

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

[12] 发明专利申请公开说明书

C08F210/18
C08F297/08 C08F 2/00
C08F 2/14

[21] 申请号 97195993.5

[43]公开日 1999年7月21日

[11]公开号 CN 1223670A

[22]申请日 97.7.9 [21]申请号 97195993.5

[30]优先权

[32]96.7.12 [33]US[31]08/679,538

[86]国际申请 PCT/US97/12294 97.7.9

[87]国际公布 WO98/02471 英 98.1.22

[85]进入国家阶段日期 98.12.29

[71]申请人 陶氏化学公司

地址 美国密歇根州

[72]发明人 B·W·S·科尔萨莫

R·S·卡德威尔 D·帕里克

M·S·艾得蒙德森

S·W·史密斯

[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

代理人 李 勇

权利要求书 2 页 说明书 62 页 附图页数 6 页

[54]发明名称 弹性体及其制备方法

[57]摘要

公开了聚合乙烯、 α -烯烃和选择性使用的二烯烃单体的方法。该方法包括让(1)乙烯,(2)至少一种 $C_3 - C_{20}$ 脂族 α -烯烃,(3)选择性使用的至少一种 $C_4 - C_{20}$ 二烯烃,(4)包括(a)金属茂配合物和(b)活化剂的催化剂,和(5)溶剂进行接触的步骤。该方法能够在单个或多个反应器中进行,而且如果在多个反应器中进行,则反应器被构造成串联或并联模式。在无水的第二阶段溶剂回收操作中从聚合物物流中除去溶剂,以使得产物流的固体浓度被提高至少 100%。在无水的第二阶段溶剂回收操作中从第一阶段溶剂回收操作的产物中进一步除去溶剂,以使得产物流的固体浓度超过 65wt%。

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

权利要求书

1、制备乙烯/ α -烯烃和乙烯/ α -烯烃/二烯烃单体聚合物的方法，其特征在于以下步骤：

A. 在第一反应器中让(1) 乙烯，(2) 至少一种 C_3 - C_{20} 脂族 α -烯烃，(3) 选择性使用的至少一种 C_4 - C_{20} 二烯烃，(4) 催化剂，该催化剂包括(a) 金属茂 配合物和(b)至少一种活化剂，和 (5)溶剂进行接触，第一反应器的操作应使得以1-15wt%的固体浓度制得第一种产物，基于第一反应器中反应物料的重量；

B. 在第二反应器中让 (1) 乙烯，(2) 至少一种 C_3 - C_{20} 脂族 α -烯烃，(3) 选择性使用的至少一种 C_4 - C_{20} 二烯烃，(4) 催化剂，该催化剂包括(a) 金属茂 配合物和(b) 至少一种活化剂，(5) 溶剂，和(6) 来自第一反应器的产物料流进行接触，第二反应器的操作应使得以2 - 30wt%的固体浓度制得第二产物，基于第二反应器中反应物料的重量；

C. 从第二反应器中排出产物料流；

D. 在无水的第一阶段溶剂回收操作中从第二反应器的产物料流中除去溶剂，以使产物料流的固体浓度提高至少100%；和

E. 在无水的第二阶段溶剂回收操作中从第一阶段溶剂回收操作的产物中进一步除去溶剂，以使产物料流的固体浓度超过65wt%。

2、制备乙烯/ α -烯烃和乙烯/ α -烯烃/二烯烃单体聚合物的方法，其特征在于以下步骤：

A. 在第一反应器中让(1)乙烯，(2)至少一种 C_3 - C_{20} 脂族 α -烯烃，(3) 选择性使用的至少一种 C_4 - C_{20} 二烯烃，(4)催化剂，该催化剂包括(a)金属茂配合物和(b)至少一种活化剂，和(5)溶剂进行接触，第一反应器的操作应使得以1-30wt%的固体浓度制得第一种产物，基于第一反应器中反应物料的重量；

B. 在第二反应器中让(1) 乙烯，(2)至少一种 C_3 - C_{20} 脂族 α -烯烃，(3) 选择性使用的至少一种 C_4 - C_{20} 二烯烃，(4)催化剂，该催化剂包括(a) 金属茂配合物(b)至少一种活化剂，和(5)溶剂进行接触，第二反应器的操作应使



得以1 - 30wt%的固体浓度制得第二产物，基于第二反应器中反应物料的重量；

C. 从第一和第二反应器中各自回收产物料流，然后将各产物料流掺混成合并的产物料流；

D. 在无水的第一阶段溶剂回收操作中从合并的产物料流中除去溶剂，以使合并的产物料流的固体浓度提高至少100%；和

E. 在无水的第二阶段溶剂回收操作中从合并的产物料流中进一步除去溶剂，以使合并产物料流的固体浓度超过65wt%。

3、根据权利要求1或2的方法，进一步特征体现于在第一阶段溶剂回收操作之后以流变学方式改性第二反应器的产物的附加步骤。

4、由权利要求1 - 3中任何一项的方法制得的聚合物。

说明书

弹性体及其制备方法

本发明涉及弹性体。一方面，本发明涉及乙烯-丙烯(EP)和乙烯-丙烯-二烯烃单体(EPDM)弹性体，另一方面，本发明还同时涉及它们的制备方法。另一方面，本发明涉及一种由该方法制备的弹性体，其中催化剂是金属茂配合物，特别优选4族金属的配合物。

金属茂配合物和它们的制备方法被公开在US-A 5,470,993 (同时公开在EP-A-705,269和WO95/00526中); USSN 545,403, 1990年7月3日申请(同时公开在EP-A-416,815中); USSN 547,718, 1990年7月3日申请(同时公开在EP-A468,651中); USSN 702,475, 1991年5月20日申请(同时公开在EP-A-514,828中); USSN 876,268, 1992年5月1日申请(同时公开在EP-A-520,732中)和USSN 8,003, 1993年1月21日申请(同时公开在WO93/19104中), 和 US-A-5,055,438, US-A-5,057,475, US-A-5,096,867, US-A-5,064,802, US-A-5,132,380。

术语“弹性体”于1940年首次被定义为指性能类似于硫化天然橡胶的合成热固性高聚物，即具有被拉伸到至少两倍于原始长度和当释放时能够快速恢复到大约它们的原始长度的能力。这些“高聚物”的代表是苯乙烯-丁二烯共聚物，聚氯丁二烯，亚硝酸丁基橡胶和乙烯-丙烯三元共聚物(也已知为EPDM橡胶)。术语“弹性体”随后被延伸到包括未交联的热塑性聚烯烃，TPO。

ASTM D 1566定义了各种物理性能，和测量橡胶的这些性能的测试方法。USP 5,001,205 (Hoel)提供和介绍了已知的乙烯和 α -烯烃共聚合的弹性体。Hoel描述到，可工业应用的弹性体具有各种性能的低限值，如不低于10的门尼粘度，不低于110,000的重均分子量(Mw)，低于-40℃的玻璃化转变温度，和不高于25%的结晶度。USP 5,001,205 公开了在金属茂/铝氧烷[尤其是双(环戊二烯基)铝氧烷]催化剂存在下聚合高分子量弹性体的液相聚合方法。



我们现已发现制造乙烯-丙烯和乙烯/ α -烯烃/二烯烃 单体 聚合物的方法。在一个实施方案中，该方法的特征体现在以下步骤：

A. 在第一反应器中让(1) 乙烯，(2) 至少一种 C_3 - C_{20} 脂族 α -烯烃，(3) 选择性使用的至少一种 C_4 - C_{20} 二烯烃，(4) 催化剂，该催化剂包括(a) 金属茂 配合物和(b)至少一种活化剂，和 (5)溶剂进行接触，第一反应器的操作应使得以1-15wt%的固体浓度制得第一种产物，基于第一反应器中反应物料的重量；

B. 在第二反应器中让 (1) 乙烯，(2) 至少一种 C_3 - C_{20} 脂族 α -烯烃，(3) 选择性使用的至少一种 C_4 - C_{20} 二烯烃，(4) 催化剂，该催化剂包括(a) 金属茂 配合物和(b) 至少一种活化剂，(5) 溶剂，和(6) 来自第一反应器的产物料流进行接触，第二反应器的操作应使得以2 - 30wt%的固体浓度制得第二产物，基于第二反应器中反应物料的重量，

C. 从第二反应器中排出产物料流；

D. 在无水条件下的第一阶段溶剂回收操作中，从第二反应器的产物料流中除去溶剂，第一阶段溶剂回收操作应使得产物料流的固体浓度提高至少100%；和

E. 在无水条件下的第二阶段溶剂回收操作中，从第一阶段溶剂回收操作的产物中进一步除去溶剂，第二阶段溶剂回收的操作应使得产物料流的固体浓度超过65wt%。

在本发明的另一个实施方案中，该方法特征体现于附加的无水溶剂回收操作，其中最终产物的固体浓度被提高到99wt%以上。优选地，第一反应器的产物具有比第二反应器的产物高的重均分子量。

在又一实施方案中，该方法特征体现于以下步骤：

A. 在第一反应器中让(1)乙烯，(2)至少一种 C_3 - C_{20} 脂族 α -烯烃，(3) 选择性使用的至少一种 C_4 - C_{20} 二烯烃，(4)催化剂，该催化剂包括(a)金属茂配合物和(b)至少一种活化剂，和(5)溶剂进行接触，第一反应器的操作应使得以1-30wt%的固体浓度制得第一种产物，基于第一反应器中反应物料的重量；

B. 在第二反应器中让(1) 乙烯，(2)至少一种 C_3 - C_{20} 脂族 α -烯烃，(3) 选择性使用的至少一种 C_4 - C_{20} 二烯烃，(4)催化剂，该催化剂包括(a) 金属茂



配合物和(b)至少一种活化剂，和(5)溶剂进行接触，第二反应器的操作应使得以1-30wt%的固体浓度制得第二产物，基于第二反应器中反应物料的重量；

C. 从第一和第二反应器中各自回收产物料流，然后将各产物料流掺混成合并的产物料流；

D. 在无水条件下的第一阶段溶剂回收操作中，从合并的产物料流中除去溶剂，第一阶段溶剂回收操作应使得合并的产物料流的固体浓度提高至少100%；和

E. 在无水条件下的第二阶段溶剂回收操作中，从合并的产物料流中进一步除去溶剂，第二阶段溶剂回收操作应使得合并产物料流的固体浓度超过65wt%。

在本发明的另一个实施方案中，该方法特征体现于附加的无水溶剂回收操作，其中最终产物的固体浓度被提高到99wt%以上。优选地，一个反应器的产物具有比另一反应器的产物高的重均分子量。

图1 是本发明聚合方法的两个主要反应区域的示意图。

图2是图1的反应区域1的单个反应器实施方案的示意图。

图3是图1的反应区域1的串联双反应器构型的示意图。

图4是图1的反应区域1的并联双反应器构型的示意图。

图5是图1的反应区域1的四个可能的三反应器构型的示意图。

图6是图1的反应区域II的一个实施方案的示意图。

根据这里公开的新型方法制得的弹性体是乙烯 ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) 与至少一种选自脂族 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ α -烯烃、共轭二烯烃和非共轭二烯烃的共聚单体的共聚物。术语共聚物包括二元共聚物如乙烯丙烯 (EP) 共聚物，和三元共聚物如EPDM，但不限于仅仅由一种或两种单体与乙烯共聚合制得的弹性体。脂族 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ α -烯烃的例子包括丙烯，1-丁烯，4-甲基-1-戊烯，1-己烯，1-辛烯，1-癸烯，1-十二碳烯，1-十四碳烯，1-十六碳烯，1-十八碳烯和1-二十碳烯。 α -烯烃也能够含有环状结构如环己烷或环戊烷，得到诸如3-环己基-1-丙烯(烯丙基环己烷)和乙烯基环己烷的 α -烯烃。虽然不是传统意义上的 α -烯烃，但某些环状烯烃如降冰片烯和相关的烯烃能够代替一些或全部的 α -烯烃。

非共轭二烯烃的例子包括：脂族二烯烃，如1,4-戊二烯，1,4-己二烯，1,5-己二烯，2-甲基-1,5-己二烯，1,6-庚二烯，6-甲基-1,5-庚二烯，1,6-辛二烯，1,7-辛二烯，7-甲基-1,6-辛二烯，1,13-十四碳二烯和1,19-二十碳二烯；环二烯烃，如1,4-环己二烯，双环[2.2.1]庚-2,5-二烯，5-亚乙基-2-降冰片烯，5-亚甲基-2-降冰片烯，5-乙烯基-2-降冰片烯，双环[2.2.2]辛-2,5-二烯，4-乙烯基环己-1-烯，双环[2.2.2]辛-2,6-二烯，1,7,7-三甲基双环-[2.2.1]庚-2,5-二烯，二环戊二烯，甲基四氢茚，5-烯丙基双环[2.2.1]庚-2-烯和1,5-环辛二烯；芳族二烯，如1,4-二烯丙基苯，4-烯丙基-1H-茚；和三烯烃类，如2,3-二亚异丙烯基-5-降冰片烯，2-亚乙基-3-亚异丙基-5-降冰片烯，2-丙烯基-2,5-降冰片二烯，1,3,7-辛三烯和1,4,9-癸三烯；5-亚乙基-2-降冰片烯是优选的非共轭二烯。

共轭二烯的例子包括丁二烯，异戊二烯，2,3-二甲基丁二烯-1,3，1,2-二甲基丁二烯-1,3，1,4-二甲基丁二烯-1,3，1-乙基丁二烯-1,3，2-苯基丁二烯-1,3，己二烯-1,3，4-甲基戊二烯-1,3，1,3-戊二烯($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ，通常称作戊间二烯)，3-甲基-1,3-戊二烯，2,4-二甲基-1,3-戊二烯和3-乙基-1,3-戊二烯；其中1,3-戊二烯是优选的共轭二烯。

乙烯和一种脂族 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ α -烯烃或一种二烯烃(共轭或非共轭)的二元共聚物能够通过使用本发明的方法制备。乙烯、至少一种脂族 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ α -烯烃和/或至少一种二烯烃(共轭或非共轭)的共聚物也能够通过使用这一方法制备。举例性二元共聚物包括乙烯/丙烯和乙烯/1-辛烯。举例性三元共聚物包括乙烯/丙烯/1-辛烯，乙烯/丙烯/5-亚乙基-2-降冰片烯，乙烯/1-辛烯/5-亚乙基-2-降冰片烯，乙烯/丙烯/1,3-戊二烯和乙烯/1-辛烯/1,3-戊二烯。举例性的四元共聚物包括乙烯/丙烯/1-辛烯/二烯烃(ENB)和乙烯/丙烯/混合二烯烃，如乙烯/丙烯/5-亚乙基-2-降冰片烯/戊间二烯。还有，使用本发明的方法制得的弹性体能够包括少量、例如0.05-0.5wt%的长链支化增强剂，如2,5-降冰片二烯(它是双环[2.2.1]庚-2,5-二烯)，二烯丙基苯，1,7-辛二烯($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$)，和1,9-癸二烯($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$)。

在一般情况下，由本发明的方法制得的弹性体包含至少30wt%，优选至少40wt%和更优选至少50wt%的乙烯；至少15wt%，优选至少

20wt%和更优选至少25wt%的至少一种 α -烯烃；和如果存在，优选至少0.1wt%和更优选至少0.5wt%的至少一种共轭或非共轭二烯。在一般情况下，由本发明的方法制得的弹性体包含不高于85wt%，优选不高于80wt%和更优选不高于75wt% 乙烯；不高于70wt%，优选不高于60wt%和更优选不高于 55wt%的至少一种 α -烯烃；和不高于20wt%，优选不高于15wt%和更优选不高于12wt%的至少一种共轭或非共轭二烯。所有的重量百分数使用任何普通方法测定，以弹性体的重量为基础计。

共聚物弹性体的多分散性(分子量分布或Mw/Mn)一般是从1.5、优选从1.8、尤其从2.0到15、优选到10和尤其到6。

多分散性指数的测量是根据以下技术进行的：这些聚合物是通过在装有三个线性混合床式柱(Polymer Laboratories(10微米粒度))的Waters 150℃高温色谱装置上由凝胶渗透色谱法(GPC)在140℃的系统温度下来分析。溶剂是1,2,4-三氯苯，用该溶剂制备注射用的约0.5wt%的样品溶液。流速是1.0毫升 /分钟和注射剂量是100微升。

分子量测量是通过使用窄分子量聚苯乙烯标样(购自 Polymer Laboratories)并结合它们的洗脱时间来进行的。当量的聚乙烯分子量是通过使用聚乙烯和聚苯乙烯的合适马克·豪温克系数(如Williams和Ward在聚合物科学杂志(Journal of Polymer Science.) Polymer Letters, 第6卷, (621) 1968中所述)运算以下等式来进行测定：

$$M_{\text{聚乙烯}} = (a) (M_{\text{聚苯乙烯}})^b$$

在这一等式中， $a = 0.4316$ 和 $b = 1.0$ 。重均分子量Mw是根据下式按照常规的方式计算的：

$$M_w = \sum(w_i)(M_i)$$

其中 w_i 和 M_i 分别是GPC柱中洗脱出的第 i 级分的重量分数和分子量。一般来说共聚物弹性体的Mw是从10,000、优选从20,000、更优选从40,000和尤其从60,000至1,000,000、优选至800,000、更优选至 600,000和尤其至500,000。

由本发明的方法制得的弹性体的粘度可在一定范围内变化，这取决于弹性体的分子量和任选的聚合后流变改性。一般来说，弹性体的粘度是由门尼粘度来表征，它是通过根据ASTM D1646-89，使用剪切流变仪在125

℃下测得的。弹性体的门尼粘度一般是从最低1、优选从5、更优选从10、和尤其从15至最高150、优选至125、更优选至100和尤其至80。

弹性体的密度是根据ASTM D-792测定的，这些密度是从0.850克/立方厘米(g/cm^3)、优选从0.853 g/cm^3 和尤其从0.855 g/cm^3 至0.895 g/cm^3 、优选至0.885 g/cm^3 、尤其至0.875 g/cm^3 。

在本发明的方法中使用的催化剂的实例是金属茂配合物，而这些催化剂和制备它们的方法公开于 USSN 545,403, 1990年7月3日申请(EP-A-416,815); USSN 702,475, 1991年5月20日申请(EP-A-514,828); 以及US-A-5,470,993; 5,374,696; 5,231,106; 5,055,438; 5,057,475; 5,096,867; 5,064,802; 5,132,380; 5,321,106; 5,470,993; 5,486,632。

在USSN 720,04 1, 1991年6月24日申请(EP-A-514,828)中公开了前述金属茂配合物催化剂的某些硼烷衍生物，并讲述和作为权利而要求了它们的制备方法。在US-A-5,453,410中，阳离子金属茂配合物催化剂与铝氧烷的结合物被公开作为合适的烯烃聚合催化剂。

这里优选使用的是包括以下组分的催化剂组合物：

a1) 对应于式 $\text{ZLMX}_p\text{X}'_q$ 的金属配合物，它是已经或随后通过与活化助催化剂混合或通过使用活化技术而赋予了催化活性，

其中M是元素周期表的第4族元素的金属，具有氧化态+2，+3或+4，以 η^5 键模式连接于L；

L 是被至少一个二价结构部分 Z 以共价键方式取代的环戊二烯基-、茛基-、四氢茛基-、茛基-、四氢茛基-或八氢茛基，并且L进一步可被1-8个取代基所取代，该取代基独立地选自含有至多20个非氢原子的烷基、卤素、卤代烷基、羟氧基、二烷基胺基、二烷基膦基或硅烷基；

Z是经过 σ -键连接于L和M的二价结构部分，该Z包括硼或元素周期表的第14族的元素，且还可任意性地包括氮、磷、硫或氧；

X是具有至多60个原子的阴离子或二阴离子配位体基团，其中环状、离域或 π -键接的配位体基团除外；

X'在每种情况下独立地是具有至多20个原子的中性路易斯碱配位性化合物；



p 是0、1或2,且比M的表观氧化态低2,前提条件是当X是二阴离子配位体基团时, p 是1;和

q 是0、1或2;该金属配合物是通过与活化助催化剂混合或通过使用活化技术而赋予了催化活性;或者

包括对应于结构式 $(ZLM^*X^*_{p^*})^*A^-$ 的阳离子配合物a2)的催化剂组合物,其中:

M^* 是元素周期表第4族的金属,具有氧化态+3或+4,以 η^5 键接模式连接于L;

L是被至少一个二价结构部分Z取代的环戊二烯基-、茚基-、四氢茚基-、芴基-、四氢芴基-或八氢芴基-,且L进一步可被1-8个取代基所取代,该取代基独立地选自含有至多20个非氢原子的烃基、卤素、卤代烃基、炔氧基、二烷基氨基、二烷基膦基或硅烷基;

Z是经过 σ -键连接于L和 M^* 的二价结构部分,该Z包括硼或元素周期表第14族的元素,且还可任意性地包括氮、磷、硫或氧;

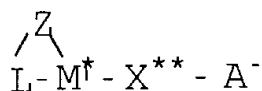
X^* 具有至多60个原子的阴离子配位体基团,其中环状、离域或 π -键接的配位体基团除外;

P^* 是0或1,且比M的表观氧化态低3;和

A^* 是惰性非络合阴离子。

所有引用的元素周期表是指1989年由CRC出版社出版和拥有版权的元素周期表。同样,对族或各族的任何引用应该是在使用IUPAC体系为各族编码的这一元素周期表中所反映的族或各族。

两性离子配合物是通过使用路易斯酸活化助催化剂(尤其是三全氟芳基硼烷)活化第4族金属二烯配合物,即属于金属环戊烯形式的配合物(其中金属处于+4表观氧化态)得到的。这些两性离子配合物据信对应于下式:



M是处于+4表观氧化态的第4族金属;

L和Z如以上所述;

X^{**} 是共轭二烯的二价残基 X' ,由金属环戊烯的一个碳-金属键的开环所形成;和

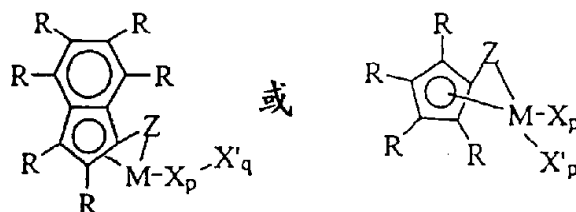


A⁻ 是从活化助催化剂得到的结构部分。

正如这里所使用的，术语“非络合，相容性的阴离子”是指不与组分 a1) 络合的或仅仅与它弱络合的阴离子，保留足够的活性而被中性路易斯碱置换。非络合的相容性阴离子具体指这样一种相容性阴离子，当在本发明中用作催化剂体系中电荷平衡阴离子时它不会将阴离子取代基或其片段转移至阳离子，从而形成中性四络合金属茂和中性金属副产物。“相容性阴离子”是当最初形成的配合物分解时不分解成中性且不干扰随后的聚合反应的那些阴离子。

优选的X'基团是：膦，尤其三甲基膦、三乙基膦、三苯基膦和双(1,2-二甲基膦基)乙烷；P(OR)₃，其中R如前面所定义；醚类，尤其四氢呋喃；胺类，尤其吡啶、联吡啶、四甲基乙二胺(TMEDA)和三乙基胺；具有4-40个碳原子的烯烃和共轭二烯烃。包含后-X'基团的配合物包括其中金属处于+2表观氧化态的那些。

根据本发明使用的优选金属配合物 a1) 是对应于下式的配合物：



其中：R在每种情况下各自独立地选自氢、烷基、卤代烷基、硅烷基、锆烷基和其混合物，该基团含有至多20个非氢原子；

M是钛、锆或铪；

Z是包括硼或元素周期表的第14族元素且还包括氮、磷、硫或氧的二价结构部分，该结构部分具有至多60个非氢原子；

X和X'如前面所定义；

p是0、1或2；和

q是0或1；

前提条件是，当p是2时，q是0，M处于+4表观氧化态，和X是选自卤素、烷基、烷氧基、二(烷基)酰胺基、二(烷基)膦基、烷基硫基和硅烷基

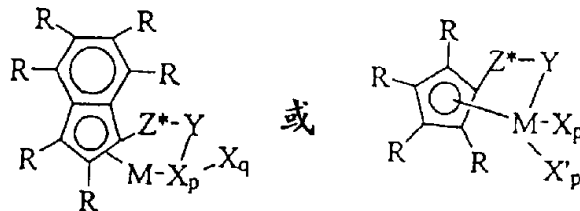


以及它们的卤素-、二(烃基)氨基-、烃氧基-和二(烃基)膦基-取代的衍生基的阴离子配位体, 该X具有至多20个非氢原子,

当p是1时, q是0, M处于+3表观氧化态, 且X是选自烯丙基、2-(N,N-二甲基氨基甲基)苯基和2-(N,N-二甲基)氨基苄基的起稳作用的阴离子配位体, 或M处于+4表观氧化态, 且X是共轭二烯烃的二价衍生基, M和X一起形成金属环戊烯基团, 和

当p是0时, q是1, M处于+2表观氧化态, 且X'是中性的、共轭的或非共轭的二烯烃(任意性地被一个或多个烃基取代)时, 该X'具有至多40个碳原子并与M形成 π -配合物。

根据本发明使用的更优选的络合配合物 a1)是对应于下式的配合物:



其中

R在各种情况下各自独立地是氢或C₁₋₆ 烷基;

M是钛; Y是-O-, -S-, -NR*-, -PR*-;

Z*是SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂或GeR*₂;

R*在每种情况下各自独立地是氢, 或选自烃基、烃氧基、硅烷基、卤代烷基、卤代芳基和其混合物, 且R*具有至多20个非氢原子, 和任意性地, 来自Z的两个R*基团 (当R*不是氢)或来自Z的R*基团和来自Y的R*基团一起形成环体系;

p是0、1或2;

q是0或1;

前提条件是:

当p是2时, q是0, M处于+4表观氧化态, 且X在各种情况下各自独立地是 甲基或苄基,

当p是1时，q是0，M处于+3表观氧化态，且X是2-(N,N-二甲基)氨基苄基；或M处于+4表观氧化态且X是1,4-丁二烯基，和

当p是0时，q是1，M处于+2表观氧化态，且X'是1,4-二苯基-1,3-丁二烯或1,3-戊二烯。后一种二烯烃是不对称二烯烃的例子，它导致产生实际上属于各几何异构体的混合物的金属配合物。

该配合物能够通过使用已知的技术来制备。制备金属配合物的优选方法公开于US-A-5,491,246 (也作为WO96/34001出版)。该反应是在合适的非干扰性溶剂中在 -100℃至300℃，优选-78℃至100℃，最优选0至50℃下进行的。还原剂可用来将金属从较高的氧化态还原至较低的氧化态。合适的还原剂的例子是碱金属，碱土金属，铝和锌，碱金属或碱土金属的合金如钠/汞齐和钠/钾合金，萘化钠，钾石墨，烷基锂，烷二烯基锂或钾，和格林雅试剂。

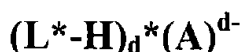
形成配合物的合适反应介质包括：脂族和芳族烃类、醚类和环醚，尤其是支链烃类如异丁烷，丁烷，戊烷，己烷，庚烷，辛烷和其混合物；环状或脂环族烃类如环己烷，环庚烷，甲基环己烷，甲基环庚烷和其混合物；芳族基和烷基-取代的芳族化合物如苯，甲苯和二甲苯，C₁₋₄二烷基醚，(聚)亚烷基二醇的C₁₋₄二烷基醚衍生物，和四氢吡喃。前述化合物的混合物也是合适的。

与组分a1)混合使用的合适的活化助催化剂是这样一些化合物，它们能够从a1)上除去X取代基形成惰性、非干扰性反离子或形成a1)的两性离子衍生物。这里使用的合适活化助催化剂包括：全氟化三(芳基)硼化合物，尤其是三(五氟苯基)硼烷；非聚合的、相容性的、非络合的、形成离子的化合物(包括在氧化条件下使用该化合物)，尤其使用相容性、非共轭阴离子的铵-、磷-、氧鎓-、碳鎓-、硅鎓-或铈-盐，和相容性、非共轭阴离子的茂铁盐。合适的活化技术包括本体电解的使用(下面将更加详细地解释)。前述活化助催化剂和活化技术的结合也是可以使用的。前述活化助催化剂和活化技术已针对不同金属配合物描述在下列文献中：EP-A-277,003，US-A-5,153,157，US-A-5,064,802，EP-A-468,651 (同族USSN 07/547,718)，EP-A-520,732 (同族USSN 07/876,268)和EP-A-520,732 (同族USSN 07/884,966，1992年5月1日申请)。在本发明的一个实施方案中，用



作助催化剂的合适的离子形成化合物包括阳离子(它是能够给质子的布朗斯特酸)和相容性、非络合的阴离子 A^- 。

优选的阴离子是含有单一络合配合物的那些, 该配合物包含携带电子的金属或类金属核, 该配合物的阴离子能够平衡活性催化剂物质(金属阳离子)的电荷, 活性催化剂物质是当两种组分混合时形成的。同时, 该阴离子应该具备足够的活性以便被烯烃, 二烯烃和炔属不饱和化合物或其它中性路易斯碱如醚或亚硝酸盐置换。合适的金属包括(但不限于)铝、金和铂。合适的类金属包括(但不限于)硼、磷和硅。含有包括络合配合物(含有单个金属或类金属原子)的阴离子的化合物是众所周知的, 尤其在阴离子部分中含有单个硼原子的此类化合物, 并是可以商购的。优选的助催化剂可由以下通式表示:



其中:

L^* 是中性路易斯碱

$(L^*-H)^+$ 是布朗斯特酸;

A^{d-} 是具有 d -电荷的阴离子, 和 d 是1-3的整数。

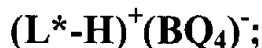
更优选的是, A^{d-} 对应于通式: $[M'Q_4]^-$;

其中:

M' 是+3表观氧化态的硼或铝; 和

Q 在各种情况下各自独立的是氢、二烷基酰胺基、卤素、烷基、羟烷基、卤代烷基、卤代羟烷基和卤代硅烷基烷基(包括全卤化烷基、全卤化羟烷基和全卤化硅烷基烷基), 该 Q 具有至多20个碳, 前提条件是, 只能有一个 Q 是卤素。合适的羟氧化物 Q 被公开在USP 5,296,433中。

在一个更优选的实施方案中, d 是1, 即反离子具有单个负电荷并且为 A^- 。特别用于制备本发明的催化剂的包括硼的活化助催化剂由下式表示:



其中:

L^* 如前所定义;

B 是处于+3表观氧化态的硼; 和



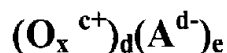
Q是具有至多20个非氢原子的烃基-、烃氧基-、氟代烃基-、氟代烃氧基-或氟代硅烷基烃基-，前提条件是，只能有一个Q是烃基。

最优选的是，Q在每种情况下是氟代芳基，特别是五氟苯基。

举例性但非限制性地，在本发明改进催化剂的制备中用作活化用助催化剂的硼化合物的例子是：三取代的铵盐，如四(五氟苯基)硼酸三甲基铵盐，四(五氟苯基)硼酸三乙基铵盐，四(五氟苯基)硼酸三丙基铵盐，四(五氟苯基)硼酸三(正丁基)铵盐，四(五氟苯基)硼酸三(仲丁基)铵盐，四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苄铵盐，正丁基三(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苄铵盐，苄基三(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苄铵盐，四(4-(叔丁基二甲基甲硅烷基)-2,3,5,6-四氟苯基)硼酸N,N-二甲基苄铵盐，四(4-(三异丙基甲硅烷基)-2,3,5,6-四氟苯基)硼酸N,N-二甲基苄铵盐，五氟苯氧基三(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苄铵盐，四(五氟苯基)硼酸N,N-二乙基苄铵盐，四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基-2,4,6-三甲基苄铵盐，四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三甲基铵盐，四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三乙基铵盐，四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三丙基铵盐，四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三(正丁基)铵盐，四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸二甲基(叔丁基)铵盐，四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸N,N-二甲基苄铵盐，四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸N,N-二乙基苄铵盐，和四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸N,N-二甲基-2,4,6-三甲基苄铵盐；二取代的铵盐，如四(五氟苯基)硼酸二(异丙基)铵盐和四(五氟苯基)硼酸二环己基铵盐；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(2,6-二甲基苯基)磷；二取代的氧鎓盐，如四(五氟苯基)硼酸二苯基氧鎓盐，四(五氟苯基)硼酸二(邻-甲苯基)氧鎓盐和四(五氟苯基)硼酸二(2,6-二甲基苯基)氧鎓盐；二取代的铈盐，如四(五氟苯基)硼酸二苯基铈，四(五氟苯基)硼酸二(邻-甲苯基)铈和四(五氟苯基)硼酸双(2,6-二甲基苯基)铈。

优选的(L*-H)⁺阳离子是N,N-二甲基苄铵和三丁基铵。

另一个合适的形成离子的、起活化作用的助催化剂包括由以下通式表示的阳离子氧化剂和非络合、相容性阴离子的盐类：



其中：

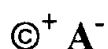
Ox^{e+} 是具有 $e+$ 电荷的阳离子氧化剂;

e 是1-3的整数; 和

A^d 和 d 与以上定义相同。

阳离子氧化剂的例子包括: 茂铁, 烃基-取代的茂铁, Ag^+ 或 Pb^{+2} 。
 A^d 的优选实例是以上对于含有布朗斯特酸的活化用助催化剂定义时所述的那些阴离子, 尤其是(五氟苯基) 硼酸根。

另一种合适的形成离子的、起活化作用的助催化剂包括这样一种化合物, 它是由下式表示的碳鎓离子和非络合、相容性的阴离子的盐:

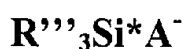


其中:

$\textcircled{+}$ 是 C_{1-20} 碳鎓离子; 和

A^- 如以上所定义。优选的碳鎓离子是三苯基甲基鎓。

其它合适的离子形成、活化用的助催化剂包括这样一种化合物, 它是由下式表示的硅鎓离子和非络合、相容性的阴离子的盐:



其中:

R''' 是 C_{1-10} 烷基, 和 A^- 如以上所定义。

优选的硅鎓盐活化助催化剂是 四(五氟苯基)硼酸三甲基硅鎓盐, 四(五氟苯基硼酸)三乙基硅鎓 盐和其醚取代的加合物。硅鎓盐已一般性公开于化学学会会志, 化学通讯 (J. Chem Soc. Chem. Comm.), 1993, 393-384, 以及 Lambert, J.B.等人, 有机金属化学 (Organometallics), 1994, 13, 2430-2443。上述硅鎓盐作为加聚催化剂的活化助催化剂的应用已经在US-A-5,625,087要求保护。

醇、硫醇、硅醇和脞与三(五氟苯基)硼烷的某些配合物也是有效的催化剂活化剂并可用于本发明中。此类助催化剂公开于USP 5,296,433。

本体电解的技术包括在包含非络合、惰性的阴离子的辅助电解质存在下, 将金属配合物在电解条件下进行电化学氧化反应。在该技术中, 电解所使用的溶剂、辅助电解质和电势应使得在反应过程中不会大量形成导致金属配合物失去催化活性的电解副产物。更具体地说, 合适的溶剂是这样一些物质, 它们(i)在电解条件下(一般在0-100℃之间)为液体, (ii)能够溶

解辅助电解质，和(iii)惰性。“惰性溶剂”是在电解所使用的反应条件下不被还原或氧化的那些溶剂。一般有可能根据所需电解反应来选择不受电解所用电势影响的溶剂和辅助电解质。合适的溶剂包括二卤苯(所有异构体)、二甲氧基乙烷(DME)和其混合物。

电解可在带有阴极和阳极(也分别称作工作电极和反电极)的标准电解槽中进行。构造电解槽的合适材料是玻璃，塑料，陶瓷和有玻璃敷层的金属。电极是由惰性导电材料制备的，这是指不受反应混合物或反应条件影响的导电材料。铂或钽是优选的惰性导电材料。通常离子可渗透膜如细孔玻璃熔料将电解槽分成两个室，工作电极室和反电极室。工作电极被浸入包括待活化的金属配合物，溶剂，辅助电解质和为调节电解或稳定配合物所需任何其它物质的反应介质中。反电极被浸入溶剂和辅助电解质的混合物中。所需要的电压可由理论计算或以试验方式通过使用浸入电解槽电解质中的参比电极如银电极来扫描电解槽来确定。也测定在没有电解的情况下的背景电解槽电流。当电流水平从所需水平降至背景电流水平时结束电解。按照这种方式，能够容易地检测出初始金属配合物的完全转化。

合适的辅助电解质是包括阳离子和相容性、非络合的阴离子 A^- 的盐类。优选的辅助电解质是对应于结构式 $G^+ A^-$ 的盐；

其中：

G^+ 是不与起始和最终的配合物反应的阳离子， A^- 是以上所定义。

阳离子 G^+ 的例子包括具有至多40个非氢原子的四烷基取代的铵或鏷阳离子。优选的阳离子是四正丁基铵-和四乙基铵-阳离子。

在由本体电解方法活化本发明的配合物的过程中，辅助电解质的阳离子到达反电极，并且 A^- 迁移到工作电极处变成所形成氧化产物的阴离子。溶剂或辅助电解质的阳离子是在反电极上按照与工作电极上形成的氧化金属配合物等摩尔的量被还原。优选的辅助电解质是在各烷基或全氟芳基上具有1-10个碳原子的四(全氟芳基)硼酸四烷基铵盐，尤其四(五氟苯基)硼酸四(正丁基铵)盐。

最近发现的产生活化助催化剂的电化学技术是在非络合相容性阴离子源存在下二硅烷化合物的电解。所有前述技术完全被公开于US-A5,372,682(同族EP-656,075和W095/00683)并作为权利来要求。在最后产

生阳离子金属配合物的众多活化技术中，在该过程中形成的此类配合物的量能够容易地通过测量在该过程中为形成活化配合物所使用的能量来测定。

铝氧烷，尤其是甲基铝氧烷或三异丁基铵盐改性的甲基铝氧烷也是合适的活化剂并可用于活化本发明的配合物。

最优选的活化助催化剂是三(五氟苯基)硼烷。

优选使用的金属配合物:活化用助催化剂的摩尔比是1:1000 - 2:1，更优选1:5 - 1.5:1，最优选1:2 - 1:1。

高度优选的配合物是:

四甲基环戊二烯基配合物类:

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(III),

二甲基·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(III),

二甲基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(III),

二甲基·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(III),

二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

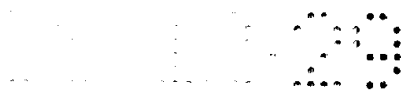
1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(III),

二甲基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),



1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(III),

二甲基·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)-硅烷合钛(II);,

1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)-硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)-硅烷合钛(III),

二甲基·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)-硅烷合钛(IV),

二苄基·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)-硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),



1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(III),

二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(III),

二甲基·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(III),

二甲基·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),



1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(III),

二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(III),

二甲基·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),



1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(III),

二甲基·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(III),

二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -四甲基环戊二烯基)硅烷合钛(IV),

2-甲基茚基配合物:



1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),



- 1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(III),
- 二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 二苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 1,3-戊二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(III),
- 二甲基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 二苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 1,4-二苯基1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(III),
- 二甲基·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 二苄基·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(TI5-2-甲基茚基)-硅烷合钛(II),
- 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)-硅烷合钛(III),
- 19-
- 二甲基·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)-硅烷合钛(IV),
- 二苄基·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)-硅烷合钛(IV),
- 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),



- 1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(III),
- 二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 2-(N,N 二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(III),
- 二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 二苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 1,4-二苄基1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(III),
- 二甲基·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 二苄基·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 1,4二苄基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 2-(N,N二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(III),
- 二甲基·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 二苄基·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),



2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基 1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(III),

1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV)

二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

2,3-二甲基茚基 配合物:

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)-硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)-硅烷合钛(III),

二甲基·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲基] $(\eta^5-2,3-二甲基茚基)$ 硅烷合钛(II),

2-(N,N 二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)二甲基] $(\eta^5-2,3-二甲基茚基)$ 硅烷合钛(III),

二甲基·(环十二烷基酰胺基)二甲基] $(\eta^5-2,3-二甲基茚基)$ 硅烷合钛(IV),

二苄基·(环十二烷基酰胺基)二甲基] $(\eta^5-2,3-二甲基茚基)$ 硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基] $(\eta^5-2,3-二甲基茚基)$ 硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基] $(\eta^5-2,3-二甲基茚基)$ 硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基] $(\eta^5-2,3-二甲基茚基)$ 硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基] $(\eta^5-2,3-二甲基茚基)$ 硅烷合钛(IV),

二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基] $(\eta^5-2,3-二甲基茚基)$ 硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基] $(\eta^5-2,3-二甲基茚基)$ 硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基] $(\eta^5-2,3-二甲基茚基)$ 硅烷合钛(II),

2-(N,N 二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基] $(\eta^5-2,3-二甲基茚基)$ 硅烷合钛(III),

二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基] $(\eta^5-2,3-二甲基茚基)$ 硅烷合钛(IV),

二苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基] $(\eta^5-2,3-二甲基茚基)$ 硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基] $(\eta^5-2,3-二甲基茚基)$ 硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基] $(\eta^5-2,3-二甲基茚基)$ 硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基] $(\eta^5-2,3-二甲基茚基)$ 硅烷合钛(III),

二甲基·(叔丁基酰胺基)二甲基] $(\eta^5-2,3-二甲基茚基)$ 硅烷合钛(IV),

二苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基] $(\eta^5-2,3-二甲基茚基)$ 硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)-硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)-硅烷合钛(III),

二甲基·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)-硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)-硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)-硅烷合钛(III),

二甲基·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)-硅烷合钛(IV),

二苄基·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)-硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苺基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苺基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苺基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)-硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苺基·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苺基·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苺基·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苺基·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基 η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3-二甲基茚基)硅烷合钛(IV),

3-甲基茚基配合物:

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),

- 1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 2-(N,N-二甲基氨基)苺基·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(III),
- 二甲基·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 二苺基·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 1,4-二苺基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 2-(N,N-二甲基氨基)苺基·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(III),
- 二甲基·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 二苺基·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 1,4-二苺基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 2-(N,N-二甲基氨基)苺基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(III),
- 二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 二苺基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 1,4-二苺基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 2-(N,N-二甲基氨基)苺基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(III),
- 二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 二苺基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 1,4-二苺基-1,3-丁二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 1,3-戊二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),

二甲基·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茚基)-硅烷合钛(III),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茚基)-硅烷合钛(III),

二甲基·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茚基)-硅烷合钛(IV),

二苄基·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茚基)-硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),

- 1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(III),
- 二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 二苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(III),
- 二甲基·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV), 二苄基·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(III),
- 二甲基·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 二苄基·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(III),
- 二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),
- 1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),
- 1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II)

1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N 二甲基氨基)苄基 · (1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基 · (1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基 · (1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -3-甲基茚基)硅烷合钛(IV),

2-甲基-3-乙基茚基配合物:

1,4-二苄基-1,3-丁二烯 · (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯 · (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基 · (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基 · (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基 · (叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯 · (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛, (II)

1,3-戊二烯 · (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N二甲基氨基)苄基 · (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)-硅烷合钛(III),

二甲基 · (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基 · (正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯 · (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯 · (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基 · (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基 · (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基 · (环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)-硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)-硅烷合钛(III),

二甲基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)-硅烷合钛, (III),

二甲基·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)-硅烷合钛(IV),

二苄基·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)-硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

二苺基·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苺基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苺基·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

二苺基·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苺基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苺基·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

二苺基·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷合钛(IV),

2,3,4,6-四甲基茚基配合物

1,4-二苺基-1,3-丁二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(III),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)-硅烷合钛(III),

二甲基·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(叔丁基苯胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·, (环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV), 和

二苄基·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6-四甲基茚基)硅烷合钛(IV)

2,3,4,6,7-五甲基茚基 配合物:

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(正丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(环十二烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -1-,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(叔丁基酰胺基)二甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(正丁基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苯基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(环十二烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -1-,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二异丙氧基(η^5 -7,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(正丁基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(环十二烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -1,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(1-金刚烷基酰胺基)二甲氧基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(正丁基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(环十二烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

二苄基·(2,4,6-三甲基苯胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),

1,4-二苄基-1,3-丁二烯·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

1,3-戊二烯·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(II),

2-(N,N-二甲基氨基)苄基·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(III),

二甲基·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV),和

二苄基·(1-金刚烷基酰胺基)乙氧基甲基(η^5 -2,3,4,6,7-五甲基茚基)硅烷合钛(IV)。

一般来说,根据本发明的聚合反应是在现有技术中对于齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)或卡明斯基-圣(Kaminsky Sinn)型聚合反应众所周知的条件下进行的,即温度0-250℃和压力是从常压至1000大气压(100Mpa)。若需要,可以使用悬浮、溶液、淤浆、气相或其它聚合工艺条件,然而,溶液聚合工艺条件,尤其连续溶液聚合方法条件是优选的。载体虽然可以使用,但优选以均相方式使用催化剂,即它们被溶于溶剂中。当然,如果催化剂和其助催化剂组分被直接加入到聚合工艺中则就地形成活化催化剂体系,并且包含缩合单体的合适溶剂或稀释剂(如己烷或异辛烷)也可以使用。优选地,活性催化剂是在加入到聚合混合物中之前单独在合适的溶剂中,如在滑流(slip stream)中形成的。

正如前面所提及的,本发明的催化剂体系尤其可用于以高产率和生产率制备EP和EPDM共聚物。所使用的方法可以是溶液或淤浆方法,两者在现有技术中是已知的。Kaminsky,聚合物科学杂志(J. Poly. Sci.),第23卷,2151-64页(1985)报道了可溶性的二甲基·双(环戊二烯基)合锆-铝氧烷催化剂体系在EP和EPDM弹性体的溶液聚合反应中的使用。USP5,229,478公开了使用类似双(环戊二烯基)锆催化剂体系的淤浆聚合方法。

一般来说，需要在提高了二烯烃单体化合物的反应活性的条件下生产EP和EPDM弹性体，其原因是按照以下方式解释在USP5,229,478中，它仍然是真实的。影响生产成本和因此EPDM的应用前景的主要因素是二烯烃单体的成本。二烯烃是比乙烯或丙烯更昂贵的单体物质。使用先前已知的金属茂催化剂时，二烯烃单体的反应活性低于乙烯和丙烯的反应活性。因此，为了将所需量的二烯烃引入以生产出具有可接受快速固化速率的EPDM，需要使二烯烃单体浓度(基于所存在单体的总浓度的百分数表示)显著高于需要在最终EPDM产物中引入的二烯烃的百分数。由于必须从聚合反应器料流中回收大量的未反应二烯烃单体来加以回用，生产成本不可避免地提高。

进一步提高EPDM的成本的是以下事实，一般，烯烃聚合催化剂与二烯烃的接触，尤其在为在最终的EPDM产物中产生预定水平的二烯烃引入量所需要的二烯烃单体的高浓度下，常常会降低催化剂引发乙烯和丙烯单体的聚合反应的速率或活性。相应地，需要较低的产出量和较长的反应时间，与乙烯-丙烯共聚物弹性体或其它 α -烯烃共聚物弹性体的生产相比而言。

理想的是，选择金属茂催化剂，尤其是选用单环戊二烯基或茚基金属茂催化剂能够提高二烯烃反应活性，导致以高产率制备出EPDM聚合物。例如，前面描述的单环戊二烯基和茚基金属茂催化剂在这方面表现良好。此外，这些催化剂体系能够经济地生产出二烯烃含量高达20wt%或更高的快速固化型EPDM聚合物。

作为本发明的溶液聚合实施方案的进一步说明，参见附图。在附图中描述的实施方案中的可选择性采用的方面用虚线绘出。

在图1中，该方法是按照包括两个主要区域或步骤来说明的，即(1)聚合物形成和(2)聚合物回收，以及溶剂和未反应单体回收和回用或后处理。在第一区域中，试剂按照合适的比例和在合适的条件下混合形成所需要的聚合物，而在第二区域中，将所需聚合物与未反应单体和溶剂分离。聚合物被回收后贮存和/或使用，溶剂被回用，未反应单体被回用或后处理(这一选择取决于各种因素如单体浓度和单体价格)。

图2说明了图1的区域I的单个反应器实施方案。在这一实施方案中，各种试剂，即乙烯、一种或多种 α -烯烃、选择性使用的一种或多种二烯烃、溶剂、催化剂和选择性使用的分子量调节剂(如氢气)被加入到任何合适设计的单个反应器如搅拌釜或环管中。在反应器中在合适的条件下使这些试剂进行接触形成所需聚合物，然后将反应器的排出料转移至区域II中。所有的排出料能够一次性转移至区域II中(在单程通过或其它间歇反应器情况下)，或以仅仅构成反应物料的一部分(典型为一小部分)的溢出料流的形式转移(在连续工艺情况下，其中输出料流是与反应试剂加料速率相同的速率从反应器中溢出以保持聚合反应在稳态条件下)。来自区域II的回收溶剂和未反应单体能够被回用至区域I中。

图3说明了图1的区域I的优选实施方案，其中两个反应器在构造和操作上是串联的，即一个反应器的输出物料被加入到第二个反应器中。两个反应器可相同或不同，但优选的是，两个反应器是相同的并且两个反应器都是环管式反应器。反应器可按照相同或不同的模式进行操作，但优选的是第一反应器是以促进形成所需聚合物的高分子量级分的这样一种方式操作，而第二反应器(即接受第一反应器的输出物料作为原料的反应器)是以促进形成所需聚合物的低分子量级分的这样一种方式操作。

在第一反应器和第二反应器之间的温度差异将影响最终产物的分子量分布(MWD)，温度差异越大，MWD越宽。而各反应器的操作温度将取决于许多因素，如 α -烯烃，二烯烃(若使用的话)，催化剂，溶剂，设备和设备设计参数，压力，流速和湍流情况，反应试剂的相对量和所需产物性能，第一反应器的典型操作温度是在65℃和90℃之间，第二反应器的典型操作温度是在85℃和120℃之间。在各反应器中反应物的停留时间也取决于这些因素，但在各反应器中反应物的典型停留时间是在2分钟和90分钟之间。

乙烯， α -烯烃，二烯烃(若使用的话)，溶剂和选择性使用的氢气是按照所需比例由任何方便的方式加以掺混，然后将掺混物引入第一反应器中，第一反应器即排出物料用作其它或第二反应器的原料的反应器。催化剂典型地与其它试剂独立地被加入到第一反应器中。优选地，第一和第二反应器是以连续的方式进行操作，以使得随着来自第一反应器的输出物料

被作为原料加入到第二反应器中，将附加的试剂加入到第一反应器中以保持反应物料处在稳态下，即保持乙烯、 α -烯烃、二烯烃(若使用的话)、溶剂、催化剂和分子量调节剂(若使用的话)有比较恒定和成比例的浓度。

第一和第二反应器相互以流体连通，典型地通过一个或多个管子连通。这些管子典型地装有一个或多个混合机(使反应物料更加均匀的掺混)。

与第一反应器一样，乙烯、 α -烯烃、二烯烃(如果使用的话)、溶剂和选择性使用的氢气是按照所需比例由任何方便的方式加以掺混，然后将掺混物引入第二反应器中，第二反应器即接受其它或第一反应器的排出物料用作原料的反应器。同样，催化剂(与第一反应器中使用的催化剂相同或不同)典型地与其它试剂独立地被加入到第二反应器中。来自第一反应器的输出物料典型地含有1-30wt%的固体(即聚合物)，它可与其它试剂独立地加入到第二反应器中，或在被加入到第二反应器中之前首先与其它试剂中的一种或多种掺混。来自第二反应器的输出物料典型地含有8-30wt%的固体，然后转移到区域II中，在其中所需聚合物产物与溶剂和未反应单体分离，后者(即溶剂和未反应单体)各自回用至区域I或以安全或环境可接受的方式进行后处理。

图4说明了图1的区域I的一种优选实施方案，其中两个反应器以并联方式构造和操作，即，没有任何一台反应器产生另一反应器的原料。这里，两个反应器同样可以相同或不同，但优选的是一个与另一个相同并且各自都是环管式反应器。反应器可以相同或不同的模式进行操作，但优选的是一个反应器是以促进形成所需聚合物的高分子量级分的一种方式进行操作，而另一个反应器是以促进形成所需聚合物的低分子量级分的方式进行操作。优选的是，各反应器是以稳态进行操作，操作温度和试剂停留时间与串联构造和操作的反应器类似。根据需要，可以使用混合机、泵和其它设备。

来自各反应器的输出物料典型地含有约1-约30wt%的固体。虽然来自各反应器的输出物料可单独地输送至区域II，但是典型地，来自各反应器的输出物料在进入区域II之前互相混合。

图5说明了包括三个反应器的本发明实施方案的四种可能的构造模式。构造模式A描绘了三个串联的反应器，来自第一个反应器的输出物料用作第二反应器的原料，来自第二反应器的输出物料用作第三反应器的原料。构造模式B描绘了三个并联的反应器，其中没有任何一个反应器使用来自其它反应器中的物料作为原料。构造模式C描绘了其中两个反应器串联和这两个串联的反应器与第三个反应器并联的三个反应器。构造模式D描绘了其中两个反应器并联和这两个并联的反应器与第三个反应器串联的三个反应器。对于包括四个或更多个反应器的实施方案能够描绘出类似的构造模式。

图6说明了本发明的区域II的一个实施方案。反应产物，即包含高和分子量级分的最终EP或EPDM产物是从区域I(它是在反应产物不再引入到另一反应器中的地方终止)中排出并转移到第一阶段溶剂回收系统中。反应产物典型地含有8wt% - 30wt%的固体，并包括EP或EPDM共聚物、溶剂、未反应共聚单体、催化剂和催化剂残余物，以及残余量的氢气。共聚物的回收需要它与其它组分分离，根据本发明，这要在不使用蒸汽提取方法的情况下，即主要在水条件下进行(虽然少量的水可以存在于反应产物中，例如，它来源于作为催化剂的硼烷组分的减活剂)。

来自区域I的反应产物或产物料流典型地处在90 - 120℃之间温度下(在两个反应器构造模式中第二反应器的操作温度)，对于快速脱挥发分装置是第一阶段溶剂回收区域的实施方案来说，该料流的温度优选通过让该料流经过一系列热交换器而升高至210 - 250℃。在脱挥发分装置中，产物料流经受至少50%的压降，导致大部分的溶剂和未反应单体闪蒸出来，以实施最终的分离、回用和提纯或后处理。产物料流的剩余部分，即冷凝的或含有聚合物的相，典型地通过在正压(例如5 - 100psig(35 - 700kPa))下操作的齿轮泵被排出到第二阶段溶剂回收区域中，该区域例如是真空挤出机或其它真空容器或热干燥机。在此时，产物料流的固体含量已提高了100%，例如达到20 - 80wt%。

第二阶段回收区域是在这样的条件下进行的：其中产物料流以熔化状态转移至聚合物分离区域中之前该产物料流的固体含量提高到99%wt以

上。这一区域包括其中聚合物产物被处理以供它用、贮存和/或运输的任何设备，例如切料机或打包机。

在本发明的另一种实施方案中，该方法包括两个以上的无水溶剂回收操作，其中最终产物的固体浓度是高于99wt%。例如，两个闪蒸器能够与真空挤出机或热干燥机组合使用或者三个闪蒸器能够与至少一个在真空条件下操作的容器串联操作。

在本发明的其它实施方案中，第一阶段溶剂回收区域可包括热干燥机或真空挤出机，而第二阶段溶剂回收区域可包括快速脱挥发分装置。此外，第一和第二阶段溶剂回收区域可包括快速脱挥发分装置或真空挤出机或热干燥机。

在本发明的又一种实施方案中，添加剂、改性剂和其它原料能够与EP或EPDM产物共混。这些物质中的某些，如抗氧化剂，能够直接加入到这些反应器的一个或多个中或当产物从一个反应器进入到另一个反应器的过程中将其加入该产物中。然而，典型的是，直至在产品流从所通过的最后一个反应器中排出以后，才将这些添加剂物质加入。例如，在进入热交换器之前，产品流可与诸如加工助剂(例如硬脂酸钙)、催化剂减活剂(例如少量的水(它使任何残留的硼助催化剂失去活性))、抗氧化剂(例如Irganox® 1076(由汽巴-嘉基公司制造和销售的受阻酚))和促进交联的过氧化物(进而促进门尼粘度的提高)之类的物质。

优选的EP或EPDM产物是用不含铝的金属茂制造的(铝的存在对产品某些物理性能如色彩有损害)。而且，由于这些无铝催化剂的高效率，催化剂的需要量较少，而且正是需要量较少，在最终产物中存在较少的催化剂残余物。事实上在最终产物中存在如此少量的催化剂残余物，这些实施方案的方法不需要在常规的方法中使用的残余催化剂除去或后处理步骤。由本发明的方法制备的EP和EPDM产物基本上不含色料。

可通过使用任何常规的聚烯烃加工技术从由本发明方法制备的EP和/或EPDM制得制品。有用的制品包括膜材(如流延膜，吹塑膜和挤出涂敷膜)，纤维(如USP 4,340,563, USP 4,663,220, USP 4,668,566或USP 4,322,027中公开的短纤维、纺粘纤维或熔融吹塑纤维体系，和在USP 4,413,110中公开的凝胶纺丝纤维体系)，机织织物或无纺布(如在USP

3,485,706中公开的射流喷网法非织造织物)或从此类纤维制造的结构体(包括, 这些纤维与其它纤维如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或棉料的共混物)和模制品(如通过使用注塑方法、吹塑方法或旋转模塑方法制造的那些)。这里描述的新型聚合物也可用于电线和电缆包敷操作, 以及用于真空成形操作的片材挤出。

实施例

实施例1-4的聚合物产物是通过使用两个串联操作的连续搅拌式反应器以溶液聚合方法生产的。在这些实施例中使用的催化剂是就地形成的, 由其中钛处于4+氧化态的单环戊二烯基金属茂配合物、三(五氟苯基)硼烷活化剂和改性甲基铝氧烷(MMAO)清除剂组成。实施例1-4的聚合物产物各自用1250ppm硬脂酸钙、1000ppm IrganoxTM 1076和1600ppm PEPQTM加以稳定。IrganoxTM 1076是受阻酚稳定剂, 即3,5-二叔丁基-4-羟基肉桂酸十八烷基酯, PEPQTM是膦酸酯稳定剂, 即4,4'-亚联苯基二膦酸四(2,4-二叔丁基苯酚)酯。Irganox是汽巴-嘉基公司的商标并由其制造。PEPQ是Sandoz公司的商标并由其制造。这些添加剂被加入到第二反应器排泄料流中。

乙烯被加入到构成反应器原料流的由Isopar E(由Exxon制造的C₈-C₁₀饱和烃的混合物)、丙烯和5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)组成的混合物中。这一原料流被连续注射到第一反应器中。为第二反应器制备类似的反应器原料流, 只是在将乙烯与稀释剂和共聚单体混合之前将氢气与乙烯混合。反应器1和2的反应器原料流组成分别列于表2和3中。实施例1-4的聚合反应是在稳态下进行的, 即, 恒定的反应物浓度和连续输入溶剂、单体和催化剂, 并连续排出未反应单体、溶剂和聚合物。对于这些聚合反应, 第一反应器压力保持在550psig (3.8 MPa), 第二反应器压力被保持在525 psig (3.6 MPa)。

在聚合反应之后, 反应器排泄料流被引入闪蒸器中, 在其中固体浓度被提高至少100%。一部分的未反应单体, 即ENB、乙烯和丙烯, 和未利用的稀释剂然后被收集和进行后处理, 来自闪蒸器的产物排泄料流然后被转移至脱挥发分挤出机中。残余的未反应单体和未利用稀释剂被除去和废

弃，然后所得到的聚合物线材在水浴中被冷却后被短切成粒料。表1描述了总体工艺条件。

表1 总体工艺条件

实施例	1	2	3	4
总体乙烯转化率, %	77.0	72.9	52.7	78.1
聚乙烯中的丙烯含量, mol%	17.72	19.88	32.78	38.28
聚乙烯中的丙烯含量, wt%	23.24	25.89	40.66	45.85
总丙烯转化率, %	43.1	43.9	27.4	52.4
丙烯/总单体比	0.32	0.34	0.52	0.52
聚乙烯中的ENB含量, mol%	0.98	0.93	0.81	1.08
聚乙烯中的ENB含量, wt%	5.69	5.35	4.43	5.74
总ENB转化率, %	27.66	25.53	14.31	31.27
ENB/总单体比	0.12	0.12	0.11	0.11
溶剂 + ENB + 丙烯/乙烯比	9.45	12.10	13.13	19.83
催化剂效率, 百万 kg聚合物/kg Ti	0.994	1.409	2.059	0.283

表2
第一反应器工艺条件

实施例	1	2	3	4
来自第一反应器的总聚合物的百分数*, %	22.9	30.7	34.1	20.3
第一反应器的乙烯转化率*, %	48.7	48.7	36.3	36.3
聚乙烯中的丙烯含量*, mol%	15.24	15.24	32.06	32.06
聚乙烯中的丙烯含量*, wt%	20.20	20.20	39.87	39.87
第一反应器的丙烯转化率*, %	23.7	23.3	19.8	19.7
丙烯/总单体进料比	0.31	0.32	0.51	0.51
聚乙烯中ENB含量*, mol%	0.99	0.99	0.81	0.81
聚乙烯中ENB含量*, wt%	5.80	5.80	4.46	4.46
第一反应器中ENB转化率*, %	16.88	16.49	11.26	11.26
ENB/总单体比	0.13	0.13	0.10	0.10
溶剂 + ENB + 聚丙烯/乙烯比	11.26	11.03	14.53	14.54
氢气浓度, mol%	0	0	0	0
固体, wt%	5.37	5.47	4.20	4.20
进料温度, °C	9.9	10.9	7.1	7.3
反应器温度, °C	82.7	81.6	69.7	69.2
排泄温度, °C	105.0	99.0	89.0	85.9
催化剂效率, 百万 kg聚合物/kg Ti	2.105	3.231	3.192	2.124

*计算值

表3
第二反应器工艺条件

实施例	1	2	3	4
第二反应器中乙烯转化率*, %	71.8	64.3	42.2	73.1
聚乙烯中的丙烯含量*, mol%	18.47	21.98	33.16	39.95
聚乙烯中的丙烯含量*, wt%	24.14	28.41	41.07	47.37
第二反应器中丙烯转化率*, %	37.8	37.3	20.1	47.5
丙烯/总单体新鲜进料比	0.33	0.36	0.53	0.53
丙烯/总单体总体比	0.34	0.37	0.54	0.54
聚乙烯中ENB含量*, mol%	0.97	0.90	0.80	1.15
聚乙烯中ENB含量*, wt%	5.65	5.16	4.42	6.07
第二反应器中ENB转化率*, %	22.67	18.62	9.88	27.70
ENB/总单体新鲜进料比	0.12	0.11	0.12	0.12
ENB/总单体总体比	0.13	0.13	0.12	0.12
溶剂 + ENB + 丙烯/乙烯新鲜进料比	8.36	13.16	11.72	25.18
溶剂 + ENB + 丙烯/乙烯总体进料比	11.70	15.98	16.04	24.27
氢气浓度, mol%	0.081	0	0	0
固体, wt%	10.45	8.23	6.90	7.80
进料温度, ℃	14.3	14.2	13.8	7.8
反应器温度, ℃	115.0	104.1	95.3	91.6
催化剂效率, 百万kg聚合物/kg Ti	0.859	1.127	1.739	0.231

*计算值

表4 进料速率

实施例	1	2	3	4
乙烯, 第一反应器, kg/hr(pph ^{**})	0.684 (1.50)	0.667 (1.47)	0.685 (1.51)	0.685 (1.51)
丙烯, 第一反应器, kg/hr(pph)	0.381 (0.84)	0.381 (0.84)	0.903 (1.99)	0.903 (1.99)
ENB, 第一反应器, kg/hr(pph)	0.154 (0.34)	0.154 (0.34)	0.177 (0.39)	0.177 (0.39)
Isopar E, 第一反应器, kg/hr(pph)	6.305 (13.90)	6.278 (13.84)	8.437 (18.60)	8.215 (18.11)
氢气, 第一反应器, sccm ^{***}	0	0	0	0
聚乙烯速率*, kg/hr(pph)	0.454 (1.0)	0.454 (1.0)	0.454 (1.0)	0.454 (1.0)
乙烯, 第二反应器, kg/hr(pph)	1.129 (2.49)	0.680 (1.50)	0.676 (1.49)	0.676 (1.49)
丙烯, 第二反应器, kg/hr(pph)	0.676 (1.49)	0.463 (1.02)	1.04 (2.29)	1.02 (2.25)
ENB, 第二反应器, kg/hr(pph)	0.25 (0.55)	0.15 (0.32)	0.23 (0.50)	0.23 (0.50)
Isopar E, 第二反应器, kg/hr(pph)	8.151 (17.97)	8.151 (17.97)	6.369 (14.04)	14.96 (32.97)
氢气, 第二反应器, sccm	9.97	0	0	0
聚乙烯速率*, kg/hr(pph)	1.5 (3.3)	1 (2.2)	0.86 (1.9)	1.8 (3.9)
添加剂流速, kg/hr(pph)	0.54 (1.2)	0.41 (0.9)	0.36 (0.8)	0.36 (0.8)
催化剂, 第一反应器, ml/min	4.92	3.13	3.23	4.85
硼烷助催化剂, 第一反应器, ml/min	5.43	3.46	2.69	4.08
MMAO, 第一反应器, ml/min	8.98	5.73	4.32	6.56
第一反应器硼烷/Ti摩尔比	4.9	5.0	3.4	3.5
第一反应器MMAO/Ti摩尔比	7.9	7.9	11.7	11.9
催化剂, 第二反应器, ml/min	4.96	2.4	2.79	10.71
硼烷助催化剂, 第二反应器, ml/min	3.70	1.64	4.17	9.24
MMAO, 第二反应器, ml/min	7.00	3.50	3.90	4.90
第二反应器硼烷/Ti摩尔比	3.0	3.0	3.0	3.5
第二反应器MMAO/Ti摩尔比	3.0	3.0	3.0	3.0

*计算值

****pph = 磅/小时**

*****sccm = 标准立方厘米/分钟**

图 1

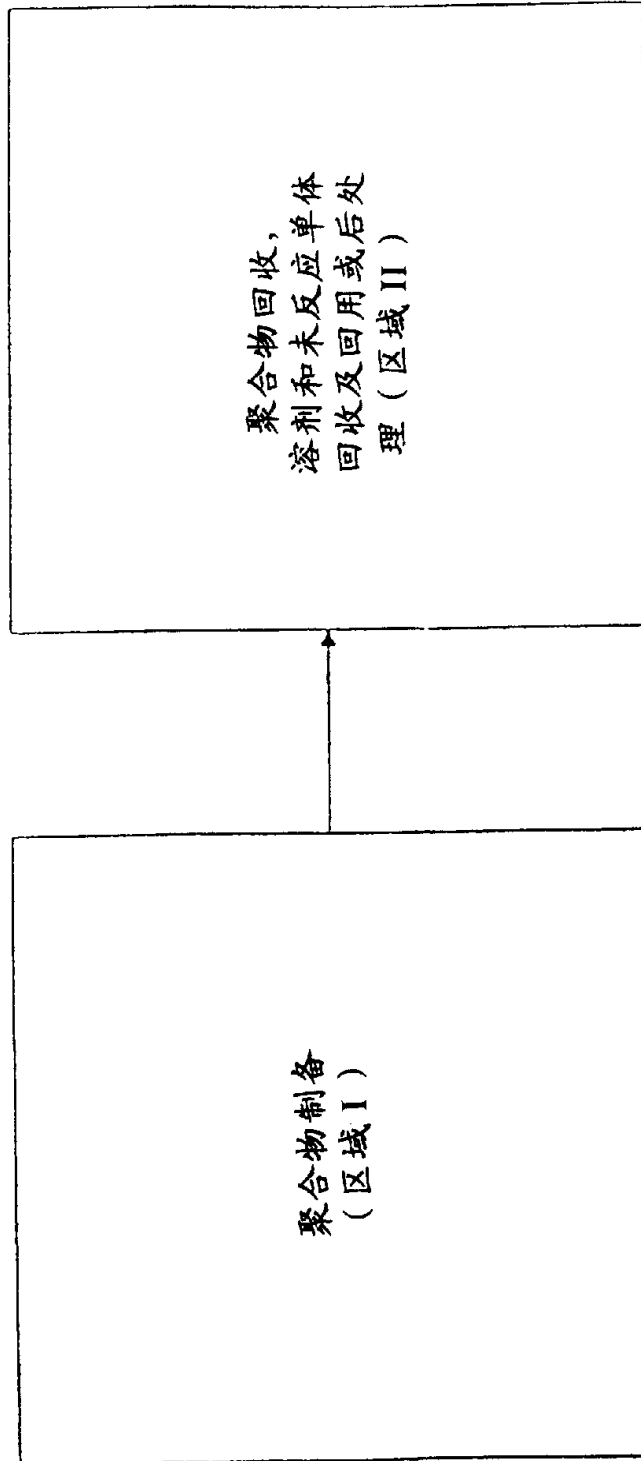




图 2

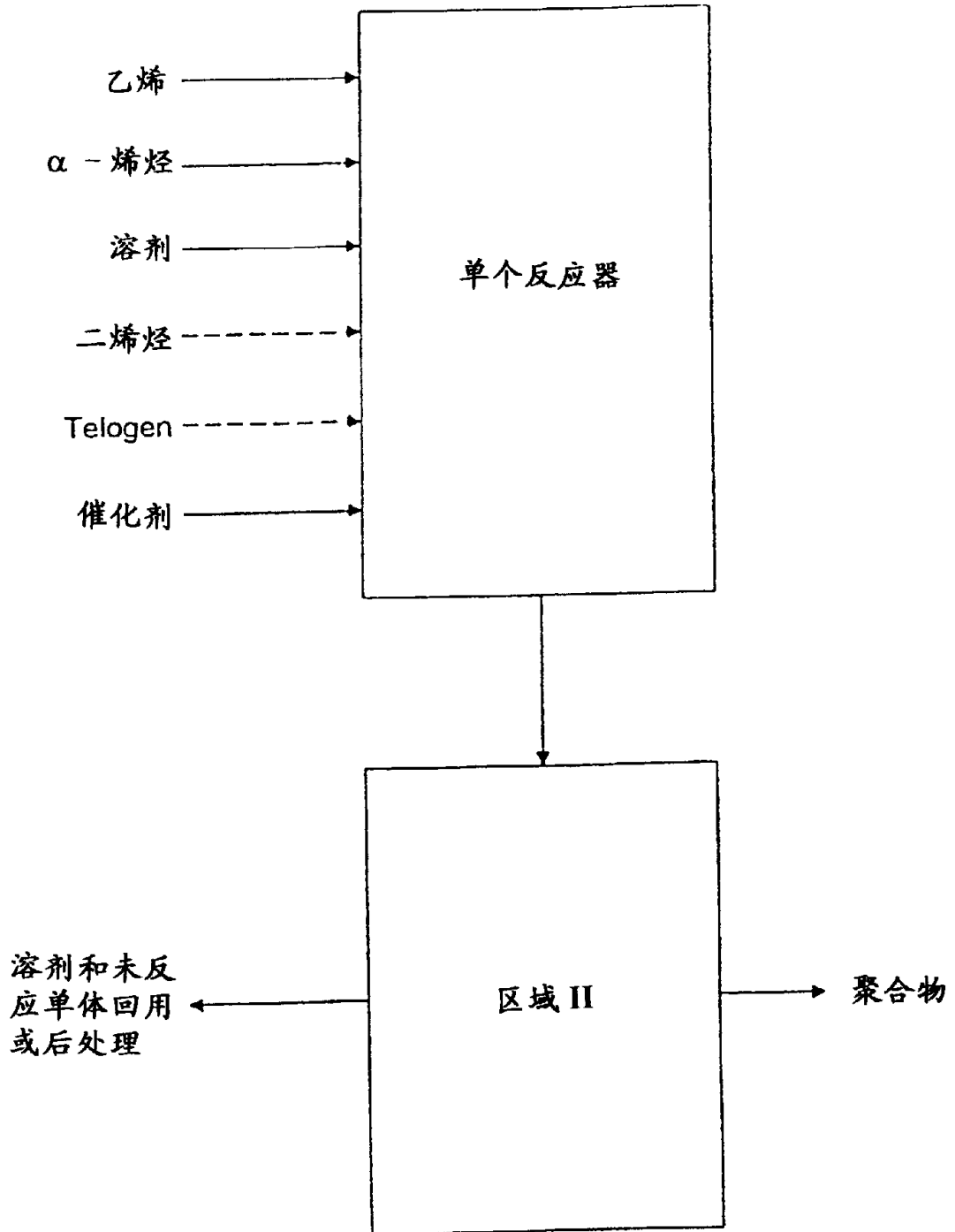


图 3

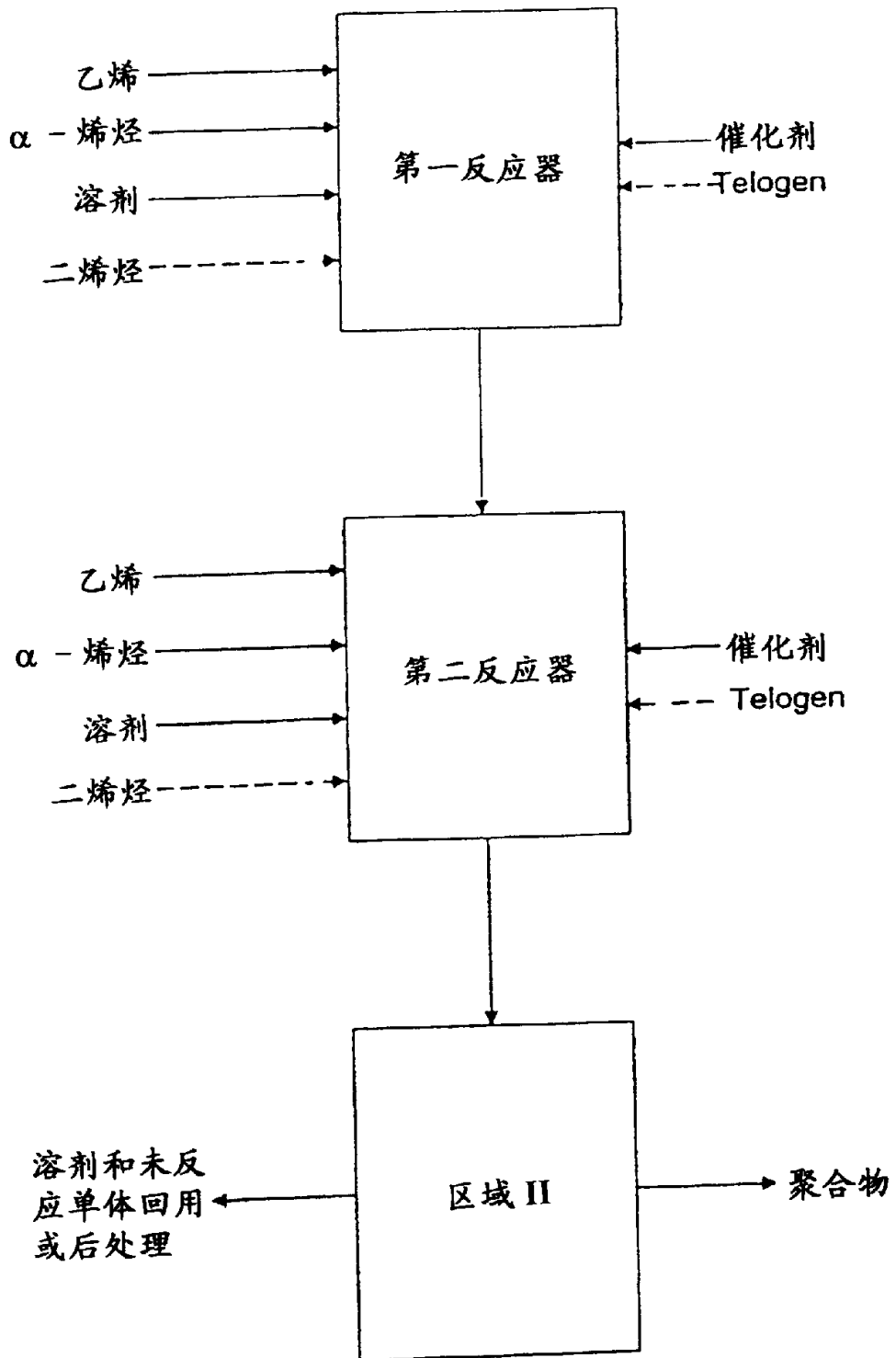


图 4

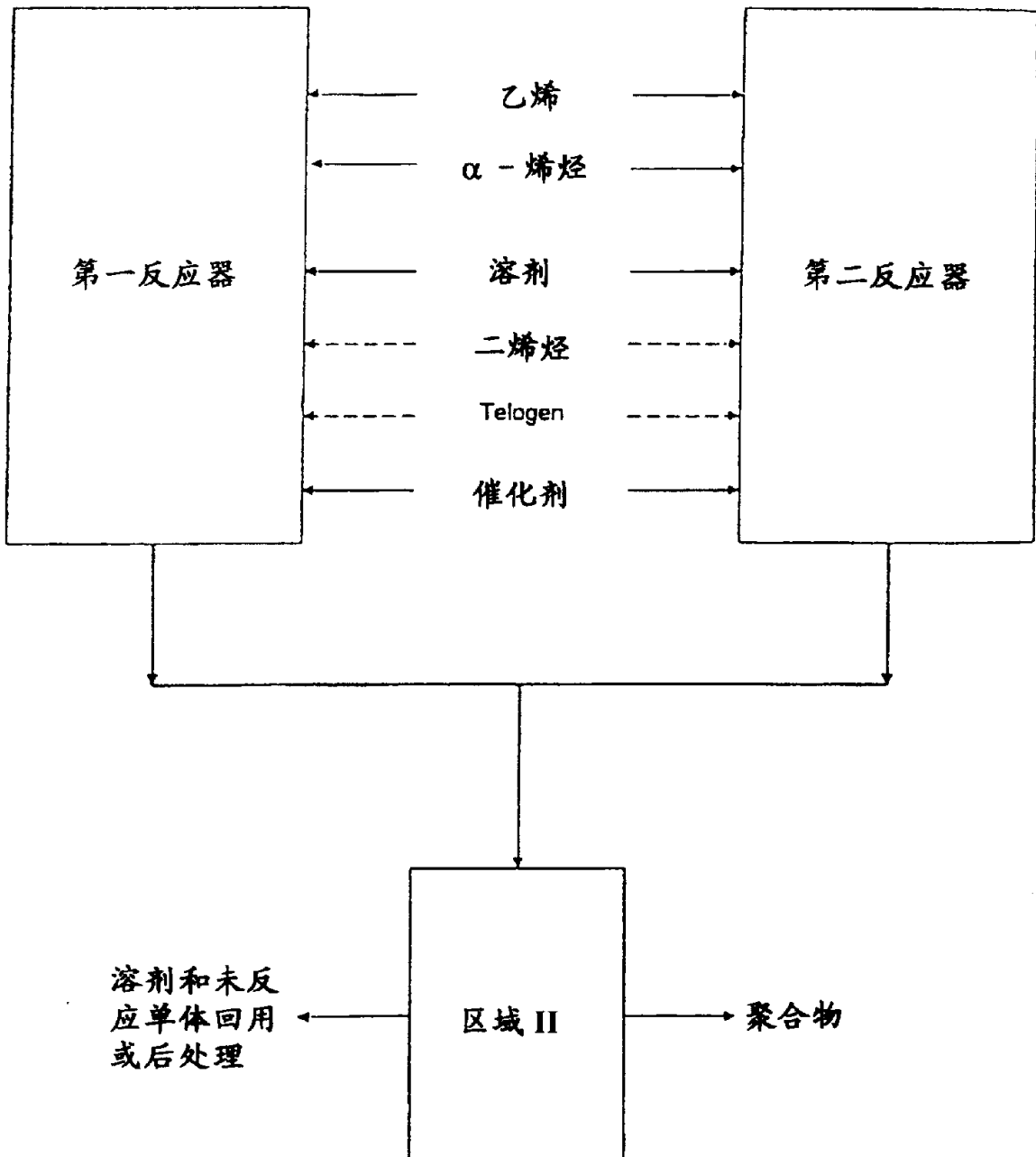


图 5

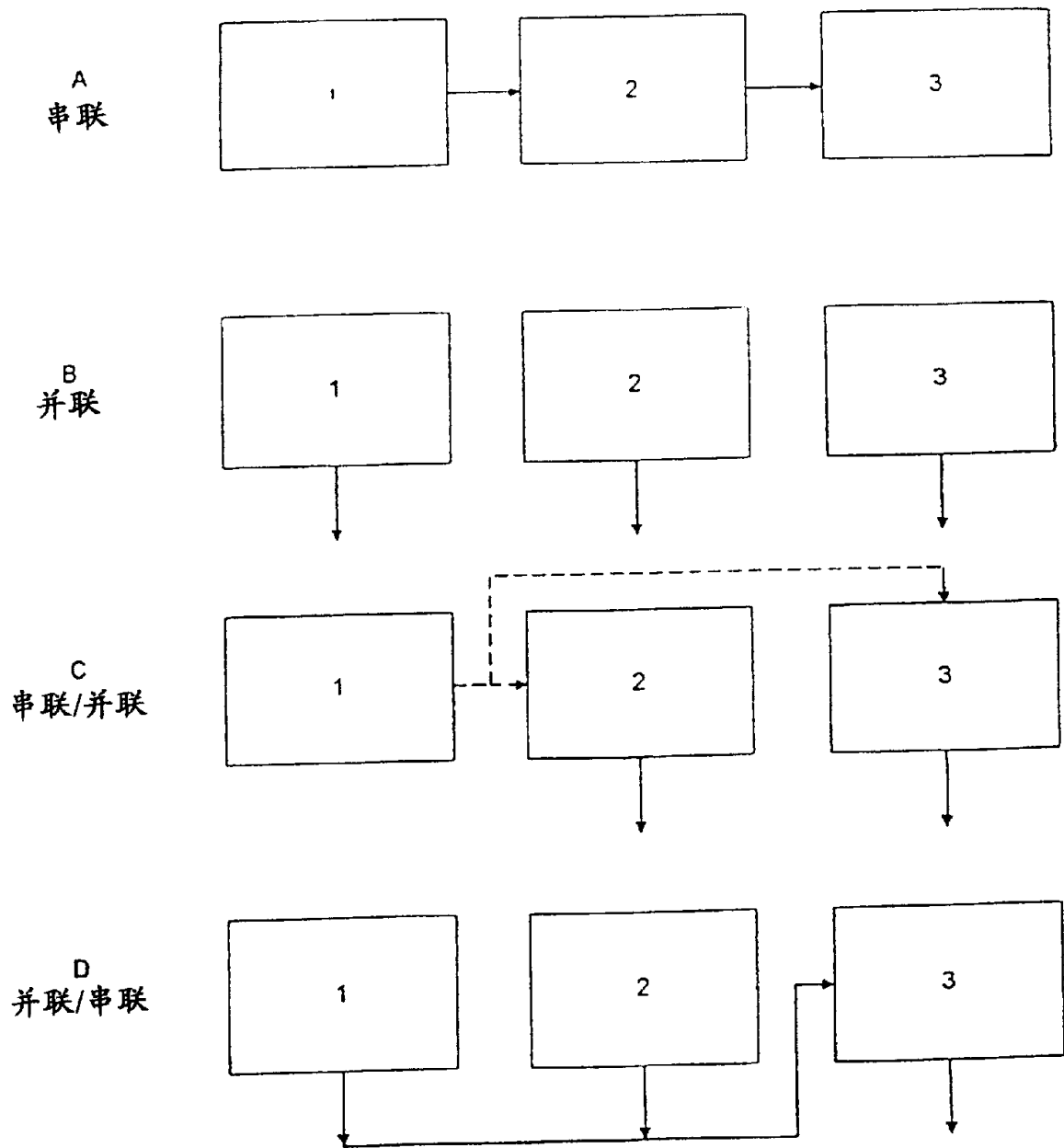


图 6

