

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 10/02

C08F 4/70

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02104276.4

[43] 公开日 2002 年 10 月 2 日

[11] 公开号 CN 1371924A

[22] 申请日 2002.3.4 [21] 申请号 02104276.4

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 金国新 张道 车晓明

权利要求书 4 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 高分子化镍钴双活性中心烯烃聚合催化剂

[57] 摘要

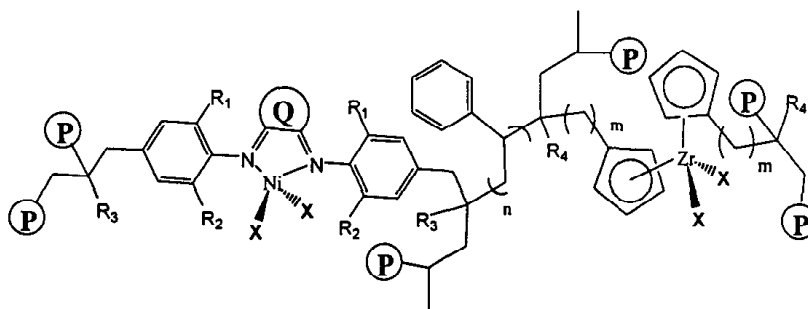
本发明属于高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂的制备和催化烯烃聚合。催化剂由 A 和 B 两组分组成, A 组分表达式为 $[P(\text{ComNi} - \text{co} - \text{S} - \text{co} - \text{ComZr})]$ 或 $[\text{SiO}_2 - P(\text{ComNi} - \text{co} - \text{S} - \text{co} - \text{ComZr})]$, P 表示共聚物, S 为苯乙烯, co 表示共聚, ComNi 表示含有烯烃基团的“茂后” α -双亚胺镍基催化剂, ComZr 表示含有烯烃基团的茂钴催化剂。 $[P(\text{ComNi} - \text{co} - \text{S} - \text{co} - \text{ComZr})]$ 是由 α -双亚胺镍催化剂和茂金属催化剂与苯乙烯的共聚物, SiO_2 表示二氧化硅载体化。 B 组份为甲基铝氧烷(MAO), 改进的甲基铝氧烷(MMAO) 或五氟苯硼 $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ 其中任意一种。这类催化剂催化乙烯聚合具有较高的活性, 适合气相和淤浆聚合工艺, 聚合物不含无机灰分。

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

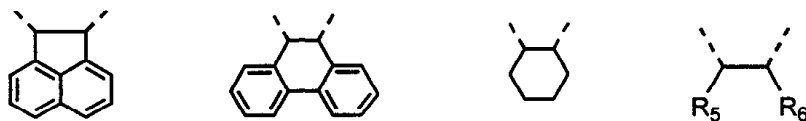
知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种高分子化的镍钨双活性中心烯烃聚合催化剂由 A 和 B 两组分组成，其特征在于 A 组分表达式为 $[P(ComNi-co-S-co-ComZr)]$ 或 $[SiO_2-P(ComNi-co-S-co-ComZr)]$ ，P 表示共聚物，S 为聚苯乙烯，co 表示共聚，ComNi 表示含有烯烃基团的“茂后” α -双亚胺镍基催化剂，ComZr 表示含有烯烃基团的茂钨金属类催化剂， $[P(ComNi-co-S-co-ComZr)]$ 是由 α -双亚胺镍催化剂和茂金属催化剂与苯乙烯的共聚物，它具有如下结构：



其中 m 是 0-4 的整数； n 是 0-100 之间的整数；X 为 Cl 或 Br； R_1 与 R_2 可以相同或不同，分别为氢、甲基、异丙基或叔丁基； R_3 为氢、甲基、丙基或丁基的任意一种； R_4 为氢或甲基；Q 是选自下述环状化合物的二价残基或其混合物：

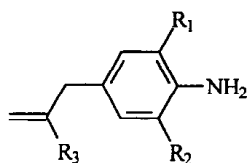


其中， R_5 与 R_6 可以相同或不同，分别为甲基、乙基、丙基或杂环； SiO_2

表示二氧化硅载体化。B 组份为甲基铝氧烷(MAO)、改进甲基铝氧烷(MMAO)或五氟苯硼[B(C₆F₅)₃]其中任意一种。

2. 一种制备权利要求 1 所述的高分子化的镍钴双活性中心烯烃聚合催化剂 A 组分的方法, 包括:

取代芳胺和烯烷基氯基或烯烷基溴生成的 N-烯烷基苯胺在无水氯化锌存在下重排, 得到 4-烯烷基芳胺, 产率 25-71%:

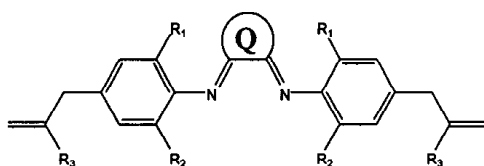


其中 R₁ 与 R₂ 可以相同或不同, 分别为 H、甲基、异丙基或叔丁基, R₃ 为 H, 甲基, 乙基, 丙基或丁基;

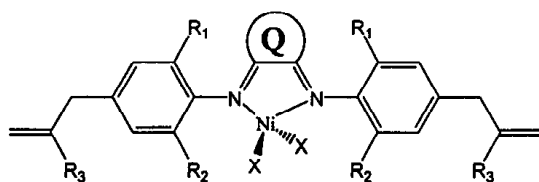
在甲酸、乙酸、三氟乙酸和盐酸的催化下, 在酸和醇溶剂体系中与下式所示的 α -二酮进行缩合反应



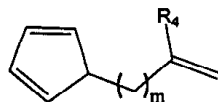
得到下式所示的含有烯烷基团的 α -双亚胺配体, 产率 72-84%;



在无水无氧条件下, 将上述配体与 NiX₂, 其中 X 为 Cl 或 Br, 配位反应, 得到下式含有烯烷基团的 α -双亚胺 Ni(II) 配合物, 产率 92-98%;

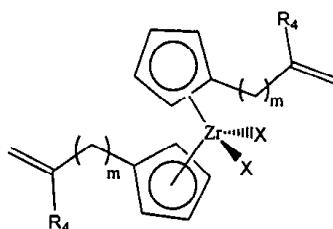


以四丁基溴化铵为相转移剂，环戊二烯与卤代烯烃作用得到以下烯烷基环戊二烯，产率 40-70%：



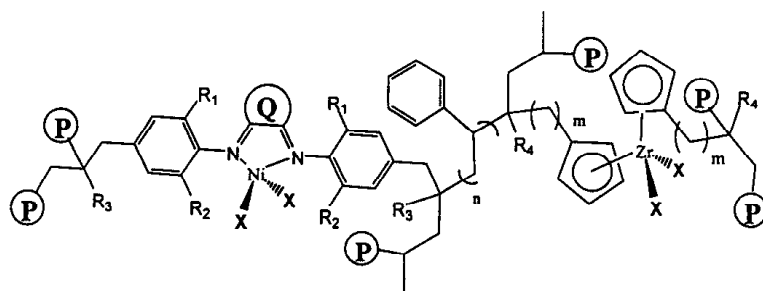
其中 m 为 0-4 的整数， R_4 为氢或甲基；

在四氢呋喃体系中，用等摩尔数的 $n\text{-BuLi}$ 处理上述烯烷基环戊二烯，与等当量的 ZrCl_4 反应，得到如下烯烷基茂金属催化剂，产率 60-75%；

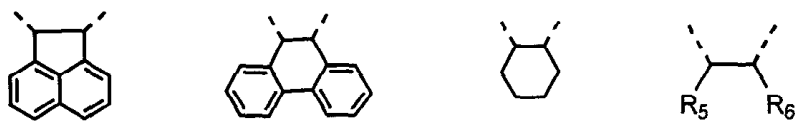


其中 X 为 Cl 或 Br ； m 为 0-4 的整数； R_4 为氢或甲基；

在无水无氧条件下，将含有烯烷基团的 α -双亚胺 $\text{Ni}(\text{II})$ 配合物和含有烯烷基的茂金属催化剂在 AIBN，AIBN 为偶氮异丁乙腈，引发下与苯乙烯共聚，使得催化剂通过 σ 键与聚乙烯链连结，得到如下式的高分子化双活性烯烷基聚合催化剂：



其中 m 是 0-4 的整数； n 是 0-100 之间的整数； X 为 Cl 或 Br ； R_1 与 R_2 可以相同或不同，分别为氢、甲基、异丙基或叔丁基； R_3 为氢、甲基、丙基或丁基的任意一种； R_4 为氢或甲基； Q 是选自下述环状化合物的二价残基或其混合物：



其中, R_5 与 R_6 可以相同或不同, 分别为甲基、乙基、丙基或杂环; SiO_2 表示二氧化硅载体将高分子化催化剂 $[P(Com\ Ni-co-S-co-Com\ Zr)]$ 固载化;

A 组分在助催化剂 B 组份, B 组份为甲基铝氧烷(MAO)、改进甲基铝氧烷(MMAO)或五氟苯硼 $[B(C_6F_5)_3]$ 的作用下, 在 1-20 个大气压下催化烯烃聚合, 活性数量级为 $10^5-10^7 gPE(molNi \cdot h)^{-1}$ 。

3. 如权利要求 1、2 所述的高分子化的镍钴双活性中心烯烃聚合催化剂制备方法, 其特征在于二氧化硅负载的高分子化 α -双亚胺镍基催化剂 A 组分的制备过程中, 先加入二氧化硅载体、溶剂和催化剂, 待温度升至 $70 \pm 0.5\ ^\circ C$ 后加入引发剂, 于 $80 \pm 0.5\ ^\circ C$ 保温聚合 8 小时。

4. 如权利要求 1 所述的高分子化的“茂后” α -双亚胺镍基烯烃聚合催化剂的制备方法, 其特征在于生产聚乙烯过程中, 包括使用权利要求 1 所示的高分子化的镍钴双活性中心烯烃聚合催化剂 A 组分的步骤。

5. 如权利要求 1 所述的高分子化的镍钴双活性中心烯烃聚合催化剂的制备方法, 其特征在于生产聚乙烯的聚合压力为 1-20 atm。

6. 如权利要求 1 所述的高分子化的镍钴双活性中心烯烃聚合催化剂的制备方法, 其特征在于生产聚乙烯采用均相聚合和非均相聚合。

说明书

高分子化镍钴双活性中心烯烃聚合催化剂

技术领域：本发明涉及一种烯烃聚合催化剂，具体的涉及一种含有镍钴双活性中心的高分子化烯烃聚合催化剂；

本发明还涉及一种上述催化剂的制备方法；

本发明还涉及上述催化剂在烯烃聚合中，尤其是在乙烯聚合中的应用。

背景技术：起始于上个世纪末的“茂后”后过渡金属催化剂被誉为继 Ziegler-Natta 催化剂和茂金属催化剂之后的第三代高活性烯烃聚合催化剂，现已成为世界范围内新型烯烃聚合催化剂的研究热点。但是传统前过渡金属催化剂在现代工业生产中正发挥着巨大的作用，如何结合前过渡金属催化剂和后过渡金属催化剂的优点以制备结构和性能新颖的聚烯烃材料成为目前烯烃聚合重要的研究方向。中国专利(98125651.1, 1998; 01140470.1, 2001)分别公开了高分子化茂金属烯烃聚合催化剂的制备方法和高分子化后过渡金属“茂后”镍基烯烃聚合催化剂的制备方法。有关高分子化的镍钴双活性中心催化剂尚未见报道，这一工作对获取理想分子量和支化度的聚合物，适应工业化生产装置，提高聚合物的物理加工性能等方面有一定的意义。

发明内容：本发明的目的是提供一种高分子化的镍钴双活性中心烯烃聚合催化剂；

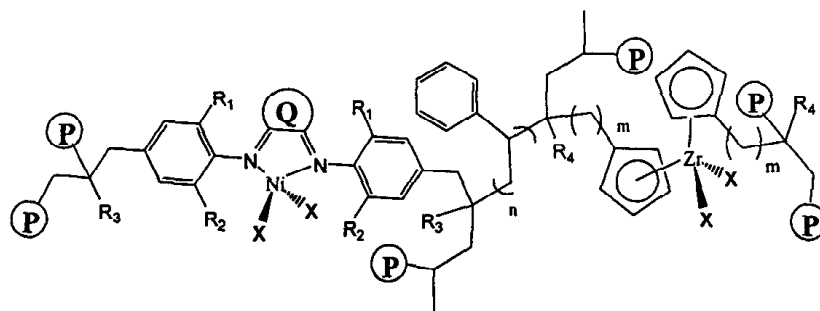
本发明的另一目的是提供一种高分子化的镍钴双活性中心烯烃聚合催化剂的制备方法，该方法采用含烯烃取代基团的 IVB 族茂

金属化合物和 α -双亚胺镍基化合物在引发剂作用下与苯乙烯共聚，将前后过渡金属催化剂通过 σ 键连接到高分子链上形成高分子化的镍钴双活性中心烯烃聚合催化剂；

本发明的第三个目的是提供一种高分子化的镍钴双活性中心催化剂在烯烃聚合，尤其在乙烯聚合中的应用。

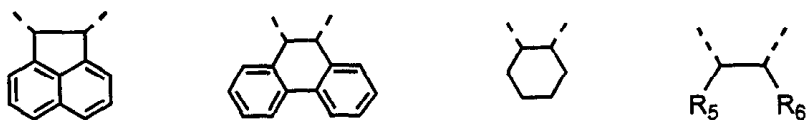
高分子化的镍钴双活性中心催化剂对烯烃聚合同样具有很高的催化活性，而且将前后过渡金属催化剂高分子化可以很容易地控制催化剂在分子链上的组成、分布，通过调节催化剂在分子链上的分布可以最大限度地发挥活性中心的催化作用，达到改进聚合物的物理机械和加工性能。另外，高分子化镍钴双活性中心催化剂催化烯烃聚合所得到的聚合物不含无机灰分。

本发明制备的催化剂由 A 和 B 两组分组成，A 组分表达式为 $[P(\text{ComNi-co-S-co-ComZr})]$ 或 $[\text{SiO}_2\text{-}P(\text{ComNi-co-S-co-ComZr})]$ ，P 表示共聚物，S 为聚苯乙烯，co 表示共聚，ComNi 表示含有烯烃基团的“茂后” α -双亚胺镍基催化剂，ComZr 表示含有烯烃基团的茂钴金属类催化剂。 $[P(\text{Com Ni-co-S-co-Com Zr})]$ 是由 α -双亚胺镍催化剂和茂金属催化剂与苯乙烯的共聚物，它具有如下结构：



其中 m 是 0-4 的整数； n 是 0-100 之间的整数； X 为 Cl 或 Br； R_1 与 R_2 可以相同或不同，分别为氢、甲基、异丙基或叔丁基； R_3 为氢、甲基、

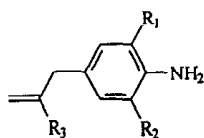
丙基或丁基的任意一种； R_3 为氢或甲基；Q是选自下述环状化合物的二价残基或其混合物：



其中， R_5 与 R_6 可以相同或不同，分别为甲基、乙基、丙基或杂环； SiO_2 表示二氧化硅载体将高分子化催化剂 $[P(Com\ Ni-co-S-co-Com\ Zr)]$ 固载化。B组份为甲基铝氧烷(MAO)、改进甲基铝氧烷(MMAO)或五氟苯硼 $[B(C_6F_5)_3]$ 其中任意一种。

催化剂的制备过程如下：

取代芳胺和烯烷基氯基或烯烷基溴生成的 N-烯烷基苯胺在无水氯化锌存在下重排，得到 4-烯烷基芳胺，产率 25-71%。

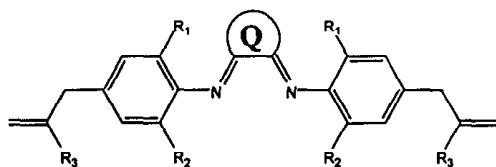


其中 R_1 与 R_2 可以相同或不同，分别为 H、甲基、异丙基或叔丁基， R_3 为 H，甲基，乙基，丙基或丁基。

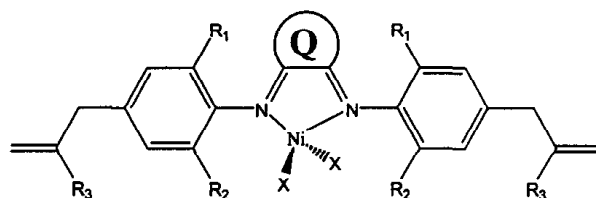
在甲酸、乙酸、三氟乙酸和盐酸的催化下，在酸和醇溶剂体系中与下式所示的 α -二酮进行缩合反应



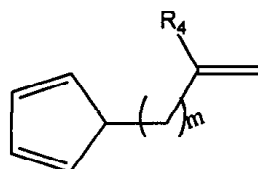
得到下式所示的含有烯烷基团的 α -双亚胺配体，产率 72-84%；



在无水无氧条件下，进行上述配体与 NiX_2 ，其中 X 为 Cl 或 Br，的配位反应，得到下式含有烯烷基团的 α -双亚胺 Ni(II) 配合物，产率 92—98%；

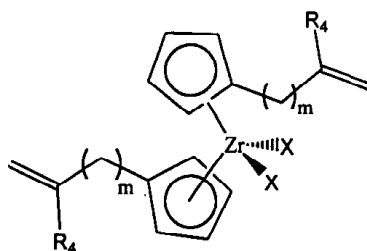


以四丁基溴化铵为相转移剂，环戊二烯与卤代烯烃作用得到以下烯烷基环戊二烯，产率 40-70%：



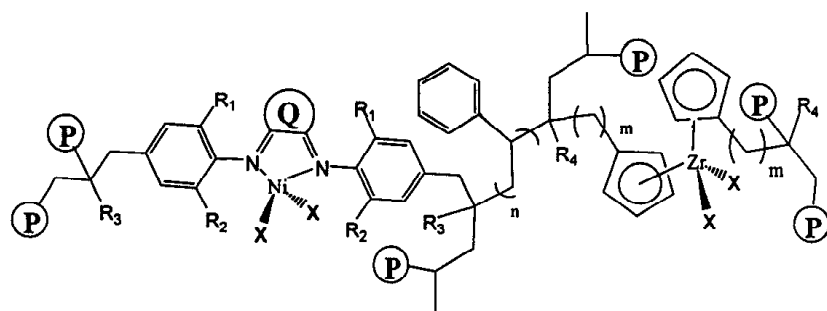
其中 m 为 0-4 的整数， R_4 为氢或甲基。

在四氢呋喃体系中，用等摩尔数的 $n\text{-BuLi}$ 处理上述烯烷基环戊二烯，与等当量的 ZrCl_4 反应，得到如下烯烷基茂金属催化剂，产率 60-75%。

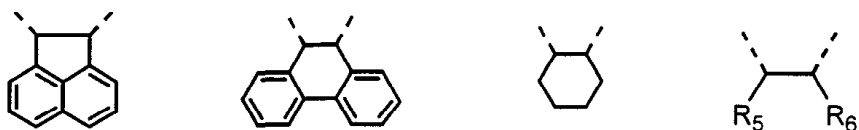


其中 X 为 Cl 或 Br；m 为 0-4 的整数； R_4 为氢或甲基。

在无水无氧条件下，将含有烯烷基团的 α -双亚胺 Ni(II) 配合物和含有烯基的茂金属催化剂在 AIBN，AIBN 为偶氮异丁乙晴，引发下与苯乙烯共聚，使得催化剂通过 σ 键与聚乙烯链连结，得到如下式的高分子化双活性烯基聚合催化剂：



其中 m 是 0-4 的整数； n 是 0-100 之间的整数； X 为 Cl 或 Br； R_1 与 R_2 可以相同或不同，分别为氢、甲基、异丙基或叔丁基； R_3 为氢、甲基、丙基或丁基的任意一种； R_4 为氢或甲基； Q 是选自下述环状化合物的二价残基或其混合物：



其中， R_5 与 R_6 可以相同或不同，分别为甲基、乙基、丙基或杂环； SiO_2 表示二氧化硅载体将高分子化催化剂 $[P(Com Ni-co-S-co-Com Zr)]$ 固载化。

A 组分在助催化剂 B 组份，B 组份为甲基铝氧烷(MAO)、改进甲基铝氧烷(MMAO)或五氟苯硼 $[B(C_6F_5)_3]$ 的作用下，在 1-20 个大气压下催化烯烃聚合，活性数量级为 $10^5-10^7 gPE(molNi \cdot h)^{-1}$ 。

具体实施方式如下：

实施例 1：烯丙基类芳胺的制备

将 2,6-二异丙基苯胺 0.2 摩尔和烯丙基氯 0.1 摩尔加热回流 8 小时，冷却放置过夜，倾入 400 毫升水中，用氢氧化钠溶液碱化，乙醚萃

取, 真空减压蒸馏得 N-烯丙基-2,6-二异丙基苯胺 18.33 克. 产率为 84%。以 100 毫升甲苯为溶剂加入 N-烯丙基-2,6-二异丙基苯胺 0.084 摩尔和无水氯化锌 0.1 摩尔, 氩气气氛下回流 5 小时, 冷却后倾入氢氧化钠水溶液中碱化, 分离出有机层, 下层不溶物溶于热的浓盐酸中, 再倾入上述乙醚萃取液中, 无水硫酸镁干燥, 真空浓缩后减压蒸馏得 4-烯丙基-2,6-二异丙基苯胺 12.92 克, 产率为 71%。

实施例 2: 烯丙基类芳胺的制备

将 2-特丁基苯胺 0.1 摩尔和 1-溴-2-丁烯基 0.05 摩尔加热回流 10 小时, 冷却放置过夜, 倾入 200 毫升水中, 用氢氧化钠溶液碱化, 乙醚萃取, 真空减压蒸馏得 N-(2-甲基丙烯基)-2-特丁基苯胺 5.35 克, 产率 53%。以 200 毫升甲苯为溶剂加入 N-(2-甲基丙烯基)-2-特丁基苯胺 0.2 摩尔和无水氯化锌 0.2 摩尔, 氩气气氛下回流 8 小时, 冷却后倾入氢氧化钠水溶液中碱化, 分离出有机层, 下层不溶物溶于热的浓盐酸中, 再倾入上述乙醚萃取液中, 无水硫酸镁干燥, 真空浓缩后减压蒸馏得 4-(2-甲基丙烯基)-2-特丁基苯胺 24.89 克, 产率 61%。

实施例 3: 烯丙基类芳胺的制备

将 2,6-二甲基苯胺 0.12 摩尔和 1-溴-2-戊烯 0.06 摩尔加热回流 9 小时, 冷却放置过夜, 倾入 300 毫升水中, 用氢氧化钠溶液碱化, 乙醚萃取, 真空减压蒸馏得 N-(2-乙基丙烯基)-2,6-二甲基苯胺 3.72 克. 产率为 33%。以 80 毫升甲苯为溶剂加入 N-(2-乙基丙烯基)-2,6-二甲基苯胺 0.05 摩尔和无水氯化锌 0.05 摩尔, 氩气气氛下回流 7 小时, 冷却后倾入氢氧化钠水溶液中碱化, 分离出有机层, 下层不溶物溶于热的浓盐酸中, 再倾入上述乙醚萃取液中, 无水硫酸镁干燥, 真空浓缩后减压得 4-烯丙基-2,6-二甲基苯胺 2.77 克, 产率为 29%。

实施例 4: 烯丙基类芳胺的制备

将 2,6-二异丙基苯胺 0.1 摩尔和 1-溴-2-庚烯 0.05 摩尔加热回流 10 小时, 冷却放置过夜, 倾入 300 毫升水中, 用氢氧化钠溶液碱化, 乙醚萃取, 真空减压蒸馏得 N-(2-丁基丙烯基)-2,6-二异丙基苯胺 4.09 克, 产率为 30%。以 50 毫升甲苯为溶剂加入 N-(2-丁基丙烯基)-2,6-二异丙基苯胺 0.05 摩尔和无水氯化锌 0.05 摩尔, 氩气气氛下回流 8 小时, 冷却后倾入氢氧化钠水溶液中碱化, 分离出有机层, 下层不溶物溶于热的浓盐酸中, 再倾入上述乙醚萃取液中, 无水硫酸镁干燥, 真空浓缩后减压蒸馏得 4-(2-丁基烯丙基)-2,6-二异丙基苯胺 3.44 克, 产率为 25%。

实施例 5: 含有两个烯烃基团的双亚胺双齿配体的制备

2 毫摩尔 α -萘酮与 4 毫摩尔 4-烯丙基-2,6-二异丙基苯胺溶于 20 毫升乙酸中, 加热回流 1 小时后, 冷却到室温, 得到固体沉淀, 过滤, 依此用乙酸洗涤 (3×20 毫升)、正己烷洗涤 (3×20 毫升), 真空干燥, 即得 α -双亚胺配体化合物 $C_{42}H_{48}N_2$ 1.0 g, 产率 84%。

实施例 6: 含有两个烯烃基团的双亚胺双齿配体的制备

3 毫摩尔 α -丁二酮与 6 毫摩尔 4-(2-甲基烯丙基)-2-特丁基苯胺溶于 30 毫升甲醇中, 加 3-5 滴甲酸作催化剂, 加热回流 1 小时后, 冷却到室温, 得到固体沉淀, 过滤, 依此用甲醇洗涤 (3×20 毫升)、正己烷洗涤 (3×20 毫升), 真空干燥, 即得 α -双亚胺配体化合物 $C_{36}H_{52}N_2$ 1.2 g, 产率 80%。

实施例 7: 含有两个烯烃基团的双亚胺双齿配体的制备

2.5 毫摩尔 α -环己二酮与 5 毫摩尔 4-烯丙基-2,6-二甲基苯胺溶于 25 毫升乙醇中, 加 3-5 滴盐酸作催化剂, 加热回流 1 小时

后，冷却到室温，得到固体沉淀，过滤，依此用乙醇洗涤（3×20 毫升）、正己烷洗涤（3×20 毫升），真空干燥，即得 α -双亚胺配体化合物 $C_{28}H_{34}N_2$ 1.0 g，产率 72%。

实施例 8：含有两个烯烃基团的双亚胺双齿配体的制备

2.5 毫摩尔 α -菲二酮与 5 毫摩尔 4-(2-丁基烯丙基)-2,6-二异丙基苯胺溶于 30 毫升甲醇中，加热回流 1 小时后，冷却到室温，得到固体沉淀，过滤，依此用甲醇洗涤（3×20 毫升）、正己烷洗涤（3×20 毫升），真空干燥，即得 α -双亚胺配体化合物 $C_{52}H_{66}N_2$ 1.5 g，产率 82%。

实施例 9：含有两个烯烃基团的 α -双亚胺镍基催化剂的制备

催化剂的制备在无氧无水及高纯氩气保护条件下进行。以 30ml 二氯甲烷为溶剂，将实施例 5 中得到的二亚胺配体 1mmol 与 1mmol $[Ni(DME)Br_2]$ (DME: 二甲基乙二醚) 在室温下搅拌 12 小时，真空浓缩除去溶剂，用 50ml 乙醚洗涤沉淀 3-5 次，真空干燥，得 α -双亚胺镍基催化剂 $C_{42}H_{48}N_2NiBr_2$ 0.8g，产率 98%。

实施例 10：含有两个烯烃基团的 α -双亚胺镍基催化剂的制备

催化剂的制备在无氧无水及高纯氩气保护条件下进行。以 40ml 二氯甲烷为溶剂，将实施例 6 中得到的二亚胺配体 1mmol 与 1mmol $[Ni(DME)Cl_2]$ (DME: 二甲基乙二醚) 在室温下搅拌 48 小时，真空浓缩除去溶剂，用 50ml 乙醚洗涤沉淀 3-5 次，真空干燥，得 α -双亚胺镍基催化剂 $C_{36}H_{52}N_2NiCl_2$ 0.6g，产率 98%。

实施例 11：含有两个烯烃基团的 α -双亚胺镍基催化剂的制备

催化剂的制备在无氧无水及高纯氩气保护条件下进行。以 30ml 二氯甲烷为溶剂，将实施例 7 中得到的二亚胺配体 0.5mmol 与

0.5mmol [Ni (DME)Br₂] (DME: 二甲基乙二醚) 在室温下搅拌 24 小时, 真空浓缩除去溶剂, 用 50ml 乙醚洗涤沉淀 3-5 次, 真空干燥, 得 α -双亚胺镍基催化剂 C₂₈H₃₄N₂NiBr₂ 0.3g, 产率 96%。

实施例 12: 含有两个烯烃基团的 α -双亚胺镍基催化剂的制备

催化剂的制备在无氧无水及高纯氩气保护条件下进行。以 40ml 二氯甲烷为溶剂, 将实施例 8 中得到的二亚胺配体 1mmol 与 1mmol [Ni (DME)Cl₂] (DME: 二甲基乙二醚) 在室温下搅拌 72 小时, 真空浓缩除去溶剂, 用 50ml 乙醚洗涤沉淀 3-5 次, 真空干燥, 得 α -双亚胺镍基催化剂 C₄₂H₆₄N₂NiCl₂ 0.7g, 产率 92%。

实施例 13 烯烃基环戊二烯的制备

在玻璃 Schlenk 瓶中依次加入 100mL 的 33% 的 NaOH, 0.5mol 环戊二烯, 0.5mol 烯丙基氯, 在 2g 四丁基溴化铵为相转移剂下, 冰水浴中搅拌 2 小时, 室温下搅拌 6 小时之后, 油相洗至中性, 采用无水碳酸钾干燥后, 减压蒸馏下得到烯丙基环戊二烯 36.75g, 产率 70.0%。

实施例 14 烯烃基环戊二烯的制备

在玻璃 Schlenk 瓶中依次加入 120mL 的 33% 的 NaOH, 0.6mol 环戊二烯, 0.5mol 3-溴 1-丁烯, 在 3g 四丁基溴化铵为相转移剂下, 冰水浴中搅拌 2 小时, 室温下搅拌 7 小时之后, 油相洗至中性, 采用无水碳酸钾干燥后, 减压蒸馏下得到 3-环戊二烯基-1-丁烯 26.78g, 产率 45.01%。

实施例 15 烯烃基茂金属催化剂的制备

将烯丙基环戊二烯 4.14mmol 加入到四氢呋喃溶液中, 在冰盐浴的条件下, 滴加等摩尔数的 n-BuLi, 在室温下搅拌 2 小时, 然后缓慢地加入含等当量的 ZrCl₄ 的四氢呋喃溶液, 溶液呈深红

色，室温下搅拌反应 6 小时，蒸去溶剂，加入甲苯离心除去锂盐，将清液抽干，再用己烷洗涤数次即得产物 $C_{16}H_{16}ZrCl_2$ 0.574g，产率 75%。

实施例 16 烯烷基茂金属催化剂的制备

将 3-环戊二烯基-1-丁烯 2.17mmol，烯丙基环戊二烯 2.17mmol 加入到四氢呋喃溶液中，在冰盐浴的条件下，滴加 4.34mmol 的 $n-BuLi$ ，在室温下搅拌 3 小时，然后缓慢地加入含等当量的 $TiCl_4$ 的四氢呋喃溶液，溶液呈深红色，室温下搅拌反应 8 小时，蒸去溶剂，加入甲苯离心除去锂盐，将清液抽干，再用己烷洗涤数次即得产物 $C_{17}H_{18}TiCl_2$ 0.444g，产率 60%。

实施例 17: 高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂 A 组分的制备

在无氧无水条件下，将实施例 9 中得到的含有烯烷基团的“茂后” α -双亚胺镍基催化剂 $C_{42}H_{48}N_2NiBr_2$ 2mmol，实施例 15 中得到的含有烯烷基团的茂锆催化剂 $C_{16}H_{16}ZrCl_2$ 2mmol，苯乙烯 5ml，偶氮二异丁腈 0.05g，依次加入到蒸过的甲苯中混合均匀，然后在 80℃ 的油浴中共聚 12 小时。在加热条件下浓缩，用正己烷作沉淀剂，得固体粉末，再用正己烷洗涤 3 - 5 次，真空干燥，得催化剂 A 组分 $P[(C_{42}H_{48}N_2NiBr_2)-co-S-co-(C_{16}H_{16}ZrCl_2)]$ ，测定镍含量为 0.216wt%，锆的含量为 0.444wt%。

实施例 18: 高分子化双活性中心烯烃聚合催化剂 A 组分的制备

在无氧无水条件下，将实施例 10 中得到的含有烯烷基团的“茂后” α -双亚胺镍基催化剂 $C_{36}H_{52}N_2NiBr_2$ 10mmol，实施例 16 中得到的含有烯烷基团的茂锆催化剂 $C_{17}H_{18}ZrCl_2$ 10mmol，苯乙烯 10ml，偶氮二异丁腈 0.14g，依次加入到蒸过的甲苯中混合均匀，然后在 80℃ 的油浴中共聚 12 小时。在加热条件下浓缩，用正己烷作沉淀剂，

得固体粉末，再用正己烷洗涤 3 - 5 次，真空干燥，得催化剂 A 组分 $P[(C_{36}H_{52}N_2NiBr_2) - co - S - co - (C_{17}H_{18}ZrCl_2)]$ ，测定镍含量为 0.201wt %，锆的含量为 0.532wt %。

实施例 19: 二氧化硅负载的高分子化双活性烯烃聚合催化剂的制备

在无氧无水条件下，称取二氧化硅载体 5 克，真空干燥 12 小时后，加入苯乙烯 5ml 和二乙烯基苯 0.5ml，在 70 预聚 20 分钟，再将实施例 9 中得到的含有烯烃基团的“茂后” α -双亚胺镍基催化剂 $C_{42}H_{48}N_2NiBr_2$ 2mmol，实施例 15 中得到的含有烯烃基团的茂锆催化剂 $C_{16}H_{16}ZrCl_2$ 2mmol，偶氮二异丁腈 0.05g，依次加入到蒸过的甲苯中混合均匀，然后在 80℃的油浴中共聚 12 小时。在加热条件下浓缩抽去溶剂，沉淀用正己烷洗涤 3-5 次，真空干燥，得催化剂 A 组分 $SiO_2 - P[(C_{42}H_{48}N_2NiBr_2) - co - S - co - (C_{16}H_{16}ZrCl_2)]$ ，测定镍含量为 0.153wt %，锆的含量为 0.387wt %。

实施例 20: 二氧化硅负载的高分子化双活性烯烃聚合催化剂的制备

在无氧无水条件下，称取二氧化硅载体 10 克，真空干燥 12 小时后，加入苯乙烯 10ml 和二乙烯基苯 1ml，在 70 预聚 20 分钟，再将实施例 10 中得到的含有烯烃基团的“茂后” α -双亚胺镍基催化剂 $C_{36}H_{52}N_2NiBr_2$ 10mmol，实施例 16 中得到的含有烯烃基团的茂锆催化剂 $C_{17}H_{18}ZrCl_2$ 10mmol，偶氮二异丁腈 0.14g，依次加入到蒸过的甲苯中混合均匀，然后在 80℃的油浴中共聚 12 小时。在加热条件下浓缩抽去溶剂，沉淀用正己烷洗涤 3-5 次，真空干燥，得催化剂 A 组分 $SiO_2 - P[(C_{36}H_{52}N_2NiBr_2) - co - S - co - (C_{17}H_{18}ZrCl_2)]$ ，测定镍含量为 0.198wt %，锆的含量为 0.479wt %。

实施例 21: 乙烯均相和非均相聚合

乙烯聚合在无水无氧条件下进行，在反应体系中依次加入甲苯 50ml、甲基铝氧烷 0.45ml、由实施例 17 得到的高分子化催化剂 $1.136\mu\text{mol}$ （按 $\text{Al}/\text{M}=500$ ）、乙烯于 20°C 反应 0.5 小时，用含 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应，将所得产物过滤，用乙醇洗涤 3 次，并于 40°C 真空干燥 24 小时，得聚乙烯 0.137 g，活性为 2.41×10^5 g PE/(mol Ni h)。

实施例 22: 乙烯均相和非均相聚合

操作同实施例 19，甲基铝氧烷 2.0ml（按 $\text{Al}/\text{Ni}=4000$ ），得聚乙烯 0.14 g，活性为 2.54×10^5 g PE/(mol Ni h)。

实施例 23: 乙烯均相和非均相聚合

操作同实施例 19，甲基铝氧烷 0.9ml（按 $\text{Al}/\text{Ni}=1743$ ）， 70°C 下聚合得聚乙烯 0.42 g，活性为 3.47×10^6 g PE/(mol Ni h)。

实施例 24: 乙烯均相和非均相聚合

乙烯聚合在无水无氧条件下进行，在反应体系中依次加入甲苯 50ml、甲基铝氧烷 0.45ml、由实施例 19 得到的高分子化催化剂 $1.136\mu\text{mol}$ （按 $\text{Al}/\text{M}=500$ ）、乙烯于 20°C 反应 0.5 小时，用含 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应，将所得产物过滤，用乙醇洗涤 3 次，并于 40°C 真空干燥 24 小时，得聚乙烯 0.10 g，活性为 1.72×10^5 g PE/(mol Ni h)。

实施例 25: 乙烯均相和非均相聚合

操作同实施例 22，甲基铝氧烷 2.0ml（按 $\text{Al}/\text{Ni}=4000$ ），得聚乙烯 0.183 g，活性为 3.22×10^5 g PE/(mol Ni h)。

实施例 26: 乙烯均相和非均相聚合

操作同实施例 22, 于 50°C 聚合, 得聚乙烯 0.255 g, 活性为 2.24×10^5 g PE/(mol Ni h)。

实施例 27: 乙烯均相和非均相聚合

操作同实施例 22, 于 50°C, 7 个大气压下聚合, 得聚乙烯 1.7g, 活性为 3.0×10^6 g PE/(mol Ni h)。

实施例 28: 乙烯均相和非均相聚合

操作同实施例 25, 乙烯压力为 20 个大气压, 于 12°C 聚合, 得聚乙烯 7.31 g, 活性为 1.11×10^7 g PE/(mol Ni h)。