

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C08F 4/622

C08F 10/00

# [12] 发明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95106885.7

[45]授权公告日 2002 年 1 月 16 日

[11]授权公告号 CN 1077897C

[22]申请日 1987.10.13 [24]颁证日 2002.1.16

[21]申请号 95106885.7

分案原申请号 87107013.8

[30]优先权

[32]1987.4.3 [33]US [31]034,472

[73]专利权人 费纳技术股份有限公司

地址 美国得克萨斯州

[72]发明人 约翰 A·尤厄

[56]参考文献

EP129368 1984.12.27 C08F10/00

US4522982 1985.6.11 C08F110/06

US4530914 1985.7.23 C08F4/64

审查员 曹宪鹏

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

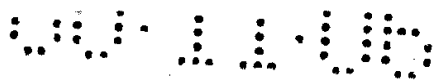
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于链烯烃聚合的催化剂系统

[57]摘要

本发明提供了一种用于链烯烃聚合的催化剂系统,它包括一种手性、立体刚性的金属茂催化剂和一种有机铝化合物。所述的金属茂催化剂的通式为:R"(C<sub>5</sub>R'<sub>m</sub>)<sub>2</sub>MeQp,在(C<sub>5</sub>R'<sub>m</sub>)基团之间包括一个桥基,并可在所述基团上存在取代基。所述的有机铝化合物是由通式 R-Al-O 或 R(R-Al-O)<sub>n</sub>AlR<sub>2</sub>所代表的铝氧烷。

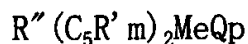
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



# 权 利 要 求 书

1. 一种用于链烯烃聚合的催化剂系统,其特征在于它包括:

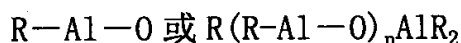
(a) 一种手性、立体刚性的金属茂催化剂,其通式为



式中  $(C_5R'm)$  是取代的环戊二烯基;  $R'$  是具有 1-20 个碳原子的烃基,各个  $R'$  可以相同或不同的;  $R''$  是一种烃基硅化合物,并起着桥连两个  $(C_5R'm)$  环的作用;  $Q$  是芳基、烷基、链烯基、烷芳基或芳烷基之类具有 1—20 个碳原子的烃基,或者是卤素;  $Me$  是元素周期表上的 4b 族金属;

$2 \leq m \leq 4$ ; 而  $p=2$ ; 以及

(b) 一种有机铝化合物,它是一种可由通式



所代表的铝氧烷,式中  $R$  是具有 1—5 个碳原子的烷基,而  $n$  是 1—20 的整数。

2. 如权利要求 1 所述的催化剂系统,其特征在于其中的  $Me$  是钛、锆或钪。

3. 如权利要求 2 所述的催化剂系统,其特征在于其中的  $Me$  是锆。

4. 如权利要求 1 所述的催化剂系统,其特征在于其中的  $R''$  是一种烷基甲硅烷基或环烷基甲硅烷基。

5. 如权利要求 4 所述的催化剂系统,其特征在于其中的  $R''$  是二甲基硅。

6. 如权利要求 4 所述的催化剂系统,其特征在于其中的  $R''$  是环丙基硅。

7. 如权利要求 1 所述的催化剂系统,其特征在于其中的  $C_5R'm$

是茛基。

8. 如权利要求 1 所述的催化剂系统, 其特征在于其中的 Q 是一种卤素。

9. 如权利要求 8 所述的催化剂系统, 其特征在于其中的 Q 是氯。

10. 如权利要求 1 所述的催化剂系统, 其特征在于其中的金属茂催化剂是二甲基甲硅烷基双(茛基)合锆二氯化物。

11. 如权利要求 1 所述的催化剂系统, 其特征在于其中的金属茂催化剂是环丙基甲硅烷基双(茛基)合锆二氯化物。

# 说明书

## 用于链烯烃聚合的催化剂系统

本发明是中国专利申请 87107013.8 的分案申请。

本发明提供了一种用于链烯烃聚合的催化剂系统,所述的催化剂是一种金属茂催化剂,它可以用来改变聚合过程中聚烯烃熔点和分子量。用于本发明的催化剂是手性的和具有立体刚性,并包括在环戊二烯基之间的桥。业已发现,改变桥的结构和组成将导致聚合产物熔点和分子量的变化。亦已发现,在环戊二烯基环上引入取代基也会影响这些聚合物的性质。本发明也包括通过控制聚合物链中二甲苯不溶性部分的倒位数而控制聚烯烃,特别是聚丙烯的熔点。

本发明涉及金属茂催化剂在制备聚烯烃,特别是聚丙烯中的应用,以及通过改变催化剂结构而改变聚合产物某些性质的能力。特别是已发现,在金属茂催化剂中联结二个环戊二烯基的桥结构和组成的变化将改变聚合产物的熔点和分子量。

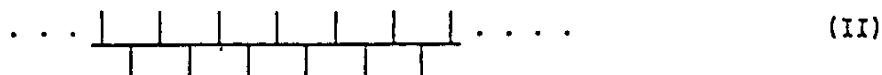
将金属茂用作乙烯聚合的催化剂已为该技术领域的人们所知。申请号为 2,608,863 的德国专利揭示了一种由双(环戊二烯基)一二烷基钛、三烷基铝和水所组成的乙烯聚合催化体系。申请号为 2,608,993 的德国专利揭示了一种由式为(环戊二烯基) $n$ ZrY $_{4-n}$ 的锆金属茂所组成的乙烯聚合催化体系,其中 Y 代表  $R_1CH_2AlR_2$ ,  $CH_2CH_2AlR_2$  和  $CH_2CH(AlR_2)_2$ , R 代表烷基或烷基金属,  $n$  是 1 至 4 的整数;而金属茂催化剂与三烷基铝助催化剂结合并和水一起应用。

将金属茂用作乙烯和其他  $\alpha$ -链烯烃共聚反应的催化剂也已为该技术领域的人们所知。克明斯基(Kaminsky)等人在美国专利 4,



等规立构聚丙烯能够形成结晶熔点和其他所需物理性质显著不同于无定形或非晶态的同类聚合物的高度晶态聚合物。

间规聚合物主要包含交替构型单元，可用下述结构表示：



重复单元构型以无规则次序排列的聚合物链是无规立构聚合物。在工业应用中，通常一定百分数的无规立构聚合物随等规立构型一起产生。将无规立构型控制在较低水平是人们迫切希望的。

具有重复的相反构型单元的聚合物是等规立构规正嵌段聚合物，可由下述结构表示：



后一种类型，即立构规正嵌段聚合物已用美国专利 4,522,982 中所述的金属茂催化剂制备成功。

也可能制备聚烯烃，特别是聚丙烯的等规立构和无规立构型的真正嵌段共聚物。

“可溶性 4B 族金属茂/甲基铝氧烷催化剂在丙烯聚合反应中的立体化学控制机理” (J. Am. Chem. Soc., Vol. 106, PP. 6355—64, 1984) 一文中描述了用钛或锆金属茂催化剂制备等规立构聚丙烯的体系。这篇文献表明，从乙烯-桥连茛苕基衍生物的外消旋对映体得到的手性催化剂形成由对映体-位置立体化学控制模型所预测的普通结构的等规立构聚丙烯。然而，乙烯-桥联钛茛苕基非对映体的内消旋非手性型式和内消旋非手性锆金属茂(ziconocene)衍生物产生具有纯无规立构结构的聚丙烯。

在题目为“链烯烃的催化聚合” (Proceedings of the International Symposium on Future Aspects of Olefin Polymerization, PP. 271—92, Kodansha Ltd. 出版, Tokyo, Japan, 1986) 一文中报

道了有关金属茂催化剂的结构对链烯烃聚合反应影响的进一步研究。这篇文章综述了连结在可溶性钛金属茂和锆金属茂催化剂上配位体的手性、空间要求和碱性对丙烯和乙烯的聚合及共聚的影响。研究表明，在采用锆金属茂催化剂的乙烯聚合反应的聚合速率和所得聚合物的分子量随环戊二烯基基团的碱性和空间要求而变化。配位体效应也有助于合成新颖微结构的聚丙烯，及具有狭窄和双峰分子量分布状态的高密度聚乙烯。

本发明与丙烯和高级  $\alpha$ -链烯烃聚合反应中用改变金属茂催化剂中桥结构和引入环戊二烯基环上的取代基而获得的发现有关。特别是揭示了可以通过改变这些组分而使聚合物的物理性质能得以控制。

以下作为本发明的一部分，进一步揭示，通过改变金属茂催化剂中形成环戊二烯基环之间桥的组分，可以改变在二甲苯中不溶性部分的倒位数。亦已发现，在环戊二烯基环上引入各种不同的取代基也将改变倒位数。因而发现了一种改变聚链烯烃熔点的方法。这是一个重要发现，因为迄今为止，工业上惯用的做法是通过与不同用量的乙烯共聚合而产生一系列熔点互不相同的共聚物，以改变聚合产物的熔点。但最好是在不用乙烯的情况下产生具有不同熔点的均聚物。本发明提供了一种通过改变聚合反应所用的金属茂催化剂的结构而产生具有不同熔点的均聚合物的方法。

同样，还发现通过改变金属茂催化剂的结构，可产生具有不同分子量的聚合物。因此，聚合产物的分子量可通过改变催化剂而变化。为此，本发明提供了一种改变聚合产物熔点和分子量的方法。

本发明也提供了一种链烯烃聚合的方法，它包括使有机铝化合物与下式所表示的金属茂接触：



式中  $(C_5R'_m)$  是环戊二烯基环或取代环戊二烯基环； $R'$  是氢或包含

1—20个碳原子的烃基，各个R'可以是彼此相同或不同的基团；R''形成一个介于二个(C<sub>5</sub>R'm)环之间的桥，并包含一个由碳原子数为1—4的亚烷基，烃基硅化合物、烃基锆化合物、烷基磷、烷基胺、硼化合物或铝化合物所构成的桥基，上述任一桥基均可包含与桥相连接的任何这类烃基或其他烃基；Q是碳原子数为1—20的烃基，如烷基、芳基、链烯基、烷芳基或芳烷基，或是卤素；Me是位于元素周期表4b、5b或6b族的金属；0≤m≤4；和0≤p≤3。将链烯烃单体加到金属茂催化剂和有机铝化合物中，俟聚合反应发生后，取出聚合产物。该方法的特点在于通过控制聚合物中不溶于二甲苯部分的倒位数而控制聚合产物的熔点。倒位数受R''基和R'基的影响。因此，通过改变R''桥和/或环戊二烯基环上的R'取代基，可达到改变聚合产物熔点的目的。

本发明也提供了一种改变聚合产物熔点的方法，以及改变聚合产物分子量的方法。这些方法包括应用以上分子式所示的金属茂催化剂。聚合产物的熔点和分子量可通过改变R''桥和/或环戊二烯基环上R'取代基而得以改变。

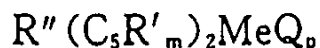
本发明提供了一种通过控制聚合物中二甲苯不溶性部分链上倒位数而控制聚合物熔点的方法。而倒位数本身又受催化剂结构和组成的控制，因此通过改变催化剂可以控制和改变聚合产物的熔点。特别是已经发现，改变环戊二烯基环之间的R''桥将改变聚合产物的熔点。而改变环上的R'取代基也将改变熔点。此外，还发现，改变催化剂中R''桥和/或R'取代基也将改变聚合物的分子量。这些优越的效用在以下对本发明的详细描述和所附的实施例中将变得更为明显。

通常，丙烯或其他α-链烯烃在由过渡金属化合物所制备的催化剂体系中进行聚合时，所产生的聚合物包括非晶态的无规立构部分和晶态的二甲苯不溶性部分(可用合适溶剂萃取)的混合物。有关金



属茂型的过渡金属催化剂在这以前已为人们所知，但直到最近这种催化剂仅能产生以无规立构聚合物为主的产物，它远不及等规立构型有用。业已发现，在金属茂催化剂的环戊二烯基环之间连接一个桥，并在环上引入一个或一个以上取代基将使化合物具有立体刚性和手性，因而可产生高百分率的等规立构聚合物。如本发明所述，桥的组成及引入环上的取代基将影响聚合物的性质，如熔点和分子量。

本发明所用的催化剂必须是手性和立体刚性的。环间桥可使之达到刚性。这种催化剂可用下式表示：



式中 $(C_5R'_m)$ 是环戊二烯基环或取代环戊二烯基环； $R'$ 是氢或碳原子数为1—20的烃基，各个 $R'$ 可以是相同的，也可以是不同的； $R''$ 是两个 $(C_5R'_m)$ 环之间的桥，它可以是碳原子数为1—4的亚烷基，烃基硅化合物、烃基锆化合物、烷基磷或烷基胺所构成的桥基； $Q$ 是诸如碳原子数为1—20的烷基、芳基、链烯基、烷芳基或芳烷基之类的烃基，或是卤素； $Me$ 是位于元素周期表4b、5b或6b族的金属； $0 \leq m \leq 4$ ；以及 $0 \leq p \leq 3$ 。

典型的烃基是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、异戊基、己基、异丁基、庚基、辛基、壬基、癸基、十六烷基和苯基等。典型的亚烷基是亚甲基、亚乙基和亚丙基等。典型的卤素原子包括氯、溴和碘，其中以氯较佳。优选的过渡金属是钛、锆和钪。 $Q$ 宜为卤素， $p$ 最好是2。 $R'$ 最好是苯基或环己基，这样 $(C_5R'_m)$ 形成一种可以氢化的蒾基。正如以上所指出的，可将其他烃基引入环戊二烯基环上。优选的 $R''$ 桥组分是亚甲基 $(-CH_2-)$ 、亚乙基 $(-C_2H_4-)$ 、烷基硅和诸如环丙基硅之类的环烷基硅。本发明中的 $R''$ 桥和 $R'$ 取代基可在上式所列的这些化合物的范围内改变，以提供具有不同性质的聚合产物。

以上所述的金属茂催化剂系与有机铝化合物一起使用。有机铝

化物最好是由通式  $(R-Al-O)$  所表示的环型铝氧烷和由通式  $R(R-Al-O)_nAlR_2$  所表示的直链型铝氧烷。在这一通式中, R 是碳原子数为 1-5 的烷基, n 是 1-20 的整数。但最好 R 是甲基。通常从诸如三甲基铝和水制备铝氧烷时, 则得到直链和环状化合物。

铝氧烷可以各种方式制备。但最好通过使水与三烷基铝(例如三甲基铝)在苯之类的合适溶剂中的溶液接触而予以制备。若在美国专利 4,404,344 中所述的水合硫酸铜存在下制备铝氧烷则更佳(特此引用该专利以供参考)。这一方法包括用通式为  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  所表示的硫酸铜处理三甲基铝的甲苯之类稀溶液。反应系由甲烷的产生而得以证实。

本发明所用的金属茂催化剂系由该技术领域熟练人员所公知的方法制备。通常此种方法仅仅包括将上述的 MeQ 基和 R" 基引入蒽或一些其他取代二聚环戊二烯之类的起始化合物中。

适用于本发明的聚合方法包括该技术领域任何公知的方法。一种较佳方法的例子系申请号为 009,712 的正在共同审批中的美国专利(此处引用以供参考)所揭示的方法, 它描述了在将催化剂引入聚合反应区前所进行的催化剂预聚合。

三种不同的聚合方法用于以下所给出的实施例中。现将称为 A、B 和 C 的三种方法分述如下:

#### 方法 A

用一只 2 升干燥不锈钢密闭反应釜(Zipperclave)作为反应器, 并用  $1.38 \times 10^4 Pa$ (表压)的氮气吹洗。首先用注射器向反应器注入铝氧烷溶液, 接着用另一只注射器引入金属茂催化剂溶液。在室温下向反应器添加约 1.2 升丙烯, 然后在 2-5 分钟内加热至反应温度, 搅拌器的速率调节在 1200 转/分。使反应器的温度保持在反应温度下。经 1 小时搅拌后, 停止搅拌, 并排气以放出丙烯, 靠氮气压力引入 500 毫升庚烷或甲苯。反应器经 5 分钟搅拌后, 将

反应液倾入盛有 300 毫升甲醇/4NHCl(50/50)的烧杯中。再搅拌 30 分钟后，分离出有机层，用蒸馏水洗涤三次，然后倾入蒸发皿。俟溶剂蒸出后，将残留的聚合物置于真空烘箱中进一步干燥。

#### 方法 B

本法与方法 A 相似，但先向反应器添加 1.0 升丙烯。将铝氧烷和催化剂加到 75 毫升的不锈钢试样圆筒中，使之预先接触几分钟，然后用 0.2 升丙烯冲入反应器中。其余步骤均与方法 A 相同。

#### 方法 C

将 120 毫升无水甲苯加到一只 500 毫升干燥不锈钢密闭反应釜中，并使温度调节在指定的反应温度下。用注射器依次将铝氧烷溶液和催化剂溶液注入反应器。再凭借氮气压力引入 120 毫升丙烯。在控制温度下搅拌 1 小时后，停止搅拌，并排气以放出丙烯。而聚合物用方法 A 中所述的步骤萃取。

以上仅是可行的聚合方法的例子，因为任何已知方法均可用于实施本发明。

可用各种方法分析聚合产物的不同性质，其中对熔点、分子量和链上倒位的分析特别适合于本发明。

以下各例的熔点系从该领域公知的差示扫描量热法(DSC)的测试数据获得。反映在表中的熔点并不是真正的平衡熔点，而是 DSC 峰值温度。对于聚丙烯得到一个较高峰值温度和一个较低峰值温度(亦即两个峰值)并不奇怪，表中数据反映了较低峰值温度。在几小时内所得的真正平衡熔点较之 DSC 较低峰值熔点高 5—12℃。聚丙烯的熔点系由聚合物中二甲苯不溶部分的结晶度确定。这在从聚合物中除去二甲苯可溶部分或无规立构型前、后，通过对 DSC 熔点的测定而证明是正确的。结果表明，在除去大部分无规立构聚合物，而剩下等规立构聚合物后，熔点的差异仅为 1—2℃。聚合物中的二甲苯不溶部分产生一个较陡的，且较为清晰的熔点峰。

核磁共振分析用于确定聚合物的精确微结构，包括二甲苯不溶部分链上的倒位摩尔份数。实际上核磁共振数据可以被观察到，或可用统计模型进行计算。核磁共振分析用于测定无规立构聚合物的重量百分数和聚合物在二甲苯中不溶部分的倒位数。

聚合物中二甲苯不溶部分的分子量用凝胶渗透色谱 (GPC) 分析计算。下述各例的分析系在带有 Jordi 凝胶柱和超高分子量混合床的 Waters150C 仪器上进行。所用的溶剂是三氯苯，操作温度为 140 °C。从 GPC，可得到  $M_w$  (或平均分子重量) 和  $M_n$ 。 $M_w/M_n$  是分子量分布宽度的量度。

如该领域的人们所知，聚合物分子量正比于聚合物链的增长速率与链的终止速率之比 (链的增长速率/链的终止速率)。这一比值的改变将导致分子量的变化。如本发明所述，催化剂结构的改变不仅造成聚合物熔点的变化，而且导致聚合速率比值的变化。

以下例子将对本发明及其各种优点作更为详细的说明。这些例子中使用各种锆金属茂以对本发明进行阐明，但若用钛金属茂、钪金属茂或其他金属茂催化剂预计可得到相似的结果。试验结果被归纳成表 1。

### 例 1

丙烯的聚合体系在下述条件下进行：用 3 毫克亚乙基双 (茛基) 二氯化锆作为催化剂，并采用以上聚合法 B 中的所述的方法。使用足够的铝氧烷，以产生 Al/Zr 金属原子的比为 1.4 摩尔 Al/1 毫摩尔 Zr。反应温度为 30 °C。聚合反应的产额为 51.0 克聚丙烯，效率达 17.0 公斤聚丙烯/克 (催化剂)·小时。通过将聚合产物溶于热二甲苯中，然后让溶液冷却至 0 °C，使等规立构型沉淀析出，以除去无规立构聚合物。在 135 °C 温度下，用差示粘度计在萘烷中对二甲苯不溶性部分的特性粘度进行测定，计算所得的数值为 0.495 分升/克。对于二甲苯不溶物或二甲苯不溶部分的 GPC 分析表明， $M_w$  为

40,000,  $M_w/M_n$  为 2.2。结果归纳在表 1。

### 例 2

本例采用如上所述的聚合法 C, 用 2.00 毫克亚乙基双(茚基)一二氯化锆作为催化剂。Al/Zr 的比率为 2:1(摩尔/毫摩尔), 而反应温度为 50°C。除例 1 中所作的分析外, 还进行了对二甲苯不溶部分的峰值温度或熔点 ( $T_m$ ) 的 DSC 分析, 以及对链上等规立构部分中倒位摩尔份数的核磁共振谱分析。结果示于表 1。

### 例 3

本例采用以上所述的聚合法 A, 用 0.6 毫克亚乙基双(茚基)一二氯化锆作为催化剂。Al/Zr 的比率为 7.0(摩尔/毫摩尔), 反应温度为 50°C。聚合和分析结果示于表 1。

### 例 4

重复例 3 的方法, 但所用的催化剂为 1.43 毫克, Al/Zr 的比率为 2.9(摩尔/毫摩尔), 反应温度为 80°C。结果示于表 1, 收率和催化剂效率均有极大提高。

### 例 5—8

在这些例子中, 所用的催化剂是亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茚基)二氯化锆, 亦即例 1—4 中所用催化剂的四氢化型。其目的是为了验证环茂二烯基环上不同取代基的影响。聚合反应系按表 1 所指明的不同方法, 催化剂量、Al/Zr 比和温度下进行。表 1 的结果表明, 随着催化剂的氢化, 聚合物熔点 ( $T_m$ ) 和分子量 ( $M_w$ ) 显示出了不同的范围。

### 例 9—11

这些例子系使用具有二甲基硅桥, 而不是亚乙基桥的锆金属茂催化剂。所用的催化剂是二甲基硅烷基双(茚基)二氯化锆。聚合条件和结果示于表 1。用硅桥取代亚乙基桥, 聚合物的熔点和分子量均随之增加。

### 例 12-17

这些例子所用的催化剂具有一个与硅桥相连接的环丙基，因此这类催化剂是环丙基硅烷基双(茚基)二氯化锆。聚合条件和结果示于表 1。采用这种结构的催化剂，聚合物的熔点和分子量略有增高。

### 例 18

本例采用具有较大桥结构的锆金属茂催化剂，即 1,1,4,4-四甲基-二硅烷基亚乙基双(茚基)二氯化锆，其用量为 1.45 毫克。Al/Zr 在比值为 6.0 摩尔/毫摩尔，反应温度为 50°C。反应进行了 1 小时，但未生成显著量的聚丙烯。在其他试验中，这一催化剂被证明可适用于乙烯聚合，以及乙烯与丙烯的共聚。

表 I

实施例	聚合方法	催化剂 用量 毫克	Al/Zr 摩尔/毫摩尔	温度 °C	产额 克 (催化剂)小时	效率 公斤/克	T <sub>m</sub> °C DSC 峰值	等规立构部分 倒位的摩尔 百分数	特性粘度 分升/克 Mw/1000	Mw/Mn	
1	B	3.0	1.4	30	51.0	17.0	140		0.50	40	2.2
2	C	2.0	2.1	50	20.0	12.7	135.2	2.5	0.23		
3	A	0.6	7.0	50	25.4	33.3	135.3		0.33	23	2.2
4	A	1.43	2.9	80	221.0	154.5	125.6	4.5	0.23	14	2.1
5	A	19.6	0.2	20	16.5	0.8	143.0	1.2	0.39		
6	B	49.9	0.1	10	13.0	0.3	139.7		0.42	29	3.5
7	A	1.86	2.3	50	33.0	17.7	136.8		0.18	11	2.3
8	A	3.30	1.3	80	265.0	78.4	120.9		0.10		
9	A	3.5	1.3	30	8.7	2.5	145.2		0.61	50	2.2
10	C	2.0	2.2	50	64.0	32.0	142.3	1.6	0.46	36	2.3
11	A	0.7	6.4	80	20.5	29.3	135.3	3.1	0.27	18	2.2

续表1

实施例	聚合方法	催化剂用量 毫克	Al/Zr 摩尔/毫摩尔	温度 °C	产额 克	效率 公斤/克 (催化剂)小时	Tm °C DSC 峰值	等规立构部分 倒位的摩尔 百分数	特性粘度 分升/克 Mw/1000	Mw/Mn
12	B	10.0	0.5	30	1.8	0.2	146.7		0.41	
13	B	1.0	4.6	30	6.0	6.0			0.55	
14	B	3.1	1.5	50	1.8	0.6	141.5		0.40	30
15	B	1.0	4.6	50	14.0	14.0			0.48	
16	A	2.89	1.6	80	5.8	2.0	138.2		0.36	26
17	B	2.50	1.8	80	69.0	27.6			0.41	
18	B	1.45	6.0	50	0	0				



表 1 所示的结果说明了本发明的一些优点。环戊二烯基环上的取代基和位于环之间桥的组成与结构确实对聚合物立体结构的规律性、熔点和分子量有显著影响。这些影响归因于取代基和桥结构的空间性质和电子学性质。

从表中注意到，聚合温度是聚合产物生成中的一个影响因素。在较低反应温度下，用同样催化剂所产生的聚合物的熔点和分子量较高。随着反应温度增高，熔点和分子量即随之降低。而且，产额和催化剂效率也随着反应温度增高而上升，而且一般都比较明显。

本发明的某些优点可通过将使用不同催化剂，但在相同温度下进行聚合反应的这些例子中的聚合物性质作一比较而得以认识。在进行这些比较时，可以看出，当 R" 桥结构从亚乙基桥改变成烷基硅桥时，聚合物的熔点增加，而倒位的摩尔份数减少。而且随着用硅桥取代亚乙基桥，它的分子量亦随之增加。结果表明，配位体体积较大，碱性较高的催化剂，其所产生的聚合物的分子量较低。此外，亦注意到随着茛基的氢化，聚合物的分子量也有所减少。结果清楚地表明，通过改变环戊二烯基环中的桥结构和取代基，即可改变产物的熔点和分子量。

例 18 说明形成 R" 桥的原子极限数目。显然，嵌入两个碳原子和两个烷基硅基团的空间效应太大，以致引起催化剂发生变化，从而阻止聚丙烯的生成。

业已认识到，等规立构聚合物链上倒位的摩尔份数确实与熔点有关。当摩尔份数对  $\log T_m$  作图时，在以上实施例的试验区中的点形成一条直线。该直线的方程式如下：

倒位的摩尔份数 =  $-0.5 \log T_m(^{\circ}\text{C}) + 1.094$ 。随着倒位数增加，聚合物的熔点发生下降。而倒位数也随着 R" 桥的变化而改变。

以上已描述了本发明的一些实施例，该技术领域的专业人员将会明白，在不偏离本发明范围的前提下可进行各种变换和修改。