 族有机金属催化剂化合物和美国专利 6,294,495 的含三齿配体的第 5-10 族有机金属催化剂化合物。可用于烯烃和含乙烯基的极性单体的能够用离子化助催化剂活化的第 11 族催化剂前体化合物在国际专利申请 WO 99/30822 中得到描述和列举。

[0057] 美国专利 5,318,935 描述了能够使  $\alpha$ -烯烃插入聚合的桥接和未桥接的第 4 族金



属的二氨基过渡金属催化剂化合物。用于烯烃聚合的桥接的二(芳基氨基)第4族化合物由 McConville 等描述于 *Organometallics*, 1995, 14, 5478-5480。出现在 *Macromolecules*, 1996, 29, 5241-5243 中的进一步工作描述了作为 1-己烯聚合的活性催化剂的桥接的二(芳基氨基)第4族化合物。适合本发明的其它过渡金属化合物包括在国际专利申请 WO 96/40805 中描述的那些。用于烯烃配位聚合的阳离子第3族或镧系金属配合物在国际专利申请 W000/18808 中得到公开。该前体金属化合物由单阴离子双齿辅助配体和两个单阴离子配体稳定而且能够用本发明的离子助催化剂活化。

[0058] 合适的有机金属或有机准金属催化剂前体化合物的其它描述可以在文献中找到, 包含能够离子化夺取的配体或能够烷基化来包含所述配体的任何上述化合物是适合的。参见例如 V.C.Gibson 等, "The Search for New-Generation Olefin Polymerization Catalyst: Life Beyond Metallocenes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 428-447 (1999)。

[0059] 通常, 在本发明的催化剂体系中, 所述催化剂前体和活化剂以约 10 : 1-约 1 : 10 的重量比组合, 例如约 5 : 1-约 1 : 5, 例如约 2 : 1-约 1 : 2。可以使用多种活化剂, 包括铝氧烷与本发明的氟苯基硼酸盐活化剂的混合物。铝氧烷通常是含有  $-Al(R^1)-O-$  子单元的低聚化合物, 其中  $R^1$  是烷基。铝氧烷的实例包括甲基铝氧烷 (MAO)、改性的甲基铝氧烷 (MMAO)、乙基铝氧烷和异丁基铝氧烷。

[0060] 当使用本发明的催化剂活化剂时, 整个催化剂体系通常会另外包含一种或多种有机金属化合物清除剂。所述化合物有效从反应环境中除去极性杂质而且提高催化剂活性。任何聚合反应组分, 尤其溶剂、单体和催化剂进料会不经意地引入杂质而且该杂质不利地影响催化剂活性和稳定性。极性杂质或催化剂毒物包括水、氧和金属杂质。优选采取步骤以在聚合原料使用之前从其中除去杂质, 但是在聚合过程本身中仍然通常会使用一些少量的有机金属清除剂化合物。

[0061] 通常这些清除剂化合物会是第 13 族有机金属化合物, 例如在美国专利 5, 153, 157 和 5, 241, 025 以及国际专利申请 WO 91/09882、WO 94/03506、WO 93/14132 和 WO 95/07941 中公开的那些。示例性的化合物包括三乙基铝、三乙基硼烷、三异丁基铝、甲基铝氧烷和异丁基铝氧烷。优选具有与金属或准金属中心共价连接的庞大的或  $C_6-C_{20}$  线性烷基取代基的那些化合物以使与活性催化剂的不利相互作用最小化。实例包括三乙基铝, 但是更优选庞大的化合物, 如三异丁基铝、三异丁基异戊基铝 (triisoprenyl aluminum), 以及长链线性烷基取代的铝化合物, 如三-正己基铝、三-正辛基铝或三-正十二烷基铝。

[0062] 本发明的催化剂体系还可以包括载体材料或担体。例如, 可以使金属茂配合物和一种或多种活化剂沉积于一种或多种载体或担体上、与其接触、与其蒸发、粘结于其上、或混入其中、吸附或吸收于其中或其上。

[0063] 所述载体材料可以是聚合催化剂体系中所用的任何常规的载体材料。优选该载体材料是多孔载体材料, 例如滑石、沸石、无机氧化物和 / 或无机氯化物。其它载体材料包括树脂载体材料如聚苯乙烯, 官能化或交联的有机载体如聚苯乙烯二乙烯基苯聚烯烃或聚合物化合物、粘土、或任何其它有机或无机载体材料等, 或其混合物。

[0064] 优选的载体材料为包括第 2、3、4、5、13 或 14 族金属氧化物的无机氧化物。优选的载体包括可以经过脱水或可以未脱水的二氧化硅、煅制二氧化硅、氧化铝 (WO 99/60033)、

二氧化硅-氧化铝及其混合物。其它可用的载体包括氧化镁、二氧化钛、氧化锆、氯化镁(美国专利 5,965,477)、蒙脱土(欧洲专利 EP-B1 0 511 665)、页硅酸盐等。另外,可以使用这些载体材料的组合,例如,二氧化硅-铬、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛等。另外的载体材料可以包括在 EP 0 767 184 B1 中所述的那些多孔丙烯酸系聚合物。其它载体材料包括如国际专利申请 WO 99/47598 中所述的纳米复合材料、如国际专利申请 WO 99/48605 中所述的气凝胶、如美国专利 5,972,510 中所述的球晶以及如国际专利申请 WO 99/50311 中所述的聚合物珠粒。

[0065] 所述载体材料、最优选无机氧化物优选具有约 10-约 700m<sup>2</sup>/g 的表面积,约 0.1-约 4.0cc/g 的孔隙体积和约 5-约 500 μm 的平均粒度。更优选地,载体材料的表面积为约 50-约 500m<sup>2</sup>/g,孔隙体积为约 0.5-约 3.5cc/g 以及平均粒度为约 10-约 200 μm。最优选地载体材料的表面积为约 100-约 400m<sup>2</sup>/g,孔隙体积为约 0.8-约 3.0cc/g 以及平均粒度为约 5-约 100 μm。可用于本发明的载体的平均孔径大小通常为约 10-约 1000 Å,优选约 50-约 500 Å,以及最优选约 75-约 350 Å。

[0066] 如同本领域中公知的那样,作为金属茂配合物和活化剂的催化剂组分也可以一起负载在一种惰性载体上,或者该组分可以独立地置于两种惰性载体上并且随后混合。两种方法中优选前者。

[0067] 在另一实施方案中,载体可以包含可能被不同处理的一类或多类载体材料。例如一种是可以使用孔隙体积不同或者在不同温度下煅烧过的两种不同二氧化硅。同样地,一种是可以使用以清除剂或其它添加剂处理过的二氧化硅和没有经过上述处理的二氧化硅。

#### [0068] 单体

[0069] 本文所述的催化剂体系可以用于一种或多种单体的聚合。典型的单体包括具有 2-30 个碳原子、优选 2-12 个碳原子和更优选 2-8 个碳原子的单体。可用的单体包括线性、支化或环状的烯烃,特别是线性、支化或环状的 α-烯烃;线性、支化或环状的二烯烃,例如线性、支化或环状的 α-ω 烯烃;以及线性、支化或环状的多烯烃。

[0070] 优选的线性 α-烯烃包括 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> α-烯烃,更优选乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯,甚至更优选乙烯、丙烯或 1-丁烯。优选的支化 α-烯烃包括 4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯和 3,5,5-三甲基-1-己烯、5-乙基-1-壬烯。优选的含芳基的单体含有 7 直至 30 个碳原子。适合的含芳基的单体包含至少一个芳族结构,优选 1-3 个芳族结构,更优选苯基、茛基、苈基或萘基部分。该含芳基的单体进一步包含至少一个可聚合的双键以至于聚合之后该芳族结构会侧挂于聚合物主链上。含芳基的单体可以进一步用一个或多个包括但不限于 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基的烃基取代。另外两个相邻的取代基可以连接以形成环结构。优选的含芳基单体含有至少一个连接至可聚合烯属部分上的芳族结构。特别优选的芳族单体包括苯乙烯、α-甲基苯乙烯、对-烷基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、烯丙基苯和茛,特别是苯乙烯、对甲基苯乙烯、4-苯基-1-丁烯和烯丙基苯。

[0071] 也可以使用含有非芳族环状基团的单体。这些单体可以含有 5 直至 30 个碳原子。适合的含非芳族环状基团的单体优选具有至少一个侧挂在环状结构上或作为该环状结构一部分的可聚合烯属基团。环状结构还可以进一步由一个或多个烃基例如但不限于 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基取代。优选的含非芳族环状基团的单体包括乙烯基环己烷、乙烯基环己烯、乙烯基降冰片烯、乙叉降冰片烯、环戊二烯、环戊烯、环己烯、环丁烯、乙烯基金刚烷等。

[0072] 可用于本发明的二烯烃单体包括具有至少两个不饱和键的任何烃结构、优选  $C_4-C_{30}$  的烃结构,其中至少两个不饱和键易于通过立体有择的或非立体有择的催化剂结合至聚合物中。另外优选该二烯烃单体选自  $\alpha$ ,  $\omega$ -二烯烃单体(即二乙烯基单体)。更优选地,二烯烃单体为线性二乙烯基单体,最优选含有 4-30 个碳原子的那些单体。优选二烯烃的实例包括丁二烯、戊二烯、己二烯、庚二烯、辛二烯、壬二烯、癸二烯、十一碳二烯、十二碳二烯、十三碳二烯、十四碳二烯、十五碳二烯、十六碳二烯、十七碳二烯、十八碳二烯、十九碳二烯、二十碳二烯、二十一碳二烯、二十二碳二烯、二十三碳二烯、二十四碳二烯、二十五碳二烯、二十六碳二烯、二十七碳二烯、二十八碳二烯、二十九碳二烯、三十碳二烯,特别优选的二烯烃包括 1,6-庚二烯、1,7-辛二烯、1,8-壬二烯、1,9-癸二烯、1,10-十一碳二烯、1,11-十二碳二烯、1,12-十三碳二烯、1,13-十四碳二烯和低分子量聚丁二烯( $M_w$  小于 1000g/mol)。优选的环状二烯包括环戊二烯、乙烯基降冰片烯、降冰片二烯、乙叉降冰片烯、二乙烯基苯、二环戊二烯或在各个环上位置具有或没有取代基的更高级的含环二烯烃。

[0073] 在优选的实施方案中,一种或多种二烯烃在这里制备的聚合物中的存在量基于组合物的总重量为至多 10wt%,优选 0.00001-1.0wt%,优选 0.002-0.5wt%,甚至更优选 0.003-0.2wt%。在一些实施方案中,向聚合中加入 500ppm 或更少的二烯烃,优选 400ppm 或更少,优选 300ppm 或更少。在另外的实施方案中,向聚合中加入至少 50ppm 的二烯烃,或 100ppm 或更多,或 150ppm 或更多。

[0074] 优选的单体包括乙烯、丙烯、丁烯-1、戊烯-1、4-甲基-戊烯-1、己烯-1、辛烯-1、癸烯-1、3-甲基-戊烯-1、降冰片烯、降冰片二烯、乙烯基降冰片烯、乙叉降冰片烯单体中的一种或多种。

[0075] 在特别优选的实施方案中,本发明的方法涉及乙烯与至少一种具有 4-8 个碳原子、优选 4-7 个碳原子的共聚单体的聚合。特别地,该共聚单体是丁烯-1、4-甲基-戊烯-1、3-甲基-戊烯-1、己烯-1 和辛烯-1,最优选己烯-1、丁烯-1 和辛烯-1。

[0076] 在另一优选实施方案中,这里制备的聚合物是丙烯均聚物或共聚物。共聚单体优选是  $C_4-C_{20}$  线性、支化或环状的单体,以及在一种实施方案中是  $C_4-C_{12}$  线性或支化的  $\alpha$ -烯烃,优选丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十二碳烯、4-甲基-戊烯-1、3-甲基-戊烯-1、3,5,5-三甲基-己烯-1 等。乙烯可以在 5mol% 或更少下存在。

[0077] 在另一实施方案中,乙烯或丙烯与至少两种不同的共聚单体聚合以形成三元共聚物。优选的共聚单体是具有 4-10 个碳原子、更优选 4-8 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃单体任选地与至少一种二烯烃单体的组合。优选的三元共聚物包括诸如乙烯/丁烯-1/己烯-1、乙烯/丙烯/丁烯-1、丙烯/乙烯/己烯-1、乙烯/丙烯/降冰片烯等的组合。

[0078] 在另一实施方案中,烯烃聚合物包含:

[0079] 40-95mol%、优选 50-90mol%、优选 60-80mol% 的第一单体,和

[0080] 5-40mol%、优选 10-60mol%、更优选 20-40mol% 的共聚单体,和

[0081] 0-10mol%、更优选 0.5-5mol%、更优选 1-3mol% 的第三单体。

[0082] 通常,所述第一单体包含一种或多种任意的  $C_3-C_8$  线性、支化或环状的  $\alpha$ -烯烃,其包括丙烯、丁烯(及其所有的异构体)、戊烯(及其所有的异构体)、己烯(及其所有的异构体)、庚烯(及其所有的异构体)和辛烯(及其所有的异构体)。优选单体包括丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯等。

[0083] 所述共聚单体可以包含一种或多种任意的  $C_2-C_{40}$  线性、支化或环状的  $\alpha$ -烯烃 (条件是乙烯如果存在的话为 5mol% 或更少), 其包括乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一碳烯、十二碳烯、十六碳烯、苯乙烯、3,5,5-三甲基己烯-1、3-甲基戊烯-1、4-甲基戊烯-1、降冰片烯和环戊烯。

[0084] 所述第三单体可以包含一种或多种任意的  $C_2-C_{40}$  线性、支化或环状的  $\alpha$ -烯烃 (条件是乙烯如果存在的话为 5mol% 或更少), 其包括但不限于乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一碳烯、十二碳烯、十六碳烯、丁二烯、1,5-己二烯、1,6-庚二烯、1,4-戊二烯、1,7-辛二烯、1,8-壬二烯、1,9-癸二烯、1,11-十二碳二烯、苯乙烯、3,5,5-三甲基己烯-1、3-甲基戊烯-1、4-甲基戊烯-1 和环戊二烯。

#### [0085] 聚合工艺

[0086] 上述催化剂体系适合用于溶液、本体、气相或淤浆聚合工艺或其组合, 优选溶液相或本体相聚合工艺。

[0087] 可以将串联或并联的一个或多个反应器用于聚合工艺中。催化剂组分和活化剂可以作为溶液或淤浆单独输送至反应器, 刚好在反应器之前在线活化, 或者预先活化并且作为活化溶液或淤浆泵入反应器。优选操作是在线活化的两种溶液。对于将多种催化剂引入反应器的方法的更多信息, 参见美国专利 6,399,722 和国际专利申请 W001/30862。虽然这些文献可能强调气相反应器, 但是所述的技术同样地可适用于其它类型的反应器, 包括连续搅拌釜反应器、淤浆环管反应器等。在将单体、共聚单体、催化剂/活化剂、清除剂和非必要的改性剂连续加入到单一反应器中的单一反应器操作下, 或者在将上述组分加入到串联连接的两个或更多个反应器中的每一个的串联反应器操作下, 进行聚合。催化剂组分可以加入到该串联的第一个反应器中。催化剂组分也可以加入到两个反应器中, 一种组分加入第一反应器中而另一组分加入其它反应器中。

[0088] 在一种实施方案中, 向聚合加入 500ppm 或更少, 或者 400ppm 或更少, 或者 300ppm 或更少的氢。在另一实施方案中, 向聚合加入至少 50ppm, 或者 100ppm 或更多, 或者 150ppm 或更多的氢。

#### [0089] 气相聚合

[0090] 通常, 将流化气体床工艺用于制备聚合物, 其中使含有一种或多种单体的气态料流在反应条件下和催化剂存在下连续循环通过流化床。从流化床中取出该气态料流并且再循环回反应器中。同时, 从反应器中取出聚合物产物并且加入新鲜单体以替代聚合过的单体。(参见例如美国专利 4,543,399、4,588,790、5,028,670、5,317,036、5,352,749、5,405,922、5,436,304、5,453,471、5,462,999、5,616,661 和 5,668,228。)

#### [0091] 淤浆相聚合

[0092] 淤浆聚合工艺通常在 1-约 50 个大气压 (15psi-735psi, 103kPa-5068kPa) 或甚至更高以及 0°C - 约 120°C 的温度下操作。在淤浆聚合中, 在单体和共聚单体连同催化剂一起加入到其中的液体聚合稀释剂介质中形成固体粒状聚合物的悬浮液。从反应器中间歇地或连续地除去包括稀释剂的悬浮液, 其中将挥发性组分与聚合物分离并且再循环、任选地在蒸馏后再循环至反应器中。聚合介质中所用的液体稀释剂通常是具有 3-7 个碳原子的烷烃, 优选支化的烷烃。所用介质应当在聚合条件下为液体而且是相对惰性的。当使用丙烷介质时, 该工艺必须在反应稀释剂临界温度和压力以上操作。优选地, 采用己烷或异丁烷介

质。

[0093] 在一种实施方案中,可用于本发明的优选聚合技术称为颗粒形成聚合,或者其中将温度保持在聚合物进入溶液的温度以下的淤浆工艺。所述技术在本领域中是公知的,而且例如在美国专利 3,248,179 中得到描述。该颗粒形成工艺中的优选温度为约 85°C - 约 110°C。用于淤浆工艺的两种优选聚合方法为采用环管反应器的那些方法和利用多个串联、并联或其组合的搅拌反应器的那些方法。淤浆工艺的非限制性实例包括连续的环管或搅拌釜工艺。另外,淤浆工艺的其它实例在美国专利 4,613,484 中得到描述。

[0094] 在另一实施方案中,在环管反应器中连续进行淤浆工艺。将作为丁烷中的淤浆或作为干燥的自由流动粉末的催化剂有规律地注入反应器环管中,该环管本身充满含有单体和共聚单体的在异丁烷稀释剂中的生长聚合物颗粒淤浆。任选地可以加入氢作为分子量控制。

[0095] 根据期望的聚合物熔融特性将反应器保持在 3620 kPa-4309kPa 的压力和约 60°C - 约 104°C 的温度。通过环管壁除去反应热,因为反应器大部分是以双重夹套管的形式。使淤浆以规律间隔或连续地离开反应器依次至加热的低压闪蒸容器、旋转式干燥机和氮气吹扫塔,以便除去异丁烷稀释剂和所有未反应的单体和共聚单体。然后对所得不含烃的粉末进行配混以便用于各种应用。

[0096] 在可用于本发明的淤浆工艺的一种实施方案中,反应器液体介质中主要单体的浓度为约 1-约 10wt%,优选约 2-约 7wt%,更优选约 2.5-约 6wt%,最优选约 3-约 6wt%。

[0097] 可用于本发明的另一工艺是在没有或基本上不含任何清除剂的情况下操作的工艺、优选淤浆工艺,所述清除剂例如三乙基铝、三甲基铝、三异丁基铝和三正己基铝以及二乙基氯化铝、二丁基锌等。该工艺在国际专利申请 WO 96/08520 和美国专利 5,712,352 中得到描述。

[0098] 在另一实施方案中,在清除剂存在下运行该工艺。通常的清除剂包括三甲基铝、三异丁基铝和过量的铝氧烷或改性铝氧烷。

#### [0099] 均相、本体或溶液相聚合

[0100] 本文所述的催化剂可以有利地用于均相溶液工艺中。通常这包括在连续反应器中的聚合,在该反应器中对形成的聚合物以及提供的起始单体和催化剂材料进行搅拌以降低或避免浓度梯度。适合的工艺在 1-3000 巴 (10-30,000MPa) 的高压下在聚合物的熔点以上操作,其中单体充当稀释剂或者在溶液聚合中采用溶剂。

[0101] 反应器中的温度控制通过使聚合热量与反应器冷却平衡来获得,该反应器冷却经由冷却反应器内容物的反应器夹套或冷却盘管、自动制冷、预先冷却的进料、液体介质(稀释剂、单体或溶剂)的蒸发或全部三种方式的组合来进行。也可以使用具有预先冷却的进料的绝热反应器。反应器温度取决于所用的催化剂。通常,反应器温度优选可以为约 30°C - 约 160°C,更优选约 90°C - 约 150°C,以及最优选约 100°C - 约 140°C。聚合温度可以根据催化剂选择而变化。例如二亚胺 Ni 催化剂可以在 40°C 使用,而金属茂 Ti 催化剂可以在 100°C 或更高使用。在串联操作中,第二反应器温度优选高于第一反应器温度。在并联反应器操作中,两个反应器的温度可以是独立的。压力可以为约 1mm Hg-2500 巴 (25,000MPa),优选 0.1 巴 -1600 巴 (1-16,000MPa),最优选 1.0-500 巴 (10-5000MPa)。

[0102] 这些工艺各自也可以用在单一反应器、并联或串联反应器构造中。液体工艺包括

使烯烃单体与上述催化剂体系在适合的稀释剂或溶剂中接触并且使所述单体反应足够的时间以产生期望的聚合物。脂族和芳族烃溶剂都是适合的。优选烷烃,例如己烷、戊烷、异戊烷和辛烷。

[0103] 所述工艺可以在连续搅拌釜反应器、间歇式反应器或塞流式反应器、或者串联或并联操作的多于一个反应器中进行。这些反应器可以具有或者可以没有内部冷却或加热以及单体进料可以进行制冷或者可以不经制冷。通用的工艺条件参见美国专利 5,001,205 的公开内容。另外参见国际专利申请 WO 96/33227 和 WO 97/22639。

[0104] 本发明还涉及:

[0105] 1. 由下式表示的氟苯基硼酸盐:



[0107] 其中  $\text{Ct}^+$  是能够从有机金属化合物中夺取烷基或使其碳-金属键断裂的阳离子;  $\text{Ar}^f$  是氟苯基;  $n$  是 1 或 2; 以及每一个  $\text{R}$  独立地选自氟苯基和氟萘基; 条件是当  $n = 1$  时, 每一个  $\text{R}$  基团连接在相对所结合的  $\text{Ar}^f$  基团与硼原子之间连接的 3- 位上; 以及当  $n = 2$  时,  $\text{R}$  基团连接在分别相对所结合的  $\text{Ar}^f$  基团与硼原子之间连接的 3- 位和 5- 位上。

[0108] 2. 段落 1 的氟苯基硼酸盐, 其中每一个  $\text{R}$  独立地选自全氟苯基和全氟萘基。

[0109] 3. 段落 1 或 2 的氟苯基硼酸盐, 其中每一个  $\text{Ar}^f$  是全氟苯基。

[0110] 4. 段落 1、2 或 3 的氟苯基硼酸盐, 其中  $\text{Ct}^+$  选自甲硅烷基鎓、三苯甲基碳鎓、第 12 族金属、苯胺鎓、铵、磷和铷阳离子, 以及苯胺鎓、铵、磷和铷阳离子衍生物, 其中该阳离子衍生物含有对于一个或多个阳离子氢原子而言的  $\text{C}_1\text{-C}_8$  烷基、烷基甲硅烷基或烷基-胺取代基。

[0111] 5. 段落 1-4 任一项的氟苯基硼酸盐, 其中  $\text{Ct}^+$  是 [4-叔丁基-N,N-二甲基苯胺鎓] 阳离子。

[0112] 6. 段落 1-5 而且包含选自 (间- $\text{C}_6\text{F}_5\text{-C}_6\text{F}_4$ ) $_4\text{B}^-$  和 (3,5-( $\text{C}_6\text{F}_5$ ) $_2\text{-C}_6\text{F}_3$ ) $_4\text{B}^-$  的阴离子的氟苯基硼酸盐。

[0113] 7. 烯烃聚合催化剂体系, 其包括 (a) 包含有机金属化合物的催化剂前体和 (b) 包含由下式表示的化合物的活化剂:



[0115] 其中  $\text{Ct}^+$  是能够从有机金属化合物中夺取烷基或使其碳-金属键断裂的阳离子;  $\text{Ar}^f$  是氟苯基;  $n$  是 1 或 2; 以及每一个  $\text{R}$  独立地选自氟苯基和氟萘基; 条件是当  $n = 1$  时, 每一个  $\text{R}$  基团连接在相对所结合的  $\text{Ar}^f$  基团与硼原子之间连接的 3- 位上; 以及当  $n = 2$  时,  $\text{R}$  基团连接在分别相对所结合的  $\text{Ar}^f$  基团与硼原子之间连接的 3- 位和 5- 位上。

[0116] 8. 段落 7 的催化剂体系, 其中每一个  $\text{R}$  独立地选自全氟苯基和全氟萘基。

[0117] 9. 段落 7 或 8 的催化剂体系, 其中每一个  $\text{Ar}^f$  是全氟苯基。

[0118] 10. 段落 7、8 或 9 的催化剂体系, 其中  $\text{Ct}^+$  选自甲硅烷基鎓、三苯甲基碳鎓、第 12 族金属、苯胺鎓、铵、磷和铷阳离子, 以及苯胺鎓、铵、磷和铷阳离子衍生物, 其中该阳离子衍生物含有对于一个或多个阳离子氢原子而言的  $\text{C}_1\text{-C}_8$  烷基、烷基甲硅烷基或烷基-胺取代基。

[0119] 11. 段落 7、8、9 或 10 的催化剂体系, 其中  $\text{Ct}^+$  是 [4-叔丁基-N,N-二甲基苯胺鎓] 阳离子。

[0120] 12. 段落 7、8、9、10 或 11 的催化剂体系, 其中所述活化剂 (b) 包含选自

(间-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)<sub>4</sub>B<sup>-</sup>和(3,5-(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>)<sub>4</sub>B<sup>-</sup>的阴离子。

[0121] 13. 段落 7、8、9、10、11 或 12 的催化剂体系,其中所述催化剂前体选自金属茂催化剂前体、双氨化物催化剂前体、胺双氨化物催化剂前体或吡啶双氨化物催化剂前体。

[0122] 14. 段落 7、8、9、10、11、12 或 13 的催化剂体系,其中所述催化剂前体 (a) 和活化剂 (b) 以约 10 : 1-约 1 : 10 的比例存在。

[0123] 15. 段落 7、8、9、10、11、12、13 或 14 的催化剂体系,其中所述催化剂前体 (a) 和活化剂 (b) 以约 5 : 1-约 1 : 5 的比例存在。

[0124] 16. 段落 7-15 任一项的催化剂体系,其中所述催化剂前体 (a) 和活化剂 (b) 以约 2 : 1-约 1 : 2 的比例存在。

[0125] 17. 段落 7-16 任一项而且进一步包括多孔载体的催化剂体系。

[0126] 18. 聚合至少一种烯烃单体的方法,其包括使所述单体与段落 1-17 任一项的催化剂体系接触。

[0127] 19. 段落 18 的方法,其中所述烯烃单体包含 C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> 烯烃、C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> 二烯烃、C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub> 乙烯基芳族单体和 C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> 环状烯烃中的至少一种。

[0128] 20. 段落 18 的方法,其中所述烯烃单体包含乙烯和 / 或丙烯。

[0129] 现在将参照下列非限制性的实施例更具体地描述本发明。

#### [0130] 活化剂合成实施例

##### [0131] 实施例 1

##### [0132] 3- 溴四氟苯的合成

[0133] 向冷的 (-78 °C) 3,5- 四溴苯 (19 克) 的二乙醚 (Et<sub>2</sub>O) 溶液中加入 BuLi (10ml, 1.6M, Aldrich)。反应时间 1 小时后,混合物用 HCl (含水) / Et<sub>2</sub>O 混合物猝灭并使其达到室温。分离有机层并用 MgSO<sub>4</sub> 干燥。除去溶剂,产物通过蒸馏纯化 (沸点 130-135 °C, 10.01 克)。<sup>19</sup>F NMR (25 °C, CDCl<sub>3</sub>, 用 CFC<sub>3</sub> 参比) : -190.4 (t, 1F), -124.7 (m, 1F), -132.6 (m, 1F), -162.2 (m, 1F)。

##### [0134] 实施例 2

##### [0135] 3- 五氟苯基 -2,4,5,6- 四氟苯的合成

[0136] 向实施例 1 中制成的 3- 溴四氟苯 (6 克) 的甲苯 / 四氢呋喃溶液中加入 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cu- 二噁烷 (13 克) 并且使混合物回流 2 天。在水洗涤 (aqueous work-up) 后,分离有机层,并除去溶剂。使残留的物质升华并使该升华物通过二氧化硅柱 (己烷)。产量为 5.3 克。<sup>19</sup>F NMR (25 °C, CDCl<sub>3</sub>, 用 CFC<sub>3</sub> 参比) : -114.0 (m, 1F), -128.6 (m, 1F), -130.5 (m, 1F), -138.4 (m, 2F), -151.7 (t, 1F), -161.7 (m, 2F), -164.0 (m, 1F)。

##### [0137] 实施例 3

##### [0138] [4-tBu-PhNMe<sub>2</sub>H] [(m-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)<sub>4</sub>B] 的合成

[0139] 将实施例 2 制成的联苯用来以标准方法制备相应的硼酸盐。向冷的 m-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H (1.5 克) 的二乙醚溶液中加入 1 当量的 BuLi (1.6M, Aldrich)。使反应在 -78 °C 搅拌 1 小时然后加入 BCl<sub>3</sub> (1/4 当量) 的己烷溶液。除去冰浴并将反应混合物搅拌 3 小时。用二氯甲烷置换溶剂,并除去 LiCl 副产物。在除去溶剂后得到油状物质。用该油状物质与 4-tBu-PhNMe<sub>2</sub>HCl 进行盐复分解,并且经由过滤除去 LiCl 副产物。在真空下除去溶剂。收集所得的白色产物。产量 : 1.53 克。<sup>19</sup>F NMR : -105.5 (bm, 4F), -123.6 (bm, 4F), -139.2 (bm,

8F), -141.5 (bm, 4F), -155.2 (bm, 4F), -163.7 (bm, 8F), -169.7 (bm, 4F)。

[0140] 实施例 4

[0141] 1,3,5-三溴三氟苯的合成

[0142] 向铁的 1,3,5-三氟苯 (40 克) 悬浮液中通过滴液漏斗加入 Br<sub>2</sub>。添加完成后,使反应混合物回流 16 小时。该混合物然后用硫酸 (hydrogen bisulfate) 水溶液猝灭,并用二氯甲烷萃取产物。分离有机层并用 MgSO<sub>4</sub> 干燥。过滤后,除去溶剂,留下白色结晶物质。产量:65 克。<sup>19</sup>F NMR(25°C, CDCl<sub>3</sub>): -95.9 (s)。

[0143] 实施例 5

[0144] 3,5-二溴三氟苯的合成

[0145] 将 22.363 克实施例 4 制成的 Br<sub>3</sub>F<sub>3</sub>C<sub>6</sub> 溶解在四氢呋喃中,用冰浴将所得溶液冷却至 -5°C 后,加入 1 当量 EtMgBr (Et<sub>2</sub>O, Aldrich)。在添加完成后出现白色沉淀。搅拌反应混合物 1 小时之后,除去冰浴并使温度达到 25°C。在水洗涤后,蒸发溶剂以产生无色半固体物质。产量 10.34 克。<sup>19</sup>F NMR(25°C, CDCl<sub>3</sub>): -98.5 (s, 1F), -106.4 (m, 2F)。

[0146] 实施例 6

[0147] 3,5-二(五氟苯基)三氟苯的合成

[0148] 向实施例 5 制成的 3,5-二溴三氟苯 (7.645 克) 的甲苯/四氢呋喃溶液中加入 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cu-二噁烷 (40.0 克)。使混合物回流 2 天。在水洗涤后,分离有机层,并除去溶剂。残留的物质通过从己烷中重结晶而纯化。经由过滤收集产物。产量 9.64 克。<sup>19</sup>F NMR(25°C, CDCl<sub>3</sub>, 用 CFCl<sub>3</sub> 参比): -103.9 (s, 2F), -106.3 (s, 1F), -138.1 (m, 4F), -151.5 (t, 2F), -161.5 (m, 4F)。

[0149] 实施例 7

[0150] 3,5-二(五氟苯基)三氟苯的溴化

[0151] 向实施例 6 制成的 3,5-二(五氟苯基)三氟苯 (7.55 克) 和铁粉的混合物中加入 Br<sub>2</sub>。使混合物回流 3 天。使 Br<sub>2</sub> 猝灭并用二氯甲烷萃取产物之后,用 MgSO<sub>4</sub> 干燥有机层。滤去干燥剂后,用己烷置换溶剂。重结晶提供作为白色结晶物质的产物 (5.701 克)。

[0152] 实施例 8

[0153] [Li(Et<sub>2</sub>O<sub>2.5</sub>)][(3,5-(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>)<sub>4</sub>B] 的合成

[0154] 向实施例 7 制成的 1-溴-3,5-二(五氟苯基)三氟苯 (5.188 克) 的冷溶液中加入 1 当量的 BuLi (1.6M, Aldrich)。35 分钟后,加入 BCl<sub>3</sub>。搅拌混合物 40 分钟,然后使其达到室温,并再搅拌 1 小时。用二氯甲烷置换溶剂并用塞力特硅藻土过滤除去 LiCl。在部分蒸发后,加入戊烷以引起沉淀。冷却该混合物,然后经由过滤收集产物。最后用戊烷洗涤,提供作为白色固体的产物 (3.761 克)。<sup>19</sup>F NMR(25°C, CDCl<sub>3</sub>, 用 CFCl<sub>3</sub> 参比): -95.8 (s, 8F), -118.1 (s, 4F), -139.3 (m, 16F), -155.9 (t, 8F), -164.3 (m, 16F)。

[0155] 实施例 9

[0156] [4-tBuPhNMe<sub>2</sub>H] [(3,5-(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>)<sub>4</sub>B] 的合成

[0157] 将 3.651 克实施例 8 制成的 [Li(Et<sub>2</sub>O<sub>2.5</sub>)] [(3,5-(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>)<sub>4</sub>B] 溶解在二氯甲烷中并且与 4-tBuPhNMe<sub>2</sub>HCl 的二氯甲烷溶液一起搅拌 45 分钟。经由过滤除去 LiCl 副产物。用甲苯置换溶剂,并加入戊烷至开始混浊。将混合物冷却至 -35°C 后,经由过滤收集产物并用戊烷洗涤。通过将产物放在高真空下同时加热至 110°C 达 4.5 小时来除去残余溶剂。<sup>19</sup>F



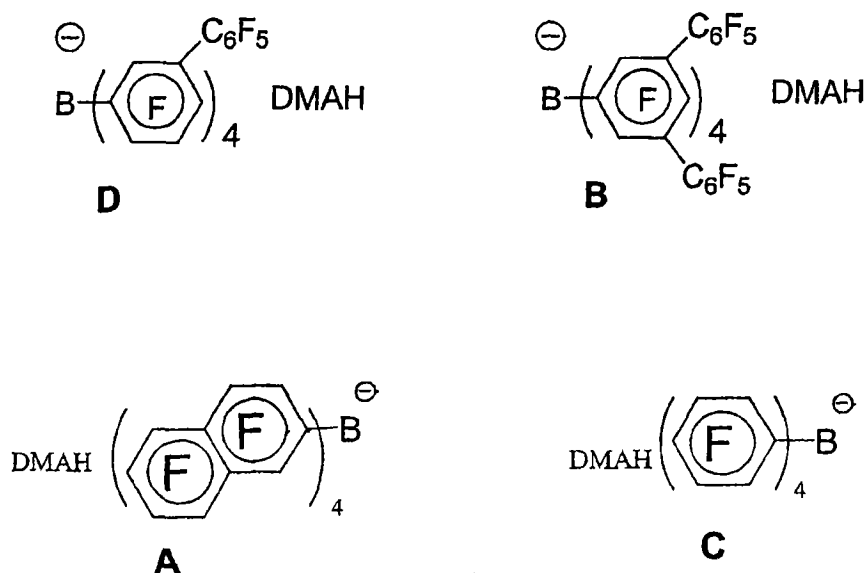
NMR(与实施例 3 相同)显示纯产物。产量:3.401 克。

[0158] 聚合实施例

[0159] 用 1-辛烯作为共聚单体以及多种不同的金属茂催化剂和氟苯基和氟萘基硼酸盐活化剂进行一系列乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚。结果列于下表 1。

[0160] 所述活化剂包括在结构式中分别标为 D 和 B 的实施例 3 和 9 的产物以及两种常规的硼酸盐活化剂,即在以下结构式中标为 A 的 [4-tBuPhNMe<sub>2</sub>H][C<sub>10</sub>F<sub>7</sub>]<sub>4</sub>B 和在以下结构式中标为 C 的 [4-tBuPhNMe<sub>2</sub>H][C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>]<sub>4</sub>B。

[0161]



[0162] 所用的金属茂催化剂包括在以下结构式中标为 E、F、G 和 H 的物质。

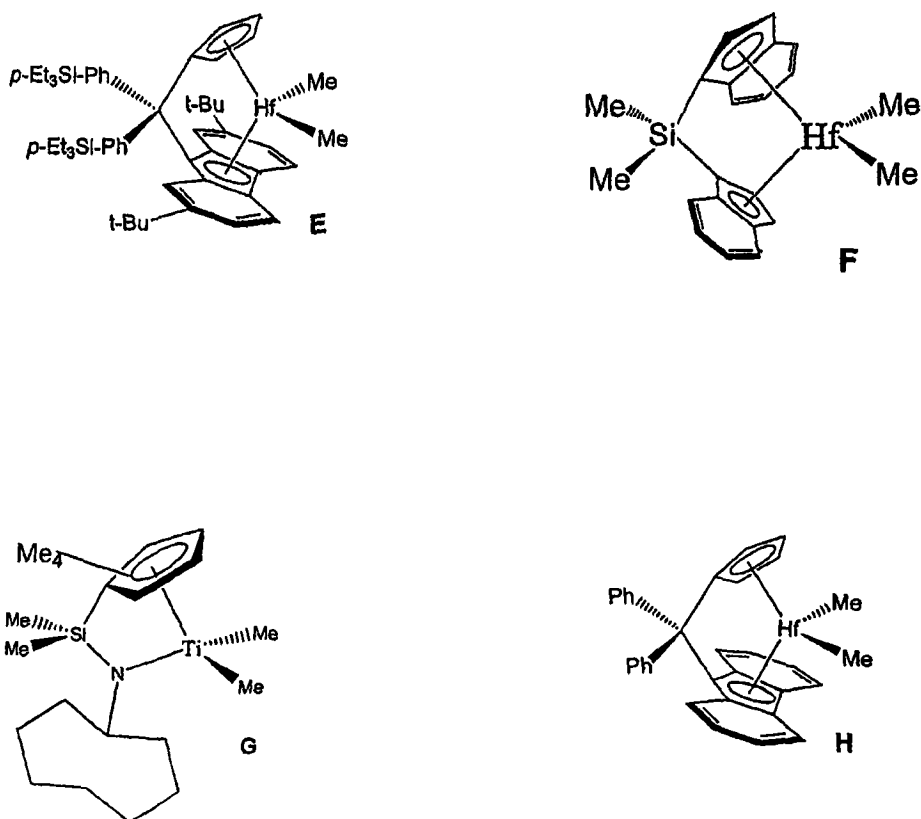
[0163] E = 二甲基·二(对-三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基芴基)合铪;

[0164] F = 二甲基·二甲基甲硅烷基(二-茚基)合铪;

[0165] G = 二甲基·二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(环辛基氨基)合钛;和

[0166] H = 二甲基·二(苯基)亚甲基(环戊二烯基)(芴基)合铪。

[0167]



[0168] 在处于惰性气氛（氮气）手套箱中的、装有机械搅拌器、温度控制用外部加热器、隔膜进口以及干燥氮气和乙烯的调节供应的玻璃衬里 5 毫升高压釜反应器中，进行各个聚合测试。在 115℃ 干燥反应器并使其彻底脱气。在室温和常压下加入稀释剂、共聚单体和清除剂。然后使反应器达到工艺压力并供入乙烯同时在 800RPM 下搅拌。反应器在工艺条件下通过注射器加入活化剂和催化剂。在将反应容器保持在目标工艺温度的 3℃ 和目标工艺压力的 5psig (34kPa) 以内（通过在需要时加入乙烯）的同时，继续聚合直至注意到固定的乙烯摄取量（对应于约 0.15g 聚合物）或直至经过 20 分钟的最大反应时间为止。通过用氩气中 5mol% 氧组成的气体混合物使反应器加压至目标工艺压力以上 30psig (207kPa) 来终止反应。通过反应混合物的真空离心分离回收聚合物。通过将聚合物产量除以催化剂进料总重量、以小时计的时间和以大气压计的单体绝对压力而计算出本体聚合活性。通过将聚合物产量除以催化剂进料中所含的过渡金属的总毫摩尔数、以小时计的时间和以大气压计的单体绝对压力而计算出比聚合活性。

[0169] 表 1

[0170]

活化剂	催化剂	%辛烯	Mw	Mn	QT (a)	产量 (b)	Act (c)
A	E	30.8	873326	459306	306.9	0.209	163352
B	E	26.8	1227178	389298	138.7	0.194	335886
C	E	32.6	941435	359464	158.9	0.206	310403
A	E	27.8	1277730	564718	222.6	0.204	219838
B	E	27.9	1306600	380611	135.2	0.182	323883
C	E	28.4	917325	318875	130.9	0.203	371911
A	F	24.9	538394	322048	36.7	0.113	736698
B	F	27.5	345581	136350	29.6	0.184	1495135
C	F	25.6	388091	231445	29.5	0.102	831707
A	F	24.7	519868	305263	38.4	0.124	776067
B	F	27.2	331338	126762	23.4	0.181	1862671
C	F	25.8	317877	183436	25.1	0.112	1066135
A	G	32.8	529095	248672	54.7	0.155	680132
B	G	34.0	727898	199555	61.9	0.183	708686
C	G	29.2	481970	236278	36.7	0.153	996843
A	G	29.8	541922	249355	53.1	0.154	697270
B	G	22.5	678695	224801	48.7	0.176	864847
C	G	11.6	393259	173766	35.2	0.164	1118910
A	H	27.8	1281727	770214	63.4	0.094	353776
B	H	28.0	1017740	371580	133.2	0.169	304347
C	H	26.9	1197383	733800	94.6	0.091	231325
A	H	28.0	1330405	793966	75.3	0.105	334528
B	H	26.4	1005842	367618	45.7	0.166	871582
C	H	27.1	985666	552501	78.3	0.121	369655
A	E	31.9	1139206	528162	159.6	0.165	247669
B	E	27.7	1297955	369483	121.4	0.184	363756
C	E	31.3	1077142	391479	137.5	0.194	338370
A	E	27.5	1406540	605749	143.3	0.164	275281
B	E	26.5	1261551	399811	95.8	0.176	441031
C	E	32.4	1013757	489391	39.9	0.151	909100
A	F	23.1	542482	324864	33.8	0.108	767830
B	F	25.1	382211	157275	23.4	0.172	1756247
C	F	26.6	336457	193188	26.6	0.106	955664
A	F	7.9	648240	338164	7.4	0.032	1044898
B	F	20.3	326268	153321	146.1	0.374	614538
C	F	25.3	335501	194869	5.7	0.093	3880139
A	G	33.6	632428	290031	54.6	0.148	649350
B	G	35.0	833868	276887	59.3	0.155	626298
C	G	30.5	503336	248427	34.0	0.136	959154
A	G	34.0	631606	329913	45.7	0.144	755517
B	G	32.8	885361	400882	66.6	0.144	517167
C	G	35.5	470821	231047	32.5	0.144	1064290
A	H	26.7	1513491	945792	96.2	0.086	213555
B	H	24.1	1080331	451270	35.3	0.150	1020034
C	H	26.8	1503997	965301	94.5	0.064	162979

[0171] 表 1(续)

[0172]

活化剂	催化剂	%辛烯	Mw	Mn	QT(a)	产量(b)	Act(c)
A	H	28.3	1416014	905129	62.1	0.101	391750
B	H	22.6	1196811	566381	76.8	0.140	438666
C	H	25.4	853983	434098	59.0	0.102	416684
A	E	29.4	1739067	1171641	361.2	0.156	77845
D	E	34.5	791000	203509	140.0	0.222	285604
C	E	30.9	880288	324780	164.3	0.211	231067
A	E	27.1	1114124	377003	155.4	0.202	233569
D	E	29.1	891463	303781	163.8	0.210	231127
C	E	32.0	826184	262797	131.7	0.212	289974
A	F	28.9	434332	247590	27.9	0.140	904519
D	F	29.7	223643	111971	19.2	0.155	1453846
C	F	27.2	266119	143140	20.4	0.139	1219667
A	F	26.8	479632	286466	35.7	0.130	656287
D	F	29.5	245276	130613	20.6	0.146	1274128
C	F	25.8	326288	203926	28.0	0.100	641387
A	G	28.9	497448	226962	51.7	0.163	568458
D	G	26.5	407860	166429	49.1	0.184	673120
C	G	35.9	388306	155568	30.8	0.162	947030
A	G	30.7	516519	224971	50.4	0.162	577513
D	G	34.0	651541	551572	45.6	0.173	682201
C	G	31.5	424935	202725	35.3	0.148	751995
A	H	27.8	933784	508402	112.1	0.136	217612
D	H	32.1	705849	324346	107.7	0.157	262970
C	H	32.6	923314	509265	84.3	0.110	234987
A	H	30.1	1008994	589812	115.3	0.129	200642
D	H	30.0	683608	292334	48.7	0.167	615887
C	H	26.3	968278	553254	101.2	0.122	217794
A	E	26.6	1113206	376594	130.6	0.190	261139
D	E	25.8	812604	260344	131.5	0.206	281537
C	E	33.9	830389	288859	51.6	0.202	704863
A	E	29.5	1086331	451706	71.6	0.173	435670
D	E	33.9	754390	267926	88.7	0.205	416462
C	E	31.3	864963	302902	107.7	0.198	330875
A	F	27.2	440115	250287	24.9	0.140	1012953
D	F	26.0	220341	107690	19.2	0.152	1427263
C	F	25.7	266261	140377	19.1	0.135	1275079
A	F	27.6	428823	250452	26.8	0.123	826119
D	F	27.3	260176	139289	30.7	0.154	903520
C	F	27.1	275397	154858	22.2	0.126	1025553
A	G	36.3	575980	222526	48.5	0.170	630538
D	G	28.1	462870	213858	33.7	0.159	846902
C	G	35.6	450127	227673	33.8	0.145	770668
A	G	30.3	541348	243450	47.2	0.160	609413
D	G	25.5	423513	169533	33.7	0.173	923747
C	G	33.6	452305	215879	34.1	0.156	825330

[0173] 表 1(续)

[0174]

活化剂	催化剂	%辛烯	Mw	Mn	QT(a)	产量(b)	Act(c)
A	H	27.5	1169360	662620	102.2	0.129	226475
D	H	33.0	698392	279906	51.9	0.172	598033
C	H	27.9	838232	408637	50.6	0.148	526543
A	H	30.8	1133963	694364	56.3	0.118	375733
D	H	30.1	765102	339351	41.4	0.157	682234
C	H	28.5	841879	438440	54.6	0.135	446619

[0175] (a)QT = 猝灭时间 (秒); (b) 克; (c)Act = 以克聚合物 / (mmol 小时) 为单位的活性。

[0176] 本文所述的所有文献都通过引用并入本文, 包括任何优先权文件和 / 或测试规程。如从前述一般说明和具体实施方案中明显看出那样, 虽然已经举例说明和描述了本发明的形式, 但是在不脱离本发明精神和范围的情况下可以进行各种改动。因此, 并不意图使本发明由此受到限制。