

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101309943 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 26

(21) 申请号 200680042772. 5

代理人 程伟

(22) 申请日 2006. 09. 14

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08F 297/08 (2006. 01)

60/717, 545 2005. 09. 15 US

(56) 对比文件

(85) PCT申请进入国家阶段日

CN 1613881 A, 2005. 05. 11, 说明书第 3 页第 3 段至第 98 页第 4 段 .

2008. 05. 15

CN 1226257 A, 1999. 08. 18, 说明书第 2 页第 4 段至第 40 页第 2 段 .

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/036038 2006. 09. 14

US 2004/0063877 A1, 2004. 04. 01, 说明书第 0008-0014 段、第 0077 段、第 0131-0137 段 .

(87) PCT申请的公布数据

W02007/035485 EN 2007. 03. 29

审查员 刘宏伟

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州米德兰陶氏中心 2040 号

(72) 发明人 T·T·温泽 E·M·卡纳汉

R·L·库尔曼 P·D·赫士德

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

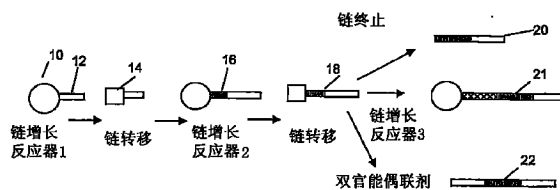
权利要求书 2 页 说明书 68 页 附图 6 页

(54) 发明名称

具有可控嵌段序列分布的催化的烯烃嵌段共聚物

(57) 摘要

本发明公开了一种或多种可加成聚合单体的聚合方法和所得的聚合物产物,所述方法包括: 1) 使可加成聚合单体或单体混合物在反应器或反应器区中的加成聚合条件下与包括至少一种烯烃聚合催化剂和助催化剂的组合物接触,特征在于由所述单体形成聚合物链;2) 将反应混合物转移至第二反应器或反应器区,并在所述转移之前、同时或之后任选添加一种或多种其它的反应物、催化剂、单体或其它化合物;和 3) 在所述第二反应器或反应器区中使聚合反应发生以形成不同于步骤 1) 中形成的聚合物链的聚合物链;所述方法特征在于,在步骤 1) 之前、期间或之后将链梭转移剂添加至反应混合物中,以致至少一些从步骤 3) 所得的聚合物分子包括两个或两个以上的化学或物理上不同的嵌段或链段。



CN 101309943 B

1. 一种或多种可加成聚合单体聚合形成包括具有不同聚合物组合或性质的两个区域或链段的嵌段共聚物的连续方法,所述方法包括:

1) 使可加成聚合单体或单体混合物在反应器或反应器区中的加成聚合条件下与包括至少一种烯烃聚合催化剂和助催化剂的组合物接触,特征在于由所述单体形成聚合物链;

2) 将反应混合物转移至第二反应器或反应器区,并在所述转移之前、同时或之后任选添加一种或多种其它的反应物、催化剂、单体或其它化合物;和

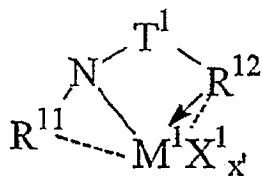
3) 在所述第二反应器或反应器区中使聚合反应发生以形成不同于步骤 1) 中形成的聚合物链的聚合物链;

所述方法特征在于,在步骤 1) 之前、期间或之后将链梭移剂添加至反应混合物中,以致至少一些从步骤 3) 所得的聚合物分子包括两个或两个以上的化学或物理上不同的嵌段或链段,且其中至少一些从步骤 1) 所得的聚合物链被链梭移剂封端。

2. 根据权利要求 1 所述的方法制备的高分子量共聚物,其包括两个或两个以上的包括不同化学或物理性质的基本上均相的分子内链段或嵌段,所述分子内链段特征在于具有最概然分子量分布。

3. 一种聚合物混合物,其包括:(1) 有机或无机聚合物和 (2) 根据权利要求 2 所述的共聚物。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中催化剂包括对应于下述通式的金属配合物:



其中:

R^{11} 选自烷基、环烷基、杂烷基、环杂烷基、芳基、或其含 1 至 30 个不计氢的原子的惰性取代的衍生物或其二价衍生物;

T^1 是具有 1 至 41 个非氢原子的二价桥连基;和

R^{12} 是含路易斯碱官能度的 C_{5-20} 杂芳基;

M^1 是 4 族的金属;

X^1 是阴离子的、中性的或双阴离子的配体基团;

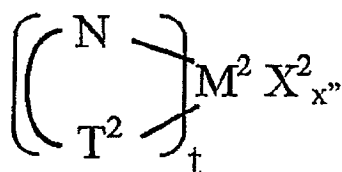
x' 是表示该 X^1 基团数目的 0 至 5 的数;和

线、虚线和箭头分别代表键、任选的键和给电子相互作用。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中所述通式的 T^1 是具有 1 至 20 个非氢原子的二价桥连基。

6. 根据权利要求 4 所述的方法,其中所述通式的 T^1 是单-或二- C_{1-20} 烷基取代的亚甲基或硅烷基团。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中催化剂包括对应于下述通式的金属配合物:



其中

M^2 是元素周期表 4-10 族的金属；

T^2 是含氮、氧或磷的基团；

X^2 是卤素、烃基或烃氧基；

t 是 1 或 2；

x 是选择用于提供电荷平衡的数；

和 T^2 和 N 通过桥连配体连接。

8. 根据权利要求 1、4 或 7 任一项所述的方法, 其中化学或物理上不同的嵌段或链段具有不同的共聚单体掺入指数。

具有可控嵌段序列分布的催化的烯烃嵌段共聚物

[0001] 交叉引用说明

[0002] 本申请要求 2005 年 9 月 15 日提交的美国临时申请 No. 60/717, 545 的权益。为了美国专利实践的目的,将该临时申请的内容并入本文作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及聚合单体或两种或两种以上单体的混合物(如乙烯和一种或多种共聚单体的混合物)以形成具有独特物理性质的共聚体产品的方法,涉及制备该共聚体的方法,以及得到的聚合物产品。另一方面,本发明涉及由这些聚合物制得的制品。本发明的聚合物包括两个或多个不同区域或链段(嵌段),每个嵌段特征在于通常均一的化学组成,其导致聚合物拥有独特的物理性质。这些假嵌段共聚物和包括它们的聚合掺合物用于固体制品的制备,如模制品、膜、板,通过模塑、挤出或其它方法获得的泡沫物品(foamed object),并在粘合剂、层压材料、聚合掺合物和其它产品用途中用作组分或成分。得到的产品用于汽车组件的制造,如轮廓(profile)、保险杠和装饰部件;包装材料;电缆绝缘体和其它应用。

背景技术

[0004] 很早以前就已公知,包含嵌段型结构的聚合物通常比无规共聚物和掺合物具有更好的性质。例如,苯乙烯和丁二烯的三嵌段共聚物(SBS)及其氢化产物(SEBS)具有耐热性和弹性的优异组合。其它嵌段共聚物在本领域中也是公知的。由于在同一聚合物中存在连接着“硬”(可结晶或玻璃态的)嵌段的“软”或弹性嵌段链段,被称作热塑性弹性体(TPE)的嵌段共聚物通常具有所希望的性质。在高达硬链段的熔化温度(melt temperature)或玻璃化转变温度的温度下,聚合物显示出弹性特征。在更高的温度下,聚合物变得可流动,显示出热塑性的行为。制备嵌段共聚物的已知方法包括阴离子聚合和可控的自由基聚合。但是,制备嵌段共聚物的这些方法要求随着聚合进行顺序添加单体至相对反应完全,且可用于该方法的单体类型有限。例如,在苯乙烯和丁二烯形成 SBS 型嵌段共聚物的阴离子聚合中,每个聚合物链要求化学计算量的引发剂,得到的聚合物具有非常窄的分子量分布, M_w/M_n , 优选为 1.0 至 1.3。即聚合物的嵌段长度基本上是相同的。另外,阴离子和自由基方法相对较慢,导致较差的工艺经济性,不宜用于 α -烯烃的聚合。

[0005] 希望催化地生产嵌段共聚物,即对于每个催化剂或引发剂分子,生产一个以上聚合物分子的方法。另外,非常希望生产具有类似由烯烃单体(如乙烯、丙烯和一般不适合用于阴离子或自由基聚合的更高 α -烯烃)形成的嵌段共聚物的性质的共聚物。对于这些聚合物,非常希望一些或所有的聚合物嵌段包括非晶态聚合物,如乙烯和共聚单体的共聚物,尤其是包括乙烯和具有 3 个或 3 个以上碳原子的 α -烯烃的非晶态无规共聚物。最后,希望制备假嵌段共聚物,其中聚合物分子的基本部分(substantial fraction)具有可控的嵌段数目,尤其是两嵌段或三嵌段,但是,其中嵌段长度具有最概然分布,而不是相同的或接近相同的嵌段长度。

[0006] 以前的研究者认为可使用某些均相配位聚合催化剂,通过抑制聚合反应中的链转

移来制备具有基本上“似嵌段”结构的聚合物,例如,通过在不存在链转移剂和足够低的温度下进行聚合方法,基本上消除通过 β -氢化物消除的链转移或其它的链转移过程。在该条件下,据说顺序添加不同的单体与高转化率导致形成具有不同单体含量的序列或链段的聚合物。Coates, Hustad 和 Reinartz 在 *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 2236-2257 (2002) 和 US-A-2003/0114623 中综述了该催化剂组合物和方法的几个例子。

[0007] 不利的是,该方法要求顺序添加单体,且导致每个活性催化中心 (active catalyst center) 只生成一个聚合物链,这限制了催化剂产率 (catalyst productivity)。另外,相对低的工艺温度但高转化率的要求增加了工艺操作的成本,使得该方法不适合于商业实施。而且,催化剂不可能对于各个聚合物类型的形成都是最佳的,因此整个方法导致小于最大效率和 / 或质量的聚合物嵌段或链段的生成。例如,一定量的过早终止的聚合物的形成通常是不可避免的,这导致形成具有较差性质的掺合物。相应地,在通常的操作条件下,对顺序制备的 M_w/M_n 为 1.5 或更大的嵌段共聚物,得到的嵌段长度的分布相对不均匀,不是最概然分布。

[0008] 基于这些原因,非常希望提供一种生产包括具有不同物理性质的至少一定数量嵌段或链段的烯烃共聚物的方法,在该方法中,使用能够在高催化效率和高反应温度下操作的配位聚合催化剂。另外,希望提供一种方法,获得共聚物,其中通过选择合适的工艺条件可影响聚合物中末端嵌段或嵌段序列的插入。最后,非常希望能够使用连续的方法生产假嵌段共聚物。

[0009] 某些烷基金属化合物和其它化合物 (如氢,如阻断链增长的链转移剂) 在烯烃聚合中的应用是本领域公知的。另外,在烯烃聚合中使用该化合物,特别是烷基铝化合物作为清除剂或作为助催化剂是公知的,在 *Macromolecules*, 33, 9192-9199 (2000) 中,某些三烷基铝化合物作为链转移剂并结合某些配对二茂锆催化剂组合物的使用导致形成聚丙烯混合物,其中该聚丙烯混合物包含少量含全同立构和无规立构链段的聚合物部分。在 Liu 和 Rytter 的 *Macromolecular Rapid Comm.*, 22, 952-956 (2001) 中和 Bruaseth 和 Rytter 的 *Macromolecules*, 36, 3026-3034 (2003) 中,利用含三甲基铝链转移剂的类似催化剂组合物使乙烯和 1-己烯的混合物聚合。在后一参考文献中,作者以下述方式概述了现有技术的研究 (忽略了一些引用):

[0010] “可使用具有已知聚合行为的两种金属茂的混合来控制聚合物的微结构。通过混合两种金属茂实施了几种乙烯聚合的研究。通常观察到的是,通过结合分别获得具有不同 M_w 的聚乙烯的催化剂,可获得具有较宽 MWD 以及在一些情况下具有双峰 MWD 的聚乙烯。[S] coates 和 Kim (*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 38, 1408-1432 (2000)) 发展了一种判据以测试由双单活性中心催化剂 (dual single-site catalyst) 制得的聚合物的 MWD 双峰态 (bimodality), 如负载在二氧化硅上的 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$ 和 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{CGC}$ (限定几何构型催化剂 (constrained geometry catalyst)) 的混合物的乙烯 / 1-己烯共聚反应所示。Heiland 和 Kaminsky (*Makromol. Chem.*, 193, 601-610 (1992)) 研究了在乙烯和 1-丁烯的共聚反应中的一种 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 和钪类似物的混合物。

[0011] 这些研究不包含任何两个不同活性中心之间的相互作用的说明,例如,通过终止链在另一活性中心的再吸附 (readsorption)。然而,关于丙烯的聚合的报道已出版。Chien 等人 (*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 37, 2439-2445 (1999)), *Makromol.*,

30,3447-3458(1997)) 研究了利用均相二元二茂锆催化剂的丙烯聚合。利用包括等规 (isospecific) 和无规 (aspecific) 前体的二元体系、使用硼酸盐和 TIBA 作为助催化剂得到了全同立构聚丙烯 (i-PP)、无规立构聚丙烯 (a-PP) 和立构嵌段部分 (i-PP-b-a-PP) 的掺合物。通过使用等规和间规二茂锆的二元混合物,获得了全同立构聚丙烯 (i-PP)、间同立构聚丙烯 (s-PP) 和立构嵌段部分 (i-PP-b-s-PP) 的掺合物。认为立构嵌段部分的形成机理涉及两个不同催化活性中心之间的增长链交换。Przybyla 和 Fink (*Acta Polym.*, 50,77-83(1999)) 使用负载在相同二氧化硅上的两种不同类型的金属茂 (等规和间规) 进行丙烯聚合。他们报道,利用某种类型的二氧化硅载体,出现了在催化剂体系中的活性种之间的链转移,并获得了立构嵌段的 PP。Lieber 和 Brintzinger (*Macromol.* 3, 9192-9199(2000)) 提供了增长的聚合物链如何从一种类型的金属茂向另一种类型的金属茂转移的更详细的说明。他们研究了利用两种不同柄型二茂锆 (ansa-zirconocene) 的催化剂混合物的丙烯聚合。首先对不同的催化剂分别研究其与烷基铝活化剂进行烷基-聚合物基 (alkyl-polymeryl) 交换的趋势,然后根据其生产具有立构规整嵌段结构的聚合物的能力配对。他们报道了利用具有不同立构选择性的二茂锆催化剂混合物的立构规整嵌段聚合物的形成视 Zr 催化剂中心和助催化剂的 Al 中心之间的有效聚合物基交换而定。”

[0012] Brusath 和 Rytter 然后公开了他们自己的发现,他们使用配对的二茂锆催化剂来聚合乙烯/1-己烯的混合物,并报道了双活性中心催化剂的影响对聚合反应活性、共聚单体的并入、和使用甲基铝氧烷 (methylalumoxane) 助催化剂的聚合物微结构的作用。

[0013] 前述结果的分析表明,Rytter 和其合作者很可能没有利用催化剂、助催化剂和第三组分的结合,所述第三组分能够实现聚合物链从链转移剂向两个活性催化剂活性中心的再吸附 (即双向再吸附)。同时表明,对于由结合最小共聚单体的催化剂形成的聚合物,可能会发生由三甲基铝存在引起的链终止,以及其后可能会发生与更开放 (more open) 催化剂活性中心的聚合物基交换,接着是连续聚合的,在参考文献中似乎缺少聚合物配体回流 (reverse flow) 的证据。实际上,在稍后的通讯中,Rytter 等人在 *Polymer*, 45, 7853-7861(2004) 中报道,在较早的实验中,催化剂活性中心之间实际上并没有发生链转移。在 W098/34970 报道了类似的聚合。

[0014] 在美国专利 6,380,341 和 6,169,151 中,使用了“立体易变”(“fluxional”)的金属茂催化剂,即一种在具有不同聚合特征(如不同反应比例)的两种立体异构形式之间能够相对容易转换的金属茂,据说其导致形成具有“嵌段”结构的烯烃共聚物。不利的是,该金属茂的各个立体异构体通常在聚合物的形成性质中不能拥有显著的差别,并且不能形成高度的结晶和非晶态的嵌段共聚物链段,例如,由固定反应条件下的给定单体混合物。然而,因为催化剂的两种“立体易变”形式的相对比例不能改变,因此使用“立体易变”的催化剂不能改变聚合物的嵌段组成或改变各个嵌段的比例。对于某些应用,希望获得具有高度结晶的、功能化的或更易功能化、或拥有其它区别性质的末端嵌段的聚合物。例如,据信其中末端链段或嵌段是结晶或玻璃态,而不是非晶态的聚合物拥有改善的耐磨性。另外,其中具有非晶态性质的嵌段在内部,或主要在晶态或玻璃态嵌段之间连接的聚合物拥有改善的弹性性质,如改善的回缩力和回复 (recovery),尤其是在较高的温度下。

[0015] 在 *JACS*, 2004, 126, 10701-10712 中,Gibson 等人讨论了“催化活性聚合”对分子量分布的影响。作者以下述方式定义了催化活性聚合:

[0016] “... 如果向铝的链转移构成唯一的转移机理,且过渡金属和铝活性中心之间的增长聚合物链的交换非常快和可逆,则聚合物链似乎将在铝活性中心上增长。那么这可以合理地描述为在铝上的催化链增长反应... 这类链增长反应的一个引人注目的表现是产物分子量的泊松 (Poisson) 分布,其与 β -H 转移伴随增长时出现的舒尔策-弗洛里 (Schulz-Flory) 分布相反。”

[0017] 作者报道了使用含铁的催化剂和 ZnEt_2 、 ZnMe_2 、或 $\text{Zn}(\text{i-Pr})_2$ 结合进行乙烯催化活性均聚的结果。铝、硼、锡、锂、镁和铅的均烷基 (homoleptic alkyl) 不能诱导催化链增长。使用 GaMe_3 作为助催化剂导致得到具有窄分子量分布的聚合物。然而,分析时间依赖性的产物分布后,作者得出结论,该反应“不是简单的催化链增长反应。”因此,产物不构成假嵌段共聚物。在美国专利 5,210,338、5,276,220 和 6,444,867 中描述了使用单一催化剂的类似方法。

[0018] 早期工作者作出了类似声明,即在串联安排的多个反应器中利用单一的齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 型催化剂形成嵌段共聚物。该公开的例子包括美国专利 3,970,719 和 4,039,632。现在已经知道,在这些反应条件下,没有形成实质嵌段共聚物。

[0019] 在美国专利 6,319,989 和 6,683,149 中,公开了使用串联连接的双环管反应器和不同聚合条件下的操作来制备宽或窄分子量的聚合物产物。该参考文献没有公开链梭移剂 (chain shuttling agent) 的使用和假嵌段共聚物产物的形成。

[0020] 因此,在本领域中仍需要一种聚合方法,其能够以适合于商业应用的高产率方法制备具有接近线性多嵌段共聚物的性质的共聚物。而且,希望提供一种制备聚合物,特别是两种或两种以上共聚单体(如乙烯和一种或一种以上共聚单体)的共聚物的改进方法,通过使用链梭移剂(CSA)在得到的聚合物(假嵌段共聚物)中引入似嵌段的性质。另外,希望提供一种在高温下操作的改进方法,其能够经济地制备具有最概然链长分布的二嵌段、三嵌段或更高多嵌段共聚物。最后,希望提供一种以连续方法制备前述假嵌段共聚物产物的改进方法。

发明内容

[0021] 发明概述

[0022] 根据本发明,提供了一种或多种可加成聚合单体聚合的方法,优选两种或两种以上的可加成聚合单体,特别是乙烯和至少一种可共聚的共聚单体,丙烯和至少一种可共聚的共聚单体,或 4-甲基-1-戊烯和至少一种可共聚的共聚单体来形成包括具有不同聚合物组成或性质的多嵌段或链段,特别是包括不同共聚单体掺入水平的嵌段或链段的共聚物,所述方法包括使可加成聚合单体或单体混合物在加成聚合条件下与包括至少一种加成聚合催化剂、助催化剂和链梭移剂的组合物接触,所述方法的特征在于在不同的工艺条件下,在稳态聚合条件下的两个或两个以上的反应器操作中或在活塞流聚合条件下的反应器操作的两个或两个以上段中形成至少一些增长的聚合物链。

[0023] 因为聚合物包括两个或两个以上的嵌段或链段,优选两个或三个嵌段或链段,其连接起来形成单个的聚合物,且每个嵌段或链段在化学或物理上(除了分子量或分子量分布)与邻接的嵌段或链段不同,因此,与相同的总化学组成的无规共聚物相比,得到的假嵌段共聚物具有独特的物理和化学性质。

[0024] 在本发明的另一个具体实施方式中,提供了一种共聚物,特别是包括聚合形式的乙烯和可共聚的共聚单体,丙烯和至少一种可共聚的共聚单体,或 4-甲基-1-戊烯和至少一种可共聚的共聚单体的共聚物,所述共聚物包括两个或两个以上,优选两个或三个包括不同化学或物理性质的分子内区域,特别是不同共聚单体掺入的区域。高度优选地,共聚物具有小于 3.0,优选小于 2.8 的分子量分布, M_w/M_n 。

[0025] 在本发明的另一个具体实施方式中,提供了一种方法和得到的假嵌段共聚物,所述方法包括:

[0026] 在基本稳态的聚合条件下操作的聚合反应器或区中,使一种或多种烯烃单体在烯烃聚合催化剂和链梭移剂(CSA)存在下聚合,获得至少一定量的初始聚合物链段,其在反应器或区中由链梭移剂封端;

[0027] 将来自第一反应器或区的反应产物转移至在与第一聚合反应器或区的聚合条件不同的聚合条件下操作的第二聚合反应器或区;

[0028] 将链梭移剂封端的至少一些初始聚合物链段转移至第二聚合反应器或区的活性催化中心;和

[0029] 在第二聚合反应器或区中进行聚合以形成键合在所述初始聚合物链段上的第二聚合物链段,并具有不同于初始聚合物链段的聚合物性质。

[0030] 非常希望地,本文的聚合物产物包括至少一定量的包含两种不同的具有嵌段尺寸最概然分布特征的嵌段或链段的聚合物。从两个反应器或两个区方法的第二反应器或区回收的聚合物可终止以形成二嵌段共聚物,通过使用多官能偶联试剂来形成三嵌段或多嵌段共聚物,包括树枝状分子,或根据现有技术,通过末端的链梭移剂转化而官能化形成乙烯基-、羟基-、胺-、硅烷、羧酸-、羧酸酯、离子交联聚合物、或其它官能团。

[0031] 在本发明的另一个具体实施方式中,在前述方法中使用的梭移剂具有用于经历聚合物交换的多个活性中心,即其是多中心,特别是两中心的,在两个串联的反应器或区中进行顺序聚合后,其独特地导致包括根据本发明所述的共聚物的聚合物产物的形成,该共聚物包含三种或三种以上的不同聚合物链段。

[0032] 非常希望地,根据本发明形成的假嵌段共聚物的特征在于聚合物的末端嵌段或链段具有比中心嵌段或链段更高的立构规整性或结晶度。甚至更优选中心聚合物嵌段或链段相对是非晶态的或甚至是弹性的。

[0033] 在本发明的更进一步的具体实施方式中,提供了一种聚合物混合物,其包括:(1)有机或无机聚合物,优选乙烯或丙烯的均聚物和/或乙烯或丙烯与一种或多种可共聚的共聚单体的共聚物,和(2)本发明的假嵌段共聚物或根据本发明的方法制备的假嵌段共聚物。在一个希望的具体实施方式中,组分(1)是包括高密度聚乙烯或全同聚丙烯的基体聚合物,和组分(2)是包含两个或三个不同共聚单体掺入区的弹性的假嵌段共聚物。在一个优选的具体实施方式中,组分(2)包括在组分(1)和(2)化合过程中形成的基体聚合物的包含体(occlusion)。

[0034] 尽管如前述方法所述优选形成二嵌段产物,但是通过使用双官能或多官能偶联剂偶联离开第二反应器或区(或任意后续反应器或区)的链梭移剂封端的聚合物来制备多嵌段共聚物(包括超支化或树枝状共聚物)是本发明的另一个目的。另外,如果使用两个以上的反应器,产物与在一个以上反应器中通过活性聚合制备的产物相似,不同的是本发明聚

合物的每个嵌段具有最概然分布的分子量和组成。特别地,对于在两个反应器中制备的产物,本发明的聚合物的多分散性一般小于 2.0 并且接近 1.5。根据 *J. Appl. Poly. Sci.*, 92, 539-542 (2004) 的计算, M_w/M_n 的理论极限一般等于 $(1+1/n)$ 的值,其中 n 为在聚合物生产中使用的反应器的数量。一般地,在本发明聚合物的偶联不存在时,嵌段的平均数将等于所用的反应器的数目。本领域的技术人员可理解本聚合的产物一般会包括一定量的常规聚合物,其依赖于聚合条件下所使用的特定梭移剂的效率。

附图说明

[0035] 图 1 代表了在两个或两个以上的不同反应器中形成本发明的共聚物方法的简图。

[0036] 图 3-5 是实施例 1, 试验 A 的聚合物的测试结果。

[0037] 图 6-9 是实施例 1, 试验 1 的聚合物的测试结果。

[0038] 发明详述

[0039] 本文所有引用的元素周期表指 CRC Press, Inc., 2003 年出版和拥有版权的元素周期表。另外,任何引用的族应是使用 IUPAC 系统进行编族的该元素周期表中反应的族。除非有相反的说明,来自上下文暗示,或本领域中习用,所有份数或百分数均以重量计。为了美国专利实践的目的,本文引用的任何专利、专利申请、或公开均全文并入本文作为参考(或其等价美国版本并入作为参考),特别是关于合成技术的公开、定义(与本文提供的任何定义均一致)和本领域的常识。

[0040] 术语“包括”和其衍生的词汇不意于排除任何其它部分、组分、步骤或程序的存在,不管其在本文中是否公开。为了避免任何疑问,本文中通过使用术语“包括”要求权利的所有组合物可包括任何其它添加剂、辅助剂、或聚合的或其它形式的化合物,除非有相反的说明。相反地,术语“基本上由……组成”从任何随后引用的范围中排除任何其它部分、组分、步骤或程序,除了那些对可操作性不重要的。术语“由……组成”排除未特别指出或列出的任何部分、组分、步骤或程序。除非另有说明,术语“或”指单个列出的成员和任意组合。

[0041] 术语“聚合物”,包括均聚物,即由单一单体制备的均相聚合物,和共聚物(在本文中可互换地称作共聚体),其指由至少两种单体反应制备的聚合物或其它甚至由单一单体形成的包括化学性质不同的链段或嵌段的聚合物。更具体地,术语“聚乙烯”包括乙烯均聚物和乙烯与一种或多种 C_{3-8} α -烯烃的共聚物。如果使用,术语“结晶的”指具有通过差示扫描量热仪(DSC)或等价技术测得的一级相变或晶体熔点(T_m)的聚合物。该术语可与术语“半结晶的”互换使用。术语“非晶态”是指没有晶体熔点的聚合物。术语“弹性体”是指 T_g 小于 0°C ,更优选小于 -15°C ,最优选小于 -25°C 的聚合物或聚合物链段。

[0042] 术语“假嵌段共聚物”是指包括两个或两个以上具有不同化学或物理性质的嵌段或链段的共聚物,例如可变的共聚单体含量、结晶度、密度、规整性、区域误差(regio-error)、或其它性质。非邻接的嵌段不必具有相同的化学组成,但是与所有其它嵌段或区域的组成不同,可在一种或多种前面所述的方面变化。与无规共聚物相比,假嵌段共聚物在嵌段或链段之间的化学性质特别是结晶度上具有足够的差别,和各个嵌段具有足够的嵌段长度以获得真嵌段共聚物的一种或多种所需的性质,如热塑性/弹性,而同时适合以常规烯烃聚合方法制备,特别是使用催化量聚合催化剂的连续溶液聚合法。

[0043] 与现有技术的嵌段共聚物,包括通过顺序单体添加、立体易变催化剂 (fluxional catalysts)、或阴离子聚合技术生产的共聚物相比,本发明的共聚物的特征在于具有独特的聚合物多分散性 (PDI 或 M_w/M_n) 分布和嵌段长度分布,具有两种或三种,优选两种不同的嵌段组成。在一个优选的具体实施方式中,这是由于在不同聚合条件下操作的两个或两个以上的聚合反应器或区中,一起使用一种或多种梭移剂和基于高活性金属配合物的聚合催化剂的作用。更具体地,本发明的共聚物所需地具有 1.5 至 20,优选 1.7 至 15,和最优选 1.8 至 10 的 PDI。

[0044] 假嵌段共聚物的各个嵌段所需地具有符合舒尔策-弗洛里 (Schulz-Flory) 分布,而不是泊松分布的 PDI。使用本发明的聚合方法导致获得每聚合物具有等于本发明方法中使用的反应器或不同反应区数目的不同嵌段数、具有嵌段尺寸的多分散分布的产物。这最后导致形成具有改进和不同的物理性质的聚合物产物。而且,由于较早或有意的链封端 (不存在向 CSA 的链转移),可在一种或多种联合的聚合方法中形成的无规共聚物或均聚物存在下,形成前述新的产物。在这种方式中,可在串联的两个或两个以上的聚合反应器或区中制备包含原位制备的似橡胶的抗冲改性剂或增容剂的聚合物掺合物。

[0045] 本领域的技术人员可理解,在本发明方法的一个具体实施方式中,可将 CSA 一次,多次 (间歇地) 或连续地添加至每个聚合反应器或区中,优选初始聚合反应器或区中。尽管可在从第一反应器或区出料前立即添加 CSA,或甚至在连接在各个反应器或区的插入导管或导体 (conductor) 中加入,优选在聚合引发前,在聚合引发的同时,或至少在第一反应器中进行聚合的主要时间内将 CSA 添加至反应混合物中。通过活动的 (active) 或静态混合装置或通过使用在混合或传送反应混合物中使用的任何搅拌或泵装置,获得 CSA 和反应混合物的彻底混合。

[0046] 本文所使用的化合物,除非另有特别说明,广义上包括所有的异构形式,反之亦然 (例如,“己烷”分别地或全部地包括己烷所有的异构体)。术语“化合物”和“配合物”在本文中可互换使用来指有机-、无机-和有机金属化合物。术语“原子”指元素的最小要素,而不管其离子状态,即不管其是否带有电荷或部分电荷或键合在其它原子上。术语“杂原子”指除碳或氢之外的原子。优选的杂原子包括: F、Cl、Br、N、O、P、B、S、Si、Sb、Al、Sn、As、Se 和 Ge。

[0047] 术语“烃基”指只含氢和碳原子的单价取代基,包括支化的或非支化的、饱和的或不饱和的、环状的或非环状的种类。例子包括烷基-、环烷基-、链烯基-、链二烯基-、环烯基-、环二烯基-、芳基-、和炔基。“取代烃基”指由一个或多个非烃基取代基取代的烃基。术语“含杂原子的烃基”或“杂烃基”指单价基团,其中至少一个氢或碳之外的原子与一个或多个碳原子和一个或多个氢原子共同存在。术语“杂二价碳基 (heterocarbyl)”指含一个或多个碳原子和一个或多个杂原子和不含氢原子的基团。碳原子和任意杂原子之间的键和任意两个杂原子之间的键可以是饱和的或不饱和的。因此,杂环烷基取代的烷基、取代的杂环烷基-、杂芳基-、取代的杂芳基-、烷氧基-、芳氧基-、二烷基硼烷基-、二烷基磷基-、二烷基氨基-、三烷基甲硅烷基-、烃基硫代- (hydrocarbylthio-)、或烃基硒基基团在术语杂烷基的范围内。合适杂烷基的例子包括氰基-、苯甲酰基-、(2-吡啶基)甲基-、和三氟甲基-基团。

[0048] 本文使用的术语“芳族”是指多原子的、环状的、含 $(4\delta + 2)\pi$ 电子的共轭环体系,

其中 δ 是大于或等于 1 的整数。对于包含两个或两个以上的多原子的环的环体系,本文使用的术语“稠合的 (fused)”是指对 其中至少两个环,至少一对相连的原子包括在两个环中。术语“芳基”是指单价芳族取代基,其可以是单个芳环或稠合在一起的、共价连接的、或连接在普通基团如亚甲基或亚乙基部分上的多个芳环。芳环可包括苯基、萘基、蒽基、和联苯基及其他。

[0049] “取代的芳基”是指其中键合在任意碳上的一个或多个氢原子被一个或多个官能团取代的芳基基团,该官能团例如烷基、取代的烷基、环烷基、取代的环烷基、杂环烷基、取代的杂环烷基、卤素、烷基卤(例如 CF_3)、羟基、氨基、磷桥(phosphido)、烷氧基、氨基、硫代(thio)、硝基、和稠合在芳环上的、共价连接或连接在普通基团如亚甲基或亚乙基部分上的饱和与不饱和环烃。普通的连接基团也可以是二苯甲酮中的羰基或二苯醚中的氧或二苯胺中的氮。

[0050] 术语“共聚单体掺入指数”是指掺在由考虑使用的催化剂制备的共聚物中的百分量的共聚单体。在本发明的一个具体实施方式中,选择在不同聚合条件下具有最大的共聚单体掺入指数差异的金属配合物或催化剂组合物,对于相同的共聚单体组成分布,导致形成在嵌段或链段性质(例如密度)上具有最大的差别的两种或两种以上单体的共聚物。一般使用 NMR 波谱技术来测试共聚单体掺入指数。也可以根据已知的理论技术基于单体反应性和反应堆动力学 (reactor kinetics) 来评估。

[0051] 在一个非常优选的具体实施方式中,本发明的聚合物具有嵌段长度的最概然分布。本发明优选的聚合物是包含 2 或 3 个嵌段或链段的假嵌段共聚物。在包含 3 或 3 个以上链段(由不同嵌段分开的嵌段)的聚合物中,每个嵌段可以相同或化学上不同和一般由分布性质来表征。本发明涉及使用链梭移作为一种延长聚合物链寿命的方式的概念,以致聚合物链的主要部分以链梭移剂封端的聚合物形式,至少从基本上在活塞流条件下操作的多个反应器串联的第一反应器或多个区反应器的第一反应器区出来,且聚合物链在接下来的反应器或聚合反应区中经历不同的聚合条件。各个反应器或区的不同聚合条件包括使用不同的单体、共聚单体、或单体/共聚单体比例、不同的聚合温度、各种单体的压力或分压、不同的催化剂、不同的单体梯度或任何其它导致形成不同聚合物链段的差异。因此,来自本发明的至少部分聚合物包括两个、三个、或更多的,优选两个或三个在分子内排列的不同的聚合物链段。因为不同的反应器或区形成聚合物的分布,而不是单个特定的聚合物组成,所得产物接近嵌段共聚物的物理性质,并被称作假嵌段共聚物。

[0052] 与前面讨论的顺序 (sequential) 聚合技术(其中不使用链梭移剂)不同,现在在本发明通过选择高活性的催化剂组合物来获得聚合物产物,该催化剂组合物能够使聚合物链段向合适的链梭移剂快速转移或从合适的链梭移剂快速转移,以致所得催化剂的聚合物嵌段或区域 (region) 具有不同的聚合物性质。由于使用能够使增长聚合物链快速和有效互换的链梭移剂和催化剂,增长的聚合物经历不连续的聚合物增长,使得在两个或两个以上的不同聚合条件下形成聚合物的分子内区域。

[0053] 所得聚合物的下述数学处理基于理论推导的参数,认为所述参数适用于本发明的聚合物,且表明特别在两个或两个以上串联的稳态的、连续反应器或区中,具有增长聚合物暴露其中的不同聚合条件,在每个反应器或区中形成的聚合物的嵌段长度将符合以下述方式推出的最概然分布,其中 p_i 是反应器中关于来自催化剂 i 的嵌段序列的聚合物增长的概

率。理论处理以本领域公知的标准假设和方法为基础,并用于预估聚合动力学对分子结构的影响,包括使用质量作用反应速率表达 (mass action reaction rate expression),其不受链或嵌段长度的影响,和假设聚合物链增长相对于平均反应器停留时间在非常短的时间内完成。所述方法之前在 W. H. Ray, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, C8,1(1972) 和 A. E. Hamielec 和 J. F. MacGregor, "Polymer Reaction Engineering", K. H. Reichert 和 W. Geisler, Eds., Hanser, Munich, 1983 中公开过。另外,假设每次链梭移反应在给定反应器中的发生都导致单个聚合物嵌段的形成,而链梭移剂封端的聚合物向不同反应器或区的转移和暴露于不同的聚合条件下导致不同嵌段的形成。对于催化剂 i , 在反应器中形成的长度 n 的序列的分数 (fraction) 由 $X_i[n]$ 给出,其中 n 为代表嵌段中单体单元的总数的 1 至无穷大。

[0054] $X_i[n] = (1-p_i)p_i^{(n-1)}$ 链段长度的最概然分布

[0055] $N_i = \frac{1}{1-p_i}$ 数均嵌段长度

[0056] 如果在反应器或区中存在一种以上的催化剂,每个催化剂具有增长概率 (p_i),因此对于在该反应器或区中制备的聚合物,具有独特的平均嵌段长度和分布。在一个最优选的具体实施方式中,增长概率定义如下:

[0057] $p_i = \frac{Rp[i]}{Rp[i] + Rt[i] + Rs[i] + [C_i]}$ 对于每种催化剂, $i = \{1, 2, \dots\}$, 其中,

[0058] $Rp[i]$ = 催化剂 i 引起的单体消耗的局部速率 (摩尔 /L/ 时间)

[0059] $Rt[i]$ = 催化剂 i 的链转移和终止的总速率, (摩尔 /L/ 时间), 和

[0060] $Rs[i]$ = 与休眠聚合物 (dormant polymer) 的链梭移的局部速率, (摩尔 /L/ 时间)。

[0061] 对于给定的反应器,使用表观速率常数 k_{pi} 乘以总单体浓度 $[M]$, 和乘以催化剂 i 的局部浓度 $[C_i]$, 来定义聚合物增长速率 $Rp[i]$, 公式如下:

[0062] $Rp[i] = k_{pi}[M][C_i]$

[0063] 将链转移、终止、和梭移速率定义为向氢 (H_2) 的链转移、 β 氢化物消除, 和向链梭移剂 (CSA) 的链转移的函数。 $[H_2]$ 和 $[CSA]$ 的量为摩尔浓度, 每个下标的 k 值是反应器或区的速率常数:

[0064] $Rt[i] = k_{H_2i}[H_2][C_i] + k_{\beta i}[C_i] + k_{ai}[CSA][C_i]$

[0065] 当聚合物部分转移至 CSA 时, 形成休眠聚合物链, 且假定所有反应的 CSA 部分中的每个与休眠聚合物链成对。休眠聚合物与催化剂 i 的链梭移速率如下所示, 其中 $[CSA_f]$ 是 CSA 的进料浓度, ($[CSA_f] - [CSA]$) 的量代表休眠聚合物链的浓度:

[0066] $Rs[i] = k_{ai}[C_i]([CSA_f] - [CSA])$

[0067] 作为前述理论处理的结果, 可以看到所得假嵌段共聚物的每个嵌段的总嵌段长度分布是 $X_i[n]$ 前面给出的嵌段长度分布的和, 其由催化剂 i 的局部聚合物生产率来衡量。这意味着在至少两个不同聚合物形成条件下制备的聚合物将具有至少两个不同的嵌段或链段, 其中每个嵌段或链段具有最概然的链段长度分布。

[0068] 单体

[0069] 在制备本发明的共聚物中使用的合适单体包括任意可加成聚合单体, 优选任意烯

烃或二烯烃单体,更优选任意 α - 烯烃,最优选乙烯和至少一种可共聚的共聚单体,丙烯和至少一种具有 4 至 20 个碳原子的可共聚的共聚单体,或 4- 甲基 -1- 戊烯和至少一种不同的具有 4 至 20 个碳原子的可共聚的共聚单体。合适的单体的例子包括直链或支化的具有 2 至 30, 优选 2 至 20 个碳原子的 α - 烯烃,例如乙烯、丙烯、1- 丁烯、1- 戊烯、3- 甲基 -1- 丁烯、1- 己烯、4- 甲基 -1- 戊烯、3- 甲基 -1- 戊烯、1- 辛烯、1- 癸烯、1- 十二碳烯、1- 十四碳烯、1- 十六碳烯、1- 十八碳烯和 1- 二十碳烯; 3 至 30, 优选 3 至 20 个碳原子的环烯烃,例如环戊烯、环庚烯、降冰片烯、5- 甲基 -2- 降冰片烯、四环十二碳烯、和 2- 甲基 -1, 4, 5, 8- 二亚甲基 -1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a- 八氢萘; 二和多烯烃,例如丁二烯、异戊二烯、4- 甲基 -1, 3- 戊二烯、1, 3- 戊二烯、1, 4- 戊二烯、1, 5- 己二烯、1, 4- 己二烯、1, 3- 己二烯、1, 3- 辛二烯、1, 4- 辛二烯、1, 5- 辛二烯、1, 6- 辛二烯、1, 7- 辛二烯、亚乙基降冰片烯、乙烯基降冰片烯、双环戊二烯、7- 甲基 -1, 6- 辛二烯、4- 亚乙基 -8- 甲基 -1, 7- 壬二烯、和 5, 9- 二甲基 -1, 4, 8- 癸三烯; 芳族乙烯基化合物,例如单或多烷基苯乙烯(包括苯乙烯、邻- 甲基苯乙烯、间- 甲基苯乙烯、对- 甲基苯乙烯、邻, 对- 二甲基苯乙烯、邻- 乙基苯乙烯、间- 乙基苯乙烯和对- 乙基苯乙烯), 和含官能团的衍生物,例如甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯、乙烯基苯甲酸、乙烯基苯甲酸甲酯(methyl vinylbenzoate)、乙酸乙烯基苯酯、羟基苯乙烯、邻- 氯苯乙烯、对- 氯苯乙烯、二乙烯基苯、3- 苯基丙烯、4- 苯基丙烯和 α - 甲基苯乙烯、氯乙烯、1, 2- 二氯乙烯、1, 2- 二氯乙烯、四氯乙烯、和 3, 3, 3- 三氟 -1- 丙烯, 条件是单体在使用的条件下是可聚合的。

[0070] 本文中至少一种 CSA 一起使用的优选的单体或单体混合物包括乙烯; 丙烯; 乙烯与选自丙烯、1- 丁烯、1- 己烯、4- 甲基 -1- 戊烯、1- 辛烯或苯乙烯的一种或多种单体的混合物; 和乙烯、丙烯和共轭或非共轭二烯的混合物。

[0071] 链梭移剂

[0072] 术语“梭移剂”或“链梭移剂”是指能够引起聚合条件下不同活性催化剂活性中心之间聚合物基转移的化合物或化合物的混合物。即聚合物片段(polymer fragment)向活性催化剂活性中心的转移和从活性催化剂活性中心的转移以很容易的方式发生。与梭移剂相比,“链转移剂”引起聚合物链增长的终止和相当于增长聚合物从催化剂向转移剂的一次转移。希望地,在链梭移剂和聚合物基链之间形成的中间体足够稳定,以致链终止相对很少。希望地,在获得 2 个不同的分子内聚合物链段或嵌段之前,终止小于 10%, 优选小于 50%, 更优选小于 75% 和最优选小于 90% 的梭移剂- 聚合物基产物。

[0073] 虽然连接在增长聚合物链上,但是梭移剂并不会改变聚合物的结构或掺入的其它单体。即梭移剂也不具有对相关聚合反应显著的催化性能。而且,一段该时期内,梭移剂形成金属- 烷基或与聚合物部分相互作用的其它类型,以致在接下来的反应器中可出现聚合物部分向活性聚合催化剂活性中心的转移。因此,接下来形成的聚合物区域(region)具有不同的物理或化学性质,例如不同的单体或共聚单体同一性(identity)、共聚单体组成分布的差异、结晶度、密度、规整度、区域误差、或其它性质。接下来重复前述方法可导致形成具有不同性质的链段或嵌段,或前面形成的聚合物组成的重复,其依赖于聚合物基交换的速率、反应器内反应器或区的数目、和反应器或区之间的传送。本发明的聚合物所需地特征在于至少两个具有不同组成和最概然嵌段长度分布的单独的嵌段或链段。即聚合物内相邻的嵌段具有可改变的组成,且尺寸分布(M_w/M_n) 大于 1.0, 优选大于 1.2。

[0074] 可参考图 1 进一步说明使用催化剂、一种或多种助催化剂和链梭移剂的本发明的方法,其中表明活化催化剂 10 在稳态聚合条件下操作的第一反应器中或活塞流聚合条件下操作的第一聚合区中形成聚合物链 12。与反应物初始进料一起添加的或后来在聚合过程中,包括仅仅在转移至第二反应器或区之前或过程中添加的链梭移剂 14,连接到由活性催化剂活性中心生成的聚合物链上,因此阻止聚合物链在进入第二反应器或区之前终止。在改进的聚合条件存在下,连接在链梭移剂上的聚合物嵌段转移回催化剂活性中心,并形成优选与聚合物链段 12 不同的新的聚合物链段 16。在从第二反应器或区出来前,所得的二嵌段共聚物也可以连接在提供的链梭移剂上,形成链梭移剂和二嵌段共聚物的结合 18。随着聚合物链段的连续增长,可出现增长的聚合物向活性催化剂活性中心的多次转移。在一致的聚合条件下,增长的聚合物链基本上均一的,尽管各个分子在尺寸上可能不同。因为形成各个嵌段或链段时的聚合条件不同,在该方法中形成的第一和第二聚合物链段是不同的,而且梭移剂能够延长聚合物的寿命(即进一步聚合物增长可发生的时间)直至经历两个或两个以上的不同聚合环境。可通过终止获得二嵌段共聚物链 20,例如通过与水或其它质子源反应,或官能化(如果需要)形成乙烯基、羟基、硅烷、羧酸、羧酸酯、离子交联聚合物、或其它官能端基以取代链梭移剂。可选择地,二嵌段共聚物链段可与多官能偶联剂,特别是二官能偶联剂,例如二氯二甲基硅烷或二氯乙烯偶联,并获得三嵌段共聚物 22。也可以在不同于第二反应器或区的聚合条件的第三反应器或区中继续聚合,并获得三嵌段共聚物 21。如果第三反应器的条件基本上与初始反应器或区的条件相同,则产物将与常规三嵌段共聚物基本上相似,但是嵌段长度具有最概然分布。

[0075] 理想地,链梭移的速率等于或快于聚合物终止的速率,甚至比聚合物终止的速率快至多 10 或甚至 100 倍,其与聚合速率相比显著。这允许在第一反应器或区中形成不同的聚合物嵌段,且从所述反应器或区进入后续的反应混合物的反应器或区中,该反应混合物包含大量的链梭移剂封端的聚合物链,和能够在不同的聚合条件下继续单体的插入。

[0076] 通过选择不同梭移剂或与催化剂的试剂混合物,通过改变共聚单体组成、温度、压力、任选的链终止剂如 H_2 、或活塞流条件下操作的反应器各个反应器或区中的其它反应条件,可制备具有不同密度或共聚单体浓度、单体含量、和/或其它不同性质的链段的聚合物产物。例如,在使用两个串联的连续的溶液聚合反应器和在不同聚合条件下操作的典型方法中,得到的聚合物链段将都具有通常烯烃配位聚合催化剂的相对较宽的分子量分布特征,优选 M_w/M_n 在 1.7 至 15 之间,更优选在 1.8 至 10 之间,但是将反映在不同聚合条件下形成的聚合物。另外,随着本发明的假二嵌段共聚物的形成,也可能形成一定量的常规无规共聚物,导致形成树脂掺合物。通过 CSA 的链梭移速率、添加的 CSA 的量和其它工艺变量如聚合物生产率,和任选的链终止剂(如使用的氢)的量,可控制所得聚合物中的平均嵌段长度。通过改变每个反应器中的工艺变量可分别控制每个嵌段类型的平均嵌段长度。

[0077] 非常需要的共聚物包括至少一个为高度结晶聚乙烯或聚丙烯,特别是高全同立构聚丙烯的嵌段或链段,其在分子内与包括非晶态聚合物的一个或多个不同的(separate)嵌段连接,特别是乙烯和 C_{3-8} 共聚单体的共聚物,或丙烯与乙烯和/或 C_{4-8} 共聚单体的共聚物。希望地,前述聚合物是假二嵌段共聚物。其它希望的共聚物是假三嵌段共聚物,其包括键合在两个相对结晶的聚烯烃聚合物嵌段之间的中间的相对非晶态的聚合物嵌段。

[0078] 通过下面的多步程序可选择特别适用于本文的包括催化剂、助催化剂和链梭移剂

的合适组合物：

[0079] I. 使用包括潜 (potential) 催化剂和潜链梭移剂的混合物来聚合一种或多种可加成聚合的优选的烯烃单体。希望通过下述步骤进行该聚合试验：使用间歇式或半间歇式反应器（即不重复提供催化剂或梭移剂），优选利用相对恒定的单体浓度，在溶液聚合条件下操作，典型地使用 1 : 5 至 1 : 500 的催化剂对链梭移剂的摩尔比。在形成合适量的聚合物后，通过添加催化剂毒物来终止反应，并测试聚合物的性质 (M_w , M_n , 和 M_w/M_n 或 PDI)。

[0080] II. 对于几个不同的反应时间，重复前述聚合和聚合物测试，提供具有产率和 PDI 值范围的一系列聚合物。

[0081] III. 显示出向链梭移剂和从链梭移剂的明显聚合物转移的催化剂 / 链梭移剂对由聚合物系列来表征，其中最小 PDI 小于 2.0, 更优选地小于 1.5, 和最优选地小于 1.3。而且，如果出现链梭移，聚合物的 M_n 将随转化率的增加而增大，优选接近线性地增大。最优选的催化剂 / 梭移剂对是那些产生为转化率（或聚合物产率）的函数的聚合物 M_n 的催化剂 / 梭移剂，该函数利用大于 0.95, 优选大于 0.99 的统计精确度 (R^2) 拟合直线。

[0082] 然后对于一种或多种其它潜催化剂和 / 或假定的梭移剂对，实施步骤 I-III。

[0083] 另外，优选链梭移剂使催化剂的活性（由单位时间每重量份催化剂生成的聚合物的重量测试）降低不超过 60%，更优选该催化剂活性降低不超过 20%，和最优选催化剂的催化活性与不存在链梭移剂时的催化活性相比增大。从工艺观点的进一步的考虑是，在生产均匀的反应混合物或传送反应混合物过程中，反应混合物应具有尽可能低的粘度以减少能量消耗。在这方面，单官能梭移剂优于二官能梭移剂，二官能梭移剂反过来又优于三官能梭移剂。

[0084] 前述试验很适合于使用自动化反应器和分析探针的快速通量筛选 (rapid throughput screening) 技术，和适合于具有不同区别性质的聚合物嵌段的形成。例如，通过使不同有机金属化合物与不同质子源和添加至聚合反应（其使用烯烃聚合催化剂组合物）中的化合物或反应产物结合，可预识别或原位合成若干潜链梭移剂的候选者。以梭移剂对催化剂的不同摩尔比实施几种聚合。作为最小的要求，合适的梭移剂是那些在上述的可变的产率试验中产生小于 2.0 的 PDI, 而不会显著不利地影响催化剂活性，和优选提高催化剂活性的梭移剂，如上所述。

[0085] 可选择地，可通过在标准间歇式反应条件下实施一系列聚合并测试所得的数均分子量、PDI 和聚合物产率或生产率，检测所需的催化剂 / 梭移剂对。合适的梭移剂特征在于降低了得到的 M_n , 而没有使 PDI 显著变宽或损失活性（产率或速率的降低）。

[0086] 无论何种鉴别方法，演绎地 (a priori), 梭移剂，该术语是指一种能够在本文公开的聚合条件下制备目前识别的 (identified) 假嵌段共聚物的化合物。

[0087] 本文中使用的合适的梭移剂包括 1, 2, 12 或 13 族的金属化合物或含至少一个 C_{1-20} 烷基基团的配合物，优选在每个烷基基团中含有 1 至 12 个碳的烷基取代的铝、镓或锌化合物，和其与质子源的反应产物。优选的烷基基团是烷基基团，优选线性或支化的 C_{2-8} 烷基基团。本发明中使用的最优选的梭移剂是三烷基铝和二烷基锌化合物，特别是三乙基铝、三（异丙基）铝、三（异丁基）铝、三（正己基）铝、三（正辛基）铝、三乙基镓、或二乙基锌。其它合适的梭移剂包括通过结合前述有机金属化合物，优选为三 (C_{1-8}) 烷基铝或二 (C_{1-8}) 烷基锌化合物，特别是三乙基铝、三（异丙基）铝、三（异丁基）铝、三（正己基）铝、

三(正辛基)铝、或二乙基锌,与小于化学计算量(相对于烃基基团的数量)的仲胺或羟基化合物,特别是双(三甲基甲硅烷基)胺、叔丁基(二甲基)硅氧烷、2-羟甲基吡啶、二(正戊基)胺、2,6-二(叔丁基)苯酚、乙基(1-萘基)胺、双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚胺)(bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacycloheptaneamine))、或2,6-二苯基苯酚形成的反应产物或混合物。希望地,使用足够的胺或羟基试剂以使得每个金属原子留有一个烃基基团。在本发明中,最希望用作梭移剂的前述结合的主要反应产物是正辛基铝二(双(三甲基甲硅烷基)酰胺)、异丙基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧化物)、和正辛基铝二(吡啶基-2-甲醇盐)、异丁基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧烷)、异丁基铝双(二(三甲基甲硅烷基)酰胺)、正辛基铝二(吡啶-2-甲醇盐)、异丁基铝双(二(正戊基)酰胺)、正辛基铝双(2,6-二-叔丁基苯酚盐)、正辛基铝二(乙基(1-萘基)酰胺)、乙基铝双(叔丁基二甲基硅氧化物)、乙基铝二(双(三甲基甲硅烷基)酰胺)、乙基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚酰胺)、正辛基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚酰胺)、正辛基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧化物)、乙基锌(2,6-二苯基苯酚盐)、和乙基锌(叔丁基氧化物)(ethylzinc(t-butoxide))。

[0088] 优选的梭移剂具有聚合物转移的最高转移速率以及最高的转移效率(降低链终止的发生)。可以以减少的浓度使用该梭移剂,且仍可获得所需的梭移度。非常希望地,由于反应器中的聚合物的有效分子量降低,因而降低反应混合物的粘度和因此降低操作的成本的原因,使用具有单一交换活性中心的链梭移剂。

[0089] 催化剂

[0090] 适合于本文使用的催化剂包括适于制备所需组成或类型的聚合物的任意化合物或化合物的组合。可以使用非均相和均相催化剂。非均相催化剂的例子包括公知的齐格勒-纳塔组合物,特别是负载在2族金属卤化物上的4族金属卤化物或混合的卤化物和烷氧化物和公知的基于铬或钒的催化剂。然而优选地,为了方便使用和在生产窄分子量聚合物链段,本文使用的催化剂是包括相对纯的有机金属化合物或金属配合物的均相催化剂,特别是基于选自元素周期表的3-15族或镧系的金属的化合物或配合物。

[0091] 本文中使用的优选的金属配合物包括选自元素周期表的3至15族的金属的配合物,其包括一个或多个离域的 π 键合的配体(π -bonded ligand)或多价路易斯碱配体。例子包括茂金属、半茂金属、限制的几何构型、和多价吡啶胺、或其它基于多螯合(polychelating)的配合物。该配合物通常由式 $MK_kX_nZ_z$ 来描述,或其二聚体,其中

[0092] M是选自元素周期表的3-15族,优选3-10族,更优选4-10族,和最优选4族的金属;

[0093] K每次出现时独立地是包含离域 π 电子或一个或多个电子对的基团,K通过该电子对键合在M上,所述K基团包括不计氢的至多50个原子,任选地,两个或两个以上的K基团可连接在一起形成桥结构,及进一步任选地,一个或多个K基团可键合在Z上,键合在X上或键合在Z和X上。

[0094] X每次出现时独立地是具有至多40个非氢原子的单价阴离子部分,任选地,一个或多个X基团可连接在一起,从而形成二价或多价阴离子基团,和进一步任选地,一个或多个X基团和一个或多个Z基团可连接在一起,从而形成共价键合和配位在M上的部分;

[0095] Z每次出现时独立地是具有至多50个非氢原子的中性的路易斯碱给体配体,其包

含至少一个不共享的电子对, Z 通过该不共享的电子对配位在 M 上;

[0096] k 是 0 至 3 的整数;

[0097] x 是 1 至 4 的整数;

[0098] z 是 0 至 3 的数;和

[0099] $k+x$ 的和等于 M 的表观氧化态 (formal oxidation state)。

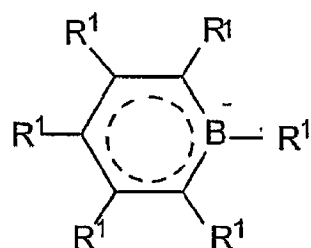
[0100] 合适的金属配合物包括含 1 至 3 个 π 键合的阴离子或中性配体基团的那些,其可以是环状的或非环状的离域 π 键合的阴离子配体基团。示例的该 π 键合的基团是共轭或非共轭的、环状的或非环状的二烯和二烯基基团、烯丙基基团、硼杂苯 (boratabenzene) 基团、磷杂环戊二烯 (phosphole)、和芳烃基团。术语“ π 键合的”是指配体基团通过来自部分离域 π 键的共享电子连接到过渡金属上。

[0101] 离域 π 键合的基团中的每个原子可独立地被选自氢、卤素、烃基、卤烃基或烃基取代的杂原子的基团 (radical) 取代,其中杂原子选自元素周期表的 14-16 族,和该烃基取代的杂原子基团进一步被包含 15 或 16 族杂原子的部分取代。另外,两个或两个以上的该基团可一起形成稠合的环体系,包括部分或全部氢化的稠环体系,或它们可与金属形成金属环状物。术语“烃基”包括 C_{1-20} 直链的、支化的和环状的烷基, C_{6-20} 芳基、 C_{7-20} 烷基取代的芳基、和 C_{7-20} 芳基取代的烷基。合适的烃基取代的杂原子基团包括硼、硅、锗、氮、磷或氧的单、二和三取代的基团,其中每个烃基基团包括 1 至 20 个碳原子。例子包括 N,N-二甲氨基、吡咯烷基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、甲基二(叔丁基)甲硅烷基、三苯基甲锗烷基、和三甲基甲锗烷基基团。包含 15 或 16 族杂原子的部分的例子包括氨基、膦基、烷氧基、或烷基硫代部分或其二价的衍生物,例如,键合到过渡金属或镧系金属,和键合到烃基基团、 π 键合的基团、或烃基取代的杂原子上的酰胺、磷化物、烯氧基或烯基硫代 (alkylenethio) 基团。

[0102] 合适的阴离子的离域 π 键合的基团的例子包括环戊二烯基、茛基、茛基、四氢茛基、四氢茛基、八氢茛基、戊二烯基、环己二烯基、二氢蒎基、六氢蒎基、十氢蒎基基团、磷杂环戊二烯、和硼杂苄基 (boratabenzyl) 基团,以及其惰性取代的衍生物,特别是 C_{1-10} 烃基-取代的或三(C_{1-10} 烃基)甲硅烷基-取代的衍生物。优选的阴离子的离域 π 键合的基团是环戊二烯基、五甲基环戊二烯基、四甲基环戊二烯基、四甲基甲硅烷基环戊二烯基、茛基、2,3-二甲基茛基、茛基、2-甲基茛基、2-甲基-4-苯基茛基、四氢茛基、八氢茛基、1-二环戊二烯联苯基 (1-indacenyl)、3-吡咯烷茛-1-基 (3-pyrrolidinoinden-1-yl)、3,4-(环戊(1)菲-1-基、和四氢茛基。

[0103] 硼杂次苄基 (boratabenzenyl) 配体是阴离子配体,其是含硼的与苯类似的类似物。它们在本领域中是已公知的, G. Herberich 等人在 *Organometallics*, 14, 1, 471-480 (1995) 中进行了描述。优选的硼杂次苄基配体对应于下式:

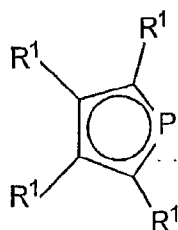
[0104]



[0105] 其中 R^1 是惰性取代基, 优选选自氢、烃基、甲硅烷基、卤素或甲锆烷基, 所述 R^1 具有至多 20 个不计氢的原子, 和任选地两个相邻的 R^1 基团可以连接在一起。在含所述离域 π 键合的基团的二价衍生物的配合物中, 其一个原子通过共价键或共价键合的二价基团连接到配体的另一个原子上, 从而形成桥接体系。

[0106] 磷杂环戊二烯是阴离子配体, 其是含磷的类似于环戊二烯基基团的类似物。它们在本领域中是已公知的, 在 WO 98/50392 中或其它地方对其有描述。优选的磷杂环戊二烯配体对应于下式:

[0107]



[0108] 其中 R^1 如上所述。

[0109] 本文中使用的优选的过渡金属配合物对应于通式: $MK_kX_xZ_z$, 或其二聚体, 其中:

[0110] M 是 4 族的金属;

[0111] K 是包含离域 π 电子的基团, K 通过该电子键合在 M 上, 所述 K 基团包括不计氢原子的至多 50 个原子, 任选地, 两个 K 基团可连接在一起形成桥结构, 及进一步任选地, 一个 K 可键合到 X 或 Z 上;

[0112] X 每次出现时是具有至多 40 个非氢原子的单价阴离子部分, 任选地, 一个或多个 X 基团和一个或多个 K 基团可连接在一起以形成金属环状物, 和进一步任选地, 一个或多个 X 基团和一个或多个 Z 基团可连接在一起, 从而形成共价键合和配位在 M 上的部分;

[0113] Z 每次出现时独立地是具有至多 50 个非氢原子的中性的路易斯碱给体配体, 其包含至少一个不共享的电子对, Z 通过该不共享的电子对配位在 M 上;

[0114] k 是 0 至 3 的整数;

[0115] x 是 1 至 4 的整数;

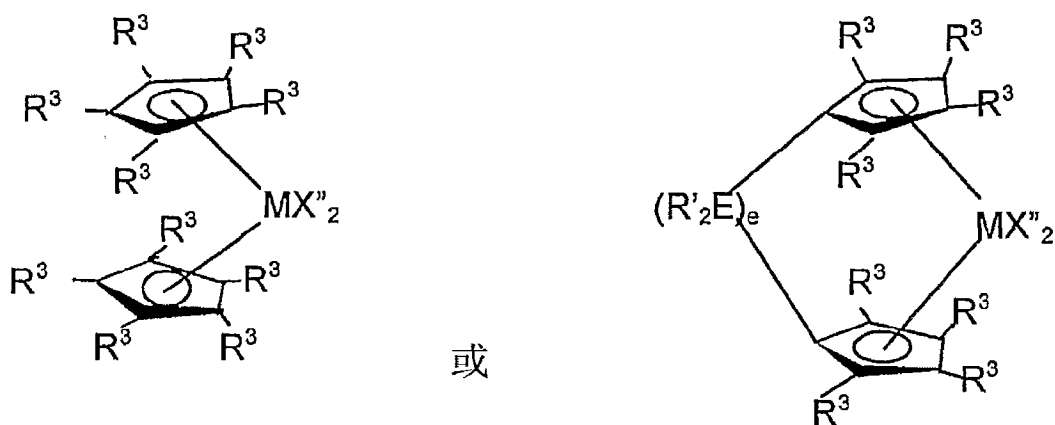
[0116] z 是 0 至 3 的数; 和

[0117] $k+x$ 的和等于 M 的表观氧化态。

[0118] 优选的配合物包括那些包含一个或两个 K 基团的配合物。后者配合物包括那些包含连接两个 K 基团的桥连基的配合物。优选的桥连基是那些对应于通式 $(ER'_e)_2$ 的基团, 其中 E 是硅、锆、锡、或碳, R' 每次出现时独立地是氢或选自甲硅烷基、烃基、烃氧基 (hydrocarbyloxy) 或其组合的基团, 所述 R' 具有至多 30 个碳或硅原子, 和 e 是 1 至 8。优选地, R' 每次出现时独立地是甲基、乙基、丙基、苄基、叔丁基、苯基、甲氧基、乙氧基或苯氧基。

[0119] 包含两个 K 基团的配合物的例子是具有下述通式的化合物:

[0120]



[0121] 其中：

[0122] M 是具有 +2 或 +4 表观氧化态的钛、锆或铪，优选锆或铪；

[0123] R^3 每次出现时独立地选自氢、烃基、甲硅烷基、甲锗烷基、氰基、卤素或其组合，所述 R^3 具有至多 20 个非氢原子，或相邻的 R^3 基团可一起形成二价的衍生物（即烃二基 (hydrocarbadiyl)、甲硅烷二基 (siladiyl) 或甲锗烷二基 (germadiyl)），从而形成稠环体系，和

[0124] X'' 每次出现时独立地是具有至多 40 个非氢原子的阴离子配体基团，或两个 X'' 基团一起形成具有至多 40 个非氢原子的二价阴离子配体基团，或一起形成具有 4 至 30 个非氢原子的共轭二烯，其通过离域 π 电子连接到 M 上，其中 M 是 +2 表观氧化态，和

[0125] R' 、E 和 e 如上所定义。

[0126] 包含两个 π 键合的基团的示例的桥接配体是：二甲基双（环戊二烯基）硅烷、二甲基双（四甲基环戊二烯基）硅烷、二甲基双（2-乙基环戊二烯-1-基）硅烷、二甲基双（2-叔丁基环戊二烯-1-基）硅烷、2,2-双（四甲基环戊二烯基）丙烷、二甲基双（茛-1-基）硅烷、二甲基双（四氢茛-1-基）硅烷、二甲基双（芴-1-基）硅烷、二甲基双（四氢芴-1-基）硅烷、二甲基双（2-甲基-4-苯基茛-1-基）-硅烷、二甲基双（2-甲基茛-1-基）硅烷、二甲基（环戊二烯基）（芴-1-基）硅烷、二甲基（环戊二烯基）（八氢芴-1-基）硅烷、二甲基（环戊二烯基）（四氢芴-1-基）硅烷、（1,1,2,2-四甲基）-1,2-双（环戊二烯基）二硅烷、（1,2-双（环戊二烯基）乙烷、和二甲基（环戊二烯基）-1-（芴-1-基）甲烷。

[0127] 优选的 X'' 基团选自氢化物、烃基、甲硅烷基、甲锗烷基、卤代烃基、卤代甲硅烷基、甲硅烷基烃基或氨基烃基基团，或两个 X'' 基团一起形成共轭二烯的二价衍生物或它们一起形成中性的、 π 键合的共轭二烯。最优选的 X'' 基团是 C_{1-20} 烃基基团。

[0128] 适用于本发明的前述通式的金属配合物的例子包括：

[0129] 双（环戊二烯基）锆二甲基，

[0130] 双（环戊二烯基）锆二苄基，

[0131] 双（环戊二烯基）锆甲基苄基，

[0132] 双（环戊二烯基）锆甲基苯基，

[0133] 双（环戊二烯基）锆二苯基，

[0134] 双（环戊二烯基）钛-烯丙基，

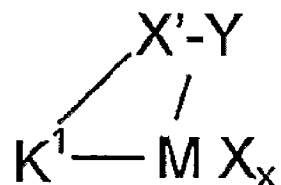
[0135] 双（环戊二烯基）锆甲基甲醇盐，

- [0136] 双(环戊二烯基)锆甲基氯化物,
- [0137] 双(五甲基环戊二烯基)锆二甲基,
- [0138] 双(五甲基环戊二烯基)钛二甲基,
- [0139] 双(茛基)锆二甲基,
- [0140] 茛基芴基锆二甲基,
- [0141] 双(茛基)锆甲基(2-(二甲基氨基)苄基),
- [0142] 双(茛基)锆甲基三甲基甲硅烷基,
- [0143] 双(四氢茛基)锆甲基三甲基甲硅烷基,
- [0144] 双(五甲基环戊二烯基)锆甲基苄基,
- [0145] 双(五甲基环戊二烯基)锆二苄基,
- [0146] 双(五甲基环戊二烯基)锆甲基甲醇盐,
- [0147] 双(五甲基环戊二烯基)锆甲基氯化物,
- [0148] 双(甲基乙基环戊二烯基)锆二甲基,
- [0149] 双(丁基环戊二烯基)锆二苄基,
- [0150] 双(叔丁基环戊二烯基)锆二甲基,
- [0151] 双(乙基四甲基环戊二烯基)锆二甲基,
- [0152] 双(甲基丙基环戊二烯基)锆二苄基,
- [0153] 双(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)锆二苄基,
- [0154] 二甲基甲硅烷基双(环戊二烯基)锆二甲基,
- [0155] 二甲基甲硅烷基双(四甲基环戊二烯基)钛(III)烯丙基
- [0156] 二甲基甲硅烷基双(叔丁基环戊二烯基)锆二氯化物,
- [0157] 二甲基甲硅烷基双(正丁基环戊二烯基)锆二氯化物,
- [0158] (亚甲基双(四甲基环戊二烯基)钛(III)2-(二甲基氨基)苄基,
- [0159] (亚甲基双(正丁基环戊二烯基)钛(III)2-(二甲基氨基)苄基,
- [0160] 二甲基甲硅烷基双(茛基)锆苄基氯化物,
- [0161] 二甲基甲硅烷基双(2-甲基茛基)锆二甲基,
- [0162] 二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茛基)锆二甲基,
- [0163] 二甲基甲硅烷基双(2-甲基茛基)锆-1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- [0164] 二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茛基)锆(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- [0165] 二甲基甲硅烷基双(四氢茛基)锆(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- [0166] 二甲基甲硅烷基双(四甲基环戊二烯基)锆二甲基,
- [0167] 二甲基甲硅烷基双(芴基)锆二甲基,
- [0168] 二甲基甲硅烷基-双(四氢芴基)锆双(三甲基甲硅烷基),
- [0169] (异亚丙基)(环戊二烯基)(芴基)锆二苄基,和
- [0170] 二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(芴基)锆二甲基。
- [0171] 在本发明中使用的另一类的金属配合物对应于前述的通式:MKZ_zX_x或其二聚体,其中M,K,X,x和z如上述定义,和Z是具有至多50个非氢原子的取代基,其与K一起形成具有M的金属环状物。
- [0172] 优选的Z取代基包括含至多30个非氢原子的基团,其中包括至少一个原子是直接

连接在 K 上的氧、硫、硼或元素周期表的 14 族的元素,和选自共价连接在 M 上的氮、磷、氧、或硫的不同原子。

[0173] 更具体地,在本发明中使用的这类 4 族的金属配合物包括“限制几何构型催化剂”,其对应于下述通式:

[0174]



[0175] 其中:

[0176] M 是 +2、+3、或 +4 表观氧化态的钛或锆,优选钛;

[0177] K¹ 是任选由 1 至 5 个 R² 基团取代的离域 π 键合的配体基团,

[0178] R² 每次出现时独立地选自氢、烃基、甲硅烷基、甲锆烷基、氰基、卤素或其组合,所述 R² 具有至多 20 个非氢原子,或相邻的 R² 基团一起形成二价衍生物(即烃二基、甲硅烷二基或甲锆烷二基),从而形成稠环体系,

[0179] 每个 X 是卤素、烃基、烃氧基或甲硅烷基,所述基团具有至多 20 个的非氢原子,或两个 X 基团一起形成中性的 C₅₋₃₀ 共轭二烯或其二价衍生物;

[0180] x 是 1 或 2;

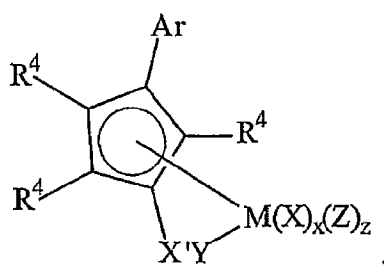
[0181] Y 是 -O-、-S-、-NR' -、-PR' -;和

[0182] X' 是 SiR'₂、CR'₂、SiR'₂SiR'₂、CR'₂CR'₂、CR' = CR'、CR'₂SiR'₂、或 GeR'₂,其中

[0183] R' 每次出现时独立地是氢或选自甲硅烷基、烃基、烃氧基或其组合的基团,所述 R' 具有至多 30 个碳或硅原子。

[0184] 前述限制几何构型金属配合物的具体例子包括具有下述通式的化合物:

[0185]



[0186] 其中:

[0187] Ar 是具有 6 至 30 个不计氢的原子的芳基;

[0188] R⁴ 每次出现时独立地是氢、Ar、或除 Ar 以外的基团,该基团选自烃基、三烃基甲硅烷基、三烃基甲锆烷基、卤化物、烃氧基、三烃基甲硅烷氧基、双(三烃基甲硅烷基)氨基、二(烃基)氨基、烃二基氨基、烃基亚氨基、二(烃基)膦基、烃二基膦基、烃基硫桥(hydrocarbylsulfido)、卤代烃基、烃氧基取代的烃基、三烃基甲硅烷基取代的烃基、三烃基甲硅烷氧基取代的烃基、双(三烃基甲硅烷基)氨基取代的烃基、二(烃基)氨基取代的烃基、亚烃基氨基取代的烃基、二(烃基)膦基取代的烃基、亚烃基膦基取代的烃基、或烃基硫桥取代的烃基,所述 R 基团具有至多 40 个不计氢原子的原子,和任选地两个相邻的 R⁴ 基团可连接在一起形成多环稠环基团;

- [0189] M 是钛；
- [0190] X' 是 SiR^6_2 , CR^6_2 , $\text{SiR}^6_2\text{SiR}^6_2$, $\text{CR}^6_2\text{CR}^6_2$, $\text{CR}^6 = \text{CR}^6$, $\text{CR}^6_2\text{SiR}^6_2$, BR^6 , $\text{BR}^6\text{L}''$ 或 GeR^6_2 ；
- [0191] Y 是 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^5-$, $-\text{PR}^5-$ ； $-\text{NR}^5_2$, 或 $-\text{PR}^5_2$ ；
- [0192] R^5 , 每次出现时独立地是烷基、三烷基甲硅烷基、或三烷基甲硅烷基烷基, 所述 R^5 具有至多 20 个非氢原子, 和任选地两个 R^5 基团或 R^5 与 Y 或 Z 一起形成环体系；
- [0193] R^6 , 每次出现时独立地是氢, 或选自烷基、炔氧基、甲硅烷基、卤代烷基、卤代芳基、 $-\text{NR}^5_2$ 、或其组合, 所述 R^6 具有至多 20 个非氢原子, 和任选地, 两个 R^6 基团或 R^6 与 Z 一起形成环体系；
- [0194] Z 是中性的二烯或任选地键合到 R^5 、 R^6 或 X 上的单齿或多齿路易斯碱；
- [0195] X 是氢、具有至多 60 个不计氢的原子的单价阴离子配体基团, 或两个 X 基团连接在一起, 从而形成二价配体基团；
- [0196] x 是 1 或 2；和
- [0197] z 是 0、1、或 2。
- [0198] 前述金属配合物的优选例子在环戊二烯基或茚基基团的 3- 和 4- 位被 Ar 基团取代。
- [0199] 前述金属配合物的例子包括：
- [0200] (3- 苯基环戊二烯 -1- 基) 二甲基 (叔丁基酰胺基) 硅烷钛二氯化物,
- [0201] (3- 苯基环戊二烯 -1- 基) 二甲基 (叔丁基酰胺基) 硅烷钛二甲基,
- [0202] (3- 苯基环戊二烯 -1- 基) 二甲基 (叔丁基酰胺基) 硅烷钛 (II) 1, 3- 二苯基 -1, 3- 丁二烯；
- [0203] (3- (吡咯 -1- 基) 环戊二烯 -1- 基) 二甲基 (叔丁基酰胺基) 硅烷钛二氯化物,
- [0204] (3- (吡咯 -1- 基) 环戊二烯 -1- 基) 二甲基 (叔丁基酰胺基) 硅烷钛二甲基,
- [0205] (3- (吡咯 -1- 基) 环戊二烯 -1- 基) 二甲基 (叔丁基酰胺基) 硅烷钛 (II) 1, 4- 二苯基 -1, 3- 丁二烯；
- [0206] (3- (1- 甲基吡咯 -3- 基) 环戊二烯 -1- 基) 二甲基 (叔丁基酰胺基) 硅烷钛二氯化物,
- [0207] (3- (1- 甲基吡咯 -3- 基) 环戊二烯 -1- 基) 二甲基 (叔丁基酰胺基) 硅烷钛二甲基,
- [0208] (3- (1- 甲基吡咯 -3- 基) 环戊二烯 -1- 基) 二甲基 (叔丁基酰胺基) 硅烷钛 (II) 1, 4- 二苯基 -1, 3- 丁二烯；
- [0209] (3, 4- 二苯基环戊二烯 -1- 基) 二甲基 (叔丁基酰胺基) 硅烷钛二氯化物,
- [0210] (3, 4- 二苯基环戊二烯 -1- 基) 二甲基 (叔丁基酰胺基) 硅烷钛二甲基,
- [0211] (3, 4- 二苯基环戊二烯 -1- 基) 二甲基 (叔丁基酰胺基) 硅烷钛 (II) 1, 3- 戊二烯；
- [0212] (3- (3-N, N- 二甲基氨基) 苯基) 环戊二烯 -1- 基) 二甲基 (叔丁基酰胺基) 硅烷钛二氯化物,
- [0213] (3- (3-N, N- 二甲基氨基) 苯基环戊二烯 -1- 基) 二甲基 (叔丁基酰胺基) 硅烷钛二甲基,
- [0214] (3- (3-N, N- 二甲基氨基) 苯基环戊二烯 -1- 基) 二甲基 (叔丁基酰胺基) 硅烷

钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；

[0215] (3-(4-甲氧基苯基)-4-甲基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二氯化物，

[0216] (3-(4-甲氧基苯基)-4-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二甲基，

[0217] (3-(4-甲氧基苯基)-4-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；

[0218] (3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二氯化物，

[0219] (3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二甲基，

[0220] (3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；

[0221] (3-苯基-4-(N,N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二氯化物，

[0222] (3-苯基-4-(N,N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二甲基，

[0223] (3-苯基-4-(N,N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；

[0224] 2-甲基-(3,4-二(4-甲基苯基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二氯化物，

[0225] 2-甲基-(3,4-二(4-甲基苯基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二甲基，

[0226] 2-甲基-(3,4-二(4-甲基苯基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；

[0227] ((2,3-二苯基)-4-(N,N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二氯化物，

[0228] ((2,3-二苯基)-4-(N,N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二甲基，

[0229] ((2,3-二苯基)-4-(N,N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；

[0230] (2,3,4-三苯基-5-甲基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二氯化物，

[0231] (2,3,4-三苯基-5-甲基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二甲基，

[0232] (2,3,4-三苯基-5-甲基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；

[0233] (3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二氯化物，

[0234] (3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二甲基，

[0235] (3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；

[0236] (2,3-二苯基-4-(正丁基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二氯化物,

[0237] (2,3-二苯基-4-(正丁基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二甲基,

[0238] (2,3-二苯基-4-(正丁基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

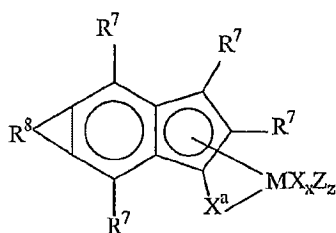
[0239] (2,3,4,5-四苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二氯化物,

[0240] (2,3,4,5-四苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛二甲基,和

[0241] (2,3,4,5-四苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰胺基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯。

[0242] 本文使用的适合的金属配合物的其它例子是具有下述通式的多环配合物:

[0243]



[0244] 其中 M 是 +2、+3、+4 表观氧化态的钛;

[0245] R^7 每次出现时独立地是氢化物、烃基、甲硅烷基、甲锆烷基、卤化物、烃氧基、烃基甲硅烷氧基、烃基甲硅烷基氨基、二(烃基)氨基、亚烃基氨基、二(烃基)膦基、亚烃基-膦基、烃基硫桥、卤代烃基、烃氧基取代的烃基、甲硅烷基取代的烃基、烃基甲硅烷氧基取代的烃基、烃基甲硅烷基氨基取代的烃基、二(烃基)氨基取代的烃基、亚烃基氨基取代的烃基、二(烃基)膦基取代的烃基、亚烃基-膦基取代的烃基、或烃基硫桥取代的烃基,所述 R^7 基团具有至多 40 个不计氢的原子,和任选地两个或两个以上的前述基团可一起形成二价衍生物;

[0246] R^8 是二价的亚烃基-或取代的亚烃基基团,其与金属配合物的剩余部分形成稠合体系,所述 R^8 包含 1 至 30 个不计氢的原子;

[0247] X^a 是二价部分,或包括一个 σ 键和中性的两个电子对的部分,其能够形成键合到 M 上的配位-共价键,所述 X^a 包括硼或元素周期表的 14 族的元素,和还包括氮、磷、硫或氧;

[0248] X 是具有至多 60 个原子的单价阴离子配体基团,其不包括环状的、离域的、 π 连接的 (π -bound) 配体基团,以及任选地两个 X 基团一起形成二价的配体基团;

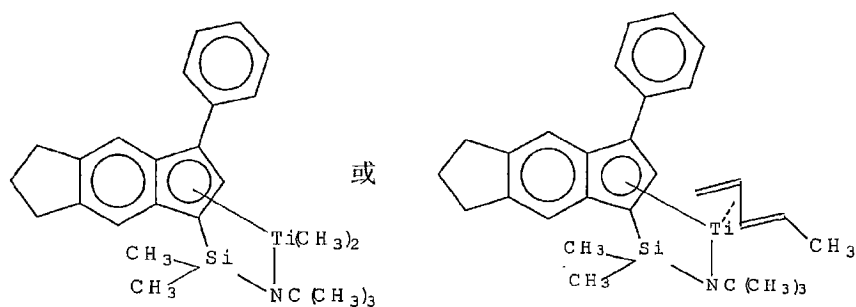
[0249] Z 每次出现时独立地是具有至多 20 个原子的中性的配位化合物;

[0250] x 是 0、1 或 2;和

[0251] z 是 0 或 1。

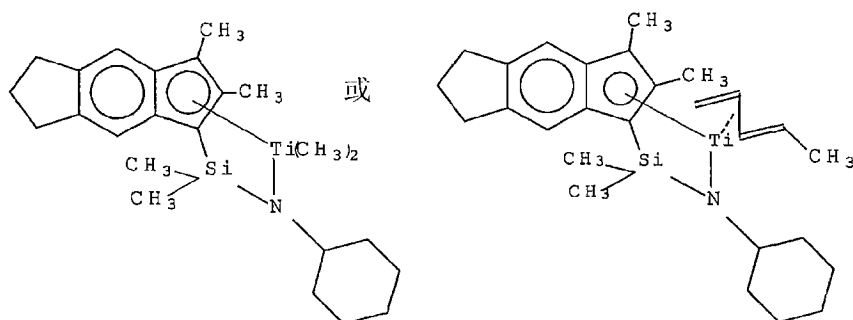
[0252] 所述配合物的优选例子是对应于下述通式的 3-苯基-取代的 s-十二茛基(indecenyl)配合物:

[0253]



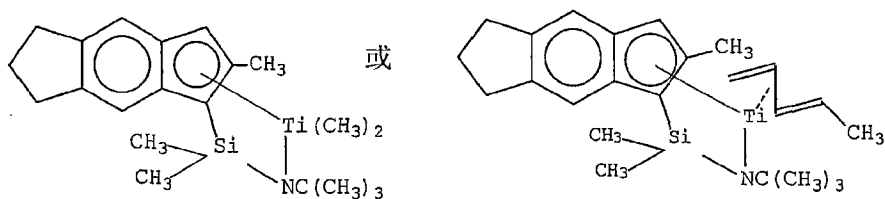
[0254] 对应于下述通式的 2,3-二甲基-取代的 s-十二茛基 (indenyl) 配合物：

[0255]



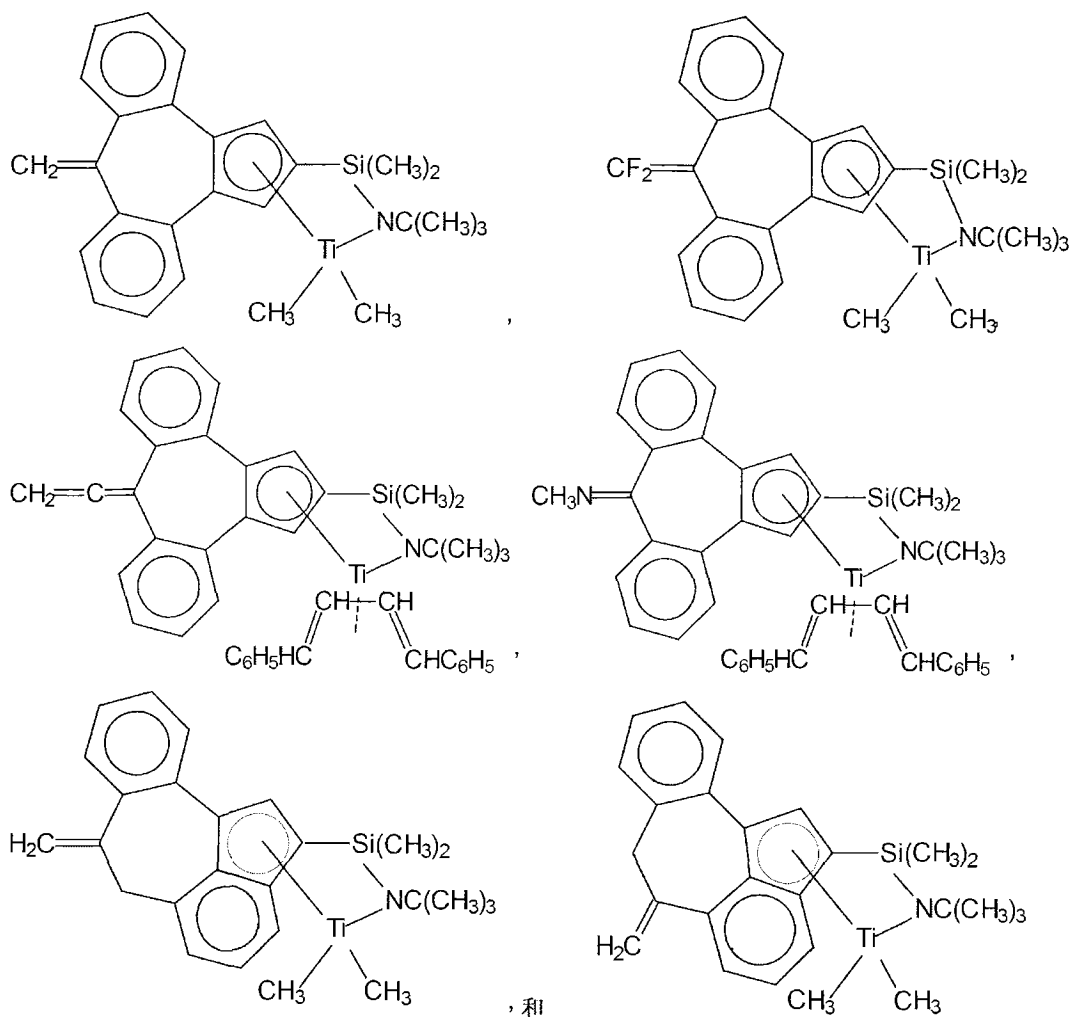
[0256] 或对应于下述通式的 2-甲基-取代的 s-十二茛基 (indenyl) 配合物：

[0257]



[0258] 在本发明中有用的金属配合物的其它例子包括下述通式的金属配合物：

[0259]



[0260] 具体的金属配合物包括：

[0261] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

[0262] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II)1,3-戊二烯,

[0263] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基,

[0264] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二氯化物,

[0265] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二甲基,

[0266] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二苄基,

[0267] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

[0268] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II)1,3-戊二烯,

[0269] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲

基硅烷酰胺钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基,

[0270] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二氯化物,

[0271] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二甲基,

[0272] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二苄基,

[0273] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

[0274] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II)1,3-戊二烯,

[0275] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基,

[0276] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二氯化物,

[0277] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二甲基,

[0278] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二苄基,

[0279] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,

[0280] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II)1,3-戊二烯,

[0281] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基,

[0282] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二氯化物,

[0283] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二甲基,

[0284] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]萹-2-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二苄基,和其混合物,特别是位置异构体的混合物。

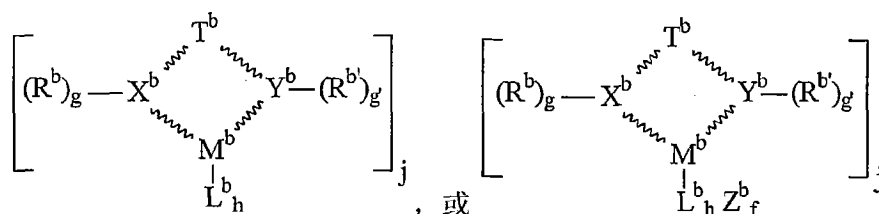
[0285] 用于本发明的金属配合物的进一步说明性例子对应于下述通式:

[0286]

- [0301] (叔丁基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异吲哚)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二氯化物,
- [0302] (叔丁基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异吲哚)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二甲基,
- [0303] (叔丁基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异吲哚)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二苄基,
- [0304] (叔丁基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异吲哚)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)双(三甲基甲硅烷基),
- [0305] (环己基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异吲哚)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- [0306] (环己基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异吲哚)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯,
- [0307] (环己基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异吲哚)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基,
- [0308] (环己基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异吲哚)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二氯化物,
- [0309] (环己基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异吲哚)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二甲基,
- [0310] (环己基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异吲哚)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二苄基,
- [0311] (环己基酰胺基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异吲哚)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)双(三甲基甲硅烷基),
- [0312] (叔丁基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异吲哚)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- [0313] (叔丁基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异吲哚)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯,
- [0314] (叔丁基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异吲哚)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基,
- [0315] (叔丁基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异吲哚)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二氯化物,
- [0316] (叔丁基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异吲哚)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二甲基,
- [0317] (叔丁基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异吲哚)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)二苄基,
- [0318] (叔丁基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异吲哚)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(IV)双(三甲基甲硅烷基),
- [0319] (环己基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异吲哚)-(3H)-茛-2-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- [0320] (环己基酰胺基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3']-(1-甲基异吲哚)

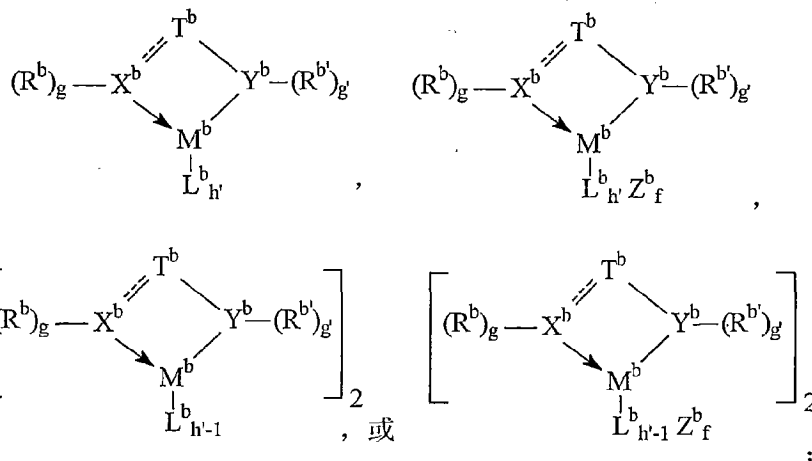
- 咪)- (3H)- 茛-2-基) 硅烷钛 (II) 1,3- 戊二烯,
- [0321] (环己基酰胺基) 二(对甲基苯基)-[6,7] 苯并-[4,5:2',3'] (1- 甲基异咪咪)- (3H)- 茛-2-基) 硅烷钛 (III) 2-(N, N- 二甲基氨基) 苄基,
- [0322] (环己基酰胺基) 二(对甲基苯基)-[6,7] 苯并-[4,5:2',3'] (1- 甲基异咪咪)- (3H)- 茛-2-基) 硅烷钛 (IV) 二氯化物,
- [0323] (环己基酰胺基) 二(对甲基苯基)-[6,7] 苯并-[4,5:2',3'] (1- 甲基异咪咪)- (3H)- 茛-2-基) 硅烷钛 (IV) 二甲基,
- [0324] (环己基酰胺基) 二(对甲基苯基)-[6,7] 苯并-[4,5:2',3'] (1- 甲基异咪咪)- (3H)- 茛-2-基) 硅烷钛 (IV) 二苄基; 和
- [0325] (环己基酰胺基) 二(对甲基苯基)-[6,7] 苯并-[4,5:2',3'] (1- 甲基异咪咪)- (3H)- 茛-2-基) 硅烷钛 (IV) 双(三甲基甲硅烷基)。
- [0326] 可在本发明实践中使用的示例的 4 族金属配合物进一步包括:
- [0327] (叔丁基酰胺基) (1,1- 二甲基-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8- 六氢萘基) 二甲基硅烷钛二甲基,
- [0328] (叔丁基酰胺基) (1,1,2,3- 四甲基-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8- 六氢萘基) 二甲基硅烷钛二甲基,
- [0329] (叔丁基酰胺基) (四甲基- η^5 - 环戊二烯基) 二甲基硅烷钛二苄基,
- [0330] (叔丁基酰胺基) (四甲基- η^5 - 环戊二烯基) 二甲基硅烷钛二甲基,
- [0331] (叔丁基酰胺基) (四甲基- η^5 - 环戊二烯基)-1,2- 乙二基 (ethanediyl) 钛二甲基,
- [0332] (叔丁基酰胺基) (四甲基- η^5 - 茛基) 二甲基硅烷钛二甲基,
- [0333] (叔丁基酰胺基) (四甲基- η^5 - 环戊二烯基) 二甲基硅烷钛 (III) 2-(二甲基氨基) 苄基;
- [0334] (叔丁基酰胺基) (四甲基- η^5 - 环戊二烯基) 二甲基硅烷钛 (III) 烯丙基,
- [0335] (叔丁基酰胺基) (四甲基- η^5 - 环戊二烯基) 二甲基硅烷钛 (III) 2,4- 二甲基戊二烯基,
- [0336] (叔丁基酰胺基) (四甲基- η^5 - 环戊二烯基) 二甲基硅烷钛 (II) 1,4- 二苯基-1,3- 丁二烯,
- [0337] (叔丁基酰胺基) (四甲基- η^5 - 环戊二烯基) 二甲基硅烷钛 (II) 1,3- 戊二烯,
- [0338] (叔丁基酰胺基) (2- 甲基茛基) 二甲基硅烷钛 (II) 1,4- 二苯基-1,3- 丁二烯,
- [0339] (叔丁基酰胺基) (2- 甲基茛基) 二甲基硅烷钛 (II) 2,4- 己二烯,
- [0340] (叔丁基酰胺基) (2- 甲基茛基) 二甲基硅烷钛 (IV) 2,3- 二甲基-1,3- 丁二烯,
- [0341] (叔丁基酰胺基) (2- 甲基茛基) 二甲基硅烷钛 (IV) 异戊二烯,
- [0342] (叔丁基酰胺基) (2- 甲基茛基) 二甲基硅烷钛 (IV) 1,3- 丁二烯,
- [0343] (叔丁基酰胺基) (2,3- 二甲基茛基) 二甲基硅烷钛 (IV) 2,3- 二甲基-1,3- 丁二烯,
- [0344] (叔丁基酰胺基) (2,3- 二甲基茛基) 二甲基硅烷钛 (IV) 异戊二烯,
- [0345] (叔丁基酰胺基) (2,3- 二甲基茛基) 二甲基硅烷钛 (IV) 二甲基,
- [0346] (叔丁基酰胺基) (2,3- 二甲基茛基) 二甲基硅烷钛 (IV) 二苄基,

- [0347] (叔丁基酰胺基)(2,3-二甲基茛基)二甲基硅烷钛(IV)1,3-丁二烯,
- [0348] (叔丁基酰胺基)(2,3-二甲基茛基)二甲基硅烷钛(II)1,3-戊二烯,
- [0349] (叔丁基酰胺基)(2,3-二甲基茛基)二甲基硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- [0350] (叔丁基酰胺基)(2-甲基茛基)二甲基硅烷钛(II)1,3-戊二烯,
- [0351] (叔丁基酰胺基)(2-甲基茛基)二甲基硅烷钛(IV)二甲基,
- [0352] (叔丁基酰胺基)(2-甲基茛基)二甲基硅烷钛(IV)二苄基,
- [0353] (叔丁基酰胺基)(2-甲基-4-苯基茛基)二甲基硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- [0354] (叔丁基酰胺基)(2-甲基-4-苯基茛基)二甲基硅烷钛(II)1,3-戊二烯,
- [0355] (叔丁基酰胺基)(2-甲基-4-苯基茛基)二甲基硅烷钛(II)2,4-己二烯,
- [0356] (叔丁基酰胺基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基-硅烷钛(IV)1,3-丁二烯,
- [0357] (叔丁基酰胺基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(IV)2,3-二甲基-1,3-丁二烯,
- [0358] (叔丁基酰胺基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(IV)异戊二烯,
- [0359] (叔丁基酰胺基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基-硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯,
- [0360] (叔丁基酰胺基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(II)2,4-己二烯,
- [0361] (叔丁基酰胺基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基-硅烷钛(II)3-甲基-1,3-戊二烯,
- [0362] (叔丁基酰胺基)(2,4-二甲基戊二烯-3-基)二甲基硅烷钛二甲基,
- [0363] (叔丁基酰胺基)(6,6-二甲基环己二烯基)二甲基硅烷钛二甲基,
- [0364] (叔丁基酰胺基)(1,1-二甲基-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-六氢萘-4-基)二甲基硅烷钛二甲基,
- [0365] (叔丁基酰胺基)(1,1,2,3-四甲基-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-六氢萘-4-基)二甲基硅烷钛二甲基,
- [0366] (叔丁基酰胺基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基甲基苯基硅烷钛(IV)二甲基,
- [0367] (叔丁基酰胺基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基甲基苯基硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯,
- [0368] 1-(叔丁基酰胺基)-2-(四甲基- η^5 -环戊二烯基)乙二基钛(IV)二甲基,和
- [0369] 1-(叔丁基酰胺基)-2-(四甲基- η^5 -环戊二烯基)乙二基-钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯。
- [0370] 其它离域 π 键合的配合物,特别是那些包含其它 4 族金属的配合物,将理所当然地对本领域的技术人员是显而易见的,其在下述等处公开:WO 03/78480, WO 03/78483, WO 02/92610, WO 02/02577, US2003/0004286 和美国专利 6,515,155,6,555,634,6,150,297,6,034,022,6,268,444,6,015,868,5,866,704 和 5,470,993。
- [0371] 在本文中有用的其它金属配合物的例子包括对应于下述通式的多价路易斯碱化合物:
- [0372]



[0373] 优选地,

[0374]



[0375] 其中 T^b 是桥连基, 优选包含 2 或 2 个以上的非氢原子,

[0376] X^b 和 Y^b 每次独立地选自氮、硫、氧或磷; 更优选地 X^b 和 Y^b 均为氮,

[0377] R^b 和 $R^{b'}$ 每次出现时独立地是氢或 C_{1-50} 烷基基团, 任选地包含一个或多个杂原子或其惰性取代的衍生物。合适的 R^b 和 $R^{b'}$ 基团的非限定性例子包括烷基、链烯基、芳基、芳烷基、(多) 烷基芳基和环烷基基团, 以及其氮、磷、氧和卤素取代的衍生物。合适的 R^b 和 $R^{b'}$ 基团的具体例子包括甲基、乙基、异丙基、辛基、苯基、2,6-二甲基苯基、2,6-二(异丙基)苯基、2,4,6-三甲基苯基、五氟苯基、3,5-三氟甲基苯基、和苄基;

[0378] g 是 0 或 1;

[0379] M^b 是选自元素周期表的 3-15 族或镧系的金属元素。优选地, M^b 是 3-13 族的金属, 更优选地 M^b 是 4-10 族的金属;

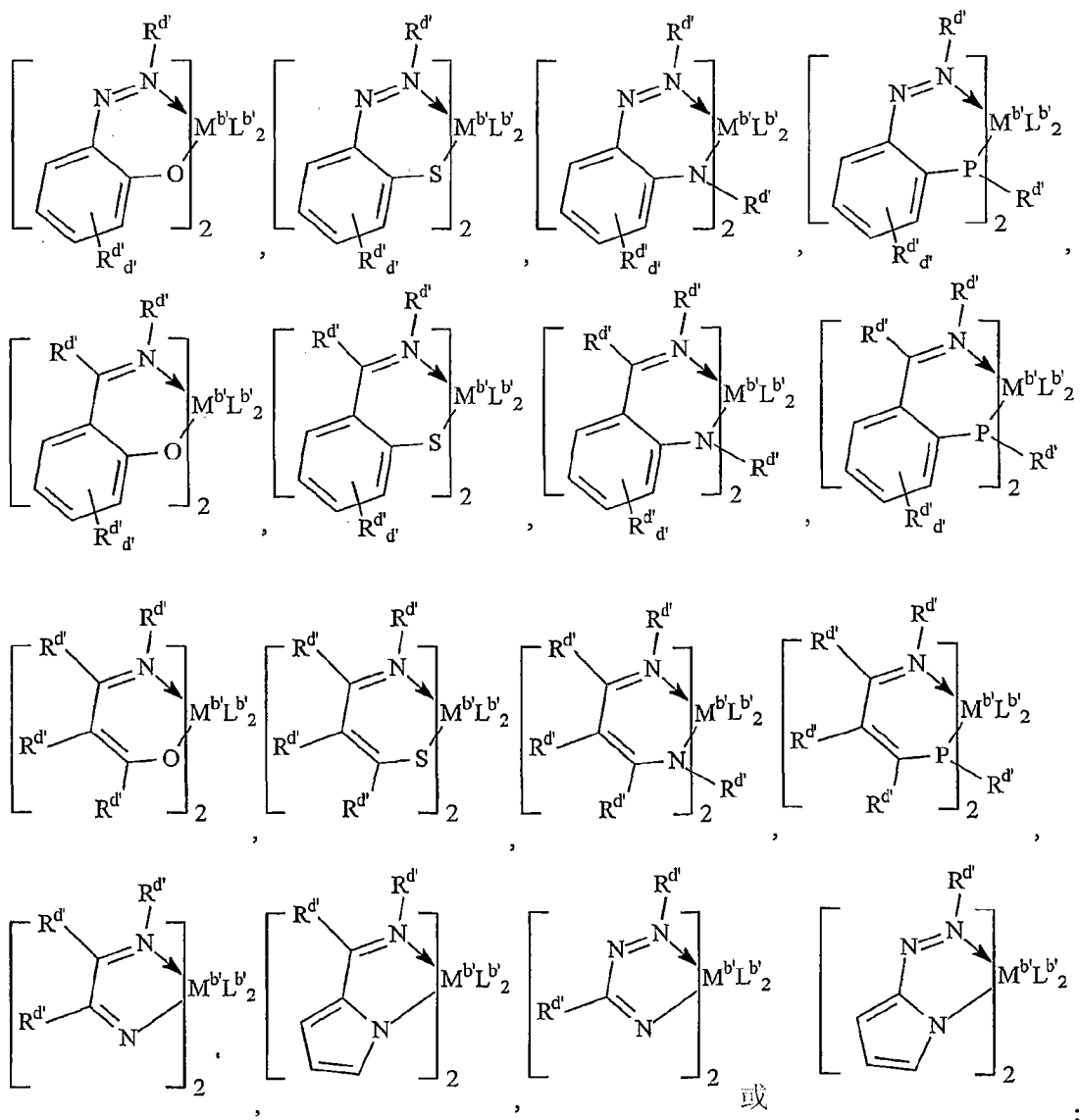
[0380] L^b 是含 1 至 50 个不计氢的原子的单价、二价或三价阴离子配体。合适的 L^b 基团的例子包括卤化物; 氢化物; 烃基, 烃氧基; 二(烃基) 酰胺基, 亚烃基酰胺基, 二(烃基) 磷桥 (di(hydrocarbyl)phosphido); 烃基硫桥; 烃氧基, 三(烃基甲硅烷基) 烷基; 和羧酸盐。更优选的 L^b 基团是 C_{1-20} 烷基, C_{7-20} 芳烷基, 和氯化物;

[0381] h 是 1 至 6 的整数, 优选 1 至 4, 更优选 1 至 3, 和 j 是 1 或 2, 选择 hxj 的值以提供电荷平衡;

[0382] Z^b 是配位到 M^b 上的中性配体基团, 且包含至多 50 个不计氢的原子, 优选的 Z^b 基团包括脂肪族或芳族的胺、膦、和醚、链烯烃、链二烯、和其惰性取代的衍生物。合适的惰性取代基包括卤素、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、二(烃基) 胺、三(烃基) 甲硅烷基、和腈基团。优选的 Z^b 基团包括三苯基膦、四氢呋喃、吡啶、和 1,4-二苯基丁二烯;

[0383] f 是 1 至 3 的整数;

[0384] 两个或三个 T^b 、 R^b 和 $R^{b'}$ 可以连接起来形成单或多环结构;



[0396] 其中 R^{d'} 每次出现时独立地选自氢或任选包含一个或多个杂原子的 C₁₋₅₀ 烃基基团,或其惰性取代的衍生物,或进一步任选地,两个相邻 R^{d'} 基团可一起形成二价桥连基;

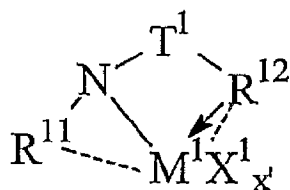
[0397] d' 是 4;

[0398] M^{b'} 是 4 族的金属,优选钛或钪或 10 族的金属,优选 Ni 或 Pd;

[0399] L^{b'} 是至多 50 个不计氢的原子的单价配体,优选卤化物或烃基,或两个 L^{b'} 基团一起是二价或中性配体基团,优选 C₂₋₅₀ 亚烃基、烃二基或二烯基团。

[0400] 在本发明中使用的多价路易斯碱配合物特别包括 4 族的金属衍生物,特别是对应于下述通式的烃基胺取代的杂芳基化合物的钪衍生物:

[0401]



[0402] 其中:

[0403] R¹¹ 选自烷基、环烷基、杂烷基、环杂烷基、芳基、或其含 1 至 30 个不计氢的原子的

惰性取代的衍生物或其二价衍生物；

[0404] T^1 是具有 1 至 41 个非氢原子的二价桥连基, 优选 1 至 20 个非氢原子, 最优选单-或二- C_{1-20} 烃基取代的亚甲基或硅烷基团; 和

[0405] R^{12} 是含路易斯碱官能度的 C_{5-20} 杂芳基基团, 特别是吡啶-2-基或取代的吡啶-2-基基团或其二价衍生物;

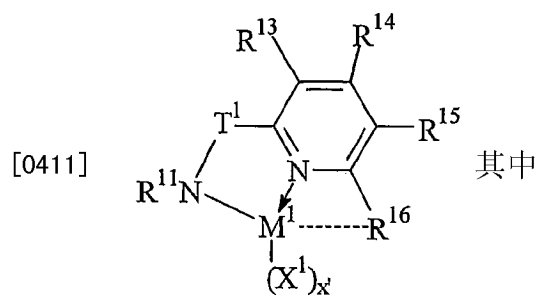
[0406] M^1 是 4 族的金属, 优选钪;

[0407] X^1 是阴离子的、中性的或双阴离子配体基团;

[0408] x' 是表示 X^1 基团数目的 0 至 5 的数; 和

[0409] 线、虚线和箭头分别代表键、任选的键和给电子相互作用。

[0410] 优选的配合物是那些其中配体形成来自从胺基团的氢消除, 和任选地来自一个或多个其他基团的失去 (特别是从 R^{12}) 的配合物。另外, 来自路易斯碱官能度的电子给体, 优选电子对, 为金属中心提供额外的稳定性。优选的金属配合物对应于下述通式:

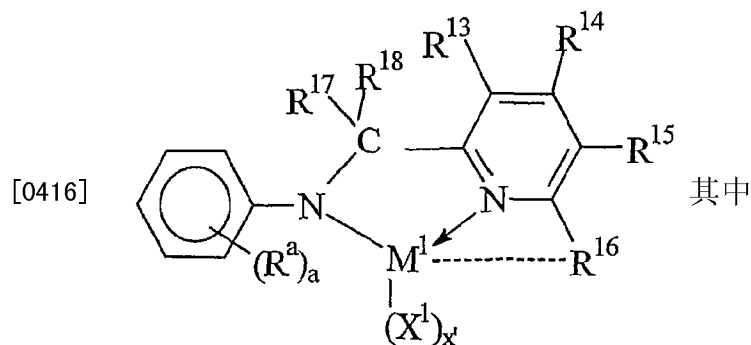


[0412] M^1 , X^1 , x' , R^{11} 和 T^1 如前述定义,

[0413] R^{13} , R^{14} , R^{15} 和 R^{16} 是氢、卤素、或烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基、或具有至多 20 个不计氢的原子的甲硅烷基基团, 或相邻的 R^{13} , R^{14} , R^{15} 和 R^{16} 基团可连在一起从而形成稠环衍生物, 和

[0414] 线、虚线和箭头分别代表键、任选的键和给电子对相互作用。

[0415] 前述金属配合物的更优选的例子对应于下述通式:



[0417] M^1 , X^1 和 x' 如前述定义,

[0418] R^{13} , R^{14} , R^{15} 和 R^{16} 如前述定义, 优选地 R^{13} , R^{14} , R^{15} 是氢, 或 C_{1-4} 烷基, R^{16} 是 C_{6-20} 芳基, 最优选地为萘基;

[0419] R^a 每次出现时独立地是 C_{1-4} 烷基, 和 a 是 1-5, 最优选地, 氮的两个邻位上的 R^a 是异丙基或叔丁基;

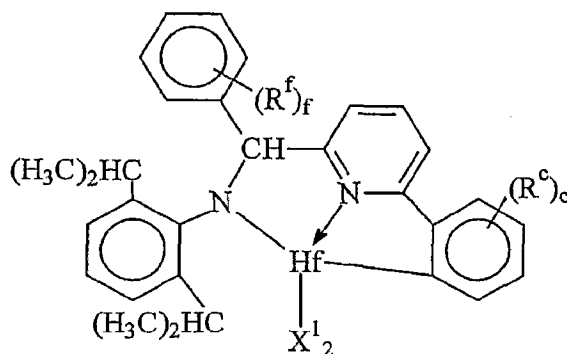
[0420] R^{17} 和 R^{18} 每次出现时独立地是氢、卤素或 C_{1-20} 烷基或芳基基团, 最优选地 R^{17} 和 R^{18} 之一是氢, 另一个是 C_{6-20} 芳基基团, 特别是 2-异丙基、苯基或稠合的多环芳基基团, 最优选

地是蒽基基团,和

[0421] 线、虚线和箭头分别代表键、任选的键和给电子对相互作用。

[0422] 在本发明中使用的非常优选的金属配合物对应于下述通式:

[0423]



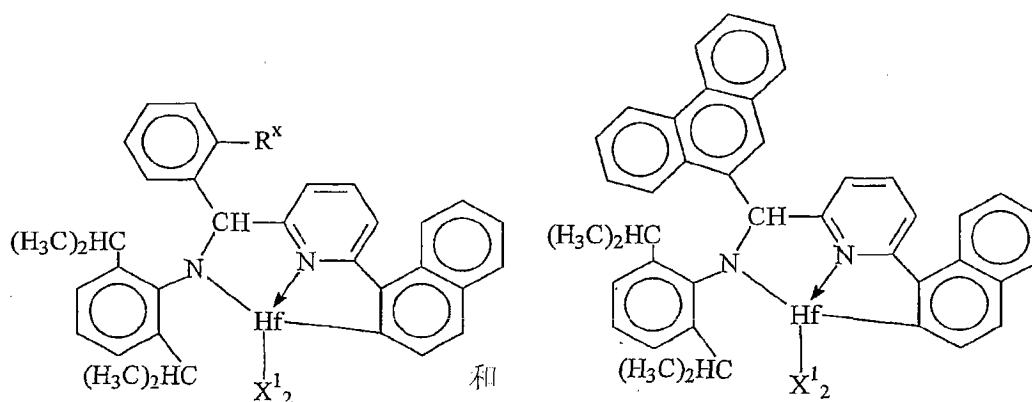
[0424] 其中 X^1 每次出现时是卤化物、N,N-二甲基酰胺基、或 C_{1-4} 烷基,和优选每次出现时 X^1 是甲基;

[0425] R^f 每次出现时独立地是氢、卤素、 C_{1-20} 烷基、或 C_{6-20} 芳基、或两个相邻的 R^f 基团连在一起从而形成环,和 f 是 1-5;和

[0426] R^c 每次出现时独立地是氢、卤素、 C_{1-20} 烷基、或 C_{6-20} 芳基、或两个相邻的 R^c 基团连在一起从而形成环,和 c 是 1-5。

[0427] 本发明中使用的金属配合物的最优选的例子是具有下述通式的配合物:

[0428]



[0429] 其中 R^x 是 C_{1-4} 烷基或环烷基,优选甲基、异丙基、叔丁基或环己基;和

[0430] X^1 每次出现是卤化物、N,N-二甲基酰胺基、或 C_{1-4} 烷基,优选甲基。

[0431] 在本发明中使用的金属配合物的例子包括:

[0432] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(邻-甲苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铪二甲基;

[0433] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(邻-甲苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铪二(N,N-二甲基酰胺基);

[0434] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(邻-甲苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铪二氯化物;

[0435] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基

(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铅二甲基；

[0436] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铅二(N,N-二甲基酰胺基)；

[0437] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铅二氯化物；

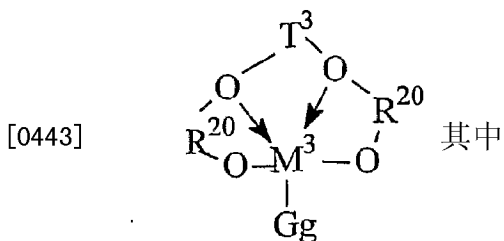
[0438] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(菲-5-基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铅二甲基；

[0439] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(菲-5-基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铅二(N,N-二甲基酰胺基)；和

[0440] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(菲-5-基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铅二氯化物。

[0441] 在用于制备在本发明中使用的金属配合物的反应条件下，在吡啶-2-基基团的6-位取代的 α -萘基团的2-位的氢易于消除，因此独特地形成金属配合物，其中金属共价键合到得到的酰胺基团上和 α -萘基基团的2-位上，以及通过氮原子的电子对对吡啶基氮原子的配位来稳定。

[0442] 在本发明中使用的另外合适的多价路易斯碱的金属配合物包括对应于下述通式的化合物：



[0444] R^{20} 是含 5 至 20 个不计氢的原子的芳族或惰性取代的芳族基团，或其多价衍生物；

[0445] T^3 是亚烷基或含 1 至 20 个不计氢的原子的硅烷基团，或其惰性取代的衍生物；

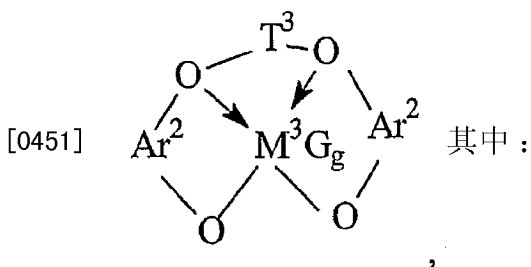
[0446] M^3 是 4 族的金属，优选锆或铪；

[0447] G 是阴离子的、中性的或双阴离子的配体基团；优选卤化物、烃基或含至多 20 个不算氢的原子的二烷基酰胺基团；

[0448] g 是代表 G 基团数目的 1 至 5 的数；和

[0449] 线和箭头分别代表键和给电子相互作用。

[0450] 优选地，所述配合物对应于下述通式：



[0452] T^3 是具有 2 至 20 个不计氢的原子的二价桥连基，优选取代的或未取代的、 C_{3-6} 亚烷基基团；和

[0453] Ar^2 每次出现时独立地是亚芳基或烷基-或芳基-取代的具有 6 至 20 个不计氢的

原子的亚芳基；

[0454] M^3 是 4 族的金属, 优选铪或锆；

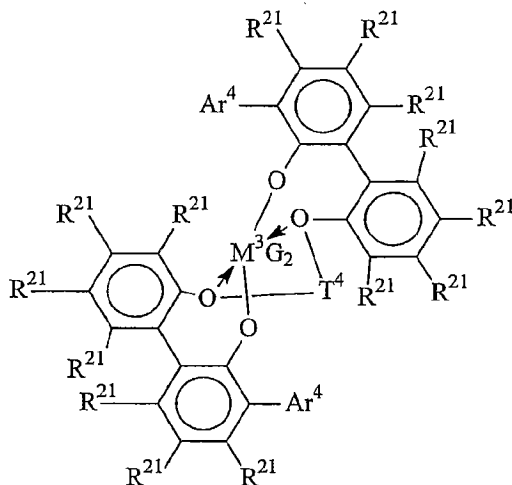
[0455] G 每次出现时独立地是阴离子的、中性的或双阴离子的配体基团；

[0456] g 是代表 X 基团数目的 1 至 5 的数；和

[0457] 箭头代表给电子相互作用。

[0458] 前述通式的金属配合物的优选例子包括下述化合物：

[0459]



[0460] 其中 M^3 是 Hf 或 Zr；

[0461] Ar^4 是 C_{6-20} 芳基或其惰性取代的衍生物, 特别是 3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基、或蒽-5-基, 和

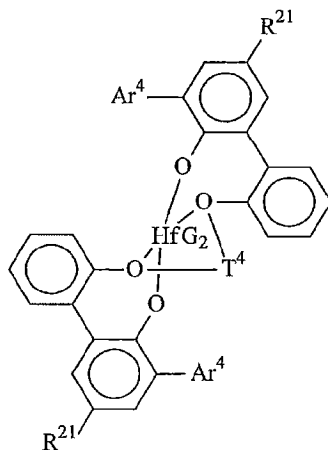
[0462] T^4 每次出现时独立地包括 C_{3-6} 亚烷基基团、 C_{3-6} 环亚烷基基团、或其惰性取代的衍生物；

[0463] R^{21} 每次出现时独立地是氢、卤素、烃基、三烷基甲硅烷基、或具有至多 50 个不计氢的原子的三烷基甲硅烷基烃基；和

[0464] G 每次出现时独立地是卤素或烃基或具有至多 20 个不计氢的原子的三烷基甲硅烷基基团, 或 2 个 G 基团一起是前述烃基或三烷基甲硅烷基基团的二价衍生物。

[0465] 特别优选具有下述通式的化合物：

[0466]



[0467] 其中 Ar^4 是 3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丁基)苯基、二苯并-1H-吡

咯-1-基、或噻-5-基，

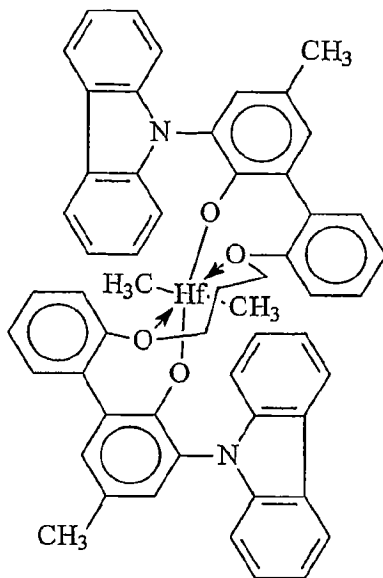
[0468] R^{21} 是氢、卤素、或 C_{1-4} 烷基，特别是甲基

[0469] T^4 是丙烷-1,3-二基 (propan-1,3-diyl) 或丁烷-1,4-二基 (butan-1,4-diyl)，和

[0470] G 是氯、甲基或苄基。

[0471] 前述通式的最优选的金属配合物是：

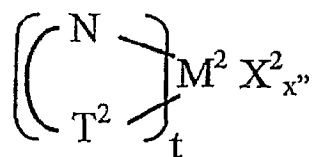
[0472]



[0473] 通过标准金属化和配体交换程序方便地制备前述多价路易斯碱配合物，其涉及 4 族的金属源和中性的多官能配体源。另外，也可以通过起始于相应的 4 族金属四酰胺和烃基化试剂（例如三甲基铝）的酰胺消除和烃基化方法来制备配合物。也可以使用其它的技术。其它一些配合物已经在美国专利 6,320,005, 6,103,657, WO 02/38628, W003/40195 和 US04/0220050 中公开。

[0474] 在本发明中使用的其它合适的金属化合物包括对应于下述通式的 4-10 族的金属衍生物：

[0475]



[0476] 其中

[0477] M^2 是元素周期表的 4-10 族的金属，优选 4 族的金属，Ni(II) 或 Pd(II)，最优选锆；

[0478] T^2 是含氮、氧或磷的基团；

[0479] X^2 是卤素、烃基或烃氧基；

[0480] t 是 1 或 2；

[0481] x'' 是选择用于提供电荷平衡的数；

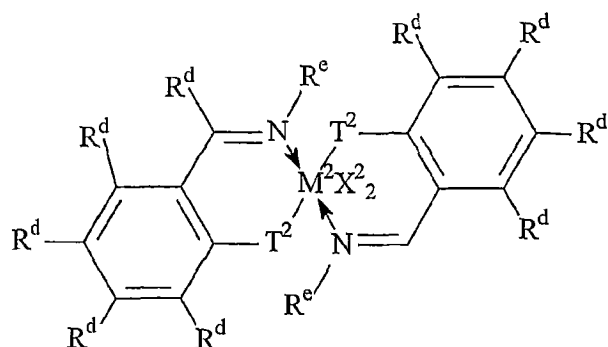
[0482] 和 T^2 和 N 通过桥连配体连接。

[0483] 以前在 *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 267-268 (1996), *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 6414-6415 (1995), 和 *Organometallics*, 16, 1514-1516, (1997) 和其它公开中公开了所述

催化剂。

[0484] 前述金属配合物的优选例子是 4 族金属（特别是锆）的芳族二亚胺或芳族二氧亚胺 (dioxyimine) 配合物，对应于下述通式：

[0485]



[0486] 其中；

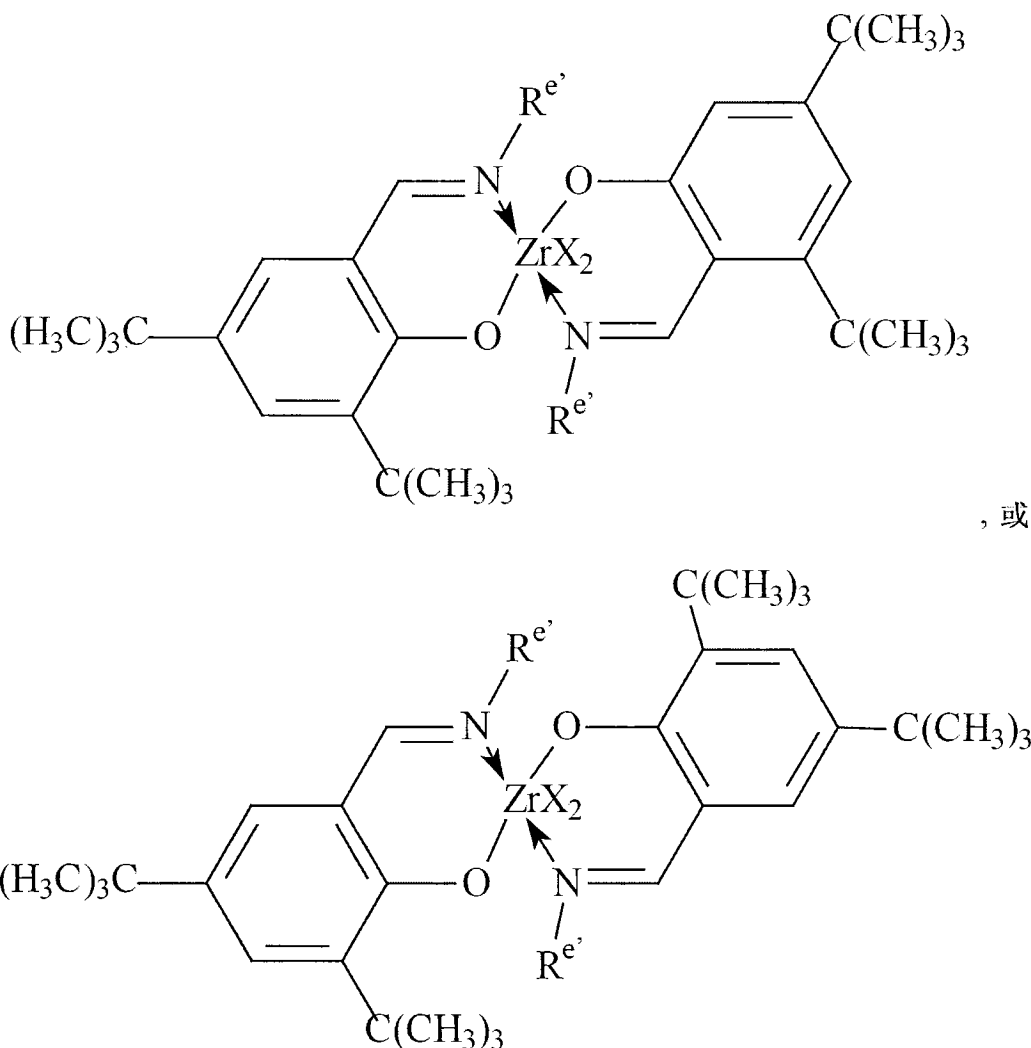
[0487] M^2 、 X^2 和 T^2 如前述定义；

[0488] R^d 每次出现时独立地是氢、卤素或 R^e ；和

[0489] R^e 每次出现时独立地是 C_{1-20} 烷基或杂原子-，特别是其 F、N、S、或 P- 取代的衍生物，更优选 C_{1-10} 烷基或其 F 或 N 取代的衍生物，最优选烷基、二烷基氨基烷基、吡咯基、亚哌啶基 (piperidenyl)、全氟苯基、环烷基、(多) 烷基芳基或芳烷基。

[0490] 前述金属配合物的最优选的例子是锆的芳族二氧亚胺配合物，对应于下述通式：

[0491]



[0492] 其中；

[0493] X^2 如前述定义, 优选 C_{1-10} 烷基, 最优选甲基或苄基 ; 和

[0494] $R^{e'}$ 是甲基、异丙基、叔丁基、环戊基、环己基、2- 甲基环己基、2, 4- 二甲基环己基、2- 吡咯基、N- 甲基 -2- 吡咯基、2- 亚哌啶基、N- 甲基 -2- 亚哌啶基、苄基、邻 - 甲苯基、2, 6- 二甲基苯基、全氟苯基、2, 6- 二 (异丙基) 苯基或 2, 4, 6- 三甲基苯基。

[0495] 前述配合物还包括一些膦亚胺 (phosphinimine) 配合物, 其在 EP-A-890581 中公开。这些配合物对应于通式: $[(R^f)_3-P=N]_f M(K^2)(R^f)_{3-f}$, 其中:

[0496] R^f 是单价配体或两个 R^f 基团一起是二价配体, 优选 R^f 是氢或 C_{1-4} 烷基;

[0497] M 是 4 族的金属,

[0498] K^2 是含离域 π 电子的基团, K^2 通过所述离域 π 电子键合在 M 上, 所述 K^2 基团含至多 50 个不计氢原子的原子, 和

[0499] f 是 1 或 2。

[0500] 具有高共聚单体掺入性质的催化剂重新掺入原位制备的长链烯烃也是公知的, 在通过 β - 氢化物消除和增长聚合物的链终止或其它方法的聚合反应中偶尔得到该长链烯烃。通过使用高转化率, 特别是 95% 或更高的乙烯转化率, 更优选 97% 或更高的乙烯转化率下的连续溶液聚合条件, 可特别地增加所述长链烯烃的浓度。在该条件下, 少量但是可检测量的乙烯基封端的聚合物可重新掺入进增长的聚合物链, 其导致长链支化的形成, 即碳

(链)长度大于从其它故意添加的共聚单体获得的碳(链)长度的支化。而且,所述链反映出反应混合物中存在其它的共聚单体。即链可包括短链或长链支化,这依赖于反应混合物的共聚单体组成。然而,聚合反应中 CSA 的存在严重限制了长链支化的发生,因为绝大多数的聚合物链连接到 CSA 活性种(species)上,被阻止而不经历 β -氢化物的消除。

[0501] 在本发明中,通过延迟将 CSA 添加至初始反应器或聚合区的点(其仅仅在出口之前或甚至在出口之后),可增加含链段或嵌段的前述长链支化聚合物的发生。在这种方式中,达到在常规条件下的完全聚合,且 CSA 与在稳态聚合条件下形成的预制的聚合物链段接触。

[0502] 助催化剂

[0503] 通过与助催化剂,优选阳离子形成的助催化剂、强路易斯酸或其组合的结合,可使每个金属配合物(在本文中也可互换地称作前催化剂(procatalyst))活化形成活化催化剂组合物。在优选的具体实施方式中,使用梭移剂用于链转移的目的和作为催化剂组合物的任选的助催化剂组分。

[0504] 希望地,通过与阳离子形成的助催化剂,例如那些在本领域中公知的与 4 族金属烯烃聚合配合物使用的阳离子形成的助催化剂结合,金属配合物获得催化活性。在本发明中使用的合适的阳离子形成的助催化剂包括中性的路易斯酸,例如 C_{1-30} 烷基取代的 13 族化合物,特别是三(烷基)铝-或三(烷基)硼化合物和其卤代(包括全卤代)的衍生物,其每个烷基或卤代的烷基基团具有 1 至 10 个碳,更特别地是全氟代三(芳基)硼化合物,和最特别地是三(五氟苯基)硼烷;非聚合的、相容的、非配位的、离子形成的化合物(包括在氧化条件下的所述化合物的应用),特别是相容的、非配位的阴离子的铵-、磷-(phosphonium-)、氧鎓-、碳鎓-、硅鎓-(silylium-)或铈-盐,或相容的、非配位的阴离子的二茂铁鎓-(ferrocenium-)、铅-或银盐的应用;和前述阳离子形成的助催化剂的组合和技术。对于用于烯烃聚合的不同金属配合物,以前在下述参考文献中公开了前述活化助催化剂和活化技术:EP-A-277,003,US-A-5,153,157,US-A-5,064,802,US-A-5,321,106,US-A-5,721,185,US-A-5,350,723,US-A-5,425,872,US-A-5,625,087,US-A-5,883,204,US-A-5,919,983,US-A-5,783,512,WO 99/15534,和 W099/42467。

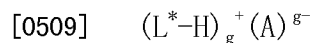
[0505] 中性路易斯酸的结合,特别是在每个烷基基团中具有 1 至 4 个碳的三烷基铝化合物和在每个烷基基团中具有 1 至 20 个碳的卤代的三(烷基硼)化合物(特别是三(五氟苯基)硼烷)的结合,进一步的该中性路易斯酸混合物与聚合的或低聚的铝氧烷(alumoxane)的结合,以及单个中性路易斯酸的结合,特别是三(五氟苯基)硼烷与可用作活化助催化剂的聚合的或低聚的铝氧烷。金属配合物:三(五氟苯基-硼烷):铝氧烷的优选的摩尔比率是 1:1:1 至 1:5:20,更优选 1:1:1.5 至 1:5:10。

[0506] 在本发明的一个具体实施方式中用作助催化剂的合适的离子形成的化合物包括阳离子(其是能够提供质子的布朗斯台德酸),和相容的非配位的阴离子, A^- 。如在本文中所使用的术语“非配位的”是指不配位到含有 4 族金属的前体配合物上的阴离子或物质和由其所衍生的催化衍生物,或其只是很弱地配位到该配合物上,因而很容易被中性的路易斯碱所取代。非配位的阴离子特别是指一种阴离子,其在作为阳离子金属配合物中的电荷平衡阴离子时,不会转移阴离子取代基或部分至所述阳离子而形成中性的配合物。“相容的阴离子”是在初始形成的配合物分解时不降解至中性的阴离子,且不干扰所需的后续聚合

反应或配合物的其它应用。

[0507] 优选的阴离子是那些包含单个配位配合物的阴离子,该配合物包括带电荷的金属或准金属核,该阴离子可平衡活性催化剂种(金属阳离子)的电荷,其可以在两组分结合时形成。另外,所述阴离子应该足够容易被烯类、二烯类和炔类不饱和的(acetylenically unsaturated)化合物或其它中性的路易斯碱如醚或腈所取代。合适的金属包括,但是不限于,铝、金和铂。合适的准金属包括,但是不限于,硼、磷和硅。含阴离子(其包括含单个金属或准金属原子的配位配合物)的化合物当然是公知的,且许多,特别是在阴离子部分中包含单个硼原子的该化合物可从商业上获得。

[0508] 优选地所述助催化剂可使用下述通式表示:



[0510] 其中:

[0511] L^* 是中性的路易斯碱;

[0512] $(L^*-H)^+$ 是 L^* 的共轭布朗斯台德酸;

[0513] A^{g-} 是具有 $g-$ 电荷的非配位的相容的阴离子,和

[0514] g 是 1 至 3 的整数。

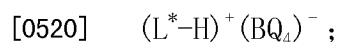
[0515] 更优选地 A^{g-} 对应于下述通式: $[M' Q_4]^-$;

[0516] 其中:

[0517] M' 是 +3 表观氧化态的硼或铝;和

[0518] Q 每次出现时独立地选自氢化物、二烷基酰胺基、卤化物、烃基、烃基氧化物、卤代烃基、卤代烃氧基、或卤代甲硅烷基烃基(包括全卤代的烃基-全卤代的烃氧基-和全卤代的甲硅烷基烃基),所述 Q 具有至多 20 个碳,条件是在不超过一次的出现中是 Q 卤化物。合适的烃基氧化物 Q 基团的例子在 US-A-5, 296, 433 中公开。

[0519] 在更优选的具体实施方式中, d 是 1,即反离子具有单个负电荷且是 A^- 。包括硼(其特别适用于本发明的催化剂的制备)的活化助催化剂可由下述通式表示:



[0521] 其中:

[0522] L^* 如前述定义;

[0523] B 是表观氧化态为 3 的硼;和

[0524] Q 是烃基-、烃氧基-、氟化的烃基-、氟化的烃氧基-、或具有至多 20 个非氢原子的氟化的甲硅烷基烃基-基团,条件是不超过一次的出现中是 Q 烃基。

[0525] 优选的路易斯碱盐是铵盐,更优选含一个或多个 C_{12-40} 烷基基团的三烷基铵盐。最优选地, Q 每次出现时是氟化的芳基基团,特别地是五氟苯基基团。

[0526] 在本发明的改进的催化剂的制备中可用作活化助催化剂的硼化合物的非限制性的例子是三取代的铵盐,例如:

[0527] 三甲基铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0528] 三乙基铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0529] 三丙基铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0530] 三(正丁基)基铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0531] 三(仲丁基)基铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0532] N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐(N,N-dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate),

[0533] N,N-二甲基苯胺正丁基三(五氟苯基)硼酸盐,

[0534] N,N-二甲基苯胺苄基三(五氟苯基)硼酸盐,

[0535] N,N-二甲基苯胺四(4-(叔丁基二甲基甲硅烷基)-2,3,5,6-四氟苯基)硼酸盐,

[0536] N,N-二甲基苯胺四(4-(三异丙基甲硅烷基)-2,3,5,6-四氟苯基)硼酸盐,

[0537] N,N-二甲基苯胺五氟苯氧基三(五氟苯基)硼酸盐,

[0538] N,N-二乙基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐,

[0539] N,N-二甲基-2,4,6-三甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐,

[0540] 二甲基十八烷基铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0541] 甲基二(十八烷基)铵四(五氟苯基)硼酸盐(methyldioctadecylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate),

[0542] 二烷基铵盐,例如:

[0543] 二-(异丙基)铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0544] 甲基十八烷基铵四(五氟苯基)硼酸盐,

[0545] 甲基二十八烷基(octadodecyl)铵四(五氟苯基)硼酸盐,和

[0546] 二(十八烷基)铵四(五氟苯基)硼酸盐;

[0547] 三取代的磷盐,例如:

[0548] 三苯基磷四(五氟苯基)硼酸盐,

[0549] 甲基二(十八烷基)磷四(五氟苯基)硼酸盐,和

[0550] 三(2,6-二甲基苯基)磷四(五氟苯基)硼酸盐;

[0551] 二取代的氧鎓盐,例如:

[0552] 二苯基氧鎓四(五氟苯基)硼酸盐,

[0553] 二(邻-甲苯基)氧鎓四(五氟苯基)硼酸盐,和

[0554] 二(十八烷基)氧鎓四(五氟苯基)硼酸盐;

[0555] 二取代的铈盐,例如:

[0556] 二(邻-甲苯基)铈四(五氟苯基)硼酸盐,和

[0557] 甲基十八烷基(cotadecyl)铈四(五氟苯基)硼酸盐。

[0558] 优选的(L*-H)⁺阳离子是甲基二(十八烷基)铵阳离子,二甲基十八烷基铵阳离子,和由含1或2个C₁₄₋₁₈烷基基团的三烷基胺混合物衍生的铵阳离子。

[0559] 另一个合适的离子形成的、活化助催化剂包括阳离子氧化剂和非配位的相容的阴离子的盐,其由下述通式表示:

[0560] $(Ox^{h+})_g(A^{g-})_h$,

[0561] 其中:

[0562] Ox^{h+} 是具有 h+ 电荷的阳离子氧化剂;

[0563] h 是 1 至 3 的整数;和

[0564] A^{g-} 和 g 如前述定义。

[0565] 阳离子氧化剂的例子包括:二茂铁鎓、烃基取代的二茂铁鎓、Ag⁺ 或 Pb⁺²。Ag⁻ 优选的具体实施方式是关于含布朗斯泰德酸的活化助催化剂的前述定义的那些阴离子,特别是

四（五氟苯基）硼酸盐。

[0566] 另一个合适的离子形成的、活化助催化剂包括其是碳鎓离子和非配位的相容的阴离子的盐的化合物，其由下述通式表示：

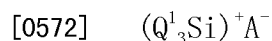


[0568] 其中：

[0569] $[C]^+$ 是 C_{1-20} 碳鎓离子；和

[0570] A^- 是非配位的相容的具有 -1 电荷的阴离子。优选的碳鎓离子是三苯甲基阳离子，即三苯基甲基鎓 (triphenylmethylium)。

[0571] 进一步的合适的离子形成的、活化助催化剂包括其是硅鎓离子和非配位的相容的阴离子的盐的化合物，其由下述通式表示：



[0573] 其中：

[0574] Q^1 是 C_{1-10} 烷基，和 A^- 如前述定义。

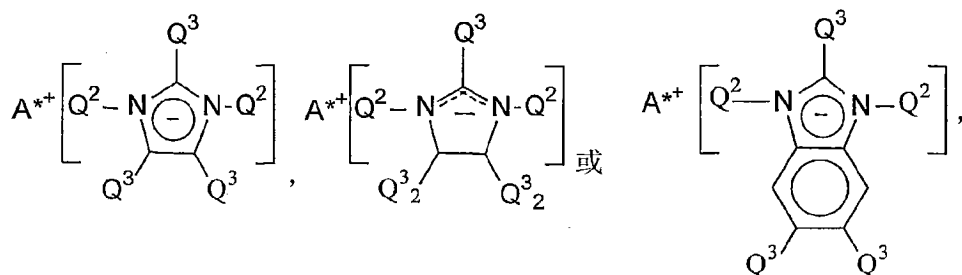
[0575] 优选的硅鎓 (silylium) 盐活化助催化剂是三甲基硅鎓四（五氟苯基）硼酸盐、三乙基硅鎓四（五氟苯基）硼酸盐和其醚取代的加合物。在 *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1993, 383-384 以及 Lambert, J. B. 等人的 *Organometallics*, 1994, 13, 2430-2443 中已经一般地公开了硅鎓盐。在 US-A-5, 625, 087 中公开了用作加成聚合反应催化剂的活化助催化剂的上述硅鎓盐的使用。

[0576] 醇、硫醇、硅烷醇和脞与三（五氟苯基）硼烷的一些配合物也是有效的催化剂活化剂，且可根据本发明使用。在 US-A-5, 296, 433 中公开了该助催化剂。

[0577] 在本文中使用的合适的活化助催化剂还包括聚合的或低聚的铝氧烷，特别是甲基铝氧烷 (MAO)，三异丁基铝改性的甲基铝氧烷 (MMAO)，或异丁基铝氧烷；路易斯酸改性的铝氧烷，特别是全卤代的三（烷基）铝 - 或全卤代的三（烷基）硼改性的铝氧烷，其在每个烷基或卤代的烷基基团中具有 1 至 10 个碳，和最特别地是三（五氟苯基）硼烷改性的铝氧烷。该助催化剂以前在美国专利 6, 214, 760、6, 160, 146、6, 140, 521 和 6, 696, 379 中公开过。

[0578] 包括非配位的阴离子的一类助催化剂一般指作为延伸的阴离子 (expanded anion)，其在美国专利 6, 395, 671 中进一步被公开，其可适用于活化用于烯烃聚合反应的本发明的金属配合物。一般地，这些助催化剂（由具有咪唑 (imidazole)、取代的咪唑、咪唑啉 (imidazolinide)、取代的咪唑啉、苯并咪唑或取代的苯并咪唑阴离子的助催化剂来说明）可描述如下：

[0579]



[0580] 其中：

[0581] A^{**+} 是阳离子，特别是含质子的阳离子，和优选是含一个或两个 C_{10-40} 烷基基团的三

烃基铵阳离子,特别是甲基二(C₁₄₋₂₀烷基)铵阳离子,

[0582] Q³,每次出现时独立地是氢或卤素、烃基、卤二价碳基(halocarbyl)、卤烃基、甲硅烷基烃基、或甲硅烷基,(包括单-、二-和三(烃基)甲硅烷基)基团,其具有至多30个不计氢的原子,优选是C₁₋₂₀烷基,和

[0583] Q²是三(五氟苯基)硼烷或三(五氟苯基)铝烷)。

[0584] 这些催化剂活化剂的例子包括三烃基铵盐,特别是甲基二(C₁₄₋₂₀的烷基)铵盐:

[0585] 双(三(五氟苯基)硼烷)咪唑,

[0586] 双(三(五氟苯基)硼烷)2-十一烷基咪唑,

[0587] 双(三(五氟苯基)硼烷)2-十七烷基咪唑,

[0588] 双(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-双(十一烷基)咪唑,

[0589] 双(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-双(十七烷基)咪唑,

[0590] 双(三(五氟苯基)硼烷)咪唑啉,

[0591] 双(三(五氟苯基)硼烷)2-十一烷基咪唑啉,

[0592] 双(三(五氟苯基)硼烷)2-十七烷基咪唑啉,

[0593] 双(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-双(十一烷基)咪唑啉,

[0594] 双(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-双(十七烷基)咪唑啉,

[0595] 双(三(五氟苯基)硼烷)-5,6-二甲基苯并咪唑,

[0596] 双(三(五氟苯基)硼烷)-5,6-双(十一烷基)苯并咪唑,

[0597] 双(三(五氟苯基)铝烷)咪唑,

[0598] 双(三(五氟苯基)铝烷)2-十一烷基咪唑,

[0599] 双(三(五氟苯基)铝烷)2-十七烷基咪唑,

[0600] 双(三(五氟苯基)铝烷)-4,5-双(十一烷基)咪唑,

[0601] 双(三(五氟苯基)铝烷)-4,5-双(十七烷基)咪唑,

[0602] 双(三(五氟苯基)铝烷)咪唑啉,

[0603] 双(三(五氟苯基)铝烷)2-十一烷基咪唑啉,

[0604] 双(三(五氟苯基)铝烷)2-十七烷基咪唑啉,

[0605] 双(三(五氟苯基)铝烷)-4,5-双(十一烷基)咪唑啉,

[0606] 双(三(五氟苯基)铝烷)-4,5-双(十七烷基)咪唑啉,

[0607] 双(三(五氟苯基)铝烷)-5,6-二甲基苯并咪唑,

[0608] 双(三(五氟苯基)铝烷)-5,6-双(十一烷基)苯并咪唑。

[0609] 其它的活化剂包括在PCT公开W0 98/07515中描述的那些活化剂,例如三(2,2',2''-九氟二苯基)氟铝酸盐。本发明还考虑活化剂的组合,例如,组合的铝氧烷和离子化的活化剂,参见例如,EP-A-0573120, PCT公开W0 94/07928和W0 95/14044和美国专利5,153,157和5,453,410。W0 98/09996描述了具有高氯酸盐、高碘酸盐和碘酸盐(包括其水解产物)的活化催化剂化合物。W0 99/18135描述了有机硼铝(organoboroaluminum)活化剂的应用。W0 03/10171公开了是布朗斯台德酸与路易斯酸的加合物的催化剂活化剂。例如在美国专利5,849,852、5,859,653、5,869,723、EP-A-615981和PCT公开W0 98/32775中描述了其它的活化剂或用于活化催化剂化合物的方法。根据本发明,可单独或结合使用用于过渡金属配合物催化剂的所有前述的催化剂活化剂以及任何其它已知的活化剂,然而,

为了获得最好的结果,避免使用含铝氧烷的助催化剂。

[0610] 使用的催化剂/助催化剂的摩尔比优选在 1 : 10,000 至 100 : 1 之间,更优选在 1 : 5,000 至 10 : 1 之间,最优选在 1 : 1,000 至 1 : 1 之间。当铝氧烷自身作为活化剂助催化剂使用时,大量使用铝氧烷,通常至少以摩尔计为金属配合物量的 100 倍。当三(五氟苯基)硼烷用作活化助催化剂时,以对金属配合物的摩尔比为 0.5 : 1 至 10 : 1 来使用,更优选 1 : 1 至 6 : 1,最优选 1 : 1 至 5 : 1。一般以与金属配合物约等摩尔的量使用其余的活化助催化剂。

[0611] 在聚合反应过程中,根据任何合适的聚合条件,使反应混合物与活化的催化剂组合物接触。该方法所需的特征是升高的温度和压力。根据公知的技术,如果需要可以使用氢作为分子量控制的链转移剂。如在其它类似的聚合反应中,非常希望使用的单体和溶剂具有足够高的纯度,以使不出现催化剂失活或过早链终止,除非嵌段共聚物改性的聚合物产物是所需的。可使用任何合适的用于单体提纯的技术,例如减压脱挥发分,使与分子筛或高表面积氧化铝接触,或前述方法的结合。

[0612] 在本发明中可使用载体,特别是在淤浆或气相聚合反应中。合适的载体包括固体、粒状的、高表面积金属氧化物,准金属氧化物,或其混合物(在本文中可互换地称为无机氧化物)。例子包括:滑石、二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化钛、氧化锆、 Sn_2O_3 、硅铝酸盐、硼硅酸盐、粘土和其混合物。合适的载体优选具有使用 B. E. T. 方法通过氮多孔计量(nitrogen porosimetry)测得的 10 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,和优选为 100 至 $600\text{m}^2/\text{g}$ 。平均粒度典型地在 0.1 至 $500\mu\text{m}$ 之间,优选在 1 至 $200\mu\text{m}$ 之间,更优选在 10 至 $100\mu\text{m}$ 之间。

[0613] 在本发明的一个具体实施方式中,本发明的催化剂组合物和任选的载体可喷雾干燥或以固体的粒状形式的方式回收来提供易于运输和处理的组合物。用于喷雾干燥含液体的淤浆的合适方法在本领域中是公知的,且在本文中适用。在 US-A' s-5,648,310 和 5,672,669 中描述了用于喷雾干燥在本发明中使用的催化剂组合物的优选的技术。

[0614] 聚合反应希望以连续聚合的方式实施,优选连续的溶液聚合,其中催化剂组分、单体和任选地溶剂,辅助剂,清除剂和聚合助剂连续供给至一个或多个反应器或区,从其中连续地移出聚合物产物。在本上下文中所使用的术语“连续的”和“连续地”的范围是其中间断添加反应物和在不小的有规则或无规则的间歇取出产物的方法,以致在整个期间,整个方法基本上是连续的。而且,如前面所解释,可在聚合反应的任何点添加链转移剂,包括在第一反应器或区,在出口或稍在第一反应器的出口之前,在第一反应器或区和第二或任何后续反应器或区之间,或甚至仅仅添加至第二或任何后续的反应器或区中。由于单体、温度、压力的差异或在至少两个串联的反应器或区之间聚合条件中的其它差异,在不同反应器或区中形成在同一分子内具有不同组成(例如共聚单体含量)、结晶度、密度、立构规整度、区域-规整度(regio-regularity)、或其它化学或物理性质差异的聚合物链段。通过连续聚合物反应条件测得每个链段或嵌段的尺寸,和优选是聚合物尺寸的最概然分布。

[0615] 串联的每个反应器可在高压、溶液、淤浆、或气相聚合条件下操作。在多区聚合反应中,所有区在相同的聚合反应类型(例如溶液、淤浆或气相)下操作,但是在不同的方法条件下操作。对于溶液聚合方法,希望使用在液体稀释剂中的催化剂组分的均匀分散体,其中聚合物在所用的聚合条件下是可溶的。一种该方法使用极细二氧化硅或类似分散剂的来生产所述的均相催化剂分散体,其中 US-A-5,783,512 公开,一般金属配合物或助催化剂仅

仅具有很差的溶解性。通常在 100°C 至 400°C 的温度下和在高于 500bar (50MPa) 的压力下实施高压方法。淤浆法通常使用惰性烃稀释剂, 和温度为 0°C 至仅低于得到的聚合物基本上溶解于惰性聚合反应介质时的温度 (最高)。在淤浆聚合反应中, 优选的温度是从 30°C, 优选从 60°C 到至多 115°C, 优选到至多 100°C。压力通常为大气压 (100kPa) 至 500psi (3.4MPa)。

[0616] 在所有的前述方法中, 优选使用连续的或基本上连续的聚合条件。所述聚合条件的应用, 特别是连续的溶液聚合方法, 允许使用升高的反应器温度, 其导致以高产率和效率获得本嵌段共聚物的经济生产。

[0617] 通过向溶剂添加所需的金属配合物或多配合物, 可制备作为均匀组合物的催化剂, 其中聚合反应在该溶剂中进行或在与最终反应混合物相容的稀释剂中进行。所述助催化剂或活化剂和, 任选地, 梭移剂可与催化剂组合物结合, 所述结合在催化剂与要聚合的单体、和任意其它的反应稀释剂结合之前, 同时或之后进行。

[0618] 在任何时刻, 必须保护各个组分和任何的活性催化剂组合物免受氧、湿气和其它催化剂毒物的影响。因此, 必须在无氧无水的气氛中, 优选在干燥的惰性气体 (如氮气) 下制备和储存催化剂组分、梭移剂和活化的催化剂。

[0619] 不以任何方式限制本发明的范围, 一种实施所述聚合方法的方式如下所述。在溶液聚合条件下操作的一个或多个搅拌的罐式或回路反应器中, 将要聚合的单体与任意溶剂或稀释剂一起在反应器的一部分连续引入。反应器中包含基本上由单体和任意溶剂或稀释剂和溶解的聚合物一起构成的相对均匀的液相。优选的溶剂包括 C₄₋₁₀ 烃或其混合物, 特别是烷烃, 例如己烷或烷烃的混合物, 以及在聚合中使用的一种或多种单体。在美国专利 5, 977, 251、6, 319, 989 和 6, 683, 149 中公开了合适的回路反应器的例子和在本文中使用的多种合适的操作条件, 包括多回路反应器串联操作的使用。

[0620] 以最小的一个位置将催化剂与助催化剂和任选的链梭移剂一起连续或间歇地引入至反应器的液相或其任意的循环部分。通过调节溶剂 / 单体比、催化剂添加速率、以及通过使用冷却或加热盘管、夹套或两者, 可控制反应器的温度和压力。通过催化剂添加的速率来控制聚合反应速率。聚合物产物中的给定单体的含量受在反应器中单体的比例影响, 其可通过操作这些组分向反应器的各个进料速率来控制。任选地通过控制其它聚合变量例如温度、单体浓度、或通过前述的链梭移剂、或链终止剂例如氢来控制聚合物产物的分子量, 其在本领域中是公知的。任选地通过管道或其它传输方式, 第二反应器连接到该反应器的出口, 以致在第一反应器中制备的反应混合物可出料至第二反应器中, 而基本上不发生聚合物增长的终止。确使第一和第二反应器之间在至少一个工艺条件上存在差异。优选在两个或两个以上单体的共聚物的形成中使用, 差异是存在或不存在一种或多种共聚单体或共聚单体浓度的不同。也提供了其它的反应器, 每个反应器以类似于第二反应器的方式串联。从串联的最后的反应器出来后, 流出液与催化剂杀灭剂 (catalyst kill agent) (例如水、蒸汽或醇) 或与偶联剂接触。

[0621] 通过减压闪蒸出反应混合物的挥发组分例如残留的单体或稀释剂来回收获得的聚合物产物, 和如果必要, 可在如脱挥发分挤出机的装置中进一步进行脱挥发分。在连续的方法中, 催化剂和聚合物在反应器中的平均停留时间一般为 5 分钟至 8 小时, 和优选为 10 分钟至 6 小时。

[0622] 可选择地, 可以使用单体、催化剂、梭移剂、温度或在其不同区或区域之间确立的

其它梯度在活塞流反应器中实施上述聚合,任选地伴随着催化剂和 / 或链梭移剂的分别添加,并在绝热或不绝热的聚合条件下操作。

[0623] 如前所公开,通过在惰性无机或有机粒状固体上吸收必需的组分也可制备催化剂组合物,并作为异相催化剂使用。在优选的具体实施方式中,通过共沉淀金属配合物和惰性无机化合物和含活性氢的活化剂的反应产物,特别是三(C₁₋₄烷基)铝化合物和羟基芳基三(五氟苯基)硼酸盐的铵盐,如(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)三(五氟苯基)硼酸盐的铵盐的反应产物,来制备异相催化剂。当以异相或负载的形式制备时,催化剂组合物可在淤浆或气相聚合中使用。由于实践的限制,淤浆聚合在液体稀释剂中进行,其中聚合物产物基本上是不溶的。优选地,用于淤浆聚合的稀释剂是具有少于5个碳原子的一种或多种烃。如果需要,可全部或部分使用饱和烃例如乙烷、丙烷或丁烷作为稀释剂。在溶液聚合中,可全部或部分使用 α -烯烃共聚单体或不同 α -烯烃单体的混合物作为稀释剂。最优选地,至少稀释剂的主要部分包括 α -烯烃单体或要聚合的单体。

[0624] 优选在气相聚合方法中使用,载体材料和得到的催化剂具有20至200 μm 的中值粒径(median particle diameter),更优选30 μm 至150 μm ,和最优选50 μm 至100 μm 。优选在淤浆聚合方法中使用,载体具有1 μm 至200 μm 的中值粒径,更优选5 μm 至100 μm ,和最优选10 μm 至80 μm 。

[0625] 在本发明中使用的合适的气相聚合方法基本上类似于在商业上大规模制造聚丙烯、乙烯/ α -烯烃共聚物和其它烯烃聚合物使用的公知方法。例如使用的气相方法可以是使用机械搅拌床或气体流化床作为聚合反应区的类型。优选的方法是在垂直的含有支撑或悬挂在多孔板或流化栅板上的聚合物颗粒流化床的柱式反应器中通过流化气体流进行聚合反应。

[0626] 用于流化床的气体包括单体或要聚合的单体,和也用作热交换介质以除去来自床的反应热。热气体从反应器顶部出来,通常通过平稳区,也称作降速区,其具有比流化床更宽的直径,其中夹带在气流中的细颗粒有机会沉回床中。使用旋流(分离除尘)器将超细的颗粒从热气流中除去也是有利的。然后通常通过鼓风机或压缩机和一个或多个热交换器将气体循环至床来出去气体的聚合热。

[0627] 除了通过冷循环气提供的冷却,冷却床的优选方法是将挥发性液体进料至床以提供蒸发冷却效果,通常称作冷凝模式操作。在该情况下使用的挥发性液体可以是,例如挥发性惰性液体,例如具有3至8个,优选4至6个碳原子的饱和烃。在这种情况下,单体或共聚单体本身是挥发性液体,或可以冷凝以提供该液体,其可以合适地进料至床来提供蒸发冷却效果。挥发性液体在热的流化床中蒸发以形成与流化气混合的气体。如果挥发性液体是单体或共聚单体,其在床中会发生一些聚合。然后蒸发的液体作为部分的热循环气从反应器中出来,并进入循环回路的压缩/热交换部分。在热交换气中冷却循环气,且如果气体冷却至低于露点的温度,液体会从气体中沉淀出来。希望该液体继续循环至流化床。当液滴在循环气流中运输时有可能将沉淀的液体循环至床。在EP-89691、U. S. 4, 543, 399、W0-94/25495和U. S. 5, 352, 749中描述了该类方法。特别优选的将所述液体循环至床的方法是分离来自循环气流的液体,并将该液体直接重新注入床中,优选使用在床中产生细液滴的方法。在W0-94/28032中描述了此类方法。

[0628] 根据本发明,通过连续或半连续地添加催化剂组合物来催化在气体流化床中进行

的聚合反应。催化剂组合物可能易受预聚合步骤的影响,例如通过在液体惰性稀释剂中聚合少量的烯烃单体来提供包括包裹在烯烃聚合物颗粒中的负载的催化剂颗粒的催化剂组合物。

[0629] 通过聚合催化剂组合物、负载的催化剂组合物或床中的预聚合的催化剂组合物的流化颗粒上的单体或单体混合物,在流化床中直接生产聚合物。使用预形成的聚合物颗粒的床(其优选类似于所需的聚合物)来开始聚合反应,并在引入催化剂组合物、单体和任何其它气体(循环气流中所希望的)例如稀释气体、氢链转移剂或惰性可压缩气体(在气相冷凝模式中操作时)之前,通过使用惰性气体或氮气干燥来设定床的条件。生产的聚合物如所希望地从流化床中连续或半连续地出来。

[0630] 最适合于本发明的气相方法是连续的方法,其提供了反应物向反应器的反应区的连续供给,和从反应器的反应区中取出产物,因此提供了在反应器的反应区中大规模生产的稳态环境。根据公知的技术,通过暴露于减压和任选的高温(脱挥发分)可容易地获得产物。典型地,在高于 50°C,优选在 60°C 至 110°C 之间,更优选在 70°C 至 110°C 之间操作气相方法的流化床。

[0631] 在美国专利 4,588,790、4,543,399、5,352,749、5,436,304、5,405,922、5,462,999、5,461,123、5,453,471、5,032,562、5,028,670、5,473,028、5,106,804、5,556,238、5,541,270、5,608,019 和 5,616,661 中公开了适用于本发明方法的合适的气相方法。

[0632] 如前面所述,假嵌段共聚物的官能化的衍生物也包括在本发明中。例子包括金属化的聚合物,其中金属是使用的催化剂或链转移剂的残余,以及其进一步的衍生物。因为从反应器出来的大部分的聚合产物用链转移剂封端,进一步的官能化相对容易。金属化的聚合物种类可在公知的化学反应中使用,例如适合于其它的烷基-铝、烷基-镓、烷基-锌或烷基-1 族化合物来形成胺-、羟基-、环氧基-、硅烷、乙烯类的和其它官能化的封端的聚合物产物的那些。在 Negishi, "Organometallic in Organic Synthesis", 第 1 和 2 卷, (1980) 中和其它无机金属和有机合成的标准文献中描述了在本发明中可采用的合适反应技术的例子。

[0633] 聚合物产物

[0634] 使用本发明的方法可容易地制备新的聚合物,包括一种或多种烯烃单体的假嵌段共聚物。优选的聚合物包括聚合形式的至少一种选自乙烯、丙烯或 4-甲基-1-戊烯的单体。非常希望地,聚合物是包括聚合形式的乙烯、丙烯或 4-甲基-1-戊烯和至少一种不同的 C₂₋₂₀ α -烯烃共聚单体,和任选的一种或多种其它可共聚的共聚单体的共聚体。合适的共聚单体选自二烯烃、环烯烃、或环二烯烃、卤代乙烯基化合物、或亚乙烯基芳族化合物。

[0635] 本发明的聚合物可具有 0.01 至 2000g/10 分钟,优选 0.01 至 1000g/10 分钟,更优选 0.01 至 500g/10 分钟,和特别是 0.01 至 100g/10 分钟的熔体指数 I₂。希望地,本发明的聚合物具有 1,000g/摩尔至 5,000,000g/摩尔,优选 1000g/摩尔至 1,000,000g/摩尔,更优选 1,000g/摩尔至 500,000g/摩尔,和特别是 1,000g/摩尔至 300,000g/摩尔的分子量 M_w。本发明的聚合物的密度可为 0.80 至 0.99g/cm³,和优选地,对于含乙烯的聚合物,为 0.85g/cm³ 至 0.97g/cm³。

[0636] 本发明的聚合物与常规的无规共聚物、聚合物的物理掺合物和通过顺序单体添

加、立体易变催化剂或通过阴离子或阳离子活性聚合技术制备的嵌段共聚物有区别。每个聚合物内的不同区或嵌段相对均一，这依赖于反应器条件的均一性，且彼此之间化学上有区别。即在相同的嵌段或链段中，共聚单体的分布、立构规整度或聚合物内链段的其它性质相对均一。然而，平均嵌段长度不是窄分布，但是希望是最概然分布。因为聚合物产物具有两个或两个以上的嵌段或链段，该嵌段或链段具有比通过阴离子技术制备的常规嵌段共聚物更宽的尺寸分布，因此这些聚合物被称作假嵌段共聚物。得到的聚合物在许多方面具有和纯嵌段共聚物接近的性能，而且在一些方面超过了纯嵌段共聚物的性能。

[0637] 与相等的结晶度或模量下的相同单体和单体含量的无规共聚物相比较，本发明的聚合物具有一个或多个显著的特征，包括较好（较高）的耐热性（如通过熔点法所测）、较高的 TMA 渗透温度、较高的高温拉伸强度、和 / 或较高的高温扭转模量（如通过动态力学分析所测）。与包括相同单体和单体含量的无规共聚物相比较，本发明的聚合物具有一个或多个下述特征：较低的压缩变形（compression set）、特别是在高温下，较低的应力松弛、较高的抗蠕变、较高的撕裂强度、较高的抗结块性、由于较高的结晶（凝固）温度导致的更快的变形（setup）、较高的回复（特别是在高温下）、较好的耐磨性、较高的回缩力和较好的油和 / 或填料容纳能力。

[0638] 根据本发明，其它非常需要的组合物是乙烯、 C_{3-20} α -烯烃，特别是丙烯，和任选的一种或多种二烯单体的弹性共聚体。在本发明的该具体实施方式中使用的优选的 α -烯烃指定通式为 $CH_2 = CHR^*$ ，其中 R^* 是具有 1 至 12 个碳原子的线性或支化的烷基基团。合适的 α -烯烃的例子包括，但是不限于，丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯。特别优选的 α -烯烃是丙烯。依赖于是否还存在共聚的二烯，基于丙烯的聚合物在本领域中通常被称作 EP 或 EPDM 聚合物。在制备假嵌段 EPDM 型聚合物中使用的合适的二烯包括含 4 至 20 个碳的共轭或非共轭的、直链或支链-、环状-或多环的二烯。优选的二烯包括 1,4-戊二烯、1,4-己二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、二环戊二烯、环己二烯和 5-亚丁基-2-降冰片烯。特别优选的二烯是 5-亚乙基-2-降冰片烯。

[0639] 因为含二烯的聚合物包括含较多或较少量的二烯（包括不含二烯）和 α -烯烃（包括不含 α -烯烃）交替的链段或嵌段，二烯和 α -烯烃的总量可能会下降，但所得聚合物的性质不受损失。即因为二烯和 α -烯烃单体优先并入聚合物的一类聚合物嵌段中，而不是均一地或无规地遍布该聚合物，因此他们更能有效地利用，且接下来可更好地控制聚合物的交联效率。该可交联的弹性体和固化的产物可具有优异的性能，包括较高的拉伸强度和较好的弹性回复。

[0640] 进一步优选地，以聚合物的总重量计，本发明的假嵌段聚合物具有 1% 至 99% 的乙烯含量，0% 至 10% 的二烯含量，和 99% 至 1% 的苯乙烯和 / 或 C_{3-8} α -烯烃含量。优选地，聚合物为乙烯、丙烯和任选的二烯的共聚体。希望地，本发明的聚合物具有 10,000 至约 2,500,000 的重均分子量 (Mw)，小于 3.5，更优选小于 3.0 的多分散性，和 1 至 250 的门尼粘度 (ML(1+4)125°C)。

[0641] 更优选地，该聚合物具有 10% 至 98% 的乙烯含量，0% 至 6% 的二烯含量，2% 至 90% 的 α -烯烃含量，20,000 至 250,000 的 Mw，1.5 至 3.0 的多分散性，和 10 至 100 的门尼粘度。特别优选的共聚体是含大于 10% 的乙烯，优选大于 15% 的乙烯，和具有小于或等于 3kPa 的颗粒阻塞强度 (pellet blocking strength) 和或在 23°C 下小于或等于 50% 的

压缩变形的丙烯 / 乙烯共聚物。

[0642] 聚合物可以是以总组合物的重量计增量了 (extended) 5% 至约 75%，优选 10% 至 60%，更优选 20% 至 50% 的加工油的油。合适的油包括在制造增量 EPDM 橡胶配方中常规使用的任何油。例子包括环烷油和链烷油，其中优选链烷油。

[0643] 非常希望地，通过与常规的促进剂或其它辅助剂一起掺入一种或多种固化剂来制备可固化的 EPDM 橡胶配方。合适的固化剂是基于硫的。合适的基于硫的固化剂的例子包括，但是不限于，硫、二硫化四甲基秋兰姆 (TMTD)、四硫化双亚戊基秋兰姆 (DPTT)、2- 巯基苯并噻唑 (MBT)、2- 巯基苯并噻唑二硫化物 (2-mercaptobenzothiazolatedisulfide) (MBTS)、2- 巯基苯并噻唑锌 (ZMBT)、二乙基二硫代氨基甲酸锌 (zinc diethyldithiocarbamatezinc) (ZDEC)、二丁基二硫代氨基甲酸锌 (ZDBC)、四硫化双亚戊基秋兰姆 (DPTT)、N- 叔丁基苯并噻唑 -2- 磺胺 (sulfanamide) (TBBS) 和其混合物。优选的固化体系包括硫、MBT 和 TMTD 的结合。希望地，以总组合物的重量计，以 0.1% 至 5% 的量使用前述的组分。

[0644] 根据本发明的该具体实施方式，优选的弹性体组合物还可包括炭黑。优选地，以总组合物的重量计，炭黑以 10% 至 80%，更优选 20% 至 60% 的量存在。

[0645] 在本发明中使用的本发明配方的其它组分包括多种其它组分，其使用量不影响所得组合物的性能。这些组分包括，但是不限于，活化剂例如氧化钙或氧化镁；脂肪酸例如硬脂酸和其盐；填料和增强剂例如碳酸钙或碳酸镁、二氧化硅和硅酸铝，增塑剂例如二羧酸的二烷基酯，抗降解剂，软化剂，蜡和颜料。

[0646] 应用和产品用途

[0647] 可在多种常规热塑性制造工艺中使用本发明的聚合物来生产有用的制品，包括至少一个膜层，例如单层膜，或多层膜中的至少一层的制品，其通过铸塑、吹制、压延或挤压贴胶法制备，模塑制品，例如吹模的、注模的或旋转模塑 (rotomolded) 的制品，挤出物，纤维，和织布或非织布。包括本发明的聚合物的热塑性组合物包括与其它天然或合成的聚合物、添加剂、增强剂、耐燃 (ignition resistant) 添加剂、抗氧化剂、稳定剂、色料、增量剂 (extender)、交联剂、发泡剂和增塑剂的掺合物。特别有用的是多组分纤维，例如芯 / 皮 (core/sheath) 纤维，其具有外表面层，至少部分包括本发明的一种或多种聚合物。

[0648] 可由本发明聚合物或掺合物制备的纤维包括人造纤维、丝束、多组分、皮 / 芯、加捻的丝和单丝。合适的纤维成型方法包括如在美国专利 4, 430, 563、4, 663, 220、4, 668, 566 和 4, 322, 027 中所公开的纺粘的熔喷技术 (spinbonded, melt blown techniques)，如在美国专利 4, 413, 110 中所公开的凝胶纺纤维，如在美国专利 3, 485, 706 中所公开的织布和非织布，或由该纤维，包括其与其它纤维例如聚酯、尼龙或棉的掺合物制得的结构，热成型的制品，挤出的成型品，包括型材挤出和共挤出，压延制品和拉伸的、加捻的或卷曲纱或纤维。在本文中描述的新聚合物也可用于导线和电缆的涂层操作，以及用于真空成型操作的片材挤出中，和形成模塑的制品，包括使用注模、吹模方法，或旋转模塑方法。使用聚烯烃加工领域的技术人员所公知的常规聚烯烃加工技术也可将包括烯烃聚合物的组合物制成上面所述的那些制品。

[0649] 使用本发明的聚合物或包括该聚合物的配方也可以形成分散体 (水性或非水性分散体)。使用例如在 W004/021622 中所公开的方法也可以形成包括本发明聚合物的起泡

的泡沫。通过任何公知的方法,例如使用过氧化物、电子束、硅烷、叠氮化物或其它交联技术也可使聚合物交联。也可化学改性聚合物,例如接枝(例如使用马来酸酐(MAH)、硅烷、或其它接枝剂)、卤化、胺化、磺化或其它化学改性。

[0650] 用于和本发明的聚合物掺合的合适聚合物包括热塑性和非热塑性聚合物(包括天然和合成的聚合物)。用于掺合的示例聚合物包括聚丙烯,(抗冲改性聚丙烯、全同立构聚丙烯、无规立构聚丙烯、和无规乙烯/丙烯共聚物),各种类型的聚乙烯,包括高压、自由基 LDPE、齐格勒纳塔 LLDPE、茂金属 PE,包括多反应器 PE(齐格勒-纳塔 PE 和茂金属 PE 的“反应器内”掺合物,例如在美国专利 6,545,088、6,538,070、6,566,446、5,844,045、5,869,575 和 6,448,341 中公开的产物,乙烯乙酸乙烯酯(EVA)、乙烯/乙烯醇共聚物、聚苯乙烯、抗冲改性的聚苯乙烯、ABS、苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物和其氢化的衍生物(SBS 和 SEBS),和热塑性聚氨酯。均相聚合物例如烯烃塑性体和弹性体,基于乙烯和丙烯的共聚物(例如以商标 VERSIFY™ 从陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)获得的聚合物和从 ExxonMobil 获得 VISTAMAXX™ 也可以用作包括本发明聚合物的掺合物中的组分。

[0651] 前述产品的合适的产品用途包括膜和纤维,模制品,例如牙刷柄和器具柄,垫片和轮廓(profile),粘合剂(包括热熔体粘合剂和压敏粘合剂),鞋类(包括鞋底和鞋套),自动内部组件和轮廓,泡沫物品(开孔和闭孔的),用于其它热塑性聚合物的抗冲改性剂例如 EPDM,全同立构聚丙烯,或其它的烯烃聚合物,涂敷的织物,胶管,管材,挡风雨条,封口片,地板材料和粘度指数改性剂,也称作倾点改性剂,用于润滑剂。

[0652] 特别希望的掺合物是热塑性聚烯烃掺合物(TPO)、热塑性弹性体掺合物(TPE)、热塑性硫化橡胶(vulcanisites)(TPV)和苯乙烯类聚合物掺合物。通过使本发明的假嵌段聚合物(包括其官能化的或不饱和的衍生物)与任选的橡胶,包括常规嵌段共聚物,特别是 SBS 嵌段共聚物,和任选的交联或硫化剂结合可制备 TPE 和 TPV 掺合物。通常通过掺合本发明的假嵌段共聚物和聚烯烃,和任选的交联或硫化剂来制备 TPO 掺合物。可使用前述掺合物来形成模塑物品,并任选地交联得到的模制品。在美国专利 6,797,779 中已公开过使用不同组分的类似程序。

[0653] 通过在一种或两种组分的熔点附近或之上的温度下混合或捏合各个组分可制备掺合物。对于大部分假嵌段共聚物,该温度可在 130℃ 以上,最通常在 145℃ 以上,和最优选在 150℃ 以上。可使用能够达到所需温度和熔融塑化混合物的常用的聚合物混合或捏合装置。这些装置包括磨、捏合机、挤出机(单螺杆和双螺杆挤出机)、封闭式混炼机(Banbury mixer)、压延机等等。混合的顺序和方法取决于最终的组合物。也可使用封闭式间歇式混合机和连续混合机的组合,例如封闭式混炼机,接下来是分散混炼机(mill mixer),接下来是挤出机。典型地,与 TPO 组合物相比较,TPE 或 TPV 组合物具有较高的可交联聚合物(通常为含有不饱和的常规嵌段共聚物)的负载。一般对于 TPE 和 TPV 组合物,嵌段共聚物与假嵌段共聚物的重量比应是 90 : 10 至 10 : 90,更优选为 80 : 20 至 20 : 80,和最优选为 75 : 25 至 25 : 50。对于 TPO 应用,假嵌段共聚物与聚烯烃的重量比可以是约 49 : 51 至约 5 : 95,更优选为 35 : 65 至约 10 : 90。对于改性的苯乙烯类聚合物的应用,假嵌段共聚物与聚烯烃的重量比还可以是约 49 : 51 至约 5 : 95,更优选为 35 : 65 至约 10 : 90。通过改变各个组分的粘度比可改变该比率。有大量的文献解释说明了用于通过改变掺合物组分的粘度比来改变相连续的技术,必要时本领域的技术人员可以参考。

[0654] 掺合物组合物可包含加工油、增塑剂和加工助剂。橡胶加工油具有某些 ASTM 名称,且链烷基、环烷基或芳族加工油都是适用的。一般每 100 份总的聚合物使用 0 至 150 份,更优选 0 至 100 份,和最优选 0 至 50 份的油。更高含量的油可能会以牺牲一些物理性质的代价来改善所得产物的加工性。其它的加工助剂包括常规的蜡、脂肪酸盐例如硬脂酸钙或硬脂酸锌、(多)醇包括二醇、(多)醇醚包括二醇醚、(聚)醚包括(聚)二醇醚和金属盐-,特别是其 1 或 2 族金属或锌-,盐衍生物。

[0655] 已经知道,与大部分或很高程度饱和的橡胶相比较,非氢化的橡胶例如那些包括聚合形式的丁二烯或异戊二烯的橡胶,包括嵌段共聚物(以下称作二烯橡胶),具有较低的耐紫外线、臭氧和氧化的能力。在例如由包含较高浓度的基于二烯的橡胶组合物制备的轮胎的应用中,已经知道将炭黑与抗臭氧添加剂或抗氧化剂一起掺入可改善橡胶的稳定性。本发明的假嵌段共聚物具有极低水平的不饱和,其使得它们特别适合用于所述应用中。另外,发现它们可用作保护的表面层(涂覆的、共挤出的或层压的表面层)或用作粘附到由常规二烯弹性体改性的聚合物组合物形成的制品上的耐候性膜。

[0656] 对于本发明的 TPO、TPV 和 TPE 的某些应用,炭黑是选择用于紫外吸收和稳定性的添加剂。炭黑的代表性的例子包括 ASTM N110、N121、N220、N231、N234、N242、N293、N299、S315、N326、N330、M332、N339、N343、N347、N351、N358、N375、N539、N550、N582、N630、N642、N650、N683、N754、N762、N765、N774、N787、N907、N908、N990 和 N991。这些炭黑的碘吸收在 9 至 145g/kg 之间和平均孔体积在 10 至 150cm³/100g 之间。一般在成本允许的程度下使用更小粒度的炭黑。对于许多所述应用,本发明的假嵌段共聚物和其掺合物需要很少或不需要炭黑,因此使得具有相当大的设计自由度以包括可选择的颜料或根本不包括颜料。

[0657] 包括本发明的热塑性掺合物的组合物也可包含橡胶化学领域的常用的抗臭氧剂和抗氧化剂。抗臭氧剂可以是物理防护剂例如蜡材料,其位于表面以保护部件免受氧或臭氧的作用,或它们可以是与氧或臭氧发生反应的化学防护剂。合适的化学防护剂包括苯乙烯化酚、丁基化的辛基化酚、丁基化二(二甲基苄基)酚、对苯二胺、对甲酚和双环戊二烯(DCPD)的丁基化反应产物、多酚抗氧化剂、氢醌衍生物、喹啉、二亚苯基(diphenylene)抗氧化剂、硫酯抗氧化剂和其掺合物。所述产品的一些代表性的商品名是 Wingstay™ S 抗氧化剂、Polystay™ 100 抗氧化剂、Polystay™ 100AZ 抗氧化剂、Polystay™ 200 抗氧化剂、Wingstay™ L 抗氧化剂、Wingstay™ LHLS 抗氧化剂、Wingstay™ K 抗氧化剂、Wingstay™ 29 抗氧化剂、Wingstay™ SN-1 抗氧化剂和 Irganox™ 抗氧化剂。在一些应用中,使用的抗氧化剂和抗臭氧剂优选是不污染的和不移位的抗氧化剂和抗臭氧剂。

[0658] 为了提供其它抵抗 UV 辐射的稳定性,也可以使用受阻胺光稳定剂(HALS)和紫外线吸收剂。合适的例子包括来自 Ciba Specialty Chemicals 的 Tinuvin™ 123、Tinuvin™ 144、Tinuvin™ 622、Tinuvin™ 765、Tinuvin™ 770、和 Tinuvin™ 780,和来自 Houston, TX, USA. 的 Cytex Plastics 的 Chemisorb™ T944。HALS 化合物也可以包括路易斯酸以获得优异的表面质量,如在美国专利 6,051,681 中所公开。

[0659] 对于一些组合物,可以使用其它的混合方法来预分散抗氧化剂、抗臭氧剂、炭黑、UV 吸收剂、和/或光稳定剂来形成母炼胶,并接下来由其形成聚合物掺合物。

[0660] 本发明中使用的合适的交联剂(也称作固化或硫化剂)包括基于硫、基于过氧或基于酚的化合物。在本领域中发现了前述材料的例子,包括在美国专利:3,758,643、

3, 806, 558、5, 051, 478、4, 104, 210、4, 130, 535、4, 202, 801、4, 271, 049、4, 340, 684、4, 250, 273、4, 927, 882、4, 311, 628 和 5, 248, 729 中。

[0661] 当使用基于硫的固化剂时,也可以使用促进剂和固化活化剂。使用促进剂来控制动态硫化所需要的时间和 / 或温度和改善得到的交联制品的性能。在一个具体实施方式中,使用单一促进剂或主促进剂。使用的主促进剂的总量在约 0.5 至约 4 的范围内,优选在约 0.8 至约 1.5 的范围内,phr,以总组合物的重量计。在另一个具体实施方式中,为了活化和改善固化制品的性能,可使用主促进剂和第二促进剂的组合,其中第二促进剂以较小的量使用,例如约 0.05 至约 3phr。促进剂的组合通常生产出具有比使用单一促进剂生产的制品较好的性能的制品。另外,可使用延迟促进剂,其不受常用加工温度的影响,且在通用硫化温度下产生满意的固化。也可以使用硫化延迟剂。在本发明中使用的合适类型的促进剂是胺、二硫化物、胍、硫脲、噻唑、秋兰姆、亚磺酰胺、二硫代氨基甲酸酯类和黄原酸酯。优选地,主促进剂是亚磺酰胺。如果使用第二促进剂,第二促进剂优选是胍、二硫代氨基甲酸酯类或秋兰姆化合物。也可以使用某些加工助剂和硫化活化剂例如硬脂酸,且也可以使用 ZnO。当使用基于过氧化物的固化剂时,可以结合使用共活化剂或活性助剂。合适的活性助剂包括三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA)、氰尿酸三烯丙酯 (TAC)、异氰尿酸三烯丙酯 (TAIC)、其它的活性助剂。用于部分或完全动态硫化的过氧化物交联剂和任选的活性助剂的应用 在本领域中是公知的,例如在公开“Peroxide Vulcanization of Elastomers”,第 74 卷, No. 3, 2001 年 7-8 月中所公开。

[0662] 当含假嵌段共聚物的组合物至少部分交联时,通过将组合物溶解在溶剂中特定时间内,并计算凝胶或不可萃取的橡胶的百分比来测试交联度。凝胶百分比通常随交联水平的增加而增加。对于本发明的固化制品,凝胶百分比含量希望在 5 至 100% 的范围内。

[0663] 相对于现有的组合物,由于认为其降低了熔体粘度,本发明的假嵌段共聚物及其掺合物具有改善的加工性能。因此,组合物或掺合物显示出改善的表面外观,特别是当形成模制品或挤出制品时。同时,本发明的组合物和其掺合物独特地具有改善的熔体强度性能,因而使得本发明的假嵌段共聚物和其掺合物,特别是 TPO 掺合物可用于其中熔体强度目前还不够的泡沫和热成型应用中。

[0664] 本发明的热塑性组合物也可包含有机或无机填料或其它添加剂例如淀粉、滑石、碳酸钙、玻璃纤维、聚合物纤维(包括尼龙、人造纤维、棉、聚酯和聚芳酰胺)、金属纤维、导线、网、片或颗粒、可扩展层的硅酸盐 (expandable layered silicate)、磷酸盐或碳酸盐、例如粘土、云母、二氧化硅、氧化铝、硅铝酸盐或磷酸铝 (aluminophosphate)、碳晶须、碳纤维、包括纳米管和纳米纤维的纳米颗粒、硅灰石、石墨、沸石和陶瓷,例如碳化硅、氮化硅或二氧化钛。为了获得较好的填料粘合,也可以使用基于硅烷的偶联剂或其它偶联剂。其它合适的添加剂包括增粘剂、油(包括链烷油或环烷油)和其它天然和合成的聚合物,包括根据本发明的其它聚合物。

[0665] 通过常规的模塑技术例如注塑、挤塑、热成型、中空模塑、重叠模压 (over molding)、夹物模压、吹塑和其它技术可加工本发明的热塑性组合物,包括前述的掺合物。通过铸塑或伸幅法,包括吹膜法,可以生产膜,包括多层膜。

[0666] 试验方法

[0667] 在前述的表征公开和下述的实施例中,可使用下述的分析技术:

[0668] 标准 CRYSTAF 方法

[0669] 使用购自 PolymerChar, Valencia, Spain 的 CRYSTAF 200 设备通过结晶分析分级 (CRYSTAF) 来测试支化分布。将样品在 160°C 的 1,2,4- 三氯苯 (0.66mg/mL) 中溶解 1 小时,并在 95°C 下稳定 45 分钟。以 0.2°C /min 的冷却速率将样品温度从 95°C 冷却至 30°C。使用红外检测器来测试聚合物溶液的浓度。当聚合物结晶而温度下降时测试累积溶解的浓度。累积分布 (cumulative profile) 的分析导数反应出聚合物的短链支化分布。

[0670] 通过包括在 CRYSTAF 软件 (版本 2001. b, PolymerChar, Valencia, Spain) 中的峰分析模块来识别 CRYSTAF 峰温度和面积。CRYSTAF 峰搜寻程序识别出峰温度为 dW/dT 中的最大值,并识别导数曲线中识别峰的两个边上的最大正拐点之间的面积。

[0671] DSC 标准方法

[0672] 使用配有 RCS 冷却附件和自动进样器的 TAI 型号 Q1000DSC 来测试差示扫描量热结果。使用 50ml/min 的氮气吹扫气流。将样品压成薄膜并在压机中在约 175°C 下熔融,然后空气冷却至室温 (25°C)。精确称量 5-6mm 直径盘形式的约 10mg 的材料并将其放置在铝箔盘中 (约 50mg),然后将铝箔盘封闭起来。利用下述的温度程序 (temperature profile) 来研究样品的热行为。将样品迅速加热至 180°C 并恒温 3 分钟以除去任何以前的热历史。然后以 10°C /min 的冷却速率将样品冷却至 -40°C,并在 -40°C 保持 3 分钟。然后以 10°C /min 的加热速率将样品加热至 150°C。记录冷却和第二个加热曲线。

[0673] 对于在 -30°C 至熔融结束之间绘制的线性基线,测得 DSC 熔融峰为热流率 (W/g) 的最大值。测得熔化热为使用线性基线的 -30°C 至熔融结束之间的熔融曲线下的面积。

[0674] 耐磨性

[0675] 根据 ISO 4649 在压缩模塑板上测试耐磨性。记录 3 个测试结果的平均值。使用热压机 (Carver 型号 #4095-4PR1001R) 压缩模塑 6.4mm 厚的板。将颗粒放置在聚四氟乙烯板之间,在 190°C 和 55psi (380kPa) 下加热 3 分钟,接着在 1.3MPa 下加热 3 分钟,然后在 2.6MPa 下加热 3 分钟。接下来在 1.3MPa 下使用流动的冷水在压机中冷却所述膜 1 分钟。

[0676] GPC 方法

[0677] 凝胶渗透色谱系统由聚合物实验室 (Polymer Laboratories) 型号 PL-210 或聚合物实验室型号 PL-220 装置组成。在 140°C 下操作柱和转盘室 (carousel compartment)。使用三个聚合物实验室的 10 微米混合型 B 柱。溶剂是 1,2,4- 三氯苯。制备在含 200ppm 的丁基化羟基甲苯 (BHT) 的 50 毫升溶剂中含 0.1 克聚合物的浓度的样品。通过在 160°C 下轻轻搅拌 2 小时来制备样品。使用的注射体积是 100 微升,流速是 1.0ml/min。

[0678] GPC 柱设置的校准用分子量范围为 580 至 8,400,000 的 21 个窄分子量分布的聚苯乙烯标样进行,将其布置在 6 个“鸡尾酒 (cocktail)”混合物中,所述混合物在各个分子量之间具有至少十倍的差别。该标样购自聚合物实验室 (Shropshire, UK)。对于分子量等于或大于 1,000,000,以在 50 毫升溶剂中 0.025 克来制备该聚苯乙烯标样;而对于分子量小于 1,000,000,以在 50 毫升溶剂中 0.05 克来制备该聚苯乙烯标样。将该聚苯乙烯标样在 80°C 溶解并和缓地搅拌 30 分钟。首先试验窄标样混合物并按照渐减的最高分子量组分的次序,以最小化降解。使用下列公式将聚苯乙烯标峰分子量转换为聚乙烯分子量 (如在 Williams 和 Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, 6, 621 (1968) 中所述): $M_{\text{聚乙烯}} = 0.431 (M_{\text{聚苯乙烯}})^{0.75}$ 。

[0679] 使用 Viscotek TriSEC 软件版本 3.0 来进行聚乙烯等价分子量的计算。

[0680] 压缩变定

[0681] 根据 ASTM D 395 来测试压缩变定。通过堆积直径 25.4mm 的、厚 3.2mm、2.0mm、0.25mm 的圆盘直至达到 12.7mm 的总厚度来制备样品。从利用热压机在下述条件下模塑的 12.7cm×12.7cm 压缩模塑板上切割圆盘,该条件为:在 190℃和 0 压力下 3 分钟,接下来在 190℃和 86MPa 压力下 2 分钟,然后在压机内使用冷流动水在 86MPa 下冷却。

[0682] 密度

[0683] 根据 ASTM D 1928 来进行密度测试。使用 ASTM D792,方法 B 在 1 小时的样品冲压下进行测试。

[0684] 弯曲 / 割线模量

[0685] 使用 ASTM D 1928 来压缩模塑样品。根据 ASTM D-790 测试弯曲 和 2% 割线模量。

[0686] 光学性质、拉伸、滞后现象和撕裂

[0687] 使用热压机 (Carver 型号 #4095-4PR1001R) 压缩模塑 0.4mm 厚的膜。将颗粒放置在聚四氟乙烯板之间,在 190℃和 55psi (380kPa) 下加热 3 分钟,接着在 1.3MPa 下加热 3 分钟,然后在 2.6MPa 下加热 3 分钟。接下来在 1.3MPa 下使用流动的冷水在压机中冷却所述膜 1 分钟。使用该压缩模塑的膜进行光学测试、拉伸行为、回复和应力松弛。

[0688] 使用如 ASTM D1746 中指定的 BYK Gardner Haze-gard 来测试透明度。

[0689] 使用如 ASTM D-2457 中指定的 BYK Gardner GlossmeterMicrogloss 45° 来测试 45° 光泽。

[0690] 使用基于 ASTM D1003 程序 A 的 BYK Gardner Haze-gard 来测试内混浊。将矿物油应用在膜表面上以除去表面划痕。

[0691] 使用 ASTM D 1708 微拉伸样本来测试单轴拉伸的应力 - 应变行为。在 21℃下以 500% min⁻¹ 使用 Instron 拉伸样品。由 5 个样本的平均来报告拉伸强度和断裂伸长。

[0692] 根据 ASTM D 1708,使用 Instron™ 装置由达 100% 和 300% 应变的周期载荷来测试 100% 和 300% 的滞后现象。在 21℃下以 267% min⁻¹ 载荷和去载荷样品 3 个周期。使用环境模拟箱进行 300% 和 80℃ 下的周期试验。在 80℃ 的实验中,使样品在测试前于试验温度下平衡 45 分钟。在 21℃、300% 的应变周期试验中,记录第一卸载周期的 150% 应变时的收缩应力。使用载荷回复到基线的应变,由第一去载荷周期来计算所有试验的百分回复,百分回复定义如下:

[0693]

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

[0694] 其中 ε_f 是周期载荷的应变, ε_s 是在第一次去载荷周期中载荷回复到基线时的应变。

[0695] 使用配有环境模拟箱的 Instron™ 装置在 50% 应变和 37℃ 下测试应力松弛 12 小时。标准的几何尺寸是 76mm×25mm×0.4mm。在环境模拟箱中于 37℃ 下平衡 45 分钟后,将样品以 333% min⁻¹ 拉伸至 50% 的应变。以作为时间的函数记录应力 12 小时。使用下述公式计算 12 小时后的百分比应力松弛:

[0696]

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

[0697] 其中 L_0 是在 0 时的 50% 应变下的载荷, L_{12} 是 12 小时后 50% 应变下的载荷。

[0698] 使用 Instron™ 装置在密度为 0.88g/cc 或更小的样品上进行拉伸切口撕裂实验。几何尺寸由 76mm × 13mm × 0.4mm 的标准截面构成, 其具有在样品的一半样本长度处切割的 2mm 的切口。在 21°C 下以 508mm min⁻¹ 拉伸样品, 直至其断裂。撕裂能计算为直至最大载荷下的应变的应力 - 伸长曲线下的面积。报告至少 3 个样本的平均值。

[0699] TMA

[0700] 在 30mm 直径 × 3.3mm 厚度的压缩模塑盘上进行热机械分析, 所述盘在 180°C 和 10MPa 模压下 5 分钟, 然后空气急冷而形成。使用的装置是来自 Perkin-Elmer 的 TMA 7 牌。在试验中, 用 1N 的力将具有 1.5mm 半径尖的探针 (P/N N519-0416) 应用在样品盘的表面上。以 5°C /min 从 25°C 升高温度。测试探针穿透距离为温度的函数。当探针刺入样品 1mm 时, 试验结束。

[0701] DMA

[0702] 在压缩模塑盘上测试动态力学分析, 该盘在 180°C 和 10MPa 压力下的热压机中 5 分钟, 然后在 90°C /min 下于压机中水冷却来形成。使用配有用于扭转试验的双悬臂夹具的 ARES 控制的应变流变仪 (TA 装置) 进行测试。

[0703] 用尺寸为 32 × 12mm 的棒来压制和切割 1.5mm 的板。将样品夹在距离 10mm (握距 ΔL) 的夹具之间的两端上, 且接受 -100°C 至 200°C 的连续的温度步骤 (每步 5°C)。在每个温度下, 以 10rad/s 的角频率测试扭转模量 G' , 应变幅度保持在 0.1% 至 4% 之间以保证扭矩足够大, 测试保留在线性区域中。

[0704] 当发生热膨胀时, 保持 10g 的初始静力 (自动张力模式) 以防止样品松弛。因此, 握距 ΔL 随温度增加, 特别是在聚合物样品的熔点或软化点之上。在最大温度时或夹具之间的间隙达到 65mm 时停止试验。

[0705] 丸阻塞行为 (Pellet Blocking Behavior)

[0706] 将丸 (150g) 填充进直径为 2 英寸 (5cm) 的空圆柱筒中, 所述圆柱筒由软管夹固定在一起的两个半圆柱筒形成。在 45°C 下将 2.75 lb (1.25kg) 的载荷应用在圆柱筒中的丸上保持 3 天。在 3 天后, 丸松散地固定成圆柱形状的塞子。从模中移出塞子, 使用 Instron™ 装置通过压缩填充结块的丸圆柱测得丸阻塞力, 以测试将圆柱弄碎成丸所需的压缩力。

[0707] 熔体性质

[0708] 根据 ASTM D1238, 在 190°C / 2.16kg 的条件下测试熔体流动速率 (MFR) 和熔体指数, 或 I2。

[0709] ATREF

[0710] 根据在美国专利 4,798,081 中描述的方法进行分析升温洗脱分级 (ATREF) 分析。将要分析的组合物溶解在三氯苯中, 通过以 0.1°C /min 的冷却速率缓慢降低温度至 20°C 使其在含惰性载体 (不锈钢珠 (stainless steel shot)) 的柱中结晶。所述柱配有红外检测器。然后通过以 1.5°C /min 的速率从 20°C 缓慢增加洗脱溶剂 (三氯苯) 的温度至 120°C, 从柱中洗脱结晶的聚合物样品来生成 ATREF 色谱曲线。

具体实施方式

[0711] 本发明下述的具体实施方式和其组合是特别所希望的,因此描述出来为所附的权利要求提供详细的公开。

[0712] 1. 一种或多种可加成聚合单体聚合的方法,优选两种或两种以上的可加成聚合单体,特别是乙烯和至少一种可共聚的共聚单体,丙烯和至少一种具有 4 至 20 个碳的可共聚的共聚单体,或 4-甲基-1-戊烯和至少一种具有 4 至 20 个碳的可共聚的共聚单体来形成包括不同聚合物组成或性质的两个区域或链段,特别是包括不同共聚单体掺入指数的区域的共聚物,所述方法包括:

[0713] 1) 使可加成聚合单体或单体混合物在加成聚合条件下,优选均一或均相的聚合条件下,在反应器或反应器区中与包括至少一种烯烃聚合催化剂和助催化剂的组合物接触,特征在于由所述单体形成聚合物链段;

[0714] 2) 将反应混合物转移至第二反应器或反应器区,并在所述转移之前、同时或之后任选添加一种或多种其它的反应物、催化剂、单体或其它化合物;和

[0715] 3) 在所述第二反应或反应器区中使聚合反应发生以形成不同于步骤 1) 中形成的聚合物链段的聚合物链段;

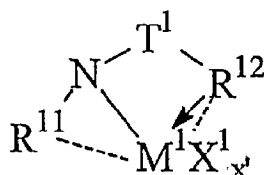
[0716] 所述方法特征在于,在步骤 1) 之前、期间或之后将链梭移剂添加至反应混合物中,以致至少一些从步骤 3) 所得的聚合物分子包括两种或两种以上的化学或物理上不同的嵌段或链段。

[0717] 2. 一种高分子量共聚物,特别是包括聚合形式的乙烯和可共聚的共聚单体,丙烯和至少一种具有 4 至 20 个碳的可共聚的共聚单体,或 4-甲基-1-戊烯和至少一种具有 4 至 20 个碳的可共聚的共聚单体的共聚物,所述共聚物包括两种或两种以上的包括不同化学或物理性质的基本上均相的分子内链段或嵌段,特别是特征在于不同的共聚单体掺入的链段或嵌段,和最特别是两个该链段或嵌段。非常优选地,共聚物具有小于 3.0,优选小于 2.8 的分子量分布, M_w/M_n 。进一步希望,各个嵌段特征在于具有最概然分子量分布。

[0718] 3. 一种聚合物混合物,其包括:(1) 有机或无机聚合物,优选乙烯的均聚物和/或乙烯与可共聚的共聚单体的共聚物,和(2) 本发明的共聚物或根据本发明的方法制备的共聚物。

[0719] 4. 根据具体实施方式 1 所述的方法,其中催化剂包括对应于下述通式的金属配合物:

[0720]



[0721] 其中:

[0722] R^{11} 是选自烷基、环烷基、杂烷基、环杂烷基、芳基、或其含 1 至 30 个不计氢的原子的情性取代的衍生物或其二价衍生物;

[0723] T^1 是具有 1 至 41 个非氢原子的二价桥连基,优选 1 至 20 个非氢原子,最优选单-或二- C_{1-20} 烷基取代的亚甲基或硅烷基团;和

[0724] R^{12} 是含路易斯碱官能度的 C_{5-20} 杂芳基,特别是吡啶-2-基或取代的吡啶-2-基或其二价衍生物;

[0725] M^1 是 4 族的金属,优选钪;

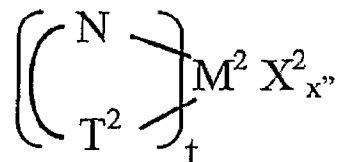
[0726] X^1 是阴离子的、中性的或双阴离子的配体基团;

[0727] x' 是表示该 X^1 基团数目的 0 至 5 的数;和

[0728] 线、虚线和箭头分别代表键、任选的键和给电子相互作用。

[0729] 5. 根据具体实施方式 1 所述的方法,其中催化剂包括对应于下述通式的金属配合物:

[0730]



[0731] 其中

[0732] M^2 是元素周期表的 4-10 族的金属;

[0733] T^2 是含氮、氧或磷的基团;

[0734] X^2 是卤素、烃基或烃氧基;

[0735] t 是 1 或 2;

[0736] x'' 是选择用于提供电荷平衡的数;

[0737] 和 T^2 和 N 通过桥连配体连接。

[0738] 6. 根据具体实施方式 1、4 或 5 任一项所述的方法,其特征在于根据权利要求 2 生产聚合物或根据权利要求 3 生产聚合物混合物。

[0739] 本领域技术人员可以理解,在缺少任何没有具体公开的组分时可以实践本文公开的发明。

[0740] 实施例

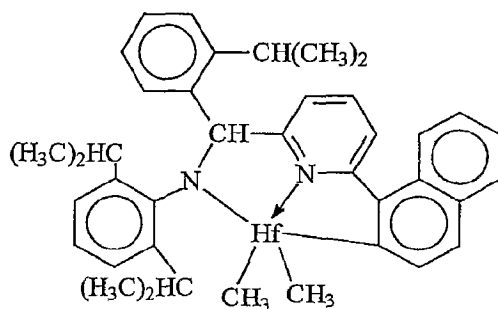
[0741] 提供下述实施例用于进一步的解释说明本发明,而不作为限制。术语“过夜”,如果使用,是指约 16-18 小时的时间,术语“室温”是指 20-25°C 的温度,和术语“混合烷”是指商业获得的 C_{6-9} 脂肪烃的混合物,其来自 Exxon Mobil Chemicals Inc. 商品名为 Isopar E[®]

。如果本文中化合物的名称与其结构表示不一致,则应以结构表示为准。所有金属配合物的合成和所有筛选实验的制备均在使用手套箱法的干燥氮气氛围中完成。使用的所有溶剂是 HPLC 级别,并在使用前干燥。

[0742] MMAO 是指从 Akzo-Noble 购得的改性的甲基铝氧烷、三异丁基铝改性的甲基铝氧烷。

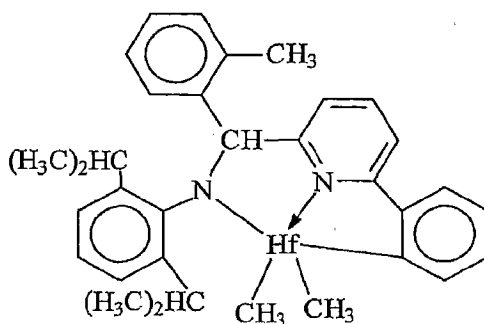
[0743] 催化剂 (A1) 是 [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 钪二甲基,根据 WO 03/40195、2003US0204017、2003 年 5 月 2 日申请的 USSN 10/429,024,和 W004/24740 的公开来制备。

[0744]



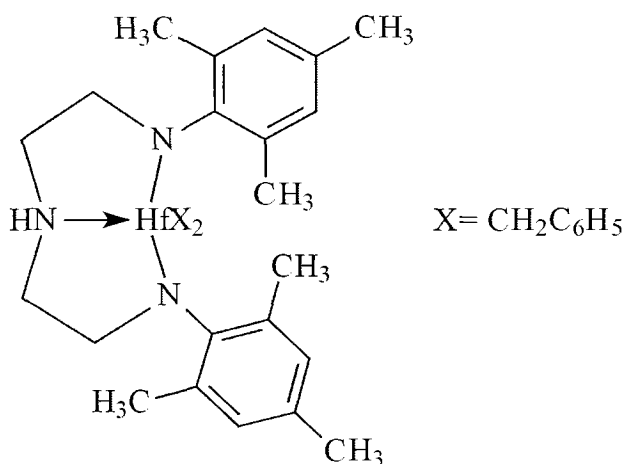
[0745] 催化剂 (A2) 是 [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰胺基)(2-甲基苯基)(1,2-亚苯基-(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铪二甲基, 根据 WO 03/40195、2003US0204017、2003年5月2日申请的 USSN 10/429,024, 和 W004/24740 的公开来制备。

[0746]



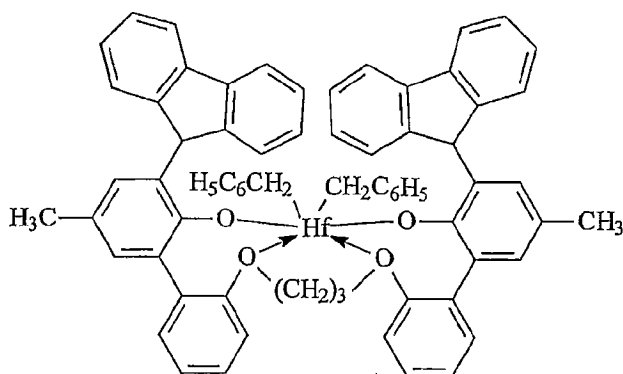
[0747] 催化剂 (A3) 是双 [N,N''-(2,4,6-三(甲基苯基)酰胺基)乙二胺] 铪二苄基。

[0748]



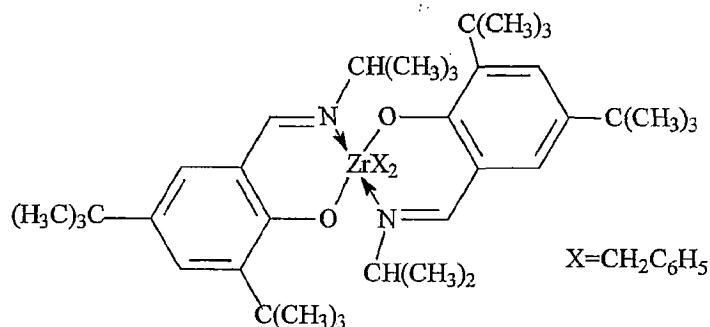
[0749] 催化剂 (A4) 是双 ((2-氧基 (oxoyl)-3(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基) 环己烷-1,2-二基铪 (IV) 二苄基, 基本根据 US-A-2004/0010103 的公开来制备。

[0750]



[0751] 催化剂 (A5) 是 (双-(1-甲基乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚氨基(imino)) 锆二苄基。

[0752]



[0753] 催化剂 (A5) 的制备如下：

[0754] a) (1-甲基乙基)(2-羟基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺的制备

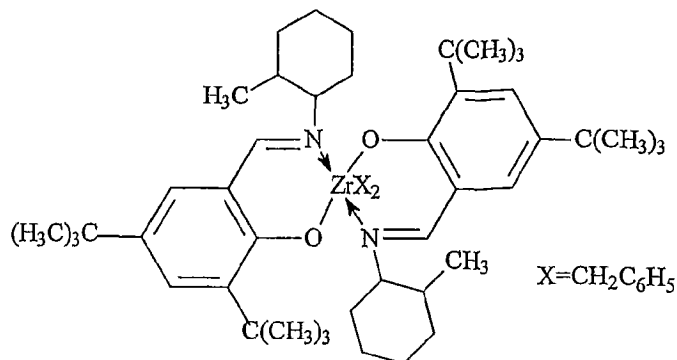
[0755] 将 3,5-二-叔丁基水杨醛 (3.00g) 添加至 10mL 的异丙胺中。溶液迅速变成亮黄色。在环境温度下搅拌 3 小时,真空除去挥发物而生成亮黄色的结晶固体 (97% 产率)。

[0756] b) (双-(1-甲基乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚氨基) 锆二苄基的制备

[0757] 将在 5mL 甲苯中的 (1-甲基乙基)(2-羟基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺 (605mg, 2.2mmol) 的溶液缓慢添加至在 50mL 甲苯中的 $Zr(CH_2Ph)_4$ (500mg, 1.1mmol) 的溶液中。搅拌得到的暗黄色的溶液 30 分钟。减压除去溶剂得到所需的红棕色的固体产物。

[0758] 催化剂 (A6) 是双-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚氨基) 锆二苄基

[0759]



[0760] 催化剂 (A6) 的制备如下：

[0761] a) (1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺的制备

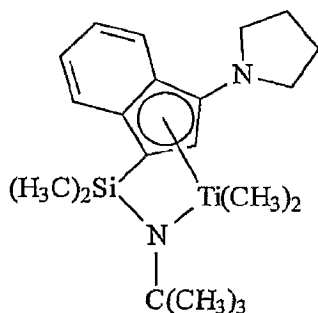
[0762] 将 2-甲基环己基胺 (8.44mL, 64.0mmol) 溶解在甲醇中 (90mL), 并添加二-叔丁基水杨醛 (10.00g, 42.67mmol)。搅拌反应混合物 3 个小时, 然后用 12 个小时冷却至 -25°C 。通过过滤和用冷的甲醇洗涤 ($2 \times 15\text{mL}$) 收集得到的黄色固体沉淀, 然后减压干燥。产物是 11.17g 的黄色固体。 ^1HMR 与作为异构体的混合物的所需产物一致。

[0763] b) 双-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚氨基)锆二苄基的制备

[0764] 将在 200mL 甲苯中的 (1-(2-甲基环己基)乙基)(2-氧基-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺 (7.63g, 23.2mmol) 溶液缓慢添加至在 600mL 甲苯中的 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (5.28g, 11.6mmol) 的溶液中。在 25°C 下搅拌得到的暗黄色溶液 1 小时。进一步用 680mL 甲苯稀释该溶液以得到浓度为 0.00783M 的溶液。

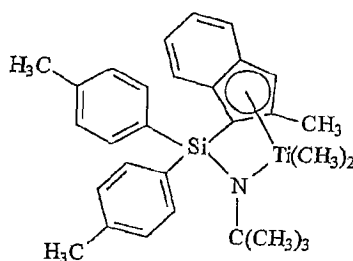
[0765] 催化剂 (A7) 是 (叔丁基酰胺基) 二甲基 (3-N-吡咯基-1,2,3,3a,7a- η -茚-1-基) 硅烷钛二甲基, 其基本上根据美国专利 6,268,444 的方法来制备:

[0766]



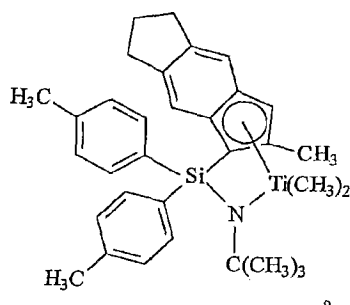
[0767] 催化剂 (A8) 是 (叔丁基酰胺基) 二(4-甲基苯基)(2-甲基-1,2,3,3a,7a- η -茚-1-基) 硅烷钛二甲基, 其基本上根据 US-A-2003/004286 的公开来制备:

[0768]



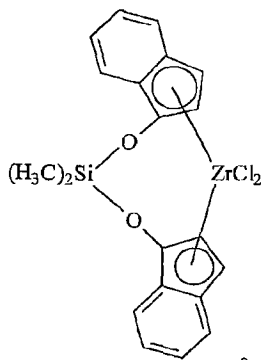
[0769] 催化剂 (A9) 是 (叔丁基酰胺基) 二(4-甲基苯基)(2-甲基-1,2,3,3a,8a- η -s-二环戊二烯联苯-1-基(indacen-1-yl)) 硅烷钛二甲基, 其基本上根据 US-A-2003/004286 的公开来制备:

[0770]



[0771] 催化剂 (A10) 是来自 Sigma-Aldrich 的双(二甲基二硅氧烷)(茚-1-基)锆二氯化物:

[0772]



[0773] 助催化剂 1 四(五氟苯基)硼酸盐(以下称作仲胺鎓硼酸盐(armeenium borate))的甲基二(C₁₄₋₁₈烷基)铵盐混合物,通过长链的三烷基胺(来自 Akzo-Noble, Inc. 的 Armeen™ M2HT)、HCl 和 Li[B(C₆F₅)₄] 的反应来制备,基本上如在美国专利 5,919,9883 的实施例 2 中所公开。

[0774] 助催化剂 2 双(三(五氟苯基)-铝烷-2-十一烷基咪唑)的混合的 C₁₄₋₁₈ 烷基二甲基铵盐,根据美国专利 6,395,671 的实施例 16 来制备。

[0775] 梭移剂使用的梭移剂包括二乙基锌 (DEZ, SA1)、二(异丁基)锌 (SA2)、二(正己基)锌 (SA3)、三乙基铝 (TEA, SA4)、三辛基铝 (SA5)、三甲基镓 (SA6)、双(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)异丁基铝 (SA7)、双(二(三甲基甲硅烷基)酰胺基)异丁基铝 (SA8)、二(2-吡啶基(pyrridyl)甲氧基)正辛基铝 (SA9)、双(正十八烷基)异丁基铝 (SA10)、双(二(正戊基)酰胺基)异丁基铝 (SA11)、双(2,6-二叔丁基苯氧基)正辛基铝 (SA12)、二(1-萘基)乙基酰胺基)正辛基铝 (SA13)、双(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)乙基铝 (SA14)、双(二(三甲基甲硅烷基)酰胺基)乙基铝 (SA15)、双(2,3,6,7-二苯并氮杂环己烷-1-基)乙基铝 (SA16)、双(2,3,6,7-二苯并氮杂环己烷-1-基)正辛基铝 (SA17)、双(二甲基(叔丁基)硅氧基(siloxyl))正辛基铝 (SA18)、乙基(2,6-二苯基苯氧基)锌 (SA19) 和乙基(叔丁氧基)锌 (SA20)。

[0776] 通常高生产率的平行聚合反应条件

[0777] 使用来自 Symyx technologies, Inc. 的高生产率的平行聚合反应器 (PPR) 来进行聚合,并基本上根据美国专利 6,248,540、6,030,917、6,362,309、6,306,658 和 6,316,663 来操作。在使用乙烯时,以使用的总催化剂计,使用 1.2 当量的助催化剂 2 在 130°C 和 80psi (550kPa) 下进行乙烯共聚反应。在由 48 个单个反应器池(其以 6×8 的阵列,装有预称重的玻璃管)组成的平行压力反应器 (PPR) 中进行一系列聚合反应。每个反应器池

的工作体积是 6000 μ L。通过各个搅拌浆提供的搅拌,每个池获得控制的温度和压力。将单体气和急冷气(空气)直接垂直引入 PPR 装置中,并通过自动阀控制。使用注射器将液体试剂自动添加至每个反应器池中,且储器中的溶剂是混合烷。添加的顺序是混合烷溶剂(4ml)、乙烯、1-辛烯共聚单体(143mg)、0.419 μ mol 助催化剂、标明量的梭移剂,和最后是 0.3495 μ mol 的催化剂 A3。急冷后,冷却反应器,并卸下玻璃管。将玻璃管转移至离心/真空干燥装置中,在 60°C 下干燥 12 小时。称重含干燥聚合物的玻璃管,该重量和皮重之间的差值给出聚合物的净产率。结果列在表 1 中。

[0778] 催化剂 / 梭移剂选择方法 1

[0779] 利用前述的高生产率聚合技术,使用不同的单体转化率和两种潜链梭移剂、叔丁基二甲基甲硅烷氧基二(异丙基)铝(TSA, 试验 A-F) 和二乙基锌(DEZ, 试验 1-6) 来进行一系列乙烯 / 1-辛烯聚合。使用 GPC 测试所得聚合物的分子量(Mw 和 Mn)。计算每种聚合物的多分散指数(PDI = Mw/Mn)。结果列在表 1 中。

[0780] 表 1

[0781]

试验	转化率 (%)	产率	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn
A	25	0.052	495,202	159,079	3.11
B	51	0.086	455,178	103,781	4.39
C	75	0.102	490,448	210,174	2.33
D	100	0.131	510,722	260,894	1.96
E	150	0.194	871,458	194,801	4.47
F	184	0.235	605,453	137,957	4.39
1	26	0.0589	8,908	6,477	1.38
2	52	0.0852	12,393	9,592	1.29
3	77	0.1173	16,570	13,176	1.26
4	101	0.1416	21,387	17,397	1.23
5	151	0.1923	29,187	23,715	1.23
6	200	0.2752	41,043	32,203	1.27

[0782] 可以看出,与 A-F 系列的聚合物相比较,在试验 1-6 中生产的聚合物具有相对窄的多分散性(Mw/Mn)。这表明 DEZ 在所述聚合条件下是有效的链梭移剂,而 TSA 不是。在反应器中,特别是回路、半间歇式或活塞流型反应器中,以暴露于至少两套不同反应条件的活性催化剂催化中心的方式,特别是包括不同单体 / 共聚单体比的条件下制备聚合物,将因此产生具有多嵌段或链段的聚合物产物(假嵌段共聚物)。期待这些聚合物将会具有类似于纯嵌段共聚物的性质,且与具有相似总共聚单体含量的无规共聚物不同。

[0783] 催化剂 / 梭移剂选择方法 2

[0784] 使用不同的催化剂、助催化剂 1 和潜梭移剂基本上重复前述公开的高生产率聚合条件。乙烯压力增加至 200psi (1.4MPa)。做 500 个以上的反应。测试所得乙烯 / 1-辛烯共聚物的 Mn 和 PDI 以及与使用 MMAO(代替梭移剂)对比获得的速率相比较的聚合物生产速率。然后根据最大分子量(Mn)降低、最大 PDI 降低和最小聚合速率降低(或实际增大)的结合,来选择最佳的组合物。表 2 给出了选择的显示出最佳结果(以 Mn 降低排序)的组合。

[0785] 表 2

[0786]

试验	催化剂	梭移剂	相对 Mn	相对 PDI	相对速率
7	A1	SA7	0.07	0.88	1.33
8	“	SA5	0.18	0.85	0.57
9	“	SA15	0.19	0.93	6.29
10	A2	SA19	0.27	0.73	0.18
11	A3	SA2	0.29	0.80	9.74
12	“	SA8	0.38	1.01	1.15
13	“	SA7	0.60	1.06	1.38
14	“	SA11	0.65	1.04	1.43
15	“	SA3	0.65	0.86	4.61
16	“	SA17	0.66	0.95	6.36
17	“	SA20	0.68	0.82	4.37
18	A4	SA9	0.52	1.12	2.32
19	“	SA7	0.53	1.07	0.91
20	“	SA11	0.59	1.11	2.47
21	“	SA14	0.69	1.07	2.12
22	“	SA18	0.69	1.10	3.16
23	“	SA12	0.70	1.07	0.97
24	“	SA5	0.93	0.95	0.81
25	A5	SA2	0.29	0.92	0.71
26	“	SA13	0.59	0.97	0.93
27	“	SA3	0.63	0.95	0.93
28	“	SA5	0.79	1.10	1.19
29	A6	SA13	0.83	0.92	0.67
30	A7	SA6	0.63	0.96	0.66
31	“	SA7	0.74	1.15	0.96
32	D1	SA14	0.54	1.10	1.14
33	“	SA10	0.59	1.10	0.77
34	“	SA5	0.74	1.01	0.72
35	“	SA16	0.82	1.05	2.62

[0787] 通过参照表 2, 可以选择催化剂和梭移剂的合适组合。应该强调, 根据所希望的目的, 在不同的具体实施方式中可有优选的催化剂 / 梭移剂的组合, 例如 Mn 的最大降低或结合更合适 Mn 降低的生产速率的改进。此外, 上述结果是以间歇式反应器为基础, 而在实践中, 在选择催化剂和梭移剂的最终组合时也必须考虑使用的连续聚合条件的影响 (如果有)。

[0788] 实施例 1 连续溶液聚合反应

[0789] 在两个串联的很好混合的溶液反应器中制备本发明的聚合物样品和对比聚合物样品。反应器是回路反应器, 在每个回路反应器中提供基本上均一的聚合条件。单体、试剂 (催化剂 A-1、助催化剂 1 和梭移剂 SA1) 以及聚合物溶解在第一反应器的聚合过程中的溶剂中, 并连续转移至第二反应器中进行连续聚合。从第二反应器中连续地取出产物、催化剂体系失活, 和通过脱挥发分回收聚合物。浓缩、纯化回收的溶剂 / 单体混合物, 并循环至两个反应器。在美国专利 6, 355, 741、5, 977, 251 或 5, 684, 097 中公开了在本文中使用的合适的反应器和操作条件。

[0790] 对于对比实施例, 不使用链梭移剂 (SA), 其导致形成具有不同结晶度水平的聚合

物掺合物,但是没有形成嵌段共聚物的迹象。对于本发明的实施例,将链梭移剂例如二乙基锌添加至第一反应器或连接第一和第二反应器的导管中,因而导致生成高浓度的连接在链梭移剂上的聚合物。在第二反应器中,这些聚合物链转移至活性催化剂活性中心上,并在不同于第一反应器中使用的反应条件的工艺条件下开始聚合。

[0791] 在本发明的一个具体实施方式的操作中,将形成高有规立构(全同立构或间同立构)烯烃均聚物的单体添加至第一反应器,操作第一反应器以制备高分子量的聚合物链段。优选的聚合物链段是具有95%或更高立构规整度的全同立构聚丙烯。在第二个反应器中,形成丙烯和乙烯的弹性共聚物。在第二反应器中使用的乙烯的量相对于丙烯的量(约1/10的乙烯/共聚单体摩尔进料比)要小,以形成含有少量(1-10%)乙烯的弹性丙烯/乙烯共聚物链段。聚合物以通过弹性聚合物链段连接到链梭移剂上的二嵌段共聚物链从反应器中出来,该链梭移剂通过暴露于质子源或与双官能偶联剂(例如二甲基二氯硅烷)反应而除去,以形成偶联的三嵌段共聚物,该三嵌段共聚物独特地具有末端的高全同立构聚丙烯嵌段和中间的弹性P/E嵌段,嵌段的分子量分布是最概然分布。表3和4解释说明了代表性的工艺条件。

[0792]

表 3 第一回路反应器的工艺条件

试验	新制丙烯进料 (kg/h)	新制乙烯进料 (kg/h)	总丙烯进料 (kg/h)	分流进料 ¹ (顶部/底部)	新制 H ₂ 流量 (kg/h)	Log 粘度 (logCp)	催化剂浓度 (ppm Hf)	催化剂流量 (kg/h)	助催化剂浓度 (ppm)	助催化剂流量 (kg/h)	SA 浓度 (ppm Zn)	SA 流量 (kg/h)	循环率 ratio
A*	91.3	7.53	129	85/25	936	2.79	52J	0.64	8598	0.29	0	0	9.90
1	"	7.93	130	"	0	2.82	"	1.13	"	0.50	5500	0.91	9.75
2	"	7.95	128	"	"	3.02	"	1.14	"	0.51	"	0.80	9.80
3	"	7.94	129	"	"	3.27	"	1.02	"	0.45	"	0.71	7.80
4	"	"	128	"	"	3.02	490	1.06	"	0.44	5000	0.87	"
5	80.8	13.7	118	72/28	455	3.01	"	0.73	8598	0.31	"	0.60	7.70
6	73.5	18.3	111	62/38	1004	2.90	"	0.60	7659	0.28	"	0.49	"
B*	"	18.3	109	"	2024	2.85	"	0.43	"	0.20	0	0	7.60

¹. 进料分流顶部/底部, 指以循环的溶剂/丙烯混合物(底部数)的形式注射的丙烯的百分比。

表 4 第二回路反应器的工艺条件

试验	丙烯进料 (kg/h)	H ₂ 流量 (kg/h)	Log 粘度 (logCp)	Cat. A-1 浓度 (ppm Hf)	Cat. A-1 流量 (kg/h)	助催化剂浓度 (ppm)	助催化剂流量 (kg/h)	循环率
A*	91.3	936	2.79	521	0.64	8598	0.29	9.90
1	"	0	2.82	"	1.13	"	0.50	9.75
2	"	"	3.02	"	1.14	"	0.51	9.80
3	"	"	3.27	"	1.02	"	0.45	7.80
4	"	"	3.02	490	1.06	"	0.44	"
5	80.8	455	3.01	"	0.73	8598	0.31	7.70
6	73.5	1004	2.90	"	0.59	7659	0.28	"
B*	"	2024	2.85	"	0.43	"	0.20	7.60

[0793] 实施例 2 连续溶液聚合反应

[0794] 使用串联的两个连续的搅拌罐反应器 (CSTR) 来制备乙烯/1-辛烯共聚物。每个

反应器都是液压满的,并设定在稳态条件下操作。将梭移剂(SA1)与催化剂 A-1、助催化剂 1、清除剂(来自 Akzo-Noble, Inc. 的三异丁基铝改性的甲基铝氧烷 MMAO)和溶剂(混合烷(来自 ExxonMobil Chemicals, Inc. 的 Isopar™ E)一起加入第一反应器。在表 5 和 6 中给出了两个反应器的操作条件。表 7 和图 2-9 中给出了聚合物的性质。

[0795]

表 5. 第一 CSTR 反应器的工艺条件

试验	溶剂	C ₂ H ₄	C ₈ H ₁₆	H ₂	T	Cat. A-1 浓度	Cat. A-1 流量	助催化剂 浓度	助催化剂 流量	MMAO 浓度	MMAO 流量	SAI ² 浓度	SAI 流量	Conv. ⁴	R-1 分流 ⁵
A*	12.0	1.42	0.03	150	130	932	0.26	1709	0.31	123	0.275	0	0	88.7	32
1	11.5	“	0.05	0	125	“	0.08	“	0.09	“	0	13500	0.141	91.0	“

* 对比实施例, 非本发明实施例

1 标准 cm³/min

2 DEZ 溶液也包含 1-3 摩尔%的 MMAO。

3 反应器中的乙烯百分比转化率

4 反应器 1 中制得的聚合物百分数

表 6. 第二 CSTR 反应器的工艺条件

实施例	溶剂	C ₂ H ₄	C ₈ H ₁₆	H ₂	T	Cat. A-1 浓度	Cat. A-1 流量	助催化剂 浓度	助催化剂 流量	MMAO 浓度	MMAO 流量	Conv. ²	R-2 分流 ³	速率
A*	13.0	1.47	1.8	120	130	932	0.34	1709	0.30	123	0.05	89	68	3.9
1	12.0	“	2.2	0	125	“	0.07	“	0.10	“	0.05	91	“	“

* 对比实施例, 非本发明实施例

1 标准 cm³/min

2 反应器中的乙烯百分比转化率

3 反应器 2 中制得的聚合物百分数

表 7. 聚合物表征数据

试验	反应器 1 ¹		密度 (g/cm ³)	I ₂ ² (dg/min)	I ₁₀ /I ₂	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	双反应器产物			ΔH (J/g)	ATREF 峰 (°C)	溶解的 (百分数)
	密度 (g/cm ³)	I ₂ ²						Mw/Min	Tm (°C)	Tc (°C)			
A*	0.937	1.1	0.8993	1.0	7.1	114,400	25900	4.42	125.85	110.7	103.8	96.4	55.9
1	0.948	2.0	0.8986	3.9	5.7	74,200	44500	1.67	121.89	103.2	104.1	93.3	13.2

* 对比实施例, 非本发明实施例

1 在第二反应器中开始生产前从第一反应器分离出的产物

2 dg/min

[0796] 实施例 2 和对比实施例 A 的聚合物分析结果包含在图 2-5 中。DSC 曲线 (图 2) 显示了 125.85°C 的熔点 (T_m) 和 103.8J/g 的熔化热。对应的 CRYSTAF 曲线 (图 3) 显示了 80.5°C 的峰和 35.0% 的峰面积, 而 59.9% 的样品是溶解的。类似地, ATREF 曲线 (图 4) 显示了 96.4 的峰和 38.7% 的峰面积和 55.9% 的溶解部分。GPC 曲线 (图 5) 揭示了该对比实

施例聚合物样品为 4.42 的宽分子量分布 M_w/M_n 。这些结果与两种具有不同密度的聚合物的物理掺合物的期望性质一致。

[0797] 实施例 2, 试验 1 的聚合物的分析结果包含在图 6-9 中。DSC 曲线 (图 6) 显示出 121.89°C 的熔点 (T_m) 和 104.1 J/g 的熔化热。对应的 CRYSTAF 曲线 (图 7) 显示了 75.6°C 的最大峰和 36.5% 的峰面积, 而 46.3% 的样品是溶解的。类似地, ATREF 曲线 (图 8) 显示了 93.3 的峰和 84.1% 的面积和 13.2% 的溶解部分。GPC 曲线 (图 9) 揭示了该聚合物样品为 1.67 的非常窄的分子量分布 M_w/M_n 。这些结果与嵌段共聚物的期望性质一致, 特别是小于 2.0 的多分散性是本发明聚合物所独有的。

[0798] 根据本发明方法制备的聚合物独特地适合于要求窄分子量分布和多嵌段聚合物结构的应用。发现特别用途的例子包括粘合剂和使用热塑性聚烯烃 (TPO)、弹性体和用于润滑剂的粘度改性剂的相容的掺合物。

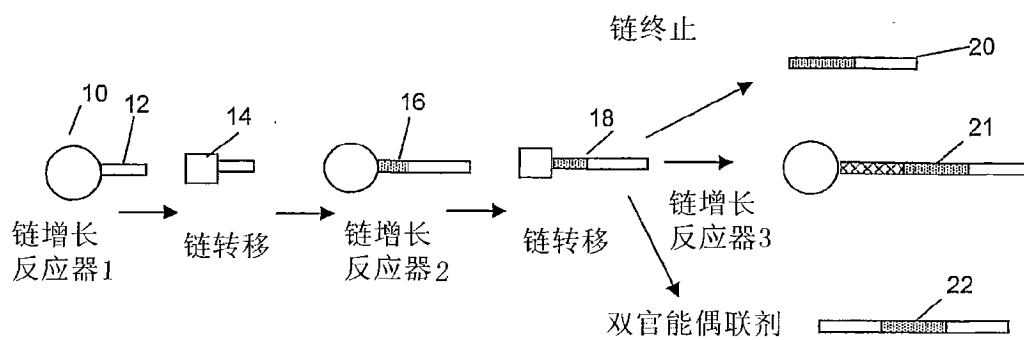


图 1

DSC 实施例 2, 试验 A

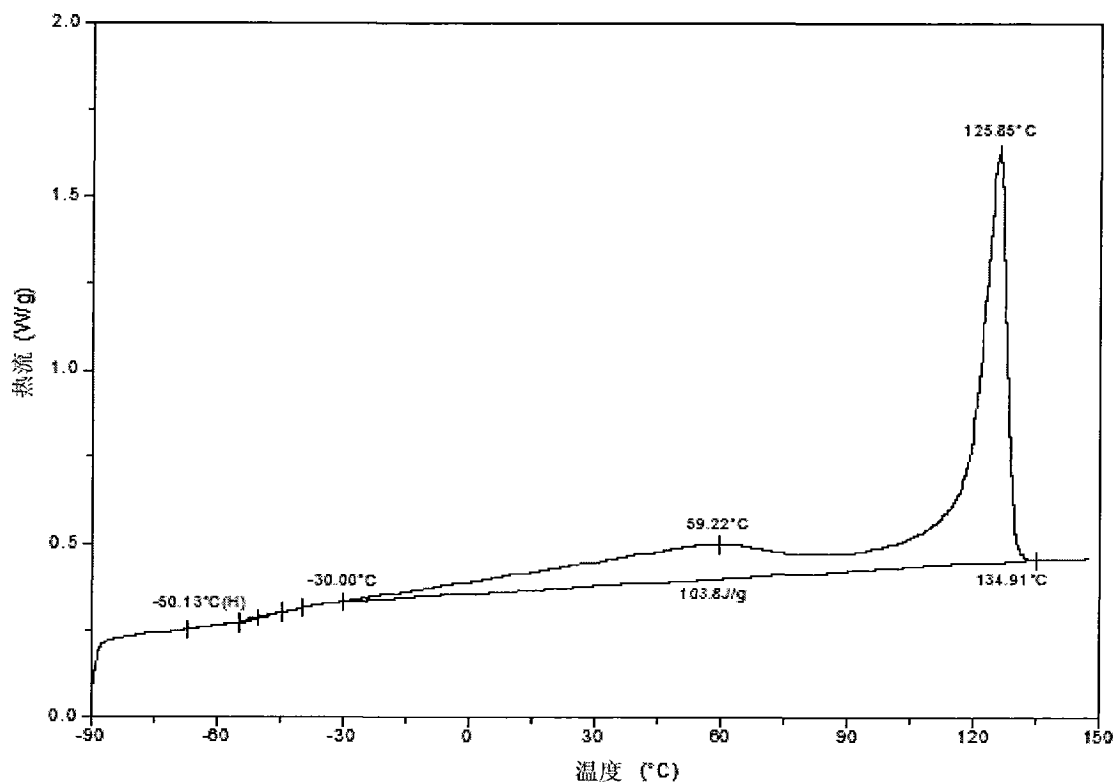


图 2

CRYSTAF 实施例 2, 试验 A

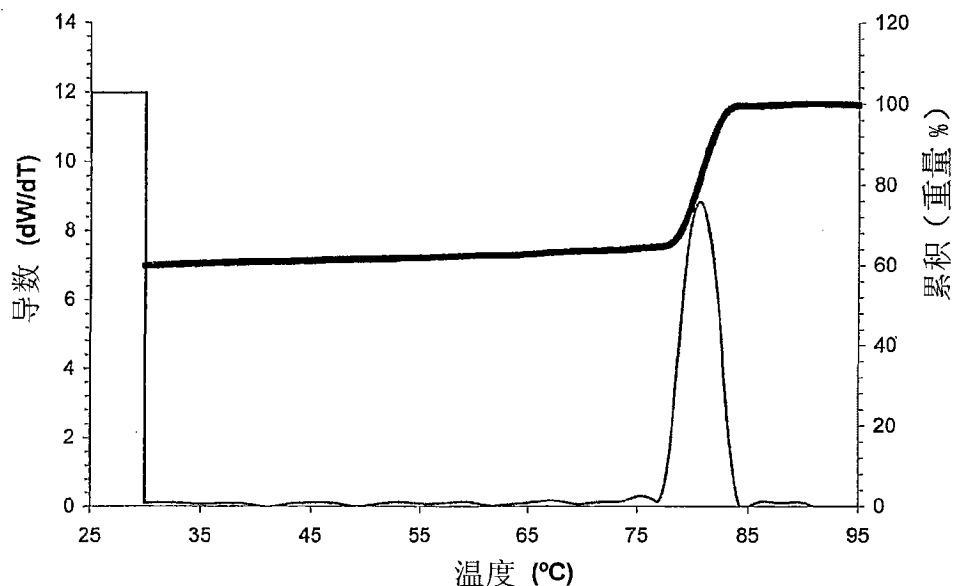
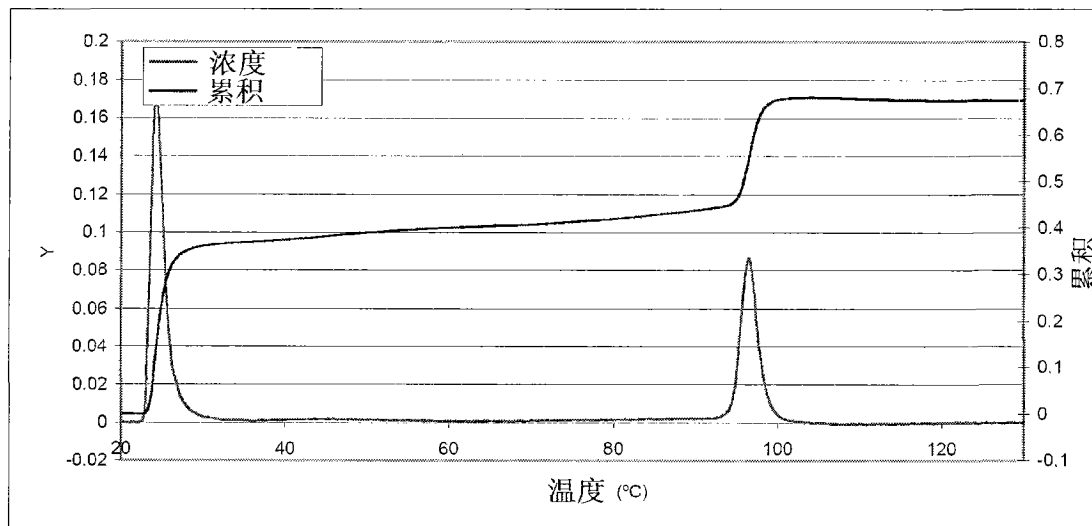


图 3

分析数据	峰 1	峰 2	峰 3	峰 4	溶解的部分
T°C	75.3	80.5	0.0	0.0	30.0
面积	0.9	35.0	0.0	0.0	59.9

ATREF 实施例 2, 试验 A



峰面积	峰 °C	面积 %	SF (%)
2.3	43.9	2.3	55.9
3.2	64.8	3.2	
38.7	96.4	38.7	
0.0	0.0	0.0	

图 4

GPC 实施例 2, 试验 A

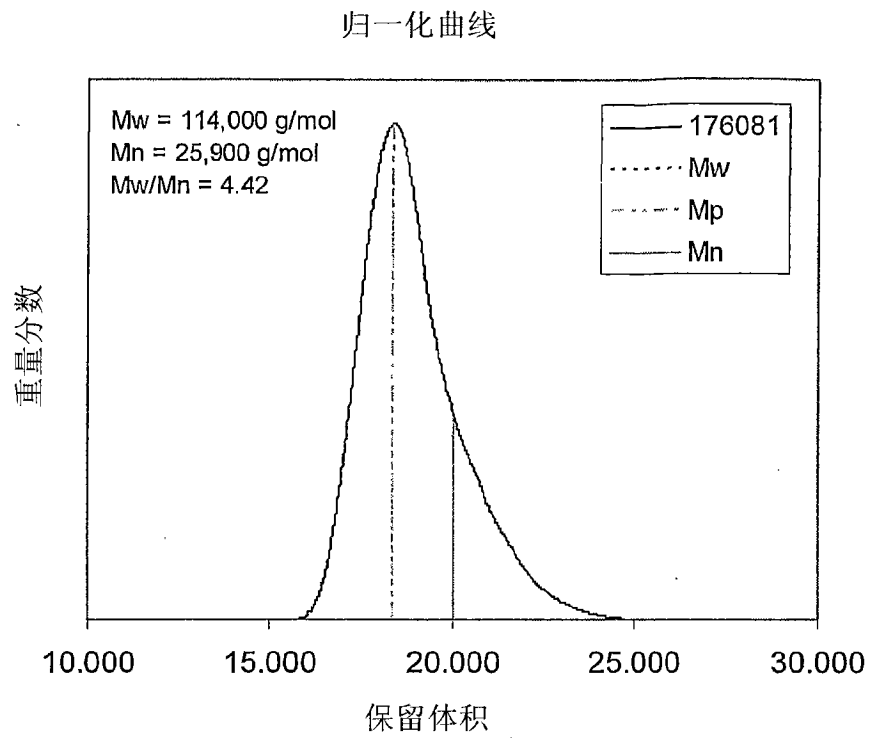


图 5

DSC 实施例 2, 试验 1

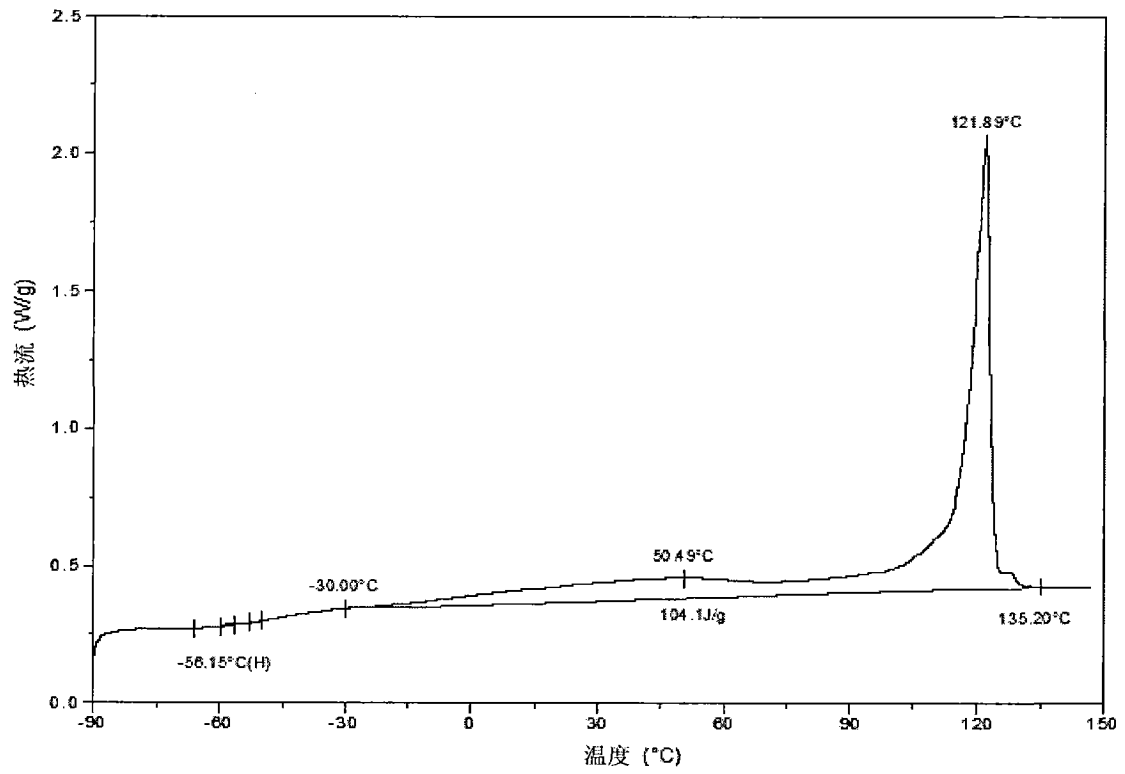


图 6

CRYSTAF 实施例 2, 试验 1

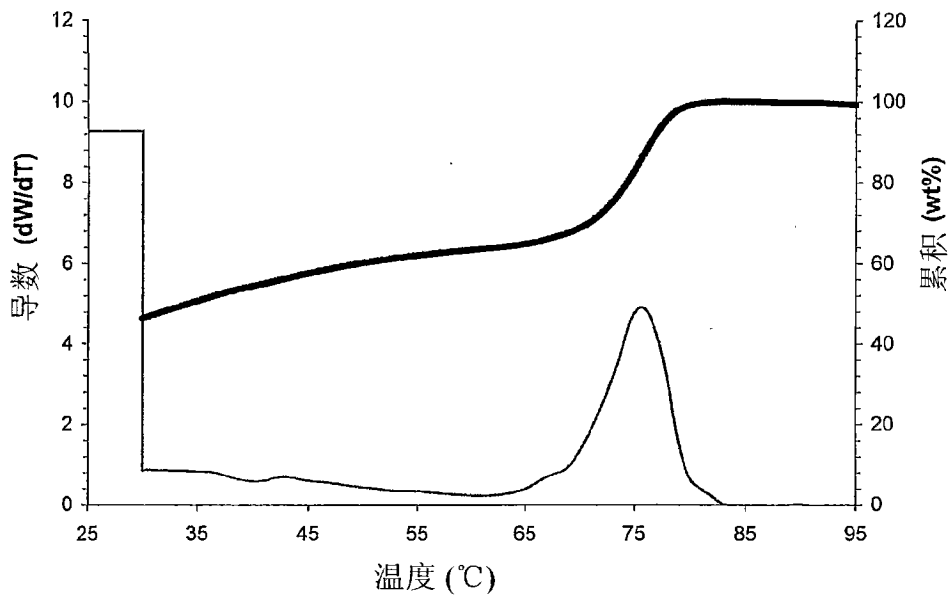


图 7

分析数据	峰 1	峰 2	峰 3	峰 4	溶解的部分
T/°C	30.0	42.9	54.3	75.6	30.0
面积	8.0	7.1	2.1	36.5	46.3

ATREF 实施例 2, 试验 1

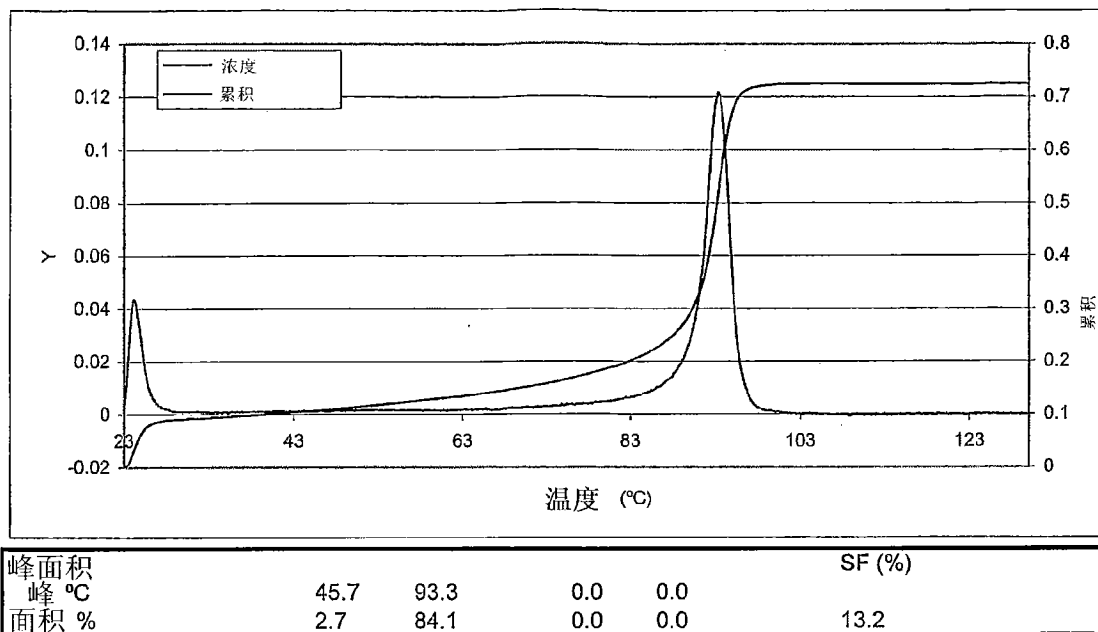


图 8

GPC 实施例 2, 试验 1

归一化曲线

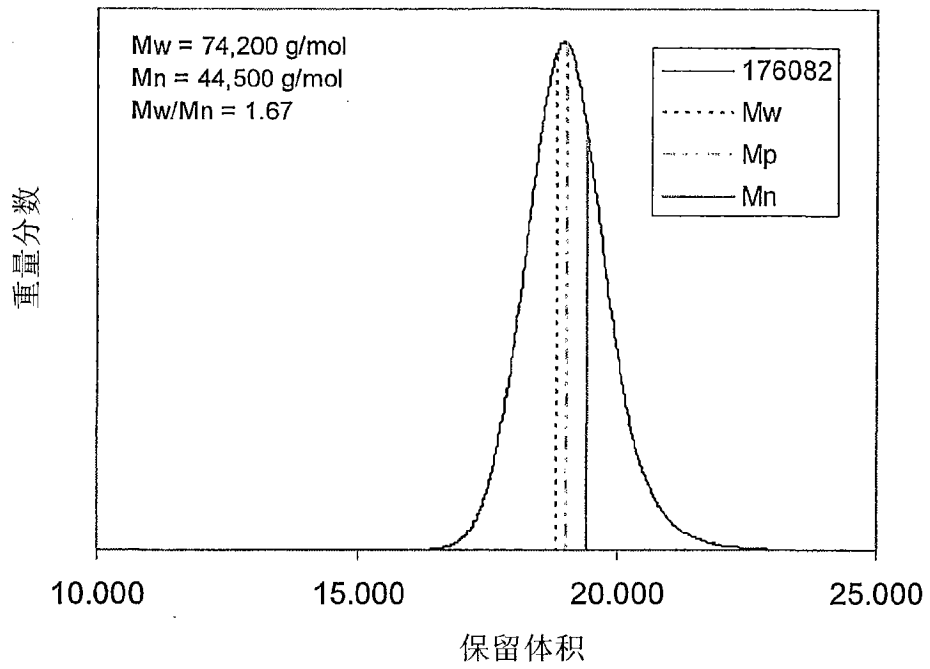


图 9