



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101331164 B

(45) 授权公告日 2011.03.23

(21) 申请号 200680034109.0

(22) 申请日 2006.09.14

(30) 优先权数据

60/717,543 2005.09.15 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.03.17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/036049 2006.09.14

(87) PCT申请的公布数据

W02007/035493 EN 2007.03.29

(73) 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 E·M·卡纳汉 P·D·赫士德

B·A·杰德维斯基 R·L·库尔曼

T·T·温泽

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

C08F 297/08 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

(56) 对比文件

US 6177377 B1, 2001.01.23, 说明书第4栏第27行-第5栏第14行.

EP 1059311 A2, 2000.12.13, 说明书第0074段.

US 2003/0204017 A1, 2003.10.30, 说明书第0229段和摘要.

US 6177377 B1, 2001.01.23, 说明书第4栏第27行-第5栏第14行.

CN 1139934 A, 1997.01.08, 说明书第1页第1段至第8页第1段.

审查员 任卫华

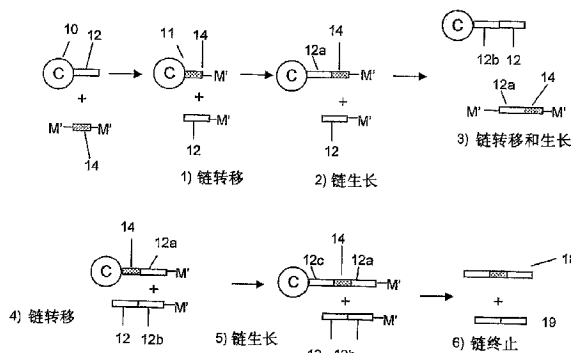
权利要求书 1 页 说明书 60 页 附图 2 页

(54) 发明名称

经由多中心穿梭剂控制聚合物结构和分子量分布

(57) 摘要

本发明涉及一种聚合一种或多种可加成聚合的单体和所得聚合物组合物,所述方法包括在聚合条件下,使在反应器或反应器区域中的可加成聚合的单体或单体混合物与包括至少一种聚合催化剂和助催化剂的组合物接触,其特征在于至少一部分所述聚合是在多中心穿梭剂存在下进行,从而引起所述组合物具有双峰分子量分布。



1. 一种制备  $\alpha, \omega$ -双官能化聚合物的方法,包括:
  - a) 在聚合条件下,在能传递含有金属中心的部分至生长聚合物链的两个末端的二中心穿梭剂存在下,使在反应器或反应器区域中的可加成聚合的单体或单体混合物与包括至少一种聚合催化剂和助催化剂的组合物接触,
  - b) 回收被含有金属中心的部分在两个末端末端取代的聚合物 ;和
  - c) 为了期望的官能度,交换末端金属中心部分。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述单体或单体混合物包括一种或多种  $C_{2-20}$   $\alpha$ -烯烃。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中均聚乙烯以制备  $M_w$  为 500 至 10,000 的聚合物。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法,其中所述交换为氧化反应或置换反应,得到的产物为相应的二羟基 - 或二乙烯基 - 官能化的聚合物。

## 经由多中心穿梭剂控制聚合物结构和分子量分布

[0001] 交叉引用声明

[0002] 本申请要求 2005 年 9 月 15 日提交的美国临时申请 No. 60/717, 543 的权益。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及用于聚合单体或两种或多种单体的混合物（如乙烯和一种或多种共聚单体的混合物）以形成具有独特的物理性质的共聚体产品的方法，涉及用于制备这样的共聚体的方法和得到的聚合物产品。在另一个方面，本发明涉及从这些聚合物制备的制品。本发明的聚合物产品包括通常均匀的化学组分和相对宽分子量分布的化学组分的掺合物，包括两种或多种均匀的单体组分的聚合物的掺合物，不同在于其中至少一种组分具有比至少一种其它组分基本上更高的分子量。还包括两种或多种聚合物的混合物，所述聚合物包括以前述分子量分布特征为特征的不同化学组分的区域或链段（嵌段）。而且，所述聚合物混合物的至少一个组分包含连接基团，导致该聚合物具有独特的物理性质，所述连接基团为多中心穿梭剂 (multi-centered shuttling agent) 的残基 (remnant)。这些包含上述组分的聚合产品和掺合物通常被用于通过模塑、挤出或其它方法制备固体制品，比如模制品、薄膜、片材和泡沫物品，并可用做粘合剂、层压材料、聚合掺合物及其它最终用途中的组分或成分。得到的产品用于制备汽车组件，比如型材 (profile)、保险杠和装饰部件；包装材料；电缆绝缘，及其它应用。

### 背景技术

[0004] 在烯烃聚合中，使用某些烷基金属化合物及其它化合物比如氢作为中止链增长的链转移剂是本领域已知的。而且，已知在烯烃聚合中采用这样的化合物，特别是烷基铝化合物作为清除剂或作为助催化剂。在 *Macromolecules*, 33, 9192-9199 (2000) 中，使用一些三烷基铝化合物作为链转移剂，与一些成对二茂锆催化剂组合物组合得到聚丙烯混合物，其包含少量含有全同立构和无规立构链段的聚合物部分。在 Liu 和 Rytter 的 *Macromolecular Rapid Comm.*, 22, 952-956 (2001) 和 Bruaseth 和 Rytter, *Macromolecules*, 36, 3026-3034 (2003) 中，乙烯和 1-己烯的混合物通过含有三甲基铝链转移剂的类似催化剂组合物聚合。在后面的参考文献中，作者以下述方式（省略了某些引用）概述了现有技术的研究：

[0005] “混合具有已知聚合行为 (polymerization behavior) 的两种茂金属可用于控制聚合物的微观结构。已经进行了一些通过混合两种茂金属聚合乙烯的研究。常见观察结果为，通过组合可分别得到具有不同 Mw 的聚乙烯的催化剂，可得到具有较宽（在某些情况下为双峰型的）MWD 的聚乙烯。[S]oares 和 Kim (*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 38, 1408-1432 (2000)) 研究出一个判断标准，以测试通过两个单中心催化剂 (single-site catalysts) 制备的聚合物的 MWD 双峰 (bimodality)，其例证为在二氧化硅上承载的混合物  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$  和  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{CGC}$  (限制的几何催化剂) 的乙烯/1-己烯共聚合。Heiland 和 Kaminsky (*Makromol. Chem.*, 193, 601-610 (1992)) 研究了在乙烯和 1-丁烯

共聚合中的  $\text{Et}-(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  和钪类似物的混合物。

[0006] 这些研究不含有两个不同位点之间的相互作用的任何指征,例如,通过将终止链再吸附在另一个位点。然而,已经发表了用于聚合丙烯的这样的报道。Chien 等人 (J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 37, 2439-2445 (1999), Makromol., 30, 3447-3458 (1997)) 研究了通过均相二元二茂锆 (binary zirconocene) 催化剂的丙烯聚合。用包含全同选择性 (isospecific) 和无规选择性 (aspecific) 前体的二元体系获得全同立构聚丙烯 (i-PP)、无规立构聚丙烯 (a-PP) 和立构规整嵌段部分 (i-PP-b-a-PP) 的掺合物,硼酸酯和 TIBA 作为助催化剂。通过使用全同选择性和间同选择性 (syndiospecific) 二茂锆的二元混合物,获得全同立构聚丙烯 (i-PP)、间同立构聚丙烯 (s-PP) 和立构规整嵌段部分 (i-PP-b-s-PP) 的掺合物。有人提出形成立构规整嵌段部分的机理包括两个不同催化位点之间的增长链交换。Przybyla 和 Fink (Acta Polym., 50, 77-83 (1999)) 使用在相同二氧化硅上承载的两种不同类型的茂金属 (全同选择性的和间同选择性的) 用于丙烯聚合。它们报道说,用某种二氧化硅载体,在催化剂体系中的活性种 (active specie) 之间发生链转移,并且获得立构规整嵌段 PP。Lieber 和 Brintzinger (Macromol. 3, 9192-9199 (2000)) 已提出了生长聚合物链从一种类型的茂金属转移到另一种如何发生的更详细的说明。它们研究了通过两种不同 ansa-二茂锆的催化剂混合物的丙烯聚合。首先对不同的催化剂分别研究了它们对于用烷基铝活化剂的烷基-聚合物基 (polymeryl) 交换的趋势,然后成对研究了它们生成具有立构规整嵌段结构的聚合物的能力。它们报道说通过具有不同立构选择性的二茂锆催化剂的混合物形成立构规整嵌段聚合物,是依 Zr 催化剂中心和助催化剂的 Al 中心之间有效的聚合物基交换而定。”

[0007] 然后,Brusath 和 Rytter 公开了他们自己使用成对二茂锆催化剂聚合乙烯/1-己烯的混合物的观察结果,并报道了使用甲基铝氧烷 (methylalumoxane) 助催化剂时,两个位点的催化剂对聚合活性、共聚单体的结合和聚合物微观结构的影响效果。

[0008] 前述结果的分析表明 Rytter 和合作者可能未能利用催化剂、助催化剂和第三组分的组合,即它们未能获得双向 (two-way) 再吸附,所述第三组分能将聚合物链从链转移剂再吸附到两个活性催化位点上。同时表明对于催化剂形成的包括最小共聚单体的聚合物,可能出现由于三甲基铝的存在引起的链终止,并从而可能出现与更多开放催化位点 (open catalytic site) 的聚合物基交换和连续聚合,在参考文献中似乎缺少聚合物配体反向流动的证据。实际上,在之后的交流中 (Rytter 等人, Polymer, 45, 7853-7861 (2004)), 据报道在早期试验中,在催化剂位点之间事实上没有发生链转移。在 W098/34970 中报道了类似的聚合。

[0009] 在美国专利 6,380,341 和 6,169,151 中,认为使用“立体易变 (fluxional)”茂金属催化剂,即,能在具有不同的聚合特征 (如不同竞聚率) 的两个立体异构形式之间相对容易的转化的茂金属,能制备具有“块状 (blocky)”结构的烯烃共聚物。不利地,该茂金属的各个立体异构体通常在聚合物结构性质方面不具有显著差异,并且例如,在固定的反应条件下从给定的单体混合物不能形成高度结晶的和无定形的嵌段共聚物链段。而且,因为所述催化剂的两种“立体易变”形式的相对比例不能改变,因此不能使用“立体易变”催化剂去改变聚合物嵌段组成或改变各个嵌段的比例。

[0010] 在 JACS, 2004, 126, 10701-10712 中, Gibson 等人讨论了“催化的活性聚合”对分子

量分布的影响。作者按如下方式定义催化的活性聚合：

[0011] “... 如果向铝的链转移构成唯一的转移机理,并且生长聚合物链在过渡金属和铝中心之间的交换非常快且是可逆的,那么该聚合物链将可能在铝中心上生长。因此,这点可合理地被称作在铝上催化的链增长反应... 这类链增长反应的引人注意的表现是产物分子量的泊松分布,与 Schulz-Flory 分布(当  $\beta$ -H 转移与增长同时进行,分布增大)相反。

[0012] 作者报道了使用含铁的催化剂与  $\text{ZnEt}_2$ 、 $\text{ZnMe}_2$  或  $\text{Zn}(\text{i-Pr})_2$  的组合进行乙烯的催化的活性均聚反应的结果。铝、硼、锡、锂、镁和铅的均配型(Homoleptic)烷基不会诱导催化的链增长。使用  $\text{GaMe}_3$  作为助催化剂结果生成具有窄分子量分布的聚合物。然而,在分析时间依赖性产物分布后,作者得出该反应为“非简单的催化的链增长反应”。采用类似的催化剂的类似方法已经在美国专利 5, 210, 338、5, 276, 220 和 6, 444, 867 中有所描述。

[0013] 本领域已知长链支化(LCB)的存在可改善某些聚合物特性,特别是加工性能和熔体强度。LCB 在聚合物中的存在,由出现比连接在主、主链聚合物链上的任何  $\text{C}_{3-8}$  烯烃共聚单体残基更长的聚合物部分表征。在现有技术中,可以通过聚合催化剂本身的作用或使用连接剂(linking agent),来通过结合入乙烯基-封端的大分子单体(或者特地加入或在聚合期间如通过  $\beta$  氢化物消除( $\beta$ -hydride elimination)原位形成),在聚合物中生成链支化。对于给定的工艺条件,这些方法通常具有乙烯基-封端的大分子单体或连接部分结合到聚合物不完全和/或缺少对 LCB 的程度的控制的缺点。

[0014] 本领域仍然需要适合于商业利用的能够以高产率方法制备具有独特性质的共聚物的聚合方法。而且,期望提供一种制备聚合物的改进的方法,所述聚合物包括两种或多种共聚单体(如乙烯和一种或多种共聚单体)的共聚物,其通过使用多中心穿梭剂(MSA)在所得拟嵌段共聚物(pseudo-block copolymer)中以可控的方式引入偶合或支化的性质(包括长链支化)。更特别地,期望提供一种在烯烃聚合物中产生链支化的方法,其不需要向聚合物链中加入可聚合的官能团,如乙烯基基团。而且,期望提供以连续过程制备前述偶合的或支化的拟嵌段共聚物产物的改进的方法。

## 发明内容

### [0015] 发明概述

[0016] 根据本发明,现在提供一种独特地以宽的,特别是多峰分子量分布为特征的烯烃聚合物组合物和用于制备其的方法。特别地,本发明的组合物包括两种或多种分子量不同的烯烃聚合物,其中至少两种这样的聚合物的重均分子量相差约整数倍。该聚合物混合物是通过聚合如下成分原位制备的:一种或多种可加成聚合的(addition polymerizable)单体,优选两种或多种可加成聚合的单体,特别是乙烯和至少一种可共聚的共聚单体,丙烯和至少一种具有 4 个或多个碳的可共聚的共聚单体,或 4-甲基-1-戊烯和至少一种具有 4 个或多个碳的不同的可共聚的共聚单体,任选地包括多个不同的聚合物组分或性质的嵌段或链段,特别是包括不同共聚单体结合水平的嵌段或链段。所述方法包括在加成聚合条件下,使可加成聚合的单体或单体混合物与包括至少一种加成聚合催化剂、助催化剂和多中心穿梭剂的组合物接触。

[0017] 因为所述聚合物由通过多中心穿梭剂的一个或多个残基连接的至少一些聚合物组成,与同样总化学组分的聚合物的无规混合物(random mixture)相比,和与用不具有多

个穿梭中心的链穿梭剂制备的拟嵌段共聚物相比,得到的聚合组合物具有独特的物理和化学性质。根据在多中心穿梭剂中的活性中心的数量,即,每个穿梭剂分子是否具有两个、三个或更多的活性穿梭位点,和该试剂的分别加入数,得到的聚合物显然可以是多峰的 (multi-modal) 或形成更均匀的、宽的分子量分布的聚合物和 / 或支化的或多支化的 (multiply branched)。通常,得到的聚合物含有减少的交联聚合物形成发生率,其通过凝胶部分减少证实。优选地,本发明的聚合物包括少于 2% 的交联凝胶部分,更优选少于 1% 的交联凝胶部分,最优选少于 0.5% 的交联凝胶部分。

[0018] 在本发明的另一个具体实施方式中,提供一种共聚物,特别是包括聚合形式的乙烯和可共聚的共聚单体,丙烯和至少一种具有 4 个至 20 个碳的可共聚的共聚单体,或 4-甲基-1-戊烯和至少一种具有 4 个至 20 个碳的不同的可共聚的共聚单体的共聚物,所述共聚物包括两个或多个,优选两个或三个包含不同化学性质或物理性质的分子内区域,特别是不同共聚单体结合,形成二聚、线型、支化或多支化的聚合物结构的区域。这样的聚合物可以通过改变聚合期间的聚合条件来制备,所述聚合包括多中心穿梭剂,例如通过使用具有不同共聚单体比的两个反应器,具有不同共聚单体结合能力的多种催化剂,或这样的工艺条件的组合,和任选的多官能团的偶联剂。

[0019] 在本发明的另一个具体实施方式中,提供一种方法和得到的聚合物,所述方法包括:

[0020] 在聚合反应器或区域中,在烯烃聚合催化剂和多中心穿梭剂 (MSA) 存在下,聚合一种或多种烯烃单体,从而引起至少一些量的与多中心穿梭剂的残基连接的聚合物形成。

[0021] 在本发明的另一个具体实施方式中,提供一种方法和得到的聚合物,所述方法包括:

[0022] 在聚合反应器或区域中,在烯烃聚合催化剂和多中心穿梭剂 (MSA) 存在下,聚合一种或多种烯烃单体,从而引起至少一些量的与多中心穿梭剂的残基连接的初始聚合物在反应器或区域内形成;

[0023] 将反应产物从第一反应器或区域排出至第二聚合反应器或区域,其在与第一聚合反应器或区域区别的聚合条件下操作;

[0024] 利用多中心穿梭剂的至少一个剩余穿梭位点,将至少一些与多中心穿梭剂的残基连接的初始聚合物转移到第二聚合反应器或区域中的活性催化位点;和

[0025] 利用多中心穿梭剂的残基,在第二聚合反应器或区域中进行聚合,以便形成键合至一些或所有的初始聚合物的第二聚合物链段,所述第二聚合物链段具有与初始聚合物链段区别的聚合物性质。

[0026] 高度期望,本文的聚合物产物包括至少某些量的聚合物,该聚合物含有两个或多个用多中心穿梭剂的残基连接的嵌段或链段。通常,所述产物包括具有不同分子量的不同聚合物种类,理论上较大的分子量是最小分子量的整数倍。通常,所述产物包括具有第一分子量的第一聚合物和至少一些量的具有约为第一聚合物分子量的整数倍的分子量的第二聚合物,其中所述整数等于穿梭剂中的穿梭中心的数量。从本发明的方法回收 (recovered) 的聚合物可以被封端以形成常规类型的聚合物,通过使用多官能团的偶联剂被偶合以形成多嵌段共聚物,包括超支化或树枝状的共聚物,或通过根据已知技术将多中心穿梭剂的残基转化成乙烯基-、羟基-、胺-、硅烷、羧酸-、羧酸酯、离聚物的 (ionomeric) 或其它的官能

团来官能化。

[0027] 在本发明的一个具体实施方式中,使用双中心的穿梭剂得到聚合物,其含有至少一些量的含有双中心链穿梭剂残基的聚合物和基于其上的进一步生长聚合物。得到的产物是多分散、原位制备的聚合物掺合物,典型地具有双峰分子量分布,其中一个分子量峰值约为另一分子量的两倍。如果在同一聚合中同时或顺次使用多中心穿梭剂和单中心链穿梭剂,得到的是具有多分散分子量分布和拟嵌段共聚物性质的聚合物产物的混合物。

[0028] 在本发明的另一个具体实施方式中,在前述方法中使用的多中心穿梭剂为双中心穿梭剂,在两个串联的反应器或区域中经历连续聚合后,其独特地导致形成包括不同聚合物链段的产物。在进一步优选的具体实施方式中,所述双中心穿梭剂的活性位点位于线型穿梭剂的两端或两端附近(或通过开环环状MSA形成这样的穿梭剂),结果形成末端官能化的聚合物,包括转变成如前公开的进一步的官能团的那些聚合物。在下文中,前述双中心穿梭剂指 $\alpha, \omega$ -双中心穿梭剂,因为它们在形成 $\alpha, \omega$ -双官能化的聚合物,特别是低分子量 $\alpha, \omega$ -二羟基或 $\alpha, \omega$ -二乙烯基取代的聚烯烃中,所述取代的聚烯烃具有500至10,000,优选1000至6000的分子量。这样的产品可通过氧或含氧亲电子试剂与 $\alpha-\omega$ 二金属化的聚合物反应制备,所述金属化的聚合物通过将本 $\alpha, \omega$ -双中心穿梭剂加入生长聚合物形成,或通过用烯烃(如乙烯)置换金属中心以制备 $\alpha, \omega$ -二烯,然后,如果需要,通过加氢甲酰基化和氢化将其转化成二醇制备。这样的聚合物,特别是其低分子量变型,可用于转化成聚氨酯、聚酯及用于涂料、粘合剂、密封胶和弹性体生产中的其他产品。

[0029] 在本发明的前述具体实施方式中,根据是否使用双中心、三中心或更高中心的穿梭剂,得到的聚合物可以是线型的或含有一个或多个支化中心。高度期望,前述共聚物的特征在于聚合物的末端嵌段或链段具有来自至少某些剩余嵌段或链段的较高立构规整度或结晶度。更加优选地,所述聚合物是包括相对无定形或甚至弹性的中心聚合物嵌段或链段的三嵌段共聚物。

[0030] 在另一个具体实施方式中,MSA为三中心穿梭剂,得到的聚合物的特征在于存在长链支化。在该具体实施方式中,还提供一种在烯烃聚合物中产生长链支化,而无需使用可聚合的官能团(如乙烯基基团)的方法。可代替地,LCB支化点是这样的三中心MSA的残基。因为通过向聚合反应中以期望的速率加入三中心MSA易于控制LCB在该聚合物中的程度,得到的方法优于现有技术的方法。

[0031] 在本发明的更进一步的具体实施方式中,提供一种聚合物混合物,其包括:(1)有机或无机聚合物,优选乙烯或丙烯的均聚物和/或乙烯或丙烯与一种或多种可共聚的共聚单体的共聚物,和(2)根据本发明的或根据本发明的方法制备的聚合物或聚合物混合物。

## 附图说明

[0032] 图1为根据本发明使用单个催化剂形成聚合物组合物的一种方法的图示。

[0033] 图2为根据本发明使用单个催化剂形成聚合物组合物的可选的方法的图示。

[0034] 图3为根据本发明使用两种不同的催化剂形成多峰的(multi-modal)聚合物组合物的一种方法的图示。

[0035] 图4为根据本发明使用两种不同的催化剂形成二嵌段共聚物组合物的一种方法的图示。

**[0036] 发明详述**

**[0037]** 在此对元素周期表的所有提及应当参考由 CRC Press, Inc., 2003 出版和版权所有的元素周期表。同样,对族或多个族的任何提及应当是在此使用 IUPAC 系统为族编号的元素周期表中反映的族或多个族。除非有相反的说明,上下文暗含的或本领域常规的所有的份和百分比以重量计。为美国专利实务的目的,将本文引用的任何专利、专利申请或出版物的内容全文并入本文作为参考(或将其等同的美国版本如此并入作为参考),尤其是关于合成技术、定义(至与本文提供的任何定义没有不一致的范围)和本领域常识的公开。

**[0038]** 术语“包括”及其衍生不希望排除任何附加部分、组分、步骤或过程的存在,而不管其是否在本文公开。为避免任何疑问,在此通过使用术语“包括”要求权利的所有组合物可包括任何附加的添加剂、助剂、或化合物,无论是聚合物类或其它的,除非有相反的说明。相反,术语“基本由...组成”从任何继续叙述的范围排除任何其它部分、组分、步骤或过程,对可操作性不是必需的那些除外。术语“由...组成”排除未具体描述或列出的任何部分、组分、步骤或过程。术语“或者”,除非另外说明,表示单个的以及任意组合的所列出的成员。

**[0039]** 术语“聚合物”包括如下两者:均聚物,即从单一单体制备的均相的聚合物,和共聚物(本文可互换地称作共聚体),指通过至少两种单体的反应制备的聚合物或者含有化学不同的链段或嵌段的聚合物(即使其由单种单体形成)。更具体而言,术语“聚乙烯”包括乙烯的均聚物和乙烯与一种或多种  $C_{3-8}$   $\alpha$ -烯烃的共聚物。术语“结晶的”,如果使用,指具有一级转化的聚合物或如通过差示扫描量热法(DSC)或等效技术测定的晶体熔点( $T_m$ )的聚合物。该术语与术语“半结晶的”可互换地使用。术语“无定形的”指没有晶体熔点的聚合物。术语“弹性体”或“弹性体的”指具有低于  $0^\circ\text{C}$ ,优选低于  $-15^\circ\text{C}$ ,最优选低于  $-25^\circ\text{C}$  的  $T_g$  的聚合物或聚合物链段,并且当通过施加应力使其变形时,当除去变形力时其样品通常能恢复其大小与形状。特别地,如本文使用的弹性的或弹性体的指当施用偏压力(biasing force)时任一种材料的性质允许该材料可被拉伸至一定长度,其比其无偏长度(unbiased length)大至少 25% 的长度而没有破裂,并且当除去所述力时,其将使该材料恢复其伸长的至少 40%。满足弹性体材料的这一定义的假定的实施例可为 1cm 的材料样品,其可以伸长至至少 1.25cm 的长度,并且当其伸长至 1.25cm 时并放开时,将恢复至不超过 1.15cm 的长度。许多弹性材料可以拉伸远远超过它们的松弛长度(relaxed length)的 25%,当解除拉伸力(elongating force)时,这些中的许多将基本恢复至其原始松弛长度。

**[0040]** 术语“拟嵌段共聚物”指包括两个或多个具有不同化学或物理性质的嵌段或链段的共聚物,所述化学或物理性质如可变共聚单体含量、结晶度、密度、立构规整度、区域-错误(regio-error)或其他性质。非相邻嵌段不必是相同的化学组分,但可以在一个或多个前述方面与所有其它嵌段或区域组分不同。与无规共聚物相比,拟嵌段共聚物具有足够的化学性质差异,特别是嵌段或链段之间的结晶度,且具有足够的嵌段长度以达到一种或多种真嵌段共聚物的期望的性质,如热塑性/弹性体性质,同时能按常规烯烃聚合方法制备,特别是使用催化量的聚合催化剂的连续溶液聚合方法。所述聚合物及其嵌段具有比常规嵌段共聚物更宽的分布,常规嵌段共聚物理论上具有 1.0 的分子量分布。拟嵌段共聚物具有更宽的分子量分布。而且,拟嵌段共聚物的各个嵌段期望地具有符合 Schulz-Flory 分布而不是泊松分布的 PDI。

**[0041]** 本领域技术人员容易理解,在本发明的方法的一个具体实施方式中,可以加入 MSA



一次,多于一次(间歇的)或连续加入到用于聚合的每个聚合反应器或区域中。高度期望地,在引发聚合前,在引发聚合的同时,或者至少在大部分聚合进行的时间内,如果使用多个反应器特别是在第一反应器中,将 MSA 加入该反应混合物中。通过活性或静态混合装置(active or static mixing device),或通过使用在混合或转移该反应混合物中使用的任何搅拌或泵装置,可以促成 MSA 和反应混合物的充分混合。

[0042] 对于化合物,除非另有特殊指示,如本文使用单数包括所有的同分异构形式,反之亦然(例如,“己烷”包括单独的或集合的所有己烷的同分异构体)。术语“化合物”和“配合物”在本文中可互换地使用,指有机-、无机-和有机金属化合物。术语“原子”指元素的最小组分,不考虑离子状态,即,无论其具有电荷或部分电荷或键合至另一个原子。术语“杂原子”指非碳或氢的原子。优选的杂原子包括:F、Cl、Br、N、O、P、B、S、Si、Sb、Al、Sn、As、Se 和 Ge。

[0043] 术语“烃基”指仅含有氢和碳原子的一价取代基,包括支化的或非支化的、饱和的或不饱和的、环状的或非环状的种类。实例包括烷基-、环烷基-、链烯基-、链二烯基-、环烯基-、环二烯基-、芳基-和炔基-基团。“取代的烃基”指被一个或多个非烃基取代基基团取代的烃基。术语“含有杂原子的烃基”或“杂烃基”指其中至少一个非氢或碳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“heterocarbyl”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。在碳原子和任何杂原子之间的键以及在任何两个杂原子之间的键可以是饱和的或不饱和的。因此,被杂环烷基-、取代的杂环烷基-、杂芳基-、取代的杂芳基-、烷氧基-、芳氧基-、二烷基硼基-、二烷基磷基-、二烷基氨基-、三烷基甲硅烷基-、烃硫基-(hydrocarbylthio-)或烃基硒基-基团取代的烷基基团都在术语杂烷基的范围内。适当的杂烷基基团的实例包括氰基-、苯甲酰基-、(2-吡啶基)甲基-和三氟甲基-基团。

[0044] 如本文使用的术语“芳族”指含有  $(4\delta + 2)\pi$ -电子的多原子、环状、共轭的环体系,其中  $\delta$  为大于或等于 1 的整数。如本文对于含有两个或多个多原子环的环体系使用的术语“稠合的”指对于其中至少两个环,至少一对相邻的原子包含在两个环中。术语“芳基”指一价芳族取代基,其可以是单个芳环或多个芳环,所述多个芳环是稠合在一起的、以共价键连接的或与共同基团如亚甲基或 1,2-亚乙基部分连接的。所述芳环可包括苯基、萘基、蒽基和联苯基及其它。

[0045] “取代的芳基”指其中键合到任何碳的一个或多个氢原子被一个或多个下述官能团取代的芳基基团,所述官能团如烷基、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(例如  $\text{CF}_3$ )、羟基、氨基、phosphido、烷氧基、氨基、硫基(thio)、硝基、和饱和和不饱和的环烃,该环烃是与芳环稠合的、以共价键连接的或与共同基团如亚甲基或 1,2-亚乙基部分连接的。常见的连接基团也可是如在二苯甲酮中的羰基或在二苯基醚中的氧或在二苯胺中的氮。

[0046] 术语“共聚单体结合指数”指结合到通过研究中的催化剂制备的共聚物中的共聚单体的百分比。在本发明的一个具体实施方式中,在不同的聚合条件下,选择具有共聚单体结合指数最大差异的金属配合物或催化剂组合物,会得到嵌段或链段性质(如对于相同共聚单体组成分布,密度)具有最大差异的来自两种或多种单体的共聚物。共聚单体结合指数通常通过使用 NMR 光谱法来测定。其还可根据已知的理论技术基于单体反应性和反应堆

动力学来估计。

[0047] 在含有可区别的链段的聚合物中,每个链段可以相同或化学性不同,或通常以性质分布为特征。如果聚合物链在形成过程中在不同反应器或聚合区域中经历不同的聚合条件,可获得后者所述性质分布。在各个反应器或区域中不同的聚合条件包括使用不同的单体、不同的共聚单体、或不同的单体/共聚单体比、不同的聚合温度、压力或不同单体的分压、不同的催化剂、同时使用单中心链穿梭剂、不同的单体梯度或任何其它的导致形成可区别的聚合物链段的差异。用这种方式,由本发明的方法制备的聚合物的至少一部分可包括两个、三个或更多个,优选两个或三个分子内排布的不同聚合物链段类型。

[0048] 根据本发明,通过选择能快速转移聚合物链段往返于适当的多中心穿梭剂的高活性的催化剂组合物,形成具有至少两种不同分子量部分的聚合物产物。由于使用至少一个能快速和有效地交换生长聚合物链的多中心穿梭剂和催化剂,所述聚合物经过不连续的聚合物生长,并转移到多中心穿梭剂的残基,从而形成至少一些分子量为聚合物掺合物的剩余组分的约两倍、三倍或其它多倍,并任选地具有化学性不同的聚合物链段的聚合物。

[0049] 如本文对于聚合物掺合物的多峰分子量分布中方式比较所使用的术语“约”指所述多峰掺合物的较高分子量组分的平均分子量在较低分子量组分的 15% 整数倍数内,优选 10% 整数倍数内,所述整数为 2 或更高。

#### [0050] 单体

[0051] 在制备本发明的共聚物中所使用的适当的单体包括任何可加成聚合的单体,优选任何烯烃或二烯单体,更优选任何  $\alpha$ -烯烃,最优选乙烯和至少一种可共聚的共聚单体、丙烯和至少一种具有 4 个至 20 个碳的可共聚的共聚单体、或 4-甲基-1-戊烯和至少一种具有 4 个至 20 个碳的不同的可共聚的共聚单体。适当的单体的实例包括 2 至 30 个,优选 2 至 20 个碳原子的直链或支化的  $\alpha$ -烯烃,如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烷、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; 3 至 30 个,优选 3 至 20 个碳原子的环烯烃,比如环戊烯、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; 二和多烯烃,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-1,4,8-癸三烯; 芳香乙烯基化合物,比如单或多烷基苯乙烯(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),和含有官能团的衍生物,如甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯、乙烯基苯甲酸、甲基乙烯基苯甲酸酯、乙烯基苄基乙酸酯、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-苯基丙烯和  $\alpha$ -甲基苯乙烯、氯乙烯、1,2-二氟乙烯、1,2-二氯乙烯、四氟乙烯和 3,3,3-三氟-1-丙烯,条件是所述单体在施用条件下是可聚合的。

[0052] 在本文中至少一种 MSA 组合使用的优选的单体或单体的混合物包括乙烯; 丙烯; 乙烯与一种或多种选自下述的单体的混合物: 丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯或苯乙烯; 和乙烯、丙烯和共轭或非共轭的二烯的混合物。

#### [0053] 链穿梭剂

[0054] 术语“穿梭剂”或“链穿梭剂”指在聚合条件下能引起聚合物基在多个活性催化位点间转移的化合物或化合物的混合物。即，聚合物片段的转移以容易的方式发生于往返活性催化位点。与穿梭剂相反，“链转移剂”引起聚合物链生长终止，且相当于一次将生长聚合物从催化剂转移至转移剂。期望地，在链穿梭剂和聚合物基链之间形成的中间体足够稳定，其中链终止相对少。

[0055] 术语“多中心穿梭剂”指含有多于一个，优选 2 个或 3 个通过多价连接基团连接的链穿梭部分的化合物或分子。实际上，适当的链穿梭部分优选地包括来源于选自元素周期表的族 2-14 的金属的金属中心，并且具有一个或多个能可逆地结合到通过配位聚合催化剂制备的生长聚合物链的可获得的化合价。在链穿梭部分结合生长聚合物链的同时，将在链穿梭部分或多个部分损失后剩余的多价连接基团的残基加入或键合至一个或多个活性催化位点，从而形成含有一个活性配位聚合位点的催化剂组合物，所述配位聚合位点能使聚合物插入在最初多价连接基团的至少一个末端。期望地，至少 0.5%，优选至少 1%，更优选至少 2%，且最优选至少 3%，至多 99%，优选至多 98%，更优选至多 95% 的全部聚合物包括较高分子量的聚合物组分。特别期望的组合物为根据本发明制备的两种聚合物的掺合物，其中全部掺合物的 25%、50% 或 75% 是较高分子量的组分。

[0056] 虽然附加到生长聚合物链，穿梭剂期望地不会改变聚合物结构或引入附加单体。即，穿梭剂也不会具有用于聚合的重要的催化性质。相反，该穿梭剂形成金属-烷基或与聚合物部分的其它类型的相互作用，直到再次发生该聚合物部分转移到活性聚合催化剂位点。将相同的穿梭剂位点转移到最初催化剂仅仅导致聚合物分子量增加。由于例如单体结合性质、立构规整度或随后催化剂的其它性质的差异，转移至不同的催化剂（如果使用多于一种催化剂类型）导致形成可区别的聚合物类型。利用剩余穿梭位点之一的转移导致从聚合物分子中不同点的逐步生长。使用双中心穿梭剂，至少一些得到的聚合物分子量为剩余聚合物链段的两倍。在某种情况下，与在聚合的其他时间形成的聚合物相比，后来形成的聚合物区域也具有不同的物理或化学性质，比如不同的单体或共聚单体同一性，共聚单组成分布、结晶度、密度、立构规整度、区域-错误或其它性质中的差异。根据聚合物基交换的速率、在反应器内的反应器或区域的数量、在反应器或区域之间的转运、不同催化剂的数量，在反应器中的单体梯度等，随后重复前述方法可以导致形成具有许多不同性质的链段或嵌段，或重复之前形成的聚合物组合物。本发明的聚合物可以以窄的或者宽的分子量分布为特征。具有窄的分子量分布的聚合物典型地具有 2.0 至 2.8 的 PDI ( $M_w/M_n$ )。具有宽的 PDI 的聚合物为具有 2.8 至 20，更优选 3.0 至 10 的 PDI 的那些。

[0057] 使用双中心链穿梭剂和单一催化剂的本发明的方法可以参照图 1 进一步阐述，其中图解了活化的催化剂 10 和含有两个单独的链穿梭位点 M 的多中心穿梭剂 14。在链增长聚合条件下，活化的催化剂形成聚合物链 12。在步骤 1 中，所述穿梭剂与催化剂/聚合物组合交换一个链穿梭部分，从而将聚合物链 12 结合至链穿梭部分 M。同时，由部分 M 损失得到的链穿梭剂的残基 14 连接到活性催化位点，形成能持续聚合的新的种 11。在步骤 2 中，新的聚合物链段 12a 是由催化位点产生的，从而形成结合至链穿梭残基 14 的聚合物链段。在该反应的其他种上不发生链增长，用链穿梭剂残基 M 封端聚合物链 12。在步骤 3 中，发生链转移和随后的聚合，从而形成新的聚合物链段 12b，其连接至原始聚合物链段 12 上，并且再产生包括连接到部分 14 和两个 M 部分上的聚合物延伸 (polymer extension) 12a 的双

中心链穿梭 MSA。在步骤 4 中,该双中心链穿梭 MSA 经由第二穿梭中心的最后转移,导致形成连接到组合的 MSA 部分 14 和聚合物链段 12a 上的活性催化剂,及结合至聚合物链段 12b 的单独的聚合物链段 12。尽管被描述为单独的聚合物区域,应当理解在几乎相同的聚合条件下通过相同的催化剂种类形成的两种聚合物 12 和 12b 基本上相同,并且在均相聚合条件下,聚合物 12 和 12b 的组合与聚合物 12 本身基本上是不能区别的。在步骤 5 中,在连接到 MSA 残基 14 的活性催化剂位点形成新的聚合物链段 12c。在步骤 6 中终止,导致形成两种聚合物产物 18 和 19,其为根据分子量以及在聚合物产物 18 中双中心链穿梭剂残基的存在是可区别的。

[0058] 随着聚合物链段继续生长(每次其连接到活性催化剂上),生长聚合物的转移可发生多次。在均一的聚合条件下,所述生长聚合物链段基本上是均相的,尽管它们的尺寸符合粒度分布,期望地,最可几分布。如果聚合条件不同,如在不同工艺条件下操作的反应器、多个反应器中存在单体或单体梯度不同等,那么各个聚合物链段还可以基于化学或物理性质的不同来区别。链穿梭和进一步生长可按照用于任意环数的前述方式继续。然而,得到的产物混合物含有至少两个主要基于分子量差异可区别的单独种类,其中含有多中心穿梭剂残基 14 的聚合物种类 18 的尺寸约为聚合物产物 19 的两倍。因此,在这一情况下,形成基本上均相的组合物的和具有双峰分子量分布的产物。

[0059] 在图 2 中,图解了类似的但更不普遍的方法,其中发生在双中心 MSA 的两个中心的同时增长。特别地,活化的催化剂 20 和含有两个单独的链穿梭部位 M 的多中心穿梭剂 24 存在于在聚合条件下操作的反应器中。该催化剂形成聚合物链段 22。在步骤 1 中,所述穿梭剂与所述催化剂/聚合物组合交换两个活性位点之一,从而形成包括连接到 M 的聚合物链 22 的种。同时,链穿梭剂的残基 24-M 连接到活性催化剂位点,形成能持续聚合的新的种 21。在步骤 2 中,新的聚合物链段 22a 是由催化位点产生的,从而形成结合至链穿梭残基 24 的聚合物链段。在步骤 3 中,发生涉及双中心 MSA 的剩余位点的链转移和生长,同时仍然连接到原始催化剂,从而形成具有两个活性催化剂位点的聚合物种 26,所述两个活性催化剂位点被聚合物链段 22a 和穿梭剂残基 24 分开。在步骤 4 中,从两个活性位点的持续聚合形成含有两个区域的聚合物生长 22a 和 22b 的聚合种 27,所述 22a 和 22b 通过双中心穿梭剂残基 24 结合,在每个末端具有活性催化剂位点。步骤 5 中的链增长的终止导致形成两种聚合物产物 28 和 29,其为基于分子量以及在聚合物产物 28 中双中心链穿梭剂的残基 24 的存在可区别的。

[0060] 采用双中心链穿梭剂和两种不同的催化剂 C' 和 C'' 的本发明的方法图解在图 3 中,其中第一活化催化剂 C' 形成聚合物链 32。第二活化催化剂 C'' 也形成没有描述的聚合物链段。在步骤 1 中,所述穿梭剂与催化剂/聚合物组合交换一个链穿梭部分,从而结合聚合物链 32 至链穿梭部分 M。同时,由部分 M 损失得到的链穿梭剂的残基 34 连接到活性催化剂位点,形成能持续聚合的新的种 31。在步骤 2 中,新的聚合物链段 32a 是由催化位点产生的,从而形成结合至多中心穿梭残基的残基 34 的聚合物链段。链生长不发生在穿梭剂封端的聚合物链 32 上。在步骤 3 中,链转移发生,涉及第二催化剂 C'', 随后聚合以形成聚合种 35, 该聚合种包括连接到最初形成的聚合物链 32 的聚合物链段 36。聚合物链段 36 具有不同的聚合物性质,如来自聚合物链段 32 或 32a 的共聚单体结合或立构规整度。在步骤 4 中,链转移再次发生,涉及催化剂 C' 和 C''。在步骤 5 中,从两个催化剂位点的持续聚合形成新的

聚合物链段 32b 和 36a, 其也具有不同的聚合物性质如共聚单体结合或立构规整度。这些聚合物链段各自通过双中心穿梭剂的残基 34 结合至聚合物链段 32a。在步骤 6 中终止导致形成三种聚合物产物 38 和 39 和 40, 其根据分子量以及在聚合物产物 38 和 40 中双中心链穿梭剂残基 34 的存在是可区别的。而且, 产物 38 和 39 为拟嵌段共聚物, 因为存在从各个催化剂 C' 和 C'' 形成的不同聚合物区域。仅仅从催化剂 C' 或 C'' (没有图解) 形成的附加聚合物可能同样存在于所述产物混合物中。

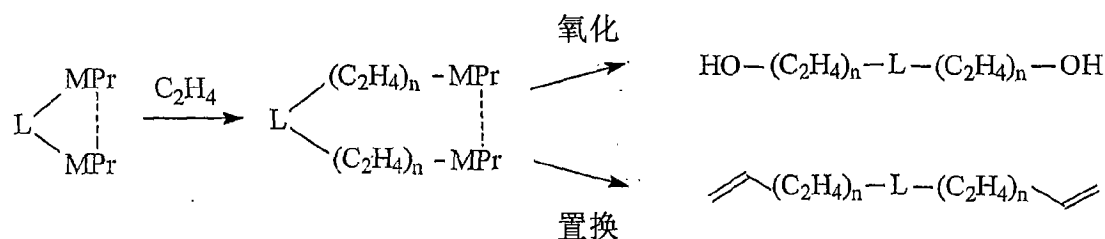
[0061] 在图 4 中, 图解了在具有二价连接基团 L 结合双链穿梭部分 M<sup>1</sup> 和 M<sup>2</sup> 的双中心穿梭剂 3 的存在下, 在乙烯 1 和 C<sub>3-20</sub> α-烯烃 (T = C<sub>1-18</sub> 烷基) 2 的聚合中采用两种催化剂 C 和 C' 的前述方法的变型。所述穿梭部分 M<sup>1</sup> 和 M<sup>2</sup> 对催化剂 C 和 C' 具有不同的亲合力。特别地, M<sup>1</sup> 更易于参与用催化剂 C 的聚合物转移, 而 M<sup>2</sup> 对催化剂 C' 具有较高的反应性 (增加穿梭指数)。图解了在多种链穿梭步骤 1) 和 3) 中 M<sup>1</sup> 和催化剂 C 之间以及 M<sup>2</sup> 和催化剂 C' 之间的穿梭。本领域技术人员应当理解图解的多种步骤可按任何顺序发生。还通过其根据它们能或不能结合共聚单体 (或者产生可区别的聚合物) 来选择催化剂 C 和 C', 通过各个催化剂 4 和 5 形成的聚合物链段将具有不同的物理性质, 得到的产品将为二嵌段共聚物。特别地, 可以容易地按这种方式制备具有一个高结晶的乙烯或丙烯聚合物 (很少或没有没有加入共聚单体) 嵌段和另一个无定形的乙烯或丙烯共聚物 (加入较大量的共聚单体) 嵌段的二嵌段共聚物。

[0062] 本领域技术人员应当理解通过采用多种催化剂、多种单体、多种穿梭剂 (包括 CSA 和 MSA 类型) 和 / 或多种反应器或可变反应器条件, 可得到多个反应产物的组合。

[0063] 所述聚合物产物可以通过终止回收, 如通过与水或其它质子源反应或官能化, 如果需要, 形成乙烯基、羟基、硅烷、羧酸、羧酸酯、离聚物的的或其它官能端基, 特别是用以置换链穿梭剂。可选地, 聚合物链段可以与多官能团的偶联剂, 特别是双官能的偶联剂 (如甲苯二异氰酸酯、二氯二甲基硅烷或二氯化乙烯) 偶合, 并回收。

[0064] 在下述示意图中公开了采用前述技术制备低分子量 α, ω-封端的官能化的聚合物, 特别是 α, ω-二醇或 α, ω-二烯:

[0065]



[0066] 其中将 α, ω-双中心 MSA (PrM' LMPPr) 加入到乙烯聚合过程中, 所述双中心 MSA 含有通过二价配体基团 L (如亚烃基基团 (hydrocarbylene group)) 结合且被保护基 Pr (如三甲基甲硅烷基基团) 取代的两个金属位点 M' (如 Zn), 所述保护基 Pr 任选地可以如虚线所示连接在一起。在反应中形成金属二-封端的聚合物, 可以使用常规方法通过已知技术 (比如氧化或置换) 将其转化成相应的二羟基或二乙烯基官能化的聚合物产物。经由置换反应转化金属化的聚合物的适当的技术公开在 *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 10701-10712 (2004), *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 10166-10167 (2005) 中, 将其并入本文作为参考。

[0067] 本领域技术人员容易理解前述方法可以采用最初含有 2、3、4 或者甚至更多个活

性中心的多中心穿梭剂,导致形成含有一些量的聚合物的聚合物混合物,所述聚合物具有为其余聚合物的约两倍、三倍、四倍或其它多倍的分子量和星形或支化的形态。

[0068] 理论上,链穿梭的速率等于聚合物终止的速率或比其更快,甚至至多比聚合物终止速率快 10 倍或甚至 100 倍,并且相对于聚合速率也显著。这使得显著量的用链穿梭剂终止的聚合物链形成,并且能持续插入单体,导致得到显著量的较高分子量的聚合物。

[0069] 通过选择不同的穿梭剂或该剂与催化剂的混合物,通过改变在活塞流条件下操作的分离反应器或反应器区域中共聚单体组成、温度、压力、任选的链终止剂如  $H_2$  或其它反应条件,还可以制备具有不同密度或共聚单体浓度、单体含量和 / 或其它的不同性质的链段的聚合物产物。例如,在采用串联的两个连续的溶液聚合反应器和在不同的聚合条件下操作的典型方法中,得到的聚合物链段将分别具有相对宽的分子量分布,其为典型的烯烃配位聚合催化剂的特征,优选地  $M_w/M_n$  为 1.2 至 10,更优选 1.5 至 5.0,但是将反映它们形成的不同聚合条件。而且,一些量的常规无规共聚物也可以与本聚合物组合物的形成一起形成,得到树脂掺合物。如果采用相对快的穿梭剂,获得具有较短的嵌段长度但组分更均匀的共聚物,同时很少形成无规共聚物。通过合理选择催化剂和多中心穿梭剂,下述均可获得:两种聚合物的相对纯的混合物(所述聚合物在分子量上以约整数值相差)、含有相对大的聚合物链段或嵌段(接近真实嵌段共聚物)的共聚物,或前述的与更多无规共聚物的掺合物。

[0070] 根据本发明的高度期望的聚合物组合物包括聚烯烃,特别是乙烯与  $C_{3-8}$  共聚单体的共聚物本身或其与乙烯均聚物或丙烯均聚物的混合,所述组合物具有不同的双峰分子量分布,较高分子量的组分具有约为较低分子量组分的两倍或三倍的  $M_w$ 。

[0071] 适当的链穿梭剂,如果与多中心穿梭剂一起使用,其包括元素周期表的族 1-13,优选族 1、2、12 或 13 的金属的金属化合物或配合物,其含有至少一种  $C_{1-20}$  烃基基团,优选烃基取代的铝、镓或锌化合物(其每个烃基中含有 1 至 12 个碳),及其与质子源的反应产物。优选的烃基基团为烷基基团,优选线型的或支化的  $C_{2-8}$  烷基基团。用于本发明的最优选的穿梭剂为三烷基铝和二烷基锌化合物,特别是三乙基铝、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。其他适当的穿梭剂包括组合前述有机金属化合物形成的反应产物或混合物,优选三( $C_{1-8}$ )烷基铝或二( $C_{1-8}$ )烷基锌化合物,特别是三乙基铝,三(异丙基)铝、三(异丁基)铝、三(正己基)铝、三(正辛基)铝或二乙基锌,和低于化学计量量的(相对于烃基基团数目)的仲胺或羟基化合物,特别是二(三甲基甲硅烷基)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-氮杂环庚胺)或 2,6-二苯基苯酚。期望地,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基团。最期望用于本发明作为穿梭剂的前述组合的主要反应产物为正辛基铝二(双(三甲基甲硅烷基)酰胺)、异丙基铝双(二甲基(叔丁基)siloxide)和正辛基铝二(吡啶基-2-甲醇盐)、异丁基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧烷)、异丁基铝双(二(三甲基甲硅烷基)酰胺)、正辛基铝二(吡啶-2-甲醇盐)、异丁基铝双(二(正戊基)酰胺)、正辛基铝双(2,6-二-叔丁基酚盐)、正辛基铝二(乙基(1-萘基)酰胺)、乙基铝双(叔丁基二甲基 siloxide)、乙基铝二(双(三甲基甲硅烷基)酰胺)、乙基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚酰胺)、正辛基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚酰胺)、正辛基铝双(二甲基(叔丁基)siloxide)、乙基

锌(2,6-二苯基酚盐),和乙基锌(叔丁氧金属)。

[0072] 优选的链穿梭剂具有最高的聚合物转移的转移率以及最高的转移效率(链终止的发生减少)。这样的穿梭剂可以以减少的浓度使用,并且仍然获得期望的穿梭度。高度期望地,使用具有单个交换位点的链穿梭剂,因为在反应器中聚合物的有效分子量降低,从而降低了反应混合物的粘度,从而减少了操作成本。

[0073] 此处所用的适当的多中心穿梭剂为每分子含有两个或多个链穿梭部分的化合物或配合物,其能够与通过配位聚合催化剂制备的聚合物链形成可逆的电子相互作用。而且,在链穿梭部分损失后形成的残基必须能够与活性催化剂组合物相互作用,最终导致在该残基的两个或多个位点进行聚合物生长。优选的多中心穿梭剂为对应于下述通式的化合物: $(M')_m A$ ,其中 $M'$ 为链穿梭部分,优选通过从连接基 $A$ 分离形成的链穿梭剂的一价衍生物, $m$ 为2至6的整数,优选2或3。优选的 $A$ 基团为有机基团,特别是烃或惰性取代的烃基团,最优选烷二基(alkadiyl)或烷三基(alkatriyl)基团及其惰性取代的衍生物。最优选的 $A$ 基团为 $C_{2-20}$ 烃二基(hydrocarbadiyl)。适当的 $M'$ 基团的具体的实例包括含有单价族6-13金属的基团,特别是含有锌或铝的基团。优选的 $M'$ 基团为通式 $-M''(P^s)_p$ 所示的那些,其中 $M''$ 为金属, $P^s$ 为有机基团, $p$ 为1至5的数字,表示 $P^s$ 基团的数量。适当的 $P^s$ 基团选自氢、卤素(halo)、烃基、二烃基酰胺基、烃氧基、二烃基phosphido、三(烃基)甲硅烷基、卤素取代的烃基、卤素-取代的三(烃基)甲硅烷基、含有路易斯碱的前述的螯合衍生物和中性路易斯碱螯合配体,如四氢呋喃或乙酰丙酮化物。

[0074] 前述MSA的具体实例包括(1,2-亚乙基)二(氯化锌)、(1,2-亚乙基)二(溴化锌)、(1,2-亚乙基)二(乙基锌)、(1,2-亚乙基)双((三甲基)甲硅烷基锌)、(1,4-亚丁基)二(氯化锌)、(1,4-亚丁基)二(溴化锌)、(1,4-亚丁基)二(乙基锌)、(1,4-亚丁基)双((三甲基)甲硅烷基锌)、双(1,2-亚乙基二锌)、双(1,3-亚丙基二锌)、双(1,4-亚丁基二锌)、甲基三(1,2-亚乙基溴化锌)、(1,2-亚乙基)双(二氯铝)和(1,2-亚乙基)双(二乙基铝)。

#### [0075] 催化剂

[0076] 本文所用的适当的催化剂包括适于制备期望的组分或类型的聚合物的任何化合物或化合物的组合。可以采用非均相和均相催化剂。非均相催化剂的实例包括众所周知的Ziegler-Natta组合物,特别是在族2金属卤化物上承载的族4金属卤化物或混合的卤化物和醇盐(alkoxide),及众所周知铬或钒基催化剂。然而优选地,为了易于使用和在生产窄分子量聚合物链段,本文所用的催化剂为均相催化剂,其包括相对纯有机金属化合物或金属配合物,特别是基于选自元素周期表的族3-15或镧系的金属的化合物或配合物。

[0077] 本文所用的优选的金属配合物包括选自元素周期表的族3至15的金属的配合物,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、限制几何构型和多价吡啶胺或其它多螯合基配合物。配合物一般地通过下述通式描述: $MK_k X_k Z_z$ 或其二聚物,其中

[0078]  $M$ 为选自元素周期表的族3-15,优选3-10,更优选4-10,且最优选族4的金属;

[0079]  $K$ 每次出现独立地为含有离域 $\pi$ 电子或一个或多个电子对的基团,通过所述电子或电子对 $K$ 结合到 $M$ ,所述 $K$ 基团含有至多50个原子(不计氢原子),任选地两个或多个 $K$ 基团可以连接在一起形成桥接结构,进一步任选地一个或多个 $K$ 基团可以结合到 $Z$ 、 $X$ 或者

同时结合到 Z 和 X；

[0080] X 每次出现独立地为一价、阴离子部分，其具有至多 40 个非氢原子，任选地一个或多个 X 基团可以键合在一起，从而形成二价或多价阴离子团，并且进一步任选地，一个或多个 X 基团和一个或多个 Z 基团可以键合在一起，从而形成共价结合至 M 并和其配位的部分；

[0081] Z 每次出现独立地为至多 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电子对，通过其 Z 配位至 M；

[0082] k 为 0 至 3 的整数；

[0083] x 为 1 至 4 的整数；

[0084] z 为 0 至 3 的数字；和

[0085]  $k+x$  的和等于 M 的表观氧化态 (formal oxidation state)。

[0086] 适当的金属配合物包括含有 1 至 3 个  $\pi$  键合的阴离子或中性配体基团的那些，其可以是环状的或非环状的离域  $\pi$  键合的阴离子配体基团。这样的  $\pi$  键合的基团的示例为共轭的或非共轭的、环状的或非环状的二烯和二烯基 (dienyl) 基团、烯丙基基团、boratabenzene 基团、phosphole 和芳烃基团。术语“ $\pi$  键合的”指配体基团通过共用来自部分离域  $\pi$  键的电子键合到过渡金属。

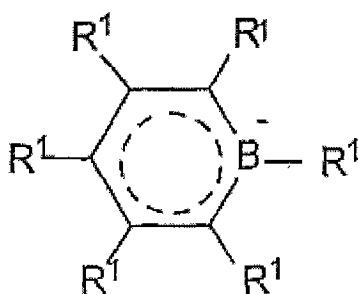
[0087] 在离域  $\pi$  键合的基团中的每个原子可独立地被选自下述的基团取代：氢、卤素、烃基、卤烃基、烃基取代的杂原子，其中所述杂原子选自元素周期表族 14-16，并且这样的烃基取代的杂原子基团进一步被含有族 15 或 16 的杂原子的部分取代。而且，两个或多个这样的基团可一起形成稠环体系，包括部分或完全氢化的稠环体系，或者它们可以与金属形成金属环状物 (metallocycle)。术语“烃基”包括  $C_{1-20}$  直链的、支化的和环状的烷基， $C_{6-20}$  芳基、 $C_{7-20}$  烷基取代的芳基  $C_{7-20}$  芳基取代的烷基。适当的烃基取代的杂原子基团包括硼、硅、锗、氮、磷或氧的单、二和三取代的基团，其中每个烃基基团含有 1 至 20 个碳原子。实例包括 N,N-二甲氨基、吡咯烷基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、甲基二(叔丁基)甲硅烷基、三苯基甲锗烷基和三甲基甲锗烷基基团。含有族 15 或 16 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，例如键合至过渡金属或镧系元素金属，和键合至烃基基团、 $\pi$  键合的基团、或烃基取代的杂原子的酰胺、磷化物、烯氧基或烯硫基。

[0088] 适当的阴离子、离域  $\pi$  键合的基团的实例包括环戊二烯基、茛基、苻基、四氢茛基、四氢苻基、八氢苻基、戊二烯基、环己二烯基、二氢蒽基 (dihydroanthracenyl)、六氢蒽基、十氢蒽基基团、phosphole 和 boratabenzyl 基团，及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) 甲硅烷基取代的衍生物。优选的阴离子离域  $\pi$  键合的基团为环戊二烯基、五甲基环戊二烯基、四甲基环戊二烯基、四甲基甲硅烷基环戊二烯基、茛基、2,3-二甲基茛基、苻基、2-甲基苻基、2-甲基-4-苯基苻基、四氢苻基、八氢苻基、1-indacenyl、3-吡咯烷茛-1-基、3,4-(环五(1)菲)-1-基和四氢茛基。

[0089] 所述 boratabenzenyl 配体为阴离子配体，其为含有硼的苯类似物。它们是本领域已知的，已经被 G. Herberich 等人描述在 *Organometallics*, 14, 1, 471-480 (1995) 中。优选的 boratabenzenyl 配体对应于下述通式：

[0090]

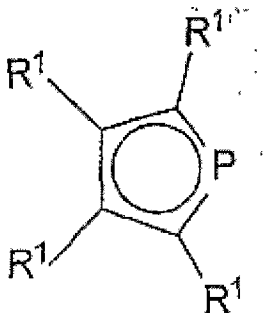




[0091] 其中  $R^1$  为惰性取代基, 优选地选自: 氢、烃基、甲硅烷基、卤素或甲锗烷基, 所述  $R^1$  具有至多 20 个原子 (不计氢), 且任选地两个相邻的  $R^1$  基团可连接在一起。在包括这样离域的  $\pi$  键合的基团的二价衍生物的配合物中, 其一个原子通过共价键或共价键合的二价基团键合至配合物的另一个原子, 从而形成桥接体系。

[0092] Phospholes 为含有磷的类似于环戊二烯基基团的阴离子配体。它们是本领域已知的, 已经被 WO 98/50392 和其它文献描述。优选的 phosphole 配体对应于下述通式:

[0093]



[0094] 其中  $R^1$  如之前定义的。

[0095] 本文所用的优选的过渡金属配合物对应于下述通式:  $MK_kX_xZ_z$ , 或其二聚物, 其中:

[0096] M 为族 4 金属;

[0097] K 为含有离域  $\pi$  电子的基团, K 通过该  $\pi$  电子结合到 M, 所述 K 基团含有至多 50 个原子 (不计氢原子), 任选地两个 K 基团可以连接在一起形成桥接结构, 并且进一步任选地一个 K 可以结合到 X 或 Z;

[0098] X 每次出现均为一价阴离子部分, 其具有至多 40 个非氢原子, 任选地一个或多个 X 和一个或多个 K 基团键合在一起以形成金属环状物, 并且进一步任选地一个或多个 X 和一个或多个 Z 基团键合在一起, 从而形成共价结合 M 并与其配位的部分;

[0099] Z 每次出现独立地为至多 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电子对, Z 通过该非共电子对配位至 M;

[0100] k 为 0 至 3 的整数;

[0101] x 为 1 至 4 的整数;

[0102] z 为 0 至 3 的数; 和

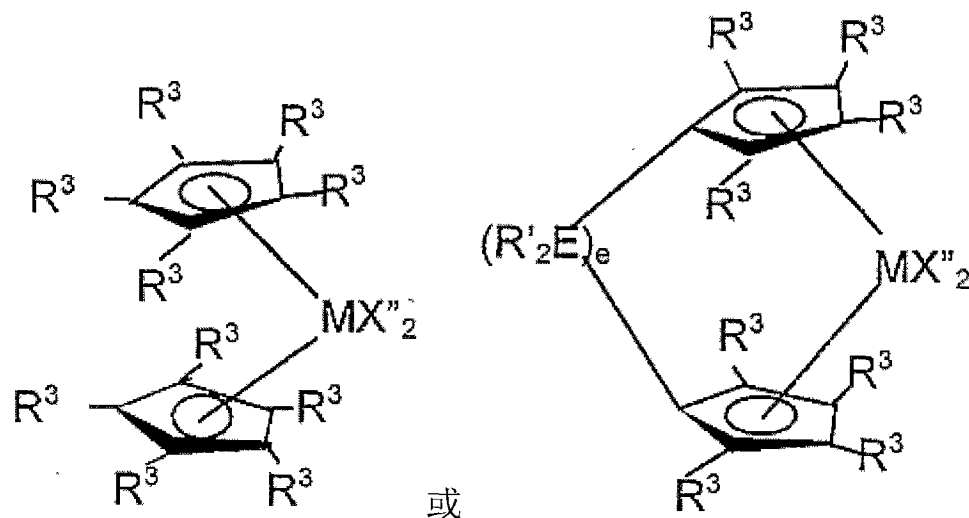
[0103]  $k+x$  的和等于 M 的表观氧化态。

[0104] 优选的配合物包括含有一个或两个 K 基团的那些。后一配合物包括含有连接两个 K 基团的桥连基的那些。优选的桥连基为符合通式  $(ER'_e)_e$  的那些, 其中 E 为硅、锗、锡或碳,  $R'$  每次出现独立地为氢或选自下述的基团: 甲硅烷基、烃基、烃氧基或其组合, 所述  $R'$  具有至多 30 个碳或硅原子, 且 e 为 1 至 8。优选地,  $R'$  每次出现独立地为甲基、乙基、丙基、

苄基、叔丁基、苯基、甲氧基、乙氧基或苯氧基。

[0105] 含有两个 K 基团的配合物的实例为对应于下述通式的化合物：

[0106]



[0107] 其中：

[0108] M 为钛、锆或铪，优选 +2 或 +4 表观氧化态的锆或铪；

[0109] R<sup>3</sup> 每次出现独立地选自：氢、烃基、甲硅烷基、甲锆烷基、氰基、卤素或其组合，所述 R<sup>3</sup> 具有至多 20 个非氢原子，或相邻的 R<sup>3</sup> 基团一起形成二价衍生物（即，烃二基、siladiyl 或 germadiyl 基），从而形成稠环体系，和

[0110] X'' 每次出现独立地为至多 40 个非氢原子的阴离子配体基团，或者两个 X'' 基团一起形成至多 40 个非氢原子的二价阴离子配体基团，或利用离域 π 电子结合到 M，一起形成具有 4 个至 30 个非氢原子的共轭二烯，其中 M 为 +2 表观氧化态，和

[0111] R'、E 和 e 如之前定义的。

[0112] 含有两个 π 键合的基团的示例性桥连配体为：

[0113] 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（茛-1-基）硅烷、二甲基双（四氢茛-1-基）硅烷、二甲基双（茛-1-基）硅烷、二甲基双（四氢茛-1-基）硅烷、二甲基双（2-甲基-4-苯基茛-1-基）-硅烷、二甲基双（2-甲基茛-1-基）硅烷、二甲基（环戊二烯基）（茛-1-基）硅烷、二甲基（环戊二烯基）（八氢茛-1-基）硅烷、二甲基（环戊二烯基）（四氢茛-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-（茛-1-基）甲烷。

[0114] 优选的 X'' 基团选自氢化物、烃基、甲硅烷基、甲锆烷基、卤烃基、卤甲硅烷基、甲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，或者一起形成中性 π 键合的共轭二烯。最优选的 X'' 基团为 C<sub>1-20</sub> 烃基基团。

[0115] 适用于本发明的前述通式的金属配合物的实例包括：

[0116] 双（环戊二烯基）锆二甲基，

[0117] 双（环戊二烯基）锆二苄基，

[0118] 双（环戊二烯基）锆甲基苄基，

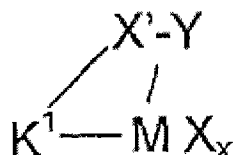
- [0119] 双(环戊二烯基)锆甲基苯基,  
[0120] 双(环戊二烯基)锆二苯基,  
[0121] 双(环戊二烯基)钛-烯丙基,  
[0122] 双(环戊二烯基)锆甲基甲醇盐,  
[0123] 双(环戊二烯基)锆甲基氯化物,  
[0124] 双(五甲基环戊二烯基)锆二甲基,  
[0125] 双(五甲基环戊二烯基)钛二甲基,  
[0126] 双(茛基)锆二甲基,  
[0127] 茛基苄基锆二甲基,  
[0128] 双(茛基)锆甲基(2-(二甲氨基)苄基),  
[0129] 双(茛基)锆甲基三甲基甲硅烷基,  
[0130] 双(四氢茛基)锆甲基三甲基甲硅烷基,  
[0131] 双(五甲基环戊二烯基)锆甲基苄基,  
[0132] 双(五甲基环戊二烯基)锆二苄基,  
[0133] 双(五甲基环戊二烯基)锆甲基甲醇盐,  
[0134] 双(五甲基环戊二烯基)锆甲基氯化物,  
[0135] 双(甲基乙基环戊二烯基)锆二甲基,  
[0136] 双(丁基环戊二烯基)锆二苄基,  
[0137] 双(叔丁基环戊二烯基)锆二甲基,  
[0138] 双(乙基四甲基环戊二烯基)锆二甲基,  
[0139] 双(甲基丙基环戊二烯基)锆二苄基,  
[0140] 双(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)锆二苄基,  
[0141] 二甲基甲硅烷基双(环戊二烯基)锆二甲基,  
[0142] 二甲基甲硅烷基双(四甲基环戊二烯基)钛(III)烯丙基  
[0143] 二甲基甲硅烷基双(叔丁基环戊二烯基)锆二氯化物,  
[0144] 二甲基甲硅烷基双(正丁基环戊二烯基)锆二氯化物,  
[0145] (亚甲基双(四甲基环戊二烯基)钛(III)2-(二甲氨基)苄基,  
[0146] (亚甲基双(正丁基环戊二烯基)钛(III)2-(二甲氨基)苄基,  
[0147] 二甲基甲硅烷基双(茛基)锆苄基氯,  
[0148] 二甲基甲硅烷基双(2-甲基茛基)锆二甲基,  
[0149] 二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茛基)锆二甲基,  
[0150] 二甲基甲硅烷基双(2-甲基茛基)锆-1,4-二苯基-1,3-丁二烯,  
[0151] 二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茛基)锆(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,  
[0152] 二甲基甲硅烷基双(四氢茛基)锆(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,  
[0153] 二甲基甲硅烷基双(四甲基环戊二烯基)锆二甲基,  
[0154] 二甲基甲硅烷基双(苄基)锆二甲基,  
[0155] 二甲基甲硅烷基-双(四氢苄基)锆双(三甲基甲硅烷基),  
[0156] (异亚丙基)(环戊二烯基)(苄基)锆二苄基,和  
[0157] 二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(苄基)锆二甲基。

[0158] 在本发明中使用的金属配合物的进一步的类型符合前述通式： $M_K Z_x X_x$ ，或其二聚物，其中 M、K、X、x 和 z 如之前定义的，且 Z 为至多 50 个非氢原子的取代基，其与 K 一起和 M 形成金属环状物。

[0159] 优选的 Z 取代基包括含有至多 30 个非氢原子的基团，其包括至少一个原子，该原子为直接结合到 K 的氧、硫、硼或元素周期表的族 14 的成员，和另一不同的原子，其选自共价键合至 M 的氮、磷、氧或硫。

[0160] 更具体而言，根据本发明使用的该类族 4 金属配合物包括对应于下述通式的“限制几何构型催化剂”：

[0161]



[0162] 其中：

[0163] M 为钛或锆，优选 +2、+3 或 +4 表观氧化态的钛；

[0164]  $k^1$  为离域  $\pi$  键合的配体基团，任选地被 1 至 5 个  $R^2$  基团取代，

[0165]  $R^2$  每次出现独立地选自氢、烷基、甲硅烷基、甲锆烷基、氰基、卤素或其组合，所述  $R^2$  具有至多 20 个非氢原子，或者相邻的  $R^2$  基团一起形成二价衍生物（即、烃二基、siladiyl 或 germadiyl 基团），从而形成稠环体系，

[0166] 每个 X 为卤素、烷基、烷氧基或甲硅烷基基团，所述基团具有至多 20 个非氢原子，或者两个 X 基团一起形成中性的  $C_{5-30}$  共轭二烯或其二价衍生物；

[0167] x 为 1 或 2；

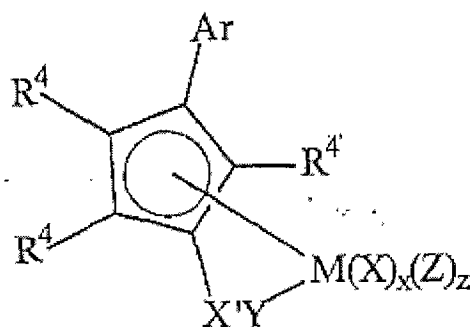
[0168] Y 为  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR'-$ 、 $-PR'-$ ；和

[0169]  $X'$  为  $SiR'_2$ 、 $CR'_2$ 、 $SiR'_2SiR'_2$ 、 $CR'_2CR'_2$ 、 $CR'=CR'$ 、 $CR'_2SiR'_2$  或  $GeR'_2$ ，其中

[0170]  $R'$  每次出现独立地为氢或选自甲硅烷基、烷基、烷氧基或其组合的基团，所述  $R'$  具有至多 30 个碳或硅原子。

[0171] 前述限制几何构型金属配合物的具体实例包括对应于下述通式的化合物：

[0172]



[0173] 其中，

[0174] Ar 为 6 至 30 个原子（不计氢）的芳基基团；

[0175]  $R^4$  每次出现独立地为氢、Ar 或选自下述的非 Ar 基团：烷基、三烷基甲硅烷基、三烷基甲锆烷基、卤化物、烷氧基、三烷基甲硅烷氧基、双（三烷基甲硅烷基）氨基、二（烷基）氨

基、烃二基氨基、烃基亚氨基、二(烃基)膦基、烃二基膦基、烃基 sulfido、卤素-取代的烃基、烃氧基-取代的烃基、三烃基甲硅烷基-取代的烃基、三烃基甲硅烷氧基-取代的烃基、双(三烃基甲硅烷基)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 sulfido-取代的烃基,所述 R 基团具有至多 40 个原子(不计氢原子),并且任选地两个相邻的 R<sup>4</sup> 基团可以连接在一起,形成多环稠环基团;

[0176] M 为钛;

[0177] X' 为 SiR<sup>6</sup><sub>2</sub>、CR<sup>6</sup><sub>2</sub>、SiR<sup>6</sup><sub>2</sub>SiR<sup>6</sup><sub>2</sub>、CR<sup>6</sup><sub>2</sub>CR<sup>6</sup><sub>2</sub>、CR<sup>6</sup> = CR<sup>6</sup>、CR<sup>6</sup><sub>2</sub>SiR<sup>6</sup><sub>2</sub>、BR<sup>6</sup>、BR<sup>6</sup>L" 或 GeR<sup>6</sup><sub>2</sub>;

[0178] Y 为 -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>;

[0179] R<sup>5</sup> 每次出现独立地为烃基、三烃基甲硅烷基或三烃基甲硅烷基烃基,所述 R<sup>5</sup> 具有至多 20 个非氢原子,任选地两个 R<sup>5</sup> 基团或 R<sup>5</sup> 和 Y 或 Z 形成环状体系;

[0180] R<sup>6</sup> 每次出现独立地为氢,或选自下述的成员:烃基、烃氧基、甲硅烷基、卤化烷基、卤化芳基、-NR<sup>5</sup><sub>2</sub> 或其组合,所述 R<sup>6</sup> 具有至多 20 个非氢原子,并且任选地,两个 R<sup>6</sup> 基团或 R<sup>6</sup> 和 Z 一起形成环状体系;

[0181] Z 为中性二烯或单齿或多齿路易斯碱,任选地键合至 R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 或 X;

[0182] X 为氢、具有至多 60 个原子(不计氢)的一价阴离子配体基团,或者两个 X 基团连接在一起,从而形成二价配体基团;

[0183] x 为 1 或 2;和

[0184] z 为 0、1 或 2。

[0185] 前述金属配合物的优选的实例用 Ar 基团在环戊二烯基或茚基基团的 3 和 4 位取代。

[0186] 前述金属配合物的实例包括:

[0187] (3-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二氯化物,

[0188] (3-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二甲基,

[0189] (3-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II)1,3-二苯基-1,3-丁二烯;

[0190] (3-(吡咯-1-基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二氯化物,

[0191] (3-(吡咯-1-基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二甲基,

[0192] (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;

[0193] (3-(1-甲基吡咯-3-基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二氯化物,

[0194] (3-(1-甲基吡咯-3-基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二甲基,

[0195] (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;

[0196] (3,4-二苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二氯化物,

[0197] (3,4-二苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二甲基,

[0198] (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；

[0199] (3-(3-N, N-二甲氨基)苯基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二氯化物,

[0200] (3-(3-N, N-二甲氨基)苯基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二甲基,

[0201] (3-(3-N, N-二甲氨基)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;

[0202] (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)硅烷钛二氯化物,

[0203] (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)硅烷钛二甲基,

[0204] (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;

[0205] (3-苯基-4-甲氧基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二氯化物,

[0206] (3-苯基-4-甲氧基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二甲基,

[0207] (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;

[0208] (3-苯基-4-(N, N-二甲氨基))环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二氯化物,

[0209] (3-苯基-4-(N, N-二甲氨基))环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二甲基,

[0210] (3-苯基-4-(N, N-二甲氨基))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;

[0211] 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)硅烷钛二氯化物,

[0212] 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)硅烷钛二甲基,

[0213] 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;

[0214] ((2,3-二苯基)-4-(N, N-二甲氨基))环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二氯化物,

[0215] ((2,3-二苯基)-4-(N, N-二甲氨基))环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二甲基,

[0216] ((2,3-二苯基)-4-(N, N-二甲氨基))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;

[0217] (2,3,4-三苯基-5-甲基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二氯化物,

[0218] (2,3,4-三苯基-5-甲基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二甲基,

[0219] (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;

[0220] (3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二氯化物,

[0221] (3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二甲基,

[0222] (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;

[0223] (2,3-二苯基-4-(正丁基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二氯化物,

[0224] (2,3-二苯基-4-(正丁基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二甲基,

[0225] (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;

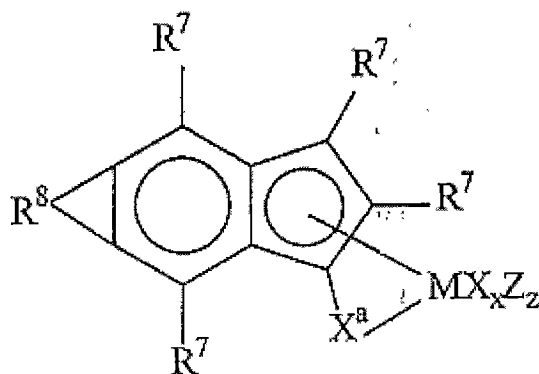
[0226] (2,3,4,5-四苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二氯化物,

[0227] (2,3,4,5-四苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二甲基,和

[0228] (2,3,4,5-四苯基环戊二烯-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。

[0229] 本发明所用的适当的金属配合物的另一个实例为对应于下述通式的多环配合物:

[0230]



[0231] 其中 M 为 +2、+3 或 +4 表观氧化态的钛;

[0232]  $R^7$  每次出现独立地为氢化物、烃基、甲硅烷基、甲锆烷基、卤化物、炔氧基、烃基甲硅烷氧基、烃基甲硅烷基氨基、二(烃基)氨基、亚烃基氨基、二(烃基)膦基、亚烃基-膦基、烃基 sulfido、卤素-取代的烃基、炔氧基-取代的烃基、甲硅烷基-取代的烃基、烃基甲硅烷氧基-取代的烃基、烃基甲硅烷基氨基-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 sulfido-取代的烃基,所述  $R^7$  基团具有至多 40 个原子(不计氢),任选地两个或多个前述基团可以一起形成二价衍生物;

[0233]  $R^8$  为二价亚烃基或取代的亚烃基基团,与其余的金属配合物形成稠合体系,所述  $R^8$  含有 1 至 30 个原子(不计氢);

[0234]  $X^a$  为二价部分或包括一个  $\sigma$  键和一个中性双电子对的部分,所述双电子对能与 M 形成配位-共价键,所述  $X^a$  包括硼或元素周期表族 14 的成员,也包括氮、磷、硫或氧;

[0235] X 为具有至多 60 个原子的一价阴离子配体基团, 不包括为环状的、离域  $\pi$  键合配体基团的所述类型配体, 并且任选地两个 X 基团一起形成二价配体基团;

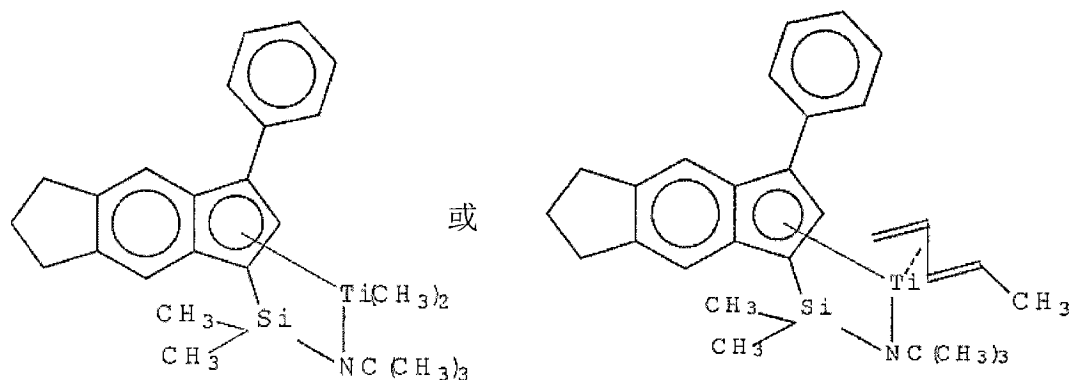
[0236] Z 每次出现独立地为具有至多 20 个原子的中性配位化合物;

[0237] x 为 0、1 或 2; 和

[0238] z 为 0 或 1。

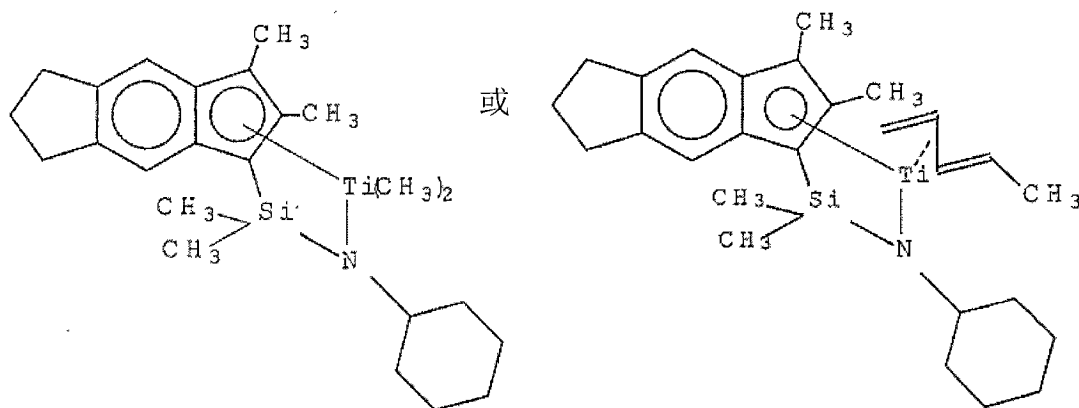
[0239] 这样的配合物的优选的实例为对应于下述通式的 3- 苯基 - 取代的 *s*-indecenyl 配合物:

[0240]



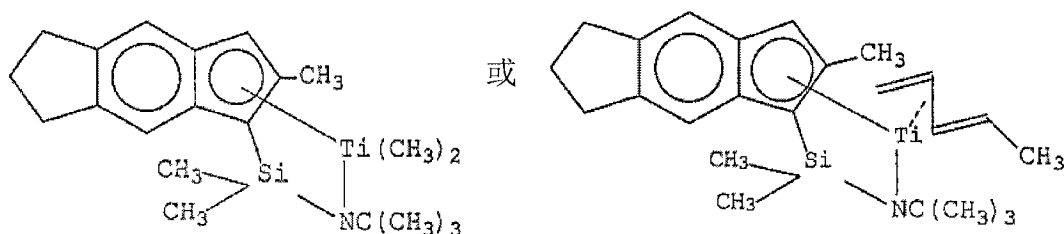
[0241] 对应于下述通式的 2,3- 二甲基取代的 *s*-indecenyl 配合物:

[0242]



[0243] 或对应于下述通式的 2- 甲基取代的 *s*-indecenyl 配合物:

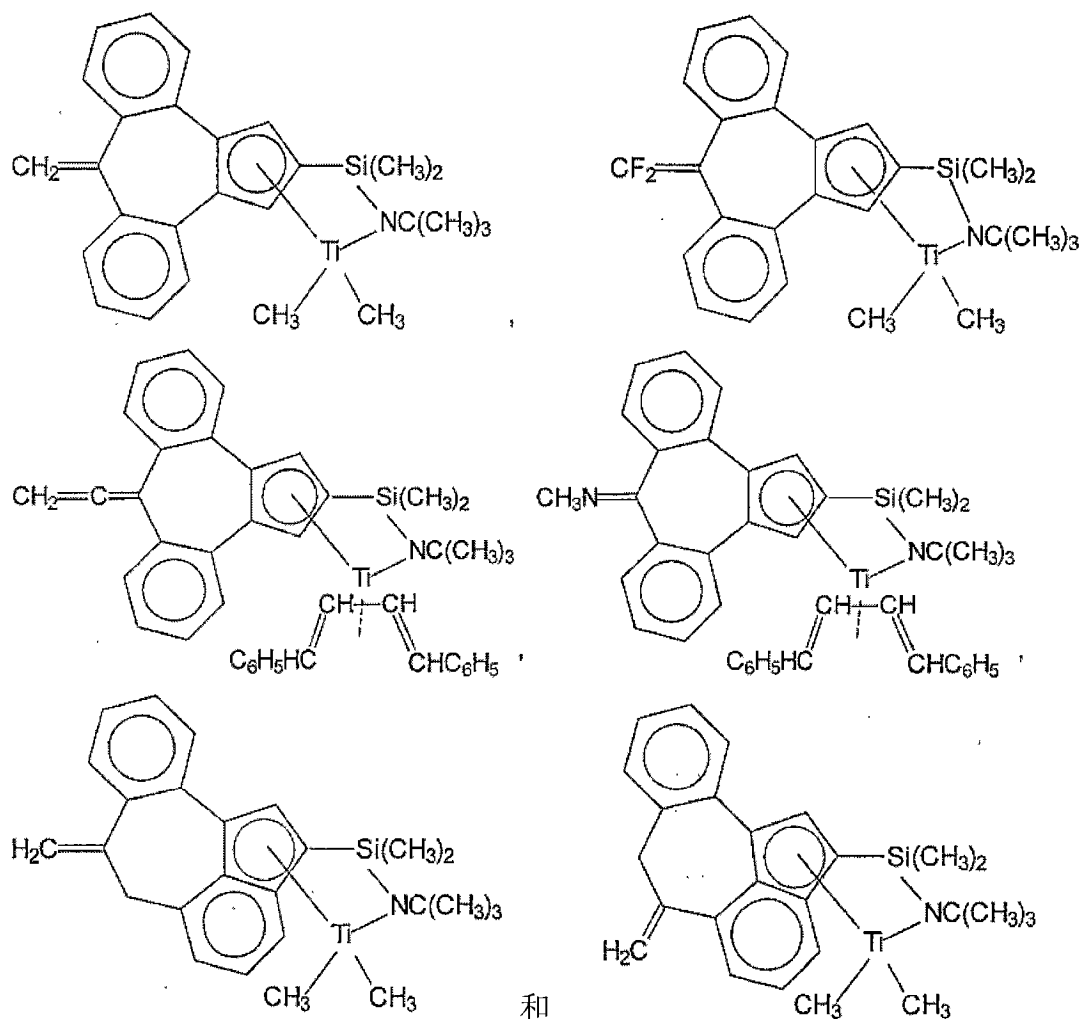
[0244]



[0245] 根据本发明采用的有用的金属配合物的其他实例包括下述通式的那些:

[0246]





[0247] 具体的金属配合物包括：

[0248] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]azulen-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,

[0249] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]azulen-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II) 1,3-戊二烯,

[0250] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]azulen-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(III) 2-(N,N-二甲氨基)苄基,

[0251] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]azulen-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV) 二氯化物,

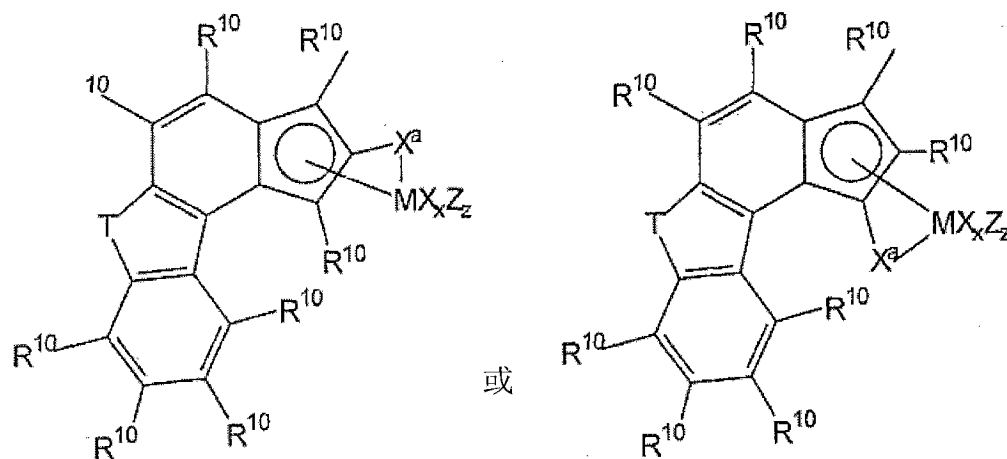
[0252] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]azulen-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV) 二甲基,

[0253] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]azulen-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV) 二苄基,

[0254] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]azulen-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,

[0255] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]azulen-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II) 1,3-戊二烯,

- [0256] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]azulen-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(III)2-(N,N-二甲氨基)苄基,
- [0257] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]azulen-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二氯化物,
- [0258] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]azulen-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二甲基,
- [0259] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]azulen-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二苄基,
- [0260] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]azulen-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,
- [0261] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]azulen-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II)1,3-戊二烯,
- [0262] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]azulen-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(III)2-(N,N-二甲氨基)苄基,
- [0263] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]azulen-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二氯化物,
- [0264] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]azulen-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二甲基,
- [0265] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]azulen-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二苄基,
- [0266] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]azulen-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,
- [0267] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]azulen-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II)1,3-戊二烯,
- [0268] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]azulen-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(III)2-(N,N-二甲氨基)苄基,
- [0269] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]azulen-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二氯化物,
- [0270] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]azulen-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二甲基,
- [0271] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]azulen-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二苄基,及其混合物,特别是位置异构物的混合物。
- [0272] 根据本发明使用的金属配合物的进一步说明性的实例对应于下述通式:
- [0273]



[0274] 其中M为+2、+3或+4表观氧化态的钛；

[0275] T为 $-\text{NR}^9-$ 或 $-\text{O}-$ ；

[0276]  $\text{R}^9$ 为烃基、甲硅烷基、甲锆烷基、二烷基硼基、或卤化烃基或至多10个原子（不计氢）；

[0277]  $\text{R}^{10}$ 每次出现独立地为氢、烃基、三烷基甲硅烷基，三烷基甲硅烷基烃基、甲锆烷基、卤化物、烃氧基、烃基甲硅烷氧基、烃基甲硅烷基氨基、二（烃基）氨基、亚烃基氨基、二（烃基）膦基、亚烃基-膦基、烃基 sulfido，卤素-取代的烃基、烃氧基-取代的烃基、甲硅烷基-取代的烃基、烃基甲硅烷氧基-取代的烃基、烃基甲硅烷基氨基-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 sulfido-取代的烃基，所述 $\text{R}^{10}$ 基团具有至多40个原子（不计氢原子），且任选地两个或多个前述相邻的 $\text{R}^{10}$ 基团可一起形成二价衍生物，从而形成饱和的或不饱和的稠环；

[0278]  $\text{X}^a$ 为不含离域 $\pi$ 电子的二价部分，或者这样的部分包括一个 $\sigma$ 键和一个中性双电子对，该电子对能与M形成配位-共价键，所述 $\text{X}^a$ 包括硼或元素周期表族14的成员，也包括氮、磷、硫或氧；

[0279] X为具有至多60个原子的一价阴离子配体基团，不包括为通过离域 $\pi$ 电子键合到M的环状配体基团，或者两个X基团一起为二价阴离子配体基团的那类配体；

[0280] Z每次出现独立地为具有至多20个原子的中性配位化合物；

[0281] x为0、1、2或3；和

[0282] z为0或1。

[0283] 高度优选地，T为 $=\text{N}(\text{CH}_3)$ ，X为卤素或烃基，x为2， $\text{X}^a$ 为二甲基硅烷，Z为0，且 $\text{R}^{10}$ 每次出现均为氢、烃基、烃氧基、二烷基氨基、亚烃基氨基、二烷基氨基-取代的烃基基团，或至多20个原子（不计氢）的亚烃基氨基-取代的烃基基团，并且任选地两个 $\text{R}^{10}$ 基团可以连接在一起。

[0284] 在实施本发明中可使用的前述通式的说明性的金属配合物进一步包括下述化合物：

[0285] （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，

[0286] （叔丁基酰胺基）二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3']（1-甲基异吲

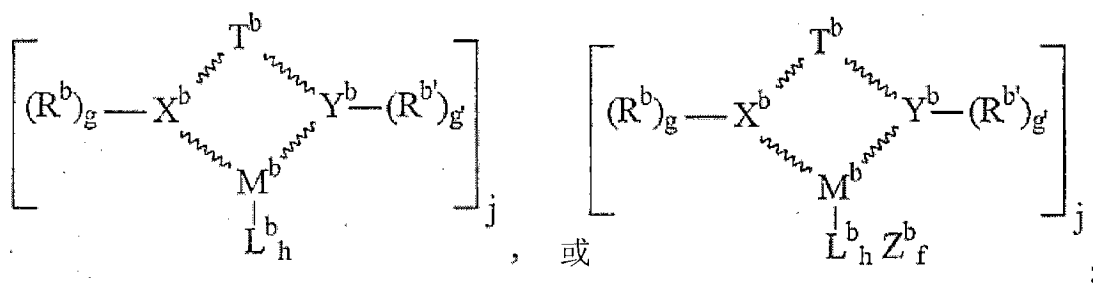
- 咪唑)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯,
- [0287] (叔丁基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异咪唑)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲氨基)苄基,
- [0288] (叔丁基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异咪唑)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二氯化物,
- [0289] (叔丁基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异咪唑)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二甲基,
- [0290] (叔丁基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异咪唑)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二苄基,
- [0291] (叔丁基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异咪唑)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)双(三甲基甲硅烷基),
- [0292] (环己基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异咪唑)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯,
- [0293] (环己基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异咪唑)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯,
- [0294] (环己基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异咪唑)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲氨基)苄基,
- [0295] (环己基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异咪唑)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二氯化物,
- [0296] (环己基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异咪唑)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二甲基,
- [0297] (环己基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异咪唑)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二苄基,
- [0298] (环己基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异咪唑)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)双(三甲基甲硅烷基),
- [0299] (叔丁基酰胺基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异咪唑)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯,
- [0300] (叔丁基酰胺基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异咪唑)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯,
- [0301] (叔丁基酰胺基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异咪唑)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲氨基)苄基,
- [0302] (叔丁基酰胺基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异咪唑)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二氯化物,
- [0303] (叔丁基酰胺基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异咪唑)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二甲基,
- [0304] (叔丁基酰胺基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异咪唑)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二苄基,
- [0305] (叔丁基酰胺基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异咪唑)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)双(三甲基甲硅烷基),

- [0306] (环己基酰胺基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- [0307] (环己基酰胺基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯,
- [0308] (环己基酰胺基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲氨基)苄基,
- [0309] (环己基酰胺基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二氯化物,
- [0310] (环己基酰胺基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二甲基,
- [0311] (环己基酰胺基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二苄基;和
- [0312] (环己基酰胺基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)双(三甲基甲硅烷基)。
- [0313] 在实施本发明中可使用的说明性的族4金属配合物进一步包括:
- [0314] (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基)二甲基硅烷钛二甲基,
- [0315] (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基)二甲基硅烷钛二甲基,
- [0316] (叔丁基酰胺基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)二甲基硅烷钛二苄基,
- [0317] (叔丁基酰胺基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)二甲基硅烷钛二甲基,
- [0318] (叔丁基酰胺基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)-1,2-乙二基钛二甲基,
- [0319] (叔丁基酰胺基)(四甲基- $\eta^5$ -茛基)二甲基硅烷钛二甲基,
- [0320] (叔丁基酰胺基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(III)2-(二甲氨基)苄基;
- [0321] (叔丁基酰胺基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(III)烯丙基,
- [0322] (叔丁基酰胺基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(III)2,4-二甲基戊二烯基,
- [0323] (叔丁基酰胺基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- [0324] (叔丁基酰胺基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(II)1,3-戊二烯,
- [0325] (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,
- [0326] (叔丁基酰胺基)(2-甲基茛基)二甲基硅烷钛(II)2,4-己二烯,
- [0327] (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,
- [0328] (叔丁基酰胺基)(2-甲基茛基)二甲基硅烷钛(IV)异戊二烯,
- [0329] (叔丁基酰胺基)(2-甲基茛基)二甲基硅烷钛(IV)1,3-丁二烯,
- [0330] (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,
- [0331] (叔丁基酰胺基)(2,3-二甲基茛基)二甲基硅烷钛(IV)异戊二烯,

- [0332] (叔丁基酰胺基)(2,3-二甲基茛基)二甲基硅烷钛(IV)二甲基,
- [0333] (叔丁基酰胺基)(2,3-二甲基茛基)二甲基硅烷钛(IV)二苄基,
- [0334] (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,
- [0335] (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,
- [0336] (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,
- [0337] (叔丁基酰胺基)(2-甲基茛基)二甲基硅烷钛(II)1,3-戊二烯,
- [0338] (叔丁基酰胺基)(2-甲基茛基)二甲基硅烷钛(IV)二甲基,
- [0339] (叔丁基酰胺基)(2-甲基茛基)二甲基硅烷钛(IV)二苄基,
- [0340] (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,
- [0341] (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,
- [0342] (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,
- [0343] (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,
- [0344] (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,
- [0345] (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,
- [0346] (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,
- [0347] (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,
- [0348] (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-丁二烯,
- [0349] (叔丁基酰胺基)(2,4-二甲基戊二烯-3-基)二甲基硅烷钛二甲基,
- [0350] (叔丁基酰胺基)(6,6-二甲基环己二烯基)二甲基硅烷钛二甲基,
- [0351] (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)二甲基硅烷钛二甲基,
- [0352] (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)二甲基硅烷钛二甲基,
- [0353] (叔丁基酰胺基)(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基甲基苯基硅烷钛(IV)二甲基,
- [0354] (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,
- [0355] 1-(叔丁基酰胺基)-2-(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)乙二基钛(IV)二甲基,和
- [0356] 1-(叔丁基酰胺基)-2-(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)乙二基-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯。
- [0357] 当然,其它的离域  $\pi$  键合的配合物,特别是含有其它族 4 金属的那些,对本领域技术人员是显而易见的,并公开在下述中:W003/78480、W0 03/78483、W0 02/92610、W0 02/02577、US 2003/0004286 和 US 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 中。
- [0358] 本文中使用的有用的金属配合物的其他实例包括对应于下述通式的多价路易斯

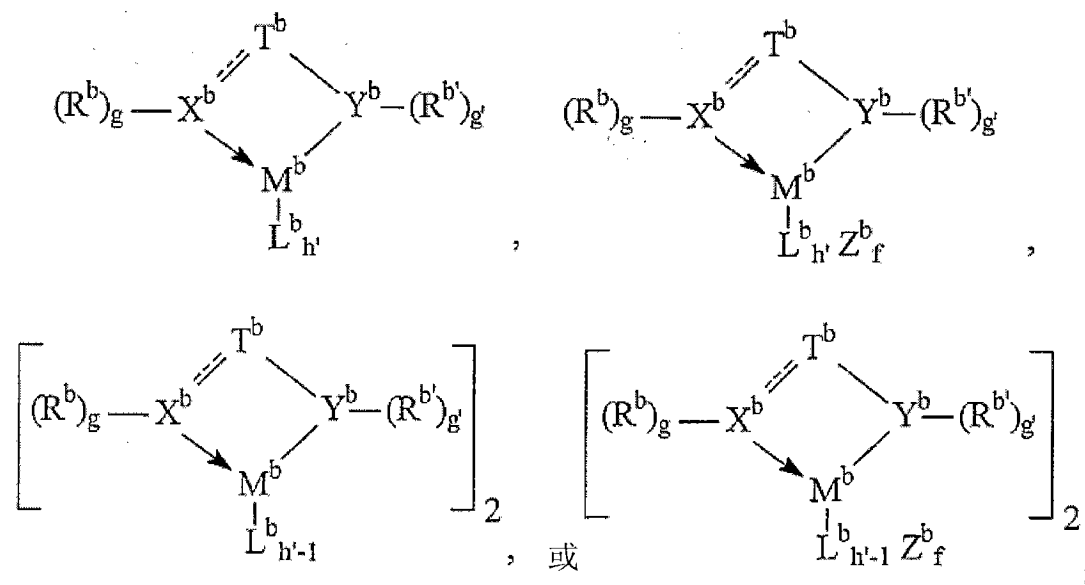
碱化合物：

[0359]



[0360] 优选

[0361]



[0362] 其中  $\text{T}^b$  为桥连基, 优选地含有 2 个或多个非氢原子,

[0363]  $\text{X}^b$  和  $\text{Y}^b$  每次出现独立地选自氮、硫、氧或磷; 更优选地,  $\text{X}^b$  和  $\text{Y}^b$  都为氮,

[0364]  $\text{R}^b$  和  $\text{R}^{b'}$  每次出现独立地为氢或  $\text{C}_{1-50}$  烃基基团, 任选地含有一个或多个杂原子或其惰性取代的衍生物。适宜的  $\text{R}^b$  和  $\text{R}^{b'}$  的非限制性实例包括烷基、链烯基、芳基、芳烷基、(聚)烷基芳基和环烷基基团, 以及其用氮、磷、氧和卤素取代的衍生物。适宜的  $\text{R}^b$  和  $\text{R}^{b'}$  基团的具体实例包括甲基、乙基、异丙基、辛基、苯基、2,6-二甲基苯基、2,6-二(异丙基)苯基、2,4,6-三甲基苯基、五氟苯基、3,5-三氟甲基苯基和苄基;

[0365]  $g$  为 0 或 1;

[0366]  $\text{M}^b$  为选自元素周期表的族 3 至 15 或镧系的金属元素。优选地,  $\text{M}^b$  为族 3-13 金属, 更优选地,  $\text{M}^b$  为族 4-10 金属;

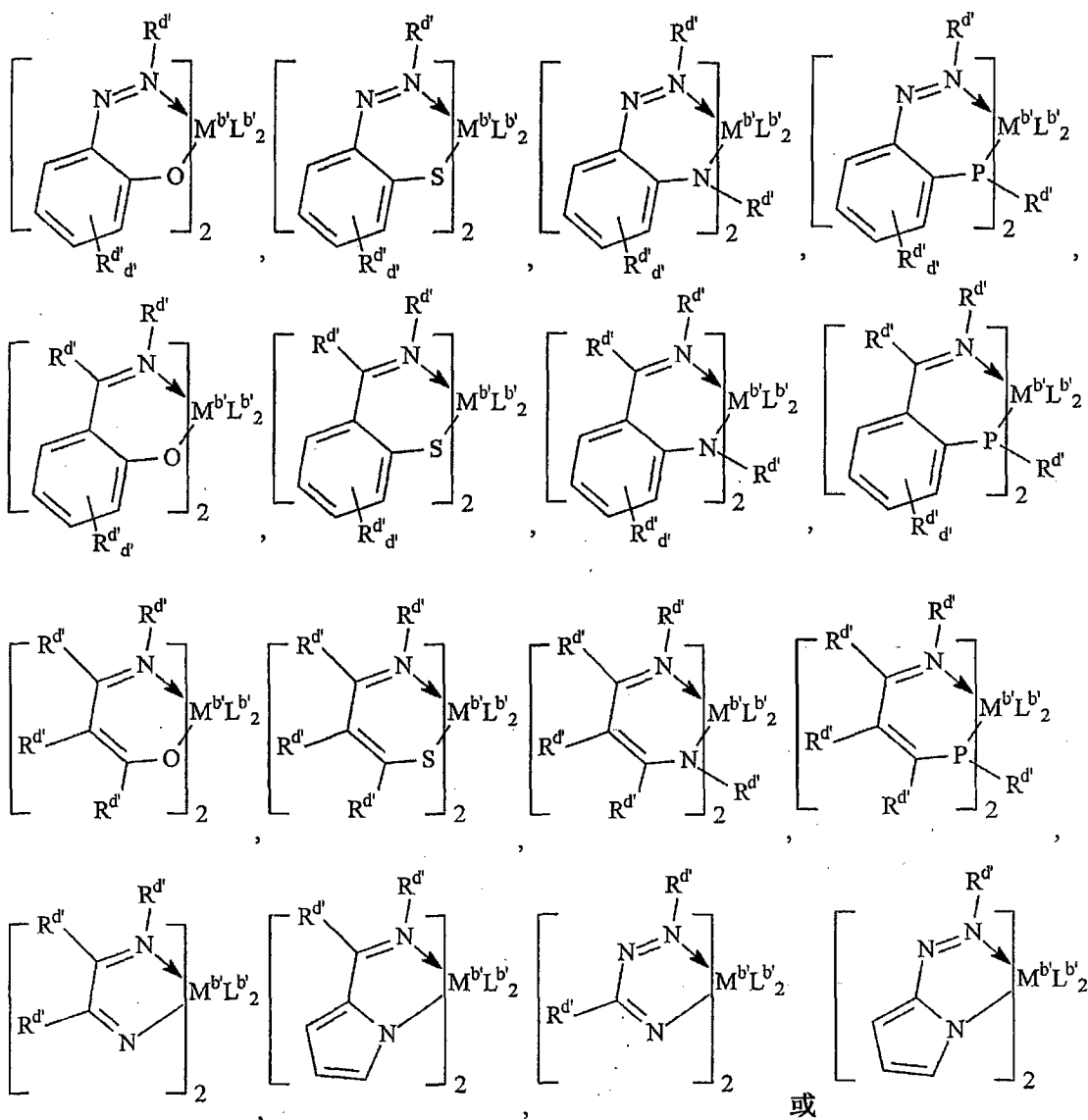
[0367]  $\text{L}^b$  为含有 1 至 50 个原子 (不计氢) 的一价、二价或三价阴离子配体。适宜的  $\text{L}^b$  基的实例包括卤化物; 氢化物; 烃基、烃氧基; 二(烃基)氨基, 亚烃基氨基, 二(烃基)phosphido; 烃基 sulfido; 烃氧基、三(烃基甲硅烷基)烷基; 和羧酸酯。更优选地,  $\text{L}^b$  基团为  $\text{C}_{1-20}$  烷基、 $\text{C}_{7-20}$  芳烷基和氯化物;

[0368]  $h$  为 1 至 6, 优选 1 至 4, 更优选 1 至 3 的整数,  $j$  为 1 或 2, 选择  $hxj$  的值以提供电荷平衡;

[0369]  $\text{Z}^b$  为与  $\text{M}^b$  配位的中性配体, 且含有至多 50 个原子 (不计氢)。优选的  $\text{Z}^b$  基团包







[0383] 其中  $R^{d'}$  每次出现独立地选自氢和  $C_{1-50}$  烃基基团, 任选地含有一个或多个杂原子, 或其惰性取代的衍生物, 或进一步任选地, 两个相邻的  $R^{d'}$  基团可一起形成二价桥连基;

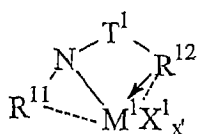
[0384]  $d'$  为 4;

[0385]  $M^{b'}$  为族 4 金属, 优选钛或钪, 或族 10 金属, 优选 Ni 或 Pd;

[0386]  $L^{b'}$  为至多 50 个原子 (不计氢) 的一价配体, 优选卤化物或烷基, 或者两个  $L^{b'}$  基一起为二价或中性配体基团, 优选  $C_{2-50}$  亚烃基、烃二基或二烯基团。

[0387] 本发明中所用的多价路易斯碱配合物特别地包括族 4 金属衍生物, 特别是对应于下述通式的烃基胺取代的杂芳基化合物的钪衍生物:

[0388]



[0389] 其中:

[0390]  $R^{11}$  选自烷基、环烷基、杂烷基、环杂烷基、芳基, 或其含有 1 至 30 个原子 (不计氢) 的惰性取代的衍生物或其二价衍生物;

[0391]  $T^1$  为 1 至 41 个非氢原子, 优选 1 至 20 个非氢原子的二价桥连基, 最优选单或二  $C_{1-20}$  烷基取代的亚甲基或硅烷基团; 和

[0392]  $R^{12}$  为含有路易斯碱官能度的  $C_{5-20}$  杂芳基基团, 特别是吡啶 -2- 基或取代的吡啶 -2- 基或其二价衍生物;

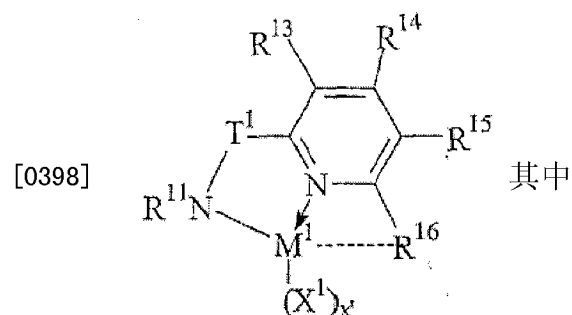
[0393]  $M^1$  为族 4 金属, 优选钪;

[0394]  $X^1$  为阴离子、中性或双阴离子配体基团;

[0395]  $x'$  为 0 至 5 的数字, 其表示这种  $X^1$  基团的数目; 和

[0396] 键, 任选的键和供电子相互作用分别由线、虚线和箭头表示。

[0397] 优选的配合物为其中配体由从胺基消去氢和任选地从失去一个或多个其他基团 (特别是从  $R^{12}$ ) 形成的那些。而且, 来自路易斯碱官能度的电子供给, 优选电子对, 向金属中心提供附加的稳定性。优选的金属配合物对应于下述通式:

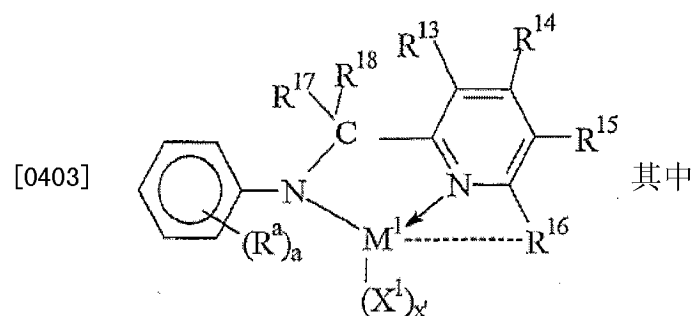


[0399]  $M^1$ 、 $X^1$ 、 $x'$ 、 $R^{11}$  和  $T^1$  如之前定义的,

[0400]  $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  和  $R^{16}$  为氢、卤素或至多 20 个原子 (不计氢) 的烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基或甲硅烷基基团, 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, 和

[0401] 键, 任选的键和供电子对相互作用分别由线、虚线和箭头表示。

[0402] 前述金属配合物的更优选的实例对应于下述通式:



[0404]  $M^1$ 、 $X^1$  和  $x'$  如之前定义的,

[0405]  $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  和  $R^{16}$  如之前定义的, 优选地,  $R^{13}$ 、 $R^{14}$  和  $R^{15}$  为氢、或  $C_{1-4}$  烷基,  $R^{16}$  为  $C_{6-20}$  芳基, 最优选萘基;

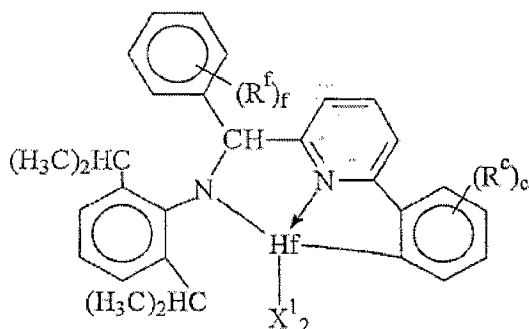
[0406]  $R^a$  每次出现独立地为  $C_{1-4}$  烷基, 且  $a$  为 1-5, 最优选地, 在氮的两个邻位的  $R^a$  为异丙基或叔丁基;

[0407]  $R^{17}$  和  $R^{18}$  每次出现独立地为氢、卤素、或  $C_{1-20}$  烷基或芳基基团, 最优选地,  $R^{17}$  和  $R^{18}$  之一为氢, 另一个为  $C_{6-20}$  芳基基团, 特别是 2- 异丙基、苯基或稠合的多环芳基基团, 最优选蒽基基团, 和

[0408] 键,任选的键和供电子对相互作用分别由线、虚线和箭头表示。

[0409] 本发明所用的高度优选的金属配合物对应于下述通式：

[0410]



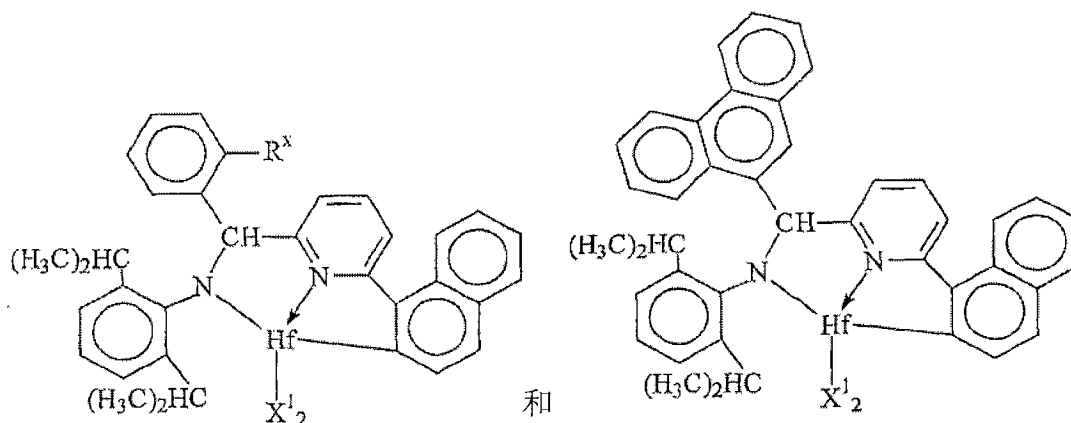
[0411] 其中  $X^1$  每次出现均为卤化物、N, N-二甲基酰胺基或  $C_{1-4}$  烷基,且优选地,每个  $X^1$  为甲基；

[0412]  $R^f$  每次出现独立地为氢、卤素、 $C_{1-20}$  烷基或  $C_{6-20}$  芳基,或者,两个相邻的  $R^f$  基团连接在一起,从而形成环,且  $f$  为 1-5；和

[0413]  $R^c$  每次出现独立地为氢、卤素、 $C_{1-20}$  烷基或  $C_{6-20}$  芳基,或者两个相邻的  $R^c$  基团连接在一起,从而形成环,且  $c$  为 1-5。

[0414] 根据本发明所用的金属配合物的最高度优选的实例为下述通式的配合物：

[0415]



[0416] 其中  $R^x$  为  $C_{1-4}$  烷基或环烷基,优选甲基、异丙基、叔丁基或环己基；和

[0417]  $X^1$  每次出现均为卤化物、N, N-二甲基酰胺基或  $C_{1-4}$  烷基,优选甲基。

[0418] 根据本发明使用的有用的金属配合物的实例包括：

[0419] [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)] 铪二甲基；

[0420] [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)] 铪二(N, N-二甲基酰胺基)；

[0421] [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)] 铪二氯化物；

[0422] [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)] 铪二甲基；

[0423] [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)] 铅二(N,N-二甲基酰胺基)；

[0424] [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)] 铅二氯化物；

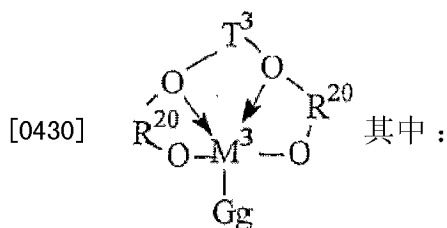
[0425] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(菲-5-基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铅二甲基；

[0426] [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)] 铅二(N,N-二甲基酰胺基)；和

[0427] [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)] 铅二氯化物。

[0428] 在通常用于制备本发明中所用的金属配合物的反应条件下，在吡啶-2-基基团的6位取代的 $\alpha$ -萘基团的2位上的氢被消去，从而独特地形成金属配合物，其中金属共价键合到得到的酰胺基团和 $\alpha$ -萘基基团的2位上，并通过经由氮原子的电子对配位到吡啶基的氮原子使其稳定。

[0429] 本文所用的多价路易斯碱的另外适宜的金属配合物包括对应于下述通式的化合物：



[0431]  $R^{20}$  为含有 5 至 20 个原子（不计氢）的芳族或惰性取代的芳香基团，或其多价衍生物；

[0432]  $T^3$  为具有 1 至 20 个原子（不计氢）的亚烷基或硅烷基团，或其惰性取代的衍生物；

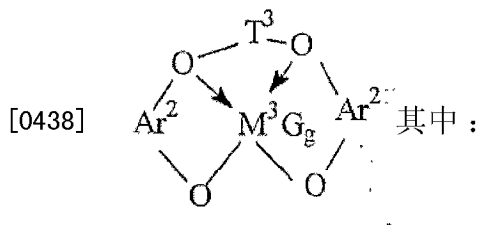
[0433]  $M^3$  为族 4 金属，优选锆或铅；

[0434] G 为阴离子、中性或双阴离子配体基团；优选卤化物、具有至多 20 个原子（不计氢）的烃基或二烃基酰胺；

[0435] g 为 1 至 5 的数字，其表示这种 G 基团的数量；和

[0436] 键，和供电子相互作用分别由线和箭头表示。

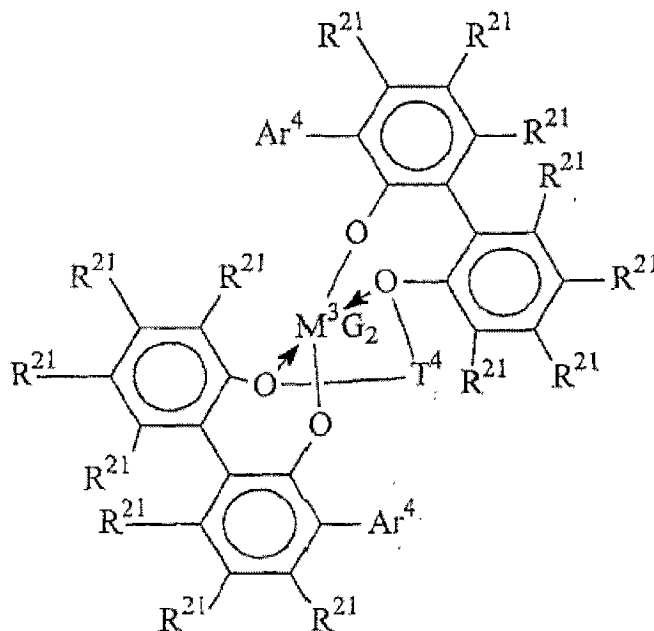
[0437] 优选地，这样的配合物对应于下述通式：



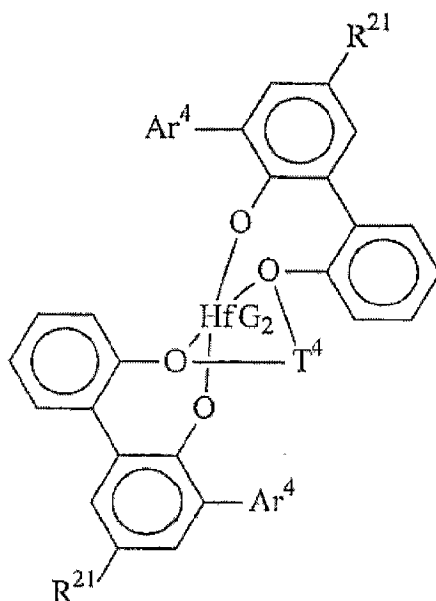
[0439]  $T^3$  为 2 至 20 个原子（不计氢）的二价桥连基，优选取代的或未取代的  $C_{3-6}$  亚烷基基团；和

[0440]  $Ar^2$  每次出现独立地为 6 至 20 个原子（不计氢）的亚芳基或烷基-或芳基-取代的亚芳基基团；

- [0441]  $M^3$  为族 4 金属, 优选铪或锆 ;  
 [0442] G 每次出现独立地为阴离子、中性或双阴离子配体基团 ;  
 [0443] g 为 1 至 5 的数字, 其表示这种 X 基团的数量 ; 和  
 [0444] 供电子相互作用由箭头表示。  
 [0445] 前述通式的金属配合物的优选的实例包括下述化合物 :  
 [0446]



- [0447] 其中  $M^3$  为 Hf 或 Zr ;  
 [0448]  $Ar^4$  为  $C_{6-20}$  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, 和  
 [0449]  $T^4$  各自独立地包括  $C_{3-6}$  亚烷基基团、 $C_{3-6}$  环亚烷基基团或其惰性取代的衍生物 ;  
 [0450]  $R^{21}$  每次出现独立地为氢、卤素、烃基、三烷基甲硅烷基或至多 50 个原子 (不计氢) 的三烷基甲硅烷基烃基 ; 和  
 [0451] G 每次出现独立地为卤素或烃基或至多 20 个原子 (不计氢) 的三烷基甲硅烷基基团, 或 2 个 G 基团一起为前述烃基或三烷基甲硅烷基基团的二价衍生物。  
 [0452] 特别优选的是下述通式的化合物 :  
 [0453]



[0454] 其中  $Ar^4$  为 3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基或萸-5-基,

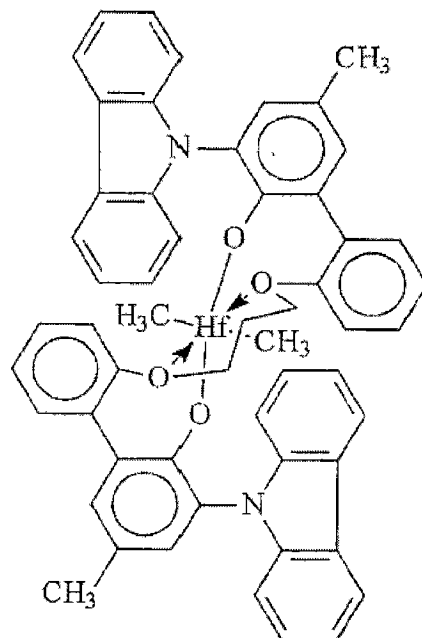
[0455]  $R^{21}$  为氢、卤素或  $C_{1-4}$  烷基,特别是甲基;

[0456]  $T^4$  为丙-1,3-二基或丁-1,4-二基,和

[0457] G 为氯、甲基或苄基。

[0458] 前述通式的最高度优选的金属配合物为:

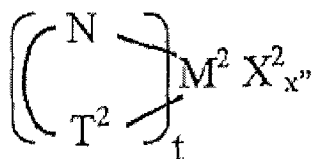
[0459]



[0460] 前述多价路易斯碱配合物是由族 4 金属源和中性多官能团配体源的标准金属化和配体交换步骤常规制备的。而且,所述配合物也可以通过从相应族 4 金属四酰胺和烃基化剂如三甲基铝开始的酰胺消去和烃基化方法制备。也可使用其它技术。这些配合物是从下述公开中已知的:US 专利 6,320,005,6,103,657,WO 02/38628,WO 03/40195 和 US 04/0220050。

[0461] 本文所用的另一种适宜的金属化合物包括对应于下述通式的族 4-10 金属衍生物：

[0462]



[0463] 其中

[0464]  $\text{M}^2$  为元素周期表的族 4-10 的金属, 优选族 4 金属, Ni(II) 或 Pd(II), 最优选锆;

[0465]  $\text{T}^2$  为含有氮、氧或磷的基团;

[0466]  $\text{X}^2$  为卤素、烃基或烃氧基;

[0467]  $t$  为 1 或 2;

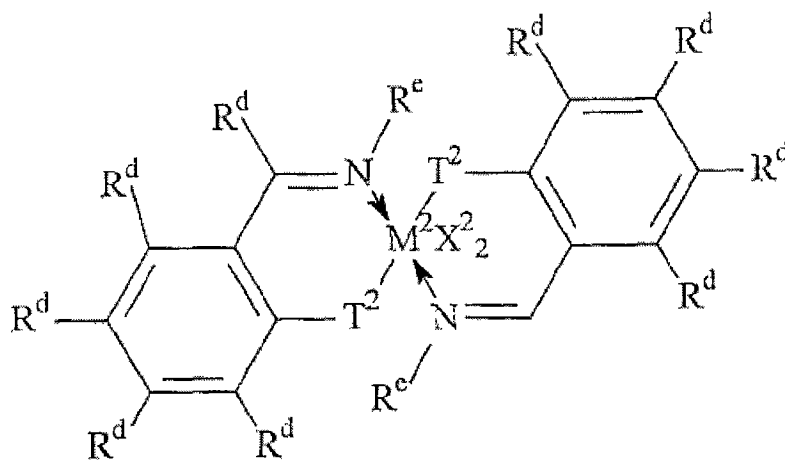
[0468]  $x''$  为为提供电荷平衡选择的数字;

[0469] 和  $\text{T}^2$  和 N 通过桥接配体连接。

[0470] 这样的催化剂已经公开在 *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 267-268 (1996), *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 6414-6415 (1995) 和 *Organometallics*, 16, 1514-1516, (1997) 及其它公开内容中。

[0471] 前述金属配合物的优选的实例为族 4 金属特别是锆的芳族二亚胺或芳族二氧亚胺配合物, 对应于下述通式:

[0472]



[0473] 其中;

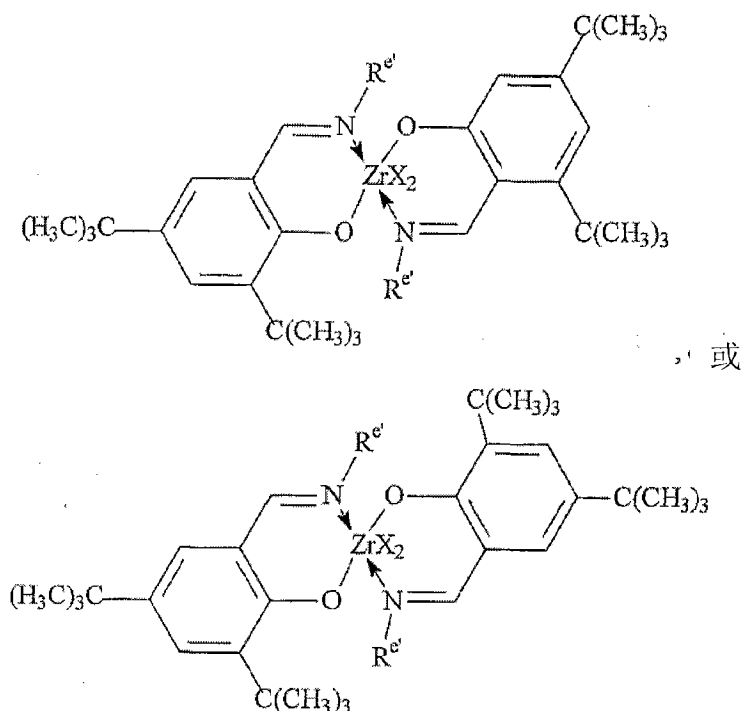
[0474]  $\text{M}^2$ 、 $\text{X}^2$  和  $\text{T}^2$  如之前定义的;

[0475]  $\text{R}^d$  每次出现独立地为氢、卤素或  $\text{R}^e$ ; 和

[0476]  $\text{R}^e$  每次出现独立地为  $\text{C}_{1-20}$  烃基或杂原子-, 特别是其 F、N、S 或 P- 取代的衍生物, 更优选其  $\text{C}_{1-10}$  烃基或 F 或 N 取代的衍生物, 最优选烷基、二烷基氨基烷基、吡咯基、piperidenyl、全氟苯基、环烷基、(聚) 烷基芳基或芳烷基。

[0477] 前述金属配合物的最优选的实例为对应于下述通式锆的芳族二氧亚胺配合物:

[0478]



[0479] 其中；

[0480]  $X^2$  如之前定义的, 优选  $C_{1-10}$  烷基, 最优选甲基或苄基; 和

[0481]  $R^e$  为甲基、异丙基、叔丁基、环戊基、环己基、2-甲基环己基、2,4-二甲基环己基、2-吡咯基、N-甲基-2-吡咯基、2-piperidenyl、N-甲基-2-piperidenyl、苄基、邻-甲基基、2,6-二甲基苯基、全氟苯基、2,6-二(异丙基)苯基或 2,4,6-三甲基苯基。

[0482] 前述配合物还包括在 EP-A-890581 中公开的一些膦亚胺配合物。这些配合物对应于下述通式:  $[(R^f)_3-P=N]_f M(K^2)(R^f)_{3-f}$ , 其中:

[0483]  $R^f$  为一价配体或两个  $R^f$  基一起为二价配体, 优选地  $R^f$  为氢或  $C_{1-4}$  烷基;

[0484] M 为族 4 金属,

[0485]  $K^2$  为含有离域  $\pi$  电子的基团, 通过所述  $\pi$  电子  $K^2$  结合到 M, 所述  $K^2$  基团含有至多 50 个原子 (不计氢原子), 和 f 为 1 或 2。

[0486] 也已知具有高共聚单体结合性质的催化剂再结合原位制备的长链烯烃, 所述烯烃是在聚合期间通过  $\beta$ -氢化物消去和生长聚合物的链终止或其它方法伴随地得到的。特别地通过利用在高转化, 特别是 95% 或更高的乙烯转化, 更优选在 97% 或更高的乙烯转化下的连续的溶液聚合条件, 增加这样的长链烯烃的浓度。在这样的条件下, 可以将少但可检测量的乙烯基封端的聚合物再加入生长聚合物链中, 导致形成长链支化, 即, 碳支化长度大于由其它有意加入的共聚单体将得到的长度。而且, 这样的链反映出在反应混合物中存在其它的共聚单体。即, 所述链可包括短链支化或同样包括长链支化, 取决于反应混合物的共聚单体组成。然而, 在聚合期间 MSA 或 CSA 的存在可严重地限制长链支化的发生率, 因为大多数的聚合物链结合到 MSA 或 CSA 种, 并被防止经历  $\beta$ -氢化物消去。

[0487] 助催化剂

[0488] 可以通过与助催化剂 (优选阳离子形成型助催化剂、强路易斯酸或其组合) 组合来活化每种金属配合物 (本文还可互换地称为预催化剂), 形成活性催化剂组合物。

[0489] 适当的阳离子形成型助催化剂包括本领域已知与族 4 金属烯烃聚合配合物使用



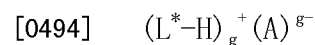
的那些。实例包括中性路易斯酸,例如  $C_{1-30}$  烷基取代的族 13 化合物,特别是三(烷基)铝-或三(烷基)硼化合物和其卤代(包括全卤代)的衍生物,其在每个烷基或卤代烷基基团中具有 1 到 10 个碳,更特别是全氟化三(芳基)硼化合物,最特别是三(五氟苯基)硼烷;非聚合的、相容的、非配位的、离子形成型化合物(包括在氧化条件下使用这样的化合物),特别是使用相容的、非配位的阴离子的铵-、磷鎓-、氧鎓-、碳鎓-、甲硅烷基鎓-(silylium)或铈-盐,或相容的、非配位的阴离子的二茂铁鎓-(ferrocenium)-、铅-或银盐;以及前述阳离子形成型助催化剂和技术的结合。关于用于烯烃聚合的不同的金属配合物,在下列参考中已经公开了前述活化助催化剂和活化技术:EP-A-277,003、US-A-5,153,157、US-A-5,064,802、US-A-5,321,106、US-A-5,721,185、US-A-5,350,723、US-A-5,425,872、US-A-5,625,087、US-A-5,883,204、US-A-5,919,983、US-A-5,783,512、WO 99/15534 和 WO99/42467。

[0490] 中性路易斯酸的组合,特别是在每个烷基基团中具有 1 至 4 个碳的三烷基铝化合物和在每个烷基基团中具有 1 至 20 个碳的三(烷基)硼化合物(特别是三(五氟苯基)硼烷)的组合,这样的中性路易斯酸混合物与聚合或低聚铝氧烷的进一步组合,及单个中性路易斯酸特别是三(五氟苯基)硼烷与聚合或低聚铝氧烷的组合可用作活化助催化剂。金属配合物:三(五氟苯基)硼烷:铝氧烷的优选的摩尔比为 1:1:1 至 1:5:20,更优选 1:1:1.5 至 1:5:10。

[0491] 在本发明的一个实施方案中,用作助催化剂的适当的离子形成型化合物包括为能供给质子的布朗斯台德酸的阳离子,和相容的、非配位的阴离子  $A^-$ 。如本文使用的术语“非配位的”指具有如下性质的阴离子或物质,其不会配位至含有族 4 金属的前体配合物和从其中衍生的催化衍生物,或者其仅仅弱配位至这样的配合物,从而保持足够容易被中性路易斯碱取代。非配位的阴离子特别地指当在阳离子金属配合物中起电荷平衡阴离子的作用时,其不会转移其阴离子取代基或片段至所述阳离子,从而形成电中性配合物的阴离子。“相容的阴离子”为当最初形成的配合物分解时其不会降解成中性,且不影响期望的随后聚合或所述配合物的其它用途的阴离子。

[0492] 优选的阴离子为含有单个配位配合物的那些,该配位配合物包括载有电荷的金属或准金属芯,其中阴离子能够平衡活性催化剂种(金属阳离子)的电荷,其可以当组合两个组分时形成。而且,所述阴离子应当足够容易被烯属、二烯属和炔属(acetylenically)不饱和的化合物或其它中性路易斯碱如醚或腈取代。适当的金属包括,但不限于,铝、金和铂。适当的准金属包括,但不限于,硼、磷和硅。当然,含有阴离子的化合物,其包括含有单个金属或准金属原子的配位配合物,为众所周知的,且许多,特别是在阴离子部分含有单个硼原子的这样的化合物是市售获得的。

[0493] 优选的这样的助催化剂可以由下述通式表示:



[0495] 其中:

[0496]  $L^*$  为中性路易斯碱;

[0497]  $(L^*-H)^+$  为  $L^*$  的共轭布朗斯台德酸;

[0498]  $A^{g-}$  为非配位的、相容的阴离子,其具有  $g^-$  电荷,和

[0499]  $g$  为 1 至 3 的整数。

[0500] 更优选地,  $A^{\ominus}$  对应于下述通式:  $[MiQ_4]^{-}$ ;

[0501] 其中:

[0502] Mi 为 +3 表观氧化态的硼或铝;和

[0503] Q 每次出现独立地选自氢化物、二烷基酰胺基、卤化物、烃基、烃基氧化物、卤素取代的-烃基、卤素取代的烃氧基和卤素-取代的甲硅烷基烃基基团(包括全卤化的烃基-、全卤化的烃氧基-和全卤化的甲硅烷基烃基基团),所述Q具有至多20个碳,条件是不超过一处是Q卤化物。适当的烃基氧化物Q基团的实例公开在US-A-5,296,433中。

[0504] 在一个更优选的实施方式中,d为1,即,所述抗衡离子具有单个负电荷,且为 $A^{-}$ 。在制备本发明的催化剂中特别有用的包括硼的活化助催化剂可以由下述通式表示: $(L^*-H)^+(BQ_4)^{-}$ ;

[0505] 其中:

[0506]  $L^*$  如之前定义的;

[0507] B为表观氧化态3的硼;和

[0508] Q为至多20个非氢原子的烃基-、烃氧基-、氟化的烃基-、氟化的烃氧基-,或氟化的甲硅烷基烃基-基团,条件是不超过一处是Q烃基。

[0509] 优选的路易斯碱盐为铵盐,更优选含有一个或多个 $C_{12-40}$ 烷基基团的三烷基铵盐。最优选地,Q每次出现均为氟化的芳基基团、特别是五氟苯基基团。

[0510] 在制备本发明的改善的催化剂中可作为活化助催化剂使用的硼化合物说明性的但非限制性的实例为三取代的铵盐,如:

[0511] 三甲基铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0512] 三乙基铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0513] 三丙基铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0514] 三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0515] 三(仲丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0516] N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐(N,N-dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate),

[0517] N,N-二甲基苯铵正丁基三(五氟苯基)硼酸盐,

[0518] N,N-二甲基苯铵苄基三(五氟苯基)硼酸盐,

[0519] N,N-二甲基苯铵四(4-(叔丁基二甲基甲硅烷基)-2,3,5,6-四氟苯基)硼酸盐,

[0520] N,N-二甲基苯铵四(4-(三异丙基甲硅烷基)-2,3,5,6-四氟苯基)硼酸盐,

[0521] N,N-二甲基苯铵五氟苯氧基三(五氟苯基)硼酸盐,

[0522] N,N-二乙基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0523] N,N-二甲基-2,4,6-三甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0524] 二甲基十八烷基铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0525] 甲基二(十八烷基)铵四(五氟苯基)硼酸盐(methyldioctadecylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate),

[0526] 二烷基铵盐,如:

[0527] 二-(异丙基)铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0528] 甲基十八烷基铵四(五氟苯基)硼酸盐,

- [0529] 甲基 octadodecyl 铵四（五氟苯基）硼酸盐,和
- [0530] 二（十八烷基）铵四（五氟苯基）硼酸盐；
- [0531] 三-取代的磷鎓盐,如：
- [0532] 三苯基磷鎓四（五氟苯基）硼酸盐,
- [0533] 甲基二（十八烷基）磷鎓四（五氟苯基）硼酸盐,和
- [0534] 三（2,6-二甲基苯基）磷鎓四（五氟苯基）硼酸盐；
- [0535] 二取代的氧鎓盐,如：
- [0536] 二苯基氧鎓四（五氟苯基）硼酸盐,
- [0537] 二（邻-甲苯基）氧鎓四（五氟苯基）硼酸盐和
- [0538] 二（十八烷基）氧鎓四（五氟苯基）硼酸盐；
- [0539] 二取代的铈盐,如：
- [0540] 二（邻-甲苯基）铈四（五氟苯基）硼酸盐,和
- [0541] 甲基 cotadecyl 铈四（五氟苯基）硼酸盐。
- [0542] 优选的  $(L^*-H)^+$  阳离子为甲基二（十八烷基）铵阳离子,二甲基十八烷基铵阳离子,和由含有 1 个或 2 个  $C_{14-18}$  烷基基团的三烷基胺的混合物衍生的铵阳离子。
- [0543] 另一种适当的离子形成型活化助催化剂包括阳离子的氧化剂和由下述通式表示的非配位的、相容的阴离子的盐：
- [0544]  $(Ox^{h+})_g(A^{g-})_h$ ,
- [0545] 其中：
- [0546]  $Ox^{h+}$  为具有  $h+$  电荷的阳离子氧化剂；
- [0547]  $h$  为 1 至 3 的整数；和
- [0548]  $A^{g-}$  和  $g$  如之前定义的。
- [0549] 阳离子氧化剂的实例包括：二茂铁鎓、烃基取代的二茂铁鎓、 $Ag^+$  或  $Pb^{+2}$ 。 $A^{g-}$  的优选的具体实施方式为以前对于含有布朗斯台德酸的活化助催化剂,特别是四（五氟苯基）硼酸盐所定义的。
- [0550] 另一种适当的离子形成型活化助催化剂包括其为碳鎓离子和由下述通式表示的非配位的、相容的阴离子的盐的化合物： $[C]^+A^-$ ,其中：
- [0551]  $[C]^+$  为  $C_{1-20}$  碳鎓离子；和
- [0552]  $A^-$  为非配位的、相容的阴离子,具有  $-1$  电荷。优选的碳鎓离子为三苯甲基阳离子,即三苯基甲鎓。
- [0553] 进一步适当的离子形成型活化助催化剂包括其为甲硅烷鎓离子和由下述通式表示的非配位的、相容的阴离子的盐的化合物：
- [0554]  $(Q^1_3Si)^+A^-$ ,
- [0555] 其中：
- [0556]  $Q^1$  为  $C_{1-10}$  烃基,且  $A^-$  如之前定义的。
- [0557] 优选的甲硅烷鎓盐活化助催化剂为三甲基甲硅烷鎓四五氟苯基硼酸盐、三乙基甲硅烷鎓四五氟苯基硼酸盐及其醚取代的加合物。甲硅烷鎓已经在下述文献中一般性公开：J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, 以及 Lambert, J. B. 等人的 Organometallics, 1994, 13, 2430-2443。使用上述甲硅烷基鎓盐作为用于加成聚合催化剂的活化助催化剂公

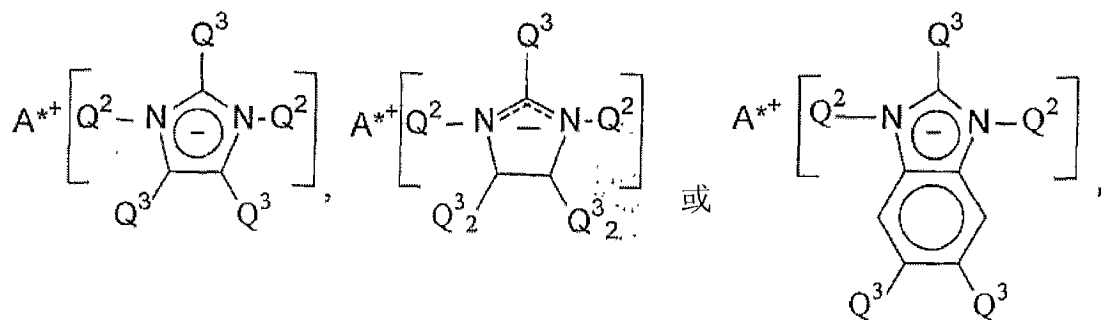
开在 US-A-5, 625, 087 中。

[0558] 醇、硫醇、硅烷醇和脒与三(五氟苯基)硼烷的一些配合物也是有效的催化剂活化剂, 并可根椐本发明使用。这样的助催化剂公开在 USA-5, 296, 433 中。

[0559] 本发明所用的适当的活化助催化剂还包括聚合或低聚铝氧烷(alumoxane)、特别是甲基铝氧烷(MAO)、三异丁基铝改性的甲基铝氧烷(MMAO)或异丁基铝氧烷; 路易斯酸改性的铝氧烷, 特别是在每个烃基或卤代烃基基团中具有 1 至 10 个碳的全卤化的三(烃基)铝-或全卤化的三(烃基)硼改性的铝氧烷, 且最特别地是三(五氟苯基)硼烷改性的铝氧烷。这样的助催化剂已公开在美国专利 6, 214, 760、6, 160, 146、6, 140, 521 和 6, 696, 379 中。

[0560] 可以适当地使用一类包括非配位阴离子(一般称为扩充性(expanded)阴离子, 进一步公开在美国专利 6, 395, 671 中)的助催化剂, 来活化本发明的金属配合物用于烯烃聚合。通常, 这些助催化剂(由具有咪唑阴离子(imidazolid)、取代的咪唑阴离子、咪唑啉阴离子(imidazolinide)、取代的咪唑啉阴离子、苯并咪唑阴离子(benzimidazolid)或取代的苯并咪唑阴离子的那些来说明)可以如下述描述:

[0561]



[0562] 其中:

[0563]  $A^{*+}$  为阳离子, 特别是含质子的阳离子, 优选含有一个或两个  $C_{10-40}$  烷基基团的三烷基铵阳离子, 特别是甲基二( $C_{14-20}$  烷基)铵阳离子,

[0564]  $Q^3$  每次出现独立地为氢或卤素、烃基、halocarbyl、卤代烃基、甲硅烷基烃基或甲硅烷基, (包括至多 30 个原子(不计氢)的单-、二-和三-(烃基)甲硅烷基)基团, 优选  $C_{1-20}$  烷基, 和

[0565]  $Q^2$  为三(五氟苯基)硼烷或三(五氟苯基)alumane)。

[0566] 这些催化剂活化剂的实例包括三烷基铵-盐, 特别是下述的甲基二( $C_{14-20}$  烷基)铵-盐:

[0567] 双(三(五氟苯基)硼烷)咪唑阴离子,

[0568] 双(三(五氟苯基)硼烷)-2-十一烷基咪唑阴离子,

[0569] 双(三(五氟苯基)硼烷)-2-十七烷基咪唑阴离子,

[0570] 双(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-双(十一烷基)咪唑阴离子,

[0571] 双(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-双(十七烷基)咪唑阴离子,

[0572] 双(三(五氟苯基)硼烷)咪唑啉阴离子,

[0573] 双(三(五氟苯基)硼烷)-2-十一烷基咪唑啉阴离子,

[0574] 双(三(五氟苯基)硼烷)-2-十七烷基咪唑啉阴离子,

- [0575] 双(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-双(十一烷基)咪唑啉阴离子,  
[0576] 双(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-双(十七烷基)咪唑啉阴离子,  
[0577] 双(三(五氟苯基)硼烷)-5,6-二甲基苯并咪唑阴离子,  
[0578] 双(三(五氟苯基)硼烷)-5,6-双(十一烷基)苯并咪唑阴离子,  
[0579] 双(三(五氟苯基)alumane)咪唑阴离子,  
[0580] 双(三(五氟苯基)alumane)-2-十一烷基咪唑阴离子,  
[0581] 双(三(五氟苯基)alumane)-2-十七烷基咪唑阴离子,  
[0582] 双(三(五氟苯基)alumane)-4,5-双(十一烷基)咪唑阴离子,  
[0583] 双(三(五氟苯基)alumane)-4,5-双(十七烷基)咪唑阴离子,  
[0584] 双(三(五氟苯基)alumane)咪唑啉阴离子,  
[0585] 双(三(五氟苯基)alumane)-2-十一烷基咪唑啉阴离子,  
[0586] 双(三(五氟苯基)alumane)-2-十七烷基咪唑啉阴离子,  
[0587] 双(三(五氟苯基)alumane)-4,5-双(十一烷基)咪唑啉阴离子,  
[0588] 双(三(五氟苯基)alumane)-4,5-双(十七烷基)咪唑啉阴离子,  
[0589] 双(三(五氟苯基)alumane)-5,6-二甲基苯并咪唑阴离子,和  
[0590] 双(三(五氟苯基)aluraane)-5,6-双(十一烷基)苯并咪唑阴离子。

[0591] 其它的活化剂包括在 PCT 公布 WO 98/07515 中描述的那些,如三(2,2',2''-九氟二苯基)氟铝酸盐。本发明还涉及活化剂的组合,例如铝氧烷和离子化活化剂(ionizing activator)的组合,例如参见 EP-A-0573120、PCT 公布 WO 94/07928 和 WO 95/14044 及美国专利 5,153,157 和 5,453,410。WO 98/09996 描述了用高氯酸盐、高碘酸盐和碘酸盐(包括其水合物)活化催化剂化合物。WO 99/18135 描述了有机硼化铝活化剂的用途。WO 03/10171 公开了催化剂活化剂,其为布郎斯台德酸与路易斯酸的加合物。其它的活化剂或用于活化催化剂化合物的方法描述在例如美国专利 5,849,852、5,859,653、5,869,723、EP-A-615981 和 PCT 公布 WO 98/32775 中。根据本发明,所有前述催化剂活化剂以及任何用于过渡金属配合物催化剂的其它已知的活化剂可以单独或组合使用,然而,为了更好的结果,避免使用含有铝氧烷的助催化剂。

[0592] 使用的催化剂/助催化剂的摩尔比优选地为 1 : 10,000 至 100 : 1,更优选 1 : 5000 至 10 : 1,最优选 1 : 1000 至 1 : 1。铝氧烷,当本身作为活化助催化剂使用时,其以大量使用,以摩尔基准通常为金属配合物的量的至少 100 倍。三(五氟苯基)硼烷,当用作活化助催化剂时,其以与金属配合物的摩尔比为 0.5 : 1 至 10 : 1 使用,优选 1 : 1 至 6 : 1,最优选 1 : 1 至 5 : 1。其余的活化助催化剂通常以接近金属配合物等摩尔的量使用。

[0593] 在聚合期间,根据任何适当的聚合条件,使所述反应混合物与活化的催化剂组合物接触。该过程期望地特征在于使用高温和压力。如果想要,根据已知的技术,可以使用氢作为用于分子量控制的链转移剂。如在其它类似的聚合中,高度期望使用的单体和溶剂具有足够高纯度,以使其中不出现催化剂失活或过早的链终止。可以使用用于单体检化的任何适当的技术,如在减压下脱挥发分、与分子筛或高表面积氧化铝接触,或前述方法的组合。

[0594] 可以在本发明中,特别是在淤浆或气相聚合中使用载体。适当的载体包括固体、

颗粒、高表面积金属氧化物、准金属氧化物或其混合物（本文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、 $\text{Sn}_2\text{O}_3$ 、硅铝酸盐、硼硅酸盐、粘土及其混合物。适当的载体优选地具有如通过使用 B. E. T. 方法的氮孔隙度测定法（nitrogen porosimetry）测定的，为 10 至  $1000\text{m}^2/\text{g}$ ，优选 100 至  $600\text{m}^2/\text{g}$  的表面积。平均粒子尺寸典型地为 0.1 至  $500\ \mu\text{m}$ ，优选 1 至  $200\ \mu\text{m}$ ，更优选 10 至  $100\ \mu\text{m}$ 。

[0595] 在本发明的一个具体实施方式中，本发明的催化剂组合物和任选的载体可以是喷雾干燥的，或以固体、颗粒形式回收以提供容易运输和处理的组合物。用于喷雾干燥含有淤浆的液体的适当的方法是本领域熟知的，且可用于本发明。本发明所用的喷雾干燥催化剂组合物的优选的技术描述在 US-A' s-5, 648, 310 和 5, 672, 669 中。

[0596] 聚合期望地以连续聚合，优选连续的溶液聚合的方式进行，其中，将催化剂组分、单体和任选的溶剂、助剂、清除剂和聚合助剂连续加入到一个或多个反应器或区域，并从其中将聚合物产物连续地移出。在如本文中使用的术语“连续的”和“连续地”的范围内，其为这样的过程，其中间歇的加入反应物，并在短暂的有规律的或无规律的间隔后移出产品，这样，随时间的推移，全过程是基本上连续的。虽然如果使用，可以在第一个反应器或区域内的聚合期间的任一时间点、在退出或稍前于退出第一反应器时、在第一反应器或区域和任何后来的反应器或区域之间，或者甚至仅仅在第二反应器或区域加入多中心穿梭剂和链穿梭剂，但两者都优选在聚合初期加入。如果在一个反应器内或串联的两个或多个反应器或区域之间，单体、温度、压力或其它聚合条件存在任何差异，在本发明的聚合物中形成在相同的分子内具有下述，如共聚单体含量、结晶度、密度、立构规整度、区域规整度（regio-regularity）、或其它化学或物理差异，的不同组成的聚合物链段。在这种情况下，通过聚合物反应条件确定每个链段或嵌段的尺寸，优选地是聚合物尺寸的最可几分布。

[0597] 如果使用多反应器，每个可以独立地在高压、溶液、淤浆、或气相聚合条件下操作。在多区域聚合中，所有区域都在相同类型的聚合如溶液、淤浆或气相下操作，但是任选地在不同的制备条件下操作。对于溶液聚合方法，期望采用催化剂组分在液体稀释剂的均相分散液，其中所述聚合物在采用的聚合条件下是可溶的。US-A-5, 783, 512 中公开了一种这样的方法，其利用非常细的二氧化硅或类似的分散剂以制备这样的均相催化剂分散液，其中通常金属配合物或助催化剂的溶解性非常差。高压方法通常在  $100^\circ\text{C}$  至  $400^\circ\text{C}$  的温度和高于 500bar (50MPa) 的压力下进行。淤浆法典型地使用惰性烃稀释剂和  $0^\circ\text{C}$  至仅仅低于其中得到的聚合物在所述惰性聚合介质中变成基本可溶的温度的温度。在淤浆聚合中，优选的温度为从  $30^\circ\text{C}$ ，优选从  $60^\circ\text{C}$  至  $115^\circ\text{C}$ ，优选至  $100^\circ\text{C}$ ，取决于要制备的聚合物。压力典型地为从大气压 (100kPa) 至 500psi (3.4MPa)。

[0598] 在所有的前述方法中，优选地使用连续或基本上连续聚合条件。使用这样的聚合条件，特别是连续的溶液聚合方法允许使用高反应器温度，其使得以高产率和效率工业生产本发明的嵌段共聚物。

[0599] 通过向溶剂中加入所需的金属配合物或多种配合物可以将所述催化剂制成均相组合物，聚合将在溶剂中进行或在与最终反应混合物相容的稀释剂中进行。在催化剂与要聚合的单体和任何附加反应稀释剂组合之前、同时或之后，可以将期望的助催化剂或活化剂和任选的穿梭剂与所述催化剂组合物混合。期望地，同时加入 MSA。

[0600] 在整个期间，必须保护各个成分以及任何活性催化剂组合物免受氧气、湿气及其

它催化剂毒物的影响。因此,必须在不含氧气或湿气的气氛中,优选在干燥的惰性气体如氮气下制备并保存所述催化剂组分、多中心穿梭剂和活化的催化剂。

[0601] 不以任何方式限制本发明的范围,进行这样的聚合过程的一种方法如下。在溶液聚合条件下操作的一个或多个良好搅拌的罐或环流反应器中,在该反应器的一个部分将要聚合的单体与任何溶剂或稀释剂一起连续地引入。该反应器含有相对均质液体相,其基本上由单体和任何溶剂或稀释剂和溶解的聚合物组成。优选的溶剂包括 C<sub>4-10</sub> 烃或其混合物,特别是烷烃如己烷或烷烃的混合物,以及在聚合中使用的一种或多种单体。其中使用的适当的环流反应器和各种适当的操作条件,包括多种环流反应器的使用、串联操作的实例可在美国专利 5,977,251、6,319,989 和 6,683,149 中找到。

[0602] 在最少的一处将催化剂与助催化剂和多中心穿梭剂一起连续地或间歇地引入反应器液相中或其任何再循环的部分中。反应器的温度和压力可以通过调节溶剂/单体比例、催化剂加入速率以及通过利用冷却或加热盘管、夹套或两者来控制。聚合速率通过催化剂加入速率来控制。给定的单体在聚合物产物中的含量受单体在反应器中的比例的影响,所述比例通过处理这些组分加入反应器的各个的进料速率来控制。如本领域所熟知的,任选地通过控制其它的聚合变量,如温度、单体浓度,或通过控制之前提及的多中心穿梭剂、或链终止剂(如氢),来控制聚合物产物的分子量。

[0603] 在本发明的一个具体实施方式中,第二反应器连接反应器的排出口,任选地利用导管或其它输送工具,使得在第一反应器中制备的反应混合物被排至第二反应器,而基本上没有终止聚合物生长。在第一和第二反应器之间,可以建立至少一个过程条件的差异。优选地,在用于两种或多种单体的共聚物的形成中,差异是存在或不存在一种或多种共聚单体或共聚单体浓度的差异。还可以提供另外的反应器,每个以与串联中的第二反应器类似的方式排列。进一步的聚合通过反应器流出物与催化剂杀死剂(如水、蒸汽或醇)或与偶联剂(如果期望偶合反应产物)接触终止。

[0604] 通过在减压下闪蒸出反应混合物的挥发性组分如剩余单体或稀释剂回收得到的聚合物产物,并且如有必要,在装置如脱挥发挤出机中进行进一步脱挥发分。在连续过程中,催化剂和聚合物在该反应器中的平均滞留时间通常为 5 分钟至 8 小时,优选 10 分钟至 6 小时。

[0605] 可选地,前述聚合可以在活塞流反应器中进行,其中任选地使用单体、催化剂、多中心穿梭剂、在其不同区域或范围(region)之间建立的温度或其它梯度,进一步任选地伴有分别加入催化剂和/或链穿梭剂,且在绝热的或不绝热的聚合条件下操作。

[0606] 如之前公开的,还可以通过将所需组分吸附在惰性无机或有机颗粒固体上,以非均相催化剂制备和使用催化剂组合物。在一个优选的具体实施方式中,非均相催化剂通过共沉淀金属配合物,以及惰性无机化合物与含有活性氢的活化剂的反应产物,特别是三(C<sub>1-4</sub>烷基)铝化合物和羟基芳基三(五氟苯基)硼酸盐的铵盐(如(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)三(五氟苯基)硼酸盐)的反应产物制备。当以非均相或被负载的(supported)形式制备时,可以将催化剂组合物应用于淤浆或气相聚合中。由于实际的局限性,淤浆聚合在液体稀释剂中进行,其中聚合物产物基本上不溶。优选地,用于淤浆聚合的稀释剂为具有少于 5 个碳原子的一种或多种烃。如果期望,饱和烃类如乙烷、丙烷或丁烷可以作为稀释剂的全部或部分使用。如对于溶液聚合, $\alpha$ -烯烃共聚单体或不同的  $\alpha$ -烯烃单体的混合物

可以作为稀释剂的全部或部分使用。最优选地,至少大部分稀释剂包括  $\alpha$ -烯烃单体或要聚合的单体。

[0607] 优选地,对于气相聚合方法中的使用而言,载体材料和得到的催化剂具有的中值粒径为 20 至 200  $\mu\text{m}$ ,更优选 30  $\mu\text{m}$  至 150  $\mu\text{m}$ ,最优选 50  $\mu\text{m}$  至 100  $\mu\text{m}$ 。优选地,对于淤浆聚合法中的使用而言,载体具有的中值粒径为 1  $\mu\text{m}$  至 200  $\mu\text{m}$ ,更优选 5  $\mu\text{m}$  至 100  $\mu\text{m}$ ,最优选 10  $\mu\text{m}$  至 80  $\mu\text{m}$ 。

[0608] 本文所用的适当的气相聚合方法基本上类似于商业上大规模地用于制备聚丙烯、乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物及其它烯烃聚合物的已知方法。使用的所述气相方法可以为,例如使用机械搅拌床或气体流化床作为聚合反应区域的类型。优选的是其中聚合反应在垂直圆柱状聚合反应器中进行的方法,所述反应器含有通过流化气体的流动而支持或悬浮在多孔板或流化栅板上的聚合物颗粒的流化床。

[0609] 用于使所述床流化的气体包括要聚合的单体或多种单体,其还起热交换介质的作用,用于从所述床除去反应热。热气通常经由稳定 (tranquilization) 区域从反应器顶端排出,所述稳定区域也称为速度降低区域,其具有比流化床更宽的直径,并且其中夹带在气流中的微粒有机会沉降回所述床中。使用旋流器从热气流中除去特细的颗粒也可能是有益的。然后,利用吹风机或压缩机按常规将该气体再循环至所述床,并利用一个或多个热交换器以除去气体的聚合热。

[0610] 除了通过冷却的循环气体提供冷却之外,冷却床的优选的方法为将挥发性液体供料至所述床以提供蒸发冷却效果,通常被认为是以冷凝的方式操作。在这种情况下使用的挥发性液体可以为,例如挥发性惰性液体,例如具有 3 至 8,优选 4 至 6 个碳原子的饱和烃。在单体或共聚单体本身为挥发性液体或其可以冷凝以提供这样的液体的情况下,可以将其适当地供料至所述床以提供蒸发冷却效果。所述挥发性液体在热流化床中蒸发,以形成与流化气体混合的气体。如果所述挥发性液体是单体或共聚单体,其将在所述床中经历一些聚合。然后,蒸发的液体作为热再循环气体部分从反应器中流出,进入循环回路的压缩/热交换部分。所述循环气体在热交换器中冷却,如果气体冷却至的温度低于其露点,液体将从气体中沉淀出。期望该液体连续向所述流化床循环。将沉淀的液体作为在循环气体物流中递送的液滴循环至所述床是有可能的。这类方法描述在,例如 EP-89691 ;U. S. 4, 543, 399 ; WO-94/25495 和 U. S. 5, 352, 749 中。将所述液体循环至所述床的特别优选的方法是将液体从循环气体流中分离,并将该液体再直接注入所述床,优选地使用在床内产生液体微滴的方法。这类方法描述在 WO-94/28032 中。

[0611] 在气体流化床中发生的聚合反应是由连续或半连续地加入如之前公开的催化剂组合物来催化。对所述催化剂组合物可以进行预聚合步骤,例如,通过在液体惰性稀释剂中聚合少量烯烃单体,以提供同样包括嵌入在烯烃聚合物颗粒中的被负载的催化剂颗粒的催化剂复合材料。

[0612] 所述聚合物是通过在床内聚合在催化剂组合物、被负载的催化剂组合物或预聚合催化剂组合物的流化的颗粒上的单体或单体混合物,直接在流化床中生产。当以气相冷凝方式操作时,聚合反应的开始使用一床预形成的预聚物颗粒(所述预形成的聚物颗粒优选地与期望的聚合物类似)并通过用惰性气体或氮气干燥处理所述床获得,所述干燥在引入催化剂组合物、单体和任何其它气体之前,所述任何其它气体为期望在循环气体物流中具



有的,如稀释气体、氢链转移剂或惰性可冷凝的气体。根据需要,连续或半连续地从所述流化床中排出生成的聚合物。

[0613] 最适于实施本发明的气相方法是连续过程,其提供连续供应反应物至反应器的反应区,并从反应器的反应区除去产物,从而提供在反应器的反应区中大范围 (on the macro scale) 的稳态环境。根据已知技术,通过暴露于减压和任选地高温下(脱挥发分)易于回收产物。典型地,气相方法的流化床是在大于 50°C,优选 60°C 至 110°C,更优选 70°C 至 110°C 的温度下操作。

[0614] 适用于本发明的方法的适当的气相方法公开在如下美国专利中: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。

[0615] 如前所述的,聚合物的官能化的衍生物也包括在本发明内。实例包括其中金属为使用的催化剂或链穿梭剂的残基的金属化的聚合物,及其进一步的衍生物。因为从反应器中排出的聚合产物的基本成分是以多中心穿梭剂封端的,进一步的官能化相对容易。在熟知的化学反应中可以使用金属化的聚物种,如适于其它的烷基铝、烷基镓、烷基锌或烷基族 1 化合物的那些,以形成胺-、羟基-、环氧-、硅烷、乙烯基属(vinyllic)及其它官能化的封端的聚合物产物。适用于本文的适当的反应技术的实例描述在 Negishi, "Organometallics in Organic Synthesis", 第 1 和 2 卷,(1980),及有机金属和有机合成中其它标准的文献中。

#### [0616] 聚合物产品

[0617] 利用本发明的方法,容易制备新的聚合物组合物,其包括一种或多种具有本发明的双峰分子量分布的烯烃单体的拟嵌段共聚物。优选的聚合物在聚合形式中包括至少一种选自乙烯、丙烯或 4-甲基-1-戊烯的单体。高度优选地,所述聚合物为在聚合形式中包括乙烯、丙烯或 4-甲基-1-戊烯和至少一种不同的 C<sub>2-20</sub>  $\alpha$ -烯烃共聚单体,和任选地一种或多种附加可共聚的共聚单体的共聚体。适当的共聚单体选自二烯、环烯、环二烯、卤化的乙烯基化合物或亚乙烯基芳族化合物。优选的聚合物为乙烯与 1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯的共聚体。期望地,以聚合物的总重量计,本发明的聚合物组合物具有的乙烯含量为 1% 至 99%,二烯含量为 0% 至 10%,苯乙烯和 / 或 C<sub>3-8</sub>  $\alpha$ -烯烃含量为 99% 至 1%。进一步优选地,本发明的聚合物具有的重均分子量 (M<sub>w</sub>) 为 10,000 至 2,500,000。

[0618] 本发明的聚合物可以具有 0.01 至 2000g/10 分钟,优选 0.01 至 1000g/10 分钟,更优选 0.01 至 500g/10 分钟,特别是 0.01 至 100g/10 分钟的熔体指数 I<sub>2</sub>。期望地,本发明的聚合物可以具有的分子量 M<sub>w</sub> 为 1,000g/摩尔至 5,000,000g/摩尔,优选 1000g/摩尔至 1,000,000,更优选 1000g/摩尔至 500,000g/摩尔,且特别是 1,000g/摩尔至 300,000g/摩尔。本发明的聚合物的密度可以为 0.80 至 0.99g/cm<sup>3</sup>,优选地对于含有乙烯的聚合物,为 0.85g/cm<sup>3</sup> 至 0.97g/cm<sup>3</sup>。

[0619] 本发明的聚合物可以与常规、无规共聚物、聚合物的物理掺合物和经由连续单体加入、循变的(fluxional)催化剂制备的嵌段共聚物,或通过阴离子或阳离子活性聚合技术制备的共聚物区别,由于之前提及的独特的分子量分布。如果存在,在每个聚合物中的分隔区域或嵌段是相对均匀的,取决于反应器条件的均匀性和化学上的彼此不同。即,在相同

的嵌段或链段内,聚合物内的共聚单体分布、立构规整度或链段的其它的性质是相对均匀的。然而,平均嵌段长度不是窄分布,但期望是最可几分布。通过阴离子技术制备的,具有两个或多个嵌段或链段和比常规嵌段共聚物更宽的尺寸分布的这样的聚合物产物,在本文中称之为拟嵌段共聚物。所述聚合物在许多方面具有与纯嵌段共聚物近似的性质,并且在一些方面超过纯嵌段共聚物的性质。

[0620] 可以有用地将多种添加剂加入本发明的组合物中,以降低得到的组合物的性质的量加入。这些添加剂包括增强剂、包括导电和非导电材料的填料、耐燃性添加剂、抗氧化剂、热和光稳定剂、着色剂、增量剂、交联剂、发泡剂、增塑剂、阻燃剂、防滴 (anti-drip) 剂、润滑剂、滑爽添加剂、防结块助剂、抗降解剂、软化剂、蜡和颜料。

#### [0621] 应用和最终用途

[0622] 本发明的聚合物组合物可以用于多种常规热塑性制造工艺以制备有用的制品,包括含有至少一个薄膜层(如单层薄膜,或多层薄膜中的至少一个单层)的物体,其通过铸塑、吹制、压延或挤压贴胶的方法制备;模制品,如吹塑、注塑、或旋转模塑的(rotomolded)制品;挤出品;纤维;和织造或非织造织物(woven or non-woven fabric)。包括本发明的聚合物的热塑性组合物,包含与其它天然的或合成的聚合物和添加剂的掺合物,所述添加剂包括之前提及的增强剂、填料、耐燃性添加剂、抗氧化剂、热和光稳定剂、着色剂、增量剂、交联剂、发泡剂、增塑剂、阻燃剂、防滴剂、润滑剂、滑爽添加剂、防结块助剂、抗降解剂、软化剂、蜡和颜料。

[0623] 可以由本发明的聚合物或掺合物制备的纤维包括常产纤维、丝束、多组分产品、护套/芯、合股和单根长丝。适当的成纤方法包括熔纺(spinbonded)、熔体吹制技术,如在美国专利 4,430,563、4,663,220、4,668,566 和 4,322,027 中公开的,凝胶纺成的纤维(gel spun fiber),如在美国专利 4,413,110 中公开的,织造或非织造织物,如在美国专利 3,485,706 中公开的,或由这样的纤维制备的结构,包括与其它纤维如聚酯、尼龙或棉花的掺合物,热成形的制品,挤出成型的制品(extruded shapes),包括型材挤塑(profile extrusion)和共挤出,压延的制品,和并纺(drawn),加捻(twisted)或卷曲的纱或纤维。本文描述的新的聚合物还可用于电线和电缆涂布操作,以及用于真空成型操作的片材压出,和形成模制品,包括利用注塑法、吹塑法、或旋转模塑法。也可以使用聚烯烃加工领域技术人员熟知的常规聚烯烃加工技术,将包括所述烯烃聚合物的组合物形成为制品,如之前提及的那些。

[0624] 使用本发明的聚合物或含有其的制剂还可以形成分散体(水性的和非水性的)。使用例如在 W004/021622 中公开的方法还可以形成含有本发明的聚合物的发泡泡沫。还可以通过任何已知的方法,如利用过氧化物、电子束、硅烷、叠氮化物或其它交联技术交联所述聚合物。还可以如通过接枝(例如使用马来酸酐(MAH)、硅烷或其它接枝剂)、卤化、胺化、磺化、或其它化学改性方法来化学改性所述聚合物。

[0625] 用于与本发明的聚合物掺合的适当的聚合物包括热塑性和非热塑性聚合物,其包括天然的和合成的聚合物。用于掺合的示例性的聚合物包括聚丙烯、(抗冲改性的聚丙烯、全同立构聚丙烯、无规立构聚丙烯、和无规乙烯/丙烯共聚物)、各种类型的聚乙烯包括高压、自由基 LDPE、Ziegler Natta LLDPE、茂金属 PE,包括多个反应器 PE(Ziegler-Natta PE 和茂金属 PE 的“反应器内”掺合物,如在下述中公开的产品:美国专利 6,545,088、

6, 538, 070、6, 566, 446、5, 844, 045、5, 869, 575 和 6, 448, 341, 乙烯-乙酸乙烯酯 (EVA), 乙烯/乙烯基醇共聚物、聚苯乙烯、抗冲改性的聚苯乙烯、ABS、苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物及其氢化的衍生物 (SBS 和 SEBS)、和热塑性聚氨酯甲酸酯。均相聚合物如烯烃塑性体和弹性体、乙烯和丙烯-基共聚物 (例如以商品名 VERSIFY™ 从 the Dow Chemical Company 获得的聚合物, 和以商品名 VISTAMAXX™ 从 ExxonMobil 获得的聚合物) 也可以用作包括本发明的聚合物组合物的掺合物中的组分。

[0626] 所述掺合物可以通过在约或高于一种或两种组分的熔点温度的温度下混合或捏和各个组分来制备。对于大部分本发明的组合物, 该温度可以高于 130°C、145°C 或者甚至高于 150°C。可以使用能达到期望的温度和熔体塑化 (melt plastifying) 该混合物的典型的聚合物混合或捏和装置。这些包括磨机、捏和机、挤出机 (单螺杆和双螺杆)、Banbury 混合机和压延机。混合的顺序和方法可取决于最终组合物。还可以使用 Banbury 分批混合机和连续混合机的组合, 如先用 Banbury 混合机, 之后用研磨混合机 (mill mixer), 再之后用挤出机。

[0627] 所述掺合物可含有加工油、增塑剂和加工助剂。具有一定的 ASTM 命名的橡胶加工油和链烷的、环烷的或芳族加工油全都适于使用。通常每 100 份总聚合物组合物使用 0 至 150 份, 更优选 0 至 100 份, 且最优选 0 至 50 份的油。较高量的油倾向于改善得到的产品的加工, 但损失了一些物理性质。附加的加工助剂包括常规蜡、脂肪酸盐如硬脂酸钙或硬脂酸锌、(多元) 醇包括二醇、(多元) 醇醚包括乙二醇醚、(聚) 酯包括 (聚) 乙二醇酯及其金属盐-特别是族 1 或 2 金属或锌-盐衍生物。

[0628] 根据本发明的组合物还可含有普通技术人员已知的抗臭氧剂和抗氧化剂。所述抗臭氧剂可以是物理保护剂, 如用到表面和保护所述部分不受氧或臭氧影响的蜡材料, 或者它们可以是与氧或臭氧反应的化学保护剂。适当的化学保护剂包括苯乙烯酚、丁基化的辛基化的苯酚、丁基化的二(二甲基苄基) 苯酚、对-苯二胺、对-甲酚和二环戊二烯 (DCPD) 的丁基化的反应产物、多酚抗氧化剂、对苯二酚衍生物、喹啉、二亚苯基抗氧化剂、硫酯抗氧化剂, 及其掺合物。这样的产品的某些代表性商品名为 Wingstay™ S 抗氧化剂、Polystay™ 100 抗氧化剂、Polystay™ 100AZ 抗氧化剂、Polystay™ 200 抗氧化剂、Wingstay™ L 抗氧化剂、Wingstay™ LHLS 抗氧化剂、Wingstay™ K 抗氧化剂、Wingstay™ 29 抗氧化剂、Wingstay™ SN-1 抗氧化剂和 Irganox™ 抗氧化剂。在某些应用中, 使用的抗氧化剂和抗臭氧剂将优选地为非污染的和非迁移的。

[0629] 为了提供抗紫外辐射的另外的稳定性, 还可使用受阻胺光稳定剂 (HALS) 和 UV 吸收剂。适当的实例包括由 Ciba Specialty Chemicals 获得的 Tinuvin™ 123、Tinuvin™ 144、Tinuvin™ 622、Tinuvin™ 765、Tinuvin™ 770 和 Tinuvin™ 780 和由 Cytex Plastics, Houston, TX, USA 获得的 Chemisorb™ T944。为了获得更好的表面质量, 可以另外加入路易斯酸与 HALS 化合物, 如在美国专利 6, 051, 681 中公开的。

[0630] 对于某些组合物, 可以使用另外的混合方法以预分散抗氧化剂、抗臭氧剂、颜料、UV 吸收剂和/或光稳定剂, 以形成母炼胶, 随后由此形成聚合物掺合物。

[0631] 根据本发明的某些组合物, 特别是含有共轭二烯共聚单体的残基的那些, 可以随后交联以形成固化组合物。本发明所用的适当的交联剂 (也称为固化剂或硫化剂) 包括基于硫的、基于过氧化物的或基于酚的化合物。前述材料的实例在本领域中可找到, 包括在美

国专利 3,758,643、3,806,558、5,051,478、4,104,210、4,130,535、4,202,801、4,271,049、4,340,684、4,250,273、4,927,882、4,311,628 和 5,248,729 中。

[0632] 当使用基于硫的固化剂时,同时可使用促进剂和硫化活性剂。使用促进剂来控制动态硫化所需的时间和/或温度,并改善得到的交联制品的性质。在一个具体实施方式中,使用单一的促进剂或主促进剂。以总组合物重量计,主促进剂可使用的总量为 0.5 至 4,优选 0.8 至 1.5phr。在另一个具体实施方式中,为了活化和改善固化制品的性质,可以使用主促进剂和次促进剂的组合,次促进剂以较少量使用,如 0.05 至 3phr。促进剂的组合通常生产出具有比使用单一促进剂生产的制品好一些的性质。而且,可以使用延迟作用促进剂,其不受正常加工温度的影响,但在常规硫化温度下产生令人满意的固化。也可使用硫化延迟剂。在本发明中可以使用的适当的促进剂为胺、二硫化物、胍、硫脲、噻唑、秋兰姆(thiuram)、亚磺酰胺、二硫代氨基甲酸酯和黄原酸酯。优选地,主促进剂为亚磺酰胺。如果使用第二促进剂,次促进剂优选地为胍、dithiocarbamate 或秋兰姆化合物。还可使用某些加工助剂和固化活化剂如硬脂酸和 ZnO。当使用基于过氧化物的固化剂时,可以与其组合使用共活化剂或活性助剂。适当的活性助剂包括三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)、氰脲酸三烯丙酯(TAC)、异氰脲酸三烯丙酯(TAIC)等等。使用过氧化物交联剂和任选的活性助剂来用于部分或完全动态硫化是本领域已知的,且公开在例如出版物" Peroxide Vulcanization ofElastomers",第 74 卷,第 3 期,2001 年 7-8 月中。

[0633] 在根据本发明的固化组合物中的交联度可以通过将所述组合物在规定的期间溶于溶剂中,并计算凝胶或不可提取的橡胶的百分比来测得。凝胶百分比通常随着交联水平增加而增加。对于根据本发明的固化制品,凝胶含量百分比期望地为 5%至 100%。

[0634] 由于存在高分子量组分和独特的分子量分布,本发明的组合物及其掺合物独特地具有改善的熔体强度性质,从而使得本发明的组合物及其掺合物有效地用于其中期望高熔体强度的泡沫和热成型应用中。

[0635] 根据本发明的热塑性组合物也可含有有机或无机填料或其它添加剂,如淀粉、滑石、碳酸钙、玻璃纤维、聚合纤维(包括尼龙、人造丝、棉花、聚酯和聚芳酰胺)、金属丝、电线、网丝、薄片或颗粒、可膨胀的层状硅酸酯(expandable layered silicate)、磷酸盐或碳酸盐,如粘土、云母、二氧化硅、氧化铝、硅铝酸盐或磷铝酸盐(aluminophosphate)、碳须晶、碳纤维、纳米颗粒包括纳米管和纳米纤维、硅灰石、石墨、沸石和陶瓷材料如碳化硅、氮化硅或二氧化钛。为了较好的填料粘合,还可使用基于硅烷的-油或其它的偶联剂。其他适当的添加剂包括增粘剂;油剂,包括链烷的或 naphthelenic 油;及其它天然的和合成的聚合物,包括根据本发明的其它聚合物。

[0636] 包括前述掺合物的本发明的聚合物组合物可以通过常规模塑技术如注塑法、挤塑法、热成型、压铸成型、over molding、嵌件模压、吹塑及其它技术进行加工。薄膜,包括多层薄膜可以通过铸塑或伸幅法,包括吹制膜法产生。

[0637] 试验方法

[0638] 在前述特性公开和随后的实施例中,可以使用下述分析技术:

[0639] 分子量测定

[0640] 通过光学分析技术包括如 Rudin, A. 在 " Modern Methods of

PolymerCharacterization”，John Wiley & Sons, New York(1991)，第 103-112 页中描述的去卷积的凝胶渗透色谱法 (deconvoluted gel permeation chromatography) 偶联小角激光散射检测器 (low angle laser light scattering detector) (GPC-LALLS) 测定分子量。

[0641] 标准的 CRYSTAF 方法

[0642] 支化分布通过使用从 PolymerChar, Valencia, Spain 市售获得的 CRYSTAF 200 单元进行结晶分析分级 (CRYSTAF) 测定。将样品溶于在 160℃ 的 1,2,4 三氯苯 (0.66mg/mL) 中 1hr, 并在 95℃ 稳定 45 分钟。采样温度为 95 至 30℃, 冷却速度为 0.2℃ / 分钟。使用红外探测器来测定聚合物溶液浓度。当温度降低时, 聚合物结晶, 测定累积溶解浓度。累积特征的衍生分析反映出聚合物的短链支化分布。

[0643] 通过包括在 CRYSTAF 软件 (版本 2001. b, PolymerChar, Valencia, Spain) 中的峰值分析模块确定 CRYSTAF 峰温度和面积。该 CRYSTAF 峰值发现途径确定了作为  $dW/dT$  的最大值的峰温度, 和在衍生物曲线中确定的峰值两侧最大正向拐点之间的面积。

[0644] DSC 标准方法

[0645] 使用装有 RCS 冷却附件和自动进样器的 TAI 模型 Q1000DSC 确定差示扫描量热法的结果。使用的氮气吹洗气流为 50ml/ 分钟。将该样品压入薄膜中, 并在 175℃ 在压机中熔化, 然后空气冷却至室温 (25℃)。准确地称量为直径约 5-6mm 圆盘形式的约 10mg 材料, 并将其放入铝箔锅 (大约 50mg), 然后将其卷曲合拢 (crimped shut)。用下述温度步骤 (profile) 研究样品的热性能。将样品快速加热到 180℃, 然后保持恒温 3 分钟, 以便消除任何前述的热历史。然后, 将样品冷却至 -40℃, 冷却速率为 10℃ / 分钟, 并保持在 -40℃ 下 3 分钟。然后, 将样品加热到 150℃, 加热速率为 10℃ / 分钟。纪录冷却和第二次加热曲线。

[0646] 作为对于在 -30℃ 和熔化结束之间绘制的线型基线的最大热流速率 (W/g), 测定 DSC 熔化峰。使用线型基线, 作为 -30℃ 和熔化结束之间的熔化曲线下的面积测定熔化热。

[0647] 抗磨性

[0648] 根据 ISO 4649, 在压模板上测定抗磨性。报告 3 次测量的平均值。使用热压机 (Carver Model#4095-4PR1001R) 压模 6.4mm 厚的板。将丸放置在聚四氟乙烯片材之间, 在 55psi (380kPa) 在 190℃ 加热 3 分钟, 然后在 1.3MPa 下加热 3 分钟, 之后在 2.6MPa 下加热 3 分钟。接着, 在 1.3MPa 下使用流动冷水在压机内冷却该薄膜 1 分钟。

[0649] GPC 方法

[0650] 所述凝胶渗透色谱体系由 Polymer Laboratories Model PL-210 或 Polymer Laboratories Model PL-220 仪器组成。在 140℃ 下操作柱和 carousel 隔室。使用三种 Polymer Laboratories 10-微米混合 -B 柱。溶剂为 1,2,4 三氯苯。以在含有 200ppm 的丁化羟基甲苯 (BHT) 的 50 毫升的溶剂中有 0.1 克聚合物的浓度制备样品。通过在 160℃ 轻搅拌 2 小时来制备样品。使用的注射体积为 100 微升, 流速为 1.0ml/ 分钟。

[0651] 用具有分子量为 580 至 8,400,000 的 21 窄分子量分布的聚苯乙烯标准品, 其排列在 6 种“鸡尾酒式”混合物中, 其中每个分子量之间至少十倍分隔, 来进行 GPC 柱装置的校准。所述标准品购自 Polymer Laboratories (Shropshire, UK)。对等于或大于 1,000,000 的分子量, 以 50 毫升溶剂中为 0.025 克制备聚苯乙烯标准品, 对低于 1,000,000 的分子量, 以 50 毫升溶剂中为 0.05 克制备聚苯乙烯标准品。在 80℃, 轻柔搅拌 30 分钟溶解该聚苯

乙烯标准品。对窄的标准品混合物首先开始,并按降低最高分子量组分的顺序以最小化降解。使用下述等式将聚苯乙烯标准品峰值分子量转化成聚乙烯分子量(如在 Williams 和 Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Let.*, 6, 621 (1968)) 中描述的:  $M_{\text{聚乙烯}} = 0.431 (M_{\text{聚苯乙烯}})$ 。

[0652] 使用 Viscotek TriSEC 软件版本 3.0 进行聚乙烯当量分子量计算。

[0653] 压缩变定

[0654] 根据 ASTM D 395 测定压缩变定。通过堆积 3.2mm、2.0mm 和 0.25mm 厚的直径为 25.4mm 的圆片直至总厚度达到 12.7mm 来制备样品。从在下述条件下用热压机模塑的 12.7cm×12.7cm 压模板上剪下圆片:190℃ 零压力 3 分钟,然后在 190℃ 86MPa 2 分钟,之后在 86MPa 用冷流水在压机的内部冷却。

[0655] 密度

[0656] 根据 ASTM D 1928 进行密度测定。使用 ASTM D792, 方法 B, 在压制样品 1 小时内进行测定。

[0657] 弯曲模量 / 割线模量

[0658] 使用 ASTM D 1928 压模样品。根据 ASTM D-790 测定弯曲模量和 2% 割线模量。

[0659] 光学性质、拉伸性、滞后现象和撕裂现象 (tear)

[0660] 使用热压机 (Carver Model#4095-4PR1001R) 压模 0.4mm 厚的薄膜。将该丸放置在聚四氟乙烯片材之间,在 190℃ 在 55psi (380kPa) 下加热 3 分钟,然后在 1.3MPa 下加热 3 分钟,之后在 2.6MPa 下加热 3 分钟。然后,在 1.3Mpa 下用流动冷水在压机内冷却该薄膜 1 分钟。将该压模薄膜用于光学测量、拉伸性质、回复性质和应力松弛。

[0661] 使用如在 ASTM D 1746 中说明的 BYK Gardner Haze-gard 测定透明性。

[0662] 使用如在 ASTM D-2457 中说明的 BYK Gardner GlossmeterMicrogloss 45° 测定 45° 光泽。

[0663] 使用基于 ASTM D 1003 程序 A 的 BYK Gardner Haze-gard 测定内混浊。

[0664] 将矿物油用于该薄膜表面以除去表面划痕。

[0665] 使用 ASTM D 1708 微拉伸样品测定在单轴拉伸中的应力 - 应变性质。在 21℃, 用百分之 500 (%) min<sup>-1</sup> 的 Instron 拉伸样品。报告 5 个样品平均的拉伸强度和断裂伸长。

[0666] 根据 ASTM D 1708, 用 Instron™ 仪器由周期载荷至 100% 和 300% 应变, 测定 100% 和 300% 滞后现象。在 21℃, 样品以 267% min<sup>-1</sup> 负载和卸载 3 个周期。使用环境室进行在 300% 和 80℃ 的周期试验。在 80℃ 的试验中, 在试验前, 使样品在试验温度下平衡 45 分钟。在 21℃, 300% 应变周期试验中, 报道第一次卸载周期的在 150% 应变时的缩进应力 (retractive stress)。使用在负载回到基线的应变, 从第一次卸载周期计算所有试验的百分比回复 (Percent recovery)。百分比回复定义为:

[0667]

$$\% \text{回复} = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_s}{\varepsilon_f} \times 100$$

[0668] 其中  $\varepsilon_f$  为周期载荷的应变,  $\varepsilon_s$  为在第一次卸载周期期间其中负载回到基线的应变。

[0669] 使用装有环境室的 Instron™ 仪器在 50% 应变和 37℃ 下 12 小时测定应力松弛。

标准规格的几何结构为 76mm×25mm×0.4mm。在环境室中于 37℃平衡 45 分钟后,以 333% min<sup>-1</sup> 拉伸样品至 50%应变。记录应力作为 12 小时时间的函数。在 12 小时后,使用下述通式计算百分比应力松弛:

[0670]

$$\% \text{应力松弛} = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

[0671] 其中  $L_0$  为在 0 时 50%应变的负载,  $L_{12}$  为在 12 小时后 50%应变的负载。

[0672] 使用 Instron™ 仪器在具有 0.88g/cc 或更小的密度的样品上进行拉伸缺口撕裂 (tensile notched tear) 试验。其几何结构由 76mm×13mm×0.4mm 标准规格切片组成,其中在样品长度一半处有切入样品的 2mm 缺口。在 21℃,在 508mm min<sup>-1</sup> 下拉伸样品,直到其裂开。以至最大负载应变的应力伸长曲线下的面积计算撕裂能。报告至少 3 个样品的平均值。

[0673] TMA

[0674] 在 30mm 直径 ×3.3mm 厚度的压模圆片上进行热机械分析,所述圆片是在 180℃和 10MPa 模塑压力下 5 分钟,然后用空气骤冷形成的。使用的仪器为 TMA 7,购自 Perkin-Elmer。在该测定中,用 1N 力将具有 1.5mm 半径尖端 (P/N N519-0416) 的探针用于样品圆片的表面。从 25℃以 5℃ / 分钟升高温度。测定探针穿透深度 (distance) 作为温度的函数。当所述探针穿透入样品 1mm 后,终止试验。

[0675] DMA

[0676] 在压模圆盘上测定动态力学分析 (DMA),所述圆盘是在 180℃,10MPa 压力的热压机中 5 分钟,然后在热压机中以 90℃ / 分钟水冷却形成的。使用装用于扭转试验的双悬臂夹紧装置 (dual cantilever fixture) 的 ARES 受控应变流变仪 (TA instruments) 进行试验。

[0677] 压制 1.5mm 的板并切成尺寸 32×12mm 的条。将样品在两端夹紧在分开 10mm (夹紧分离  $\Delta L$ ) 的夹紧装置之间,并经过从 -100℃至 200℃ (每步 5℃) 的连续升温步骤。在各个温度,以角频率 10rad/s 测定扭转模量  $G'$ ,应变幅度保持在 0.1%至 4%,以保证转矩是足够的,和测量保持线形式 (regime)。

[0678] 保持 10g 的初始静力 (自张力模式) 以阻止当出现热膨胀时样品松弛 (slack)。结果,夹紧分离  $\Delta L$  随温度增加,特别是高于聚合物样品的熔点或软化点。在最高温度下或当夹紧装置之间的缝隙达到 65mm 时停止试验。

[0679] 丸结块性质 (pellet blocking behavior)

[0680] 将丸 (150g) 装入 2 英寸 (5cm) 直径的空心圆筒中,其由软管夹连接在一起的两等份组成。将 2.75lb (1.25kg) 负载应用于在 45℃的圆筒中的丸 3 天。在 3 天后,丸松散地固结为 (consolidate into) 圆柱形塞 (plug)。从所述形式 (form) 中移出塞,并使用 Instron™ 仪器,通过使所述受压中的结块的丸 (blocked pellets in compression) 的圆筒负载来测定丸结块力 (pellet blocking force),以测定将筒打碎为丸所需的压缩力。

[0681] 熔体性质

[0682] 熔体流动速率 (MFR) 和熔体指数或  $I_2$  是根据 ASTM D1238,在 190℃ / 2.16kg 的条

件下测定。

[0683] ATREF

[0684] 根据在美国专利 4,798,081 中描述的方法进行分析温度升高洗脱分级 (analytical temperature rising elution fractionation) (ATREF) 分析。将要分析的组合物溶于三氯苯中,并通过慢慢地以冷却速率  $0.1^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$  降低温度至  $20^{\circ}\text{C}$ ,使其在含有惰性载体 (不锈钢粒 (shot)) 的柱中结晶。所述柱装有红外检测器。然后,通过缓慢地增加洗脱溶剂 (三氯苯) 的温度 (从  $20^{\circ}\text{C}$  至  $120^{\circ}\text{C}$ ,速率  $1.5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ ) 从柱中洗脱结晶的聚合物样品,产生 ATREF 色谱曲线。

### 具体实施方式

[0685] 本发明的下述具体实施方式及其组合是特别期望的,并在此描述以便提供对附加权利要求的更详细的公开。

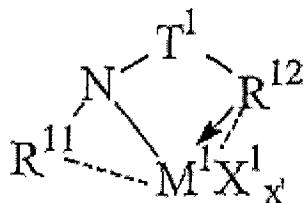
[0686] 1. 聚合一种或多种可加成聚合的单体以形成聚合物组合物的方法,所述方法包括在聚合条件下,使在反应器或反应器区域中的一种可加成聚合的单体或单体混合物与包括至少一种聚合催化剂和助催化剂的组合物接触,终止反应,并回收已终止的聚合物,特征在于至少一部分所述聚合是在多中心穿梭剂存在下进行,从而引起该组合物具有变宽的分子量分布。

[0687] 2. 烯烃聚合物组合物,尤其是包括下述的共聚物:聚合形式的乙烯和可共聚的共聚单体,丙烯和至少一种具有 4 至 20 个碳的可共聚的共聚单体,或 4-甲基-1-戊烯和至少一种不同的具有 4 至 20 个碳的可共聚的共聚单体,所述聚合物组合物具有双峰分子量分布,其中较高分子量组分的平均分子量超过较低分子量组分的平均分子量约整数倍。

[0688] 3. 聚合物混合物,其包括:(1) 有机或无机聚合物,优选乙烯的均聚物、乙烯和可共聚的共聚单体的共聚物,或丙烯的均聚物;和 (2) 根据本发明的聚合物组合物或根据本发明的方法制备的聚合物组合物。

[0689] 4. 根据具体实施方式 1 的方法,其中所述催化剂包括对应于下述通式的金属配合物:

[0690]



[0691] 其中:

[0692]  $R^{11}$  选自烷基、环烷基、杂烷基、环杂烷基、芳基、或其含有 1 至 30 个原子 (不计氢) 的惰性取代的衍生物或其二价衍生物;

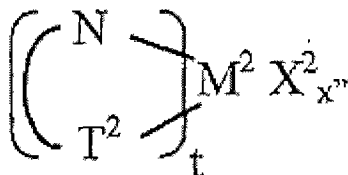
[0693]  $T^1$  为 1 至 41 个非氢原子,优选 1 至 20 个非氢原子的二价桥联基,且最优选单-或二- $\text{C}_{1-20}$  烷基取代的亚甲基或硅烷基团;和

[0694]  $R^{12}$  为含有路易斯碱官能度的  $\text{C}_{5-20}$  杂芳基基团,特别是吡啶-2-基或取代的吡啶-2-基或其二价衍生物;

[0695]  $M^I$  为族 4 金属,优选钪;



- [0696]  $X^1$  为阴离子、中性或双阴离子配体基团；  
 [0697]  $x'$  为 0 至 5 的数字，其表示这种  $X^1$  基团的数目；和  
 [0698] 键，任选的键和供电子相互作用分别由线、虚线和箭头表示，或  
 [0699] 对应于下述通式的金属配合物：  
 [0700]



- [0701] 其中  
 [0702]  $M^2$  为元素周期表族 4-10 的金属；  
 [0703]  $T^2$  为含有氮、氧或磷的基团；  
 [0704]  $X^2$  为卤素、烃基或烃氧基；  
 [0705]  $t$  为 1 或 2；  
 [0706]  $x''$  为为提供电荷平衡选择的数字；  
 [0707] 和  $T^2$  与 N 通过桥联配体连接。  
 [0708] 5. 根据具体实施方式 1 或 4 中任一项所述的方法，其特征在于根据具体实施方式 2 制备聚合物组合物，或在于根据具体实施方式 3 制备聚合物混合物。  
 [0709] 6. 一种制备  $\alpha, \omega$ -双官能化聚合物的方法，包括：  
 [0710] a) 在聚合条件下，在能传递含有金属中心的部分至生长聚合物链的两个末端的二中心穿梭剂存在下，使在反应器或反应器区域中的可加成聚合的单体或单体混合物与包括至少一种聚合催化剂和助催化剂的组合物接触，  
 [0711] b) 回收被含有金属中心的部分在两个末端末端取代的聚合物；和  
 [0712] c) 为了期望的官能度，交换末端金属中心部分。  
 [0713] 7. 具体实施方式 6 的方法，其中所述单体或单体混合物包括一种或多种  $C_{2-20}$   $\alpha$ -烯烃。  
 [0714] 8. 具体实施方式 6 的方法，其中均聚乙烯以制备  $M_w$  为 500 至 10,000 的聚合物。  
 [0715] 9. 具体实施方式 6-8 中任一项的方法，其中所述交换为氧化反应或置换反应，得到的产物为相应的二羟基-或二乙烯基-官能化的聚合物。  
 [0716] 本领域技术人员应当理解在本文中公开的本发明可以在不存在没有特别公开的任何成分下实施。

#### [0717] 实施例

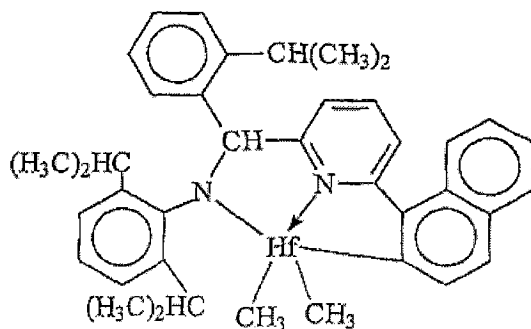
[0718] 提供下述实施例用于进一步阐述本发明，而不应当看作是对本发明的限制。如果使用术语“过夜”，其指约 16-18 小时的时间，术语“室温”指 20-25°C 的温度，术语“混合烷烃”指以商品名 Isopar E<sup>®</sup> 从 ExxonMobil Chemicals Inc. 市售获得的  $C_{6-9}$  脂肪族烃的混合物。在本文中化合物的命名不符其结构示意图的情况下，将以其结构示意图为准。所有金属配合物的合成和所有筛选实验的准备都使用干箱技术在干燥氮气氛中进行。所有使用的溶剂都是 HPLC 等级，且它们在使用前干燥。

[0719] MMAO 指改性的甲基铝氧烷、三异丁基铝改性的甲基铝氧烷，从 Akzo-Noble 公司市

售获得。

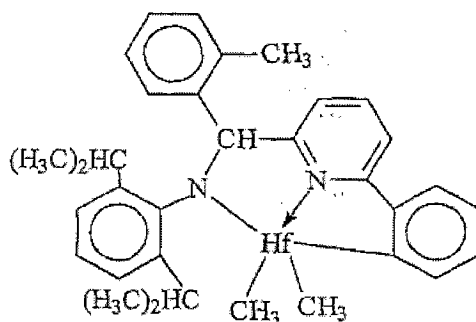
[0720] 催化剂 (A1) 为 [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(2-异丙基苯基)( $\alpha$ -萘-2-基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铪二甲基 ([N-(2,6-di(1-methylethyl)phenyl)amido)(2-isopropylphenyl)( $\alpha$ -naphthalen-2-diyl(6-pyridin-2-diyl)methane)] hafnium dimethyl), 根据 W003/40195、2003US0204017、2003 年 5 月 2 日提出的 USSN 10/429,024, 和 WO 04/24740 的公开制备。

[0721]



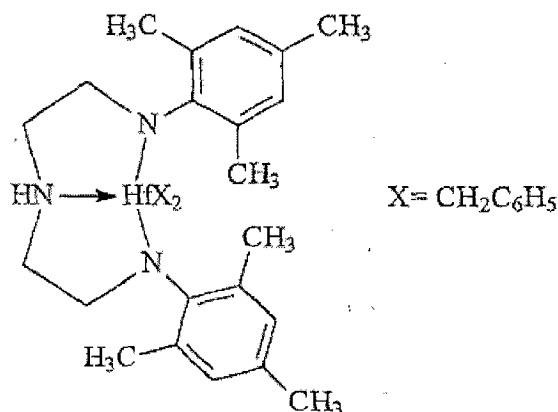
[0722] 催化剂 (A2) 为 [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(2-甲基苯基)(1,2-亚苯基-(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铪二甲基, 根据 WO 03/40195、2003US0204017、2003 年 5 月 2 日提出的 USSN 10/429,024 和 W004/24740 的公开制备。

[0723]



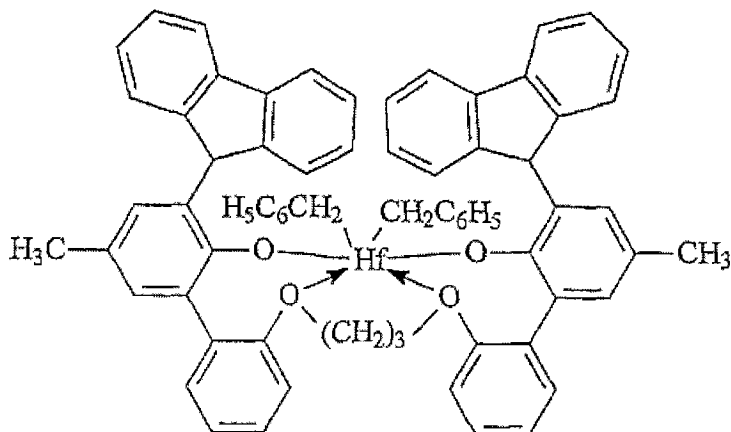
[0724] 催化剂 (A3) 为双 [N,N'''-(2,4,6-三(甲基苯基)酰胺基)乙二胺] 铪二苄基。

[0725]



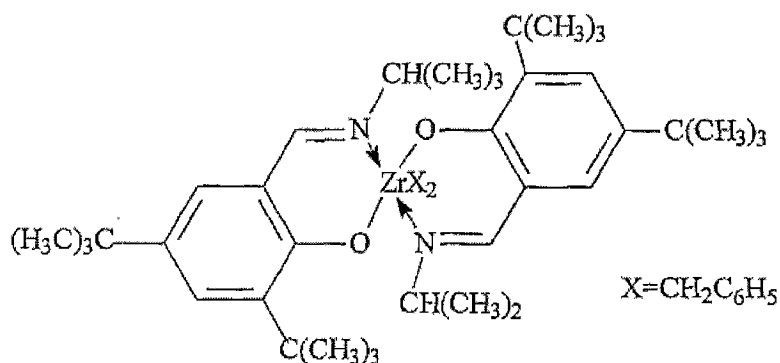
[0726] 催化剂 (A4) 为双 ((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基) 环己烷-1,2-二基锆 (IV) 二苄基 (bis((2-oxoyl-3-(dibenzo-1H-pyrrole-1-yl)-5-(methyl)phenyl)-2-phenoxyethyl)cyclohexane-1,2-diyl zirconium(IV) dibenzyl), 基本上根据 US-A-2004/0010103 的公开制备。

[0727]



[0728] 催化剂 (A5) 为 (双-(1-甲基乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)imino) 锆二苄基 ((bis-(1-methylethyl)(2-oxoyl-3,5-di(t-butyl)phenyl)imino) zirconiumdibenzyl)。

[0729]



[0730] 催化剂 (A5) 的制备按如下进行：

[0731] a) (1-甲基乙基)(2-羟基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺的制备

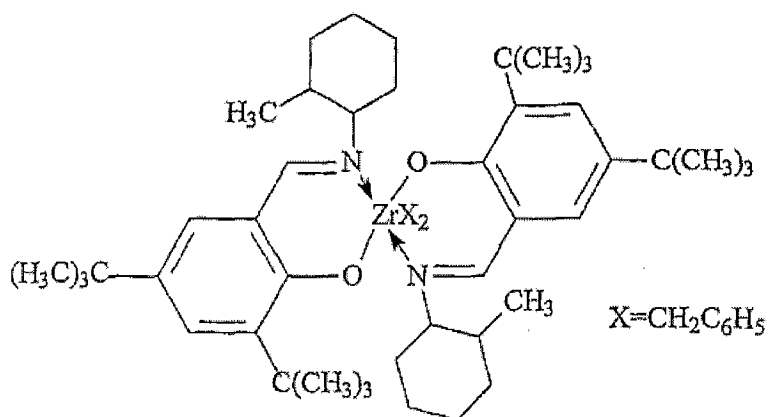
[0732] 将 3,5-二-叔丁基水杨醛 (3.00g) 加入 10mL 的异丙胺中。该溶液快速变成亮黄色。在环境温度搅拌 3 小时后,真空除去挥发物,得到亮黄色、结晶固体 (收率 97%)。

[0733] b) (双-(1-甲基乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)imino) 锆二苄基的制备

[0734] 将 (1-甲基乙基)(2-羟基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺 (605mg, 2.2mmol) 在 5mL 甲苯中的溶液慢慢地加入  $Zr(CH_2Ph)_4$  (500mg, 1.1mmol) 在 50mL 甲苯中的溶液中。搅拌得到的暗黄色溶液 30 分钟。在减压下除去溶剂,得到呈红褐色固体的期望的产品。

[0735] 催化剂 (A6) 为双-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)imino) 锆二苄基

[0736]



[0737] 催化剂 (A6) 的制备按如下进行：

[0738] a) (1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺的制备

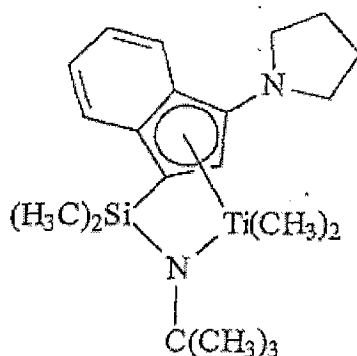
[0739] 将 2-甲基环己基胺 (8.44mL, 64.0mmol) 溶于甲醇 (90mL) 中, 并加入二-叔丁基 salicaldehyde (10.00g, 42.67mmol)。搅拌该反应混合物三小时, 然后冷却至  $-25^{\circ}\text{C}$  12 小时。通过过滤收集得到的黄色固体沉淀, 并用冷的甲醇 ( $2 \times 15\text{mL}$ ) 洗涤, 然后在减压下干燥。产物为 11.17g 的黄色固体。 $^1\text{H NMR}$  与期望的产物的同分异构体的混合物一致。

[0740] b) 双-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)imino) 锆二苄基的制备

[0741] 将 (1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺 (7.63g, 23.2mmol) 在 200mL 甲苯中的溶液慢慢地加入  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  (5.28g, 11.6mmol) 在 600mL 甲苯中的溶液中。在  $25^{\circ}\text{C}$ , 搅拌得到的暗黄色溶液 1 小时。进一步用 680mL 的甲苯稀释该溶液, 得到浓度为 0.00783M 的溶液。

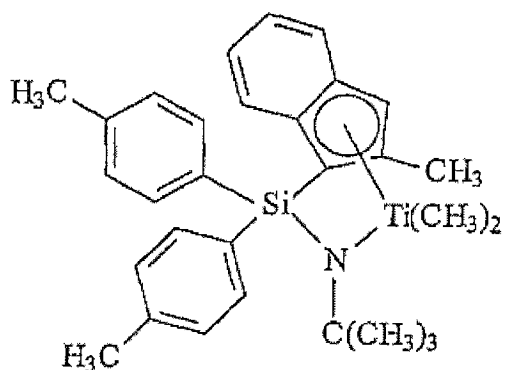
[0742] 催化剂 (A7) 为 (叔丁基酰胺基) 二甲基 (3-N-吡咯基-1,2,3,3a,7a-η-茚-1-基) 硅烷钛二甲基, 基本上根据美国专利 6,268,444 的技术制备：

[0743]



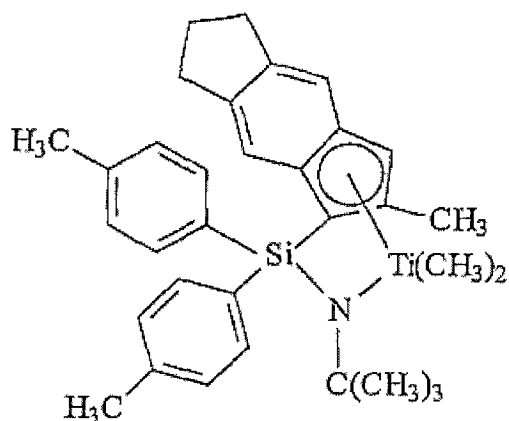
[0744] 催化剂 (A8) 为 (叔丁基酰胺基) 二(4-甲基苯基)(2-甲基-1,2,3,3a,7a-η-茚-1-基) 硅烷钛二甲基, 基本上根据 US-A-2003/004286 的公开制备：

[0745]



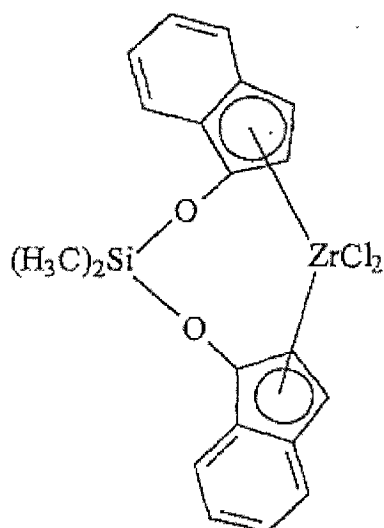
[0746] 催化剂 (A9) 为 (叔丁基酰胺基) 二 (4-甲基苯基) (2-甲基-1,2,3,3a,8a-η-s-indacen-1-基) 硅烷钛二甲基, 基本上根据 US-A-2003/004286 的公开制备:

[0747]



[0748] 催化剂 (A10) 为双 (二甲基二硅氧烷) (茚-1-基) 锆二氯化物, 从 Sigma-Aldrich 获得:

[0749]



[0750] 助催化剂 1 四 (五氟苯基) 硼酸酯的甲基二 (C<sub>14-18</sub> 烷基) 铵盐的混合物 (下文称为 armeenium 硼酸酯), 基本上如在美国专利 5,919,9883 的实施例 2 中公开的, 通过长链三烷基胺 (Armeen™ M2HT, 从 Akzo-Nobel, Inc. 获得)、HCl 和 Li[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] 反应制备。

[0751] 助催化剂 2 混合的双 (三 (五氟苯基)-alumane)-2-十一烷基咪唑阴离子的 C<sub>14-18</sub>

烷基二甲基铵盐,根据美国专利 6,395,671,实施例 16 制备。

[0752] 多中心穿梭剂使用的多中心穿梭剂包括(1,2-亚乙基)二(氯化锌)(MSA1)、(1,2-亚乙基)二(溴化锌)(MSA2)、(1,2-亚乙基)-二(乙基锌)(MSA3)、(1,2-亚乙基)二((三甲基)甲硅烷基锌)(MSA4)、(1,4-亚丁基)二(氯化锌)(MSA5)、(1,4-亚丁基)二(溴化锌)(MSA6)、(1,4-亚丁基)二(乙基锌)(MSA7)、(1,4-亚丁基)双((三甲基)甲硅烷基锌)(MSA8)、双(1,2-亚乙基二锌)(MSA9),双(1,3-亚丙基二锌)(MSA10)、双(1,4-亚丁基二锌)(SA11)、甲基三(1,2-亚乙基氯化锌)(SA12)和(1,2-亚乙基)双(二乙基铝)(SA13)。

#### [0753] 一般的高产率平行聚合条件

[0754] 使用从 Symyx technologies, Inc. 获得的高产率平行聚合反应器 (PPR) 进行聚合,且基本上根据美国专利 6,248,540、6,030,917、6,362,309、6,306,658 和 6,316,663 操作。在 130°C 和 80psi (550kPa) 下,使用以使用的总催化剂计,1.2 当量的助催化剂 2 对所需量的乙烯进行乙烯共聚合。在平行压力反应器 (PPR) 中进行一系列聚合,所述反应器由 48 个 6×8 阵列的独立的反应器单元组成,其装有预称重的玻璃管。在每个反应器单元中的工作体积为 6000  $\mu$  L。每个单元采用独立搅拌桨提供搅拌来控制温度和压力。将单体气体和骤冷气(空气)直接垂直地加入(plumbed directly into)PPR 单元中,并用自动阀控制。通过注射器将液体试剂自动加入各个反应器单元中,且储库溶剂(reservoir solvent)为混合的烷烃。加入顺序是依次加入混合的烷烃溶剂(4ml)、乙烯、1-辛烯共聚单体(143mg)、0.419  $\mu$  mol 的助催化剂、标明量的多中心穿梭剂,和最后加入 0.3495  $\mu$  mol 的催化剂 A3。在骤冷后,冷却反应器,并卸载玻璃管。将所述管转移到离心/真空干燥单元中,并在 60°C 干燥 12 小时。称重含有干燥的聚合物的管,该重量和皮重之差给出了聚合物的净收率。使用 GPC-LALLS 测定得到的聚合物组合物的分子量 ( $M_w$  和  $M_n$ )。对每种聚合物计算多分散指数 ( $PDI = M_w/M_n$ )。宽多分散性 ( $M_w/M_n$ ) 和不同的双峰分布的存在表明根据本发明的多中心穿梭剂是有效的。

图 1

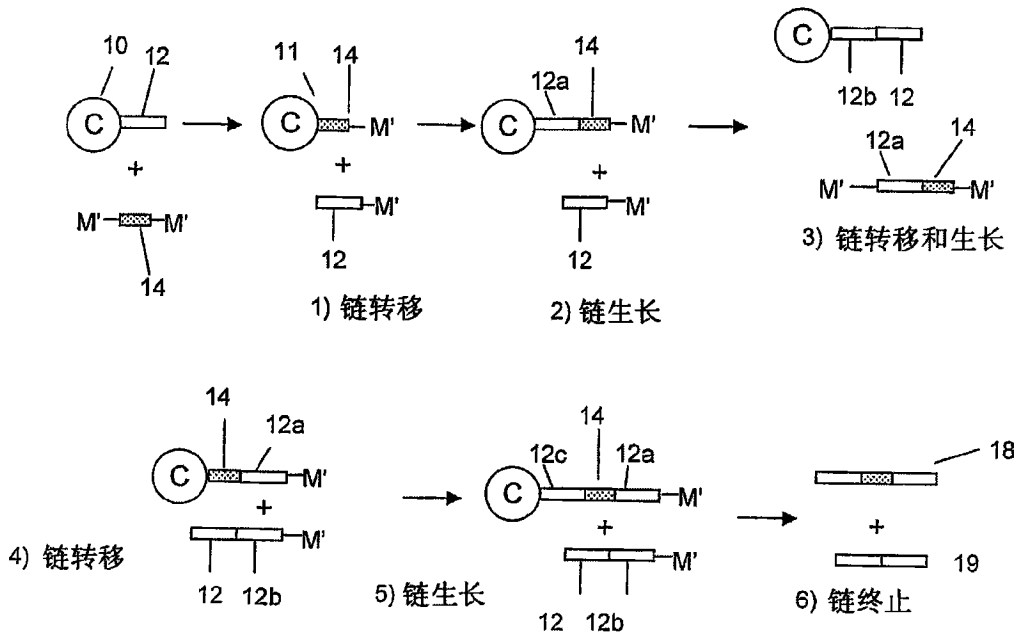


图 2

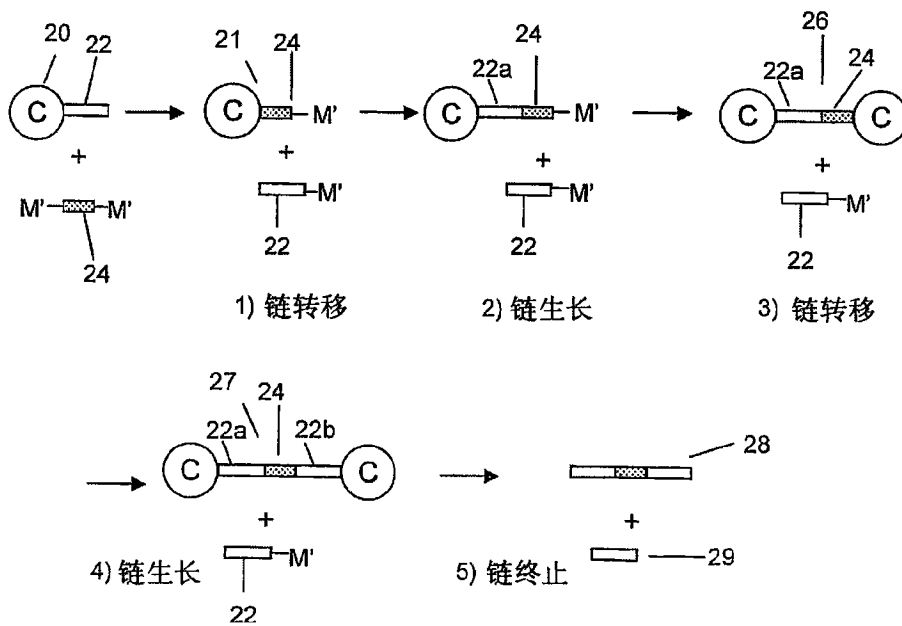


图 3

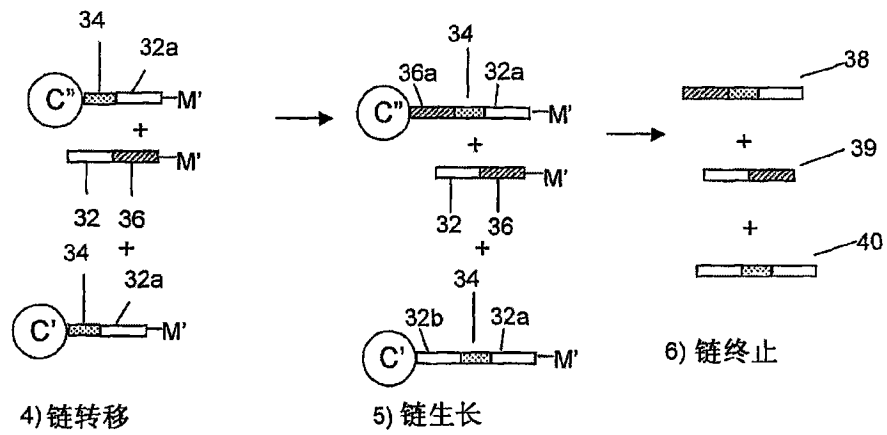
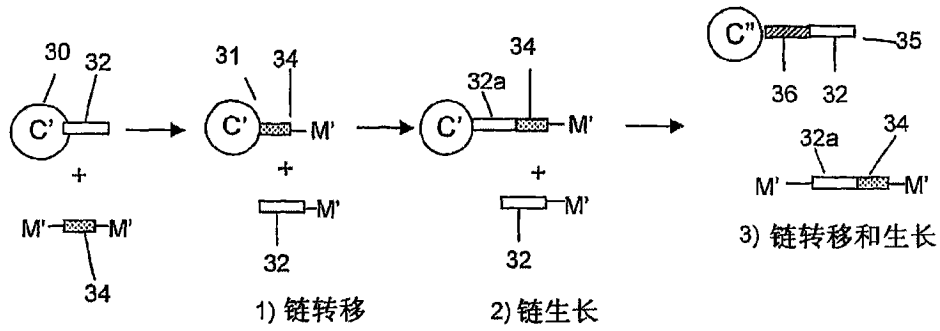


图 4

