



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104169312 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 26

(21) 申请号 201380010287. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 01. 29

C08F 10/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 10/00 (2006. 01)

61/601, 729 2012. 02. 22 US

C08F 4/64 (2006. 01)

13/629, 323 2012. 09. 27 US

C08F 4/642 (2006. 01)

C07C 9/00 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 08. 21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/023613 2013. 01. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/126187 EN 2013. 08. 29

(71) 申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 J·R·哈格多恩 P·布兰特

R·达查特奥 R·萨布隆

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 孙悦

权利要求书4页 说明书68页 附图4页

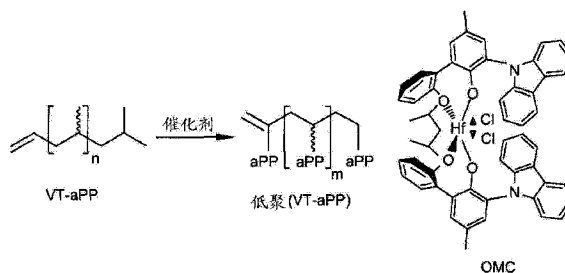
(54) 发明名称

乙烯基封端的大分子单体低聚

(57) 摘要

乙烯基封端的大分子单体的低聚,即,一种制备聚大分子单体的方法,其包含在含铝的化合物、含锌的化合物或者其组合的存在下,在聚合条件下将乙烯基封端的大分子单体与能够使乙烯基封端的大分子单体低聚的催化剂体系接触,以制备聚大分子单体,以及由此所生产的聚大分子单体。同样,聚大分子单体,其聚合度大于 10,玻璃化转变温度 T_g 小于 60°C 和 M_n 大于或者等于约 5000Da。

VT-aPP和催化剂前体结构的低聚



1. 一种制备聚大分子单体的方法,包括在链转移剂存在下,在 20℃ -180℃ 的温度和 1 分钟 -24 小时的反应时间在聚合条件下,将 (1) 乙烯基封端的大分子单体,其具有 125Da 或更高的 M_n ,相对于总不饱和度至少 70% 的乙烯基封端 (通过 ^1H NMR 测量),小于 1.5 的 MWD;和 (2) 至多 40wt% 的 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 共聚单体;与 (3) 能够使乙烯基封端的大分子单体低聚的催化剂体系接触,以制备聚大分子单体,该聚大分子单体的聚合度大于 10,支化指数 $g'_{(vis)}$ 小于 0.9, T_g 是 -10℃ 到 40℃ 和 M_n 大于或者等于约 5000Da。

2. 权利要求 1 的方法,其中该乙烯基封端的大分子单体在聚合之前是下面的一种或多种:

(i) 具有至少 5% 的烯丙基链端的乙烯基封端的聚合物;

(ii) M_n 是至少 200g/mol (通过 ^1H NMR 测量) 的乙烯基封端的聚合物,其包含一种或多种得自 $\text{C}_4\text{-C}_{40}$ 高级烯烃的单元,其中该高级烯烃聚合物基本上不含得自丙烯的单元;和其中该高级烯烃聚合物具有至少 5% 的烯丙基链端;

(iii) M_n 是 300g/mol 或者更高 (通过 ^1H NMR 测量) 的共聚物,其包含 (a) 约 20mol% - 约 99.9mol% 的至少一种 $\text{C}_5\text{-C}_{40}$ 高级烯烃,和 (b) 约 0.1mol% - 约 80mol% 的丙烯,其中该高级烯烃共聚物具有至少 40% 的烯丙基链端;

(iv) M_n 是 300g/mol 或者更高 (通过 ^1H NMR 测量) 的共聚物,并且其包含 (a) 约 80mol% - 约 99.9mol% 的至少一种 C_4 烯烃, (b) 约 0.1mol% - 约 20mol% 的丙烯;和其中该乙烯基封端的大分子单体具有相对于总不饱和度为至少 40% 的烯丙基链端;

(v) M_n 是 300g/mol - 30000g/mol (通过 ^1H NMR 测量) 的共聚低聚物,其包含 10mol% - 90mol% 的丙烯和 10mol% - 90mol% 的乙烯,其中该低聚物具有至少 X% 的烯丙基链端 (相对于总不饱和度),其中: 1) 当该共聚低聚物中存在 10mol% - 60mol% 的乙烯时, $X = (-0.94 * (\text{mol}\% \text{ 掺入的乙烯}) + 100)$, 2) 当该共聚低聚物中存在大于 60mol% 和小于 70mol% 的乙烯时, $X = 45$, 和 3) 当该共聚低聚物中存在 70mol% - 90mol% 的乙烯时, $X = (1.83 * (\text{mol}\% \text{ 掺入的乙烯}) - 83)$;

(vi) 丙烯低聚物,其包含大于 90mol% 的丙烯和小于 10mol% 的乙烯,其中该低聚物具有:至少 93% 的烯丙基链端,数均分子量 (M_n) 是约 500g/mol - 约 20000g/mol,异丁基链端与烯丙基的乙烯基之比是 0.8:1-1.35:1.0,小于 100ppm 的铝,和 / 或小于 250 个区域缺陷 / 10000 单体单元;

(vii) 丙烯低聚物,其包含:至少 50mol% 的丙烯和 10mol% - 50mol% 的乙烯,其中该低聚物具有:至少 90% 的烯丙基链端, M_n 是约 150g/mol - 约 10000g/mol,和异丁基链端与烯丙基的乙烯基之比是 0.8:1-1.2:1.0,其中具有 4 或者更多个碳原子的单体是以 0mol% - 3mol% 存在的;

(viii) 丙烯低聚物,其包含:至少 50mol% 的丙烯, 0.1mol% - 45mol% 的乙烯和 0.1mol% - 5mol% 的 $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ 烯烃,其中该低聚物具有:至少 90% 的烯丙基链端, M_n 是约 150g/mol - 约 10000g/mol,和异丁基链端与烯丙基的乙烯基之比是 0.8:1-1.35:1.0;

(ix) 丙烯低聚物,其包含:至少 50mol% 的丙烯, 0.1mol% - 45mol% 的乙烯和 0.1mol% - 5mol% 的二烯,其中该低聚物具有:至少 90% 的烯丙基链端, M_n 是约 150g/mol - 约 10000g/mol,和异丁基链端与烯丙基的乙烯基之比是 0.7:1-1.35:1.0;

(x) 均聚低聚物,其包含丙烯,其中该低聚物具有:至少 93% 的烯丙基链端, M_n 是约

500g/mol-约 20000g/mol, 异丁基链端与烯丙基的乙烯基之比是 0.8:1-1.2:1.0, 和小于 1400ppm 的铝;

(xi) 乙烯基封端的聚乙烯, 其具有:(a) 至少 60% 的烯丙基链端;(b) 分子量分布小于或者等于 4.0;(c) $g'(\text{vis})$ 大于 0.95;和 (d) $M_n(^1\text{H NMR})$ 是至少 20000g/mol;和

(xii) 乙烯基封端的聚乙烯, 其具有:(a) 至少 50% 的烯丙基链端;(b) 分子量分布小于或者等于 4.0;(c) $g'(\text{vis})$ 是 0.95 或更低;(d) $M_n(^1\text{H NMR})$ 是至少 7000g/mol;和 (e) $M_n(\text{GPC})/M_n(^1\text{H NMR})$ 的范围在约 0.8-约 1.2。

3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中该聚大分子单体的 $g'(\text{vis})$ 是 0.3 或更低。

4. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中该乙烯基封端的大分子单体在聚合前包含:

1) 12-600 个碳原子,

2) M_n 是 170 或者更高,

3) M_w/M_n 是 1.01-小于 1.5 (优选 1.01-1.35, 优选 1-1.30, 优选 1-1.2, 优选 1.0-1.1, 优选 1.01-1.05),

4) 熔点 (T_m) 是 60°C 或更低, 和

5) 小于 10wt% 的含芳烃单体, 基于大分子单体的重量。

5. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中该乙烯基封端的大分子单体的 M_w/M_n 是 1.01-1.40 (优选 1.01-1.35, 优选 1-1.30, 优选 1-1.2, 优选 1.0-1.1, 优选 1.01-1.05)。

6. 权利要求 4 的方法, 其中该乙烯基封端的大分子单体包含至少 50mol% 的无规立构聚丙烯和具有小于 0°C 的玻璃化转变温度 (T_g)。

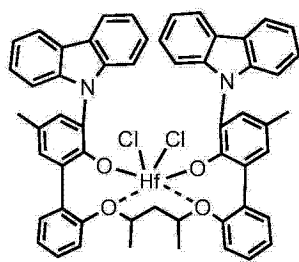
7. 权利要求 4 的方法, 其中该聚大分子单体的聚合度是 15 或更高。

8. 权利要求 1 的方法, 其中该乙烯基封端的大分子单体的 M_w/M_n 小于 1.1。

9. 权利要求 1 的方法, 其中该乙烯基封端的大分子单体在聚合前的 MWD (M_w/M_n) 是 1.01-1.05。

10. 权利要求 1 的方法, 其中该乙烯基封端的大分子单体得自一部分的前体大分子单体。

11. 权利要求 1 的方法, 其中该催化剂体系包含下式表示的化合物:

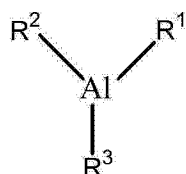


12. 权利要求 11 的方法, 其中该乙烯基封端的大分子单体是聚丙烯, 优选全同立构聚丙烯和 / 或无规立构聚丙烯。

13. 权利要求 1 的方法, 其中该链转移剂是可逆的。

14. 权利要求 1 的方法, 其中该链转移剂选自含铝的化合物、含锌的化合物或者其组合。

15. 权利要求 1 的方法, 其中该链转移剂包含含铝的化合物, 其包含烷基铝氧烷和下式表示的化合物之一或组合:

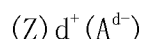


其中每个 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地包括 C_1 - C_{20} 烷基。

16. 权利要求 16 的方法, 其中该链转移剂进一步包含式 ZnR^1R^2 表示的含锌的化合物, 其中每个 R^1 和 R^2 独立地是 C_1 - C_{20} 烷基。

17. 权利要求 11 的方法, 其中该链转移剂选自含铝的化合物或者含铝的化合物和含锌的化合物的组合, 和该催化剂体系具有约 10-10000 的 Al/Hf 当量比。

18. 权利要求 1 的方法, 其中该催化剂体系包含下式表示的活化剂:



其中 Z 是 $(\text{L}-\text{H})$, 或者可还原的路易斯酸, 其中 L 是中性路易斯碱;

H 是氢;

$(\text{L}-\text{H})^+$ 是布朗斯台德酸;

A^{d-} 是具有电荷 $d-$ 的非配位的阴离子; 和

d 是 1-3 的整数。

19. 权利要求 1 的方法, 其中该乙烯基封端的大分子单体和至多 40wt% 的 C_2 - C_{18} 共聚单体是在氢存在下与该低聚催化剂体系接触的。

20. 权利要求 1 的方法, 其中该聚大分子单体具有 $\text{Mn}(\text{SEC-vis})$ 大于 $\text{Mn}(\text{SEC-RI})$ 和 $\text{MWD}(\text{SEC-RI})$ 大于 $\text{MWD}(\text{SEC-vis})$ 。

21. 权利要求 1 的方法, 其中该聚大分子单体具有大于 10kcal/mol 的流动活化能。

22. 一种制备聚大分子单体的方法, 包括在选自含铝的化合物、含锌的化合物或其组合的可逆链转移剂存在下, 在 20°C - 180°C 的温度和 1 分钟 - 24 小时的反应时间在聚合条件下, 将 (1) 乙烯基封端的大分子单体, 其 Mn 是 160Da 或更高, 并且具有相对于总不饱和度为至少 30% 的乙烯基封端 (通过 ^1H NMR 测量), 和 (2) 至多 40wt% 的 C_2 - C_{18} 共聚单体, 与 (3) 任选的, 能够使乙烯基封端的大分子单体低聚的催化剂体系接触, 以制备聚大分子单体, 该聚大分子单体的聚合度大于 10, 支化指数 $g'(\text{vis})$ 小于 0.9, T_g 是 -10°C 到 40°C 和 Mn 大于或者等于约 1500Da。

23. 一种制备聚大分子单体的方法, 包括在选自含铝的化合物、含锌的化合物或其组合的可逆链转移剂存在下, 在 20°C - 180°C 的温度, Al/Hf 当量比约 10-10000, 大分子单体 / 催化剂 Hf 当量比大于 500 和 1 分钟 - 24 小时的反应时间在聚合条件下, 将 (1) 乙烯基封端的无规立构丙烯大分子单体, 其包含 12-600 个碳原子, Mn 是 220Da 或者更高, 熔点 (T_m) 是 60°C 或更低和具有相对于总不饱和度为至少 70% 的乙烯基封端 (通过 ^1H NMR 测量), 和 (2) 至多 40wt% 的 C_2 - C_{18} 共聚单体, 与 (3) 任选的, 能够使乙烯基封端的大分子单体低聚的钪催化剂体系接触, 以制备聚大分子单体, 该聚大分子单体的聚合度大于 10, 支化指数 $g'(\text{vis})$ 小于 0.3, T_g 是 -10°C 到 40°C , Mn 大于或者等于约 5000Da, $\text{Mn}(\text{SEC-vis})$ 大于 $\text{Mn}(\text{SEC-RI})$, $\text{MWD}(\text{SEC-RI})$ 大于 $\text{MWD}(\text{SEC-vis})$ 和流动活化能大于 10kcal/mol。

24. 一种聚大分子单体, 其包含至少一种乙烯基封端的大分子单体和 0wt% - 40wt% 的 C_2 - C_{18} 共聚单体, 其中该聚大分子单体的聚合度大于 10, Mn 大于 5000Da, 支化指数 $g'(\text{vis})$

小于 0.9 和玻璃化转变温度小于 60°C, 其中该大分子单体在聚合前包含:

- 1) 12-600 个碳原子,
- 2) M_n 是 170 或者更高,
- 3) 熔点 (T_m) 是 60°C 或更低,
- 4) 小于 10wt% 的含芳烃单体, 基于该大分子单体的重量计; 和
- 5) MWD 小于 1.5。

25. 权利要求 24 的聚大分子单体, 其中该乙烯基封端的大分子单体包含聚丙烯, 优选全同立构聚丙烯和 / 或无规立构聚丙烯。

26. 权利要求 24 或 25 的聚大分子单体, 其中该聚大分子单体:

- 1) g' 是 0.3 或更低; 和 / 或
- 2) MWD 大于或者等于约 1.5; 和 / 或
- 3) 聚合度是 15 或者更高 (优选 30-200); 和 / 或
- 4) 具有剪切变薄流变性; 和 / 或
- 5) 在 35°C 的零剪切粘度大于 100Pa · s 和在 100°C 的零剪切粘度小于 100Pa · s; 和 /

或

- 6) 具有 M_n (SEC-vis) 大于 M_n (SEC-RI) 和 MWD(SEC-vis) 小于 MWD(SEC-RI); 和 / 或
- 7) 流动活化能大于 5kcal/mol; 和 / 或
- 8) 支化指数 g' (vis) 小于 0.25。

乙烯基封端的大分子单体低聚

[0001] 优选权要求

[0002] 本申请要求 2012 年 9 月 27 日提交的申请 USSN13/629323 的权益和优选权。

[0003] 本申请还要求 2012 年 2 月 22 日提交的申请 USSN61/601729 的权益和优先权；并且这个申请是 2009 年 6 月 19 日提交的 USSN12/488066（现在是美国专利 8283428，其是现在授权的 2008 年 6 月 20 日提交的 12/143663 的部分继续）的部分继续；其每个在此以它们整体引入作为参考。这个申请也是 2012 年 8 月 20 日提交的 USSN13/589388 的部分继续，其在此引入作为参考。

发明领域

[0004] 本发明涉及乙烯基封端的大分子单体的低聚 / 聚合和通过这样的低聚所生产的低聚大分子单体 / 聚大分子单体。

[0005] 发明背景

[0006] 聚烯烃在工业上是备受关注的，这是因为它们在许多不同领域中具有许多应用。例如聚烯烃如聚乙烯和聚丙烯经常被用于从蜡和增塑剂到膜和结构部件的每个应用中。最近许多的关注集中在改变这样的聚烯烃的结构，希望获得新的和更好的组合性能。控制聚烯烃结构的一种方法是选择单体，其将赋予特殊性能或者对所用单体进行调节。例如已经进行了几项尝试以制备大“单体”，其被称作“大分子单体”或“大单体”，具有一定的乙烯基，次乙烯基 (vinylidene) 或者亚乙烯基 (vinylene) 封端，其能够与较小的烯烃如乙烯或丙烯聚合，来赋予聚烯烃以长链支化结构性能等。典型地，已经发现乙烯基大分子单体能够比亚乙烯基或者次乙烯基大分子单体更有用的或更容易的使用。

[0007] 乙烯基封端的 (VT) 聚乙烯 (PE) 和聚 (乙烯 / 丙烯) 已经作为大分子单体，用于与丙烯共聚来成长链支化的聚合物。这些 VT- 大分子单体 (原位产生或者在使用前分离) 可以例如用于提供梳状聚烯烃，具有改进的性能例如可加工性，甚至用于低的大分子单体掺入。至少一些类型的具有高聚合度的大单体的低聚仍然是难以理解的。

发明内容

[0008] 在一种实施方案中，一种制备聚大分子单体的方法，其包括在选自含铝的化合物、含锌的化合物或其组合的可逆链转移剂存在下，在 20℃ -180℃ 的温度和 1 分钟 -24 小时的反应时间在聚合条件下，将乙烯基封端的大分子单体 (其数均分子量 (M_n) 是 125 (优选 160) Da 或者更高，和具有相对于总不饱和度为至少 30% (优选至少 40%，至少 50%，优选至少 60%，优选至少 70%) 乙烯基封端 (通过 ^1H NMR 测量))，和至多 40wt% 的 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 共聚单体，与任选的，能够使乙烯基封端的大分子单体低聚的催化剂体系接触，以制备聚大分子单体，该聚大分子单体的聚合度大于 10，支化指数 $g'(\text{vis})$ 小于 0.9， T_g 是 -10℃ 到 40℃ 和 M_n 大于或者等于约 5000Da。

[0009] 在另外一种实施方案中，本发明涉及一种制备聚大分子单体的方法，其包括在链转移剂存在下，在 20℃ -180℃ 的温度和 1 分钟 -24 小时的反应时间在聚合条件下，将 (1)

乙烯基封端的大分子单体,其 M_n 是 125Da 或更高,和具有相对于总不饱和度至少 70% 乙烯基封端 (通过 ^1H NMR 测量),和 (2) 至多 40wt% 的 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 共聚单体;与 (3) 能够使乙烯基封端的大分子单体低聚的催化剂体系接触,以制备聚大分子单体,该聚大分子单体的聚合度大于 10,支化指数 $g'(\text{vis})$ 小于 0.9, T_g 是 -10°C 到 40°C 和 M_n 大于或者等于约 5000Da。

[0010] 在一种实施方案中,聚大分子单体包含至少一种无规立构丙烯大分子单体和 0wt% -40wt% 的 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 共聚单体,其中该聚大分子单体的聚合度大于 10, M_n 大于 1600 (优选大于 5000)Da,支化指数 $g'(\text{vis})$ 小于 0.9,和玻璃化转变温度小于 60°C ,其中该大分子单体在聚合前包含:

[0011] 1) 12-600 个碳原子,

[0012] 2) M_n 是 170 或者更高,

[0013] 3) 熔点 (T_m) 是 60°C 或更低,和

[0014] 4) 小于 10wt% 的含芳烃单体,基于该大分子单体的重量计。

附图说明

[0015] 图 1 是 VT-aPP 低聚和催化剂前体结构的图示。

[0016] 图 2a 是根据一种实施方案 (试验 83) 的低聚大分子单体的作为在不同的温度的剪切速率的函数的粘度的图。

[0017] 图 2b 是根据一种实施方案 (试验 97) 的低聚大分子单体的作为在不同的温度的剪切速率的函数的粘度的图。

[0018] 图 2c 是根据一种实施方案 (试验 82) 的低聚大分子单体的作为在不同的温度的剪切速率的函数的粘度的图。

具体实施方式

[0019] 在整个说明书和权利要求书中所示的结构中,实线表示化学键,箭头表示化学键可以是给与的 (dative)。

[0020] 作为此处使用的,周期表族的新符号是如 Chemical and Engineering News, 63(5), 27(1985) 中所述来使用的。

[0021] 术语“取代的”表示氢基团已经被烃基、杂原子或者含杂原子的基团所替代。例如甲基环戊二烯 (Cp) 是用甲基取代的 Cp 基团,和乙醇是用 $-\text{OH}$ 基取代的乙基。

[0022] 术语“烃基”、“烷基”和“烷基团”在整个文献中是可交替使用的。同样,术语“官能团”、“基团”和“取代基”在这个文献中也是可交替使用的。在本发明中,“烃基”定义为 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 基团,其可以是线性的、支化的或者成环的 (芳族或非芳族);和可以包括这里所定义的取代的烃基。在一种实施方案中,官能团可以包含烃基、取代的烃基或者其组合。

[0023] 取代的烃基是这样的基团,在其中至少一个氢原子已经被杂原子或者含杂原子的基团,或者用元素周期表第 13, 14, 15, 16 和 17 族的原子或者其组合所取代,或者用至少一种官能团例如卤素 (Cl, Br, I, F), NR^*_2 , OR^* , SeR^* , TeR^* , PR^*_2 , AsR^*_2 , SbR^*_2 , SR^* , BR^*_2 , SiR^*_3 , GeR^*_3 , SnR^*_3 , PbR^*_3 等所取代,或者在至少一种杂原子已经插入该烃基内的情况中,用例如卤素 (Cl, Br, I, F), O, S, Se, Te, NR^* , PR^* , AsR^* , SbR^* , BR^* , SiR^*_2 , GeR^*_2 , SnR^*_2 , PbR^*_2 等取代,这里 R^* 独立地是氢或烃基或者其任意的组合。

[0024] 在一种实施方案中,该烃基是独立地选自甲基,乙基,乙烯基,和下面的基团的异构体:丙基,丁基,戊基,己基,庚基,辛基,壬基,癸基,十一烷基,十二烷基,十三烷基,十四烷基,十五烷基,十六烷基,十七烷基,十八烷基,十九烷基,二十烷基,二十一烷基,二十二烷基,二十三烷基,二十四烷基,二十五烷基,二十六烷基,二十七烷基,二十八烷基,二十九烷基,三十烷基,丙烯基,丁烯基,戊烯基,己烯基,庚烯基,辛烯基,壬烯基,癸烯基,十一碳烯基,十二碳烯基,十三碳烯基,十四碳烯基,十五碳烯基,十六碳烯基,十七碳烯基,十八碳烯基,十九碳烯基,二十碳烯基,二十一碳烯基,二十二碳烯基,二十三碳烯基,二十四碳烯基,二十五碳烯基,二十六碳烯基,二十七碳烯基,二十八碳烯基,二十九碳烯基,三十碳烯基,丙炔基,丁炔基,戊炔基,己炔基,庚炔基,辛炔基,壬炔基,癸炔基,十一碳炔基,十二碳炔基,十三碳炔基,十四碳炔基,十五碳炔基,十六碳炔基,十七碳炔基,十八碳炔基,十九碳炔基,二十碳炔基,二十一碳炔基,二十二碳炔基,二十三碳炔基,二十四碳炔基,二十五碳炔基,二十六碳炔基,二十七碳炔基,二十八碳炔基,二十九碳炔基和三十碳炔基。还包括的是饱和的、部分不饱和的和芳族成环结构的异构体,其中该基团可以另外进行上述取代类型。例子包括苯基,甲基苯基,苄基,甲基苄基,萘基,环己基,环己烯基,甲基环己基等。在本发明中,当列出基团时,它表示该基团类型和当该基团类型进行上述取代时所形成的全部其他基团。所列出的烷基,链烯基和炔基包括全部异构体,其在适当之处包括环异构体,例如丁基包括正丁基,2-甲基丙基,1-甲基丙基,叔丁基和环丁基(以及类似的取代的环丙基);戊基包括正戊基,环戊基,1-甲基丁基,2-甲基丁基,3-甲基丁基,1-乙基丙基和新戊基(类似的取代的环丁基和环丙基);和丁烯基包括E和Z形式的1-丁烯基,2-丁烯基,3-丁烯基,1-甲基-1-丙烯基,1-甲基-2-丙烯基,2-甲基-1-丙烯基和2-甲基-2-丙烯基(环丁烯基和环丙烯基)。具有取代的环化合物包括全部的异构体形式,例如甲基苯基将包括邻甲基苯基,间甲基苯基和对甲基苯基;二甲基苯基将包括2,3-二甲基苯基,2,4-二甲基苯基,2,5-二甲基苯基,2,6-二甲基苯基,3,4-二甲基苯基和3,5-二甲基苯基。

[0025] “烯烃”可选择的被称作“烯炔”,其是碳和氢的线性的、支化的或者环化合物,具有至少一个双键。在本说明书及其附加的权利要求中,当聚合物或共聚物被提及包含烯烃(包括但不限于乙烯,丙烯和丁烯)时,这样的聚合物或共聚物中存在的烯烃是由该烯烃聚合的。例如当共聚物据称具有35wt%-55wt%的“乙烯”含量时,它被理解为该共聚物的单体单元得自聚合反应中的乙烯,并且所述的衍生单元是以35wt%-55wt%存在的,基于该共聚物的重量。

[0026] “ α -烯烃”是在 α (或者1-)位置上具有双键的烯烃。“线性 α -烯烃”或“LAO”是在 α 位置上具有双键和具有线性烃链的烯烃。“聚 α -烯烃”或“PAO”是具有两个或者更多个 α -烯烃单元的聚合物。在本发明中,术语“ α -烯烃”包括 C_2 - C_{20} 烯烃。 α -烯烃非限定性的例子包括乙烯,丙烯,1-丁烯,1-戊烯,1-己烯,1-庚烯,1-辛烯,1-壬烯,1-癸烯,1-十一碳烯,1-十二碳烯,1-十三碳烯,1-十四碳烯,1-十五碳烯,1-十六碳烯,1-十七碳烯,1-十八碳烯,1-十九碳烯,1-二十碳烯,1-二十一碳烯,1-二十二碳烯,1-二十三碳烯,1-二十四碳烯,1-二十五碳烯,1-二十六碳烯,1-二十七碳烯,1-二十八碳烯,1-二十九碳烯,1-三十碳烯,4-甲基-1-戊烯,3-甲基-1-戊烯,5-甲基-1-壬烯,3,5,5-三甲基-1-己烯,乙烯基环己烷,和乙烯基降冰片烷。环烯烃和二烯烃的非限定性例子包括环丙烯,环丁烯,环戊烯,环己烯,环庚烯,环辛烯,环壬烯,环癸烯,降冰片烯,4-甲基降冰片烯,2-甲

基环戊烯, 4-甲基环戊烯, 乙烯基环己烷, 降冰片二烯, 二环戊二烯, 5-亚乙基-2-降冰片烯, 乙烯基环己烯, 5-乙烯基-2-降冰片烯, 1, 3-二乙烯基环戊烷, 1, 2-二乙烯基环己烷, 1, 3-二乙烯基环己烷, 1, 4-二乙烯基环己烷, 1, 5-二乙烯基环辛烷, 1-烯丙基-4-乙烯基环己烷, 1, 4-二烯丙基环己烷, 1-烯丙基-5-乙烯基环辛烷和 1, 5-二烯丙基环辛烷。

[0027] “聚合物”具有两个或者更多个相同的或者不同的单体单元。“均聚物”是具有相同的单体单元的聚合物。“共聚物”是具有两种或者更多种彼此不同的单体单元的聚合物。“杂低聚物”是低聚的共聚物。“三元共聚物”是具有彼此不同的三种单体单元的聚合物。“不同的”用于表示单体单元显示了单体单元彼此的不同在于至少一种原子或者是不同异构的。因此作为此处使用的, 共聚物的定义包括了三元共聚物等。低聚物是具有低分子量的聚合物。在一些实施方案中, 低聚物的 M_n 是 30000g/mol 或更低 (例如 21000, 10000, 8000, 5000 或者 2500g/mol 或更低); 在其他实施方案中, 低聚物具有低的单体单元数 (例如 200, 150, 100, 75 或者 50 个单体单元或更低)。

[0028] 作为此处所用的, 聚合物或聚合物链包含以直链或支链彼此键合的串联的碳原子, 其在此被称作聚合物 (例如聚乙烯) 的主链。聚合物链可以进一步包含连接到聚合物主链上的不同的侧基, 其存在于生产聚合物的单体上。这些侧基不与聚合物主链的支化相混, 侧链与短和长链支化二者之间的差异是本领域技术人员容易理解的。

[0029] 在本发明中, 术语“大分子单体”指的是可聚合的烯烃低聚物, 其在实施方案中, 在该大分子单体单元混入到聚合物链之前的 M_n 是 100-10000g/mol, 通过 ^1H NMR 测量。术语“聚大分子单体”指的是聚合物物质, 其包含至少两个大分子单体单元, 并且“低聚大分子单体”指的是具有低聚合度的低分子量聚大分子单体。“聚合度”指的是聚大分子单体中大分子单体单元的数学平均数, 或者聚烯烃-共聚-大分子单体中的大分子单体单元的数目。共聚低聚物是这样的低聚物, 其包含至少两种不同的单体或大分子单体单元, 例如诸如丙烯和乙烯单体, 具有不同组成或者不同的分子量的大分子单体等。均聚大分子单体是包含相同单体 (例如丙烯) 单元的大分子单体。丙烯低聚物 / 聚合物 / 大分子单体 / 聚大分子单体是分别具有至少 50mol% 的丙烯的低聚物 / 聚合物 / 大分子单体 / 聚大分子单体。

[0030] 术语“催化剂”和“催化剂化合物”定义为表示能够引起催化的化合物。在这里的说明书中, 催化剂可以描述为催化剂前体, 预催化剂化合物或者过渡金属化合物 (例如茂金属化合物), 并且这些术语是可交替使用的。催化剂化合物可以本身用于引发催化或者可以与活化剂组合用于引发催化。当催化剂化合物与活化剂组合来引发催化时, 该催化剂化合物经常被称作预催化剂或者催化剂前体。“催化剂体系”是至少一种催化剂化合物, 任选的活化剂, 任选的助活化剂和任选的载体材料的组合物, 其中该系统可以将单体聚合成聚合物。在本发明及其附加的权利要求中, 当催化剂体系被描述为包含中性稳定形式的组分时, 本领域技术人员容易理解, 该组分的离子形式是与单体反应以制备聚合物的形式。

[0031] “阴离子配体”是带负电的配体, 其表示到金属离子上的一对或多对电子。“中性给体配体”是电中性配体, 其表示到金属离子上的一对或多对电子。同样, 当催化剂组分被描述为包含中性稳定形式的组分时, 本领域技术人员容易理解, 该组分的离子形式是与单体反应以制备聚合物的形式。另外, 反应器是在其中进行化学反应的任何容器。

[0032] “猝灭剂”是这样的化合物, 其典型地加入来通过猝灭杂质而促进聚合。一些猝灭剂也会充当活化剂和可以被称作助活化剂。助活化剂 (其不是猝灭剂) 也可以与活化剂一

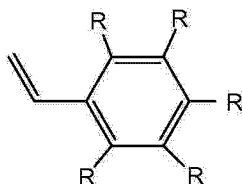
起使用来形成活性催化剂。在一些实施方案中,助活化剂可以与催化剂化合物预混来形成烷基化的催化剂化合物,也称作本发明的烷基化的化合物。

[0033] 丙烯聚合物是具有至少 50mol% 的丙烯的聚合物。作为此处使用的, M_n 是数均分子量,其通过质子核磁共振光谱法 (^1H NMR) 来测定的,这里除非另有指示,否则所述数据是在 120°C,在 5mm 探针中使用具有至少 400MHz 的 ^1H 频率的分光计来收集的。数据是使用最大脉冲宽度 45°,脉冲间 8 秒和信号平均 120 瞬态来记录的。除非另有指示,否则 M_w 是重均分子量,其通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 来测定, M_z 是通过 GPC 所测定的 z 平均分子量,如下面的乙烯基封端的大分子单体部分中所述,wt% 是重量百分比,和 mol% 是摩尔百分比。分子量分布 (MWD) 定义为 M_w (GPC) 除以 M_n (GPC)。除非另有指示,否则全部的分子量单位例如 M_w , M_n , M_z 是 g/mol。

[0034] “含芳烃的单体”是含有至少一种芳族基团的 C_4 - C_{36} 烃基。例子包括苯乙烯, α -甲基苯乙烯,对甲基-苯乙烯,和 4-(二氯甲基甲硅烷基)二苯基乙烯。芳族基团定义为具有至少一对共轭双键的环基。例子包括环戊二烯,茚,芴和苯。

[0035] “苯乙烯的”单体是包含苯乙烯单元的单体,例如:

[0036]



[0037] 其中每个 R 独立地是氢或 C_1 - C_{12} 烃基,或者取代的 C_1 - C_{12} 烃基,或者用卤素 (例如 Br 或 Cl) 取代的。

[0038] 反应区是在其中发生反应的任何容器例如玻璃小瓶,聚合反应器,反应性挤出机,管式反应器等。

[0039] 作为此处使用的,术语连续的表述系统不间断或不停止的运行。例如连续加工以制备聚合物将是这样,其中反应物连续引入到一个或多个反应器中,并且聚合物产物被连续抽出。

[0040] 下面的缩写可以在本说明书中使用:Me 是甲基,Ph 是苯基,Et 是乙基,Pr 是丙基,iPr 是异丙基,正 Pr 是正丙基,Bu 是丁基,iBu 是异丁基,tBu 是叔丁基,p-tBu 是对叔丁基,nBu 是正丁基,4M1P 是 4-甲基-1-戊烯,BHT 是丁基化羟基甲苯 ($2,6\text{-tBu}_2\text{-4-Me-C}_6\text{H}_2\text{OH}$), BF_{20} 是 $[\text{CPh}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$,TMS 是三甲基甲硅烷基,TIBA (或 TIBAL) 是三异丁基铝,TNO (或者 TNOAL 是三异丁基正辛基铝,MAO 是甲基铝氧烷,OMC 是有序的中孔碳复合催化剂,CTA 是链转移剂,pMe 是对甲基,Ar* 是 2,6-二异丙基芳基,Bz 是苄基,THF 是四氢呋喃,PP 是聚丙烯,aPP 是无规立构聚丙烯,iPP 是全同立构聚丙烯,M 是大分子单体,VTM 是乙烯基封端的大分子单体,DP 是聚合度,RT 是室温,其定义为 25°C,除非另有指示,和 to1 是甲苯。

[0041] 乙烯基封端的大分子单体

[0042] 作为此处使用的,“乙烯基封端的大分子单体”(也称作“VTM”或“乙烯基封端的聚烯烃”)指的是下面的一种或多种:

[0043] (i) 具有至少 5% (优选 15%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 98% 或者 99%) 烯丙基链端的乙烯基封端的聚合物;

[0044] (ii) Mn 是至少 160g/mol, 优选至少 200g/mol (通过 ^1H NMR 测量) 的乙烯基封端的聚合物, 其包含一种或多种得自 $\text{C}_4\text{-C}_{40}$ 高级烯烃的单元, 其中该高级烯烃聚合物基本上不含得自丙烯的单元; 和其中该高级烯烃聚合物具有至少 5% 的烯丙基链端;

[0045] (iii) Mn 是 300g/mol 或者更高 (通过 ^1H NMR 测量) 的共聚物, 其包含 (a) 约 20mol% - 约 99.9mol% 的至少一种 $\text{C}_5\text{-C}_{40}$ 高级烯烃, 和 (b) 约 0.1mol% - 约 80mol% 的丙烯, 其中该高级烯烃共聚物具有至少 40% 的烯丙基链端;

[0046] (iv) Mn 是 300g/mol 或者更高 (通过 ^1H NMR 测量) 的共聚物, 并且其包含 (a) 约 80mol% - 约 99.9mol% 的至少一种 C_4 烯烃, (b) 约 0.1mol% - 约 20mol% 的丙烯; 和其中该乙烯基封端的大分子单体具有相对于总不饱和度为至少 40% 的烯丙基链端;

[0047] (v) Mn 是 300g/mol-30000g/mol (通过 ^1H NMR 测量) 的共聚低聚物, 其包含 10mol% -90mol% 的丙烯和 10mol% -90mol% 的乙烯, 其中该低聚物具有至少 X% 的烯丙基链端 (相对于总不饱和度), 其中: 1) 当该共聚低聚物中存在 10mol% -60mol% 的乙烯时, $X = (-0.94 * (\text{mol}\% \text{ 掺入的乙烯}) + 100)$, 2) 当该共聚低聚物中存在大于 60mol% 和小于 70mol% 的乙烯时, $X = 45$, 和 3) 当该共聚低聚物中存在 70mol% -90mol% 的乙烯时, $X = (1.83 * (\text{mol}\% \text{ 掺入的乙烯}) - 83)$;

[0048] (vi) 丙烯低聚物, 其包含大于 90mol% 的丙烯和小于 10mol% 的乙烯, 其中该低聚物具有: 至少 93% 的烯丙基链端, 数均分子量 (Mn) 是约 500g/mol- 约 20000g/mol, 异丁基链端与烯丙基的乙烯基之比是 0.8:1-1.35:1.0, 小于 100ppm 的铝, 和 / 或小于 250 个区域缺陷 /10000 单体单元;

[0049] (vii) 丙烯低聚物, 其包含: 至少 50mol% 的丙烯和 10mol% -50mol% 的乙烯, 其中该低聚物具有: 至少 90% 的烯丙基链端, Mn 是约 150g/mol- 约 20000g/mol, 优选 10000g/mol, 和异丁基链端与烯丙基的乙烯基之比是 0.8:1-1.2:1.0, 其中具有 4 或者更多个碳原子的单体是以 0mol% -3mol% 存在的;

[0050] (viii) 丙烯低聚物, 其包含: 至少 50mol% 的丙烯, 0.1mol% -45mol% 的乙烯和 0.1mol% -5mol% 的 $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ 烯烃, 其中该低聚物具有: 至少 90% 的烯丙基链端, Mn 是约 150g/mol- 约 10000g/mol, 和异丁基链端与烯丙基的乙烯基之比是 0.8:1-1.35:1.0;

[0051] (ix) 丙烯低聚物, 其包含: 至少 50mol% 的丙烯, 0.1mol% -45mol% 的乙烯和 0.1mol% -5mol% 的二烯, 其中该低聚物具有: 至少 90% 的烯丙基链端, Mn 是约 150g/mol- 约 10000g/mol, 和异丁基链端与烯丙基的乙烯基之比是 0.7:1-1.35:1.0;

[0052] (x) 均聚低聚物, 其包含丙烯, 其中该低聚物具有: 至少 93% 的烯丙基链端, Mn 是约 500g/mol- 约 70000g/mol, 交替的约 20000g/mol, 异丁基链端与烯丙基的乙烯基之比是 0.8:1-1.2:1.0, 和小于 1400ppm 的铝;

[0053] (xi) 乙烯基封端的聚乙烯, 其具有: (a) 至少 60% 的烯丙基链端; (b) 分子量分布小于或者等于 4.0; (c) $g'(\text{vis})$ 大于 0.95; 和 (d) Mn (^1H NMR) 是至少 20000g/mol; 和

[0054] (xii) 乙烯基封端的聚乙烯, 其具有: (a) 至少 50% 的烯丙基链端; (b) 分子量分布小于或者等于 4.0; (c) $g'(\text{vis})$ 是 0.95 或更低; (d) Mn (^1H NMR) 是至少 7000g/mol; 和 (e) Mn (GPC) /Mn (^1H NMR) 是约 0.8- 约 1.2。

[0055] 本领域技术人员理解当如这里所述, VTM 与另一种材料反应时, “乙烯基” (例如烯丙基链端) 被包括在该反应中, 并且已经转化。因此当声称产物或者材料包含 VTM 时, 其意

味着存在反应形式的 VTM, 除非上下文中另有明确指示 (例如成分的混合物, 其不存在催化剂)。

[0056] 在一些实施方案中, 该乙烯基封端的大分子单体的 M_n 是至少 200g/mol (例如 200g/mol-100000g/mol, 例如 200g/mol-75000g/mol, 例如 200g/mol-60000g/mol, 例如 300g/mol-60000g/mol, 或者例如 750g/mol-30000g/mol) (通过 ^1H NMR 测量), 和包含一种或多种 (例如两种或更多种, 三种或更多种, 四种或更多种等) $\text{C}_4\text{-C}_{40}$ (例如 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$, $\text{C}_4\text{-C}_{20}$, 或者 $\text{C}_4\text{-C}_{12}$, 例如丁烯, 戊烯, 己烯, 庚烯, 辛烯, 壬烯, 癸烯, 十一碳烯, 十二碳烯, 降冰片烯, 降冰片二烯, 二环戊二烯, 环戊烯, 环庚烯, 环辛烯, 环辛二烯, 环十二碳烯, 7-氧杂降冰片烯, 7-氧杂降冰片二烯, 其取代的衍生物及其异构体) 烯烃衍生单元, 其中该乙烯基封端的大分子单体基本不含得自丙烯的单元 (例如小于 0.1wt% 的丙烯, 例如 0wt%); 和其中该乙烯基封端的大分子单体具有至少 5% (至少 10%, 至少 15%, 至少 20%, 至少 30%, 至少 40%, 至少 50%, 至少 60%, 至少 70%; 至少 80%, 至少 90% 或者至少 95%) 的烯丙基链端 (相对于总不饱和度); 和任选的, 烯丙基链端与亚乙烯基链端之比是 1:1 或更大 (例如大于 2:1, 大于 2.5:1, 大于 3:1, 大于 5:1 或者大于 10:1); 和甚至另外任选的, 例如基本没有异丁基链端 (例如小于 0.1wt% 的异丁基链端)。在一些实施方案中, 该乙烯基封端的大分子单体还可以包含乙烯衍生单元, 例如至少 5mol% 的乙烯 (例如至少 15mol% 的乙烯, 例如至少 25mol% 乙烯, 例如至少 35mol% 乙烯, 例如至少 45mol% 乙烯, 例如至少 60mol% 乙烯, 例如至少 75mol% 乙烯, 或者例如至少 90mol% 乙烯)。这样的乙烯基封端的大分子单体进一步描述在 USSN13/072288 中, 其在此引入作为参考。

[0057] 在一些实施方案中, 该乙烯基封端的大分子单体的 M_n (通过 ^1H NMR 测量) 可以大于 200g/mol (例如 300g/mol-60000g/mol, 400g/mol-50000g/mol, 500g/mol-35000g/mol, 300g/mol-15000g/mol, 400g/mol-12000g/mol, 或者 750g/mol-10000g/mol), 和包含:

[0058] (a) 约 20mol% - 99.9mol% (例如约 25mol% - 约 90mol%, 约 30mol% - 约 85mol%, 约 35mol% - 约 80mol%, 约 40mol% - 约 75mol%, 或者约 50mol% - 约 95mol%) 的至少一种 $\text{C}_5\text{-C}_{40}$ (例如 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$) 高级烯烃; 和

[0059] (b) 约 0.1mol% - 80mol% (例如约 5mol% - 70mol%, 约 10mol% - 约 65mol%, 约 15mol% - 约 55mol%, 约 25mol% - 约 50mol%, 或者约 30mol% - 约 80mol%) 的丙烯;

[0060] 其中该乙烯基封端的大分子单体具有至少 40% 的烯丙基链端 (例如至少 50% 的烯丙基链端, 至少 60% 的烯丙基链端, 至少 70% 的烯丙基链端, 或者至少 80% 的烯丙基链端, 至少 90% 的烯丙基链端, 至少 95% 的烯丙基链端), 相对于总不饱和; 和任选的, 异丁基链端与烯丙基链端之比小于 0.70:1, 小于 0.65:1, 小于 0.60:1, 小于 0.50:1, 或者小于 0.25:1; 和另外任选的, 烯丙基链端与亚乙烯基链端之比大于 2:1 (例如大于 2.5:1, 大于 3:1, 大于 5:1, 或者大于 10:1); 和甚至另外任选的, 烯丙基链端与亚乙烯基之比大于 1:1 (例如大于 2:1 或者大于 5:1)。这样的大分子单体进一步描述在 USSN13/072249 中, 其在此引入作为参考。

[0061] 在另外一种实施方案中, 该乙烯基封端的大分子单体的 M_n 是 300g/mol 或者更高 (通过 ^1H NMR 测量, 例如 300g/mol-60000g/mol, 400g/mol-50000g/mol, 500g/mol-35000g/mol, 300g/mol-15000g/mol, 400g/mol-12000g/mol, 或者 750g/mol-10000g/mol), 和包含:

[0062] (a) 约 80mol% - 约 99.9mol% 的至少一种 C_4 烯烃, 例如约 85mol% - 约 99.9mol%,

例如约 90mol% - 约 99.9mol% ;

[0063] (b) 约 0.1mol% - 约 20mol% 的丙烯, 例如约 0.1mol% - 约 15mol% , 例如约 0.1mol% - 约 10mol% ;和

[0064] 其中该乙烯基封端的大分子单体具有至少 40% 的烯丙基链端 (例如至少 50% 的烯丙基链端, 至少 60% 的烯丙基链端, 至少 70% 的烯丙基链端, 或者至少 80% 的烯丙基链端, 至少 90% 的烯丙基链端, 至少 95% 的烯丙基链端), 相对于总不饱和, 和在一些实施方案中, 异丁基链端与烯丙基链端之比小于 0.70 :1, 小于 0.65 :1, 小于 0.60 :1, 小于 0.50 :1, 或者小于 0.25 :1, 和在另一实施方案中, 烯丙基链端与亚乙烯基之比大于 2 :1, 大于 2.5 :1, 大于 3 :1, 大于 5 :1, 或者大于 10 :1。这样的大分子单体也进一步描述在 USSN13/072249 中, 其在此引入作为参考。

[0065] 在其他实施方案中, 该乙烯基封端的大分子单体是丙烯共聚低聚物, 其具有通过 ^1H NMR 所测量的 M_n 是 300g/mol-30000g/mol (例如 400g/mol-20000g/mol, 例如 500g/mol-15000g/mol, 例如 600g/mol-12000g/mol, 例如 800g/mol-10000g/mol, 例如 900g/mol-8000g/mol, 例如 900g/mol-7000g/mol), 其包含 10mol% -90mol% 的丙烯 (例如 15mol% -85mol% , 例如 20mol% -80mol% , 例如 30mol% -75mol% , 例如 50mol% -90mol%) 和 10mol% -90mol% (例如 85mol% -15mol% , 例如 20mol% -80mol% , 例如 25mol% -70mol% , 例如 10mol% -50mol%) 的一种或多种 α -烯烃共聚单体 (例如乙烯, 丁烯, 己烯或辛烯, 例如乙烯), 其中该低聚物具有至少 X% 的烯丙基链端 (相对于总不饱和度), 其中: 1) 当共聚低聚物中存在 10mol% -60mol% 的乙烯时, $X = (-0.94(\text{mol}\% \text{ 掺入的乙烯}) + 100 \{ \text{可替代的 } 1.20(-0.94(\text{mol}\% \text{ 掺入的乙烯}) + 100), \text{可替代的 } 1.50(-0.94(\text{mol}\% \text{ 掺入的乙烯}) + 100) \})$; 2) 当该共聚低聚物中存在大于 60mol% 和小于 70mol% 的乙烯时, $X = 45(\text{可替代的 } 50, \text{可替代的 } 60)$; 和 3) 当该共聚低聚物中存在 70mol% -90mol% 的乙烯时, $X = (1.83 * (\text{mol}\% \text{ 掺入的乙烯}) - 83, \{ \text{可替代的 } 1.20[1.83 * (\text{mol}\% \text{ 掺入的乙烯}) - 83], \text{可替代的 } 1.50[1.83 * (\text{mol}\% \text{ 掺入的乙烯}) - 83] \})$ 。这样的大分子单体进一步描述在 USSN12/143663 中, 其在此引入作为参考。

[0066] 在其他实施方案中, 该乙烯基封端的大分子单体是丙烯低聚物, 其包含大于 90mol% 的丙烯 (例如 95mol% -99mol% , 例如 98mol% -9mol%) 和小于 10mol% 的乙烯 (例如 1mol% -4mol% , 例如 1mol% -2mol%), 其中该低聚物具有: 至少 93% 的烯丙基链端 (例如至少 95% , 例如至少 97% , 例如至少 98%); 通过 ^1H NMR 所测量的数均分子量 (M_n) 是约 400g/mol- 约 30000g/mol (例如 500g/mol-20000g/mol, 例如 600g/mol-15000g/mol, 例如 700g/mol-10000g/mol, 例如 800g/mol-9000g/mol, 例如 900g/mol-8000g/mol, 例如 1000g/mol-6000g/mol); 异丁基链端与烯丙基的乙烯基之比是 0.8 :1-1.35 :1.0, 和小于 1400ppm 铝 (例如小于 1200ppm, 例如小于 1000ppm, 例如小于 500ppm, 例如小于 100ppm)。这样的大分子单体进一步描述在 USSN12/143663 中。

[0067] 在其他实施方案中, 该乙烯基封端的大分子单体是丙烯低聚物, 其包含: 至少 50mol% (例如 60mol% -90mol% , 例如 70mol% -90mol%) 的丙烯和 10mol% -50mol% (例如 10mol% -40mol% , 例如 10mol% -30mol%) 的乙烯, 其中该低聚物具有: 至少 90% 的烯丙基链端 (例如至少 91% , 例如至少 93% , 例如至少 95% , 例如至少 98%); 通过 ^1H NMR 所测量的 M_n 是约 150g/mol- 约 20000g/mol (例如 200g/mol-15000g/mol, 例

如 250g/mol-15000g/mol, 例如 300g/mol-10000g/mol, 例如 400g/mol-9500g/mol, 例如 500g/mol-9000g/mol, 例如 750g/mol-9000g/mol); 和异丁基链端与烯丙基的乙烯基之比是 0.8:1-1.3:1.0, 其中具有 4 或更多个碳原子的单体的存在量是 0mol% -3mol% (例如小于 1mol%, 例如小于 0.5mol%, 例如 0mol%)。这样的大分子单体进一步描述在 USSN12/143663 中。

[0068] 在其他实施方案中, 该乙烯基封端的大分子单体是丙烯低聚物, 其包含: 至少 50mol% (例如至少 60mol%, 例如 70mol% -99.5mol%, 例如 80mol% -99mol%, 例如 90mol% -98.5mol%) 的丙烯, 0.1mol% -45mol% (例如至少 35mol%, 例如 0.5mol% -30mol%, 例如 1mol% -20mol%, 例如 1.5mol% -10mol%) 的乙烯, 和 0.1mol% -5mol% (例如 0.5mol% -3mol%, 例如 0.5mol% -1mol%) 的 C_4 - C_{12} 烯烃 (例如丁烯, 己烯或者辛烯, 例如丁烯), 其中该低聚物具有: 至少 90% 的烯丙基链端 (例如至少 91%, 例如至少 93%, 例如至少 95%, 例如至少 98%); 通过 ^1H NMR 所测量的数均分子量 (M_n) 是约 150g/mol-约 15000g/mol (例如 200g/mol-12000g/mol, 例如 250g/mol-10000g/mol, 例如 300g/mol-10000g/mol, 例如 400g/mol-9500g/mol, 例如 500g/mol-9000g/mol, 例如 750g/mol-9000g/mol); 和异丁基链端与烯丙基的乙烯基之比是 0.8:1-1.35:1.0。这样的大分子单体进一步描述在 USSN12/143663 中。

[0069] 在其他实施方案中, 该乙烯基封端的大分子单体是丙烯低聚物, 其包含: 至少 50mol% (例如至少 60mol%, 例如 70mol% -99.5mol%, 例如 80mol% -99mol%, 例如 90mol% -98.5mol%) 的丙烯, 0.1mol% -45mol% (例如至少 35mol%, 例如 0.5mol% -30mol%, 例如 1mol% -20mol%, 例如 1.5mol% -10mol%) 的乙烯, 和 0.1mol% -5mol% (例如 0.5mol% -3mol%, 例如 0.5mol% -1mol%) 的二烯 (例如 C_4 - C_{12} α - ω 二烯 (例如丁二烯, 己二烯, 辛二烯), 降冰片烯, 亚乙基降冰片烯, 乙烯基降冰片烯, 降冰片二烯和二环戊二烯), 其中该低聚物具有至少 90% 的烯丙基链端 (例如至少 91%, 例如至少 93%, 例如至少 95%, 例如至少 98%); 通过 ^1H NMR 所测量的数均分子量 (M_n) 是约 150g/mol-约 20000g/mol (例如 200g/mol-15000g/mol, 例如 250g/mol-12000g/mol, 例如 300g/mol-10000g/mol, 例如 400g/mol-9500g/mol, 例如 500g/mol-9000g/mol, 例如 750g/mol-9000g/mol); 和异丁基链端与烯丙基的乙烯基之比是 0.7:1-1.35:1.0。这样的大分子单体进一步描述在 USSN12/143663 中。

[0070] 在其他实施方案中, 该乙烯基封端的大分子单体是丙烯均聚低聚物, 其包含丙烯和小于 0.5wt% 的共聚单体, 例如 0wt% 的共聚单体, 其中该低聚物具有:

[0071] i) 至少 93% 的烯丙基链端 (例如至少 95%, 例如至少 96%, 例如至少 97%, 例如至少 98%, 例如至少 99%);

[0072] ii) 通过 ^1H NMR 所测量的数均分子量 (M_n) 是约 500g/mol-约 20000g/mol (例如 500g/mol-15000g/mol, 例如 700g/mol-10000g/mol, 例如 800g/mol-8000g/mol, 例如 900g/mol-7000g/mol, 例如 1000g/mol-6000g/mol, 例如 1000g/mol-5000g/mol);

[0073] iii) 异丁基链端与烯丙基的乙烯基之比是 0.8:1-1.3:1.0; 和

[0074] iv) 小于 1400ppm 铝 (例如小于 1200ppm, 例如小于 1000ppm, 例如小于 500ppm, 例如小于 100ppm)。这样的大分子单体也进一步描述在 USSN12/143663 中。

[0075] 该乙烯基封端的大分子单体可以是均聚物, 共聚物, 三元共聚物等。这里所述的任

何的乙烯基封端的大分子单体具有下面的一种或多种：

[0076] (i) 异丁基链端与烯丙基的乙烯基之比是 0.8 : 1-1.3 : 1.0；

[0077] (ii) 烯丙基链端与亚乙烯基链端之比大于 2 : 1 (例如大于 2.5 : 1, 大于 3 : 1, 大于 5 : 1, 或者大于 10 : 1)；

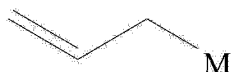
[0078] (iii) 烯丙基链端与亚乙烯基之比大于 1 : 1 (例如大于 2 : 1 或者大于 5 : 1)；和

[0079] (iv) 至少 5% 的烯丙基链端 (优选 15%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 98%, 或者 99%)。

[0080] 乙烯基封端的大分子单体通常具有饱和的链端 (或者端部) 和 / 或不饱和链端或者端部。该乙烯基封端的大分子单体的不饱和链端包含“烯丙基链端”或“3-烷基”链端。

[0081] 烯丙基链端用 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ - 表示, 如下式表示：

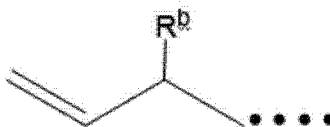
[0082]



[0083] 其中 M 表示聚合物链。“烯丙基的乙烯基”、“烯丙基链端”、“乙烯基链端”、“乙烯基封端”、“烯丙基的乙烯基”和“乙烯基封端的”是在下面的说明书中可交替使用的。烯丙基链端, 次乙烯基链端, 亚乙烯基链端和其他不饱和链端的数目是使用 ^1H NMR, 在 120°C 使用含重氢的四氯乙烷作为溶剂, 在至少 250MHz 的 NMR 分光计来测定的, 并且在所选择的情况中通过 ^{13}C NMR 来证实。Resconi 已经在 J. American Chemical Soc., 114, 1992, 第 1025-1032 页 (其在此是有用的) 中报道了用于乙烯基封端的低聚物的质子和碳分配 (将纯的全氘化的四氯乙烷用于质子光谱, 而正常的和全氘化的四氯乙烷的 50 : 50 混合物被用于碳光谱; 全部的光谱是在 100°C, 在 BRUKER 分光计上记录的, 该分光计在 500MHz 运行用于质子和在 125MHz 运行用于碳)。烯丙基链端是作为不饱和基团的总摩尔数 (即, 烯丙基链端, 亚乙烯基链端, 亚乙烯基链端等的总和) 的摩尔百分比来报告的。

[0084] 3-烷基链端 (其中该烷基是 C_1 - C_{38} 烷基), 也称作“3-烷基乙烯基端基”或“3-烷基乙烯基封端”, 是用下式来表示的：

[0085]



3-烷基乙烯基端基

[0086] 其中“....”代表聚烯烃链和 Rb 是 C_1 - C_{38} 烷基, 或者 C_1 - C_{20} 烷基, 例如甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基等。3-烷基链端的量是使用下述的 ^{13}C NMR 来测定的。

[0087] ^{13}C NMR 数据是在 120°C 和在至少 100MHz 的频率, 使用 BRUKER 400MHz NMR 分光计来收集的。调整 90 度脉冲 (采集时间) 来在 0.1 和 0.12Hz 之间产生数字解析度, 至少 10 秒脉冲采集延迟时间, 连续宽带质子退耦, 使用扫频矩形波调制, 并且在整个采集期间不使用门控。该光谱是用时间平均来获得的, 来提供足以测量所关注的信号的信噪水平。在插入到分光计磁体之前, 将样品以 10wt% - 15wt% 的浓度溶解在四氯乙烷- d_2 中。在数据分

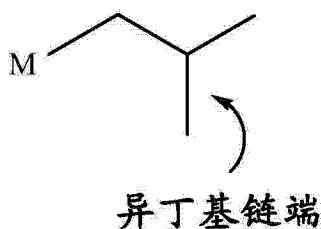
析之前,光谱是通过将 TCE 溶剂信号的化学偏移设定到 74.39ppm 来参考的。用于量子化的链端是使用下表所示的信号来鉴别的。没有报道正丁基和正丙基,这归因于下表中所示的,它们相对于链端的低的丰度(小于 5%)。

[0088]

链端	^{13}C NMR 化学偏移
P ~ i-Bu	23.5-25.5 和 25.8-26.3ppm
E ~ i-Bu	39.5-40.2ppm
P ~ 乙烯基	41.5-43ppm
E ~ 乙烯基	33.9-34.4ppm

[0089] “烯丙基链端与次乙烯基链端之比”定义为烯丙基链端百分比与次乙烯基链端的百分比之比。“烯丙基链端与亚乙烯基链端之比”定义是烯丙基链端百分比与亚乙烯基链端百分比之比。乙烯基封端的大分子单体典型地还具有饱和的链端。在其中存在丙烯的聚合中,该聚合物链可以在丙烯单体中开始生长,由此产生异丁基链端。“异丁基链端”定义为是聚合物的端基或端部,如下式表示来表示:

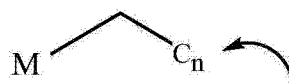
[0090]



[0091] 其中 M 代表聚合物链。异丁基链端是根据 W02009/155471 所述的程序来测定的。“异丁基链端与烯丙基的乙烯基之比”定义为异丁基链端的百分比与烯丙基链端的百分比之比。“异丁基链端与 α 溴化碳之比”定义为异丁基链端的百分比与溴化的链端的百分比之比(在约 34ppm)。

[0092] 在包含 C_4 或更大的单体(或“高级烯烃”单体)的聚合中,该饱和的链端可以是 C_4 或更大(或“高级烯烃”)链端,如下式表示:

[0093]



高级烯烃链端

[0094] 这里 M 代表聚合物链和 n 是选自 4-40 的整数。当聚合中基本不存在乙烯或丙烯时尤其如此。在乙烯/ C_4 或者更大单体)共聚中,该聚合物链可以在乙烯单体中开始生长,由此产生饱和的链端,其是乙基链端。

[0095] M_n (^1H NMR) 是根据下面的 NMR 方法来测定的。 ^1H NMR 数据是在室温或者 120°C (在权利要求中,应当使用 120°C),在 5mm 探针中使用 250MHz, 400MHz 或者 500MHz 的 ^1H 频率

的 Varian 分光计（在权利要求中，使用 400MHz 的质子频率）来收集的。数据是使用平均 120 个瞬态的脉冲和信号之间的最大脉冲宽度 45℃, 8 秒或更低来记录的。将光谱信号积分, 并且如下来计算每 1000 个碳的不饱和类型的数目: 将不同的基团乘以 1000 并将结果除以碳的总数。Mn 是通过将不饱和物质的总数除以 14000 来计算的, 并且单位是 g/mol。烯烃类型的化学偏移区域定义为下面的光谱区域之间。

[0096]

不饱和类型	区域 (ppm)	每个结构的氢数
乙烯基	4.95-5.10	2
次乙烯基 (VYD)	4.70-4.84	2
亚乙烯基	5.31-5.55	2
三取代的	5.11-5.30	1

[0097] 除非另有指示, 否则 Mn (GPC) 是使用下述的 SEC-DRI 方法来测定的, 但是要注意的是: 在权利要求中, Mn 是通过 ^1H NMR 测定的, 除非另有指示。Mn, Mw, Mz, 碳原子数, g 值和 g' (vis) 可以使用凝胶渗透色谱法 (GPC) 方法, 使用高温排阻色谱法 (SEC, 来自 Waters Corporation 或者 Polymer Laboratories) 来测定的, 其装备有三个在线检测器, 差示折光率检测器 (DRI 或 RI), 光散射 (LS) 检测器和粘度计 (VIS)。实验细节 (包括检测器校正) 描述在: T. Sun, P. Brant, R. R. Chance, 和 W. W. Graessley, *Macromolecules*, 第 34 卷第 19 期, 第 6812-6820 页, (2001) 和其中的参考文献。使用三个 Polymer Laboratories Plgel 10mm Mixed-B LS 柱。名义流速是 $0.5\text{cm}^3/\text{min}$ 和名义注射体积是 $300\mu\text{L}$ 。不同的转移管线, 柱和差示折射计 (DRI 检测器) 包含在保持于 145°C 的炉子中。用于该实验的溶剂是通过将作为抗氧化剂的 6g 的丁基化的羟基甲苯溶解在 4L 的 Aldrich 试剂级 1, 2, 4 三氯苯 (TCB) 来制备的。该 TCB 混合物然后通过 $0.7\mu\text{m}$ 玻璃预过滤器过滤, 随后通过 $0.1\mu\text{m}$ 特氟龙过滤器。该 TCB 然后在进入 SEC 之前用在线脱气器进行脱气。聚合物溶液是如下来制备的: 将干燥聚合物置于玻璃容器中, 加入期望量的 TCB, 然后将该混合物在 160°C 和连续搅拌下加热约 2 小时。全部的量是通过重量分析来测量的。用于以质量 / 体积单位表示的聚合物浓度的 TCB 密度在室温是 1.463g/mL 和在 145°C 是 1.324g/mL 。注入浓度是 $1.0\text{--}2.0\text{mg/mL}$, 并且较低的浓度用于较高的分子量样品。在运行每个样品之前, 净化 DRI 检测器和注射器。设备中的流速然后增加到 0.5mL/min , 并且在注入第一样品之前将 DRI 稳定 8-9 小时。在运行样品之前将 LS 激光器打开 1-1.5 小时。在色谱图中每个点处的浓度 c 是由基线减去的 DRI 信号, I_{DRI} , 使用下面的等式来计算的:

[0098]
$$c = K_{\text{DRI}} I_{\text{DRI}} / (dn/dc)$$

[0099] 其中 K_{DRI} 是通过校正 DRI 所测定的常数, (dn/dc) 是系统的折射率增量。在 145°C 和 $\lambda = 690\text{nm}$ 时 TCB 的折射率 $n = 1.500$ 。在本发明及其附加的权利要求中, 丙烯聚合物和乙烯聚合物的 $(dn/dc) = 0.104$, 和其他的是 0.1。在本说明书的 SEC 方法整个中所用的参数单位是这样, 即, 浓度表达为 g/cm^3 , 分子量表达为 g/mol , 特性粘度表达为 dL/g 。

[0100] 该 LS 检测器是 Wyatt Technology High Temperature mini-DAWN。在色谱图的

每个点处的分子量 M 是通过分析 LS 输出, 使用用于静态光散射的 Zimm 模型 (M. B. Huglin, Light Scattering from Polymer Solutions, Academic Press, 1971) 来测定的:

$$[0101] \quad \frac{K_o c}{\Delta R(\theta)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 c$$

[0102] 其中, $\Delta R(\theta)$ 是在散射角 θ 所测量的过量的瑞利散射强度, c 是由 DRI 分析所测定的聚合物浓度, A_2 是第二维里系数 [在本发明中, 丙烯聚合物的 $A_2 = 0.0006$, 丁烯聚合物是 0.0015 和其他是 0.001], 丙烯和乙烯聚合物的 $(dn/dc) = 0.104$, 丁烯聚合物是 0.098 和其他是 0.1 , $P(\theta)$ 是用于单分散性无规线圈的波形因数, 和 K_o 是系统的光学常量:

$$[0103] \quad K_o = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A}$$

[0104] 其中 N_A 是 Avogadro 值, 和 (dn/dc) 是系统的折射率增量。在 145°C 和 $\lambda = 690\text{nm}$ 的 TCB 折射率 $n = 1.500$ 。

[0105] 高温 Viscotek Corporation 粘度计 (其具有排列在惠斯登电桥构造中的四个毛细管和两个压力传感器) 被用于测定比粘度。一个传感器测量沿着检测器的总压力降低, 另一个传感器 (位于所述桥的两侧之间) 测量了压力差。流过粘度计的溶液的比粘度 η_s 是从它们的输出来计算的。在色谱图的每个点处的特性粘度 $[\eta]$ 是由下面的等式来计算的:

$$[0106] \quad \eta_s = c[\eta] + 0.3(c[\eta])^2$$

[0107] 其中 c 是浓度和由 DRI 输出来测定的。

[0108] 支化指数 $g'(\text{vis})$ 是使用 SEC-DRI-LS-VIS(SEC-3) 方法的输出如下来计算的。样品的平均特性粘度 $[\eta]_{\text{avg}}$ 是通过下式计算的:

$$[0109] \quad [\eta]_{\text{avg}} = \frac{\sum c_i [\eta]_i}{\sum c_i}$$

[0110] 其中求和是在积分限度之间的色谱片段 i 上的。

[0111] 支化指数 $g'(\text{vis})$ 定义为:

$$[0112] \quad g'_{\text{vis}} = \frac{[\eta]_{\text{avg}}}{kM_v^\alpha}$$

[0113] 其中在本发明及其所附的权利要求中, 线性乙烯聚合物的 $\alpha = 0.695$ 和 $k = 0.000579$, 线性丙烯聚合物的 $\alpha = 0.705$ 和 $k = 0.000262$, 和线性丁烯聚合物的 $\alpha = 0.695$ 和 $k = 0.000181$ 。 M_v 是粘度平均分子量, 其基于通过 LS 分析所测定的分子量。

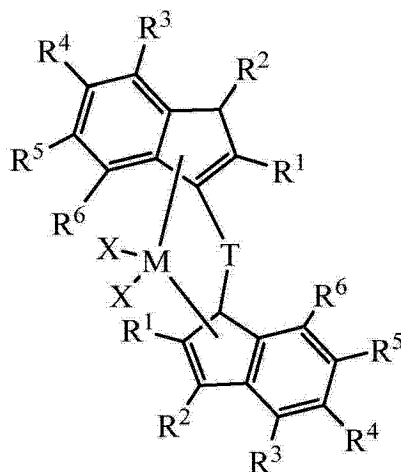
[0114] 值“ g ”也称作“ g 值”, 定义为 $Rg_{\text{pm}}^2/Rg_{\text{ls}}^2$, 其中 Rg_{pm} 是聚大单体的回转半径, Rg_{ls}^2 是线性标准物的回转半径, 和 $Rg_{\text{ls}} = K_s M^{0.58}$, 其中 K_s 是幂律系数 (线性聚乙烯是 0.023 , 线性聚丙烯是 0.0171 , 和线性聚丁烯是 0.0145), 和 M 是上述分子量, $Rg_{\text{pm}} = K_T M^{\alpha_s}$ 。 α_s 是聚大单体的尺寸系数, K_T 是聚大单体的幂律系数。参见 Macromolecules, 2001, 34, 6812-6820, 作为用于选择具有分子量和共聚单体含量的线性标准物的指导, 并且测定 K 系数和 α 指数。

[0115] 作为此处使用的, 在所示之处, 分子量分布 (MWD) 是 M_w/M_n , 通过所示方法测定,

即, $MWD(SEC-RI) = M_w(SEC-RI) / M_n(SEC-RI)$, 使用常规的校正和使用来自 DRI 检测器的数据, 而基于来自 SEC DRI-VIS(通用校正) 和 DRI-VIS-LS(三倍 SEC 校正或 SEC-3) 输出的 M_w 和 M_n 的 MWD 可以在本说明书和权利要求中使用下面的名称来表示: $MWD(SEC-VIS) = M_w(SEC-VIS) / M_n(SEC-VIS)$; $MWD(SEC-DRI-VIS-LS) = M_w(SEC-DRI-VIS-LS) / M_n(SEC-DRI-VIS-LS)$ 或者 $MWD(SEC-3) = M_w(SEC-3) / M_n(SEC-3)$ 。

[0116] 在一种实施方案中, 该聚烯烃得自乙烯基封端的丙烯聚合物。在一种实施方案中, 该乙烯基封端的丙烯聚合物是使用包含下面的方法以制备的: 在聚合条件下将丙烯与催化剂体系接触, 该催化剂体系包含活化剂和下式表示的至少一种茂金属化合物:

[0117]



[0118] 其中:

[0119] M 是钪或者锆;

[0120] 每个 X 独立地选自具有 1-20 个碳原子的烷基, 负氢离子, 酰胺离子, 醇离子, 硫离子, 磷离子, 卤离子, 二烯, 胺, 膦, 醚及其组合, (两个 X 可以形成稠环或环系统的一部分);

[0121] 每个 R^1 独立地是 C_1-C_{10} 烷基;

[0122] 每个 R^2 独立地是 C_1-C_{10} 烷基;

[0123] 每个 R^3 是氢;

[0124] 每个 R^4 , R^5 和 R^6 独立地是氢或者取代的烷基或未取代的烷基, 或者杂原子;

[0125] T 是桥连基团; 和

[0126] 进一步提供的是任何相邻的 R^4 , R^5 和 R^6 基团可以形成稠环或者多中心稠环体系, 其中该环可以是芳族的, 部分饱和的或者饱和的; 和

[0127] 如 2011 年 3 月 25 日提交的共同待决的 USSN13/072280 所述来获得具有至少 50% 的烯丙基链端(相对于总不饱和度)的丙烯聚合物, 其在此以其全部引入作为参考。

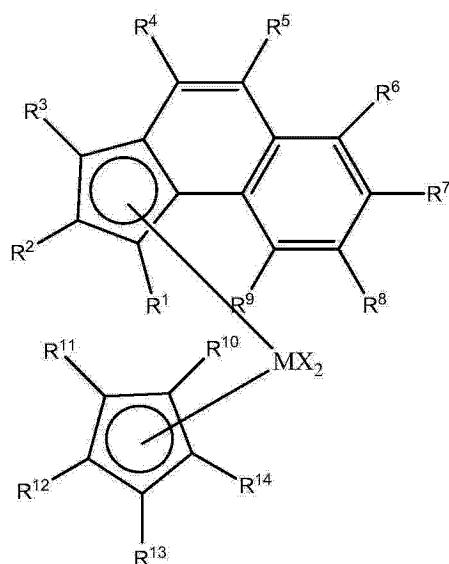
[0128] 在一种实施方案中, 该乙烯基封端的丙烯聚合物是使用包括以下的方法制备的:

[0129] 1) 将下面的相接触:

[0130] a) 一种或多种烯烃与

[0131] b) 下式表示的过渡金属催化剂化合物:

[0132]



[0133] 其中

[0134] M 是钪或者锆；

[0135] 每个 X 独立地选自具有 1-20 个碳原子的烷基，负氢离子，酰胺离子，醇离子，硫离子，磷离子，卤素，二烯，胺，膦，醚及其组合；

[0136] 每个 R¹ 和 R³ 独立地是 C₁-C₈ 烷基；和

[0137] 每个 R², R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ 和 R¹⁴ 独立地是氢或者具有 1-8 个碳原子的取代的或未取代的烷基，但是条件是 R¹⁰-R¹⁴ 基团中至少三个不是氢；和

[0138] 2) 如 2011 年 3 月 25 日提交的共同待决的 USSN13/072279 所述来获得具有 Mn 为 300g/mol 或者更高和至少 30% 的烯丙基链端（相对于总不饱和度）的乙烯基封端的聚合物，其在此以其全部引入作为参考。

[0139] 在一种实施方案中，该聚烯烃链得自包含烯丙基链端的高级烯烃共聚物。在一种实施方案中，该包含烯丙基链端的高级烯烃共聚物的 Mn 是 300g/mol 或者更高（通过 ¹H NMR 测量），其包含：

[0140] (i) 约 20- 约 99.9mol% 的至少一种 C₅-C₄₀ 高级烯烃；

[0141] (ii) 约 0.1mol% - 约 80mol% 的丙烯；和

[0142] 其中该高级烯烃共聚物具有至少 40% 的烯丙基链端，如 2011 年 3 月 25 日提交的 USSN13/072249 所述，其在此以其全部引入作为参考。

[0143] 在一种实施方案中，该聚烯烃链得自乙烯基封端的支化的聚烯烃。在一种实施方案中，该乙烯基封端的支化的聚烯烃的 Mn (¹H NMR) 是 7500-60000g/mol，其包含一种或多种 α 烯烃衍生单元，该单元包含乙烯和 / 或丙烯，并且具有：

[0144] (i) 50% 或更大的烯丙基链端，相对于不饱和链端的总数；和

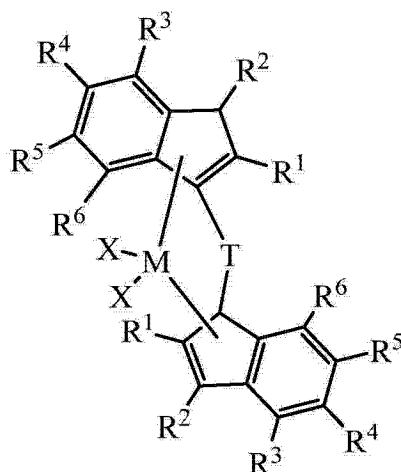
[0145] (ii) g' vis 是 0.90 或更低，如 2011 年 3 月 25 日提交的 USSN61/467681 所述，其在此以其全部引入作为参考。

[0146] 在一种实施方案中，该聚烯烃链得自乙烯基封端的支化的聚烯烃，其通过包含下面的聚合方法以制备：

[0147] (i) 在大于 35°C 的温度，将包含乙烯和 / 或丙烯的一种或多种单体与包含茂金属

催化剂化合物和活化剂的催化剂体系接触,其中该茂金属催化剂化合物是下式表示:

[0148]



[0149] 其中:M选自锆或铪;

[0150] 每个X独立地选自具有1-20个碳原子的烷基,负氢离子,酰胺离子,醇离子,硫离子,磷离子,卤离子,二烯,胺,膦,醚及其组合,(两个X可以形成稠环或环系统的一部分);

[0151] 每个 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 和 R^6 独立地是氢或者取代的或未取代的烷基,杂原子或者含杂原子的基团;

[0152] 进一步提供的是任何两个相邻的R基团可以形成稠环或者多中心稠环体系,其中该环可以是芳族的,部分饱和的或者饱和的;

[0153] 进一步提供的任何的相邻的 R^4 , R^5 和 R^6 基团可以形成稠环或者多中心稠环体系,其中该环可以是芳族的,部分饱和的或者饱和的;

[0154] T是式 $(Ra)_2J$ 所示的桥连基团,其中J是一种或多种的C, Si, Ge, N或P,和每个Ra独立地是氢,卤素, C_1-C_{20} 烷基或者 C_1-C_{20} 取代的烷基,限定的是如果 R^1 , R^2 , R^4 , R^5 或者 R^6 任何一个不是氢,则至少一种 R^3 是取代的或者未取代的苯基;

[0155] (ii) 将至少50mol%的单体转化成聚烯烃;和

[0156] (iii) 获得支化的聚烯烃,其具有相对于总不饱和链端为大于50%的烯丙基链端和 T_m 是60°C或者更高,如2011年3月25日提交的USSN61/467681所述,其在此以其全部引入作为参考。

[0157] 在本发明的一种实施方案中,该聚烯烃得自乙烯基封端的乙烯聚合物,优选乙烯基封端的聚乙烯(优选处于微粒形式),其具有:

[0158] (a) 至少60%的烯丙基链端(优选至少65%,优选至少70%,优选至少75%,优选至少80%,优选至少85%,优选至少90%,优选至少95%,优选至少96%,优选至少97%,优选至少98%,优选至少99%,或者优选至少100%);

[0159] (b) 分子量分布小于或者等于4.0(优选小于或者等于3.8,优选小于或者等于3.5,优选小于或者等于3.2,优选小于或者等于3.0,优选小于或者等于2.8,或者优选小于或者等于2.5);

[0160] (c) $M_n(^1H NMR)$ 是至少20000g/mol(优选至少25000g/mol,优选至少30000g/mol,优选至少40000g/mol,优选至少50000g/mol,和任选的小于125000g/mol,优选小于120000,或者优选小于110000);

[0161] (d) 任选的, $M_n(\text{GPC})/M_n(^1\text{H NMR})$ 是约 0.8–约 1.2 (优选约 0.9–约 1.1, 优选约 0.95–约 1.1); 和

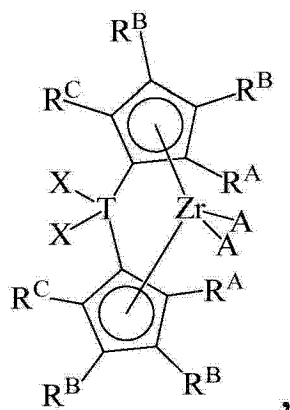
[0162] (e) 任选的, $g'(\text{vis})$ 是大于 0.95 (优选大于 0.96, 优选大于 0.98, 优选大于 0.98, 和任选的优选小于或者等于 1.0)。

[0163] 优选该乙烯基封端的乙烯聚合物是通过包含下面的方法来制备的:

[0164] (a) 将乙烯与负载的茂金属催化剂体系接触;

[0165] 其中该负载的催化剂体系包含:(i) 载体材料;(ii) 活化剂, 其具有约 1wt%–约 14wt% 的三甲基铝, 基于该活化剂的重量;(iii) 下式表示的茂金属化合物:

[0166]



[0167] 其中: T 是 Si 或 Ge; 每个 R^A 是 C_1 – C_{20} 取代的或者未取代的烃基; 每个 R^B 独立地是 H 或者 C_1 – C_8 取代的或者未取代的烃基, 或者式 $-\text{CH}_2\text{R}^x$ 所示的基团; 其中 R^x 是 C_1 – C_{20} 取代的或者未取代的烃基, 限定至少一个 R^B 是甲基或者式 $-\text{CH}_2\text{R}^x$ 所示的基团; 每个 R^C 独立地是 H 或者 C_1 – C_{20} 取代的或者未取代的烃基; 每个 A 独立地选自 C_1 – C_{20} 取代的或者未取代的烃基, 负氢离子, 酰胺离子, 胺, 醇离子, 硫离子, 磷离子, 卤离子, 二烯, 膦和醚; 每个 X 独立地是氢, 卤素或者 C_1 – C_{20} 烃基, 和两个 X 基团可以形成环结构, 其包括芳族的, 部分饱和的, 或者饱和的环或者稠环体系; 进一步限定任何相邻的 R^A , R^B 和 / 或 R^C 基团可以形成稠环或者多中心稠环体系, 其中该环可以是取代的或者未取代的, 和可以是芳族的, 部分不饱和, 或者不饱和的; 和

[0168] (b) 获得乙烯基封端的聚乙烯, 其具有:(i) 至少 60% 的烯丙基链端;(ii) 分子量分布小于或者等于 4.0; 和 (iii) $M_n(^1\text{H NMR})$ 是至少 20000g/mol。优选该乙烯基封端的乙烯聚合物是根据 2012 年 9 月 24 日提交的 USSN61/704606 中所述的方法 (和使用催化剂体系) 来制造的。

[0169] 在本发明的一种实施方案中, 该聚烯烃得自乙烯基封端的乙烯聚合物, 优选乙烯基封端的聚乙烯, 其具有:(i) 至少 50% 的烯丙基链端 (优选 60%, 70%, 80%, 90%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% 或者 100%); (ii) 分子量分布小于或者等于 4.0 (优选小于或者等于 3.8, 3.6, 3.5, 3.4, 3.2, 3.0, 2.8 或者 2.5); (iii) $g'(\text{vis})$ 是 0.95 或更低 (优选小于 0.93, 0.90, 0.88 或 0.85); (iv) $M_n(^1\text{H NMR})$ 是至少 7000g/mol (优选至少 10000g/mol, 15000g/mol, 20000g/mol, 25000g/mol, 30000g/mol, 45000g/mol, 55000g/mol, 65000g/mol 或者 85000g/mol 和任选的小于 125000g/mol); 和 (v) $M_n(\text{GPC})/M_n(^1\text{H NMR})$ 是约 0.8–约 1.2 (优选 0.85–1.15, 0.90–1.10 和 0.95–1.00)。优选该乙烯基封端的乙烯聚合物是通过

包含下面的方法以制备的：

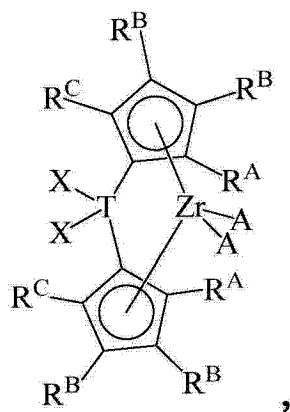
[0170] (a) 将乙烯与茂金属催化剂体系接触；

[0171] 其中该催化剂体系包含：

[0172] (i) 离子化活化剂；

[0173] (ii) 下式表示的茂金属化合物：

[0174]



[0175] 其中 T 是 Si 或 Ge；每个 R^A 是 C_1 - C_{20} 取代的或者未取代的烃基；每个 R^B 独立地是 H 或者 C_1 - C_8 取代的或者未取代的烃基，或者式 $-CH_2R^x$ 所示基团；其中 R^x 是 C_1 - C_{20} 取代的或者未取代的烃基，限定至少一个 R^B 是甲基或者式 $-CH_2R^x$ 所示基团；每个 R^C 独立地是 H 或者 C_1 - C_{20} 取代的或者未取代的烃基；每个 A 独立地选自 C_1 - C_{20} 取代的或者未取代的烃基，负氢离子，酰胺离子，胺，醇离子，硫离子，磷离子，卤离子，二烯，膦和醚；每个 X 独立地是氢，卤素或者 C_1 - C_{20} 烃基，和两个 X 基团可以形成环结构，其包括芳族的，部分饱和的，或者饱和的环或者稠环体系；进一步限定任何相邻的 R^A ， R^B 和 / 或 R^C 基团可以形成稠环或者多中心稠环体系，其中该环可以是取代的或者未取代的，和可以是芳族的，部分不饱和，或者未饱和的；和

[0176] (b) 获得乙烯基封端的聚乙烯，其具有：(i) 至少 50% 的烯丙基链端；(ii) 分子量分布小于或者等于 4.0；(iii) $g'(vis)$ 是 0.95 或更低；和 (iv) $Mn(^1H NMR)$ 是至少 7000g/mol；和 (v) $Mn(GPC)/Mn(^1H NMR)$ 是约 0.8-约 1.2。优选该乙烯基封端的乙烯聚合物是根据 2012 年 9 月 24 日提交的 USSN61/704604 中所述的方法（和使用催化剂体系）来制造的。

[0177] 在这里所述的任何聚合中，活化剂可以是铝氧烷，烷基铝，化学计量的活化剂（也称作离子化活化剂），其可以是中性的或离子的，和 / 或常规类型的助催化剂，除非另有指示。优选的活化剂典型地包括铝氧烷化合物，改性的铝氧烷化合物，化学计量的活化剂，和离子化阴离子前体化合物，其提取了一种反应性的 σ -键合的金属配体，这产生了金属络合阳离子和提供电荷平衡的非配位的或弱配位的阴离子。

[0178] 铝氧烷活化剂

[0179] 在本发明的一种实施方案中，铝氧烷活化剂被用作催化剂组合物中的活化剂，优选甲基铝氧烷 (MAO)，改性的甲基铝氧烷 (MMAO)，乙基铝氧烷和 / 或异丁基铝氧烷。优选该活化剂是 TMA 贫化的活化剂（其中 TMA 表示三甲基铝）。可以使用本领域已知的用于除去 TMA 的任何方法。例如为了生产 TMA 贫化的活化剂，铝氧烷（例如甲基铝氧烷）溶液例如 30wt% 的甲苯溶液可以在甲苯中稀释，并且例如通过与三甲基酚合并和过滤固体，来从

溶液中除去烷基铝（例如在 MAO 的情况中是 TMA）。在这样的实施方案中，该 TMA 贫化的活化剂包含约 1wt% - 约 14wt% 的三甲基铝（优选小于 13wt%，优选小于 12wt%，优选小于 10wt%，优选小于 5wt%，或者优选 0wt%，或者任选的大于 0wt% 或者大于 1wt%）。

[0180] 化学计量的活化剂

[0181] 其中有用的催化剂体系可以包含一种或多种化学计量的活化剂。一种化学计量的活化剂是非铝氧烷化合物，其当在反应中与催化剂化合物（例如茂金属化合物）合并时形成了催化活性物质，典型地化学计量的活化剂与茂金属化合物的摩尔比是 10:1 或更低（优选 5:1，更优选 2:1 或者甚至更优选 1:1），但是在本发明范围内还包括了使用化学计量的活化剂与茂金属化合物的摩尔比大于 10:1。有用的化学计量的（或者非铝氧烷）活化剂与催化剂之比是 0.5:1-10:1，优选 1:1-5:1，虽然也可以使用 0.1:1-100:1，可替代的 0.5:1-200:1，可替代的 1:1-500:1，可替代的 1:1-1000:1。

[0182] 化学计量的活化剂是非铝氧烷化合物，其可以是中性或者离子的，例如四（五氟苯基）硼酸三（正丁基）铵，三全氟苯基硼非金属前体，或者三全氟萘基硼非金属前体，多卤化的杂硼烷阴离子（W098/43983），硼酸（美国专利 No. 5942459）或者其组合。还处于本发明范围内的是使用单独的化学计量的活化剂或者与铝氧烷或者改性的铝氧烷活化剂相组合来使用。

[0183] 中性化学计量的活化剂

[0184] 中性化学计量的活化剂的例子包括三取代的硼，碲，铝，镓和铟或者其混合物。三个取代基每个独立地选自烷基，链烯基，卤素，取代的烷基，芳基，芳基卤化物，烷氧基和卤化物。优选该三种基团独立地选自卤素，单环或多环（包括卤代的）芳基，烷基和链烯基化合物及其混合物，优选的是具有 1-20 个碳原子的链烯基，具有 1-20 个碳原子的烷基，具有 1-20 个碳原子的烷氧基和具有 3-20 个碳原子的芳基（包括取代的芳基）。更优选该三种基团是具有 1-4 个碳基团的烷基，苯基，萘基或者其混合物。甚至更优选的，该三种基团是卤代的，优选氟化的芳基。最优选该中性化学计量的活化剂是三全氟苯基硼或者三全氟萘基硼。

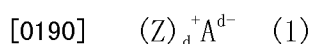
[0185] 离子化学计量的活化剂

[0186] 离子化学计量的活化剂可以包含活性质子，或者一些其他阳离子，其连接到，但不配位于或者仅仅松散的配位于活化剂的其余阴离子上。这样的化合物等描述在欧洲公开 EP0570982A；EP0520732A；EP0495375A；EP0500944B1；EP0277003A；EP0277004A；美国专利 No. 5153157；5198401；5066741；5206197；5241025；5384299；5502124；和 1994 年 8 月 3 日提交的美国专利申请系列 No. 08/285380 中；其全部在此充分引入作为参考。

[0187] 离子化学计量的活化剂包含阳离子，其优选是能够给出质子的布朗斯台德酸，和可相容的非配位的阴离子。优选该阴离子是相对大的（大体积的），其能够稳定催化活性物质（优选第 4 族催化活性物质），其是在催化剂（例如茂金属化合物）和化学计量的活化剂合并时形成的。优选该阴离子是足够不稳定的，来用烯烃的，二烯烃的和炔属不饱和基底或者其他中性路易斯碱，例如醚，胺等来替代。两类有用的相容的非配位的阴离子已经公开在 EP0277003A 和 EP0277004A 中：1) 阴离子配位络合物，其包含多个亲脂性基团，其共价配位到和遮蔽了中心带电金属或者非金属核，和 2) 阴离子，其包含多个硼原子，例如碳硼烷，金属碳硼烷和硼烷。

[0188] 离子化学计量的活化剂包含阴离子, 优选非配位的阴离子。术语“非配位的阴离子”(NCA) 表示阴离子, 其不配位到所述的阳离子上或者其仅仅弱配位于所述的阳离子, 由此其余的足够不稳定来用中性路易斯碱替代。“相容的”非配位的阴离子是那些, 其当初始形成的络合物分解时不降解到中性。此外, 阴离子将不转移阴离子取代基或者片段到阳离子, 以使得由阴离子形成中性四配位茂金属化合物和中性副产物。可用于本发明的非配位的阴离子是那些, 其在平衡它在 +1 的离子电荷的含义上是相容的, 稳定了催化剂(例如茂金属)阳离子, 并且仍然保持了足够的不稳定性, 来允许在聚合过程中被烯属或炔属不饱和单体所替代。

[0189] 在本发明的一种优选的实施方案中, 该离子化学计量的活化剂是下式 (1) 所示的:



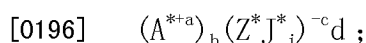
[0191] 其中 $(Z)_d^+$ 是阳离子组分和 A^{d-} 是阴离子组分; 其中 Z 是 (L-H) 或可还原的路易斯酸, L 是中性路易斯碱; H 是氢; (L-H)⁺ 是布朗斯台德酸; Ad⁻ 是具有电荷 d⁻ 的非配位的阴离子; 和 d 是 1-3 的整数。

[0192] 当 Z 是 (L-H) 以使得阳离子组分是 $(L-H)_d^+$ 时, 该阳离子组分可以包括布朗斯台德酸例如质子化的路易斯碱, 其能够质子化一个部分例如烷基或芳基, 其来自于含有大体积配体茂金属的过渡金属催化剂前体, 产生阳离子过渡金属物质。优选该活化的阳离子 $(L-H)_d^+$ 是布朗斯台德酸, 其能够将质子给予过渡金属催化前体, 产生过渡金属阳离子, 包括铵, 氧鎓, 磷, 甲硅烷基鎓及其混合物, 优选甲基胺, 苯胺, 二甲基胺, 二乙基胺, N-甲基苯胺, 二苯基胺, 三甲基胺, 三乙基胺, N,N-二甲基苯胺, 甲基二苯基胺, 吡啶, 对溴化 N,N-二甲基苯胺, 对硝基-N,N-二甲基苯胺的铵, 来自于三乙基磷, 三苯基磷和二苯基磷的磷, 来自于醚例如二甲醚二乙基醚, 四氢呋喃和二噁烷的氧鎓, 来自于硫醚例如二乙基硫醚和四氢噻吩的硫, 及其混合物。

[0193] 当 Z 是可还原的路易斯酸时, $(Z)_d^+$ 优选用式: $(Ar_3C)^+$ 表示, 其中 Ar 是芳基或者杂原子取代的芳基, C₁-C₄₀ 烃基, 或者取代的 C₁-C₄₀ 烃基, 优选 $(Z)_d^+$ 是用式: $(Ph_3C)^+$ 表示的, 其中 Ph 是苯基或者杂原子取代的苯基, C₁-C₄₀ 烃基或者取代的 C₁-C₄₀ 烃基。在一种优选的实施方案中, 该可还原的路易斯酸是三苯基碳正离子。

[0194] 阴离子组分 A^{d-} 包括具有式 $[M^k Q_n]^{d-}$ 的那些, 其中 k 是 1, 2 或 3; n 是 1, 2, 3, 4, 5 或 6, 优选 3, 4, 5 或 6; $(n-k) = d$; M 是元素周期表第 13 族的元素, 优选硼或铝; 和每个 Q 独立地是氢化物, 桥连的或者未桥连的二烷基酰胺, 卤化物, 醇盐, 芳基氧化物, 烃基, 取代的烃基, 卤烃基, 取代的卤烃基, 和卤代烃基, 所述的 Q 具有至多 20 个碳原子, 并且限定了在不大于一种的出现之处, Q 是卤化物, 并且两个 Q 基团可以形成环结构。优选每个 Q 是具有 1-20 个碳原子的氟化烃基, 更优选每个 Q 是氟化芳基, 和最优选每个 Q 是五氟芳基。合适的 Ad⁻ 组分的例子还包括公开在美国专利 No. 5447895 中的二硼化合物, 其完全引入作为参考。

[0195] 在本发明的其他实施方案中, 离子化学计量的活化剂可以是包含膨胀的阴离子的活化剂, 用下式表示:



[0197] 其中 A* 是具有电荷 +a 的阳离子; Z* 是 1-50 个原子(不算氢原子)的阴离子基

团,其进一步含有两个或更多个路易斯碱位置; J^* 独立地在每个出现之处是配位于 Z^* 的至少一个路易斯碱位置上的路易斯酸,和任选的两个或更多个这样的 J^* 基团可以在具有多个路易斯酸官能度的部分中结合在一起; j 是2-12的数;和 a , b , c 和 d 是1-3的整数,并且限定 $a \times b$ 等于 $c \times d$ 。这样的活化剂的例子包含可膨胀阴离子可以在美国专利 No. 6395671 中找到,其完全在此引入作为参考。

[0198] 可用于本发明的催化剂体系的离子化学计量的活化剂的例子是:

[0199] 三甲基铵四苯基硼酸盐,三乙基铵四苯基硼酸盐,三丙基铵四苯基硼酸盐,三(正丁基)铵四苯基硼酸盐,三(叔丁基)铵四苯基硼酸盐,N,N-二甲基苯胺四苯基硼酸盐,N,N-二乙基苯胺四苯基硼酸盐,N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺)四苯基硼酸盐,卓鎢(tropillium)四苯基硼酸盐,三苯基碳正离子四苯基硼酸盐,三苯基磷四苯基硼酸盐,三乙基甲硅烷基鎢四苯基硼酸盐,苯(重氮)四苯基硼酸盐,三甲基铵四(五氟苯基)硼酸盐,三乙基铵四(五氟苯基)硼酸盐,三丙基铵四(五氟苯基)硼酸盐,三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐,三(仲丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐,N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐,N,N-二乙基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐,N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺)四(五氟苯基)硼酸盐,卓鎢四(五氟苯基)硼酸盐,三苯基碳正离子四(五氟苯基)硼酸盐,三苯基磷四(五氟苯基)硼酸盐,三乙基甲硅烷基鎢四(五氟苯基)硼酸盐,苯(重氮)四(五氟苯基)硼酸盐,三甲基铵四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,三乙基铵四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,三丙基铵四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,三(正丁基)铵四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,二甲基(叔丁基)铵四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,N,N-二甲基苯胺四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,N,N-二乙基苯胺四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺)四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,卓鎢四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,三苯基碳正离子四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,三苯基磷四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,三乙基甲硅烷基鎢四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,苯(重氮)四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,三甲基铵四(全氟萘基)硼酸盐,三乙基铵四(全氟萘基)硼酸盐,三丙基铵四(全氟萘基)硼酸盐,三(正丁基)铵四(全氟萘基)硼酸盐,三(叔丁基)铵四(全氟萘基)硼酸盐,N,N-二甲基苯胺四(全氟萘基)硼酸盐,N,N-二乙基苯胺四(全氟萘基)硼酸盐,N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺)四(全氟萘基)硼酸盐,卓鎢四(全氟萘基)硼酸盐,三苯基碳正离子四(全氟萘基)硼酸盐,三苯基磷四(全氟萘基)硼酸盐,三乙基甲硅烷基鎢四(全氟萘基)硼酸盐,苯(重氮)四(全氟萘基)硼酸盐,三甲基铵四(全氟联苯基)硼酸盐,三乙基铵四(全氟联苯基)硼酸盐,三丙基铵四(全氟联苯基)硼酸盐,三(正丁基)铵四(全氟联苯基)硼酸盐,三(叔丁基)铵四(全氟联苯基)硼酸盐,N,N-二甲基苯胺四(全氟联苯基)硼酸盐,N,N-二乙基苯胺四(全氟联苯基)硼酸盐,N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺)四(全氟联苯基)硼酸盐,卓鎢四(全氟联苯基)硼酸盐,三苯基碳正离子四(全氟联苯基)硼酸盐,三苯基磷四(全氟联苯基)硼酸盐,三乙基甲硅烷基鎢四(全氟联苯基)硼酸盐,苯(重氮)四(全氟联苯基)硼酸盐,三甲基铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,三乙基铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,三丙基铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,三(正丁基)铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,三(叔丁基)铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,N,N-二甲基苯胺四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,N,N-二乙基苯胺四(3,5-双

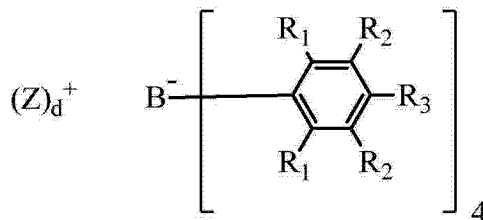
(三氟甲基)苯基)硼酸盐,N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺)四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,卓鎢四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,三苯基碳正离子四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,三苯基鎢四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,三乙基甲硅烷基鎢四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,苯(重氮)四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,和二烷基铵盐例如:二-(异丙基)铵四(五氟苯基)硼酸盐,和二环己基铵四(五氟苯基)硼酸盐;和另外的三取代的鎢盐例如三(邻甲苯基)鎢四(五氟苯基)硼酸盐,和三(2,6-二甲基苯基)鎢四(五氟苯基)硼酸盐。

[0200] 最优选该离子化学计量的活化剂是N,N-二甲基苯胺四(全氟萘基)硼酸盐,N,N-二甲基苯胺四(全氟联苯基)硼酸盐,N,N-二甲基苯胺四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,三苯基碳正离子四(全氟萘基)硼酸盐,三苯基碳正离子四(全氟联苯基)硼酸盐,三苯基碳正离子四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐,或者三苯基碳正离子四(全氟苯基)硼酸盐。

[0201] 大体积离子化学计量的活化剂

[0202] 作为此处使用的,“大体积活化剂”指的是下式表示的离子化学计量的活化剂:

[0203]



[0204] 其中:

[0205] 每个 R_1 独立地是卤化物,优选氟化物;

[0206] 每个 R_2 独立地是卤化物, C_6-C_{20} 取代的芳族烃基或者式 $-O-Si-R_a$ 的硅氧烷基团,其中 R_a 是 C_1-C_{20} 取代的或者未取代的烃基或者烃基甲硅烷基(优选 R_2 是氟化物或者全氟化苯基);

[0207] 每个 R_3 是卤化物, C_6-C_{20} 取代的芳族烃基或者式 $-O-Si-R_a$ 的硅氧烷基团,其中 R_a 是 C_1-C_{20} 取代的或者未取代的烃基或者烃基甲硅烷基(优选 R_3 是氟化物或者 C_6 全氟化芳族烃基);其中 R_2 和 R_3 可以形成一种或多种饱和的或者不饱和的,取代的或者未取代的环(优选 R_2 和 R_3 形成全氟化苯基环);

[0208] $(Z)_d^+$ 是阳离子组分;其中 Z 是 $(L-H)$ 或可还原的路易斯酸, L 是中性路易斯碱; H 是氢; $(L-H)^+$ 是布朗斯台德酸;和 d 是 1-3 的整数;

[0209] 其中该硼阴离子组分的分子量大于 1020g/mol;和

[0210] 其中 B 原子上至少三个取代基每个的分子体积大于 **250 立方 Å**,可替代的大于 **300 立方 Å**,或者可替代的大于 **500 立方 Å**。

[0211] “分子体积”在此用作溶液中活化剂分子的空间排列体积的近似值。不同分子体积的取代基的比较使得与具有较大的分子体积的取代基相比,具有较小分子体积的取代基被认为具有“不太大的体积”。相反,具有较大的分子体积的取代基可以被认为比具有较小分子体积的取代基具有“更大的体积”。

[0212] 分子体积可以如“A Simple ‘Back of the Envelope’ Method for Estimating the Densities and Molecular Volumes of Liquids and Solids,” Journal of Chemical Education, 第 71 卷第 11 期, 1994 年 11 月, 第 962-964 页所报告来计算。分子体积 (MV), 单位是**立方 Å**, 是使用式: $MV = 8.3V_s$ 来计算的, 其中 V_s 是换算体积。 V_s 是组成原子的相对体积的总和, 并且由取代基的分子式, 使用下表的相对体积来计算。对于稠环, V_s 降低了 7.5% / 稠环。

[0213]

元素	相对体积
H	1
第一短周期, Li 到 F	2
第二短周期, Na 到 Cl	4
第一长周期, K 到 Br	5
第二长周期, Rb 到 I	7.5
第三长周期, Cs 到 Bi	9

[0214] 在一种优选的实施方案中, 这里所述的任何乙烯基封端的大分子单体可以通过本领域已知的任何手段来分馏或蒸馏, 并且一种或多种的该馏分可以用于这里所述的本发明中。在一种实施方案中, 该乙烯基封端的大分子单体得自前体大分子单体的一种或多种馏分。优选的馏分典型地具有窄的 Mw/Mn, 例如小于 1.5, 优选 1.4 或更低, 优选 1.3 或更低, 优选 1.2 或更低。可替代的, 该 Mw/Mn 是 1-1.4, 优选 1.05-1.3, 优选 1.1-1.2, 优选 1.01-1.05。可替代的, 该 Mw/Mn 是 1-1.1, 优选 1-1.2, 优选 1-1.3, 优选 1-1.04。

[0215] 在本发明的另外一种实施方案中, 该馏分具有 (通过 ASTM D86 测定) 的小于 70°C, 优选小于 60°C, 优选小于 50°C, 优选小于 40°C, 优选小于 30°C, 优选小于 20°C, 优选小于 10°C 的窄的沸点范围。

[0216] 在本发明的一种优选的实施方案中, 该乙烯基封端的大分子单体被注入到气相色谱柱中来测定用于分馏的最佳馏分点。

[0217] 在一种优选的实施方案中, 该馏分可以通过分离乙烯基封端的大分子单体产物例如通过 GB1550419A ; 美国专利 No. 3647906 ; 和 3592866 所述的方法分离来获得。有用的馏分包括约 4 个碳数至多 20 个碳数, 例如 C_4-C_8 , C_4-C_{14} , C_4-C_{20} 。低级 α -烯烃馏分可以包含具有与高级 α -烯烃馏分中的最低 α -烯烃相同的碳数的 α -烯烃, 但是优选仅仅包含碳数低于高级 α -烯烃馏分中最低的 α -烯烃的碳数的 α -烯烃。高级 α -烯烃馏分可以包括与低级 α -烯烃馏分中的最高 α -烯烃和至多反应中所产生的最高 α -烯烃相同碳数的 α -烯烃, 但是通常不高于 C_{40} 。但是, 优选该高级 α -烯烃馏分仅仅包含这样的 α -烯烃, 其碳数高于低级 α -烯烃馏分中最高 α -烯烃的碳数。

[0218] 在其中期望 α -烯烃产物混合物没有轻质低聚物例如二聚体, 三聚体, 四聚体等

的分离中,低级 α -烯烃馏分进一步分离成轻质 α -烯烃馏分和中间 α -烯烃馏分。该轻质 α -烯烃馏分可以包括 C_4 至多 C_{12} , 例如 C_4 - C_6 , C_4 - C_8 , C_4 - C_{10} 等。在这种改变中,中间 α -烯烃馏分被作为产物除去,轻质 α -烯烃馏分被转化成另外的中间 α -烯烃。

[0219] 在另外一种实施方案中,这里所述的任何乙烯基封端的大分子单体可以通过根据 ASTM 方法 D2892 和 D5236 所述的程序进行的蒸馏来分离成不同沸点的馏分。(D2892:用于粗石油蒸馏的常规测试方法(15-理论板塔)和 D5236:用于重质烃混合物蒸馏的常规测试方法(真空罐馏器方法)。)

[0220] 例如低分子量无规立构聚丙烯 VTM(677.3g 装入量)可以使用下面所列的沸点范围、质量回收、真空条件来分馏或者蒸馏。初始沸点(IBP)和最终沸点(FBP)二者是华氏度单位的($^{\circ}$ F),并且折算到大气压。

[0221]

馏分	IBP, $^{\circ}$ C ($^{\circ}$ F)	FBP, $^{\circ}$ C ($^{\circ}$ F)	收集的 Wt, g	压力, kPa (mmHg)	ASTM 方法
加料 (供料)	—	—	677.3		
1	IBP	60 (140)	3.8	101 (760)	D2892
2	60 (140)	71.1 (160)	11.9	101 (760)	D2892
3	71.1 (160)	129 (265)	27.8	101 (760)	D2892
4	129 (265)	185 (365)	35.0	11.7 (88)	D2892
5	185 (365)	241 (465)	46.6	11.7 (88)	D2892
6	241 (465)	274 (525)	34.4	11.7 (88)	D2892
7	274 (525)	298 (568)	44.0	1.33 (10)	D2892
8	298 (568)	309 (588)	14.2	1.33 (10)	D2892
9	309 (588)	341 (645)	53.1	1.33 (10)	D2892
10	341 (645)	371 (700)	63.4	0.266 (2)	D2892
11	371 (700)	451 (844)	41.2	0.266 (2)	D5236
12	451 (844)	478 (892)	42.3	0.266 (2)	D5236
13	478 (892)	484 (904)	17.9	0.266 (2)	D5236
底部产物	484 (904) +	—	226.6	—	—

[0222] 如上表中所示,沸点为室温到 904° F 的收集的馏分(馏分 1-13)的总回收是 435.6g(初始加料的 64.3wt%)。沸点高于 904° F 的蒸馏底部产物的总回收是 226.6g(初始加料的 33.5wt%)。蒸馏的馏分和底部产物材料二者的总回收合计是 97.8wt%。所形成的蒸馏的馏分和蒸馏底部产物具有窄的分子量分布($M_w/M_n < 1.4$, 例如 1.01-1.05),其通过 GPC 测定。

[0223] 在本发明的另外一种实施方案中,该乙烯基封端的大分子单体(优选丙烯基乙烯基封端的大分子单体,优选均聚丙烯乙烯基封端的大分子单体)具有小于 1mol% 的区域缺陷(通过 ^{13}C NMR 测定),基于总丙烯单体。三种类型的缺陷被定义为所述的区域缺陷:

2,1- 赤型, 2,1- 苏型和 3,1- 异构化。它们的结构和峰分配是在 L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, 和 F. Piemontesi, Chem. Rev. 2000, 100, 第 1253-1345 页, 以及 H. N. Cheng, Macromolecules, 17, 1950 (1984) 中给出的。可替代的, 该乙烯基封端的大分子单体 (优选丙烯基乙烯基封端的大分子单体, 优选均聚丙烯乙烯基封端的大分子单体) 具有小于 250 个区域缺陷 / 10000 个单体单元 (通过 ^{13}C NMR 测定), 优选小于 150, 优选小于 100, 优选小于 50 个区域缺陷 / 10000 个单体单元。该区域缺陷每个在碳 NMR 光谱中产生了多个峰, 并且将这些全部积分和平均 (到这样的程度, 即, 它们与光谱中的其他峰分辨开), 来改进测量精度。分析中所用的可分辨的共振的化学偏移补偿列于下表中。精确的峰位置可以作为 NMR 溶剂选择的函数而偏移。

[0224]

区域缺陷	化学偏移范围 (ppm)
2,1- 赤型	42.3, 38.6, 36.0, 35.9, 31.5, 30.6, 17.6, 17.2
2,1- 苏型	43.4, 38.9, 35.6, 34.7, 32.5, 31.2, 15.4, 15.0
3,1 嵌入	37.6, 30.9, 27.7

[0225] 每个缺陷的平均积分除以主丙烯信号之一 (CH_3 , CH , CH_2) 的积分, 并且乘以 10000 来确定缺陷浓度 / 10000 个单体。

[0226] 在另外一种实施方案中, 这里所述的任何乙烯基封端的大分子单体可以具有熔点 (DSC 第一熔体) 60°C - 160°C , 可替代的 50°C - 145°C , 可替代的 50°C - 130°C , 可替代的 50°C - 100°C 。在另外一种实施方案中, 在环境温度 (23°C) 存储至少 48 小时后, 这里所述的该乙烯基封端的大分子单体不具有 DSC 可测出的熔点。

[0227] 在另外一种实施方案中, 这里所述的该乙烯基封端的大分子单体的玻璃化转变温度可以小于 0°C 或更低 (DSC), 优选 -10°C 或更低, 更优选 -20°C 或更低, 更优选 -30°C 或更低, 更优选 -50°C 或更低。

[0228] 熔融温度 (T_m) 和玻璃化转变温度 (T_g) 是使用差示扫描量热法 (DSC), 使用市售装置例如 TA Instruments 2920 DSC 来测量的。典型地, 将 3-10mg 的样品 (其已经在室温存储了至少 48 小时) 密封在铝盘中, 并且在室温装入所述仪器中。将该样品在 25°C 平衡, 然后将它以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率冷却到 -80°C 。将该样品在 -80°C 保持 5min, 然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率加热到 25°C 。玻璃化转变温度是从加热循环中测量的。可选择的, 将该样品在 25°C 平衡, 然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热速率加热到 150°C 。分析吸热熔融转变 (如果存在的话) 用于转变的开始和峰温度。所报告的熔融温度是来自第一加热的峰熔融温度, 除非另有规定。对于显示多峰的样品来说, 该熔点 (或者熔融温度) 定义为是来自 DSC 熔融追踪的峰熔融温度 (即, 与在所述温度范围内的最大的吸热量热的响应有关)。

[0229] 在另外一种实施方案中, 这里所述的该乙烯基封端的大分子单体在 25°C 是液体。

[0230] 在本发明的一种特别优选的实施方案中, 该乙烯基封端的大分子单体 (优选包含丙烯, 至少 50mol% 的丙烯, 优选至少 70 丙烯) 具有小于 250 个区域缺陷 / 10000 个单体单元, 优选小于 150, 优选小于 100, 优选小于 50 个区域缺陷 / 10000 个单体单元和 T_g 小于 0°C 或更低 (DSC), 优选 -10°C 或更低, 更优选 -20°C 或更低, 更优选 -30°C 或更低, 更优选 -50°C

或更低。

[0231] 在另外一种实施方案中,这里所述的该乙烯基封端的大分子单体在 60℃ 的粘度大于 1000cP,大于 12000cP,或者大于 100000cP。在其他实施方案中,该乙烯基封端的大分子单体的粘度小于 200000cP,小于 150000cP 或者小于 100000cP。粘度定义为耐流动性,并且纯共聚物的熔体粘度是在高温使用 Brookfield 数字粘度计测量的。

[0232] 在另外一种实施方案中,这里所述的 VTM 还具有下面的粘度(也称作 Brookfield 粘度或熔体粘度):在 190℃ 为 90000mPa·s 或更低(通过 ASTM D3236 在 190℃ 测量;ASTM = 美国材料实验协会);或者 80000mPa·s 或更低,或者 70000mPa·s 或更低,或者 60000mPa·s 或更低,或者 50000mPa·s 或更低,或者 40000mPa·s 或更低,或者 30000mPa·s 或更低,或者 20000mPa·s 或更低,或者 10000mPa·s 或更低,或者 8000mPa·s 或更低,或者 5000mPa·s 或更低,或者 4000mPa·s 或更低,或者 3000mPa·s 或更低,或者 1500mPa·s 或更低,或者 250-6000mPa·s,或者 500-5500mPa·s,或者 500-3000mPa·s,或者 500-1500mPa·s,和/或在 160℃ 的粘度是 8000mPa·s 或更低(通过 ASTM D3236 在 160℃ 测量);或者 7000mPa·s 或更低,或者 6000mPa·s 或更低,或者 5000mPa·s 或更低,或者 4000mPa·s 或更低,或者 3000mPa·s 或更低,或者 1500mPa·s 或更低,或者 250-6000mPa·s,或者 500-5500mPa·s,或者 500-3000mPa·s,或者 500-1500mPa·s。在其他实施方案中,在 190℃ 的粘度是 200000mPa·s 或更低,这取决于所述应用。在其他实施方案中,该粘度是 50000mPa·s 或更低,这取决于所述应用。

[0233] 在一种实施方案中,一种制备聚大分子单体低聚物的方法包含在含铝的化合物、含锌的化合物或者其组合存在下,在 20℃ -180℃ 的温度和 1 分钟 -24 小时的反应时间在聚合条件下,将 Mn 是 100-30000Da 和相对于总不饱和度为至少 70% 乙烯基封端(通过 ¹H NMR 测量)的乙烯基封端的大分子单体(优选丙烯大分子单体,例如无规立构丙烯大分子单体),和至多 40wt% 的 C₂-C₁₈ 共聚单体与能够使乙烯基封端的大分子单体低聚的催化剂体系接触,以制备聚合度大于 10 和 Mn 大于或等于约 5000Da 的聚大分子单体。优选该聚大分子单体的玻璃化转变温度 T_g 小于 0℃。

[0234] 在一种实施方案中,该方法包含 0wt% -40wt%,或者 0.1wt% -40wt%,或者 0.5wt% -15wt%,或者 1wt% -10wt%,或者 1wt% -5wt%,或者 0wt% -5mol% 的 C₂-C₁₈ 共聚单体,或者 C₂-C₁₂ 共聚单体,或者乙烯,丙烯,丁烯,己烯,4-甲基戊烯-1,3-甲基戊烯-1,和/或降冰片烯。

[0235] 在一种实施方案中,该大分子单体包含相对于总不饱和度为至少 70%,或者 80%,或者 90%,或者 91%,或者 95%,或者 98%,99% 的乙烯基(烯丙基)链端,在此也称作乙烯基封端,通过 ¹H NMR 测量。

[0236] 在一种实施方案中,该大分子单体的数均分子量(Mn)是约 100-30000Da,或者 125-约 20000Da,或者 150-约 15000Da,通过 ¹H NMR 测量,或者 200-10000Da,或者 250-10000Da,或者 300-10000Da,或者 400-9500Da,或者 500-9000Da,或者 750-9000Da。

[0237] 在一种实施方案中,该大分子单体包含异丁基链端与烯丙基的乙烯基之比是 0.8:1-1.35:1.0。

[0238] 在一种实施方案中,其中所用的大分子单体是丙烯均聚低聚物,乙烯基封端的丙烯均聚低聚物,乙烯基封端的无规立构丙烯均聚低聚物,乙烯基封端的全同立构丙烯均聚

低聚物, 乙烯基封端的间同立构丙烯均聚低聚物或者其组合(例如大单体共聚低聚物)。在一种实施方案中, 该大分子单体包含至少 50mol% 的丙烯, 或者至少 60, 或者 70-99.5, 或者 80-99, 或者 90-98.5mol% 的丙烯; 0-40mol%, 或者 0.1-40, 或者 0.5-30, 或者 1-20, 或者 1.5-10mol% 的乙烯和 / 或 C_4-C_{18} α 烯烃, 和 / 或 0.1-5, 或者 0.5-3, 或者 0.5-1mol% 的二烯, 包括 C_4-C_{12} $\alpha-\omega$ 二烯, 例子为丁二烯, 己二烯, 辛二烯, 降冰片烯, 亚乙基降冰片烯, 乙烯基降冰片烯, 降冰片二烯和二环戊二烯) 等。

[0239] 在一种实施方案中, 本发明的大分子单体和 / 或聚大分子单体包含小于 1400ppm 的铝, 或者小于 1000ppm 的铝, 或者小于 500ppm 的铝, 或者小于 100ppm 的铝, 或者小于 50ppm 的铝, 或者小于 20ppm 的铝, 或者小于 5ppm 的铝。

[0240] 在一种实施方案中, 该大分子单体是无定形的(无规立构), 其定义为表示熔合热小于 10J/g。全同立构定义为至少 50% 的全同立构五价物(如这里所述的 ^{13}C NMR 来测量) 或者至少 60%, 或者至少 70%, 或者至少 80% 的全同立构五价物。间同立构定义为至少 50% 的间同立构五价物(如下述的 ^{13}C NMR 所测量) 或者至少 60%, 或者至少 70%, 或者至少 80% 的间同立构五价物。

[0241] 在这里所述的任何实施方案中, 该大分子单体仅仅包含或者基本组成或者组成为 C_2-C_{18} 线性 α 烯烃单体单元, 或者 C_2-C_{12} , 或者乙烯, 丙烯, 丁烯, 辛烯, 癸烯或者十二碳烯, 或者乙烯和丙烯, 或者丙烯。在一种实施方案中, 该大分子单体不含任何的或者小于 0.1mol% 的苯乙烯基单体单元。在一种实施方案中, 该大分子单体不含任何的或者小于 0.1mol% 的环单体单元。在一种实施方案中, 该大分子单体不含任何的或者小于 0.1mol% 的芳族单体单元。在一种实施方案中, 该大分子单体包含 1wt% 或更低的苯乙烯的单体单元, 环单体单元或芳族单体单元, 或者小于 0.5wt%, 或者 0.0wt%, 基于该大分子单体的重量计。

[0242] 在一种实施方案中, 该大分子单体包含至少 50wt% 的无定形的材料, 或者 60wt%, 或者 70wt%, 或者 80wt%, 或者 90wt%, 或者 95wt%, 或者 99wt% 的无定形的材料, 基于大分子单体的重量。材料的无定形百分比是用 100 减去结晶百分比来确定的。结晶百分比(X%) 是使用下式计算的: $[\text{DSC 曲线下的面积 (J/g)} / \text{H}^\circ \text{ (J/g)}] * 100$, 其中 H° 是主要单体组分的均聚物的熔合热。用于 H° 的这些值是从 Polymer Handbook, 第四版, John Wiley and Sons 出版, 纽约 1999 中获得的, 除了将 290J/g 的值用作 100% 结晶聚乙烯的平衡熔合热 (H°), 将 140J/g 的值用作 100% 结晶聚丁烯的平衡熔合热 (H°), 和将 207J/g (H°) 的值用作 100% 结晶聚丙烯的熔合热之外。DSC 曲线是如下面的实验部分所述来获得的。

[0243] 在一种实施方案中, 大分子单体、聚大分子单体或者二者的玻璃化转变温度 (T_g) 是 50°C 或更低, 其是通过这里所述的差示扫描量热法来测量的, 或者 40°C 或更低, 或者 30°C 或更低, 或者 25°C 或更低, 或者 20°C 或更低, 或者 -20°C 或更低, 或者 -30°C 或更低, 或者 -50°C 或更低。

[0244] 在一种实施方案中, 大分子单体、聚大分子单体或者二者的熔点 (DSC 第一熔体) 小于 25°C。在一种实施方案中, 这里所述的大分子单体、聚大分子单体或者二者在环境温度 (23°C) 存储至少 48 小时之后, 不具有通过 DSC 可测出的熔点。在一种实施方案中, 该大分子单体在 25°C 是液体。

[0245] 在一种实施方案中,这里所述的任何大分子单体或聚大分子单体的熔合热可以小于 50J/g,或者 40J/g,或者 30J/g,或者 20J/g,或者 10J/g,或者 5J/g,其是通过这里所述的差示扫描量热法来测量的。

[0246] 在一种实施方案中,本发明的任何大分子单体或聚大分子单体包含小于 1000ppm 的第 4 族金属(或者小于 750ppm 的 Ti, Hf 和 / 或 Zr)。

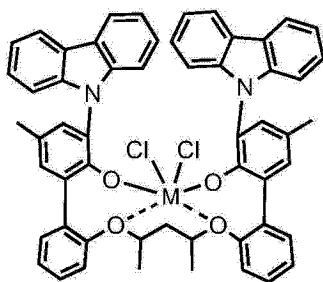
[0247] 在一种实施方案中,这里所述的任何大分子单体或聚大分子单体包含小于 3wt% 的官能团,其选自氢氧化物,芳基和取代的芳基,卤素,烷氧基,羧酸酯,酯,丙烯酸酯,氧,氮和羧基,或者小于 2wt%,或者小于 1wt%,或者小于 0.5wt%,或者小于 0.1wt%,或者 0wt%,基于大分子单体的重量。

[0248] 用于此处的大分子单体可以通过本领域已知的生产乙烯基封端的大分子单体的方法来制造,包括描述在美国专利 No. 6117962 ;6555635 ;Small, Brookhart, Bennett, JACS120,1998,4049, Britovsek, 等人 Chem. Comm. 1998,849. ;和 Su, 等人 Organomet. 25, 2006,666 中的那些。

[0249] 在一种实施方案中,该聚大分子单体可以使用一种或多种活化剂(包括上述全部活化剂)和相组合的一种或多种催化剂体系(其能够使乙烯基封端的大分子单体低聚)以制备。该催化剂体系包含催化剂化合物,在此也称作催化剂前体和 / 或过渡金属化合物,和活化剂。催化剂化合物或者催化剂体系被确定为能够如下来聚合乙烯基封端的大分子单体:采用催化剂化合物(加上活化剂)或者所讨论的催化剂体系,并且将它与 1-辛烯在所讨论的反应器条件(例如 80℃)进行合并。如果该催化剂化合物或者催化剂体系可以将 1-辛烯聚合到数均分子量为 1000 或更高,则该催化剂体系可以在本发明的实施方案中进行。

[0250] 可用于聚合大分子单体的催化剂包括描述在美国专利 No. 7126031 中的那些,特别是下式表示的化合物:

[0251]



[0252] 其中 M 是第 4 族金属。在一种实施方案中,M 是 Hf。在一种实施方案中,该催化剂包含有序的中孔碳复合催化剂,其包含所述化合物,特别是其中 M 是 Hf。

[0253] 可用于实施方案的活化剂包括上述的任何活化剂,包括例如铝氧烷和非配位的阴离子活化剂,无论是中性还是离子的。例子包括烷基铝氧烷,例如甲基铝氧烷(MAO),乙基铝氧烷,丁基铝氧烷,异丁基铝氧烷;改性的铝氧烷例如改性的烷基铝氧烷,包括改性的甲基铝氧烷等。还可以使用不同的铝氧烷和改性铝氧烷的混合物。铝氧烷可以通过水解各自的三烷基铝化合物以制备。MAO 可以通过水解三甲基铝和高级三烷基铝例如三异丁基铝以制备。MAO 通常更易溶于脂肪族溶剂和在存储期间更稳定。存在多种制备铝氧烷和改性铝氧烷的方法,其非限定性的例子描述在美国专利 No. 4665208 ;4952540 ;5091352 ;5206199 ;

5204419 ;4874734 ;4924018 ;4908463 ;4968827 ;5308815 ;5329032 ;5248801 ;5235081 ;5157137 ;5103031 ;5391793 ;5391529 ;5693838 ;5731253 ;5731451 ;5744656 ;5847177 ;5854166 ;5856256 ;5939346 ; 欧 洲 公 开 EP-A-0561476 ;EP-B1-0279586 ;EP-A-0594218 ;EP-B1-0586665 ;PCT 公开 W094/10180 ;和 W099/15534 中 ;其全部在此完全引入作为参考。优选可以使用目视透明的甲基铝氧烷。雾浊的或者凝胶化的铝氧烷可以过滤以制备透明溶液或者透明铝氧烷可以从雾浊溶液中滗析。另外一种有用的铝氧烷是改性甲基铝氧烷 (MMAO) 助催化剂类型 3A (在商品名改性甲基铝氧烷类型 3A 下市售自 AkzoChemicals, Inc. , 包括在专利号美国专利 No. 5041584) 。当该活化剂是铝氧烷 (改性的或未改性的) 时, 一些实施方案选择了在催化剂前体 (每个金属催化位置) 上 5000 倍摩尔过量 Al/M 的最大量的活化剂。最小活化剂与催化剂前体之比典型地是 1 : 1 摩尔比。在一种实施方案中, Al/Hf 当量比是约 1-10000, 或者 10-10000, 其中 Al 与 Hf 最小当量值是约 1, 或者 10 或者 100, 或者 1000, 和 Al 与 Hf 最大当量值是 50000, 或者 20000, 或者 10000, 或者 5000, 或者 1000, 或者 500。

[0254] 在一种实施方案中, 该活化剂可以是离子化或者化学计量的活化剂, 中性或离子的, 例如三 (正丁基) 铵四 (五氟苯基) 硼, 三全氟苯基硼非金属前体或者三全氟萘基硼非金属前体, 多卤化的杂硼烷阴离子 (W098/43983), 硼酸 (美国专利 No. 5942459) 或者其组合。还处于本发明范围内的是使用单独的中性或离子活化剂或者与上述的铝氧烷或改性的铝氧烷活化剂相组合来使用。

[0255] 离子催化剂可以将过渡金属化合物与一些中性路易斯酸例如 $B(C_6F_5)_3$ 反应来制备, 其通过与过渡金属化合物的可水解配体 (X) 反应形成阴离子例如 $[B(C_6F_5)_3(X)]^-$, 其稳定了所述反应所产生的阳离子过渡金属物质。该催化剂可以用活化剂组分 (其是离子化合物或组合物) 来制备。但是, 使用中性化合物制备活化剂也是本发明可预期的。

[0256] 在一种实施方案中, 该催化剂体系包含选自下面的活化剂 :

[0257] N, N- 二甲基苯胺四 (五氟苯基) 硼酸盐 ; 三苯基碳正离子四 (五氟苯基) 硼酸盐 ; 三甲基铵四 (全氟萘基) 硼酸盐 ; 三乙基铵四 (全氟萘基) 硼酸盐 ; 三丙基铵四 (全氟萘基) 硼酸盐 ; 三 (正丁基) 铵四 (全氟萘基) 硼酸盐 ; 三 (叔丁基) 铵四 (全氟萘基) 硼酸盐 ; N, N- 二甲基苯胺四 (全氟萘基) 硼酸盐 ; N, N- 二乙基苯胺四 (全氟萘基) 硼酸盐 ; N, N- 二甲基 - (2, 4, 6- 三甲基苯胺) 四 (全氟萘基) 硼酸盐 ; 卓鎔四 (全氟萘基) 硼酸盐 ; 三苯基碳正离子四 (全氟萘基) 硼酸盐 ; 三苯基磷四 (全氟萘基) 硼酸盐 ; 三乙基甲硅烷基鎔四 (全氟萘基) 硼酸盐 ; 苯 (重氮) 四 (全氟萘基) 硼酸盐 ; 三甲基铵四 (全氟联苯基) 硼酸盐 ; 三乙基铵四 (全氟联苯基) 硼酸盐 ; 三丙基铵四 (全氟联苯基) 硼酸盐 ; 三 (正丁基) 铵四 (全氟联苯基) 硼酸盐 ; 三 (叔丁基) 铵四 (全氟联苯基) 硼酸盐 ; N, N- 二甲基苯胺四 (全氟联苯基) 硼酸盐 ; N, N- 二乙基苯胺四 (全氟联苯基) 硼酸盐 ; N, N- 二甲基 - (2, 4, 6- 三甲基苯胺) 四 (全氟联苯基) 硼酸盐 ; 卓鎔四 (全氟联苯基) 硼酸盐 ; 三苯基碳正离子四 (全氟联苯基) 硼酸盐 ; 三苯基磷四 (全氟联苯基) 硼酸盐 ; 三乙基甲硅烷基鎔四 (全氟联苯基) 硼酸盐 ; 苯 (重氮) 四 (全氟联苯基) 硼酸盐 ; $[4\text{-叔丁基-PhNMe}_2\text{H}][(C_6F_3(C_6F_5)_2)_4B]$; 三甲基铵四苯基硼酸盐 ; 三乙基铵四苯基硼酸盐 ; 三丙基铵四苯基硼酸盐 ; 三 (正丁基) 铵四苯基硼酸盐 ; 三 (叔丁基) 铵四苯基硼酸盐 ; N, N- 二甲基苯胺四苯基硼酸盐 ; N, N- 二乙基苯胺四苯基硼酸盐 ; N, N- 二甲基 - (2, 4, 6- 三甲基苯胺) 四苯基硼酸盐 ; 卓鎔四苯基硼酸

盐；三苯基碳正离子四苯基硼酸盐；三苯基磷四苯基硼酸盐；三乙基甲硅烷基鎓四苯基硼酸盐；苯（重氮）四苯基硼酸盐；三甲基铵四（五氟苯基）硼酸盐；三乙基铵四（五氟苯基）硼酸盐；三丙基铵四（五氟苯基）硼酸盐；三（正丁基）铵四（五氟苯基）硼酸盐；三（仲丁基）铵四（五氟苯基）硼酸盐；N,N-二甲基苯胺四（五氟苯基）硼酸盐；N,N-二乙基苯胺四（五氟苯基）硼酸盐；N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺)四（五氟苯基）硼酸盐；卓鎓四（五氟苯基）硼酸盐；三苯基碳正离子四（五氟苯基）硼酸盐；三苯基磷四（五氟苯基）硼酸盐；三乙基甲硅烷基鎓四（五氟苯基）硼酸盐；苯（重氮）四（五氟苯基）硼酸盐；三甲基铵四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐；三乙基铵四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐；三丙基铵四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐；三（正丁基）铵四-(2,3,4,6-四氟-苯基)硼酸盐；二甲基（叔丁基）铵四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐；N,N-二甲基苯胺四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐；N,N-二乙基苯胺四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐；N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺)四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐；卓鎓四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐；三苯基碳正离子四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐；三苯基磷四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐；三乙基甲硅烷基鎓四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐；苯（重氮）四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐；三甲基铵四(3,5-双（三氟甲基）苯基)硼酸盐；三乙基铵四(3,5-双（三氟甲基）苯基)硼酸盐；三丙基铵四(3,5-双（三氟甲基）苯基)硼酸盐；三（正丁基）铵四(3,5-双（三氟甲基）苯基)硼酸盐；三（叔丁基）铵四(3,5-双（三氟甲基）苯基)硼酸盐；N,N-二甲基苯胺四(3,5-双（三氟甲基）苯基)硼酸盐；N,N-二乙基苯胺四(3,5-双（三氟甲基）苯基)硼酸盐；N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺)四(3,5-双（三氟甲基）苯基)硼酸盐；卓鎓四(3,5-双（三氟甲基）苯基)硼酸盐；三苯基碳正离子四(3,5-双（三氟甲基）苯基)硼酸盐；三苯基磷四(3,5-双（三氟甲基）苯基)硼酸盐；三乙基甲硅烷基鎓四(3,5-双（三氟甲基）苯基)硼酸盐；苯（重氮）四(3,5-双（三氟甲基）苯基)硼酸盐；二（异丙基）铵四（五氟苯基）硼酸盐；二环己基铵四（五氟苯基）硼酸盐；三（邻甲苯基）鎓四（五氟苯基）硼酸盐；三(2,6-二甲基苯基)鎓四（五氟苯基）硼酸盐；三苯基碳正离子四（全氟苯基）硼酸盐；1-(4-(三（五氟苯基）硼酸盐)-2,3,5,6-四氟苯基)吡咯烷鎓；四（五氟苯基）硼酸盐；4-(三（五氟苯基）硼酸盐)-2,3,5,6-四氟吡啶；三苯基碳正离子四(3,5-双（三氟甲基）苯基)硼酸盐)；及其组合。

[0258] 在一种实施方案中，有用的活化剂包括：N,N-二甲基苯胺四（全氟苯基）硼酸盐，N,N-二甲基苯胺四（全氟萘基）硼酸盐，N,N-二甲基苯胺四（全氟联苯基）硼酸盐，N,N-二甲基苯胺四(3,5-双（三氟甲基）苯基)硼酸盐，三苯基碳正离子四（全氟萘基）硼酸盐，三苯基碳正离子四（全氟联苯基）硼酸盐，三苯基碳正离子四(3,5-双（三氟甲基）苯基)硼酸盐，和三苯基碳正离子四（全氟苯基）硼酸盐。

[0259] 术语“非配位的阴离子”(NCA)表示这样的阴离子，其没有配位到所述的阳离子上或者其仅仅弱配位到所述的阳离子上，由此保持足够的不稳定性，来用中性路易斯碱替换。“相容性”非配位的阴离子是那些，其当初始形成的络合物分解时不降解到中性。此外，该阴离子不将阴离子取代基或链段转移到阳离子，来由阴离子形成中性四配位茂金属化合物和中性副产物。可用于本发明的非配位的阴离子是那些，其在平衡它在+1的离子电荷的含义上是相容的，稳定了茂金属阳离子，并且仍然保持了足够的不稳定性，来允许在聚合过程中被烯属或炔属不饱和单体所替代。这些类型的助催化剂有时候使用三异丁基铝或者三辛基

铝作为猝灭剂。

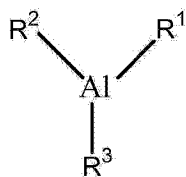
[0260] 本发明的方法还可以使用助催化剂化合物或者活化剂化合物,其初始是中性路易斯酸,但是通过与本发明的化合物反应形成了阳离子金属络合物和非配位阴离子或者两性离子络合物。例如三(五氟苯基)硼或者铝用于提取烃基或者氢化物配体来产生本发明阳离子金属络合物和稳定非配位阴离子,参见 EP-A-0427697 和 EP-A-0520732 用于说明类似的第 4 族茂金属化合物。同样,参见 EP-A-0495375 的方法和化合物。对于使用类似的第 4 族化合物来形成两性离子络合物来说,参见美国专利 5624878 ;5486632 ;和 5527929。

[0261] 当非配位阴离子前体的阳离子是布朗斯台德酸例如质子或者质子化的路易斯碱(排除水),或者可还原的路易斯酸例如二茂铁或银阳离子,或者碱金属或碱土金属阳离子例如钠、镁或锂的那些时,催化剂前体与活化剂摩尔比可以是上述任何比例。所述的活化剂化合物的组合物也可以用于活化。例如三(全氟苯基)硼可以与甲基铝氧烷一起使用。

[0262] 通常该催化剂化合物和活化剂是以约 1:10000-约 10:1 的比例合并的。当使用铝氧烷或者烷基铝活化剂时,催化剂与活化剂摩尔比可以是 1:5000-10:1,可选择的 1:1000-10:1;可选择的 1:500-2:1;或者 1:300-1:1。当使用离子化活化剂时,催化剂与活化剂摩尔比是 10:1-1:10;5:1-1:5;2:1-1:2;或者 1.2:1-1:1。可以使用多个活化剂,包括使用铝氧烷或烷基铝与离子化活化剂的混合物。

[0263] 在一种实施方案中,可以使用其他添加剂,包括猝灭剂、链转移剂等。合适的例子包括含铝的化合物,其包含烷基铝氧烷,其可以是 (1) MAO, (2) 下式表示化合物:

[0264]



[0265] 其中每个 R^1 , R^2 和 R^3 独立地包括 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烃基,或者 (3) 其组合,或者其中每个 R^1 , R^2 和 R^3 独立地包括 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 脂肪族基团,和 / 或 (4) 式 ZnR^1R^2 表示的含锌的化合物,其中每个 R^1 和 R^2 独立地包括 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烃基,或者其中每个 R^1 或者 R^2 独立地包括 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 脂肪族基团。

[0266] 在一种实施方案中,该含铝的化合物包含 MAO,三甲基铝,三异丁基铝,三辛基铝或者其组合。在一种实施方案中,Al/Hf 或 Zn/Hf 当量比是约 10-10000。

[0267] 在一种实施方案中,一种制备聚大分子单体的方法包含在含铝的化合物、含锌的化合物或者其组合存在下,在 20°C - 180°C 的温度和 1 分钟 -24 小时的反应时间在聚合条件下,将大分子单体和至多 40wt% 的 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 共聚单体与能够使乙烯基封端的大分子单体低聚的催化剂体系接触,以制备具有聚合度大于 10 和 Mn 大于或等于约 5000Da 的聚大分子单体。

[0268] 这里所述的催化剂和催化剂体系可以用于以溶液、本体、气体或者浆体聚合方法或者其组合,或者以溶液相或者浆体相聚合方法,以制备聚大分子单体。还可以使用超临界方法,或者可以使用高于待生产的大分子单体熔点的超临界方法,或者可以使用高于聚合系统的雾浊点的超临界方法。关于超临界方法细节的更多的信息(包括雾浊点和聚合系统的定义),请参见 W02004/026921。

[0269] 在一种实施方案中,可以使用其他添加剂例如二乙基锌,其与催化剂化合物(或

者大于一种,例如两种)和活化剂相组合。

[0270] 在一种实施方案中,该方法是一种在线方法,或者制备聚大分子单体的连续方法,其包含将单体(大分子单体),催化剂体系和铝或锌化合物引入反应器中,获得含有聚大分子单体的反应器流出物,除去未使用的单体和/或其他挥发物,任选的除去(例如闪蒸掉)溶剂,获得基本没有残留单体的聚大分子单体(例如此处所述的那些)。

[0271] 在一种实施方案中,一种获得聚大分子单体的两级方法可以包含将大分子单体与催化剂体系接触,和其后获得聚大分子单体。

[0272] 在一种实施方案中,该聚合的温度可以是 20℃ -180℃,或者 25℃ -180℃,或者 60℃ -150℃,或者 80℃ -120℃。

[0273] 在一种实施方案中,该聚合的反应时间是 1 分钟 -24 小时,或者 10 分钟 -5 小时,或者 20 分钟 -2 小时,或者 30-90 分钟,或者 5 分钟 -3 小时,或者 10 分钟 -2 小时,或者 15 分钟 -90 分钟。

[0274] 在一种实施方案中,该反应器包含小于 90wt % 的稀释剂或溶剂,或者小于 85wt %,或者小于 80wt %,基于进入反应器的溶剂和单体的重量。

[0275] 在一种实施方案中,进入反应器的大分子单体与催化剂化合物的重量比是 10 : 1-20000 :1,或者 100 :1-15000 :1,或者 500 :1-10000 :1,或者 50 :1-15000 :1,或者 1000 : 1-10000 :1。在实施方案中,大分子单体与催化剂化合物之比大于 500 :1 或者大于 1000 :1。在实施方案中,大分子单体与催化剂化合物之比小于 1000 :1 或者小于 500 :1。

[0276] 在一种实施方案中,该聚大分子单体的聚合度是 3 或者更高,或者 4 或者更高,或者 5 或者更高,或者 6 或者更高,或者 10 或者更高,或者 50 或者更高,或者 100 或者更高,或者 150 或者更高,或者 200 或者更高。

[0277] 在一种实施方案中,至少 70 % 的该大分子单体是在聚合中消耗的,或者至少 75%,或者至少 80%,或者至少 85%,或者至少 90%,或者至少 95%,或者至少 98%,其是如下面的实验部分所述通过 ^1H NMR 来测定的。

[0278] 在一种实施方案中,该聚大分子单体包含至少一种无规立构丙烯大分子单体和 0wt % -40wt % 的 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 共聚单体,其中该聚大分子单体的聚合度大于 10, M_n 大于 5000Da, 和玻璃化转变温度小于 0℃ 和 / 或 M_w/M_n 大于或等于约 1.5。

[0279] 在一种实施方案中,该聚大分子单体低聚物进一步包含乙烯基封端的全同立构丙烯大分子单体,其 M_n 是 100-10000Da。

[0280] 在一种实施方案中,该聚大分子单体包含两种或更多种不同的大分子单体,或者三种或更多种不同的大分子单体,或者四种或更多种不同的大分子单体。用不同的大分子单体表示该大分子单体的组成(例如单体含量或者大分子单体内共聚单体的分布)或者分子量是不同的。例如在一种实施方案中,该聚大分子单体可以包含丙烯大分子单体和乙烯大分子单体,或者丙烯大分子单体和乙烯-丙烯大分子单体,或者乙烯大分子单体和丙烯-乙烯大分子单体。在一种特别优选的实施方案中,可以利用从 100 % 的聚乙烯大分子单体到 100 % 的聚丙烯大分子单体的全部光谱,具有在富含丙烯和富含乙烯的变化之间的光谱,包括无定形的和结晶变化。下表显示了大分子单体的一些特别优选的组合,其中乙烯基-PE 是乙烯大分子单体,或者具有结晶结构(例如 T_m 是 60℃ 或更高)和 0-10wt % 共聚单体,和上述任何性能,乙烯基-aPP 是丙烯大分子单体,其无定形含量是至少 10 % (或者

至少 50%，或者至少 95%）和 / 或具有 0wt% -10wt% 的共聚单体，乙烯基 iPP 是丙烯大分子单体，其全同立构五价物含量是至少 50% 和 / 或具有 0wt% -10wt% 共聚单体和 / 或熔点是至少 70℃，乙烯基 -EP 是乙烯 - 丙烯大分子单体，其具有 10wt% -50wt% 的丙烯和 90wt% -50wt% 的乙烯。乙烯基 -PS 是苯乙烯大分子单体，其具有 0wt% -50wt% 的共聚单体。乙烯基 -pe* 是丙烯 - 乙烯大分子单体，其具有 10wt% -50wt% 的乙烯和 90wt% -50wt% 的丙烯。在大分子单体具有与表中相同名称的情况中，请认为它们在另一种手段如分子量或结晶度中是不同的。

[0281]

大分子单体	乙烯基 -PE	乙烯基 -aPP	乙烯基 -iPP	乙烯基 -EP	乙烯基 -PS	乙烯基 -pe*
乙烯基-PE	X	X	X	X	X	X
乙烯基-aPP	X	X	X	X	X	X
乙烯基-iPP	X	X	X	X	X	X
乙烯基-EP	X	X	X	X	X	X
乙烯基-PS	X	X	X	X	X	X
乙烯基-pe*	X	X	X	X	X	X

[0282] 在一种实施方案中，该聚大分子单体包含至少两种大分子单体，其中该第一大分子单体包含 60wt% 或者更高的乙烯和该第二大分子单体包含 60wt% 或者更高的丙烯。

[0283] 在一种实施方案中，存在三聚大分子单体以制备具有三种不同的大分子单体的聚大分子单体，例如乙烯基 -aPP+ 乙烯基 -PE+ 乙烯基 -EP。

[0284] 在一种实施方案中，该聚大分子单体可以包含大分子单体，其分子量 (Mw) 相差了至少 200g/mol，可替代的至少 300g/mol，可替代的至少 1000g/mol，可替代的至少 3000g/mol，可替代的至少 5000g/mol。在一种实施方案中，大分子单体中至少 50wt%（或者至少 60wt%，或者至少 70wt%，或者至少 80wt%）的单体的分子量 (Mw) 相差了至少 200g/mol，可替代的至少 300g/mol，可替代的至少 1000g/mol，可替代的至少 3000g/mol，可替代的至少 5000g/mol。

[0285] 在一种实施方案中，该聚大分子单体可以包含单体含量不同的大分子单体，其中该单体相差至少一个碳，可替代的至少 2 个碳，可替代的至少 4 个碳，可替代的至少 6 个碳。在一种实施方案中，大分子单体中至少 50wt%（或者至少 60wt%，或者至少 70wt%，或者至少 80wt%）的单体相差至少一个碳，可替代的至少 2 个碳，可替代的至少 4 个碳，可替代的至少 6 个碳。

[0286] 在一种实施方案中，该聚大分子单体可以包含大分子单体，其总共聚单体含量相差至少 2wt%，或者至少 5wt%，或者至少 10wt%，或者至少 15wt%，或者至少 20wt%。

[0287] 在一种实施方案中，聚大分子单体包含至少一种乙烯基封端的大分子单体和 0wt% -40wt% 的 C₂-C₁₈ 共聚单体，其中该聚大分子单体的聚合度大于 10，Mn 大于 5000Da，

支化指数 g' (vis) 小于 0.9, 和玻璃化转变温度小于 60°C , 其中该大分子单体在聚合前包含 1) 12-600 个碳原子, 2) M_n 是 170 或者更高, 3) 熔点 (T_m) 是 60°C 或更低, 和 4) 小于 10wt% 的含芳烃的单体, 基于该大分子单体的重量计。

[0288] 在一种实施方案中, 该乙烯基封端的大分子单体包含聚丙烯, 例如该乙烯基封端的大分子单体包含无规立构聚丙烯, 或者包含全同立构聚丙烯和无规立构聚丙烯。在一种实施方案中, 该乙烯基封端的大分子单体的 M_w/M_n 小于 1.5, 优选小于 1.4, 优选 1-1.4, 优选 1-1.3, 优选 1-1.2, 优选 1.0-1.1, 优选 1.01-1.05。

[0289] 在一种实施方案中, 该聚大分子单体的聚合度是 15 或者更高, 例如 30-200。在一种实施方案中, 该聚大分子单体的 g' (vis) 是 0.3 或更低, 0.25 或更低, 或者 0.20 或更低。在一种实施方案中, 该聚大分子单体的 MWD 大于或者等于约 1.5, 或者大于或者等于约 2。在一种实施方案中, $M_n(\text{SEC-vis})$ 大于 $M_n(\text{SEC-RI})$ 和 $MWD(\text{SEC-vis})$ 小于 $MWD(\text{SEC-RI})$ 。

[0290] 在一种特别优选的实施方案中, 这里所述的任何乙烯基封端的大分子单体的 M_w/M_n 小于 1.5, 优选小于 1.4, 优选 1.01-1.4, 优选 1.01-1.3, 优选 1.01-1.2, 优选 1.01-1.1, 优选 1.01-1.05。

[0291] 在另外一种特别优选的实施方案中, 这里所述的任何乙烯基封端的大分子单体的 M_w/M_n 小于 1.5, 优选小于 1.4, 优选 1.01-1.4, 优选 1.01-1.3, 优选 1.01-1.2, 优选 1.01-1.1, 优选 1.01-1.05; 和包含所述的乙烯基封端的大分子单体的聚大分子单体的 M_w/M_n 的 MWD 大于或者等于约 1.5, 或者大于或者等于约 2, 可替代的 5 或者更高, 可替代的 10 或者更高。

[0292] 在一种实施方案中, 该聚大分子单体包含剪切变薄流变性。在一种实施方案中, 该聚大分子单体包含在 35°C 的零剪切粘度大于 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 和在 100°C 的零剪切粘度小于 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。在一种实施方案中, 该聚大分子单体包含流动活化能大于 5kcal/mol , 或者大于 10kcal/mol , 或者大于或等于 15kcal/mol 。作为此处使用的, 流动活化能是如下来测定的: 使用小振幅振荡剪切 (SAOS) 程序来开发粘度数据和应用阿列纽斯类型的关系, 例如 $\ln(\eta)$ 相对于 $1/T$ 的图是直线的, 斜率是 E_f/R , 其中 η 是粘度, T 是开氏温度单位, R 是通用气体常数, E_f 是流动活化能。

[0293] 在一种实施方案中, 一种控制低聚产物的分子量的方法包括在 20°C - 180°C 的温度和一定反应时间在聚合条件下, 在包含烷基铝氧烷、式 AlR_3 、 ZnR_2 所示的化合物 (其中每个 R 独立地是 C_1 - C_8 脂肪族基团) 或者其组合的链转移剂存在下, 将乙烯基封端的无规立构丙烯大分子单体 (其 M_n 是 100-10000Da 和包含相对于总不饱和度为至少 70% 乙烯基封端 (通过 ^1H NMR 测量)), 和至多 40wt% 的 C_2 - C_{18} 共聚单体与能够使乙烯基封端的大分子单体低聚的催化剂体系接触, 以制备聚合度大于 10 和 M_n 大于或等于约 5000Da 的聚大分子单体, 其中选择 R 的组成, Al 与催化剂之比, Zn 与催化剂之比, 反应时间或者其组合以制备分子量为 2000Da-20000Da 的聚大分子单体。在一种实施方案中, 该聚大分子单体的玻璃化转变温度 T_g 小于 0°C 。

[0294] 在一种实施方案中, 该链转移剂是 AlR_3 和将每个 R 选择为甲基来与基本相同的方法 (其中将每个 R 选择为辛基) 相比来降低聚大分子单体的分子量。

[0295] 在一种实施方案中, 与基本相同的方法 (其中将反应时间选择为较短的时间) 相比, 将反应时间选择为较长时间来降低聚大分子单体的分子量。在一种实施方案中, 该链转

移剂是铝氧烷,和该方法进一步包含与不存在丁基化羟基甲苯的基本相同的方法相比,加入足量的丁基化羟基甲苯来增加聚大分子单体的分子量。

[0296] 在一种实施方案中,一种生产具有双峰分子量分布的低聚物的方法,其包括在 20°C -180°C 的温度的反应器和第一反应时间在聚合条件下,在包含甲基铝氧烷、式 AlR_3 、 ZnR_2 所示的化合物(其中每个 R 独立地是 C_1 - C_8 脂肪族基团)或者其组合的链转移剂存在下,将第一部分的乙烯基封端的无规立构丙烯大分子单体(其 M_n 是 100-10000Da 和包含相对于总不饱和度为至少 70% 乙烯基封端(通过 ^1H NMR 测量)),和至多 40wt% 的 C_2 - C_{18} 共聚单体与能够使乙烯基封端的大分子单体低聚的催化剂体系接触,随后加入第二部分的乙烯基封端的无规立构丙烯大分子单体到该反应器中,其进一步与催化剂体系接触第二时间期间,以制备聚大分子单体,其聚合度大于 10,玻璃化转变温度 T_g 小于 0°C,和 M_n 大于或者等于约 5000Da,和具有双峰分子量分布。

[0297] 在另外的实施方案中,可以控制聚合条件,以使得大分子单体的嵌段可以例如如下来制造:在某个时间间隔,脉冲进行不同的大分子单体,催化剂添加,浓缩和/或加入链转移剂等。例如丙烯大分子单体可以聚合,然后大量的乙烯大分子单体可以聚合来产生二嵌段聚大分子单体,或者可以制造聚大分子单体的混合物。

[0298] 本发明涉及下面的实施方案:

[0299] 1. 一种制备聚大分子单体的方法,其包括在链转移剂存在下,在 20°C -180°C 的温度和 1 分钟-24 小时的反应时间在聚合条件下,将 (1) 乙烯基封端的大分子单体 (VTM),其 M_n 是 125Da 或更高,相对于总不饱和度为至少 70% 的乙烯基封端(通过 ^1H NMR 测量),和优选 MWD 小于 1.5(优选小于 1.4,优选 1.01-1.4,优选 1.01-1.3,优选 1.01-1.2,优选 1.01-1.1);和 (2) 至多 40wt% 的 C_2 - C_{18} 共聚单体;与 (3) 能够使乙烯基封端的大分子单体低聚的催化剂体系接触,以制备聚大分子单体,该聚大分子单体的聚合度大于 10,和 M_n 大于或者等于约 5000Da。

[0300] 2. 实施方案 1 的方法,其中该 VTM 在聚合之前是下面的一种或多种:

[0301] (i) 具有至少 5% 的烯丙基链端的乙烯基封端的聚合物;

[0302] (ii) M_n 是至少 200g/mol(通过 ^1H NMR 测量)的乙烯基封端的聚合物,其包含一种或多种得自 C_4 - C_{40} 高级烯烃的单元,其中该高级烯烃聚合物基本上不含得自丙烯的单元;和其中该高级烯烃聚合物具有至少 5% 的烯丙基链端;

[0303] (iii) M_n 是 300g/mol 或者更高(通过 ^1H NMR 测量)的共聚物,其包含 (a) 约 20mol% - 约 99.9mol% 的至少一种 C_5 - C_{40} 高级烯烃,和 (b) 约 0.1mol% - 约 80mol% 的丙烯,其中该高级烯烃共聚物具有至少 40% 的烯丙基链端;

[0304] (iv) M_n 是 300g/mol 或者更高(通过 ^1H NMR 测量)的共聚物,并且其包含 (a) 约 80mol% - 约 99.9mol% 的至少一种 C_4 烯烃, (b) 约 0.1mol% - 约 20mol% 的丙烯;和其中该乙烯基封端的大分子单体具有相对于总不饱和度为至少 40% 的烯丙基链端;

[0305] (v) M_n 是 300g/mol-30000g/mol(通过 ^1H NMR 测量)的共聚低聚物,其包含 10mol% -90mol% 的丙烯和 10mol% -90mol% 的乙烯,其中该低聚物具有至少 X% 的烯丙基链端(相对于总不饱和度),其中:1) 当该共聚低聚物中存在 10mol% -60mol% 的乙烯时, $X = (-0.94 * (\text{mol}\% \text{ 掺入的乙烯}) + 100)$, 2) 当该共聚低聚物中存在大于 60mol% 和小于 70mol% 的乙烯时, $X = 45$, 和 3) 当该共聚低聚物中存在 70mol% -90mol% 的乙烯时, $X =$

(1.83*(mol%掺入的乙烯)-83)；

[0306] (vi) 丙烯低聚物,其包含大于 90mol%的丙烯和小于 10mol%的乙烯,其中该低聚物具有:至少 93%的烯丙基链端,数均分子量(Mn)是约 500g/mol-约 20000g/mol,异丁基链端与烯丙基的乙烯基之比是 0.8:1-1.35:1.0,小于 100ppm 的铝,和/或小于 250 个区域缺陷/10000 个单体单元;

[0307] (vii) 丙烯低聚物,其包含:至少 50mol%的丙烯和 10mol%-50mol%的乙烯,其中该低聚物具有:至少 90%的烯丙基链端,Mn 是约 150g/mol-约 10000g/mol,和异丁基链端与烯丙基的乙烯基之比是 0.8:1-1.2:1.0,其中具有 4 或者更多个碳原子的单体是以 0mol%-3mol%存在的;

[0308] (viii) 丙烯低聚物,其包含:至少 50mol%的丙烯,0.1mol%-45mol%的乙烯和 0.1mol%-5mol%的 C₄-C₁₂ 烯烃,其中该低聚物具有:至少 90%的烯丙基链端,Mn 是约 150g/mol-约 10000g/mol,和异丁基链端与烯丙基的乙烯基之比是 0.8:1-1.35:1.0;

[0309] (ix) 丙烯低聚物,其包含:至少 50mol%的丙烯,0.1mol%-45mol%的乙烯和 0.1mol%-5mol%的二烯,其中该低聚物具有:至少 90%的烯丙基链端,Mn 是约 150g/mol-约 10000g/mol,和异丁基链端与烯丙基的乙烯基之比是 0.7:1-1.35:1.0;

[0310] (x) 均聚低聚物,其包含丙烯,其中该低聚物具有:至少 93%的烯丙基链端,Mn 是约 500g/mol-约 20000g/mol,异丁基链端与烯丙基的乙烯基之比是 0.8:1-1.2:1.0,和小于 1400ppm 的铝;

[0311] (xi) 乙烯基封端的聚乙烯,其具有:(a) 至少 60%的烯丙基链端;(b) 分子量分布小于或者等于 4.0;(c) g'(vis) 大于 0.95;和 (d) Mn(¹HNMR) 是至少 20000g/mol;和

[0312] (xii) 乙烯基封端的聚乙烯,其具有:(a) 至少 50%的烯丙基链端;(b) 分子量分布小于或者等于 4.0;(c) g'(vis) 是 0.95 或更低;(d) Mn(¹HNMR) 是至少 7000g/mol;和 (e) Mn(GPC)/Mn(¹HNMR) 是约 0.8-约 1.2。

[0313] 3. 实施方案 1 或 2 任一项的方法,其中该链转移剂是可逆的。

[0314] 4. 实施方案 1-3 任一项的方法,其中该链转移剂选自含铝的化合物、含锌的化合物或者其组合。

[0315] 5. 实施方案 1-4 任一项的方法,其中该聚大分子单体的支化指数 g'(vis) 小于 0.9。

[0316] 6. 实施方案 1-4 任一项的方法,其中该聚大分子单体的支化指数 g'(vis) 小于 0.5。

[0317] 7. 实施方案 1-4 任一项的方法,其中该聚大分子单体的支化指数 g'(vis) 小于 0.3。

[0318] 8. 实施方案 1-4 任一项的方法,其中该聚大分子单体的支化指数 g'(vis) 是 0.1-0.25 或者 0.12-0.22。

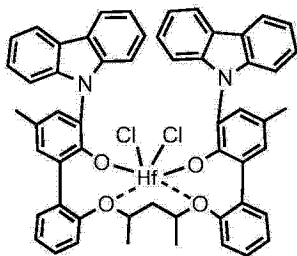
[0319] 9. 实施方案 1-8 任一项的方法,其中该聚大分子单体的熔点(T_m)是 60℃或更低。

[0320] 10. 实施方案 1-9 任一项的方法,其中该聚大分子单体的玻璃化转变温度 T_g 是 -10℃到 40℃。

[0321] 11. 实施方案 1-10 任一项的方法,其中该 VTM 在聚合前包含:

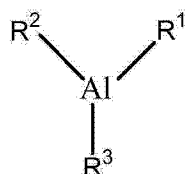
[0322] 1) 12(或者 15,或者 18)-600 个碳原子,

- [0323] 2) Mn 是 170 或者更高, 或者 220 或者更高, 或者 260 或者更高;
- [0324] 3) Mw/Mn 是 1.01-2.5 (优选 1.01- 小于 1.5, 优选 1.01-1.4, 优选 1.01-1.3, 优选 1.01-1.2, 优选 1.01-1.1);
- [0325] 4) 熔点 (Tm) 是 60°C 或更低; 和
- [0326] 5) 小于 10wt% 的含芳烃单体, 基于大分子单体的重量。
- [0327] 12. 实施方案 1-11 任一项的方法, 其中该 VTM 在聚合前包含至少 50mol% 的无规立构聚丙烯。
- [0328] 13. 实施方案 1-12 任一项的方法, 其中该 VTM 在聚合前包含玻璃化转变温度 (Tg) 小于 0°C。
- [0329] 14. 实施方案 1-13 任一项的方法, 其中该聚大分子单体的聚合度是 15 或更高。
- [0330] 15. 实施方案 1-14 任一项的方法, 其中该聚大分子单体的聚合度是 25-200。
- [0331] 16. 实施方案 1-15 任一项的方法, 其中该催化剂体系包含下式表示的化合物:
- [0332]



- [0333] 17. 实施方案 1-16 任一项的方法, 其中该链转移剂包含含铝的化合物, 其包含烷基铝氧烷和下式表示的化合物之一或组合:

[0334]



- [0335] 其中 R¹、R² 和 R³ 每个独立地包括 C₁-C₂₀ 烃基。
- [0336] 18. 实施方案 17 的方法, 其中 R¹、R² 和 R³ 每个独立地包括 C₁-C₈ 脂肪族基团。
- [0337] 19. 实施方案 1-18 任一项的方法, 其中该链转移剂进一步包含式 ZnR₂ 表示的含锌的化合物, 其中每个 R 独立地是 C₁-C₂₀ 烃基。
- [0338] 20. 实施方案 1-18 任一项的方法, 其中该链转移剂进一步包含式 ZnR₂ 表示的含锌的化合物, 其中每个 R 独立地包括 C₁-C₈ 脂肪族基团。
- [0339] 21. 实施方案 1-20 任一项的方法, 其中该链转移剂包含含铝的化合物, 其包含 MAO, 三甲基铝, 三异丁基铝, 三辛基铝或其组合。
- [0340] 22. 实施方案 1-21 任一项的方法, 其中该催化剂体系包含 Al/Hf 当量比是约 10-10000。
- [0341] 23. 实施方案 1-22 任一项的方法, 其中大分子单体 / 催化剂 Hf 当量比大于 500, 或者大于 1000。
- [0342] 24. 实施方案 1-23 任一项的方法, 其中大分子单体 / 催化剂 Hf 当量比小于 1000。

[0343] 25. 实施方案 1-24 任一项的方法, 其中该催化剂体系包含下式表示的活化剂:

[0344] $(Z)_d^+(A^{d-})$

[0345] 其中 Z 是 (L-H), 或者可还原的路易斯酸, 其中 L 是中性路易斯碱; H 是氢; (L-H)⁺ 是布朗斯台德酸; A^{d-} 是具有电荷 d- 的非配位的阴离子; 和 d 是 1-3 的整数。

[0346] 26. 实施方案 1-25 任一项的方法, 其中该催化剂体系包含下式表示的活化剂:

[0347] $(Z)_d^+(A^{d-})$

[0348] 其中 A^{d-} 是具有电荷 d- 的非配位的阴离子; d 是 1-3 的整数, 和 Z 是式: (Ar₃C⁺) 所示的可还原的路易斯酸, 其中 Ar 是芳基、杂原子取代的芳基、用一种或多种 C₁-C₄₀ 烷基取代的芳基, 用包含元素周期表的第 13-17 族元素的一种或多种官能团取代的芳基, 或者其组合。

[0349] 27. 实施方案 1-26 任一项的方法, 其中该催化剂体系包含选自下面的活化剂:

[0350] N, N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐; 三苯基碳正离子四(五氟苯基)硼酸盐; 三甲基铵四(全氟萘基)硼酸盐; 三乙基铵四(全氟萘基)硼酸盐; 三丙基铵四(全氟萘基)硼酸盐; 三(正丁基)铵四(全氟萘基)硼酸盐; 三(叔丁基)铵四(全氟萘基)硼酸盐; N, N-二甲基苯胺四(全氟萘基)硼酸盐; N, N-二乙基苯胺四(全氟萘基)硼酸盐; N, N-二甲基-(2, 4, 6-三甲基苯胺)四(全氟萘基)硼酸盐; 卓鎔四(全氟萘基)硼酸盐; 三苯基碳正离子四(全氟萘基)硼酸盐; 三苯基磷四(全氟萘基)硼酸盐; 三乙基甲硅烷基鎔四(全氟萘基)硼酸盐; 苯(重氮)四(全氟萘基)硼酸盐; 三甲基铵四(全氟联苯基)硼酸盐; 三乙基铵四(全氟联苯基)硼酸盐; 三丙基铵四(全氟联苯基)硼酸盐; 三(正丁基)铵四(全氟联苯基)硼酸盐; 三(叔丁基)铵四(全氟联苯基)硼酸盐; N, N-二甲基苯胺四(全氟联苯基)硼酸盐; N, N-二乙基苯胺四(全氟联苯基)硼酸盐; N, N-二甲基-(2, 4, 6-三甲基苯胺)四(全氟联苯基)硼酸盐; 卓鎔四(全氟联苯基)硼酸盐; 三苯基碳正离子四(全氟联苯基)硼酸盐; 三苯基磷四(全氟联苯基)硼酸盐; 三乙基甲硅烷基鎔四(全氟联苯基)硼酸盐; 苯(重氮)四(全氟联苯基)硼酸盐; [4-叔丁基-PhNMe₂H][(C₆F₃(C₆F₅)₂)₄B]; 三甲基铵四苯基硼酸盐; 三乙基铵四苯基硼酸盐; 三丙基铵四苯基硼酸盐; 三(正丁基)铵四苯基硼酸盐; 三(叔丁基)铵四苯基硼酸盐; N, N-二甲基苯胺四苯基硼酸盐; N, N-二乙基苯胺四苯基硼酸盐; N, N-二甲基-(2, 4, 6-三甲基苯胺)四苯基硼酸盐; 卓鎔四苯基硼酸盐; 三苯基碳正离子四苯基硼酸盐; 三苯基磷四苯基硼酸盐; 三乙基甲硅烷基鎔四苯基硼酸盐; 苯(重氮)四苯基硼酸盐; 三甲基铵四(五氟苯基)硼酸盐; 三乙基铵四(五氟苯基)硼酸盐; 三丙基铵四(五氟苯基)硼酸盐; 三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐; 三(仲丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐; N, N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐; N, N-二乙基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐; N, N-二甲基-(2, 4, 6-三甲基苯胺)四(五氟苯基)硼酸盐; 卓鎔四(五氟苯基)硼酸盐; 三苯基碳正离子四(五氟苯基)硼酸盐; 三苯基磷四(五氟苯基)硼酸盐; 三乙基甲硅烷基鎔四(五氟苯基)硼酸盐; 苯(重氮)四(五氟苯基)硼酸盐; 三甲基铵四-(2, 3, 4, 6-四氟苯基)硼酸盐; 三乙基铵四-(2, 3, 4, 6-四氟苯基)硼酸盐; 三丙基铵四-(2, 3, 4, 6-四氟苯基)硼酸盐; 三(正丁基)铵四-(2, 3, 4, 6-四氟-苯基)硼酸盐; 二甲基(叔丁基)铵四-(2, 3, 4, 6-四氟苯基)硼酸盐; N, N-二甲基苯胺四-(2, 3, 4, 6-四氟苯基)硼酸盐; N, N-二乙基苯胺四-(2, 3, 4, 6-四氟苯基)硼酸盐; N, N-二甲基-(2, 4, 6-三甲基苯胺)四-(2, 3, 4, 6-四氟苯基)硼酸盐; 卓鎔四-(2, 3, 4, 6-四氟苯基)硼酸盐; 三

苯基碳正离子四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐;三苯基磷四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐;三乙基甲硅烷基鎢四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐;苯(重氮)四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐;三甲基铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐;三乙基铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐;三丙基铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐;三(正丁基)铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐;三(叔丁基)铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐;N,N-二甲基苯胺四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐;N,N-二乙基苯胺四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐;N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺)四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐;卓鎢四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐;三苯基碳正离子四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐;三苯基磷四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐;三乙基甲硅烷基鎢四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐;苯(重氮)四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐;二-(异丙基)铵四(五氟苯基)硼酸盐;二环己基铵四(五氟苯基)硼酸盐;三(邻甲苯基)鎢四(五氟苯基)硼酸盐;三(2,6-二甲基苯基)鎢四(五氟苯基)硼酸盐;三苯基碳正离子四(全氟苯基)硼酸盐;1-(4-(三(五氟苯基)硼酸盐)-2,3,5,6-四氟苯基)吡咯烷鎢;四(五氟苯基)硼酸盐;4-(三(五氟苯基)硼酸盐)-2,3,5,6-四氟吡啶;三苯基碳正离子四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐);及其组合。

[0351] 28. 实施方案 1-27 任一项的方法,其中该乙烯基封端的大分子单体和至多 40wt% 的 C_2-C_{18} 共聚单体是在氢存在下与低聚催化剂体系接触的。

[0352] 29. 实施方案 1-28 任一项的方法,其中该乙烯基封端的无规立构大分子单体和至多 40wt% 的 C_2-C_{18} 共聚单体是在甲基铝氧烷和丁基化的羟基甲苯存在下与低聚催化剂体系接触的。

[0353] 30. 实施方案 1-29 任一项的方法,其中该乙烯基封端的大分子单体在聚合前的 MWD(Mw/Mn) 小于 2,小于 1.5,小于 1.2,小于 1.1 或者是 1.01-1.05。

[0354] 31. 实施方案 1-30 任一项的方法,其中该聚大分子单体包含 Mn(SEC-RI) 大于 Mn(^1H NMR)。

[0355] 32. 实施方案 1-31 任一项的方法,其中该聚大分子单体包含 Mn(SEC-vis) 大于 Mn(SEC-RI)。

[0356] 33. 实施方案 1-32 任一项的方法,其中该聚大分子单体包含 Mn(SEC-3) 大于 Mn(SEC-RI)。

[0357] 34. 实施方案 1-33 任一项的方法,其中该聚大分子单体包含 MWD(SEC-RI) 小于 MWD(^1H NMR)。

[0358] 35. 实施方案 1-34 任一项的方法,其中该聚大分子单体包含 MWD(SEC-vis) 小于 MWD(SEC-RI)。

[0359] 36. 实施方案 1-35 任一项的方法,其中该聚大分子单体包含 MWD(SEC-3) 小于 MWD(SEC-RI)。

[0360] 37. 实施方案 1-29 任一项的方法,其中该聚大分子单体包含流动活化能大于 5kcal/mol,大于 10kcal/mol,或者大于 12kcal/mol,或者大于 15kcal/mol。

[0361] 38. 实施方案 1-37 任一项的方法,其中在反应器中与第一部分的乙烯基封端的大分子单体在分阶段中接触第一时间期间,随后加入第二部分的乙烯基封端的大分子单体到该反应器中第二时间期间,其中该聚大分子单体具有双峰分子量分布。

- [0362] 39. 根据实施方案 1-38 任一项的方法所生产的聚大分子单体。
- [0363] 40. 一种聚大分子单体, 其包含至少一种无规立构丙烯大分子单体和 0wt% -40wt% 的 C_2-C_{18} 共聚单体, 其中该聚大分子单体的聚合度大于 10, M_n 大于 5000Da, 支化指数 (g' (vis)) 小于 0.9, 和玻璃化转变温度小于 60℃, 其中该大分子单体在聚合前包含:
- [0364] 1) 12-600 个碳原子;
- [0365] 2) M_n 是 170 或者更高;
- [0366] 3) 熔点 (T_m) 是 60℃或更低;
- [0367] 4) 小于 10wt% 的含芳烃的单体, 基于该大分子单体的重量计; 和
- [0368] 5) 优选的 MWD 是 1.01- 小于 1.5 (优选 1.01-1.4, 优选 1.01-1.3, 优选 1.01-1.2, 优选 1.01-1.1)。
- [0369] 41. 实施方案 40 的聚大分子单体, 其中该聚大分子单体的支化指数 g' (vis) 小于 0.5。
- [0370] 42. 实施方案 40 或 41 任一项的聚大分子单体, 其中该聚大分子单体的支化指数 g' (vis) 小于 0.3。
- [0371] 43. 实施方案 40-42 任一项的聚大分子单体, 其中该聚大分子单体的支化指数 g' (vis) 小于 0.25。
- [0372] 44. 实施方案 40-43 任一项的聚大分子单体, 其中该聚大分子单体的支化指数 g' (vis) 是 0.12-0.22。
- [0373] 45. 实施方案 40-44 任一项的聚大分子单体, 其包含玻璃化转变温度 T_g 是 -10℃到 40℃。
- [0374] 46. 实施方案 40-45 任一项的聚大分子单体, 其中该大分子单体在聚合前包含:
- [0375] 1) 至少 15 或者至少 18 个碳原子;
- [0376] 2) M_n 是 220 或更高, 或者 260 或更高; 和
- [0377] 3) M_w/M_n 是 1.01-2.5 (优选 1.01- 小于 1.5, 优选 1.01- 小于 1.4, 优选 1.01-1.35, 优选 1-1.30, 优选 1-1.2, 优选 1.0-1.1, 优选 1.01-1.05)。
- [0378] 47. 实施方案 40-46 任一项的聚大分子单体, 其中该聚大分子单体的聚合度是 15 或更高。
- [0379] 48. 实施方案 40-47 任一项的聚大分子单体, 其中该聚大分子单体的聚合度是 25-200。
- [0380] 49. 实施方案 40-48 任一项的聚大分子单体, 其中该乙烯基封端的大分子单体在聚合前 MWD (M_w/M_n) 小于 2, 小于 1.5, 小于 1.2, 小于 1.1, 或者是 1.01-1.05。
- [0381] 50. 实施方案 40-49 任一项的聚大分子单体, 其中该聚大分子单体包含 M_n (SEC-RI) 大于 M_n (^1H NMR)。
- [0382] 51. 实施方案 40-50 任一项的聚大分子单体, 其中该聚大分子单体包含 M_n (SEC-3) 大于 M_n (SEC-RI)。
- [0383] 52. 实施方案 40-51 任一项的聚大分子单体, 其中该聚大分子单体包含 MWD (SEC-RI) 小于 MWD (^1H NMR)。
- [0384] 53. 实施方案 40-52 任一项的聚大分子单体, 其中该聚大分子单体包含

MWD(SEC-vis) 小于 MWD(SEC-RI)。

[0385] 54. 实施方案 40-53 任一项的聚大分子单体, 其中该聚大分子单体包含 MWD(SEC-3) 小于 MWD(SEC-RI)。

[0386] 55. 实施方案 40-54 任一项的聚大分子单体, 其中该聚大分子单体包含流动活化能大于 12kcal/mol, 或者大于 15kcal/mol。

[0387] 56. 实施方案 40-55 任一项的聚大分子单体, 其包含双峰 MWD。

[0388] 57. 实施方案 40-56 任一项的聚大分子单体, 其包含流动活化能大于 5kcal/mol, 大于 10kcal/mol, 大于 12kcal/mol 或大于 15kcal/mol。

[0389] 58. 实施方案 40-57 任一项的聚大分子单体, 其包含剪切变薄流变性。

[0390] 59. 实施方案 40-58 任一项的聚大分子单体, 其包含在 35℃ 的零剪切粘度大于 100Pa · s 和在 100℃ 的零剪切粘度小于 100Pa · s。

[0391] 60. 实施方案 40-59 任一项的聚大分子单体, 其包含在 1-100s⁻¹ 的剪切速率和 35℃ -100℃ 的至少一个温度之间, 从牛顿平顶到剪切变薄流变性的过渡。

[0392] 61. 实施方案 40-60 任一项的聚大分子单体, 其包含在 35℃ 温度, 在 1-100s⁻¹ 的剪切速率的牛顿平顶。

[0393] 62. 一种制备聚大分子单体的方法, 其包含在选自含铝的化合物、含锌的化合物或其组合的可逆链转移剂存在下, 在 20℃ -180℃ 的温度和 1 分钟 -24 小时的反应时间在聚合条件下, 将 (1) 乙烯基封端的大分子单体, 其 Mn 是 160Da 或更高, 并且具有相对于总不饱和度为至少 30% 的乙烯基封端 (通过 ¹H NMR 测量), 和 (2) 至多 40wt% 的 C₂-C₁₈ 共聚单体, 与 (3) 任选的, 能够使乙烯基封端的大分子单体低聚的催化剂体系接触, 以制备聚大分子单体, 该聚大分子单体的聚合度大于 10, 支化指数 g' (vis) 小于 0.9, Tg 是 -10℃ 到 40℃ 和 Mn 大于或者等于约 1500Da。

[0394] 63. 一种制备聚大分子单体的方法, 其包含在选自含铝的化合物、含锌的化合物或其组合的可逆链转移剂存在下, 在 20℃ -180℃ 的温度, Al/Hf 当量比约 10-10000, 大分子单体 / 催化剂 Hf 当量比大于 500 和 1 分钟 -24 小时的反应时间在聚合条件下, 将 (1) 乙烯基封端的无规立构丙烯大分子单体, 其包含 12-600 个碳原子, Mn 是 220Da 或者更高, 熔点 (Tm) 是 60℃ 或更低和具有相对于总不饱和度为至少 70% 乙烯基封端 (通过 ¹H NMR 测量), 和 (2) 至多 40wt% 的 C₂-C₁₈ 共聚单体, 与 (3) 能够使乙烯基封端的大分子单体低聚的钪催化剂体系接触, 以制备聚大分子单体, 该聚大分子单体的聚合度大于 10, 支化指数 g' (vis) 小于 0.3, Tg 是 -10℃ 到 40℃, Mn 大于或者等于约 5000Da, Mn(SEC-vis) 大于 Mn(SEC-RI), MWD(SEC-RI) 大于 MWD(SEC-vis) 和流动活化能大于 10kcal/mol。

[0395] 在另外一种实施方案中, 这里所述的任何聚大分子单体可以具有一种 (两种、三种、四种、五种、六种、七种或八种) 下面的性能:

[0396] 1) g' 是 0.3 或更低; 和 / 或

[0397] 2) MWD 大于或等于约 1.5; 和 / 或

[0398] 3) 聚合度是 15 或更高 (优选 30-200); 和 / 或

[0399] 4) 剪切变薄流变性; 和 / 或

[0400] 5) 在 35℃ 的零剪切粘度大于 100Pa · s 和在 100℃ 的零剪切粘度小于 100Pa · s; 和 / 或

- [0401] 6) $M_n(\text{SEC-vis})$ 大于 $M_n(\text{SEC-RI})$ 和 $MWD(\text{SEC-vis})$ 小于 $MWD(\text{SEC-RI})$; 和 / 或
- [0402] 7) 流动活化能大于 5kcal/mol ; 和 / 或
- [0403] 8) 支化指数 $g'(\text{vis})$ 小于 0.25。

[0404] 实验

[0405] 下面的非限定性实施例公开了乙烯基封端的大分子单体 (VTM) 的低均聚和共聚的实施方案, 具体的, M_n 为 125-6400Da 的一系列 VT- 无规立构 PP (VT-aPP) 大分子单体的低聚。示例性实施方案包括使用基于在此称作 OMC 的双(酚盐)醚钪络合物的系统, 低均聚这些 VT-aPP, 其具有图 1 所示的结构。这些实验和实施例研究了低聚动力学, 不同的活化剂 / 猝灭剂的作用, 反应条件 (温度, 浓度, $[M]/[Hf]$ 比, 大分子单体 M_n 或 M_w 等) 和氢, 钝化 / 反应, 以及一些 VT-aPP 聚大分子单体和低聚大单体的特性和评价。VT-aPP 进一步在使用 1-己烯和 4-甲基-1-戊烯 (4M1P) 作为 α -烯烃共聚单体的共聚实施方案中进行了示例。进一步的实施例包括 VTM 杂低聚物, 其具有 VT- 全同立构 PP (VT-iPP) 和 VT-aPP 作为共聚低聚物。控制所生产的低聚物分子量的方法包括在作为链转移剂 (CTA) 的烷基铝和烷基锌存在下进行的低聚实施例。

[0406] 实验部分

[0407] 全部的操控是在氩气氛下, 使用手套箱 (Braun MB-150GI 或 LM-130) 和 Schlenk 技术来进行的。 ^1H NMR 光谱是使用 Varian 400NMR 分光计进行的。数据是使用 VNMR 软件获得的。化学偏移是相对于残留 CHCl_3 (对于 ^1H , δ 在 7.26ppm) 报告的。排阻色谱法 (SEC) 是在 Waters Alliance 系统上在 40°C 测量的, 该系统装备有 Waters 2695 分离模块, Waters 2414 折射率检测器 (40°C), Waters 2487 双吸光率检测器, PSS SDV 5mm 护卫柱, 随后是 5mm (8x300) 连续的 2PSS SDV 线性 XL 柱。将用 BHT 稳定的四氢呋喃 (THF, Biosolve) 用作洗提液, 流速是 $1\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。分子量是相对于聚苯乙烯标准物 (Polymer Laboratories, $M_p = 580\text{Da}$ 至多 $M_p = 7.1 \cdot 10^6\text{Da}$) 来计算的。在进行 SEC 分析之前, 将该样品通过 $0.2\mu\text{m}$ PTFE 过滤器 (13mm, PP housing, Alltech) 进行过滤。低分子量样品的 SEC 是在 Waters Alliance 系统上在 40°C 进行的, 该系统装备有 Waters 2695 分离模块, Waters 2414 折射率检测器 (40°C), Waters 2486UV 检测器, PSS SDV 5mm 护卫柱, 随后是 (8x300) 连续的 2PSS SDV 5mm **500Å** 柱, 使用 BHT 稳定的 THF 用作洗提液, 流速是 $1\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。分子量是相对于聚苯乙烯标准物 (Polymer Laboratories, $M_p = 580\text{Da}$ 至多 $M_p = 21000\text{Da}$) 来计算的。高温 SEC 是在 Polymer Laboratories PLXT-20Rapid GPC 聚合物分析系统 (包括泵、折射率检测器和粘度检测器) 上在 160°C 进行的, 其具有串联的 3 个 PLgel Olexis (300x7.5mm, Polymer Laboratories) 柱。将含有 1, 2, 4-三氯苯的丁基化的羟基甲苯 ($0.5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 Irganox 1010 ($20\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 用作洗提液, 流速是 $1.0\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。分子量是相对于聚苯乙烯标准物 (Polymer Laboratories, $M_p = 5.310$ 至多 $M_p = 1.510.000\text{g/mol}$) 来计算的。将 Polymer Laboratories PL XT-220 机器人样品处理系统用作自动取样器。热分析是用差示扫描量热计 (DSC Q1000, 来自 TA Instruments) 进行的。将 6-10mg 的聚合物置于铝盘中。样品通常以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度从 -80°C 加热到 50°C , 在 50°C 保持 2min, 然后以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度冷却到 -80°C 。在这个温度 2min 后, 将该样品以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度再次加热到 50°C 。流变学实验是使用装备有 Peltier 板和 40mm 上板 ($400\mu\text{m}$ 间隙) 的 AR G2 扭力流变计 (TA Instruments) 来进行的。稳态流测量是在 25°C - 100°C 的温度等温进行的。在实际的测量

之前,将样品在具体的温度均衡化 2min。剪切速率是 $0.5\text{--}500\text{s}^{-1}$ 。

[0408] 在有序的中孔碳催化剂体系 (OMC) 中的二氯 (2', 2''')-(戊烷-2, 4-二基双(氧))双(3-(9H-吡啶-9-基)-5-甲基-[1,1'-联苯基]-2-酚酸)) 钨是如美国专利申请公开 No. 2006/0052554A1 或者美国专利 No. 7126031 所述来制备的。VT-aPP 单体是根据美国专利申请公开 No. 2009/0318644 的程序以制备的。VT-aPP 单体是在 $3\text{\AA}$ 分子筛上干燥的。甲基铝氧烷 (10wt% 的甲苯溶液, Chemtura), 三辛基铝 (25wt% 的己烷溶液, Aldrich), 三甲基铝 (Aldrich), 三异丁基铝 (Aldrich) 和二乙基锌 (Aldrich) 是无需进一步净化而使用的。4-甲基-1-戊烯和 1-己烯分别购自 Fischer Scientific 和 Acros, 并且如下来净化: 送过活性氧化铝的塔, 随后在氩气下在分子筛上存储。乙烯 (4.5 级, 由 Air Liquid 提供) 是通过送过 BTS 铜催化剂塔和 $4\text{\AA}$ 分子筛来净化的。甲苯和甲醇购自 Biosolve。甲苯在氧化铝塔上干燥, 脱气三次 (真空 / 氩气循环), 并且在使用之前, 在手套箱中, 在氮气下存储于分子筛之上。

[0409] 催化运行是在 10mL 压接封口的小瓶中进行的, 其在使用之前在 150°C 的炉子中进行了干燥。该单体 / 猝灭剂混合物是在手套箱中如下来制备的: 将 VT-aPP (典型地 1mmol) 和 TOA (10–100 μmol) 在甲苯 (1.2g) 中的溶液在封闭的小瓶中搅拌 2–12h。然后将该小瓶脱帽, 并且加入 0.5g 的 $2\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 OMC 和三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐的甲苯溶液。封闭该小瓶, 并且在适当的温度 (油浴) 搅拌设定的时间。该低聚反应是使用甲醇和稀盐酸 (10mL) 来猝灭的。在一整夜的搅拌之后, 将酸性甲醇与所形成的粘性油分离, 并且将后者用甲醇 (3 $\times$ 10mL, 2h 期间) 搅拌和在 80°C 在真空炉中干燥一整夜。

[0410] VT-aPP 的转化之后是在 CDCl_3 中的 ^1H NMR, 将乙烯基与次乙烯基信号进行比较, 假定该次乙烯基封端的链没有低聚。

[0411] 下面的大分子单体被用于下面的实施例中:

[0412]

大分子单体	Mn (Da)	DP	乙烯基 (%)	Tg($^{\circ}\text{C}$)
VT-aPP#1	125	2.97	98.1	
VT-aPP#2	183	4.35	95.7	
VT-aPP#3	241	5.72	95	
VT-aPP#4	271	6.44	95.7	
VT-aPP#5	313	7.44	95.2	
VT-aPP#6	364	8.65	94.8	
VT-aPP#179	540	12.8	91	
VT-aPP#26	1980	47.1	91.8	-21.5

VT-aPP#64	6390	152	93.6	
-----------	------	-----	------	--

[0413] 凝胶渗透色谱法

[0414] M_w 、 M_z 、碳原子数、 g 值和 g'_{vis} 是通过 GPC 如上所述来测定的。作为此处使用的， g'_{vis} 、 g'_{vis} 或 $g'_{(vis)}$ 是可交替使用的，并且被称作“支化指数”，其是同一单体的长链支化的聚合物与线性聚合物的特性粘度之比。换言之，线性聚合物的支化指数 g'_{vis} 是 1.0。

[0415] ^{13}C NMR

[0416] ^{13}C NMR 数据是如上所述来收集和使用的。

[0417] ^1H NMR

[0418] ^1H NMR 数据是如上所述来收集和使用的。

[0419] 差示扫描量热法 (DSC)

[0420] 结晶温度 (T_c)、熔融温度 (或者熔点 T_m)、玻璃化转变温度 (T_g) 和熔合热 (H_f) 是使用差示扫描量热法 (DSC) 如上所述来测量的。

[0421] 乙烯含量

[0422] 乙烯共聚物中的乙烯含量是通过 ASTM D5017-96 来确定的，除了最小的信噪比是 10000 :1 之外。丙烯共聚物中的丙烯含量是依照 DiMartino 和 Kelchermans, J. Appl. Polym. Sci. **56**, 1781 (1995) 中的方法 1 的方案，并且使用来自于 Zhang, Polymer **45**, 2651 (2004) 的用于高级烯烃共聚单体的峰分配来测定的。

[0423] 流动活化能

[0424] 该流动活化能是假定了依赖于牛顿粘度的阿列纽斯类型温度来计算的，如从作为 $1/T$ 的函数的络合物粘度的对数图中所见。

[0425] VT-aPP 均聚低聚物

[0426] 1. VT-aPP6 在 25 和 60 °C 的低聚：初步试验是用 VT-aPP#6 作为大分子单体 (M) 和在 OMC 催化剂存在下进行的，评价后者作为低聚催化剂前体。该反应在 25 °C 的甲苯中，使用不同的猝灭剂 / 活化剂和不同的单体 / 催化剂比率来进行，来寻找用于完全转化的条件和进行所述反应的方法。VT-aPP 的转化是通过在 CDCl_3 中的 ^1H NMR 来测定的 (乙烯基与次乙烯基相比)，假定该次乙烯基封端的链没有低聚。乙烯基的和脂肪族质子之间的比较是不太精确的，这归因于由猝灭剂 (烷基铝) 产生的另外的脂肪族质子。没有测定通过排阻色谱法 (SEC) 在 THF 中所测量的转化率，其在归因于低聚 (VT-aPP) 和 VT-aPP 的峰之间不存在交叠时也是可能的。初始结果报告在表 1 中。

[0427]

表 1. 在 OMC 存在下的 VT-aPP#6 的低聚。

试验	[乙烯基]/ [Hf] 之比	猝灭剂 (当量/Hf)	助催化剂 ^a (当量/Hf)	T (°C)	时间 (h)	乙烯基转化率 ^b (%) (脂肪族/次乙烯基)	活性 ^c (kg/mol/h)
1	100	MAO (70)	—	25	10	100/100	3.6
2	480	MAO (75)	—	25	10	53/56	9.6
3	940	MAO (75)	—	25	10	21/30	8.7
14	1020	MAO (1020)	—	25	10	46/39	15.8
7	1000	—	BF ₂₀ (1.4)	25	12	10/<0	1.9
8	990	MAO (50)	BF ₂₀ (1.4)	25	12	41/45	13.8
13	970	MAO (970)	BF ₂₀ (1.5)	25	10	45/41	15.9
9	1000	MAO/BHT (100) / (50)	BF ₂₀ (1.4)	25	12	31/36	10.5
12	1010	MAO/BHT (100) / (100)	BF ₂₀ (1.5)	25	10	21/26	8.6
4	115	TOA (50)	BF ₂₀ (1.2)	25	18	100/100	2.2
5	490	TOA (55)	BF ₂₀ (1.2)	25	18	100/100	9.6
6	940	TOA (50)	BF ₂₀ (1.2)	25	18	69c/67d	13.0
18	940	TOA (1000)	BF ₂₀ (1.5)	25	10	38/39	10.4
22	1000	TOA (50)	BF ₂₀ (1.3)	60	5	97/97	70.6
19	1000	TOA (1000)	BF ₂₀ (1.3)	60	5	100/100	72.5
10	1020	Et ₂ Al (OEt) (60)	BF ₂₀ (1.4)	25	12	28/29	9.4
11	1010	Et ₂ Al (OEt) (120)	BF ₂₀ (1.5)	25	10	33/34	12.3
15	960	TIBA (50)	BF ₂₀ (1.5)	25	10	31/29	10.5
16	960	TMA (60)	BF ₂₀ (1.5)	25	10	43/32	14.3
17	960	ZnEt ₂ (50)	BF ₂₀ (1.5)	25	10	18/<0	—
21	1010	ZnEt ₂ (50)	BF ₂₀ (1.3)	25	10	16/4	—

[0428] 表格注释：反应条件：Hf：1 μmol；s = 甲苯（反应混合物体积：2.5mL）；a：BF₂₀ = [CPh₃]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻；b：作为 H 乙烯基 / H 脂肪族 (¹H NMR/ExxonMobil 值)，H 乙烯基 / H 次乙烯基 (¹H NMR) 来测定；c：来自不同转化率计算的平均值。

[0429] 虽然在用于确定催化活性的方法之间存在一些偏差，但是表 1 的结果清楚的表明 OMC 可以作为催化剂前体用于 VT-aPP 低聚，并且对于使用 [(C₆H₅)₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ 作为助催化剂和在有限量的猝灭剂（~ 50 当量 /Hf，试验 5）存在来说，在 25°C 和 M/Hf 比率至多 500 时获得了完全的转化。对于 M/Hf 比率为 1000 来说，所述反应完全不会完成，并且所测量的活性处于相同的量级内，独立于在类似条件下用于猝灭剂的烷基铝，在 9.4(Et₂Al (OEt)，试验 10) 到 14.3kg · mol⁻¹ · h⁻¹(TMA，试验 16) 之间。较高的 Al/Hf 比率不会显著影响所述活性，并且导致了对于 MAO(比较试验 13 和 8) 和 Et₂Al (OEt) (比较试验 10 和 11) 来说轻微增加和对于 TOA(比较试验 18 和 6) 轻微降低。在 ZnEt₂(试验 17 和 21) 存在下通过 SEC 没有测出聚合物。

[0430] 不同的烷基铝对于分子量的影响更明显。因此,对于在类似条件下进行的反应,所测定的 Mn 值是 3900 (TMA, 试验 16)–14700Da (TIBA, 试验 15)。分子量的这种差异表明在 TMA 存在时发生了向 Al 的明显的链转移,而这种现象在使用较大体积的 TIBA 时进行到明显较小的程度。链转移也产生了较低 MWD 的聚合物 (1.5 与 2.2),这意味着一种可逆的链转移方法。

[0431] 引入更大量的 MAO 例如 1000 当量的 Al/Hf 导致分子量从试验 8 的 7900 下降到试验 13 的 2700Da,并且 MWD 也下降,这可能归因于 MAO 中所含的 TMA。归因于 TMA 的链转移通过加入空间受阻酚来与 MAO 中游离的 TMA 选择性反应而被抑制。以此方式,与试验 8 中的 7900Da 相比,在不存在 BHT 来进行中,通过在试验 12 中加入 1 当量的 BHT/Al,而获得了 15800Da 的 Mn。但是,催化活性明显降低 (分别是 8.6 和 13.8)。

[0432] 在 TOA/Hf 比为 1000/1 时,通过与 50/1 (试验 6 和 18) 相比,观察到较低活性和分子量。这表明 TOA 也可以充当链转移剂,但是程度低于 TMA 或 MAO。

[0433] 比较试验 13 和 14,当 MAO 用作猝灭剂 / 活化剂和具有和不具有 BF_{20} 时,确定了类似的活性、分子量和 MWD。最后,在 1000 当量 TOA/Hf 的存在下,在 60°C 和 5h 内的试验 19 中获得了 VT-aPP 的完全转化,其对应于 $72\text{kg 低聚 (VT-aPP)} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Hf}) \cdot \text{h}^{-1}$ 的活性。在试验 20 中,50 当量的 TOA/Hf 导致了接近完全的转化和稍高分子量的材料 (14700 相比于 13200Da)。

[0434] 总之,使用不同的烷基铝猝灭剂 / 活化剂和双 (酚盐) 醚 Hf 络合物 OMC 作为催化剂前体的 Mn = 364 的 VT-aPP 的低聚提供了分子量为 2200–15700Da 的低聚 (VT-aPP)。该分子量明显依赖于猝灭剂。纯净的以及包含在 MAO 中的 TMA 的加入导致了分子量和 MWD 降低,这归因于链转移,而 TOA、TIBA、 Et_2AlOEt 和 MAO/BHT 产生了类似分子量和 MWD 的材料。在 25°C,对于 M/Hf 比为 1000/1mol/mol 来说,该反应更慢,并且仅仅观察到 VT-aPP 的部分转化,而大分子单体是在 60°C 在 5 小时内完全低聚的。

[0435] 2a. 温度的作用 :在 25 和 60°C (VT-aPP#6 和 #1) 的动力学研究 :研究了在类似于试验 6 的条件 ($\text{M/TOA/Hf} = 1,000/50/1\text{mol/mol/mol}$; 25°C) 下进行的低聚的发展。VT-aPP 的转化率随时间逐渐增加,而最大分子量是在 6h 后测量的,这导致了在更长的反应时间的 $\text{Mw} \sim 32000\text{Da}$ 的平顶,因此表明该低聚物链的一种非增长行为和链转移,导致形成多个链 / 钎。分子量分布不符合任何具体的倾向,并且是 1.9–2.2。在 60°C,低聚发生的更快,并且在 15 分钟内已经达到最大的类似分子量值,随后是随时间的缓慢降低,这可以归因于单体耗尽。在 5 小时后获得了 VT-aPP 的完全转化。

[0436] 2b. 温度的作用 :在 100°C (VT-aPP#6) 的动力学 :表 2 汇总了在与试验 19 类似的条件下进行,但是在 100°C 进行的低聚的时间进展 ($\text{M/TOA/Hf} = 1000/50/1$)。

[0437]

表 2. 在 100°C 在 OMC 存在下的 VT-aPP#6 低聚。

试验	[乙烯基]/[Hf]比	猝灭剂 (当量/Hf)	助催化剂 ^a (当量/Hf)	T (°C)	时间 (h)	乙烯基转化率 ^b (%) (脂肪族/次乙烯基)	活性 ^c (kg/mol/h)	DP (M)
19	1000	TOA (1000)	BF ₂₀ (1.3)	60	5	100	72.5	36
24	1000	TOA (1000)	BF ₂₀ (1.6)	100	0.25	38	549	35
25	1000	TOA (1000)	BF ₂₀ (1.6)	100	0.5	81	593	22
26	1000	TOA (1000)	BF ₂₀ (1.6)	100	1.0	90	370	19
27	1000	TOA (1000)	BF ₂₀ (1.6)	100	2.0	>99.5	200	17

[0438] 表格注释:反应条件:Hf:1 μmol; s = 甲苯(反应混合物体积:2.5mL); a:BF₂₀ = [CPh₃]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻; b:作为 H 乙烯基/H 次乙烯基 (¹H NMR) 来测定; c:来自不同转化率计算的平均值。

[0439] 在 100°C, 反应仅仅稍快的发生, 并且如试验 26 中所见, 在 1 小时后低聚了 90% 的 VT-aPP (相比于在 60°C 的 79%, 未示出)。但是在试验 27 中, 在 2 小时内获得了接近于完成的转化, 而在 60°C 则必需是 5 小时。在 15 分钟后也测量了最大分子量 12800Da (试验 24), 其之后是随时间的明显降低, 在完全转化时降低到 6200Da (在 60°C 为 13200Da)。所形成的材料的聚合度是试验 19 期间所获得的值的一半 (17 相比于 36), 其清楚的表明链转移随着温度的增加而增加。

[0440] 2c. 温度的作用:较高的温度 (VT-aPP#5, Mn312.8, 95.25% 的乙烯基):VT-aPP#5 大分子单体的低聚是在从 60°C 至多 150°C 的不同温度进行的。表 3 显示了结果, 其涉及到转化率、分子量、分子量分布和聚合度的变化。

[0441]

表 3. 在 OMC 存在下在 60°C-150°C 的 VT-aPP#5 低聚。

试验	[乙烯基]/[Hf]比	猝灭剂 (当量/Hf)	助催化剂 ^a (当量/Hf)	T (°C)	时间 (h)	乙烯基转化率 ^b (%) (脂肪族/次乙烯基)	活性 ^c (kg/mol/h)	DP (M)
28	930	TOA (940)	BF ₂₀ (1.6)	60	5	96	56	28
48	960	TOA (100)	BF ₂₀ (1.3)	60	2	30	45	50
53	1000	TOA (100)	BF ₂₀ (1.3)	60	2	70	109	43
49	1000	TOA (100)	BF ₂₀ (1.3)	80	2	96	150	40
50	1000	TOA (100)	BF ₂₀ (1.3)	100	2	96	149	36
51	1000	TOA (100)	BF ₂₀ (1.3)	120	2	99	154	31
52	1000	TOA (100)	BF ₂₀ (1.3)	150	2	88	138	36

[0442] 表格注释:反应条件:Hf:1 μmol; s = 甲苯(反应混合物体积:2.5mL), 在 TOA 添加后 2 分钟加入催化剂;

[0443] a:BF₂₀ = [CPh₃]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻; b:作为 H 乙烯基/H 次乙烯基 (¹H NMR) 来测定; c:来自不同转化率计算的平均值。

[0444] 对于试验 48-53, 该反应是在 2 小时后猝灭的, 因为在这个时间内, 在试验 27 中在 100°C 实现了 VT-aPP#6 近乎完全的转化。另外, TOA/Hf 比降低到 100/1, 其导致试验 28 中

分子量从 8700 和 DP28 增加到试验 53 中的 13500Da 和 DP43,虽然仅仅 70%的大分子单体发生了低聚。在催化剂、助催化剂、猝灭剂、单体浓度和温度方面相同的实验条件下,当催化剂是在猝灭剂后不久加入的时,VT-aPP#5 的低聚仅仅达到 30%。因此试验 48 比试验 53 更低的活性是可能的,这归因于络合物通过残留的痕量水的分解。所以在随后的试验中,在低聚反应之前将大分子单体在 TOA 上预干燥较长的时间。

[0445] 催化活性随着温度增加而改进,并且在 80℃ -120℃ (试验 49-51) 时看到高于 95%的转化率。该催化剂被证实在至多 150℃的温度是强有力的,产生了 88%的低聚(试验 52)。有趣的,升温导致了分子量仅仅温和的下降,例如在 150℃获得了 Mn 为 11300Da 的低聚物。MWD 保持更高 (2.0-2.5)。其中对于 VT-aPP#5 大分子单体的低聚来说,没有观察到随着反应温度的增加分子量明显的降低,对于 VT-aPP#6 的低聚(表 2),分子量值相当大的降低是用温度逐渐升高来度量的。因为仅仅两个差异是 (i) Al/Hf 比和 (ii) 所用的大分子单体,因此两种系统的分子量差异可能是 [TOA] 差异的结果,并且显示了在高温时增加的链转移行为,其仅仅在高的 TOA 浓度变得明显(表 2)。

[0446] 2d. 温度的作用:VT-aPP#4 (Mn271.4, 95.72% 乙烯基) 在不同温度的低聚:为了研究导致 Mn 变化的大分子单体的类型,VT-aPP#4 的低聚是在不同的温度进行的。在相同反应条件 ($M/TOA/Hf = 1000/100/1$) 下,VT-aPP#4 的低聚进行得稍快于 VT-aPP#5 的低聚,如表 4 所示。

[0447] 完全转化是在 80℃ -120℃ (试验 55-57) 测量的,在 150℃是 95%,和在 180℃是 96% (试验 58 和 60)。虽然升温导致了分子量从 60℃的 Mn14200, DP52 (试验 54) 降低到 100℃的 Mn10900, DP40,但是该降低明显小于表 2。在较高的温度, Mn 和 DP 值仅仅微小差别,在 120℃和 180℃分别从 Mn8400, DP31 (试验 57) 到 Mn9400, DP35 (试验 60)。聚合度类似于用样品 VT-aPP#5 所确定的那些。因此, MWD 没有显示出与温度的任何强相关性,并且表 2 和表 3-4 之间的在高温的分子量差值可以是所用的不同的烷基铝活化剂的结果。

[0448] 在试验 60 期间,在 23℃制备催化反应混合物,然后置于保持在 180℃的加热块中;依照这个程序,在 2 小时后低聚了 96%的单体。在试验 84 中,在加入催化剂溶液之前,将 VT-aPP/TOA 混合物在 180℃预热。这个程序也导致了高的转化率,这表明该催化剂体系在这样的高温是强有力的。注意到转化率稍微的下降 (89%),但是,其是由催化剂钝化形成的,该钝化是在催化剂溶液或者低量 (10 当量 /Hf) 的 TOA 的注入期间暴露于空气所导致的。

[0449]

表 4. 在 OMC 存在下在 60°C-150°C 的 VT-aPP#4 低聚。

试验	[乙烯基]/ [Hf] 比	猝灭剂 (当量/Hf)	助催化剂 ^a (当量/Hf)	T (°C)	时间 (h)	乙烯基转化率 ^b (%) (脂肪族/次乙烯基)	活性 ^c (kg/mol/h)	DP (M)
54	1000	TOA (100)	BF ₂₀ (1.4)	60	2	89	121	52
55	1000	TOA (100)	BF ₂₀ (1.4)	80	2	100	136	43
56	1000	TOA (100)	BF ₂₀ (1.4)	100	2	100	136	40
57	1000	TOA (100)	BF ₂₀ (1.4)	120	2	100	136	31
58	1000	TOA (100)	BF ₂₀ (1.4)	150	2	97	132	33
59	1000	TOA (100)	BF ₂₀ (1.4)	180	2	96	130	35
60	1000	TOA (100)	BF ₂₀ (1.4)	180	2	89	110	36
84	1000	TOA (10)	BF ₂₀ (1.2)	180	2	89	121	52

[0450] 表格注释:反应条件:Hf:1 μmol; s = 甲苯(反应混合物体积:2.5mL); a:BF₂₀ = [CPh₃]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻; b:作为 H 乙烯基/H 次乙烯基 (¹H NMR) 来测定; c:来自不同转化率计算的平均值。

[0451] 2e. 温度的作用:VT-aPP#1 (Mn125.2, 98.06% 乙烯基) 在 25°C 和 60°C 低聚的动力学。VT-aPP#1 低聚的进展, 在 60°C 和 M/Hf 和 TOA/Hf 比为 1000/1 (试验 19 试验条件, 表 1) 的最小的 Mn 是符合时间的, 并且结果汇总在表 5 中。

[0452] 在这些条件下, VT-aPP#1 低聚的发生远快于 VT-aPP#6。在 30 分钟内 (试验 42) 达到了几乎完全的转化 (>99%), 并且 15 分钟后是 85% (试验 41)。通过比较, 仅仅 54% 的 VT-aPP#6 在 30 分钟后低聚。这很显然是 VT-aPP#6 相对于 VT-aPP#1 的尺寸差异的结果。在试验 42 中所形成的材料的 Mn 是约 6500Da, 对应于聚合度为 53, 这与单体 VT-aPP#6 的约 40 形成对比。分子量分布是 3.2-3.6, 这明显高于其他批次所生产的低聚物所确定的分子量分布。在 25°C (试验 45), 该反应的进行远慢于 60°C, 并且在 18 小时后, 转化率是 92% (VT-aPP#6 在 15h 后是 30%), 这提供了 Mn 是 13100, DP105 和 MWD 是 2.7 的材料。

[0453]

表 5. 在 OMC 存在下在 25°C 和 60°C 的 VT-aPP#1 低聚。

试验	[乙烯基]/ [Hf] 比	猝灭剂 (当量/Hf)	助催化剂 ^a (当量/Hf)	T (°C)	时间 (h)	乙烯基转化率 ^b (%) (脂肪族/次乙烯基)	活性 ^c (kg/mol/h)	DP (M)
45	1000	TOA (1020)	BF ₂₀ (1.4)	25	18	92	6	105
41	1000	TOA (1020)	BF ₂₀ (1.4)	60	0.25	85	422	43
42	1000	TOA (1020)	BF ₂₀ (1.4)	60	0.5	>99	248	53
43	1000	TOA (1020)	BF ₂₀ (1.4)	60	1	100	125	49
34	1000	TOA (1000)	BF ₂₀ (1.4)	60	5	100	25	52

[0454] 表格注释:反应条件:Hf:1 μmol; s = 甲苯(反应混合物体积:2.5mL); a:BF₂₀ = [CPh₃]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻; b:作为 H 乙烯基/H 次乙烯基 (¹H NMR) 来测定; c:来自不同转化率计算的平均值。

[0455] 2f. 温度的作用:概述:使用 TOA 作为猝灭剂/活化剂和 OMC 作为催化剂前体的

VT-aPP 低聚提供了分子量至多 15000Da 的低聚 (VT-aPP)。这个催化系统被证实在至多 180℃ 的温度是强有力的,并且在 60℃-180℃ 的温度,观察到 M/Hf 为 1000/1 时几个 VT-aPP 大分子单体具有高的转化率 (>95%)。监控转化率、分子量和随时间变化的分子量揭示了通常最大分子量值是在低聚的早期阶段达到的,其后该低聚物链通常不再进一步增长,不管单体是否消耗。

[0456] 3. 低的 TOA/Hf 比 (VT-aPP#4, Mn271.4, 95% 乙烯基):这些试验研究了用低量到中等量的猝灭剂来产生高的单体转化率 (95% 或更高) 的条件,例如 Al/Hf 比率降低到 50/1-10/1 和 M/Hf 比率至多 5000/1。因为该低量的猝灭剂,VT-aPP 中所含的质子杂质在使用前的至少 1 天内被 TOA 中和。为了达到完全转化,在 24h 期间和 80℃ 进行了包括 M/Hf 比率为 5000 的反应。表 6 给出了使用低量 TOA 的 VT-aPP#4 低聚的结果。

[0457]

表 6. 在 OMC 存在下在低 TOA 的 VT-aPP#4 低聚。								
试验	[乙烯基]/ [Hf] 比	猝灭剂 (当量/Hf)	助催化剂 ^a (当量/Hf)	T (°C)	时间 (h)	乙烯基转化率 ^b (%) (脂肪族/次乙烯基)	活性 ^c (kg/mol/h)	DP (M)
61	1010	TOA (10)	BF ₂₀ (1.4)	60	2	100	137	56
68	5000	TOA (10)	BF ₂₀ (1.4)	80	24	100	56	67
70	1000	TOA (50)	BF ₂₀ (1.4)	60	2	100	135	53
67	5000	TOA (50)	BF ₂₀ (1.4)	80	24	100	57	67
54	1000	TOA (100)	BF ₂₀ (1.4)	60	2	89	121	52

[0458] 表格注释:反应条件:Hf:1 μmol;s=甲苯(反应混合物体积:2.5mL);a:BF₂₀=[CPh₃]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻;b:作为 H 乙烯基/H 次乙烯基 (¹H NMR) 来测定;c:来自不同转化率计算的平均值。

[0459] 对于 TOA/Hf 比率分别是 100/1, 50/1 和 10/1,降低猝灭剂的量导致了在 60℃ 分子量从 14200(试验 54)到 14400(试验 70)到 15100(试验 61)的非常轻微的上升,这对应于 DP 是 52-56。还注意到 MWD 从 2.4 到 2.3 到 2.1 的轻微下降,其可能归因于烷基铝与活性物质在低的 Al/Hf 比率时相互作用的降低。令人感兴趣的,当 TOA 含量低时,VT-aPP 完全低聚,这不同于 TOA/Hf 比率是 100/1 的情况。在后者的情况中,单体所含的质子物质的猝灭很可能没有结束,并且催化剂也过早引入到反应容器中(15-30min。在 M/TOA 混合后)。显然,VT-aPP 的净化花费了比预期多出很多的时间来进行。在 80℃ 和 24h 后,对于 M/Hf 比率为 5000/1 也获得了 VT-aPP 的完全转化。所形成的低聚物的分子量甚至更高,约 18000Da (DP ~ 66) 和 MWD 稍低于 2(试验 68 和 67)。

[0460] 4. M/Hf 比率和催化剂浓度 (VT-aPP#3 和 VT-aPP#5) 的作用:反应是在试验 19 的条件下(表 1),使用 VT-aPP#5 (Mn:312.8Da;95.25% 乙烯基)作为单体来进行的,具有不同的 M/Hf 比率,如表 7 所示。对于类似的 M/Hf 比率(试验 28),达到了稍低的转化率 (96% 相比试验 19 中的 100%),以及较低的 DP (28,对于 36) 和 Mn (8700Da)。对于约 2000 的 M/Hf (试验 32),反应是不完全的 (79%),但是活性稍高,以及 Mn (12500Da) 和 DP (40)。依次加入两倍的 1000 当量单体/Hf 导致了稍微降低的总转化率 (73%) 和所预期的低的分子量 (9990Da;DP:32;试验 33)。

[0461]

表 7. 在 OMC 存在下在不同的 M/Hf 比率的 VT-aPP#5 低聚。

试验	[乙烷基]/ [Hf] 比	猝灭剂 (当量/Hf)	助催化剂 ^a (当量/Hf)	T (°C)	时间 (h)	乙烷基转化率 ^b (%) (脂肪族/次乙烷基)	活性 ^c (kg/mol/h)	DP (M)
19 ^d	1000	TOA (10)	BF ₂₀ (1.3)	60	5	100	137	36
28	930	TOA (10)	BF ₂₀ (1.6)	60	5	96	56	28
32	1960	TOA (50)	BF ₂₀ (1.6)	60	5	79	135	40
33	980/1000	TOA (1000/240)	BF ₂₀ (1.6)	60	5	73	ND	32

[0462] 表格注释: 反应条件: Hf: 1 μ mol; s = 甲苯 (反应混合物体积: 2.5mL); a: BF₂₀ = [CPh₃]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻; b: 作为 H 乙烷基 / H 次乙烷基 (¹H NMR) 来测定; c: 来自不同转化率计算的平均值。

[0463] d: VT-aPP#6; ND = 未测定。

[0464] 表 8 给出了 VT-aPP#3 (Mn240.7Da, 95% 乙烷基) 和 VT-aPP#4 (Mn271.4Da, 95% 乙烷基) 的低聚实验, 其具有减量的 OMC (0.2-0.5 μ mol) 和恒定的 M/ 猝灭剂比。

[0465]

表 8. 具有低 OMC 量的 VT-aPP 低聚。

试验	M (Mn)	Hf (μ mol)	[乙烷基] (当量/[Hf])	猝灭剂 (当量/Hf)	BF ₂₀ ^a (当量/Hf)	T (°C)	时间 (h)	乙烷基 转化率 ^b (%)	活性 ^c (kg/mol/h)	DP (M)
72	VT-aPP#3 (240.7)	1.0	1010	TOA (10)	1.4	60	2	100	122	34
91	VT-aPP#3 (240.7)	0.5	2000	TOA (20)	1.3	60	2	92	231	40
92	VT-aPP#3 (240.7)	0.2	4670	TOA (50)	1.3	60	2	43	240	85
61	VT-aPP#4 (271.4)	1.0	1010	TOA (80)	1.4	60	2	100	137	41
77	VT-aPP#4 (271.4)	0.5	8000	TOA (200)	1.4	60	24	45	41	56
71	VT-aPP#4 (271.4)	0.2	20000	TOA (50)	1.4	60	24	16	37	76
100	VT-aPP#3 (240.7)	0.4	9720	TOA (10)	1.3	120	2 4 14	83 87 89	1, 170 512 150	64 68 78
101	VT-aPP#3 (240.7)	0.2	20000	TOA (100)	1.3	120	4 24	57 58	683 116	88 74

[0466] 表格注释: 反应条件: s = 甲苯, 反应混合物体积: 2.5mL; a: BF₂₀ = [CPh₃]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻; b: 作为 H 乙烷基 / H 次乙烷基 (¹H NMR) 来测定; c: 来自不同转化率计算的平均值。

[0467] 在类似条件 (60°C, 1 μ mol 单体, 10 μ mol TOA) 下, 催化剂量从 1 降低到 0.5 μ mol

导致了分子量从 8300(试验 72) 到 9700Da(试验 91) 的轻微上升,其在仅仅 0.2 μmol 的 OMC(试验 92) 存在下变得甚至更明显 (20800Da)。2 小时后,VT-aPP#3 的低聚仅仅是用 1 μmol 的 Hf 完成的。所测定的试验 91 和 92 类似的活性表明部分的转化率归因于过短的反应时间,而非催化剂钝化。

[0468] 对于 VT-aPP#4,明显增加单体 / 催化剂比率导致了活性的严重下降,并且不管反应时间是 24h,单体的转化远未完全。因此对于 M/Hf 比率为 8000/1 (0.5 μmol Hf, 试验 77) 来说,55% 的 VT-aPP#4 保持未反应,并且对于 M/Hf 为 20000/1 (0.2 μmol Hf, 试验 71) 来说转化率是 16%。活性 (两种反应都是 $\sim 40\text{kg/mol}$ Hf/h) 远低于 M/Hf 比率为 1000/1 (1 μmol Hf, 试验 61)。仍然另外的,增加 M/Hf 比率会产生更高的分子量 (对于试验 77 和 20 是 15100,对于试验 71 是 20500Da)。在更类似的 VT-aPP#3 和 VT-aPP#4 之间的催化活性的差异是出乎意料的。

[0469] 为了使用较少的催化剂来低聚更大量的单体,将温度升至多 120 $^{\circ}\text{C}$ 和使得该反应进行更长的时间 (用单体 VT-aPP#3 进行的反应)。从试验 100 (0.4 μmol Hf ;M/Hf = 9700/1) 和 101 (0.2 μmol Hf ;M/Hf = 20000/1) 所确定的反应数据清楚的表明在所述方法过程中发生了快的催化剂钝化,并且转化率分别在 2 和 4h 后保持得更恒定。M/Hf 比率的增加产生了 Mn 为 18000Da 的低聚物。

[0470] 总之,当仅仅使用 0.2 μmol 的 OMC 时,所述催化剂体系被证实仍然有效。120 $^{\circ}\text{C}$ 的反应温度改进了催化活性。较高的温度也导致明显的催化剂钝化,如仅仅部分单体转化所示,而不管高的活性。

[0471] 5. 高分子量大分子单体 VT-aPP#26(乙烯基 91.8%,Mn1983Da) 和 VT-aPP#64(乙烯基 93.6,Mn6393Da) 的低聚 :OMC 是作为用于 VT-aPP 的低聚催化剂前体来评估的,其具有相对高的 Mn。建立该反应条件,用低量到中等量的猝灭剂 (TOA) 来达到高的单体转化率。因为两种大分子单体是非常粘稠的,因此制备了在甲苯中的储液,并且存储在煅烧的碱式氧化铝中。将所形成的材料通过酸性甲醇处理来净化,用甲醇清洗和真空干燥。结果汇总在表 9 中。

[0472]

表 9. 在 OMC 存在下的 VT-aPP#26 低聚。

试验	[乙烯基]/[Hf] 比	TOA (当量/Hf)	BF ₂ O ₂ ⁻ (当量/Hf)	T ($^{\circ}\text{C}$)	时间 (h)	乙烯基转化率 ^a (%) (脂肪族/次乙烯基)	活性 ^b (kg/mol/h)	DP ^c (M)
85	770	10	1.2	60	3	81	417	38
86	760	10	1.2	60	3	78	400	41
89	770	20	1.3	60	3	77	390	40
87	770	50	1.2	60	3	73	375	39
88	770	10	1.2	100	3	93	477	35
93	760	10	1.3	120	3	94	480	36
95	750	10	1.3	100	24	100	63	33
97	770	10	1.3	100	24	100	65	32
98	1, 000	10	1.3	100	15	100	135	36
99d	500	50	1.3	100	15	94	200	25
					24	100	133	23

[0473] 表格注释 :反应条件 :Hf :1 μmol ;s = 甲苯 (反应混合物体积 :2.5mL) ;a :作为

H 乙 烯 基 /H 次 乙 烯 基 (^1H NMR) 来 测 定 ;b :来 自 不 同 转 化 率 计 算 的 平 均 值 ;c :净 化 后 ;d :VT-aPP#64

[0474] 在 60°C 和 M/Hf 比 率 为 $\sim 750/1$ 和 低 TOA 含 量 (TOA/Hf = $10/1$) 的 反 应 在 3h 后 导 致 了 约 80% 的 单 体 转 化 成 M_n 为 80000Da 的 低 聚 物 (DP40, 试 验 85 和 86)。TOA/Hf 比 率 增 加 到 20 和 50/1 导 致 了 类 似 分 子 量 和 活 性 的 微 小 降 低 (试 验 89 和 87)。在 100°C 获 得 了 94% 的 转 化 率,以 及 M_n 稍 微 的 降 低 (71000Da, 试 验 88)。在 这 个 温 度,VT-aPP#26 在 24h 后 完 全 转 化 成 M_n 是 65000Da 的 材 料 (试 验 95 和 97)。该 反 应 实 际 上 在 15h 后 完 成,甚 至 对 于 M/Hf 为 1000/1 来 说,如 前 面 在 其 他 VT-aPP 中 所 观 察 的,导 致 了 更 高 的 M_n (72000Da ;试 验 98)。在 100°C 和 120°C 测 量 了 类 似 的 活 性 和 分 子 量 (比 较 试 验 88 和 93)。

[0475] 因 为 VT-aPP#64 相 比 于 其 他 单 体 的 高 的 分 子 量,因 此 试 验 99 使 用 了 500/1 的 较 低 的 M/Hf 比 率 和 50/1 的 较 高 的 TOA/Hf 比 率,来 降 低 潜 在 的 质 子 杂 质 导 致 的 催 化 剂 钝 化 的 机 会。在 100°C 在 24 小 时 后 达 到 了 完 全 的 转 化 (15 小 时 后 是 94%)。净 化 的 低 聚 物 的 M_n 是 144000Da,这 对 于 DP 是 23。

[0476] 不 同 于 低 的 M_n VT-aPP,未 反 应 的 单 体 (VT-aPP#26 和 64) 和 亚 乙 烯 基 封 端 的 物 质 不 能 通 过 前 述 净 化 程 序 来 与 产 物 分 离。因 而,在 THF 中 的 排 阻 色 谱 法 显 示 了 一 些 交 叠 的 峰,其 能 够 改 变 M_n 的 测 量 和 产 生 窄 的 所 计 算 的 MWD。所 示 结 果 不 包 括 去 卷 积 方 法 来 绕 过 这 种 现 象。

[0477] 6. 热 分 析 (DSC) :得 自 不 同 长 度 的 VT-aPP 大 分 子 单 体 的 净 化 的 低 聚 物 的 热 转 变 温 度 是 通 过 DSC,在 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 加 热 和 冷 却 速 率 测 定 的,并 且 报 告 在 表 10 中。

[0478]

表 10. 在 OMC 存 在 下 的 VT-aPP 低 聚: T_g 值。

试验	VT-aPP			低聚大单体			
	#	M_n (Da)	DP (C3=)	M_n (Da)	MWD	DP (M)	T_g ($^\circ\text{C}$)
59	1	125.2	2.98	22,000	1.91	176	18.0 ^a
90	1	125.2	2.98	14,020	2.74	112	16.2 ^a
73	1	125.2	2.98	11,110	3.26	61	-9.2 ^a
75	2	182.8	4.35	11,770	3.12	64	-5.4 ^a
82	2	182.8	4.35	16,650	2.33	91	1.1 ^a
72	3	240.7	5.72	8,260	3.69	34	-15.6
83	3	240.7	5.72	14,000	2.30	58	-20.3
55	3	240.7	5.72	10,860	2.52	40	-18.2
61	4	271.4	6.45	11,110	2.55	41	-17.5
68	4	271.4	6.45	18,130	1.94	67	-18.9
37	5	312.8	7.43	11,970	2.48	38	-21.3
19	6	363.6	8.64	12,090	2.27	33	-21.0
95	26	1983	47.1	65,430	1.49	33	-7.2
97	26	1983	47.1	64,880	1.49	33	-6.8
99	64	6393	151.9	143,970	1.27 ^e	23 ^e	-9.4

[0479] 表 格 备 注 :a :弱 转 变 ;e :在 净 化 的 材 料

[0480] 对 于 M_n 为 125-343Da 的 大 分 子 单 体 的 VT-aPP#1-6 系 列 来 说,作 为 一 个 通 常 的 趋 势,丙 烯 单 体 链 长 的 增 加 产 生 了 具 有 低 的 T_g 的 产 物,其 T_g 从 1 (试 验 59) 的 18°C 到 6 (试 验 19) 的 -21°C 。从 DP3 ($M_n = 241\text{Da}$) 到 DP6 的 较 高 分 子 量 的 单 体 产 生 了 T_g 处 于 相 同 范 围 的

低聚物,从 -15°C (试验 72) 到 -21°C (试验 37 和 19),接近于无规立构聚丙烯($\sim -20^{\circ}\text{C}$) 所给的值。 T_g 的明显增加用于度量 VT-aPP 较短的链长。因此,除了已经提及的 T_g 高于 15°C 的低聚-VT-aPP#1 (试验 59 和 90) 之外,低聚-VT-aPP#2(Mn183Da) 产生了 T_g 是 -9°C (试验 73) 到 1°C (试验 82) 的材料。后两种 T_g 之间大的差异的来源可归因于 DP 分别是 61 和 91 的差异。具有高得多的大分子单体 Mn 值(6390Da) 的 VT-aPP#64 产生了 T_g 为 -9°C 的低聚物,接近于大分子单体的 $T_g(-10^{\circ}\text{C})$ 。由 VT-aPP#26(Mn1980Da, $T_g-21.5^{\circ}\text{C}$) 所产生的低聚物的 T_g 值是 $-7\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ (试验 95 和 97)。该低聚大单体全部是粘性油或者发粘的蜡,并且 T_g 是 -21°C 到 18°C 。由高分子量单体 VT-aPP#26 和 VT-aPP#64 制成的低聚大单体具有明显的例外,单体链长的增加导致了低聚大单体 T_g 降低。

[0481] 7. 流变学测量:低聚大单体是使用约 5g 的大分子单体 VT-aPP#2, VT-aPP#3 和 VT-aPP#6- 来制备的,获得足够的材料来进行剪切流变学测量。流变性是在旋转流变仪 ARG2(TA Instruments) 上,使用 40mm 直径和 $400\mu\text{m}$ 间隙的平行板几何形状来测量的。该粘度是在 $0.05-100\text{s}^{-1}$ 的剪切速率, 25°C - 100°C 的温度确定的。汇总在表 11 中的结果是从图 2a, 2b 和 2c 的粘度曲线提取的。

[0482]

表 11. 作为温度函数的粘度测量。									
试验 VT-aPP				低聚大单体				流变性	
	#	Mn (Da)	DP (C ₃)	Mn (Da)	MWD	DP (M)	$T_g (^{\circ}\text{C})$	T ($^{\circ}\text{C}$)	在 0 剪切的粘度 (Pa·s)
83	3	240.7	5.72	14000	2.30	58	-20.3	35 50 75	2848 581 70
97	26	1980	47.1	64880	1.49	33	-6.8	25 50 75 100 35 100	22000 567 43 9 4035 10
82	2	183	4.35	16650	2.33	91	1.1 ^a	75 75 100 100	

[0483] 表格注释 :a :弱转变

[0484] 聚合物 83 和 97 具有相同量级的零剪切速率粘度二者,其分别从 35°C 的 2800 和 $4000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 显著降低到 100°C 的 17 和 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ (图 2a 和 2b)。从低于 100°C 的温度观察到从牛顿平顶 (对其而言,粘度独立于剪切速率) 向剪切变薄区域 (粘度随着剪切速率增加而降低);对于试验 83 低于 75°C ;和对于试验 97 是 50°C ,后者材料的牛顿区稍宽。样品 82 显示出强的剪切变薄,并且甚至在 100°C 时,在低剪切速率也没有出现明显的牛顿平顶 (图 2c)。

[0485] 8. 通过 ^1H NMR 测定 Mn 和 DP

[0486] Mn 和 DP 是由几个净化产物的 ^1H NMR 光谱 (在 CDCl_3 中) 来测定的,假定完全转化成亚乙烯基封端的低聚物。由亚乙烯基和脂肪族质子所计算的值列于表 12 中,并且与获

自在 THF 中的 SEC 的结果相比较。该表显示了通过 NMR 所测定的 Mn 和 DP 通常远高于通过 SEC 所测定的那些,换言之,亚乙烯基信号的强度低于预期。Al-低聚物质的存在,甚至在全部单体转化后,也会导致通过 NMR 所获得的较低的值,特别是当铅位置所产生的链数较小的情况中更是如此。确实的,具有类似值的 Mn 是通过用于高 M/Hf、低 TOA 含量和较高链数/Hf(试验 68)的 SEC 和 NMR 来确定的。但是,这些 Al-低聚物质将仅仅贡献到有限的程度,因为 TOA 不是用于我们的系统的非常有效的链转移剂。加入 D₂O 来完成反应,随后通过 ²D NMR 能够揭示这样的物质的存在。

[0487]

表 12. 在 OMC 存在下的 VT-aPP 聚合: 通过 ¹ H NMR 测量的 Mn 和 DP.								
试验	VT-aPP (当量/Hf)	乙烯基 (当量/Hf)	BF ₂₀ 当量/Hf	T (°C)	时间 (h)	转化率 ^a %	Mn ^a	DP ^a
33b	5	TOA	1.6	60	5	73	25490	82
	1, 000 980	1000 240		60	5			
68	4 5, 000	TOA 10	1.4	80	24	100	19780	73
69	4 980	TOA 100	1.4	180	2	99	17510	65
72	3 1, 010	TOA 10	1.4	60	3	100	16640	69
73	2 1, 770	TOA 18	1.4	60	3	100	19470	107
75	2 1, 000	TOA 10	1.4	60	3	98	19280	106

[0488] 反应条件 :Hf :1 μmol ;助催化剂 = [三苯甲游基][BF₂₀] ;s = 甲苯 (反应混合物体积 :2.5mL) ;a :通过 ¹H NMR 测定 ;b :两种连续的单体添加。

[0489] 用于分子量中这样的偏差的另一可能的原因是迄今为止用于 SEC 所测定的分子量和基于折射率测量的常规校正不适于我们的材料。

[0490] 9. 三倍 SEC

[0491] 样品 33 显示了对于光散射 (LS) 非常差的到没有信号,这可能归因于它低的分子量。因为可以不使用 LS 信号,因此分子量测定是通过常规 (仅仅折射率 (RI)) 和通用校正 (RI+VIS) 方法来进行的。表 13 中给出的结果揭示了两种方法之间明显的差异,特别是 Mn 和 MWD。另外,对于相当的 Mw 值 (24850Da),经由常规方法获得的 Mn 值高于前述所测量的一种 (9990Da, 参见表 7)。

[0492]

表 13. 所获得的在 THF 中的试验 33 的三倍 SEC 结果。

	常规*			
样品 #	Mn Da	Mw Da	Mz Da	MWD
33-1-01	12, 240	25, 890	44, 674	2. 12
33-1-02	13, 200	27, 180	47, 360	1. 98
33-2-01	13, 420	26, 560	44, 710	1. 98
33-2-02	非常差的 RI 信号			
	通用*			
样品 #	Mn Da	Mw Da	Mz Da	MWD
33-1-01	20020	32, 980	49, 250	1. 65
33-1-02	22, 170	36, 700	56, 880	1. 66
33-2-01	21, 880	34, 980	52, 300	1. 60
33-2-02	非常差的 RI 信号			

[0493] * : 相对于 PS 标准物的值。

[0494] 三倍 SEC 测量还在试验 68 (表 6) 上进行。结果列于表 14 中。它们揭示了使用三倍 SEC 或通用校正相比于常规方法具有较高的 Mn 值和较低的 MWD 值。对于由 68 所制备的三种样品还观察到 Mn 值和 MWD 值的某些差异, 而 Mw 不太发生变化。因为 Mw 值看起来更可靠, 因此我们考虑它们, 而非 Mn。但是, 为了获得更可再现的测量, 将在更大量的材料和更高分子量的低聚物上进行另外的分析。

[0495]

表 14. 用在 THF 中的试验 68 所获得的三倍 SEC 结果。

常规*				
试验	Mn Da	Mw Da	Mz Da	MWD
68-1	19, 340	46, 600	83, 210	2. 41
68-2	21, 890	47, 060	79, 600	2. 15
68-3	17, 830	43, 630	80, 480	2. 45
通用*				
样品 #	Mn Da	Mw Da	Mz Da	MWD
68-1	25, 200	42, 740	65, 160	1. 70

[0496]

68-2	30,550	47,700	69,120	1.56
68-3	27,400	46,840	73,590	1.71
三倍 SEC*				
样品 #	Mn Da	Mw Da	Mz Da	MWD
68-1	29,290	42,770	74,360	1.46
68-2	25,040	42,800	75,790	1.71
68-3	21,890	40070	75,420	1.83

[0497] *:相对于 PS 标准物的值。

[0498] VT-aPP 均聚低聚物 - 在低的钪含量的催化剂钝化

[0499] 1. 温度。如上所述,将 Hf 的量降低到 $0.2 \mu\text{mol}$,与“常规”条件(用于 1.0mmol VT-aPP 的 $1.0 \mu\text{mol}$ Hf 和作为猝灭剂的 $10.0 \mu\text{mol}$ TOA)相比,产生了远未完成的单体转化,特别是在 60°C ,甚至在 24h 的反应时间之后也是如此(表 8)。因此,研究了在 60°C 和 120°C 在 $0.2 \mu\text{mol}$ 的钪存在下进行的低聚的进展,其保持了与上述相同的 VT-aPP 和 TOA 含量。表 15 给出了结果,其涉及 VT-aPP#2 (Mn :182.8Da ;95.73% 乙烯基)。

[0500]

表 15 在 60°C 和 120°C 通过 OMC 和 TOA 催化的 VT-aPP#2 低聚。								
试验	VT-aPP 当量/Hf	TOA 当量/Hf	BF_{20}^a 当量/Hf	T $^\circ\text{C}$	t h	转化率 ^b 乙烯基 (%)	活性 kg/mol/h	DP
113	5,000	50	1.3	60	0.5	8	150	87
114	4,990	50	1.3	60	1	13	120	89
115	5,020	50	1.3	60	2	24	109	99
116	5,020	50	1.3	60	4	32	73	86
112	5,100	50	1.3	60	6	44	69	95
111	5,040	50	1.3	60	8	49	56	99
110	5,070	50	1.3	120	0.25	85	2,132	68
109	5,040	50	1.3	120	0.5	96	1,762	66
108	5,010	50	1.3	120	1	98	898	77
107	5,060	50	1.3	120	2	>99	460	66
106	5,020	50	1.3	120	4	100	229	75

[0501] 反应条件 :Hf = $0.2 \mu\text{mol}$;s = 甲苯 (反应混合物体积 :2.5mL) ;a :助催化剂 = $[\text{CPh}_3]+[\text{BF}_{20}]^-$;b :通过 ^1H NMR 测定。

[0502] 在 60°C ,在 8h 后测定了 49% 的转化率 (试验 111)。这个值由于在 6h 后获得了 44% 转化率 (试验 112) 而不能对应于最大低聚,在完全转化之前可以预测催化剂钝化。在 120°C ,所述反应发生得远远更快,并且在 30 分钟内低聚了 96% 的 VT-aPP (试验 109)。因此,低聚可以在 120°C 进行,特别是在低量的催化剂存在下,来在短时间内达到高的单体转化率。如早前所观察的,分子量降低是用反应温度的增加来度量的。因此, Mn 为

16000-18000Da 的低聚物是在 60℃生产的,和 Mn 为 12000-14000Da 的低聚物是在 120℃生产的。

[0503] 2. 氢作为反应剂和 CTA。低聚反应是在氢存在下进行的,来确定后者是否能够与由 2,1- 嵌入所形成的钝化的催化剂反应和来评估它作为 CTA 的潜力。初始的,对于催化剂钝化,研究了低的催化剂负载 (0.2 μmol) 和高的单体 /Hf 比率。为了达到显著的转化,该低聚是在 120℃进行的。然后在氢压力下进行了类似的反应,在低聚之前或者在发生钝化之后通过加入 H_2 来进行。将 VT-aPP#1 用作单体。结果显示于表 16 中。

[0504] 在使用 VT-aPP#3 的前面的实验中,对于 20000/1 的 M/Hf 比率,快速的催化剂钝化导致了 4h 后转化率恒定的稍低于 60% (参见试验 101,表 8)。在类似条件下,仅仅 8% 的 VT-aPP#1 在 4h 开始保持未反应。其后没有发生进一步的转化 (试验 136-1 和 -2)。在 23℃将 H_2 鼓泡穿过反应混合物 4 分钟期间没有发生反应 (试验 136-3),并且在 120℃在 4 个多小时后没有观察到转化率明显增加 (136-4)。与 20000/1 试验相比,比率 M/Hf 增加到 30000/1 没有导致转化率任何大的降低,并且仅仅 10%的大分子单体在 8h 后没有低聚 (试验 152-4)。氢的存在限制了休眠位置的存在,这可以通过在 10bar 的氢下在 10h 后的总单体低聚来显示 (试验 150)。休眠位置也可以通过氢来恢复。确实的,将接近于钝化态 (88% 的转化率,在 4h 后,试验 151-1) 的反应混合物置于 10bar 的氢下产生了完全的低聚 (试验 151-2)。

[0505]

表 16 在 OMC、TOA 和 H_2 存在下的 VT-aPP#1 低聚。								
试验	乙烯基 (当量/Hf)	猝灭剂 (当量/Hf)	H_2	BF_3 ^a (当量/Hf)	T (℃)	时间 (h)	转化率 ^b 乙烯基 (%)	DP
136-1	19,540	TOA 50	-	1.3	120	4	92	140
-2			-			16	92	167
-3			4min			16	92	140
-4			-			20	93	135
152-1	29,790	TOA 50	-	1.3	120	2	86	171
-2						4	89	187
-3						6	90	171
-4						8	90	167
150	29,990	TOA 50	10bar	1.3	120	4	100	50 50
151-1	29,840	TOA 50	-	1.3	120	4	88	171
-2			10bar			2	100	137 167

[0506] 反应条件 :Hf = 0.2 μmol ;s = 甲苯 (反应混合物体积 :2.5mL) ;a :助催化剂 = $[\text{CPh}_3]+[\text{BF}_3]$ - ;b :通过 ^1H NMR 测定 ;d :在粗材料上 ;e :在净化的材料上

[0507] 通过与无氢所进行的实验 (21000Da) 比较,还证实氢是链转移剂,如试验 150 和 151-2 所测量的较低的分子量所示 (分别是 6000 和 17000Da)。这种分子量的降低伴随着分子量分布的增加,这与非可逆的链转移一致。氢压力和施加时间可以调整来寻找用于高的单体转化率和期望的分子量的适当条件。

[0508] 链转移研究

[0509] 1. TOA/ ZnEt_2 混合物和 TMA。如表 1 所示,当相对于 Hf 为 50 当量的 ZnEt_2 用作猝

灭剂 / 链转移剂 (试验 17 和 21) 时, 在 25℃ 观察到很少的低聚活性。这更是令人惊讶的, 因为 ZnEt_2 通常是用于第 4 族金属催化剂的合适的链转移剂。可能的, ZnEt_2 的猝灭能力不足以除去大分子单体中的杂质。可选择的, 可能的是 ZnEt_2 与铪物质形成了稳定的自动络合物, 这钝化了所述的系统。因此, 开发了铪催化剂与作为 CTA / 猝灭剂的 $\text{ZnEt}_2/\text{AlR}_3$ 的组合。

[0510]

表 17. 在 OMC 和 Et_2Zn 或 TMA 存在下的 VT-aPP #5 低聚。

实验 #	M/ 当量/Hf	猝灭剂 当量/Hf	助催化剂当量/Hf	T °C	t h	转化率 ^a 乙烯基 (%)	活性 kg/mol/h	DP
28	930	TOA 940	$[\text{CPh}_3][\text{BF}_2\text{O}]$ 1.6	60	5	96	56	28
29	1000	TOA/ ZnEt_2 1000/125	$[\text{CPh}_3][\text{BF}_2\text{O}]$ 1.6	60	5	100	62	6
30	960	TMA 95	$[\text{CPh}_3][\text{BF}_2\text{O}]$ 1.6	60	5	100	60	8
31	1020	TMA 515	$[\text{CPh}_3][\text{BF}_2\text{O}]$ 1.6	60	5	96	61	6

[0511] 反应条件 :Hf :1 μmol ; s = 甲苯 (反应混合物体积 :2.5mL) ; a :通过 ^1H NMR 测定

[0512] 当用 1000/125/1 的 TOA/ ZnEt_2 /Hf 混合物预处理时, VT-aPP#5 完全转化成 Mn 为 1830Da 和 MWD 为 1.27 的低聚物。低分子量和低 MWD 表明了与链增长增加相比, 在 Zn 和 Hf (和 Al) 之间快速的和可逆的低聚物基团交换 (表 17, 试验 29)。对于这些大体积低聚物, 链转移并非自然是可逆的。所以令人感兴趣的是进一步研究链转移的可逆性, 例如通过在第一批 100% 转化之后, 加入第二批次的单体来研究。在 60℃, TMA 也被证实是有效的链转移剂, 如通过用 TMA/Hf 比率分别为 95/1 和 515/1 所获得的所形成的聚合物的低 Mn (2470 和 1710Da) 和分子量分布 (1.56 和 1.34) 所示 (试验 30 和 31)。稍微更高的 MWD 表明了该链转移方法是非可逆的和 / 或没有在 ZnEt_2 的情况中那样有效。

[0513] 2. 加入低量的 ZnEt_2 和 TMA 作为 CTA :a. T = 60℃。降低 CTA/Hf 比率来制备分子量较高, 但是 MWD 仍然较低的低聚物。表 18 显示了在 10 和 50 当量 /Hf 的 CTA 存在下, 相对于 VT-aPP#4 低聚的结果 (Mn :271.4Da)。

[0514] 在将 VT-aPP#4 用 TOA/ ZnEt_2 10/10mol/mol (相对于 Hf) 混合物预处理之后, 加入铪催化剂允许在 60℃ 在 2h 内将 1000 当量的单体完全转化成 Mn 为 9.300Da 和 MWD 为 1.84 的低聚物 (试验 78), 其低于无 ZnEt_2 所获得的值 (11100Da 和 2.10, 试验 61)。这表明, 如前所述, 相比于链增长增加, 在 Zn 和 Hf (和 Al) 之间快的低聚物基团交换, 甚至在这样低的 ZnEt_2 浓度也是如此。当比率 Zn/Hf 增加到 50/1 时, 这种效果甚至更明显, 产生 Mn 为 3900Da 的低聚 (VT-aPP#4) (试验 81)。通过加入 10 当量 /Hf, TMA 也被证实是有效的 CTA, 如所形成的材料的低的 Mn (5200Da, 试验 79) 所示。试验 81 所报告的类似性能的低聚 (VT-aPP#4) 产物获自 50/1 (试验 80) 的 TMA/Hf。

[0515]

表 18. 具有 OMC 和 Et₂Zn 和 TMA 作为 CTA 的 VT-aPP#4 低聚。

实验 #	乙烯基当量 /Hf	猝灭剂当量 /Hf	CTA 当量 /Hf	BF ₂ O ^a 当量 /Hf	T °C	t h	转化率 ^b 乙烯基 (%)	活性 kg/mol/h	Mn ^b Da	MWD ^b	DP
61	1,010	TOA 10	-	1.4	60	2	100	137	11,110	2.55	41
78	1,000	TOA 10	ZnEt ₂ 10	1.2	60	2	100	135	9,290	1.84	34
81	1,000	TOA 10	ZnEt ₂ 50	1.2	60	2	100	136	3,890	1.74	14
79	1,020	TMA	TMA 10	1.2	60	2	100	136	5,210	2.09	19
80	1,000	TMA	TMA 50	1.2	60	2	>99.5	135	3,020	1.65	11

[0516] 反应条件 :Hf = 1 μmol ;s = 甲苯 (反应混合物体积 :2.5mL) ;a :助催化剂 = [CPh₃][BF₂O] ;b :通过 ¹H NMR 测定

[0517] b. T>60°C。类似的实验是在 80°C 和 100°C,使用大分子单体 VT-aPP#179(乙烯基 :91%,Mn :540Da) 和 10/1 和 50/1 比率的 CTA/Hf 来进行的,来开发具有高催化活性的系统。结果汇总在表 19 中。

[0518] 当用 TOA(或者 TMA)作为猝灭剂来预处理时,VT-aPP#179 是用 1 当量的催化剂/1000 当量单体,在 80°C 和 100°C,具有或不具有 CTA,在 2h 内整体低聚的。如上所述,CTA 的加入导致分子量降低,这表明,相比于链增长增加,在 Zn(和 Al)之间更快的低聚物基团交换,10/1 比率的 CTA/Hf 达到了 13000Da,和 50/1 的比率达到 6000Da,其独立于温度和 CTA。分子量分布在 CTA 加入时没有明显变化 :从无 CTA 的 1.8-1.9(试验 121-122)到具有 Et₂Zn 的 1.9-2.0(试验 117-120)和具有 TMA 的 1.6-1.7(试验 123-126)。

[0519]

表 19. 具有 OMC 和 ZnEt_2 和 TMA 作为 CTA 的 VT-aPP#179 低聚。									
实验#	乙烯基 当量/Hf	猝灭剂 当量/Hf	CTA 当量/Hf	BF_2O^a 当量/Hf	T °C	t h	转化率 ^b 乙烯基 (%)	DP	链 /Hf
122	1, 000	TOA 10	—	1.2	80	2	100	48	21
121	1, 000	TOA 10	—	1.2	100	2	100	40	25
118	1, 010	TOA 10	Et_2Zn 10	1.2	80	2	100	24	42
120	1, 000	TOA 10	Et_2Zn 50	1.2	80	2	100	11	95
117	1, 000	TOA 10	Et_2Zn 10	1.2	100	2	100	23	43
119	1, 010	TOA 10	Et_2Zn 50	1.2	100	2	100	10	97
124	1, 000	TMA	TMA 10	1.2	80	2	100	25	39
126	1, 000	TMA	TMA 50	1.2	80	2	100	11	90
123	1, 000	TMA	TMA 10	1.2	100	2	100	24	42
125	1, 000	TMA	TMA 50	1.2	100	2	100	10	97

[0520] 反应条件: $\text{Hf} = 1 \mu\text{mol}$; $s = \text{甲苯}$ (反应混合物体积: 2.5mL); a : 助催化剂 = $[\text{CPh}_3][\text{BF}_{20}]$; b : 通过 ^1H NMR 测定。

[0521] 3. 依次加入 VT-aPP (具有和不具有另外的催化剂) 和 CTA。在表 16 所述的用于试验 119 的条件 ($M/\text{TOA}/\text{CTA}/\text{Hf} = 1000/10/50/1$) 下, 使用 ZnEt_2 作为 CTA, 依次加入 VT-aPP#179 来研究链转移的可逆性。结果显示在表 20 中。

[0522]

表 20. 在作为 CTA 的 OMC 和 ZnEt_2 存在下的 VT-aPP #179 低聚。								
实验#	乙烯基 当量/Hf	TOA 当量/Hf	ZnEt_2 当量/Hf	BF_{20}^a 当量/Hf	T °C	t h	转化率 ^b 乙烯基 (%)	DP
144-1	1, 000	10	50	1.3	100	2	100	11
-2	1, 000	10	0			2	41 ^c	11
145-1	1, 000	10	50	1.3	100	2	100	13
-2	1, 000	10	0			2	100 ^e	18

[0523] 反应条件: $\text{Hf} = 1 \mu\text{mol}$; $s = \text{甲苯}$ (反应混合物体积: 2.5mL); a : 助催化剂 = $[\text{CPh}_3]^+[\text{BF}_{20}]^-$; b : 通过 ^1H NMR 测定; c : 第二批次的转化率; e : 来自粗材料上的 SEC。

[0524] 在这个方法期间, 第一批次的的大分子单体是在两小时内首先整体低聚的 (试验 144-1), 这产生了 M_n 为 6200Da 的产物。然后加入在 TOA 上预干燥的第二部分的 VT-aPP#179, 并且使其反应 2 个多小时。这个第二批次的转化率限制到 41%, 这可能归因于部分的催化剂钝化 (试验 144-2)。SEC 痕量揭示了宽的分子量分布 (3.4), 平均的 M_n 值是 5800Da, 这对应于双峰分布, 具有峰交叠和包括 M_n 为 10-11000Da 的部分。这种高分子量的低聚物可以由可逆的链转移产生, 或者由催化中涉及的高于 1000/1 的比率的单体/Hf 产

生,这归因于部分的催化剂钝化(我们更早的证实了单体/Hf 比率的增加导致了分子量的增加)。

[0525] 为了绕过催化剂钝化,进行了类似于试验 144 的实验,并且在第二组单体刚刚加入之后引入另外的催化剂(试验 145)。VT-aPP 然后完全低聚和产物的 SEC 分析(145-2)显示了 Mn 增加到 9800Da,这与 145-1 所测定的 6800Da 形成对比(第一单体批次)。这样的观察与可逆的链转移是一致的,或者也可以由活性锌物质耗尽的反应混合物来产生,并且解释了分子量分布从 1.8 到 2.4 的增加。

[0526] 4. VT-aPP/4-甲基-1-戊烯共聚低聚物。最后,使用带有与大分子单体类似可聚合的基团的 4-甲基-1-戊烯(4M1P)作为共聚单体,这归因于相应的均聚低聚物在 THF 中差的溶解性。该低共聚实验是在前述的达到完全转化的条件下,使用 TOA 作为 CTA 和 4/1 比率的 4M1P/VT-aPPmol/mol,对应于 1/1.7 重量/重量比($T = 100^{\circ}\text{C}$; 4M1P/VT-aPP/ZnEt₂/TOA/Hf = 1000/50/10/1)来进行的,如表 18 所示。在该单体的依次添加期间,也引入了额外部分的催化剂。所形成的低聚物是通过在酸甲醇中“沉淀”,随后用甲醇清洗和真空干燥来净化的。

[0527] 在所施加的条件下,在全部的情况中都达到了(共聚)单体的完全转化。低聚-4M1P 是作为固体分离的(试验 146),而低聚-aPP(试验 119)和无规共聚低聚物是作为粘性油分离的(试验 147 和 153)。

[0528]

表 21. 用作为 CTA 的 OMC 和 ZnEt ₂ 的 VT-aPP/4M1P(共)低聚。									
实验#	VT-aPP 当量/Hf	4M1P 当量 Hf	猝灭剂 当量/Hf	Et ₂ Zn 当量/Hf	BF ₂₀ ^a 当量/Hf	T °C	t h	转化率 ^b 乙烯基(%)	Tg ^c °C
122	1, 000	—	TOA 10	—	1.2	80	2	100	-21.1
119	1, 010	—	TOA 10	50	1.2	100	2	100	-23.3
146	—	4070	TOA 10	50	1.3	100	2	100	—
147	990	4050	TOA 10	50	1.3	100	4	100	-9.2
153	1000	4020	TOA 10	50	1.3	100	4	100	-9.3
149f 过滤 沉淀	1) 1000	2) 3790	TOA 10+10	—	1.3	100	2+4	100	-15.8 -16.3 —
154f 过滤 沉淀	1) 990	2) 4000	TOA 10+10	50	1.3	100	2+4	100	-17.4 -18.0 —

[0529] 反应条件: Hf = 1 μmol; s = 甲苯(反应混合物体积: 2.5mL); a: 助催化剂 = [CPh₃][BF₂₀]; b: 通过 ¹H NMR 测定; d: 来自于 TCB 中的 HT-SEC(标准物: PE); e: 来自于 -80°C 到 150°C; 加热/冷却速率: 10°C/min; 例子第二加热的值; f: 依次添加单体

[0530] 依次添加单体产生了部分可溶于 THF 的发粘固体(试验 149, 无 ZnEt₂ 来进行, 和

154)。在加入 THF 后过滤分离固体,并且在将挥发物蒸发后,滤出液产生了粘性油。SEC 痕量 (THF) 显示了来自于试验 149 和 154 的产物类似的 M_n 和 MWD,并且在 THF 处理后获得了滤出液 (149F 和 154F)。不溶于 THF 的沉淀物 149P 和 154P 以及低聚 (4M1P) 146 的分子量是通过在 TCB 中的 HT-SEC (PE 标准物) 来测定的。令人感兴趣的,149P (无 $ZnEt_2$), 154P (具有 50 当量的 $ZnEt_2/Hf$) 分别具有 M_n 为 5300 和 4600Da,接近于无 $ZnEt_2$ 制备的低聚 (4M1P) 试验 63 (4900Da; 见下页, 表 20) 的值,但是远高于使用 $ZnEt_2$ 合成的试验 146。因此在第二共聚单体添加的时候,锌物质作为聚合物络合物存在,其不转移任何链到钪。149 和 154 分别具有在 $-16^\circ C$ 和 $-17^\circ C$ 的单个玻璃化转变温度,这接近于所测量的 149F ($-16^\circ C$) 和 154F ($-18^\circ C$) 的值。相应的沉淀物 149P 和 154P 以及低聚 (4M1P) 146 在第二加热期间不表现出任何热转变。但是,可能归因于反应混合物冷却期间的结晶,要注意的是熔融温度在第一加热期间对于 146 是在 $108^\circ C$, $120^\circ C$ 和 $131^\circ C$ (后者也代表了在 $46^\circ C$ 弱的 T_g), 对于 149P 是在 $135^\circ C$ 和对于 154P 是在 $131^\circ C$ (非常弱)。由于那些结果,看起来在试验 154 期间引入 $ZnEt_2$ 可能产生了从 Hf 到 Zn 的不可逆的链转移,这提供了均聚低聚物混合物,类似于试验 149。

[0531] 杂低聚物: VT-aPP/4M1P 低聚, 无 CTA (VT-aPP#4 和 VT-aPP#5)

[0532] 1. VT-aPP/4M1P

[0533] 基于前面获得的结果 ($TOA/Hf = 100/1$; $T = 60^\circ C$, $t = 5$ 小时), 在达到高转化率的条件下,进行了一系列的 VT-aPP 和 4M1P 的低聚实验,使用了不同的 VT-aPP/4M1P 比率。归因于 4M1P 相对低的摩尔量,对于用高 4M1P 含量共聚来说,将 M/Hf 比率从 1000/1 增加到 2000/1。将批次 VT-aPP#5 用于比率为 1/3 或更高的 VT-aPP/M 和当 VT-aPP 含量低时用于批次 VT-aPP#4。表 22 给出了获自不同的 VT-aPP 混合物的转化率、分子量、分子量分布以及一些热性能。

[0534] 在所施加的条件下,在 5 小时后达到了两种共聚单体的完全转化,甚至使用 2000/1 的 M/Hf 也是如此。测量了由 1/0-1/9 比率的 VT-aPP/4M1P 所形成的样品 (试验 37-40, 65) 的 11800-13100Da 的类似的分子量。通过降低大分子单体含量观察了聚合度的升高。因此,测定了低聚 (VT-aPP) (试验 37) 的 DP 是 37,和由具有 VT-aPP/4M1P 75/25 供料所形成的低聚物是 126 (试验 40)。目前,排阻色谱法 (SEC) 测量是在 THF 中进行的,这样所获得的全部的低聚物是可溶于所述溶剂的油状 / 蜡状材料。归因于由低 VT-aPP 含量的混合物所形成的固体产物的不溶性 (例如在试验 64 中是 5mol%), 将三氯苯 (TCB) 作为高温的洗提剂 (PE 标准物)。所获得的分子量和 DP 值低于预期,特别是对于可溶于两种溶剂的低聚物 65,对于其来说,在 THF 中的 SEC 测量给出了 M_n 是 13100Da (DP: 126), 和在 TCB 中给出的是 6100 (DP: 59)。这种差异是引人注目的。

[0535]

表 22. 在 OMC 存在下的 VT-aPP/4M1P 共聚。

实验#	VT-aPP/4M1P 当量/Hf 重量%	TOA 当量/Hf	转化率 ^a	活性 kg/mol/h	Mn D ^a	mwd	DP	Tg °C
37°	1, 015/0 100/0	100	100	64			40	-26.6
39 ^d	750/290 92/8	100	100	52			51	-18.9
38 ^d	515/515 80/20	100	100	41			62	-17.1
40 ^d	250/810 54/46	110	100	30			85	-7.3
65°	200/1, 800 73/27	100	100	41	6, 070°	1.91°	126 59	6.7
64°	100/2, 000 15/85	100	100	39	4, 520°	2.37°	48	14.2 ^f
63	0/2, 070 0/100	100	100	35	4, 850	2.31°	57	-

[0536] 反应条件: Hf : 1 μ mol ; 助催化剂 = [CPh₃][BF₂₀] (1.4 当量 /Hf) ; s = 甲苯 (反应混合物体积 : 2.5mL) ; T : 60°C ; t : 5h ; a : 通过 ¹H NMR 测定 ; c : 通过在高温在三氯苯中的 SEC 测定 (相对于 PE 标准物) ; d : VT-aPP#5 ; e : VT-aPP#4 ; f : 弱信号。

[0537] 2. DSC 测量

[0538] 这些共聚低聚物的热转变温度是通过 DSC, 以 10°C /min⁻¹ 的加热和冷却速率来测定的。如所预期的, 观察到随着 4M1P 含量增加而增加的 Tg, 对于低聚 (VT-aPP) 来说是从 -27°C 开始的。全部样品都是粘性油或者发粘的蜡, 除了低聚物 64, 它的第二加热温谱图显示, 除了在 14°C 的 Tg 之外, 还存在在 175°C 和 187°C 的熔融转变。从冷却曲线确定了 151°C 的结晶温度 (Tc)。所测量的低聚 (4M1P) (试验 63) 的 Tm 和 Tc 值分别是 228 和 209°C。

[0539] 其他 VTM 低聚物

[0540] 1. VT-iPP 的 (共) 低聚

[0541] 还评估了 OMC, 作为 VT-iPP 的低聚催化剂前体 (通过 NMR 的 Mn = 2100Da, (95% 乙烯基) ; Mn = 2210Da 和 MWD = 1.53, 通过 HT-SEC 在 160°C 在三氯苯 TCB 中测定)。初步试验是在根据前面的研究所建立的条件下去进行的, 目的是达到全部的单体转化。VT-iPP 在室温在甲苯中差的溶解性促使了我们加入大于 10 当量猝灭剂 / 铅, 如早期与液体 / 油状 VT-aPP 一起使用那样。另外, 将溶剂体积加倍, 并且反应是在 100°C 或 120°C 进行的。最后我们选择来将单体 / 催化剂降低到 250/1。初始结果在表 24 中给出。

[0542]

表 23. 使用 OMC 和 TOA 作为猝灭剂的 VT-iPP # (共)-低聚。

实验#	VT-iPP 当量/Hf	VT-aPP 当量 Hf	猝灭剂 当量/Hf	BF ₂ O ^a 当量/Hf	T °C	t h	转化率 ^b 乙烯基 (%)	M _w ^d Da	MWD ^d
135	240	—	TOA 50	1.3	100	2	100	27230	1.28
138	250	—	TOA 75	1.3	120	2	100	24420	1.31
139	250	—	TOA 50	1.3	120	4	100	26330	1.29
95	—	750	TOA 10	1.3	100	24	100	37320	1.38
142	250	250	TOA 50	1.3	120	2 4	90 100	31880	1.35

[0543] 反应条件 :Hf = 1 μmol ;s = 甲苯 (反应混合物体积 :4.5mL) ;a :助催化剂 = [CPh₃] [BF₂O] ;b :通过 ¹H NMR 测定 ;d :来自净化材料,通过 TCB 中的 HT-SEC 测定 (相对于 PE 标准物)。

[0544] VT-iPP 的完全转化是通过在 C₂D₂Cl₄ 中的 ¹H NMR 来验证的,在其中单体在环境温度是微溶的。看起来 VT-iPP 能够在 100°C 和 120°C,在 50 和 75 当量的 TOA/ 催化剂存在下在 2h 内完全低聚。使用较高的 TOA/Hf 导致了分子量的轻微降低 (试验 138 和 139 比较),而类似的值是在 100°C 和 120°C (135 相比于 139) 测量的。排阻色谱法显示了该低聚物和起始材料中存在的未反应的亚乙烯基封端的 -iPP 的全部的峰是交叠的。净化方案 (其组成为在酸性甲醇中沉淀,随后用甲醇过滤和清洗) 不允许除去未反应的部分。因此,表 24 中的分子量值涉及到 Mw,并且 MWD 必须仔细读取。该分子量首先通过在 THF 中的 SEC (标准物:聚苯乙烯),由粗材料来测定,然后在 160°C 的 TCB 中,从净化的产物 (标准物:聚乙烯) 来测定,因为后者不溶于 THF。表 24 所示的结果揭示了两种方法之间明显的差异,并且由 THF 中的 SEC 所获得的 Mw 近乎高出三倍。但是,由具有聚苯乙烯标准物的 HT-SEC 所计算的值 (表 24 中未报告) 更接近于由 THF 中的 SEC 所测定的那些 (例如对于试验 135,在 THF 和 TCB 中分别是 Mw = 77470 和 65520Da)。

[0545] 在 50 当量的 TOA 存在下,250 当量的 VT-iPP 和 250 当量 /Hf 的 VT-aPP#26 (Mn = 1980Da ;98.5% (NMR) 和 Mn = 1760Da ;MWD = 2.03,通过 THF 中的 SEC 测定) 的低共聚导致两种单体在 4 小时内完全转化,提供了比低均聚后更高的 Mw 的产物,这可能归因于更高的单体 / 催化剂比率 (试验 142)。

[0546] 2. DSC 测量

[0547] 这些 (共) 低聚物的热转变温度是通过 DSC,在 10°C min⁻¹ 的加热和冷却速率测定的,并且报告在表 24 中。

[0548]

表 24. 获自 VT-iPP(共)聚合的材料 DSC 结果。

样品 #	VT-iPP 重量%	VT-aPP 重量%	M_w^a Da	MWD ^a	Tg ^b °C	Tm ^b °C	Tc ^c °C	ΔH_f Jg ⁻¹
VT-aPP#26	—	100	2220	1.51	-21.5	—	—	—
VT-iPP	100	—	3160	1.53	-32.6 (w)	120.8 (br)	93.2	52.0
135	100	—	27230	1.28	-17.8 (w)	113.5 (br)	81.2	44.8
138	100	—	24420	1.31	-17.9 (w)	112.6 (br)	79.7	44.3
139	100	—	26330	1.29	-17.6 (w)	112.5 (br)	79.7	44.6
95	—	100	37320	1.38	-7.2	—	—	—
142	51	49	31880	1.35	-10.9	107.0 (br)	69.8	20.0

[0549] 条件:从 -80°C 到 150°C ;加热 / 冷却速率:10°C /min ;a:通过在 TCB 中的 HT-SEC 测定 (相对于 PE) ;b:来自第二加热 ;c:来自第一冷却。

[0550] 通过与 VT-iPP (121°C) 比较,观察到该均聚低聚物的 Tm 降低到 113°C,这可能归因于通过大分子单体之间形成的链所引入的立构规整度的损失。对于结晶温度 (从 VT-iPP 的 Tc = 93°C 到产物的 Tc ~ 80°C) 进行了类似的观察。低聚物的 Tg (表现为弱转变) 高于 (-20°C) 所测量的 VT-iPP 的一个 (-33°C)。令人感兴趣的,共聚低聚物 142 (作为白色粉末分离,并且包含 50% 重量的无定形的 aPP 部分) 表现出熔点是 107°C。另外,也观察到 Tg 是 -11°C,这接近于用 Flory 等式所计算的统计共聚物的值 (-9°C)。

[0551] aPP 部分的低聚

[0552] 在这些实施例中, $\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{HfMe}_2$ 购自 Boulder Scientific。[PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄] 购自 Albemarle。无水溶剂购自 Aldrich,并且在 3A 筛上干燥。将 Mn 为 214.5 和 259.1 的无规立构聚丙烯 (aPP) 部分 (MWD ~ 1.01-1.05) 流过活化的碱式氧化铝的短柱,并且在 3A 筛上存储至少 48h。将纯的部分转移到具有 TEFLON 搅拌棒的封口玻璃小瓶中,并且加热到 85°C。在使用之前,通过将 $\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_9\text{H}_8)\text{HfMe}_2$ (10mg) 和 [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄] (16.6mg) 在 1g 的甲苯反应 30 分钟来事先制备催化剂溶液。将一部分的催化剂溶液 (160mg, 3.3X10⁻⁶mol) 加入该反应混合物中,并且将该反应搅拌 12h。将产物在 100°C 的真空炉中干燥 14h。结果在表 25 中给出。

[0553]

表 25. 分馏的 aPP 的低聚		
性能	试验 F1	试验 F2
aPP Mn ¹ H NMR	214.5	259.1
aPP Tg, °C	-129	-113.1
aPP MWD	<1.05	<1.05
VTM, g	2.8	5.2
Hf 催化剂, 10 ⁻⁶ mol	3.3	2.5
稀释剂	0	0
三乙基铝, 10 ⁻⁶ mol	100	0
温度, °C	85	85
聚大分子单体 Mn	13,380	15,422
聚大分子单体 Mw	31,018	33,159
聚大分子单体 Mz	49,403	53,126
聚大分子单体 g'vis	0.138	0.123

[0554] 从前述的数据可以看出,使用双(酚盐)醚Hf络合物OMC作为催化剂前体,与不同的烷基铝猝灭剂/活化剂相组合,低聚了Mn为125-6400Da的一系列VT-aPP大分子单体。因此,在TOA存在下,这个系统被证实在至多180°C的温度是强有力的,并且在60°C-180°C观察到高的转化率(95%-100%)。监控转化率、分子量和MWD随着时间的发展揭示了在低聚的早期阶段达到了最大的分子量值,其后该低聚物的链不再进一步增长,而不管单体的消耗。引人注目的,低到10/1的TOA/Hf比率和至多10000/1的M/Hf获得了完全转化。该催化剂体系在使用仅仅0.2μmol的OMC时仍然是活性的,并且在120°C的反应温度时达到了快速的高转化率,并且在那个温度,所述系统经历了部分的催化剂钝化。但是后者会受到氢的存在的抑制,其充当了催化剂(再)活化剂,这是通过30000mol的完全转化来指示的。当氢是在反应开始或者在后面的阶段引入时,观察VT-aPP当量/Hf。

[0555] 加入TMA(纯的以及MAO中包含的)和ZnEt₂(组合有TOA)导致分子量降低,和在某些程度上MWD的降低,这归因于链转移,甚至对于低到50/1和10/1的CTA/Hf比率也是如此。TOA, TIBA, Et₂Al(OEt)和MAO/BHT不具有这样的显著效应。但是,研究到ZnEt₂或TMA的链转移,特别是经由依次(共聚)单体添加的链转移,显示了所述方法可能是非可逆的,这产生了两种均聚低聚物,而非一种嵌段共聚低聚物。

[0556] 该均聚低聚物主要是粘性油或发粘蜡,并且Tg是-21°C到30°C。该产物的Tg显示出对于约300-350Da的大分子单体是最大的。

[0557] 进行了流变学测量(在25°C-100°C的不同温度,作为剪切速率的函数的粘度)。该流变性与瓶刷类型聚合物一致。用于测定两种样品分子量的三倍SEC也与瓶刷分子的形态一致。

[0558] 还建立了合适的反应条件,来达到在低聚和低共聚实验期间VT-iPP(Mn:2100Da)的完全转化,这提供了Tm为~110°C的半结晶材料,甚至在不定形的VT-aPP共聚低聚物存在下也是如此。通过THF中的SEC(标准物:PS)和TCB中的HT-SEC(标准物:PE)所测定的分子量揭示了两种方法之间显著的差异,这也与瓶刷分子形态一致。该值高出THF中三倍。但是,使用用于HT-SEC的PS标准物获得了类似的分子量。

[0559] 最后,VT-PE(Mn:750Da)是用VT-iPP和两种VT-aPP大分子单体成功的均低聚和共低聚的,并且全部的单体转化。

[0560] 这里所述的全部文献在此引入作为参考,包括任何优选权文献和 / 或测试程序,到这样的程度,即,它们不与本文上下文不一致,但是条件是在初始提交的申请或者提交文献中没有提及的任何优选权文献不在此引入作为参考。从前述的一般说明和具体的实施方案中很显然,虽然已经说明和描述了本发明的形式,但是可以进行不同的改变,而不脱离本发明的主旨和范围。因此,并非打算由此限制本发明。同样,术语“包含”被认为与术语“包括”在澳大利亚法律中是同义的。同样无论何时当组合物、元素或者元素的组之前有过渡性措辞“包含”时,它被理解为我们也预期同一组合物或者元素的组是具有过渡性措辞“基本组成为”、“由…组成”、“选自”或者“是”处于该所述的组合物或元素之前的,反之亦然。因此,术语“包含着”包括了术语“基本由…组成”、“是”和“由…组成”,和在使用“包含”的任何地方,可以使用“基本由…组成”、“是”或者“由…组成”来代替它。

VT-aPP和催化剂前体结构的低聚

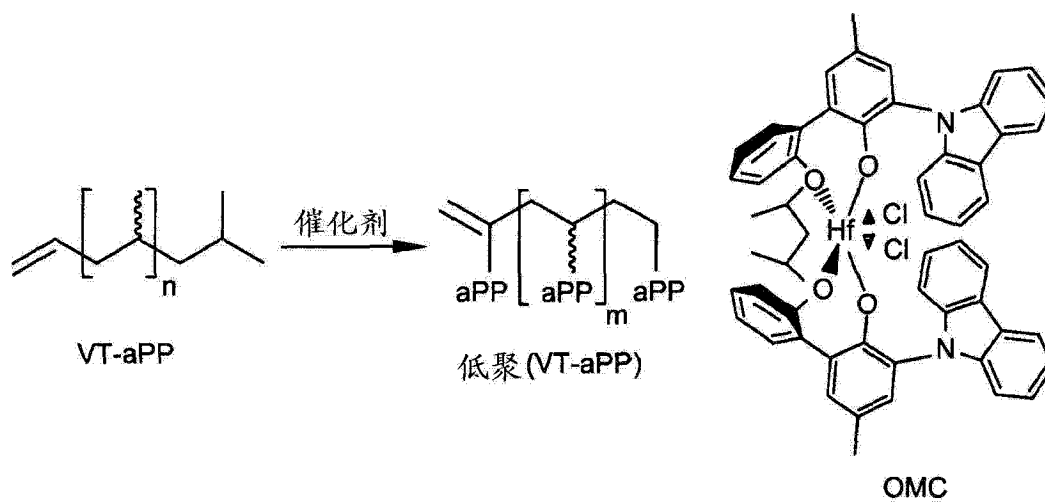


图 1

在各种温度下剪切速率与粘度
的关系 (试验83)

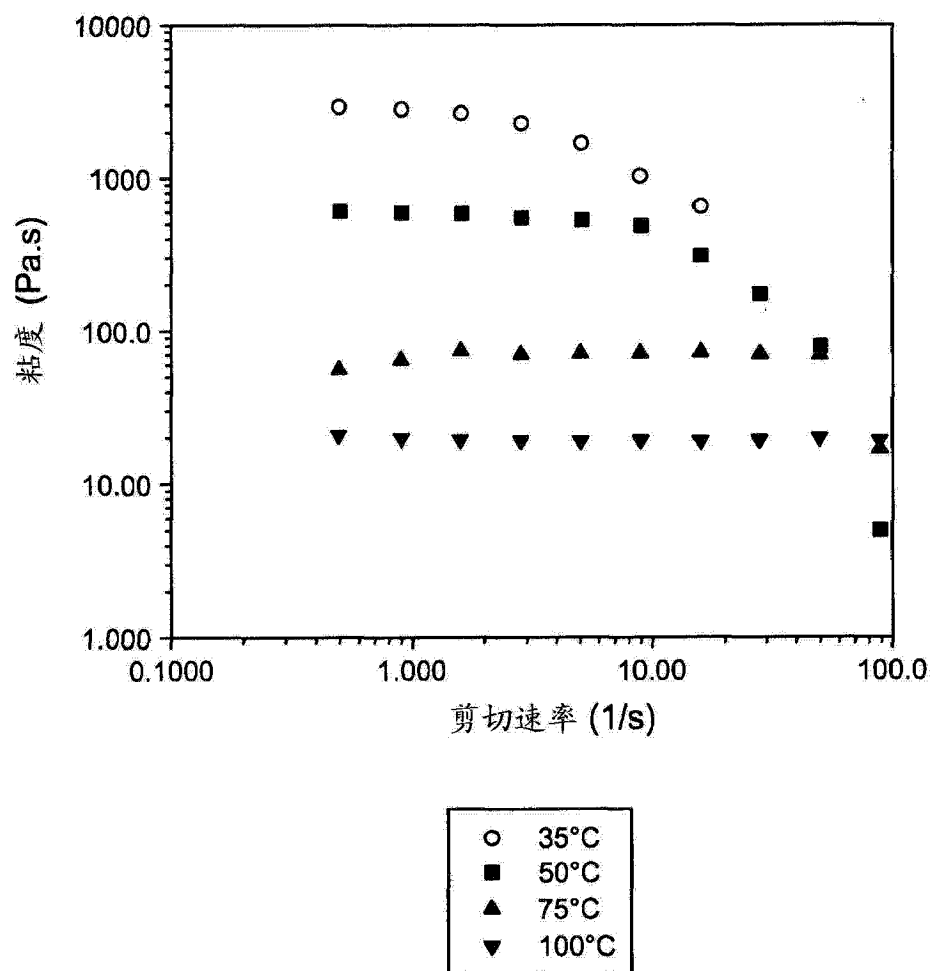


图 2a

在各种温度下剪切速率与
粘度的关系 (试验97)

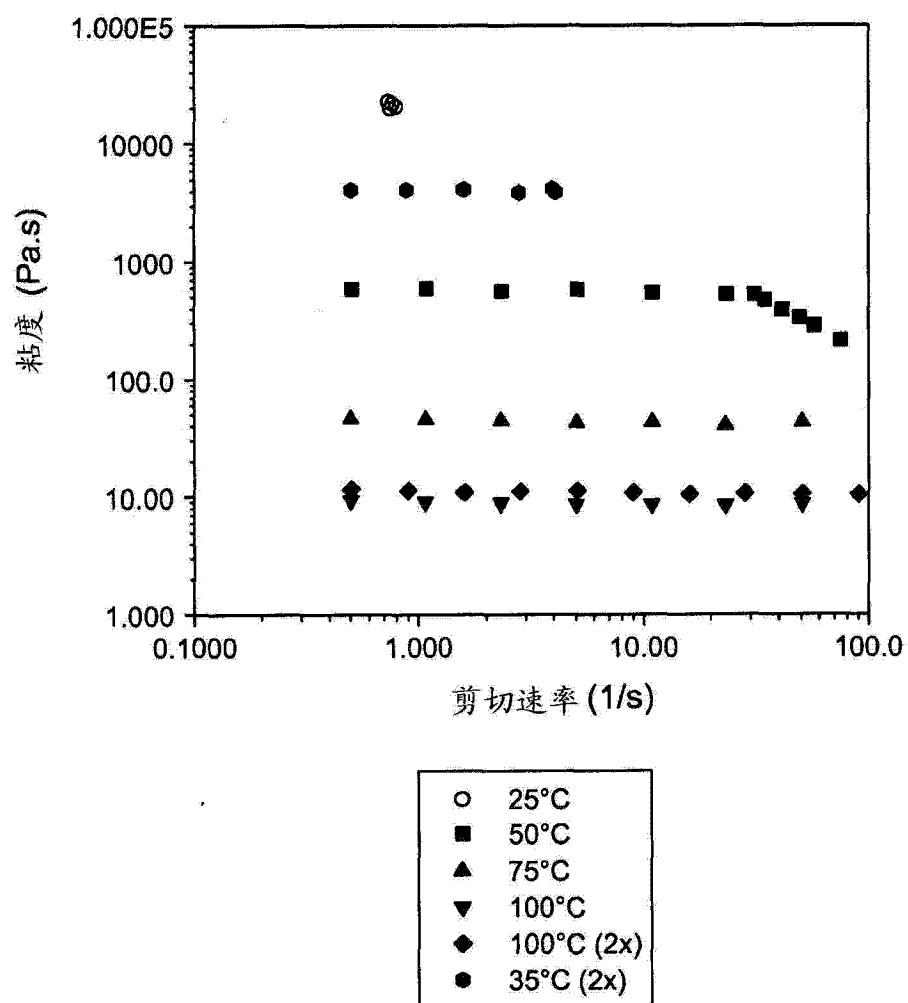


图 2b

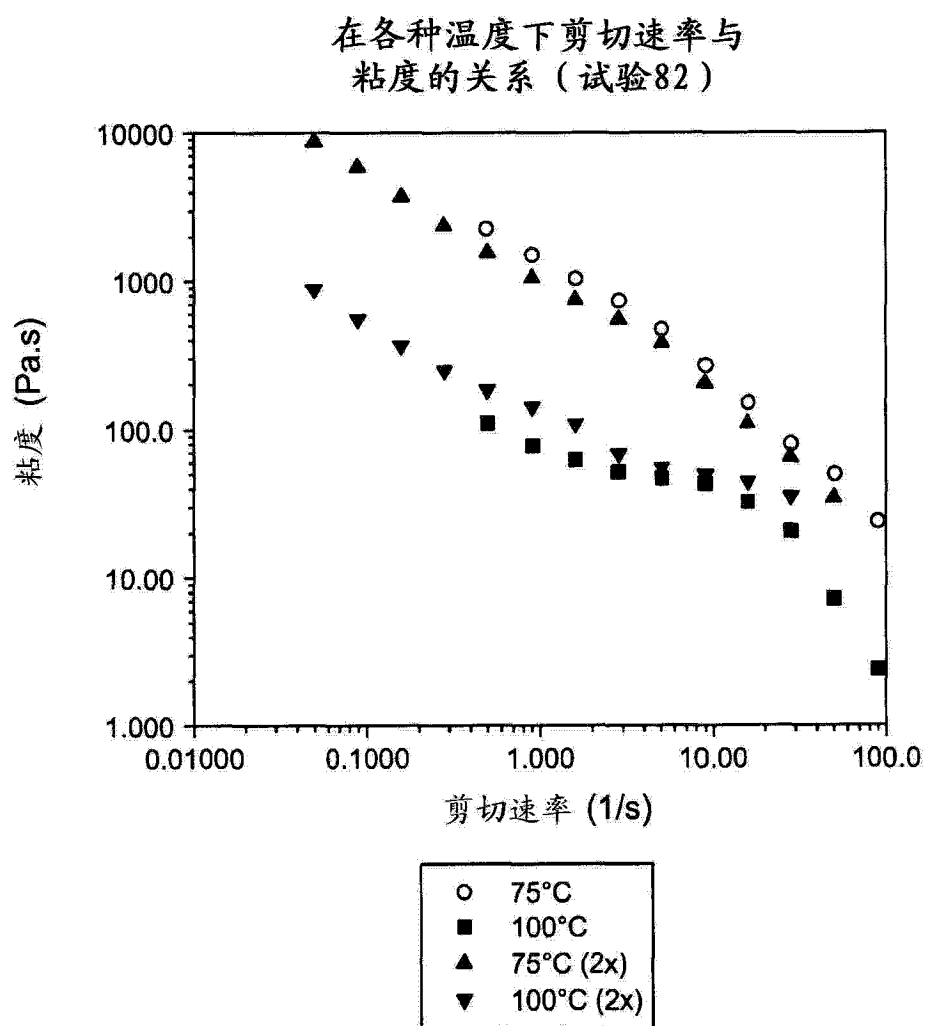


图 2c