



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115362187 B

(45) 授权公告日 2024. 08. 06

(21) 申请号 202080098844.8

(22) 申请日 2020.08.11

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115362187 A

(43) 申请公布日 2022.11.18

(30) 优先权数据
62/972,936 2020.02.11 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.09.21

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2020/045823 2020.08.11

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/162748 EN 2021.08.19

(73) 专利权人 埃克森美孚化学专利公司
地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 江培军 J·A·M·卡尼奇
J·R·哈格多恩

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038
专利代理师 张博媛

(51) Int.Cl.
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01)

(56) 对比文件
KR 20180022137 A, 2018.03.06
审查员 程洁

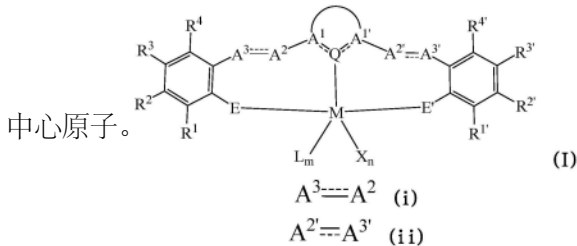
权利要求书5页 说明书69页

(54) 发明名称

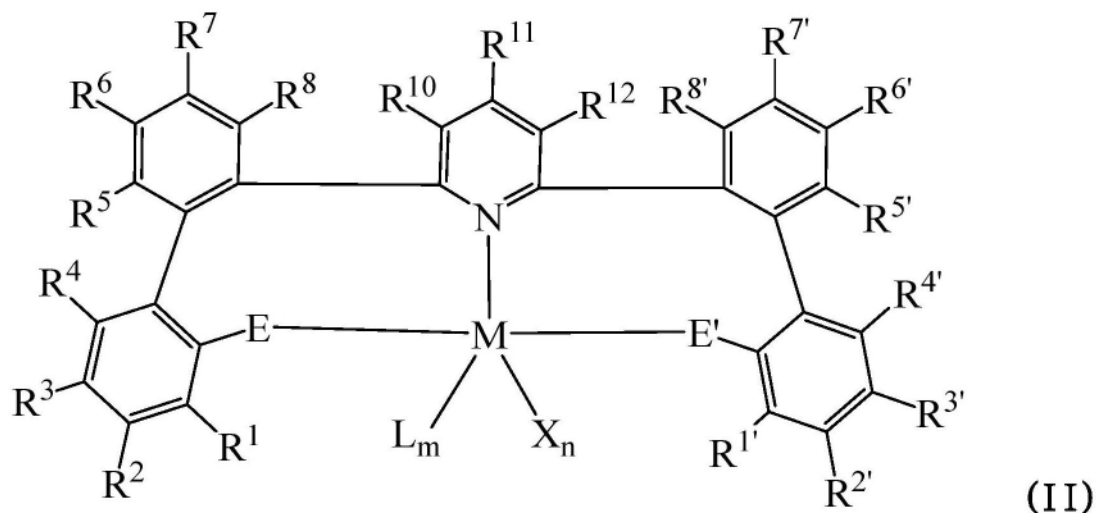
使用过渡金属双(酚盐) 催化剂络合物获得的聚乙烯组合物及生产该聚乙烯组合物的均相方法

(57) 摘要

本发明涉及生产聚乙烯组合物的均相方法, 使用二阴离子三齿配体的过渡金属络合物, 特征为中心中性杂环路易斯碱和两个酚盐给体, 其中三齿配体与金属中心配位以形成两个八元环。优选地, 双(酚盐) 络合物由式I表示: 其中M、L、X、m、n、E'、Q、R¹、R²、R³、R⁴、R^{1'}、R^{2'}、R^{3'}、R^{4'}、A¹、A^{1'}、基团(i)和基团(ii)如本文定义, 其中A¹QA^{1'} 是经由3-原子桥连接A²与A^{2'} 的含有4-40个非氢原子的杂环的路易斯碱的一部分, 其中Q是3-原子桥的



1. 聚合方法, 包括在均相中使乙烯和选自 $C_3-C_{40}\alpha$ -烯烃的任选的共聚单体与包含活化剂和由式(II)表示的催化剂化合物的催化剂体系接触:



其中:

M是第3、4、5或6族过渡金属或镧系元素;

E和E'每个独立地为O、S或 NR^9 , 其中 R^9 为氢;

每个L独立地为路易斯碱;

每个X独立地为阴离子配体;

n是1、2或3;

m是0、1或2;

n+m不大于4;

R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^2' 、 R^3' 和 R^4' 中每个独立地为氢、 C_1-C_{40} 烷基、 C_1-C_{40} 取代的烷基、杂原子、含杂原子的基团, R^1 和 R^1' 中每个独立地是金刚烷-1-基或取代的金刚烷-1-基,

任何两个L基团可以接合在一起以形成双齿路易斯碱;

X基团可以与L基团接合从而形成单阴离子双齿基团;

任何两个X基团可以接合在一起从而形成二阴离子配体基团;

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^5' 、 R^6' 、 R^7' 、 R^8' 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 中每个独立地为氢、 C_1-C_{40} 烷基、 C_1-C_{40} 取代的烷基、杂原子或含杂原子的基团, 或 R^5 和 R^6 、 R^6 和 R^7 、 R^7 和 R^8 、 R^5' 和 R^6' 、 R^6' 和 R^7' 、 R^7' 和 R^8' 、 R^{10} 和 R^{11} 或 R^{11} 和 R^{12} 中一者或多者可以接合从而形成一个或多个取代的烷基环、未取代的烷基环、取代的杂环的环或未取代的杂环的环, 每个具有5个、6个、7个或8个环原子, 并且其中环上的取代基可接合从而形成额外的环。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中M是Hf、Zr或Ti。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中E和E'每个是O。

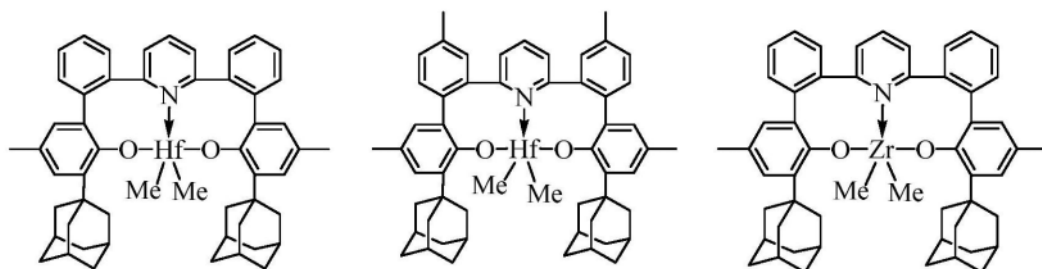
4. 根据权利要求1所述的方法, 其中每个X独立地选自以下: 具有1-20个碳原子的取代或未取代的烷基基团、氢基、氨基、烷氧基、硫基、磷基、卤基和它们的组合, 任选地两个X可以形成稠环或环体系的一部分。

5. 根据权利要求1所述的方法, 其中每个L独立地选自以下: 醚、硫醚、胺、膦、烯烃、炔烃和它们的组合, 任选地两个或更多个L可以形成稠环或环体系的一部分。

6. 根据权利要求1所述的方法, 其中每个L独立地选自以下: 乙醚、四氢呋喃、二甲基硫

醚、三乙基胺、吡啶、丙二烯、碳烯和它们的组合,任选地两个或更多个L可以形成稠环或环体系的一部分。

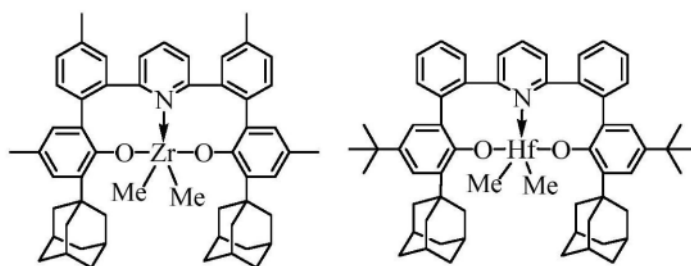
7. 根据权利要求1所述的方法,其中催化剂化合物由下式中一种或多种表示:



络合物 1

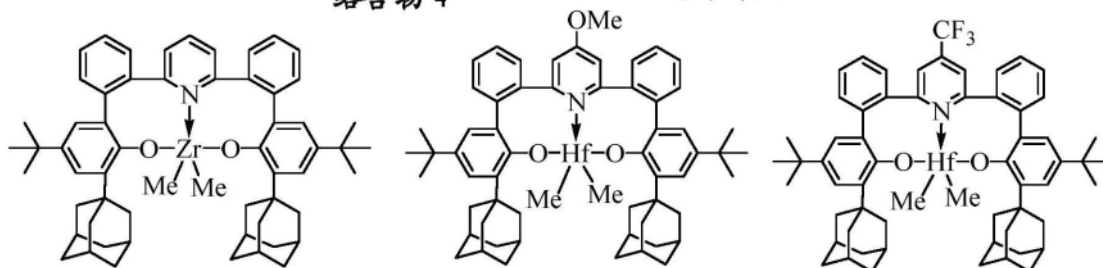
络合物 2

络合物 3



络合物 4

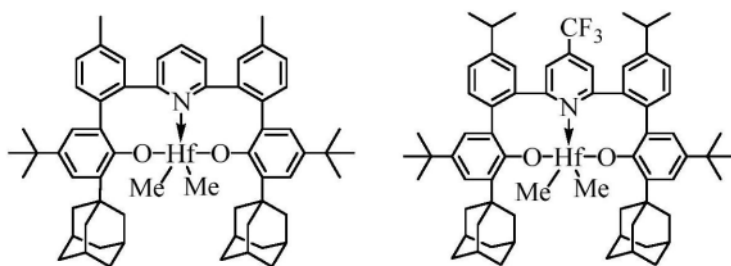
络合物 5



络合物 6

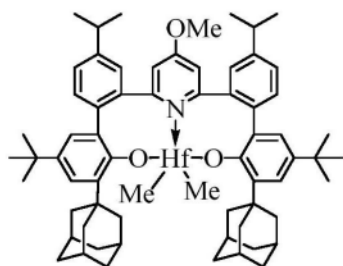
络合物 7

络合物 8

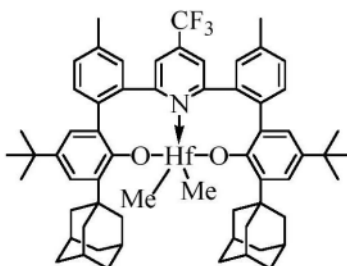


络合物 9

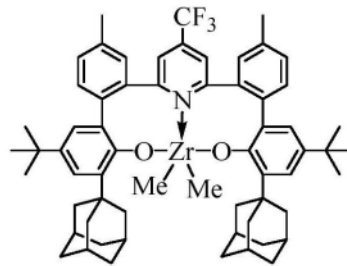
络合物 10



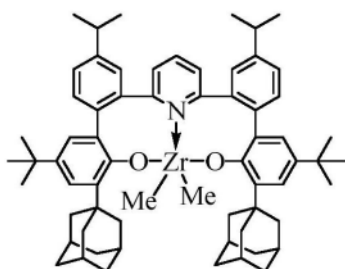
络合物 11



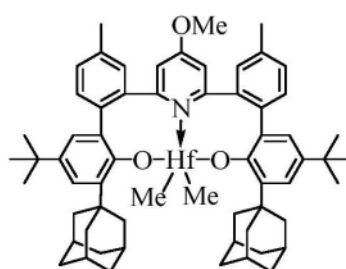
络合物 12



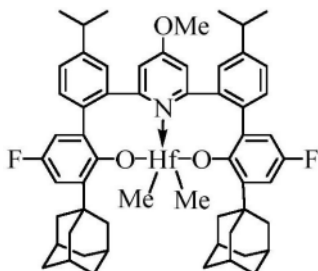
络合物 13



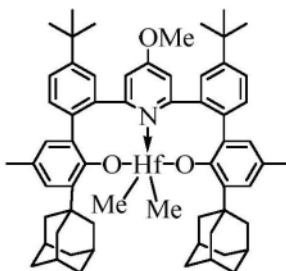
络合物 14



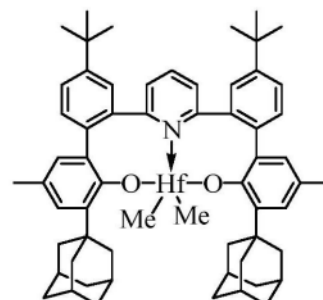
络合物 15



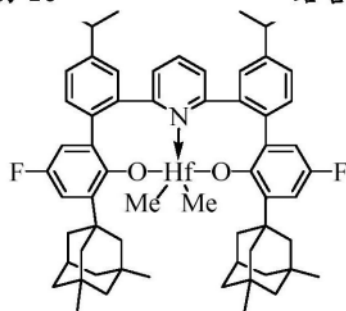
络合物 16



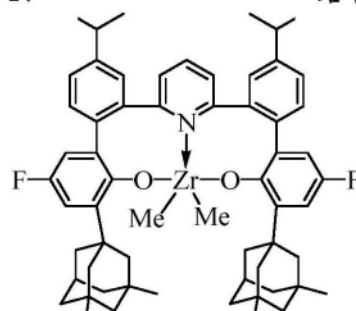
络合物 17



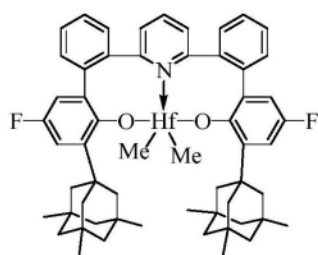
络合物 18



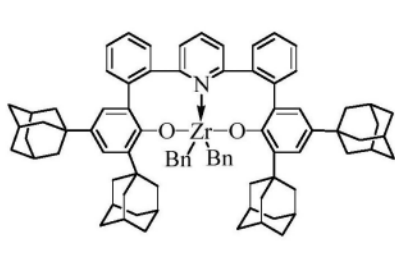
络合物 19



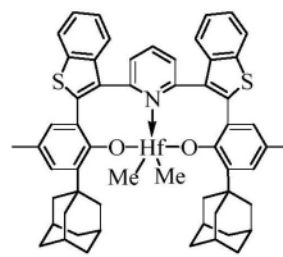
络合物 20



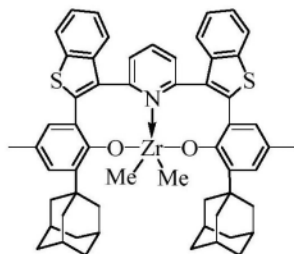
络合物 21



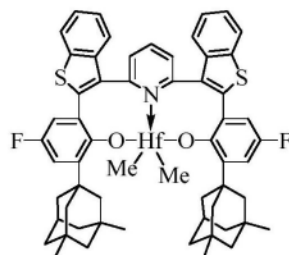
络合物 22



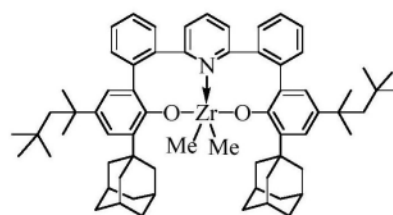
络合物 23



络合物 24



络合物 25



络合物 33

8. 根据权利要求1所述的方法, 还包括获得具有至少20mol % 乙烯含量的聚乙烯组合物。

9. 根据权利要求1所述的方法, 还包括获得乙烯共聚物, 其中共聚物具有至少20mol % 乙烯的组成和剪切变稀比大于30和 I_{21}/I_2 大于10。

10. 通过根据权利要求1-9中任一项所述的聚合方法生产的共聚物, 所述聚合方法包括在均相中使乙烯和丙烯与包含活化剂和第4族双(酚盐)催化剂化合物的催化剂体系接触, 其中所述第4族双(酚盐)催化剂化合物包含金刚烷-1-基、取代的金刚烷-1-基或两者, 并且其中聚合方法在没有添加氢气的情况下在90℃或更高的温度下进行, 以生产具有以下的聚合物:

- (i) 65至80mol % 乙烯;
- (ii) 70-150的在125℃下测量的剪切变稀比;
- (iii) 小于500的复数模量 $G^* = 500\text{kPa}$ 下的在125℃下测量的相位角;
- (iv) 80至120mu的在125℃下测量的门尼大粘度; 和

(v) 550至3200 μ .sec的在125℃下测量的门尼松弛面积。

11.通过根据权利要求1-9中任一项所述的聚合方法生产的共聚物,所述聚合方法包括在均相中使乙烯和丙烯与包含活化剂和第4族双(酚盐)催化剂化合物的催化剂体系接触,其中所述第4族双(酚盐)催化剂化合物包含金刚烷-1-基、取代的金刚烷-1-基或两者,并且其中聚合方法在存在添加氢气的情况下在120℃或更高的温度下进行,以生产具有以下的聚合物:

(i) 50至65mol%乙烯;

(ii) 0.8-0.9的 g'_{vis} ;

(iii) 35至40 μ 的在125℃下测量的门尼大粘度;

(iv) 300-400 μ .sec的在125℃下测量的门尼松弛面积。

使用过渡金属双(酚盐)催化剂络合物获得的聚乙烯组合物及生产该聚乙烯组合物的均相方法

- [0001] 发明人:Peijun Jiang,Jo Ann M.Canich,John R.Hagadorn
- [0002] 优先权
- [0003] 本申请要求2020年2月11日提交的USSN 62/972,936的优先权和权益。
- [0004] 相关申请的交叉引用
- [0005] 本发明与以下申请相关:
- [0006] 1) 2020年2月11日提交的USSN 16/788,022;
- [0007] 2) 2020年2月11日提交的USSN 16/788,088;
- [0008] 3) 2020年2月11日提交的USSN 16/788,124;
- [0009] 4) 2020年2月11日提交的USSN 16/787,909;
- [0010] 5) 2020年2月11日提交的USSN 16/787,837;
- [0011] 6) 题目为“Propylene Copolymers Obtained Using Transition Metal Bis (Phenolate)Catalyst Complexes and Homogeneous Process for Production Thereof”的同时提交的PCT申请号PCT/US2020/____(代理人案号2020EM048);
- [0012] 7) 题目为“Propylene Polymers Obtained Using Transition Metal Bis (Phenolate)Catalyst Complexes and Homogeneous Process for Production Thereof”的同时提交的PCT申请号PCT/US/2020____(代理人案号2020EM049);和
- [0013] 8) 题目为“Ethylene-Alpha-Olefin-Diene Monomer Copolymers Obtained Using Transition Metal Bis (Phenolate)Catalyst Complexes and Homogeneous Process for Production Thereof”的同时提交的PCT申请号PCT/US/2020____(代理人案号2020EM050)。

发明领域

[0014] 本发明涉及使用包含第4族双(酚盐)络合物的新型催化剂化合物制备的聚乙烯组合物,包含这样的聚乙烯组合物的组合物和制备这样的共聚物的方法。

[0015] 发明背景

[0016] 通过共聚乙烯与 α -烯烃共聚单体例如丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯来合成聚乙烯树脂。这种共聚导致沿着聚合物主链具有许多短链分支(SCB)的基于乙烯的共聚物。例如,丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯共聚单体的并入导致沿着聚合物主链的甲基(1个碳)、乙基(2个碳)、丁基(4个碳)或己基(6个碳)分支。短链分支的链长度对最终使用性质和可加工性有影响。支化对PE性质的影响取决于分支的长度和数量。小于大约40个碳原子的短链分支(SCB)干扰晶体结构的形成。短分支主要影响机械性质、热性质和光学性质。例如吹塑膜性能的应用还受跨分子量分布(MWD)的共聚单体组成分布(CCD)(还经常被称作短链分支分布(SCBD))影响。LLDPE具有高耐冲击性但难以加工,因此LLDPE可受益于添加较长链共聚单体。长链分支(LCB)结构是为了改进熔体强度和可加工性探究的另一属性。

[0017] 聚乙烯(PE)和含有聚乙烯的组合物可用于许多应用,例如膜、纤维、模塑或热成型

制品、管涂层等。用于制备这样产品的聚合物材料和聚合物材料加工性的改进可协同地使最终使用产品更有商业吸引力。然而,最佳性能通常是一个属性与另一之间的折衷。

[0018] 许多人对改变这样的聚烯烃的结构有兴趣,希望获得新的且更好的性质组合,例如熔体强度、劲度、收缩和光学性质。此外,高光学透明度、大的熔体强度、膜泡稳定性和好的挤出特性对于吹塑膜例如对于可热密封的吹塑膜而言是关键的。然而,由聚乙烯组合物制成的广泛的膜仍缺少某些性质(例如大的拉伸和冲击强度、抗穿刺性、优异的光学性质和一流的密封性质)。改进的强度性质,与优异的可拉性一起将允许吹塑膜应用(例如作为袋)膜厚减小。

[0019] 已探索催化剂设计、聚合物反应工程和聚合物工艺技术以生产新型聚烯烃材料来满足高度多样化工业的需要。催化剂设计在控制聚乙烯的分子结构并因此材料性质和可加工性方面起关键作用。目前聚乙烯市场中使用齐格勒-纳塔(ZN)型催化剂和茂金属型催化剂制备的产品占主导。这些聚乙烯产品的优化几乎总涉及使用多个反应器和/或多种催化剂的方法。任一策略都趋于复杂和成本高。因此,有兴趣寻找提高催化剂的商业可用性并允许生产具有改进性质的聚合物的新的催化剂体系。

[0020] 用于烯烃聚合的催化剂可基于双(酚盐)络合物作为催化剂前体,其通常通过铝氧烷或含有非配位阴离子的活化剂活化。双(酚盐)络合物的实例可发现于以下参考文献:

[0021] KR 2018-022137(LG Chem.)描述双(甲基苯基酚盐)吡啶的过渡金属络合物。

[0022] US 7,030,256 B2(Symyx Technologies,Inc.)描述桥连的双芳族配体、催化剂、聚合方法及其聚合物。

[0023] US 6,825,296(University of Hong Kong)描述双(酚盐)配体的过渡金属络合物,其以两个6元环与金属配位。

[0024] US 7,847,099(California Institute of Technology)描述双(酚盐)配体的过渡金属络合物,其以两个6元环与金属配位。

[0025] WO 2016/172110(Univation Technologies)描述三齿双(酚盐)配体的络合物,其特征为非环状醚或硫醚给体。

[0026] 其它感兴趣的参考文献包括:Baier,M.C.等人,“Post-Metallocenes in the Industrial Production of Polyolefins,”*Angew.Chem.Int.Ed.*2014,53,9722-9744;和Golisz和Bercaw,“Synthesis of Early Transition Metal Bisphenolate Complexes and Their Use as Olefin Polymerization Catalysts,”*Macromolecules* 2009,42,8751-8762。

[0027] 此外,有利的是在升高的温度下进行商业溶液聚合反应。通常阻止进行这样的高温聚合的两个主要催化剂限制是催化剂效率和所生产的聚合物的分子量,因为这两个因素都随升高的温度降低。适合于在生产聚乙烯共聚物中使用的典型茂金属催化剂具有相对有限的分子量能力,其需要低的工艺温度实现期望的低熔体流动速率产物。

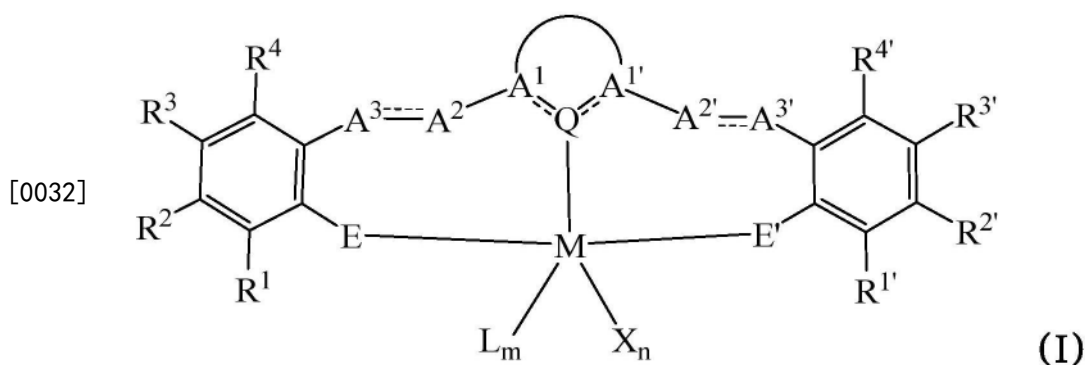
[0028] 本文和在2020年2月11日提交的题目为“Transition Metal Bis(Phenolate) Complexes and Their Use as Catalysts for Olefin Polymerization,”(代理人案卷号2020EM045)的相关的USN16/787,909描述的新开发的单中心催化剂具有在升高的聚合温度下生产高分子量聚合物的能力。除了其它方面,这些催化剂当与各种类型的活化剂配对并使用在溶液方法中时,可生产具有塑性体性质例如较低 T_m 与好的分子量的聚乙烯组合

物。此外,催化剂活性高,这促进在商业相关工艺条件中使用。这种新的方法提供具有扩展的熔体流动速率范围并可在聚合物生产期间以提高的反应器生产量和在较高聚合温度下生产的新共聚物。

[0029] 发明概述

[0030] 本发明涉及聚乙烯组合物例如乙烯和 C_3 - C_8 烯烃共聚物和包含这样的共聚物的共混物,其中聚乙烯组合物在溶液方法中使用二阴离子三齿配体的过渡金属催化剂络合物制备,所述二阴离子三齿配体特征为中心中性杂环路易斯碱和两个酚盐给体,其中三齿配体与金属中心配位以形成两个八元环。本文描述的共聚物和聚合物的组合物优选含有大于20mol%乙烯,与80mol%或更小的任选的 C_3 或更高级 α -烯烃共聚单体含量。

[0031] 本发明还涉及聚乙烯组合物例如乙烯和 C_3 - C_{12} 共聚物(例如乙烯-辛烯)共聚物,和包含这样的共聚物的共混物,其中聚乙烯组合物在溶液方法中使用由式(I)表示的双(酚盐)络合物制备:



[0033] 其中:

[0034] M是第3-6族过渡金属或镧系元素;

[0035] E和E'每个独立地为O、S或 NR^9 ,其中 R^9 独立地为氢、 C_1 - C_{40} 烷基、 C_1 - C_{40} 取代的烷基或含杂原子基团;

[0036] Q是与金属M形成配位键的第14、15或16族原子;

[0037] $A^1QA^{1'}$ 是经由3-原子桥连接 A^2 与 $A^{2'}$ 的含有4-40个非氢原子的杂环路易斯碱的一部分,其中Q是3-原子桥的中心原子, A^1 和 $A^{1'}$ 独立地为C、N或C(R^{22}),其中 R^{22} 选自氢、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 取代的烷基;

[0038] $A^3 \text{---} A^2$ 是经由2-原子桥连接 A^1 与E-键合的芳族基团的含有2-40个非氢原子的二价基团;

[0039] $A^{2'} \text{---} A^{3'}$ 是经由2-原子桥连接 $A^{1'}$ 与E'-键合的芳族基团的含有2-40个非氢原子的二价基团;

[0040] L是中性路易斯碱;

[0041] X是阴离子配体;

[0042] n是1、2或3;

[0043] m是0、1或2;

[0044] n+m不大于4;

[0045] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 和 $R^{4'}$ 中每个独立地为氢、 C_1 - C_{40} 烷基、 C_1 - C_{40} 取代的烷基、杂

原子或含杂原子的基团,或 R^1 和 R^2 、 R^2 和 R^3 、 R^3 和 R^4 、 R^1 和 R^2 、 R^2 和 R^3 、 R^3 和 R^4 中一者或多者可以接合从而形成一个或多个取代的烃基环、未取代的烃基环、取代的杂环的环或未取代的杂环的环,每个具有5个、6个、7个或8个环原子,并且其中环上的取代基可接合从而形成额外的环;

[0046] 任何两个L基团可以接合在一起从而形成双齿路易斯碱;

[0047] X基团可以与L基团接合从而形成单阴离子双齿基团;

[0048] 任何两个X基团可以接合在一起从而形成二阴离子配体基团。

[0049] 本发明还涉及聚合烯烃的溶液相方法,包括使如本文描述的催化剂化合物与活化剂、乙烯和一种或多种共聚单体接触。本发明还涉及通过本文描述的方法生产的聚乙烯组合物。

[0050] 定义

[0051] 就本发明及其权利要求书的目的而言,应使用以下定义:

[0052] 使用如Chemical and Engineering News,63 (5),第27页(1985)中描述的周期表族的新编号方案。因此,“第4族金属”是来自周期表第4族的元素例如Hf、Ti或Zr。

[0053] “催化剂生产率”是使用已知数量的聚合催化剂生产的聚合物的质量的量度。典型地,“催化剂生产率”以kg的聚合物/kg的催化剂或克的聚合物/mmol的催化剂等单位表示。如果没有规定单位,则“催化剂生产率”以kg的聚合物/克的催化剂的单位计。为了计算催化剂生产率,仅使用催化剂的过渡金属组分的重量(即省略活化剂和/或助催化剂)。“催化剂活性”是对于间歇和半间歇聚合而言使用已知数量的聚合催化剂/单位时间生产的聚合物的质量的量度。典型地,“催化剂活性”以(g的聚合物)/(mmol的催化剂)/小时或(kg的聚合物)/(mmol的催化剂)/小时等的单位表示。如果没有规定单位,则“催化剂活性”以(g的聚合物)/(mmol的催化剂)/小时的单位计。

[0054] “转化率”是聚合中转化为聚合物产物的单体的百分比,并且报道为%并且基于聚合物收率、聚合物组成和加料至反应器中的单体的量计算。

[0055] “烯烃(olefin)”或者被称作“烯(alkene)”是具有至少一个双键的线性、支化或环状的碳和氢的化合物。就本说明书和所附权利要求书的目的而言,当聚合物或共聚物被称作包含烯烃时,在这样的聚合物或共聚物中存在的烯烃是该烯烃的经聚合的形式。例如,当共聚物据称具有35重量%至55重量%的“乙烯”含量时,应理解该共聚物中的单体(mer)单元衍生自聚合反应中的乙烯,并且所述衍生单元以基于所述共聚物的重量的35重量%至55重量%存在。“聚合物”具有两个或更多个相同或不同单体单元。“均聚物”是具有相同单体单元的聚合物。“共聚物”是具有彼此不同的两种或更多种单体单元的聚合物。“三元共聚物”是具有彼此不同的三种单体单元的聚合物。因此,如本文使用的,共聚物的定义包括三元共聚物等。用于指代单体单元的“不同的”表示单体单元彼此相差至少一个原子或是同分异构上不同的。“乙烯聚合物”或“乙烯共聚物”是包含至少50摩尔%乙烯衍生单元的聚合物或共聚物,“丙烯聚合物”或“丙烯共聚物”是包含至少50摩尔%丙烯衍生单元的聚合物或共聚物,等等。聚乙烯组合物包含乙烯聚合物或乙烯共聚物。

[0056] 乙烯应认为是 α -烯烃。

[0057] 除非另外规定,术语“ C_n ”意指每个分子具有n个碳原子的烃(一种或多种),其中n是正整数。

[0058] 术语“烃”意指一类含有与碳键合的氢的化合物,并且涵盖(i)饱和的烃化合物、(ii)不饱和的烃化合物和(iii)烃化合物(饱和的和/或不饱和的)的混合物,包括具有不同n值的烃化合物的混合物。同样,“C_m-C_y”基团或化合物是指包含其总数在m-y范围内的碳原子的基团或化合物。因此,C₁-C₅₀烷基基团是指包含其总数在1-50范围内的碳原子的烷基基团。

[0059] 术语“基团”、“自由基”和“取代基”可以互换使用。

[0060] 术语“烃基基团(hydrocarbyl radical)”、“烃基基团(hydrocarbyl group)”或“烃基”可以互换使用并定义为意指仅由氢和碳原子组成的基团。优选的烃基是C₁-C₁₀₀基团,其可以是线性、支化或环状的,并且当是环状时可以是芳族或非芳族的。这样的基团的实例包括但不限于烷基基团例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、辛基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环辛基等,芳基基团例如苯基、苄基、萘基等。

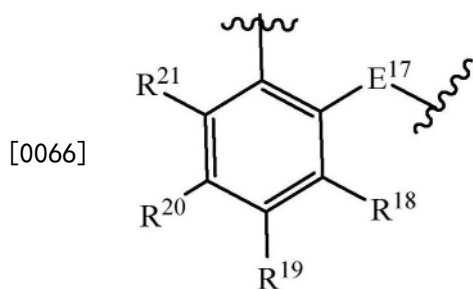
[0061] 除非另外表明,(例如“取代的烃基”的定义等),术语“取代的”意指至少一个氢原子已被至少一个非氢基团,例如烃基基团、杂原子或含有杂原子的基团,例如卤素(例如Br、Cl、F或I)或至少一个官能团例如-NR*₂、-OR*、-SeR*、-TeR*、-PR*₂、-AsR*₂、-SbR*₂、-SR*、-BR*₂、-SiR*₃、-GeR*₃、-SnR*₃、-PbR*₃、-(CH₂)_q-SiR*₃等代替,其中q是1至10和每个R*独立地是氢、烃基或卤代烃基,并且两个或更多个R*可以接合在一起以形成取代或未取代的完全饱和、部分不饱和或芳族的环状或多环的环结构,或其中至少一个杂原子已插入烃基环内。

[0062] 术语“取代的烃基”意指这样的烃基基团,其中烃基基团的至少一个氢原子已被至少至少一个杂原子(例如卤素例如Br、Cl、F或I)或含有杂原子的基团(例如官能团例如-NR*₂、-OR*、-SeR*、-TeR*、-PR*₂、-AsR*₂、-SbR*₂、-SR*、-BR*₂、-SiR*₃、-GeR*₃、-SnR*₃、-PbR*₃、-(CH₂)_q-SiR*₃等,其中q是1至10并且每个R*独立地是氢、烃基或卤代烃基,并且两个或更多个R*可以接合在一起以形成取代或未取代的完全饱和、部分不饱和或芳族的环状或多环环结构)取代,或其中至少一个杂原子已插入烃基环内。

[0063] 术语“芳基”或“芳基基团”意指芳族环(通常由6个碳原子组成)及其取代变体,例如苯基、2-甲基-苯基、二甲苯基、4-溴-二甲苯基。同样,杂芳基意指其中环碳原子(或两个或三个环碳原子)已被杂原子例如N、O或S代替的芳基基团。如本文使用的,术语“芳族”还指假芳族杂环,其为具有与芳族杂环配体类似的性质和结构(几乎平面),但按定义不是芳族的杂环取代基。

[0064] 术语“取代的芳基”意指具有被烃基、取代的烃基、杂原子或含有杂原子的基团代替的1个或多个氢基团的芳基基团。

[0065] “取代的酚盐”是这样的酚盐基团,其中2、3、4、5和/或6位置的至少一个、两个、三个、四个或五个氢原子已被至少一个非氢基团,例如烃基基团、杂原子或含有杂原子的基团,例如卤素(例如Br、Cl、F或I)或至少一个官能团例如-NR*₂、-OR*、-SeR*、-TeR*、-PR*₂、-AsR*₂、-SbR*₂、-SR*、-BR*₂、-SiR*₃、-GeR*₃、-SnR*₃、-PbR*₃、-(CH₂)_q-SiR*₃等代替,其中q是1至10和每个R*独立地是氢、烃基或卤代烃基,并且两个或更多个R*可以接合在一起以形成取代或未取代的完全饱和、部分不饱和或芳族的环状或多环的环结构,其中1位置是酚盐基团(Ph-O-、Ph-S-和Ph-N(R^ˆ)-基团,其中R^ˆ是氢、C₁-C₄₀烃基、C₁-C₄₀取代的烃基、杂原子或含有杂原子的基团)。优选地,本文描述的催化剂化合物中的“取代的酚盐”基团由下式表示:



[0067] 其中 R^{18} 是氢、 C_1-C_{40} 烃基(例如 C_1-C_{40} 烷基)或 C_1-C_{40} 取代的烃基、杂原子或含杂原子的基团, E^{17} 是氧、硫或 NR^{17} ,和 R^{17} 、 R^{19} 、 R^{20} 和 R^{21} 中每个独立地选自氢、 C_1-C_{40} 烃基(例如 C_1-C_{40} 烷基)或 C_1-C_{40} 取代的烃基、杂原子或含杂原子的基团,或 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 和 R^{21} 中两个或更多个接合在一起以形成 C_4-C_{62} 环状或多环的环结构或它们的组合,并且波浪线显示取代的酚盐基团与催化剂化合物的其余部分形成键的位置。

[0068] “烷基取代的酚盐”是这样的酚盐基团,其中2、3、4、5和/或6位置的至少一个、两个、三个、四个或五个氢原子已被至少一个烷基基团例如 C_1-C_{40} 或者 C_2-C_{20} 或者 C_3-C_{12} 烷基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、辛基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环辛基、金刚烷基等(包括它们的取代类似物)代替。

[0069] “芳基取代的酚盐”是这样的酚盐基团,其中2、3、4、5和/或6位置的至少一个、两个、三个、四个或五个氢原子已被至少一个芳基基团例如 C_1-C_{40} 或者 C_2-C_{20} 或者 C_3-C_{12} 芳基例如苯基、4-氟苯基、2-甲基苯基、2-丙基苯基、2,6-二甲基苯基、均三甲苯基、2-乙基苯基、萘基等(包括它们的取代类似物)代替。

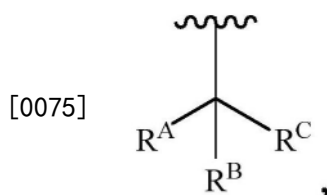
[0070] 术语“环原子”意指作为环状环结构的一部分的原子。根据这个定义,苣基基团具有六个环原子而四氢呋喃具有5个环原子。

[0071] 杂环的环(还称作杂环的)是在环结构中具有杂原子的环,与“杂原子取代的环”相反,在后者中环原子上的氢被杂原子代替。例如,四氢呋喃是杂环的环而4-N,N-二甲基氨基-苯基是杂原子取代的环。取代的杂环的环意为具有1个或多个被烃基、取代的烃基、杂原子或含有杂原子的基团代替的氢基团的杂环的环。

[0072] 取代的烃基环意为包含碳和氢原子,具有1个或多个被烃基、取代的烃基、杂原子或含有杂原子的基团代替的氢基团的环。

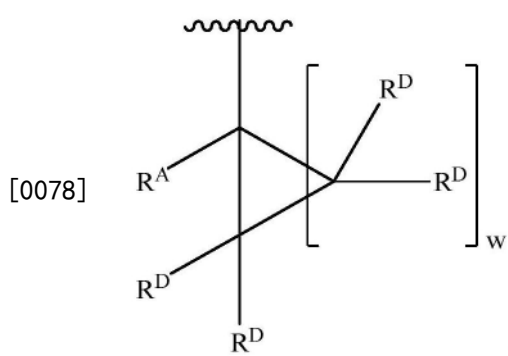
[0073] 就本公开内容的目的而言,关于催化剂化合物(例如取代的双(酚盐)催化剂化合物),术语“取代的”意指氢原子已被烃基基团、杂原子或含有杂原子的基团,例如卤素(例如Br、Cl、F或I)或至少一个官能团例如 $-NR^*_2$ 、 $-OR^*$ 、 $-SeR^*$ 、 $-TeR^*$ 、 $-PR^*_2$ 、 $-AsR^*_2$ 、 $-SbR^*_2$ 、 $-SR^*$ 、 $-BR^*_2$ 、 $-SiR^*_3$ 、 $-GeR^*_3$ 、 $-SnR^*_3$ 、 $-PbR^*_3$ 、 $-(CH_2)_q-SiR^*_3$ 等代替,其中q是1至10和每个 R^* 独立地是氢、烃基或卤代烃基,并且两个或更多个 R^* 可以接合在一起以形成取代或未取代的完全饱和、部分不饱和/或芳族的环状或多环的环结构,或其中至少一个杂原子已经插入烃基环内。

[0074] 叔烃基基团拥有与三个其它碳原子键合的碳原子。当烃基团是烷基基团时,叔烃基基团还被称作叔烷基基团。叔烃基基团的实例包括叔丁基、2-甲基丁-2-基、2-甲基己-2-基、2-苯基丙-2-基、2-环己基丙-2-基、1-甲基环己基、1-金刚烷基、双环[2.2.1]庚-1-基等。叔烃基基团可由式A说明:



[0076] 其中 R^A 、 R^B 和 R^C 是可以任选彼此键合的烃基基团或取代的烃基基团,并且波浪线显示叔烃基基团彼此形成键的位置。

[0077] 环状的叔烃基基团定义为形成至少一个脂环族(非芳族)环的叔烃基基团。环状的叔烃基基团还被称作脂环族叔烃基基团。当烃基基团是烷基基团时,环状的叔烃基基团还被称作环状的叔烷基基团或脂环族叔烷基基团。环状的叔烃基基团的实例包括1-金刚烷基、1-甲基环己基、1-甲基环戊基、1-甲基环辛基、1-甲基环癸基、1-甲基环十二烷基、双环[3.3.1]壬-1-基、双环[2.2.1]庚-1-基、双环[2.3.3]己-1-基、双环[1.1.1]戊-1-基、双环[2.2.2]辛-1-基等。环状的叔烃基基团可由式B说明:



[0079] 其中 R^A 是烃基基团或取代的烃基基团,每个 R^D 独立地为氢或烃基基团或取代的烃基基团, w 是1-约30的整数,和 R^A 、和一个或多个 R^D 和两个或更多个 R^D 可以任选彼此键合以形成额外的环。

[0080] 当环状的叔烃基基团含有多于一个脂环族环时,它可被称作多环的叔烃基基团或如果烃基基团是烷基基团,它可以被称作多环的叔烷基基团。

[0081] 在本公开内容中术语“烷基基团”和“烷基”可互换使用。就本公开内容的目的而言,“烷基基团”被定义为 C_1 - C_{100} 烷基,其可以是线性、支化或环状的。这样的基团的实例可包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、辛基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环辛基等,包括它们的取代类似物。取代的烷基基团是这样的基团,其中烷基基团的至少一个氢原子已被至少一个非氢基团,例如烃基基团、杂原子或含有杂原子的基团,例如卤素(例如Br、Cl、F或I)或至少一个官能团例如 $-NR^*_2$ 、 $-OR^*$ 、 $-SeR^*$ 、 $-TeR^*$ 、 $-PR^*_2$ 、 $-AsR^*_2$ 、 $-SbR^*_2$ 、 $-SR^*$ 、 $-BR^*_2$ 、 $-SiR^*_3$ 、 $-GeR^*_3$ 、 $-SnR^*_3$ 、 $-PbR^*_3$ 、 $-(CH_2)_q-SiR^*_3$ 等取代,其中 q 是1至10和每个 R^* 独立地是氢、烃基或卤代烃基,并且两个或更多个 R^* 可以接合在一起以形成取代或未取代的完全饱和、部分不饱和或芳族的环状或多环的环结构,或其中至少一个杂原子已插入烃基环内。

[0082] 当存在指定的烷基、烯基、烷氧基或芳基基团的异构体(例如正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基)时,提到该基团的一个成员(例如正丁基)应明确地公开该族中的剩余异构体(例如异丁基、仲丁基和叔丁基)。同样,在没有规定特定异构体(例如丁基)的情况下提到烷基、烯基、烷氧基或芳基基团明确地公开了所有异构体(例如正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基)。

基)。

[0083] 如本文使用的, M_n 是数均分子量, M_w 是重均分子量, 和 M_z 是 z 均分子量, 重量%是重量百分比并且mol%是摩尔百分比。分子量分布(MWD), 还被称作多分散性指数(PDI), 定义为 M_w 除以 M_n 。除非另外指出, 所有分子量单位(例如 M_w 、 M_n 、 M_z)是 g/mol (g mol^{-1})。

[0084] 本文可以使用以下缩写: Me是甲基, Et是乙基, Pr是丙基, cPr是环丙基, nPr是正丙基, iPr是异丙基, Bu是丁基, nBu是正丁基, iBu是异丁基, sBu是仲丁基, tBu是叔丁基, Oct是辛基, Ph是苯基, MAO是甲基铝氧烷, dme (还称作DME) 是1,2-二甲氧基乙烷, p-tBu是对-叔丁基, TMS是三甲基甲硅烷基, TIBAL是三异丁基铝, TNOA和TNOAL是三(正辛基)铝, p-Me是对-甲基, Bn是苄基(即 CH_2Ph), THF (还称作thf) 是四氢呋喃, RT是室温(并且除非另外指出是23 $^{\circ}\text{C}$), toI是甲苯, EtOAc是乙酸乙酯, Cbz是苄唑, Cy是环己基, h是小时和min是分钟。

[0085] “催化剂体系”是包含至少一种催化剂化合物和至少一种活化剂的组合。当使用“催化剂体系”来描述活化之前的这样的对时, 意指与活化剂和任选助活化剂一起的未活化的催化剂络合物(前催化剂)。当它用于描述活化之后的这一对时, 意指活化的络合物和活化剂或其它电荷平衡的结构部分。过渡金属化合物可以是中性的(如在前催化剂中), 或具有抗衡离子的带电物质(如在活化的催化剂体系中)。就本发明及其权利要求书的目的而言, 当催化剂体系被描述为包含组分的中性稳定形式时, 本领域普通技术人员将充分理解组分的离子形式是与单体反应而产生聚合物的形式。聚合催化剂体系是可将单体聚合为聚合物的催化剂体系。

[0086] 在本文的描述中, 可以将催化剂描述为催化剂、催化剂前体、前催化剂化合物、催化剂化合物或过渡金属化合物, 并且这些术语可以互换使用。

[0087] “阴离子配体”是向金属离子提供一对或多对电子的带负电的配体。术语“阴离子给体”与“阴离子配体”可以互换使用。在本发明的上下文中阴离子给体的实例包括但不限于甲基、氯基、氟基、烷氧基、芳氧基、烷基、烯基、硫醇盐、羧酸盐、氨基(amido)、甲基、苄基、氢基、脒基、氨基(amide)和苯基。两个阴离子给体可以接合以形成二阴离子基团。

[0088] “中性路易斯碱”或“中性给体基团”是向金属离子提供一对或多对电子的不带电的(即中性的)基团。中性路易斯碱的非限制性实例包括醚、硫醚、胺、膦、乙醚、四氢呋喃、二甲基硫醚、三乙基胺、吡啶、烯烃、炔烃、丙二烯和碳烯(carbene)。路易斯碱可以接合在一起以形成二齿或三齿路易斯碱。

[0089] 就本发明及其权利要求书的目的而言, 酚盐给体包括Ph-O $^-$ 、Ph-S $^-$ 和Ph-N(R $^+$) $^-$ 基团, 其中R $^+$ 是氢、 C_1 - C_{40} 烷基、 C_1 - C_{40} 取代的烷基、杂原子或含杂原子的基团, 和Ph是任选取代的苯基。

[0090] 详细描述

[0091] 本发明涉及溶液方法和使用包含特征是中心中性给体基团和两个酚盐给体的二阴离子三齿配体的过渡金属络合物的新的催化剂族制备的聚乙烯组合物, 其中三齿配体与金属中心配位以形成两个八元环。在这类络合物中, 中心中性给体是杂环基团是有利的。杂环基团在相对杂原子的 α 位置缺少氢是特别有利的。在这类络合物中, 酚盐被一种或多种环状的叔烷基取代基取代也是有利的。环状的叔烷基取代的酚盐的使用显示改进这些催化剂生产高分子量聚合物的能力。

[0092] 本文可用的取代的双(酚盐)配体(例如金刚烷基取代的双(酚盐)配体)的络合物

当与活化剂例如非配位阴离子或铝氧烷活化剂组合时形成活性烯烃聚合催化剂。可用的双(芳基酚盐)吡啶络合物包含与第4族过渡金属配位的三齿双(芳基酚盐)吡啶配体,形成两个八元环。

[0093] 本发明还涉及使用包含以下的金属络合物生产聚乙烯组合物的溶液方法:选自第3-6族或镧系元素金属的金属,和含有两个阴离子给体基团和中性路易斯碱给体的三齿二阴离子配体,其中中性路易斯碱给体共价键合在两个阴离子给体之间,并且其中金属-配体络合物特征是一对8元金属环状物环。

[0094] 本发明涉及在制备聚乙烯组合物的溶液方法中使用的催化剂体系,包含活化剂和一种或多种如本文描述的催化剂化合物。

[0095] 本发明还涉及使用本文描述的催化剂化合物聚合烯烃的溶液方法(优选在较高温度下),包括使乙烯和一种或多种烯烃共聚单体与包含活化剂和本文描述的催化剂化合物的催化剂体系接触。

[0096] 本公开内容还涉及催化剂体系,其包含如本文所述活化剂化合物和过渡金属化合物,涉及这样的活化剂化合物用于活化催化剂体系中的过渡金属化合物用于聚合乙烯和烯烃共聚单体的用途,并且涉及聚合所述烯烃的方法,该方法包括在聚合条件下使乙烯和一种或多种烯烃共聚单体与包含过渡金属化合物和活化剂化合物的催化剂体系接触,其中不存在芳族溶剂例如甲苯(例如相对于活化剂的摩尔数以0mol%存在,供选择地以小于1mol%存在,优选催化剂体系、聚合反应和/或产生的聚合物不含可检测的芳族烃溶剂例如甲苯)。

[0097] 本文生产的聚乙烯组合物优选含有0ppm(或者小于1ppm或者小于100ppm或者小于500ppm)的芳族烃,例如甲苯。优选地,本文产生的聚乙烯组合物含有0ppm(或者小于1ppm)的甲苯。

[0098] 本文使用的催化剂体系优选含有0ppm(或者小于1ppm)的芳族烃。优选地,本文使用的催化剂体系含有0ppm(或者小于1ppm)的甲苯。

[0099] 催化剂化合物

[0100] 术语“催化剂”、“化合物”、“催化剂化合物”和“络合物”可以互换使用以描述当与合适的活化剂组合时形成烯烃聚合催化剂的过渡金属或镧系元素金属络合物。

[0101] 本发明的催化剂络合物包含选自元素周期表的第3、4、5或6族或镧系元素金属的金属,含有两个阴离子给体基团和中性杂环的路易斯碱给体的三齿二阴离子配体,其中杂环的给体在两个阴离子给体之间共价连接。优选地,二阴离子三齿配体特征是中心杂环的给体基团和两个酚盐给体,和三齿配体与金属中心配位以形成两个八元环。

[0102] 金属优选选自第3、4、5或6族元素。优选地金属M是第4族金属;最优选地,金属M是锆或铪。

[0103] 优选地杂环的路易斯碱给体特征为氮或氧给体原子。优选的杂环基团包括吡啶、吡嗪、嘧啶、三嗪、噻唑、咪唑、噻吩、噁唑、噻唑、呋喃的衍生物,和它们的取代变体。优选地杂环的路易斯碱在相对给体原子的 α 位置缺少氢(一个或多个)。特别优选的杂环的路易斯碱给体包括吡啶、3-取代的吡啶和4-取代的吡啶。

[0104] 三齿二阴离子配体的阴离子给体可以是芳基硫醇盐、酚盐或N-酰苯胺(amilide)。优选的阴离子给体是酚盐。优选的是三齿二阴离子配体与金属中心配位以形成缺少对称的

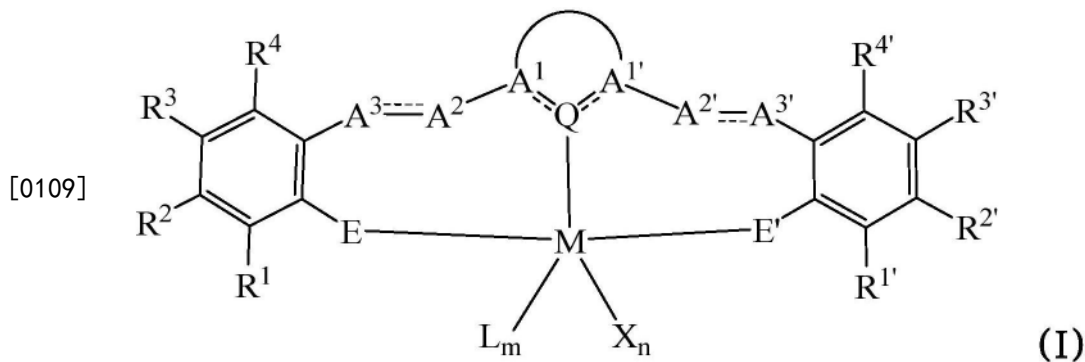
镜像平面的络合物。优选的是三齿二阴离子配体与金属中心配位以形成具有对称的二重旋转轴的络合物；当确定双(酚盐)络合物的对称性时仅考虑金属和二阴离子三齿配体(即忽略剩余的配体)。

[0105] 可用于本发明的双(酚盐)配体包括二阴离子多齿配体,其特征为两个阴离子酚盐给体。优选地,双(酚盐)配体是以形成一对8元金属环状物环的方式与金属M配位的三齿二阴离子配体。优选的双(酚盐)配体围绕金属以形成具有2重旋转轴的络合物,因此赋予络合物 C_2 对称性。 C_2 几何形状和8元金属环状物环是这些络合物的特征,这使得它们对于生产聚烯烃,特别是全同立构聚(α -烯烃)而言是有效的催化剂组分。如果配体以络合物具有镜面(C_s)对称性的方式与金属配位,则催化剂将预期仅产生无规立构的聚(α -烯烃),这些对称性-反应性规律总结在Bercaw在Macromolecules 2009,42,8751-8762。本发明络合物的一对8元金属环状物环也是有利于催化剂活性、温度稳定性和单体连接的等规选择性(isoselectivity)的显著特征。已知特征为较小6元金属环状物环的相关第4族络合物(Macromolecules 2009,42,8751-8762)在烯烃聚合中使用形成 C_2 和 C_s 对称络合物的混合物并因此不太适合生产高度全同立构的聚(α -烯烃)。

[0106] 本发明中含有氧给体基团(即在式(I)中 $E=E'=\text{氧}$)的双(酚盐)给体优选被烷基、取代的烷基、芳基或其它基团取代。有利的是在与氧给体原子相邻的环位置取代每个酚盐基团。优选的是与氧给体原子相邻位置处的取代是含有1-20个碳原子的烷基基团。优选的是紧挨着氧给体原子位置处的取代是具有一个或多个五元或六元环的非芳族环状烷基基团。优选的是紧挨着氧给体原子位置处的取代是环状的叔烷基基团。高度优选的是紧挨着氧给体原子位置处的取代是金刚烷-1-基或取代的金刚烷-1-基。

[0107] 中性杂环的路易斯碱给体经由接合杂环的路易斯碱与酚盐基团的“连接基团”共价键合在两个阴离子给体之间。“连接基团”由式(I)中的(A^3A^2)和($A^2'A^3'$)表示。每个连接基团的选择可以影响催化剂性能例如生产的聚(α -烯烃)的立构规整度。每个连接基团通常是两原子长度的 C_2 - C_{40} 二价基团。一个或两个连接基团可以独立地为亚苯基、取代的亚苯基、杂芳基、亚乙烯基或非环状的二原子长的连接基团。当一个或两个连接基团是亚苯基时,可以选择亚苯基基团上的烷基取代基以优化催化剂性能。通常,一个或两个亚苯基可以是未取代的或可以独立地被 C_1 - C_{20} 烷基,例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基或它们的异构体例如异丙基等取代。

[0108] 本发明还涉及催化剂化合物,和包含这样的化合物的催化剂体系,所述化合物由式(I)表示:



[0110] 其中:

[0111] M是第3、4、5或6族过渡金属或镧系元素(例如Hf、Zr或Ti);

[0112] E和E'每个独立地为O、S或NR⁹,其中R⁹独立地为氢、C₁-C₄₀烃基、C₁-C₄₀取代的烃基或含杂原子优选O的基团,优选E和E'都是O;

[0113] Q是与金属M形成配位键的第14、15或16族原子,优选地Q是C、O、S或N,更优选Q是C、N或O,最优选Q是N;

[0114] A¹QA^{1'}是经由3-原子桥连接A²与A^{2'}的含有4-40个非氢原子的杂环的路易斯碱的一部分,其中Q是3-原子桥的中心原子(与接合A¹和A^{1'}的曲线组合的A¹QA^{1'}表示杂环的路易斯碱),A¹和A^{1'}独立地为C、N或C(R²²),其中R²²选自氢、C₁-C₂₀烃基、和C₁-C₂₀取代的烃基。优选地,A¹和A^{1'}是C;

[0115] A³—A²是经由2-原子桥连接A¹与E-键合芳基基团的含有2-40个非氢原子的二价基团,例如邻-亚苯基、取代的邻-亚苯基、邻-亚芳基(ortho-arene)、亚吡咯基(indolene)、取代的亚吡咯基、苯并噻吩、取代的苯并噻吩、亚吡咯基(pyrroline)、取代的亚吡咯基、噻吩、取代的噻吩、1,2-亚乙基(-CH₂CH₂-)、取代的1,2-亚乙基、1,2-亚乙烯基(-HC=CH-)或取代的1,2-亚乙烯基,优选地A³—A²是二价烃基基团;

[0116] A^{2'}—A^{3'}是经由2-原子桥连接A^{1'}与E'-键合芳基基团的含有2-40个非氢原子的二价基团,例如邻-亚苯基、取代的邻-亚苯基、邻-亚芳基、亚吡咯基、取代的亚吡咯基、苯并噻吩、取代的苯并噻吩、亚吡咯基、取代的亚吡咯基、噻吩、取代的噻吩、1,2-亚乙基(-CH₂CH₂-)、取代的1,2-亚乙基、1,2-亚乙烯基(-HC=CH-)或取代的1,2-亚乙烯基,优选地A^{2'}—A^{3'}是二价烃基基团;

[0117] 每个L独立地为路易斯碱;

[0118] 每个X独立地为阴离子配体;

[0119] n是1、2或3;

[0120] m是0、1或2;

[0121] n+m不大于4;

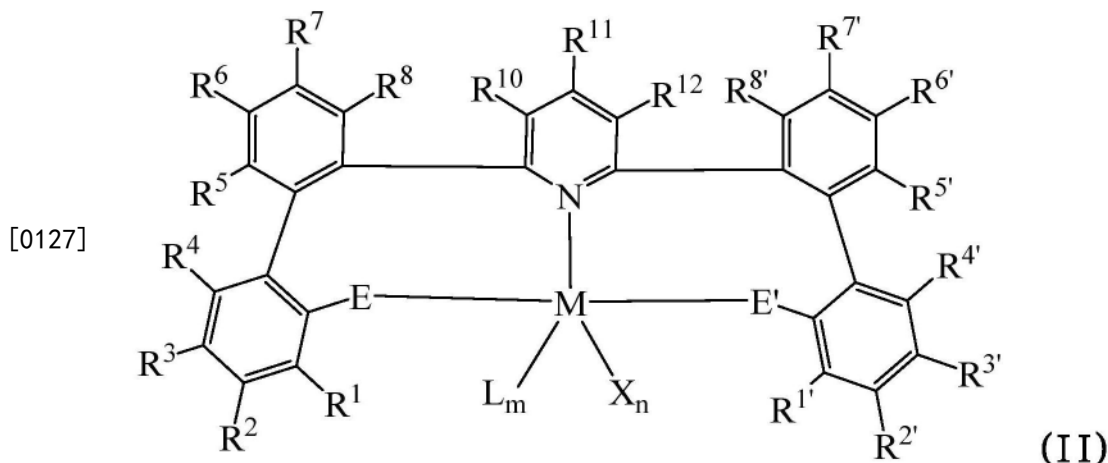
[0122] R¹、R²、R³、R⁴、R^{1'}、R^{2'}、R^{3'}和R^{4'}中每个独立地为氢、C₁-C₄₀烃基、C₁-C₄₀取代的烃基、杂原子或含杂原子的基团(优选R^{1'}和R¹独立地为环状基团例如环状的叔烷基基团),或R¹和R²、R²和R³、R³和R⁴、R^{1'}和R^{2'}、R^{2'}和R^{3'}、R^{3'}和R^{4'}中一者或多者可以接合从而形成一个或多个取代的烃基环、未取代的烃基环、取代的杂环的环或未取代的杂环的环,每个具有5个、6个、7个或8个环原子,并且其中环上的取代基可接合从而形成额外的环;

[0123] 任何两个L基团可以接合在一起从而形成双齿路易斯碱;

[0124] X基团可以与L基团接合从而形成单阴离子双齿基团;

[0125] 任何两个X基团可以接合在一起从而形成二阴离子配体基团。

[0126] 本发明还涉及催化剂化合物,和包含这样的化合物的催化剂体系,所述化合物由式(II)表示:



[0128] 其中:

[0129] M是第3、4、5或6族过渡金属或镧系元素(例如Hf、Zr或Ti)；

[0130] E和E'每个独立地为O、S或NR⁹,其中R⁹独立地为氢、C₁-C₄₀烷基、C₁-C₄₀取代的烷基或含杂原子的基团,优选O,优选E和E'都是O;

[0131] 每个L独立地为路易斯碱:

[0132] 每个X独立地为阴离子配体;

[0133] n是1、2或3;

[0134] m是0、1或2;

[0135] $n+m$ 不大于4;

[0136] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^1 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 和 $R^{4'}$ 中每个独立地为氢、 C_1 - C_{40} 烷基、 C_1 - C_{40} 取代的烷基、杂原子或含杂原子的基团,或 R^1 和 R^2 、 R^2 和 R^3 、 R^3 和 R^4 、 R^1 和 $R^{2'}$ 、 $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 、 $R^{3'}$ 和 $R^{4'}$ 中一者或多者可以接合从而形成一个或多个取代的烷基环、未取代的烷基环、取代的杂环的环或未取代的杂环的环,每个具有5个、6个、7个或8个环原子,并且其中环上的取代基可接合从而形成额外的环;

[0137] 任何两个L基团可以接合在一起从而形成双齿路易斯碱;

[0138] X基团可以与L基团接合从而形成单阴离子双齿基团;

[0139] 任何两个X基团可以接合在一起从而形成二阴离子配体基团;

[0140] R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 中每个独立地为氢、 C_1 - C_{40} 烷基、 C_1 - C_{40} 取代的烷基、杂原子或含杂原子的基团,或 R^5 和 R^6 、 R^6 和 R^7 、 R^7 和 R^8 、 $R^{5'}$ 和 $R^{6'}$ 、 $R^{6'}$ 和 $R^{7'}$ 、 $R^{7'}$ 和 $R^{8'}$ 、 R^{10} 和 R^{11} 或 R^{11} 和 R^{12} 中一者或多者可以接合从而形成一个或多个取代的烷基环、未取代的烷基环、取代的杂环的环或未取代的杂环的环,每个具有5个、6个、7个或8个环原子,并且其中环上的取代基可接合从而形成额外的环。

[0141] 金属M优选选自第3、4、5或6族元素,更优选第4族。最优选地,金属M是锆或钪。

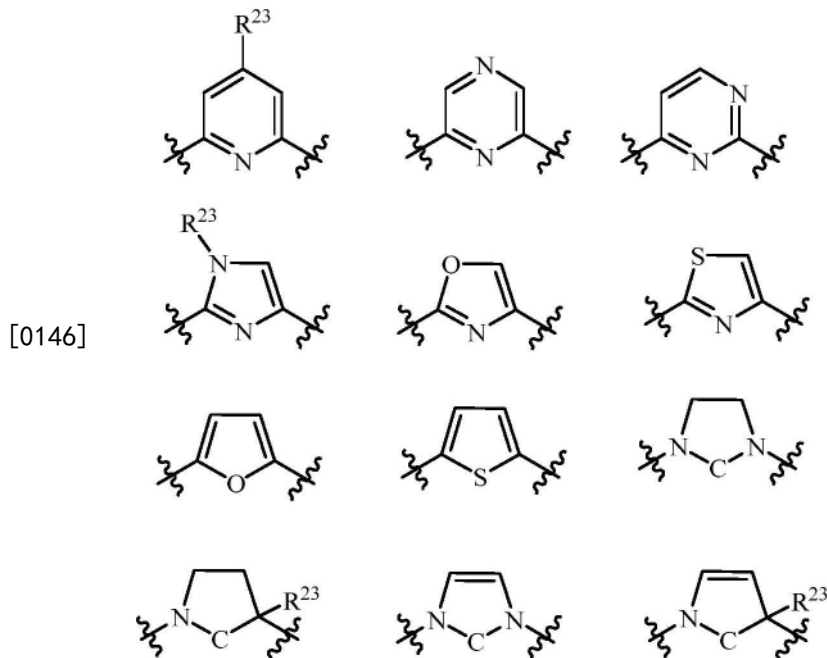
[0142] 中性杂环的路易斯碱(式(I)中)的给体原子Q优选是氮、碳或氧。优选的Q是氮。

[0143] 中性杂环的路易斯碱基团的非限制性实例包括吡啶、吡嗪、嘧啶、三嗪、噻唑、咪唑、噻吩、噁唑、噻唑、呋喃的衍生物,和它们的取代变体。优选的杂环的路易斯碱基团包括吡啶、吡嗪、噻唑和咪唑的衍生物。

[0144] 杂环的路易斯碱(在式(I)中)的每个A¹和A^{1'}独立地为C、N或C(R²²),其中R²²选自氢、C₁-C₂₀烷基和C₁-C₂₀取代的烷基。优选地,A¹和A^{1'}是碳。当Q是碳时,优选的是A¹和A^{1'}选自

氮和C(R²²)。当Q是氮时,优选的是A¹和A^{1'}是碳。优选的是Q=氮和A¹=A^{1'}=碳。当Q是氮或氧时,优选的是式(I)中的杂环的路易斯碱不具有与A¹或A^{1'}原子结合的任何氢原子。这是优选的因为认为那些位置的氢可能经历不期望的分解反应,这减小催化活性物质的稳定性。

[0145] 由与接合A¹和A^{1'}的曲线组合的A¹QA^{1'}表示的杂环的路易斯碱(具有式(I))优选选自以下,其中每个R²³基团选自氢、杂原子、C₁-C₂₀烷基、C₁-C₂₀烷氧基、C₁-C₂₀氨基和C₁-C₂₀取代的烷基。



[0147] 在式(I)或(II)中,E和E'每个选自氧或NR⁹,其中R⁹独立地为氢、C₁-C₄₀烃基、C₁-C₄₀取代的烃基或含杂原子基团。优选的是E和E'是氧。当E和/或E'是NR⁹时,优选的是R⁹选自C₁-C₂₀烃基、烷基或芳基。在一种实施方案中,E和E'每个选自O、S或N(烷基)或N(芳基),其中烷基优选是C₁-C₂₀烷基例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等,和芳基是C₆-C₄₀芳基基团例如苯基、萘基、苄基、甲基苯基等。

[0148] 在实施方案中,A³≡A²和A^{2'}≡A^{3'}独立地为二价烃基团例如C₁-C₁₂烃基团。

[0149] 在式(I)或(II)的络合物中,当E和E'是氧时有利的是每个酚盐基团在紧挨着氧原子的位置被取代(即式(I)和(II)中的R¹和R^{1'})。因此,当E和E'是氧时优选的是R¹和R^{1'}中每个独立地为C₁-C₄₀烃基、C₁-C₄₀取代的烃基、杂原子或含杂原子的基团,更优选地R¹和R^{1'}中每个独立地为具有一个或多个五元或六元环的非芳族环状烷基基团(例如环己基、环辛基、金刚烷基或1-甲基环己基或取代的金刚烷基),最优选地非芳族环状叔烷基基团(例如1-甲基环己基、金刚烷基或取代的金刚烷基)。

[0150] 在式(I)或(II)的本发明一些实施方案中,R¹和R^{1'}中每个独立地为叔烃基基团。在式(I)或(II)的本发明其它实施方案中,R¹和R^{1'}中每个独立地为环状的叔烃基基团。在式(I)或(II)的本发明其它实施方案中,R¹和R^{1'}中每个独立地为多环的叔烃基基团。

[0151] 在式(I)或(II)的本发明一些实施方案中,R¹和R^{1'}中每个独立地为叔烃基基团。在式(I)或(II)的本发明其它实施方案中,R¹和R^{1'}中每个独立地为环状的叔烃基基团。在式

(I) 或 (II) 的本发明其它实施方案中, R^1 和 $R^{1'}$ 中每个独立地为多环的叔烃基基团。

[0152] 连接基团(即式(I)中的 $A^3 \text{---} A^2$ 和 $A^{2'} \text{---} A^{3'}$) 每个优选是邻亚苯基基团, 优选取代的邻亚苯基基团的一部分。对于式(II)的 R^7 和 $R^{7'}$ 位置优选为氢或 C_1 - C_{20} 烷基, 例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基或它们的异构体例如异丙基等。对于目标为具有高立构规整度的聚合物的应用而言, 对于式(II)的 R^7 和 $R^{7'}$ 位置优选为 C_1 - C_{20} 烷基, 对于 R^7 和 $R^{7'}$ 两者最优选是 C_1 - C_3 烷基。

[0153] 在本文式(I)的实施方案中, Q是C、N或O, 优选Q是N。

[0154] 在本文式(I)的实施方案中, A^1 和 $A^{1'}$ 独立地为碳、氮或C(R^{22}), 其中 R^{22} 选自氢、 C_1 - C_{20} 烃基、 C_1 - C_{20} 取代的烃基。优选地, A^1 和 $A^{1'}$ 是碳。

[0155] 在本文式(I)的实施方案中, 式(I)中的 $A^1QA^{1'}$ 是杂环的路易斯碱例如吡啶、吡嗪、嘧啶、三嗪、噻唑、咪唑、噻吩、噁唑、噻唑、呋喃, 或它们的取代变体的一部分。

[0156] 在本文式(I)的实施方案中, $A^1QA^{1'}$ 是经由3-原子桥连接 A^2 与 $A^{2'}$ 的含有2-20个非氢原子的杂环的路易斯碱的一部分, 其中Q是3-原子桥的中心原子。优选地每个 A^1 和 $A^{1'}$ 是碳原子和 $A^1QA^{1'}$ 片段形成吡啶、吡嗪、嘧啶、三嗪、噻唑、咪唑、噻吩、噁唑、噻唑、呋喃, 或它们基团的取代变体, 或它们的取代变体的一部分。

[0157] 在本文式(I)的一种实施方案中, Q是碳, 和每个 A^1 和 $A^{1'}$ 是N或C(R^{22}), 其中 R^{22} 选自氢、 C_1 - C_{20} 烃基、 C_1 - C_{20} 取代的烃基、杂原子或含杂原子基团。在这种实施方案中, $A^1QA^{1'}$ 片段形成环状碳烯、N-杂环碳烯、环状氨基碳烯, 或它们基团的取代变体, 或它们的取代变体的一部分。

[0158] 在本文式(I)的实施方案中, $A^3 \text{---} A^2$ 是经由2-原子桥连接 A^1 与E-键合芳基基团的含有2-20个非氢原子的二价基团, 其中 $A^3 \text{---} A^2$ 是线性烷基或形成环状基团(例如任选取代的邻亚苯基基团或邻亚芳基基团)或它们的取代变体的一部分。

[0159] $A^{2'} \text{---} A^{3'}$ 是经由2-原子桥连接 $A^{1'}$ 与E'-键合芳基基团的含有2-20个非氢原子的二价基团, 其中 $A^{2'} \text{---} A^{3'}$ 是线性烷基或形成环状基团(例如任选取代的邻亚苯基基团或邻亚芳基基团, 或它们的取代变体的一部分。

[0160] 在本发明的实施方案中, 在式(I)和(II)中, M是第4族金属例如Hf或Zr。

[0161] 在本发明的实施方案中, 在式(I)和(II)中, E和E'是O。

[0162] 在本发明的实施方案中, 在式(I)和(II)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 和 $R^{4'}$ 独立地为氢、 C_1 - C_{40} 烃基、 C_1 - C_{40} 取代的烃基、杂原子或含杂原子的基团, 或 R^1 和 R^2 、 R^2 和 R^3 、 R^3 和 R^4 、 $R^{1'}$ 和 $R^{2'}$ 、 $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 、 $R^{3'}$ 和 $R^{4'}$ 中一者或多者可以接合从而形成一个或多个取代的烃基环、未取代的烃基环、取代的杂环的环或未取代的杂环的环, 每个具有5个、6个、7个或8个环原子, 并且其中环上的取代基可接合从而形成额外的环, 优选氢、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基或它们的异构体。

[0163] 在本发明的实施方案中, 在式(I)和(II)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 和 R^9 独立地选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一

烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基、二十九烷基、三十烷基、苯基、取代的苯基(例如甲基苯基和二甲基苯基)、苄基、取代的苄基(例如甲基苄基)、萘基、环己基、环己烯基、甲基环己基和它们的异构体。

[0164] 在本发明的实施方案中,在式(I)和(II)中, R^4 和 R^4 独立地为氢或 C_1-C_3 烃基例如甲基、乙基或丙基。

[0165] 在本发明的实施方案中,在式(I)和(II)中, R^9 是氢、 C_1-C_{40} 烃基、 C_1-C_{40} 取代的烃基或含杂原子基团,优选氢、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基或它们的异构体。优选地, R^9 是甲基、乙基、丙基、丁基、 C_1-C_6 烷基、苯基、2-甲基苯基、2,6-二甲基苯基或2,4,6-三甲基苯基。

[0166] 在本发明的实施方案中,在式(I)和(II)中,每个X独立地选自以下:具有1-20个碳原子的烃基(例如烷基或芳基)、氢基、氨基、烷氧基、硫基、磷基、卤基、烷基磺酸根和它们的组合(两个或更多个X可以形成稠环或环体系的一部分),优选每个X独立地选自卤基、芳基和 C_1-C_5 烷基基团,优选每个X独立地选自氢基、二甲基氨基、二乙基氨基、甲基三甲基甲硅烷基、新戊基、苯基、苄基、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、氟基、碘基、溴基或氯基。

[0167] 供选择地,每个X可以独立地为卤基、氢基、烷基基团、烯基基团或芳基烷基基团。

[0168] 在本发明的实施方案中,在式(I)和(II)中,每个L是路易斯碱,独立地选自以下:醚、硫醚、胺、腈、亚胺、吡啶、卤代烃和膦,优选醚和硫醚和它们的组合,任选地两个或更多个L可以形成稠环或环体系的一部分,优选地每个L独立地选自醚和硫醚基团,优选地每个L是乙醚、四氢呋喃、二丁醚或二甲基硫醚。

[0169] 在本发明的实施方案中,在式(I)和(II)中, R^1 和 $R^{1'}$ 独立地为环状的叔烷基基团。

[0170] 在本发明的实施方案中,在式(I)和(II)中,n为1、2或3,通常为2。

[0171] 在本发明的实施方案中,在式(I)和(II)中,m为0、1或2,通常为0。

[0172] 在本发明的实施方案中,在式(I)和(II)中, R^1 和 $R^{1'}$ 不是氢。

[0173] 在本发明的实施方案中,在式(I)和(II)中,M是Hf或Zr,E和E'是O, R^1 和 $R^{1'}$ 中每个独立地为 C_1-C_{40} 烃基、 C_1-C_{40} 取代的烃基、杂原子或含杂原子的基团,每个 R^2 、 R^3 、 R^4 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 和 $R^{4'}$ 独立地为氢、 C_1-C_{20} 烃基、 C_1-C_{20} 取代的烃基、杂原子或含杂原子的基团,或 R^1 和 R^2 、 R^2 和 R^3 、 R^3 和 R^4 、 $R^{1'}$ 和 $R^{2'}$ 、 $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 、 $R^{3'}$ 和 $R^{4'}$ 中一者或多者可以接合从而形成一个或多个取代的烃基环、未取代的烃基环、取代的杂环的环或未取代的杂环的环,每个具有5个、6个、7个或8个环原子,并且其中环上的取代基可接合从而形成额外的环;每个X独立地选自以下:具有1-20个碳原子的烃基基团(例如烷基或芳基)、氢基、氨基、烷氧基、硫基、磷基、卤基和它们的组合(两个或更多个X可以形成稠环或环体系的一部分);每个L独立地选自以下:醚、硫醚和卤代烃(两个或更多个L可以形成稠环或环体系的一部分)。

[0174] 在本发明的实施方案中,在式(II)中, R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 中每个独立地为氢、 C_1-C_{40} 烃基、 C_1-C_{40} 取代的烃基、杂原子或含杂原子的基团,或一个或多个相邻的R基团可以接合从而形成一个或多个取代的烃基环、未取代的烃基环、取代的杂环的环或未取代的杂环的环,每个具有5个、6个、7个或8个环原子,并且其中环上的取代基可接合从而形成额外的环。

[0175] 在本发明的实施方案中,在式(II)中, R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 中每个独立地是氢、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基或它们的异构体。

[0176] 在本发明的实施方案中,在式(II)中, R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 中每个独立地选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基、二十九烷基、三十烷基、苯基、取代的苯基(例如甲基苯基和二甲基苯基)、苄基、取代的苄基(例如甲基苄基)、萘基、环己基、环己烯基、甲基环己基和它们的异构体。

[0177] 在本发明的实施方案中,在式(II)中,M是Hf或Zr,E和E'是O, R^1 和 $R^{1'}$ 中每个独立地为 C_1 - C_{40} 烷基、 C_1 - C_{40} 取代的烷基、杂原子或含杂原子基团,

[0178] 每个 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 和 $R^{4'}$ 独立地为氢、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 取代的烷基、杂原子或含杂原子的基团,或 R^1 和 R^2 、 R^2 和 R^3 、 R^3 和 R^4 、 $R^{1'}$ 和 $R^{2'}$ 、 $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 、 $R^{3'}$ 和 $R^{4'}$ 中一者或多者可以接合从而形成一个或多个取代的烷基环、未取代的烷基环、取代的杂环的环或未取代的杂环的环,每个具有5个、6个、7个或8个环原子,并且其中环上的取代基可接合从而形成额外的环; R^9 是氢、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 取代的烷基或含杂原子基团,例如氢、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基或它们的异构体;

[0179] 每个X独立地选自以下:具有1-20个碳原子的烷基基团(例如烷基或芳基)、氨基、烷氧基、硫基、磷基、卤基、二烯、胺、膦、醚和它们的组合(两个或更多个X可以形成稠环或环体系的一部分);n是2;m是0;和 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 中每个独立地为氢、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 取代的烷基、杂原子或含杂原子的基团,或一个或多个相邻的R基团可以接合从而形成一个或多个取代的烷基环、未取代的烷基环、取代的杂环的环或未取代的杂环的环,每个具有5个、6个、7个或8个环原子,并且其中环上的取代基可接合从而形成额外的环,例如 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 中每个独立地选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基、二十九烷基、三十烷基、苯基、取代的苯基(例如甲基苯基和二甲基苯基)、苄基、取代的苄基(例如甲基苄基)、萘基、环己基、环己烯基、甲基环己基和它们的异构体。

[0180] 式(I)的优选实施方案是M是Zr或Hf,Q是氮, A^1 和 $A^{1'}$ 都是碳,E和E'都是氧,和 R^1 和 $R^{1'}$ 都是 C_4 - C_{20} 环状叔烷基。

[0181] 式(I)的优选实施方案是M是Zr或Hf,Q是氮, A^1 和 $A^{1'}$ 都是碳,E和E'都是氧,和 R^1 和 $R^{1'}$ 都是金刚烷-1-基或取代的金刚烷-1-基。

[0182] 式(I)的优选实施方案是M是Zr或Hf,Q是氮, A^1 和 $A^{1'}$ 都是碳,E和E'都是氧,和X是甲基或氯基,和n为2。

[0183] 式(II)的优选实施方案是M是Zr或Hf,E和E'都是氧,和 R^1 和 $R^{1'}$ 都是 C_4 - C_{20} 环状叔烷基。

[0184] 式(II)的优选实施方案是M是Zr或Hf,E和E'都是氧,和 R^1 和 $R^{1'}$ 都是金刚烷-1-基或取代的金刚烷-1-基。

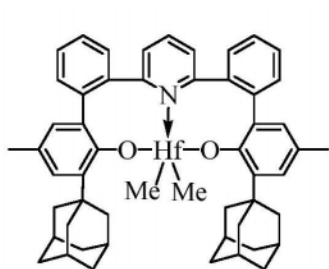
[0185] 式(II)的优选实施方案是M是Zr或Hf,E和E'都是氧,和 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^3 和 $R^{3'}$ 中每个是金刚烷-1-基或取代的金刚烷-1-基。

[0186] 式(II)的优选实施方案是M是Zr或Hf,E和E'都是氧,和 R^1 和 $R^{1'}$ 都是 C_4 - C_{20} 环状叔烷基。

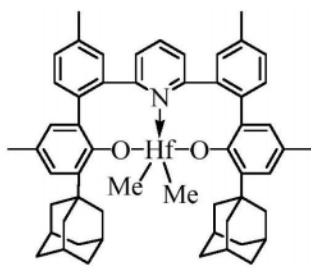
基,和 R^7 和 $R^{7'}$ 都是 C_1 - C_{20} 烷基。

[0187] 特别可用于本发明的催化剂化合物包括以下中一者或多者:二甲基锆[2',2''-(吡啶-2,6-二基)双(3-金刚烷-1-基)-5-(叔丁基)-[1,1'-联苯]-2-酚盐)],二甲基铪[2',2''-(吡啶-2,6-二基)双(3-金刚烷-1-基)-5-(叔丁基)-[1,1'-联苯]-2-酚盐)],二甲基锆[6,6'-(吡啶-2,6-二基双(苯并[b]噻吩-3,2-二基))双(2-金刚烷-1-基)-4-甲基酚盐)],二甲基铪[6,6'-(吡啶-2,6-二基双(苯并[b]噻吩-3,2-二基))双(2-金刚烷-1-基)-4-甲基酚盐)],二甲基锆[2',2''-(吡啶-2,6-二基)双(3-((3r,5r,7r)-金刚烷-1-基)-5-甲基-[1,1'-联苯]-2-酚盐)],二甲基铪[2',2''-(吡啶-2,6-二基)双(3-((3r,5r,7r)金刚烷-1-基)-5-甲基-[1,1'-联苯]-2-酚盐)],二甲基锆[2',2''-(吡啶-2,6-二基)双(3-((3r,5r,7r)-金刚烷-1-基)-4',5-二甲基-[1,1'-联苯]-2-酚盐)],二甲基铪[2',2''-(吡啶-2,6-二基)双(3-((3r,5r,7r)-金刚烷-1-基)-4',5-二甲基-[1,1'-联苯]-2-酚盐)]。

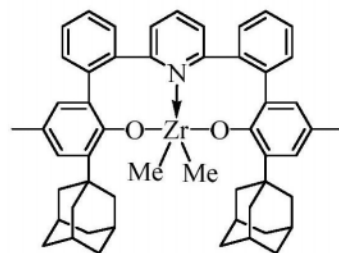
[0188] 特别可用于本发明的催化剂化合物包括由下式中一者或多者表示的那些:



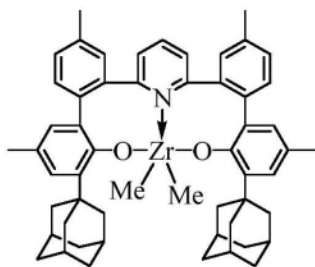
络合物 1



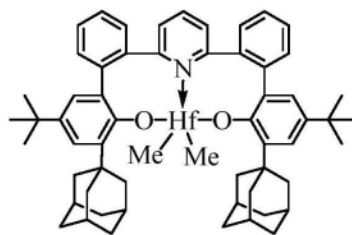
络合物 2



络合物 3

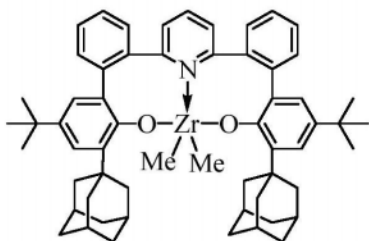


络合物 4

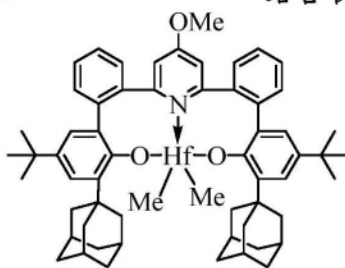


络合物 5

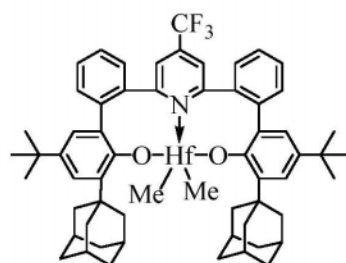
[0189]



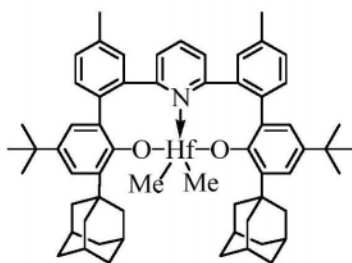
络合物 6



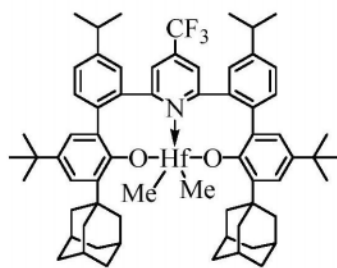
络合物 7



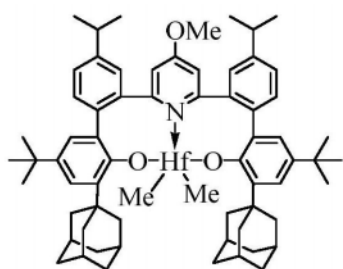
络合物 8



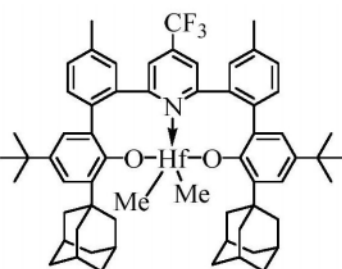
络合物 9



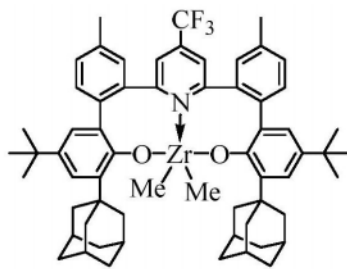
络合物 10



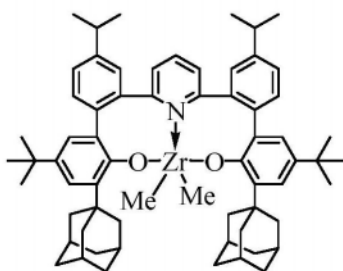
络合物 11



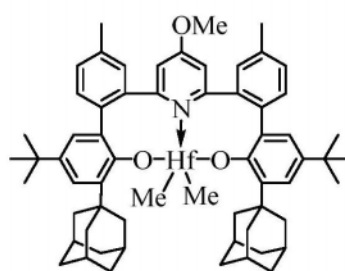
络合物 12



络合物 13

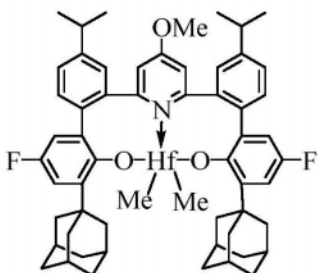


络合物 14

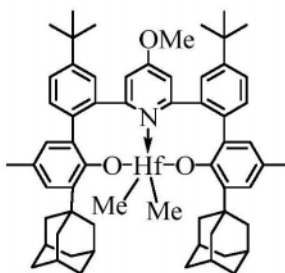


络合物 15

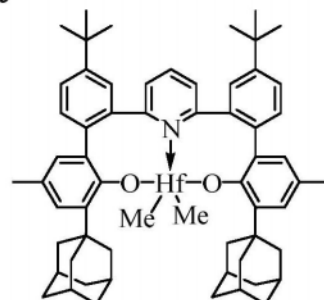
[0190]



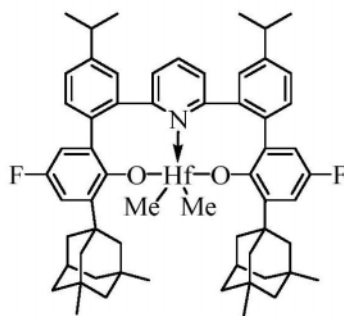
络合物 16



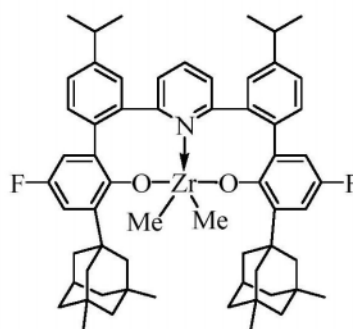
络合物 17



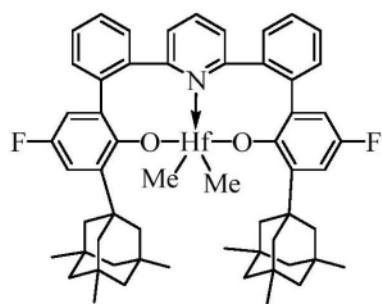
络合物 18



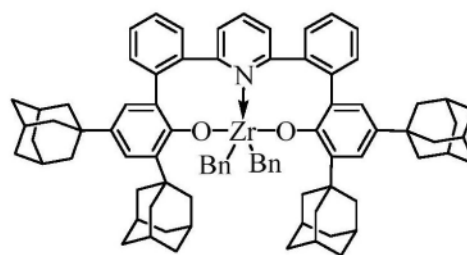
络合物 19



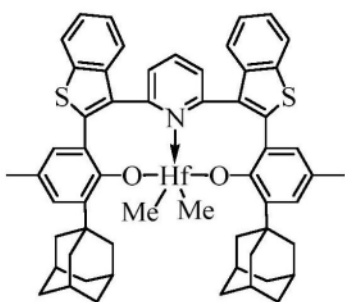
络合物 20



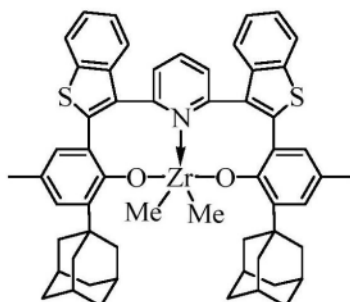
络合物 1



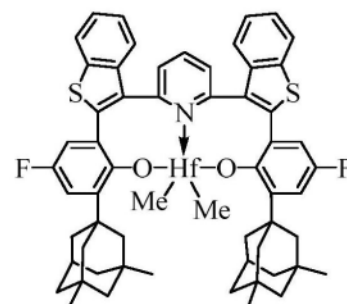
络合物 22



络合物 23

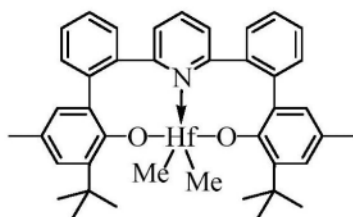


络合物 24

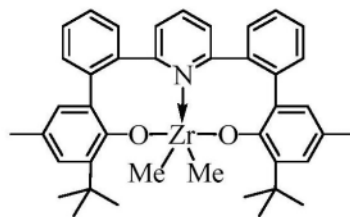


络合物 25

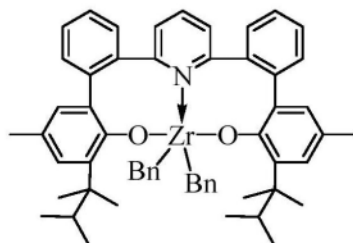
[0191]



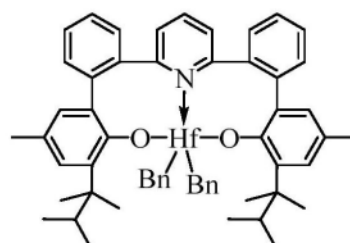
络合物 26



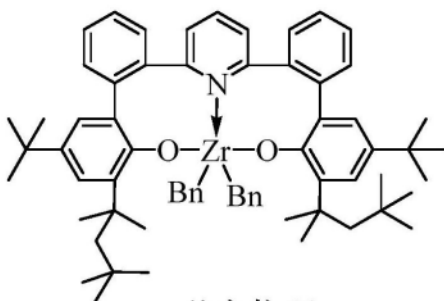
络合物 27



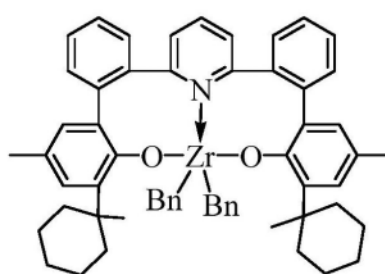
络合物 29



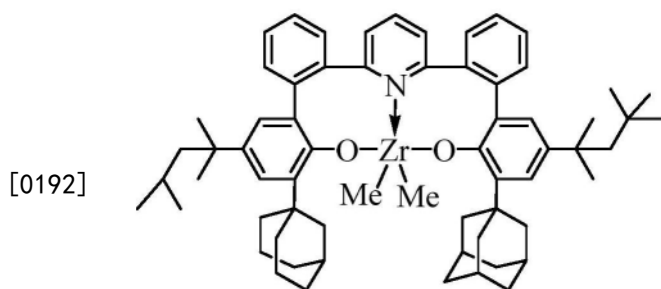
络合物 30



络合物 31



络合物 32



络合物 33

[0193] 在一些实施方案中,在本文使用的催化剂体系中存在两种或更多种不同的催化剂化合物。在一些实施方案中,在进行本文描述的方法(一种或多种)的反应区中存在两种或更多种不同的催化剂化合物。对于过渡金属化合物优选使用相同的活化剂,然而,可组合使用两种不同的活化剂例如非配位阴离子活化剂和铝氧烷。如果一种或多种过渡金属化合物含有不是氢基、烃基或取代的烃基的X基团,则铝氧烷可在添加非配位阴离子活化剂之前与过渡金属化合物接触。

[0194] 可以以任何比率使用两种过渡金属化合物(前催化剂)。(A)过渡金属化合物与(B)过渡金属化合物的优选摩尔比落入1:1000至1000:1、供选择地1:100至500:1、供选择地1:10至200:1、供选择地1:1至100:1、和供选择地1:1至75:1和供选择地5:1至50:1的(A:B)的范围内。选择的具体比率将取决于选择的确切前催化剂、活化方法和期望的终产物。在特定实施方案中,当使用两种前催化剂(其中两者使用相同活化剂活化)时,可用的摩尔百分比基于前催化剂的分子量为10至99.9%A比0.1至90%B、供选择地25至99%A比0.5至50%B、供选择地50至99%A比1至25%B、和供选择地75至99%A比1至10%B。

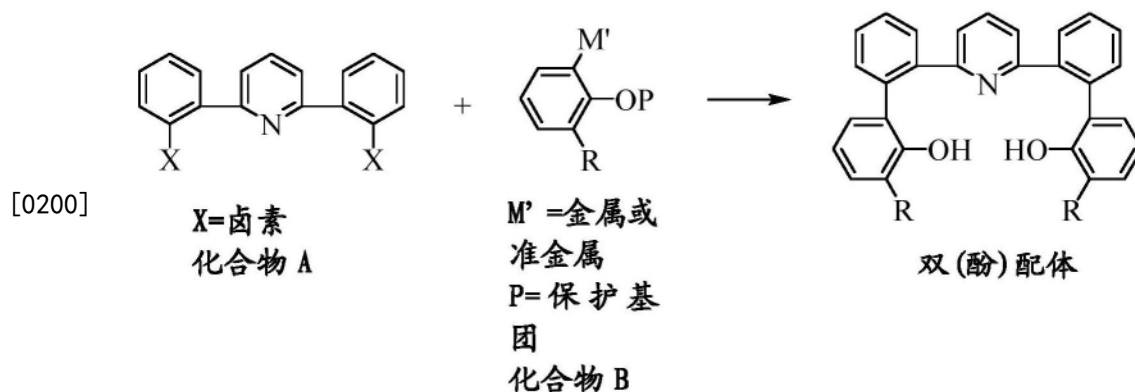
[0195] 制备催化剂化合物的方法

[0196] 配体合成

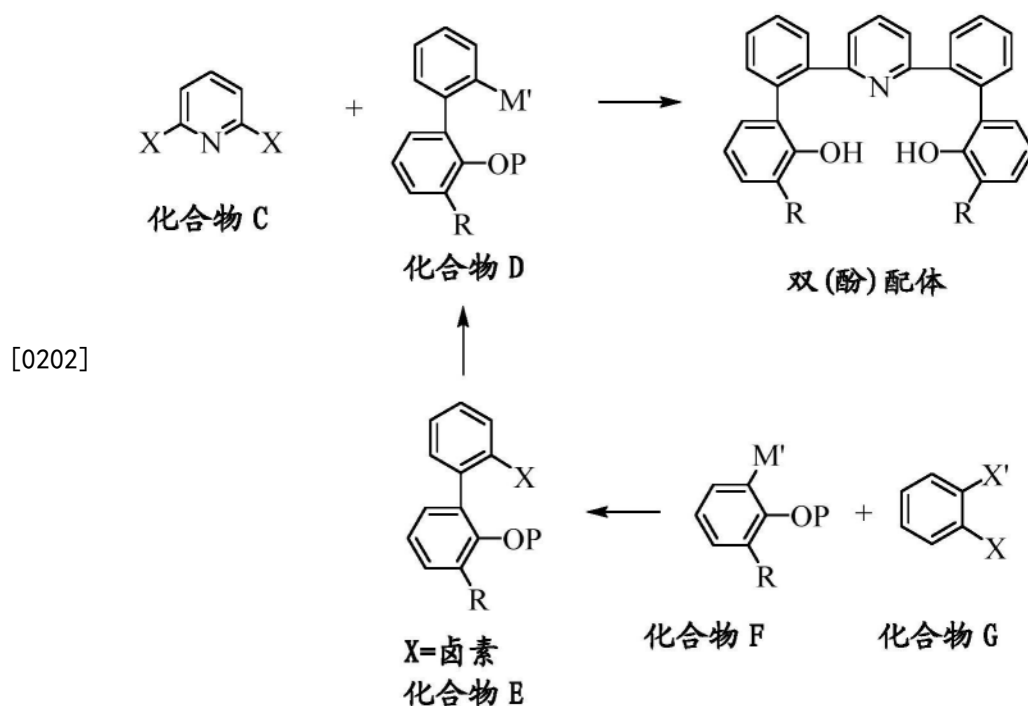
[0197] 可以使用方案1中显示的一般方法制备双(酚)配体。通过化合物A与化合物B的偶联形成双(酚)配体(方法1)可以通过已知的Pd-和Ni-催化的偶联例如Negishi、Suzuki或Kumada偶联完成。通过化合物C与化合物D的偶联形成双(酚)配体(方法2)也可以通过已知的Pd-和Ni-催化的偶联例如Negishi、Suzuki或Kumada偶联完成。化合物D可以由化合物E通过化合物E与有机锂试剂或镁金属的反应,之后任选与主族金属卤化物(例如 ZnCl_2)或基于硼的试剂(例如 $\text{B}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ 、 $^i\text{PrOB}(\text{pin})$)反应制备。化合物E可以在非催化反应中通过芳基锂或芳基格氏试剂(化合物F)与二卤代芳烃(化合物G)例如1-溴-2-氯苯反应制备。化合物E也可以在Pd-或Ni-催化反应中通过芳基锌或芳基硼试剂(化合物F)与二卤代芳烃(化合物G)反应制备。

[0198] 方案1

[0199] (方法1)



[0201] (方法2)



[0203] 其中M' 是第1、2、12或13族元素或取代的元素例如Li、MgCl、MgBr、ZnCl、B(OH)₂、B(频那醇酯(pinacolate)),P是保护基团例如甲氧基甲基(MOM)、四氢吡喃基(THP)、叔丁基、烯丙基、乙氧基甲基、三烷基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基或苄基,R是C₁-C₄₀烷基、取代基烷基、芳基、叔烷基、环状叔烷基、金刚烷基或取代的金刚烷基和每个X'和X是卤素例如Cl、Br、F或I。

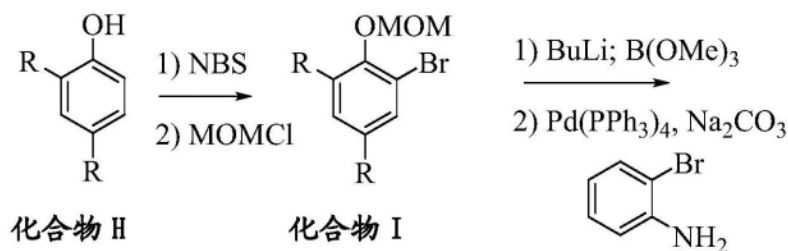
[0204] 优选的是在没有使用柱色谱法的情况下制备和纯化用于制备双(酚)配体的双(酚)配体和中间体。这可以通过包括蒸馏、沉淀和洗涤、形成不溶盐(例如通过吡啉衍生物与有机酸的反应)和液-液提取的各种方法完成。优选的方法包括在Neal C.Anderson的Practical Process Research and Development-A Guide for Organic Chemists(ISBN: 1493300125X)中描述的那些。

[0205] 碳烯双(酚)配体的合成

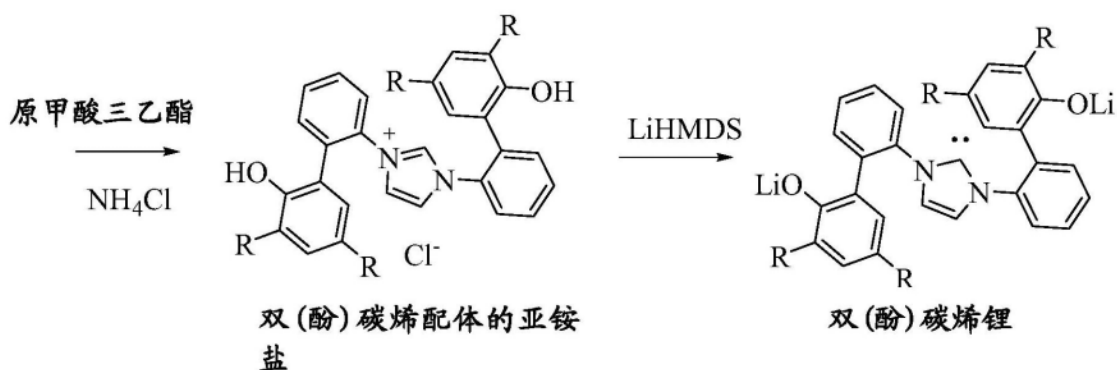
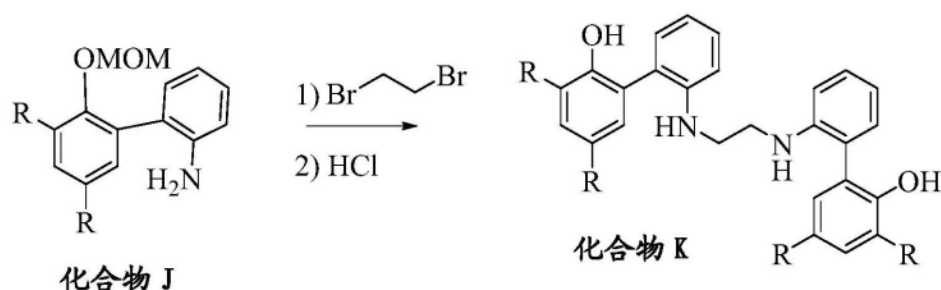
[0206] 在方案2中显示生产碳烯双(酚)配体的一般合成方法。取代的苯酚可为邻位溴代的,然后用已知的苯酚保护基团例如MOM、THP、叔丁基二甲基甲硅烷基(TBDMS)、苄基(Bn)等保护。然后将溴化物转化为硼酸酯(化合物I)或硼酸,其可用于与溴苯胺的Suzuki偶联。联

苯基苯胺(化合物J)可通过与二溴乙烷反应或与草酰醛缩合而桥连,然后脱保护(化合物K)。与原甲酸三乙酯反应形成亚铵盐,其去质子化成碳烯。

[0207] 方案2



[0208]



[0209] 向溶解在二氯甲烷中的取代的苯酚(化合物H)添加1当量N-溴代琥珀酰亚胺和0.1当量的二异丙胺。在环境温度下搅拌直至完成之后,反应用10% HCl溶液淬灭。用卤水洗涤有机部分,通过硫酸镁干燥,过滤并在减压下浓缩产生通常为固体的溴代苯酚。将取代的溴代苯酚、甲氧基氯甲烷和碳酸钾溶解在干燥的丙酮中并在环境温度下搅拌直至反应完成。过滤溶液并浓缩滤液从而产生保护的苯酚(化合物I)。供选择地,将取代的溴代苯酚和1当量的二氢吡喃溶解在二氯甲烷中并冷却至0℃。添加催化量的对甲苯磺酸并搅拌反应10min,然后用三甲基胺淬灭。用水和卤水洗涤混合物,然后通过硫酸镁干燥,过滤并在减压下浓缩产生四氢吡喃保护的苯酚。

[0210] 将芳基溴(化合物I)溶解在THF中并冷却至-78℃。

[0211] 缓慢添加正丁基锂,然后添加三甲氧基硼酸酯。使反应在环境温度下搅拌直至完成。去除溶剂并用戊烷洗涤固体硼酸酯。硼酸可由硼酸酯通过用HCl处理制成。将硼酸酯或酸溶解在含有一当量的邻溴苯胺和催化量的四(三苯基膦)钯的甲苯中。添加碳酸钠的水溶液并在回流下加热反应过夜。冷却后,层分离并且用乙酸乙酯提取水层。用卤水洗涤合并的有机部分,干燥(MgSO₄),过滤并在减压下浓缩。通常使用柱色谱法以纯化偶联产物(化合物J)。

[0212] 苯胺(化合物J)和二溴乙烷(0.5当量)溶解在乙腈中并在60℃下加热过夜。过滤反应并浓缩以产生亚乙基桥连的二苯胺。通过与HCl反应使保护的苯酚脱保护以产生桥连的双氨基(联苯基)酚(化合物K)。

[0213] 将二胺(化合物K)溶解在原甲三乙酸酯中。添加氯化铵并在回流下加热反应过夜。形成沉淀,通过过滤收集沉淀并用醚洗涤产生亚铵盐。氯化亚铵悬浮在THF中并用六甲基二甲硅烷基氨基锂或钠处理。完成后,过滤反应并浓缩滤液从而产生碳烯配体。

[0214] 双(酚盐)络合物的制备

[0215] 过渡金属或镧系元素金属双(酚盐)络合物用作本发明的烯烃聚合用催化剂组分。术语“催化剂”和“催化剂络合物”可以互换使用。过渡金属或镧系元素金属双(酚盐)络合物的制备可以通过双(酚)配体与含有阴离子碱性离去基团的金属反应物的反应来完成。典型的阴离子碱性离去基团包括二烷基氨基、苄基、苯基、氢基和甲基。在该反应中,碱性离去基团的作用是使双(酚)配体去质子化。用于这类反应的合适的金属反应物包括但不限于 HfBn_4 ($\text{Bn}=\text{CH}_2\text{Ph}$)、 ZrBn_4 、 TiBn_4 、 $\text{ZrBn}_2\text{Cl}_2(\text{OEt}_2)$ 、 $\text{HfBn}_2\text{Cl}_2(\text{OEt}_2)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ (二甲氧基乙烷)、 $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ (二甲氧基乙烷)、 $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ 和 $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ 。合适的金属试剂还包括 ZrMe_4 、 HfMe_4 和可以原位形成并在没有分离的情况下使用的其它第4族烷基化物。

[0216] 用于过渡金属或镧系元素双(酚盐)络合物的制备的第二方法是通过双(酚)配体与碱金属或碱土金属碱(例如 Na 、 BuLi 、 $^i\text{PrMgBr}$)的反应来产生去质子配体,之后与金属卤化物(例如 HfCl_4 、 ZrCl_4)反应从而形成双(酚盐)络合物。含有金属卤化物、烷氧基或氨基离去基团的双(酚盐)金属络合物可以通过与有机锂、格式试剂和有机铝试剂反应从而烷基化。在烷基化反应中烷基基团转移至双(酚盐)金属中心并去除离去基团。通常用于烷基化反应的试剂包括但不限于 MeLi 、 MeMgBr 、 AlMe_3 、 $\text{Al}(^i\text{Bu})_3$ 、 AlOOct_3 和 PhCH_2MgCl 。通常将2至20摩尔当量的烷基化试剂添加至双(酚盐)络合物。烷基化通常在醚或烃溶剂或溶剂混合物中在通常范围从-80℃至120℃的温度下进行。

[0217] 活化剂

[0218] 术语“助催化剂”和“活化剂”本文可以互换使用。

[0219] 本文描述的催化剂体系通常包含催化剂络合物例如以上描述的过渡金属或镧系元素双(酚盐)络合物和活化剂例如铝氧烷或非配位阴离子。这些催化剂体系可以通过采用从文献已知的任何方式组合本文描述的催化剂组分与活化剂来形成。催化剂体系还可以添加至溶液聚合或本体聚合(在单体中)或在溶液聚合或本体聚合(在单体中)中产生。本公开内容的催化剂体系可以具有一种或多种活化剂和一种、两种或更多种催化剂组分。活化剂被定义为任何这样的化合物,其可通过将中性金属化合物转化为催化活性的金属化合物阳离子来活化以上描述催化剂化合物中任一种。非限制性活化剂例如包括铝氧烷、离子化活化剂(其可以是中性的或离子的)和常规类型助催化剂。优选的活化剂通常包括铝氧烷化合物、改性铝氧烷化合物、和离子化阴离子前体化合物,其夺取反应性金属配体,从而使金属化合物成为阳离子并提供电荷平衡的非配位或弱配位阴离子例如非配位阴离子。

[0220] 铝氧烷活化剂

[0221] 铝氧烷活化剂被用作本文描述的催化剂体系中的活化剂。铝氧烷通常是含有-A1(R^1)-O-子单元的低聚物化合物,其中 R^1 是烷基基团。铝氧烷的实例包括甲基铝氧烷(MAO)、改性的甲基铝氧烷(MMAO)、乙基铝氧烷和异丁基铝氧烷。烷基铝氧烷和改性烷基铝氧烷适

用作催化剂活化剂,特别是当可夺取的配体是烷基、卤基、烷氧基或氨基时。还可以使用不同铝氧烷和改性铝氧烷的混合物。可以优选使用视觉上澄清的甲基铝氧烷。可过滤浑浊的或凝胶化的铝氧烷以产生澄清溶液或者可从浑浊溶液淹析澄清铝氧烷。可用的铝氧烷是改性甲基铝氧烷(MMAO)助催化剂类型3A(可从Akzo Chemicals, Inc.以商品名Modified Methylalumoxane类型3A商购得到,涵盖在专利号美国专利号5,041,584中)。另一种可用的铝氧烷是如US 9,340,630、US 8,404,880和US 8,975,209中描述的固体聚甲基铝氧烷。

[0222] 当活化剂是铝氧烷(改性的或未改性的)时,通常最大活化剂量为相对于催化剂化合物(每个金属催化中心)至多5000倍摩尔过量Al/M。最小的活化剂与催化剂化合物之比为1:1摩尔比。供选择的优选范围包括1:1-500:1、供选择地1:1-200:1、供选择地1:1-100:1或供选择地1:1-50:1。

[0223] 在供选择的实施方案中,在本文描述的聚合方法中很少或不使用铝氧烷。优选地,铝氧烷以0摩尔%存在,供选择地铝氧烷以铝与催化剂化合物过渡金属的摩尔比小于500:1、优选小于300:1、优选小于100:1、优选小于1:1存在。

[0224] 离子化/非配位阴离子活化剂

[0225] 术语“非配位阴离子”(NCA)意指未与阳离子配位的或者仅与阳离子弱配位的阴离子,由此保持足够的不稳定性以被中性路易斯碱置换。此外,阴离子将不会转移阴离子取代基或片段至阳离子从而使其形成中性过渡金属化合物和来自阴离子的中性副产物。按照本发明可用的非配位阴离子是那些,其是相容的,在平衡其离子电荷+1的意义上稳定过渡金属阳离子,并且还保持足够的不稳定性以允许在聚合过程中置换。术语NCA还被定义为包括多组分含有NCA的活化剂例如四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵,其含有酸性阳离子基团和非配位阴离子。术语NCA还被定义为包括中性路易斯酸例如三(五氟苯基)硼,其可与催化剂反应以通过夺取阴离子基团以形成活化物质。可以在非配位阴离子中使用或含有可形成相容的弱配位络合物的任何金属或准金属。合适的金属包括但不限于铝、金、和铂。合适的准金属包括但不限于硼、铝、磷和硅。

[0226] 使用中性或离子的离子化活化剂在发明的范围内。还在本发明的范围内的是,单独地或与铝氧烷或改性铝氧烷活化剂组合使用中性的或离子的活化剂。

[0227] 在本发明的实施方案中,活化剂由式(III)表示:

[0228] $(Z)_d^+(A^{d-})$ (III)

[0229] 其中Z是(L-H)或可还原的路易斯酸,L是中性路易斯碱,H是氢,(L-H)⁺是布朗斯台德酸;A^{d-}是具有电荷d-的非配位阴离子;并且d是1-3的整数(例如1、2或3),优选Z是(Ar₃C⁺),其中Ar是芳基或被杂原子、C1-C40烃基或取代的C1-C40烃基取代的芳基。阴离子组分A^{d-}包括具有式[M^{k+}Q_n]^{d-}的那些,其中k是1、2或3;n是1、2、3、4、5或6(优选1、2、3或4);n-k=d;M是选自元素周期表中第13族的元素,优选硼或铝,和Q独立地为氢基、桥连或未桥连的二烷基氨基、卤基、烷氧基、芳氧基、烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基和卤素取代的烃基基团,所述Q具有至多40个碳原子(任选条件是Q在不多于1次出现时为卤基)。优选地,每个Q是具有1-40(例如1-20)个碳原子的氟化烃基基团,更优选每个Q是氟化芳基基团例如全氟化芳基基团和最优选每个Q是五氟芳基基团或全氟萘基基团。合适的A^{d-}的实例还包括如美国专利号5,447,895中公开的二硼化合物,其通过引用完全并入本文。

[0230] 当Z是活化阳离子(L-H)时,它可为布朗斯台德酸,能够向过渡金属催化前体提供

质子,从而产生过渡金属阳离子,包括铵、氧鎓、磷、铈和它们的混合物,例如甲胺、苯胺、二甲胺、二乙胺、N-甲基苯胺、N-甲基-4-十九烷基-N-十八烷基苯胺、N-甲基-4-十八烷基-N-十八烷基苯胺、二苯胺、三甲胺、三乙胺、N,N-二甲基苯胺、甲基二苯胺、吡啶、对-溴-N,N-二甲基苯胺、对-硝基-N,N-二甲基苯胺、二(十八烷基)甲胺的铵,来自三乙基磷、三苯基磷和二苯基磷的磷,来自醚例如二甲醚、二乙醚、四氢呋喃和二氧六环的氧鎓,来自硫醚例如二乙硫醚、四氢噻吩的铈,和它们的混合物。

[0231] 在本发明特别有用的实施方案中,活化剂可溶于非芳族烃溶剂例如脂族溶剂。

[0232] 在一种或多种实施方案中,活化剂化合物在正己烷、异己烷、环己烷、甲基环己烷或它们的组合中的20重量%混合物在25℃下形成澄清均匀的溶液,优选地活化剂化合物在正己烷、异己烷、环己烷、甲基环己烷或它们的组合中的30重量%混合物在25℃下形成澄清均匀的溶液。

[0233] 在本发明的实施方案中,本文描述的活化剂具有在25℃下(搅拌2小时)在甲基环己烷中大于10mM(或大于20mM或大于50mM)的溶解度。

[0234] 在本发明的实施方案中,本文描述的活化剂具有在25℃下(搅拌2小时)在异己烷中大于1mM(或大于10mM或大于20mM)的溶解度。

[0235] 在本发明的实施方案中,本文描述的活化剂具有在25℃下(搅拌2小时)在甲基环己烷中大于10mM(或大于20mM或大于50mM)的溶解度和在25℃下(搅拌2小时)在异己烷中大于1mM(或大于10mM或大于20mM)的溶解度。

[0236] 在优选实施方案中,活化剂是可溶于非芳族烃的活化剂化合物。

[0237] 本文可用的可溶于非芳族烃的活化剂化合物包括由式(V)表示的那些:

[0238] $[R^{1'} R^{2'} R^{3'} EH]_{d+} [Mt^{k+} Q_n]^{d-}$ (V)

[0239] 其中:

[0240] E是氮或磷;

[0241] d是1、2或3;k是1、2或3;n是1、2、3、4、5或6;n-k=d(优选d是1、2或3;k是3;n是4、5或6);

[0242] $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 独立地为 C_1 - C_{50} 烃基基团,任选被一种或多种烷氧基基团、甲硅烷基基团、卤素原子或含卤素基团取代,

[0243] 其中 $R^{4'}$ 、 $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 总共包含15个或更多个碳原子;

[0244] Mt是选自元素周期表中第13族的元素,例如B或Al;和

[0245] 每个Q独立地为氢基、桥连或未桥连的二烷基氨基、卤基、烷氧基、芳氧基、烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代卤代烃基或卤素取代的烃基基团。

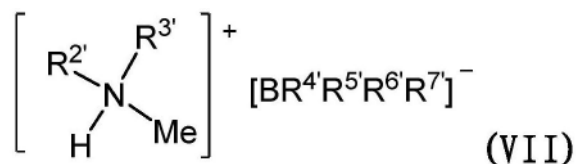
[0246] 本文可用的可溶于非芳族烃的活化剂化合物包括由式(VI)表示的那些:

[0247] $[R^{1'} R^{2'} R^{3'} EH]^+ [BR^{4'} R^{5'} R^{6'} R^{7'}]^-$ (VI)

[0248] 其中:E是氮或磷; $R^{1'}$ 是甲基基团; $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 独立地为 C_4 - C_{50} 烃基基团,任选被一种或多种烷氧基基团、甲硅烷基基团、卤素原子或含卤素基团取代,其中 $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 总共包含14个或更多个碳原子;B是硼;和 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 和 $R^{7'}$ 独立地是氢基、桥连或未桥连的二烷基氨基、卤基、烷氧基、芳氧基、烃基、取代烃基、卤代烃基、取代卤代烃基或卤素取代的烃基基团。

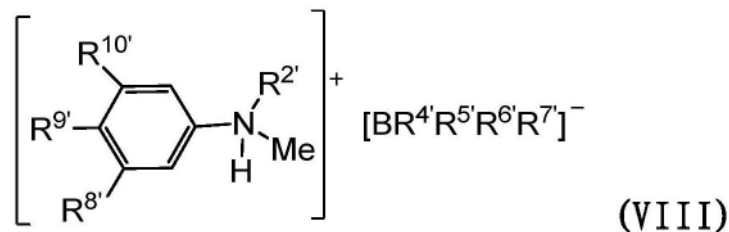
[0249] 本文可用的可溶于非芳族烃的活化剂化合物包括由式(VII)或式(VIII)表示的那

些:



和

[0250]



[0251] 其中:

[0252] N是氮:

[0253] $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 独立地为 C_6 - C_{40} 烃基基团,任选被一种或多种烷氧基基团、甲硅烷基基团、卤素原子或含卤素基团取代,其中 $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ (如果存在的话)总共包含14个或更多个碳原子;

[0254] $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 和 $R^{10'}$ 独立地为 C_4 - C_{30} 烃基或取代的 C_4 - C_{30} 烃基基团;

[0255] B是硼;

[0256] 和 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 和 $R^{7'}$ 独立地为氢基、桥连或未桥连的二烷基氨基、卤基、烷氧基、芳氧基、烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代卤代烃基或卤素取代的烃基基团。

[0257] 任选地,在任何本文式(V)、(VI)、(VII)或(VIII)中, $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 和 $R^{7'}$ 是五氟苯基。

[0258] 任选地,在任何本文式(V)、(VI)、(VII)或(VIII)中, $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 和 $R^{7'}$ 是五氟萘基。

[0259] 任选地,在本文式(VIII)的任何实施方案中, $R^{8'}$ 和 $R^{10'}$ 是氢原子和 $R^{9'}$ 是 C_4 - C_{30} 烃基基团,其任选被一种或多种烷氧基基团、甲硅烷基基团、卤素原子或含卤素基团取代。

[0260] 任选地,在本文式(VIII)的任何实施方案中, $R^{9'}$ 是 C_8 - C_{22} 烃基基团,其任选被一种或多种烷氧基基团、甲硅烷基基团、卤素原子或含卤素基团取代。

[0261] 任选地,在本文式(VII)或(VIII)的任何实施方案中, $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 独立地为 C_{12} - C_{22} 烃基基团。

[0262] 任选地, $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 总共包含15或更多个碳原子(例如18或更多个碳原子、例如20或更多个碳原子、例如22或更多个碳原子、例如25或更多个碳原子、例如30或更多个碳原子、例如35或更多个碳原子、例如38或更多个碳原子、例如40或更多个碳原子、例如15至100个碳原子、例如25至75个碳原子)。

[0263] 任选地, $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 总共包含15或更多个碳原子(例如18或更多个碳原子、例如20或更多个碳原子、例如22或更多个碳原子、例如25或更多个碳原子、例如30或更多个碳原子、例如35或更多个碳原子、例如38或更多个碳原子、例如40或更多个碳原子、例如15至100个碳原子、例如25至75个碳原子)。

[0264] 任选地, $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 和 $R^{10'}$ 总共包含15或更多个碳原子(例如18或更多个碳原子、例如20或更多个碳原子、例如22或更多个碳原子、例如25或更多个碳原子、例如30或更多个碳原子、例如35或更多个碳原子、例如38或更多个碳原子、例如40或更多个碳原子、例如15至100个碳原子、例如25至75个碳原子)。

[0265] 任选地,当Q是氟代苯基基团时,则 $R^{2'}$ 不是 C_1-C_{40} 线性烷基基团(供选择地 $R^{2'}$ 不是任选取代的 C_1-C_{40} 线性烷基基团)。

[0266] 任选地, $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 和 $R^{7'}$ 中每个是芳基基团(例如苯基或萘基),其中 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 和 $R^{7'}$ 中至少一个被至少一个氟原子取代,优选 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 和 $R^{7'}$ 中每个是全氟芳基基团(例如全氟苯基或全氟萘基)。

[0267] 任选地,每个Q是芳基基团(例如苯基或萘基),其中至少一个Q被至少一个氟原子取代,优选每个Q是全氟芳基基团(例如全氟苯基或全氟萘基)。

[0268] 任选地, $R^{1'}$ 是甲基基团; $R^{2'}$ 是 C_6-C_{50} 芳基基团;和 $R^{3'}$ 独立地为 C_1-C_{40} 线性烷基或 C_5-C_{50} -芳基基团。

[0269] 任选地, $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 中每个独立地为未取代的或取代有卤素、 C_1-C_{35} 烷基、 C_5-C_{15} 芳基、 C_6-C_{35} 芳烷基、 C_6-C_{35} 烷芳基中至少一种,其中 $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 总共包含20个或更多个碳原子。

[0270] 任选地,每个Q独立地为氢基、桥连或未桥连的二烷基氨基、卤基、烷氧基、芳氧基、烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基或卤素取代的烃基基团,条件是当Q是氟代苯基基团时,则 $R^{2'}$ 不是 C_1-C_{40} 线性烷基基团,优选 $R^{2'}$ 不是任选取代的 C_1-C_{40} 线性烷基基团(供选择地当Q是取代的苯基基团时,则 $R^{2'}$ 不是 C_1-C_{40} 线性烷基基团,优选地 $R^{2'}$ 不是任选取代的 C_1-C_{40} 线性烷基基团)。任选地,当Q是氟代苯基基团时(供选择地当Q是取代的苯基基团时),则 $R^{2'}$ 是间位-和/或对位-取代的苯基基团,其中间位和对位取代基独立地为任选取代的 C_1-C_{40} 烃基基团(例如 C_6-C_{40} 芳基基团或线性烷基基团、 $C_{12}-C_{30}$ 芳基基团或线性烷基基团或 $C_{10}-C_{20}$ 芳基基团或线性烷基基团),任选取代的烷氧基基团或任选取代的甲硅烷基基团。优选地,每个Q是具有1-30个碳原子的氟化烃基团,更优选每个Q是氟化芳基(例如苯基或萘基)基团,并且最优选每个Q是全氟芳基(例如苯基或萘基)基团。合适的 $[Mt^{k+}Q_n]^{d-}$ 的实例还包括如美国专利号5,447,895中公开的二硼化合物,其通过引用完全并入本文。任选地,至少一个Q不是取代的苯基。任选地全部Q不是取代的苯基。任选地,至少一个Q不是全氟苯基。任选地全部Q不是全氟苯基。

[0271] 在发明的一些实施方案中, $R^{1'}$ 不是甲基, $R^{2'}$ 不是 C_{18} 烷基和 $R^{3'}$ 不是 C_{18} 烷基,供选择地 $R^{1'}$ 不是甲基, $R^{2'}$ 不是 C_{18} 烷基和 $R^{3'}$ 不是 C_{18} 烷基和至少一个Q不是取代的苯基,任选地全部Q不是取代的苯基。

[0272] 式(III)和(V)至(VIII)中可用的阳离子组分包括由下式表示的那些:

[0273]

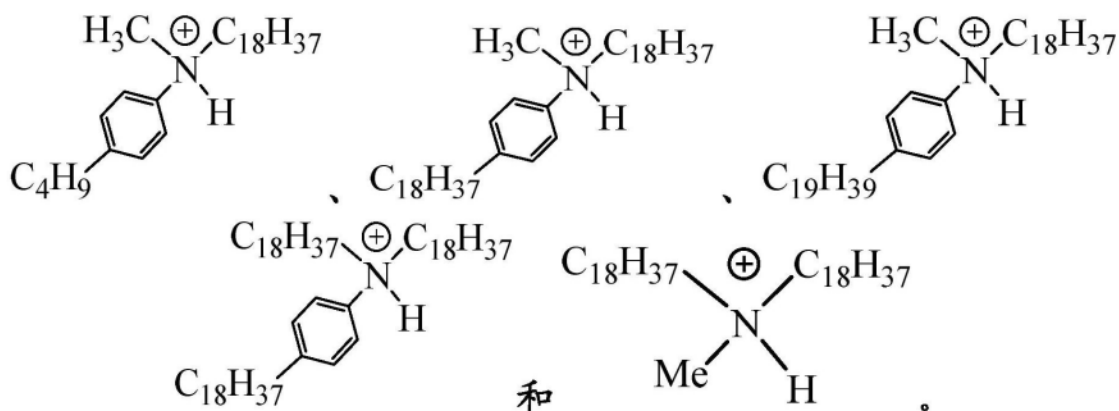
10		11		12	
13		14		15	
16		17		18	
19		20		21	
22		23		24	
25		26		27	
29		28		30	

[0274]

31		32		33	
34		35		36	

[0275] 式(III)和(V)至(VIII)中可用的阳离子组分包括由式表示的那些:

[0276]



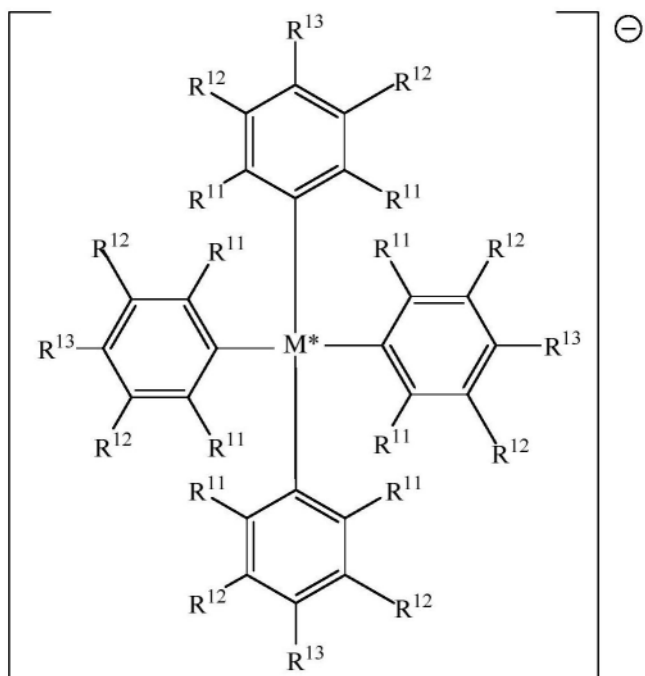
[0277] 本文所述活化剂的阴离子组分包括由式 $[Mt^{k+}Q_n]^-$ 表示的那些,其中 k 是1、2或3; n 是1、2、3、4、5或6(优选1、2、3或4), (优选地 k 为3, n 为4、5或6,优选当 M 为 B 时, n 为4); Mt 是选自元素周期表中第13族的元素,优选为硼或铝,和 Q 独立地是氢基、桥连或未桥连的二烷基氨基、卤基、烷氧基、芳氧基、烃基、取代烃基、卤代烃基、取代卤代烃基和卤素取代的烃基基团,所述 Q 具有至多20个碳原子,条件是 Q 在不多于1次出现时为卤基。优选地,每个 Q 是氟化烃基团,任选具有1-20个碳原子,更优选每个 Q 是氟化芳基基团,并且最优选每个 Q 是全氟芳基基团。优选地,至少一个 Q 不是取代的苯基例如全氟苯基,优选地全部 Q 不是取代的苯基例如全氟苯基。

[0278] 在一种实施方案中,硼酸盐活化剂包含四(七氟萘-2-基)硼酸盐。

[0279] 在一种实施方案中,硼酸盐活化剂包含四(五氟苯基)硼酸盐。

[0280] 用于在本文所述非配位阴离子活化剂中使用的阴离子包括由以下式7表示的那些:

[0281]



式 7

[0282] 其中:

[0283] M^* 是第13族原子,优选 B 或 Al ,优选为 B ;

[0284] 每个 R^{11} 独立地是卤基,优选氟基;

[0285] 每个 R^{12} 独立地是卤基、 C_6-C_{20} 取代的芳族烃基基团或具有式 $-O-Si-R^a$ 的甲硅烷氧基基团,其中 R^a 是 C_1-C_{20} 烃基或烃基甲硅烷基基团,优选 R^{12} 是氟基或全氟苯基基团;

[0286] 每个 R^{13} 是卤基、 C_6-C_{20} 取代的芳族烃基基团或具有式 $-O-Si-R_a$ 的甲硅烷氧基基团,其中 R^a 是 C_1-C_{20} 烃基或烃基甲硅烷基基团,优选 R^{13} 是氟基或 C_6 全氟芳族烃基基团;

[0287] 其中 R^{12} 和 R^{13} 可形成一个或多个饱和或不饱和的,取代或未取代的环,优选 R^{12} 和 R^{13} 形成全氟苯基环。优选地阴离子具有大于700g/mol的分子量,并且优选地 M^* 原子上的取代基中至少三个每个具有大于**180 立方 Å**的分子体积。

[0288] “分子体积”在本文用作溶液中活化剂分子的空间立体体积的近似值。比较具有不同分子体积的取代基使具有较小分子体积的取代基与具有较大分子体积的取代基相比被认为“体积更小”。相反,具有较大分子体积的取代基可以被认为是比具有较小分子体积的取代基“体积更大”。

[0289] 可以按照“A Simple “Back of the Envelope” Method for Estimating the Densities and Molecular Volumes of Liquids and Solids,” Journal of Chemical Education, 第71卷,第11期,1994年11月,第962-964页中所报道的来计算分子体积。使用下式计算以**立方 Å**为单位的分子体积(MV): $MV = 8.3V_s$, 其中 V_s 是缩放体积(scaled volume)。 V_s 是构成原子相对体积之和,并且使用以下表A的相对体积由取代基的分子式计算。对于稠环,每个稠环 V_s 降低7.5%。阴离子的计算总MV是每个取代基的MV的总和,例如全氟苯基的MV是**183 Å³**,并且四(全氟苯基)硼酸盐的计算总MV是四倍**183 Å³**或**732 Å³**。

[0290] 表A

[0291]

元素	相对体积
H	1
第一短周期, Li至F	2
第二短周期, Na至Cl	4
第一长周期, K至Br	5
第二长周期, Rb至I	7.5
第三长周期, Cs至Bi	9

[0292] 在以下表B中显示本文可用的示例性阴离子和它们各自的缩放体积和分子体积。虚键表示结合至硼。

[0293] 表B

[0294]

离子	硼取代基的结构	每种取代基的分子式	V.	每个取代基 MV ($\text{\AA}^3$)	计算总 MV ($\text{\AA}^3$)
四(全氟苯基)硼酸根		C_6F_5	22	183	732

三(全氟苯基)-(全氟萘基)硼酸根		C_6F_5 C_{10}F_7	22 34	183 261	810
(全氟苯基)三-(全氟萘基)硼酸根		C_6F_5 C_{10}F_7	22 34	183 261	966
四(全氟萘基)硼酸根		C_{10}F_7	34	261	1044
四(全氟联苯基)硼酸根		C_{12}F_9	42	349	1396
$[(\text{C}_6\text{F}_5(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_4\text{B}]$		$\text{C}_{11}\text{F}_{13}$	62	515	2060

[0296] 可以以使用例如 $[\text{M2HTH}] + [\text{NCA}]^-$ 的离子对的形式将活化剂添加至聚合, 其中二

(氢化牛脂)甲胺(“M2HTH”)阳离子与过渡金属络合物上的碱性离去基团反应,以形成过渡金属络合物阳离子和[NCA]⁻。供选择地,可以将过渡金属络合物与中性NCA前体例如B(C₆F₅)₃反应,其从络合物夺取阴离子基团以形成活化的物质。可用的活化剂包括[四(五氟苯基)硼酸]二(氢化牛脂)甲基铵(即[M2HTH]B(C₆F₅)₄)和[四(五氟苯基)硼酸]二(十八烷基)甲基铵(即[D0dTH]B(C₆F₅)₄)。

[0297] 特别可用于本发明的活化剂化合物包括以下一种或多种:

- [0298] [四(全氟苯基)硼酸]N,N-二(氢化牛脂)甲基铵、
- [0299] [四(全氟苯基)硼酸]N-甲基-4-十九烷基-N-十八烷基苯铵、
- [0300] [四(全氟苯基)硼酸]N-甲基-4-十六烷基-N-十八烷基苯铵、
- [0301] [四(全氟苯基)硼酸]N-甲基-4-十四烷基-N-十八烷基苯铵、
- [0302] [四(全氟苯基)硼酸]N-甲基-4-十二烷基-N-十八烷基苯铵、
- [0303] [四(全氟苯基)硼酸]N-甲基-4-癸基-N-十八烷基苯铵、
- [0304] [四(全氟苯基)硼酸]N-甲基-4-辛基-N-十八烷基苯铵、
- [0305] [四(全氟苯基)硼酸]N-甲基-4-己基-N-十八烷基苯铵、
- [0306] [四(全氟苯基)硼酸]N-甲基-4-丁基-N-十八烷基苯铵、
- [0307] [四(全氟苯基)硼酸]N-甲基-4-十八烷基-N-癸基苯铵、
- [0308] [四(全氟苯基)硼酸]N-甲基-4-十九烷基-N-十二烷基苯铵、
- [0309] [四(全氟苯基)硼酸]N-甲基-4-十九烷基-N-十四烷基苯铵、
- [0310] [四(全氟苯基)硼酸]N-甲基-4-十九烷基-N-十六烷基苯铵、
- [0311] [四(全氟苯基)硼酸]N-乙基-4-十九烷基-N-十八烷基苯铵、
- [0312] [四(全氟苯基)硼酸]N-甲基-N,N-二(十八烷基)铵、
- [0313] [四(全氟苯基)硼酸]N-甲基-N,N-二(十六烷基)铵、
- [0314] [四(全氟苯基)硼酸]N-甲基-N,N-二(十四烷基)铵、
- [0315] [四(全氟苯基)硼酸]N-甲基-N,N-二(十二烷基)铵、
- [0316] [四(全氟苯基)硼酸]N-甲基-N,N-二癸基铵、
- [0317] [四(全氟苯基)硼酸]N-甲基-N,N-二辛基铵、
- [0318] [四(全氟苯基)硼酸]N-乙基-N,N-二(十八烷基)铵、
- [0319] [四(全氟苯基)硼酸]N,N-二(十八烷基)甲基苯铵、
- [0320] [四(全氟苯基)硼酸]N,N-二(十六烷基)甲基苯铵、
- [0321] [四(全氟苯基)硼酸]N,N-二(十四烷基)甲基苯铵、
- [0322] [四(全氟苯基)硼酸]N,N-二(十二烷基)甲基苯铵、
- [0323] [四(全氟苯基)硼酸]N-十八烷基-N-十六烷基-甲基苯铵、
- [0324] [四(全氟苯基)硼酸]N-十八烷基-N-十六烷基-甲基苯铵、
- [0325] [四(全氟苯基)硼酸]N-十八烷基-N-十四烷基-甲基苯铵、
- [0326] [四(全氟苯基)硼酸]N-十八烷基-N-十二烷基-甲基苯铵、
- [0327] [四(全氟苯基)硼酸]N-十八烷基-N-癸基-甲基苯铵、
- [0328] [四(全氟苯基)硼酸]N-十六烷基-N-十四烷基-甲基苯铵、
- [0329] [四(全氟苯基)硼酸]N-十六烷基-N-十二烷基-甲基苯铵、
- [0330] [四(全氟苯基)硼酸]N-十六烷基-N-癸基-甲基苯铵、

- [0331] [四(全氟苯基)硼酸]N-十四烷基-N-十二烷基-甲基苯铵、
[0332] [四(全氟苯基)硼酸]N-十四烷基-N-癸基-甲基苯铵、
[0333] [四(全氟苯基)硼酸]N-十二烷基-N-癸基-甲基苯铵、
[0334] [四(全氟苯基)硼酸]N-甲基-N-十八烷基苯铵、
[0335] [四(全氟苯基)硼酸]N-甲基-N-十六烷基苯铵、
[0336] [四(全氟苯基)硼酸]N-甲基-N-十四烷基苯铵、
[0337] [四(全氟苯基)硼酸]N-甲基-N-十二烷基苯铵、
[0338] [四(全氟苯基)硼酸]N-甲基-N-癸基苯铵、和
[0339] [四(全氟苯基)硼酸]N-甲基-N-辛基苯铵。

[0340] 额外可用的活化剂和合成可溶于非芳族烃的活化剂描述于2019年4月25日提交的USSN 16/394,166、2019年4月25日提交的USSN 16/394,186和2019年4月25日提交的USSN 16/394,197,其通过引用并入本文。

[0341] 同样,特别可用的活化剂还包括四(五氟苯基)硼酸二甲基苯铵和四(七氟-2-萘基)硼酸二甲基苯铵。关于可用的活化剂的更详细描述请参阅WO 2004/026921第72页第[00119]段至第81页第[00151]段。在本发明实践中使用的额外特别可用的活化剂的列表可见于WO 2004/046214的第72页第[00177]段至第74页第[00178]段。

[0342] 关于可用的活化剂的描述,请参阅US 8,658,556和US 6,211,105。

[0343] 用于本文使用的优选活化剂还包括四(五氟苯基)硼酸N-甲基-4-十九烷基-N-十八烷基苯铵、四(全氟萘基)硼酸N-甲基-4-十九烷基-N-十八烷基苯铵、四(全氟萘基)硼酸N,N-二甲基苯铵、四(全氟联苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵、四(全氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵、四(全氟萘基)硼酸三苯基碳 C_{60} 、四(全氟联苯基)硼酸三苯基碳 C_{60} 、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸三苯基碳 C_{60} 、四(全氟苯基)硼酸三苯基碳 C_{60} 、 $[\text{Me}_3\text{NH}^+][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 、1-(4-(三(五氟苯基)硼酸)-2,3,5,6-四氟苯基)吡咯烷 C_{60} 、和四(五氟苯基)硼酸盐、4-(三(五氟苯基)硼酸)-2,3,5,6-四氟吡啶。

[0344] 在优选实施方案中,活化剂包含三芳基碳 C_{60} (例如四苯基硼酸三苯基碳 C_{60} 、四(五氟苯基)硼酸三苯基碳 C_{60} 、四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三苯基碳 C_{60} 、四(全氟萘基)硼酸三苯基碳 C_{60} 、四(全氟联苯基)硼酸三苯基碳 C_{60} 、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸三苯基碳 C_{60})。

[0345] 在另一种实施方案中,活化剂包含以下中一种或多种:四(五氟苯基)硼酸三烷基铵、四(五氟苯基)硼酸N,N-二烷基苯铵、四(五氟苯基)硼酸-二(十八烷基)甲基铵、四(全氟萘基)硼酸-二(十八烷基)甲基铵、四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵)、四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三烷基铵、四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸N,N-二烷基苯铵、四(全氟萘基)硼酸三烷基铵、四(全氟萘基)硼酸N,N-二烷基苯铵、四(全氟联苯基)硼酸三烷基铵、四(全氟联苯基)硼酸N,N-二烷基苯铵、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸三烷基铵、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸N,N-二烷基苯铵、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸N,N-二烷基-(2,4,6-三甲基苯铵)、四(五氟苯基)硼酸二(异丙基)铵,(其中烷基是甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基)。

[0346] 通常的活化剂与催化剂之比例如所有NCA活化剂与催化剂之比为约1:1摩尔比。供选择的优选范围包括0.1:1-100:1、供选择地0.5:1-200:1、供选择地1:1-500:1、供选择地1:1-1000:1。特别可用的范围是0.5:1-10:1、优选1:1至5:1。

[0347] 还在本公开内容的范围内的是催化剂化合物可与铝氧烷和NCA的组合合并(例如参阅US 5,153,157,US 5,453,410,EP 0 573 120 B1,WO 1994/07928和WO 1995/014044(其公开内容通过引用全部并入本文),其讨论了使用铝氧烷与离子化活化剂的组合)。

[0348] 任选的清除剂、助活化剂、链转移剂

[0349] 除活化剂化合物之外,可以使用清除剂或助活化剂。清除剂是通常添加从而通过清除杂质来促进聚合的化合物。一些清除剂还可以充当活化剂,并且可以被称作助活化剂。还可以结合活化剂使用助活化剂(其不是清除剂)以便形成活性催化剂。在一些实施方案中,助活化剂可与过渡金属化合物预混合以形成烷基化的过渡金属化合物。

[0350] 助活化剂可包括铝氧烷例如甲基铝氧烷,改性铝氧烷例如改性甲基铝氧烷和烷基铝例如三甲基铝、三异丁基铝、三乙基铝、和三异丙基铝、三正己基铝、三正辛基铝、三正癸基铝或三正十二烷基铝。当前催化剂不是二烷基或二氢基络合物时,通常连同路易斯酸活化剂和离子活化剂使用助活化剂。有时助活化剂还用作清除剂从而使进料或反应器中的杂质去活化。

[0351] 可以被用作清除剂或助活化剂的烷基铝或有机铝化合物包括例如三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝和二烷基锌例如二乙基锌。

[0352] 可以在本文描述的方法和或组合物中使用链转移剂。可用的链转移剂通常是氢、烷基铝氧烷,由式 AlR_3 、 ZnR_2 表示的化合物(其中每个R独立地是 C_1 - C_8 脂族基团,优选甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基辛基或它们的异构体)或它们的组合,例如二乙基锌、三甲基铝、三异丁基铝、三辛基铝或它们的组合。

[0353] 聚合方法

[0354] 溶液聚合方法可以用于以本领域普通技术人员已知的任何合适的方式进行本文公开的聚合反应。在特别的实施方案中,聚合方法可以在连续的聚合方法中进行。术语“间歇”是指在聚合反应结束时从聚合反应器容器抽出完全反应混合物的方法。与此相反,在连续聚合方法中,将一种或多种反应物连续引入反应器容器并且同时或接近同时抽出包含聚合物产物的溶液。溶液聚合意指其中生产的聚合物可溶于液体聚合介质(例如惰性溶剂或单体(一种或多种)或它们的共混物)中的聚合方法。溶液聚合通常是均相的。均相聚合是其中聚合物产物溶解在聚合介质中的聚合。如在J.Vladimir Oliveira,C.Dariva和J.C.Pinto,Ind.Eng.Chem.Res,第29卷,2000,第4627页中所描述的,这样的体系优选不是浑浊的。

[0355] 在通常的溶液方法中,催化剂组分、溶剂、单体和氢气(当使用时)在压力下加料至一个或多个反应器。可通常用反应器冷却平衡聚合的热量来获得反应器中的温度控制,所述反应器冷却通过反应器夹套或冷却盘管以冷却反应器的内容物、自动制冷、预冷却进料、液体介质(稀释剂、单体或溶剂)的蒸发或所有三种的组合来进行。还可使用具有预冷却的进料的绝热反应器。在加入第一反应器或溶解在反应混合物中之前将单体溶解/分散在溶剂中。在进入反应器之前,通常将溶剂和单体纯化以去除潜在的催化剂毒物。在加入第一反应器之前可以加热或冷却原料。可以将额外的单体和溶剂添加至第二反应器,并可以将其

加热或冷却。可将催化剂/活化剂加入第一反应器或在两个反应器之间分配(split)。在溶液聚合中,生产的聚合物熔融并在反应器条件下保持溶解在溶剂中,从而形成聚合物溶液(还称作流出物)。

[0356] 本发明的溶液聚合方法使用搅拌釜反应器系统,其包含一个或多个搅拌聚合反应器。通常,反应器应在实现反应物彻底混合的条件下操作。在多反应器系统中,第一聚合反应器优选在较低温度下操作。在每个反应器中的停留时间将取决于反应器的容量和设计。可将催化剂/活化剂仅加入第一反应器或在两个反应器之间分配。在供选择的实施方案中,对于本发明可采用环路型反应器和塞流反应器。

[0357] 然后从反应器排出聚合物溶液作为流出物料流并且通常用配合极性的化合物使聚合反应淬灭以防止进一步聚合。在离开反应器系统时,将聚合物溶液在至脱挥发分系统和聚合物精加工工艺的途中传输通过热交换器系统。可将液相分离的下游去除的贫相和挥发物再循环作为聚合进料的一部分。

[0358] 可通过将聚合物与流出物的其它成分分离从而从任一反应器的流出物或合并流出物回收聚合物。可以使用常规分离手段。例如,可通过用非溶剂例如异丙醇、丙酮或正丁醇凝聚从流出物回收聚合物,或可通过用热或蒸汽热和真空汽提溶剂或其它介质来回收聚合物。可在回收程序过程中将一种或多种常规的添加剂例如抗氧化剂并入聚合物中。还预想了其它回收方法例如通过使用较低临界溶液温度(LCST)之后脱挥发分。

[0359] 用于进行聚合反应的合适的稀释剂/溶剂包括非配位惰性液体。在特定实施方案中,本文公开的溶液聚合反应应用反应混合物可以包括至少一种烃溶剂。实例包括直链和支链烃,例如异丁烷、丁烷、戊烷、异戊烷、己烷、异己烷、庚烷、辛烷、十二烷和它们的混合物;环状和脂环烃,例如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷和它们的混合物,例如可商购获得的(Isopar™);卤化和全卤化烃,例如全氟化的C₄-C₁₀烷烃、氯苯和它们的混合物,和芳族化合物和烷基取代的芳族化合物,例如苯、甲苯、均三甲苯、乙苯、二甲苯和它们的混合物。还可以使用任何前述烃溶剂的混合物。合适的溶剂还包括液体烯烃,其可以充当单体或共聚单体,包括乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯和它们的混合物。在另一种实施方案中,溶剂不是芳族的,优选芳族化合物以小于1重量%、优选小于0.5重量%、优选小于0重量%存在于溶剂中,基于溶剂的重量。

[0360] 可使用本文公开的聚合方法和溶液聚合条件来聚合任何烯属进料。合适的烯属进料可以包括任何C₂-C₄₀烯烃,其可以是直链或支化的、环状的或无环的,和末端或非末端的,任选含有杂原子取代。在一些具体实施方案中,烯属进料可以包含C₂-C₂₀烯烃,特别是线性 α -烯烃例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯或1-十二碳烯。其它合适的烯属单体可以包括烯属不饱和单体、具有4-18个碳原子的二烯烃、共轭或非共轭二烯、多烯、乙烯基单体和环烯烃。非限制性烯属单体还可以包括降冰片烯、降冰片二烯、异丁烯、异戊二烯、乙烯基苯并环丁烷、苯乙烯、烷基取代苯乙烯、乙叉基降冰片烯、二环戊二烯、环戊烯和环己烯。任何单一烯属单体或烯属单体的任何混合物可以经历根据本文公开内容的聚合。

[0361] 可用于本发明的优选的二烯烃单体包括具有至少两个不饱和键的任何烃结构,优选C₅-C₃₀,其中至少两个不饱和键通可容易地并入到聚合物中形成交联的聚合物。这样的多烯的实例包括 α , ω -二烯(例如丁二烯、1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,6-庚二烯、1,7-辛二烯、

1,8-壬二烯、1,9-癸二烯、1,10-十一碳二烯、1,11-十二碳二烯、1,12-十三碳二烯和1,13-十四碳二烯)和某些多环脂环族稠环的和桥连的环二烯(例如四氢茚;二乙烯基苯、降冰片二烯;甲基-四氢茚;二环戊二烯;双环-(2.2.1)-庚-2,5-二烯;和烯基-、烷叉基-、环烯基-和环烷叉基降冰片烯[包括例如5-亚甲基-2-降冰片烯、5-乙叉基-2-降冰片烯、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-异丙叉基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯、5-环己叉基-2-降冰片烯和5-乙烯基-2-降冰片烯])。

[0362] 供选择地,本文生产的共聚物不含二烯。

[0363] 优选的聚合可在适合于获得期望聚合物的任何温度和/或压力下进行。适合于在本文公开的聚合方法中使用的溶液聚合条件包括温度范围约0℃-约300℃或约50℃-约250℃或约70℃-约200℃或约90℃-约180℃或约90℃-约140℃或约120℃-约140℃。压力可以范围为约0.1MPa-约15MPa或约0.2MPa-约12MPa或约0.5MPa-约10MPa或约1MPa-约7MPa。聚合运行时间(停留时间)可以范围为至多约300分钟,特别在约5分钟-约250分钟或约10分钟-约120分钟范围内。

[0364] 基于加料至反应器的总溶液,可以将少量的氢气例如以重量计1-5000份/百万(ppm)添加至反应器系统的一个或多个进料流以便改进熔体指数和/或分子量分布的控制。在一些实施方案中,可以在溶液聚合方法中在反应器容器中包括氢气。根据各种实施方案,反应混合物中氢气的浓度可以范围为至多约5000ppm或至多约4000ppm或至多约3000ppm或至多约2000ppm或至多约1000ppm或至多约500ppm或至多约400ppm或至多约300ppm或至多约200ppm或至多约100ppm或至多约50ppm或至多约10ppm或至多约1ppm。在一些或其它实施方案中,氢气可以以约0.007至345kPa或约0.07至172kPa或约0.7至70kPa的分压存在于反应器容器中。在一些实施方案中,方法将不包括添加氢气。

[0365] 在优选实施方案中,聚合:1)在100℃或更高(优选120℃或更高、优选140℃或更高)的温度下进行;2)在大气压至18MPa(优选0.35-18MPa、优选0.35-10MPa、优选0.45-6MPa、优选0.5-4MPa)的压力下进行;3)在脂族烃溶剂(例如异丁烷、丁烷、戊烷、异戊烷、己烷、异己烷、庚烷、辛烷、十二烷和它们的混合物;环状和脂环烃,例如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷和它们的混合物;优选其中芳族化合物(例如甲苯)在溶剂中优选以小于1重量%,优选小于0.5重量%,优选小于0.1重量%,优选以0重量%存在,基于溶剂的重量)中进行;4)乙烯以6摩尔/升或更小的浓度存在于聚合反应器中;5)聚合优选发生在一个反应区中;6)催化剂化合物的生产率为50,000kg的聚合物/kg的催化剂或更大(优选100,000kg的聚合物/kg的催化剂或更大、例如150,000kg的聚合物/kg的催化剂或更大、例如200,000kg的聚合物/kg的催化剂或更大)。

[0366] 在更特别的实施方案中,本文公开的反应混合物中存在的一种或多种烯属单体至少包含乙烯和一种 α -烯烃例如丁烯、己烯和辛烯。在再更具体的实施方案中,一种或多种烯属单体可以包含乙烯和 C_4 - C_8 α -烯烃。在仍更具体的实施方案中,一种或多种烯属单体可以包含乙烯和 α -烯烃的混合物。

[0367] 可通过在不同条件下(最经常在不同温度和/或单体浓度下)操作的多个反应器中制备聚合物有利地控制由溶液方法制成的聚合物的分子量分布。这些条件决定生产的聚合物级分的分子量和密度。通过调节每个反应器中的工艺条件来控制不同级分的相对量。通常使用的工艺条件包括每个反应器中催化剂类型和浓度以及反应器停留时间。在一种实施

方案中,聚合方法包括串联和并联配置的至少两个反应器。

[0368] 在本文的实施方案中,本发明涉及聚合方法,其中单体(例如乙烯)和任选的共聚单体与如以上描述的包含活化剂和至少一种催化剂化合物的催化剂体系接触。可以按照任何顺序合并催化剂化合物和活化剂,并且通常在与单体接触之前合并催化剂化合物和活化剂。在一种实施方案中,可将催化剂和活化剂以干粉末或淤浆的形式加入聚合反应器,不需要通过将催化剂溶解在载体溶剂来制备均匀的催化剂溶液。

[0369] 可采用本领域已知的任何方式进行本发明的聚合方法。可使用本领域已知的任何悬浮、均相、本体、溶液、淤浆或气相聚合方法。这样的方法可采用间歇、半间歇或连续模式运行。均相聚合方法是优选的。(均相聚合方法优选是其中至少90重量%的产物可溶于反应介质中的方法。)在可用的实施方案中,该方法是溶液方法。

[0370] “反应区”(还称作“聚合区”)是其中发生聚合的容器,例如间歇式反应器。当以串联或并联配置使用多个反应器时,每个反应器被认为是单独的聚合区。对于在间歇式反应器和连续反应器两者中的多阶段聚合而言,每个聚合阶段被认为是单独的聚合区。在优选实施方案中,在一个反应区中发生聚合。在一种实施方案中,在聚合方法中使用多个反应器。

[0371] 还可以在聚合中根据需要使用其它添加剂,例如一种或多种清除剂、氢气、烷基铝、硅烷或链转移剂(例如烷基铝氧烷、由式 AlR_3 或 ZnR_2 表示的化合物(其中每个R独立地是 C_1 - C_8 脂族基团,例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基辛基或它们的异构体)或它们的组合,优选二乙基锌、甲基铝氧烷、三甲基铝、三异丁基铝、三辛基铝或它们的组合)。

[0372] 可以使用本发明的方法来制备乙烯的均聚物和乙烯和 α -烯烃的共聚物,具有的密度在例如约0.900-0.970g/cm³和尤其是0.915-0.965g/cm³的范围内。这样的聚合物可以具有的熔体指数在例如约0.1-200的范围内,和尤其在约0.5-120dg/min的范围内,如通过ASTM D-1238的方法测量。聚合物可以制造为具有窄或宽的分子量分布。例如,聚合物可以具有的MWD在约1.5-10的范围内和尤其在约2至7的范围内。本发明的方法据信特别可用于制造窄分子分布聚合物。

[0373] 可以使用本发明的方法来制备乙烯的均聚物和乙烯和 α -烯烃的共聚物,具有的密度在例如约0.84-0.970g/cm³和尤其是0.88-0.965g/cm³的范围内。这样的聚合物可以具有的熔体指数为0.1或更小,和在约0.5-120dg/min的范围内,如通过ASTM D-1238的方法测量。

[0374] 聚烯烃产物

[0375] 本发明还涉及通过本文所述方法生产的物质组合物。本文描述的方法可以用于产生烯烃的聚合物或烯烃的混合物。可以制备的聚合物包括乙烯和 C_3 - C_{20} 烯烃的共聚物和乙烯和 C_3 - C_{20} 烯烃的三元共聚物。

[0376] 优选地,本文生产的聚乙烯组合物,例如乙烯共聚物,不含二烯。

[0377] 在优选实施方案中,本文描述的方法生产聚乙烯组合物,例如乙烯- α -烯烃(优选 C_3 - C_{20})共聚物(例如乙烯-己烯共聚物或乙烯-辛烯共聚物),具有50,000g/mol或更大、优选100,000g/mol或更大、更优选150,000g/mol或更大的Mw和在1至20之间(优选2-15、优选2-10、优选2-8)的Mw/Mn。

[0378] 在优选实施方案中,本文生产的聚合物具有单峰或多峰分子量分布,如通过凝胶

渗透色谱法 (GPC) 测定。“单峰”意为GPC色谱图具有一个峰或拐点。“多峰”意为GPC色谱图具有至少两个峰或拐点。拐点是曲线的二阶导数符号改变的点 (例如,从负到正或反之亦然)。

[0379] 在实施方案中,本文生产的聚合物是乙烯的共聚物,具有0-70mol % (供选择地0-65mol %、供选择地0.5-50mol %、供选择地1-25mol %、供选择地20-40mol %、供选择地0.1-10mol %、供选择地0.1-65mol %、优选3-15摩尔%)的一种或多种 C_3 - C_{20} 烯烃共聚单体 (优选 C_3 - $C_{12}\alpha$ -烯烃,优选丙烯、丁烯、己烯、辛烯、癸烯、十二碳烯,更优选丁烯、己烯、辛烯)。

[0380] 在实施方案中,本文生产的聚合物是乙烯与一种或多种 C_3 - C_{20} 烯烃共聚单体的共聚物,其中聚合物具有大于35mol % (供选择地35.1-99.9mol %、供选择地50-85mol %、供选择地60-80mol %、供选择地60-99.9mol %、供选择地50-99.9mol %、优选60-99mol %) 乙烯的组成。单体A和B的共聚物中单体A的mol %等于 $((100) \text{ (单体A的摩尔数)}) / ((\text{单体A的摩尔数}) + (\text{单体B的摩尔数}))$ 。单体A、B和C的三元共聚物中单体A的mol %等于 $((100) \text{ (单体A的摩尔数)}) / ((\text{单体A的摩尔数}) + (\text{单体B的摩尔数}) + (\text{单体C的摩尔数}))$ 。单体A、B、C和D的四元共聚物中单体A的mol %等于 $((100) \text{ (单体A的摩尔数)}) / ((\text{单体A的摩尔数}) + (\text{单体B的摩尔数}) + (\text{单体C的摩尔数}) + (\text{单体D的摩尔数}))$ 。

[0381] 在优选实施方案中,本文生产的聚合物是乙烯的共聚物,优选具有0-25mol % (供选择地0.5-20mol %、供选择地1-15mol %、优选3-15摩尔%)的一种或多种 C_3 - C_{20} 烯烃共聚单体 (优选 C_3 - $C_{12}\alpha$ -烯烃,优选丙烯、丁烯、己烯、辛烯、癸烯、十二碳烯,更优选丁烯、己烯、辛烯)。

[0382] 优选地,本文生产的共聚物是乙烯和5-35重量 % (供选择地10-32重量 %,供选择地11-25重量 %) 的丙烯、丁烯、己烯、辛烯、癸烯、十二碳烯,优选乙烯、丁烯、己烯和辛烯中一种、两种、三种、四种或更多种的共聚物。

[0383] 在优选实施方案中,单体是乙烯和共聚单体是己烯,优选1-20mol %己烯、供选择地1-15mol %。

[0384] 在一种实施方案中,聚乙烯组合物具有跨分子量不均匀的共聚单体分布。优选地,共聚单体含量在较低分子侧较高并在较高分子侧较低。可使用如以下描述的尺寸排阻色谱法来测定分子量范围上的组成分布。

[0385] 在一种实施方案中,聚乙烯组合物是乙烯的均聚物和乙烯和 α -烯烃的共聚物,具有密度在例如约0.900-0.970g/cm³和尤其是0.915-0.965g/cm³的范围内。这样的聚合物可以具有的熔体指数在例如约0.1-200的范围内,和尤其在约0.5-120dg/min的范围内,如通过ASTM D-1238的方法测量。聚合物可以制造为具有窄或宽的分子量分布。例如,聚合物可以具有的MWD在约1.5-10的范围内和尤其在约2至7的范围内。

[0386] 在一种实施方案中,聚乙烯组合物优选具有在从0.850或0.870g/cm³至0.900或0.910g/cm³范围内的密度。

[0387] 聚乙烯组合物的性质可根据用于制备它的准确方法变化,但优选聚乙烯组合物具有以下可测量的特征。一些可GPC测量的特征包括以下:重均分子量 (Mw) 优选在从50,000或60,000或80,000g/mol至150,000或180,000或250,000或300,000或400,000或500,000g/mol的范围内。数均分子量 (Mn) 优选在从10,000或15,000或20,000g/mol至30,000或50,000或100,000或150,000或200,000g/mol的范围内。z均分子量 (Mz) 优选大于200,000或300,000或400,000或500,000g/mol,和更优选在从150,000或200,000或300,000g/mol至500,

000或600,000或800,000或1,000,000或1,500,000或2,000,000g/mol的范围内。聚乙烯组合物具有的分子量分布(M_w/M_n)在从2.0或2.5至7.0或8.0或10.0或12.0的范围内。

[0388] 一些可DSC测量的性质包括以下:聚乙烯组合物优选具有的熔点温度(T_m)在从10或20或30或40或50或60或70或80或90或100或110或115℃至125或130或135℃的范围内。聚乙烯组合物还优选具有的结晶温度(T_c)在从5或10或20或30或40或50或60或70或80或85或90℃至110或115或120或125℃的范围内。聚乙烯组合物还优选具有的熔化热(H_f)在从10或20或30或40或50或60或75或80J/g至90或120或200或250或300J/g的范围内。供选择地,聚乙烯组合物优选具有的熔点温度(T_m)为50℃或更大、供选择地60℃或更大、供选择地70℃或更大、供选择地80℃或更大、供选择地90℃或更大、供选择地95℃或更大、供选择地100℃或更大。供选择地,聚乙烯组合物优选具有的熔点温度(T_m)为50℃至140℃、供选择地60℃至135℃、供选择地70℃至130℃、供选择地80℃至120℃。

[0389] 本文生产的聚合物可具有的熔体指数(I₂,ASTM 1238,2.16kg,190℃)从约0.1dg/min、约0.2dg/min、约0.5dg/min、约1dg/min、约15dg/min、约30dg/min或约45dg/min的下限至约200dg/min、约300dg/min、约500dg/min或约1500dg/min的上限。

[0390] 聚乙烯组合物的一些熔体流动性性质包括以下:聚乙烯组合物优选具有的熔体指数(190℃/2.16kg,“I₂”)为400g/10min或更小、300g/10min或更小、200g/10min或更小或100g/10min或更小,或更优选在从0.10或0.20或0.30或0.80或1.0g/10min至40或80或120或200g/10min的范围内。聚乙烯组合物具有宽范围的高载荷熔体指数(I₂₁),但优选具有高载荷熔体指数(190℃/2.16kg,“I₂₁”)为200g/10min或更小或100g/10min或更小或50g/10min或更小。聚乙烯组合物具有熔体指数比(I₂₁/I₂)在从10或20至30至70或75或80或85或90的范围内。

[0391] 聚乙烯组合物的一些动态性质包括以下:聚乙烯组合物优选具有的在0.1rad/sec的频率和190℃的温度下的复数粘度在从20,000或50,000或100,000或150,000Pa.s至300,000或350,000或400,000或450,000或1,000,000Pa.s的范围内。聚乙烯组合物优选具有的在128rad/sec的频率和190℃的温度下的复数粘度在从200或500Pa.s至5,000或8,000或10,000或15,000Pa.s的范围内。此外,当在190℃的温度下测量复数剪切流变学时,聚乙烯组合物优选具有在500,000Pa的复数模量下在10°至60°或10°-50°或10°-40°或20°-31°或15°-40°或20°-60°或15°-36°(供选择地从10或15或20或25°至45或50或55或60°)的范围内的相位角。

[0392] 聚乙烯组合物具有长链分支结构并且使用GPC(如以下描述)由支化指数(g'_{vis})测量支化水平。因此, g'_{vis} 值越低表明支化水平越高。 g'_{vis} 值优选小于0.98或0.95或0.92或0.90或0.88,或在从0.60或0.70至0.90或0.95或0.97的范围内,例如0.60-0.90或0.70-0.90或0.80-0.90或0.81-0.87或0.70-0.95。当聚乙烯不具有长链分支时聚乙烯是“线性的”,通常具有的 g'_{vis} 为0.98或更高。

[0393] 对于聚乙烯组合物观察到剪切变稀,并且剪切变稀是用于描述聚乙烯组合物的特性。剪切变稀是归因于链缠结和长的松弛时间的支化聚合物的特性之一。剪切变稀也用作支化水平的量度。熔体指数比或I₂₁/I₂和剪切变稀比(定义为0.245rad/s的频率下的复数剪切粘度与128rad/s的频率下的复数剪切粘度之比)是用于描述本发明聚乙烯组合物的特性。优选的剪切变稀比的值大于30或40或50或60或70或80或100,而优选的I₂₁/I₂值大于10

或20或30。更优选的剪切变稀比的值为50-200或60-180或70-160或75-150。更具体地,剪切变稀比在从5或10或20至40或50或60或70或100或200或300的范围内,和 I_{21}/I_2 在从20或30或40至100或200或250或300或400的范围内。注意对于一些期望材料的材料而言一些 I_2 值太低以至于不能进行测量,在该情况下 I_{21}/I_2 非常高或未记录。

[0394] 供选择地,当使用RPA根据以下测试方法部分中描述的程序测量复数粘度时,聚乙烯组合物的剪切变稀比(例如0.245rad/s的频率下的复数粘度与128rad/s的频率下的复数粘度之比)为30或更大、更优选40或更大、甚至更优选50或更大。

[0395] 共混物

[0396] 在另一种实施方案中,在形成为膜、模塑零件或其它制品之前将本文生产的聚乙烯组合物与一种或多种额外的聚合物组合。其它可用的聚合物包括聚乙烯、聚丙烯、丙烯和乙烯和/或丁烯和/或己烯的无规共聚物、聚丁烯、乙烯乙酸乙烯酯、LDPE、LLDPE、HDPE、乙烯乙酸乙烯酯、乙烯丙烯酸甲酯、丙烯酸的共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯或任何其它可通过高压自由基方法聚合的聚合物、聚氯乙烯、聚丁烯-1、全同立构聚丁烯、ABS树脂、乙烯-丙烯橡胶(EPR)、硫化EPR、EPDM、嵌段共聚物、苯乙烯类嵌段共聚物、聚酰胺、聚碳酸酯、PET树脂、交联聚乙烯、乙烯和乙烯醇的共聚物(EVOH)、芳族单体的聚合物例如聚苯乙烯、聚-1酯、聚缩醛、聚偏二氟乙烯、聚乙二醇和/或聚异丁烯。

[0397] 在优选实施方案中,本文生产的聚合物以10-99重量%、优选20至95重量%、甚至更优选至少30至90重量%、甚至更优选至少40至90重量%、甚至更优选至少50至90重量%、甚至更优选至少60至90重量%、甚至更优选至少70至90重量%存在于以上共混物中,基于共混物中聚合物的重量。

[0398] 可以如下来生产以上所述共混物:通过混合本发明的聚合物与一种或多种聚合物(如以上所述)、通过串联地将反应器连接在一起来制造反应器共混物或通过在单一反应器中使用多于一种催化剂来生产多种聚合物物质。聚合物可在放入挤出机之前混合在一起或者可以在挤出机中混合。供选择地,可以如下来生产以上描述的共混物:通过混合本发明的聚合物与一种或多种聚合物(如以上所述)、通过并联地或串联地将反应器连接在一起来制备反应器共混物。

[0399] 可以如下形成共混物:使用常规设备和方法例如通过干混各个组分并随后在混合器中熔融混合,或通过直接在混合器中将组分混合在一起,混合器例如Banbury混合器、Haake混合器、Brabender密炼机或单螺杆或双螺杆挤出机,其可以包括在聚合工艺下游直接使用的配混挤出机和侧臂挤出机,其可以包括在膜挤出机料斗处共混树脂的粉末或粒料。另外,根据需要,可以在共混物中,在共混物的一个或多个组分中和/或在由共混物形成的产物例如膜中包括添加剂。这样的添加剂在本领域是公知的,并且可包括例如:填料;抗氧化剂(例如受阻酚例如可从BASF得到的IRGANOX™ 1010或IRGANOX™ 1076);亚磷酸酯(例如可从BASF得到的IRGAFOS™ 168);抗粘(anti-cling)添加剂;增粘剂例如聚丁烯、萘烯树脂、脂族和芳族烃树脂、碱金属和甘油硬脂酸酯、和氢化松香;UV稳定剂;热稳定剂;抗粘连剂;脱模剂;抗静电剂;颜料;着色剂;染料;蜡;氧化硅;填料;滑石等。

[0400] 膜

[0401] 具体地,可以在各种最终用途应用中使用任何前述聚合物,例如前述聚乙烯组合物或它们的共混物。这样的应用包括例如单层或多层吹塑、挤出和/或收缩膜。可以通过任

何数量的公知挤出或共挤出技术形成这些膜,例如吹泡膜(blow bubble film)加工技术,其中可在熔融状态通过环型模头挤出组合物并然后膨胀以形成单轴或双轴取向熔体,然后冷却以形成管状吹塑膜,然后可将该管状吹塑膜轴向切割并展开形成平膜。膜可以随后未取向、单轴取向或双轴取向至相同或不同的程度。可以相同或不同程度地在横向和/或纵向上取向膜的一个或多个层。可使用通常的冷拉(cold drawing)法或热拉(hot drawing)法来完成单轴取向。可使用拉幅机设备或双膜泡方法来完成双轴取向,并且双轴取向可以发生在将各个层集合在一起之前或之后。例如,可将聚乙烯层挤出涂覆或层合至取向的聚丙烯层上或者可将聚乙烯和聚丙烯一起共挤出为膜然后取向。同样,可将取向的聚丙烯层合至取向的聚乙烯,或者可将取向的聚乙烯涂覆至聚丙烯上然后任选地可甚至进一步取向该组合。通常,以至多15、优选在5和7之间的比率在纵向(MD)上和以至多15、优选7至9的比率在横向(TD)上取向膜。然而,在另一实施方案中,在MD和TD方向两者上以相同程度地取向膜。

[0402] 取决于意图的应用,膜厚度可以改变;然而,具有1-50 μm 厚度的膜通常是合适的。意图用于包装的膜常为10-50 μm 厚。密封层的厚度通常为0.2至50 μm 。可以在膜的内表面和外表面两者上都存在密封层或者可以仅在内表面或外表面上存在密封层。

[0403] 在另一实施方案中,可以通过电晕处理、电子束照射、伽马照射、火焰处理或微波来改性一个或多个层。在优选实施方案中,通过电晕处理改性一个或两个表面层。

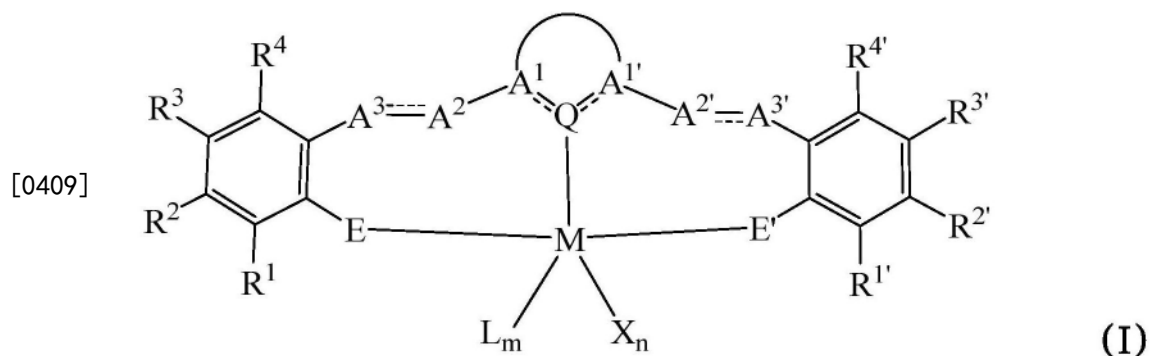
[0404] 任何前述聚合物和组合物连同任选的添加剂(参阅例如美国专利申请公开号2016/0060430第[0082]-[0093]段)可以用于各种最终用途应用中。可以通过本领域已知的方法产生这样的最终用途。最终用途包括聚合物产品和具有具体最终用途的产品。示例性最终用途是膜,基于膜的产品,尿布背片,家用缠绕膜(housewrap),电线和电缆涂层组合物,由模塑技术(例如注塑或吹塑、挤出涂覆、发泡、流延和它们的组合)形成的制品。最终用途还包括由膜制成的产品,例如袋、包装、和个人护理膜、小袋、医用产品例如医用膜和静脉注射(IV)袋。

[0405] 润滑剂和粘度改性剂

[0406] 本发明还提供包含本文描述的乙烯-烯烃共聚物和润滑油的共混物的润滑剂组合物。优选地,乙烯-烯烃共聚物具有的支化指数(g'_{vis})为0.98或更小或0.90或更小。在从-40 $^{\circ}\text{C}$ 至150 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下在应用浓度下长链支化的乙烯共聚物可溶于润滑油。长链支化的乙烯共聚物在润滑油中的浓度为5重量%或更小。支化的乙烯共聚物在润滑油中的剪切稳定性指数(30循环)为约10%-约60%,和100 $^{\circ}\text{C}$ 下运动粘度为约5cSt-约20cSt。根据ASTM D6278在30次循环时使用Kurt Orbahn柴油注射设备测定剪切稳定性指数(SSI)。根据ASTM D445测定运动粘度(KV)。

[0407] 在另一实施方案中,本发明涉及:

[0408] 1. 聚合方法,包括在均相中使乙烯和选自 $\text{C}_3\text{-C}_{40}\alpha$ -烯烃的任选的共聚单体与包含活化剂和由式(I)表示的催化剂化合物的催化剂体系接触:



[0410] 其中：

[0411] M是第3、4、5或6族过渡金属或镧系元素；

[0412] E和E'每个独立地为O、S或NR⁹，其中R⁹独立地为氢、C₁-C₄₀烃基、C₁-C₄₀取代的烃基或含杂原子基团；

[0413] Q是与金属M形成配位键的第14、15或16族原子；

[0414] A¹QA^{1'}是经由3-原子桥连接A²与A^{2'}的含有4-40个非氢原子的杂环路易斯碱的一部分，其中Q是3-原子桥的中心原子，A¹和A^{1'}独立地为C、N或C(R²²)，其中R²²选自氢、C₁-C₂₀烃基、C₁-C₂₀取代的烃基；

[0415] A³—A²是经由2-原子桥连接A¹与E-键合的芳族基团的含有2-40个非氢原子的二价基团；

[0416] A^{2'}—A^{3'}是经由2-原子桥连接A^{1'}与E'-键合的芳族基团的含有2-40个非氢原子的二价基团；

[0417] L是路易斯碱；X是阴离子配体；n为1、2或3；m为0、1或2；n+m不大于4；

[0418] R¹、R²、R³、R⁴、R^{1'}、R^{2'}、R^{3'}和R^{4'}中每个独立地是氢、C₁-C₄₀烃基、C₁-C₄₀取代的烃基、杂原子或含杂原子基团，

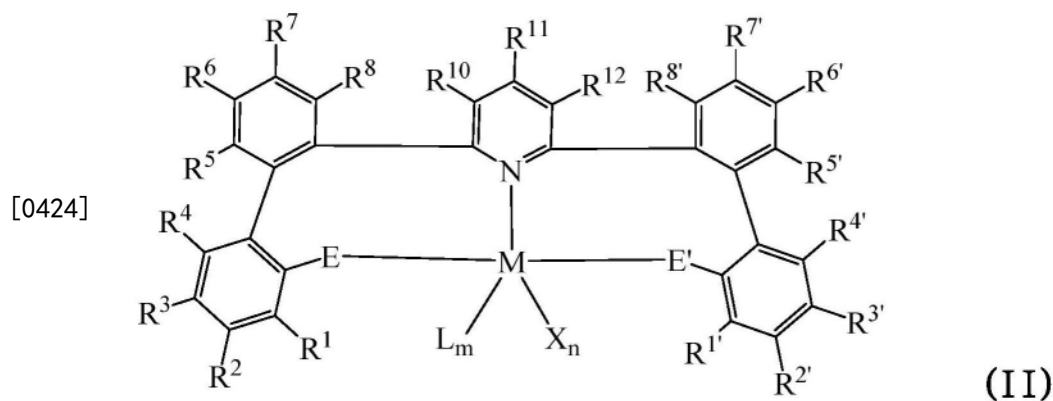
[0419] 以及R¹和R²、R²和R³、R³和R⁴、R^{1'}和R^{2'}、R^{2'}和R^{3'}、R^{3'}和R^{4'}中一者或多者可以接合从而形成一个或多个取代的烃基环、未取代的烃基环、取代的杂环的环或未取代的杂环的环，每个具有5个、6个、7个或8个环原子，并且其中环上的取代基可接合从而形成额外的环；

[0420] 任何两个L基团可以接合在一起从而形成双齿路易斯碱；

[0421] X基团可以与L基团接合从而形成单阴离子双齿基团；

[0422] 任何两个X基团可以接合在一起从而形成二阴离子配体基团。

[0423] 2.段落1的方法，其中催化剂化合物由式(II)表示：



[0425] 其中：

[0426] M是第3、4、5或6族过渡金属或镧系元素；

[0427] E和E'每个独立地为O、S或NR⁹，其中R⁹独立地为氢、C₁-C₄₀烃基、C₁-C₄₀取代的烃基或含杂原子基团；

[0428] 每个L独立地为路易斯碱；每个X独立地为阴离子配体；n为1、2或3；

[0429] m为0、1或2；n+m不大于4；

[0430] R¹、R²、R³、R⁴、R^{1'}、R^{2'}、R^{3'}和R^{4'}中每个独立地为氢、C₁-C₄₀烃基、C₁-C₄₀取代的烃基、杂原子或含杂原子的基团，或R¹和R²、R²和R³、R³和R⁴、R^{1'}和R^{2'}、R^{2'}和R^{3'}、R^{3'}和R^{4'}中一者或多者可以接合从而形成一个或多个取代的烃基环、未取代的烃基环、取代的杂环的环或未取代的杂环的环，每个具有5个、6个、7个或8个环原子，并且其中环上的取代基可接合从而形成额外的环；任两个L基团可以接合在一起以形成双齿路易斯碱；

[0431] X基团可以与L基团接合从而形成单阴离子双齿基团；

[0432] 任何两个X基团可以接合在一起从而形成二阴离子配体基团；

[0433] R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R^{5'}、R^{6'}、R^{7'}、R^{8'}、R¹⁰、R¹¹和R¹²中每个独立地为氢、C₁-C₄₀烃基、C₁-C₄₀取代的烃基、杂原子或含杂原子的基团，或R⁵和R⁶、R⁶和R⁷、R⁷和R⁸、R^{5'}和R^{6'}、R^{6'}和R^{7'}、R^{7'}和R^{8'}、R¹⁰和R¹¹或R¹¹和R¹²中一者或多者可以接合从而形成一个或多个取代的烃基环、未取代的烃基环、取代的杂环的环或未取代的杂环的环，每个具有5个、6个、7个或8个环原子，并且其中环上的取代基可接合从而形成额外的环。

[0434] 3.段落1或2的方法，其中M是Hf、Zr或Ti。

[0435] 4.段落1、2或3的方法，其中E和E'每个是O。

[0436] 5.段落1、2、3或4的方法，其中R¹和R^{1'}独立地为C₄-C₄₀叔烃基基团。

[0437] 6.段落1、2、3或4的方法，其中R¹和R^{1'}独立地为C₄-C₄₀环状叔烃基基团。

[0438] 7.段落1、2、3或4的方法，其中R¹和R^{1'}独立地为C₄-C₄₀多环的叔烃基基团。

[0439] 8.段落1至7中任一项的方法，其中每个X独立地选自以下：具有1-20个碳原子的取代或未取代的烃基基团、氢基、氨基、烷氧基、硫基、磷基、卤基和它们的组合（两个X可以形成稠环或环体系的一部分）。

[0440] 9.段落1至8中任一项的方法，其中每个L独立地选自以下：醚、硫醚、胺、膦、乙醚、四氢呋喃、二甲基硫醚、三乙基胺、吡啶、烯烃、炔烃、丙二烯和碳烯和它们的组合，任选地两个或更多个L可以形成稠环或环体系的一部分。

[0441] 10.段落1的方法，其中M是Zr或Hf，Q是氮，A¹和A^{1'}都是碳，E和E'都是氧，和R¹和R^{1'}

都是 C_4 - C_{20} 环状叔烷基。

[0442] 11.段落1的方法,其中M是Zr或Hf,Q是氮, A^1 和 $A^{1'}$ 都是碳,E和 E' 都是氧,和 R^1 和 $R^{1'}$ 都是金刚烷-1-基或取代的金刚烷-1-基。

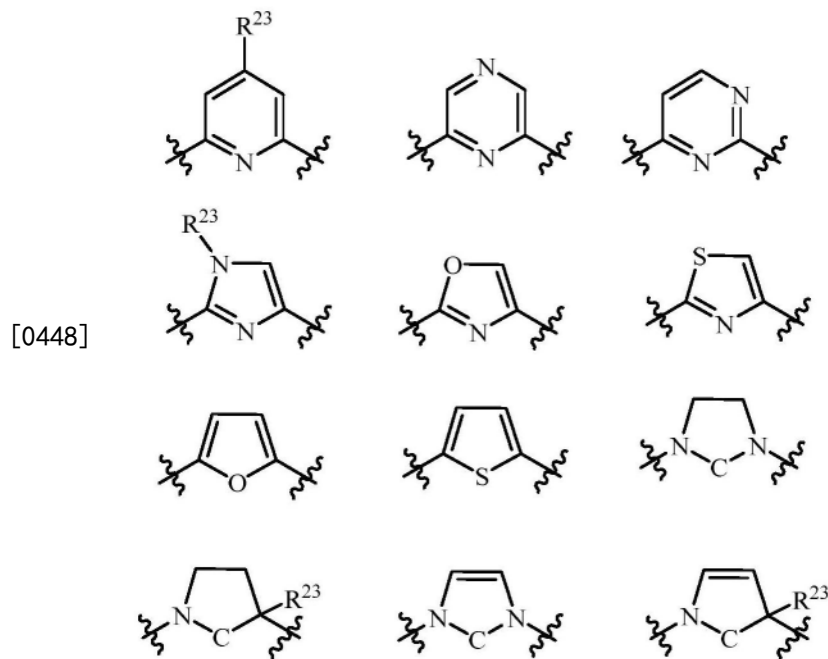
[0443] 12.段落1的方法,其中M是Zr或Hf,Q是氮, A^1 和 $A^{1'}$ 都是碳,E和 E' 都是氧,和X是甲基或氯基,和n为2。

[0444] 13.段落1的方法,其中Q是氮, A^1 和 $A^{1'}$ 都是碳, R^1 和 $R^{1'}$ 都是氢,E和 E' 都是 NR^9 ,其中 R^9 选自 C_1 - C_{40} 烃基、 C_1 - C_{40} 取代的烃基,或含杂原子的基团。

[0445] 14.段落1的方法,其中Q是碳, A^1 和 $A^{1'}$ 都是氮和E和 E' 都是氧。

[0446] 15.段落1的方法,其中Q是碳, A^1 是氮, $A^{1'}$ 是C(R^{22}),和E和 E' 都是氧,其中 R^{22} 选自氢、 C_1 - C_{20} 烃基、 C_1 - C_{20} 取代的烃基。

[0447] 16.段落1的方法,其中杂环路易斯碱选自由下式表示的基团:



[0449] 其中每个 R^{23} 独立地选自氢、 C_1 - C_{20} 烷基和 C_1 - C_{20} 取代的烷基。

[0450] 17.段落2的方法,其中M是Zr或Hf,E和 E' 都是氧,和 R^1 和 $R^{1'}$ 都是 C_4 - C_{20} 环状叔烷基。

[0451] 18.段落2的方法,其中M是Zr或Hf,E和 E' 都是氧,和 R^1 和 $R^{1'}$ 都是金刚烷-1-基或取代的金刚烷-1-基。

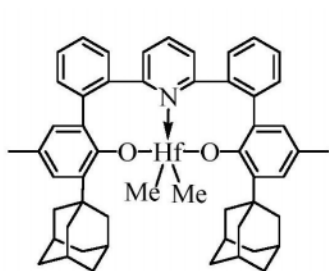
[0452] 19.段落2的方法,其中M是Zr或Hf,E和 E' 都是氧,和 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^3 和 $R^{3'}$ 中每个是金刚烷-1-基或取代的金刚烷-1-基。

[0453] 20.段落2的方法,其中M是Zr或Hf,E和 E' 都是氧, R^1 和 $R^{1'}$ 都是 C_4 - C_{20} 环状叔烷基,和 R^7 和 $R^{7'}$ 都是 C_1 - C_{20} 烷基。

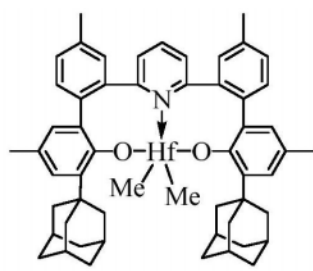
[0454] 21.段落2的方法,其中M是Zr或Hf,E和 E' 都是O, R^1 和 $R^{1'}$ 都是 C_4 - C_{20} 环状叔烷基,和 R^7 和 $R^{7'}$ 都是 C_1 - C_{20} 烷基。

[0455] 22.段落2的方法,其中M是Zr或Hf,E和 E' 都是O, R^1 和 $R^{1'}$ 都是 C_4 - C_{20} 环状叔烷基,和 R^7 和 $R^{7'}$ 都是 C_1 - C_3 烷基。

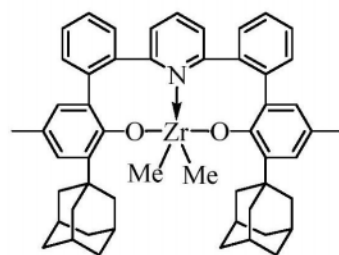
[0456] 23.段落1的方法,其中催化剂化合物由下式中一种或多种表示:



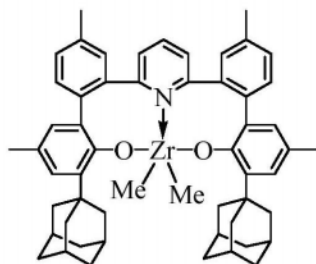
络合物 1



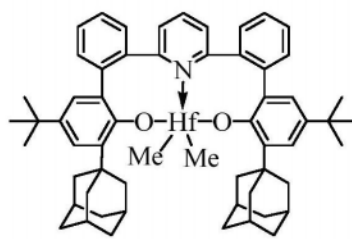
络合物 2



络合物 3

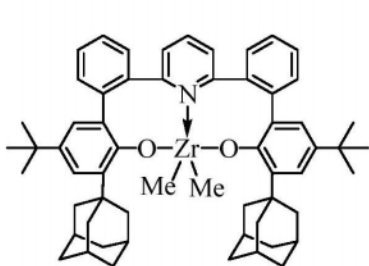


络合物 4

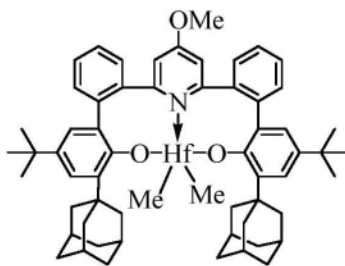


络合物 5

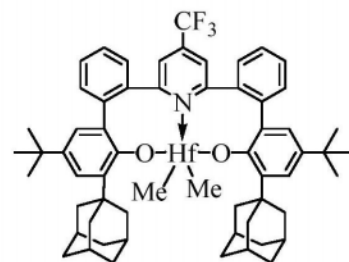
[0457]



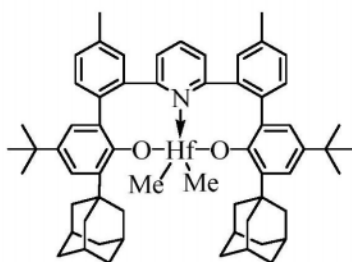
络合物 6



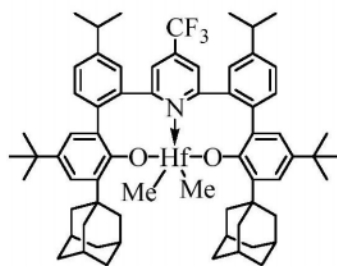
络合物 7



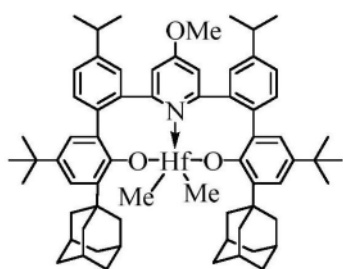
络合物 8



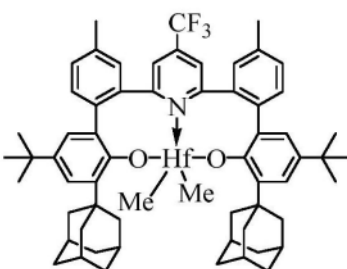
络合物 9



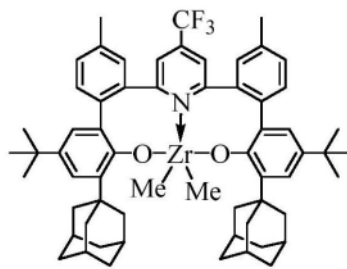
络合物 10



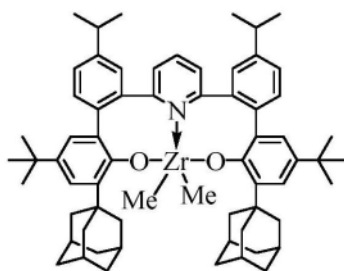
络合物 11



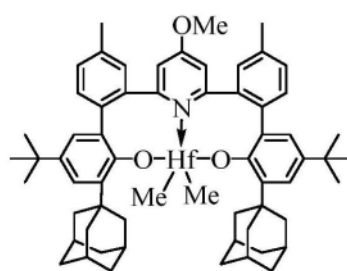
络合物 12



络合物 13

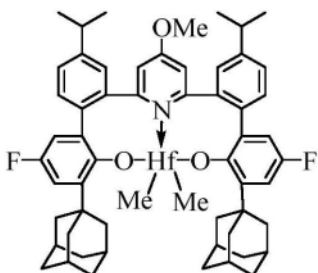


络合物 14

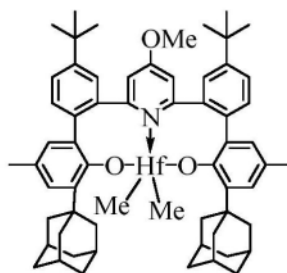


络合物 15

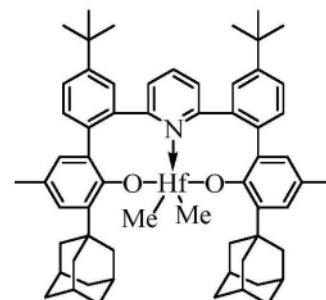
[0458]



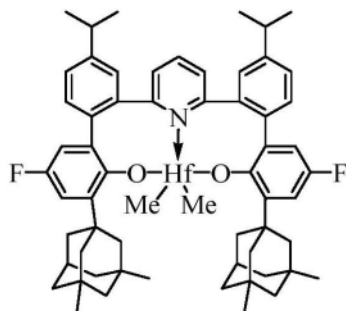
络合物 16



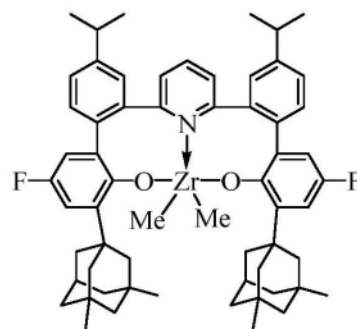
络合物 17



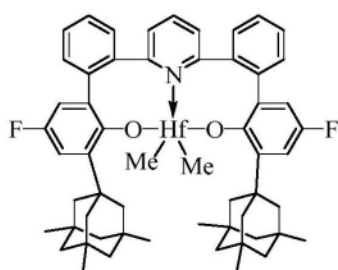
络合物 18



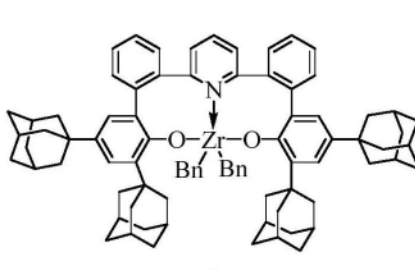
络合物 19



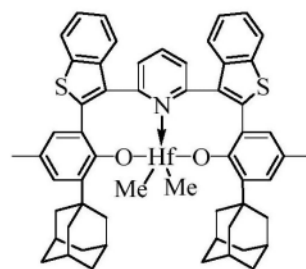
络合物 20



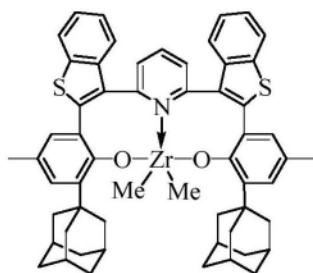
络合物 21



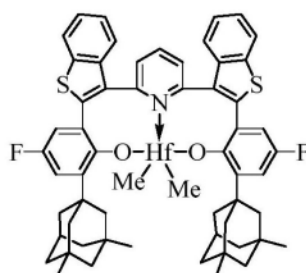
络合物 22



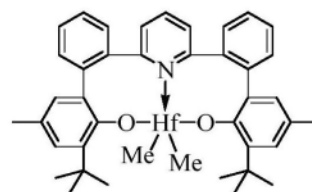
络合物 23



络合物 24

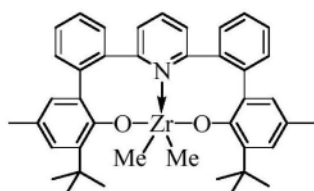


络合物 25

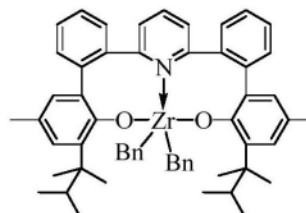


络合物 26

[0459]



络合物 27



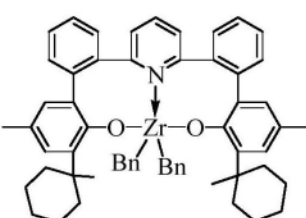
络合物 29



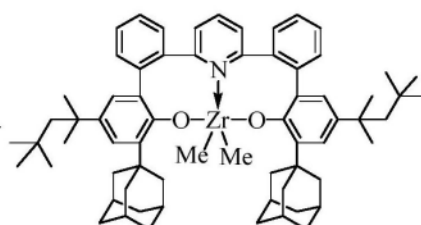
络合物 30



络合物 31



络合物 32



络合物 33

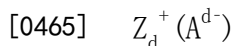
[0460] 24.段落23的方法,其中催化剂化合物是任意络合物1至6中的一种或多种。

[0461] 25.段落1至24中任一项的方法,其中活化剂包含铝氧烷或非配位阴离子。

[0462] 26.段落1至25中任一项的方法,其中活化剂可溶于非芳族烃溶剂。

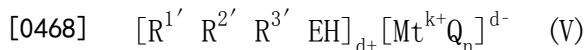
[0463] 27.段落1至26中任一项的方法,其中催化剂体系不含芳族溶剂。

[0464] 28.段落1至27中任一项的方法,其中活化剂由下式表示:



[0466] 其中Z是(L-H)或可还原的路易斯酸,L是中性路易斯碱,H是氢,(L-H)⁺是布朗斯台德酸;A^{d-}是具有电荷d⁻的非配位阴离子;并且d是1-3的整数。

[0467] 29.段落1至27中任一项的方法,其中活化剂由下式表示:



[0469] 其中:

[0470] E是氮或磷;

[0471] d是1、2或3;k是1、2或3;n是1、2、3、4、5或6;n-k=d;

[0472] $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 独立地为 C_1 - C_{50} 烃基基团,任选被一种或多种烷氧基基团、甲硅烷基基团、卤素原子或含卤素基团取代,

[0473] 其中 $R^{4'}$ 、 $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 总共包含15个或更多个碳原子;

[0474] Mt是选自元素周期表中第13族的元素;和

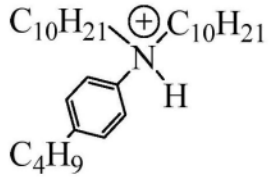
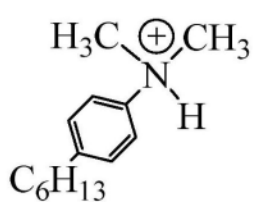
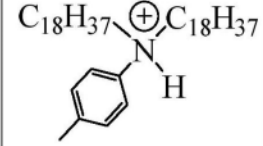
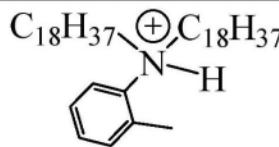
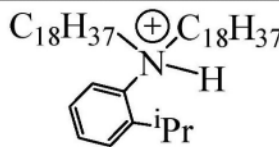
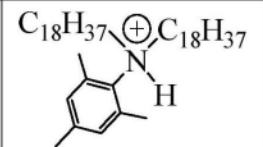
[0475] 每个Q独立地为氢基、桥连或未桥连的二烷基氨基、卤基、烷氧基、芳氧基、烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代卤代烃基或卤素取代的烃基基团。

[0476] 30.段落1的方法,其中活化剂由下式表示:

[0477] $Z_d^+(A^{d-})$

[0478] 其中 A^{d-} 是具有电荷d-的非配位阴离子;和d是1-3的整数和 $(Z)_d^+$ 由以下中的一种或多种表示:

[0479]

10		11		12	
13		14		15	

[0480]

16		17		18	
19		20		21	
22		23		24	
25		26		27	
29		28		30	
31		32		33	
34		35		36	

[0481] 31.段落1至29中任一项的方法,其中活化剂是以下中的一种或多种:

[0482] 四(五氟苯基)硼酸N-甲基-4-十九烷基-N-十八烷基苯铵,

[0483] 四(全氟萘基)硼酸N-甲基-4-十九烷基-N-十八烷基苯铵,

[0484] 四(五氟苯基)硼酸二(十八烷基)甲基铵,

[0485] 四(全氟萘基)硼酸二(十八烷基)甲基铵,

[0486] 四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵,

[0487] 四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓,

[0488] 四(全氟萘基)硼酸三甲基铵,

[0489] 四(全氟萘基)硼酸三乙基铵,

- [0490] 四(全氟萘基)硼酸三丙基铵,
- [0491] 四(全氟萘基)硼酸三(正丁基)铵,
- [0492] 四(全氟萘基)硼酸三(叔丁基)铵,
- [0493] 四(全氟萘基)硼酸N,N-二甲基苯铵,
- [0494] 四(全氟萘基)硼酸N,N-二乙基苯铵,
- [0495] 四(全氟萘基)硼酸N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵),
- [0496] 四(全氟萘基)硼酸**草铵**,
- [0497] 四(全氟萘基)硼酸三苯基**碳铵**,
- [0498] 四(全氟萘基)硼酸三苯基**磷**,
- [0499] 四(全氟萘基)硼酸三乙基甲硅烷**铵**,
- [0500] 四(全氟萘基)硼酸苯(重氮**铵**),
- [0501] 四(全氟联苯基)硼酸三甲基铵,
- [0502] 四(全氟联苯基)硼酸三乙基铵,
- [0503] 四(全氟联苯基)硼酸三丙基铵,
- [0504] 四(全氟联苯基)硼酸三(正丁基)铵,
- [0505] 四(全氟联苯基)硼酸三(叔丁基)铵,
- [0506] 四(全氟联苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵,
- [0507] 四(全氟联苯基)硼酸N,N-二乙基苯铵,
- [0508] 四(全氟联苯基)硼酸N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵),
- [0509] 四(全氟联苯基)硼酸**草铵**,
- [0510] 四(全氟联苯基)硼酸三苯基**碳铵**,
- [0511] 四(全氟联苯基)硼酸三苯基**磷**,
- [0512] 四(全氟联苯基)硼酸三乙基甲硅烷**铵**,
- [0513] 四(全氟联苯基)硼酸苯(重氮**铵**),
- [0514] $[4\text{-叔丁基-PhNMe}_2\text{H}][(\text{C}_6\text{F}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_4\text{B}]$,
- [0515] 四苯基硼酸三甲基铵,
- [0516] 四苯基硼酸三乙基铵,
- [0517] 四苯基硼酸三丙基铵,
- [0518] 四苯基硼酸三(正丁基)铵,
- [0519] 四苯基硼酸三(叔丁基)铵,
- [0520] 四苯基硼酸N,N-二甲基苯铵,
- [0521] 四苯基硼酸N,N-二乙基苯铵,
- [0522] 四苯基硼酸N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵),
- [0523] 四苯基硼酸**草铵**,
- [0524] 四苯基硼酸三苯基**碳铵**,

- [0525] 四苯基硼酸三苯基**磷**，
- [0526] 四苯基硼酸三乙基甲硅烷**磷**，
- [0527] 四苯基硼酸苯(重氮**磷**)，
- [0528] 四(五氟苯基)硼酸三甲基铵，
- [0529] 四(五氟苯基)硼酸三乙基铵，
- [0530] 四(五氟苯基)硼酸三丙基铵，
- [0531] 四(五氟苯基)硼酸三(正丁基)铵，
- [0532] 四(五氟苯基)硼酸三(仲丁基)铵，
- [0533] 四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵，
- [0534] 四(五氟苯基)硼酸N,N-二乙基苯铵，
- [0535] 四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵)，
- [0536] 四(五氟苯基)硼酸**草磷**，
- [0537] 四(五氟苯基)硼酸三苯基碳**磷**，
- [0538] 四(五氟苯基)硼酸三苯基**磷**，
- [0539] 四(五氟苯基)硼酸三乙基甲硅烷**磷**，
- [0540] 四(五氟苯基)硼酸苯(重氮**磷**)，
- [0541] 四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三甲基铵，
- [0542] 四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三乙基铵，
- [0543] 四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三丙基铵，
- [0544] 四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三(正丁基)铵，
- [0545] 四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸二甲基(叔丁基)铵，
- [0546] 四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵，
- [0547] 四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸N,N-二乙基苯铵，
- [0548] 四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵)，
- [0549] 四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸**草磷**，
- [0550] 四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三苯基碳**磷**，
- [0551] 四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三苯基**磷**，
- [0552] 四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三乙基甲硅烷**磷**，
- [0553] 四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸苯(重氮**磷**)，
- [0554] 四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸三甲基苯铵，
- [0555] 四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸三乙基苯铵，
- [0556] 四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸三丙基苯铵，
- [0557] 四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸三(正丁基)铵，
- [0558] 四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸三(叔丁基)铵，

- [0559] 四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵,
- [0560] 四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸N,N-二乙基苯铵,
- [0561] 四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯铵),
- [0562] 四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸**草铵**,
- [0563] 四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸三苯基**碳铵**,
- [0564] 四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸三苯基**磷**,
- [0565] 四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸三乙基甲硅烷**铵**,
- [0566] 四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸苯(重氮**铵**),
- [0567] 四(五氟苯基)硼酸二(异丙基)铵,
- [0568] 四(五氟苯基)硼酸二环己基铵,
- [0569] 四(五氟苯基)硼酸三(邻甲苯基)**磷**,
- [0570] 四(五氟苯基)硼酸三(2,6-二甲基苯基)**磷**,
- [0571] 四(五氟苯基)硼酸三苯基**碳铵**,
- [0572] 1-(4-(三(五氟苯基)硼酸)-2,3,5,6-四氟苯基)吡咯烷**铵**,
- [0573] 四(五氟苯基)硼酸盐,
- [0574] 4-(三(五氟苯基)硼酸)-2,3,5,6-四氟吡啶,和
- [0575] 四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸三苯基**碳铵**。
- [0576] 32.段落1至31中任一项的方法,其中方法是溶液方法。
- [0577] 33.段落1至32中任一项的方法,其中方法在约80℃-约300℃的温度下、约0.35MPa-约10MPa范围内的压力下和以至多300分钟的停留时间进行。
- [0578] 34.段落1至33中任一项的方法,其中方法是连续方法。
- [0579] 35.段落1至34中任一项的方法,还包括获得聚乙烯组合物例如乙烯共聚物,优选具有20mol%或更大的乙烯含量。
- [0580] 36.段落1至34中任一项的方法,还包括获得乙烯共聚物,其中共聚物具有剪切变稀比大于30和 I_{21}/I_2 大于10。
- [0581] 37.共聚物,包含乙烯和选自丙烯、丁烯、己烯和辛烯的共聚单体,其中共聚物具有熔体指数为400g/10min或更小。
- [0582] 38.由段落1至36中任一项的方法生产的聚合物,包含乙烯和一种或多种选自丙烯、丁烯、己烯和辛烯的共聚单体,其中共聚物具有30至50mol%乙烯含量。
- [0583] 39.由段落1至36中任一项的方法生产的聚合物,包含乙烯和一种或多种选自丙烯、丁烯、己烯和辛烯的共聚单体,其中共聚物具有50至70mol%乙烯含量。
- [0584] 40.由段落1至36中任一项的方法生产的聚合物,包含乙烯和一种或多种选自丙烯、丁烯、己烯和辛烯的共聚单体,其中共聚物具有70至90mol%乙烯含量。
- [0585] 41.由段落1至36中任一项的方法生产的聚合物,包含乙烯和一种或多种选自丙烯、丁烯、己烯和辛烯的共聚单体,其中共聚物具有90mol%或更高的乙烯含量。

[0586] 42. 由段落1至36中任一项的方法生产的聚合物, 包含乙烯和一种或多种选自丙烯、丁烯、己烯和辛烯的共聚单体, 其中共聚物具有0.98或更小的支化指数。

[0587] 43. 通过聚合方法生产的共聚物, 所述聚合方法包括在均相中使乙烯和丙烯与包含活化剂和第4族双(酚盐) 催化剂化合物的催化剂体系接触, 其中聚合方法在没有添加氢气的情况下在90℃或更高的温度下进行, 以生产具有以下聚合物: 65至80mol % 乙烯, 70-150的剪切变稀比(在125℃下测量), 小于50°的复数模量 $G^* = 500\text{kPa}$ 下的相位角(在125℃下测量), 80至120mu的门尼大(Mooney Large) 粘度(在125℃下测量), 和550至3200mu.sec的门尼松弛面积(在125℃下测量)。

[0588] 44. 通过聚合方法生产的共聚物, 所述聚合方法包括在均相中使乙烯和丙烯与包含活化剂和第4族双(酚盐) 催化剂化合物的催化剂体系接触, 其中聚合方法在存在添加氢气的情况下在120℃或更高的温度下进行, 以生产具有以下聚合物: 50至65mol % 乙烯, 0.8-0.9的 g'_{vis} , 35至40mu的门尼大粘度(在125℃下测量), 300-400mu.sec的门尼松弛面积(在125℃下测量)。

[0589] 测试方法

[0590] 分子量和组成分布(GPC-IR): 使用配备有基于多通道带通滤波器的红外检测器集成IR5的高温凝胶渗透色谱(PolymerChar GPC-IR) 测定分子量的分布和矩(例如 M_n 、 M_w 、 M_z) 和共聚单体分布(C_2 、 C_3 、 C_6 等), 其中使用宽带通道来测量聚合物浓度而使用两个窄带通道来表征组合物。使用三个Agilent PLgel 10 μm 混合-B LS柱来提供聚合物分离。使用具有300ppm抗氧化剂丁基化羟基甲苯(BHT) 的Aldrich试剂级1,2,4-三氯苯(TCB) 作为流动相。通过0.1微米特氟龙过滤器过滤TCB混合物并且在进入GPC仪器之前用在线脱气器脱气。标称流动速率为1.0mL/min, 并且标称注射体积为200微升。在维持在145℃下的烘箱中容纳包括转移管线、柱、检测器的整个系统。称量给定量的聚合物样品并密封在具有添加至其中的10微升流动标记物(庚烷) 的标准瓶中。在自动进样机中装载所述瓶之后, 聚合物自动溶解在具有8ml添加的TCB溶剂的仪器中。在160℃下对于大多数PE样品而言连续摇动约1小时或对于PP样品而言连续摇动2小时从而溶解聚合物。用于浓度计算的TCB密度为在室温下为1.463g/ml和在145℃下为1.284g/ml。样品溶液浓度为0.2-2.0mg/ml, 其中较低浓度用于较高分子量样品。

[0591] 从减去基线的IR5宽带信号(I) 使用以下等式来计算色谱图中每个点处的浓度(c):

[0592] $c = \alpha I$

[0593] 其中 α 是使用PE标准物NBS1475测定的质量常数。从浓度色谱法在淋洗体积内的积分面积与注射质量(其等于预定浓度乘注射环路体积) 的比计算质量回收率。

[0594] 通过将通用校正关系与柱校正(其采用一系列单分散聚苯乙烯(PS) 标准物进行) 结合来确定分子量。采用以下等式计算在每个淋洗体积的分子量:

[0595]
$$\log M_X = \frac{\log(K_X / K_{PS})}{a_X + 1} + \frac{a_{PS} + 1}{a_X + 1} \log M_{PS}$$

[0596] 其中K和 α 是Mark-Houwink等式中的系数。具有下标“X”的变量代表测试样品, 而具有下标“PS”的那些代表聚苯乙烯。在这个方法中, $a_{PS} = 0.67$ 和 $K_{PS} = 0.000175$, 而 a_X 和 K_X 基于线性乙烯/丙烯共聚物和线性乙烯-丙烯-二烯三元共聚物的组成使用标准校正程序来测

定。通过对应于CH₂和CH₃通道(其采用由NMR预定标称值的一系列PE和PP均聚/共聚物标准物校准)的IR检测器强度的比确定共聚单体组成。

[0597] LS检测器是18-角度Wyatt Technology高温DAWN HELEOSII。通过使用用于静态光散射的Zimm模型分析LS的输出来确定色谱图中每个点处的LS分子量(M) (Light Scattering from Polymer Solutions, Huglin, M.B. 编者, Academic Press, 1972):

$$[0598] \quad \frac{K_o c}{\Delta R(\theta)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 c$$

[0599] 在此, $\Delta R(\theta)$ 是在散射角 θ 处测量的过量瑞利散射强度, c 是从IR5分析确定的聚合物浓度, A_2 是第二维里系数, $P(\theta)$ 是单分散无规线团的形状因子, 和 K_o 是系统的光学常数:

$$[0600] \quad K_o = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A}$$

[0601] 其中 N_A 是阿伏伽德罗常数, 和 (dn/dc) 是系统的折射率增量。TCB在145℃和 $\lambda = 665\text{nm}$ 下的折射率 $n = 1.500$ 。对于分析聚乙烯均聚物、乙烯-己烯共聚物和乙烯-辛烯共聚物而言, $dn/dc = 0.1048\text{ml/mg}$ 和 $A_2 = 0.0015$; 对于分析乙烯-丁烯共聚物而言, $dn/dc = 0.1048 * (1 - 0.00126 * w_2)\text{ml/mg}$ 和 $A_2 = 0.0015$, 其中 w_2 是丁烯共聚单体的重量百分比。

[0602] 使用高温Agilent (或Viscotek Corporation) 粘度计(其具有以惠斯通电桥构造布置的四个毛细管, 以及两个压力传感器)测定比粘度。一个传感器测量横跨检测器的总压降, 放置在电桥的两侧之间的另一个传感器测量压差。通过它们的输出计算流过粘度计的溶液的比粘度 η_s 。由等式 $[\eta] = \eta_s/c$ 计算在色谱图中的每个点处的特性粘度 $[\eta]$, 其中 c 是浓度并且由IR5宽带通道输出测定。每个点处的粘度MW计算为

$$[0603] \quad M = K_{PS} M^{\alpha_{PS}+1} / [\eta],$$

[0604] 其中 α_{PS} 为0.67并且 K_{PS} 为0.000175。

[0605] 如下使用GPC-IR5-LS-VIS方法的输出计算支化指数(g'_{vis})。样品的平均特性粘度 $[\eta]_{avg}$ 通过以下计算:

$$[0606] \quad [\eta]_{avg} = \frac{\sum c_i [\eta]_i}{\sum c_i}$$

[0607] 其中总和取自积分限之间的所有色谱切片 i 。

[0608] 支化指数 g'_{vis} 定义如下:

$$[0609] \quad g'_{vis} = \frac{[\eta]_{avg}}{KM_v^\alpha},$$

[0610] 其中 M_v 是以LS分析测定的分子量为基础的粘均分子量, 并且 K 和 α 针对参考线性聚合物, 其就本公开内容的目的而言, 对于线性乙烯聚合物 $\alpha = 0.695$ 和 $K = 0.000579$, 对于线性丙烯聚合物 $\alpha = 0.705$ 和 $K = 0.0002288$, 对于线性丁烯聚合物 $\alpha = 0.695$ 和 $K = 0.000181$, 对于乙烯-丁烯共聚物 α 是0.695并且 K 为 $0.000579 * (1 - 0.0087 * w_{2b} + 0.000018 * (w_{2b})^2)$ (其中 w_{2b} 是丁烯共聚单体的本体重量百分比), 对于乙烯-己烯共聚物 α 是0.695并且 K 为 $0.000579 * (1 - 0.0075 * w_{2b})$ (其中 w_{2b} 是己烯共聚单体的本体重量百分比), 并且对于乙烯-辛烯共聚物 α 是0.695并且 K 为 $0.000579 * (1 - 0.0077 * w_{2b})$ (其中 w_{2b} 是辛烯共聚单体的本体

重量百分比)。除非另外指出,浓度以 g/cm^3 为单位表示,分子量以 $\text{g}/\text{摩尔}$ 为单位表示,并且特性粘度(因此Mark-Houwink等式中的K)以 dL/g 为单位表示。 w_2b 值的计算如以上讨论。

[0611] T.Sun、P.Brant、R.R.Chance和W.W.Graessley (Macromolecules, 2001, 第34(19)卷,第6812-6820页)描述了以上没有描述的实验和分析细节,包括如何校准检测器和如何计算Mark-Houwink参数和第二维里系数的组成依赖性。

[0612] 通过根据ASTM D3900(相对 ^{13}C NMR校准)的FTIR测量来测定共聚单体含量例如丁烯、己烯和辛烯。在约 150°C 的温度下压制薄的均匀聚合物膜,并将其安装在Perkin Elmer Spectrum 2000红外分光光度计上。通过在 $\sim 1375\text{cm}^{-1}$ 处甲基变形带的测量结果来确定共聚物的重量百分比。这个带的峰高通过在 $\sim 4321\text{cm}^{-1}$ 处的倍频吸收带(overtone band)组合来归一化,其校正了路径长度差。其它共聚单体的含量可使用 C^{13} NMR获得。其它烯烃(如果存在)的含量可使用 C^{13} NMR获得。

[0613] 可通过本领域技术人员公知的方法使用 ^{13}C 核磁共振(NMR)测量聚合物的共聚单体含量和序列分布。参考美国专利号6,525,157,其含有通过NMR测定乙烯含量的更多细节。可使用本领域技术人员公知的方法测量离散分子量范围的共聚单体含量,所述方法包括傅立叶变换红外光谱法(FTIR)与GPC的样品结合,如Wheeler等人,Applied Spectroscopy, 1993,第47卷,第1128-1130页中所述。

[0614] 根据ASTM D3418-03使用以下DSC程序来测定峰值熔点 T_m (还称作熔点)、峰值结晶温度 T_c (还称作结晶温度)、玻璃化转变温度(T_g)、熔化热(ΔH_f 或 H_f)和百分比结晶度。使用TA Instruments Q200型机器获得差示扫描量热法(DSC)数据。将重量为大约5-10mg的样品密封在铝气密样品盘中。通过首先以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率逐渐加热样品至 200°C 来记录DSC数据。样品保持在约 200°C 下2分钟,然后以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率冷却至 -90°C ,之后恒温2分钟并以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 加热至 200°C 。记录第一和第二循环的热事件。测量吸热峰下方面积并用于确定熔化热和结晶度百分比。使用式:[熔融峰下方面积(焦耳/克)/B(焦耳/克)]*100来计算百分比结晶度,其中B是主要单体组分的100%结晶均聚物的熔化热。从提供的John Wiley and Sons(纽约)于1999年出版的Polymer Handbook(第四版)获得这些B值;然而,使用 $189\text{J}/\text{g}$ 的值(B)作为100%结晶聚丙烯的熔化热,使用 $290\text{J}/\text{g}$ 的值用于100%结晶聚乙烯的熔化热。除非另外指出,在第二加热/冷却循环过程中获得此处报道的熔化温度和结晶温度。

[0615] 对于显示多个吸热和放热峰的聚合物而言,报道了所有的峰值结晶温度和峰值熔化温度。单独计算每个吸热峰的熔化热。使用来自所有吸热峰的熔化热之和计算百分比结晶度。所制备的聚合物共混物中一些显示与主峰重叠的次熔融/冷却峰,将这些峰共同视为单个熔融/冷却峰。这些峰中最高的被认为是峰值熔化温度/结晶点。对于具有相对低结晶度水平的无定形聚合物而言,通常在第一加热循环过程中测量和报道熔化温度。在DSC测量之前,使样品老化(通常通过将其保持在环境温度下持续2天时间)或退火以使结晶度水平最大化。

[0616] 橡胶加工分析仪(RPA):使用来自Alpha Technologies的**ATD ® 1000**橡胶加工分析仪测量动态剪切熔体流变学数据。在**ATD ® 1000**的平行板之间安装大约4.5gm重量的样品。实验过程中循环氮气流通过样品烘箱。对于含有60-80重量%乙烯的乙烯-丙烯共

聚物而言测试温度是125℃和对于所有其它乙烯共聚物是190℃。施加的应变为14%和频率从0.1rad/s至385rad/s变化。在每个频率下测量复数模量(G^*)、复数粘度(η^*)和相位角(δ)。向材料施加正弦剪切应变。如果应变幅度足够小,则材料表现为线性。如本领域普通技术人员将明白的,得到的稳态应力还将以相同的频率正弦振荡,但是将相对于应变波偏移相位角 δ 。对于纯弹性材料 $\delta=0^\circ$ (应力与应变同相)并且对于纯粘性材料, $\delta=90^\circ$ 。对于粘弹性材料, $0<\delta<90$ 。通过小幅度振荡剪切测试来提供随频率变化的复数粘度、损耗模量(G'')和储能模量(G')。动态粘度还被称作复数粘度或动态剪切粘度。相位或损耗角(δ)是 G'' (剪切损耗模量)与 G' (剪切储能模量)之比的反正切。

[0617] 剪切变稀比:剪切变稀是聚合物熔体的流变响应,其中抗流动性(粘度)随着剪切速率提高而降低。复数剪切粘度在低剪切速率(牛顿区域)通常恒定并随着提高的剪切速率降低。在低剪切速率区域中,粘度称作零剪切粘度,对于多分散和/或LCB聚合物熔体而言经常难以测量。在较高剪切速率下,聚合物链在剪切方向上取向,其相对它们的未变形状态降低链缠结数。这种链缠结的减小导致较低的粘度。剪切变稀特征在于复数动态粘度随正弦施加的剪切的频率提高而降低。剪切变稀比定义为0.245rad/sec的频率下的与128rad/sec的频率下的复数剪切粘度之比。

[0618] 门尼大粘度(ML)和门尼松弛面积(MLRA):使用门尼粘度计根据ASTM D-1646按以下详细描述修改来测量ML和MLRA。将样品置于转子的任一侧上。通过气动地降低上压板来填充空腔。电加热上板和下板并控制在125℃下。通过转矩传感器测量以2rpm转动转子的转矩。门尼粘度计在2s⁻¹的平均剪切速率下操作。在板关闭之后预加热样品1分钟。然后启动转子并记录转矩4分钟的时间。结果报告为ML(1+4)125℃,其中M是门尼粘度数值,L表示大的转子,1是以分钟为单位的预热时间,4是在电机启动之后以分钟为单位的样品运行时间,和125℃是测试温度。

[0619] 门尼粘度计的转矩限制为约100门尼单位。在这些条件下通常不可测量大于约100门尼单位的门尼粘度值。在这种情况下,使用非标准转子设计,并且改变门尼标度,允许门尼粘度计上的相同仪器仪表用于更粘的聚合物。比标准门尼大(ML)转子直径更小且更薄的这个转子称作MST-门尼小薄。通常,当使用MST转子时,还在不同的时间和温度下运行测试。预加热时间从标准1分钟改变至5分钟,并且在200℃下而不是标准125℃下运行测试。因此,该值将报道为200℃下MST(5+4)。注意:在获取门尼读数结束时的4分钟运行时间保持与标准条件相同。根据EP 1 519 967,当在(5+4在200℃下)下测量MST并且在(1+4在125℃下)下测量ML时,一个MST点大约为5ML点。MST转子应如下制备:

[0620] a. MST转子应具有30.48+/-0.03mm的直径和2.8+/-0.03mm的厚度(锯齿顶部)和直径为11mm或更小的轴。

[0621] b. 转子应具有锯齿状的面和边缘,在1.6mm中心上切割具有0.8mm宽度和0.25-0.38mm深度的方形凹槽。锯齿将由两组彼此呈直角的凹槽组成(形成方形交叉线)。

[0622] c. 转子应位于模口腔室的中心,使得转子盘的中心线与模口腔室的中心线重合,在+/-0.25mm的公差内。可使用间隔体或垫片来将轴升高至中点。

[0623] d. 将磨损点(位于转子顶面中心处锥形突起)应机加工去除与转子的面成齐平。

[0624] 当转子停止之后橡胶松弛时从门尼粘度测量结果获得MLRA数据。MLRA是门尼转矩-松弛时间曲线下1-100秒的积分面积。MLRA是熔融聚合物中链松弛的量度并可认为是存

储能量项,其表明在除去施加的应变之后,较长或支化的聚合物链可存储更多的能量并且需要更长的时间松弛。因此,当在相同的门尼粘度值下比较时,双峰橡胶(存在具有非常高分子量和不同组成的离散聚合物级分)或长链支化橡胶的MLRA值大于宽或窄分子量橡胶。

[0625] 门尼松弛面积取决于聚合物的门尼粘度,并随着门尼粘度的增加而增加。为了消除对聚合物门尼粘度的依赖性,使用校正的MLRA(cMLRA)参数,其中将聚合物的MLRA相对于80门尼粘度的参考值归一化。以下提供cMLRA的公式

$$[0626] \quad cMLRA = MLRA \left(\frac{80}{ML} \right)^{1.44}$$

[0627] 其中MLRA和ML是125℃下测量的聚合物样品的门尼松弛面积和门尼粘度。

[0628] 根据ASTM D1238使用2.16kg的载荷在190℃的温度下测定熔体指数(I₂)。根据ASTM D1238使用21.6kg的载荷在190℃的温度下测定高载荷条件下的熔体指数(I₂₁)。

[0629] 如ASTM D1505中所描述的,根据ASTM D1505使用密度梯度柱在压塑的试样上(将所述压塑的试样缓慢冷却至室温(即在10分钟或更长的时间内)并使其老化足够的时间使得密度恒定在+/-0.001g/cm³内)测定密度。

[0630] 根据ISO 868在23℃下使用硬度计测定肖氏硬度。

[0631] 在2mm厚的压塑片上在23℃下通过使用Instron测试机根据ISO37测量应力-应变性质例如极限拉伸强度、极限伸长率和100%模量。

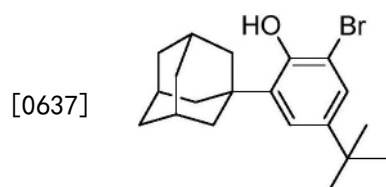
[0632] 实验

[0633] 如下制备Cat-Hf(络合物5)和Cat-Zr(络合物6)和络合物33:

[0634] 起始材料

[0635] 以接收状态使用2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷(Aldrich)、2,6-二溴吡啶(Aldrich)、2-溴碘苯(Acros)、在己烷中2.5M ⁿBuLi (Chemetal GmbH)、Pd(PPh₃)₄(Aldrich)、甲氧基氯甲烷(Aldrich)、NaH(在矿物油中60%重量%, Aldrich)、THF(Merck)、乙酸乙酯(Merck)、甲醇(Merck)、甲苯(Merck)、己烷(Merck)、二氯甲烷(Merck)、HfCl₄(<0.05% Zr, Strem)、ZrCl₄(Strem)、Cs₂CO₃(Merck)、K₂CO₃(Merck)、Na₂SO₄(Akzo Nobel)、硅胶60(40-63μm; Merck)、CDCl₃(Deutero GmbH)。在使用前通过MS 4A干燥苯-d₆(Deutero GmbH)和二氯甲烷-d₂(Deutero GmbH)。从二苯甲酮羰游基(ketyl)钠新蒸馏用于有机金属合成的THF。通过MS 4A干燥用于有机金属合成的甲苯和己烷。由4-叔丁基苯酚(Merck)和金刚烷醇-1(Aldrich)如在Organic Letters,2015,17(9),2242-2245中描述制备2-(金刚烷-1-基)-4-(叔丁基)苯酚。

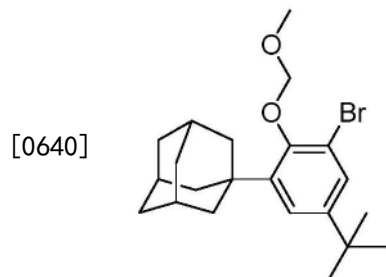
[0636] 2-(金刚烷-1-基)-6-溴-4-(叔丁基)苯酚



[0638] 在室温下向57.6g(203mmol)的2-(金刚烷-1-基)-4-(叔丁基)苯酚在400mL的氯仿中的溶液逐滴添加10.4mL(203mmol)的溴在200mL的氯仿中的溶液30min。所得的混合物用400mL的水稀释。用二氯甲烷(3×100mL)提取获得的混合物,用5%NaHCO₃洗涤合并的有机

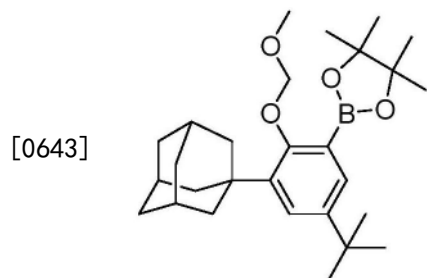
提取物,通过 Na_2SO_4 干燥并然后蒸发至干燥。收率71.6g (97%)的白色固体。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz): δ 7.32 (d, $J=2.3\text{Hz}$, 1H), 7.19 (d, $J=2.3\text{Hz}$, 1H), 5.65 (s, 1H), 2.18-2.03 (m, 9H), 1.78 (m, 6H), 1.29 (s, 9H)。 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz): δ 148.07, 143.75, 137.00, 126.04, 123.62, 112.11, 40.24, 37.67, 37.01, 34.46, 31.47, 29.03。

[0639] 1-(3-溴-5-(叔丁基)-2-(甲氧基甲氧基)苯基)金刚烷



[0641] 在室温下向71.6g (197mmol)的2-(金刚烷-1-基)-6-溴-4-(叔丁基)苯酚在1000mL的THF中的溶液分批添加8.28g (207mmol,在矿物油中60重量%)的氢化钠。在室温下向产生的悬浮液逐滴添加16.5mL (217mmol)的甲氧基氯甲烷10min。获得的混合物搅拌过夜,然后倒入1000mL的水中。用二氯甲烷($3 \times 300\text{mL}$)提取获得的混合物,用5% NaHCO_3 洗涤合并的有机提取物,通过 Na_2SO_4 干燥并然后蒸发至干燥。收率80.3g (~数量)的白色固体。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz): δ 7.39 (d, $J=2.4\text{Hz}$, 1H), 7.27 (d, $J=2.4\text{Hz}$, 1H), 5.23 (s, 2H), 3.71 (s, 3H), 2.20-2.04 (m, 9H), 1.82-1.74 (m, 6H), 1.29 (s, 9H)。 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz): δ 150.88, 147.47, 144.42, 128.46, 123.72, 117.46, 99.53, 57.74, 41.31, 38.05, 36.85, 34.58, 31.30, 29.08。

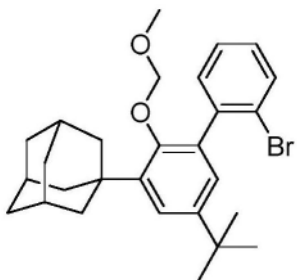
[0642] (2-(3-金刚烷-1-基)-5-(叔丁基)-2-(甲氧基甲氧基)苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷



[0644] 在 -80°C 下向22.5g (55.0mmol)的(1-(3-溴-5-(叔丁基)-2-(甲氧基甲氧基)苯基)金刚烷在300mL的干燥THF中的溶液逐滴添加23.2mL (57.9mmol, 2.5M)的在己烷中的 $^n\text{BuLi}$ 持续20min。在这个温度下搅拌反应混合物1h,之后添加14.5mL (71.7mmol)的2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷。获得的悬浮液在室温下搅拌1h,然后倒入300mL的水中。用二氯甲烷($3 \times 300\text{mL}$)提取获得的混合物,通过 Na_2SO_4 干燥合并的有机提取物并然后蒸发至干燥。收率25.0g (~数量)的无色粘性油。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz): δ 7.54 (d, $J=2.5\text{Hz}$, 1H), 7.43 (d, $J=2.6\text{Hz}$, 1H), 5.18 (s, 2H), 3.60 (s, 3H), 2.24-2.13 (m, 6H), 2.09 (br. s., 3H), 1.85-1.75 (m, 6H), 1.37 (s, 12H), 1.33 (s, 9H)。 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz): δ 159.64, 144.48, 140.55, 130.58, 127.47, 100.81, 83.48, 57.63, 41.24, 37.29, 37.05, 34.40, 31.50, 29.16, 24.79。

[0645] 1-(2'-溴-5-(叔丁基)-2-(甲氧基甲氧基)-[1,1'-联苯]-3-基)金刚烷

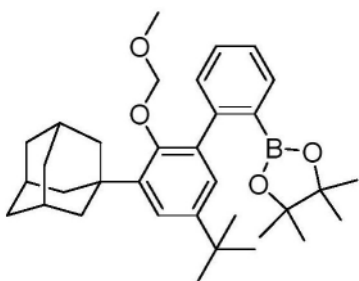
[0646]



[0647] 向25.0g (55.0mmol)的(2-(3-金刚烷-1-基)-5-(叔丁基)-2-(甲氧基甲氧基)苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷在200mL的二氧六环中的溶液随后添加15.6g (55.0mmol)的2-溴碘苯、19.0g (137mmol)的碳酸钾和100mL的水。用氩气吹扫获得的混合物10min之后添加3.20g (2.75mmol)的Pd(PPh₃)₄。在100℃搅拌如此获得的混合物12h,然后冷却至室温并用100mL的水稀释。用二氯甲烷(3×100mL)提取获得的混合物,通过Na₂SO₄干燥合并的有机提取物并然后蒸发至干燥。通过快速色谱在硅胶60(40-63um,淋洗液:己烷-二氯甲烷=10:1体积)上纯化残余物。收率23.5g (88%)的白色固体。¹H NMR(CDCl₃, 400MHz): δ 7.68(dd, J=1.0, 8.0Hz, 1H), 7.42(dd, J=1.7, 7.6Hz, 1H), 7.37-7.32(m, 2H), 7.20(dt, J=1.8, 7.7Hz, 1H), 7.08(d, J=2.5Hz, 1H), 4.53(d, J=4.6Hz, 1H), 4.40(d, J=4.6Hz, 1H), 3.20(s, 3H), 2.23-2.14(m, 6H), 2.10(br. s., 3H), 1.86-1.70(m, 6H), 1.33(s, 9H)。¹³C NMR(CDCl₃, 100MHz): δ 151.28, 145.09, 142.09, 141.47, 133.90, 132.93, 132.41, 128.55, 127.06, 126.81, 124.18, 123.87, 98.83, 57.07, 41.31, 37.55, 37.01, 34.60, 31.49, 29.17。

[0648] 2-(3'-(金刚烷-1-基)-5'-(叔丁基)-2'-(甲氧基甲氧基)-[1,1'-联苯]-2-基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷

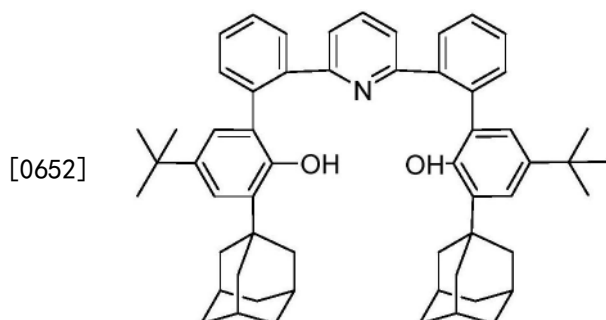
[0649]



[0650] 在-80℃下向30.0g (62.1mmol)的1-(2'-溴-5-(叔丁基)-2-(甲氧基甲氧基)-[1,1'-联苯]-3-基)金刚烷在500mL的干燥THF中的溶液逐滴添加25.6mL (63.9mmol, 2.5M)的在己烷中的ⁿBuLi持续20min。在这个温度下搅拌反应混合物1h,然后添加16.5mL (80.7mmol)的2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷。获得的悬浮液在室温下搅拌1h,然后倒入300mL的水中。用二氯甲烷(3×300mL)提取获得的混合物,通过Na₂SO₄干燥合并的有机提取物并然后蒸发至干燥。收率32.9g (~数量)的无色玻璃状油。¹H NMR(CDCl₃, 400MHz): δ 7.75(d, J=7.3Hz, 1H), 7.44-7.36(m, 1H), 7.36-7.30(m, 2H), 7.30-7.26(m, 1H), 6.96(d, J=2.4Hz, 1H), 4.53(d, J=4.7Hz, 1H), 4.37(d, J=4.7Hz, 1H), 3.22(s, 3H), 2.26-2.14(m, 6H), 2.09(br. s., 3H), 1.85-1.71(m, 6H), 1.30(s, 9H), 1.15(s, 6H), 1.10(s, 6H)。¹³C NMR(CDCl₃, 100MHz): δ 151.35, 146.48, 144.32, 141.26, 136.15, 134.38, 130.44, 129.78, 126.75, 126.04, 123.13, 98.60, 83.32, 57.08, 41.50, 37.51, 37.09, 34.49, 31.57, 29.26,

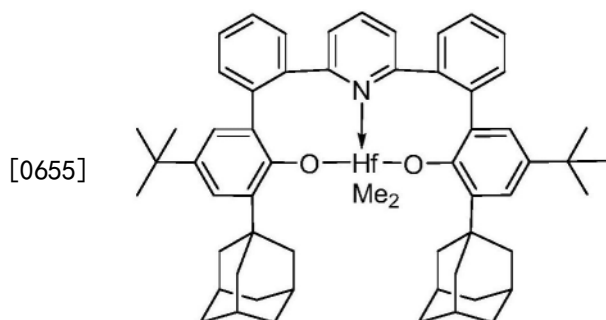
24.92, 24.21。

[0651] (2', 2'' - (吡啶-2, 6-二基) 双((3-金刚烷-1-基)-5-(叔丁基)-[1, 1'-联苯]-2-酚))



[0653] 向32.9g (62.0mmol)的2-(3'-(金刚烷-1-基)-5'-(叔丁基)-2'-(甲氧基甲氧基)-[1, 1'-联苯]-2-基)-4, 4, 5, 5-四甲基-1, 3, 2-二氧杂环戊硼烷在140mL的二氧六环中的溶液随后添加7.35g (31.0mmol)的2, 6-二溴吡啶、50.5g (155mmol)的碳酸铯、和70mL的水。用氩气吹扫获得的混合物10min之后添加3.50g (3.10mmol)的Pd(PPh₃)₄。在100℃下搅拌该混合物12h, 然后冷却至室温并用50mL的水稀释。用二氯甲烷(3×50mL)提取获得的混合物, 通过Na₂SO₄干燥合并的有机提取物并然后蒸发至干燥。向产生的油随后添加300mL的THF、300mL的甲醇和21mL的12N HCl。反应混合物在60℃下搅拌过夜, 并然后倒入500mL的水中。用二氯甲烷(3×350mL)提取获得的混合物, 用5%NaHCO₃洗涤合并的有机提取物, 通过Na₂SO₄干燥并然后蒸发至干燥。通过快速色谱在硅胶60(40-63um, 淋洗液: 己烷-乙酸乙酯=10:1体积)上纯化残余物。用70mL的正戊烷研制获得的玻璃状固体, 过滤掉获得的沉淀物, 用2×20mL的正戊烷洗涤, 并在真空中干燥。收率21.5g (87%)的作为白色粉末的两种异构体的混合物。¹H NMR(CDCl₃, 400MHz): δ8.10+6.59(2s, 2H), 7.53-7.38(m, 10H), 7.09+7.08(2d, J=2.4Hz, 2H), 7.04+6.97(2d, J=7.8Hz, 2H), 6.95+6.54(2d, J=2.4Hz), 2.03-1.79(m, 18H), 1.74-1.59(m, 12H), 1.16+1.01(2s, 18H)。¹³C NMR(CDCl₃, 100MHz, 用*标出微小异构体位移): δ157.86, 157.72*, 150.01, 149.23*, 141.82*, 141.77, 139.65*, 139.42, 137.92, 137.43, 137.32*, 136.80, 136.67*, 136.29*, 131.98*, 131.72, 130.81, 130.37*, 129.80, 129.09*, 128.91, 128.81*, 127.82*, 127.67, 126.40, 125.65*, 122.99*, 122.78, 122.47, 122.07*, 40.48, 40.37*, 37.04, 36.89*, 34.19*, 34.01, 31.47, 29.12, 29.07*。

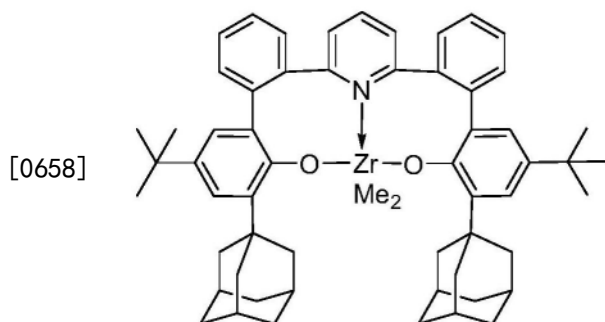
[0654] 二甲基铪(2', 2'' - (吡啶-2, 6-二基) 双((3-金刚烷-1-基)-5-(叔丁基)-[1, 1'-联苯]-2-酚盐))(Cat-Hf; 络合物5)



[0656] 在0℃下通过注射器向3.22g (10.05mmol)的四氯化铪(<0.05%Zr)在250mL的干燥甲苯中的悬浮液一次添加14.6mL (42.2mmol, 2.9M)的在二乙醚中的MeMgBr。搅拌产生的悬

浮液1min,并逐滴添加8.00g (10.05mmol)的(2',2''-(吡啶-2,6-二基)双((3-金刚烷-1-基)-5-(叔丁基)-[1,1'-联苯]-2-酚))1min。反应混合物在室温下搅拌36h并然后蒸发至接近干燥。用2×100mL的热甲苯提取获得的固体,并且通过Celite 503的薄垫过滤合并的有机提取物。接下来,蒸发滤液至干燥。用50mL的正己烷研制残余物,过滤掉获得的沉淀物(G3),用20mL的正己烷冲洗两次(2×20mL),并然后在真空中干燥。收率6.66g (61%, ~1:1溶剂与正己烷)的浅米色固体。 $C_{59}H_{69}HfNO_2 \times 1.0 (C_6H_{14})$ 的分析计算:C,71.70,H,7.68,N,1.29。发现:C 71.95,H 7.83,N 1.18。 ^1H NMR(C_6D_6 ,400MHz): δ 7.58(d,J=2.6Hz,2H),7.22-7.17(m,2H),7.14-7.08(m,4H),7.07(d,J=2.5Hz,2H),7.00-6.96(m,2H),6.48-6.33(m,3H),2.62-2.51(m,6H),2.47-2.35(m,6H),2.19(br.s,6H),2.06-1.95(m,6H),1.92-1.78(m,6H),1.34(s,18H),-0.12(s,6H)。 ^{13}C NMR(C_6D_6 ,100MHz): δ 159.74,157.86,143.93,140.49,139.57,138.58,133.87,133.00,132.61,131.60,131.44,127.98,125.71,124.99,124.73,51.09,41.95,38.49,37.86,34.79,32.35,30.03。

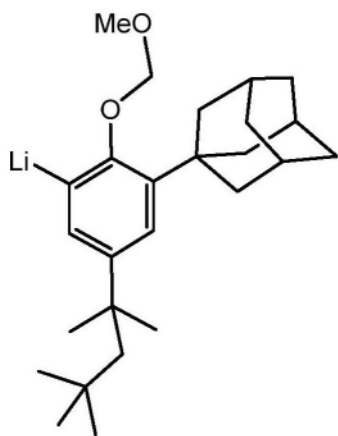
[0657] 二甲基锆(2',2''-(吡啶-2,6-二基)双((3-金刚烷-1-基)-5-(叔丁基)-[1,1'-联苯]-2-酚盐))(Cat-Zr;络合物6)



[0659] 在0℃下通过注射器向2.92g (12.56mmol)的四氯化锆在300mL的干燥甲苯中的悬浮液一次添加18.2mL (52.7mmol,2.9M)的在二乙醚中的MeMgBr。向产生的悬浮液立即一次添加10.00g (12.56mmol)的(2',2''-(吡啶-2,6-二基)双((3-金刚烷-1-基)-5-(叔丁基)-[1,1'-联苯]-2-酚))。反应混合物在室温下搅拌2h并然后蒸发至接近干燥。用2×100mL的热甲苯提取获得的固体,并且通过Celite 503的薄垫过滤合并的有机提取物。接下来,蒸发滤液至干燥。用50mL的正己烷研制残余物,过滤掉获得的沉淀物(G3),用正己烷冲洗两次(2×20mL),并然后在真空中干燥。收率8.95g (74%, ~1:0.5溶剂与正己烷)的米色固体。 $C_{59}H_{69}ZrNO_2 \times 0.5 (C_6H_{14})$ 的分析计算:C,77.69,H,7.99,N,1.46。发现:C 77.90,H 8.15,N 1.36。 ^1H NMR(C_6D_6 ,400MHz): δ 7.56(d,J=2.6Hz,2H),7.20-7.17(m,2H),7.14-7.07(m,4H),7.07(d,J=2.5Hz,2H),6.98-6.94(m,2H),6.52-6.34(m,3H),2.65-2.51(m,6H),2.49-2.36(m,6H),2.19(br.s.,6H),2.07-1.93(m,6H),1.92-1.78(m,6H),1.34(s,18H),0.09(s,6H)。 ^{13}C NMR(C_6D_6 ,100MHz): δ 159.20,158.22,143.79,140.60,139.55,138.05,133.77,133.38,133.04,131.49,131.32,127.94,125.78,124.65,124.52,42.87,41.99,38.58,37.86,34.82,32.34,30.04。

[0660] (3-(金刚烷-1-基)-2-(甲氧基甲氧基)-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯基)锂

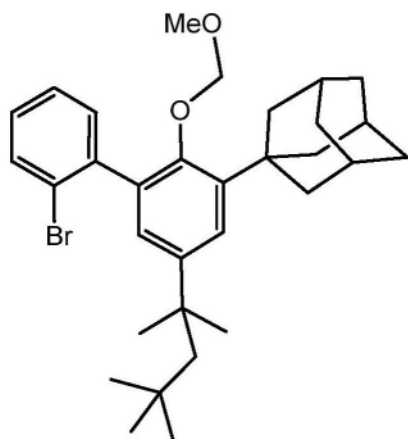
[0661]



[0662] 向1-(2-(甲氧基甲氧基)-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯基)金刚烷(12.15g, 31.59mmol)添加己烷(100mL)以形成澄清的浅黄色溶液。逐滴添加BuLi(12.69mL, 31.59mmol)以形成黄色溶液。快速添加DME(3.284mL, 31.59mmol)。在搅拌过夜之后在玻璃料上收集白色固体并用己烷洗涤(3×10mL)。在减压下干燥固体。HNMR分析表明存在0.88当量的DME。在没有进一步纯化的情况下使用。收率:8.36g, 56.3%。

[0663] 1-(2'-溴-2-(甲氧基甲氧基)-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)-[1,1'-联苯]-3-基)金刚烷

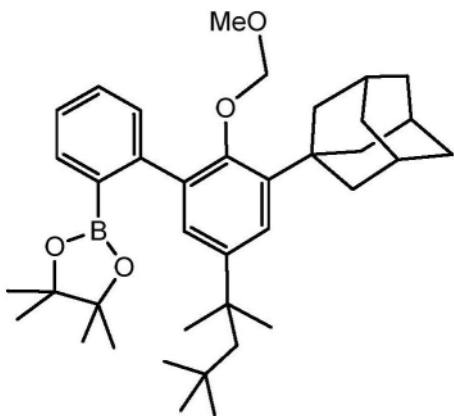
[0664]



[0665] 向(3-(金刚烷-1-基)-2-(甲氧基甲氧基)-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯基)锂(dme)_{0.88}(8.36g, 17.79mmol)添加甲苯(120mL)以形成悬浮液。在3.5小时内逐滴添加1-溴-2-氯苯(3.747g, 19.57mmol)的甲苯溶液(25mL)。在搅拌过夜之后将浑浊的混合物转移至分液漏斗并用水(5×50mL)然后卤水(2×10mL)提取。通过MgSO₄干燥有机物,过滤并蒸发为浅黄色油。HNMR表明在粗产物中存在0.5当量的甲苯。在没有进一步纯化的情况下使用。收率:9.92g, 95.2%。

[0666] 2-(3'-(金刚烷-1-基)-2'-(甲氧基甲氧基)-5'-(2,4,4-三甲基戊-2-基)-[1,1'-联苯]-2-基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷

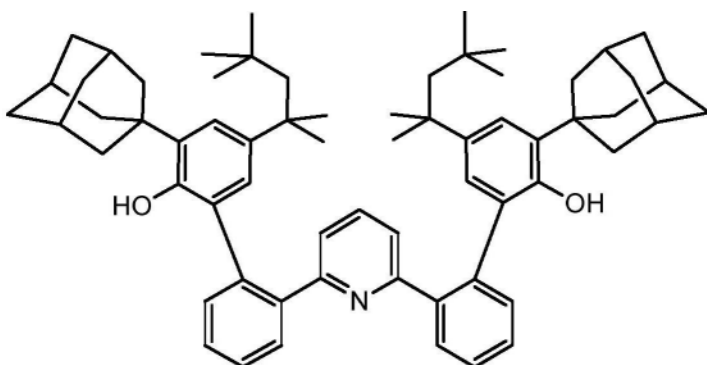
[0667]



[0668] 向1-(2'-溴-2-(甲氧基甲氧基)-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)-[1,1'-联苯]-3-基)金刚烷(9.92g, 16.94mmol)添加己烷(200mL)以形成澄清的溶液。将混合物冷却至-40℃并逐滴添加BuLi(6.84mL, 17.79mmol)。在搅拌20分钟之后,从冷水浴取出混合物并在25分钟内将其温热至接近环境温度。然后将混合物冷却至-40℃并一次添加2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷(4.964g, 26.68mmol)的冷己烷溶液(2mL)。使混合物缓慢温热至环境温度并在环境温度下搅拌。在1小时之后将浑浊的混合物倒入分液漏斗并用水(6×100mL)提取直至水层中性。有机物用卤水(2×20mL)提取。在MgSO₄上干燥有机物,过滤,并在减压下干燥数天以得到无定形固体的产物。在没有进一步纯化的情况下使用。收率: 9.197g, 92.6%。

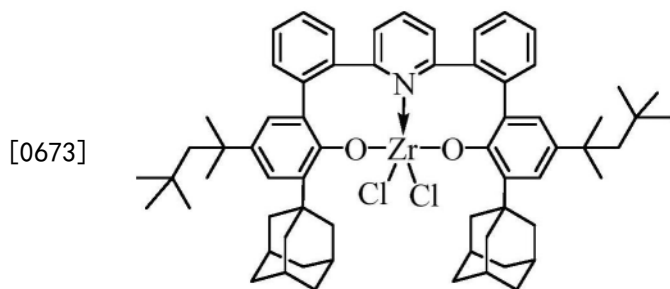
[0669] 2',2''-(吡啶-2,6-二基)双(3-((3r,5r,7r)-金刚烷-1-基)-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)-[1'',1'''-联苯]-2-酚)

[0670]



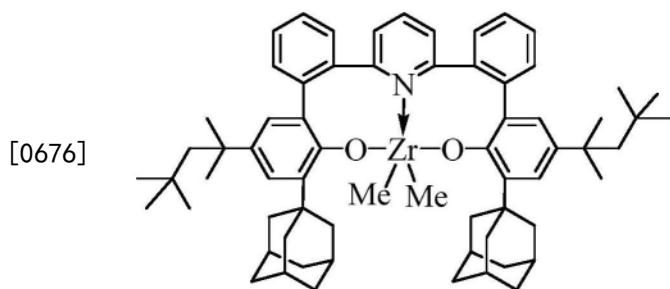
[0671] 用2-(3'-(金刚烷-1-基)-2'-(甲氧基甲氧基)-5'-(2,4,4-三甲基戊-2-基)-[1,1'-联苯]-2-基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷(9.197g, 15.68mmol)、2,6-二溴吡啶(1.783g, 7.525mmol)、Na₂CO₃(4.154g, 39.19mmol)、二氧六环(180mL)和水(90mL)装入500mL的圆底烧瓶。用氮气吹扫混合物50分钟然后添加固体Pd(PPh₃)₄(0.906g, 0.784mmol)。吹扫混合物另外的40分钟,然后快速搅拌并在维持在100℃下的油浴中加热。在20小时之后蒸发挥发物以得到黄色泡沫状固体。将固体打碎并与水(200mL)一起搅拌几分钟。然后在玻璃料上收集固体并用水洗涤(3×200mL)。然后在减压下干燥黄色固体。添加甲醇(100mL)、thf(100mL)和浓HCl(7mL)并将混合物加热至60℃过夜。然后蒸发挥发物并用醚(200mL)提取残余物并装入分液漏斗。用稀NaHCO₃(100mL)、水(4×150mL)然后卤水(20mL)提取有机物。通过MgSO₄干燥有机物,然后蒸发为泡沫状黄色固体(8.4g)。粗产物在SiO₂上纯化,用异己烷中1-5%EtOAc淋洗。收率: 4.92g, 72.0%。

[0672] 二氯化锆(2',2''-(吡啶-2,6-二基)双(3-((3r,5r,7r)-金刚烷-1-基)-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)-[1'',1'''-联苯]-2-酚盐))(络合物33-二氯化物)



[0674] 向 $\text{ZrCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{dme})$ (0.0374g, 0.110mmol) 添加苯 (4mL) 以形成稍微浑浊的溶液。然后添加2',2''-(吡啶-2,6-二基)双(3-((3r,5r,7r)-金刚烷-1-基)-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)-[1'',1'''-联苯]-2-酚盐) (0.0998g, 0.110mmol) 和很少甲苯 (2mL) 并在35℃下搅拌混合物。在30分钟之后,取等分试剂用于HNMR分析,其显示相当纯净地形成假定的二氯化物。然后将溶液加热至80℃持续25min。蒸发挥发物并在减压下干燥残余物。用热的异己烷 (8mL) 提取残余物并过滤。蒸发挥发物以得到白色固体,在减压下在80℃下干燥约5分钟。收率:0.0948g, 80.7%。

[0675] 二甲基锆(2',2''-(吡啶-2,6-二基)双(3-((3r,5r,7r)-金刚烷-1-基)-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)-[1'',1'''-联苯]-2-酚盐))(络合物33)



[0677] 向络合物33-二氯化物 (0.0948g, 0.0887mmol) 添加甲苯 (6mL) 以形成澄清的无色溶液。将混合物冷却至-15℃并添加 MeMgBr (0.0995mL, 0.326mmol)。在约15分钟内使混合物温热至环境温度。在一小时之后将溶液蒸发为残余物并添加很少异己烷 (1mL)。搅拌并蒸发混合物。添加很少异己烷 (1mL) 以溶解残余物并再次蒸发挥发物。然后在减压下干燥残余物。然后用异己烷 (10mL) 提取残余物,通过Celite 503过滤,蒸发为残余物并在减压下干燥。刮削小瓶得到络合物33为浅棕色固体。收率:0.0819g, 90.0%。

[0678] 聚合

[0679] 在连续搅拌釜反应器体系中进行聚合。1升高压釜反应器配备有搅拌器、压力控制器和具有温度控制器的水冷却/蒸汽加热元件。反应器在充液条件下在超过反应物混合物的起泡点压力从而保持反应物为液相的反应器压力下操作。通过Pulsa加料泵将丙烯(任选)和异己烷泵入反应器并在 N_2 机头压力下将辛烯(任选)加入储料罐。使用Coriolis质量流动控制器(Quantim系列,来自Brooks)来控制所有液体的流速。乙烯和氢气在其自有压力下作为气体流过Brooks流动控制器。将乙烯、氢和 α -烯烃进料合并成一个料流并然后与已冷却至至少0℃的预冷却的异己烷料流混合。然后通过单个管线将混合物加料至反应器。就在它们进入反应器之前向合并的溶剂和单体料流加入三(正辛基)铝(TNOA)的溶液。使用

ISCO注射器泵通过单独的管线将催化剂溶液加入反应器中。

[0680] 异己烷(用作溶剂)和单体(例如乙烯、辛烯和丙烯)通过氧化铝床和分子筛纯化。通过相同的技术纯化用于制备催化剂溶液的甲苯。

[0681] 络合物Cat-Zr(络合物6)用于实施例1至17。通过以约1:1的摩尔比在900ml的甲苯中合并络合物Cat-Zr(大约20mg)与四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯胺来制备催化剂溶液。以 2.7×10^{-3} mol/升的浓度将三正辛基铝(TNOA)的溶液(在己烷中25重量%,Sigma Aldrich)进一步稀释在异己烷中。

[0682] 反应器中生产的聚合物通过减小压力至大气压的背压控制阀离开。这引起溶液中未转化的单体闪蒸为气相,其从气液分离器的顶部排出。收集主要包含聚合物和溶剂的液相用于聚合物回收。首先将收集的样品在通风橱中空气干燥以蒸发大部分溶剂,并然后在约90℃温度下的真空烘箱中干燥约12小时。称重真空烘箱干燥的样品从而获得收率。在表2中列出实施例1至10的详细工艺条件和乙烯-辛烯共聚物的一些表征数据。在表3中列出实施例11至17的详细工艺条件和乙烯-丙烯共聚物的一些表征数据。

[0683] 表2

[0684]

实施例号	1	2	3
聚合温度(℃)	120	120	120
氢气进料速率(cc/min)	0	0	0
乙烯进料速率(g/min)	9.05	9.05	9.05
辛烯进料速率(g/min)	3.0	2.5	2.0
催化剂进料速率(mol/min)	3.641E-08	3.641E-08	3.641E-08
TNOA进料速率(mol/min)	1.480E-05	1.237E-05	1.115E-05
异己烷进料速率(g/min)	50.79	49.02	48.13
聚合物收率(克/min)	1.6	3.5	2.6
转化率(%)	17.80%	39.20%	28.20%
乙烯含量(重量%)	86.5%	87.6%	88.7%
乙烯含量(mol %)	96.3%	96.6%	96.9%
T _c (℃)	84.0	86.3	88.0
T _m (℃)	100.2	101.6	103.2
熔化热(J/g)	79.9	87.6	90.9
M _n _IR(g/mol)	252,315	293,485	348,497
M _w _IR(g/mol)	608,270	688,996	824,306
M _z _IR(g/mol)	1,283,191	1,424,268	1,571,506
M _n _LS(g/mol)	345,381	393,277	397,501
M _w _LS(g/mol)	772,614	859,383	924,509
M _z _LS(g/mol)	1,287,733	1,445,069	1,678,352
M _w /M _n	2.24	2.19	2.33
长链支化指数, g'_{vis} (-)	0.946	0.928	0.889
熔体流动指数(I ₂)(g/10min)	<0.1	<0.1	<0.1
0.1rad/s下复数粘度(Pa.s)	1,789,088	2,216,378	2,210,482

0.245rad/s下复数粘度(Pa.s)	1,002,088	1,140,702	1,117,755
128rad/s下复数粘度(Pa.s)	7,299	6,820	6,377

[0685] 表2(续)

实施例号	4	5	6	7
聚合温度(℃)	127	127	127	127
氢气进料速率(cc/min)	30	30	30	15
乙烯进料速率(g/min)	9.05	9.05	9.05	9.05
辛烯进料速率(g/min)	2.5	2.2	2.0	2.0
催化剂进料速率(mol/min)	4.127E-08	4.127E-08	4.127E-08	4.127E-08
TNOA 进料速率(mol/min)	7.385E-06	7.385E-06	7.385E-06	7.385E-06
异己烷进料速率(g/min)	56.7	56.7	56.7	56.7
聚合物收率(克/min)	11.3	11.0	10.9	10.6
转化率(%)	98.08%	97.25%	98.16%	95.83%

[0686]

乙烯含量(重量%)	73.3%	75.8%	77.8%	77.5%
乙烯含量(mol%)	91.7%	92.6%	93.3%	93.2%
Tc (℃)	65.6	69.8	73.7	77.6
Tm (℃)	82.5	86.0	89.7	84.9
熔化热(J/g)	46.8	57.4	58.8	57.1
Mn-IR (g/mol)	27,286	29,088	29,700	35,501
Mw-IR (g/mol)	66,971	72,175	77,218	101,232
Mz-IR (g/mol)	209,929	226,464	281,673	353,477
Mn-LS (g/mol)	28,625	29,983	31,995	38,559
Mw-LS (g/mol)	71,187	76,015	80,803	104,087
Mz-LS (g/mol)	209,548	227,029	256,599	304,262
Mw/Mn	2.49	2.54	2.53	2.70
长链支化指数, g'_{vis} (-)	0.943	0.951	0.956	0.973
熔体流动指数(I ₂) (g/10 min)	9.7	5.7	3.9	0.8
I ₂₁ (g/10 min)			141.4	48.5
I ₂₁ /I ₂ (-)			36.4	60.4
0.1 rad/s 下复数粘度(Pa.s)	2,881	2,492	10,843	10,031
0.245 rad/s 下复数粘度(Pa.s)	2,043	1,163	3,870	10,453
128 rad/s 下复数粘度(Pa.s)	340	446	535	922

[0687]

[0688] 表2(续)

[0689]

实施例号	8	9	10
聚合温度(℃)	135	136	136
氢气进料速率(cc/min)	10	10	10
乙烯进料速率(g/min)	9.05	9.05	9.05
辛烯进料速率(g/min)	2.5	2.0	1.5
催化剂进料速率(mol/min)	2.913E-08	2.913E-08	2.913E-08
TNOA 进料速率(mol/min)	7.385E-06	7.385E-06	7.385E-06
异己烷进料速率(g/min)	72.7	72.7	72.7
聚合物收率(克/min)	10.4	10.0	9.5
转化率(%)	89.8%	90.1%	90.3%
乙烯含量(重量%)	83.0%	86.2%	87.4%
乙烯含量(mol%)	95.1%	96.2%	96.5%
密度(g/cm ³)	0.9065	0.9093	0.9121
Tc (℃)	93.6	97.8	99.9
Tm (℃)	109.4	112.9	116.5
熔化热(J/g)	106.8	106.4	115.0
Mn-IR (g/mol)	42,285	48,090	53,138
Mw-IR (g/mol)	191,588	220,635	261,686
Mz-IR (g/mol)	596,420	680,920	807,216
Mn-LS (g/mol)	47,427	52,978	57,207

[0690]

Mw-LS (g/mol)	193,371	223,486	267,335
Mz-LS (g/mol)	532,380	605,164	757,077
Mw/Mn	4.08	4.22	4.67
长链支化指数, g'_{vis} (-)	1.002	0.981	0.976
熔体流动指数(I ₂) (g/10 min)	<0.1	<0.1	<0.1
I ₂₁ (g/10 min)	2.73	1.30	0.41

[0691] 表3

[0692]

实施例号	11	12	13
聚合温度(℃)	120	110	90
乙烯进料速率(g/min)	6.79	6.79	6.79
丙烯进料速率(g/min)	6	6	6
异己烷进料速率(g/min)	63.7	63.7	63.7
催化剂进料速率(mol/min)	3.156E-09	3.156E-09	1.942E-09
TNOA进料速率(mol/min)	5.075E-06	5.075E-06	5.075E-06
聚合物收率(克/min)	10.86	9.89	6.06
乙烯含量(重量%)	57.80%	60.40%	72.47%
乙烯含量(mol%)	67.3%	69.6%	79.8%
0.1rad/s下复数粘度	602,204	669,511	1,750,767
0.245rad/s下复数粘度	338,706	395,076	1,090,844

128rad/s下复数粘度	4,530	5,281	7,381
剪切变稀比 (-)	74.8	74.8	147.8
复数模量G*=500k Pa下相位角(度)	20.6	23.2	30.6
ML (mu)	89.3	115.2	82.0
MLRA (mu.sec)	551.7	595.5	3165.3
cMLRA (mu.sec)	470.8	352.3	3053.1

[0693] 表3 (续)

实施例号	14	15	16	17
聚合温度 (°C)	120	120	120	120
乙烯进料速率 (g/min)	6.79	6.79	6.79	6.79
丙烯进料速率 (g/min)	6	6	6	6
异己烷进料速率 (g/min)	62.7	62.7	62.7	62.7
催化剂进料速率 (mol/min)	6.069E-09	6.069E-09	6.069E-09	6.069E-09
TNOA 进料速率 (mol/min)	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06
H2 进料速率 (cc/min)	2.41	4.82	10	15
聚合物收率 (克/min)	12.13	13.23	12.70	12.70
乙烯含量 (重量%)	52.80%	52.26%	51.57%	50.69%

[0694]

乙烯含量 (mol%)	62.7%	62.2%	61.5%	60.7%
ML (mu)	38.6	40.0	38.5	34.9
MLRA (mu.sec)	305.8	393.7	383.7	311.9
cMLRA (mu.sec)	872.4	1068.1	1101.3	1028.7
Mn_IR (g/mol)	77,318	67,497	67,466	60,569
Mw_IR (g/mol)	203,846	196,217	198,879	181,239
Mz_IR (g/mol)	399,036	397,133	407,484	377,335
Mn_LS (g/mol)	82,896	74,123	72,476	64,962
Mw_LS (g/mol)	226,633	222,238	224,060	210,045
Mz_LS (g/mol)	440,440	446,149	455,231	452,025
支化指数, g' vis, (-)	0.867	0.833	0.828	0.817
MWD (-)	2.73	3.00	3.09	3.23

[0695]

[0696] 本文所述的所有文件通过引用并入本文,包括任何优先权文件和/或测试程序,只要它们不与本文相矛盾。如由前面一般性的描述和具体实施方案显而易见的,尽管已经阐述和描述了本发明的形式,但是在不背离本发明的精神和范围的情况下可进行各种改变。因此,不意在由此限制本发明。同样地,术语“包含”被认为与术语“包括”同义。同样地,无论何时,组成、要素或要素的组前面带有连接词“包含”,应该理解我们也考虑了在所述组成、一种或多种要素的记载前面带有连接词“基本上由...组成”、“由...组成”、“选自由...组成的组”或“是”的相同的组成或要素的组,反之亦然。