



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110546171 B

(45) 授权公告日 2023. 02. 28

(21) 申请号 201880026555.X

(22) 申请日 2018.03.15

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110546171 A

(43) 申请公布日 2019.12.06

(30) 优先权数据  
62/471518 2017.03.15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.10.23

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2018/022554 2018.03.15

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02018/170208 EN 2018.09.20

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司  
地址 美国密歇根州

(72) 发明人 D·D·德沃尔 D·J·阿里欧拉

A·L·克拉索夫斯基  
E·M·卡纳汉 C·N·塞里奥尔特  
G·R·鲁夫 T·T·文策尔  
J·克洛辛 R·菲格罗亚

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494  
专利代理师 封新琴

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

(56) 对比文件  
CN 1954005 A, 2007.04.25  
CN 1954005 A, 2007.04.25  
CN 104884477 A, 2015.09.02  
CN 1934150 A, 2007.03.21  
CN 101142246 A, 2008.03.12  
CN 1976965 A, 2007.06.06

审查员 廖婷婷

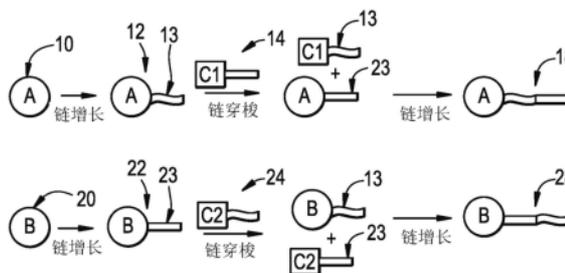
权利要求书2页 说明书85页 附图5页

## (54) 发明名称

用于形成多嵌段共聚物的催化剂体系

## (57) 摘要

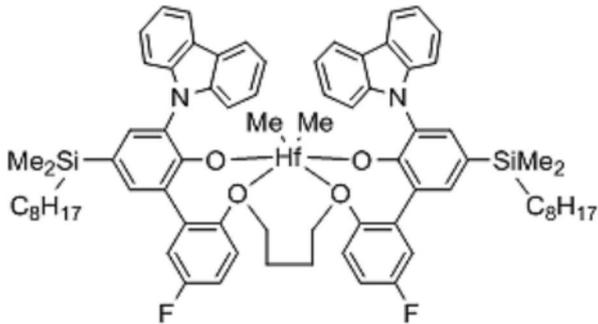
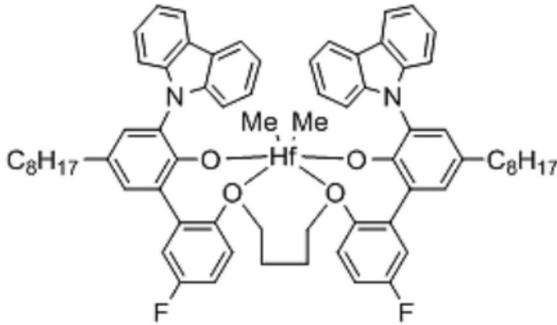
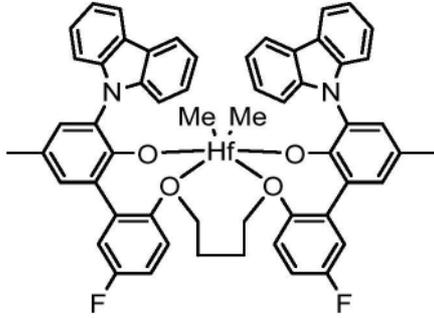
本公开涉及一种用于形成多嵌段共聚物的催化剂体系,所述共聚物中含有在化学或物理特性上不同的两种或更多种链段或嵌段;使用其进行的聚合方法;和所得聚合物,其中组合物包含将以下组合而产生的混合物或反应产物:(A) 第一烯烃聚合前催化剂,(B) 第二烯烃聚合前催化剂,所述第二烯烃聚合前催化剂能够制备在化学或物理特性上与前催化剂(A)在等效聚合条件下所制备的聚合物不同的聚合物,和(C)链穿梭剂。



1. 一种烯烃聚合催化剂体系,其包含:

- (A) 第一烯烃聚合前催化剂,  
 (B) 第二烯烃聚合前催化剂,和  
 (C) 链穿梭剂,

其中所述第一烯烃聚合前催化剂(A)选自由以下各者组成的组:



并且

;

其中所述第二烯烃聚合前催化剂(B)具有以下结构:



。

2. 根据权利要求1所述的催化剂体系,其进一步包含(D) 活化剂。

3. 根据权利要求1所述的催化剂体系,其中所述第一烯烃聚合前催化剂(A)和所述第二

烯烃聚合前催化剂(B)具有相应的反应比 $r_{1A}$ 和 $r_{1B}$ ,使得聚合条件下的所述比率( $r_{1A}/r_{1B}$ )是0.5或更小。

4. 根据权利要求2所述的催化剂体系,其中所述第一烯烃聚合前催化剂(A)和所述第二烯烃聚合前催化剂(B)具有相应的反应比 $r_{1A}$ 和 $r_{1B}$ ,使得聚合条件下的所述比率( $r_{1A}/r_{1B}$ )是0.5或更小。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的催化剂体系,其中所述链穿梭剂是含有至少一个具有1至12个碳的烷基取代基的铝、锌或镓化合物。

6. 一种制备多嵌段共聚物的方法,其包含使乙烯和C3-8 $\alpha$ -烯烃与根据权利要求1到5中任一项所述的催化剂体系在加成聚合条件下接触。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述方法是连续溶液法。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述方法是在等于或高于150°C的温度下进行。

## 用于形成多嵌段共聚物的催化剂体系

### 技术领域

[0001] 实施例涉及烯烃聚合催化剂、它们的制备,以及使用特定催化剂组合物生产聚烯烃,包括在烯烃聚合工艺中使用链穿梭剂。

### 背景技术

[0002] 聚烯烃的特性和应用在不同程度上取决于其制备中使用的催化剂的具体特点。特定的催化剂组成、活化条件、空间和电子特点等都能够分解为所得聚合物产物的特征。实际上,许多聚合物特点,如共聚单体并入、分子量、多分散性和长链分支化,以及相关物理特性(例如密度、模量、熔体特性、拉伸特点和光学特性),都能够受到催化剂设计的影响。

[0003] 近年来,明确定义的分子前催化剂的使用通常使得对聚合物特性的控制得到增强,包括分支化架构、立体化学和嵌段共聚物构建。聚合物设计的这个后一方面(其中“硬”(半结晶或高玻璃化转变温度)嵌段和“软”(低结晶度或无定形,玻璃化转变温度低)嵌段组装成聚合物链)特别具有挑战性。嵌段共聚物形成方面的进展已通过使用链穿梭剂(CSA)见到,链穿梭剂能够使增长中的聚合物链在不同催化位点之间交换,以便通过至少两种不同催化剂合成单一聚合物分子的部分。以这种方式,通过使用具有不同选择性(如不同立体选择性或单体选择性)的催化剂的混合物,能够由共同单体环境制备嵌段共聚物。有效的链穿梭在正确条件下能够产生以具有随机长度的硬嵌段与软嵌段的随机分布为特点的多嵌段共聚物。

[0004] 即使CSA和双催化剂组合出现于多嵌段共聚物制备工艺中,也能够进一步改进所述工艺。所述工艺的一个改进是提高反应器温度,这将提高生产率并降低能量消耗,同时仍然生产出催化剂效率和工艺控制在商业上可接受的所期望的烯烃嵌段共聚物架构。现有技术中尚未展现这种改进。

### 发明内容

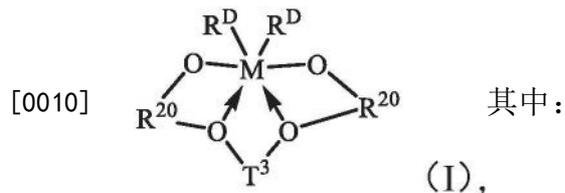
[0005] 在某些实施例中,本公开涉及包含将以下组合而产生的混合物或反应产物的组合物:

[0006] (A) 第一烯烃聚合前催化剂,

[0007] (B) 第二烯烃聚合前催化剂,和

[0008] (C) 链穿梭剂,

[0009] 其中第一烯烃聚合前催化剂(A)包含式(I)的金属-配体络合物:



[0011] M是锆或钪;

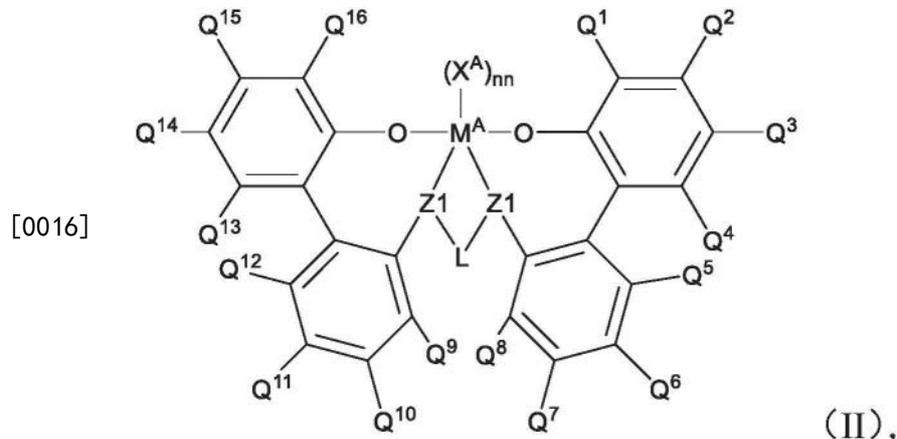
[0012] R<sup>20</sup>在每次出现时独立地是含有5至20个不计氢的原子的二价芳香族或惰性取代的

芳香族基团；

[0013]  $T^3$ 是具有3至20个不计氢的原子的二价烃或硅烷基团，或其惰性取代衍生物；

[0014]  $R^D$ 在每次出现时独立地是具有1至20个不计氢的原子的单价配体基团，或者两个 $R^D$ 基团一起成为具有1至20个不计氢的原子的二价配体基团；并且

[0015] 其中第二烯烃聚合前催化剂(B)包含式(II)的金属-配体络合物：



[0017] 其中：

[0018]  $M^A$ 是钛、锆或钪，其各自独立地呈+2、+3或+4的形式氧化态；并且

[0019]  $nn$ 是0至3的整数，并且其中当 $nn$ 是0时， $X^A$ 不存在；并且

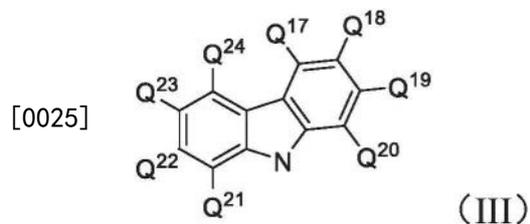
[0020] 每个 $X^A$ 独立地是中性的、单阴离子或双阴离子的单齿配体；或两个 $X^A$ 连在一起形成中性、单阴离子或双阴离子的双齿配体；并且

[0021]  $X^A$ 和 $nn$ 以使得式(II)的金属-配体络合物总体上呈中性的方式选择；并且

[0022] 每个 $Z1$ 独立地是O、S、N( $C_1-C_{40}$ ) 烃基或P( $C_1-C_{40}$ ) 烃基；并且

[0023]  $L$ 是( $C_3-C_{40}$ ) 亚烃基或( $C_3-C_{40}$ ) 亚杂烃基，其中( $C_3-C_{40}$ ) 亚烃基具有包含3碳原子至10碳原子连接主链的部分，所述连接主链连接式(II)中的 $Z1$ 原子( $L$ 与其键结)，并且( $C_3-C_{40}$ ) 亚杂烃基具有包含3原子至10原子连接主链的部分，所述连接主链连接式(II)中的 $Z1$ 原子，其中( $C_3-C_{40}$ ) 亚杂烃基的3原子至10原子连接主链的3至10个原子中的每一个独立地是碳原子或杂原子，其中每个杂原子独立地是O、S、S(O)、S(O)<sub>2</sub>、Si( $R^{C1}$ )<sub>2</sub>、Ge( $R^{C1}$ )<sub>2</sub>、P( $R^P$ ) 或N( $R^N$ )，其中独立地，每个 $R^{C1}$ 是( $C_1-C_{30}$ ) 烃基，每个 $R^P$ 是( $C_1-C_{30}$ ) 烃基；并且每个 $R^N$ 是( $C_1-C_{30}$ ) 烃基或不存在；并且

[0024]  $Q^1$ 、 $Q^{16}$ 或两者均包含式(III)，并且优选地， $Q^1$ 与 $Q^{16}$ 是相同的；并且



[0026]  $Q^{1-24}$ 选自由以下各者组成的组： $(C_1-C_{40})$  烃基、 $(C_1-C_{40})$  杂烃基、Si( $R^{C1}$ )<sub>3</sub>、Ge( $R^{C1}$ )<sub>3</sub>、P( $R^P$ )<sub>2</sub>、N( $R^N$ )<sub>2</sub>、OR<sup>C1</sup>、SR<sup>C1</sup>、NO<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、R<sup>C1</sup>S(O)-、R<sup>C1</sup>S(O)<sub>2</sub>-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>C=N-、R<sup>C1</sup>C(O)O-、R<sup>C1</sup>OC(O)-、R<sup>C1</sup>C(O)N(R)-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-、卤素原子、氢原子，和其组合；

[0027] 若 $Q^{22}$ 是H，则 $Q^{19}$ 是( $C_1-C_{40}$ ) 烃基、( $C_1-C_{40}$ ) 杂烃基、Si( $R^{C1}$ )<sub>3</sub>、Ge( $R^{C1}$ )<sub>3</sub>、P( $R^P$ )<sub>2</sub>、N( $R^N$ )<sub>2</sub>、

$OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 或卤素原子；且/或

[0028] 若 $Q^{19}$ 是H,则 $Q^{22}$ 是 $(C_1-C_{40})$ 烃基、 $(C_1-C_{40})$ 杂烃基、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 或卤素原子；且/或

[0029] 优选地, $Q^{22}$ 与 $Q^{19}$ 均是 $(C_1-C_{40})$ 烃基、 $(C_1-C_{40})$ 杂烃基、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 或卤素原子；且/或

[0030] 若 $Q^8$ 是H,则 $Q^9$ 是 $(C_1-C_{40})$ 烃基、 $(C_1-C_{40})$ 杂烃基、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 或卤素原子；且/或

[0031] 若 $Q^9$ 是氢,则 $Q^8$ 是 $(C_1-C_{40})$ 烃基、 $(C_1-C_{40})$ 杂烃基、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 或卤素原子；且/或

[0032] 优选地, $Q^8$ 与 $Q^9$ 均是 $(C_1-C_{40})$ 烃基、 $(C_1-C_{40})$ 杂烃基、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 或卤素原子；且/或

[0033] 任选地,两个或更多个Q基团(例如 $Q^{9-15}$ 、 $Q^{9-13}$ 、 $Q^{9-12}$ 、 $Q^{2-8}$ 、 $Q^{4-8}$ 、 $Q^{5-8}$ )能够组合在一起形成环结构,此类环结构在环中具有除任何氢原子外的3至50个原子;

[0034] 芳基、杂芳基、烃基、杂烃基、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 、亚烷基及杂亚烷基中的每一个独立地是未经取代的或经一个或多个 $R^S$ 取代基取代;

[0035] 每个 $R^S$ 独立地是卤素原子、多氟取代、全氟取代、未取代的 $(C_1-C_{18})$ 烷基、 $F_3C-$ 、 $FCH_2O-$ 、 $F_2HCO-$ 、 $F_3CO-$ 、 $R_3Si-$ 、 $R_3Ge-$ 、 $RO-$ 、 $RS-$ 、 $RS(O)-$ 、 $RS(O)_2-$ 、 $R_2P-$ 、 $R_2N-$ 、 $R_2C=N-$ 、 $NC-$ 、 $RC(O)O-$ 、 $ROC(O)-$ 、 $RC(O)N(R)-$ 或 $R_2NC(O)-$ ,或两个 $R^S$ 连在一起形成未取代的 $(C_1-C_{18})$ 亚烷基,其中每个R独立地是未取代的 $(C_1-C_{18})$ 烷基;并且

[0036] 任选地,两个或更多个Q基团(例如 $Q^{17-24}$ 、 $Q^{17-20}$ 、 $Q^{20-24}$ )能够组合在一起形成环结构,此类环结构在环中具有除任何氢原子外的3至50个原子。

[0037] 在某些实施例中,本公开涉及一种组合物,其用于至少一种可加成聚合单体的聚合以形成多嵌段(链段化)共聚物,所述共聚物中含有在一种或多种化学或物理特性上不同的两种或更多种嵌段或链段,所述组合物包含将以下组合而产生的混合物或反应产物:

[0038] (A) 第一烯烃聚合前催化剂,

[0039] (B) 第二烯烃聚合前催化剂,和

[0040] (C) 链穿梭剂,

[0041] 其中第一烯烃聚合前催化剂(A)包含式(I)的金属-配体络合物,并且

[0042] 其中第二烯烃聚合前催化剂(B)包含式(II)的金属-配体络合物。

[0043] 在某些实施例中,本公开涉及一种组合物,其用于乙烯和至少一种除乙烯之外的可共聚共聚单体的聚合以形成多嵌段(链段化)共聚物,所述共聚物中含有在一种或多种化学或物理特性上不同的两种或更多种嵌段或链段,所述组合物包含将以下组合而产生的混

合物或反应产物：

[0044] (A) 第一烯烃聚合前催化剂，

[0045] (B) 第二烯烃聚合前催化剂，和

[0046] (C) 链穿梭剂，

[0047] 其中第一烯烃聚合前催化剂(A)包含式(I)的金属-配体络合物，并且

[0048] 其中第二烯烃聚合前催化剂(B)包含式(II)的金属-配体络合物。

[0049] 在某些实施例中，本公开涉及烯烃聚合催化剂体系，其包含：

[0050] (A) 第一烯烃聚合前催化剂，

[0051] (B) 第二烯烃聚合前催化剂，和

[0052] (C) 链穿梭剂，

[0053] 其中第一烯烃聚合前催化剂(A)包含式(I)的金属-配体络合物，并且

[0054] 其中第二烯烃聚合前催化剂(B)包含式(II)的金属-配体络合物。

[0055] 在其它实施例中，本公开涉及一种制备多嵌段(链段化)共聚物的方法，所述方法包含使一种或多种可加成聚合单体与组合物在可加成聚合条件下接触，所述组合物包含将以下组合而产生的混合物或反应产物：

[0056] (A) 第一烯烃聚合前催化剂，

[0057] (B) 第二烯烃聚合前催化剂，和

[0058] (C) 链穿梭剂，

[0059] 其中第一烯烃聚合前催化剂(A)包含式(I)的金属-配体络合物，并且

[0060] 其中第二烯烃聚合前催化剂(B)包含式(II)的金属-配体络合物。

[0061] 在其它实施例中，本公开涉及一种制备多嵌段(链段化)共聚物的方法，所述共聚物包含乙烯和至少一种除乙烯之外的可共聚的共聚单体，所述方法包含使乙烯及一种或多种除乙烯之外的可加成聚合单体与组合物在可加成聚合条件下接触，所述组合物包含将以下组合而产生的混合物或反应产物：

[0062] (A) 第一烯烃聚合前催化剂，

[0063] (B) 第二烯烃聚合前催化剂，和

[0064] (C) 链穿梭剂，

[0065] 其中第一烯烃聚合前催化剂(A)包含式(I)的金属-配体络合物，并且

[0066] 其中第二烯烃聚合前催化剂(B)包含式(II)的金属-配体络合物。

[0067] 在其它实施例中，本公开涉及一种制备多嵌段(链段化)共聚物的方法，所述方法包括使一种或多种可加成聚合单体与烯烃聚合催化剂体系在可加成聚合条件下接触，所述烯烃聚合催化剂体系包含：

[0068] (A) 第一烯烃聚合前催化剂，

[0069] (B) 第二烯烃聚合前催化剂，和

[0070] (C) 链穿梭剂，

[0071] 其中第一烯烃聚合前催化剂(A)包含式(I)的金属-配体络合物，并且

[0072] 其中第二烯烃聚合前催化剂(B)包含式(II)的金属-配体络合物。

[0073] 在其它实施例中，本公开涉及一种制备多嵌段(链段化)共聚物的方法，所述共聚物包含乙烯和至少一种除乙烯之外的可共聚的共聚单体，所述方法包含使乙烯及一种或多

种除乙烯之外的可加成聚合单体与烯烃聚合催化剂体系在可加成聚合条件下接触,所述烯烃聚合催化剂体系包含:

[0074] (A) 第一烯烃聚合前催化剂,

[0075] (B) 第二烯烃聚合前催化剂,和

[0076] (C) 链穿梭剂,

[0077] 其中第一烯烃聚合前催化剂(A)包含式(I)的金属-配体络合物,并且

[0078] 其中第二烯烃聚合前催化剂(B)包含式(II)的金属-配体络合物。

[0079] 在某些实施例中,前述方法采取连续溶液法的形式,使用不能相互转化的多种催化剂形成嵌段共聚物,如多嵌段共聚物(优选的是,两种或更多种单体(尤其是乙烯及C<sub>3-20</sub>烯烃或环烯烃,且最尤其是乙烯及C<sub>3-20</sub><sup>α</sup>-烯烃)的多嵌段共聚物)。也就是说,催化剂在化学上是不同的。在连续溶液聚合条件下,所述方法理想地适用于单体混合物以高单体转化率聚合。在这些聚合条件下,与链增长相比,从链穿梭剂到催化剂的穿梭变得有利,并且高效地形成多嵌段共聚物,尤其是根据本公开的线性多嵌段共聚物。

[0080] 在本发明的另一个实施例中,提供了链段化共聚物(多嵌段共聚物),尤其是包含聚合形式的乙烯的共聚物,所述共聚物中含有在共聚单体含量或密度或其它化学或物理特性上不同的两种或更多种(优选三种或更多种)链段。共聚物优选具有等于或小于10.0(例如,等于或小于9.0,等于或小于8.0,等于或小于7.0,等于或小于6.0,等于或小于5.0,等于或小于4.0,等于或小于3.0,等于或小于2.8等)的分子量分布Mw/Mn。最优选地,本公开的聚合物是乙烯多嵌段共聚物。

[0081] 在本公开的又一个实施例中,提供了前述链段化或多嵌段共聚物的官能化衍生物。

## 附图说明

[0082] 图1举例说明了在本公开的聚合方法中发生的链穿梭过程。

[0083] 图2A-D提供了用于本公开的某些实例的TGIC。

[0084] 图3和4涉及TGIC方法。

## 具体实施方式

[0085] 定义

[0086] 对元素周期表的所有提及是指CRC出版公司(CRC Press, Inc.) 2003年出版并且享有版权的元素周期表。另外,对一个或多个族的任何提及应该是使用IUPAC体系给族编号的这种元素周期表中所反映的一个或多个族。除非相反陈述、上下文暗示或本领域中惯用,否则所有份数和百分比都以重量计,并且所有测试方法都是到本公开的提交日为止现行通用的。出于美国专利实务的目的,任何所引用的专利、专利申请或公开的内容都以全文引用的方式并入(或其等效美国版本以全文引用的方式如此并入),尤其关于以下的公开内容:合成技术、产品和工艺设计、聚合物、催化剂、定义(就与本公开中具体提供的任何定义无抵触来说)和本领域中的常识。

[0087] 本公开中的数字范围且当它们与本文所公开的组合物相关时,是近似的,因此除非另有说明,否则可包括范围之外的值。数字范围包括来自和包括较低和较高值的所有值,

且包括分数或小数。

[0088] 术语“链穿梭剂”和“链转移剂”是指本领域普通技术人员已知的那些试剂。术语“穿梭剂”或“链穿梭剂”是指一种化合物或化合物混合物,其在聚合条件下能够引起聚合物基在不同活性催化剂位点之间转移。也就是说,聚合物片段以便捷和可逆方式转移到活性催化剂位点和从活性催化剂位点转移。与穿梭剂或链穿梭剂相比,仅充当链转移剂的试剂(如一些主族烷基化合物)可以与在催化剂上正增长的聚合物链交换链转移剂上的烷基,这通常引起聚合物链增长终止。在这种情况下,主族中心可以充当死聚合物链的储存库,而不是以链穿梭剂所进行的方式与催化剂位点进行可逆转移。令人期望的是,链穿梭剂和聚合物基链之间形成的中间体相对于此中间体和任何其它增长中的聚合物基链之间的交换不够稳定,从而使链终止相对稀少。

[0089] 本文使用的术语“前催化剂”或“催化剂前体”是指一旦与活化剂助催化剂组合就能够使不饱和单体聚合的过渡金属物质。举例来说, $Cp_2Zr(CH_3)_2$ 是一种催化剂前体,其当与活化剂助催化剂组合时,成为能够使不饱和单体聚合的活性催化剂物质“ $Cp_2Zr(CH_3)^+$ ”。为了简单起见,术语“前催化剂”、“过渡金属催化剂”、“过渡金属催化剂前体”、“催化剂”、“催化剂前体”、“聚合催化剂或催化剂前体”、“金属络合物”、“络合物”、“金属-配体络合物”和类似术语在本公开中是可互换的。催化剂或前催化剂包括本领域中已知的那些催化剂和以下文献中所公开的那些催化剂:WO 2005/090426、WO 2005/090427、WO 2007/035485、WO 2009/012215、WO 2014/105411、美国专利公开第2006/0199930号、第2007/0167578号、第2008/0311812号和美国专利第7,355,089 B2号、第8,058,373 B2号和第8,785,554 B2号,所有这些文献都以全文引用的方式并入本文中。

[0090] “助催化剂”或“活化剂”是指本领域中已知的那些试剂,例如WO 2005/090427和美国专利第8,501,885 B2号中所公开的那些试剂,其能够通过与前催化剂合并或接触而形成活性催化剂组合物来活化前催化剂。

[0091] 术语“可加成聚合的条件”、“聚合条件”和类似术语是指本领域普通技术人员已知的用于不饱和单体聚合的条件。

[0092] “聚合物”是指通过使单体(无论相同或不同类型)聚合来制备的化合物。通用术语聚合物因此涵盖术语均聚物(通常用于指仅由一种类型的单体制备的聚合物)和如下文所定义的术语互聚物。其还涵盖互聚物的所有形式,例如无规、嵌段、均相、非均相等。“互聚物”和“共聚物”是指通过使至少两种不同类型的单体聚合而制备的聚合物。此等通用术语包括经典共聚物(即,由两种不同类型单体制备的聚合物),和由超过两种不同类型单体制备的聚合物,例如三聚物、四聚物等。术语“聚乙烯”包括乙烯均聚物和乙烯与一种或多种C3-8 $\alpha$ -烯烃的共聚物,其中乙烯占至少50摩尔%。术语“结晶”(如果采用)是指聚合物具有一级转变或结晶熔点( $T_m$ ),如通过差示扫描热量测定法(DSC)或等效技术测定。所述术语可以与术语“半结晶”互换使用。术语“无定形”是指聚合物缺乏结晶熔点,如通过差示扫描热量测定法(DSC)或等效技术测定。

[0093] 术语“烯烃嵌段共聚物(OBC)”、“嵌段共聚物”、“多嵌段共聚物”和“链段化共聚物”是指所含化学上不同的两个或更多个区域或链段(称为“嵌段”)优选以线性方式连接的聚合物,即,所含化学上有差别的单元就聚合官能度而言端对端连接(共价键结)、而非以侧接或接枝方式连接的聚合物。嵌段可以在以下方面不同:其中所并入的共聚单体的量或类型、

密度、结晶度的量、结晶度的类型(例如聚乙烯相对于聚丙烯)、可归因于此类组成的聚合物的微晶尺寸、立体异构性(等规立构或间规立构)的类型或程度、区位规则性或区位不规则性、分支(包括长链分支或超分支)的量、均一性和/或任何其它化学或物理特性。例如,烯炔嵌段共聚物可含有具有较低共聚单体含量的“硬嵌段”(半结晶或高玻璃化转变温度)和具有较高共聚单体含量的“软嵌段”(低结晶度或无定形,玻璃化转变温度低)。与现有技术的嵌段共聚物(包括通过依序单体添加、立体易变催化剂或阴离子聚合技术产生的共聚物)相比,本公开的嵌段共聚物的特征在于聚合物多分散性(PDI或Mw/Mn)的独特分布、嵌段长度分布和/或嵌段数目分布,在一个优选实施例中,这归因于穿梭剂与催化剂组合的效应。更具体地说,当以连续法生产时,嵌段共聚物宜具有1.0至10.0的PDI(例如1.0至9.0、1.0至8.0、1.0至7.0、1.0至6.0、1.0至5.0、1.0至4.0、1.0至3.5、1.0至3.0、1.7至2.9、1.8至2.5、1.8至2.2,及/或1.8至2.1)。当以分批或半分批法生产时,嵌段聚合物宜具有1.0至10.0的PDI(例如1.0至9.0、1.0至8.0、1.0至7.0、1.0至6.0、1.0至5.0、1.0至4.0、1.0至3.5、1.0至3.0、1.7至2.9、1.8至2.5、1.8至2.2和/或1.8至2.1)。

[0094] 术语“乙烯多嵌段共聚物”意指包含乙烯和一种或多种可共聚的共聚单体的多嵌段共聚物,其中乙烯包含聚合物中的至少一个嵌段或链段的多个聚合单体单元,优选至少90摩尔%、更优选至少95摩尔%并且最优选至少98摩尔%的所述嵌段。基于总聚合物重量,本公开的乙烯多嵌段共聚物优选具有25至97重量%、更优选40至96重量%、甚至更优选55至95重量%且最优选65至85重量%的乙烯含量。

[0095] 由于多种单体中的两种形成的相应可区别链段或嵌段连接成单一聚合物链,因此聚合物无法使用标准选择性萃取技术来完全分级分离。举例来说,含有相对结晶的区域(高密度链段)和相对无定形的区域(较低密度链段)的聚合物无法使用不同溶剂来选择性萃取或分级分离。在一个优选实施例中,使用二烷基醚或烷烃溶剂的可萃取聚合物的数量小于总聚合物重量的10%,优选小于7%,更优选小于5%并且最优选小于2%。

[0096] 另外,本公开的多嵌段共聚物宜具有与舒尔茨-弗洛里分布(Schulz-Flory distribution)而非泊松分布(Poisson distribution)拟合的PDI。使用本发明聚合方法产生的产物具有多分散嵌段分布以及嵌段尺寸的多分散分布。由此形成具有改进的且可区分的物理特性的聚合物产物。多分散嵌段分布的理论好处已在此前建模并且论述于Potemkin,《物理评论E(PhysiCal Review E)》(1998) 57 (6),第6902-6912页,和Dobrynin,《化学物理杂志(J.Chem.Phvs.)》(1997) 107 (21),第9234-9238页。

[0097] 在另一个实施例中,本公开的聚合物,具体地说,在连续溶液聚合反应器中制得的那些聚合物,具有嵌段长度的最大概然分布。根据本公开的示例性共聚物是含有4个或更多个嵌段或链段(包括末端嵌段)的多嵌段共聚物。

[0098] 所得聚合物的以下数学处理是基于理论上推导出的参数,这些参数被认为适用于本公开的聚合物并证明,特别是在稳态、连续、充分混合型反应器中,使用2种或更多种催化剂制备的所得聚合物的嵌段长度各自将符合以如下方式推导出的最大概然分布,其中 $\pi_i$ 是就嵌段序列而言从催化剂 $i$ 增长的概率。理论处理是基于本领域已知的标准假设和方法,并用于预测聚合动力学对分子结构的影响,包括使用不受链长度或嵌段长度影响的质量作用反应速率表达式。此类方法已在此前公开于W.H.Ray,《高分子科学杂志(J.Macromol.Sci.)》,《高分子化学评论(Rev.Macromol.Chem.)》C8,1(1972),以及

A.E.Hamielec和J.F.MacGregor,《聚合物反应工程(Polymer Reaction Engineering)》, K.H.Reichert和W.Geisler编,Hanser,Munich,1983。另外,假设由相同催化剂形成的相邻序列形成单一嵌段。对于催化剂*i*来说,长度*n*的序列的分数由 $X_i[n]$ 给出,其中*n*是1至无穷大的整数,表示嵌段中的单体单元数目。

[0099]  $X_i[n] = (1-p_i)p_i^{(n-1)}$  嵌段长度的最大概然分布

[0100]  $N_i = \frac{1}{1-p_i}$  数均嵌段长度

[0101] 每种催化剂具有增长概率( $p_i$ )并形成具有独特平均嵌段长度和分布的聚合物链段。在一个最优选实施例中,增长概率定义为:

[0102] 对于每种催化剂*i* = {1,2...},  $p_i = \frac{Rp[i]}{Rp[i] + Rt[i] + Rs[i] + [C_i]}$ , 其中

[0103]  $Rp[i]$  = 催化剂*i*的单体消耗速率(摩尔/升),

[0104]  $Rt[i]$  = 催化剂*i*的链转移和终止的总速率(摩尔/升),

[0105]  $Rs[i]$  = 休眠聚合物与其它催化剂的链穿梭速率(摩尔/升), 并且

[0106]  $[C_i]$  = 催化剂*i*的浓度(摩尔/升)。

[0107] 休眠聚合物链是指与CSA连接的聚合物链。总单体消耗或聚合物增长速率 $Rp[i]$ 是如下使用表观速率常数 $\bar{k}_{pi}$ 乘以总单体浓度[M]定义:

[0108]  $Rp[i] = \theta \bar{k}_{pi} [M][C_i]$ 。

[0109] 如下给出总链转移速率,包括链转移至氢( $H_2$ )、 $\beta$ 氢消除和链转移至链穿梭剂(CSA)的值。反应器停留时间由 $\theta$ 给出并且每个下标*k*值是速率常数。

[0110]  $Rt[i] = \theta k_{H_2i} [H_2] [C_i] + \theta k_{\beta i} [C_i] + \theta k_{ai} [CSA] [C_i]$

[0111] 对于双催化剂体系来说,催化剂1和2之间的聚合物链穿梭速率如下给出:

[0112]  $Rs[1] = Rs[2] = \theta k_{a1} [CSA] \theta k_{a2} [C_1] [C_2]$ 。

[0113] 如果使用超过2种催化剂,则导致 $R_s[i]$ 出现附加项和理论关系的复杂性,但所得嵌段长度分布具最大概然性的最终结论不受影响。

[0114] 如本文中关于化合物所使用,除非另外具体说明,否则单数包括所有异构体形式,且反之亦然(例如“己烷”个别地或共同地包括己烷的所有异构体)。术语“化合物”和“络合物”在本文中可互换地用于指有机化合物、无机化合物和有机金属化合物。术语“原子”是指元素的最小成分,不论离子状态,即,它是否带有电荷或部分电荷或与另一个原子键结。术语“杂原子”是指除碳或氢以外的原子。优选的杂原子包括:F、Cl、Br、N、O、P、B、S、Si、Sb、Al、Sn、As、Se以及Ge。

[0115] 术语“烃基”是指仅含有氢和碳原子的单价取代基,包括支链或非支链、饱和或不饱和、环状、多环或非环状物质。实例包括烷基-、环烷基-、烯基-、二烯基-、环烯基-、环烷二烯基-、芳基-和炔基-。“取代的烃基”是指经一个或多个非烃基取代基取代的烃基。术语“含杂原子的烃基”或“杂烃基”是指其中至少一个除氢或碳以外的原子与一个或多个碳原子和一个或多个氢原子一起存在的一价基团。术语“杂烃基”是指含有一个或多个碳原子和一个或多个杂原子且不含氢原子的基团。碳原子与任何杂原子之间的键以及任何两个杂原子之间的键可以是单个或多个共价键或配位键或其它给体键。因此,被以下取代的烷基属于术语杂烷基的范围内:杂环烷基-、芳基取代的杂环烷基-、杂芳基-、烷基取代的杂芳基-、烷氧

基-、芳氧基-、二烷基硼基-、二烷基磷基-、二烷基氨基-、三烷基硅烷基-、羟基硫基-或烷基硒基-。合适的杂烷基的实例包括氰甲基-、苯甲酰基甲基-、(2-吡啶基)甲基-和三氟甲基-。

[0116] 如本文所用,术语“芳香族”是指含有 $(4\delta+2)$ 个 $\pi$ 电子的多原子环状共轭环系,其中 $\delta$ 是大于或等于1的整数。如本文中关于含有两个或更多个多原子环的环系所使用的术语“稠合”意指就其至少两个环来说,两个环均包括至少一对相邻原子。“芳基”意指单价芳香族取代基,其可以是单个芳环,或稠合在一起、共价键联或与共用基团(如亚甲基或亚乙基部分)键联的多个芳环。一个或多个芳环的实例包括苯基、萘基、蒽基、联苯等。

[0117] “取代的芳基”是指其中与任何碳结合的一个或多个氢原子被一个或多个官能团取代的芳基,所述官能团例如烷基、取代的烷基、环烷基、取代的环烷基、杂环烷基、取代的杂环烷基、卤素、烷基卤基(例如 $\text{CF}_3$ )、羟基、氨基、磷酸基、烷氧基、氨基、硫基、硝基,以及与芳环稠合、共价键联或与共用基团(如亚甲基或亚乙基部分)键联的饱和与不饱和环状烃。共同连接基团也可以是二苯甲酮中的羰基或二苯醚中的氧或二苯胺中的氮。

[0118] 对于由给定催化剂制备的共聚物,共聚物中共聚单体和单体的相对量以及因此共聚物组成是通过共聚单体和单体的相对反应速率来确定。在数学上,共聚单体与单体的摩尔比由下式给出

$$[0119] \quad \frac{F_2}{F_1} = \left( \frac{[\text{共聚单体}]}{[\text{单体}]} \right)_{\text{聚合物}} = \frac{R_{p2}}{R_{p1}} \quad (1)$$

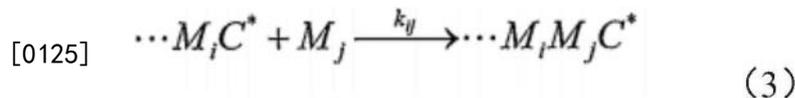
[0120] 这里, $R_{p2}$ 与 $R_{p1}$ 分别是共聚单体和单体的聚合速率并且 $F_2$ 和 $F_1$ 是各自在共聚物中的摩尔分数。由于 $F_2+F_1=1$ ,因此我们能够将这个方程式重排为

$$[0121] \quad F_2 = \frac{R_{p2}}{R_{p1} + R_{p2}} \quad (2)$$

[0122] 共聚单体和单体的个别聚合速率通常是温度、催化剂和单体/共聚单体浓度的复合函数。在反应介质中的共聚单体浓度降到零的极限情况下, $R_{p2}$ 降到零, $F_2$ 变为零,并且聚合物由纯单体组成。在反应器中没有单体的极限情况下, $R_{p1}$ 变为零,并且 $F_2$ 是1(条件是共聚单体能够单独聚合)。

[0123] 对于大多数均相催化剂来说,反应器中的共聚单体与单体比率在很大程度上决定了聚合物组成,如根据终末共聚模型或次末共聚模型所测定。

[0124] 对于最后一个嵌入单体的特性决定了后续单体嵌入速率的无规共聚物来说,采用终末共聚模型。在这个模型中,嵌入反应的类型



[0126] 其中 $C^*$ 表示催化剂, $M_i$ 表示单体 $i$ ,且 $k_{ij}$ 是具有速率方程式的速率常数

$$[0127] \quad R_{p_{ij}} = k_{ij} [\cdots M_i C^*] [M_j] \quad (4)$$

[0128] 反应介质中的共聚单体摩尔分数( $i=2$ )由以下方程式定义:

$$[0129] \quad f_2 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} \quad (5)$$

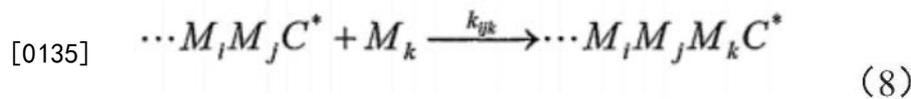
[0130] 共聚单体组成的简化方程式能够推导出来,如George Odian,《聚合原理(Principles of Polymerization)》第二版,John Wiley and Sons,1970中所公开,所述简化方程式如下:

$$[0131] \quad F_2 = \frac{r_1(1-f_2)^2 + (1-f_2)f_2}{r_1(1-f_2)^2 + 2(1-f_2)f_2 + r_2f_2^2} \quad (6)。$$

[0132] 根据这个方程式,聚合物中的共聚单体摩尔分数仅取决于反应介质中的共聚单体摩尔分数和根据嵌入速率常数定义的两个温度依赖性反应比:

$$[0133] \quad r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (7)。$$

[0134] 或者,在次末共聚模型中,增长的聚合物链中嵌入的最后两个单体的特性决定了后续单体嵌入的速率。聚合反应的形式如下



[0136] 并且个别速率方程式是:

$$[0137] \quad R_{ijk} = k_{ijk} [\cdots M_i M_j = C^*] [M_k] \quad (9)。$$

[0138] 共聚单体含量能够如下计算(再次如George Odian,上文中所公开):

$$[0139] \quad \frac{(1-F_2)}{F_2} = \frac{1 + \frac{r'_1 X (r_1 X + 1)}{(r'_1 X + 1)}}{1 + \frac{r'_2 (r_2 + X)}{X (r'_2 + X)}} \quad (10)$$

[0140] 其中X定义为:

$$[0141] \quad X = \frac{(1-f_2)}{f_2} \quad (11)$$

[0142] 并且反应比定义为:

$$[0143] \quad r_1 = \frac{k_{111}}{k_{112}} \quad r'_1 = \frac{k_{211}}{k_{212}} \\ r_2 = \frac{k_{222}}{k_{221}} \quad r'_2 = \frac{k_{122}}{k_{121}} \quad (12)。$$

[0144] 同样对于这个模型来说,聚合物组成仅仅是温度依赖性反应比和反应器中的共聚单体摩尔分数的函数。当可能发生反向共聚单体或单体嵌入时或在超过两种单体互聚的情况下也是如此。

[0145] 用于前述模型的反应比可以使用众所周知的理论技术预测,或者根据实际的聚合数据凭经验推导。适合的理论技术公开于例如B.G.Kyle,《化学和工艺热力学 (Chemical and Process Thermodynamics)》第三版,Prentice-Hall,1999和Redlich-Kwong-Soave (RKS) 状态方程,《化学工程科学 (Chemical Engineering Science)》,1972,第1197-1203页。利用市售软件程序可以有助于从实验推导的数据推导出反应比。这种软件的一个实例是Aspen Plus,购自Aspen技术公司,Ten Canal Park,Cambridge,MA 02141-2201 USA。

[0146] 基于前述理论考虑,本公开可替代地涉及一种组合物或催化剂体系,其用于两种或更多种可加成聚合单体的聚合,尤其是乙烯和至少一种可共聚的共聚单体的聚合,以形成高分子量链段化共聚物(多嵌段共聚物),所述共聚物中含有在一种或多种化学或物理特性上不同的两种或更多种(优选三种或更多种)链段或嵌段,如本文进一步公开;所述催化剂体系或组合物包含由以下组合而产生的混合物或反应产物:

[0147] (A) 第一烯烃聚合前催化剂,

[0148] (B) 第二烯烃聚合前催化剂,其能够在等效的聚合条件下制备与第一烯烃聚合前催化剂(A)所制备的聚合物在化学或物理特性上不同的聚合物,和

[0149] (C) 链穿梭剂;并且

[0150] 其中:

[0151] 第一种烯烃聚合前催化剂的 $r_1$  ( $r_{1A}$ ) 和

[0152] 第二烯烃聚合前催化剂的 $r_1$  ( $r_{1B}$ ),

[0153] 经选择以使得聚合条件下的反应比 ( $r_{1A}/r_{1B}$ ) 为0.5或更小(例如0.25或更小,0.125或更小,0.08或更小,0.04或更小)。

[0154] 另外,现在提供一种方法,优选溶液法(且最优选连续溶液法),其用于两种或更多种可加成聚合单体(特别是乙烯和至少一种可共聚的共聚单体)的聚合以形成高分子量链段化共聚物(多嵌段共聚物),所述共聚物中含有在一种或多种化学或物理特性上不同的两种或更多种(优选三种或更多种)链段或嵌段,如本文进一步公开;所述方法包含将两种或更多种可加成聚合单体(尤其是乙烯和至少一种可共聚的共聚单体)与催化剂体系或组合物在聚合条件下合并的步骤,所述催化剂体系或组合物包含将以下组合而产生的混合物或反应产物:

[0155] (A) 第一烯烃聚合前催化剂,

[0156] (B) 第二烯烃聚合前催化剂,其能够在等效的聚合条件下制备与第一烯烃聚合前催化剂(A)所制备的聚合物在化学或物理特性上不同的聚合物,和

[0157] (C) 链穿梭剂;并且

[0158] 其中:

[0159] 第一种烯烃聚合前催化剂的 $r_1$  ( $r_{1A}$ ), 和

[0160] 第二烯烃聚合前催化剂的 $r_1$  ( $r_{1B}$ ),

[0161] 经选择以使得聚合条件下的反应比 ( $r_{1A}/r_{1B}$ ) 为0.5或更小(例如0.25或更小,0.125或更小,0.08或更小,0.04或更小)。

[0162] 另外,现提供一种组合物或催化剂体系,其用于两种或更多种可加成聚合单体(分别称为单体和共聚单体)的聚合,尤其是乙烯和至少一种可共聚的共聚单体的聚合,以形成高分子量链段化共聚物(多嵌段共聚物),所述共聚物中含有在一种或多种化学或物理特性上不同的两种或更多种(优选三种或更多种)链段或嵌段,如本文进一步公开;所述催化剂体系或组合物包含将以下组合而产生的混合物或反应产物:

[0163] (A) 第一烯烃聚合前催化剂,

[0164] (B) 第二烯烃聚合前催化剂,其能够在等效的聚合条件下制备与第一烯烃聚合前催化剂(A)所制备的聚合物在化学或物理特性上不同的聚合物,和

[0165] (C) 链穿梭剂;其中

[0166] 由第一烯烃聚合前催化剂产生的共聚物中的共聚单体含量(摩尔百分比)( $F_1$ )和

[0167] 由第二烯烃聚合前催化剂产生的共聚物中的共聚单体含量(摩尔百分比)( $F_2$ ),

[0168] 经选择以使得聚合条件下的比率( $F_1/F_2$ )为2或更大(例如4或更大,10或更大,15或更大,和20或更大)。

[0169] 另外,现提供一种方法,优选溶液法(更优选连续溶液法),其用于两种或更多种可加成聚合单体(分别称为单体和共聚单体)的聚合,尤其是乙烯和至少一种可共聚的共聚单体的聚合,以形成高分子量链段化共聚物(多嵌段共聚物),所述共聚物中含有在一种或多种化学或物理特性上不同的两种或更多种(优选三种或更多种)链段或嵌段,如本文进一步公开;所述方法包含在聚合条件下将以下组合的步骤:

[0170] (A) 第一烯烃聚合前催化剂,

[0171] (B) 第二烯烃聚合前催化剂,其能够在等效的聚合条件下制备与第一烯烃聚合前催化剂(A)所制备的聚合物在化学或物理特性上不同的聚合物,和

[0172] (C) 链穿梭剂;其中

[0173] 由第一烯烃聚合前催化剂产生的共聚物中的共聚单体含量(摩尔百分比)( $F_1$ )和

[0174] 由第二烯烃聚合前催化剂产生的共聚物中的共聚单体含量(摩尔百分比)( $F_2$ ),

[0175] 经选择以使得聚合条件下的比率( $F_1/F_2$ )为2或更大(例如4或更大,10或更大,15或更大,和20或更大);以及

[0176] 回收聚合物产物。

[0177] 单体

[0178] 适用于制备本公开的烯烃嵌段共聚物或多嵌段共聚物的单体包括乙烯和一种或多种除乙烯之外的可加成聚合单体(即,共聚单体)。合适的共聚单体的实例包括具有3至30个,优选3至20个碳原子的直链或分支链 $\alpha$ -烯烃,例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯和1-二十碳烯;具有3至30个,优选3至20个碳原子的环烯烃,如环戊烯、环庚烯、降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、四环十二碳烯和2-甲基-1,4,5,8-二甲桥-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢萘;二烯烃和聚烯烃,如丁二烯、异戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,4-己二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、1,4-辛二烯、1,5-辛二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、亚乙基降冰片烯、乙烯基降冰片烯、二环戊二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、4-亚乙基-8-甲基-1,7-壬二烯,和5,9-二甲基,4,8-癸三烯;芳香族乙烯基化合物,如单或聚烷基苯乙烯(包括苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻,

对二甲基苯乙烯、邻乙基苯乙烯、间乙基苯乙烯和对乙基苯乙烯),以及含官能团的衍生物,如甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯、乙烯基苯甲酸、乙烯基苯甲酸甲酯、乙酸乙烯基苯甲酯、羟基苯乙烯、邻氯苯乙烯、对氯苯乙烯、二烯基苯、3-苯基丙烯、4-苯基丙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、氯乙烯、1,2-二氟乙烯、1,2-二氯乙烯、四氟乙烯和3,3,3-三氟-1-丙烯。

[0179] 链穿梭剂(CSA)

[0180] 术语“穿梭剂”是指本公开的组合物/催化剂体系/方法中采用的化合物或化合物混合物,其在聚合条件下能够促使聚合物基在组合物/催化剂体系/方法所包括的催化剂的至少两个活性催化剂位点之间发生交换。也就是说,聚合物片段转移到一个或多个活性催化剂位点以及从一个或多个活性催化剂位点转移。与穿梭剂相反,“链转移剂”引起聚合物链增长的终止并且相当于将增长中的聚合物从催化剂一次性转移至转移剂。优选地,穿梭剂的活性比 $R_{A-B}/R_{B-A}$ 是0.01至100,更优选0.1至10,最优选0.5至2.0且最高度地优选0.8至1.2,其中 $R_{A-B}$ 是聚合物基通过穿梭剂从催化剂A活性位点转移至催化剂B活性位点的速率,且 $R_{B-A}$ 是聚合物基逆向转移的速率,即,从催化剂B活性位点开始通过穿梭剂与催化剂A活性位点交换的速率。期望的是,穿梭剂和聚合物链之间形成的中间体足够稳定,使得链终止相对稀少。期望的是,在获得3个可区分的聚合物链段或嵌段之前,终止小于90%,优选小于75%,更优选小于50%,最优选小于10%的穿梭聚合物产物。理想地,链穿梭速率(由聚合物链从催化剂位点转移到链穿梭剂且然后返回到催化剂位点所需的时间定义)类似于或快于聚合物终止速率,甚至比聚合物终止速率快多达10倍或甚至100倍。这允许聚合物嵌段形成的时间尺度与聚合物增长相同。

[0181] 适用于本文的链穿梭剂包括含有至少一个 $C_{1-20}$ 烃基的第1、2、12或13族金属化合物或络合物,优选烃基取代的镁、铝、镓或锌化合物,其在每个烃基中含有1至12个碳;及其与质子源的反应产物。优选的烃基是烷基,优选直链或支链的 $C_{2-8}$ 烷基。用于本发明的最优选穿梭剂是三烷基铝和二烷基锌化合物,尤其是三乙基铝、三(异丙基)铝、三(异丁基)铝、三(正己基)铝、三(正辛基)铝、三乙基镓或二乙基锌。其它合适的穿梭剂包括通过将前述有机金属化合物(优选三( $C_{1-8}$ )烷基铝或者二( $C_{1-8}$ )烷基锌化合物,尤其是三乙基铝、三(异丙基)铝、三(正丁基)铝、三(正己基)铝、三(正辛基)铝或二乙基锌)与小于化学计量(相对于烃基的数量)的仲胺或羟基化合物(尤其是双(三甲基硅烷基)胺、叔丁基(二甲基)硅氧烷、2-羟甲基吡啶、二(正戊基)胺、2,6-二(叔丁基)苯酚、乙基(1-萘基)胺、双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷胺)或2,6-二苯基苯酚)合并而形成的反应产物或混合物。使用足够的胺或羟基试剂,使得每个金属原子保留一个烃基。在本公开中最适用作穿梭剂的前述组合的主要反应产物是正辛基二(双(三甲基硅烷基)氨基铝)、异丙基双(二甲基(叔丁基)硅烷醇铝)和正辛基二(吡啶基-2-甲醇铝)、异丁基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧烷)、异丁基双(二(三甲基硅烷基)氨基铝)、正辛基二(吡啶-2-甲醇铝)、异丁基双(二(正戊基)氨基铝)、正辛基双(2,6-二叔丁基苯酚铝)、正辛基二(乙基(1-萘基)氨基铝)、乙基双(叔丁基二甲基硅烷醇铝)、乙基二(双(三甲基硅烷基)氨基铝)、乙基双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷氨基铝)、正辛基双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷氨基铝)、正辛基双(二甲基(叔丁基)硅烷醇铝)、乙基(2,6-二苯基苯酚铝)和乙基(叔丁基醇铝)。

[0182] 在本公开的其它实施例中,合适的链穿梭剂包括含有二价金属(例如Zn)、三价金属(例如Al)或二价金属和三价金属混合物的烷基金属。在某些实施例中,链穿梭剂是二价

烷基金属,例如二烷基锌。在某些实施例中,链穿梭剂是三价烷基金属,例如三烷基铝。在某些实施例中,有机金属化合物是二价烷基金属(例如二烷基锌)与三价烷基金属(例如三烷基铝)的混合物。在某些实施例中,链穿梭剂是三价金属与二价金属的混合物,三价/二价金属比率为99:1至1:99(例如95:5至50:50、90:10至80:20、90:10至70:30等)。在某些实施例中,链穿梭剂是含有铝和锌金属混合物的烷基金属,铝/锌比率为99:1至1:99(例如95:5至50:50、90:10至80:20、90:10至70:30等)。

[0183] 熟练技术人员将了解,适用于一种催化剂或催化剂组合的穿梭剂可能不一定与用于不同催化剂或催化剂组合一样好或甚至令人满意。一些潜在的穿梭剂可能对一种或多种催化剂的性能产生不利影响,并且也由于那个原因而不希望使用。因此,链穿梭剂的活性宜与催化剂的催化活性平衡,以实现所期望的聚合物特性。在本公开的一些实施例中,通过使用链穿梭活性(如根据链转移速率所测量)小于最大可能速率的梭移剂可以获得最佳结果。

[0184] 然而,通常,优选的穿梭剂具有最高的聚合物转移速率以及最高的转移效率(链终止的发生率降低)。这种穿梭剂可以降低的浓度使用,并且仍然达到所期望的穿梭程度。另外,这种穿梭剂引起可能最短的聚合物嵌段长度产生。非常期望使用具有单个交换位点的链穿梭剂,因为反应器中的聚合物的有效分子量降低,从而降低反应混合物的粘度并因此降低操作成本。

[0185] 第一烯烃聚合前催化剂(A)

[0186] 落入本公开的第一烯烃聚合前催化剂(A)范围内的合适的前催化剂包括下面讨论的催化剂/络合物,其适于制备具有所期望组成或类型的聚合物并且能够通过链穿梭剂进行可逆链转移。如上所述,本文使用的术语“前催化剂”、“催化剂”、“金属络合物”和“络合物”是可互换的。在某些实施例中,第一烯烃聚合前催化剂(A)是本公开的烯烃嵌段共聚物的软嵌段/链段催化剂(即,高共聚单体并入剂)。

[0187] 非均相和均相催化剂均可以使用。非均相催化剂的实例包括众所周知的齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)组合物,特别是负载在第2族金属卤化物上的第4族金属卤化物或混合的卤化物和烷醇盐,以及众所周知的基于铬或钒的催化剂。优选地,本文使用的催化剂是均相催化剂,其包含相对纯的有机金属化合物或金属络合物,特别是基于选自元素周期表第3-15族或镧系元素的金属的化合物或络合物。

[0188] 本文使用的金属络合物可以选自元素周期表的第3至15族,其含有一个或多个离域 $\pi$ -键配体或多价路易斯碱配体。实例包括茂金属、半茂金属、受限几何构型和多价吡啶胺,或其它多聚整合碱络合物。络合物通常由下式描绘: $MK_kX_xZ_z$ 或其二聚体,其中:

[0189] M是选自元素周期表第3-15族、优选3-10族、更优选4-10族并且最优选第4族的金属;

[0190] K在每次出现时独立地是含有离域 $\pi$ 电子或一个或多个电子对的基团,K通过所述离域 $\pi$ 电子或一个或多个电子对而结合至M,所述K基团含有至多50个不计氢原子的原子,可选地两个或多个K基团可以连接在一起形成桥连结构,并且进一步可选地,一个或多个K基团可以结合到Z、X或Z和X两者;

[0191] X在每次出现时独立地是具有至多40个非氢原子的单价阴离子部分;可选地,一个或多个X基团可以键结在一起,从而形成二价或多价阴离子基团;并且进一步可选地,一个

或多个X基团和一个或多个Z基团可以键结在一起,从而形成既与M共价结合又与其配位的部分;或两个X基团一起形成至多40个非氢原子的二价阴离子配体基团或一起成为借助于离域 $\pi$ 电子结合至M的具有4至30个非氢原子的共轭二烯,其中M呈+2形式氧化态,并且

[0192] Z在每次出现时独立地是具有至多50个非氢原子的中性路易斯碱给体配体,其含有至少一个非共享电子对,Z通过所述非共享电子对与M配位;

[0193] k是0至3的整数;x是1至4的整数;z是0到3的数字;并且

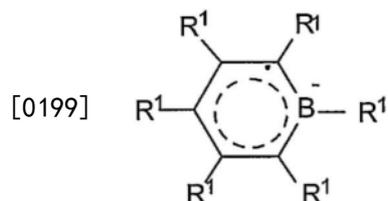
[0194]  $k+x$ 总和等于M的形式氧化态。

[0195] 合适的金属络合物包括含有1至3个 $\pi$ -键结阴离子或中性配体基团的那些络合物,其可以是环状或非环状离域 $\pi$ -键结阴离子配体基团。这类 $\pi$ -键结基团的范例是共轭或非共轭、环状或非环状的二烯和二烯基、烯丙基、硼杂苯基、磷唑和芳烃基。术语“ $\pi$ -键结”意指配体基团通过共享来自部分离域 $\pi$ 键的电子而与过渡金属键结。

[0196] 离域 $\pi$ -键结基团中的每个原子可以独立地被选自由氢、卤素、烃基、卤代烃基、烃基取代的杂原子组成的组中的基团取代,其中杂原子选自元素周期表第14-16族并且这类烃基取代的杂原子基团进一步被含第15或16族杂原子的部分取代。另外,两个或更多个这类基团可以一起形成稠环系,包括部分或完全氢化的稠环系,或者它们可以与金属形成金属环。术语“烃基”内包括 $C_{1-20}$ 直链、分支链和环状烷基、 $C_{6-20}$ 芳香族基团、 $C_{7-20}$ 烷基取代的芳香族基团,和 $C_{7-20}$ 芳基取代的烷基。合适的烃基取代的杂原子基团包括硼、硅、锆、氮、磷或氧的单取代、二取代和三取代基团,其中每个烃基含有1至20个碳原子。实例包括N,N-二甲基氨基、吡咯烷基、三甲基硅烷基、三乙基硅烷基、叔丁基二甲基硅烷基、甲基二(叔丁基)硅烷基、三苯基锆烷基和三甲基锆烷基。含有第15或16族杂原子的部分的实例包括氨基、膦基、烷氧基或烷硫基部分或其二价衍生物,例如酰胺、磷化物、亚烷基氧基或亚烷基硫基,其键结至过渡金属或镧系金属并且键结至烃基、 $\pi$ -键结基团,或烃基取代的杂原子。

[0197] 合适的离域 $\pi$ -键结阴离子基团的实例包括环戊二烯基、茛基、苈基、四氢茛基、四氢苈基、八氢苈基、戊二烯基、环己二烯基、二氢蒎基、六氢蒎基、十氢蒎基、磷唑和硼杂苯甲基,和其惰性取代的衍生物,特别是其 $C_{1-10}$ 烃基取代的或三( $C_{1-10}$ 烃基)硅烷基取代的衍生物。优选的离域 $\pi$ -键结阴离子基团是环戊二烯基、五甲基环戊二烯基、四甲基环戊二烯基、四甲基硅烷基环戊二烯基、茛基、2,3-二甲基茛基、苈基、2-甲基茛基、2-甲基-4-苯基茛基、四氢苈基、八氢苈基、1-二环戊二烯并苯基、3-吡咯烷并茛基-1-基、3,4-(环戊(1)菲)-1-基和四氢茛基。

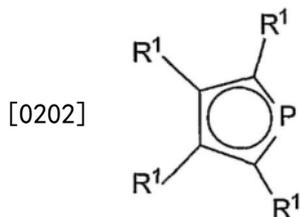
[0198] 硼杂次苈基配体是阴离子配体,其是苯的含硼类似物。其此前在本领域中已知,其已描述于G.Herberich等人,《有机金属化合物(Organometallics)》,14,1,471-480(1995)。优选的硼杂次苈基配体对应于下式:



[0200] 其中 $R^1$ 是惰性取代基,优选选自由氢、烃基、硅烷基、卤基或锆烷基组成的组,所述 $R^1$ 具有至多20个不计氢的原子,并且可选地,两个相邻 $R^1$ 基团可以连接在一起。在涉及这类

离域 $\pi$ -键结基团的二价衍生物的络合物中,其一个原子通过共价键或共价键结的二价基团键结至络合物的另一个原子,从而形成桥连体系。

[0201] 磷唑是阴离子配体,是环戊二烯基的含磷类似物。它们此前在本领域中已知,已描述于W0 98/50392和其它地方。优选的磷唑配体对应于下式:



[0203] 其中 $R^1$ 如此前所定义。

[0204] 适用于本文的过渡金属络合物对应于下式: $MK_kX_xZ_z$ 或其二聚体,其中:

[0205] M是第4族金属;

[0206] K是含有离域 $\pi$ 电子的基团,K通过所述离域 $\pi$ 电子结合至M,所述K基团含有至多50个不计氢原子的原子;可选地,两个K基团可以连接在一起形成桥连结构,并且进一步可选地,一个K还可以结合至X或Z;

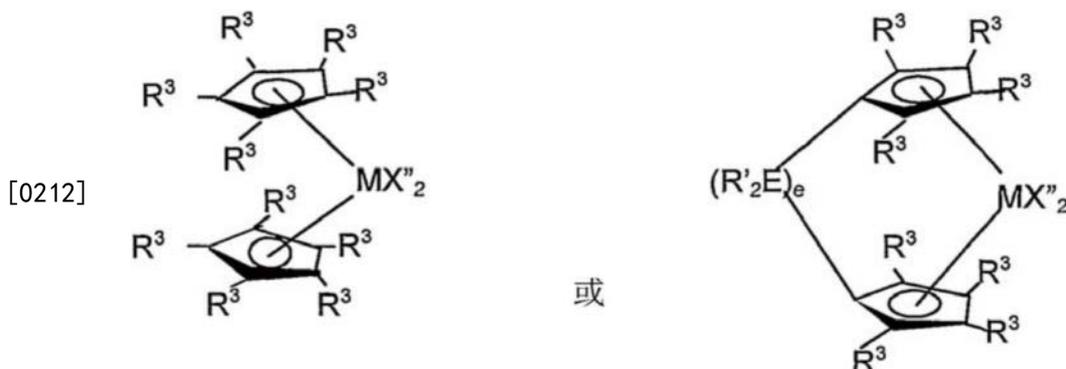
[0207] X在每次出现时是具有至多40个非氢原子的单价阴离子部分,可选地,一个或多个X和一个或多个K基团键结在一起形成金属环,并且进一步可选地,一个或多个X和一个或多个Z基团键结在一起,从而形成既与M共价结合又与其配位的部分;

[0208] Z在每次出现时独立地是具有至多50个非氢原子的中性路易斯碱给体配体,其含有至少一个非共享电子对,Z通过所述非共享电子对与M配位;

[0209] k是0至3的整数;x是1至4的整数;z是0到3的数字;并且k+x总和等于M的形式氧化态。

[0210] 合适络合物包括含有一个或两个K基团的那些络合物。后者络合物包括含有将两个K基团连接的桥连基团的那些络合物。合适的桥连基团是对应于式 $(ER'_2)_e$ 的那些基团,其中E是硅、锆、锡或碳, $R'$ 在每次出现时独立地是氢或选自硅烷基、烃基、烃氧基和其组合的基团,所述 $R'$ 具有至多30个碳原子或硅原子,并且e是1至8。说明性地, $R'$ 在每次出现时独立地是甲基、乙基、丙基、苄基、叔丁基、苯基、甲氧基、乙氧基或苯氧基。

[0211] 含有两个K基团的络合物的实例是对应于下式的化合物:



[0213] 其中:

[0214] M是呈+2或+4形式氧化态的钛、锆或钍,优选锆或钍; $R^3$ 在每次出现时独立地选自由氢、烃基、硅烷基、锆烷基、氧基、卤基及其组合组成的组,所述 $R^3$ 具有至多20个非氢原子,

或相邻的R<sup>3</sup>基团一起形成二价衍生物(即,炔二基、硅烷二基或锆烷二基),从而形成稠环系,并且

[0215] X''在每次出现时独立地是具有至多40个非氢原子的阴离子配体基团,或者两个X''基团一起形成具有至多40个非氢原子的二价阴离子配体基团或一起成为借助于离域 $\pi$ 电子结合至M的具有4至30个非氢原子的共轭二烯,其中M呈+2形式氧化态,并且

[0216] R',E和e如前所定义。

[0217] 含有两个 $\pi$ 键结基团的示例性桥连配体是:二甲基双(环戊二烯基)硅烷、二甲基双(四甲基环戊二烯基)硅烷、二甲基双(2-乙基环戊二烯-1-基)硅烷、二甲基双(2-叔丁基环戊二烯-1-基)硅烷、2,2-双(四甲基环戊二烯基)丙烷、二甲基双(茛-1-基)硅烷、二甲基双(四氢茛-1-基)硅烷、二甲基双(茛-1-基)硅烷、二甲基双(四氢茛-1-基)硅烷、二甲基双(2-甲基-4-苯基茛-1-基)硅烷、二甲基双(2-甲基茛-1-基)硅烷、二甲基(环戊二烯基)(茛-1-基)硅烷、二甲基(环戊二烯基)(八氢茛-1-基)硅烷、二甲基(环戊二烯基)(四氢茛-1-基)硅烷、(1,1,2,2-四甲基)-1,2-双(环戊二烯基)二硅烷、(1,2-双(环戊二烯基)乙烷)和二甲基(环戊二烯基)-1-(茛-1-基)甲烷。

[0218] 合适的X''基团选自氢、炔基、硅烷基、锆烷基、卤代炔基、卤代硅烷基、硅烷基烃基和氨基烃基,或者两个X''基团一起形成共轭二烯的二价衍生物或者它们另外一起形成中性 $\pi$ -键结共轭二烯。示例性的X''基团是C1-20炔基。

[0219] 本公开使用的上式的金属络合物的实例包括:

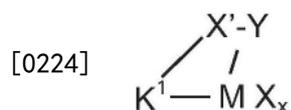
[0220] 双(环戊二烯基)二甲基锆、双(环戊二烯基)二苯甲基锆、双(环戊二烯基)甲基苯甲基锆、双(环戊二烯基)甲基苯基锆、双(环戊二烯基)二苯基锆、双(环戊二烯基)烯丙基钛、双(环戊二烯基)甲基甲醇锆、双(环戊二烯基)甲基氯化锆、双(五甲基环戊二烯基)二甲基锆、双(五甲基环戊二烯基)二甲基钛、双(茛基)二甲基锆、茛基茛基二甲基锆、双(茛基)甲基(2-(二甲氨基)苯甲基)锆、双(茛基)甲基三甲基硅烷基锆、双(四氢茛基)甲基三甲基硅烷基锆、双(五甲基环戊二烯基)甲基苯甲基锆、双(五甲基环戊二烯基)二苯甲基锆、双(五甲基环戊二烯基)甲基甲醇锆、双(五甲基环戊二烯基)甲基氯化锆、双(甲基乙基环戊二烯基)二甲基锆、双(丁基环戊二烯基)二苯甲基锆、双(叔丁基环戊二烯基)二甲基锆、双(乙基四甲基环戊二烯基)二甲基锆、双(甲基丙基环戊二烯基)二苯甲基锆、双(三甲基硅烷基环戊二烯基)二苯甲基锆、二甲基硅烷基双(环戊二烯基)二氯化锆、二甲基硅烷基双(环戊二烯基)二甲基锆、二甲基硅烷基双(四甲基环戊二烯基)烯丙基钛(III)、二甲基硅烷基双(叔丁基环戊二烯基)二氯化锆、二甲基硅烷基双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆、(二甲基硅烷基双(四甲基环戊二烯基)2-(二甲氨基)苯甲基钛(III)、二甲基硅烷基双(正丁基环戊二烯基)2-(二甲氨基)苯甲基钛(III)、二甲基硅烷基双(茛基)二氯化锆、二甲基硅烷基双(茛基)二甲基锆、二甲基硅烷基双(2-甲基茛基)二甲基锆、二甲基硅烷基双(2-甲基-4-苯基茛基)二甲基锆、二甲基硅烷基双(2-甲基茛基)锆-1,4-二苯基-1,3-丁二烯、二甲基硅烷基双(2-甲基-4-苯基茛基)锆(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、二甲基硅烷基双(4,5,6,7-四氢茛-1-基)二氯化锆、二甲基硅烷基双(4,5,6,7-四氢茛-1-基)二甲基锆、二甲基硅烷基双(四氢茛基)锆(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、二甲基硅烷基双(四甲基环戊二烯基)二甲基锆、二甲基硅烷基双(茛基)二甲基锆、二甲基硅烷基双(四氢茛基)双(三甲基硅烷基)锆、亚乙基双(茛基)二氯化锆、亚乙基双(茛基)二甲基锆、亚乙基双(4,5,6,7-四氢茛基)二氯化

锆、亚乙基双(4,5,6,7-四氢茚基)二甲基锆、(异亚丙基)(环戊二烯基)(苄基)二苄基锆,和二甲基硅烷基(四甲基环戊二烯基)(苄基)二甲基锆。

[0221] 本公开中使用的另一类金属络合物对应于上式:  $MKZ_xX_x$  或其二聚体, 其中M、K、X、x和z如前所定义, 并且Z是具有至多50个非氢原子的取代基, 所述取代基与K一起形成具有M的金属环。

[0222] 合适的Z取代基包括含有至多30个非氢原子的基团, 其包含至少一个为氧、硫、硼或元素周期表第14族成员的与K直接连接的原子, 和选自由氮、磷、氧或硫组成的组的与M共价键结的不同原子。

[0223] 更具体地说, 根据本发明使用的这类第4族金属络合物包括对应于下式的“受限几何构型催化剂”:



[0225] 其中:M是钛或锆, 优选+2、+3或+4形式氧化态的钛;

[0226]  $K^1$ 是离域 $\pi$ -键结配体基团, 其可选地被1至5个 $R^2$ 基团取代,

[0227]  $R^2$ 在每次出现时独立地选自由氢、烃基、硅烷基、锆烷基、氰基、卤基及其组合组成的组, 所述 $R^2$ 具有至多20个非氢原子或相邻 $R^2$ 基团一起形成二价衍生物(即, 烃二基、硅烷二基或锆烷二基), 从而形成稠环系,

[0228] 每个X是卤基、烃基、杂烃基、烃氧基或硅烷基, 所述基团具有至多20个非氢原子, 或两个X基团一起形成中性C5-30共轭二烯或其二价衍生物;

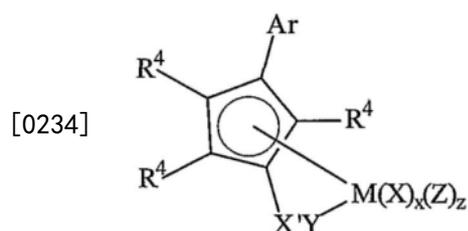
[0229] x是1或2,

[0230] Y是-O-、-S-、-NR'-、-PR'-;

[0231] 并且X'是 $SiR'_2$ 、 $CR'_2$ 、 $SiR'_2SiR'_2$ 、 $CR'_2CR'_2$ 、 $CR'=CR'$ 、 $CR'_2SiR'_2$ 或 $GeR'_2$ 其中

[0232]  $R'$ 在每次出现时独立地是氢或选自硅烷基、烃基、烃氧基及其组合的基团, 所述 $R'$ 具有至多30个碳原子或硅原子。

[0233] 前述受限几何构型金属络合物的具体实例包括对应于下式的化合物:



[0235] 其中,

[0236] Ar是具有6至30个不计氢的原子的芳基;

[0237]  $R^4$ 在每次出现时独立地是氢、Ar或选自以下的非Ar基团: 烃基、三烷基硅烷基、三烷基锆烷基、卤基、烃氧基、三烷基硅烷氧基、双(三烷基硅烷基)氨基、二(烃基)氨基、烃基二基氨基、烃基亚氨基、二(烃基)膦基、烃基二基膦基、烃基硫离子基、卤代烃基、烃氧基取代的烃基、三烷基硅烷基取代的烃基、三烷基硅烷氧基取代的烃基、双(三烷基硅烷基)氨基取代的烃基、二(烃基)氨基取代的烃基、亚烃基氨基取代的烃基、二(烃基)膦基取代的烃基、亚烃基膦基取代的烃基, 或烃基硫离子基取代的烃基, 所述R基团具有至多40个不计氢

原子的原子,并且可选地,两个相邻的R<sup>4</sup>基团可连接在一起形成多环稠环基团;

[0238] M是钛;

[0239] X'是SiR<sup>6</sup><sub>2</sub>、CR<sup>6</sup><sub>2</sub>、SiR<sup>6</sup><sub>2</sub>SiR<sup>6</sup><sub>2</sub>、CR<sup>6</sup><sub>2</sub>CR<sup>6</sup><sub>2</sub>、CR<sup>6</sup>=CR<sup>6</sup>、CR<sup>6</sup><sub>2</sub>SiR<sup>6</sup><sub>2</sub>、BR<sup>6</sup>、BR<sup>6</sup>L''或GeR<sup>6</sup><sub>2</sub>;

[0240] Y是-O-、-S-、-NR<sup>5</sup>、-PR<sup>5</sup>、-NR<sup>5</sup><sub>2</sub>或-PR<sup>5</sup><sub>2</sub>;

[0241] R<sup>5</sup>在每次出现时独立地是烷基、三烷基硅烷基或三烷基硅烷基烷基,所述R<sup>5</sup>具有至多20个非氢原子,并且可选地,两个R<sup>5</sup>基团或R<sup>5</sup>与Y或Z一起形成环系;

[0242] R<sup>6</sup>在每次出现时独立地是氢或选自烷基、炔氧基、硅烷基、卤代烷基、卤代芳基、-NR<sup>5</sup><sub>2</sub>及其组合的成员,所述R<sup>6</sup>具有至多20个非氢原子,并且可选地,两个R<sup>6</sup>基团或R<sup>6</sup>与Z一起形成环系;

[0243] Z是可选地与R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>或X键结的中性二烯或单齿或多齿路易斯碱;

[0244] X是氢、具有至多60个不计氢的原子的单价阴离子配体基团,或者两个X基团连接在一起,从而形成二价配体基团;

[0245] x是1或2,并且

[0246] z是0、1或2。

[0247] 前述金属络合物的合适实例在环戊二烯基或茚基的3-和4-位被Ar基取代。前述金属络合物的实例包括:

[0248] (3-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、

[0249] (3-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、

[0250] (3-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II) 1,3-二苯基-1,3-丁二烯、

[0251] (3-(吡咯-1-基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、

[0252] (3-(吡咯-1-基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、

[0253] (3-(吡咯-1-基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

[0254] (3-(1-甲基吡咯-3-基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、

[0255] (3-(1-甲基吡咯-3-基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、

[0256] (3-(1-甲基吡咯-3-基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

[0257] (3,4-二苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、

[0258] (3,4-二苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、

[0259] (3,4-二苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II) 1,3-戊二烯;

[0260] (3-(3-N,N-二甲基氨基)苯基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、

[0261] (3-(3-N,N-二甲基氨基)苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、

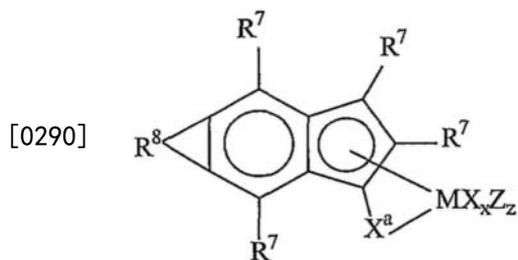
[0262] (3-(3-N,N-二甲基氨基)苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯、

[0263] (3-(4-甲氧基苯基)-4-甲基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、

- [0264] (3-(4-甲氧基苯基)-4-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、
- [0265] (3-4-甲氧基苯基)-4-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；
- [0266] (3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、
- [0267] (3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、
- [0268] (3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；
- [0269] (3-苯基-4-(N,N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、
- [0270] (3-苯基-4-(N,N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、
- [0271] (3-苯基-4-(N,N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；
- [0272] 2-甲基-(3,4-二(4-甲基苯基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、
- [0273] 2-甲基-(3,4-二(4-甲基苯基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、
- [0274] 2-甲基-(3,4-二(4-甲基苯基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；
- [0275] ((2,3-二苯基)-4-(N,N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、
- [0276] ((2,3-二苯基)-4-(N,N-二甲基酰胺基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、
- [0277] ((2,3-二苯基)-4-(N,N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；
- [0278] (2,3,4-三苯基-5-甲基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、
- [0279] (2,3,4-三苯基-5-甲基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、
- [0280] (2,3,4-三苯基-5-甲基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；
- [0281] (3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、
- [0282] (3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、
- [0283] (3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；
- [0284] (2,3-二苯基-4-(正丁基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、
- [0285] (2,3-二苯基-4-(正丁基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛、
- [0286] (2,3-二苯基-4-(正丁基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；
- [0287] (2,3,4,5-四苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二氯化钛、

[0288] (2,3,4,5-四苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷二甲基钛,和(2,3,4,5-四苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯。

[0289] 本文中合适的金属络合物的另外实例是对应于下式的多环络合物:



[0291] 其中M是+2、+3或+4形式氧化态的钛;

[0292]  $R^7$ 在每次出现时独立为氢、烃基、硅烷基、锆烷基、卤基、烃氧基、烃基硅烷氧基、烃基硅烷基氨基、二(烃基)氨基、亚烃基氨基、二(烃基)膦基、亚烃基膦基、烃基硫离子基、卤代烃基、烃氧基取代的烃基、硅烷基取代的烃基、烃基硅烷氧基取代的烃基、烃基硅烷基氨基取代的烃基、二(烃基)氨基取代的烃基、亚烃基氨基取代的烃基、二(烃基)膦基取代的烃基、亚烃基膦基取代的烃基或烃基硫离子基取代的烃基,所述 $R^7$ 基团具有至多40个不计氢的原子,并且可选地,两个或更多个前述基团可一起形成二价衍生物;

[0293]  $R^8$ 是二价亚烃基或取代的亚烃基,其与金属络合物的剩余部分形成稠合体系,所述 $R^8$ 含有1至30个不计氢的原子;

[0294]  $X^a$ 是二价部分,或包含一个 $\sigma$ -键和能够与M形成配位-共价键的中性双电子对的部分,所述 $X^a$ 包含硼或元素周期表第14族成员,并且还包含氮、磷、硫或氧;

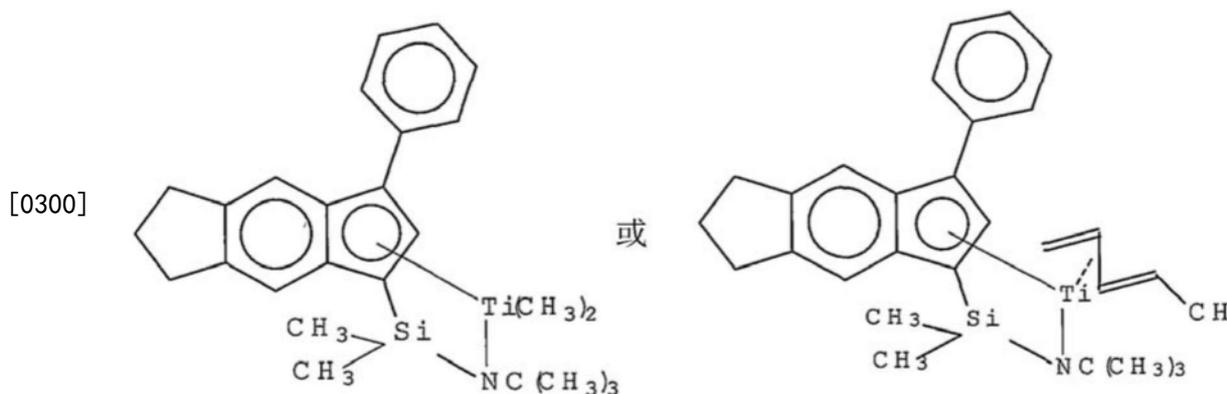
[0295] X是具有至多60个原子的单价阴离子配体基团,不包括环状、离域、 $\pi$ -结合的配体基团的配体类别,并且可选地,两个X基团一起形成二价配体基团;

[0296] Z在每次出现时独立地是具有至多20个原子的中性配位化合物;

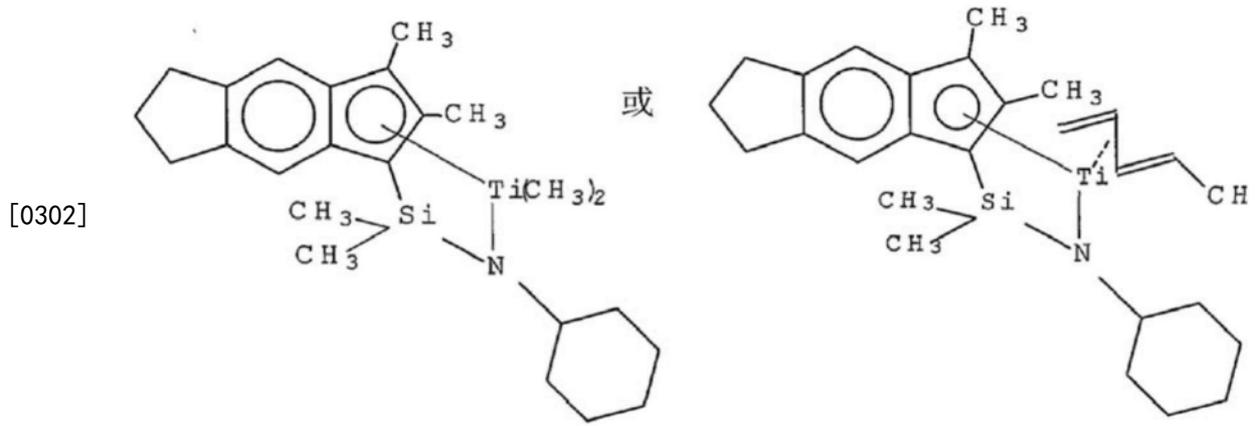
[0297] x是0、1或2,并且

[0298] z是零或1。

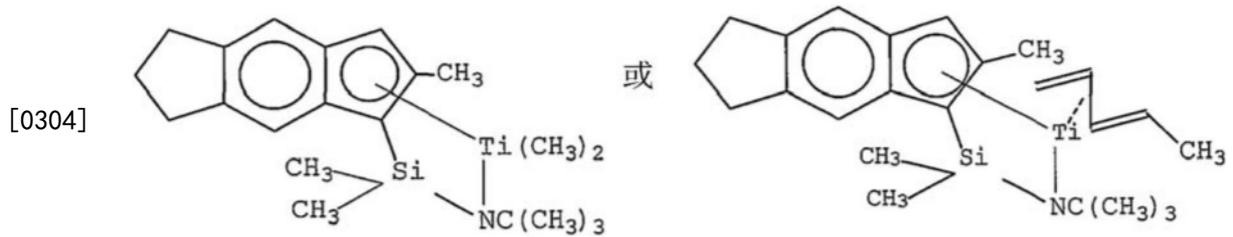
[0299] 这类络合物的合适实例是对应于下式的3-苯基取代的s-茚基络合物:



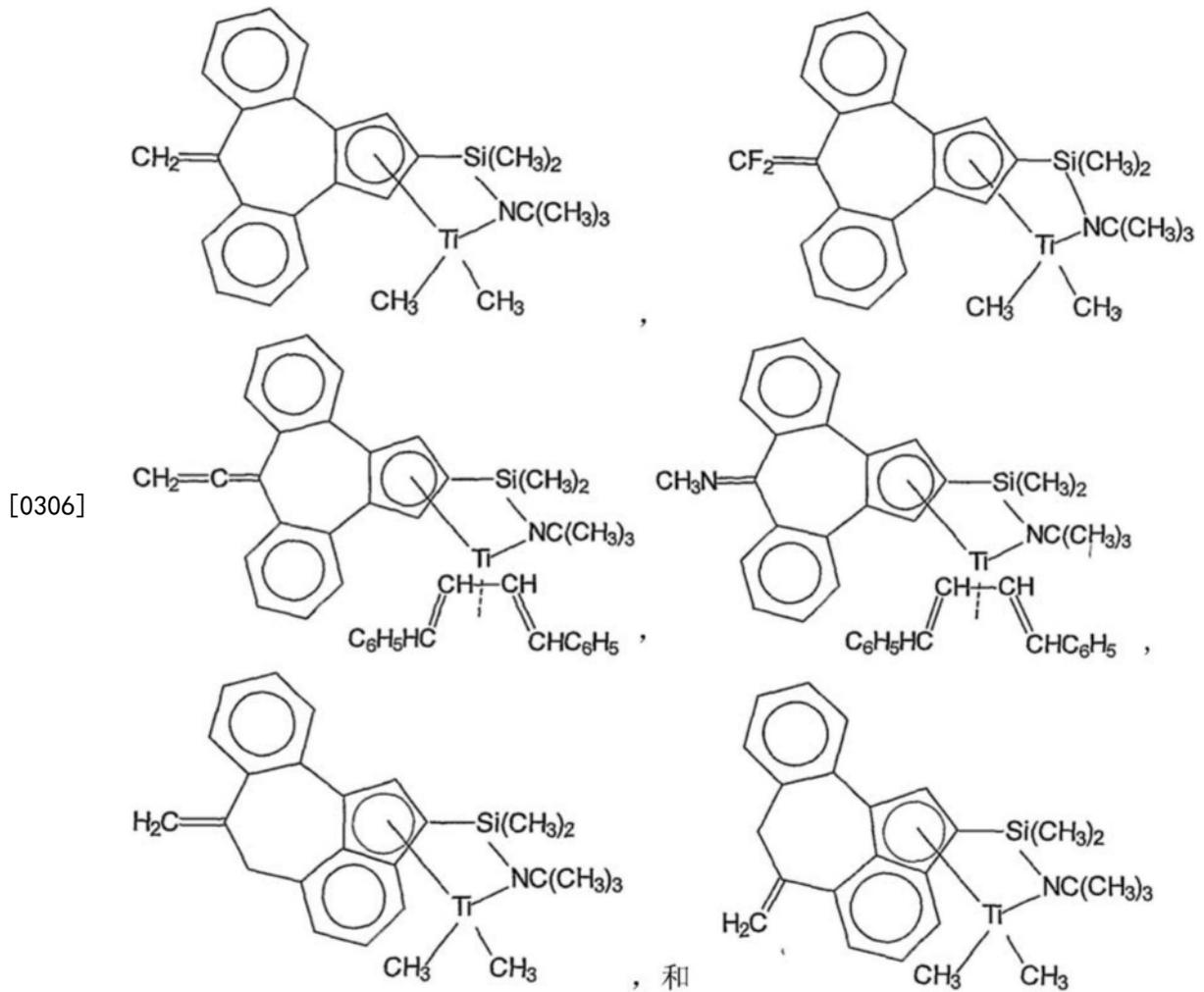
[0301] 对应于下式的经2,3-二甲基取代的s-茚基络合物:



[0303] 或对应于下式的经2-甲基取代的s-茚基络合物:



[0305] 适用作根据本发明的催化剂的金属络合物的其它实例包括下式的那些络合物:



[0307] 特定的金属络合物包括

- [0308] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- [0309] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II) 1,3-戊二烯,
- [0310] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺2-(N,N-二甲基氨基)苄基钛(III),
- [0311] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺二氯化钛(IV)
- [0312] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺二甲基钛(IV),
- [0313] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺二苄基钛(IV),
- [0314] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- [0315] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II) 1,3-戊二烯,
- [0316] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺2-(N,N-二甲基氨基)苄基钛(III)
- [0317] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺二氯钛(IV),
- [0318] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺二甲基钛(IV),
- [0319] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺二苄基钛(IV),
- [0320] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- [0321] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II) 1,3-戊二烯,
- [0322] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺2-(N,N-二甲基氨基)苄基钛(III),
- [0323] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺二氯化钛(IV),
- [0324] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺二甲基钛(IV),
- [0325] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺二苄基钛(IV),
- [0326] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- [0327] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅

烷酰胺钛(II) 1,3-戊二烯,

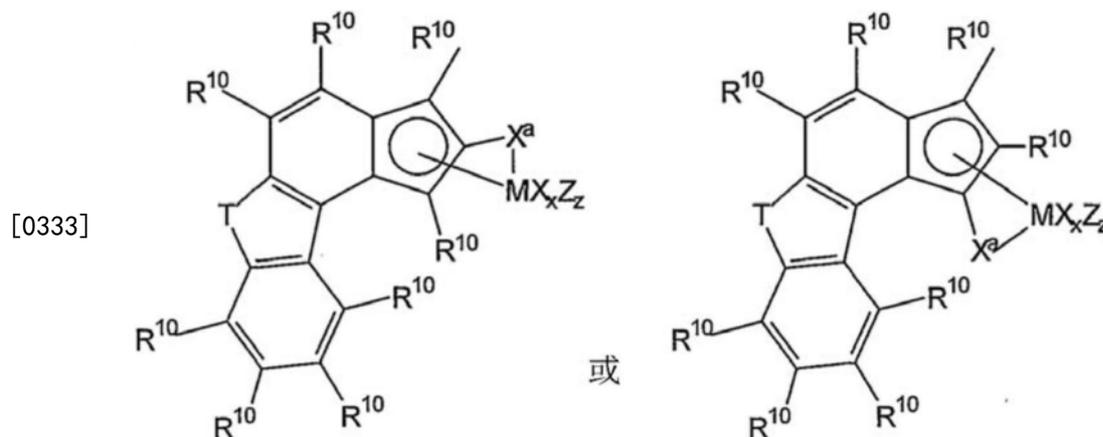
[0328] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺2-(N,N-二甲基氨基)苄基钛(III),

[0329] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺二氯化钛(IV),

[0330] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺二甲基钛(IV),

[0331] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺二苄基钛(IV)及其混合物,特别是位置异构体的混合物。

[0332] 根据本发明使用的金属络合物的其它说明性实例对应于下式:



[0334] 其中M是+2、+3或+4形式氧化态的钛;

[0335] T是-NR<sup>9</sup>-或-O-;

[0336] R<sup>9</sup>是烃基、硅烷基、锆烷基、二烷基硼基或卤代烃基,其具有至多10个不计氢的原子;

[0337] R<sup>10</sup>在每次出现时独立为氢、烃基、三烷基硅烷基、三烷基硅烷基烃基、锆烷基、卤基、羟氧基、烃基硅烷氧基、烃基硅烷基氨基、二(烃基)氨基、亚烷基氨基、二(烃基)膦基、亚烷基膦基、烃基硫离子基、卤代烃基、羟氧基取代的烃基、硅烷基取代的烃基、烃基硅烷氧基取代的烃基、烃基硅烷基氨基取代的烃基、二(烃基)氨基取代的烃基、亚烷基氨基取代的烃基、二(烃基)膦基取代的烃基、亚烷基膦基取代的烃基,或烃基硫离子基取代的烃基,所述R<sup>10</sup>基团具有至多40个不计氢的原子,并且可选地,两个或更多个前述相邻R<sup>10</sup>基团可以一起形成二价衍生物,从而形成饱和或不饱和稠环;

[0338] X<sup>a</sup>是缺乏离域π电子的二价部分,或者包含一个σ-键和能够与M形成配位-共价键的中性双电子对的部分,所述Xa包含硼或元素周期表中第14族成员,并且还包含氮、磷、硫或氧;

[0339] X是具有至多60个原子的单价阴离子配体基团,不包括通过离域π电子与M结合的环境配体基团的配体类别,或者两个X基团一起成为二价阴离子配体基团;

[0340] Z在每次出现时独立地是具有至多20个原子的中性配位化合物;

[0341] x是0、1、2或3;

[0342] 并且z是0或1。

[0343] 说明性地,T是=N(CH<sub>3</sub>),X是卤基或烃基,x是2,X<sup>a</sup>是二甲基硅烷,z是0,并且R<sup>10</sup>在

每次出现时是氢、烃基、烃氧基、二烃基氨基、亚烃基氨基、二烃基氨基取代的烃基,或亚烃基氨基取代的烃基,其具有至多20个不计氢的原子,并且可选地,两个R<sup>10</sup>基团可以连接在一起。

[0344] 可以用于实施本发明的上式的示例性金属络合物进一步包括以下化合物:

[0345] (叔丁基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

[0346] (叔丁基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷钛(II) 1,3-戊二烯,

[0347] (叔丁基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷2-(N,N-二甲基氨基)苄基钛(III),

[0348] (叔丁基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷二氯化钛(IV),

[0349] (叔丁基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷二甲基钛(IV),

[0350] (叔丁基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷二苄基钛(IV),

[0351] (叔丁基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷双(三甲基硅烷基)钛(IV),

[0352] (环己基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

[0353] (环己基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷钛(II) 1,3戊二烯,

[0354] (环己基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷2-(N,N-)二甲基氨基)苄基钛(III),

[0355] (环己基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷二氯化钛(IV),

[0356] (环己基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷二甲基钛(IV),

[0357] (环己基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷二苄基钛(IV),

[0358] (环己基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷双(三甲基硅烷基)钛(IV),

[0359] (叔丁基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

[0360] (环己基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷钛(II) 1,3戊二烯,

[0361] (叔丁基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H) - 茛-2-基) 硅烷2-(N,N-二甲基氨基)苄基钛(III),

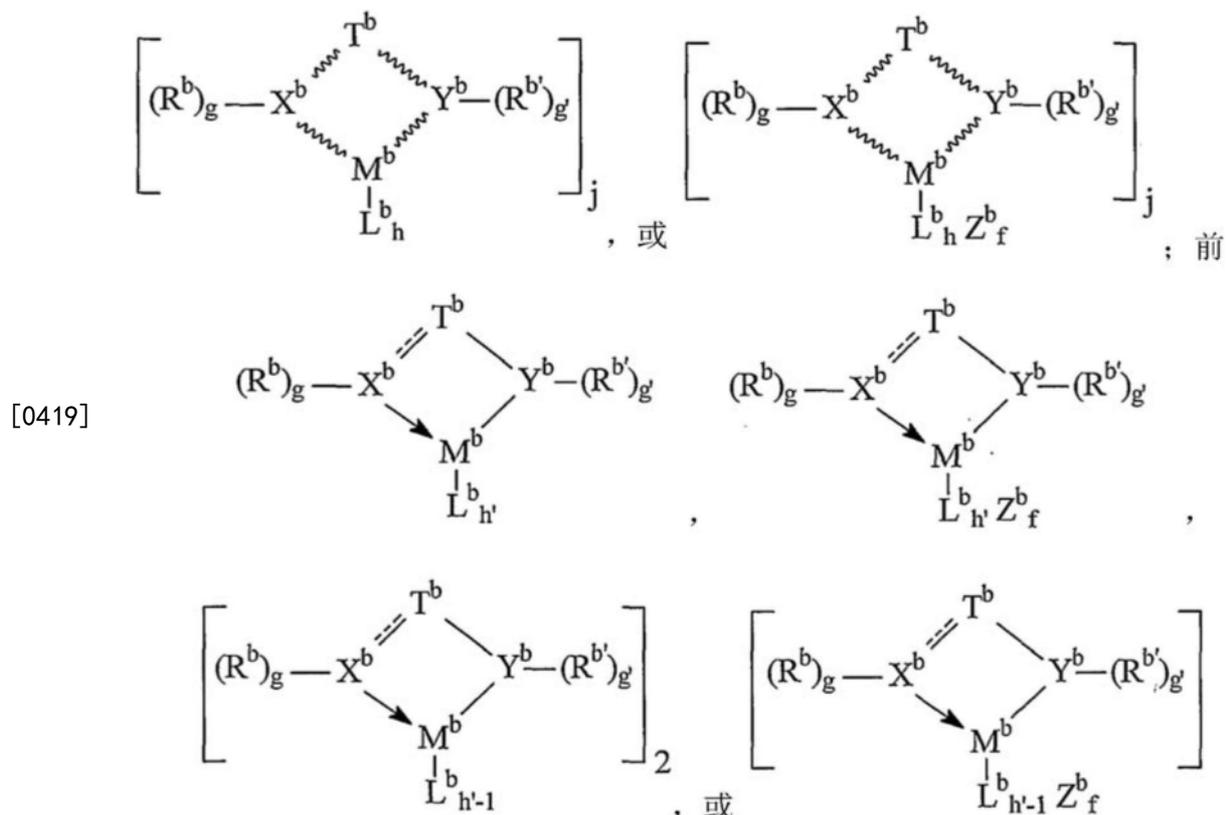
[0362] (叔丁基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) -

- (3H)-茛-2-基)硅烷二氯化钛(IV),
- [0363] (叔丁基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H)-茛-2-基)硅烷二甲基钛(IV),
- [0364] (叔丁基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H)-茛-2-基)硅烷二苄基钛(IV),
- [0365] (叔丁基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H)-茛-2-基)硅烷双(三甲基硅烷基)钛(IV),
- [0366] (环己基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H)-茛-2-基)硅烷钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- [0367] (环己基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H)-茛-2-基)硅烷钛(II) 1,3-戊二烯,
- [0368] (环己基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H)-茛-2-基)硅烷2-(N,N-二甲基氨基)苄基钛(III),
- [0369] (环己基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H)-茛-2-基)硅烷二氯化钛(IV),
- [0370] (环己基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H)-茛-2-基)硅烷二甲基钛(IV),
- [0371] (环己基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H)-茛-2-基)硅烷二苄基钛(IV);和
- [0372] (环己基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吡啶) - (3H)-茛-2-基)硅烷双(三甲基硅烷基)钛(IV)。
- [0373] 可用于实施本公开的说明性第4族金属络合物进一步包括:
- [0374] (叔丁基酰胺基) (1,1-二甲基-2,3,4,9,10- $\eta$ -1,4,5,6,7,8-六氢萘基) 二甲基硅烷二甲基钛,
- [0375] (叔丁基酰胺基) (1,1,2,3-四甲基-2,3,4,9,10- $\eta$ -1,4,5,6,7,8-六氢萘基) 二甲基硅烷二甲基钛,
- [0376] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 二甲基硅烷二苄基钛,
- [0377] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 二甲基硅烷二甲基钛,
- [0378] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)-1,2-乙烷二基二甲基钛,
- [0379] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -茛基) 二甲基硅烷二甲基钛,
- [0380] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 二甲基硅烷2-(二甲基氨基)苄基钛(III),
- [0381] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 二甲基硅烷烯丙基钛(III),
- [0382] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 二甲基硅烷2,4-二甲基戊二烯基钛(III),
- [0383] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 二甲基硅烷钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- [0384] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 二甲基硅烷钛(II) 1,3-戊二烯,
- [0385] (叔丁基酰胺基) (2-甲基茛基) 二甲基硅烷钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

- [0386] (叔丁基酰胺基) (2-甲基茛基) 二甲基硅烷钛 (II) 2,4-己二烯,
- [0387] (叔丁基酰胺基) (2-甲基茛基) 二甲基硅烷钛 (IV) 2,3-二甲基-1,3-丁二烯,
- [0388] (叔丁基酰胺基) (2-甲基茛基) 二甲基硅烷钛 (IV) 异戊二烯,
- [0389] (叔丁基酰胺基) (2-甲基茛基) 二甲基硅烷钛 (IV) 1,3-丁二烯,
- [0390] (叔丁基酰胺基) (2,3-二甲基茛基) 二甲基硅烷钛 (IV) 2,3-二甲基-1,3-丁二烯,
- [0391] (叔丁基酰胺基) (2,3-二甲基茛基) 二甲基硅烷钛 (IV) 异戊二烯,
- [0392] (叔丁基酰胺基) (2,3-二甲基茛基) 二甲基硅烷二甲基钛 (IV),
- [0393] (叔丁基酰胺基) (2,3-二甲基茛基) 二甲基硅烷二苄基钛 (IV),
- [0394] (叔丁基酰胺基) (2,3-二甲基茛基) 二甲基硅烷钛 (IV) 1,3-丁二烯,
- [0395] (叔丁基酰胺基) (2,3-二甲基茛基) 二甲基硅烷钛 (II) 1,3-戊二烯,
- [0396] (叔丁基酰胺基) (2,3-二甲基茛基) 二甲基硅烷钛 (II) 1,4-二苄基-1,3-丁二烯,
- [0397] (叔丁基酰胺基) (2-甲基茛基) 二甲基硅烷钛 (II) 1,3-戊二烯,
- [0398] (叔丁基酰胺基) (2-甲基茛基) 二甲基硅烷二甲基钛 (IV),
- [0399] (叔丁基酰胺基) (2-甲基茛基) 二甲基硅烷二苄基钛 (IV),
- [0400] (叔丁基酰胺基) (2-甲基-4-苄基茛基) 二甲基硅烷钛 (II) 1,4-二苄基-1,3-丁二烯,
- [0401] (叔丁基酰胺基) (2-甲基-4-苄基茛基) 二甲基硅烷钛 (II) 1,3-戊二烯,
- [0402] (叔丁基酰胺基) (2-甲基-4-苄基茛基) 二甲基硅烷钛 (II) 2,4-己二烯,
- [0403] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 二甲基硅烷钛 (IV) 1,3-丁二烯,
- [0404] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 二甲基硅烷钛 (IV) 2,3-二甲基-1,3-丁二烯,
- [0405] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 二甲基硅烷钛 (IV) 异戊二烯,
- [0406] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 二甲基硅烷钛 (II) 1,4-二苄基-1,3-丁二烯,
- [0407] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 二甲基硅烷钛 (II) 2,4-己二烯,
- [0408] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 二甲基硅烷钛 (II) 3-甲基-1,3-戊二烯,
- [0409] (叔丁基酰胺基) (2,4-二甲基戊二烯-3-基) 二甲基硅烷二甲基钛
- [0410] (叔丁基酰胺基) (6,6-二甲基环己二烯基) 二甲基硅烷二甲基钛,
- [0411] (叔丁基酰胺基) (1,1-二甲基-2,3,4,9,10- $\eta$ -1,4,5,6,7,8-六氢萘-4-基) 二甲基硅烷二甲基钛,
- [0412] (叔丁基酰胺基) (1,1,2,3-四甲基-2,3,4,9,10- $\eta$ -1,4,5,6,7,8-六氢萘-4-基) 二甲基硅烷二甲基钛,
- [0413] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 甲基苯基硅烷二甲基钛 (IV),
- [0414] (叔丁基酰胺基) (四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 甲基苯基硅烷钛 (II) 1,4-二苄基-1,3-丁二烯,
- [0415] 1-(叔丁基酰胺基)-2-(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 乙烷二基二甲基钛 (IV), 和
- [0416] 1-(叔丁基酰胺基)-2-(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基) 乙烷二基-钛 (II) 1,4-二苄基-1,3-丁二烯。

[0417] 其它离域 $\pi$ -键络合物,尤其是含有其它第4族金属的那些络合物,当然对于本领域技术人员而言是显而易见的,并且在其它地方公开:WO 03/78480、WO 03/78483、WO 02/92610、WO 02/02577、US 2003/0004286和美国专利6,515,155、6,555,634、6,150,297、6,034,022、6,268,444、6,015,868、5,866,704和5,470,993。

[0418] 适用作催化剂的金属络合物的其它实例是多价路易斯碱的络合物,如对应于下式的化合物:



[0420] 其中 $T^b$ 是桥连基团,优选含有2个或更多个非氢原子,

[0421]  $X^b$ 和 $Y^b$ 各自独立地选自由氮、硫、氧和磷组成的组;更优选 $X^b$ 和 $Y^b$ 都是氮,

[0422]  $R^b$ 和 $R^{b'}$ 在每次出现时独立地是氢,或可选地含有一个或多个杂原子的 $C_{1-50}$ 烃基或其惰性取代的衍生物。合适的 $R^b$ 和 $R^{b'}$ 基团的非限制性实例包括烷基、烯基、芳基、芳烷基、(聚)烷基芳基和环烷基,以及其氮、磷、氧和卤素取代的衍生物。合适的 $R^b$ 和 $R^{b'}$ 基团的具体实例包括甲基、乙基、异丙基、辛基、苯基、2,6-二甲基苯基、2,6-二(异丙基)苯基、2,4,6-三甲基苯基、五氟苯基、3,5-三氟甲基苯基,和苄基;

[0423]  $g$ 和 $g'$ 各自独立地为0或1;

[0424]  $M^b$ 是选自元素周期表第3至15族的金属元素,或镧系元素。优选地, $M^b$ 是第3-13族金属,更优选 $M^b$ 是第4-10族金属;

[0425]  $L^b$ 是含有1至50个不计氢的原子的单价、二价或三价阴离子配体。合适的 $L^b$ 基团的实例包括卤基;氢;烃基、烃氧基;二(烃基)酰胺基、亚烃基酰胺基、二(烃基)膦基、烃基硫离子基、烃氧基、三(烃基硅烷基)烷基;和羧酸酯。更优选的 $L^b$ 基团是 $C_{1-20}$ 烷基、 $C_{7-20}$ 芳烷基和氯;

[0426]  $h$ 和 $h'$ 各自独立地是1至6的整数,优选1至4,更优选1至3,并且 $j$ 是1或2,其中值 $hxj$ 是为了提供电荷平衡而选择;

[0427]  $Z^b$ 是与 $M^b$ 配位并且含有至多50个不计氢的原子的中性配体基团。优选的 $Z^b$ 基团包括脂族和芳香族胺、膦和醚、烯烃、烷二烯和其惰性取代的衍生物。合适的惰性取代基包括卤素、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、二(烷基)胺、三(烷基)硅烷基和腈基。优选的 $Z^b$ 基团包括三苯基膦、四氢呋喃、吡啶和1,4-二苯基丁二烯；

[0428]  $f$ 是1到3的整数；

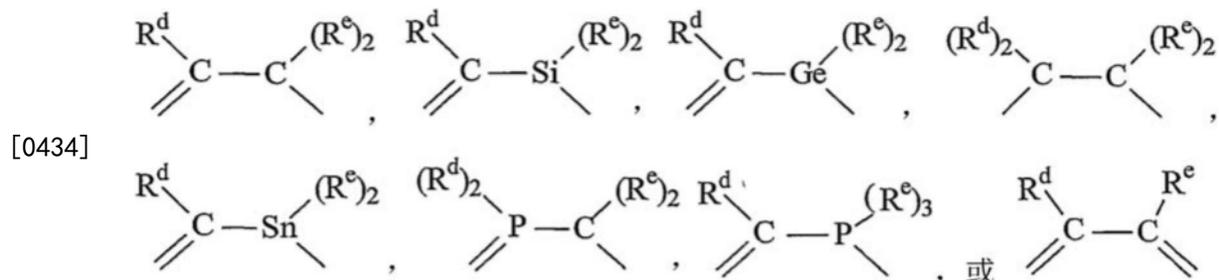
[0429]  $T^b$ 、 $R^b$ 和 $R^{b'}$ 中的两个或三个可以连接在一起以形成单环或多环结构；

[0430]  $h$ 是1至6的整数，优选1至4，更优选1至3；

[0431] 表示任何形式的电子相互作用，特别是配位键或共价键，包括多重键，箭头代表配位键，并且虚线表示可选双键。

[0432] 在一个实施例中，优选 $R^b$ 相对于 $X^b$ 具有相对较低的空间位阻。在此实施例中，最优的 $R^b$ 基团是直链烷基、直链烯基、分支链烷基，其中最近分支点是从 $X^b$ 除去至少3个原子；和其卤代、二烷基氨基、烷氧基或三烷基硅烷基取代的衍生物。此实施例中非常优选的 $R^b$ 基团是C1-8直链烷基。

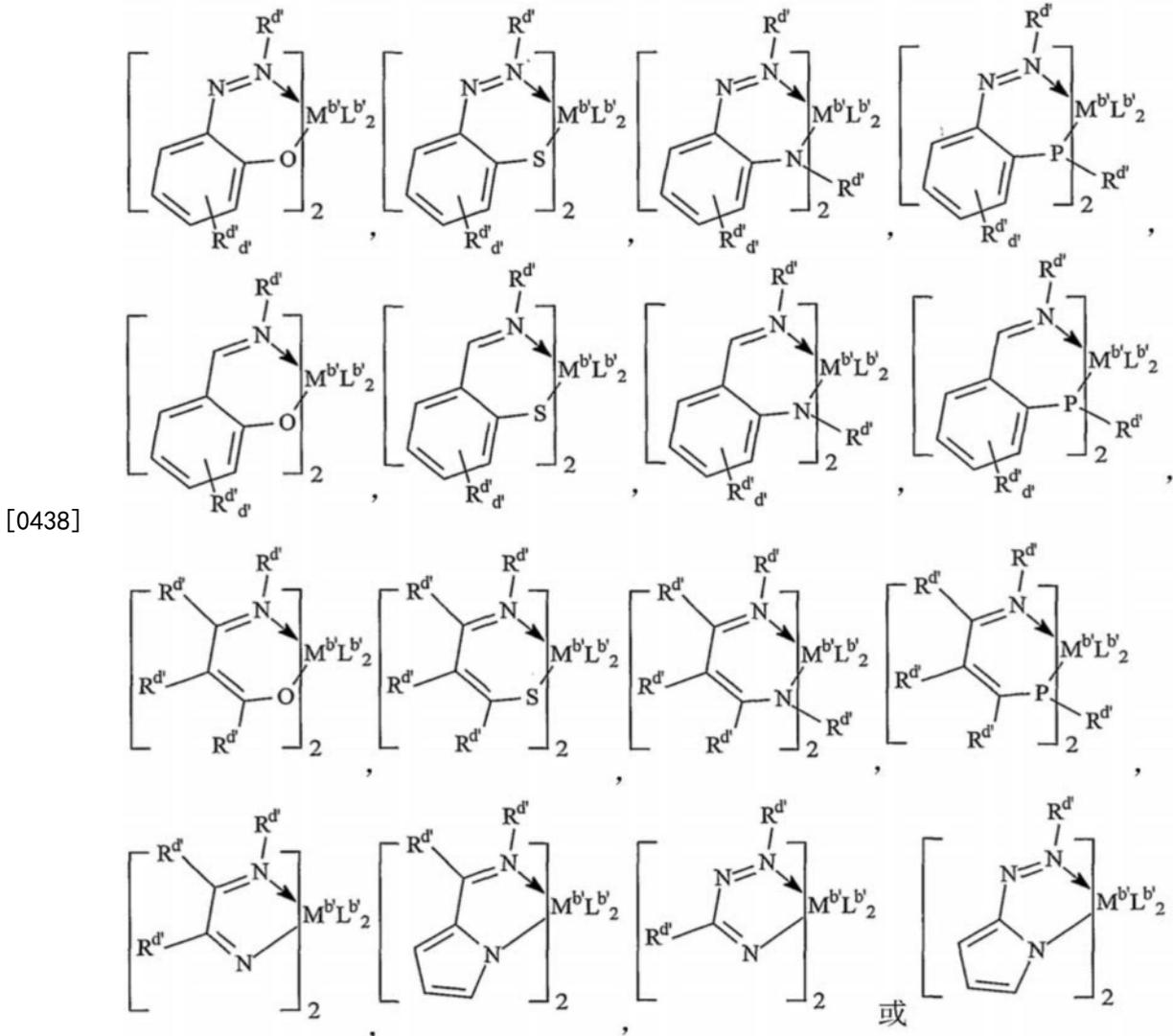
[0433] 同时，在此实施例中， $R^{b'}$ 相对于 $Y^b$ 优选具有相对较高的空间位阻。适用于此实施例的 $R^{b'}$ 基团的非限制性实例包括含有以下的烷基或烯基：一个或多个仲或叔碳中心、环烷基、芳基、烷芳基、脂族或芳香族杂环基团、有机或无机低聚、聚合或环状基团，和其卤基、二烷基氨基、烷氧基或三烷基硅烷基取代的衍生物。在此实施例中，优选的 $R^{b'}$ 基团含有3至40个，更优选3至30个且最优选4至20个不计氢的原子，并且是分支或环状的。优选的 $T^b$ 基团的实例是对应于下式的结构：



[0435] 其中

[0436] 每个 $R^d$ 是C1-10烷基，优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、苯基、2,6-二甲基苯基、苄基或甲苯基。每个 $R^e$ 是C1-10烷基，优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、苯基、2,6-二甲基苯基、苄基或甲苯基。另外，两个或更多个 $R^d$ 或 $R^e$ 基团或 $R^d$ 和 $R^e$ 基团的混合物可以一起形成烃基的多价衍生物，如1,4-亚丁基、1,5-亚戊基，或多环、稠环、多价烃基-或杂烃基，如萘-1,8-二基。

[0437] 前述多价路易斯碱络合物的合适实例包括：



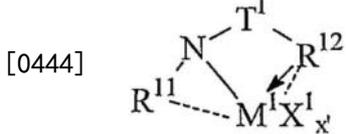
[0439] 其中R<sup>d'</sup> 在每次出现时独立地选自由氢和可选地含有一个或多个杂原子的C1-50烷基或其惰性取代衍生物组成的组,或者进一步可选地,两个相邻的R<sup>d'</sup> 基团可一起形成二价桥基;

[0440] d' 是4;

[0441] M<sup>b'</sup> 是第4族金属,优选钛或钪,或第10族金属,优选Ni或Pd;

[0442] L<sup>b'</sup> 是具有至多50个不计氢的原子的单价配体,优选卤基或烃基,或者两个L<sup>b'</sup> 基团一起成为二价或中性配体基团,优选C<sub>2-50</sub>亚烷基、烃二基或二烯基。

[0443] 本发明使用的多价路易斯碱络合物尤其包括第4族金属衍生物,特别是对应于下式的被烷基胺取代的杂芳基化合物的钪衍生物:



[0445] 其中:

[0446] R<sup>11</sup>选自含有1-30个不计氢的原子的烷基、环烷基、杂烷基、环杂烷基、芳基和其惰性取代的衍生物,或其二价衍生物;

[0447]  $T^1$ 是具有1至41个非氢原子,优选1至20个非氢原子的二价桥基,且最优选经单-或二-C1-20烷基取代的亚甲基或硅烷基;并且

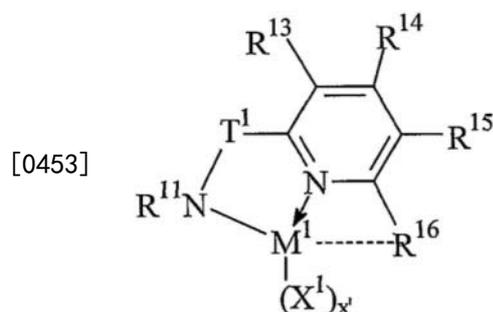
[0448]  $R^{12}$ 是含有路易斯碱官能团的 $C_{5-20}$ 杂芳基,特别是吡啶-2-基或取代的吡啶-2-基或其二价衍生物;

[0449]  $M^1$ 是第4族金属,优选钪;

[0450]  $X^1$ 是阴离子、中性或双阴离子配体基团;

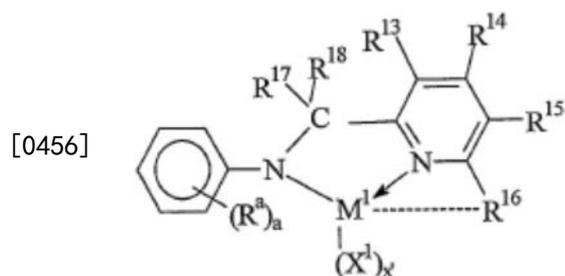
[0451]  $x'$ 是从0到5的数字,表示这类 $X^1$ 基团的数量;并且键、可选键和电子给体相互作用分别用线、虚线和箭头表示。

[0452] 合适的络合物是由胺基发生氢消去反应而引起配体形成,可选地由一个或多个其它基团损失,尤其是 $R^{12}$ 引起配体形成的那些络合物。另外,来自路易斯碱官能团的电子给体(优选电子对)为金属中心提供额外的稳定性。合适的金属络合物对应于下式:



[0454] 其中 $M^1$ 、 $X^1$ 、 $x'$ 、 $R^{11}$ 和 $T^1$ 如前所定义,

[0455]  $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 是氢、卤基或具有至多20个不计氢的原子的烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基或硅烷基,或者相邻的 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 或 $R^{16}$ 基团可以连接在一起,从而形成稠环衍生物,并且键、可选键和电子对给体相互作用分别由线、虚线和箭头表示。前述金属络合物的合适实例对应于下式:



[0457] 其中:

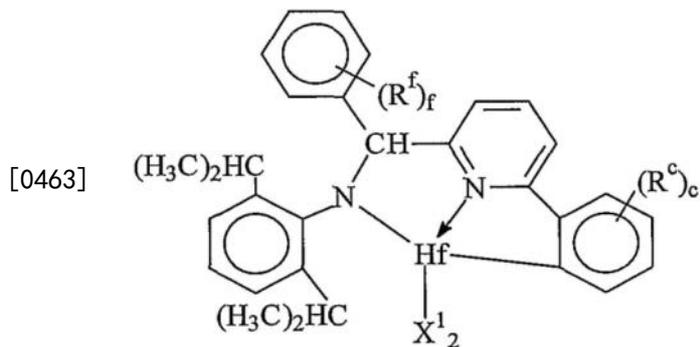
[0458]  $M^1$ 、 $X^1$ 和 $x'$ 如前所定义,

[0459]  $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 和 $R^{16}$ 如前所定义,优选 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 和 $R^{15}$ 是氢或C1-4烷基,并且 $R^{16}$ 是 $C_{6-20}$ 芳基,最优选萘基;

[0460]  $R^a$ 各自独立地是 $C_{1-4}$ 烷基,并且 $a$ 是1-5,最优选地,氮的两个邻位上的 $R^a$ 是异丙基或叔丁基;

[0461]  $R^{17}$ 和 $R^{18}$ 在每次出现时独立地是氢、卤基或 $C_{1-20}$ 烷基或芳基;最优选地, $R^{17}$ 和 $R^{18}$ 中的一个为氢,并且另一个是 $C_{6-20}$ 芳基,特别是2-异丙基、苯基或稠合多环芳基,最优选蒽基,并且键、可选键和电子对给体相互作用分别由线、虚线和箭头表示。

[0462] 供本文中用作催化剂的示例性金属络合物对应于下式:

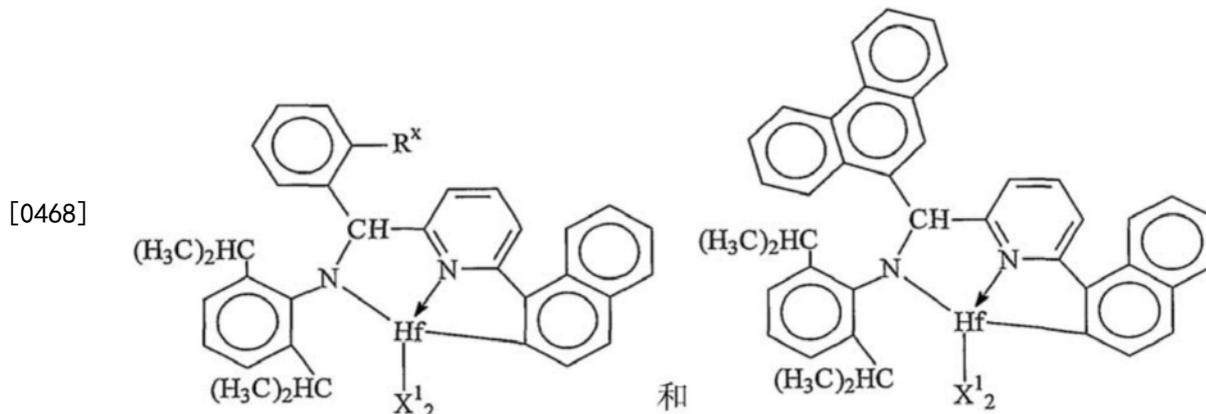


[0464] 其中 $X^1$ 在每次出现时是卤基、N,N-二甲基酰胺基或 $C_{1-4}$ 烷基,并且优选每次出现时 $X^1$ 是甲基;

[0465]  $R^f$ 在每次出现时独立地是氢、卤素、 $C_{1-20}$ 烷基或 $C_{6-20}$ 芳基,或两个相邻的 $R^f$ 基团连接在一起,从而形成环,并且 $f$ 为1-5;并且

[0466]  $R^c$ 在每次出现时独立地是氢、卤素、 $C_{1-20}$ 烷基或 $C_{6-20}$ 芳基,或者两个相邻的 $R^c$ 基团连接在一起,从而形成环,并且 $c$ 为1-5。

[0467] 适用作根据本发明的催化剂的金属络合物的实例是下式的络合物:



[0469] 其中 $R^x$ 是 $C_{1-4}$ 烷基或环烷基,优选甲基、异丙基、叔丁基或环己基;并且

[0470]  $X^1$ 在每次出现时是卤基、N,N-二甲基酰胺基或 $C_{1-4}$ 烷基,优选甲基。

[0471] 适用作根据本发明的催化剂的金属络合物的实例包括:

[0472] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基(邻甲苯基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二甲基铪;

[0473] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基(邻甲苯基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)](N,N-二甲基酰胺基)铪;

[0474] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基(邻甲苯基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二氯化铪;

[0475] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基(2-异丙基苯基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二甲基铪;

[0476] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基(2-异丙基苯基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二(N,N-二甲基酰胺基)铪;

[0477] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基(2-异丙基苯基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二氯化铪;

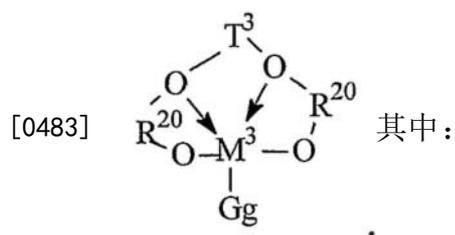
[0478] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(菲-5-基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二甲基铈;

[0479] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(菲-5-基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二(N,N-二甲基酰胺基)铈;和

[0480] (N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(菲-5-基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二氯化铈。

[0481] 在用于制备本公开所用的金属络合物的反应条件下,在吡啶-2-基的6-位处被取代的 $\alpha$ -萘基的2-位的氢发生消去反应,从而唯一地形成金属络合物,其中金属与所得酰胺基团和 $\alpha$ -萘基的2-位都共价键结,并且通过氮原子的电子对与吡啶基氮原子的配位而稳定。

[0482] 本文中使用的多价路易斯碱的其它合适金属络合物包括对应于下式的化合物:



[0484]  $R^{20}$ 是含有5到20个不计氢的原子的芳香族或惰性取代的芳香族基团,或其多价衍生物;

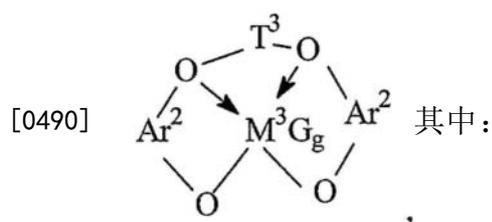
[0485]  $T^3$ 是具有1到20个不计氢的原子的亚烷基或硅烷基团,或其惰性取代衍生物;

[0486]  $M^3$ 是第4族金属,优选铈或铈;

[0487] G是阴离子、中性或双阴离子配体基团;优选卤基、烃基、硅烷、三烷基硅烷基烃基、三烷基硅烷基或二烷基酰胺基,其具有至多20个不计氢的原子;

[0488] g是从1到5的数字,表示这类G基团的数量;并且键和电子给体相互作用分别由线和箭头表示。

[0489] 说明性地,这类络合物对应于下式:



[0491]  $T^3$ 是具有2到20个不计氢的原子的二价桥连基,优选经取代或未经取代的C3-6亚烷基;

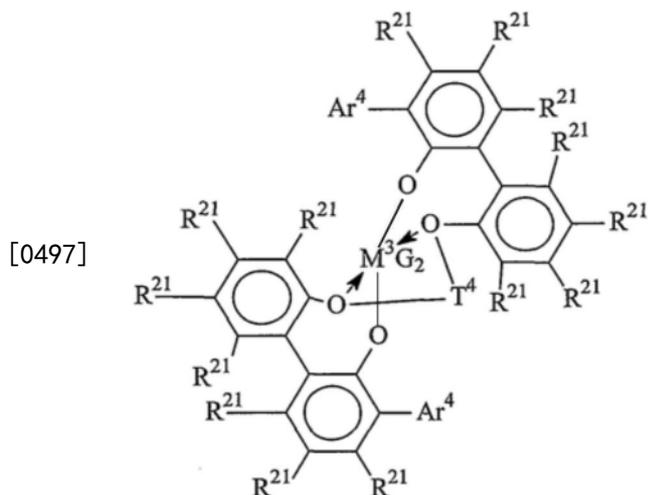
[0492] 并且 $Ar^2$ 在每次出现时独立地是6到20个不计氢的原子的亚芳基,或经烷基或芳基取代的亚芳基;

[0493]  $M^3$ 是第4族金属,优选铈或铈;

[0494] G在每次出现时独立地是阴离子、中性或双阴离子配体基团;

[0495] G是1到5的数字,表示这类X基团的数目;并且电子给体相互作用由箭头表示。

[0496] 前述式的金属络合物的合适实例包括以下化合物:



[0498] 其中M<sup>3</sup>是Hf或Zr;

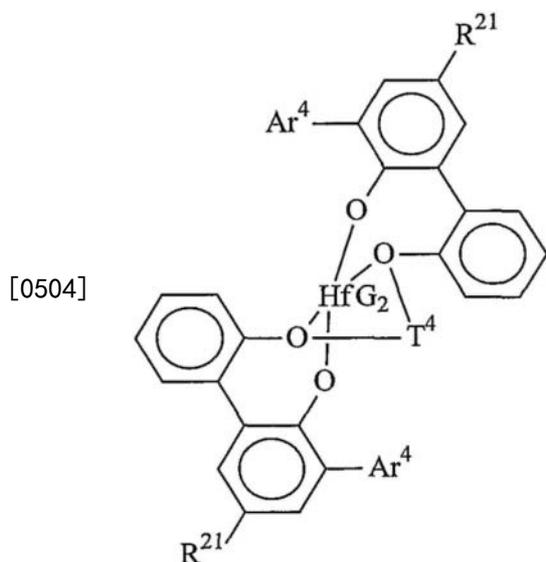
[0499] Ar<sup>4</sup>是C<sub>6-20</sub>芳基或其惰性取代的衍生物,特别是3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基或蒽-5-基,并且

[0500] T<sup>4</sup>在每次出现时独立地包含C<sub>3-6</sub>亚烷基、C<sub>3-6</sub>亚环烷基,或其惰性取代的衍生物;

[0501] R<sup>21</sup>在每次出现时独立地为氢、卤素、具有至多50个不计氢的原子的烃基、三烷基硅烷基或三烷基硅烷基烃基;并且

[0502] G在每次出现时独立地是卤素、具有至多20个不计氢的原子的烃基或三烷基硅烷基,或2个G基团在一起成为前述烃基或三烷基硅烷基的二价衍生物。

[0503] 合适的化合物是下式的化合物:



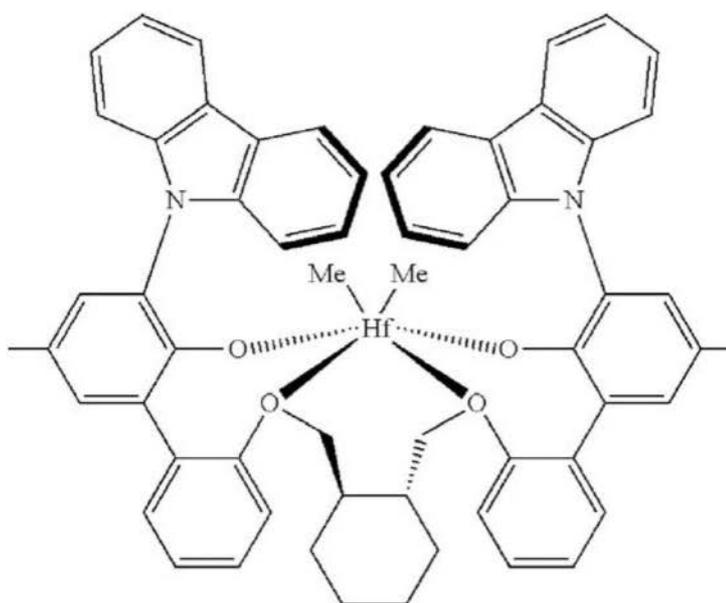
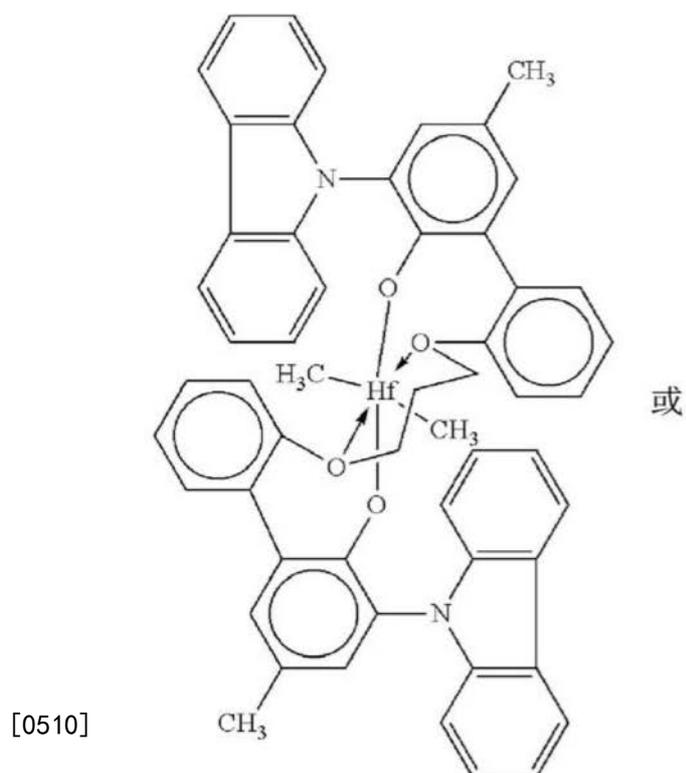
[0505] 其中Ar<sup>4</sup>是3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基或蒽-5-基,

[0506] R<sup>21</sup>为氢、卤基或C1-4烷基,尤其是甲基,

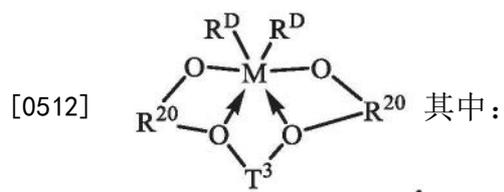
[0507] T<sup>4</sup>是丙-1,3-二基或丁-1,4-二基,并且

[0508] G是氯、甲基或苄基。

[0509] 前述式的示例性金属络合物是:



[0511] 根据本公开使用的合适金属络合物还包括对应于下式的化合物：



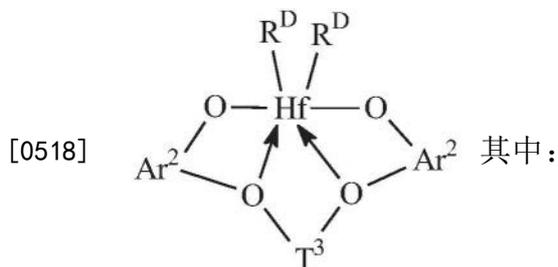
[0513] M是锆或铪；

[0514]  $R^{20}$ 在每次出现时独立地是含有5至20个不计氢的原子的二价芳香族或惰性取代的芳香族基团；

[0515]  $T^3$ 是具有3到20个不计氢的原子的二价烃或硅烷基团,或其惰性取代衍生物;

[0516]  $R^D$ 在每次出现时独立地是具有1至20个不计氢的原子的单价配体基团,或者两个 $R^D$ 基团一起成为具有1至20个不计氢的原子的二价配体基团。

[0517] 这种络合物可以对应于下式:

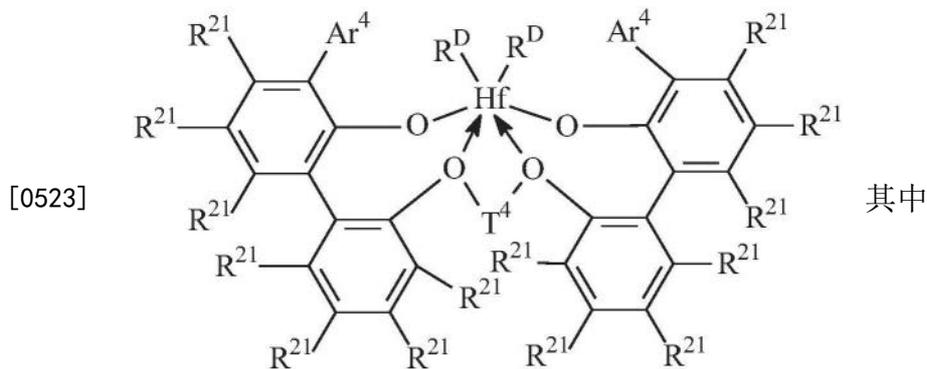


[0519]  $Ar^2$ 在每次出现时独立地是亚芳基或经烷基、芳基、烷氧基或氨基取代的亚芳基,其具有6-20个不计氢的原子,或任何取代基的任何原子;

[0520]  $T^3$ 是具有3至20个不计氢的原子的二价烃桥连基团,优选取代或未取代的二价 $C_{3-6}$ 脂族、环脂族或经双(亚烷基)取代的环脂族基团,其具有至少3个将碳原子分隔的氧原子;并且

[0521]  $R^D$ 在每次出现时独立地是具有1至20个不计氢的原子的单价配体基团,或者两个 $R^D$ 基团一起成为具有1至40个不计氢的原子的二价配体基团。

[0522] 适用于本文的金属络合物的其它实例包括下式的化合物:



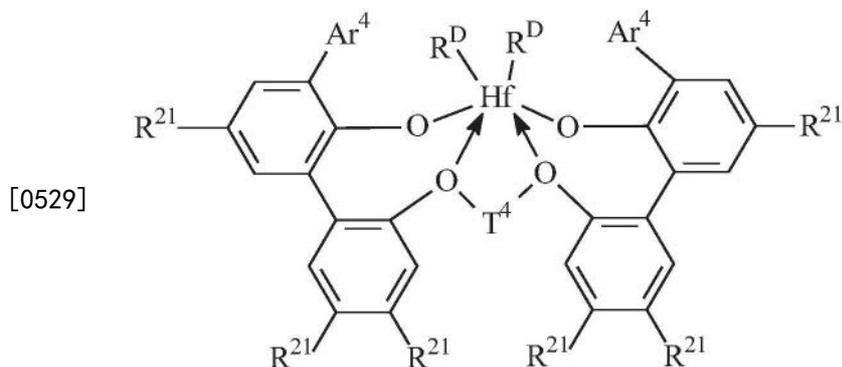
[0524]  $Ar^4$ 在每次出现时独立地是 $C_{6-20}$ 芳基或其惰性取代的衍生物,尤其是3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基、萘基、蒽-5-基、1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基;

[0525]  $T^4$ 在每次出现时独立地是经1至5个各具有至多20个碳的烷基、芳基或芳烷基取代基取代的丙烯-1,3-二基、双(亚烷基)环己-1,2-二基,或其惰性取代衍生物;

[0526]  $R^{21}$ 在每次出现时独立地是氢、卤基、具有至多50个不计氢的原子的烃基、三烷基硅烷基、三烷基硅烷基烃基、烷氧基或氨基;

[0527]  $R^D$ 在每次出现时独立地是卤基或具有至多20个不计氢的原子的烃基或三烷基硅烷基,或者2个 $R^D$ 基团一起成为具有至多40个不计氢的原子的二价亚烃基、烃二基或三烷基硅烷基。

[0528] 示例性金属络合物是下式的化合物:



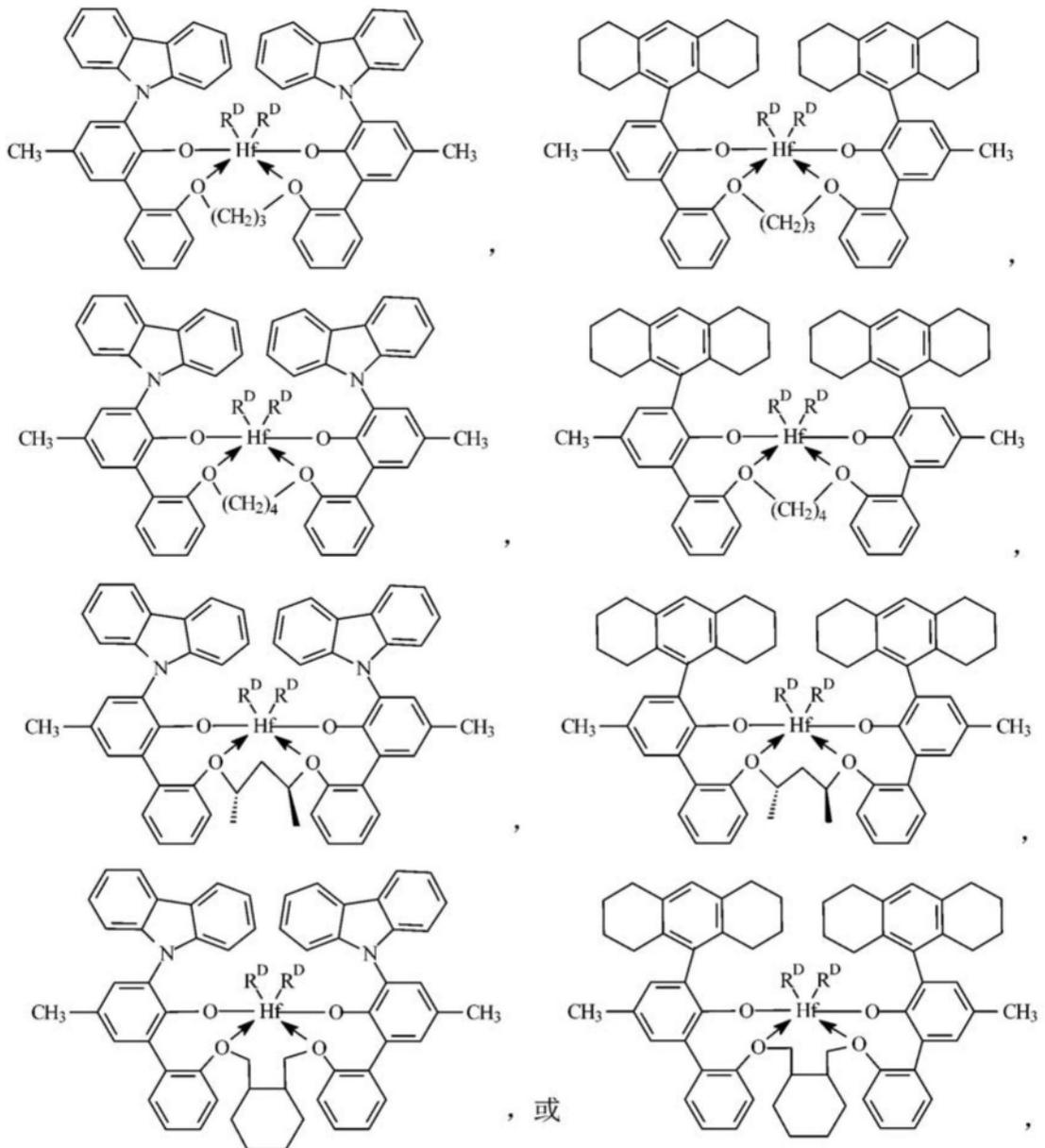
[0530] 其中,Ar<sup>4</sup>在每次出现时独立地是3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基或蒽-5-基,

[0531] R<sup>21</sup>在每次出现时独立地是氢、卤基、具有至多50个不计氢的原子的烃基、三烷基硅烷基、三烷基硅烷基烃基、烷氧基或氨基;

[0532] T<sup>4</sup>是丙-1,3-二基或双(亚甲基)环己-1,2-二基;并且

[0533] R<sup>D</sup>在每次出现时独立地是卤基或具有至多20个不计氢的原子的烃基或三烷基硅烷基,或者2个R<sup>D</sup>基团一起成为具有至多40个不计氢的原子的亚烃基、烃二基或烃基硅烷二基。

[0534] 根据本公开的合适的金属络合物对应于下式:



[0536] 其中,  $R^D$  在每次出现时独立地是氯、甲基或苄基。

[0537] 合适的金属络合物的具体实例是以下化合物:

[0538] A) 双((2-氧代-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基二甲基铪(IV)、

[0539] 双((2-氧代基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基二氯化铪(IV)物、

[0540] 双((2-氧代-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基二苄基铪(IV)、

[0541] 双((2-氧代基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基二甲基铪(IV)、

[0542] 双((2-氧代基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二基二氯化铪(IV)、

[0543] 双((2-氧代基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-1,3-丙二

基二苄基铈(IV)；

[0544] B) 双((2-氧代基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-1,4-丁二基二甲基铈(IV)、

[0545] 双((2-氧代基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-1,4-丁二基二氯化铈(IV)、

[0546] 双((2-氧代-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-1,4-丁二基二苄基铈(IV)、

[0547] 双((2-氧代基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-1,4-丁二基二甲基铈(IV)、

[0548] 双((2-氧代基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-1,4-丁二基二氯化铈(IV)、

[0549] 双((2-氧代基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-1,4-丁二基二苄基铈(IV)；

[0550] C) 双((2-氧代基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-2,4-戊二基二甲基铈(IV)、

[0551] 双((2-氧代基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-2,4-戊二基二氯化铈(IV)、

[0552] 双((2-氧代基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-2,4-戊二基二苄基铈(IV)、

[0553] 双((2-氧代基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-2,4-戊二基二甲基铈(IV)、

[0554] 双((2-氧代基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-2,4-戊二基二氯化铈(IV)、

[0555] 双((2-氧代基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基)-2,4-戊二基二苄基铈(IV)；

[0556] D) 双((2-氧代基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-亚甲基反-1,2-环己烷二基二甲基铈(IV)、

[0557] 双((2-氧代基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-(2-苯氧基甲基)-亚甲基反-1,2-环己烷二基二氯化铈(IV)、

[0558] 双((2-氧代基-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒎-5-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-亚甲基反-1,2-环己烷二基二苄基铈(IV)、

[0559] 双((2-氧代基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-亚甲基反-1,2-环己烷二基二甲基铈(IV)、

[0560] 双((2-氧代基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-亚甲基反-1,2-环己烷二基二氯化铈(IV), 和

[0561] 双((2-氧代基-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)-亚甲基反-1,2-环己烷二基二苄基铈(IV)。

[0562] 上述金属络合物可以方便地通过标准金属化和配体交换程序制备, 所述程序涉及过渡金属源和中性多官能配体源。所采用的技术与USP 6,827,976和US 2004/0010103以及

其它地方公开的技术相同或类似。

[0563] 金属络合物通过与助催化剂组合而活化,从而形成活性催化剂组合物。活化可以发生在催化剂组合物添加至存在或不存在反应混合物的其它组分的反应器之前,或通过将金属络合物和活化助催化剂分别添加至反应器中来原位发生。

[0564] 上述多价路易斯碱络合物方便地通过涉及第4族金属源和中性多官能配体源的标准金属化和配体交换程序来制备。另外,络合物还可以借助于酰胺消去和烃基化方法,以相应的第4族金属四酰胺和烃基化剂(如三甲基铝)为起始物制备。其它技术也可以使用。这些络合物尤其由美国专利6,320,005、6,103,657、WO 02/38628、WO 03/40195和US 04/0220050的公开内容中知晓。

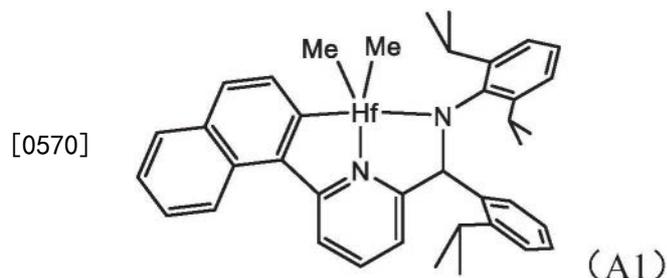
[0565] 还已知具有高共聚单体并入特性的催化剂通过增长中之聚合物的 $\beta$ -氢消去和链终止或其它过程将在聚合期间偶然产生的原位制备的长链烯烃重新并入。通过使用高转化率(特别是95%或更高的乙烯转化率,更优选97%或更高的乙烯转化率)的连续溶液聚合条件,使这类长链烯烃的浓度特别地提高。在这类条件下,少量但可检测量的烯烃封端的聚合物可以重新并入增长的聚合物链中,从而形成长链分支,也就是说,碳长度较大的分支是由其它特意添加的共聚单体产生。此外,这类链反映存在于反应混合物中的其它共聚单体的存在。也就是说,视反应混合物的共聚单体组成而定,链也可以包括短链或长链分支。USP 5,272,236、5,278,272和5,665,800中进一步描述了烯烃聚合物的长链分支。

[0566] 或者,可通过使用已知在所得聚合物中引起“链行走”的特定催化剂,在本发明的多嵌段共聚物的特定链段中诱导分支,包括超分支。举例来说,可以使用Kaminski等人,《分子催化剂杂志A:化学(J.Mol.Catal.A:Chemical)》102(1995)59-65;Zambelli等人,《高分子(Macromolecules)》,1988,21,617-622;或Dias等人,《分子催化剂杂志A:化学》185(2002)57-64中所公开的某些均相桥连双茛基或部分氢化双茛基锆催化剂,由单一单体(包括乙烯)制备分支共聚物。还已知更高级的过渡金属催化剂(尤其是镍和钯催化剂)产生超分支聚合物(其分支也是分支化的),如Brookhart等人,《美国化学学会杂志(J.Am.Chem.Soc.)》,1995,117,64145-6415中所公开。

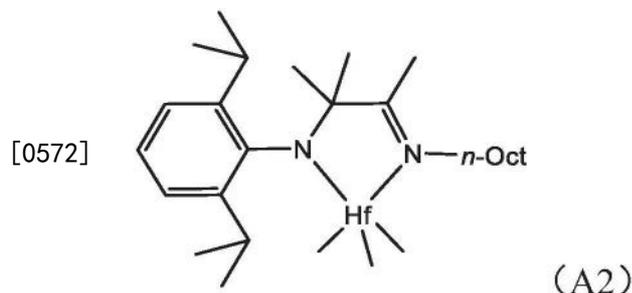
[0567] 在本发明的一个实施例中,这种分支(长链分支、1,3-加成或超分支)存在于本发明聚合物中可以仅限于由第一烯烃聚合前催化剂(A)的活性产生的嵌段或链段。因此,在本公开的一个实施例中,含有此类分支存在下的嵌段或链段与基本上缺乏此类分支的其它链段或嵌段(尤其是高密度或高结晶度聚合物嵌段)的组合的多嵌段共聚物能够由含有单一单体的反应混合物制造,也就是说,无需添加有意添加的共聚单体。非常优选地,在本公开的一个具体实施例中,包含交替的无分支乙烯均聚物链段和分支聚乙烯链段(尤其是乙烯/丙烯共聚物链段)的多嵌段共聚物可以由初始反应混合物制备,所述初始反应混合物基本上由作为可加成聚合单体的乙烯组成。这种分支在本发明多嵌段共聚物中的存在能够根据所得共聚物的某些物理特性来检测,例如熔体挤出期间的表面缺陷减少(熔体破裂减少)、玻璃化转变温度 $T_g$ 降低(无定形链段相较于无分支聚合物链段),和/或1,3-加成顺序或超分支的存在,如利用NMR技术所检测。存在于本发明聚合物中的前述分支类型的量(作为含有它们的嵌段或链段的一部分)通常为每1,000个碳0.01至10个分支。

[0568] 落入本公开的第一烯烃聚合前催化剂(A)范围内的示例性前催化剂包括但不限于前催化剂(A1)-(A7),如下所列。

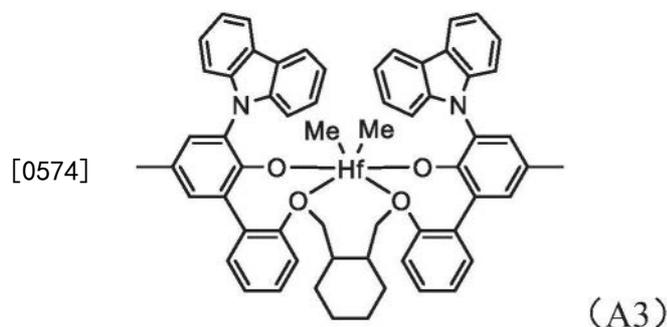
[0569] 催化剂(A1): [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(2-异丙基苯基)( $\alpha$ -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二甲基铪,其根据WO 03/40195和WO 04/24740的教导和本领域已知的方法制备。



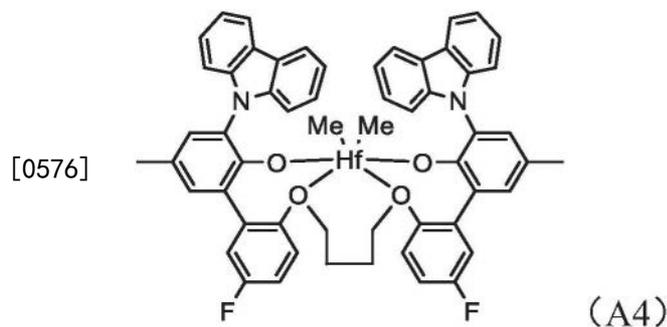
[0571] 催化剂(A2): (E)-((2,6-二异丙基苯基)(2-甲基-3-(辛基亚氨基)丁-2-基)氨基)三甲基铪,根据本领域已知方法制备。



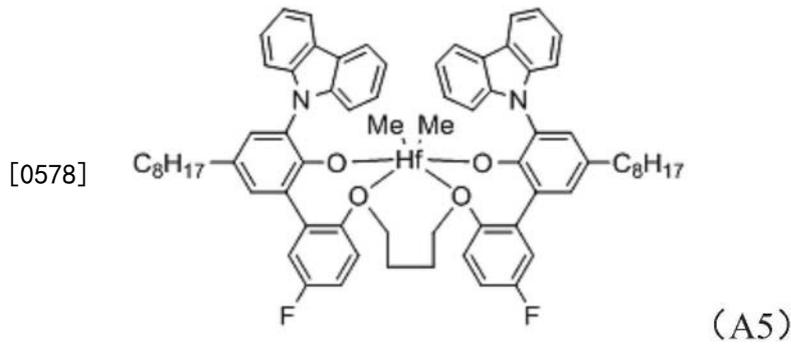
[0573] 前催化剂(A3): [[2',2''-[1,2-环己烷二基双(亚甲基氧基- $\kappa$ O)]双[3-(9H-咪唑-9-基)-5-甲基-1,1'-联苯]-2-醇根基- $\kappa$ O]](2-)]二甲基铪,根据本领域中已知方法制备。



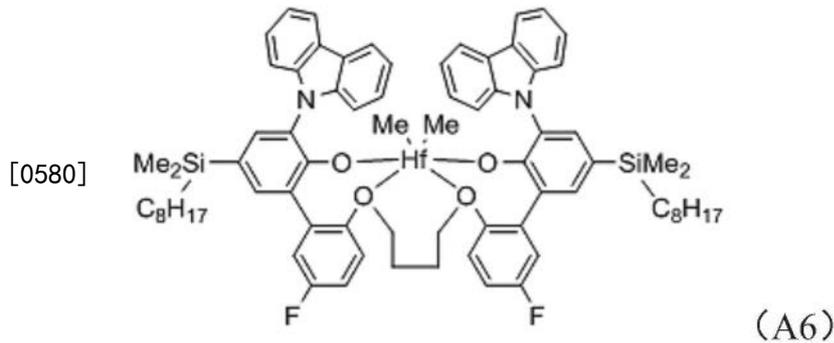
[0575] 前催化剂(A4): [[6',6''-[1,4-丁二基双(氧基- $\kappa$ O)]双[3-(9H-咪唑-9-基)-3'-氟-5-甲基-1,1'-联苯]-2-醇根基- $\kappa$ O]](2-)]-二甲基铪,根据本领域中已知方法制备。



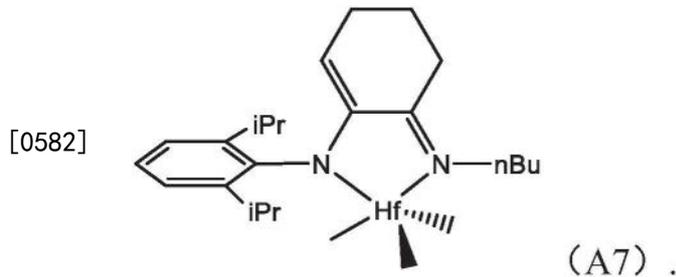
[0577] 前催化剂(A5): [[6',6''-[1,4-丁二基双(氧基- $\kappa$ O)]双[3-(9H-咪唑-9-基)-3'-氟-5-辛基-1,1'-联苯]-2-醇根基- $\kappa$ O]](2-)]-二甲基铪,根据本领域中已知方法制备。



[0579] 前催化剂(A6): [[6',6''-[1,4-丁二基双(氧基-κO)]双[3-(9H-咪唑-9-基)-3'-氟-5-(丁基二甲基硅烷基)-[1,1'-联苯]-2-醇根基-κO]](2-)]-二甲基铪,根据本领域中已知方法制备。

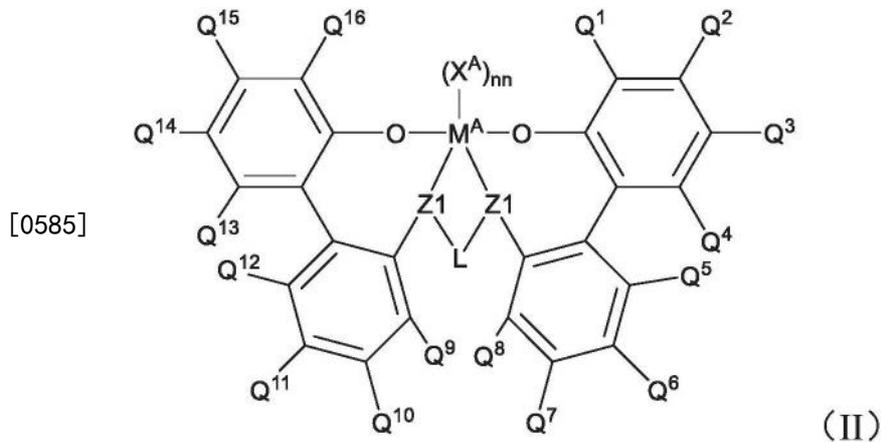


[0581] 前催化剂(A7): (N-((6E)-6-(丁基亚氨基-κN)-1-环己烯-1-基)-2,6-双(1-甲基乙基)苯氨酸根-κN)三甲基铪,根据W02010/022228的公开内容以及本领域已知方法制备。



[0583] 第二烯烃聚合前催化剂(B)

[0584] 本公开的第二烯烃聚合前催化剂(B)包含式(II)的金属-配体络合物:



[0586] 其中:

[0587] M<sup>A</sup>是钛、锆或铪,各自独立地呈+2,+3或+4的形式氧化态;并且

[0588] nn是从0至3的整数,并且其中,当nn是0时, $X^A$ 不存在;且

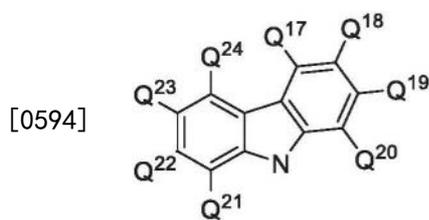
[0589] 每个 $X^A$ 独立地是中性、单阴离子或双阴离子的单齿配体;或两个 $X^A$ 连在一起形成中性、单阴离子或双阴离子的双齿配体;并且

[0590]  $X^A$ 和nn以使得式(II)的金属-配体络合物总体上呈中性的方式选择;并且

[0591] 每个Z1独立地是O、S、N( $C_1-C_{40}$ ) 烃基或P( $C_1-C_{40}$ ) 烃基;并且

[0592] L是( $C_3-C_{40}$ ) 亚烃基或( $C_3-C_{40}$ ) 亚杂烃基,其中( $C_3-C_{40}$ ) 亚烃基具有包含3碳原子至10碳原子连接主链的部分,所述连接主链连接式(II)中的Z1原子(L与其键结),并且( $C_3-C_{40}$ ) 亚杂烃基具有包含3原子至10原子连接主链的部分,所述连接主链连接式(II)中的Z1原子,其中( $C_3-C_{40}$ ) 亚杂烃基的3原子至10原子连接主链的3至10个原子中的每一个独立地是碳原子或杂原子,其中每个杂原子独立地是O、S、S(O)、S(O)<sub>2</sub>、Si(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、Ge(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、P(R<sup>P</sup>)或N(R<sup>N</sup>),其中独立地,每个R<sup>C1</sup>是( $C_1-C_{30}$ ) 烃基,每个RP是( $C_1-C_{30}$ ) 烃基;并且每个R<sup>N</sup>是( $C_1-C_{30}$ ) 烃基或不存在;并且

[0593] Q<sup>1</sup>、Q<sup>16</sup>或两者均包含式(III),并且优选地,Q<sup>1</sup>与Q<sup>16</sup>是相同的;并且



[0595] Q<sup>1-24</sup>选自由以下各者组成的组:( $C_1-C_{40}$ ) 烃基、( $C_1-C_{40}$ ) 杂烃基、Si(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、Ge(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、P(R<sup>P</sup>)<sub>2</sub>、N(R<sup>N</sup>)<sub>2</sub>、OR<sup>C1</sup>、SR<sup>C1</sup>、NO<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、R<sup>C1</sup>S(O)-、R<sup>C1</sup>S(O)<sub>2</sub>-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>C=N-、R<sup>C1</sup>C(O)O-、R<sup>C1</sup>OC(O)-、R<sup>C1</sup>C(O)N(R)-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-、卤素原子、氢原子,和其组合;

[0596] 若Q<sup>22</sup>是H,则Q<sup>19</sup>是( $C_1-C_{40}$ ) 烃基、( $C_1-C_{40}$ ) 杂烃基、Si(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、Ge(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、P(R<sup>P</sup>)<sub>2</sub>、N(R<sup>N</sup>)<sub>2</sub>、OR<sup>C1</sup>、SR<sup>C1</sup>、NO<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、R<sup>C1</sup>S(O)-、R<sup>C1</sup>S(O)<sub>2</sub>-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>C=N-、R<sup>C1</sup>C(O)O-、R<sup>C1</sup>OC(O)-、R<sup>C1</sup>C(O)N(R)-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-或卤素原子;且/或

[0597] 若Q<sup>19</sup>是H,则Q<sup>22</sup>是( $C_1-C_{40}$ ) 烃基、( $C_1-C_{40}$ ) 杂烃基、Si(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、Ge(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、P(R<sup>P</sup>)<sub>2</sub>、N(R<sup>N</sup>)<sub>2</sub>、OR<sup>C1</sup>、SR<sup>C1</sup>、NO<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、R<sup>C1</sup>S(O)-、R<sup>C1</sup>S(O)<sub>2</sub>-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>C=N-、R<sup>C1</sup>C(O)O-、R<sup>C1</sup>OC(O)-、R<sup>C1</sup>C(O)N(R)-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-或卤素原子;且/或

[0598] 优选地,Q<sup>22</sup>与Q<sup>19</sup>均是( $C_1-C_{40}$ ) 烃基、( $C_1-C_{40}$ ) 杂烃基、Si(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、Ge(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、P(R<sup>P</sup>)<sub>2</sub>、N(R<sup>N</sup>)<sub>2</sub>、OR<sup>C1</sup>、SR<sup>C1</sup>、NO<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、R<sup>C1</sup>S(O)-、R<sup>C1</sup>S(O)<sub>2</sub>-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>C=N-、R<sup>C1</sup>C(O)O-、R<sup>C1</sup>OC(O)-、R<sup>C1</sup>C(O)N(R)-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-或卤素原子;并且

[0599] 若Q<sup>8</sup>是H,则Q<sup>9</sup>是( $C_1-C_{40}$ ) 烃基;( $C_1-C_{40}$ ) 杂烃基;Si(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、Ge(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、P(R<sup>P</sup>)<sub>2</sub>、N(R<sup>N</sup>)<sub>2</sub>、OR<sup>C1</sup>、SR<sup>C1</sup>、NO<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、R<sup>C1</sup>S(O)-、R<sup>C1</sup>S(O)<sub>2</sub>-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>C=N-、R<sup>C1</sup>C(O)O-、R<sup>C1</sup>OC(O)-、R<sup>C1</sup>C(O)N(R)-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-或卤素原子;并且若Q<sup>9</sup>是H,则Q<sup>8</sup>是( $C_1-C_{40}$ ) 烃基;

[0600] ( $C_1-C_{40}$ ) 杂烃基;Si(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、Ge(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、P(R<sup>P</sup>)<sub>2</sub>、N(R<sup>N</sup>)<sub>2</sub>、OR<sup>C1</sup>、SR<sup>C1</sup>、NO<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、R<sup>C1</sup>S(O)-、R<sup>C1</sup>S(O)<sub>2</sub>-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>C=N-、R<sup>C1</sup>C(O)O-、R<sup>C1</sup>OC(O)-、R<sup>C1</sup>C(O)N(R)-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-或卤素原子;并且

[0601] 优选地,Q<sup>8</sup>与Q<sup>9</sup>均是( $C_1-C_{40}$ ) 烃基、( $C_1-C_{40}$ ) 杂烃基、Si(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、Ge(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、P(R<sup>P</sup>)<sub>2</sub>、N(R<sup>N</sup>)<sub>2</sub>、OR<sup>C1</sup>、SR<sup>C1</sup>、NO<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、R<sup>C1</sup>S(O)-、R<sup>C1</sup>S(O)<sub>2</sub>-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>C=N-、R<sup>C1</sup>C(O)O-、R<sup>C1</sup>OC(O)-、R<sup>C1</sup>C(O)N(R)-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-或卤素原子;并且

[0602] 任选地,两个或更多个Q基团(选自 $Q^{9-13}$ 或 $Q^{4-8}$ )能够组合在一起形成环结构,此类环结构在环中具有3至50个除任何氢原子外的原子。

[0603] 芳基、杂芳基、烃基、杂烃基、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 、亚烷基和杂亚烷基中的每一个独立地是未经取代的或经一个或多个 $R^S$ 取代基取代;并且

[0604] 每个 $R^S$ 独立地是卤素原子、多氟取代、全氟取代、未取代的 $(C_1-C_{18})$ 烷基、 $F_3C-$ 、 $FCH_2O-$ 、 $F_2HCO-$ 、 $F_3CO-$ 、 $R_3Si-$ 、 $R_3Ge-$ 、 $RO-$ 、 $RS-$ 、 $RS(O)-$ 、 $RS(O)_2-$ 、 $R_2P-$ 、 $R_2N-$ 、 $R_2C=N-$ 、 $NC-$ 、 $RC(O)O-$ 、 $ROC(O)-$ 、 $RC(O)N(R)-$ 或 $R_2NC(O)-$ ,或两个 $R^S$ 连在一起形成未取代的 $(C_1-C_{18})$ 亚烷基,其中每个R独立地是未取代的 $(C_1-C_{18})$ 烷基。

[0605] 任选地,两个或更多个Q基团(选自 $Q^{20-24}$ )能够组合在一起形成环结构,此类环结构在环中具有3至50个除任何氢原子外的原子。

[0606] 在某些实施例中,第二烯烃聚合前催化剂(B)是本公开的烯烃嵌段共聚物的硬嵌段/链段催化剂(即,低共聚单体并入剂)。

[0607] 如前所述,本发明使用一种或多种式(II)的金属-配体络合物,其在本文中使用常规化学基团术语描述。当用于描述某些含碳原子的化学基团(例如 $(C_1-C_{40})$ 烷基)时,括号表达式 $(C_1-C_{40})$ 可以由形式“ $(C_x-C_y)$ ”表示,这意指化学基团的未取代形式包含数量x个碳原子到数量y个碳原子,其中每个x和y独立地是如针对化学基团所描述的整数。视 $R^S$ 性质而定,被化学基团的 $R^S$ 取代形式可含有多于y个碳原子。因此,例如,未取代的 $(C_1-C_{40})$ 烷基含有1到40个碳原子( $x=1$ 并且 $y=40$ )。当化学基团被一个或多个含碳原子的 $R^S$ 取代基取代时,被取代的 $(C_x-C_y)$ 化学基团可以包含超过y个总碳原子;也就是说,被一个或多个含碳原子取代基取代的 $(C_x-C_y)$ 化学基团的碳原子总数等于y加上一个或多个含碳原子取代基的每一个的碳原子数量的总和。本文未说明的化学基团的任何原子应理解为氢原子。

[0608] 在一些实施例中,式(II)的金属-配体络合物的化学基团(例如 $X^A$ 、 $L$ 、 $Q^{1-24}$ 等)中的每一个可以未经取代,也就是说,能够不使用取代基 $R^S$ 定义,条件是满足上文所提及的条件。在其它实施例中,式(II)的金属-配体络合物中的至少一个化学基团独立地含有一个或多个取代基 $R^S$ 。优选地,考虑到所有化学基团,式(II)的金属-配体络合物中存在总共不超过20个 $R^S$ ,更优选总共不超过10个 $R^S$ ,还更优选总共不超过5个 $R^S$ 。当化合物含有两个或更多个取代基 $R^S$ 时,每个 $R^S$ 独立地键结到相同或不同的经取代的化学基团。当两个或更多个 $R^S$ 键结到同一个化学基团时,其独立地键结到所述同一个化学基团中的同一个或不同的碳原子或杂原子(视情况而定),直到并包括对所述化学基团的全取代。

[0609] 术语“全取代”意指与对应的未取代化合物或官能团的碳原子或杂原子(视情况而定)键结的每个氢原子(H)被取代基(例如 $R^S$ )置换。术语“多取代”意指与对应的未取代化合物或官能团的碳原子或杂原子(视情况而定)键结的至少两个但非全部氢原子(H)中的每一个被取代基(例如 $R^S$ )置换。 $(C_1-C_{18})$ 亚烷基和 $(C_1-C_8)$ 亚烷基取代基尤其适用于形成被取代的化学基团,其为相应的未取代单环或双环化学基团的双环或三环类似物(视情况而定)。

[0610] 如本文所用,术语“ $(C_1-C_{40})$ 烃基”意指具有1到40个碳原子的烃基,并且术语“ $(C_1-C_{40})$ 亚烃基”意指具有1到40个碳原子的烃二基,其中每个烃基和烃二基独立地是芳香族(6个碳原子或更多)或非芳香族、饱和或不饱和、直链或分支链、环状(包含单环和多环、稠合和非稠合多环,包括双环;3个碳原子或更多)或非环状,或其两种或多种的组合;并且每个

烃基和烃二基分别独立地与另一个烃基和烃二基相同或不同,并且独立地是未被取代的或被一个或多个R<sup>S</sup>取代。

[0611] 优选地,(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 烃基独立地是未经取代或经取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) 环烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) 环烷基-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 亚烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) 芳基,或(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>) 芳基-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 亚烷基。更优选地,前述(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 烃基中的每一个独立地具有最多20个碳原子(即(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烃基),并且仍更优选地具有最多12个碳原子。

[0612] 术语“(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 烷基”和“(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) 烷基”分别指具有1到40个碳原子或1到18个碳原子的饱和直链或分支链烃基,其未经取代或经一个或多个R<sup>S</sup>取代。未经取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 烷基的实例是未经取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基;未经取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) 烷基;未经取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) 烷基;甲基;乙基;1-丙基;2-丙基;1-丁基;2-丁基;2-甲基丙基;1,1-二甲基乙基;1-戊基;1-己基;1-庚基;1-壬基;和1-癸基。经取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 烷基的实例是经取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基、经取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) 烷基、三氟甲基和(C<sub>45</sub>) 烷基。相应地,(C<sub>45</sub>) 烷基是例如经一个R<sup>S</sup>取代的(C<sub>27</sub>-C<sub>40</sub>) 烷基,R<sup>S</sup>是(C<sub>18</sub>-C<sub>5</sub>) 烷基。优选地,(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) 烷基各自独立地是甲基、三氟甲基、乙基、1-丙基、1-甲基乙基或1,1-二甲基乙基。

[0613] 术语“(C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) 芳基”意指具有6到40个碳原子的未经取代或经取代(经一个或多个R<sup>S</sup>取代)的单环、双环或三环芳香族烃基,其中至少6到14个碳原子是芳环碳原子,并且单环、双环或三环基团分别包含1、2或3个环;其中1个环是芳香族并且2或3个环独立地是稠合或未稠合的并且2或3个环中的至少一个是芳香族。未经取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) 芳基的实例是未经取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>) 芳基;未经取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>) 芳基;2-(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) 烷基-苯基;2,4-双(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) 烷基-苯基;苯基;苄基;四氢苄基;二环戊二烯并苯基;六氢二环戊二烯并苯基;茛基;二氢茛基;萘基;四氢萘基;和菲。经取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) 芳基的实例是经取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>) 芳基;经取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>) 芳基;2,4-双[(C<sub>20</sub>) 烷基]-苯基;多氟苯基;五氟苯基;和茛-9-酮-1-基。

[0614] 术语“(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) 环烷基”是指具有3至40个碳原子的饱和环烃基,其未被取代或被一个或多个R<sup>S</sup>取代。其它环烷基(例如(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>) 烷基)以类似方式定义。未取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) 环烷基的实例是未取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) 环烷基、未取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>) 环烷基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基和环癸基。经取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) 环烷基的实例是经取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) 环烷基、经取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>) 环烷基、环戊酮-2-基和1-氟环己基。

[0615] (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 亚烃基的实例是未取代的或取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) 亚芳基、(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) 亚环烷基和(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 亚烷基(例如(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 亚烷基)。在一些实施例中,二基位于同一个碳原子(例如-CH<sub>2</sub>-)或相邻的碳原子上(即1,2-二基),或者被一个、两个或更多个中间碳原子间隔开(例如,相应的1,3-二基、1,4-二基等)。优选1,2-、1,3-、1,4-或 $\alpha$ , $\omega$ -二基,更优选1,2-二基。 $\alpha$ , $\omega$ -二基是在基团碳之间具有最大碳主链间距的二基。更优选(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>) 亚芳基、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) 亚环烷基或(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>) 亚烷基的1,2-二基、1,3-二基或1,4-二基形式。

[0616] 术语“(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 亚烷基”是指具有1至40个碳原子的饱和直链或分支链二基(即,基团不在环原子上),其未被取代或被一个或多个R<sup>S</sup>取代。未经取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 亚烷基的实例是未经取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 亚烷基,包括未经取代的1,2-(C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>) 亚烷基;1,3-(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>) 亚烷基;

1,4-(C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>) 亚烷基;-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、- $\overset{\text{I}}{\text{CH}_2\text{CHCH}_3}$ -、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-、和-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C(H)(CH<sub>3</sub>)-。经取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 亚烷基的实例是经取

代的(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)亚烷基、-CF<sub>2</sub>-、-C(O)-和-(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- (即6,6-二甲基取代的正-1,20-亚二十烷基)。由于如前所述,两个R<sup>S</sup>可以一起形成(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)亚烷基,因此被取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)亚烷基的实例还包括1,2-双(亚甲基)环戊烷、1,2-双(亚甲基)环己烷、2,3-双(亚甲基)-7,7-二甲基-双环[2.2.1]庚烷和2,3-双(亚甲基)双环[2.2.2]辛烷。

[0617] 术语“(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚环烷基”是指具有3至40个碳原子的环二基(即,基团在环原子上),其未被取代或被一个或多个R<sup>S</sup>取代。未取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚环烷基的实例是1,3-亚环丙基、1,1-亚环丙基和1,2-亚环己基。经取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚环烷基的实例是2-氧代-1,3-亚环丙基和1,2-二甲基-1,2-亚环己基。

[0618] 术语“(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)杂烃基”意指具有1到40个碳原子的杂烃基,并且术语“(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)亚杂烃基”意指具有1到40个碳原子的杂烃二基,并且每个杂烃独立地具有一个或多个杂原子O; S; S(O); S(O)<sub>2</sub>; Si(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>; Ge(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>; P(R<sup>P</sup>); 以及N(R<sup>N</sup>),其中独立地,每个R<sup>C1</sup>是未被取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)烃基,每个R<sup>P</sup>是未被取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)烃基;并且每个R<sup>N</sup>是未被取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)烃基或不存在(例如,当N包括-N=或被三碳取代N时不存在)。杂烃基和杂烃二基中的每一个当键结到式(II)中的杂原子或另一个杂烃基或亚杂烃基中的杂原子上时,独立地位于碳原子或其杂原子上,但优选位于碳原子上。每个(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)杂烃基和(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)亚杂烃基独立地是未取代的或(被一个或多个R<sup>S</sup>)取代的、芳香族的或非芳香族的、饱和或不饱和、直链或分支链、环状(包括单环和多环、稠合和非稠合多环)或非环状的,或其两种或更多种的组合;且每一个分别与另一个相同或不同。

[0619] 优选地,(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)杂烃基独立地是未经取代或经取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)杂烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)烃基-0-、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)烃基-S-、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)烃基-S(O)-、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)烃基-S(O)<sub>2</sub>-、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)烃基-Si(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>-、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)烃基-Ge(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>-、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)烃基-N(R<sup>N</sup>)-、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)烃基-P(R<sup>P</sup>)-、(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>)杂环烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>19</sub>)杂环烷基-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)亚烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)环烷基-(C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>)亚杂烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>19</sub>)杂环烷基-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)亚杂烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)杂芳基-、(C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>)杂芳基-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)亚烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)芳基-(C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>)亚杂烷基,或(C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>)杂芳基-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)亚杂烷基。术语“(C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>)杂芳基”意指具有1至40个总碳原子和1至4个杂原子的未经取代的或经(一个或多个R<sup>S</sup>)取代的单环、双环或三环杂芳香族烃基,并且单环、双环或三环基团分别包含1、2或3个环,其中2或3个环独立地为稠合或非稠合的并且2或3个环中的至少一个为杂芳香族的。其它杂芳基(例如(C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>)杂芳基)以类似的方式定义。单环杂芳香族烃基是5元或6元环。5元环分别具有1到4个碳原子和4到1个杂原子,每个杂原子为O、S、N或P,且优选O、S或N。5元环杂芳香族烃基的实例为吡咯-1-基;吡咯-2-基;呋喃-3-基;噻吩-2-基;吡唑-1-基;异噻唑-2-基;异噻唑-5-基;咪唑-2-基;噁唑-4-基;噻唑-2-基;1,2,4-三唑-1-基;1,3,4-噁二唑-2-基;1,3,4-噻二唑-2-基;四唑-1-基;四唑-2-基;和四唑-5-基。6元环具有4或5个碳原子和2或1杂原子,杂原子为N或P,且优选N。6元环杂芳香族烃基的实例为吡啶-2-基;嘧啶-2-基;和吡嗪-2-基。双环杂芳香族烃基优选稠合的5,6-或6,6-环系。稠合的5,6-环系双环杂芳香族烃基的实例是吲哚-1-基;和苯并咪唑-1-基。稠合的6,6-环系双环杂芳香族烃基的实例是喹啉-2-基;和异喹啉-1-基。三环杂芳香族烃基优选稠合的5,6,5-;5,6,6-;6,5,6-;或6,6,6-环系。稠合的5,6,5-环系的实例是1,7-二氢吡咯并[3,2-f]吲哚-1-基。稠合的5,6,6-环系的实例是1H-苯并[f]吲哚-1-基。稠合的6,5,6-环系的实例是9H-咪唑-9-基。稠合的6,5,6-环系的实例是9H-咪唑-9-基。稠合的6,6,6-环系的实例为吡啶-9-基。

[0620] 在一些实施例中,  $(C_4-C_{40})$  杂芳基是2,7-二取代的咪唑基或3,6-二取代的咪唑基, 更优选其中每个 $R^S$ 独立地是苯基、甲基、乙基、异丙基或叔丁基, 仍更优选2,7-二(叔丁基)-咪唑基、3,6-二(叔丁基)-咪唑基、2,7-二(叔辛基)-咪唑基、3,6-二(叔辛基)-咪唑基、2,7-二苯基咪唑基、3,6-二苯基咪唑基、2,7-双(2,4,6-三甲基苯基)-咪唑基或3,6-双(2,4,6-三甲基苯基)-咪唑基。

[0621] 前述杂烷基和亚杂烷基分别是饱和直链或分支链基团或二基, 其含有  $(C_1-C_{40})$  碳原子或更少碳原子(视情况而定), 以及如上文所定义的杂原子  $Si(R^{C1})_2$ 、 $Ge(R^{C1})_2$ 、 $P(RP)$ 、 $N(R^N)$ 、 $N$ 、 $O$ 、 $S$ 、 $S(O)$  和  $S(O)_2$  中的一个或多个, 其中杂烷基和亚杂烷基中的每一个独立地是未经取代的或经一个或多个 $R^S$ 取代。

[0622] 未经取代的  $(C_2-C_{40})$  杂环烷基的实例是未经取代的  $(C_2-C_{20})$  杂环烷基、未经取代的  $(C_2-C_{10})$  杂环烷基、氮丙啶-1-基、氧杂环丁烷-2-基、四氢咪喃-3-基、吡咯烷-1-基、四氢噻吩-S,S-二氧化物-2-基、吗啉-4-基、1,4-二噁烷-2-基、六氢氮呋-4-基、3-氧杂-环辛基、5-硫基-环壬基和2-氮杂-环癸基。

[0623] 术语“卤素原子”意指氟原子(F)、氯原子(Cl)、溴原子(Br)或碘原子(I)基团。优选地, 每个卤素原子独立地是Br、F或Cl基团, 并且更优选F或Cl基团。术语“卤化物”意指氟化物(F<sup>-</sup>)、氯化物(Cl<sup>-</sup>)、溴化物(Br<sup>-</sup>)或碘化物(I<sup>-</sup>)阴离子。

[0624] 除非本文另外指示, 否则术语“杂原子”意指O、S、 $S(O)$ 、 $S(O)_2$ 、 $Si(R^{C1})_2$ 、 $Ge(R^{C1})_2$ 、 $P(RP)$ 或 $N(R^N)$ , 其中独立地, 每个 $R^{C1}$ 是未经取代的  $(C_1-C_{18})$  烷基, 每个 $R^P$ 是未经取代的  $(C_1-C_{18})$  烷基; 并且每个 $R^N$ 是未经取代的  $(C_1-C_{18})$  烷基或不存在(当N包含-N=时不存在)。优选地, 本发明化合物或络合物中不存在锗(Ge)原子。

[0625] 优选地, 在式(II)的金属-配体络合物中, 除了 $S(O)$ 或 $S(O)_2$ 二基官能团中的O-S键以外, 不存在O-O、S-S或O-S键。更优选地, 在式(II)的金属-配体络合物中, 除了 $S(O)$ 或 $S(O)_2$ 二基官能团中的O-S键以外, 不存在O-O、N-N、P-P、N-P、S-S或O-S键。

[0626] 术语“饱和”是指缺少碳-碳双键、碳-碳三键以及(在含杂原子的基团中)碳-氮、碳-磷和碳-硅双键。当饱和化学基团被一个或多个取代基 $R^S$ 取代时, 一个或多个双键和/或三键任选地可以存在或可以不存在于取代基 $R^S$ 中。术语“不饱和”意指含有一个或多个碳-碳双键、碳-碳三键以及(在含杂原子的基团中)碳-氮、碳-磷和碳-硅双键, 不包括可存在于取代基 $R^S$ (如果存在的话)中或可存在于(杂)芳环(如果存在的话)中的任何此类双键。

[0627]  $M^A$ 是钛、锆或钪。在一个实施例中,  $M^A$ 是锆或钪, 并且在另一个实施例中,  $M^A$ 是钪。在一些实施例中,  $M^A$ 呈+2、+3或+4的形式氧化态。在一些实施例中, n是0、1、2或3。每个 $X^A$ 独立地是中性、单阴离子或双阴离子型单齿配体; 或两个 $X^A$ 连在一起形成中性、单阴离子或双阴离子型双齿配体。 $X^A$ 和nn以使得式(II)的金属-配体络合物总体上呈中性的方式来选择。在一些实施例中, 每个 $X^A$ 独立地是单齿配体。在一个实施例中, 当存在两个或更多个 $X^A$ 单齿配体时, 每个 $X^A$ 是相同的。在一些实施例中, 单齿配体是单阴离子型配体。单阴离子型配体具有-1的净形式氧化态。每个单阴离子型配体可以独立地是氢、 $(C_1-C_{40})$  烷基碳阴离子、 $(C_1-C_{40})$  杂烷基碳阴离子、卤素、硝酸根、碳酸根、磷酸根、硫酸根、 $HC(O)O^-$ 、 $(C_1-C_{40})$  烷基 $C(O)O^-$ 、 $HC(O)N(H)^-$ 、 $(C_1-C_{40})$  烷基 $C(O)N(H)^-$ 、 $(C_1-C_{40})$  烷基 $C(O)N((C_1-C_{20})$  烷基) $^-$ 、 $R^K R^L B^-$ 、 $R^K R^L N^-$ 、 $R^K O^-$ 、 $R^K S^-$ 、 $R^K R^L P^-$ 或 $R^M R^K R^L Si^-$ , 其中各 $R^K$ 、 $R^L$ 和 $R^M$ 独立地是氢、 $(C_1-C_{40})$  烷基或 $(C_1-C_{40})$  杂烷基, 或 $R^K$ 和 $R^L$ 连在一起形成  $(C_2-C_{40})$  亚烷基或  $(C_1-C_{40})$  亚杂烷基, 并且 $R^M$ 如上文所定义。

[0628] 在一些实施例中,  $X^A$ 的至少一个单齿配体独立地是中性配体。在一个实施例中, 中性配体是中性路易斯碱基团  $R^XNR^KR^L$ 、 $R^KOR^L$ 、 $R^KSR^L$ 或  $R^XPR^KR^L$ , 其中每个  $R^X$ 独立地是氢、 $(C_1-C_{40})$  烷基、 $[(C_1-C_{10})$  烷基] $_3Si$ 、 $[(C_1-C_{10})$  烷基] $_3Si$   $(C_1-C_{10})$  烷基或  $(C_1-C_{40})$  杂烷基, 并且每个  $R^K$ 和  $R^L$ 独立地如上文所定义。

[0629] 在一些实施例中, 每个  $X^A$ 是单齿配体, 其独立地是卤原子、未被取代的  $(C_1-C_{20})$  烷基、未被取代的  $(C_1-C_{20})$  烷基  $C(O)O-$ 或  $R^KR^LN-$ , 其中  $R^K$ 和  $R^L$ 中的每一个独立地是未被取代的  $(C_1-C_{20})$  烷基。在一些实施例中, 每个单齿配体  $X^A$ 是氯原子、 $(C_1-C_{10})$  烷基 (例如  $(C_1-C_6)$  烷基或苄基)、未被取代的  $(C_1-C_{10})$  烷基  $C(O)O-$ 或  $R^KR^LN-$ , 其中  $R^K$ 和  $R^L$ 中的每一个独立地是未被取代的  $(C_1-C_{10})$  烷基。

[0630] 在一些实施例中, 存在至少两个  $X^A$ 并且所述两个  $X^A$ 连在一起形成双齿配体。在一些实施例中, 双齿配体是中性双齿配体。在一个实施例中, 中性双齿配体是式  $(R^{D1})_2C=C(R^{D1})-C(R^{D1})=C(R^{D1})_2$ 的二烯, 其中每个  $R^{D1}$ 独立地是H、未取代的  $(C_1-C_6)$  烷基、苯基或萘基。在一些实施例中, 双齿配体是单阴离子-单(路易斯碱)配体。单阴离子-单(路易斯碱)配体可以是式(D)的1,3-二酮酸酯:  $R^{E1}-C(O-)=CH-C(=O)-R^{E1}(D)$ , 其中每个  $R^{E1}$ 独立地是H、未被取代的  $(C_1-C_6)$  烷基、苯基或萘基。在一些实施例中, 双齿配体是双阴离子配体。双阴离子配体的净形式氧化态为-2。在一个实施例中, 每个双阴离子配体独立地是碳酸根、乙二酸根 (即  $-O_2CC(O)O-$ )、 $(C_2-C_{40})$  亚烷基二碳阴离子、 $(C_1-C_{40})$  亚杂烷基二碳阴离子、磷酸根或硫酸根。

[0631] 如此前所提及,  $X^A$ 的数目和电荷(中性、单阴离子、双阴离子)根据  $M^A$ 的形式氧化态来选择, 使得式(II)的金属-配体络合物总体上呈中性。

[0632] 在一些实施例中, 每个  $X^A$ 是相同的, 其中每个  $X^A$ 是甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、1-丁基、2,2-二甲基丙基、三甲基硅烷基甲基、苯基、苄基或氯。在一些实施例中,  $mn$ 是2, 并且每个  $X^A$ 是相同的。

[0633] 在一些实施例中, 至少两个  $X^A$ 是不同的。在其它实施例中,  $n$ 是2, 并且每个  $X^A$ 是甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、1-丁基、2,2-二甲基丙基、三甲基硅烷基甲基、苯基、苄基和氯中的不同者。

[0634] 整数  $mn$ 表示  $X^A$ 数量。在一个实施例中,  $n$ 是2或3, 并且至少两个  $X^A$ 独立地是单阴离子型单齿配体, 并且第三个  $X^A$ (如果存在)是中性单齿配体。在一些实施例中,  $n$ 是2, 并且两个  $X^A$ 连在一起形成双齿配体。在一些实施例中, 双齿配体是2,2-二甲基-2-硅丙烷-1,3-二基或1,3-丁二烯。

[0635] 每个  $Z1$ 独立地是O、S、N  $(C_1-C_{40})$  烷基或P  $(C_1-C_{40})$  烷基。在一些实施例中, 每个  $Z1$ 是不同的。在一些实施例中, 一个  $Z1$ 是O且一个  $Z1$ 是  $NCH_3$ 。在一些实施例中, 一个  $Z1$ 是O且一个  $Z1$ 是S。在一些实施例中, 一个  $Z1$ 是S且一个  $Z1$ 是N  $(C_1-C_{40})$  烷基 (例如  $NCH_3$ )。在一些实施例中, 每个  $Z1$ 相同。在一些实施例中, 每个  $Z1$ 是O。在一些实施例中, 每个  $Z1$ 是S。在一些实施例中, 每个  $Z1$ 是N  $(C_1-C_{40})$  烷基 (例如  $NCH_3$ )。在一些实施例中, 至少一个, 并且在一些实施例中, 每个  $Z1$ 是P  $(C_1-C_{40})$  烷基 (例如  $PCH_3$ )。

[0636] L是  $(C_3-C_{40})$  亚烷基或(3至40个原子, 其中此类原子不是H)亚杂烷基, 其中  $(C_3-C_{40})$  亚烷基具有包含3碳原子至10碳原子连接主链的部分, 所述连接主链连接式(II)中的  $Z1$ 原子(L与其键结), 并且所述(3至40个原子, 其中此类原子不是H)亚杂烷基具有包含3原子至10原子连接主链的部分, 所述连接主链连接式(II)中的  $Z1$ 原子, 其中所述(3至40个原子, 其

中此类原子不是H) 亚杂烃基的3原子至10原子连接主链中的3至10个原子中的每一个独立地是碳原子或杂原子,其中每个杂原子独立地是 $C(R^{C1})_2$ 、O、S、S(O)、S(O)<sub>2</sub>、Si(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、Ge(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、P(RP)或N(R<sup>N</sup>),其中独立地,每个R<sup>C1</sup>是(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)烃基,每个R<sup>P</sup>是(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)烃基;并且每个R<sup>N</sup>是(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)烃基或不存在。在一些实施例中,L是(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚烃基。优选地,包含L的(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚烃基的3碳原子至10碳原子连接主链的前述部分包含3碳原子至10碳原子,更优选3碳原子或4碳原子连接主链,所述连接主链连接式(II)中的与L键结的Z1原子。在一些实施例中,L包含3碳原子连接主链(例如L是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-;-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-;-CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)-;-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-);1,3-环戊烷-二基;或1,3-环己烷-二基);1,3-环戊烷-二基;或1,3-环己烷-二基。在一些实施例中,L包含4碳原子连接主链(例如L是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-;-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-;1,2-双(亚甲基)环己烷;或2,3-双(亚甲基)-双环[2.2.2]辛烷)。在一些实施例中,L包含5碳原子连接主链(例如L是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-或1,3-双(亚甲基)环己烷)。在一些实施例中,L包含6个碳原子连接主链(例如L是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-或1,2-双(亚乙基)环己烷)。

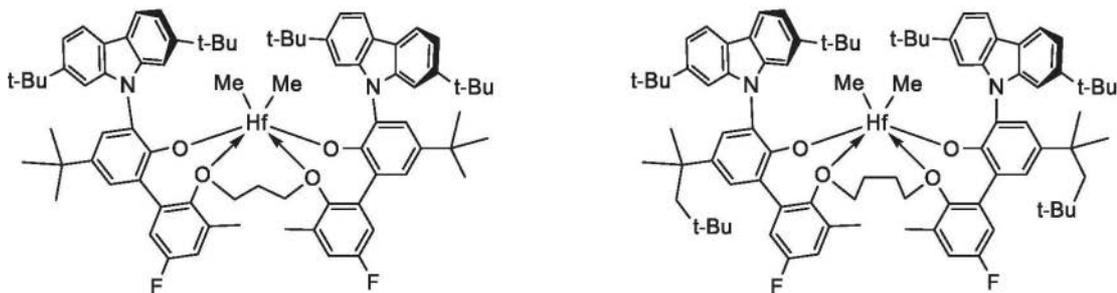
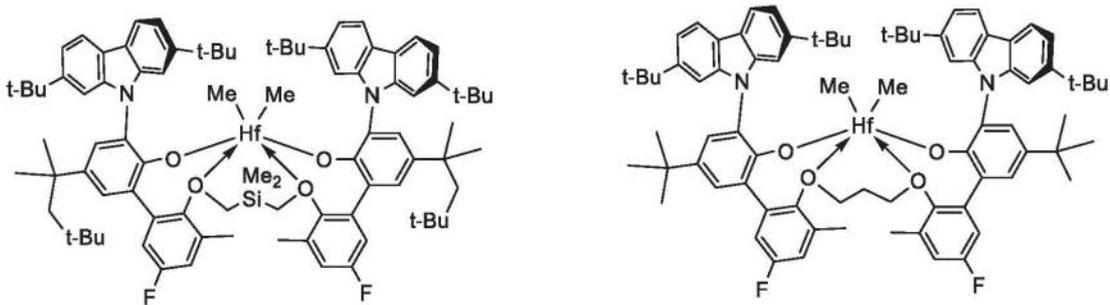
[0637] 在一些实施例中,L是(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚烃基并且L的(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚烃基是(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)亚烃基并且更优选地是(C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)亚烃基。在一些实施例中,(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚烃基是未取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚烷基。在一些实施例中,(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚烃基是取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚烷基。在一些实施例中,(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚烃基是未取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚环烷基或取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚环烷基,其中每个取代基独立地是R<sup>S</sup>,其中优选地,R<sup>S</sup>独立地是(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基。

[0638] 在一些实施例中,L是未经取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚烷基并且在一些其它实施例中,L是未经取代的非环状(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚烷基,并且再更优选地,未经取代的非环状(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>)亚烷基是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、顺-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-、反-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-、-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)-、-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-或-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。在一些实施例中,L是反-1,2-双(亚甲基)环戊烷、顺-1,2-双(亚甲基)环戊烷、反-1,2-双(亚甲基)环己烷,或顺-1,2-双(亚甲基)环己烷。在一些实施例中,(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)亚烷基取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)亚烷基是外-2,3-双(亚甲基)双环[2.2.2]辛烷或外-2,3-双(亚甲基)-7,7-二甲基-双环[2.2.1]庚烷。在一些实施例中,L是未经取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚环烷基,并且在一些其它实施例中,L是顺-1,3-环戊烷-二基或顺-1,3-环己烷-二基。在一些实施例中,L是经取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚环烷基,并且更优选地,L是(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)亚烷基取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚环烷基,并且在一些其它实施例中,L是(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)亚烷基取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚环烷基,其为外-双环[2.2.2]辛-2,3-二基。

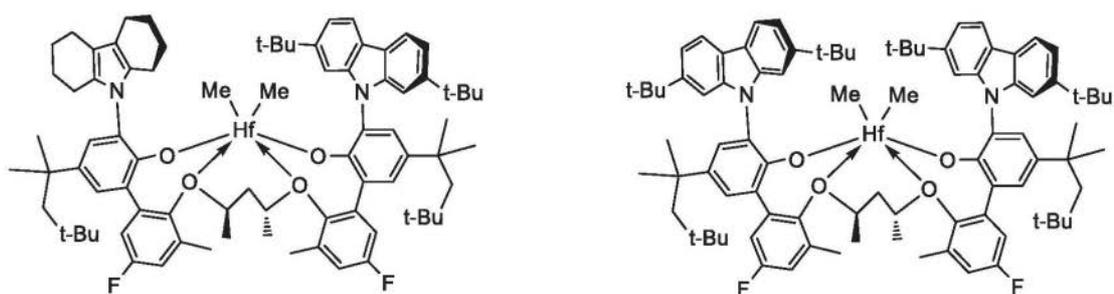
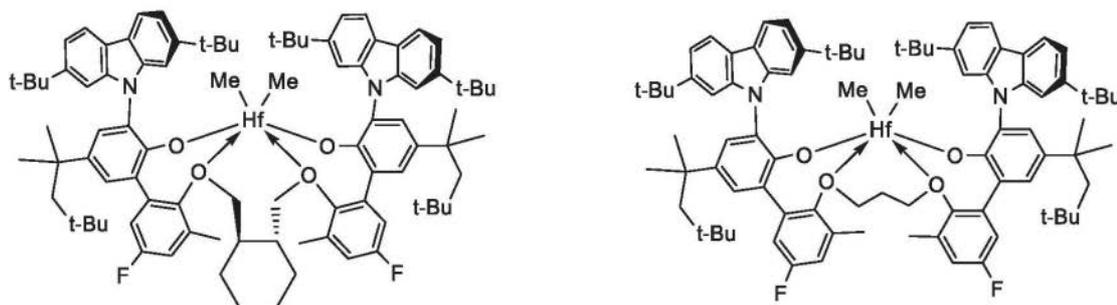
[0639] 在一些实施例中,L是(3至40个原子)亚杂烃基。在一些实施例中,包含L的(3至40个原子)亚杂烃基的3原子至6原子连接主链的前述部分包含3原子至5原子连接主链,并且在一些其它实施例中包含3原子或4原子连接主链,所述连接主链连接式(II)中的与L键结的Z1原子。在一些实施例中,L包含3个原子连接主链(例如L是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(OCH<sub>3</sub>)-、-CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-或-CH<sub>2</sub>Ge(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)。“-CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-”在本文中可称作2,2-二甲基-2-硅杂丙烷的1,3-二基。在一些实施例中,L包含4原子连接主链(例如L是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-或-CH<sub>2</sub>P(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)。在一些实施例中,L包含5原子连接主链(例如L是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-或-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)。在一些实施例中,L包含6原子连接主链(例如L是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S(O)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-或-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)。在一些实施例中,3原子至6原子连接主链的3至6个原子中的每一个是碳原子。在一些实施例中,至少一个杂原子是C(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>。在一些实

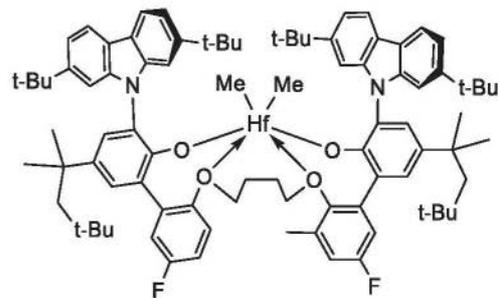
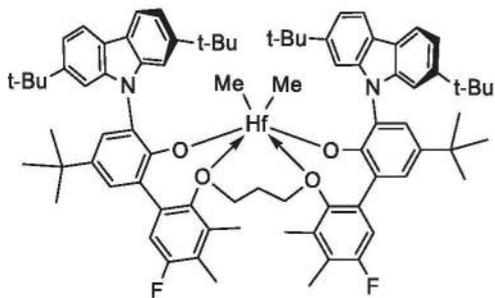
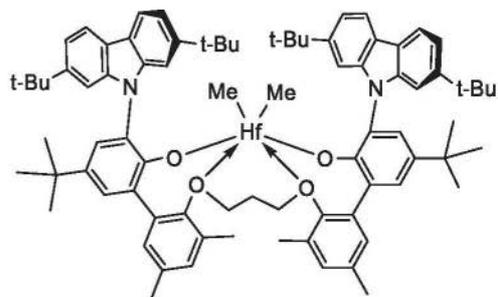
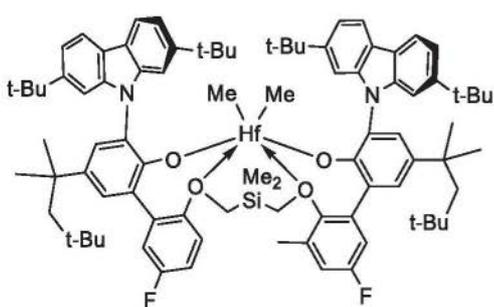
施例中,至少一个杂原子是 $\text{Si}(\text{R}^{\text{C}1})_2$ 。在一些实施例中,至少一个杂原子是O。在一些实施例中,至少一个杂原子是 $\text{N}(\text{R}^{\text{N}})$ 。在一些实施例中,在-Z1-L-Z1-中不存在除S(O)或 $\text{S}(\text{O})_2$ 二基官能团中的O-S键外的O-O、S-S或O-S键。在一些其它实施例中,在-Z1-L-Z-1中不存在除S(O)或 $\text{S}(\text{O})_2$ 二基官能团中的O-S键外的O-O、N-N、P-P、N-P、S-S或O-S键。在一些实施例中,(3至40个原子)亚杂烃基是(3至11个原子,不包括H)亚杂烃基,并且在一些其它实施例中是(3至7个原子)亚杂烃基。在一些实施例中,L的(3至7个原子)亚杂烃基是 $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ ; 或 $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。在一些实施例中,L的( $\text{C}_1$ - $\text{C}_7$ )亚杂烃基是 $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{异丙基})_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{四亚甲基})\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{五亚甲基})\text{CH}_2-$ 。 $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{四亚甲基})\text{CH}_2-$ 命名为1-硅杂环戊-1,1-二亚甲基。 $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{五亚甲基})\text{CH}_2-$ 命名为1-硅杂环己-1,1-二亚甲基。

[0640] 在一些实施例中,式(II)的金属-配体络合物是下式中的任一个的金属-配体络合物:

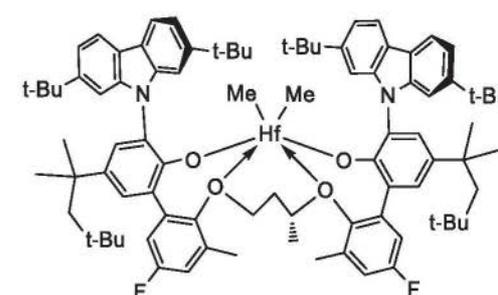
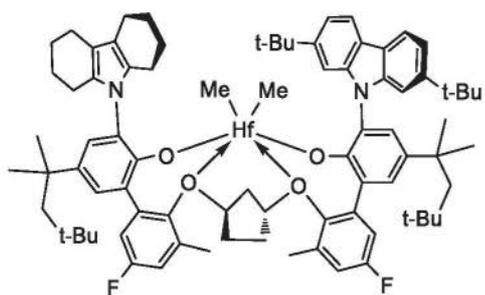
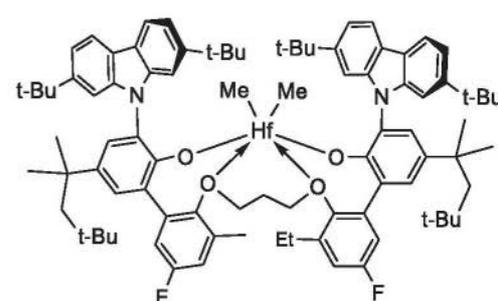
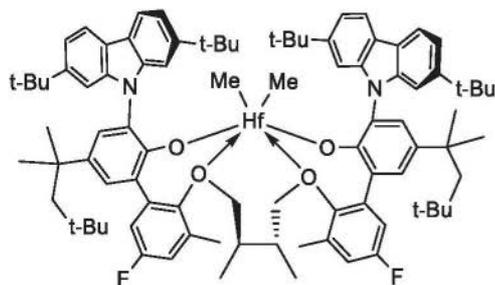


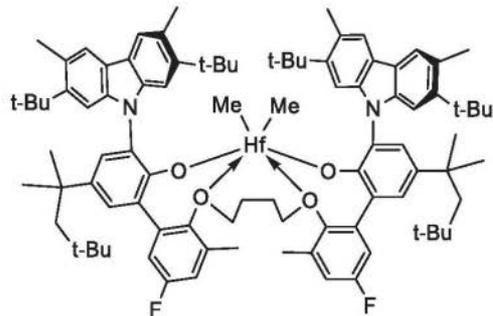
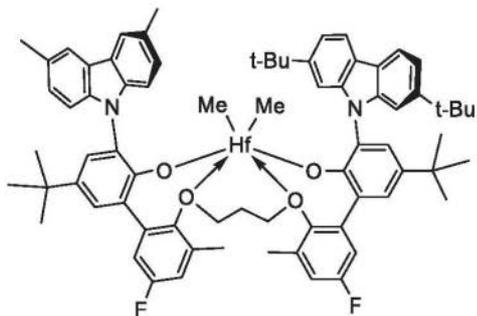
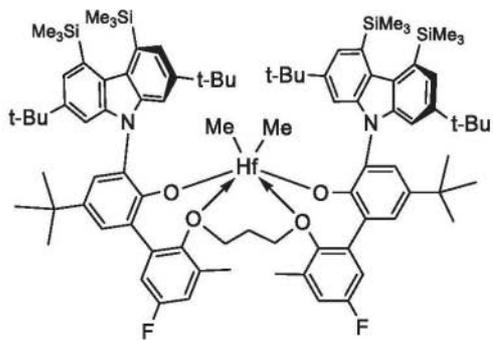
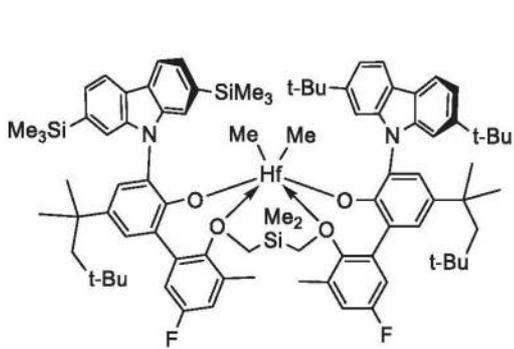
[0641]



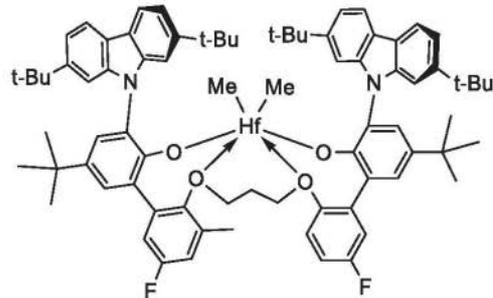
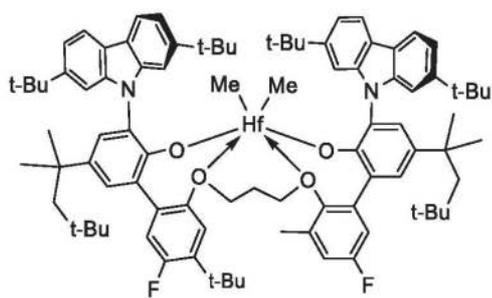
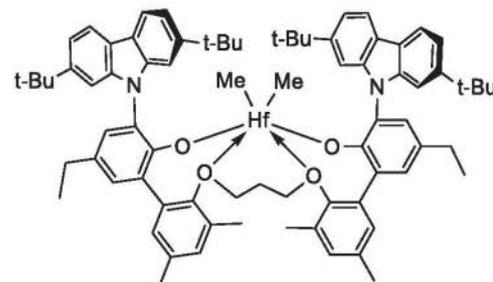
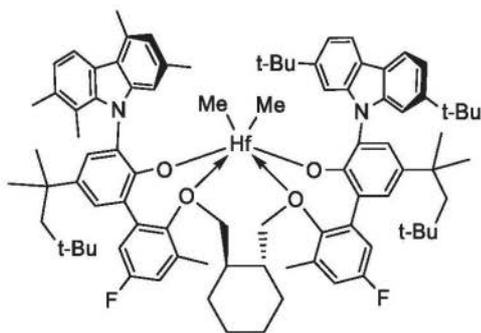


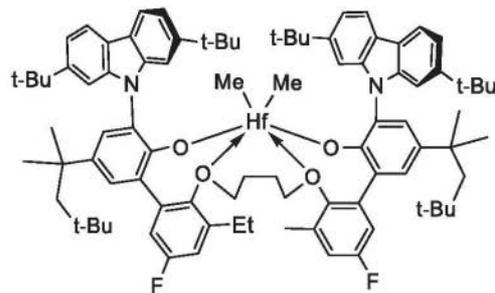
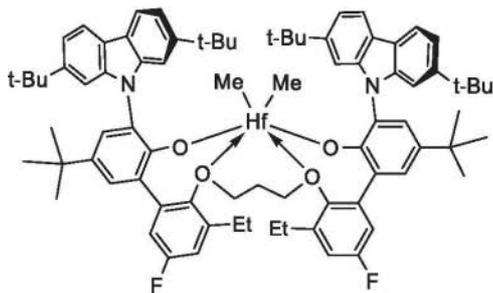
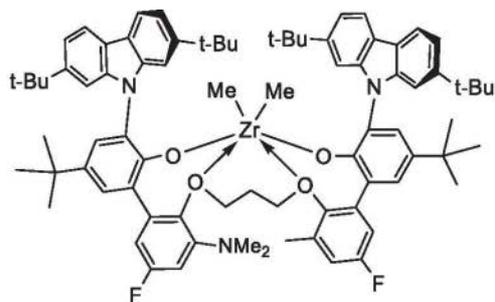
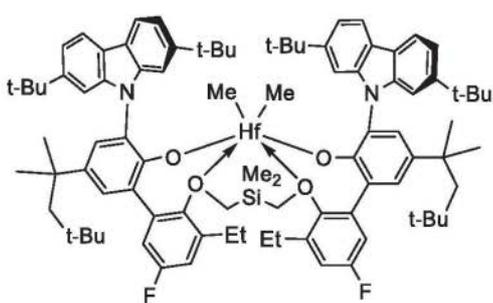
[0642]



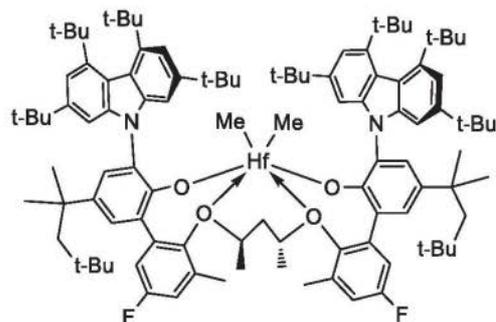
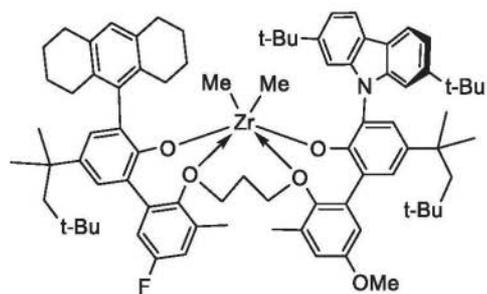
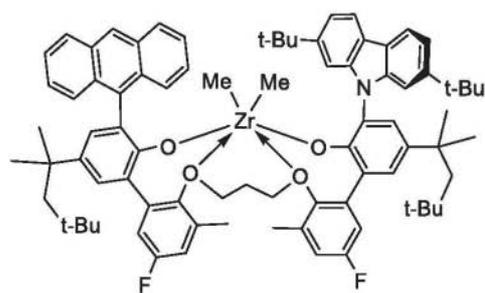
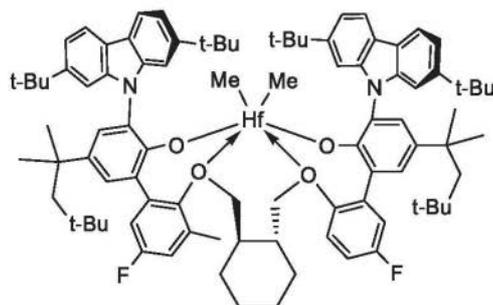


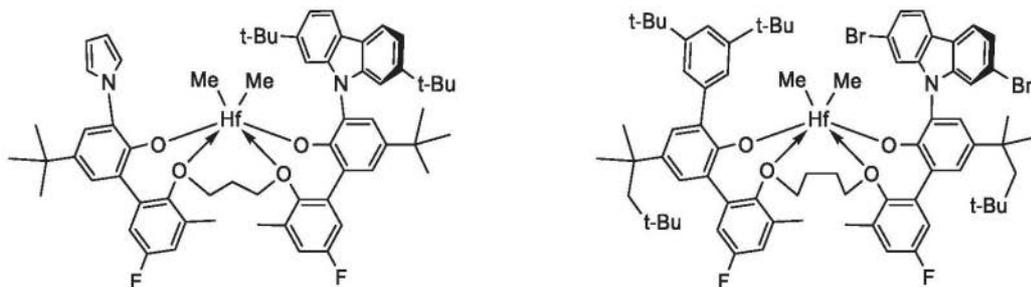
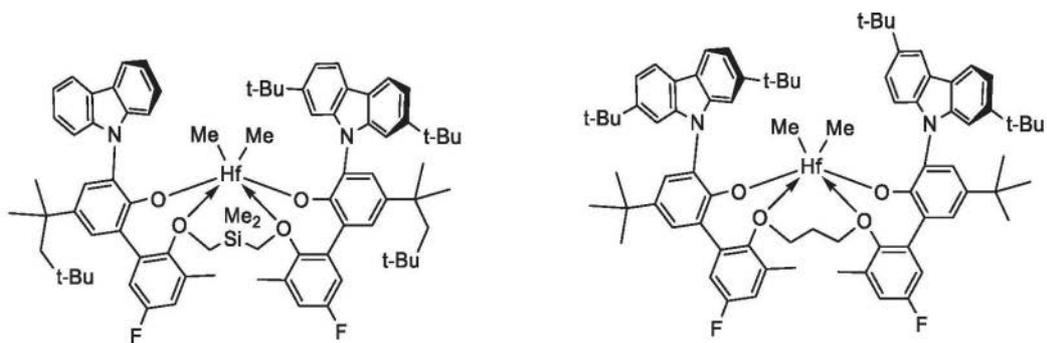
[0643]



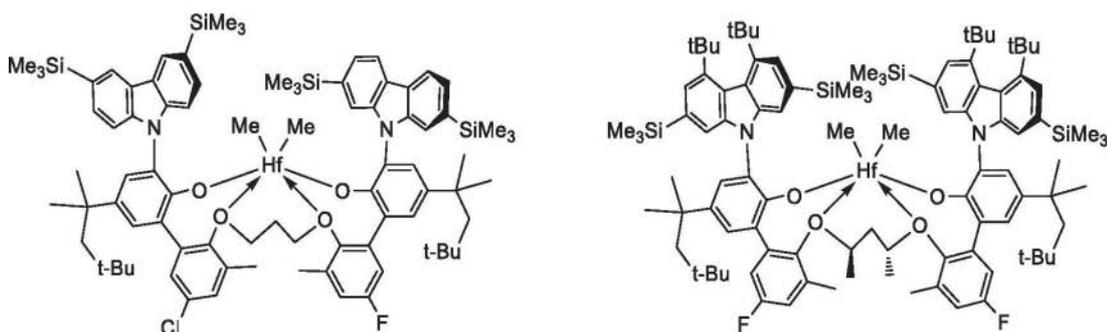
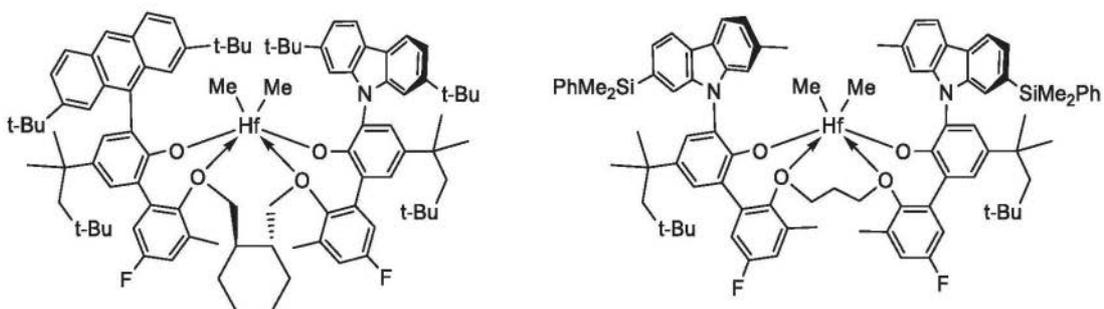


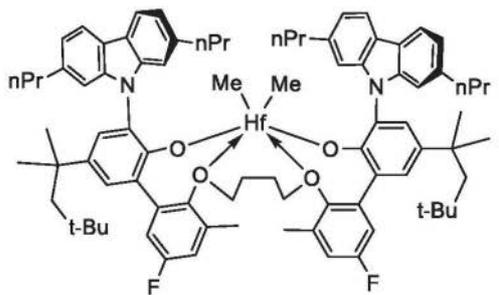
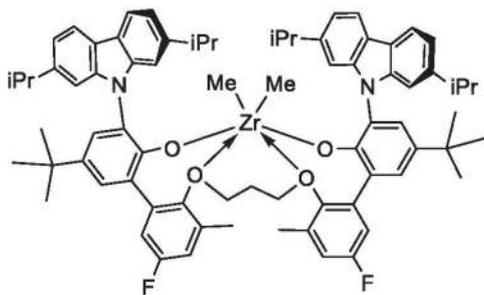
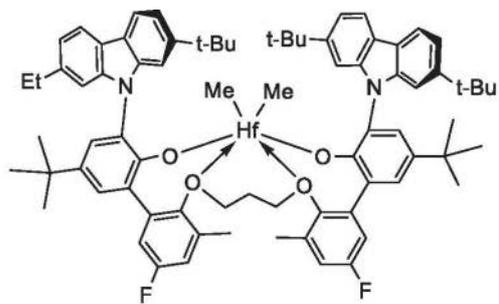
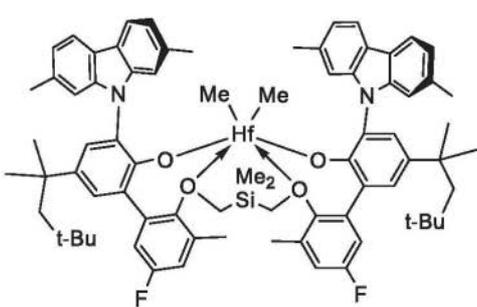
[0644]



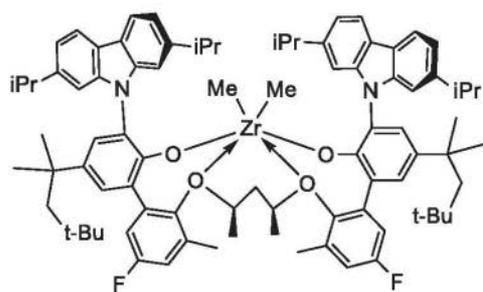
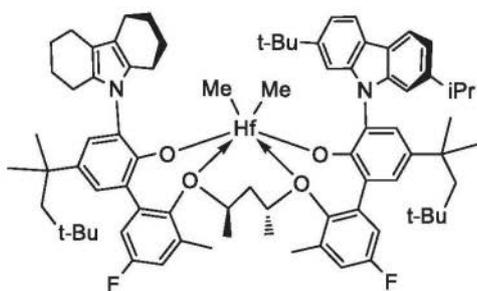
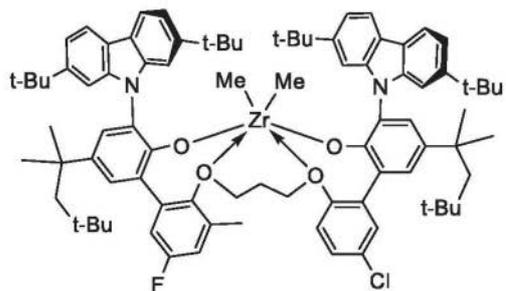
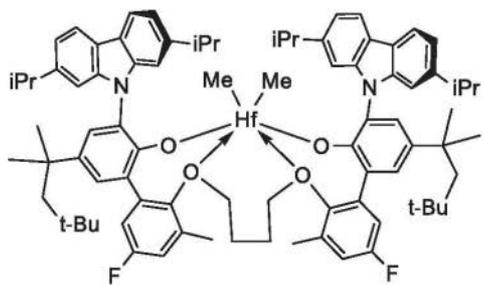


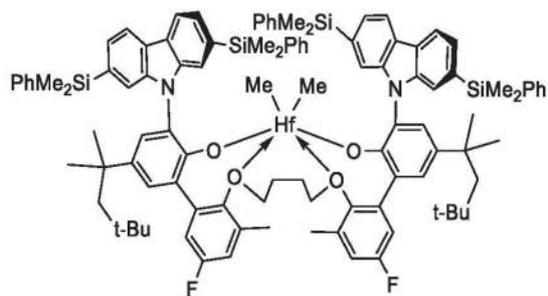
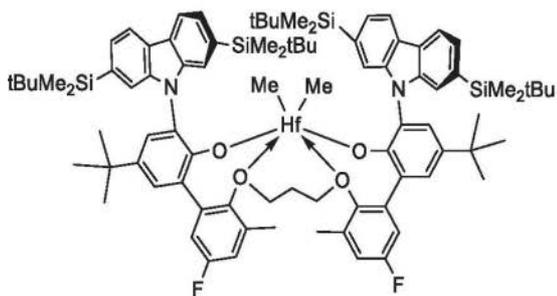
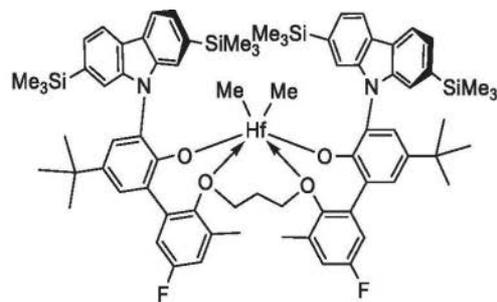
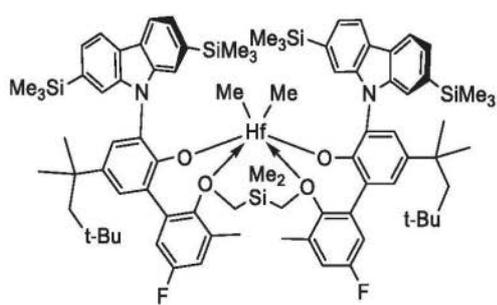
[0645]



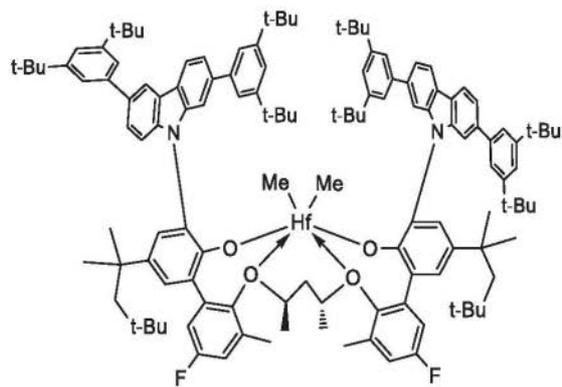
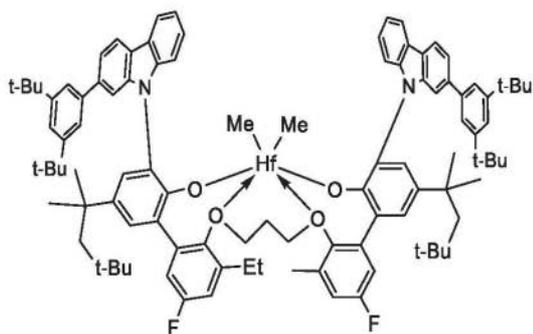
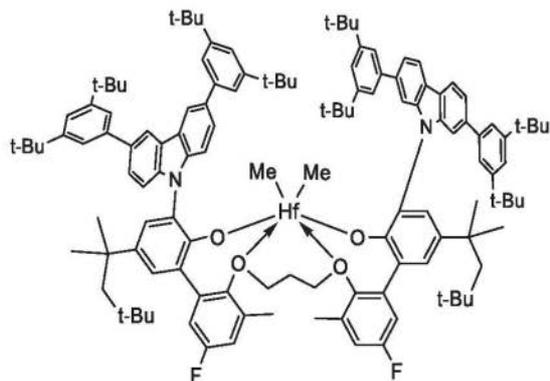
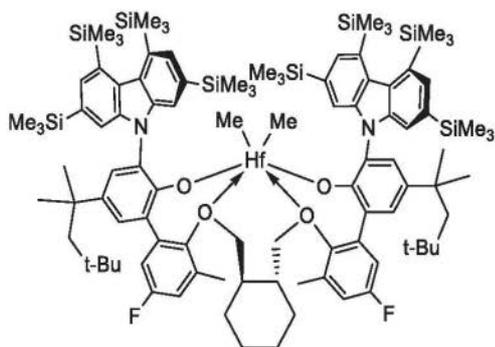


[0646]

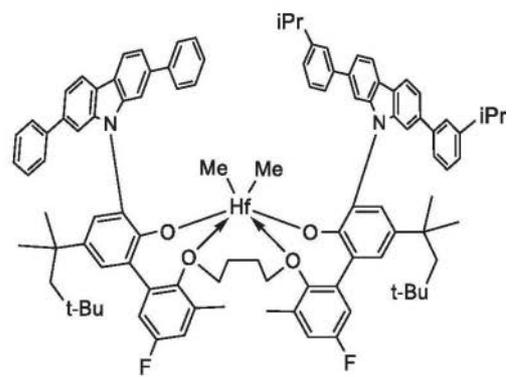
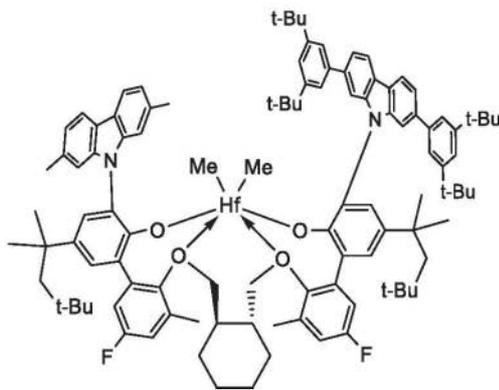
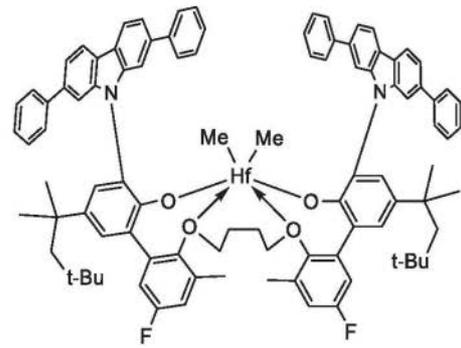
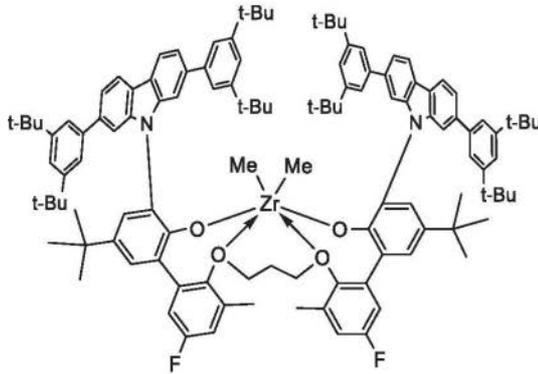
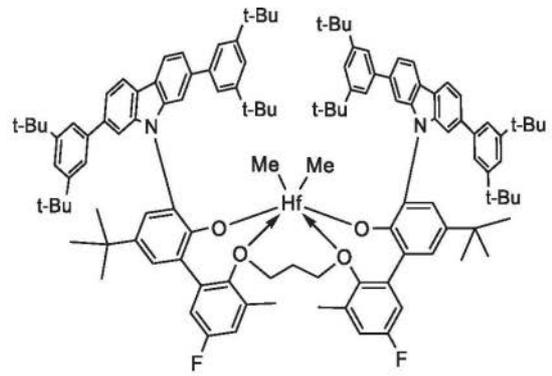
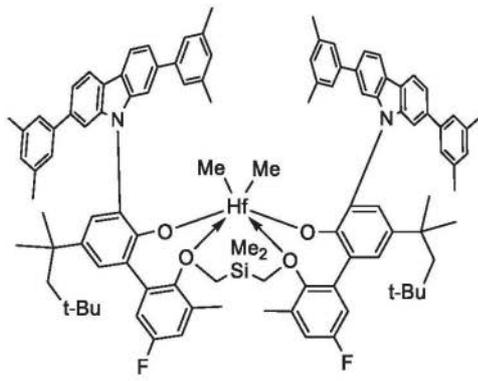


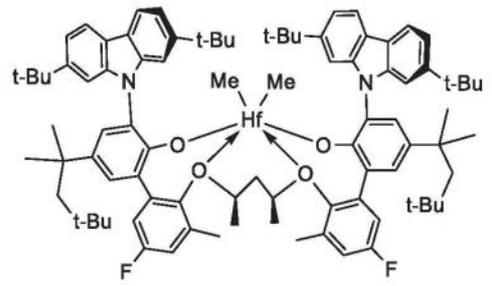
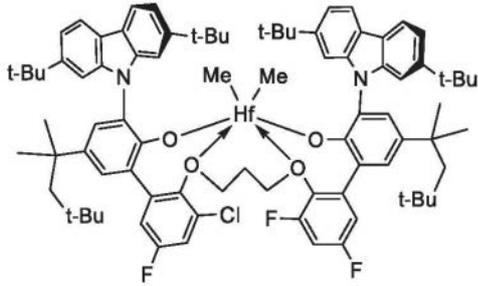


[0647]

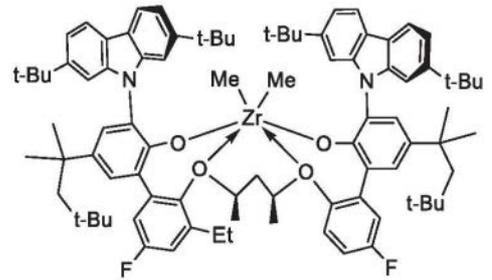
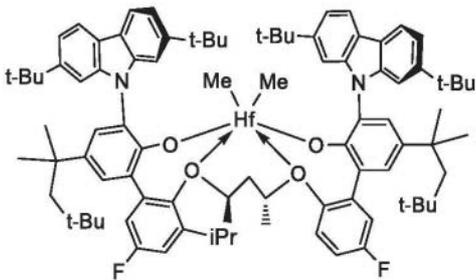
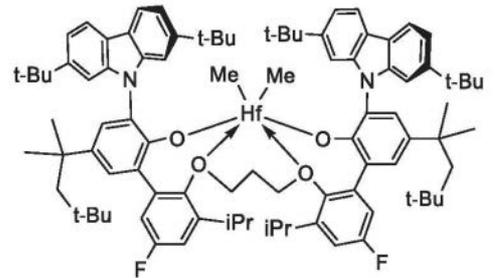
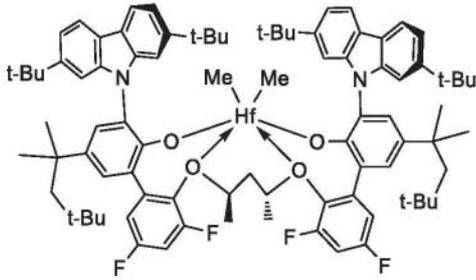


[0648]



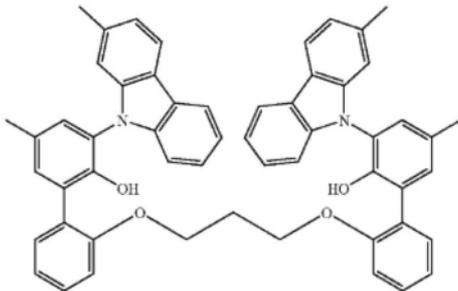


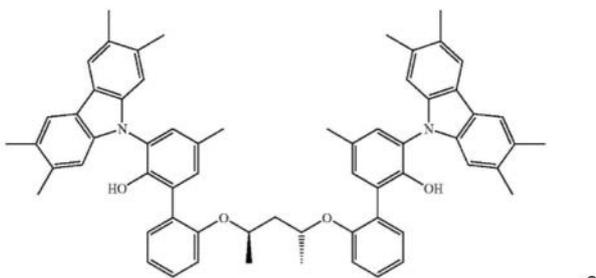
[0649]



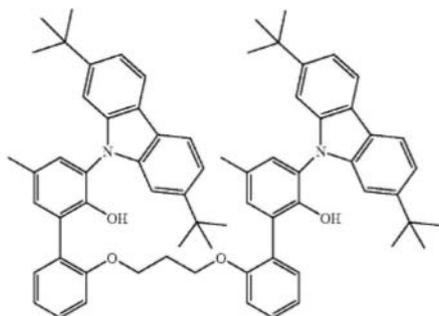
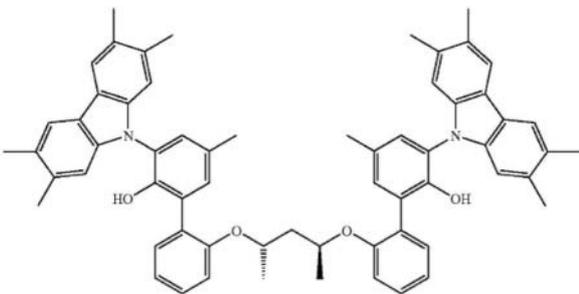
[0650] 在一个实施例中,式(II)的金属-配体络合物是如上所述的金属-配体络合物中的任一种金属-配体络合物,限制条件是式(II)的这种金属-配体络合物不包括一种或多种含有任一种下列配体结构的金属配体络合物:

[0651]





[0652]



[0653] 助催化剂/活化剂

[0654] 活化剂是一种添加剂,其通过使烯烃与前催化剂接触或与前催化剂合并而使得前催化剂产生关于烯烃聚合的活性。常用活化剂抽出单阴离子配体,典型地为烷基,在一些情况下为苯甲基或甲基,从而形成前催化剂的阳离子金属-配体络合物,所述络合物具有作为活化剂的一部分衍生或存在的弱配位或非配位阴离子。举例来说,这种类型的活化剂包括:布朗斯特酸(Brønsted acid),如 $[R_3NH]^+$ (铵)类活化剂,例如四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵;和路易斯酸,如烷基铝、聚合或寡聚铝氧烷(alumoxane)(也称作铝氧烷(aluminoxane))、硼烷(如三(五氟苯基)硼烷)或碳阳离子物质(如四(五氟苯基)硼酸三苯甲酯)。当铝氧烷单独用作活化剂时,优选地,所用铝氧烷的摩尔数为金属-配体络合物的摩尔数的至少100倍。较低的铝氧烷负载量不起活化剂作用,而是起到清除剂作用。添加催化剂之前,清除剂将反应器中的杂质螯合,并且因此不构成活化剂。

[0655] 适用于本文中的活化助催化剂包括烷基铝;聚合或寡聚铝氧烷(alumoxane)(也称作铝氧烷(aluminoxane));中性路易斯酸;和非聚合非配位成离子化合物(包括在氧化条件下使用此类化合物)。合适的活化技术为本体电解。还涵盖前述活化助催化剂和技术的一种或多种的组合。术语“烷基铝”意指二氢化单烷基铝或二卤化单烷基铝、氢化二烷基铝或卤化二烷基铝或三烷基铝。铝氧烷和其制备已知于例如美国专利号(USPN)US 6,103,657中。优选聚合或低聚铝氧烷的实例是甲基铝氧烷、三异丁基铝改性的甲基铝氧烷,和异丁基铝氧烷。

[0656] 示例性路易斯酸活化助催化剂是含有1至3个如本文所述的烃基取代基的第13族金属化合物。在一些实施例中,示例性第13族金属化合物是被三(烃基)取代的铝或三(烃基)-硼化合物。在一些其它实施例中,示例性第13族金属化合物是三((C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)烷基)铝或三((C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)芳基)硼化合物及其卤化(包括全卤化)衍生物。在一些其它实施例中,示例性第13族金属化合物是三(氟代苯基)硼烷,在其它实施例中,是三(五氟苯基)硼烷。在一些实施例中,活化助催化剂是三((C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烃基)甲烷硼酸盐(例如三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐)或三((C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烃基)铵四((C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烃基)硼酸盐(例如双(十八烷基)甲基铵四(五氟苯基)硼酸盐)。如本文所用,术语“铵”意指氮阳离子,其为((C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烃基)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>、((C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烃基)<sub>3</sub>N(H)<sup>+</sup>、((C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烃基)<sub>2</sub>N(H)<sub>2</sub><sup>+</sup>、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烃基N(H)<sub>3</sub><sup>+</sup>或N(H)<sub>4</sub><sup>+</sup>,其中每个(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烃基可以相同或不同。

[0657] 中性路易斯酸活化助催化剂的示例性组合包括混合物,所述混合物包含三((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基)铝和卤化三((C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)芳基)硼化合物(特别是三(五氟苯基)硼烷)的组合。其它示例性实施例是这类中性路易斯酸混合物与聚合或低聚铝氧烷的组合,和单一中性路易斯酸(尤其是三(五氟苯基)硼烷)与聚合或低聚铝氧烷的组合。(金属-配体络合物):(三(五氟-苯基)硼烷):(铝氧烷)[例如(第4族金属-配体络合物):(三(五氟-苯基)硼烷):(铝氧烷)]的示例性实施例摩尔数比率是1:1:1到1:10:30,其它示例性实施例是1:1:1.5到1:5:10。

[0658] 多种活化助催化剂和活化技术此前已结合不同的金属-配体络合物教导于以下USPN中:US 5,064,802;US 5,153,157;US 5,296,433;US 5,321,106;US 5,350,723;US 5,425,872;US 5,625,087;US 5,721,185;US 5,783,512;US 5,883,204;US 5,919,983;US 6,696,379;和US 7,163,907。合适的烃基氧化物的实例公开于US 5,296,433中。适用于加成聚合催化剂的布朗斯特酸盐的实例公开于US 5,064,802;US 5,919,983;US 5,783,512中。适用作加成聚合催化剂的活化助催化剂的阳离子氧化剂和非配位相容性阴离子的盐的实例公开于US 5,321,106中。适用作加成聚合催化剂的活化助催化剂的碳正离子盐的实例公开于US 5,350,723中。适用作加成聚合催化剂的活化助催化剂的硅正离子盐的实例公开于US 5,625,087中。醇、硫醇、硅醇和肟与三(五氟苯基)硼烷的合适络合物的实例公开于US 5,296,433中。这些催化剂中的一些还描述于US 6,515,155B1的一部分中,在第50栏第39行开始直到第56栏第55行,仅所述部分以引用的方式并入本文中。

[0659] 在一些实施例中,本公开的前催化剂可以通过与一种或多种助催化剂(如成阳离子的助催化剂、强路易斯酸,或其组合)合并而活化形成活性催化剂组合物。适用的助催化剂包括聚合或低聚铝氧烷,尤其是甲基铝氧烷以及惰性、相容、非配位的成离子化合物。合适的示例性助催化剂包括但不限于改性的甲基铝氧烷(MMAO)、双(氢化牛油烷基)甲铵四(五氟苯基)硼酸盐、三乙基铝(TEA)及其任何组合。

[0660] 在一些实施例中,前述活化助催化剂中的一种或多种彼此组合使用。特别优选的组合是三((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烃基)铝、三((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烃基)硼烷或硼酸铵与低聚或聚合铝氧烷化合物的混合物。在本公开的示例性实施例中,助催化剂是[(C<sub>16-18</sub>H<sub>33-37</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>NH]四(五氟苯基)硼酸盐。

[0661] 一种或多种催化剂的总摩尔数与一种或多种活化助催化剂的总摩尔数的比率是1:10,000至100:1。在一些实施例中,所述比率至少为1:5000,在一些其它实施例中,至少为1:1000;以及10:1或更小,并且在一些其它实施例中,为1:1或更小。当使用单独的铝氧烷作

为活化助催化剂时,优选地,所用铝氧烷的摩尔数是催化剂的摩尔数的至少100倍。当使用单独的三(五氟苯基)硼烷作为活化助催化剂时,在一些其它实施例中,所用三(五氟苯基)硼烷的摩尔数相对于一种或多种催化剂的总摩尔数为1:0.5至1:10,在一些其它实施例中为1:1至1:6,在一些其它实施例中为1:1至1:5。剩余的活化助催化剂通常以大约等于一种或多种催化剂的总摩尔数的摩尔数采用。

#### [0662] 聚合方法

[0663] 可以使用任何常规聚合方法来产生根据本公开的嵌段共聚物。这类常规聚合方法包括但不限于溶液聚合方法、气相聚合方法、浆液或颗粒形成聚合方法和其组合,其使用一个或多个常规反应器,例如环流反应器、等温反应器、流化床反应器、搅拌槽反应器、并联、串联的分批反应器,和/或其任何组合。

[0664] 在本公开的某些实施例中,使用第一烯烃聚合前催化剂(A)、第二烯烃聚合前催化剂(B)、一种或多种助催化剂和链穿梭剂(C)、通过溶液聚合方法制备多嵌段共聚物。

[0665] 使用第一烯烃聚合前催化剂A、第二烯烃聚合前催化剂B、一种或多种助催化剂和链穿梭剂C的本公开聚合方法可以进一步参考图1来阐明,其中存在说明性活化催化剂位点A 10,其在聚合条件下形成附接至活性催化剂位点12的聚合物链13。类似地,活性催化剂位点B 20产生不同的聚合物链23,其附接至活性催化剂位点22。附接至通过活性催化剂B所产生的聚合物链14的链穿梭剂C1使其聚合物链23与附接至催化剂位点A的聚合物链13。聚合条件下额外的链增长引起附接至活性催化剂位点A的多嵌段共聚物18的形成。类似地,附接至通过活性催化剂位点A所产生的聚合物链24的链穿梭剂C2使其聚合物链13与附接至催化剂位点B的聚合物链23交换。聚合条件下额外的链增长引起附接至活性催化剂位点B的多嵌段共聚物28形成。增长中的多嵌段共聚物借助于穿梭剂C在活性催化剂A与活性催化剂B之间重复交换,从而每当与相反活性催化剂位点发生交换时,形成不同特性的嵌段或链段。增长中的聚合物链可以在附接至链穿梭剂的同时回收且必要时官能化。或者,所得聚合物可以通过使用质子源或其它杀灭剂、通过从活性催化剂位点或穿梭剂切断来回收。

[0666] 相信(不希望受此类信念束缚)相应链段或嵌段的组合物,尤其聚合物链的末端链段的组合物,可以通过工艺条件或其它工艺变量的选择来影响。在本发明的聚合物中,末端链段的性质是由相应催化剂的链转移或终止的相对速率以及链穿梭的相对速率决定。可能的链终止机制包括但不限于 $\beta$ -氢消去、 $\beta$ -氢转移至单体、 $\beta$ -甲基消去,和链转移至氢或其它链终止试剂,例如有机硅烷或链官能化试剂。因此,当使用低浓度的链穿梭剂时,聚合物链端的大部分将在聚合反应器中通过前述链终止机制之一产生,且催化剂(A)和(B)的链终止相对速率将决定主导性链终止部分。也就是说,链终止速率最快的催化剂将在成品聚合物中产生相对更多的链端链段。

[0667] 相比之下,当使用高浓度的链穿梭剂时,反应器内和离开聚合区的大部分聚合物链附接或结合至链穿梭剂。在这些反应条件下,聚合催化剂的链转移相对速率和两种催化剂的链穿梭相对速率主要决定了链终止部分的特性。如果催化剂(A)具有比催化剂(B)更快的链转移和/或链穿梭速率,那么大多数链端部分将是由催化剂(A)产生的那些。

[0668] 在链穿梭剂的中等浓度下,所有上述三种因素都有助于确定最终聚合物嵌段的特性。上述方法可以扩展到具有超过两种嵌段类型的多嵌段聚合物的分析,并用于控制这些聚合物的平均嵌段长度和嵌段顺序。举例来说,使用催化剂1、2和3与链穿梭剂的混合物(其

中每种催化剂类型形成不同类型的聚合物嵌段)产生具有三种不同嵌段类型的线性嵌段共聚物。此外,对于三种催化剂来说,如果穿梭率与增长速率的比率遵循 $1 > 2 > 3$ 的顺序,那么三种嵌段类型的平均嵌段长度将遵循 $3 > 2 > 1$ 的顺序,并且2型嵌段与3型嵌段相邻的情形比1型嵌段与2型嵌段相邻的情形更少。

[0669] 由此可见,存在用于控制不同嵌段类型的嵌段长度分布的方法。举例而言,通过选择催化剂1、2和3(其中2和3产生基本相同的聚合物嵌段类型)和链穿梭剂,并且穿梭速率遵循 $1 > 2 > 3$ 的顺序,所得聚合物将具有由第2和3种催化剂制得的嵌段长度的双峰分布。

[0670] 在聚合期间,根据任何合适的聚合条件使包含一种或多种单体的反应混合物与活化的催化剂组合物接触。所述过程是通过使用升高的温度和压力来表征。必要时,可以使用氢作为链转移剂,根据已知技术控制分子量。如同其它类似的聚合反应,非常期望所用单体和溶剂具有足够高的纯度,以使得催化剂失活不发生。可以使用任何合适的单体提纯技术,如在减压下脱除挥发成分、与分子筛或高表面积氧化铝接触,或者上述方法的组合。本领域技术人员将理解,可以改变本发明方法中的链穿梭剂与一种或多种催化剂和/或单体的比率,以产生在一种或多种化学或物理特性上不同的聚合物。在本发明中,特别是在浆液或气相聚合中,可以使用载体。合适的载体包括固体颗粒状高表面积金属氧化物、类金属氧化物或其混合物(在本文中可互换地称为无机氧化物)。实例包括:滑石、二氧化硅、氧化铝、氧化镁、二氧化钛、氧化锆、 $\text{Sn}_2\text{O}_3$ 、铝硅酸盐、硼硅酸盐、粘土及其混合物。合适的载体优选具有10至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 且优选100至 $600\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,如使用B.E.T.方法、通过氮气孔隙率测定法所测定。平均粒度通常为0.1至 $500\mu\text{m}$ ,优选1至 $200\mu\text{m}$ ,更优选10至 $100\mu\text{m}$ 。

[0671] 在本发明的一个实施例中,本发明催化剂组合物和可选载体可以经喷雾干燥或以其它方式以固体微粒形式回收,以提供容易运输和处置的组合物。适用于喷雾干燥含液体浆料的方法在本领域众所周知并且在本文中可有效使用。本文中使用的喷雾干燥催化剂组合物的优选技术描述于US-A's-5,648,310和5,672,669中。

[0672] 聚合宜以连续聚合,优选以连续溶液聚合形式进行,其中催化剂组分、穿梭剂、单体和任选的溶剂、佐剂、清除剂和聚合助剂连续地供应到反应区中且从其中连续地移出聚合物产物。存在反应物间歇性添加且在有规律或无规律的时间间隔移出产物、以便总体过程基本上随时间连续的那些方法属于如本文所用的术语“连续的”和“连续地”范围内。催化剂组合物可有利地用于高压、溶液、浆料或气相聚合方法中。对于溶液聚合方法来说,期望使用催化剂组分于液体稀释剂中的均相分散液,其中聚合物在使用的聚合条件下可溶。一种这类方法公开于US-A-5,783,512中,所述方法利用极细二氧化硅或类似分散剂来产生这类均相催化剂分散液,其中仅助催化剂的金属络合物是难溶的。制备本发明的新型聚合物的溶液方法,特别是连续溶液方法,优选在 $80^\circ\text{C}$ 与 $250^\circ\text{C}$ 之间,更优选在 $100^\circ\text{C}$ 至 $210^\circ\text{C}$ 之间,最优选在 $110^\circ\text{C}$ 与 $210^\circ\text{C}$ 之间的温度下进行。高压方法通常在 $100^\circ\text{C}$ 至 $400^\circ\text{C}$ 的温度和高于500巴(50MPa)的压力下进行。浆液方法通常使用惰性烃稀释剂和 $0^\circ\text{C}$ 到刚好低于所得聚合物大体上溶于惰性聚合介质时的温度的温度。浆液聚合的优选温度是 $30^\circ\text{C}$ ,优选 $60^\circ\text{C}$ 到 $115^\circ\text{C}$ ,优选至多 $100^\circ\text{C}$ 。压力通常在大气压(100kPa)至500psi(3.4MPa)的范围内。在所有上述方法中,优选使用连续或基本上连续的聚合条件。使用此类聚合条件,尤其是使用两种或更多种活性聚合催化剂物质的连续溶液聚合方法,允许使用升高的反应器温度,从而以高产率和效率经济地生产多嵌段或链段化共聚物。均相和活塞流式反应条件均可采用。在期望

嵌段组成逐渐减少的情况下,后者条件是优选的。

[0673] 催化剂组合物(A)和(B)均可以通过将必需的金属络合物添加至其中将进行聚合的溶剂中或与最终反应混合物相容的稀释剂中、以均相组合物形式制备。期望的助催化剂或活化剂和穿梭剂可以在与待聚合的单体和任何额外反应稀释剂合并之前、同时或之后,与催化剂组合物合并。

[0674] 个别成分以及任何活性催化剂组合物必须始终避免氧气和水分。因此,催化剂组分、穿梭剂和活化催化剂必须在无氧和无水的气氛中,优选干燥的惰性气体(如氮气)中制备和储存。

[0675] 不以任何方式限制本发明的范围,用于进行这类聚合过程的一种方式如下。将待聚合的单体与任何溶剂或稀释剂一起连续引入搅拌槽反应器中。反应器含有基本上由单体以及任何溶剂或稀释剂和溶解的聚合物构成的液相。优选的溶剂包括 $C_{4-10}$ 烃或其混合物,尤其是烷烃(如己烷)或烷烃混合物,以及聚合中采用的一种或多种单体。将前催化剂与助催化剂和链穿梭剂一起连续地或间歇地引入反应器液相或其任何再循环的一部分中。反应器温度和压力可通过调节溶剂/单体比、催化剂添加速率以及通过冷却或加热线圈、夹套或两者来控制。聚合速率由催化剂添加速率控制。聚合物产物的乙烯含量由反应器中的乙烯与共聚单体的比率决定,所述比率是通过操控这些组分向反应器的相应进料速率来控制。如本领域众所周知,任选地通过控制其它聚合变量(如温度、单体浓度或前述链转移剂)来控制聚合物产物分子量。在离开反应器时,流出物与催化剂杀灭剂(如水、蒸汽或醇)接触。任选地加热聚合物溶液,并且通过在减压下闪蒸出气态单体以及残余溶剂或稀释剂来回收聚合物产物,并且如果需要,那么在如脱挥发物挤出机等设备中进一步脱除挥发物。在连续方法中,催化剂和聚合物在反应器中的平均滞留时间通常为5分钟到8小时,并且优选10分钟到6小时。

[0676] 或者,前述聚合可以在连续环流反应器中进行,其不同区域之间已建立或未建立单体、催化剂或穿梭剂梯度,任选地同时分开添加催化剂和/或链转移剂且在绝热或非绝热溶液聚合条件或前述反应器条件组合下操作。合适的环流反应器和适用于其的多种操作条件的实例见于USP 5,977,251、6,319,989和6,683,149中。

[0677] 尽管非所期望,但催化剂组合物也可以通过使必需的组分吸附于无机或有机惰性微粒状固体上、以非均相催化剂形式制备且使用,如此前所公开。在一个优选实施例中,非均相催化剂是通过使金属络合物和惰性无机化合物与含有活性氢的活化剂的反应产物(尤其是三(C1.4烷基)铝化合物与羟基芳基三(五氟苯基)硼酸盐的铵盐(如(4-羟基-3,5-二第三丁基苯基)参(五氟苯基)硼酸盐的铵盐)的反应产物)共沉淀来制备。当以非均相或负载的形式制备时,催化剂组合物可用于浆液或气相聚合。作为实际限制,浆液聚合发生在聚合物产物基本不溶于其中的液体稀释剂中。优选地,浆液聚合用的稀释剂是具有少于5个碳原子的一种或多种烃。如果需要,则饱和烃(如乙烷、丙烷或丁烷)可以全部或部分地作为稀释剂使用。如同溶液聚合, $\alpha$ -烯烃共聚单体或不同 $\alpha$ -烯烃单体的组合可以全部或部分地作为稀释剂使用。最优选地,至少大部分稀释剂包含待聚合的 $\alpha$ -烯烃单体或单体。

[0678] 优选地,为了用于气相聚合方法,载体材料和所得催化剂具有20至200 $\mu\text{m}$ 、更优选30 $\mu\text{m}$ 至150 $\mu\text{m}$ 且最优选50 $\mu\text{m}$ 至100 $\mu\text{m}$ 的中值粒径。优选地,为了用于浆液聚合方法,载体具有1 $\mu\text{m}$ 至200 $\mu\text{m}$ 、更优选5 $\mu\text{m}$ 至100 $\mu\text{m}$ 且最优选10 $\mu\text{m}$ 至80 $\mu\text{m}$ 的中值粒径。

[0679] 适用于本文的气相聚合方法基本上类似于商业上大规模用于制造聚丙烯、乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物和其它烯烃聚合物的已知方法。所用气相法可以是例如使用机械搅拌床或气体流化床作为聚合反应区的类型。优选的是其中聚合反应在垂直圆筒形聚合反应器中进行的方法,所述反应器含有负载或悬浮于多孔板或流化栅上的通过流化气体流动的聚合物颗粒的流化床。

[0680] 用于使床流化的气体包含待聚合的一种或多种单体,并且还用作热交换介质以从床中除去反应热。热气体通常通过安稳区(也称为降速区)从反应器顶部排出,所述安稳区具有比流化床更宽的直径,并且其中气流中所夹带的细颗粒有机会移回到床中。使用旋风分离器从热气流中除去超细颗粒也可以是有利的。所述气体然后通常借助于鼓风机或压缩机和从气体去除聚合热的一个或多个热交换器再循环至床中。

[0681] 除了冷却的再循环气体提供冷却之外,优选的床冷却方法是将挥发性液体供给床以提供蒸发冷却效果,通常称为冷凝模式的操作。在这种情况下使用的挥发性液体可以是例如挥发性惰性液体,例如具有3至8个、优选4至6个碳原子的饱和烃。在单体或共聚单体本身是挥发性液体的情况下,或者可以冷凝以提供这种液体的情况下,这可以适当地加入床中以提供蒸发冷却效果。挥发性液体在热流化床中蒸发,形成与流化气体混合的气体。如果挥发性液体是单体或共聚单体,则它将在床中进行一些聚合。蒸发的液体然后作为热循环气体的一部分从反应器中排出,并进入循环回路的压缩/热交换部分。再循环气体在热交换器中冷却,并且如果气体冷却后的温度低于露点,则液体将从气体中沉淀。这种液体宜连续地再循环至流化床中。沉淀的液体可以再循环气流中所携带的液滴形式再循环至床中。这种类型的方法描述于例如EP-89691;U.S.4,543,399;W0-94/25495和U.S.5,352,749中。尤其优选的使液体再循环至床中的方法是从再循环气流中分离出液体且将这种液体直接再注射至床中,优选使用在床内产生微液滴的方法。这种类型的方法描述于W0-94/28032中。气体流化床中发生的聚合反应是通过连续或半连续添加根据本发明的催化剂组合物来催化。催化剂组合物可以进行预聚合步骤,例如,通过使少量烯烃单体在液体惰性稀释剂中聚合,以提供包含也嵌入烯烃聚合物颗粒中的负载型催化剂颗粒的催化剂复合物。在流化床中,单体或单体混合物在床内的催化剂组合物、负载型催化剂组合物或预聚合催化剂组合物的流化颗粒上发生聚合而直接产生聚合物。聚合反应的起始是利用优选类似于所期望的聚合物的预成型聚合物颗粒床,和在引入催化剂组合物、单体和期望再循环气流中具有的任何其它气体(如稀释气体)、氢链转移剂或惰性可凝性气体(当以气相冷凝模式操作时)之前,通过用惰性气体或氮气干燥来调节床。需要时,连续地或半连续地从流化床中排出所产生的聚合物。

[0682] 最适于实施本发明的气相方法是连续方法,其使得反应物连续供应至反应器的反应区且从反应器的反应区中移出产物,从而在反应器的反应区中提供宏观尺度的稳态环境。根据已知技术,通过暴露于减压和任选升高的温度(脱除挥发物)容易回收产物。通常,气相法的流化床在高于50°C,优选60°C至110°C,更优选70°C至110°C的温度下操作。

[0683] 适用于本发明方法的气相法的实例公开于美国专利:4,588,790、4,543,399、5,352,749、5,436,304、5,405,922、5,462,999、5,461,123、5,453,471、5,032,562、5,028,670、5,473,028、5,106,804、5,556,238、5,541,270、5,608,019和5,616,661。

[0684] 如前所述,多嵌段共聚物的官能化衍生物也包括在本发明内。实例包括金属化聚

合物,其中金属是所用催化剂或链穿梭剂的残余物,以及其进一步的衍生物,例如金属化聚合物与氧源的反应产物,然后与水反应形成羟基封端的聚合物。在另一个实施例中,加入足够的空气或其它淬灭剂以使一些或所有穿梭剂-聚合物键裂解,从而将至少一部分聚合物转化为羟基封端的聚合物。另外的实例包括通过 $\beta$ -氢消去而形成的烯烃封端聚合物和所得聚合物中的烯系不饱和度。

[0685] 在本发明的一个实施例中,多嵌段共聚物可以通过以下实现官能化:顺丁烯二酸酐化(与顺丁烯二酸酐或其等效物反应)、金属化(如使用烷基锂试剂,任选地在路易斯碱(尤其是胺,如四甲基乙二胺)存在下),或在共聚过程中并入二烯烃或经遮蔽的烯烃。在涉及经遮蔽的烯烃的聚合反应之后,可以除去遮蔽基团,例如三烷基硅烷,从而暴露出更容易官能化的残余物。用于聚合物官能化的技术是众所周知的,并且公开于例如USP 5,543,458和其它地方。

[0686] 由于离开反应器的大部分聚合物产物经链穿梭剂封端,因此进一步官能化相对容易。金属化聚合物物质可用于众所周知的化学反应,如适用于其它烷基铝、烷基镓、烷基铋或烷基第1族化合物的那些化合物,以形成胺-、羟基-、环氧基-、酮、酯、腈和其它官能化封端聚合物产物。适用于此处的合适反应技术的实例描述于《有机合成中的有机金属化合物(Organometallics in Organic Synthesis)》第1卷和第2卷,(1980),以及有机金属和有机合成的其它标准教材中。

[0687] 聚合物产物

[0688] 在某些实施例中,通过本公开的组合物/催化剂体系/方法制备的多嵌段共聚物(即,烯烃嵌段共聚物或OBC)定义为具有:

[0689] (A) 1.0至10.0的 $M_w/M_n$ (例如1.0至9.0、1.0至8.0、1.0至7.0、1.0至6.0、1.0至5.0、1.5至5.0、1.5至4.0、1.7至3.5等)、至少一种熔点 $T_m$ (摄氏度),和密度 $d$ (克/立方厘米),其中 $T_m$ 和 $d$ 的数值对应于下述关系:

[0690]  $T_m \geq -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$ ; 和/或

[0691] (B) 约1.7到约3.5的 $M_w/M_n$ ,并且用熔化热 $\Delta H$ (J/g)和差量 $\Delta T$ (摄氏度,定义为最高DSC峰与最高CRYSTAF峰之间的温度差)表征,其中 $\Delta T$ 和 $\Delta H$ 的数值具有以下关系:

[0692]  $\Delta H$ 大于零并且至多130J/g时, $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ ,

[0693]  $\Delta H$ 大于130J/g时, $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ ,

[0694] 其中CRYSTAF峰是使用累积聚合物的至少5%来测定,并且如果少于5%的聚合物具有可鉴别的CRYSTAF峰,那么CRYSTAF温度是 $30^\circ\text{C}$ ;和/或

[0695] (C) 使用压缩成形的乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物膜在300%应变和1次循环下测量的弹性恢复 $Re$ (%),并且具有密度 $d$ (克/立方厘米),其中当乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物基本上不含交联相时, $Re$ 和 $d$ 的数值满足以下关系:

[0696]  $Re > 1481 - 1629(d)$ ; 和/或

[0697] (D) 当使用TREF分级分离时在 $40^\circ\text{C}$ 和 $130^\circ\text{C}$ 之间洗脱的分子洗脱份,其特征在于所述洗脱份中的摩尔共聚单体含量比在相同温度之间洗脱的类似无规乙烯互聚物洗脱份的摩尔共聚单体含量高至少5%,其中所述类似无规乙烯互聚物具有相同的一种或多种共聚单体并且熔融指数、密度和摩尔共聚单体含量(以整个聚合物计)在乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物的熔融指数、密度和摩尔共聚单体含量(以整个聚合物计)的10%内;和/或

[0698] (E) 25℃下的储能模量 $G'$  (25℃) 和100℃下的储能模量 $G'$  (100℃), 其中 $G'$  (25℃) 与 $G'$  (100℃) 的比率在约1:1至约9:1范围内; 和/或

[0699] (F) 当使用TREF分级分离时在40℃与130℃之间洗脱的分子洗脱份, 其特征在于所述洗脱份具有至少0.5并且至多1的嵌段指数和 $M_w/M_n$ 大于1.3的分子量分布; 和/或

[0700] (G) 平均嵌段指数大于零并且至多1.0, 并且分子量分布 $M_w/M_n$ 大于1.3。应理解, 烯烃嵌段共聚物可具有特性(A) - (G) 中的一个、一些、全部或任何组合。可以如美国专利第7, 608, 668号中详细描述来测定嵌段指数, 所述专利以引用的方式并入本文中用于所述目的。用于测定特性(A) 到(G) 的分析方法公开于例如美国专利第7, 608, 668号第31栏第26行到第35栏第44行中, 所述专利以引用的方式并入本文中用于所述目的。

[0701] 在某些实施例中, 通过本公开的组合物/催化剂体系/方法制备的烯烃嵌段共聚物具有0.820g/cc至0.925g/cc (例如0.860g/cc至0.890g/cc) 的密度。在一些实施例中, 通过本公开的组合物/催化剂体系/方法制备的烯烃嵌段共聚物具有0.1g/10min至1000g/10min的熔融指数(MI) (例如0.1g/10min至500g/10min、0.1g/10min至100g/10min、0.1g/10min至50g/10min、0.1g/10min至35g/10min、0.1g/10min至30g/10min、0.1g/10min至20g/10min, 和/或0.1g/10min至15g/10min), 如根据ASTM D 1238 (190℃/2.16kg) 所测量。在某些实施例中, 通过本公开的组合物/催化剂体系/方法制备的烯烃嵌段共聚物具有10,000至250,000g/摩尔的分子量 (例如10,000至200,000g/摩尔和/或20,000至175,000g/摩尔)。在某些实施例中, 通过本公开的组合物/催化剂体系/方法制备的烯烃嵌段共聚物具有50ppm至1000ppm的残余锌含量 (例如50ppm至750ppm、50ppm至500ppm, 和/或75ppm至400ppm)。在某些实施例中, 本公开的烯烃嵌段共聚物具有小于5.0的分子量分布(MWD或PDI) (例如小于4.0、小于3.5、小于3.0、小于2.9、小于2.8等)。在某些实施例中, 本公开的烯烃嵌段共聚物具有大于100℃的热机械抗性(TMA)。

[0702] 示例

[0703] 方法

[0704] 合并的催化剂效率: 合并的催化剂效率是通过将所制备的烯烃嵌段共聚物的质量 (例如克数( $g_{\text{聚合物}}$ )) 除以来自两种前催化剂的金属的质量 (例如总克数( $g_{\text{金属}}$ )) 来计算。

[0705] SymRAD HT-GPC分析: 通过在混合体Symyx/Dow构建的机器人辅助稀释高温凝胶渗透色谱仪(Sym-RAD-GPC) 上分析来测定分子量数据。通过在160℃下加热120分钟使聚合物样品以10mg/mL的浓度溶解在1,2,4-三氯苯(TCB) 中, 经300ppm的丁基化羟基甲苯(BHT) 稳定。然后将每个样品稀释到1mg/mL, 随即注射样品的250 $\mu$ L等分试样。GPC配备有Polymer Labs的两个PLgel 10 $\mu$ m MIXED-B柱(300 $\times$ 10mm), 流量为2.0毫升/分钟, 160℃。使用PolyChar IR4检测器以浓度模式进行样品检测。使用窄聚苯乙烯(PS) 标准品的常规校准, 使用TCB中的PS和PE在此温度下的已知马克霍温(Mark-Houwink) 系数、相对于均聚乙烯(PE) 来调整表观单位。

[0706] 差示扫描热量测定法(DSC) 分析: 熔融温度( $T_m$ )、玻璃转化温度( $T_g$ )、结晶温度( $T_c$ ) 和熔化热可以利用热-冷-热温度分布、通过差示扫描热量测定法(DSC Q2000, TA仪器有限公司) 测量。首先将3-6mg聚合物的敞口盘DSC样品以每分钟10℃从室温加热至设定点。使用TA Universal分析软件或TA仪器TRIOS软件个别地分析迹线。

[0707] 密度: 密度测量根据ASTM D792进行。

[0708] 熔融指数： $I_2$ 和 $I_{10}$ 是根据ASTM D-1238 (190℃; 2.16kg和10kg) 测量。

[0709]  $^{13}\text{C}$  NMR波谱法： $^{13}\text{C}$  NMR波谱法是本领域已知的用于测量共聚单体并入聚合物中的多种技术之一。用于测定乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的共聚单体含量的这种技术的实例描述于Randall (《高分子科学杂志-高分子化学和物理综述 (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics)》C29 (2和3), 201-317 (1989)) 中, 所述参考文献以全文引用的方式并入本文。测定乙烯/烯烃互聚物的共聚单体含量的基本程序涉及在对应于样品中不同碳的峰的强度与样品中贡献核的总数成正比的条件下获得 $^{13}\text{C}$  NMR谱。确保这种比例的方法在本领域中为已知的, 并且涉及在脉冲之后允许足够的时间来弛豫、使用门控解耦技术、弛豫剂等。峰或一组峰的相对强度实际上是利用其计算机生成的积分获得。在获得波谱并且对峰积分后, 指配与共聚单体相关的峰。这种指配可参照已知的波谱或文献, 或通过模型化合物合成和分析, 或通过使用同位素标记的共聚单体来进行。摩尔%共聚单体能够根据对应于共聚单体摩尔数的积分与对应于互聚物中所有单体摩尔数的积分的比率来测定, 如前述Randall参考文献中所述。

[0710] 本公开的乙烯/烯烃互聚物的软链段重量百分比和硬链段重量百分比通过DSC测定, 并且本公开的乙烯/烯烃互聚物的软链段中的摩尔%共聚单体通过 $^{13}\text{C}$  NMR波谱法和W02006/101966 A1中所述的方法测定, 所述专利以全文引用的方式并入本文。

[0711]  $^{13}\text{C}$  NMR分析: 通过向10mm NMR管中的0.2g样品中添加约2.7g四氯乙烷- $d^2$ /邻二氯苯50/50混合物来制备样品。通过将管及其内容物加热至150℃来溶解和均质化样品。使用JEOL Eclipse™ 400MHz波谱仪、Bruker 400MHz波谱仪或Varian Unity Plus™ 400MHz波谱仪, 对应于100.5MHz的 $^{13}\text{C}$ 谐振频率来收集数据。使用每个数据文件256个瞬态、以6秒脉冲重复延迟来获取数据。为了实现最小信噪比以用于定量分析, 将多个数据文件加在一起。谱宽是25,000Hz, 最小文件大小为32K个数据点。在120℃下用10mm宽带探针分析样品。共聚单体并入是使用Randall的三联法 (Randall, J.C.; 《高分子科学杂志-高分子化学和物理综述 (JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.)》, C29, 201-317 (1989) 测定, 其以全文引用的方式并入本文。

[0712] 标准CRYSTAF方法: 通过结晶分析分级分离 (CRYSTAF), 使用可购自PolymerChar (西班牙巴伦西亚 (Valencia, Spain)) 的CRYSTAF 200单元测定分支分布。将样品溶解于160℃的1,2,4-三氯苯 (0.66mg/mL) 中维持1小时, 并且在95℃下稳定45分钟。取样温度在95℃到30℃的范围内, 冷却速率为0.2℃/min。利用红外检测器测量聚合物溶液浓度。随着聚合物在温度降低时结晶, 测量累积溶解浓度。累积分布曲线的分析导数反映聚合物的短链分支分布。

[0713] CRYSTAF峰值温度和面积通过CRYSTAF软件 (2001.b版, PolymerChar, 西班牙巴伦西亚) 中所包括的峰值分析模块来鉴定。CRYSTAF寻峰常用程序将峰值温度鉴定为 $dW/dT$ 曲线中的最大值并且鉴定微分曲线中已鉴定峰任一侧的最大正拐点之间的面积。为计算CRYSTAF曲线, 优选加工参数为70℃的温度限值以及温度限值以上的平滑参数0.1和温度限值以下的平滑参数0.3。

[0714] 本公开的乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物可以通过平均嵌段指数 (ABI) 表征, 如W0 2006/101966 A1的方法所测定, 所述专利以全文引用的方式并入本文中。

[0715] ATREF: 根据USP 4,798,081所述的方法执行分析型温升洗脱分级分离 (ATREF) 分

析。将待分析的组合物溶解于三氯苯中且通过将温度以 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率缓慢降低至 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 而允许在含有惰性载体(不锈钢丸)的柱中发生结晶。所述柱配备有红外检测器。然后通过使洗脱溶剂(三氯苯)的温度以 $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 缓慢升高到 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 而从柱中洗脱所结晶的聚合物样品来产生ATREF色谱图曲线。

[0716] 通过TREF进行聚合物的分级分离:通过在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 搅拌4小时而将15到20g聚合物溶解于2公升1,2,4-三氯苯(TCB)中来进行大规模TREF分级分离。通过15psig(100kPa)氮气将聚合物溶液压迫到3英寸 $\times$ 4英尺(7.6em $\times$ 12em)钢柱上,所述钢柱填充有30到40目(600到 $425\mu\text{m}$ )工业品质球形玻璃珠(购自Potters Industries,HC 30Box 20,Brownwood,TX,76801)和直径 $0.028\text{ }^{\prime\prime}$ ( $0.7\text{mm}$ )不锈钢丝切丸(购自Pellets,Inc.63Industrial Drive,North Tonawanda,NY,14120)的60:40(v:v)混合物。将柱浸入最初设定为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的热控油夹套中。首先以冲击方式将柱冷却到 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,然后以每分钟 $0.04\text{ }^{\circ}\text{C}$ 缓慢冷却到 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并且保持一小时。以约 $65\text{ml}/\text{min}$ 引入新鲜TCB,同时以每分钟 $0.167\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高温度。

[0717] 将来自制备型TREF柱的大约2000ml洗脱份收集于16站热洗脱份收集器中。使用旋转蒸发器浓缩每个洗脱份中的聚合物,直至剩余约50至100ml聚合物溶液。将浓缩的溶液静置过夜,然后添加过量的甲醇,过滤和冲洗(约300-500ml甲醇,包括最终冲洗液)。过滤步骤在3位真空辅助过滤站上、使用 $5.0\mu\text{m}$ 聚四氟乙烯涂布的滤纸(购自Osmonics Inc.,目录号Z50WP04750)进行。将过滤的洗脱份在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的真空烘箱中干燥过夜,并在进一步测试之前在分析天平上称重。

[0718] 残余锌含量(ppm)可以利用标准工业程序测量,如质量平衡或x射线荧光(XRF)方法。

[0719] 反应比:烯烃聚合前催化剂的反应比可通过上面的讨论和数学公式确定。

[0720] CEF:共聚单体分布分析是通过结晶洗脱分级分离(西班牙PolymerChar)进行(Monrabal等人,《高分子评论集(Macromol.Symp.)》257,71-79(2007)),所述结晶洗脱分级分离配备有IR-4检测器(西班牙PolymerChar)和两个角光散射检测器型号2040(精密检测器(Precision Detectors),现为安捷伦科技公司(Agilent Technologies))。使用IR-4或IR-5检测器。 $50\text{ }^{\times}4.6\text{mm}$ 的10或20微米保护柱(PolymerLab,现为安捷伦科技)刚好安装于检测器烘箱中的IR-4检测器或IR-5检测器之前。从西格玛-奥德里奇(Sigma-Aldrich)获得邻二氯苯(ODCB,99%无水级)和2,5-二-叔丁基-4-甲基苯酚(“BHT”,目录号B1378-500G,批号098K0686)。ODCB在使用前蒸馏。还从EMD Chemicals获得硅胶40(粒度 $0.2\sim 0.5\text{mm}$ ,目录号10181-3)。硅胶在使用前在真空烘箱中在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥约两小时。将八百毫克BHT和五克硅胶添加到两升ODCB中。还可以传送ODCB通过填充有硅胶的一个或多个柱来干燥ODCB。对于配备有具有 $\text{N}_2$ 吹扫能力的自动取样器的CEF仪器来说,将硅胶40填充到两个 $300\text{ }^{\times}7.5\text{mm}$ GPC级不锈钢柱中,并将硅胶40柱安装在CEF仪器的泵入口以干燥ODCB;并且不将BHT添加到移动相中。这种“含有BHT和硅胶的ODCB”或经硅胶40干燥的ODCB现称为“ODCB”。这种ODCB在使用前用干燥的氮气( $\text{N}_2$ )鼓泡一小时。干燥氮气为通过在 $<90\text{psig}$ 下传送氮气通过 $\text{CaCO}_3$ 和 $5\text{ \AA}$ 分子筛而获得的氮气。所得氮气应具有约 $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的露点。在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 震荡2小时,使用自动取样器,以 $4\text{mg}/\text{ml}$ (除非另外说明)进行样品制备。注射体积为 $300\mu\text{l}$ 。CEF的温度分布曲线为:从 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 进行的结晶;在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热平衡5分钟(包括设定为2分钟的可溶洗脱份洗脱时间);从 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 进行的洗脱。结晶期间的流量是 $0.052\text{ml}/\text{min}$ 。

冷却步骤期间的流量是0.052ml/min。洗脱期间的流量是0.50ml/min。以一个数据点/秒收集数据。根据美国专利第8,372,931号,CEF柱是使用1/8英寸不锈钢管填充 $125\mu\text{m}\pm 6\%$ 玻璃珠粒(MO-SCI Specialty Products)。柱外径(OD)为1/8英寸。重复执行所述方法所需的关键参数包括柱内径(ID)和柱长度(L)。ID和L的选择必须使得当填充有 $125\mu\text{m}$ 直径玻璃珠时,液体内部体积为2.1到2.3mL。如果L为152cm,则ID必须为0.206cm并且壁厚必须为0.056cm。只要玻璃珠直径为 $125\mu\text{m}$ 并且内部液体体积在2.1与2.3mL之间,则L和ID就可以使用不同值。柱温校准是通过使用NIST标准参考材料线性聚乙烯1475a(1.0mg/ml)与二十烷(2mg/ml)于ODCB中的混合物来执行。CEF温度校准由以下四个步骤组成:(1)计算延迟体积,所述延迟体积定义为二十烷的所测峰值洗脱温度减去 $30.00^\circ\text{C}$ 之间的温度偏移;(2)由CEF原始温度数据减去洗脱温度的温度偏移。应注意,此温度偏移是实验条件(如洗脱温度、洗脱流量等)的函数;(3)建立将洗脱温度在 $30.00^\circ\text{C}$ 至 $140.00^\circ\text{C}$ 范围内换算的的线性校准线,以使得NIST线性聚乙烯1475a具有 $101.0^\circ\text{C}$ 的峰值温度,并且二十烷具有 $30.0^\circ\text{C}$ 的峰值温度;(4)对于在 $30^\circ\text{C}$ 下等温测量的可溶性洗脱份来说,洗脱温度是通过使用 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的洗脱加热速率来线性外推。获得洗脱峰值温度报告,以使得所观察的共聚单体含量校准曲线与此前在美国专利第8,372,931号中报告的那些一致。

[0721] TGIC(高温热梯度相互作用色谱):使用商业结晶洗脱分级分离仪器(CEF)(西班牙 Polymer Char)执行高温热梯度相互作用色谱(HT-TGIC或TGIC)测量(Cong等人,《高分子(Macromolecules)》2011,44(8),3062-3072.)。CEF仪器配有IR-4检测器或IR-5检测器。石墨已用作HT TGIC柱中的固定相(Freddy,A.Van Damme等人,US8,476,076;Winniford等人,US 8,318,896)。使用单个石墨柱( $250\times 4.6\text{mm}$ )进行分离。使用干燥填充技术、随后使用浆液填充技术(Cong等人,EP 2714226B1和所引用的参考文献),将石墨填充于柱中。在CEF仪器的顶部烘箱中,将填充有27微米玻璃珠(目录号GL01918/20-27 $\mu\text{m}$ ,MO-SCI Specialty Products,LLC,Rolla,MO,USA)的 $8\text{cm}\times 0.48\text{cm}$ (3/16英寸内径)不锈钢管柱安装在IR检测器前方。实验参数是:顶烘箱/输送管线/针温度为 $150^\circ\text{C}$ ,溶解温度为 $160^\circ\text{C}$ ,溶解搅拌设定为2,泵稳定时间为15秒,清洁柱的泵流量为 $0.500\text{mL}/\text{m}$ ,柱负载的泵流量为 $0.300\text{mL}/\text{min}$ ,稳定温度为 $150^\circ\text{C}$ ,稳定时间(载入柱之前)为2.0min,稳定时间(载入柱之后)为1.0min,SF(可溶洗脱份)时间为5.0min,从 $150^\circ\text{C}$ 到 $30^\circ\text{C}$ 的冷却速率为 $3.00^\circ\text{C}/\text{min}$ ,冷却过程期间的流量为 $0.04\text{mL}/\text{min}$ ,从 $30^\circ\text{C}$ 到 $160^\circ\text{C}$ 的加热速率为 $2.00^\circ\text{C}/\text{min}$ , $160^\circ\text{C}$ 下15min的等温时间,洗脱流量为 $0.500\text{mL}/\text{min}$ 以及注射回路大小为200微升。

[0722] 根据石墨柱的长度调节冷却过程期间的流量,使得在冷却循环结束时,所有聚合物洗脱份必须留在柱上。

[0723] 在 $150^\circ\text{C}$ 下,用PolymerChar自动取样器历时120分钟制备样品,其在ODCB(下文中定义)中的浓度为 $4.0\text{mg}/\text{ml}$ 。硅胶40(粒度0.2至0.5mm,目录号10181-3,EMD)在使用前,在真空烘箱中,在 $160^\circ\text{C}$ 下干燥约两小时。将2,6-二-叔丁基-4-甲苯酚(1.6克,BHT,目录号B1378-500G,西格玛-奥德里奇)和硅胶40(5.0克)添加到两升的邻二氯苯(ODCB,99%,无水级,西格玛-奥德里奇)中。对于配备有具有N2吹扫能力的自动取样器的CEF仪器来说,将硅胶40填充到两个 $300\times 7.5\text{mm}$  GPC级不锈钢柱中,并将硅胶40柱安装在CEF仪器的泵入口以干燥ODCB;并且不将BHT添加到移动相中。此“含有BHT和硅胶的ODCB”或者经硅胶40干燥的ODCB现称作“ODCB”。TGIC数据是在PolymerChar(西班牙)“GPC One”软件平台上处理。温度

校准是使用约4至6mg二十烷、14.0mg等规均聚物聚丙烯iPP(多分散性为3.6至4.0,且作为聚乙烯等效物报告的分子量Mw为150,000至190,000,且多分散性(Mw/Mn)为3.6至4.0,其中iPP DSC熔融温度经测量为158-159℃(下文所述的DSC方法))、14.0mg均聚物聚乙烯HDPE(零共聚单体含量,作为聚乙烯等效物报告的重量平均分子量(Mw)为115,000至125,000,且多分散性为2.5至2.8)的混合物在填充有7.0mL ODCB的10mL小瓶中进行。在160℃下,溶解时间是2小时。

[0724] 校准方法使用二十烷和HDPE的溶液。对于30℃至150℃范围内的洗脱温度来说,所述方法由以下步骤组成:

[0725] 根据加热速率推知洗脱期间的每个等温步骤的洗脱温度(展现于图3中)。图3描绘用于TGIC温度校准的洗脱温度的外推法。实线是实验数据。虚线是两个等温步骤的洗脱温度的外推。

[0726] 计算延迟体积。使温度(x轴)对应于IR测量通道色谱图(y轴),使得二十烷最大峰值(y轴)与30.0℃下的洗脱温度重合。通过温差(30℃-二十烷最大峰值的实际洗脱温度)除以方法的加热速率并且然后乘以洗脱流量来计算延迟体积。

[0727] 用这一相同延迟体积调节来调节每个记录的洗脱温度。

[0728] 以线性方式标度加热速率,使得观察到的HDPE参考值具有150.0℃的洗脱峰值最大温度,而二十烷洗脱峰值最大温度保持30.0℃。

[0729] 观察到聚丙烯的峰值温度在116.0℃-117.0℃范围内,其是校准方法的验证之一。用单中心催化剂制备至少20种乙烯辛烯无规共聚物,且所述共聚物的Mw(乙烯等效物重量平均分子量)为36,000至150,000,且多分散性为2.0-2.2。每种乙烯辛烯共聚物的实测洗脱峰值温度(Tp)和共聚物的辛烯含量(wt%)遵循图4中说明的相关性。图4是由单中心催化剂制备的乙烯-辛烯共聚物的洗脱峰温度(Tp)与辛烯wt%的相关性。根据参考文献(Cong等人,《高分子》,2011,44(8),3062-3072)测量分子量分布。根据(Li等人,US 7,608,668和所引用的参考文献),通过13C NMR测量辛烯含量。

[0730] TGIC聚合物样品的数据处理在下文中描述。

[0731] 在与聚合物样品相同的实验条件下进行溶剂空白试验(纯溶剂注射)。聚合物样品的数据处理包括:每个检测器通道减掉溶剂空白、如校准方法中所述进行温度外推、用校准方法测定的延迟体积进行温度补偿,以及将洗脱温度轴调节到30℃至160℃范围,如利用校准的加热速率所计算。

[0732] 色谱图(IR-4检测器或IR-5检测器的测量通道)用PolymerChar“GPC One”软件进行积分。当峰值下降到可溶性洗脱份(SF)在高洗脱温度下的平坦基线(大致为空白已减掉的色谱图中的零值)和高温一侧的检测信号的最小或平坦区域时,依据可见差异绘制直线基线。

[0733] 当峰值下降到平坦基线区域(大致为空白已减掉的色谱图中的零值)时,基于可见差异来确立温度积分上限。基于基线与包括可溶性洗脱份的色谱图的交点来确立温度积分下限。

[0734] 可溶洗脱份(SF)定义为包括和低于34.0℃洗脱的材料重量百分比。

[0735] 作为可溶洗脱份洗脱的材料% =  $100X \frac{\int_{\text{温度积分下限}}^{34.0} IR-4dT}{\int_{\text{温度积分下限}}^{\text{温度积分上限}} IR-4dT}$

[0736] DSC方法用于测量HT-TGIC中说明的均聚物聚丙烯的熔融温度:

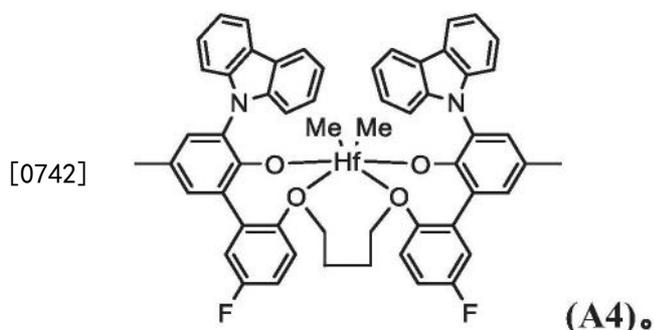
[0737] 使用差示扫描量热计(DSC)测定熔点。相对于线性基线的最大热流量时的温度用作熔点。线性基线是从熔融开始(高于玻璃化转变温度)构筑直至熔融结束。温度以10°C/min从室温升高到200°C,在200°C下维持5min,以10°C/min降低到0°C,在0°C下维持5min,并且然后温度以10°C/min从0°C升高到200°C,并且数据取自该第二次加热循环。

[0738] 工作实例

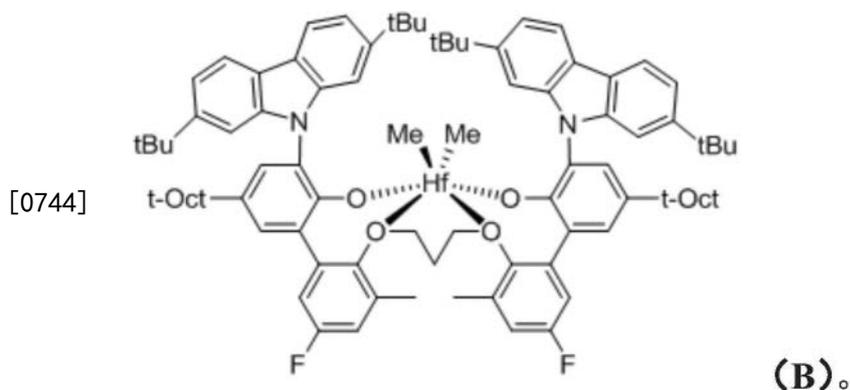
[0739] 以下实例说明了本公开的实施例,但无意以任何方式进行限制。更具体地说,以下非限制性实例证明了本发明的CSA和双催化剂组合能够在催化剂效率和升高的反应器温度(例如等于或大于150°C)下的过程控制在商业上可接受的情况下生产有所期望特性的烯烃嵌段共聚物。

[0740] 前催化剂组分

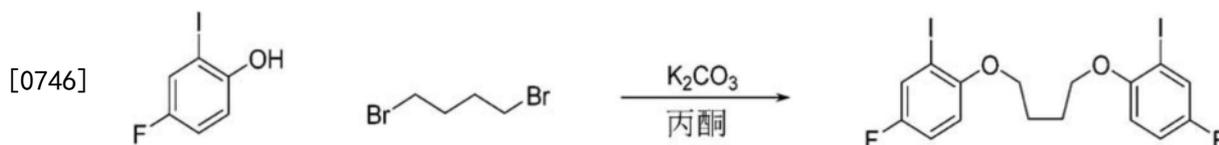
[0741] 落入本公开的第一烯烃聚合前催化剂(A)(前催化剂(A4))范围内的示例性非限制性前催化剂具有如下所示的结构:



[0743] 落入本公开的第二烯烃聚合前催化剂(B)(前催化剂(B))范围内的示例性非限制性前催化剂具有以下结构:

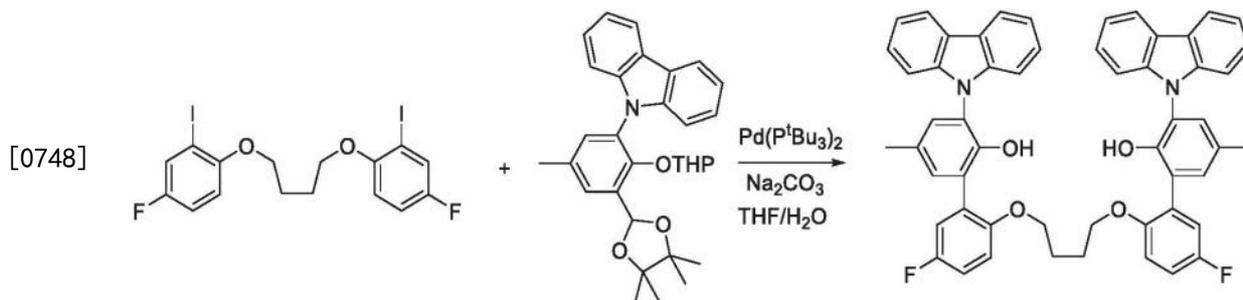


[0745] 前催化剂(A4)的合成

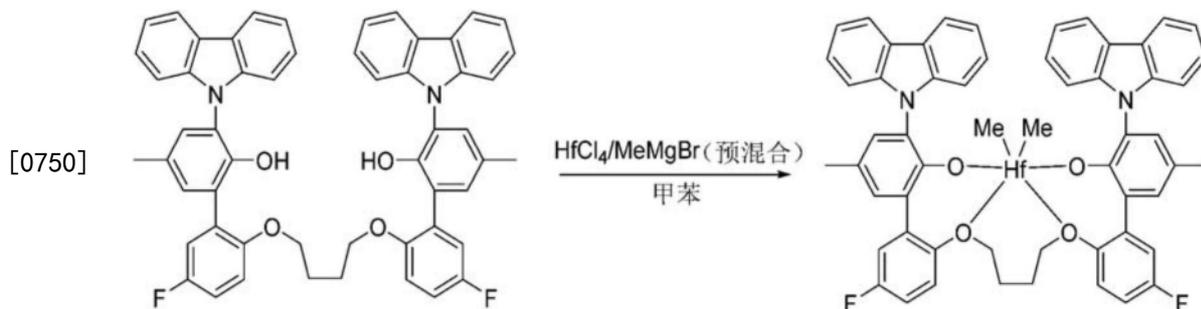


[0747] 将2-碘-4-氟苯酚(14.2g, 59.6mmol)和1,4-二溴丁烷(3.6mL, 30mmol)在丙酮(200mL)中合并,并在回流下搅拌3天。将混合物冷却,过滤并真空浓缩。将残余物溶于二氯甲烷(150mL)中并用KOH(50mL, 3N)和饱和K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(2×50mL)洗涤。有机部分然后经MgSO<sub>4</sub>干燥并浓缩,得到白色粉末。将白色粉末在己烷中冲洗并且进行超声波处理,冷却,过滤,并在真

空下干燥,得到所期望的产物(12.22g,77.3%)。 $^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 7.49 (dd,  $J=7.7, 3.1\text{Hz}$ , 2H), 7.01 (td,  $J=8.4, 3.1\text{Hz}$ , 2H), 6.74 (dd,  $J=9.0, 4.6\text{Hz}$ , 2H), 4.08 (d,  $J=5.3\text{Hz}$ , 4H), 2.16-2.01 (m, 4H)。



[0749] 将双(芳基碘化物)(10.0g, 18.9mmol)、硼酸酯(18.2g, 37.7mmol)、THF (200mL) 和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (12.0g, 113mmol) 的水(50mL)溶液放入500mL的2颈烧瓶中,并且用氮气吹扫15分钟。将钯催化剂添加到THF溶液中。将反应物加热到 $65^\circ\text{C}$ 且搅拌过夜。所期望的受保护产物在反应过程中以白色固体形式沉淀。然后将混合物冷却,过滤并用水洗涤白色固体。然后将固体转移到干净的烧瓶中并悬浮在MeOH/THF混合物中。向溶液中添加盐酸(5滴),将溶液加热至回流过夜,此时悬浮液完全溶解。将溶液冷却,过滤并浓缩,得到棕色油状物。将剩余的自由流动液体倾析并丢弃。在甲醇中静置数天后,剩余的棕色粘稠油状物缓慢结晶成棕色固体。通过过滤收集该固体,将其溶解在二氯甲烷中并传送通过二氧化硅塞( $R_f \sim 1$ , 在二氯甲烷中)。收集经二氯甲烷洗脱而产生的浅红色溶液并浓缩,得到红色固体,将其用乙醚进行超声波处理,过滤且干燥,得到灰白色粉红色固体状的目标化合物(14.98g, 96%)。 $^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 8.25-7.99 (m, 4H), 7.29 (ddd,  $J=8.2, 7.1, 1.3\text{Hz}$ , 4H), 7.25-7.19 (m, 6H), 7.19-7.12 (m, 8H), 7.00 (ddd,  $J=9.0, 7.7, 3.1\text{Hz}$ , 2H), 6.72 (dd,  $J=9.0, 4.5\text{Hz}$ , 2H), 6.10 (s, 2H), 3.88-3.64 (m, 4H), 2.33 (s, 6H), 1.63 (t,  $J=3.2\text{Hz}$ , 4H)。



[0751] 在 $-35^\circ\text{C}$ 下,将甲基溴化镁(0.812mL, 3M, 2.4mmol)添加至含有四氯化铪(0.195g, 0.609mmol)的甲苯(20mL)悬浮液中。反应物稍微温热搅拌20分钟。然后将该溶液转移到配体于甲苯(10mL)中的溶液中。搅拌溶液过夜,然后在高真空下除去溶剂。残余物用二氯甲烷(15mL)萃取并过滤。然后在高真空下除去二氯甲烷,得到灰白色固体状产物(0.325g, 52%)。 $^1\text{H NMR}$  (400MHz, 苯- $d_6$ )  $\delta$ 8.19-8.11 (m, 2H), 8.05 (dt,  $J=7.6, 1.0\text{Hz}$ , 2H), 7.44 (tt,  $J=8.9, 0.9\text{Hz}$ , 4H), 7.32 (ddd,  $J=8.2, 7.1, 1.3\text{Hz}$ , 2H), 7.28-7.20 (m, 4H), 7.21-7.09 (m, 5H), 7.09 (dd,  $J=2.3, 0.8\text{Hz}$ , 2H), 7.02 (ddt,  $J=7.9, 1.4, 0.7\text{Hz}$ , 1H), 6.92 (dd,  $J=2.3, 0.8\text{Hz}$ , 2H), 6.82 (dd,  $J=9.2, 3.2\text{Hz}$ , 2H), 6.57 (ddd,  $J=9.1, 7.2, 3.2\text{Hz}$ , 2H), 4.60 (dd,  $J=9.1, 4.9\text{Hz}$ , 2H), 3.89-3.68 (m, 2H), 3.21 (dd,  $J=11.6, 4.4\text{Hz}$ , 2H), 2.11 (d,  $J=1.4\text{Hz}$ , 8H), 0.68-0.48 (m, 2H), 0.40 (d,  $J=13.3\text{Hz}$ , 2H), -1.17 (s, 6H)。

## [0752] 前催化剂的合成(B)

[0753] 前催化剂(B)通过本领域技术人员已知的方法合成,包括W02014/105411中公开的那些,其全部并入本文。

## [0754] 聚合实例

## [0755] 分批反应器聚合

[0756] 使用上述示例性非限制性前催化剂(B)进行分批反应器聚合。根据以下非限制性程序和表1A和1B的工艺条件进行分批反应器聚合。另外,分批反应器聚合的TGIC提供于图2A中。

[0757] 将509mL Isopar®E和57g 1-辛烯装入2L高压釜分批反应器中。经15mL甲苯稀释的10微摩尔MMAO-3A溶液(作为得自Akzo Nobel的0.1M溶液)通过加压而从小圆筒添加到反应器中。开始搅拌,且用乙烯将反应器加压至165psi。使用加热套将反应器和内容物加热至170°C。在手套箱中,将0.06微摩尔的前催化剂B(作为0.001M溶液)与0.072微摩尔(作为0.005M溶液)的助催化剂1在小注射钢管中混合。添加甲苯的三个5mL等分试样,且将密封的注射管从手套箱中取出并附接到分批反应器。一旦反应器处于正确的压力和温度,则通过氮气压力添加注射管的内容物。通过按需进料维持乙烯压力,并使用内部冷却盘管维持反应器温度。10分钟后,停止搅拌,打开底部倾泄阀,将反应器内容物倒空至转储罐中。将转储罐内容物倒入托盘中并置于通风位置以除去本体溶剂,并将所得聚合物在真空烘箱中在140°C下干燥过夜。乙烯-辛烯共聚物产量:19.9g。密度:0.940g/mL。Mw=262,315g/mol, MWD=2.39。Tm=125°C。

## [0758] 表1A

实例	温度(°C)	IsoparE (g)	辛烯(g)	压力(psi)	初始Et. (g)	试验时间(分钟)
1A	170	509	57	165	16.9	3

## [0760] 表1B

实例	催化剂		助催化剂 ( $\mu\text{mol}$ )	MMAO ( $\mu\text{mol}$ )	放热 (°C)	所添加的 乙烯(g)	产量(g)	催化剂效率(g 聚合物/g金属)
	类型	( $\mu\text{mol}$ )						
1A	B	0.06	0.072	10	3.4	17.3	19.9	1,858,181

## [0762] 连续溶液聚合

[0763] 上述示例性非限制性前催化剂用于使烯烃嵌段共聚物在连续搅拌聚合中聚合。连续搅拌聚合在100ml连续搅拌槽反应器(CSTR)中按照下列非限制性程序和表1-3的工艺条件进行。通过本公开的示例性非限制性前催化剂聚合的烯烃嵌段共聚物的特性示于表4中。

[0764] 参考表格,“催化剂1”是指第一烯烃聚合前催化剂(A),“催化剂2”是指第二烯烃聚合前催化剂(B),“助催化剂1”是指[HNMe(C18H37)2][B(C6F5)4],示例性助催化剂“助催化剂2”是指[TEA],示例性助催化剂和“CSA”是指DEZ,一种示例性链穿梭剂。“(A4)”和“(B)”分别指前催化剂(A4)和(B)。

[0765] 原料(乙烯、1-辛烯)和工艺溶剂(SBP100/140,可从Shell商购)在引入反应环境之前进行提纯。氢气以高纯度气体在加压气瓶中供应,并且不进行进一步提纯。可从Akzo Nobel商购的三乙基铝(TEA)用作杂质清除剂。可从Akzo Nobel商购的二乙基锌(DEZ)用作链穿梭剂。以人工方式用提纯的溶剂将个别催化剂组分(前催化剂、助催化剂)分批稀释至指定的组分浓度,并且在正氮气压下添加至反应器中。助催化剂是可从Boulder

Scientific商购的[HNMe(C18H37)2][B(C6F5)4]。所有反应进料流均通过质量流量计和/或控制其相应isco泵的isco控制器控制。

[0766] 当反应器开始加热时,溶剂设定为缓慢的流量。将单体、共聚单体和氢气在110°C与120°C之间的可控温度下传送至反应器。反应器中流动着充满反应器进料(乙烯、1-辛烯、氢气和工艺溶剂)的液体,其从底部进入反应器并且在顶部离开。用热油加热反应器,且正常工艺压力为28巴。将催化剂传送至反应器中以达到指定的乙烯转化率。基于与催化剂组分的特定摩尔比(1.2摩尔当量)计算值,分开传送助催化剂。TEA和DEZ与助催化剂共用同一管线。TEA流量是基于反应器中的Al浓度或与催化剂组分的特定摩尔比。DEZ流量是基于聚合物中的Zn浓度。从管线排出和收集样品的时间后,来自聚合反应器的排出物(含有溶剂、单体、共聚单体、氢气、催化剂组分和熔融聚合物)离开反应器,并将催化剂杀灭溶液注入物料流中以终止聚合。不收集样品时,内容物流入单独的废物桶中。

[0767] 表1

实例	反应器温度(°C)	压力(PSIG)	CSA 进料速率(μmol/min)	C2 进料速率(g/min)	C8 进料速率(g/min)	H2 (SCCM)	滞留时间(min)
1	150	400	7.5	0.65	1.04	0	9
2	150	400	15	0.65	1.04	0	9
3	150	400	15	0.65	0.82	0	9
4	170	400	7.5	0.65	1.04	0	9
5	170	400	3.8	0.65	0.70	0	8
6	180	400	2.0	0.65	0.70	0	8

[0769] 表2

实例	催化剂 1	催化剂 2	催化剂 1 金属(g/mol)	催化剂 2 金属(g/mol)	催化剂 1 进料(μmol/min)	催化剂 2 进料(μmol/min)	总催化剂进料(g 催化剂金属/min)
1	(A4)	(B)	178.5	178.5	0.090	0.007	1.73E-05
2	(A4)	(B)	178.5	178.5	0.055	0.004	1.05E-05
3	(A4)	(B)	178.5	178.5	0.068	0.85	1.43E-05
4	(A4)	(B)	178.5	178.5	0.210	0.87	4.33E-05
5	(A4)	(B)	178.5	178.5	0.144	0.85	3.02E-05
6	(A4)	(B)	178.5	178.5	0.110	0.85	2.32E-05

[0771] 表3

实例	每个 CSA 的聚合物链	CSA 金属/聚合物(ppm)	合并的催化剂效率(g <sub>聚合</sub> */g <sub>金属</sub> )	总催化剂金属(ppm)	催化剂比率	活化剂比率	总进料速率(mL/min)	总进料速率(g/min)
1	3.03	444	63,973	2.4	0.9	1.2	9	7.09
2	2.89	804	115,849	1.5	0.9	1.2	9	7.09
3	2.78	934	73,442	2.0	0.8	1.2	9	7.09
4	4.56	439	25,808	6.0	0.9	1.2	9	7.16
5	4.78	275	29,511	3.9	0.9	1.2	9.75	7.67
6	6.91	158	35,653	3.0	0.8	1.2	9.75	7.66

[0773] 表4

实例	1	2	3	4	5	6
密度 (g/cc)	0.865	0.862	0.878	0.865	0.881	0.887
DSC, T <sub>g</sub> (°C)	-61.2	-63.6	-64	-64.8	-61.5	-56.9
DSC, T <sub>m</sub> (°C)	118	118	119	116	120	120
DSC (J/g)	18.04	23.6	47.49	46.45	54.06	60.39
DSC, 结晶度 (290 J/g) (%)	6	8	16	16	19	21
M <sub>w</sub>	112,715	61,441	56,453	75,925	117,310	157,477
M <sub>n</sub>	48,658	28,104	25,168	32,635	49,818	59,884
PDI	2.32	2.19	2.24	2.33	2.35	2.63
聚合物生产速率 (g/min)	1.10	1.22	1.05	1.12	0.89	0.83
C2 转化率 (%)	91.6	95.4	96.4	91.4	92.1	90.1
C2 (g/100 mL)	0.47	0.26	0.20	0.46	0.40	0.49
C8 (g/100 mL)	3.82	3.31	2.64	3.39	2.39	2.84
C8 转化率 (%)	57	63	63	61	56	46
硬嵌段密度 (g/mL)	0.942	0.942	0.942	0.942	0.942	0.942
软嵌段密度 (g/mL)	0.854	0.854	0.854	0.854	0.854	0.854
硬嵌段 wt 分数	0.14	0.10	0.29	0.13	0.33	0.40
软嵌段 wt 分数	0.86	0.90	0.71	0.87	0.67	0.60

[0774] 如实例中所见,本发明的CSA和双催化剂组合产生具有所期望PDI和分子量的烯烃嵌段共聚物,在高达180°C的反应器高温下具有良好的组合催化剂效率。这是令人惊讶和出乎意料的,因为现有技术尚未证明CSA和双催化剂组合能够催化效率和这种升高的反应器温度下的工艺控制在商业上可接受的情况下生产出具有所期望特性的烯烃嵌段共聚物。

[0775] 另外,图2B-2D分别提供了连续溶液聚合的实例1、3和5的TGIC。如图2B-2D所示,在高密度应该洗脱的区域中存在显著的共聚单体。

[0776] 以下是本公开的示例性非限制性实施例和其组合。

[0777] 具体实施例

[0778] 以下是本公开的示例性非限制性实施例和其组合。

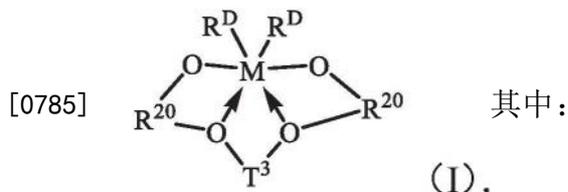
[0779] 1. 一种组合物,其包含将以下组合而产生的混合物或反应产物:

[0780] (A) 第一烯烃聚合前催化剂,

[0781] (B) 第二烯烃聚合前催化剂,和

[0782] (C) 链穿梭剂,

[0783] 其中第一烯烃聚合前催化剂(A)包含式(I)的金属-配体络合物:



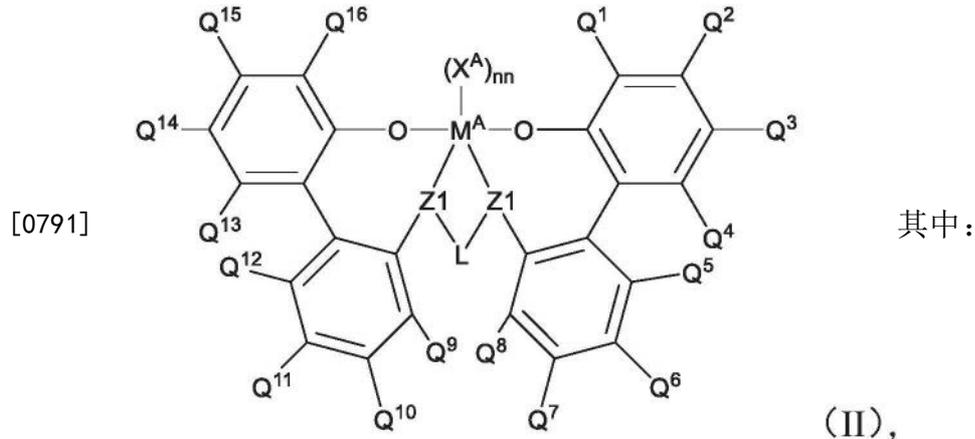
[0785] M是锆或钪;

[0786] R<sup>20</sup>在每次出现时独立地是含有5至20个不计氢的原子的二价芳香族或惰性取代的芳香族基团;

[0787] T<sup>3</sup>是具有3到20个不计氢的原子的二价烃或硅烷基团,或其惰性取代衍生物;

[0789]  $R^D$ 在每次出现时独立地是具有1至20个不计氢的原子的单价配体基团,或者两个 $R^D$ 基团一起成为具有1至20个不计氢的原子的二价配体基团;并且

[0790] 其中第二烯烃聚合前催化剂(B)包含式(II)的金属-配体络合物:



[0792]  $M^A$ 是钛、锆或钪,其各自独立地呈+2、+3或+4的形式氧化态;并且

[0793]  $nn$ 是0至3的整数,并且其中当 $nn$ 是0时, $X^A$ 不存在;并且

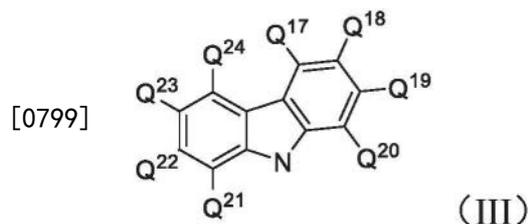
[0794] 每个 $X^A$ 独立地是中性、单阴离子或双阴离子的单齿配体;或两个 $X^A$ 连在一起形成中性、单阴离子或双阴离子的双齿配体;并且

[0795]  $X^A$ 和 $nn$ 以使得式(II)的金属-配体络合物总体上呈中性的方式选择;并且

[0796] 每个 $Z1$ 独立地是O、S、N( $C_1-C_{40}$ ) 烃基或P( $C_1-C_{40}$ ) 烃基;并且

[0797]  $L$ 是( $C_3-C_{40}$ ) 亚烃基或( $C_3-C_{40}$ ) 亚杂烃基,其中( $C_3-C_{40}$ ) 亚烃基具有包含3碳原子至10碳原子连接主链的部分,所述连接主链连接式(II)中的 $Z1$ 原子( $L$ 与其键结),并且( $C_3-C_{40}$ ) 亚杂烃基具有包含3原子至10原子连接主链的部分,所述连接主链连接式(II)中的 $Z1$ 原子,其中( $C_3-C_{40}$ ) 亚杂烃基的3原子至10原子连接主链的3至10个原子中的每一个独立地是碳原子或杂原子,其中每个杂原子独立地是O、S、S(O)、S(O)<sub>2</sub>、Si( $R^{C1}$ )<sub>2</sub>、Ge( $R^{C1}$ )<sub>2</sub>、P( $R^P$ ) 或N( $R^N$ ),其中独立地,每个 $R^{C1}$ 是( $C_1-C_{30}$ ) 烃基,每个 $R^P$ 是( $C_1-C_{30}$ ) 烃基;并且每个 $R^N$ 是( $C_1-C_{30}$ ) 烃基或不存在;并且

[0798]  $Q^1$ 、 $Q^{16}$ 或两者均包含式(III),并且优选地, $Q^1$ 与 $Q^{16}$ 是相同的;并且



[0800]  $Q^{1-24}$ 选自由以下各者组成的组:( $C_1-C_{40}$ ) 烃基、( $C_1-C_{40}$ ) 杂烃基、Si( $R^{C1}$ )<sub>3</sub>、Ge( $R^{C1}$ )<sub>3</sub>、P( $R^P$ )<sub>2</sub>、N( $R^N$ )<sub>2</sub>、OR<sup>C1</sup>、SR<sup>C1</sup>、NO<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、R<sup>C1</sup>S(O)-、R<sup>C1</sup>S(O)<sub>2</sub>-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>C=N-、R<sup>C1</sup>C(O)O-、R<sup>C1</sup>OC(O)-、R<sup>C1</sup>C(O)N(R)-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-、卤素原子、氢原子,和其组合;

[0801] 若 $Q^{22}$ 是H,则 $Q^{19}$ 是( $C_1-C_{40}$ ) 烃基、( $C_1-C_{40}$ ) 杂烃基、Si( $R^{C1}$ )<sub>3</sub>、Ge( $R^{C1}$ )<sub>3</sub>、P( $R^P$ )<sub>2</sub>、N( $R^N$ )<sub>2</sub>、OR<sup>C1</sup>、SR<sup>C1</sup>、NO<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、R<sup>C1</sup>S(O)-、R<sup>C1</sup>S(O)<sub>2</sub>-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>C=N-、R<sup>C1</sup>C(O)O-、R<sup>C1</sup>OC(O)-、R<sup>C1</sup>C(O)N(R)-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-或卤素原子;且/或

[0802] 若 $Q^{19}$ 是H,则 $Q^{22}$ 是( $C_1-C_{40}$ ) 烃基、( $C_1-C_{40}$ ) 杂烃基、Si( $R^{C1}$ )<sub>3</sub>、Ge( $R^{C1}$ )<sub>3</sub>、P( $R^P$ )<sub>2</sub>、N( $R^N$ )<sub>2</sub>、

$OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 或卤素原子；且/或

[0803] 优选地， $Q^{22}$ 与 $Q^{19}$ 均是 $(C_1-C_{40})$ 烃基、 $(C_1-C_{40})$ 杂烃基、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 或卤素原子；且/或

[0804] 若 $Q^8$ 是H，则 $Q^9$ 是 $(C_1-C_{40})$ 烃基、 $(C_1-C_{40})$ 杂烃基、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 或卤素原子；且/或

[0805] 若 $Q^9$ 是氢，则 $Q^8$ 是 $(C_1-C_{40})$ 烃基、 $(C_1-C_{40})$ 杂烃基、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 或卤素原子；且/或

[0806] 优选地， $Q^8$ 与 $Q^9$ 均是 $(C_1-C_{40})$ 烃基、 $(C_1-C_{40})$ 杂烃基、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 或卤素原子；并且

[0807] 任选地，两个或更多个Q基团(例如 $Q^{9-15}$ 、 $Q^{9-13}$ 、 $Q^{9-12}$ 、 $Q^{2-8}$ 、 $Q^{4-8}$ 、 $Q^{5-8}$ )能够组合在一起形成环结构，此类环结构在环中具有除任何氢原子外的3至50个原子；

[0808] 芳基、杂芳基、烃基、杂烃基、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 、亚烷基及杂亚烷基中的每一个独立地是未经取代的或经一个或多个 $R^S$ 取代基取代；

[0809] 每个 $R^S$ 独立地是卤素原子、多氟取代、全氟取代、未取代的 $(C_1-C_{18})$ 烷基、 $F_3C-$ 、 $FCH_2O-$ 、 $F_2HCO-$ 、 $F_3CO-$ 、 $R_3Si-$ 、 $R_3Ge-$ 、 $RO-$ 、 $RS-$ 、 $RS(O)-$ 、 $RS(O)_2-$ 、 $R_2P-$ 、 $R_2N-$ 、 $R_2C=N-$ 、 $NC-$ 、 $RC(O)O-$ 、 $ROC(O)-$ 、 $RC(O)N(R)-$ 或 $R_2NC(O)-$ ，或两个 $R^S$ 连在一起形成未取代的 $(C_1-C_{18})$ 亚烷基，其中每个 $R$ 独立地是未取代的 $(C_1-C_{18})$ 烷基；

[0810] 任选地，两个或更多个Q基团(例如 $Q^{17-24}$ 、 $Q^{17-20}$ 、 $Q^{20-24}$ )能够组合在一起形成环结构，此类环结构在环中具有除任何氢原子外的3至50个原子；

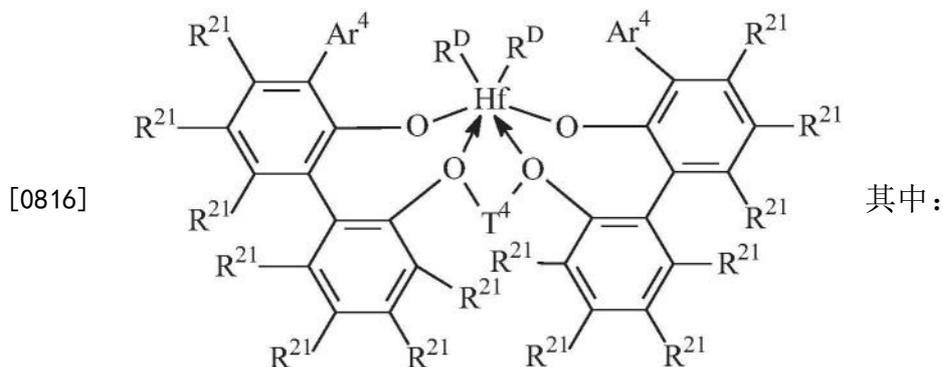
[0811] 芳基、杂芳基、烃基、杂烃基、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 、亚烷基和杂亚烷基中的每一个独立地是未经取代的或经一个或多个 $R^S$ 取代基取代；并且

[0812] 每个 $R^S$ 独立地是卤素原子、多氟取代、全氟取代、未取代的 $(C_1-C_{18})$ 烷基、 $F_3C-$ 、 $FCH_2O-$ 、 $F_2HCO-$ 、 $F_3CO-$ 、 $R_3Si-$ 、 $R_3Ge-$ 、 $RO-$ 、 $RS-$ 、 $RS(O)-$ 、 $RS(O)_2-$ 、 $R_2P-$ 、 $R_2N-$ 、 $R_2C=N-$ 、 $NC-$ 、 $RC(O)O-$ 、 $ROC(O)-$ 、 $RC(O)N(R)-$ 或 $R_2NC(O)-$ ，或两个 $R^S$ 连在一起形成未取代的 $(C_1-C_{18})$ 亚烷基，其中每个 $R$ 独立地是未取代的 $(C_1-C_{18})$ 烷基。

[0813] 2. 实施例1的组合物，还包含(D)活化剂。

[0814] 3. 前述实施例中任一实施例的组合物，其中第一烯烃聚合前催化剂(A)和第二烯烃聚合前催化剂(B)具有反应比 $r_{1A}$ 和 $r_{1B}$ ，使得聚合条件下的比率( $r_{1A}/r_{1B}$ )是0.5或更小。

[0815] 4. 前述实施例中任一实施例的组合物，其中第一烯烃聚合前催化剂(A)包含具有以下结构的金属-配体络合物：



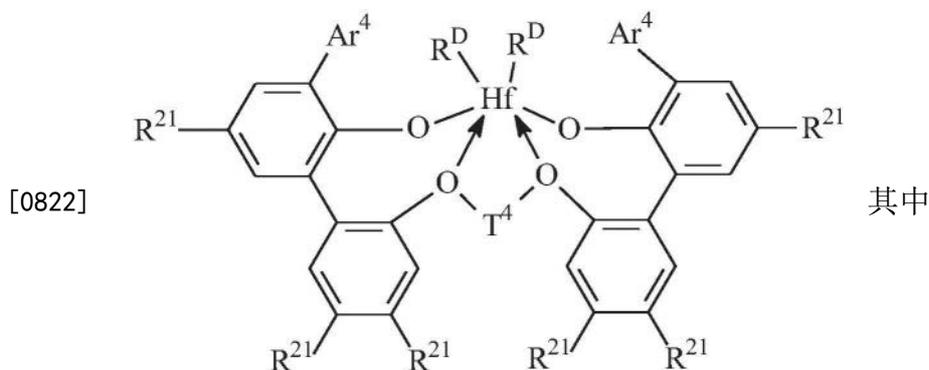
[0817]  $Ar^4$ 在每次出现时独立地是 $C_{6-20}$ 芳基或其惰性取代的衍生物,尤其是3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基、萘基、蒽-5-基、1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基;

[0818]  $T^4$ 在每次出现时独立地是经1至5个各自具有至多20个碳的烷基、芳基或芳烷基取代基取代的丙-1,3-二基、双(亚烷基)环己-1,2-二基,或其惰性取代衍生物;

[0819]  $R^{21}$ 在每次出现时独立地是氢、卤基、具有至多50个不计氢的原子的烃基、三烷基硅烷基、三烷基硅烷基烃基、烷氧基或氨基;并且

[0820]  $R^D$ 在每次出现时独立地是卤基或具有至多20个不计氢的原子的烃基或三烷基硅烷基,或者2个 $R^D$ 基团一起成为具有至多40个不计氢的原子的二价亚烃基、烃二基或三烷基硅烷基。

[0821] 5. 前述实施例中任一实施例的组合物,其中第一烯烃聚合前催化剂(A)是具有以下结构的金属-配体络合物:



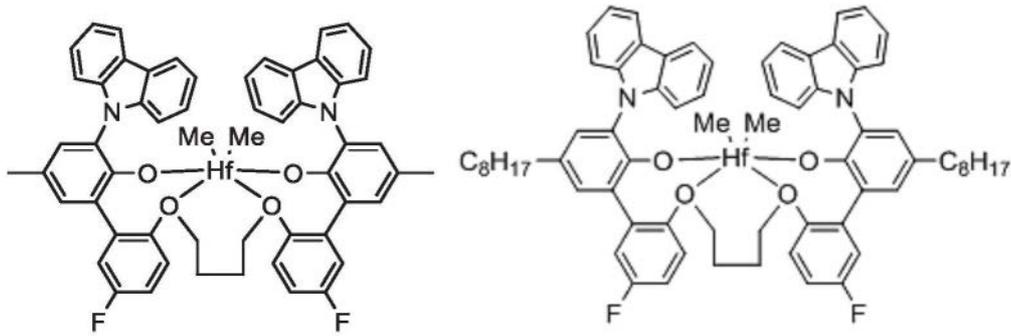
[0823]  $Ar^4$ 在每次出现时独立地是3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基,或蒽-5-基,

[0824]  $R^{21}$ 在每次出现时独立地是氢、卤基、具有至多50个不计氢的原子的烃基、三烷基硅烷基、三烷基硅烷基烃基、烷氧基或氨基;

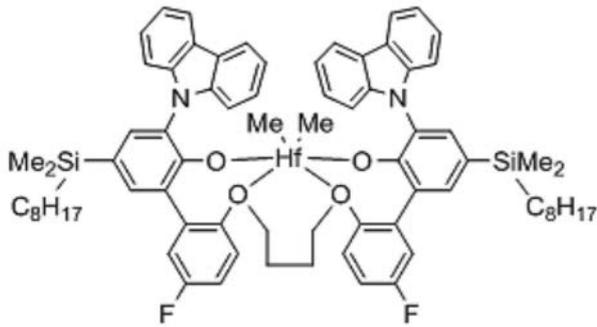
[0825]  $T^4$ 为丙-1,3-二基或双(亚甲基)环己-1,2-二基;并且

[0826]  $R^D$ 在每次出现时独立地是卤基或具有至多20个不计氢的原子的烃基或三烷基硅烷基,或者2个 $R^D$ 基团一起成为具有至多40个不计氢的原子的亚烃基、烃二基或烃基硅烷二基。

[0827] 6. 前述实施例中任一实施例的组合物,其中第一烯烃聚合前催化剂(A)选自由以下组成的组:



[0828]



[0829] 7. 前述实施例中任一实施例的组合物, 其中第二烯烃聚合前催化剂(B) 具有以下结构:



[0830]

[0831] 8. 前述实施例中任一实施例的组合物, 其中链穿梭剂是含有至少一个具有1至12个碳的烷基取代基的铝、锌或镓化合物。

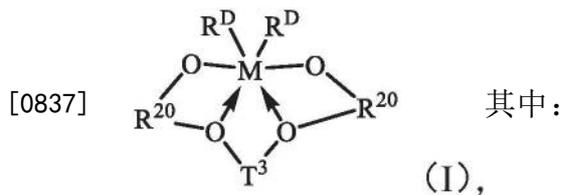
[0832] 9. 一种烯烃聚合催化剂体系, 其包含:

[0833] (A) 第一烯烃聚合前催化剂,

[0834] (B) 第二烯烃聚合前催化剂, 和

[0835] (C) 链穿梭剂,

[0836] 其中第一烯烃聚合前催化剂(A) 包含式(I)的金属-配体络合物:



[0838] M是锆或铪;

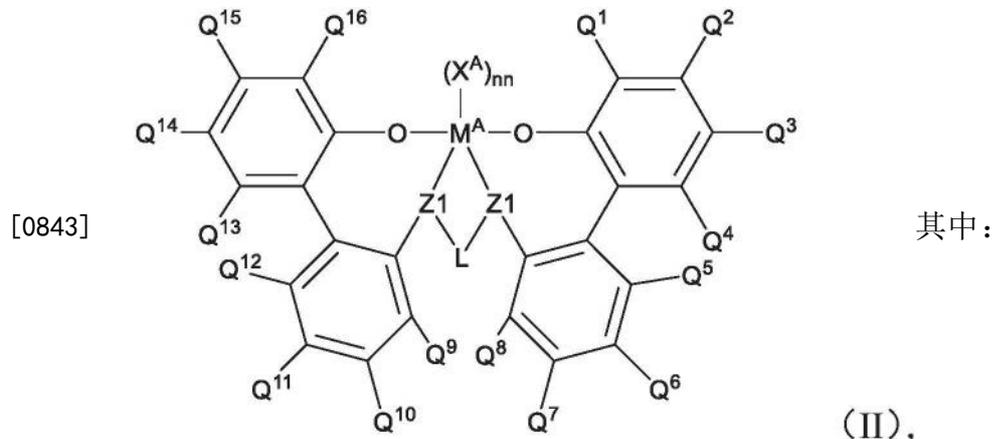
[0839] R<sup>20</sup>在每次出现时独立地是含有5至20个不计氢的原子的二价芳香族或惰性取代的

芳香族基团；

[0840]  $T^3$ 是具有3至20个不计氢的原子的二价烃或硅烷基团，或其惰性取代衍生物；

[0841]  $R^D$ 在每次出现时独立地是具有1至20个不计氢的原子的单价配体基团，或者两个 $R^D$ 基团一起成为具有1至20个不计氢的原子的二价配体基团；并且

[0842] 其中第二烯烃聚合前催化剂(B)包含式(II)的金属-配体络合物：



[0844]  $M^A$ 是钛、锆或钪，其各自独立地呈+2、+3或+4的形式氧化态；并且

[0845]  $nn$ 是0至3的整数，并且其中当 $nn$ 是0时， $X^A$ 不存在；并且

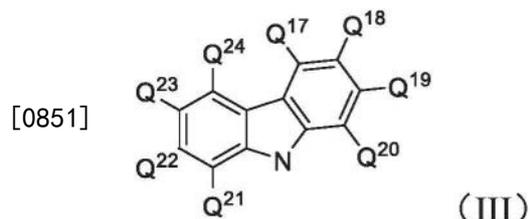
[0846] 每个 $X^A$ 独立地是中性、单阴离子或双阴离子的单齿配体；或两个 $X^A$ 连在一起形成中性、单阴离子或双阴离子的双齿配体；并且

[0847]  $X^A$ 和 $nn$ 以使得式(II)的金属-配体络合物总体上呈中性的方式选择；并且

[0848] 每个 $Z1$ 独立地是O、S、N( $C_1-C_{40}$ ) 烃基或P( $C_1-C_{40}$ ) 烃基；并且

[0849]  $L$ 是( $C_3-C_{40}$ ) 亚烃基或( $C_3-C_{40}$ ) 亚杂烃基，其中( $C_3-C_{40}$ ) 亚烃基具有包含3碳原子至10碳原子连接主链的部分，所述连接主链连接式(II)中的 $Z1$ 原子( $L$ 与其键结)，并且( $C_3-C_{40}$ ) 亚杂烃基具有包含3原子至10原子连接主链的部分，所述连接主链连接式(II)中的 $Z1$ 原子，其中( $C_3-C_{40}$ ) 亚杂烃基的3原子至10原子连接主链的3至10个原子中的每一个独立地是碳原子或杂原子，其中每个杂原子独立地是O、S、S(O)、S(O)<sub>2</sub>、Si( $R^{C1}$ )<sub>2</sub>、Ge( $R^{C1}$ )<sub>2</sub>、P( $R^P$ ) 或N( $R^N$ )，其中独立地，每个 $R^{C1}$ 是( $C_1-C_{30}$ ) 烃基，每个 $R^P$ 是( $C_1-C_{30}$ ) 烃基；并且每个 $R^N$ 是( $C_1-C_{30}$ ) 烃基或不存在；并且

[0850]  $Q^1$ 、 $Q^{16}$ 或两者均包含式(III)，并且优选地， $Q^1$ 与 $Q^{16}$ 是相同的；并且



[0852]  $Q^{1-24}$ 选自自由以下各者组成的组： $(C_1-C_{40})$  烃基、( $C_1-C_{40}$ ) 杂烃基、Si( $R^{C1}$ )<sub>3</sub>、Ge( $R^{C1}$ )<sub>3</sub>、P( $R^P$ )<sub>2</sub>、N( $R^N$ )<sub>2</sub>、OR<sup>C1</sup>、SR<sup>C1</sup>、NO<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、R<sup>C1</sup>S(O)-、R<sup>C1</sup>S(O)<sub>2</sub>-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>C=N-、R<sup>C1</sup>C(O)O-、R<sup>C1</sup>OC(O)-、R<sup>C1</sup>C(O)N(R)-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-、卤素原子、氢原子，和其组合；

[0853] 若 $Q^{22}$ 是H，则 $Q^{19}$ 是( $C_1-C_{40}$ ) 烃基、( $C_1-C_{40}$ ) 杂烃基、Si( $R^{C1}$ )<sub>3</sub>、Ge( $R^{C1}$ )<sub>3</sub>、P( $R^P$ )<sub>2</sub>、N(RN)<sub>2</sub>、OR<sup>C1</sup>、SR<sup>C1</sup>、NO<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、R<sup>C1</sup>S(O)-、R<sup>C1</sup>S(O)<sub>2</sub>-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>C=N-、R<sup>C1</sup>C(O)O-、R<sup>C1</sup>OC(O)-、R<sup>C1</sup>C

(O)N(R)-、 $(R^{C1})_2NC(O)$ -或卤素原子;且/或

[0854] 若 $Q^{19}$ 是H,则 $Q^{22}$ 是 $(C_1-C_{40})$ 烃基、 $(C_1-C_{40})$ 杂烃基、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)$ -、 $R^{C1}S(O)_2$ -、 $(R^{C1})_2C=N$ -、 $R^{C1}C(O)O$ -、 $R^{C1}OC(O)$ -、 $R^{C1}C(O)N(R)$ -、 $(R^{C1})_2NC(O)$ -或卤素原子;且/或

[0855] 优选地, $Q^{22}$ 与 $Q^{19}$ 均是 $(C_1-C_{40})$ 烃基、 $(C_1-C_{40})$ 杂烃基、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)$ -、 $R^{C1}S(O)_2$ -、 $(R^{C1})_2C=N$ -、 $R^{C1}C(O)O$ -、 $R^{C1}OC(O)$ -、 $R^{C1}C(O)N(R)$ -、 $(R^{C1})_2NC(O)$ -或卤素原子;且/或

[0856] 若 $Q^8$ 是H,则 $Q^9$ 是 $(C_1-C_{40})$ 烃基、 $(C_1-C_{40})$ 杂烃基、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)$ -、 $R^{C1}S(O)_2$ -、 $(R^{C1})_2C=N$ -、 $R^{C1}C(O)O$ -、 $R^{C1}OC(O)$ -、 $R^{C1}C(O)N(R)$ -、 $(R^{C1})_2NC(O)$ -或卤素原子;且/或

[0857] 若 $Q^9$ 是氢,则 $Q^8$ 是 $(C_1-C_{40})$ 烃基、 $(C_1-C_{40})$ 杂烃基、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)$ -、 $R^{C1}S(O)_2$ -、 $(R^{C1})_2C=N$ -、 $R^{C1}C(O)O$ -、 $R^{C1}OC(O)$ -、 $R^{C1}C(O)N(R)$ -、 $(R^{C1})_2NC(O)$ -或卤素原子;且/或

[0858] 优选地, $Q^8$ 与 $Q^9$ 均是 $(C_1-C_{40})$ 烃基、 $(C_1-C_{40})$ 杂烃基、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)$ -、 $R^{C1}S(O)_2$ -、 $(R^{C1})_2C=N$ -、 $R^{C1}C(O)O$ -、 $R^{C1}OC(O)$ -、 $R^{C1}C(O)N(R)$ -、 $(R^{C1})_2NC(O)$ -或卤素原子;并且

[0859] 任选地,两个或更多个Q基团(例如 $Q^{9-15}$ 、 $Q^{9-13}$ 、 $Q^{9-12}$ 、 $Q^{2-8}$ 、 $Q^{4-8}$ 、 $Q^{5-8}$ )能够组合在一起形成环结构,此类环结构在环中具有除任何氢原子外的3至50个原子;

[0860] 芳基、杂芳基、烃基、杂烃基、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $R^{C1}S(O)$ -、 $R^{C1}S(O)_2$ -、 $(R^{C1})_2C=N$ -、 $R^{C1}C(O)O$ -、 $R^{C1}OC(O)$ -、 $R^{C1}C(O)N(R)$ -、 $(R^{C1})_2NC(O)$ -、亚烷基及杂亚烷基中的每一个独立地是未经取代的或经一个或多个 $R^S$ 取代基取代;

[0861] 每个 $R^S$ 独立地是卤素原子、多氟取代、全氟取代、未取代的 $(C_1-C_{18})$ 烷基、 $F_3C$ -、 $FCH_2O$ -、 $F_2HCO$ -、 $F_3CO$ -、 $R_3Si$ -、 $R_3Ge$ -、 $RO$ -、 $RS$ -、 $RS(O)$ -、 $RS(O)_2$ -、 $R_2P$ -、 $R_2N$ -、 $R_2C=N$ -、 $NC$ -、 $RC(O)O$ -、 $ROC(O)$ -、 $RC(O)N(R)$ -或 $R_2NC(O)$ -,或两个 $R^S$ 连在一起形成未取代的 $(C_1-C_{18})$ 亚烷基,其中每个R独立地是未取代的 $(C_1-C_{18})$ 烷基;

[0862] 任选地,两个或更多个Q基团(例如 $Q^{17-24}$ 、 $Q^{17-20}$ 、 $Q^{20-24}$ )能够组合在一起形成环结构,此类环结构在环中具有除任何氢原子外的3至50个原子;

[0863] 芳基、杂芳基、烃基、杂烃基、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^P)_2$ 、 $N(R^N)_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $R^{C1}S(O)$ -、 $R^{C1}S(O)_2$ -、 $(R^{C1})_2C=N$ -、 $R^{C1}C(O)O$ -、 $R^{C1}OC(O)$ -、 $R^{C1}C(O)N(R)$ -、 $(R^{C1})_2NC(O)$ -、亚烷基和杂亚烷基中的每一个独立地是未经取代的或经一个或多个 $R^S$ 取代基取代;并且

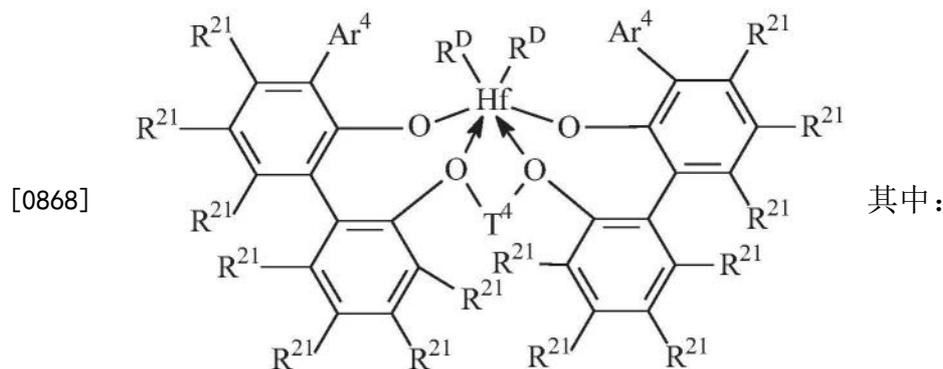
[0864] 每个 $R^S$ 独立地是卤素原子、多氟取代、全氟取代、未取代的 $(C_1-C_{18})$ 烷基、 $F_3C$ -、 $FCH_2O$ -、 $F_2HCO$ -、 $F_3CO$ -、 $R_3Si$ -、 $R_3Ge$ -、 $RO$ -、 $RS$ -、 $RS(O)$ -、 $RS(O)_2$ -、 $R_2P$ -、 $R_2N$ -、 $R_2C=N$ -、 $NC$ -、 $RC(O)O$ -、 $ROC(O)$ -、 $RC(O)N(R)$ -或 $R_2NC(O)$ -,或两个 $R^S$ 连在一起形成未取代的 $(C_1-C_{18})$ 亚烷基,其中每个R独立地是未取代的 $(C_1-C_{18})$ 烷基。

[0865] 10. 实施例9的催化剂体系,进一步包含(D)活化剂。

[0866] 11. 实施例9或10的催化剂体系,其中第一烯烃聚合前催化剂(A)和第二烯烃聚合前催化剂(B)具有相应的反应比 $r_{1A}$ 和 $r_{1B}$ ,使得聚合条件下的所述比率( $r_{1A}/r_{1B}$ )是0.5或更小。

[0867] 12. 实施例9-11中任一实施例的催化剂体系,其中第一烯烃聚合前催化剂(A)包含

具有以下结构的金属-配体络合物；



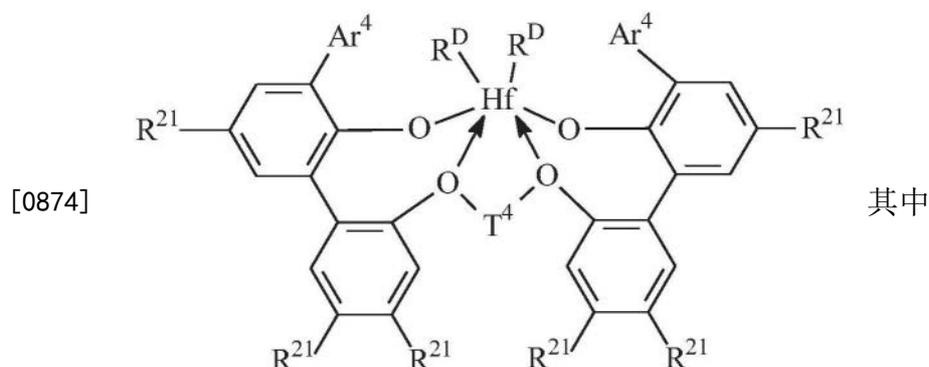
[0869]  $Ar^4$ 在每次出现时独立地是 $C_{6-20}$ 芳基或其惰性取代的衍生物，尤其是3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基、萘基、蒽-5-基、1,2,3,4,6,7,8,9-八氢蒽-5-基；

[0870]  $T^4$ 在每次出现时独立地是经1至5个各自具有至多20个碳的烷基、芳基或芳烷基取代基取代的丙烯-1,3-二基、双(亚烷基)环己-1,2-二基，或其惰性取代衍生物；

[0871]  $R^{21}$ 在每次出现时独立地是氢、卤基、具有至多50个不计氢的原子的烃基、三烷基硅烷基、三烷基硅烷基烃基、烷氧基或氨基；并且

[0872]  $R^D$ 在每次出现时独立地是卤基或具有至多20个不计氢的原子的烃基或三烷基硅烷基，或者2个 $R^D$ 基团一起成为具有至多40个不计氢的原子的二价亚烃基、烃二基或三烷基硅烷基。

[0873] 13. 实施例9-12中任一实施例的催化剂体系，其中第一烯烃聚合前催化剂(A)是具有以下结构的金属-配体络合物：



[0875]  $Ar^4$ 在每次出现时独立地是3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基，或蒽-5-基，

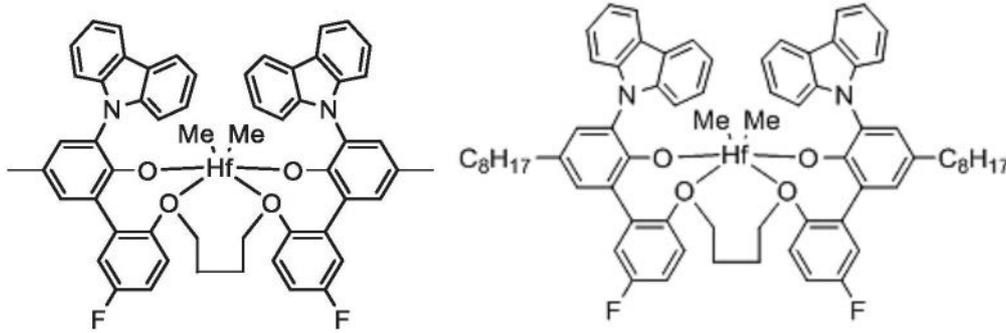
[0876]  $R^{21}$ 在每次出现时独立地是氢、卤基、具有至多50个不计氢的原子的烃基、三烷基硅烷基、三烷基硅烷基烃基、烷氧基或氨基；

[0877]  $T^4$ 是丙-1,3-二基或双(亚甲基)环己-1,2-二基；并且

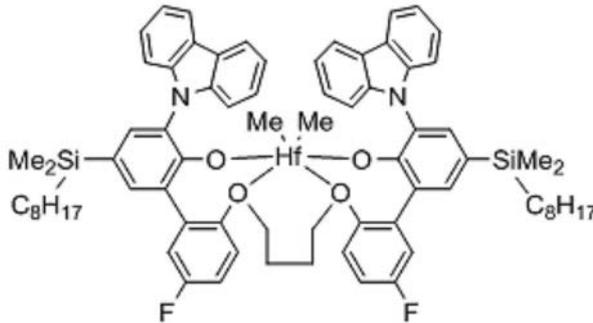
[0878]  $R^D$ 在每次出现时独立地是卤基或具有至多20个不计氢的原子的烃基或三烷基硅烷基，或者2个 $R^D$ 基团一起成为具有至多40个不计氢的原子的亚烃基、烃二基或烃基硅烷二基。

[0879] 14. 实施例9-13中任一实施例的催化剂体系，其中第一烯烃聚合前催化剂(A)选自

由以下各者组成的组：



[0880]



[0881] 15. 实施例9-14中任一实施例的催化剂体系,其中第二烯烃聚合前催化剂(B)具有以下结构:



[0882]

[0883] 16. 实施例9-15中任一实施例的催化剂体系,其中链穿梭剂是含有至少一个具有1至12个碳的烷基取代基的铝、锌或镓化合物。

[0884] 17. 一种制备多嵌段共聚物的方法,其包含使一种或多种可加成聚合的单体与根据实施例1-8中任一实施例的组合物或实施例9-16的烯烃聚合催化剂体系在加成聚合条件下接触。

[0885] 18. 一种制备多嵌段共聚物的方法,其包含使乙烯和至少一种除乙烯以外的可共聚的共聚单体与根据实施例1-8中任一实施例的组合物或实施例9-16的烯烃聚合催化剂体系在加成聚合条件下接触。

[0886] 19. 一种制备多嵌段共聚物的方法,其包含使乙烯和C3-8 $\alpha$ -烯烃与根据实施例1-8中任一实施例的组合物或实施例9-16的烯烃聚合催化剂体系在加成聚合条件下接触。

[0887] 20. 根据实施例17-19中任一实施例的方法,其中所述方法是连续溶液法。

[0888] 21. 实施例20的方法,其中所述方法在等于或高于150℃的温度下进行。

[0889] 22.一种多嵌段共聚物,其通过根据实施例17-21中任一实施例的方法制备。

[0890] 23.实施例22的多嵌段共聚物,其中所述多嵌段共聚物包含一种或多种可加成聚合单体的聚合形式,所述共聚物中含有在共聚单体含量、结晶度、立体异构性、均质性、密度、熔点或玻璃化转变温度方面不同的两种或更多种链段或嵌段,优选所述共聚物具有小于3.0、更优选小于2.8的分子量分布 $M_w/M_n$ 。

[0891] 24.实施例22的多嵌段共聚物,其中所述多嵌段共聚物包含乙烯和一种或多种可共聚的共聚单体的聚合形式,所述共聚物中含有在共聚单体含量、结晶度、立体异构性、均质性、密度、熔点或玻璃化转变温度方面不同的两种或更多种链段或嵌段,优选所述共聚物具有小于3.0、更优选小于2.8的分子量分布 $M_w/M_n$ 。

[0892] 25.一种根据实施例22的多嵌段共聚物的官能化衍生物。

[0893] 26.实施例22的包含相同物的多嵌段共聚物,其所呈形式为膜、多层膜中的至少一层、层合制品中的至少一层、泡沫制品、纤维、非编织纤维、注射成型制品、吹塑制品、旋转成型制品,或粘合剂。

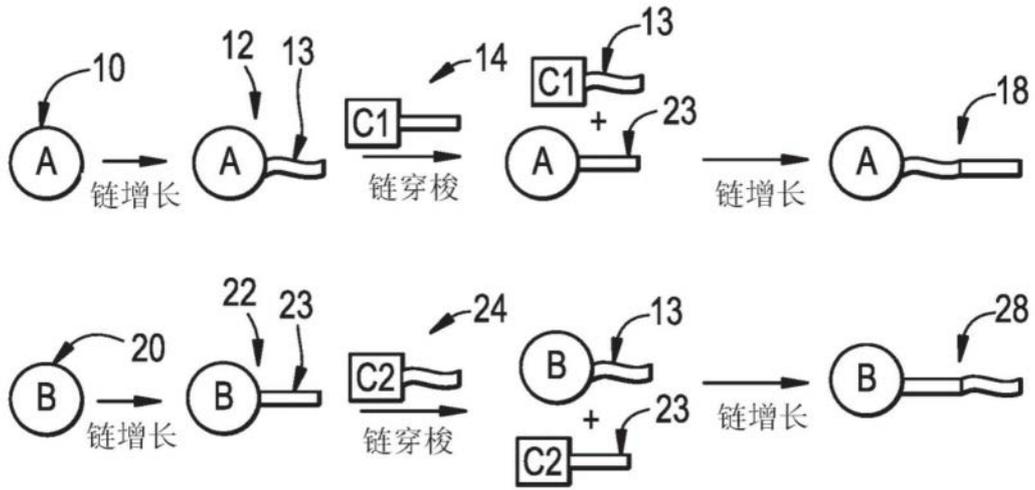


图1

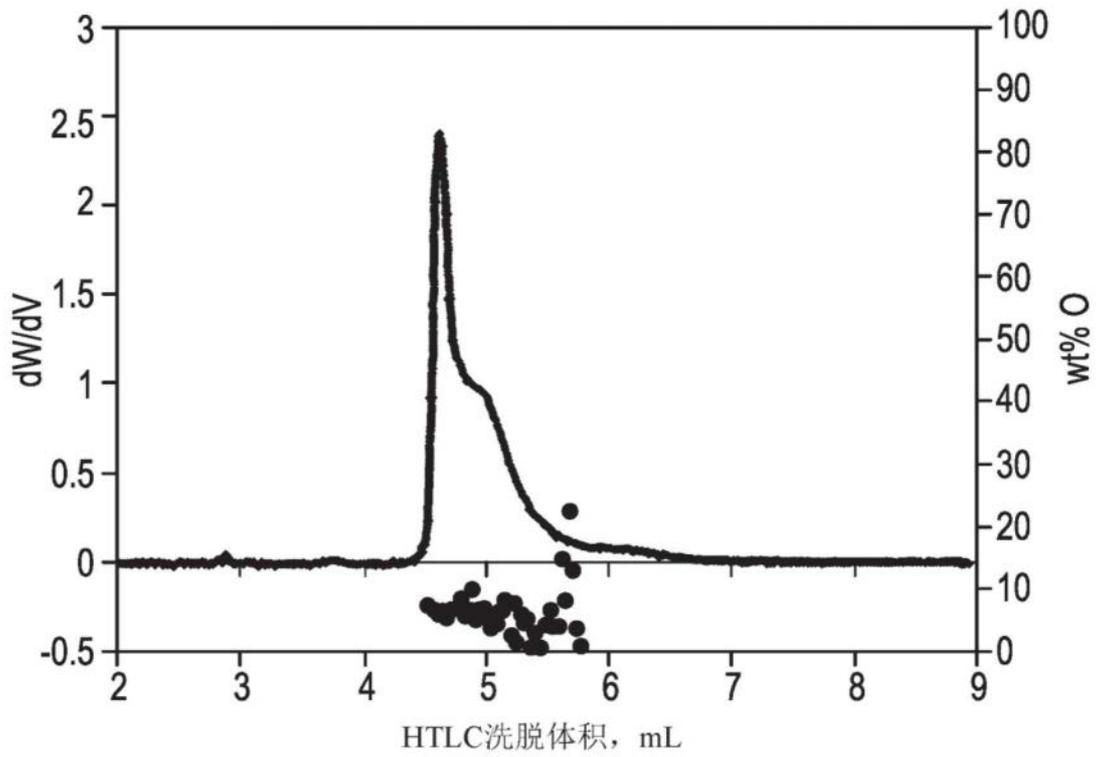


图2A

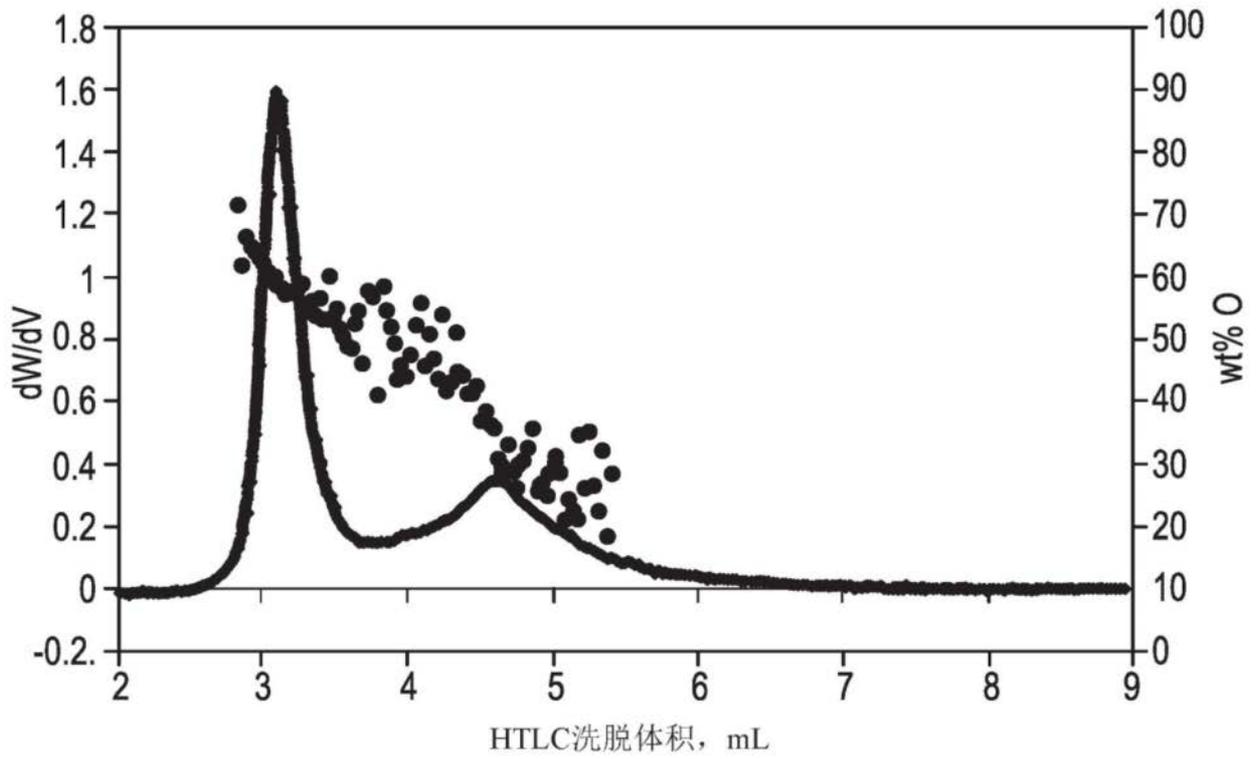


图2B

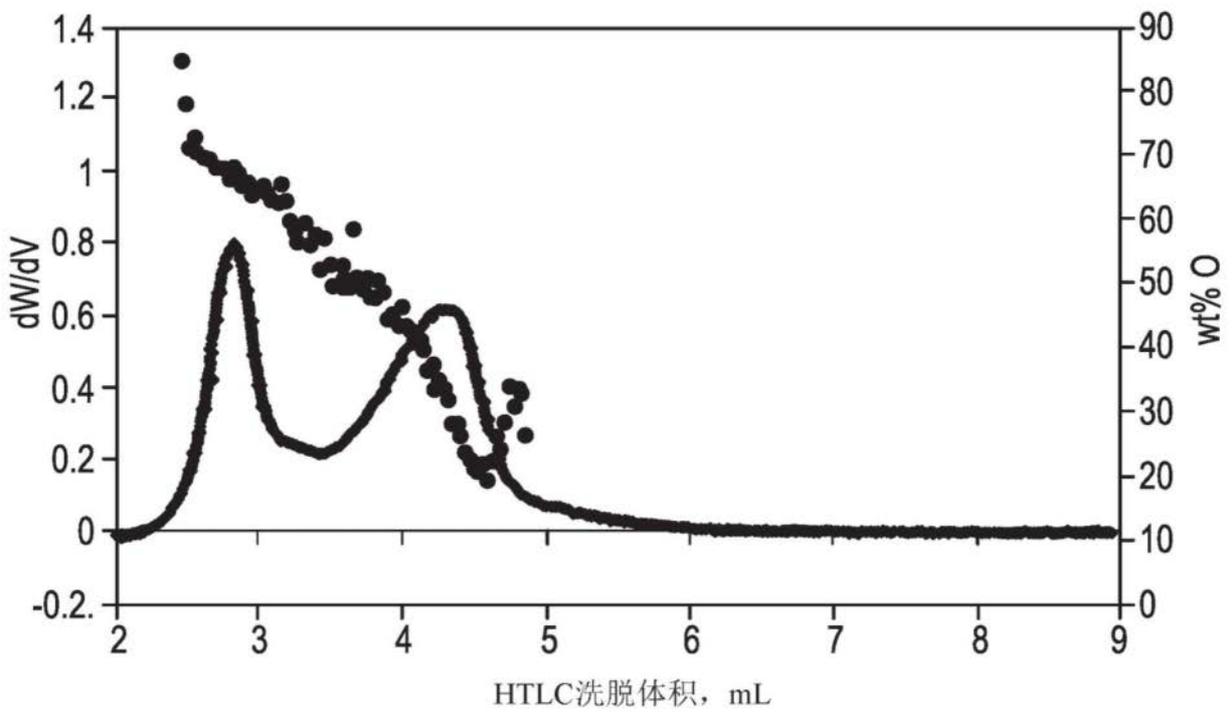


图2C

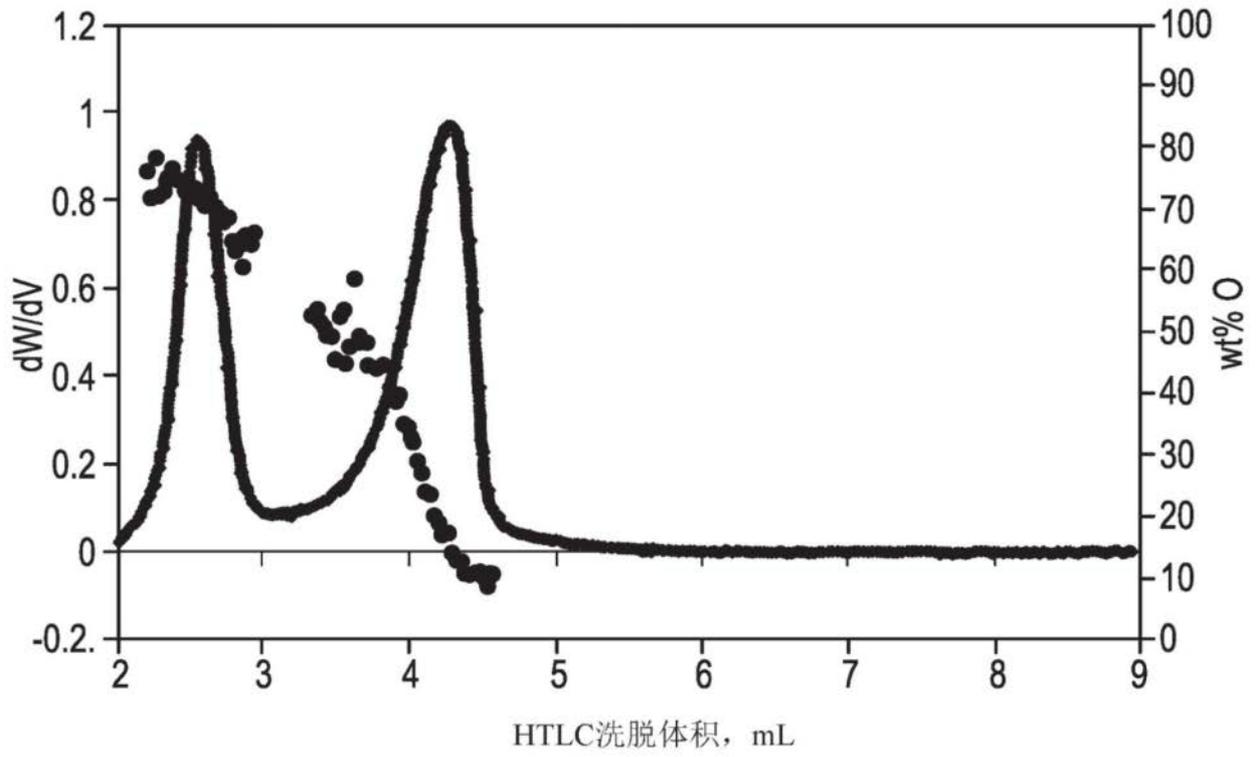


图2D

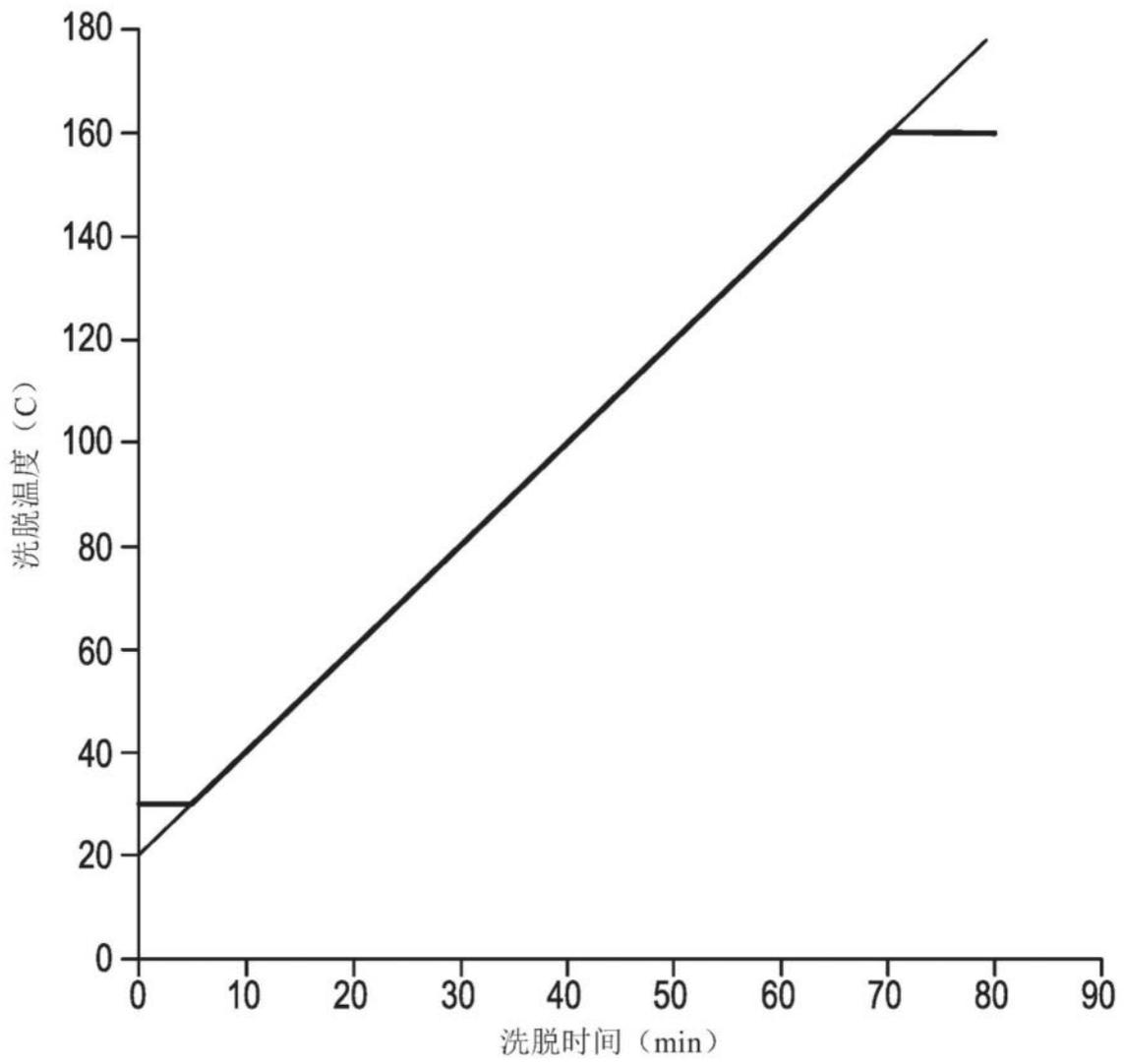


图3

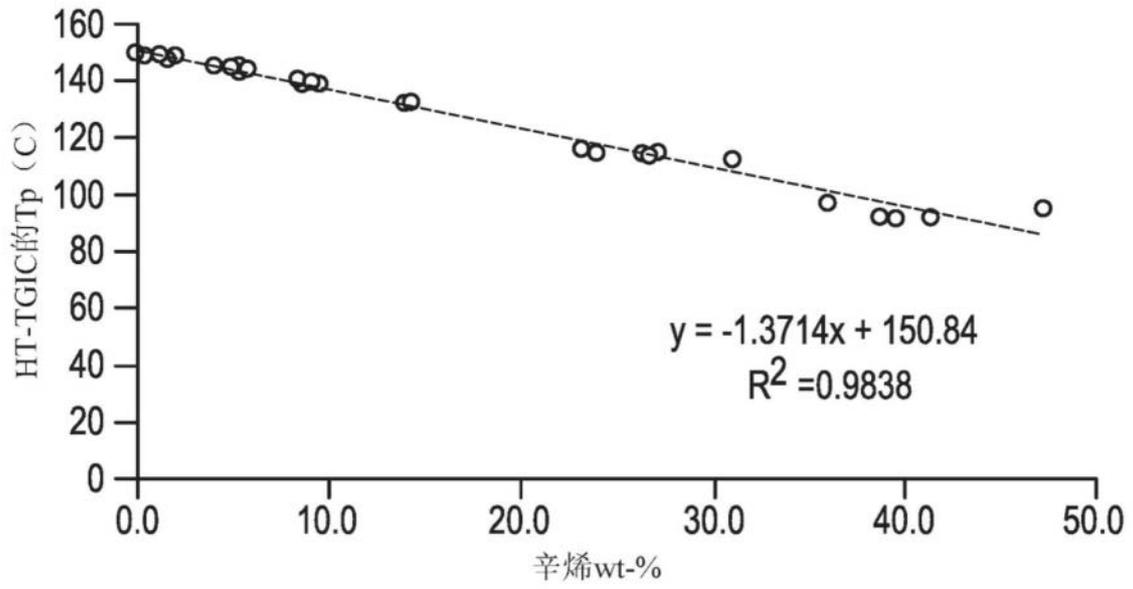


图4