



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110603274 B

(45) 授权公告日 2022. 09. 30

(21) 申请号 201880027030.8

(22) 申请日 2018.03.15

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110603274 A

(43) 申请公布日 2019.12.20

(30) 优先权数据  
62/471557 2017.03.15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.10.24

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2018/022609 2018.03.15

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02018/170248 EN 2018.09.20

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司  
地址 美国密歇根州

(72) 发明人 J·T·巴顿 T·D·塞内卡尔  
D·J·阿里欧拉

M·D·克里斯蒂安森 G·R·鲁夫  
D·D·德沃尔 A·V·戴维斯

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494  
专利代理师 封新琴

(51) Int.Cl.  
C08F 297/08 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 1954005 A, 2007.04.25  
WO 2016196293 A1, 2016.12.08  
US 2014088276 A1, 2014.03.27  
US 2006199930 A1, 2006.09.07

审查员 芦玮

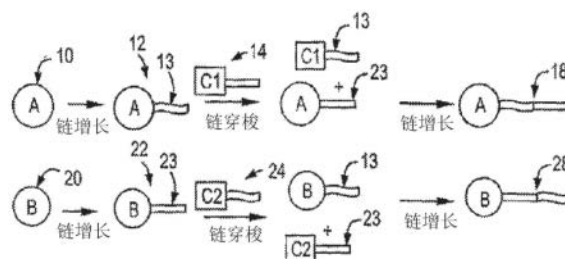
权利要求书4页 说明书80页 附图1页

## (54) 发明名称

用于形成多嵌段共聚物的催化剂体系

## (57) 摘要

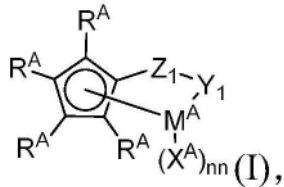
本公开涉及一种用于形成多嵌段共聚物的烯烃聚合催化剂体系,所述共聚物中含有在化学或物理特性上不同的两种或更多种链段或嵌段;使用所述烯烃聚合催化剂体系的聚合方法;和所得聚合物,其中所述催化剂体系包含:(A) 第一烯烃聚合前催化剂,(B) 第二烯烃聚合前催化剂,所述第二烯烃聚合前催化剂能够制备在化学或物理特性上与前催化剂(A)在等效聚合条件下所制备的聚合物不同的聚合物,和(C) 链穿梭剂。



1. 一种烯烃聚合催化剂体系,其包含:

- (A) 第一烯烃聚合前催化剂,  
 (B) 第二烯烃聚合前催化剂,和  
 (C) 链穿梭剂,

其中所述第二烯烃聚合前催化剂包含式(I)的金属-配体络合物:



其中 $M^A$ 是呈+3形式氧化态的III族或镧系金属;

$R^A$ 在每次出现时独立地选自以下组成的组: $(C_1-C_{40})$  烃基;  $(C_1-C_{40})$  杂烃基;  $Si(R^{B1})_3$ ;  $Ge(R^{B1})_3$ ;  $P(R^{B1})_2$ ;  $N(R^{B1})_2$ ;  $OR^{B1}$ ;  $SR^{B1}$ ;  $NO_2$ ;  $CN$ ;  $CF_3$ ;  $R^{B1}S(O)-$ ;  $R^{B1}S(O)_2-$ ;  $(R^{B1})_2C=N-$ ;  $R^{B1}C(O)O-$ ;  $R^{B1}OC(O)-$ ;  $R^{B1}C(O)N(R)-$ ;  $(R^{B1})_2NC(O)-$ ; 卤素原子; 氢原子; 和其任何组合;

任选地,两个或更多个 $R^A$ 基团能够组合在一起形成一个或多个环结构,此类环结构在每个环结构中具有除任何氢原子外的3至50个原子;

$nn$ 是整数1或2;

$Z1$ 是 $[(R^{D1})_n G1]_m$ ,其中 $m=1,2,3$ 或4,并且 $G1$ 独立地选自碳、硅、锆或硼;并且当 $G1$ 是碳、硅或锆时, $n=2$ ;当 $G1$ 是硼时, $n=1$ ;

$Y1$ 键结至 $M^A$ 和 $Z1$ 且选自由 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{E1}-$ 和 $-PR^{E1}-$ 组成的组;

每个 $R^{B1}$ 、 $R^{D1}$ 或 $R^{E1}$ 独立地是 $(C_1-C_{30})$  烃基或 $(C_1-C_{30})$  杂烃基;

每个 $X^A$ 独立地呈单阴离子性或中性,且每个 $X^A$ 独立地是 $(C_1-C_{40})$  烃、 $(C_1-C_{40})$  杂烃、 $(C_1-C_{40})$  烃基;  $(C_1-C_{40})$  杂烃基;  $Si(R^{C1})_3$ ;  $Ge(R^{C1})_3$ ;  $P(R^{C1})_2$ ;  $N(R^{C1})_2$ ;  $OR^{C1}$ ;  $SR^{C1}$ ;  $CN$ ;  $CF_3$ ;  $R^{C1}S(O)-$ ;  $R^{C1}S(O)_2-$ ;  $(R^{C1})_2C=N-$ ;  $R^{C1}C(O)O-$ ;  $R^{C1}OC(O)-$ ;  $R^{C1}C(O)N(R)-$ ;  $(R^{C1})_2NC(O)-$ ; 卤素原子; 或氢原子;

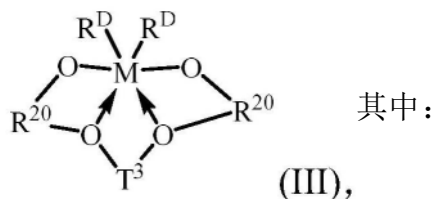
每个 $R^{C1}$ 独立地是 $(C_1-C_{30})$  烃基或 $(C_1-C_{30})$  杂烃基;

烃基、杂烃基、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^{C1})_2$ 、 $N(R^{C1})_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 、亚烃基和亚杂烃基中的每一个独立地是未被取代的或被一个或多个 $R^S$ 取代基取代;

每个 $R^S$ 独立地是卤素原子; 多氟取代; 全氟取代; 未取代的 $(C_1-C_{18})$  烷基;  $F_3C-$ ;  $FCH_2O-$ ;  $F_2HCO-$ ;  $F_3CO-$ ;  $R_3Si-$ ;  $R_3Ge-$ ;  $RO-$ ;  $RS-$ ;  $RS(O)-$ ;  $RS(O)_2-$ ;  $R_2P-$ ;  $R_2N-$ ;  $R_2C=N-$ ;  $NC-$ ;  $RC(O)O-$ ;  $ROC(O)-$ ;  $RC(O)N(R)-$ ; 或 $R_2NC(O)-$ ; 或两个所述 $R^S$ 连在一起形成未取代的 $(C_1-C_{18})$  亚烷基,其中每个 $R$ 独立地是未取代的 $(C_1-C_{18})$  烷基; 并且

任选地, $R^{C1}$ 或 $R^S$ 可以与 $M^A$ 具有额外的相互作用,并且

其中所述第一烯烃聚合前催化剂(A)包含式(III)的金属-配体络合物:



M是锆或铪；

$R^{20}$ 在每次出现时独立地是含有5至20个不计氢的原子的二价芳香族或惰性取代的芳香族基团；

$T^3$ 是具有3至20个不计氢的原子的二价烃或硅烷基团，或其惰性取代衍生物；并且

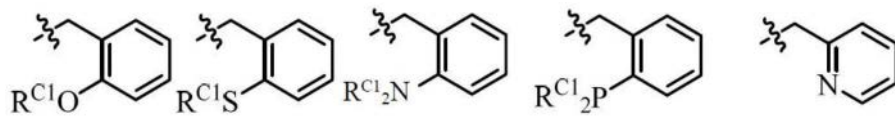
$R^D$ 在每次出现时独立地是具有1至20个不计氢的原子的单价配体基团，或两个 $R^D$ 基团一起成为具有1至20个不计氢的原子的二价配体基团。

2. 根据权利要求1所述的催化剂体系，其进一步包含(D)活化剂。

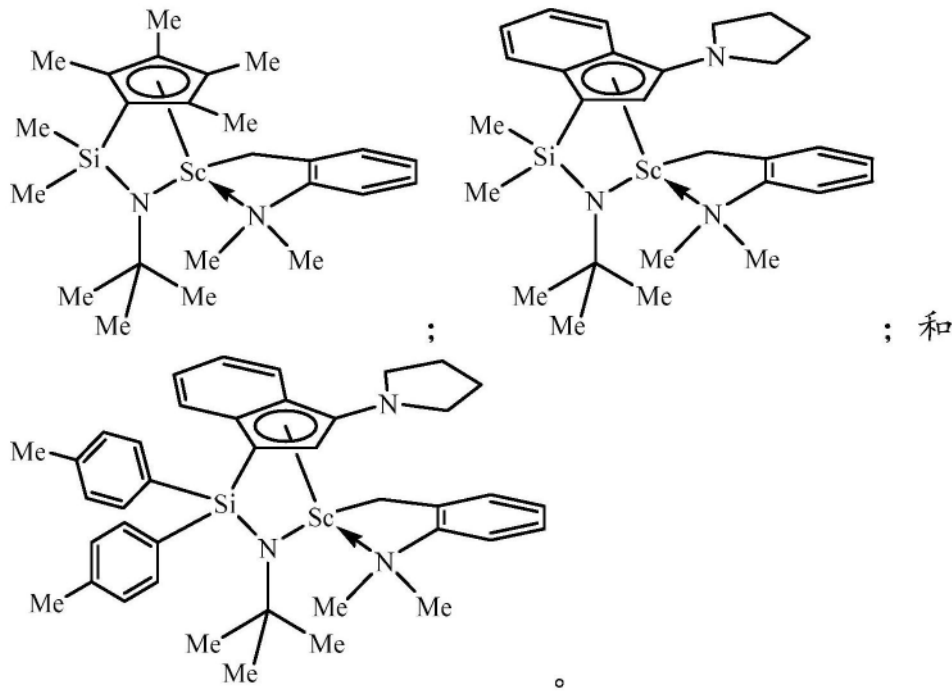
3. 根据权利要求1或2所述的催化剂体系，其中 $X^A$ 是( $C_1-C_{40}$ ) 烃基、( $C_1-C_{40}$ ) 杂烃基、Si( $R^{C1}$ )<sub>3</sub>，或氢基团。

4. 根据权利要求1或2所述的催化剂体系，其中 $X^A$ 是被取代的苯甲基或被取代的杂芳基苯甲基。

5. 根据权利要求1或2所述的催化剂体系，其中 $X^A$ 选自由以下组成的组：

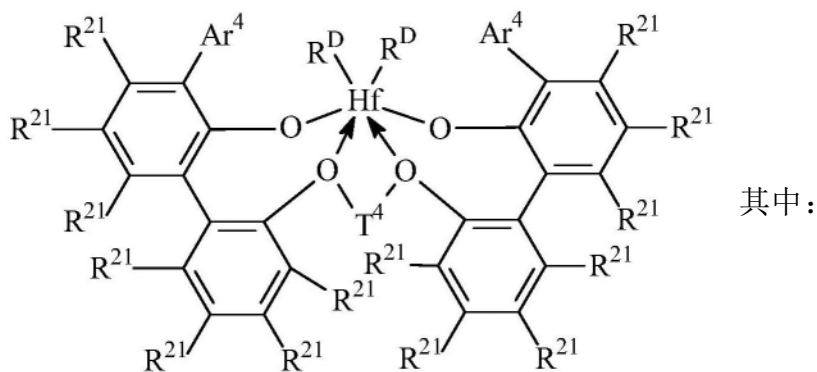


6. 根据权利要求1或2所述的催化剂体系，其中式(I)的结构包含以下中的一种或多种：



7. 根据权利要求1或2所述的催化剂体系，其中所述第一烯烃聚合前催化剂(A)和所述第二烯烃聚合前催化剂(B)具有相应的反应比 $r_{1A}$ 和 $r_{1B}$ ，使得聚合条件下的比率( $r_{1A}/r_{1B}$ )是0.5或更小。

8. 根据权利要求1或2所述的催化剂体系，其中式(III)的所述金属-配体络合物具有以下结构：



$Ar^4$ 在每次出现时独立地是 $C_{6-20}$ 芳基或其惰性取代的衍生物；

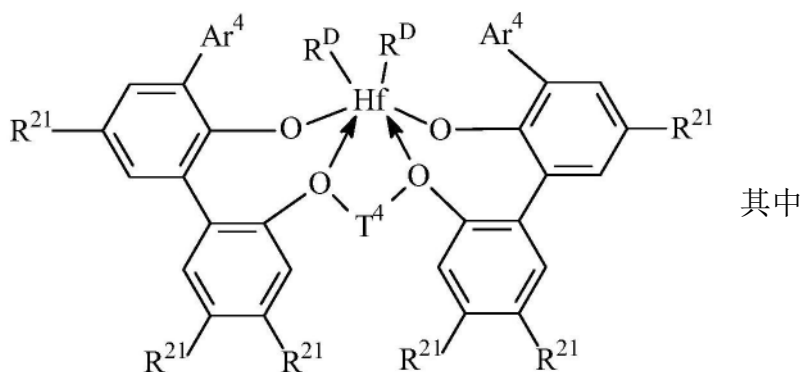
$T^4$ 在每次出现时独立地是经1至5个各自具有至多20个碳的烷基、芳基或芳烷基取代基取代的丙烯-1,3-二基、双(亚烷基)环己烷-1,2-二基,或其惰性取代衍生物；

$R^{21}$ 在每次出现时独立地是氢、卤基、具有至多50个不计氢的原子的烃基、三烷基硅烷基、三烷基硅烷基烃基、烷氧基或氨基；并且

$R^D$ 在每次出现时独立地是卤基或具有至多20个不计氢的原子的烃基或三烷基硅烷基,或者2个 $R^D$ 基团一起成为具有至多40个不计氢的原子的二价亚烃基、烃二基或三烷基硅烷基。

9. 根据权利要求8所述的催化剂体系,其中 $Ar^4$ 在每次出现时独立地是3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基、萘基、蒽-5-基或1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基。

10. 根据权利要求8所述的催化剂体系,其中式(III)的所述金属-配体络合物具有以下结构：



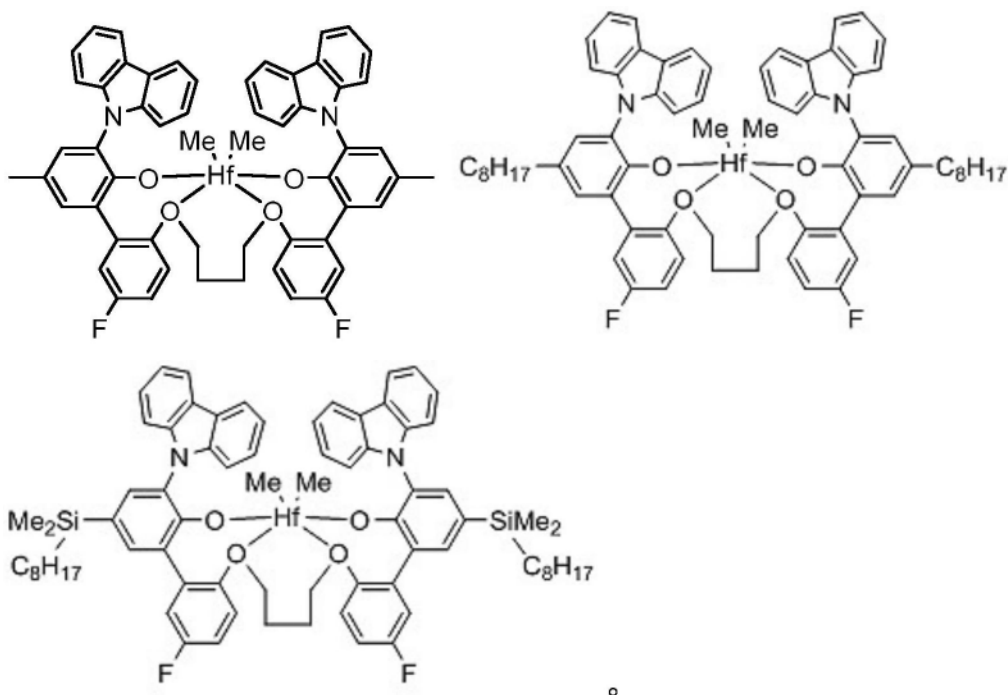
$Ar^4$ 在每次出现时独立地是3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基,或蒽-5-基,

$R^{21}$ 在每次出现时独立地是氢、卤基、具有至多50个不计氢的原子的烃基、三烷基硅烷基、三烷基硅烷基烃基、烷氧基或氨基；

$T^4$ 是丙-1,3-二基或双(亚甲基)环己-1,2-二基；并且

$R^D$ 在每次出现时独立地是卤基或具有至多20个不计氢的原子的烃基或三烷基硅烷基,或者2个 $R^D$ 基团一起成为具有至多40个不计氢的原子的亚烃基、烃二基或烃基硅烷二基。

11. 根据权利要求8所述的催化剂体系,其中式(III)的所述金属-配体络合物选自自由以下组成的组：



12. 根据权利要求1或2所述的催化剂体系,其中所述链穿梭剂是含有至少一个具有1至12个碳的烷基取代基的铝、锌或镓化合物。

13. 一种制备多嵌段共聚物的方法,其包含使乙烯和至少一种除乙烯之外的可共聚的共聚单体与根据权利要求1-12中任一项所述的催化剂体系在加成聚合条件下接触。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述方法是连续溶液法。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述方法是在大于125°C的温度进行并且包括大于30,000g<sub>聚合物</sub>/g<sub>金属</sub>的组合催化剂效率。

## 用于形成多嵌段共聚物的催化剂体系

### 技术领域

[0001] 实施例涉及烯烃聚合催化剂、它们的制备,以及使用特定催化剂组合物生产聚烯烃,包括在烯烃聚合工艺中使用链穿梭剂。

### 背景技术

[0002] 聚烯烃的特性和应用在不同程度上取决于其制备中使用的催化剂的具体特点。特定的催化剂组成、活化条件、空间和电子特点等都能够分解为所得聚合物产物的特征。实际上,许多聚合物特点,如共聚单体并入、分子量、多分散性和长链分支化,以及相关物理特性(例如密度、模量、熔体特性、拉伸特点和光学特性),都能够受到催化剂设计的影响。

[0003] 近年来,明确定义的分子前催化剂的使用通常使得对聚合物特性的控制得到增强,包括分支化架构、立体化学和嵌段共聚物构建。聚合物设计的这个后一方面(其中“硬”(半结晶或高玻璃化转变温度)嵌段和“软”(低结晶度或无定形,玻璃化转变温度低)嵌段组装成聚合物链)特别具有挑战性。嵌段共聚物形成方面的进展已通过使用链穿梭剂(CSA)见到,链穿梭剂能够使增长中的聚合物链在不同催化位点之间交换,以便通过至少两种不同催化剂合成单一聚合物分子的部分。以这种方式,通过使用具有不同选择性(如不同立体选择性或单体选择性)的催化剂的混合物,能够由共同单体环境制备嵌段共聚物。有效的链穿梭在正确条件下能够产生以具有随机长度的硬嵌段与软嵌段的随机分布为特点的多嵌段共聚物。

[0004] 即使CSA和双催化剂组合出现于多嵌段共聚物制备工艺中,也能够进一步改进所述工艺。举例来说,能够使得处理条件范围更宽的新颖催化剂对于商业生产来说是宝贵的。

### 发明内容

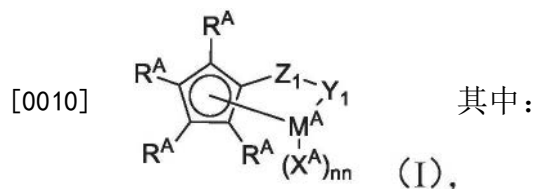
[0005] 在某些实施例中,本公开涉及包含将以下组合而产生的混合物或反应产物的组合物:

[0006] (A) 第一烯烃聚合前催化剂,

[0007] (B) 第二烯烃聚合前催化剂,和

[0008] (C) 链穿梭剂,

[0009] 其中第二烯烃聚合前催化剂包含式(I)的金属-配体络合物:



[0011]  $M^A$ 是呈+3形式氧化态的III族或镧系金属;

[0012]  $R^A$ 在每次出现时独立地选自以下组成的组:( $C_1-C_{40}$ )烷基;( $C_1-C_{40}$ )杂烷基;Si( $R^{B1}$ )<sub>3</sub>;Ge( $R^{B1}$ )<sub>3</sub>;P( $R^{B1}$ )<sub>2</sub>;N( $R^{B1}$ )<sub>2</sub>;OR<sup>B1</sup>;SR<sup>B1</sup>;NO<sub>2</sub>;CN;CF<sub>3</sub>;R<sup>B1</sup>S(O)-;R<sup>B1</sup>S(O)<sub>2</sub>-;(R<sup>B1</sup>)<sub>2</sub>C=N-;R<sup>B1</sup>C(O)O-;R<sup>B1</sup>OC(O)-;R<sup>B1</sup>C(O)N(R)-;(R<sup>B1</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-;卤素原子;氢原子;和其任何组合;

[0013] 任选地,两个或更多个 $R^A$ 基团能够组合在一起形成一个或多个环结构,此类环结构在每个环结构中具有除任何氢原子外的3至50个原子;

[0014]  $nn$ 是整数1或2;

[0015]  $Z1$ 是 $[(R^{D1})_n G1]_m$ ,其中 $m=1,2,3$ 或 $4$ ,并且 $G1$ 独立地选自碳、硅、锆或硼;并且当 $G1$ 是碳、硅或锆时, $n=2$ ;当 $G1$ 是硼时, $n=1$ ;

[0016]  $Y1$ 键结至 $M^A$ 和 $Z1$ 且选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{E1}-$ 和 $-PR^{E1}-$ 组成的组;

[0017] 每个 $R^{B1}$ 、 $R^{D1}$ 或 $R^{E1}$ 独立地是 $(C_1-C_{30})$ 烷基或 $(C_1-C_{30})$ 杂烷基; $X^A$ 是 $(C_1-C_{40})$ 烃、 $(C_1-C_{40})$ 杂烃、 $(C_1-C_{40})$ 烷基;  $(C_1-C_{40})$ 杂烷基;  $Si(R^{C1})_3$ ;  $Ge(R^{C1})_3$ ;  $P(R^{C1})_2$ ;  $N(R^{C1})_2$ ;  $OR^{C1}$ ;  $SR^{C1}$ ;  $CN$ ;  $CF_3$ ;  $R^{C1}S(O)-$ ;  $R^{C1}S(O)_2-$ ;  $(R^{C1})_2C=N-$ ;  $R^{C1}C(O)O-$ ;  $R^{C1}OC(O)-$ ;  $R^{C1}C(O)N(R)-$ ;  $(R^{C1})_2NC(O)-$ ; 卤素原子;或氢原子;

[0018] 每个 $R^{C1}$ 独立地是 $(C_1-C_{30})$ 烷基或 $(C_1-C_{30})$ 杂烷基;所述烷基、杂烷基、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^{C1})_2$ 、 $N(R^{C1})_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 、亚烷基和亚杂烷基中的每一个独立地是未经取代的或经一个或多个 $R^S$ 取代基取代;

[0019] 每个 $R^S$ 独立地是卤素原子;多氟取代;全氟取代;未取代的 $(C_1-C_{18})$ 烷基; $F_3C-$ ;  $FCH_2O-$ ;  $F_2HCO-$ ;  $F_3CO-$ ;  $R_3Si-$ ;  $R_3Ge-$ ;  $RO-$ ;  $RS-$ ;  $RS(O)-$ ;  $RS(O)_2-$ ;  $R_2P-$ ;  $R_2N-$ ;  $R_2C=N-$ ;  $NC-$ ;  $RC(O)O-$ ;  $ROC(O)-$ ;  $RC(O)N(R)-$ ;或 $R_2NC(O)-$ ;两个所述 $R^S$ 连在一起形成未取代的 $(C_1-C_{18})$ 亚烷基,其中每个 $R$ 独立地是未取代的 $(C_1-C_{18})$ 烷基;任选地, $R^{C1}$ 或 $R^S$ 可以与 $M^A$ 具有额外的相互作用。

[0020] 在某些实施例中,本公开涉及一种组合物,其用于至少一种可加成聚合单体的聚合以形成多嵌段(链段化)共聚物,所述共聚物中含有在一种或多种化学或物理特性上不同的两种或更多种嵌段或链段,所述组合物包含将以下组合而产生的混合物或反应产物:

[0021] (A) 第一烯烃聚合前催化剂,

[0022] (B) 第二烯烃聚合前催化剂,和

[0023] (C) 链穿梭剂,

[0024] 其中第二烯烃聚合前催化剂包含式(I)的金属-配体络合物。

[0025] 在某些实施例中,本公开涉及一种组合物,其用于乙烯和至少一种除乙烯之外的可共聚共聚单体的聚合以形成多嵌段(链段化)共聚物,所述共聚物中含有在一种或多种化学或物理特性上不同的两种或更多种嵌段或链段,所述组合物包含将以下组合而产生的混合物或反应产物:

[0026] (A) 第一烯烃聚合前催化剂,

[0027] (B) 第二烯烃聚合前催化剂,和

[0028] (C) 链穿梭剂,

[0029] 其中第二烯烃聚合前催化剂包含式(I)的金属-配体络合物。

[0030] 在某些实施例中,本公开涉及烯烃聚合催化剂体系,其包含:

[0031] (A) 第一烯烃聚合前催化剂,

[0032] (B) 第二烯烃聚合前催化剂,和

[0033] (C) 链穿梭剂,

[0034] 其中第二烯烃聚合前催化剂包含式(I)的金属-配体络合物。

[0035] 在其它实施例中,本公开涉及一种制备多嵌段(链段化)共聚物的方法,所述方法包含使一种或多种可加成聚合单体与组合物在可加成聚合条件下接触,所述组合物包含将以下组合而产生的混合物或反应产物:

[0036] (A) 第一烯烃聚合前催化剂,

[0037] (B) 第二烯烃聚合前催化剂,和

[0038] (C) 链穿梭剂,

[0039] 其中第二烯烃聚合前催化剂包含式(I)的金属-配体络合物。

[0040] 在其它实施例中,本公开涉及一种制备多嵌段(链段化)共聚物的方法,所述共聚物包含乙烯和至少一种除乙烯之外的可共聚的共聚单体,所述方法包含使乙烯及一种或多种除乙烯之外的可加成聚合单体与组合物在可加成聚合条件下接触,所述组合物包含将以下组合而产生的混合物或反应产物:

[0041] (A) 第一烯烃聚合前催化剂,

[0042] (B) 第二烯烃聚合前催化剂,和

[0043] (C) 链穿梭剂,

[0044] 其中第二烯烃聚合前催化剂包含式(I)的金属-配体络合物。

[0045] 在其它实施例中,本公开涉及一种制备多嵌段(链段化)共聚物的方法,所述方法包括使一种或多种可加成聚合单体与烯烃聚合催化剂体系在可加成聚合条件下接触,所述烯烃聚合催化剂体系包含:

[0046] (A) 第一烯烃聚合前催化剂,

[0047] (B) 第二烯烃聚合前催化剂,和

[0048] (C) 链穿梭剂,

[0049] 其中第二烯烃聚合前催化剂包含式(I)的金属-配体络合物。

[0050] 在其它实施例中,本公开涉及一种制备多嵌段(链段化)共聚物的方法,所述共聚物包含乙烯和至少一种除乙烯之外的可共聚的共聚单体,所述方法包含使乙烯及一种或多种除乙烯之外的可加成聚合单体与烯烃聚合催化剂体系在可加成聚合条件下接触,所述烯烃聚合催化剂体系包含:

[0051] (A) 第一烯烃聚合前催化剂,

[0052] (B) 第二烯烃聚合前催化剂,和

[0053] (C) 链穿梭剂,

[0054] 其中第二烯烃聚合前催化剂包含式(I)的金属-配体络合物。

[0055] 在某些实施例中,前述方法采取连续溶液法的形式,使用不能相互转化的多种催化剂形成嵌段共聚物,如多嵌段共聚物(优选的是,两种或更多种单体(尤其是乙烯及 $C_{3-20}$ 烯烃或环烯烃,且最尤其是乙烯及 $C_{3-20}$  $\alpha$ -烯烃)的多嵌段共聚物)。也就是说,催化剂在化学上是不同的。在连续溶液聚合条件下,所述方法理想地适用于单体混合物以高单体转化率聚合。在这些聚合条件下,与链增长相比,从链穿梭剂到催化剂的穿梭变得有利,并且高效地形成多嵌段共聚物,尤其是根据本公开的线性多嵌段共聚物。

[0056] 在本发明的另一个实施例中,提供了链段化共聚物(多嵌段共聚物),尤其是包含聚合形式的乙烯的共聚物,所述共聚物中含有在共聚单体含量或密度或其它化学或物理特性上不同的两种或更多种(优选三种或更多种)链段。共聚物优选具有等于或小于10.0(例



如,等于或小于9.0,等于或小于8.0,等于或小于7.0,等于或小于6.0,等于或小于5.0,等于或小于4.0,等于或小于3.0,等于或小于2.8等)的分子量分布 $M_w/M_n$ 。最优选地,本公开的聚合物是乙烯多嵌段共聚物。

[0057] 在本公开的又一个实施例中,提供了前述链段化或多嵌段共聚物的官能化衍生物。

### 附图说明

[0058] 图1举例说明了在本公开的聚合方法中发生的链穿梭过程。

[0059] 图2提供本公开的某些实例的GPC迹线。

### 具体实施方式

[0060] 定义

[0061] 对元素周期表的所有提及是指CRC出版公司(CRC Press, Inc.) 2003年出版并且享有版权的元素周期表。另外,对一个或多个族的任何提及应该是使用IUPAC体系给族编号的这种元素周期表中所反映的一个或多个族。除非相反陈述、上下文暗示或本领域中惯用,否则所有份数和百分比都以重量计,并且所有测试方法都是到本公开的提交日为止现行通用的。出于美国专利实务的目的,任何所引用的专利、专利申请或公开的内容都以全文引用的方式并入(或其等效美国版本以全文引用的方式如此并入),尤其关于以下的公开内容:合成技术、产品和工艺设计、聚合物、催化剂、定义(就与本公开中具体提供的任何定义无抵触来说)和本领域中的常识。

[0062] 本公开中的数字范围且当它们与本文所公开的组合物相关时,是近似的,因此除非另有说明,否则可包括范围之外的值。数字范围包括来自和包括较低和较高值的所有值,且包括分数或小数。

[0063] 术语“链穿梭剂”和“链转移剂”是指本领域普通技术人员已知的那些试剂。术语“穿梭剂”或“链穿梭剂”是指一种化合物或化合物混合物,其在聚合条件下能够引起聚合物基在不同活性催化剂位点之间转移。也就是说,聚合物片段以便捷和可逆方式转移到活性催化剂位点和从活性催化剂位点转移。与穿梭剂或链穿梭剂相比,仅充当链转移剂的试剂(如一些主族烷基化合物)可以与在催化剂上正增长的聚合物链交换链转移剂上的烷基,这通常引起聚合物链增长终止。在这种情况下,主族中心可以充当死聚合物链的储存库,而不是以链穿梭剂所进行的方式与催化剂位点进行可逆转移。令人期望的是,链穿梭剂和聚合物基链之间形成的中间体相对于此中间体和任何其它增长中的聚合物基链之间的交换不够稳定,从而使链终止相对稀少。

[0064] 本文使用的术语“前催化剂”或“催化剂前体”是指一旦与活化剂助催化剂组合就能够使不饱和单体聚合的过渡金属物质。举例来说, $Cp_2Zr(CH_3)_2$ 是一种催化剂前体,其当与活化助催化剂组合时,成为能够使不饱和单体聚合的活性催化剂物质“ $Cp_2Zr(CH_3)^+$ ”。为了简单起见,术语“前催化剂”、“过渡金属催化剂”、“过渡金属催化剂前体”、“催化剂”、“催化剂前体”、“聚合催化剂或催化剂前体”、“金属络合物”、“络合物”、“金属-配体络合物”和类似术语在本公开中是可互换的。催化剂或前催化剂包括本领域中已知的那些催化剂和以下文献中所公开的那些催化剂:WO 2005/090426、WO 2005/090427、WO 2007/035485、WO

2009/012215、WO 2014/105411、美国专利公开第2006/0199930号、第2007/0167578号、第2008/0311812号和美国专利第7,355,089 B2号、第8,058,373 B2号和第8,785,554 B2号,所有这些文献都以全文引用的方式并入本文中。

[0065] “助催化剂”或“活化剂”是指本领域中已知的那些试剂,例如WO 2005/090427和美国专利第8,501,885 B2号中所公开的那些试剂,其能够通过与前催化剂合并或接触而形成活性催化剂组合物来活化前催化剂。

[0066] 术语“可加成聚合的条件”、“聚合条件”和类似术语是指本领域普通技术人员已知的用于不饱和单体聚合的条件。

[0067] “聚合物”是指通过使单体(无论相同或不同类型)聚合来制备的化合物。通用术语聚合物因此涵盖术语均聚物(通常用于指仅由一种类型的单体制备的聚合物)和如下文所定义的术语互聚物。其还涵盖互聚物的所有形式,例如无规、嵌段、均相、非均相等。“互聚物”和“共聚物”是指通过使至少两种不同类型的单体聚合而制备的聚合物。此等通用术语包括经典共聚物(即,由两种不同类型单体制备的聚合物),和由超过两种不同类型单体制备的聚合物,例如三聚物、四聚物等。术语“聚乙烯”包括乙烯均聚物和乙烯与一种或多种C3-8 $\alpha$ -烯烃的共聚物,其中乙烯占至少50摩尔%。术语“结晶”(如果采用)是指聚合物具有一级转变或结晶熔点(T<sub>m</sub>),如通过差示扫描热量测定法(DSC)或等效技术测定。所述术语可以与术语“半结晶”互换使用。术语“无定形”是指聚合物缺乏结晶熔点,如通过差示扫描热量测定法(DSC)或等效技术测定。

[0068] 术语“烯烃嵌段共聚物(OBC)”、“嵌段共聚物”、“多嵌段共聚物”和“链段化共聚物”是指所含化学上不同的两个或更多个区域或链段(称为“嵌段”)优选以线性方式连接的聚合物,即,所含化学上有差别的单元就聚合官能度而言端对端连接(共价键结)、而非以侧接或接枝方式连接的聚合物。嵌段可以在以下方面不同:其中所并入的共聚单体的量或类型、密度、结晶度的量、结晶度的类型(例如聚乙烯相对于聚丙烯)、可归因于此类组成的聚合物的微晶尺寸、立体异构性(等规立构或间规立构)的类型或程度、区位规则性或区位不规则性、分支(包括长链分支或超分支)的量、均一性和/或任何其它化学或物理特性。例如,烯烃嵌段共聚物可含有具有较低共聚单体含量的“硬嵌段”(半结晶或高玻璃化转变温度)和具有较高共聚单体含量的“软嵌段”(低结晶度或无定形,玻璃化转变温度低)。与现有技术的嵌段共聚物(包括通过依序单体添加、立体易变催化剂或阴离子聚合技术产生的共聚物)相比,本公开的嵌段共聚物的特征在于聚合物多分散性(PDI或M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)的独特分布、嵌段长度分布和/或嵌段数目分布,在一个优选实施例中,这归因于穿梭剂与催化剂组合的效应。更具体地说,当以连续法生产时,嵌段共聚物宜具有1.0至10.0的PDI(例如1.0至9.0、1.0至8.0、1.0至7.0、1.0至6.0、1.0至5.0、1.0至4.0、1.0至3.5、1.0至3.0、1.7至2.9、1.8至2.5、1.8至2.2,及/或1.8至2.1)。当以分批或半分批法生产时,嵌段聚合物宜具有1.0至10.0的PDI(例如1.0至9.0、1.0至8.0、1.0至7.0、1.0至6.0、1.0至5.0、1.0至4.0、1.0至3.5、1.0至3.0、1.7至2.9、1.8至2.5、1.8至2.2和/或1.8至2.1)。

[0069] 术语“乙烯多嵌段共聚物”意指包含乙烯和一种或多种可共聚的共聚单体的多嵌段共聚物,其中乙烯包含聚合物中的至少一个嵌段或链段的多个聚合单体单元,优选至少90摩尔%、更优选至少95摩尔%并且最优选至少98摩尔%的所述嵌段。基于总聚合物重量,本公开的乙烯多嵌段共聚物优选具有25至97重量%、更优选40至96重量%、甚至更优选55

至95重量%且最优选65至85重量%的乙烯含量。

[0070] 由于多种单体中的两种形成的相应可区别链段或嵌段连接成单一聚合物链,因此聚合物无法使用标准选择性萃取技术来完全分级分离。举例来说,含有相对结晶的区域(高密度链段)和相对无定形的区域(较低密度链段)的聚合物无法使用不同溶剂来选择性萃取或分级分离。在一个优选实施例中,使用二烷基醚或烷烃溶剂的可萃取聚合物的数量小于总聚合物重量的10%,优选小于7%,更优选小于5%并且最优选小于2%。

[0071] 另外,本公开的多嵌段共聚物宜具有与舒尔茨-弗洛里分布(Schulz-Flory distribution)而非泊松分布(Poisson distribution)拟合的PDI。使用本发明聚合方法产生的产物具有多分散嵌段分布以及嵌段尺寸的多分散分布。由此形成具有改进的且可区分的物理特性的聚合物产物。多分散嵌段分布的理论好处已在此前建模并且论述于Potemkin,《物理评论E(Physical Review E)》(1998) 57 (6),第6902-6912页,和Dobrynin,《化学物理杂志(J.Chem.Phys.)》(1997) 107 (21),第9234-9238页。

[0072] 在另一个实施例中,本公开的聚合物,具体地说,在连续溶液聚合反应器中制得的那些聚合物,具有嵌段长度的最大概然分布。根据本公开的示例性共聚物是含有4个或更多个嵌段或链段(包括末端嵌段)的多嵌段共聚物。

[0073] 所得聚合物的以下数学处理是基于理论上推导出的参数,这些参数被认为适用于本公开的聚合物并证明,特别是在稳态、连续、充分混合型反应器中,使用2种或更多种催化剂制备的所得聚合物的嵌段长度各自将符合以如下方式推导出的最大概然分布,其中 $p_i$ 是就嵌段序列而言从催化剂 $i$ 增长的概率。理论处理是基于本领域已知的标准假设和方法,并用于预测聚合动力学对分子结构的影响,包括使用不受链长度或嵌段长度影响的质量作用反应速率表达式。此类方法已在此前公开于W.H.Ray,《高分子科学杂志(J.Macromol.Sci.)》,《高分子化学评论(Rev.Macromol.Chem.)》C8,1(1972),以及A.E.Hamielec和J.F.MacGregor,《聚合物反应工程(Polymer Reaction Engineering)》,K.H.Reichert和W.Geisler编,Hanser,Munich,1983。另外,假设由相同催化剂形成的相邻序列形成单一嵌段。对于催化剂 $i$ 来说,长度 $n$ 的序列的分数由 $X_i[n]$ 给出,其中 $n$ 是1至无穷大的整数,表示嵌段中的单体单元数目。

[0074]  $X_i[n] = (1-p_i)p_i^{(n-1)}$  嵌段长度的最大概然分布

[0075]  $N_i = \frac{1}{1-p_i}$  数均嵌段长度

[0076] 每种催化剂具有增长概率( $p_i$ )并形成具有独特平均嵌段长度和分布的聚合物链段。在一个最优选实施例中,增长概率定义为:

[0077] 对于每种催化剂 $i = \{1, 2, \dots\}$ ,  $p_i = \frac{R_p[i]}{R_p[i] + R_t[i] + R_s[i] + [C_i]}$ , 其中

[0078]  $R_p[i]$  = 催化剂 $i$ 的单体消耗速率(摩尔/升),

[0079]  $R_t[i]$  = 催化剂 $i$ 的链转移和终止的总速率(摩尔/升),

[0080]  $R_s[i]$  = 休眠聚合物与其它催化剂的链穿梭速率(摩尔/升), 并且

[0081]  $[C_i]$  = 催化剂 $i$ 的浓度(摩尔/升)。

[0082] 休眠聚合物链是指与CSA连接的聚合物链。总单体消耗或聚合物增长速率 $R_p[i]$ 是如下使用表观速率常数 $\bar{k}_{p_i}$ 乘以总单体浓度 $[M]$ 定义:

[0083]  $R_p[i] = \theta \overline{k_{pi}} [M][C_i]$ 。

[0084] 如下给出总链转移速率,包括链转移至氢(H<sub>2</sub>)、β氢消除和链转移至链穿梭剂(CSA)的值。反应器停留时间由θ给出并且每个下标k值是速率常数。

[0085]  $R_t[i] = \theta k_{H_2i} [H_2] [C_i] + \theta k_{\beta i} [C_i] + \theta k_{ai} [CSA] [C_i]$

[0086] 对于双催化剂体系来说,催化剂1和2之间的聚合物链穿梭速率如下给出:

[0087]  $R_s[1] = R_s[2] = \theta k_{a1} [CSA] \theta k_{a2} [C_1] [C_2]$ 。

[0088] 如果使用超过2种催化剂,则导致R<sub>s</sub>[i]出现附加项和理论关系的复杂性,但所得嵌段长度分布具最大概然性的最终结论不受影响。

[0089] 如本文中关于化合物所使用,除非另外具体说明,否则单数包括所有异构体形式,且反之亦然(例如“己烷”个别地或共同地包括己烷的所有异构体)。术语“化合物”和“络合物”在本文中可互换地用于指有机化合物、无机化合物和有机金属化合物。术语“原子”是指元素的最小成分,不论离子状态,即,它是否带有电荷或部分电荷或与另一个原子键结。术语“杂原子”是指除碳或氢以外的原子。优选的杂原子包括:F、Cl、Br、N、O、P、B、S、Si、Sb、Al、Sn、As、Se以及Ge。

[0090] 术语“烃基”是指仅含有氢和碳原子的单价取代基,包括支链或非支链、饱和或不饱和、环状、多环或非环状物质。实例包括烷基-、环烷基-、烯基-、二烯基-、环烯基-、环烷二烯基-、芳基-和炔基-。“取代的烃基”是指经一个或多个非烃基取代基取代的烃基。术语“含杂原子的烃基”或“杂烃基”是指其中至少一个除氢或碳以外的原子与一个或多个碳原子和一个或多个氢原子一起存在的一价基团。术语“杂烃基”是指含有一个或多个碳原子和一个或多个杂原子且不含氢原子的基团。碳原子与任何杂原子之间的键以及任何两个杂原子之间的键可以是单个或多个共价键或配位键或其它给体键。因此,被以下取代的烷基属于术语杂烷基的范围内:杂环烷基-、芳基取代的杂环烷基-、杂芳基-、烷基取代的杂芳基-、烷氧基-、芳氧基-、二烃基硼基-、二烃基磷基-、二烃基氨基-、三烃基硅烷基-、羟基硫基-或烃基硒基-。合适的杂烷基的实例包括氰甲基-、苯甲酰基甲基-、(2-吡啶基)甲基-和三氟甲基-。

[0091] 如本文所用,术语“芳香族”是指含有(4δ+2)个π电子的多原子环状共轭环系,其中δ是大于或等于1的整数。如本文中关于含有两个或更多个多原子环的环系所使用的术语“稠合”意指就其至少两个环来说,两个环均包括至少一对相邻原子。“芳基”意指单价芳香族取代基,其可以是单个芳环,或稠合在一起、共价键联或与共用基团(如亚甲基或亚乙基部分)键联的多个芳环。一个或多个芳环的实例包括苯基-、萘基-、蒽基-、联苯等。

[0092] “取代的芳基”是指其中与任何碳结合的一个或多个氢原子被一个或多个官能团取代的芳基,所述官能团例如烷基-、取代的烷基-、环烷基-、取代的环烷基-、杂环烷基-、取代的杂环烷基-、卤素-、烷基卤基(例如CF<sub>3</sub>)-、羟基-、氨基-、磷酸基-、烷氧基-、氨基-、硫基-、硝基-,以及与芳环稠合、共价键联或与共用基团(如亚甲基或亚乙基部分)键联的饱和与不饱和环状烃。共同连接基团也可以是二苯甲酮中的羰基或二苯醚中的氧或二苯胺中的氮。

[0093] 对于由给定催化剂制备的共聚物,共聚物中共聚单体和单体的相对量以及因此共聚物组成是通过共聚单体和单体的相对反应速率来确定。在数学上,共聚单体与单体的摩尔比由下式给出

$$[0094] \quad \frac{F_2}{F_1} = \left( \frac{[\text{共聚单体}]}{[\text{单体}]} \right)_{\text{聚合物}} = \frac{R_{p2}}{R_{p1}} \quad (1)$$

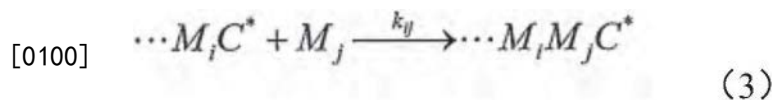
[0095] 这里,  $R_{p2}$ 与 $R_{p1}$ 分别是共聚单体和单体的聚合速率并且 $F_2$ 和 $F_1$ 是各自在共聚物中的摩尔分数。由于 $F_2+F_1=1$ ,因此我们能够将这个方程式重排为

$$[0096] \quad F_2 = \frac{R_{p2}}{R_{p1} + R_{p2}} \quad (2)$$

[0097] 共聚单体和单体的个别聚合速率通常是温度、催化剂和单体/共聚单体浓度的复合函数。在反应介质中的共聚单体浓度降到零的极限情况下,  $R_{p2}$ 降到零,  $F_2$ 变为零, 并且聚合物由纯单体组成。在反应器中没有单体的极限情况下,  $R_{p1}$ 变为零, 并且 $F_2$ 是1 (条件是共聚单体能够单独聚合)。

[0098] 对于大多数均相催化剂来说, 反应器中的共聚单体与单体比率在很大程度上决定了聚合物组成, 如根据终末共聚模型或次末共聚模型所测定。

[0099] 对于最后一个嵌入单体的特性决定了后续单体嵌入速率的无规共聚物来说, 采用终末共聚模型。在这个模型中, 嵌入反应的类型



[0101] 其中 $C^*$ 表示催化剂,  $M_i$ 表示单体 $i$ , 且 $k_{ij}$ 是具有速率方程式的速率常数

$$[0102] \quad R_{p_{ij}} = k_{ij} [\cdots M_i C^*] [M_j] \quad (4)$$

[0103] 反应介质中的共聚单体摩尔分数 ( $i=2$ ) 由以下方程式定义:

$$[0104] \quad f_2 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} \quad (5)$$

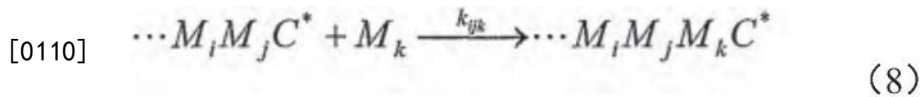
[0105] 共聚单体组成的简化方程式能够推导出来, 如George Odian, 《聚合原理 (Principles of Polymerization)》第二版, John Wiley and Sons, 1970中所公开, 所述简化方程式如下:

$$[0106] \quad F_2 = \frac{r_1(1-f_2)^2 + (1-f_2)f_2}{r_1(1-f_2)^2 + 2(1-f_2)f_2 + r_2f_2^2} \quad (6)。$$

[0107] 根据这个方程式, 聚合物中的共聚单体摩尔分数仅取决于反应介质中的共聚单体摩尔分数和根据嵌入速率常数定义的两个温度依赖性反应比:

$$[0108] \quad r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (7)。$$

[0109] 或者, 在次末共聚模型中, 增长的聚合物链中嵌入的最后两个单体的特性决定了后续单体嵌入的速率。聚合反应的形式如下



[0111] 并且个别速率方程式是:

[0112]  $R_{p_{ijk}} = k_{ijk} [\cdots M_i M_j = C^*] [M_k]$  (9)。

[0113] 共聚单体含量能够如下计算(再次如George Odian,上文中所公开):

[0114] 
$$\frac{(1-F_2)}{F_2} = \frac{1 + \frac{r'_1 X (r_1 X + 1)}{(r'_1 X + 1)}}{1 + \frac{r'_2 (r_2 + X)}{X (r'_2 + X)}}$$
 (10)

[0115] 其中X定义为:

[0116] 
$$X = \frac{(1-f_2)}{f_2}$$
 (11)

[0117] 并且反应比定义为:

[0118]  $r_1 = \frac{k_{111}}{k_{112}} \quad r'_1 = \frac{k_{211}}{k_{212}}$

[0119]  $r_2 = \frac{k_{222}}{k_{221}} \quad r'_2 = \frac{k_{122}}{k_{121}}$  (12)。

[0120] 同样对于这个模型来说,聚合物组成仅仅是温度依赖性反应比和反应器中的共聚单体摩尔分数的函数。当可能发生反向共聚单体或单体嵌入时或在超过两种单体互聚的情况下也是如此。

[0121] 用于前述模型的反应比可以使用众所周知的理论技术预测,或者根据实际的聚合数据凭经验推导。适合的理论技术公开于例如B.G.Kyle,《化学和工艺热力学 (Chemical and Process Thermodynamics)》第三版,Prentice-Hall,1999和Redlich-Kwong-Soave (RKS) 状态方程,《化学工程科学 (Chemical Engineering Science)》,1972,第1197-1203页。利用市售软件程序可以有助于从实验推导的数据推导出反应比。这种软件的一个实例是Aspen Plus,购自Aspen技术公司,Ten Canal Park,Cambridge,MA 02141-2201 USA。

[0122] 基于前述理论考虑,本公开可替代地涉及一种组合物或催化剂体系,其用于两种或更多种可加成聚合单体的聚合,尤其是乙烯和至少一种可共聚的共聚单体的聚合,以形成高分子量链段化共聚物(多嵌段共聚物),所述共聚物中含有在一种或多种化学或物理特性上不同的两种或更多种(优选三种或更多种)链段或嵌段,如本文进一步公开;所述催化剂体系或组合物包含由以下组合而产生的混合物或反应产物:

[0123] (A) 第一烯烃聚合前催化剂,

[0124] (B) 第二烯烃聚合前催化剂,其能够在等效的聚合条件下制备与第一烯烃聚合前催化剂(A)所制备的聚合物在化学或物理特性上不同的聚合物,和

[0125] (C) 链穿梭剂;并且

[0126] 其中:

[0127] 第一种烯烃聚合前催化剂的 $r_1$  ( $r_{1A}$ ), 和

[0128] 第二烯烃聚合前催化剂的 $r_1$  ( $r_{1B}$ ),

[0129] 经选择以使得聚合条件下的反应比 ( $r_{1A}/r_{1B}$ ) 为0.5或更小 (例如0.25或更小, 0.125或更小, 0.08或更小, 0.04或更小)。

[0130] 另外, 现在提供一种方法, 优选溶液法 (且最优选连续溶液法), 其用于两种或更多种可加成聚合单体 (特别是乙烯和至少一种可共聚的共聚单体) 的聚合以形成高分子量链段化共聚物 (多嵌段共聚物), 所述共聚物中含有在一种或多种化学或物理特性上不同的两种或更多种 (优选三种或更多种) 链段或嵌段, 如本文进一步公开; 所述方法包含将两种或更多种可加成聚合单体 (尤其是乙烯和至少一种可共聚的共聚单体) 与催化剂体系或组合物在聚合条件下合并的步骤, 所述催化剂体系或组合物包含将以下组合而产生的混合物或反应产物:

[0131] (A) 第一烯烃聚合前催化剂,

[0132] (B) 第二烯烃聚合前催化剂, 其能够在等效的聚合条件下制备与第一烯烃聚合前催化剂 (A) 所制备的聚合物在化学或物理特性上不同的聚合物, 和

[0133] (C) 链穿梭剂;

[0134] 其中:

[0135] 第一种烯烃聚合前催化剂的 $r_1$  ( $r_{1A}$ ), 和

[0136] 第二烯烃聚合前催化剂的 $r_1$  ( $r_{1B}$ ),

[0137] 经选择以使得聚合条件下的反应比 ( $r_{1A}/r_{1B}$ ) 为0.5或更小 (例如0.25或更小, 0.125或更小, 0.08或更小, 0.04或更小)。

[0138] 另外, 现提供一种组合物或催化剂体系, 其用于两种或更多种可加成聚合单体 (分别称为单体和共聚单体) 的聚合, 尤其是乙烯和至少一种可共聚的共聚单体的聚合, 以形成高分子量链段化共聚物 (多嵌段共聚物), 所述共聚物中含有在一种或多种化学或物理特性上不同的两种或更多种 (优选三种或更多种) 链段或嵌段, 如本文进一步公开; 所述催化剂体系或组合物包含将以下组合而产生的混合物或反应产物:

[0139] (A) 第一烯烃聚合前催化剂,

[0140] (B) 第二烯烃聚合前催化剂, 其能够在等效的聚合条件下制备与第一烯烃聚合前催化剂 (A) 所制备的聚合物在化学或物理特性上不同的聚合物, 和

[0141] (C) 链穿梭剂; 其中

[0142] 由第一烯烃聚合前催化剂产生的共聚物中的共聚单体含量 (摩尔百分比) ( $F_1$ ) 和

[0143] 由第二烯烃聚合前催化剂产生的共聚物中的共聚单体含量 (摩尔百分比) ( $F_2$ ),

[0144] 经选择以使得聚合条件下的比率 ( $F_1/F_2$ ) 为2或更大 (例如4或更大, 10或更大, 15或更大, 和20或更大)。

[0145] 另外, 现提供一种用于使两种或更多种可加成聚合单体 (分别称为单体和共聚单体) (尤其是乙烯和至少一种可共聚的共聚单体) 聚合的方法, 优选溶液法 (更优选连续溶液法), 以形成高分子量链段化共聚物 (多嵌段共聚物), 所述共聚物中含有在一种或多种化学或物理特性上不同的两种或更多种 (优选三种或更多种) 链段或嵌段, 如本文进一步公开;

所述方法包含在聚合条件下将以下组合的步骤：

[0146] (A) 第一烯烃聚合前催化剂，

[0147] (B) 第二烯烃聚合前催化剂，其能够在等效的聚合条件下制备与第一烯烃聚合前催化剂(A)所制备的聚合物在化学或物理特性上不同的聚合物，和

[0148] (C) 链穿梭剂；其中

[0149] 由第一烯烃聚合前催化剂产生的共聚物中的共聚单体含量(摩尔百分比) ( $F_1$ ) 和

[0150] 由第二烯烃聚合前催化剂产生的共聚物中的共聚单体含量(摩尔百分比) ( $F_2$ )，

[0151] 经选择以使得聚合条件下的比率( $F_1/F_2$ )为2或更大(例如4或更大,10或更大,15或更大,和20或更大)；以及

[0152] 回收聚合物产物。

[0153] 单体

[0154] 适用于制备本公开的烯烃嵌段共聚物或多嵌段共聚物的单体包括乙烯和一种或多种除乙烯之外的可加成聚合单体(即,共聚单体)。合适的共聚单体的实例包括具有3至30个,优选3至20个碳原子的直链或分支链 $\alpha$ -烯烃,例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、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；具有3至30个,优选3至20个碳原子的环烯烃,如环戊烯、环庚烯、降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、四环十二碳烯和2-甲基-1,4,5,8-二甲桥-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢萘；二烯烃和聚烯烃,如丁二烯、异戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,4-己二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、1,4-辛二烯、1,5-辛二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、亚乙基降冰片烯、乙烯基降冰片烯、二环戊二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、4-亚乙基-8-甲基-1,7-壬二烯,和5,9-二甲基,4,8-癸三烯；芳香族乙烯基化合物,如单或聚烷基苯乙烯(包括苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻,对二甲基苯乙烯、邻乙基苯乙烯、间乙基苯乙烯和对乙基苯乙烯),以及含官能团的衍生物,如甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯、乙烯基苯甲酸、乙烯基苯甲酸甲酯、乙酸乙烯基苯甲酯、羟基苯乙烯、邻氯苯乙烯、对氯苯乙烯、二乙烯基苯、3-苯基丙烯、4-苯基丙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、氯乙烯、1,2-二氯乙烯、1,2-二氯乙炔、四氟乙炔和3,3,3-三氟-1-丙烯。

[0155] 链穿梭剂(CSA)

[0156] 术语“穿梭剂”是指本公开的组合物/催化剂体系/方法中采用的化合物或化合物混合物,其在聚合条件下能够促使聚合物基在组合物/催化剂体系/方法所包括的催化剂的至少两个活性催化剂位点之间发生交换。也就是说,聚合物片段转移到一个或多个活性催化剂位点以及从一个或多个活性催化剂位点转移。与穿梭剂相反,“链转移剂”引起聚合物链增长的终止并且相当于将增长中的聚合物从催化剂一次性转移至转移剂。优选地,穿梭剂的活性比 $R_{A-B}/R_{B-A}$ 是0.01至100,更优选0.1至10,最优选0.5至2.0且最高度地优选0.8至1.2,其中 $R_{A-B}$ 是聚合物基通过穿梭剂从催化剂A活性位点转移至催化剂B活性位点的速率,且 $R_{B-A}$ 是聚合物基逆向转移的速率,即,从催化剂B活性位点开始通过穿梭剂与催化剂A活性位点交换的速率。期望的是,穿梭剂和聚合物链之间形成的中间体足够稳定,使得链终止相对稀少。期望的是,在获得3个可区分的聚合物链段或嵌段之前,终止小于90%,优选小于75%,更优选小于50%,最优选小于10%的穿梭聚合物产物。理想地,链穿梭速率(由聚合物链从催化剂位点转移到链穿梭剂且然后返回到催化剂位点所需的时间定义)类似于或快于



聚合物终止速率,甚至比聚合物终止速率快多达10倍或甚至100倍。这允许聚合物嵌段形成的时间尺度与聚合物增长相同。

[0157] 适用于本文的链穿梭剂包括含有至少一个 $C_{1-20}$ 烃基的第1、2、12或13族金属化合物或络合物,优选烃基取代的镁、铝、镓或锌化合物,其在每个烃基中含有1至12个碳;及其与质子源的反应产物。优选的烃基是烷基,优选直链或支链的 $C_{2-8}$ 烷基。用于本发明的最优选穿梭剂是三烷基铝和二烷基锌化合物,尤其是三乙基铝、三(异丙基)铝、三(异丁基)铝、三(正己基)铝、三(正辛基)铝、三乙基镓或二乙基锌。其它合适的穿梭剂包括通过将前述有机金属化合物(优选三( $C_{1-8}$ )烷基铝或者二( $C_{1-8}$ )烷基锌化合物,尤其是三乙基铝、三(异丙基)铝、三(正丁基)铝、三(正己基)铝、三(正辛基)铝或二乙基锌)与小于化学计算量(相对于烃基的数量)的仲胺或羟基化合物(尤其是双(三甲基硅烷基)胺、叔丁基(二甲基)硅氧烷、2-羟甲基吡啶、二(正戊基)胺、2,6-二(叔丁基)苯酚、乙基(1-萘基)胺、双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷胺)或2,6-二苯基苯酚)合并而形成的反应产物或混合物。使用足够的胺或羟基试剂,使得每个金属原子保留一个烃基。在本公开中最适用作穿梭剂的前述组合的主要反应产物是正辛基二(双(三甲基硅烷基)氨基铝)、异丙基双(二甲基(叔丁基)硅烷醇铝)和正辛基二(吡啶基-2-甲醇铝)、异丁基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧烷)、异丁基双(二(三甲基硅烷基)氨基铝)、正辛基二(吡啶-2-甲醇铝)、异丁基双(二(正戊基)氨基铝)、正辛基双(2,6-二叔丁基苯酚铝)、正辛基二(乙基(1-萘基)氨基铝)、乙基双(叔丁基二甲基硅烷醇铝)、乙基二(双(三甲基硅烷基)氨基铝)、乙基双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷氨基铝)、正辛基双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷氨基铝)、正辛基双(二甲基(叔丁基)硅烷醇铝)、乙基(2,6-二苯基苯酚铝)和乙基(叔丁基醇铝)。

[0158] 在本公开的其它实施例中,合适的链穿梭剂包括含有二价金属(例如Zn)、三价金属(例如Al)或二价金属和三价金属混合物的烷基金属。在某些实施例中,链穿梭剂是二价烷基金属,例如二烷基锌。在某些实施例中,链穿梭剂是三价烷基金属,例如三烷基铝。在某些实施例中,有机金属化合物是二价烷基金属(例如二烷基锌)与三价烷基金属(例如三烷基铝)的混合物。在某些实施例中,链穿梭剂是三价金属与二价金属的混合物,三价/二价金属比率为99:1至1:99(例如95:5至50:50、90:10至80:20、90:10至70:30等)。在某些实施例中,链穿梭剂是含有铝和锌金属混合物的烷基金属,铝/锌比率为99:1至1:99(例如95:5至50:50、90:10至80:20、90:10至70:30等)。

[0159] 熟练技术人员将了解,适用于一种催化剂或催化剂组合的穿梭剂可能不一定与用于不同催化剂或催化剂组合一样好或甚至令人满意。一些潜在的穿梭剂可能对一种或多种催化剂的性能产生不利影响,并且也由于那个原因而不希望使用。因此,链穿梭剂的活性宜与催化剂的催化活性平衡,以实现所期望的聚合物特性。在本公开的一些实施例中,通过使用链穿梭活性(如根据链转移速率所测量)小于最大可能速率的穿梭剂可以获得最佳结果。

[0160] 然而,通常,优选的穿梭剂具有最高的聚合物转移速率以及最高的转移效率(链终止的发生率降低)。这种穿梭剂可以降低的浓度使用,并且仍然达到所期望的穿梭程度。另外,这种穿梭剂引起可能最短的聚合物嵌段长度产生。非常期望使用具有单个交换位点的链穿梭剂,因为反应器中的聚合物的有效分子量降低,从而降低反应混合物的粘度并因此降低操作成本。

[0161] 第一烯烃聚合前催化剂(A)

[0162] 落入本公开的第一烯烃聚合前催化剂(A)范围内的合适的前催化剂包括下面讨论的催化剂/络合物,其适于制备具有所期望组成或类型的聚合物并且能够通过链穿梭剂进行可逆链转移。如上所述,本文使用的术语“前催化剂”、“催化剂”、“金属络合物”和“络合物”是可互换的。在某些实施例中,第一烯烃聚合前催化剂(A)是本公开的烯烃嵌段共聚物的软嵌段/链段催化剂(即,高共聚单体并入剂)。

[0163] 非均相和均相催化剂均可以使用。非均相催化剂的实例包括众所周知的齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)组合物,特别是负载在第2族金属卤化物上的第4族金属卤化物或混合的卤化物和烷醇盐,以及众所周知的基于铬或钒的催化剂。优选地,本文使用的催化剂是均相催化剂,其包含相对纯的有机金属化合物或金属络合物,特别是基于选自元素周期表第3-15族或镧系元素的金属的化合物或络合物。

[0164] 本文使用的金属络合物可以选自元素周期表的第3至15族,其含有一个或多个离域 $\pi$ -键配体或多价路易斯碱配体。实例包括茂金属、半茂金属、受限几何构型和多价吡啶胺,或其它多聚螯合碱络合物。络合物通常由下式描绘: $MK_kX_xZ_z$ 或其二聚体,其中:

[0165] M是选自元素周期表第3-15族、优选3-10族、更优选4-10族并且最优选第4族的金属;

[0166] K在每次出现时独立地是含有离域 $\pi$ 电子或一个或多个电子对的基团,K通过所述离域 $\pi$ 电子或一个或多个电子对而结合至M,所述K基团含有至多50个不计氢原子的原子,任选地两个或多个K基团可以连接在一起形成桥连结构,并且进一步任选地,一个或多个K基团可以结合到Z、X或Z和X两者;

[0167] X在每次出现时独立地是具有至多40个非氢原子的单价阴离子部分;任选地,一个或多个X基团可以键结在一起,从而形成二价或多价阴离子基团;并且进一步任选地,一个或多个X基团和一个或多个Z基团可以键结在一起,从而形成既与M共价结合又与其配位的部分;或两个X基团一起形成至多40个非氢原子的二价阴离子配体基团或一起成为借助于离域 $\pi$ 电子结合至M的具有4至30个非氢原子的共轭二烯,其中M呈+2形式氧化态,并且

[0168] Z在每次出现时独立地是具有至多50个非氢原子的中性路易斯碱给体配体,其含有至少一个非共享电子对,Z通过所述非共享电子对与M配位;

[0169] k是0至3的整数;x是1至4的整数;z是0到3的数字;并且

[0170]  $k+x$ 总和等于M的形式氧化态。

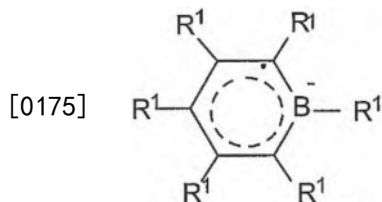
[0171] 合适的金属络合物包括含有1至3个 $\pi$ -键结阴离子或中性配体基团的那些络合物,其可以是环状或非环状离域 $\pi$ -键结阴离子配体基团。这类 $\pi$ -键结基团的范例是共轭或非共轭、环状或非环状的二烯和二烯基、烯丙基、硼杂苯基、磷唑和芳烃基。术语“ $\pi$ -键结”意指配体基团通过共享来自部分离域 $\pi$ 键的电子而与过渡金属键结。

[0172] 离域 $\pi$ -键结基团中的每个原子可以独立地被选自由氢、卤素、烃基、卤代烃基、烃基取代的杂原子组成的组中的基团取代,其中杂原子选自元素周期表第14-16族并且这类烃基取代的杂原子基团进一步被含第15或16族杂原子的部分取代。另外,两个或更多个这类基团可以一起形成稠环系,包括部分或完全氢化的稠环系,或者它们可以与金属形成金属环。术语“烃基”内包括 $C_{1-20}$ 直链、分支链和环状烷基、 $C_{6-20}$ 芳香族基团、 $C_{7-20}$ 烷基取代的芳香族基团,和 $C_{7-20}$ 芳基取代的烷基。合适的烃基取代的杂原子基团包括硼、硅、锆、氮、磷或

氧的单取代、二取代和三取代基团,其中每个烃基含有1至20个碳原子。实例包括N,N-二甲基氨基、吡咯烷基、三甲基硅烷基、三乙基硅烷基、叔丁基二甲基硅烷基、甲基二(叔丁基)硅烷基、三苯基锆烷基和三甲基锆烷基。含有第15或16族杂原子的部分的实例包括氨基、膦基、烷氧基或烷硫基部分或其二价衍生物,例如酰胺、磷化物、亚烷基氧基或亚烷基硫基,其键结至过渡金属或镧系金属并且键结至烃基、 $\pi$ -键结基团,或烃基取代的杂原子。

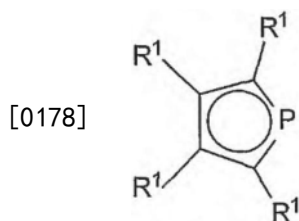
[0173] 合适的离域 $\pi$ -键结阴离子基团的实例包括环戊二烯基、茛基、茛基、四氢茛基、四氢茛基、八氢茛基、戊二烯基、环己二烯基、二氢蒎基、六氢蒎基、十氢蒎基、磷唑和硼杂苯甲基,和其惰性取代的衍生物,特别是其 $C_{1-10}$ 烃基取代的或三( $C_{1-10}$ 烃基)硅烷基取代的衍生物。优选的离域 $\pi$ -键结阴离子基团是环戊二烯基、五甲基环戊二烯基、四甲基环戊二烯基、四甲基硅烷基环戊二烯基、茛基、2,3-二甲基茛基、茛基、2-甲基茛基、2-甲基-4-苯基茛基、四氢茛基、八氢茛基、1-二环戊二烯并苯基、3-吡咯烷并茛基-1-基、3,4-(环戊(1)菲)-1-基和四氢茛基。

[0174] 硼杂次茛基配体是阴离子配体,其是苯的含硼类似物。其此前在本领域中已知,其已描述于G.Herberich等人,《有机金属化合物(Organometallics)》,14,1,471-480(1995)。优选的硼杂次茛基配体对应于下式:



[0176] 其中 $R^1$ 是惰性取代基,优选选自由氢、烃基、硅烷基、卤素或锆烷基组成的组,所述 $R^1$ 具有至多20个不计氢的原子,并且任选地,两个相邻 $R^1$ 基团可以连接在一起。在涉及这类离域 $\pi$ -键结基团的二价衍生物的络合物中,其一个原子通过共价键或共价键结的二价基团键结至络合物的另一个原子,从而形成桥连体系。

[0177] 磷唑是阴离子配体,是环戊二烯基的含磷类似物。它们此前在本领域中已知,已描述于W0 98/50392和其它地方。优选的磷唑配体对应于下式:



[0179] 其中 $R^1$ 如此前所定义。

[0180] 适用于本文的过渡金属络合物对应于下式: $MK_kX_xZ_z$ 或其二聚体,其中:

[0181] M是第4族金属;

[0182] K是含有离域 $\pi$ 电子的基团,K通过所述离域 $\pi$ 电子结合至M,所述K基团含有至多50个不计氢原子的原子;任选地,两个K基团可以连接在一起形成桥连结构,并且进一步任选地,一个K还可以结合至X或Z;

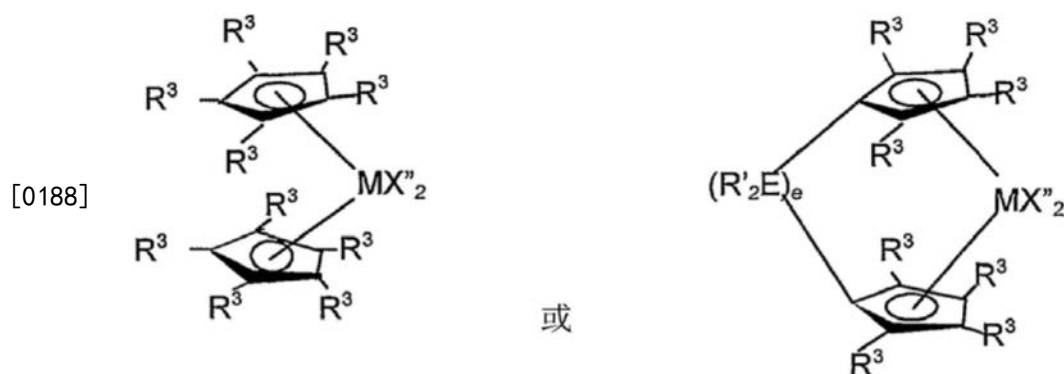
[0183] X在每次出现时是具有至多40个非氢原子的单价阴离子部分,任选地,一个或多个X和一个或多个K基团键结在一起形成金属环,并且进一步任选地,一个或多个X和一个或多个Z基团键结在一起,从而形成既与M共价结合又与其配位的部分;

[0184] Z在每次出现时独立地是具有至多50个非氢原子的中性路易斯碱给体配体,其含有至少一个非共享电子对,Z通过所述非共享电子对与M配位;

[0185] k是0至3的整数;x是1至4的整数;z是0到3的数字;并且k+x总和等于M的形式氧化态。

[0186] 合适络合物包括含有一个或两个K基团的那些络合物。后者络合物包括含有将两个K基团连接的桥连基团的那些络合物。合适的桥连基团是对应于式 $(ER'_2)_e$ 的那些基团,其中E是硅、锆、锡或碳,R'在每次出现时独立地是氢或选自硅烷基、烃基、烃氧基和其组合的基团,所述R'具有至多30个碳原子或硅原子,并且e是1至8。说明性地,R'在每次出现时独立地是甲基、乙基、丙基、苄基、叔丁基、苯基、甲氧基、乙氧基或苯氧基。

[0187] 含有两个K基团的络合物的实例是对应于下式的化合物:



[0189] 其中:

[0190] M是呈+2或+4形式氧化态的钛、锆或钪,优选锆或钪; $R^3$ 在每次出现时独立地选自自由氢、烃基、硅烷基、锆烷基、氧基、卤基及其组合组成的组,所述 $R^3$ 具有至多20个非氢原子,或相邻的 $R^3$ 基团一起形成二价衍生物(即,烃二基、硅烷二基或锆烷二基),从而形成稠环系,并且

[0191]  $X''$ 在每次出现时独立地是具有至多40个非氢原子的阴离子配体基团,或者两个 $X''$ 基团一起形成具有至多40个非氢原子的二价阴离子配体基团或一起成为借助于离域 $\pi$ 电子结合至M的具有4至30个非氢原子的共轭二烯,其中M呈+2形式氧化态,并且

[0192]  $R'$ 、E和e如前所定义。

[0193] 含有两个 $\pi$ 键结基团的示例性桥连配体是:二甲基双(环戊二烯基)硅烷、二甲基双(四甲基环戊二烯基)硅烷、二甲基双(2-乙基环戊二烯-1-基)硅烷、二甲基双(2-叔丁基环戊二烯-1-基)硅烷、2,2-双(四甲基环戊二烯基)丙烷、二甲基双(茚-1-基)硅烷、二甲基双(四氢茚-1-基)硅烷、二甲基双(茚-1-基)硅烷、二甲基双(四氢茚-1-基)硅烷、二甲基双(2-甲基-4-苯基茚-1-基)硅烷、二甲基双(2-甲基茚-1-基)硅烷、二甲基(环戊二烯基)(茚-1-基)硅烷、二甲基(环戊二烯基)(八氢茚-1-基)硅烷、二甲基(环戊二烯基)(四氢茚-1-基)硅烷、(1,1,2,2-四甲基)-1,2-双(环戊二烯基)二硅烷、(1,2-双(环戊二烯基)乙烷)和二甲基(环戊二烯基)-1-(茚-1-基)甲烷。

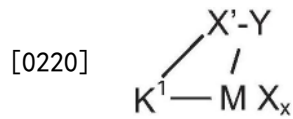
[0194] 合适的 $X''$ 基团选自氢、烃基、硅烷基、锆烷基、卤代烃基、卤代硅烷基、硅烷基烃基和氨基烃基,或者两个 $X''$ 基团一起形成共轭二烯的二价衍生物或者它们另外一起形成中性 $\pi$ -键结共轭二烯。示例性的 $X''$ 基团是C1-20烃基。

[0195] 本公开使用的上式的金属络合物的实例包括:

- [0196] 双(环戊二烯基)二甲基锆、
- [0197] 双(环戊二烯基)二苯甲基锆、
- [0198] 双(环戊二烯基)甲基苯甲基锆、
- [0199] 双(环戊二烯基)甲基苯基锆、双(环戊二烯基)二苯基锆、
- [0200] 双(环戊二烯基)烯丙基钛、
- [0201] 双(环戊二烯基)甲基甲醇锆、双(环戊二烯基)甲基氯化锆、双(五甲基环戊二烯基)二甲基锆、双(五甲基环戊二烯基)二甲基钛、
- [0202] 双(茚基)二甲基锆、
- [0203] 茚基苄基二甲基锆、
- [0204] 双(茚基)甲基(2-(二甲氨基)苯甲基)锆、双(茚基)甲基三甲基硅烷基锆、双(四氢茚基)甲基三甲基硅烷基锆、双(五甲基环戊二烯基)甲基苯甲基锆、双(五甲基环戊二烯基)二苯甲基锆、双(五甲基环戊二烯基)甲基甲醇锆、双(五甲基环戊二烯基)甲基氯化锆、双(甲基乙基环戊二烯基)二甲基锆、双(丁基环戊二烯基)二苯甲基锆、
- [0205] 双(叔丁基环戊二烯基)二甲基锆、双(乙基四甲基环戊二烯基)二甲基锆、双(甲基丙基环戊二烯基)二苯甲基锆、双(三甲基硅烷基环戊二烯基)二苯甲基锆、二甲基硅烷基双(环戊二烯基)二氯化锆、二甲基硅烷基双(环戊二烯基)二甲基锆、二甲基硅烷基双(四甲基环戊二烯基)烯丙基钛(III)、
- [0206] 二甲基硅烷基双(叔丁基环戊二烯基)二氯化锆、
- [0207] 二甲基硅烷基双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆、
- [0208] (二甲基硅烷基双(四甲基环戊二烯基)2-(二甲氨基)苯甲基钛(III)、
- [0209] (二甲基硅烷基双(正丁基环戊二烯基)2-(二甲氨基)苯基钛(III)、二甲基硅烷基双(茚基)二氯化锆、二甲基硅烷基双(茚基)二甲基锆、
- [0210] 二甲基硅烷基双(2-甲基茚基)二甲基锆、
- [0211] 二甲基硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基锆、
- [0212] 二甲基硅烷基双(2-甲基茚基)锆-1,4-二苯基-1,3-丁二烯、二甲基硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)锆(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、二甲基硅烷基双(4,5,6,7-四氢茚-1-基)二氯化锆、二甲基硅烷基双(4,5,6,7-四氢茚-1-基)二甲基锆、二甲基硅烷基双(四氢茚基)锆(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、二甲基硅烷基双(四甲基环戊二烯基)二甲基锆、二甲基硅烷基双(苄基)二甲基锆、二甲基硅烷基双(四氢苄基)双(三甲基硅烷基)锆、亚乙基双(茚基)二氯化锆、
- [0213] 亚乙基双(茚基)二甲基锆、
- [0214] 亚乙基双(4,5,6,7-四氢茚基)二氯化锆、
- [0215] 亚乙基双(4,5,6,7-四氢茚基)二甲基锆、
- [0216] (异亚丙基)(环戊二烯基)(苄基)二苯基锆和二甲基硅烷基(四甲基环戊二烯基)(苄基)二甲基锆。
- [0217] 本公开中使用的另一类金属络合物对应于上式:  $MKZ_zX_x$  或其二聚体, 其中M、K、X、x和z如前所定义, 并且Z是具有至多50个非氢原子的取代基, 所述取代基与K一起形成具有M的金属环。
- [0218] 合适的Z取代基包括含有至多30个非氢原子的基团, 其包含至少一个为氧、硫、硼

或元素周期表第14族成员的与K直接连接的原子,和选自由氮、磷、氧或硫组成的组的与M共价键结的不同原子。

[0219] 更具体地说,根据本发明使用的这类第4族金属络合物包括对应于下式的“受限几何构型催化剂”:



[0221] 其中:M是钛或锆,优选+2、+3或+4形式氧化态的钛;

[0222]  $K^1$ 是离域 $\pi$ -键结配体基团,其任选地被1至5个 $R^2$ 基团取代,

[0223]  $R^2$ 在每次出现时独立地选自由氢、烃基、硅烷基、锆烷基、氰基、卤基及其组合组成的组,所述 $R^2$ 具有至多20个非氢原子或相邻 $R^2$ 基团一起形成二价衍生物(即,烃二基、硅烷二基或锆烷二基),从而形成稠环系,

[0224] 每个X是卤基、烃基、杂烃基、烃氧基或硅烷基,所述基团具有至多20个非氢原子,或两个X基团一起形成中性C5-30共轭二烯或其二价衍生物;

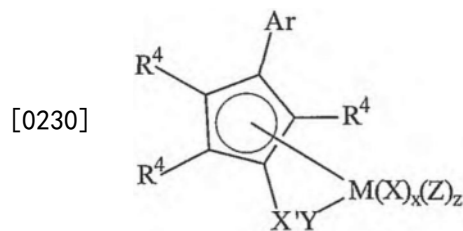
[0225] x是1或2,

[0226] Y是-O-、-S-、-NR'-、-PR'-;

[0227] 并且 $X'$ 是 $SiR'_2$ 、 $CR'_2$ 、 $SiR'_2SiR'_2$ 、 $CR'_2CR'_2$ 、 $CR'=CR'$ 、 $CR'_2SiR'_2$ 或 $GeR'_2$ ,其中

[0228]  $R'$ 在每次出现时独立地是氢或选自硅烷基、烃基、烃氧基及其组合的基团,所述 $R'$ 具有至多30个碳原子或硅原子。

[0229] 前述受限几何构型金属络合物的具体实例包括对应于下式的化合物:



[0231] 其中,

[0232] Ar是具有6至30个不计氢的原子的芳基;

[0233]  $R^4$ 在每次出现时独立地是氢、Ar或选自以下的非Ar基团:烃基、三烷基硅烷基、三烷基锆烷基、卤基、烃氧基、三烷基硅烷氧基、双(三烷基硅烷基)氨基、二(烷基)氨基、烷基二基氨基、烃基亚氨基、二(烷基)膦基、烷基二基膦基、烷基硫离子基、卤代烃基、烃氧基取代的烃基、三烷基硅烷基取代的烃基、三烷基硅烷氧基取代的烃基、双(三烷基硅烷基)氨基取代的烃基、二(烷基)氨基取代的烃基、亚烷基氨基取代的烃基、二(烷基)膦基取代的烃基、亚烷基膦基取代的烃基,或烷基硫离子基取代的烃基,所述R基团具有至多40个不计氢原子的原子,并且任选地,两个相邻的 $R^4$ 基团可连接在一起形成多环稠环基团;

[0234] M是钛;

[0235]  $X'$ 是 $SiR^6_2$ 、 $CR^6_2$ 、 $SiR^6_2SiR^6_2$ 、 $CR^6_2CR^6_2$ 、 $CR^6=CR^6$ 、 $CR^6_2SiR^6_2$ 、 $BR^6$ 、 $BR^6L''$ 或 $GeR^6_2$ ;

[0236] Y是-O-、-S-、-NR<sup>5</sup>-、-PR<sup>5</sup>-、-NR<sup>5</sup><sub>2</sub>或-PR<sup>5</sup><sub>2</sub>;

[0237]  $R^5$ 在每次出现时独立地是烃基、三烷基硅烷基或三烷基硅烷基烃基,所述 $R^5$ 具有至多20个非氢原子,并且任选地,两个 $R^5$ 基团或 $R^5$ 与Y或Z一起形成环系;

[0238]  $R^6$ 在每次出现时独立地是氢或选自烷基、炔氧基、硅烷基、卤代烷基、卤代芳基、 $-NR^5_2$ 及其组合的成员,所述 $R^6$ 具有至多20个非氢原子,并且任选地,两个 $R^6$ 基团或 $R^6$ 与Z一起形成环系;

[0239] Z是任选地与 $R^5$ 、 $R^6$ 或X键结的中性二烯或单齿或多齿路易斯碱;

[0240] X是氢、具有至多60个不计氢的原子的单价阴离子配体基团,或者两个X基团连接在一起,从而形成二价配体基团;

[0241] x是1或2,并且

[0242] z是0、1或2。

[0243] 前述金属络合物的合适实例在环戊二烯基或茚基的3-和4-位被Ar基取代。

[0244] 前述金属络合物的实例包括:

[0245] (3-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、

[0246] (3-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、

[0247] (3-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷基钛(II) 1,3-二苯基-1,3-丁二烯;

[0248] (3-(吡咯-1-基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、

[0249] (3-(吡咯-1-基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、

[0250] (3-(吡咯-1-基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

[0251] (3-(1-甲基吡咯-3-基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、

[0252] (3-(1-甲基吡咯-3-基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、

[0253] (3-(1-甲基吡咯-3-基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

[0254] (3,4-二苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、

[0255] (3,4-二苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、

[0256] (3,4-二苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II) 1,3-戊二烯;

[0257] (3-(3-N,N-二甲基氨基)苯基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、

[0258] (3-(3-N,N-二甲基氨基)苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、

[0259] (3-(3-N,N-二甲基氨基)苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II) 1,4-二-苯基-1,3-丁二烯;

[0260] (3-(4-甲氧基苯基)-4-甲基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、

[0261] (3-(4-甲氧基苯基)-4-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、

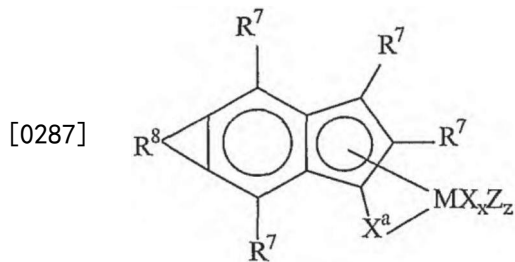
[0262] (3-4-甲氧基苯基)-4-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

[0263] (3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、

[0264] (3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、

- [0265] (3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
- [0266] (3-苯基-4-(N,N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、
- [0267] (3-苯基-4-(N,N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、
- [0268] (3-苯基-4-(N,N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
- [0269] 2-甲基-(3,4-二(4-甲基苯基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、
- [0270] 2-甲基-(3,4-二(4-甲基苯基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、
- [0271] 2-甲基-(3,4-二(4-甲基苯基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
- [0272] ((2,3-二苯基)-4-(N,N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、
- [0273] ((2,3-二苯基)-4-(N,N-二甲基酰胺基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、
- [0274] ((2,3-二苯基)-4-(N,N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
- [0275] (2,3,4-三苯基-5-甲基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、
- [0276] (2,3,4-三苯基-5-甲基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、
- [0277] (2,3,4-三苯基-5-甲基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
- [0278] (3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、
- [0279] (3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、
- [0280] (3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
- [0281] (2,3-二苯基-4-(正丁基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、
- [0282] (2,3-二苯基-4-(正丁基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、
- [0283] (2,3-二苯基-4-(正丁基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯;
- [0284] (2,3,4,5-四苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、
- [0285] (2,3,4,5-四苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛,和(2,3,4,5-四苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯。
- [0286] 本文中合适的金属络合物的另外实例是对应于下式的多环络合物:





[0288] 其中M是+2、+3或+4形式氧化态的钛；

[0289]  $R^7$ 在每次出现时独立为氢、烃基、硅烷基、锆烷基、卤基、烃氧基、烃基硅烷氧基、烃基硅烷基氨基、二(烃基)氨基、亚烃基氨基、二(烃基)膦基、亚烃基膦基、烃基硫离子基、卤代烃基、烃氧基取代的烃基、硅烷基取代的烃基、烃基硅烷氧基取代的烃基、烃基硅烷基氨基取代的烃基、二(烃基)氨基取代的烃基、亚烃基氨基取代的烃基、二(烃基)膦基取代的烃基、亚烃基膦基取代的烃基或烃基硫离子基取代的烃基，所述 $R^7$ 基团具有至多40个不计氢的原子，并且任选地，两个或更多个前述基团可一起形成二价衍生物；

[0290]  $R^8$ 是二价亚烃基或取代的亚烃基，其与金属络合物的剩余部分形成稠合体系，所述 $R^8$ 含有1至30个不计氢的原子；

[0291]  $X^a$ 是二价部分，或包含一个 $\sigma$ -键和能够与M形成配位-共价键的中性双电子对的部分，所述 $X^a$ 包含硼或元素周期表第14族成员，并且还包含氮、磷、硫或氧；

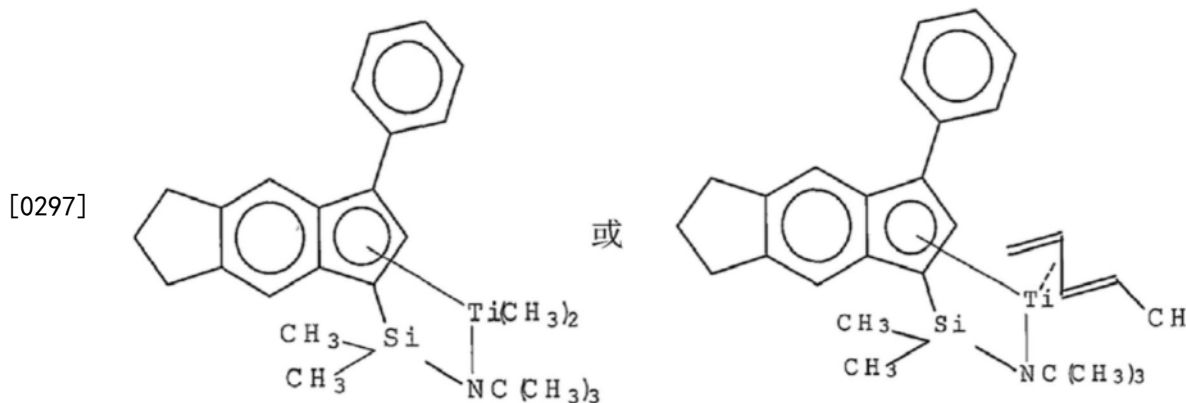
[0292] X是具有至多60个原子的单价阴离子配体基团，不包括环状、离域、 $\pi$ -结合的配体基团的配体类别，并且任选地，两个X基团一起形成二价配体基团；

[0293] Z在每次出现时独立地是具有至多20个原子的中性配位化合物；

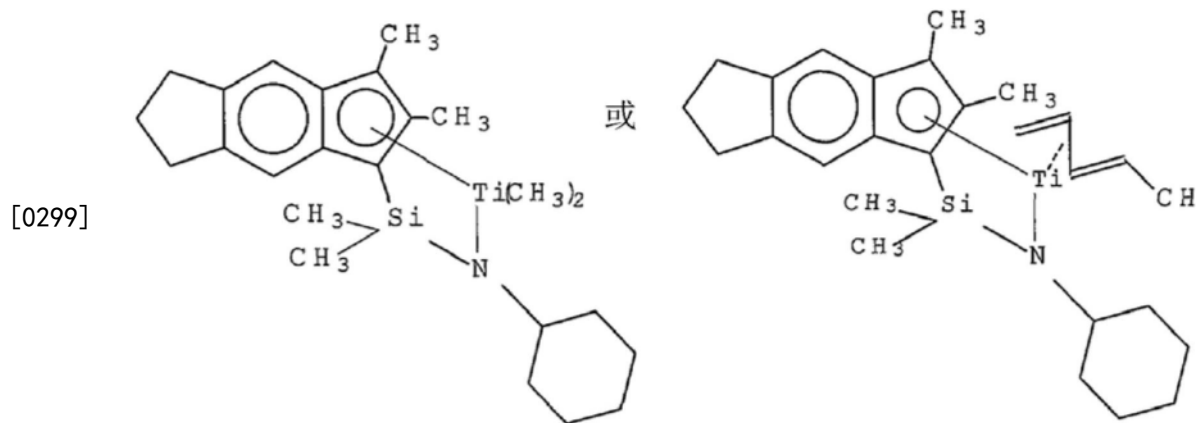
[0294] x是0、1或2，并且

[0295] z是零或1。

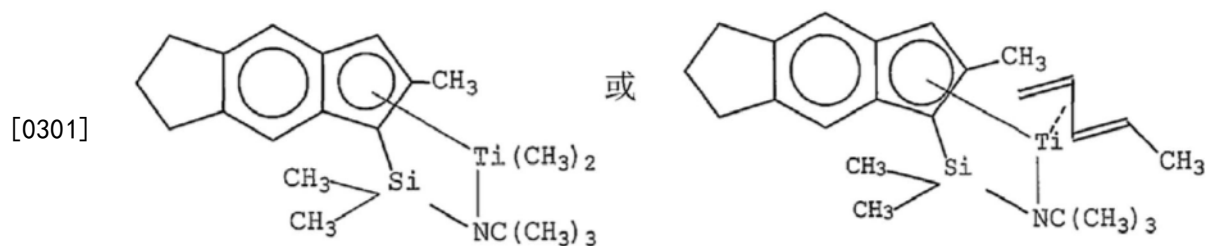
[0296] 这类络合物的合适实例是对应于下式的3-苯基取代的s-茚基络合物：



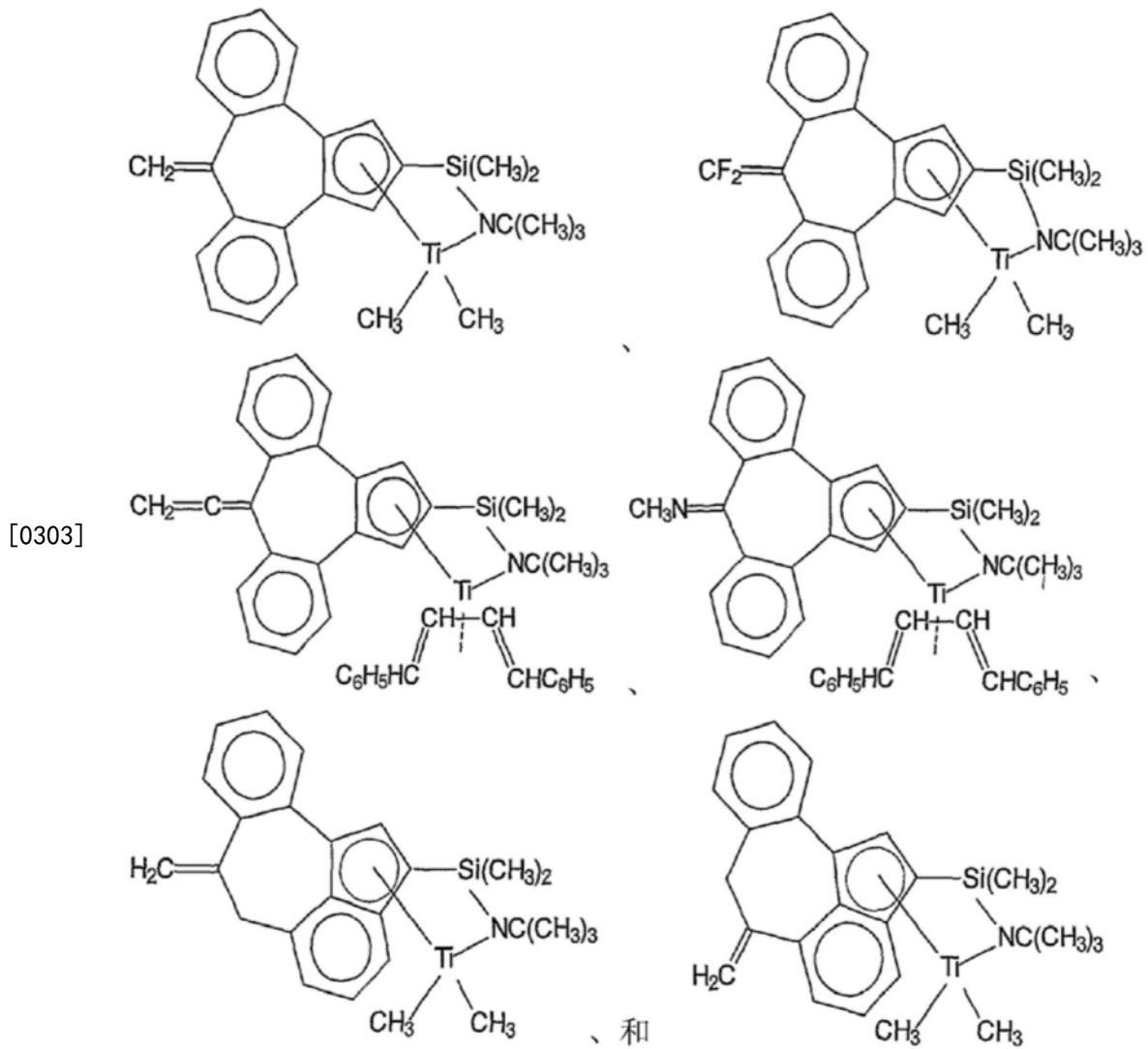
[0298] 对应于下式的经2,3-二甲基取代的s-茚基络合物：



[0300] 或对应于下式的经2-甲基取代的s-茛基络合物:



[0302] 适用作根据本发明的催化剂的金属络合物的其它实例包括下式的那些络合物:



[0304] 特定的金属络合物包括

[0305] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萘-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

[0306] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萘-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II) 1,3-戊二烯,

[0307] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萘-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺2-(N,N-二甲基氨基)苄基钛(III),

[0308] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萘-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺二氯化钛(IV)

[0309] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萘-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺二甲基钛(IV),

[0310] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萘-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺二苄基钛(IV),

[0311] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萘-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

[0312] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萘-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅

烷酰胺钛(II) 1,3-戊二烯,

[0313] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺2-(N,N-二甲基氨基)苄基钛(III)

[0314] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺二氯钛(IV),

[0315] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺二甲基钛(IV),

[0316] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺二苄基钛(IV),

[0317] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

[0318] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II) 1,3-戊二烯,

[0319] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺2-(N,N-二甲基氨基)苄基钛(III),

[0320] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺二氯化钛(IV),

[0321] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺二甲基钛(IV),

[0322] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺二苄基钛(IV),

[0323] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

[0324] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II) 1,3-戊二烯,

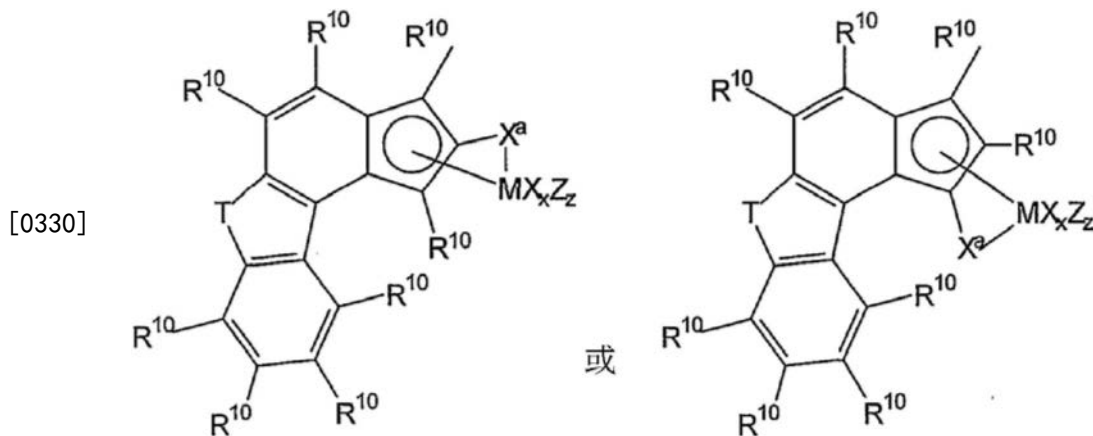
[0325] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺2-(N,N-二甲基氨基)苄基钛(III),

[0326] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺二氯化钛(IV),

[0327] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺二甲基钛(IV),

[0328] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺二苄基钛(IV)及其混合物,特别是位置异构体的混合物。

[0329] 根据本发明使用的金属络合物的其它说明性实例对应于下式:



[0331] 其中M是+2、+3或+4形式氧化态的钛；

[0332] T是 $-NR^9-$ 或 $-O-$ ；

[0333]  $R^9$ 是烃基、硅烷基、锆烷基、二烷基硼基或卤代烃基，其具有至多10个不计氢的原子；

[0334]  $R^{10}$ 在每次出现时独立为氢、烃基、三烷基硅烷基、三烷基硅烷基烃基、锆烷基、卤基、烷氧基、烷基硅烷氧基、烷基硅烷基氨基、二(烷基)氨基、亚烷基氨基、二(烷基)膦基、亚烷基膦基、烷基硫离子基、卤代烃基、烷氧基取代的烃基、硅烷基取代的烃基、烷基硅烷氧基取代的烃基、烷基硅烷基氨基取代的烃基、二(烷基)氨基取代的烃基、亚烷基氨基取代的烃基、二(烷基)膦基取代的烃基、亚烷基膦基取代的烃基，或烷基硫离子基取代的烃基，所述 $R^{10}$ 基团具有至多40个不计氢的原子，并且任选地，两个或更多个前述相邻 $R^{10}$ 基团可以一起形成二价衍生物，从而形成饱和或不饱和稠环；

[0335]  $X^a$ 是缺乏离域 $\pi$ 电子的二价部分，或者包含一个 $\sigma$ -键和能够与M形成配位-共价键的中性双电子对的部分，所述 $X^a$ 包含硼或元素周期表中第14族成员，并且还包含氮、磷、硫或氧；

[0336] X是具有至多60个原子的单价阴离子配体基团，不包括通过离域 $\pi$ 电子与M结合的环状配体基团的配体类别，或者两个X基团一起成为二价阴离子配体基团；

[0337] Z在每次出现时独立地是具有至多20个原子的中性配位化合物；

[0338] x是0、1、2或3；

[0339] 并且z是0或1。

[0340] 说明性地，T是 $=N(CH_3)$ ，X是卤基或烃基，x是2， $X^a$ 是二甲基硅烷，z是0，并且 $R^{10}$ 在每次出现时是氢、烃基、烷氧基、二烷基氨基、亚烷基氨基、二烷基氨基取代的烃基，或亚烷基氨基取代的烃基，其具有至多20个不计氢的原子，并且任选地，两个 $R^{10}$ 基团可以连接在一起。

[0341] 可以用于实施本发明的上式的示例性金属络合物进一步包括以下化合物：

[0342] (叔丁基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚) - (3H) - 茚-2-基) 硅烷钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯、

[0343] (叔丁基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚) - (3H) - 茚-2-基) 硅烷钛(II) 1,3-戊二烯、

[0344] (叔丁基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚) - (3H) - 茚-2-基) 硅烷2-(N,N-二甲基氨基)苯甲基钛(III)、

- [0345] (叔丁基酰胺基) 二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷二氯化钛 (IV),
- [0346] (叔丁基酰胺基) 二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷二甲基钛 (IV)、
- [0347] (叔丁基酰胺基) 二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷二苄基钛 (IV),
- [0348] (叔丁基酰胺基) 二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷双(三甲基硅烷基) 钛 (IV)、
- [0349] (环己基酰胺基) 二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷钛 (II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯、
- [0350] (环己基酰胺基) 二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚) (3H) - 茛-2-基) 硅烷钛 (II) 1,3-戊二烯、
- [0351] (环己基酰胺基) 二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷2-(N,N-) 二甲基氨基) 苄基钛 (III),
- [0352] (环己基酰胺基) 二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷二氯化钛 (IV),
- [0353] (环己基酰胺基) 二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷二甲基钛 (IV)、
- [0354] (环己基酰胺基) 二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷二苄基钛 (IV),
- [0355] (环己基酰胺基) 二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷双(三甲基硅烷基) 钛 (IV)、
- [0356] (叔丁基酰胺基) 二(对甲基苯基) - [6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷钛 (II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯、
- [0357] (叔丁基酰胺基) 二(对甲基苯基) - [6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷钛 (II) 1,3-戊二烯、
- [0358] (叔丁基酰胺基) 二(对甲基苯基) - [6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷2-(N,N-二甲基氨基) 苯甲基钛 (III)、
- [0359] (叔丁基酰胺基) 二(对甲基苯基) - [6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷二氯化钛 (IV),
- [0360] (叔丁基酰胺基) 二(对甲基苯基) - [6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷二甲基钛 (IV),
- [0361] (叔丁基酰胺基) 二(对甲基苯基) - [6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷二苄基钛 (IV),
- [0362] (叔丁基酰胺基) 二(对甲基苯基) - [6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷双(三甲基硅烷基) 钛 (IV),
- [0363] (环己基酰胺基) 二(对-甲基苯基) - [6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷钛 (II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯、
- [0364] (环己基酰胺基) 二(对甲基苯基) - [6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚) -

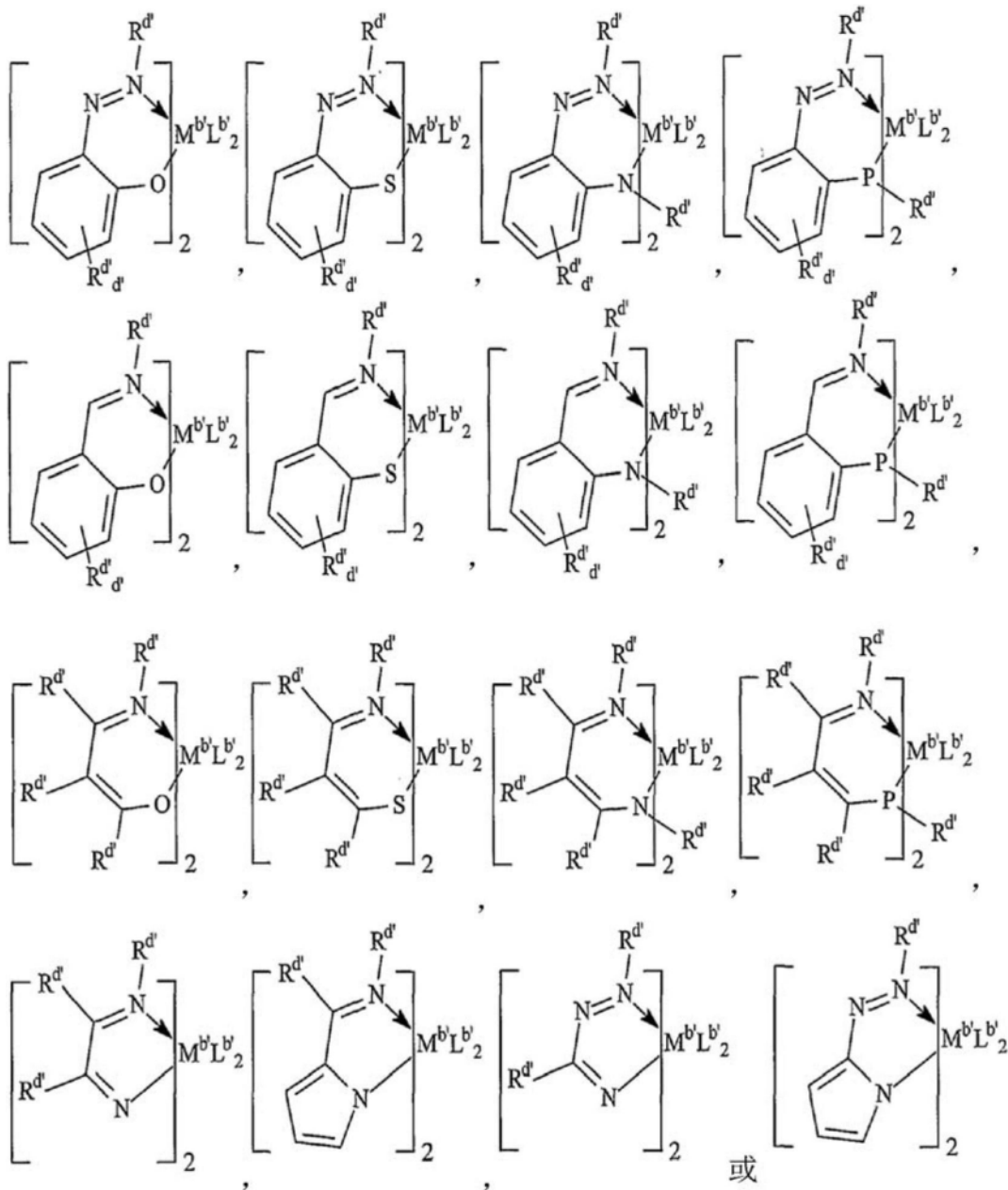
- (3H)-茛-2-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯,
- [0365] (环己基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚)-(3H)-茛-2-基)硅烷2-(N,N-二甲基氨基)苄基钛(III),
- [0366] (环己基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚)-(3H)-茛-2-基)硅烷二氯化钛(IV),
- [0367] (环己基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚)-(3H)-茛-2-基)硅烷二甲基钛(IV),
- [0368] (环己基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚)-(3H)-茛-2-基)硅烷二苄基钛(IV);和
- [0369] (环己基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚)-(3H)-茛-2-基)硅烷双(三甲基硅烷基)钛(IV)。
- [0370] 可用于实施本公开的说明性第4族金属络合物进一步包括:
- [0371] (叔丁基酰胺基)(1,1-二甲基-2,3,4,9,10-η-1,4,5,6,7,8-六氢萘基)二甲基硅烷二甲基钛,
- [0372] (叔丁基酰胺基)(1,1,2,3-四甲基-2,3,4,9,10-η-1,4,5,6,7,8-六氢萘基)二甲基硅烷二甲基钛,
- [0373] (叔丁基酰胺基)(四甲基-η<sup>5</sup>-环戊二烯基)二甲基硅烷二苄基钛,
- [0374] (叔丁基酰胺基)(四甲基-η<sup>5</sup>-环戊二烯基)二甲基硅烷二甲基钛,
- [0375] (叔丁基酰胺基)(四甲基-η<sup>5</sup>-环戊二烯基)-1,2-乙烷二基二甲基钛,
- [0376] (叔丁基酰胺基)(四甲基-η<sup>5</sup>-茛基)二甲基硅烷二甲基钛,
- [0377] (叔丁基酰胺基)(四甲基-η<sup>5</sup>-环戊二烯基)二甲基硅烷2-(二甲基氨基)苄基钛(III),
- [0378] (叔丁基酰胺基)(四甲基-η<sup>5</sup>-环戊二烯基)二甲基硅烷烯丙基钛(III),
- [0379] (叔丁基酰胺基)(四甲基-η<sup>5</sup>-环戊二烯基)二甲基硅烷2,4-二甲基戊二烯基钛(III),
- [0380] (叔丁基酰胺基)(四甲基-η<sup>5</sup>-环戊二烯基)二甲基硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- [0381] (叔丁基酰胺基)(四甲基-η<sup>5</sup>-环戊二烯基)二甲基硅烷钛(II)1,3-戊二烯,
- [0382] (叔丁基酰胺基)(2-甲基茛基)二甲基硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- [0383] (叔丁基酰胺基)(2-甲基茛基)二甲基硅烷钛(II)2,4-己二烯,
- [0384] (叔丁基酰胺基)(2-甲基茛基)二甲基硅烷钛(IV)2,3-二甲基-1,3-丁二烯,
- [0385] (叔丁基酰胺基)(2-甲基茛基)二甲基硅烷钛(IV)异戊二烯,
- [0386] (叔丁基酰胺基)(2-甲基茛基)二甲基硅烷钛(IV)1,3-丁二烯,
- [0387] (叔丁基酰胺基)(2,3-二甲基茛基)二甲基硅烷钛(IV)2,3-二甲基-1,3-丁二烯,
- [0388] (叔丁基酰胺基)(2,3-二甲基茛基)二甲基硅烷钛(IV)异戊二烯,
- [0389] (叔丁基酰胺基)(2,3-二甲基茛基)二甲基硅烷二甲基钛(IV),
- [0390] (叔丁基酰胺基)(2,3-二甲基茛基)二甲基硅烷二苄基钛(IV),
- [0391] (叔丁基酰胺基)(2,3-二甲基茛基)二甲基硅烷钛(IV)1,3-丁二烯,
- [0392] (叔丁基酰胺基)(2,3-二甲基茛基)二甲基硅烷钛(II)1,3-戊二烯,

- [0393] (叔丁基酰胺基) (2,3-二甲基茛基) 二甲基硅烷钛 (II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- [0394] (叔丁基酰胺基) (2-甲基茛基) 二甲基硅烷钛 (II) 1,3-戊二烯,
- [0395] (叔丁基酰胺基) (2-甲基茛基) 二甲基硅烷二甲基钛 (IV),
- [0396] (叔丁基酰胺基) (2-甲基茛基) 二甲基硅烷二苄基钛 (IV),
- [0397] (叔丁基酰胺基) (2-甲基-4-苯基茛基) 二甲基硅烷钛 (II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- [0398] (叔丁基酰胺基) (2-甲基-4-苯基茛基) 二甲基硅烷钛 (II) 1,3-戊二烯,
- [0399] (叔丁基酰胺基) (2-甲基-4-苯基茛基) 二甲基硅烷钛 (II) 2,4-己二烯,
- [0400] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 二甲基硅烷钛 (IV) 1,3-丁二烯,
- [0401] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 二甲基硅烷钛 (IV) 2,3-二甲基-1,3-丁二烯,
- [0402] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 二甲基硅烷钛 (IV) 异戊二烯,
- [0403] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 二甲基硅烷钛 (II) 1,4-二苄基-1,3-丁二烯,
- [0404] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 二甲基硅烷钛 (II) 2,4-己二烯,
- [0405] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 二甲基硅烷钛 (II) 3-甲基-1,3-戊二烯,
- [0406] (叔丁基酰胺基) (2,4-二甲基戊二烯-3-基) 二甲基硅烷二甲基钛
- [0407] (叔丁基酰胺基) (6,6-二甲基环戊二烯基) 二甲基硅烷二甲基钛,
- [0408] (叔丁基酰胺基) (1,1-二甲基-2,3,4,9,10- $\eta$ -1,4,5,6,7,8-六氢萘-4-基) 二甲基硅烷二甲基钛,
- [0409] (叔丁基酰胺基) (1,1,2,3-四甲基-2,3,4,9,10- $\eta$ -1,4,5,6,7,8-六氢萘-4-基) 二甲基硅烷二甲基钛,
- [0410] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 甲基苯基硅烷二甲基钛 (IV),
- [0411] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 甲基苯基硅烷钛 (II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- [0412] 1-(叔丁基酰胺基)-2-(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 乙烷二基二甲基钛 (IV), 和
- [0413] 1-(叔丁基酰胺基)-2-(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 乙烷二基-钛 (II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯。
- [0414] 其它离域 $\pi$ -键络合物, 尤其是含有其它第4族金属的那些络合物, 当然对于本领域技术人员而言是显而易见的, 并且在其它地方公开: W0 03/78480、W0 03/78483、W0 02/92610、W0 02/02577、US 2003/0004286 和美国专利 6,515,155、6,555,634、6,150,297、6,034,022、6,268,444、6,015,868、5,866,704 和 5,470,993。
- [0415] 适用作催化剂的金属络合物的其它实例是多价路易斯碱的络合物, 如对应于下式的化合物:









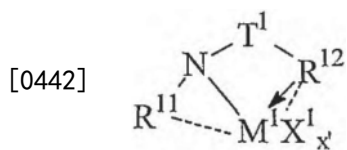
[0437] 其中 $R^d$ 在每次出现时独立地选自由氢和任选地含有一个或多个杂原子的C1-50烷基或其惰性取代衍生物组成的组,或者进一步任选地,两个相邻的 $R^d$ 基团可一起形成二价桥基;

[0438]  $d'$ 是4;

[0439]  $M^b'$ 是第4族金属,优选钛或钪,或第10族金属,优选Ni或Pd;

[0440]  $L^b'$ 是具有至多50个不计氢的原子的单价配体,优选卤基或烷基,或者两个 $L^b'$ 基团一起成为二价或中性配体基团,优选 $C_{2-50}$ 亚烷基、炔二基或二烯基。

[0441] 本发明使用的多价路易斯碱络合物尤其包括第4族金属衍生物,特别是对应于下式的被烷基胺取代的杂芳基化合物的钪衍生物:



[0443] 其中：

[0444]  $R^{11}$ 选自含有1-30个不计氢的原子的烷基、环烷基、杂烷基、环杂烷基、芳基和其惰性取代的衍生物，或其二价衍生物；

[0445]  $T^1$ 是具有1至41个非氢原子，优选1至20个非氢原子的二价桥基，且最优选经单-或二-C1-20烃基取代的亚甲基或硅烷基；并且

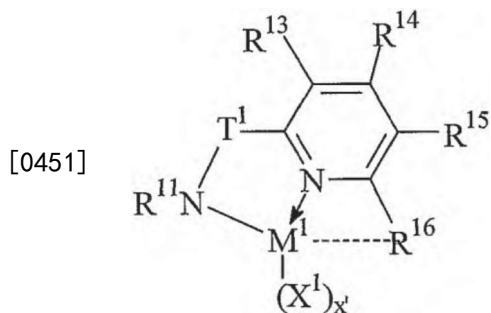
[0446]  $R^{12}$ 是含有路易斯碱官能团的 $C_{5-20}$ 杂芳基，特别是吡啶-2-基或取代的吡啶-2-基或其二价衍生物；

[0447]  $M^1$ 是第4族金属，优选铅；

[0448]  $X^1$ 是阴离子、中性或双阴离子配体基团；

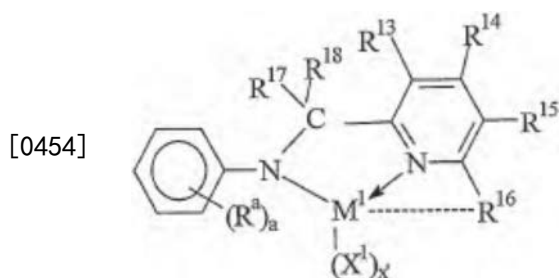
[0449]  $X'$ 是从0到5的数字，表示这类 $X^1$ 基团的数量；并且键、任选键和电子给体相互作用分别用线、虚线和箭头表示。

[0450] 合适的络合物是由胺基发生氢消去反应而引起配体形成，任选地由一个或多个其它基团损失，尤其是 $R^{12}$ 引起配体形成的那些络合物。另外，来自路易斯碱官能团的电子给体（优选电子对）为金属中心提供额外的稳定性。合适的金属络合物对应于下式：



[0452] 其中 $M^1$ 、 $X^1$ 、 $x'$ 、 $R^{11}$ 和 $T^1$ 如前所定义，

[0453]  $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 是氢、卤素或具有至多20个不计氢的原子的烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基或硅烷基，或者相邻的 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 或 $R^{16}$ 基团可以连接在一起，从而形成稠环衍生物，并且键、任选键和电子对给体相互作用分别由线、虚线和箭头表示。前述金属络合物的合适实例对应于下式：



[0455] 其中：

[0456]  $M^1$ 、 $X^1$ 和 $x'$ 如前所定义，

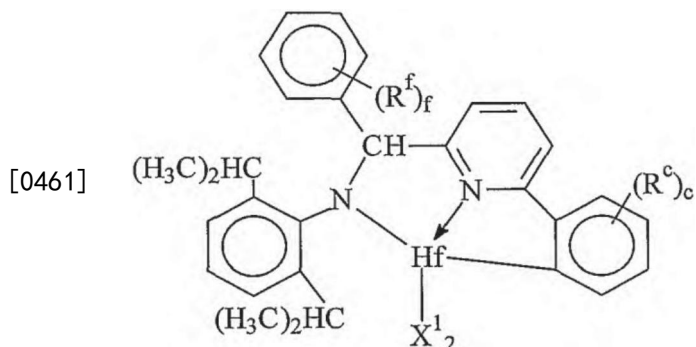
[0457]  $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 如前所定义，优选 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 和 $R^{15}$ 是氢或C1-4烷基，并且 $R^{16}$ 是 $C_{6-20}$ 芳基，最优选萘基；

[0458]  $R^a$ 各自独立地是 $C_{1-4}$ 烷基，并且 $a$ 是1-5，最优选地，氮的两个邻位上的 $R^a$ 是异丙基或叔丁基；

[0459]  $R^{17}$ 和 $R^{18}$ 在每次出现时独立地是氢、卤素或 $C_{1-20}$ 烷基或芳基；最优选地， $R^{17}$ 和 $R^{18}$ 中

的一个是氢,并且另一个是C6-20芳基,特别是2-异丙基、苯基或稠合多环芳基,最优选蒽基,并且键、任选键和电子对给体相互作用分别由线、虚线和箭头表示。

[0460] 供本文中用作催化剂的示例性金属络合物对应于下式:

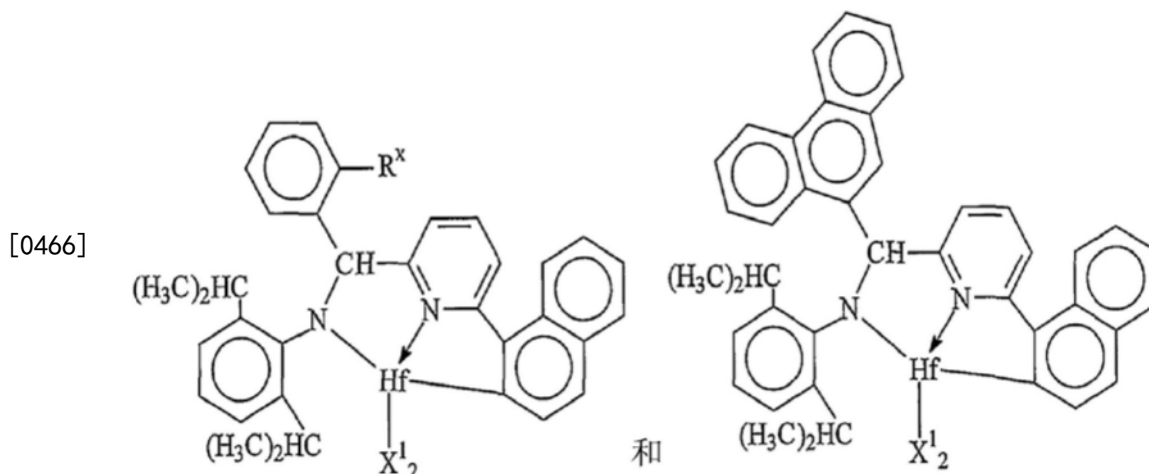


[0462] 其中X<sup>1</sup>在每次出现时是卤基、N,N-二甲基酰胺基或C<sub>1-4</sub>烷基,并且优选每次出现时X<sup>1</sup>是甲基;

[0463] R<sup>f</sup>在每次出现时独立地是氢、卤素、C<sub>1-20</sub>烷基或C<sub>6-20</sub>芳基,或两个相邻的R<sup>f</sup>基团连接在一起,从而形成环,并且f为1-5;并且

[0464] R<sup>c</sup>在每次出现时独立地是氢、卤素、C<sub>1-20</sub>烷基或C<sub>6-20</sub>芳基,或者两个相邻的R<sup>c</sup>基团连接在一起,从而形成环,并且c为1-5。

[0465] 适用作根据本发明的催化剂的金属络合物的实例是下式的络合物:



[0467] 其中R<sup>x</sup>是C<sub>1-4</sub>烷基或环烷基,优选甲基、异丙基、叔丁基或环己基;并且

[0468] X<sup>1</sup>在每次出现时是卤基、N,N-二甲基酰胺基或C<sub>1-4</sub>烷基,优选甲基。

[0469] 适用作根据本发明的催化剂的金属络合物的实例包括:

[0470] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(邻甲苯基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二甲基铪;

[0471] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(邻甲苯基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)](N,N-二甲基酰胺基)铪;

[0472] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(邻甲苯基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二氯化铪;

[0473] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(2-异丙基苯基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二甲基铪;

[0474] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(2-异丙基苯基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二(N,N-二甲基酰胺基)铈;

[0475] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(2-异丙基苯基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二氯化铈;;

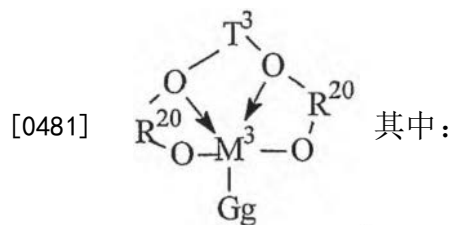
[0476] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(菲-5-基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二甲基铈;

[0477] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(菲-5-基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二(N,N-二甲基酰胺基)铈;和

[0478] (N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(菲-5-基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二氯化铈。

[0479] 在用于制备本公开所用的金属络合物的反应条件下,在吡啶-2-基的6-位处被取代的 $\alpha$ -萘基的2-位的氢发生消去反应,从而唯一地形成金属络合物,其中金属与所得酰胺基团和 $\alpha$ -萘基的2-位都共价键结,并且通过氮原子的电子对与吡啶基氮原子的配位而稳定。

[0480] 本文中使用的多价路易斯碱的其它合适金属络合物包括对应于下式的化合物:



[0482]  $R^{20}$ 是含有5到20个不计氢的原子的芳香族或惰性取代的芳香族基团,或其多价衍生物;

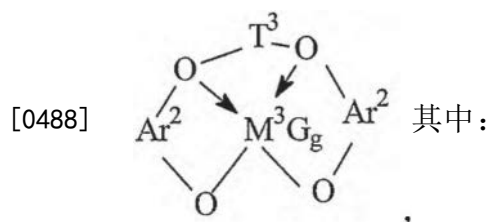
[0483]  $T^3$ 是具有1到20个不计氢的原子的亚烷基或硅烷基团,或其惰性取代衍生物;

[0484]  $M^3$ 是第4族金属,优选铈或铈;

[0485] G是阴离子、中性或双阴离子配体基团;优选卤基、烷基、硅烷、三烷基硅烷基烷基、三烷基硅烷基或二烷基酰胺基,其具有至多20个不计氢的原子;

[0486] g是从1到5的数字,表示这类G基团的数量;并且键和电子给体相互作用分别由线和箭头表示。

[0487] 说明性地,这类络合物对应于下式:

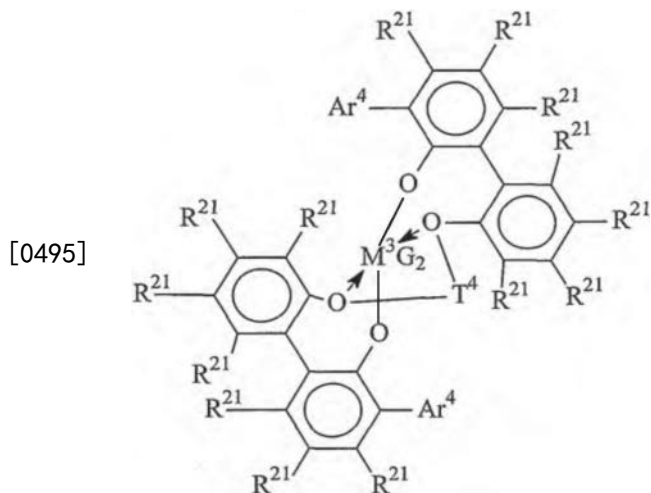


[0489]  $T^3$ 是具有2到20个不计氢的原子的二价桥连基,优选经取代或未经取代的C3-6亚烷基;

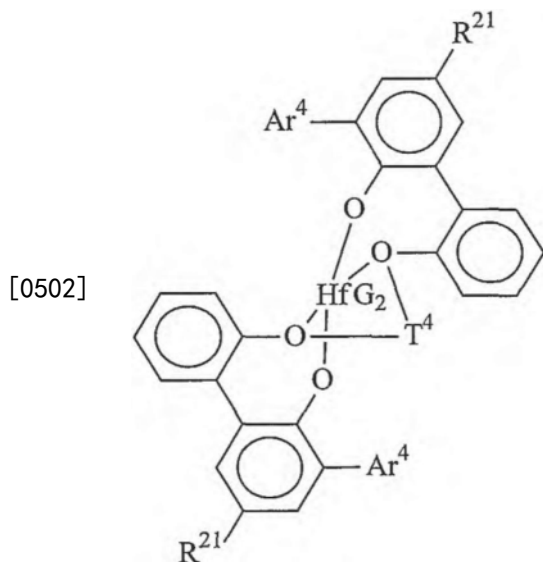
[0490] 并且 $Ar^2$ 在每次出现时独立地是6到20个不计氢的原子的亚芳基,或经烷基或芳基取代的亚芳基;

[0491]  $M^3$ 是第4族金属,优选铈或铈;

- [0492] G在每次出现时独立地是阴离子、中性或双阴离子配体基团；  
 [0493] G是1到5的数字，表示这类X基团的数目；并且电子给体相互作用由箭头表示。  
 [0494] 前述式的金属络合物的合适实例包括以下化合物：



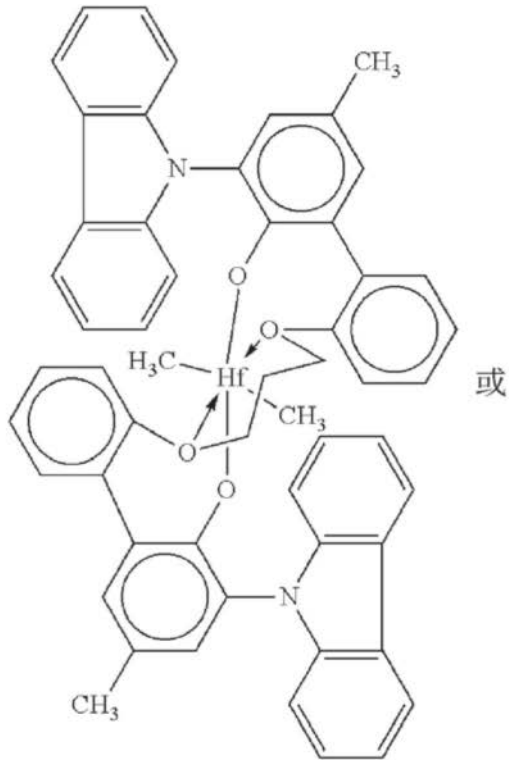
- [0496] 其中M<sup>3</sup>是Hf或Zr；  
 [0497] Ar<sup>4</sup>是C<sub>6-20</sub>芳基或其惰性取代的衍生物，特别是3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基或蒽-5-基，并且  
 [0498] T<sup>4</sup>在每次出现时独立地包含C<sub>3-6</sub>亚烷基、C<sub>3-6</sub>亚环烷基，或其惰性取代的衍生物；  
 [0499] R<sup>21</sup>在每次出现时独立地为氢、卤素、具有至多50个不计氢的原子的烃基、三烷基硅烷基或三烷基硅烷基烃基；并且  
 [0500] G在每次出现时独立地是卤素、具有至多20个不计氢的原子的烃基或三烷基硅烷基，或2个G基团在一起成为前述烃基或三烷基硅烷基的二价衍生物。  
 [0501] 合适的化合物是下式的化合物：



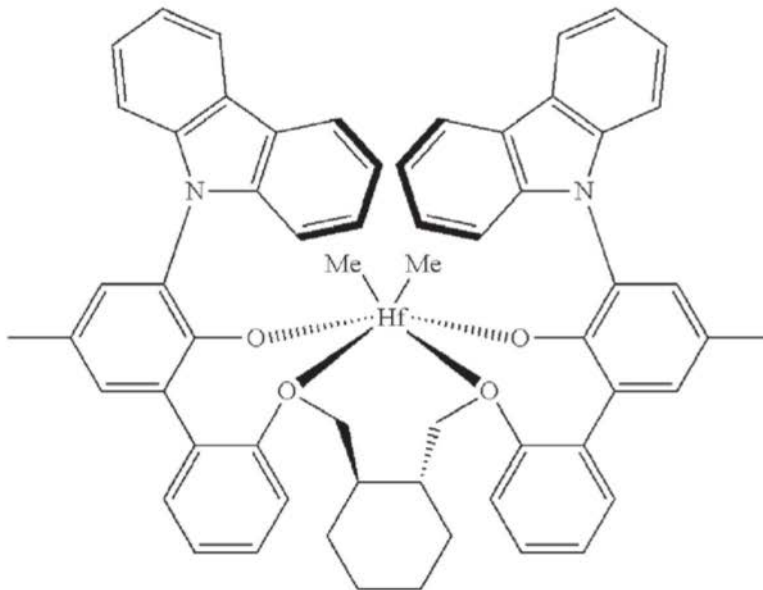
- [0503] 其中Ar<sup>4</sup>是3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基或蒽-5-基，  
 [0504] R<sup>21</sup>为氢、卤素或C1-4烷基，尤其是甲基，  
 [0505] T<sup>4</sup>是丙-1,3-二基或丁-1,4-二基，并且

[0506] G是氯、甲基或苄基。

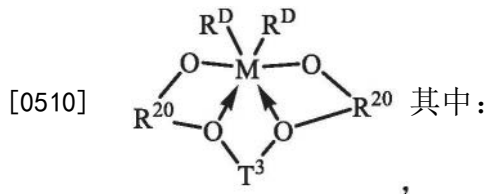
[0507] 前述式的示例性金属络合物是：



[0508]



[0509] 根据本公开使用的合适金属络合物还包括对应于下式的化合物：



[0511] M是锆或铪；

[0512] R<sup>20</sup>在每次出现时独立地是含有5至20个不计氢的原子的二价芳香族或惰性取代的

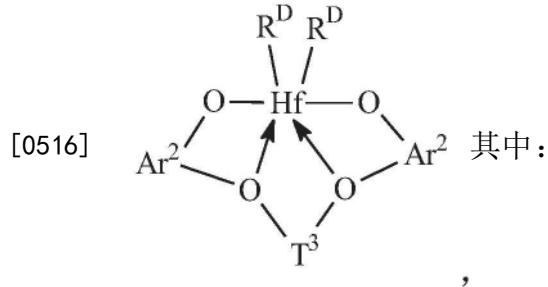


芳香族基团；

[0513]  $T^3$ 是具有3至20个不计氢的原子的二价烃或硅烷基团,或其惰性取代衍生物;并且

[0514]  $R^D$ 在每次出现时独立地是具有1至20个不计氢的原子的单价配体基团,或者两个 $R^D$ 基团一起成为具有1至20个不计氢的原子的二价配体基团。

[0515] 这种络合物可以对应于下式:

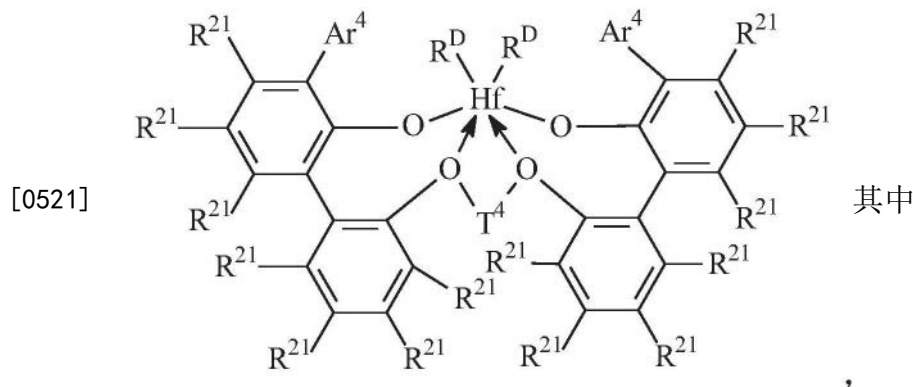


[0517]  $Ar^2$ 在每次出现时独立地是亚芳基或经烷基、芳基、烷氧基或氨基取代的亚芳基,其具有6-20个不计氢的原子,或任何取代基的任何原子;

[0518]  $T^3$ 是具有3至20个不计氢的原子的二价烃桥连基团,优选取代或未取代的二价 $C_{3-6}$ 脂族、环脂族或经双(亚烷基)取代的环脂族基团,其具有至少3个将碳原子分隔的氧原子;并且

[0519]  $R^D$ 在每次出现时独立地是具有1至20个不计氢的原子的单价配体基团,或者两个 $R^D$ 基团一起成为具有1至40个不计氢的原子的二价配体基团。

[0520] 适用于本文的金属络合物的其它实例包括下式的化合物:



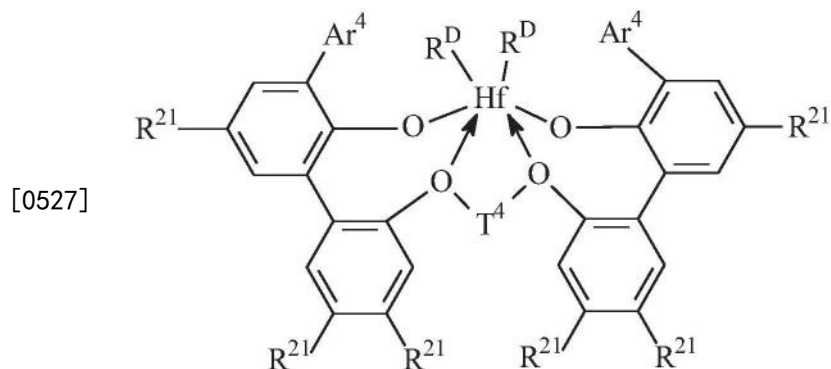
[0522]  $Ar^4$ 在每次出现时独立地是 $C_{6-20}$ 芳基或其惰性取代的衍生物,尤其是3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基、萘基、蒽-5-基、1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基;

[0523]  $T^4$ 在每次出现时独立地是经1至5个各具有至多20个碳的烷基、芳基或芳烷基取代基取代的丙烯-1,3-二基、双(亚烷基)环己-1,2-二基,或其惰性取代衍生物;

[0524]  $R^{21}$ 在每次出现时独立地是氢、卤基、具有至多50个不计氢的原子的烃基、三烷基硅烷基、三烷基硅烷基烃基、烷氧基或氨基;并且

[0525]  $R^D$ 在每次出现时独立地是卤基或具有至多20个不计氢的原子的烃基或三烷基硅烷基,或者2个 $R^D$ 基团一起成为具有至多40个不计氢的原子的二价亚烃基、烃二基或三烷基硅烷基。

[0526] 示例性金属络合物是下式的化合物:



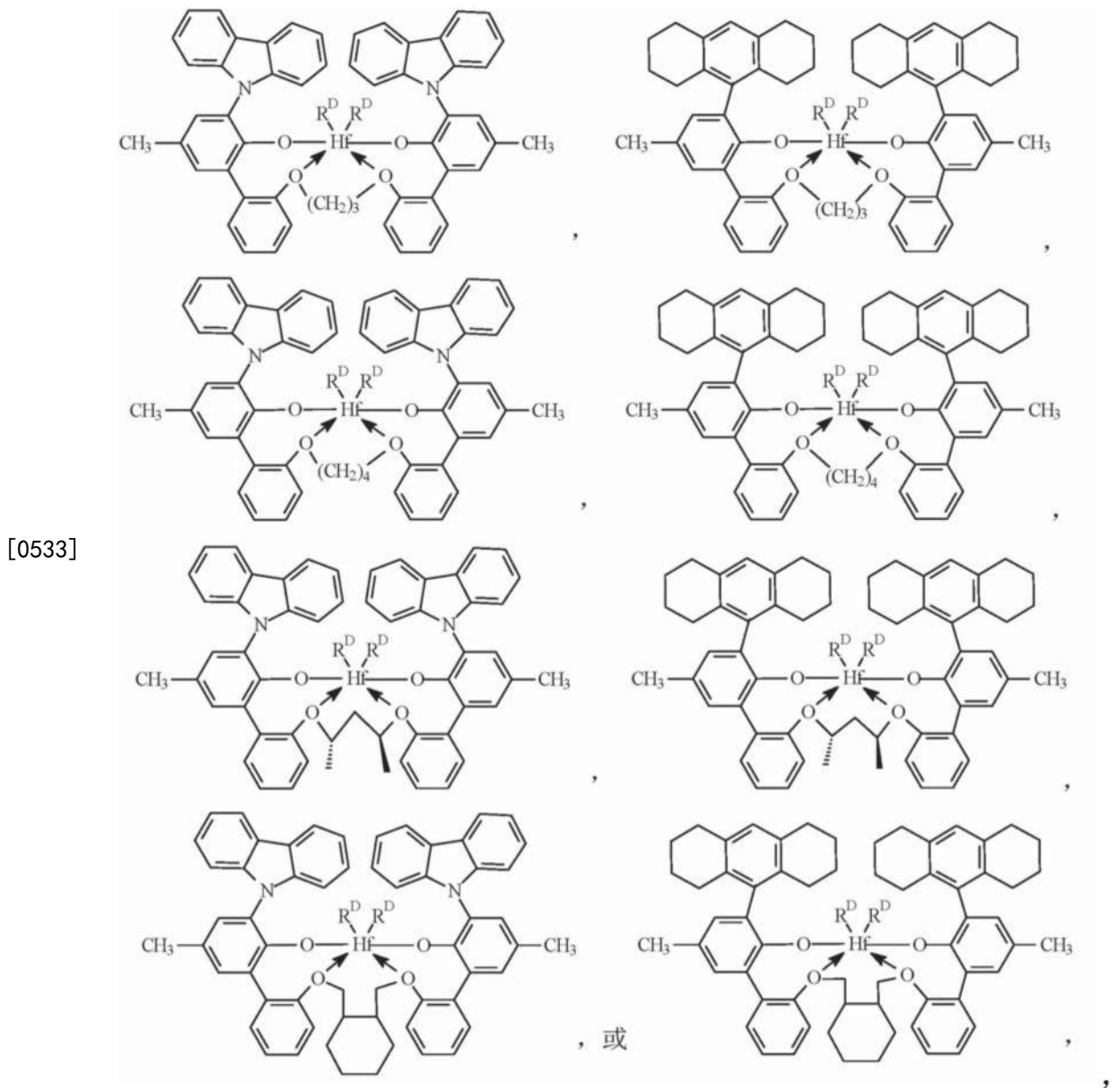
[0528] 其中,Ar<sup>4</sup>在每次出现时独立地是3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基或蒽-5-基,

[0529] R<sup>21</sup>在每次出现时独立地是氢、卤基、具有至多50个不计氢的原子的烃基、三烷基硅烷基、三烷基硅烷基烃基、烷氧基或氨基;

[0530] T<sup>4</sup>是丙-1,3-二基或双(亚甲基)环己-1,2-二基;并且

[0531] R<sup>D</sup>在每次出现时独立地是卤基或具有至多20个不计氢的原子的烃基或三烷基硅烷基,或者2个R<sup>D</sup>基团一起成为具有至多40个不计氢的原子的亚烃基、烃二基或烃基硅烷二基。

[0532] 根据本公开的合适的金属络合物对应于下式:



[0534] 其中,  $R^D$  在每次出现时独立地是氯、甲基或苄基。

[0535] 合适的金属络合物的具体实例是以下化合物:

[0536] A) 双((2-氧代-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基二甲基铪(IV)、

[0537] 双((2-氧代基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基二氯化铪(IV)物、

[0538] 双((2-氧代基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5--(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基二苄基铪(IV)、

[0539] 双((2-氧代基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基二甲基铪(IV)、

[0540] 双((2-氧代基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基二氯化铪(IV)、

[0541] 双((2-氧代基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二

基二苄基铈(IV)；

[0542] B) 双((2-氧代基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-1,4-丁二基二甲基铈(IV)、

[0543] 双((2-氧代基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-1,4-丁二基二氯化铈(IV)、

[0544] 双((2-氧代-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5--(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-1,4-丁二基二苄基铈(IV)、

[0545] 双((2-氧代基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-1,4-丁二基二甲基铈(IV)、

[0546] 双((2-氧代基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-1,4-丁二基二氯化铈(IV)、

[0547] 双((2-氧代基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-1,4-丁二基二苄基铈(IV)；

[0548] C) 双((2-氧代基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-2,4-戊二基二甲基铈(IV)、

[0549] 双((2-氧代基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-2,4-戊二基二氯化铈(IV)、

[0550] 双((2-氧代基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5--(甲基)苯基)-2-苯氧基)-2,4-戊二基二苄基铈(IV)、

[0551] 双((2-氧代基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-2,4-戊二基二甲基铈(IV)、

[0552] 双((2-氧代基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-2,4-戊二基二氯化铈(IV)、

[0553] 双((2-氧代基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-2,4-戊二基二苄基铈(IV)；

[0554] D) 双((2-氧代基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-亚甲基反-1,2-环己烷二基二甲基铈(IV)、

[0555] 双((2-氧代基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-(2-苯氧基甲基)-亚甲基反-1,2-环己烷二基二氯化铈(IV)、

[0556] 双((2-氧代基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-)基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-亚甲基反-1,2-环己烷二基二苄基铈(IV)、

[0557] 双((2-氧代基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-亚甲基反-1,2-环己烷二基二甲基铈(IV)、

[0558] 双((2-氧代基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-亚甲基反-1,2-环己烷二基二氯化铈(IV),和

[0559] 双((2-氧代基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-亚甲基反-1,2-环己烷二基二苄基铈(IV)。

[0560] 上述金属络合物可以方便地通过标准金属化和配体交换程序制备,所述程序涉及过渡金属源和中性多官能配体源。所采用的技术与USP 6,827,976和US 2004/0010103以及

其它地方公开的技术相同或类似。

[0561] 金属络合物通过与助催化剂组合而活化,从而形成活性催化剂组合物。活化可以发生在催化剂组合物添加至存在或不存在反应混合物的其它组分的反应器之前,或通过将金属络合物和活化助催化剂分别添加至反应器中来原位发生。

[0562] 上述多价路易斯碱络合物方便地通过涉及第4族金属源和中性多官能配体源的标准金属化和配体交换程序来制备。另外,络合物还可以借助于酰胺消去和烃基化方法,以相应的第4族金属四酰胺和烃基化剂(如三甲基铝)为起始物制备。其它技术也可以使用。这些络合物尤其由美国专利6,320,005、6,103,657、WO 02/38628、WO 03/40195和US 04/0220050的公开内容中知晓。

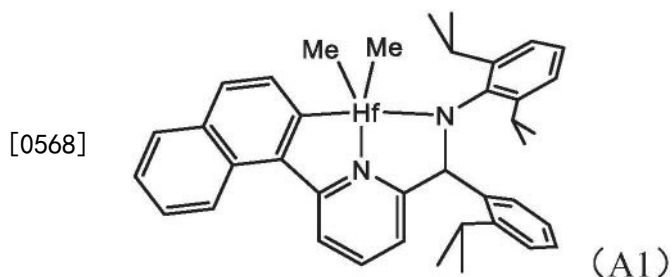
[0563] 还已知具有高共聚单体并入特性的催化剂通过增长中之聚合物的 $\beta$ -氢消去和链终止或其它过程将在聚合期间偶然产生的原位制备的长链烯烃重新并入。通过使用高转化率(特别是95%或更高的乙烯转化率,更优选97%或更高的乙烯转化率)的连续溶液聚合条件,使这类长链烯烃的浓度特别地提高。在这类条件下,少量但可检测量的烯烃封端的聚合物可以重新并入增长的聚合物链中,从而形成长链分支,也就是说,碳长度较大的分支是由其它特意添加的共聚单体产生。此外,这类链反映存在于反应混合物中的其它共聚单体的存在。也就是说,视反应混合物的共聚单体组成而定,链也可以包括短链或长链分支。USP 5,272,236、5,278,272和5,665,800中进一步描述了烯烃聚合物的长链分支。

[0564] 或者,可通过使用已知在所得聚合物中引起“链行走”的特定催化剂,在本发明的多嵌段共聚物的特定链段中诱导分支,包括超分支。举例来说,可以使用Kaminski等人,《分子催化剂杂志A:化学(J.Mol.Catal.A:Chemical)》102(1995)59-65;Zambelli等人,《高分子(Macromolecules)》,1988,21,617-622;或Dias等人,《分子催化剂杂志A:化学》185(2002)57-64中所公开的某些均相桥连双茛基或部分氢化双茛基锆催化剂,由单一单体(包括乙烯)制备分支共聚物。还已知更高级的过渡金属催化剂(尤其是镍和钯催化剂)产生超分支聚合物(其分支也是分支化的),如Brookhart等人,《美国化学学会杂志(J.Am.Chem.Soc.)》,1995,117,64145-6415中所公开。

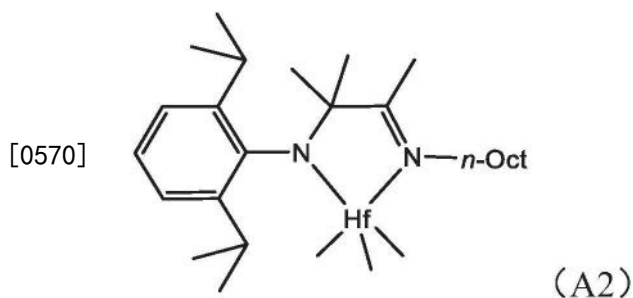
[0565] 在本发明的一个实施例中,这种分支(长链分支、1,3-加成或超分支)存在于本发明聚合物中可以仅限于由第一烯烃聚合前催化剂(A)的活性产生的嵌段或链段。因此,在本公开的一个实施例中,含有此类分支存在下的嵌段或链段与基本上缺乏此类分支的其它链段或嵌段(尤其是高密度或高结晶度聚合物嵌段)的组合的多嵌段共聚物能够由含有单一单体的反应混合物制造,也就是说,无需添加有意添加的共聚单体。非常优选地,在本公开的一个具体实施例中,包含交替的无分支乙烯均聚物链段和分支聚乙烯链段(尤其是乙烯/丙烯共聚物链段)的多嵌段共聚物可以由初始反应混合物制备,所述初始反应混合物基本上由作为可加成聚合单体的乙烯组成。这种分支在本发明多嵌段共聚物中的存在能够根据所得共聚物的某些物理特性来检测,例如熔体挤出期间的表面缺陷减少(熔体破裂减少)、玻璃化转变温度 $T_g$ 降低(无定形链段相较于无分支聚合物链段),和/或1,3-加成顺序或超分支的存在,如利用NMR技术所检测。存在于本发明聚合物中的前述分支类型的量(作为含有它们的嵌段或链段的一部分)通常为每1,000个碳0.01至10个分支。

[0566] 落入本公开的第一烯烃聚合前催化剂(A)范围内的示例性前催化剂包括但不限于前催化剂(A1)-(A7),如下所列。

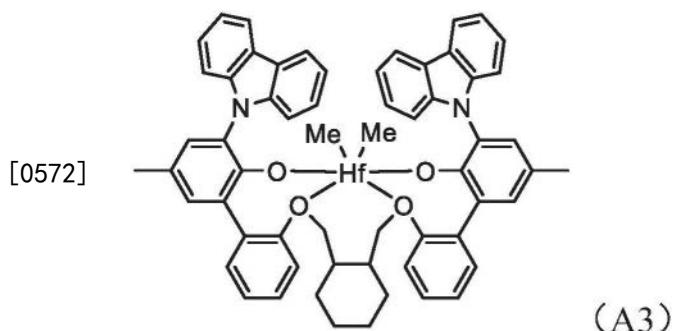
[0567] 催化剂(A1): [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(2-异丙基苯基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二甲基铪,其根据WO 03/40195和WO 04/24740的教导和本领域已知的方法制备。



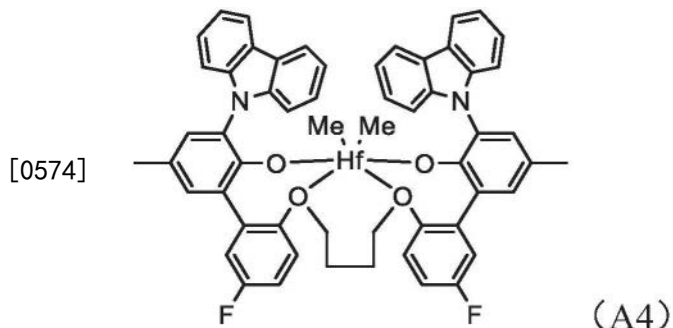
[0569] 催化剂(A2): (E)-((2,6-二异丙基苯基)(2-甲基-3-(辛基亚氨基)丁-2-基)氨基)三甲基铪,根据本领域已知方法制备。



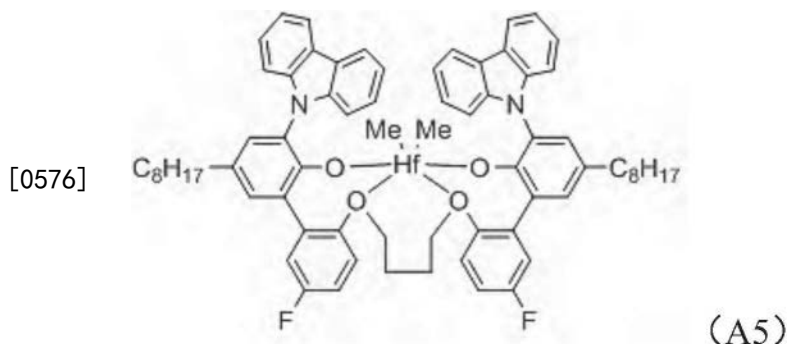
[0571] 前催化剂(A3): [[2',2''-[1,2-环己烷二基双(亚甲基氧基- $\kappa$ O)]双[3-(9H-咪唑-9-基)-5-甲基-1,1'-联苯]-2-醇根基- $\kappa$ O]](2-)]二甲基铪,根据本领域中已知方法制备。



[0573] 前催化剂(A4): [[6',6''-[1,4-丁二基双(氧基- $\kappa$ O)]双[3-(9H-咪唑-9-基)-3'-氟-5-甲基-1,1'-联苯]-2-醇根基- $\kappa$ O]](2-)]-二甲基铪,根据本领域中已知方法制备。



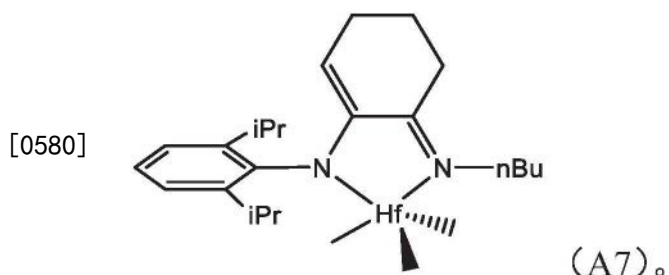
[0575] 前催化剂(A5): [[6',6''-[1,4-丁二基双(氧基- $\kappa$ O)]双[3-(9H-咪唑-9-基)-3'-氟-5-辛基-1,1'-联苯]-2-醇根基- $\kappa$ O]](2-)]-二甲基铪,根据本领域中已知方法制备。



[0577] 前催化剂(A6): [[6',6''-[1,4-丁二基双(氧基-κO)]双[3-(9H-咪唑-9-基)-3'-氟-5-(丁基二甲基硅烷基)-[1,1'-联苯]-2-醇根基-κO]](2-)-二甲基铪, 根据本领域中已知方法制备。

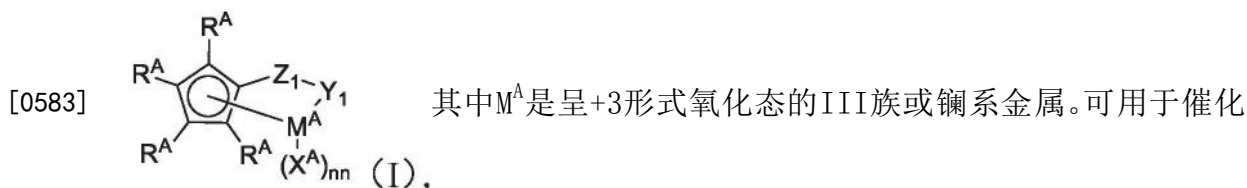


[0579] 前催化剂(A7): (N-((6E)-6-(丁基亚氨基-κN)-1-环己烯-1-基)-2,6-双(1-甲基乙基)苯氨酸根-κN)三甲基铪, 根据W02010/022228的公开内容以及本领域已知方法制备。



[0581] 第二烯烃聚合催化剂(B)

[0582] 本公开的第二烯烃聚合前催化剂(B)包含式(I)的金属-配体络合物:



剂的III族原子包括铪和钪。可用于催化剂中的镧系金属包括镧和钇。

[0584] 在某些实施例中,第二烯烃聚合前催化剂(B)是本公开的烯烃嵌段共聚物的硬嵌段/链段催化剂(即,低共聚单体并入剂)。在某些实施例中,第二烯烃聚合前催化剂(B)当呈中性时具有活性并且不需要活化剂(助催化剂)以变成活性催化剂。本公开中描述的中性III族催化剂不需要活化剂来聚合烯烃。事实上,如W0 2016/196293中所公开的,添加典型的活化剂(例如硼酸铵)使得这些催化剂失活。然而,使用铝氧烷作为清除剂不会对中性III族催化剂产生负面影响。

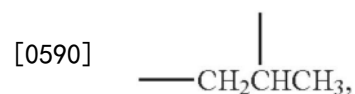
[0585] 催化剂中的基团 $R^A$ 在每次出现时独立地选自以下组成的组： $(C_1-C_{40})$  烷基； $(C_1-C_{40})$  杂烷基； $Si(R^{B1})_3$ ； $Ge(R^{B1})_3$ ； $P(R^{B1})_2$ ； $N(R^{B1})_2$ ； $OR^{B1}$ ； $SR^{B1}$ ； $NO_2$ ； $CN$ ； $CF_3$ ； $R^{B1}S(O)-$ ； $R^{B1}S(O)_2-$ ； $(R^{B1})_2C=N-$ ； $R^{B1}C(O)O-$ ； $R^{B1}OC(O)-$ ； $R^{B1}C(O)N(R)-$ ； $(R^{B1})_2NC(O)-$ ；卤素原子；氢原子；和其任何组合；其中每个 $R^{B1}$ 独立地是 $(C_1-C_{30})$  烷基或 $(C_1-C_{30})$  杂烷基，如本文所定义。

[0586] 如本文所用，术语“ $(C_1-C_{40})$  烃”意指具有1到40个碳原子的中性烃，术语“ $(C_1-C_{40})$  烷基”意指具有1到40个碳原子的烷基并且术语“ $(C_1-C_{40})$  亚烷基”意指具有1到40个碳原子的烃二基，其中每个烷基团和烃二基独立地是芳香族或非芳香族、饱和或不饱和、直链或分支链、环状(包括单环和多环、稠合和非稠合多环)或非环状，或其两种或更多种的组合；并且每种烷基和烃二基分别与另一种烷基和烃二基相同或不同，并且独立地是未经取代的或经一或多个 $R^S$ 取代。

[0587] 优选地， $(C_1-C_{40})$  烷基独立地是未被取代或被取代的 $(C_1-C_{40})$  烷基、 $(C_3-C_{40})$  环烷基、 $(C_3-C_{20})$  环烷基- $(C_1-C_{20})$  亚烷基、 $(C_6-C_{40})$  芳基或 $(C_6-C_{20})$  芳基- $(C_1-C_{20})$  亚烷基。更优选地， $(C_1-C_{40})$  烷基独立地是未被取代或被取代的 $(C_1-C_{20})$  烷基，例如 $(C_1-C_{20})$  烷基、 $(C_3-C_{20})$  环烷基、 $(C_3-C_{10})$  环烷基- $(C_1-C_{10})$  亚烷基、 $(C_6-C_{20})$  芳基，或 $(C_6-C_{18})$  芳基- $(C_1-C_{10})$  亚烷基。更优选地， $(C_1-C_{40})$  烷基独立地是未被取代或被取代的 $(C_1-C_{18})$  烷基，例如 $(C_1-C_{18})$  烷基、 $(C_3-C_{18})$  环烷基、 $(C_3-C_{12})$  环烷基- $(C_1-C_6)$  亚烷基、 $(C_6-C_{18})$  芳基，或 $(C_6-C_{12})$  芳基- $(C_1-C_6)$  亚烷基。优选地，任何 $(C_3-C_{18})$  环烷基独立地是未经取代或经取代的 $(C_3-C_{10})$  环烷基。

[0588] 术语“ $(C_1-C_{40})$  烷基”意指具有1到40个碳原子的未被取代或被一个或多个 $R^S$ 取代的饱和直链或支链烷基。未经取代的 $(C_1-C_{40})$  烷基的实例是未经取代的 $(C_1-C_{20})$  烷基；未经取代的 $(C_1-C_{10})$  烷基；未经取代的 $(C_1-C_5)$  烷基；甲基；乙基；1-丙基；2-丙基；1-丁基；2-丁基；2-甲基丙基；1,1-二甲基乙基；1-戊基；1-己基；1-庚基；1-壬基；和1-癸基。经取代的 $(C_1-C_{40})$  烷基的实例是经取代的 $(C_1-C_{20})$  烷基、经取代的 $(C_1-C_{10})$  烷基、三氟甲基和 $(C_{45})$  烷基。优选地，每个 $(C_1-C_5)$  烷基独立地是甲基、三氟甲基、乙基、1-丙基或2-甲基乙基。

[0589] 术语“ $(C_1-C_{20})$  亚烷基”意指具有1到20个碳原子的未经取代或经一个或多个 $R^S$ 取代的饱和直链或支链二基。优选地， $(C_1-C_{20})$  亚烷基连同式(I)中的借以供 $(C_1-C_{20})$  亚烷基键结的原子一起构成5或6元环。未被取代的 $(C_1-C_{20})$  亚烷基的实例是未被取代的 $(C_1-C_{10})$  亚烷基，包括未被取代的1,2- $(C_1-C_{10})$  亚烷基、 $--CH_2--$ 、 $--CH_2CH_2--$ 、 $--(CH_2)_3--$ 、



[0591]  $--(CH_2)_4--$ 、 $--(CH_2)_5--$ 、 $--(CH_2)_6--$ 、 $--(CH_2)_7--$ 、 $--(CH_2)_8--$  和

[0592]  $--(CH_2)_4C(H)(CH_3)--$ 。被取代的 $(C_1-C_{20})$  亚烷基的实例是被取代的 $(C_1-C_{10})$  亚烷基、 $--CF_2--$ 、 $--C(O)--$  和 $--(CH_2)_{14}C(CH_3)_2(CH_2)_5--$  (即被6,6-二甲基取代的正-1,20-二十碳烯)。

[0593] 术语“ $(C_6-C_{40})$  芳基”意指具有6至40个总碳原子的未被取代或被取代(被一个或多个 $R^S$ 取代)的单、双或三环芳香族烷基，其中至少6至14个碳原子是环碳原子，并且单、双或三环基团包含1、2或3个环(分别是第一、第二和第三个环)，其中任何第二或第三个环独立地与第一个环或彼此间稠合或非稠合，并且第一个环是芳香族，并且优选地，任何第二或第三个环中的至少一个是芳香族。未被取代的 $(C_6-C_{40})$  芳基的实例是未被取代的 $(C_6-C_{20})$  芳基；未被取代的 $(C_6-C_{18})$  芳基；未被取代的 $(C_6-C_{12})$  芳基；苯基；苄基；四氢苄基；二环戊二烯



并苯基;六氢二环戊二烯并苯基;茛基;二氢茛基;萘基;四氢萘基;以及菲基。经取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>)芳基的实例是经取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)芳基;经取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)芳基;经取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳基;2-(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基-苯基;2,4-双(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基-苯基;2,4-双[(C<sub>20</sub>)烷基]-苯基;多氟苯基;五氟苯基;以及芴-9-酮-1-基。优选被取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)芳基是被取代的(C<sub>6</sub>)芳基,更优选2,6-双(1-甲基乙基)苯基。

[0594] 术语“(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)环烷基”是指具有3至40个碳原子的饱和环烷基,其未被取代或被一个或多个R<sup>S</sup>取代。未取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)环烷基的实例是未取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)环烷基、未取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)环烷基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基和环癸基。经取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)环烷基的实例是经取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)环烷基、经取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)环烷基、环戊酮-2-基和1-氟环己基。

[0595] (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)亚烷基的实例是未取代的或取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>)亚芳基、(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚环烷基和(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)亚烷基(例如(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)亚烷基)。在一些实施例中,二基位于相邻碳原子(即1,2-二基)上,或被一个、两个或更多个中间碳原子隔开(例如相应的1,3-二基、1,4-二基等)。优选1,2-、1,3-、1,4-或 $\alpha$ , $\omega$ -二基(即,在基团碳之间具有最大间距),更优选1,2-二基。更优选(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)亚芳基、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)亚环烷基和(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)亚烷基的1,2-二基形式。

[0596] 术语“(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)杂烃”意指具有1到40个碳原子和一个或多个杂原子(如Ge、Se、B、Si、S、N、O、P或卤素原子;或其任何组合)的中性杂烃。术语“卤素原子”是指氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)或碘(I)基团。该定义包括杂芳环,其中芳环的一个或多个碳原子被杂原子置换。杂烃取代基包括-NR<sup>C1</sup>-、-N=、-N=R<sup>C1</sup>、-N=PR<sup>C1</sup>、-N(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、-C $\equiv$ N、-O-、-OR<sup>C1</sup>、-OC $\equiv$ N、-OC(O)R<sup>C1</sup>、-C(O)OR<sup>C1</sup>、-C(O)N(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、-C(S)N(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、-SR<sup>C1</sup>; -SC $\equiv$ N、-S(O)R<sup>C1</sup>、-S(O)<sub>2</sub>R<sup>C1</sup>、-OS(O)R<sup>C1</sup>、-OS(O)<sub>2</sub>R<sup>C1</sup>、-Se-、-SeR<sup>C1</sup>、-Ge(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、-Ge(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>-、-Si(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、-Si(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>-、-OSi(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、-P=NR<sup>C1</sup>、-P(OR<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>和-P(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、-OP(O)-、-OP(O)(OR<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、-P(O)(OR<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、-P(O)R<sup>C1</sup>(OR<sup>C1</sup>)、-BR<sup>C1</sup><sub>2</sub>、-BR<sup>C1</sup>-、-B(OR<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、-BOR<sup>C1</sup>-、-AlR<sup>C1</sup><sub>2</sub>、-AlR<sup>C1</sup>-、-Al(OR<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、-AlOR<sup>C1</sup>-;其中每个R<sup>C1</sup>独立地是(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)烷基或(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)杂烷基。其它杂烃取代基是可能的并且包括在内。或者,如果可能,多个R<sup>C1</sup>基团可以连接在一起形成环状或多环烷基或杂烷基结构。

[0597] 优选地,(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)杂烷基独立地是未被取代或被取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)杂烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>)杂环烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>)杂环烷基-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)亚烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)环烷基-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)亚杂烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>)杂环烷基-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)亚杂烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)杂芳基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)杂芳基-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)亚烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)芳基-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)亚杂烷基,或(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)杂芳基-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)亚杂烷基。更优选地,(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)杂烷基独立地是未被取代或被取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)杂烷基,例如(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)杂烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)杂环烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)杂环烷基-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)亚烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)环烷基-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)亚杂烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)杂环烷基-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)亚杂烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)杂芳基、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)杂芳基-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)亚烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)芳基-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)亚杂烷基,或(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)杂芳基-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)亚杂烷基。再优选地,(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)杂烷基独立地是未被取代或被取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)杂烷基,例如(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)杂烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>)杂环烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)杂环烷基-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)亚烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)环烷基-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)亚杂烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)杂环烷基-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)亚杂烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)杂芳基、(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)杂芳基-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)亚烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)芳基-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)亚杂烷基,或(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)杂芳基-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)亚杂烷基。优选地,任何(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>)杂环烷基独立地是未被取代或被取代的(C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>)杂环烷基。

[0598] (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)杂烷基和(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)亚杂烷基的实例分别是分别具有1至40个或1至20个碳

原子和如上文所定义的杂原子 $\text{Si}(\text{R}^{\text{C1}})_2$ 、 $\text{P}(\text{R}^{\text{P}})$ 、 $\text{N}(\text{R}^{\text{N}})$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{S}(\text{O})$ 和 $\text{S}(\text{O})_2$ 中的一个或多个的饱和直链或分支链基团或二基,其中所述 $(\text{C}_1-\text{C}_{40})$ 杂烷基和 $(\text{C}_1-\text{C}_{20})$ 亚杂烷基独立地是未被取代的或被一个或多个 $\text{R}^{\text{S}}$ 取代,且其中每个 $\text{R}^{\text{P}}$ 是未被取代的 $(\text{C}_1-\text{C}_{18})$ 烃基;并且每个 $\text{R}^{\text{N}}$ 是未被取代的 $(\text{C}_1-\text{C}_{18})$ 烃基。

[0599] 未经取代的 $(\text{C}_2-\text{C}_{40})$ 杂环烷基的实例是未经取代的 $(\text{C}_2-\text{C}_{20})$ 杂环烷基、未经取代的 $(\text{C}_2-\text{C}_{10})$ 杂环烷基、氮丙啶-1-基、氧杂环丁烷-2-基、四氢呋喃-3-基、吡咯烷-1-基、四氢噻吩-S,S-二氧化物-2-基、吗啉-4-基、1,4-二噁烷-2-基、六氢氮呋-4-基、3-氧杂-环辛基、5-硫基-环壬基和2-氮杂-环癸基。

[0600] 未被取代的 $(\text{C}_1-\text{C}_{40})$ 杂芳基的实例是未被取代的 $(\text{C}_1-\text{C}_{20})$ 杂芳基、未被取代的 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 杂芳基、吡咯-1-基、吡咯-2-基、呋喃-3-基、噻吩-2-基、吡啶-1-基、异恶唑-2-基、异噻唑-5-基、咪唑-2-基、恶唑-4-基、噻唑-2-基、1,2,4-三唑-1-基、1,3,4-恶二唑-2-基、1,3,4-噻二唑-2-基、四唑-1-基、四唑-2-基、四唑-5-基、吡啶-2-基、嘧啶-2-基、吡嗪-2-基、吡啶-1-基、苯并咪唑-1-基、喹啉-2-基和异喹啉-1-基。

[0601] 术语“卤素原子”是指氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)或碘(I)基团。优选地,卤素原子是氟或氯,更优选是氟。

[0602] 任选地,两个或更多个 $\text{R}^{\text{A}}$ 基团能够组合在一起形成一个或多个环结构,此类环结构在每个环结构中具有除任何氢原子外的3至50个原子。环结构中3到50个原子的所有个别值和子范围都包括并公开于本文中;举例来说,当存在时,环结构中的原子数范围可以是3、10、20、30或40个原子的下限到5、15、25、35、45或50个原子的上限。例如,环结构中的原子数范围可以是3至50,或者可替代地,3至25,或者可替代地,25至50,或者可替代地,20至30。

[0603] 在催化剂结构中, $\text{Z1}$ 是 $[(\text{R}^{\text{D1}})_n\text{G1}]_m$ ,其中 $m=1,2,3$ 或 $4$ ,并且 $\text{G1}$ 独立地选自碳、硅、锆或硼;当 $\text{G1}$ 是碳,硅或锆时, $n=2$ ;当 $\text{G1}$ 是硼时, $n=1$ 并且其中 $\text{R}^{\text{D1}}$ 是 $(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ 烃基或 $(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ 杂烃基,如本文所定义。

[0604] 在催化剂结构中, $\text{Y1}$ 键结至 $\text{M}^{\text{A}}$ 和 $\text{Z1}$ 并且选自自由 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{\text{E1}}-$ 和 $-\text{PR}^{\text{E1}}$ 组成的组,其中 $\text{R}^{\text{E1}}$ 是如本文所定义的 $(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ 烃基或 $(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ 杂烃基。

[0605] 在催化剂结构中, $\text{X}^{\text{A}}$ 是 $(\text{C}_1-\text{C}_{40})$ 烃基(如本文所定义); $(\text{C}_1-\text{C}_{40})$ 杂烃基(如本文所定义); $\text{Si}(\text{R}^{\text{C1}})_3$ ; $\text{Ge}(\text{R}^{\text{C1}})_3$ ; $\text{P}(\text{R}^{\text{C1}})_2$ ; $\text{N}(\text{R}^{\text{C1}})_2$ ; $\text{OR}^{\text{C1}}$ ; $\text{SR}^{\text{C1}}$ ; $\text{CN}$ ; $\text{CF}_3$ ; $\text{R}^{\text{C1}}\text{S}(\text{O})-$ ; $\text{R}^{\text{C1}}\text{S}(\text{O})_2-$ ; $(\text{R}^{\text{C1}})_2\text{C}=\text{N}-$ ; $\text{R}^{\text{C1}}\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ; $\text{R}^{\text{C1}}\text{OC}(\text{O})-$ ; $\text{R}^{\text{C1}}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})-$ ; $(\text{R}^{\text{C1}})_2\text{NC}(\text{O})-$ ;卤素原子;或氢原子,其中每个 $\text{R}^{\text{C1}}$ 独立地是如本文所定义的 $(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ 烃基或 $(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ 杂烃基。

[0606] 在催化剂结构中,烃基、杂烃基、 $\text{Si}(\text{R}^{\text{C1}})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^{\text{C1}})_3$ 、 $\text{P}(\text{R}^{\text{C1}})_2$ 、 $\text{N}(\text{R}^{\text{C1}})_2$ 、 $\text{OR}^{\text{C1}}$ 、 $\text{SR}^{\text{C1}}$ 、 $\text{R}^{\text{C1}}\text{S}(\text{O})-$ 、 $\text{R}^{\text{C1}}\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $(\text{R}^{\text{C1}})_2\text{C}=\text{N}-$ 、 $\text{R}^{\text{C1}}\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{R}^{\text{C1}}\text{OC}(\text{O})-$ 、 $\text{R}^{\text{C1}}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})-$ 、 $(\text{R}^{\text{C1}})_2\text{NC}(\text{O})-$ 、亚烃基和亚杂烃基中的每一种独立地是未取代的或被一个或多个 $\text{R}^{\text{S}}$ 取代基取代,其中每个 $\text{R}^{\text{S}}$ 独立地是卤素原子、多氟取代、全氟取代、未取代的 $(\text{C}_1-\text{C}_{18})$ 烷基、 $\text{F}_3\text{C}-$ 、 $\text{FCH}_2\text{O}-$ 、 $\text{F}_2\text{HCO}-$ 、 $\text{F}_3\text{CO}-$ 、 $\text{R}_3\text{Si}-$ 、 $\text{R}_3\text{Ge}-$ 、 $\text{RO}-$ 、 $\text{RS}-$ 、 $\text{RS}(\text{O})-$ 、 $\text{RS}(\text{O})_2-$ 、 $\text{R}_2\text{P}-$ 、 $\text{R}_2\text{N}-$ 、 $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-$ 、 $\text{NC}-$ 、 $\text{RC}(\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{ROC}(\text{O})-$ 、 $\text{RC}(\text{O})\text{N}(\text{R})-$ 或 $\text{R}_2\text{NC}(\text{O})-$ ,或两个 $\text{R}^{\text{S}}$ 连在一起形成未取代的 $(\text{C}_1-\text{C}_{18})$ 亚烷基,其中每个 $\text{R}$ 独立地是未取代的 $(\text{C}_1-\text{C}_{18})$ 烷基。

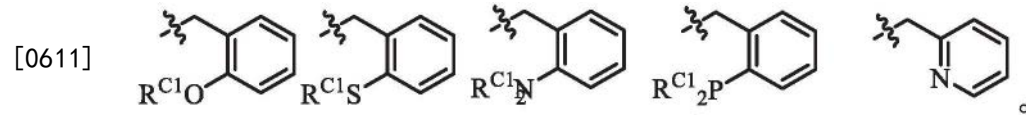
[0607] 在催化剂结构中,任选地, $\text{R}^{\text{C1}}$ 或 $\text{R}^{\text{S}}$ 可以与 $\text{M}^{\text{A}}$ 具有额外的相互作用。额外的相互作用可以是配价键,金属- $\pi$ 相互作用或抓氢键。

[0608] 本公开进一步提供本文所述的第二烯烃聚合前催化剂(B),例外之处是 $\text{X}^{\text{A}}$ 是 $(\text{C}_1-$

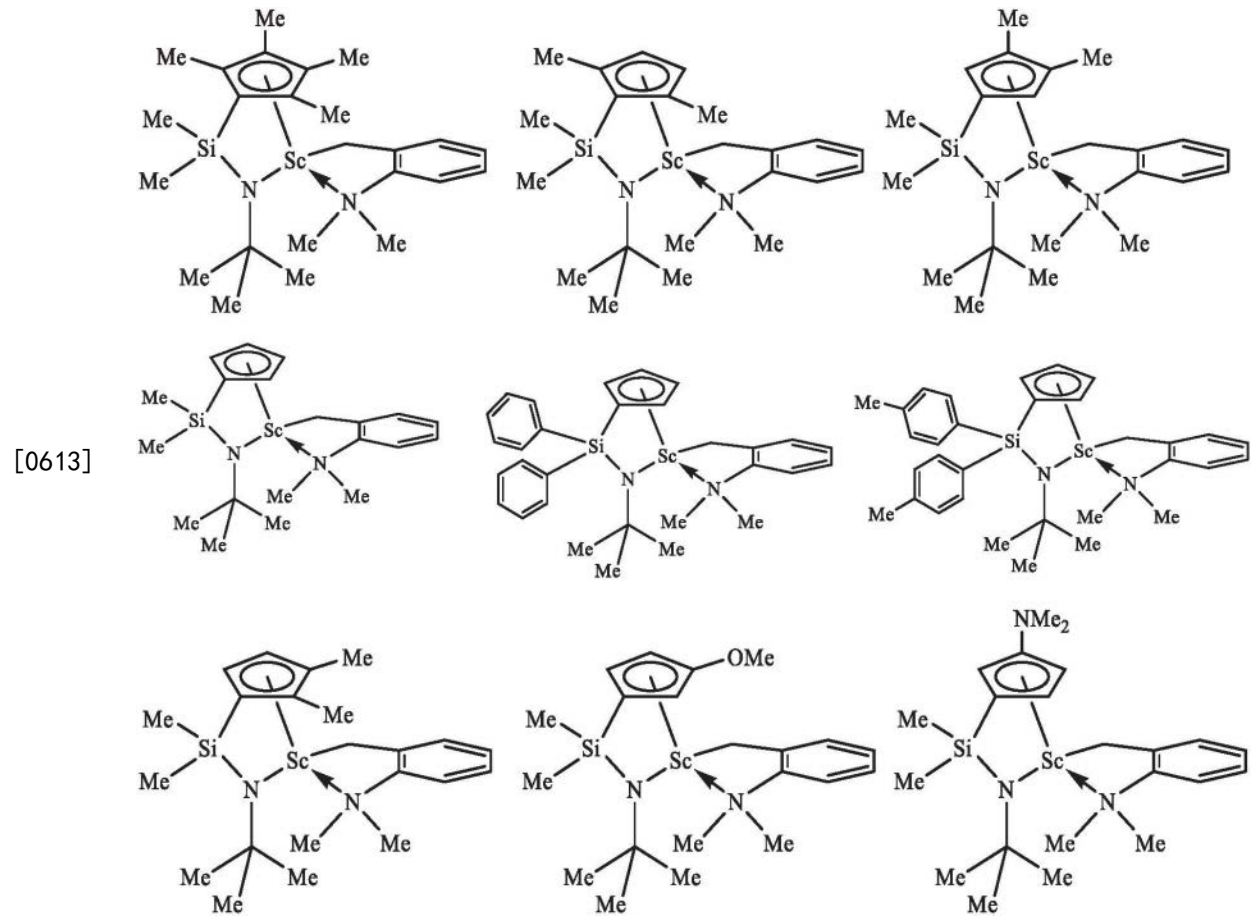
$C_{40}$ ) 烃基、 $(C_1-C_{40})$  杂烃基、 $Si(R^{Cl})_3$ , 或氢基。

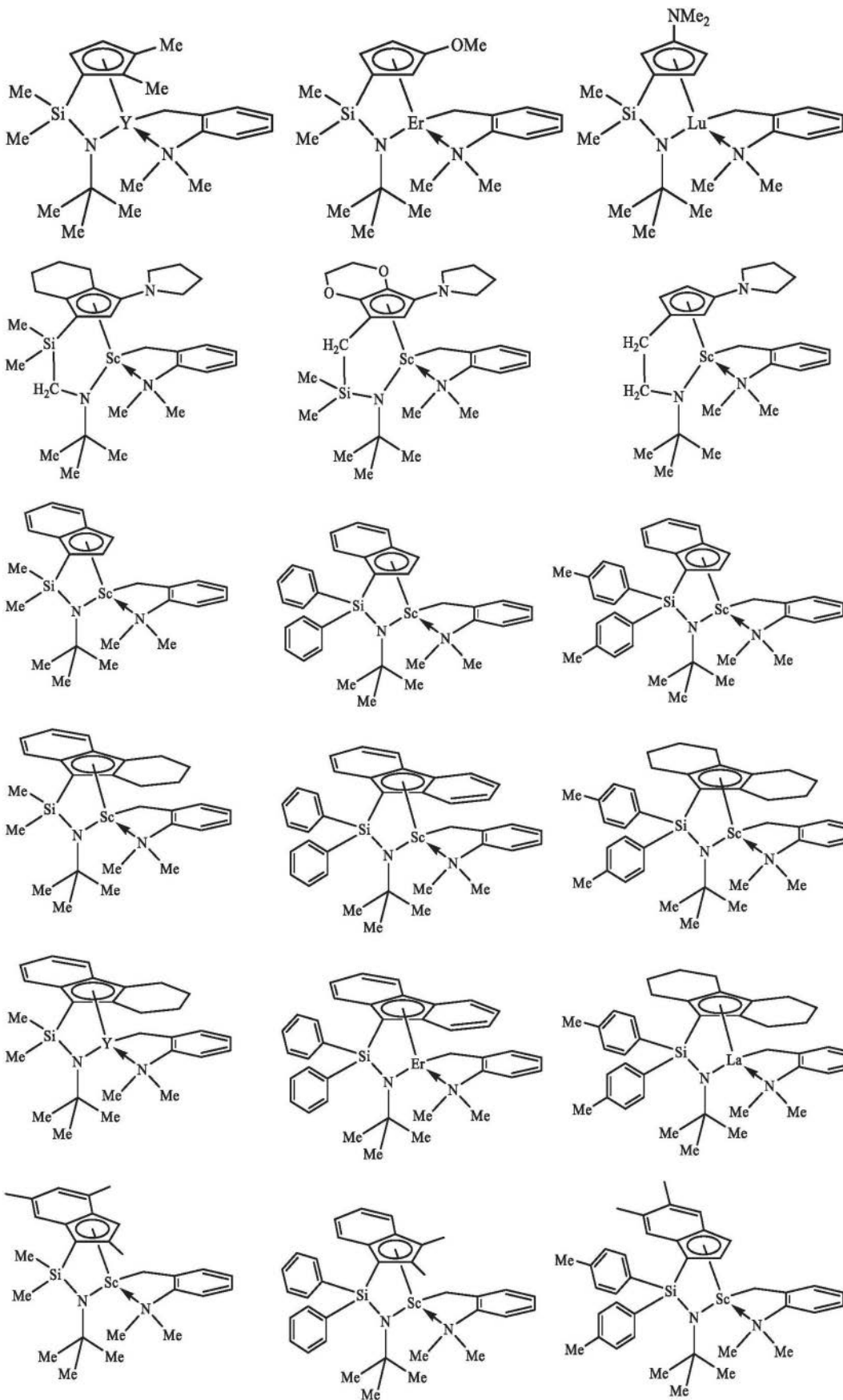
[0609] 本公开进一步提供本文所述的第二烯烃聚合前催化剂 (B), 例外之处是  $X^A$  是被取代的苯甲基或杂芳基苯甲基。

[0610] 本公开进一步提供本文所述的第二烯烃聚合前催化剂 (B), 例外之处是  $X^A$  选自由以下组成的组:



[0612] 本公开进一步提供了本文所述的第二烯烃聚合前催化剂 (B), 例外之处是一种或多种催化剂包含以下中的一种或多种:

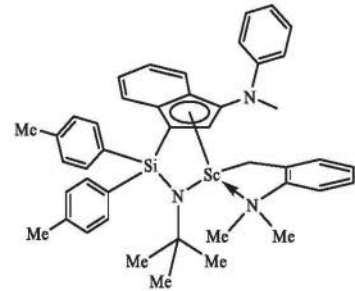
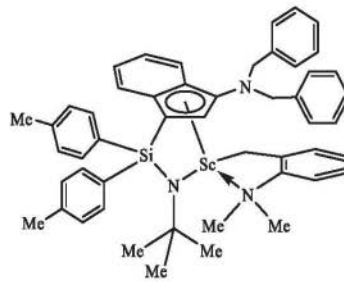
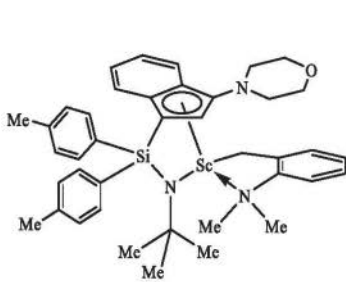
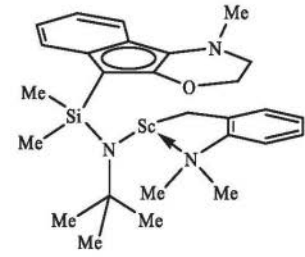
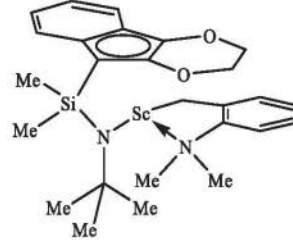
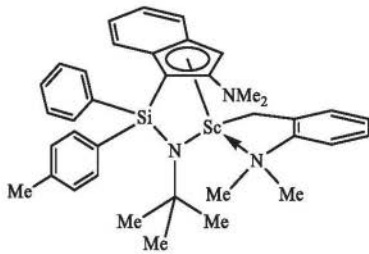
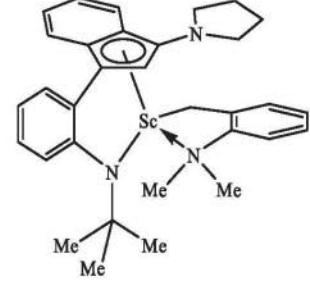
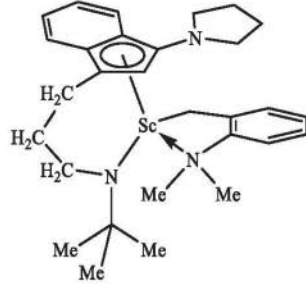
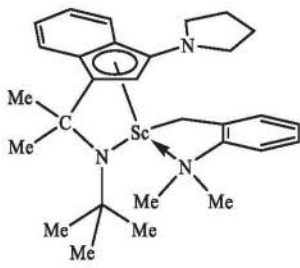
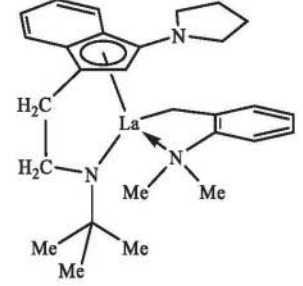
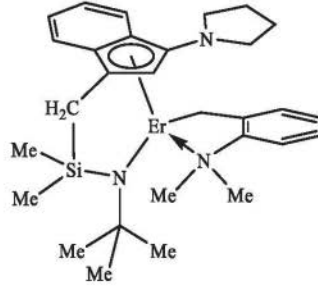
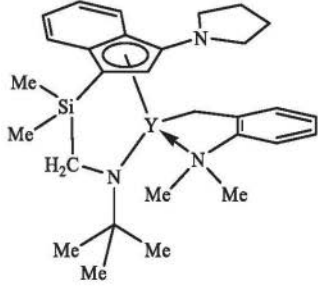
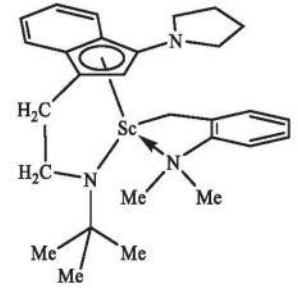
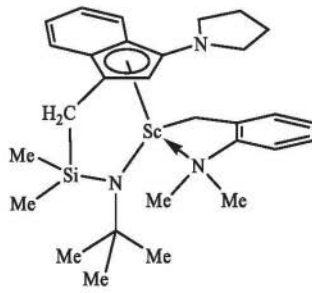
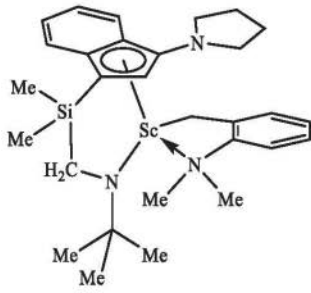




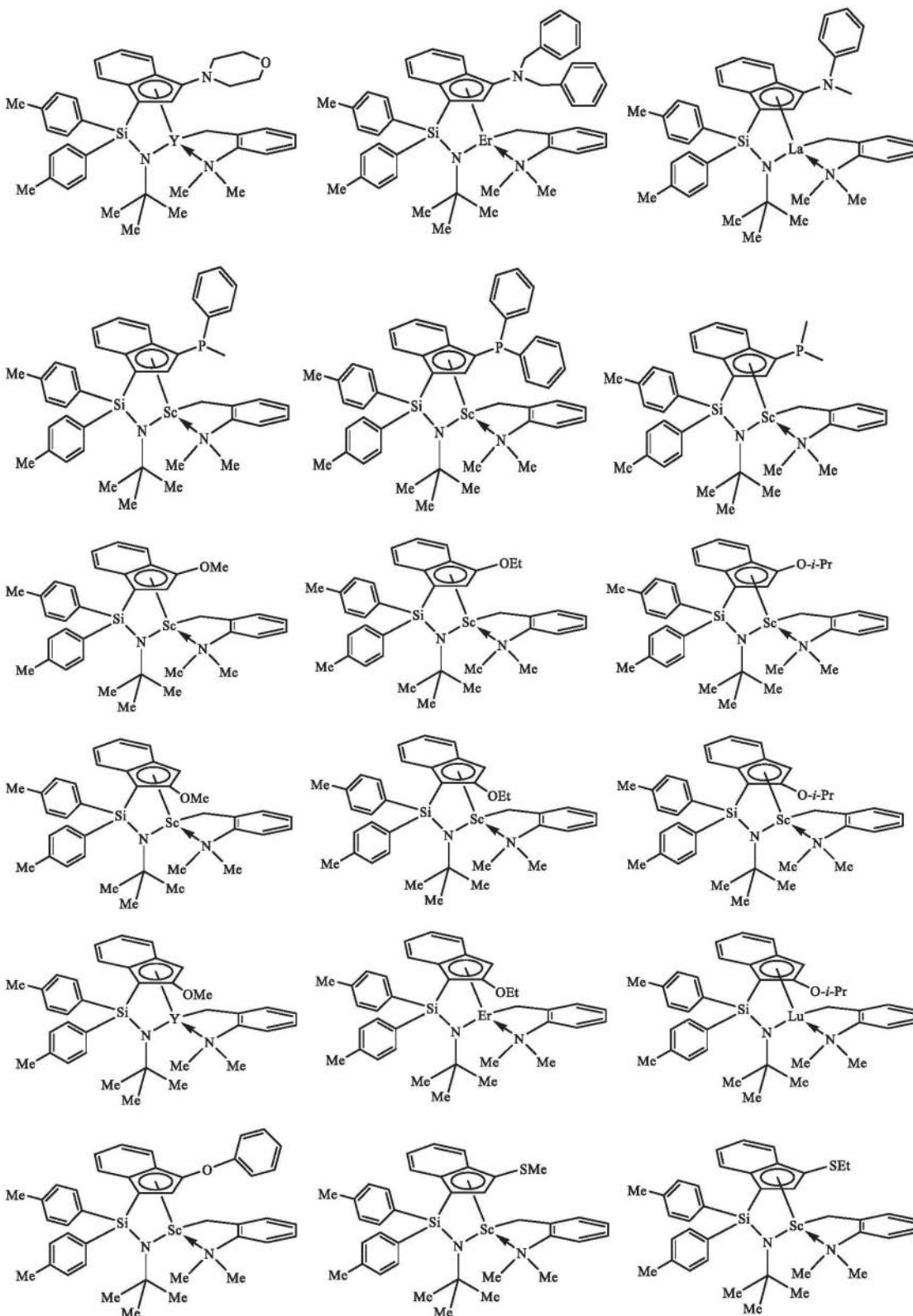
[0614]



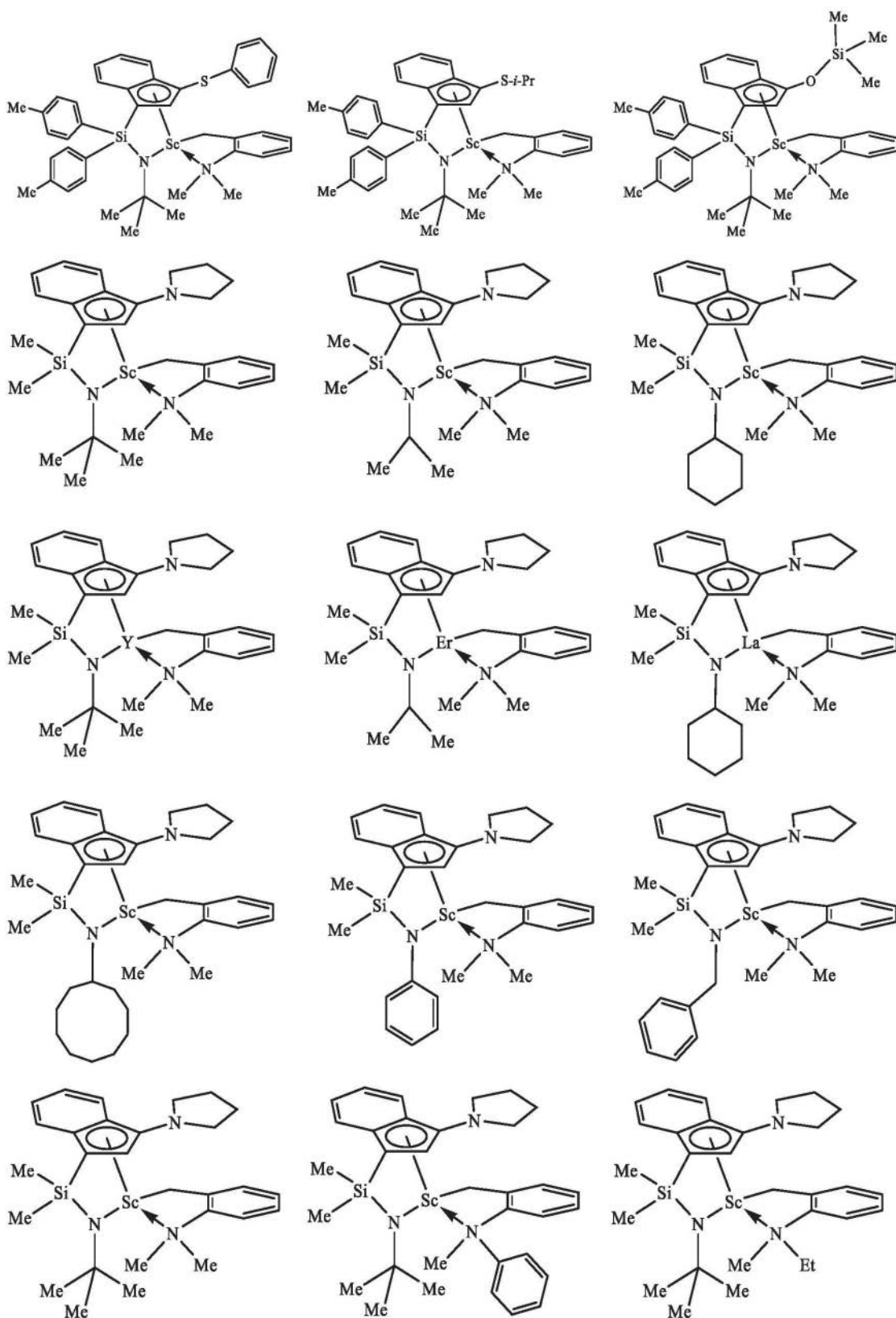
[0616]



[0617]

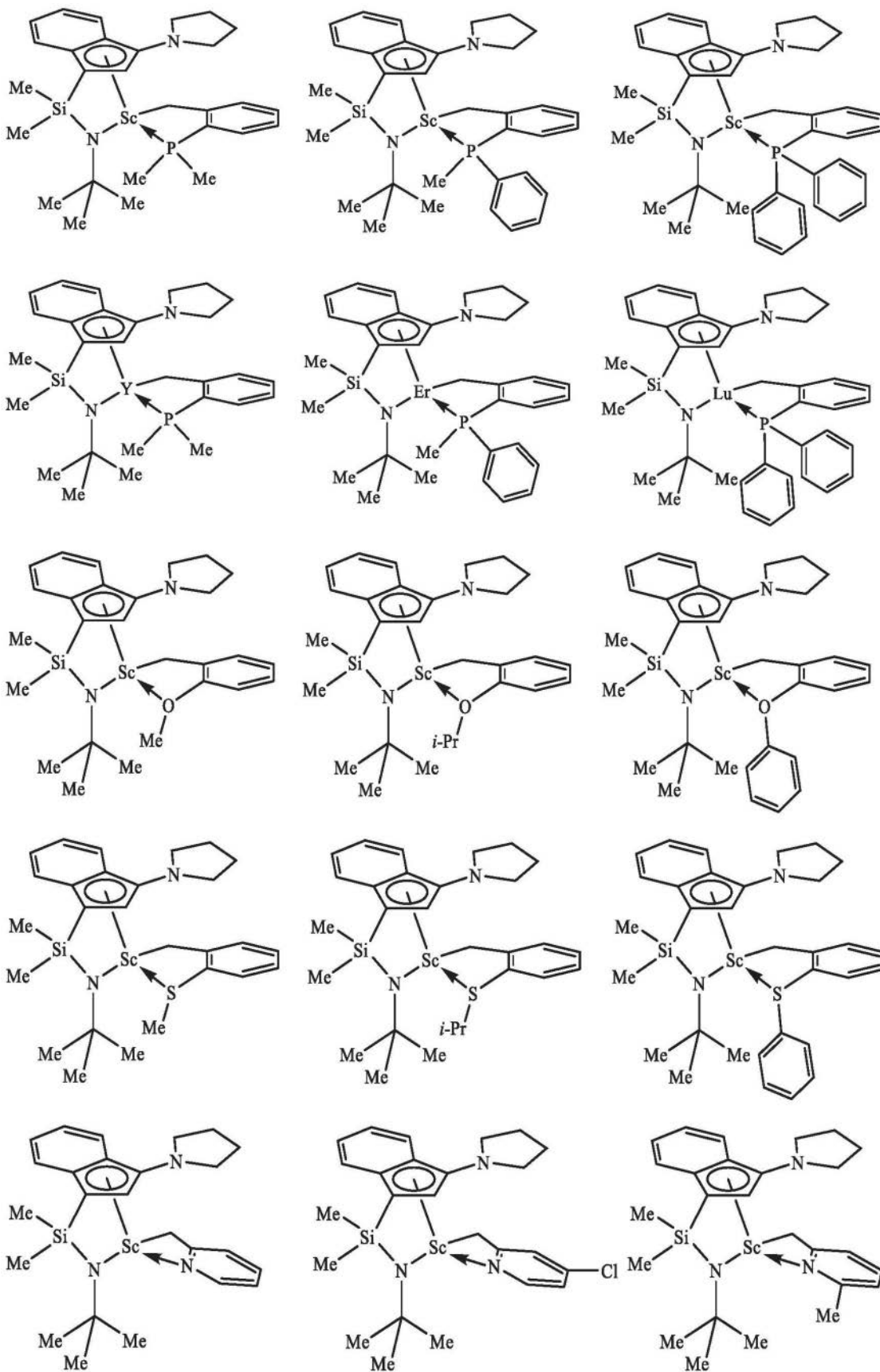


[0618]

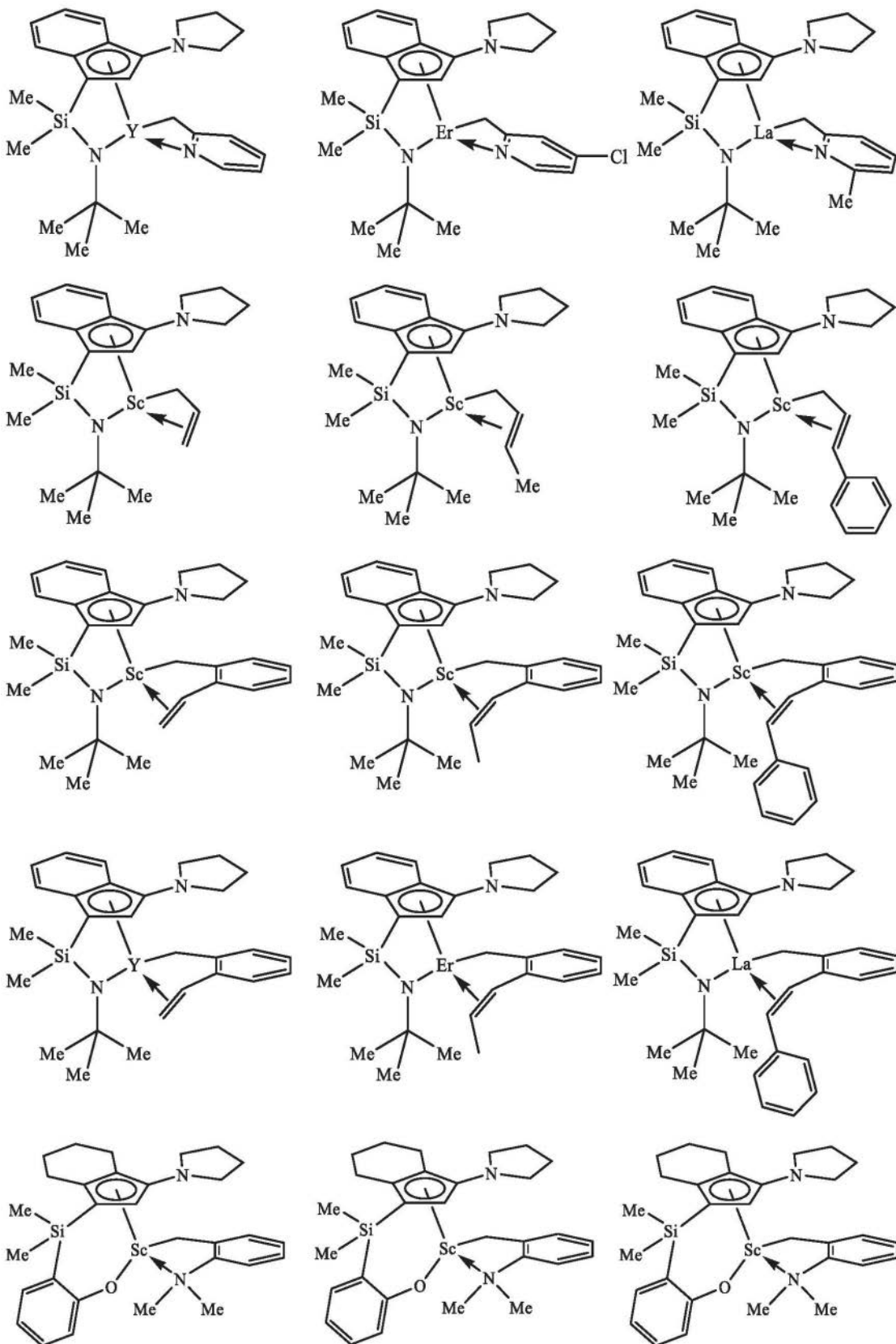


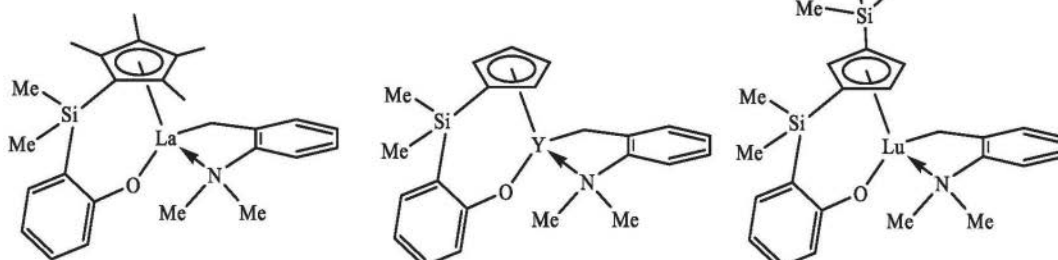
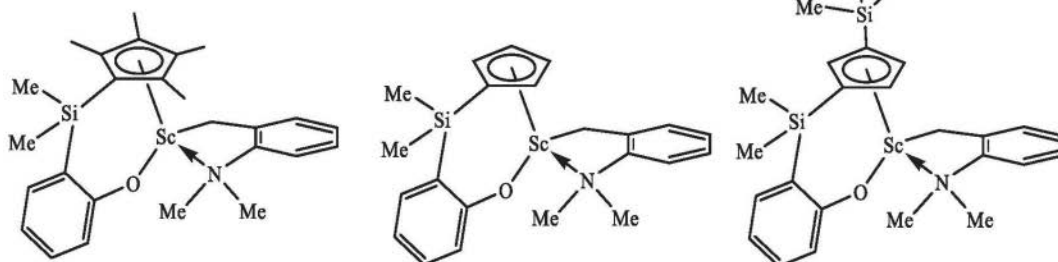
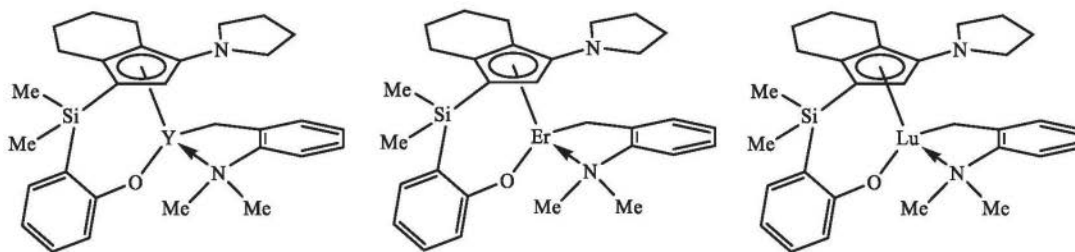


[0619]

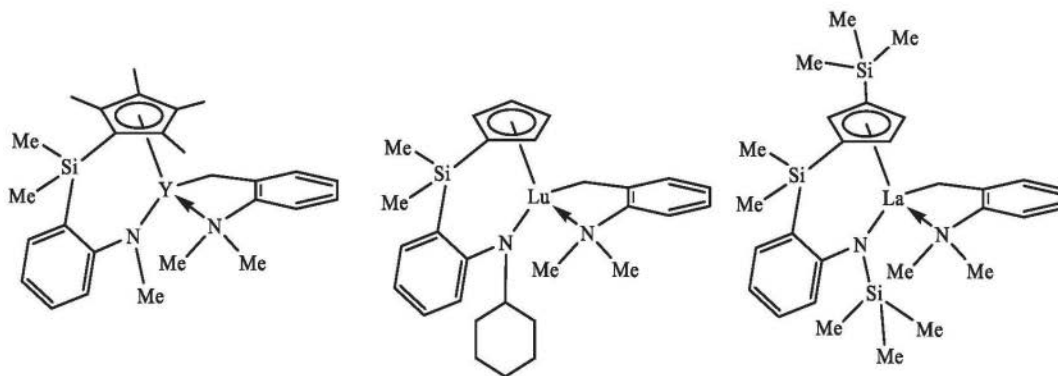
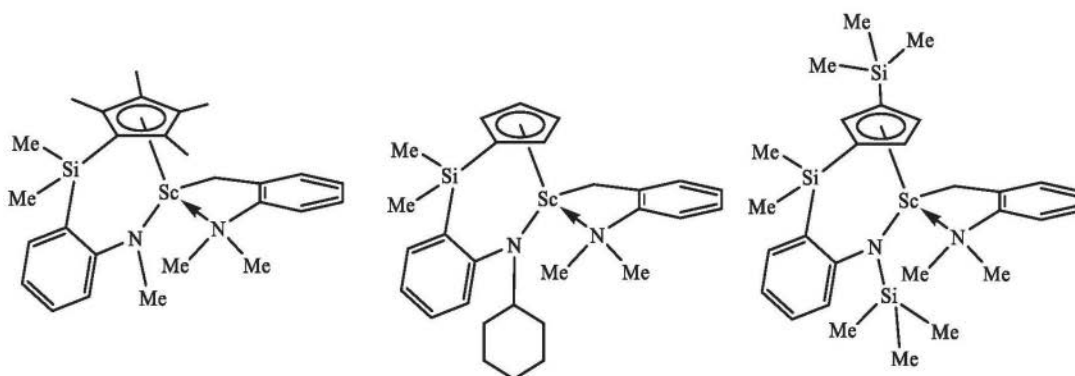


[0620]





[0621]



[0622] 活化剂/助催化剂

[0623] 活化剂是一种添加剂,其通过使烯烃与前催化剂接触或与前催化剂合并而使得前

催化剂产生关于烯烃聚合的活性。常用活化剂抽出单阴离子配体,典型地为烷基,在一些情况下为苯甲基或甲基,从而形成前催化剂的阳离子金属-配体络合物,所述络合物具有作为活化剂的一部分衍生或存在的弱配位或非配位阴离子。举例来说,这种类型的活化剂包括:布朗斯特酸(Bronsted acid),如 $[R_3NH]^+$ (铵)类活化剂,例如四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲苯铵;和路易斯酸,如烷基铝、聚合或寡聚铝氧烷(alumoxane)(也称作铝氧烷(aluminoxane))、硼烷(如三(五氟苯基)硼烷)或碳阳离子物质(如四(五氟苯基)硼酸三苯甲酯)。当铝氧烷单独用作活化剂时,优选地,所用铝氧烷的摩尔数为金属-配体络合物的摩尔数的至少100倍。较低的铝氧烷负载量不起活化剂作用,而是起到清除剂作用。添加催化剂之前,清除剂将反应器中的杂质螯合,并且因此不构成活化剂。

[0624] 适用于本文中的活化助催化剂包括烷基铝;聚合或寡聚铝氧烷(alumoxane)(也称为铝氧烷(aluminoxane));中性路易斯酸;和非聚合非配位成离子化合物(包括在氧化条件下使用此类化合物)。合适的活化技术为本体电解。还涵盖前述活化助催化剂和技术的一种或多种的组合。术语“烷基铝”意指二氢化单烷基铝或二卤化单烷基铝、氢化二烷基铝或卤化二烷基铝或三烷基铝。铝氧烷和其制备已知于例如美国专利号(USPN)US 6,103,657中。优选聚合或低聚铝氧烷的实例是甲基铝氧烷、三异丁基铝改性的甲基铝氧烷,和异丁基铝氧烷。

[0625] 示例性路易斯酸活化助催化剂是含有1至3个如本文所述的烷基取代基的第13族金属化合物。在一些实施例中,示例性第13族金属化合物是被三(烷基)取代的铝或三(烷基)-硼化合物。在一些其它实施例中,示例性第13族金属化合物是三(( $C_1-C_{10}$ )烷基)铝或三(( $C_6-C_{18}$ )芳基)硼化合物及其卤化(包括全卤化)衍生物。在一些其它实施例中,示例性第13族金属化合物是三(氟代苯基)硼烷,在其它实施例中,是三(五氟苯基)硼烷。在一些实施例中,活化助催化剂是三(( $C_1-C_{20}$ )烷基)甲烷硼酸盐(例如三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐)或三(( $C_1-C_{20}$ )烷基)铵四(( $C_1-C_{20}$ )烷基)硼酸盐(例如双(十八烷基)甲基铵四(五氟苯基)硼酸盐)。如本文所用,术语“铵”意指氮阳离子,其为(( $C_1-C_{20}$ )烷基) $_4N^+$ 、(( $C_1-C_{20}$ )烷基) $_3N(H)^+$ 、(( $C_1-C_{20}$ )烷基) $_2N(H)_2^+$ 、( $C_1-C_{20}$ )烷基 $N(H)_3^+$ 或 $N(H)_4^+$ ,其中每个( $C_1-C_{20}$ )烷基可以相同或不同。

[0626] 中性路易斯酸活化助催化剂的示例性组合包括混合物,所述混合物包含三(( $C_1-C_4$ )烷基)铝和卤化三(( $C_6-C_{18}$ )芳基)硼化合物(特别是三(五氟苯基)硼烷)的组合。其它示例性实施例是这类中性路易斯酸混合物与聚合或低聚铝氧烷的组合,和单一中性路易斯酸(尤其是三(五氟苯基)硼烷)与聚合或低聚铝氧烷的组合。(金属-配体络合物):(三(五氟-苯基)硼烷):(铝氧烷)[例如(第4族金属-配体络合物):(三(五氟-苯基)硼烷):(铝氧烷)]的示例性实施例摩尔数比率是1:1:1到1:10:30,其它示例性实施例是1:1:1.5到1:5:10。

[0627] 多种活化助催化剂和活化技术此前已结合不同的金属-配体络合物教导于以下USPN中:US 5,064,802;US 5,153,157;US 5,296,433;US 5,321,106;US 5,350,723;US 5,425,872;US 5,625,087;US 5,721,185;US 5,783,512;US 5,883,204;US 5,919,983;US 6,696,379;和US 7,163,907。合适的烷基氧化物的实例公开于US 5,296,433中。适用于加成聚合催化剂的布朗斯特酸盐的实例公开于US 5,064,802;US 5,919,983;US 5,783,512中。适用作加成聚合催化剂的活化助催化剂的阳离子氧化剂和非配位相容性阴离子的盐的实例公开于US 5,321,106中。适用作加成聚合催化剂的活化助催化剂的碳正离子盐的实例

公开于US 5,350,723中。适用作加成聚合催化剂的活化助催化剂的硅正离子盐的实例公开于US 5,625,087中。醇、硫醇、硅醇和肟与三(五氟苯基)硼烷的合适络合物的实例公开于US 5,296,433中。这些催化剂中的一些还描述于US 6,515,155B1的一部分中,在第50栏第39行开始直到第56栏第55行,仅所述部分以引用的方式并入本文中。

[0628] 在一些实施例中,本公开的前催化剂可以通过与一种或多种助催化剂(如成阳离子的助催化剂、强路易斯酸,或其组合)合并而活化形成活性催化剂组合物。适用的助催化剂包括聚合或低聚铝氧烷,尤其是甲基铝氧烷以及惰性、相容、非配位的成离子化合物。合适的示例性助催化剂包括但不限于改性的甲基铝氧烷(MMAO)、双(氢化牛油烷基)甲铵四(五氟苯基)硼酸盐、三乙基铝(TEA)及其任何组合。

[0629] 在一些实施例中,前述活化助催化剂中的一种或多种彼此组合使用。特别优选的组合是三((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基)铝、三((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基)硼烷或硼酸铵与低聚或聚合铝氧烷化合物的混合物。在本公开的示例性实施例中,助催化剂是[(C<sub>16-18</sub>H<sub>33-37</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>NH]四(五氟苯基)硼酸盐。

[0630] 一种或多种催化剂的总摩尔数与一种或多种活化助催化剂的总摩尔数的比率是1:10,000至100:1。在一些实施例中,所述比率至少为1:5000,在一些其它实施例中,至少为1:1000;以及10:1或更小,并且在一些其它实施例中,为1:1或更小。当使用单独的铝氧烷作为活化助催化剂时,优选地,所用铝氧烷的摩尔数是催化剂的摩尔数的至少100倍。当使用单独的三(五氟苯基)硼烷作为活化助催化剂时,在一些其它实施例中,所用三(五氟苯基)硼烷的摩尔数相对于一种或多种催化剂的总摩尔数为1:0.5至1:10,在一些其它实施例中为1:1至1:6,在一些其它实施例中为1:1至1:5。剩余的活化助催化剂通常以大约等于一种或多种催化剂的总摩尔数的摩尔数采用。

[0631] 聚合方法

[0632] 可以使用任何常规聚合方法来产生根据本公开的嵌段共聚物。这类常规聚合方法包括但不限于溶液聚合方法、气相聚合方法、浆液或颗粒形成聚合方法和其组合,其使用一个或多个常规反应器,例如环流反应器、等温反应器、流化床反应器、搅拌槽反应器、并联、串联的分批反应器,和/或其任何组合。

[0633] 在本公开的某些实施例中,使用第一烯烃聚合前催化剂(A)、第二烯烃聚合前催化剂(B)、一种或多种助催化剂和链穿梭剂(C)、通过溶液聚合方法制备多嵌段共聚物。

[0634] 使用第一烯烃聚合前催化剂A、第二烯烃聚合前催化剂B、一种或多种助催化剂和链穿梭剂C的本公开聚合方法可以进一步参考图1来阐明,其中存在说明性活化催化剂位点A10,其在聚合条件下形成附接至活性催化剂位点12的聚合物链13。类似地,活性催化剂位点B 20产生不同的聚合物链23,其附接至活性催化剂位点22。附接至通过活性催化剂B所产生的聚合物链14的链穿梭剂C1使其聚合物链23与附接至催化剂位点A的聚合物链13。聚合条件下额外的链增长引起附接至活性催化剂位点A的多嵌段共聚物18的形成。类似地,附接至通过活性催化剂位点A所产生的聚合物链24的链穿梭剂C2使其聚合物链13与附接至催化剂位点B的聚合物链23交换。聚合条件下额外的链增长引起附接至活性催化剂位点B的多嵌段共聚物28形成。增长中的多嵌段共聚物借助于穿梭剂C在活性催化剂A与活性催化剂B之间重复交换,从而每当与相反活性催化剂位点发生交换时,形成不同特性的嵌段或链段。增长中的聚合物链可以在附接至链穿梭剂的同时回收且必要时官能化。或者,所得聚合物可

以通过使用质子源或其它杀灭剂、通过从活性催化剂位点或穿梭剂切断来回收。

[0635] 相信(不希望受此类信念束缚)相应链段或嵌段的组合物,尤其聚合物链的末端链段的组合物,可以通过工艺条件或其它工艺变量的选择来影响。在本发明的聚合物中,末端链段的性质是由相应催化剂的链转移或终止的相对速率以及链穿梭的相对速率决定。可能的链终止机制包括但不限于 $\beta$ -氢消去、 $\beta$ -氢转移至单体、 $\beta$ -甲基消去,和链转移至氢或其它链终止试剂,例如有机硅烷或链官能化试剂。因此,当使用低浓度的链穿梭剂时,聚合物链端的大部分将在聚合反应器中通过前述链终止机制之一产生,且催化剂(A)和(B)的链终止相对速率将决定主导性链终止部分。也就是说,链终止速率最快的催化剂将在成品聚合物中产生相对更多的链端链段。

[0636] 相比之下,当使用高浓度的链穿梭剂时,反应器内和离开聚合区的大部分聚合物链衔接或结合至链穿梭剂。在这些反应条件下,聚合催化剂的链转移相对速率和两种催化剂的链穿梭相对速率主要决定了链终止部分的特性。如果催化剂(A)具有比催化剂(B)更快的链转移和/或链穿梭速率,那么大多数链端部分将是由催化剂(A)产生的那些。

[0637] 在链穿梭剂的中等浓度下,所有上述三种因素都有助于确定最终聚合物嵌段的特性。上述方法可以扩展到具有超过两种嵌段类型的多嵌段聚合物的分析,并用于控制这些聚合物的平均嵌段长度和嵌段顺序。举例来说,使用催化剂1、2和3与链穿梭剂的混合物(其中每种催化剂类型形成不同类型的聚合物嵌段)产生具有三种不同嵌段类型的线性嵌段共聚物。此外,对于三种催化剂来说,如果穿梭率与增长速率的比率遵循 $1 > 2 > 3$ 的顺序,那么三种嵌段类型的平均嵌段长度将遵循 $3 > 2 > 1$ 的顺序,并且2型嵌段与3型嵌段相邻的情形比1型嵌段与2型嵌段相邻的情形更少。

[0638] 由此可见,存在用于控制不同嵌段类型的嵌段长度分布的方法。举例而言,通过选择催化剂1、2和3(其中2和3产生基本相同的聚合物嵌段类型)和链穿梭剂,并且穿梭速率遵循 $1 > 2 > 3$ 的顺序,所得聚合物将具有由第2和3种催化剂制得的嵌段长度的双峰分布。

[0639] 在聚合期间,根据任何合适的聚合条件使包含一种或多种单体的反应混合物与活化的催化剂组合物接触。所述过程是通过使用升高的温度和压力来表征。必要时,可以使用氢作为链转移剂,根据已知技术控制分子量。如同其它类似的聚合反应,非常期望所用单体和溶剂具有足够高的纯度,以使得催化剂失活不发生。可以使用任何合适的单体提纯技术,如在减压下脱除挥发成分、与分子筛或高表面积氧化铝接触,或者上述方法的组合。本领域技术人员将理解,可以改变本发明方法中的链穿梭剂与一种或多种催化剂和/或单体的比率,以产生在一种或多种化学或物理特性上不同的聚合物。在本发明中,特别是在浆液或气相聚合中,可以使用载体。合适的载体包括固体颗粒状高表面积金属氧化物、类金属氧化物或其混合物(在本文中可互换地称为无机氧化物)。实例包括:滑石、二氧化硅、氧化铝、氧化镁、二氧化钛、氧化锆、 $\text{Sn}_2\text{O}_3$ 、铝硅酸盐、硼硅酸盐、粘土及其混合物。合适的载体优选具有10至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 且优选100至 $600\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,如使用B.E.T.方法、通过氮气孔隙率测定法所测定。平均粒度通常为0.1至 $500\mu\text{m}$ ,优选1至 $200\mu\text{m}$ ,更优选10至 $100\mu\text{m}$ 。

[0640] 在本发明的一个实施例中,本发明催化剂组合物和任选载体可以经喷雾干燥或以其它方式以固体微粒形式回收,以提供容易运输和处置的组合物。适用于喷雾干燥含液体浆料的方法在本领域众所周知并且在本文中可有效使用。用于将本文所用的催化剂组合物喷雾干燥的优选技术描述于US-A's-5,648,310和5,672,669中。

[0641] 聚合宜以连续聚合,优选以连续溶液聚合形式进行,其中催化剂组分、穿梭剂、单体和任选的溶剂、佐剂、清除剂和聚合助剂连续地供应到反应区中且从其中连续地移出聚合物产物。存在反应物间歇性添加且在有规律或无规律的时间间隔移出产物、以便总体过程基本上随时间连续的那些方法属于如本文所用的术语“连续的”和“连续地”范围内。催化剂组合物可有利地用于高压、溶液、浆料或气相聚合方法中。对于溶液聚合方法来说,期望使用催化剂组分于液体稀释剂中的均相分散液,其中聚合物在使用的聚合条件下可溶。一种这类方法公开于US-A-5,783,512中,所述方法利用极细二氧化硅或类似分散剂来产生这类均相催化剂分散液,其中仅助催化剂的金属络合物是难溶的。制备本发明的新型聚合物的溶液方法,特别是连续溶液方法,优选在80°C与250°C之间,更优选在100°C至210°C之间,最优选在110°C与210°C之间的温度下进行。高压方法通常在100°C至400°C的温度和高于500巴(50Mpa)的压力下进行。浆液方法通常使用惰性烃稀释剂和0°C到刚好低于所得聚合物大体上溶于惰性聚合介质时的温度的温度。浆液聚合的优选温度是30°C,优选60°C到115°C,优选至多100°C。压力通常在大气压(100kPa)至500psi(3.4MPa)的范围内。在所有上述方法中,优选使用连续或基本上连续的聚合条件。使用此类聚合条件,尤其是使用两种或更多种活性聚合催化剂物质的连续溶液聚合方法,允许使用升高的反应器温度,从而以高产率和效率经济地生产多嵌段或链段化共聚物。均相和活塞流式反应条件均可采用。在期望嵌段组成逐渐减少的情况下,后者条件是优选的。

[0642] 催化剂组合物(A)和(B)均可以通过将必需的金属络合物添加至其中将进行聚合的溶剂中或与最终反应混合物相容的稀释剂中、以均相组合物形式制备。期望的助催化剂或活化剂和穿梭剂可以在与待聚合的单体和任何额外反应稀释剂合并之前、同时或之后,与催化剂组合物合并。

[0643] 个别成分以及任何活性催化剂组合物必须始终避免氧气和水分。因此,催化剂组分、穿梭剂和活化催化剂必须在无氧和无水的气氛中,优选干燥的惰性气体(如氮气)中制备和储存。

[0644] 不以任何方式限制本发明的范围,用于进行这类聚合过程的一种方式如下。将待聚合的单体与任何溶剂或稀释剂一起连续引入搅拌槽反应器中。反应器含有基本上由单体以及任何溶剂或稀释剂和溶解的聚合物构成的液相。优选的溶剂包括C<sub>4-10</sub>烃或其混合物,尤其是烷烃(如己烷)或烷烃混合物,以及聚合中采用的一种或多种单体。将前催化剂与助催化剂和链穿梭剂一起连续地或间歇地引入反应器液相或其任何再循环的一部分中。反应器温度和压力可通过调节溶剂/单体比、催化剂添加速率以及通过冷却或加热线圈、夹套或两者来控制。聚合速率由催化剂添加速率控制。聚合物产物的乙烯含量由反应器中的乙烯与共聚单体的比率决定,所述比率是通过操控这些组分向反应器的相应进料速率来控制。如本领域众所周知,任选地通过控制其它聚合变量(如温度、单体浓度或前述链转移剂)来控制聚合物产物分子量。在离开反应器时,流出物与催化剂杀灭剂(如水、蒸汽或醇)接触。任选地加热聚合物溶液,并且通过在减压下闪蒸出气态单体以及残余溶剂或稀释剂来回收聚合物产物,并且如果需要,那么在如脱挥发物挤出机等设备中进一步脱除挥发物。在连续方法中,催化剂和聚合物在反应器中的平均滞留时间通常为5分钟到8小时,并且优选10分钟到6小时。

[0645] 或者,前述聚合可以在连续环流反应器中进行,其不同区域之间已建立或未建立

单体、催化剂或穿梭剂梯度,任选地同时分开添加催化剂和/或链转移剂且在绝热或非绝热溶液聚合条件或前述反应器条件组合下操作。合适的环流反应器和适用于其的多种操作条件的实例见于USP 5,977,251、6,319,989和6,683,149中。

[0646] 尽管非所期望,但催化剂组合物也可以通过使必需的组分吸附于无机或有机惰性微粒状固体上、以非均相催化剂形式制备且使用,如此前所公开。在一个优选实施例中,非均相催化剂是通过使金属络合物和惰性无机化合物与含有活性氢的活化剂的反应产物(尤其是三(C1.4烷基)铝化合物与羟基芳基三(五氟苯基)硼酸盐的铵盐(如(4-羟基-3,5-二第三丁基苯基)参(五氟苯基)硼酸盐的铵盐)的反应产物)共沉淀来制备。当以非均相或负载的形式制备时,催化剂组合物可用于浆液或气相聚合。作为实际限制,浆液聚合发生在聚合物产物基本不溶于其中的液体稀释剂中。优选地,浆液聚合用的稀释剂是具有少于5个碳原子的一种或多种烃。如果需要,则饱和烃(如乙烷、丙烷或丁烷)可以全部或部分地作为稀释剂使用。如同溶液聚合, $\alpha$ -烯烃共聚单体或不同 $\alpha$ -烯烃单体的组合可以全部或部分地作为稀释剂使用。最优选地,至少大部分稀释剂包含待聚合的 $\alpha$ -烯烃单体或单体。

[0647] 优选地,为了用于气相聚合方法,载体材料和所得催化剂具有20至200 $\mu\text{m}$ 、更优选30 $\mu\text{m}$ 至150 $\mu\text{m}$ 且最优选50 $\mu\text{m}$ 至100 $\mu\text{m}$ 的中值粒径。优选地,为了用于浆液聚合方法,载体具有1 $\mu\text{m}$ 至200 $\mu\text{m}$ 、更优选5 $\mu\text{m}$ 至100 $\mu\text{m}$ 且最优选10 $\mu\text{m}$ 至80 $\mu\text{m}$ 的中值粒径。

[0648] 适用于本文的气相聚合方法基本上类似于商业上大规模用于制造聚丙烯、乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物和其它烯烃聚合物的已知方法。所用气相法可以是例如使用机械搅拌床或气体流化床作为聚合反应区的类型。优选的是其中聚合反应在垂直圆筒形聚合反应器中进行的方法,所述反应器含有负载或悬浮于多孔板或流化栅上的通过流化气体流动的聚合物颗粒的流化床。

[0649] 用于使床流化的气体包含待聚合的一种或多种单体,并且还用作热交换介质以从床中除去反应热。热气体通常通过安稳区(也称为降速区)从反应器顶部排出,所述安稳区具有比流化床更宽的直径,并且其中气流中所夹带的细颗粒有机会移回到床中。使用旋风分离器从热气流中除去超细颗粒也可以是有利的。所述气体然后通常借助于鼓风机或压缩机和从气体去除聚合热的一个或多个热交换器再循环至床中。

[0650] 除了冷却的再循环气体提供冷却之外,优选的床冷却方法是将挥发性液体供给床以提供蒸发冷却效果,通常称为冷凝模式的操作。在这种情况下使用的挥发性液体可以是例如挥发性惰性液体,例如具有3至8个、优选4至6个碳原子的饱和烃。在单体或共聚单体本身是挥发性液体的情况下,或者可以冷凝以提供这种液体的情况下,这可以适当地添加至床中以提供蒸发冷却效果。挥发性液体在热流化床中蒸发,形成与流化气体混合的气体。如果挥发性液体是单体或共聚单体,则它将在床中进行一些聚合。蒸发的液体然后作为热循环气体的一部分从反应器中排出,并进入循环回路的压缩/热交换部分。再循环气体在热交换器中冷却,并且如果气体冷却后的温度低于露点,则液体将从气体中沉淀。这种液体宜连续地再循环至流化床中。沉淀的液体可以再循环气流中所携带的液滴形式再循环至床中。这种类型的方法描述于例如EP-89691;U.S.4,543,399;W0-94/25495和U.S.5,352,749中。尤其优选的使液体再循环至床中的方法是从再循环气流中分离出液体且将这种液体直接再注射至床中,优选使用在床内产生微液滴的方法。这种类型的方法描述于W0-94/28032中。气体流化床中发生的聚合反应是通过连续或半连续添加根据本发明的催化剂组合物来



催化。催化剂组合物可以进行预聚合步骤,例如,通过使少量烯烃单体在液体惰性稀释剂中聚合,以提供包含也嵌入烯烃聚合物颗粒中的负载型催化剂颗粒的催化剂复合物。在流化床中,单体或单体混合物在床内的催化剂组合物、负载型催化剂组合物或预聚合催化剂组合物的流化颗粒上发生聚合而直接产生聚合物。聚合反应的起始是利用优选类似于所期望的聚合物的预成型聚合物颗粒床,和在引入催化剂组合物、单体和期望再循环气流中具有的任何其它气体(如稀释气体)、氢链转移剂或惰性可凝性气体(当以气相冷凝模式操作时)之前,通过用惰性气体或氮气干燥来调节床。需要时,连续地或半连续地从流化床中排出所产生的聚合物。

[0651] 最适于实施本发明的气相方法是连续方法,其使得反应物连续供应至反应器的反应区且从反应器的反应区中移出产物,从而在反应器的反应区中提供宏观尺度的稳态环境。根据已知技术,通过暴露于减压和任选升高的温度(脱除挥发物)容易回收产物。通常,气相法的流化床在高于50°C,优选60°C至110°C,更优选70°C至110°C的温度下操作。

[0652] 适用于本发明方法的气相法的实例公开于美国专利:4,588,790、4,543,399、5,352,749、5,436,304、5,405,922、5,462,999、5,461,123、5,453,471、5,032,562、5,028,670、5,473,028、5,106,804、5,556,238、5,541,270、5,608,019和5,616,661。

[0653] 如前所述,多嵌段共聚物的官能化衍生物也包括在本发明内。实例包括金属化聚合物,其中金属是所用催化剂或链穿梭剂的残余物,以及其进一步的衍生物,例如金属化聚合物与氧源的反应产物,然后与水反应形成羟基封端的聚合物。在另一个实施例中,添加足够的空气或其它淬灭剂以使一些或所有穿梭剂-聚合物键裂解,从而将至少一部分聚合物转化为羟基封端的聚合物。另外的实例包括通过 $\beta$ -氢消去而形成的烯烃封端聚合物和所得聚合物中的烯系不饱和度。

[0654] 在本发明的一个实施例中,多嵌段共聚物可以通过以下实现官能化:顺丁烯二酸酐化(与顺丁烯二酸酐或其等效物反应)、金属化(如使用烷基锂试剂,任选地在路易斯碱(尤其是胺,如四甲基乙二胺)存在下),或在共聚过程中并入二烯烃或经遮蔽的烯烃。在涉及经遮蔽的烯烃的聚合反应之后,可以除去遮蔽基团,例如三烷基硅烷,从而暴露出更容易官能化的残余物。用于聚合物官能化的技术是众所周知的,并且公开于例如USP 5,543,458和其它地方。

[0655] 由于离开反应器的大部分聚合物产物经链穿梭剂封端,因此进一步官能化相对容易。金属化聚合物物质可用于众所周知的化学反应,如适用于其它烷基铝、烷基镓、烷基锌或烷基第1族化合物的那些化合物,以形成胺-、羟基-、环氧基-、酮、酯、腈和其它官能化封端聚合物产物。适用于此处的合适反应技术的实例描述于《有机合成中的有机金属化合物(Organometallics in Organic Synthesis)》第1卷和第2卷,(1980),以及有机金属和有机合成的其它标准教材中。

[0656] 聚合物产物

[0657] 在某些实施例中,通过本公开的组合物/催化剂体系/方法制备的多嵌段共聚物(即,烯烃嵌段共聚物或OBC)定义为具有:

[0658] (A) 1.0至10.0的 $M_w/M_n$ (例如1.0至9.0、1.0至8.0、1.0至7.0、1.0至6.0、1.0至5.0、1.5至5.0、1.5至4.0、1.7至3.5等)、至少一种熔点 $T_m$ (摄氏度),和密度 $d$ (克/立方厘米),其中 $T_m$ 和 $d$ 的数值对应于下述关系:

[0659]  $T_m \geq -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$ ; 和/或

[0660] (B) 约1.7到约3.5的 $M_w/M_n$ , 并且用熔化热  $\Delta H$  (J/g) 和差量  $\Delta T$  (摄氏度, 定义为最高DSC峰与最高CRYSTAF峰之间的温度差) 表征, 其中  $\Delta T$  和  $\Delta H$  的数值具有以下关系:

[0661]  $\Delta H$  大于零并且至多130J/g时,  $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ ,

[0662]  $\Delta H$  大于130J/g时,  $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ ,

[0663] 其中CRYSTAF峰是使用累积聚合物的至少5%来测定, 并且如果少于5%的聚合物具有可鉴别的CRYSTAF峰, 那么CRYSTAF温度是 $30^\circ\text{C}$ ; 和/或

[0664] (C) 使用压缩成形的乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物膜在300%应变和1次循环下测量的弹性恢复 $Re$  (%), 并且具有密度 $d$  (克/立方厘米), 其中当乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物基本上不含交联相时,  $Re$  和  $d$  的数值满足以下关系:

[0665]  $Re > 1481 - 1629(d)$ ; 和/或

[0666] (D) 当使用TREF分级分离时在 $40^\circ\text{C}$ 和 $130^\circ\text{C}$ 之间洗脱的分子洗脱份, 其特征在于所述洗脱份中的摩尔共聚单体含量比在相同温度之间洗脱的类似无规乙烯互聚物洗脱份的摩尔共聚单体含量高至少5%, 其中所述类似无规乙烯互聚物具有相同的一种或多种共聚单体并且熔融指数、密度和摩尔共聚单体含量(以整个聚合物计)在乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物的熔融指数、密度和摩尔共聚单体含量(以整个聚合物计)的10%内; 和/或

[0667] (E)  $25^\circ\text{C}$ 下的储能模量 $G'(25^\circ\text{C})$ 和 $100^\circ\text{C}$ 下的储能模量 $G'(100^\circ\text{C})$ , 其中 $G'(25^\circ\text{C})$ 与 $G'(100^\circ\text{C})$ 的比率在约1:1至约9:1范围内; 和/或

[0668] (F) 当使用TREF分级分离时在 $40^\circ\text{C}$ 与 $130^\circ\text{C}$ 之间洗脱的分子洗脱份, 其特征在于所述洗脱份具有至少0.5并且至多1的嵌段指数和 $M_w/M_n$ 大于1.3的分子量分布; 和/或

[0669] (G) 平均嵌段指数大于零并且至多1.0, 并且分子量分布 $M_w/M_n$ 大于1.3。应理解, 烯烃嵌段共聚物可具有特性(A)-(G)中的一个、一些、全部或任何组合。可以如美国专利第7,608,668号中详细描述来测定嵌段指数, 所述专利以引用的方式并入本文中用于所述目的。用于测定特性(A)到(G)的分析方法公开于例如美国专利第7,608,668号第31栏第26行到第35栏第44行中, 所述专利以引用的方式并入本文中用于所述目的。

[0670] 在某些实施例中, 通过本公开的组合物/催化剂体系/方法制备的烯烃嵌段共聚物具有 $0.820\text{g/cc}$ 至 $0.925\text{g/cc}$  (例如 $0.860\text{g/cc}$ 至 $0.890\text{g/cc}$ ) 的密度。在一些实施例中, 通过本公开的组合物/催化剂体系/方法制备的烯烃嵌段共聚物具有 $0.1\text{g}/10\text{min}$ 至 $1000\text{g}/10\text{min}$ 的熔融指数(MI) (例如 $0.1\text{g}/10\text{min}$ 至 $500\text{g}/10\text{min}$ 、 $0.1\text{g}/10\text{min}$ 至 $100\text{g}/10\text{min}$ 、 $0.1\text{g}/10\text{min}$ 至 $50\text{g}/10\text{min}$ 、 $0.1\text{g}/10\text{min}$ 至 $35\text{g}/10\text{min}$ 、 $0.1\text{g}/10\text{min}$ 至 $30\text{g}/10\text{min}$ 、 $0.1\text{g}/10\text{min}$ 至 $20\text{g}/10\text{min}$ , 和/或 $0.1\text{g}/10\text{min}$ 至 $15\text{g}/10\text{min}$ ), 如根据ASTM D 1238 ( $190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$ ) 所测量。在某些实施例中, 通过本公开的组合物/催化剂体系/方法制备的烯烃嵌段共聚物具有 $10,000$ 至 $250,000\text{g/mol}$ 的分子量 (例如 $10,000$ 至 $200,000\text{g/mol}$ 和/或 $20,000$ 至 $175,000\text{g/mol}$ )。在某些实施例中, 通过本公开的组合物/催化剂体系/方法制备的烯烃嵌段共聚物具有 $50\text{ppm}$ 至 $1000\text{ppm}$ 的残余锌含量 (例如 $50\text{ppm}$ 至 $750\text{ppm}$ 、 $50\text{ppm}$ 至 $500\text{ppm}$ , 和/或 $75\text{ppm}$ 至 $400\text{ppm}$ )。在某些实施例中, 本公开的烯烃嵌段共聚物具有小于5.0的分子量分布(MWD或PDI) (例如小于4.0、小于3.5、小于3.0、小于2.9、小于2.8等)。在某些实施例中, 本公开的烯烃嵌段共聚物具有大于 $100^\circ\text{C}$ 的热机械抗性(TMA)。

[0671] 实例

[0672] 方法

[0673] 合并的催化剂效率:合并的催化剂效率是通过将所制备的烯烃嵌段共聚物的质量(例如克数( $g_{\text{聚合物}}$ ))除以来自两种前催化剂的金属的质量(例如总克数( $g_{\text{金属}}$ ))来计算。

[0674] SymRAD HT-GPC分析:通过在混合体Symyx/Dow构建的机器人辅助稀释高温凝胶渗透色谱仪(Sym-RAD-GPC)上分析来测定分子量数据。通过在160°C下加热120分钟使聚合物样品以10mg/mL的浓度溶解在1,2,4-三氯苯(TCB)中,经300ppm的丁基化羟基甲苯(BHT)稳定。然后将每个样品稀释到1mg/mL,随即注射样品的250 $\mu$ L等分试样。GPC配备有Polymer Labs的两个PLgel 10 $\mu$ m MIXED-B柱(300 $\times$ 10mm),流量为2.0毫升/分钟,160°C。使用PolyChar IR4检测器以浓度模式进行样品检测。使用窄聚苯乙烯(PS)标准品的常规校准,使用TCB中的PS和PE在此温度下的已知马克霍温(Mark-Houwink)系数、相对于均聚乙烯(PE)来调整表观单位。

[0675] 差示扫描热量测定法(DSC)分析:熔融温度( $T_m$ )、玻璃转化温度( $T_g$ )、结晶温度( $T_c$ )和熔化热可以利用热-冷-热温度分布、通过差示扫描热量测定法(DSC Q2000,TA仪器有限公司)测量。首先将3-6mg聚合物的敞口盘DSC样品以每分钟10°C从室温加热至设定点。使用TA Universal分析软件或TA仪器TRIOS软件个别地分析迹线。

[0676] 密度:密度测量根据ASTM D792进行。

[0677] 熔融指数: $I_2$ 和 $I_{10}$ 是根据ASTM D-1238(190°C;2.16kg和10kg)测量。

[0678]  $^{13}\text{C}$  NMR波谱法: $^{13}\text{C}$  NMR波谱法是本领域已知的用于测量共聚单体并入聚合物中的多种技术之一。用于测定乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的共聚单体含量的这种技术的实例描述于Randall(《高分子科学杂志-高分子化学和物理综述(Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics)》C29(2和3),201-317(1989))中,所述参考文献以全文引用的方式并入本文。测定乙烯/烯烃互聚物的共聚单体含量的基本程序涉及在对应于样品中不同碳的峰的强度与样品中贡献核的总数成正比的条件下获得 $^{13}\text{C}$  NMR谱。确保这种比例的方法在本领域中为已知的,并且涉及在脉冲之后允许足够的时间来弛豫、使用门控解耦技术、弛豫剂等。峰或一组峰的相对强度实际上是利用其计算机生成的积分获得。在获得波谱并且对峰积分后,指配与共聚单体相关的峰。这种指配可参照已知的波谱或文献,或通过模型化合物合成和分析,或通过使用同位素标记的共聚单体来进行。摩尔%共聚单体能够根据对应于共聚单体摩尔数的积分与对应于互聚物中所有单体摩尔数的积分的比率来测定,如前述Randall参考文献中所述。

[0679] 本公开的乙烯/烯烃互聚物的软链段重量百分比和硬链段重量百分比通过DSC测定,并且本公开的乙烯/烯烃互聚物的软链段中的摩尔%共聚单体通过 $^{13}\text{C}$  NMR波谱法和WO 2006/101966 A1中所述的方法测定,所述专利以全文引用的方式并入本文。

[0680]  $^{13}\text{C}$  NMR分析:通过向10mm NMR管中的0.2g样品中添加约2.7g四氯乙烯- $d^2$ /邻二氯苯50/50混合物来制备样品。通过将管及其内容物加热至150°C来溶解和均质化样品。使用JEOL Eclipse<sup>TM</sup> 400MHz波谱仪、Bruker 400MHz波谱仪或Varian Unity Plus<sup>TM</sup> 400MHz波谱仪,对应于100.5MHz的 $^{13}\text{C}$ 谐振频率来收集数据。使用每个数据文件256个瞬态、以6秒脉冲重复延迟来获取数据。为了实现最小信噪比以用于定量分析,将多个数据文件加在一起。谱宽是25,000Hz,最小文件大小为32K个数据点。在120°C下用10mm宽带探针分析样品。共聚单体并入是使用Randall的三联方法(Randall, J.C.;《高分子科学杂志-高分子化学和物理综

述(JMS-Rev.Macromol.Chem.Phys.)》,C29,201-317(1989))测定,其以全文引用的方式并入本文。

[0681] 标准CRYSTAF方法:通过结晶分析分级分离(CRYSTAF),使用可购自PolymerChar(西班牙巴伦西亚(Valencia,Spain))的CRYSTAF 200单元测定分支分布。将样品溶解于160°C的1,2,4-三氯苯(0.66mg/mL)中维持1小时,并且在95°C下稳定45分钟。取样温度在95°C到30°C的范围内,冷却速率为0.2°C/min。利用红外检测器测量聚合物溶液浓度。随着聚合物在温度降低时结晶,测量累积溶解浓度。累积分布曲线的分析导数反映聚合物的短链分支分布。

[0682] CRYSTAF峰值温度和面积通过CRYSTAF软件(2001.b版,PolymerChar,西班牙巴伦西亚)中所包括的峰值分析模块来鉴定。CRYSTAF寻峰常用程序将峰值温度鉴定为dW/dT曲线中的最大值并且鉴定微分曲线中已鉴定峰任一侧的最大正拐点之间的面积。为计算CRYSTAF曲线,优选加工参数为70°C的温度限值以及温度限值以上的平滑参数0.1和温度限值以下的平滑参数0.3。

[0683] 本公开的乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物可以通过平均嵌段指数(ABI)表征,如WO 2006/101966 A1的方法所测定,所述专利以全文引用的方式并入本文中。

[0684] ATREF:根据USP 4,798,081所述的方法执行分析型温升洗脱分级分离(ATREF)分析。将待分析的组合物溶解于三氯苯中且通过将温度以0.1°C/min的冷却速率缓慢降低至20°C而允许在含有惰性载体(不锈钢丸)的柱中发生结晶。所述柱配备有红外检测器。然后通过使洗脱溶剂(三氯苯)的温度以1.5°C/min的速率从20°C缓慢升高到120°C而从柱中洗脱所结晶的聚合物样品来产生ATREF色谱图曲线。

[0685] 通过TREF进行聚合物的分级分离:通过在160°C搅拌4小时而将15到20g聚合物溶解于2公升1,2,4-三氯苯(TCB)中来进行大规模TREF分级分离。通过15psig(100kPa)氮气将聚合物溶液压迫到3英寸×4英寸(7.6cm×12cm)钢柱上,所述钢柱填充有30到40目(600到425 $\mu$ m)工业品质球形玻璃珠(购自Potters Industries,HC 30 Box 20,Brownwood,TX,76801)和直径0.028"(0.7mm)不锈钢丝切丸(购自Pellets,Inc.63 Industrial Drive,North Tonawanda,NY,14120)的60:40(v:v)混合物。将柱浸入最初设定为160°C的热控油夹套中。首先以冲击方式将柱冷却到125°C,然后以每分钟0.04°C缓慢冷却到20°C并且保持一小时。以约65ml/min引入新鲜TCB,同时以每分钟0.167°C升高温度。

[0686] 将来自制备型TREF柱的大约2000ml洗脱份收集于16站热洗脱份收集器中。使用旋转蒸发器浓缩每个洗脱份中的聚合物,直至剩余约50至100ml聚合物溶液。将浓缩的溶液静置过夜,然后添加过量的甲醇,过滤和冲洗(约300-500ml甲醇,包括最终冲洗液)。过滤步骤在3位真空辅助过滤站上、使用5.0 $\mu$ m聚四氟乙烯涂布的滤纸(购自Osmonics Inc.,目录号Z50WP04750)进行。将过滤的洗脱份在60°C的真空烘箱中干燥过夜,并在进一步测试之前在分析天平上称重。

[0687] 残余锌含量(ppm)可以利用标准工业程序测量,如质量平衡或x射线荧光(XRF)方法。

[0688] 反应比:烯烃聚合前催化剂的反应比可通过上面的讨论和数学公式确定。

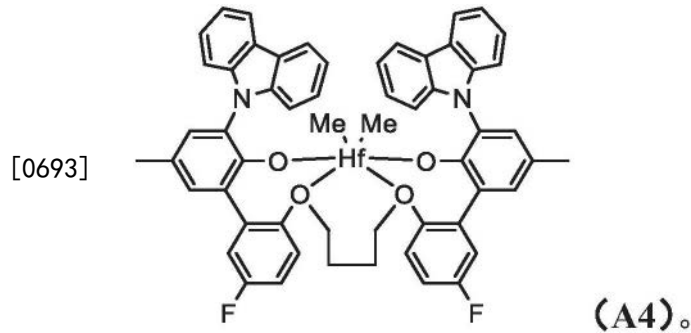
[0689] 工作实例

[0690] 以下实例说明了本公开的实施例,但无意以任何方式进行限制。更具体地说,以下

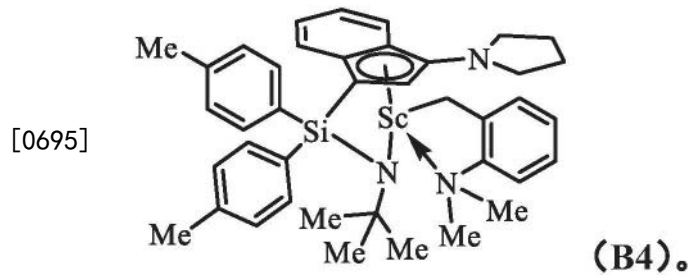
非限制性实例证明了本发明的CSA和双催化剂组合能够在催化剂效率和升高的反应器温度(例如等于或大于120°C)下的过程控制在商业上可接受的情况下生产具有期望特性的烯烃嵌段共聚物。

[0691] 前催化剂组分

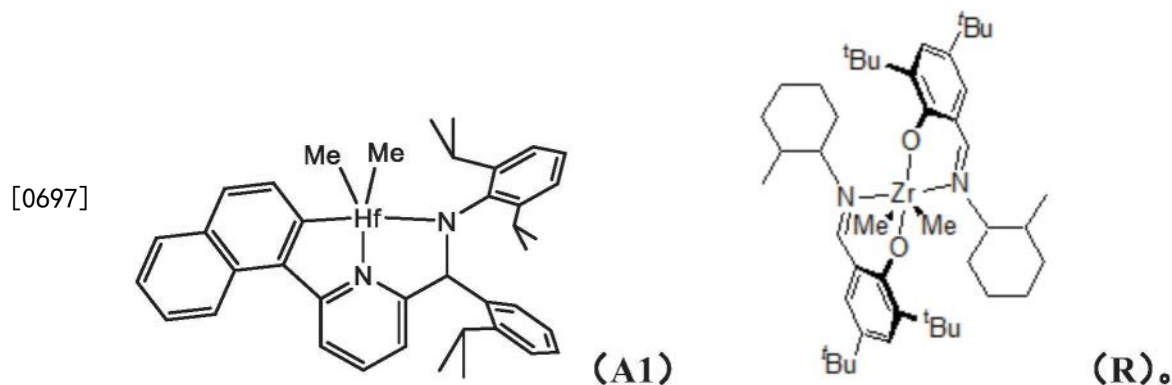
[0692] 落入本公开的第一烯烃聚合前催化剂(A)(前催化剂(A4))范围内的示例性非限制性前催化剂具有如下所示的结构:



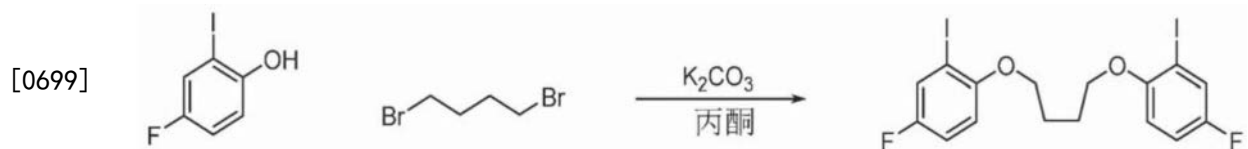
[0694] 落入本公开的第二烯烃聚合前催化剂(B)范围内的示例性非限制性前催化剂(前催化剂(B4))具有以下结构:



[0696] 对比CSA的前催化剂和代表现有技术的双催化剂组合(前催化剂(A1)和(R))具有以下结构:

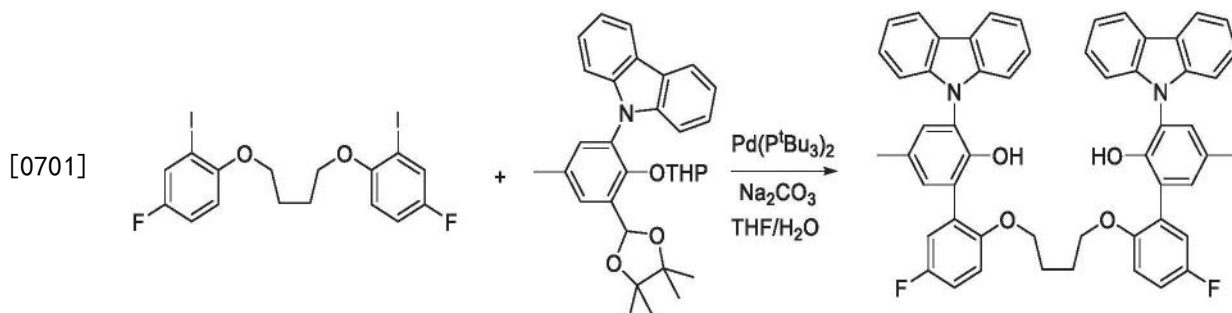


[0698] 前催化剂(A4)的合成

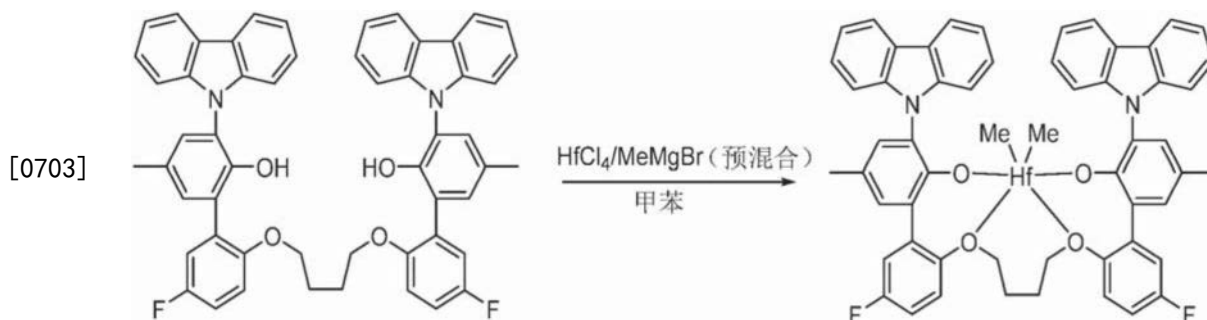


[0700] 将2-碘-4-氟苯酚(14.2g, 59.6mmol)和1,4-二溴丁烷(3.6mL, 30mmol)在丙酮(200mL)中合并,并在回流下搅拌3天。将混合物冷却,过滤并真空浓缩。将残余物溶于二氯甲烷(150mL)中并用KOH(50mL, 3N)和饱和K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(2×50mL)洗涤。有机部分然后经MgSO<sub>4</sub>干燥

并浓缩,得到白色粉末。将白色粉末在己烷中冲洗并且进行超声波处理,冷却,过滤,并在真空下干燥,得到所期望的产物(12.22g,77.3%)。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ7.49(dd,J=7.7,3.1Hz,2H),7.01(td,J=8.4,3.1Hz,2H),6.74(dd,J=9.0,4.6Hz,2H),4.08(d,J=5.3Hz,4H),2.16-2.01(m,4H)。



[0702] 将双(芳基碘化物)(10.0g,18.9mmol)、硼酸酯(18.2g,37.7mmol)、THF(200mL)和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(12.0g,113mmol)的水(50mL)溶液放入500mL的2颈烧瓶中,并且用氮气吹扫15分钟。将钯催化剂添加到THF溶液中。将反应物加热到65℃且搅拌过夜。所期望的受保护产物在反应过程中以白色固体形式沉淀。然后将混合物冷却,过滤并用水洗涤白色固体。然后将固体转移到干净的烧瓶中并悬浮在MeOH/THF混合物中。向溶液中添加盐酸(5滴),将溶液加热至回流过夜,此时悬浮液完全溶解。将溶液冷却,过滤并浓缩,得到棕色油状物。将剩余的自由流动液体倾析并丢弃。在甲醇中静置数天后,剩余的棕色粘稠油状物缓慢结晶成棕色固体。通过过滤收集该固体,将其溶解在二氯甲烷中并传送通过二氧化硅塞(Rf~1,在二氯甲烷中)。收集经二氯甲烷洗脱而产生的浅红色溶液并浓缩,得到红色固体,将其用乙醚进行超声波处理,过滤且干燥,得到灰白色粉红色固体状的目标化合物(14.98g,96%)。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ8.25-7.99(m,4H),7.29(ddd,J=8.2,7.1,1.3Hz,4H),7.25-7.19(m,6H),7.19-7.12(m,8H),7.00(ddd,J=9.0,7.7,3.1Hz,2H),6.72(dd,J=9.0,4.5Hz,2H),6.10(s,2H),3.88-3.64(m,4H),2.33(s,6H),1.63(t,J=3.2Hz,4H)。



[0704] 在-35℃下,将甲基溴化镁(0.812mL,3M,2.4mmol)添加至含有四氯化铪(0.195g,0.609mmol)的甲苯(20mL)悬浮液中。反应物稍微温热搅拌20分钟。然后将该溶液转移到配体于甲苯(10mL)中的溶液中。搅拌溶液过夜,然后在高真空下除去溶剂。残余物用二氯甲烷(15mL)萃取并过滤。然后在高真空下除去二氯甲烷,得到灰白色固体状产物(0.325g,52%)。<sup>1</sup>H NMR(400MHz,苯-d<sub>6</sub>) δ8.19-8.11(m,2H),8.05(dt,J=7.6,1.0Hz,2H),7.44(tt,J=8.9,0.9Hz,4H),7.32(ddd,J=8.2,7.1,1.3Hz,2H),7.28-7.20(m,4H),7.21-7.09(m,5H),7.09(dd,J=2.3,0.8Hz,2H),7.02(ddt,J=7.9,1.4,0.7Hz,1H),6.92(dd,J=2.3,0.8Hz,2H),6.82(dd,J=9.2,3.2Hz,2H),6.57(ddd,J=9.1,7.2,3.2Hz,2H),4.60(dd,J=

9.1, 4.9Hz, 2H), 3.89-3.68 (m, 2H), 3.21 (dd, J=11.6, 4.4Hz, 2H), 2.11 (d, J=1.4Hz, 8H), 0.68-0.48 (m, 2H), 0.40 (d, J=13.3Hz, 2H), -1.17 (s, 6H)。

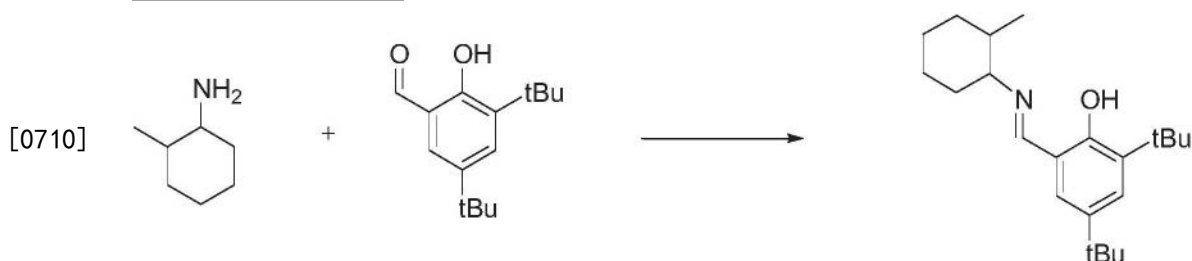
[0705] 前催化剂(B4)的合成

[0706] 在氮气填充的手套箱中,将具有下式:正叔丁基-1-(3-(吡咯烷-1-基)-1H-茛-1-基)-1,1-二-对甲苯基硅烷胺的第三配体(0.700g, 1.5mmol, 1当量)于甲苯(5mL)中的溶液逐滴添加到Sc(CH<sub>2</sub>-o-NMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(0.671g, 1.5mmol, 1当量)于甲苯(5mL)中的溶液中。将反应物封盖并在90℃下搅拌18小时。真空除去所有挥发物,得到棕色油状物。己烷(40mL)在油状物上成层,并将混合物在-30℃冷冻器中冷却19小时,引起固体沉淀。过滤固体,用己烷(3×10mL)洗涤,真空干燥,得到黄色粉末(755mg, 78%产率)。产物是平衡的两种异构体的混合物,在环境温度下的比率约为4:1。主要异构体:<sup>1</sup>H NMR(400MHz, 苯-d<sub>6</sub>) δ8.20 (d, J=6.6Hz, 2H), 8.18 (d, J=6.5Hz, 2H), 7.54-7.50 (m, 1H), 7.21 (d, J=7.5Hz, 2H), 7.18 (d, J=7.5Hz, 2H), 7.14 (d, J=7.6Hz, 1H), 7.03-6.97 (m, 2H), 6.74 (t, J=7.6Hz, 1H), 6.59-6.48 (m, 3H), 6.45 (s, 1H), 3.39-3.23 (m, 4H), 2.18 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 2.09 (d, J=11.4Hz, 1H), 1.85 (s, 3H), 1.75 (s, 3H), 1.69-1.60 (m, 4H), 1.21 (d, J=11.3Hz, 1H), 1.02 (s, 9H)。<sup>13</sup>C NMR(101MHz, 苯-d<sub>6</sub>) δ144.27, 141.62, 140.61, 138.24, 138.03, 137.65, 137.58, 136.59, 136.05, 133.11, 131.64, 128.60, 128.49, 128.25, 124.68, 123.72, 122.27, 121.97, 121.46, 119.23, 118.76, 108.75, 90.63, 54.08, 50.90, 47.29, 44.52 (br, 苯甲基CH<sub>2</sub>), 40.89, 35.81, 25.32, 21.24, 21.12。次要异构体:<sup>1</sup>H NMR(400MHz, 苯-d<sub>6</sub>) δ8.36 (d, J=7.9Hz, 2H), 8.11 (d, J=7.8Hz, 1H), 7.99 (d, J=7.9Hz, 2H), 7.73 (d, J=8.4Hz, 1H), 7.58-7.54 (m, 1H), 7.24-7.17 (m, 4H), 7.08-7.04 (m, 1H), 6.95-6.87 (m, 3H), 6.63 (dd, J=8.1, 1.3Hz, 1H), 5.65 (s, 1H), 2.94-2.70 (m, 4H), 2.39 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.16 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 1.39-1.33 (m, 4H), 1.20 (d, J=11.8Hz, 1H), 1.11 (s, 9H), 0.41 (d, J=11.6Hz, 1H)。<sup>13</sup>C NMR(101MHz, 苯-d<sub>6</sub>) δ144.78, 141.16, 139.56, 138.55, 137.88, 136.91, 136.46, 136.31, 136.00, 133.31, 131.73, 128.90, 128.58, 128.06, 125.20, 123.45, 122.79, 122.72, 121.49, 120.18, 118.05, 107.39, 91.82, 53.74, 51.01, 45.97, 44.82 (br, 苯甲基CH<sub>2</sub>), 41.19, 35.97, 24.69, 21.16, 21.14。  
C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>N<sub>3</sub>ScSi的分析计算值:C, 74.62; H, 7.51; N, 6.53。实测值:C, 74.29; H, 7.34; N, 6.47。

[0707] 前催化剂(A1)的合成

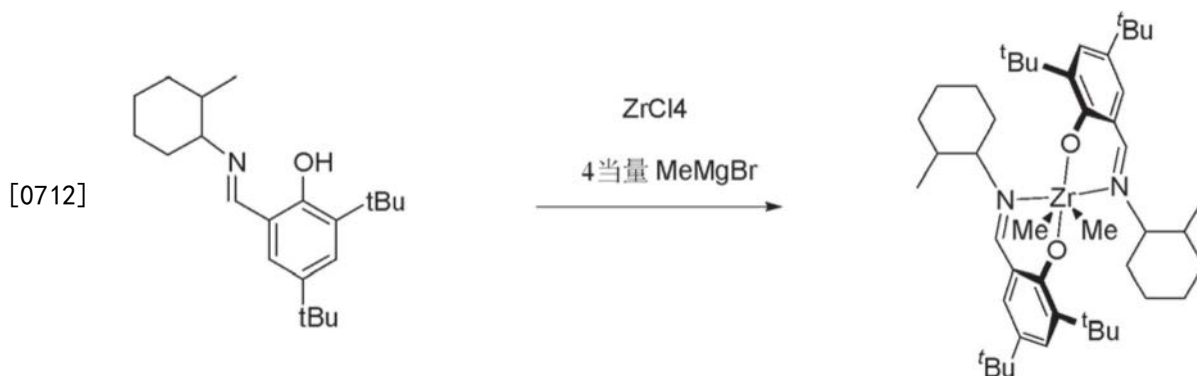
[0708] 前催化剂(A1)根据美国专利第6,953,764B2号中描述的程序合成,其以全文引用的方式并入本文。

[0709] 前催化剂(R)的合成



[0711] 向20L大玻璃瓶中添加水杨醛(2503.0g, 10.68mol)和甲醇(12L),并将浆液翻滚20分钟。随着固体溶解,温度降低至约16℃。在两小时内分三批添加胺(1313g, 11.60mol)。将反应物翻滚过夜。通过过滤收集亮黄色固体产物,然后在12L圆底玻璃烧瓶中真空干燥。<sup>1</sup>H

NMR显示产物是约3:1反式:顺式比的混合物,其具有约2.4摩尔%的残余MeOH。产量=3141g (89.2%)。



[0713] 在干燥箱中,在 $N_2$ 气氛下,将5升三颈圆底烧瓶装配顶置式搅拌器,并装入配体(393g,1.19mol)、四氯化锆(139g,0.597mmol)和无水甲苯(3.5L)。搅拌亮黄色浆液,并且在1小时内滴加3.0M甲基溴化镁的乙醚溶液(800mL,2400mmol)。在添加前两当量的格氏试剂(Grignard reagent)期间,仔细监测温度和甲烷释放。再搅拌1小时后,真空除去乙醚和甲苯。将固体用甲苯(4L)浆化,并在烧结漏斗上除去镁盐。用另外的4L甲苯洗涤盐,并将滤液在B-5量筒中合并。对量筒进行取样以进行重量分析和分批反应器评估。典型浓度接近5.4wt.%,相当于约370g络合物(80%产率)。

[0714] 聚合实例

[0715] 分批反应器聚合程序

[0716] 通过连续溶液聚合验证之前,对前催化剂(A4)、前催化剂(B4)、前催化剂(A4)与(B4)的组合和本发明的CSA和双重催化剂组合(即,前催化剂(A4)和(B4)和链穿梭剂)进行分批反应器聚合操作。分批反应器聚合操作是按照下述程序和表1-3中列出的工艺条件进行。助催化剂(“Cocat.”)是 $[HNMe(C18H37)2][B(C6F5)4]$ 。

[0717] 所有分批反应器聚合操作均使用2L帕尔反应器(Parr reactor)。反应器通过电加热罩加热并通过含有水的内部蛇形冷却盘管冷却。反应器和加热/冷却系统都是通过Camile TG过程计算机控制和监测。用于聚合或构成催化剂的所有化学品都流动通过提纯柱。传送1-辛烯、甲苯和Isopar-E(得自ExxonMobil, Inc.的混合烷烃溶剂)通过2个柱,第一个柱含有A2氧化铝,且第二个柱含有Q5反应物(得自Engelhard Chemicals Inc.)。传送乙烯气体通过2个柱,第一个柱含有A204氧化铝和活化的 $4A^\circ$ 分子筛,第二个柱含有Q5反应物。传送氢气通过Q5反应物和A2氧化铝。使氮气通过含有A204氧化铝,活化的 $4A^\circ$ 分子筛和Q5反应物的单个柱。催化剂和助催化剂(也称为活化剂)溶液在充氮气的手套箱中处置。

[0718] 使用Ashcroft差压单元将Isopar-E和1-辛烯填充至负载柱中直至负载设定点,并且在(至少)洗涤之后将材料转移到反应器中。通过内部容积为约75mL的喷射罐将氢气(如所指定)装载于反应器中,随即添加溶剂/共聚单体。然后将反应器加热至聚合温度设定点。随后,一旦反应器在反应温度设定点的25度内,就通过喷射罐将MMAO-3A(10 $\mu$ mol)和二乙基锌(如指定的DEZ)溶液添加至反应器中。接下来,添加乙烯直至指定的压力,如通过微动流量计所监测。最后,将催化剂和助催化剂的甲苯稀释溶液(如所指定)混合,转移到喷射罐中,并添加至反应器中以起始聚合反应。对于双催化剂试验来说,首先将IV族催化剂(Ti、Zr或Hf络合物)和助催化剂(如所指定)添加到喷射罐中。随后,将中性III族/镧系元素催化剂



(Sc等)添加到喷射罐中。然后将合并的催化剂溶液添加至反应器中。聚合条件通常保持10分钟,同时根据需要添加补充的乙烯以维持指定的压力。通过内部冷却盘管连续地从反应容器中移出放热。所得溶液从反应器中移出并通过添加含有约6.7g位阻酚抗氧化剂(得自Ciba Geigy公司的Irganox 1010)和13.3g磷稳定剂(得自Ciba Geigy公司的Irgafos 1680)的5mL甲苯溶液来稳定化。通过在通风橱中干燥过夜来回收聚合物,然后在温度匀变的真空烘箱中操作12小时,最终设定点为140°C。在聚合操作之间,进行洗涤循环,其中添加Isopar-E (850g)并将反应器加热至至少160°C。然后从反应器中排空热溶剂,随即开始新的聚合操作。

[0719] 表1

试验	反应器温度 (°C)	溶剂 (g)	辛烯 (g)	DH2 (psi)	压力 (psi)	试验时间 (分钟)
[0720] 1	120	537	57	0	119	10
2	120	537	57	0	119	5
3	120	537	57	0	119	10
4	120	537	57	0	119	12
5	120	537	57	0	119	12
6	120	537	57	0	119	12
7	120	537	57	0	119	12
8	120	537	57	0	119	12
9	120	537	57	0	119	12
[0721] 10	140	605	300	0	288	10
11	190	520	300	0	400	10
12	140	605	300	0	288	10
13	140	605	300	0	288	10
14	140	605	300	0	288	10
15	140	605	300	0	288	10

[0722] 表2

试验	主催化剂			助催化剂 ( $\mu\text{mol}$ )	MMAO-3A ( $\mu\text{mol}$ )	CSA ( $\mu\text{mol}$ )	放 热 ( $^{\circ}\text{C}$ )
	类型	比率	( $\mu\text{mol}$ )				
1	(B4)	1	0.8	0	10	0	1.8
2	(A4)	1	0.8	0.96	10	0	8.2
3	(A4)	1	0.5	0.6	10	0	9.5
4	(A4) + (B4)	0.5:0.8	1.3	0.6	10	0	10.8
5	(A4) + (B4)	0.1:0.8	0.9	0.12	10	0	3.1
6	(A4) + (B4)	0.1:1.6	1.7	0.12	10	0	4.8
7	(A4) + (B4)	0.1:0.8	0.9	0.06	10	0	7.7
8	(A4) + (B4)	0.1:0.8	0.9	0.06	10	200	2.2
9	(A4) + (B4)	0.1:0.8	0.9	0.06	10	200	1.8
10	(B4)	0.3	0.3	0	10	0	0.7
11	(B4)	0.3	0.3	0	10	0	1.4
12	(A4)	0.06	0.06	0.06	10	0	0.6
13	(A4) + (B4)	0.06:0.3	0.06	0.06	10	0	0.7
14	(A4) + (B4)	0.06:0.1	0.06	0.06	10	0	0.7
15	(A4) + (B4)	0.06:0.2	0.06	0.06	10	0	0.7

[0723]

[0724] 表3

试验	乙烯		产量 (g)	效率 (g 聚 合物/g 金 属)	Tg ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tm ( $^{\circ}\text{C}$ )	Mw	Mw/Mn	辛烯 (mol%)	反应比
	(g) 初 始	g 已添 加								
1	17.5	14.7	16.3	453,222	--	120.5	353,916	2.13	0.9	--
2	17	7.4	35.9	251,415	-63.2	--	1,134,326	2.79	27.4	--
3	17.8	9.1	36.9	413,469	-62.7	--	1,326,838	2.61	25.8	--
4	17.4	16.6	25.9	443,169	-62.2	--	1,431,103	3.94	26.9	--
5	17.5	5.4	20.2	499,255	-54.51	116.14	1,201,817	7.69	14.8	--
6	16.4	6.9	8.9	116,454	-53.65	116.60	1,026,345	22.70	9.4	--
7	16.8	13	12.5	308,945	-55.19	119.06	968,273	7.66	6.7	--
8	17.6	8.2	14.5	358,376	-45.28	123.72	96,946	3.07	5.1	--
9	16.6	7.4	12.5	308,945	-52.11	122.81	92,332	2.76	6	--
10	42	12.1	16.3	1,208,592	--	115.8	191,686	2.01	1.60	160
11	43.4	5.8	8.6	637,662	-31.8	116.9	32,428	2.10	2.5	122
12	40.7	5.3	18.5	1,727,454	-50.1	11.6	971,636	2.88	22.1	9
13	41.2	9.1	11.9	491,788	-60.3	118.1	343,635	2.84	4.1	--
14	41.2	0.4	3.2	210,452	-53.2	16.6, 117.4	793,362	2.57	18.1	--
15	41.2	2.1	4.8	243,638	-55.1	20.0, 116.5	609,676	4.52	12.0	--

[0725]

[0726] 每种个别前催化剂的对照展示于试验1至3和10至12中。在不存在链穿梭剂的情况下,前催化剂是相容的并且产生聚合物共混物,如表3、试验13的数据所示。如试验8和9中所见,添加链穿梭剂引起聚合物分子量和PDI下降,表明发生了链穿梭。这些分批反应器结果表明,(A4)和(B4)的前催化剂对能够在合适的条件下产生OBC。

[0727] 另外,如图2中所见,试验10的GPC迹线展示B4作为单一催化剂所产生的聚合物的分子量分布,并且试验12的GPC迹线展示A4作为单一催化剂所产生的聚合物的分子量分布。试验13的GPC迹线(其中B4和A4均引入不含二乙基锌的反应器中)呈双峰,表明B4和A4对分子量的贡献。相应地,图2提供的证据证明前催化剂对(A4)和(B4)能够在升高的反应器温度

下产生OBC。

[0728] 如表3所示, 试验10-11 (B4) 是反应比为122 (190°C) 或160 (140°C) 的低共聚单体并入剂。表3、试验12表明, 在140°C下, (A4) 是反应比为9的高共聚单体并入剂。在140°C下, 反应比 ( $r_{1A}/r_{1B}$ ) 的比率小于0.5。

[0729] 连续溶液聚合程序

[0730] 上述示例性非限制性前催化剂用于使烯烃嵌段共聚物在连续搅拌聚合中聚合。连续搅拌聚合在100ml连续搅拌槽反应器 (CSTR) 中按照下列非限制性程序和表4-6的工艺条件进行。通过本公开的示例性非限制性前催化剂聚合的烯烃嵌段共聚物的特性示于表7中。

[0731] 参看表格, “催化剂1”是指第一烯烃聚合前催化剂, “催化剂2”是指第二烯烃聚合前催化剂, “助催化剂1”是指 [HNMe (C18H37) 2] [B (C6F5) 4] (一种示例性助催化剂), “助催化剂2”是指 [TEA] (一种示例性助催化剂), 并且 “CSA”是指DEZ (一种示例性链穿梭剂)。“(A1)”、“(A4)”、“(B4)”和“(R)”分别指前催化剂 (A1)、前催化剂 (A4)、前催化剂 (B4) 和前催化剂 (R)。

[0732] 原材料 (乙烯、1-辛烯) 和工艺溶剂 (获自埃克森美孚 (Exxon Mobil) 的Isopar E) 来自与分批反应器相同的来源, 因此在引入反应环境之前进行提纯。氢气以高纯度气体在加压气缸中供应, 并且不进行进一步提纯。可从Akzo Nobel商购的三乙基铝 (TEA) 用作杂质清除剂。可购自阿克苏诺贝尔 (Akzo Nobel) 和奥德里奇化学公司 (Aldrich Chemical) 的二乙基锌 (DEZ) 用作链穿梭剂。使用提纯的溶剂、以人工方式将个别催化剂组分 (前催化剂、助催化剂) 分批稀释至指定的组分浓度且通过Isco注射泵添加至反应器中。助催化剂是可从Boulder Scientific商购的 [HNMe (C18H37) 2] [B (C6F5) 4]。所有反应进料流均通过质量流量计和/或控制其相应isco泵的isco控制器控制。

[0733] 随着反应器开始加热, 将溶剂设定为缓慢的流量。将单体、共聚单体和氢气在110°C与120°C之间的可控温度下传送至反应器。反应器中流动着充满反应器进料 (乙烯、1-辛烯、氢气和工艺溶剂) 的液体, 其从底部进入反应器并且在顶部离开。用热油加热反应器, 且正常工艺压力为28巴。将催化剂添加至反应器中以达到规定的乙烯转化率。基于相对于催化剂组分的指定摩尔比计算值 (1.2摩尔当量) 单独馈入助催化剂。TEA和DEZ与助催化剂共享同一管线。TEA流量是基于反应器中的A1浓度或相对于催化剂组分的指定摩尔比。DEZ流量是基于聚合物中的Zn浓度。传送反应器排出物通过光学光谱仪单元, 所述单元监测离开的烯烃组合物物料流以确定用于收集样品的稳态反应器条件。来自聚合反应器 (含有溶剂、单体、共聚单体、氢气、催化剂组分和熔融的聚合物) 的排出物离开反应器且将催化剂杀灭溶液注入物料流中以终止聚合。不收集样品时, 内容物流入分开的产物流中。

[0734] 表4

[0735]

试验	反应器温度 (°C)	压力 (PSIG)	搅拌器 (RPM)	CSA 进料速率 (μmol/min)	C2 进料速率 (g/min)	C8 进料速率 (g/min)	H2 (SCCM)	平均停留时间 (min)
A	120	400	1,026	4.6	0.65	1.04	0	9
16	120	400	1,026	15	0.65	1.04	0	11
17	121	400	1,026	7.5	0.65	1.04	0	11
18	130	400	1,026	7.5	0.65	1.04	0	11
19	130	400	1,026	7.5	0.65	1.04	0	11
20	130	400	1,026	5	0.65	1.04	0	10
21	130	400	1,026	5	0.65	1.04	0	10

[0736] 表5

[0737]

试验	催化剂 1	催化剂 2	催化剂 1 金属 (g/mol)	催化剂 2 金属 (g/mol)	催化剂 1 进料 (μmol/min)	催化剂 2 进料 (μmol/min)	总催化剂进料 (g 催化剂金属/min)	Wt% 聚合物 (wt/wt)
A	(A1)	(R)	178.5	91.2	0.101	0.055	2.30E-05	--
16	(A4)	(B4)	178.5	45	0.177	0.23	4.19E-05	17.5
17	(A4)	(B4)	178.5	45	0.177	0.40	4.96E-05	16.9
18	(A4)	(B4)	178.5	45	0.170	0.50	5.28E-05	16.6
19	(A4)	(B4)	178.5	45	0.160	0.57	5.42E-05	16.1
20	(A4)	(B4)	178.5	45	0.060	0.33	2.53E-05	15.1
21	(A4)	(B4)	178.5	45	0.060	0.33	2.53E-05	14.7

[0738] 表6

[0739]

试验	每个 CSA 的聚合物链	CSA 金属/聚合物 (ppm)	组合物催化剂效率 (g <sub>聚合</sub> 物/g 金属)	总催化剂金属 (ppm)	催化剂比率	活化剂比率	总进料速率 (mL/min)	总进料速率 (g/min)
A	4.4	278	46,901	3.2	0.6	1.2	9	7.09
16	2.3	928	25,195	6.9	1	0.8	7.4	6.04
17	2.9	476	20,776	8.1	1	0.8	7.4	6.10
18	2.9	482	19,269	8.6	1	0.8	7.4	6.13
19	3.1	494	18,307	8.8	1	0.8	7.4	6.14
20	3.5	344	37,586	4	1	0.8	7.8	6.30
21	3.6	352	36,634	4	1	0.8	7.8	6.30

[0740] 表7

试验	A	16	17	18	19	20	21
密度 (g/cc)	0.877	--	0.871	0.864	0.871	0.879	0.885
I2 (190°C, 2.16 kg) g/10 min)	1.4	18	2.9	1.4	2.1	0.5	0.6
Tg (°C) (DSC)	-63	-61	-61	-60	-61	-61	-61
Tm (°C) (DSC)	117	102	111	114	115	116	117
DSC (J/g)	56.6	6	12.8	25.7	39.7	58.3	67.5
结晶度 (%) (DSC)	20	2	4	9	14	20	23
Mw (g/mol)	120,711	68,429	123,068	127,911	115,443	181,869	189,492
Mn	53,582	30,514	47,158	47,116	43,138	54,720	51,955
PDI	2.3	2.2	2.6	2.7	2.7	3.3	3.6
聚合物生产速	1.08	1.06	1.03	1.02	0.99	0.95	0.93
率 (g/min)							
C2 转化率 (%)	91.8	88.8	90.5	91.1	91.6	92.6	92.6
催化剂摩尔比 (催化剂 1:催化剂 2)	0.65:0.35	0.43:0.57	0.31:0.69	0.25:0.75	0.22:0.78	0.16:0.84	0.16:0.84
C8 转化率 (%)	53	56	57	53	50	45	43
实际聚合物产量 (g)	30.3	24.3	30.9	28.5	24.8	24.7	21.3

[0743] 如本发明实例(试验16-21)中所见,制得烯烃嵌段共聚物,并且通过使用较大比例的第二聚合前催化剂(B),聚合物分子量和催化剂效率在130°C的反应器温度下增加(使用本发明的CSA和双催化剂组合),比代表技术现状的比较试验A中所见的比较CSA和双催化剂组合高10°C。

[0744] 另外,如图2中所见,试验21(其中B4和A4均引入含有二乙基锌的连续反应器中)的GPC迹线是多分散指数较窄的单峰,指示了单一分子量分布,其包含在链穿梭所必需的两个催化剂位点之间转移的聚合物链。

[0745] 特定实施例

[0746] 以下是本公开的示例性非限制性实施例和其组合。

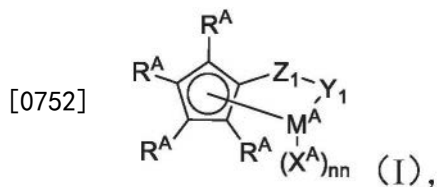
[0747] 1. 一种组合物,其包含将以下组合而产生的混合物或反应产物:

[0748] (A) 第一烯烃聚合前催化剂,

[0749] (B) 第二烯烃聚合前催化剂,和

[0750] (C) 链穿梭剂,

[0751] 其中第二烯烃聚合前催化剂包含式(I)的金属-配体络合物:



[0753] 其中M<sup>A</sup>是呈+3形式氧化态的III族或镧系金属;

[0754]  $R^A$ 在每次出现时独立地选自以下组成的组： $(C_1-C_{40})$  烃基； $(C_1-C_{40})$  杂烃基； $Si(R^{B1})_3$ ； $Ge(R^{B1})_3$ ； $P(R^{B1})_2$ ； $N(R^{B1})_2$ ； $OR^{B1}$ ； $SR^{B1}$ ； $NO_2$ ； $CN$ ； $CF_3$ ； $R^{B1}S(O)-$ ； $R^{B1}S(O)_2-$ ； $(R^{B1})_2C=N-$ ； $R^{B1}C(O)O-$ ； $R^{B1}OC(O)-$ ； $R^{B1}C(O)N(R)-$ ； $(R^{B1})_2NC(O)-$ ；卤素原子；氢原子；和其任何组合；

[0755] 任选地，两个或更多个 $R^A$ 基团能够组合在一起形成一个或多个环结构，此类环结构在每个环结构中具有除任何氢原子外的3至50个原子；

[0756]  $mn$ 是整数1或2；

[0757]  $Z1$ 是 $[(R^{D1})_n G1]_m$ ，其中 $m=1, 2, 3$ 或4，并且 $G1$ 独立地选自碳、硅、锆或硼；并且当 $G1$ 是碳、硅或锆时， $n=2$ ；当 $G1$ 是硼时， $n=1$ ；

[0758]  $Y1$ 键结至 $M^A$ 和 $Z1$ 且选自由 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{E1}-$ 和 $-PR^{E1}-$ 组成的组；

[0759] 每个 $R^{B1}$ 、 $R^{D1}$ 或 $R^{E1}$ 独立地是 $(C_1-C_{30})$  烃基或 $(C_1-C_{30})$  杂烃基；

[0760] 每个 $X^A$ 独立地呈单阴离子性或中性，其中 $n>0$ ，且每个 $X^A$ 独立地是 $(C_1-C_{40})$  烃、 $(C_1-C_{40})$  杂烃、 $(C_1-C_{40})$  烃基； $(C_1-C_{40})$  杂烃基； $Si(R^{C1})_3$ ； $Ge(R^{C1})_3$ ； $P(R^{C1})_2$ ； $N(R^{C1})_2$ ； $OR^{C1}$ ； $SR^{C1}$ ； $CN$ ； $CF_3$ ； $R^{C1}S(O)-$ ； $R^{C1}S(O)_2-$ ； $(R^{C1})_2C=N-$ ； $R^{C1}C(O)O-$ ； $R^{C1}OC(O)-$ ； $R^{C1}C(O)N(R)-$ ； $(R^{C1})_2NC(O)-$ ；卤素原子；或氢原子；

[0761] 每个 $R^{C1}$ 独立地是 $(C_1-C_{30})$  烃基或 $(C_1-C_{30})$  杂烃基；

[0762] 烃基、杂烃基、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^{C1})_2$ 、 $N(R^{C1})_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 、亚烃基和亚杂烃基中的每一个独立地是未被取代的或被一个或多个 $R^S$ 取代基取代；

[0763] 每个 $R^S$ 独立地是卤素原子；多氟取代；全氟取代；未取代的 $(C_1-C_{18})$  烷基； $F_3C-$ ； $FCH_2O-$ ； $F_2HCO-$ ； $F_3CO-$ ； $R_3Si-$ ； $R_3Ge-$ ； $RO-$ ； $RS-$ ； $RS(O)-$ ； $RS(O)_2-$ ； $R_2P-$ ； $R_2N-$ ； $R_2C=N-$ ； $NC-$ ； $RC(O)O-$ ； $ROC(O)-$ ； $RC(O)N(R)-$ ；或 $R_2NC(O)-$ ；或两个所述 $R^S$ 连在一起形成未取代的 $(C_1-C_{18})$  亚烷基，其中每个 $R$ 独立地是未取代的 $(C_1-C_{18})$  烷基；并且

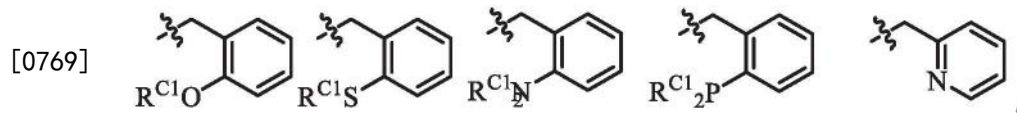
[0764] 任选地， $R^{C1}$ 或 $R^S$ 可以与 $M^A$ 具有额外的相互作用。

[0765] 2. 实施例1的组合物，进一步包含(D)活化剂。

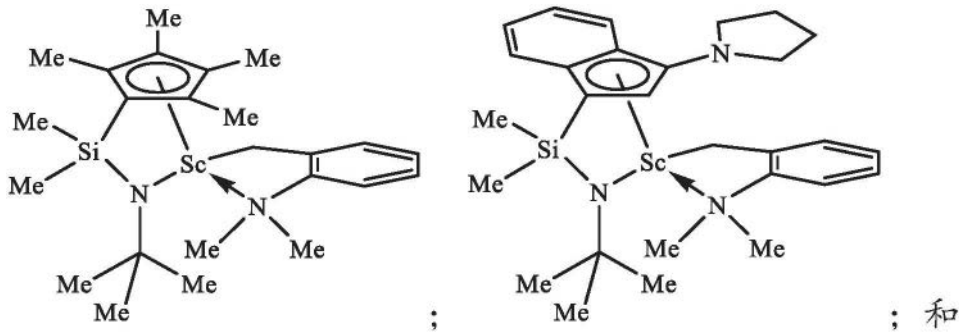
[0766] 3. 前述实施例中任一实施例的组合物，其中 $X^A$ 是 $(C_1-C_{40})$  烃基、 $(C_1-C_{40})$  杂烃基、 $Si(R^{C1})_3$ ，或氢基团。

[0767] 4. 前述实施例中任一实施例的组合物，其中 $X^A$ 是被取代的苯甲基或被取代的杂芳基苯甲基。

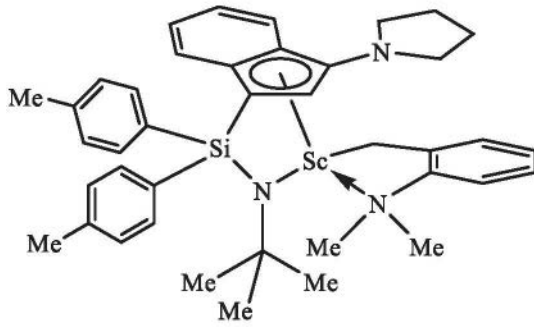
[0768] 5. 前述实施例中任一实施例的组合物，其中 $X^A$ 选自由以下组成的组：



[0770] 6. 前述实施例中任一实施例的组合物，其中式(I)的结构包含以下中的一种或多种：

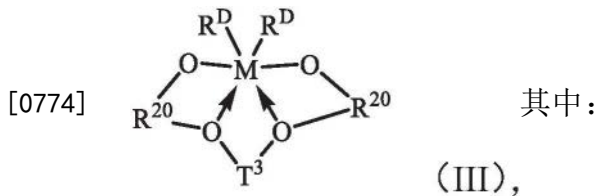


[0771]



[0772] 7. 前述实施例中任一实施例的组合物,其中第一烯烃聚合前催化剂(A)和第二烯烃聚合前催化剂(B)具有相应的反应比 $r_{1A}$ 和 $r_{1B}$ ,使得聚合条件下的比率( $r_{1A}/r_{1B}$ )是0.5或更小。

[0773] 8. 前述实施例中任一实施例的组合物,其中所述第一烯烃聚合前催化剂(A)包含式(III)的金属-配体络合物:



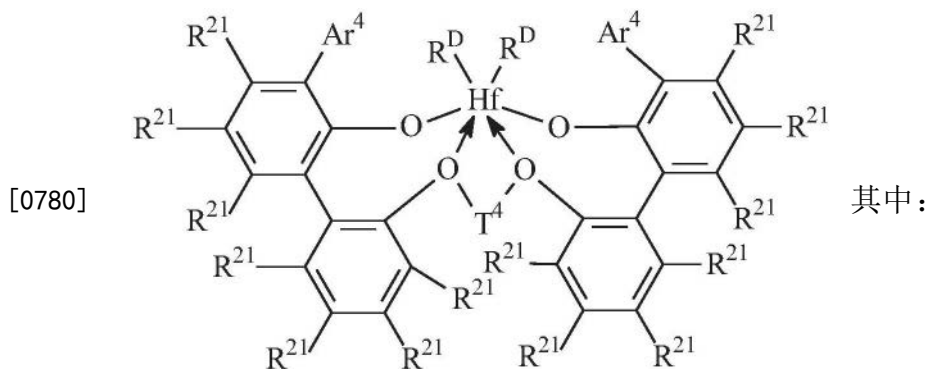
[0775] M是锆或钪;

[0776]  $R^{20}$ 在每次出现时独立地是含有5至20个不计氢的原子的二价芳香族或惰性取代的芳香族基团;

[0777]  $T^3$ 是具有3至20个不计氢的原子的二价烃或硅烷基团,或其惰性取代衍生物;并且

[0778]  $R^D$ 在每次出现时独立地是具有1至20个不计氢的原子的单价配体基团,或两个 $R^D$ 基团一起成为具有1至20个不计氢的原子的二价配体基团。

[0779] 9. 前述实施例中任一实施例的组合物,其中式(III)的所述金属-配体络合物具有以下结构:



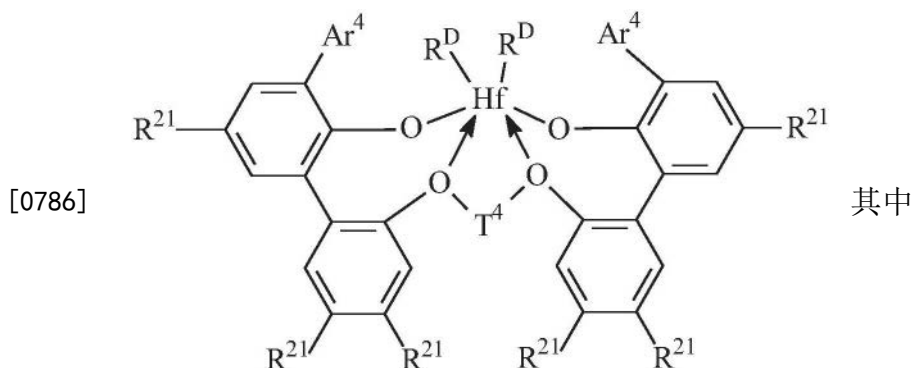
[0781]  $Ar^4$ 在每次出现时独立地是 $C_{6-20}$ 芳基或其惰性取代的衍生物,尤其是3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基、萘基、蒽-5-基、1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基;

[0782]  $T^4$ 在每次出现时独立地是经1至5个各自具有至多20个碳的烷基、芳基或芳烷基取代基取代的丙-1,3-二基、双(亚烷基)环己烷-1,2-二基,或其惰性取代衍生物;

[0783]  $R^{21}$ 在每次出现时独立地是氢、卤基、具有至多50个不计氢的原子的烃基、三烷基硅烷基、三烷基硅烷基烃基、烷氧基或氨基;并且

[0784]  $R^D$ 在每次出现时独立地是卤基或具有至多20个不计氢的原子的烃基或三烷基硅烷基,或者2个 $R^D$ 基团一起成为具有至多40个不计氢的原子的二价亚烃基、烃二基或三烷基硅烷基。

[0785] 10. 前述实施例中任一实施例的组合物,其中式(III)的所述金属-配体络合物具有以下结构:



[0787]  $Ar^4$ 在每次出现时独立地是3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基,或蒽-5-基,

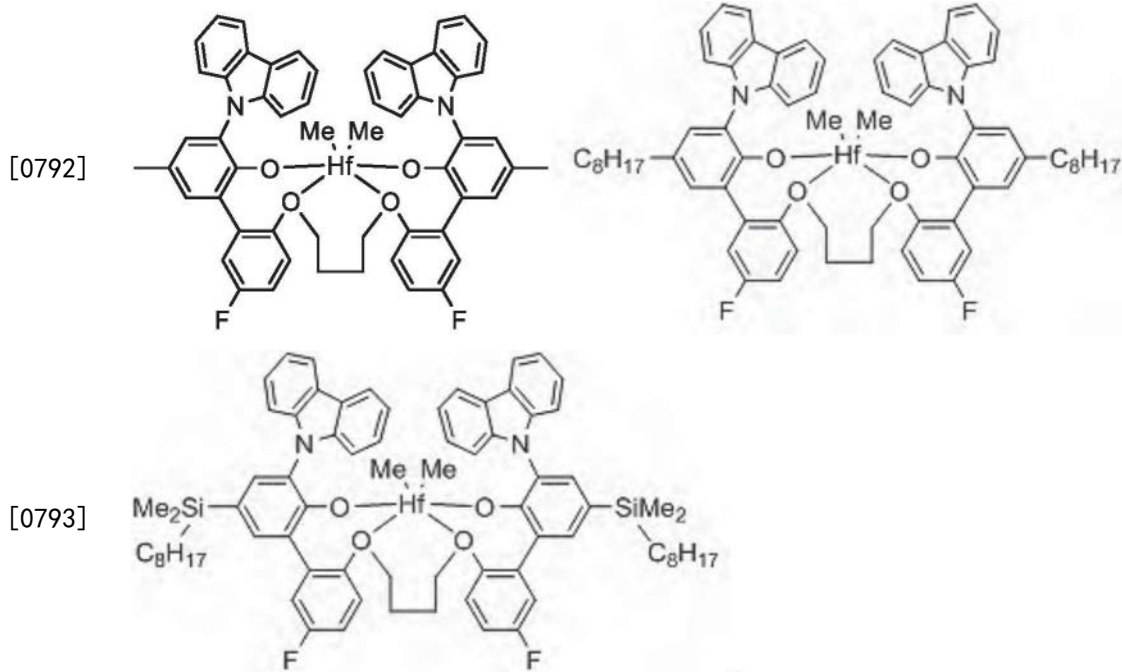
[0788]  $R^{21}$ 在每次出现时独立地是氢、卤基、具有至多50个不计氢的原子的烃基、三烷基硅烷基、三烷基硅烷基烃基、烷氧基或氨基;

[0789]  $T^4$ 是丙-1,3-二基或双(亚甲基)环己-1,2-二基;并且

[0790]  $R^D$ 在每次出现时独立地是卤基或具有至多20个不计氢的原子的烃基或三烷基硅烷基,或者2个 $R^D$ 基团一起成为具有至多40个不计氢的原子的亚烃基、烃二基或烃基硅烷二基。

[0791] 11. 实施例8至10中任一实施例的组合物,其中式(III)的所述金属-配体络合物选自以下组成的组:



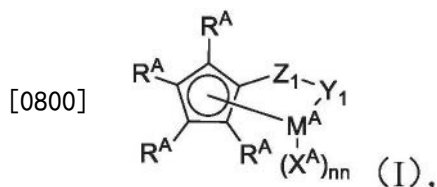


[0794] 12. 前述实施例中任一实施例的组合物,其中链穿梭剂是含有至少一个具有1至12个碳的烃基取代基的铝、锌或镓化合物。

[0795] 13. 一种烯烃聚合催化剂体系,其包含:

- [0796] (A) 第一烯烃聚合前催化剂,  
 [0797] (B) 第二烯烃聚合前催化剂,和  
 [0798] (C) 链穿梭剂,

[0799] 其中第二烯烃聚合前催化剂包含式(I)的金属-配体络合物:



[0801] 其中M<sup>A</sup>是呈+3形式氧化态的III族或镧系金属;

[0802] R<sup>A</sup>在每次出现时独立地选自以下组成的组:(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 烃基;(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 杂烃基;Si(R<sup>B1</sup>)<sub>3</sub>;Ge(R<sup>B1</sup>)<sub>3</sub>;P(R<sup>B1</sup>)<sub>2</sub>;N(R<sup>B1</sup>)<sub>2</sub>;OR<sup>B1</sup>;SR<sup>B1</sup>;NO<sub>2</sub>;CN;CF<sub>3</sub>;R<sup>B1</sup>S(O)-;R<sup>B1</sup>S(O)<sub>2</sub>-;(R<sup>B1</sup>)<sub>2</sub>C=N-;R<sup>B1</sup>C(O)O-;R<sup>B1</sup>OC(O)-;R<sup>B1</sup>C(O)N(R)-;(R<sup>B1</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-;卤素原子;氢原子;和其任何组合;

[0803] 任选地,两个或更多个R<sup>A</sup>基团能够组合在一起形成一个或多个环结构,此类环结构在每个环结构中具有除任何氢原子外的3至50个原子;

[0804] nn是整数1或2;

[0805] Z1是[(R<sup>D1</sup>)<sub>n</sub>G1]<sub>m</sub>,其中m=1、2、3或4,并且G1独立地选自碳、硅、锆或硼;并且当G1是碳、硅或锆时,n=2;当G1是硼时,n=1;

[0806] Y1键结至M<sup>A</sup>和Z1且选自由-O-、-S-、-NR<sup>E1</sup>-和-PR<sup>E1</sup>-组成的组;

[0807] 每个R<sup>B1</sup>、R<sup>D1</sup>或R<sup>E1</sup>独立地是(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烃基或(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 杂烃基;

[0808] 每个X<sup>A</sup>独立地呈单阴离子性或中性,其中n>0,且每个X<sup>A</sup>独立地是(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 烃、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 杂烃、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 烃基;(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 杂烃基;Si(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>;Ge(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>;P(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>;N(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>;OR<sup>C1</sup>;SR<sup>C1</sup>;CN;

CF<sub>3</sub>; R<sup>C1</sup>S(O)-; R<sup>C1</sup>S(O)<sub>2</sub>-; (R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>C=N-; R<sup>C1</sup>C(O)O-; R<sup>C1</sup>OC(O)-; R<sup>C1</sup>C(O)N(R)-; (R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-; 卤素原子; 或氢原子;

[0809] 每个R<sup>C1</sup>独立地是(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)烷基或(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)杂烷基;

[0810] 烷基、杂烷基、Si(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、Ge(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、P(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、N(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、OR<sup>C1</sup>、SR<sup>C1</sup>、R<sup>C1</sup>S(O)-、R<sup>C1</sup>S(O)<sub>2</sub>-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>C=N-、R<sup>C1</sup>C(O)O-、R<sup>C1</sup>OC(O)-、R<sup>C1</sup>C(O)N(R)-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-、亚烷基和亚杂烷基中的每一个独立地是未被取代的或被一个或多个R<sup>S</sup>取代基取代;

[0811] 每个R<sup>S</sup>独立地是卤素原子; 多氟取代; 全氟取代; 未取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)烷基; F<sub>3</sub>C-; FCH<sub>2</sub>O-; F<sub>2</sub>HCO-; F<sub>3</sub>CO-; R<sub>3</sub>Si-; R<sub>3</sub>Ge-; RO-; RS-; RS(O)-; RS(O)<sub>2</sub>-; R<sub>2</sub>P-; R<sub>2</sub>N-; R<sub>2</sub>C=N-; NC-; RC(O)O-; ROC(O)-; RC(O)N(R)-; 或R<sub>2</sub>NC(O)-; 或两个所述R<sup>S</sup>连在一起形成未取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)亚烷基, 其中每个R独立地是未取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)烷基; 并且

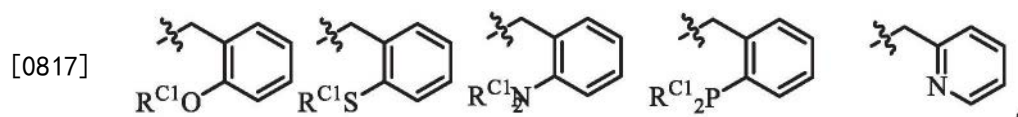
[0812] 任选地, R<sup>C1</sup>或R<sup>S</sup>可以与M<sup>A</sup>具有额外的相互作用。

[0813] 14. 实施例13的催化剂体系, 进一步包含(D)活化剂。

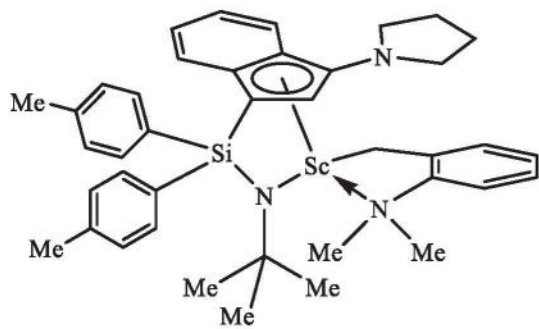
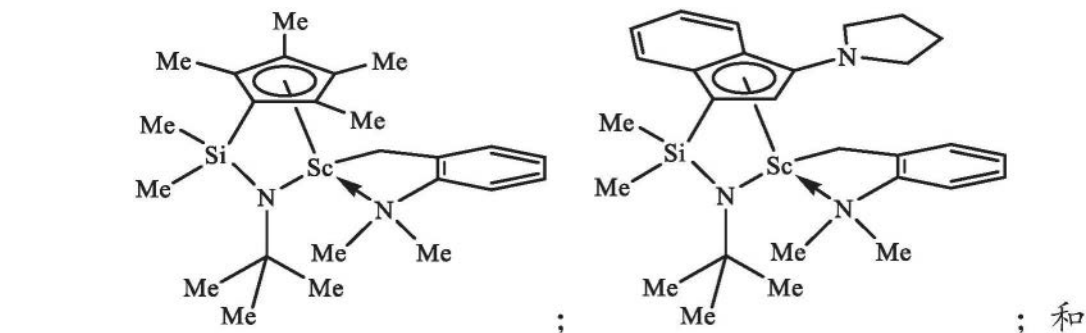
[0814] 15. 实施例13或14的催化剂体系, 其中X<sup>A</sup>是(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)杂烷基、Si(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>, 或氢基团。

[0815] 16. 实施例13至15中任一实施例的催化剂体系, 其中X<sup>A</sup>是被取代的苯甲基或被取代的杂芳基苯甲基。

[0816] 17. 实施例13至16中任一实施例的催化剂体系, 其中X<sup>A</sup>选自由以下组成的组:

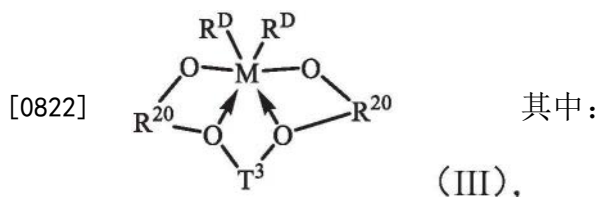


[0818] 18. 实施例13至17中任一实施例的催化剂体系, 其中式(I)的结构包含以下中的一种或多种:



[0820] 19. 实施例13至18中任一实施例的催化剂体系, 其中第一烯烃聚合前催化剂(A)和第二烯烃聚合前催化剂(B)具有相应的反应比r<sub>1A</sub>和r<sub>1B</sub>, 使得聚合条件下的比率(r<sub>1A</sub>/r<sub>1B</sub>)是0.5或更小。

[0821] 20. 实施例13至19中任一实施例的催化剂体系,其中所述第一烯烃聚合前催化剂(A)包含式(III)的金属-配体络合物:



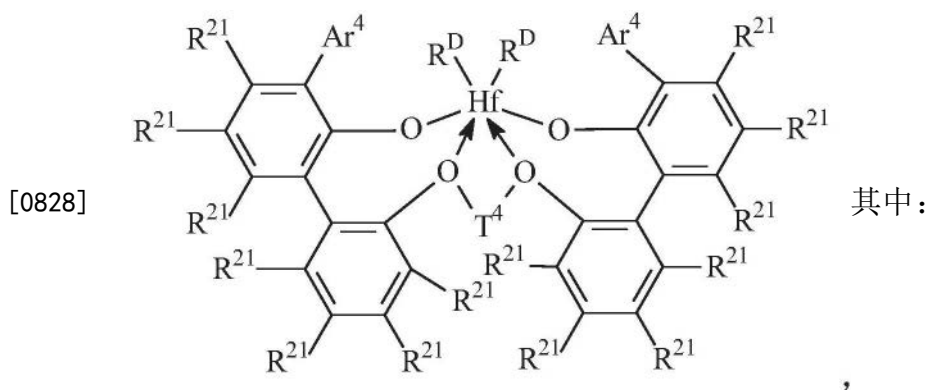
[0823] M是锆或铪;

[0824]  $R^{20}$ 在每次出现时独立地是含有5至20个不计氢的原子的二价芳香族或惰性取代的芳香族基团;

[0825]  $T^3$ 是具有3至20个不计氢的原子的二价烃或硅烷基团,或其惰性取代衍生物;并且

[0826]  $R^D$ 在每次出现时独立地是具有1至20个不计氢的原子的单价配体基团,或两个 $R^D$ 基团一起成为具有1至20个不计氢的原子的二价配体基团。

[0827] 21. 实施例20的催化剂体系,其中式(III)的所述金属-配体络合物具有以下结构:



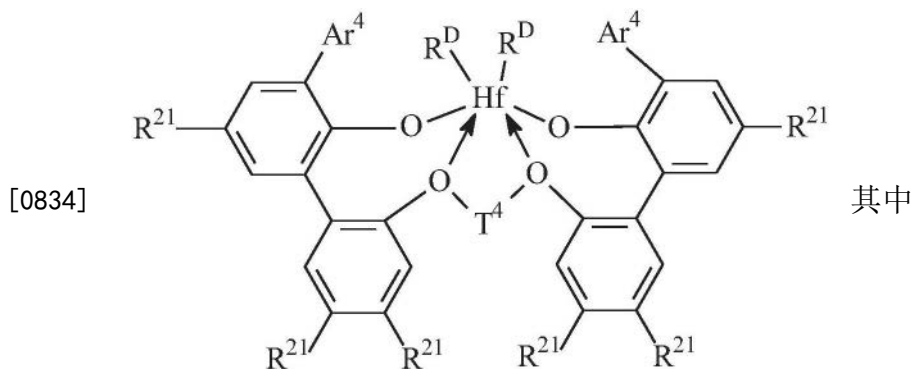
[0829]  $Ar^4$ 在每次出现时独立地是 $C_{6-20}$ 芳基或其惰性取代的衍生物,尤其是3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基、萘基、蒽-5-基、1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基;

[0830]  $T^4$ 在每次出现时独立地是经1至5个各自具有至多20个碳的烷基、芳基或芳烷基取代基取代的丙烯-1,3-二基、双(亚烷基)环己烷-1,2-二基,或其惰性取代衍生物;

[0831]  $R^{21}$ 在每次出现时独立地是氢、卤基、具有至多50个不计氢的原子的烃基、三烷基硅烷基、三烷基硅烷基烃基、烷氧基或氨基;并且

[0832]  $R^D$ 在每次出现时独立地是卤基或具有至多20个不计氢的原子的烃基或三烷基硅烷基,或者2个 $R^D$ 基团一起成为具有至多40个不计氢的原子的二价亚烃基、烃二基或三烷基硅烷基。

[0833] 22. 实施例20和21中任一实施例的催化剂体系,其中式(III)的所述金属-配体络合物具有以下结构:



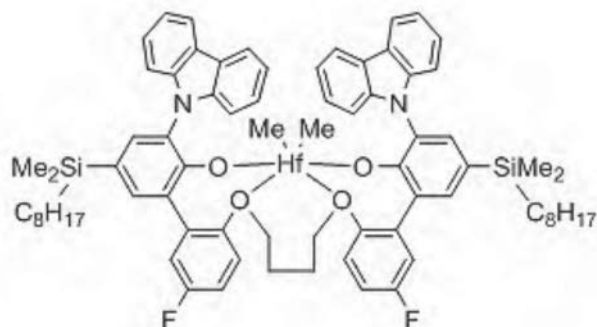
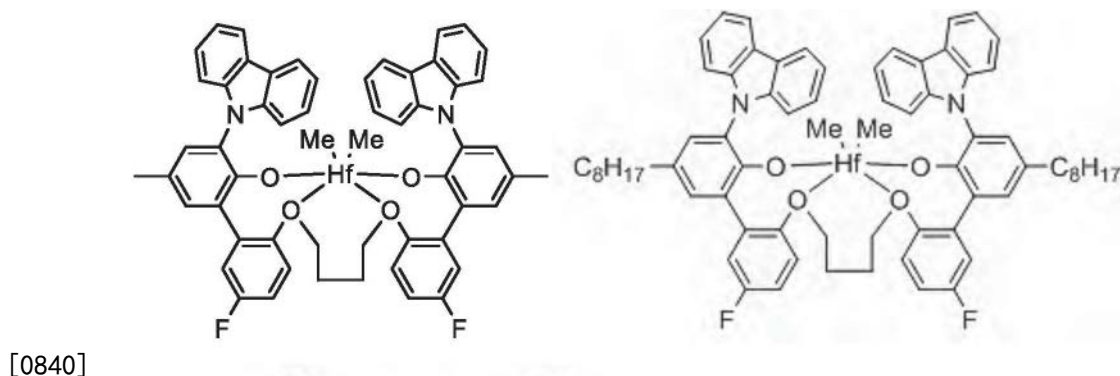
[0835] Ar<sup>4</sup>在每次出现时独立地是3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基,或蒽-5-基,

[0836] R<sup>21</sup>在每次出现时独立地是氢、卤基、具有至多50个不计氢的原子的烃基、三烷基硅烷基、三烷基硅烷基烃基、烷氧基或氨基;

[0837] T<sup>4</sup>是丙-1,3-二基或双(亚甲基)环己-1,2-二基;并且

[0838] R<sup>D</sup>在每次出现时独立地是卤基或具有至多20个不计氢的原子的烃基或三烷基硅烷基,或者2个R<sup>D</sup>基团一起成为具有至多40个不计氢的原子的亚烃基、烃二基或烃基硅烷二基。

[0839] 23. 实施例20至22中任一实施例的催化剂体系,其中式(III)的所述金属-配体络合物选自由以下组成的组:



[0841] 24. 实施例13至23中任一实施例的催化剂体系,其中所述链穿梭剂是含有至少一个具有1至12个碳的烃基取代基的铝、锌或镓化合物。

[0842] 25. 一种制备多嵌段共聚物的方法,其包含使一种或多种可加成聚合单体与根据实施例1至12中任一实施例的组合物或实施例13至24的烯烃聚合催化剂体系在加成聚合条件下接触。

[0843] 26. 一种制备多嵌段共聚物的方法,其包含使乙烯和至少一种除乙烯之外的可共聚的共聚单体与根据实施例1至12中任一实施例的组合物或实施例13至24的烯烃聚合催化剂体系在加成聚合条件下接触。

[0844] 27. 一种制备多嵌段共聚物的方法,其包含使乙烯和C3-8 $\alpha$ -烯烃与根据实施例1至12中任一实施例的组合物或实施例13至24的烯烃聚合催化剂体系在加成聚合条件下接触。

[0845] 28. 根据实施例25至27中任一实施例的方法,其中所述方法是连续溶液法。

[0846] 29. 实施例28的方法,其中所述方法是在大于125℃的温度下的进行并且包含大于30,000g<sub>聚合物</sub>/g<sub>金属</sub>的组合催化剂效率。

[0847] 30. 一种多嵌段共聚物,其通过根据实施例25至29中任一实施例的方法制备。所述多嵌段共聚物包含一种或多种可加成聚合单体的聚合形式,所述共聚物中含有在共聚单体含量、结晶度、立体异构性、均质性、密度、熔点或玻璃化转变温度方面不同的两种或更多种链段或嵌段。

[0848] 31. 实施例30的多嵌段共聚物,其中所述多嵌段共聚物包含乙烯和一种或多种可共聚的共聚单体的聚合形式,所述共聚物中含有在共聚单体含量、结晶度、立体异构性、均质性、密度、熔点或玻璃化转变温度方面不同的两种或更多种链段或嵌段。

[0849] 32. 实施例30或31的多嵌段共聚物,其中所述共聚物包含小于4.0的分子量分布Mw/Mn。

[0850] 33. 实施例30至32中任一实施例的多嵌段共聚物,其中所述共聚物包含小于2.5的熔融指数(ASTM D 1238 (190℃/2.16kg))。

[0851] 34. 一种根据实施例30至33中任一实施例的多嵌段共聚物的官能化衍生物。

[0852] 35. 实施例30至33中任一实施例的多嵌段共聚物,包含所述多嵌段共聚物的以下形式:膜、多层膜中的至少一层、层合制品中的至少一层、泡沫制品、纤维、非编织纤维、注射成型制品、吹塑制品、旋转成型制品,或粘合剂。

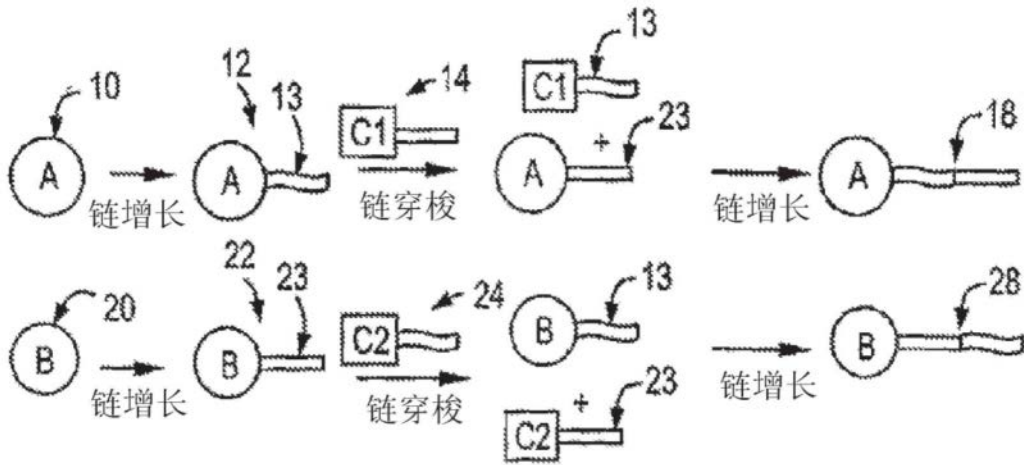


图1

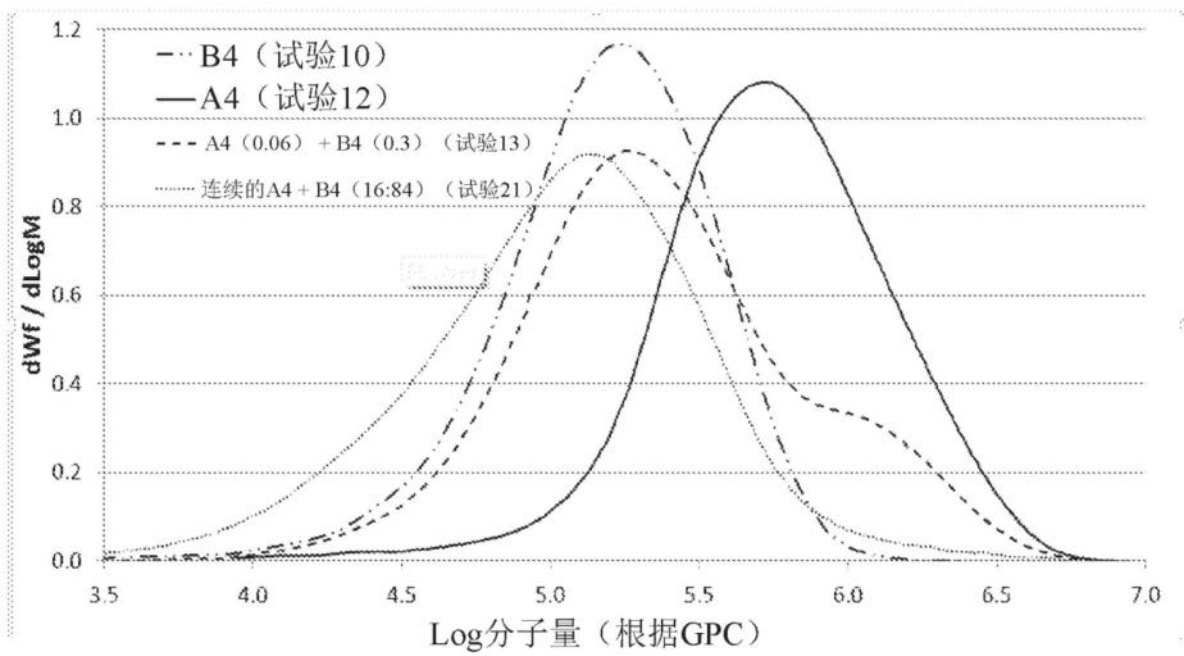


图2