



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 107207660 B

(45)授权公告日 2020.02.14

(21)申请号 201580075828.6

L·甲辛斯卡-沃尔克

(22)申请日 2015.12.23

M·A·祖德维尔德

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107207660 A

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

(43)申请公布日 2017.09.26

代理人 赵方鲜

(30)优先权数据

14200125.4 2014.12.23 EP

(51)Int.Cl.

C08F 210/16(2006.01)

C08F 210/14(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.08.10

C08F 2/38(2006.01)

C08F 4/6592(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/081203 2015.12.23

(56)对比文件

JP 2003246820 A, 2003.09.05,

JP 2005320420 A, 2005.11.17,

JP 2009509002 A, 2009.03.05,

US 2008311812 A1, 2008.12.18,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/102690 EN 2016.06.30

(73)专利权人 SABIC环球技术有限责任公司

地址 荷兰贝亨奥普佐姆

审查员 许喆

(72)发明人 D·达查特奥 M·鲍雅伊

权利要求书2页 说明书26页

(54)发明名称

用于制备支化的聚烯烃的方法

(57)摘要

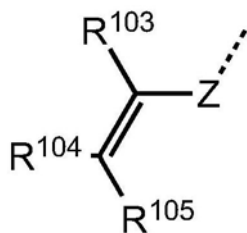
本发明涉及经由烯烃单体与包含主族金属烷基链转移剂的烯烃单体聚合制备支化的聚烯烃的方法。本发明另外涉及通过所述方法获得的聚烯烃。

1. 用于制备支化的聚烯烃的方法,所述方法包括以下步骤:

A) 聚合步骤,包括使用催化剂体系使至少一种第一类型的烯烃单体与至少一种第二类型的根据式1a: $R^{100}_{(n-2)}R^{101}M^{n+}R^{102}$ 的包含烃基主族金属链转移剂官能团的烯烃单体共聚,以获得具有一个或多个主族金属末端官能化的分支的聚烯烃;其中所述催化剂体系包括:

- i) 包括来自IUPAC元素周期表第3-10族的金属的金属催化剂或催化剂前体,和
- ii) 任选的助催化剂;
- iii) 另外的链转移和/或链穿梭剂,其包括烃基主族金属或主族金属氢化物;

其中M为主族金属;n为M的氧化态;式1a的 R^{100} 、 R^{101} 和 R^{102} 各自独立地选自氢负离子、C1-C18烷基或烷基Q,前提是 R^{100} 、 R^{101} 和 R^{102} 的至少一个为烷基Q,其中烷基Q为根据式1b:



(式 1b)

其中Z键合至M和Z为C1-C18烷基; R^{105} 任选地与Z形成环状基团;其中 R^{103} 和 R^{104} 和 R^{105} 各自独立地选自氢或烷基;

B) 使在步骤A)中获得的所述烃基主族金属官能化的支化增长的产物与猝灭剂接触,以获得支化的聚烯烃。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤B)中的猝灭剂为质子性反应物。

3. 根据前述权利要求1或2所述的方法,其中 R^{100} 、 R^{101} 和 R^{102} 为烷基Q,或其中 R^{100} 为C2-C4烷基并且 R^{101} 和 R^{102} 为烷基Q,或其中 R^{100} 和 R^{101} 为C2-C4烷基并且 R^{102} 为烷基Q。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述C2-C4烷基为支化的或未支化的C4烷基。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述C2-C4烷基为异丁基。

6. 根据前述权利要求1或2所述的方法,其中根据式I的烷基Q为直链 α -烯基基团或环状不饱和烷基。

7. 根据权利要求3所述的方法,其中根据式I的烷基Q为辛-7-烯-1-基或5-亚烷基双环[2.2.1]庚-2-烯。

8. 根据前述权利要求1或2所述的方法,其中至少一种第二类型的包含烃基主族金属链转移剂官能团的烯烃单体选自双(异丁基)(5-乙烯-基-2-降冰片烯)铝、二(异丁基)(7-辛烯-1-基)铝、二(异丁基)(5-己烯-1-基)铝、二(异丁基)(3-丁烯-1-基)铝、三(5-乙烯-基-2-降冰片烯)铝、三(7-辛烯-1-基)铝、三(5-己烯-1-基)铝或三(3-丁烯-1-基)铝、乙基(5-乙烯-基-2-降冰片烯)锌、乙基(7-辛烯-1-基)锌、乙基(5-己烯-1-基)锌、乙基(3-丁烯-1-基)锌、双(5-乙烯-基-2-降冰片烯)锌、双(7-辛烯-1-基)锌、双(5-己烯-1-基)锌和双(3-丁烯-1-基)锌。

9. 根据前述权利要求1或2所述的方法,其中所述助催化剂选自MAO、DMAO、MMAO、SMAO、氟化芳基硼烷和氟化芳基硼烷硼酸盐。

10. 根据前述权利要求1或2所述的方法,其中步骤A)中使用的金属催化剂包含选自以

下的金属:Ti、Zr、Hf、V、Cr、Fe、Co、Ni和Pd。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述金属催化剂为茂金属或后茂金属。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述催化剂为C_s-、C₁-或C₂-对称性锆茂金属。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述催化剂为茚基取代的二卤化锆。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述催化剂为桥联双茚基二卤化锆。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述催化剂为外消旋-二甲基硅基双茚基二氯化锆(外消旋-Me₂Si (Ind)₂ZrCl₂)或外消旋-二甲基硅基双(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆(外消旋-Me₂Si (2-Me-4Ph-Ind)₂ZrCl₂)。

16. 根据前述权利要求1或2所述的方法,其中另外的链转移剂和/或链穿梭剂选自烷基铝、烷基镁、烷基锌、烷基镓、烷基硼、烷基钙、氢化铝、氢化镁、氢化锌、氢化镓、氢化硼、氢化钙及其组合。

17. 根据前述权利要求1或2所述的方法,其中步骤A)中使用的至少一种第一类型的烯烃单体选自乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯、1-十三烯、1-十四烯、1-十五烯、1-十六烯、1-十七烯、1-十八烯、1-环戊烯、环戊烯、环己烯、降冰片烯、亚乙基-降冰片烯、亚乙烯基-降冰片烯及其组合。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中至少一种第二类型的包含烷基主族金属链转移剂官能团的烯烃单体选自双(异丁基)(5-乙基-基-2-降冰片烯)铝、二(异丁基)(7-辛烯-1-基)铝、二(异丁基)(5-己烯-1-基)铝、二(异丁基)(3-丁烯-1-基)铝、三(5-乙基-基-2-降冰片烯)铝、三(7-辛烯-1-基)铝、三(5-己烯-1-基)铝或三(3-丁烯-1-基)铝、乙基(5-乙基-基-2-降冰片烯)锌、乙基(7-辛烯-1-基)锌、乙基(5-己烯-1-基)锌、乙基(3-丁烯-1-基)锌、双(5-乙基-基-2-降冰片烯)锌、双(7-辛烯-1-基)锌、双(5-己烯-1-基)锌和双(3-丁烯-1-基)锌。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中所述助催化剂选自MAO、DMAO、MMAO、SMAO、氟化芳基硼烷和氟化芳基硼烷硼酸盐;其中步骤A)中使用的金属催化剂包含Ti、Zr或Hf;和其中另外的链转移剂和/或链穿梭剂选自烷基铝、烷基镁、烷基锌、烷基镓、烷基硼、烷基钙、氢化铝、氢化镁、氢化锌、氢化镓、氢化硼、氢化钙及其组合。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中所获得的支化聚烯烃具有500与1,000,000g/mol之间的数均分子量(M_n)并且具有1.1与5.0之间的多分散性指数($Đ = M_w/M_n$)。

21. 根据权利要求14所述的方法,其中所获得的支化聚烯烃具有500与1,000,000g/mol之间的数均分子量(M_n)并且具有1.1与5.0之间的多分散性指数($Đ = M_w/M_n$)。

22. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所获得的支化聚烯烃具有500与1,000,000g/mol之间的数均分子量(M_n)并且具有1.1与5.0之间的多分散性指数($Đ = M_w/M_n$)。

用于制备支化的聚烯烃的方法

[0001] 本发明涉及经由烯烃单体与包含烃基主族金属(优选铝)链转移剂的 α -烯烃聚合制备支化的聚烯烃的方法。本发明另外涉及用于制备具有末端官能化的分支的支化的聚烯烃的方法。本发明另外涉及通过所述方法获得的支化的聚烯烃。

背景技术

[0002] 本发明涉及制备支化的聚烯烃、中间产物以及获得这些产物的方法。

[0003] 使用标准程序采用齐格勒纳塔催化剂或茂金属催化剂制备的商业上可得的聚乙烯和聚丙烯具有主要线型的分子结构。尽管线型聚烯烃具有许多期望的物理性质,但是它们显示出各种各样的熔体加工缺点,特别是茂金属制备的那些具有窄的分子量分布,其典型地具有低的熔体强度。低熔体强度成为问题,因为其在熔体热成型中导致局部变薄,在大部件吹塑成型方面相对弱并且在层合体的共挤出方面流动性不稳定。

[0004] 克服线型聚烯烃的缺点的一个途径是借助于支化,也就是提供从聚烯烃骨架延伸的聚合物侧链。

[0005] 在现有技术中,已开发了不同的途径来制备支化的聚烯烃,包括基于链转移剂概念的方法。

[0006] 尽管它们无处不在地存在于我们的社会中,但是聚烯烃如聚乙烯和聚丙烯由于它们固有的非极性特性而并不适合于若干应用。该非极性特性是可能限制它们的效力的差的粘附性、可印刷性和相容性的原因。因此,进一步期望的是制备具有末端官能化的分支(例如具有极性端基)的支化的聚烯烃,从而使得所述支化的聚烯烃还显示出良好的粘附性和可印刷性。

[0007] 本发明涉及用于制备支化的聚烯烃的方法和具有官能化的分支的支化的聚烯烃。

[0008] 这些目的的一个或多个通过根据本发明的方法获得。

[0009] 本发明的目的在于提供用于制备经主族金属,优选铝官能化的烃基链增长产物的方法。

[0010] 本发明的目的在于提供用于制备支化的聚烯烃的方法。

[0011] 本发明的目的在于提供用于制备具有末端官能化的分支的支化的聚烯烃的方法。

[0012] 本发明的目的另外在于提供支化的聚烯烃。

[0013] 本发明的目的另外在于提供具有末端官能化的分支的支化的聚烯烃。

[0014] 这些目的的一个或多个通过根据本发明的催化剂体系获得。

发明内容

[0015] 本发明涉及使用链转移以制备经主族金属,优选铝封端的烃基链增长产物和随后的猝灭反应以提供支化的聚烯烃的新颖和创造性的方法。本发明涉及新颖和创造性二者的方法并且涉及因此获得的产物。

[0016] 在第一方面,本发明涉及用于制备支化的聚烯烃的方法,包括以下步骤:

[0017] A) 聚合步骤,包括使用催化剂体系使至少一种第一类型的烯烃单体与至少一种第

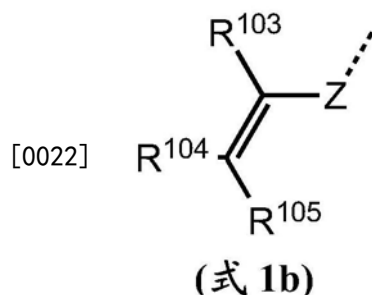
二类型的根据式1a: $R^{100}_{(n-2)}R^{101}M^{n+}R^{102}$ 的包含烃基主族金属链转移剂官能团的烯烃单体共聚, 以获得具有一个或多个主族金属末端官能化的分支的聚烯烃; 其中所述催化剂体系包括:

[0018] i) 包括来自IUPAC元素周期表第3-10族的金属的金属催化剂或催化剂前体, 和

[0019] ii) 任选的助催化剂;

[0020] iii) 任选的另外的链转移和/或链穿梭剂;

[0021] 其中M为主族金属; n为M的氧化态; 式1a的 R^{100} 、 R^{101} 和 R^{102} 各自独立地选自氢负离子、C1-C18烷基或烷基Q, 前提是 R^{100} 、 R^{101} 和 R^{102} 的至少一个为烷基Q, 其中烷基Q为根据式1b:



[0023] 其中Z键合至M和Z为C1-C18烷基; R^{105} 任选地与Z形成环状基团; 其中 R^{103} 和 R^{104} 和 R^{105} 各自独立地选自氢或烷基;

[0024] B) 使在步骤A) 中获得的所述烷基主族金属官能化的支化增长的产物与猝灭剂接触, 以获得支化的聚烯烃。

[0025] 链转移剂官能团也可以为链穿梭剂官能团。

[0026] 在一个实施方案中, 其中步骤B) 中所使用的猝灭剂为导致水解和形成支化的聚烯烃的质子性反应物。

[0027] 在一个实施方案中, R^{100} 、 R^{101} 和 R^{102} 为烷基Q, 或其中 R^{100} 为C2-C4烷基并且 R^{101} 和 R^{102} 为烷基Q, 或其中 R^{100} 和 R^{101} 为C2-C4烷基并且 R^{102} 为烷基Q, 优选 R^{100} 和 R^{101} 为C2-C4烷基并且 R^{102} 为烷基Q, 优选所述C2-C4烷基为支化的或未支化的C4烷基, 优选支化的, 优选异丁基。

[0028] 在一个实施方案中, 根据式1b的烷基Q为直链 α -烯基或环状不饱和烷基, 优选辛-7-烯-1-基、5-亚烷基双环[2.2.1]庚-2-烯或5-亚烷基-2-降冰片烯。

[0029] 在一个实施方案中, 包含烷基主族金属链转移剂的烯烃单体可以选自双(异丁基)(5-乙烯-基-2-降冰片烯)铝、二(异丁基)(7-辛烯-1-基)铝、二(异丁基)(5-己烯-1-基)铝、二(异丁基)(3-丁烯-1-基)铝、三(5-乙烯-基-2-降冰片烯)铝、三(7-辛烯-1-基)铝、三(5-己烯-1-基)铝、或三(3-丁烯-1-基)铝、乙基(5-乙烯-基-2-降冰片烯)锌、乙基(7-辛烯-1-基)锌、乙基(5-己烯-1-基)锌、乙基(3-丁烯-1-基)锌、双(5-乙烯-基-2-降冰片烯)锌、双(7-辛烯-1-基)锌、双(5-己烯-1-基)锌、或双(3-丁烯-1-基)锌。环状不饱和烷基可以由此例如导致高反应性。

[0030] 在一个实施方案中, 助催化剂选自MAO、DMAO、MMAO、SMAO和氟化芳基硼烷或氟化芳基硼酸盐。

[0031] 在一个实施方案中, 步骤A) 中使用的金属催化剂或金属催化剂前体包括来自IUPAC元素周期表第3-8族, 更优选来自第3-6族的金属, 和/或其中步骤A) 中使用的金属催化剂或金属催化剂前体包括选自以下的金属: Ti、Zr、Hf、V、Cr、Fe、Co、Ni、Pd, 优选Ti、Zr或

Hf。

[0032] 在一个实施方案中,所述金属催化剂为第4族单中心催化剂,其可以为茂金属或后茂金属。

[0033] 在一个实施方案中,所述催化剂前体为 C_s -、 C_1 -或 C_2 -对称性锆茂金属,优选茚基取代的二卤化锆,更优选桥联双茚基二卤化锆,甚至更优选外消旋-二甲基硅基双茚基二氯化锆(外消旋- $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$)或外消旋-二甲基硅基双(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆(外消旋- $Me_2Si(2-Me-4-Ph-Ind)_2ZrCl_2$)。

[0034] 在一个实施方案中,所述金属催化剂前体为 $[Me_2Si(C_5Me_4)N(tBu)]TiCl_2$ 。

[0035] 在一个实施方案中,所述金属催化剂前体为[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基)(2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二甲基锆。

[0036] 在一个实施方案中,步骤A)中使用的催化剂体系进一步包括另外的烃基主族金属链转移剂或烃基主族金属链穿梭剂,选自烷基铝、烷基镁、烷基锌、烷基镓、烷基硼、烷基钙、氢化铝、氢化镁、氢化锌、氢化镓、氢化硼、氢化钙及其组合。另外的烃基主族金属链转移剂也可以为链穿梭剂。

[0037] 在一个实施方案中,步骤A)中使用的至少一种烯烃单体选自乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯、1-十三烯、1-十四烯、1-十五烯、1-十六烯、1-十七烯、1-十八烯、1-环戊烯、环戊烯、环己烯、降冰片烯、亚乙基-降冰片烯和亚乙烯基-降冰片烯及其一种或多种组合。

[0038] 在一个实施方案中,所述金属催化剂为第4族单中心催化剂,其可以为茂金属或后茂金属。

[0039] 在一个实施方案中,所述催化剂前体为 C_s -、 C_1 -或 C_2 -对称性锆茂金属,优选茚基取代的二卤化锆,更优选桥联双茚基二卤化锆,甚至更优选外消旋-二甲基硅基双茚基二氯化锆(外消旋- $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$)或外消旋-二甲基硅基双(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆(外消旋- $Me_2Si(2-Me-4Ph-Ind)_2ZrCl_2$)。

[0040] 在一个实施方案中,所述催化剂前体为[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基)(2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二甲基锆。

[0041] 在第二方面,本发明涉及支化的聚烯烃,其具有500与1,000,000g/mol之间的数均分子量(M_n)和具有1.1与5.0之间的多分散性指数($D = M_w/M_n$)。

[0042] 在第三方面,本发明涉及支化的聚烯烃,其具有链端官能化的分支,具有500与1,000,000g/mol之间的数均分子量(M_n)和具有1.1与10.0之间的多分散性指数($D = M_w/M_n$),和其中至少30%的支化的聚烯烃具有至少一个末端官能化的分支,其中具有链端官能化的分支的所述支化的聚烯烃具有根据 $Pol-XY_aZ^1_bZ^2_cR^1_d$ (式II)的式

[0043] 前提是当a为0、b为0、c为0和d为0,末端官能化的聚烯烃具有式 $Pol-X$ (式II-A)时,则:

[0044] X为Cl、Br、F或I,

[0045] 前提是当a为0、b为0、c=0、d=1,末端官能化的聚烯烃具有式 $Pol-XR^1$ (式II-B)时,则:

[0046] X为O或S,

[0047] 前提是当a为1、b为0、c=0、d=1,末端官能化的聚烯烃具有式 Po1-XYR^1 (式II-C) 时,则:

[0048] X为C,那么Y为 NR^2 或O

[0049] 前提是当a为1和b为1和c为0和d为1,末端官能化的聚烯烃具有式 $\text{Po1-XYZ}^1\text{R}^1$ (式II-D) 时,则:

[0050] 当X为C时,则Y为O、S、 NR^2 和 Z^1 为O、S,

[0051] 当X为C,Y为 R^2 和 Z^1 为N,

[0052] 当X为C (R^2) (R^3),Y为C (R^4) (R^5) 和 Z^1 为O或 NR^6 ,

[0053] 当X为 CH_2 ,Y为C (R^2) 或 Z^1 为C (OR^3) O或C (NR^3R^4) O或P (OR^3) (OR^4) O,

[0054] 当X为 C=O ,Y为 R^2 和 Z^1 为COO,

[0055] 当X为C,Y为($=\text{NR}^2$), Z^1 为 NR^3 ,

[0056] 前提是当a为1和b为1和c为1和d为1,所述式为 $\text{Po1-XYZ}^1\text{Z}^2\text{R}^1$ (式II-E) 时,则:

[0057] 当X为S,Y为O, Z^1 和 Z^2 为O,

[0058] 当X为C,Y为O和 Z^1 为 R^2 和 Z^2 为 R^3 ,

[0059] 当X为C,Y为 NR^2 和 Z^1 为 R^3 和 Z^2 为 R^4 ,

[0060] 前提是当a为1和b为1和c为0和d为0,所述式为 Po1-XYZ^1 (式II-F) 时,则:

[0061] 当X为C,Y为O和 Z^1 为 OR^2 ,

[0062] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 各自独立地选自H、 SiR^7_3 、 SnR^7_3 或C1-C10烷基,优选C1-C4烷基,其中 R^7 选自C1-C10烷基、氢负离子、卤离子和硅基烷基。

[0063] 在步骤B) 期间,将猝灭剂用于从氧化的分支末端除去主族金属,以获得支化的聚合物,优选在链端具有极性官能。

[0064] 在一个实施方案中,猝灭剂为质子性反应物。在优选的实施方案中,质子性试剂为水或醇或其混合物,优选水。

[0065] 可能的是在特定的实施方案中,替代水解而进行另一种类型的猝灭步骤以使得主族金属从聚合物链脱离。然后优选使用非质子性金属取代剂进行所述步骤。

[0066] 在一个实施方案中,所述猝灭剂典型地为释放金属卤化物的含卤素的试剂或释放金属羧酸盐的酸酐。典型的实例为烷基卤化物和酸酐。

[0067] 优选地,根据本发明所使用的一种或多种主族金属可以例如选自:锂(Li)、钠(Na)、钾(K)、铍(Be)、镁(Mg)、钙(Ca)、硼(B)、铝(Al)、镓(Ga)、铟(In)、锗(Ge)和锡(Sn)、锑(Sb)和铋(Bi)和/或锌(Zn),优选选自锂(Li)、钠(Na)、钾(K)、铍(Be)、镁(Mg)、钙(Ca)、铝(Al)、镓(Ga)、铟(In)、锗(Ge)和锡(Sn)、锑(Sb)和铋(Bi)和/或锌(Zn)或进一步优选选自铝(Al)和/或锌(Zn)和/或镁(Mg)。

[0068] 优选地,催化剂比主族金属摩尔比可以为例如<10,5与45之间,优选15与35之间,>40,50与90之间,优选60与80之间,>100。这可以影响产生的聚合物的结构。

[0069] 根据本发明获得的支化的聚合物可以特别是例如为具有长链分支(LCB)的支化的聚合物和/或超支化聚合物。

[0070] 定义

[0071] 将以下定义用于本说明书和权利要求书中来定义所述主题。下文未引用的其它术语意指具有在领域内一般接受的含义。

[0072] 如本说明书中使用的“链端官能化的聚烯烃”或“端基官能化的聚烯烃”意指：在聚合物主链的一端或两端上具有官能团的聚烯烃。

[0073] 如本说明书中使用的“主链”意指：所有其它链可视为侧基的线型聚合物链。主链还优选为从其开始可获得其它链/侧链的聚合物链。因此在步骤A)中获得主链。

[0074] 如本说明书中使用的“侧链”或“分支”或“聚合物分支”或“聚合物侧链”意指：来自聚合物主链的分枝。这些术语可以可交换地使用。这种分枝可为低聚物或聚合的并且可相比于聚合物主链在性质上相似或不同。因此，“侧链”或“分支”或“聚合物分支”或“聚合物侧链”还由此可为包含至少两种不同单体的无规或嵌段共聚物。可从主链开始，特别是从包含烃基主族金属链转移剂官能团的单体开始获得“侧链”。因此，可以在步骤A)中连同主链获得“侧链”。

[0075] 如本说明书中使用的“长链分支”意指具有类似主链长度的长度的侧链，其可以意味着长链分支可以在单体单元和/或平均分子量 (M_n 或 M_w) 方面具有至少对应于骨架长度的20%的长度。长链分支也可以优选例如在长链分支的骨架中包含 >100 个碳原子。长链分支还可以优选例如足够长(优选包括分支)而发生纠缠现象。

[0076] 在本发明意义上的“超支化聚合物”可以意指来自聚合物主链的每个分支还包含至少1个、至少2个和/或更多个分支。

[0077] 如本说明书中使用的“烯烃单体”或“烯烃”意指：可以被用于充当聚烯烃的结构单元的具有碳-碳双键的烃化合物。

[0078] 如本说明书中使用的“ α -烯烃”意指：在 α 位置处具有双键的烯烃。

[0079] 如本说明书中使用的“聚烯烃”意指：通过烯烃单体的聚合获得的聚合物。

[0080] 如本说明书中使用的“聚合物链”意指：具有至少500g/mol的数均分子量 (M_n) 的链。

[0081] 如本说明书中使用的“共聚物”意指：衍生自多于一种类型的单体的聚合物。

[0082] 如本说明书中使用的“烃基主族金属官能化的支化增长的产物”或“烃基主族金属增长产物”意指：通过链转移聚合获得的具有作为配体的烃基链的主族金属(在该情况下为聚烯烃)。所述烃基链为聚烯烃链。换言之，“烃基主族金属支化增长的产物”或“烃基主族金属增长产物”可以在其链端的至少一处具有主族金属并且可以被认为与“主族金属封端的聚烯烃”和“主族金属官能化的聚烯烃”同义。

[0083] 如本说明书中使用的“共聚”意指：其中使用至少两种不同类型的单体的产生共聚物的过程。

[0084] 如本说明书中使用的“Pol”意指：聚烯烃。

[0085] 如本说明书中使用的“PE”意指：聚乙烯。

[0086] 如本说明书中使用的“LDPE”意指：低密度聚乙烯。

[0087] 如本说明书中使用的“LDPE”意指：低密度聚乙烯。

[0088] 并且如本说明书中使用的“LLDPE”意指：线型低密度聚乙烯。因此LDPE和LLDPE涵盖具有例如 0.85kg/m^3 与 0.95kg/m^3 之间的密度的聚乙烯，因而可还包括尤其例如VLDPE和MDPE。

[0089] 如本说明书中使用的“iPP”意指：等规立构聚丙烯。

[0090] 如本说明书中使用的“P4M1P”意指：聚4-甲基-1-戊烯。

[0091] 如本说明书中使用的“HT SEC”意指：高温尺寸排阻色谱。尺寸排阻色谱可用作聚合物的尺寸和多分散性二者的度量。

[0092] 如本说明书中使用的“多分散性指数(**D**)”意指：指示聚合物分子的尺寸分布的值(M_w/M_n)。测量**D**的方法在下文说明。

[0093] 如本说明书中使用的“烃基主族金属链转移剂”或“链转移剂”意指：能够可逆或不可逆地将烃基和/或烃基链与活性催化剂或其它链转移剂互换的化合物。它可以是具有至少一个具有弱化学键的配体的金属化合物，优选具有至少一个烃基作为配体的基于主族金属的链转移剂。如果述及包含链转移剂的烯烃或烯烃单体，则可以意指相应的官能团。

[0094] 如本说明书中使用的“链转移剂”意指：能够使烃基和/或烃基链与活性催化剂可逆地或不可逆地互换的化合物。它是包含至少一个具有弱化学键的配体的金属化合物。

[0095] 如本说明书中使用的“链转移聚合”可以意指：聚合反应，通过其使增长的聚合物链转移至作为链转移剂的另一分子。在该过程期间，将烃基转移回到活性催化剂。该过程可以为可逆的或不可逆的。当可逆时，链转移剂可以产生受控的活跃状(living-like)体系。

[0096] 如本说明书中使用的“链穿梭剂”意指：能够可逆地将烃基和/或烃基链与催化剂或其它链转移剂互换的化合物。它是包含具有弱化学键的至少一种配体的金属化合物。链穿梭剂因此可以为链转移剂。

[0097] 如本说明书中使用的“烃基链转移剂”意指：具有至少一个烃基作为配体的链转移剂。

[0098] 如本说明书中使用的“另外的链转移剂”意指：除了另一种链转移剂和/或除了包含链转移剂官能团的烯烃单体以外存在的链转移剂。

[0099] 如本说明书中使用的“催化剂体系”意指：选自以下的至少两种组分的组合：金属催化剂或催化剂前体、助催化剂、一种或多种类型的链转移剂等。催化剂体系总是包括金属催化剂或催化剂前体。

[0100] 如本说明书中使用的“催化剂”意指：提供催化反应的物质。在本发明的上下文中，其中所述催化剂包含形成活性位点的至少一个金属中心的“金属催化剂”与其中金属为过渡金属的“过渡金属催化剂”相同。

[0101] 如本说明书中使用的“催化剂前体”意指：在活化时形成活性催化剂的化合物。

[0102] 如本说明书中使用的“单中心催化剂”意指：仅由一种类型的催化活性位点组成的金属催化剂。

[0103] 如本说明书中使用的“茂金属”意指：典型地由结合至金属活性位点的两种取代的环戊二烯基(Cp)配体组成的金属催化剂或催化剂前体。

[0104] 如本说明书中使用的“半茂金属”意指：由一个键合至金属活性中心的取代的环戊二烯基(Cp)配体与一个或多个(典型地经由杂原子)键合至所述金属的阴离子组成的金属催化剂或催化剂前体。

[0105] 如本说明书中使用的“后茂金属”意指：不是取代的环戊二烯基(Cp)配体的含有一个或多个典型地经由杂原子结合至金属活性位点的阴离子的金属催化剂或催化剂前体。

[0106] 如本说明书中使用的“过渡金属”意指：来自IUPAC元素周期表第3-10族的任一者的金属或换言之第3族金属、第4族金属、第5族金属、第6族金属、第7族金属、第8族金属、第9族金属或第10族金属。

[0107] 如本说明书中使用的“第3族金属”意指：选自IUPAC元素周期表第3族的金属，为钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)和其它镧系元素(Ce-Lu)和锕(Ac)和其它锕系元素(Th-Lr)。

[0108] 如本说明书中使用的“第4族金属”意指：选自IUPAC元素周期表第4族的金属，为钛(Ti)、锆(Zr)和铪(Hf)。

[0109] 如本说明书中使用的“第5族金属”意指：选自IUPAC元素周期表第5族的金属，为钒(V)、铌(Nb)和钽(Ta)。

[0110] 如本说明书中使用的“第6族金属”意指：选自IUPAC元素周期表第6族的金属，为铬(Cr)、钼(Mo)和钨(W)。

[0111] 如本说明书中使用的“第7族金属”意指：选自IUPAC元素周期表第7族的金属，为锰(Mn)、锝(Tc)和铼(Re)。

[0112] 如本说明书中使用的“第8族金属”意指：选自IUPAC元素周期表第8族的金属，为铁(Fe)、钌(Ru)和锇(Os)。

[0113] 如本说明书中使用的“第9族金属”意指：选自IUPAC元素周期表第9族的金属，为钴(Co)、铑(Rh)和铱(Ir)。

[0114] 如本说明书中使用的“第10族金属”意指：选自IUPAC元素周期表第10族的金属，为镍(Ni)、钯(Pd)和铂(Pt)。

[0115] 如本说明书中使用的“第X族金属(半/后)茂金属催化剂”或“第X族(半/后)茂金属催化剂”意指：由第X族金属(半/后)茂金属构成的金属催化剂。在上述定义中，可以在X上取代IUPAC元素周期表第3、4、5、6、7、8、9和10族的任意元素。“第4族金属催化剂”的实例为由第4族金属构成的催化剂。

[0116] 如本说明书中使用的“第X族金属单中心催化剂”或“第X族单中心催化剂”意指：由第X族金属单中心催化剂构成的催化剂。在上述定义中，可以在X上取代IUPAC元素周期表第3、4、5、6、7、8、9和10族的任意元素。

[0117] 如本说明书中使用的“助催化剂”意指：使催化剂前体活化以获得活性催化剂的化合物。在本说明书中这两个术语可互换使用。

[0118] 如本说明书中使用的“主族金属”或“主族”是指/意指：为周期表的第1、2和13-15族的元素的金属。换言之，以下族的金属：

[0119] *第1族：锂(Li)、钠(Na)和钾(K)

[0120] *第2族：铍(Be)、镁(Mg)和钙(Ca)

[0121] *第13族：硼(B)、铝(Al)、镓(Ga)和铟(In)

[0122] *第14族：锗(Ge)和锡(Sn)

[0123] *第15族：锑(Sb)和铋(Bi)

[0124] 主族金属对于本发明的上下文而言还包括IUPAC元素周期表的锌(Zn)。

[0125] 如本说明书中使用的“主族金属-聚合物物质”意指：包含主族金属作为链端基团的在链转移聚合期间产生的聚合物。

[0126] 如本说明书中使用的“催化的链增长过程”意指：在烯烃的聚合中使用金属催化剂，其特征在于活性金属中心与主族金属中心之间的快速和可逆的链转移反应。

[0127] 如本说明书中使用的“甲基铝氧烷”或“MAO”意指：充当催化烯烃聚合的助催化剂的化合物。

[0128] 如本说明书中使用的“负载的甲基铝氧烷”或“SMAO”意指：结合至固体载体的甲基铝氧烷。

[0129] 如本说明书中使用的“贫化甲基铝氧烷”或“DMAO”意指：游离三甲基铝已被从其中去除的甲基铝氧烷。

[0130] 如本说明书中使用的“改性的甲基铝氧烷”或“MMAO”意指：已与中性路易斯酸或聚合的或低聚的烃基反应的甲基铝氧烷。

[0131] 如本说明书中使用的“氟化芳基硼酸盐或氟化芳基硼烷”意指：具有三或四个氟化（优选全氟化）芳基配体的硼酸盐化合物或者具有三个氟化（优选全氟化）芳基配体的硼烷化合物。

[0132] 如本说明书中使用的“卤离子”意指：选自氟离子(F⁻)、氯离子(Cl⁻)、溴离子(Br⁻)或碘离子(I⁻)的离子。

[0133] 如本说明书中使用的“卤素”意指：选自氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)或碘(I)的原子。

[0134] 如本说明书中使用的“杂原子”意指：除了碳或氢以外的原子。杂原子还包括卤离子。

[0135] 如本说明书中使用的“选自IUPAC元素周期表的第14、15、16或17族的杂原子”意指：选自Si、Ge、Sn[第14族]，N、P、As、Sb、Bi[第15族]，O、S、Se、Te[第16族]，F、Cl、Br、I[第17族]的杂原子。

[0136] 如本说明书中使用的“烃基”意指：含有氢和碳原子的取代基；它是直链、支链或环状的饱和或不饱和脂族取代基，如烷基、烯基、二烯基和炔基；脂环族取代基，如环烷基、环二烯基、环烯基；芳族取代基，如单环或多环芳族取代基，以及它们的组合，如烷基取代的芳基和芳基取代的烷基。它可用一个或多个非烃基取代基取代。除非另外规定，当在本说明书中使用“烃基”时，它还可作为“取代的烃基”。其中所有氢原子被氟原子代替的全氟化烃基也被包括在术语“烃基”中。烃基可以作为化合物上的基团（烃基基团）存在或它可以作为金属上的配体（烃基配体）存在。其不同于烃基链，烃基链是根据本发明的聚合反应的产物。

[0137] 如本说明书中使用的“烃基链”意指：根据本发明的步骤A)的聚合反应的烃基产物。它可为具有例如2与20个之间的烯烃单元的低聚聚烯烃链或它可为聚烯烃链，即，由多于20个烯烃单元组成。应注意，“烃基链”和“烃基”不用作同义词。

[0138] 如本说明书中使用的“烷基”意指：仅具有碳-碳单键、由碳和氢原子组成的基团。烷基可为直链或支链的，未取代或取代的。它可含有芳基取代基。它可含有或可不含有一种或多种杂原子，例如氧(O)、氮(N)、磷(P)、硅(Si)、锡(Sn)或硫(S)或卤素（即，F、Cl、Br、I）。

[0139] 如本说明书中使用的“芳基”意指：衍生自芳环的取代基。芳基可含有或可不含有一个或多个杂原子，例如氧(O)、氮(N)、磷(P)、硅(Si)、锡(Sn)、硫(S)或卤素（即F、Cl、Br、I）。芳基还包含其中芳环上的一个或多个氢原子已被烃基代替的取代芳基。

[0140] 如本说明书中使用的“烷氧基化物”或“烷氧基”意指：由脂族醇获得的取代基。它由键合至氧原子的烷基组成。

[0141] 如本说明书中使用的“芳氧基化物”或“芳氧基”或“酚盐”意指：由芳族醇获得的取代基。它由键合至氧原子的芳基组成。

[0142] 如本说明书中使用的“硅基”意指：含有1-20个硅原子的直链、支链或环状取代基。所述硅基可包含Si-Si单键或双键。

[0143] 如本说明书中使用的“氢负离子”意指：键合至金属的氢阴离子。

[0144] 如本说明书中使用的“猝灭剂”意指：从具有一个或多个主族金属末端官能化的氧化的分支的聚烯烃除去主族金属以获得具有一个或多个主族金属末端官能化的氧化的分支的聚烯烃的试剂。

[0145] 如例如“C1-C16”和类似式表示的措辞可指代关于碳原子数的范围，此处例如为1至16个碳原子。

[0146] 发明详述

[0147] 本发明的关键在于，烯烃单体（优选 α -烯烃）与至少一种类型的包含烃基主族金属链转移剂官能团的烯烃单体（优选 α -烯烃）的共聚。可以将本发明的所产生的烃基主族金属增长产物（例如铝-PE）用于若干方法中。其可以例如被用于制备聚烯烃和制备末端官能化的聚烯烃。

[0148] 因此可以说本发明中需要的最终产物可以为聚烯烃。聚烯烃的中间产物为所谓的链增长产物，更具体地根据本发明为烃基主族金属链增长产物或主族金属封端的聚合物。所述主族金属使所述聚合物链稳定化。

[0149] 可以说本发明中想要的最终产物为支化的聚烯烃。

[0150] 此外，可以说本发明中想要的最终产物为具有末端官能化的分支的支化的聚烯烃。末端官能化的聚烯烃的中间产物为所谓的链增长产物，更具体地根据本发明为烃基主族金属链增长产物或主族金属封端的聚合物。

[0151] 本发明涉及制备中间物质的方法，所述中间物质，使用所述中间物质制备最终产物的方法和所述最终产物。所有这些通过使用本发明的催化剂体系而是有创造性的。这些全部是通过相同的催化剂体系连接的相同发明的不同方面。

[0152] 本发明使用包含烯烃的烃基主族金属作为链转移剂。换言之，包含烃基主族金属的烯烃可以为包含烃基主族金属的烯烃。

[0153] 步骤A）：

[0154] 根据本发明的方法中的第一步骤是通过使至少一种第一类型的烯烃单体（优选 α -烯烃）和至少一种第二类型的包含烃基主族金属链转移剂官能团的烯烃单体（优选 α -烯烃）聚合制备烃基主族金属（优选铝）链增长产物。所述烃基主族金属链增长产物具有反应性亲电端基。换言之，所述烃基主族金属（优选铝）链增长产物为在其分支末端的至少一个上用主族金属官能化的支化的聚烯烃。

[0155] 在聚合反应期间，使用链转移剂，更精确地包含烃基主族金属链转移剂（例如为带有一个或多个包含烯烃和/或氢负离子基团的烃基的铝原子）的烯烃单体。然后在步骤A）中获得的产物为主族金属官能化的链增长产物（为在至少一个其分支末端上用主族金属官能化的支化的聚烯烃）。这被认为是步骤A）的主产物，其为根据本发明的方法中的中间产物。

[0156] 链转移聚合为聚合反应的特定类型。聚合物链在催化活性位点上增长。然后所述增长的聚合物链从催化活性位点转移至另一分子，也就是所谓的链转移剂。

[0157] 已报道到烷基铝的链转移使用各种催化剂，包括茂金属，但通常其具有一些缺点，这涉及方法的有效性和缺乏聚合物分子量的控制。公开了链转移至铝的文献的实例为以下公开：Kretschmer, W.P. 等人, Chem. Eur. J. 2006, (12), 8969; Obenauf, J. 等人, Eur. J. Inorg. Chem. 2014, 1446; Saito, J. 等人, Macromolecules 2005, (38), 4955; Fan, G.

等人, J. Mol. Catal. A: Chem. 2005 (236), 246; Rouholahnejad, F. 等人, Organometallics 2010, (29), 294; Lieber, S. 等人, Macromolecules 2000, (33), 9192; Kuhlman, R.L. 等人, Macromolecules 2008, (41), 4090; 和 Naga, N. 等人, Polymer 1998, (39), 5059。

[0158] 已报道了到烷基锌的链转移。公开了链转移至锌的文献的实例为以下公开: Britovsek, G.J.P. 等人, J. Am. Chem. Soc. 2004, (126), 10701; Britovsek, G.J.P. 等人, Angew. Chem. Int. Ed. 2002, (41), 489; Ring, J.O. 等人, Macromol. Chem. Phys. 2007, (208), 896; Arriola, D. 等人, Science 2006, (312), 714; Zhang, W. 等人, J. Am. Chem. Soc. 2008, (130), 442 和国际申请 W0 2003014046。

[0159] 在聚丙烯的制备中在锌存在下链转移至铝已被 Wei, J. et al, Angew. Chem. Int. Ed., 2010, (49), 1768-1772 公开。

[0160] 已知对于乙烯和丙烯聚合使用各种催化剂(包括茂金属)链转移到硼。公开链转移到硼的文献的实例是以下公开: Xu, G. 等人, J. Am. Chem. Soc. 1999, (121), 6763; Chung, T.C. 等人, Macromolecules 2001, (34), 8040; Lin, W. 等人, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 2010, (48), 3534; Y. Lu, Y. Hu, Z.M. Wang, E. Manias, T.C. Chung, J. Polym. Sci. Part A 2002, (40), 3416; G. Xu, T.C. Chung, Macromolecules 1999, (32), 8689。硼烷末端官能化的聚合物的不利之处在于 B-C 键的相对低的反应性, 所述 B-C 键需要严苛的氧化条件 ($H_2O_2/NaOH$) 来使聚合物官能化。

[0161] 步骤 A) 中的聚合/共聚可以优选例如使用链转移聚合来进行。

[0162] 步骤 A) 中使用的催化剂体系包括: i) 第 3-10 族, 优选第 3-8 族金属催化剂或金属催化剂前体; ii) 任选的助催化剂和 iii) 任选的另外的链转移剂和/或链穿梭剂。这些的每种将在下文单独讨论。

[0163] 适合用于步骤 A) 中的烯烃

[0164] 合适的单体的实例包括直链或支链的 α -烯烃。所述烯烃优选具有 2 至 30 个碳原子, 更优选 2 至 20 个碳原子。优选地, 使用以下的一种或多种: 乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯、1-十三烯、1-十四烯、1-十五烯、1-十六烯、1-十七烯、1-十八烯、1-环戊烯、环己烯、降冰片烯、亚乙基-降冰片烯和亚乙烯基-降冰片烯及其一种或多种组合。此外, 一方面乙烯和/或丙烯, 和另一方面一种或多种其它烯烃的组合也是可能的。也可以使用上文讨论的单体的取代的类似物, 例如被一个或多个卤素取代。此外, 根据本发明可以使用芳族单体。还可以使用两种或多种烯烃的组合, 如乙烯与 α -烯烃的组合以得到 LLDPE 嵌段。

[0165] 链转移剂

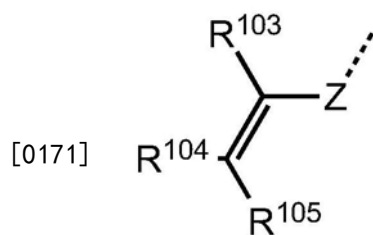
[0166] 本发明包括至少一种包含烃基主族金属(优选铝)链转移剂的烯烃单体。本发明还可以使用与其它烃基主族金属链转移剂(例如烃基/氢化锌、镁和/或钙和/或硼和/或镓链转移剂)组合的主族金属(优选铝)链转移剂。

[0167] 用于本发明中的包含烃基主族金属链转移剂的烯烃单体具有根据式 1a 的结构:

[0168] $R^{100}_{(n-2)}R^{101}M^{n+}R^{102}$

[0169] 式 1a

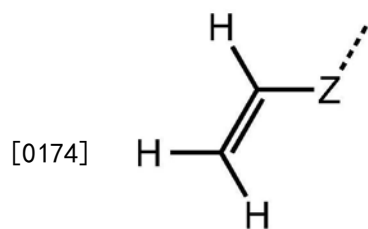
[0170] 其中: M 为主族金属; n 为 M 的氧化态; R^{100} 、 R^{101} 和 R^{102} 各自独立地选自氢负离子、C1-C18 烷基或烷基 Q, 前提是 R^{100} 、 R^{101} 和 R^{102} 的至少一个为烷基 Q。其中烷基 Q 为根据式 1b:



式 1b

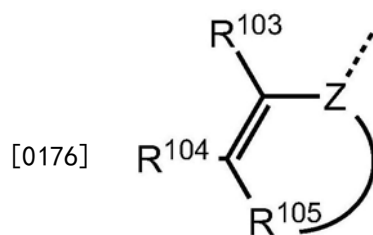
[0172] 其中Z键合至M和Z为C1-C18烷基； R^{105} 任选地与Z形成环状基团；其中 R^{103} 和 R^{104} 和 R^{105} 各自独立地选自氢或烷基；

[0173] 在一个实施方案中，烷基Q为 α -烯烃，其中Z键合至主族金属，Z为C1-C18烷基间隔基团， R^{103} 、 R^{104} 和 R^{105} 各自为氢，所述烷基Q为根据式1c：



式 1c

[0175] 在一个实施方案中，烷基Q为烯烃，其中Z键合至主族金属，Z为C1-C18烷基间隔基团， R^{103} 和 R^{104} 独立地为氢或烷基和 R^{105} 为C1-18烷基，所述 R^{105} 与Z形成环状结构，所述烷基Q为根据式1d：



式 1d

[0177] 在一个实施方案中，所述烷基Q可以为根据式1c的 α -烯烃或根据式1d的不饱和环状烷基。优选地，烷基Q为 α -烯烃或不饱和环状烷基。

[0178] Z为由1至18个碳原子，优选2至8个碳原子，更优选4至7个碳原子，甚至更优选5或6个碳原子组成的支化或未支化的烷基间隔基团。Z任选地被氢、碳、杂原子或卤离子取代。

[0179] 在一个实施方案中，烷基Q为根据式1c的 α -烯烃。所述 α -烯烃具有至多并且包括30个碳原子，如至多并且包括20个碳原子，优选至多并且包括10个碳原子，如乙烯基、丙烯基、丁烯基、庚烯基、己烯基、septenyl、辛烯基、壬烯基或癸烯基并且可以为未支化的或支化的。

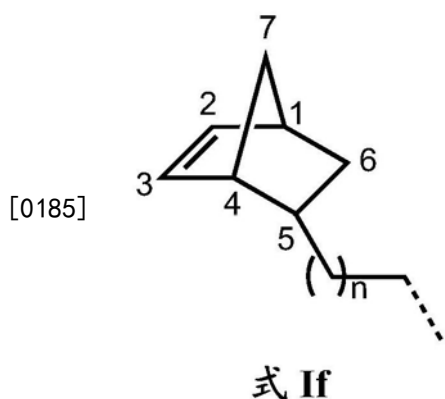
[0180] 在优选的实施方案中，所述 α -烯烃为根据式1e的未支化的 α -烯烃。换言之，烷基主族金属(优选铝)链转移剂包含至少一个带有 α -烯烃的烷基链(即烷基Q)。所述烷基Q为包含 α -烯烃的主族金属。



[0182] 在优选的实施方案中, 烃基Q为根据式1e的 α -烯烃, 其中n为1-5。换言之, 烃基Q为3-丁烯-1-基、4-戊烯-1-基、5-己烯-1-基、6-庚烯-1-基或7-辛烯-1-基。

[0183] 在一个实施方案中, 烃基Q为根据式1d不饱和的环状烃基。在所述环状烯烃中, 烯烃位于取代基 R^{105} 与Z之间并且 R^{105} 与Z形成至少一个环。 R^{105} 可以为C1-C18烃基, 其与Z形成一个或多个键, 以形成环状基团。

[0184] 在优选的实施方案中, 烃基Q包含降冰片烯基团。根据IUPAC将降冰片烯基团(式If)编号, R^{105} 提供在1、6和7位的碳, Z提供在4和5位的碳, 并且取代基在碳5处。可以用于本发明中的合适的降冰片烯基团可以例如为但不限于, 5-亚乙基双环[2.2.1]庚-2-烯、5-亚丙基双环[2.2.1]庚-2-烯。



[0186] 围绕主族金属的R基团的数量取决于金属的氧化态。例如, 当主族金属为锌或镁或钙时, 氧化态为+2并且所述式为 $R^{100}MR^{101}$ 。

[0187] 例如, 当主族金属为铝或硼或镓时, 氧化态为+3并且所述式为 $R^{100}R^{101}MR^{102}$ 。

[0188] 在优选的实施方案中, 至少一种包含烃基主族金属链转移剂的烯烃可以为例如乙基(5-乙烯-2-降冰片烯)锌、乙基(7-辛烯-1-基)锌、双(5-乙烯-2-降冰片烯)锌或双(7-辛烯-1-基)锌。

[0189] 在优选的实施方案中, 包含至少一种烃基主族金属链转移剂的烯烃可以为例如双(异丁基)(5-乙烯-基-2-降冰片烯)铝、二(异丁基)(7-辛烯-1-基)铝、二(异丁基)(5-己烯-1-基)铝、二(异丁基)(3-丁烯-1-基)铝、三(5-乙烯-基-2-降冰片烯)铝、三(7-辛烯-1-基)铝、三(5-己烯-1-基)铝或三(3-丁烯-1-基)铝。

[0190] 至少一种包含烃基主族金属链转移剂的烯烃与 α -烯烃单体的共聚可以在另外的和/或其它链转移反应物存在下进行。由现有技术已知使用若干种不同链转移剂的链转移反应。

[0191] 已报道了到烷基铝、烷基锌和烷基硼和氢化硼本身的链转移。本发明可以使用例如烃基主族金属和/或主族金属氢化物作为链转移剂。

[0192] 作为烃基主族金属或主族金属氢化物的非限制性实例, 例如可以使用以下: 连接至选自铝、镁、钙、锌、镓或硼的主族金属的一种或多种烃基或氢化物基团。这些之中, 在下文列举若干具体实例。

[0193] 另外的链转移剂可以选自具有以下通式的上文列举的组：

[0194] $R_{p-q}M(p)X_q$

[0195] 其中，M为主族金属，R为氢负离子或烃基，p为金属的氧化态，X为杂原子或杂原子键合的配体，q为0与p-1之间的整数，应当存在至少一个烃基或氢负离子基团。优选地，至少一个R基团为烷基。

[0196] 当R是烷基时，该基团具有至多并且包括30个碳原子，如至多并且包括20个碳原子，优选至多并且包括10个碳原子，如甲基、乙基、丙基、丁基、庚基、己基、septyl、辛基、壬基或癸基并且可以为未支化的或支化的。

[0197] 当R是烯基时，该基团具有至多并且包括30个碳原子，如至多并且包括20个碳原子，优选至多并且包括10个碳原子，如乙烯基、丙烯基、丁烯基、庚烯基、己烯基、septenyl、辛烯基、壬烯基或癸烯基并且可以为未支化的或支化的。

[0198] 当R是炔基时，该基团具有至多并且包括30个碳原子，如至多并且包括20个碳原子，优选至多并且包括10个碳原子，如乙烯基、丙炔基、丁炔基、庚炔基、己炔基、septynyl、辛炔基、壬炔基或癸炔基并且可以为未支化的或支化的。

[0199] 当R是芳基时，它可选自单环或双环基团或者具有多于两个环的基团。这些环可稠合到一起或通过间隔基连接。芳基可在任何环位置上用烃基或含杂原子基团取代。芳基部分的实例包括但不限于，化学结构如苯基，1-萘基，2-萘基，二氢萘基，四氢萘基，联苯基，蒽基，菲基，亚联苯基，茚基，亚茚基，甲苯基，二甲苯基，三甲苯基，2-甲氧基-苯基，2,6-二甲氧基-苯基，2-N,N-二甲氨基甲基-苯基，2-N,N-二甲氨基-苯基。

[0200] 当R是芳基取代的烷基时，该基团由含有芳基的烷基组成，所述芳基可在任何环位置上用烃基取代。非限制性实例是：苄基，1-苄乙基，2-苄乙基，二苄甲基，3-苄丙基，和2-苄丙基，邻甲氧基-苯基-甲基，邻N,N-二甲氨基-苯基-甲基。

[0201] 在一个实施方案中，可使用含有烃基二基或者烷氧基烃基或氨基烃基的烃基主族金属，例如环状或低聚主族金属烃基物，以便获得远螯的聚合物嵌段，可以将所述聚合物嵌段用于制备三嵌段共聚物。这样的环状或低聚链转移剂的实例是 $EtZn[CH_2CH(Et)(CH_2)_6CH(Et)CH_2Zn]_nEt$ ($n=1, 2, 3, \dots$)、 $iBu_2Al(CH_2)_6OAl iBu_2$ 、 $iBu_2Al(CH_2)_{20}OAl iBu_2$ 、 $Al[(CH_2)_{20}OAl iBu_2]_3$ 、 $iBu_2Al(CH_2)_{20}N(Me)Al iBu_2$ 、 $iBu_2Al(CH_2)_6N(Me)Al iBu_2$ 、 $Al[(CH_2)_{20}N(Me)Al iBu_2]_3$ ，如Makio et al. J. Am. Chem. Soc. 2013, (135), 8177-8180和WO 2011/014533中所例示的。

[0202] 含杂原子的配体X可以例如选自：卤离子，氧化物 ($-O-$)，羧酸物 ($-O_2CR^{40}$)，烷氧基化物 ($-OR^{40}$ ；即，O-烷基)，芳氧基化物 ($-OAr$)，硫醇盐 ($-SR^{40}$)，氨化物 ($-NR^{40}R^{41}$)，磷化物 ($-PR^{40}R^{41}$)，硫代酚盐 ($-SAr$)，硅氧基化物 ($-OSiR^{40}R^{41}R^{42}$)，锡酸物 ($-OSnR^{40}R^{41}R^{42}$)。其中 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 各自独立地为烃基。

[0203] 在一个实施方案中，另外的链转移剂可以选自三烷基硼、二烷基卤化硼、二烷基氢化硼、二芳基氢化硼、二烷基烷氧基硼、二烷基硼芳氧化物、二烷基氨基硼、二烷基硫醇硼、二烷基羧酸硼、二烷基磷化硼、二烷基硼硫代酚盐、二烷基硼硅氧化物、二烷基锡酸硼、烷基硼二烷氧化物、烷基硼二芳氧化物、烷基二羧酸硼、烷基二磷化硼、烷基硼二硫代酚盐、烷基硼二硅氧化物、烷基二锡酸硼、氢化硼二烷氧化物、氢化硼二芳氧化物、氢化二氨基硼、氢化二羧酸硼、氢化二磷化硼、氢化硼二硫代酚盐、氢化硼二硅氧化物、氢化二锡酸硼、三烷基

铝、二烷基卤化铝、二烷基氢化铝、二烷基烷氧基铝、二烷基铝芳氧化物、二烷基氨基铝、二烷基硫醇铝、二烷基羧酸铝、二烷基磷化铝、二烷基铝硫代酚盐、二烷基铝硅氧化物、二烷基锡酸铝、烷基铝二烷氧化物、烷基铝二芳氧化物、烷基二羧酸铝、烷基二磷化铝、烷基铝二硫代酚盐、烷基铝二硅氧化物、烷基二锡酸铝、氢化铝二烷氧化物、氢化铝二芳氧化物、氢化氨基铝、氢化二羧酸铝、氢化二磷化铝、氢化铝二硫代酚盐、氢化铝二硅氧化物、氢化二锡酸铝、三烷基镓、二烷基卤化镓、二烷基氢化镓、二烷基镓烷氧化物、二烷基镓芳氧化物、二烷基氨基镓、二烷基硫醇镓、二烷基羧酸镓、二烷基磷化镓、二烷基镓硫代酚盐、二烷基镓硅氧化物、二烷基锡酸镓、二烷基镁、二芳基镁、烷基卤化镁、烷基氢化镁、烷基镁烷氧化物、烷基镁芳氧化物、烷基氨基镁、烷基硫醇镁、烷基羧酸镁、烷基磷化镁、烷基镁硫代酚盐、烷基镁硅氧化物、烷基锡酸镁、二烷基钙、烷基卤化钙、烷基氢化钙、烷基钙烷氧化物、烷基钙芳氧化物、烷基氨基钙、烷基硫醇钙、烷基羧酸钙、烷基磷化钙、烷基钙硫代酚盐、烷基钙硅氧化物、烷基锡酸钙、二烷基锌、烷基卤化锌、烷基氢化锌、烷基锌烷氧化物、烷基锌芳氧化物、烷基氨基锌、烷基硫醇锌、烷基羧酸锌、烷基磷化锌、烷基锌硫代酚盐、烷基锌硅氧化物、烷基锡酸锌,和或其多种组合。优选三异丁基铝、三甲基铝、三乙基铝、三(异丙基)铝、三(正丁基)铝、三(丁基)铝、三(正己基)铝、三(正辛基)铝、二异丁基氢化铝、2,6-二(正丁基)-4-甲基苯酚二甲基铝、2,6-二(正丁基)-4-甲基苯酚二乙基铝、2,6-二(正丁基)-4-甲基苯酚二异丁基铝、双(二(三甲基硅基))氨基)异丁基铝、正辛基铝-二(吡啶-2-甲氧化物)、双(十八烷基)-异丁基铝、双(二(正戊基)氨基)-异丁基铝、双(2,6-二正丁基苯酚)正辛基铝、二乙基(1-萘基)氨基)-正辛基铝、乙基铝-双(正丁基二甲基硅氧化物)、二(双(三甲基硅基)氨基)-乙基铝、双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷-氨基)乙基铝、(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷-氨基)-正辛基铝、正辛基-铝-双(二甲基(正丁基)硅氧化物)、二正丁基镁、二甲基镁、丁基辛基镁、丁基乙基镁、2,6-二(正丁基)-4-甲基-苯酚丁基镁、2,6-二(正丁基)-4-甲基苯酚苄基钙、二乙基锌、二甲基锌、二异丙基锌、二正丁基锌、二(正己基)锌、乙基锌(丁氧化物)、2,6-二(正丁基)-4-甲基苯酚甲基锌、2,6-二(正丁基)-4-甲基苯酚乙基锌、三甲基硼、三甲基硼、三丁基硼、2,6-二(正丁基)-4-甲基苯酚二乙基硼、9-硼杂双环(3.3.1)壬烷、儿茶酚硼烷、二硼烷以及它们的一种或多种组合。

[0204] 可以将主族金属(特别是例如铝)作为另外的链转移剂和/或链穿梭剂连同至少一种包含至少一种烃基主族金属链转移剂官能团的烯烃或另一种烃基主族金属(特别是例如锌)链转移剂官能团一起使用。使用例如烷基镁和烷基铝的组合作为链转移剂,例如可以形成三元体系(TM+Al+Zn,其中TM为催化剂的过渡金属)。这样做可以导致可逆的转移反应。

[0205] 例如,可以使用烷基锌、烷基镓、烷基硼或烷基钙。

[0206] 适合用于步骤A)中的催化剂体系

[0207] 用于步骤a)中的催化剂体系包含以下组分:

[0208] i) 包含IUPAC元素周期表的第3-10族金属的金属催化剂或催化剂前体;和

[0209] ii) 至少一种类型的主族金属链转移剂;和

[0210] iii) 任选的助催化剂;

[0211] 已在上文论述了合适的链转移剂。在此章节中论述合适的催化剂和/或催化剂前体以及任选的合适助催化剂。可以优选使用步骤A)的催化剂,例如在没有助催化剂的情况下。另一方面,可以优选将步骤A)的催化剂前体与助催化剂一起使用,以获得实际的活性催

化剂。

[0212] 适合于步骤A)的金属催化剂和/或催化剂前体

[0213] 适合于步骤A)的金属催化剂和/或催化剂前体

[0214] 在下文的章节中列举了可用于制备根据本发明的金属催化剂的若干金属催化剂前体或金属催化剂。适合用于本发明的步骤A)中的金属催化剂可以通过在步骤A)中使用之前使金属催化剂前体与助催化剂反应或通过助催化剂原位反应来获得。

[0215] 根据本发明,金属催化剂具有选自第3族金属、第4族金属、第5族金属、第6族金属、第7族金属、第8族金属、第9族金属或第10族金属的金属中心,优选Y、Sm、Ti、Zr、Hf、V、Cr、Fe、Co、Ni、Pd。

[0216] 根据本发明的金属催化剂或金属催化剂前体可以为例如单中心催化剂或齐格勒-纳塔催化剂。

[0217] 如本说明书中使用的齐格勒-纳塔催化剂意指:含过渡金属固体催化剂化合物,包含选自卤化钛、卤化铬、卤化钪、卤化锆和卤化钒的过渡金属卤化物,其负载在金属或准金属化合物(例如镁化合物或二氧化硅化合物)上。这样的催化剂类型的总览是例如由T.Pullukat和R.Hoff在Catal.Rev.-Sci.Eng.41,卷3和4,389-438,1999中给出的。这样的原催化剂的制备例如公开于W096/32427A1中。如US2009/0048399、US2014/0350200、W096/32427、W001/23441、W02007/134851、US4978648、EP1283222A1、US5556820、US4414132、US5106806和US5077357中所报道的齐格勒-纳塔催化剂也可适合用作本发明中的金属催化剂前体。

[0218] 金属催化剂或金属催化剂前体可为例如C_s-、C₁-或C₂-对称性锆或钪茂金属,优选茚基取代的二卤化锆或钪,更优选桥接双茚基二卤化锆或钪,甚至更优选外消旋-二甲基硅基双-茚基二氯化锆或钪(分别为外消旋-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂和外消旋-Me₂Si(Ind)₂HfCl₂),或外消旋-二甲基硅基双-(2-甲基-4-苯基-茚基)二氯化锆或钪(分别为外消旋-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂和外消旋-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂HfCl₂)。

[0219] 根据本发明,所述催化剂前体可为例如所谓的半茂金属,或限制几何形状的催化剂,甚至更优选地,C₅Me₅[(C₆H₁₁)₃P=N]TiCl₂、[Me₂Si(C₅Me₄)N(tBu)]TiCl₂、[C₅Me₄(CH₂CH₂NMe₂)]TiCl₂。

[0220] 根据本发明,所述催化剂可为例如所谓的后茂金属,优选[Et₂NC(N(2,6-iPr₂-C₆H₃)]TiCl₃或[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基](2-异丙基苯基)(α-萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二甲基钪。

[0221] 金属催化剂或金属催化剂前体还可例如优选根据式(C₅R⁸)₄R⁹(C₁₃R⁸)₈ML¹_n的C_s或C₁对称性化合物,其中C₅R⁸₄是未取代或取代的环戊二烯基,并且C₁₃R¹¹₈是未取代的苄基或取代的苄基;并且桥接R⁹基团选自-Si(Me)₂-、-Si(Ph)₂-、-C(Me)₂-或-C(Ph)₂-,因此产生C₁-和C_s-对称性茂金属。

[0222] 适合在本发明中使用的二氯二茂锆金属催化剂前体的非限制性实例包括:双(环戊二烯基)二氯化锆,双(甲基-环戊二烯基)二氯化锆,双(正丙基-环戊二烯基)二氯化锆,双(正丁基-环戊二烯基)二氯化锆,双(1,3-二甲基-环戊二烯基)二氯化锆,双(1,3-二-叔丁基-环戊二烯基)二氯化锆,双(1,3-二(三甲基硅基)-环戊二烯基)二氯化锆,双(1,2,4-三甲基-环戊二烯基)二氯化锆,双(1,2,3,4-四甲基-环戊二烯基)二氯化锆,双(五甲基环

戊二烯基)二氯化锆,双(茛基)二氯化锆,双(2-苯基-茛基)二氯化锆,双(茛基)二氯化锆,双(四氢茛基)二氯化锆,二甲基硅基-双(环戊二烯基)二氯化锆,二甲基硅基-双(3-叔丁基-环戊二烯基)二氯化锆,二甲基硅基-双(3-三甲基硅基-环戊二烯基)二氯化锆,二甲基硅基-双(四氢茛基)二氯化锆,二甲基硅基-(1-茛基)(环戊二烯基)二氯化锆,二甲基硅基-(1-茛基)(茛基)二氯化锆,二甲基硅基-(1-茛基)(八氢茛基)二氯化锆,外消旋-二甲基硅基-双(2-甲基-3-叔丁基-环戊二烯基)二氯化锆,外消旋-二甲基硅基-双(1-茛基)二氯化锆,外消旋-二甲基硅基-双(4,5,6,7-四氢-1-茛基)二氯化锆,外消旋-二甲基硅基-双(2-甲基-1-茛基)二氯化锆,外消旋-二甲基硅基-双(4-苯基-1-茛基)二氯化锆,外消旋-二甲基硅基-双(2-甲基-4-苯基-1-茛基)二氯化锆,外消旋-亚乙基-双(1-茛基)二氯化锆,外消旋-亚乙基-双(4,5,6,7-四氢-1-茛基)二氯化锆,外消旋-1,1,2,2-四甲基亚硅基-双(1-茛基)二氯化锆,外消旋-1,1,2,2-四甲基亚硅基-双(4,5,6,7-四氢-1-茛基)二氯化锆,外消旋-亚乙基(1-茛基)(2,3,4,5-四甲基-1-环戊二烯基)二氯化锆,外消旋-[1-(9-茛基)-2-(2-甲基苯并[b]茛并[4,5-d]噻吩-1-基)乙烷]二氯化锆,二甲基硅基双(环戊-菲-3-亚基)二氯化锆,二甲基硅基双(环戊-菲-1-亚基)二氯化锆,二甲基硅基双(2-甲基-环戊-菲-1-亚基)二氯化锆,二甲基硅基双(2-甲基-3-苯并-茛-3-亚基)二氯化锆,二甲基硅基-双[(3a,4,5,6,6a)-2,5-二甲基-3-(2-甲基苯基)-6H-环戊噻吩-6-亚基]二氯化锆,二甲基硅基-(2,5-二甲基-1-苯基环戊[b]吡咯-4(1H)-亚基)(2-甲基-4-苯基-1-茛基)二氯化锆,双(2-甲基-1-环戊-菲-1-基)二氯化锆,[邻-双(4-苯基-2-茛基)苯]二氯化锆,[邻-双(5-苯基-2-茛基)苯]二氯化锆,[邻-双(2-茛基)苯]二氯化锆,[邻-双(1-甲基-2-茛基)苯]二氯化锆,[2,2'-(1,2-苯基二基)-1,1'-二甲基硅基-双(茛基)]二氯化锆,[2,2'-(1,2-苯基二基)-1,1'-(1,2-乙烷二基)-双(茛基)]二氯化锆,二甲基硅基-(环戊二烯基)(9-茛基)二氯化锆,二苯基硅基-(环戊二烯基)(茛基)二氯化锆,二甲基亚甲基-(环戊二烯基)(茛基)二氯化锆,二苯基亚甲基-(环戊二烯基)(茛基)二氯化锆,二甲基亚甲基-(环戊二烯基)(八氢茛基)二氯化锆,二苯基亚甲基-(环戊二烯基)(八氢茛基)二氯化锆,二甲基亚甲基-(环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基-茛基)二氯化锆,二苯基亚甲基-(环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基-茛基)二氯化锆,二甲基亚甲基-(3-甲基-1-环戊二烯基)(茛基)二氯化锆,二苯基亚甲基-(3-甲基-1-环戊二烯基)(茛基)二氯化锆,二苯基亚甲基-(3-环己基-1-环戊二烯基)(茛基)二氯化锆,二甲基亚甲基-(3-叔丁基-1-环戊二烯基)(茛基)二氯化锆,二苯基亚甲基-(3-叔丁基-1-环戊二烯基)(茛基)二氯化锆,二甲基亚甲基-(3-金刚烷基-1-环戊二烯基)(茛基)二氯化锆,二苯基亚甲基-(3-金刚烷基-1-环戊二烯基)(茛基)二氯化锆,二甲基亚甲基-(3-甲基-1-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基-茛基)二氯化锆,二苯基亚甲基-(3-甲基-1-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基-茛基)二氯化锆,二甲基亚甲基-(3-环己基-1-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基-茛基)二氯化锆,二苯基亚甲基-(3-环己基-1-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基-茛基)二氯化锆,二甲基亚甲基-(3-叔丁基-1-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基-茛基)二氯化锆,二苯基亚甲基-(3-叔丁基-1-环戊二烯基)(2,7-二-叔丁基-茛基)二氯化锆,二甲基亚甲基-(3-甲基-环戊二烯基)(八氢-八甲基-二苯并-茛基)二氯化锆,二苯基亚甲基-(3-甲基-环戊二烯基)(八氢-八甲基-二苯并-茛基)二氯化锆,二甲基亚甲基-(3-环己基-环戊二烯基)(八氢-八甲基-二苯并-茛基)二氯化锆,二苯基亚甲基-(3-环己基-环戊二烯基)(八氢-八甲基-二苯并-茛基)

二氯化锆,二甲基亚甲基-(3-叔丁基-环戊二烯基)(八氢-八甲基-二苯并-茚基)二氯化锆,二苯基亚甲基-(3-叔丁基-环戊二烯基)(八氢-八甲基-二苯并-茚基)二氯化锆,二甲基亚甲基-(3-金刚烷基-环戊二烯基)(八氢-八甲基-二苯并-茚基)二氯化锆,二苯基亚甲基-(3-金刚烷基-环戊二烯基)(八氢-八甲基-二苯并-茚基)二氯化锆。

[0223] 在优选实施方案中,金属催化剂或金属催化剂前体可为例如:[2,2'-[[2-(二甲氨基-κN)乙基]亚氨基-κN]双(亚甲基)]双[4,6-双(1,1-二甲基乙基)苯酚-κO]]二苄基锆,(苯基甲基)[2,2'-[(丙基亚氨基-κN)双(亚甲基)]双[4,6-双(1,1-二甲基乙基)苯酚-κO]]二苄基锆或(苯基甲基)[2,2'-[[[(2-吡啶基-κN)甲基]亚氨基-κN]双(亚甲基)]双[4,6-双(1,1-二甲基乙基)苯酚-κO]]二苄基锆。

[0224] 在优选实施方案中,如WO 00/43426、WO 2004/081064、US 2014/0039138 A1、US 2014/0039139 A1和US 2014/0039140 A1中所报道的络合物适合于用作本发明的方法的金属催化剂前体。

[0225] 还可将类似于上文所列的那些但其中Zr已被Hf代替的化合物、所谓的二茂铪用作根据本发明的催化剂前体。

[0226] 用于本发明中的金属催化剂或金属催化剂前体还可来自后茂金属催化剂或催化剂前体。

[0227] 在优选实施方案中,金属催化剂或金属催化剂前体可为:[HN(CH₂CH₂N-2,4,6-Me₃-C₆H₂)₂]Hf(CH₂Ph)₂或双[N,N'-(2,4,6-三甲基苯基)氨基]乙二胺]二苄基铪。

[0228] 在另一个优选实施方案中,金属催化剂或金属催化剂前体可为2,6-二异丙基苯基-N-(2-甲基-3-(辛基亚氨基)丁-2)三甲基铪,2,4,6-三甲基苯基-N-(2-甲基-3-(辛基亚氨基)丁-2)三甲基铪。

[0229] 在优选实施方案中,金属催化剂或金属催化剂前体可为[2,6-iPr₂C₆H₃NC(2-iPr-C₆H₄)-2-(6-C₅H₆)]HfMe₂-[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基](2-异丙基苯基)(-萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二甲基铪。

[0230] 根据本发明的金属催化剂前体的其他非限制性实例是:[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基](邻甲苯基)(α-萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二甲基铪,[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基](邻甲苯基)(α,α-萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二(N,N-二甲基氨基)铪,[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基](邻甲苯基)(α,α-萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二氯化铪,[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基](菲-5-基)(α,α-萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二甲基铪,[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基](菲-5-基)(α-萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二(N,N-二甲基氨基)铪,[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)氨基](菲-5-基)(α-萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]二氯化铪。其它非限制性实例包括吡啶基二氨基金属二氯化物络合物的家族,诸如:[N-[2,6-双(1-甲基乙基)苯基]-6-[2-[苯基(苯基氨基-κN)甲基]苯基]-2-吡啶甲氨基(2-)-κN₁,κN₂]]二氯化铪,[N-[2,6-双(1-甲基乙基)苯基]-6-[2-[(苯基氨基-κN)甲基]-1-萘基]-2-吡啶甲氨基(2-)-κN₁,κN₂]]二氯化铪,[N-[2,6-双(1-甲基乙基)苯基]-α-[2-(1-甲基乙基)苯基]-6-[2-[(苯基氨基-κN)甲基]苯基]-2-吡啶甲氨基(2-)-κN₁,κN₂]]二氯化铪,[N-(2,6-二乙基苯基)-6-[2-[苯基(苯基氨基-κN)甲基]-1-萘基]-2-吡啶甲氨基(2-)-κN₁,κN₂]]二氯化铪,[4-甲基-2-[[2-苯基-1-(2-吡啶基-κN)乙基]氨基-κN]苯酚(2-)-κO]双(苯基甲基)双(苯基甲基)铪,[2-(1,1-二甲

基乙基)-4-甲基-6-[[2-苯基-1-(2-吡啶基-κN)乙基]氨基-κN]苯酚(2-)-κO]双(苯基甲基)钪, [2-(1,1-二甲基乙基)-4-甲基-6-[[苯基(2-吡啶基-κN)甲基]氨基-κN]苯酚(2-)-κO]双(苯基甲基)钪。

[0231] 适合在本发明中使用的二氯化钛金属催化剂前体的非限制性实例包括:环戊二烯基(P,P,P-三-叔丁基膦亚胺)二氯化钛,五氟苯基环戊二烯基(P,P,P-三-叔丁基膦亚胺)二氯化钛,五甲基环戊二烯基(P,P,P-三-叔丁基膦亚胺)二氯化钛,1,2,3,4-四苯基-环戊二烯基(P,P,P-三-叔丁基膦亚胺)二氯化钛,环戊二烯基(P,P,P-三环己基膦亚胺)二氯化钛,五氟苯基环戊二烯基(P,P,P-三环己基膦亚胺)二氯化钛,五甲基环戊二烯基(P,P,P-三环己基膦亚胺)二氯化钛,1,2,3,4-四苯基-环戊二烯基(P,P,P-三环己基膦亚胺)二氯化钛,五甲基环戊二烯基(P,P-二环己基-P-(苯基甲基)膦亚胺)二氯化钛,环戊二烯基(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯氧基)二氯化钛,五氟苯基环戊二烯基(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯氧基)二氯化钛,五甲基环戊二烯基(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯氧基)二氯化钛,1,2,3-三甲基-环戊二烯基(2,6-双(1-甲基乙基)苯酚)二氯化钛,[(3a,4,5,6,6a-η)-2,3,4,5,6-五甲基-3aH-环戊[b]噻吩-3a-基](2,6-双(1-甲基乙基)苯酚)二氯化钛,五甲基环戊二烯基(N,N'-双(1-甲基乙基)乙脒)二氯化钛,五甲基环戊二烯基(N,N'-二环己基苯甲脒)二氯化钛,五甲基环戊二烯基(N,N'-双(1-甲基乙基)苯甲脒)二氯化钛,环戊二烯基(1,3-双(1,1-二甲基乙基)-2-咪唑烷亚胺)二氯化钛,环戊二烯基(1,3-二环己基-2-咪唑烷亚胺)二氯化钛,环戊二烯基(1,3-双[2,6-双(1-甲基乙基)苯基]-2-咪唑烷亚胺)二氯化钛,五氟苯基环戊二烯基(1,3-双(1,1-二甲基乙基)-2-咪唑烷亚胺)二氯化钛,五氟苯基环戊二烯基(1,3-二环己基-2-咪唑烷亚胺)二氯化钛,五氟苯基环戊二烯基(1,3-双[2,6-双(1-甲基乙基)苯基]-2-咪唑烷亚胺)二氯化钛,五甲基环戊二烯基(二-叔丁基酮亚胺)二氯化钛,五甲基环戊二烯基(2,2,4,4-四甲基-3-戊烷亚胺)二氯化钛,[(3a,4,5,6,6a-η)-2,4,5,6-四甲基-3aH-环戊[b]噻吩-3a-基](2,2,4,4-四甲基-3-戊烷亚胺)二氯化钛,环戊二烯基(N,N-双(1-甲基乙基)苯甲脒)二氯化钛,五氟苯基环戊二烯基(N,N-双(1-甲基乙基)苯甲脒)二氯化钛,五甲基环戊二烯基(N,N-双(1-甲基乙基)苯甲脒)二氯化钛,环戊二烯基(2,6-二氟-N,N-双(1-甲基乙基)苯甲脒)二氯化钛,五氟苯基环戊二烯基(2,6-二氟-N,N-双(1-甲基乙基)苯甲脒)二氯化钛,五甲基环戊二烯基(2,6-二氟-N,N-双(1-甲基乙基)苯甲脒)二氯化钛,环戊二烯基(N,N-二环己基-2,6-二氟苯甲脒)二氯化钛,五氟苯基环戊二烯基(N,N-二环己基-2,6-二氟苯甲脒)二氯化钛,五甲基环戊二烯基(N,N-二环己基-2,6-二氟苯甲脒)二氯化钛,环戊二烯基(N,N,N',N'-四甲基胍基)二氯化钛,五氟苯基环戊二烯基(N,N,N',N'-四甲基胍基)二氯化钛,五甲基环戊二烯基(N,N,N',N'-四甲基胍基)二氯化钛,五甲基环戊二烯基(1-(亚氨基)苯基甲基)哌啶基)二氯化钛,五甲基环戊二烯基二氯化铬四氢呋喃络合物。

[0232] 适合在本发明中使用的二氯化钛(IV)金属催化剂的非限制性实例是:(N-叔丁基氨基)(二甲基)(四甲基环戊二烯基)硅烷二氯化钛,(N-苯基氨基)(二甲基)(四甲基环戊二烯基)硅烷二氯化钛,(N-仲丁基氨基)(二甲基)(四甲基环戊二烯基)硅烷二氯化钛,(N-仲十二基氨基)(二甲基)(苄基)硅烷二氯化钛,(3-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷二氯化钛,(3-(吡咯-1-基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷二氯化钛,(3,4-二苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷二氯化钛,3(3-N,N-二甲氨基)苯基)环戊二

烯-1-基)二甲基(叔丁基氨基)硅烷二氯化钛,(P-叔丁基磷酸基)(二甲基)(四甲基环戊二烯基)硅烷二氯化钛。其它实例是直接在上文的列举中所引用的金属催化剂前体,其中Ln是二甲基、二苄基、二苯基、1,4-二苯基-2-丁烯-1,4-二基、1,4-二甲基-2-丁烯-1,4-二基或2,3-二甲基-2-丁烯-1,4-二基。

[0233] 合适的金属催化剂前体还可为如W0 9319104中所描述的那些(例如尤其参见实施例1,第13页,第15行)的三价过渡金属。

[0234] 合适的金属催化剂前体还可为三价过渡金属,如W0 9613529中所描述的(例如尤其参见实施例III,第20页,第10-13行) $[C_5Me_4CH_2CH_2N(n-Bu)_2]TiCl_2$ 或W0 97142232和W0 9742236中所描述的(例如尤其参见实施例1,第26页第14行) $[C_5H(iPr)_3CH_2CH_2NMe_2]TiCl_2$ 。

[0235] 在实施方案中,金属催化剂前体是 $[C_5H_4CH_2CH_2NMe_2]TiCl_2$;

[0236] 在一个实施方案中,金属催化剂或金属催化剂前体还可以为 $[C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2]TiCl_2$ 、 $[C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2]TiCl_2$ 、 $[C_5Me_4CH_2CH_2NiPr_2]TiCl_2$ 、 $[C_5H_4C_9H_6N]TiCl_2$ 、 $[C_5H_4CH_2CH_2NMe_2]CrCl_2$ 、 $[C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2]CrCl_2$ 、 $[C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2]CrCl_2$ 、 $[C_5Me_4CH_2CH_2NiPr_2]CrCl_2$ 或 $[C_5H_4C_9H_6N]CrCl_2$ 。

[0237] 根据本发明将会合适的金属催化剂前体的实例的非限制性列表是:(N,N二甲氨基)甲基-四甲基环戊二烯基二氯化钛,(N,N二甲氨基)乙基-四甲基环戊二烯基二氯化钛,(N,N二甲氨基)丙基-四甲基环戊二烯基二氯化钛,(N,N二丁氨基)乙基-四甲基环戊二烯基二氯化钛,(吡咯烷基)乙基-四甲基环戊二烯基二氯化钛,(N,N-二甲氨基)乙基-苄基二氯化钛,(双(1-甲基-乙基)膦基)乙基-四甲基环戊二烯基二氯化钛,(双(2-甲基-丙基)膦基)乙基-四甲基环戊二烯基二氯化钛,(二苯基膦基)乙基-四甲基环戊二烯基二氯化钛,(二苯基膦基)甲基二甲基硅基-四甲基环戊二烯基二氯化钛。其它实例是直接在上文的列举中所引用的催化剂,其中Ln其中氯离子可用溴离子、氢负离子、甲基、苄基、苯基、烯丙基、(2-N,N-二甲氨基甲基)苯基、(2-N,N-二甲氨基)苄基、2,6-二甲氧基苯基、五氟苯基代替,和/或其中金属是三价钛或三价铬。

[0238] 在优选的实施方案中,催化剂前体为: $[2-(2,4,6-iPr_3-C_6H_2)-6-(2,4,6-iPr_3-C_6H_2)-C_5H_3N]Ti(CH_2Ph)_3$ 或 $[Et_2NC(N-2,6-iPr_2-C_6H_3)_2]TiCl_3$ 。

[0239] 根据本发明的金属催化剂前体的其它非限制性实例是: $\{N',N''\text{-双}[2,6\text{-二}(1\text{-甲基乙基})\text{苯基}]\text{-N,N-二乙基胍基}\}$ 三氯化钛, $\{N',N''\text{双}[2,6\text{-二}(1\text{-甲基乙基})\text{苯基}]\text{-N-甲基-N-环己基胍基}\}$ 三氯化钛, $\{N',N''\text{-双}[2,6\text{-二}(1\text{-甲基乙基})\text{苯基}]\text{-N,N-五亚甲基胍基}\}$ 三氯化钛, $\{N',N''\text{-双}[2,6\text{-二}(甲基)\text{苯基}]\text{-仲丁基-脒基}\}$ 三氯化钛, $\{N\text{-三甲基硅基},N'\text{-(N'',N''-二甲氨基甲基)苯甲脒基}\}$ 二氯化钛THF络合物, $\{N\text{-三甲基硅基},N'\text{-(N'',N''-二甲氨基甲基)苯甲脒基}\}$ 二氯化钒THF络合物, $\{N,N'\text{-双}(三甲基硅基)\text{苯甲脒基}\}$ 二氯化钛THF络合物, $\{N,N'\text{-双}(三甲基硅基)\text{苯甲脒基}\}$ 二氯化钒THF络合物。

[0240] 在优选的实施方案中,催化剂前体可以为例如: $[C_5H_3N\{CMe=N(2,6-iPr_2C_6H_3)\}_2]FeCl_2$ 、 $[2,4\text{-(t-Bu)}_2\text{-6-(CH=NC}_6\text{F}_5\text{)C}_6\text{H}_2\text{O}]_2TiCl_2$ 或双 $[2\text{-(1,1-二甲ethyl基)-6-[(五氟苯基亚氨基)甲基]苯酚}]$ 二氯化钛。根据本发明的金属催化剂前体的其它非限制性实例可为例如:双 $[2\text{-(2-吡啶基亚氨基)甲基}]\text{苯酚}]$ 二氯化钛,双 $[2\text{-(1,1-二甲ethyl基)-6-[(苯基亚氨基)甲基]苯酚}]$ 二氯化钛,双 $[2\text{-(1,1-二甲ethyl基)-6-[(1-萘基亚氨基)甲基}]$

苯酚]二氯化钛,双[3-[(苯基亚氨基)甲基][1,1'-联苯基]-2-苯酚]二氯化钛,双[2-(1,1-二甲基乙基)-4-甲氧基-6-[(苯基亚氨基)甲基]苯酚]二氯化钛,双[2,4-双(1-甲基-1-苯乙基)-6-[(苯基亚氨基)甲基]苯酚]二氯化钛,双[2,4-双(1,1-二甲丙基)-6-[(苯基亚氨基)甲基]苯酚]二氯化钛,双[3-(1,1-二甲基乙基)-5-[(苯基亚氨基)甲基][1,1'-联苯基]-4-苯酚]二氯化钛,双[2-[(环己基亚氨基)甲基]-6-(1,1-二甲基乙基)苯酚]二氯化钛,双[2-(1,1-二甲基乙基)-6-[[[2-(1-甲基乙基)苯基]亚氨基]甲基]苯酚]二氯化钛,双[2-(1,1-二甲基乙基)-6-[(五氟苯基亚氨基)乙基]苯酚]二氯化钛,双[2-(1,1-二甲基乙基)-6-[(五氟苯基亚氨基)丙基]苯酚]二氯化钛,双[2,4-双(1,1-二甲基乙基)-6-[1-(苯基亚氨基)乙基]苯酚]二氯化钛,双[2,4-双(1,1-二甲基乙基)-6-[1-(苯基亚氨基)丙基]苯酚]二氯化钛,双[2,4-双(1,1-二甲基乙基)-6-[苯基(苯基亚氨基)甲基]苯酚]二氯化钛。其它实例是直接在上文的列举中所引用的金属催化剂前体,其中二氯可用二甲基、二苄基、二苯基、1,4-二苯基-2-丁烯-1,4-二基、1,4-二甲基-2-丁烯-1,4-二基或2,3-二甲基-2-丁烯-1,4-二基代替;和/或其中金属可为锆或钪。

[0241] 在优选实施方案中,催化剂前体可为:[2-[[[2-[[[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-2-(羟基-κO)苯基]甲基]氨基-κN]乙基]甲氨基-κN]甲基]-4,6-双(1,1-二甲基乙基)苯酚(2-)-κO]双(苯基甲基)钛,[2,4-二氯-6-[[[2-[[[3,5-二氯-2-(羟基-κO)苯基]甲基]氨基-κN]乙基]甲氨基-κN]甲基]苯酚(2-)-κO]双(苯基甲基)钛,[2-[[[1-[[2-(羟基-κO)-3,5-二碘苯基]甲基]-2-吡咯烷基-κN]甲基]氨基-κN]甲基]-4-甲基-6-三环[3.3.1.1^{3,7}]癸-1-基苯酚(2-)-κO]双(苯基甲基)钛,[2-[[[2-[[[2-(羟基-κO)-3,5-双(1-甲基-1-苯乙基)苯基]甲基]甲氨基-κN]甲基]苯基]甲氨基-κN]甲基]-4,6-双(1-甲基-1-苯乙基)苯酚(2-)-κO]双(苯基甲基)钛,[2,4-二氯-6-[[[2-[[[3,5-二氯-2-(羟基-κO)苯基]甲基]氨基-κN]甲基]苯基]氨基-κN]甲基]苯酚(2-)-κO]双(苯基甲基)钛。其它实例是直接在上文的列举中所引用的金属催化剂前体,其中双(苯基甲基)可用二氯、二甲基、二苯基、1,4-二苯基-2-丁烯-1,4-二基、1,4-二甲基-2-丁烯-1,4-二基或2,3-二甲基-2-丁烯-1,4-二基代替;和/或其中金属可为锆或钪。

[0242] 将会适合在本发明中使用的铬催化剂的实例的非限制性列表是:

[0243] (N-叔丁基氨基)(二甲基)(四甲基环戊二烯基)硅烷双(三甲基硅基)甲基铬,(N-苯基氨基)(二甲基)(四甲基环戊二烯基)硅烷双(三甲基)甲基铬,(N-仲丁基氨基)(二甲基)(四甲基环戊二烯基)硅烷双(三甲基硅基)甲基铬,(N-仲十二基氨基)(二甲基)(苄基)硅烷氢化铬三苯基膦,(P-叔丁基磷酸基)(二甲基)(四甲基环戊二烯基)硅烷双(三甲基硅基)甲基铬。其它实例是直接在上文的列表中所引用的催化剂,其中L1是氢负离子、甲基、苄基、苯基、烯丙基、(2-N,N-二甲氨基甲基)苯基、(2-N,N-二甲氨基)苄基;换言之甲基铬、苄基铬、烯丙基铬、(2-N,N-二甲氨基)苄基铬;和/或其中金属是三价钪或钪;其它实例是直接在上文的列表中所引用的金属催化剂前体,其中Ln是氯离子、溴离子、氢负离子、甲基、苄基、苯基、烯丙基、(2-N,N-二甲氨基甲基)苯基、(2-N,N-二甲氨基)苄基,和/或其中金属是三价钛或三价铬。

[0244] 根据本发明的金属催化剂前体的非限制性实例是:N,N'-1,2-萘二亚基双(2,6-双(1-甲基乙基)苯胺)二溴化镍,N,N'-1,2-乙烷二亚基双(2,6-二甲基苯胺)二溴化镍,N,N'-1,2-乙烷二亚基双(2,6-双(1-甲基-乙基)苯胺)二溴化镍,N,N'-1,2-萘二亚基双(2,6-二

甲基苯胺)二溴化镍,N,N'-1,2-萘二亚基双(2,6-双(1-甲基乙基)苯胺)二溴化镍,N,N'-1,2-萘二亚基双(1,1'-联苯基)-2-胺二溴化镍。其它实例是直接在上文的列表中所引用的催化剂,其中溴离子可用氯离子、氢负离子、甲基、苄基代替,和/或金属可为钯。

[0245] 根据本发明的金属催化剂前体的其它非限制性实例是:[2-[[[2,6-双(1-甲基乙基)苯基]亚氨基-κN]甲基]-6-(1,1-二甲基乙基)苯酚-κO]苯基(三苯基膦)镍,[2-[[[2,6-双(1-甲基乙基)苯基]亚氨基-κN]甲基]-6-(1,1-二甲基乙基)苯酚-κO]苯基(三苯基膦)镍,[2-[[[2,6-双(1-甲基乙基)苯基]亚氨基-κN]甲基]苯酚-κO]苯基(三苯基膦)镍,[3-[[[2,6-双(1-甲基乙基)苯基]亚氨基-κN]甲基][1,1'-联苯基]-2-醇-κO]苯基(三苯基膦)镍,[2-[[[2,6-双(1-甲基乙基)苯基]亚氨基-κN]甲基]-4-甲氧基苯酚-κO]苯基(三苯基膦)镍,[2-[[[2,6-双(1-甲基乙基)苯基]亚氨基-κN]甲基]-4-硝基苯酚-κO]苯基(三苯基膦)镍,[2,4-二碘-6-[[[3,3'',5,5''-四(三氟甲基)[1,1':3',1''-三联苯]-2'-基]亚氨基-κN]甲基]苯酚-κO]镍甲基[[3,3',3''-(次膦基-κP)三[苯磺酸]]]三钠:[2,4-二碘-6-[[[3,3'',5,5''-四(三氟甲基)[1,1':3',1''-三联苯]-2'-基]亚氨基-κN]甲基]苯酚-κO]镍甲基[[3,3'-(苯基亚膦基-κP)双[苯磺酸]]]-二钠。

[0246] 适合于步骤A)的助催化剂

[0247] 当应用金属催化剂前体时可使用助催化剂。这种助催化剂的功能是活化金属催化剂前体。助催化剂可例如选自:烷基铝和烷基卤化铝,诸如三乙基铝(TEA)或二乙基氯化铝(DEAC),MAO,DMAO,MMAO,SMAO,可能与烷基铝例如三异丁基铝的组合,和/或利用烷基铝例如三异丁基铝的组合,以及氟化芳基硼烷或氟化芳基硼酸盐(即, $B(R')_y$,其中 R' 是氟化芳基并且 y 分别为3或4)。氟化硼烷的实例是 $B(C_6F_5)_3$,并且氟化硼酸盐的实例是 $[X]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (例如 $X=Ph_3C, C_6H_5N(H)Me_2$)。

[0248] 如本说明书中使用的甲基铝氧烷或MAO可意指:来源于三甲基铝的部分水解的化合物,其充当催化烯烃聚合的助催化剂。

[0249] 如本说明书中使用的负载甲基铝氧烷或SMAO可意指:结合至固体载体的甲基铝氧烷。

[0250] 如本说明书中使用的贫化甲基铝氧烷或DMAO可意指:游离三甲基铝已被从其中去除的甲基铝氧烷。

[0251] 如本说明书中使用的改性甲基铝氧烷或MMAO可意指:改性的甲基铝氧烷,即,在三甲基铝加另一种三烷基铝,如三(异丁基)铝或三正辛基铝的部分水解之后获得的产物。

[0252] 如本说明书中使用的氟化芳基硼酸盐或氟化芳基硼烷可意指:具有三或四个氟化(优选全氟化)芳基配体的硼酸盐化合物或具有三个氟化(优选全氟化)芳基配体的硼烷化合物。

[0253] 例如,助催化剂可为有机金属化合物。有机金属化合物的金属可选自IUPAC元素周期表的第1、2、12或13族。优选地,助催化剂是有机铝化合物,更优选铝氧烷,所述铝氧烷通过三烷基铝化合物与水反应以部分水解所述铝氧烷来生成。例如,三甲基铝可与水反应(部分水解)以形成甲基铝氧烷(MAO)。MAO具有通式 $(Al(CH_3)_{3-n}O_{0.5n})_x \cdot (AlMe_3)_y$,具有在铝原子上具有甲基的氧化铝骨架。

[0254] MAO一般含有显著量的游离三甲基铝(TMA),所述三甲基铝可通过干燥MAO来去除以获得所谓的贫化MAO或DMAO。还可使用负载MAO(SMAO),并且可通过对MAO进行无机载体材

料、通常为二氧化硅的处理来生成。

[0255] 作为干燥MAO的替代,当需要去除游离三甲基铝时,可添加与游离三甲基铝反应的诸如丁基羟基甲苯(BHT,2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚)的大体积苯酚。

[0256] 还可使用中性路易斯酸改性的聚合或低聚铝氧烷,诸如通过添加C1-30烷基取代的第13族化合物来改性的烷基铝氧烷,尤其是三(烷基)铝或三(烷基)硼化合物,或它们的卤化(包括全卤化)衍生物,在每个烷基或卤化烷基中具有1至10个碳,更尤其是三烷基铝化合物。

[0257] 聚合或低聚铝氧烷的其它实例是三(异丁基)铝改性的或三(正辛基)铝改性的甲基铝氧烷,一般称作改性甲基铝氧烷或MMAO。在本发明中,MAO、DMAO、SMAO和MMAO均可被用作助催化剂。

[0258] 另外,对于某些实施方案而言,金属催化剂前体还可通过在一起形成助催化剂的烷基化剂和阳离子形成剂的组合、或在金属催化剂前体已烷基化的情况下仅阳离子形成剂来致使催化活性,如T.J.Marks等人,Chem.Rev.2000,(100),1391中所例示的。合适的烷基化剂是三烷基铝化合物,优选TIBA。适合在本文中使用的阳离子形成剂包括(i)中性路易斯酸,诸如C1-30烷基取代的第13族化合物,优选三(烷基)硼化合物和其卤化(包括全卤化)衍生物,在每个烷基或卤化烷基中具有1至10个碳,更优选全氟化三(芳基)硼化合物,并且最优选三(五氟苯基)硼烷,(ii)类型 $[C]^+[A]^-$ 的非聚合、相容、非配位、离子形成化合物,其中“C”是阳离子基团,如铵、**磷**、**氧鎓**、**硅鎓**(silylium)或铈基,并且 $[A]^-$ 是阴离子,尤其是例如硼酸盐。

[0259] 阴离子 $[A]^-$ 的非限制性实例是硼酸盐化合物,如C1-30烷基取代的硼酸盐化合物,优选四(烷基)硼化合物和其卤化(包括全卤化)衍生物,在每个烷基或卤化烷基中具有1至10个碳,更优选全氟化四(芳基)硼化合物,并且最优选四(五氟苯基)硼酸盐。

[0260] 还可使用负载催化剂,例如将SMAO用作助催化剂。载体材料可为无机材料。合适的载体包括固体和微粒状高表面积的金属氧化物、准金属氧化物、或它们的混合物。实例包括:滑石,二氧化硅,氧化铝,氧化镁,二氧化钛,氧化锆,氧化锡,铝硅酸盐,硼硅酸盐,粘土及其混合物。

[0261] 负载催化剂的制备可使用本领域已知的方法来进行,例如i)金属催化剂前体可与负载MAO反应产生负载催化剂;ii)MAO可与金属催化剂前体反应并且可将所得混合物加入二氧化硅以形成负载催化剂;iii)固定在载体上的金属催化剂前体可与可溶性MAO反应。

[0262] 适合于步骤A)的清除剂

[0263] 可任选地在催化剂体系中添加清除剂以便与聚合反应器中和/或溶剂和/或单体进料中存在的杂质反应。这种清除剂在烯烃聚合过程期间防止催化剂中毒。清除剂可与助催化剂相同,但还可独立地选自例如烷基铝(例如三异丁基铝、三辛基铝、三甲基铝、MAO、MMAO、SMAO)、烷基锌(例如二乙基锌)或烷基镁(例如二丁基镁)。

[0264] 步骤A)优选在惰性气氛中进行。步骤A)可以优选例如使用链转移聚合进行。

[0265] 烯烃的聚合/共聚可以例如在低于聚合物的熔点下在气相中进行。聚合还可在低于聚合物的熔点下在浆料相中进行。此外,聚合可在高于聚合物产物的熔点的温度在溶液中进行。

[0266] 已知的是,在溶液中或在浆料中,例如在连续的(多)CSTR或(多)环管反应器中,在

气相中,在具有流化床或机械搅拌床的反应器中或者在这些不同反应器的组合中,在基于属于元素周期表第3至10族的过渡金属的化合物的催化剂的存在下,连续聚合一种或多种烯烃,如乙烯或丙烯。

[0267] 对于气相方法而言,聚合物颗粒在含有一种或多种烯烃的气态反应混合物中保持在流化和/或搅拌状态。连续或间歇地将催化剂引入反应器中,同时将构成流化床或机械搅拌床的聚合物从反应器中同样连续或间歇地取出。聚合反应的热量基本上由气态反应混合物去除,所述反应混合物经过传热构件,之后再循环至反应器中。另外,可将液体流引入气相反应器中来增强热量去除。

[0268] 烯烃的浆料相聚合是众所周知的,其中在催化剂的存在下在稀释剂中聚合烯烃单体和任选的烯烃共聚单体,固体聚合物产物悬浮并运输于所述稀释剂中。当需要产生多峰产物时,在这样的聚合中典型地使用两个或更多个反应器,其中将第一反应器中制得的聚合物转移至第二反应器,在所述第二反应器中具有不同于第一聚合物的性质的第二聚合物在第一聚合物的存在下制得。然而,还可期望连接两个反应器来制得单峰聚合物,以便产生摇摆单峰/多峰设备或提高单独可能缺乏经济可行规模的两个小反应器的灵活性。浆料反应器还可与气相反应器组合。

[0269] 浆料相聚合典型地在50-125℃的温度和1-40巴的压力进行。所用催化剂可为典型地用于烯烃聚合的任何催化剂,如根据本发明的那些。包含聚合物和稀释剂并且在大多数情况下还包含催化剂、烯烃单体和共聚单体的产物浆料可从每个反应器中间歇或连续地排放,任选地使用浓缩装置如水力旋流器或沉降腿而使伴随聚合物取出的流体的量降到最低。

[0270] 本发明还可以以溶液聚合方法来进行。典型地,在溶液方法中,单体和聚合物溶解于惰性溶剂中。

[0271] 溶液聚合具有优于浆料方法的一些优点。因为使用均相单中心催化剂在均匀相中发生聚合,所以更容易控制分子量分布和过程变量。通常高于150℃的高聚合温度还导致高反应速率。溶液方法主要用于产生难以通过液体浆料或气相方法制造的相对低分子量和/或低密度的树脂。溶液方法非常适于产生低密度产物,但对于较高分子量的树脂而言,它被认为由于反应器中的过高粘度而不太令人满意,如由Choi和Ray, JMS Review Macromolecular Chemical Physics C25(1), 1-55, 第10页(1985)所论述的。

[0272] 不同于在气相或浆料方法中,在溶液方法中通常不形成聚合物固体或粉末。通常,反应温度和反应压力比气相或浆料方法中更高,以使聚合物维持在溶液中。溶液方法往往使用在聚合物形成时而溶解聚合物的惰性溶剂,随后将溶剂分离并且将聚合物粒化。因为可通过变化催化剂组成、压力、温度和所用的共聚单体来获得广泛的产物性质,所以溶液方法被认为是通用的。

[0273] 因为溶液方法使用相对较小的反应器,所以停留时间短并且级转换可为迅速的。例如可使用在反应器中至多750psi (《5200kPa)的压力和至多250℃的温度下串联运行的两个反应器。在至多800psig (《5500kPa)下压缩新鲜和再循环的烯烃单体并且通过进料泵泵送至聚合反应器中。反应是绝热的并且维持在约250℃的最大反应器出口。虽然可使用单个反应器,但多个反应器提供更窄的停留时间分布并且因此提供对分子量分布的更好控制。

[0274] 步骤B)

[0275] 根据本发明的方法的第二步,为步骤B),涉及使步骤A)中获得的烃基主族金属支化增长的产物与猝灭剂接触,以获得支化的聚烯烃。

[0276] 在一个实施方案中,猝灭剂为质子性反应物。在优选的实施方案中,质子性试剂为水或醇或其混合物,优选乙醇或甲醇。

[0277] 在该官能化步骤中,根据本发明的中间产物,也就是主族金属链增长产物转变成相应的支化的聚烯烃。

[0278] 典型地,这可以通过使用猝灭剂从聚合物链释放主族金属(例如通过水来水解)的步骤完成,以将铝特别是例如用H、烃基、硅基或锡烷基替代。

[0279] 在一个实施方案中,猝灭剂可以为水解剂,其可以为质子性溶剂,例如水或醇,例如(酸化的)甲醇或乙醇,优选水。

[0280] 在一个实施方案中,所述猝灭剂典型地为释放金属卤化物的含卤素的试剂或释放金属羧酸盐的酸酐。典型的实例为烷基卤化物和酸酐。

[0281] 使用根据本发明的方法,获得支化的聚烯烃。

[0282] 在一个实施方案中,所述支化的聚烯烃和所述具有末端官能化的分支的支化的聚烯烃具有500与1,000,000g/mol之间,优选1000与200,000g/mol之间的数均分子量(Mn)。根据本发明的支化的聚烯烃和具有末端官能化的分支的支化的聚烯烃支化的聚烯烃具有1.1与10.0之间,更优选1.1与5.0之间,更优选1.1与4.0之间,甚至更优选1.5与2.5之间的多分散性指数(DI)。

[0283] 所述支化的聚烯烃可以由聚烯烃嵌段组成,所述嵌段可以为线型或支化的(支化的和短链支化的二者)、无规或等规的,在聚- α -烯烃的情况下优选等规聚烯烃,其中等规聚烯烃优选为等规聚丙烯。

[0284] 本发明的有利之处在于,支化的聚烯烃可以采用简单的方法在一个单独的序列的连接的反应器中以连续的方式获得。

[0285] 可以将根据本发明制备的支化的聚烯烃用于引入极性性质以增强聚烯烃与极性聚合物的共混物或与具有PE的不同聚烯烃的共混物中的界面相互作用。

[0286] 本发明的另一有利之处在于,由于使用链转移反应有效阻断了烯烃聚合方法在步骤A)期间的 β -H转移或消除。 β -氢负离子(或 β -H)消除为其中键合至金属中心的包含 β -氢的聚合物基(polymeryl)基团转变成相应的大分子烯烃和相应的金属键合的氢化物的反应。 β -氢负离子(或 β -H)转移至单体是其中键合至金属中心的包含 β -氢的聚合物基基团转变成大分子烯烃和氢负离子转移至配位至金属的烯烃,因此形成键合至所述金属中心的另一个烷基的反应。替代性地, β -烷基转移或消除也是已知的。在该情况下,聚合物基必须具有在 β -碳上的烷基(典型地为甲基)。 β -烷基转移或消除典型地导致包含烯丙基链端的不饱和大分子和新的烷基金属。这些是不希望的反应,因为它们导致非末端官能化的聚烯烃。

实施例

[0287] 进一步通过以下非限制性实施例来进一步说明本发明,所述实施例仅用来进一步说明本发明的某些实施方案。

[0288] 一般考虑

[0289] 所有操作均在惰性干燥氮气气氛下使用标准Schlenk或手套箱技术进行。使用干

燥的无氧甲苯作为所有聚合的溶剂。外消旋- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (二茂锆络合物) 购自MCAT GmbH, Konstanz, 德国。甲基铝氧烷(MAO, 在甲苯中的30重量%溶液) 购自Chemtura。二乙基锌(在己烷中的1.0M溶液)、三异丁基铝(在己烷中的1.0M溶液)、四氯乙烷- d_2 购自Sigma Aldrich。ODIBA为二(异丁基)(7-辛烯-1-基)铝, NDIBA为双(异丁基)(5-乙烯-基-2-降冰片烯)铝, DEZ: 二乙基锌(另外的链穿梭剂), TIBA为三(异丁基)铝(另外的链转移剂)。

[0290] 分析产物的方法

[0291] 在反应已结束之后, 将产物从反应器中移除并且通过用酸性乙醇(包含5-10%浓度的HCl) 反复洗涤而纯化并且在真空下于60°C干燥18小时。

[0292] 对产物进行若干分析以确定产率, 百分比官能化, 分子量和多分散性指数(**D**)。产率通过称重获得的粉末而确定。官能化的百分比通过在130°C使用氘代四氯乙烷(TCE- d_2) 作为溶剂进行的 ^1H NMR测定。以千克每摩尔计的分子量(M_n) 和所述**D**二者借助于HT-SEC测定。在160°C使用高速GPC(Freeslate, Sunnyvale, 美国) 进行高温尺寸排阻色谱。检测: IR4 (PolymerChar, Valencia, 西班牙)。柱设定: 三个Polymer Laboratories 13 μm PLgel Olexis, 300x 7.5mm。以 $1\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速将1,2,4-三氯苯(TCB) 用作洗脱剂。在使用前新鲜蒸馏TCB。分子量和相应的**D**由HT SEC分析相对于窄聚乙烯标准品(**D**≤1.5, PSS, Mainz, 德国) 计算。

[0293] ^1H NMR表征。

[0294] ^1H NMR分析在120-130°C下将氘代四氯乙烷(TCE- d_2) 用作溶剂来进行并且在以400MHz的频率运行的Varian Mercury光谱仪上的5mm管中记录。化学位移以ppm计对比四甲基硅烷来报告并且参考残留溶剂来确定。

[0295] 异核多键相关性谱(HMBC) 利用脉冲场梯度来记录。 ^1H 和 ^{13}C 轴的谱窗分别是6075.3Hz和21367.4Hz。数据在 2560×210 矩阵中收集并且在 $1\text{K} \times 1\text{K}$ 矩阵中加工。利用0.211s的采集时间、1.4s的弛豫延迟和等于 144×210 增量的扫描数来记录光谱。

[0296] 在对具有2.5mm外径的转子采用双共振H-X探头的Bruker AVANCE-III 500谱仪上进行固态 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 正交偏振/魔角自旋(CP/MAS) NMR和 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 偏振转移增强的不灵敏核(INEPT) 实验。这些实验利用25.0kHz的MAS频率, ^1H 和 ^{13}C 的2.5 μs /2脉冲, 2.0ms的CP接触时间和采集期间的TPPM去耦。CP条件使用L-丙氨酸预先优化。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ INEPT光谱使用具有1/3 J_{CH} 或1/6 J_{CH} 的J演化周期的再聚焦INEPT顺序来记录, 假定150Hz的 $^1J_{\text{CH}}$, 即, 对于1/3 J_{CH} 的J演化时间而言来自CH和 CH_3 基团的信号是正的, 而 CH_2 的那些信号是负的。2D ^1H - ^1H 双量子-单量子(DQ-SQ) 相关性实验和DQ堆积实验在使用2.5mm固态MAS双共振探头的Bruker AVANCE-III 700光谱仪上进行。这些实验采用25.0kHz的自旋频率。DQ激发和再转换使用宽频背对背(BaBa) 顺序进行。 ^1H 和 ^{13}C 的化学位移使用固体金刚烷作为外参相对于TMS来报告。

[0297] 尺寸排阻色谱(SEC)。

[0298] 以kg/mol计的分子量和PDI借助在160°C下使用高速GPC(Freeslate, Sunnyvale, USA) 进行的高温尺寸排阻色谱来测定。检测: IR4 (PolymerChar, Valencia, 西班牙)。柱设定: 三个Polymer Laboratories 13 μm PLgel Olexis, 300x7.5mm。将1,2,4-三氯苯(TCB) 用作在 $1\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速下的洗脱剂。在使用前新鲜地蒸馏TCB。分子量和对应PDI由HT

SEC分析相对于窄聚乙烯标准品 (PSS, Mainz, 德国) 计算。

[0299] 差示扫描量热法 (DSC)。

[0300] 使用来自TA Instruments的DSC Q100通过差示扫描量热法 (DSC) 测量熔化 (T_m) 和结晶 (T_c) 温度以及转变的焓。测量以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的加热和冷却速率从 -60°C 至 160°C 来进行。从第二加热和冷却曲线推导转变。

[0301] 所有操作均在惰性干燥氮气气氛下使用标准Schlenk或手套箱技术进行。使用干燥的无氧甲苯作为所有聚合的溶剂。三苯基卡宾鎢四(五氟苯基)硼酸盐 ($[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) 和二(异丁基)氢化铝购自Sigma Aldrich。1,7-辛二烯和5-乙烯基-2-降冰片烯购自Sigma Aldrich并且用**4-Å**分子筛在惰性气氛下干燥。甲基铝氧烷 (MAO, 在甲苯中的30重量%溶液) 购自Chemtura。三(异丁基)铝(在己烷中的1.0M溶液) 购自Aldrich。外消旋- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 购自MCAT GmbH, Konstanz, 德国。

[0302] 合成二异丁基(辛-7-烯-1-基)铝和(2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙基)二异丁基铝。

[0303] 二异丁基(辛-7-烯-1-基)铝和(2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙基)二异丁基铝通过在配备有磁力搅拌子的200mL Schlenk烧瓶中使用二异丁基氢化铝将过量1,7-辛二烯和5-乙烯基-2-降冰片烯在 60°C 氢铝化6h来合成。在氢铝化反应之后将剩余的反应物(1,7-辛二烯和5-乙烯基-2-降冰片烯)通过排空除去。

[0304] 共聚程序。

[0305] 聚合反应在不锈钢Büchi反应器 (300mL) 中进行。在聚合之前,将反应器在真空中在 40°C 干燥并且用分子氮吹扫。添加甲苯 (70mL) 和ODIBA或NDIBA(第二类型的包含链转移剂官能团的烯烃单体) 在甲苯中的溶液 (20mL, $\text{Al}/\text{Zr} \approx 285$) 并且以50rpm搅拌30min。通过添加DEZ (1.0mL, 在己烷中的1.0M溶液, $\text{Al}/\text{Zr} \approx 50$ 当量), 二茂锆络合物和任选的MAO或TIBA开始聚合。将溶液用预定量的乙烯(第一类型的烯烃单体) 饱和。然后将反应用乙烯加压至期望的压力(2巴) 并且将压力保持预定时间 (5min)。在结束反应之后,停止乙烯进料并且放空残留乙烯。将产生的混合物直接用盐酸在甲醇中的稀溶液猝灭,过滤并且在降低的压力下在 60°C 干燥18h。将沉淀的粉末滤出并且在真空中于 60°C 干燥18h。