

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

C07F 17/00 (2006.01)

C08F 4/642 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

专利号 ZL 01813395.9

[45] 授权公告日 2006年9月13日

[11] 授权公告号 CN 1274701C

[22] 申请日 2001.5.21 [21] 申请号 01813395.9

[30] 优先权

[32] 2000. 6. 30 [33] US [31] 60/215,459

[32] 2000. 7. 19 [33] US [31] 09/619,750

[32] 2000. 7. 19 [33] US [31] 09/619,757

[32] 2000. 7. 19 [33] US [31] 09/620,046

[32] 2000. 7. 19 [33] US [31] 09/620,302

[32] 2000. 7. 19 [33] US [31] 09/620,341

[32] 2000. 7. 19 [33] US [31] 09/620,613

[32] 2000. 6. 30 [33] US [31] 60/215,597

[32] 2000. 7. 19 [33] US [31] 09/619,749

[86] 国际申请 PCT/US2001/016425 2001.5.21

[87] 国际公布 WO2002/002575 英 2002.1.10

[85] 进入国家阶段日期 2003.1.27

[71] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 M·C·库奇塔 U·M·斯特林

R·T·李 W·T·海古德

T·J·伯克哈特

审查员 周子文

[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 邓毅

权利要求书 4 页 说明书 51 页

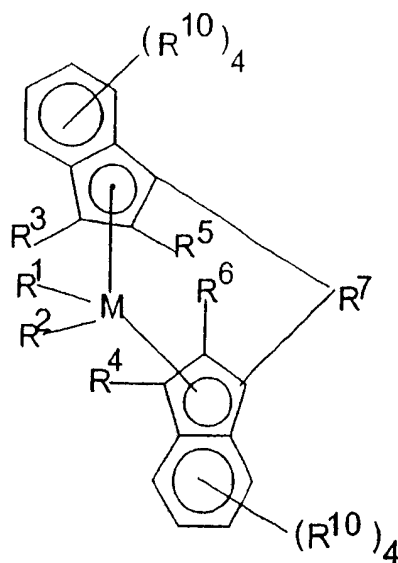
[54] 发明名称

用于烯烃聚合的含有桥接 4 - 苯基 - 茛基配体的金属茂

[57] 摘要

本发明涉及金属茂组合物和它们在烯烃聚合，特别是丙烯聚合用催化剂体系制备中的用途。在一个实施方案中，本发明的金属茂可由通式表示：其中 M 是周期表 4, 5, 或 6 族的金属，优选锆、铪和钛，最优选锆；R⁷ 是其中 R¹⁷ - R²⁴ 如对于 R¹ 和 R² 所定义，或两个或多个相邻的基团 R¹⁷ - R²⁴，包括 R²⁰ 和 R²¹，与连接它们的原子一起形成一个或多个环；M² 是碳、硅、锆或锡。

1. 一种由如下通式表示的化合物:



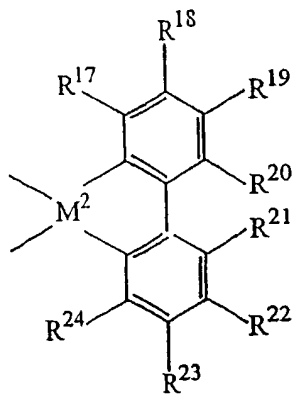
其中 M 选自钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼和钨;

R^1 和 R^2 可以相同或不同, 且每个是氢原子、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_6-C_{10} 芳氧基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_7-C_{40} 烷芳基、 C_8-C_{40} 芳烯基、OH 基团或卤素原子; 或 R^1 和 R^2 是共轭二烯烃, 它非必要地被一个或多个烃基、三(烃基)甲硅烷基或三(烃基)甲硅烷基烃基取代, 该二烯烃含有至多不计入氢的 30 个原子;

R^3 和 R^4 可以相同或不同, 且每个是氢原子、卤素原子、可以卤化的 C_1-C_{10} 烷基、可以卤化的 C_6-C_{10} 芳基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_7-C_{40} 烷芳基、 C_8-C_{40} 芳烯基、 $-NR'_2$ 、 $-SR'$ 、 $-OR'$ 、 $-OSiR'_3$ 或 $-PR'_2$ 基团, 其中: R' 是卤素原子、 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{10} 芳基之一;

R^5 和 R^6 可以相同或不同, 且每个是氢原子、卤素原子、可以卤化的 C_1-C_{10} 烷基、可以卤化的 C_6-C_{10} 芳基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_7-C_{40} 烷芳基、 C_8-C_{40} 芳烯基、 $-NR'_2$ 、 $-SR'$ 、 $-OR'$ 、 $-OSiR'_3$ 或 PR'_2 基团, 其中 R' 是卤素原子、 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{10} 芳基之一;

R^7 是



其中：R¹⁷-R²⁴可以相同或不同，且每个是氢原子、C₁-C₁₀烷基、C₁-C₄₀烷氧基、C₆-C₁₀芳基、C₆-C₁₀芳氧基、C₂-C₁₀烯基、C₇-C₄₀芳烷基、C₇-C₄₀烷芳基、C₈-C₄₀芳烯基、OH基团或卤素原子，或两个或多个相邻的R¹⁷-R²⁴，包括R²⁰和R²¹，与苯基的居间原子一起形成一个或多个与苯基稠合的环；

M²是碳、硅、锆或锡；和

基团R¹⁰可以相同或不同且每个具有对于R³和R⁴所述的含义，或两个相邻的R¹⁰基团与连接它们的原子结合在一起以形成环。

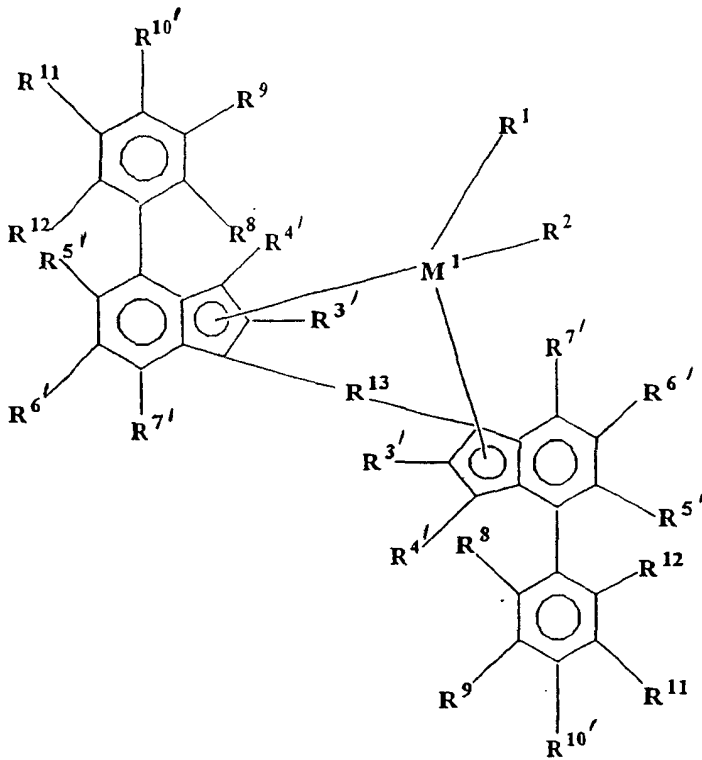
2. 权利要求1的化合物，其中M²是硅。

3. 权利要求2的化合物，其中M是锆、钛或钪。

4. 权利要求3的化合物，其中M是锆。

5. 权利要求3的化合物，其中R³和R⁴相同或不同且是卤素原子，可以卤化的C₁-C₁₀烷基、可以卤化的C₆-C₁₀芳基、C₂-C₁₀烯基、C₇-C₄₀芳烷基、C₇-C₄₀烷芳基、C₈-C₄₀芳烯基、-NR'₂、-SR'、-OR'、-OSiR'₃或-PR'₂基团，其中：R'是卤素原子、C₁-C₁₀烷基、C₆-C₁₀芳基之一。

6. 一种如下通式表示的化合物：



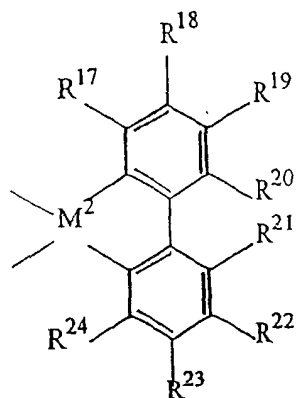
其中 M^1 选自钛、锆或铪、钒、铌、钽、铬、钼和钨；

R^1 和 R^2 相同或不同，且每个是氢原子、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_6-C_{10} 芳氧基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_7-C_{40} 烷芳基、 C_8-C_{40} 芳烯基、OH 基团或卤素原子，或共轭二烯烃，该共轭二烯烃非必要地被一个或多个烃基、三(烃基)甲硅烷基或三(烃基)甲硅烷基烃基取代，该二烯烃含有至多不计入氢的 30 个原子；

$R^{3'}$ 和 $R^{4'}$ 相同或不同，且每个是氢原子、卤素原子、可以卤化的 C_1-C_{10} 烷基、可以卤化的 C_6-C_{10} 芳基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_7-C_{40} 烷芳基、 C_8-C_{40} 芳烯基、 $-NR'_2$ 、 $-SR'$ 、 $-OR'$ 、 $-OSiR'_3$ 或 $-PR'_2$ 基团，其中： R' 是卤素原子、 C_1-C_{10} 烷基、或 C_6-C_{10} 芳基之一；

$R^{5'}$ - $R^{7'}$ 相同或不同，如对于 $R^{3'}$ 所定义的基团或两个或多个相邻的 $R^{5'}$ - $R^{7'}$ 与连接它们的原子一起形成一个或多个环；

R^{13} 是如下通式表示：



其中： R^{17} - R^{24} ，和 M^2 如权利要求 1 所定义。

R^8 ， R^9 ， R^{10} ， R^{11} 和 R^{12} 相同或不同且具有对于 R^4 - R^7 所述的含义。

7. 权利要求 6 的化合物，其中 $R^{3'}$ 是相同的 C_1 - C_4 烷基。

8. 权利要求 7 的化合物，其中 $R^{3'}$ 两者是甲基。

9. 权利要求 6 的化合物，其中 $R^{3'}$ 相同且每个是 C_1 - C_{10} 烷基；和 M^2 是硅。

10. 权利要求 6 的化合物，其中 M^1 是锆、钛或钪。

11. 权利要求 10 的化合物，其中 M^1 是锆。

12. 权利要求 6 的化合物，其中 R^4 - R^7 是氢原子。

13. 权利要求 1 或 6 的化合物，其中 R^{17} - R^{24} 是氢原子。

14. 一种催化剂组合物，包括权利要求 1-13 中任一项的化合物和助催化剂的反应产物。

15. 一种负载催化剂体系，包括载体材料，一种或多种助催化剂和一种或多种权利要求 1-13 中任一项的化合物的产物。

16. 一种聚合方法，包括在合适的聚合条件下接触一种或多种单体与权利要求 14 的催化剂组合物。

用于烯烃聚合的含有桥接 4-苯基-茛基配体的金属茂

技术领域

本发明涉及金属茂组合物和它们在烯烃聚合，特别是丙烯聚合用催化剂体系制备中的用途。

背景技术

金属茂组合物在烯烃聚合中的用途是公知的。包含取代的，桥接茛基衍生物的金属茂显著在于它们的生产具有高全同规整度和窄分子量分布的全同立构丙烯聚合物的能力。已经进行致力于获得金属茂生产的具有愈来愈高分子量和熔点的丙烯聚合物，同时保持合适催化剂活性的相当努力。

为此目的已经发现在其中金属茂是取代的方式，和得到的聚合物的分子结构之间的直接关系。对于取代的，桥接茛基类型金属茂，现在公知的是取代基在茛基上的类型和布置，以及连接茛基的桥的类型，确定如分子量和熔点的聚合物属性。令人遗憾地，尽管可以确认倾向，此时不能精确地关联具体的取代或桥接方式与具体的聚合物属性。

例如，U. S. 专利 No. 5, 840, 644 描述了包含芳基取代的茛基衍生物作为配体的某些金属茂，称该金属茂提供了具有高全同规整度，窄分子量分布和非常高分子量的丙烯聚合物。

同样，U. S. 专利 No. 5, 936, 053 描述了据称用于生产高分子量丙烯聚合物的某些金属茂化合物。在金属茂化合物的每个茛基上，这些金属茂含有在 2 位置的具体的烃取代基和在 4 位置上的未取代芳基取代基。

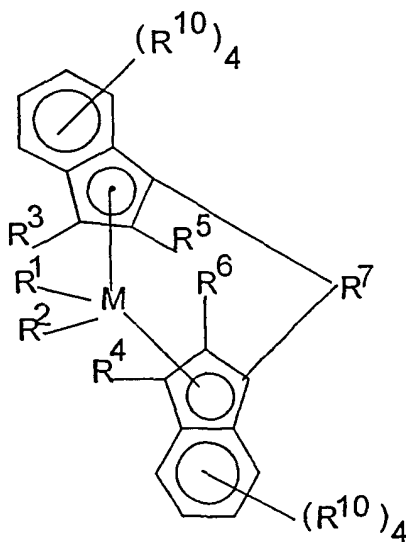
W098/40419 和 W099/42497 两者描述了用于生产具有高熔点的丙烯聚合物的某些负载催化剂体系。金属茂组合物和它们的活化剂通常与载体材料结合以获得较不易引起反应器结垢的催化剂体系。然而，已知的是与如果不负载金属茂而获得的相比，负载的金属茂催化剂体

系倾向于导致具有更低熔点的聚合物。

目前在此领域中的许多研究已经致力于在商业相关工艺条件下使用金属茂催化剂体系，以获得丙烯聚合物，该丙烯聚合物的熔点高于已知金属茂催化剂体系和接近于，或与使用常规 Ziegler-Natta 催化剂体系获得的丙烯聚合物一样高，即 160℃ 或更高。本发明人已经发现具有此能力的金属茂化合物。

发明概述

本发明一般涉及由如下通式表示的金属茂化合物：



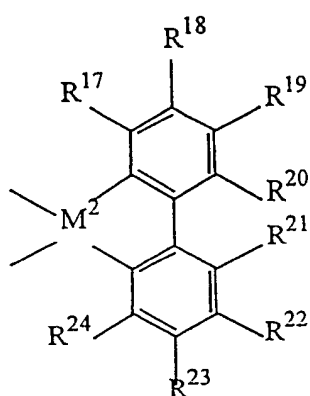
其中：M 是周期表 4，5，或 6 族的金属，优选锆、铪和钛，最优选锆；

R^1 和 R^2 相同或不同，优选相同，且是如下之一：氢原子， C_1-C_{10} 烷基、优选 C_1-C_3 烷基， C_1-C_{10} 烷氧基、优选 C_1-C_3 烷氧基， C_6-C_{10} 芳基、优选 C_6-C_8 芳基， C_6-C_{10} 芳氧基、优选 C_6-C_8 芳氧基， C_2-C_{10} 烯基、优选 C_2-C_4 烯基， C_7-C_{40} 芳烷基、优选 C_7-C_{10} 芳烷基， C_7-C_{40} 烷芳基、优选 C_7-C_{12} 烷芳基， C_8-C_{40} 芳烯基、优选 C_8-C_{12} 芳烯基，或卤素原子、优选氯；或共轭二烯烃，它非必要地被一个或多个烷基、三(烷基)甲硅烷基或三(烷基)甲硅烷基烷基取代，该二烯烃含有至多不计入氢的 30 个原子；

R^5 和 R^6 相同或不同，优选相同，和是如下之一：氢原子，卤素原

子、优选氟、氯或溴原子， C_1-C_{10} 烷基、优选 C_1-C_4 烷基、它们可以是卤化的， C_6-C_{10} 芳基、它们可以是卤化的、优选 C_6-C_8 芳基， C_2-C_{10} 烯基、优选 C_2-C_4 烯基， C_7-C_{40} 芳烷基、优选 C_7-C_{10} 芳烷基， C_7-C_{40} 烷芳基、优选 C_7-C_{12} 烷芳基， C_8-C_{40} 芳烯基、优选 C_8-C_{12} 芳烯基， $-NR_2^{15}$ ， $-SR^{15}$ ， $-OR^{15}$ ， $-OSiR_3^{15}$ 或 $-PR_2^{15}$ 基团，其中 R^{15} 是如下之一：卤素原子、优选氯原子， C_1-C_{10} 烷基、优选 C_1-C_3 烷基，或 C_6-C_{10} 芳基、优选 C_6-C_9 芳基；

R^7 是



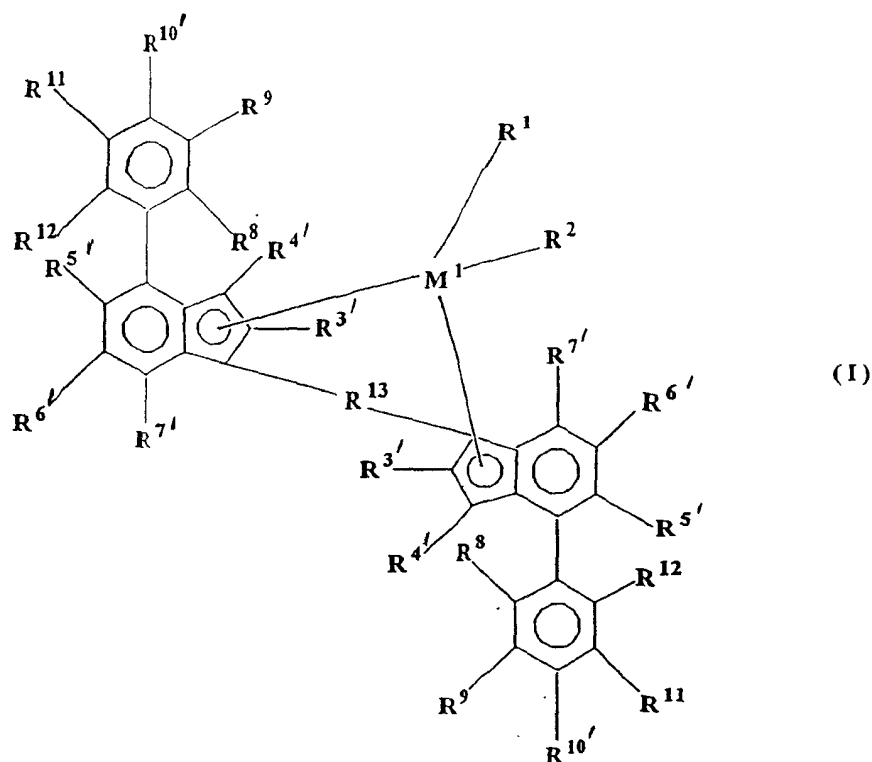
其中：

$R^{17}-R^{24}$ 如对于 R^1 和 R^2 所定义，或两个或多个相邻的 $R^{17}-R^{24}$ ，包括 R^{20} 和 R^{21} ，与连接它们的原子一起形成一个或多个环；

M^2 是碳、硅、锆或锡，

基团 R^3 ， R^4 和 R^{10} 相同或不同且具有对于 R^5 和 R^6 所述的含义，或两上相邻的 R^{10} 基团结合在一起以形成环，优选包含约 4-6 个碳原子的环。

更具体地，本发明一般涉及由如下通式表示的金属茂化合物：



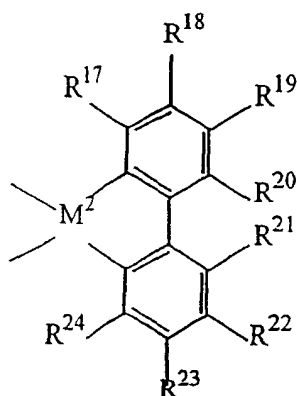
其中 M^1 选自钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钨和钨;

R^1 和 R^2 相同或不同, 和是如下之一: 氢原子、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_6-C_{10} 芳氧基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_2-C_{40} 烯基、 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_7-C_{40} 烷芳基、 C_8-C_{40} 芳烯基、OH 基团或卤素原子, 或共轭二烯烃, 该共轭二烯烃非必要地被一个或多个烷基、三(烷基)甲硅烷基或三(烷基)甲硅烷基烷基取代, 该二烯烃含有至多不计入氢的 30 个原子;

$R^{3'}$ 相同或不同, 且每个是氢原子、卤素原子、可以卤化的 C_1-C_{10} 烷基、可以卤化的 C_6-C_{10} 芳基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_7-C_{40} 芳烷基、 C_7-C_{40} 烷芳基、 C_8-C_{40} 芳烯基、 $-NR'_2$ 、 $-SR'$ 、 $-OR'$ 、 $-OSiR'_3$ 或 $-PR'_2$ 基团, 其中: R' 是卤素原子、 C_1-C_{10} 烷基、或 C_6-C_{10} 芳基之一;

$R^{4'}$ - $R^{7'}$ 相同或不同, 如对于 $R^{3'}$ 所定义或两个或多个相邻的 $R^{5'}$ - $R^{7'}$ 与连接它们的原子一起形成一个或多个环;

R^{13} 是如下通式表示:



其中： R^{17} - R^{24} 如对于 R^1 和 R^2 所定义，或两个或多个相邻的 R^{17} - R^{24} ，包括 R^{20} 和 R^{21} ，与连接它们的原子一起形成一个或多个环；

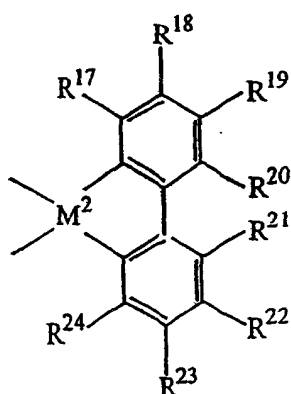
M^2 是碳、硅、锆或锡；

R^8 ， R^9 ， R^{10} ， R^{11} 和 R^{12} 相同或不同且具有对于 R^4 - R^7 所述的含义。

本发明进一步涉及包括一种或多种以上化合物和一种或多种活化剂或助催化剂，和非必要地载体材料的金属茂催化剂体系，和涉及这样的金属茂催化剂体系在烯烃聚合，特别是丙烯聚合物聚合中的用途。

发明描述

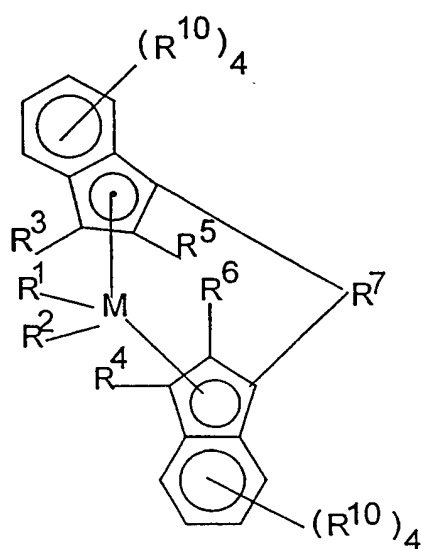
在一个实施方案中，本发明的金属茂可以描述为桥接双(茚基)金属茂化合物，其中在茚基的1-位置之间的桥接是如下通式的基团：



其中 R^{17} - R^{24} 可以相同或不同，且每个是氢原子、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_6 - C_{10} 芳氧基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_2 - C_4 烯基、 C_7 - C_{40} 芳

烷基、 C_7-C_{40} 烷芳基、 C_8-C_{40} 芳烯基、OH 基团或卤素原子，或两个或多个相邻的 $R^{17}-R^{24}$ ，包括 R^{20} 和 R^{21} ，其与苯基的居间 (intervening) 原子一起形成一个或多个与苯基稠合的环；和 M^2 是碳、硅、锗或锡，和非必要地在茛基环的剩余位置上取代。

在一个实施方案中，本发明的金属茂可以由如下通式表示：



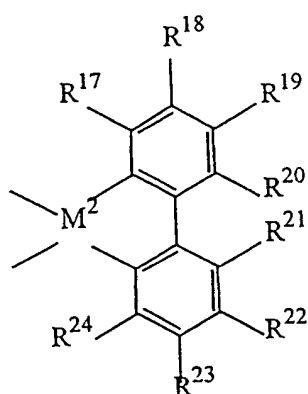
其中：M 是周期表 4，5，或 6 族的金属，优选锆、铪和钛，最优选锆；

R^1 和 R^2 相同或不同，优选相同，且是如下之一：氢原子， C_1-C_{10} 烷基、优选 C_1-C_3 烷基， C_1-C_{10} 烷氧基、优选 C_1-C_3 烷氧基， C_6-C_{10} 芳基、优选 C_6-C_8 芳基， C_6-C_{10} 芳氧基、优选 C_6-C_8 芳氧基， C_2-C_{10} 烯基、优选 C_2-C_4 烯基， C_7-C_{40} 芳烷基、优选 C_7-C_{10} 芳烷基， C_7-C_{40} 烷芳基、优选 C_7-C_{12} 烷芳基， C_8-C_{40} 芳烯基、优选 C_8-C_{12} 芳烯基，或卤素原子、优选氯； R^1 和 R^2 也可以结合在一起以形成烷烃二基或共轭 C_{4-40} 二烯烃配体，它以金属环戊烯方式配位到 M^1 上； R^1 和 R^2 也可以是相同或不同的共轭二烯烃，它非必要地被一个或多个烷基、三(烷基)甲硅烷基或三(烷基)甲硅烷基烷基取代，该二烯烃含有至多不计入氢的 30 个原子和与 M 形成

π 配合物，例子包括，但不限于：1,4-二苯基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、2,4-己二烯、1-苯基-1,3-戊二烯、1,4-二苄基-1,3-丁二烯、1,4-二甲苯基-1,3-丁二烯、1,4-双(三甲基甲硅烷基)-1,3-丁二烯、和1,4-二萘基-1,3-丁二烯。

R^5 和 R^6 相同或不同，优选相同，且是如下之一：氢原子，卤素原子、优选氟、氯或溴原子， C_1 - C_{10} 烷基、优选 C_1 - C_4 烷基、它们可以是卤化的， C_6 - C_{10} 芳基、它们可以是卤化的、优选 C_6 - C_8 芳基， C_2 - C_{10} 烯基、优选 C_2 - C_4 烯基， C_7 - C_{40} 芳烷基、优选 C_7 - C_{10} 芳烷基， C_7 - C_{40} 烷芳基、优选 C_7 - C_{12} 烷芳基， C_8 - C_{40} 芳烯基、优选 C_8 - C_{12} 芳烯基， $-NR_2^{15}$ ， $-SR^{15}$ ， $-OR^{15}$ 、 $-OSiR_3^{15}$ 或 $-PR_2^{15}$ 基团，其中 R^{15} 是如下之一：卤素原子、优选氯原子， C_1 - C_{10} 烷基、优选 C_1 - C_3 烷基，或 C_6 - C_{10} 芳基、优选 C_6 - C_9 芳基；

R^7 是



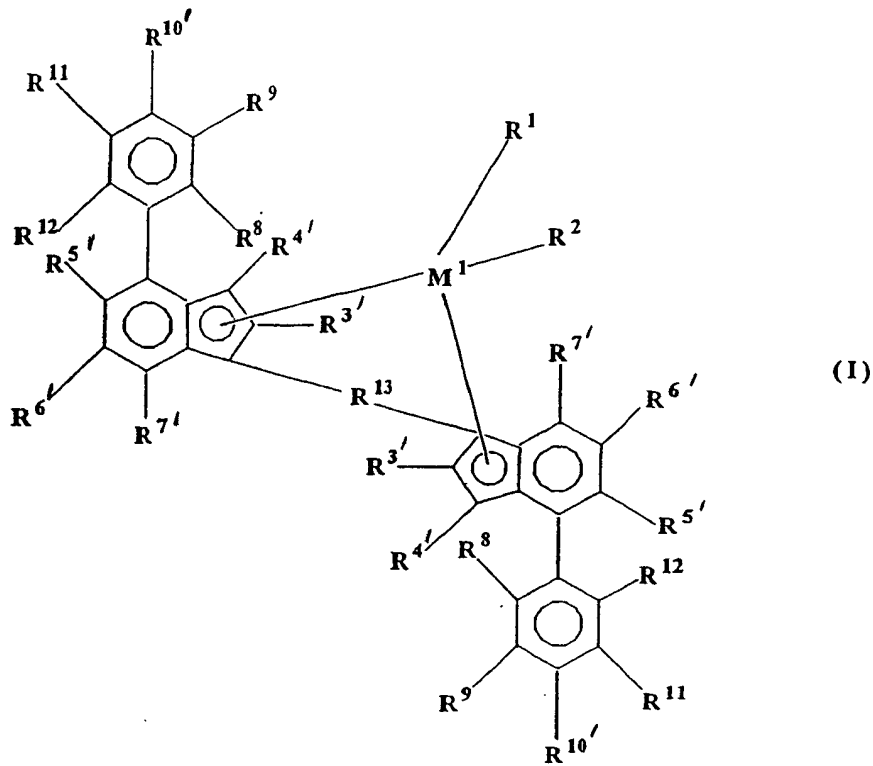
其中：

R^{17} - R^{24} 如对于 R^1 和 R^2 所定义，或两个或多个相邻的 R^{17} - R^{24} ，包括 R^{20} 和 R^{21} ，与连接它们的原子一起形成一个或多个环；

M^2 是碳、硅、锆或锡，和

基团 R^3 ， R^4 和 R^{10} 相同或不同且具有对于 R^5 和 R^6 所述的含义，或两上相邻的 R^{10} 基团结合在一起以形成环，优选包含约 4-6 个碳原子的环。

本发明的特别优选金属茂由如下通式表示：



其中 M^1 选自钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼和钨，优选锆、铪或钛，最优选锆；

R^1 和 R^2 相同或不同，且是如下之一：氢原子、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_6 - C_{10} 芳氧基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_2 - C_{40} 烯基、 C_7 - C_{40} 芳烷基、 C_7 - C_{40} 烷芳基、 C_8 - C_{40} 芳烯基、OH 基团或卤素原子，或共轭二烯烃，该共轭二烯烃非必要地被一个或多个烃基、三(烃基)甲硅烷基或三(烃基)甲硅烷基烃基取代，该二烯烃含有至多不计入氢的 30 个原子；

优选 R^1 和 R^2 相同且是 C_1 - C_3 烷基或烷氧基、 C_6 - C_8 芳基或芳氧基、 C_2 - C_4 烯基、 C_7 - C_{10} 芳烷基、 C_7 - C_{12} 烷芳基、或卤素原子，优选氯；

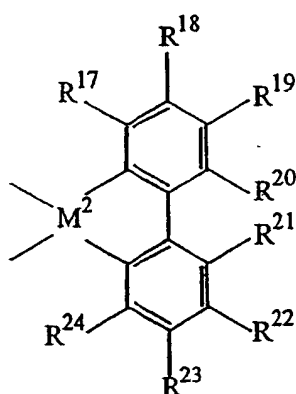
R^3 相同或不同，且每个是氢原子、卤素原子、可以卤化的 C_1 - C_{10} 烷基、可以卤化的 C_6 - C_{10} 芳基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_7 - C_{40} 芳烷基、 C_7 - C_{40} 烷芳基、 C_8 - C_{40} 芳烯基、 $-NR'_2$ 、 $-SR'$ 、 $-OR'$ 、 $-OSiR'_3$ 或 $-PR'_2$ 基团，其中： R'

是卤素原子、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{10} 芳基之一；优选 $R^{3'}$ 不是氢原子；

优选每个 $R^{3'}$ 相同且是氟、氯或溴原子、可以卤化的 C_1 - C_4 烷基、可以卤化的 C_6 - C_8 芳基、 $-NR'_2$ 、 $-SR'$ 、 $-OR'$ 、 $-OSiR'_3$ 或 $-PR'_2$ 基团，其中： R' 是氟原子、 C_1 - C_4 烷基、 C_6 - C_8 芳基之一；

$R^{4'}$ - $R^{7'}$ 相同或不同，且是氢，如对于 $R^{3'}$ 所定义或两个或多个相邻的 $R^{5'}$ - $R^{7'}$ 与连接它们的原子一起形成一个或多个环；

R^{13} 是如下通式表示：



其中： R^{17} - R^{24} 如对于 R^1 和 R^2 所定义，或两个或多个相邻的 R^{17} - R^{24} ，包括 R^{20} 和 R^{21} ，与连接它们的原子一起形成一个或多个环；优选， R^{17} - R^{24} 是氢。

M^2 是碳、硅、锗或锡，优选硅；和

R^8 ， R^9 ， $R^{10'}$ ， R^{11} 和 R^{12} 相同或不同且每个具有对于 $R^{4'}$ - $R^{7'}$ 所述的含义。

在此使用的单独或结合的术语“烷基”表示可以非必要地取代的直链、支链、或环状烷基。这样基团的例子包括，但不限于，甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、辛基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环辛基等，包括它们的取代类似物。术语“烯基”表示含有一个或多个双键的直链、支链、或环状烯基。这些烯基是可以非必要地取代的。合适烯基的例子包括，但不限于，乙烯基、丙烯基、烯丙基、1,4-丁二烯基、环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基、环己烯基、环辛烯基等，包括它们

的取代类似物。术语“烷氧基”表示烷基醚基团，其中：术语烷基如上所定义。合适烷基醚基团的例子包括，但不限于，甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基等。术语“芳基”表示苯基、萘基、或萘基等，它们可非必要地包含杂原子和/或带有一个或多个取代基，例如烷基、烷氧基、卤素、羟基、氨基、硝基等。

如下是特别优选的金属茂：

二氯·rac-9-硅茛二基(silafluorendiyl)(2-甲基-4-苯基茛基)₂合锆；

二氯·rac-9-硅茛二基(2-乙基-4-苯基茛基)₂合锆；

二氯·rac-9-硅茛二基(2-正丙基-4-苯基茛基)₂合锆；

二氯·rac-9-硅茛二基(2-异丙基-4-苯基茛基)₂合锆；

二氯·rac-9-硅茛二基(2-正丁基-4-苯基茛基)₂合锆；

二氯·rac-9-硅茛二基(2-异丁基-4-苯基茛基)₂合锆；

二氯·rac-9-硅茛二基(2-仲丁基-4-苯基茛基)₂合锆；

二氯·rac-9-硅茛二基(2-叔丁基-4-苯基茛基)₂合锆；

二氯·rac-9-硅茛二基(2-甲基-4-苯基茛基)₂合锆；

二氯·rac-9-硅茛二基(2-乙基-4-苯基茛基)₂合锆；

二氯·rac-9-硅茛二基(2-正丙基-4-苯基茛基)₂合锆；

二氯·rac-9-硅茛二基(2-异丙基-4-苯基茛基)₂合锆；

二氯·rac-9-硅茛二基(2-正丁基-4-苯基茛基)₂合锆；

二氯·rac-9-硅茛二基(2-异丁基-4-苯基茛基)₂合锆；

二氯·rac-9-硅茛二基(2-仲丁基-4-苯基茛基)₂合锆；

二氯·rac-9-硅茛二基(2-叔丁基-4-苯基茛基)₂合锆；

二甲基·rac-9-硅茛二基(2-甲基-4-苯基茛基)₂合锆；

二甲基·rac-9-硅茛二基(2-乙基-4-苯基茛基)₂合锆；

二甲基·rac-9-硅茛二基(2-正丙基-4-苯基茛基)₂合锆；

二甲基·rac-9-硅茛二基(2-异丙基-4-苯基茛基)₂合锆；

二甲基·rac-9-硅茛二基(2-正丁基-4-苯基茛基)₂合锆；

- 二甲基·rac-9-硅芴二基(2-异丁基-4-苯基茚基)₂合锆;
 二甲基·rac-9-硅芴二基(2-仲丁基-4-苯基茚基)₂合锆;
 二甲基·rac-9-硅芴二基(2-叔丁基-4-苯基茚基)₂合锆;
 二甲基·rac-9-硅芴二基(2-甲基-4-苯基茚基)₂合铪;
 二甲基·rac-9-硅芴二基(2-乙基-4-苯基茚基)₂合铪;
 二甲基·rac-9-硅芴二基(2-正丙基-4-苯基茚基)₂合铪;
 二甲基·rac-9-硅芴二基(2-异丙基-4-苯基茚基)₂合铪;
 二甲基·rac-9-硅芴二基(2-正丁基-4-苯基茚基)₂合铪;
 二甲基·rac-9-硅芴二基(2-异丁基-4-苯基茚基)₂合铪;
 二甲基·rac-9-硅芴二基(2-仲丁基-4-苯基茚基)₂合铪;
 二甲基·rac-9-硅芴二基(2-叔丁基-4-苯基茚基)₂合铪;
 二氯·rac-9-硅芴二基(2-甲基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂
 合锆;
 二氯·rac-9-硅芴二基(2-乙基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂
 合锆;
 二氯·rac-9-硅芴二基(2-正丙基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂
 合锆;
 二氯·rac-9-硅芴二基(2-异丙基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂
 合锆;
 二氯·rac-9-硅芴二基(2-正丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂
 合锆;
 二氯·rac-9-硅芴二基(2-异丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂
 合锆;
 二氯·rac-9-硅芴二基(2-仲丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂
 合锆;
 二氯·rac-9-硅芴二基(2-叔丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂
 合锆;
 二氯·rac-9-硅芴二基(2-甲基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂
 合铪;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-乙基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂
合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-正丙基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂
合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-异丙基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂
合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-正丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂
合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-异丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂
合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-仲丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂
合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-叔丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂
合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-甲基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂
合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-乙基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂
合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-正丙基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-异丙基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-正丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-异丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-仲丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-叔丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合铈;

基)₂合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-甲基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-乙基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-正丙基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-异丙基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-正丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-异丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-仲丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-叔丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-甲基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-乙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-正丙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-异丙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-正丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-异丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-仲丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-叔丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-甲基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-乙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-正丙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-异丙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-正丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-异丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-仲丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-叔丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-甲基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-乙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-正丙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-异丙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-正丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]

茚基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅茚二基(2-异丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]

茚基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅茚二基(2-仲丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]

茚基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅茚二基(2-叔丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]

茚基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅茚二基(2-甲基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅茚二基(2-乙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅茚二基(2-正丙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅茚二基(2-异丙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅茚二基(2-正丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅茚二基(2-异丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅茚二基(2-仲丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅茚二基(2-叔丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂合锆;

二氟·rac-9-硅茚二基(2-甲基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二氟·rac-9-硅茚二基(2-乙基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二氟·rac-9-硅茚二基(2-正丙基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茚基)₂合锆;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-异丙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂
合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-正丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂
合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-异丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂
合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂
合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂
合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-甲基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂
合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-乙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂
合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-正丙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂
合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-异丙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂
合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-正丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂
合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-异丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂
合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-仲丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂
合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-叔丁基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂
合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-甲基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂
合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-乙基, 4-[3', 5'-二异丙基苯基]茚基)₂

合锆;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-正丙基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-异丙基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-正丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-异丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-仲丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-叔丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-甲基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-乙基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-正丙基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-异丙基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-正丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-异丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-仲丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-叔丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂合锆;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-甲基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂合
锆;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-乙基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂合
锆;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-正丙基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂
合锆;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-异丙基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂
合锆;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-正丁基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂
合锆;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-异丁基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂
合锆;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-仲丁基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂
合锆;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-叔丁基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂
合锆;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-甲基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂合
铪;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-乙基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂合
铪;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-正丙基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂
合铪;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-异丙基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂
合铪;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-正丁基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂
合铪;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-异丁基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂
合铪;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-仲丁基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂

合铈;

二氯·rac-9-硅芴二基(2-叔丁基,4-[3',5'-二苯基苯基]茚基)₂

合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-甲基,4-[3',5'-二苯基苯基]茚基)₂

合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-乙基,4-[3',5'-二苯基苯基]茚基)₂

合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-正丙基,4-[3',5'-二苯基苯基]茚基)₂

合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-异丙基,4-[3',5'-二苯基苯基]茚基)₂

合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-正丁基,4-[3',5'-二苯基苯基]茚基)₂

合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-异丁基,4-[3',5'-二苯基苯基]茚基)₂

合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-仲丁基,4-[3',5'-二苯基苯基]茚基)₂

合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-叔丁基,4-[3',5'-二苯基苯基]茚基)₂

合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-甲基,4-[3',5'-二苯基苯基]茚基)₂

合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-乙基,4-[3',5'-二苯基苯基]茚基)₂

合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-正丙基,4-[3',5'-二苯基苯基]茚基)₂

合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-异丙基,4-[3',5'-二苯基苯基]茚基)₂

合铈;

二甲基·rac-9-硅芴二基(2-丁基,4-[3',5'-二苯基苯基]茚基)₂

合铈;

rac-9-硅芴二基(2-甲基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂ 锆
 η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-乙基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂ 锆
 η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-正丙基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂ 锆
 η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-异丙基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂ 锆
 η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-正丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂ 锆
 η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-异丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂ 锆
 η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-仲丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂ 锆
 η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-叔丁基,4-[3',5'-二叔丁基苯基]茚基)₂ 锆
 η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-甲基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂ 锆
 η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-乙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂ 锆
 η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-正丙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂ 锆
 η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-异丙基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂ 锆
 η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-正丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂ 锆
 η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-异丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂ 锆
 η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-仲丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茚基)₂ 锆

η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-叔丁基,4-[3',5'-双-三氟甲基苯基]茛基)₂ 铈

η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-甲基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂ 铈

η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-乙基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂ 铈

η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-正丙基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂ 铈

η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-异丙基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂ 铈

η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-正丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂ 铈

η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-异丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂ 铈

η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-仲丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂ 铈

η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-叔丁基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂ 铈

η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-甲基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂ 铈

η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-乙基,4-[3',5'-二异丙基苯基]茛基)₂ 铈

η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-甲基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂ 铈 η^4 -1,4-

二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-乙基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂ 铈 η^4 -1,4-

二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅芴二基(2-正丙基,4-[3',5'-二苯基苯基]茛基)₂ 铈

η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

rac-9-硅茆二基 (2-异丙基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茆基)₂ 锆
 η^4 -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

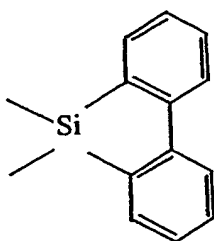
rac-9-硅茆二基 (2-正丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茆基)₂ 锆
 η^4 -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-9-硅茆二基 (2-异丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茆基)₂ 锆
 η^4 -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-9-硅茆二基 (2-仲丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茆基)₂ 锆
 η^4 -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

rac-9-硅茆二基 (2-叔丁基, 4-[3', 5'-二苯基苯基]茆基)₂ 锆
 η^4 -1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯;

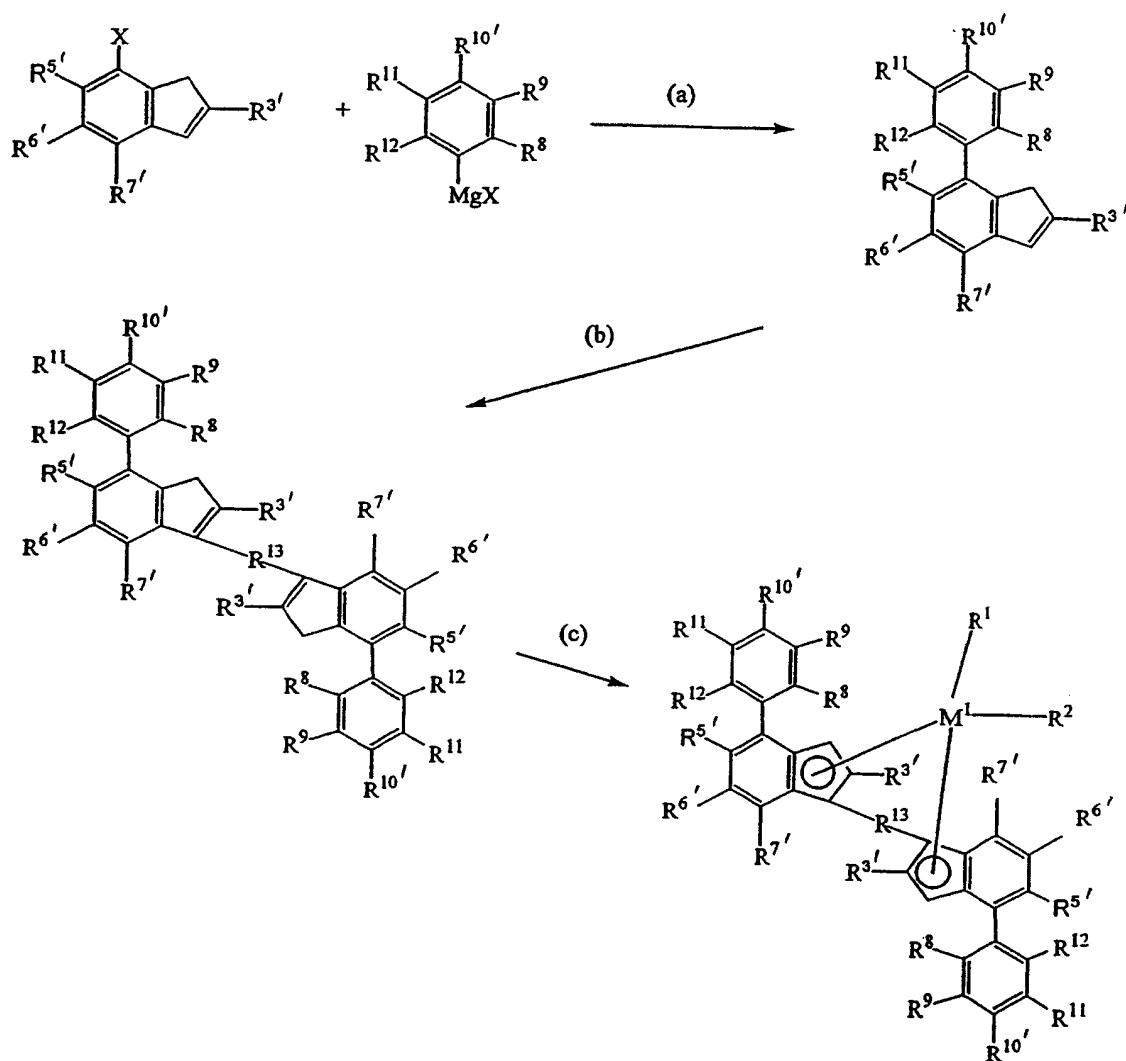
“9-硅茆二基”表示如下的取代基:



根据从文献, 例如 U. S. 专利 Nos. 5, 789, 634 和 5, 840, 644 (两个文献在此全文引入作为参考) 已知的通用技术制备本发明的金属茂。

一般情况下, 此类型的金属茂按如下合成: 其中 ($R''=H$) (a) 是在醚类型溶剂中, 在室温下由 $NiCl_2(PPh_3)_2$ 催化的 4-卤取代茆和芳基格氏试剂之间的芳基偶合反应以回流。通常通过柱色谱或蒸馏精制产物。

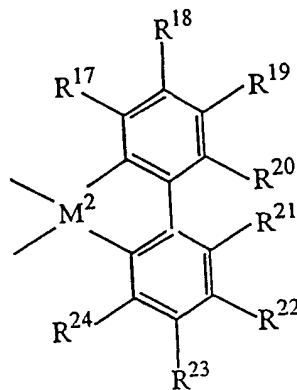
(b) 是通过烷基阴离子金属盐 (如 $n-BuLi$) 的脱质子以形成茆化物, 随后通过与如实施例规定的合适桥接前体的反应。反应通常在醚类型溶剂中在环境温度下进行。通过柱色谱或蒸馏精制最终产物。(c) 是通过烷基阴离子 (如 $n-BuLi$) 的双脱质子以形成二阴离子, 随后与金属卤化物 (如 $ZrCl_4$) 的反应。反应通常在醚类型或芳族溶剂中在环境温度下进行。通过粗固体的重结晶获得最终产物。



本发明的金属茂是烯烃聚合的高度活性催化剂组分。金属茂优选以手性外消旋体采用。然而，也可以使用以(+)或(-)形式的纯对映体。纯对映体允许制备光学活性聚合物。然而，应当除去金属茂的内消旋形式，这是由于在中心金属原子处的镜对称使得在这些化合物中的聚合活性中心(金属原子)不再是手性的且因此不能生产高度全同立构的

聚合物。如果不除去内消旋形式，除全同立构聚合物以外形成无规立构聚合物。对于某些应用，这可能是完全所需的。

当制备包含某些桥接基团的金属茂时进行外消旋/内消旋金属茂异构体分离。我们已经发现当桥接基团， R^{13} ，由如下通式表示时，这是事实：



其中： M^2 和 R^{17} - R^{24} 如上所定义。

金属茂一般与一些形式的活化剂结合使用以产生活性催化剂体系。术语“活化剂”和“助催化剂”互换使用且在此定义为表示能够增强用于聚合烯烃的一种或多种金属茂能力的任何化合物或组分，或化合物或组分的结合物。烷基铝氧烷，如甲基铝氧烷(MAO)通常用作金属茂活化剂。烷基铝氧烷一般包含5-40个重复单元：

线性种类的 $R(AlRO)_xAlR_2$ 和

环状种类的 $(AlRO)_x$

其中R是包括混合烷基的 C_1 - C_8 烷基。特别优选是其中R是甲基的化合物。可以从商业销售商处以具有各种浓度的溶液获得铝氧烷溶液，特别是甲基铝氧烷溶液。有各种制备铝氧烷的方法，它们的非限制性例子描述在如下文献中：U.S. 专利 Nos. 4,665,208、4,952,540、5,091,352、5,206,199、5,204,419、4,874,734、4,924,018、4,908,463、4,968,827、5,308,815、5,329,032、5,248,801、

5, 235, 081、5, 103, 031 和 EP-A-0 561 476、EP-B1-0 279 586、EP-A-0 594-218 和 W094/10180, 每个文献在此全文引入作为参考。

离子化活化剂也可用于活化金属茂。这些活化剂是中性的或离子的, 或是如四(五氟苯基)硼酸三(正丁基)铵的化合物, 它离子化中性金属茂化合物。这样的离子化化合物可包含活性质子, 或与离子化化合物的剩余离子缔合, 但不配位或仅松散配位到离子化化合物剩余离子上的一些其它阳离子。也可以使用活化剂的结合物, 例如, 铝氧烷和离子化活化剂结合物, 参见例如, W094/07928。

用于配位聚合由非配位阴离子活化的金属茂阳离子组成的离子催化剂的描述出现在如下文献的较早工作中: EP-A-0 227 003、EP-A-0 277 004 和 U.S. 专利 No. 5, 198, 401 和 WO-A-92/00333(每个文献在此引入作为参考)。这些文献教导了所需的制备方法, 其中: 由阴离子前体将金属茂质子化使得从过渡金属夺取烷基/氢化物基团以使它为如下两者: 阳离子的和由非配位阴离子电荷平衡的。合适的离子盐包括四取代的硼酸盐或含有氟化芳基取代基如苯基、联苯基或萘基的铝盐。

术语“非配位阴离子”(NCA)表示这样的阴离子, 它并不配位到该阳离子上或它仅弱配位到该阳离子上因此剩余部分足够易于由中性路易斯碱替换。“相容”非配位阴离子是当初形成的配合物分解时并不降解到中性的那些。此外, 阴离子不会转移阴离子取代基或片段到阳离子以引起它从阴离子形成中性四配位金属茂化合物和中性副产物。用于本发明的非配位阴离子是那些物质, 它们是相容的, 在+1下平衡它的离子电荷情况下稳定金属茂阳离子, 仍然保持允许在聚合期间由烯属或炔属不饱和单体替换的足够易变性。

不包含活性质子但能够产生活性金属茂阳离子和非配位阴离子两者的离子化离子化合物的用途也是已知的。参见, 例如, EP-A-0 426 637 和 EP-A-0 573 403(每个文献在此引入作为参考)。制备离子催化剂的另外方法使用离子化阴离子前体, 它初始是中性路易斯酸但在与金属茂化合物的离子化反应时形成阳离子和阴离子, 例如三(五氟苯基)硼烷的使用。参见 EP-A-0 520 732(在此引入作为参考)。也可以通过包

含金属氧化基团以及阴离子基团的阴离子前体由过渡金属化合物金属中心的氧化制备加聚用离子催化剂，参见 EP-A-0 495 375(在此引入作为参考)。

当金属配体包括卤素部分(例如，双环戊二烯基二氯化锆)时，它不能够在标准条件下进行离子化夺取，它们可以通过与有机金属化合物如氢化锂或氢化铝或烷基，烷基铝氧烷、格氏试剂等的已知烷基化反应而转化。参见 EP-A-0 500 944 和 EP-A1-0 570 982(每个文献在此引入作为参考)的原位方法，该方法描述了在活化阴离子化合物加入之前或随活化阴离子化合物的加入，烷基铝化合物与二卤素取代金属茂化合物的反应。

包括金属茂阳离子和 NCA 的离子催化剂的负载方法描述在如下文献中：W09950311、U.S. 专利 Nos. 5, 643, 847 和 5, 972, 823、1998 年 11 月 2 日提交的 U.S. 专利申请 No. 09184358 和 1998 年 11 月 2 日提交的 U.S. 专利申请 No. 09184389(每个文献在此引入作为参考)。

当金属茂负载的催化剂组合物的活化剂是 NCA 时，优选首先向载体组合物中加入 NCA 随后加入金属茂催化剂。当活化剂是 MAO 时，优选将 MAO 和金属茂催化剂一起溶于溶液中。然后将载体与 MAO/金属茂催化剂溶液接触。其它方法和加入顺序对于本领域技术人员是显然的。

优选使用多孔微粒材料(例如，滑石、无机氧化物、无机氯化物如氯化镁，和树脂类材料如聚烯烃或聚合物复合物)负载用于制备本发明组合物的催化剂体系。

优选，载体材料是多孔无机氧化物材料，它包括来自元素周期表 2, 3, 4, 5, 13 或 14 族金属/准金属氧化物那些。特别优选是二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、及其混合物。可以单独或与二氧化硅、氧化铝、或二氧化硅-氧化铝结合采用的其它无机氧化物是氧化镁、氧化钛、氧化锆等。

优选载体材料是表面积为 $10-700\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔体积为 $0.1-4.0\text{cc}/\text{g}$ 和平均孔径为 $10-500\mu\text{m}$ 的多孔二氧化硅。更优选，表面积为 $50-500\text{m}^2/\text{g}$ ，孔体积为 $0.5-3.5\text{cc}/\text{g}$ 和平均孔径为 $20-200\mu\text{m}$ 。最所需

的表面积为 $100-400\text{m}^2/\text{g}$ ，孔体积为 $0.8-3.0\text{cc}/\text{g}$ 和平均孔径为 $30-100\mu\text{m}$ 。典型多孔载体材料的平均孔径为 $10-1000$ 埃。优选，使用的载体材料的平均孔直径为 $50-500$ 埃，和最所需的为 $75-350$ 埃。可特别需要在 $100^\circ\text{C}-800^\circ\text{C}$ 下在任何地方将二氧化硅脱水 $3-24$ 小时。

可以采用许多方式结合金属茂，活化剂和载体材料。也可以使用多于一种的金属茂。合适载体技术的例子描述在 U.S. 专利 Nos. 4, 808, 561 和 4, 701, 432 (每个文献在此引入作为参考)。优选将金属茂和活化剂结合且将它们的反应产物负载在多孔载体材料上，如在如下文献中描述的那样：U.S. 专利 No. 5, 240, 894 和 W094/28034、W096/00243、和 W096/00245 (每个文献在此引入作为参考)。或者，可以单独将金属茂预活化且然后单独或一起与载体材料结合。如果单独负载金属茂，则优选，在用于聚合之前，将它们干燥然后以粉末结合。

不管是否将金属茂和它们的活化剂单独预接触或是否将金属茂和活化剂立即结合，在一些情况下可以优选施加到多孔载体上的反应溶液总体积小于 4 倍多孔载体总孔体积，更优选小于 3 倍多孔载体总孔体积和甚至更优选为大于 1 -小于 2.5 倍多孔载体总孔体积。测量多孔载体总孔体积的程序在本领域是公知的。一种这样的方法描述在卷 1，催化剂研究中的试验方法，Academic Press, 1968, 67-96 页。

负载的催化剂体系可以直接用于聚合或可以使用本领域公知的方法预聚合催化剂体系。对于预聚合的详细情况，参见美国专利 Nos. 4, 923, 833 和 4, 921, 825、和 EP0 279 863 和 EP0 354 893 (每个文献在此全文引入作为参考)。

在此描述的金属茂催化剂体系用于所有类型烯烃的聚合。这包括生产均聚物，共聚物，三元共聚物等以及嵌段共聚物和抗冲击共聚物的聚合方法。可以在溶液中，在悬浮液中或在气相中，连续或间歇地，或其任何结合，在一个或多个步骤中，优选在 $60^\circ\text{C}-200^\circ\text{C}$ ，更优选 $30^\circ\text{C}-80^\circ\text{C}$ ，特别优选 $50^\circ\text{C}-80^\circ\text{C}$ 的温度下进行这些聚合方法。使用通式 $\text{R}^a\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^b$ 的烯烃进行聚合或共聚。在此通式中， R^a 和 R^b 相同或不同且是氢原子或含有 $1-14$ 个碳原子的烷基。然而， R^a 和 R^b 或者可与连接

它们的碳原子一起形成环。这样烯烃的例子是乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、降冰片烯和降冰片二烯。特别地，聚合丙烯和乙烯。本发明的金属茂和金属茂催化剂体系最适于丙烯类聚合物的聚合。

如需要，加入氢气作为分子量调节剂和/或以增加活性。聚合体系的总压力为0.5(50kPa)-100巴(10000kPa)。优选在5(500kPa)-64巴(6400kPa)的工业特别感兴趣压力范围中进行聚合。

典型地，在聚合中以基于过渡金属的如下浓度使用金属茂：每 dm^3 溶剂或每 dm^3 反应器体积 10^{-3} - 10^{-8} mol，优选 10^{-4} - 10^{-7} mol过渡金属。当铝氧烷用作助催化剂时，它的使用浓度是每 dm^3 溶剂或每 dm^3 反应器体积 10^{-5} - 10^{-1} mol，优选 10^{-4} - 10^{-2} mol。以关于金属茂的合适等摩尔量使用提及的其它助催化剂。然而原则上，更高的浓度也是可能的。

如果聚合进行为悬浮或溶液聚合，典型地使用通常用于Ziegler低压工艺的惰性溶剂例如，在脂族或脂环族烃中进行聚合；它的例子是丙烷、丁烷、己烷、庚烷、异辛烷、环己烷和甲基环己烷。也可以使用苯或氢化柴油馏分。也可以使用甲苯。优选在液体单体中进行聚合。如果使用惰性溶剂，以气体或液体形式计量单体。

在催化剂，特别是负载催化剂加入之前，可以将另一种烷基铝化合物，例如，三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝或异戊二烯基铝另外引入反应器中以使聚合体系为惰性的(例如用于烯烃中存在的催化剂毒物)。以每kg反应器内容物100-0.01mmol的Al的浓度向聚合体系中加入此化合物。优选是浓度为每kg反应器内容物10-0.1mmol的Al的三异丁基铝和三乙基铝。这允许在负载催化剂体系的合成中在低水平下选择Al/M¹摩尔比。

然而原则上，用于聚合反应催化的另外物质的使用是不必须的，即，根据本发明的体系可用作烯烃聚合的唯一催化剂。

根据本发明的方法显著在于如下事实：描述的金茂可得到具有非常高分子量，熔点，和非常高立构规整度的丙烯聚合物，在50℃-80℃的工业特别感兴趣聚合温度范围中具有高催化剂活性。

甚至在温度，压力和催化剂活性的商业相关条件下用于方法中时，本发明的催化剂体系能够提供特别高分子量和熔点的聚合物，特别是丙烯均聚物和共聚物。优选的熔点至少为 155℃ 高，更优选至少 157℃，甚至更优选至少 157℃，和最优选 160℃ 或更大。

本发明的催化剂体系也能够提供具有高立体定向度和区域定向度的丙烯聚合物。在大于 98% 的三单元组立构规整度下，根据本发明方法制备的全同立构丙烯聚合物可具有小于 0.5% 的 2-1-插入丙烯单元的比例。优选没有可测量的 2-1-插入丙烯单元比例。使用 ^{13}C -NMR 根据 J. C. Randall, 聚合物序列测量: 碳-13NMR 方法, Academic Press 纽约 1978, 测量三单元组立构规整度。使用在此描述的方法制备的聚合物在包括纤维、注塑部件、膜、管子等的所有应用中找到了用途。

尽管已经通过参考特定的实施方案描述和说明了本发明，可以由本领域技术人员理解的是，本发明提供它自身没有在此说明的许多不同变化。则由于这些原因，仅应当参考所附的权利要求用于确定本发明真实范围的目的。

尽管根据 U. S. 专利实践从属权利要求具有单一的从属性，但任何从属权利要求中的每个特征可以与其它从属权利要求或主权利要求中的每个特征结合。

实施例

在氮气净化的干燥箱中进行所有空气敏感的试验。所有溶剂购自商业来源。4-溴-2-甲基茛, 4-氯-2-甲基茛和在甲苯中的三(五氟苯基)硼烷购自商业来源。烷基铝以烃溶液购自商业来源。商业甲基铝氧烷 (“MAO”) 以在甲苯中的 30wt% 溶液购自 Albemarle。从商业来源获得金属茂二氯·外消旋二甲基硅二基(2-甲基-4-苯基茛基)₂ 合锆和二氯·二甲基硅二基(4-[1-萘基]-2-甲基茛基)₂ 合锆。

对比例 1

二氯·外消旋二甲基硅二基(2-甲基-4-苯基茛基)₂ 合锆

负载对比金属茂催化剂体系 1

二氯·外消旋二甲基硅二基(2-甲基-4-苯基茚基)₂合锆/MAO

在 100mL 圆底烧瓶中, 将二氯·外消旋二甲基硅二基(2-甲基-4-苯基茚基)₂合锆(对比金属茂 1, 0.055g)加入到 MAO 溶液(6.74g, 7.2mL)中且搅拌 20 分钟。将此物质通过中等玻璃料漏斗过滤和采用甲苯(14mL)洗涤。向结合的滤液中, 加入脱水二氧化硅(4.0g, Davison 948 Regular, 600℃脱水)。将此淤浆搅拌 20 分钟, 然后在 40℃下在真空下于旋转蒸发器上干燥 2 分钟直到液体蒸发, 和然后将固体进一步干燥总计约 2 小时 22 分钟。负载的催化剂回收为淡橙色, 自由流动固体(5.63g)。

对比例 2

二氯·外消旋二甲基硅二基(2-甲基-4-[1-萘基]茚基)₂合锆

负载对比金属茂催化剂体系 2

二氯·外消旋二甲基硅二基(2-甲基-4-[1-萘基]茚基)₂合锆/MAO

在 100mL 圆底烧瓶中, 将二氯外消旋二甲基硅二基(2-甲基-4-[1-萘基]茚基)₂合锆(对比金属茂 2, 0.064g)加入到 MAO 溶液(6.74g, 7.2mL)中且搅拌 20 分钟。将此物质通过中等玻璃料漏斗过滤和采用甲苯(14mL)洗涤。向结合的滤液中, 加入脱水二氧化硅(4.0g, Davison 948 Regular, 600℃脱水)。将此淤浆搅拌 20 分钟, 然后在 40℃下在真空下于旋转蒸发器上干燥 2 分钟直到液体蒸发, 和然后将固体进一步干燥总计约 2 小时。负载的催化剂回收为橙色, 自由流动固体(4.72g)。

实施例 3

二氯·外消旋[9-硅茚双(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茚)]合锆

4-[3',5'-二叔丁基苯基]-2-甲基茛

将 4-氯-2-甲基茛 (6.1g, 37mmol) 和 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (1.8g, 2.8mmol) 溶于 150mL 的 Et_2O 中。将为 Et_2O 溶液的 3,5-二叔丁基苯基溴化镁 (10g, 37mmol) 加入到溶液中且在室温下将反应搅拌过夜。在过夜搅拌之后, 将反应采用 H_2O 缓慢骤冷以中和未反应的格氏试剂。将溶液随后采用 100mL 的 10% HCl (aq) 处理, 采用饱和碳酸氢钠水溶液中中和。将有机层采用硫酸镁干燥和通过旋转蒸发除去溶剂。将剩余的残余物装载到硅胶柱上且采用己烷洗脱。产量是 4.6g (40%)。

锂 4-[3',5'-二叔丁基苯基]-2-甲基茛

将 4-[3',5'-二叔丁基苯基]-2-甲基茛 (4.7g, 15mmol) 溶于 80mL 戊烷中。向此溶液中加入 5.9mL 的 $n\text{-BuLi}$ (在己烷中的 2.5M) 且允许反应在室温下搅拌 4 小时。白色固体从溶液中沉淀和将该固体通过玻璃料过滤收集且采用另外的戊烷洗涤。产量是 3.6g (78%)。

9-硅茛双(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茛

将 9,9-二氯-9-硅茛 (1.2g, 9.2mmol) 溶于 80mL 的 THF 中。向此溶液中缓慢加入为干燥粉末的锂 4-[3',5'-二叔丁基苯基]-2-甲基茛 (3.0g, 9.2mmol) 且将溶液搅拌过夜。在此时间之后, 在真空中除去溶剂和将残余物在乙醚中溶解。将溶液通过玻璃料过滤以除去 LiCl 且在真空中除去溶剂和用作下一步骤的粗产物 (4.1g)。

[9-硅茛双(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茛)] ZrCl_2

将来自先前步骤的粗固体 (4.1g, 5.5mmol) 在 50mL 乙醚中溶解。向此溶液中缓慢加入 $n\text{-BuLi}$ (4.4mL, 在己烷中的 2.5M) 且在室温下搅拌 3 小时。将溶液冷却到 -30°C 且将为干燥粉末的 ZrCl_4 (1.28g, 4.6mmol) 加入并在室温下搅拌 2 小时。将溶剂在真空下除去并将甲苯加入到粗残余物中。将溶液过滤以除去 LiCl 。将滤液浓缩和在加热下加入戊烷。

将溶液冷却以诱导结晶。纯外消旋异构体的产量是 187mg (3.7%)。

负载金属茂催化剂体系 3

二氯·外消旋[9-硅茱双(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茱)]合锆

在 100mL 圆底烧瓶中，将二氯·外消旋[9-硅茱双(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茱)]合锆(0.085g)加入到 MAO 溶液(6.74g, 7.2mL)中并搅拌 20 分钟。将此物质通过中等玻璃料漏斗过滤和采用甲苯(14mL)洗涤。向结合的滤液中，加入脱水二氧化硅(4.0g, Davison 948 Regular, 600℃脱水)。将此淤浆搅拌 20 分钟，然后在 40℃下在真空下于旋转蒸发器上干燥 2 分钟直到液体蒸发，且然后将固体进一步干燥总计约 2 小时 20 分钟。负载的催化剂回收为淡粉红色，自由流动固体(5.24g)。

实施例 4

二氯·外消旋[9-硅茱双(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-异丙基茱)]合锆

4-[3',5'-二叔丁基苯基]-2-异丙基茱

将 4-氯-2-异丙基茱(7.2g, 37mmol)和 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (1.8g, 2.8mmol)溶于 150mL 的 Et_2O 中。将为 Et_2O 溶液的 3,5-二叔丁基苯基溴化镁(10g, 37mmol)加入到溶液中并在室温下将反应搅拌过夜。在过夜搅拌之后，将反应采用 H_2O 缓慢骤冷以中和未反应的格氏试剂。将溶液随后采用 100mL 的 10% HCl (aq)处理，采用饱和碳酸氢钠水溶液中和。将有机层采用硫酸镁干燥并通过旋转蒸发除去溶剂。将剩余的残余物装载到硅胶柱上和采用己烷洗脱。产量是 5.8g (45%)。

锂 4-[3',5'-二叔丁基苯基]-2-异丙基茱

将 4-[3',5'-二叔丁基苯基]-2-异丙基茱(5.8g, 17mmol)溶于 80mL

戊烷中。向此溶液中加入 6.6mL 的 n-BuLi (在己烷中的 2.5M) 并允许反应在室温下搅拌 4 小时。白色固体从溶液中沉淀并将该固体通过玻璃料过滤收集和采用另外的戊烷洗涤。产量是 5.0g (87%)。

硅芴双(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-异丙基茛

将 9,9-二氯-9-硅芴 (1.1g, 8.5mmol) 溶于 80mL 的 THF 中。向此溶液中缓慢加入为干燥粉末的锂 4-[3',5'-二叔丁基苯基]-2-异丙基茛 (3.0g, 8.5mmol) 并将溶液搅拌过夜。在此时间之后, 在真空中除去溶剂和将残余物在乙醚中溶解。将溶液通过玻璃料过滤以除去 LiCl 和在真空中除去溶剂并用作下一步骤的粗产物 (3.9g)。

[9-硅芴双(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-异丙基茛)]ZrCl₂

将来自先前步骤的粗固体 (3.9g, 4.6mmol) 在 50mL 乙醚中溶解。向此溶液中缓慢加入 n-BuLi (3.7mL, 在己烷中的 2.5M) 并在室温下搅拌 3 小时。将溶液冷却到 -30℃ 且将为干燥粉末的 ZrCl₄ (1.1g, 4.6mmol) 加入并在室温下搅拌 2 小时。将溶剂在真空下除去和将甲苯加入到粗残余物中。将溶液过滤以除去 LiCl。将滤液浓缩和在加热下加热戊烷。将溶液冷却以诱导结晶。纯外消旋异构体的产量是 280mg (6.0%)。

负载金属茂催化剂体系 4

二氯·外消旋 [9-硅芴双(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-异丙基茛)]合锆

在 100mL 圆底烧瓶中, 将二氯·外消旋 [9-硅芴双(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-异丙基茛)]合锆 (0.090g) 加入到 MAO 溶液 (6.74g, 7.2mL) 中并搅拌 20 分钟。将此物质通过中等玻璃料漏斗过滤和采用甲苯 (14mL) 洗涤。向结合的滤液中, 加入脱水二氧化硅 (4.0g, Davison 948 Regular, 600℃ 脱水)。将此淤浆搅拌 20 分钟, 然后在 40℃ 下在真空下于旋转蒸发器上干燥 2 分钟直到液体蒸发, 和然后将固体进一步干燥总计约 2 小时 20 分钟。负载的催化剂回收为淡紫色, 自由流动固体

(5.17g).

实施例 5

二氯·[9-硅茱双(4-(3',5'-二甲基苯基)-2-异丙基茱)]合锆

2,2'-二溴联苯

向在 450mL 无水 THF 中的邻二溴苯(47.3g, 0.2mol)搅拌溶液中, 加入 76.4mL 的 n-BuLi(在 Et₂O 中的 1.0M)。在干冰/丙酮浴中冷却邻二溴苯溶液。允许黄绿色反应混合物温热到 5℃ 和然后将反应混合物采用 100mL 的 5%盐酸水解。将获得的层分离并将水层采用 4x20mL 部分乙醚萃取 4 次。将醚洗涤物与原始有机层结合和通过硫酸钠干燥, 过滤, 并通过蒸馏浓缩直到蒸馏温度达到 70℃。将残余物采用 50mL 无水乙醇处理并冷却以得到 2,2'-二溴联苯。产量是 2.32g(7.4%)。

9,9-二氯-9-硅茱

将锂线(3.33g, 0.08mol)采用戊烷洗涤, 仔细切割成小片, 并悬浮在 150mL 的 Et₂O 中。同时搅拌, 在 1 小时内滴加于 100mL 乙醚中的 2,2'-二溴联苯(25g, 0.08mol)并使内容物搅拌 10 小时。将混合物通过玻璃料过滤以除去任何未反应的 Li 和 LiBr。将滤液装入加料漏斗中和缓慢滴入包含在 200mL 的 Et₂O 中的 SiCl₄(50g, 0.08mol)的溶液中。在加入之后, 将内容物在室温下搅拌 5 小时。在真空下除去溶剂并加入 30mL 戊烷。将溶液过滤以除去 LiCl 并再次在真空下除去溶剂。然后将固体装入升华器并使其在 150℃ 下在完全真空下升华。产量是 10.0g(51%)。

4-(3',5'-二甲基苯基)-2-异丙基茱

将 4-氯-2-异丙基茱(10g, 54mmol)和 NiCl₂(PPh₃)₂ (1.8g, 2.8mmol) 溶于 150mL 的 Et₂O 中。在剧烈搅拌下加入为 Et₂O 溶液的 3,5-二甲基苯基溴化镁(54mmol)并在室温下将反应搅拌过夜。在过夜搅拌之后,

将反应采用 H₂O 缓慢骤冷以中和未反应的格氏试剂。将溶液随后采用 100mL 的 10% HCl(aq) 处理, 采用饱和碳酸氢钠水溶液中和。将有机层采用硫酸镁干燥并通过旋转蒸发除去溶剂。将剩余的残余物装载到硅胶柱上和采用己烷洗脱。产量是 5.5g (39%)。

锂 4-[3', 5'-二甲基苯基]-2-异丙基茛

将 4-[3', 5'-二甲基苯基]-2-甲基茛 (5.6g, 24mmol) 溶于 80mL 戊烷中。向此溶液中加入 9.6mL 的 n-BuLi (在己烷中的 2.5M) 并使反应在室温下搅拌 4 小时。白色固体从溶液中沉淀并将该固体通过玻璃料过滤收集和采用另外的戊烷洗涤。产量是 4.5g (80%)。

9-硅茛双(4-(3', 5'-二甲基苯基)-2-异丙基茛

将 9,9-二氯-9-硅茛 (1.4g, 11mmol) 溶于 80mL 的 THF 中。向此溶液中缓慢加入为干燥粉末的锂 4-[3', 5'-二甲基苯基]-2-甲基茛 (3.0g, 11mmol) 并将溶液搅拌过夜。在此时间之后, 在真空中除去溶剂和将残余物在乙醚中溶解。将溶液通过玻璃料过滤以除去 LiCl 和在真空中除去溶剂并用作下一步骤的粗产物 (2.1g)。

[9-硅茛双(4-(3', 5'-二甲基苯基)-2-异丙基茛)]ZrCl₂

将来自先前步骤的粗固体 (2.1g, 3.2mmol) 在 50mL 乙醚中溶解。向此溶液中缓慢加入 n-BuLi (2.56mL, 在己烷中的 2.5M) 并在室温下搅拌 3 小时。将溶液冷却到 -30℃ 并将为干燥粉末的 ZrCl₄ (0.74g, 3.2mmol) 加入和在室温下搅拌 2 小时。将溶剂在真空下除去和将甲苯加入到粗残余物中。将溶液过滤以除去 LiCl。将滤液浓缩和在加热下加入戊烷。将溶液冷却以诱导结晶。纯外消旋/内消旋金属茂的产量是 120mg (3.8%)。

负载金属茂催化剂体系 5

二氯·外消旋/内消旋 [9-硅茛双(4-(3', 5'-二甲基苯基)

-2-异丙基茛)]合锆/MAO

在 100mL 圆底烧瓶中，将二氯·外消旋/内消旋[9-硅茛双(4-(3',5'-二甲基苯基)-2-异丙基茛)]合锆(0.076g)加入到 MAO 溶液(6.74g, 7.2mL)中并搅拌 20 分钟。将此物质通过中等玻璃料漏斗过滤和采用甲苯(14mL)洗涤。向结合的滤液中，加入脱水二氧化硅(4.0g, Davison 948 Regular, 600℃脱水)。将此淤浆搅拌 20 分钟，然后在 40℃下在真空下于旋转蒸发器上干燥 2 分钟直到液体蒸发，和然后将固体进一步干燥总计约 2 小时 30 分钟。负载的催化剂回收为暗紫色，自由流动固体(5.06g)。

实施例 6

二甲基·rac-9-硅茛双基(2-甲基茛基)合锆

9-硅茛, 9,9-双-2-甲基茛

将固体 2-甲基茛基锂(3.34g, 24.52mmol)加入到 9,9-二氯-9-硅茛(3.08g, 12.26mmol)在 Et₂O(约 25mL)中的搅拌溶液中并将获得的混合物在室温下搅拌 2 小时。将溶剂除去和将残余物萃取入 CH₂Cl₂(约 75mL)中，过滤和除去溶剂，得到白色粉末，将该粉末采用戊烷(约 50mL)洗涤和在真空下干燥，留下为白色粉末的 9-硅茛, 9,9-双-2-甲基茛(3.80g, 71%)。

9-硅茛, 9,9-双-2-甲基茛基二锂的制备

将 9-硅茛, 9,9-双-2-甲基茛(3.80g, 8.66mmol)在 Et₂O(约 25mL)中的淤浆采用正丁基锂(12mL 在己烷中的 1.6M 溶液)处理并将获得的混合物在室温下搅拌 1 小时，产生淡黄色沉淀物。将混合物过滤以分离淡黄色固体，将该固体在真空下干燥，得到 9-硅茛, 9,9-双-2-甲基茛基二锂·(Et₂O)_{0.5}(3.80g, 88%)。

二甲基·9-硅茛, 9,9-双-2-甲基茛基合锆的制备

将 9-硅芴, 9,9-双-2-甲基茛基二锂 $\cdot(\text{Et}_2\text{O})_{0.5}$ (1.83g, 3.69mmol) 和 ZrCl_4 (0.95g, 4.08mmol) 在苯(约 25mL) 中的混合物在室温下搅拌 80 分钟, 产生橙色固体。将混合物过滤和将橙色固体采用己烷洗涤。在与苯滤液混合时, 己烷洗涤产生黄色固体和将此混合物过滤以除去黄色固体。将溶剂从获得的苯-己烷滤液除去, 产生橙色固体。将第二种橙色固体采用苯洗涤一次和采用戊烷洗涤两次并在真空下干燥。将此橙色固体在苯(约 10mL) 中的淤浆采用 CH_3MgBr (0.8mL 在 Et_2O 中的 3.0M 溶液) 处理和将混合物在室温下搅拌 15 分钟。将二噁烷(约 2-3mL) 加入到混合物中, 过滤混合物以产生透明黄色滤液。将溶剂在真空下从滤液除去, 得到纯二甲基 $\cdot\text{rac}$ -9-硅芴, 9,9-双-2-甲基茛基合锆 (0.035g, 1.7%)。

聚合

全同立构聚丙烯均聚物

采用上述制备(除以下描述的实施例 6 以外)的负载催化剂体系生产均聚物的聚合程序如下。在已经采用丙烯蒸气冲洗的清洁, 干燥的两升高压釜中, 加入 TEAL 清除剂 (0.3mL, 1.5M)。如指示在此点加入氢气。氢气的数量是对于每个增加 psi (6.895kPa) 的 1.55mmol, 如表中所示。将反应器关闭并采用 800mL 液体丙烯填充。在加热反应器到指示的聚合温度之后, 通过采用丙烯 (200mL) 洗涤加入催化剂。在指示的时间, 典型地 1 小时之后, 将反应器冷却, 并排出过量丙烯。将聚合物除去和干燥。

使用二甲基 $\cdot\text{rac}$ -9-硅芴双(2-甲基茛基)合锆作为催化剂前体的

聚合-全同立构聚丙烯均聚物程序

在氮气净化下, 向干燥清洁的两升高压釜中加入三异丁基铝 (TIBAL) 清除剂 (0.3mL 在甲苯中按体积 10% 溶液) 在甲苯 (0.7mL) 中的溶液。将高压釜采用 300mL 液体丙烯填充并加热到 60°C 。通过在甲苯 (约 1-1.5mL) 中, 以等摩尔量反应催化剂前体和三苯甲基四氟苯基硼

酸酯活化剂 5 分钟的时间形成催化剂，将该催化剂采用 100mL 丙烯冲洗入高压釜。将聚合进行 15 分钟，其后将反应器冷却和排出过量丙烯。将聚合物除去和干燥。

无规共聚物 (RCP)

采用上述制备的负载催化剂体系生产无规共聚物的聚合程序如下。在已经采用丙烯蒸气冲洗的清洁，干燥的两升高压釜中，加入 TEAL 清除剂 (0.3mL, 1.5M)。如指示在此点加入氢气。氢气的数量是对于每个增加 psi 的 1.55mmol，如表中所示。将反应器关闭并采用 800mL 液体丙烯填充。在加热反应器到 60℃ 之后，如指示加入乙烯分压且然后通过采用丙烯 (200mL) 洗涤加入催化剂。加入乙烯气体以保持恒定的压力。在指示的时间，典型地 1 小时之后，将反应器冷却，和排出过量丙烯和乙烯。将聚合物除去和干燥。

抗冲击共聚物 (ICP)

采用上述制备的负载催化剂体系生产 ICP 的聚合程序如下。在已经采用丙烯蒸气冲洗的清洁，干燥的两升高压釜中，加入 TEAL 清除剂 (0.3mL, 1.5M)。在此点加入氢气。氢气的数量是对于每个增加 psi 的 1.55mmol，如表中所示。将反应器关闭和采用 800mL 液体丙烯填充。在加热反应器到 70℃ 之后，通过采用丙烯 (200mL) 洗涤加入催化剂。在指示的时间，典型地 1 小时之后，将反应器排气到约 170psig 压力和然后在指示的速率下，将乙烯/丙烯气体混合物通过反应器同时保持 200psig (1379kPa)。在气相阶段结束时，典型地 90-150 分钟，将反应器排气和在 N₂ 下冷却。将粒状 ICP 聚合物除去和干燥。

使用负载的对比金属茂催化剂体系 1 进行聚合试验号 1-14。结果见表 1 和 2。

使用负载的对比金属茂催化剂体系 2 进行聚合试验号 15-25。结果见表 3 和 4。

使用负载的金属茂催化剂体系 3 进行聚合试验号 65-71。结果见表

5 和 6.

使用负载的金属茂催化剂体系 4 进行聚合试验号 72-88. 结果见表 7 和 8.

使用负载的金属茂催化剂体系 5 进行聚合试验号 133 和 134. 结果见表 9 和 10.

使用负载的金属茂催化剂体系 6 进行聚合试验号 135 和 136. 结果见表 11.

聚合物分析

通过凝胶渗透色谱(GPC)根据如下技术进行分子量测量。使用装配有 Shodex(Showa Denko)AT-806MS 柱和差示折光率(DRI)检测器, 在 145℃下操作的 Waters 150C 凝胶渗透色谱, 采用 1, 2, 4-三氯苯作为流动相在 1.0mL/min 流量下测量分子量和分子量分布。样品注入体积是 300 微升。使用窄聚苯乙烯标准物标定柱以产生通用标定曲线。使用 $k=8.33 \times 10^{-5}$ 和 $a=0.800$ 作为 Mark-Houwink 系数建立聚丙烯标定曲线。使用在 VAX6410 计算机上运行的 Waters “Expert-Ease” 软件进行数值分析。

通过 FT-IR 使用从其组成由 NMR 确定的样品获得的校准, 测量无规共聚物中的乙烯数量。

DSC 熔点在商业 DSC 仪器上测量并报导为第二熔点。将重量小于 10 毫克的聚合物颗粒加热到 230.0℃下 10 分钟和然后在 10℃/分钟下从 230℃冷却到 50℃。将样品保持在 50℃下 5 分钟。然后当在 10℃/分钟下将样品从 50℃加热到 200℃时记录第二次熔融。峰值温度记录为第二熔点。

ICP 聚合物萃取方法

将 ICP 聚合物溶于热二甲苯并然后使其冷却过夜。在过滤之后, 将不溶物干燥。将二甲苯溶解部分蒸发和回收溶解材料。在萘烷中, 在 135℃下通过使用已知方法和仪器如 Schott A VSPPro 粘度自动取样

器测量回收溶解材料的 IV。

在非常高的 ICP MFR 下，此方法可萃取一些低分子量全同立构 PP 并因此降低吸收的 IV。

ICP 聚合物分级方法

将 ICP 样品送到 Polyhedron Laboratories, Inc 由 GPC 分级和分析。程序的一般描述见参考文献 J. C. Randall, J. Poly. Sci. :部分 A 聚合物化学, 36 卷, 1527-1542 (1998)。

表 1
二氯·外消旋二甲基硅二基(2-甲基-4-苯基茚基)₂合锆/MAO-对比

试验#	金属茂催化剂温度(℃)	催化剂数量 (mg)	产量(g)	效率 (Kg/g cat)	C2= (δ psi)	H2 (δ psi)	分裂时间 (min.)	C ₂ /C ₃ 流量 (l/min)
1	60	67	274.7	4.10	0	0	60	-
2	60	45	71.7	1.59	0	0	60	-
3	60	40	134.1	3.35	10	0	60	-
4	60	42	221.5	5.27	20	0	60	-
5	60	30	121.3	4.04	55	0	60	-
6	60	30	130.2	4.34	70	0	60	-
7	60	30	101.8	3.39	20	0	60	-
8	70	45	293.5	6.52	-	50	60	-
9	70	31	198.9	6.42	-	50	60	-
10	70	30	291.9	9.73	-	50	60/150	4.0/1.0
11	70	30	231.3	7.71	-	50	60/90	4.0/1.0
12	70	30	224.8	7.49	-	50	60/90	4.1/0.9
13	70	30	209.9	7.00	-	50	60/90	3.6/1.4
14	70	30	208.2	6.94	-	50	60/90	4.0/1.0

表 2
二氯·外消旋二甲基硅二基(2-甲基-4-苯基茚基)₂合锆/MAO-对比

试验#	金属茂催化剂 体系(对比)	总乙烯 (wt%)	橡胶中的 乙烯(wt%)	总橡胶 (wt%)	最终 MFR(g/10min)	熔点(°C)	MW	MWD	共聚物的 IV
1	1	-	-	-	0.16	149.2	600.0	2.00	
2	1	-	-	-	0.54	148.2	664.9	1.92	
3	1	0.67	-	-	0.84	142.0	349.0	2.09	
4	1	1.28	-	-	2.57	138.4	280.0	1.95	
5	1	3.77	-	-	6.48	121.4	255.0	2.04	
6	1	4.43	-	-	5.95	116.0	301.0	2.30	
7	1	1.44	-	-	2.05	137.5	330.4	2.23	
8	1	-	-	-	99.6	150.3	120.6	3.01	
9	1	-	-	-	58.95	150.9	135.7	3.15	
10	1	13.23	49.20	26.89	178.5	151.2	81.2	3.37	0.7520
11	1	7.58	47.37	16.00	134.05	150.6	98.4	3.25	0.687
12	1	7.82	50.04	15.63	127.16	150.0	100.4	3.11	0.708
13	1	5.3	38.96	13.60	201.9	150.43	91.2	3.28	0.779
14	1	0.47	64.32	0.73	97.1	150.8	116.8	3.42	未给出

表 3
二氯·外消旋二甲基硅二基(2-甲基-4-[1-萘基]茚基)₂合锆/MAO-对比

试验#	金属茂催化剂 体系(对比)	催化剂数量 (mg)	产量(g)	效率 (Kg/g cat)	C2= (δ psi)	H2 (δ psi)	分裂时间 (min.)	C ₂ /C ₃ 流量 (l/min)
15	2	76	332.0	4.37	-	40	60	-
16	2	61	260.8	4.28	-	35	60/120	4.0/1.0
17	2	60	266.2	4.44	-	35	60/120	4.4/0.6
18	2	60	272.6	4.54	-	35	60/120	4.2/0.8
19	2	61	196.9	3.23	-	35	60	-
20	2	61	121.2	1.99	20	5	60	-
21	2	61	118.1	1.94	30	5	60	-
22	2	61	137.7	2.26	40	5	60	-
23	2	62	141.9	2.29	50	5	60	-
24	2	60	138.6	2.31	40	10	60	-
25	2	62	234.8	3.79	-	50	60/90	4.0/1.0

表 4
二氯·外消旋二甲基硅二基(2-甲基-4-[1-萘基]茚基)₂合锆/MAO-对比

试验#	金属茂催 化剂体系 (对比)	总乙烯 (wt%)	橡胶中的乙 烯(wt%)	总橡胶 (wt%)	最终 MFR (g/10 min.)	熔点 (°C)	MW	MWD	共聚物的 IV
15	2	-	-	-	4.08	150.5	299.1	2.78	-
16	2	7.76	47.27	16.42	4.76	151.7	212.1	2.68	1.6567
17	2	16.39	61.45	26.67	1.3	150.8	230.9	3.33	1.7048
18	2	9.74	51.52	18.91	4.98	151.0	210.4	2.96	1.7127
19	2	-	-	-	3.12	151.0	278.0	2.49	-
20	2	1.27	-	-	0.19	138.43	603.0	2.59	-
21	2	1.75	-	-	0.15	136.10	614.8	2.59	-
22	2	2.25	-	-	0.196	131.90	604.5	2.31	-
23	2	2.82	-	-	0.213	127.83	579.0	2.36	-
24	2	2.39	-	-	0.225	131.63	542.8	2.41	-
25	2	3.803	48.39	7.86	4.95	151.43	176.8	2.94	1.425

表 5
二氯·外消旋[9-硅芴双(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茚基)]合锆/MAO

试验#	金属茂催 化剂体系	催化剂数量 (mg)	温度(°C)	产量 (g)	效率 (Kg/g cat)	H2 (δ psi)	分裂时间 (min.)	C_2/C_3 流量(l/min)
65	3	299	60	13.2	0.04	0	6	-
66	3	61	60	35.0	0.57	0	60	-
67	3	60	70	81.3	1.4	35	60	-
68	3	32	70	96.2	3.0	35	60/90	4.0/1.0
69	3	30	70	93.3	3.1	35	60/120	4.0/1.0
70	3	31	70	83.9	2.7	35	60/90	3.6/1.4
71	3	30	70	77.8	2.6	35	60/120	4.2/0.8

表 6
二氯·外消旋[9-硅茚双(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基茚基)]合锆/MAO

试验#	金属茂催化 剂体系	总乙烯 (wt %)	橡胶中的乙 烯 (wt%)	总橡胶 (wt %)	最终 MFR (g/10 min.)	熔点 (°C)	MW	MWD	共聚物的 IV
65	3	-	-	-	0.65	156.17	412	149.3	-
66	3	-	-	-	0.075	156.23	710.8	2.71	-
67	3	-	-	-	3.59	156.5	270.7	2.82	-
68	3	4.814	54.74	8.8	69.59	155.43	119.4	3.22	0.70
69	3	6.624	49.55	13.4	9.84	156.5	200.0	3.56	0.77
70	3	3.095	42.72	7.2	14.54	155.97	194.5	3.52	0.74
71	3	7.691	54.36	14.1	10.61	157.17	207.1	3.50	1.30

表 7
二氯·外消旋[9-硅芴双(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-异丙基茚基)]合锆/MAO

试验#	金属茂催化 剂体系	催化剂数量 (mg)	温度(°C)	产量(g)	效率 (Kg/g cat)	C2= (δ psi)	H2 (δ psi)	分裂时间 (min.)	C ₂ /C ₃ 流量 (l/min)
72	4	300	60	11.8	0.04	-	0	10	-
73	4	120	70	116.8	0.97	-	10	60	-
74	4	121	70	127.6	1.1	-	10	60/90	4.0/1.0
75	4	62	70	126.4	2.0	-	20	60	-
76	4	63	70	139.5	2.2	-	35	60	-
77	4	60	70	151.4	0.40	-	20	60/90	4.2/0.8
78	4	62	70	246.2	4.0	-	35	60/90	4.2/0.8
79	4	60	70	218.9	3.6	-	35	60/120	4.2/0.8
80	4	62	70	249.8	4.0	-	50	60	-
81	4	61	70	233.1	3.8	-	35	60/120	4.4/0.6
82	4	61	60	184.2	3.0	10	20	60	-
83	4	60	60	202.6	3.4	20	20	60	-
84	4	60	60	209.6	3.5	30	20	60	-
85	4	60	70	157.9	2.6	-	35	30/120	4.4/0.6
86	4	63	70	200.5	3.2	-	35	60	-
87	4	60	70	223.9	3.7	-	35	60/120	4.2/0.8
88	4	60	70	196.1	3.3	-	35	60/180	4.2/0.8

表 8
二氯·外消旋[9-硅芴双(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-异丙基茚基)]合锆/MAO

试验#	金属茂催化总乙烯	橡胶中的乙	总橡胶 (wt%)	最终	熔点 (°C)	MW	MWD	共聚物的 IV
剂体系	(wt%)	烯 (wt%)	(wt%)	MFR (g/10min)				
72	-	-	-	0.82	160.78	381.6	2.01	-
73	-	-	-	2.85	159.17	267.3	1.80	-
74	4.297	32.93	13.0	3.56	161.1	255.7	2.03	2.92
75	-	-	-	11.53	158.83	191.5	2.25	-
76	-	-	-	24.03	159.43	166.6	1.98	-
77	2.449	32.63	7.5	12.0	159.7	194.7	2.11	2.06
78	2.012	42.53	4.7	110.44	159.1	116.8	2.48	2.21
79	3.389	40.38	8.4	32.37	158.5	173.2	2.71	2.55
80	-	-	-	499.99	157.9	85.7	2.25	-
81	4.093	47.35	8.6	41.24	158.57	147.0	2.32	2.87
82	0.87	-	-	9.54	151.17	204.2	2.39	-
83	1.4	-	-	18.53	146.17	182.3	2.14	-
84	2.4	-	-	24.5	138.5	172.2	1.93	-
85	4.732	46.4	10.2	118.7	158.23	119.7	2.39	-
86	-	-	-	28.17	158.37	-	-	-
87	3.081	44.21	7.0	61.24	158.83	-	-	-
88	-	-	-	15.7	158.77	-	-	-

表 9
二氯·[9-硅芴双(4-(3',5'-二甲基苯基)-2-异丙基茚)]合锆/MAO

试验#	金属茂催化剂体系	温度(°C)	催化剂数量 (mg)	产量 (g)	效率 (Kg/g cat)	H2(δ psi)	时间(min.)
133	5	60	302	6.0	0.02	0	60
134	5	70	121	18.4	0.15	10	60

表 10
二氯·[9-硅芴双(4-(3',5'-二甲基苯基)-2-异丙基茚)]合锆/MAO

试验#	金属茂催化剂体系	最终 MFR (g/10 min.)	熔点(°C)	MW	MWD
133	5	-	150.9, minor 156.52	467.6	4.98
134	5	32.07	156.5	104.8	2.71

表 11
使用二甲基·rac-9-硅芴双(2-甲基茚基)合锆的聚合

试验#	T(°C)	催化剂前体 (mg)	活化剂 (mg)	产量 (g)	熔点 (°C)	MW	MWD
135	60	1.20	1.98	49.3	148.7	72610	1.93
136	60	0.90	1.50	50.4	149.8	72215	1.97

尽管已经通过参考特定的实施方案描述和说明了本发明，可以由本领域技术人员理解的是，本发明提供它自身没有在此说明的许多不同变化。则由于这些原因，仅应当参考所附的权利要求用于确定本发明真实范围的目的。