

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580008535.2

[51] Int. Cl.

C08F 295/00 (2006.01)

C08F 297/00 (2006.01)

C08F 210/00 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 4/606 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 3 月 21 日

[11] 公开号 CN 1934150A

[22] 申请日 2005.3.17

[21] 申请号 200580008535.2

[30] 优先权

[32] 2004.3.17 [33] US [31] 60/553,906

[86] 国际申请 PCT/US2005/008916 2005.3.17

[87] 国际公布 WO2005/090425 英 2005.9.29

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.18

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 D·J·阿罗拉 E·M·卡纳汉

D·D·德尔沃 P·D·赫斯泰德

R·L·库尔曼 T·T·温策尔

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程伟

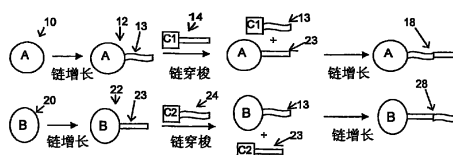
权利要求书 6 页 说明书 83 页 附图 1 页

[54] 发明名称

用于形成乙烯共聚物的包括穿梭剂的催化剂组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种用于从单一可聚合单体形成多嵌段共聚物的组合物，所述共聚物包含其中支化指数不同的两个或更多个片段或嵌段；一种使用上述组合物的聚合方法；和所得的聚合物，其中所述组合物包括由混合下列物质产生的混合物或反应产物：(A) 第一烯烃聚合催化剂，(B) 第二烯烃聚合催化剂，它能够制备具有与由催化剂(A)在等效聚合条件下制备的聚合物不同的化学或物理特性的聚合物，催化剂(A)或催化剂(B)中的至少一种能够通过链移动或就地形成的烯属聚合物链的再并入形成支化聚合物，和(C)链穿梭剂。



1. 一种组合物，包括由结合下列物质产生的混合物或反应产物：
 - (A) 第一烯烃聚合催化剂，
 - (B) 第二烯烃聚合催化剂，其能够制备具有与由催化剂(A)在等效聚合条件下制备的聚合物不同化学或物理特性的聚合物，
催化剂(A)或催化剂(B)中的至少一种能够通过链移动或就地形成的烯属聚合物链的再并入形成支化聚合物，和
 - (C)链穿梭剂。
2. 一种组合物，包括由结合下列物质产生的混合物或反应产物：
 - (A)能够通过乙烯聚合形成高度结晶乙烯均聚物的第一烯烃聚合催化剂；
 - (B)在刚一聚合就能够通过链移动或就地形成的烯属聚合物链的再并入形成支化聚合物的第二烯烃聚合催化剂，和
 - (C)链穿梭剂。
3. 一种制备高分子量、多嵌段共聚物的方法，所述方法包括在加成聚合条件之下将乙烯与如下组合物接触，所述组合物包括：
由结合下列物质产生的混合物或反应产物：
 - (A)第一烯烃聚合催化剂，
 - (B)第二烯烃聚合催化剂，它能够制备具有与由催化剂(A)在等效聚合条件下制备的聚合物不同化学或物理特性的聚合物，
催化剂(A)或催化剂(B)中的至少一种能够通过链移动或就地形成的烯属聚合物链的再并入形成支化聚合物，和
 - (C)链穿梭剂。
4. 一种制备高分子量、多嵌段共聚物的方法，所述方法包括在加成聚合条件之下将乙烯与如下组合物接触，所述组合物包括：
由结合下列物质产生的混合物或反应产物：

(A)能够通过乙烯聚合形成高度结晶乙烯均聚物的第一烯烃聚合催化剂;

(B)在刚一聚合就能够通过链移动或就地形成的烯属聚合物链的再并入形成支化聚合物的第二烯烃聚合催化剂, 和

(C)链穿梭剂。

5. 一种由如下反应混合物形成的多嵌段共聚物, 所述反应混合物基本上由作为加成可共聚单体的乙烯组成, 所述共聚物包含其中支化指数不同的两个或更多的片段或嵌段, 所述共聚物具有小于3.0的分子量分布 M_w/M_n 。

6. 一种由如下反应混合物形成的多嵌段共聚物, 所述反应混合物基本上由作为加成可共聚单体的乙烯组成, 所述共聚物包含其中支化指数不同的两个或更多的片段或嵌段。

7. 根据权利要求6所述的多嵌段共聚物, 它具有小于3.0的分子量分布 M_w/M_n 。

8. 一种根据权利要求5-7任一所述的多嵌段共聚物的官能化衍生物。

9. 一种根据权利要求5-7任一所述的聚合物的交联衍生物。

10. 一种根据权利要求8所述的聚合物的交联衍生物。

11. 一种根据权利要求5-7任一所述的聚合物、或可通过权利要求3或4所述方法制备的聚合物、或者一种包括上述聚合物的组合物, 所述聚合物或组合物是薄膜、多层薄膜的至少一层、层压制品的至少一层、泡沫制品、纤维、无纺布、注塑制品、吹塑制品、滚塑制品、或粘合剂的形式。

12. 一种根据权利要求8所述的聚合物、或者一种包括上述聚合物的组合物, 所述聚合物或组合物是薄膜、多层薄膜的至少一层、层压制品

的至少一层、泡沫制品、纤维、无纺布、注塑制品、吹塑制品、滚塑制品、或粘合剂的形式。

13. 一种根据权利要求9所述的聚合物、或者一种包括上述聚合物的组合物，所述聚合物或组合物是薄膜、多层薄膜的至少一层、层压制品的至少一层、泡沫制品、纤维、无纺布、注塑制品、吹塑制品、滚塑制品、或粘合剂的形式。

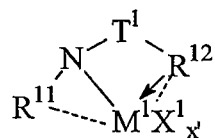
14. 一种根据权利要求10所述的聚合物、或者一种包括上述聚合物的组合物，所述聚合物或组合物是薄膜、多层薄膜的至少一层、层压制品的至少一层、泡沫制品、纤维、无纺布、注塑制品、吹塑制品、滚塑制品、或粘合剂的形式。

15. 根据权利要求1或2所述的组合物，其中所述穿梭剂是三烷基铝或二烷基锌化合物，其在每个烷基中包含1到12个碳。

16. 根据权利要求15所述的组合物，其中所述穿梭剂是三乙基铝或二乙基锌。

17. 根据权利要求1或2所述的组合物，其中所述催化剂(A)包括如下的络合物，所述络合物包括选自元素周期表族4-8的过渡金属和一个或多个离域的、 π -键合的配位体或多价的路易斯碱配位体。

18. 根据权利要求17所述的组合物，其中催化剂(A)符合下式：



其中：

R^{11} 选自烷基、环烷基、杂烷基、环杂烷基、芳基或其惰性取代衍生物，其不计算氢包含1至30个原子，或选自上述物质的二价衍生物；

T^1 是除了氢具有1至41个原子的二价桥联基团；和

R^{12} 是包含路易斯碱官能度的 C_{5-20} 杂芳基；

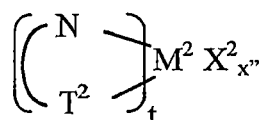
M^1 是族4金属；

X^1 是阴离子的、中性的或二阴离子的配位体基团；

x^1 是0到5的数值，表示上述 X^1 基团的数目；和

键、任选的键和电子给体交互作用分别用直线、虚线和箭头代表。

19. 根据权利要求18所述的组合物，其中所述催化剂(B)符合下式：



其中：

M^2 是元素周期表族4-10中的一种金属；

T^2 是含有氮、氧或磷的基团；

X^2 是卤素、烃基、或烃氧基；

t 是1或2；

x'' 是为提供电荷平衡所选择的数值；和

T^2 和 N 是通过桥连配体连接的。

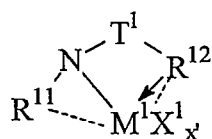
20. 根据权利要求3或4所述的方法，其是连续的方法。

21. 根据权利要求20所述的方法，其是溶液方法。

22. 根据权利要求21所述的方法，其中反应器中的乙烯转化率是至少92%。

22. 根据权利要求22所述的方法，其中反应器中的乙烯转化率是至少95%。

23. 根据权利要求20所述的方法，其中催化剂(A)符合下式：



其中：

R^{11} 选自烷基、环烷基、杂烷基、环杂烷基、芳基或其的惰性取代衍生物，其不计算氢包含1至30个原子，或选自上述物质的二价衍生物；

T^1 是除了氢具有1至41个原子的二价桥联基团；和

R^{12} 是包含路易斯碱官能度的 C_{5-20} 杂芳基；

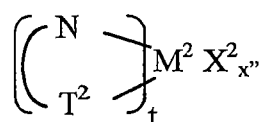
M^1 是族4金属；

X^1 是阴离子的、中性的或二阴离子的配位体基团；

x' 是0到5的数值，表示上述 X^1 基团的数目；和

键、任选的键和电子给体交互作用分别用直线、虚线和箭头代表。

24. 根据权利要求23所述的方法，其中催化剂(B)符合下式：



其中：

M^2 是元素周期表族4-10中的一种金属；

T^2 是含有氮、氧或磷的基团；

X^2 是卤素、烃基、或烃氧基；

t 是1或2；

x'' 是为提供电荷平衡所选择的数值；和

T^2 和 N 是通过桥连配体连接的。

25. 根据权利要求3或4所述的方法，其中改变链穿梭剂与一种或多种催化剂的比值和/或单体以便生成的聚合物具有不同的一种或多种化学或物理特性。

26. 一种聚合物混合物，包括：(1)有机或无机聚合物，和(2)根据权利要求5-7任一所述的聚合物、或可由权利要求3或4所述的方法制备的聚合物。

27. 根据权利要求26所述的聚合物混合物，其中组分(1)是有机热塑性聚合物。

28. 根据权利要求27所述的聚合物混合物，其中所述组分(1)是乙烯或丙烯均聚物或乙烯与C₃₋₈的 α -烯烃的共聚物。

29. 根据权利要求27的聚合物混合物，其中组分(2)是弹性体乙烯聚合物。

用于形成乙烯共聚物的包括穿梭剂的催化剂组合物

相关文献的描述

本申请要求于2004年3月17日提交的美国临时申请No.60/553,906的优先权。为了美国专利实务的需要，在此引入这个临时申请的内容作为参考。

背景技术

本发明涉及用于聚合乙烯的组合物，以形成具有独特物理性能的互聚物产物，涉及一种用于制备上述组合物的方法，和所产生的聚合物产物。在另一个方面，本发明涉及在需要独特的物理性能组合的应用中使用这些聚合物的方法。在又另一个方面，本发明涉及由这些聚合物制备的制品。本发明的聚合物包括使该聚合物具有独特物理性能的两个或更多个不同的区域或片段(嵌段)。包括上述的这些多嵌段共聚物和聚合共混物通常用于制备固体产品，如通过模制、挤压、或其它工艺生产的模铸品、薄膜、片材和发泡的物体，并且可用作粘合剂、层压板、共混聚合物、和其它最终应用中的组分或成分。所产生的产品用于制造汽车的部件，如型材、减震器和装饰部件；包装材料；电缆绝缘体；和其它应用。

长久以来已知的是包含嵌段型结构的聚合物与无规共聚物和共混物相比常常具有优良的性质。例如，苯乙烯和丁二烯的三嵌段共聚物(SBS)及它们的氢化变换物(SEBS)具有耐热性和弹性的优良结合。其它的嵌段共聚物也是本领域已知的。一般，由于在相同的聚合物中存在连接“硬的”可结晶或玻璃质嵌段的“软”或弹性片段部分，公知为热塑性弹性体(TPE)的嵌段共聚物具有所希望的性质。在高至硬片段的熔融温度或玻璃转变温度的温度，这些聚合物表现出弹性材料的特性。在更高的温度，这些聚合物成为易流动的，显示出热塑性。制备嵌段共聚物的已知方法包括阴离子聚合和受控自由基聚合。不幸地，这些制备

嵌段共聚物的方法需要连续的单体添加和间歇操作并且可有效地用于上述方法的单体种类相对地受到限制。例如，在苯乙烯和丁二烯的阴离子聚合以形成SBS类嵌段共聚物的过程中，每个聚合物链需要理想配比量的引发剂并且所得到的聚合物具有很窄的分子量分布 M_w/M_n ，优选1.0到1.3。另外，阴离子和自由基方法相对是缓慢的，导致差的工艺经济。

所希望的是催化生产嵌段共聚物，即，在方法中对于每种催化剂或引发剂分子来说生产一种以上的聚合物分子。另外，高度希望的是从单一单体，即乙烯，生产具有兼备高结晶度的和无定形嵌段或片段的多嵌段共聚物，所述乙烯单体一般不适合用于阴离子或自由基聚合。最后，高度希望的是能够使用连续方法生产所述多嵌段共聚物。

以前的研究人员已经指出通过在聚合期间抑制链转移，可以使用某些均匀的配位聚合催化剂来制备具有基本上“嵌段似的”结构，例如，通过在没有链转移剂的情况下和在足够低的温度下进行聚合过程，如此由 β -氢化物引起的链转移或其它的链转移过程基本上得到消除。在上述条件下，认为不同单体的顺序添加会导致形成具有不同单体含量的序列或片段的聚合物。上述催化剂组合物和方法的一些实施例描述于Coates、Hustad和Reinartz的Angew.Chem.Int.Ed.,41,2236-2257(2002)和US-A-2003/0114623中。

本领域所熟知的是通过利用某些烷基金属化合物和其它的化合物如氢作为链转移剂来中断烯烃聚合中的链增长。另外，在烯烃聚合过程中使用上述化合物、尤其是烷基铝化合物作为净化剂或作为辅催化剂是已知的。在Macromolecules,33,9192-9199(2000)中，通过将作为链转移剂的某些三烷基铝化合物与某些成对二茂锆催化剂组合物结合使用，结果产生了包含少量含有全同立构和无规立构链片段的聚合物部分的聚丙烯混合物。在Liu和Rytter的MacromolecularRapidComm.,22,952-956(2001)以及Bruaseth和Rytter的Macromolecules,36,3026-3034(2003)中，通过包含三甲基铝链转移剂的类似催化剂组合物使乙烯和1-己烯的混合物聚合。

在USP6,380,341和6,169,151中认为，通过使用“不定的”茂金属催化剂，即具有不同聚合特性如不同反应率的、在两个立体异构形式之间

能够相对容易转变的茂金属，能够由丙烯生产“嵌段状”结构的烯烃共聚物。

在JACS,2004,126,10701-10712中，Gibson等人论述了“催化活性聚合”对分子量分布的影响。作者用这样的方式定义催化活性聚合：

“.....如果对铝的链转移构成唯一的转移机理并且在过渡金属和铝中心之间的增长聚合物链的交换是非常快的并且是可逆的话，该聚合物链将好象是从铝的中心上生长。这因此能合理地称作在铝上的催化链增长反应.....。这类链增长反应吸引人的表现是产物分子量的泊松分布，与当 β -H转移与增长一同发生时引起的Sclulz-Flory分布相反。”

作者记录了与 ZnEt_2 、 ZnMe_2 、或 $\text{Zn}(\text{i-Pr})_2$ 结合使用含铁催化剂进行乙烯催化活性均聚的结果。铝、硼、锡、锂、镁和铅的均嵌段(Homoleptic)烷基类不会引起催化链增长。使用 GaMe_3 作为助催化剂结果形成具有窄分子量分布的聚合物。然而，在分析随时间而变的产品分布之后，作者推断这个反应是“非简单的催化链增长反应”。这个参考文献没有公开通过利用两种或更多种催化剂与链穿梭剂(chainshuttlingagent)结合使用来生产多嵌段共聚物。使用单一催化剂的类似方法已经描述于USP的5,210,338、5,276,220、和6,444,867中。

以前的工作人员声称在串联布置的多组反应器中使用单一齐格勒-纳塔类催化剂形成嵌段共聚物，参见例如USP3,970,719和4,039,632。另外的齐格勒-纳塔基的方法和聚合物公开于USP4,971,936;5,089,573;5,118,767;5,118,768;5,134,209;5,229,477;5,270,276;5,270,410；5,294,581;5,543,458;5,550,194;和5,693,713中，以及EP-A-470,171和EP-A-500,530中。

众所周知，无规缺陷发生在使用例如镍和钨-二亚胺催化剂从单一单体制备的聚合物中。该催化剂在聚合期间参与“链移动”从而在所得的聚合物中形成支链、多支的(高度支化的)、以至dendermeric支链。这类聚合的实例公开于 Chem.Rev.,100,1169-1203(2000)、MacromolecularChemistryPhysics,205897-906,(2004)、和其它处。此外已知的是长链支化聚合物单元可以使用某些均匀聚合催化剂如1-、和2-叔-丁基二甲基甲硅烷氧基取代的双(茛基)锆络合物与甲基铝氧烷辅催化剂由乙烯制备得到。这类聚合的实例公开于

J.Mol.Catal.A:Chemical,10259-65(1995);Macromolecules,21,617-622(1988);J.Mol.Catal.A:Chemical,185,57-64(2002), 和 J.Am.Chem.Soc.,117,6414-6415(1995)中。

尽管通过上述研究者提供了进展,但是本领域仍然需要能够以高收率和选择性从单一单体乙烯,通过利用穿梭剂来制备嵌段状共聚物、尤其是多嵌段共聚物、和最尤其是线性多嵌段共聚物的聚合方法。另外希望的是提供一种能够制备具有相对窄分子量分布的多嵌段共聚物、尤其是线性多嵌段共聚物的改进方法。进一步希望的是提供一种制备具有两个以上片段或嵌段的共聚物的改进方法。此外,希望的是提供一种确定能够生产上述多嵌段共聚物的催化剂和链穿梭剂结合的方法。甚至进一步地,希望的是提供一种单独控制不同聚合物嵌段顺序的方法、尤其是一种由单一烯烃反应剂制备包含具有高结晶度和/或官能度的末端嵌段的烯烃嵌段共聚物的方法。最后,希望的是提供一种在连续过程中制备任何上述所希望的聚合物产物而不需要连续添加两个或更多个单体中的改进方法。高度希望,上述方法允许单独控制所使用的穿梭剂和/或催化剂的用量和/或同一性。

发明内容

根据本发明现在提供一种用于聚合乙烯以形成片段共聚物(多嵌段共聚物)的组合物,所述共聚物在其中包含如此处进一步公开的一种或多种化学或物理特性不同的两个或更多个、优选三个以上的片段或嵌段,该组合物包括由结合下列物质产生的混合物或反应产物:

(A)第一烯烃聚合催化剂,

(B)第二烯烃聚合催化剂,它能够制备具有与由催化剂(A)在等效聚合条件下制备的聚合物不同化学或物理特性的聚合物,

催化剂(A)或催化剂(B)中的至少一个能够通过链移动或就地形成的烯属聚合物链的再并入形成支化聚合物,和

(C)链穿梭剂。

优选该混合物或反应产物是由结合下列物质所产生的:

(A)第一烯烃聚合催化剂,其能够通过乙烯聚合形成高结晶度乙烯均聚物;

(B)第二烯烃聚合催化剂，其能够通过链移动或就地形成的烯属聚合物链的再并入由聚合形成支化聚合物的，和

(C)链穿梭剂。

在本发明的另一个实施方案中，提供一种选择能够生产本发明多嵌段共聚物的催化剂(A)和(B)以及链穿梭剂(C)的混合物的方法。

在本发明另外的一个实施方案中，提供一种制备片段共聚物的方法，所述方法包括在加成聚合条件之下将乙烯与组合物接触，所述组合物包括：

由结合下列物质产生的混合物或反应产物：

(A)第一烯烃聚合催化剂，

(B)第二烯烃聚合催化剂，它能够制备具有与由催化剂(A)在等效聚合条件下制备的聚合物不同的化学或物理特性的聚合物，

催化剂(A)或催化剂(B)中的至少一个能够通过链移动或就地形成的烯属聚合物链的再并入形成支化聚合物，和

(C)链穿梭剂。

优选地，上述方法采取形成嵌段共聚物、尤其是多嵌段共聚物、优选线性多嵌段共聚物的连续溶液法的形式，使用不能互换的多成分催化剂。即这些催化剂具有不同的化学性质。在连续溶液聚合条件下，该方法理论上适合于以高单体转化率聚合乙烯。在这些聚合条件下，与链增长相比，从链穿梭剂到催化剂的穿梭运动成为优点，并且以高效率形成本发明的多嵌段共聚物、尤其是线性多嵌段共聚物。

在本发明另一个的实施方案中，提供一种从乙烯制备的高分子量、片段共聚物(多嵌段共聚物)，它包含密度或者其它化学或物理性质不同的两个或更多个、优选三个以上的片段。高度优选，该共聚物具有小于3.0、优选小于2.8的分子量分布Mw/Mn。

在本发明的又一个实施方案中，提供上述片段或多嵌段共聚物的官能化衍生物。

在本发明更进一步的实施方案中，提供一种聚合物混合物，包括：(1)有机或无机聚合物，优选乙烯或丙烯的均聚物和/或乙烯或丙烯与可共聚的共聚单体的共聚物，和(2)本发明的或根据本发明方法制备的高分子量多嵌段共聚物。在所希望的一个实施方案中，组分(1)是包括高

密度聚乙烯或等规聚丙烯的基体聚合物，而组分(2)是弹性体多嵌段共聚物。在一个优选方案中，组分(2)包括在组分(1)和(2)混合期间形成的基体聚合物的夹杂物。

附图说明

图1是涉及两个催化剂位置的聚合物链穿梭过程的略图。

具体实施方式

此处所有涉及的元素周期表应该参照由 CRC Press, Inc. 在 2003 年公开和获得版权的元素周期表。此外，任何涉及的一个或多个族是指反映在这个使用 IUPAC 体系编号的元素周期表中的一个或多个族。除非进行相反地说明，上下文隐含的、或本领域的常用的，所有份和百分比以重量为基准。为了实施美国专利，此处参考的任何专利、专利申请或出版物的内容在此全部引入作为参考(或同样引入其等效的 US 方案作为参考)，特别是关于合成技术、定义(与此处提供的任何定义没有不一致的程度)和本领域的常识。

术语“包括”和其派生词不是意欲排除所有另外的组分、步骤或方法的存在，而不管此处所公开的内容。为了避免任何置疑，此处的组合物通过使用术语“包括”所要求的所有组分可以包括任何另外的无论是否可聚合的助剂、辅料、或化合物，除非有相反地说明。相反，术语“基本上由……组成”是从所有随后列举的范围排除任何其它的组分、步骤或方法，但是除了对操作性是非必需的那些之外。如果使用，则术语“由……组成”排除任何没有具体描述或列出的组分、步骤或方法。术语“或”是指可以单独也可以任何组合的方式列出的要素，除非另有说明。

术语“聚合物”，包括：常规的均聚物，即由单一单体制备的均匀聚合物；和共聚物(此处可互换地称为互聚物)，它是指由至少两个单体反应制备的聚合物或相反即使由单一单体形成仍然在其中包含化学性质不同的片段或嵌段。更具体地说，术语“聚乙烯”包括乙烯的均聚物和乙烯与一或多个 $C_{3-8}\alpha$ -烯烃的共聚物，在该共聚物中乙烯构成至少 50 摩尔%。如果使用，术语“结晶”是指具有如通过差示扫描量热法(DSC)

或等效方法测量的第一级转变或晶体熔点(T_m)的聚合物。该术语可以与术语“半结晶”互换使用。术语“无定形”是指聚合物没有晶体熔点。

术语“多嵌段共聚物”或“片段共聚物”是指包括两个或更多个化学性质不同的、优选以线性方式连接的区域或片段(称为“嵌段”)的聚合物,即,聚合物包括化学性质不同的单元,并且对于聚合烯属官能度来说,这些单元端对端地连接而不是以侧链的或接枝的方式。在一个优选方案中,这些嵌段在密度、结晶度数值、可归因于上述组合物的聚合物的微晶大小、链支化的数值、均匀性、或可归因于烯烃聚合物的任何其它的化学或物理性质方面不同。与现有技术的嵌段共聚物相比,包括通过连续单体添加、不断变化的催化剂、或阴离子聚合方法,本发明某些聚合物的特征为聚合物聚合度分布性(PDI或 M_w/M_n)、嵌段长度分布、和/或嵌段数目分布的独特分布,在一个优选方案中,由于一种或多种穿梭剂与多个催化剂结合的结果。更具体地说,聚合物希望地具有1.7至2.9、优选1.8到2.5的PDI。

因为各自可区别的片段或嵌段连接到单一的聚合物链中,所以不能完全地使用标准的选择性抽提方法使该聚合物分馏。例如,包含相对结晶区域(高密度片段)和相对无定形区域(低密度片段)的聚合物不能使用不同的溶剂进行选择性的抽提或分馏。在一个优选方案中,可使用二烷基醚或者烷烃溶剂提取的聚合物的数量小于总聚合物重量的10%、更优选小于总聚合物重量的5%和最优选小于总聚合物重量的2%。

另外,希望的是本发明的多嵌段共聚物具有符合Schutz-Flory分布的PDI而不是泊松分布。通过利用本发明的聚合过程结果形成具有多分散嵌段分布和嵌段大小的多分散分布的产物。这最终形成具有改进的和可区别的物理特性的聚合物产物。早先已经例举了多分散嵌段分布理论上的益处并且它们描述于Potemkin的Physical Review E(1998)57(6),第6902-6912页,和Dobrynin的J.Chem.Phys.(1997)107(21),第9234-9238页。

在另外的实施方案中,本发明的聚合物,尤其是在连续溶液聚合反应器中生产的聚合物,具有嵌段长度的最大可能分布。根据本发明最优选的聚合物是包括末端嵌段在内含有4个或更多嵌段或片段的多嵌段共聚物。

所产生的聚合物的下列数学处理以认为适合本发明聚合物的理论上得出的参数为基准，并且表明，特别是在稳态、连续、混合良好的反应器中，使用2种或更多种催化剂制备的所得聚合物的嵌段长度各自符合以下列方式得出的最大可能分布，其中 p_i 是对于来自催化剂 i 的嵌段序列来说增长的概率。理论上的分析以本领域已知的和在预测聚合动力学对分子结构的影响中使用的标准假设和方法为基准，包括使用不受链或嵌段长度影响的质量作用反应速率公式。上述方法已经预先公开于 W.H.Ray, J.Macromol.Sci., Rev.Macromol.Chem., C8,1(1972) 以及 A.E.Hamielec 和 J.F.MacGregor , "PolymerReactionEngineering" , K.H.Reichert和W.Geisler,Eds.,Hanser,Munich,1983。另外，假设由相同催化剂形成的相邻序列形成单嵌段。对催化剂来说，长度 n 序列的级分以 $X_i[n]$ 给出，其中 n 是从1到无穷大的整数，它表示在嵌段中的单体单元的数目。

$X_i[n]=(1-p_i)p_i^{(n-1)}$ 嵌段长度的最大可能分布

$$N_i = \frac{1}{1-p_i} \text{ 数均嵌段长度}$$

每个催化剂具有增长的概率(p_i)并且形成具有独特的平均嵌段长度和分布的聚合物片段。在一个最优选的实施方案中，增长的概率定义为：

$$\text{对于每个催化剂 } i = \{1, 2, \dots\}, \quad p_i = \frac{R_p[i]}{R_p[i] + R_t[i] + R_s[i] + [C_i]}$$

其中， $R_p[i]$ =催化剂 i 消耗单体的速度，(摩尔/L)，

$R_t[i]$ =催化剂 i 的链转移和终止的总速度，(摩尔/L)，

$R_s[i]$ =链与静止的聚合物穿梭至其它催化剂的速度，(摩尔/L)，和

$[C_i]$ =催化剂 i 的浓度(摩尔/L)

静止的聚合物链是指附着于CSA的聚合物链。

总单体消耗或聚合物增长速率，即 $R_p[i]$ ，被定义为使用表观速率常数 $\overline{k_p}_i$ 乘以总单体浓度 $[M]$ ，如下所示：

$$R_p[i] = \theta \overline{k_p}_i [M] [C_i]$$

总的链转移速度如下，包括链转移至氢的数值(H_2)、 β 氢化物的消除值、和链转移至链穿梭剂(CSA)的数值。反应器停留时间设定为 θ 并且每个记号 k 值是速率常数。

$$Rt[i]=\theta k_{H2i}[H_2][C_i]+\theta k_{\beta i}[C_i]+\theta k_{ai}[CSA][C_i]$$

对于双功能催化剂体系，在催化剂1和2之间的聚合物的链穿梭速度如下给出：

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

如果使用多于2个的催化剂，对于 $Rs[i]$ 来说则增加了在理论关系中的项和复杂性，但是所得的嵌段长度分布是最可能的这一最终结论未受影响。

如此处使用的化合物，除非另有具体的说明，单数包括所有的异构形式并且反之亦然(例如，“己烷”分别或总起来说包括所有的己烷的异构体)。术语“化合物”和“络合物”此处可交换使用，它们是指有机-、无机-和有机金属化合物。术语“原子”是指元素的最小成分，不考虑离子状态，即，不管它是带有电荷或部分电荷还是结合到另一个原子上。术语“杂原子”是指除了碳或氢以外的原子。优选的杂原子包括:F、Cl、Br、N、O、P、B、S、Si、Sb、Al、Sn、As、Se和Ge。术语“无定形”是指聚合物没有如通过差示扫描量热法(DSC)或等效方法测定的晶体熔点。

术语“烃基”是指仅仅含有氢和碳原子的单价取代基，包括支化或非支化的、饱和或不饱和的、环状的、多环的或非环状的类型。实例包括烷基、环烷基、烯基、链二烯基、环烯基、环链二烯基、芳基和炔基。“取代的烃基”是指用一个或多个非烃基取代基取代的烃基。术语“含有杂原子的烃基”或“杂烃基”是指其中与一个或多个碳原子和一个或多个氢原子一起存在至少一个除了氢或碳之外的原子的单价基团。术语“杂二价碳基”是指包含一个或多个碳原子和一个或多个杂原子并且没有氢原子的基团。在碳原子和任何杂原子之间的键以及在任何两个杂原子之间的键可以是单或多共价键或配位或其它的给体键。因此，用杂环烷基、芳基取代的杂环烷基、杂芳基、烷基取代的杂芳基、烷氧基、芳氧基、二烃基硼基、二烃基磷基、二烃基氨基、三烃基甲硅烷基、烃基硫基、或烃基硒基取代的烷基属于术语“杂烷基”的范围之内。合适的杂烷基包括氰基甲基、苯甲酰甲基、(2-吡啶基)甲基和三氟甲基。

如此处所使用的术语“芳族”是指包含 $(4\delta+2)\pi$ -电子的多原子的、环

状的、共轭环系，其中 δ 是大于或等于1的整数。如此处使用的，就包含两个或更多个多原子的、环状的环而言的术语“稠合的”是指对于在其中的至少两个环而言，每个环均包括至少一对邻接原子。术语“芳基”是指单价的芳族取代基，它可以是单一芳环或者是稠合在一起的、共价连接的、或与常规的基团如亚甲基或亚乙基部分连接的多个芳环。一个或多个芳环的实例包括苯基、萘基、蒽基和联苯基等等。

“取代的芳基”是指其中与任何碳结合的一个或多个氢原子被一个或多个官能团取代的芳基，其中所述的官能团例如烷基、取代的烷基、环烷基、取代的环烷基、杂环烷基、取代的杂环烷基、卤素、烷基卤(例如 CF_3)、羟基、氨基、膦基、烷氧基、氨基、巯基、硝基、以及稠合到一个或多个芳环上的、共价连接的或与常规基团如亚甲基或亚乙基部分连接的饱和和不饱和环烃。常见的连接基团还可以是如在二苯甲酮中的羰基、或如在二苯醚中的氧或二苯胺中的氮。

术语“支化指数”是指在聚合物中包含片段的支化聚合物的百分比，所述聚合物是在典型的乙烯聚合条件下使用研究中的催化剂，在没有其它聚合催化剂的情况下在理论上稳态的、连续溶液聚合条件之下、在烃稀释剂中以 100°C 、 4.5MPa 的反应器压力、并且大于92%、优选大于95%乙烯转化率下制备得到的。选择具有最大支化指数差异的金属络合物或催化剂组合物结果形成具有最大嵌段或片段性质差异的多嵌段共聚物，如密度的差异。

由能够链移动的催化剂形成的聚合物的支化指数可以直接地，例如，使用NMR分光法来测定，因为线性高密度聚乙烯通常是通过不能链移动聚合的催化剂生产的。

单体

如早先所说明的，通过聚合单一单体乙烯结果形成本发明。另外，本领域技术人员应该理解，在不脱离本发明的范围下，在本发明的聚合期间可以存在一种或多种加成可聚合共聚单体，只要能够获得此处所述的目的。然而，优选本发明在基本上没有任何共聚单体的情况下进行，和最优选在所述方法中使用的唯一烯烃单体是乙烯。

链穿梭剂

术语“穿梭剂(shuttling agent)”是指在本发明组合物中使用的、能够在聚合条件下在包括在组合物内的催化剂的至少两个活性催化剂位置之间引起聚合物基(polymeryl)交换的化合物或化合物的混合物。也就是说, 聚合物片段的转移发生在往返于一个或多个活性催化剂的位置。与穿梭剂对比, “链转移剂”引起聚合物链增长的终止并且总计一次使得增长的聚合物从催化剂转移到转移剂。优选, 穿梭剂具有0.01至100、优选0.1至10、最优选0.5至2.0、和最有利优选0.8到1.2的活性比 R_{A-B}/R_{B-A} , 其中 R_{A-B} 是借助于穿梭剂聚合物基从催化剂A活性部位转移到催化剂B活性部位的速度, 而 R_{B-A} 是聚合物基反向转移的速度, 即, 借助于穿梭剂从催化剂B活性部位到催化剂A活性部位的交换速度。所需地, 在穿梭剂和聚合物基链之间形成的中间产物是足够稳定的以致链终止相对很少。所需地, 在获得3个可区别的聚合物片段或嵌段之前小于90%、优选小于75%、更优选小于50%和最所需地小于10%的穿梭-聚合物产物是封端的。理论上, 链穿梭速度(由聚合物链从催化剂位置转移到链穿梭剂然后回到催化剂位置所需要的时间决定)与聚合物终止速度相等或比聚合物终止速度更快, 甚至比聚合物终止速度快高达10倍或甚至100倍。这使得在与聚合物增长相同的时间尺度上形成聚合物嵌段。

通过选择具有不同支化指数以及不同反应性的催化剂的不同组合, 和通过将不同的穿梭剂或这些穿梭剂的混合物与这些催化剂组合物配对, 可以制备在每个聚合物中具有不同密度或支化指数、不同嵌段长度和不同数目的上述片段或嵌段的聚合物产物。例如, 如果穿梭剂的活性相对于一个或多个催化剂的催化剂聚合物链传播速率是低的, 那么可以获得较长嵌段长度的多嵌段共聚物和共混聚合物。反之, 如果相对于聚合物链增长穿梭是非常快的, 那么可以获得具有更多无规链结构和较短嵌段长度的共聚物。极快的穿梭剂可以生产具有基本上无规共聚物性质的多嵌段共聚物。通过合理性选择催化剂混合物和穿梭剂二者, 可以获得相对纯的嵌段共聚物、包含相对大的聚合物片段或嵌段的共聚物、和/或上述聚合物与各种乙烯聚合物的共混物。

可以通过下列多步工序选择一种包括催化剂A、催化剂B和链穿梭

剂的合适的组合物用于本发明，所述工序特别适合于根据支化指数区别嵌段：

I.使用包括潜在催化剂和潜在链穿梭剂的混合物聚合乙烯。所需地，使用间歇式或半间歇式反应器(也就是说，没有再供应催化剂或穿梭剂)进行这个聚合试验，聚合中优选具有相对固定的乙烯浓度、在溶液聚合条件下运转，一般使用1:5到1:500的催化剂与链穿梭剂的摩尔比。在形成适量聚合物之后，通过添加催化剂毒物终止反应并且测量聚合物的性质(支化指数、 M_w 、 M_n 、和 M_w/M_n 或PDI)。

II. 以几个不同的反应时间重复上述聚合和聚合物试验，提供一系列具有一定产率和PDI值范围的聚合物。

III. 催化剂/穿梭剂的配对说明了显著的往返于穿梭剂的聚合物转移，并且催化剂/穿梭剂的配对的特征在于聚合物系列，其中最小的PDI小于2.0、更优选小于1.5和最优选小于1.3。此外，如果发生链穿梭，当转化率增加时聚合物的 M_n 将增加，优选几乎线性地增加。最优选的催化剂/穿梭剂对是使聚合物 M_n 作为转化率(或聚合物收率)的函数符合具有大于0.95、优选大于0.99统计精度(R^2)的直线的那些对。

然后对于一种或多种另外的潜在催化剂和/或公认的穿梭剂对进行步骤I-III。

然后根据本发明选择合适的包括催化剂A、催化剂B、和一种或多种链穿梭剂的组合物以致于两种催化剂各自与一个或多个链穿梭剂进行链穿梭，并且一种催化剂(指定为催化剂(B))与催化剂A相比在所选择的反应条件下形成具有更高支化指数的聚合物。最优选，至少一个链穿梭剂同时在正反向两个方向上(如上述试验中所确定的)与催化剂A和催化剂B两者进行聚合物转移。另外，优选链穿梭剂不会使任何一个催化剂减少大于60%的的催化剂活性(以每重量催化剂每单位时间生产的聚合物的重量测量)(与在没有穿梭剂的情况下的活性相比)、更优选上述催化剂活性不会减少大于20%。高度地令人所需地，在链穿梭剂的存在下实际上增加了至少一种催化剂的催化剂活性。

或者，通过在标准间歇反应条件下进行一系列乙烯聚合反应和测量产生的数均分子量、PDI、支化指数、和聚合物收率或生产率来检测所希望的催化剂/穿梭剂对也是可能的。合适的穿梭剂的特征在于降低

所产生的 M_n 而没有显著扩大PDI或损失活性(收率或速度的减少)。

上述试验容易地适合于使用自动化反应器和分析探针的快速流量筛网方法并适合于形成具有不同区别性质的聚合物嵌段。例如,可以预先识别一些潜在的穿梭剂试验对象或通过将各种金属有机化合物与各种质子源结合然后将化合物或反应产物添加到使用烯烃聚合催化剂组合物的聚合反应中来就地合成一些潜在的穿梭剂试验对象。以改变的穿梭剂与催化剂的摩尔比进行几次聚合。作为最低要求,合适的穿梭剂是在如上所述的变化收率的实验中产生的最小PDI小于2.0的那些试剂,而且这些试剂不会显著地对催化剂活性产生不利的影响,并且优选改善催化剂活性,如上所述。

不考虑用于识别的方法,先验穿梭剂这一术语是指能够制备本发明区别的多嵌段共聚物或在此处公开的聚合条件之下有效使用的化合物。高度令人所需地,根据本发明形成具有每平均链大于3.0、更优选大于3.5、甚至更加优选大于4.0并且小于25、优选小于15、更优选小于10.0、最优选小于8.0的平均嵌段或片段数(如定义为:不同组合物嵌段平均数除以聚合物的 M_n)的多嵌段共聚物。

此处使用的合适的穿梭剂包括含有至少一个 C_{1-20} 烃基的族1、2、12或13的金属化合物或络合物,优选在各自烃基中含有1到12个碳的烃基取代的铝、镓或锌化合物,和其与质子源的反应产物。优选的烃基是烷基,优选线性或支化的 C_{2-8} 烷基。最优选的供本发明使用的穿梭剂是三烷基铝和二烷基锌化合物,尤其三乙基铝、三(异丙基)铝、三(异丁基)铝,三(正己基)铝、三(正辛基)铝、三乙基镓、或二乙基锌。另外的合适的穿梭剂包括由上述有机金属化合物与小于化学计量配比量(相对于烃基的数目)的仲胺或羟基化合物结合形成的反应产物或混合物,其中所述有机金属化合物优选为三(C_{1-8})烷基铝或二(C_{1-8})烷基锌化合物,尤其是三乙基铝、三(异丙基)铝、三(异丁基)铝、三(正己基)铝、三(正辛基)铝、或二乙基锌;所述仲胺或羟基化合物尤其是双(三甲基甲硅烷基)胺、叔丁基(二甲基)硅氧烷、2-羟甲基吡啶、二(正戊基)胺、2,6-二(叔丁基)苯酚、乙基(1-萘基)胺、双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷胺)、或2,6-二苯基苯酚。令人所需地,使用足够的胺或羟基反应剂以便一个烃基保持每一个金属原子。最希望用于本发明作为穿梭剂的上述混合物的

主要反应产物是正辛基铝二(双(三甲基甲硅烷基)酰胺)、异丙基铝双(二甲基(叔丁基)甲硅烷氧化物)、和正辛基铝二(吡啶基-2-甲氧化物)、-异丁基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧烷)、异丁基铝双(二(三甲基甲硅烷基)酰胺)、正辛基铝二(吡啶-2-甲氧化物)、异丁基铝双(二(正戊基)酰胺)、正辛基铝双(2,6-二-叔丁基苯酚盐)、正辛基铝二(乙基(1-萘基)酰胺)、乙基铝双(叔丁基二甲基甲硅烷氧化物)、乙基铝二(双(三甲基甲硅烷基)酰胺)、乙基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷酰胺)、正辛基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷酰胺)、正辛基铝双(二甲基(叔丁基)甲硅烷氧化物)、乙基铝(2,6-二苯基苯酚盐)、和乙基铝(叔丁氧化物)。

本领域技术人员应该理解，用于一种催化剂或催化剂组合物的合适的穿梭剂可以不是必然地适合或甚至适宜与不同的催化剂或催化剂组合物一起使用。一些潜在的穿梭剂可能不利地影响一种或多种催化剂的性能并且也由于那个缘故可能是不希望的。因此，所需地，链穿梭剂的活性与催化剂催化活性平衡以便获得所希望的聚合物性质。在本发明的一些实施方案中，通过使用具有小于最大可能速度的链穿梭活性(如通过链转移速度测量的)的穿梭剂可以获得最好的结果。

然而一般，优选的穿梭剂具有最高的聚合物转移速度和最高的转移效率(减少了链终止的发生)。可以以减小的浓度使用上述穿梭剂并且仍然获得所希望的穿梭度。另外，上述穿梭剂导致产生最短的可能聚合物嵌段长度。高度所需地，使用具有单一交换位的链穿梭剂，由于在反应器中聚合物的有效分子量是低的，因此降低了反应混合物的粘度并且因此降低了生产费用。

催化剂

此处使用的合适的催化剂包括任何化合物或化合物的结合物，所述化合物或化合物的结合物适合于制备所希望的组合物或类的聚合物。可以使用非均匀和均匀催化剂。非均匀催化剂包括：众所周知的齐格勒-纳塔组合物、尤其负载在族2金属卤化物上的族4金属卤化物或混合卤化物和醇盐；和众所周知的铬或钒基催化剂。然而为了容易使用并且在溶液中产生窄分子量聚合物片段，优选，此处使用的催化剂是均匀催化剂，包括相对纯的有机金属化合物或金属络合物、尤其是

以选自元素周期表族3-10或镧系的金属为基础的化合物或络合物。优选，此处使用的任何催化剂在提供的聚合条件下不显著地对另一催化剂的性能产生不利的影响。令人所需地，在提供的聚合条件下没有催化剂的活性减小大于25%、更优选大于10%。

此处使用的作为催化剂A的金属络合物包括选自元素周期表族3至15的过渡金属络合物，它包含一或多个离域的、 π -键合的配位体或多价的路易斯碱配位体。实例包括茂金属、半-茂金属、约束几何和多价的吡啶胺、或其它的多螯合碱络合物。这些络合物一般以化学式 $MK_kX_xZ_z$ 或其二聚物描述，其中：

M是选自元素周期表族3-15、优选3-10、更优选4-8的金属，并最优选元素周期表族4的金属；

每个存在的K独立地是包含离域的 π -电子或者一个或多个电子对的基团，通过所述离域的 π -电子或者一个或多个电子对K结合到M上，所述K基团不计算氢原子包含至多50个原子，任选两个或更多个K基团可以连接在一起形成桥结构，和进一步任选一个或多个K基团可以与Z、X或同时与Z和X二者结合；

每个存在的X独立地是具有至多40个非氢原子的单价的阴离子部分，任选地，一个或多个X基团可以结合在一起由此形成二价或多价的阴离子基团，并且进一步任选地，一个或多个X基团和一个或多个Z基团可以结合在一起由此形成既与M共价结合又配位的部分；

每个存在的Z独立地是至多50个非氢原子的中性的路易斯碱给体配位体，它包含至少一个非共用电子对，Z通过所述非共用电子对与M配位；

k是0至3的整数；

x是1至4的整数；

z是0到3的数；和

$k+x$ 的总和等于M的正氧化态。

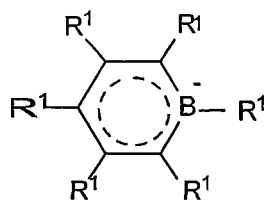
合适的金属络合物包括含有1至3个 π -键合的阴离子或中性配位体基团的那些络合物，所述 π -键合的阴离子或中性配位体基团可以是环状的或非环状的离域 π -键合的阴离子配位体基团。上述的 π -键合的基团的典型是共轭或非共轭的、环状的或非环状的二烯烃和二烯基、烯丙基、

硼杂苯基(boratabenzene)、磷杂环戊二烯(phosphole)和芳烃基。术语“ π -键合的”是指配位体基团是通过从部分离域 π -键共享电子与过渡金属结合的。

在离域的 π -键合的基团上每个原子可以独立地用基团取代,所述基团选自氢、卤素、烃基、卤代烃基、其中杂原子选自元素周期表族14-16的烃基取代的杂原子,和进一步用含有族15或16杂原子部分取代的上述烃基取代的杂原子基团。另外两个或更多个上述基团可以一起形成稠环系,包括部分或完全氢化的稠环系,或者它们可以形成具有金属的金属环。包括在术语“烃基”内的是 C_{1-20} 的直链、支化和环状的烷基, C_{6-20} 芳基、 C_{7-20} 烷基取代的芳基和 C_{7-20} 芳基取代的烷基。合适的烃基取代的杂原子基包括硼、硅、锆、氮、磷或氧的单-、二-和三-取代自由基,其中每一个烃基包含1到20个碳原子。实例包括N,N-二甲基氨基、吡咯烷基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、甲基二(叔丁基)甲硅烷基、三苯甲锆烷基和三甲基甲锆烷基。包含族15或16杂原子部分的实例包括氨基、膦基、烷氧基、或烷基硫基部分或其二价衍生物,例如,酰胺、磷化物或亚烷基硫基,其与过渡金属或镧系金属结合,并与烃基结合的亚烷基氧基、 π -键合的基团、或烃基取代的杂原子。

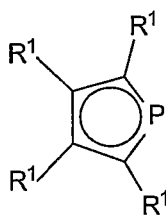
合适的阴离子、离域 π -键合的基团的实例包括茂基、茛基、芴基、四氢茛基、四氢芴基、八氢芴基、戊二烯基、环己二烯基、二氢蒎基、六氢蒎基、十氢蒎基、磷杂环戊二烯和硼杂苯基,及其惰性取代衍生物,尤其是其 C_{1-10} 烃基取代的或三(C_{1-10} 烃基)甲硅烷基取代的衍生物。优选的阴离子离域 π -键合的基团是环戊二烯基、五甲基环戊二烯基、四甲基环戊二烯基、四甲基甲硅烷基环戊二烯基、茛基、2,3-二甲基茛基、芴基、2-甲基茛基、2-甲基-4-苯基茛基、四氢芴基、八氢芴基、1-indacenyl、3-吡咯烷并茛(pyrrolidinoinden)-1-基、3,4-(环戊二烯并(I)菲-1-基、和四氢茛基。

硼杂次苺基配位体是阴离子配位体,它是包含硼的苯类似物。它们是本领域早先已知的并且 G.Herberich 等人已经描述于 Organometallics, 14,1,471-480(1995)中。优选的硼杂次苺基配位体符合化学式:



其中 R^1 是惰性取代基，优选选自氢、烃基、甲硅烷基、卤或甲锍烷基，所述 R^1 不计算氢具有至多20个原子，并且任选两个邻接的 R^1 基团可以连接在一起。在涉及上述的离域 π -键合的基团的二价衍生物的络合物中，其一个原子是借助于共价键或共价键结合的二价基团结合到络合物的另一个原子上的，由此形成桥体系。

膦杂环戊二烯是阴离子配位体，它是包含磷的环戊二烯基类似物。它们是本领域早先已知的并已经描述于WO98/50392中和其它处。优选的膦杂环戊二烯配位体符合下列化学式：



其中 R^1 是如早先定义的。

此处使用的优选的过渡金属络合物符合化学式： $MK_kX_xZ_z$ 或其二聚物，其中：

M 是族4金属；

K 是包含离域的 π -电子的基团， K 通过所述 π -电子结合到 M 上，所述 K 基团不计算氢原子包含至多50个原子，任选两个 K 基团可以连接在一起形成桥结构，和进一步任选地一个 K 基团可以与 X 或 Z 结合；

每个存在的 X 是具有至多40个非氢原子的单价阴离子部分，任选地一个或多个 X 基团和一个或多个 K 基团结合在一起形成金属环，并且进一步任选地一个或多个 X 和一个或多个 Z 基团结合在一起由此形成既与 M 共价结合又配位的部分；

每个存在的 Z 独立地是至多50个非氢原子的中性的、路易斯碱给体配位体，它包含至少一个非共用电子对， Z 通过所述非共用电子对与 M 配位；

k 是0至3的整数；

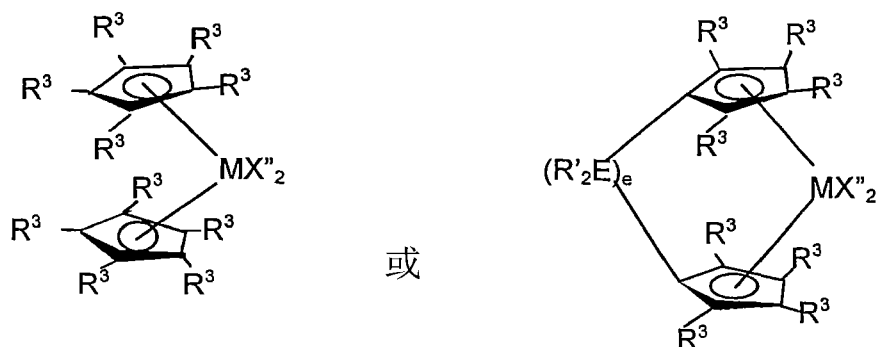
x是1至4的整数；

z是0到3的数；和

k+x的总和等于M的正氧化态。

优选的络合物包括那些包含一个或两个K基团的络合物。后者的络合物包括含有连接两个K基团的桥联基团的那些络合物。优选的桥联基团符合化学式 $(ER'_2)_e$ ，其中E是硅、锆、锡或碳，每个存在的R'独立地是氢或选自甲硅烷基、烃基、烃氧基和其结合的基团，所述R'具有至多30个碳或硅原子，和e是1至8。优选，每个存在的R'独立地是甲基、乙基、丙基、苯甲基、叔丁基、苯基、甲氧基、乙氧基或苯氧基。

包含两个K基团的络合物的实例是符合下列化学式的化合物：



其中:M是钛、锆或钪，优选是以+2或+4正氧化态的锆或钪；

每个存在的 R^3 独立地选自氢、烃基、甲硅烷基、甲锆烷基、氰基、卤素和其结合，所述 R^3 具有至多20个非氢原子、或邻接的 R^3 基团一起形成二价衍生物(也就是说，烃二基、甲硅烷二基或甲锆烷二基)由此形成稠环体系，和

每个存在的 X'' 独立地是至多40个非氢原子的阴离子配位体基团，或者两个 X'' 一起形成至多40个非氢原子的二价阴离子配位体基团或它们一起是通过离域 π -电子与M结合的、具有4至30个非氢原子的共轭二烯，其中M是+2的正氧化态，和

R'、E和e是如早先所定义的。

典型的包含两个 π -键合的基团的桥配位体是：二甲基双(环戊二烯基)硅烷、二甲基双(四甲基环戊二烯基)硅烷、二甲基双(2-乙基茂-1-基)硅烷、二甲基双(2-叔丁基环戊二烯-1-基)硅烷、2,2-双(四甲基环戊二烯基)丙烷、二甲基双(茚-1-基)硅烷、二甲基双(四氢茚-1-基)硅烷、二

甲基双(苄-1-基)硅烷、二甲基双(四氢苄-1-基)硅烷、二甲基双(2-甲基-4-苄基苄-1-基)-硅烷、二甲基双(2-甲基苄--1-基)硅烷、二甲基(环戊二烯基)(苄-1-基)硅烷、二甲基(环戊二烯基)(八氢苄-1-基)硅烷、二甲基(环戊二烯基)(四氢苄-1-基)硅烷、(1,1,2,2-四甲基)-1,2-双(环戊二烯基)乙硅烷、1,2-双(环戊二烯基)乙烷、和二甲基(环戊二烯基)-1-(苄-1-基)甲烷。

优选的X"基团选自氢化物、烃基、甲硅烷基、甲锗烷基、卤代烃基、卤代甲硅烷基、甲硅烷基烃基和氨基烃基，或者两个X"一起形成共轭二烯的二价衍生物、或它们一起形成中性的、 π -键合的共轭二烯。最优选的X"基团是C₁₋₂₀烃基。

适合于本发明使用的上述化学式的金属络合物的实例包括：

双(环戊二烯基)锆二甲基，
双(环戊二烯基)锆二苄基，
双(环戊二烯基)锆甲基苄基，
双(环戊二烯基)锆甲基苯基，
双(环戊二烯基)锆二苯基，
双(环戊二烯基)钛-烯丙基，
双(环戊二烯基)锆甲基甲氧化物，
双(环戊二烯基)锆甲基氯，
双(五甲基环戊二烯基)锆二甲基，
双(五甲基环戊二烯基)钛二甲基，
双(苄基)锆二甲基，
苄基苄基锆二甲基，
双(苄基)锆甲基(2-(二甲基氨基)苄基)，
双(苄基)锆甲基三甲基甲硅烷基，
双(四氢苄基)锆甲基三甲基甲硅烷基，
双(五甲基环戊二烯基)锆甲基苄基，
双(五甲基环戊二烯基)锆二苄基，
双(五甲基环戊二烯基)锆甲基甲氧化物，
双(五甲基环戊二烯基)锆甲基氯，
双(甲基乙基环戊二烯基)锆二甲基，
双(丁基环戊二烯基)锆二苄基，

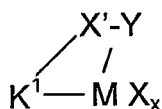
双(叔丁基环戊二烯基)锆二甲基,
双(乙基四甲基环戊二烯基)锆二甲基,
双(甲基丙基环戊二烯基)锆二苄基,
双(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)锆二苄基,
二甲基甲硅烷基双(环戊二烯基)二氯化锆,
二甲基甲硅烷基双(环戊二烯基)锆二甲基,
二甲基甲硅烷基双(四甲基环戊二烯基)钛(III)烯丙基,
二甲基甲硅烷基双(叔丁基环戊二烯基)二氯化锆,
二甲基甲硅烷基双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆,
(二甲基甲硅烷基双(四甲基环戊二烯基)钛(III)2-(二甲基氨基)苄基,
(二甲基甲硅烷基双(正丁基环戊二烯基)钛(III)2-(二甲基氨基)苄基,
二甲基甲硅烷基双(苄基)二氯化锆,
二甲基甲硅烷基双(苄基)锆二甲基,
二甲基甲硅烷基双(2-甲基苄基)锆二甲基,
二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基苄基)锆二甲基,
二甲基甲硅烷基双(2-甲基苄基)锆-1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基苄基)锆(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
二甲基甲硅烷基双(4,5,6,7-四氢苄-1-基)二氯化锆,
二甲基甲硅烷基双(4,5,6,7-四氢苄-1-基)锆二甲基,
二甲基甲硅烷基双(四氢苄基)锆(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
二甲基甲硅烷基双(四甲基环戊二烯基)锆二甲基,
二甲基甲硅烷基双(苄基)锆二甲基,
二甲基甲硅烷基双(四氢苄基)锆双(三甲基甲硅烷基),
亚乙基双(苄基)二氯化锆,
亚乙基双(苄基)锆二甲基,
亚乙基双(4,5,6,7-四氢苄基)二氯化锆,
亚乙基双(4,5,6,7-四氢苄基)锆二甲基,
(异亚丙基)(环戊二烯基)(苄基)锆二苄基, 和

二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(苄基)锆二甲基。

本发明使用的另外一类金属络合物符合在前的化学式: MKZ_zX_x 或其二聚物, 其中M、K、X、x和z是如早先所定义的, 和Z是与K一起形成带有M的金属环的至多50个非氢原子的取代基。

优选的Z取代基包括含有至多30个非氢原子的基团, 所述基团包括至少一个直接附着于K的氧、硫、硼或元素周期表族14的原子和以共价键与M结合的、选自氮、磷、氧或硫的不同原子。

更具体地说, 根据本发明使用的这类族4金属络合物包括符合下式的“约束几何催化剂”:



其中:

M是钛或锆, 优选以+2、+3、或+4的正氧化态的钛;

K'是离域的、 π 键合的配位体基团, 任选地被1到5个R²基取代;

每个存在的R²独立地选自氢、烃基、甲硅烷基、甲锆烷基、氰基、卤素和其结合, 所述具R²有至多20个非氢原子, 或邻接的R²基团一起形成二价衍生物(即, 烃二基、甲硅烷二基或甲锆烷二基), 由此形成稠环体系;

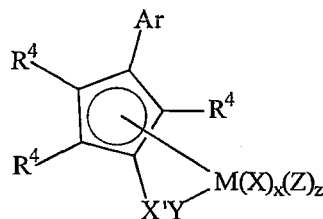
每个X是卤素、烃基、烃氧基或甲硅烷基, 所述基团具有至多20个非氢原子, 或两个X基团一起形成中性的C₅₋₃₀共轭二烯或其二价衍生物;

x是1或2;

Y是-O-、-S-、-NR'、-PR'; 和

X'是SiR'₂、CR'₂、SiR'₂SiR'₂、CR'₂CR'₂、CR'=CR'、CR'₂SiR'₂、或GeR'₂, 其中每个存在的R'独立地是氢或选自甲硅烷基、烃基、烃氧基和其结合的基团, 所述R'具有至多30个碳或硅原子。

上述约束几何金属络合物的具体实例包括符合下式的化合物:



其中：

Ar是不计算氢具有6到30个原子的芳基；

每个存在的 R^4 独立地是氢、Ar、或除了Ar之外的选自烷基、三烷基甲硅烷基、三烷基甲锗烷基、卤化物、烃氧基、三烷基甲硅烷氧基、双(三烷基甲硅烷基)氨基、二(烷基)氨基、烃二基氨基、烃基亚氨基、二(烷基)膦基、烃二基膦基、烃硫基、卤代烷基、烃氧基取代的烷基、三烷基甲硅烷基取代的烷基、三烷基甲硅烷氧基取代的烷基、双(三烷基甲硅烷基)氨基取代的烷基、二(烷基)氨基取代的烷基、亚烷基氨基取代的烷基、二(烷基)膦基取代的烷基、亚烷基膦基取代的烷基、或烃硫基取代的烷基的基团；所述R基团不计算氢原子具有至多40个原子，和任选地两个邻接的 R^4 基团可以连接在一起形成多环的稠环基团；

M是钛；

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

Y是-O-、-S-、-NR⁵-、-PR⁵-、-NR⁵₂、或-PR⁵₂；

每个存在的 R^5 独立地是烷基、三烷基甲硅烷基、或三烷基甲硅烷基烷基，所述 R^5 除了氢之外具有至多20个原子，和任选地两个 R^5 基团或 R^5 连同Y或Z形成环系；

每个存在的 R^6 是氢、或选自烷基、烃氧基、甲硅烷基、卤代烷基、卤代芳基、-NR⁵₂和其结合的一员，所述 R^6 具有至多20个的非氢原子，和任选地两个 R^6 基团或 R^6 连同Z一起形成环系；

Z是任选地键合到 R^5 、 R^6 、或X的中性二烯烃或者单原子螯合配体或多原子螯合配体路易斯碱；

X是氢、具有不计算氢在内至多60个原子的单价阴离子配位体基团、或两个X基团相连在一起由此形成二价配位体基团；

x是1或2；和

z是0、1或2。

上述金属络合物的优选实例是在环戊二烯基或茚基的3-和4-这两个位置用Ar基团取代。

上述金属络合物的实例包括：

(3-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物，

(3-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基，

(3-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛(II)1,3-二苯基-1,3-丁二烯；

(3-(吡咯-1-基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物，

(3-(吡咯-1-基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基，

(3-(吡咯-1-基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；

(3-(1-甲基吡咯-3-基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物，

(3-(1-甲基吡咯-3-基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基，

(3-(1-甲基吡咯-3-基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；

(3,4-二苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物，

(3,4-二苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基，

(3,4-二苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯；

(3-(3-N,N-二甲基氨基)苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物，

(3-(3-N,N-二甲基氨基)苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基，

(3-(3-N,N-二甲基氨基)苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；

(3-(4-甲氧苯基)-4-甲基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物，

(3-(4-甲氧苯基)-4-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛

二甲基,

(3-(4-甲氧苯基)-4-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛
(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

(3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物,

(3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基,

(3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛
(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

(3-苯基-4-(N,N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物,

(3-苯基-4-(N,N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基,

(3-苯基-4-(N,N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

2-甲基-(3,4-二(4-甲苯基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物,

2-甲基(3,4-二(4-甲苯基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基,

2-甲基-(3,4-二(4-甲苯基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基--1,3-丁二烯;

((2,3-二苯基)-4-(N,N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物,

((2,3-二苯基)-4-(N,N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基,

((2,3-二苯基)-4-(N,N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

(2,3,4-三苯基-5-甲基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物,

(2,3,4-三苯基-5-甲基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基,

(2,3,4-三苯基-5-甲基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛
(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

(3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物,

(3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基,

(3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛
(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

(2,3-二苯基-4-(正丁基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物,

(2,3-二苯基-4-(正丁基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基,

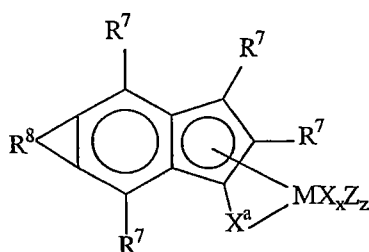
(2,3-二苯基-4-(正丁基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛
(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

(2,3,4,5-四苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物,

(2,3,4,5-四苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基,
和

(2,3,4,5-四苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯。

在这里用作催化剂(A)的合适的金属络合物的另外的实例是符合下式的多环络合物:



其中M是以+2、+3或+4的正氧化态的钛;

每个存在的 R^7 独立地是氢化物、烃基、甲硅烷基、甲锆烷基、卤化物、烃氧基、烃基甲硅烷氧基、烃基甲硅烷基氨基、二(烃基)氨基、亚烃基氨基、二(烃基)膦基、亚烃基-膦基、烃硫基、卤代烃基、烃氧基取代的烃基、甲硅烷基取代的烃基、烃基甲硅烷氧基取代的烃基、

烃基甲硅烷基氨基取代的烃基、二(烃基)氨基取代的烃基、亚烃基氨基取代的烃基、二(烃基)膦基取代的烃基、亚烃基-膦基取代的烃基、或烃硫基取代的烃基, 所述 R^7 基团不计算氢具有至多40个原子, 且任选地两个或更多个上述基团可以一起形成二价衍生物;

R^8 是二价亚烃基-或取代的亚烃基, 它与金属络合物的残基形成稠合体系, 所述 R^8 不计算氢包含1到30个原子;

X^a 是二价部分、或包括一个 σ -键和能够对M形成配位-共价键的、中性的两个电子对的部分, 所述 X^a 包括硼、或元素周期表族14的元素、并且还包括氮、磷、硫或氧;

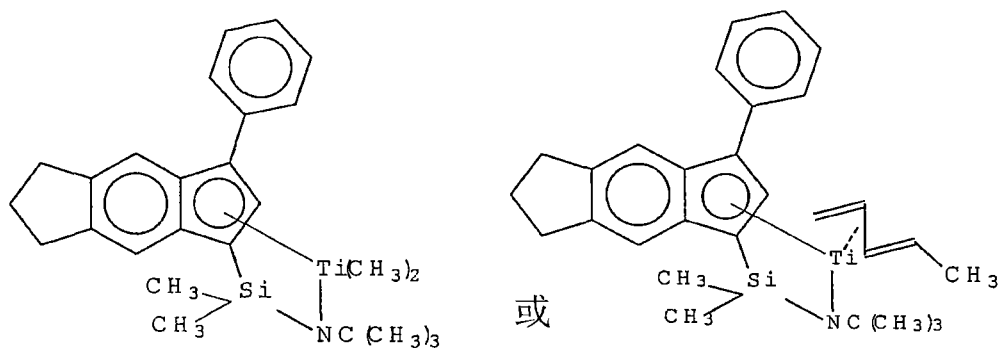
X是具有至多60个原子的单价阴离子配位体基团, 除去环状的、离域的、 π -键合的配位体基团的这类配位体, 并且任选地两个X基团一起形成二价配位体基团;

每个存在的Z独立地是具有至多20个原子的中性配位化合物;

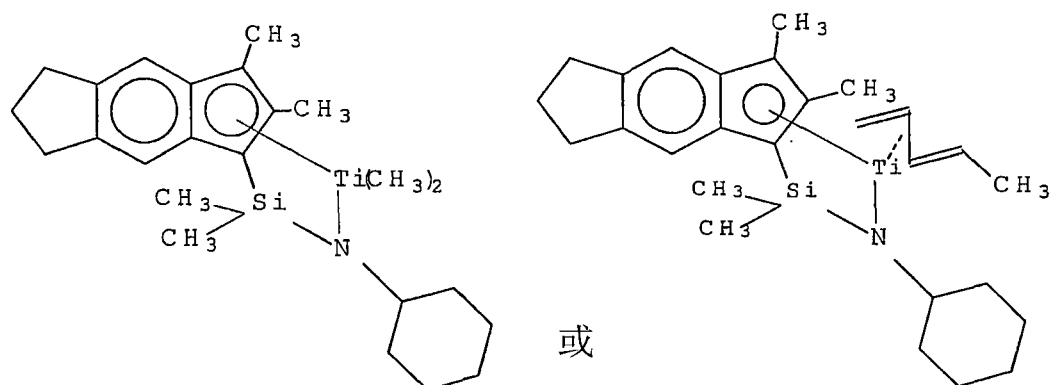
x是0、1或2; 和

z是零或1。

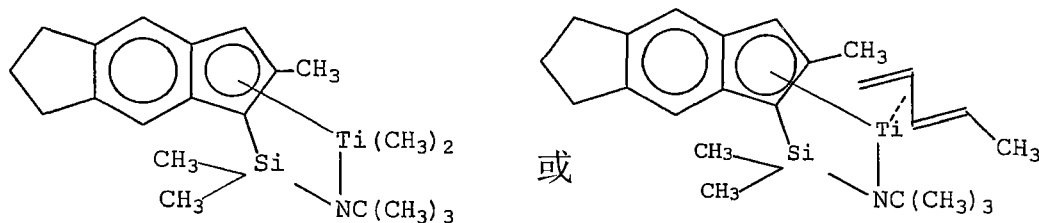
上述络合物的实例是符合下式的3-苯基取代的顺式indecenyl络合物:



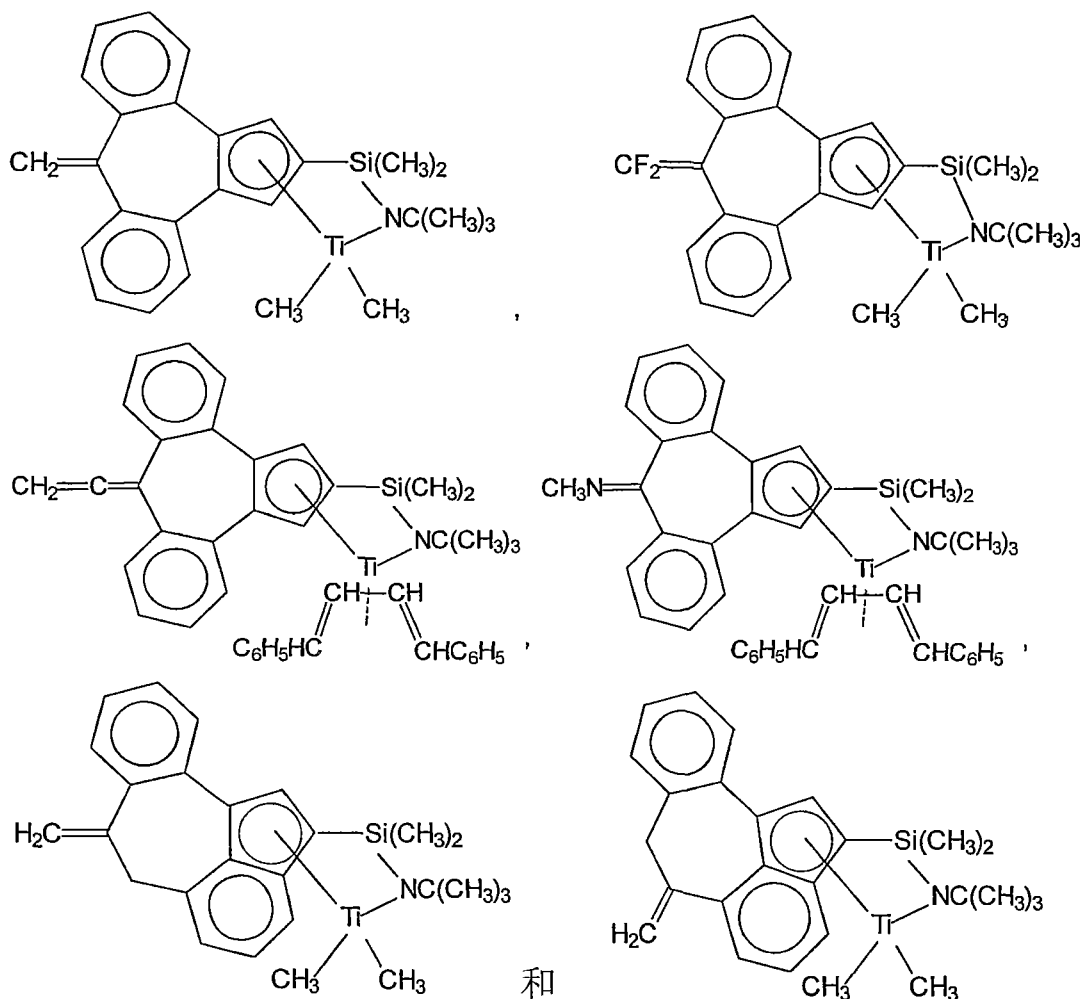
符合下式的2,3-二甲基-取代的顺式indecenyl络合物:



或者符合下式的2-甲基-取代的s-indecenyl络合物:



根据本发明有效地用作催化剂(A)的金属络合物的另外的实例包括具有下式的那些:



具体的金属络合物包括:

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

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

(8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]甘菊环-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二

甲基硅烷酰胺钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基,

(8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]甘菊环-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二
甲基硅烷酰胺钛(IV)二氯化物,

(8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]甘菊环-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二
甲基硅烷酰胺钛(IV)二甲基,

(8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]甘菊环-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二
甲基硅烷酰胺钛(IV)二苄基,

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

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

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

(8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]甘菊环-1-基)-N-(1,1-二甲基乙
基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二氯化物,

(8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]甘菊环-1-基)-N-(1,1-二甲基乙
基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二甲基,

(8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]甘菊环-1-基)-N-(1,1-二甲基乙
基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二苄基,

(8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]甘菊环-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二
甲基硅烷酰胺钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

(8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]甘菊环-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二
甲基硅烷酰胺钛(II)1,3-戊二烯,

(8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]甘菊环-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二
甲基硅烷酰胺钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基,

(8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]甘菊环-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二
甲基硅烷酰胺钛(IV)二氯化物,

(8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]甘菊环-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二
甲基硅烷酰胺钛(IV)二甲基,

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

(8-二氟亚甲基--1,8-二氢二苯并[e,h]甘菊环-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯,

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

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

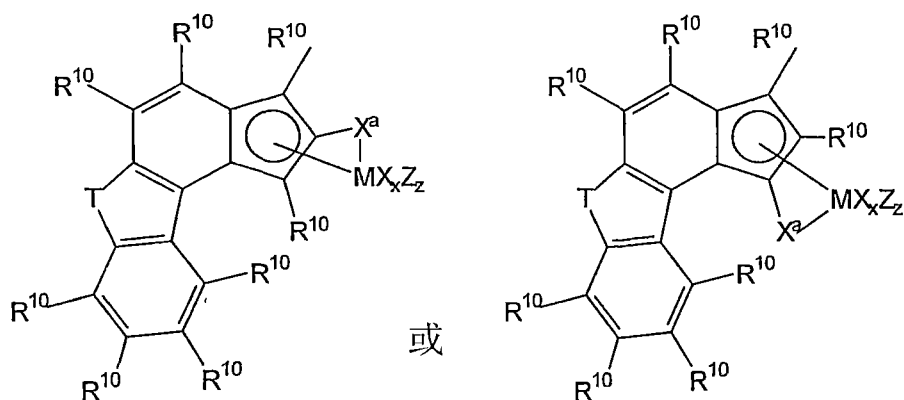
(8-二氟亚甲基--1,8-二氢二苯并[e,h]甘菊环-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二氯化物,

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

(8-二氟亚甲基--1,8-二氢二苯并[e,h]甘菊环-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二苄基,

和其混合物,尤其是位置异构物的混合物。

根据本发明使用的金属络合物的更进一步的说明性实例符合化学式:



其中M是以+2、+3或+4的正氧化态的钛;

T是 $-NR^9$ -或 $-O-$;

R^9 是烃基、甲硅烷基、甲锆烷基、二烷基硼基、或卤代烃基或不计算氢具有至多10个原子;

每个存在的 R^{10} 独立地是氢、烃基、三烷基甲硅烷基、三烷基甲硅烷基烃基、甲锆烷基、卤化物、烃氧基、烃基甲硅烷氧基、烃基甲硅

烷基氨基、二(烃基)氨基、亚烷基氨基、二(烃基)膦基、亚烷基-膦基、烃硫基、卤代烃基、烃氧基-取代的烃基、甲硅烷基取代的烃基、烃基甲硅烷氧基取代的烃基、烃基甲硅烷基氨基取代的烃基、二(烃基)氨基取代的烃基、亚烷基氨基取代的烃基、二(烃基)膦基取代的烃基、亚烷基膦基取代的烃基、或烃硫基-取代的烃基，所述 R^{10} 基团不计算氢原子具有至多40个原子，和任选地两个或更多个上述邻接的 R^{10} 基团可以一起形成二价衍生物由此形成饱和或不饱和的稠环；

X^a 是没有离域的 π -电子的二价部分、或包括一个 σ -键和能对M形成配位共价键的中性的两个电子对的部分，所述 X' 包括硼、或元素周期表族14的元素，并且还包括氮、磷、硫或氧；

X 是除去通过离域的 π -电子与M结合的环状配位体基团的这类配位体之外的、具有至多60个原子的单价阴离子配位体基团，或者两个 X 基团合起来是二价阴离子配位体基团；

每个存在的Z独立地是具有至多20个原子的中性配位化合物；

x 是0, 1、2、或3；和

z 是0或1。

高度优选 T 是 $=N(CH_3)$ ， X 是卤素或烃基， x 是2， X' 是二甲基甲硅烷， z 是0，和每个存在的 R^{10} 是氢、烃基、烃氧基、二烷基氨基、亚烷基氨基、二烷基氨基取代的烃基基团、或亚烷基氨基取代的烃基基团，其不计算氢含有至多20个原子，和任选地两个 R^{10} 基团可以连接在一起。

可用于实践本发明的说明性的上述化学式的金属络合物进一步包括下列化合物：

(叔丁基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯，

(叔丁基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯，

(叔丁基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基，

(叔丁基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二氯化物，

(叔丁基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异氮(杂)茛

基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二甲基,

(叔丁基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二苄基,

(叔丁基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)双(三甲基甲硅烷基),

(环己基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯,

(环己基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯,

(环己基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基,

(环己基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二氯化物,

(环己基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二甲基,

(环己基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二苄基,

(环己基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)双(三甲基甲硅烷基),

(叔丁基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'] (1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯,

(叔丁基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'] (1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯,

(叔丁基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'] (1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基,

(叔丁基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'] (1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二氯化物,

(叔丁基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'] (1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二甲基,

(叔丁基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'](1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二苄基,

(叔丁基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'](1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)双(三甲基甲硅烷基),

(环己基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'](1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

(环己基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'](1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯,

(环己基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'](1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基,

(环己基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'](1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二氯化物,

(环己基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'](1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二甲基,

(环己基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'](1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二苄基, 和

(环己基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'](1-甲基异氮(杂)茛基)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)双(三甲基甲硅烷基)。

可用于实践本发明的说明性的族4金属络合物进一步包括:

(叔丁基氨基)(1,1-二甲基-2,3,4,9,10-η-1,4,5,6,7,8-六氢萘基)二甲基硅烷钛二甲基,

(叔丁基氨基)(1,1,2,3-四甲基-2,3,4,9,10-η-1,4,5,6,7,8-六氢萘基)二甲基硅烷钛二甲基,

(叔丁基氨基)(四甲基-η⁵-环戊二烯基)二甲基硅烷钛二苄基,

(叔丁基氨基)(四甲基-η⁵-环戊二烯基)二甲基硅烷钛二甲基,

(叔丁基氨基)(四甲基-η⁵-环戊二烯基)-1,2-乙二基钛二甲基,

(叔丁基氨基)(四甲基-η⁵-茛基)二甲基硅烷钛二甲基,

(叔丁基氨基)(四甲基-η⁵-环戊二烯基)二甲基甲硅烷基钛(III)2-(二甲基氨基)苄基;

(叔丁基氨基)(四甲基-η⁵-环戊二烯基)二甲基硅烷钛(III)烯丙基,

(叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(III)2,4-二甲基戊二烯基,

(叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

(叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(II)1,3-戊二烯,

(叔丁基氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

(叔丁基氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(II)2,4-己二烯,

(叔丁基氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV)2,3-二甲基-1,3-丁二烯,

(叔丁基氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV)异戊二烯,

(叔丁基氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV)1,3-丁二烯,

(叔丁基氨基)(2,3-二甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV)2,3-二甲基-1,3-丁二烯,

(叔丁基氨基)(2,3-二甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV)异戊二烯,

(叔丁基氨基)(2,3-二甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV)二甲基,

(叔丁基氨基)(2,3-二甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV)二苄基,

(叔丁基氨基)(2,3-二甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV)1,3-丁二烯,

(叔丁基氨基)(2,3-二甲基茚基)二甲基硅烷钛(II)1,3-戊二烯,

(叔丁基氨基)(2,3-二甲基茚基)二甲基硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

(叔丁基氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(II)1,3-戊二烯,

(叔丁基氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV)二甲基,

(叔丁基氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV)二苄基,

(叔丁基氨基)(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

(叔丁基氨基)(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基硅烷钛(II)1,3-戊二烯,

(叔丁基氨基)(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基硅烷钛(II)2,4-己二烯,

(叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基-硅烷钛(IV)1,3-丁二烯,

(叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(IV)2,3-二甲基

-1,3-丁二烯,

(叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(IV)异戊二烯,

(叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基-硅烷钛(II)1,4-二苄基

-1,3-丁二烯,

(叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(II)2,4-己二烯,

(叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基-硅烷钛(II)-3-甲基

-1,3-戊二烯,

(叔丁基氨基)(2,4-二甲基戊二烯-3-基)二甲基硅烷钛二甲基,

(叔丁基氨基)(6,6-二甲基环己二基)二甲基硅烷钛二甲基,

(叔丁基氨基)(1,1-二甲基-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-六氢萘-4-基)二甲基硅烷钛二甲基,

(叔丁基氨基)(1,1,2,3-四甲基-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-六氢萘-4--基)二甲基硅烷钛二甲基,

(叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)甲基苯基硅烷钛(IV)二甲基,

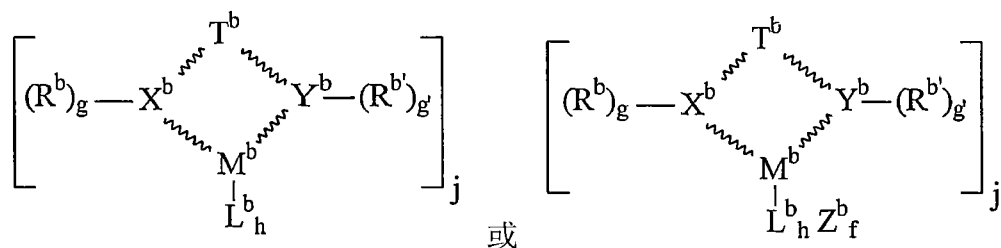
(叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)甲基苯基硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯,

1-(叔丁基氨基)-2-(四甲基- η^5 -环戊二烯基)乙二基钛(IV)二甲基, 和

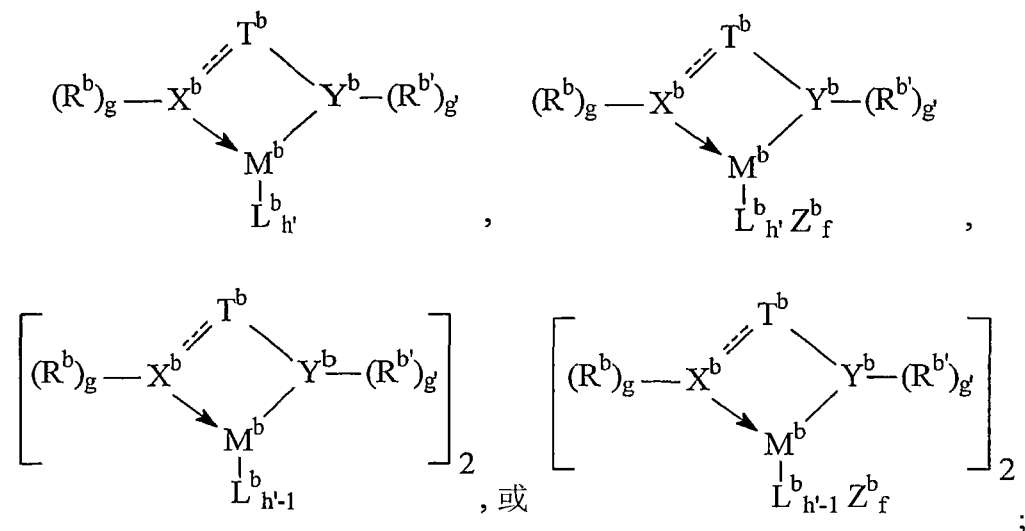
1-(叔丁基氨基)-2-(四甲基- η^5 -环戊二烯基)乙二基-钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯。

毫无疑问, 其它的离域的、 π -键合的络合物、尤其是包含其它的族4金属的络合物对本领域技术人员来说是显而易见的, 并且在其它地方之中它们公开于 WO03/78480、WO03/78483、WO02/92610、WO02/02577、US2003/0004286 以及 US 专利 6,515,155、6,555,634、6,150,297、6,034,022、6,268,444、6,015,868、5,866,704、和 5,470,993 中。

有效地用作催化剂(A)的金属络合物的另外的例子是多价的路易斯碱络合物, 如符合下列化学式的化合物:



优选:



其中 T^b 是桥联基团, 优选除了氢包含2个或更多的原子;

X^b 和 Y^b 每个独立地选自氮、硫、氧和磷；更优选 X^b 和 Y^b 均是氮；

每个存在的R^b和R^{b'}独立地是氢或者任选地包含一个或多个杂原子的C₁₋₅₀烃基或其惰性取代衍生物。合适的R^b和R^{b'}基团的非限制性实例包括烷基、烯基、芳基、芳烷基、(聚)烷基芳基和环烷基，以及其氮、磷、氧和卤素取代的衍生物。合适的R^b和R^{b'}基团的具体实例包括甲基、乙基、异丙基、辛基、苯基、2,6-二甲基苯基、2,6-二(异丙基)苯基、2,4,6-三甲基苯基、五氟代苯基、3,5-三氟代甲基苯基、和苄基；

g 是0或1;

M^b是选自族3至15、或元素周期表镧系的金属元素。优选，M^b是族3-13金属、更优选M^b是族4-10金属；

L^b 是不计算氢包含1到50个原子的单价、二价、三价阴离子配位体。合适的 L^b 基团的实例包括卤化物、氢化物、烃基、烃氧基、二(烃基)氨基、亚烃基氨基、二(烃基)膦基、烃硫基、烃氧基、三(烃基甲硅烷基)烷基和羧酸酯。更优选的 L^b 基团是 C_{1-20} 烷基、 C_{7-20} 芳烷基、和氯化

物；

h 是1至6的整数、优选1至4、更优选1至3，和 j 是1或2，并且选择 hxj 的值以提供电荷平衡；

Z^b 是与 M^b 配位的中性配位体基团，并且不计算氢包含至多50个原子。优选的 Z^b 包括脂族和芳香族胺、膦、和醚，烯烃、二烯烃、和其惰性取代的衍生物。合适的惰性取代基包括卤素、烷氧基、芳氧基、烷氧羰基、芳氧羰基、二(烷基)胺、三(烷基)甲硅烷基、和腈基团。优选的 Z^b 基团包括三苯基膦、四氢呋喃、吡啶、和1,4-二苯基丁二烯；

f 是1至3的整数；

T^b 、 R^b 和 $R^{b'}$ 中的两或三个可以连接在一起形成单一或多环结构；

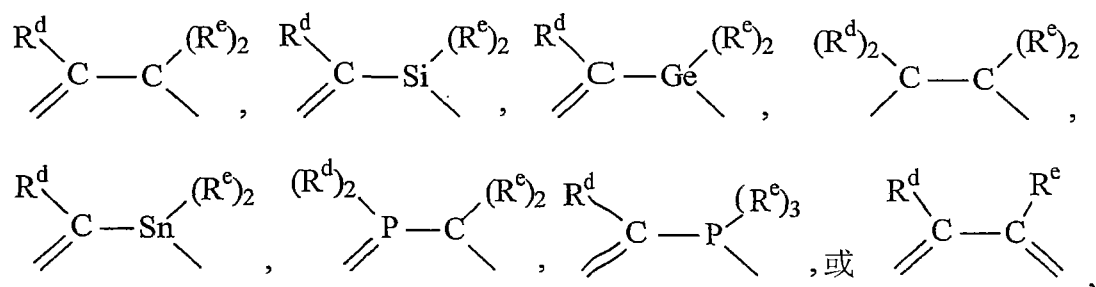
h 是1至6的整数、优选1至4、更优选1到3；

~~~~~表示任何形式的电子相互作用，尤其是配位或共价键，包括多重键；箭头意味着配价键，和虚线表明任选的双键。

在一个实施方案中，优选相对于 $X^b$ ， $R^b$ 具有相对低的位阻。在这个实施方案中，最优的 $R^b$ 基团是直链烷基、直链烯基、支链烷基且其中最靠近的分支点是从 $X^b$ 移走的至少三个原子、和卤素、二烷基氨基、烷氧基或其三烷基甲硅烷基取代的衍生物。在这个实施方案中高度优选的 $R^b$ 基是 $C_{1-8}$ 直链烷基。

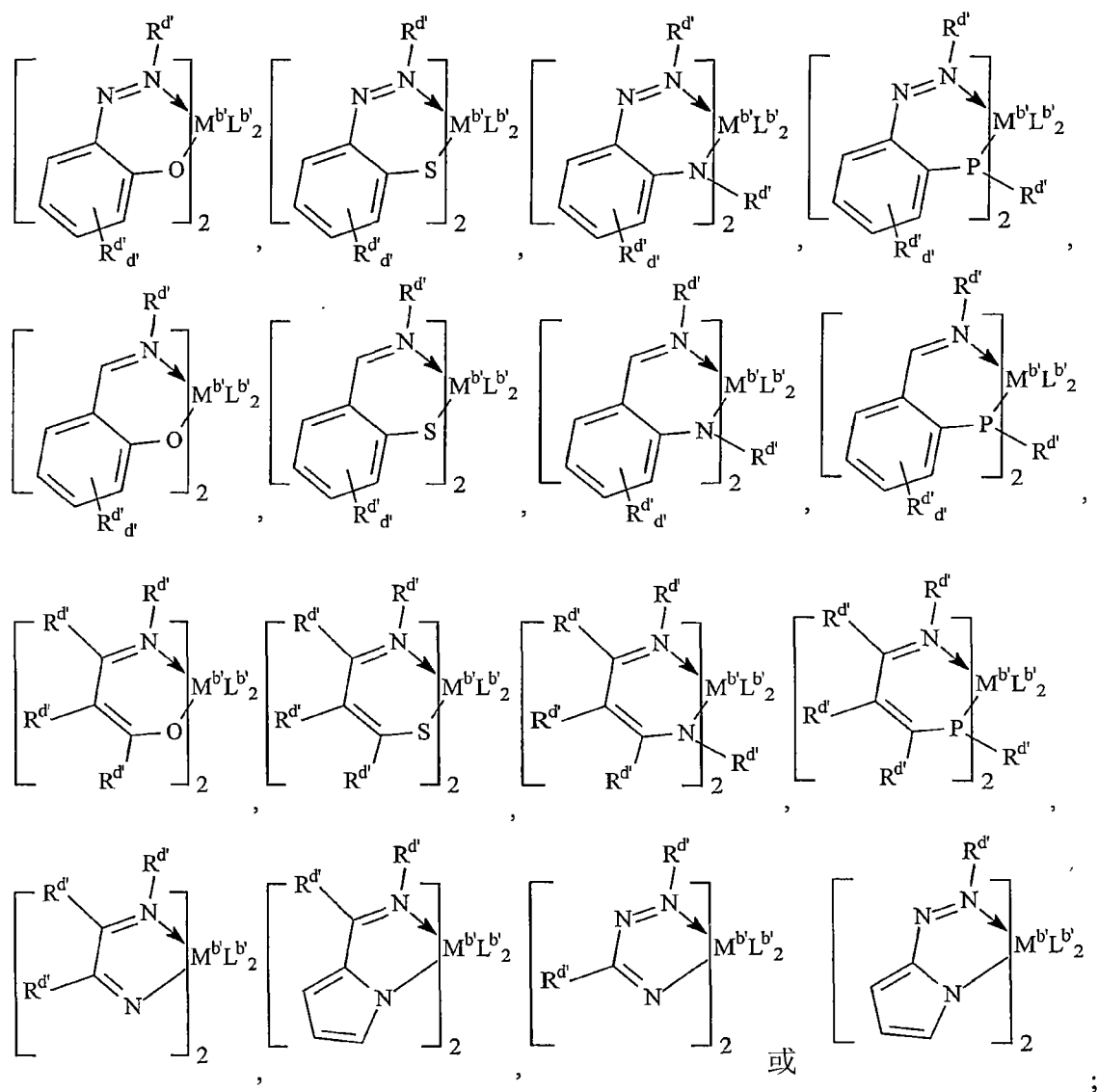
同时，在这个实施方案中相对于 $Y^b$ ， $R^{b'}$ 优选具有比较高的位阻。用于这个实施方案的合适的 $R^{b'}$ 基团的非限制实例包括含有一个或多个仲或叔碳中心的烷基或烯基，环烷基、芳基、烷芳基、脂族或芳族的杂环基团，有机或无机低聚的、聚合的或环的基团，和其卤素、二烷基氨基、烷氧基或三烷基甲硅烷基取代的衍生物。在这个实施方案的优选的 $R^{b'}$ 不计算氢包含3至40、更优选3至30、和最优选4到20个原子并且是支化或环状的。

优选的 $T^b$ 基团的实例是符合下列公式的结构：



其中每个 $R^d$ 是 $C_{1-10}$ 烃基基团, 优选甲基、乙基、正丙基、-异丙基、叔丁基、苯基、2,6-二甲基苯基、苄基、或甲苯基。每个 $R^e$ 是 $C_{1-10}$ 烃基, 优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、苯基、2,6-二甲基苯基、苄基、或甲苯基。另外, 两个或更多个 $R^d$ 或 $R^e$ 基团、或 $R^d$ 与 $R^e$ 基团的混合物可以一起形成烃基的多价衍生物, 如, 1,4-丁烯、1,5-戊烯, 或多环的、稠环、多价的烃基或杂烃基, 如萘-1,8-二基。

上述多价路易斯碱络合物的优选实例包括:



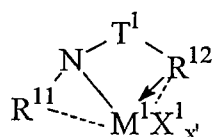
其中每个存在的 $R^d$ 独立地选自氢和任选地包含一个或多个杂原子的 $C_{1-50}$ 烃基, 或其惰性取代衍生物, 或进一步任选地, 两个邻接的 $R^d$ 基团可以一起形成二价桥联基团;

$d'$ 是4;

$M^b'$ 是族4金属、优选钛或钪, 或族10金属, 优选Ni或Pd;

$L^b$ 是不计算氢具有至多50个原子的单价配位体, 优选卤化物或烃基, 或者两个 $L^b$ 基团一起是二价或中性配位体基团、优选 $C_{2-50}$ 亚烃基、烃二基或二烯烃基团。

本发明使用的多价路易斯碱络合物尤其包括族4金属衍生物、尤其是是烃基胺取代的杂芳基化合物的铪衍生物, 符合下列化学式:



其中: $R^{11}$ 选自烷基、环烷基、杂烷基、环杂烷基、芳基、及其不计算氢包含1至30个原子的惰性取代衍生物或其二价衍生物;

$T^1$ 是除了氢具有1至41个原子的二价桥联基团, 优选除了氢具有1到20个原子, 和最优选单-或二- $C_{1-20}$ 烃基取代的亚甲基或硅烷基团; 和

$R^{12}$ 是包含路易斯碱官能度的 $C_{5-20}$ 杂芳基, 尤其是吡啶-2-基或取代的吡啶-2-基或其二价衍生物;

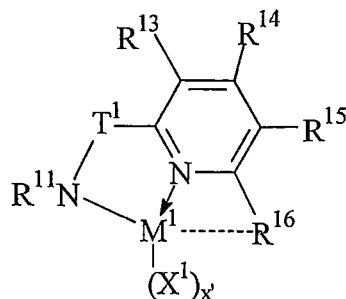
$M^1$ 是族4金属, 优选铪;

$X^1$ 是阴离子的、中性的或二阴离子的配位体基团;

$x'$ 是0到5的数值, 表示上述 $X^1$ 基团的数目; 和

键、任选的键和电子给体交互作用分别用直线、虚线和箭头代表。

优选的络合物是那些其中从胺基除去氢产生的配位体络合物和任选地由一个或多个另外的基团、尤其是由 $R^{12}$ 的损失而形成的配位体络合物。另外, 来自路易斯碱官能度的电子给体、优选电子对提供对金属中心的另外的稳定性。优选的金属络合物符合化学式:

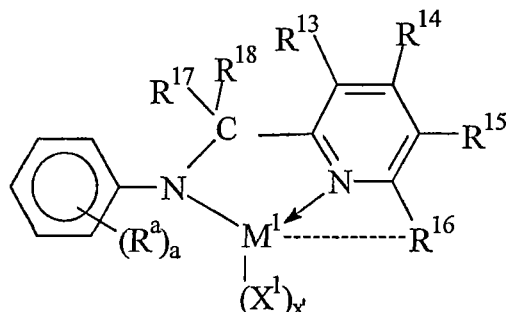


其中 $M^1$ 、 $X^1$ 、 $x'$ 、 $R^{11}$ 和 $T^1$ 是如早先所定义的,

$R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 是氢、卤素、或烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基、或不计算氢至多20个原子的甲硅烷基, 或邻接的 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 或 $R^{16}$ 基团可以连接在一起由此形成稠环衍生物, 和

键、任选的键和电子对给体的交互作用分别使用直线、虚线和箭头代表。

更优选的上述金属络合物的实例符合化学式：



其中 $M^1$ 、 $X^1$ 和 $x$ 是如早先所定义的，

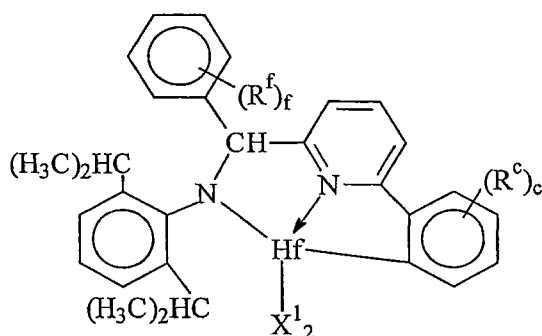
$R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 是如早先所定义的，优选 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 和 $R^{15}$ 是氢、或 $C_{1-4}$ 烷基、和 $R^{16}$ 是 $C_{6-20}$ 芳基，最优选萘基；

每个存在的 $R^a$ 是 $C_{1-4}$ 烷基，和 $a$ 是1-5、最优选在对氮的两个邻位中的 $R^a$ 是异丙基或叔丁基；

每个存在的 $R^{17}$ 和 $R^{18}$ 独立地是氢、卤素、或 $C_{1-20}$ 烷基或芳基基团，最优选 $R^{17}$ 和 $R^{18}$ 中的一个为氢而另一个是 $C_{6-20}$ 芳基基团，尤其是2-异丙基、苯基或稠合多环的芳基基团，最优选蒽基基团，和

键、任选的键和电子对给体的交互作用分别使用直线、虚线和箭头代表。

在这里使用作为催化剂(A)的高度优选的金属络合物符合化学式：



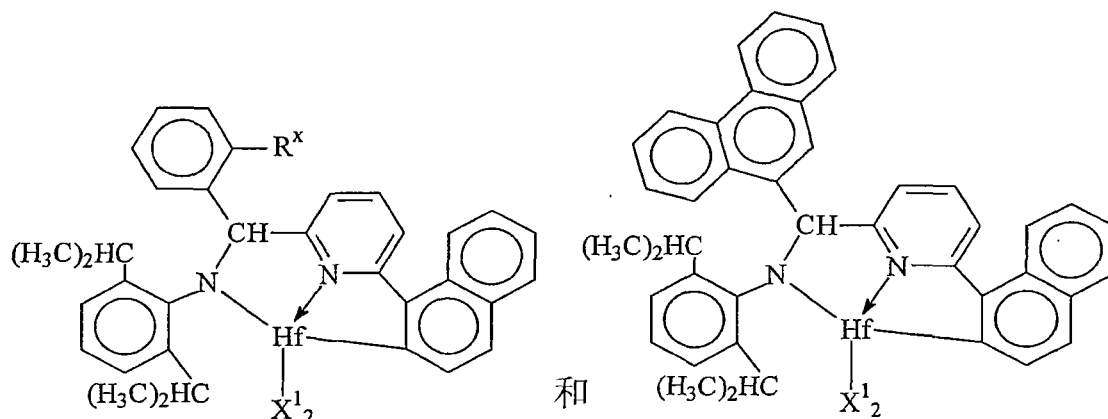
各个存在的 $X^1$ 是卤化物、N,N-二甲基酰氨基，或 $C_{1-4}$ 烷基，和优选各个存在的 $X^1$ 是甲基；

每个存在的 $R^f$ 独立地是氢、卤素、 $C_{1-20}$ 烷基、或 $C_{6-20}$ 芳基、或者两个邻接的 $R^f$ 基团相连在一起由此形成环，和 $f$ 是1-5；和

每个存在的 $R^c$ 独立地是氢、卤素、 $C_{1-20}$ 烷基、或 $C_{6-20}$ 芳基、或者两

个邻接的 $R^c$ 基团相连在一起由此形成环, 和 $c$ 是1-5。

最优选的用作本发明催化剂(A)的金属络合物的实例是下列化学式的络合物:



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

每个存在的 $X^1$ 是卤化物、N,N-二甲基酰氨基、或 $C_{1-4}$ 烷基, 优选甲基。

有效地用作本发明催化剂(A)的实例包括:

[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰氨基)(o-甲苯基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]铪二甲基;

[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰氨基)(o-甲苯基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]铪二(N,N-二甲基酰氨基);

[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰氨基)(o-甲苯基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]铪二氯化物;

[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰氨基)(2-异丙基苯基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]铪二甲基;

[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰氨基)(2-异丙基苯基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]铪二(N,N-二甲基酰氨基);

[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰氨基)(2-异丙基苯基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]铪二氯化物;

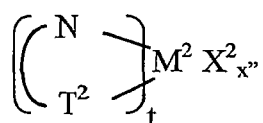
[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰氨基)(菲-5-基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]铪二甲基;

[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰氨基)(菲-5-基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]铪二(N,N-二甲基酰氨基); 和

[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰氨基)(菲-5-基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]钪二氯化物。

在制备用于本发明的金属络合物所使用的反应条件之下，在吡啶-2-基的6-位置取代的 $\alpha$ -萘基团的2-位置的氢易脱去，由此独特地形成金属络合物，其中该金属是共价结合到所产生的酰胺基和 $\alpha$ -萘基团的2-位置的，而且通过氮原子的电子对与吡啶基氮原子配位使它稳定化。

族4-10衍生物符合化学式：



其中

$\text{M}^2$ 是元素周期表族4-10的金属、优选族4金属，Ni(II)或Pd(II)，最优选锆；

$\text{T}^2$ 是含有氮、氧或磷的基团；

$\text{X}^2$ 是卤素、烃基、或烃氧基；

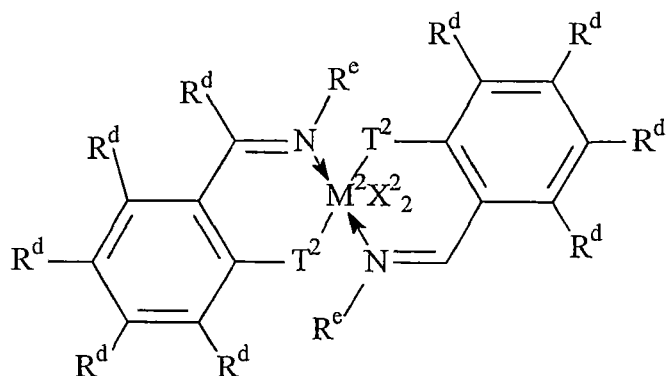
$t$ 是1或2；

$x''$ 是为提供电荷平衡所选择的数值；和

$\text{T}^2$ 和N是通过桥连配体连接的。

上述催化剂除其它的公开文献之外已经早先公开于：  
J.Am.Chem.Soc.,118,267-268(1996),J.Am.Chem.Soc.,117,6414-6415(1995),和Organometallics,16,1514-1516,(1997)中。

上述金属络合物的实例包括族4金属(尤其是锆)的芳族二亚胺或芳族二氧亚胺络合物，符合下式：



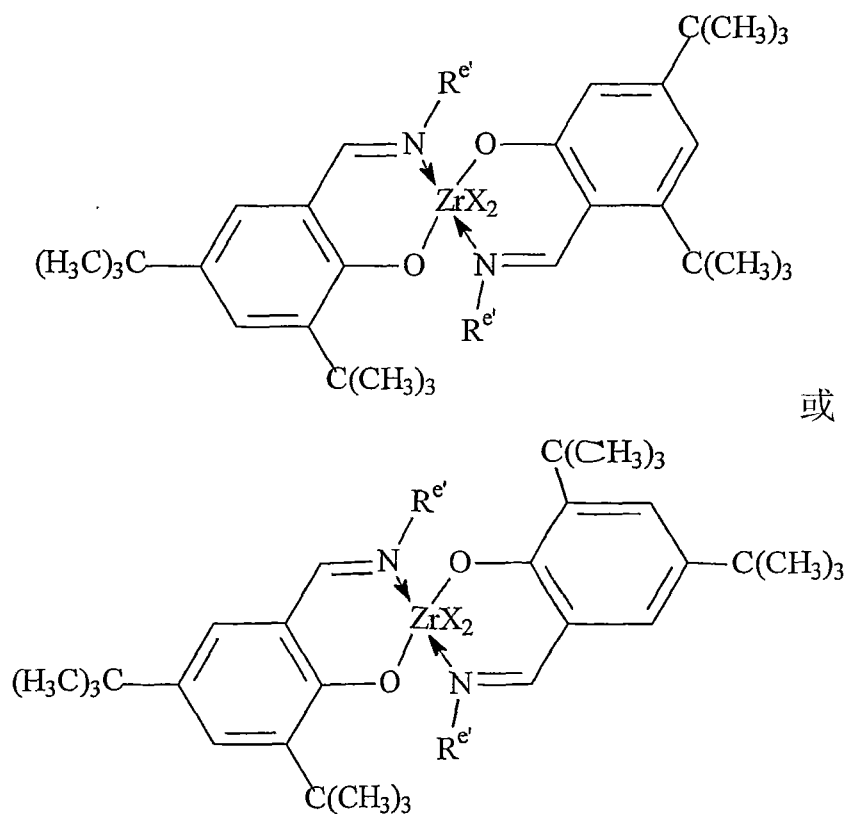
其中：

$\text{M}^2$ 、 $\text{X}^2$ 和 $\text{T}^2$ 是如先前所定义的；

每个存在的 $R^d$ 独立地是氢、卤素、或 $R^e$ ；和

每个存在的 $R^e$ 独立地是 $C_{1-20}$ 烷基或其杂原子、尤其是F、N、S或P取代的衍生物，更优选 $C_{1-10}$ 烷基或其F或N取代的衍生物，最优选烷基、二烷基氨基烷基、吡咯基、哌啶基、全氟苯基、环烷基、(聚)烷基芳基或芳烷基。

最优选的上述金属络合物的实例是锆的芳族二氧基亚胺络合物，它符合化学式：



其中：

$X^2$ 是如早先所定义的，优选 $C_{1-10}$ 烷基、最优选甲基或苄基；和

$R^e$ 是甲基、异丙基、叔丁基、环戊基、环己基、2-甲基环己基、2,4-二甲基环己基、2-吡咯基、N-甲基-2-吡咯基、2-哌啶基、N-甲基-2-哌啶基、苄基、-邻甲苯基、2,6-二甲基苯基、全氟苯基、2,6-二(异丙基)苯基、或2,4,6-三甲基苯基。

上述络合物还包括公开于EP-A-890581的某些膦亚胺络合物。这些络合物符合化学式：

$[(R^f)_3-P=N]_f M(K^2)(R^f)_{3-f}$ ，其中：

$R^f$ 是单价的配位体或两个 $R^f$ 基团一起是二价的配位体、优选 $R^f$ 是氢

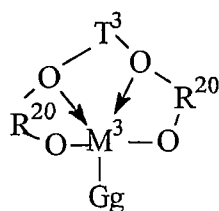
或C<sub>1-4</sub>烷基;

M是族4金属,

K<sup>2</sup>是包含离域的 $\pi$ -电子的基团, 通过该 $\pi$ -电子K<sup>2</sup>与M结合, 所述K<sup>2</sup>基团不计算氢原子包含至多50个的原子, 和

f是1或2。

此处使用的另外的多价路易斯碱的合适金属络合物包括符合下列化学式的化合物:



其中:

R<sup>20</sup>是不计算氢包含5至20个原子的芳基或惰性取代芳基、或其多价衍生物;

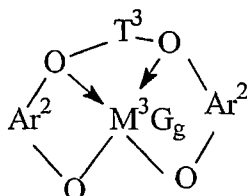
T<sup>3</sup>是不计算氢具有1到20个原子的亚烷基或硅烷基团、或其惰性取代衍生物;

M<sup>3</sup>是族4金属, 优选锆或钪;

G是阴离子的、中性的或二阴离子的配位体基团, 优选卤化物、烃基或二烃基酰胺基, 其不计算氢具有至多20个原子;

g是1到5的数值, 它表明上述G基团的数目; 和  
键和电子给体交互作用分别用直线和箭头代表。

优选, 上述络合物符合化学式:



其中:

T<sup>3</sup>是不计算氢具有2至20个原子的二价桥联基团, 优选取代或未被取代的、C<sub>3-6</sub>亚烷基; 和

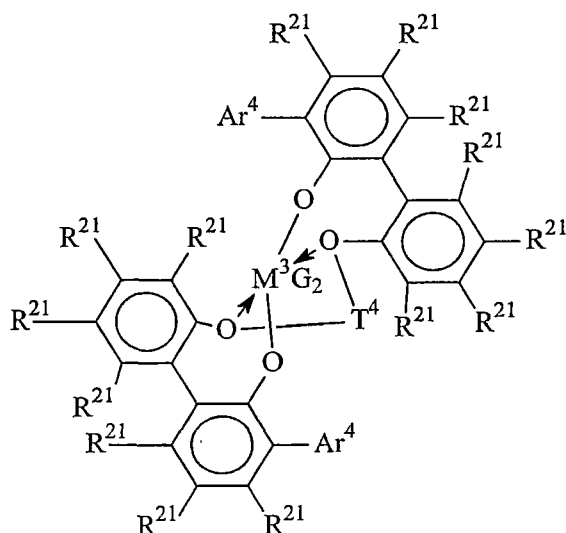
每个存在的Ar<sup>2</sup>独立地是不计算氢具有6到20个原子的亚芳基或者烷基取代的或芳基取代的亚芳基;

$M^3$ 是族4金属，优选铪或锆；

每个存在的G独立地是阴离子的、中性的或二阴离子的配位体基团；

g是1到5的数值，它表明上述X基团的数目；和  
电子给体交互作用使用箭头代表。

优选的上述化学式的金属络合物的实例包括下列化合物：



其中 $M^3$ 是Hf或Zr；

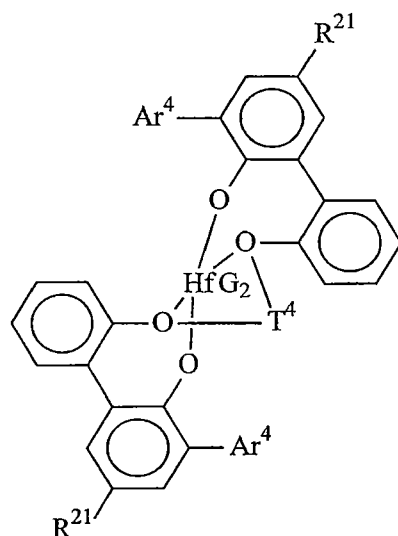
$Ar^4$ 是 $C_{6-20}$ 芳基或其惰性取代的衍生物，尤其是3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基、或蒽-5-基，和

每个存在的 $T^4$ 独立地包括 $C_{3-6}$ 亚烷基、 $C_{3-6}$ 环亚烷基、或其惰性取代衍生物；

每个存在的 $R^{21}$ 独立地是氢、卤素、烃基、三烷基甲硅烷基、或三烷基甲硅烷基烃基，其不计算氢具有至多50个原子；和

每个存在的G独立地是卤素或烃基或三烷基甲硅烷基，其不计算氢具有至多20个原子，或2个G基团一起是上述烃基或三烷基甲硅烷基的二价衍生物。

尤其优选的是具有下列化学式的化合物：



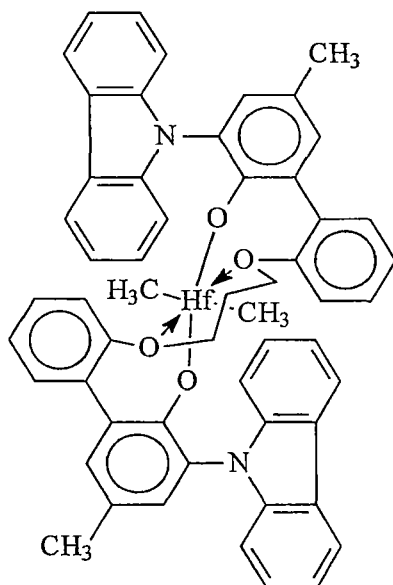
其中 $\text{Ar}^4$ 是3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基、或蒽-5-基，

$\text{R}^{21}$ 是氢、卤素、或 $\text{C}_{1-4}$ 烷基、尤其是甲基，

$\text{T}^4$ 是丙烷-1,3-二基或丁烷-1,4-二基、和

G是氯、甲基或苄基。

另外的金属络合物是上述化学式的那些：



可以通过涉及族4金属来源和中性多官能团配位体来源的、标准金属化和配位体交换方法便利地制备上述多价的路易斯碱络合物。另外，还可以通过脱去酰胺和烃基化方法从相应的族4金属四氨基化合物和烃基化剂如三甲基铝开始制备该络合物。也可以使用其它的方法。这些络合物可以尤其从US专利6,320,005、6,103,657、WO02/38628、

WO03/40195和US04/0220050的公开内容中获知。

合适的用作催化剂(B)的金属化合物包括上述对于催化剂(A)所描述的金属化合物以及其它的金属化合物,前提是,它们引起至少一些超支化的形成或长链支化的形成。

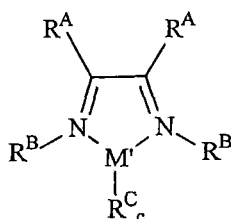
已知的是,具有高共聚单体结合性质的催化剂是通过再并入在聚合期间通过脱去 $\beta$ -氢化物和生长聚合物链终止附带产生的、就地制备的长链烯烃,或其它的方法获得的。尤其是通过利用以高转化率、尤其95%或更大的乙烯转化率、更优选以97%或更大的乙烯转化率的连续溶液聚合条件来提高上述长链烯烃的浓度。在上述条件之下可以将少量但是可检测量的烯烃封端的聚合物再并入生长的聚合物链,条件是存在乙烯基封端的聚合物链,通常作为脱去 $\beta$ -氢化物的结果,导致长链支化的形成,即,大于单体本身的碳长度支化。长链支化的烯烃聚合物进一步描述于USP的5,272,236、5,278,272和5,665,800。

可替换地,和更优选,通过利用已知的、在所产生的聚合物中产生“链-移动”的具体催化剂在提供的多嵌段共聚物的特殊片段中引发包括超支化的支化。优选的催化剂是以更高级的过渡金属络合物、尤其镍和钯二亚胺为基础的那些。

在本发明的一个实施方案中,上述支化(长链支化,1,3-加成,或超支化)在本发明聚合物中的存在可以限制为仅仅由催化剂B的活性产生的嵌段或片段。因此,在本发明的一个实施方案中,多嵌段共聚物包含嵌段或片段,在与其它基本上没有上述分支(尤其高密度或高度结晶聚合物嵌段)的片段或嵌段结合的上述分支的存在方面所述嵌段或片段存在差异,所述多嵌段共聚物可以由包含单一单体的反应混合物生产,即,不有意地添加额外的共聚单体。高度优选,在本发明的具体的实施方案中,包括交替的无支链乙烯均聚物片段和支链聚乙烯片段、尤其乙烯/丙烯共聚物片段的多嵌段共聚物可以由原始反应混合物制备,所述原始反应混合物基本上由作为加成聚合单体的乙烯组成。在本发明多嵌段共聚物中上述分支的存在可以通过所产生共聚物的某些物理性能来测定,如在熔融挤出期间减少的表面缺陷(减少的熔体破裂)、与非支化聚合物片段相比对于无定形片段而言降低的熔点 $T_g$ 、和/或如通过NMR方法测定的1,3-加成序列或超支化的存在。上述种类的

分支在本发明聚合物中存在的数量(作为包含上述的嵌段或片段部分)通常在每1,000个碳0.01至10个分支的范围。

除了早先确定的用作催化剂(A)的金属络合物之外,下列金属化合物或其惰性配位衍生物尤其适合于用作催化剂(B): 族4金属、尤其Zr的外消旋乙烯联茛络合物, 和其惰性取代衍生物, 如公开于 Macromolecules 33,9200-9204(2000)的1-、或2-叔丁基二甲基甲硅烷氧基取代的乙烯双(茛基)锆络合物、亚乙基双(4,5,6,7-四氢-1-茛基)锆络合物、外消旋的乙烯双(茛基)锆络合物、和具有下式的金属络合物:

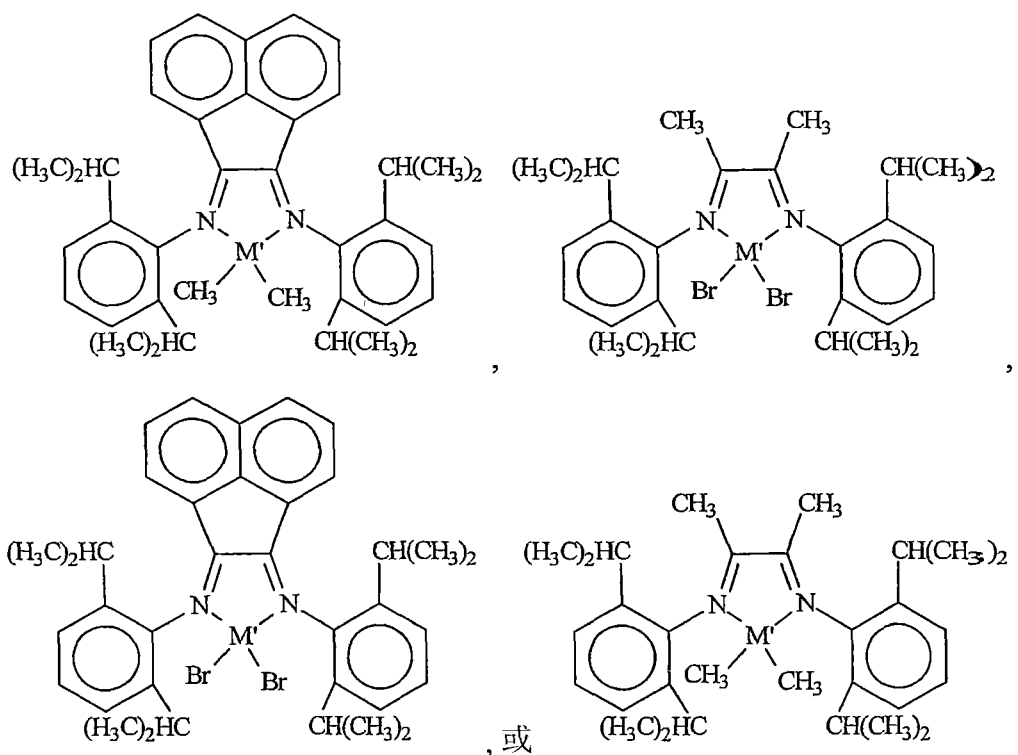


其中M'是族4-13、优选族8-10的金属, 最优选Ni或Pd;

$R^A$ 、 $R^B$ 和 $R^C$ 是单价的或中性的取代基, 它们也可以连接在一起形成一个或多个二价取代基, 和

c是为平衡金属络合物电荷所选择的数值。

优选的用作催化剂(B)的上述金属络合物的实例是符合下式的化合物:



其中M'是Ni或Pd。

### 辅催化剂

可以通过结合辅催化剂、优选阳离子形态辅催化剂，强路易斯酸，或其结合物，将金属络合物催化剂(A)和(B)中的每一个(此处还可互换地称为主催化剂)活化以形成有效的催化剂组合物。在优选方案中，为了链穿梭和作为催化剂组合物的辅催化剂组分，使用穿梭剂。

所需地，通过与阳离子形态的辅催化剂结合，如本领域早先已知的、与族4-金属烯烃聚合络合物一起使用的那些辅催化剂，使金属络合物具有催化活性。此处使用的合适的阳离子形态辅催化剂包括中性的路易斯酸，如C<sub>1-30</sub>烷基取代的族13化合物，尤其是三(烷基)铝-或三(烷基)硼化合物和其在每个烷基或卤代烷基中具有1到10个碳的卤代(包括全卤代的)衍生物，更尤其是全氟化的三(芳基)硼化合物，和最尤其是三(五氟-苯基)硼烷；非聚合的、相容的、非配位的、离子形态化合物(包括使用在氧化条件之下的上述化合物)，尤其使用相容的、非配位阴离子的铵-、膦-、氧鎓-、正碳离子-、甲硅烷鎓-或铈盐，或相容的、非配位阴离子的二茂铁鎓-、铅-或银盐；和上述阳离子形态辅催化剂的结合和方法。关于烯烃聚合的不同金属络合物，上述活化辅催化剂和活化方法已经早先教导于下列参考文献中：EP-A-277,003、US-A-5,153,157、US-A-5,064,802、US-A-5,321,106、US-A-5,721,185、US-A-5,350,723、US-A-5,425,872、US-A-5,625,087、US-A-5,883,204、US-A-5,919,983、US-A-5,783,512、WO99/15534和WO99/42467。

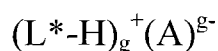
中性路易斯酸的结合物，尤其是在每个烷基中具有1至4个碳的三烷基铝化合物和在每个烷基中具有1至20个碳的卤代三(烷基)硼化物、尤其三(五氟代苯基)硼烷的结合物，上述的中性路易斯酸混合物与聚合或低聚的铝氧烷的进一步的结合物，以及单一中性路易斯酸、尤其三(五氟代苯基)硼烷与聚合的或低聚的铝氧烷的结合物可以用作活化辅催化剂。优选的金属络合物:三(五氟代苯基-硼烷:铝氧烷的摩尔比是1:1:1至1:5:20、更优选1:1:1.5到1:5:10。

在本发明的一个实施方案中合适的有效作为辅催化剂的离子形态化合物包括能够贡献出质子的布朗斯台德酸的阳离子，和相容的、非

配位的阴离子 $A^-$ 。如此处所使用的，术语“非配位”意味着不与包含族4金属的母体络合物和其催化衍生物配位的阴离子或物质，或者仅仅与上述络合物形成弱的配位由此保持足够被中性路易斯碱取代的不稳定性的阴离子或物质。具体地说非配位阴离子是指当在阳离子金属络合物中作为电荷平衡阴离子起作用时不会使阴离子取代基或其片段转移至所述阳离子而由此形成中性络合物的阴离子。“相容的阴离子”是当起初形成的络合物分解时不降解至中性并且与所希望的随后的聚合或络合物的其它运用互不干扰的阴离子。

优选的阴离子是包含单一配位络合物的那些阴离子，所述配位络合物包括带电荷的金属或非金属中心，其中阴离子能够平衡当两个组分混合时可能形成的活性催化剂物质(金属阳离子)的电荷。此外，所述阴离子应该是足够不稳定的，足以用烯属的、二烯属的和炔属的不饱和化合物或其它中性路易斯碱如醚或腈取代。合适的金属包括，但是不局限于，铝、金和铂。合适的非金属包括，但是不局限于，硼、磷和硅。毫无疑问包含阴离子的化合物是众所周知的，它包括含有单一金属或非金属原子的配位络合物，并且许多、尤其在阴离子部分包含单一硼原子的上述化合物是商业上可获得的。

优选上述的辅催化剂可以由下列通式代表：



其中：

$L^*$ 是中性路易斯碱；

$(L^*-H)^+$ 是 $L^*$ 的共轭布朗斯台德酸；

$A^{g-}$ 是具有 $g$ -电荷的非配位的、相容的阴离子；和

$g$ 是1到3的整数。

更优选 $A^{g-}$ 符合化学式： $[M'Q_4]^-$ ；

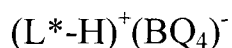
其中：

$M'$ 是以+3的正氧化态硼或铝；和

每个存在的 $Q$ 独立地选自氢化物、二烷基酰氨基、卤化物、烃基、烃氧基、氯代-烃基、氯代烃氧基、和卤素取代的甲硅烷基烃基(包括全卤代烃基-、全卤代烃氧基-和全卤代甲硅烷基烃基)，所述 $Q$ 具有至多20个碳，前提是不多于一种情况下是 $Q$ 卤化物。合适的烃氧基 $Q$ 基团公开

于US-A-5,296,433。

在一个更优选的方案中，d是1，也就是说，平衡离子具有单一负电荷和是A<sup>-</sup>。包括硼的活化辅催化剂对本发明催化剂的制备是尤其有用的，它可以由下列通式代表：



其中：

L\*是如早先所定义的；

B是以3的正氧化态硼；和

Q是烃基-、烃氧基-、氟化烃基-、氟化烃氧基-、或氟化甲硅烷基烃基，其具有至多20个非氢原子，前提是不多余一种情况下是Q烃基。

优选的路易斯碱盐是铵盐，更优选包含一个或多个C<sub>12-40</sub>烷基的三烷基铵盐。最优选，每个存在的Q是氟化芳基，尤其是五氟代苯基。

说明性的而不是限制性的，可以在本发明改进的催化剂的制备中用作活化辅催化剂的硼化合物的实例是：三-取代基的铵盐如：

三甲基铵四(五氟代苯基)硼酸盐，  
 三乙基铵四(五氟代苯基)硼酸盐，  
 三丙基铵四(五氟代苯基)硼酸盐，  
 三(正丁基)铵四(五氟代苯基)硼酸盐，  
 三(仲丁基)铵四(五氟代苯基)硼酸盐，  
 N,N-二甲基苯胺四(五氟代苯基)硼酸盐，  
 N,N-二甲基苯胺正丁基三(五氟代苯基)硼酸盐，  
 N,N-二甲基苯胺苄基三(五氟代苯基)硼酸盐，  
 N,N-二甲基苯胺四(4-(叔丁基二甲基甲硅烷基)-2,3,5,6-四氟苯基)硼酸盐，  
 N,N-二甲基苯胺四(4-(三异丙基甲硅烷基)-2,3,5,6-四氟苯基)硼酸盐，  
 N,N-二甲基苯胺五氟苯氧基三(五氟代苯基)硼酸盐，  
 N,N-二乙基苯胺四(五氟代苯基)硼酸盐，  
 N,N-二甲基-2,4,6-三甲基苯胺四(五氟代苯基)硼酸盐，  
 二甲基十八烷基铵四(五氟代苯基)硼酸盐，  
 甲基三十六烷基铵四(五氟代苯基)硼酸盐；

二烷基铵盐如:

二-(异丙基)铵四(五氟代苯基)硼酸盐、甲基十八烷基铵四(五氟代苯基)硼酸盐、甲基辛十二烷基铵四(五氟代苯基)硼酸盐、和三十六烷基铵四(五氟代苯基)硼酸盐;

三-取代的膦盐如:

三苯基膦四(五氟代苯基)硼酸盐、甲基三十六烷基膦(五氟代苯基)硼酸盐、和三(2,6-二甲基苯基)膦四(五氟代苯基)硼酸盐;

二-取代的氧鎓盐如:

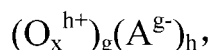
二苯基氧鎓四(五氟代苯基)硼酸盐、二(邻甲苯基)氧鎓四(五氟代苯基)硼酸盐、和二(十八基)氧鎓四(五氟代苯基)硼酸盐;

二-取代的铈盐如:

二(邻甲苯基)铈四(五氟代苯基)硼酸盐、和甲基十八烷基铈四(五氟代苯基)硼酸盐。

优选的(L\*-H)<sup>+</sup>阳离子是甲基三十六烷基铵阳离子、二甲基十八烷基铵阳离子、和源于包含一个或2个C<sub>14-18</sub>烷基的三烷基胺混合物的铵阳离子。

另一个合适的离子形式的、活化辅催化剂包括阳离子氧化剂和由下列化学式代表的非配位的、相容的阴离子的盐:



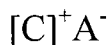
其中:

$\text{O}_x^{\text{h}+}$ 是具有h+电荷的阳离子氧化剂,

h是1至3的整数, 和

$\text{A}^{\text{g}-}$ 和g是如先前所定义的。

阳离子氧化剂的实例包括:二茂铁鎓、烃基取代的二茂铁鎓,  $\text{Ag}^{+}$ 或 $\text{Pb}^{+2}$ 。 $\text{A}^{\text{g}-}$ 的优选方案是那些早先对于包含布朗斯台德酸的活化辅催化剂定义的阴离子, 尤其四(五氟代苯基)硼酸盐。另一个合适的离子形式的、活化辅催化剂包括碳正离子和由下式代表的非配位的、相容的阴离子的盐:

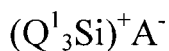


其中:

$[\text{C}]^+$ 是C<sub>1-20</sub>碳正离子; 和

A<sup>-</sup>是具有-1电荷的非配位的、相容的阴离子。优选的碳正离子是三苯甲基阳离子，即，三苯甲鎗(triphenylmethylium)。

另外的合适的离子形式的、活化辅催化剂包括甲硅烷鎗和由下列化学式代表的非配位、相容的阴离子的盐化合物：



其中：

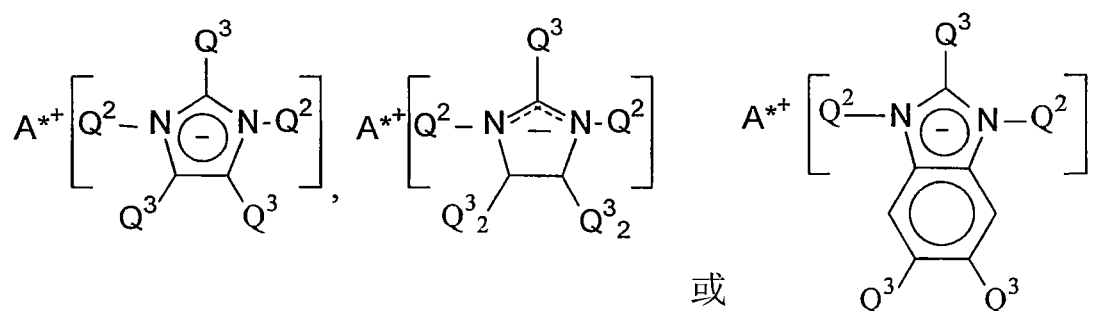
Q<sup>1</sup>是C<sub>1-10</sub>烷基，和A<sup>-</sup>是如早先定义的。

优选的甲硅烷鎗盐活化辅催化剂是三甲基甲硅烷鎗四五氟苯基硼酸盐、三乙基甲硅烷鎗四五氟苯基硼酸盐和其醚取代的加成化合物。甲硅烷鎗盐已经早先一般地公开于：J. Chem Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, 和 Lambert, J. B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443 中。US-A-5,625,087公开了上述甲硅烷鎗作为活化辅催化剂用于加成聚合催化剂。

醇、硫醇、硅烷醇、和肟与三(五氟代苯基)硼烷的某些络合物也是有效的催化剂活化剂并且可以用于本发明。上述的辅催化剂公开于US-A-5,296,433中。

此处使用的合适的活化辅催化剂还包括聚合的或低聚的铝氧烷(alumoxane)，尤其是甲基铝氧烷(MAO)、三异丁基铝改性的甲基铝氧烷(MMAO)、或异丁基铝氧烷；路易斯酸改性的铝氧烷，尤其其中在每个烷基或卤代烷基中具有1到10个碳的全卤代三(烷基)铝或全卤代三(烷基)硼改性的铝氧烷，和最尤其三(五氟代苯基)硼烷改性的铝氧烷。上述的辅催化剂已经早先公开于美国专利6,214,760、6,160,146、6,140,521和6,696,379中。

可以使用进一步公开于美国专利6,395,671中的、包括一般称为膨胀阴离子的非配位阴离子的一类辅催化剂来活化本发明用于烯烃聚合的金属络合物。一般，这些辅催化剂(以具有酰基咪唑(imidazolid)、取代酰基咪唑、酰基咪唑啉(imidazolinide)、取代的酰基咪唑啉、酰基苯并咪唑(benzimidazolid)、或取代的酰基苯并咪唑阴离子作为说明)可以描述为下列：



其中:

$\text{A}^{*+}$ 是阳离子,尤其是包含质子的阳离子,和优选包含一个或两个  $\text{C}_{10-40}$ 烷基的三烷基铵阳离子,尤其是甲基二( $\text{C}_{14-20}$ 烷基)铵阳离子,

每个存在的 $\text{Q}^3$ 独立地是氢或卤素、烃基、卤代二价碳基、卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲硅烷基(包括单-、二-和三(烃基)甲硅烷基),其不计算氢具有至多30个原子,优选 $\text{C}_{1-20}$ 烷基,和

$\text{Q}^2$ 是三(五氟代苯基)硼烷或三(五氟代苯基)铝烷。

这些催化剂活化剂的实例包括下列化合物的三烷基铵盐,尤其是,如下的甲基二( $\text{C}_{14-20}$ 烷基)铵盐:

双(三(五氟代苯基)硼烷)酰基咪唑,  
 双(三(五氟代苯基)硼烷)-2-十一烷基酰基咪唑,  
 双(三(五氟代苯基)硼烷)-2-十七烷基酰基咪唑,  
 双三(五氟代苯基)硼烷)-4,5-双(十一基)酰基咪唑,  
 双(三(五氟代苯基)硼烷)-4,5-双(十七基)酰基咪唑,  
 双(三(五氟代苯基)硼烷)酰基咪唑啉,  
 双(三(五氟代苯基)硼烷)-2-十一烷基酰基咪唑啉,  
 双(三(五氟代苯基)硼烷)-2-十七烷基酰基咪唑啉,  
 双(三(五氟代苯基)硼烷)-4,5-双(十一基)酰基咪唑啉,  
 双(三(五氟代苯基)硼烷)-4,5-双(十七基)酰基咪唑啉,  
 双(三(五氟代苯基)硼烷)-5,6-二甲基酰基苯并咪唑,  
 双(三(五氟代苯基)硼烷)-5,6-双(十一基)酰基苯并咪唑,  
 双(三(五氟代苯基)铝烷)酰基咪唑,  
 双(三(五氟代苯基)铝烷)-2-十一烷基酰基咪唑,  
 双(三(五氟代苯基)铝烷)-2-十七烷基酰基咪唑,  
 双(三(五氟代苯基)铝烷)-4,5-双(十一基)酰基咪唑,

双(三(五氟代苯基)铝烷)-4,5-双(十七基)酰基咪唑，  
双(三(五氟代苯基)铝烷)酰基咪唑啉，  
双(三(五氟代苯基)铝烷)-2-十一烷基酰基咪唑啉，  
双(三(五氟代苯基)铝烷)-2-十七烷基酰基咪唑啉，  
双(三(五氟代苯基)铝烷)-4,5-双(十一基)酰基咪唑啉，  
双(三(五氟代苯基)铝烷)-4,5-双(十七基)酰基咪唑啉，  
双(三(五氟代苯基)铝烷)-5,6-二甲基酰基苯并咪唑，  
和双(三(五氟代苯基)铝烷)-5,6-双(十一基)酰基苯并咪唑。

其它的活化剂包括在PCT出版物WO98/07515中描述的那些如三(2,2',2"-九氟代联苯基)氟代铝酸盐。根据本发明活化剂的组合是预期的，例如以组合方式的铝氧烷和离子化活化剂，参见例如，EP-A-0573120、PCT出版物WO94/07928和WO 95/14044以及US专利5,153,157和5,453,410。WO 98/09996描述了与包括它们水合物的高氯酸盐、高碘酸盐和碘酸盐混合的活化催化剂。WO 99/18135描述了有机硼铝活化剂的使用。WO 03/10171公开了布朗斯台德酸类与路易斯酸类的加成化合物的催化剂活化剂。其它的活化剂或用于活化催化剂化合物的方法描述于，例如，美国专利5,849,852、5,859,653、5,869,723、EP-A-615981、和PCT出版物WO98/32775中。根据本发明可以单独或组合使用所有上述催化剂活化剂以及任何其它的用于过渡金属配位催化剂的已知活化剂，然而，为了获得最好的结果，避免使用包含铝氧烷的辅催化剂。

使用的催化剂/辅催化剂的摩尔比优选是1:10,000至100:1、更优选1:5000至10:1、最优选1:1000至1:1。当铝氧烷本身作为活化辅催化剂时，大量使用铝氧烷，一般以摩尔为基准是金属络合物用量的至少100倍。当三(五氟代苯基)硼烷用作活化辅催化剂时，所使用的三(五氟代苯基)硼烷与金属络合物的摩尔比是0.5:1至10:1、更优选1:1至6:1、最优选1:1到5:1。其它的活化辅催化剂一般以大约与金属络合物等摩尔的量使用。

本发明使用催化剂A、催化剂B、一种或多种辅催化剂、和链穿梭剂C的方法可以进一步参考图1来进行说明，其中图1中说明了活化催化剂位置A，10，它在聚合条件下形成附着于活性催化剂位置12的聚合物链13。类似地，活性催化剂位置B，20，产生附着于活性催化剂位置22

的有差异的聚合物链23。附着于由活性催化剂B, 14, 产生的聚合物链的链穿梭剂C1, 把它的聚合物链23交换成附着于催化剂位置A的聚合物链13。在聚合条件下的另外的链增长导致附着于活性催化剂位置A的多嵌段共聚物18的形成。类似地, 附着于由活性催化剂位置A, 24, 产生的聚合物链的链穿梭剂C2把它的聚合物链13交换成附着于催化剂位置B的聚合物链23。在聚合条件下另外的链增长导致附着于活性催化剂位置B的多嵌段共聚物28的形成。增长的多嵌段共聚物通过穿梭剂C重复地在活性催化剂A和活性催化剂B之间交换, 结果每当发生交换到相对的活性催化剂位置时形成不同性质的嵌段或片段。当附着于链穿梭剂时可以取得增长的聚合物链和如果需要则将增长的聚合物链官能化。替换地, 可以通过使用质子源或其它的终止剂(killing agent)从活性催化剂位置或穿梭剂分裂来取得所产生的聚合物。

应该相信(不是要用上述看法束缚), 可以通过选择工艺条件或其它的工艺参数来改变聚合物链各自的片段或嵌段的组合、尤其是聚合物链末端片段。在本发明的聚合物中通过各自催化剂的链转移或终止的相对速率以及通过链穿梭的相对速率来测定末端片段的性质。可能的链终止机理包括, 但是不局限于,  $\beta$ -氢脱去、 $\beta$ -氢转移到单体、 $\beta$ -甲基脱去、和链转移至氢或其它的链-终止反应剂如有机硅烷或链官能化剂。因此, 当使用低浓度的链穿梭剂时, 通过一个上述链终止机理在聚合反应器中会产生大多数聚合物链端并且催化剂(A)和(B)的链终止相对速率会决定主要的端链部分。也就是说, 具有最快的链终止速度的催化剂将在最终聚合物中产生相对更多的链端段。

相反, 当使用高浓度的链穿梭剂时, 在反应器内和刚一脱离聚合区域的大多数聚合物链就会与链穿梭剂连接或结合。在这些反应条件下, 聚合催化剂的链转移相对速率和两种催化剂的链穿梭的相对速率主要决定端链部分的同一性。如果催化剂(A)具有比催化剂(B)更快的链转移和/或链穿梭速度的话, 那么大多数的链端段将会是由催化剂(A)产生的。

在链穿梭剂的中间浓度, 上述所有的三个因素有助于确定最终聚合物嵌段的同一性。可以延伸上述方法论来分析具有多于两个嵌段类型的多嵌段聚合物和控制这些聚合物的平均嵌段长度和嵌段序列。例

如,使用催化剂1、2和3的混合物以及链穿梭剂产生具有三个不同嵌段类型的线性嵌段共聚物,其中所述混合物的每种催化剂类型产生不同类型的聚合物嵌段。此外,如果三种催化剂的穿梭速度与传播速率的比值符合顺序 $1>2>3$ 、则三个嵌段类型的平均嵌段长度会遵循顺序 $3>2>1$ ,并且2-类型嵌段与3-类型嵌段邻接的情况比1-类型嵌段与2-类型嵌段邻接的情况较少。

由此可见存在一种控制各种嵌段类型的嵌段长度分布的方法。例如,通过选择催化剂1、2和3(其中2和3产生基本上相同的聚合物嵌段类型)、和链穿梭剂,并且穿梭速度遵循顺序 $1>2>3$ ,所产生的聚合物将具有由2和3催化剂制成的嵌段长度的双峰分布。

在聚合期间,将包括要聚合单体的反应混合物与活化催化剂组合物按照任何合适的聚合条件接触。该方法的特征在于使用高温和高压。如果要求,可以根据已知方法使用氢作为控制分子量的链转移剂。当在其它类似的聚合反应时,高度希望所使用的单体和溶剂具有不会发生催化剂失活的足够高的纯度。可以使用单体提纯的任何适用技术,如在减少的压力下的脱挥发作用、与分子筛或高表面积氧化铝接触、或上述方法的结合。本领域技术人员会理解,为了生成在一个或多个化学或物理特性方面有差异的聚合物,可以在本发明的方法中改变链穿梭剂与一种或多种催化剂的比值和/或单体。

在本发明中可以使用载体,特别是在浆液或气-相聚合中。适合的载体包括固体、颗粒的、高表面积的、金属氧化物、非金属氧化物或其混合物(此处可互换地称为无机氧化物)。实例包括:滑石、二氧化硅、氧化铝、氧化镁、二氧化钛、氧化锆、 $\text{Sn}_2\text{O}_3$ 、硅酸铝、硅酸硼、粘土和其混合物。合适的载体优选具有10到 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 、和优选100到 $600\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,如使用B.E.T.方法通过氮孔隙度测定法测定的。平均粒子尺寸一般是0.1到500微米、优选1到200微米、更优选10到100微米。

在本发明的一个实施方案中,可以喷雾干燥或以固体、颗粒形式取得所提供的催化剂组合物和任选的载体来提供容易运输和处理的组合物。适合的用于喷雾干燥包含液体的浆液的方法是本领域所熟知的并且可以有效地用于本发明。优选的用于喷雾干燥此处使用的催化剂组合物的方法描述于US-A-5,648,310和5,672,669。

所需的是以连续聚合、优选连续溶液聚合的方式进行聚合反应，其中将催化剂组分、一种或多种穿梭剂、单体、以及任选的溶剂、助剂、净化剂、和聚合反应助剂连续地供应到反应区域并且在那里连续地除去聚合物产物。在如上下文使用的术语“连续”和“连续地”的范围之内的方法是那些其中以小的定期或不定间隔断续地添加反应物和去除产物以便随着时间的过去全过程基本上是连续的那些方法。

在高压、溶液、浆液、或气相聚合方法中可以有利地使用催化剂组合物。对于溶液聚合方法来说，所希望的是使用催化剂组分在液体稀释剂中的均匀分散体系，其中在所使用的聚合反应条件之下聚合物是可溶解的。利用很细的硅粉或类似的分散剂以产生仅仅金属络合物或辅催化剂不充分溶解的上述均匀催化剂分散体的一种上述方法公开于US-A-5,783,512中。制备本发明的新聚合物的溶液方法、尤其连续溶液方法优选是在80°C至250°C之间、更优选在100°C至210°C之间、和最优选在110°C至210°C之间的温度下进行。高压方法通常是在100°C到400°C的温度下和在超过500巴(50MPa)的压力下进行。浆液方法一般使用惰性烃稀释剂和从0°C直到只在所产生的聚合物基本上变成可溶于惰性聚合介质的温度之下的温度。在浆液聚合反应中优选的温度是从30°C、优选从60°C到至多115°C、优选至多100°C。压力一般的范围是从常压(100kPa)到500psi(3.4MPa)。

在所有的上述方法中，优选使用连续或基本上连续的聚合条件。利用上述聚合反应条件、尤其使用两种或更多种活性聚合催化剂物质的连续溶液聚合方法允许使用增加的反应器温度，这导致多嵌段共聚物或片段共聚物以高收率和效率经济地生产。可以使用均匀和柱塞流类型的反应条件。后者的条件是优选的，其中锥形嵌段组合物是要求的。

可以通过将需要的金属络合物添加到进行聚合的溶剂或与最终反应混合物相容的溶剂中来以均匀组合物制备催化剂组合物(A)和(B)。可以在与将要聚合的单体和任何另外的反应稀释剂混合之前、同时、或者之后，将所要求的辅催化剂或活化剂和穿梭剂与催化剂组合物混合。

必须一直使单个的组分以及任何活性催化剂组合物避免接触氧和水份。因此，必须在没有氧和水的气氛中、优选干燥的惰性气体如氮

中制备并且保存催化剂组分、穿梭剂和活化催化剂。

不以任何方式限制本发明的范围，实施上述聚合过程的一个方式如下。在搅拌釜反应器中，将要聚合的单体连续地连同任何溶剂或稀释剂一起引入。该反应器包含基本上由单体和任何溶剂或稀释剂一起组成的液相和溶解的聚合物。优选的溶剂包括C<sub>4-10</sub>烃或其混合物、尤其烷烃如己烷或烷烃的混合物，以及一种或多种在聚合反应中使用的单体。

连续地或间歇地与辅催化剂和链穿梭剂一起将催化剂(A)和(B)引入反应器液相或其任何循环部分中。可以通过调节溶剂/单体配比、催化剂加入速率，以及通过冷却或者加热盘管、护套或上述两者来控制反应器的温度和压力。通过催化剂添加速度来控制聚合速率。通过在反应器中乙烯与共聚单体的比值来确定聚合物产物的乙烯含量，其中通过控制这些组分各自供料至反应器中的速度来控制乙烯与共聚单体的比值。任选通过控制其它的聚合反应变量如温度、单体浓度，或通过本领域熟知的、早先所述的链转移剂来控制聚合物产物分子量。刚一脱离该反应器，就将排出物与催化剂脱氧剂(kill agent)如水、蒸汽或醇接触。任选将聚合物溶液加热，然后通过降低的压力下闪蒸气态单体以及剩余溶剂或稀释剂，和如有必要进一步在设备如排气机筒中液化来重新获得聚合物产物。在连续方法中催化剂和聚合物在反应器中的平均滞留时间一般是5分钟到8小时、和优选10分钟到6小时。

可替换地，上述聚合反应可以在连续循环的反应器中、任选伴有单独的催化剂和/或链转移剂的添加、和在绝热的或非绝热的溶液聚合条件或上述反应器条件的结合下进行，所述反应器有或者没有在所述反应器的不同区域之间设立的单体、催化剂或穿梭剂梯度。此处使用的适合的循环式反应器和各种适合的操作条件公开于USP的5,977,251、6,319,989和6,683,149中。

尽管不是希望的，还可以通过在如早先公开的惰性无机或有机颗粒固体上吸附需要的组分来制备该催化剂组合物并且用作非均匀催化剂。在一个优选的实施方案中，通过共沉淀金属络合物和惰性无机化合物与含有活性氢的活化剂的反应产物、尤其是三(C<sub>1-4</sub>烷基)铝化合物和羟芳基三(五氟代苯基)硼酸盐的铵盐的反应产物如(4-羟基-3,5-二叔

丁基苯基)三(五氟代苯基)硼酸盐的铵盐来制备非均匀催化剂。当以非均匀的或负载形式制备时,可以在浆液或气相聚合中使用该催化剂组合物。作为实践的限制,浆液聚合发生在液体稀释剂中,其中聚合物产物基本上不溶解于液体稀释剂。优选用于浆液聚合反应的稀释剂是小于5个碳原子的一种或多种烃。如果要求,饱和烃类如乙烷、丙烷或丁烷可以用于稀释剂的全部或部分。

优选地,对用于气相聚合方法而言,载体材料和所得的催化剂具有20到200微米、更优选30微米到150微米、和最优选50微米到100微米的中位粒径。优选对于用于浆液聚合方法而言,载体具有1微米到200微米、更优选5微米到100微米、和最优选10微米到80微米的中位粒径。

此处使用的适合的气相聚合方法是基本上与商业上大规模使用的用于制造聚丙烯、乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物、和其它烯烃聚合物的已知方法相似。使用的气相方法可以是,例如,使用机械扰动床层或气体流化床作为聚合反应区域的这类型方法。优选的是其中在包含聚合物颗粒流化床的垂直圆柱聚合反应器中通过流化气体流动来进行聚合反应的方法,所述流化床支撑或悬挂在多孔板或流化管网之上。

用来流化所述床层的气体包括要聚合的一种或多种单体,并且它还作为热交换介质以从该床除去反应热。热气从反应器上部通出,通常借助于稳定区域,亦称为速度减小区域,它具有比流化床宽的直径和其中吸入气流中的微粒有机会下降回到所述床层。此外有利的是使用旋流分离器以从热气流中除去特细的颗粒。然后通过鼓风机或压缩机和一个或多个用于除去气体聚合热的换热器将气体正常地循环到该床。

除了通过冷却循环气体提供的冷却之外,优选的冷却所述床层的方法是将挥发性液体供料到该床以提供蒸发冷却作用,往往称为冷凝方式的工序。在这种情况下使用的挥发性液体可以是例如挥发的惰性液体,例如,具有3到8、优选4到6个碳原子的饱和烃。在单体或共聚单体本身是挥发性液体、或可以将单体或共聚单体冷凝以提供上述液体的情况中,这合适地可以将其供应到所述床层以提供蒸发冷却作用。在热的流化床中蒸发该挥发性液体以形成与流化气体混合的气体。如果该挥发性液体是单体或共聚单体,在该床中它会进行一些聚合反应。

然后从反应器如热循环气体的部分产生蒸发的液体，它进入循环回路的压缩/热交换部分。在热交换器中冷却该循环气体，如果气体被冷却至的温度在露点之下，那么液体会从气体中凝结。希望的是，将该液体连续地循环到所述流化床。将凝结液体以循环气体流中携带的液滴的方式循环到所述床层是可能的。这类方法描述于，例如EP-89691、U.S.4,543,399、WO-94/25495和U.S.5,352,749中。尤其优选的将所述液体循环到所述床层的方法是从循环气体流中分离该液体，然后将这些液体再注入所述床层中，优选使用在该床内产生液体微滴的方法。这类方法描述于WO-94/28032。

通过连续或半连续的添加本发明的催化剂组合物来催化发生在气体流化床中的聚合反应。可对该催化剂组合物进行预聚合步骤，例如，通过聚合少量的在液体惰性稀释剂中的烯烃单体来另外提供包括嵌入烯烃聚合物颗粒中的负载的催化剂颗粒的催化剂复合物。

通过在床内的催化剂组合物、负载的催化剂组合物或预聚合的催化剂组合物的流态化颗粒上聚合单体或单体的混合物来直接在流化床中生产聚合物。优选使用与所要求的聚合物相似的预聚物颗粒的床，并且通过在引入催化剂组合物、单体和任何在循环气体流中希望具有的其它气体之前用惰性气体或氮干燥来调节该床以实现聚合反应的启动，所述其它气体是如稀释气、氢链转移剂、或当以气相冷凝方式运行时的惰性可凝性气体。依照要求连续地或半连续地从该流化床排放生成的聚合物。

最适合于实践本发明的气相方法是将反应物连续供应到反应器的反应区域和从反应器的反应区域去除产物的连续方法，由此在宏观上在反应器的反应区域中提供稳定的环境。根据已知的方法通过暴露于减小的压力和任选高温(液化作用)下可以容易地重新获得产品。一般，气相方法的流化床在大于50℃、优选从60℃到110℃、更优选从70℃到110℃的温度下运转。

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

如前所述,在本发明内还可以包括多嵌段共聚物的官能化衍生物。实例包括金属化的聚合物,其中该金属是所使用的催化剂或链穿梭剂的残基;以及其进一步的衍生物,例如,金属化的聚合物与氧源的反应产物然后与水形成羟基封端的聚合物。在另一个实施方案中,添加足够的空气或其它的骤冷剂以裂解一些或所有的穿梭剂-聚合物键由此使至少一部分聚合物转变成羟基封端的聚合物。另外的实例包括由 $\beta$ -氢化物脱去和在所得的聚合物中的烯属不饱和形成的烯烃封端聚合物。

在本发明的一个实施方案中,可以通过马来化(与马来酐或它的同等物反应)、金属化(如与烷基锂反应剂,任选在路易斯碱、尤其胺如四甲基乙二胺的存在下)以官能化该多嵌段共聚物。官能化聚合物的方法是已知的,并且公开于例如USP5,543,458核其它处。

因为脱离反应器的基本上的部分聚合产物是用链穿梭剂封端的,因此进一步的官能化是相对容易的。在众所周知的化学反应如适合于其它的烷基铝、烷基镓、烷基锌、或烷基-族I化合物的那些反应中可以使用金属化的聚合物物质以形成胺-、羟基-、环氧基-、酮-、酯-、腈-、和其它的官能化的封端聚合物产物。适合的反应方法即适合于本发明使用的反应方法的实例描述于 Negishi, "Organometallics in Organic Synthesis",第1和2卷,(1980),和其它的有机金属和有机合成方面的标准教科书。

### 聚合物产物

利用所提供的方法,容易地制备新的聚合物,包括多嵌段共聚物。高度令人所需地,该聚合物是如下的互聚物,即包括在聚合形式的乙烯中具有以存在超分支和其它高结晶度聚乙烯的片段为特征的片段嵌段。

认为本发明的多嵌段共聚物的特征为在聚合物链内存在有区别的嵌段,它具有结晶和无定形性质。在本发明互聚物中上述有区别的嵌段的存在可以通过独特的TREF洗脱曲线以及ATREF或其它的标准分析技术来识别。

在本发明的不同实施方案中,除非另有说明,本发明的聚合物优

选具有130J/g或更小的熔化热,至少50重量%、优选至少90%的乙烯含量(即-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>聚合物片段),小于-25℃、更优选小于-30℃的玻璃化转变温度T<sub>g</sub>,和/或一个且仅仅一个T<sub>m</sub>。

另外,本发明的聚合物可以具有0.01到2000克/10分钟、优选从0.01到1000克/分钟、更优选从0.01到500克/10分钟、和尤其从0.01到100克/10分钟的熔化指数I<sub>2</sub>。所需地,本发明的聚合物可以具有1,000克/摩尔到5,000,000克/摩尔、优选从1000克/摩尔到1,000,000、更优选从10000克/摩尔到500,000克/摩尔、和尤其从10,000克/摩尔到300,000克/摩尔的分子量M<sub>w</sub>。本发明的聚合物的密度可以是0.80到0.99g/cm<sup>3</sup>和优选对于包含乙烯的聚合物来说是从0.85g/cm<sup>3</sup>到0.97g/cm<sup>3</sup>。

此外,可以使用影响嵌段度或含量的方法来制备本发明的聚合物。也就是说可以通过控制催化剂与穿梭剂的比值和类型以及聚合的温度、和其它聚合变量来改变分支数目和每个聚合物嵌段或片段的长度。发现这个现象的一个令人惊讶的益处是增加了嵌段度,改进了所得聚合物的光学性质、撕裂强度,和高温恢复性质。尤其,随着聚合物中嵌段平均数的增加,透明度、撕裂强度、和高温恢复性质增加的同时减少了浊度。通过挑选具有所要求的链转移能力(高速度的穿梭与低量的链终止)的穿梭剂和催化剂组合,有效地抑制可其它形式的聚合物终止。因此在本发明的聚合中观察到即使有也很少的β-氢化物脱去,并且所得的结晶嵌段是高度地、或基本上完全的线性,具有很少或几乎没有的长链分支。

本发明的另一个令人惊讶的益处是可以有选择地制备其中链端是高度结晶的聚合物。在某些应用中,用无定形嵌段终止的聚合物的相对量的减少降低了对结晶区域的分子间削弱的影响。这个结果可以通过选择对氢或其它的端链剂具有合适响应的链穿梭剂和催化剂来获得。具体地说,如果生产高度结晶聚合物的催化剂(如通过利用氢)比产生较少结晶聚合物片段的催化剂(如通过链移动或长链支化聚合物的形成)更易受到链终止,则高度结晶聚合物片段会优先聚集在聚合物的端部。不仅是产生结晶的端基,而且刚一终止,高度结晶聚合物形成的催化剂位置就再一次可用于聚合物形成的再起始。因此起初形成的聚合物是另一个高度结晶聚合物片段。因此,所得的多嵌段共聚物的两

端优先是高度结晶的。

本发明使用的有效配方的另外的组分包括其量不降低合成组合物的性质的各种其它组分。这些组分包括，但是不局限于，活化剂如氧化钙或氧化镁；脂肪酸如硬脂酸和其盐；填料和增强剂如碳酸钙或碳酸镁、二氧化硅和硅酸铝；增塑剂如二羧酸类的二烷基酯；抗降解剂；软化剂；蜡；和颜料。

### 应用和最终运用

本发明的聚合物可有效的用于各种常规的热塑性材料的制造过程来生产有效的产品，包括：含有至少一个薄膜层的物品，如单层薄膜，或通过铸塑、吹制、压延、或挤压涂布方法制备的在多层薄膜中的至少一层；模制品，如吹塑的、注塑的或滚塑的制品；压出制品；纤维；和织物或无纺布。包括本发明聚合物的热塑性组合物包括与其它天然或合成聚合物、添加剂、增强剂、阻燃剂、抗氧化剂、稳定剂、着色剂、膨胀剂、交联剂、发泡剂、和增塑剂的混合物。特殊的应用是多组分纤维如芯/外壳纤维，它具有至少部分包括本发明一种或多种聚合物的外表面层。

可以由本发明的聚合物或混合物制备的纤维包括人造纤维、短麻屑、多组分的外壳/芯、加捻的丝和单丝。适合的纤维成型方法包括纺粘的、熔喷方法，如公开于USP的4,430,563、4,663,220、4,668,566、和4,322,027；凝纺纤维，如公开于USP4,413,110；织物和无纺布，如公开于USP3,485,706，或由上述纤维制成的结构，包括与其它的纤维如聚酯、尼龙或棉花的混合物；热成型制品；挤压型材，包括型材压出制品和共压出制品；压延制品；和拉伸的、加捻的、或蜷曲的纱或纤维。此处描述的新的聚合物还可用于线和绳涂渍操作，以及用于真空成型的板挤压工序；和成型模制品，包括通过利用注塑、吹塑过程、或滚塑法。还可以使用常规的聚烯烃处理技术将包括本发明的组合物制造成如那些早先叙述的加工制品，聚烯烃处理技术是聚烯烃加工领域技术人员所熟知的。

还可以使用包括上述的本发明聚合物或配方来形成分散体系(含水的和无水的)。还可以形成包括本发明聚合物的发泡泡沫体，如公开在

于2004年8月25日提交的PCT申请No.2004/027593中。还可以通过任何已知的方法如通过利用过氧化物、电子束、硅烷、叠氮化物、或其它交联方法来交联该聚合物。还可以如通过接枝(例如通过利用马来酐(MAH)、硅烷、或其它的接枝剂)、卤化、胺化、磺化、或其它的化学改性法来化学改性该聚合物。

可以将添加剂和助剂包括在任何包括本发明聚合物的配方内。适合的添加剂包括填料,如有机或无机颗粒,包括粘土、滑石、炭黑、二氧化钛、沸石、金属粉末,有机或无机纤维,包括碳纤维、氮化硅纤维、钢线或网丝、和尼龙或聚酯绳索、纳米尺寸的颗粒、粘土、等等;增粘剂、增量油(oil extender),包括石蜡或环烷油;和其它的天然和合成聚合物,包括本发明的其它聚合物。

与本发明聚合物共混的适合的聚合物包括热塑性的和非热塑性聚合物,包括天然和合成聚合物。用于共混的典型的聚合物包括聚丙烯,(冲击改性的聚丙烯、等规聚丙烯、无规立构聚丙烯、和无规乙烯/丙烯共聚物);各种类型的聚乙烯,包括高压,自由基LDPE,齐格勒纳塔LLDPE,茂金属PE,包括多反应器PE(齐格勒-纳塔PE和茂金属PE的“反应堆内”混合物,如公开于USP的6,545,088、6,538,070、6,566,446、5,844,045、5,869,575、和6,448,341的产物),乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)、乙烯/乙烯醇共聚物、聚苯乙烯、冲击改性的聚苯乙烯、ABS、苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物和其氢化衍生物(SBS和SEBS)、和热塑性聚氨酯。可以使用均匀的聚合物如烯烃塑性体和弹性体,乙烯和丙烯-基共聚物(例如得自Dow Chemical Company的以商标VERSIFY™获得的聚合物和得自ExxonMobil的VISTAMAXX™)作为包括本发明聚合物的混合物中的组分。

上述产物的适合的最终运用包括弹性薄膜和纤维;柔软触感的商品、如牙刷把手和用具把手;垫圈和型材;粘合剂(包括热熔性粘合剂和压敏粘合剂);鞋(包括掌和鞋衬);汽车内部元件与型材;泡沫体商品(双启闭元件);其它的热塑性聚合物如高密度聚乙烯、等规聚丙烯、或其它烯烃聚合物的冲击改性剂;涂层织物;软管;管;挡风雨条;套的衬垫;地板;和润滑剂的粘度指数改性剂,亦称倾点改性剂。

在本发明高度希望的实施方案中,热塑性组合物包括热塑性母体

聚合物、尤其等规聚丙烯，和根据本发明的乙烯与可共聚共聚单体的弹性体多嵌段共聚物，所述组合物独特地能够形成具有以芯-壳形式的硬结晶的或半晶状的嵌段，所述芯由软或弹性体嵌段围绕，所述软或弹性体嵌段形成在硬聚合物的封闭晶域周围的“壳”。通过在热熔化合或共混期间产生的作用力形成这些颗粒并将它们分散在母体聚合物内。认为这个高度希望的形态是由于多嵌段共聚物的独特的物理特性产生的，所述多嵌段共聚物由于热力学的作用力能够在熔融过程中使该多嵌段共聚物的相容的聚合物区域如母体和高共聚单体含量的弹性体区域自我组合。认为在化合期间的剪切力产生由弹性体围绕的母体聚合物的分离区域。刚一固化这些区域就变成包入聚合母体中的封闭弹性体颗粒。

尤其希望的混合物是热塑性聚烯烃共混物(TPO)、热塑性弹性体共混物(TPE)、热塑性硫化橡胶(vulcanisites)(TPV)和苯乙烯聚合物的共混物。TPE和TPV共混物可以通过将本发明的多嵌段聚合物，包括其官能化或不饱和衍生物，与任意的橡胶，包括常规的嵌段共聚物、尤其SBS嵌段共聚物，和任选的交联或硫化剂共混来制备。TPO共混物一般是通过将本发明的多嵌段共聚物与聚烯烃、和任选交联或硫化剂共混来制备的。上述共混物可以用于形成模制品，和任选交联所得的模制品。使用不同组分的一个类似的方法已经早先公开于USP6,797,779中。

用于本申请的适合的常规嵌段共聚物令人希望地具有10到135、更优选25到100、和最优选30到80的门尼粘度(ML 1+4@100°C)。适合的聚烯烃尤其包括线性或低密度聚乙烯、聚丙烯(包括无规立构的、全同立构的、间规立构的和其冲击改性形式)和聚(4-甲基-1-戊烯)。适合的苯乙烯聚合物包括聚苯乙烯、橡胶改性的聚苯乙烯(HIPS)、苯乙烯/丙烯腈共聚物(SAN)、橡胶改性的SAN(ABS或AES)和苯乙烯马来酐共聚物。

可以通过在一个或两个组分的熔点附近或以上的温度混合或捏和各自的组分来制备这些共混物。对于大部分的多嵌段共聚物，这个温度可以是130°C以上、大多数一般145°C以上、和最优选150°C以上。可以使用能够达到所要求的温度和熔融塑化该混合物的一般的聚合物混合或捏和设备。这些设备包括磨机、捏和机、挤出机(单螺杆和双螺杆)、

密闭式混炼器、压延机、等等。混合顺序和方法可以取决于最终组合物。可以同时使用密闭式间歇混炼机和连续式混合机，如密闭式混炼器后接粉碎混合机，接着是挤出机。一般，TPE或TPV组合物与TPO组合物相比具有较高的可交联聚合物(一般包含不饱和的常规嵌段共聚物)的装料。通常，对于TPE和TPV组合物来说，嵌段共聚物与多嵌段共聚物的重量比可以是约90:10到10:90、更优选80:20到20:80、和最优选75:25到25:75。对于TPO应用来说，多嵌段共聚物与聚烯烃的重量比可以是约49:51到约5:95、更优选35:65到约10:90。对于改性的苯乙烯聚合物应用来说，多嵌段共聚物与聚烯烃的重量比也可以是约49:51到约5:95、更优选35:65到约10:90。可以通过改变各个组分的粘度比来改变这个比值。曾有值得借鉴的文献举例说明了通过改变混合物组分的粘度比来改变相位连续性的方法，如有必要本领域技术人员可以参考。

该共混组合物可以包含加工油类、增塑剂、和加工助剂。橡胶加工油类具有确定的ASTM编号，并且石蜡的、环烷的或芳香族的加工油类全部适合使用。通常每100份总聚合物使用0到150份、更优选0到100份、和最优选0到50份的油。较高量的油可以有助于改进所得产品的加工而以一些物理特性为代价。另外的加工助剂包括常规的蜡，脂肪酸盐、如硬脂酸钙或硬脂酸锌，(聚)醇包括乙二醇，(聚)醇醚、包括乙二醇醚，(聚)酯、包括(聚)乙二醇酯，和其金属盐、尤其族1或2金属或锌盐衍生物。

众所周知，非氢化橡胶，如包括丁二烯或异戊二烯的聚合形式，包括嵌段共聚物(在下文的二烯橡胶)的那些非氢化橡胶，与大部分或高度饱和的橡胶相比，具有对UV、臭氧、和氧化作用低的抵抗力。在一些应用如由包含较高浓度二烯烃基橡胶的组合物制成的轮胎中，公知的是与抗臭氧剂和抗氧化剂一起引入炭黑以改进橡胶稳定性。根据本发明的、具有很低量的不饱和部分的多嵌段共聚物发现有作为保护面层(涂敷的、共挤出的或层压的)或作为粘附于由常规的二烯烃弹性体改性的聚合组合物形成的制品上的不受天气影响的薄膜的特殊应用。

对于常规的TPO、TPV、和TPE应用，炭黑是用于紫外线吸收和稳定化性质的选择添加剂。炭黑的典型实例包括ASTM N110、N121、N220、N231、N234、N242、N293、N299、S315、N326、N330、M332、

N339、N343、N347、N351、N358、N375、N539、N550、N582、N630、N642、N650、N683、N754、N762、N765、N774、N787、N907、N908、N990和N991。这些炭黑具有9到145g/kg的碘吸收范围和10到150cm<sup>3</sup>/100g的平均孔隙体积。通常，在成本条件允许的程度内使用较小粒径的炭黑。对于许多上述应用，本发明的多嵌段共聚物和其混合物需要很少或没有炭黑，由此使得相当多方案自由包括选择性的颜料或根本没有颜料。与车辆颜色相符的多色的一个轮胎或多个轮胎是一个可能性。

包括本发明的热塑性混合物的组合物还可以包含普通技术的橡胶化学家所公知的抗臭氧剂或抗氧化剂。抗臭氧剂可以是物理的保护剂如含蜡的材料，它们处于表面并且保护这部分免于受到氧或臭氧的损坏，或者它们可以是与氧或臭氧起反应的化学保护剂。合适的化学保护剂包括苯乙烯酚、丁基化辛基苯酚、丁基化的二(二甲基苄基)苯酚、对苯二胺、对甲酚和二聚环戊二烯(DCPD)的丁基化反应产物、多酚抗氧化剂、对苯二酚衍生物、喹啉、二苯撑抗氧化剂、硫酯抗氧化剂及其混合物。上述产物的一些典型的商品名称是Wingstay™ S抗氧化剂、Polystay™ 100抗氧化剂、Polystay™ 100AZ抗氧化剂、Polystay™ 200抗氧化剂、Wingstay™ L抗氧化剂、Wingstay™ LHLS抗氧化剂、Wingstay™ K抗氧化剂、Wingstay™ 29抗氧化剂、Wingstay™ SN-1抗氧化剂、和Irganox™抗氧化剂。在一些应用中，使用的抗氧化剂和抗臭氧剂优选是不污染的和不移位的。

为了提供另外的稳定性以防紫外辐射，受阻胺光稳定剂(HALS)和UV吸收剂可以同时使用。适合的实例包括Tinuvin™ 123、Tinuvin™ 144、Tinuvin™ 622、Tinuvin™ 765、Tinuvin™ 770、和Tinuvin™ 780，得自Ciba Specialty Chemicals；以及Chemisorb™ T944，得自Cytex Plastics, Houston TX, USA。为了实现优良的表面质量，可以另外包括路易斯酸和HALS化合物，如公开于USP 6,051,681中。

对一些组合物，可以使用另外的混合法来预分散抗氧化剂、抗臭氧剂、炭黑、UV吸收剂、和/或光稳定剂以形成母料，随后形成共混聚合物。

此处使用的适合的交联剂(也称为固化或硫化剂)包括硫基、过氧化

物基、或酚基化合物。在本领域中已经发现了上述材料的实例，它们包括在USP的：3,758,643、3,806,558、5,051,478、4,104,210、4,130,535、4,202,801、4,271,049、4,340,684、4,250,273、4,927,882、4,311,628和5,248,729中

当使用硫基固化剂时，也可以使用促进剂和固化活性剂。促进剂用来控制动态硫化所需要的时间和/或温度并且用来改进所得的交联制品的性质。在一个实施方案中，使用单一促进剂或主促进剂。以总组合物的重量为基础可以以约0.5到约4、优选约0.8到约1.5 phr的总量使用一种或多种主促进剂。在另一个实施方案中，为了活化和改进固化制品的性质，可以使用主促进剂和助促进剂的混合物，其中助促进剂以较小量使用，如约0.05到约3 phr。通常几种促进剂并用产生的制品具有比使用单一促进剂产生的制品好一些的性质。另外，可以使用延迟作用促进剂，它不受常态过程温度的影响而仍然在普通的硫化温度下产生满意的固化。也可以使用硫化阻滞剂。可用于本发明的适合的促进剂的类型是胺、二硫化物、胍、硫脲、噻唑、秋兰姆、亚磺酰胺、二硫代氨基甲酸盐和黄酸盐。优选主促进剂是亚磺酰胺。如果使用助促进剂，该助促进剂优选是胍、二硫代氨基甲酸盐（dithiocarbamate）或秋兰姆化合物。还可以使用某些加工助剂和硫化活性剂如硬脂酸和ZnO。当使用过氧化物基固化剂时，可以混合使用辅活化剂或辅剂。适合的辅剂尤其包括三丙烯酸三羟甲基丙脂(TMPTA)、三甲基丙烯酸三羟甲基丙脂(TMPTMA)、氰脲酸三烯丙酯(TAC)、异氰脲酸三烯丙酯(TAIC)。过氧化物交联剂和用来部分或完成动态硫化的任意辅剂的使用是本领域已知的并且公开于例如出版物："Peroxide Vulcanization of Elastomer"，第74卷，第3期，2001年7月-8月。

当包含多嵌段共聚物的组合物至少部分交联时，可以通过将组合物溶解于溶剂中到指定的时间并且计算凝胶或不可提取组分的百分比来调整交联度。凝胶百分比通常随着交联量的增加而增加。对于根据本发明的固化制品，凝胶量百分比令人希望地是5到100%。

应该相信，与现有技术的组合物相比，由于更低的熔融粘度，本发明的多嵌段共聚物和其混合物具有改进的加工性能。因此，该组合物或混合物显示了改进的表面状况，尤其当制造成模制或挤压制品时。

同时, 本发明的组合物和其混合物独特地具有改进的熔融强度性质, 因此允许本发明的多嵌段共聚物和其混合物、尤其TPO混合物有效地用于泡沫体和热成型应用中, 在那些应用中熔融强度目前不是足够的。

根据本发明的热塑性组合物还可以包含有机或无机填料或其它的添加剂如淀粉、滑石、碳酸钙、玻璃纤维、聚合纤维(包括尼龙、人造丝、棉花、聚酯和聚芳酰胺)、金属纤维、薄片或颗粒, 可膨胀的层状硅酸盐、磷酸盐或碳酸酯, 如粘土、云母、二氧化硅、矾土、铝硅酸盐或磷铝酸盐、碳须晶、碳纤维、纳米颗粒包括纳米管、硅灰石、石墨、沸石, 和陶瓷, 如金刚砂、氮化硅或二氧化钛。为了更好的填料结合, 还可以使用硅烷基的或其它的偶联剂。

包括上述混合物的本发明的热塑性组合物可以通过常规的模制方法如注塑、挤压模塑、热成型、冷凝模塑、覆盖模压、夹物模压、吹塑、和其它的方法进行加工。可以通过浇铸或拉幅方法, 包括吹塑薄膜方法, 来生产包括多层薄膜的薄膜。

## 测试方法

在上述特性化公开内容和后述的实施例中, 使用下列分析法:

### 标准CRYSTAF方法

使用购自PolymerChar, Valencia, Spain的CRYSTAF 200单元通过结晶分析分馏法(CRYSTAF)测定支化分布。将样品在160°C溶于1,2,4-三氯苯(0.66mg/ml)达1 hr并且在95°C稳定45分钟。以0.2°C/min的冷却速率将样品温度从95到30°C的范围。红外探测器用来测量聚合物溶液的浓度。温度降低的同时在聚合物结晶时测量累积溶解浓度。累积剖面的分析导数反映了聚合物的短链支化分布。

通过包括在CRYSTAF软件(版本2001.b, PolymerChar, Valencia, Spain)内的峰值分析模数确定CRYSTAF峰值温度和面积。找到惯例的CRYSTAF峰值以 $dW/dT$ 确定最大峰值温度并确定在大量的正偏移之间的面积, 所述偏移发生在导数曲线中确定的峰值的两个边上。为了计算CRYSTAF曲线, 优选的工艺参数是具有70°C的温度限制和超过0.1温度限制和低于0.3温度限制的平滑参数。

### DSC标准方法

使用配备有RCS冷却配件和自动取样器的TAI型号Q1000 DSC来测定差示扫描量热法的结果。使用50 ml/min的压缩氮气吹洗气流。将样品压成薄膜并且在压力机中在约175°C融化，然后用空气冷却到室温(25°C)。然后将3-10 mg的材料切成6毫米直径的圆盘，将它准确地称重、放入轻铝盘(大约50毫克)中，然后卷曲封闭。使用下列温度分布线研究样品的热性能。迅速地将样品加热到180°C并且保持等温3分钟以除去任何以前的热过程的影响。然后将样品以10°C/min的冷却速率冷却到-40°C并保持在-40°C达3分钟。然后将样品以10°C/min加热到150°C。记录冷却和第二加热曲线。

根据在-30°C和熔融结束之间绘制的线性基线以热流率(W/g)测量DSC熔融峰作为最大值。使用线性基线按照在-30°C和熔融结束之间的熔化曲线下面的面积测量熔化热。

#### 抗磨性

根据ISO 4649在挤压模制板上测量抗磨性。记录3次测量的平均值。这次测试的板是6.4毫米厚并且是它使用热压机(Carver 型号#4095-4PR1001R)挤压模制的。将球粒放置在聚四氟乙烯片材之间，在190°C和55 psi(380kPa)下加热3分钟，随后在1.3 MPa下3分钟、然后在2.6MPa下3分钟。然后在压力机中用流动冷水在1.3MPa下冷却该板1分钟和为测试移去该板。

#### GPC方法

凝胶渗透色谱系统由Polymer Laboratories Model PL-210或者Polymer Laboratories Model PL-220仪器组成。在140°C下运转柱和转盘室。使用三个Polymer Laboratories 10-微米混合-B柱。溶剂是1,2,4-三氯苯。以0.1克聚合物在50毫升溶剂中的浓度制备样品，所述溶剂包含200 ppm的丁基化羟基甲苯(BHT)。通过在160°C轻轻地搅拌2小时来制备样品。使用的注射体积是100微升和流速是1.0毫升/分钟。

GPC 柱设置的校准是用具有分子量 580 到 8,400,000 的 21 窄分子量分布聚苯乙烯标准进行的，该聚苯乙烯被布置在 6 个“鸡尾酒(cocktail)”混合物中的，所述混合物在单独的分子量之间具有至少十倍的差别。该聚苯乙烯标准购自 Polymer Laboratories (Shropshire,UK)。对于分子量等于或大于 1,000,000，以在 50 毫升溶剂中 0.025 克来制备

该聚苯乙烯标准；而对于分子量小于 1,000,000，以在 50 毫升溶剂中 0.05 克来制备该聚苯乙烯标准。将该聚苯乙烯标准在 80℃溶解并和缓地搅拌 30 分钟。首先运行窄标准混合物并按照渐减的最高分子量组分的次序以最小化降解。使用下列公式(如描写于 Williams 和 Ward, J. Polym. Sci., Polym. Lett., 6, 621 (1968))将聚苯乙烯标准峰值分子量转换为聚乙烯分子量： $M_{\text{聚乙烯}} = 0.431(M_{\text{聚苯乙烯}})$

使用viscotek TriSEC软件版本3.0进行聚乙烯等效分子量计算。

### 压缩变形

根据ASTM D 395测量压缩变形。通过堆积3.2 mm、2.0 mm、和 0.25mm厚度的25.4 mm直径圆盘直到达到12.7 mm的总厚度来制备样品。所述盘是从用热压机在下列条件下模制的12.7 cm×12.7 cm的挤压模制板上切下的：在190℃下零压力达3 min，然后在190℃下86 MPa达2min，接着在86 MPa下用冷流水冷却压机内部。

### 密度

根据ASTM D 1928制备用于密度测定的样品。使用ASTM D792，方法B在一个小时的样品挤压内进行测量。

### 弯曲/割线模量/储能模量

使用ASTM D 1928将样品挤压模制。根据ASTM D-790测量弯曲和 2%割线模量。根据ASTM D 5026-01或等效的方法测量储能模量。

### 光学性质

使用热压机(Carver Model #4095-4PR1001R)挤压模制0.4 mm厚的薄膜。在聚四氟乙烯片材之间放置球粒，在190℃和55 psi(380 kPa)下加热3 min，随后在1.3 MPa下3 min，然后在2.6 MPa下3 min。然后在压机中用冷流水在1.3 MPa下冷却薄膜1 min。挤压模制的薄膜用于光学测量、拉伸性能、恢复、和应力松弛。

使用如在ASTM D 1746说明的BYK Gardner Haze-gard测量透明度。

使用如在ASTM D-2457中说明的BYK Gardner Glossmeter Microgloss 45°测量45°光泽。

使用根据ASTM D 1003方法A的BYK Gardner Haze-gard测量内部浊度。将矿物油施加到薄膜表面以去除表面擦伤。

### 机械性能-拉伸、滞后、和抗撕破

使用ASTM D 1708微张力样本测量在单轴向拉伸中的应力-应变性能。用Instron在21℃下以500% min<sup>-1</sup>拉伸样品。根据5个试样平均数记录拉伸强度和断裂伸长。

使用ASTM D 1708微张力试样在Instron™仪器上根据循环载荷100%和300%张力测定100%和300%滞后。在21℃下以267% min<sup>-1</sup>加载和卸载样品达3个循环。使用环境试验腔室进行在300%和80℃下的循环实验。在80℃的实验中，使得样品在测试之前在测试温度下平衡45分钟。在21℃、300%张力循环实验中，记录在150%张力下从第一次卸载循环缩进的应力。使用在恢复到基线的负载下的张力从第一个卸载循环计算所有实验的恢复率。恢复率定义如下：

$$\% \text{恢复} = \frac{\epsilon_f - \epsilon_s}{\epsilon_f} \times 100$$

其中 $\epsilon_f$ 是循环载荷获取的张力而 $\epsilon_s$ 是在第一卸载循环期间负载恢复到基线的张力。

使用配备有环境试验腔室的Instron™仪器在50%张力和37℃下达12小时来测量应力松弛。样板几何尺寸是76mm x 25mm x 0.4 mm。在环境试验腔室中在37℃平衡45min之后，将样品以333% min<sup>-1</sup>拉伸到50%张力。记录与12小时时间有关的应力。在12时间之后使用下列化学式计算应力松弛%：

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

其中 $L_0$ 是在50%张力下在0时间下的负载，而 $L_{12}$ 是在12小时之后在50%张力的负载。

在具有0.88 g/cc或更小密度的样品上使用Instron™仪器进行拉伸缺口抗撕破实验。将由具有2 mm缺口的76 mm x 13 mm x 0.4 mm样板部分组成的几何结构在试样长度的一半切成样品。在508 mm min<sup>-1</sup>下在21℃下拉伸样品直到它断裂。按照在应力伸长曲线直到最大负载的张力之下的面积来计算抗撕破能力。记录至少3个试样的平均值。

### TMA

在30mm直径 x 3.3mm厚的挤压模制盘上进行热力学分析(穿透温

度), 所述盘是在180℃和10 MPa模塑压力下达5分钟然后空气淬火形成的。使用的仪器是TMA 7, 该牌号可以从Perkin-Elmer获得。在这次测试中, 将具有1.5 mm圆尖端的探针(P/N N519-0416)用1N作用力应用到样品盘的表面。以5℃/min使温度从25℃升高。测量与温度有关的探针穿透深度。当探针已经穿透样品1mm时结束实验。

### **DMA**

在挤压模制盘上测量动态力学分析(DMA), 所述盘是在热压机中在180℃且10 MPa压力下达5分钟然后以90℃/min在压机中水冷却而形成的。使用配备有用于扭转测试的复式悬臂夹具的、ARES控制的张力流变仪(TA仪器)进行测试。

将1.5mm板挤压并切成32x12mm尺寸的条。在分隔10mm(抓手(grip)间距 $\Delta L$ )和受到-100℃到200℃的连续温阶(每阶5℃)的夹具之间的两头夹紧样品。在每个温度下以10 rad/s的角频率测量扭转模量 $G'$ , 应变幅度保持在0.1%和4%之间以保证足够的转矩而且测量保持在线性范围。

保持10g初始静力(自动-张力模式)以防止当热膨胀发生时样品中的松弛。因此, 抓手间距 $\Delta L$ 随着温度增加, 尤其超过聚合物样本熔融或软化点。在最高温度或当在夹具之间的间隙达到65 mm时停止测试。

### **球粒粘连强度 (blocking strength)**

将球粒(150 g)输入2"(5 cm)直径的空心圆筒中, 它是由通过软管夹保持在一起的两半部分组成的。将2.75 lb(1.25 kg)的负载在45℃下应用于圆筒中的球粒达3天。在3天之后, 将球粒松散地合并到筒形闭塞中。从成型体去除该闭塞并且使用Instron仪器通过加载受压的嵌段球粒圆筒测量将断裂圆筒成球粒所需的压缩力来测量球粒粘连力。

### **熔融指数**

根据ASTM D 1238在190℃/2.16 kg的条件下测量熔融指数或 $I_2$ 。此外根据ASTM D 1238在190℃/10 kg的条件下测量熔融指数或 $I_{10}$ 。

### **ATREF**

根据在USP 4,798,081中描述的方法进行分析升温洗脱分级(ATREF)分析。将要分析的组合物溶于三氯苯并使它在包含惰性载体(不锈钢粒)的柱中通过以0.1℃/min冷却速率慢慢降低温度到20℃进行

结晶。该柱具有红外探测器。然后将洗脱溶剂(三氯苯)的温度以 $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从 $20^{\circ}\text{C}$ 缓增到 $120^{\circ}\text{C}$ 而从该柱洗脱结晶的聚合物样本来产生ATREF色谱曲线。

### 通过TREF的聚合物分级

通过将15-20 g的聚合物溶解于2公升的1,2,4-三氯苯(TCB)并在 $160^{\circ}\text{C}$ 下搅拌4小时来进行大规模的TREF分级。通过15 psig(100kPa)氮将聚合物溶液压在3寸×4英尺(7.6cm×12cm)的钢柱上,所述钢柱用下述混合物填充:30-40目(600-425微米)球状的、工业品质的玻璃珠(得自Potters Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801)与不锈钢的、 $0.028''$ (0.7mm)直径的钢丝粒(得自Pellets, Inc. 63Industrial Drive, North Tonawanda, NY, 14120)的60:40(v:v)的混合物。将柱浸在起初设置到 $160^{\circ}\text{C}$ 的热控制的油套中。首先将该柱弹道学地(ballistically)冷却到 $125^{\circ}\text{C}$ ,然后以每分钟 $0.04^{\circ}\text{C}$ 慢慢冷却到 $20^{\circ}\text{C}$ 并且保持一个小时。然后以大约65 ml/min引入新鲜的TCB而温度以 $0.167^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 增加。

从制备的TREF柱将大约2000 ml的部分洗脱液收集在16台、加热的馏分收集器中。使用旋转蒸发器浓缩在每个级分中的聚合物直到约50到100 ml的聚合物溶液残留物。在加入过量甲醇、过滤和漂洗(包括最后的漂洗近似300-500 ml甲醇)之前使得浓溶液维持原状整夜。在3台真空协助的过滤工段上使用5.0微米聚四氟乙烯涂布的滤纸(得自Osmonics Inc., Cat#Z50WP04750)进行过滤步骤。将滤清部分在 $60^{\circ}\text{C}$ 的真空炉中干燥整夜并且在进一步的测试之前在分析天平上称重。

### $^{13}\text{C}$ NMR分析

通过将3g的四氯乙烷- $\text{d}^2$ /邻二氯苯的50/50混合物添加到在10 mmNMR管中的0.4 g样本中而制得样品。通过将该管和它的内含物加热到 $150^{\circ}\text{C}$ 来溶解和均匀化样品。使用JEOL Eclipse™ 400MHz光谱仪或Varian Unity Plus™ 400MHz光谱仪收集数据,相当于100.5 MHz的 $^{13}\text{C}$ 共振频率。每数据文件使用具有6秒脉冲重复延迟的4000瞬时获得该数据。为了实现用于定量分析的最小信号至噪音,将多种数据文件积累在一起。谱宽是25,000 Hz,具有32K数据点的最小文件大小。在宽的波段探针中在 $130^{\circ}\text{C}$ 下分析样品。使用Randall的三合一方法(Randall,J.C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317(1989)测定共聚单体的

结合。

### 原子力显微术(AFM)

使用具有在-80℃下运转的FC冷却室的Leica UCT™切片机从样品材料中收集切片。使用金刚石刀将所有的试样材料切到120 nm的厚度。将切片放在新近裂解的云母表面，并且安装在具有双碳带的标准AFM试样金属支撑盘上。使用DI NanoScope IV™多模式AFM以具有相位检波的轻敲模式检查该切片。在所有的实验中使用纳米-检测器尖头。

### 具体的实施方案

本发明的下列具体的实施方案和其结合是尤其希望的，并且为了提供后附权利要求的详细内容在此描述下列实施方案。

1. 一种组合物，包括由结合下列物质产生的混合物或反应产物：

(A) 第一烯烃聚合催化剂，

(B) 第二烯烃聚合催化剂，其能够制备具有与由催化剂(A)在等效聚合条件下制备的聚合物不同化学或物理特性的聚合物，

催化剂(A)或催化剂(B)中的至少一种能够通过链移动或就地形成的烯属聚合物链的再并入形成支化聚合物，和

(C)链穿梭剂。

2. 一种组合物，包括由结合下列物质产生的混合物或反应产物：

(A)能够通过乙烯聚合形成高度结晶乙烯均聚物的第一烯烃聚合催化剂；

(B)在刚一聚合就能够通过链移动或就地形成的烯属聚合物链的再并入形成支化聚合物的第二烯烃聚合催化剂，和

(C)链穿梭剂。

3. 一种制备高分子量、多嵌段共聚物的方法，所述方法包括在加成聚合条件之下将乙烯与如下组合物接触，所述组合物包括：

由结合下列物质产生的混合物或反应产物：

(A)第一烯烃聚合催化剂，

(B)第二烯烃聚合催化剂，它能够制备具有与由催化剂(A)在等效聚合条件下制备的聚合物不同化学或物理特性的聚合物，

催化剂(A)或催化剂(B)中的至少一种能够通过链移动或就地形成的烯属聚合物链的再并入形成支化聚合物, 和

(C)链穿梭剂。

4. 一种制备高分子量、多嵌段共聚物的方法, 所述方法包括在加成聚合条件之下将乙烯与如下组合物接触, 所述组合物包括:

由结合下列物质产生的混合物或反应产物:

(A)能够通过乙烯聚合形成高度结晶乙烯均聚物的第一烯烃聚合催化剂;

(B)在刚一聚合就能够通过链移动或就地形成的烯属聚合物链的再并入形成支化聚合物的第二烯烃聚合催化剂, 和

(C)链穿梭剂。

5. 一种由如下反应混合物形成的多嵌段共聚物, 所述反应混合物基本上由作为加成可共聚单体的乙烯组成, 所述共聚物包含其中支化指数不同的两个或更多的片段或嵌段, 所述共聚物具有小于3.0的分子量分布 $M_w/M_n$ 。

6. 一种由如下反应混合物形成的多嵌段共聚物, 所述反应混合物基本上由作为加成可共聚单体的乙烯组成, 所述共聚物包含其中支化指数不同的两个或更多的片段或嵌段。

7. 根据实施方案6所述的多嵌段共聚物, 它具有小于3.0的分子量分布 $M_w/M_n$ 。

8. 一种根据实施方案5-7任一所述的多嵌段共聚物的官能化衍生物。

9. 一种根据实施方案5-7任一所述的聚合物的交联衍生物。

10. 一种根据实施方案8所述的聚合物的交联衍生物。

11. 一种根据实施方案5-7任一所述的聚合物、或可通过实施方案3或4所述方法制备的聚合物、或者一种包括上述聚合物的组合物, 所述聚合物或组合物是薄膜、多层薄膜的至少一层、层压制品的至少一层、泡沫制品、纤维、无纺布、注塑制品、吹塑制品、滚塑制品、或粘合剂的形式。

12. 一种根据实施方案8所述的聚合物、或者一种包括上述聚合物的组合物, 所述聚合物或组合物是薄膜、多层薄膜的至少一层、层压

制品的至少一层、泡沫制品、纤维、无纺布、注塑制品、吹塑制品、滚塑制品、或粘合剂的形式。

13. 一种根据实施方案9所述的聚合物、或者一种包括上述聚合物的组合物，所述聚合物或组合物是薄膜、多层薄膜的至少一层、层压制品的至少一层、泡沫制品、纤维、无纺布、注塑制品、吹塑制品、滚塑制品、或粘合剂的形式。

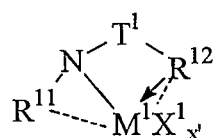
14. 一种根据实施方案10所述的聚合物、或者一种包括上述聚合物的组合物，所述聚合物或组合物是薄膜、多层薄膜的至少一层、层压制品的至少一层、泡沫制品、纤维、无纺布、注塑制品、吹塑制品、滚塑制品、或粘合剂的形式。

15. 根据实施方案1或2所述的组合物，其中所述穿梭剂是三烷基铝或二烷基锌化合物，其在每个烃基中包含1到12个碳。

16. 根据实施方案15所述的组合物，其中所述穿梭剂是三乙基铝或二乙基锌。

17. 根据实施方案1或2所述的组合物，其中所述催化剂(A)包括如下的络合物，所述络合物包括选自元素周期表族4-8的过渡金属和一个或多个离域的、 $\pi$ -键合的配位体或多价的路易斯碱配位体。

18. 根据实施方案17所述的组合物，其中催化剂(A)符合下式：



其中：

$R^{11}$ 选自烷基、环烷基、杂烷基、环杂烷基、芳基或其惰性取代衍生物，其不计算氢包含1至30个原子，或选自上述物质的二价衍生物；

$T^I$ 是除了氢具有1至41个原子的二价桥联基团；和

$R^{12}$ 是包含路易斯碱官能度的 $C_{5-20}$ 杂芳基；

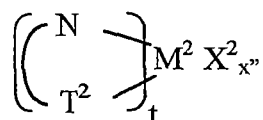
$M^I$ 是族4金属；

$X^I$ 是阴离子的、中性的或二阴离子的配位体基团；

$x'$ 是0到5的数值，表示上述 $X^I$ 基团的数目；和

键、任选的键和电子给体交互作用分别用直线、虚线和箭头代表。

19. 根据实施方案18所述的组合物，其中所述催化剂(B)符合下式：



其中：

$\text{M}^2$ 是元素周期表族4-10中的一种金属；

$\text{T}^2$ 是含有氮、氧或磷的基团；

$\text{X}^2$ 是卤素、烃基、或烃氧基；

$t$ 是1或2；

$x''$ 是为提供电荷平衡所选择的数值；和

$\text{T}^2$ 和 $\text{N}$ 是通过桥连配体连接的。

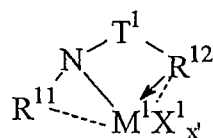
20. 根据实施方案3或4所述的方法，其是连续的方法。

21. 根据实施方案20所述的方法，其是溶液方法。

22. 根据实施方案21所述的方法，其中反应器中的乙烯转化率是至少92%。

22. 根据实施方案22所述的方法，其中反应器中的乙烯转化率是至少95%。

23. 根据实施方案20所述的方法，其中催化剂(A)符合下式：



其中：

$\text{R}^{11}$ 选自烷基、环烷基、杂烷基、环杂烷基、芳基或其的惰性取代衍生物，其不计算氢包含1至30个原子，或选自上述物质的二价衍生物；

$\text{T}^1$ 是除了氢具有1至41个原子的二价桥联基团；和

$\text{R}^{12}$ 是包含路易斯碱官能度的 $\text{C}_{5-20}$ 杂芳基；

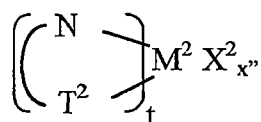
$\text{M}^1$ 是族4金属；

$\text{X}^1$ 是阴离子的、中性的或二阴离子的配位体基团；

$x'$ 是0到5的数值，表示上述 $\text{X}^1$ 基团的数目；和

键、任选的键和电子给体交互作用分别用直线、虚线和箭头代表。

24. 根据实施方案23所述的方法，其中催化剂(B)符合下式：



其中：

$\text{M}^2$ 是元素周期表族4-10中的一种金属；

$\text{T}^2$ 是含有氮、氧或磷的基团；

$\text{X}^2$ 是卤素、烃基、或烃氧基；

$t$ 是1或2；

$x''$ 是为提供电荷平衡所选择的数值；和

$\text{T}^2$ 和 $\text{N}$ 是通过桥连配体连接的。

25. 根据实施方案3或4所述的方法，其中改变链穿梭剂与一种或多种催化剂的比值和/或单体以便生成的聚合物具有不同的一种或多种化学或物理特性。

26. 一种聚合物混合物，包括：(1)有机或无机聚合物，和(2)根据实施方案5-7任一所述的聚合物、或可由实施方案3或4所述的方法制备的聚合物。

27. 根据实施方案26所述的聚合物混合物，其中组分(1)是有机热塑性聚合物。

28. 根据实施方案27所述的聚合物混合物，其中所述组分(1)是乙烯或丙烯均聚物或乙烯与 $\text{C}_{3-8}$ 的 $\alpha$ -烯烃的共聚物。

29. 根据实施方案27的聚合物混合物，其中组分(2)是弹性体乙烯聚合物。

本领域技术人员应该理解，此处公开的本发明可以在任何没有具体公开的组分、步骤或成分不存在的情况下实施。

## 实施例

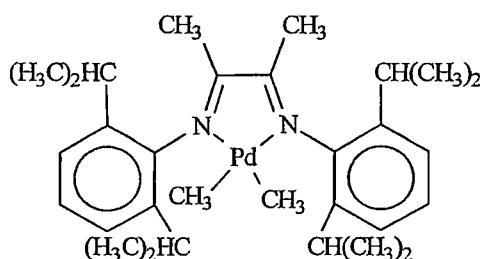
提供下列实施例进一步说明本发明并且认为这些实施例不是限制性的。如果使用的话，则术语“整夜”是指大约16-18个小时的时间，术语“室温”是指20-25°C的温度，而术语“混合的烷烃”是指商业上获得的 $\text{C}_{6-9}$ 脂肪族烃，它可以商品名称Isopar E<sup>®</sup>得自Exxon Mobil Chemicals Inc。如果此处化合物名称与其结构示意图不一致，应该对照结构示意图

图。所有金属络合物的合成以及所有筛选实验的制备是在干氮环境中使用干燥箱的方法进行的。所使用的所有溶剂是HPLC级并且在它们使用前干燥。

**MMAO**是指改性的甲基铝氧烷，得自Akzo-Noble Corporation的三异丁基铝改性的甲基铝氧烷。

催化剂(**A1**)是双(茚基)钯二甲基。

催化剂(**B1**)是：



它是根据Macromolecular Chemistry和Physics,(2004), 205, 897-906的教导制备的。

辅催化剂**1**是四(五氟代苯基)硼酸盐(下文的armeenium硼酸盐)的甲基二(C<sub>14-18</sub>烷基)铵盐，它是通过长链三烷基胺(Armeen™ M2HT，得自Akzo-Nobel, Inc.)、HCl和Li[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]的反应制备的，基本上公开于USP 5,919,9883的实施例2中。

穿梭剂 所使用的穿梭剂是二乙基锌(DEZ)和三辛基铝(TOA)。

一般的高流通量并联聚合条件

使用得自Symyx technologies, Inc的高流通量、并联的聚合反应器(PPR)来进行聚合并且聚合基本上根据USP6,248,540、6,030,917、6,362,309、6,306,658和6,316,663操作。在120℃下使用1.2当量的辅催化剂进行聚合，以使用的总催化剂计。在由以6×8排列的48个单独反应器单元组成的并联压力反应器(PPR)中进行聚合，所述反应器配备有预称重的玻璃管。每个反应器单元中的工作体积是6000μL。控制每个单元的温度和压力，并通过单独的搅拌桨提供搅拌。直接将单体气体和急冷气垂直放入PPR单元中并且通过自动阀控制。通过注射器将液体试剂机械式加入到每个反应器单元并且储存溶剂是混合烷烃。添加的顺序是混合烷烃溶剂(4ml)、乙烯、辅催化剂、穿梭剂、和催化剂。在用CO

骤冷之后，将反应器冷却并且卸载玻璃管。将该管转入离心机/真空干燥设备，并且在60℃干燥12小时。将包含干燥聚合物的管称重并且根据在这个重量和容器重量之间的差异产生聚合物的净收率。

### 实施例1

在包含玻璃小管插入物的6-mL反应容器中装入混合烷烃(3.295mL)，然后用乙烯加压到200 psi(1.4 MPa)。通过注射器连续地添加辅催化剂1 (在甲苯中1.23 mM、0.205 mL、2.52μmol)和DEZ (在甲苯中2.5 mM、0.200 mL、0.5μmol)。通过注射器添加催化剂A1(在甲苯中1.0 mM、0.10 mL、100 nmol)和B1(在甲苯中10mM、0.20mL、2.0μmol)。在1200秒之后，通过添加CO骤冷该反应。除去玻璃插入物并且在真空下除去挥发的组分。GPC分析显示PDI<2.0。

### 实施例2

在包含玻璃小管插入物的6-mL反应容器中装入混合烷烃(3.296mL)，然后用乙烯加压到200 psi(1.4 MPa)。通过注射器连续地添加辅催化剂1 (在甲苯中1.23 mM、0.205 mL、2.52μmol)和TOA (在甲苯中2.5 mM、0.200 mL、0.5μmol)。通过注射器添加催化剂A1(在甲苯中1.0 mM、0.10 mL、100 nmol)和B1(在甲苯中10mM、0.20 mL、2.0μmol)。在1200秒之后，通过添加CO骤冷该反应。除去玻璃插入物并且在真空下除去挥发的组分。GPC分析显示PDI<2.0。

### 比较例A

在包含玻璃小管插入物的6-mL反应容器中装入混合烷烃(3.292 mL)，然后用乙烯加压到200 psi(1.4 MPa)。通过注射器顺序添加辅催化剂1 (在甲苯中1.23 mM、0.205 mL、2.52μmol)和MMAO(在甲苯中50mM、0.210 mL、10.5 mmol)。通过注射器添加催化剂A1(在甲苯中1.0 mM、0.10 mL、100 nmol)和B1(在甲苯中10mM、0.20 mL、2.0mmol)。在1200秒之后，通过添加CO骤冷该反应。除去玻璃插入物并且在真空下除去挥发的组分。GPC分析显示PDI>2.0。

通过本发明实施例1-2显示了线性嵌段共聚物的合成，如由当存在

DEZ或TOA时形成很窄的MWD、基本上单峰共聚物和在沒有链穿梭剂的情况(比较例A)下形成双峰的、宽的分子量分布产物(线性和支链聚乙烯聚合物的混合物)所表明的。由于催化剂(A1)生成的聚合物链具有与催化剂(B1)不同的支化特性,根据支化频率,所得的多嵌段共聚物的不同嵌段或片段是可区分的。

### 连续溶液聚合

在计算机控制的、配备有内部搅拌器的高压灭菌器反应器中进行连续溶液聚合。将纯化的混合烷烃溶剂(得自ExxonMobil, Inc.的IsoparE®)、乙烯、和氢(在使用的情况下)供应至配备有用于温度控制的护套和内热电偶的3.8 L反应器。通过质量流量调节器测量供应到反应器的溶剂。变速隔膜泵控制溶剂到反应器的流速和压力。在卸下该泵时,取一个支流提供用于催化剂和辅催化剂1注入管线和反应器搅拌器的泄流。通过微运动质量流量计测量这些流量并且通过控制阀或通过手调探针阀来控制这些流量。将剩余溶剂与乙烯和氢(在使用的情况下)混合并供应至反应器中。如需要,质量流量控制器用来将氢供给反应器。在进入反应器以前使用热交换器控制溶剂/单体溶液的温度。将反应器的温度维持在要求的温度、一般地在70-170℃之间。上述物流进入反应器的底部。使用泵和质量流量计计量催化剂组分溶液并将它与催化剂冲洗溶剂结合,然后引入反应器的底部。在500 psig(3.45 MPa)下通过强烈搅拌运转该充满液体的反应器。通过在反应器顶上的出口管道除去产物。反应器的所有出口管道是蒸汽管道并且是绝缘的。通过与任何稳定剂或其它添加剂一起将少量水添加到出口管道停止聚合并且使混合物通过静态混合器。然后在液化作用以前通过热交换器加热产品流。通过使用脱挥发压出机和水冷却的造粒机挤压来重新获得聚合物产物。

使用反应器温度和单体浓度来控制组合物或控制由每个催化剂产生的聚合物片段或嵌段的密度,能够从这两个催化剂产生根据支化或密度可区分的聚合物片段或嵌段。可以通过获得适当的乙烯浓度、催化剂比率、和链穿梭剂(DEZ)添加量来生产适合的包括嵌段的线型聚乙烯和支链聚乙烯。通过调节催化剂的供料在调节所要求量的单体转化

率。聚合物的总成分是指线性和支链聚乙烯，通过调整催化剂进料比或反应器温度或单体浓度来控制聚合物的总成分。使用氢和/或DEZ来控制聚合物的分子量。当氢单独用来控制分子量时，该产品可以显示双峰的分子量和组分分布。这些共聚物混合物可以通过本领域技术人员通常使用的方法来分离。反之，当DEZ用来分子量控制时，该共聚物显示出与多嵌段聚合物一致的窄分子量和组分分布。

相对于比较实施例或线性或支化乙烯聚合物，本发明的从上述的连续溶液聚合方法得到的聚合物样本可以显示几个提高的特性。例如，可以获得如TMA温度测试所表明的抗高温性质、球粒粘连强度、高温恢复、高温压缩变形和贮能模量比率， $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$ 。根据给定的组合物，本发明的共聚物还可以显示高的熔点温度 $T_m$ 和低的玻璃转变温度 $T_g$ ， $T_m \geq 135^{\circ}\text{C}$ 和 $T_g \leq -40^{\circ}\text{C}$ 。

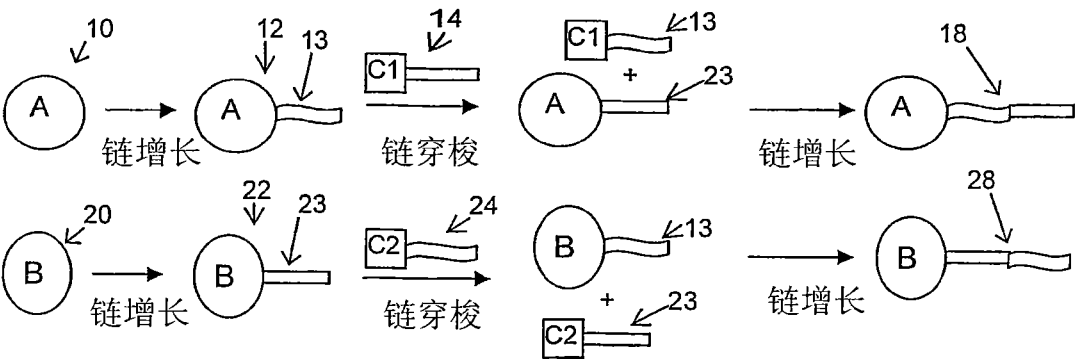


图1