



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104892814 B

(45)授权公告日 2017.11.10

(21)申请号 201510184153.0

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

(22)申请日 2005.05.13

代理人 吴培善

(65)同一申请的已公布的文献号

(51)Int.Cl.

申请公布号 CN 104892814 A

C08F 210/16(2006.01)

(43)申请公布日 2015.09.09

C08F 4/6592(2006.01)

(30)优先权数据

C08F 4/646(2006.01)

60/580,330 2004.06.16 US

(62)分案原申请数据

(56)对比文件

200580020019.1 2005.05.13

WO 00/40331 A1, 2000.07.13,

(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

US 2002/0142912 A1, 2002.10.03,

地址 美国密歇根州

CN 1186812 A, 1998.07.08,

审查员 范燕迪

(72)发明人 D·贝格乍德 R·E·小坎贝尔

权利要求书1页 说明书51页 附图2页

D·D·德沃 D·R·罗默

J·C·史蒂文斯 F·J·蒂默尔斯

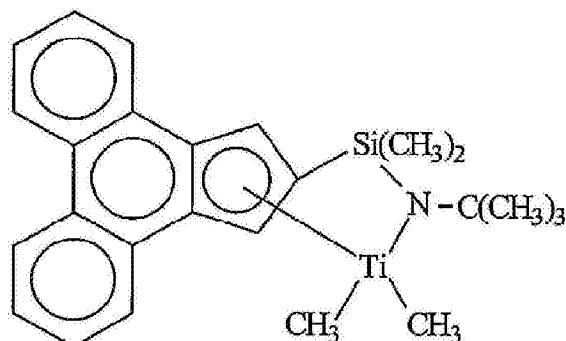
H·E·图因史策 P·C·沃塞普卡

(54)发明名称

选择聚合改性剂的方法

(57)摘要

本发明涉及一种选择聚合改性剂的方法。具体地，本发明公开了一种聚合烯烃的方法，该方法通过在聚合条件下使包括至少一个烯烃单体和苯乙烯的可聚合混合物与包括过渡金属络合物、辅催化剂和聚合改性剂的催化剂组合物接触，其特征在于：所述聚合改性剂选自乙基铝双(N,N-二苯基酰胺)和二(2,7-二甲基-6-辛烯-1-基)铝N,N-二苯基酰胺。



1. 一种用于乙烯和丙烯的共聚以形成共聚物的方法，该方法通过在聚合条件下使包括乙烯和丙烯的混合物与包括金属络合物、辅催化剂和聚合改性剂的催化剂组合物接触，其特征在于：

所述金属络合物包括铪和吡啶胺的络合物；

所述辅催化剂包括三(五氟代苯基)硼或四(五氟代苯基)硼酸盐的三烷基铵盐；和

所述聚合改性剂包括(十二烷氧基)二辛基铝、(双(三甲基甲硅烷基)氨基)二辛基铝、苯氧基二辛基铝、(4-甲基-2,6-二(叔丁基)苯氧基)二辛基铝、(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)二辛基铝、双(三甲基甲硅烷基)氨基二乙基铝、或双(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)异丙基铝。

选择聚合改性剂的方法

[0001] 本申请是申请号为201210566950.1申请日为2005年5月13日,发明名称为“选择聚合改性剂的方法”的中国专利申请的分案申请。

[0002] 相互参考的说明

[0003] 本申请要求于2004年6月16日提交的U.S.临时申请No.60/580,330的优先权。

技术领域

[0004] 本发明涉及研究尤其供聚合方法之用的新催化剂组合物的领域。更尤其,本发明的目的在于提供一种使用包括过渡金属络合物、辅催化剂、和一或多个聚合改性剂的组合物进行均质、且负载型均质催化的装置和方法;以及快速形成和测试上述组合物库(library)的相关方法。此外本发明提供具有改进性质的某些催化剂组合物在烯烃聚合中的应用。

背景技术

[0005] 组合方法和其它高生产率方法已经用来快速筛选大量供生物、有机和无机合成和研究之用的化合物。组合材料学泛指形成许多化学性质不同的化合物或材料的方法和为获得希望的性能特征和性质而快速测试或筛选这个化合物或材料库的方法。上述组合方法的应用领域已经包括发现用作高温超导体的无机化合物、磁阻材料、荧光化合物、和催化剂。实例包括美国专利5,712,171、5,776,359、5,985,356、6,004,617、6,030,917、6,045,671、6,248,540、6,326,090、6,346,290、和6,627,571;EP-A-978,499;和WO 00/40331。

[0006] 除了上述专利参考文献之外,很多学术论文也已经公开了组合方法,包括: Senkan, Nature, 第394卷, 第350-353(1998年7月23日); Burgess等人, Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 1996, 35, 第2期, 第220-222页; Maier等人, Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 1998, 37, 第19期, 第2644-2647页; Reetz等人, Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 1998, 37, 第19期, 第2647-2650页; Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 1998, 37, 第17期, 第2333-2336页; Morken等人, Science, 第280卷, 第267-270页(1998年4月10日); Gilbertson等人, Tetrahedron Letters, 第37卷, 第36期, 第6475-6478页(1996)、和 Boussie等人, JACS, 2003, 125, 4306-4317。

[0007] 在WO 00/40331中,公开了一种评估均质和负载型均质配位聚合催化剂的组合装置和方法,所述催化剂包括烯烃聚合催化剂,所述烯烃聚合催化剂使用由元素周期表族3-15的金属和一种或多种配位体形成的金属化合物。

[0008] 尽管上述和其它参考文献已经促进了组合材料测试的技术,但是仍然需要更进一步的改善和提高。尤其是,希望更快筛选试验材料的技术。此外,虽然已经把组合方法应用于发现纯金属络合物/辅催化剂组合,但是过去还没有用组合方法处理包括聚合改性剂的更多络合物组合物。更具体地说,还需要将组合方法应用于快速筛选和评估包括聚合改性剂的催化剂组合物。因此,还需要快速且可靠地发现和研制包含聚合改性剂的组合物的组合方法和装置,所述组合物尤其适合用于烯烃聚合。

[0009] 包含上述的不同过渡金属络合物和催化剂组合物以前是本领域已知的。这些络合物和制备它们的方法描述于，尤其，美国专利：5,703,187、6,013,819、5,189,192、5,532,394、5,470,993、5,486,632、5,770,538、5,495,036、6,015,868、6,153,776、6,107,421、5,866,704、6,268,444、6,034,022、6,150,297、6,515,155、6,613,921、5,972,822、5,854,362、5,892,076、5,817,849、6,084,115、6,103,657、和6,284,905；出版物2003US 0204017、2002US 0142912、WO 2000/020377、WO 2000/40331、和WO 2002/038628、和其它处。

[0010] 用以与上述金属络合物组合之用的不同辅催化剂、活化剂和活化方法同样是本领域已知的。其中公开辅催化剂的参考文献的实例包括上述专利和出版物列表以及美国专利5,064,802、5,321,106、5,721,185、5,372,682、5,783,512、5,919,983、6,344,529、6,395,671、6,214,760、和其它处。

[0011] 以前已经公开的供在烯烃聚合中与过渡金属络合物和辅催化剂组合之用的已知化合物包括铝氧烷、烷基铝、和金属烷氧基或酰胺化合物，如公开于美国专利5,453,410、5,721,183、6,074,977、6,017,842、6,214,760、6,387,838、和其它处。

发明内容

[0012] 本发明提供进行库的组合合成和筛选那些尤其适合用于均质或载体均质加成聚合的组合库的方法和装置，在所述加成聚合的过程中使用了包括聚合改性剂的催化剂组合物。

[0013] 方法论的广泛原理是形成催化剂组合物库并且筛选烯烃聚合活性，尤其通过测量聚合条件下的工艺参数或所得聚合物产品的性质来进行所述筛选。形成的库一般是由有机金属化合物或混合物的阵列（arrays）或其多级阵列通过一个或多个形成催化剂组合物的转化步骤而产生的。该催化剂组合物包括最小量的过渡金属混合物或络合物、能使催化剂转变成活性烯烃聚合组合物的辅催化剂、和聚合改性剂。对所得产物在加成聚合条件下的聚合活性和/或所得聚合物的性质进行筛选。本发明提供了许多实施上述合成和筛选的实施方案，并且这些实施方案可以结合在一起。

[0014] 在所述库中，每个成员可以具有共性或共同的官能度，但是在结构多样性、分子量或其它测试变量方面有差异（合理的偏差）。或者，该库可以包含没有统一特性或结构（随机变化）的不同化合物的混合物。该库的单个成员在一些化学性质的重要方面不同于彼此，然而，对校准和统计分析来说，库成员的一些重复可能是希望的。任选地，一个或多个子库可以由母库通过以下方式形成：从母库的一个或多个成员选取一个或多个等分样品并且组合它们，任选与任何另外的组分组合。例如，可以认为每个子库是原始库的副本，但是包括一个或多个另外的组分或化学工序。至少一个过渡金属络合物应该存在于至少一部分母体库的成员之中或子库之中以形成一个或多个催化剂库，然后它们经历加成聚合条件。聚合可以用来形成产品库，也就是说聚合物库。或者，聚合可以起筛选活性的作用。此外可以组合工艺条件，如通过改变反应物量或不同的聚合条件如时间、温度、压力、搅拌速度、反应物添加顺序、杂质类型和含量，等等。该方法任选可以提供不同的筛选步骤，如从库中除去一些成员的一次筛选，接着进行二次筛选。所述库或母体的一个或多个成员可以用已知的标准物、半成品、或惰性化合物来代替以进一步确定所要求的性质。

[0015] 尤其适合于研究本发明新催化剂组合物的本发明的一个实施方案从包括大量成

员化合物的过渡金属络合物库开始,所述成员化合物包括至少一个过渡金属络合物或其母体。所述络合物一般就组成、结构、或者组成和结构两个方面会不同。实例包括络合物如包含至少一个π-键合配位体基团或至少一个电子给体配位体基团的元素周期表族3-11金属的烃基、氯化物或酰胺衍生物,以及上述化合物含有路易斯碱的衍生物、或上述化合物的混合物。如果希望,该库还可以以上述过渡金属络合物和/或其配位体的母体为起点并且在制备包括所要求过渡金属络合物的子库的过程中引入另外级别的合成。

[0016] 所述库(过渡金属络合物库、辅催化剂库或聚合改性剂库)可以进行一个或多个转化过程,所述转化过程可以涉及一种或多种反应物或加工的一个或多个步骤或步骤的重复以便形成要筛选的催化剂组合物。上述转化过程的实例包括过渡金属络合物或母体的金属化、置换或其它化学转化、一种或多种溶剂的添加、混合、加热、冷却、过滤、抽提、或仅仅老化、和与辅催化剂以及一种或多种聚合改性剂的最终组合。可以与过渡金属络合物(或其母体)库组合使用上述辅催化剂和聚合改性剂或用来制备上述物质的组分的单独库以便评估和筛选过渡金属络合物、辅催化剂和聚合改性剂的不同组合、和形成上述辅催化剂或聚合改性剂的方法。

[0017] 上述操作要求利用元件或其它合适的反应容器,它们能够进行计量添加反应物、适当混合和处理所得反应混合物、加热和/或冷却反应器内容物、分离产物、和去除副产品、溶剂、或其它组分。所需地,每个反应元件或容器是密封的并且处于惰性气氛的条件下或从该环境、其它的反应元件、和从一个或多个库离析以免损失不稳定的反应剂组分或其它反应物、反应器、或反应的污染。在一个实施方案中,每个反应器或元件装备有使得从该元件中的固态反应器内容物中分离液体的过滤装置或者具有通向这样的过滤装置的入口。所述过滤装置可以外部安装并插入元件中以便进行上述分离并且此后在刚一完成分离就从该元件中去除或分离该过滤装置。或者,每个元件可以包括过滤介质,如与反应器内容物接触的多孔玻璃表面和阀或其它用于分离/去除液体组分的选择器装置。如果需要,该装置可以另外包括用于在装入反应元件之前预处理或形成不同组分(尤其聚合改性剂)的单独反应器。

[0018] 在另一个实施方案中,将起始组分的混合物(如配位体、有机金属化合物、金属衍生物、辅催化剂、聚合改性剂、添加剂、单体、溶剂、杂质、等等)以不同比值、顺序或方法混合。在改变的条件下进行聚合以形成产品库或阵列(array)。在该实施方案中,聚合工艺条件可以是组合变量。可以组合的合适的工艺条件包括起始组分的量和比值、工序的重复、金属络合物、聚合改性剂或催化剂组合物的提纯和回收、添加催化剂组合物组分的顺序、允许形成催化剂组合物或其任何组分的时间、催化剂生成反应的温度和压力、起始组分添加到反应中的速度、停留时间(或产物去除率)、聚合温度、压力、反应环境、混合速度、和任何本领域技术人员认可的其它条件。

[0019] 另外,上述实施方案可以结合在一起。例如,本发明可以通过所用起始组分中具有的多样性;用于形成催化剂库的反应条件中的多样性(如时间、温度、搅拌速度、或用于形成催化剂的其它条件);所用聚合条件中的多样性;或全部上述变量的组合方式来实施。通过测量聚合条件如产生的热量、或更优选一个或多个单体的消耗量来筛选聚合物产物库,或者通过所得聚合物的性质如分子量或分子量分布来筛选聚合物产物库。还可以使用常规分析方法或使用许多不同的快速聚合物鉴定技术中的一种来测试聚合物库以确定所关心的

聚合物是否已经形成。

[0020] 因为聚合物性质可能不利地受到反应器后的条件的影响,产物性质的物理试验也许不是筛选试验材料精确的指示剂。在形成之后直到可以进行物理试验之前,往往通过向聚合物样本添加抗氧化剂、稳定剂和其它的防腐剂来保护聚合物性质。将上述添加剂的使用结合和使它适应一般在组合材料试验中使用的小样本尺寸可能是非常不实用的并且对产生的记录显著增加复杂性、延迟和成本。此外,能够证明在库中进行适当和可再生的引入是困难的,并且以最小量引入另一个异变性来源。因此,本发明使用的优选筛选法是在聚合期间测试和记录遭遇到的工艺条件。

[0021] 这个方法论的实施方案可以组合成包括许多不同工段的灵活体系,所述工段包括混合起始材料、形成子库、进行所关心的反应和筛选方法结果的一或多个工段。该体系包括控制、监测和校正系统活性以便用户可以通过输入库设计、筛选和/或数据操作标准来设计全部系列实验的控制系统。

[0022] 本领域技术人员应该明白形成本发明库中多样性的各种方法。使用筛选来确定所述多样性是否已经产生所关心的产物或方法,优选通过立即测量一个或多个工艺参数,由此提供评估该库单个成员的量化装置。通过仔细运用此处略述的原理,本发明人现在已经成功提供一种具体适合于识别催化剂组合物的组合研究方法,所述催化剂组合物包括过渡金属络合物、辅催化剂和聚合改性剂。

附图说明

[0023] 图1-5是在实施例1-4中确定为C1、C2、C3、C4和C5的金属络合物(催化剂前体)的化学结构。

具体实施方式

[0024] 此处所有涉及的元素周期表应该参照由CRC Press, Inc.在2001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族。为了实施美国专利,此处引入本文参考的任何专利、专利申请或出版物的全部内容作为参考(或引入其等效的US方案作为参考),尤其是关于合成方法、原材料和本领域常识的公开内容。除非相反说明、从上下文隐含的、或本领域中惯用的,所有的份数和百分率以重量为基准。

[0025] 如果在此处出现,术语“包括”和其派生词不是意欲排除任何另外的组分、步骤或方法的存在,不管此处是否公开上述物质。以免任何置疑,此处所要求的、使用术语“包括”的全部组合物可以包括任何另外的添加剂、辅料、或化合物,除非进行了相反说明。相反,如果在此处出现,术语“基本上由……组成”是从任何随后列举的范围中排除任何其它的组分、步骤或方法,除了对操作性不是必要的之外。如果使用,术语“由…组成”是排除没有具体描述或列出的任何组分、步骤或方法。除非另有说明,术语“或”是指逐一列出的要素以及任何组合。

[0026] 高度令人想望地,本发明的方法论涉及以优化或最佳化依据本发明筛选程序测量的至少两个和更优选至少3个工艺或产物参数为基础来选择所希望的催化剂组合物。

[0027] 催化剂

[0028] 此用使用的过渡金属化合物包括金属化合物或络合物,所述金属选自元素周期表族3-11、优选族4-8,最优选族4,即钛、锆和铪。优选的化合物是那些包含一个或多个离域的、 π -键合的配位体或多价路易斯碱配位体的化合物。实例包括茂金属、半茂金属、约束几何、和多价的吡啶胺基络合物。这些化合物一般用通式 $MK_kX_xZ_z$ 或其二聚物来描述,其中:

[0029] M是选自元素周期表族3-10、优选族4-8的金属,和最优选元素周期表族4的金属;

[0030] 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,通过该电子对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;

[0031] 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;

[0032] 每个存在的Z独立地是至多50个非氢原子的中性、路易斯碱给体配位体,它包含至少一个非共电子对,Z通过所述非共电子对与M配位;

[0033] k是0至3的整数;

[0034] x是1至4的整数;

[0035] z是0到3的数;和

[0036] k+x的总和等于M的正氧化态。

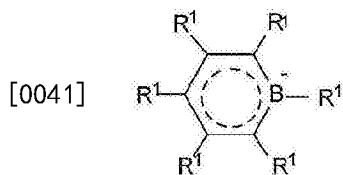
[0037] 合适的金属络合物包括含有1至3个 π -键合的阴离子或中性配位体基团的那些络合物,所述基团可以是环状的或非环状的离域 π -键合的阴离子配位体基团。上述的 π -键合的基团的实例是共轭或非共轭的、环状的或非环状的二烯烃和二烯基、烯丙基、硼杂苯基(boratabenzene)、膦杂环戊二烯、和芳烃基。术语“ π -键合的”是指配位体基团是通过共享来自部分离域 π -键的电子从而与过渡金属结合的。

[0038] 在离域的 π -键合的基团上每个原子可以独立地用自由基取代,所述自由基选自氢、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杂原子的部分取代的上述烃基-取代的杂原子自由基。另外两个或更多个上述自由基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C₁₋₂₀的直链、支化和环状的烷基、C₆₋₂₀芳基、C₇₋₂₀烷基取代的芳基、和C₇₋₂₀芳基取代的烷基。合适的烃基取代的杂原子基包括硼、硅、锗、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、三苯甲锗烷基、和三甲基甲锗烷基。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,与过渡金属或镧系金属结合的且与烃基结合的亚烷氧基或亚烷基硫基、 π -键合的基团、或烃基取代的杂原子。

[0039] 合适的阴离子的离域 π -键合的基团的实例包括茂基、茚基、芴基、四氢茚基、四氢芴基、八氢芴基、五二烯基、环己二烯基、二氢蒽基、六氢蒽基、十氢蒽基、膦杂环戊二烯、和硼杂苯基,以及其惰性取代衍生物,尤其是其C₁₋₁₀烃基取代的或三(C₁₋₁₀烃基)甲硅烷基-取代的衍生物。优选的阴离子离域 π -键合的基团是茂基、五甲基茂基、四甲基茂基、四甲基甲

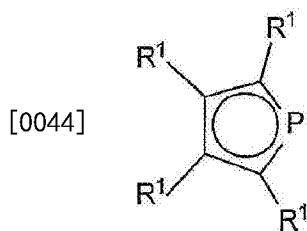
硅烷基茂基、茚基、2,3-二甲基茚基、芴基、2-甲基茚基、2-甲基-4-苯基茚基、四氢芴基、八氢芴基、1-并茚苯基(indacenyl)、3-吡咯烷并茚(pyrrolidinoinden)-1-基、3,4-(环戊二烯并(1)菲-1-基、和四氢茚基。

[0040] 硼杂次苄基(boratabenzyl)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,已经由G.Herberich等人描述于Organometallics,14,1,471-480(1995)中。优选的硼杂次苄基配位体符合化学式:



[0042] 其中R¹是惰性取代基,优选选自氢、烃基、甲硅烷基、卤或甲锗烷基,所述R¹不计算氢具有至多20个原子,并且任选两个邻接的R¹基团可以连接在一起。在涉及上述离域π-键合的基团的二价衍生物的络合物中,它的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。

[0043] 铸杂环戊二烯是阴离子配位体,它是包含磷的茂基类似物。它们是本领域早先已知的并已经描述于WO 98/50392中和其它处中。优选的膦杂环戊二烯配位体符合下列化学式:



[0045] 其中R¹是如早先定义的。

[0046] 此处使用的优选过渡金属络合物符合化学式:MK_kX_xZ_z.或其二聚物,其中:

[0047] M是族4金属;

[0048] 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;

[0049] 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基团与一个或多个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与一个或多个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;

[0050] 每个存在的Z独立地是至多50个非氢原子的中性、路易斯碱给体配位体,它包含至少一个非共电子对,Z通过所述非共电子对与M配位;

[0051] k是0至3的整数;

[0052] x是1至4的整数;

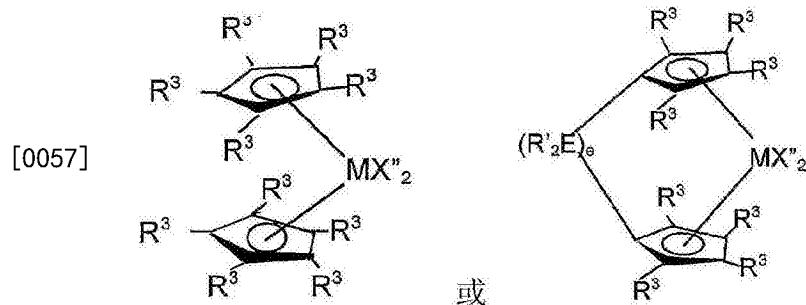
[0053] z是0到3的数;和

[0054] k+x的总和等于M的正氧化态。

[0055] 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,其中E是硅、

锗、锡或碳,每个存在的R'独立地是氢或选自甲硅烷基、烃基、烃氧基和其组合的基团,所述R'具有至多30个碳或硅原子,和e是1至8。优选地,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。

[0056] 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:



[0058] 其中:

[0059] M是钛、锆或铪,优选是以+2或+4正氧化态的锆或铪;

[0060] 每个存在的R³独立地选自氢、烃基、甲硅烷基、甲锗烷基、氰基、卤和其结合,所述R³具有至多20个非氢原子、或邻接的R³基团一起形成二价衍生物(也就是说,烃二基、甲硅烷二基或甲锗烷二基)由此形成稠环体系,和

[0061] 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形成通过离域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

[0062] R'、E和e是如早先所定义的。

[0063] 示例性的包含两个π-键合的基团的桥配位体是:二甲基双(茂基)硅烷、二甲基双(四甲基茂基)硅烷、二甲基双(2-乙基茂-1-基)硅烷、二甲基双(2-t-丁基茂-1-基)硅烷、2,2-双(四甲基茂基)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(芴-1-基)硅烷、二甲基双(四氢芴-1-基)硅烷、二甲基双(2-甲基-4-苯基茚-1-基)-硅烷、二甲基双(2-甲基茚-1-基)硅烷、二甲基(茂基)(芴-1-基)硅烷、二甲基(茂基)(八氢芴-1-基)硅烷、二甲基(茂基)(四氢芴-1-基)硅烷、(1,1,2,2-四甲基)-1,2-双(茂基)乙硅烷、1,2-双(茂基)乙烷、和二甲基(茂基)-1-(芴-1-基)甲烷。

[0064] 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。

[0065] 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:

[0066] 双(茂基)锆二甲基、双(茂基)锆二苄基、双(茂基)锆甲苄基、双(茂基)锆甲苯基、双(茂基)锆二苯基、双(茂基)钛-烯丙基、双(茂基)锆甲基甲氧化物、双(茂基)锆甲基氯、双(五甲基茂基)锆二甲基、双(五甲基茂基)钛二甲基、双(茚基)锆二甲基、茚基芴基锆二甲基、双(茚基)锆甲基(2-(二甲基氨基)苄基)、双(茚基)锆甲基三甲基甲硅烷基、双(四氢茚基)锆甲基三甲基甲硅烷基、双(五甲基茂基)锆甲基苄基、双(五甲基茂基)锆二苄基、双(五甲基茂基)锆甲基甲氧化物、双(五甲基茂基)锆甲基氯、双(甲基乙基茂基)锆二甲基、双(丁基茂基)锆二苄基、双(叔丁基茂基)锆二甲基、双(乙基四甲基茂基)锆二甲基、双(甲基丙基茂基)锆二苄基、双(三甲基甲硅烷基茂基)锆二苄基、二甲基甲硅烷基双(茂基)二氯化锆、二

甲基甲硅烷基双(四甲基茂基)钛(III)烯丙基、二甲基甲硅烷基双(叔丁基茂基)二氯化锆、二甲基甲硅烷基双(正丁基茂基)二氯化锆、(亚甲基双(四甲基茂基)钛(III)2-(二甲基氨基)苄基、(亚甲基双(正丁基茂基)钛(III)2-(二甲基氨基)苄基、二甲基甲硅烷基双(茚基)二氯化锆、二甲基甲硅烷基双(2-甲基茚基)锆二甲基、二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)锆二甲基、二甲基甲硅烷基双(2-甲基茚基)锆-1,4-二苯基-1,3-丁二烯、二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)锆(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、二甲基甲硅烷基双(四氢茚基)锆(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、二甲基甲硅烷基双(四甲基茂基)锆二甲基、二甲基甲硅烷基双(芴基)锆二甲基、二甲基甲硅烷基双(四氢芴基)锆双(三甲基甲硅烷基)、(异亚丙基)(茂基)(芴基)锆二苄基、和二甲基甲硅烷基(四甲基茂基)(芴基)锆二甲基。

[0067] 本发明使用的另外一类金属络合物符合在前的化学式: MKZ_xX_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一起形成具有M的金属环的、具有至多50个非氢原子的取代基。

[0068] 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成员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。

[0069] 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”:



[0071] 其中:

[0072] M是钛或锆,优选以+2,+3、或+4的正氧化态的钛;

[0073] K¹是离域的、π键合的配位体基团,任选地由1到5个R²基取代;

[0074] 每个存在的R²独立地选自氢、烃基、甲硅烷基、甲锗烷基、氰基、卤或其结合,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、甲硅烷二基或甲锗烷二基),由此形成稠环体系;

[0075] 每个X是卤、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;

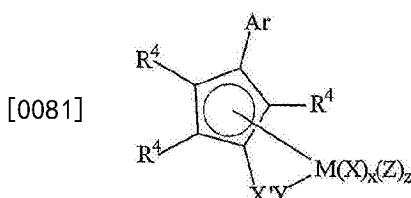
[0076] x是1或2;

[0077] Y是-O-、-S-、-NR'、-PR';和

[0078] X'是SiR'₂、CR'₂、SiR'₂SiR'₂、CR'₂CR'₂、CR'=CR'、CR'₂SiR'₂或GeR'₂,和

[0079] 每个存在的R'独立地是氢或选自甲硅烷基、烃基、烃氧基或其结合的基团,所述R'具有至多30个碳或硅原子。

[0080] 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:



[0082] 其中:

[0083] Ar是不计算氢具有6到30个原子的芳基；

[0084] 每个存在的R⁴独立地是氢、Ar、或除了Ar之外的选自烃基、三烃基甲硅烷基、三烃基甲锗烷基、卤化物、烃氧基、三烃基甲硅烷氧基、双(三烃基甲硅烷基)氨基、二(烃基)氨基、烃二基氨基、烃基亚氨基、二(烃基)膦基、烃二基膦基、烃硫基、卤-代烃基、烃氧基取代的烃基、三烃基甲硅烷基-取代的烃基、三烃基甲硅烷氧基-取代的烃基、双(三烃基甲硅烷基)氨基取代的烃基、二(烃基)氨基取代的烃基、亚烃基氨基取代的烃基、二(烃基)膦基取代的烃基、亚烃基膦基-取代的烃基、或烃硫基-取代的烃基的基团；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R⁴基团可以连接在一起形成多环的稠环基团；

[0085] M是钛；

[0086] X'是SiR⁶₂、CR⁶₂、SiR⁶₂SiR⁶₂、CR⁶₂CR⁶₂、CR⁶=CR⁶、CR⁶₂SiR⁶₂、BR⁶、BR⁶L"或GeR⁶₂；

[0087] Y是-O-、-S-、-NR⁵-、-PR⁵-、-NR⁵₂、或-PR⁵₂；

[0088] 每个存在的R⁵独立地是烃基、三烃基甲硅烷基、或三烃基甲硅烷基烃基，所述R⁵除了氢之外具有至多20个原子，和任选地两个R⁵基团或者R⁵连同Y或Z形成环系；

[0089] 每个存在的R⁶是氢、或一个选自烃基、烃氧基、甲硅烷基、卤代烷基、卤代芳基、-NR⁵₂、或其结合的要素，所述R⁶具有至多20个的非氢原子，且任选地，两个R⁶基团或者R⁶连同Z形成环系；

[0090] Z是任选地与到R⁵、R⁶、或X结合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；

[0091] X是氢、不计算氢具有至多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；

[0092] x是1或2；和

[0093] z是0、1或2。

[0094] 上述金属络合物的优选实例是在茂基或茚基的3-和4-这两个位置用Ar基团取代。

[0095] 上述金属络合物的实例包括：

[0096] (3-苯基茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物、

[0097] (3-苯基茂-1-基)二甲基(叔)硅烷钛二甲基、

[0098] (3-苯基茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛(II)1,3-二苯基-1,3-丁二烯；

[0099] (3-(吡咯-1-基)茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物、

[0100] (3-(吡咯-1-基)茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基、

[0101] (3-(吡咯-1-基)茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；

[0102] (3-(1-甲基吡咯-3-基)茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物、

[0103] (3-(1-甲基吡咯-3-基)茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基、

[0104] (3-(1-甲基吡咯-3-基)茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；

[0105] (3,4-二苯基茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物、

[0106] (3,4-二苯基茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基、

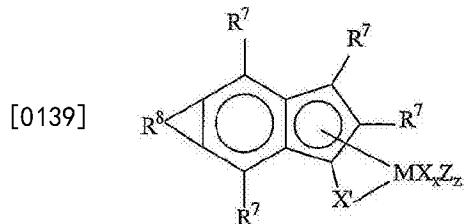
[0107] (3,4-二苯基茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯；

[0108] (3-(3-N,N-二甲基氨基)苯基茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物、

- [0109] (3-(3-N,N-二甲基氨基)苯基茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基、
[0110] (3-(3-N,N-二甲基氨基)苯基茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；
[0111] (3-(4-甲氧基苯基)-4-甲基茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物、
[0112] (3-(4-甲氧基苯基)-4-苯基茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基、
[0113] (3-(4-甲氧基苯基)-4-苯基茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；
[0114] (3-苯基-4-甲氧基茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物、
[0115] (3-苯基-4-甲氧基茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基、
[0116] (3-苯基-4-甲氧基茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；
[0117] (3-苯基-4-(N,N-二甲基氨基)茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物、
[0118] (3-苯基-4-(N,N-二甲基氨基)茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基、
[0119] (3-苯基-4-(N,N-二甲基氨基)茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；
[0120] 2-甲基-(3,4-二(4-甲苯基)茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物、
[0121] 2-甲基(3,4-二(4-甲苯基)茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基、
[0122] 2-甲基-(3,4-二(4-甲苯基)茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；
[0123] ((2,3-二苯基)-4-(N,N-二甲基氨基)茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物、
[0124] ((2,3-二苯基)4-(N,N-二甲基氨基)茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基、
[0125] ((2,3-二苯基)-4-(N,N-二甲基氨基)茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；
[0126] (2,3,4-三苯基-5-甲基茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物、
[0127] (2,3,4-三苯基-5-甲基茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基、
[0128] (2,3,4-三苯基-5-甲基茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；
[0129] (3-苯基-4-甲氧基茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物、
[0130] (3-苯基-4-甲氧基茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基、
[0131] (3-苯基-4-甲氧基茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；
[0132] (2,3-二苯基-4-(正丁基)茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物、
[0133] (2,3-二苯基-4-(正丁基)茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基、
[0134] (2,3-二苯基-4-(正丁基)茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；
[0135] (2,3,4,5-四苯基茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物、
[0136] (2,3,4,5-四苯基茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基、和

[0137] (2,3,4,5-四苯基茂-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯。

[0138] 在这里用作催化剂的合适的金属络合物的另外实例是符合下式的多环络合物：



[0140] 其中M是以+2、+3或+4的正氧化态的钛；

[0141] 每个存在的R⁷独立地是氢化物、烃基、甲硅烷基、甲锗烷基、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R⁷基团不计算氢具有至多40个原子，和任选地两个或更多个上述基团可以一起形成二价衍生物；

[0142] R⁸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R⁸不计算氢包含1到30个原子；

[0143] X'是二价部分，或包括一个σ-键和能够与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的成员、并且还包括氮、磷、硫或氧；

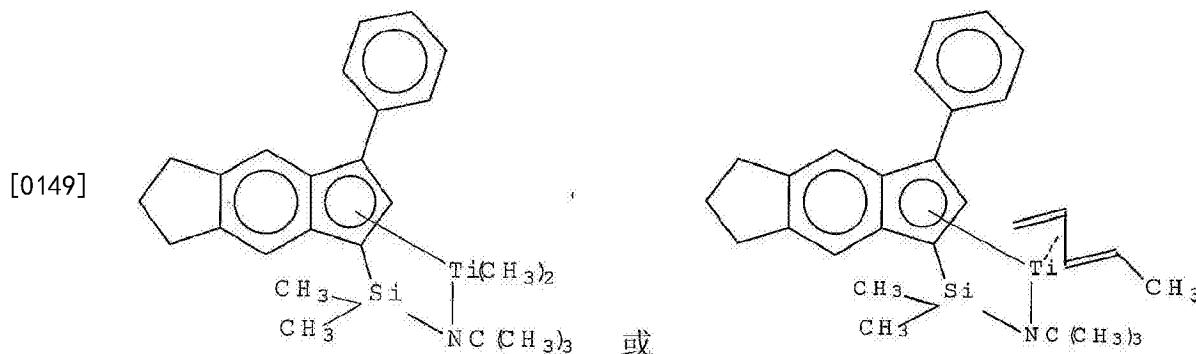
[0144] X是具有至多60个原子的单价阴离子配位体基团，除了环状的、离域的、π-键合的配位体基团的这类配位体之外，并且任选地两个X基团一起形成二价配位体基团；

[0145] 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；

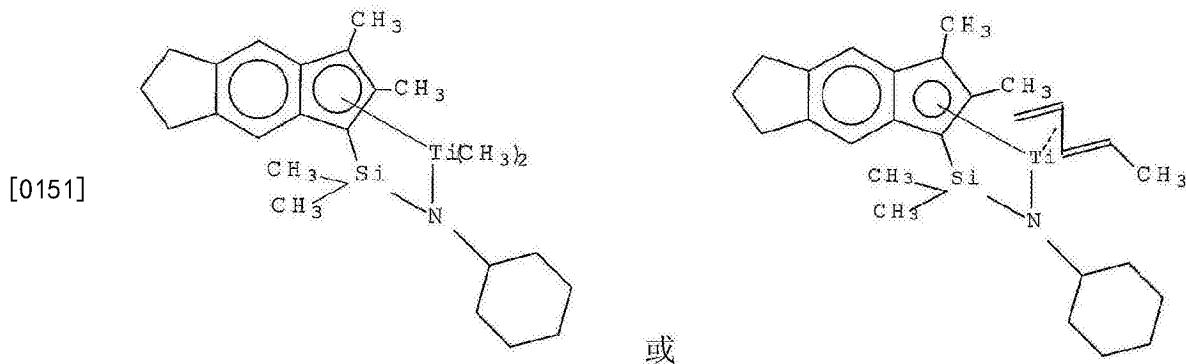
[0146] x是0、1或2；和

[0147] z是零或1。

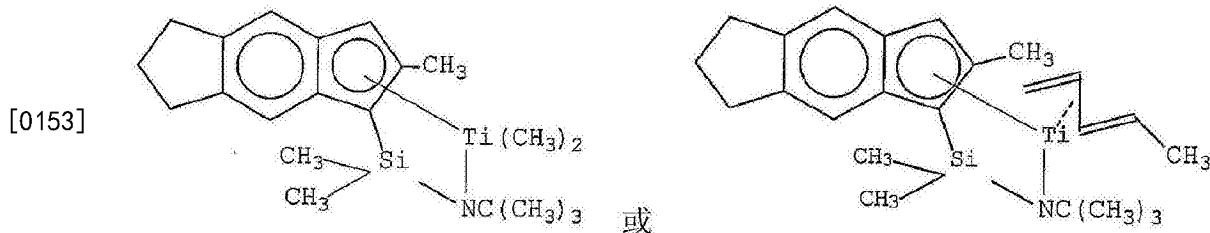
[0148] 上述络合物的实例是符合下式的3-苯基-取代的s-并茚苯基络合物：



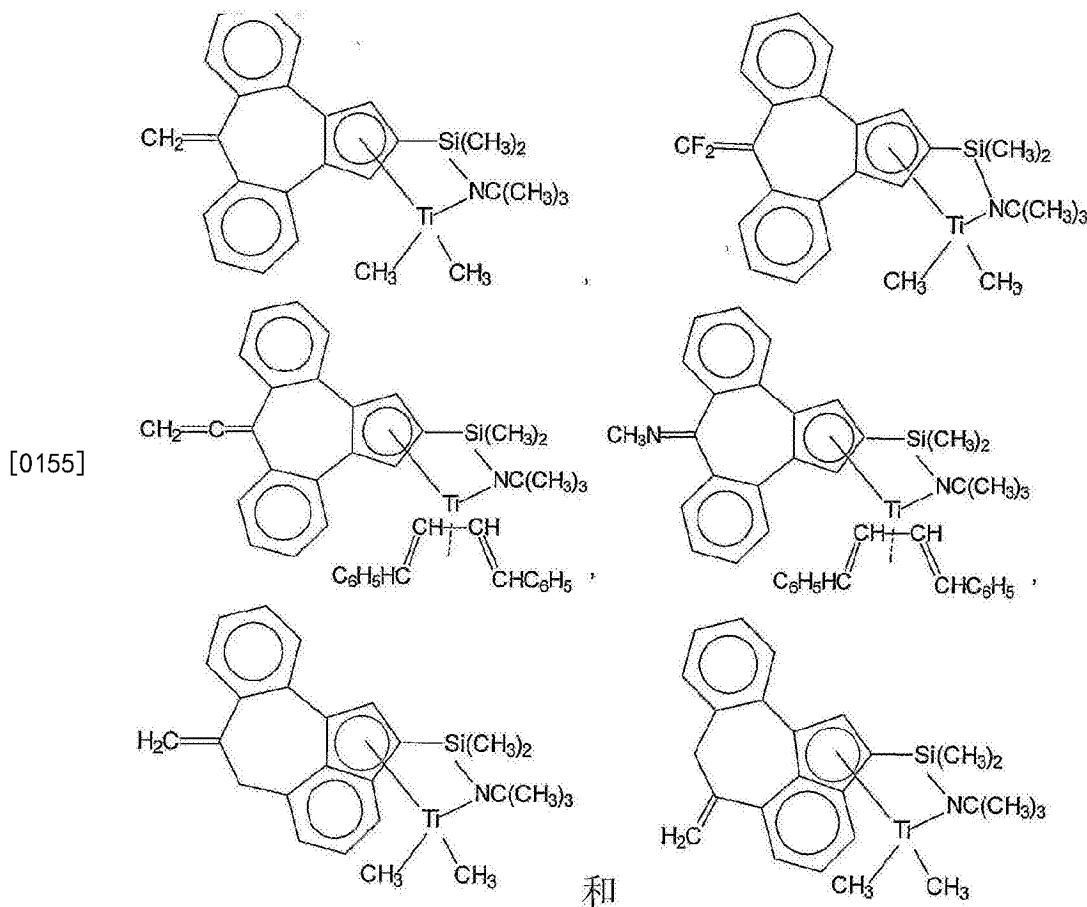
[0150] 符合下式的2,3-二甲基-取代的s-并茚苯基络合物：



[0152] 或者符合下式的2-甲基-取代的s-茚基络合物:



[0154] 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:



[0156] 具体的金属络合物包括:

[0157] (8-亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基(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、

- [0158] (8-亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II)1,3-戊二烯、
- [0159] (8-亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基-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)苯基、
- [0160] (8-亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二氯化物、
- [0161] (8-亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二甲基、
- [0162] (8-亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二苯基、
- [0163] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基-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、
- [0164] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II)1,3-戊二烯、
- [0165] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基-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)苯基、
- [0166] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二氯化物、
- [0167] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二甲基、
- [0168] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二苯基、
- [0169] (8-亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基-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、
- [0170] (8-亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II)1,3-戊二烯、
- [0171] (8-亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基-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)苯基、
- [0172] (8-亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二氯化物、
- [0173] (8-亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二甲基、
- [0174] (8-亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二甲基、
- [0175] (8-亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二苯基、
- [0176] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基-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、
- [0177] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲

基础烷酰胺钛(II)1,3-戊二烯、

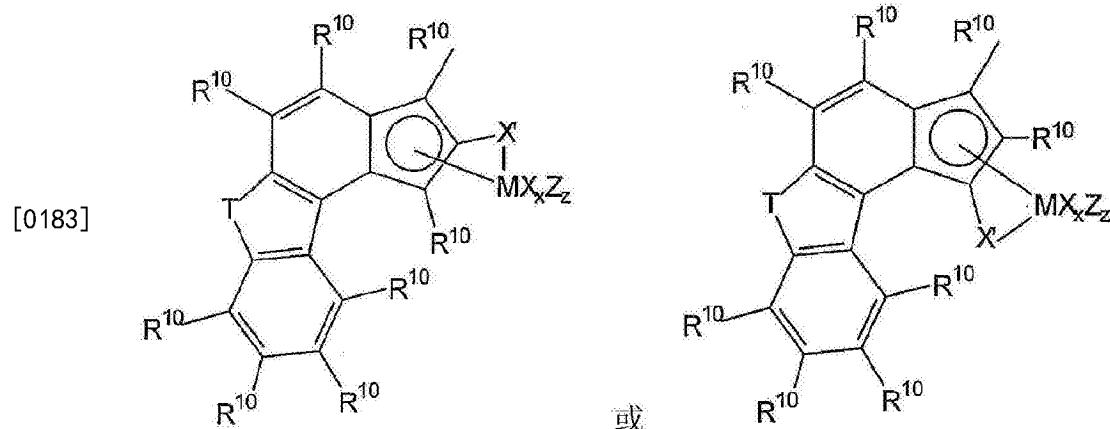
[0178] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、

[0179] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二氯化物、

[0180] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二甲基、

[0181] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢重氮[e,h]甘菊蓝基-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。

[0182] 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下列化学式：



[0184] 其中M是以+2,+3或+4的正氧化态的钛；

[0185] T是-NR⁹-或-O-；

[0186] R⁹是烃基、甲硅烷基、甲锗烷基、二烃基硼基、或卤代烃基或不计算氢具有10个原子；

[0187] 每个存在的R¹⁰独立地是氢、烃基、三烃基甲硅烷基、三烃基甲硅烷基烃基、甲锗烷基、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R¹⁰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R¹⁰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；

[0188] X'是没有离域的π-电子的二价部分、或包括一个σ-键和能与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的成员，并且还包括氮、磷、硫或氧；

[0189] X是除了通过离域的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；

[0190] 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；

[0191] x是0,1,2、或3；和

[0192] z是0或1。

[0193] 高度优选T是=N(CH₃)，X是卤或烃基，x是2，X'是二甲基甲硅烷，z是0，和每个存在的R¹⁰是氢、烃基、烃氧基、二烃基氨基、亚烃基氨基、二烃基氨基-取代的烃基基团、或不计算氢具有至多20个原子的亚烃基氨基-取代的烃基基团，和任选地两个R¹⁰基团可以连接在一起。

[0194] 可用于实践本发明的上述化学式的说明性金属络合物进一步包括下列化合物：

[0195] (叔丁基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、

[0196] (叔丁基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、

[0197] (叔丁基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、

[0198] (叔丁基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二氯化物、

[0199] (叔丁基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二甲基、

[0200] (叔丁基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二苄基、

[0201] (叔丁基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)双(三甲基甲硅烷基)、

[0202] (环己基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、

[0203] (环己基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、

[0204] (环己基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、

[0205] (环己基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二氯化物、

[0206] (环己基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二甲基、

[0207] (环己基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二苄基、

[0208] (环己基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)双(三甲基甲硅烷基)、

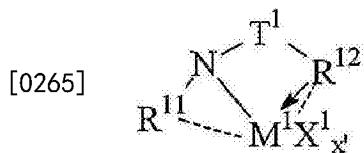
[0209] (叔丁基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、

[0210] (叔丁基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、

[0211] (叔丁基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、

- [0212] (叔丁基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二氯化物、
- [0213] (叔丁基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二甲基、
- [0214] (叔丁基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二苄基、
- [0215] (叔丁基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)双(三甲基甲硅烷基)、
- [0216] (环己基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、
- [0217] (环己基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、
- [0218] (环己基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、
- [0219] (环己基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二氯化物、
- [0220] (环己基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二甲基、
- [0221] (环己基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二苄基、和
- [0222] (环己基氨基)二(对甲苯基)-[6,7]苯并[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚基基)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)双(三甲基甲硅烷基)。
- [0223] 可用于实践本发明的说明性族4金属络合物进一步包括：
- [0224] (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、
- [0225] (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、
- [0226] (叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -茂基)二甲基硅烷钛二苄基、
- [0227] (叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -茂基)二甲基硅烷钛二甲基、
- [0228] (叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -茂基)-1,2-乙二基钛二甲基、
- [0229] (叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -茚基)二甲基硅烷钛二甲基、
- [0230] (叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -茂基)二甲基硅烷钛(III)2-(二甲基氨基)苄基；
- [0231] (叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -茂基)二甲基硅烷钛(III)烯丙基、
- [0232] (叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -茂基)二甲基硅烷钛(III)2,4-二甲基戊二烯基、
- [0233] (叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -茂基)二甲基硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、
- [0234] (叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -茂基)二甲基硅烷钛(II)1,3-戊二烯、
- [0235] (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、
- [0236] (叔丁基氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(II)2,4-己二烯、
- [0237] (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、

- [0238] (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、
- [0239] (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、
- [0240] (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、
- [0241] (叔丁基氨基) (2,3-二甲基茚基) 二甲基硅烷钛(IV) 二苯基、
- [0242] (叔丁基氨基) (2,3-二甲基茚基) 二甲基硅烷钛(IV) 1,3-丁二烯、
- [0243] (叔丁基氨基) (2,3-二甲基茚基) 二甲基硅烷钛(II) 1,3-戊二烯、
- [0244] (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、
- [0245] (叔丁基氨基) (2-甲基茚基) 二甲基硅烷钛(II) 1,3-戊二烯、
- [0246] (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) 二苯基、
- [0247] (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、
- [0248] (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、
- [0249] (叔丁基氨基) (四甲基- η^5 -茂基) 二甲基-硅烷钛(IV) 1,3-丁二烯、
- [0250] (叔丁基氨基) (四甲基- η^5 -茂基) 二甲基硅烷钛(IV) 2,3-二甲基-1,3-丁二烯、
- [0251] (叔丁基氨基) (四甲基- η^5 -茂基) 二甲基硅烷钛(IV) 异戊二烯、
- [0252] (叔丁基氨基) (四甲基- η^5 -茂基) 二甲基-硅烷钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯、
- [0253] (叔丁基氨基) (四甲基- η^5 -茂基) 二甲基硅烷钛(II) 2,4-己二烯、
- [0254] (叔丁基氨基) (四甲基- η^5 -茂基) 二甲基-硅烷钛(II) -甲基-1,3-戊二烯、
- [0255] (叔丁基氨基) (2,4-二甲基戊二烯-3-基) 二甲基硅烷钛二甲基、
- [0256] (叔丁基氨基) (6,6-二甲基环己二基) 二甲基硅烷钛二甲基、
- [0257] (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、
- [0258] (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、
- [0259] (叔丁基氨基) (四甲基- η^5 -茂基甲基苯基硅烷钛(IV) 二甲基、
- [0260] (叔丁基氨基) (四甲基- η^5 -茂基甲基苯基硅烷钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯、
- [0261] 1-(叔丁基氨基)-2-(四甲基- η^5 -茂基) 乙二基钛(IV) 二甲基、和
- [0262] 1-(叔丁基氨基)-2-(四甲基- η^5 -茂基) 乙二基-钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯。
- [0263] 毫无疑问，其它离域的、 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WO 03/78480、WO 03/78483、WO 02/92610、WO 02/02577、US 2003/0004286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。
- [0264] 本发明使用的多价路易斯碱络合物还包括族4金属衍生物、尤其是烃基胺取代的杂芳基化合物的铪衍生物，尤其具有化学式R¹¹HN-T-R¹²的化合物。优选该络合物符合下列化学式：



[0266] 其中：

[0267] R¹¹选自烷基、环烷基、杂烷基、环杂烷基、芳基、和其不计算氢包含1至30个原子的惰性取代衍生物；

[0268] T¹是除了氢之外具有1至20个原子的二价桥联基团、优选单-或二-C₁₋₂₀烃基取代的亚甲基或硅烷基团；和

[0269] R¹²是包含路易斯碱官能度的C₆₋₂₀杂芳基、尤其是吡啶-2-基或取代的吡啶-2-基；

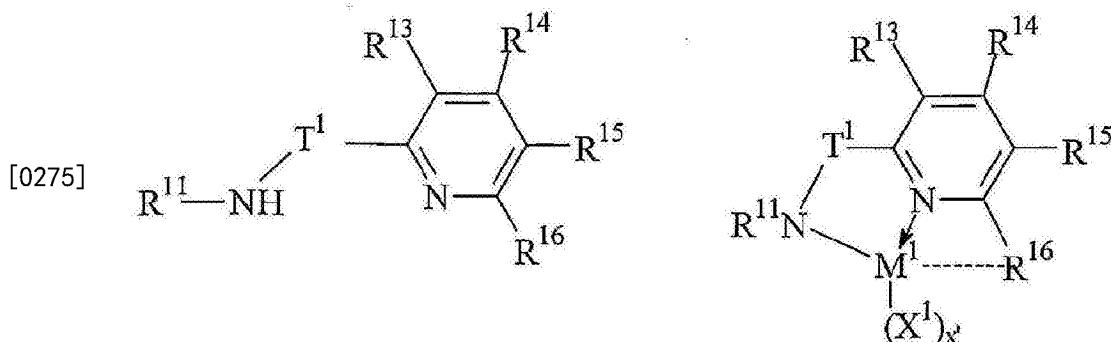
[0270] 和在金属络合物中，M¹是族4金属，优选铪；

[0271] X¹是阴离子的、中性的或二阴离子的配位体基团；

[0272] x'是0到5的数值，表示上述X¹基团的数值；和

[0273] 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。

[0274] 优选的络合物是那些其中由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R¹²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。优选的上述多官能的路易斯碱化合物和所得的金属络合物符合化学式：

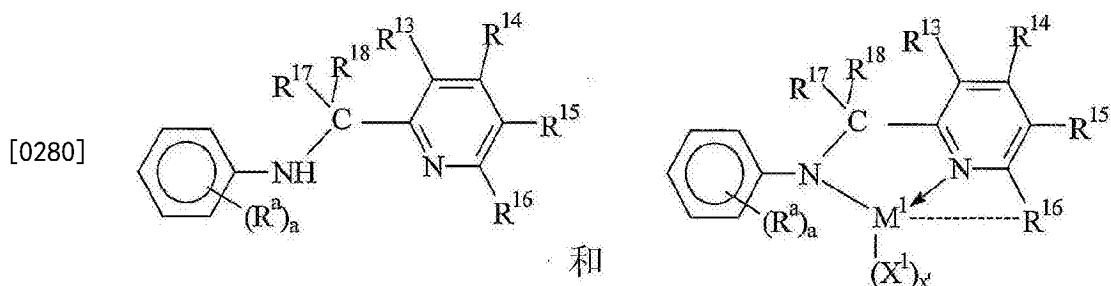


[0276] 其中M¹、X¹、x'、R¹¹和T¹是如早先所定义的，

[0277] R¹³、R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶是氢、卤、或烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基、或不计算氢具有至多20个原子的甲硅烷基，或邻接的R¹³、R¹⁴、R¹⁵或R¹⁶基团可以连接在一起由此形成稠环衍生物，和

[0278] 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。

[0279] 更优选的上述二官能的路易斯碱化合物和金属络合物的实例符合化学式：



[0281] 其中

[0282] M^1 、 X^1 和 x' 是如早先所定义的,

[0283] 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C₁₋₄烷基、和 R^{16} 是C₆₋₂₀芳基,最优先选萘基;

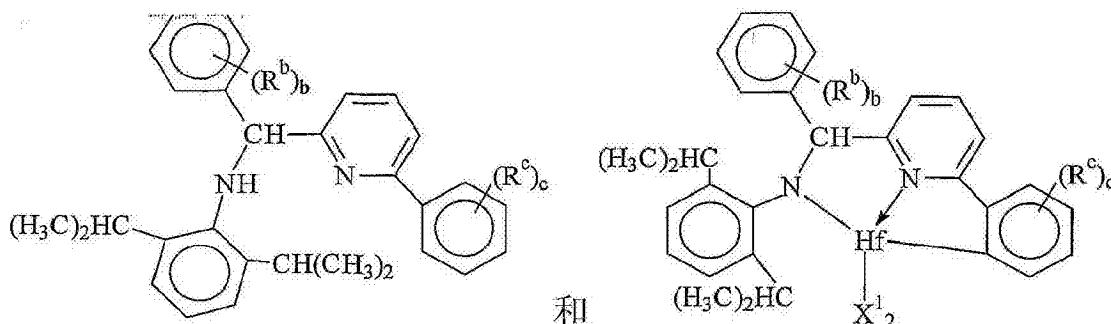
[0284] 每个存在的 R^a 是C₁₋₄烷基,和 a 是1-5、最优先选在两个邻位中的 R^a 是异丙基或叔丁基;

[0285] 每个存在的 R^{17} 和 R^{18} 独立地是氢、卤素、或C₁₋₂₀烷基或芳基基团,最优先选 R^{17} 和 R^{18} 中的一个是氢而另一个是C₆₋₂₀芳基基团,尤其是稠合多环的芳基基团,最优先选蒽基基团,和

[0286] 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。

[0287] 在这里使用的高度优先的多官能的路易斯碱化合物和金属络合物符合如下化学式:

[0288]



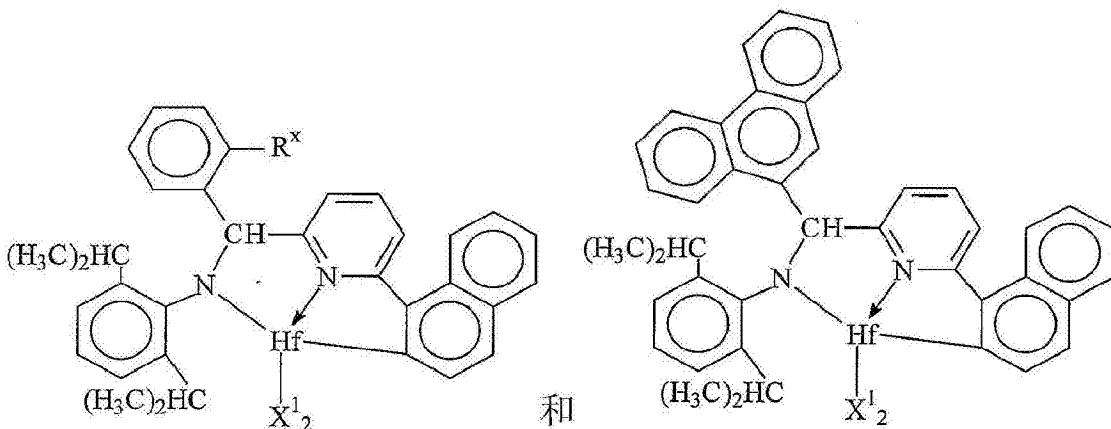
[0289] 各个存在的 X^1 是卤化物、N,N-二甲基氨基,或C₁₋₄烷基,和优选各个存在的 X^1 是甲基;

[0290] 每个存在的 R^b 独立地是氢、卤素、C₁₋₂₀烷基、或C₆₋₂₀芳基、或者两个邻接的 R^b 基团相连在一起由此形成环,和 b 是1-5;和

[0291] 每个存在的 R^c 独立地是氢、卤素、C₁₋₂₀烷基、或C₆₋₂₀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。

[0292] 最高度优先的用于本发明的金属络合物的实例是下列化学式的络合物:

[0293]



[0294] 其中 R^x 是C₁₋₄烷基或环烷基,优选甲基或异丙基;和

[0295] 每个存在的 X^1 是卤化物、N,N-二甲基氨基或C₁₋₄烷基,优选甲基。

[0296] 上述金属络合物的具体实例包括:

[0297] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基](o-甲苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)

甲烷)] 铒二甲基;

[0298] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基](o-甲苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铒二(N,N-二甲基氨基);

[0299] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基](o-甲苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铒二氯化物;

[0300] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基](2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铒二甲基;

[0301] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基](2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铒二(N,N-二甲基氨基);

[0302] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基](2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铒二氯化物;

[0303] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基](菲-5-基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铒二甲基;

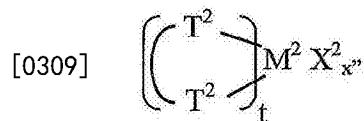
[0304] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基](菲-5-基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铒二(N,N-二甲基氨基);和

[0305] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基](菲-5-基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铒二氯化物。

[0306] 在制备用于本发明的金属络合物所使用的反应条件之下,已经发现在吡啶-2-基的6-位置取代的 α -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结合到 α -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而使它稳定化。

[0307] 上述的多价路易斯碱络合物可以便利地通过涉及过渡金属源和中性多官能团配位体源的标准金属化和配体交换工序来制备的。该络合物还可以从相应的族4金属四酰胺和烃基化试剂如三甲基铝开始通过酰胺脱去和烃基化方法来制备。也可以使用其它的方法。根据U.S.专利6,320,005和6,103,657、PCT出版物WO 02/38628和WO 03/40195、和于2003年5月2日提交的USSN 10/429,024所公开的内容这些络合物是已知的。

[0308] 合适的金属化合物另外包括符合下列化学式的族4-10衍生物:



[0310] 其中

[0311] 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) 、最优先选锆或铪;

[0312] 每个存在的 T^2 独立地是含有氮、氧或磷的基团;

[0313] X^2 是卤、烃基、或烃氧基;

[0314] t 是1或2;

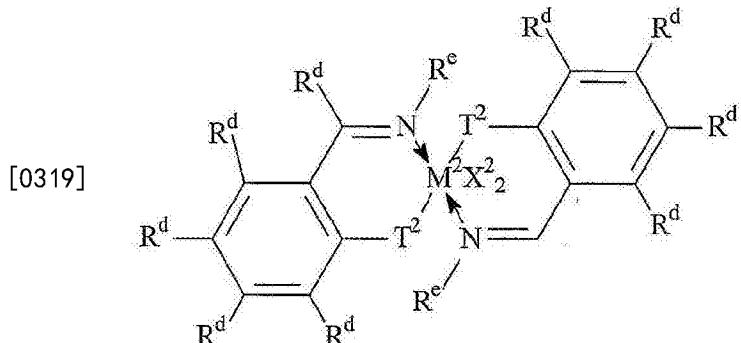
[0315] x'' 是为提供电荷平衡所选择的数值;和

[0316] T^2 和N是通过桥连配体连接的。

[0317] 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。

[0318] 上述金属络合物的优选实例包括族4金属(尤其是锆)的芳族二亚胺或芳族二氧亚胺络合物, 它符合下式:



[0320] 其中:

[0321] M^2 、 X^2 和 T^2 是如先前所定义的;

[0322] 每个存在的 R^d 独立地是氢、卤素、或 R^e ; 和

[0323] 每个存在的 R^e 独立地是C₁₋₁₀烃基, 优选C₁₋₄烷基。

[0324] 此处使用的另外的合适的金属络合物包括族6金属的衍生物、尤其是符合化学式:
 $M^3 (OR^f)_u (NR^f_2)_r X^3_{v-u-r}$,

[0325] 其中 M^3 是族6金属、尤其是+3正氧化态形式的铬;

[0326] 每个存在的 R^f 独立地是3到20个碳的烷基, 5到20个碳的环烷基, 6到20个碳的芳基或烷基芳基, 或三(C₁₋₂₀)烃基甲硅烷基和任选地在相同的或相邻的酰胺基上的两个基团可以结合由此形成杂环杂脂环族环, 或其烷基、芳基、环烷基、或三烃基甲硅烷基取代衍生物;

[0327] X^3 是不计算氢具有至多20个原子的阴离子配位体、和任选地一个或多个 X^3 基团和/或一个或多个 OR^f 或 NR^f_2 基团可以结合形成脂肪族或芳环,

[0328] u 和 r 是大于或等于0且小于或等于 v 的数字, 和

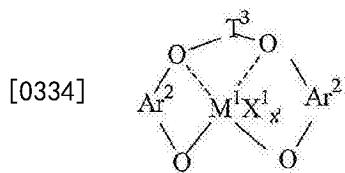
[0329] v 是 M^3 的化合价。

[0330] 优选的 R^f 基团包括仲或叔烷基、芳基、烷基芳基、和具有3到20个碳的三烃基甲硅烷基、或在单个酰胺上的两个基团一起形成C₅₋₁₂亚烷基。最优先每个存在的 R^f 是异丙基、环己基或三甲基甲硅烷。

[0331] 优选的 X^3 基团包括氢化物、卤化物、烃基、三烃基甲硅烷基、烃氧基、和不计算氢具有至多10个原子的三烃基甲硅烷氧基, 最优先氯化物或甲基。

[0332] 合适的族6金属化合物另外的实例包括铬三(双(三甲基甲硅烷基)酰胺)、铬三(三异丙基酰胺)、铬三(二苯基酰胺)、铬三(二(2-甲苯基)酰胺)、铬三(二环己基酰胺)、和铬三(2,2,6,6-四甲基哌啶基)。优选的族6金属化合物是铬三(双(三甲基甲硅烷基)酰胺)和铬三(三异丙基酰胺)。族6金属化合物可以容易地通过以下方式制备:使相应的三烷基铬化合物与所希望的配位体的金属盐在醚溶剂中反应, 然后通过以前公开于J.C.S.. Dalton, (1972), 第1580—1584页的方法或通过任何其它的适用技术从脂族烃中回收。

[0333] 另外的合适化合物包括具有化学式 $(HOAr^2O)_2T^3$ 的、羟芳基取代的双(芳氧基)配位体的金属络合物。优选地, 上述的络合物符合化学式:



[0335] 其中：

[0336] T³是不计算氢具有2到20个原子的二价桥联基团, 优选取代或未被取代的,C₃₋₆亚烷基; 和

[0337] 每个存在的Ar²独立地是C₆₋₂₀亚芳基或惰性取代的亚芳基;

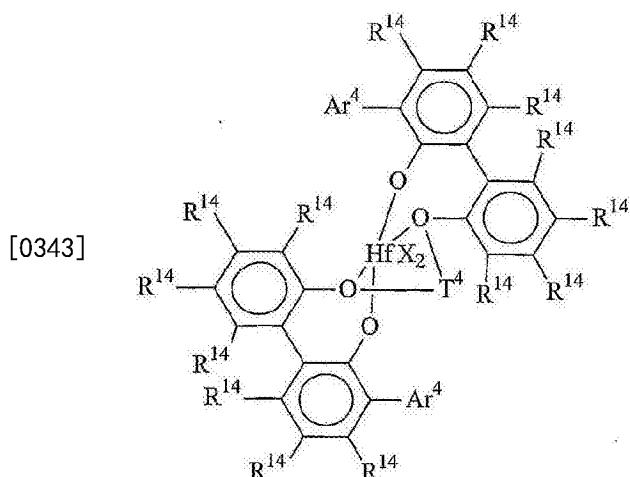
[0338] M¹是族4金属, 优选铪;

[0339] X¹是阴离子的、中性的或二阴离子配位体;

[0340] x'是从0到5的数字, 它表示上述基团的数目; 和

[0341] 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。

[0342] 上述金属络合物的优选实例符合下列化学式:



[0344] 其中

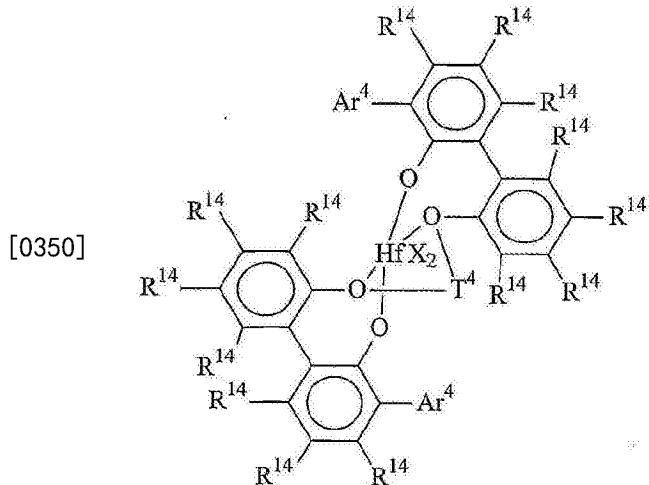
[0345] Ar⁴是C₆₋₂₀芳基或其惰性取代衍生物, 特别是3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基、或蒽-5-基,

[0346] 每个存在的T⁴独立地是C₃₋₆亚烷基或其惰性取代衍生物;

[0347] 每个存在的R¹⁴独立地是氢、卤、烃基、三烃基甲硅烷基或不计入氢具有至多50个院子的三烃基甲硅烷基烃基; 和或C₁₋₄烷基、尤其是甲基,

[0348] 每个存在的X独立地是卤素或烃基或不计入氢具有至多20个原子的三烃基甲硅烷基, 或者2个X基团一起形成上述烃基或三烃基甲硅烷基的二价衍生物。

[0349] 尤其优选的是如下通事的化合物:



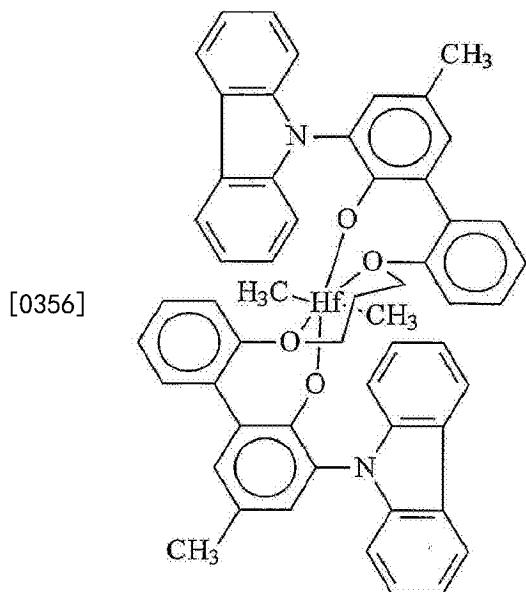
[0351] 其中Ar⁴是3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基、或蒽-5-基，

[0352] R¹⁴是氢、卤、或C₁₋₄烷基、尤其是甲基，

[0353] T⁴是丙烷-1,3-二基或丁烷-1,4-二基、和

[0354] X是氯、甲基或苄基。

[0355] 最高度优选的金属化合物符合化学式：



[0357] 活化剂化合物

[0358] 通过与阳离子形态的辅催化剂组合、如本领域已知的以前用于过渡金属烯烃聚合络合物的那些，而致使金属络合物催化活化。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C₁₋₃₀烃基取代的族13化合物，尤其是三(烃基)铝或三(烃基)硼化合物和其在每个烃基或卤代烃基中具有1到10个碳的卤代(包括全卤代)衍生物，更尤其是全氟化三(芳基)硼化合物，和最尤其三(五氟代苯基)硼；非聚合的、相容的、非配位、电离子形态的化合物(包括在氧化条件下使用的上述化合物)、尤其使用相容的、非配位阴离子的铵-、膦-、氧翁-、正碳离子-、甲硅烷翁-或锍-盐、或相容的、非配位阴离子的二茂铁翁-、铅-或银-盐；和上述阳离子形态的辅催化剂和方法的组合。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、WO 99/15534和W099/42467。

[0359] 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烃基中具有1至20个碳的卤代三(烃基)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结合物与聚合或低聚铝氧烷进一步的结合物,以及单一中性路易斯酸、尤其三(五氟代苯基)硼烷与聚合或低聚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。

[0360] 在本发明的一个实施方案中,合适的可用作辅催化剂的离子形态化合物包括阳离子和相容的、非配位的阴离子(A^-)。所述阳离子是能够贡献出氢核的质子酸。如此处所使用的,术语“非配位”是指如下的阴离子或物质,该阴离子或物质没有与含过渡金属的母体络合物和由此衍生的催化衍生物配位,或仅仅与上述络合物形成弱的配位由此保持足以被中性路易斯碱取代的不稳定性。具体地说,所述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链段转移至所述阳离子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使用互不干扰的阴离子。

[0361] 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,所述阴离子应该是充分不稳定的,足以用烯属的、二烯属的和炔属的不饱和化合物或其它的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。

[0362] 优选上述的辅催化剂可以由下列通式代表:

[0363] $(L^*-H)_g^+ (A)^{g^-}$

[0364] 其中:

[0365] L^* 是中性路易斯碱;

[0366] $(L^*-H)^+$ 是 L^* 的共轭质子酸;

[0367] A^{g^-} 是具有 g^- 电荷的非配位的、相容的阴离子;和

[0368] g 是1到3的整数。

[0369] 更优选 A^{g^-} 符合化学式: $[M'Q_4]^-$;

[0370] 其中:

[0371] M' 是以+3的正氧化态硼或铝;和

[0372] 每个存在的 Q 独立地选自氢化物、二烷基氨基、卤化物、烃基、烃氧基、氯代-烃基、氯代烃氧基、或卤素-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,前提是其中出现 Q 的场合中不多于一个是卤化物。合适的烃氧基 Q 基团公开于US-A-5,296,433中。

[0373] 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并且是A⁻。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:

[0374] (L*-H)⁺(BQ₄)⁻

[0375] 其中:

[0376] L*是如早先所定义的;

[0377] B是处于3的正氧化态硼;和

[0378] Q是烃基-、烃氧基-、氟化烃基-、氟化烃氧基-、或至多20个非氢原子的氟化甲硅烷基烃基,前提是其中出现Q的场合中不多于一个是烃基。

[0379] 优选的路易斯碱盐是铵盐、更优选包含一个或多个C₁₂₋₄₀烷基的三烷基铵盐。最优先,每个存在的Q是氟化芳基,尤其,五氟代苯基。

[0380] 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:

[0381] 三取代基的铵盐,例如:

[0382] 三甲基铵四(五氟代苯基)硼酸盐、

[0383] 三乙基铵四(五氟代苯基)硼酸盐、

[0384] 三丙基铵四(五氟代苯基)硼酸盐、

[0385] 三(正丁基)铵四(五氟代苯基)硼酸盐、

[0386] 三(仲丁基)铵四(五氟代苯基)硼酸盐、

[0387] N,N-二甲基苯胺四(五氟代苯基)硼酸盐、

[0388] N,N-二甲基苯胺正丁基三(五氟代苯基)硼酸盐、

[0389] N,N-二甲基苯胺苄基三(五氟代苯基)硼酸盐、

[0390] 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、

[0391] 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、

[0392] N,N-二甲基苯胺五氟苯氧基三(五氟代苯基)硼酸盐、

[0393] N,N-二乙基苯胺四(五氟代苯基)硼酸盐、

[0394] N,N-二甲基-2,4,6-三甲基苯胺四(五氟代苯基)硼酸盐、

[0395] 二甲基十八烷基铵四(五氟代苯基)硼酸盐、

[0396] 甲基三十六烷基铵四(五氟代苯基)硼酸盐;

[0397] 二烷基铵盐,例如:

[0398] 二(-异丙基)铵四(五氟代苯基)硼酸盐、

[0399] 甲基十八烷基铵四(五氟代苯基)硼酸盐、

[0400] 甲基辛基十二烷基(octadodecyl)铵四(五氟代苯基)硼酸盐、和

[0401] 三十六烷基铵四(五氟代苯基)硼酸盐;

[0402] 三取代基的膦盐,例如:

[0403] 三苯基膦四(五氟代苯基)硼酸盐、

[0404] 甲基三十六烷基膦(五氟代苯基)硼酸盐、和

[0405] 三(2,6-二甲基苯基)膦四(五氟代苯基)硼酸盐;

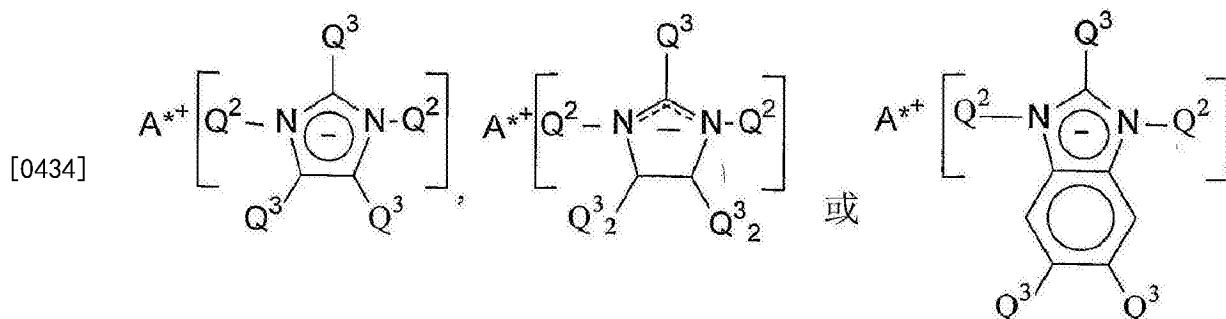
[0406] 二取代基的氧鎓盐,例如:

[0407] 二苯基氧鎓四(五氟代苯基)硼酸盐、

- [0408] 二(邻甲苯基)氧鎓四(五氟代苯基)硼酸盐、和
- [0409] 二(十八基)氧鎓四(五氟代苯基)硼酸盐；
- [0410] 二取代基的锍盐，例如：
- [0411] 二(邻甲苯基)锍四(五氟代苯基)硼酸盐、和
- [0412] 甲基十八烷基锍四(五氟代苯基)硼酸盐。
- [0413] 优选的 $(L^*-H)^+$ 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C₁₄₋₁₈烷基的三烷基胺混合物的铵阳离子。
- [0414] 另一个合适的离子形式的、活化辅催化剂包括由下列化学式代表的阳离子氧化剂和非配位的、相容的阴离子的盐：
- [0415] $(Ox^{h+})_g(A^{g-})_h$ ，
- [0416] 其中：
- [0417] Ox^{h+} 是具有h+电荷的阳离子氧化剂，
- [0418] h是1至3的整数，和
- [0419] A^{g-} 和g是如先前所定义的。
- [0420] 阳离子氧化剂的实例包括：二茂铁鎓、烃基-取代的三茂铁鎓， Ag^+ 或 Pb^{+2} 。 A^{g-} 的优选方案是那些早先对于包含质子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。
- [0421] 另一个合适的离子形式的、活化辅催化剂包括由下式代表的碳正离子和非配位的、相容的阴离子的盐：
- [0422] $[C]^+A^-$
- [0423] 其中：
- [0424] $[C]^+$ 是C₁₋₂₀碳正离子；和
- [0425] A^- 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，三苯甲鎓(triphenylmethylum)。
- [0426] 另外的合适的离子形式的、活化辅催化剂包括由下列化学式代表的甲硅烷鎓和非配位、相容的阴离子的盐化合物：
- [0427] $(Q^1_3Si)^+A^-$
- [0428] 其中：
- [0429] Q^1 是C₁₋₁₀烃基，和 A^- 是如早先定义的。
- [0430] 优选的甲硅烷鎓盐活化辅催化剂是三甲基甲硅烷鎓四五氟苯基硼酸盐、三乙基甲硅烷鎓四五氟苯基硼酸盐和其醚取代的加成化合物。甲硅烷鎓盐已经早先一般公开于：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公开了上述甲硅烷翁作为活化辅催化剂用于加成聚合催化剂。
- [0431] 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。
- [0432] 此处使用的合适的活化辅催化剂还包括聚合或低聚铝氧烷，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，尤其其中在每个烃基或卤代烃基中具有1到10个碳的全卤代三(烃基)铝或全卤代三(烃基)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。

[0433] 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。一般地,这些辅催化剂(以具有酰基咪唑(imidazolide)、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(benzimidazolide)、或取代的苯并咪唑酰基阴离子作为说明)可以描述为下列:



[0435] 其中:

[0436] A^{*+} 是阳离子,尤其是包含氢核的阳离子,和优选是包含一个或两个C₁₀₋₄₀烷基的三烃基铵阳离子、尤其是甲基二(C₁₄₋₂₀烷基)铵阳离子,

[0437] 每个存在的Q³独立地是氢或卤、烃基、卤代二价碳基、卤代烃基、甲硅烷基烃基、或不计算氢具有至多30个原子的甲硅烷基(包括单-、二-和三(烃基)甲硅烷基),优选C₁₋₂₀烷基,和

[0438] Q²是三(五氟代苯基)硼烷或三(五氟代苯基)铝烷。

[0439] 这些催化剂活化剂的实例包括下列化合物的三烃基铵-盐,尤其是,甲基二(C₁₄₋₂₀烷基)铵-盐:

- [0440] 双(三(五氟代苯基)硼烷酰基咪唑、
- [0441] 双(三(五氟代苯基)硼烷)-2-十一烷基酰基咪唑、
- [0442] 双(三(五氟代苯基)硼烷)-2-十七烷基酰基咪唑、
- [0443] 双三(五氟代苯基)硼烷)-4,5-双(十一基)酰基咪唑、
- [0444] 双(三(五氟代苯基)硼烷)-4,5-双(十七基)酰基咪唑、
- [0445] 双(三(五氟代苯基)硼烷)酰基咪唑啉、
- [0446] 双(三(五氟代苯基)硼烷-2-十一烷基酰基咪唑啉、
- [0447] 双(三(五氟代苯基)硼烷)2-十七烷基酰基咪唑啉、
- [0448] 双(三(五氟代苯基)硼烷)-4,5-双(十一基)酰基咪唑啉、
- [0449] 双(三(五氟代苯基)硼烷)-4,5-双(十七基)酰基咪唑啉、
- [0450] 双(三(五氟代苯基)硼烷)-5,6-二甲基酰基苯并咪唑、
- [0451] 双(三(五氟代苯基)硼烷双(三(五氟代苯基)硼烷)-5,6-双(十一基)酰基苯并咪唑、
- [0452] 双(三(五氟代苯基)铝烷)酰基咪唑、
- [0453] 双(三(五氟代苯基)铝烷)-2-十一烷基酰基咪唑、
- [0454] 双(三(五氟代苯基)铝烷)-2-十七烷基酰基咪唑、

[0455] 双(三(五氟代苯基)铝烷)-4,5-双(十一基)酰基咪唑、
 [0456] 双(三(五氟代苯基)铝烷)-4,5-双(十七基)酰基咪唑、
 [0457] 双(三(五氟代苯基)铝烷)酰基咪唑啉、
 [0458] 双(三(五氟代苯基)铝烷)-2-十一烷基酰基咪唑啉、
 [0459] 双(三(五氟代苯基)铝烷)-2-十七烷基酰基咪唑啉、
 [0460] 双(三(五氟代苯基)铝烷)-4,5-双(十一基)酰基咪唑啉、
 [0461] 双(三(五氟代苯基)铝烷)-4,5-双(十七基)酰基咪唑啉、
 [0462] 双(三(五氟代苯基)铝烷)-5,6-二甲基酰基苯并咪唑、和
 [0463] 双(三(五氟代苯基)铝烷)-5,6-双(十一基)酰基苯并咪唑。
 [0464] 其它的活化剂包括在PCT出版物W098/07515中描述的那些如三(2,2',2"-壬氟代二苯基)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W094/07928和W095/14044以及US专利5,153,157和5,453,410。W098/09996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。W099/18135描述了有机硼铝活化剂的使用。W003/10171公开了催化剂活化剂是质子酸类与路易斯酸类的加成化合物。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W098/32775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。

[0465] 聚合改性剂

[0466] 本发明使用的一般概念的聚合改性剂(PM)组合物包括至少两个反应剂如一种或多种路易斯酸与一种或多种有机质子化反应剂的反应产物。本领域技术人员应该明白,产生的产物可以包含物质的混合物,所述物质包括在各种物质和动态互变化合物之间的平衡状态。在本发明的一个实施方案中,当在合适的稀释剂中结合上述反应剂时形成的反应混合物是优选使用的,而不是纯化的和/或离析的反应产物本身,所述稀释剂优选烃如己烷或庚烷。

[0467] 合适的路易斯酸是下列化学式的化合物: $[M^4A^{1x}G_y]^z$,其中:
 [0468] M^4 是族2-13的金属、锗、锡、或铋;
 [0469] A^1 独立地是阴离子或多阴离子配位体;
 [0470] x' 是大于0且小于或等于6的数;
 [0471] G 是中性路易斯碱,任选与 A^1 结合;
 [0472] y' 是0-4的数;
 [0473] z' 是1到10数。

[0474] 优选地,路易斯酸是下列通式的金属化合物: $M^4A^{1x}G_y$,其中 M^4 是族2-13的金属、锗、锡、或Bi; A^1 独立地是阴离子配位体; x' 是整数并且等于 M^4 的化合价; G 是中性路易斯碱; 和 y' 是0-4的数。更优选, M^4 是Mg、B、Ga、Al、或Zn; A^1 是C₁₋₂₀烃基或惰性取代的烃基,尤其C₁₋₁₂烷基或芳基。优选的取代基包括卤化物、三甲基甲硅烷基、卤代芳基、和卤代烷基。

[0475] 本发明用来形成聚合改性剂的有机质子化反应剂包括下列化学式的化合物: $[(H-J^1)^z A^2]^z$,其中:

[0476] J^1 是NA³⁻、PA³⁻、S、或O;

[0477] z'' 是1或2;

[0478] A^2 是 C_{1-20} 烃基或惰性取代烃基、三 (C_{1-10} 烃基) 甲硅烷基、或其多价衍生物;

[0479] A^3 是氢、 C_{1-20} 烃基或惰性取代烃基、或共价键 (当 A^2 是二价配位体基团且 z'' 是1时); 和

[0480] z'' 是1到10的数。

[0481] 优选的有机质子化反应剂包括下列化学式的化合物: $(H-J^1) z'' A^2$, 其中 J^1 是 NA^3 、 PA^3 、 S 、或0; 和 z'' 是1或2; 和 A^2 是 C_{1-20} 烃基或惰性取代烃基、三 (C_{1-4} 烃基) 甲硅烷基、或其多价衍生物, 尤其是 C_{1-12} 烃基、1,4-丁烯、三 (C_{1-4} 烃基) 甲硅烷基、或芳基; A^3 是氢、 C_{1-20} 烃基或惰性取代烃基、或共价键。优选的惰性取代基是卤基、三甲基甲硅烷基、卤代芳基、或卤代烷基。

[0482] 根据本发明通过利用聚合改性剂, 一种或多种方法或产品性质受到有利地影响。实例包括能够制备乙烯与一或多个共聚单体、尤其1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯或苯乙烯的共聚物, 在等效聚合条件下具有较高或低的共聚单体引入量, 或者在较高的聚合温度或反应混合物中较低的共聚单体浓度下制备等效共聚物。使用聚合改性剂的另一个有益特征是可以在产物形成的过程中具有更好的选择性如通过均聚物和共聚物产物的窄或宽分子量分布 (M_w/M_n) 测量的或相对没有形成或减少形成特殊的物质, 如具有不同结晶度、溶解度、定向度、熔点、熔体流动指数、共聚单体含量、或其它物理性质的聚合物级分。使用PM进一步希望的结果是可以改善方法性能如改进单体转化率。最后, 在另一个实施方案中, 以在非标准反应条件下的性能为基础评估试验PM材料。例如, 由于在反应剂或单体源中的特定反应物或杂质, 在没有PM的情况下聚合效率可能受到不利的影响。实例包括使用由用煤炭、泥煤、纤维素或其它碳源气化 (H_2/H_2O 混合物的反应) 和分馏合成混合物来制备的共聚单体, 尤其1-辛烯。

[0483] 在所有上述实例中, 希望将统计学评价设备用于精选由单独聚合或其它反应产生的数据。用这样的方式, 可以淘汰不可靠的或有缺陷的结果并且在数据中的实际倾向更容易确定。令人想望地, 满足统计上重要要求的数据、尤其满足95%或更大置信区间的数据可用于本发明。另外, 很清楚, 最佳性能可以由在给定间隔 (峰值分布图) 范围内给定性质或结果的最大值或最小值表示, 或者, 由在测试变量范围内稳定的、减少的或增加结果表示。

[0484] 经常地, 为了在稍有不同的聚合条件下评估许多试验对象, 必须根据理论上的聚合模型或根据源于上述数据的单独结果或变量来计算在标准反应条件下的转换值。因此, 还可以根据上述理论或计算结果、或通过多重变量的结合来选择所关心的变量。

[0485] 除了聚合改性剂之外, 在反应混合物中还可以使用常规添加剂以获得一或多个有益的结果。例如, 如果有的话, 可以使用净化剂来除去存在于反应混合物中的不利杂质。合适净化剂的实例是铝氧烷化合物, 该铝氧烷化合物以不足以导致金属络合物活化的量使用。尤其优选的铝氧烷包括来自Akzo Noble Corporation以商品名称MMAO-IP和MMAO-3A获得的三异丙基铝改性的甲基铝氧烷或三异丁基铝改性的甲基铝氧烷。一般上述净化剂的摩尔用量是1到10摩尔, 以每摩尔金属络合物的金属(铝)值为基准。

[0486] 选择方法

[0487] 如此处使用的术语“库”是指具有化学多样性或方法多样性的一组化合物。化学多样性是指具有根据分子或化合物中原子或它们的结构而变化的成员的库。方法多样性是指

具有处于不同加工条件条件下且由于不同历程可以具有或可以不必具有不同化学性质的成员的库。不同的加工条件包括改变化合物与反应物的比值、反应时间、反应温度、反应压力、向反应添加起始组分的速度、停留时间(或产物去除速率)、反应环境、混合速率、或本领域技术人员认可的其它条件。通过形成具有多样性的库和为获得所关心的性质或化合物而筛选上述库,可以进行对烯烃聚合反应的整个组合研究和发展计划。

[0488] “阵列”是指便于与其它库或库成员组合的一个或多个库成员的空间定向。

[0489] 尤其是,本发明提供一种方法和装置,该方法和装置通过评估作为催化剂组合物的多种路线来合成过渡金属络合物、为此的辅催化剂和聚合改性剂的库或者任何两个或更多个上述物质的阵列。优选,本发明涉及一种确定优化或改进烯烃聚合方法或产物一个或多个方面的聚合改性剂的方法。可以整理催化剂组合物中另外的组分作为库或包括催化剂组合物另外的组分作为恒定或标准化的反应剂。同样可以包括通过不同的方法将这些过渡金属络合物活化成活化组合物,尤其当辅催化剂或活化剂是要研究或筛选的一个变量时。在制备过渡金属络合物、辅催化剂和/或聚合改性剂库之后,本发明为形成其阵列并筛选一个或多个产生的性质作准备。可以在,例如,一系列单独聚合反应器中进行筛选,该反应器提供在各种反应选项和条件下催化活性的详细信息,所述反应选项和条件包括单体和共聚单体的选择、溶剂、压力、温度、搅拌速度、体积、化学当量关系、和添加化合物的顺序。因此,任何人可以根据单个或多个库抑或根据阵列来选定“组合”任何聚合反应条件。这是指组合不同库的单个成员和任选使它们经历一个或多个工序以便最终形成催化剂组合物,在一个或多个烯烃聚合性质、聚合物性质或其它性能性质方面测试该催化剂组合物。在这个加成聚合组合方法中任选的步骤可以包括在单独聚合反应器中筛选之前的一次筛选。一次筛选可以,例如,包括仅仅测定哪些催化剂库的成员形成均质溶液的视觉筛选。另一个任选的步骤是进一步表征在聚合反应器中形成的合成聚合物。上述的进一步筛选可以使用快速液相色谱和/或光散射体系,抑或测定合成聚合物的化学、物理或机械性能。

[0490] 一般存储或以空间可设定地址的形式提供前体库、前催化剂(procatalyst)库、催化剂库、由此形成的阵列、或产品库的成员,这是指每个化合物或混合物可与其它分离,一般以液体形式如溶液或浆液,并且将它们保持在密封的小瓶中。由于许多在形成不同库中使用的组分、反应剂或溶剂的腐蚀作用,单独的小瓶、全部反应器、并且甚至全部组合装置优选保持在惰性大气条件之下。全部操作在惰性大气或高真空条件下进行。

[0491] 形成前催化剂库的一个选项可以包括产生过渡金属络合物、辅催化剂和/或聚合改性剂库的原液,以便由上述母库成员通过不同反应或在不同反应条件下或通过与不同反应和反应条件组合构成催化剂组合物库的每个成员。在优选方案中,以液态形式提供过渡金属络合物库、辅催化剂库和聚合改性剂库,例如每个化合物保存在单独的容器中,优选以稀释的形式或以液体如烃、卤化碳或卤代烃中的浆液(例如,其中包括固体催化剂载体)形式。优选,包括这些化合物或混合物的母库保存在具有隔膜或其它能被针穿透的密封装置的小瓶中或它们是通过在所关心的聚合之前或同时结合上述组分而生产的,其中所述针可以在已知液体操作机器人的机器人臂上。

[0492] 不同的催化剂组合物可以由结合另一个库或标准由此形成阵列而形成的。在一个优选方案中,至少一个来自催化剂前体库的成员与至少一个辅催化剂和一个聚合改性剂结合。或者,统计方法可以用来不规则化要测试的不同组分,任选包括重复一个或多个阵列成

员以便测定随机的或非随机的变量。非常令人想望地，组合这些库并且改变反应条件以便形成至少8、优选至少24、更优选至少32、和最优选至少48个催化剂库成员或聚合方法成员的所得阵列。

[0493] 在一些实施方案中，可以在没有测定上述组合产物的情况下混合不同的化合物、尤其PM组分，或实际上设想完全形成产品。可以同时或连续地将金属络合物、辅催化剂、和聚合改性剂添加到反应器中。可以在添加所有在所关心的反应中使用的另外反应物或单体之前、同时或之后添加它们。或者，可以将一些或所有化合物预反应或混合，并且在随后的方法中使用之前回收或纯化。在所有上述方法中，不必测定所有单个或多个组合的结果。

[0494] 所述产品库(催化剂组合物或聚合物)可以具有由组合所关心的反应中的工艺参数而产生的不同成员。可以组合的工艺参数包括起始组分的类型、量和比值、反应时间、反应温度、反应压力、起始组分添加到反应(或反应器)的速率和/或方法、停留时间(即产物从反应或反应器去除的速率和/或方法)、反应搅拌速率和/或方法、反应杀伤(kill)率和/或方法、反应环境、和本领域技术人员认可的其它条件。

[0495] 本领域技术人员应该明白，前体、改性剂、活化剂、或其它可以结合形成催化剂组合物库的起始组分的大量不同的可能组合。另外，这个组合方法论可以与不同反应条件的组合相结合，包括不同的起始组分的比值、不同温度、溶剂、压力、混合速率、时间、化学试剂的添加顺序或氛围以形成大规模产物库。

[0496] 在本发明的方法论中，按照所关心的性质或化合物筛选库。当所关心的反应正在进行时，即，实时或在反应之后发生筛选。如此处所使用的，“筛选”是指按照要求的性质通过测量一个或多个产物或工艺参数、优选在加成聚合条件下的一个或多个工艺参数来测试库。如果希望，一个或多个工艺参数的筛选可以与评估所关心的产物性能相结合。例如，可以通过单体消耗量、温度的变化、和/或压力-、粘度-、粒径-、或颜色-的改变、以及与一个或多个聚合物性质单个或共同相关的这些结果来评估在聚合反应器中、尤其在溶液聚合反应器中进行的聚合反应。合适的可能与联机进程数据相关的聚合物性质的实例包括分子量分布、共聚单体含量、晶体熔点、熔化指数、流动指数、或其它的熔融流性质、定向度、溶解度、密度、等等。

[0497] 可以将每个不同的库以液体或固态保存以及为混合、形成子系、在所关心的反应中运行、筛选、或组合它们而从贮存中重新得到。优选将这些库保存在使库保持彼此分离的存放架中。这些库可以从贮存中使用已知的自动化机器人手动地或自动地重新得到。可用于重新得到上述存储库的具体机器人包括系统如那些由Aurora Biosciences或其它的已知机器人卖主销售的。如果以固相保存这些库，一般要求溶解这些成员或使这些成员变成泥浆，这可以在溶解或浆液工段进行，或如果为库贮存提供足够的体积，在容器或室中保存样品。稀释工段是库成员溶于合适溶剂的场所或在所关心的反应中或筛选中使用之前使库成员更浓的溶液稀释的场所。

[0498] 可以通过形成阵列将每个过渡金属络合物、辅催化剂、聚合改性剂、或催化剂组合物库转变成一个或多个子库。通过从母库中的一个或多个成员获取一个或多个等分样品来由母库产生子库，任选使它们经受与母库不同的条件进行处理或相反转变形成第二库。母库有限的成员用这种方式分裂形成子系，或所有成员可以分裂至少一次以形成子库。因此，子库可以比母库小，和母库一样大小、或就成员和样品的数目而言大于母库。进行分裂

(Daughtering)以便为所关心的多个反应或多个筛选提供多个库,而不必再建立母库。

[0499] 如此处使用的,“工段”是装置中对库成员实施一个或多个功能的场所。该功能可以是混合起始组分、通过反应产生产品库、筛选、纯化、分离、或进行任何上述的其它功能。因此,该工段可以包括分配、溶解、混合和/或将液体从一个容器移到另一个容器的、具有泵和电脑的液体操作机器人(如本领域已知的)。

[0500] 所述工段可以包括任何上述反应器,并且可以设置远离其余装置,如在惰性气体手套箱中,如果希望。该工段还可以进行多重的功能,如果希望,任选通过净化,重调节或重置设备来分开。

[0501] 任选提供过滤工段。过滤工段可用于从液体产物或组合物中分离固相试剂或产物。例如,如果形成固相副产品,上述工段允许在过滤步骤中分离任何液相。替换地,此处如果希望溶解的反应产物进一步使用,可以使用过滤除去不希望的副产品。令人想望地,通过在每个过滤之后回复原始的工艺条件可以使用过滤工段多次。

[0502] 过滤工段在合成金属络合物、辅催化剂和聚合改性剂库的过程中提供方便。可以在单一反应器中以固相或液相提供催化剂组合物的不同组分,同时组合不同的反应剂、溶剂和聚合改性剂,并去除过量的反应剂或副产品。这个方法一般允许使用过量的任何反应剂或溶剂、容易提纯或处理、和自动操作该方法。

[0503] 此处可用于筛选的合适方法包括红外线(IR)差热分析或傅里叶转换红外线(FTIR)光谱学或可见光或其它的视觉观察,如WO 98/15815或WO 98/15805所公开的。一般使用光学技术需要将起始材料(即具有反应物和/或单体的催化剂组合物库成员)以阵列形式插入室内(例如,真空室或用反应物单体加压的室或用惰性气体加压的室)。使用具有用于催化剂成员或产物成员的起始材料的多个井孔的板(例如,微量滴定板)在室内并行或分别进行所关心的反应。该室具有对视觉照相机不可见的最佳工作范围(例如使用IR照相机中的氟化钙或蓝宝石晶体)。当进行所关心的反应时,监测该反应。例如,IR照相机或热电偶可以记录反应释放的热。监测该工艺条件的优选方法是测量一种或多种单体的消耗量,一般通过测量在另外的密封反应器中一种或多种单体的流动或压力损失或在聚合条件下密封反应器内随时间下降的压力。

[0504] 因为本发明可广泛应用于各种聚合条件,因此组合方法可用于确定供不同加成聚合反应用的最佳催化剂组合物。本发明组合方法的优点是可以选择金属络合物、辅催化剂、和聚合改性剂以适合于具体的聚合条件。

[0505] 本发明筛选工序中使用的聚合尺度优选以0.01μg到1.0g、更优选在0.1μg到0.1g之间的量使用过渡金属络合物、辅催化剂和聚合改性剂,不过取决于使用的设备可以依照要求改变该尺度。本领域技术人员能容易地测定反应和反应条件组(包括增加一或多个杂质)以产生和/或评估所关心的库。

[0506] 不同库的成员可以在多管的阵列或多井孔的板中以逻辑的或随机的方式放置,优选在阵列的形式。优选,液体是所关心的化合物或混合物的稀释溶液或浆液。在优选方案中,制备A×B阵列,该阵列具有所关心的金属络合物、辅催化剂和聚合改性剂的不同组合。然而,可能的是,任选在不同聚合温度、浓度、压力单体、或其它反应条件下评估具有大量聚合改性剂、单体、杂质、或其它添加剂的单一过渡金属络合物或辅催化剂,然后依照要求对大量不同的上述化合物重复该方法。

[0507] 测量在所关心的反应条件下库成员、反应剂、或工艺条件具体组合的性能，并与测试的特定组合相关联。可以校正该数据以适合非标准条件、系统变量、或其它变量。另外，可以进行统计分析以控制原始数据和测定存在的数据偏差。如果需要，以上述方式排列该阵列以便加快合成和/或评估、最佳化从这次测试中获得的信息内容、或便于快速评估上述数据。组织化合物库的方法是本领域技术人员公知的，并且，描述于，例如，美国专利5,712,171中。上述方法能容易地适合于与此处描述的化合物和工艺参数一起使用。

[0508] 通过筛选多个过渡金属络合物、辅催化剂、聚合改性剂、或所得催化剂组合物的合成变量，可以迅速确定最佳试验对象的选择。可以迅速地优化不同库或子库成员所希望的物理和化学性质，并且立即与在具体阵列或子阵列内的化学或物理变化相关连。

[0509] 使用库中不同成员的聚合一般涉及在聚合条件下在多管管架中的管内或多井孔板中的井孔内（在滴度板上）、或在惰性载体材料的基体中接触合适的混合物，并且允许加成聚合反应发生的同时监测一个或多个工艺参数、尤其放热或单体消耗量。因为容易且精确地监测气体流动，因此在所关心的聚合中，任选与放热相关连的乙烯消耗量是此处筛选最希望的工艺参数。聚合物性质的二次筛选、尤其定向度、分子量、或共聚单体组合物是进一步任选与本发明的过程数据相关的。

[0510] 机器人臂和多吸管装置一般用来向合适的聚合反应器中添加合适的反应剂，如多管管架中的管、或多井孔板中的井孔。或者，但是较不可取地，可以连续地使用普通的聚合反应器来进行本发明的聚合。令人想望地用橡胶隔片或类似的盖子覆盖该管以避免污染，通过穿过插入该覆盖物的针来注射添加反应剂。用于上述工序的合适加工设备以前已经公开于USP 6,030,917、USP 6,248,540和EP-A-978,499。

[0511] 在一个实施方案中，通过计算机控制进行聚合。该库每个化合物的同一性可以以“存储映像”的方式保存在电脑中或其它用于与聚合有关的数据进行对比的装置。或者，人工进行该化学过程，优选在多管的管架或多井孔的板中，存储所得的资料，如果要求，例如在电脑上。

[0512] 可以使用一般用于组合化学过程的任何种类的多井孔板或多管的阵列。优选地，井孔或管的数目超过30，并且在每个多管的阵列中至少60%的位置内存在管。管架的形状不是重要的，但是优选，所述管架是矩形或长方形的。该管可以由例如塑料、玻璃、或惰性金属如不锈钢来制造。因为聚合筛选中使用比较高的温度、令人想望地超过100°C、更优选超过110°C，因此优选使用玻璃或金属、和最优选不锈钢的反应器。

[0513] 可以使用任何能将反应剂添加到阵列的井孔或管中、或从阵列的井孔或管中除去反应剂的任何种类的液体输送装置。许多上述输送装置涉及使用机器人臂和机器人装置。合适的装置是组合化学领域的技术人员所熟知的。此外令人想望地配备有单独的元件或单独元件可以与过滤装置装卸，通过过滤装置可以除去液体试剂、产物或副产品从而将固态产物或反应剂保留在元件中。可以使用市场上可买到的离心脱挥发器或蒸发器来实现聚合物产物的离析，并且它们没有必要属于该方法自动化工序中的一部分。

[0514] 任何能从聚合反应器中取样并且分析内容物的装置可用于产品筛选。实例包括色谱法的装置，如分析或制备级的高效液相色谱法（HPLC）、GC或柱色谱法。为了分析聚合物性质，可以使用单纯溶液的粘度、熔化粘度、¹H NMR、¹³C NMR、FTIR、二甲苯溶解度（XS）研究、或其它的普通分析法来测定聚合物的性质。

[0515] 优选，在那些使用色谱柱(HPLC、GC或柱色谱法)的实施方案中，当所关心的化合物从柱洗提所关心的的化合物时该装置具有鉴定的能力。当从该柱洗提所关心的化合物时可以使用不同的装置一般来鉴定，包括紫外线(UV)、红外线(IR)、薄层色谱法(TLC)、气相色谱-质谱分析法(GC-MS)、火焰电离检测器(FID)、核磁共振(NMR)、和汽化的光散射检测器(ELSD)。可以单独或组合使用任何装置和其它本领域技术人员公知的装置。

[0516] 本发明优选包括能够存储与库中化合物和混合物的识别性和从聚合中获得的产品流有关的资料的计算机系统。管理数据的程序系统存储在计算机上。关系数据库程序系统可用于使在每个聚合中使用的化合物的识别性和结果相关连。对于这个目的，很多市场上可买到的关系数据库程序系统方案是可获得的并且是本领域技工公知的。尽管关系数据库程序系统是优选的一类用于管理在此处描述的方法期间获得数据的程序系统，但是可以使用任何能形成测试化合物的“存储映像”并且使那些资料与从聚合中获得的资料相关联的程序系统。

[0517] 相对于一种或多种加成可聚合单体的聚合，可有利地使用本发明。优选的加成可聚合单体包括烯属不饱和单体、炔属化合物、共轭或非共轭二烯、和多烯。优选的单体包括烯烃、尤其具有2到20,000、优选从2到20、更优选从2到8个碳原子的 α -烯烃，两种或更多种上述 α -烯烃的结合、和一种或多种上述 α -烯烃与一种或多种二烯属烃的结合。尤其适合的 α -烯烃包括乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二烯、1-十三烯、1-十四烯、1-十五烯、和其组合。其它优选的加成可聚合的单体包括苯乙烯、卤代或烷基取代的苯乙烯、四氟乙烯、乙烯基环丁烯、1,4-己二烯、二环戊二烯、亚乙基降冰片烯、和1,7-辛二烯。

[0518] 本发明的下列具体实施方案是尤其希望的，在此描述它们以便提供所附权利要求书的具体公开内容：

[0519] 1. 一种用于确定供一个或多个加成可聚合单体的均质加成聚合之用的催化剂组合物的方法，所述催化剂组合物包括元素周期表族3-11金属的催化剂前体化合物、辅催化剂和能够改进一个或多个聚合物或工艺性能的聚合改性剂，所述方法包括：

[0520] A) 提供至少一个包括大量催化剂前体化合物i) 的库，该前体化合物包括元素周期表族3-11的金属；至少一种辅催化剂ii)，辅催化剂ii)能够将催化剂前体化合物转变成活性的聚合催化剂；和至少一种作为聚合改性剂评估的化合物iii)；

[0521] B) 通过将催化剂前体化合物i) 与一种或多种辅催化剂ii) 和一种或多种聚合改性剂iii) 反应来连续地将许多催化剂前体化合物i) 转变成将测试聚合性质的组合物；

[0522] C) 使步骤B) 获得的组合物或其一部分在聚合反应器中与一个或多个加成可聚合单体在烯烃加成聚合条件之下接触，

[0523] D) 测量至少一个所关心的工艺或产物参数，和

[0524] E) 参考所述至少一个工艺或产物参数来选择所关心的催化剂组合物；

[0525] 其特征在于：在使用之前通过两个或更多个起始反应剂之间的反应来制备聚合改性剂iii)。

[0526] 2. 一种用于确定供一个或多个加成可聚合单体的均质加成聚合之用的催化剂组合物的方法，所述催化剂组合物包括元素周期表族3-11金属的催化剂前体化合物、辅催化剂和能够改进一个或多个聚合物或工艺性能的聚合改性剂，所述方法包括：

[0527] A) 提供至少一个催化剂前体化合物i), 它包括元素周期表族3-11的金属; 至少一个包括大量的将用来评估使催化剂前体化合物i) 转变成活性聚合催化剂的候选辅催化剂ii) 的库; 和至少一个评估作为聚合改性剂的化合物iii);

[0528] B) 通过将辅催化剂化合物ii) 与一种或多种催化剂i) 和一种或多种聚合改性剂iii) 反应来连续地使用许多辅催化剂化合物ii) 制备要测试聚合性质的组合物;

[0529] C) 使所得的组合物或其一部分在聚合反应器中与一个或多个加成可聚合单体在烯烃加成聚合条件之下接触,

[0530] D) 测量至少一个所关心的工艺或产物参数, 和

[0531] E) 参考所述至少一个工艺或产物参数来选择所关心的催化剂组合物;

[0532] 其特征在于: 在使用之前通过两个或更多个起始反应剂之间的反应来制备聚合改性剂iii)。

[0533] 3. 一种用于确定供一个或多个加成可聚合单体的均质加成聚合之用的催化剂组合物的方法, 所述催化剂组合物包括元素周期表族3-11金属的催化剂前体化合物、辅催化剂和能够改进一种或多种聚合物或工艺性能的聚合改性剂, 所述方法包括:

[0534] A) 提供至少一种催化剂前体化合物i), 它包括元素周期表族3-11的金属; 至少一种能够使催化剂前体化合物i) 转变成活性聚合催化剂的辅催化剂ii); 和至少一个库, 该库包括大量评估作为聚合改性剂的试验化合物iii);

[0535] B) 通过将聚合物改性剂化合物与一种或多种催化剂i) 和一种或多种辅催化剂ii) 反应来连续地使用许多测试聚合物改性剂化合物iii) 制备要测试聚合性质的组合物;

[0536] C) 使所得的组合物或其一部分在聚合反应器中与一个或多个加成可聚合单体在烯烃加成聚合条件之下接触,

[0537] D) 测量至少一个所关心的工艺或产物参数, 和

[0538] E) 参考所述至少一个工艺或产物参数来选择所关心的催化剂组合物;

[0539] 其特征在于: 在使用之前通过两个或更多个起始反应剂之间的反应来制备聚合改性剂iii)。

[0540] 4. 根据权利要求1-3任一项所述的方法, 其中所述聚合改性剂是使具有化学式 $[M^4A^{1'}xG_y]^z$ 的一个或多个金属化合物与具有化学式 $[(H-J^1)^{z''}A^2]^{z''}$ 的一个或多个化合物反应来制备的, 其中:

[0541] M⁴是族2-13的金属、锗、锡、或铋;

[0542] A¹独立地是阴离子的或多阴离子配位体;

[0543] x'是大于0且小于或等于6的数;

[0544] G是中性路易斯碱, 任选与A¹结合;

[0545] y'是0-4的数;

[0546] z'是1到10的数;

[0547] J¹是NA³、PA³、S、或O;

[0548] z''是1或2;

[0549] A²是C₁₋₂₀烃基或惰性取代烃基、或其多价衍生物;

[0550] A³是氢、C₁₋₂₀烃基或惰性取代烃基、或共价键(当A²是二价配位体基团且z''是1时); 和

[0551] “Z”是1到10的数。

[0552] 5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述聚合改性剂是在溶液中制备的,并且在没有离析或提纯的情况下使用。

[0553] 6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述聚合改性剂是通过接触起始反应剂的烃类溶液来制备的。

[0554] 7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述步骤C)包括以任何顺序或通过形成它们的任何再组合来混合聚合改性剂溶液、单体、族3-11金属络合物和辅催化剂。

[0555] 8. 根据权利要求4所述的方法,其中所述辅催化剂包括铝氧烷、三(氟代芳基)硼烷或四(氟代苯基)硼酸盐的铵盐。

[0556] 9. 根据权利要求8所述的方法,其中对乙烯、丙烯、乙烯和丙烯的组合、或上述中的任何一个与1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、苯乙烯、或亚乙基降冰片烯的组合进行共聚合。

[0557] 10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述催化剂包括(1H-环戊二烯并[1]菲-2-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛二甲基,所述辅催化剂包括四(五氟代苯基)硼酸盐的三烷基铵盐,并且对乙烯与苯乙烯的混合物进行共聚合。

[0558] 11. 根据权利要求8所述的方法,其中所述辅催化剂包括甲基二(C_{14-18} 烷基)铵四(五氟代苯基)硼酸盐的混合物。

[0559] 12. 根据权利要求4所述的方法,其中参考至少两个选自工艺参数和产品参数的参数来选择所关心的催化剂组合物。

[0560] 13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述工艺参数是高的催化剂效率、单体消耗量、在增加的聚合温度下提高的催化剂效率、和在聚合改性剂相对于过渡金属化合物比值增加的情况下稳定或提高的生产率;而产物参数是高结晶聚合物部分的降低的形成,或在乙烯与至少一个可共聚单体的共聚物中共聚增加的单体引入。

[0561] 14. 根据权利要求4所述的方法,其中在相同反应容器中通过计算机控制的、机器人方法来进行所有工序,并将筛选结果保存在至少一个存储器中。

[0562] 15. 根据权利要求14所述的方法,其中将所述库用来形成 $A \times B$ 阵列中的A轴,将组合物或工艺条件的第二次选择用来形成所述 $A \times B$ 阵列的B轴,而关系数据库程序用来从所述 $A \times B$ 阵列的二对组之中选择所关心的性能。

[0563] 16. 根据权利要求4所述的方法,其中测量的工艺参数是至少一个单体在聚合期间的消耗量。

[0564] 17. 根据权利要求1的方法,其中在步骤d)中所关心的性质是根据下列聚合模型计算的300秒之后的转化率:

[0565] $\sim C_r^* + M \rightarrow \sim C_{r+1}^*$ kp气体单体增长

[0566] $\sim C_r^* \rightarrow DC$ kd活性部位去活作用

[0567] 其中:

[0568] $\sim C_r^*$ 是在链长度r下的增长链,

[0569] M是单体

[0570] DC是无活性聚合物链

[0571] kp是气体单体链增长速率常数,和

[0572] kd是活性部位失活率常数；

[0573] 所述转化率是根据下列公式以总气体单体吸收对比时间(t,以秒计)的方式计算的：

$$[0574] \text{吸收} = \frac{k_p [M]_{\text{液体}} [C]_0 [1 - \exp(-k_d \cdot t)]}{k_d} \quad \text{公式1}$$

[0575] 所述公式1是如根据利文贝格-马夸特(Levenberg-Marquart)非线性回归方法确定的，其中

[0576] [M]_{液体}是液相中的气体单体浓度，和

[0577] [C]₀是催化剂在t=0时的起始浓度。

[0578] 18.根据权利要求17所述的方法，其中300秒单体吸收大于以5:1的MMAO:Ti摩尔比的用三异丁基铝改性的甲基铝氧烷(MMAO)代替聚合改性剂的对应值。

[0579] 19.一种聚合烯烃的方法，该方法通过在聚合条件下使包括至少一个烯烃单体和苯乙烯的可聚合混合物与包括过渡金属络合物、辅催化剂和聚合改性剂的催化剂组合物接触，其特征在于：所述聚合改性剂选自乙基铝双(N,N-二苯基酰胺)和二(2,7-二甲基-6-辛烯-1-基)铝N,N-二苯基酰胺。

[0580] 20.根据权利要求19所述的方法，其中所述金属络合物是族4的金属络合物和辅催化剂是非配位相容阴离子的路易斯酸或三烃基铵盐。

[0581] 21.一种用于乙烯和苯乙烯的共聚以形成拟无规共聚物的方法，该方法通过在聚合条件下使包括乙烯和苯乙烯的混合物与包括金属络合物、辅催化剂和聚合改性剂的催化剂组合物接触，其特征在于：

[0582] 所述金属络合物包括(1H-环戊二烯并[1]菲-2-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛二甲基；

[0583] 所述辅催化剂包括三(五氟代苯基)硼或四(五氟代苯基)硼酸盐的三烷基铵盐；和

[0584] 所述聚合改性剂选自乙基铝双(N,N-二苯基酰胺)和二(2,7-二甲基-6-辛烯-1-基)铝N,N-二苯基酰胺。

[0585] 22.一种用于乙烯和1-辛烯的共聚形成以共聚物的方法，该方法通过在聚合条件下使包括乙烯和1-辛烯的混合物与包括金属络合物、辅催化剂和聚合改性剂的催化剂组合物接触，其特征在于：

[0586] 所述金属络合物包括钛的3-氨基-取代的茚-1-基络合物；

[0587] 所述辅催化剂包括三(五氟代苯基)硼或四(五氟代苯基)硼酸盐的三烷基铵盐；和

[0588] 所述聚合改性剂包括选自下列物质的化合物：叔丁醇与三辛基铝的1:1摩尔反应产物；2,6-二苯基苯酚、2,6-二(叔丁基)-4-甲基苯酚、苯酚、和叔丁基二(甲基)羟基硅烷与三异丁基铝的1:1摩尔反应产物；二(正戊基)胺与三异丁基铝的2:1摩尔反应产物；2,6-二苯基苯酚和叔丁基二(甲基)羟基硅烷与三乙基铝的2:1摩尔反应产物；2,6-二苯基苯酚、2,6-二(叔丁基)-4-甲基苯酚、苯酚、叔丁醇、1-十二烷醇、叔丁基二(甲基)羟基硅烷和-对甲氧基苯酚与三辛基铝的1:1摩尔反应产物；以及2,6-二苯基苯酚、2,6-二(叔丁基)-4-甲基苯酚和叔丁基二(甲基)羟基硅烷与三(辛基)铝的2:1摩尔反应产物。

[0589] 23.根据权利要求22所述的方法，其中所述金属络合物包括(N-1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基((1,2,3,3a,7a-η)-3-(四氢化-1H-吡咯-1-基)-1H-茚-1-基)硅烷胺并

(silanaminato)-(2)-N-)-钛(II)1,3-戊二烯或(N-1,1-二甲基乙基)-1,1-(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚基-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷胺并-(2)-N-)-二甲基钛,以及所述聚合改性剂包括(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)二异丁基铝或双(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)辛基铝。

[0590] 24.一种用于乙烯和1-辛烯的共聚以形成共聚物的方法,该方法通过在聚合条件下使包括乙烯和1-辛烯的混合物与包括金属络合物、辅催化剂和聚合改性剂的催化剂组合物接触,其特征在于:

[0591] 所述金属络合物包括钛的s-并茚苯基(indacenyl)硅烷胺并络合物;

[0592] 所述辅催化剂包括三(五氟代苯基)硼或四(五氟代苯基)硼酸盐的三烷基铵盐;和

[0593] 所述聚合改性剂包括选自下列物质的化合物:苯基萘基胺、三乙基羟基硅烷、正丁醇、或苯甲酸与三异丁基铝的1:1摩尔反应产物;2,6-二苯基苯酚、4-甲基-2,6-二(叔丁基)苯酚、三乙基羟基硅烷、正丁醇或2-羟基甲基呋喃与三辛基铝的1:1摩尔反应产物;和苯酚或2-(羟甲基)吡啶与二丁基镁的1:1摩尔反应产物。

[0594] 25.根据权利要求24所述的方法,其中所述金属络合物包括(N-1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基[1,2,3,3a,8a-η]-1,5,6,7-四氢-2-甲基-s-并茚苯-1-基]硅烷胺并(2)-N]钛(II)1,3-戊二烯;而所述聚合改性剂包括(苯基(萘基)氨基)二异丁基铝、(三乙基甲硅氧烷基)二异丁基铝、(正丁氧基)-二异丁基铝、二异丁基铝苯甲酸盐、2,6-二苯基苯氧基(二辛基)铝、4-甲基-2,6-二叔丁基苯氧基)二辛基铝、(三乙基甲硅氧烷基)二辛基铝、(正丁氧基)-二辛基铝、(2-呋喃基甲氧基)二辛基铝;苯氧基-正丁基镁、或(2-吡啶基甲氧基)-正丁基镁。

[0595] 26.一种用于乙烯和丙烯的共聚以形成共聚物的方法,该方法通过在聚合条件下使包括乙烯和丙烯的混合物与包括金属络合物、辅催化剂和聚合改性剂的催化剂组合物接触,其特征在于:

[0596] 所述金属络合物包括铪和吡啶胺的络合物;

[0597] 所述辅催化剂包括三(五氟代苯基)硼或四(五氟代苯基)硼酸盐的三烷基铵盐;和

[0598] 所述聚合改性剂包括三(C₂₋₂₀烷基)铝与双(三甲基甲硅烷基)胺、1-辛醇、1-十二烷醇、苯酚、4-甲基-2,6-二(叔丁基)苯酚、或叔丁基二甲基硅氧烷的反应产物。

[0599] 27.根据权利要求26所述的方法,其中所述金属络合物包括2-[N-(2,6-二异丙基苯基酰氨基)--邻异丙基苯甲基]-6-(2-η-1-萘基)-吡啶基铪(IV)二甲基,所述辅催化剂包括甲基二(C₁₄₋₁₈)长链烷基铵四(五氟代苯基)硼酸盐的混合物,而所述聚合改性剂包括(十二烷氧基)二辛基铝、(双(三甲基甲硅烷基)氨基)二辛基铝、苯氧基二辛基铝、(4-甲基-2,6-二(叔丁基)苯氧基)二辛基铝、(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)二辛基铝、双(三甲基甲硅烷基)氨基二乙基铝、或双(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)异丙基铝。

[0600] 实施例

[0601] 很清楚,在没有具体公开任何组分的情况下本发明是可操作的。提供下列实施例以便进一步说明本发明,而不认为这些实施例是限制性的。除非相反说明,所有份数和百分数以重量单位表示。如果使用,术语“整夜”是指大约16-18个小时的时间,如果使用“室温”是指约20-25℃的温度,和“混合烷烃”是指氢化丙烯低聚物、大部分C₆₋₁₂异构烷烃的混合物,它是以商标Isopar E™购自ExxonMobil Chemicals, Inc的。

[0602] 催化剂组合物库的制备

[0603] 用于作为聚合改性剂测试的化合物库是使用ChemspeedTM合成器、型号ASW2000(购自Chemspeed, Inc.)通过机器人合成制备的,该合成器配备有16×13mL的反应器组。一般,将总共80个反应器、具有回流冷凝器的五组16×13毫升的反应器安装在机器人平台上。在干燥箱中制备每个库的反应剂,然后将其转入机器人平台。在使用之前在150°C的烘箱中将用于制备和包容这些反应剂的小瓶干燥至少4小时。所有反应是在惰性气氛之下制备的。

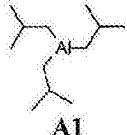
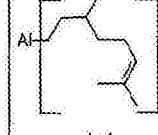
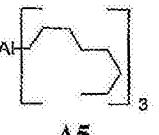
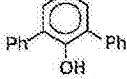
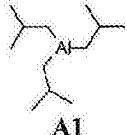
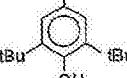
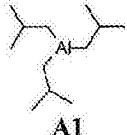
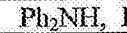
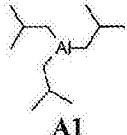
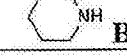
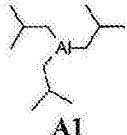
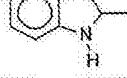
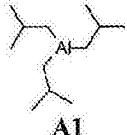
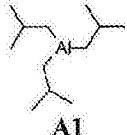
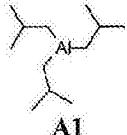
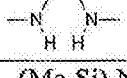
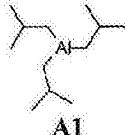
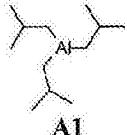
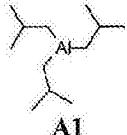
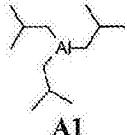
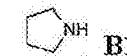
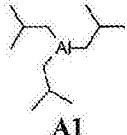
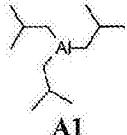
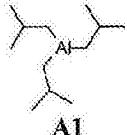
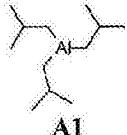
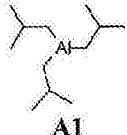
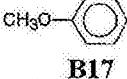
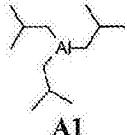
[0604] 使用软件控制,将反应器在真空的同时加热到110°C至少四小时,随后在吹氩清扫干燥反应器的同时在110°C加热60分钟。然后将该反应器冷却到室温。用干燥氮气填装套管和样品环管,然后通过用1M在甲苯中的AlEt₃抽吸出样品环管容积(通常10000或25000uL)的气体来钝化样品环管。然后在漂洗工段去除这个溶液,用新鲜的甲苯漂洗套管和样品环管。然后使用液体输送装置,在80个反应器中装入第一个反应剂(三烷基铝)溶液。开始产生涡流(800rpm),并且将反应器的套温度设置在25°C,同时回流冷凝器设置在5°C。然后将第二个反应剂溶液(胺或醇)以5mL/min的加入速率装入该反应器。在完成所有添加之后,在氩气之下关闭反应器,并将它加热到100°C五个小时,然后在涡流停止之前冷却到50°C。

[0605] 然后将反应剂托盘改为容纳20mL样本的小瓶。使用液体输送装置,将每个反应器的内容物转入血清封盖的20毫升小瓶中。然后将样品稀释以产生希望的大约0.1M的聚合改性剂溶液。在转移产物之后,在合成器净化箱的氮气下封盖样品,然后在使用之前转入贮存的干箱中。

[0606] 任何一个或两个当量的第二反应剂(B)与第一反应剂(A)在烃稀释剂、一般在己烷或者庚烷中起反应以产生用于进一步筛选的化合物库。这些反应剂最初在20–25°C下接触,然后在回流下加热几个小时。在表1中确定了测试的一对反应剂。产物是相应的化学计量反应产物,除了(B₃)₃A₂(3B组与2A组的产物)之外,它是当将两个当量的B₃与一个当量的A₂混合时产生的。

[0607] 表1

[0608]

		Al(Et) ₃ A2		Al(Me) ₃ A3							
		1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	
 B1		B1A1	B1 ₂ A1	B1A2	B1 ₂ A2	B1A3	B1 ₂ A3	B1A4	B1 ₂ A4	B1A5	B1 ₂ A5
 B2		B2A1	B2 ₂ A1	B2A2	B2 ₂ A2	B2A3	B2 ₂ A3	B2A4	B2 ₂ A4	B2A5	B2 ₂ A5
 B3		B3A1	B3 ₂ A1	B3A2	B3 ₂ A2	B3A3	B3 ₂ A3	B3A4	B3 ₂ A4	B3A5	B3 ₂ A5
 B4		B4A1	B4 ₂ A1	B4A2	B4 ₂ A2	B4A3	B4 ₂ A3	B4A4	B4 ₂ A4	B4A5	B4 ₂ A5
 B5		B5A1	B5 ₂ A1	B5A2	B5 ₂ A2	B5A3	B5 ₂ A3	B5A4	B5 ₂ A4	B5A5	B5 ₂ A5
(苯基) ₂ NH B6		B6A1	B6 ₂ A1	B6A2	B6 ₂ A2	B6A3	B6 ₂ A3	B6A4	B6 ₂ A4	B6A5	B6 ₂ A5
(i-Pr) ₂ NH B7		B7A1	B7 ₂ A1	B7A2	B7 ₂ A2	B7A3	B7 ₂ A3	B7A4	B7 ₂ A4	B7A5	B7 ₂ A5
 B8		B8A1	B8 ₂ A1	B8A2	B8 ₂ A2	B8A3	B8 ₂ A3	B8A4	B8 ₂ A4	B8A5	B8 ₂ A5
(Me ₃ Si) ₂ NH B9		B9A1	B9 ₂ A1	B9A2	B9 ₂ A2	B9A3	B9 ₂ A3	B9A4	B9 ₂ A4	B9A5	B9 ₂ A5
Ph-OH, B10		B10A1	B10 ₂ A1	B10A2	B10 ₂ A2	B10A3	B10 ₂ A3	B10A4	B10 ₂ A4	B10A5	B10 ₂ A5
t-Bu-OH, B11		B11A1	B11 ₂ A1	B11A2	B11 ₂ A2	B11A3	B11 ₂ A3	B11A4	B11 ₂ A4	B11A5	B11 ₂ A5
 B12		B12A1	B12 ₂ A1	B12A2	B12 ₂ A2	B12A3	B12 ₂ A3	B12A4	B12 ₂ A4	B12A5	B12 ₂ A5
1-十一烷醇 B13		B13A1	B13 ₂ A1	B13A2	B13 ₂ A2	B13A3	B13 ₂ A3	B13A4	B13 ₂ A4	B13A5	B13 ₂ A5
1-十八烷醇 B13		B14A1	B14 ₂ A1	B14A2	B14 ₂ A2	B14A3	B14 ₂ A3	B14A4	B14 ₂ A4	B14A5	B14 ₂ A5
(t-Bu)(Me) ₂ SiOH B15		B15A1	B15 ₂ A1	B15A2	B15 ₂ A2	B15A3	B15 ₂ A3	B15A4	B15 ₂ A4	B15A5	B15 ₂ A5
HN(n-C ₅ H ₁₁) ₂ B16		B16A1	B16 ₂ A1	B16A2	B16 ₂ A2	B16A3	B16 ₂ A3	B16A4	B16 ₂ A4	B16A5	B16 ₂ A5
 B17		B17A1	B17 ₂ A1	B17A2	B17 ₂ A2	B17A3	B17 ₂ A3	B17A4	B17 ₂ A4	B17A5	B17 ₂ A5

[0609] 表1(续)

[0610]

	A1		Al(Et) ₃ A2		Al(Me) ₃ A3		Al-[CH ₂ -CH(CH ₃)-CH=CH ₂] ₃ A4		Al-[CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂] ₃ A5	
	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1
B18	B18A1	B18 ₂ A1	B18A2	B18 ₂ A2	B18A3	B18 ₂ A3	B18A4	B18 ₂ A4	B18A5	B18 ₂ A5
B19	B19A1	B19 ₂ A1	B19A2	B19 ₂ A2	B19A3	B19 ₂ A3	B19A4	B19 ₂ A4	B19A5	B19 ₂ A5
B20	B20A1	B20 ₂ A1	B20A2	B20 ₂ A2	B20A3	B20 ₂ A3	B20A4	B20 ₂ A4	B20A5	B20 ₂ A5
B21	B21A1	B21 ₂ A1	B21A2	B21 ₂ A2	B21A3	B21 ₂ A3	B21A4	B21 ₂ A4	B21A5	B21 ₂ A5
B22	B22A1	B22 ₂ A1	B22A2	B22 ₂ A2	B22A3	B22 ₂ A3	B22A4	B22 ₂ A4	B22A5	B22 ₂ A5
B23	B23A1	B23 ₂ A1	B23A2	B23 ₂ A2	B23A3	B23 ₂ A3	B23A4	B23 ₂ A4	B23A5	B23 ₂ A5

[0611] 实施例1

[0612] 在48个元件平行的压力反应器(PPR)中评估在聚合乙烯和苯乙烯的混合物中的上述组合物,所述反应器配备有用于聚合物分子量测定的快速凝胶渗透色谱法(HTGPC)。每个元件备有用于进行聚合的16mL玻璃插入物。在催化剂组合物中使用的金属络合物是(1H-环戊二烯并[1]菲-2-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷-钛二甲基(C1),它是根据USP6,150,297的教导制备的(100nmole)。C1的结构在图1中公开。辅催化剂是甲基二(C₁₄₋₁₈)长链烷基铵四(五氟代苯基)-硼酸盐的混合物(110nmole)。以5、15、50和200的PM:Ti摩尔比、在120℃的聚合温度和200psi(1.4MPa)的压力下测试试验改性剂(PM)。每个反应器中苯乙烯的存在量是611μL(533μmol)。反应剂的细节均列明于表2中。

[0613] 表2

[0614]

反应剂	数量	浓度(摩尔)
甲苯(溶剂)	随PM量变化	NA
乙烯	200 psig(1.4MP)	0.48M
辅催化剂,在甲苯中的 0.011M	100μL(110 纳摩尔)	1.71×10 ⁻⁵ M
聚合改性剂(PM), 在甲苯/己烷中 0.050M		
5:1	10μL(500 纳摩尔)	7.75×10 ⁻⁵ M
15:1	30μL(1,500 纳摩尔)	23.2×10 ⁻⁵ M
50:1	100μL(5,000 纳摩尔)	77.5×10 ⁻⁵ M
200:1	400μL(20,000 纳摩尔)	310×10 ⁻⁵ M
苯乙烯(共聚单体)	611μL(533 μmol)	0.827M
催化剂,在甲苯中 0.010M	100μL(100 纳摩尔)	1.55×10 ⁻⁵ M
	总体积 6450μL	

[0615] 机器人测量每个16mL玻璃插入物的排空质量。测量进入每个反应元件内的甲苯(参数)。然后搅拌该反应器(800rpm),将它加热到反应温度120℃。在这时候,用乙烯充满所有的反应器,并且在每个单独的反应器中装入辅催化剂和聚合改性剂的预混合物,随后装入苯乙烯。然后通过添加催化剂来引发该聚合反应,同时将温度维持在120℃,将压力维持在200psi(1.4MPa)。使得该反应继续进行10分钟,根据需要提供乙烯。在反应时间之后,用5%在氩气中的CO₂来骤冷该反应器。在所有反应器骤冷之后,冷却和排出它们。在离心机中在真空之下整夜除去挥发物。

[0616] 根据三个技术条件来评估聚合结果:1)效率,2)最低的高晶态部分形成,和3)所希望的乙烯转化率与PM/Ti比值有关的分布图。在表3中确定了符合一个或多个上述标准的聚合改性剂。以其中三异丁基铝改性的甲基铝氧烷(MMAO-3A,购自Akzo-Nobie公司)用作聚合改性剂(比较例)的催化剂组合物为标准测量效率。然而,因为对最小和最大PM含量(分别为5和200的Al/Ti比值)统计不可信的结果,因此仅仅根据以15和50Al/Ti比值获得的结果来筛选。优选此处使用产生等于或比比较例效率好的聚合改性剂。在表3中,用数字1表示依据这个标准满意的效率性能。

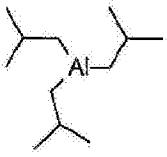
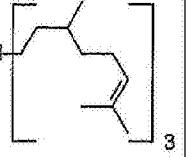
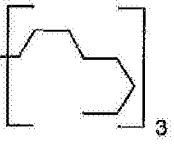
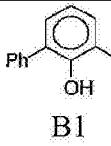
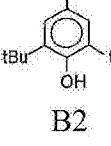
[0617] 高结晶部分(HCF)是指具有极低量的苯乙烯引入和相应高结晶度的乙烯/苯乙烯互聚物(ESI)。此外它一般在溶液聚合方法中具有低的溶解度并且导致差的反应器操作性。从聚合物GPC图表中可以确定上述HCF聚合物的存在。通过使用较高的聚合温度可以至少部分缓和与聚合物中显著量HCF相联系的操作性问题,然而,同样由于它对产品性质的不利影响,它的存在一般是不希望的。因此,形成最小量HCF的聚合改性剂是希望的。在表3中,在ESI的GPC图表中确定的满意(不能检测的或最小量)HCF由数字2表明。

[0618] 乙烯聚合分布图是指没有与PM:Ti摩尔比相关的最大乙烯转化率的存在,至少在经济合理的PM:Ti范围内。上述最大值的存在,尤其如果使用加成聚合改性剂,会导致快速损失催化剂效率(峰值分布图),这需要作业者不断在聚合期间调节聚合改性剂的含量以避

免对聚合活性产生不利影响。在所关心的范围内增加或达到平稳阶段而没有在较高比值下显著损失活性的效率分布图是最希望的。在表3中,使用数字3表示由上升分布图所示的满意的转化性能(平稳阶段或增加)。在表3中确定仅仅测试的那些第二个组分,该组分具有至少一个满意的PM。

[0619] 表3 ESI聚合结果

[0620]

	 A1		Al(Et) ₃ A2		Al(Me) ₃ A3		 A4		 A5	
	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1
 B1	B1A1 1,3		B1A2 1,2	B1 ₂ A2 1			B1A4 1,3	B1 ₂ A4 1	B1A5 1,3*	B1 ₂ A5 1,3*
 B2						B2 ₂ A3 1,3	B2A4 1,3			
Ph ₂ NH, B3		B3 ₂ A1 1,3*		B3₃A2₂ 1,2,3			B3A4 1,2,3*			
(Me ₃ Si) ₂ NH B9	B9A1 1					B9 ₂ A3 1		B9 ₂ A4 1	B9A5 1,3*	
Ph-OH, B10									B10A5 1,3*	
t-Bu-OH, B11										
 B12							B12A4 1,3		B12A5 1,3*	
1-十二烷醇 B13							B13A4 1,3			
1-十八烷醇 B14	B14A1 1,3*	B14 ₂ A 1,3*					B14A4 1	B14 ₂ A 1,3*	B14A5 1,3*	

[0621] *也显示增加的乙烯转化率与测试全程的Al/Ti比值的函数。

[0622] 对于给定金属络合物/辅催化剂组合而言,满足两个和最优选所有三个上述技术条件的聚合改性剂是尤其优选的。仅仅测试的两个聚合改性剂,B3₃A2₂和B3A4(在表3中由黑

体字表示)满足上述筛选的所有三个技术条件。这些聚合改性剂确定为双(N,N-二苯基酰胺)乙基铝和N,N-二苯基酰胺双(2,7-二甲基-6-辛烯-1-基)铝。

[0623] 实施例2

[0624] 2a)基本上重复实施例1的聚合条件,除了使用1-辛烯代替苯乙烯并且在135°C下在混合烷烃溶剂中进行聚合来制备弹性的乙烯/1-辛烯共聚物之外。利用仅仅三种含铝反应剂,三异丁基铝(A1)、三乙基铝(A2)和三辛基铝(A5)来制备新的聚合改性剂库。

[0625] 在催化剂组合物中使用的催化剂前体是钛的3-氨基-取代的茚-1-基络合物、(N-1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(四氢-1H-1-吡咯-1-基)硅烷胺并-(2-)N-)钛(II)1,3-戊二烯(C2)(根据USP6,268,444的教导制备的)、和(N-1,1-二甲基乙基)-1,1-(4-正丁基苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚基-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷胺并-(2-)N-)二甲基钛(C3)(根据US2003/0004286的教导制备的)。C2和C3的结构公开于图2和3中。辅催化剂是甲基二(C_{14-18})长链烷基铵四(五氟代苯基)硼酸盐的混合物。另外在所有配方中以5:1的与Ti的摩尔比使用净化剂,即三异丙基铝改性的甲基铝氧烷(MMAO3A,购自Akzo-Nob1e公司)以与反应混合物中的杂质反应。

[0626] 进行测距实验以便在每个测试温度下测定满意质量的不同组分。选择条件以便能够在没有超过设备生产能力的情况下测量活性。在135°C下,选择乙烯压力为194psig(1.44Mpa),己烷溶剂的数值是6.0μL、和使用的1-辛烯的数量是819μL。另外的特征条件提供于表4中。

[0627] 表4

[0628]

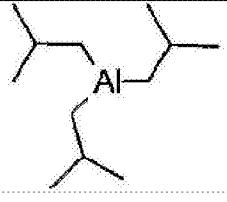
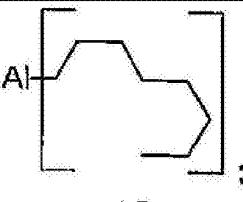
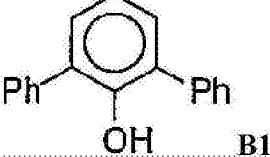
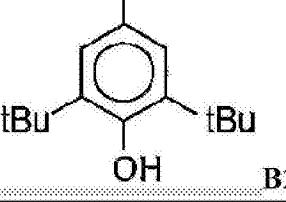
催化剂 (C2)	85μL	17nmol	催化剂 (C3)	100μL	20nmol
辅催化剂	85μL	20nmol	辅催化剂	100μL	24nmol
MMAO	85μL	85nmol	MMAO	85μL	100nmol
PM	85μL	850nmol	PM	85μL	1000nmol

[0629] 在每个实验中,在该反应器元件装入溶剂,随后装入1-辛烯、MMAO和PM(忽略对照运行PM)。然后将该元件加热到135°C并用乙烯气体加压。将催化剂和辅催化剂通过液体输送装置在小瓶中预混合,然后把它们注入反应器中开始聚合。在10分钟反应时间之后或压力刚一减少到120psig(0.93MPa)时就通过用二氧化碳骤冷来停止聚合。

[0630] 在每个PPR运行期间一式两份筛选PM的选择。这为每个库的22个候选化合物以及四个对照反应作准备,在所述对照反应中以5:1的A1:Ti摩尔比使用MMAO并且没有PM候选对象。所有PM聚合的PM:Ti摩尔比是50:1。筛选每个催化剂的七个库以提供总共154个测试的聚合改性剂。与没有PM存在的标准催化剂组合物对比,根据活性评估聚合结果。每个催化剂的前10个候选对象和它们相应的催化活性记录在表5中。

[0631] 表5 乙烯/1-辛烯135°C聚合结果

[0632]

						
			1:1	2:1	1:1	2:1
		C2(1.42)		C1(1.81)	C1(1.81)	C1(1.81)
	C2(1.40)				C1(1.81) C2(1.37)	C2(1.42)
Ph-OH, B10	C2(1.84)				C2(1.74)	
t-Bu-OH, B11					C2(1.70)	
1-十二烷醇 B13					C2(1.74)	
1-十八烷醇 B14						
(t-Bu)(Me)2SiOH B15	C1(1.75) C2(1.44)			C1(1.75)	C1(1.35)	C1(1.35) C2(1.29)
HN(n-C ₅ H ₁₁) ₂ B16		C1(1.35)				
					C1(1.60)	

[0633] 在135℃下对于一个或其它的上述金属络合物来说,较好的聚合改性剂是:叔丁醇与三辛基铝(即,二辛基叔丁氧基铝)的1:1摩尔反应产物;2,6-二苯基苯酚、2,6-二(叔丁基)-4-甲基苯酚、苯酚、和叔丁基二(甲基)羟基硅烷与三异丁基铝的1:1摩尔反应产物;二(正戊基)胺与三异丁基铝的2:1摩尔反应产物;2,6-二苯基苯酚、和叔丁基二(甲基)羟基硅烷与三乙基铝的2:1摩尔反应产物;2,6-二苯基苯酚、2,6-二(叔丁基)-4-甲基苯酚、苯酚、叔丁醇、1-十二烷醇、叔丁基二(甲基)羟基硅烷、和-对甲氧基苯酚与三辛基铝的1:1摩尔反应产物;以及2,6-二苯基苯酚、2,6-二(叔丁基)-4-甲基苯酚和叔丁基二(甲基)羟基硅烷与三(辛基)铝的2:1摩尔反应产物。这些反应产物主要包括下列化合物:(2,6-二苯基苯氧基)二(-异丁基)铝、(2,6-二(叔丁基)-4-甲基苯氧基)二(-异丁基)铝、苯氧基二(-异丁基)铝、(叔丁基二(甲基)甲硅烷氧基)二(-异丁基)铝、(二(正戊基)氨基)二(-异丁基)铝、双(二

(2,6-苯基) 苯氧基) 乙基铝、双((叔丁基) 二甲基甲硅烷基) 乙基铝、(2,6-二苯基苯氧基) 二辛基铝、(2,6-二(叔丁基)-4-甲基苯氧基) 二辛基铝、(苯氧基) 二辛基铝、(叔丁基) 二辛基铝、(正十二烷氧基) 二辛基铝、((叔丁基) 二(甲基) 甲硅烷氧基) 二辛基铝、(4-甲氧基苯氧基) 二辛基铝、双((2,6-二苯基) 苯氧基) 辛基铝、双(2,6-二(叔丁基)-4-甲基苯氧基) 辛基铝、和双(叔丁基二(甲基) 甲硅烷氧基) 辛基铝。上述PM中的三种对两种金属络合物均产生改进的活性，即(叔丁基二(甲基)-甲硅烷氧基) 二异丁基铝、(2,6-二(丁基)-4-甲基苯氧基) 二辛基铝和双(叔丁基二(甲基) 甲硅烷氧基) 辛基铝。

[0634] 2b) 然后，22个在135°C最好的PM候选对象与金属络合物一起在160°C下就乙烯/1-辛烯共聚性质方面进行重复试验。在这系列的实验中，将乙烯压力增加到200psig (1.48MPa) 和使用的1-辛烯量是227μL。另外的反应剂量列在表6中。

[0635] 表6

[0636]

催化剂 (C2)	250μL	50nmol	催化剂 (C3)	300μL	60nmol
辅催化剂	250μL	60nmol	辅催化剂	300μL	72nmol
NMAO	250μL	250nmol	NMAO	300μL	300nmol
PM	250μL	2500nmol	PM	300μL	3000nmol

[0637] 在10分钟反应之后或压力下降达到120psig (0.93MPa) 时就停止转化数据的收集。为了较好地说明在10分钟之前(因为达到目标压力) 终止反应获得的结果，使用下列聚合模式根据计算的5分钟转化率评估活性：

[0638] $\sim C_r^* + M \rightarrow \sim C_{r+1}^*$ k_p 气体单体增长

[0639] $\sim C_r^* \rightarrow DC$ k_d 活性部位去活作用

[0640] 其中：

[0641] $\sim C_r^*$ 是在链长度r下的增长链，

[0642] M是单体

[0643] DC是无活性(dead) 聚合物链

[0644] k_p 是气体单体链增长速率常数，和

[0645] k_d 是活性部位失活率常数；

[0646] 根据下列公式以总气体单体吸收对比时间(t,以秒计) 的方式计算：

$$\text{吸收} = \frac{k_p \cdot [M]_{\text{液体}} [C]_0 [1 - \exp(-k_d \cdot t)]}{k_d} \quad \text{公式1}$$

[0648] 所述公式1是如根据利文贝格-马夸特(Levenberg-Marquart) 非线性回归方法确定的，

[0649] 其中 $[M]_{\text{液体}}$ 是液相中的气体单体浓度，和

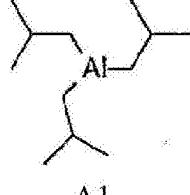
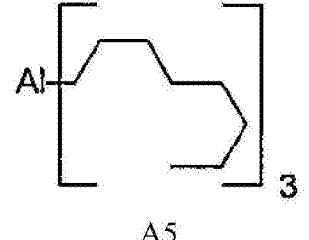
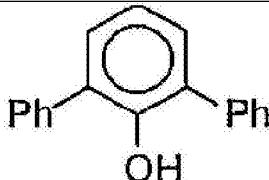
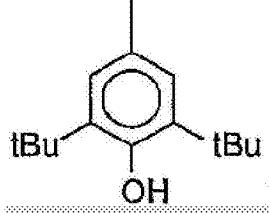
[0650] $[C]_0$ 是催化剂在t=0时的起始浓度。

[0651] 使用公式1使从每个PPR元件获得的转化率-时间数据相适合。基本上如W.H.Press, S.A.Teukolsky, W.T.Vetterling, B.P.Flannery, "Numerical Recipes in C", 第二版, 剑桥大学出版社(1997)" 描述的利文贝格-马夸特非线性回归方法用来使公式1适合该数据并测定动力学比率常数 k_p 和 k_d 。然后, 通过将测定的每个元件的速率常数代入公式

1,计算5分钟($t=300$ 秒)之后乙烯的转化率(压降,以kPa计),使用乙烯转化率把每个PPR元件中的催化剂活性分类。在160℃下两个催化剂的前十个等级显示于表7。相对于每个金属络合物以5:1的Al:Ti摩尔比且没有使用PM候选对象(仅仅MMAO)获得的平均5分钟单体吸收来显示该结果。(使用MMAO的相应平均5分钟单体吸收是C2=541kPa,C3=472kPa)。上标1-10表明等级1=最好的,10=最差的。所有记录的实验具有比单独使用MMAO所获得的5分钟单体吸收大至少42%的5分钟单体吸收(也就是说,相对活性=1.42)。

[0652] 表7 乙烯/1-辛烯160℃单体吸收结果(kPa)

[0653]

		Al(Et) ₃ A2				
		1:1	2:1	1:1	2:1	1:1
	C3(1.63 ⁷)			C2(1.44 ⁹)	C2(1.53 ⁷) C3(1.70 ⁴)	C3(1.51 ⁸)
	C2(1.52 ⁸) C3(1.47 ⁹)				C2(1.58 ⁶)	
Ph-OH, B10					C2(1.65 ⁴) C3(1.69 ⁶)	
t-Bu-OH, B11					C2(1.70 ²) C3(1.80 ²)	

[0654]

					
1-十二烷醇 B13				C2(1.64 ⁵) C3(1.80 ³)	
1-十八烷醇 B14					
(t-Bu)(Me) ₂ SiOH B15	C2(1.82 ¹) C3(1.81 ¹)			C2(1.42 ¹⁰) C3(1.44 ¹⁰)	C2(1.68 ³) C3(1.69 ⁵)

[0655] 通过比较表5和7,可以看出,对两个金属络合物均显示135°C活性和160°C计算5分钟活性改进的仅仅催化剂/聚合改性剂的组合是(叔丁基)二甲基羟基硅烷与三(-异丁基)铝的1:1摩尔反应产物(即,(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)-二(异丁基)铝)和(叔丁基)二甲基羟基硅烷与三辛基铝的1:2摩尔反应产物(即,双(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)辛基铝)。

[0656] 实施例3

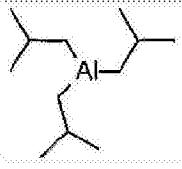
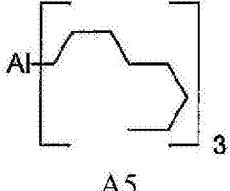
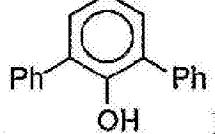
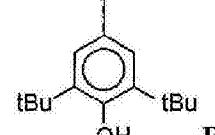
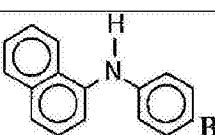
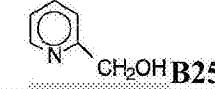
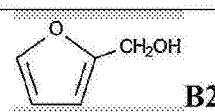
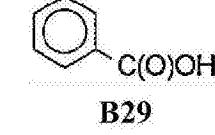
[0657] 基本上重复实施例2a)的反应条件,除了用作催化剂前体的金属络合物是钛的s-并茚苯基硅烷胺并络合物,[N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-[1,2,3,3a,8a-η]-1,5,6,7-四氢-2-甲基-s-异吲哚基-1-基]硅烷胺并(2-)N]钛(II)1,3-戊二烯(C4)(根据USP5,965,756的教导制备的)之外。C4的结构在图4中公开。辅催化剂是以1.2:1的与催化剂前体的摩尔比使用的甲基二(C₁₄₋₁₈)长链烷基铵四(五氟代苯基)硼酸盐的结合物。以5:1与钛的摩尔比添加三异丁基-铝改性的甲基铝氧烷(MMAO3A,购自Akzo-Nob1e公司)(MMAO)作为净化剂。聚合温度是135°C。在混合烷烃溶剂(IsoparTME,购自ExxonMobilChemicals,Inc.)中以50:1、25:1和10:1的PM:Ti摩尔比进行所有的聚合。初始的乙烯压力是200psig(1.48MPa),使用的1-辛烯的数量是227μL。在没有PM试验对象的情况下进行对照,所有其它的反应条件仍旧。显示在10分钟聚合之后相对乙烯吸收大于1.00的PM试验对象和PM:Ti摩尔比(在括号中)均列明于表8中。列出的所有PM试验对象是确定的反应剂的1:1摩尔反应产物。显示改进活性的那些化合物是苯基萘基胺、三乙基羟基硅烷、正丁醇、或苯甲酸与三异丁基铝的反应产物;2,6-二苯基苯酚、4-甲基-2,6-二(叔丁基)苯酚、三乙基羟基硅烷、正丁醇或2-羟甲基呋喃与三辛基铝的反应产物;和苯酚或2-(羟甲基)吡啶与二丁基镁的反应产物。这些包含金属的化合物确定为:(苯基(萘基)氨基)二异丁基铝、(三乙基甲硅烷氧基)二异丁基铝、(正丁氧基)二异丁基铝、二异丁基铝苯甲酸盐;2,6-二苯基苯氧基(二辛基)铝、4-甲基-2,6-二叔丁基苯氧基)二辛基铝、(三乙基甲硅烷氧基)二辛基铝、(正丁氧基)二辛基铝、(2-呋喃基甲氧基)二辛基铝;苯氧基-正丁基镁、和(2-吡啶基甲氧基)-正丁基镁。

[0658] 另外,通过利用上述多个反应器,发现没有路易斯碱官能度的铝化合物在目前的反应条件下具有相对良好的活性。化合物二-异丁基铝氢化物在10:1与钛的摩尔比下具有1.62的相对活性。

[0659] 所得的LLUFH聚合物全部是密度高于实施例2中制备产物的产物,它适合于用作形成薄膜或吹塑树脂。

[0660] 表8 乙烯/1-辛烯共聚相对乙烯吸收

[0661]

			(正)C ₄ H ₉) ₂ Mg A6
	—	1.93(50) 1.92(25) 1.92(10)	—
	—	1.92(50) 1.93(10) 1.92(25)	—
Ph-OH, B10	—	—	1.63(10)
1-十二烷醇, B13	—	—	—
(t-Bu)(Me) ₂ SiOH, B15	—	—	—
	1.92(50) 1.92(10)	—	—
	—	—	1.11(10)
(C ₂ H ₅) ₃ SiOH B26	1.97(50) 1.55(25) 1.55(10)	1.50(50) 2.02(25) 1.38(10)	—
n-C ₄ H ₉ OH B27	1.57(50)	1.02(50) 1.82(25)	—
	—	1.84(50) 1.72(25)	—
	1.11(50) 1.59(25) 1.09(10)	—	—

[0662] 实施例4

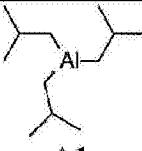
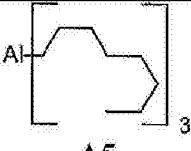
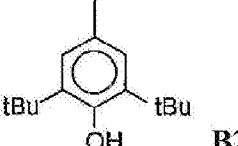
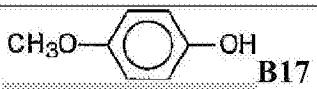
[0663] 使用实施例1的组合反应器利用各种聚合改性剂来共聚合乙烯和丙烯(50:50重量)。用作催化剂前体的金属络合物是2-[N-(2,6-二异丙基苯基氨基)--邻异丙基苯基甲基]-6-(2-*n*-1萘基)-吡啶基铪(IV)二甲基(C5)(根据于2003年5月2日提交的USSN60/429,024的教导制备的)。C5的结构公开在图5中。使用的辅催化剂是甲基二(C₁₄₋₁₈)长链烷基铵四(五氟代苯基)硼酸盐的混合物,以1.2:1与铪的摩尔比使用。以30:1的与铪的摩尔比添加作为净化剂的三异丙基铝改性的甲基铝氧烷(MMAO-IP,购自Akzo-Noble公司)。向每个元件中

添加混合烷烃溶剂和净化剂,随后添加聚合改性剂(50:1,以铪的摩尔为基础)和辅催化剂。预先计算溶剂的用量(大约2毫升)以提供6.0ml的最终反应混合物体积。在添加金属络合物之前,将该反应器和乙烯/丙烯混合物一起在搅拌和加压(250psig,1.83MPa)下加热到120°C的反应温度。

[0664] 进行聚合10分钟或直到等于120%最高转化率的压力减小。与仅仅使用MMAO-IP(与铪的摩尔比=30:1)相比根据相对单体吸收来筛选总共162个聚合改性剂。选择结果存在于表9中。仅仅4个PM试验对象(用黑体字显示)显示相对单体吸收大于1。仅仅三个PM试验对象显示至少10%的改进(相对单体吸收>1.1)。

[0665] 表9 乙烯/丙烯共聚相对单体吸收

[0666]

		Al(Et) ₃ A2					
		1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	
	B2	0.63	0.82	0.22	0.16	1.07	0.90
(Me ₃ Si) ₂ NH, B9		0.98	0.86	0.78	0.65	1.15	0.42
Ph-OH, B10		0.99	0.10	0.09	0.04	1.13	0.09
1-十二烷醇, B13		0.08	0.07	0.06	0.07	1.17	0.08
(t-Bu)(Me) ₂ SiOH, B15		0.95	0.96	0.98	0.84	1.00	0.91
	B17	0.09	0.09	0.05	0.03	0.98	0.05

[0667] 通过比较表8和9的结果,可以看出,对一些聚合如乙烯/1-辛烯共聚来说具有合适性能的聚合改性剂不是必然适合于用作其它反应中的聚合改性剂,如乙烯/丙烯共聚。在组合筛选条件下,仅仅三辛基铝与1-十二烷醇、双(三甲硅烷基)胺、苯酚、和4-甲基-2,6-二(叔丁基)苯酚的1:1反应产物与铪吡啶基胺金属络合物(具体是2-[N-(2,6-二异丙基苯基酰氨基)--邻异丙基苯甲基]-6-(2-η-1-萘基)-吡啶基铪(IV)二甲基)和硼酸铵活化剂(具体是甲基二(C₁₄₋₁₈)长链烷基铵四(五氟代苯基)硼酸盐与铝氧烷净化剂(具体是三(异丙基)铝改性的甲基铝氧烷)的混合物)一起显示了改进的乙烯相对引入率。这些聚合改性剂确定为(十二烷氧基)二辛基铝、(双(三甲硅烷基)-氨基)二辛基铝、苯氧基二辛基铝、和(4-甲基-2,6-二-叔丁基苯氧基)二辛基-铝。

[0668] 当实施例4的聚合条件比例增大到在等效聚合条件之下的1公升间歇式反应器时,上述PM在实际利用条件下显示可优越的性能,这说明上述用于预测成功聚合改性剂性能的筛选技术的安全性。在大比例间歇聚合条件之下的其它适合的聚合改性剂包括在组合条件下具有1.0相对活性的(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)二辛基铝(表9中的B15A5)、在组合条件下具有0.78相对活性的(双(三甲硅烷基)氨基)二乙基铝(表9中的B9A2)、和在组合条件下

具有0.96相对活性的双(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)异丙基铝(表9中的B152Al)。

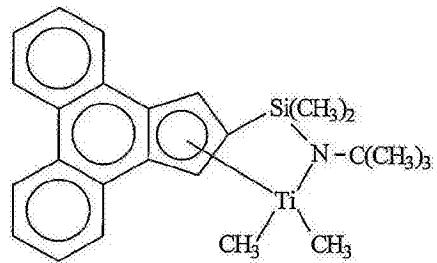


图1

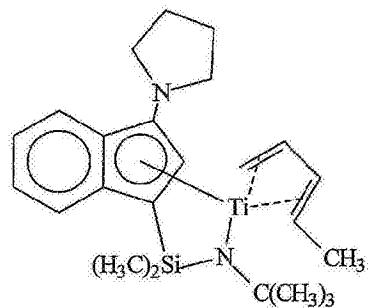


图2

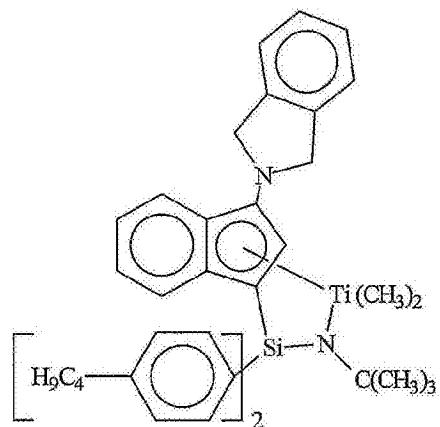


图3

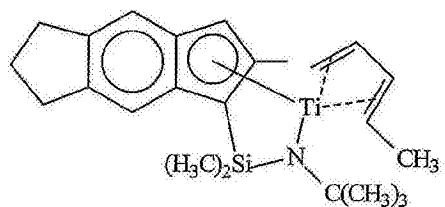


图4

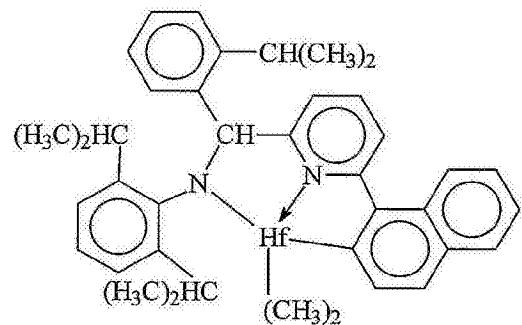


图5