



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102333802 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 13

(21) 申请号 201080008769. 8

(22) 申请日 2010. 01. 13

(30) 优先权数据

12/355, 664 2009. 01. 16 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 08. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/020841 2010. 01. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02010/083181 EN 2010. 07. 22

(73) 专利权人 南密西西比大学

地址 美国密西西比

(72) 发明人 R·F·斯托利 D·L·摩根

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 任永利

(51) Int. Cl.

C08F 293/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2006041083 A1, 2006. 02. 23, 全文.

US 4429099 A, 1984. 01. 31, 全文.

US 2007/0155911 A1, 2007. 07. 05, 全文.

US 2007/0155908 A1, 2007. 07. 05, 全文.

US 2004/0260033 A1, 2004. 12. 23, 全文.

审查员 张旋

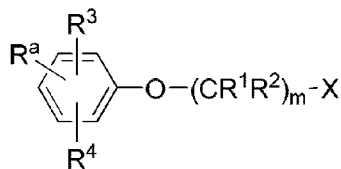
权利要求书14页 说明书63页

(54) 发明名称

利用苯氧基衍生物对聚烯烃进行官能化

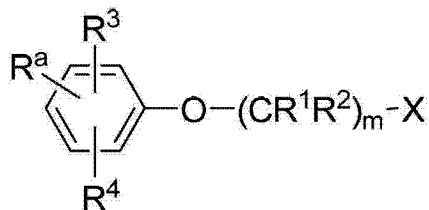
(57) 摘要

本发明提供遥爪聚合物及其制造方法。在某些实施方案中, 本发明提供具有下式(I)的化合物及其制造方法:



(I)。

1. 制备式 I 的遥爪聚合物的方法：



I;

其中 R^a 是聚烯烃基团；

R^1 和 R^2 在各个 $-(\text{CR}^1\text{R}^2)-$ 单元中各自独立地为 H 或烷基；

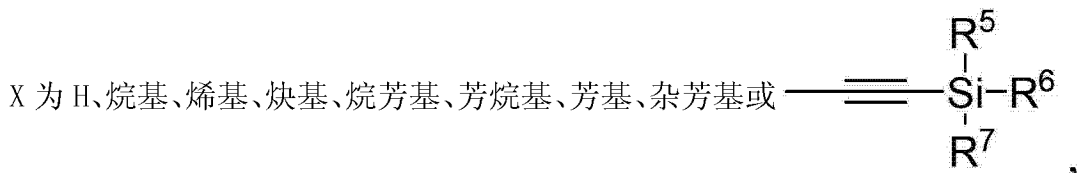
且 m 为 0 ~ 20 的整数；其中

如果 m 为 0，

则 R^3 和 R^4 各自独立地为烷基，且 X 为 H；

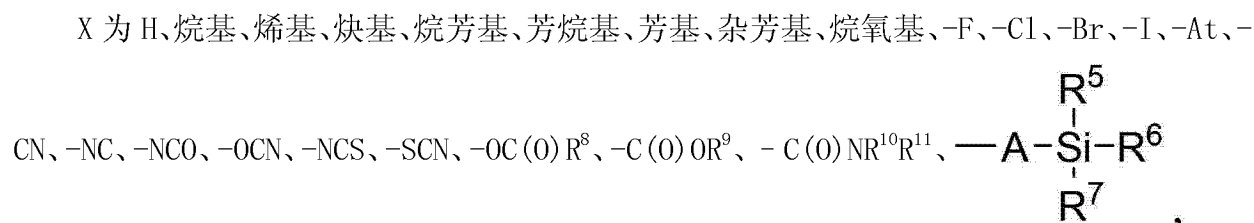
如果 m 为 1，

则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基、或烷氧基，且



其中 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 各自独立地为烷基或芳基；

如果 m 为 2，则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基或烷氧基，且



其中 A 是 $\text{—}\equiv\text{—}$ 或不存在，

$\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 各自独立地为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、羟基、 $-\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 或 $-\text{At}$ ，

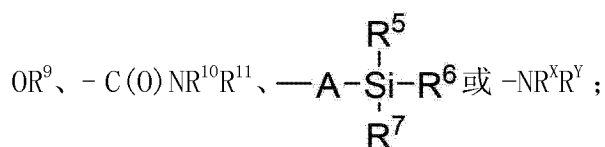
R^8 为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基，且 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ 各自独立地为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基，

或，当 $\text{—O—}(\text{CR}^1\text{R}^2)_m\text{—X}$ 与 R^4 相邻时，则 X 和 R^4 与连接到 X 和 R^4 的原子一起可形成环；

且如果 m 为 3 ~ 20，

则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基或烷氧基，且

X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、烷芳氧基、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{At}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{OCN}$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $-\text{SCN}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^8$ 、 $-\text{C}(\text{O})$



其中 A 是 $\text{—}\equiv\text{—}$ 或不存在,

R^x 和 R^y 各自独立地为 H、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基、 $\text{C}(\text{O})\text{R}^z$,

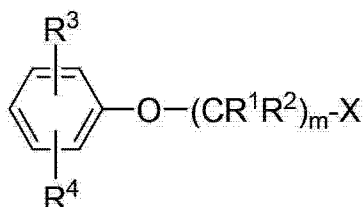
其中 R^z 为 H、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基、 $-\text{OR}^8$ 或 $-\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$;

$\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 各自独立地为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、羧基、 $-\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 或 $-\text{At}$,

R^8 为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基,且 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ 各自独立地为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基;所述方法包括:

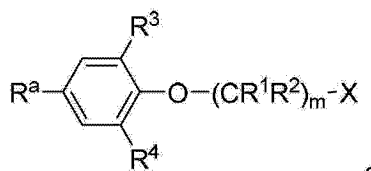
(a) 产生准活性碳阳离子聚烯烃;和

(b) 在准活性碳阳离子聚合条件下在路易斯酸或路易斯酸的混合物存在下将源自步骤 (a) 的所述准活性碳阳离子聚烯烃与一种或多种式 II 的化合物进行反应:

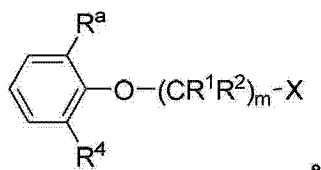


II.

2. 权利要求 1 的方法,其中式 I 的遥爪聚合物为:



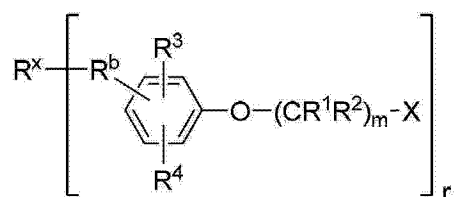
3. 权利要求 1 的方法,其中式 I 的遥爪聚合物为:



4. 权利要求 1 的方法,其中 R^a 为聚异丁基。

5. 权利要求 1 的方法,其中在单官能、双官能或多官能引发剂存在下实施所述方法。

6. 权利要求 5 的方法,其中式 I 的遥爪聚合物为:

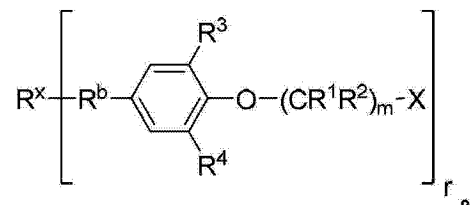


其中 R^b 为聚异丁烯基;

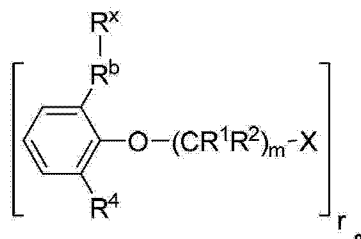
R^x 为多官能碳阳离子引发剂残基；

且 r 为 1 ~ 4 的整数。

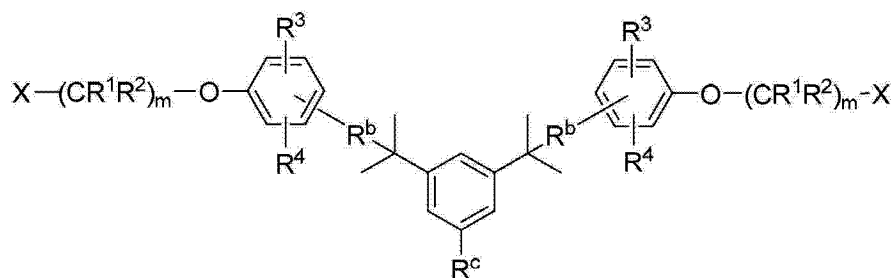
7. 权利要求 6 的方法, 其中式 I 的遥爪聚合物为：



8. 权利要求 6 的方法, 其中式 I 的遥爪聚合物为：



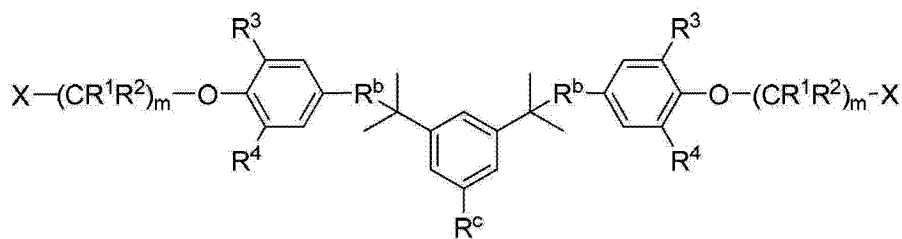
9. 权利要求 6 的方法, 其中式 I 的遥爪聚合物为：



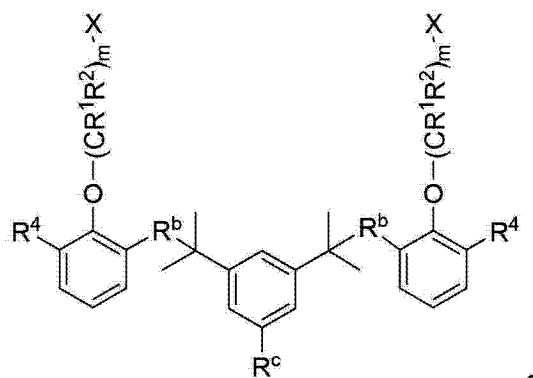
其中 R^c 为 H 或烷基。

10. 权利要求 9 的方法, 其中 R^c 为 1 ~ 6 个碳的烷基。

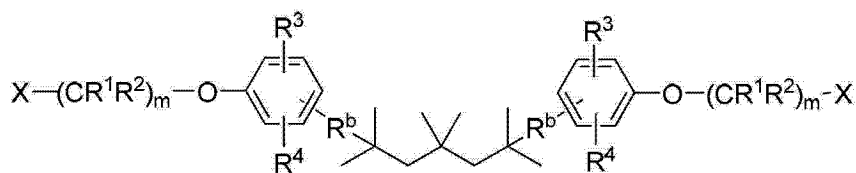
11. 权利要求 9 的方法, 其中式 I 的遥爪聚合物为：



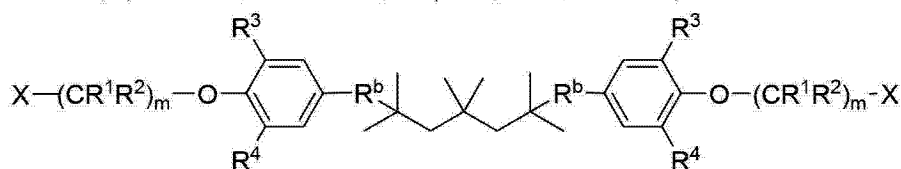
12. 权利要求 9 的方法, 其中式 I 的遥爪聚合物为：



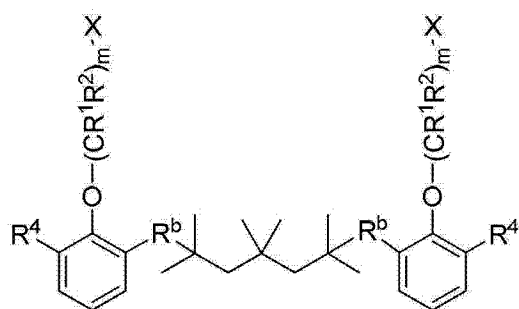
13. 权利要求 5 的方法, 其中式 I 的遥爪聚合物为:



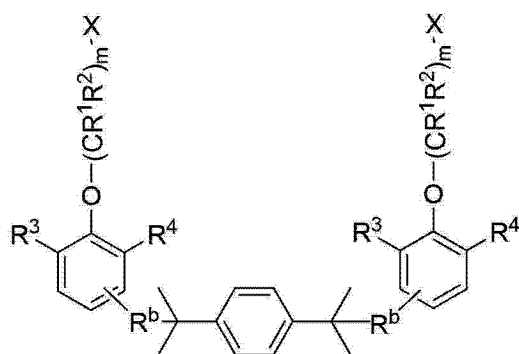
14. 权利要求 13 的方法, 其中式 I 的遥爪聚合物为:



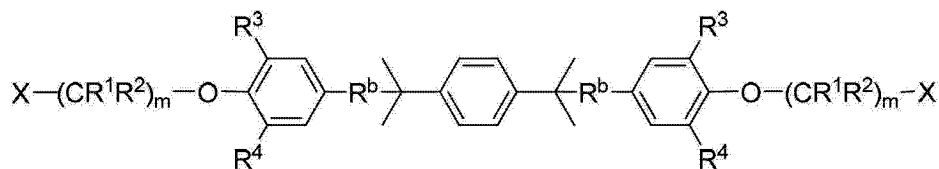
15. 权利要求 13 的方法, 其中式 I 的遥爪聚合物为:



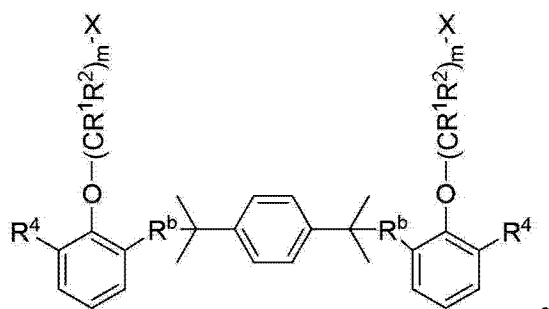
16. 权利要求 13 的方法, 其中式 I 的遥爪聚合物为:



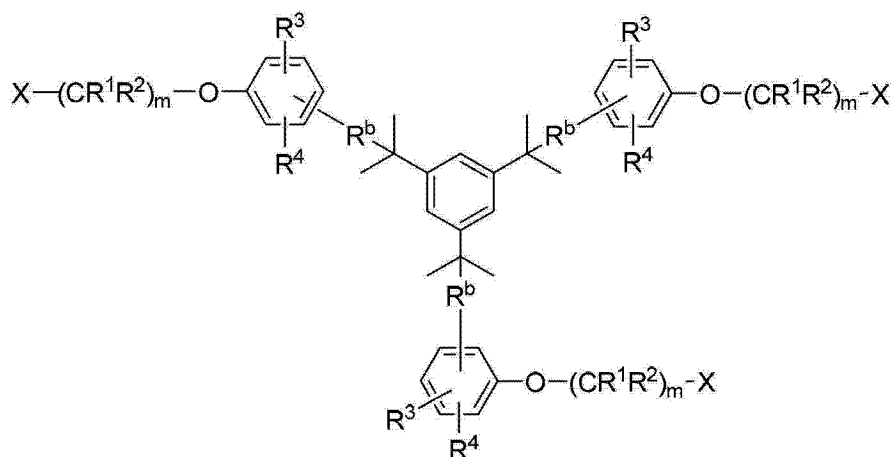
17. 权利要求 13 的方法, 其中式 I 的遥爪聚合物为:



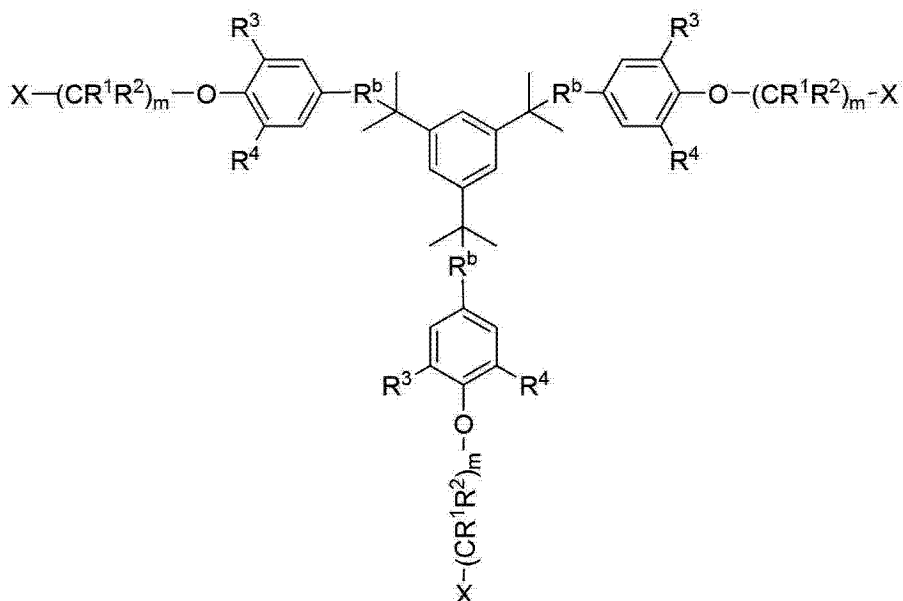
18. 权利要求 13 的方法, 其中式 I 的遥爪聚合物为:



19. 权利要求 5 的方法, 其中式 I 的遥爪聚合物为:



20. 权利要求 19 的方法, 其中式 I 的遥爪聚合物为:



21. 权利要求 1 的方法, 其中 R^1 和 R^2 两者都是 H。

22. 权利要求 1 的方法, 其中在各个 $-(CR^1R^2)_m$ 单元中, R^1 和 R^2 各自独立地为 1 ~ 6 个碳的烷基或氢。

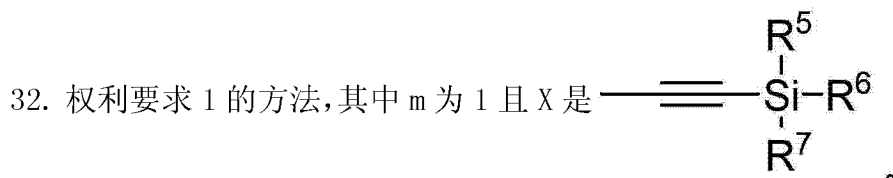
23. 权利要求 1 的方法, 其中在各个 $-(CR^1R^2)_m$ 单元中, R^1 和 R^2 各自独立地为甲基或氢。

24. 权利要求 1 的方法, 其中 R^3 和 R^4 相同。

25. 权利要求 1 的方法, 其中 m 为 1 ~ 20 且 R^3 和 R^4 为氢。

26. 权利要求 1 的方法, 其中 R^3 和 R^4 各自独立地为叔丁基。

27. 权利要求 1 的方法, 其中 m 为 0。
 28. 权利要求 1 的方法, 其中 m 为 1。
 29. 权利要求 1 的方法, 其中 m 为 2。
 30. 权利要求 1 的方法, 其中 m 为 3 ~ 20。
 31. 权利要求 1 的方法, 其中 m 为 1 且 X 为 H、1 ~ 6 个碳的烷基、或 2 ~ 6 个碳的烯基。

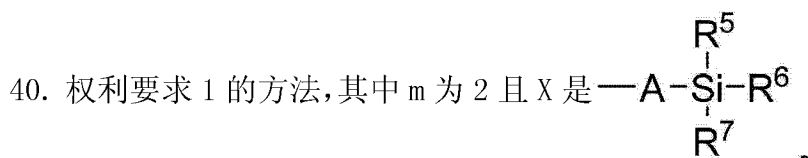


33. 权利要求 32 的方法, 其中 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 中的至少一个是叔丁基。
 34. 权利要求 32 的方法, 其中 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 中的至少一个是苯基。
 35. 权利要求 1 的方法, 其中 m 为 2 ~ 20 且 X 为 H、1 ~ 6 个碳的烷基、2 ~ 6 个碳的烯基、F、Cl、Br 或 I。

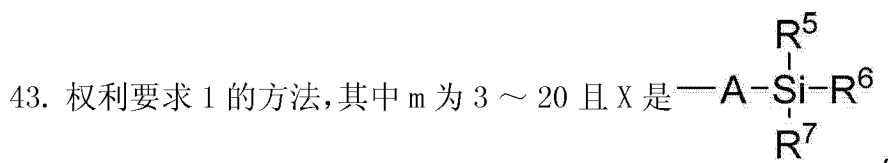
36. 权利要求 1 的方法, 其中 m 为 2 ~ 20 且 X 为 Cl 或 Br。
 37. 权利要求 1 的方法, 其中 m 为 3 ~ 20 且 X 为 OH。
 38. 权利要求 1 的方法, 其中 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{11}$ 各自独立地为 1 ~ 6 个碳的烷基。
 39. 权利要求 1 的方法, 其中 m 为 2;
 R^1 和 R^2 是 H;

$\text{---O---(CR}^1\text{R}^2)_m\text{---X}$ 与 R^4 相邻; 且

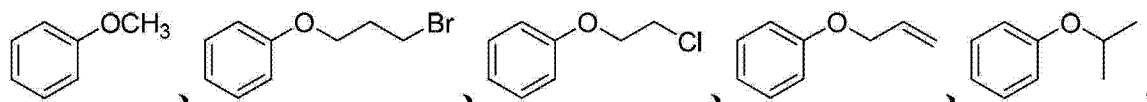
X 和 R^4 与连接到 X 和 R^4 的原子一起形成环。

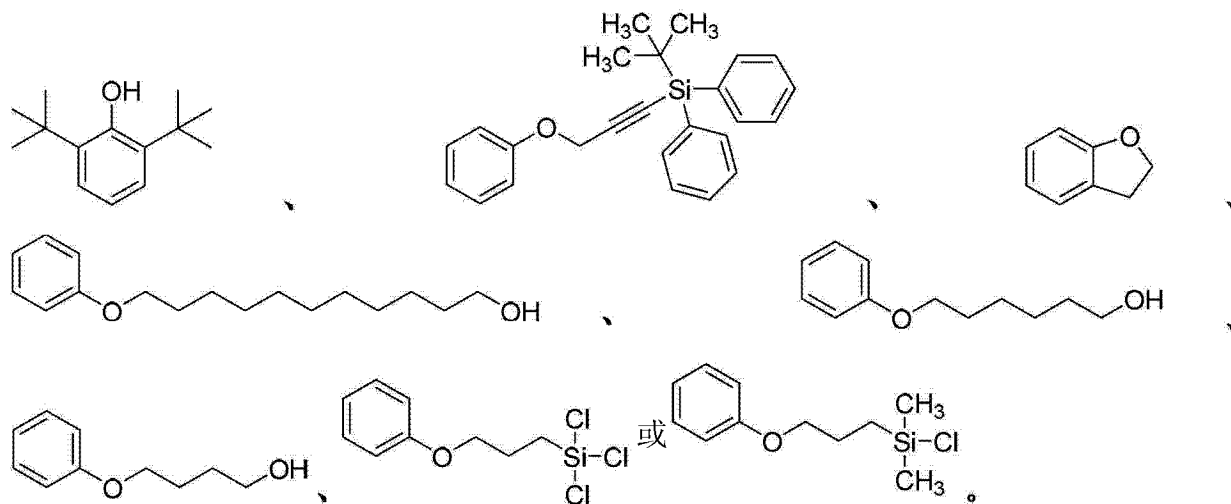


41. 权利要求 40 的方法, 其中 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 中的至少一个为叔丁基。
 42. 权利要求 40 的方法, 其中 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 中的至少一个为苯基。



44. 权利要求 43 的方法, 其中 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 中的至少一个为叔丁基。
 45. 权利要求 43 的方法, 其中 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 中的至少一个为苯基。
 46. 权利要求 1 的方法, 其中式 II 的化合物为:





47. 权利要求 1 的方法,其中通过在给电子体、共离子盐或共离子盐前体存在下向引发剂中添加路易斯酸和单体来制备所述准活性碳阳离子聚烯烃。

48. 权利要求 47 的方法,其中所述引发剂是单官能的。

49. 权利要求 47 的方法,其中所述引发剂是 2- 氯 -2, 4, 4- 三甲基戊烷。

50. 权利要求 47 的方法,其中所述引发剂是双官能的。

51. 权利要求 47 的方法,其中所述引发剂是 5- 叔丁基 -1, 3- 二 (1- 氯 -1- 甲基乙基) 苯。

52. 权利要求 47 的方法,其中所述引发剂是多官能的。

53. 权利要求 47 的方法,其中所述引发剂为 1, 3, 5- 三 (2- 氯 -2- 丙基) 苯或 1, 3, 5- 三 (2- 甲氧基 -2- 丙基) 苯。

54. 权利要求 47 的方法,其中所述单体为异丁烯、2- 甲基 -1- 丁烯、3- 甲基 -1- 丁烯或 4- 甲基 -1- 戊烯。

55. 权利要求 47 的方法,其中所述单体为异丁烯。

56. 权利要求 47 的方法,其中所述给电子体为 2, 6- 二甲基吡啶。

57. 权利要求 47 的方法,其中所述共离子盐前体为氯化四丁基铵或碘化四丁基铵。

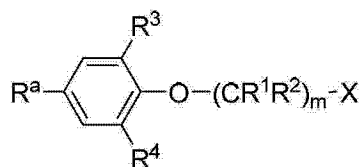
58. 权利要求 47 的方法,其中所述路易斯酸为四卤化钛、三卤化硼、三氯化铝、四氯化锡、氯化锌或乙基二氯化铝或它们的混合物。

59. 权利要求 47 的方法,其中所述路易斯酸为四氯化钛。

60. 权利要求 47 的方法,其中使用路易斯酸的混合物。

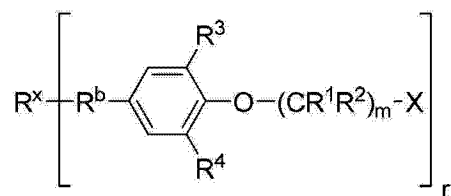
61. 权利要求 1 的方法,其中使用稀释剂。

62. 权利要求 1 的方法,其中



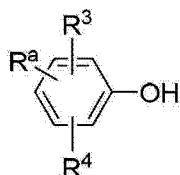
是主要的异构体产物。

63. 权利要求 6 的方法,其中



是主要的异构体产物。

64. 权利要求 1 的方法,还包括将式 I 的化合物与酸反应而形成式 III 的化合物的步骤:



III.

65. 权利要求 64 的方法,其中所述酸为路易斯酸,其中所述路易斯酸为金属卤化物或金属卤化物的混合物。

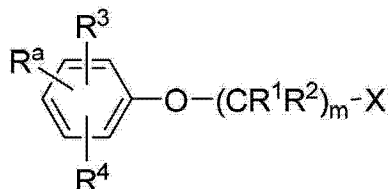
66. 权利要求 64 的方法,其中所述酸为 BBr_3 、 BCl_3 、 AlCl_3 、 AlBr_3 、 TiCl_4 或 TiBr_4 。

67. 权利要求 64 的方法,其中所述酸为 BBr_3 。

68. 权利要求 65 的方法,其中所述路易斯酸与质子酸一起使用。

69. 权利要求 68 的方法,其中所述质子酸为 H_2SO_4 、 HBr 、 HCl 、三氟乙酸、对甲苯磺酸或甲磺酸。

70. 式 I 的化合物:



I;

其中

R^a 是聚烯烃基团;

R^1 和 R^2 在各个 $-(\text{CR}^1\text{R}^2)-$ 单元中各自独立地为 H 或烷基;

其中 m 为 1 ~ 20 的整数;其中

如果 m 为 0,

则 R^3 和 R^4 各自独立地为烷基,且

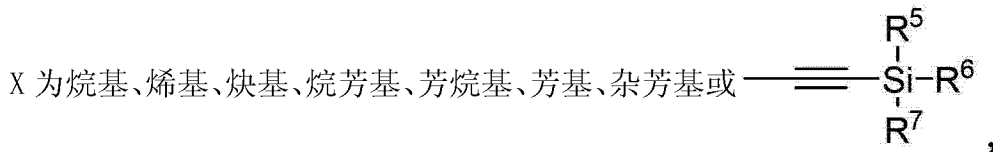
X 为 H;

如果 m 为 1 且 R^3 和 R^4 中的至少一个不是 H,

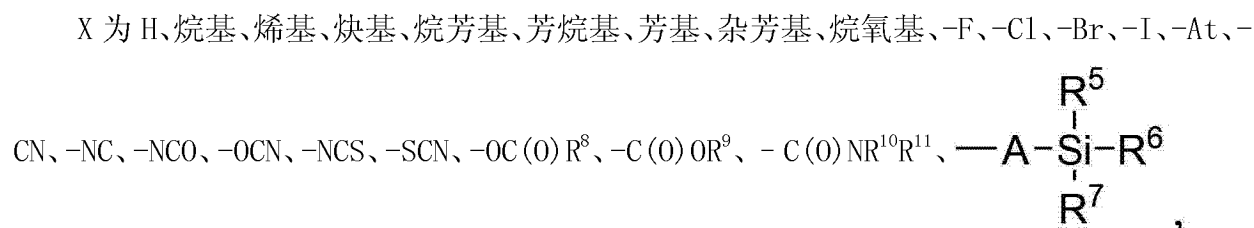
则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基、或烷氧基,且

X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基或 $\text{—}\text{Si}(\text{R}^5)(\text{R}^6)(\text{R}^7)\text{—}$,

其中 $R^5 \sim R^7$ 各自独立地为烷基或芳基；
 如果 m 为 1 且 R^3 和 R^4 两者都是 H，
 则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基、或烷氧基，且



其中 $R^5 \sim R^7$ 各自独立地为烷基或芳基；
 如果 m 为 2，
 则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基或烷氧基，且



其中 $R^5 \sim R^7$ 各自独立地为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基或羟基，

R^8 为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基，

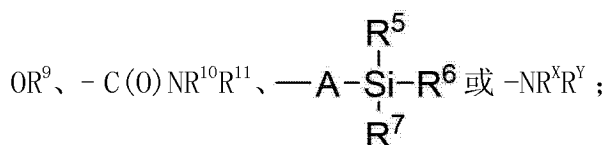
且 $R^9 \sim R^{11}$ 各自独立地为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基，

或，当 $\text{---O---(CR}^1\text{R}^2\text{)}_m\text{---X}$ 与 R^4 相邻时，则 X 和 R^4 与连接到 X 和 R^4 的原子一起形成环；

且如果 m 为 3 ~ 20，

则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基或烷氧基，且

X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、烷芳氧基、-OH、-F、-Cl、-Br、-I、-At、-CN、-NC、-NCO、-OCN、-NCS、-SCN、-OC(O) R^8 、-C(O)



其中 R^X 和 R^Y 各自独立地为 H、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基、C(O) R^Z ，
 其中 R^Z 为 H、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基、-OR 8 或 -NR 10 R 11 ；

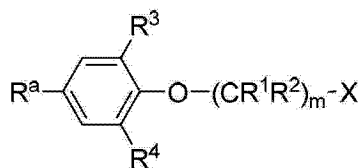
$R^5 \sim R^7$ 各自独立地为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基或羟基，

R^8 为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基，且

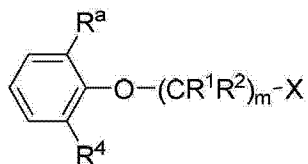
$R^9 \sim R^{11}$ 各自独立地为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基。

71. 权利要求 70 的化合物，其中所述聚烯烃基团为聚异丁基基团。

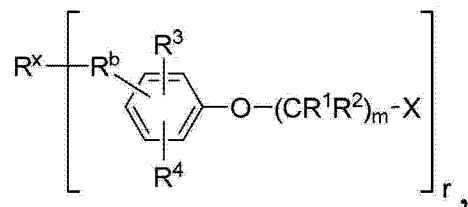
72. 权利要求 70 的化合物，其中所述化合物为：



73. 权利要求 70 的化合物, 其中所述化合物为:



74. 权利要求 70 的化合物, 其中所述化合物为:

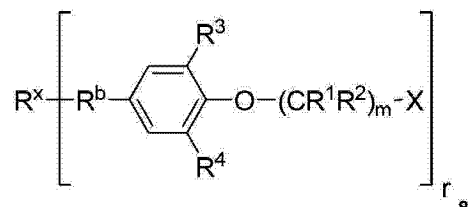


其中 R^{b} 为聚异丁烯基;

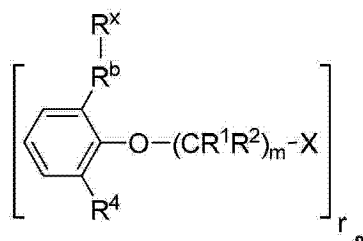
R^{x} 为多官能碳阳离子引发剂残基;

且 r 为 1 ~ 4 的整数。

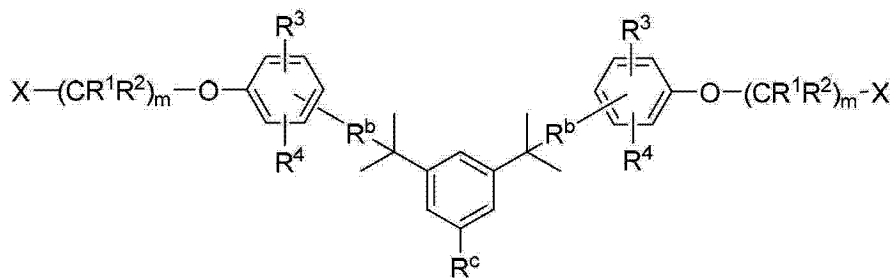
75. 权利要求 74 的化合物, 其中所述化合物为:



76. 权利要求 74 的化合物, 其中所述化合物为:

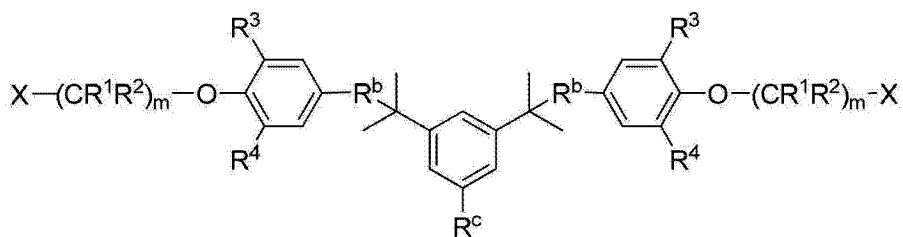


77. 权利要求 74 的化合物, 其中所述化合物为:

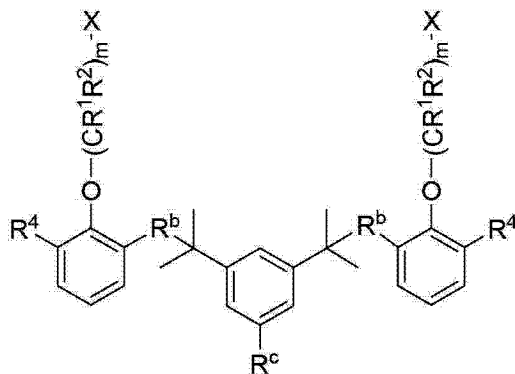


其中 R^{c} 为 H 或烷基。

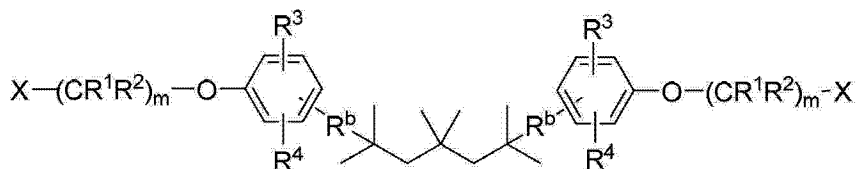
78. 权利要求 77 的化合物, 其中所述化合物为:



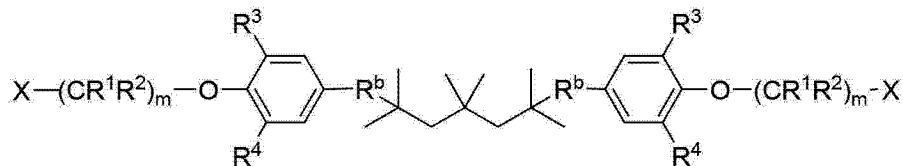
79. 权利要求 77 的化合物, 其中所述化合物为:



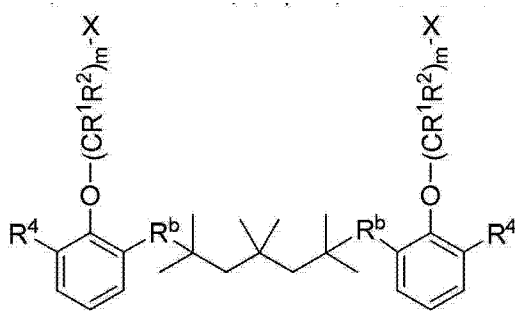
80. 权利要求 74 的化合物, 其中所述化合物为:



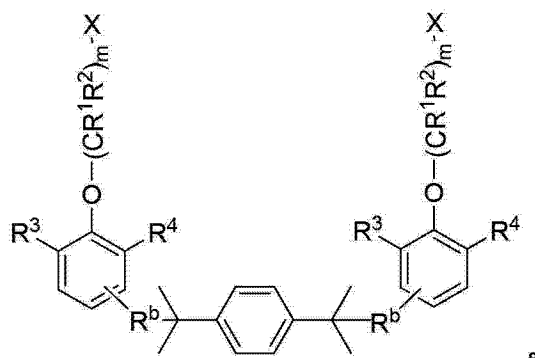
81. 权利要求 80 的化合物, 其中所述化合物为:



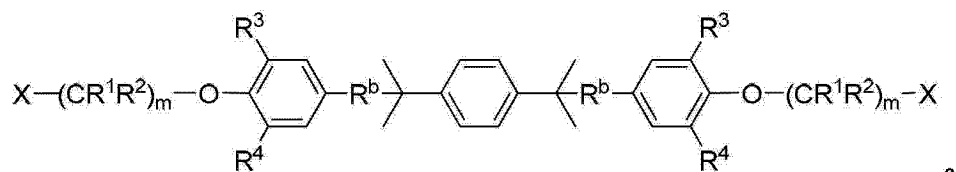
82. 权利要求 80 的化合物, 其中所述化合物为:



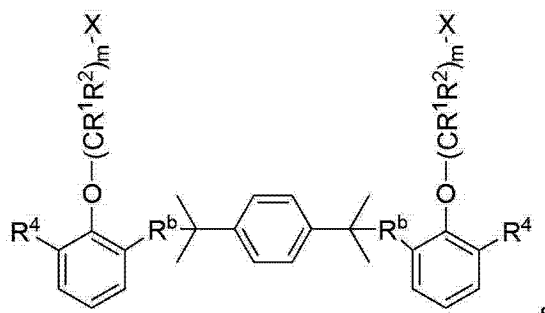
83. 权利要求 74 的化合物, 其中所述化合物为:



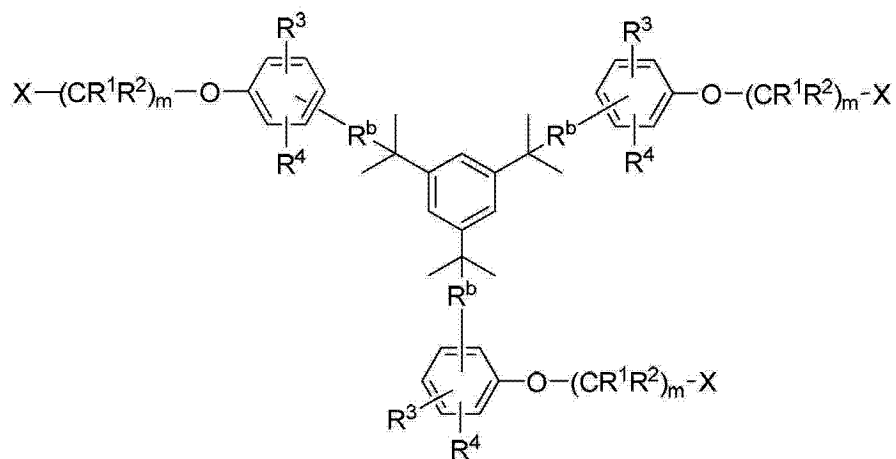
84. 权利要求 83 的化合物, 其中所述化合物为:



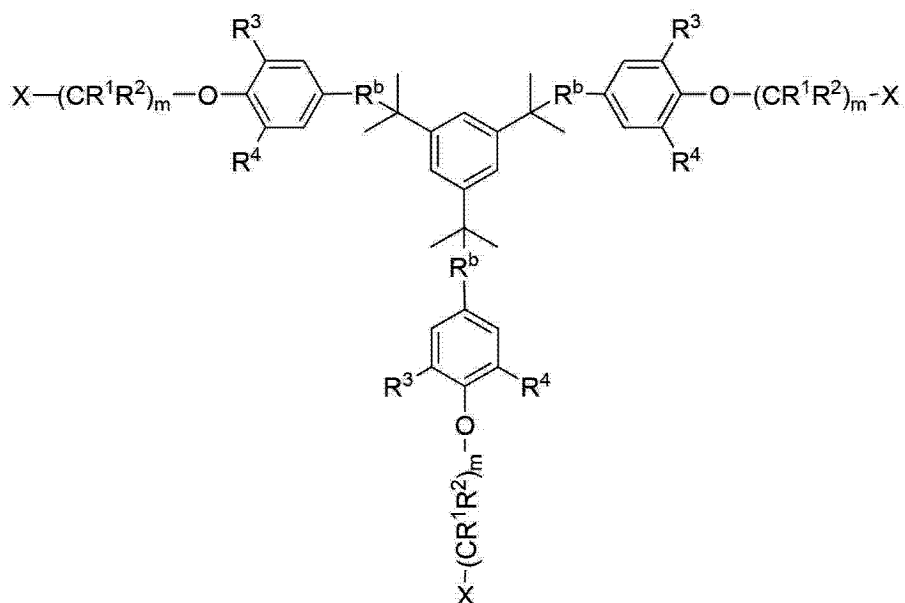
85. 权利要求 83 的化合物, 其中所述化合物为:



86. 权利要求 74 的化合物, 其中所述化合物为:



87. 权利要求 86 的化合物, 其中所述化合物为:

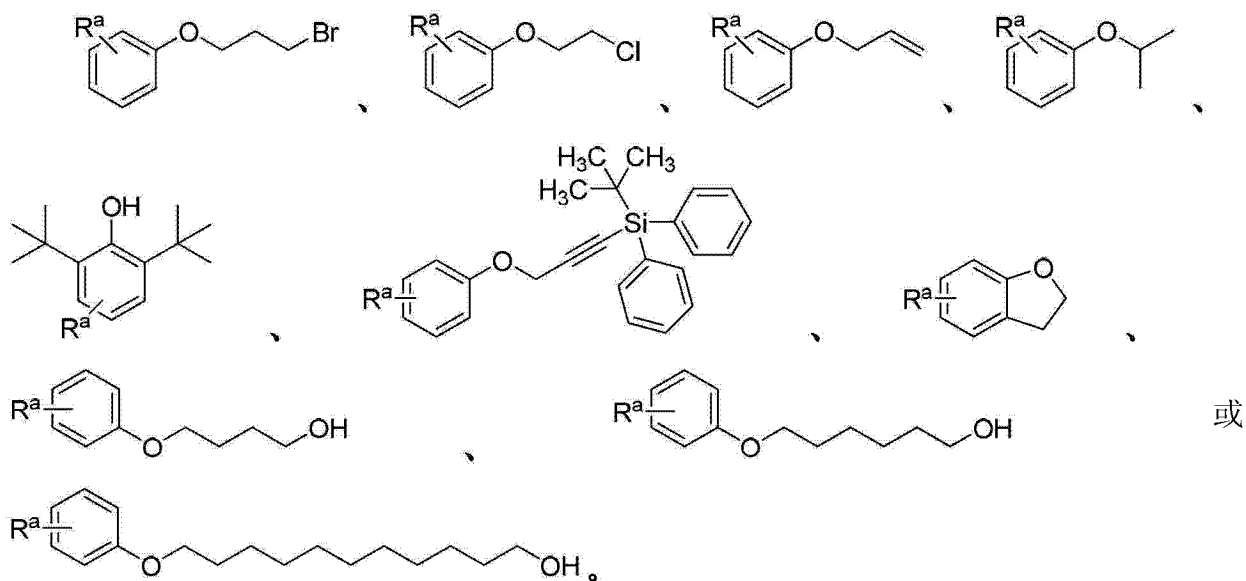


88. 权利要求 77 的化合物, 其中 R^c 为 1 ~ 6 个碳的烷基。
89. 权利要求 70 的化合物, 其中 R^1 和 R^2 两者都是 H。
90. 权利要求 70 的化合物, 其中 R^1 和 R^2 在各个 $-(CR^1R^2)$ 单元中各自独立地为 1 ~ 6 个碳的烷基或氢。
91. 权利要求 70 的化合物, 其中 R^3 和 R^4 相同。
92. 权利要求 70 的化合物, 其中 m 为 1 ~ 20 且 R^3 和 R^4 为氢。
93. 权利要求 70 的化合物, 其中 m 为 1 ~ 20 且 R^3 和 R^4 各自独立地为 1 ~ 6 个碳的烷基或 1 ~ 6 个碳的烷氧基。
94. 权利要求 70 的化合物, 其中 m 为 1 且 R^3 和 R^4 中的至少一个不是 H。
95. 权利要求 70 的化合物, 其中 m 为 1 且 R^3 和 R^4 两者都是 H。
96. 权利要求 70 的化合物, 其中 m 为 0。
97. 权利要求 70 的化合物, 其中 m 为 1。
98. 权利要求 70 的化合物, 其中 m 为 2。
99. 权利要求 70 的化合物, 其中 m 为 3 ~ 20。
100. 权利要求 70 的化合物, 其中 m 为 1, R^3 和 R^4 中的至少一个不是 H, 且 X 为 H、烷基或烯基。
101. 权利要求 70 的化合物, 其中 $R^5 \sim R^7$ 中的至少一个是叔丁基。
102. 权利要求 70 的化合物, 其中 $R^5 \sim R^7$ 中的至少一个是苯基。
103. 权利要求 70 的化合物, 其中 m 为 1, R^3 和 R^4 两者都是 H, 且 X 为烷基或烯基。
104. 权利要求 70 的化合物, 其中 m 为 2 ~ 20 且 X 为 H、1 ~ 6 个碳的烷基、2 ~ 6 个碳的烯基、F、Cl、Br 或 I。
105. 权利要求 70 的化合物, 其中 m 为 2 ~ 20 且 X 为 Cl 或 Br。
106. 权利要求 70 的化合物, 其中 m 为 3 ~ 20 且 X 为 OH。
107. 权利要求 70 的化合物, 其中 $R^8 \sim R^{11}$ 各自独立地为 1 ~ 6 个碳的烷基。
108. 权利要求 70 的化合物, 其中 m 为 2 ;
 R^1 和 R^2 是 H ;

$\text{—O—(CR}^1\text{R}^2\text{)}_m\text{—X}$ 与 R^4 相邻；且

X 和 R^4 与连接到 X 和 R^4 的原子一起形成环。

109. 权利要求 70 的化合物, 其中所述化合物为:



110. 权利要求 70 的化合物, 其中所述化合物为对位异构体。

111. 权利要求 70 的化合物, 其中所述化合物为 $1.0 \times 10^3 \text{ g/mol} \sim 1.0 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 。

112. 通过权利要求 1 的方法制备的遥爪聚合物。

利用苯氧基衍生物对聚烯烃进行官能化

1. 技术领域

[0001] 本发明提供遥爪聚合物及其制造方法。

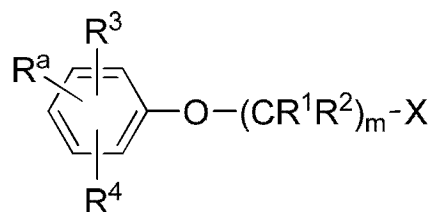
2. 发明背景

[0002] 遥爪聚合物,即含有官能端基的聚合物,是制备高性能聚合物产物的有用中间体。例如,能够将这种中间体用于制备燃料或润滑油添加剂、网状聚合物、星形支化聚合物和嵌段共聚物中。例如,含有伯位脂族羟基端基的聚合物作为聚氨酯聚合物合成中的活性中间体是非常有用的。作为其他实例,含有伯位脂族卤素端基的聚合物是有用的中间体,因为通过与亲核试剂的反应可容易地用另一种基团取代卤素基团。作为还另一个实例,可将含有酚端基的聚合物用于合成燃料和润滑油添加剂,因为例如,它们易于与甲醛和多胺反应而产生无灰分散剂。因此,需要一种含有羟基、卤素、酚等端基的遥爪聚合物及其合成方法。

[0003] 3. 发明概述

[0004] 在某些实施方案中,本发明提供制备式 I 的遥爪聚合物的方法:

[0005]



I;

[0006] 其中 R^a 是聚烯基团;

[0007] R^1 和 R^2 在各个 $-(\text{CR}^1\text{R}^2)-$ 单元中各自独立地为 H 或烷基;

[0008] 且 m 为 0 ~ 20 的整数;其中

[0009] 如果 m 为 0,

[0010] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为烷基,且

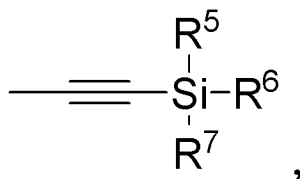
[0011] X 为 H;

[0012] 如果 m 为 1,

[0013] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基、或烷氧基,且

[0014] X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基或

[0015]



[0016] 其中 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 各自独立地为烷基或芳基;

[0017] 如果 m 为 2,

[0018] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基或烷氧基,且

[0019] X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、-F、-Cl、-Br、-I、-

At、-CN、-NC、-NCO、-OCN、-NCS、-SCN、-OC(O)R⁸、-C(O)OR⁹、-C(O)NR¹⁰R¹¹ 或 $\text{—A—}\begin{array}{c} \text{R}^5 \\ | \\ \text{Si—R}^6 \\ | \\ \text{R}^7 \end{array}$,

[0020] 其中 A 是 $\text{—}\equiv\text{—}$ 或不存在,

[0021] R⁵ ~ R⁷ 各自独立地为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、杂芳基、烷氧基、羧基、-NR¹⁰R¹¹、-F、-Cl、-Br、-I 或 -At,

[0022] R⁸ 为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基,且 R⁹ ~ R¹¹ 各自独立地为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基,

[0023] 或,当 -O-(CR¹R²)_m-X 与 R⁴ 相邻时,则 X 和 R⁴ 与连接到 X 和 R⁴ 的原子一起可形成环;

[0024] 且如果 m 为 3 ~ 20,

[0025] 则 R³ 和 R⁴ 各自独立地为 H、烷基或烷氧基,且

[0026] X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、烷芳氧基、-OH、-F、-Cl、-Br、-I、-At、-CN、-NC、-NCO、-OCN、-NCS、-SCN、-OC(O)R⁸、-C(O)

OR⁹、-C(O)NR¹⁰R¹¹、 $\text{—A—}\begin{array}{c} \text{R}^5 \\ | \\ \text{Si—R}^6 \\ | \\ \text{R}^7 \end{array}$ 或 -NR^xR^y;

[0027] 其中

[0028] A 是 $\text{—}\equiv\text{—}$ 或不存在,

[0029] R^x 和 R^y 各自独立地为 H、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基、C(O)R^z,

[0030] 其中 R^z 为 H、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基、-OR⁸ 或 -NR¹⁰R¹¹;

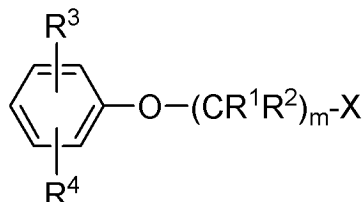
[0031] R⁵ ~ R⁷ 各自独立地为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、羧基、-NR¹⁰R¹¹、-F、-Cl、-Br、-I 或 -At,

[0032] R⁸ 为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基,且 R⁹ ~ R¹¹ 各自独立地为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基;所述方法包括:

[0033] (a) 产生准活性碳阳离子聚烯烃;和

[0034] (b) 在准活性碳阳离子聚合条件下在路易斯酸或路易斯酸的混合物存在下将源自步骤 (a) 的所述准活性碳阳离子聚烯烃与一种或多种式 II 的化合物进行反应:

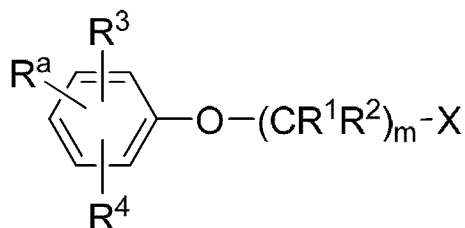
[0035]



II.

[0036] 在某些实施方案中,本发明提供式 I 的化合物

[0037]

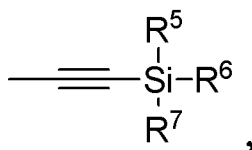


I;

[0038] 其中：

[0039] R^a 是聚烯烃基团；[0040] R^1 和 R^2 在各个 $-(CR^1R^2)$ 单元中各自独立地为 H 或烷基；[0041] 其中 m 为 0 ~ 20 的整数；其中[0042] 如果 m 为 0，[0043] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为烷基，且[0044] X 为 H；[0045] 如果 m 为 1 且 R^3 和 R^4 中的至少一个不是 H，[0046] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基或烷氧基，且[0047] X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基或

[0048]

[0049] 其中 $R^5 \sim R^7$ 各自独立地为烷基或芳基；[0050] 如果 m 为 1 且 R^3 和 R^4 两者都是 H，[0051] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基或烷氧基，且 X 为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、

基、芳基、杂芳基或 $\begin{array}{c} R^5 \\ | \\ \text{---} \equiv \text{Si} - R^6 \\ | \\ R^7 \end{array}$ ，

[0052] 其中 $R^5 \sim R^7$ 各自独立地为烷基或芳基；[0053] 如果 m 为 2，[0054] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基或烷氧基，且[0055] X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、-F、-Cl、-Br、-I、-

At、-CN、-NC、-NCO、-OCN、-NCS、-SCN、-OC(O) R^8 、-C(O)OR 9 、-C(O)NR 10 R 11 或 $\begin{array}{c} R^5 \\ | \\ \text{---} A - \text{Si} - R^6 \\ | \\ R^7 \end{array}$ ，

[0056] 其中

[0057] A 是 $\text{---} \equiv \text{---}$ 或不存在，[0058] $R^5 \sim R^7$ 各自独立地为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基或羟基，

[0059] R^8 为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基，

[0060] 且 $R^9 \sim R^{11}$ 各自独立地为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基，

[0061] 或，当 $-O-(C(R^1R^2))_m-X$ 与 R^4 相邻时，则 X 和 R^4 与连接到 X 和 R^4 的原子一起可形成环；

[0062] 且如果 m 为 3 ~ 20，

[0063] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基或烷氧基，且

[0064] X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、烷芳氧基、-OH、-F、-Cl、-Br、-I、-At、-CN、-NC、-NCO、-OCN、-NCS、-SCN、-OC(O) R^8 、-C(O)

OR^9 、-C(O)NR¹⁰R¹¹、 $-A-\overset{\overset{R^5}{|}}{\underset{\underset{R^7}{|}}{Si}}-R^6$ 或 -NR^xR^y；

[0065] 其中

[0066] A 是 $\text{---}\equiv\text{---}$ 或不存在，

[0067] R^x 和 R^y 各自独立地为 H、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基、C(O) R^z ，

[0068] 其中 R^z 为 H、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基、-OR⁸ 或 -NR¹⁰R¹¹；

[0069] $R^5 \sim R^7$ 各自独立地为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基或羟基，

[0070] R^8 为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基，且 $R^9 \sim R^{11}$ 各自独立地为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基。

[0071] 4. 发明详述

[0072] 定义

[0073] 除非有其他说明，否则本文中所使用的所有技术和科学术语都具有与本领域技术人员所通常了解的相同含义。在本文中所使用的术语具有多个定义的情况下，除非有其他说明，否则该章节中提供的定义优先。

[0074] 如本文中所使用的，“烷”是指仅含有单键的零价烃。在某些实施方案中，所述烷含有直的烃链。在某些实施方案中，所述烷含有支化烃链。在某些实施方案中，所述烷为环状。在某些实施方案中，所述烷含有 1 ~ 10 个碳。在某些实施方案中，所述烷含有 1 ~ 8 个碳。在某些实施方案中，所述烷含有 1 ~ 6 个碳。在某些实施方案中，所述烷含有 1 ~ 3 个碳。在某些实施方案中，所述烷含有 1 ~ 2 个碳。在某些实施方案中，所述烷含有 5 ~ 6 个碳。在某些实施方案中，所述烷是戊烷。在某些实施方案中，所述烷是己烷。在某些实施方案中，所述烷被取代。

[0075] 如本文中所使用的，“烷芳基”是指利用至少一个烷基、烯基或炔基取代的单价芳基。

[0076] 如本文中所使用的，“烷芳氧基”是指式 -OR 的单价基团，其中 R 是烷芳基。

[0077] 如本文中所使用的，“烯基”是指约 2 ~ 约 20 个碳的单价烃链或基团，其中所述链或基团含有一个或多个双键。在某些实施方案中，所述烯基含有约 2 ~ 约 15 个碳。在某些实施方案中，所述烯基含有约 2 ~ 约 10 个碳。在某些实施方案中，所述烯基含有约 2 ~ 约 8 个碳。在某些实施方案中，所述烯基含有约 2 ~ 约 6 个碳。在某些实施方案中，所述烯基含有约 2 ~ 约 3 个碳。在某些实施方案中，所述烯基是烯丙基。在某些实施方案中，所述烯

基含有与另一个不饱和基团共轭的一个或多个双键。在某些实施方案中,所述烯基被取代。

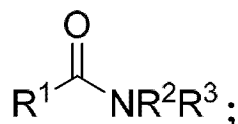
[0078] 如本文中所使用的,“烷氧基”是指 $-OR$, 其中 R 是烷基。

[0079] 如本文中所使用的,“烷基”是指约 1 ~ 约 20 个碳的单价烃链或基团。在某些实施方案中,所述烷基含有约 1 ~ 约 15 个碳。在某些实施方案中,所述烷基含有约 1 ~ 约 10 个碳。在某些实施方案中,所述烷基含有约 1 ~ 约 8 个碳。在某些实施方案中,所述烷基含有约 1 ~ 约 6 个碳。在某些实施方案中,所述烷基含有约 1 ~ 约 3 个碳。在某些实施方案中,所述烷基含有 1 ~ 2 个碳。在某些实施方案中,所述烷基是伯位基团。在某些实施方案中,所述烷基是仲位基团。在某些实施方案中,所述烷基是叔位基团。在某些实施方案中,所述烷基是甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、正丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、叔戊基或异己基。在某些实施方案中,所述烷基是甲基、乙基、正丙基或异丙基。在某些实施方案中,所述烷基是甲基。在某些实施方案中,所述烷基是叔丁基。在某些实施方案中,所述烷基是直烃链。在某些实施方案中,所述烷基是支化烃链。在某些实施方案中,所述烷基是环烷基。在某些实施方案中,所述烷基是取代烷基。

[0080] 如本文中所使用的,“炔基”是指约 2 ~ 约 20 个碳的单价烃链或基团,其中所述链含有一个或多个三键。在某些实施方案中,所述炔基含有约 2 ~ 约 15 个碳。在某些实施方案中,所述炔基含有约 2 ~ 约 10 个碳。在某些实施方案中,所述炔基含有约 2 ~ 约 8 个碳。在某些实施方案中,所述炔基含有约 2 ~ 约 6 个碳。在某些实施方案中,所述炔基含有约 2 ~ 约 3 个碳。在某些实施方案中,所述炔基是炔丙基。在某些实施方案中,所述炔基含有与另一个不饱和基团共轭的一个或多个三键。在某些实施方案中,所述炔基是取代的炔基。

[0081] 如本文中所使用的,“酰胺”是指具有下式的化合物:

[0082]



[0083] 其中 $R^1 \sim R^3$ 各自独立地为氢或任选取代的烃基。在某些实施方案中, R^1 是氢。在某些实施方案中, R^1 是烃基。在某些实施方案中, R^2 是氢。在某些实施方案中, R^2 和 R^3 是烃基。在某些实施方案中,酰胺是 N,N -二甲基甲酰胺。

[0084] 如本文中所使用的,“芳烷基”是指利用至少一个芳基取代的单价烷基、烯基或炔基。

[0085] 如本文中所使用的,“芳基”是指含有 6 ~ 约 30 个碳的单价单环或多环芳族基团。在某些实施方案中,所述芳基是单环的。在某些实施方案中,所述芳基含有约 6 ~ 约 15 个碳。在某些实施方案中,所述芳基含有约 6 ~ 约 10 个碳。在某些实施方案中,所述芳基是苄基、苯基或萘基。在某些实施方案中,所述芳基是苯基。在某些实施方案中,所述芳基被取代。

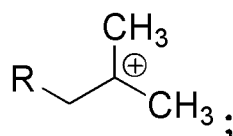
[0086] 如本文中所使用的,“芳氧基”是指具有式 $-OR$ 的单价基团,其中 R 是芳基。

[0087] 如本文中所使用的,“双引发-转移剂”是指能够在引发-转移剂的两个分开的位点处引发并增长的引发-转移剂。在某些实施方案中,在两个位点处同时或几乎同时发生引发和增长。

[0088] 如本文中所使用的,“碳阳离子封端的聚烯烃”是指含有至少一个碳阳离子端基的

聚烯烃。实例包括但不限于具有下式的化合物：

[0089]



[0090] 其中 R 是聚烯烃基团。

[0091] 如本文中所使用的，“链端浓度”是指碳阳离子端基和休眠端基的摩尔浓度的总和。当使用单官能引发剂时，链端浓度约等于引发剂的浓度。对于多官能引发剂，当引发剂的官能度等于 x 时，则链端浓度约等于引发剂浓度的 x 倍。

[0092] 如本文中所使用的，“共离子盐”是指任选地添加至在准活性碳阳离子聚合条件下实施的反应中以防止增长的碳正离子和反荷离子对的解离的离子盐。

[0093] 如本文中所使用的，“共离子盐前体”是指任选地添加至在准活性碳阳离子聚合条件下实施的反应中的离子盐，其中所述离子盐通过与路易斯酸进行的原位反应而产生与增长的链端相同的反荷阴离子。

[0094] 如本文中所使用的，“稀释剂”是指液体稀释试剂或化合物。稀释剂可以为单种化合物或两种或多种化合物或试剂的混合物。稀释剂可完全溶解或部分溶解反应组分。

[0095] 如本文中所使用的，“给电子体”是指能够向另一个分子提供电子对的分子。

[0096] 如本文中所使用的，“卤素”是卤族元素。在某些实施方案中，卤素是 F、Cl、Br 或 I。在某些实施方案中，卤素是 F。在某些实施方案中，卤素是 Cl。在某些实施方案中，卤素是 Br。在某些实施方案中，卤素是 I。

[0097] 如本文中所使用的，“杂芳基”是指含有约 5～约 15 个环原子的单价的单环或多环芳环体系，其中至少一个环原子是杂原子。在某些实施方案中，所述杂芳基含有 5～约 10 个环原子。在某些实施方案中，所述杂芳基含有 5 或 6 个环原子。在某些实施方案中，所述杂芳基是单环的。在某些实施方案中，所述杂原子是 N、O 或 S。在某些实施方案中，所述杂芳基含有一个杂原子。在某些实施方案中，所述杂芳基含有 1～3 个 N 原子。在某些实施方案中，所述杂芳基含有一个 O 或 S 原子和一个或两个 N 原子。在某些实施方案中，所述杂芳基是呋喃基、咪唑基、噻唑基、四唑基、噻吩基、吡啶基、吡咯基、噻唑基、异噻唑基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、喹啉基或异喹啉基。在某些实施方案中，所述杂芳基是呋喃基。在某些实施方案中，所述杂芳基被取代。

[0098] 如本文中所使用的，“杂芳氧基”是指具有式 -OR 的单价基团，其中 R 是杂芳基。

[0099] 如本文中所使用的，“烃基”是指含有碳和氢原子的单价、线状、支化或环状基团，且在特定的实施方案中，所述烃基被取代。在某些实施方案中，所述烃基为烷基、烯基、炔基、芳基、烷芳基或芳烷基，其中各种任选地被取代。在某些实施方案中，所述烃基被取代。在某些实施方案中，所述烃基未被取代。

[0100] 如本文中所使用的，“杂环基”是指含有约 3～30 个环原子的单价的单环或多环非芳环体系，其中至少一个环原子是杂原子。在某些实施方案中，所述杂环基含有 5～约 10 个环原子。在某些实施方案中，所述杂环基含有 5 个或 6 个环原子。在某些实施方案中，所述杂原子是 N、O 或 S。在某些实施方案中，所述杂环基是单环的。

[0101] 如本文中所使用的，“引发-转移剂”是指充当引发剂和链转移剂两者的化合物。

[0102] 如本文中所使用的,“引发剂”是指提供碳阳离子的化合物。

[0103] 如本文中所使用的,“离子化的聚烯烃”是指含有至少一个碳正离子的聚烯烃。在某些实施方案中,所述离子化的聚烯烃是已经被离子化成阳离子聚烯烃的叔-卤化物封端的聚烯烃。在某些实施方案中,离子化的聚烯烃是准活性碳阳离子聚烯烃。在某些实施方案中,离子化的聚烯烃是已经被离子化成离子化的聚烯烃或准活性聚烯烃的亚乙烯基封端的聚烯烃。在某些实施方案中,离子化的聚烯烃是含有已经被离子化成准活性碳阳离子聚烯烃或阳离子聚烯烃的烯烃的聚烯烃。在某些实施方案中,所述离子化的聚烯烃得自引发-转移剂。

[0104] 如本文中所使用的,“路易斯酸”是指能够接受一对电子的化学个体。

[0105] 如本文中所使用的,“单官能引发剂”是指提供相对于引发剂为约一化学计量当量的碳阳离子的引发剂。当使用单官能引发剂时,所述链端浓度为约等于引发剂的浓度。

[0106] 如本文中所使用的,“单体”是指能够与碳阳离子结合而形成另一个碳阳离子的烯烃。

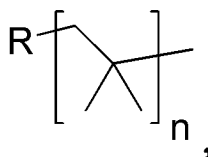
[0107] 如本文中所使用的,“多官能引发剂”是指提供相对于引发剂为约 x 化学计量当量的碳阳离子的引发剂,其中 x 代表引发剂的官能度。当使用多官能引发剂时,当引发剂的官能度等于 x 时,则链端浓度等于引发剂浓度的 x 倍。在某些实施方案中, x 是 2, 且引发剂是双官能引发剂。

[0108] 如本文中所使用的,“硝基烷”是指 RNO_2 , 其中 R 是烷基。在某些实施方案中, R 是烷基。

[0109] 如本文中所使用的,“多官能碳阳离子引发剂残基”是指具有式 $(-\text{CR}_a\text{R}_b)_r\text{R}_c$ 的多价即二价或更高价的基团,其中 R_a 和 R_b 各自独立地为氢、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基,条件是 R_a 和 R_b 中的至少一个不是氢,且 R_c 是具有化合价 r 的脂族或芳族单价或多价基团,其中 r 是 1 ~ 4 的整数。在某些实施方案中, R_c 是烷基。在某些实施方案中, R_c 是芳基。在某些实施方案中, R_c 是烷基。在某些实施方案中, R_c 是苯基。在某些实施方案中, r 是 1。在某些实施方案中, r 是 2。在某些实施方案中, r 是 3。在某些实施方案中, r 是 4。在某些实施方案中,多官能碳阳离子引发剂残基得自本文中所述的引发剂。

[0110] 如本文中所使用的,“聚异丁基基团”是指包含至少 2 个异丁烯单体单元的单价聚烯烃基团。在某些实施方案中,所述聚异丁基基团是

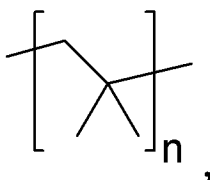
[0111]



[0112] 其中 R 是 H 或 1 ~ 约 10 个碳原子的烷基,且 n 是约 10 ~ 约 2000 的整数。在另外的实施方案中, n 为约 10 ~ 约 1000。在另外的实施方案中, n 为约 10 ~ 约 500。在另外的实施方案中, n 为约 10 ~ 约 250。在另外的实施方案中, n 为约 10 ~ 约 100。在另外的实施方案中, n 为约 10 ~ 约 50。

[0113] 如本文中所使用的,“聚异丁烯基团”是指包含至少 2 个异丁烯单体单元的二价聚烯烃基团。在某些实施方案中,所述聚异丁烯基团是

[0114]



[0115] 其中 n 为约 10 ~ 约 2000 的整数。在另外的实施方案中, n 为约 10 ~ 约 1000。在另外的实施方案中, n 为约 10 ~ 约 500。在另外的实施方案中, n 为约 10 ~ 约 250。在另外的实施方案中, n 为约 10 ~ 约 100。在另外的实施方案中, n 为约 10 ~ 约 50。

[0116] 如本文中所使用的,“聚烯烃”是指包含至少两个烯烃单体单元的聚合物。在某些实施方案中,所述聚烯烃具有约 300 ~ 超过百万 g/mol 的分子量。在某些实施方案中,所述聚烯烃具有约 200 ~ 10000g/mol 的分子量。在某些实施方案中,所述聚烯烃具有约 100000 ~ 1000000g/mol 的分子量。在某些实施方案中,所述聚烯烃具有超过 200g/mol 的分子量。在某些实施方案中,所述聚烯烃具有超过 400g/mol 的分子量。在某些实施方案中,所述聚烯烃具有超过 600g/mol 的分子量。在某些实施方案中,所述聚烯烃具有超过 800g/mol 的分子量。在某些实施方案中,所述聚烯烃具有超过 1000g/mol 的分子量。在某些实施方案中,所述聚烯烃具有超过 5000g/mol 的分子量。在某些实施方案中,所述聚烯烃具有超过 10000g/mol 的分子量。在某些实施方案中,所述聚烯烃具有超过 100000g/mol 的分子量。在某些实施方案中,所述聚烯烃具有超过 500000g/mol 的分子量。在某些实施方案中,所述聚烯烃具有超过 1000000g/mol 的分子量。在某些实施方案中,所述聚烯烃得自单官能引发剂、双官能引发剂、或多官能引发剂。在某些实施方案中,所述聚烯烃是聚异丁烯。

[0117] 如本文中所使用的,“聚烯烃基团”是指聚烯烃取代基。在某些实施方案中,所述聚烯烃基团是聚异丁基基团或聚异丁烯基团。

[0118] 如本文中所使用的,“准活性碳阳离子聚烯烃”是指在准活性碳阳离子聚合条件下已经形成的碳阳离子聚烯烃。

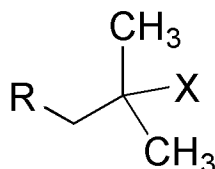
[0119] 如本文中所使用的,“准活性碳阳离子聚合条件”是使得进行准活性聚合的条件,其为在不可逆链终止最少且链转移最少的条件下进行的聚合。通过引发进行准活性聚合且随后发生增长,其中增长(活性)物质与非增长(非活性)聚合物链平衡。

[0120] 如本文中所使用的,“取代的”是指存在一个或多个取代基。在某些实施方案中,仅存在一个取代基。

[0121] 如本文中所使用的,“遥爪聚合物”是指具有官能化端基的聚烯烃。

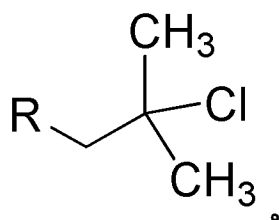
[0122] 如本文中所使用的,“叔-卤化物封端的聚烯烃”是指含有至少一个叔-卤化物端基的聚烯烃。在某些实施方案中,所述叔-卤化物封端的聚烯烃具有下式:

[0123]



[0124] 其中 R 是聚烯烃基团且 X 是卤素。在某些实施方案中,所述叔-卤化物封端的聚烯烃具有下式:

[0125]



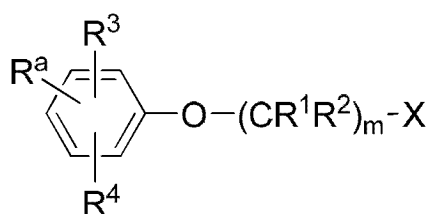
[0126] 如本文中所使用的,“三引发-转移剂”是指能够在引发-转移剂的三个不同位点处进行引发和增长的引发-转移剂。在某些实施方案中,在三个位点处同时或几乎同时发生引发和增长。

[0127] 4.2 方法

[0128] 4.2.1 制备遥爪聚合物的方法

[0129] 在某些实施方案中,本文提供制备式 I 的遥爪聚合物的方法:

[0130]



I;

[0131] 其中 R^a 是聚烯烃基团;

[0132] R^1 和 R^2 在各个 $-(\text{CR}^1\text{R}^2)$ 单元中各自独立地为 H 或烷基;

[0133] 且 m 为 0 ~ 20 的整数;其中

[0134] 如果 m 为 0,

[0135] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为烷基,且

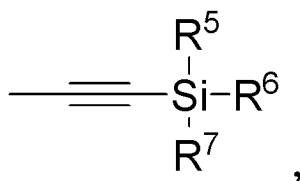
[0136] X 为 H;

[0137] 如果 m 为 1,

[0138] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基、或烷氧基,且

[0139] X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基或

[0140]



[0141] 其中 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 各自独立地为烷基或芳基;

[0142] 如果 m 为 2,则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基或烷氧基,且

[0143] X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、-F、-Cl、-Br、-I、-

At、-CN、-NC、-NCO、-OCN、-NCS、-SCN、-OC(O) R^8 、-C(O)OR 9 、-C(O)NR 10 R 11 或 $\text{---A}-\begin{array}{c} \text{R}^5 \\ | \\ \text{Si}-\text{R}^6 \\ | \\ \text{R}^7 \end{array}$;

[0144] 其中 A 是 $\text{---}\text{Si}\text{---}$ 或不存在,

[0145] $R^5 \sim R^7$ 各自独立地为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、羟基、 $-NR^{10}R^{11}$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 或 $-At$ ，

[0146] R^8 为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基，且 $R^9 \sim R^{11}$ 各自独立地为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基，

[0147] 或，当 $-O-(CR^1R^2)_m-X$ 与 R^4 相邻时，则 X 和 R^4 与连接到 X 和 R^4 的原子一起可形成环；

[0148] 且如果 m 为 3 $\sim$ 20，

[0149] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基或烷氧基，且

[0150] X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、烷芳氧基、 $-OH$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-At$ 、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-NCO$ 、 $-OCN$ 、 $-NCS$ 、 $-SCN$ 、 $-OC(O)R^8$ 、 $-C(O)$

OR^9 、 $-C(O)NR^{10}R^{11}$ 、 $-A-\overset{\overset{R^5}{|}}{\underset{\underset{R^7}{|}}{Si}}-R^6$ 或 $-NR^XR^Y$ ；

[0151] 其中 A 是 $\text{---}\equiv\text{---}$ 或不存在，

[0152] R^X 和 R^Y 各自独立地为 H、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基、 $C(O)R^Z$ ，

[0153] 其中 R^Z 为 H、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基、 $-OR^8$ 或 $-NR^{10}R^{11}$ ；

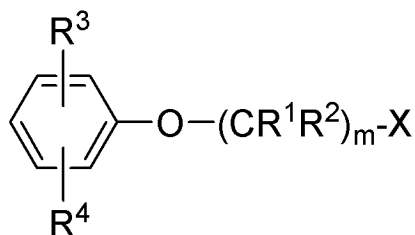
[0154] $R^5 \sim R^7$ 各自独立地为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、羟基、 $-NR^{10}R^{11}$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 或 $-At$ ，

[0155] R^8 为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基，且 $R^9 \sim R^{11}$ 各自独立地为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基；所述方法包括：

[0156] (a) 产生准活性碳阳离子聚烯烃；和

[0157] (b) 在准活性碳阳离子聚合条件下在路易斯酸或路易斯酸的混合物存在下将源自步骤 (a) 的所述准活性碳阳离子聚烯烃与一种或多种式 II 的化合物进行反应：

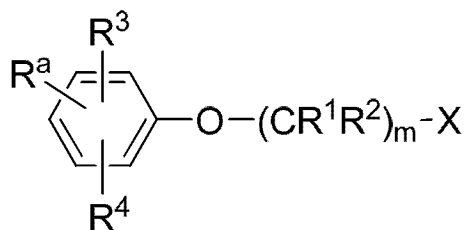
[0158]



II.

[0159] 在某些实施方案中，本文提供制备式 I 的遥爪聚合物的方法：

[0160]

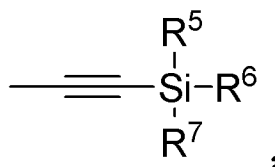


I;

[0161] 其中：

[0162] R^a 是聚烯烃基团；[0163] R^1 和 R^2 在各个 $-(\text{CR}^1\text{R}^2)$ 单元中各自独立地为 H 或烷基；[0164] 且 m 为 0 ~ 20 的整数；其中[0165] 如果 m 为 0，[0166] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为烷基，且[0167] X 为 H；[0168] 如果 m 为 1，[0169] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基或烷氧基，且[0170] X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基或

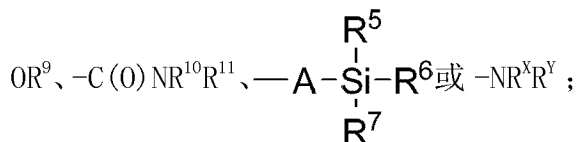
[0171]

[0172] 其中 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 各自独立地为烷基或芳基；[0173] 如果 m 为 2 或 3，[0174] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基或烷氧基，且[0175] X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、-F、-Cl、-Br、-I、-

At、-CN、-NC、-NCO、-OCN、-NCS、-SCN、-OC(O) R^8 、-C(O)OR 9 、-C(O)NR 10 R 11 或 $\text{---A} - \begin{array}{c} \text{R}^5 \\ | \\ \text{Si} - \text{R}^6 \\ | \\ \text{R}^7 \end{array}$ ，

[0176] 其中 A 是 $\text{---} \equiv \text{---}$ 或不存在，[0177] $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 各自独立地为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基或羟基、-NR 10 R 11 、-F、-Cl、-Br、-I 或 -At，[0178] R^8 为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基，且 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ 各自独立地为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基，[0179] 或，当 $-(\text{CR}^1\text{R}^2)_m - \text{X}$ 与 R^4 相邻时，则 X 和 R^4 与连接到 X 和 R^4 的原子一起可形成环；[0180] 且如果 m 为 4 ~ 20，[0181] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基或烷氧基，且[0182] X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧

基、烷芳氧基、-OH、-F、-Cl、-Br、-I、-At、-CN、-NC、-NCO、-OCN、-NCS、-SCN、-OC(O)R⁸、-C(O)



[0183] 其中 A 是—≡—或不存在,

[0184] R^x 和 R^y 各自独立地为 H、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基、C(O)R^z,

[0185] 其中 R^z 为 H、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基、-OR⁸ 或 -NR¹⁰R¹¹;

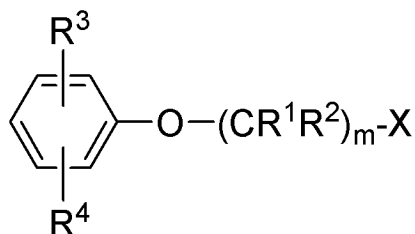
[0186] R⁵ ~ R⁷ 各自独立地为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基或羟基、-NR¹⁰R¹¹、-F、-Cl、-Br、-I 或 -At,

[0187] R⁸ 为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基,且 R⁹ ~ R¹¹ 各自独立地为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基;所述方法包括:

[0188] (a) 产生准活性碳阳离子聚烯烃;和

[0189] (b) 在准活性碳阳离子聚合条件下在路易斯酸或路易斯酸的混合物存在下将源自步骤 (a) 的所述准活性碳阳离子聚烯烃与一种或多种式 II 的化合物进行反应:

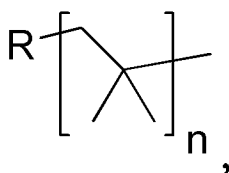
[0190]



II.

[0191] 在另外的实施方案中, R^a 是聚异丁基基团。在还另外的实施方案中, 所述聚异丁基基团是

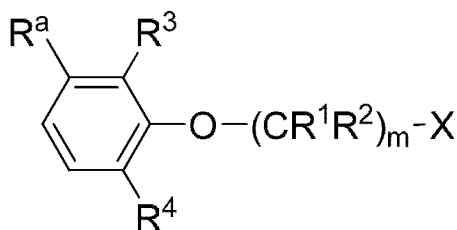
[0192]



[0193] 其中 R 是 H 或 1 ~ 约 10 个碳的烷基, 且 n 是约 10 ~ 约 2000 的整数。在一个实施方案中, n 为约 10 ~ 约 1000。在一个实施方案中, n 为约 10 ~ 约 500。在一个实施方案中, n 为约 10 ~ 约 250。在一个实施方案中, n 为约 10 ~ 约 100。在一个实施方案中, n 为约 10 ~ 约 50。

[0194] 在另外的实施方案中, 式 I 的化合物是:

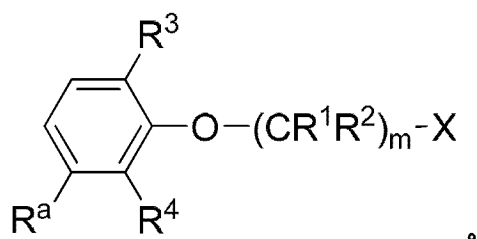
[0195]



。

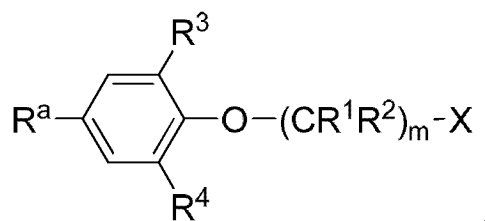
[0196] 在另外的实施方案中,式 I 的化合物是:

[0197]



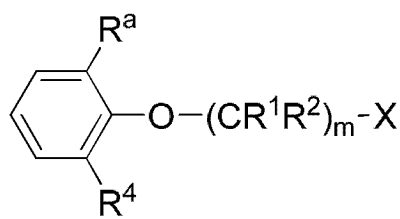
[0198] 在另外的实施方案中,式 I 的化合物是:

[0199]



[0200] 在另外的实施方案中,式 I 的化合物是:

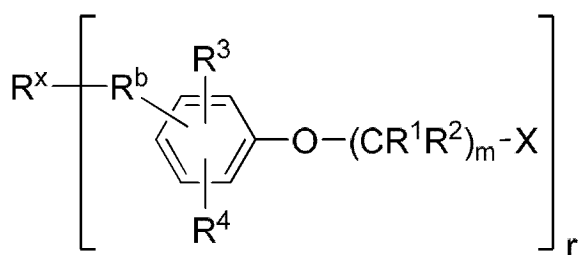
[0201]



[0202] 在另外的实施方案中,在单官能、双官能或多官能引发剂存在下实施所述方法。

[0203] 在另外的实施方案中,式 I 的化合物是

[0204]



[0205] 其中 R^b 是聚异丁烯基团;

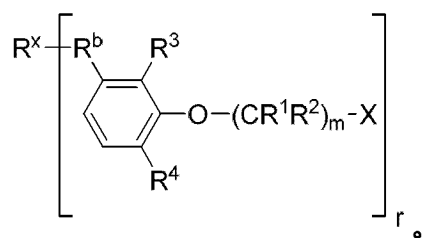
[0206] R^x 是多官能碳阳离子引发剂残基;

[0207] 且 r 是 1 ~ 4 的整数。

[0208] 在还另外的实施方案中, m 为 4 ~ 20。在还另外的实施方案中, m 为 6 ~ 20。在还另外的实施方案中, r 是 1。在还另外的实施方案中, r 是 2。在还另外的实施方案中, r 是 3。在还另外的实施方案中, r 是 4。

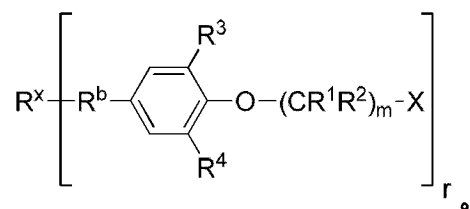
[0209] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0210]



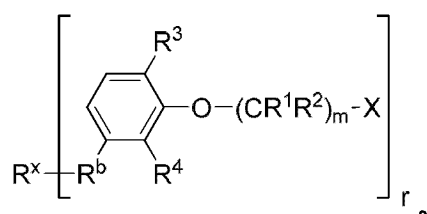
[0211] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0212]



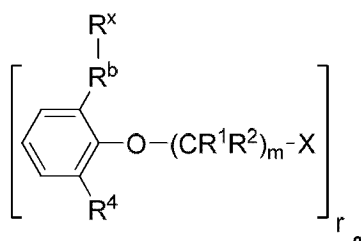
[0213] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0214]



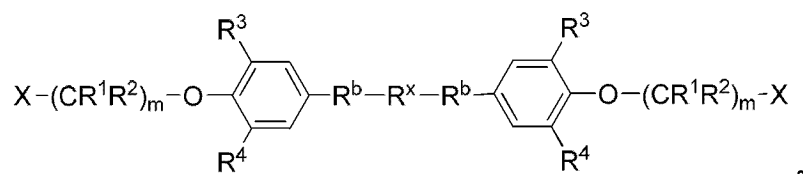
[0215] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0216]



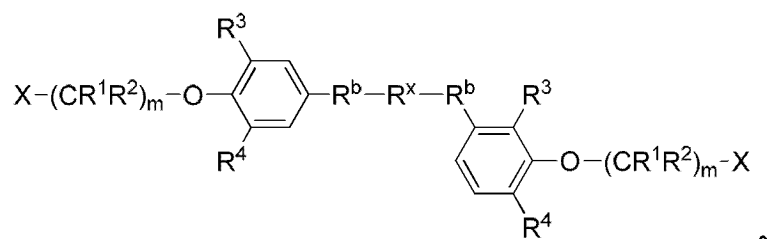
[0217] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0218]



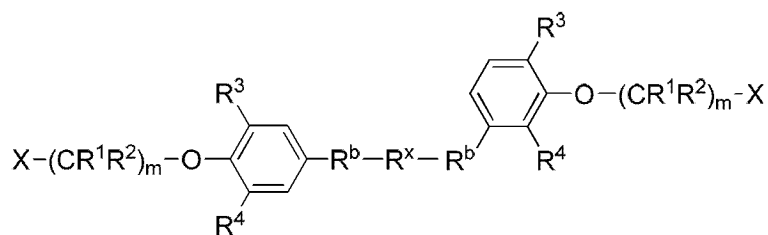
[0219] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0220]



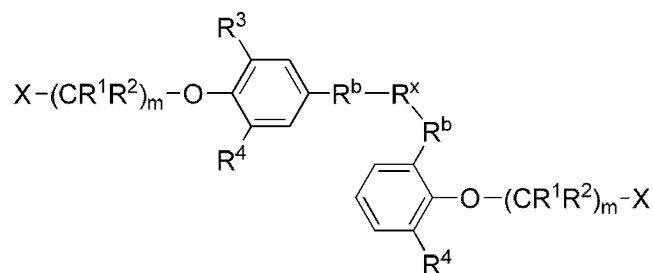
[0221] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0222]



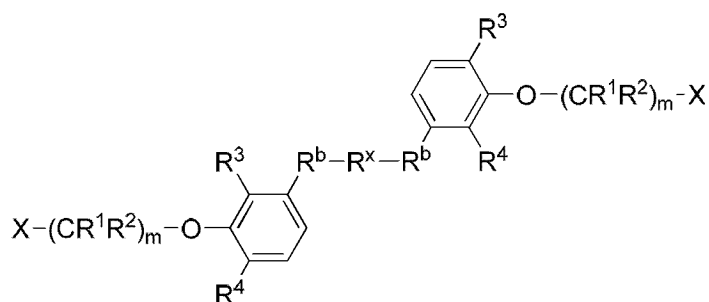
[0223] 在某些实施方案中, 式 I 的化合物是

[0224]



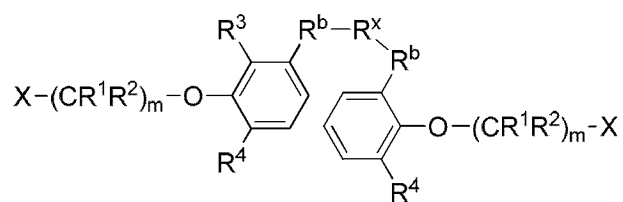
[0225] 在某些实施方案中, 式 I 的化合物是

[0226]



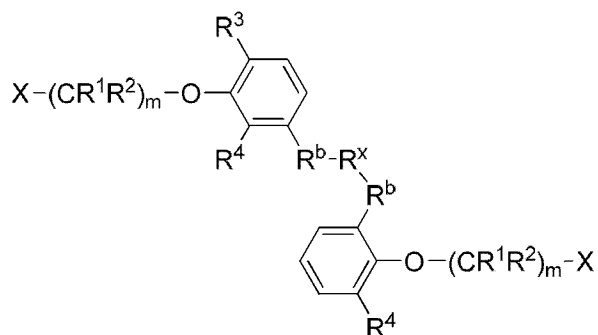
[0227] 在某些实施方案中, 式 I 的化合物是

[0228]



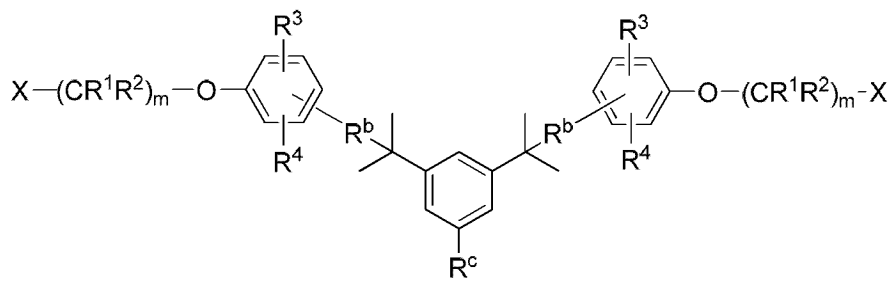
[0229] 在某些实施方案中, 式 I 的化合物是

[0230]

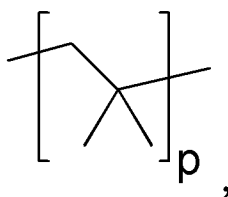


[0231] 在另外的实施方案中, 式 I 的化合物是

[0232]

[0233] 其中 R^b 是聚异丁烯基团；[0234] 且 R^c 是 H 或烷基。[0235] 在还另外的实施方案中, R^b 是

[0236]

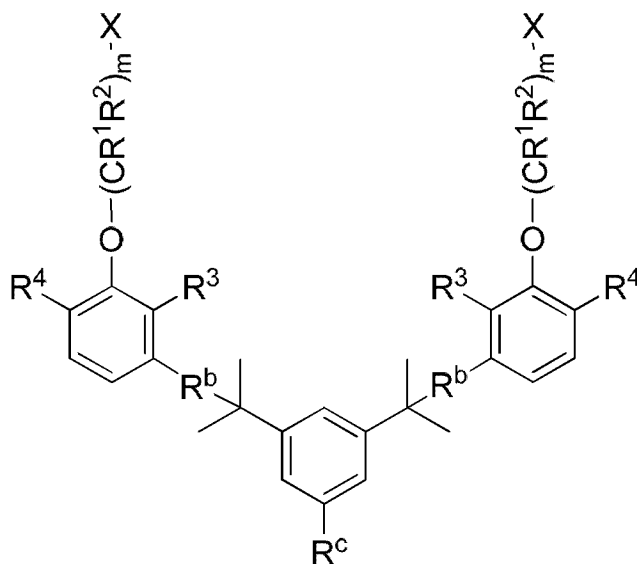


[0237] 其中 p 为约 10 ~ 约 2000 的整数。在另外的实施方案中, p 为约 10 ~ 约 1000。在另外的实施方案中, p 为约 10 ~ 约 500。在另外的实施方案中, p 为约 10 ~ 约 250。在另外的实施方案中, p 为约 10 ~ 约 100。在另外的实施方案中, p 为约 10 ~ 约 50。

[0238] 在还另外的实施方案中, R^c 是 1 ~ 约 10 个碳的烷基。在一个实施方案中, R^c 是 1 ~ 约 6 个碳的烷基。在一个实施方案中, R^c 是 1 ~ 约 4 个碳的烷基。在一个实施方案中, R^c 是叔丁基。

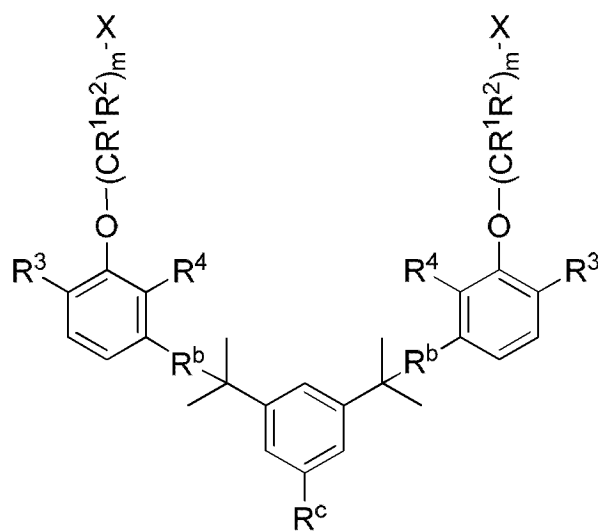
[0239] 在还另外的实施方案中, 式 I 的化合物是

[0240]



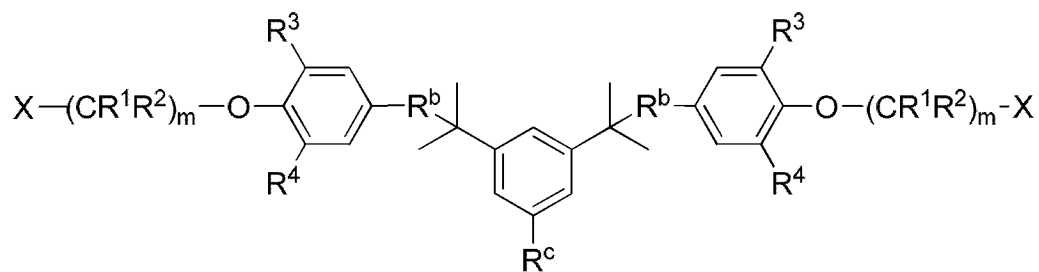
[0241] 在还另外的实施方案中, 式 I 的化合物是

[0242]



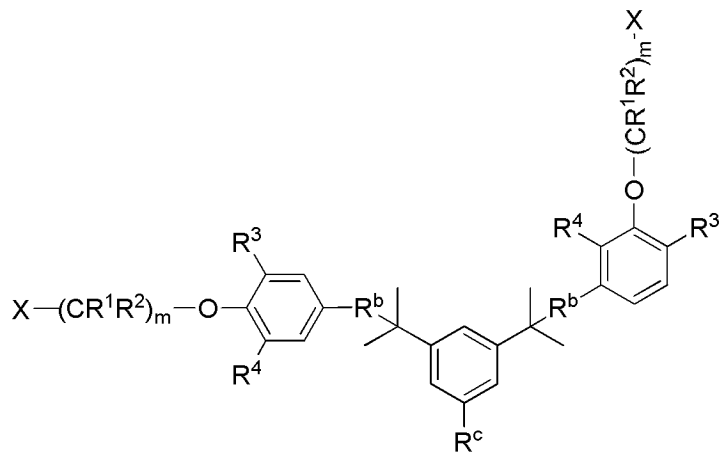
[0243] 在还另外的实施方案中,式 I 的化合物是

[0244]



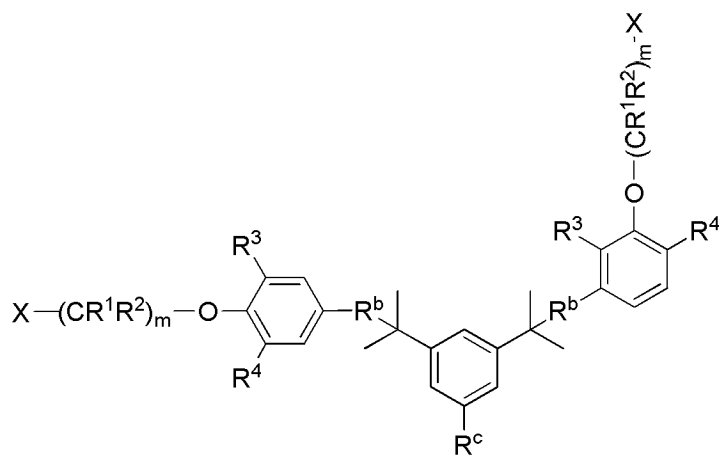
[0245] 在还另外的实施方案中,式 I 的化合物是

[0246]



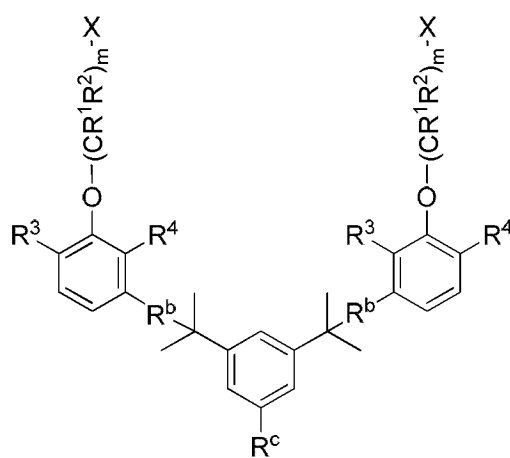
[0247] 在还另外的实施方案中,式 I 的化合物是

[0248]



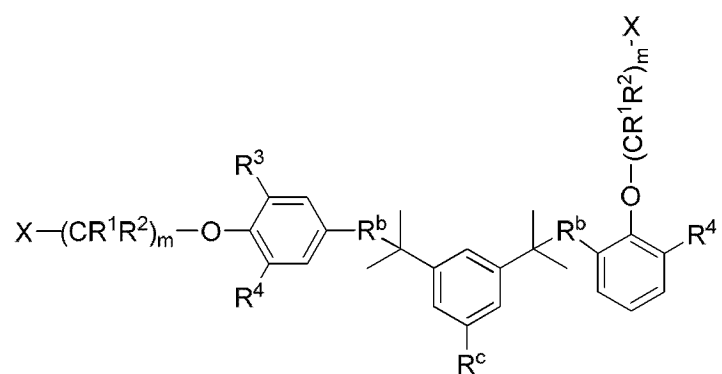
[0249] 在还另外的实施方案中,式 I 的化合物是

[0250]



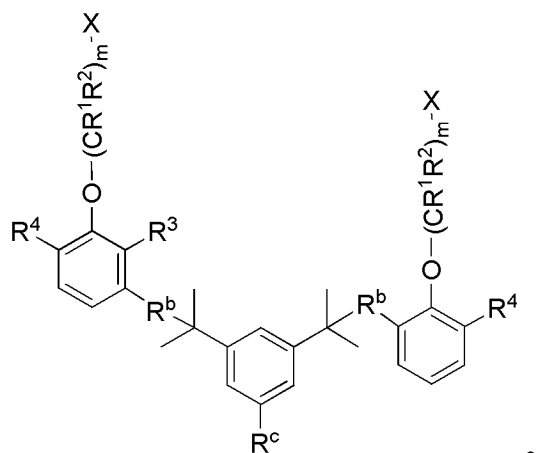
[0251] 在还另外的实施方案中,式 I 的化合物是

[0252]



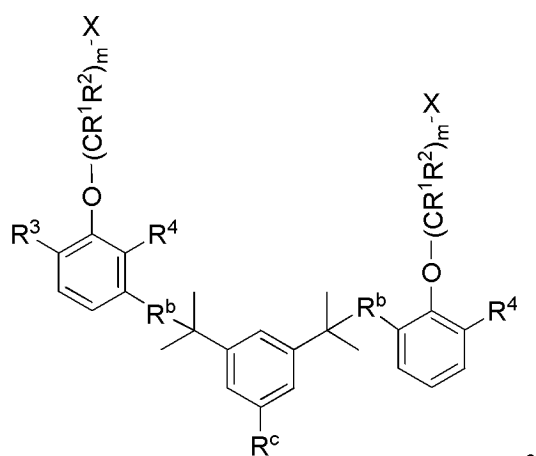
[0253] 在还另外的实施方案中,式 I 的化合物是

[0254]



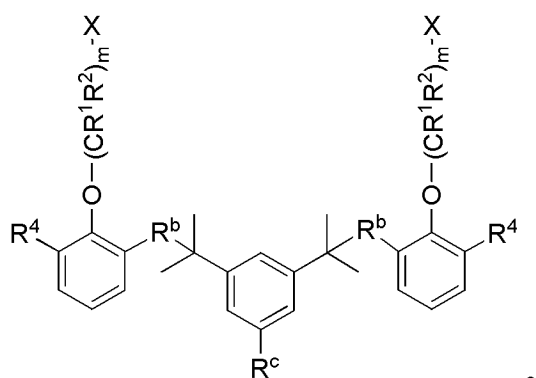
[0255] 在还另外的实施方案中,式 I 的化合物是

[0256]



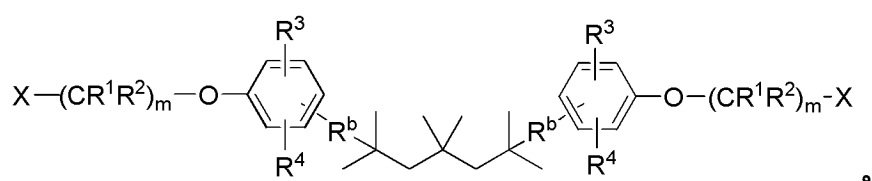
[0257] 在还另外的实施方案中,式 I 的化合物是

[0258]



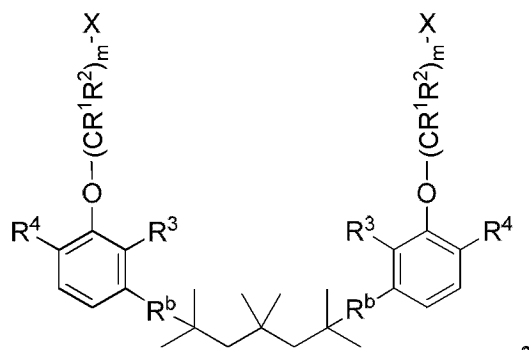
[0259] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0260]



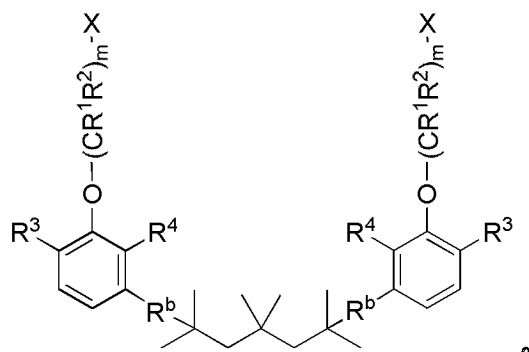
[0261] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0262]



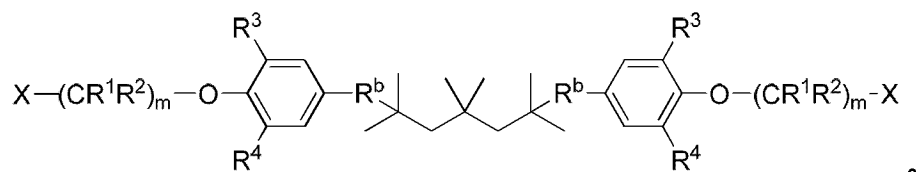
[0263] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0264]



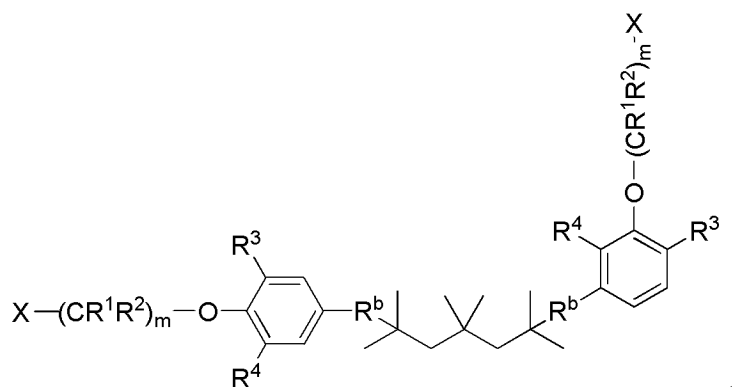
[0265] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0266]



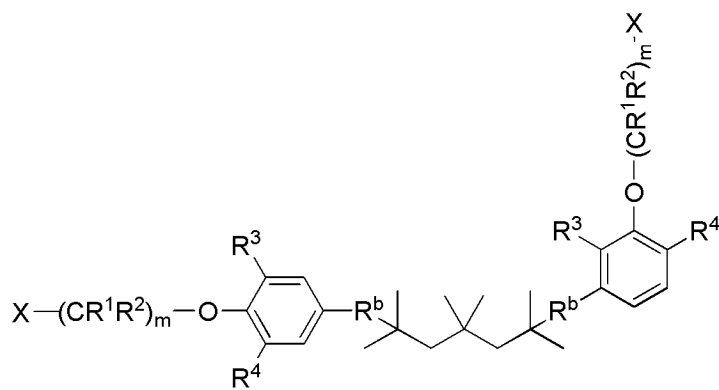
[0267] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0268]



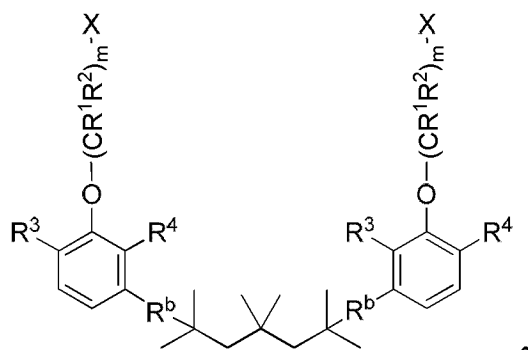
[0269] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0270]



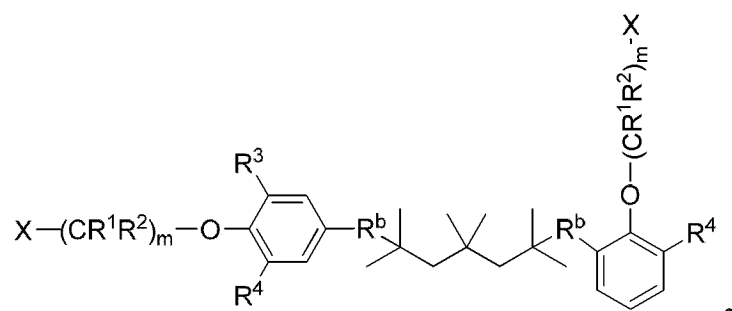
[0271] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0272]



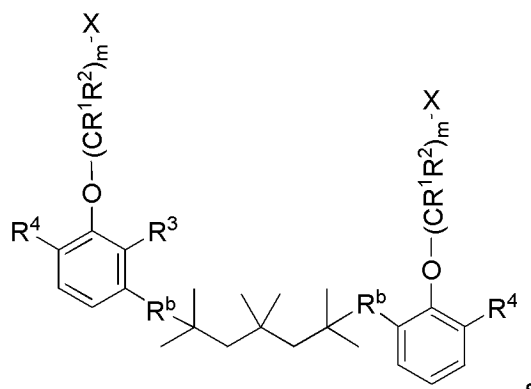
[0273] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0274]



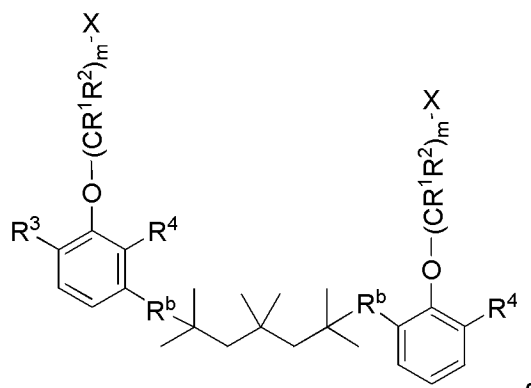
[0275] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0276]



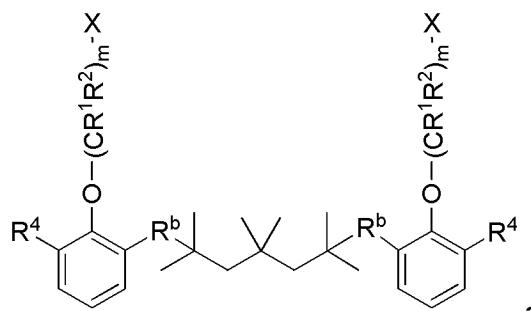
[0277] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0278]



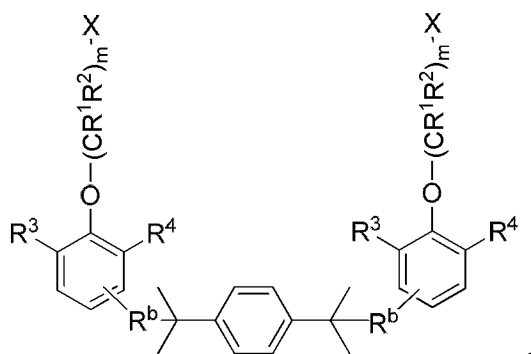
[0279] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0280]



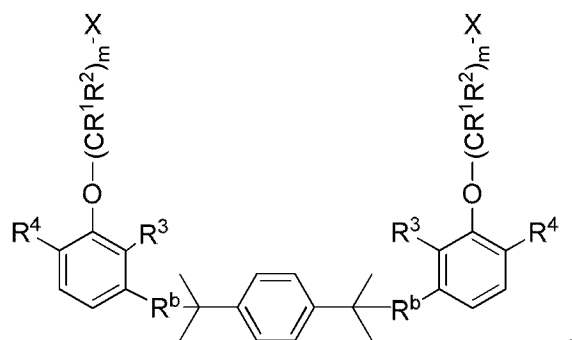
[0281] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0282]



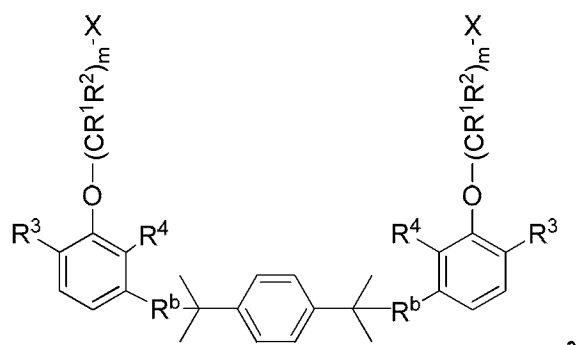
[0283] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0284]



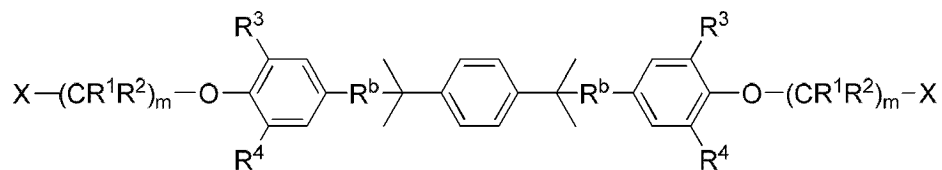
[0285] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0286]



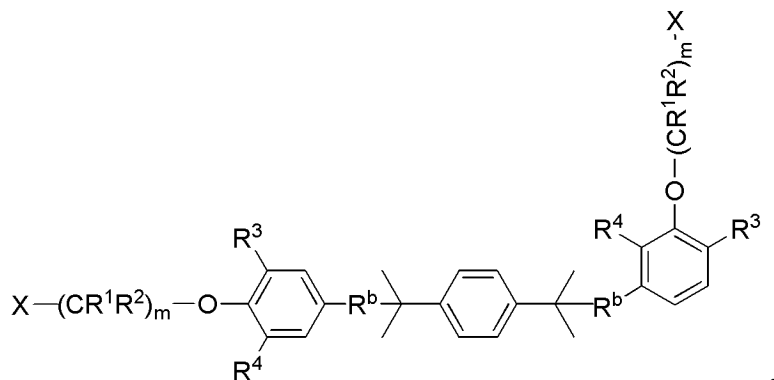
[0287] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0288]



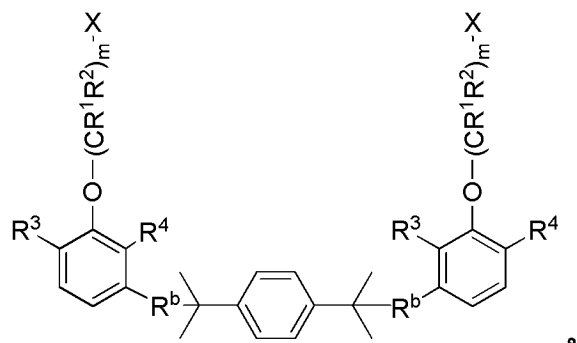
[0289] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0290]



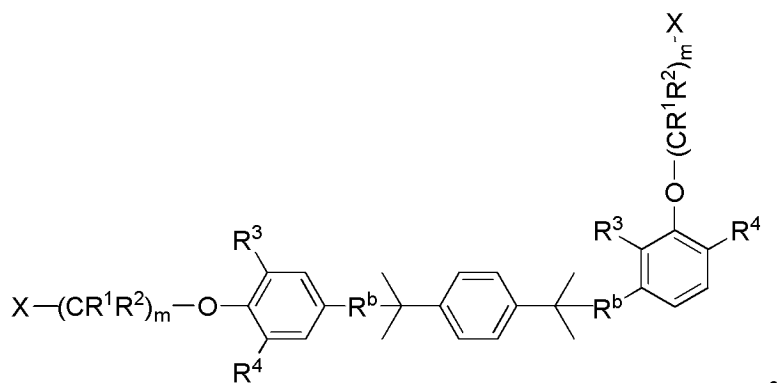
[0291] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0292]



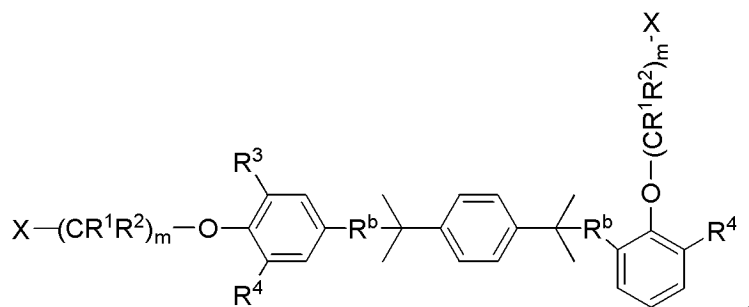
[0293] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0294]



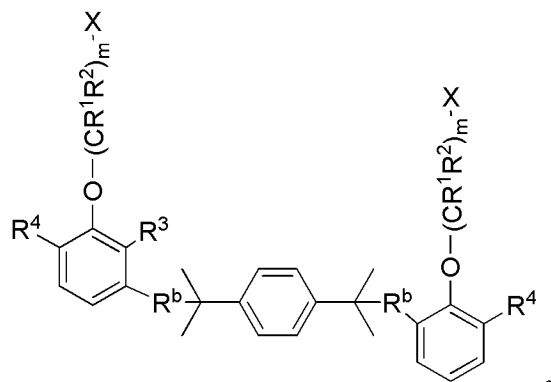
[0295] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0296]



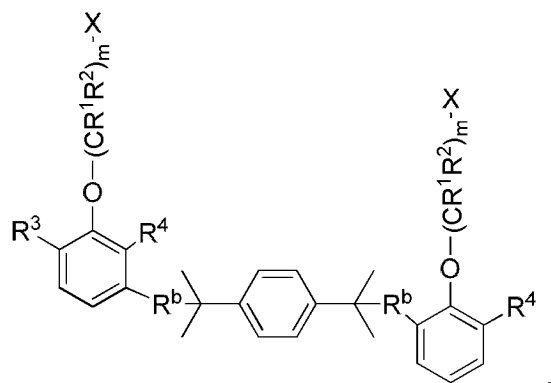
[0297] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0298]



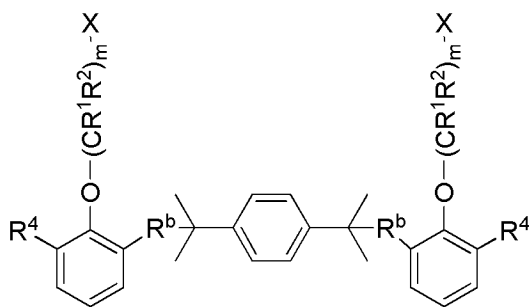
[0299] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0300]



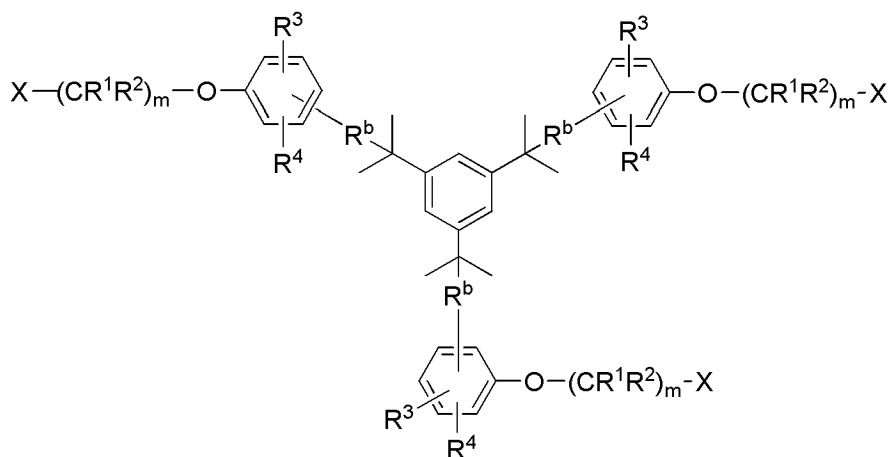
[0301] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0302]



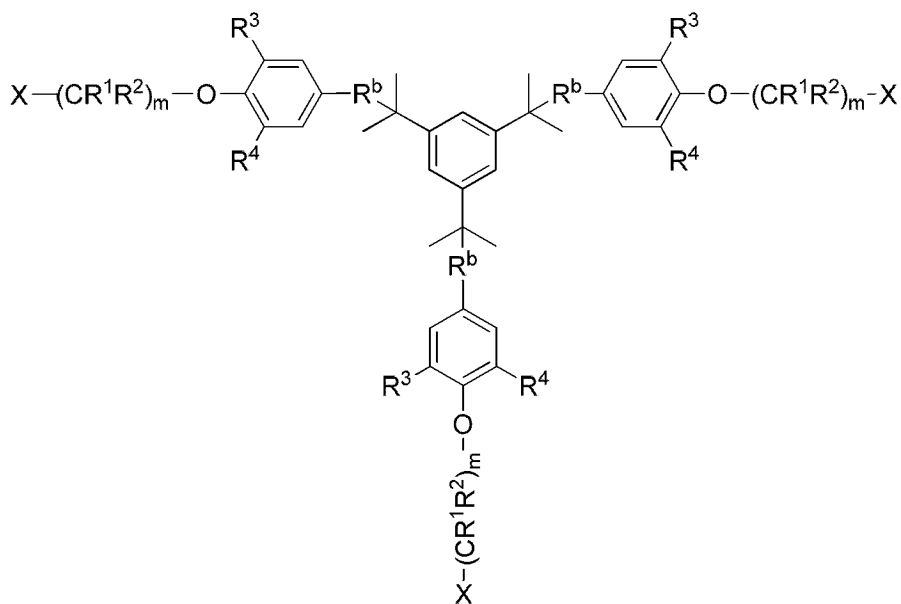
[0303] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0304]



[0305] 在某些实施方案中,式 I 的化合物是

[0306]



[0307] 在某些实施方案中,关于式 I 或 II 的化合物, R^1 和 R^2 两者都是 H。

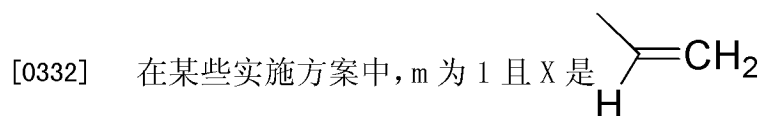
[0308] 在某些实施方案中,在各个 $-(CR^1R^2)$ 单元中 R^1 和 R^2 各自独立地为 1 ~ 约 6 个碳的烷基或氢。

[0309] 在某些实施方案中,在各个 $-(CR^1R^2)$ 单元中 R^1 和 R^2 各自独立地为甲基或氢。

[0310] 在某些实施方案中, R^3 和 R^4 相同。

[0311] 在某些实施方案中, m 为 1 ~ 20 且 R^3 和 R^4 为氢。

- [0312] 在某些实施方案中, m 为 1 ~ 20 且 R^3 和 R^4 各自独立地为 1 ~ 约 6 个碳的烷氧基。
- [0313] 在某些实施方案中, m 为 1 ~ 20 且 R^3 和 R^4 各自独立地为 1 ~ 约 3 个碳的烷氧基。
- [0314] 在某些实施方案中, m 为 1 ~ 20 且 R^3 和 R^4 各自独立地为 1 ~ 约 6 个碳的烷基或 1 ~ 约 6 个碳的烷氧基。
- [0315] 在某些实施方案中, R^3 和 R^4 各自独立地为 1 ~ 约 6 个碳的烷基。在某些实施方案中, R^3 和 R^4 各自独立地为 1 ~ 约 3 个碳的烷基。
- [0316] 在某些实施方案中, m 为 1 ~ 20 且 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、1 ~ 约 6 个碳的烷基、或 1 ~ 约 6 个碳的烷氧基。
- [0317] 在某些实施方案中, m 为 1 ~ 20 且 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、1 ~ 约 3 个碳的烷基、或 1 ~ 约 3 个碳的烷氧基。
- [0318] 在某些实施方案中, R^3 和 R^4 各自独立地为叔丁基。
- [0319] 在某些实施方案中, m 为 0。
- [0320] 在某些实施方案中, m 为 1。
- [0321] 在某些实施方案中, m 为 2。
- [0322] 在某些实施方案中, m 为 2 或 3。
- [0323] 在某些实施方案中, m 为 3 ~ 20。
- [0324] 在某些实施方案中, m 为 4 ~ 20。
- [0325] 在某些实施方案中, m 为 0 ~ 10。
- [0326] 在某些实施方案中, m 为 0 ~ 3。
- [0327] 在某些实施方案中, m 为 0 且 R^3 和 R^4 为 1 ~ 约 6 个碳的烷基。
- [0328] 在某些实施方案中, m 为 0 且 R^3 和 R^4 为 1 ~ 约 3 个碳的烷基。
- [0329] 在某些实施方案中, m 为 1 且 X 为 H、烷基或烯基。
- [0330] 在某些实施方案中, m 为 1 且 X 为 H、1 ~ 约 6 个碳的烷基、或 2 ~ 约 6 个碳的烯基。
- [0331] 在某些实施方案中, m 为 1 且 X 是 H。

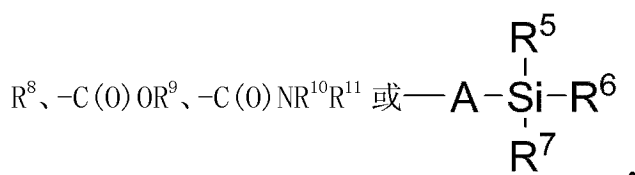


- [0333] 在某些实施方案中, m 为 1 且 X 是甲基。在某些实施方案中, m 为 1 且 X 是

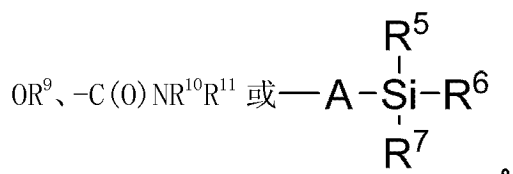


实施方案中, $R^5 \sim R^7$ 中的至少一个是苯基。在还另外的实施方案中, R^5 和 R^6 是苯基且 R^7 是叔丁基。

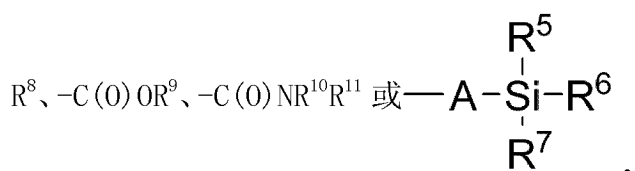
- [0334] 在某些实施方案中, m 为 3 ~ 20 且 X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、-OH、-F、-Cl、-Br、-I、-At、-CN、-NC、-NCO、-OCN、-NCS、-SCN、-OC(O)



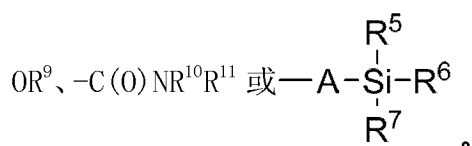
[0335] 在某些实施方案中, m 为 3 ~ 20 且 X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、杂芳基、烷氧基、-OH、-F、-Cl、-Br、-I、-At、-CN、-NC、-NCO、-OCN、-NCS、-SCN、-OC(O)R⁸、-C(O)



[0336] 在某些实施方案中, m 为 4 ~ 20 且 X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、-OH、-F、-Cl、-Br、-I、-At、-CN、-NC、-NCO、-OCN、-NCS、-SCN、-OC(O)



[0337] 在某些实施方案中, m 为 4 ~ 20 且 X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、杂芳基、烷氧基、-OH、-F、-Cl、-Br、-I、-At、-CN、-NC、-NCO、-OCN、-NCS、-SCN、-OC(O)R⁸、-C(O)



[0338] 在某些实施方案中, R⁵ ~ R⁸ 各自独立地为烷基、芳基或卤素。在某些实施方案中, R⁵ ~ R⁸ 各自独立地为叔丁基、甲基、苯基或氯。

[0339] 在某些实施方案中, m 为 2 ~ 20 且 X 为 H、1 ~ 约 6 个碳的烷基、2 ~ 约 6 个碳的烯基、F、Cl、Br 或 I。

[0340] 在某些实施方案中, m 为 2 ~ 5 且 X 为 H、1 ~ 约 6 个碳的烷基、2 ~ 约 6 个碳的烯基、F、Cl、Br 或 I。

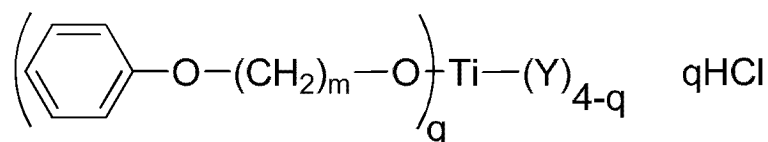
[0341] 在某些实施方案中, m 为 2 ~ 20 且 X 为 Cl 或 Br。

[0342] 在某些实施方案中, m 为 2 ~ 5 且 X 为 Cl 或 Br。

[0343] 在某些实施方案中, m 为 3 ~ 20 且 X 为 OH。在某些实施方案中, m 为 4 ~ 20 且 X 为 OH。在某些实施方案中, m 为 6 ~ 20 且 X 为 OH。在某些实施方案中, m 为 4 ~ 11 且 X 为 OH。

[0344] 不受任何理论约束或限制, 在某些实施方案中, 对于式 I 的化合物当 m 为 4 ~ 20 且 X 为 OH 时, 这些化合物在与四卤化钛接触时形成钛酸盐 (titanate)。不受任何理论约束或限制, 在某些实施方案中, 这些钛酸盐是猝灭物质。不受任何理论约束或限制, 在某些实施方案中, 所述钛酸盐是具有下式的化合物:

[0345]



[0346] 当 m 为 4 ~ 20 的整数时, q 是 1 ~ 4 的整数, 且 Y 是卤素。不受任何理论约束或限制, 在某些实施方案中, 通过形成聚合介质或通过利用烷基配体代替卤化物配体, 可克服钛酸盐因 m 的低值而造成的溶解度有限的问题。在某些实施方案中, 在单独的反应中形成所

述钛酸盐并随后添加至聚合中。在某些实施方案中,使用其他苯氧基烷基金属氧化物。在某些实施方案中,利用铝或硼代替钛。

[0347] 在某些实施方案中, $R^8 \sim R^{11}$ 各自独立地为 1 ~ 约 6 个碳的烷基。

[0348] 在某些实施方案中, $R^8 \sim R^{11}$ 各自独立地为 1 ~ 约 3 个碳的烷基。

[0349] 在某些实施方案中, m 为 2 且 R^1 和 R^2 是 H; $-O-(CR^1R^2)_m-X$ 与 R^4 相邻;且

[0350] X 和 R^4 与连接至 X 和 R^4 的原子一起形成环。

[0351] 在某些实施方案中, m 为 2 且 X 是 $-A-\overset{\overset{R^5}{|}}{\underset{\underset{R^7}{|}}{Si}}-R^6$ 在还另外的实施方案中, $R^5 \sim R^7$ 中

的至少一个为叔丁基。在还另外的实施方案中, $R^5 \sim R^7$ 中的至少一个为苯基。在还另外的实施方案中, R^5 和 R^6 为苯基且 R^7 为叔丁基。在还另外的实施方案中, $R^5 \sim R^8$ 各自独立地为烷基、芳基或卤素。在还另外的实施方案中, $R^5 \sim R^8$ 各自独立地为叔丁基、甲基、苯基或氯。

[0352] 在某些实施方案中, m 为 3 ~ 20 且 X 是 $-A-\overset{\overset{R^5}{|}}{\underset{\underset{R^7}{|}}{Si}}-R^6$ 在还另外的实施方案中,

$R^5 \sim R^7$ 中的至少一个为叔丁基。在还另外的实施方案中, $R^5 \sim R^7$ 中的至少一个为苯基。在还另外的实施方案中, R^5 和 R^6 为苯基且 R^7 为叔丁基。在还另外的实施方案中, $R^5 \sim R^8$ 各自独立地为烷基、芳基或卤素。在还另外的实施方案中, $R^5 \sim R^8$ 各自独立地为叔丁基、甲基、苯基或氯。

[0353] 在某些实施方案中, m 为 2 ~ 3 且 R^1 和 R^2 是 H; $-O-(CR^1R^2)_m-X$ 与 R^4 相邻;且

[0354] X 和 R^4 与连接至 X 和 R^4 的原子一起形成环。

[0355] 在某些实施方案中, m 为 2 ~ 3 且 X 是 $-A-\overset{\overset{R^5}{|}}{\underset{\underset{R^7}{|}}{Si}}-R^6$ 在还另外的实施方案中, $R^5 \sim$

R^7 中的至少一个为叔丁基。在还另外的实施方案中, $R^5 \sim R^7$ 中的至少一个为苯基。在还另外的实施方案中, R^5 和 R^6 为苯基且 R^7 为叔丁基。在还另外的实施方案中, $R^5 \sim R^8$ 各自独立地为烷基、芳基或卤素。在还另外的实施方案中, $R^5 \sim R^8$ 各自独立地为叔丁基、甲基、苯基或氯。

[0356] 在某些实施方案中, m 为 4 ~ 20 且 X 是 $-A-\overset{\overset{R^5}{|}}{\underset{\underset{R^7}{|}}{Si}}-R^6$ 在还另外的实施方案中,

$R^5 \sim R^7$ 中的至少一个为叔丁基。在还另外的实施方案中, $R^5 \sim R^7$ 中的至少一个为苯基。在还另外的实施方案中, R^5 和 R^6 为苯基且 R^7 为叔丁基。在还另外的实施方案中, $R^5 \sim R^8$ 各自独立地为烷基、芳基或卤素。在还另外的实施方案中, $R^5 \sim R^8$ 各自独立地为叔丁基、甲基、苯基或氯。

[0357] 在某些实施方案中, A 是 $—\equiv—$ 。

[0358] 在某些实施方案中, R^X 和 R^Y 各自独立地为烷基或氢。在某些实施方案中, R^X 和 R^Y

[0368] 在某些实施方案中,当 X 为 $\text{—A—}\overset{\text{R}^5}{\underset{\text{R}^7}{\text{Si}}}\text{—R}^6$ 且 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 中的一个或多个是卤离子基

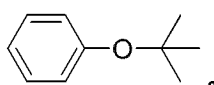
团时,经过利用醇进行终止,将由准活性碳阳离子聚烯烃和式 II 的化合物的反应而形成的

的式 I 的化合物与醇反应,并利用烷氧基代替卤离子基团。在某些实施方案中,当 X 为 $\text{—A—}\overset{\text{R}^5}{\underset{\text{R}^7}{\text{Si}}}\text{—R}^6$ 且 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 中的两个或多个是卤离子基团时,经过利用胺进行终止,将由准活性

碳阳离子聚烯烃和式 II 的化合物的反应而形成的式 I 的化合物与甲硅烷基酰胺反应,使用本领域中已知的方法能够将其转化成硅氧烷或有机硅。

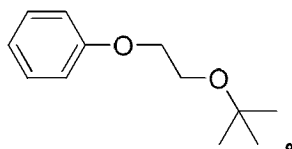
[0369] 在某些实施方案中,式 II 的化合物不是

[0370]



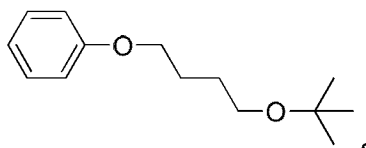
[0371] 在某些实施方案中,式 II 的化合物不是

[0372]



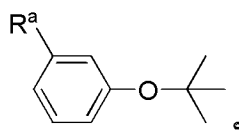
[0373] 在某些实施方案中,式 II 的化合物不是

[0374]



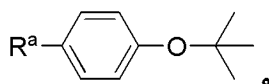
[0375] 在某些实施方案中,式 II 的化合物不是

[0376]



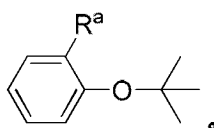
[0377] 在某些实施方案中,式 II 的化合物不是

[0378]



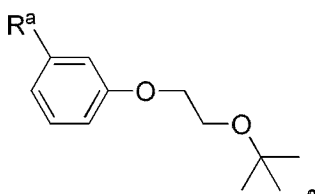
[0379] 在某些实施方案中,式 II 的化合物不是

[0380]

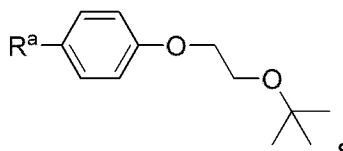


[0381] 在某些实施方案中,式 II 的化合物不是

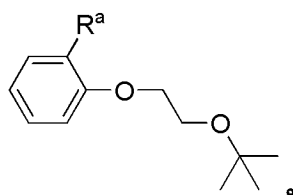
[0382]



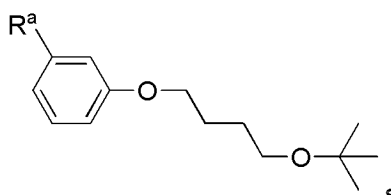
[0383] 在某些实施方案中,式 II 的化合物不是
[0384]



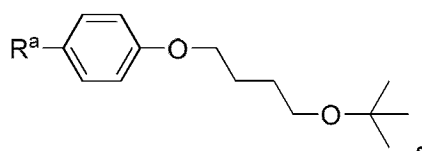
[0385] 在某些实施方案中,式 II 的化合物不是
[0386]



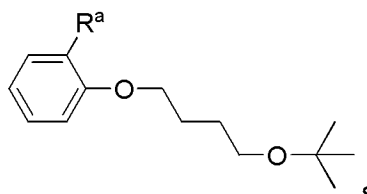
[0387] 在某些实施方案中,式 II 的化合物不是
[0388]



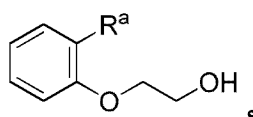
[0389] 在某些实施方案中,式 II 的化合物不是
[0390]



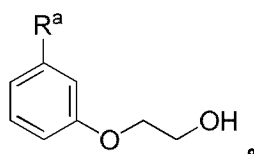
[0391] 在某些实施方案中,式 II 的化合物不是
[0392]



[0393] 在某些实施方案中,式 II 的化合物不是
[0394]

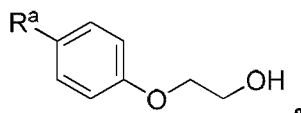


[0395] 在某些实施方案中,式 II 的化合物不是
[0396]



[0397] 在某些实施方案中,式 II 的化合物不是

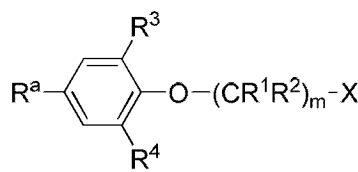
[0398]



[0399] (a) 区域选择性

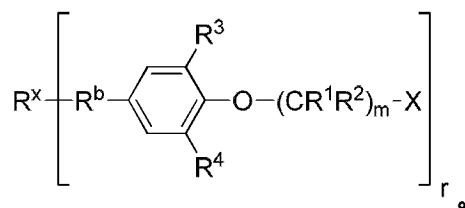
[0400] 在某些实施方案中,具有下式的化合物是主要的异构体产物:

[0401]



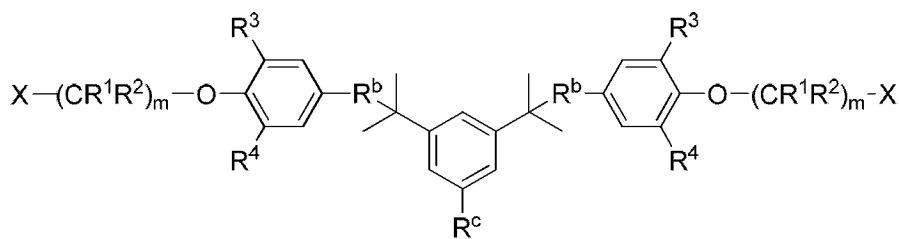
[0402] 在某些实施方案中,具有下式的化合物是主要的异构体产物:

[0403]



[0404] 在某些实施方案中,具有下式的化合物是主要的异构体产物:

[0405]



[0406] (b) 反应时间

[0407] 在某些实施方案中,实施步骤 (b) 并持续小于 3 小时。在另外的实施方案中,实施步骤 (b) 并持续小于 2 小时。在另外的实施方案中,实施步骤 (b) 并持续小于 1 小时。

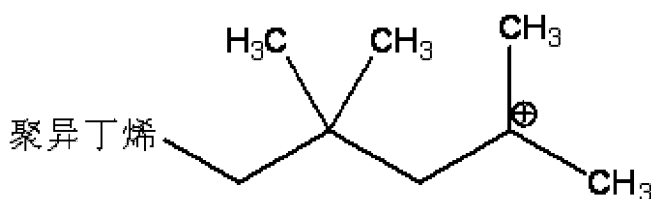
[0408] 4.2.2 离子化的聚烯烃

[0409] 通过本领域技术人员所已知的任意一种方法可制备离子化的聚烯烃。实例包括但不限于,在准活性条件下利用路易斯酸将叔-卤化物封端的聚烯烃离子化;在准活性条件下在质子源存在下利用路易斯酸将含末端不饱和键的预制聚烯烃离子化;在准活性碳阳离子聚合条件下对烯烃单体进行聚合;或实施“引发-转移剂”聚合法。

[0410] 在某些实施方案中,离子化的聚烯烃是碳阳离子聚烯烃。在某些实施方案中,碳阳离子聚烯烃是碳阳离子封端的聚烯烃。在某些实施方案中,碳阳离子聚烯烃含有一个或多个碳阳离子端基。在某些实施方案中,碳阳离子聚烯烃含有一个碳阳离子端基。在某些实

实施方案中,碳阳离子聚烯烃含有两个碳阳离子端基。在某些实施方案中,碳阳离子聚烯烃含有三个碳阳离子端基。在某些实施方案中,碳阳离子聚烯烃是具有阳离子端基的聚异丁烯。在某些实施方案中,碳阳离子聚烯烃是具下式的化合物:

[0411]



[0412] (a) 在准活性条件下由叔-卤化物形成离子化的聚烯烃

[0413] 在某些实施方案中,离子化的碳阳离子聚烯烃得自准活性条件下的叔-卤化物封端的聚烯烃。在某些实施方案中,所述离子化的聚烯烃得自准活性条件下的叔-氯化物封端的聚烯烃、叔-溴化物封端的聚烯烃或叔-碘化物封端的聚烯烃。在某些实施方案中,所述离子化的聚烯烃得自准活性条件下的叔-氯化物封端的聚烯烃或叔-溴化物封端的聚烯烃。在某些实施方案中,离子化的聚烯烃得自准活性条件下的叔-氯化物聚烯烃。

[0414] 通过本领域技术人员所已知的任意一种方法可制备叔-卤化物封端的聚烯烃。

[0415] 在某些实施方案中,通过在准活性条件下将叔-卤化物封端的聚烯烃与路易斯酸接触来产生离子化的聚烯烃。在某些实施方案中,通过在准活性条件下将叔-氯化物封端的聚烯烃、叔-溴化物封端的聚烯烃或叔-碘化物封端的聚烯烃与路易斯酸接触来产生离子化的聚烯烃。在某些实施方案中,通过在准活性条件下将叔-氯化物封端的聚烯烃与路易斯酸接触来产生离子化的聚烯烃。

[0416] 在某些实施方案中,所述叔-卤化物封端的聚烯烃得自引发-转移剂。

[0417] (b) 在准活性条件下由预制聚烯烃形成离子化的聚烯烃

[0418] 在某些实施方案中,离子化的聚烯烃得自准活性条件下的预制聚烯烃。在某些实施方案中,预制聚烯烃含有一个或多个双键。在某些实施方案中,预制聚烯烃含有一个双键。在某些实施方案中,预制聚烯烃为聚异丁烯衍生物。在某些实施方案中,预制聚烯烃含有一个或多个内烯烃。

[0419] 在某些实施方案中,通过在准活性条件下在质子源存在下将路易斯酸与预制聚烯烃接触来产生离子化的聚烯烃。在某些实施方案中,通过在准活性条件下在质子源存在下将含有一个或多个双键的预制聚烯烃与路易斯酸接触来产生离子化的聚烯烃。在某些实施方案中,通过在准活性条件下在质子源存在下将含有一个双键的预制聚烯烃与路易斯酸接触来产生离子化的聚烯烃。在某些实施方案中,通过在准活性条件下在质子源存在下将聚异丁烯衍生物与路易斯酸接触来产生离子化的聚烯烃。在某些实施方案中,通过在准活性条件下在质子源存在下将含有一个或多个内烯烃的预制聚烯烃与路易斯酸接触来产生离子化的聚烯烃。

[0420] (c) 由引发-转移剂法形成的离子化的聚烯烃

[0421] 在某些实施方案中,离子化的聚烯烃为使用本领域中技术人员已知的方法而得自引发-转移剂。在美国专利 4276394 和 4568732 中对这种方法的非限制性实例进行了描述,通过参考将各个专利的完整内容并入本文中。在某些实施方案中,在阳离子聚合条件下,使单体与携带至少两个叔-卤素的引发-转移剂反应。

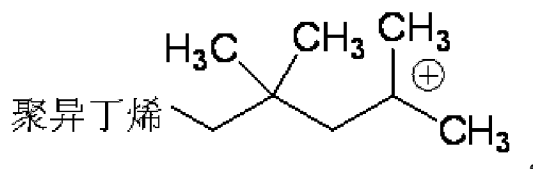
[0422] 适用于本文中所述方法中的引发-转移剂的非限制性实例为在美国专利 4276394 和 4568732 中所公开的引发-转移剂,通过参考将各个专利并入本文中。在某些实施方案中,所述引发-转移剂为双引发-转移剂或三引发-转移剂。在某些实施方案中,所述引发-转移剂为双引发-转移剂。在某些实施方案中,所述引发-转移剂为三引发-转移剂。在某些实施方案中,所述引发-转移剂是三异丙苯基氯、对二异丙苯基氯、间二异丙苯基氯或三异丙苯基溴。

[0423] (d) 在准活性碳阳离子聚合条件下由烯烃单体形成的离子化的聚烯烃

[0424] 在某些实施方案中,在准活性碳阳离子条件下由烯烃单体得到所述离子化的聚烯烃。在这种条件下,产生准活性碳阳离子聚烯烃。通过本领域中技术人员所已知的任意一种方法可实现这种条件。在 EP206756B1 和 WO 2006/110647A1 中,描述了这种方法的非限制性实例,通过参考将所述两者的完整内容都并入到本文中。

[0425] 在某些实施方案中,使用单体、引发剂和路易斯酸。在某些实施方案中,使用给电子体、共离子盐和/或共离子盐前体。在某些实施方案中,离子化的聚烯烃为具有下式的准活性碳阳离子聚异丁烯:

[0426]



[0427] 下面将对适用于制造准活性聚烯烃的聚合的试剂和条件的某些非限制性实例进行说明。

[0428] (i) 引发剂

[0429] 在某些实施方案中,引发剂为具有一个或多于一个的能够引发阳离子烯烃聚合的端基的化合物或聚烯烃。例如,引发剂能够为具有式 $(X' - CR_aR_b)_nR_c$ 的化合物,其中 R_a 和 R_b 独立地为氢、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基,条件是 R_a 或 R_b 中的至少一个不是氢;且 R_c 是具有化合价 n 的脂族或芳族单价或多价基团,其中 n 是 1~4 的整数。 X' 为乙酸酯、醚合物、羟基或卤素。在某些实施方案中, R_a 、 R_b 和 R_c 为含有 1 个碳原子~约 20 个碳原子的烃基。在某些实施方案中, R_a 、 R_b 和 R_c 为含有 1 个碳原子~约 8 个碳原子的烃基。在某些实施方案中, X' 为卤素。在某些实施方案中, X' 为氯。在某些实施方案中, R_a 、 R_b 和 R_c 的结构与生长物种或单体类似。在某些实施方案中,这种结构对于聚苯乙烯为 1- 卤代、1- 苯乙烷引发剂或对于聚异丁烯为 2,4,4- 三甲基戊基卤化物。在某些实施方案中, R_a 、 R_b 和 R_c 各自为含有一个碳原子~约 8 个碳原子的烃基以用于引发异丁烯的聚合。在某些实施方案中,引发剂为异丙苯基、二异丙苯基或三异丙苯基卤化物。

[0430] 某些示例性引发剂包括 2- 氯 -2- 苯基丙烷即异丙苯基氯;1,4- 二 (2- 氯 -2- 丙基) 苯即二 (异丙苯基氯);1,3,5- 三 (2- 氯 -2- 丙基) 苯即三 (异丙苯基氯);2- 乙酰氧基 -2- 苯基丙烷即乙酸异丙苯酯;2- 丙酰氧基 -2- 苯基丙烷即丙酸异丙苯酯;2- 甲氧基 -2- 苯基丙烷即异丙苯基甲基醚;1,4- 二 (2- 甲氧基 -2 丙基) 苯即二 (异丙苯基甲基醚);1,3,5- 三 (2- 甲氧基 -2 丙基) 苯即三 (异丙苯基甲基醚);2- 氯 -2,4,4- 三甲基戊烷 (TMPCl);1,3- 二 (2- 氯 -2 丙基) 苯;2,6- 二氯 -2,4,4,6- 四甲基庚烷;和 1,3- 二 (2- 氯 -2 丙基) -5- 叔丁基苯 (bDCC)。

[0431] 在某些实施方案中,所述引发剂是单官能、双官能或多官能的。

[0432] 在某些实施方案中,单官能引发剂为 2-氯-2-苯基丙烷、2-乙酰氧基-2-苯基丙烷、2-丙酰氧基-2-苯基丙烷、2-甲氧基-2-苯基丙烷、2-乙氧基-2-苯基丙烷、2-氯-2,4,4-三甲基戊烷、2-乙酰氧基-2,4,4-三甲基戊烷、2-丙酰氧基-2,4,4-三甲基戊烷、2-甲氧基-2,4,4-三甲基戊烷、2-乙氧基-2,4,4-三甲基戊烷或 2-氯-2,4,4-三甲基戊烷。在某些实施方案中,引发剂为 2-氯-2,4,4-三甲基戊烷。

[0433] 在某些实施方案中,双官能引发剂为 1,3-二(2-氯-2-丙基)苯、1,3-二(2-甲氧基-2-丙基)苯、1,4-二(2-氯-2-丙基)苯、1,4-二(2-甲氧基-2-丙基)苯、1,3-二(2-氯-2-丙基)-5-叔丁基苯、1,3-二(2-甲氧基-2-丙基)-5-叔丁基苯、2,6-二氯-2,4,4,6-四甲基庚烷或 2,6-二甲氧基-2,4,4,6-四甲基庚烷。在某些实施方案中,引发剂为 1,3-二(2-氯-2-丙基)-5-叔丁基苯或 2,6-二氯-2,4,4,6-四甲基庚烷。在某些实施方案中,引发剂为 1,3-二(2-氯-2-丙基)-5-叔丁基苯。

[0434] 在某些实施方案中,多官能引发剂为 1,3,5-三(2-氯-2-丙基)苯、1,3,5-三(2-溴-2-丙基)苯或 1,3,5-三(2-甲氧基-2-丙基)苯。

[0435] (ii) 单体

[0436] 在某些实施方案中,所述单体为烃类单体,即仅含有氢和碳原子的化合物,包括但不限于烯烃和二烯烃、以及具有约 2~约 20 个碳原子的那些物质。在某些实施方案中,这种化合物具有约 4~约 8 个碳原子。

[0437] 在某些实施方案中,使用本文中所述的方法以聚合这种单体,从而制造不同、但分子量均匀的聚合物。在某些实施方案中,这种分子量为约 300~超过百万 g/mol。在某些实施方案中,这种聚合物为具有约 200~10000g/mol 低分子量的低分子量液体或粘性聚合物、或固体蜡至塑料、或具有约 100000~1000000g/mol 以上分子量的弹性材料。

[0438] 在某些实施方案中,所述单体为异丁烯、苯乙烯、 β -蒎烯、异戊二烯、丁二烯、或上述类型的取代化合物。在某些实施方案中,所述单体为异丁烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯或苯乙烯。在某些实施方案中,所述单体为异丁烯。

[0439] 在某些实施方案中,使用单体的混合物。

[0440] (iii) 路易斯酸

[0441] 在某些实施方案中,路易斯酸为非质子酸。在某些实施方案中,路易斯酸为金属卤化物或非金属卤化物。在某些实施方案中,路易斯酸为金属卤化物。在某些实施方案中,路易斯酸为卤化钛(IV)、卤化锌(II)、卤化锡(IV)或卤化铝(III)。在某些实施方案中,路易斯酸为卤化钛(IV)。在某些实施方案中,路易斯酸为卤化锡(IV)。在某些实施方案中,路易斯酸为卤化铝(III)。在某些实施方案中,路易斯酸为四溴化钛或四氯化钛。在某些实施方案中,路易斯酸为四氯化钛。在某些实施方案中,路易斯酸为氯化锌。在某些实施方案中,路易斯酸为 AlBr_3 。在某些实施方案中,路易斯酸为二氯乙基铝。在某些实施方案中,路易斯酸为非金属卤化物。在某些实施方案中,路易斯酸为卤化锑(VI)、卤化镓(III)或卤化硼(III)。在某些实施方案中,路易斯酸为三氯化硼。在某些实施方案中,路易斯酸为三烷基铝化合物。在某些实施方案中,路易斯酸为三甲基铝。

[0442] 在某些实施方案中,可使用一种路易斯酸。在某些实施方案中,还能够使用两种或两种以上路易斯酸的混合物。在某些实施方案中,使用两种路易斯酸的混合物。在某些实施

方案中,使用卤化铝(III)和三烷基铝化合物的混合物。在某些实施方案中,使用约 1 : 1 的化学计量比的卤化铝(III)与三烷基铝化合物。在某些实施方案中,使用 2 : 1 的化学计量比的卤化铝(III)与三烷基铝化合物。在某些实施方案中,使用 1 : 2 的化学计量比的卤化铝(III)与三烷基铝。在某些实施方案中,卤化铝(III)与三烷基铝的化学计量比大于 1。在某些实施方案中,卤化铝(III)与三烷基铝的化学计量比小于 1。在某些实施方案中,使用三溴化铝和三甲基铝的混合物。

[0443] 在某些实施方案中,路易斯酸为烷基卤化铝。在某些实施方案中,路易斯酸为甲基溴化铝。

[0444] 在某些实施方案中,能够以一个等分部分的方式添加路易斯酸。在某些实施方案中,能够以超过一个等分部分的方式添加路易斯酸。在某些实施方案中,以两个等分部分的方式添加路易斯酸。在某些实施方案中,在聚合反应期间添加第一等分部分的路易斯酸,并在添加式 I 的化合物之后添加第二等分部分的路易斯酸。

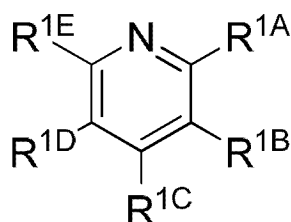
[0445] (iv) 给电子体

[0446] 如同本领域技术人员所理解的,一些给电子体能够将传统的聚合体系转化成准活性碳阳离子聚合体系。在某些实施方案中,在给电子体存在下实施本文中所述的方法。

[0447] 在某些实施方案中,给电子体能够与路易斯酸络合。在某些实施方案中,所述给电子体为碱和/或亲核试剂。在某些实施方案中,给电子体能够提取或除去质子。在某些实施方案中,给电子体为有机碱。在某些实施方案中,给电子体为酰胺。在某些实施方案中,给电子体为 N, N- 二甲基甲酰胺、N, N- 二甲基乙酰胺、或 N, N- 二乙基乙酰胺。在某些实施方案中,给电子体为亚砷。在某些实施方案中,给电子体为二甲基亚砷。在某些实施方案中,给电子体为酯。在某些实施方案中,给电子体为乙酸甲酯或乙酸乙酯。在某些实施方案中,给电子体为磷酸酯化合物。在某些实施方案中,给电子体为磷酸三甲酯、磷酸三丁酯或六甲基磷酸三酰胺 (triamide hexamethylphosphate)。在某些实施方案中,给电子体为含氧金属化合物。在某些实施方案中,给电子体为钛酸四异丙酯。

[0448] 在某些实施方案中,给电子体为吡啶或吡啶衍生物。在某些实施方案中,给电子体为具有下式的化合物:

[0449]



[0450] 其中 R^{1A} 、 R^{1B} 、 R^{1C} 、 R^{1D} 和 R^{1E} 各自独立的为氢或烃基;或 R^{1A} 和 R^{1B} 、或 R^{1B} 和 R^{1C} 、或 R^{1C} 和 R^{1D} 、或 R^{1D} 和 R^{1E} 独立地形成约 3 ~ 约 7 个碳原子的稠合脂族环或约 5 ~ 约 7 个碳原子的稠合芳环。在某些实施方案中, R^{1A} 和 R^{1B} 各自独立地为烃基、且 R^{1B} - R^{1D} 为氢。

[0451] 在某些实施方案中,给电子体为 2,6- 二叔丁基吡啶、2,6- 二甲基吡啶、2,4- 二甲基吡啶、2,4,6- 三甲基吡啶、2- 甲基吡啶或吡啶。在某些实施方案中,给电子体为 N, N- 二甲基苯胺或 N, N- 二甲基甲苯胺。在某些实施方案中,给电子体为 2,6- 二甲基吡啶。

[0452] (v) 共离子盐和离子盐前体

[0453] 在某些实施方案中,除了给电子体之外或作为给电子体的替代,可任选地向反应混合物中添加共离子盐或盐前体。在某些实施方案中,可使用这种盐以提高离子强度、抑制自由离子并与配体交换互相作用。在某些实施方案中,共离子盐前体为氯化四正丁基铵。在某些实施方案中,共离子盐前体为溴化四正丁基铵。在某些实施方案中,共离子盐前体为碘化四正丁基铵。在某些实施方案中,在全部反应混合物中共离子盐或盐前体的浓度为约 0.0005 摩尔/升~约 0.05 摩尔/升。在某些实施方案中,所述共离子盐或盐前体的浓度为约 0.0005 摩尔/升~约 0.025 摩尔/升。在某些实施方案中,所述共离子盐或盐前体的浓度为约 0.001 摩尔/升~约 0.007 摩尔/升。

[0454] 4.2.3 稀释剂

[0455] 在本文中所述方法的某些实施方案中,能够在稀释剂中实施所述方法。在某些实施方案中,所述稀释剂能够为单种化合物或两种或多种化合物的混合物。在某些实施方案中,所述稀释剂完全溶解反应组分或部分地溶解反应组分。在某些实施方案中,所述稀释剂完全或几乎完全溶解反应组分。在某些实施方案中,所述稀释剂完全溶解反应组分。在某些实施方案中,所述稀释剂几乎完全溶解反应组分。

[0456] 在某些实施方案中,所述稀释剂具有低沸点和/或低凝固点。在某些实施方案中,所述稀释剂为烷烃。在某些实施方案中,所述稀释剂为正烷烃。在某些实施方案中,所述稀释剂为丙烷、正丁烷、正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷或正癸烷。在某些实施方案中,所述稀释剂为正己烷或正戊烷。在某些实施方案中,所述稀释剂为正己烷。在某些实施方案中,所述稀释剂为支化的烷烃。在某些实施方案中,所述烷烃为异丁烷、异戊烷、新戊烷、异己烷、3-甲基戊烷、2,2-二甲基丁烷或 2,3-二甲基丁烷。在某些实施方案中,所述烷烃为环烷烃。在某些实施方案中,所述链烷烃为甲基环己烷。在某些实施方案中,所述稀释剂为混合沸点馏分的烷烃。在某些实施方案中,所述稀释剂是 C5 烷烃的混合沸点馏分即混合的戊烷、或 C6 烷烃的混合沸点馏分即混合的己烷。在某些实施方案中,所述链烷烃为硝基烷。

[0457] 在某些实施方案中,所述稀释剂为卤代烷。在某些实施方案中,所述稀释剂为单卤代烷或多卤代烷。在某些实施方案中,所述稀释剂为氯仿、乙基氯、正丁基氯、二甲基氯、甲基氯、1,2-二氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、四氯化碳、1,1-二氯乙烷、正丙基氯、异丙基氯、1,2-二氯丙烷、或 1,3-二氯丙烷。在某些实施方案中,所述稀释剂为二甲基氯或甲基氯。在某些实施方案中,所述稀释剂为甲基氯。在某些实施方案中,所述稀释剂为烯或卤代烯。在某些实施方案中,所述稀释剂为氯乙烯、1,1-二氯乙烯或 1,2-二氯乙烯。

[0458] 在某些实施方案中,所述稀释剂为取代的苯。在某些实施方案中,所述稀释剂为苯。在某些实施方案中,所述稀释剂为甲苯。

[0459] 在某些实施方案中,稀释剂为二硫化碳、二氧化硫、乙酸酐、乙腈、苯、甲苯、乙苯、甲基环己烷、氯苯或硝基烷。

[0460] 在某些实施方案中,所述稀释剂为两种或多种化合物的混合物。在某些实施方案中,所述稀释剂为己烷和甲基氯的混合物。在某些实施方案中,这种混合物为约 10/90~约 90/10 体积比的己烷/甲基氯。在另外的实施方案中,这种混合物为约 20/80~约 80/20 体积比的己烷/甲基氯。在另外的实施方案中,这种混合物为约 30/70~约 70/30 体积比的己烷/甲基氯。在另外的实施方案中,这种混合物为约 40/60~约 60/40 体积比的己烷/

甲基氯。在另外的实施方案中,这种混合物为约 50/50 体积比的己烷 / 甲基氯。在另外的实施方案中,这种混合物为约 60/40 体积比的己烷 / 甲基氯。在另外的实施方案中,这种混合物为约 40/60 体积比的己烷 / 甲基氯。

[0461] 4.2.4 温度

[0462] 在某些实施方案中,在约 -120°C ~ 约 0°C 的温度下实施本文中所述的方法。在某些实施方案中,在约 -110°C ~ 约 -10°C 的温度下实施本文中所述的方法。在某些实施方案中,在约 -100°C ~ 约 -20°C 的温度下实施本文中所述的方法。在某些实施方案中,在约 -90°C ~ 约 -30°C 的温度下实施本文中所述的方法。在某些实施方案中,在约 -80°C ~ 约 -40°C 的温度下实施本文中所述的方法。在某些实施方案中,在约 -70°C ~ 约 -40°C 的温度下实施本文中所述的方法。在某些实施方案中,在约 -60°C ~ 约 -40°C 的温度下实施本文中所述的方法。在某些实施方案中,在约 -40°C 、 -50°C 、 -60°C 、 -70°C 或 -80°C 的温度下实施本文中所述的方法。在某些实施方案中,在约 -40°C 的温度下实施本文中所述的方法。在某些实施方案中,在约 -50°C 的温度下实施本文中所述的方法。在某些实施方案中,在约 -60°C 的温度下实施本文中所述的方法。在某些实施方案中,在约 -70°C 的温度下实施本文中所述的方法。在某些实施方案中,在约 -80°C 的温度下实施本文中所述的方法。

[0463] 4.2.5 浓度

[0464] 本文中所述方法的链端浓度不受所公开的实施例的限制。本文中所述方法的链端浓度似乎不具有明确的上限,且可在任意链端浓度下实施本文中所述的方法,该链段浓度具有由反应组分的密度和分子量(即摩尔体积)所施加的固有界限。

[0465] 在某些实施方案中,式 I 的化合物的摩尔浓度为链端摩尔浓度的约 1 ~ 约 10 倍。在某些实施方案中,式 I 的化合物的摩尔浓度为链端摩尔浓度的约 1.1 ~ 约 8 倍。在某些实施方案中,式 I 的化合物的摩尔浓度为链端摩尔浓度的约 1.1 ~ 约 5 倍。在某些实施方案中,式 I 的化合物的摩尔浓度为链端摩尔浓度的约 1.1 ~ 约 4 倍。在某些实施方案中,式 I 的化合物的摩尔浓度为链端摩尔浓度的约 1.1 ~ 约 3 倍。在某些实施方案中,式 I 的化合物的摩尔浓度为链端摩尔浓度的约 1.1 ~ 约 2 倍。

[0466] 在某些实施方案中,路易斯酸的摩尔浓度为链端摩尔浓度的约 0.5 ~ 约 20 倍。在某些实施方案中,路易斯酸的摩尔浓度为链端摩尔浓度的约 0.5 ~ 约 15 倍。在某些实施方案中,路易斯酸的摩尔浓度为链端摩尔浓度的约 1.0 ~ 约 10 倍。在某些实施方案中,路易斯酸的摩尔浓度为链端摩尔浓度的约 1.0 ~ 约 8 倍。在某些实施方案中,路易斯酸的摩尔浓度为链端摩尔浓度的约 2 ~ 约 5 倍。

[0467] 在某些实施方案中,给电子体的浓度小于路易斯酸浓度的一半。在某些实施方案中,给电子体的浓度为小于路易斯酸浓度的 0.4 倍。在某些实施方案中,给电子体的浓度为小于路易斯酸浓度的 0.3 倍。在某些实施方案中,给电子体的浓度为小于路易斯酸浓度的 0.2 倍。在某些实施方案中,给电子体的浓度为小于路易斯酸浓度的 0.1 倍。

[0468] 在某些实施方案中,链端浓度为小于 0.010M。在某些实施方案中,链端浓度为小于 0.050M。在某些实施方案中,链端浓度为小于 0.10M。在某些实施方案中,链端浓度为小于 0.5M。在某些实施方案中,链端浓度为小于 1.0M。在某些实施方案中,链端浓度为大于 0.001M。

[0469] 4.2.6 终止剂

[0470] 在某些实施方案中,终止剂为能够使得路易斯酸失活的化合物。在某些实施方案中,终止剂为碱和 / 或亲核试剂。在某些实施方案中,终止剂为碱。在某些实施方案中,终止剂为给电子体。在某些实施方案中,终止剂为有机碱。在某些实施方案中,终止剂为醇或胺。在某些实施方案中,终止剂为醇。在某些实施方案中,终止剂为吡啶衍生物。

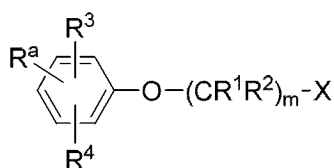
[0471] 在某些实施方案中,终止剂为甲醇、乙醇或异丙醇。在某些实施方案中,终止剂为甲醇。在某些实施方案中,终止剂为水。在某些实施方案中,终止剂为二乙胺、三乙胺、吡啶、2,6-二甲基吡啶、正丁胺或叔戊胺。

[0472] 在某些实施方案中,在猝灭步骤之后添加终止剂。

[0473] 4.3 化合物

[0474] 在某些实施方案中,本文中提供的为式 II 的化合物:

[0475]



I

[0476] 其中

[0477] 其中 R^a 是聚烯烃基团;

[0478] R^1 和 R^2 在各个 $-(\text{CR}^1\text{R}^2)$ 单元中各自独立地为 H 或烷基;

[0479] 其中 m 为 0 ~ 20 的整数;其中

[0480] 如果 m 为 0,

[0481] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为烷基,且

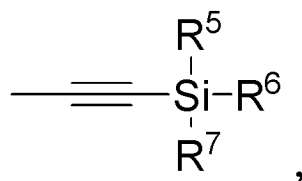
[0482] X 为 H;

[0483] 如果 m 为 1 且 R^3 和 R^4 中的至少一个不是 H,

[0484] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基、或烷氧基,且

[0485] X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基或

[0486]



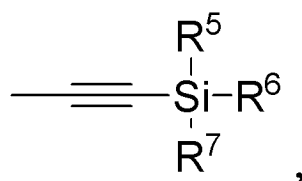
[0487] 其中 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 各自独立地为烷基或芳基;

[0488] 如果 m 为 1 且 R^3 和 R^4 两者都是 H,

[0489] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基、或烷氧基,且

[0490] X 为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基或

[0491]

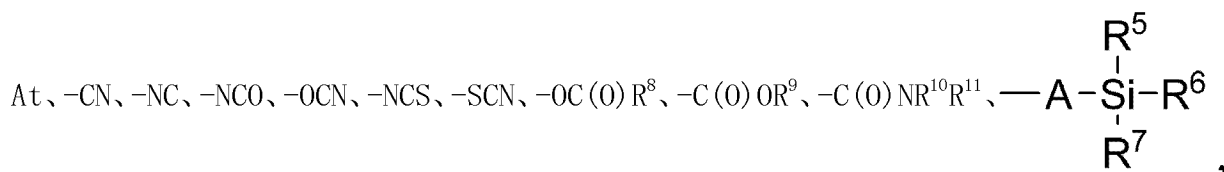


[0492] 其中 $R^5 \sim R^7$ 各自独立地为烷基或芳基；

[0493] 如果 m 为 2，

[0494] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基或烷氧基，且

[0495] X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-$



[0496] 其中 A 是 $\text{---}\equiv\text{---}$ 或不存在，

[0497] $R^5 \sim R^7$ 各自独立地为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基或羟基，

[0498] R^8 为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基，

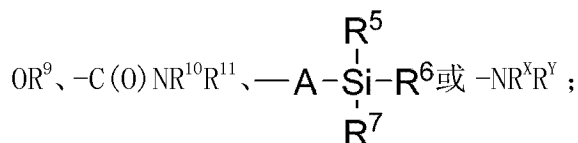
[0499] 且 $R^9 \sim R^{11}$ 各自独立地为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基，

[0500] 或，当 $-O-(CR^1R^2)_m-X$ 与 R^4 相邻时，则 X 和 R^4 与连接到 X 和 R^4 的原子一起可形成环；

[0501] 且如果 m 为 $3 \sim 20$ ，

[0502] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基或烷氧基，且

[0503] X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、烷芳氧基、 $-OH$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-At$ 、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-NCO$ 、 $-OCN$ 、 $-NCS$ 、 $-SCN$ 、 $-OC(O)R^8$ 、 $-C(O)$



[0504] 其中 A 是 $\text{---}\equiv\text{---}$ 或不存在，

[0505] R^X 和 R^Y 各自独立地为 H、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基、 $C(O)R^Z$ ，

[0506] 其中 R^Z 为 H、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基、 $-OR^8$ 或 $-NR^{10}R^{11}$ ；

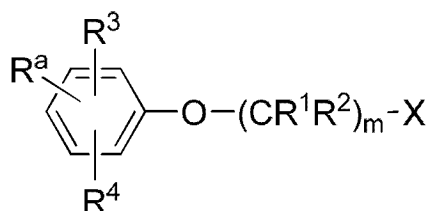
[0507] $R^5 \sim R^7$ 各自独立地为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基或羟基，

[0508] R^8 为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基，

[0509] 且 $R^9 \sim R^{11}$ 各自独立地为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基。

[0510] 在某些实施方案中，本文提供的是式 I 的化合物：

[0511]



I;

[0512] 其中：

[0513] R^a 是聚烯烃基团；

[0514] R^1 和 R^2 在各个 $-(CR^1R^2)$ 单元中各自独立地为 H 或烷基；

[0515] 其中 m 为 0 ~ 20 的整数；其中

[0516] 如果 m 为 0，

[0517] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为烷基，且

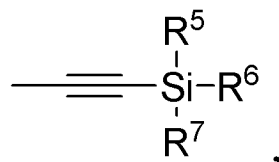
[0518] X 为 H；

[0519] 如果 m 为 1 且 R^3 和 R^4 中的至少一个不是 H，

[0520] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基或烷氧基，且

[0521] X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基或

[0522]



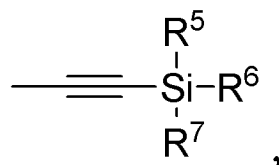
[0523] 其中 $R^5 \sim R^7$ 各自独立地为烷基或芳基；

[0524] 如果 m 为 1 且 R^3 和 R^4 两者都是 H，

[0525] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基或烷氧基，且

[0526] X 为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基或

[0527]



[0528] 其中 $R^5 \sim R^7$ 各自独立地为烷基或芳基；

[0529] 如果 m 为 2 或 3，

[0530] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基或烷氧基，且

[0531] X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、-F、-Cl、-Br、-I、-

At、-CN、-NC、-NCO、-OCN、-NCS、-SCN、-OC(O) R^8 、-C(O)OR 9 、-C(O)NR 10 R 11 、 $\text{---A}\text{---}\overset{\text{R}^5}{\underset{\text{R}^7}{\text{Si}}}\text{---R}^6$,

[0532] 其中 A 是 $\text{---}\equiv\text{---}$ 或不存在，

[0533] $R^5 \sim R^7$ 各自独立地为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基或羟基，

[0534] R^8 为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基，

[0535] 且 $R^9 \sim R^{11}$ 各自独立地为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基，

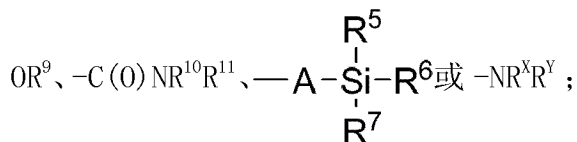
[0536] 或，当 $-\text{O}-(CR^1R^2)_m-X$ 与 R^4 相邻时，则 X 和 R^4 与连接到 X 和 R^4 的原子一起可形成环；

[0537] 且如果 m 为 4 ~ 20，

[0538] 则 R^3 和 R^4 各自独立地为 H、烷基或烷氧基，且

[0539] X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧

基、烷芳氧基、-OH、-F、-Cl、-Br、-I、-At、-CN、-NC、-NCO、-OCN、-NCS、-SCN、-OC(O)R⁸、-C(O)



[0540] 其中 R^x 和 R^y 各自独立地为 H、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基、C(O)R^z,

[0541] 其中 R^z 为 H、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、杂芳基、杂环基、-OR⁸ 或 -NR¹⁰R¹¹;

[0542] A 是 $\text{—}\equiv\text{—}$ 或不存在,

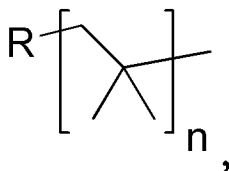
[0543] R⁵ ~ R⁷ 各自独立地为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基或羟基,

[0544] R⁸ 为烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基,

[0545] 且 R⁹ ~ R¹¹ 各自独立地为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳基或杂芳基。

[0546] 在另外的实施方案中, R^a 是聚异丁基基团。在还另外的实施方案中, 所述聚异丁基基团是

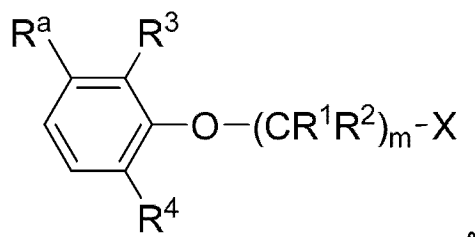
[0547]



[0548] 其中 R 是 H 或 1 ~ 约 10 个碳的烷基, 且 n 是约 10 ~ 约 2000 的整数。在一个实施方案中, n 为约 10 ~ 约 1000。在一个实施方案中, n 为约 10 ~ 约 500。在一个实施方案中, n 为约 10 ~ 约 250。在一个实施方案中, n 为约 10 ~ 约 100。在一个实施方案中, n 为约 10 ~ 约 50。

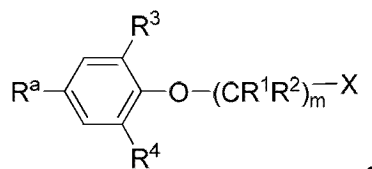
[0549] 在某些实施方案中, 所述化合物具有式

[0550]



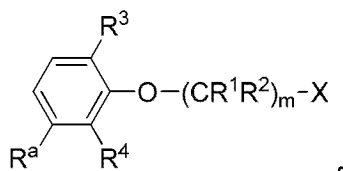
[0551] 在某些实施方案中, 所述化合物具有式

[0552]



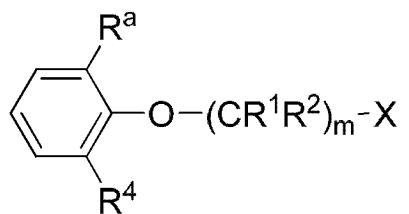
[0553] 在某些实施方案中, 所述化合物具有式

[0554]



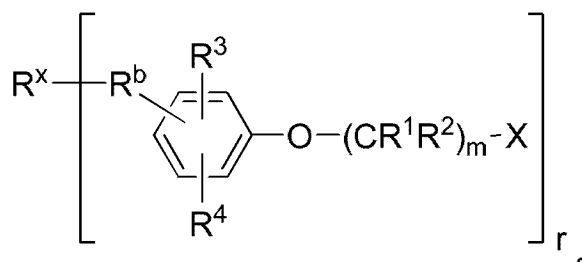
[0555] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0556]



[0557] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0558]



[0559] 其中 R^b 是聚异丁烯基;

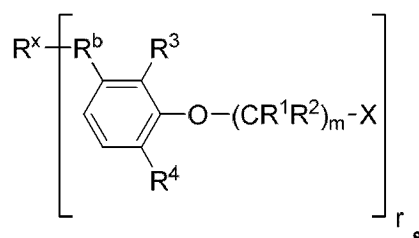
[0560] R^x 是多官能碳阳离子引发剂残基;

[0561] 且 r 是 1 ~ 4 的整数。

[0562] 在另外的实施方案中, m 为 4 ~ 20。在另外的实施方案中, m 为 6 ~ 20。在另外的实施方案中, r 是 1。在另外的实施方案中, r 是 2。在另外的实施方案中, r 是 3。在另外的实施方案中, r 是 4。

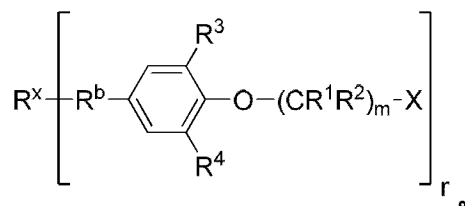
[0563] 在另外的实施方案中,所述化合物具有式

[0564]



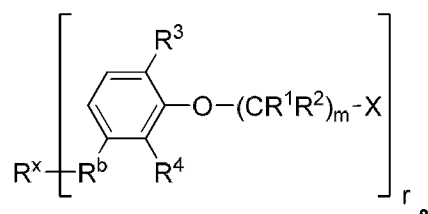
[0565] 在另外的实施方案中,所述化合物具有式

[0566]



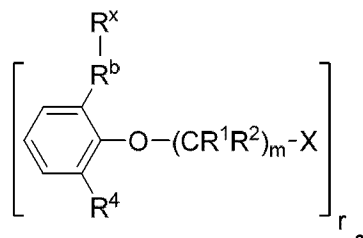
[0567] 在另外的实施方案中,所述化合物具有式

[0568]



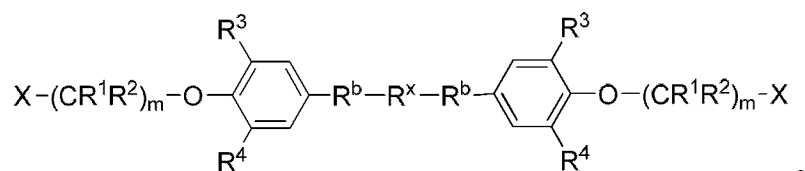
[0569] 在另外的实施方案中,所述化合物具有式

[0570]



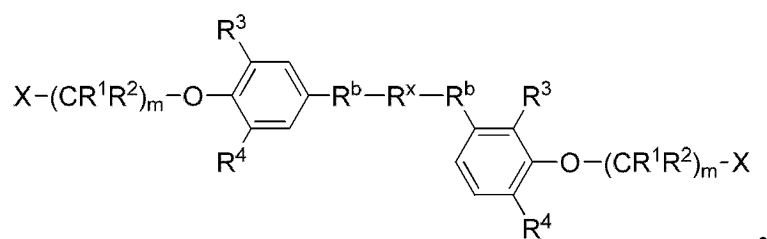
[0571] 在另外的实施方案中,所述化合物具有式

[0572]



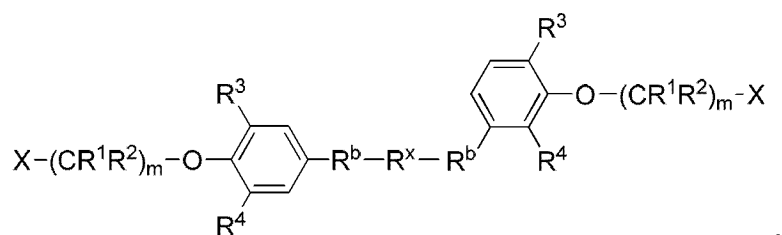
[0573] 在另外的实施方案中,所述化合物具有式

[0574]



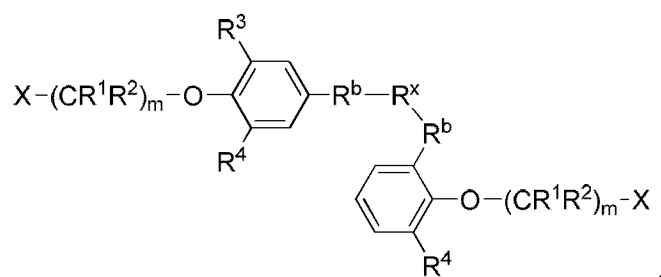
[0575] 在另外的实施方案中,所述化合物具有式

[0576]



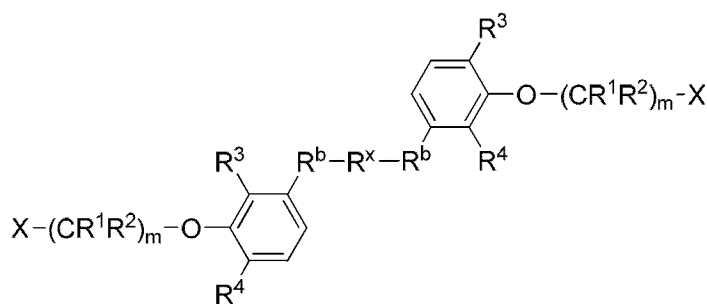
[0577] 在另外的实施方案中,所述化合物具有式

[0578]



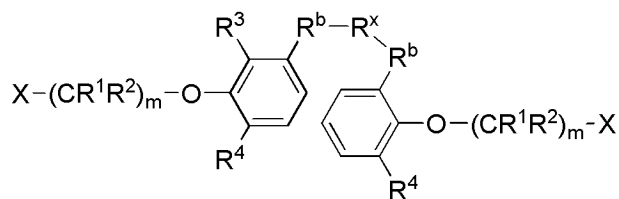
[0579] 在另外的实施方案中,所述化合物具有式

[0580]



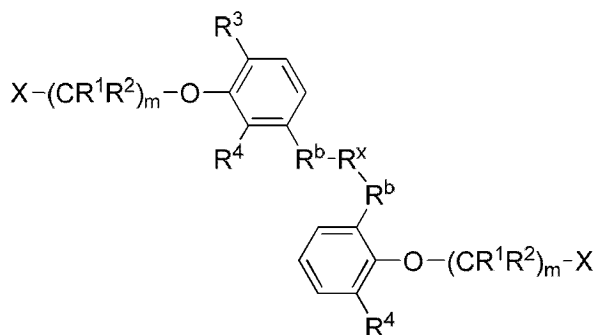
[0581] 在另外的实施方案中,所述化合物具有式

[0582]



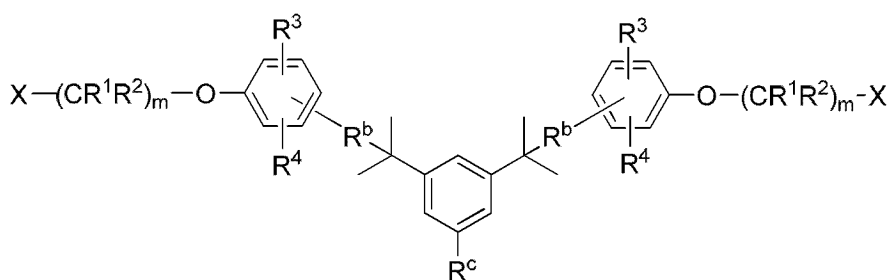
[0583] 在另外的实施方案中,所述化合物具有式

[0584]



[0585] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0586]

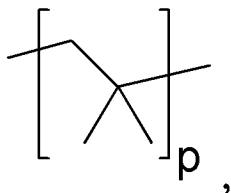


[0587] 其中 R^b 是聚异丁烯基;

[0588] 且 R^c 是 H 或烷基。

[0589] 在某些实施方案中, R^b 是

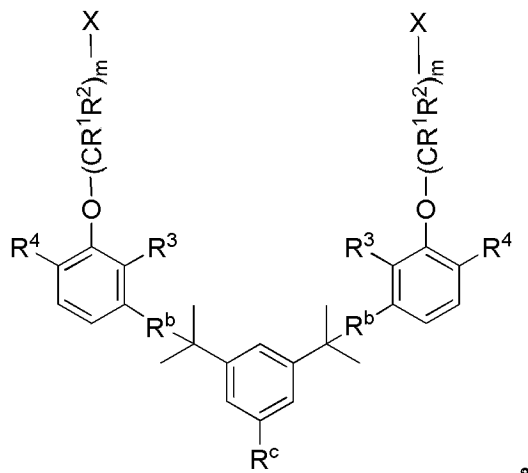
[0590]



[0591] 其中 p 为约 10 ~ 约 2000 的整数。在另外的实施方案中, p 为约 10 ~ 约 1000。在另外的实施方案中, p 为约 10 ~ 约 500。在另外的实施方案中, p 为约 10 ~ 约 250。在另外的实施方案中, p 为约 10 ~ 约 100。在另外的实施方案中, p 为 10 ~ 约 50。

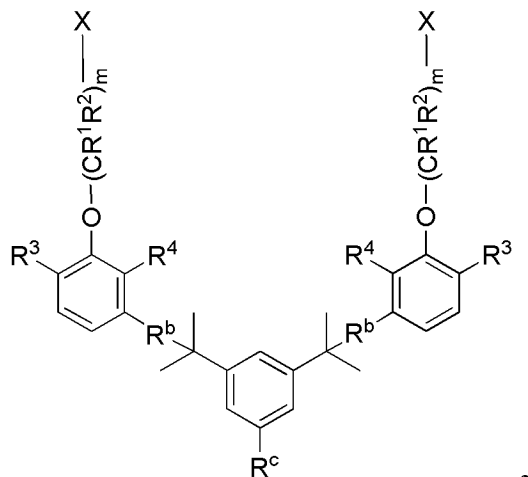
[0592] 在某些实施方案中, 所述化合物具有式

[0593]



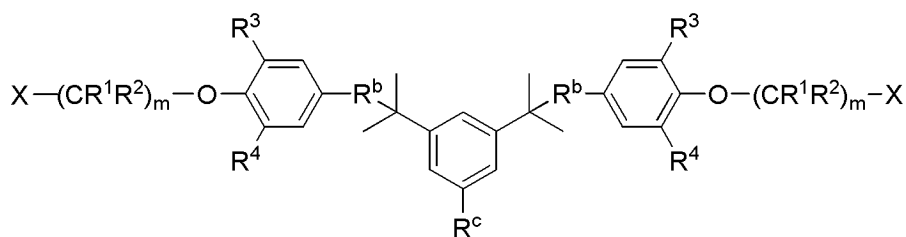
[0594] 在某些实施方案中, 所述化合物具有式

[0595]



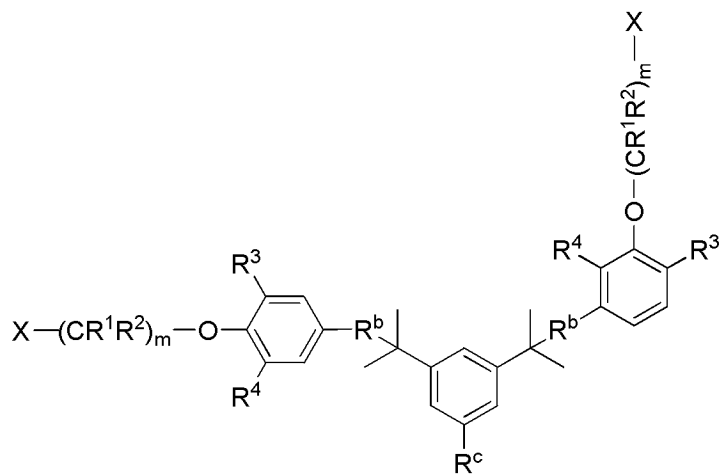
[0596] 在某些实施方案中, 所述化合物具有式

[0597]



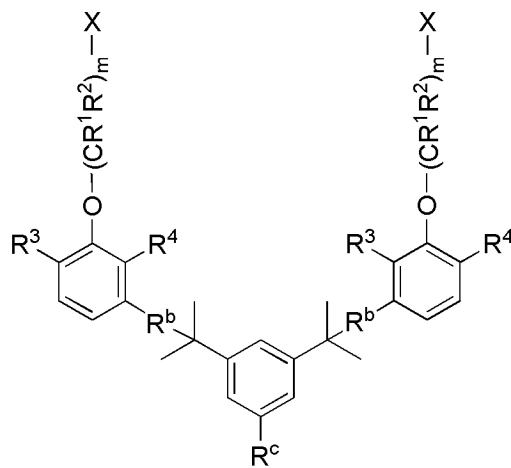
[0598] 在某些实施方案中, 所述化合物具有式

[0599]



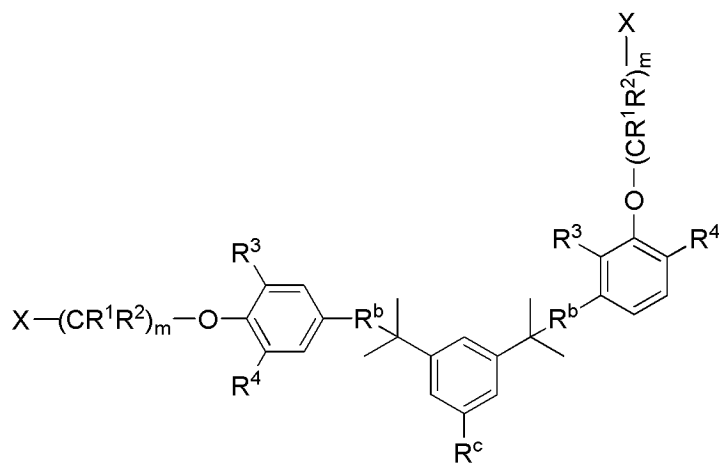
[0600] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0601]



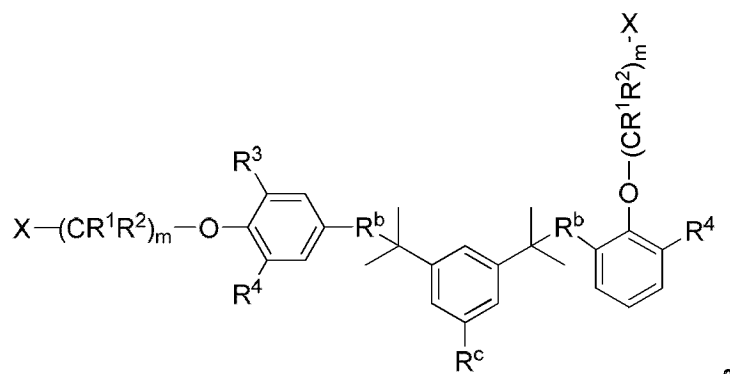
[0602] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0603]



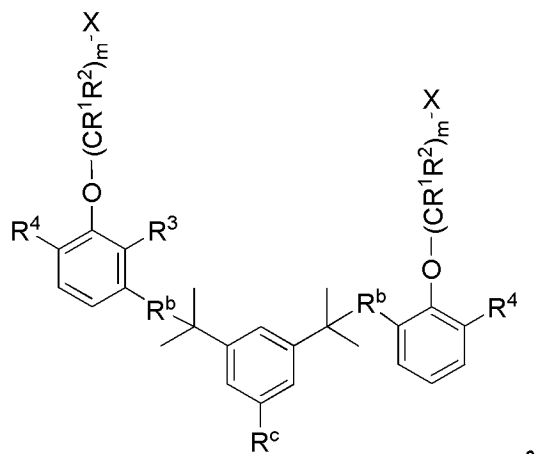
[0604] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0605]



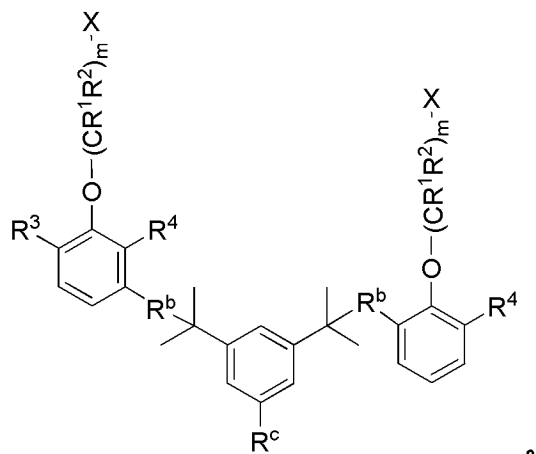
[0606] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0607]



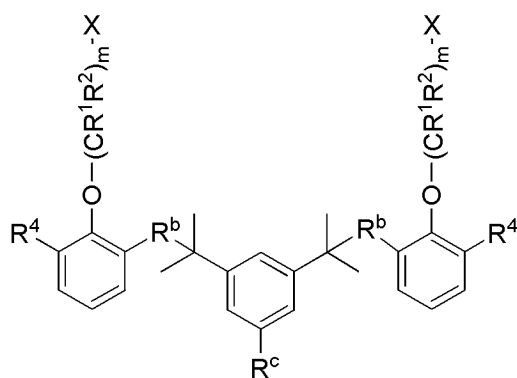
[0608] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0609]



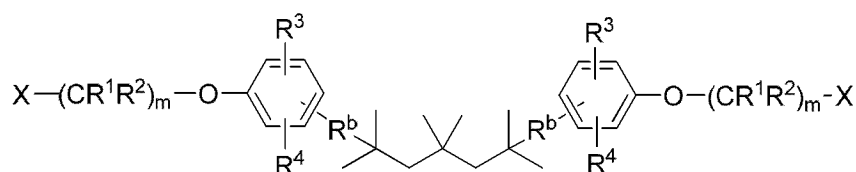
[0610] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0611]



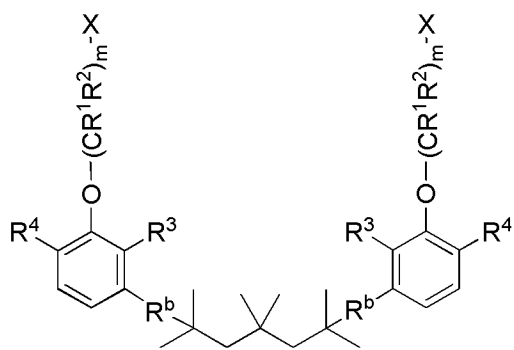
[0612] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0613]



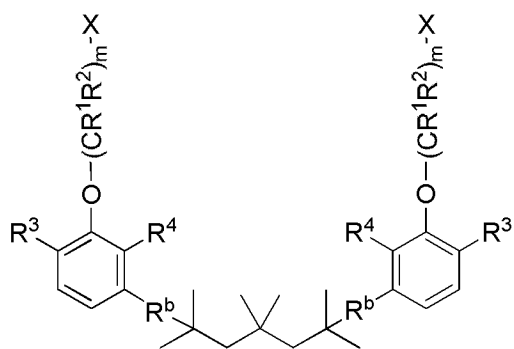
[0614] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0615]



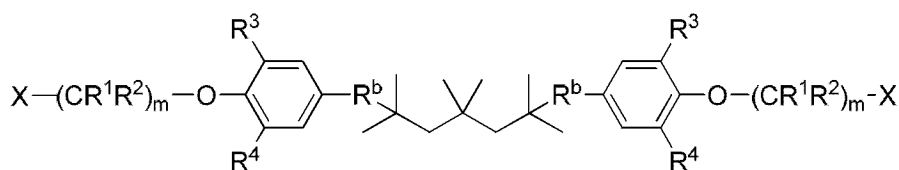
[0616] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0617]



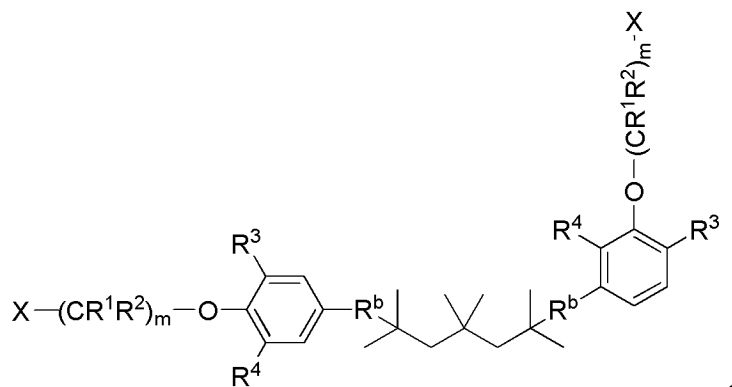
[0618] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0619]



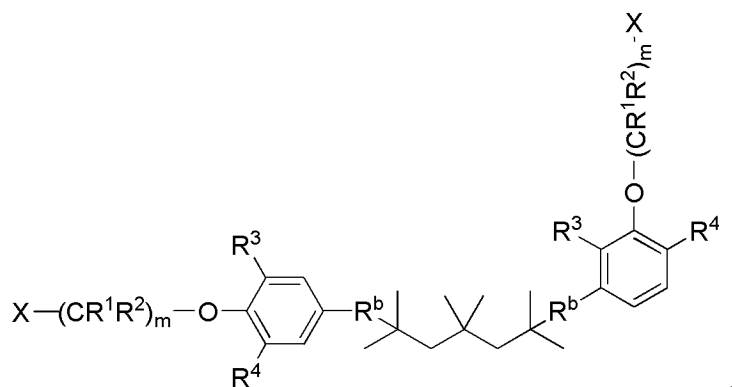
[0620] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0621]



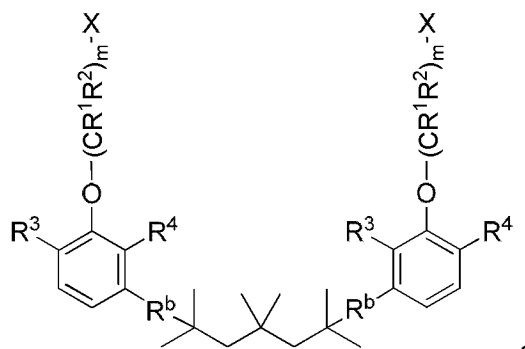
[0622] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0623]



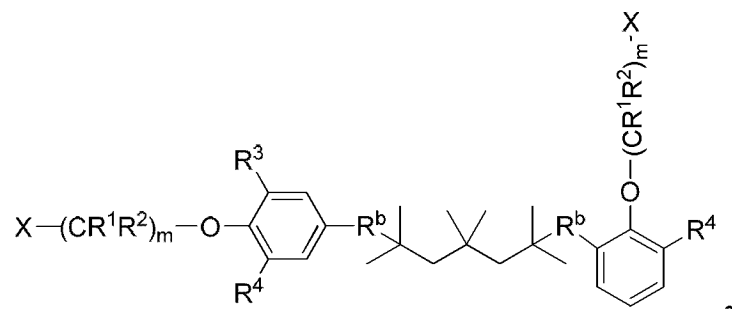
[0624] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0625]



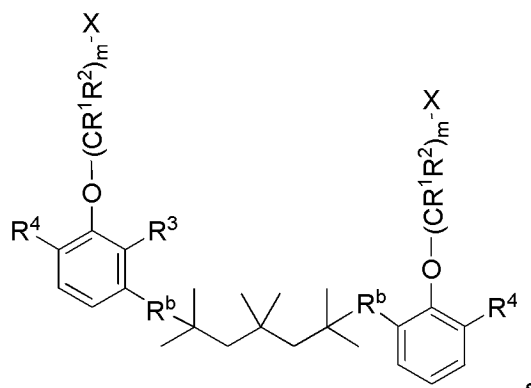
[0626] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0627]



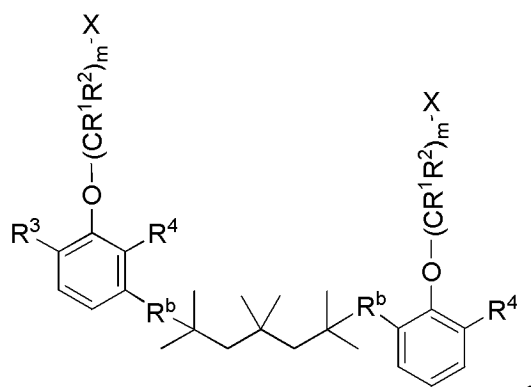
[0628] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0629]



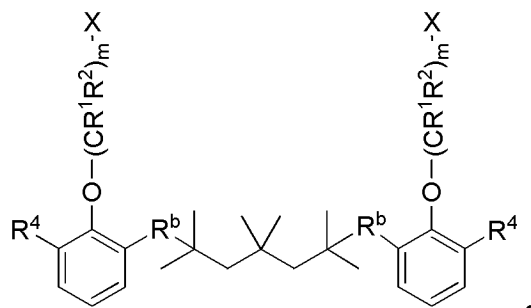
[0630] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0631]



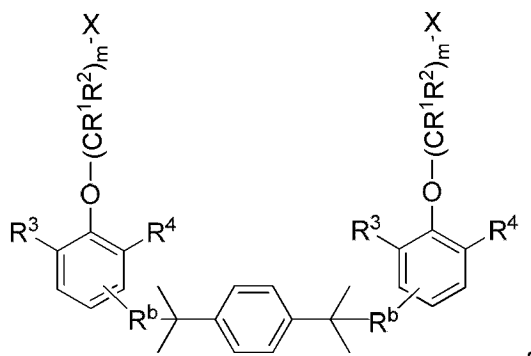
[0632] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0633]



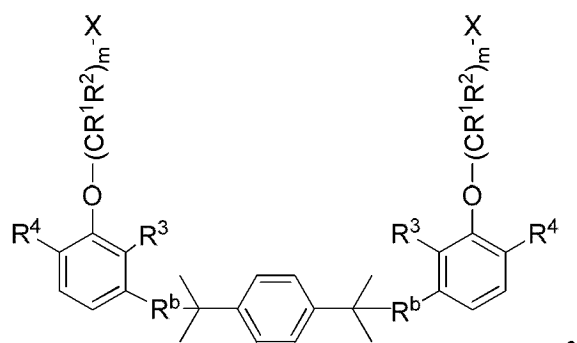
[0634] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0635]



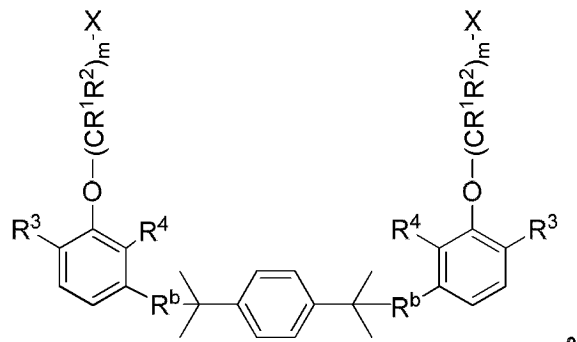
[0636] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0637]



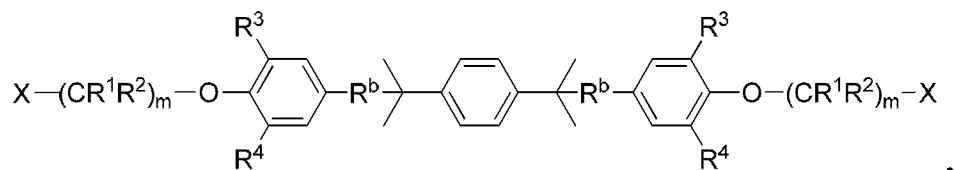
[0638] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0639]



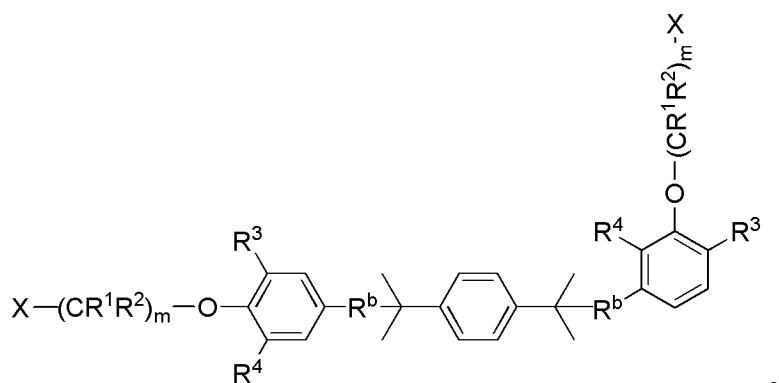
[0640] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0641]



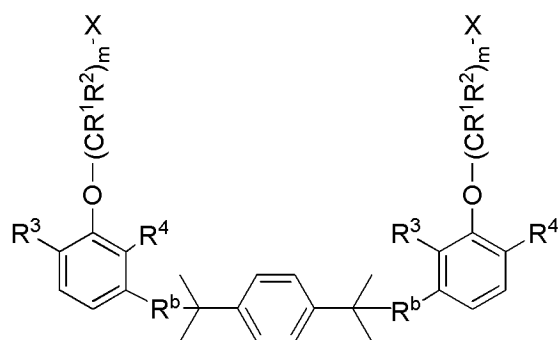
[0642] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0643]



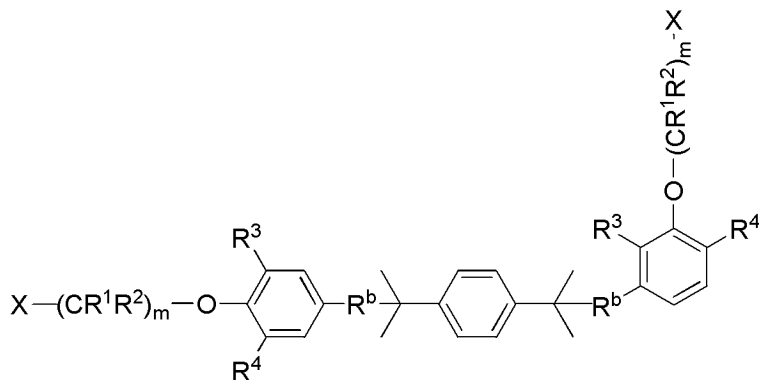
[0644] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0645]



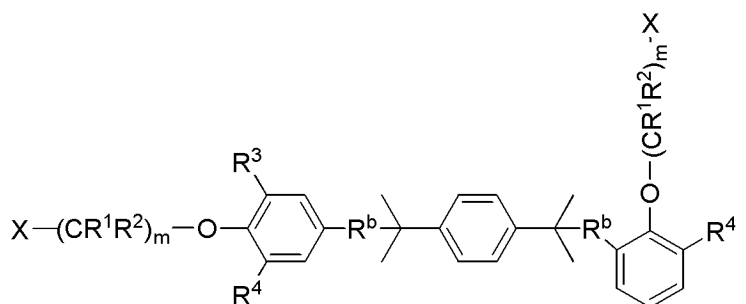
[0646] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0647]



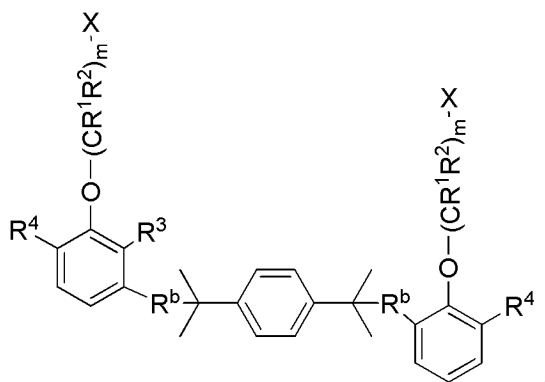
[0648] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0649]



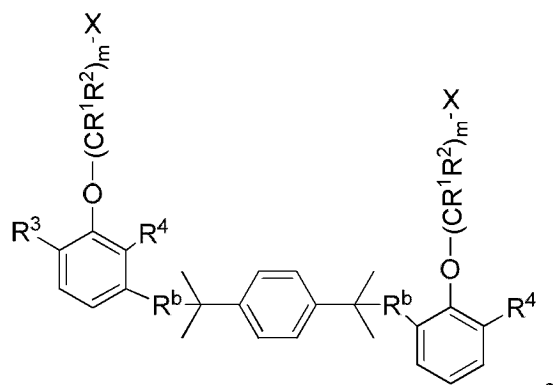
[0650] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0651]



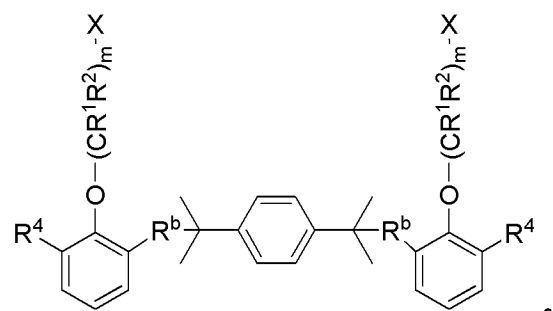
[0652] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0653]



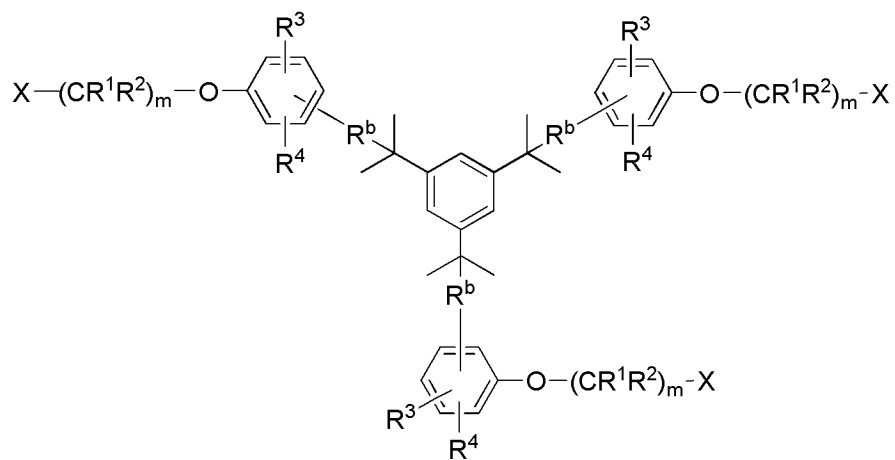
[0654] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0655]



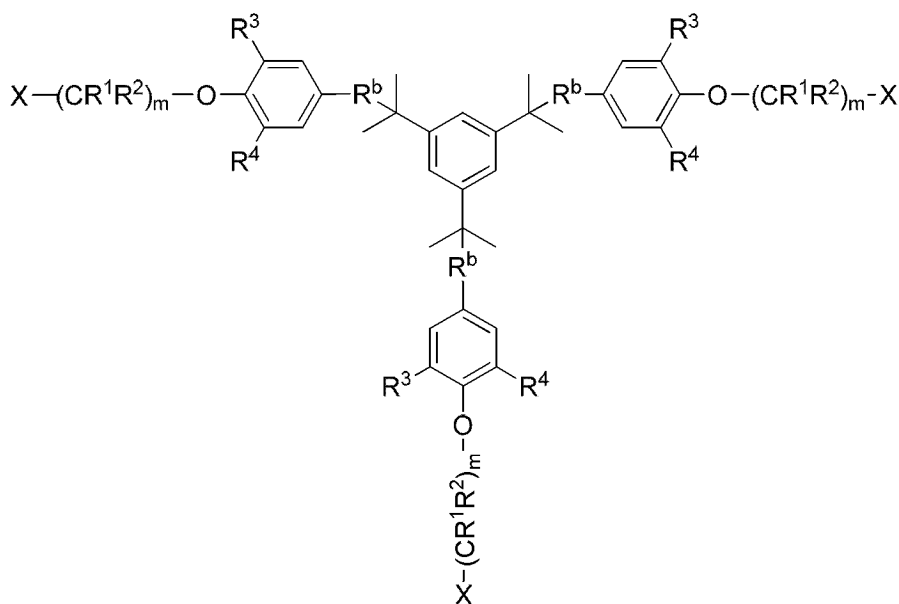
[0656] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0657]



[0658] 在某些实施方案中,所述化合物具有式

[0659]



[0660] 在某些实施方案中, R^c 为 1 ~ 约 6 个碳的烷基。

[0661] 在某些实施方案中, R^c 为叔丁基。

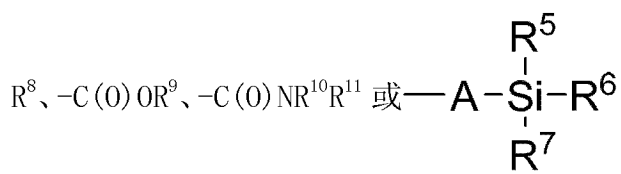
[0662] 在式 I 化合物的某些实施方案中, R^1 和 R^2 两者都是 H。

[0663] 在某些实施方案中, 在各个 $-(CR^1R^2)$ 单元中 R^1 和 R^2 各自独立地为 1 ~ 约 6 个碳的烷基或氢。

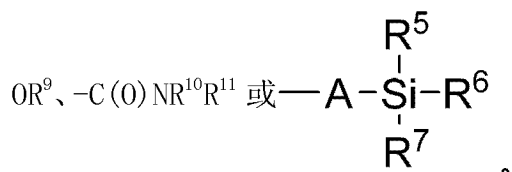
[0664] 在某些实施方案中, 在各个 $-(CR^1R^2)$ 单元中 R^1 和 R^2 各自独立地为甲基或氢。

[0665] 在某些实施方案中, R^3 和 R^4 相同。

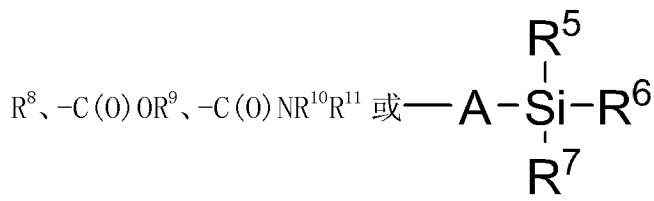
[0666] 在某些实施方案中, m 为 3 ~ 20 且 X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、-OH、-F、-Cl、-Br、-I、-At、-CN、-NC、-NCO、-OCN、-NCS、-SCN、-OC(O)



[0667] 在某些实施方案中, m 为 3 ~ 20 且 X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、杂芳基、烷氧基、-OH、-F、-Cl、-Br、-I、-At、-CN、-NC、-NCO、-OCN、-NCS、-SCN、-OC(O) R^8 、-C(O)

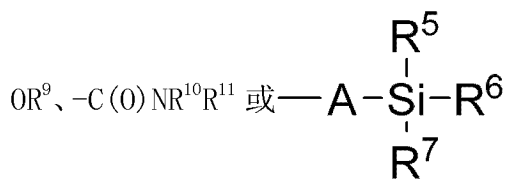


[0668] 在某些实施方案中, m 为 4 ~ 20 且 X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、-OH、-F、-Cl、-Br、-I、-At、-CN、-NC、-NCO、-OCN、-NCS、-SCN、-OC(O)



[0669] 在某些实施方案中, m 为 4 ~ 20 且 X 为 H、烷基、烯基、炔基、烷芳基、芳烷基、杂芳

基、烷氧基、-OH、-F、-Cl、-Br、-I、-At、-CN、-NC、-NCO、-OCN、-NCS、-SCN、-OC(O)R⁸、-C(O)



[0670] 在某些实施方案中, m 为 1 ~ 20 且 R³ 和 R⁴ 为氢。

[0671] 在某些实施方案中, m 为 1 ~ 20 且 R³ 和 R⁴ 各自独立地为 1 ~ 约 6 个碳的烷氧基。

[0672] 在某些实施方案中, m 为 1 ~ 20 且 R³ 和 R⁴ 各自独立地为 1 ~ 约 3 个碳的烷氧基。

[0673] 在某些实施方案中, m 为 1 ~ 20 且 R³ 和 R⁴ 各自独立地为 H、1 ~ 约 6 个碳的烷基、或 1 ~ 约 6 个碳的烷氧基。

[0674] 在某些实施方案中, m 为 1 ~ 20 且 R³ 和 R⁴ 各自独立地为 H、1 ~ 约 3 个碳的烷基或 1 ~ 约 3 个碳的烷氧基。

[0675] 在某些实施方案中, m 为 1 ~ 20 且 R³ 和 R⁴ 各自独立地为 1 ~ 约 6 个碳的烷基或 1 ~ 约 6 个碳的烷氧基。

[0676] 在某些实施方案中, R³ 和 R⁴ 各自独立地为 1 ~ 约 6 个碳的烷基。

[0677] 在某些实施方案中, R³ 和 R⁴ 各自独立地为 1 ~ 约 3 个碳的烷基。

[0678] 在某些实施方案中, R³ 和 R⁴ 各自独立地为叔丁基。

[0679] 在某些实施方案中, m 为 1 且 R³ 和 R⁴ 中的至少一个不是 H。

[0680] 在某些实施方案中, m 为 1 且 R³ 和 R⁴ 两者都是 H。

[0681] 在某些实施方案中, m 为 0。

[0682] 在某些实施方案中, m 为 1。

[0683] 在某些实施方案中, m 为 2。

[0684] 在某些实施方案中, m 为 2 或 3。

[0685] 在某些实施方案中, m 为 4 ~ 20。

[0686] 在某些实施方案中, m 为 3 ~ 20。在某些实施方案中, m 为 0 ~ 10。在某些实施方案中, m 为 1 ~ 10。在某些实施方案中, m 为 2 ~ 10。在某些实施方案中, m 为 3 ~ 10。在某些实施方案中, m 为 1 ~ 3。

[0687] 在某些实施方案中, m 为 0 且 R³ 和 R⁴ 各自独立地为 1 ~ 约 6 个碳的烷基。

[0688] 在某些实施方案中, m 为 0 且 R³ 和 R⁴ 各自独立地为 1 ~ 约 3 个碳的烷基。

[0689] 在某些实施方案中, m 为 0 且 R³ 和 R⁴ 各自独立地为至少 6 个碳的烷基。

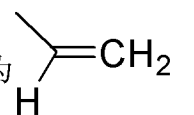
[0690] 在某些实施方案中, m 为 0 且 R³ 和 R⁴ 各自独立地为至少 8 个碳的烷基。

[0691] 在某些实施方案中, m 为 0 且 R³ 和 R⁴ 各自独立地为至少 10 个碳的烷基。

[0692] 在某些实施方案中, m 为 1 且 R³ 和 R⁴ 中的至少一个不是 H, 且 X 为 H、烷基或烯基。

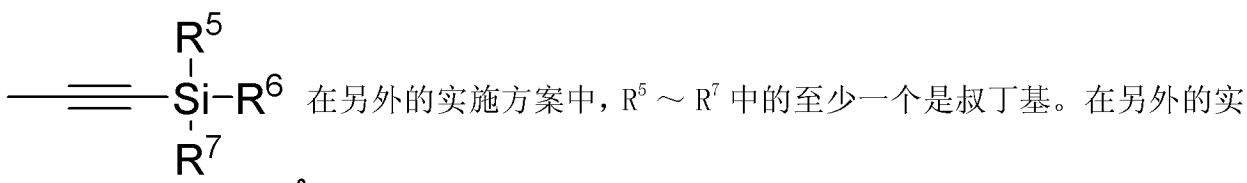
[0693] 在某些实施方案中, m 为 1 且 R³ 和 R⁴ 中的至少一个不是 H, 且 X 为 H、1 ~ 约 6 个碳的烷基或 2 ~ 约 6 个碳的烯基。

[0694] 在某些实施方案中, m 为 1 且 R³ 和 R⁴ 中的至少一个不是 H, 且 X 为 H。

[0695] 在某些实施方案中, m 为 1 且 R³ 和 R⁴ 中的至少一个不是 H, 且 X 为 .

[0696] 在某些实施方案中, m 为 1 且 R^3 和 R^4 中的至少一个不是 H, 且 X 为甲基。

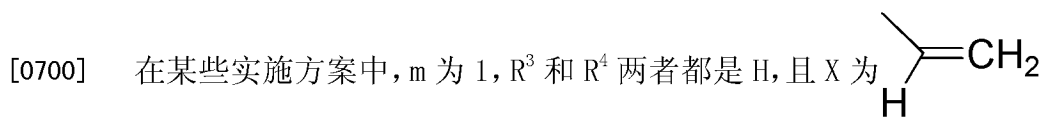
[0697] 在某些实施方案中, m 为 1 且 R^3 和 R^4 中的至少一个不是 H, 且 X 为



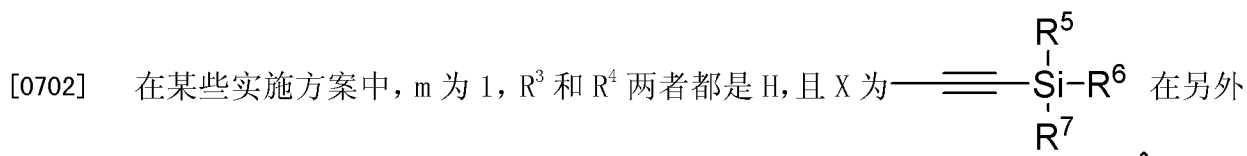
施方案中, $R^5 \sim R^7$ 中的至少一个是苯基。在另外的实施方案中, R^5 和 R^6 是苯基且 R^7 是叔丁基。

[0698] 在某些实施方案中, m 为 1, R^3 和 R^4 两者都是 H, 且 X 为烷基或烯基。

[0699] 在某些实施方案中, m 为 1, R^3 和 R^4 两者都是 H, 且 X 为 1 ~ 约 6 个碳的烷基或 2 ~ 约 6 个碳的烯基。



[0701] 在某些实施方案中, m 为 1, R^3 和 R^4 两者都是 H, 且 X 为甲基。



的实施方案中, $R^5 \sim R^7$ 中的至少一个是叔丁基。在另外的实施方案中, $R^5 \sim R^7$ 中的至少一个是苯基。在另外的实施方案中, R^5 和 R^6 是苯基且 R^7 是叔丁基。

[0703] 在某些实施方案中, m 为 2 ~ 20 且 X 为 H、1 ~ 约 6 个碳的烷基、2 ~ 约 6 个碳的烯基、F、Cl、Br 或 I。

[0704] 在某些实施方案中, m 为 2 ~ 5 且 X 为 H、1 ~ 约 6 个碳的烷基、2 ~ 约 6 个碳的烯基、F、Cl、Br 或 I。

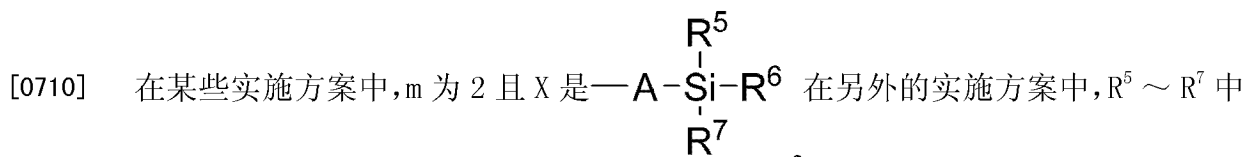
[0705] 在某些实施方案中, m 为 2 ~ 20 且 X 为 Cl 或 Br。

[0706] 在某些实施方案中, m 为 2 ~ 5 且 X 为 Cl 或 Br。

[0707] 在某些实施方案中, m 为 3 ~ 20 且 X 为 OH。在某些实施方案中, m 为 4 ~ 20 且 X 为 OH。在某些实施方案中, m 为 6 ~ 10 且 X 为 OH。在某些实施方案中, m 为 4 ~ 11 且 X 为 OH。

[0708] 在某些实施方案中, $R^8 \sim R^{11}$ 各自独立地为 1 ~ 约 6 个碳的烷基。

[0709] 在某些实施方案中, m 为 2 且 R^1 和 R^2 是 H; $-\text{O}-(\text{CR}^1\text{R}^2)_m-\text{X}$ 与 R^4 相邻; 且 X 和 R^4 与连接至 X 和 R^4 的原子一起形成环。



的至少一个为叔丁基。在另外的实施方案中, $R^5 \sim R^7$ 中的至少一个为苯基。在另外的实施方案中, R^5 和 R^6 为苯基且 R^7 为叔丁基。

[0711] 在某些实施方案中, m 为 3 ~ 20 且 X 是 $\text{—A—Si(R}^5\text{)(R}^6\text{)(R}^7\text{)—}$ 在另外的实施方案中, $R^5 \sim R^7$ 中的至少一个为叔丁基。在另外的实施方案中, $R^5 \sim R^7$ 中的至少一个为苯基。在另外的实施方案中, R^5 和 R^6 为苯基且 R^7 为叔丁基。

[0712] 在某些实施方案中, m 为 2 ~ 3 且 R^1 和 R^2 是 H; $\text{—O—(CR}^1\text{R}^2\text{)}_m\text{—X}$ 与 R^4 相邻; 且 X 和 R^4 与连接至 X 和 R^4 的原子一起形成环。

[0713] 在某些实施方案中, m 为 2 ~ 3 且 X 是 $\text{—A—Si(R}^5\text{)(R}^6\text{)(R}^7\text{)—}$ 在另外的实施方案中, $R^5 \sim R^7$ 中的至少一个为叔丁基。在另外的实施方案中, $R^5 \sim R^7$ 中的至少一个为苯基。在另外的实施方案中, R^5 和 R^6 为苯基且 R^7 为叔丁基。

[0714] 在某些实施方案中, m 为 4 ~ 20 且 X 是 $\text{—A—Si(R}^5\text{)(R}^6\text{)(R}^7\text{)—}$ 在另外的实施方案中, $R^5 \sim R^7$ 中的至少一个为叔丁基。在另外的实施方案中, $R^5 \sim R^7$ 中的至少一个为苯基。在另外的实施方案中, R^5 和 R^6 为苯基且 R^7 为叔丁基。

[0715] 在某些实施方案中, A 是 $\text{—}\equiv\text{—}$ 。

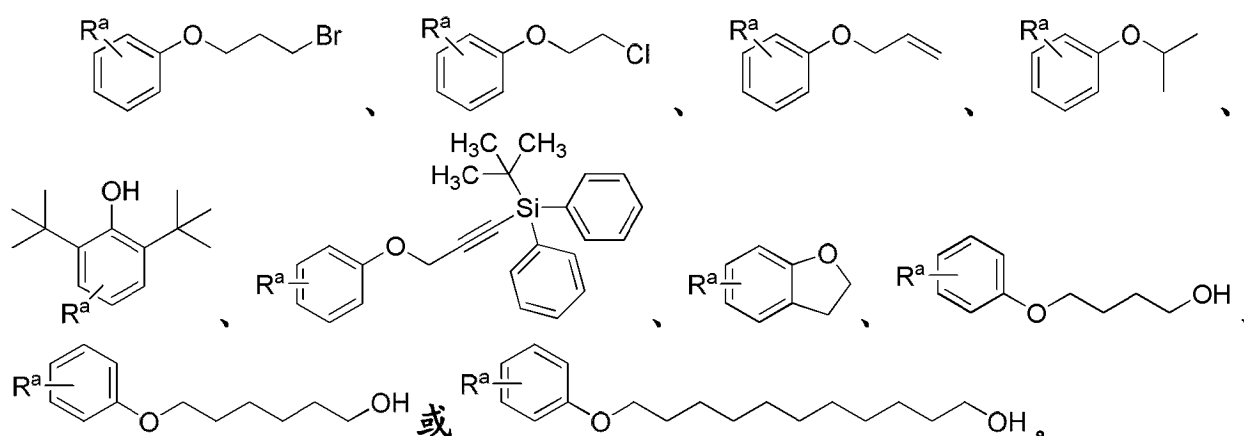
[0716] 在某些实施方案中, R^X 和 R^Y 各自独立地为烷基或氢。在某些实施方案中, R^X 和 R^Y 两者都是氢。

[0717] 在某些实施方案中, $R^8 \sim R^{11}$ 各自独立地为烷基、烯基、炔基或烷芳基。

[0718] 在某些实施方案中, $R^8 \sim R^{11}$ 各个为烷基。

[0719] 在某些实施方案中, 所述化合物为

[0720]



[0721] 在另外的实施方案中, 所述化合物为对位异构体。

[0722] 在某些实施方案中, 所述化合物为约 $5.0 \times 10^2 \text{ g/mol}$ ~ 约 $1.0 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 。

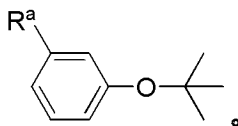
[0723] 在某些实施方案中, 所述化合物为约 $1.0 \times 10^3 \text{ g/mol}$ ~ 约 $1.0 \times 10^4 \text{ g/mol}$ 。

[0724] 在某些实施方案中, 所述化合物为约 $1.0 \times 10^3 \text{ g/mol}$ ~ 约 $5.0 \times 10^3 \text{ g/mol}$ 。

[0725] 在某些实施方案中,所述化合物为约 $2.0 \times 10^3 \text{g/mol}$ ~ 约 $3.0 \times 10^3 \text{g/mol}$ 。

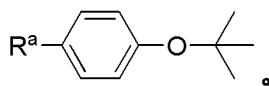
[0726] 在某些实施方案中,所述化合物不是

[0727]



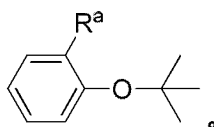
[0728] 在某些实施方案中,所述化合物不是

[0729]



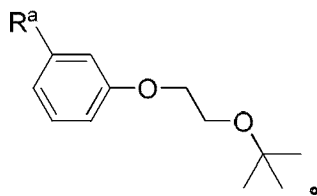
[0730] 在某些实施方案中,所述化合物不是

[0731]



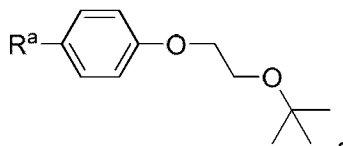
[0732] 在某些实施方案中,所述化合物不是

[0733]



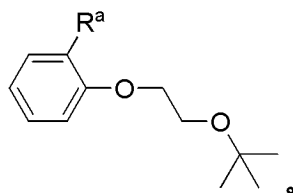
[0734] 在某些实施方案中,所述化合物不是

[0735]



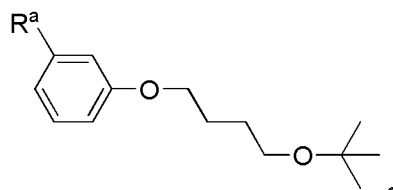
[0736] 在某些实施方案中,所述化合物不是

[0737]



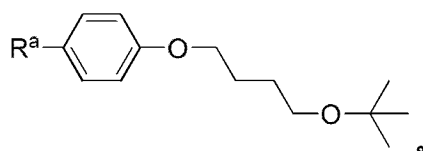
[0738] 在某些实施方案中,所述化合物不是

[0739]



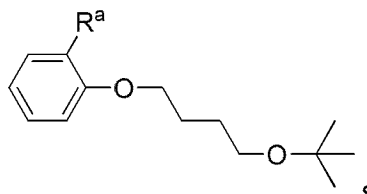
[0740] 在某些实施方案中,所述化合物不是

[0741]



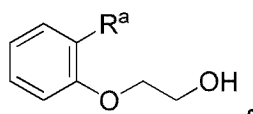
[0742] 在某些实施方案中,所述化合物不是

[0743]



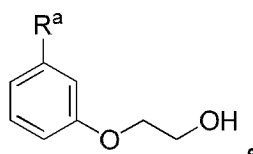
[0744] 在某些实施方案中,所述化合物不是

[0745]



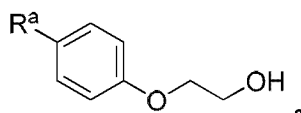
[0746] 在某些实施方案中,所述化合物不是

[0747]



[0748] 在某些实施方案中,所述化合物不是

[0749]



[0750] 在某些实施方案中,当 R⁵ ~ R⁷ 中的 2 个或多个为羟基时,式 I 的化合物可以发生聚合而形成硅氧烷或有机硅。

[0751] 上述实施方案和实例仅是示例性的,这种实例和实施方案是非限制性的。例如,本文中所述主旨的范围包括本文中所述实施方案的所有组合。另外,本领域技术人员应理解,或能够确认,仅使用例行性试验,可理解或确认本文中的实施方案和实例的修改。认为这种修改落在所主张的主旨的范围内且附属的权利要求书包括这种修改。

[0752] 4.4 实施例

[0753] 4.4.1 实施例 1

[0754] 该实施例涉及利用使用 TiCl₄(四氯化钛)活化的单官能叔氯化物聚异丁烯对苯甲醚进行烷基化。在 -60℃ 下在己烷 / 甲基氯 60/40 (v/v) 的混合物中制备 2×10³g/mol 叔氯化物聚异丁烯的 0.02M 的溶液 (100mL)。向该溶液中添加 3 当量 (0.66mL) 的苯甲醚和 6 当量 (1.33mL) 的 TiCl₄。在 45 分钟内实现聚异丁烯链端的定量封端。产物仅由对位取代的苯甲醚构成。

[0755] 4.4.2 实施例 2

[0756] 该实施例涉及利用源自双官能引发剂的准活性聚异丁烯对苯甲醚进行原位烷基化。在具有低温浴的 N₂ 气氛干燥箱内进行聚合 / 烷基化。向 -60℃ 下的甲基氯 (90mL) / 己

烷 (60mL) 的 60/40(v/v) 的混合物中添加 2,6-二甲基吡啶 (0.1mL)、5-叔丁基-1,3-二(1-氯-1-甲基乙基)苯 (0.448g) 和异丁烯 (3.9mL)。通过添加 5 当量的 TiCl_4 (1.71mL) 来催化异丁烯的聚合。在大约 2 分钟内完成聚合,此时立即添加 3 当量的苯甲醚 (1.02mL)。在约 45 分钟内通过苯甲醚实现链端的定量封端(通过 $^1\text{H-NMR}$ 确定)。通过添加过量甲醇来破坏催化剂,在挥发甲基氯并从己烷中沉淀至甲醇中之后回收聚合物。最终聚合物的数均分子量为 $2.3 \times 10^3 \text{g/mol}$ 并具有 1.03 的多分散性。

[0757] 4.4.3 实施例 3

[0758] 该实施例涉及利用源自双官能引发剂的准活性聚异丁烯对 (3-溴丙氧基)苯进行原位烷基化。在具有低温浴的 N_2 气氛干燥箱内进行聚合/烷基化。向 -60°C 下的甲基氯 (90mL)/己烷 (60mL) 的 60/40(v/v) 的混合物中添加 2,6-二甲基吡啶 (0.1mL)、5-叔丁基-1,3-二(1-氯-1-甲基乙基)苯 (0.448g) 和异丁烯 (3.9mL)。通过添加 5 当量的 TiCl_4 (1.71mL) 来催化异丁烯的聚合。在大约 2 分钟内完成聚合,此时立即添加 3 当量的 (3-溴丙氧基)苯 (1.47mL)。在约 80 分钟内通过苯甲醚实现链端的定量封端(通过 $^1\text{H-NMR}$ 确定)。通过添加过量甲醇来破坏催化剂,在挥发甲基氯并从己烷中沉淀至甲醇中之后回收聚合物。最终聚合物的数均分子量为 $2.5 \times 10^3 \text{g/mol}$ 并具有 1.02 的多分散性。

[0759] 4.4.4 实施例 4

[0760] 该实施例涉及利用使用 TiCl_4 活化的单官能叔氯离子封端聚异丁烯对 β -氯苯乙醚进行烷基化。在 -60°C 下在甲基氯与己烷的 60/40(v/v) 的混合物中制备 $2 \times 10^3 \text{g/mol}$ 叔氯离子封端聚异丁烯的 0.02M 的溶液 (50mL)。向该溶液中添加 5 当量 (0.71mL) 的 β -氯苯乙醚和 6 当量 (0.67mL) 的 TiCl_4 。在 1 小时内实现聚异丁烯链端的定量封端。

[0761] 4.4.5 实施例 5

[0762] 该实施例涉及利用使用 TiCl_4 活化的单官能叔氯离子封端聚异丁烯对烯丙基苯基醚进行烷基化。在 -60°C 下在甲基氯与己烷的 60/40(v/v) 的混合物中制备 $2 \times 10^3 \text{g/mol}$ 叔氯离子封端聚异丁烯的 0.02M 的溶液 (15mL)。向该溶液中添加 3 当量 (0.12mL) 的烯丙基苯基醚和 6 当量 (0.2mL) 的 TiCl_4 。在 2 小时内实现聚异丁烯链端的定量封端。然而,在延长的反应时间之后 (> 1 小时),烯丙基苯基醚封端的聚合物经历周环 [3,3]- σ 移位重排,导致烯丙基发生邻位布置。此外,烯丙基官能团被部分氢氯化,产生次级卤化物。

[0763] 4.4.6 实施例 6

[0764] 该实施例涉及利用使用 TiCl_4 活化的单官能叔氯化物聚异丁烯对异丙基苯基醚进行烷基化。在 -60°C 下在甲基氯与己烷的 60/40(v/v) 的混合物中制备 $2 \times 10^3 \text{g/mol}$ 叔氯化物聚异丁烯的 0.02M 的溶液 (15mL)。向该溶液中添加 4 当量 (0.163g) 的异丙基苯基醚和 6 当量 (0.198mL) 的 TiCl_4 。在 3 小时内实现聚异丁烯链端的定量封端。

[0765] 4.4.7 实施例 7

[0766] 该实施例涉及利用使用 TiCl_4 活化的单官能叔氯离子封端聚异丁烯对 2,6-二叔丁基苯酚进行烷基化。在 -60°C 下在甲基氯与己烷的 60/40(v/v) 的混合物中制备 $2 \times 10^3 \text{g/mol}$ 叔氯离子封端聚异丁烯的 0.02M 的溶液 (15mL)。向该溶液中添加 4 当量 (0.248g) 的 2,6-二叔丁基苯酚和 6 当量 (0.198mL) 的 TiCl_4 。在 3 小时内实现聚异丁烯链端的定量封端。产物由大约等摩尔量的间位和对位取代的异构体的混合物构成。

[0767] 4.4.8 实施例 8

[0768] 该实施例涉及实施例 1 的产物的甲基苯基醚官能团的分裂以得到苯酚封端的聚异丁烯。向 5mm 的 NMR 管中装入 40mg 苯甲醚封端的聚异丁烯（源自实施例 1）和 0.7ml 的氯仿-d。在室温下向制得的溶液中添加 8 μ L 纯净的 BBr_3 （相对于苯甲醚基团为 4 当量）。在室温下进行反应，并通过 ^1H NMR 光谱观察在 3.78ppm 处甲基氢信号的消失来对苯甲醚的甲基发生分裂而得到苯酚封端的聚异丁烯的过程进行监测。分裂为一级反应，速率常数为 9.1×10^{-3} 分钟⁻¹。在大约 7 小时内实现基本完全转化（ $\sim 98\%$ ）。

[0769] 4.4.9 实施例 9

[0770] 该实施例涉及利用使用 TiCl_4 活化的单官能叔氯离子封端聚异丁烯对具有烷醇链的苯氧基衍生物进行烷基化。在小瓶中，在 -60°C 下使用甲基氯与己烷的 60/40 (v/v) 的混合物制备 2×10^3 g/mol 叔氯离子封端聚异丁烯的 0.02M 的溶液 (15mL)。向含有聚合物溶液的单独的小瓶中添加 3 当量的 11- 苯氧基 -1- 十一醇 (0.238g)、6- 苯氧基 -1- 己醇 (0.175g)、4- 苯氧基 -1- 丁醇 (0.150g) 和 2- 苯氧基乙醇 (0.124g)。通过向各个小瓶中添加 6 当量的 TiCl_4 (0.264mL) 来催化烷基化反应。在 -60°C 下反应 3 小时，然后添加冷冻甲醇以破坏催化剂。对于具有 11 $\sim$ 4 个碳的烷醇链长度的苯氧基衍生物，产物聚合物链端的 ^1H NMR 分析表明羟基官能度比例高。 ^1H NMR 谱图的积分提供以下估计：94% 被 11- 苯氧基 -1- 十一醇封端、约 93% 被 6- 苯氧基 -1- 己醇封端、83% 利用 4- 苯氧基 -1- 丁醇封端且没有被 2- 苯氧基乙醇封端。在各种情况中，链端的剩余物为叔氯化物。

[0771] 4.4.10 实施例 9

[0772] 该实施例涉及利用使用 TiCl_4 活化的单官能叔氯离子封端聚异丁烯对叔丁基 (3- 苯氧基 -1- 丙炔基) 二苯基硅烷进行烷基化。

[0773] 按如下合成叔丁基 (3- 苯氧基 -1- 丙炔基) 二苯基硅烷：在 -40°C 下向苯基炔丙基醚 (5.15g, 39.0mmol) 在四氢呋喃 (50mL) 中的溶液中滴加正丁基锂 (17.14mL, 在己烷中的 2.5M 的溶液) (42.86mmol)。在 -40°C 下将混合物搅拌 2 小时；然后，添加叔丁基氯代二苯基硅烷 (12.85g, 46.76mmol)，并在 -40°C 下将制得的混合物搅拌 2 小时。将反应混合物温暖至室温并搅拌 24 小时。使用旋转蒸发仪将溶剂除去，并通过从氢化钙中进行蒸馏对粗产物进行提纯。

[0774] 向安装有泰氟龙内衬的螺旋盖的 75mL 培养管中装入 1.5g 的 2×10^3 g/mol 叔氯离子封端聚异丁烯、10mL 甲基氯、15mL 正己烷和 0.008mL (0.008g, 0.074mmol) 的 2,6- 二甲基吡啶。在形成漩涡的条件下将混合物冷却至 -70°C ，然后，向所述管中添加 0.66mL (1.15g, 6.08mmol) TiCl_4 、随后添加预冷 (-70°C) 的叔丁基 (3- 苯氧基 -1- 丙炔基) 二苯基硅烷的溶液 (1.41g, 溶于 15mL 正己烷和 10mL 甲基氯中)。在 5 小时内实现聚异丁烯链端的定量封端。

[0775] 4.4.11 比较例

[0776] 当在其他条件与实施例 6 相同的条件下将苯酚用作猝灭剂时，猝灭不会产生任何期望的式 II 的化合物。

[0777] 当在实施例 6 的条件下将叔丁基苯基醚用作猝灭剂且猝灭时间为 3 小时时，猝灭不会产生任何期望的式 II 的化合物。

[0778] 当在实施例 1 的条件下将 2- 叔丁氧基乙基苯基醚用作猝灭剂且猝灭时间为 3 小时时，猝灭不会产生任何期望的式 II 的化合物。

[0779] 当在其他条件与实施例 1 相同的条件下将 4-叔丁氧基丁基苯基醚用作猝灭剂时，猝灭不会产生任何期望的式 II 的化合物。

[0780] 当在实施例 5 的条件下将苯氧基乙腈用作猝灭剂且猝灭时间为 2 小时时，猝灭不会产生任何期望的式 II 的化合物。

[0781] 当在实施例 5 的条件下将 1,2-二苯氧基乙烷用作猝灭剂且猝灭时间为 2 小时时，猝灭不会产生任何期望的式 II 的化合物。