



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101331163 B

(45) 授权公告日 2011. 03. 23

(21) 申请号 200680034043. 5

(22) 申请日 2006. 09. 14

(30) 优先权数据

60/717, 544 2005. 09. 15 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 03. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/036048 2006. 09. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02007/035492 EN 2007. 03. 29

(73) 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 D·J·阿里奥拉 E·M·卡纳汉

D·D·德沃雷 P·D·胡斯塔德

B·A·亚日祖斯基 R·L·库尔曼

F·J·蒂默尔斯 T·T·温策尔

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

C08F 297/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6147180 A, 2001. 11. 04, 说明书第 1 栏第 1 行至第 10 栏第 1 行.

W0 2004/046214 A2, 2004. 06. 03, 说明书第 0184-0252 段.

审查员 任卫华

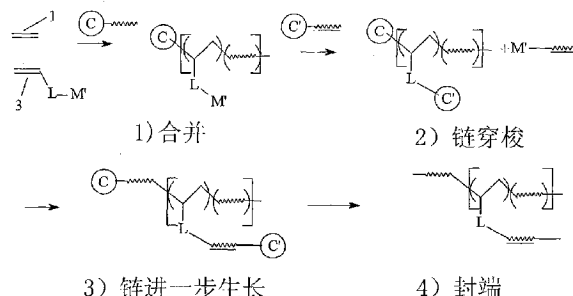
权利要求书 2 页 说明书 60 页 附图 1 页

(54) 发明名称

经由可聚合的穿梭剂催化的烯烃嵌段共聚物

(57) 摘要

一种聚合方法和得到的聚合物组合物, 所述方法包括在以支链聚合物优选包含拟嵌段分子结构的支链聚合物的形成为特征的条件, 在至少一种包含金属化合物或络合物和助催化剂的加成聚合催化剂的存在下, 聚合一种或多种可加成聚合的单体和可聚合的穿梭剂。



1. 一种制备支链聚合物的方法,所述方法包括在以支链聚合物的形成为特征的条件
下,在至少一种包括金属化合物或络合物的加成聚合催化剂和助催化剂的存在下,聚合一
种或多种可加成聚合的单体和可聚合的穿梭剂,其中可聚合的穿梭剂具有一个或多个可聚
合部分。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中至少一些支链为由两种或多于两种单体单元的聚
合而形成的长链支链。

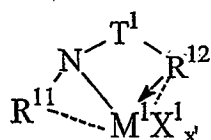
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在不同的过程条件下制备所述聚合物的不同链
节。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在聚合中使用两种或多于两种聚合催化剂。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中在串联的分离的聚合反应器中使用两种或多于两
种聚合催化剂。

6. 根据权利要求 4 所述的方法,其中在单个反应器中进行所述聚合。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述催化剂包括符合下式的金属络合物:



其中:

R^{11} 选自烷基、环烷基、杂烷基、环杂烷基、芳基及其包含 1 至 30 个不计算氢的原子的惰
性取代的衍生物或其二价衍生物;

T^1 为具有 1 至 41 个非氢原子;和

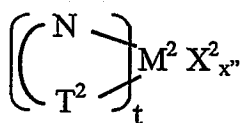
R^{12} 为包含路易斯碱官能性的 C_{5-20} 杂芳基;

M^1 为族 4 金属;

X^1 为阴离子、中性或双阴离子配体基;

x' 为 0 至 5 的数字,其表示该 X^1 基的数目;和

键,任选的键和供电子相互作用分别由线、虚线和箭头表示,或对应于下式的金属络合
物:



其中

M^2 为元素周期表族 4-10 的金属;

T^2 为包含氮、氧或磷的基团;

X^2 为卤素、烃基或烷氧基;

t 为 1 或 2;

x'' 为选择用于提供电荷平衡的数字;

且 T^2 与 N 通过桥连配基连接。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中 T^1 为具有 1 至 20 个非氢原子的二价桥连基。

9. 根据权利要求 7 所述的方法,其中 T^1 为单-或二- C_{1-20} 烃基取代的亚甲基或硅烷基。

10. 根据权利要求 7 所述的方法,其中 R^{12} 为吡啶 -2- 基或取代的吡啶 -2- 基或其二价衍生物。

11. 根据权利要求 7 所述的方法,其中 M^1 为铅。

12. 一种用于制备多支链拟嵌段共聚物的方法,其包括:

在聚合反应器中,在烯烃聚合催化剂和可聚合的穿梭剂存在下,聚合一种或多种烯烃单体,因而导致形成至少一些量的包含在此聚合的穿梭剂官能性的初始聚合物;

将反应产物从第一反应器或区域排出至第二聚合反应器或区域,在区别于第一聚合反应器或区域的聚合条件下操作第二聚合反应器或区域;

将至少一些包含穿梭剂官能性的初始聚合物转移至在第二聚合反应器或区域中的活性催化位点;和

在第二聚合反应器或区域中进行聚合,以便形成键合至一些或所有的初始聚合物,并且具有区别于初始聚合物链节的聚合物性质的第二聚合物链节。

13. 一种用于制备多支链拟嵌段共聚物的方法,其包括:

在烯烃聚合催化剂和可聚合的穿梭剂 (PSA) 存在下,聚合一种或多种烯烃单体,因而导致形成至少一些量的被穿梭剂封端且在其中包含可加成聚合的官能团的初始聚合物;

在相同的或不同的聚合反应器中,任选地在一种或多种加成聚合催化剂、助催化剂、单体或链穿梭剂存在下,连续聚合,以便形成通过 PSA 的可加成聚合的官能性键合至一些或所有初始聚合物的第二聚合物链节。

14. 一种通过前述权利要求任一项所述方法得到的支链拟嵌段共聚物,该共聚物包含两种或多于两种可区分的嵌段或链节,通过利用可聚合的穿梭剂的残基连接的嵌段尺寸的最可能的分布表征该嵌段或链节。

15. 根据权利要求 14 所述的多支链拟嵌段共聚物。

16. 根据权利要求 15 所述的多支链拟嵌段共聚物,其具有梳状分子结构。

17. 根据权利要求 15 所述的多支链拟嵌段共聚物,其具有树枝状分子结构。

18. 根据权利要求 14、15、16 或 17 任一项所述的支链拟嵌段共聚物,其包含聚合形式的乙烯和可共聚的共聚单体、丙烯和至少一种具有 4 至 20 个碳的可共聚的共聚单体,或 4- 甲基 -1- 戊烯和至少一种具有 4 至 20 个碳的不同的可共聚的共聚单体。

19. 一种聚合物混合物,其包含:(1) 有机或无机聚合物;和 (2) 根据权利要求 14-17 中任一项所述的或根据权利要求 1-13 中任一项所述的方法制备的支链拟嵌段共聚物。

20. 根据权利要求 19 所述的聚合物混合物,其中有机或无机聚合物为乙烯均聚物、乙烯和可共聚的共聚单体的共聚物、或丙烯均聚物。

经由可聚合的穿梭剂催化的烯烃嵌段共聚物

[0001] 交叉引用声明

[0002] 本申请主张 2005 年 9 月 15 日申请的美国临时申请 No. 60/717, 544 的权益。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于聚合单体或两种或两种以上单体的混合物比如乙烯和一种或多种共聚单体的混合物的方法,以形成具有独特的物理性质的共聚体产品,涉及用于制备该种共聚体的方法和得到的聚合物产品。在另一个方面,本发明涉及由这些聚合物制备的制品。在某些具体实施方案中,本发明的聚合物包括两个或两个以上区域或链节(嵌段)和至少一个支链中心,每个嵌段的特征在于化学成分通常是均匀的。这些支链的“拟嵌段”共聚体和包含其的聚合混合物通常被用于通过模压、挤压或其它方法制备固体制品,比如模压件、薄膜、片材和泡沫物品,并被用作在粘合剂、层压材料、聚合混合物及其它终端用途中的组分或成分。得到的产品被用于制备汽车元件,比如车侧面、保险杠和装饰部件;包装材料;电缆绝缘材料,及其它应用。同样可以制备根据本发明的聚合物与一种或多种天然或合成聚合物的混合物。

背景技术

[0004] 长期已知包含嵌段类型结构的聚合物通常具有比无规共聚物和混合物更好的性质。例如,苯乙烯和丁二烯的三嵌段共聚物(SBS)及其氢化共聚物(SEBS)具有优良的耐热性和弹性的组合。其它的嵌段共聚物也是本领域公知的。通常,被称为热塑性弹性体(TPE)的嵌段共聚物由于其存在连接同一聚合物中的“硬的”可结晶的或玻璃状嵌段的“软的”或弹性嵌段链节,因此其具有期望的性质。在温度达到硬链节的熔融温度或玻璃化转变温度时,证实该聚合物具有弹性特性。在较高的温度下,所述聚合物变成可流动的,显示出热塑性。制备嵌段共聚物的公知的方法包括阴离子聚合和控制自由基聚合。不幸地是,这些制备嵌段共聚物的方法需要连续加入单体以使聚合相对完全,并且可用于该种方法的单体的类型相对有限。例如,在形成 SBS 类型嵌段共聚物的苯乙烯和丁二烯的阴离子聚合中,各个聚合物链需要化学计量的引发剂,并且得到的聚合物具有优选从 1.0 至 1.3 的非常窄的分子量分布, M_w/M_n 。即,所述聚合物嵌段长度基本上相同。另外,阴离子和自由基方法相对缓慢,得到差的方法经济学,且不适于 α -烯烃的聚合。

[0005] 以前的研究人员指出可使用某些均相配位聚合催化剂通过抑制聚合期间的链转移制备具有基本上“嵌段样”结构的聚合物,例如,在不存在链转移剂的情况下和在足够低的温度下进行聚合方法,因此基本除去通过消除 β -氢化物的链转移或其它链转移方法。在该种条件下,据说连续加入具有高转化率的不同单体会导致形成具有不同单体成分的序列或链节的聚合物。在 Coates, Hustad 和 Reinartz 的 Angew. Chem., Int. Ed., 41, 2236-2257 (2002) 以及 US-A-2003/0114623 中可回顾该种催化剂组合物和方法的一些例子。

[0006] 不利地,该方法需要连续加入单体,并导致每个活性催化剂中心仅生成一个聚

合物链,其限制了催化剂生产率。而且,对于相对低的加工温度和高的转化率的需求增加了加工操作成本,使得该方法不适于商业化实施。而且,对于形成分别相应的聚合物类型,不能优化所述催化剂,因此,整个方法导致生成低于最大效率和/或性质的聚合物嵌段或链节。例如,形成一定量的过早封端的聚合物通常是不可避免的,导致形成具有较差聚合物性质的混合物。

[0007] 在烯烃聚合中,使用某些金属烷基化合物及其它化合物比如氢作为中止链增长的链转移剂是本领域公知的。而且,在烯烃聚合中采用该种化合物,特别是烷基铝化合物作为清除剂或作为助催化剂是公知的。在 Macromolecules, 33, 9192-9199 (2000) 中,使用某些三烷基铝化合物作为链转移剂与某些成对的二茂锆催化剂组分组合得到聚丙烯混合物,其包含少量含有全同立构和无规链段的聚合物片断。在 Liu 和 Rytter 的 Macromolecular Rapid Comm., 22, 952-956 (2001) 和 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聚合乙烯和 1-己烯的混合物。在后面的参考文献中,作者以下述方式(省略了某些引用)概述了现有技术的研究:

[0008] “混合具有已知聚合性质的两种茂金属可被用于控制聚合物的微观结构。已经进行了一些通过混合两种茂金属以聚合乙烯的研究。通过混合催化剂的常见观察结果为分别得到具有不同的 Mw 的聚乙烯、具有较宽 Mw 的聚乙烯,并且在某些情况下,获得双峰 MWD。[S] oares 和 Kim (J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 38, 1408-1432 (2000)) 研发了一个标准,以测定通过双单活性中心催化剂制备的聚合物的 MWD 双峰,如在二氧化硅上承载的混合物 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$ 和 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{CGC}$ (限制几何构型催化剂) 的乙烯/1-己烯共聚合中所例证。Heiland 和 Kaminsky (Makromol. Chem., 193, 601-610 (1992)) 研究了在乙烯和 1-丁烯共聚合中的 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 和钪的类似物的混合物。

[0009] 这些研究不包含两个不同位点之间的相互作用的任何指示,例如,通过将封端链再吸附在另一个位点。然而,已经发表了用于丙烯的聚合的这样的报道。Chien 等人 (J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 37, 2439-2445 (1999), Makromol., 30, 3447-3458 (1997)) 研究了通过均相二元二茂锆催化剂的丙烯聚合。通过包含同系特异性 (isospecific) 和非特异性 (aspecific) 的前体以及硼酸酯和 TIBA 作为助催化剂的二元体系获得等规聚丙烯 (i-PP)、无规聚丙烯 (a-PP) 和立构规正嵌段片断 (i-PP-b-a-PP) 的混合物。通过使用同系特异性和间同立构 (syndiospecific) 二茂锆的二元混合物,获得等规聚丙烯 (i-PP)、间规聚丙烯 (s-PP) 和立构规正嵌段片断 (i-PP-b-s-PP)。有人提出形成立构规正嵌段片断的机理包括交换两个不同催化位点之间的增长链。Przybyla 和 Fink (Acta Polym., 50, 77-83 (1999)) 使用承载在相同二氧化硅上的两种不同类型的茂金属(同系特异性的和间同立构的)用于丙烯聚合。其报道说,用某类型的二氧化硅载体,在催化剂体系中的活性种类之间发生链转移,并且获得立构规正嵌段 PP。Lieber 和 Brintzinger (Macromol., 3, 9192-9199 (2000)) 已提出了生长聚合物链如何从一种类型的茂金属转移到另一种的更详细的说明。其研究了通过两种不同的柄型 (ansa)-二茂锆的催化剂混合物的丙烯的聚合。首先分别研究了不同的催化剂关于其对于用烷基铝活化剂的烷基-polymeryl 交换的趋势,然后成对研究了关于其生成具有立构规正嵌段结构的聚合物的能力。其报道说通过具有不同的立体选择性的二茂锆催化剂的混合物形成立构规正嵌段

聚合物随 Zr 催化剂中心和助催化剂的 Al 中心之间有效的 polymeryl 交换而发生。

[0010] 此后, Brusath 和 Rytter 公开了他们自己使用成对二茂锆催化剂聚合乙烯 /1- 己烯的混合物的观察结果, 并报道了使用 methylalumoxane 助催化剂后, 双活性位点催化剂在聚合活性、共聚单体的结合和聚合物微观结构的影响。

[0011] 前述结果的分析表明 Rytter 和合作者可能未能利用催化剂、助催化剂和第三组分的组合, 即它们未能获得双向 (two-way) 再吸附, 所述第三组分能将聚合物链从链转移剂再吸附到两个活性催化位点上。同时表明由于三甲基铝的存在, 对于催化剂结合最小共聚单体而形成的聚合物, 可能出链终止, 并从而在连续聚合后可能出现用更多开放催化位点交换 polymeryl, 在参考文献中似乎缺少聚合物配体反向流的证据。实际上, 在之后的交流中, Rytter 等人, Polymer, 45, 7853-7861 (2004), 据报道在早期试验中, 在催化剂活性位点之间事实上没有发生链转移。在 W098/34970 中报道了类似的聚合。

[0012] 在美国专利 6, 380, 341 和 6, 169, 151 中, 使用“转变的 (fluxional)”茂金属催化剂, 即, 能在具有不同的聚合特征比如不同活性率的两个立体异构形式之间相对容易转化的茂金属被认为能制备具有“块状 (blocky)”结构的烯烃共聚物。不利地, 该种茂金属的相应的立体异构体通常在聚合物结构性质方面不具有显著性差异, 并且例如, 在固定的反应条件下从给定的单体混合物不能形成高度晶状的和非晶形的嵌段共聚物链节。而且, 因为所述催化剂的两种“转变的”形式的相对比例不能改变, 因此不能使用“转变的”催化剂去改变聚合物嵌段组成或改变相应嵌段的比例。

[0013] 在 JACS, 2004, 126, 10701-10712 中, Gibson 等人讨论了“催化的活性聚合”对分子量分布的影响。作者按如下方式定义催化的活性聚合:

[0014] “... 如果对铝的链转移构成唯一的转移机制, 并且生长聚合物链在过渡金属和铝中心之间的交换非常快且是可逆的, 那么该聚合物链将呈现在铝中心上生长。因此, 这点合理地被称为在铝上的催化链的增长反应... 这类链增长反应的一个值得注意的表现是产物分子量的泊松分布, 其与当 β -H 转移与增加同时进行, 分布增加的 Schulz-Flory 分布相反”。

[0015] 作者报道了使用含铁的催化剂与 ZnEt_2 、 ZnMe_2 或 $\text{Zn}(\text{i-Pr})_2$ 的组合进行乙烯的催化的活性均聚的结果。铝、硼、锡、锂、镁和铅的 Homoleptic 烷基不会诱导催化链增长。使用 GaMe_3 作为助催化剂结果生成具有窄分子量分布的聚合物。然而, 在分析时间依赖性产物分布后, 作者得出该反应为“非简单的催化链增长反应”。采用类似的催化剂的类似方法已在美国专利 5, 210, 338、5, 276, 220 和 6, 444, 867 中有所描述。

[0016] 早先的工作者已声称通过在串联排列的多级反应器中使用简单齐格勒-纳塔类型的催化剂形成嵌段共聚物。该学说的例子包括美国专利 3, 970, 719 和 4, 039, 632。目前已经公知在这些反应条件下不生成基本嵌断共聚物。

[0017] 本领域公知长链分支 (LCB) 的存在可改善某些聚合物的特性, 特别是加工性能和熔体强度。LCB 在聚合物中存在的特征在于出现比连接在主要主链聚合物链上的任何 C_{3-8} 烯烃共聚单体残基更长的聚合物部分。在现有技术中, 可以通过聚合催化剂本身的作用或使用连接剂结合乙烯基-封端的大分子单体 (或者预先加入或在聚合期间比如通过 β -氢化物消去原位形成) 在聚合物中形成长链支链。对于给定的过程条件, 这些方法通常具有乙烯基-封端的大分子单体或连接部分在聚合物中的不完全结合, 和 / 或缺少对 LCB 的程

度的控制。

[0018] 因此,本领域仍然需要适合于商业利用的能够以高产量方法制备具有独特性质的共聚物的聚合方法。而且,期望提供一种制备聚合物的改进的方法,所述聚合物包括两种或两种以上共聚单体比如乙烯和一种或多种共聚单体的共聚物,其使用可聚合的穿梭剂(PSA)引入支链,包括长链支化,得到共聚物,特别是拟嵌段共聚物。还期望提供一种在烯烃聚合物,特别是拟嵌段共聚物中产生控制量的长链支化的方法,其不需要原位形成乙烯基功能化的高分子。而且,期望提供以连续聚合过程制备前述支链共聚物产品的这种改进的方法。

发明内容

[0019] 根据本发明,提供至少一种具有独特形态学的可加成聚合的单体的支链共聚物。通过在加成聚合条件下,聚合一种或多种可加成聚合的单体与包括至少一种加成聚合催化剂、助催化剂和可聚合的穿梭剂(PSA)的组合物独特地形成本发明的聚合物。在一个优选的具体实施方案中,得到的聚合物包括不同聚合物组分或性质的多嵌段或链节,特别是在支链聚合物结构中包含不同共聚单体结合水平的嵌段或链节。由于所述嵌段是催化制备的,它们具有无规化学结构,并且它们在得到的共聚物结构中无规组合。因此,得到的聚合物被认为“拟嵌段”共聚物。通过选择催化剂和制备条件,这些支链共聚物的某些可以基本上是直链的,且具有可控制量的长链支化(应归于先前制备的聚合物链节的再加入)。高度优选地,得到的聚合物是多支链的,且具有“梳(comb)”形分子结构。另外,本发明的共聚物的某些可具有“支链接支链”结构,其中所述长链支链的一些部分是自身支链化的。通常,通过减少凝胶部分证实得到的聚合物包含发生率降低的交联聚合物形成。优选地,本发明的聚合物包括低于2%的交联凝胶部分,更优选低于1%的交联凝胶部分,最优选低于0.5%的交联凝胶部分。

[0020] 因为所述聚合物由至少一些通过一种或多种的可聚合的穿梭剂的一种或多种加入的残留连接的聚合物链节组成,该穿梭剂引起支链化或多支链化,与无规聚合物或同样总量的化学成分的聚合物的混合物相比以及与用缺乏支链化能力的链穿梭剂制备的拟嵌段共聚物相比,得到的聚合组合物具有独特的物理以及化学性质。本发明的支链嵌段共聚物与直链拟嵌段共聚物相比的优点可包括改善的加工性能和较高的熔体强度。加入可聚合的穿梭剂导致每个支链相对较长,即,其由两个或两个以上聚合的单体单元,优选2至100,最优选3至20个聚合的单体单元组成,并且理论上,每个支链也具有拟嵌段形态学。

[0021] 更特别地,本发明包括一个具体实施方案,其中提供一种方法和得到的支链共聚物,所述方法包括,在聚合反应器中,在至少一种烯烃聚合催化剂和PSA存在下,聚合一种或多种烯烃单体,从而形成包含多支链的聚合物。至少一些支链理想上为由两个或两个以上,更优选2至100个,且最优选3-20个单体单元形成的长链支链。该聚合物优选地进一步以拟嵌段化学结构的存在为特征,在不同的工艺条件下聚合聚合物不同的链节得到所述化学结构。

[0022] 在本发明进一步的具体实施方案中,提供一种方法和得到的支链拟嵌段共聚物,所述方法包括:在聚合反应器中,在两个或两个以上烯烃聚合催化剂和PSA存在下,聚合一种或多种烯烃单体,从而形成包含多支链的聚合物。该聚合物优选地进一步的特征在于存

在拟嵌段化学结构。

[0023] 在本发明的另一个具体实施方案中,提供一种共聚物,特别是这样的聚合物,其包括聚合形式的乙烯和可共聚的共聚单体、丙烯和至少一种具有 4 至 20 个碳的可共聚的共聚单体,或 4-甲基-1-戊烯和至少一种具有 4 至 20 个碳的不同的可共聚的共聚单体,在支链聚合物结构中,所述共聚物包括两个或两个以上、优选两个或三个包含不同化学或物理性质的分子内区域,特别是区别的共聚单体加入的区域。

[0024] 在本发明的另一个具体实施方案中,提供一种方法和得到的支链拟嵌段共聚物,所述方法包括:

[0025] 在聚合反应器中,在烯烃聚合催化剂和 PSA 存在下,聚合一种或多种烯烃单体,从而形成至少一些量的包含在其中聚合的穿梭剂官能性的初始聚合物;

[0026] 在区别于第一聚合反应器或区域的聚合条件下将反应产物从第一反应器或区域排出至第二聚合反应器或区域;

[0027] 将至少一些包含穿梭剂官能性的初始聚合物转移至在第二聚合反应器或区域中的活性催化剂位点;和

[0028] 在第二聚合反应器或区域中进行聚合,以便形成键合至一些或所有的初始聚合物的且具有区别于初始聚合物链节的聚合物性质的第二聚合物链节。

[0029] 在本发明的另一个具体实施方案中,提供一种方法和得到的支链拟嵌段共聚物,所述方法包括:

[0030] 在聚合反应器中,在烯烃聚合催化剂和 PSA 存在下,聚合一种或多种烯烃单体,从而形成至少一些量的由穿梭剂封端且在其中包含可加成聚合的官能团的初始聚合物;

[0031] 在相同的或不同的聚合反应器中,任选地在一种或多种加成聚合催化剂、助催化剂、单体或链穿梭剂存在下,连续聚合,以便形成利用 PSA 的可加成聚合的官能性键合至一些或所有初始聚合物的第二聚合物链节。

[0032] 在本发明的进一步的具体实施方案中,提供一种方法和得到的支链支链共聚物,所述方法包括:

[0033] 在两种催化剂(A和B)和 PSA 的存在下,聚合乙烯和一种或多种 α -烯烃共聚单体,其中:

[0034] 催化剂 A 为对 PSA 好的共聚单体合并者,但是较差的穿梭体(shuttler),和

[0035] 催化剂 B 为对 PSA 差的共聚单体合并者,但是好的的穿梭体(shuttler),和

[0036] 回收得到的共聚物,其包含聚合形式的乙烯和一种或多种 α -烯烃的基本上无规共聚物的主链和基本上由乙烯组成的支链,或包含乙烯和与主链聚合物相比量减少的共聚的 α -烯烃共聚单体。换言之,得到的聚合物具有相对低密度的聚乙烯的主链与相对高密度聚乙烯的支链。

[0037] 通过在聚合反应开始时提供可聚合的部分,特别是包含乙烯基的 PSA's,而不是在反应期间比如经由 β -氢化物消去而生成它们,可在聚合物产品中得到增加的水平的长链支化。而且,LCB 的程度容易通过将 PSA 加喷(metered addition)至聚合反应得以控制。高度期望地,本文的聚合物产品包括至少一些量的聚合物,该聚合物包含两种或两种以上可区分的嵌段或链节,通过利用可聚合的穿梭剂的残基连接的嵌段尺寸的最可能的分布表征该嵌段或链节。根据已知技术,可以通过使用质子源将本发明所有的聚合物封端以形成

支链嵌段共聚物,其通过使用多官能团的偶联剂偶合以形成基质组合物、交联的组合物或固化的组合物,或者通过将端链穿梭剂转化成乙烯基-、羟基-、胺-、硅烷-、羧酸-、羧酸酯、ionomeric 或其它官能团得以官能化。

[0038] 期望地,所述可聚合的穿梭剂包含一个或多个可聚合的部分,优选乙烯基部分,导致形成梳状、拟嵌段共聚物。通常,这样的共聚物的特征在于可识别的主链或中枢性聚合物链包含多个分支点。该支链可以为直链的或者进一步支链化的。理想上,所有聚合物部分的特征在于为基本上具有拟嵌段形态学。

[0039] PSA(其中具有至少一种可聚合的基团)和不含可聚合的基团的链穿梭剂(CSA)都可以应用于同一方法。CSA's 能够与形成活性聚合物的催化剂位点相互作用,暂时除去生长聚合物链,且随后将其转移返回到相同的或不同的催化剂位点。CSA 在聚合中存在中断了正链生长,而没有引起显著的聚合物链终止。PSA 的存在有助于控制得到的聚合物的嵌段尺寸和分布以及聚合物支链化度。CSA 仅仅有助于减少聚合物平均嵌段尺寸。通过使用 PSA 和非可聚合的 CSA,可以独立地控制聚合物和支链的“嵌段度(blockiness)”。即,可以制备拟嵌段共聚物,同时控制聚合物嵌段数量和尺寸(嵌段度)和控制其中支链的水平。在本发明的另一个具体实施方案中,在一个或多个时机将“多中心穿梭剂”(即,具有多于一个能引起链穿梭部分的不可聚合的 CSA) 加入到也包含可聚合的穿梭剂的聚合中,导致除了由可聚合的穿梭剂引起的正常支链官能性之外,一个或多个多支链残基从多中心穿梭剂合并入聚合物中。根据在聚合中是否使用双中心或更多中心链穿梭剂,得到的聚合物包含一个或多个支链中心。得到的聚合物产品的特征在于存在至少一些量的第一聚合物和至少一些量的第二聚合物,所述第一聚合物具有第一分子量,所述第二聚合物具有约为第一聚合物分子量的两倍、三倍或多倍的分子量,取决于在使用的多中心穿梭剂中穿梭中心的数量。优选地,所有聚合物进一步特征在于存在拟嵌段共聚物形态学。

[0040] 在本发明的最后一个具体实施方案中,提供一种聚合物混合物,其包括:(1) 有机或无机聚合物,优选乙烯或丙烯的均聚物和/或乙烯或丙烯与一种或多种可共聚的共聚单体的共聚物,和(2) 根据本发明的或根据本发明的方法制备的一种或多种支链聚合物。

附图说明

[0041] 图 1 是使用两种不同的催化剂形成根据本发明的支链聚合物的方法的图示。

[0042] 图 2 是使用两种不同的催化剂制备根据本发明的多支链聚合物的图示。

[0043] 图 3 是通过最初加入 PSA,随后在基本上没有 PSA 存在下聚合制备根据本发明的梳形聚合物的图示。

具体实施方式

[0044] 在此对元素周期表的所有提及应当参考由 CRC Press, Inc., 2003 出版和版权所有的元素周期表。同样,对族或多个族的任何提及应当是在此元素周期中使用为族编号的 IUPAC 系统反映的族或多个族。除非有相反的说明,上下文暗含的或本领域常规的所有的份和百分比是基于重量计。为美国专利实务的目的,将本文引用的任何专利、专利申请或出版物的内容全部以引用的方式并入本文作为参考(或将其等同的美国版本并入文本作为参考),尤其是针对合成技术、定义(达到与本文提供的任何定义没有不一致的程度)和本领

域常识的公开内容。

[0045] 术语“包括”及其衍生术语不希望排除任何附加部分、组分、步骤或过程的存在，而不管其是否在本文公开。为避免任何疑问，在此通过使用术语“包括（包含）”使本文要求的所有组合可包括任何附加的添加剂、助剂、或化合物，无论是聚合的或其它的，除非有相反的说明。相反，术语“基本由... 组成”从任何继续叙述的范围排除任何其它部分、组分、步骤或过程，对可操作性并非本质性的那些除外。术语“由... 组成”排除未具体描述或列出的任何部分、组分、步骤或过程。术语“或者”除非另外说明，表示单独的以及以任何组合所列出的成员。

[0046] 术语“聚合物”包括如下两种：均聚物，即从单一单体制备的均相的聚合物，和共聚物（本文可互换地称作共聚体），指通过至少两个单体反应制备的聚合物，或者即使由单个单体形成，其中包含化学不同的链节或嵌段的聚合物。更具体而言，术语“聚乙烯”包括乙烯的均聚物和乙烯与一种或多种 C_{3-8} α -烯烃的共聚物。术语“晶状的”，如果使用，指具有一级转化或通过差示扫描量热法（DSC）或等效技术测定的晶体熔点（TM）的聚合物。该术语与术语“半结晶的”可互换地使用。术语“非晶形的”指没有晶体熔点的聚合物。术语“高弹体”或“弹性体的”指具有低于 0°C ，优选低于 -15°C ，最优选低于 -25°C 的 T_g 的聚合物或聚合物链节，并且当通过加应力使其变形时，其样品通常是当除去变形力时能恢复其大小与形状。特别地，如本文使用的弹性的或弹性体的指当施用偏压力时任一种物质的性质允许该物质可拉伸至一定长度，其中至少大于其没有破裂的无偏的长度的 25%，并且当除去所述力时，将导致该物质恢复其伸长的至少 40%。满足弹性体材料的这一定义的假定的实施例为对 1cm 的材料样品，其可以伸长至至少 1.25cm 的长度，并且当其伸长至 1.25cm 时并放开时，其恢复至不超过 1.15cm 的长度。许多弹性材料可以拉伸至远远超过它们的松弛长度的 25%，当除去拉伸力时，这些中的许多将基本恢复至其原始松弛长度。

[0047] “梳形”聚合物是以在常见聚合物主链上存在两个或两个以上分支点为特征的聚合物。每个相应的不定支链可以进一步被支链化。在本文中，包含多级支链（多支链）和单个、多个中心的分支点的聚合物被称为“树枝状聚合物（dendrimer）”或“树状聚合物（dendrimeric）”。

[0048] 术语“拟嵌段共聚物”指包含两个或两个以上不同化学性质或物理性质的嵌段或链节的共聚物，所述化学性质或物理性质比如可变共聚单体含量、结晶度、密度、立构规整度、区域偏差（regio-error）或其他性质。非邻接嵌段不必是相同的化学成分，但可以在一个或多个前述方面与所有其它嵌段或区域组分不同。与无规共聚物相比，拟嵌段共聚物具有足够的化学性质差异，特别是嵌段或链节之间的结晶度，且针对各自嵌段具有足够的嵌段长度以获得实际嵌段共聚物的一种或多种期望的性质，所述性质比如热塑性 / 弹性体性质，同时能按常规烯烃聚合方法制备，特别是使用催化量的聚合催化剂的连续溶解聚合方法。拟嵌段共聚物的各自嵌段期望地具有符合泊松分布而不是 Schulz-Flory 分布的 PDI。

[0049] 本领域技术人员容易理解，在本发明的方法的一个具体实施方案中，可以加入 PSA 一次，多于一次（间隔的）或连续加入至在聚合中施用的各个聚合反应器或区域。高度期望地，在聚合开始前，开始聚合的同时，或者至少在其中进行聚合的重要部分期间，如果使用多个反应器特别是在第一个反应器中，将 PSA 加入该反应混合物中。通过活性或静态混合装置，或通过使用在混合或转移该反应混合物中使用的任何搅拌或泵装置，可以实现 PSA

和反应混合物的充分混合。

[0050] 对于此处所使用的化合物,除非另有特殊指示,单数包括所有的同分异构形式,反之亦然(例如,“己烷”包括单独的或共同的己烷的所有异构体)。术语“化合物”和“络合物”在本文中可互换地使用,指有机、无机和有机金属化合物。术语“原子”指元素的最小构成,与离子状态无关,即,不论其具有一个电荷或部分电荷或键合至另一个原子。术语“杂原子”指非碳或非氢的原子。优选的杂原子包括:F、Cl、Br、N、O、P、B、S、Si、Sb、Al、Sn、As、Se 和 Ge。

[0051] 术语“烃基”指仅包含氢和碳原子的一价取代基,包括支链的或无支链的、饱和的或不饱和的、环状的或非环状的种类。实例包括烷基、环烷基、链烯基、烷二烯基、环烯基、环二烯基、芳基和炔基。“取代的烃基”指被一个或多个非烃基取代基取代的烃基。术语“包含杂原子的烃基”或“杂烃基”指其中至少一个非氢或非碳原子与一个或多个碳原子和一个或多个氢原子同时存在的一价基团。术语“杂二价碳基(heterocarbyl)”指包含一个或多个碳原子和一个或多个杂原子且不含氢原子的基团。在碳原子和任何杂原子之间的键以及在任意两个杂原子之间的键可以是饱和的或不饱和的。因此,被杂环烷基、取代的杂环烷基、杂芳基、取代的杂芳基、烷氧基、芳氧基、二烷基硼基、二烷基磷基、二烷基氨基、三烷基甲硅烷基、炔硫基或炔基硒基取代的烷基都在术语杂烷基的范围内。适当的杂烷基的实例包括氰基、苯甲酰基、(2-吡啶基)甲基和三氟甲基。

[0052] 如本文使用的术语“芳香族”指包含 $(4\delta + 2)\pi$ -电子的多原子、环状、共轭的环状系统,其中 δ 为大于或等于 1 的整数。如本文对于包含两个或两个以上多原子的环状环的环状系统使用的术语“稠合的”指对于其中至少两个环,在两个环中至少包含一对相邻的原子。术语“芳基”指一价芳香取代基,其可以是单个芳香环或多个芳香环,所述多个芳香环是稠合在一起的、共价连接的或与共同基团比如亚甲基或亚乙基部分连接的。除其它之外,所述芳香环可包括苯基、萘基、蒽基和联苯基。

[0053] “取代的芳基”指其中键合到任何碳的一个或多个氢原子被一个或多个下述官能团取代的芳基,所述官能团比如烷基、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、硫基、硝基、和饱和的和不饱和环烃,该环烃是与芳香环稠合的、共价连接的或与共同基团比如亚甲基或亚乙基部分连接的。常见的连接基团也可是在二苯甲酮中的羰基或在二苯基醚中的氧或在二苯胺中的氮。

[0054] 术语“共聚单体结合指数”指结合到通过研究中的催化剂制备的共聚物中的共聚单体的百分比。在本发明的一个具体实施方案中,在不同的聚合条件下,选择具有共聚单体结合指数最大差异的金属络合物或催化剂组分会导致来自两种或两种以上单体的共聚物的嵌段或链节性质,比如对于相同共聚单体组分分布的密度,具有最大差异。通常通过使用 NMR 分光法来测定共聚单体结合指数。其还可根据已知的理论技术基于单体反应性和反应堆动力学来估计。

[0055] 在高度优选的具体实施方案中,本发明的聚合物包含具有嵌段长度和嵌段组分的最大可能分布的拟嵌段共聚物。在包含三个或三个以上链节(即,被可区分的嵌段分开的嵌段)的聚合物中,每个嵌段可以相同或化学不同,并通常以性质的分布为特征。如果在形成期间聚合物链经过不同的聚合条件,特别是不同的催化剂,可以获得前述结果。不同的聚

合条件包括使用不同的单体、不同的共聚单体、或不同的单体 / 共聚单体比、不同的聚合温度、压力或不同单体的分压、不同的催化剂、同时使用单中心链穿梭剂或多中心链穿梭剂、不同的单体梯度或任何其它的导致形成可区分的聚合物链节的差异。用这种方式,由本发明的方法制备的聚合物的至少一部分可包括分子内排列的可区分的聚合物链节。

[0056] 根据本发明,通过选择能快速转移聚合物链节往返于适当的可聚合穿梭剂的高活性的催化剂组合物,形成支链的包括多支聚合物产品,导致在聚合物产品中具有独特的性质。由于使用至少一种能快速和有效地交换生长聚合物链的可聚合的穿梭剂和催化剂,所述聚合物经过不连续的聚合物生长和转移,从而形成至少一些具有梳形或树枝状分子结构的聚合物。

[0057] 单体

[0058] 在制备本发明的共聚物中所使用的适当的单体包括任何可加成聚合的单体,优选任何烯烃或二烯烃单体,更优选任何 α -烯烃,最优选乙烯和至少一种可共聚的共聚单体、丙烯和至少一种具有 4 个至 20 个碳的可共聚的共聚单体、或 4-甲基-1-戊烯和至少一种具有 4 个至 20 个碳的不同的可共聚的共聚单体。适当的单体的实例包括具有 2 至 30 个,优选 2 至 20 个碳原子的直链或支链的 α -烯烃,比如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烷、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯和 1-二十碳烯;具有 3 至 30 个,优选 3 至 20 个碳原子的环烯烃,比如环戊烯、环庚烯、降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、四环十二碳烯和 2-甲基-1,4,5,8-二桥亚甲基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢萘;二和多烯烃,比如丁二烯、异戊二烯、4-甲基-1,3-丁二烯、1,3-丁二烯、1,4-丁二烯、1,5-己二烯、1,4-己二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、1,4-辛二烯、1,5-辛二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、亚乙基降冰片烯、乙烯基降冰片烯、二环戊二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、4-乙二烯-8-甲基-1,7-壬二烯、和 5,9-二甲基-1,4,8-癸三烯;芳香乙烯基化合物,比如单或聚烷基苯乙烯(包括苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、间-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、邻,对-二甲基苯乙烯、邻-乙基苯乙烯、间-乙基苯乙烯和对-乙基苯乙烯),和包含官能团的衍生物,比如甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯、乙烯基苯甲酸、甲基乙烯基苯甲酸酯、乙烯基苯甲基乙酸酯、羟基苯乙烯、邻-氯代苯乙烯、对-氯代苯乙烯、二乙烯基苯、3-苯基丙烯基、4-苯基丙烯基和 α -甲基苯乙烯、氯化乙烯、1,2-二氟乙烯、1,2-二氯乙烯、四氟乙烯和 3,3,3-三氟-1-丙烯,条件是所述单体在施用条件下是可聚合的。

[0059] 在本文中至少一种 PSA 组合使用的优选的单体或单体的混合物包括乙烯;丙烯;乙烯与一种或多种选自下述的单体的混合物:丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯和苯乙烯;和乙烯、丙烯和共轭的或非共轭的二烯的混合物。

[0060] 链穿梭剂

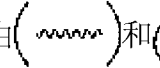
[0061] 术语“穿梭剂”或“链穿梭剂”指在聚合条件下能引起 polymeryl 在不同活性催化位点转移的化合物或化合物的混合物。即,聚合物片段的转移以容易的方式往返于活性催化位点发生。与穿梭剂相反,“链转移剂”引起聚合物链生长终止,且相当于同时将生长聚合物从催化剂转移至转移剂。期望地,在链穿梭剂和 polymeryl 链之间形成的中间体足够稳定,使得链终止相对少。在实践中,适当的链穿梭部分优选地包括源自元素周期表选自族 2-14 金属的金属中心,且具有一个或多个可获得的化合价,该化合价能可逆地结合由配位

聚合催化剂制备的生长聚合物链。期望地,至少 0.5%,优选至少 1%,更优选至少 2%,且最期望至少 3%和至多 50、90、95 或者甚至 99%的由利用穿梭剂得到的聚合物包含由将穿梭剂加入生长聚合物链中得到的嵌段。

[0062] 术语“多中心穿梭剂”指包含多于 1 个,优选 2 或 3 个通过多价连接基团连接的链穿梭部分的化合物或分子。在链穿梭部分结合生长聚合物链的同时,在链穿梭部分损失后剩余的多价连接基团加入或者键合至两个或两个以上活性催化剂位点,从而形成包含两个或两个以上活性配位聚合位点的催化剂组合物,所述位点能使聚合物插入多价连接基团的末端。期望地,至少 0.5%,优选至少 1%,更优选至少 2%,且最期望至少 3%和至多 50、90、95 或者甚至 99%的较高分子量聚合物组分存在于使用多中心穿梭剂制备的或通过使用其形成的聚合物的混合物中。

[0063] 术语“可聚合的穿梭剂”指穿梭剂,包括多中心穿梭剂,其中转移到活性催化剂位点的部分包括单独的或结合到金属中心或其它穿梭官能性上的可聚合的链节。实例包括含有烯基不饱和基团化合物或络合物,所述不饱和基团例如乙烯基,包括聚乙烯基,比如共轭的或非共轭二烯或二乙烯基苯撑官能性。这样的可聚合的官能性也可以在穿梭交换出现前或后,与反应混合物中的可加成聚合的单体聚合。一旦聚合成聚合物链,穿梭剂的链穿梭部分(比如金属中心)可以与催化剂位点交换,或仍结合到链穿梭剂上直到出现封端。在前者的情况中,可聚合的穿梭剂仍结合在得到的聚合物链上,同时利用交换的催化剂位点以及任何其它剩余的活性催化剂位点继续形成聚合物。

[0064] 当结合到生长聚合物链时,期望穿梭剂(除了可聚合的穿梭剂之外)不会改变聚合物的结构或引入附加的单体。即,所述穿梭剂也不会对感兴趣的聚合具有显著的催化性质。相反地,所述穿梭剂形成金属-烷基或形成与聚合物部分的其它类型的相互作用,从而中断聚合,直到出现聚合物部分转移到另一个活性聚合催化剂位点。在某些情况下,随后形成的聚合物区域具有区别于在聚合期间其它时间形成的聚合物的物理或化学性质,比如不同的单体或共聚单体同一性、共聚单体组合物分布中的差异、结晶度、密度、立构规整度、区域误差(regio-error)或其它性质。随后再现前述过程可以导致形成具有不同性质的链节或嵌段,或者再现前述形成的聚合物组合物,取决于 polymeryl 交换的速率、反应器或反应器内的区域的数量、反应器或区域之间的转运、不同催化剂的数量、反应器中的单体梯度或影响聚合的其它因素。本发明的聚合物期望的特征在于至少两个单独的嵌段或链节具有不同的组分和/或最可能的嵌段长度分布。更优选,单个嵌段在聚合物内具有可变的组分,并且 PDI (M_w/M_n) 大于 1.2,优选大于 1.5。整个聚合物组合物通常具有大于 1.8,或者甚至大于 2.0,且甚至至多 20,通常至多 10 的 PDI。

[0065] 可以参照图 1 进一步阐述采用可聚合的链穿梭剂和两种催化剂的本发明的方法,其中图解了通过二价配体基团 L 连接的乙烯 1 和包含可聚合的乙烯基的可聚合的穿梭剂 3 和链穿梭官能团 M' 比如金属中心的单体混合物。由  和  表示的能制备不同的聚合物的两种催化剂 C 和 C' 也存在于反应器中。

[0066] 在步骤 1) 中,通过催化剂 (C) 之一,利用可聚合的官能团将 PSA 聚合到生长聚合物链中,形成包含侧链穿梭官能性 L-M' 的无规乙烯/PSA 共聚物。由催化剂 C' 形成的类似的共聚物未作描述。或者,催化剂 C' 可以不能结合共聚单体。即,如果需要,可以根据可聚

合的穿梭剂的结合能力选择催化剂,因此仅仅一种催化剂结合显著量的 PSA,并且其它的生成高度结晶的乙烯均聚物嵌段。在步骤 2) 中,对于催化剂 C', 链穿梭进行以取代金属中心官能性 M'。还可出现与催化剂 C 部分的类似的交换,但不作描述。该过程建立在聚合物链的支链中心,同时可聚合的部分被转移到活性催化剂位点。步骤 1) 和 2) 可以以相反顺序进行,效果相同。另外,在结合到聚合物链发生之前或之后,通过一个或几个活性催化剂中心,在步骤 2) 中图解的链穿梭可以出现一次或几次。在受到平衡限制的该交换过程中,并不是所有的催化剂都需要同样地有活性,并且多种穿梭剂配体(其为包含金属中心的各种聚合物残基,所述聚合物是在聚合物加入的多个步骤形成的)可以转移到活性催化剂位点,取决于在聚合期间是否是连续加入 PSA、反应器是否在批料或连续聚合条件下操作、反应器是否以平推流或作为均匀混合的反应器操作、及由操作者选择的其它条件,从而导致可能形成多个不同的聚合物种类。

[0067] 在步骤 3 中,当在 PSA 交换后,活性催化剂位点 C 或 C' 存在时,继续发生聚合。这会导致形成支链共聚物,如果两种催化剂 C 和 C' 都存在于相同的聚合物链中,会形成任选地具有不同的聚合物嵌段。可以重复该过程任意次数,只要在反应器中保持聚合和穿梭条件。可以例如通过共聚单体结合水平、立构规整度、Mw 或其它聚合物性质区别由催化剂 C 和 C' 形成的相应的聚合物嵌段。在步骤 4 中,聚合和穿梭过程的终止,比如通过加入极性化合物,导致形成根据本发明的支链聚合物。由于不同的活性催化剂位点,分支点由 PSA 的残基与不同聚合物类型的主链和支链引起。

[0068] 尽管没有图解,本领域技术人员将认识到在步骤 1) 中图解的结合可沿聚合物主链出现多次,得到多支链的、梳形聚合物结构。而且,如果选择催化剂 C' 以使 PSA 结合到由该催化剂形成的最终聚合物中,和 / 或如果由初始结合梭与任一种催化剂形成聚合物链,那么将得到一些具有支链接支链形态学的聚合物链。由催化剂 C 和 C' 单独(不做描述)形成的附加聚合物比如无支链的聚合物还可以以反应混合物存在。

[0069] 在均匀的聚合条件下,所述生长聚合物嵌段基本上是均相的,同时该聚合物嵌段的尺寸与粒度分布、期望地最可能的分布一致。如果使用不同的聚合条件,比如单体梯度、在不同过程条件下操作的多级反应器等,也可以根据化学或物理性质的差异区别相应的聚合物链节。链穿梭和进一步生长可以以前述方式持续许多周期。然而,可能容易看出得到的产物混合物包含至少一些支链聚合物,在某些情况下,包括多支链聚合物及其自身多支链化的支链。

[0070] 在图 2 中,图解了多支链嵌段共聚物,比如可以使用一种或多种催化剂、单体、比如乙烯或丙烯、或比如乙烯和 C₃₋₈ α-烯烃的单体混合物,以及可聚合的穿梭剂制备的支链嵌段共聚物。所述聚合物包含由单体或许多单体和可聚合的链穿梭剂 10 形成的无规共聚物,其包含如之前阐述的由 PSA 插入引起的多个分支点 12。在均相聚合条件下,在继续聚合期间形成的聚合物,即,所有的聚合物链节 14 基本上是相同的,尽管其分子量可以变化。所述支链共聚物包含多个可区分的链节,比如无支链的、支链的、或多支链的,如之前讨论的。

[0071] 如果需要,通过封端比如通过与水或其它质子源反应或官能化来回收聚合物产品,形成乙烯基、羟基、硅烷、羧酸、羧酸酯、ionomeric 或其它官能端基,末端金属中心 16 位于其中。或者,该聚合物链节可以与多官能化偶联剂(此处没有描述),特别是双官能化偶联剂比如二氯二甲基-硅烷、甲苯基二异氰酸盐或乙烯二氯化物偶联,并回收。

[0072] 本领域技术人员应当理解本发明的可聚合的穿梭剂可包含多于一种可聚合的基团,比如二乙烯基取代的穿梭剂。这导致形成交联的基质,尽管对于一般的聚合物加工而言,交联不是期望的,而且实际上,本发明的一个优点是交联聚合物或凝胶形成比较少。而且,任一种本发明方法还可使用开头包含 2、3、4 或者更多活性中心的多中心穿梭剂,导致形成包含一些量的聚合物的聚合物混合物,所述聚合物具有剩余聚合物的约两倍、三倍、四倍或更多倍的分子量,且具有直链、支链的或星状形态学。

[0073] 理想上,链穿梭的速率等于或快于聚合物封端的速率,甚至比聚合物封端速率快直至 10 倍或 100 倍,并且对于聚合速率来说更加显著。优选的穿梭剂以足够提供 0.1 至 10 个聚合物支链/1000 个碳的速率进行金属转移。这使得形成显著量的用链穿梭剂封端的聚合物链,并且能持续插入单体,导致显著量的高度分支聚合物。

[0074] 通过选择不同的穿梭剂或穿梭剂与催化剂的混合物,通过改变在平推流条件下操作的分离反应器或反应器区域中共聚单体组分、温度、压力、任选的链终止剂比如 H_2 或其它反应条件,可以制备具有不同密度或共聚单体浓度、单体含量和 / 或其它的不同性质的分支的聚合物产品。

[0075] 而且,某些量的常规无规共聚物也可以与形成本发明的聚合物组合物一同形成,得到树脂混合物。通过合理性选择催化剂和可聚合的穿梭剂,可以获得包含相对大的聚合物链节或嵌段的多支链共聚物或前述的与更多无规共聚物的混合物。

[0076] 高度期望地,根据本发明的聚合物包括支链聚烯烃,特别是包含拟嵌段共聚物结构的乙烯和 C_{3-8} 共聚单体的多支链共聚物。另外,高度期望聚合物具有梳状聚合物结构。即,聚合物包含至少一些含有多个分支点的主链聚合物,其各自包含不含显著量的长链支化的聚合物。在一个具体实施方案中,可以仅在连续聚合开始阶段,添加 PSA 至特别是在平推流条件下操作的反应器中来形成这样的聚合物。这样的梳形聚合物的一个实例图解于图 3 中,其中描述了由 PSA 结合形成的具有分支点 22 的无规共聚物主链链节 20,和在基本不存在 PSA 下形成的相对直的链节 24。

[0077] 如果与可聚合穿梭剂一起使用,适当的链穿梭剂包括元素周期表的族 1-13,优选族 1、2、12 或 13 的金属的金属化合物或金属络合物,其包含至少一种 C_{1-20} 烷基,优选每个烷基上包含 1 至 12 个碳的被铝、镓或锌化合物取代的烷基,及其与中性路易斯碱或其它稳定基的反应产物。优选的烷基为烷基,优选直链的或支链的 C_{2-8} 烷基。本发明所用的最优选的穿梭剂为三烷基铝和二烷基锌化合物,特别是三乙基铝、三(异丙基)铝、三(异丁基)铝、三(正己基)铝、三(正辛基)铝、三乙基镓或二乙基锌。其它适当的穿梭剂包括将前述有机金属化合物与少于化学当量的(相对于烷基的数量)仲胺或羟基化合物结合而形成的反应产物或混合物,所述有机金属化合物优选三(C_{1-8})烷基铝或二(C_{1-8})烷基锌化合物,特别是三乙基铝,三(异丙基)铝、三(异丁基)铝、三(正己基)铝、三(正辛基)铝或二乙基锌,所述仲胺或羟基化合物特别是二(三甲基甲硅烷基)胺、叔丁基(二甲基)硅氧烷、2-羟基甲基吡啶、二(正戊基)胺、2,6-二(叔丁基)苯酚、乙基(1-萘基)胺、二(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷胺)或 2,6-二苯基苯酚。期望地,使用足够的胺或羟基试剂,使每一个金属原子保留一个烷基。在本发明中最期望作为穿梭剂使用的前述组合的初级反应产物为正辛基铝二(二(三甲基甲硅烷基)酰胺)、异丙基铝二(二甲基(叔丁基)siloxide)和正辛基铝二(吡啶基-2-甲醇盐),异丁基铝二(二甲基(叔丁基)siloxane)、异丁基铝

二(二(三甲基甲硅烷基)酰胺)、正辛基铝二(吡啶-2-甲醇盐)、异丁基铝二(二(正戊基)酰胺)、正辛基铝二(2,6-二-叔丁基酚盐)、正辛基铝二(乙基(1-萘基)酰胺)、乙基铝二(叔丁基二甲基硅氧烷)、乙基铝二(二(三甲基甲硅烷基)酰胺)、乙基铝二(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷酰胺)、正辛基铝二(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷酰胺)、正辛基铝二(二甲基(叔丁基)siloxide)、乙基锌(2,6-二苯基酚盐)和乙基锌(叔丁醇金属)。

[0078] 优选的链穿梭剂具有最高的聚合物转移的转移率以及最高的转移效率(降低的链封端的发生率)。这样的穿梭剂可用于降低的浓度,并且仍然获得期望的穿梭度。高度期望地,由于聚合物在反应器中的有效分子量降低,使用具有单个交换位点的穿梭剂,从而降低了反应混合物的粘度,并因此降低了操作成本。

[0079] 本发明所用的适当的多中心穿梭剂为每分子包含两种或两种以上链穿梭部分的化合物或络合物,其能够与通过配位聚合催化剂制备的聚合物链形成可逆的电子相互作用。而且,在链穿梭部分损失后形成的多中心残基必须能够与活性催化剂组分相互作用,最终导致聚合物在该残基的两个或两个以上位点生长。优选的多中心穿梭剂为对应于下式的化合物: $(M')_mL'$,其中 M' 为链穿梭部分,优选通过从连接基 L' 分离形成的链穿梭剂的一价衍生物,并且 m 为2至6的整数,优选2或3。优选的 L' 基团为有机基团,特别是烷基或惰性取代的烷基,最优选烷二基(alkadiyl)或烷三基(alkatriyl)及其惰性取代的衍生物。最优选的 L' 基团为 C_{2-20} 烯烷基。适当的 M' 基团的具体的实例包括包含一价锌或铝游离基和路易斯碱的其复合物,最优选 $-Zn(PG)$ 和 $Al(PG)_2$,其中 PG 为保护基,优选选自下述的基团:氢、卤素、烷基、三(烷基)甲硅烷基、卤素-取代的烷基和卤素-取代的三(烷基)甲硅烷基。本领域技术人员应当理解前述 M' 和 L' 种类是瞬时电荷种类,其在本发明聚合期间原位形成,并且不能分离或回收。

[0080] 前述多中心穿梭剂的实例包括:(1,2-乙烯)二(氯化锌)、(1,2-乙烯)二(溴化锌)、(1,2-乙烯)二(乙基锌)、(1,2-乙烯)二((三甲基)甲硅烷基锌)、(1,4-丁烯)二(氯化锌)、(1,4-丁烯)二(溴化锌)、(1,4-丁烯)二(乙基锌)、(1,4-丁烯)二((三甲基)甲硅烷基锌)、二(1,2-乙烯二锌)、二(1,3-丙烯二锌)、二(1,4-丁烯二锌)、甲基三(1,2-乙烯溴化锌)、(1,2-乙烯)二(二氯铝)和(1,2-乙烯)二(二乙基铝)。

[0081] 适当的可聚合的穿梭剂为在配体中包括至少一种可聚合的官能性或结合到穿梭剂官能团 M' 的基团的化合物。因此,可以通过下式描述这样的化合物: $(M')_mL$,其中 M' 和 m 为如之前定义的, L 为可聚合的官能性。优选的 L 基团包括烯属不饱和烷基,特别是乙烯基取代的烷基-或烯烷基,其结合到一个或多个金属中心,任选地包含进一步用于平衡电荷的取代基。适当的可聚合的穿梭剂包括,但不限于:乙烯基甲基锌、(2-丙烯-1-基)甲基锌、(2-丁烯-2-基)甲基锌、(2-丁烯-3-基)甲基锌、(3-丁烯-1-基)甲基锌、(1-丁烯-2-基)甲基锌、(1,3-丁二烯-1-基)甲基锌、1,4-二苯基-(1,2,3,4- η^4 -1,3-丁二烯)苄基锌、二(3-丁烯-1-基)锌、(对-乙烯基苄基)甲基锌、(7-辛烯基)甲基锌、二(7-辛烯基)锌、二烯丙基锌、(乙烯基)乙基锌、(对-乙烯基苄基)乙基锌、(乙烯基)1-十二烷基锌、(2-丙烯-1-基)(三甲基甲硅烷基甲基)锌、(1,4-丁烯)二((2-丙烯-1-基)锌)、5-己烯基溴化锌、(2-丙烯-1-基)二甲基铝、二(2-丙烯-1-基)溴化铝、二(5-己烯基)锌、5-己烯基乙基锌和(5-己烯基)叔丁基锌。

[0082] 催化剂

[0083] 本文所用的适当的催化剂包括适于制备期望的组成或类型的聚合物的任何化合物或化合物的组合。可以采用非均相和均相催化剂。非均相催化剂的实例包括公知的齐格勒-纳塔组合物,特别是在族 2 金属卤化物或混合的卤化物以及醇盐上承载的族 4 金属卤化物及公知的铬或钒基催化剂。然而,优选地,为了易于使用和溶液中制备窄分子量聚合物链节,本文所用的催化剂为均相催化剂,其包含相对纯的有机金属化合物或金属络合物,特别是基于选自元素周期表的族 3-15 或镧系的金属的化合物或络合物。

[0084] 本文所用的优选的金属络合物包括选自元素周期表的族 3 至 15 的金属的络合物,其包含一个或多个离域 π 键配体或多价路易斯碱配体。实例包括茂金属、半茂金属、限制几何构型和多价吡啶胺或其它多螯合基络合物。络合物一般地通过下式: $MK_kX_xZ_z$ 或其二聚物描述,其中

[0085] M 为选自元素周期表的族 3-15,优选 3-10,更优选 4-10,且最优选族 4 的金属;

[0086] K 分别独立地为包含离域 π 电子或一个或多个电子对的基团,通过所述电子对 K 与 M 结合,所述 K 基包含至多 50 个原子(不计算氢原子),任选地两个或两个以上 K 基可以连接在一起形成桥连结构,并且进一步任选地,一个或多个 K 基可以结合至 Z、X 或者同时结合至 Z 和 X;

[0087] X 分别独立地为一价、阴离子部分,其具有至多 40 个非氢原子,任选地一个或多个 X 基可以键合在一起,因而形成二价或多价阴离子团,并且进一步任选地,一个或多个 X 基和一个或多个 Z 基可以键合在一起,从而形成不仅共价结合至 M 而且在此配位部分;

[0088] Z 分别独立地为具有至多 50 个非氢原子的中性、路易斯碱供体配体,其包含至少一个未共享电子对,通过该电子对 Z 配位至 M;

[0089] k 为 0 至 3 的整数;

[0090] x 为 1 至 4 的整数;

[0091] z 为 0 至 3 的数字;和

[0092] $k+x$ 的和等于 M 的形式氧化态。

[0093] 适当的金属络合物包括包含 1 至 3 个 π 键合阴离子或中性配体基团的那些,其可以是环状的或非环状的离域 π 键合的阴离子配体基团。该种 π 键合的基团的示例为共轭的或非共轭的、环状的或非环状的二烯和二烯基(dienyl)、烯丙基、硼酸苯(boratabenzene)基、phosphole 和芳烃基。术语“ π 键合”指配体基团通过共用来自部分离域 π 键的电子键合至过渡金属。

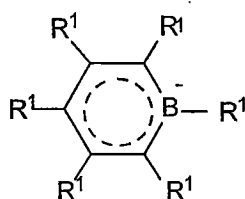
[0094] 在离域 π 键合的基团中的每个原子可独立地被选自下述的基团取代:氢、卤素、烃基、卤烃基、烃基取代的杂原子,其中所述杂原子选自元素周期表族 14-16,并且该种烃基取代的杂原子基团进一步被包含族 15 或 16 的杂原子的部分取代。而且,两个或两个以上该种基团可一起形成稠环体系,包括部分或完全氢化的稠环体系,或者它们可以与金属形成金属环(metallocycle)。术语“烃基”包括 C_{1-20} 直链的、支链的和环状的烷基, C_{6-20} 芳基、 C_{7-20} 烷基取代的芳基和 C_{7-20} 芳基取代的烷基。适当的烃基取代的杂原子基团包括硼、硅、锗、氮、磷或氧的单、二和三取代的基团,其中每个烃基包含 1 至 20 个碳原子。实例包括 N, N-二甲基氨基、吡咯烷基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、甲基二(叔丁基)甲硅烷基、三苯基甲锗烷基(triphenylgermyl)和三甲基甲锗烷基

(trimethylgermyl)。包含族 15 或 16 杂原子的部分的实例包括氨基、膦基、烷氧基或烷硫基 (alkylthio) 部分或其二价衍生物,例如键合至过渡金属或镧系元素金属,和键合至烃基、 π 键合的基团、或烃基取代的杂原子的酰胺、磷化物、亚烯基氧 (alkyleneoxy) 或亚烯基硫 (alkylenethio)。

[0095] 适当的阴离子、离域 π 键合的基团的实例包括环戊二烯基、茛基、茛基、四氢茛基、四氢茛基、八氢茛基、戊二烯基、环己二烯基、dihydroanthracenyl、hexahydroanthracenyl、decahydroanthracenyl 基团、phosphole 和 boratabenzyl 基团,及其惰性取代的衍生物,特别是其 C_{1-10} 烃基取代的或三 (C_{1-10} 烃基) 甲硅烷基 - 取代的衍生物。优选的阴离子离域 π 键合的基团为环戊二烯基、五甲基环戊二烯基、四甲基环戊二烯基、四甲基甲硅烷基环戊二烯基、茛基、2,3- 二甲基茛基、茛基、2- 甲基茛基、2- 甲基 -4- 苯基茛基、四氢茛基、八氢茛基、1-indacenyl、3- 吡咯烷并茛 (pyrrolidinoinden)-1- 基、3, 4-(环戊二烯并 (1) 菲 -1- 基和四氢茛基。

[0096] 所述 boratabenzyl 配体为阴离子配体,其为包含硼的类似于苯的基团。它们是本领域之前公知的,已经被 G. Herberich 等人描述在 Organometallics, 14, 1, 471-480 (1995) 中。优选的 boratabenzyl 配体对应于下式:

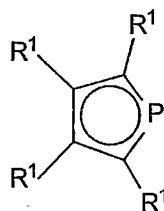
[0097]



[0098] 其中 R^1 为惰性取代基,优选地选自:氢、烃基、甲硅烷基、卤素或甲锗烷基,所述 R^1 具有至多 20 个原子 (不计算氢),且任选地两个相邻的 R^1 基可连接在一起。在包括该种离域的 π 键合的基团的二价衍生物的络合物中,其一个原子通过利用共价键或共价键合的二价基团键合至络合物的另一个原子,从而形成桥接体系。

[0099] Phospholes 为包含磷的类似于与环戊二烯基的阴离子配体。它们是本领域以前公知的,已在 WO 98/50392 和其它文献中有所描述。优选的 phosphole 配体对应于下式:

[0100]



[0101] 其中 R^1 如之前定义。

[0102] 本文所用的优选的过渡金属络合物对应于下式: $MK_xX_zZ_z$, 或其二聚物, 其中:

[0103] M 为族 4 金属;

[0104] K 为包含离域 π 电子的基团, K 通过该 π 电子与 M 结合, 所述 K 基团包含至多 50 个原子 (不计算氢原子), 任选地两个 K 基可以连接在一起形成桥连结构, 并且进一步任选地, 一个 K 可以与 X 或 Z 结合;

[0105] X 分别为一价阴离子部分, 其具有至多 40 个非氢原子, 任选地一个或多个 X 和一个

或多个 K 基团键合在一起形成金属环,并且进一步任选地,一个或多个 X 和一个或多个 Z 基团键合在一起,从而形成不仅共价结合至 M 而且在此配位的部分;

[0106] Z 分别独立地为具有至多 50 个非氢原子的中性路易斯碱供体配体,其包含至少一个未共享电子对, Z 通过该未共享电子对配位至 M;

[0107] k 为 0 至 3 的整数;

[0108] x 为 1 至 4 的整数;

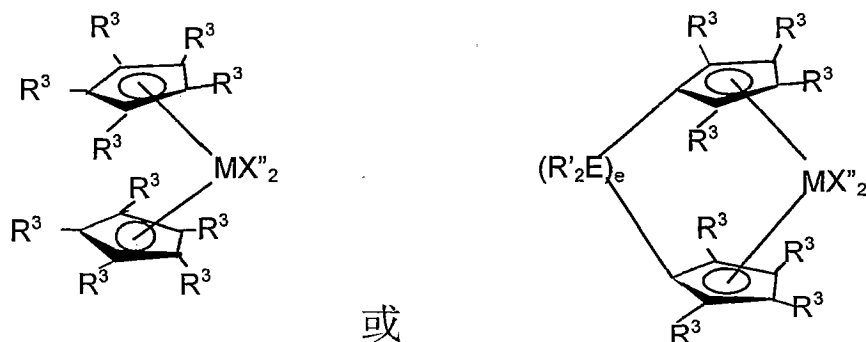
[0109] z 为 0 至 3 的整数;和

[0110] $k+x$ 的和等于 M 的形式氧化态。

[0111] 优选的络合物包括包含一个或两个 K 基团的那些。后面的络合物包括包含连接两个 K 基团的桥连结构的那些。优选的桥连基为符合式 $(ER'_2)_e$ 的那些,其中 E 为硅、锆、锡或碳, R' 分别独立地为氢或选自下述的基团:甲硅烷基,烃基、烷氧基及其组合,所述 R' 具有至多 30 个碳或硅原子,且 e 为 1 至 8。优选地, R' 分别独立地为甲基、乙基、丙基、苄基、叔丁基、苯基、甲氧基、乙氧基或苯氧基。

[0112] 包含两个 K 基的络合物的实例为对应于下式的化合物:

[0113]



[0114] 其中:

[0115] M 为钛、锆或钪,优选 +2 或 +4 形式氧化态的锆或钪;

[0116] R^3 分别独立地选自:氢、烃基、甲硅烷基、甲锆烷基、氰基、卤素及其组合,所述 R^3 具有至多 20 个非氢原子,或相邻的 R^3 基团一起形成二价衍生物(即,烃二基(hydrocarbadiyl)、硅杂二基(siladiyl)或 germadiyl 基),从而形成稠环体系,和

[0117] X'' 分别独立地为具有至多 40 个非氢原子的阴离子配体基团,或者两个 X'' 基团一起形成具有至多 40 个非氢原子的二价阴离子配体基团或均是利用离域 π 电子结合到 M 的具有 4 至 30 个非氢原子的共轭二烯,其中 M 为 +2 形式氧化态,和

[0118] R' 、E 和 e 如之前定义。

[0119] 包含两个 π 键合的基团的示例性桥连配体为:二甲基二(环戊二烯基)硅烷、二甲基二(四甲基环戊二烯基)硅烷、二甲基二(2-乙基环戊二烯-1-基)硅烷、二甲基二(2-叔丁基环戊二烯-1-基)硅烷、2,2-二(四甲基环戊二烯基)丙烷、二甲基二(茚-1-基)硅烷、二甲基二(四氢茚-1-基)硅烷、二甲基二(芴-1-基)硅烷、二甲基二(四氢芴-1-基)硅烷、二甲基二(2-甲基-4-苯基茚-1-基)-硅烷、二甲基二(2-甲基茚-1-基)硅烷、二甲基(环戊二烯基)(芴-1-基)硅烷、二甲基(环戊二烯基)(八氢芴-1-基)硅烷、二甲基(环戊二烯基)(四氢芴-1-基)硅烷、(1,1,2,2-四甲基)-1,2-二(环戊二烯基)二硅烷、(1,2-二(环戊二烯基)乙烷和二甲基(环戊二烯

基)-1-(苄-1-基)甲烷。

[0120] 优选的 X'' 基团选自氢化物、烃基、甲硅烷基、甲锆烷基、卤烃基、卤甲硅烷基、甲硅烷基烃基和氨基烃基,或者两个 X'' 基团一起形成共轭二烯的二价衍生物,或者一起形成中性 π 键合的共轭二烯。最优选的 X'' 基团为 C₁₋₂₀ 烃基。

[0121] 适用于本发明的前述通式的金属络合物的实例包括:

- [0122] 二(环戊二烯基)锆二甲基、
- [0123] 二(环戊二烯基)锆二苄基、
- [0124] 二(环戊二烯基)锆甲基苄基、
- [0125] 二(环戊二烯基)锆甲基苯基、
- [0126] 二(环戊二烯基)锆二苯基、
- [0127] 二(环戊二烯基)钛-烯丙基、
- [0128] 二(环戊二烯基)锆甲基甲醇盐、
- [0129] 二(环戊二烯基)锆甲基氯化物、
- [0130] 二(五甲基环戊二烯基)锆二甲基、
- [0131] 二(五甲基环戊二烯基)钛二甲基、
- [0132] 二(茚基)锆二甲基、
- [0133] 茚基苄基锆二甲基、
- [0134] 二(茚基)锆甲基(2-(二甲基氨基)苄基)、
- [0135] 二(茚基)锆甲基三甲基甲硅烷基、
- [0136] 二(四氢茚基)锆甲基三甲基甲硅烷基、
- [0137] 二(五甲基环戊二烯基)锆甲基苄基、
- [0138] 二(五甲基环戊二烯基)锆二苄基、
- [0139] 二(五甲基环戊二烯基)锆甲基甲醇盐、
- [0140] 二(五甲基环戊二烯基)锆甲基氯化物、
- [0141] 二(甲基乙基环戊二烯基)锆二甲基、
- [0142] 二(丁基环戊二烯基)锆二苄基、
- [0143] 二(叔丁基环戊二烯基)锆二甲基、
- [0144] 二(乙基四甲基环戊二烯基)锆二甲基、
- [0145] 二(甲基丙基环戊二烯基)锆二苄基、
- [0146] 二(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)锆二苄基、
- [0147] 二甲基甲硅烷基二(环戊二烯基)锆二甲基、
- [0148] 二甲基甲硅烷基二(四甲基环戊二烯基)钛(III)烯丙基、
- [0149] 二甲基甲硅烷基二(叔丁基环戊二烯基)锆二氯化物、
- [0150] 二甲基甲硅烷基二(正丁基环戊二烯基)锆二氯化物、
- [0151] (亚甲基二(四甲基环戊二烯基)钛(III)2-(二甲基氨基)苄基、
- [0152] (亚甲基二(正丁基环戊二烯基)钛(III)2-(二甲基氨基)苄基、
- [0153] 二甲基甲硅烷基二(茚基)锆苄基氯化物、
- [0154] 二甲基甲硅烷基二(2-甲基茚基)锆二甲基、
- [0155] 二甲基甲硅烷基二(2-甲基-4-苯基茚基)锆二甲基、

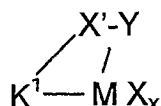
- [0156] 二甲基甲硅烷基二(2-甲基茛基)锆-1,4-二苯基-1,3-丁二烯、
 [0157] 二甲基甲硅烷基二(2-甲基-4-苯基茛基)锆(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、
 [0158] 二甲基甲硅烷基二(四氢茛基)锆(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、
 [0159] 二甲基甲硅烷基二(四甲基环戊二烯基)锆二甲基、
 [0160] 二甲基甲硅烷基二(茛基)锆二甲基、
 [0161] 二甲基甲硅烷基-二(四氢茛基)锆二(三甲基甲硅烷基)、
 [0162] (异亚丙基)(环戊二烯基)(茛基)锆二苄基,和
 [0163] 二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(茛基)锆二甲基。

[0164] 在本发明中使用的金属络合物的进一步的类型符合前述通式: MKZ_zX_x , 或其二聚物, 其中 M、K、X、x 和 z 如之前定义, 且 Z 为具有至多 50 个非氢原子的取代基, 其与 K 一起形成具有 M 的金属环。

[0165] 优选的 Z 取代基包括包含至多 30 个非氢原子的基团, 其包含至少一个直接结合至 K 的氧、硫、硼或元素周期表的族 14 的成员的原子, 和共价键合至 M 的选自氮、磷、氧或硫的不同的原子。

[0166] 更具体而言, 根据本发明使用的该类族 4 金属络合物包括对应于下式的“限制几何构型催化剂”:

[0167]



[0168] 其中:

[0169] M 为钛或锆, 优选 +2、+3 或 +4 形式氧化态的钛;

[0170] k^1 为任选地被 1 至 5 个 R^2 基团取代的离域 π 键合的配体基,

[0171] R^2 分别独立地选自氢、烃基、甲硅烷基、甲锗烷基、氰基、卤素及其组合, 所述 R^2 具有至多 20 个非氢原子, 或者相邻的 R^2 基团一起形成二价衍生物 (即、烃二基、硅杂二基 (siladiyl) 或 germadiyl 基), 从而形成稠环体系,

[0172] 每个 X 为卤素、烃基、烷氧基 (hydrocarbyloxy) 或甲硅烷基, 所述基团具有至多 20 个非氢原子, 或者两个 X 基团一起形成中性的 C_{5-30} 共轭二烯或其二价衍生物;

[0173] x 为 1 或 2;

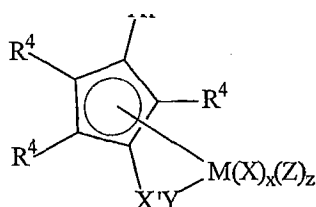
[0174] Y 为 -O-、-S-、-NR' -、-PR' -; 和

[0175] X' 为 SiR'_2 、 CR'_2 、 $SiR'_2SiR'_2$ 、 $CR'_2CR'_2$ 、 $CR' = CR'$ 、 $CR'_2SiR'_2$ 或 GeR'_2 , 其中

[0176] R' 分别独立地为氢或选自甲硅烷基、烃基、烷氧基及其组合的基团, 所述 R' 具有至多 30 个碳或硅原子。

[0177] 前述限制几何构型金属络合物的具体实例包括对应于下式的化合物:

[0178]



[0179] 其中，

[0180] Ar 为具有 6 至 30 个原子（不计算氢）的芳基；

[0181] R^4 分别独立地为氢、Ar 或选自下述的非 Ar 基团：烃基、三烃基甲硅烷基、三烃基甲锗烷基、卤化物、烷氧基、三烃基甲硅烷氧基、二（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、烃基 sulfido、卤素-取代的烃基、烷氧基-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、二（三烃基甲硅烷基）氨基-取代的烃基、二（烃基）氨基-取代的烃基、亚烃基氨基-取代的烃基、二（烃基）膦基-取代的烃基、亚烃基膦基-取代的烃基或烃基 sulfido-取代的烃基，所述 R 基具有至多 40 个原子（不计算氢原子），并且任选地两个相邻的 R^4 基可以连接在一起，形成多环稠环基团；

[0182] M 为钛；

[0183] X' 为 SiR^6_2 、 CR^6_2 、 $\text{SiR}^6_2\text{SiR}^6_2$ 、 $\text{CR}^6_2\text{CR}^6_2$ 、 $\text{CR}^6 = \text{CR}^6$ 、 $\text{CR}^6_2\text{SiR}^6_2$ 、 BR^6 、 $\text{BR}^6\text{L}''$ 或 GeR^6_2 ；

[0184] Y 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^5-$ 、 $-\text{PR}^5-$ ； $-\text{NR}^5_2$ 或 $-\text{PR}^5_2$ ；

[0185] R^5 分别独立地为烃基、三烃基甲硅烷基或三烃基甲硅烷基烃基，所述 R^5 具有至多 20 个非氢原子，并且任选地两个 R^5 基团或 R^5 和 Y 或 Z 一起形成环状体系；

[0186] R^6 分别独立地为氢，或选自下述的成员：烃基、烷氧基、甲硅烷基、卤化烷基、卤化芳基、 $-\text{NR}^5_2$ 及其组合，所述 R^6 具有至多 20 个非氢原子，并且任选地，两个 R^6 基团或 R^6 和 Z 一起形成环状体系；

[0187] Z 为任选地键合至 R^5 、 R^6 或 X 的中性二烯或单齿或多齿路易斯碱；

[0188] X 为氢、一价阴离子配体，具有至多 60 个原子（不计算氢），或者两个 X 基团连接在一起，从而形成二价配体基团；

[0189] x 为 1 或 2；和

[0190] z 为 0、1 或 2。

[0191] 前述金属络合物的优选的实例为用 Ar 基团在环戊二烯基或茚基的 3 和 4 位上取代。

[0192] 前述金属络合物的实例包括：

[0193] (3-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物，

[0194] (3-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基，

[0195] (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；

[0196] (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，

[0197] (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，

[0198] (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；

- [0199] (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,
- [0200] (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,
- [0201] (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;
- [0202] (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,
- [0203] (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,
- [0204] (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;;
- [0205] (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,
- [0206] (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,
- [0207] (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;
- [0208] (3-(4-甲氧基苯基)-4-甲基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物,
- [0209] (3-(4-甲氧基苯基)-4-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基,
- [0210] (3-(4-甲氧基苯基)-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;
- [0211] (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,
- [0212] (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,
- [0213] (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;
- [0214] (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,
- [0215] (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,
- [0216] (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;
- [0217] 2-甲基-(3,4-二(4-甲基苯基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物,
- [0218] 2-甲基-(3,4-二(4-甲基苯基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基,
- [0219] 2-甲基-(3,4-二(4-甲基苯基)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;
- [0220] ((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,

[0221] ((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,

[0222] ((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;

[0223] (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,

[0224] (2,3,4-三苯基-S-甲基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二甲基,

[0225] (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;

[0226] (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,

[0227] (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,

[0228] (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;

[0229] (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,

[0230] (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,

[0231] (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;

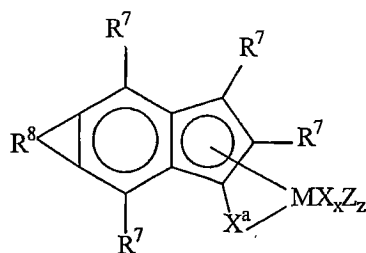
[0232] (2,3,4,5-四苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷钛二氯化物,

[0233] (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

[0234] (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。

[0235] 本发明所用的适当的金属络合物的其它实例为对应于下式的多环络合物:

[0236]



[0237] 其中 M 为 +2、+3 或 +4 形式氧化态的钛;

[0238] R^7 分别独立地为氢化物、烃基、甲硅烷基、甲锗烷基、卤化物、烷氧基、烃基甲硅烷氧基、烃基甲硅烷基氨基、二(烃基)氨基、亚烃基氨基、二(烃基)膦基、亚烃基-膦基、烃基 sulfido、卤素-取代的烃基、烷氧基-取代的烃基、甲硅烷基-取代的烃基、烃基甲硅烷氧基-取代的烃基、烃基甲硅烷基氨基-取代的烃基、二(烃基)氨基-取代的烃基、亚烃基氨基-取代的烃基、二(烃基)膦基-取代的烃基、亚烃基-膦基-取代的烃基或烃基 sulfido-取代的烃基,所述 R^7 基团具有至多 40 个原子(不计算氢),并且任选地两个或两个以上前述基团可以一起形成二价衍生物;

[0239] R^8 为二价亚烃基或取代的亚烃基,其与金属络合物残余形成稠合体系,所述 R^8 包

含 1 至 30 个原子（不计算氢）；

[0240] X^a 为二价部分或包含一个 σ 键和一个中性双电子对的部分，所述双电子对能形成键合至 M 的配位-共价键，所述 X^a 包括硼或元素周期表族 14 的成员，以及同样包括氮、磷、硫或氧；

[0241] X 为具有至多 60 个原子的一价阴离子配体基，其不包括环状的、离域 π 键配体基团的配体种类，并且任选地两个 X 基团一起形成二价配体基团；

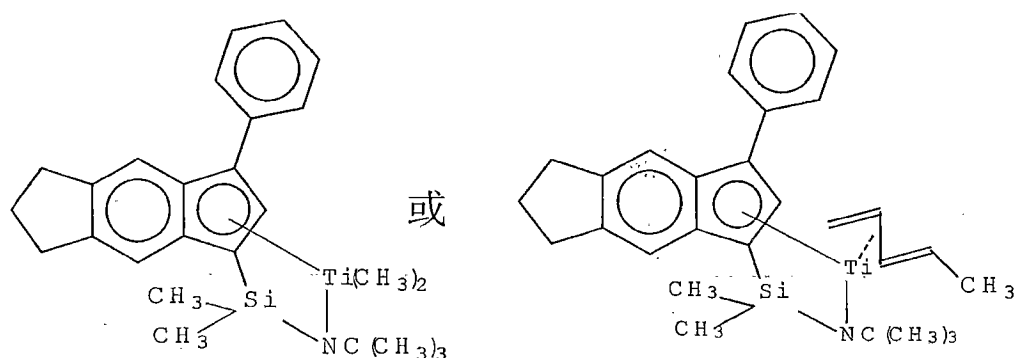
[0242] Z 分别独立地为具有至多 20 个原子的中性配位化合物；

[0243] x 为 0、1 或 2；和

[0244] z 为零或 1。

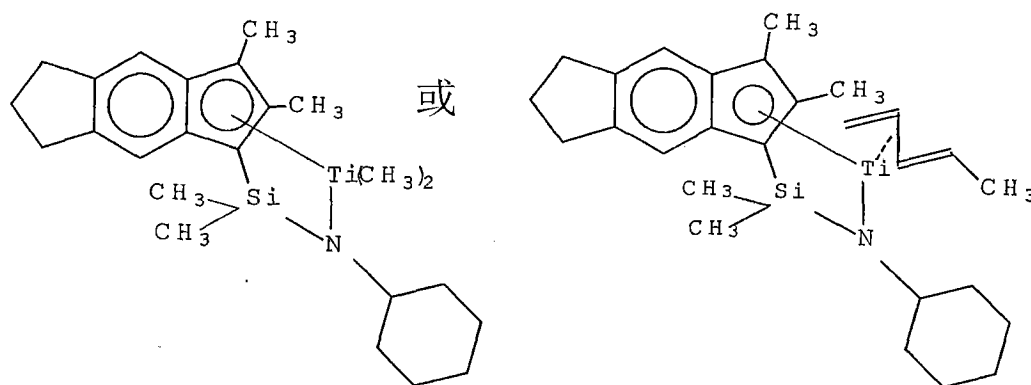
[0245] 该种络合物的优选的实例为对应于下式的 3-苯基-取代的 s-indecenyl 络合物：

[0246]



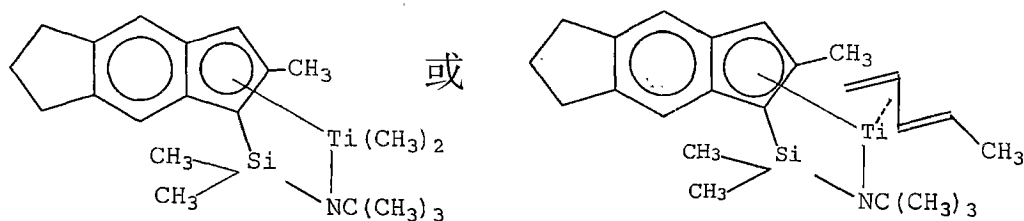
[0247] 对应于下式的 2,3-二甲基取代的 s-indecenyl 络合物：

[0248]



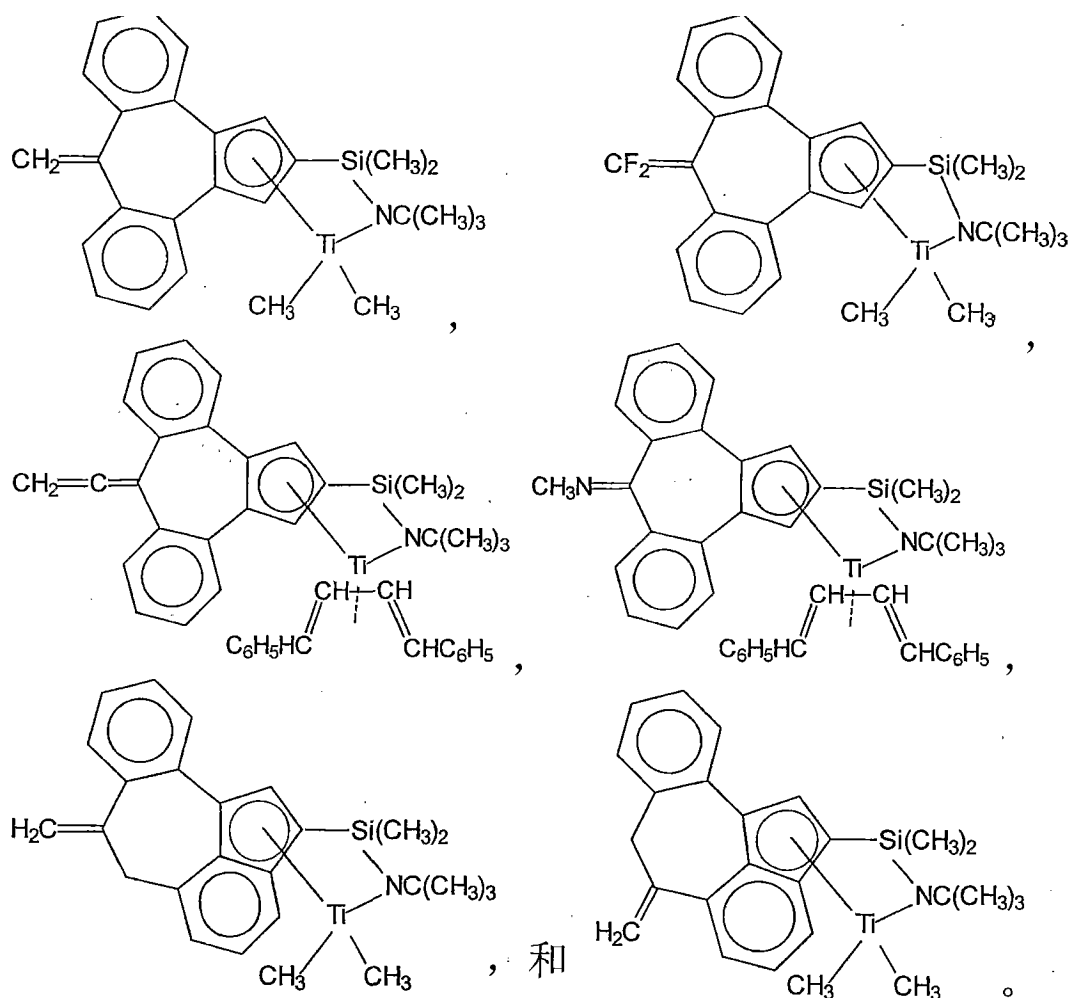
[0249] 或对应于下式的 2-二甲基取代的 s-indecenyl 络合物：

[0250]



[0251] 根据本发明有效采用的金属络合物的其它实例包括下式的那些：

[0252]



[0253] 具体的金属络合物包括：

[0254] (8-亚甲基-1,8-二氢苯并[e,h]azulen-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

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

[0256] (8-亚甲基-1,8-二氢苯并[e,h]azulen-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基,

[0257] (8-亚甲基-1,8-二氢苯并[e,h]azulen-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二氯化物,

[0258] (8-亚甲基-1,8-二氢苯并[e,h]azulen-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二甲基,

[0259] (8-亚甲基-1,8-二氢苯并[e,h]azulen-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二苄基,

[0260] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢苯并[e,h]azulen-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

[0261] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢苯并[e,h]azulen-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II)1,3-戊二烯,

[0262] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢苯并[e,h]azulen-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二

甲基硅烷酰胺钛 (III) 2-(N, N- 二甲基氨基) 苄基,

[0263] (8- 二氟亚甲基 -1,8- 二氢苯并 [e, h]azulen-1- 基)-N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (IV) 二氯化物,

[0264] (8- 二氟亚甲基 -1,8- 二氢苯并 [e, h]azulen-1- 基)-N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (IV) 二甲基,

[0265] (8- 二氟亚甲基 -1,8- 二氢苯并 [e, h]azulen-1- 基)-N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (IV) 二苄基,

[0266] (8- 亚甲基 -1,8- 二氢苯并 [e, h]azulen-2- 基)-N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (II) 1,4- 二苯基 -1,3- 丁二烯,

[0267] (8- 亚甲基 -1,8- 二氢苯并 [e, h]azulen-2- 基)-N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (II) 1,3- 戊二烯,

[0268] (8- 亚甲基 -1,8- 二氢苯并 [e, h]azulen-2- 基)-N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (III) 2-(N, N- 二甲基氨基) 苄基,

[0269] (8- 亚甲基 -1,8- 二氢苯并 [e, h]azulen-2- 基)-N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (IV) 二氯化物,

[0270] (8- 亚甲基 -1,8- 二氢苯并 [e, h]azulen-2- 基)-N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (IV) 二甲基,

[0271] (8- 亚甲基 -1,8- 二氢苯并 [e, h]azulen-2- 基)-N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (IV) 二苄基,

[0272] (8- 二氟亚甲基 -1,8- 二氢苯并 [e, h]azulen-2- 基)-N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (II) 1,4- 二苯基 -1,3- 丁二烯,

[0273] (8- 二氟亚甲基 -1,8- 二氢苯并 [e, h]azulen-2- 基)-N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (II) 1,3- 戊二烯,

[0274] (8- 二氟亚甲基 -1,8- 二氢苯并 [e, h]azulen-2- 基)-N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (III) 2-(N, N- 二甲基氨基) 苄基,

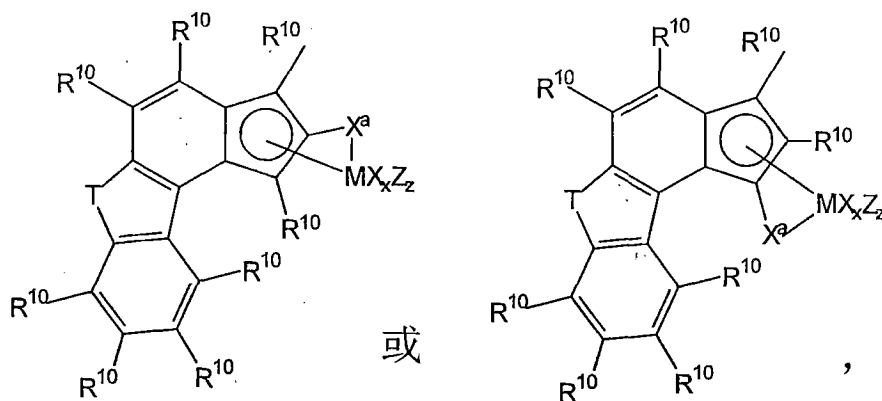
[0275] (8- 二氟亚甲基 -1,8- 二氢苯并 [e, h]azulen-2- 基)-N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (IV) 二氯化物,

[0276] (8- 二氟亚甲基 -1,8- 二氢苯并 [e, h]azulen-2- 基)-N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (IV) 二甲基,

[0277] (8- 二氟亚甲基 -1,8- 二氢苯并 [e, h]azulen-2- 基)-N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (IV) 二苄基, 及其混合物, 特别是位置异构物的混合物。

[0278] 根据本发明使用的金属络合物的进一步说明性的实例对应于下式:

[0279]



[0280] 其中 M 为 +2、+3 或 +4 形式氧化态的钛；

[0281] T 为 $-\text{NR}^9-$ 或 $-\text{O}-$ ；

[0282] R^9 为烃基、甲硅烷基、甲锗烷基、二烷基硼基、或烃基或至多 10 个原子（不计算氢）；

[0283] R^{10} 分别独立地为氢、烃基、三烷基甲硅烷基，三烷基甲硅烷基烃基、甲锗烷基、卤化物、烷氧基、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、烃基 sulfido，卤素-取代的烃基、烷氧基-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-取代的烃基或烃基 sulfido-取代的烃基，所述 R^{10} 基团具有至多 40 个原子（不计算氢原子），且任选地两个或多个前述相邻的 R^{10} 基团可一起形成二价衍生物，从而形成饱和的或不饱和的稠环；

[0284] X^a 为不含离域 π 电子的二价部分，或者包含一个 σ 键和一个中性双电子对的部分，该电子对形成键合至 M 的配位共价键，所述 X^a 包括硼或元素周期表族 14 的成员，以及同样包括氮、磷、硫或氧；

[0285] X 为具有至多 60 个原子的一价阴离子配体，其不包括通过离域 π 电子结合至 M 的环状配体的配体种类，或者两个 X 基团一起为二价阴离子配体基团；

[0286] Z 分别独立地为具有至多 20 个原子的中性配位化合物；

[0287] x 为 0、1、2 或 3；和

[0288] z 为 0 或 1。

[0289] 高度优选地，T 为 $=\text{N}(\text{CH}_3)$ ，X 为卤素或烃基，x 为 2， X^a 为二甲基硅烷，z 为 0，且 R^{10} 分别为氢、烃基、烷氧基、二烷基氨基、亚烷基氨基、二烷基氨基-取代的烃基，或具有至多 20 个原子（不计算氢）的亚烷基氨基-取代的烃基，并且任选地两个 R^{10} 基团可以连接在一起。

[0290] 在本发明的实践中可使用的前述通式的说明性的金属络合物进一步包括下述化合物：

[0291] （叔丁基氨基）二甲基-[6,7] 苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚)-(3H)-茚-2-基) 硅烷钛 (II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯，

[0292] （叔丁基氨基）二甲基-[6,7] 苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚)-(3H)-茚-2-基) 硅烷钛 (II) 1,3-戊二烯，

[0293] （叔丁基氨基）二甲基-[6,7] 苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲

噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基,

[0294] (叔丁基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二氯化物,

[0295] (叔丁基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二甲基,

[0296] (叔丁基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二苄基,

[0297] (叔丁基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二(三甲基甲硅烷基),

[0298] (环己基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

[0299] (环己基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯,

[0300] (环己基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基,

[0301] (环己基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二氯化物,

[0302] (环己基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二甲基,

[0303] (环己基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二苄基,

[0304] (环己基氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二(三甲基甲硅烷基),

[0305] (叔丁基氨基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

[0306] (叔丁基氨基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯,

[0307] (叔丁基氨基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基,

[0308] (叔丁基氨基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二氯化物,

[0309] (叔丁基氨基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二甲基,

[0310] (叔丁基氨基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二苄基,

[0311] (叔丁基氨基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二(三甲基甲硅烷基),

[0312] (环己基氨基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

[0313] (环己基氨基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯,

[0314] (环己基氨基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基,

[0315] (环己基氨基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二氯化物,

[0316] (环己基氨基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二甲基,

[0317] (环己基氨基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二苄基;和

[0318] (环己基氨基)二(对-甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲哚)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二(三甲基甲硅烷基)。

[0319] 在本发明的实践中可使用的说明性的族4金属络合物进一步包括:

[0320] (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,

[0321] (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,

[0322] (叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛二苄基,

[0323] (叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛二甲基,

[0324] (叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1,2-乙二基钛二甲基,

[0325] (叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -茚基)二甲基硅烷钛二甲基,

[0326] (叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(III)2-(二甲基氨基)苄基,

[0327] (叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(III)烯丙基,

[0328] (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,

[0329] (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,

[0330] (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,

[0331] (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,

[0332] (叔丁基氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(II)2,4-己二烯,

[0333] (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,

[0334] (叔丁基氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV)异戊二烯,

[0335] (叔丁基氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV)1,3-丁二烯,

[0336] (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,

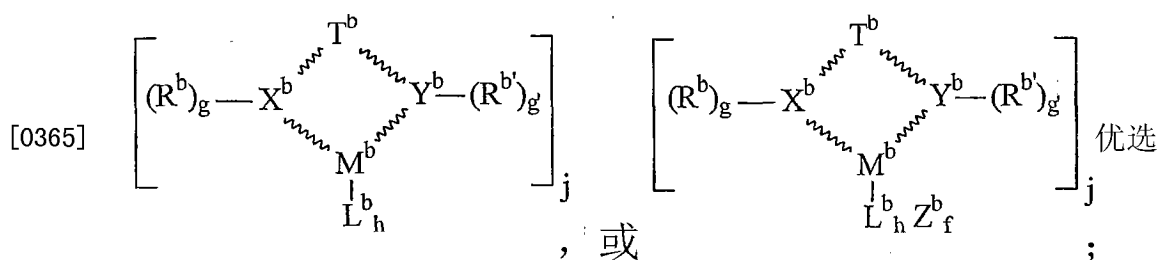
[0337] (叔丁基氨基)(2,3-二甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV)异戊二烯,

[0338] (叔丁基氨基)(2,3-二甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV)二甲基,

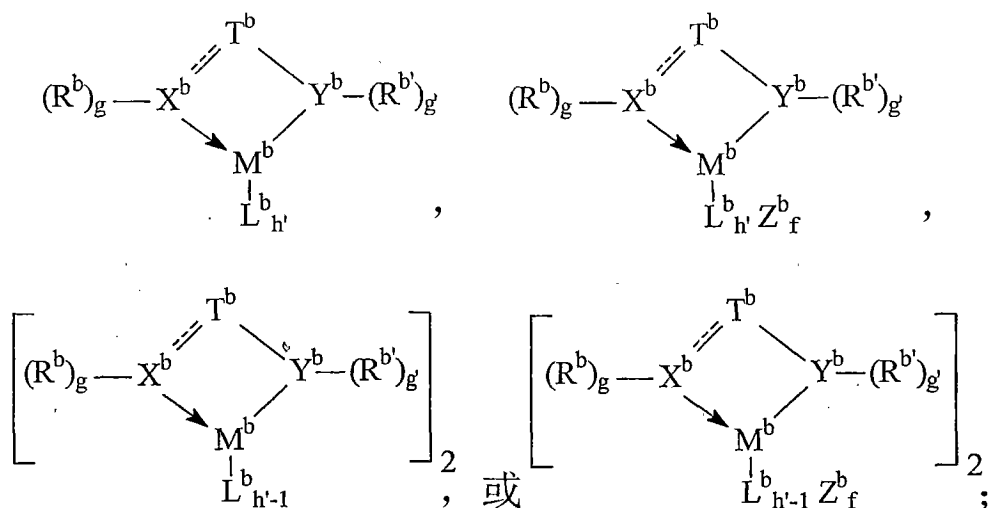
[0339] (叔丁基氨基)(2,3-二甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV)二苄基,

[0340] (叔丁基氨基)(2,3-二甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV)1,3-丁二烯,

- [0341] (叔丁基氨基)(2,3-二甲基茚基)二甲基硅烷钛(II)1,3-戊二烯,
- [0342] (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,
- [0343] (叔丁基氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(II)1,3-戊二烯,
- [0344] (叔丁基氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV)二甲基,
- [0345] (叔丁基氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV)二苄基,
- [0346] (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,
- [0347] (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,
- [0348] (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,
- [0349] (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,
- [0350] (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,
- [0351] (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,
- [0352] (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,
- [0353] (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,
- [0354] (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,
- [0355] (叔丁基氨基)(2,4-二甲基戊二烯-3-基)二甲基硅烷钛二甲基,
- [0356] (叔丁基氨基)(6,6-二甲基环己二烯基)二甲基硅烷钛二甲基,
- [0357] (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,
- [0358] (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,
- [0359] (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,
- [0360] (叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)甲基苯基硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- [0361] 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
- [0362] 1-(叔丁基氨基)-2-(四甲基- η^5 -环戊二烯基)乙二基-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯.
- [0363] 当然,其它的离域 π 键合的络合物,特别是包含其它族 4 金属的那些将对本领域技术人员是显而易见的,并公开在下述中:W003/78480、W0 03/78483、W0 02/92610、W0 02/02577、US 2003/0004286 和 US 专利 6,515,155、6,555,634、6,150,297、6,034,022、6,268,444、6,015,868、5,866,704 和 5,470,993 中。
- [0364] 本文中有效使用的金属络合物的另外的实例包括对应于下式的多价路易斯碱化合物:



[0366]



[0367] 其中

[0368] T^b 为桥连基, 优选地包含 2 个或多个非氢原子,[0369] X^b 和 Y^b 分别独立地选自氮、硫、氧和磷; 更优选地, X^b 和 Y^b 都为氮,

[0370] R^b 和 $R^{b'}$ 分别独立地为氢或任选地包含一个或多个杂原子或其惰性取代的衍生物的 C_{1-50} 烷基。适宜的 R^b 和 $R^{b'}$ 基的非限制性实例包括烷基、链烯基、芳基、芳烷基、(聚) 烷芳基和环烷基, 及其用氮、磷、氧和卤素取代的衍生物。适宜的 R^b 和 $R^{b'}$ 基的具体实例包括甲基、乙基、异丙基、辛基、苯基、2,6-二甲基苯基、2,6-二(异丙基)苯基、2,4,6-三甲基苯基、五氟苯基、3,5-三氟甲基苯基和苄基;

[0371] g 为 0 或 1;

[0372] M^b 为选自元素周期表的族 3 至 15 或镧系的金属元素。优选地, M^b 为族 3-13 金属, 更优选地, M^b 为族 4-10 金属;

[0373] L^b 为包含 1 至 50 个原子 (不计算氢) 的一价、二价或三价阴离子配体。适宜的 L^b 基的实例包括卤化物; 氢化物; 烷基、烷氧基; 二(烷基)氨基, 亚烷基氨基, 二(烷基)膦基; 烷基 sulfido; 烷氧基、三(烷基甲硅烷基)烷基; 和羧酸酯。更优选地, L^b 基为 C_{1-20} 烷基、 C_{7-20} 芳烷基和氯化物;

[0374] h 为 1 至 6, 优选 1 至 4, 更优选 1 至 3 的整数, 并且 j 为 1 或 2, 选择 hxj 的值以提供电荷平衡;

[0375] Z^b 为与 M^b 配位的中性配体基团, 且包含至多 50 个原子 (不计算氢)。优选的 Z^b 基团包括脂肪族和芳香族胺、膦和醚、链烯、二烯烃及其惰性取代的衍生物。适宜的惰性取代基包括卤素、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、二(烷基)胺、三(烷基)甲硅烷基, 和氰基。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;

[0376] f 为 1 至 3 的整数;

[0377] T^b 、 R^b 和 $R^{b'}$ 中两个或三个可以连接在一起形成单环或多环结构；

[0378] h 为 1 至 6, 优选 1 至 4, 更优选 1 至 3 的整数；

[0379]  表示任何形式的电子相互作用, 其包括净库仑引力, 特别是配位键或共价键, 包括多重键；

[0380] 箭头表示配位键；和

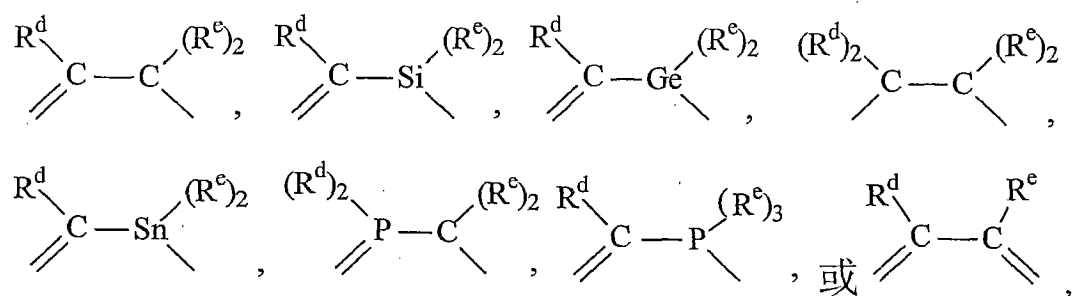
[0381] 虚线表示任选的双键。

[0382] 在一个具体实施方案中, 优选地 R^b 相对于 X^b 具有相对低的位阻。在该具体实施方案中, 最优选的 R^b 基团为直链烷基、直链链烯基、其中最近的分支点被从 X^b 上移动至少 3 个原子的支链烷基, 及其卤素、二烷基氨基、烷氧基或三烷基甲硅烷基取代的衍生物。高度优选地, 在该具体实施方案中的 R^b 基团为 C_{1-8} 直链烷基。

[0383] 同时, 在该具体实施方案中, $R^{b'}$ 对于 Y^b 优选地具有相对高的位阻。用于该具体实施方案的适宜的 $R^{b'}$ 基的非限制性实例包括含有一个或多个第二或第三碳原子中心的烷基或链烯基、环烷基、芳基、烷芳基、脂肪族或芳香族杂环基、有机或无机寡聚基、聚合基或环状基、及其卤素、二烷基氨基、烷氧基或三烷基甲硅烷基取代的衍生物。在该具体实施方案中的优选的 $R^{b'}$ 基包含 3 至 40 个, 更优选 3 至 30 个, 且最优选 4 至 20 原子 (不计算氢), 且为支链的或环状的。

[0384] 优选的 T^b 基的实例为对应于下式的结构：

[0385]

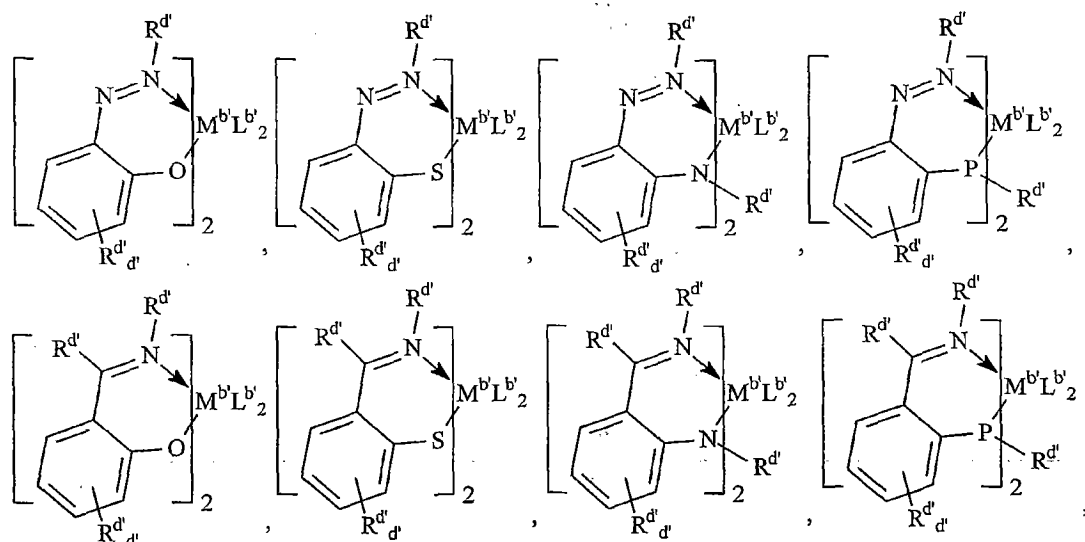


[0386] 其中

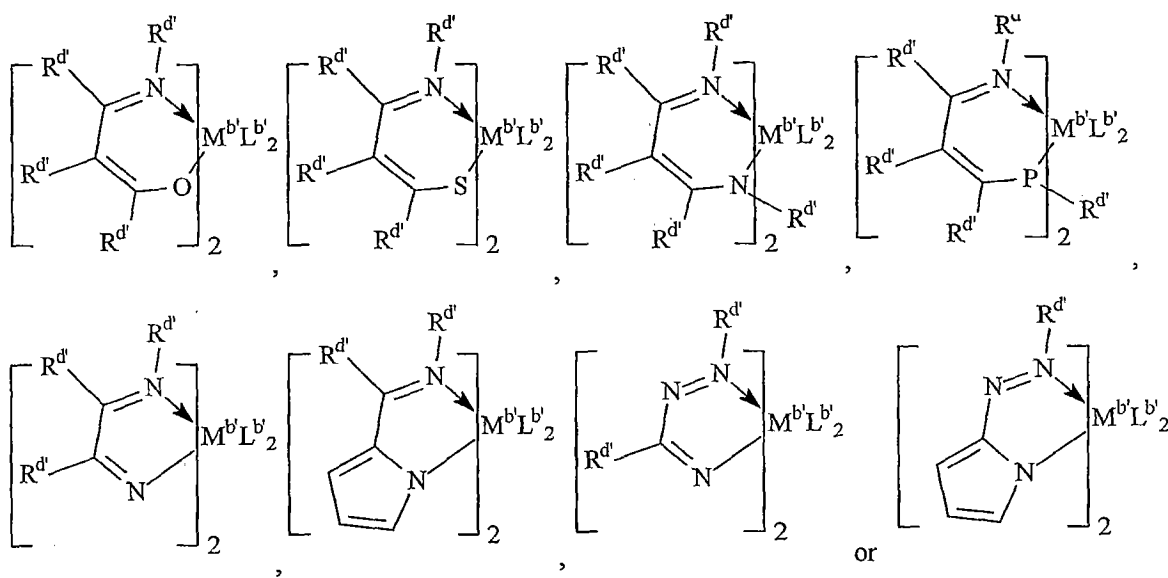
[0387] 每个 R^d 为 C_{1-10} 烃基, 优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、苯基、2,6-二甲基苯基、苄基或甲苯基。每个 R^e 为 C_{1-10} 烃基, 优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、苯基、2,6-二甲基苯基、苄基或甲苯基。而且, 两个或两个以上 R^d 或 R^e 基, 或 R^d 和 R^e 基的混合物可一起形成烃基的多价衍生物, 比如 1,4-丁烯、1,5-戊烯, 或多环、稠环、多价烃基或杂烃基, 比如萘-1,8-二基。

[0388] 前述多价路易斯碱络合物的优选的实例包括：

[0389]



[0390]



[0391] 其中 $R^{d'}$ 分别独立地选自氢和任选地包含一个或多个杂原子的 C_{1-50} 烷基, 或其惰性取代的衍生物, 或者进一步任选地, 两个相邻的 R^d 基可一起形成二价桥连基;

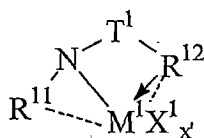
[0392] d' 为 4;

[0393] M^b' 为族 4 金属, 优选钛或钪或族 10 金属, 优选 Ni 或 Pd;

[0394] L^b' 为具有至多 50 个原子 (不计算氢) 的一价配体, 优选卤化物或烷基, 或者两个 L^b' 基一起为二价或中性配体基, 优选 C_{2-50} 亚烷基、烃二基或二烯基。

[0395] 本发明中所用的多价路易斯碱络合物特别地包括族 4 金属衍生物, 特别是对应于下式的烷基胺取代的杂芳基化合物的钪衍生物:

[0396]



[0397] 其中:

[0398] R^{11} 选自烷基、环烷基、杂烷基、环杂烷基、芳基及其包含 1 至 30 个原子 (不计算氢)

的惰性取代的衍生物或其二价衍生物；

[0399] T^1 为具有 1 至 41 个非氢原子，优选 1 至 20 个非氢原子的二价桥连基，且最优选单-或二- C_{1-20} 取代的亚甲基或硅烷基；和

[0400] R^{12} 为包含路易斯碱官能性的 C_{5-20} 杂芳基，特别是吡啶-2-基或取代的吡啶-2-基或其二价衍生物；

[0401] M^1 为族 4 金属，优选钪；

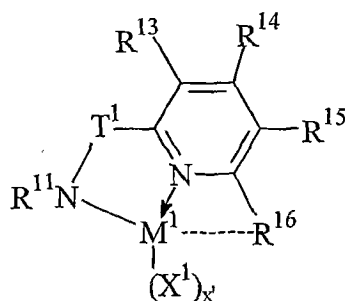
[0402] X^1 为阴离子、中性或双阴离子配体基；

[0403] x' 为 0 至 5 的数字，其表示该 X^1 基团的数目；和

[0404] 键，任选的键和供电子相互作用分别由线、虚线和箭头表示。

[0405] 优选的络合物为其中通过从胺基消去氢和任选地通过缺少一个或多个其它基团特别是 R^{12} 而导致配体形成的那些。而且，来自路易斯碱官能性的电子供体，优选电子对，向金属中心提供附加的稳定性。优选的金属络合物对应于下式：

[0406]



[0407] 其中

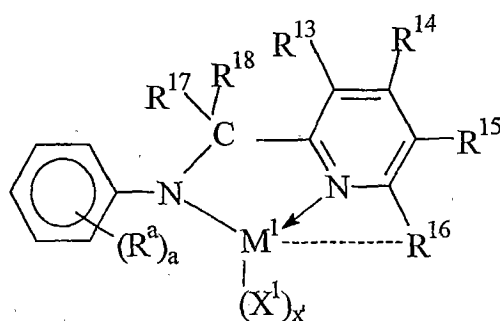
[0408] M^1 、 X^1 、 x' 、 R^{11} 和 T^1 如之前定义，

[0409] R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 为氢、卤素或至多 20 个原子（不计算氢）的烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基或甲硅烷基，或者相邻的 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 或 R^{16} 可以连接在一起，从而形成稠环衍生物，和

[0410] 键，任选的键和电子对供体相互作用分别由线、虚线和箭头表示。

[0411] 前述金属络合物的更优选的实例对应于下式：

[0412]



[0413] 其中

[0414] M^1 、 X^1 和 x' 如之前定义，

[0415] R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 如之前定义，优选地， R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 为氢，或 C_{1-4} 烷基，并且 R^{16} 为 C_{6-20} 芳基，最优选萘基；

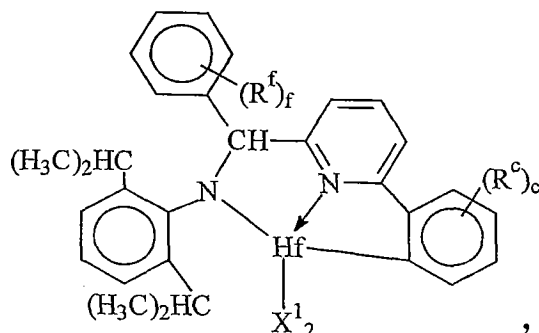
[0416] R^a 分别独立地为 C_{1-4} 烷基, 且 a 为 1-5, 最优选地, 在氮的两个邻位上的 R^a 为异丙基或叔丁基;

[0417] R^{17} 和 R^{18} 分别独立地为氢、卤素、或 C_{1-20} 烷基或芳基, 最优选地, R^{17} 和 R^{18} 之一为氢, 另一个为 C_{6-20} 芳基, 特别是 2- 异丙基、苯基或稠合的多环芳基, 最优选蒽基, 和

[0418] 键, 任选的键和供电子对相互作用分别由线、虚线和箭头表示。

[0419] 本发明所用的高度优选的金属络合物对应于下式:

[0420]



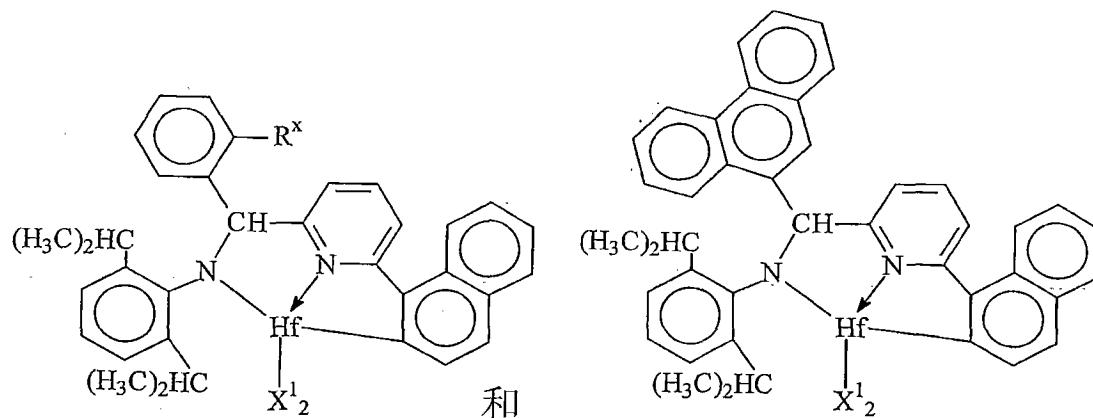
[0421] 其中 X^1 分别为卤化物、N, N- 二甲基氨基或 C_{1-4} 烷基, 且优选地, 每个 X^1 为甲基;

[0422] R^f 分别独立地为氢、卤素、 C_{1-20} 烷基或 C_{6-20} 芳基, 或者, 两个相邻的 R^f 基团连接在一起, 从而形成环, 且 f 为 1-5; 和

[0423] R^c 分别独立地为氢、卤素、 C_{1-20} 烷基或 C_{6-20} 芳基, 或者两个相邻的 R^c 基连接在一起, 从而形成环, 且 c 为 1-5。

[0424] 根据本发明所用的金属络合物的最高度优选的实施例为下式的络合物:

[0425]



[0426] 其中 R^x 为 C_{1-4} 烷基或环烷基, 优选甲基、异丙基、叔丁基或环己基; 和

[0427] X^1 分别为卤化物、N, N- 二甲基氨基或 C_{1-4} 烷基, 优选甲基。

[0428] 根据本发明有效使用的金属络合物的实例包括:

[0429] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基)(邻-甲苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铪二甲基;

[0430] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基)(邻-甲苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铪二(N, N-二甲基氨基);

[0431] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基)(邻-甲苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铪二氯化物;

[0432] [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)] 铅二甲基；

[0433] [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)] 铅二(N,N-二甲基氨基)；

[0434] [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)] 铅二氯化物；

[0435] [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)] 铅二甲基；

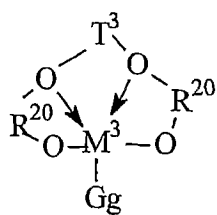
[0436] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基)(菲-5-基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铅二(N,N-二甲基氨基)；和

[0437] [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)] 铅二氯化物。

[0438] 在通常用于制备本发明中所用的金属络合物的反应条件下,在吡啶-2-基基团的6位取代的 α -萘基的2位上的氢被消去,从而独特地形成金属络合物,其中金属共价键合到得到的酰胺基和 α -萘基2位上,并通过经由氮原子的电子对配位吡啶基的氮原子得以稳定。

[0439] 本文所用的多价路易斯碱的其它适宜的金属络合物包括对应于下式的化合物：

[0440]



[0441] 其中：

[0442] R^{20} 为包含 5 至 20 个原子（不计算氢）芳香族或惰性取代的芳香基或其多价衍生物；

[0443] T^3 为具有 1 至 20 个原子（不计算氢）的亚烷基或硅烷基或其惰性取代的衍生物；

[0444] M^3 为族 4 金属,优选锆或钪；

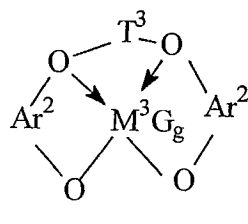
[0445] G 为阴离子、中性或双阴离子配体基；优选卤化物、具有至多 20 个原子（不计算氢）的烃基或二烃基酰胺基；

[0446] g 为 1 至 5 的数字,其表示该 G 基的数量；和

[0447] 键和供电子相互作用分别由线和箭头表示。

[0448] 优选地,这样的络合物对应于下式：

[0449]



[0450] 其中：

[0451] T^3 为具有 2 至 20 个原子（不计算氢）的二价桥连基，优选取代的或未取代的 C_{3-6} 亚烷基；和

[0452] Ar^2 分别独立地为具有 6 至 20 个原子（不计算氢）的亚芳基或烷基-或芳基-取代的亚芳基；

[0453] M^3 为族 4 金属，优选铪或锆；

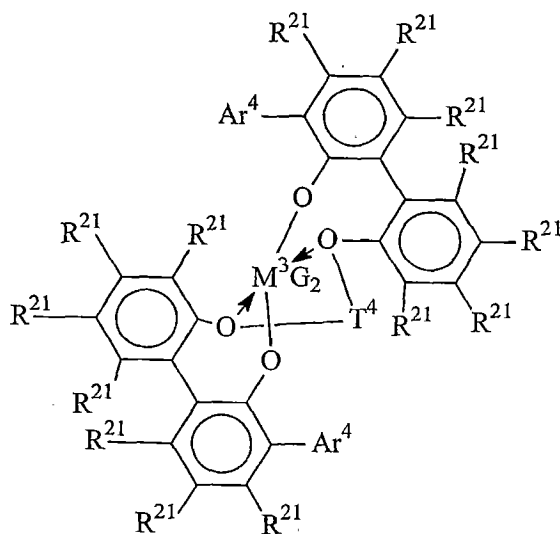
[0454] G 分别独立地为阴离子、中性或双阴离子配体基；

[0455] g 为 1 至 5 的数字，其表示这种 X 基的数量；和

[0456] 供电子相互作用由箭头表示。

[0457] 前述通式的金属络合物的优选的实例包括下述化合物：

[0458]



[0459] 其中 M^3 为 Hf 或 Zr；

[0460] Ar^4 为 C_{6-20} 芳基或其惰性取代的衍生物，特别是 3,5-二（异丙基）苯基、3,5-二（异丁基）苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基或蒽-5-基，和

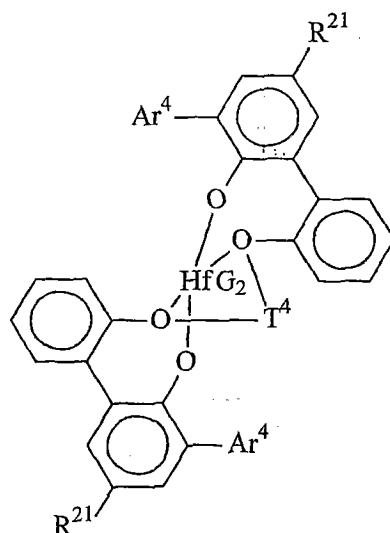
[0461] T^4 分别独立地包括 C_{3-6} 亚烷基、 C_{3-6} 环亚烷基或其惰性取代的衍生物；

[0462] R^{21} 分别独立地为氢、卤素、具有至多 50 个原子（不计算氢）的烃基、三烃基甲硅烷基或三烃基甲硅烷基烃基；和

[0463] G 分别独立地为卤素或具有至多 20 个原子（不计算氢）的烃基或三烃基甲硅烷基，或 2 个 G 基一起为前述烃基或三烃基甲硅烷基的二价衍生物。

[0464] 特别优选的是下式的化合物：

[0465]



[0466] 其中 Ar^4 为 3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基或蒽-5-基,

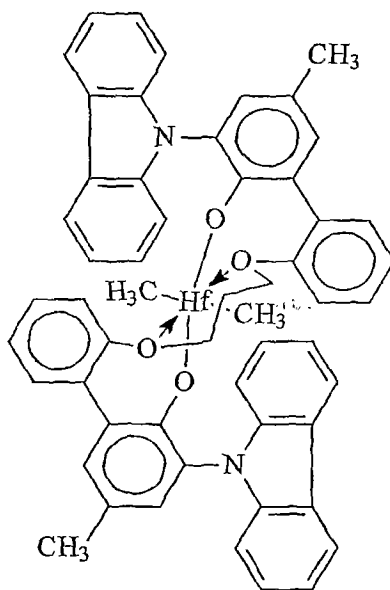
[0467] R^{21} 为氢、卤素或 C_{1-4} 烷基,特别是甲基

[0468] T^4 为丙-1,3-二基或丁-1,4-二基,和

[0469] G 为氯、甲基或苄基。

[0470] 前述通式的最高度优选的金属络合物为:

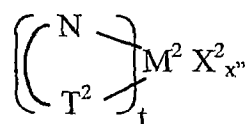
[0471]



[0472] 由包括族 4 金属源和中性多官能团配体源的标准金属化和配体交换步骤常规制备前述多价路易斯碱络合物。而且,也可以通过酰胺消去和从相应族 4 金属四酰胺和烃基化剂比如三甲基铝开始的烃基化方法制备所述络合物。也可使用其它技术。这些络合物是下述公开中是公知的:US 专利 6,320,005、6,103,657、WO 02/38628、WO 03/40195 和 US 04/0220050。

[0473] 本文所用的其它适宜的金属化合物包括对应于下式的族 4-10 金属衍生物:

[0474]



[0475] 其中

[0476] M^2 为元素周期表的族 4-10 的金属, 优选族 4 金属, Ni(II) 或 Pd(II), 最优选钌;

[0477] T^2 为包含氮、氧或磷的基团;

[0478] X^2 为卤素、烃基或烷氧基;

[0479] t 为 1 或 2;

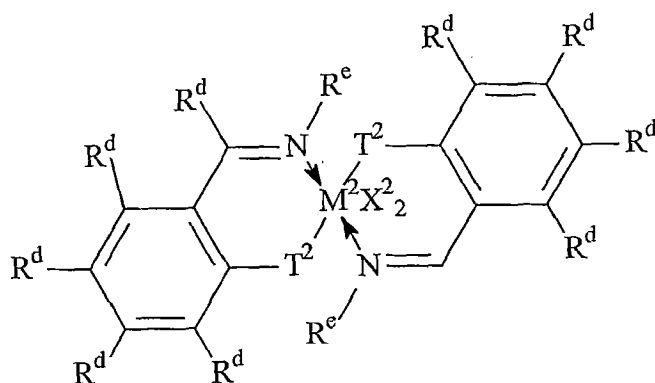
[0480] x'' 为选择以提供电荷平衡的数字;

[0481] 并且 T^2 和 N 通过桥接配体连接。

[0482] 在其它的公开中, 这样的催化剂以前已经公开在 J. Am. Chem. Soc., 118, 267-268 (1996), J. Am. Chem. Soc., 117, 6414-6415 (1995) 和 Organometallics, 16, 1514-1516, (1997) 中。

[0483] 前述金属络合物的优选的实例为族 4 金属特别是钌的芳香族二亚胺或芳香族二氧亚胺 (dioxymine) 络合物, 对应于下式:

[0484]



[0485] 其中:

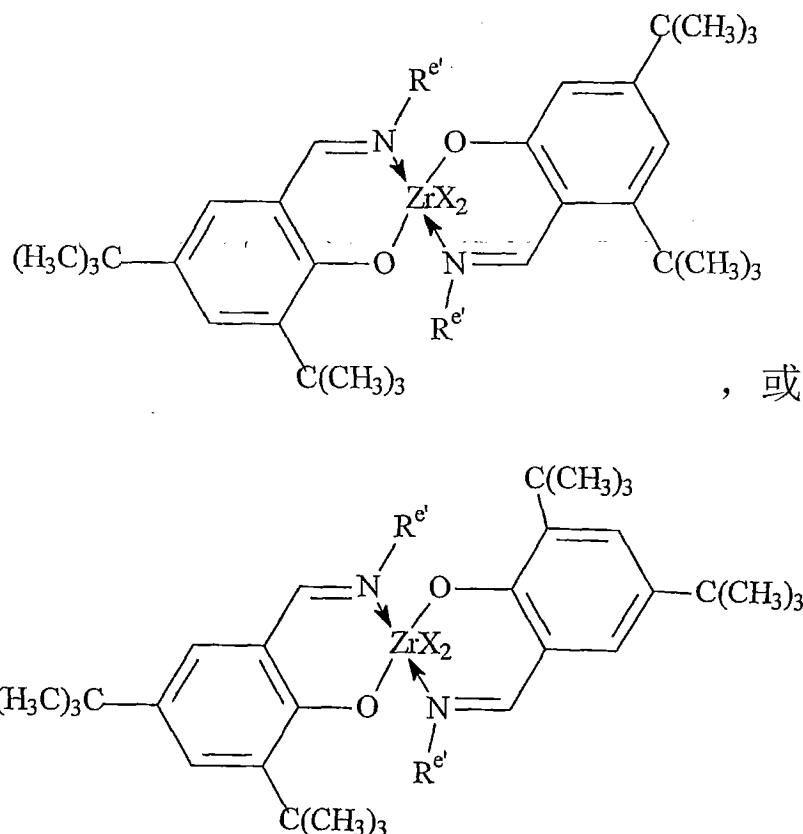
[0486] M^2 、 X^2 和 T^2 如之前定义;

[0487] R^d 分别独立地为氢、卤素或 R^e ; 和

[0488] R^e 分别独立地为 C_{1-20} 烃基或杂原子-, 特别是 F、N、S 或 P- 取代的其的衍生物, 更优选其 C_{1-10} 烃基或者其 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 (piperidenyl)、全氟苯基、环烷基、(聚) 烷芳基或芳烷基。

[0489] 前述金属络合物的最优选的实例为对应于下式的钌的芳香族二氧亚胺络合物:

[0490]



[0491] 其中；

[0492] X^2 如之前定义, 优选 C_{1-10} 烷基, 最优选甲基或苄基; 和

[0493] $R^{e'}$ 为甲基、异丙基、叔丁基、环戊基、环己基、2-甲基环己基、2,4-二甲基环己基、2-吡咯基、N-甲基-2-吡咯基、2-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。

[0494] 前述络合物还包括在 EP-A-890581 中公开的一些膦亚胺络合物。这些络合物对应于下式: $[(R^f)_3-P=N]_f M(K^2)(R^f)_{3-f}$, 其中:

[0495] R^f 为一价配体或两个 R^f 基一起为二价配体, 优选地 R^f 为氢或 C_{1-4} 烷基;

[0496] M 为族 4 金属,

[0497] K^2 为包含离域 π 电子的基团, 通过所述 π 电子 K^2 结合 M, 所述 K^2 基包含至多 50 个原子 (不计算氢原子), 和

[0498] f 为 1 或 2。

[0499] 也已知将具有高共聚单体结合性质的催化剂再加入通过 β -氢化物的消去和生长聚合物的链终止或其它方法的聚合期间原位制备得到的长链烯烃中。特别地通过使用在高转化率, 特别是 95% 或更高的乙烯转化率, 更优选在 97% 或更高的乙烯转化率的连续的溶液聚合条件增加该长链烯烃的浓度。在这样的条件下, 可以将少量但可检测量的乙烯基封端的聚合物再加入生长聚合物链中, 导致形成长链支链, 即, 碳长度大于其它有意加入共聚单体所得长度的支链。而且, 这样的链反映出在反应混合物中存在其它的共聚单体。即, 取决于反应混合物的共聚单体组分, 所述链可包括短链分支或同样包括长链分支。然而, 在聚合期间 MSA 或 CSA 的存在可严重地限制长链支化的发生率, 因为大多数的聚合物链结合至 MSA 或 CSA 种类并被防止进行 β -氢化物消去。

[0500] 助催化剂

[0501] 可以通过与助催化剂,优选阳离子形成型助催化剂、强路易斯酸或其组合活化每种金属络合物(本文还可互换地称为预催化剂),以形成活性催化剂组合物。

[0502] 适当的阳离子形成型助催化剂包括以前本领域公知的与族 4 金属烯烃聚合络合物使用的那些。实例包括中性路易斯酸,例如 C_{1-30} 烷基取代的族 13 化合物,特别是三(烷基)铝-或三(烷基)硼化合物和其卤代(包括全卤代)衍生物,其在每个烷基或卤代烷基中具有 1 到 10 个碳,更特别的是全氟化三(芳基)硼化合物,以及最特别的是三(五氟-苯基)硼烷;非聚合的、可共存的、非配位的、离子形成型化合物(包括在氧化条件下使用这样的化合物),特别是使用可共存的、非配位的阴离子的铵鎓-、磷鎓-、氧鎓-、碳鎓-、甲硅烷基鎓-或铈鎓-盐,或可共存的、非配位的阴离子的二茂铁鎓(ferrocenium)-、铅-或银盐;以及前述阳离子形成型助催化剂和技术的结合。关于用于烯烃聚合的不同的金属络合物,以前在下列参考中已经对前述活化助催化剂和活化技术进行了说明:EP-A-277,003、US-A-5,153,157、US-A-5,064,802、US-A-5,321,106、US-A-5,721,185、US-A-5,350,723、US-A-5,425,872、US-A-5,625,087、US-A-5,883,204、US-A-5,919,983、US-A-5,783,512、WO 99/15534 和 WO99/42467。

[0503] 中性路易斯酸的组合,特别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 个碳的卤化的三(烷基)硼化合物的组合,特别是三(五氟苯基)硼烷,这样的中性路易斯酸混合物与聚合或寡聚铝氧烷的进一步组合,及单个路易斯酸特别是三(五氟苯基)硼烷与聚合或寡聚铝氧烷的组合可用作活化助催化剂。金属络合物:三(五氟苯基-硼烷:铝氧烷的优选的摩尔比为 1:1:1 至 1:5:20,更优选 1:1:1.5 至 1:5:10。

[0504] 在本发明的一个具体实施方案中,用作助催化剂的适当的离子形成型化合物包括能供给质子的布朗斯台德酸的阳离子,和可共存的、非配位的阴离子 A^- 。本文使用的术语“非配位的”指具有如下性质的阴离子或物质,其不会配位至包含族 4 金属的前体络合物和从其中衍生的催化衍生物,或者其仅仅弱配位至这样的络合物,从而保持足够地不稳定以被中性路易斯碱取代。非配位的阴离子特别地指当在阳离子金属络合物中起电荷平衡阴离子的作用时其不会转移其阴离子取代基或片段至所述阳离子,从而形成电中性络合物。“可共存的阴离子”为当最初形成的络合物分解时其不会降解成中性,且对期望的随后聚合或所述络合物的其它用途互不干扰的阴离子。

[0505] 优选的阴离子为包含单个配位络合物的那些,该配位络合物包括载有电荷的金属或非金属芯,其中阴离子能够平衡当混合两个组分时形成的活性催化剂种类(金属阳离子)的电荷。而且,所述阴离子应足够不稳定以被烯烃、二烯烃和乙酰烯化的(acetylenically)不饱和化合物或其它中性路易斯碱比如醚或腈而取代。适当的金属包括,但不限于,铝、金和铂。适当的非金属包括,但不限于,硼、磷和硅。当然,包含阴离子的化合物,其包括含有单个金属或非金属原子的配位络合物,为公知的,许多,特别是在阴离子部分包含单个硼原子的这样的化合物是市售获得的。

[0506] 优选由下述通式表示这样的助催化剂:

[0507] $(L^*-H)^+(A)^g-$

[0508] 其中:

[0509] L^* 为中性路易斯碱;

- [0510] $(L^*-H)^+$ 为 L^* 的共轭布郎斯台德酸；
- [0511] A^{g-} 为具有 g^- 电荷的非配位的、可共存的阴离子，和
- [0512] g 为 1 至 3 的整数。
- [0513] 更优选地， A^{g-} 对应于下式： $[M' Q_4]^-$ ；
- [0514] 其中：
- [0515] M' 为 +3 形式氧化态的硼或铝；和
- [0516] Q 分别独立地选自氢化物、二烷基氨基、卤化物、烃基、烃基氧化物、卤素取代的 - 烃基、卤素取代的烷氧基，和卤素 - 取代的甲硅烷基烃基（包括全卤化的烃基 -、全卤化的烷氧基 - 和全卤化的甲硅烷基烃基），所述 Q 具有至多 20 个碳，条件是 Q 在不超过一处是卤化物。适当的烃基氧化物 Q 基团的实例公开在 US-A-5, 296, 433 中。
- [0517] 在一个更优选的具体实施方案中， d 为 1，即，所述抗衡离子具有单个负电荷且为 A^- 。在制备本发明的催化剂中特别有用的包括硼的活化助催化剂可以由下述通式表示：
- [0518] $(L^*-H)^+(BQ_4)^-$ ；
- [0519] 其中：
- [0520] L^* 如之前定义；
- [0521] B 为形式氧化态为 3 的硼；和
- [0522] Q 为具有至多 20 个非氢原子的烃基 -、烷氧基 -、氟化的烃基 -、氟化的烷氧基 - 或氟化的甲硅烷基烃基 - 基团，条件是 Q 在不超过一处是烃基。
- [0523] 优选的路易斯碱盐为铵盐，更优选包含一个或多个 C_{12-40} 烷基的三烷基铵。最优选地， Q 分别为氟化的芳基、特别是五氟苯基。
- [0524] 在制备本发明的改善的催化剂中可作为活化助催化剂使用的硼化合物的说明性的但非限制性的实例为三取代的铵盐，比如：
- [0525] 三甲基铵四（五氟苯基）硼酸盐，
- [0526] 三乙基铵四（五氟苯基）硼酸盐，
- [0527] 三丙基铵四（五氟苯基）硼酸盐，
- [0528] 三（正丁基）铵四（五氟苯基）硼酸盐，
- [0529] 三（仲丁基）铵四（五氟苯基）硼酸盐，
- [0530] N,N -二甲基苯胺四（五氟苯基）硼酸盐，
- [0531] N,N -二甲基苯胺正丁基三（五氟苯基）硼酸盐，
- [0532] N,N -二甲基苯胺苄基三（五氟苯基）硼酸盐，
- [0533] 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，
- [0534] 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，
- [0535] N,N -二甲基苯胺五氟苯氧基三（五氟苯基）硼酸盐，
- [0536] N,N -二乙基苯胺四（五氟苯基）硼酸盐；
- [0537] N,N -二甲基-2,4,6-三甲基苯胺四（五氟苯基）硼酸盐，
- [0538] 二甲基十八烷基铵四（五氟苯基）硼酸盐，
- [0539] 甲基二十八烷基铵四（五氟苯基）硼酸盐，
- [0540] 二烷基铵盐，比如：
- [0541] 二-（异丙基）铵四（五氟苯基）硼酸盐，

- [0542] 甲基十八烷基铵四（五氟苯基）硼酸盐，
- [0543] 甲基 octadodecyl 铵四（五氟苯基）硼酸盐，和
- [0544] 二十八烷基铵四（五氟苯基）硼酸盐；
- [0545] 三-取代的磷盐，比如：
- [0546] 三苯基磷四（五氟苯基）硼酸盐，
- [0547] 甲基二十八烷基磷四（五氟苯基）硼酸盐，和
- [0548] 三（2,6-二甲基苯基）磷四（五氟苯基）硼酸盐；
- [0549] 二取代的氧鎓盐，比如：
- [0550] 二苯基氧鎓四（五氟苯基）硼酸盐，
- [0551] 二（邻-甲苯基）氧鎓，四（五氟苯基）硼酸盐，和
- [0552] 二（十八烷基）氧鎓四（五氟苯基）硼酸盐；
- [0553] 二取代的硫鎓盐，比如：
- [0554] 二（邻-甲苯基）硫鎓四（五氟苯基）硼酸盐，和
- [0555] 甲基 cotadecyl 硫鎓四（五氟苯基）硼酸盐。
- [0556] 优选的 $(L^*-H)^+$ 阳离子为甲基二十八烷基铵阳离子，二甲基十八烷基铵阳离子，和由包含一个或 2 个 C_{14-18} 烷基的三烷基胺的混合物衍生的铵阳离子。
- [0557] 另一种适当的离子形成型活化助催化剂包括由下式表示的阳离子氧化剂和非配位的、可共存的阴离子的盐：
- [0558] $(Ox^{h+})_g(A^{g-})_h$
- [0559] 其中：
- [0560] Ox^{h+} 为具有 $h+$ 电荷的阳离子氧化剂；
- [0561] h 为 1 至 3 的整数；和
- [0562] A^{g-} 和 g 如之前定义。
- [0563] 阳离子氧化剂的实例包括：二茂铁鎓、烃基取代的二茂铁鎓、 Ag^{+1} 或 Pb^{+2} 。 A^{g-} 的优选的具体实施方案为以前对于包含布郎斯台德酸的活化助催化剂所定义的那些阴离子，特别是四（五氟苯基）硼酸盐。
- [0564] 另一种适当的离子形成型活化助催化剂包括由下式表示的为碳鎓离子和非配位的、可共存的阴离子的盐的化合物：
- [0565] $[C]^+A^-$
- [0566] 其中：
- [0567] $[C]^+$ 为 C_{1-20} 碳鎓离子；和
- [0568] A^- 为非配位的、可共存的阴离子，其具有 -1 电荷。优选的碳鎓离子为三苯甲基阳离子，即三苯基甲鎓 (methylium)。
- [0569] 进一步适当的离子形成型活化助催化剂包括由下式表示的为甲硅烷鎓 (silylium) 离子和非配位的、可共存的阴离子的盐的化合物：
- [0570] $(Q^1_3Si)^+A^-$
- [0571] 其中：
- [0572] Q^1 为 C_{1-10} 烷基，且 A^- 如之前定义。
- [0573] 优选的甲硅烷鎓盐活化助催化剂为三甲基甲硅烷鎓、四五氟苯基硼酸盐、三

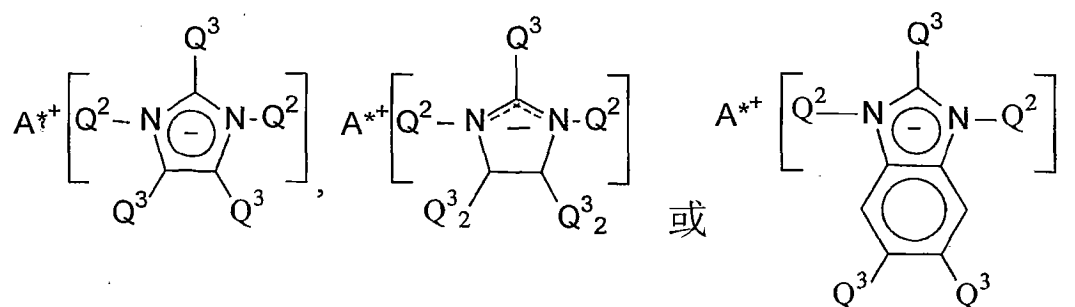
乙基甲硅烷鎗四五氟苯基硼酸盐及其醚取代的加合物。一般地,甲硅烷鎗之前已经在下述文献中公开:J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384 以及 Lambert, J. B., 等人的 *Organometallics*, 1994, 13, 2430-2443。使用上述甲硅烷鎗盐作为用于加成聚合催化剂的活化助催化剂公开在 US-A-5, 625, 087 中。

[0574] 醇、硫醇、硅烷醇和肟与三(五氟苯基)硼烷的一些络合物还是有效的催化剂活化剂,并可根据本发明使用。这样的助催化剂公开在 USA-5, 296, 433 中。

[0575] 本发明所用的适当的活化助催化剂还包括聚合或寡聚铝氧烷(alumoxanes)、特别是甲基铝氧烷(MAO)、三异丁基铝改性的甲基铝氧烷(MMAO)或异丁基铝氧烷;路易斯酸改性的铝氧烷,特别是在每个烃基或卤化烃基中具有 1 至 10 个碳的全卤化的三(烃基)铝-或全卤化的三(烃基)硼改性的铝氧烷,且最特别地是三(五氟苯基)硼烷改性的铝氧烷。这样的助催化剂以前公开在美国专利 6, 214, 760、6, 160, 146、6, 140, 521 和 6, 696, 379 中。

[0576] 可以适当地使用一类一般称为扩充性(expanded)阴离子的包括非配位阴离子的助催化剂,其进一步公开在美国专利 6, 395, 671 中,来活化本发明的金属络合物以进行烯烃聚合。通常,这些助催化剂(由具有咪唑阴离子(imidazolidide)、取代的咪唑阴离子、咪唑啉阴离子(imidazolinide)、取代的咪唑啉阴离子、苯并咪唑阴离子或取代的苯并咪唑阴离子来说明)可通过下式描述:

[0577]



[0578] 其中:

[0579] A^{*+} 为阳离子,特别是含质子的阳离子,并且优选包含一个或两个 C_{10-40} 烷基的三烷基铵阳离子,特别是甲基二(C_{14-20} 烷基)铵阳离子,

[0580] Q^3 分别独立地为氢或卤素、烃基、halocarbyl、卤烃基、甲硅烷基烃基或甲硅烷基, (包括单、二和三(烃基)甲硅烷基)至多 30 个原子(不计算氢)的基团,优选 C_{1-20} 烷基,和

[0581] Q^2 为三(五氟苯基)硼烷或三(五氟苯基)alumane)。

[0582] 这些催化剂化剂的实例包括三烷基铵盐,特别是其甲基二(C_{14-20} 烷基)铵 -:

[0583] 二(三(五氟苯基)硼烷)咪唑,

[0584] 二(三(五氟苯基)硼烷)-2-十一烷基咪唑,

[0585] 二(三(五氟苯基)硼烷)-2-十七烷基咪唑,

[0586] 二(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-二(十一烷基)咪唑,

[0587] 二(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-二(十七烷基)咪唑,

[0588] 二(三(五氟苯基)硼烷)咪唑啉,

- [0589] 二(三(五氟苯基)硼烷)-2-十一烷基咪唑啉,
[0590] 二(三(五氟苯基)硼烷)-2-十七烷基咪唑啉,
[0591] 二(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-二(十一烷基)咪唑啉,
[0592] 二(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-二(十七烷基)咪唑啉,
[0593] 二(三(五氟苯基)硼烷)-5,6-二甲基苯基咪唑啉,
[0594] 二(三(五氟苯基)硼烷)-5,6-二(十一烷基)苯基咪唑啉,
[0595] 二(三(五氟苯基)alumane)咪唑啉,
[0596] 二(三(五氟苯基)alumane)-2-十一烷基咪唑啉,
[0597] 二(三(五氟苯基)alumane)-2-十七烷基咪唑啉,
[0598] 二(三(五氟苯基)alumane)-4,5-二(十一烷基)咪唑啉,
[0599] 二(三(五氟苯基)alumane)-4,5-二(十七烷基)咪唑啉,
[0600] 二(三(五氟苯基)alumane)咪唑啉,
[0601] 二(三(五氟苯基)alumane)-2-十一烷基咪唑啉,
[0602] 二(三(五氟苯基)alumane)-2-十七烷基咪唑啉,
[0603] 二(三(五氟苯基)alumane)-4,5-二(十一烷基)咪唑啉,
[0604] 二(三(五氟苯基)alumane)-4,5-二(十七烷基)咪唑啉,
[0605] 二(三(五氟苯基)alumane)-5,6-二甲基苯基咪唑啉,和
[0606] 二(三(五氟苯基)aluraane)-5,6-二(十一烷基)苯基咪唑啉。

[0607] 其它的活化剂包括在 PCT 公布 W0 98/07515 中描述的那些,比如三(2,2', 2''-九氟二苯基)氟铝酸盐。本发明还涉及活化剂的组合,例如铝氧烷和离子化活化剂的组合,例如参见 EP-A-0 573120、PCT 公布 W094/07928 和 W0 95/14044 及美国专利 5,153,157 和 5,453,410。W098/09996 描述了与高氯酸盐、高碘酸盐和碘酸盐包括其水合物的活化催化剂化合物。W0 99/18135 描述了有机硼化铝活化剂的用途。W003/10171 公开了其作为布郎斯台德酸与路易斯酸的加合物的催化剂激活剂。其它的活化剂或用于活化催化剂化合物的方法描述在例如美国专利 5,849,852、5,859,653、5,869,723、EP-A-615981 和 PCT 公布 W098/32775 中。根据本发明,所有前述催化剂活化剂以及任何用于过渡金属络合催化剂的其它已知的活化剂可以单独或组合使用,然而,为了得到最好的结果,避免使用包含铝氧烷的助催化剂。

[0608] 使用的催化剂/助催化剂的摩尔比优选地为 1 : 10,000 至 100 : 1,更优选 1 : 5000 至 10 : 1,最优选 1 : 1000 至 1 : 1。铝氧烷,当本身作为活化助催化剂使用时,其以大量使用,以摩尔为基准,通常为金属络合物的量的至少 100 倍。三(五氟苯基)硼烷,当用作活化助催化剂时,其以与金属络合物的摩尔比为 0.5 : 1 至 10 : 1 使用,优选 1 : 1 至 6 : 1,最优选 1 : 1 至 5 : 1。剩余的活化助催化剂通常以接近金属络合物的等摩尔量使用。

[0609] 在聚合期间,根据任何适当的聚合条件,使所述反应混合物与活化的催化剂组合物接触。期望地,该方法的特征在于使用高温和高压。如果需要,可以根据公知的技术,使用氢作为用于分子量控制的链转移剂。如在其它类似的聚合中,高度期望使用的单体和溶剂具有足够高纯度,使得不出现催化剂失活或过早的链终止。可以使用用于单体检化的任何适当的技术,比如在减压下脱挥发分、与分子筛或高表面积氧化铝接触,或前述方法的

组合。

[0610] 可以在本发明中,特别是在浆液或气相聚合中使用载体。适当的载体包括固体、颗粒、高表面积、金属氧化物、非金属氧化物或其混合物(本文可互换地称为无机氧化物)。实例包括:滑石、二氧化硅、氧化铝、氧化镁、二氧化钛、氧化锆、 Sn_2O_3 、铝硅酸盐、硼硅酸盐、粘土及其混合物。通过使用 B. E. T. 方法的氮孔隙度测定法测定,适当的载体优选地具有 10 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$, 并且优选 100 至 $600\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。平均粒子尺寸通常为 0.1 至 $500\mu\text{m}$, 优选 1 至 $200\mu\text{m}$, 更优选 10 至 $100\mu\text{m}$ 。

[0611] 在本发明的一个具体实施方案中,本发明的催化剂组分和任选的载体可以是喷雾干燥的,或以固体、颗粒形式回收以提供容易运输和处理的组分。用于喷雾干燥包含浆液的液体的适当的方法是本领域公知的,且可用于本发明。本发明所用的喷雾干燥催化剂组分的优选的技术描述在 US-A' s-5,648,310 和 5,672,669 中。

[0612] 聚合期望地以连续聚合优选连续的溶液聚合的方式进行,其中,将催化剂组分、单体和任选的溶剂、助剂、清除剂和聚合助剂连续加入到一个或多个反应器或区域,并从中将聚合物产物连续地移出。在本文中使用的术语“连续的”和“连续地”的范围内,其为这样的过程,其中间歇的加入反应物,并在短暂的有规律的或无规律的间隔后移出产品,这样,随时间的推移,全过程是基本上连续的。虽然使用的话,虽然可以在聚合期间的任一点,包括在第一个反应器或区域内、在第一反应器出口或出口略微之前、在第一反应器或区域和任何后来的反应器或区域之间,或者甚至单独在第二反应器或区域内,加入聚合穿梭剂和任选的多中心穿梭剂和/或链穿梭剂,优选在聚合的起始阶段添加所有前述的穿梭剂(至使用的程度)。如果在一个反应器或串联的两个或两个以上反应器或区域之间在单体、温度、压力或其它聚合条件中存在任何差异,在本发明的聚合物中形成在相同的分子内具有不同组分的聚合物链节,比如共聚单体含量、结晶度、密度、立构规整度、区域-规则性(regio-regularity)、或其它化学或物理差异。在这种情况下,通过聚合物反应条件确定每个链节或嵌段的尺寸,并且优选地,该尺寸是聚合物尺寸的最可能的分布。

[0613] 如果使用多级反应器,可以在高压、溶液、浆液、或气相聚合条件下独立地操作每个反应器。在多区域聚合中,所有区域都在相同类型的聚合比如溶液、浆液或气相下操作,但是任选地在不同的过程条件下操作。对于溶液聚合方法,期望采用催化剂组分在液体稀释剂中的均相分散液,其中所述聚合物在采用的聚合条件下是可溶的。US-A-5,783,512 中公开了一种这样的方法,其利用非常细的硅石或类似的分散剂以制备该均相催化剂分散液,其中通常金属络合物或助催化剂的溶解性非常差。高压方法通常在 100°C 至 400°C 的温度和高于 500bar (50MPa) 的压力下进行。浆液法通常使用惰性烃稀释剂和 0°C 至仅仅低于使得到的聚合物在所述惰性聚合介质中变成基本可溶的温度的温度。在浆液聚合聚合中,取决于要制备的聚合物,优选的温度为从 30°C , 优选从 60°C 至 115°C , 优选至 100°C 。压力通常为从常压 (100kPa) 至 500psi (3.4MPa)。

[0614] 在所有的前述方法中,优选地使用连续或基本连续聚合条件。该聚合条件,特别是连续的溶液聚合方法的使用允许使用高反应器温度,其使得以高产率和效率经济地制备本发明的嵌段共聚物。

[0615] 通过向溶剂中加入所需的金属络合物或多种络合物(multiple complexes)可以将所述催化剂制成均相组合物,其中聚合将在溶剂中进行或在与最终反应混合物相容的稀

释剂中进行。在催化剂与要聚合的单体和任何附加反应稀释剂混合之前、同时或之后,可以将期望的助催化剂或活化剂和任选的穿梭剂与所述催化剂组合物混合。期望地,在单体与催化剂的初始接触之前或同时加入 PSA。

[0616] 在整个期间,必须保护独立的成分以及任何活性催化剂组合物免于氧气、湿气及其它催化剂毒药。因此,必须制备所述催化剂组分、可聚合的穿梭剂和活化的催化剂,并将其保存在不含氧气或湿气的大气中,优选保存在干燥的惰性气体比如氮气中。

[0617] 不以任何方式限制本发明的范围,进行这样的聚合过程的一种方法如下。在溶液聚合条件下操作的一个或多个良好搅拌的槽或环流反应器中,将要聚合的单体与在该反应器的一个部分的溶剂或稀释剂一起连续地引入。该反应器包含相对均质液体相,其基本上由单体和任何溶剂或稀释剂和溶解的聚合物组成。优选的溶剂包括 C_{4-10} 烃或其混合物,特别是烷烃比如己烷或烷烃的混合物,以及在聚合中使用的一种或多种单体。适当的环流反应器和其中使用的各种适当的操作条件,包括使用的多级环流反应器、串联操作,实例可在美国专利 5,977,251、6,319,989 和 6,683,149 中找到。

[0618] 以一处的最小量将催化剂与助催化剂和可聚合的穿梭剂一起连续地或间歇地引入反应器液相中或其任何再循环的部分中。可以通过调节溶剂/单体比例、催化剂加入速率以及通过利用冷却或加热盘管、夹套或两者来控制反应器的温度和压力。通过催化剂加入速率来控制聚合速率。给定的单体在聚合物产物中的含量受单体在反应器中的比例的影响,通过操作这些组分加入反应器的相应的进料量来控制所述比例。如本领域所公知的,任选地通过控制其它的聚合变量,比如温度、单体浓度,或通过使用穿梭剂(任何类型)、或链终止剂比如氢来控制聚合物产物的分子量。

[0619] 在本发明的一个具体实施方案中,任选地利用导管或其它输送工具将第二反应器连接至反应器的排出口,使得在第一反应器中制备的反应混合物被排至第二反应器,而且基本没有终止聚合物生长。在第一和第二反应器之间,可以建立至少一个过程条件的差异。优选地,在用于形成两个或两个以上单体的共聚体中,该差异为一种或多种共聚单体的存在或不存在或共聚单体浓度的差异。还可以提供每个以与串联的第二反应器类似的方式排列的另外的反应器。通过反应器流出物与催化剂杀死剂比如水、蒸汽或醇,与官能剂(如果期望官能化产物),或与偶联剂(如果期望偶合反应产物)接触终止进一步的聚合。

[0620] 通过在减压下快速蒸出反应混合物的挥发性组分比如剩余单体或稀释剂回收得到的聚合物产物,并且如有必要,在装置比如脱挥发挤压机中进行进一步脱挥发分。在连续过程中,催化剂和聚合物在该反应器中的平均滞留时间通常为 5 分钟至 8 小时,并且优选 10 分钟至 6 小时。

[0621] 可选地,前述聚合可以在活塞式流动反应器中进行,其中任选地伴随单体、催化剂、可聚合穿梭剂、在其不同区域或区之间建立的温度或其它梯度,进一步任选地伴有分别加入催化剂和/或链穿梭剂,且在绝热的或不绝热的聚合条件下操作。

[0622] 如之前公开的,还可以通过将所需组分吸附在惰性无机或有机颗粒固体上,制备催化剂组合物并作为非均相催化剂使用。在一个优选的具体实施方案中,通过共沉淀金属络合物与惰性无机化合物和包含活性氢的活化剂的反应产物,特别是三(C_{1-4} 烷基)铝化合物和羟基芳基三(五氟苯基)硼酸盐的铵盐,比如(4-羟基-3,5-二芳基丁基苯基)三(五氟苯基)硼酸盐的铵盐,制备非均相催化剂。当以非均相或载体的形式制备时,可以将

催化剂组合物应用于浆液或气相聚合中。由于实际的局限性,浆液聚合在液体稀释剂中进行,其中聚合物产物是基本不溶于该液体稀释剂的。优选地,用于浆液聚合的稀释剂为具有少于 5 个碳原子的一种或多种烃。如果需要,可将饱和的烃比如乙烷、丙烷或丁烷全部或部分地用作稀释剂。如同溶液聚合,可将 α -烯烃共聚单体或不同的 α -单体的混合物全部或部分地用作稀释剂。最优选地,至少大部分稀释剂包含 α -烯烃单体或要聚合的单体。

[0623] 优选地,对于气相聚合方法中的使用,载体物质和得到的催化剂具有 20 至 200 μm ,更优选 30 μm 至 150 μm ,且最优选 50 μm 至 100 μm 的中值粒径。优选地,对于浆液聚合法中的使用,载体具有 1 μm 至 200 μm ,更优选 5 μm 至 100 μm ,且最优选 10 μm 至 80 μm 的中值粒径。

[0624] 本文所用的适当的气相聚合方法基本上类似于商业上使用的大规模制备聚丙烯、乙烯/ α -烯烃共聚物及其它烯烃聚合物的公知的方法。使用的所述气相方法可以为,例如使用机械搅拌床或气体流化床作为聚合反应区域的类型。优选的是其中在垂直圆柱状聚合反应器中进行聚合反应的方法,所述反应器包含通过流化气体的流动而支持或悬浮在多孔板或流化栅板上的聚合物颗粒的流化床。

[0625] 用于使所述床流化的气体包括要聚合的单体或多个单体,该气体还起热交换介质的作用,用于从所述床除去反应热。热气通常经由稳定 (tranquilization) 区域从反应器顶端排出,所述稳定区域也称为速度降低区域,其具有比流化床更宽的直径,并且其中在气流中输送的微粒可能会沉降回所述床中。使用旋流器从热气流中除去超细的颗粒也是有益的。然后,通常通过利用鼓风机或压缩机将该气体再循环至所述床,并且利用一个或多个换热器以除去气体的聚合热。

[0626] 除了通过冷却的循环气体提供冷却之外,冷却床的优选的方法是将挥发性液体供料至所述床以提供蒸发冷却效果,其通常被认为是以凝聚的方式操作。在这种情况下使用的挥发性液体可以为,例如挥发性惰性液体,例如具有 3 至 8,优选 4 至 6 个碳原子的饱和烃。在单体或共聚单体本身为挥发性液体或其可以凝固以提供该种液体的情况下,可以将其适当地供料至所述床以提供蒸发冷却效果。所述挥发性液体在热流化床中蒸发,形成与流化气体混合的气体。如果所述挥发性液体是单体或共聚单体,其将在所述床中进行一些聚合。然后,蒸发的液体作为部分热循环气体从反应器中流出,并进入循环的压缩/热交换部分。如果所述气体冷却的温度低于露点,所述循环气体在热交换器中冷却,并且液体从气体中沉淀出。期望该液体连续向所述流化床循环。将沉淀的液体作为在循环气体流中递送的液滴循环至所述床是有可能的。这类方法描述在,例如 EP-89691 ;U. S. 4, 543, 399 ; WO-94/25495 和 U. S. 5, 352, 749 中。将所述液体循环至所述床的特别优选的方法是将液体从循环气体流中分离,并将该液体再直接注入所述床,优选地使用在床内产生液体微滴的方法。这类方法描述在 WO-94/28032 中。

[0627] 通过连续或半连续地加入如之前公开的催化剂组合物来催化在气体流化床中发生的聚合反应。可对所述催化剂组合物进行预聚合步骤,例如,通过在液体惰性稀释剂中聚合少量烯烃单体,以提供同样包含嵌入在烯烃聚合物颗粒中的载体催化剂颗粒的催化剂合成物。

[0628] 通过在床内聚合催化剂组合物、载体催化剂组合物或预聚合催化剂组合物的流化颗粒上的单体或单体混合物直接在流化床中制备所述聚合物。当以气相凝聚方式操作时,

使用优选与期望的聚合物类似的预先形成的聚合物颗粒的床,并且在引入催化剂组合物、单体和在循环气体流中所需的任何其它气体之前通过用惰性气体或氮气干燥处理所述床以达到聚合反应的开始,循环气体流中所需的所述任何其它气体为比如稀释气体、氢链转移剂或惰性可冷凝的气体。根据需要,连续或半连续地从所述流化床中排出生成的聚合物。

[0629] 最适于本发明的实践的气相方法是连续过程,其提供连续供应反应物至反应器的反应区,并从反应器的反应区除去产物,从而提供在反应器的反应区中大范围的稳态环境。根据公知技术,通过将产物暴露于减压和任选地高温(脱挥发分)下易于回收产物。通常地,在大于 50℃,优选 60℃至 110℃,更优选 70℃至 110℃的温度下操作气相方法的流化床。

[0630] 适用于本发明的方法的适当的气相方法公开在如下美国专利中: 4,588,790; 4,543,399; 5,352,749; 5,436,304; 5,405,922; 5,462,999; 5,461,123; 5,453,471; 5,032,562; 5,028,670; 5,473,028; 5,106,804; 5,556,238; 5,541,270; 5,608,019; 和 5,616,661。

[0631] 如前所述的,聚合物的官能化的衍生物也包括在本发明内。实例包括其中金属为使用的催化剂或链穿梭剂(包括可聚合的链穿梭剂)的残基的金属化的聚合物,及其进一步的衍生物。由于从反应器中排出的聚合产物的基本成分是以穿梭剂封端的,所以进一步的官能化相对容易。在公知的化学反应中可以使用金属化的聚合物种类,比如适于其它的烷基-铝、烷基-镓、烷基-锌或烷基-族 1 化合物的那些,以形成胺-、羟基-、环氧-、硅烷、乙烯及其它官能化的封端聚合物产物。适于本文使用的适当的反应技术的实例描述在 Negishi, "Organometallics in Organic Synthesis", 第 1 和 2 卷, (1980), 及有机金属和有机合成中其它标准文献中。

[0632] 聚合物产品

[0633] 利用本发明的方法,容易制备新型聚合物组合物,其包括一种或多种烯烃单体的支化或多支化的拟嵌断共聚物。优选的聚合物包括聚合形式为至少一种选自乙烯、丙烯和 4-甲基-1-戊烯的单体。高度优选地,所述聚合物为包含聚合形式为乙烯、丙烯或 4-甲基-1-戊烯和至少一种不同的 C₂₋₂₀ α-烯烃共聚单体和任选地一个或多个附加可共聚的共聚单体的共聚体。适当的共聚单体选自二烯、环状烯烃和环状二烯、卤化的乙烯基化合物和亚乙烯基芳香族化合物。优选的聚合物为乙烯与 1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯的共聚体。期望地,以聚合物的总重量计,本发明的聚合物组合物具有 1 至 99% 的乙烯含量, 0 至 10% 的二烯含量, 和 99 至 1% 的苯乙烯和 / 或 C₃₋₈ α-烯烃含量。进一步优选地,本发明的聚合物具有 10,000 至 2,500,000 的重均分子量 (Mw)。

[0634] 本发明的聚合物可以具有 0.01 至 2000g/10 分钟, 优选 0.01 至 1000g/10 分钟, 更优选 0.01 至 500g/10 分钟, 且特别是 0.01 至 100g/10 分钟的熔融指数 I₂。期望地,本发明的聚合物可以具有 1,000g/mole 至 5,000,000g/mole, 优选 1000g/mole 至 1,000,000, 更优选 1000g/mole 至 500,000g/mole, 且特别是 1,000g/mole 至 300,000g/mole 的分子量 Mw。本发明的聚合物的密度可以为 0.80 至 0.99g/cm³, 并且优选地,对于包含乙烯的聚合物,为 0.85g/cm³ 至 0.97g/cm³。

[0635] 由于之前提及的独特的分子量分布,本发明的聚合物可区别于常规、无规共聚体、聚合物的物理混合物,和经由连续加入单体、流动的催化剂制备的嵌段共聚物,或通过阴离子或阳离子活性聚合技术制备的共聚物。如果存在,取决于反应堆条件的均匀性和彼此不

同的化学性,在每个聚合物中的分隔区域或嵌段是相对均匀的。即,在相同的嵌段或链节内,聚合物内的共聚单体的分布、立构规整度或链节的其它的性质是相对均匀的。然而,平均嵌段长度不是窄分布,但期望是最可能的分布。通过阴离子技术制备的,具有两个或多个嵌段或链节和比常规嵌段共聚物更宽的尺寸分布的这样的聚合物产物在本文中被称作拟嵌段共聚物。所述聚合物在许多方面具有与纯嵌段共聚物近似的性质,并且在一些方面超过纯嵌段共聚物的性质。

[0636] 可以有效地以不能降低得到的组合物的性质的加入量将多种添加剂加入本发明的组合物中。这些添加剂包括增强剂、包括导电和非导电材料的填充剂、耐燃性添加剂、抗氧化剂、光和热稳定剂、着色剂、增量剂、交联剂、发泡剂、增塑剂、阻燃剂、防滴 (anti-drip) 剂、润滑剂、滑动添加剂、抗嵌段助剂、抗降解剂、软化剂、蜡和色素。

[0637] 应用和最终用途

[0638] 本发明的聚合物组合物可以用于各种常规热塑性制造方法以制备有用的制品,包括含有至少一个薄膜层的物体,比如单层薄膜、或多层薄膜中的至少一个单层,通过铸模、吹风、压延或挤压涂层方法制备该薄膜层;模制品,比如吹塑、注塑、或滚塑制品;挤压品;纤维;和纺织或非织物制品。包括本发明的聚合物的热塑性组合物,包括用其它天然的或合成的聚合物与添加剂的混合物,所述添加剂包括之前提及的增强、填充剂、耐燃性添加剂、抗氧化剂、光和热稳定剂、着色剂、增量剂、交联剂、发泡剂、增塑剂、阻燃剂、防滴剂、润滑剂、滑动添加剂、抗嵌段助剂、抗降解剂、软化剂、蜡和色素。

[0639] 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、丝束、多成分的护套/芯、合股纤维和单纤维丝。适当的成纤方法包括如在美国专利 4,430,563、4,663,220、4,668,566 和 4,322,027 中公开的纺纱结合的 (spinnbonded)、熔喷技术,如在美国专利 4,413,110 中公开的凝胶旋转纤维,如在美国专利 3,485,706 中公开的纺织和非织物制品,或由这样的纤维制备的结构,包括与其它纤维比如聚酯、尼龙或棉花的混合物、热压成形的制品、挤压的模型,包括纵向挤压 (profile extrusion) 和互挤法、压延的制品,和拉伸的、盘曲的或卷曲的纱或纤维。本文描述的新型聚合物还可用于电线和电缆涂层操作,以及用于真空成型操作的片材挤压,和形成模制品,包括利用注塑法、吹塑法、或滚塑法。也可以使用聚烯烃加工领域中技术人员公知的常规聚烯烃加工技术,将包括所述烯烃聚合物的组合物形成制造制品,比如之前提及的那些。

[0640] 使用本发明的聚合物或包含其的制剂还可以形成分散液 (水性的和非水性的)。使用例如在 W004/021622 中公开的方法还可以形成包含本发明的聚合物的沫状泡沫。还可以通过任何公知的方法,比如利用过氧化物、电子束、硅烷、叠氮化物或其它交联技术交联所述聚合物。还可以通过比如接枝 (例如使用马来酸酐 (MAH)、硅烷或其它接枝剂)、卤化、胺化、磺化,或其它化学改性方法来化学改性所述聚合物。

[0641] 用于与本发明的聚合物混合的适当的聚合物包括热塑性和非热塑性聚合物,包括天然的和合成的聚合物。用于混合的示例性的聚合物包括聚丙烯、(挤压改性的聚丙烯、全同立构聚丙烯、无规聚丙烯、和无规的乙烯/丙烯共聚物)、各种类型的聚乙烯,包括高压、不含自由基的 LDPE、齐格勒-纳塔 LLDPE、茂金属 PE,包括多级反应器 PE (齐格勒-纳塔 PE 和茂金属 PE 的“反应堆内”混合物,比如在下述中公开的产物:美国专利 6,545,088、6,538,070、6,566,446、5,844,045、5,869,575 和 6,448,341、乙烯-乙烯乙酸乙酯 (EVA),

乙烯 / 乙烯基醇共聚物、聚苯乙烯、挤压改性的聚苯乙烯、ABS、苯乙烯 / 丁二烯嵌段共聚物及其氢化衍生物 (SBS 和 SEBS), 和热塑性聚氨酯。均相聚合物比如烯烃塑料和高弹体、乙烯和丙烯基共聚物 (例如以商品名 VERSIFY™ 从陶氏化学公司购得的聚合物和以商品名 VISTAMAXX™ 从 ExxonMobil 购得的聚合物也可以用作包括本发明的聚合物组合物的混合物中的组分。

[0642] 可以通过在约等于或高于一种或两种组分的熔点温度的温度下混合或揉压相应的组分来制备所述混合物。对于大部分本发明的组合物, 该温度可以高于 130℃、145℃ 或者甚至高于 150℃。可以使用能达到期望的温度和熔化 (melt plastifying) 塑化该混合物的通常的聚合物混合或揉压装置。这些包括研磨机、揉压机、挤压机 (单螺杆和双螺杆)、班布里混合机和压延机。混合的顺序和方法可取决于最终组合物。还可以使用班布里分批混合机和连续混合机的组合, 比如先用班布里混合机, 之后用粉碎混合机, 最后用挤压机。

[0643] 所述混合组合物可包含加工油、增塑剂和加工助剂。橡胶加工油具有一定的 ASTM 命名, 并且石蜡族的、萘的或芳香加工油全都适于使用。通常使用 0 至 150 份, 更优选 0 至 100 份, 且最优选 0 至 50 份的油 / 100 份的总的聚合物组合物。较高量的油可易于改善对得到产品的加工, 但损失了一些物理性质。其它加工助剂包括常规蜡、脂肪酸盐, 比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, 及其金属盐 - 特别是族 1 或 2 金属或锌 - 盐衍生物。

[0644] 根据本发明的组合物还可包含普通技术人员公知的抗臭氧剂和抗氧化剂。所述抗臭氧剂可以是物理保护剂, 比如用于表面并保护从氧气或臭氧中离开的蜡材料, 或者它们可以是与氧气或臭氧反应的化学保护剂。适当的化学保护剂包括苯乙烯酚、丁基化的辛基化的苯酚、丁基化的二 (二甲基苄基) 苯酚、对 - 苯二胺、对甲酚和二环戊二烯 (DCPD) 的丁基化的反应产物、多酚抗氧化剂、对苯二酚衍生物、喹啉、二苯烯抗氧化剂、硫酯抗氧化剂及其混合物。这样的产品的某些代表性商品名为 Wingstay™ S 抗氧化剂、Polystay™ 100 抗氧化剂、Polystay™ 100AZ 抗氧化剂、Polystay™ 200 抗氧化剂、Wingstay™ L 抗氧化剂、Wingstay™ LHLS 抗氧化剂、Wingstay™ K 抗氧化剂、Wingstay™ 29 抗氧化剂、Wingstay™ SN-1 抗氧化剂、和 Irganox™ 抗氧化剂。在某些应用中, 使用的抗氧化剂和抗臭氧剂将优选地为非污染的和非迁移的。

[0645] 为了提供抗紫外辐射的附加的稳定性, 还可使用受阻胺光稳定剂 (HALS) 和 UV 吸收剂。适当的实例包括由 Ciba Specialty Chemicals 购得的 Tinuvin™ 123、Tinuvin™ 144、Tinuvin™ 622、Tinuvin™ 765、Tinuvin™ 770 和 Tinuvin™ 780, 和由 Cytex Plastics, Houston, TX, USA 购得的 Chemisorb™ T944。如在美国专利 6, 051, 681 中公开的, 为了获得更好的表面质量, 路易斯酸可另外包含 HALS 化合物。

[0646] 对于某些组合物, 可以使用另外的混合方法以预分散抗氧化剂、抗臭氧剂、色素、UV 吸收剂和 / 或光稳定剂, 以形成母料, 并且随后由此形成聚合物混合物。

[0647] 根据本发明的某些组合物, 特别是包含共轭二烯共聚单体的残基的那些, 可以随后被交联以形成固化组合物。本发明所用的适当的交联剂 (也称为固化剂或硫化剂) 包括硫基、过氧化物基或酚醛基化合物。前述物质的实例在包括下列美国专利的本领域中可找到, 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。

[0648] 当使用硫基固化剂时,同时可使用促进剂和硫化活性剂。使用促进剂来控制动态硫化所需的时间和 / 或温度,并改善得到的交联制品的性质。在一个具体实施方案中,使用单一的促进剂或主促进剂。以全部组分重量计,使用的主促进剂的总量为 0.5 至 4,优选 0.8 至 1.5phr。在另一个具体实施方案中,为了活化和改善固化制品的性质,可以使用主促进剂和辅助促进剂的组合,辅助促进剂以较少量使用,比如 0.05 至 3phr。促进剂的组合通常制备具有比使用单一促进剂制备的物品的好很多的性质的物品。而且,可以使用延迟作用促进剂,其不受正常过程温度的影响,但在常规固化温度下产生令人满意的固化。也可使用硫化阻滞剂。在本发明中可以使用的适当类型的促进剂为胺、二硫化物、胍硫脲、噻唑、秋兰姆(thiurams)、亚磺酰胺、二硫代氨基甲酸盐和黄原酸盐。优选地,主促进剂为亚磺酰胺。如果使用第二促进剂,辅助促进剂优选地为胍、二硫代氨基甲酸乙酯(dithiocarbamate)或秋兰姆化合物。还可使用某些加工助剂和固化活性剂比如硬脂酸和 ZnO。当使用过氧化物基固化剂时,可以与其组合使用共活化剂或活性助剂。除别的之外,适当的活性助剂包括三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)、三烯丙基氰尿酸酯(TAC)、三烯丙基异氰尿酸酯(TAIC)。用于部分或完全动态硫化的过氧化物交联剂和任选的活性助剂的使用是本领域公的,且公开在例如出版物" Peroxide Vulcanization of Elastomers",第 74 卷,第 3 期,2001 年 7-8 月中。

[0649] 可以通过将所述组合物在规定的期间溶于溶剂中,并计算凝胶或未提取的橡胶的百分比来测量根据本发明的固化组合物中的交联度。凝胶百分比通常随着交联水平增加而增加。对于根据本发明的固化制品,凝胶含量百分比期望地为 5 至 100%。

[0650] 由于存在高分子量组分和独特的分子量分布,本发明的组合物及其混合物独特地具有改善的熔体强度性质,从而使得本发明的组合物及其混合物可用于其中期望高熔体强度的发泡和热成型应用中。

[0651] 根据本发明的热塑性组合物也可包含有机或无机填料或其它添加剂,比如淀粉、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、电线、网丝、薄片或颗粒、可膨胀的分层硅酸酯、磷酸酯或碳酸盐,比如粘土、云母、二氧化硅、氧化铝、铝硅酸盐或磷酸铝、碳须晶(carbon whiskers)、碳纤维、纳米颗粒包括纳米管和纳米纤维、钙硅石、石墨、沸石和陶瓷材料比如碳化硅、四氮化三硅或二氧化钛。还可使用硅烷基油或其它的偶联剂以进行较好的填充剂粘合。另外适当的添加剂包括增粘剂;油剂,包括:石蜡族的或 naphthelenic 油;及其它天然的和合成的聚合物,包括根据本发明的其它聚合物。

[0652] 可以通过常规模塑技术比如注塑法、挤塑法、热成型、压铸成型、外模成型(over molding)、夹物模压、吹塑及其它技术加工包括前述混合物的本发明的聚合物组合物。可以通过铸模或拉幅加工,包括吹制膜方法制备包括多层薄膜的薄膜。

[0653] 试验方法

[0654] 前述阐述性内容和随后的实施例中,可以使用下述分析技术:

[0655] 标准的 CRYSTAF 方法

[0656] 通过使用从 PolymerChar, Valencia, Spain 购得的 CRYSTAF 200 单元进行结晶分析分级(CRYSTAF)测定支链分布。在 160℃ 的条件下将样品溶于 1,2,4 三氯苯(0.66mg/mL)中 1 小时,并在 95℃ 稳定 45 分钟。采样温度为 95 至 30℃,冷却速度为 0.2℃ / 分钟。使用

红外探测器来测定聚合物溶液浓度。当温度降低时,聚合物结晶,测定累积溶解浓度。累积剖面的分析导数 (analytical derivative) 反映出聚合物的短链支链分布。

[0657] 通过包括在 CRYSTAF 软件 (版本 2001. b, PolymerChar, Valencia, Spain) 中的峰值分析模块确定 CRYSTAF 峰温度和面积。该 CRYSTAF 峰值发现途径确定了作为 dW/dT 的最大值的峰温度和在导数曲线中确定的峰值两侧最大正向拐点之间的面积。

[0658] DSC 标准方法

[0659] 使用装有 RCS 冷却附件和自动进样器的 TAI 模型 Q1000 DSC 确定差示扫描量热法的结果。使用 50ml/ 分钟的氮气吹洗气流。将该样品压入薄膜中,并在 175℃ 的压制机中熔化,并且然后冷却至室温 (25℃)。准确地称量 10mg 直径为 5-6mm 的圆盘形状的物质,并将其放入铝箔锅 (大约 50mg),然后将铝箔锅卷曲合拢 (crimped shut)。用下述温度剖面研究样品的热性能。将样品快速加热到 180℃,然后保持等温 3 分钟,以便除去任何前述的受热历程。然后,将样品冷却至 -40℃,冷却速率为 10℃ / 分钟,并保持在 -40℃ 下 3 分钟。然后,将样品加热到 150℃,加热速率为 10℃ / 分钟。纪录冷却和第二次加热曲线。

[0660] 通过对于在 -30℃ 和熔化终点之间绘制的线性基线的最大热流量 (W/g) 测定 DSC 熔化峰。使用线性基线通过 -30℃ 和熔化终点之间的熔化曲线下的面积测定熔化热。

[0661] 抗磨性

[0662] 根据 ISO 4649,在压模片板 (plaques) 上测定抗磨性。报告 3 次测量的平均值。使用热压 (Carver Model #4095-4PR1001R) 压模 6.4mm 厚的片板。将小颗粒放置在聚四氟乙烯片材之间,在 55psi (380kPa) 和 190℃ 条件下加热 3 分钟,然后在 1.3MPa 下加热 3 分钟,并且之后在 2.6MPa 下加热 3 分钟。接着,在使用在 1.3MPa 的流动冷却水的压制机中冷却该薄膜 1 分钟。

[0663] GPC 方法

[0664] 所述凝胶渗透色谱系统由 Polymer Laboratories Model PL-210 或 Polymer Laboratories Model PL-220 仪器组成。柱和旋转隔室在 140℃ 下操作。使用三种 Polymer Laboratories 10- 微米 Mixed-B 柱。溶剂为 1,2,4 三氯苯。在包含 200ppm 的丁羟甲苯 (BHT) 的 50 毫升的溶剂中制备浓度为 0.1 克聚合物的样品。通过在 160℃ 轻搅拌两小时来制备样品。使用的注射体积为 100 微升,且流速为 1.0ml/ 分钟。

[0665] 用具有分子量为 580 至 8,400,000 的 21 个窄分子量分布的聚苯乙烯标准品,排列在 6 种“鸡尾酒”混合物中,各个分子量之间至少分隔十倍,来进行 GPC 柱装置的校准。所述标准品购自 Polymer Laboratories (Shropshire, UK)。在 50 毫升的溶剂中制备 0.025 克的分子量等于或大于 1,000,000 的聚苯乙烯标准品,在 50 毫升的溶剂中制备 0.05 克的分子量低于 1,000,000 的聚苯乙烯标准品。在 80℃,轻微搅拌 30 分钟溶解该聚苯乙烯标准品。首先运行窄的标准品混合物,且顺序为从最高分子量组分降低至最小化降解。使用下述等式将聚苯乙烯标准品峰值分子量转化成聚乙烯分子量 (如在 Williams 和 Ward, *J. Polym. Sci. Polym. Let.*, 6, 621 (1968) 中描述的): $M_{\text{聚乙烯}} = 0.431 (M_{\text{聚苯乙烯}})^{0.75}$ 。使用 Viscotek TriSEC 软件版本 3.0 进行聚乙烯当量分子量的计算。

[0666] 压制装置

[0667] 根据 ASTM D 395 测定压制装置。通过堆积 3.2mm、2.0mm 和 0.25mm 厚度直至总厚度达到 12.7mm 的直径为 25.4mm 的圆片来制备样品。在下述条件下,从通过热压模塑的

12.7cm×12.7cm 的压模片板上剪下圆片 :190℃ 零压力 3 分钟,然后在 190℃ 86MPa 条件下 2 分钟,之后在 86MPa 条件下使用冷却水冷却压制机的内部。

[0668] 密度

[0669] 根据 ASTM D 1928 进行密度测定。使用 ASTM D792,方法 B,在样品压制 1 小时内进行测定。

[0670] 弯曲模量 / 割线模量

[0671] 使用 ASTM D 1928 压模样品。根据 ASTM D-790 测定弯曲模量和 2%割线模量。

[0672] 光学性质、拉伸性、滞后现象和撕裂现象 (tear)

[0673] 使用热压机 (Carver Model #4095-4PR1001R) 压模 0.4mm 厚的薄膜。将小颗粒放置在聚四氟乙烯片材之间,在 55psi (380kPa) 和 190℃ 的条件下加热 3 分钟,然后在 1.3MPa 下加热 3 分钟,之后在 2.6MPa 下加热 3 分钟。然后,在 1.3MPa 条件下,在具有流动冷却水的压缩机中冷却该薄膜 1 分钟。将该压模薄膜用于光学测量、拉伸性质、回缩性质和应力松弛。

[0674] 使用如在 ASTM D 1746 中说明的 BYK Gardner Haze-gard 测定透明性。

[0675] 使用如在 ASTM D-2457 中说明的 BYK Gardner GlossmeterMicrogloss 45° 测定 45° 光泽。

[0676] 使用基于 ASTM D 1003 步骤 A 的 BYK Gardner Haze-gard 测定内混浊。将矿物油用于该薄膜表面以除去表面划痕。

[0677] 使用 ASTM D 1708 微拉长样品测定在单轴拉伸中的应力 - 应变性质。在 21℃,用 Instron 在 500 百分比 (%)min⁻¹ 的条件下拉伸样品。报告 5 个样品平均的拉伸强度和断裂伸长率。

[0678] 根据 ASTM D 1708,用 Instron™ 仪器从循环载荷至 100%和 300%应变测定 100%和 300%滞后现象。在 21℃,样品以 267% min⁻¹ 负载和卸载 3 个循环。使用环境室进行在 300%和 80℃ 条件下的循环试验。在 80℃ 的试验中,在试验前,使样品在测定温度下平衡 45 分钟。在 21℃ 300%应变的循环试验中,报道第一次负载循环在 150%应变条件下的缩进应力。使用负载回到基线的应变从第一次卸载循环计算所有试验的恢复率。恢复率定义为 :

[0679]

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

[0680] 其中 ε_f 被认为是循环载荷的应变,且 ε_s 为在第一次卸载循环期间负载回到基线的应变。

[0681] 使用装有环境室的 Instron™ 仪器在 50%应变和 37℃ 下测定应力松弛 12 小时。标准规格的几何结构为 76mm×25mm×0.4mm。在环境室中于 37℃ 平衡 45 分钟后,以 333% min⁻¹ 拉伸样品至 50%应变。记录应力作为 12 小时时间的函数。在 12 小时后,使用下式计算应力松弛百分数 :

[0682]

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

[0683] 其中 L_0 为在 0 时 50%应变的负载,且 L_{12} 为在 12 小时后 50%应变的负载。

[0684] 使用 Instron™ 仪器在具有 0.88g/cc 或更小的密度的样品上进行拉伸缺口撕裂试验。其几何结构由 76mm×13mm×0.4mm 标准规格切片组成,具有在样品长度一半处切入样品的 2mm 的缺口。在 21℃,在 508mm min⁻¹ 下拉伸样品,直到其裂开。通过直至最大负载应变的应力伸长曲线下的面积计算撕裂能。报告至少 3 个样品的平均值。

[0685] TMA

[0686] 在 30mm 直径 ×3.3mm 厚度的压模圆片上进行热机械分析,在 180℃和 10MPa 模型压力下 5 分钟,然后用空气终止形成所述圆片。使用的仪器为由 Perkin-Elmer 购得的商标 TMA 7。在该测定中,用 1N 的力将具有 1.5mm 圆尖端 (P/N N519-0416) 的探针用于样品圆片的表面。从 25℃以 5℃ / 分钟升高温度。测定探针穿透深度作为温度的函数。当所述探针穿透样品中 1mm 后,终止试验。

[0687] DMA

[0688] 在压模圆盘上测定动态机械分析 (DMA),在 180℃,10MPa 压力的热压机中 5 分钟,并且然后在该热压机中以 90℃ / 分钟水冷却形成所述圆盘。使用装有益于扭转试验的双悬臂夹紧装置的 ARES 控制的应变流变仪 (TA 仪器) 进行试验。

[0689] 压制 1.5mm 的片板并切成尺寸 32×12mm 的条。将样品两端夹紧在分开 10mm (夹紧分离 ΔL) 的夹紧装置之间,并置于从 -100℃至 200℃ (5℃每步) 的连续升温步骤。在各个温度下,以 10rad/s 的角频率测定扭转模量 G' ,应变幅度保持在 0.1%至 4%,以保证转矩足够,且测量值保持线形状态 (regime)。

[0690] 保持 10g 的初始静力 (自张力模式) 以阻止当出现热膨胀时样品松弛。结果,夹紧分离 ΔL 随温度增加,特别地高于聚合物样品的熔点或软化点。在最高温度下或当夹紧装置之间的缝隙达到 65mm 时停止试验。

[0691] 小颗粒 (pellet) 阻滞性质

[0692] 将小颗粒 (150g) 装入 2 英寸 (5cm) 直径的空心圆筒中,该空心圆筒由软管夹连接在一起的两半组成。将 2.75Ib (1.25kg) 负载量应用于 45℃的圆筒中的小颗粒 3 天。在 3 天后,将小颗粒松散地合并成圆柱形塞子中。从所述形式 (form) 中移出塞子,并使用 Instron™ 仪器,通过使所述圆筒负载受压中的块状小颗粒来测定小颗粒阻滞力,以测定将圆筒破裂成小颗粒所需的压缩力。

[0693] 熔体性质

[0694] 根据 ASTM D1238,在 190℃ / 2.16kg 的条件下测定熔体流速 (MFR) 和熔融指数或 I_2 。

[0695] ATREF

[0696] 根据在美国专利 4,798,081 中描述的方法进行分析温度升高洗脱分级 (ATREF) 分析。将要分析的组合物溶于三氯苯中,并通过以 0.1℃ / 分钟的冷却速率慢慢地降低温度至 20℃,使其在包含惰性载体 (不锈钢粒 (shot)) 的柱中结晶。所述柱装有红外检测器。然后,通过缓慢地将洗脱溶剂 (三氯苯) 的温度从 20 增加至 120℃ (速率 1.5℃ / 分钟) 从柱中洗脱结晶的聚合物样品而产生 ATREF 色谱曲线。

具体实施方案

[0697] 本发明的下述具体实施方案及其组合是特别期望的,并在此描述以便提供对附加

权利要求的更详细地公开。

[0698] 1. 一种制备支链聚合物的方法,所述方法包括在以支链聚合物的形成为特征的条件,在至少一种包括金属化合物或络合物和助催化剂的加成聚合催化剂的存在下,聚合一种或多种可加成聚合的单体和可聚合的穿梭剂。

[0699] 2. 根据具体实施方案 1 所述的方法,其中至少一些支链为由两种或两种以上单体单元的聚合而形成的长链支链。

[0700] 3. 根据具体实施方案 1 所述的方法,其中在不同的过程条件下制备所述聚合物的不同链节。

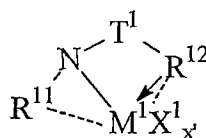
[0701] 4. 根据具体实施方案 1 所述的方法,其中在聚合中使用两种或两种以上聚合催化剂。

[0702] 5. 根据具体实施方案 4 所述的方法,其中在串联的分离的聚合反应器中使用两种或两种以上聚合催化剂。

[0703] 6. 根据具体实施方案 4 所述的方法,其中在单个反应器中进行所述聚合。

[0704] 7. 根据具体实施方案 1 所述的方法,其中所述催化剂包括符合下式的金属络合物:

[0705]



[0706] 其中:

[0707] R^{11} 选自烷基、环烷基、杂烷基、环杂烷基、芳基及其包含 1 至 30 个原子 (不计算氢) 的惰性取代的衍生物或其二价衍生物;

[0708] T^1 为具有 1 至 41 个非氢原子,优选 1 至 20 个非氢原子的二价桥连基,且最优选单-或二- C_{1-20} 烷基取代的亚甲基或硅烷基;和

[0709] R^{12} 为包含路易斯碱官能性的 C_{5-20} 杂芳基,特别是吡啶-2-基或取代的吡啶-2-基或其二价衍生物;

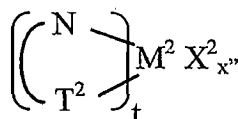
[0710] M^I 为族 4 金属,优选钪;

[0711] X^1 为阴离子、中性或双阴离子配体基;

[0712] x' 为 0 至 5 的数字,其表示该 X^1 基的数目;和

[0713] 键,任选的键和供电子相互作用分别由线、虚线和箭头表示,或对应于下式的金属络合物:

[0714]



[0715] 其中

[0716] M^2 为元素周期表族 4-10 的金属;

[0717] T^2 为包含氮、氧或磷的基团;

[0718] X^2 为卤素、烃基或烷氧基;

[0719] t 为 1 或 2;

[0720] x'' 为选择用于提供电荷平衡的数字；

[0721] 且 T^2 与 N 通过桥连配基连接。

[0722] 8. 一种用于制备多支链共聚物的方法，其包括：

[0723] 在烯烃聚合催化剂和可聚合的穿梭剂存在下，聚合一种或多种烯烃单体，因而导致形成至少一些量的初始聚合物被穿梭剂封端且在其中包含可加成聚合的官能团；

[0724] 在相同的或不同的聚合反应器中，任选地在一种或多种加成聚合催化剂、助催化剂、单体或链穿梭剂存在下，连续聚合，以便形成通过可聚合的穿梭剂的可加成聚合的官能性键合至一些或所有初始聚合物的第二聚合物链节。

[0725] 9. 一种用于制备多支链共聚物的方法，其包括：

[0726] 在聚合反应器中，在烯烃聚合催化剂和可聚合的穿梭剂存在下，聚合一种或多种烯烃单体，因而导致形成至少一些量的包含在此聚合的穿梭剂官能性的初始聚合物；

[0727] 将反应产物从第一反应器或区域排出至第二聚合反应器或区域，在区别于第一聚合反应器或区域的聚合条件下操作第二聚合反应器或区域；

[0728] 将至少一些包含穿梭剂官能性的初始聚合物转移至在第二聚合反应器或区域中的活性催化剂位点；和

[0729] 在第二聚合反应器或区域中进行聚合，以便形成键合至一些或所有的初始聚合物，并且具有区别于初始聚合物链节的聚合物性质的第二聚合物链节。

[0730] 10. 一种用于制备多支链拟嵌段共聚物的方法，其包括：

[0731] 在烯烃聚合催化剂和可聚合的穿梭剂存在下，聚合一种或多种烯烃单体，因而导致形成至少一些量的被穿梭剂封端且在其中包含可加成聚合的官能团的初始聚合物；

[0732] 在相同的或不同的聚合反应器中，任选地在一种或多种加成聚合催化剂、助催化剂、单体或链穿梭剂存在下，连续聚合，以便形成区别于初始聚合物链节且通过可聚合的穿梭剂的可加成聚合的官能性键合至一些或所有初始聚合物的第二聚合物链节。

[0733] 9. 一种用于制备多支链共聚物的方法，其包括：

[0734] 在聚合反应器中，在烯烃聚合催化剂和可聚合的穿梭剂存在下，聚合一种或多种烯烃单体，因而导致形成至少一些量的包含在此聚合的穿梭剂官能性的初始聚合物；

[0735] 将反应产物从第一反应器或区域排出至第二聚合反应器或区域，在区别于第一聚合反应器或区域的聚合条件下操作第二聚合反应器或区域；

[0736] 将至少一些包含穿梭剂官能性的初始聚合物转移至在第二聚合反应器或区域中的活性催化剂位点；和

[0737] 在第二聚合反应器或区域中进行聚合，以便形成区别于初始聚合物链节且键合至一些或所有的初始聚合物链节的第二聚合物链节。

[0738] 12. 一种支链拟嵌段共聚物。

[0739] 13. 根据具体实施方案 12 所述的多支链拟嵌段共聚物。

[0740] 14. 根据具体实施方案 13 所述的多支链拟嵌段共聚物，其具有梳状分子结构。

[0741] 15. 根据具体实施方案 12-14 任一项所述的支链或多支链拟嵌段共聚物，其包含聚合形式的乙烯和具有 3 至 20 个碳的可共聚的共聚单体。

[0742] 16. 根据具体实施方案 15 所述的支链或多支链拟嵌段共聚物，其包含聚合形式的乙烯和可共聚的共聚单体、丙烯和至少一种具有 4 至 20 个碳的可共聚的共聚单体，或 4-甲

基-1-戊烯和至少一种具有 4 至 20 个碳的不同的可共聚的共聚单体。

[0743] 17. 一种聚合物混合物,其包含:(1) 有机或无机聚合物,优选乙烯均聚物、乙烯和具有 3 至 20 个碳的可共聚的共聚单体的共聚物,或丙烯均聚物;和(2) 根据具体实施方案 15 所述的或根据具体实施方案 1-9 任一项所述的方法制备的支链或多支链拟嵌段共聚物。

[0744] 本领域技术人员应当理解在本文中公开的本发明可以在不存在没有特别公开的任何成分下实施。

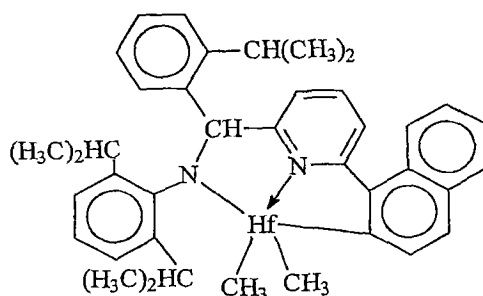
[0745] 实施例

[0746] 提供下述实施例用于进一步阐述本发明,而不应当看作是对本发明的限制。如果使用术语“过夜”,其指约 16-18 小时的时间,术语“室温”指 20-25℃ 的温度,术语“混合烷烃”指以商品名 Isopar E[®] 从 ExxonMobil Chemicals Inc. 购得的市售获得的 C₆₋₉ 脂肪族烃的混合物。在本文中化合物的命名对其结构示意图不符的情况下,将对照其结构示意图。所有金属络合物的合成和所有筛选实验的准备都使用干箱技术在干燥氮气氛中进行。所有使用的溶剂都是 HPLC 等级且在使用之前干燥。

[0747] MMAO 指从 Akzo-Noble 公司市售获得的改性的甲基铝氧烷、三异丁基铝改性的甲基铝氧烷。

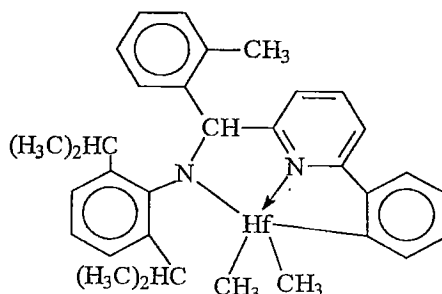
[0748] 催化剂 (A1) 为根据 WO 03/40195、2003US0204017、2003 年 5 月 2 日申请的 USSN 10/429,024 和 WO 04/24740 的内容制备的 [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基)(2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铪二甲基。

[0749]



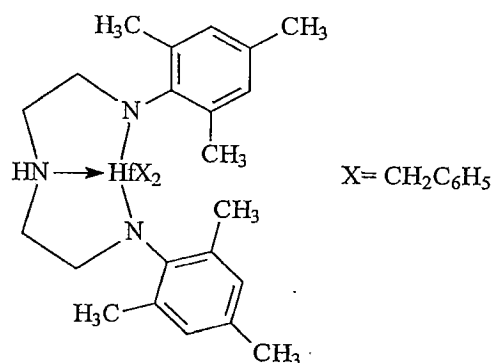
[0750] 催化剂 (A2) 为根据 WO 03/40195、2003US0204017、2003 年 5 月 2 日申请的 USSN 10/429,024 和 WO 04/24740 的内容制备的 [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基)(2-甲基苯基)(1,2-亚苯基-(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铪二甲基。

[0751]



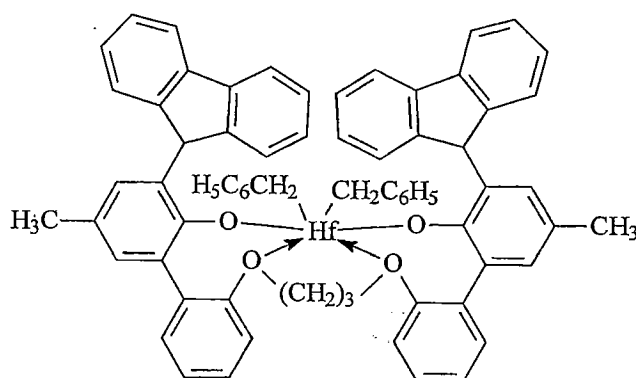
[0752] 催化剂 (A3) 为二 [N,N'''-(2,4,6-三(甲基苯基)氨基)乙烯二胺] 铪二苄基。

[0753]



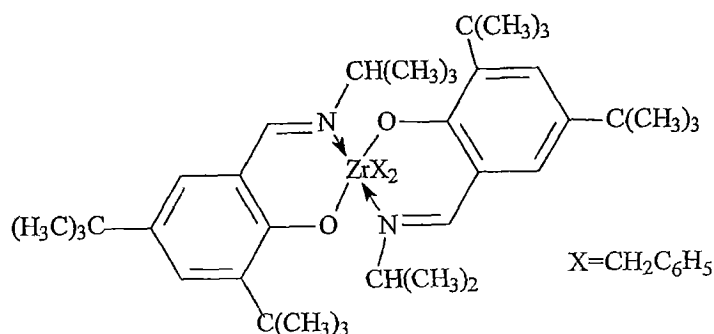
[0754] 催化剂 (A4) 为基本上根据 US-A-2004/0010103 的内容制备的二 ((2-氧基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)环己烷-1,2-二基锆 (IV) 二苄基。

[0755]



[0756] 催化剂 (A5) 为 (二-(1-甲基乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)imino) 锆二苄基。

[0757]



[0758] 催化剂 (A5) 的制备按如下进行。

[0759] a) (1-甲基乙基)(2-羟基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺的制备

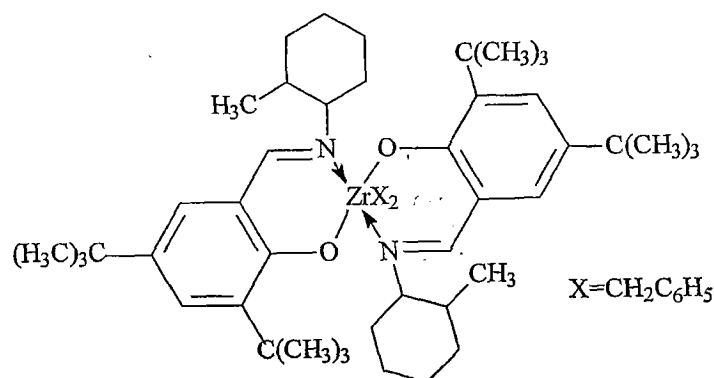
[0760] 将 3,5-二-叔丁基水杨醛 (3.00g) 加入 10ml 的异丙胺中。该溶液快速变成亮黄色。在环境温度下搅拌 3 小时后,真空除去挥发物,得到亮黄色、结晶固体 (产量 97%)。

[0761] b) (二-(1-甲基乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)imino) 锆二苄基的制备

[0762] 将 (1-甲基乙基)(2-羟基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺 (605mg, 2.2mmol) 在 5mL 甲苯中的溶液慢慢地加入 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (500mg, 1.1mmol) 在 50mL 甲苯中的溶液中。搅拌得到的暗黄色溶液 30 分钟。在减压下除去溶剂,得到呈红褐色固体的期望的产品。

[0763] 催化剂 (A6) 为二-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)imino) 锆二苄基

[0764]



[0765] 催化剂 (A6) 的制备按如下进行。

[0766] a) (1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺的制备

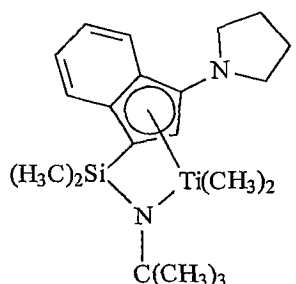
[0767] 将 2-甲基环己基胺 (8.44mL, 64.0mmol) 溶于甲醇 (90mL) 中, 并加入二-叔丁基水杨醛 (10.00g, 42.67mmol)。搅拌该反应混合物三小时, 并且然后冷却至 -25°C 12 小时。通过过滤收集得到的黄色固体沉淀, 并用冷的甲醇 ($2 \times 15\text{mL}$) 洗涤, 并且然后在减压下干燥。产物为 11.17g 的黄色固体。 ^1H NMR 与作为异构体混合物的期望的产物一致。

[0768] b) 二-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)imino) 锆二苄基的制备

[0769] 将 (1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺 (7.63g, 23.2mmol) 在 200mL 甲苯中的溶液慢慢地加入 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (5.28g, 11.6mmol) 在 600mL 甲苯中的溶液中。在 25°C 下, 搅拌得到的暗黄色溶液 1 小时。进一步用 680mL 的甲苯稀释该溶液, 得到浓度为 0.00783M 的溶液。

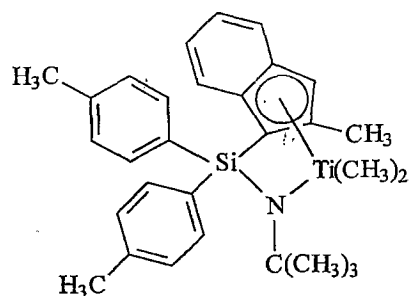
[0770] 催化剂 (A7) 为基本上根据美国专利 6,268,444 的技术制备的 (叔丁基氨基) 二甲基 (3-N-吡咯基-1,2,3,3a,7a-η-茚-1-基) 硅烷钛二甲基:

[0771]



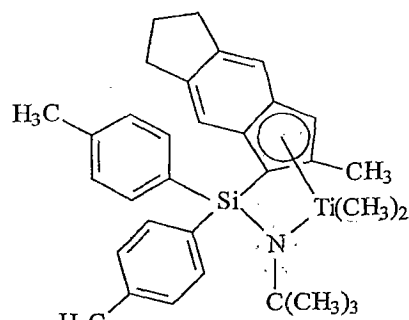
[0772] 催化剂 (A8) 为基本上根据 US-A-2003/004286 的内容制备的 (叔丁基氨基) 二甲基 (4-甲基苯基) (2-甲基-1,2,3,3a,7a-η-茚-1-基) 硅烷钛二甲基:

[0773]



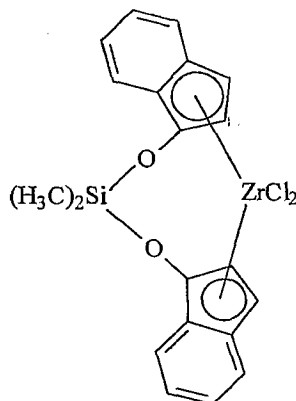
[0774] 催化剂 (A9) 为基本上根据 US-A-2003/004286 的内容制备的 (叔丁基氨基) 二 (4-甲基苯基) (2-甲基-1,2,3,3a,8a-η-s-indacen-1-基) 硅烷钛二甲基:

[0775]



[0776] 催化剂 (A10) 为从 Sigma-Aldrich 购得的二 (二甲基二硅氧烷) (茚-1-基) 锆二氯化物:

[0777]



[0778] 助催化剂 1 基本上如在美国专利 5,919,9883 的实施例 2 中公开的,通过长链三烷基胺 (从 Akzo-Nobel, Inc 购得的 Armeen™ M2HT)、HCl 和 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的反应制备的四 (五氟苯基) 硼酸酯 (此处和之后称为 armeenium 硼酸酯) 的甲基二 (C_{14-18} 烷基) 铵盐的混合物。

[0779] 助催化剂 2 根据美国专利 6,395,617 的实施例 16 制备的二 (三 (五氟苯基)-alumane)-2-十一烷基咪唑的混合的 C_{14-18} 烷基二甲基铵盐。

[0780] 可聚合穿梭剂使用的可聚合穿梭剂包括 (乙烯基) 乙烷基锌 (PSA1)、(对乙烯基苄基) 乙烷基锌 (PSA2)、(乙烯基) 1-十二烷基锌 (PSA3)、(2-丙烯-1-基) (三甲基甲硅烷基甲基) 锌 (PSA4)、(1,4-丁烯) 二 ((2-丙烯-1-基) 锌) (PSA5)、5-乙烯基溴化锌 (PSA6)、(2-丙烯-1-基) 二甲基铝 (PSA7)、二 (2-丙烯-1-基) 溴化铝 (PSA8)、二 (5-乙烯基) 乙烷基锌 (PSA9)、5-乙烯基乙烷基锌 (PSA10) 和 (5-乙烯基) 叔丁基锌 (PSA11)。

[0781] 一般的高产率平行聚合条件

[0782] 使用从 Symyx technologies, Inc 购得的高产率平行聚合反应器 (PPR) 进行聚合, 且基本上根据美国专利 6, 248, 540、6, 030, 917、6, 362, 309、6, 306, 658 和 6, 316, 663 操作。在 130°C 和 80psi (550kPa) 下, 使用基于使用的总催化剂的 1.2 当量的助催化剂 2 对所需量的乙烯进行乙烯共聚合。PPR 由 48 个 6×8 阵列的独立的反应器单元组成, 每个单元中装有预称重玻璃管。在每个反应器单元中的工作体积为 6000 μ l。每个单元采用独立搅拌桨提供搅拌来控制温度和压力。将单体气体和终止气体 (空气) 直接垂直地 (plumbed) 加入 PPR 单元中, 并用自动阀控制。通过注射器将液体试剂自动加入各个反应器单元中, 并且储库溶剂为混合烷烃。加入顺序是依次加入混合的烷烃溶剂 (4ml)、乙烯、1-辛烯共聚单体 (143mg)、0.419 μ mol 的助催化剂、标明量的可聚合穿梭剂, 和最后加入 0.3495 μ mol 的催化剂 A3。在终止后, 冷却反应器, 并卸载玻璃管。将所述管转移到离心 / 真空干燥单元中, 并在 60°C 干燥 12 小时。称重包含无水聚合物的管, 该重量和皮重之差给出了聚合物的净产量。使用 GPC 测定得到的聚合物组合物的分子量 (M_w 和 M_n)。对每种聚合物计算多分散指数 ($PDI = M_w/M_n$)。一些量的高分子量聚合物和低分子量聚合物 (双峰 PDI) 的存在证明形成了一些量的根据本发明的支链共聚物。

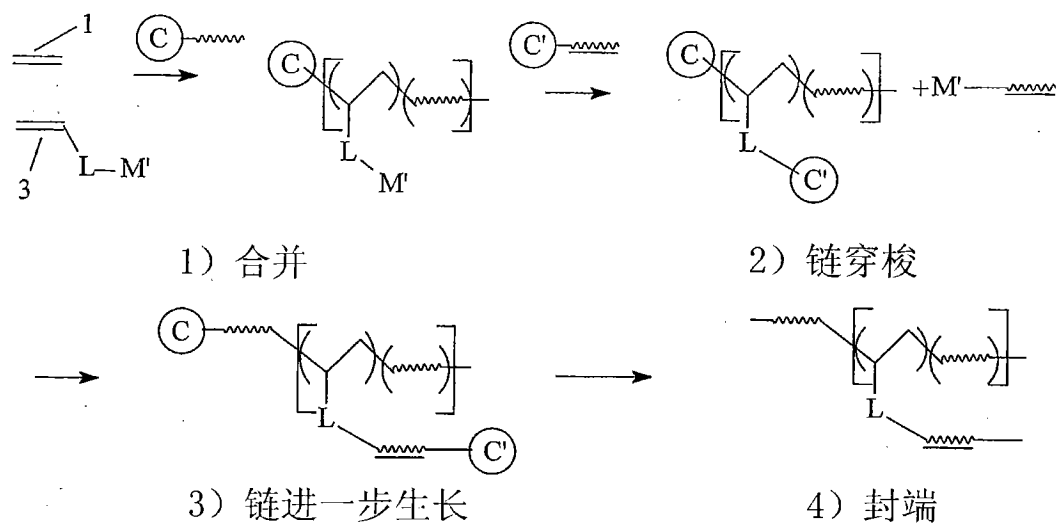


图1

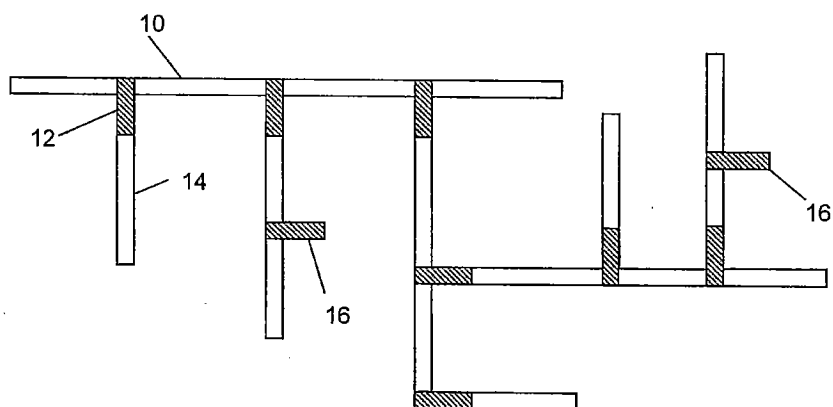


图2

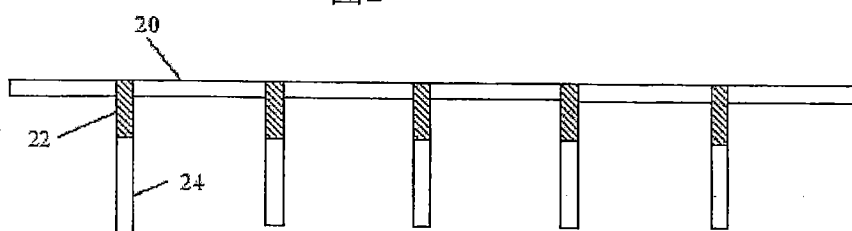


图3