



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1976965 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 10

(21) 申请号 200580014819. 2

代理人 程伟

(22) 申请日 2005. 03. 17

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

60/553, 906 2004. 03. 17 US

C08F 297/08 (2006. 01)

C08F 4/646 (2006. 01)

C08F 2/38 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006. 11. 09

(56) 对比文件

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/008917 2005. 03. 17

CN 1402739 A, 2003. 03. 12, 说明书第 21 页第 6 段, 第 43-44 页实施例 3.

(87) PCT申请的公布数据

W02005/090427 EN 2005. 09. 29

US 2002/0161141 A1, 2002. 10. 31, 说明书第 0196-0198 段, 第 0449 段实施例 7.

CN 1362972 A, 2002. 08. 07, 说明书全文.

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

审查员 郑君

地址 美国密歇根州米德兰陶氏中心 2040 号

(72) 发明人 D·J·阿里奥拉 E·M·卡纳汉

Y·W·张 D·D·德沃尔

D·D·格拉夫 P·D·于斯塔德

R·L·库尔曼 C·利皮珊 B·C·蓬

G·R·鲁夫 J·C·史蒂文斯

P·J·斯蒂恩 T·T·文策尔

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限

公司 11314

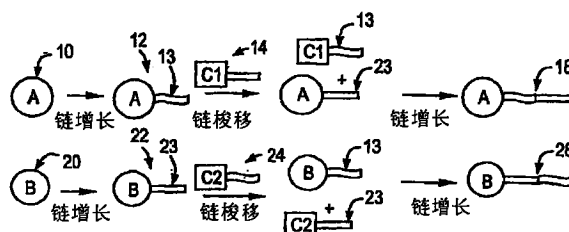
权利要求书 3 页 说明书 98 页 附图 48 页

(54) 发明名称

用于形成乙烯多嵌段共聚物的包含梭移剂的
催化剂组合物

(57) 摘要

用于形成多嵌段共聚物的组合物, 所述共聚物中包含化学或物理性质不同的两种或更多种链段或嵌段, 使用该组合物的聚合方法和所得聚合物, 其中, 该组合物包含将下述材料结合而得的混合物或反应产物: (A) 第一金属络合物烯烃聚合催化剂、(B) 能够制备化学或物理性质与由催化剂 (A) 在相同聚合条件下制成的聚合物不同的聚合物的第二金属络合物烯烃聚合催化剂和 (C) 链梭移剂。



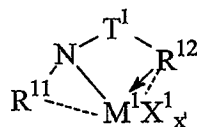
1. 用于制备多嵌段共聚物的组合物,其包含将下述材料结合而得的混合物或反应产物:

(A) 第一烯烃聚合催化剂,

(B) 能够制备化学或物理性质与由催化剂 (A) 在相同聚合条件下制成的聚合物不同的聚合物的第二烯烃聚合催化剂,和

(C) 能够在聚合条件下在催化剂 (A) 和 (B) 的活性催化剂位点之间转移聚合物片断的链梭移剂;

其中催化剂 (A) 符合下式:



其中:

R^{11} 选自烷基、环烷基、杂烷基、环杂烷基、芳基及其惰性取代衍生物,不算氢含有 1 至 30 个原子,或其二价衍生物;

T^1 是含有 1 至 41 个非氢原子的二价桥连基;以及

R^{12} 是含有路易斯碱官能团的 C_{5-20} 杂芳基;

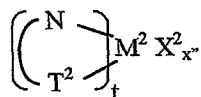
M^1 是第 4 族金属;

X^1 是阴离子、中性或双阴离子配体基团;

x' 是 0 至 5 的数,其表示此类 X^1 基团的数量;以及

用线、虚线和箭头分别表示键、任选的键和给电子相互作用;

且其中催化剂 (B) 符合下式:



其中

M^2 是元素周期表的第 4-10 族金属;

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'' 是经选择用于提供电荷平衡的数;

且 T^2 和 N 通过桥接配体连接。

2. 按照权利要求 1 所述的组合物,其中催化剂 (B) 的共聚单体并入指数小于催化剂 (A) 的共聚单体并入指数。

3. 按照权利要求 1 所述的组合物,其中梭移剂是含有至少一个有 1 至 12 个碳的烃基取代基的铝、锌或镓化合物。

4. 按照权利要求 3 所述的组合物,其中梭移剂是二烷基锌化合物。

5. 按照权利要求 1 所述的组合物,其中催化剂 (A) 包括络合物,该络合物包含一个或多个离域 π -键合配体或多价路易斯碱配体。

6. 制备多嵌段共聚物的方法,包括使一种或多种可加聚单体在加聚条件下与权利要求

1 所述的组合物接触。

7. 通过权利要求 6 所述的方法制成的多嵌段共聚物,其包含聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚的共聚单体,所述共聚物中含有在共聚单体含量、结晶度、密度、熔点或玻璃化转变温度方面不同的两种或更多种链段或嵌段。

8. 通过权利要求 6 所述的方法制成的多嵌段共聚物,其具有至少一个单位为℃的熔点 T_m 和单位为克 / 立方厘米的密度 d^* ,其中变量的数值符合下述关系式:

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d^*) - 2422.2(d^*)^2, \text{ 且其中共聚体具有 } 1.7 \text{ 至 } 3.5 \text{ 的 } M_w/M_n。$$

9. 通过权利要求 6 所述的方法制成的多嵌段共聚物,其具有 1.7 至 3.5 的 M_w/M_n ,

大于通过下式确定的量 y^* 的 Δ 量,该 Δ 量是最高 DSC 峰减去最高 CRYSTAF 峰:

$$y^* > -0.1299(\Delta H) + 62.81,$$

和最多 130J/g 的熔化热,

其中 CRYSTAF 峰是使用至少 5% 的累计聚合物测定的,并且如果少于 5% 的聚合物具有可识别的 CRYSTAF 峰,则 CRYSTAF 温度为 30℃,且 ΔH 是单位为 J/g 的熔化热的数值。

10. 通过权利要求 6 所述的方法制成的多嵌段共聚物,其在 11 厘米 / 分钟的十字头分离速率下具有高于 10MPa 的拉伸强度和至少 600% 的致断伸长。

11. 通过权利要求 6 所述的方法制成的多嵌段共聚物,其具有大于 48℃ 的 Δ 量,该 Δ 量是通过从基线开始测量的最高 DSC 峰减去最高 CRYSTAF 峰,和大于或等于 130J/g 的熔化热,其中使用至少 5% 的累计聚合物测定 CRYSTAF 峰,且如果少于 5% 的聚合物具有可识别的 CRYSTAF 峰,则 CRYSTAF 温度为 30℃。

12. 通过权利要求 6 所述的方法制成的多嵌段共聚物,其具有 1 至 50 的储能模量比率 $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$,和小于 80% 的 70℃ 压缩变定。

13. 通过权利要求 6 所述的方法制成的多嵌段共聚物,其具有小于 85J/g 的熔化热和等于或小于 4800Pa 的丸粒粘连强度。

14. 通过权利要求 6 所述的方法制成的包含至少 50 摩尔%的聚合形式的乙烯、具有小于 80% 的 70℃ 压缩变定的未交联的弹性多嵌段共聚物。

15. 通过权利要求 6 所述的方法制成的多嵌段共聚物,其包含通过 DSC 测得的单个晶体熔点 T_m 。

16. 通过权利要求 6 所述的方法制成的多嵌段共聚物,其在至少 90℃ 的温度具有 1 毫米的热机械分析渗透深度,和 20MPa 至 90MPa 的弯曲模量。

17. 按照权利要求 16 所述的多嵌段共聚物,其具有按照 ISO 4649 的小于 90 立方毫米的耐磨体积损耗。

18. 按照权利要求 17 所述的多嵌段共聚物,其具有使 100℃ 时的 $\log(G')$ 大于或等于 1.0MPa 的储能模量 G' 。

19. 按照权利要求 16 所述的多嵌段共聚物,其具有按照 ISO 4649 的小于 90 立方毫米的耐磨体积损耗,并具有使 100℃ 时的 $\log(G')$ 大于或等于 0.4MPa 的储能模量 G' 。

20. 通过权利要求 6 所述的方法制成的多嵌段共聚物,其具有按照 ISO 4649 的小于 90 立方毫米的耐磨体积损耗。

21. 按照权利要求 20 所述的多嵌段共聚物,其具有使 100℃ 时的 $\log(G')$ 大于或等于 1.0MPa 的储能模量 G' 。

22. 通过权利要求 6 所述的方法制成的多嵌段共聚物,其具有按照 ISO 4649 的小于 90 立方毫米的耐磨体积损耗,并具有使 100℃时的 $\log(G')$ 大于或等于 0.4MPa 的储能模量 G' 。

23. 按照权利要求 7-22 任一所述的或通过权利要求 6 所述的方法制成的多嵌段共聚物的交联衍生物。

24. 按照权利要求 7-22 任一所述的、或通过权利要求 6 所述的方法制成的多嵌段共聚物、或包含该聚合物的组合物,呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂的形式。

用于形成乙烯多嵌段共聚物的包含梭移剂的催化剂组合物

[0001] 交叉引用声明

[0002] 本申请要求 2004 年 3 月 17 日提交的美国临时申请 60/553,906 的权益。对美国专利实践而言,该临时申请的内容经此引用并入本文。

[0003] 发明背景

[0004] 本发明涉及用于使一种或多种单体或单体(例如乙烯)与一种或多种共聚单体的混合物聚合以形成具有独特物理性质的共聚体(interpolymer)产品的组合物,涉及制备这种共聚体的方法、并涉及所得聚合物产品。另一方面,本发明涉及在要求物理性能的独特组合的应用领域使用这些聚合物的方法。再一方面,本发明涉及由这些聚合物制成的制品。本发明的聚合物包含两种或更多种不同的区域或链段(嵌段),它们使聚合物具有独特的物理性能。这些多嵌段共聚物和包含该共聚物的聚合掺合物可用于通过模塑、挤出或其它方法制备模制品、薄膜、片材和发泡制品之类的固体制品,并可用作粘合剂、层压制品、聚合掺合物和其它最终用途中的组分或成分。所得产品用于制造汽车部件,例如型材、缓冲器和装饰部件;包装材料;电缆绝缘材料和其它用途。

[0005] 长期已知的是,包含嵌段型结构的聚合物与无规共聚物和掺合物相比具有更优异的性能。例如,苯乙烯和丁二烯(SBS)的三嵌段共聚物及其氢化形式(SEBS)具有耐热性和弹性的优异结合。其它嵌段共聚物也是本领域已知的。通常,被称作热塑性弹性体(TPE)的嵌段共聚物由于存在连接相同聚合物中的“硬”的可结晶的或玻璃质的嵌段的“软”或弹性嵌段链段而具有所需性能。在最高至硬链段的熔化温度或玻璃化转变温度的温度下,聚合物表现出弹性特征。在较高温度下,聚合物变成易流动,表现出热塑性能。制备嵌段共聚物的已知方法包括阴离子聚合和受控的自由基聚合。不幸的是,这些制备嵌段共聚物的方法要求连续的单体添加和分批处理,并且可用于这些方法的单体类型相对受到限制。例如,在苯乙烯和丁二烯阴离子聚合以形成 SBS 型嵌段共聚物的过程中,每一聚合物链要求化学计算量的引发剂,并且所得聚合物具有优选 1.0 至 1.3 的极窄的分子量分布 M_w/M_n 。此外,阴离子和自由基法相对缓慢,产生差的工艺经济性。

[0006] 催化制造嵌段共聚物是合意的,也就是在该方法中,对于每一催化剂或引发剂分子,制造一个以上的聚合物分子。此外,高度合意的是,由通常适用于阴离子或自由基聚合的烯烃单体(例如乙烯、丙烯和更高 α -烯烃)制造嵌段共聚物。在某些这些聚合物中,高度合意的是,一些或所有聚合物嵌段包含无定形聚合物,例如乙烯与共聚单体的共聚物,尤其包含乙烯和含有 3 个、尤其是 4 个或更多碳原子的 α -烯烃的无定形无规共聚物。最后,能够使用连续方法制造嵌段共聚物是高度合意的。

[0007] 之前的研究人员已经声明,可以使用某些均相配位聚合催化剂通过抑制聚合过程中的链转移(例如通过在不存在链转移剂的情况下和在充分的低温下进行聚合反应以基本去除由 β -氢化物消除或其它链转移法引起的链转移)来制备具有基本“嵌段状”结构的聚合物。在这些条件下,不同单体的连续添加据说形成了含有具有不同单体含量的片段或链段的聚合物。Coates, Hustad 和 Reinartz 在 *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 2236-2257 (2002) 以及 US-A-2003/0114623 中综述了这些催化剂组合物和方法的一些例子。

[0008] 不利地,这些方法要求连续的单体添加,并且每一活性催化剂中心仅产生一个聚合物链,这限制了催化剂生产率。此外,对相对较低工艺温度的要求提高了工艺操作成本,从而使这些方法不适合商业实施。此外,不能根据每一各自聚合物类型的形成优化催化剂,因此,整个方法产生了小于最大效力和/或质量的聚合物嵌段或链段。例如,通常无法避免形成一定量的过早封端聚合物,从而形成具有较差聚合物性质的掺合物。因此,在正常操作条件下,对于 M_w/M_n 为1.5或更高的依序制成的嵌段共聚物,所得嵌段长度的分布相对不均匀,不是最概然 (probable) 分布。最后,必须在分批法中制备依序制成的嵌段共聚物,这与在连续法中进行的聚合反应相比,限制了速率并提高了成本。

[0009] 出于这些原因,非常需要提供一种在使用能够以高催化效率运作的配位聚合催化剂的方法中在界限分明 (well defined) 的嵌段或链段中制造烯烃共聚物的方法。此外,需要提供一种方法和所得嵌段或链段共聚物,其中工艺条件的适当选择可以影响聚合物中末端嵌段的插入或嵌段排序。最后,需要提供一种制造多嵌段共聚物的连续方法。

[0010] 使用某些金属烷基化合物和其它化合物 (例如氢) 作为链转移剂以中断烯烃聚合中的链生长是本领域中公知的。此外,已知使用某些化合物 (尤其是铝烷基化合物) 作为烯烃聚合中的清除剂或助催化剂。在 Macromolecules, 33, 9192-9199 (2000) 中,某些三烷基铝化合物作为链转移剂与某些成对的二茂锆催化剂组合物结合使用,产生了包含少量既含全同立构又含无规立构链段的聚合物部分的聚丙烯混合物。在 Liu 和 Rytter, Macromolecular Rapid Comm., 22, 952-956 (2001) 和 Bruaseth 和 Rytter, Macromolecular, 36, 3026-3034 (2003) 中,通过包含三甲基铝链转移剂的类似的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,作者概括了以下列方式进行的现有技术研究 (省略一些引文):

[0011] “可以使用两种具有已知聚合性能的金属茂的混合来控制聚合物微结构。已经通过混合两种金属茂进行乙烯聚合的一些研究。普遍的观察结果是,通过将单独产生具有不同 M_w 的聚乙烯的催化剂结合,可以获得具有更宽 MWD、且在一些情况下具有双峰 MWD 的聚乙烯。[S]oares 和 Kim (J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 38, 1408-1432 (2000)) 提出了测试通过二元单点催化剂 (以负载在二氧化硅上的混合物 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$ 和 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{CGC}$ (受限几何催化剂) 的乙烯/1-己烯共聚为例) 制成的聚合物的 MWD 双峰性的标准。Heiland 和 Kaminsky (Makromol. Chem., 193, 601-610 (1992)) 在乙烯和 1-丁烯的共聚中研究了 $\text{Et}-(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 和钪类似物的混合物。

[0012] 这些研究不包含两种不同位点之间相互作用 (例如通过两者中另一位点上的封端链重新吸附产生相互作用) 的任何表征。然而,已经对丙烯的聚合发表了这些报告。Chien 等人 (J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 37, 2439-2445 (1999), Makromol., 30, 3447-3458 (1997)) 研究了通过均相二元二茂锆催化剂进行的丙烯聚合。用包含立规 (isospecific) 和无规 (aspecific) 前体的二元系统以硼酸盐和 TIBA 作助催化剂,获得全同立构聚丙烯 (i-PP)、无规立构 (a-PP) 和立构规正嵌段部分 (i-PP-b-a-PP) 的掺合物。使用立规和间规二茂锆的二元混合物,获得全同立构聚丙烯 (i-PP)、间同立构聚丙烯 (s-PP) 和立构规正嵌段部分 (i-PP-b-s-PP) 的掺合物。形成立构规正嵌段部分的机制被指出参与了增长链在两个不同催化位点之间的交换。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 (立规和无规) 进行

丙烯聚合。他们提出,使用某一类型的二氧化硅载体,在催化剂体系中发生活性物质之间的链转移,并获得立构规正嵌段 PP。Lieber 和 Brintzinger (Macromol. 3, 9192-9199 (2000)) 更详细解释了生长中的聚合物链如何从一种金属茂转移到另一种中。他们研究了通过两种不同柄型二茂锆的催化剂混合物进行的丙烯聚合。首先单独研究不同催化剂与烷基铝活化剂进行烷基 -polymeryl 交换的趋势,然后成对研究它们制造具有立构规正嵌段结构的聚合物的能力。他们提出,通过具有不同立体选择性的二茂锆催化剂的混合物进行的立构规正嵌段聚合物的形成取决于在 Zr 催化剂中心与助催化剂的 Al 中心之间的有效 polymeryl 交换。”

[0013] Brusath 和 Rytter 然后公开了他们各自的使用成对二茂锆催化剂使乙烯 /1-己烯的混合物聚合的观察,并论述了双位点催化剂对使用甲基铝氧烷助催化剂时的聚合活性、共聚单体并入和聚合物微结构的影响。

[0014] 前述结果的分析表明, Rytter 和同事可能没有用到催化剂、助催化剂和能够使聚合物链从链转移剂重新吸附到两个活性催化位点上(也就是双路重新吸附)的第三组分的结合物。尽管指出对于由并入最小共聚单体的催化剂制成的聚合物,可能由于三甲基铝的存在而发生链终止,此后可能产生与更开放的催化剂位点的 polymeryl 交换,然后产生连续聚合,但在该参考文献中似乎缺乏聚合物配体逆流的证明。实际上,在之后的信息中, Rytter, 等人, Polymer, 45, 7853-7861 (2004) 指出,在早期实验中,在催化剂位点之间实际上没有发生任何链转移。在 WO 98/34970 提出了类似的聚合。

[0015] 在 USP 6, 380, 341 和 6, 169, 151 中,“不定(fluxional)”金属茂催化剂——其是能够相对容易地在具有不同聚合特性(例如不同反应率)的两种立体异构形式之间转化的金属茂——的使用据说产生了具有“嵌段性”结构的烯烃共聚物。不利地,这种金属茂的各个立体异构体在聚合物形成性能上通常不具有明显差异,并且不能例如由给定的单体混合物在固定反应条件下形成高度结晶和无定形嵌段共聚物链段。此外,由于该催化剂的两种“不定”形式的相对比率不能改变,使用“不定”催化剂不能改变聚合物嵌段组成或各个嵌段的比率。最后,烯烃嵌段共聚的现有技术的方法不能容易地控制各种聚合物嵌段的排序,并特别地,不能容易地控制多嵌段共聚物的封端嵌段或链段的性质。对于某些应用,需要制造含有高度结晶、官能化或更容易官能化、或具有其它显著特性的末端嵌段的聚合物。例如,含有结晶或玻璃质末端链段或嵌段的聚合物具有改进的耐磨性和热性能,例如,拉伸强度、弹性恢复和压缩变定。此外,下述聚合物——其中具有无定形性质的嵌段位于内部或主要连接在结晶或玻璃质嵌段之间——具有改进的弹性体性能,例如改进的回缩力和恢复性,特别是在升高的温度下。

[0016] 在 JACS, 2004, 126, 10701-10712 中, Gibson 等人论述了“催化活性聚合(catalyzed living polymerization)”对分子量分布的影响。作者以下述方式定义催化活性聚合:

[0017] “……如果链转移到铝上构成唯一的转移机制且生长的聚合物链在过渡金属和铝中心之间的交换是非常迅速且可逆的,聚合物链就似乎在铝中心上生长。这可以合理地描述为在铝上的催化的链生长反应……这种链生长反应的吸引人的表现是产物分子量的泊松分布,而非伴随着链增长进行 β -H 转移时产生的 Schulz-Flory 分布。”

[0018] 作者论述了使用与 ZnEt_2 、 ZnMe_2 或 $\text{Zn}(\text{i-Pr})_2$ 结合的含铁催化剂进行乙烯的催化

活性均聚的结果。铝、硼、锡、锂、镁和铅的 homoleptic 烷基不引发催化的链生长。使用 GaMe_3 作助催化剂产生具有窄分子量分布的聚合物。然而,在对随时间变化的产物分布进行分析之后,作者推断出,该反应“不是简单的催化的链生长反应”。该文献没有公开与链梭移剂(chain shuttling agent)结合使用两种或更多种催化剂以制造多嵌段共聚物。在 USP 5, 210, 338; 5, 276, 220 和 6, 444, 867 中描述了使用单种催化剂的类似方法。

[0019] 之前的技术人员已经声明使用单种齐格勒纳塔型催化剂在串联的多个反应器中形成了嵌段共聚物,参看例如 USP 3, 970, 719 和 4, 039, 632。在 USP 4, 971, 936 ; 5, 089, 573 ; 5, 118, 767 ; 5, 118, 768 ; 5, 134, 209 ; 5, 229, 477 ; 5, 270, 276 ; 5, 270, 410 ; 5, 294, 581 ; 5, 543, 458 ; 5, 550, 194 ; 5, 693, 713 ; 以及在 EP-A-470, 171 和 EP-A-500, 530 中公开了其它齐格勒纳塔基方法和聚合物。

[0020] 尽管之前的研究人员作出了改进,但本领域仍然需要能够以高收率和选择性制备嵌段型共聚物,尤其是多嵌段共聚物,最尤其是线型多嵌段共聚物的聚合方法。此外,如果提供一种使用梭移剂制备两种或更多种烯烃单体(例如乙烯)与一种或多种共聚单体的多嵌段共聚物、尤其是线型多嵌段共聚物的改进的方法,则是合意的。此外,需要提供能够制备具有相对较窄的分子量分布的多嵌段共聚物,尤其是线型多嵌段共聚物的这种改进的方法。进一步合意的是提供制备含有两个以上链段或嵌段的共聚物的改进的方法。此外,需要提供确定催化剂与能够制造这种多嵌段共聚物的链梭移剂的组合的方法。更进一步地,需要提供独立地控制各种聚合物嵌段的顺序的方法,尤其是制备包含具有高结晶度和/或官能度的末端嵌段的烯烃嵌段共聚物的方法。最后,需要提供不需要连续添加单体而在连续方法中制备任何前述合意的聚合物产物的改进的方法。高度合意地,这些方法能够独立地控制所用梭移剂和/或催化剂的量和/或类型。

[0021] 发明概述

[0022] 按照本发明,现在提供了用于可加聚单体(优选两种或更多种可加聚单体,尤其是乙烯)与至少一种可共聚的共聚单体的聚合以形成多嵌段共聚物的组合物,所述共聚物中包含两种或更多种(优选三种或更多种)具有一个或多个不同的如文中进一步公开的化学或物理性质的链段或嵌段,该组合物包含将下述材料结合而得的混合物或反应产物:

[0023] (A) 第一烯烃聚合催化剂,

[0024] (B) 能够制备化学或物理性质与由催化剂(A)在相同聚合条件下制成的聚合物不同的聚合物的第二烯烃聚合催化剂,和

[0025] (C) 链梭移剂;且

[0026] 优选地,该组合物包含将下述材料结合而得的混合物或反应产物:

[0027] (A) 具有高共聚单体并入指数的第一烯烃聚合催化剂,

[0028] (B) 共聚单体并入指数小于催化剂(A)的共聚单体并入指数的 95%,优选小于 90%,更优选小于 25%且最优选小于 10%的第二烯烃聚合催化剂,和

[0029] (C) 链梭移剂。

[0030] 在本发明的另一具体实施方案中,提供了一种选择能够按照本发明制造多嵌段共聚物(尤其是以聚合形式包含乙烯的这种共聚物)的催化剂(A)和(B)和链梭移剂(C)的混合物的方法。

[0031] 在本发明的进一步具体实施方案中,提供了一种制备多嵌段共聚物(尤其是包含

乙烯和除乙烯以外的任选一种或多种可加聚单体的这种共聚物)的方法,所述方法包括使乙烯和除乙烯以外的任选一种或多种可加聚单体在加聚条件下与下述组合物接触——该组合物包含将下述材料结合而得的混合物或反应产物:

[0032] (A) 具有高共聚单体并入指数的第一烯烃聚合催化剂,

[0033] (B) 共聚单体并入指数小于催化剂 (A) 的共聚单体并入指数的 90%,优选小于 50%,最优选小于 5%的第二烯烃聚合催化剂,和

[0034] (C) 链梭移剂。

[0035] 优选地,前述方法采用连续溶液法的形式——其使用不能互换的多种催化剂形成两种或更多种单体(更尤其是乙烯和 C_{3-20} 烯烃或环烯烃,最尤其是乙烯和 C_{4-20} α -烯烃)的嵌段共聚物,尤其是多嵌段共聚物,尤其是线型多嵌段共聚物。也就是说,催化剂在化学上截然不同。在连续溶液聚合条件下,该方法理想地适用于高单体转化率下的单体混合物聚合。在这些聚合条件下,从链梭移剂向催化剂的梭移与链生长相比处于优势地位,并高效率地形成本发明的多嵌段共聚物,尤其是线型多嵌段共聚物。

[0036] 在本发明的另一具体实施方案中,提供了一种链段共聚物(多嵌段共聚物),尤其是包含聚合形式的乙烯的这种共聚物,所述共聚物中含有在共聚单体含量或密度或其它化学或物理性质方面不同的两种或更多种、优选三种或更多种链段。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 。最优选地,本发明的聚合物是乙烯多嵌段共聚物。

[0037] 在本发明的又一具体实施方案中,提供了前述链段或多嵌段共聚物的官能化衍生物。

[0038] 在本发明的再一具体实施方案中,提供了一种聚合物混合物,其包含:(1) 有机或无机聚合物,优选乙烯或丙烯的均聚物和/或乙烯或丙烯与可共聚的共聚单体的共聚物,和(2) 按照本发明的或按照本发明的方法制成的多嵌段共聚物。在合意的具体实施方案中,组分(1)是包含高密度聚乙烯或全同立构聚丙烯的母体移植(matrix)聚合物,组分(2)是弹性多嵌段共聚物。在一个优选的实施方案中,组分(2)包含在组分(1)和(2)的化合过程中形成的母体移植聚合物的包藏物(occlusions)。

[0039] 附图简述

[0040] 图 1 是涉及两个催化剂位点的聚合物链梭移过程的示意图。

[0041] 图 2 表示实施例 1-19、对比聚合物 A-F 和传统的乙烯/辛烯共聚物的 $\Delta DSC-CRYSTAF$ 与 DSC 熔融焓的函数关系图。

[0042] 图 3-27 是实施例 1-19 的聚合物和对比聚合物 A-F 的 DSC 加热曲线和相应的 CRYSTAF 记录,包括最高温度赋值和与各个最高温度对应的面积的重量分数积分。

[0043] 图 28 是显示各种对比聚合物以及本发明的使用各种量的链梭移剂制成的聚合物的晶体结构的低分辨率显微照片。

[0044] 图 29 是显示对比乙烯/1-辛烯共聚物以及按照本发明制成的三种多嵌段共聚物的形态的高分辨率显微照片。

[0045] 图 30 描绘了由实施例 17 的聚合物制成的样品的 300%应变循环性能。

[0046] 图 31 描绘了来自实施例 11 的聚合物和对比聚合物 G 的交联纤维在 21°C 和 40°C 的应力松弛。

[0047] 图 32 和 33 是对于分别在实施例 27 和 28 中进行的聚合, 聚合物数均分子量 (M_n) 与收率的函数关系图。

[0048] 图 34 是对于本发明的多嵌段乙烯 /1-辛烯共聚物 (直线) 以及典型的传统乙烯 /1-辛烯共聚物 (曲线), 最大熔融温度与密度的关系图。

[0049] 图 35 是对于对比乙烯 /1-辛烯 - 和丙烯 / 乙烯 - 共聚物和对于使用不同量的链梭移剂制成的本发明的两种乙烯 /1-辛烯多嵌段共聚物, 储存模量与温度的函数关系图。

[0050] 图 36-49 分别是实施例 24-33 的聚合物和对比聚合物 M-P 的 DSC 加热曲线和相应的 CRYSTAF 记录, 包括最高温度赋值和与各个最高温度对应的面积的重量分数积分。

[0051] 图 50 显示了实施例 24、25、29-33 的聚合物、对比聚合物 M-P 和传统的乙烯 / 辛烯共聚物的 Δ DSC-CRYSTAF 与 DSC 熔融焓的函数关系图。

[0052] 图 51-53 是分别对应于表 13 中的样品 a、b 和 d 的冲击改性的全同立构聚丙烯的注射模塑板的超薄切片样品的原子力显微照片。

[0053] 图 54 是对于实施例 5 的聚合物和对比聚合物 E 和 F, TREF 分级的乙烯 /1-辛烯共聚物级分的辛烯含量与该级分的 TREF 洗脱温度的关系图。

[0054] 图 55 是对于实施例 5 的聚合物和对于对比聚合物 F, TREF 分级的乙烯 /1-辛烯共聚物级分的辛烯含量与该级分的 TREF 洗脱温度的关系图。

[0055] 发明详述

[0056] 本文所有提到元素周期表时都是指 CRC Press, Inc., 2003 年出版并拥有版权的元素周期表。此外, 所有提到“族”的地方都是指使用为族编号的 IUPAC 系统在该元素周期表中反映的族。除非作出相反的说明、文中暗指或是本领域中的惯例, 所有分数和百分比都是按重量计。对美国专利实践而言, 文中引用的任何专利、专利申请或公开文献的内容均完全经此引用并入本文 (或者其相当的 US 版本经此引用并入本文), 尤其是在合成技术、定义 (在与本文提供的任何定义不冲突的程度内) 和本领域的常识方面。

[0057] 术语“包含”及其衍生词不排除任何附加组分、步骤或程序的存在, 无论文中是否公开。为了避免任何疑问, 除非另行说明, 使用术语“包含”描述的任何组合物可以包括任何附加添加剂、辅助剂或化合物, 无论是否是聚合的。相反, 术语“基本由……构成”排除了其后列举的范围以外的任何其它组分、步骤或程序, 除非它们对操作性能而言不是基本的。术语“由……构成”排除了没有具体描述或列举的任何组分、步骤或程序。术语“或”, 除非另行说明, 是指单独以及任意结合的所列部分。

[0058] 术语“聚合物”包括传统的均聚物, 也就是由单种单体制成的均相聚合物, 和共聚物 (本文可互换地称作共聚体), 后者是指由至少两种单体反应制成的聚合物, 或即使由单种单体形成也包含化学上不同的链段或嵌段的聚合物。更具体地, “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 (其中乙烯构成至少 50 摩尔%)。如果使用术语“结晶的”, 其是指聚合物具有通过差示扫描量热法 (DSC) 或相当技术测定的一阶过渡或晶体熔点 (T_m)。该术语可以与术语“半结晶的”互换使用。术语“无定形”是指缺乏通过差示扫描量热法 (DSC) 或相当技术测定没有晶体熔点的聚合物。

[0059] 术语“多嵌段共聚物” (“multi-block copolymer”或“segmented copolymer”) 是指包含两种或更多种优选线型连接的化学上截然不同的区域或链段 (称作“嵌段”), 也就是, 包含在聚合的烯键官能方面首尾相连而非以侧接或接枝方式连接的化学上不同的单元

的聚合物。在优选实施方案中,嵌段在下述方面不同——并入其中的共聚单体的量和类型、密度、结晶量、可归因于这种组成的聚合物的微晶尺寸、立构规整度的类型或程度(全同立构或间同立构)、区域规则性(regio-regularity)或区域无规则性、支化量(包括长链支化或超支化)、均匀度、或任何其它化学或物理性质。与现有技术的嵌段共聚物(包括通过连续单体添加、不定催化剂或阴离子聚合技术制成的共聚物)相比,由于在优选实施方案中与多种催化剂结合的梭移剂的作用,本发明的共聚物以聚合物多分散性(PDI 或 Mw/Mn)的独特分布、嵌段长度分布和/或嵌段数量分布为特征。更具体地,当在连续法中制造时,聚合物合意地具有 1.7 至 2.9,优选 1.8 至 2.5,更优选 1.8 至 2.2,最优选 1.8 至 2.1 的 PDI。当在分批或半分批法中制造时,聚合物合意地具有 1.0 至 2.9,优选 1.3 至 2.5,更优选 1.4 至 2.0,最优选 1.4 至 1.8 的 PDI。

[0060] 术语“乙烯多嵌段共聚物”是指包含乙烯和一种或多种可共聚共聚单体的多嵌段共聚物,其中乙烯构成聚合物中至少一个嵌段或链段的多个聚合的单体单元,优选地,构成所述嵌段的至少 90 摩尔%,更优选至少 95 摩尔%,最优选至少 98 摩尔%。以聚合物总重量为基础,本发明的乙烯多嵌段共聚物优选具有 25 至 97%,更优选 40 至 96%,再优选 55 至 95%,最优选 65 至 85% 的乙烯含量。

[0061] 由于由两种或更多种单体形成的各个可区别的链段或嵌段连接到单种聚合物链上,该聚合物不能使用标准的选择性萃取技术完全分级。例如,包含相对结晶的区域(高密度链段)和相对无定形的区域(较低密度的链段)的聚合物不能使用不同溶剂选择性萃取或分级。在优选实施方案中,使用二烷基醚或链烷溶剂的可萃聚合物的量小于聚合物总重量的 10%,优选小于 7%,更优选小于 5%,最优选小于 2%。

[0062] 此外,本发明的多嵌段共聚物合意地具有与 Shultz-Flory 分布而非泊松分布相配的 PDI。本聚合方法的使用产生了既有多分散嵌段分布又有嵌段尺寸的多分散分布的产物。这最终形成具有改进的和可区别的物理性能的聚合物产物。对于多分散嵌段分布的理论益处,此前已经建立了模型并在 Potemkin, *Physical Review E* (1998) 57 (6), p. 6902-6912, 和 Dobrynin, *J. Chem. Phys.* (1997) 107 (21), p. 9234-9238 中进行了论述。

[0063] 在进一步具体实施方案中,本发明的聚合物,尤其是在连续溶液聚合反应器中制成的聚合物,具有嵌段长度的最概然分布。本发明的最优选聚合物是包含 4 个或更多嵌段或链段(包括末端嵌段在内)的多嵌段共聚物。

[0064] 所得聚合物的下列算术处理是以被认为适用于本发明的聚合物的理论导出参数为基础的,并表明,尤其是在稳态、连续的、充分混合反应器中,使用 2 种或更多种催化剂制成的聚合物的嵌段长度各自符合以下列方式导出的最概然分布,其中 p_i 是由催化剂 i 产生的嵌段序列的增长概率。这种理论处理是以本领域已知的并用于预测聚合动力对分子构造的影响的标准假设和方法为基础的,包括使用不受链或嵌段长度影响的质量作用反应速率表达式。此前在 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 中描述了这些方法。此外,假设由相同催化剂形成的相邻序列构成单个嵌段。对于催化剂 i , 长度为 n 的序列的分数表示为 $X_i[n]$, 其中 n 是 1 至无穷大的整数,代表了嵌段中单体单元的数量。

[0065] $X_i[n] = (1-p_i)p_i^{(n-1)}$

[0066] 嵌段长度的最概然分布

$$[0067] \quad N_i = \frac{1}{1-p_i}$$

[0068] 数均嵌段长度

[0069] 每一催化剂具有增长概率 (p_i) 并形成具有独特的平均嵌段长度和分布的聚合物链段, 在最优选实施方案中, 增长的概率定义为:

$$[0070] \quad p_i = \frac{R_p[i]}{R_p[i] + R_t[i] + R_s[i] + [C_i]}$$

[0071] 对于每一催化剂 $i = \{1, 2, \dots\}$, 其中

[0072] $R_p[i]$ = 催化剂 i 的单体消耗率 (摩尔 / 升),

[0073] $R_t[i]$ = 催化剂 i 的链转移和终止总比率 (摩尔 / 升)

[0074] $R_s[i]$ = 用 dormant 聚合物梭移到其它催化剂上的链梭移比率 (摩尔 / 升), 和

[0075] $[C_i]$ = 催化剂 i 的浓度 (摩尔 / 升)。

[0076] Dormant 聚合物链是指连接到 CSA 上的聚合物链。

[0077] 总单体消耗或聚合物增长率 $R_p[i]$ 是如下使用表观比率常数 $\overline{k_{pi}}$ 乘以总单体浓度 $[M]$ 定义的:

$$[0078] \quad R_p[i] = \theta \overline{k_{pi}} [M][C_i]$$

[0079] 下面给出总链转移率, 其包括链转移到氢 (H_2) 上的值、 β 氢化物消除值、链转移到链梭移剂 (CSA) 上的值。通过 θ 给出反应器停留时间, 并且每一下标 k 值是比率常数。

$$[0080] \quad R_t[i] = \theta k_{H_2i} [H_2][C_i] + \theta k_{\beta i} [C_i] + \theta k_{ai} [CSA][C_i]$$

[0081] 对于二元催化剂体系, 如下给出聚合物在催化剂 1 和 2 之间的链梭移率:

$$[0082] \quad R_s[1] = R_s[2] = \theta k_{a1} [CSA] \theta k_{a2} [C_1][C_2]$$

[0083] 如果使用两种以上催化剂, 就增加了 $R_s[i]$ 结果的理论关系式中的项和复杂性, 但所得嵌段长度分布是最概然分布的最终结论不受影响。

[0084] 此处用于化学化合物时, 除非专门另行指出, 单数包括所有的异构体形式且反之亦然 (例如, “己烷”包括独立或总体的己烷的所有异构体)。术语“化合物”和“络合物”在此可互换使用以指有机、无机和有机金属化合物。术语“原子”是指元素的最小组成部分, 无论离子态如何, 也就是说, 无论其是否含有电荷或局部电荷或是否键合到另一原子上。术语“杂原子”是指碳或氢以外的原子。优选的杂原子包括: F、Cl、Br、N、O、P、B、S、Si、Sb、Al、Sn、As、Se 和 Ge。

[0085] 术语“烃基”是指只含氢和碳原子的一价取代基, 包括分支或未分支、饱和或不饱和、环状、多环的或无环类型。例子包括烷基、环烷基、链烯基、链二烯基、环链烯基、环链二烯基、芳基和炔基。“取代烃基”是指被一个或多个非烃基取代基取代的烃基。术语“含杂原子的烃基”或“杂烃基”是指其中与一个或多个碳原子和一个或多个氢原子一起存在至少一个氢或碳以外的原子的一价基团。术语“杂碳基”是指含有一个或多个碳原子和一个或多个杂原子且没有氢原子的基团。碳原子与任何杂原子之间的键, 以及任何两个杂原子之间的键, 可以是单或多共价键或配位或其它供电子 (donative) 键。因此, 用杂环烷基、芳基取代的杂环烷基、杂芳基、烷基取代的杂芳基、烷氧基、芳氧基、二烃基硼烷基、二烃基膦基、二烃基氨基、三烃基甲硅烷基、烃基硫基或烃基硒基取代的烷基在术语杂烷基的范围内。合

适的杂烷基的例子包括氰基甲基、苯甲酰基甲基、(2-吡啶基)甲基和三氟甲基。

[0086] 此处使用的术语“芳族”是指包含 $(4\delta + 2)\pi$ -电子的多原子环状共轭环体系,其中 δ 是大于或等于 1 的整数。此处对于包含两个或更多个多原子环状环的环体系使用的术语“稠合”是指,对于其中至少两个环,至少一对相邻原子同时包含在这两个环中。术语“芳基”是指单价芳族取代基,其可以是单芳环或稠合在一起、共价连接或连接到一个共用基团(例如亚甲基或亚乙基部分)上的多芳环。芳环的例子尤其包括苯基、萘基、蒽基和联苯基。

[0087] “取代芳基”是指其中键合到任何碳上的一个或多个氢原子被一个或多个官能团(例如烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、杂环烷基、取代杂环烷基、卤素、烷基卤素(例如 CF_3)、羟基、氨基、磷桥、烷氧基、氨基、硫基、硝基和饱和和不饱和环烃)取代的芳基,这些官能团稠合到芳环上、共价连接或连接到共用基团(例如亚甲基或亚乙基部分)上。共用连接基也可以是如在二苯甲酮中的羰基、或如在二苯醚中的氧、或在二苯胺中的氮。

[0088] 术语“共聚单体并入指数”是指在不存在其它聚合催化剂的情况下通过所涉催化剂在典型乙烯/共聚单体聚合条件下制成的共聚物中,并入的共聚单体百分比——理想地在稳态连续溶液聚合条件下在烃类稀释剂中在 100°C 、4.5MPa 乙烯压力(反应器压力)、高于 92%(更优选高于 95%)乙烯转化率和高于 0.01%共聚单体转化率下。选择在共聚单体并入指数上差异最大的金属络合物或催化剂组合物,产生了由嵌段或链段性质(例如密度)差异最大的两种或更多种单体构成的共聚物。

[0089] 在某些情况下,可以例如通过使用 NMR 光谱技术直接测定共聚单体并入指数。然而,通常,必须间接测定共聚单体并入指数的任何差异。对于由多种单体形成的聚合物,这可以通过以单体反应性为基础的各种技术实现。

[0090] 对于通过给定催化剂制成的共聚物,通过共聚单体和单体的相对反应速率测定共聚单体和单体在共聚物中的相对量,并由此测定共聚物组成。数学上通过下式给出共聚单体与单体的摩尔比

[0091]

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

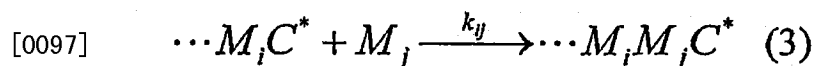
[0092] 在此, R_{p2} 和 R_{p1} 分别是共聚单体和单体聚合速率, F_2 和 F_1 是各自在共聚物中的摩尔分数。由于 $F_1 + F_2 = 1$, 我们可以将该公式重新调整成

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

[0094] 共聚单体和单体的聚合的各自比率通常是由温度、催化剂和单体/共聚单体浓度综合决定的。在极限情况下,当反应介质中共聚单体浓度降至 0 时, R_{p2} 降至 0, F_2 变成 0, 且聚合物由纯单体构成。在反应器中没有单体的极端情况下, R_{p1} 变成 0, 且 F_2 是 1(条件是共聚单体可以单独聚合)。

[0095] 对于多数均相催化剂,反应器中共聚单体与单体的比率极大决定了按照 Terminal Copolymerization Model(末端共聚模型)或 Penultimate Copolymerization Model(次末端共聚模型)测定的聚合物组成。

[0096] 对于无规共聚物——其中插入的最后一个单体的类型规定了随后单体的插入速率——使用末端共聚模型。在这种模型中,下述类型的插入反应



[0098] 其中 C^* 代表催化剂, M_j 代表单体 i , k_{ij} 是具有下述速率公式的速率常数

[0099]

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

[0100] 通过下式确定反应介质中的共聚单体摩尔分数 ($i = 2$) :

$$[0101] \quad f_2 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} \quad (5)$$

[0102] 可以如 George Odian, Principles of Polymerization, 第二版, John Wiley and Sons, 1970 中所公开如下导出共聚单体组成的简化公式 :

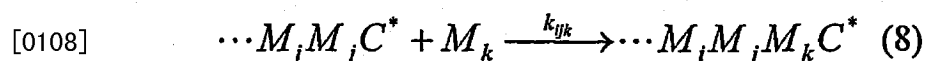
$$[0103] \quad F_2 = \frac{r_1(1-f_2)^2 + (1-f_2)f_2}{r_1(1-f_2)^2 + 2(1-f_2)f_2 + r_2f_2^2} \quad (6).$$

[0104] 对于该公式, 聚合物中共聚单体的摩尔分数只取决于反应介质中共聚单体的摩尔分数和两个随温度变化的反应率——这两个反应率根据插入速率常数定义为 :

$$[0105] \quad r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (7)$$

[0106] 或者, 在次末端共聚模型中, 插入生长聚合物链中的最后两个单体的类型规定了随后单体插入的速率。

[0107] 聚合反应的形式是 :



[0109] 并且各自的速率公式是 :

[0110]

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

[0111] 可以如下计算共聚单体含量 (也如 George Odian, Supra 中所公开) :

$$[0112] \quad \frac{(1-F_2)}{F_2} = \frac{1 + \frac{r'_1 X (r_1 X + 1)}{(r'_1 X + 1)}}{1 + \frac{r'_2 (r_2 + X)}{X (r'_2 + X)}} \quad (10)$$

[0113] 其中 X 是指 :

$$[0114] \quad X = \frac{(1-f_2)}{f_2} \quad (11)$$

[0115] 并且反应率定义为 :

$$[0116] \quad r_1 = \frac{k_{111}r'_1}{k_{112}} = \frac{k_{211}}{k_{212}}$$

$$[0117] \quad r_2 = \frac{k_{222}r'_2}{k_{221}} = \frac{k_{122}}{k_{121}} \quad (12).$$

[0118] 对于这种模型, 聚合物组成仅取决于随温度变化的反应率和反应器中的共聚单体摩尔分数。当可能产生反向的共聚单体或单体插入或在两个以上单体发生共聚作用的情况下, 也是如此。

[0119] 可以使用公知的理论技术预测或由实际聚合数据凭经验导出用于前述模型的反应率。例如, 在 B. G. Kyle, Chemical and Process Thermodynamics, Third Edition, Prentice-Hall, 1999 中, 和在 Redlich-Kwong-Soave (RKS) Equation of State, Chemical Engineering Science, 1972, pp 1197-1203 中公开了合适的理论技术。可以使用市售软件程序由实验生成的数据导出反应率。这种软件的一个例子是来自 Aspen Technology, Inc. Ten Canal Park, Cambridge, MA 02141-2201 USA 的 Aspen Plus。

[0120] 根据前述理论考虑因素, 本发明也可以作为在两种或更多种可加聚单体 (尤其是乙烯) 与至少一种可共聚的共聚单体的聚合中使用的组合物以形成高分子量共聚物 (多嵌段共聚物), 所述共聚物中包含两种或更多种 (优选三种或更多种) 具有一个或多个不同的如文中进一步公开的化学或物理性质的链段或嵌段, 该组合物包含将下述材料结合而得的混合物或反应产物:

[0121] (A) 第一烯烃聚合催化剂,

[0122] (B) 能够制备化学或物理性质与由催化剂 (A) 在相同聚合条件下制成的聚合物不同的聚合物的第二烯烃聚合催化剂, 和

[0123] (C) 链梭移剂; 且

[0124] 其中:

[0125] 选择第一烯烃聚合催化剂的 r_1 (r_{1A}), 和

[0126] 第二烯烃聚合催化剂的 r_1 (r_{1B}),

[0127] 以使聚合条件下的比率 (r_{1A}/r_{1B}) 为 0.5 或更低, 优选 0.25 或更低, 更优选 0.125 或更低, 再优选 0.08 或更低, 最优选 0.04 或更低。

[0128] 此外, 现在提供一种用于两种或更多种可加聚单体 (尤其是乙烯) 与至少一种可共聚的共聚单体的聚合以形成高分子量链段共聚物 (多嵌段共聚物) 的方法, 优选溶液法, 最优选连续溶液法, 所述共聚物中包含两种或更多种 (优选三种或更多种) 具有一个或多个不同的如文中进一步公开的化学或物理性质的链段或嵌段, 该方法包括将两种或更多种可加聚单体 (尤其是乙烯) 与至少一种可共聚的共聚单体在聚合条件下与下述组合物结合的步骤——该组合物包含将下述材料结合而得的混合物或反应产物:

[0129] (A) 第一烯烃聚合催化剂,

[0130] (B) 能够制备化学或物理性质与由催化剂 (A) 在相同聚合条件下制成的聚合物不同的聚合物的第二烯烃聚合催化剂, 和

[0131] (C) 链梭移剂; 和

[0132] 回收聚合物产品, 其中:

[0133] 选择第一烯烃聚合催化剂的 r_1 (r_{1A}), 和

[0134] 第二烯烃聚合催化剂的 r_1 (r_{1B}),

[0135] 以使聚合条件下的比率 (r_{1A}/r_{1B}) 为 0.5 或更低, 优选 0.25 或更低, 更优选 0.125 或更低, 再优选 0.08 或更低, 最优选 0.04 或更低。

[0136] 此外, 现在提供了一种用于两种或更多种可加聚单体 (分别称作单体和共聚单体) (尤其是乙烯) 与至少一种可共聚的共聚单体的聚合以形成高分子量链段共聚物 (多嵌段共聚物) 的组合物, 所述共聚物中包含两种或更多种 (优选三种或更多种) 具有一个或多个不同的如文中进一步公开的化学或物理性质的链段或嵌段, 该组合物包含将下述材料结合而得的混合物或反应产物:

[0137] (A) 第一烯烃聚合催化剂,

[0138] (B) 能够制备化学或物理性质与由催化剂 (A) 在相同聚合条件下制成的聚合物不同的聚合物的第二烯烃聚合催化剂, 和

[0139] (C) 链梭移剂; 且

[0140] 其中:

[0141] 选择由第一烯烃聚合催化剂产生的共聚物的共聚单体含量 (摩尔百分比) (F_1), 和

[0142] 由第二烯烃聚合催化剂产生的共聚物的共聚单体含量 (摩尔百分比) (F_2)

[0143] 以使聚合条件下的比率 (F_1/F_2) 为 2 或更高, 优选 4 或更高, 更优选 10 或更高, 再优选 15 或更高, 最优选 20 或更高。

[0144] 此外, 现在提供了用于两种或更多种可加聚单体 (分别称作单体和共聚单体) (尤其是乙烯) 与至少一种可共聚的共聚单体的聚合以形成高分子量链段共聚物 (多嵌段共聚物) 的方法, 优选溶液法, 最优选连续溶液法, 所述共聚物中包含两种或更多种 (优选三种或更多种) 具有一个或多个不同的如文中进一步公开的化学或物理性质的链段或嵌段, 该方法包括将下列材料在聚合条件下结合的步骤:

[0145] (A) 第一烯烃聚合催化剂,

[0146] (B) 能够制备化学或物理性质与由催化剂 (A) 在相同聚合条件下制成的聚合物不同的聚合物的第二烯烃聚合催化剂, 和

[0147] (C) 链梭移剂; 其中:

[0148] 选择由第一烯烃聚合催化剂产生的共聚物的共聚单体含量 (摩尔百分比) (F_1), 和

[0149] 由第二烯烃聚合催化剂产生的共聚物的共聚单体含量 (摩尔百分比) (F_2),

[0150] 以使聚合条件下的比率 (F_1/F_2) 为 2 或更高, 优选 4 或更高, 更优选 10 或更高, 再优选 15 或更高, 最优选 20 或更高, 和

[0151] 回收聚合物产品。

[0152] 单体

[0153] 适用于制备本发明的聚合物的单体包括乙烯和除乙烯以外的一种或多种可加聚单体。合适的共聚单体的例子包括含有 3 至 30 个, 优选 3 至 20 个碳原子的直链或支链 α -烯烃, 例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯和 1-二十烯; 含有 3 至 30、优选 3 至 20 个碳原子的环烯, 例如环戊烯、环庚烯、降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、四环十二烯和 2-甲基-1,4,5,8-二甲桥-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢合萘; 二烯或聚烯烃, 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、二环戊二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、4-亚乙基-8-甲基-1,7-壬二烯和5,9-二甲基-1,4,8-癸三烯；芳族乙烯基化合物，例如单或聚烷基苯乙烯（包括苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻、对-二甲基苯乙烯、邻乙基苯乙烯、间乙基苯乙烯和对乙基苯乙烯），以及含有官能团的衍生物，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、乙烯基苄基乙酸酯、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、 α -甲基苯乙烯、氯乙烯、1,2-二氟乙烯、1,2-二氯乙烯、四氟乙烯和3,3,3-三氟-1-丙烯。

[0154] 链梭移剂

[0155] 术语“梭移剂”是指本发明的组合物中使用的能够在聚合条件下在组合物中包含的催化剂的至少两个活性催化剂位点之间产生 polymeryl 交换的化合物或化合物的混合物。也就是说，聚合物片段的转移既转自又转往一个或多个活性催化剂位点。与梭移剂不同，“链转移剂”导致聚合物链生长的终止并等于生长中的聚合物从催化剂向转移剂的一次 (one-time) 转移。优选地，梭移剂具有 0.01 至 100，更优选 0.1 至 1，最优选 0.5 至 2.0，最优选 0.8 至 1.2 的 R_{A-B}/R_{B-A} 活性比率，其中 R_{A-B} 是 polymeryl 经由梭移剂从催化剂 A 活性位点转往催化剂 B 活性位点的速率，且 R_{B-A} 是反向 polymeryl 转移速率，也就是经由梭移剂从催化剂 B 活性位点开始向催化剂 A 活性位点交换的速率。合意地，在梭移剂和 polymeryl 链之间形成的中间体足够稳定，以使链终止相对少见。合意地，少于 90%，优选少于 75%，更优选少于 50%，最优选小于 10% 的 shuttle-polymeryl 产物在获得 3 个可区别的聚合物链段或嵌段之前终止。理想地，链梭移的速率（由聚合物链从催化剂位点向链梭移剂转移然后回到催化剂位点所需的时间确定）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 10 倍，或甚至 100 倍。这可以以与聚合物增长相同的时间量程形成聚合物嵌段。

[0156] 通过选择具有不同共聚物并入速率以及不同反应性的催化剂的不同组合，并通过将各种梭移剂或它们的混合物与这些催化剂组合物配对，可以制备具有不同密度或共聚单体浓度的链段、不同嵌段长度和在每一共聚物中不同的这些链段或嵌段数量的聚合物产品。例如，如果梭移剂的活性与一种或多种催化剂的催化剂聚合物链增长速率相比较低，可以获得较长嵌段长度的多嵌段共聚物和聚合物掺合物。相反，如果梭移相对于聚合物链增长非常快，获得具有更无规的链结构和更短嵌段长度的共聚物。相当快的梭移剂可以产生具有基本无规的共聚物性质的多嵌段共聚物。通过适当选择催化剂混合物和梭移剂，可以获得相对纯净的嵌段共聚物、包含相对较大的聚合物链段或嵌段的共聚物、和 / 或前述材料与各种乙烯均聚物和 / 或共聚物的掺合物。

[0157] 可以通过特别适合以共聚单体并入为基础的嵌段分化的下列多步程序选择适合本发明的包含催化剂 A、催化剂 B 和链梭移剂的组合物：

[0158] I. 使用包含潜在催化剂和潜在链梭移剂的混合物使一种或多种可加聚单体、优选烯烃单体聚合。合意地如下进行这种聚合试验：使用分批或半分批反应器（也就是不再重新供应催化剂或梭移剂），优选以相对恒定的单体浓度，在溶液聚合条件下运作，通常使用 1 : 5 至 1 : 500 的催化剂与链梭移剂的摩尔比，在形成适当量的聚合物后，通过添加催化剂毒物终止反应并测量聚合物性质 (M_w 、 M_n 和 M_w/M_n 或 PDI)。

[0159] II. 以数种不同的反应时间重复上述聚合和聚合物测试，提供具有不同收率和

PDI 值的一系列聚合物。

[0160] III. 表现出明显的既转往又转自梭移剂的聚合物转移的催化剂 / 梭移剂对 (pair) 以下述聚合物系列为特征——其中最小 PDI 小于 2.0, 更优选小于 1.5, 最优选小于 1.3。此外, 如果产生链梭移, 随着转化率提高, 聚合物的 M_n 提高, 优选几乎线性地提高。最优选的催化剂 / 梭移剂对是使聚合物 M_n 与转化率 (聚合物收率) 的函数关系与具有大于 0.95, 优选大于 0.99 的统计精度 (R^2) 的线相符的那些。

[0161] 然后对潜在催化剂和 / 或假定梭移剂的一种或多种追加配对进行步骤 I-III。

[0162] 然后选择按照本发明的包含催化剂 A、催化剂 B 和一种或多种链梭移剂的合适的组合物以使这两种催化剂各自与一种或多种链梭移剂进行链梭移, 且催化剂 A 在所选反应条件下具有比催化剂 B 高的共聚单体并入指数 (或能够以其它方式选择性形成聚合物)。最优选地, 至少一种链梭移剂既与催化剂 A 又与催化剂 B 在既向前又返回的两个方向上 (如前述试验所定义) 进行聚合物转移。此外, 链梭移剂优选不使任一催化剂的催化剂活性 (以所得聚合物的重量 / 催化剂重量 / 单位时间测量) 降低 60% 以上 (与不存在梭移剂时的活性相比), 更优选地, 这种催化剂活性不降低 20% 以上, 最优选地, 至少一种催化剂的催化剂活性与不存在梭移剂时的催化剂活性相比提高了。

[0163] 或者, 还可以通过在标准分批反应条件下进行一系列聚合并测量所得数均分子量、PDI 和聚合物收率或生产率, 检测合意的催化剂 / 梭移剂对。合适的梭移剂以在不明显增宽 PDI 或造成活性损失 (收率或生产率降低) 的情况下所得 M_n 的降低为特征。

[0164] 前述试验容易适用于使用自动反应器和分析探针的快速通过筛选技术和适用于形成具有不同区别性能的聚合物嵌段。例如, 许多潜在梭移剂候选物可以通过在使用烯烃聚合催化剂组合物的聚合反应中加入的各种有机金属化合物与各种质子源和化合物或反应产物的组合原位预确定或合成。以梭移剂与催化剂的不同摩尔比进行数次聚合。作为最低要求, 合适的梭移剂是在如上所述的可变产量的实验中产生小于 2.0 的最小 PDI、同时如上所述不会对催化剂活性产生负面影响并优选提高催化剂活性的那些。

[0165] 无论先验地 (a priori) 确定梭移剂的方法如何, 该术语是指能够制备 目前确认的多嵌段共聚物或可用于文中公开的聚合条件的化合物。高度合意地, 按照本发明形成平均每条链具有大于 3.0, 更优选大于 3.5, 再优选大于 4.0, 并小于 25, 优选小于 15, 更优选小于 10.0, 最优选小于 8.0 的平均嵌段或链段数 (是指具有不同组成的嵌段平均数除以聚合物的 M_n) 的多嵌段共聚物。

[0166] 本文所用的合适的梭移剂包括含有至少一个 C_{1-20} 烃基的第 1、2、12 或 13 族的金属化合物或络合物, 优选为每个烃基中含有 1 至 12 个碳的烃基取代的铝、镓或锌化合物, 以及其与质子源的反应产物。优选的烃基是烷基, 优选为直链或支链 C_{2-8} 烷基。本文所用的最优选的梭移剂是三烷基铝和二烷基锌化合物, 尤其是三乙基铝、三 (异丙基) 铝、三 (异丁基) 铝、三 (正己基) 铝、三 (正辛基) 铝、三乙基镓、或二乙基锌。其它适宜的梭移剂包括将上述有机金属化合物 (优选为三 (C_{1-8}) 烷基铝或二 (C_{1-8}) 烷基锌化合物, 尤其是将三乙基铝、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) 与低于化学计算量 (相对于烃基的数量) 的仲胺或羟基化合物 (尤其是双 (三甲基甲硅烷基) 胺、叔丁基 (二甲基) 硅氧烷、2-羟基甲基吡啶、二 (正戊基) 胺、2,6-二 (叔丁基) 苯酚、乙基 (1-萘基) 胺、双 (2,3,6,7-二苯并 -1-氮杂环庚烷胺)、或 2,6-二苯基苯酚)

结合形成的反应产物或混合物。合意地,使用足量的胺或羟基反应物,以使每个金属原子保留一个烷基。最合意的在本发明中用作梭移剂的前述混合物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)siloxide)、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 siloxide)、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-氮杂环戊烷酰胺)、正辛基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环戊烷酰胺)、正辛基铝双(二甲基(叔丁基)siloxide)、乙基铝(2,6-二苯基苯酚盐)和乙基铝(叔丁氧化物)。

[0167] 本领域技术人员会认识到,对一种催化剂或催化剂组合合适的梭移剂不必良好或令人满意地用于不同的催化剂或催化剂组合。一些潜在的梭移剂可能对一种或多种催化剂的性能产生负面影响并因此可能 不适合使用。因此,链梭移剂的活性合意地与催化剂的催化活性相平衡以实现所需聚合物性能。在本发明的一些具体实施方案中,可以使用具有低于最大可能速率的链梭移活性(通过链转移速率测得)的梭移剂获得最佳结果。

[0168] 然而,通常,优选梭移剂具有最高的聚合物转移速率以及最高的转移效率(降低的链终止的发生率)。这种梭移剂可以降低的浓度使用并仍然可以实现所需梭移程度。此外,这些梭移剂产生可能的最短的聚合物嵌段强度。高度合意地,使用具有单个交换位点的链梭移剂,因为降低了反应器中聚合物的有效分子量,由此降低反应混合物的粘度并因此降低操作成本。

[0169] 催化剂

[0170] 本文所用的合适的催化剂包括适用于制备具有所需组成或类型的聚合物的任何化合物或化合物组合。可以使用多相和均相催化剂。多相催化剂的例子包括公知的齐格勒纳塔组合物,尤其是负载在第2族金属卤化物或混合的卤化物和醇盐上的第4族金属卤化物,和公知的铬或钒基催化剂。优选地,为了易于使用和用于在溶液中制造窄分子量聚合物链段,本文所用的催化剂是均相催化剂,其包含相对纯净的有机金属化合物或金属络合物,尤其是以选自元素周期表的第3-10族金属或镧系元素为基础的化合物或络合物。优选地,本文使用的任何催化剂在本聚合的条件下不会对其它催化剂的性能产生负面影响。合意地,在本聚合的条件下,没有任何催化剂的活性降低了25%以上,更优选10%以上。

[0171] 本文所用的具有高共聚单体并入指数的金属络合物(催化剂A)包括含有一个或多个离域 π -键合配体或多价路易斯碱配体的选自元素周期表的第3至15族的过渡金属的络合物。例子包括金属茂、半金属茂、受限几何和多价的吡啶胺、或其它多价螯合基络合物。这些络合物统一描述为式: $MK_kX_xZ_z$, 或它们的二聚物, 其中

[0172] M是选自元素周期表第3-15族, 优选第3-10族, 更优选第4-8族, 最优选第4族的金属;

[0173] K在每种情况下独立地为含有离域 π 电子或一个或多个电子对(K通过其键合到M上)的基团, 所述K基团不算氢原子最多含有50个原子, 任选地, 两个或更多个K基团可以连接在一起, 形成桥连结构, 进一步任选一个或多个K基团可以键合到Z上、到X上、或到Z与X上;

[0174] X在每种情况下独立地为最多含有40个非氢原子的一价、阴离子部分, 任选一个

或多个 X 基团可以键合在一起,由此形成二价或多价阴离子基团,进一步任选一个或多个 X 基团与一个或多个 Z 基团可以键合在一起,由此形成既共价键合又配位到 M 上的部分;

[0175] Z 在每种情况下独立地为最多含有 50 个非氢原子的中性的路易斯碱给电子配体,其含有至少一个未共享电子对,Z 通过该电子对配位到 M;

[0176] k 是 0 至 3 的整数;

[0177] x 是 1 至 4 的整数;

[0178] z 是 0 至 3 的数;以及

[0179] $k+x$ 的和等于 M 的形式氧化态。

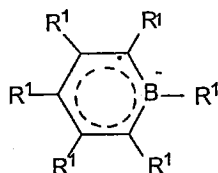
[0180] 适宜的金属络合物包括那些含有 1 至 3 个 π 键合阴离子或中性配体基团,其可以是环状的或非环状的离域 π 键合阴离子配体基团。此类 π 键合基团的例子是共轭的或非共轭的、环状的或非环状的二烯或二烯基、烯丙基、硼酸苯基 (boratabenzene)、phosphole 和芳烃基团。术语“ π 键合”意味着配体基团通过来自部分离域的 π 键的电子共享而键合到过渡金属上。

[0181] 离域 π 键合基团中的每个原子可以独立地被选择以下的基团取代:氢、卤素、烷基、卤代烷基、烷基取代的杂原子(其中杂原子选自元素周期表的第 14-16 族)、以及进一步被含第 15 或 16 族杂原子的部分取代的此类烷基取代的杂原子基团。另外,这些基团中的两个或更多个可以一起形成稠环体系,包括部分或全部被氢化的稠环体系,或它们可以与金属形成金属环状物 (metallocycle)。包括在术语“烷基”中的基团是 C_{1-20} 直链、支链和环状烷基, C_{6-20} 芳族基, C_{7-20} 烷基取代芳族基,和 C_{7-20} 芳基取代烷基。合适的烷基取代杂原子基团包括硼、硅、锆、氮、磷或氧的单-、二-和三-取代基团,其中每一烷基含有 1 至 20 个碳原子。例子包括 N,N-二甲基氨基、吡啶基、三甲基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、甲基二(叔丁基)甲硅烷基、三苯基甲锆烷基、和三甲基甲锆烷基。键合到过渡金属或镧系金属上和键合到烷基基团、 π 键基团或烷基取代的杂原子上的含第 15 或 16 族杂原子的部分包括氨基、膦基、烷氧基、或烷基硫,或其二价衍生物,例如,酰胺、磷化物、亚烷基氧基或亚烷基硫基。

[0182] 合适的阴离子型、离域 π 键合基团包括环戊二烯基、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、phosphole、和 boratabenzyl,以及它们的惰性取代衍生物,尤其是它们的 C_{1-10} 烷基取代或三(C_{1-10} 烷基)甲硅烷基取代的衍生物。优选的阴离子离域 π 键合基团是环戊二烯基、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-indacenyl、3-吡咯烷并茛-1-基、3,4-(环五(1)菲-1-基)、和四氢茛基。

[0183] 该 boratabenzenyl 配体是与苯类似的含硼的阴离子配体。其在现有技术中是已知的, G. Herberich 等人已经在 *Organometallics*, 14, 1, 471-480 (1995) 中已经进行了描述。优选的 boratabenzenyl 配体符合下式:

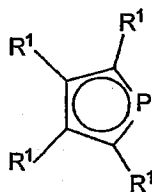
[0184]



[0185] 其中 R^1 是惰性取代基, 优选选自氢、烷基、甲硅烷基、卤素或甲锍烷基, 所述 R^1 不算氢最多含有 20 个原子, 并任选地, 两个相邻的 R^1 可以连接在一起。在包括此类离域 π 键合基团的二价衍生物的络合物中, 其一个原子通过共价键或共价键合的二价基团键合到络合物的另一个原子上, 由此形成桥连体系。

[0186] Phospholes 是与环戊二烯基类似的含磷的阴离子配体。其在现有技术中是已知的, WO 98/50392 及其它地方已经进行了描述。优选的 phosphole 配体符合下式:

[0187]



[0188] 其中 R^1 如前面定义的那样。

[0189] 优选在本文中使用的过渡金属络合物符合下式: $MK_kX_xZ_z$ 或其二聚物, 其中:

[0190] M 是第 4 族的金属;

[0191] K 是含有离域 π 电子 (K 通过其键合到 M 上) 的基团, 所述 K 基团不算氢原子最多含有 50 个原子, 任选地, 两个 K 基团可以连接在一起以形成桥连结构, 进一步任选一个 K 基团可以键合到 X 或 Z 上;

[0192] X 在每种情况下是最多含有 40 个非氢原子的一价、阴离子部分, 任选一个或多个 X 基团和一个或多个 K 基团键合在一起, 以形成金属环状物, 进一步任选一个或多个 X 基团与一个或多个 Z 基团键合在一起, 由此形成既共价键合又配位到 M 上的部分;

[0193] Z 在每种情况下独立地为最多含有 50 个非氢原子的中性路易斯碱给电子配体, 其含有至少一个未共享电子对, Z 通过该电子对配位到 M 上;

[0194] k 是 0 至 3 的整数;

[0195] x 是 1 至 4 的整数;

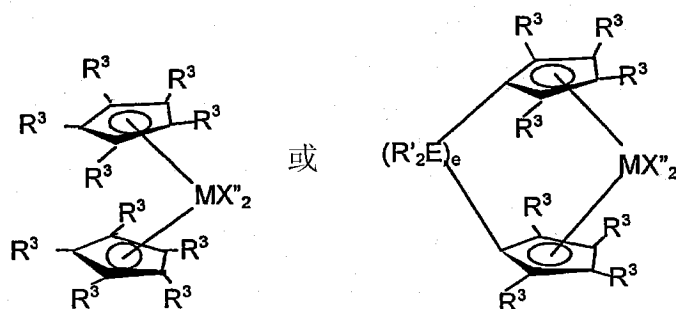
[0196] z 是 0 至 3 的数; 以及

[0197] $k+x$ 的和等于 M 的形式氧化态。

[0198] 优选的络合物包括那些含有一个或两个 K 基团的络合物。后者包括那些含有连接两个 K 基团的桥连基的络合物。优选的桥连基是那些符合结构式 (ER'_2) 的基团, 其中 E 是硅、锗、锡、或碳, R' 在每种情况下独立地为氢或选自甲硅烷基、烷基、烷氧基或其组合的基团, 所述 R' 最多含有 30 个碳或硅原子, e 是 1 至 8。优选地, R' 在每种情况下独立地为甲基、乙基、丙基、苄基、叔丁基、苯基、甲氧基、乙氧基或苯氧基。

[0199] 含有两个 K 基团的络合物的例子是符合下式的化合物:

[0200]



[0201] 其中：

[0202] M 是形式氧化态为 +2 或 +4 的钛、锆或铪，优选为锆或铪；

[0203] R^3 在每种情况下独立地选自氢、烃基、甲硅烷基、甲锆烷基、氰基、卤素或其组合，所述 R^3 最多含有 20 个非氢原子，或相邻的 R^3 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）由此形成稠环体系，以及

[0204] X'' 在每种情况下独立地为最多含有 40 个非氢原子的阴离子配体基团，或两个 X'' 基团一起形成最多含有 40 个非氢原子二价阴离子配体基团，或一起为通过离域 π -电子键合到 M 上的含有 4 至 30 个非氢原子的共轭二烯，由此 M 具有 +2 的形式氧化态，以及

[0205] R' 、E 和 e 如前定义的那样。

[0206] 示例性的含有两个 π 键合基团的桥连配体为：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（茚-1-基）硅烷、二甲基双（四氢茚-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-苯基茚-1-基）硅烷、二甲基双（2-甲基茚-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）乙硅烷、1,2-双（环戊二烯基）乙烷、以及二甲基（环戊二烯基）-1-（芴-1-基）甲烷。

[0207] 优选的 X'' 基团选自氢化物、烃基、甲硅烷基、甲锆烷基、卤烃基、卤甲硅烷基、甲硅烷基烃基或氨基烃基，或两个 X'' 基团一起形成共轭二烯的二价衍生物，或一起形成中性的、 π 键合的、共轭二烯。最优选的 X'' 基团是 C_{1-20} 烃基。

[0208] 适用于本发明的前述结构式的金属络合物的例子包括：

[0209] 双（环戊二烯基）锆二甲基、

[0210] 双（环戊二烯基）锆二苄基、

[0211] 双（环戊二烯基）锆甲基苄基、

[0212] 双（环戊二烯基）锆甲基苯基、

[0213] 双（环戊二烯基）锆二苯基、

[0214] 双（环戊二烯基）钛-烯丙基、

[0215] 双（环戊二烯基）锆甲基甲醇盐、

[0216] 双（环戊二烯基）锆甲基氯化物、

[0217] 双（五甲基环戊二烯基）锆二甲基、

- [0218] 双(五甲基环戊二烯基)钛二甲基、
[0219] 双(茚基)锆二甲基、
[0220] 茚基芴基锆二甲基、
[0221] 双(茚基)锆甲基(2-(二甲氨基)苄基)、
[0222] 双(茚基)锆甲基三甲基甲硅烷基、
[0223] 双(四氢茚基)锆甲基三甲基甲硅烷基、
[0224] 双(五甲基环戊二烯基)锆甲基苄基、
[0225] 双(五甲基环戊二烯基)锆二苄基、
[0226] 双(五甲基环戊二烯基)锆甲基甲醇盐、
[0227] 双(五甲基环戊二烯基)锆甲基氯化物、
[0228] 双(甲基乙基环戊二烯基)锆二甲基、
[0229] 双(丁基环戊二烯基)锆二苄基、
[0230] 双(叔丁基环戊二烯基)锆二甲基、
[0231] 双(乙基四甲基环戊二烯基)锆二甲基、
[0232] 双(甲基丙基环戊二烯基)锆二苄基、
[0233] 双(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)锆二苄基、
[0234] 二氯-二甲基甲硅烷基双(环戊二烯基)锆、
[0235] 二甲基甲硅烷基双(环戊二烯基)锆二甲基、
[0236] 二甲基甲硅烷基双(四甲基环戊二烯基)钛(III)烯丙基、
[0237] 二氯-二甲基甲硅烷基双(叔丁基环戊二烯基)锆、
[0238] 二氯-二甲基甲硅烷基双(正丁基环戊二烯基)锆、
[0239] (二甲基甲硅烷基双(四甲基环戊二烯基)钛(III)2-(二甲氨基)苄基、
[0240] (二甲基甲硅烷基双(正丁基环戊二烯基)钛(III)2-(二甲氨基)苄基、
[0241] 二氯-二甲基甲硅烷基双(茚基)锆、
[0242] 二甲基甲硅烷基双(茚基)锆二甲基、
[0243] 二甲基甲硅烷基双(2-甲基茚基)锆二甲基、
[0244] 二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)锆二甲基、
[0245] 二甲基甲硅烷基双(2-甲基茚基)锆-1,4-二苯基-1,3-丁二烯、
[0246] 二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)锆(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、
[0247] 二氯-二甲基甲硅烷基双(4,5,6,7-四氢茚-1-基)锆、
[0248] 二甲基甲硅烷基双(4,5,6,7-四氢茚-1-基)锆二甲基、
[0249] 二甲基甲硅烷基双(四氢茚基)锆(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、
[0250] 二甲基甲硅烷基双(四甲基环戊二烯基)锆二甲基、
[0251] 二甲基甲硅烷基双(芴基)锆二甲基、
[0252] 二甲基甲硅烷基双(四氢芴基)锆双(三甲基甲硅烷基)、
[0253] 二氯-亚乙基双(茚基)锆、
[0254] 亚乙基双(茚基)锆二甲基、
[0255] 二氯-亚乙基双(4,5,6,7-四氢茚基)锆、
[0256] 亚乙基双(4,5,6,7-四氢茚基)锆二甲基、

[0257] (异亚丙基)(环戊二烯基)(苄基)锆二苄基、以及

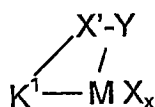
[0258] 二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(苄基)锆二甲基。

[0259] 用于本发明的另一类金属络合物符合前式: MKZ_xX_x , 或其二聚物, 其中 M、K、X、x 和 z 定义如上, Z 是最多含有 50 个非氢原子的取代基, 其与 K 一起形成与 M 的金属环状物 (metallocycle)。

[0260] 优选的 Z 取代基包括含有最多 30 个非氢原子的基团, 其含有至少一个直接连接到 K 的原子 (该原子为氧、硫、硼或元素周期表第 14 族的一员) 以及一个共价键合到 M 上的不同的选自氮、磷、氧或硫的原子。

[0261] 更具体地, 按照本发明使用的这类第 4 族金属络合物包括符合下式的“受限几何催化剂”:

[0262]



[0263] 其中:

[0264] M 是形式氧化态为 +2、+3 或 +4 的钛或锆, 优选为钛;

[0265] K^1 是任选被 1 至 5 个 R^2 基团取代的离域的、 π 键合配体基团;

[0266] R^2 在每种情况下独立地选自氢、烃基、甲硅烷基、甲锆烷基、氰基、卤素或其组合, 所述 R^2 最多含有 20 个非氢原子, 或相邻的 R^2 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) 由此形成稠环体系,

[0267] 每个 X 为卤素、烃基、烃氧基或甲硅烷基, 所述基团最多含有 20 个非氢原子, 或两个 X 基团一起形成中性 C_{5-30} 共轭二烯或其二价衍生物,

[0268] x 是 1 或 2;

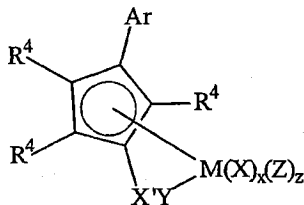
[0269] Y 是 -O-、-S-、-NR'-、-PR'-; 以及

[0270] X' 是 SiR'_2 、 CR'_2 、 $SiR'_2SiR'_2$ 、 $CR'_2CR'_2$ 、 $CR' = CR'$ 、 $CR'_2SiR'_2$ 、或 GeR'_2 , 其中

[0271] R' 在每种情况下独立地为氢或选自甲硅烷基、烃基、烃氧基的基团或其组合的基团, 所述 R' 最多具有 30 个碳或硅原子。

[0272] 前述受限几何金属络合物的具体例子包括符合下式的化合物:

[0273]



[0274] 其中,

[0275] Ar 是不算氢含有 6 至 30 个原子的芳基;

[0276] R^4 在每种情况下独立地为氢、Ar、或除 Ar 之外的选自烃基、三烷基甲硅烷基、三烷基甲锆烷基、卤素、烃氧基、三烷基甲硅烷氧基、双(三烷基甲硅烷基)氨基、二(烷基)氨基、烃二基氨基、烷基亚氨基、二(烷基)膦基、烃二基膦基、烷基 sulfido、卤代烃基、烃氧基

取代烃基、三烷基甲硅烷基取代烃基、三烷基甲硅烷氧基取代烃基、双（三烷基甲硅烷基）氨基取代烃基、二（烃基）氨基取代烃基、hydrocarbylene 氨基取代烃基、二（烃基）膦基取代烃基、hydrocarbylene 膦基取代烃基、或烃基 sulfido 取代烃基的基团，所述 R 不算氢原子最多含有 40 个原子，任选地，两个相邻的 R⁴ 连接在一起形成多环稠环体系；

[0277] M 是钛；

[0278] X' 是 SiR⁶₂、CR⁶₂、SiR⁶₂SiR⁶₂、CR⁶₂CR⁶₂、CR⁶ = CR⁶、CR⁶₂SiR⁶₂、BR⁶、BR⁶L''、GeR⁶₂；

[0279] Y 是 -O-、-S-、-NR⁵-、-PR⁵-、-NR⁵₂、或 -PR⁵₂；

[0280] R⁵ 在每种情况下独立地为烃基、三烷基甲硅烷基、或三烷基甲硅烷基烃基，所述 R⁵ 除氢之外最多含有 20 个原子，任选地，两个 R⁵ 基团或 R⁵ 与 Y 或 Z 一起形成环体系；

[0281] R⁶ 在每种情况下独立地为氢，或选自烃基、烃氧基、甲硅烷基、卤代烷基、卤代芳基、NR⁵₂ 或其组合的基团，所述 R⁶ 最多含有 20 个非氢原子，任选地，两个 R⁶ 基团或 R⁶ 与 Z 一起形成环体系；

[0282] Z 是任选键合到 R⁵、R⁶ 或 X 上的中性二烯或单齿配体或多齿配体路易斯碱；

[0283] X 是氢、不算氢最多含有 60 个原子的一价阴离子配体，或两个 X 基团连接在一起由此形成二价配体基团；

[0284] x 是 1 或 2；以及

[0285] z 是 0、1 或 2。

[0286] 前述金属络合物的优选例子在环戊二烯基或茚基的 3- 和 4- 位上均被 Ar 基团取代。

[0287] 前述金属络合物的例子包括：

[0288] 二氯（3- 苯基环戊二烯 -1- 基）二甲基（叔丁基酰氨基）硅烷钛、（3- 苯基环戊二烯 -1- 基）二甲基（叔丁基酰氨基）硅烷钛二甲基、（3- 苯基环戊二烯 -1- 基）二甲基（叔丁基酰氨基）硅烷钛 (II) 1,3- 二苯基 -1,3- 丁二烯；

[0289] 二氯（3-（吡咯 -1- 基）环戊二烯 -1- 基）二甲基（叔丁基酰氨基）硅烷钛、（3-（吡咯 -1- 基）环戊二烯 -1- 基）二甲基（叔丁基酰氨基）硅烷钛二甲基、（3-（吡咯 -1- 基）环戊二烯 -1- 基）二甲基（叔丁基酰氨基）硅烷钛 (II) 1,4- 二苯基 -1,3- 丁二烯；

[0290] 二氯（3-（1- 甲基吡咯 -3- 基）环戊二烯 -1- 基）二甲基（叔丁基酰氨基）硅烷钛、

[0291] （3-（1- 甲基吡咯 -3- 基）环戊二烯 -1- 基）二甲基（叔丁基酰氨基）硅烷钛二甲基、

[0292] （3-（1- 甲基吡咯 -3- 基）环戊二烯 -1- 基）二甲基（叔丁基酰氨基）硅烷钛 (II) 1,4- 二苯基 -1,3- 丁二烯；

[0293] 二氯（3,4- 二苯基环戊二烯 -1- 基）二甲基（叔丁基酰氨基）硅烷钛、（3,4- 二苯基环戊二烯 -1- 基）二甲基（叔丁基酰氨基）硅烷钛二甲基、（3,4- 二苯基环戊二烯 -1- 基）二甲基（叔丁基酰氨基）硅烷钛 (II) 1,3- 戊二烯；

[0294] 二氯（3-（3-N, N- 二甲基氨基）苯基环戊二烯 -1- 基）二甲基（叔丁基酰氨基）硅烷钛、

[0295] （3-（3-N, N- 二甲基氨基）苯基环戊二烯 -1- 基）二甲基（叔丁基酰氨基）硅烷钛二甲基、

[0296] (3-(3-N, N-二甲基氨基)苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

[0297] 二氯(3-(4-甲氧基苯基)-4-甲基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛、

[0298] (3-(4-甲氧基苯基)-4-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛二甲基、

[0299] (3-(4-甲氧基苯基)-4-苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

[0300] 二氯(3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛、(3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛二甲基、(3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

[0301] 二氯(3-苯基-4-(N, N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛、

[0302] (3-苯基-4-(N, N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛二甲基、

[0303] (3-苯基-4-(N, N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

[0304] 二氯-2-甲基-(3,4-二(4-甲基苯基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛、

[0305] 2-甲基-(3,4-二(4-甲基苯基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛二甲基、

[0306] 2-甲基-(3,4-二(4-甲基苯基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

[0307] 二氯((2,3-二苯基)-4-(N, N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛、

[0308] ((2,3-二苯基)-4-(N, N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛二甲基、

[0309] ((2,3-二苯基)-4-(N, N-二甲基氨基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

[0310] 二氯(2,3,4-三苯基-5-甲基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛、

[0311] (2,3,4-三苯基-5-甲基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛二甲基、

[0312] (2,3,4-三苯基-5-甲基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

[0313] 二氯(3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛、(3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛二甲基、(3-苯基-4-甲氧基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯;

[0314] 二氯(2,3-二苯基-4-(正丁基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛、

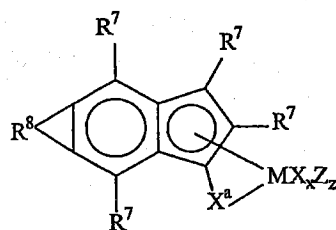
[0315] (2,3-二苯基-4-(正丁基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛二甲基、

[0316] (2,3-二苯基-4-(正丁基)环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯；

[0317] 二氯(2,3,4,5-四苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛、(2,3,4,5-四苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛二甲基、(2,3,4,5-四苯基环戊二烯-1-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯。

[0318] 适于在本文中用作催化剂(A)的金属络合物的其它例子是符合下式的多环络合物：

[0319]



[0320] 其中M是形式氧化态为+2、+3或+4的钛；

[0321] R^7 在每种情况下独立地为氢化物(hydride)、烃基、甲硅烷基、甲锗烷基、卤素、烃氧基、烃基甲硅烷氧基、烃基甲硅烷基氨基、二(烃基)氨基、hydrocarbylene氨基、二(烃基)膦基、hydrocarbylene-膦基、烃基 sulfido、卤代烃基、烃氧基取代烃基、甲硅烷基取代烃基、烃基甲硅烷氧基取代烃基、烃基甲硅烷基氨基取代烃基、二(烃基)氨基取代烃基、hydrocarbylene氨基取代烃基、二(烃基)膦基取代烃基、hydrocarbylene膦基取代烃基、或烃基 sulfido 取代烃基,所述 R^7 基团不算氢最多含有40个原子,且任选两个或更多个前述基团可以一起形成二价衍生物；

[0322] R^8 是与金属络合物的剩余部分形成稠合体系的二价 hydrocarbylene- 或取代的 hydrocarbylene 基团,所述 R^8 不算氢含有1至30个原子；

[0323] X^a 是二价部分,或含有一个 σ -键和能够形成与M的配位共价键的中性二电子对的部分,所述 X^a 含有硼或元素周期表第14族的一员,还含有氮、磷、硫或氧；

[0324] X是除作为环状离域 π 键合配体基团的配体类型外,最多含有60个原子的一价阴离子配体基团,并任选两个X基团一起形成二价配体基团；

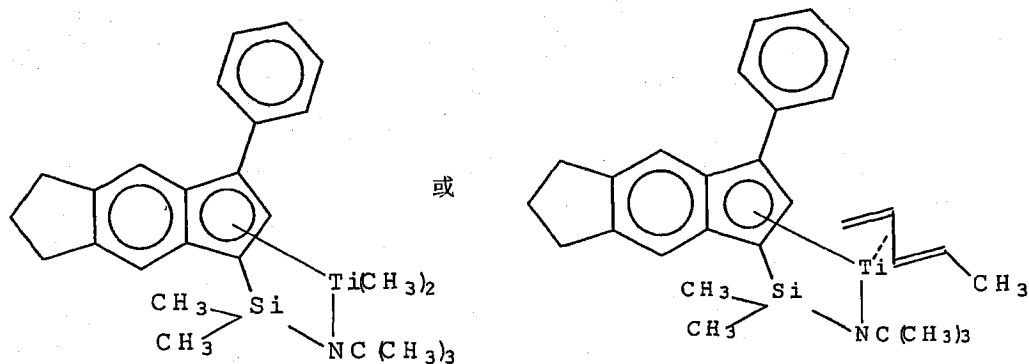
[0325] Z在每种情况下独立地为最多含有20个原子的中性配位化合物(ligating compound)；

[0326] x是0、1或2；以及

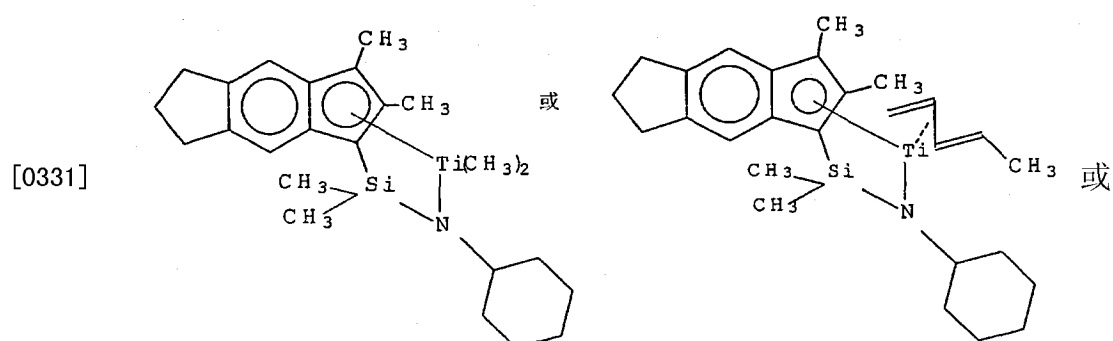
[0327] z是0或1。

[0328] 此类络合物的优选例子是符合下式的3-苯基取代 s-indecenyl 络合物；

[0329]

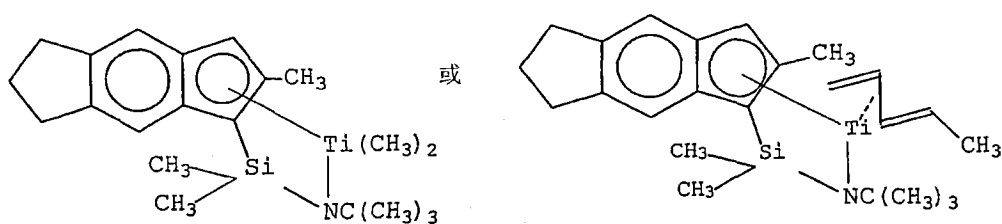


[0330] 符合下式的 2,3- 二甲基取代 *s*-indenyl 络合物：



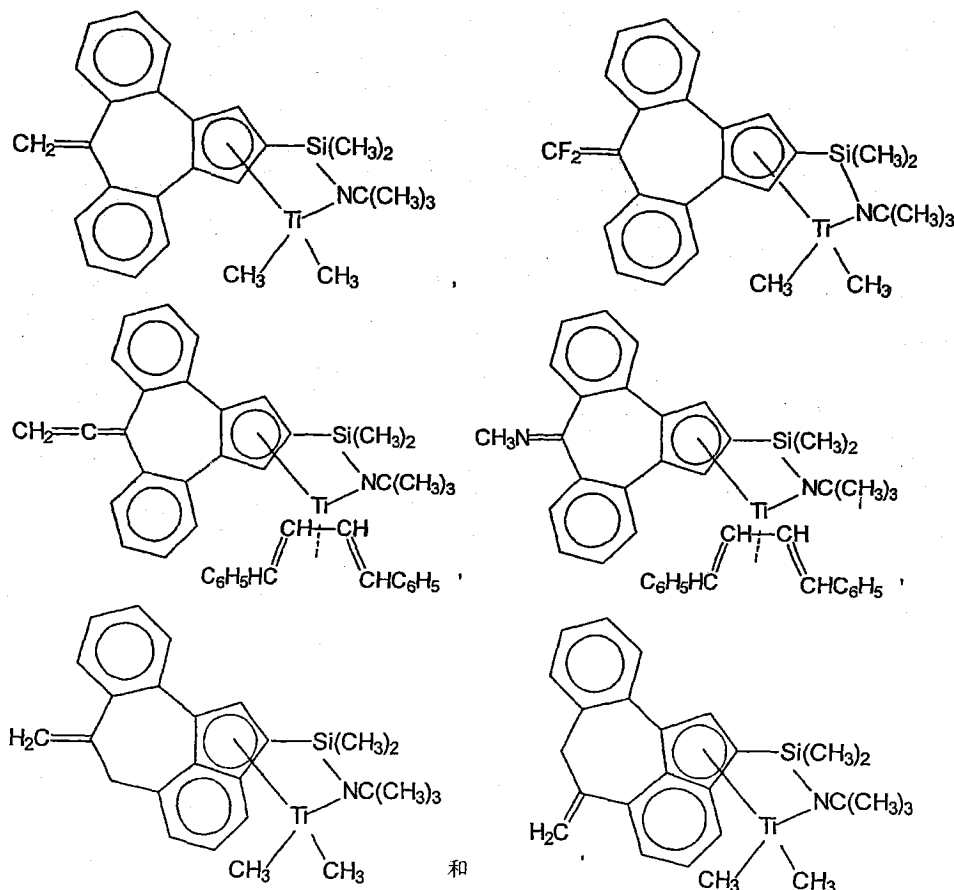
[0332] 符合下式的 2- 甲基取代 *s*-indenyl 络合物：

[0333]



[0334] 根据本发明可以用作催化剂 (A) 的金属络合物的其它例子包括下式的这些：

[0335]



[0336] 具体的金属络合物包括：

[0337] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]茚-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、

[0338] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II)1,3-戊二烯、

[0339] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]茚-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、

[0340] 二氯(8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)、

[0341] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二甲苯、

[0342] (8-亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(IV)二苄基、

[0343] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]茚-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、

[0344] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]茚-1-基)-N-(1,1-二甲基乙基)二甲基硅烷酰胺钛(II)1,3-戊二烯、

[0345] (8-二氟亚甲基-1,8-二氢二苯并[e,h]茚-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、

[0346] 二氯 (8- 二氟亚甲基 -1,8- 二氢二苯并 [e,h] 萘 -1- 基) -N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (IV)、

[0347] (8- 二氟亚甲基 -1,8- 二氢二苯并 [e,h] 萘 -1- 基) -N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (IV) 二甲基、

[0348] (8- 二氟亚甲基 -1,8- 二氢二苯并 [e,h] 萘 -1- 基) -N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (IV) 二苄基、

[0349] (8- 亚甲基 -1,8- 二氢二苯并 [e,h] 萘 -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、

[0350] (8- 亚甲基 -1,8- 二氢二苯并 [e,h] 萘 -2- 基) -N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (II) 1,3- 戊二烯、

[0351] (8- 亚甲基 -1,8- 二氢二苯并 [e,h] 萘 -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、

[0352] 二氯 (8- 亚甲基 -1,8- 二氢二苯并 [e,h] 萘 -2- 基) -N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (IV)、

[0353] (8- 亚甲基 -1,8- 二氢二苯并 [e,h] 萘 -2- 基) -N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (IV) 二甲基、

[0354] (8- 亚甲基 -1,8- 二氢二苯并 [e,h] 萘 -2- 基) -N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (IV) 二苄基、

[0355] (8- 二氟亚甲基 -1,8- 二氢二苯并 [e,h] 萘 -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、

[0356] (8- 二氟亚甲基 -1,8- 二氢二苯并 [e,h] 萘 -2- 基) -N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (II) 1,3- 戊二烯、

[0357] (8- 二氟亚甲基 -1,8- 二氢二苯并 [e,h] 萘 -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、

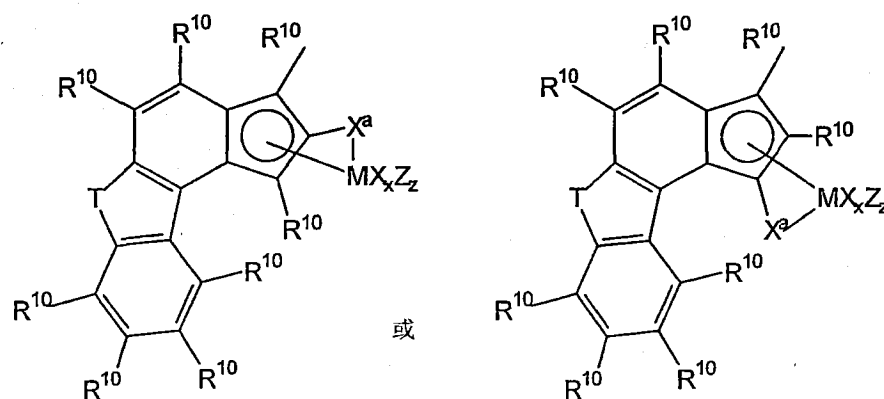
[0358] 二氯 (8- 二氟亚甲基 -1,8- 二氢二苯并 [e,h] 萘 -2- 基) -N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (IV)、

[0359] (8- 二氟亚甲基 -1,8- 二氢二苯并 [e,h] 萘 -2- 基) -N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (IV) 二甲基、

[0360] (8- 二氟亚甲基 -1,8- 二氢二苯并 [e,h] 萘 -2- 基) -N-(1,1- 二甲基乙基) 二甲基硅烷酰胺钛 (IV) 二苄基、以及它们的混合物,尤其是位置异构物的混合物。

[0361] 用于本发明的金属络合物的其它示例性例子符合下式:

[0362]



[0363] 其中 M 是形式氧化态为 +2、+3 或 +4 的钛；

[0364] T 是 $-NR^9-$ 或 $-O-$ ；

[0365] R^9 是烃基、甲硅烷基、甲锗烷基、二烷基硼烷基、或卤代烃基，且不算氢最多含有 10 个原子；

[0366] R^{10} 在每种情况下独立地为氢、烃基、三烷基甲硅烷基、三烷基甲硅烷基烃基、甲锗烷基、卤素、烃氧基、烃基甲硅烷氧基、烃基甲硅烷基氨基、二（烷基）氨基、hydrocarbylene 氨基、二（烷基）膦基、hydrocarbylene- 膦基、烃基 sulfido、卤代烃基、烃氧基取代烃基、甲硅烷基取代烃基、烃基甲硅烷氧基取代烃基、烃基甲硅烷基氨基取代烃基、二（烷基）氨基取代烃基、hydrocarbylene 氨基取代烃基、二（烷基）膦基取代烃基、hydrocarbylene 膦基取代烃基、或烃基 sulfido 取代烃基，所述 R^{10} 基团不算氢原子最多含有 40 个原子，且任选地，两个或更多个前述相邻的 R^{10} 基团可以一起形成二价衍生物，由此形成饱和或不饱和稠环；

[0367] X^a 是缺少离域 π -电子的二价部分，或含有一个 σ -键和能够形成与 M 的配位共价键的中性二电子对的此类部分，所述 X' 含有硼或元素周期表第 14 族的一员，还含有氮、磷、硫或氧；

[0368] X 是除作为通过离域 π -电子键合到 M 上的环状配体基团的配体类型外，最多含有 60 个原子的一价阴离子配体基团，或两个 X 基团一起为二价阴离子配体基团；

[0369] Z 在每种情况下独立地为最多含有 20 个原子的中性配位化合物 (ligating compound)；

[0370] x 是 0、1、2 或 3；以及

[0371] z 是 0 或 1。

[0372] 高度优选地， T 是 $=N(CH_3)$ ， X 是卤素或烃基， x 是 2， X' 是二甲基硅烷， z 是 0，且 R^{10} 在每种情况下为氢，或不算氢最多含有 20 个原子的烃基、烃氧基、二烷基氨基、hydrocarbylene 氨基、二烷基氨基取代烃基、或 hydrocarbylene 氨基取代烃基，且任选地，两个 R^{10} 基团可以连接在一起。

[0373] 可以在本发明的实践中使用的前式的示例性金属络合物进一步包括下列化合物：

[0374] (叔丁基酰氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(II) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯、

[0375] (叔丁基酰氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲

噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、

[0376] (叔丁基酰氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、

[0377] 二氯(叔丁基酰氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)、

[0378] (叔丁基酰氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二甲基、

[0379] (叔丁基酰氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二苄基、

[0380] (叔丁基酰氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)双(三甲基甲硅烷基)、

[0381] (环己基酰氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、

[0382] (环己基酰氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、

[0383] (环己基酰氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、

[0384] 二氯(环己基酰氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)、

[0385] (环己基酰氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二甲基、

[0386] (环己基酰氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二苄基、

[0387] (环己基酰氨基)二甲基-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)双(三甲基甲硅烷基)、

[0388] (叔丁基酰氨基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、

[0389] (叔丁基酰氨基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、

[0390] (叔丁基酰氨基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、

[0391] 二氯(叔丁基酰氨基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)、

[0392] (叔丁基酰氨基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二甲基、

[0393] (叔丁基酰氨基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二苄基、

[0394] (叔丁基酰氨基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'](1-甲基异吲噪)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)双(三甲基甲硅烷基)、

[0395] (环己基酰氨基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、

[0396] (环己基酰氨基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、

[0397] (环己基酰氨基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、

[0398] 二氯(环己基酰氨基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)、

[0399] (环己基酰氨基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二甲基、

[0400] (环己基酰氨基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)二苄基;以及

[0401] (环己基酰氨基)二(对甲基苯基)-[6,7]苯并-[4,5:2',3'] (1-甲基异吲哚)-(3H)-茚-2-基)硅烷钛(IV)双(三甲基甲硅烷基)。

[0402] 可以在本发明的实践中使用的示例性第4族金属络合物进一步包括:

[0403] (叔丁基酰氨基)(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、

[0404] (叔丁基酰氨基)(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、

[0405] (叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛二苄基、

[0406] (叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛二甲基、

[0407] (叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1,2-乙二基钛二甲基、

[0408] (叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -茚基)二甲基硅烷钛二甲基、

[0409] (叔丁基酰氨基)(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、

[0410] (叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(III)烯丙基、

[0411] (叔丁基酰氨基)(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、

[0412] (叔丁基酰氨基)(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、

[0413] (叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(II)1,3-戊二烯、

[0414] (叔丁基酰氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、

[0415] (叔丁基酰氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(II)2,4-己二烯、

[0416] (叔丁基酰氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV)2,3-二甲基-1,3-丁二烯、

[0417] (叔丁基酰氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV)异戊二烯、

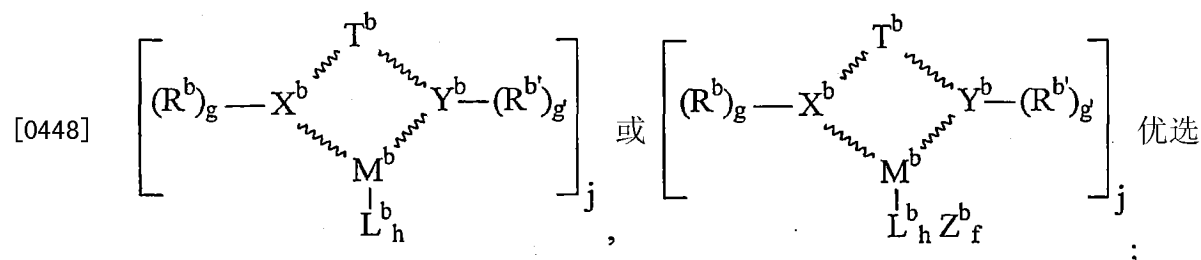
[0418] (叔丁基酰氨基)(2-甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV)1,3-丁二烯、

[0419] (叔丁基酰氨基)(2,3-二甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV)2,3-二甲基-1,3-丁二烯、

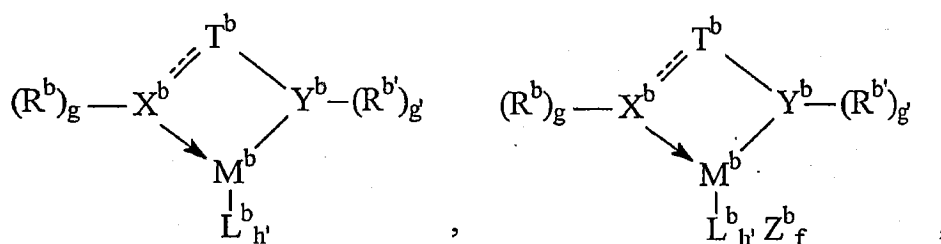
[0420] (叔丁基酰氨基)(2,3-二甲基茚基)二甲基硅烷钛(IV)异戊二烯、

- [0421] (叔丁基酰氨基)(2,3-二甲基茛基)二甲基硅烷钛(IV)二甲基、
- [0422] (叔丁基酰氨基)(2,3-二甲基茛基)二甲基硅烷钛(IV)二苄基、
- [0423] (叔丁基酰氨基)(2,3-二甲基茛基)二甲基硅烷钛(IV)1,3-丁二烯、
- [0424] (叔丁基酰氨基)(2,3-二甲基茛基)二甲基硅烷钛(II)1,3-戊二烯、
- [0425] (叔丁基酰氨基)(2,3-二甲基茛基)二甲基硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、
- [0426] (叔丁基酰氨基)(2-甲基茛基)二甲基硅烷钛(II)1,3-戊二烯、
- [0427] (叔丁基酰氨基)(2-甲基茛基)二甲基硅烷钛(IV)二甲基、
- [0428] (叔丁基酰氨基)(2-甲基茛基)二甲基硅烷钛(IV)二苄基、
- [0429] (叔丁基酰氨基)(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、
- [0430] (叔丁基酰氨基)(2-甲基-4-苯基茛基)二甲基硅烷钛(II)1,3-戊二烯、
- [0431] (叔丁基酰氨基)(2-甲基-4-苯基茛基)二甲基硅烷钛(II)2,4-己二烯、
- [0432] (叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(IV)1,3-丁二烯、
- [0433] (叔丁基酰氨基)(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、
- [0434] (叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(IV)异戊二烯、
- [0435] (叔丁基酰氨基)(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、
- [0436] (叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基硅烷钛(II)2,4-己二烯、
- [0437] (叔丁基酰氨基)(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、
- [0438] (叔丁基酰氨基)(2,4-二甲基戊二烯-3-基)二甲基硅烷钛二甲基、
- [0439] (叔丁基酰氨基)(6,6-二甲基环己二烯基)二甲基硅烷钛二甲基、
- [0440] (叔丁基酰氨基)(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、
- [0441] (叔丁基酰氨基)(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、
- [0442] (叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)甲基苯基硅烷钛(IV)二甲基、
- [0443] (叔丁基酰氨基)(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、
- [0444] 1-(叔丁基酰氨基)-2-(四甲基- η^5 -环戊二烯基)乙二基钛(IV)二甲基、以及
- [0445] 1-(叔丁基酰氨基)-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。
- [0446] 其它离域的 π 键合络合物,尤其是含有其它第 4 族金属的那些,对本技术领域技术人员而言当然是显而易见的,并且公开在其它地方:W0 03/78480、W0 03/78483、W0 02/92610、W0 02/02577、US2003/0004286 和 US 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。
- [0447] 可以用作催化剂(A)的金属络合物的其它例子是多价路易斯碱的络合物,例如符

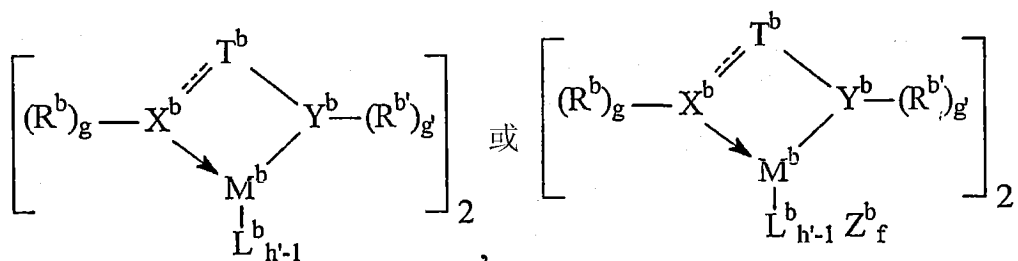
合下式的化合物：



[0449]



[0450]



[0451] 其中 T^b 是桥连基, 优选除氢之外含有 2 个或更多个原子,

[0452] X^b 和 Y^b 各自独立地选自氮、硫、氧和磷; 更优选 X^b 和 Y^b 均为氮,

[0453] R^b 和 $R^{b'}$ 在每种情况下独立地为氢, 或任选含有一个或多个杂原子的 C_{1-50} 烷基, 或其惰性取代的衍生物。适宜的 R^b 和 $R^{b'}$ 的非限制性例子包括烷基、烯基、芳基、芳烷基、(多) 烷基芳基和环烷基, 以及它们的氮、磷、氧和卤素取代的衍生物。适宜的 R^b 和 $R^{b'}$ 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;

[0454] g 是 0 或 1;

[0455] M^b 是选自元素周期表的第 3 至 15 族、或镧系的金属元素。 M^b 优选为第 3-13 族的金属, M^b 更优选为第 4-10 族的金属;

[0456] L^b 是不算氢含有 1 至 50 个原子的一价、二价或三价阴离子配体。适宜的 L^b 基团的例子包括卤化物 (halide); 氢化物 (hydride); 烷基、烯氧基; 二(烷基)酰氨基、hydrocarbylene 酰氨基、二(烷基)phosphido; 烷基 sulfido; 烯氧基、三(烷基甲硅烷基)烷基; 以及羧酸酯。 L^b 基团更优选为 C_{1-20} 烷基、 C_{7-20} 芳烷基和氯;

[0457] h 是 1 至 6 的整数, 优选 1 至 4, 更优选 1 至 3, j 是 1 或 2, 且选择 hxj 的值以提供电荷平衡;

[0458] Z^b 是配位到 M^b 上的中性配体, 并且不算氢最多含有 50 个原子。优选的 Z^b 基团包括脂族和芳族胺、膦、和醚、烯、二烯、及其惰性取代的衍生物。适宜的惰性取代基包括卤素、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、二(烷基)胺、三(烷基)甲硅烷基、和腈基团。 Z^b 基团优选包括三苯基膦、四氢呋喃、吡啶、和 1,4-二苯基丁二烯;

[0459] f 是 1 至 3 的整数；

[0460] T^b 、 R^b 和 $R^{b'}$ 的两个或三个可以连接在一起以形成单环或多环结构；

[0461] h 是 1 至 6 的整数, 优选 1 至 4, 更优选 1 至 3；

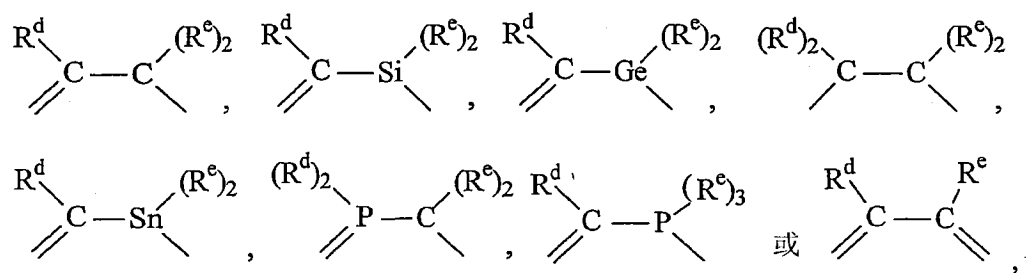
[0462] ~~~~~表示任意形式的电子相互作用, 尤其是配位或共价键, 包括多重键, 箭头表示配位键, 虚线表示任意的双键。

[0463] 在一种具体实施方案中, R^b 优选相对于 X^b 具有相对较低的位阻。在此具体实施方案中, 最优选 R^b 基团是直链烷基、直链烯基、支链烷基、(其中最接近的支化点在距离 X^b (removed from X^b) 至少 3 个原子处)、以及它们的卤素、二烷基氨基、烷氧基或三烷基甲硅烷基取代的衍生物。在此具体实施方案中高度优选的 R^b 基团是 C_{1-8} 直链烷基。

[0464] 同时, 在此具体实施方案中, $R^{b'}$ 优选相对于 Y^b 具有相对较高的位阻。适用于此具体实施方案的 $R^{b'}$ 的非限制性例子包括含有一个或多个仲或叔碳中心的烷基或烯基、环烷基、芳基、烷芳基、脂族或芳族杂环基团、有机或无机低聚基、聚合基或环基、及其卤素、二烷基氨基、烷氧基或三烷基甲硅烷基取代的衍生物。在此具体实施方案中优选的 $R^{b'}$ 不算氢含有 3 至 40, 更优选 3 至 30, 最优选 4 至 20 个原子, 并且是支化的或环状的。

[0465] 优选的 T^b 基团的例子是符合下式的结构体：

[0466]

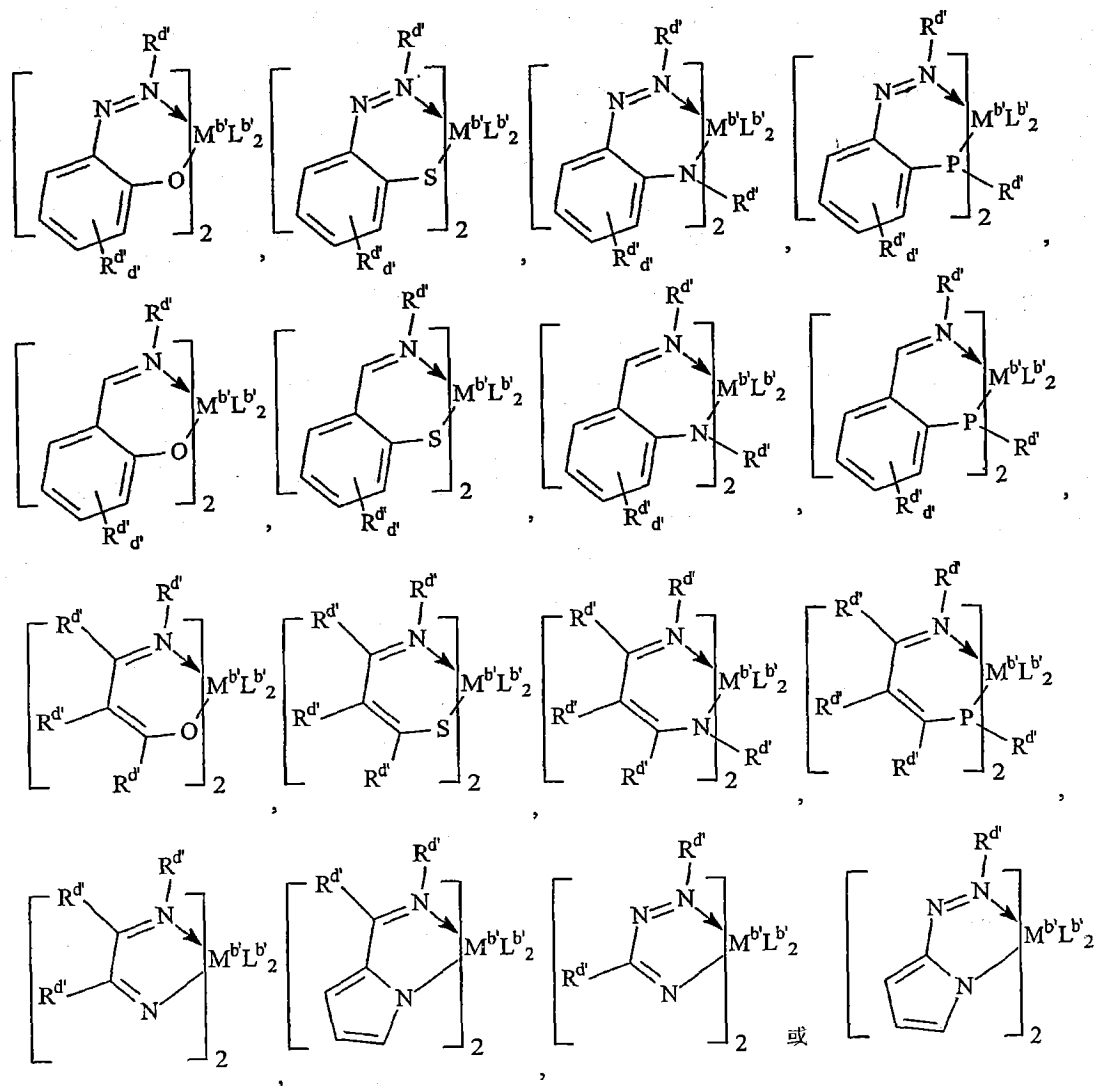


[0467] 其中

[0468] 每个 R^d 为 C_{1-10} 烃基, 优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、苯基、2,6-二甲基苯基、苄基、或甲苯基。每个 R^e 为 C_{1-10} 烃基, 优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、苯基、2,6-二甲基苯基、苄基、或甲苯基。此外, 两个或更多 R^d 或 R^e 基团, 或 R^d 和 R^e 基团的混合物可以一起形成烃基的多价衍生物, 例如, 1,4-亚丁基、1,5-亚戊基、或多环、稠环、多价烃基或杂烃基, 例如萘-1,8-二基。

[0469] 前述多价路易斯碱络合物的优选例子包括：

[0470]



[0471] 其中 $R^{d'}$ 在每种情况下独立地选自氢和任选含有一个或多个杂原子的 C_{1-50} 烃基, 或其惰性取代的衍生物, 或进一步任选地, 两个相邻的 $R^{d'}$ 可以一起形成二价桥连基;

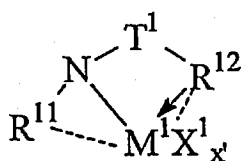
[0472] d' 为 4;

[0473] M^b 是第 4 族金属, 优选钛或钪, 或第 10 族金属, 优选 Ni 或 Pd;

[0474] $L^{b'}$ 是不算氢最多含有 50 个原子的一价配体, 优选为卤素或烃基, 或者两个 $L^{b'}$ 基团一起为二价或中性配体基团, 优选 C_{2-50} hydrocarbylene、烃二基或二烯基团。

[0475] 在本发明中使用的多价路易斯碱络合物尤其包括第 4 族金属衍生物, 尤其是符合下式的烃基胺取代的杂芳基化合物的钪衍生物:

[0476]



[0477] 其中:

[0478] R^{11} 选自烷基、环烷基、杂烷基、环杂烷基、芳基、或它们的不算氢含有 1 至 30 个原

子的惰性取代衍生物、或它们的二价衍生物；

[0479] T^1 是含有 1 至 41 个非氢原子、优选含有 1 至 20 个非氢原子的二价桥连基，最优选为单-或二- C_{1-20} 烷基取代的亚甲基或硅烷基团；以及

[0480] R^{12} 是含有路易斯碱官能团的 C_{5-20} 杂芳基，尤其是吡啶-2-基或取代的吡啶-2-基或其二价衍生物；

[0481] M^1 是第 4 族金属，优选为钪；

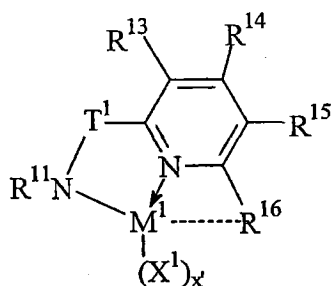
[0482] X^1 是阴离子、中性或双阴离子配体基团；

[0483] x' 是 0 至 5 的数，其表示此类 X^1 基团的数量；以及

[0484] 用线、虚线和箭头分别表示键、任选的键和给电子相互作用。

[0485] 优选的络合物是其中由于从胺基中消去氢，并任选由于失去一个或多个附加基团，尤其是来自 R^{12} ，生成配体的那些。此外，来自路易斯碱官能团（优选为电子对）的给电子能力为金属中心提供了额外的稳定性。优选的金属络合物符合下式：

[0486]



[0487] 其中，

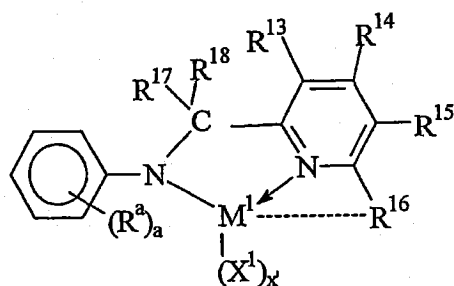
[0488] M^1 、 X^1 、 x' 、 R^{11} 和 T^1 定义如上，

[0489] R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 是氢、卤素、或不算氢最多含有 20 个原子的烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基、或甲硅烷基，或者相邻的 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 可以连接在一起，由此形成稠环衍生物，以及

[0490] 用线、虚线和箭头分别表示键、任选的键和给电子相互作用。

[0491] 前述金属络合物更优选的例子符合下式：

[0492]



[0493] 其中，

[0494] M^1 、 X^1 和 x' 定义如上，

[0495] R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 定义如上，优选 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 是氢、或 C_{1-4} 烷基， R^{16} 为 C_{6-20} 芳基，最优选为萘基；

[0496] R^a 在每种情况下独立地为 C_{1-4} 烷基， a 为 1-5，最优选地，在两个邻位键合到氮上的

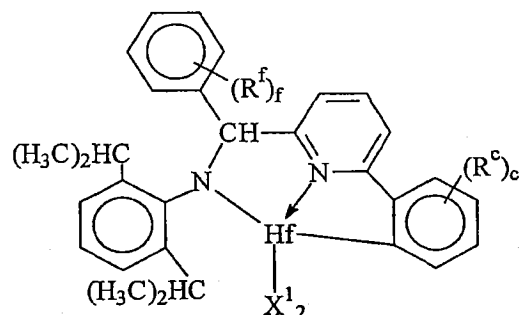
R^a 是异丙基或叔丁基；

[0497] R^{17} 和 R^{18} 在每种情况下独立地为氢、卤素、或 C_{1-20} 烷基或芳基，最优选地， R^{17} 和 R^{18} 的一个为氢，另一个为 C_{6-20} 芳基，尤其为二异丙基、苯基或稠合多环芳基，最优选为蒽基，以及

[0498] 用线、虚线和箭头分别表示键、任选的键和给电子相互作用。

[0499] 高度优选的在本文中用作催化剂 (A) 的金属络合物符合下式：

[0500]



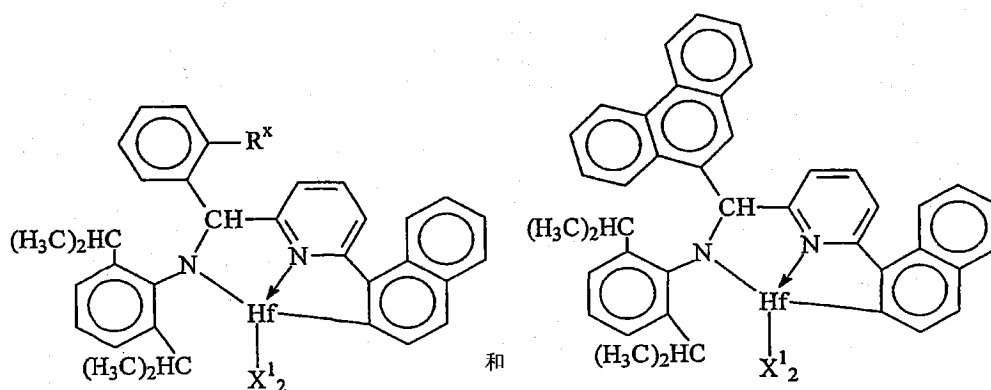
[0501] 其中 X^1 在每种情况下为卤素、N,N-二甲基酰氨基、或 C_{1-4} 烷基，优选在每种情况下 X^1 为甲基；

[0502] R^f 在每种情况下独立地为氢、卤素、 C_{1-20} 烷基、或 C_{6-20} 芳基，或者两个相邻的 R^f 基团连接在一起由此形成环， f 是 1-5；以及

[0503] R^c 在每种情况下独立地为氢、卤素、 C_{1-20} 烷基、或 C_{6-20} 芳基，或者两个相邻的 R^c 基团连接在一起由此形成环， c 是 1-5。

[0504] 在本发明中用作催化剂 (A) 的金属络合物的最高度优选例子是下列结构式的络合物：

[0505]



[0506] 其中 R^x 是 C_{1-4} 烷基或环烷基，优选为甲基、异丙基、叔丁基、或环己基；以及

[0507] X^1 在每种情况下为卤素、N,N-二甲基酰氨基、或 C_{1-4} 烷基，优选为甲基。

[0508] 可以在本发明中用作催化剂 (A) 的金属络合物的例子包括：

[0509] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰氨基(邻甲苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铪二甲基；

[0510] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰氨基(邻甲苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铪二(N,N-二甲基酰氨基)；

[0511] 二氯 [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰氨基(邻甲苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铅;

[0512] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰氨基(2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铅二甲基;

[0513] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰氨基(2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铅二(N,N-二甲基酰氨基);

[0514] 二氯 [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰氨基(2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铅;

[0515] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰氨基(菲-5-基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铅二甲基;

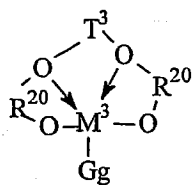
[0516] [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰氨基(菲-5-基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铅二(N,N-二甲基酰氨基);以及

[0517] 二氯 [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰氨基(菲-5-基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铅。

[0518] 在用于制备本发明中所用金属络合物的反应条件下,在吡啶-2-基的6-位上被取代的 α -萘基的2-位上的氢被消去,由此独特地生成金属络合物,其中金属共价键合到所得的酰胺基团和 α -萘基的2-位置上,并经氮原子的电子对配位到吡啶基的氮上,由此达到稳定。

[0519] 文中所用其它合适的多价路易斯碱的金属络合物包括符合下式的化合物:

[0520]



[0521] 其中:

[0522] R^{20} 是不算氢含有 5 至 20 个原子的芳族或惰性取代的芳族基,或其多价衍生物;

[0523] T^3 是不算氢含有 1 至 20 个原子的 hydrocarbylene 或硅烷基团,或其惰性取代的衍生物;

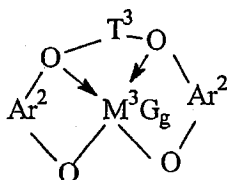
[0524] M^3 是第 4 族金属,优选为锆或铅;

[0525] G 是阴离子、中性或双阴离子配体基团;优选为卤素、不算氢最多含有 20 个原子的烃基或二烃基酰氨基;

[0526] g 是 1 至 5 的数,表示此类 G 基团的数量;以及用线、虚线和箭头分别表示键、任选的键和给电子相互作用。

[0527] 此类络合物优选符合下式:

[0528]



[0529] 其中：

[0530] T^3 是不算氢含有 2 至 20 个原子的二价桥连基，优选为取代的或未取代的 C_{3-6} 亚烷基；以及

[0531] Ar^2 在每种情况下独立地为不算氢含有 6 至 20 个原子的亚芳基和烷基 - 或芳基 - 取代亚芳基；

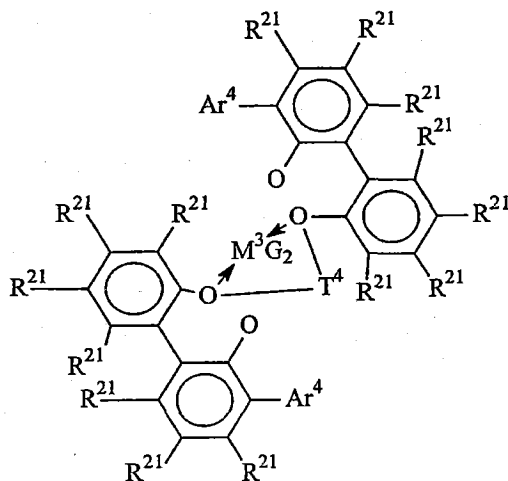
[0532] M^3 是第 4 族金属，优选为钪或锆；

[0533] G 在每种情况下独立地是阴离子、中性或双阴离子配体基团；

[0534] g 是 1 至 5 的数，表示此类 X 基团的数量；以及用箭头表示给电子相互作用。

[0535] 前述结构式的金属络合物的优选例子包括下列化合物：

[0536]



[0537] 其中 M^3 是 Hf 或 Zr；

[0538] Ar^4 是 C_{6-20} 芳基或其惰性取代的衍生物，尤其是 3,5-二(异丙基)苯基、3,5-二(异丙基)苯基、二苯并-1H-吡咯-1-基、或蒽-5-基，以及

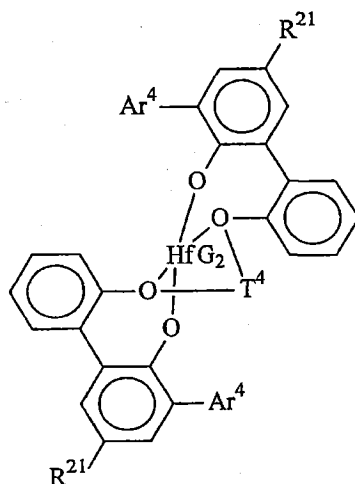
[0539] T^4 在每种情况下独立地为 C_{3-6} 亚烷基、 C_{3-6} 环亚烷基、或其惰性取代的衍生物；

[0540] R^{21} 在每种情况下独立地为氢、卤素、烃基、三烷基甲硅烷基、或三烷基甲硅烷基烃基，其不算氢最多含有 50 个原子；以及

[0541] G 在每种情况下独立地为卤素，或不算氢最多含有 20 个原子的烃基或三烷基甲硅烷基，或两个 G 基团一起为前述烃基或三烷基甲硅烷基的二价衍生物。

[0542] 尤其优选的是下式的化合物：

[0543]



[0544] 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、或蒽-5-基,

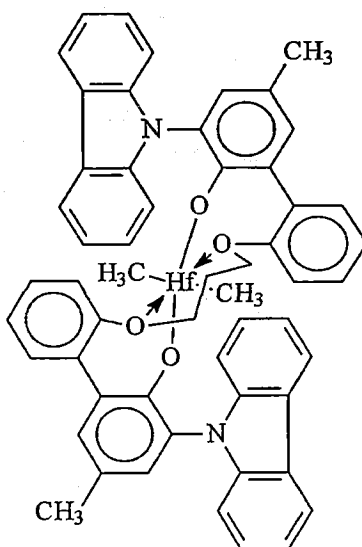
[0545] R^{21} 为氢、卤素、或 C_{1-4} 烷基, 尤其为甲基,

[0546] T^4 为丙-1,3-二基或丁-1,4-二基, 以及

[0547] G 为氯、甲基或苄基。

[0548] 最优选的前式的金属络合物是:

[0549]



[0550] 可以通过包括第 4 族金属源和中性多官能配体源的标准金属取代和配体交换法方便地制备前述多价路易斯碱络合物。此外, 可以通过酰胺消除和烃基化法, 以相应的第 4 族金属四酰胺化物和烃基化剂 (例如四甲基铝) 为原料制备该络合物。也可以采用其它技术。由 US6,320,005、US 6,103,657、WO 02/38628、WO 03/40195 和 US 04/0220050 中公开的内容可以获知这些络合物。

[0551] 具有高共聚单体并入性能的催化剂也已知可重新并入原位制成的长链烯烃 (在聚合过程中通过 β -氢化物消除和生长聚合物的链终止, 或其它方法附带产生的)。特别地, 使用高转化率, 尤其是 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, 提高这些长链烯烃的浓度。在这些条件下, 可以在生长中的聚合物链中重新并入少量但是可检量的烯烃封端聚合物, 从而形成长链分支, 也就是该分支的碳长

度大于由其它有意添加的共聚单体产生的分支。此外,这些链表明,在反应混合物中存在其它共聚单体。也就是说,这些链可以根据反应混合物的共聚单体组成包括短链或长链支化。在 US 5,272,236、5,278,272 和 5,665,800 中进一步描述了烯烃聚合物的长链支化。在本发明的一个方面,通过使用链梭移剂(其导致几乎所有聚合物链被链梭移剂终止),并且不通过形成可以重新并入以形成长链分支的乙烯基,明显抑制或消除了产品中的长链支化程度。在这种具体实施方案中,所得聚合物嵌段是高度线型的,从而产生有利的性质。

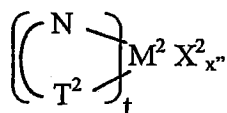
[0552] 或者,并且更优选地,可以通过使用已知在所得聚合物中导致“链 walking”的特定催化剂,在本多嵌段共聚物的特定链段中引发超(hyper)支化。例如,Kaminski 等人,J. Mol. Catal. A:Chemical,102(1995)59-65;Zambelli 等人,Macromolecules,1988,21,617-622;或 Dias 等人,J. Mol. Catal. A:Chemical,185(2002)57-64 所公开的某些均相桥连的双茛基-或部分氢化的双茛基-钨催化剂可用于由单种单体(包括乙烯)制备支化共聚物。如 Brookhart 等人,J. Am. Chem. Soc.,1995,117,64145-6415 中所公开,较高的过渡金属催化剂,尤其是镍和钨催化剂也已知导致超支化的聚合物(其分支也被支化)。

[0553] 在本发明的一个具体实施方案中,这种支化(长链支化,1,3-加成,或超支化)在本发明的聚合物中的存在可以仅限于由催化剂 A 的活性生成的嵌段或链段。因此,在本发明的一个具体实施方案中,包含支化存在情况不同的嵌段或链段以及基本缺乏这种支化的其它链段或嵌段(尤其是高密度或高结晶聚合物嵌段)的多嵌段共聚物可以由含反应混合物的单种单体制成,也就是说,不添加有意添加的共聚单体。高度优选地,在本发明的具体实施方案中,可以由基本由作为可加成单体的乙烯构成的初始反应混合物制备包含交替的未支化乙烯均聚物链段和支化的聚乙烯链段(尤其是乙烯/丙烯共聚物链段)的多嵌段共聚物。在本发明的多嵌段共聚物中,这种支化的存在可以通过所得共聚物的某些物理性质进行检测,例如与非支化聚合物链段相比,在熔体挤出过程中降低的表面缺陷(降低的熔体破坏)、无定形链段的降低的熔点 T_g,和/或通过 NMR 技术检出的 1,3-加成序列或超支化的存在。本发明的聚合物中存在的前述支化类型的量(作为含有该支化的嵌段或链段的一部分)通常为每 1000 个碳 0.01 至 10 个分支。

[0554] 用作催化剂(B)的合适的金属化合物包括前述对催化剂(A)提及的金属化合物以及其它金属化合物,前提是,在本发明的一种具体实施方案中,其与催化剂(A)相比,并入共聚物的能力相对较差。因此,除前面确定的金属络合物外,也可以使用下列追加的金属络合物。

[0555] 符合下式的第 4-10 族衍生物:

[0556]



[0557] 其中

[0558] M² 是元素周期表第 4-10 族的金属,优选第 4 族金属、Ni(II) 或 Pd(II),最优选为钨;

[0559] T² 是含氮、氧或磷的基团;

[0560] X² 是卤素、烃基、或烃氧基;

[0561] t 是 1 或 2;

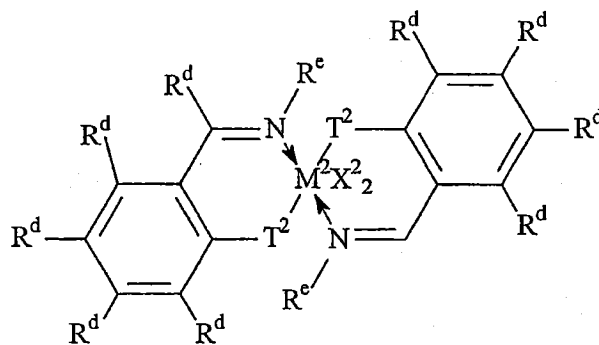
[0562] x'' 是经选择用于提供电荷平衡的数；

[0563] T^2 和 N 通过桥连基相连。

[0564] 在公开文献中, 之前在 J. Am. Chem. Soc., 118, 267-268 (1996)、J. Am. Chem. Soc., 117, 6414-6415 (1995) 和 Organometallics, 16, 1514-1516, (1997) 中已经公开了此类催化剂。

[0565] 前述用作催化剂 (B) 的金属络合物的优选例子是符合下式的第 4 族金属 (尤其是锆) 的芳族二亚胺或芳族二氧亚胺络合物：

[0566]



[0567] 其中；

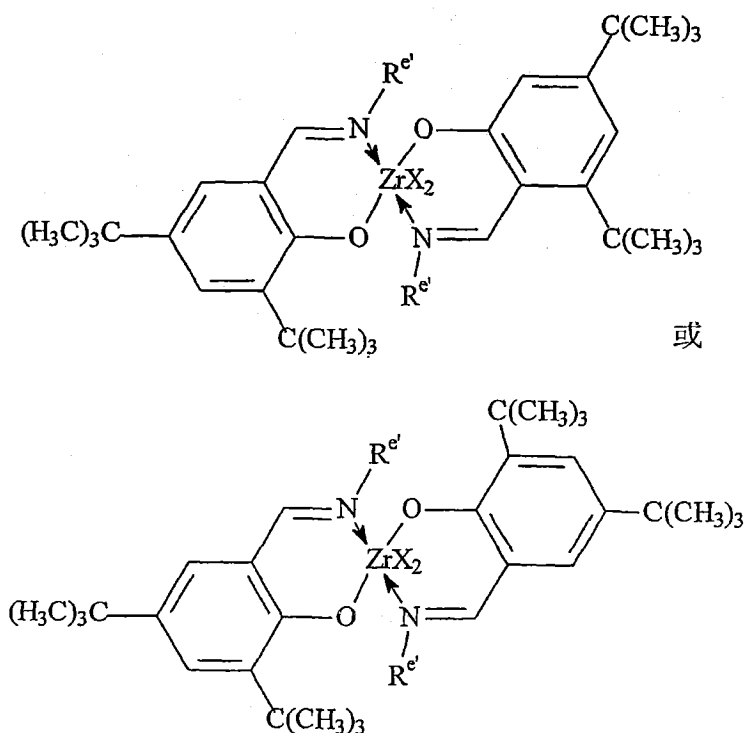
[0568] M^2 、 X^2 和 T^2 定义如上；

[0569] R^d 在每种情况下独立地为氢、卤素或 R^e ；以及

[0570] R^e 在每种情况下独立地为 C_{1-20} 烷基、或其杂原子 (尤其为 F、N、S 或 P) 取代的衍生物, 更优选为 C_{1-10} 烷基或其 F 或 N 取代的衍生物, 最优选为烷基、二烷基氨基烷基、吡咯基、piperidenyl、全氟苯基、环烷基、(多) 烷基芳基、或芳烷基。

[0571] 用作催化剂 (B) 的前述金属络合物的最优选例子是符合下式的锆的芳族二氧亚胺络合物：

[0572]



[0573] 其中；

[0574] X^2 定义如上, 优选为 C_{1-10} 烃基, 最优选甲基或苄基；和

[0575] R' 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-piperidenyl、N-甲基-2-piperidenyl、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。

[0576] 前述用作催化剂 (B) 的络合物包括 EP-A-890581 中公开的某些膦亚胺络合物。这些络合物符合下式：

[0577] $[(R^f)_3-P=N]_f M(K^2)(R^f)_{3-f}$, 其中：

[0578] R^f 是一价配体, 或者两个 R^f 基团一起为二价配体, 优选 R^f 为氢或 C_{1-4} 烷基；

[0579] M 是第 4 族金属,

[0580] K^2 是含有离域 π 电子的基团, K^2 经过该离域 π 电子键合到 M, 所述 K^2 基团不算氢最多含有 50 个原子, 以及

[0581] f 是 1 或 2。

[0582] 本领域技术人员会认识到, 在本发明的其它具体实施方案中, 选择催化剂 (A) 和 (B) 的组合的标准可以是所得聚合物嵌段的任何其它显著特性, 例如以立构规整度 (全同立构 / 间同立构、全同立构 / 无规立构和间同立构 / 无规立构)、区域误差 (regio-error) 含量或它们的组合为基础。

[0583] 助催化剂

[0584] 可以通过与助催化剂 (优选阳离子形成助催化剂、强路易斯酸或它们的组合) 结合, 使金属络合物催化剂 (A) 和 (B) (文中也可以互换称作 procatalysts) 各自活化以形成活性催化剂组合物。在优选实施方案中, 链梭移剂既用于链梭移, 又充当催化剂组合物的助催化剂组分。

[0585] 合意地, 通过与阳离子形成助催化剂 (例如本领域中之前已知的与第 4 族金属烯

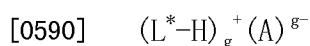
烃聚合络合物一起使用的那些)结合,使金属络合物具有催化活性。此处使用的合适的阳离子形成助催化剂包括中性路易斯酸,例如 C_{1-30} 烷基取代第 13 族化合物,尤其是三(烷基)铝-或三(烷基)硼化合物及其卤化(包括全卤化)衍生物,每一烷基或卤化烷基中含有 1 至 10 个碳,更优选为全氟化三(芳基)硼化合物,最优选为三(五氟苯基)硼烷;非聚合的可相容的非配对离子形成化合物(包括这些化合物在氧化条件下的使用),尤其是可相容的非配对阴离子的铵-、磷-、氧鎓-、碳鎓-、silylium-或铈-盐的使用,或可相容的非配对阴离子的二茂铁鎓-、铅-或银盐的使用;和前述阳离子形成助催化剂和技术的组合。之前在下列参考文献中已经对用于烯烃聚合的不同金属络合物描述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 WO 99/42467。

[0586] 中性路易斯酸的组合,尤其是每个烷基中含有 1 至 4 个碳的三烷基铝化合物与每个烷基中含有 1 至 20 个碳的卤化三(烷基)硼化合物(尤其是三(五氟苯基)硼烷)的组合,进一步是这种中性路易斯酸混合物与聚合或低聚铝氧烷的组合,和单种中性路易斯酸(尤其是三(五氟苯基)硼烷)与聚合或低聚铝氧烷的组合,可用作活化助催化剂。金属络合物:三(五氟苯基)硼烷:铝氧烷的优选摩尔比为 1:1:1 至 1:5:20,更优选 1:1:1.5 至 1:5:10。

[0587] 可以在本发明的具体实施方案中用作助催化剂的合适的离子形成化合物包括作为能够给出质子的布朗斯台德酸的阳离子,和可相容的非配对阴离子, A^- 。此处使用的术语“非配对”是指不会与包含第 4 族的金属的前体络合物及其催化衍生物配对,或者仅仅很弱地与这些络合物配对的阴离子或物质,由此足够容易地被路易斯碱取代。非配对阴离子具体是指在充当阳离子金属络合物中的电荷平衡阴离子时不会将其阴离子取代基或片段转移到所述阳离子中以形成中性络合物的阴离子。“可相容阴离子”是指当最初形成的络合物分解时不会降至中性并且不会干扰所需的随后的聚合或络合物的其它应用的阴离子。

[0588] 优选的阴离子是含有单种配对络合物(其含有带电荷金属或准金属中心)的阴离子,该阴离子能够平衡在两种组分结合时可能形成的活性催化剂物类的电荷(金属阳离子)。此外,所述阴离子应该足够容易被烯烃、二烯烃和炔基不饱和化合物或其它中性路易斯碱(例如醚或腈)取代。合适的金属包括,但不限于,铝、金和铂。合适的准金属包括,但不限于,硼、磷和硅。含有阴离子(其包括含有单个金属或准金属原子的配位络合物)的化合物当然是公知的,并且许多是市售的,特别是在阴离子部分含有单个硼原子的这类化合物。

[0589] 优选地,这些助催化剂可以表示为下列通式:



[0591] 其中:

[0592] L^* 是中性路易斯碱;

[0593] $(L^*-H)^+$ 是 L^* 的共轭布朗斯台德酸;

[0594] A^{g-} 是具有 $g-$ 电荷的非配位、可相容的阴离子,以及

[0595] g 是 1 至 3 的整数。

[0596] 更优选 A^{g-} 符合下式: $[M^1Q_4]^-$;

[0597] 其中：

[0598] M^1 是形式氧化态为 +3 的硼或铝；以及

[0599] Q 在每种情况下独立地选自氢化物、二烷基酰氨基、卤化物、烃基、烃氧基、卤代烃基、卤代烃氧基、卤代甲硅烷基烃基基团（包括全卤代烃基-、全卤代烃氧基-和全卤代甲硅烷基烃基基团），所述 Q 最多含有 20 个碳，前提是 Q 在最多一个地方是 Q 卤化物。在 US-A-5, 296, 433 中公开了合适的烃氧化物 Q 基团的例子。

[0600] 在更优选的具体实施方案中，d 是 1，抗衡离子具有单个负电荷，并且是 A^- 。可以通过以下通式表示尤其特别可用于制备本发明的催化剂的含硼活化助催化剂：

[0601] $(L^*-H)^+(BQ_4)^-$ ；

[0602] 其中：

[0603] L^* 定义如上；

[0604] B 是形式氧化态为 +3 的硼；以及

[0605] Q 是最多含有 20 个非氢原子的烃基、烃氧基、氟化烃基、氟化烃氧基、或氟化甲硅烷基烃基基团，前提是 Q 在最多一个地方为 Q 烃基。

[0606] 优选的路易斯碱盐是铵盐，更优选为含有一个或多个 C_{12-40} 烷基的三烷基铝盐。最优选 Q 在每种情况下为氟化芳基，尤其是五氟苯基。

[0607] 可以在本发明的改进的催化剂制备中用作活化助催化剂的硼化合物的示例性（而非限制性）例子是三取代的铵盐，例如：

[0608] 四（五氟苯基）硼酸三甲基铵、

[0609] 四（五氟苯基）硼酸三乙基铵、

[0610] 四（五氟苯基）硼酸三丙基铵、

[0611] 四（五氟苯基）硼酸三（正丁基）铵、

[0612] 四（五氟苯基）硼酸三（仲丁基）铵、

[0613] 四（五氟苯基）硼酸 N, N-二甲基苯基铵、

[0614] 正丁基三（五氟苯基）硼酸 N, N-二甲基苯基铵、

[0615] 苄基三（五氟苯基）硼酸 N, N-二甲基苯基铵、

[0616] 四（4-（叔丁基二甲基甲硅烷基）-2,3,5,6-四氟代苯基）硼酸 N, N-二甲基苯基铵、

[0617] 四（4-（三异丙基甲硅烷基）-2,3,5,6-四氟代苯基）硼酸 N, N-二甲基苯基铵、五氟苯氧基三（五氟苯基）硼酸 N, N-二甲基苯基铵、

[0618] 四（五氟苯基）硼酸 N, N-二乙基苯基铵、

[0619] 四（五氟苯基）硼酸 N, N-二甲基-2,4,6-三甲基苯基铵、

[0620] 四（五氟苯基）硼酸二甲基十八烷基铵、

[0621] 四（五氟苯基）硼酸甲基双十八烷基铵、

[0622] 二烷基铵盐，例如：

[0623] 四（五氟苯基）硼酸二-（异丙基）铵、

[0624] 四（五氟苯基）硼酸甲基十八烷基铵、

[0625] 四（五氟苯基）硼酸甲基十八烷基铵、以及

[0626] 四（五氟苯基）硼酸双十八烷基铵；

[0627] 三取代磷盐,例如:

[0628] 四(五氟苯基)硼酸三苯基磷、

[0629] 四(五氟苯基)硼酸甲基双十八烷基磷、以及

[0630] 四(五氟苯基)硼酸三(2,6-二甲基苯基)磷;

[0631] 二取代氧鎓盐,例如:

[0632] 四(五氟苯基)硼酸二苯基氧鎓、

[0633] 四(五氟苯基)硼酸二(邻甲苯基)氧鎓、和

[0634] 四(五氟苯基)硼酸二(十八烷基)氧鎓;

[0635] 二取代铈盐,例如:

[0636] 四(五氟苯基)硼酸二(邻甲苯基)铈、以及

[0637] 四(五氟苯基)硼酸甲基十八烷基铈。

[0638] 优选的 $(L^*-H)^+$ 阳离子是甲基双十八烷基铵阳离子、二甲基十八烷基铵阳离子、以及由含有一个或两个 C_{14-18} 烷基的三烷基胺的混合物产生的铵阳离子。

[0639] 另一种合适的离子形成活化助催化剂包括下式所示的阴离子氧化剂与非配位、可相容的阴离子的盐:

[0640] $(O_x^{h+})_g(A^{g-})_h$

[0641] 其中:

[0642] O_x^{h+} 为具有电荷 $h+$ 的阳离子氧化剂;

[0643] h 为 1 至 3 的整数;以及

[0644] A^{g-} 和 g 定义如上。

[0645] 阴离子氧化剂的例子包括二茂铁鎓、烃基取代二茂铁鎓、 Ag^+ 或 Pb^{+2} 。 Ag^- 的优选实施例是之前对含有布朗斯台德酸的活化助催化剂所定义的阴离子,尤其是四(五氟苯基)硼酸盐。

[0646] 另一种合适的离子形成活化助催化剂包括下式所示的化合物,其是碳鎓离子与非配位、可相容的阴离子的盐:

[0647] $[C]^+A^-$

[0648] 其中:

[0649] $[C]^+$ 是 C_{1-20} 碳鎓离子;且

[0650] A^- 是具有电荷 -1 的非配位、可相容的阴离子。优选的碳鎓离子是三苯甲基阳离子,也就是三苯基甲基鎓。

[0651] 进一步合适的离子形成活化助催化剂包括下式所示的化合物,其是硅烷基鎓离子与非配对、可相容的阴离子的盐:

[0652] $(Q^1_3Si)^+A^-$

[0653] 其中:

[0654] Q^1 是 C_{1-10} 烷基, A^- 如前面定义的那样。

[0655] 优选的甲硅烷基鎓盐活化助催化剂是四五氟苯基硼酸三甲基甲硅烷基鎓、四五氟苯基硼酸三乙基甲硅烷基鎓、及其醚取代加合物。在 J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, 以及 Lambert 等人, Organometallics, 1994, 13, 2430-2443 中已经一般地公开了甲硅烷基鎓盐。上述甲硅烷基鎓盐作为加聚反应催化剂用活化助催化剂的用途公开在

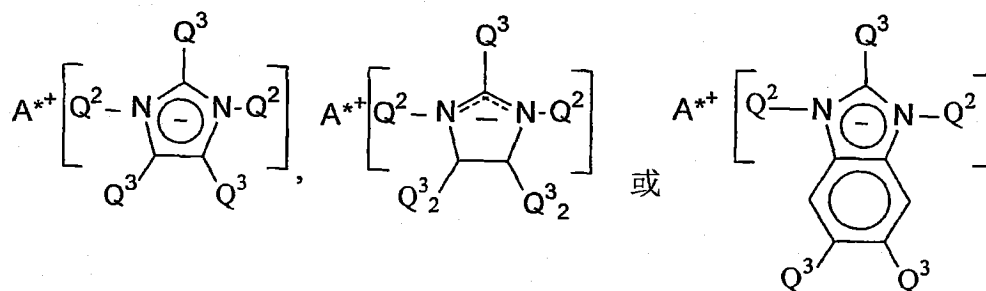
US-A-5, 625, 087 中。

[0656] 某些醇、硫醇、甲硅烷醇和胍与三(五氟苯基)硼烷的络合物也是有效的催化剂活化剂,并可以按照本发明使用。在 US-A-5, 296, 433 中公开了此类助催化剂。

[0657] 适于在本文中使用的活化助催化剂还包括聚合或低聚的铝氧烷,尤其是甲基铝氧烷(MAO)、三异丁基铝改性甲基铝氧烷(MMAO)、或异丁基铝氧烷;路易斯酸改性铝氧烷,尤其是全卤代三(烃基)铝或全卤代三(烃基)硼改性的铝氧烷,其在每个烃基或卤代烃基中具有 1 至 10 个碳,最特别是三(五氟苯基)硼烷改性铝氧烷。在 US 6, 214, 760、6, 160, 146、6, 140, 521 和 6, 696, 379 中已经公开了此类助催化剂。

[0658] 含有通常被称作膨胀(expanded)阴离子的非配对阴离子的一类助催化剂(进一步公开在 US 6, 395, 671 中)可以适宜地用于激活本发明的烯烃聚合用金属络合物。通常,这些助催化剂(例如具有咪唑铵(imidazolidine)、取代的咪唑铵、咪唑啉铵(imidazolinide)、取代的咪唑啉铵、苯并咪唑铵(benzimidazolidine)或取代的苯并咪唑铵阴离子的物质)可以如下图所示:

[0659]



[0660] 其中:

[0661] A^{*+} 是阳离子,尤其是含质子的阳离子,优选为含有一个或两个 C_{10-40} 烷基的三烷基铵阳离子,尤其是甲基二(C_{10-40} 烷基)铵阳离子,

[0662] Q^3 在每种情况下独立地为氢、或卤素、烃基、卤代二价羰基、卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲硅烷基,(包括单-、双-和三(烃基)甲硅烷基),其不算氢最多含有 30 个原子,优选为 C_{1-20} 烷基,以及

[0663] Q^2 是三(五氟苯基)硼烷或三(五氟苯基)铝烷。

[0664] 这些催化剂活化剂的例子包括三烷基铵盐,尤其是如下的甲基二(C_{14-20} 烷基)铵盐:

[0665] 双(三(五氟苯基)硼烷)咪唑铵、

[0666] 双(三(五氟苯基)硼烷)-2-十一烷基咪唑铵、

[0667] 双(三(五氟苯基)硼烷)-2-十七烷基咪唑铵、

[0668] 双(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-双(十一烷基)咪唑铵、

[0669] 双(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-双(十七烷基)咪唑铵、

[0670] 双(三(五氟苯基)硼烷)咪唑啉铵、

[0671] 双(三(五氟苯基)硼烷)-2-十一烷基咪唑啉铵、

[0672] 双(三(五氟苯基)硼烷)-2-十七烷基咪唑啉铵、

[0673] 双(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-双((十一烷基)咪唑啉铵、

[0674] 双(三(五氟苯基)硼烷)-4,5-双((十七烷基)咪唑啉铵、

- [0675] 双(三(五氟苯基)硼烷)-5,6-二甲基苯并咪唑铵、
[0676] 双(三(五氟苯基)硼烷)-5,6-双(十一烷基)苯并咪唑铵、
[0677] 双(三(五氟苯基)铝烷)咪唑铵、
[0678] 双(三(五氟苯基)铝烷)-2-十一烷基咪唑铵、
[0679] 双(三(五氟苯基)铝烷)-2-十七烷基咪唑铵、
[0680] 双(三(五氟苯基)铝烷)-4,5-双(十一烷基)咪唑铵、
[0681] 双(三(五氟苯基)铝烷)-4,5-双(十七烷基)咪唑铵、
[0682] 双(三(五氟苯基)铝烷)咪唑啉胺、
[0683] 双(三(五氟苯基)铝烷)-2-十一烷基咪唑啉胺、
[0684] 双(三(五氟苯基)铝烷)-2-十七烷基咪唑啉胺、
[0685] 双(三(五氟苯基)铝烷)-4,5-双(十一烷基)咪唑啉胺、
[0686] 双(三(五氟苯基)铝烷)-4,5-双(十七烷基)咪唑啉胺、
[0687] 双(三(五氟苯基)铝烷)-5,6-二甲基苯并咪唑铵、以及
[0688] 双(三(五氟苯基)铝烷)-5,6-双(十一烷基)苯并咪唑铵。

[0689] 其它活化剂包括 PCT 公开 W0 98/07515 中描述的那些,例如三(2,2',2''-九氟联苯基)氟铝酸盐。本发明还考虑了活化剂的组合,例如铝氧烷与离子化活化剂的组合,参看例如 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。W098/09996 描述了用高氯酸盐、高碘酸盐和碘酸盐(包括它们的水合物)使催化剂化合物活化。W0 99/18135 描述了有机硼铝的使用。W003/10171 公开了作为布朗斯台德酸与路易斯酸加合物的催化剂活化剂。在例如美国专利 5,849,852、5,859,653、5,869,723、EP-A-615981 和 PCT 公开 W0 98/32775 中描述了使催化剂化合物活化的其它活化剂或方法。所有前述催化剂活化剂以及用于过渡金属络合物催化剂的任何其它已知的活化剂可以按照本发明单独使用或结合使用,然而,为了获得最佳结果,避免使用含铝氧烷的助催化剂。

[0690] 所用催化剂/助催化剂的摩尔比优选为 1:10,000 至 100:1,更优选为 1:5000 至 10:1,最优选为 1:1000 至 1:1。铝氧烷独自用作活化助催化剂时,其大量使用,通常为金属络合物量的 100 倍(摩尔量)。三(五氟苯基)硼烷用作活化助催化剂时,其与金属络合物的摩尔比为 0.5:1 至 10:1,更优选 1:1 至 6:1,最优选 1:1 至 5:1。其余活化助催化剂通常与金属络合物几乎等克摩尔量使用。

[0691] 可以进一步参照图 1 阐述本发明的使用催化剂 A、催化剂 B、一种或多种助催化剂和链梭移剂 C 的方法,其中显示了活性催化剂位点 A,10,其在聚合条件下形成连接到活性催化剂位点 12 上的聚合物链 13。类似地,活性催化剂位点 B,20,产生连接到活性催化剂位点 22 上的分化的聚合物链 23。连接到由活性催化剂 B,14 产生的聚合物链上的链梭移剂 C1 用其聚合物链 23 交换连接到催化剂位点 A 上的聚合物链 13。在聚合条件下附加的链生长导致形成与活性催化剂位点 A 相连的多嵌段共聚物 18。类似地,连接到由活性催化剂 A,24 产生的聚合物链上的链梭移剂 C2 用其聚合物链 13 交换连接到催化剂位点 B 上的聚合物链 23。在聚合条件下附加的链生长导致形成与活性催化剂位点 B 相连的多嵌段共聚物 28。生长中的多嵌段共聚物通过梭移剂在活性催化剂 A 和活性催化剂 B 之间反复交换,从而每当向相反活性催化剂位点进行交换时,就形成具有不同性质的嵌段或链段。可以在与链梭

移剂相连并官能化（如果需要）的同时回收生长的聚合物链。或者，通过使用质子源或其它灭活剂（killing agent），从活性催化剂位点或梭移剂上分离，从而回收所得聚合物。

[0692] 认为工艺条件或其它工艺变量的选择（不希望受到这种确信的的限制）可以影响聚合物链的各个链段或嵌段（尤其是末端链段）的组成。在本发明的聚合物中，通过各个催化剂的链转移或终止速率以及通过链梭移的相对速率决定末端链段的性质。可能的链终止机制包括，但不限于， β -氢消除、 β -氢转移到单体上、 β -甲基消除和链转移到氢或其它链终止剂（例如有机硅烷或链官能化试剂）上。因此，当使用低浓度链梭移剂时，在聚合反应器中通过上述链终止机制之一产生大部分聚合物链端，并且催化剂（A）和（B）的链终止相对速率决定了最主要的链终止部分。也就是说，具有最快链终止速率的催化剂会在最终聚合物中产生相对较多的链端链段。

[0693] 相反，当使用高浓度链梭移剂时，反应器内和离开聚合区时的大部分聚合物链都连接或键合到链梭移剂上。在这些反应条件下，聚合催化剂的链转移相对速率和两种催化剂的链梭移相对速率主要决定链终止部分的性质。如果催化剂（A）具有比催化剂（B）快的链转移和/或链梭移速率，那么大部分链端链段是由催化剂（A）制成的。

[0694] 在中等浓度的链梭移剂下，所有三种上述因素都有助于决定最终聚合物嵌段的性质。可以将上述方法扩展到含有两个以上嵌段类型的多嵌段聚合物的分析和控制这些聚合物的平均嵌段长度和嵌段顺序。例如，使用催化剂 1、2 和 3 与链梭移剂的混合物（每种催化剂类型产生一种不同类型的聚合物嵌段）产生具有三种不同嵌段类型的线型嵌段共聚物。此外，如果三种催化剂的梭移速率与增长速率的比率符合 $1 > 2 > 3$ ，那么三种嵌段类型的平均嵌段长度符合 $3 > 2 > 1$ ，并且 2-型嵌段与 3-型嵌段相邻的情况少于 1-型嵌段与 2-型嵌段相邻的情况。

[0695] 由此可见，存在用于控制各种嵌段类型的嵌段长度分布的方法。例如，通过选择催化剂 1、2 和 3（其中 2 和 3 产生基本相同的聚合物嵌段类型）以及链梭移剂，并且梭移速率符合 $1 > 2 > 3$ ，所得聚合物具有由 2 和 3 催化剂制成的嵌段长度的双峰分布。

[0696] 在聚合过程中，按照任何合适的聚合条件，使包含一种或多种单体的反应混合物与活性催化剂组合物接触。该方法以升高的温度和压力的使用为特征。如果需要，可以使用氢作为链转移剂以按照已知技术进行分子量控制。如在其它类似的聚合中那样，高度合意的是，所用单体和溶剂具有足够高的纯度以避免产生催化剂失活。可以使用任何合适的单体提纯技术，例如减压脱挥发、与分子筛或高表面积氧化铝接触、或上述方法的结合。技术人员会认识到，在本发明的方法中，可以改变链梭移剂与一种或多种催化剂和或单体的比率以制造具有一个或多个不同的化学或物理性质的聚合物。

[0697] 在本发明中可以使用载体，尤其是在淤浆或气相聚合中。合适的载体包括固体、粒状、高表面积金属氧化物、准金属氧化物或它们的混合物（本文中可互换称作无机氧化物）。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 、铝硅酸盐、硼硅酸盐、粘土和它们的混合物。合适的载体优选具有使用 B. E. T 方法通过氮孔隙率测定法测得的 10 至 1000 平方米/克，优选 100 至 600 平方米/克的表面积。平均粒度通常为 0.1 至 500 微米，优选 1 至 200 微米，更优选 10 至 100 微米。

[0698] 在本发明的一个具体实施方案中，本催化剂组合物和任选载体可以喷雾干燥或以其它方式作为固体粒状形式回收以提供容易运输和操作的组合物。将液体（包含淤浆）喷

雾干燥的合适的方法是本领域公知的和常用的。在 US-A's-5, 648, 310 和 5, 672, 669 中描述了此处使用的优选的将催化剂组合物喷雾干燥的技术。

[0699] 聚合合意地作为连续聚合, 优选连续溶液聚合进行, 其中向反应区连续供应催化剂组分、梭移剂、单体、和任选溶剂、辅助剂、清除剂和聚合助剂, 并从中连续去除聚合物产品。在本文使用的术语“连续的(地)”的范围内包括下述方法——其中反应物的添加和产物去除以小的规则或不规则间隔断续进行, 也就是说, 从长时间看, 整个过程是基本连续的。

[0700] 催化剂组合物可以有利地用于高压、溶液、淤浆或气相聚合法。对于溶液聚合法, 需要使用催化剂组分在液体稀释剂中的均匀分散体, 其中聚合物在所用聚合条件下是可溶的。在 US-A-5, 783, 512 中公开了一种这样的使用极细二氧化硅或类似分散剂制造这种均匀催化剂分散体的方法, 其中金属络合物或助催化剂仅轻微可溶。制备本发明的新型聚合物的溶液法, 尤其是连续溶液法, 优选在 80℃ 至 250℃, 更优选在 100℃ 至 210℃, 最优选在 110℃ 至 210℃ 之间进行。高压法通常在 100℃ 至 400℃ 的温度和高于 500 巴 (50MPa) 的压力下进行。淤浆法通常使用惰性烃稀释剂和从 0℃ 至刚低于所得聚合物在惰性聚合介质中变得基本可溶时的温度。淤浆聚合中的优选温度是 30℃, 优选 60℃ 至 115℃, 优选最高 100℃。压力通常为大气压 (100kPa) 至 500psi (3.4MPa)。

[0701] 在所有上述方法中, 优选使用连续或基本连续聚合条件。这种聚合条件(尤其是使用两种或更多种活性聚合催化剂物类的连续溶液聚合法)的使用, 能够允许使用升高的反应器温度, 从而经济地以高收率和效率制造多嵌段共聚物。可以使用均匀流和活塞流型反应条件。在需要嵌段组合物的渐细(tapering)时, 优选后一条件。

[0702] 可以通过在进行聚合的溶剂中或在与最终反应混合物相容的稀释剂中加入必需的金属络合物来作为均相组合物制备催化剂组合物(A)和(B)。所需助催化剂或活化剂和梭移剂可以在待聚合的单体和任何附加的反应稀释剂之前、同时或之后与催化剂组合物结合。

[0703] 在所有情况下, 每种成分以及任何活性催化剂组合物都必须远离氧和湿气。因此, 必须在无氧和无湿气气氛, 优选干燥惰性气氛(例如氮气)中制备和储存催化剂组分、梭移剂和活性催化剂。

[0704] 不以任何方式限制本发明的范围, 进行这种聚合方法的一种方式如下。在搅拌槽反应器中, 与任何溶剂或稀释剂一起连续加入待聚合的单体。反应器含有基本由单体以及任何溶剂或稀释剂和溶解的聚合物构成的液相。优选溶剂包括 C₄₋₁₀ 烃或其混合物, 尤其是链烷, 例如己烷或链烷混合物, 以及聚合中使用的一种或多种单体。

[0705] 催化剂(A)和(B)与助催化剂和链梭移剂一起连续或断续加入反应器液相中或其任何再循环部分中。可以通过调节溶剂/单体比率、催化剂添加速率以及通过冷却或加热盘管和/或套管, 控制反应器温度和压力。通过催化剂添加速率控制聚合速率。通过反应器中乙烯与单体的比率(这通过调节这些组分各自向反应器中的进料速率来控制)决定聚合物产品的乙烯含量。任选通过控制其它聚合变量, 例如温度、单体浓度, 或通过前述链转移剂, 如本领域公知的那样, 控制聚合物产品分子量。在离开反应器时, 使流出物与水、蒸汽或醇之类的催化剂灭活剂接触。任选加热聚合物溶液, 并通过在减压下闪蒸掉气态单体以及残留溶剂或稀释剂, 并且如果需要在脱气压出机之类的设备中进行进一步脱挥发, 由此

回收聚合物产品。在连续方法中,催化剂和聚合物的平均停留时间一般为从 5 分钟到 8 小时,优选从 10 分钟到 6 小时。

[0706] 或者,可以在连续环管反应器中进行前述聚合——在其中不同的区域之间形成或未形成单体、催化剂或梭移剂梯度,任选伴随着单独的催化剂和 / 或链转移剂添加,并在绝热或非绝热溶液聚合条件或前述反应器条件的结合下运行。在 USP' s 5, 977, 251、6, 319, 989 和 6, 683, 149 中发现合适的环管反应器和其中使用的各种合适的操作条件的例子。

[0707] 尽管不那么合意,但催化剂组合物也可以通过将必需组分吸附在如前所述的惰性无机或有机粒状固体上而作为多相催化剂制备和使用。在优选实施方案中,通过惰性无机化合物与含活性氢的活化剂的反应产物(尤其是三(C₁₋₄烷基)铝化合物与羟基芳基三(五氟苯基)硼酸铵盐,例如(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)三(五氟苯基)硼酸铵盐的反应产物)和金属络合物的共沉淀制备多相催化剂。当以多相或负载形式制备时,催化剂组合物可用于淤浆或气相聚合中。作为应用限制条件,淤浆聚合在聚合物产品基本不溶的液体稀释剂中进行。优选地,淤浆聚合的稀释剂是一种或多种含有少于 5 个碳原子的烃。如果需要,可以完全或部分使用饱和烃(例如乙烷、丙烷或丁烷)作为稀释剂。至于溶液聚合,可以完全或部分使用 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,至少大部分稀释剂包含待聚合的 α -烯烃单体。

[0708] 优选用于气相聚合的载体材料和所得催化剂具有 20 至 200 微米,优选 30 微米至 150 微米,最优选 50 微米至 100 微米的中值粒径。优选用于淤浆聚合的载体具有 1 微米至 200 微米,更优选 5 微米至 100 微米,最优选 10 微米至 80 微米的中值粒径。

[0709] 此处使用的合适的气相聚合基本与工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的已知方法类似。所用气相法可以例如具有下述类型——其使用机械搅拌床或气体流化床作为聚合反应区。优选的是下述方法——其中聚合反应在立式圆筒形聚合反应器中通过流化气流进行,该反应器包含负载或悬浮在多孔板或流化格栅上的聚合物粒子流化床。

[0710] 用于使该床流化的气体包含待聚合的单体,并充当热交换介质以从该床中去除反应热。热气从反应器顶部,通常通过平稳区(也称作减速区,其具有比流化床宽的直径,并且其中气流中夹带的细粒具有受重力作用下沉回该床的机会)排出。还有利的是使用旋风机从热气流中清除超细颗粒。然后通常将气体通过鼓风机或压缩机和一个或多个热交换器再循环到床中以洗除带有聚合热的气体。

[0711] 除通过冷却的再循环气体提供的冷却外,床冷却的优选方法是将挥发性气体加入该床以提供蒸发冷却作用,通常被称作以冷凝模式运行。这种情况下使用的挥发性液体可以是,例如,挥发性惰性液体,例如含有 3 至 8 个,优选 4 至 6 个碳原子的饱和烃。在单体或共聚单体本身是挥发性液体或可以冷凝以提供这种液体的情况下,其可以合适地加入该床以提供蒸发冷却作用。挥发性液体在热流化床中蒸发以形成与流化气体混合的气体。如果挥发性液体是单体或共聚单体,其会在床中进行一定聚合。挥发性液体随后作为热循环气体的一部分从反应器中排出,并进入再循环回路的压缩 / 热交换部件。在热交换器中 将再循环气体冷却,并且如果气体冷却达到的温度低于露点,就会从气体中沉淀出液体。合意地将该液体连续再循环到流化床中。可以使沉淀的液体作为再循环气流中携带的液滴再循环

到床中。在例如 EP-89691、U. S. 4, 543, 399、W0-94/25495 和 U. S. 5, 352, 749 中描述了这种方法。特别优选的使液体再循环到床中的方法是从再循环气流中分离液体并优选使用在床中产生液体小滴的方法将该液体再直接注入该床。在 W0-94/28032 中描述了这种方法。

[0712] 通过本发明的催化剂组合物的连续或半连续添加,催化在气体流化床中进行的聚合反应。催化剂组合物可以例如通过使少量烯烃单体在液体惰性稀释剂中聚合来进行预聚合步骤,以提供包含嵌在烯烃聚合物粒子中的负载型催化剂粒子的催化剂复合材料。

[0713] 通过使单体或单体混合物在床内的催化剂组合物、负载型催化剂组合物或预聚合催化剂组合物的流化粒子上聚合,在流化床中直接制造聚合物。使用预成型聚合物粒子(其优选与所需聚合物类似)、并在加入催化剂组合物、单体和再循环气流中需要包含的任何其它气体(例如稀释气体、氢气链转移剂或以气相冷凝模式运行时的惰性可冷凝气体)之前通过用惰性气体或氮气干燥来调节该床,实现聚合反应的开始。将所得聚合物根据需要连续或半连续地从流化床中排出。

[0714] 最适合实施本发明的气相法是向反应器的反应区连续供应反应物并从反应器的反应区去除产物的连续法,由此在反应器的反应区中大规模提供稳定环境。通过按照已知技术暴露在降低的压力和任选升高的温度(脱挥发)下,容易回收产物。通常,气相法的流化床在超过 50°C,优选 60°C 至 110°C,更优选 70°C 至 110°C 下运行。

[0715] 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的方法的气相法的例子。

[0716] 如上所述,本发明还包括多嵌段共聚物的官能化衍生物。例子包括金属化聚合物,其中金属是所用催化剂或链梭移剂的残余,以及其进一步衍生物,例如金属化聚合物与氧源反应并随后与水反应以形成羟基封端聚合物的反应产物。在另一具体实施方案中,加入足够的空气或其它猝灭剂以裂解一些或所有梭移剂-聚合物键,由此将至少一部分聚合物转化成羟基封端聚合物。其它例子包括由所得聚合物中的 β -氢化物消除和烯键式不饱和和形成的烯烃封端的聚合物。

[0717] 在本发明的一个具体实施方案中,通过马来化作用(与马来酸酐或其相当物反应)、金属化(例如用烷基锂试剂,任选在存在路易斯碱,尤其是胺,例如四甲基亚乙基二胺的情况下)、或通过在共聚过程中并入二烯或掩蔽的(masked)烯烃,可以将多嵌段共聚物官能化。在涉及掩蔽的烯烃的聚合之后,可以去除掩蔽基团,例如三烷基硅烷,由此暴露出更容易官能化的残余物。聚合物官能化的技术是公知的,并且在例如 USP 5, 543, 458 和其它地方公开。

[0718] 由于离开反应的大部分聚合产物是用链梭移剂封端的,进一步官能化相对容易。金属化聚合物可用于公知的化学反应,例如对其它烷基铝、烷基镓、烷基锌、或烷基-第 1 族化合物适合的那些反应,以形成胺-、羟基-、环氧基-、酮、酯、腈封端和其它官能化封端的聚合产品。在 Negishi, "Organometallics in Organic Synthesis", 卷 1 和 2, (1980) 和关于有机金属和有机合成的其它标准文本中描述了适用于此处的合适的反应技术的例子。

[0719] 聚合物产品

[0720] 使用本方法,容易制备新型聚合物,尤其是烯烃共聚体,包括一种或多种烯烃单体

的多嵌段共聚物。高度合意地,聚合物是包含聚合形式的乙烯和至少一种 C_{3-20} α -烯烃共聚单体和任选一种或多种附加的可共聚共聚单体的共聚体。优选的 α -烯烃是 C_{3-20} α -烯烃。合适的共聚单体选自二烯烃、环状烯烃和环状二烯烃、卤化乙烯基化合物和亚乙烯基芳族化合物。更特别地,本发明的聚合物包括下列具体实施方案。

[0721] 在第一具体实施方案中,本发明是具有至少一个熔点 $T_m(^{\circ}C)$ 和密度 d^* (克/立方厘米)的共聚体,其中变量的数值符合下述关系式:

[0722] $T_m > -2002.9 + 4538.5(d^*) - 2422.2(d^*)^2$, 其中共聚体具有 1.7 至 3.5 的 M_w/M_n 。

[0723] 在第二具体实施方案中,本发明是具有至少一个熔点 $T_m(^{\circ}C)$ 和密度 d^* (克/立方厘米)的共聚体,其中变量的数值符合下述关系式:

[0724] $T_m > -6288.1 + 13141(d^*) - 6720.3(d^*)^2$ 。

[0725] 在第三具体实施方案中,本发明是具有至少一个熔点 $T_m(^{\circ}C)$ 和密度 d^* (克/立方厘米)的共聚体,其中变量的数值符合下述关系式:

[0726] $T_m \geq 858.91 - 1825.3(d^*) + 1112.8(d^*)^2$ 。

[0727] 在第四具体实施方案中,本发明包括包含聚合形式的乙烯和 C_{3-8} α -烯烃的共聚体,所述共聚体在最高 130J/g 的熔化热下,具有大于通过下式确定的量 y^* 的 Δ 量(最高 DSC 峰减去最高 CRYSTAF 峰):

[0728] $y^* > -0.1299(\Delta H) + 62.81$, 优选下式;

[0729] $y^* > -0.1299(\Delta H) + 64.38$, 更优选下式:

[0730] $y^* > -0.1299(\Delta H) + 65.95$,

[0731] 其中 CRYSTAF 峰是使用至少 5% 的累计聚合物测定的(也就是说,该峰必须代表至少 5% 的累计聚合物),且如果少于 5% 的聚合物具有可识别的 CRYSTAF 峰,则 CRYSTAF 温度为 $30^{\circ}C$,且 ΔH 是单位为 J/g 的熔化热的数值。更优选地,最高 CRYSTAF 峰包含至少 10% 累计聚合物。图 3-27 和 36-49 显示了本发明的多个实施例以及多个对比聚合物的 DSC 和 CRYSTAF 曲线。在每一图中确定用于计算 Δ 量 y^* 的峰以及该曲线下的积分面积(表明在累计聚合物中所占的百分比)。图 2 和 50 显示了本发明的实施例以及对比例的绘图数据。通过仪器制造商提供的计算机化绘图程序计算积分峰面积和峰温度。对无规二烯辛烯对比聚合物所示的对角线对应于公式 $y^* = -0.1299(\Delta H) + 62.81$ 。

[0732] 在第五具体实施方案中,本发明是在 11 厘米/分钟的十字头(crosshead)分离速率下具有高于 10MPa 的拉伸强度,优选拉伸强度 ≥ 11 MPa,更优选拉伸强度 ≥ 13 MPa,和至少 600%,更优选至少 700%,高度优选至少 800%,最优选至少 900% 的致断伸长的共聚体。

[0733] 在第六具体实施方案中,本发明是具有大于 $48^{\circ}C$ 的 Δ 量(最大 DSC 峰温度(从基线开始测量)减去最大 CRYSTAF 峰温度(也就是 dW/dT 的最高数值))和大于或等于 130J/gm 的熔化热的共聚体,其中使用至少 5% 的累计聚合物测定 CRYSTAF 峰(也就是说,该峰必须代表至少 5% 的累计聚合物),且如果少于 5% 的聚合物具有可识别的 CRYSTAF 峰,则 CRYSTAF 温度为 $30^{\circ}C$ 。更优选地,最高 CRYSTAF 峰包含至少 10% 的累计聚合物。图 3-27 和 36-49 显示了本发明的多个实施例以及多个对比聚合物的 DSC 和 CRYSTAF 曲线。在每一图中确定用于计算 Δ 量 y^* 的峰以及该曲线下的积分面积(表明在累计聚合物中所占的百分比)。在图 2 和 50 中,垂直线表明 $\Delta H = 130$ J/g,且水平线表明 $y^* = 48^{\circ}C$ 。

[0734] 在第七具体实施方案中,本发明是具有 1 至 50,优选 1 至 20,更优选 1 至 10 的储

能模量比率 $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$ ，和小于 80%，优选小于 70%，尤其是小于 60% 的 70°C 压缩变定直至 0% 的压缩变定的共聚体。

[0735] 在第八具体实施方案中，本发明是具有小于 85J/g 的熔化热和等于或小于 100 磅 / 平方英尺 (4800Pa)，优选等于或小于 50 磅 / 平方英尺 (2400Pa)，尤其是等于或小于 5 磅 / 平方英尺 (240Pa) 和低至 0 磅 / 平方英尺 (0Pa) 的丸粒粘连强度的共聚体。

[0736] 在第九具体实施方案中，本发明是包含至少 50 摩尔 % 的聚合形式的乙烯、具有小于 80%，优选小于 70%，最优选小于 60% 的 70°C 压缩变定的未交联的弹性共聚体。

[0737] 在第十具体实施方案中，本发明是烯烃共聚体，优选包含聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚共聚单体，其以化学或物理性质不同的两种或更多种聚合单体的多个嵌段或链段（嵌段共聚体）为特征，最优选为多嵌段共聚物，所述多嵌段共聚体当使用 TREF 分级时具有在 40°C 至 130°C 之间洗脱的分子级分，其特征在于所述级分的摩尔共聚单体含量比在相同温度之间洗脱的类似的无规乙烯共聚体级分高优选至少 5%，更优选至少 10%，其中所述类似的无规乙烯共聚体包含相同的共聚单体，并具有在嵌段共聚体的 10% 以内的熔体指数、密度和摩尔共聚单体含量（以整个聚合物为基础）。优选地，类似共聚体的 M_w/M_n 也在嵌段共聚体的 10% 以内和 / 或类似共聚体具有在嵌段共聚体的 10 重量 % 以内的总共聚单体含量。

[0738] 可以使用任何合适的技术测量共聚单体含量，优选的是以核磁共振 (NMR) 光谱法为基础的技术。此外，对于具有相对较宽的 TREF 曲线的聚合物或聚合物掺合物，聚合物合意地首先使用 TREF 分级成各自具有 10°C 或更低的洗脱温度的级分。也就是说，每种洗脱级分具有 10°C 或更低的收集温度。使用这种技术，所述嵌段共聚体含有至少一种具有比类似共聚体的相应级分高的摩尔共聚单体含量的级分。

[0739] 优选地，对于乙烯和 1-辛烯的共聚体，嵌段共聚体具有高于或等于量 $(-0.2013)T+20.07$ ，更优选高于或等于量 $(-0.2013)T+21.07$ 的在 40 至 130°C 之间洗脱的 TREF 级分的共聚单体含量，其中 T 是用于对比的 TREF 级分的最高洗脱温度的数值，测量单位是 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0740] 图 54 图示了本发明的对于乙烯和 1-辛烯的嵌段共聚体的前述具体实施方案，其中一些对比乙烯 / 1-辛烯共聚体（无规共聚物）的共聚单体含量与 TREF 洗脱温度的关系图与代表 $(-0.2013)T+20.07$ 的线段（实线）相配。公式 $(-0.2013)T+21.07$ 的线段用虚线描绘。还描绘了本发明的数种嵌段乙烯 / 1-辛烯共聚体（多嵌段共聚物）的级分的共聚单体含量。所有的嵌段共聚体级分都具有明显高于相同洗脱温度下的任一线段的 1-辛烯含量。这一结果是本发明的多嵌段共聚物的特征，并且认为这是由聚合物链中不同嵌段（既有结晶性质又有无定形性质）的存在引起的。

[0741] 图 55 图示了实施例 5 和对比例 F 的聚合物级分的 TREF 曲线和共聚单体含量。将对于两种聚合物，在 40 至 130°C ，优选 60°C 至 95°C 洗脱的峰分成三个部分，每种部分在小于 10°C 的温度范围内洗脱。实施例 5 的实际数据表示为三角形。技术人员会认识到，可以对包含不同共聚单体的共聚体和与由相同单体的对比共聚体（优选使用金属茂或其它均相催化剂组合物制成的无规聚合物）获得的 TREF 曲线相匹配的用作对比的线段构筑合适的校准曲线。符合本发明的嵌段共聚体以下述摩尔共聚单体含量为特征——其大于由在相同 TREF 洗脱温度下的校准曲线测定的值，优选大至少 5%，更优选大至少 10%。

[0742] 对于乙烯和 α -烯烃的共聚物，本发明的聚合物优选具有至少 1.7，更优选至少

2.0, 最优选至少 2.6 直至最大 5.0, 更优选最大 3.5, 尤其是最大 2.7 的 PDI, 80J/g 或更低的熔化热, 至少 50 重量%的乙烯含量, 低于 -25°C , 更优选低于 -30°C 的玻璃化转变温度 T_g 和 / 或一个或仅一个 T_m 。

[0743] 聚合物可以进一步以在至少 90°C 为 1 毫米的热机械分析渗透深度以及 3kpsi (20MPa) 至 13kpsi (90MPa) 的弯曲模量为特征。或者, 本聚合物在至少 104°C 可以具有 1 毫米的热机械分析渗透深度以及至少 3kpsi (20MPa) 的弯曲模量。本发明的共聚体可以进一步以具有小于 80%, 优选小于 70%, 最优选小于 60% 的 70°C 压缩变定特征。本发明的聚合物可以进一步以具有小于 90 立方厘米的耐磨性 (或体积损耗) 为特征。此外, 本发明的聚合物可以具有, 单独或与本文公开的任何其它性质相结合, 储能模量 G' 以使 100°C 时的 $\log(G')$ 大于或等于 400kPa, 优选大于或等于 1.0MPa。此外, 本发明的烯烃聚合物具有相对平坦的作为在 0 至 100°C 的温度的函数的储能模量 (图 35 所示), 其是嵌段共聚物的特征并且之前对于所有烯烃共聚物, 尤其是乙烯与一种或多种 C_{3-8} 脂族 α -烯烃的共聚物是未知的。(本文中的术语“相对平坦”是指在 50 至 100°C 之间, 优选在 0 至 100°C 之间, $\log G'$ (单位帕) 的降低量小于一个量级)。此外, 本发明的聚合物可以具有 0.01 至 2000 克 / 10 分钟, 优选 0.01 至 1000 克 / 10 分钟, 更优选 0.01 至 500 克 / 10 分钟, 尤其是 0.01 至 100 克 / 10 分钟的熔体指数 I_2 。本发明的聚合物可以具有 1000 克 / 摩尔至 5,000,000 克 / 摩尔, 优选 1000 克 / 摩尔至 1,000,000, 更优选 10,000 克 / 摩尔至 500,000 克 / 摩尔, 尤其是 10,000 克 / 摩尔至 300,000 克 / 摩尔的分子量 M_w 。本发明的聚合物的密度可以为 0.80 至 0.99 克 / 立方厘米, 且对于含乙烯的聚合物, 优选为 0.85 克 / 立方厘米至 0.97 克 / 立方厘米。

[0744] 本发明的聚合物可以与传统的无规共聚物、聚合物的物理掺合物、和通过连续单体添加、不定催化剂、阴离子或阳离子活性聚合技术制成的嵌段共聚物不同。特别地, 与在相同结晶度或模量下具有相同单体和单体含量的无规共聚物相比, 本发明的聚合物具有更好 (更高) 的通过熔点测得的耐热性、更高的 TMA 渗透温度、更高的高温拉伸强度和 / 或更高的通过动态力学分析测定的高温扭矩储能模量。与包含相同单体和单体含量的无规共聚物相比, 本发明的聚合物具有更低的压缩变定, 特别是在升高的温度下, 具有更低的应力松弛、更高的蠕变阻力、更高的撕裂强度、更高的抗粘连性、由于更高的结晶 (固化) 温度而具有更快的 setup、更高的恢复性 (特别是在升高的温度下)、更好的耐磨性、更高的回缩力和更好的吃油和吃填料性。

[0745] 本聚合物还表现出独特的结晶和支化分布关系。也就是说, 本聚合物在作为熔化热函数的使用 CRYSTAF 和 DSC 测得的最高峰温度之间具有相对较大的差异, 尤其是与相同总密度下的包含相同单体和单体含量的无规共聚物或聚合物的物理掺合物 (例如高密度聚合物和较低密度共聚物的掺合物) 相比。认为本发明的聚合物的这种独特特征是由于共聚单体在聚合物骨架的嵌段内的独特分布引起的。特别地, 该聚合物合意地包含具有不同共聚单体含量的交错嵌段 (包括均聚物嵌段)。这些聚合物合意地包含具有不同密度或共聚单体含量的聚合物嵌段的数量和 / 或嵌段尺寸分布, 这是 Shultz-Flory 型分布。此外, 本发明的聚合物还具有独特地与聚合物密度 / 模量形态无关的最大熔点和结晶温度分布图。在优选实施方案中, 聚合物的微晶序表现出与无规或嵌段共聚物明显不同的特有的球晶和薄片, 甚至在低于 1.7, 甚至低于 1.5 直至低于 1.3 的 PDI 值下也是如此。认为本发明的聚合

物的独特结晶形态是由于结晶形态的提高了的曲率而产生良好的阻隔性,这使聚合物适用于垫圈和密封用途,例如瓶盖垫和用于制造肉和食品包装的薄膜。图 28 包含压膜的低分辨率光学显微照片,其显示了本发明的表现出不同球晶结构的三种多嵌段共聚物(所有都具有大约 0.88 的密度,但是用不同含量的链梭移剂制成)以及三种对比聚合物:基本线型乙烯/1-辛烯共聚物(0.875 克/立方厘米密度的 Affinity™ 共聚物,可获自 The Dow Chemical Company)、具有 0.94 克/立方厘米的密度的线型聚乙烯,和由二元催化剂在单个反应器中制成的聚乙烯掺合物(堆内掺合物)的微晶结构。图 29 包含四个高分辨率电子扫描显微照片(100 纳米级),三个取自由高、中和低量链梭移剂在反应器中制成的本发明的聚合物的上述样品,以及基本线型的乙烯/1-辛烯共聚物(0.875 克/立方厘米密度的 Affinity™ 共聚物)的对比显微照片。本发明的聚合物的三张照片的对比普遍表明,随着链梭移剂含量的提高,薄片厚度和长度降低。

[0746] 此外,本聚合物可以使用影响嵌段化程度的技术制备。这是共聚单体的量,并可以通过控制催化剂和梭移剂的比率和类型以及聚合温度和其它聚合变量,改变每一聚合物嵌段或链段的长度。这种现象的意外益处是下述发现——随着嵌段化程度的提高,所得聚合物的光学性质、撕裂强度和高温恢复性能改进。特别地,在透明度、撕裂强度和高温恢复性能随着聚合物中嵌段平均数量的提高而提高的同时,浊度降低。通过选择具有所需链转移能力的梭移剂和催化剂组合(高速梭移以及低量链终止),有效抑制了其它形式的聚合物终止。因此,在本发明的乙烯/ α -烯烃共聚单体混合物的聚合中观察到很少(如果有的话) β -氢化物消除,并且所得结晶嵌段是高度或几乎完全线型的,几乎或完全不含长链分支。

[0747] 本发明的另一意外的益处在于,可以选择性制备其中链端高度结晶的聚合物。在弹性体应用中,降低用无定形嵌段封端的聚合物的相对量,可以降低对结晶区的分子间稀释作用。可以通过选择对氢或其它链终止剂具有适当响应的链梭移剂和催化剂获得这一结果。具体而言,如果与负责制造较低结晶的聚合物链段的催化剂相比(例如通过更高的共聚单体并入、区域-误差或无规立构聚合物形成),制造高度结晶聚合物的催化剂更容易产生链终止(例如使用氢),那么高度结晶的聚合物链段优选位于聚合物的末端部分。所得末端基团不仅是结晶的,而且在终止时,再次提供形成高度结晶聚合物的催化剂位点用于再引发聚合物形成。这种最初形成的聚合物因此是另一个高度结晶的聚合物链段。因此,所得多嵌段共聚物的两端都优选是高度结晶的。

[0748] 参照图 34 显示由乙烯和共聚单体(例如 1-辛烯)制成的本发明的多嵌段共聚物保持高熔融温度性能的能力,其是晶体熔点与密度(共聚单体含量)的函数关系图。在较低密度下,结晶熔体温度与本发明的较高密度多嵌段共聚物(直线)相比,没有明显降低,而传统的无规共聚物通常遵循公知的曲线,其当密度降低时表现出峰结晶熔体温度的损失。

[0749] 本发明的其它高度合意的组合物是乙烯、 C_{3-20} α -烯烃(尤其是丙烯)以及任选一种或多种二烯单体的弹性共聚体。用于本发明的这一具体实施方案的优选 α -烯烃由式 $CH_2=CHR^*$ 指定,其中 R^* 是含有 1 至 12 个碳原子的直链或支链烷基。合适的 α -烯烃的例子包括,但不限于,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。丙烯基聚合物在本领域中通常被称作 EP 或 EPDM 聚合物。适用于制备这些聚合物,尤其是多嵌段 EPDM 型聚合物的二烯包括含有 4 至 20 个碳原子的共轭或

非共轭、直链或支链\环状或多环二烯。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-丁二烯-2-降冰片烯。特别优选的二烯是 5-亚乙基-2-降冰片烯。

[0750] 由于含二烯的聚合物包含含有或多或少量的二烯(包括没有)和 α -烯烃(包括没有)的交替链段或嵌段,可以在不损害随后的聚合物性能的情况下降低二烯和 α -烯烃的总量。也就是说,由于二烯和 α -烯烃单体优选并入聚合物的一种嵌段中,而非均匀或无规分布在整个聚合物中,它们更有效地被利用,并由此可以更好地控制聚合物的交联密度。这种可交联弹性体和固化产物具有有利的性能,包括更高的拉伸强度和更好的弹性恢复。

[0751] 合意地,由包含不同量的共聚单体的两种催化剂制成的本发明的聚合物具有 95:5 至 5:95 的由此形成的嵌段重量比。弹性聚合物合意地具有占聚合物总重量的 20 至 90% 的乙烯含量、0.1 至 10% 的二烯含量和 10 至 80% 的 α -烯烃含量。更合意地,本发明的这一具体实施方案的多嵌段弹性聚合物具有占聚合物总重量的 60 至 90% 的乙烯含量、0.1 至 10% 的二烯含量、10 至 40% 的 α -烯烃含量。优选的聚合物是具有 10,000 至大约 2,500,000, 优选 20,000 至 500,000, 更优选 20,000 至 350,000 的重均分子量(Mw), 小于 3.5、更优选小于 3.0 的多分散性,以及 1 至 250 的门尼粘度(ML(1+4)125°C)的高分子量聚合物。

[0752] 更优选地,这些聚合物具有 65 至 75% 的乙烯含量、0 至 6% 的二烯含量和 20 至 35% 的 α -烯烃含量。

[0753] 聚合物可以用占组合物总重量的 5 至大约 75%, 优选 10 至 60%, 更优选 20 至 50% 的加工油进行油增量。合适的油包括传统上用于制造增量 EPDM 橡胶制品的任何油。例子包括环烷油和石蜡油,其中石蜡油是优选的。

[0754] 高度合意地,通过与传统促进剂或其它辅助剂一起加入一种或多种硫化剂来制备可硫化 EPDM 橡胶制品。合适的硫化剂是硫基的。合适的硫基硫化剂的例子包括,但不限于,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 thiazolate 二硫化物(MBTS)、锌-2-巯基苯并 thiazolate(ZMBT)、二乙基二硫基氨基甲酸锌(ZDEC)、二丁基二硫基氨基甲酸锌(ZDBC)、四硫化双亚戊基秋兰姆(DPTT)、N-叔丁基苯并噻唑-2-磺胺(TBBS)和它们的混合物。优选的硫化体系包括硫、MBT 和 TMTD 的混合物。合意地,前述组分的用量为组合物总重量的 0.1 至 5%。

[0755] 本发明的该具体实施方案的优选弹性体组合物也可以包括炭黑。优选地,炭黑的存在量为组合物总重量的 10 至 80%, 更优选 20 至 60%。

[0756] 可按照本发明使用的本制剂的其它组分包括其量不会损害所得组合物性能的各种其它成分。这些成分包括,但不限于活化剂(例如氧化钙或氧化镁);脂肪酸(例如硬脂酸及其盐);填料和补强剂(例如碳酸钙或碳酸钙镁、二氧化硅和硅酸铝);增塑剂(例如二羧酸二烷基酯);抗降解剂;软化剂;蜡和颜料。

[0757] 应用和最终用途

[0758] 本发明的聚合物可有效用于各种传统的热塑性制造法以制造有用制品,包括通过浇铸、吹塑、压延或挤塑涂布法制成的含有至少一层膜层(例如单层膜或在多层膜中的至少一层)的物体;模制品,例如吹塑、注射成型、或旋转模塑制品;挤出件;纤维;和纺织或无纺布。包含本发明的聚合物的热塑性组合物包括与其它天然或合成聚合物、添加剂、补强

剂、阻燃添加剂、抗氧化剂、稳定剂、色料、增量剂、交联剂、发泡剂和增塑剂的掺合物。特别有用的是含有外表面层的多组分纤维,例如芯/鞘纤维,至少部分包括一种或多种本发明的聚合物。

[0759] 可以由本发明的聚合物或掺合物制成的纤维包括短纤维、丝束、多组分纤维、鞘/芯纤维、绞合纤维和单丝。合适的纤维形成方法包括,如 USP' s 4,430,563、4,663,220、4,668,566 和 4,322,027 所公开的旋转粘合、熔体吹塑技术,如 USP 4,413,110 所公开的凝胶纺成纤维,如 USP3,485,706 所公开的纺织和无纺织物,或由这些纤维构成的结构,包括与其它纤维的掺合物,例如聚酯、尼龙或棉、热成型制品、挤出型材(包括异型挤出件和共挤出件)、压延制品、和拉出、绞合或卷曲纱线或纤维。本文所述的新型聚合物还可用于线材和线缆涂布操作,以及用于真空成形操作的板材挤塑,或旋转模塑法。包含烯烃聚合物的组合物也可以使用聚烯烃加工领域技术人员公知的传统聚烯烃加成技术制成成品。

[0760] 还可以使用本发明的聚合物或包含该聚合物的制剂形成分散体(水性和非水性的)。也可以如 2004 年 8 月 25 日提交的 PCT 申请 2004/027593 中所公开,形成包含本发明的聚合物的泡沫材料。这些聚合物也可以通过任何已知方式,例如使用过氧化物、电子束、硅烷、叠氮化物或其它交联技术交联。这些聚合物还可以化学改性,例如通过接枝(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法进行。

[0761] 在包含本发明的聚合物的任何制剂中都可以包含添加剂和辅助剂。合适的添加剂包括填料,例如有机或无机粒子(包括粘土、滑石、二氧化钛、沸石、粉状金属)、有机或无机纤维(包括碳纤维、氮化硅纤维、钢丝或网、和尼龙或聚酯绞索)、纳米级粒子、粘土等等;增稠剂、增量油,包括石蜡油或环烷油;和其它天然和合成聚合物,包括本发明的其它聚合物。

[0762] 与本发明的聚合物掺合的合适的聚合物包括热塑性和非热塑性聚合物,包括天然和合成聚合物。用于掺合的示例性聚合物包括聚丙烯(冲击改性聚丙烯、全同立构聚丙烯、无规立构聚丙烯,和无规立构乙烯/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、金属茂 PE,包括多反应器 PE(齐格勒纳塔 PE 和金属茂 PE 的“堆内”掺合物,例如 USP' s 6,545,088、6,538,070、6,566,446、5,844,045、5,869,575 和 6,448,341 中公开的产品、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)、乙烯/乙烯基醇共聚物、聚苯乙烯、冲击改性聚苯乙烯、ABS、苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物及其氢化衍生物(SBS 和 SEBS)和热塑性聚氨酯。烯烃塑性体和弹性体之类的均相聚合物、乙烯和丙烯基共聚物(例如以商品名 VERSIFY™ 获自 The Dow Chemical Company 和以商品名 VISTAMAXX™ 获自 ExxonMobil 的聚合物)也可用作包含本发明的聚合物的掺合物中的组分。

[0763] 前述产品的合适的最终用途包括弹性膜和纤维;软触产品,例如牙刷柄和器具柄;垫圈和型材;粘合剂(包括热熔粘合剂和压敏粘合剂);鞋类(包括鞋底和鞋里);汽车内部部件和型材;泡沫产品(开孔和闭孔);用于其它热塑性聚合物(例如高密度聚乙烯、全同立构聚丙烯或其它烯烃聚合物)的冲击改性剂;涂布织物;软管;管材;档风雨条;瓶盖垫;地板;和用于润滑剂的粘度指数改性剂,也称作倾点改性剂。

[0764] 在本发明的高度合意的具体实施方案中,包含热塑性母体移植聚合物(尤其是全同立构聚丙烯)和本发明的乙烯与可共聚共聚单体的弹性多嵌段共聚物的热塑性组合物特别能够形成含有硬结晶或半结晶嵌段的芯-壳型粒子——其中芯被软或弹性嵌段围绕,从而在硬聚合物的封闭区域周围形成“壳”。这些粒子通过在热熔混合或掺合过程中引起的

力在母体移植聚合物中形成和分散。认为这种高度合意的形态是由能够使相容的聚合物区域（例如多嵌段共聚物的基体和更高共聚单体含量的弹性区域）由于热力学力在熔体中自组装的多嵌段共聚物独特的物理性质产生的。认为在化合过程中的剪切力产生了被弹性体围绕的母体移植聚合物的单独区域。在固化时，这些区域变成包在聚合母体中的封闭的弹性体粒子。

[0765] 特别优选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 vulcanisites (TPV) 和苯乙烯聚合物掺合物。可以通过将本发明的多嵌段聚合物（包括其官能化或不饱和衍生物）与任选橡胶（包括传统的嵌段共聚物，尤其是 SBS 嵌段共聚物）和任选的交联或硫化剂结合，制备 TPE 和 TPV 掺合物。通常通过将本发明的多嵌段共聚物与聚烯烃、和任选与交联或硫化剂掺合，制备 TPO 掺合物。上述掺合物可用于形成模制品，并任选用于使所得模制品交联。之前在 USP 6,797,779 中描述了使用不同组分的类似程序。

[0766] 用于此用途的合适的传统嵌段共聚物具有 10 至 135，更优选 25 至 100，最优选 30 至 80 的门尼粘度 (ML 1+4@100°C)。合适的聚烯烃尤其包括线型或低密度聚乙烯、聚丙烯（包括它的无规立构、全同立构、间同立构和冲击改性形式）和聚（4-甲基-1-戊烯）。合适的苯乙烯聚合物包括聚苯乙烯、橡胶改性聚苯乙烯 (HIPS)、苯乙烯/丙烯腈共聚物 (SAN)、橡胶改性 SAN (ABS 或 AES) 和苯乙烯马来酸酐共聚物。

[0767] 通过在一种或两种组分的熔点温度附近或以上混合或捏和各个组分，可以制备掺合物。对于多数多嵌段共聚物，这种温度可以高于 130°C，最通常高于 145°C，且最优选高于 150°C。可以使用能够达到所需温度并将混合物熔融塑化的典型聚合物混合或捏和设备。这些包括磨机、捏和机、压出机（单螺杆和双螺杆）、班伯里密炼机、压延机、和类似物。混合顺序和方法取决于最终组合物。也可以使用班伯里分批密炼机和连续密炼机的组合，例如使用班伯里密炼机，然后使用粉碎混合机，然后使用压出机。通常，TPE 或 TPV 组合物与 TPO 组合物相比，具有更高的可交联聚合物（通常是传统的含有不饱和性的嵌段共聚物）载量。通常，对于 TPE 和 TPV 组合物，嵌段共聚物与多嵌段共聚物的重量比可以为大约 90 : 10 至 10 : 90，更优选 80 : 20 至 20 : 80，最优选 75 : 25 至 25 : 75。对于 TPO 应用，多嵌段共聚物与聚烯烃的重量比可以为 49 : 51 至大约 5 : 95，更优选 35 : 65 至大约 10 : 90。对于改性苯乙烯类聚合物，多嵌段共聚物与聚烯烃的重量比也可以为 49 : 51 至大约 5 : 95，更优选 35 : 65 至大约 10 : 90。可以通过改变各种组分的粘度比来改变这些比率。相当多的文献阐述了通过改变掺合物的各组分的粘度比来改变相连续性的技术并且如果必要，可以咨询这一领域的技术人员。

[0768] 掺合物组合物可以包含加工油、增塑剂和加工助剂。橡胶加工油具有特定的 ASTM 名称，并且石蜡油、环烷油或芳族加工油都适用。对于每 100 份总聚合物，通常使用 0 至 150 份，优选 0 至 100 份，最优选 0 至 50 份油。较高量的油可能容易以损害一些物理性能为代价改进所得产品的加工性。附加的加工助剂包括传统的蜡、脂肪酸盐（例如硬脂酸钙或硬脂酸锌）、（聚）醇（包括乙二醇）、（聚）醇醚（包括乙二醇醚）、（聚）酯（包括（聚）丙二醇酯）和它们的金属盐、尤其是第 1 或 2 族金属盐或锌盐衍生物。

[0769] 已知的是，非氢化橡胶（例如包含聚合形式的丁二烯或异戊二烯的那些橡胶，包括嵌段共聚物（下文称作二烯橡胶））与主要或高度饱和橡胶相比，具有较低的抗 UV、臭氧

和抗氧化性。在由包含较高浓度二烯基橡胶的组合物制成的轮胎之类的用途中,已知与抗臭氧添加剂和抗氧化剂一起加入炭黑以改进橡胶稳定性。本发明的具有极低不饱和程度的多嵌段共聚物特别可用作粘附到由传统二烯高弹体改性的聚合组合物制成的制品上的保护性表面层(涂布、共挤出或层压)或耐天气性膜。

[0770] 对于传统的 TP0、TPV 和 TPE 应用,炭黑是选择用于 UV 吸收和稳定性能的添加剂。炭黑的代表性例子包括 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。这些炭黑具有 9 至 145 克/千克的碘吸收和 10 至 150 立方厘米/100 克的平均孔体积。通常,在成本允许的范围内,使用较小粒度的炭黑。对于许多这样的用途,本发明的多嵌段共聚物及其掺合物几乎或完全不需要炭黑,由此产生包括其它备择颜料或完全不使用颜料的相当大的设计自由度。与车辆颜色匹配的多色调轮胎是一种可能用途。

[0771] 包含本发明的热塑性掺合物的组合物还可以含有普通橡胶化学家已知的抗臭氧剂和抗氧化剂。抗臭氧剂可以是物理保护剂,例如来到表面并保护该部分免受氧或臭氧作用的蜡材料,或者它们可以是与氧或臭氧反应的化学保护剂。合适的化学保护剂包括苯乙烯化苯酚、丁基化辛基化苯酚、丁基化二(二甲基苄基)苯酚、对亚苯基二胺、对甲酚和二环戊二烯(DCPD)的丁基化反应产物、多酚抗氧化剂、氢醌衍生物、喹啉、二亚苯基抗氧化剂、硫酯抗氧化剂、和它们的掺合物。这些产品的一些典型的商品名是 Wingstay™ S 抗氧化剂、Polystay™ 100 抗氧化剂、Polystay™ 100 AZ 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,所用抗氧化剂和抗臭氧剂优选为非染色和非迁移性的。

[0772] 为了提供额外的抗 UV 辐射稳定性,也可以使用受阻胺光稳定剂(HALS)和 UV 吸收剂。合适的例子包括可获自 Ciba Specialty Chemicals 的 Tinuvin™ 123、Tinuvin™ 144、Tinuvin™ 622、Tinuvin™ 765、Tinuvin™ 770 和 Tinuvin™ 780,和可获自 Cytec Plastics, HoustonTX, USA 的 Chemisorb™ T944。如 USP 6,051,681 中公开的那样,可以与 HALS 化合物一起额外包含路易斯酸以实现优异的表面质量。

[0773] 对于一些组合物,可以使用附加混合过程使抗氧化剂、抗臭氧剂、炭黑、UV 吸收剂和/或光稳定剂预分散以形成母炼胶,并随后由其形成聚合物掺合物。

[0774] 此处使用的合适的交联剂(也称作硫化剂)包括硫基、过氧化物基或苯酚基化合物。在本领域,包括在 USP's :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 中找到前述材料的例子。

[0775] 当使用硫基硫化剂时,也可以使用促进剂和硫化活化剂。使用促进剂控制动态硫化所需的时间和/或温度并改进所得交联制品的性能。在一个具体实施方案中,使用单种促进剂或主促进剂。主促进剂的总量可以为组合物总重量的大约 0.5 至大约 4phr,优选大约 0.8 至大约 1.5。在另一具体实施方案中,主促进剂和第二促进剂结合使用,其中第二促进剂以较少的量使用,例如大约 0.05 至大约 3phr,从而激活并改进硫化制品的性质。促进剂的结合使用产生的制品性能通常略好于使用单种促进剂制成的制品。此外,可以使用延

迟作用促进剂,其不受正常加工温度影响,但是在普通硫化温度产生令人满意的硫化。也可以使用硫化延缓剂。本发明中可以使用的合适的促进剂类型是胺、二硫化物、胍、硫脲、噻唑、秋兰姆、亚磺酰胺、二硫代氨基甲酸酯和黄原酸盐。优选地,主促进剂是亚磺酰胺。如果使用第二促进剂,第二促进剂优选为胍、二硫代氨基甲酸酯或秋兰姆化合物。也可以使用某些加工助剂和硫化活化剂。当使用过氧化物基硫化剂时,可以与其结合使用共活化剂或活性助剂,例如硬脂酸和 ZnO。当使用过氧化物基硫化剂时,可以与其结合使用共活化剂或活性助剂。合适的活性助剂包括三丙烯酸三羟甲基丙烷(TMPTA)、三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷(TMPTMA)、氰脲酸三烯丙酯(TAC)、异氰脲酸三烯丙酯(TAIC)。用于部分或完全的动态硫化的过氧化物交联剂和任选活性助剂的使用是本领域中公知的,并在例如出版物“Peroxide Vulcanization of Elastomer”,卷 74, No3, 2001 年 7 月 -8 月中公开。

[0776] 当包含多嵌段共聚物的组合物至少部分交联时,可以通过将该组合物在溶剂中溶解指定持续时间并计算凝胶或不可萃取组分的百分比来测量交联程度。凝胶百分比通常随着交联程度的提高而提高。对于本发明的硫化制品,凝胶含量百分比合意地为 5 至 100%。

[0777] 本发明的多嵌段共聚物及其掺合物与现有技术的组合物相比,具有改进的加工性能,因为认为其降低了熔体粘度。因此,该组合物或掺合物表现出改进的表面外观,尤其是形成模制或压出制品时。同时,本组合物及其掺合物独特地具有改进的熔体强度性能,由此使本发明的多嵌段共聚物及其掺合物,尤其是 TPO 掺合物可用于目前熔体强度不足的泡沫和热成型应用领域。

[0778] 本发明的热塑性组合物还可以含有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、聚合纤维(包括尼龙、人造丝、棉、聚酯和聚芳族聚酰胺)、金属纤维、薄片或粒子、可膨胀层状硅酸盐、磷酸盐或碳酸盐,例如粘土、云母、二氧化硅、氧化铝、铝硅酸盐或铝磷酸盐、碳须晶、碳纤维、纳米粒子(包括纳米管)、硅灰石、石墨、沸石和陶瓷,例如碳化硅、氮化硅或二氧化钛。为了更好的填料粘合性,也可以使用硅烷基或其它偶联剂。

[0779] 包括前述掺合物的本发明的热塑性组合物可以通过传统的模制技术加工,例如注射成型、挤塑、热成型、中孔模塑、双料覆盖成型(overmolding)、夹物模压、吹塑和其它技术。可以通过浇铸或拉幅法,包括吹塑薄膜法,制造包括多层膜在内的薄膜。

[0780] 测试方法

[0781] 在之前的特性公开和下列实施例中,可以使用下列分析技术:样品 1-4 和 A-C 的 GPC 方法

[0782] 使用配有设为 160°C 的加热针的自动液体处理机器人在每一干燥聚合物样品中添加足够的用 300ppm Ionol 稳定的 1,2,4-三氯苯以产生 30 毫克/毫升的最终浓度。在每一管中放入一个小的玻璃搅拌棒并将样品在以 250rpm 旋转的加热的轨道摇动器上加热至 160°C 达 2 小时。然后使用自动液体操作机器人和设为 160°C 的加热针将浓缩聚合物溶液稀释至 1 毫克/毫升。

[0783] 使用 Symyx Rapid GPC 系统测定每一样品的分子量数据。使用设为 2.0 毫升/分钟流速的 Gilson 350 泵将氦气吹扫的用 300ppm Ionol 稳定的 1,2-二氯苯作为流动相泵送通过三个串联并加热至 160°C 的 Plgel110 测微计(微米)Mixed B 300mm×7.5mm 柱。与设为 250°C 的蒸发器、设为 165°C 的喷雾器和在 60-80psi (400-600kPa) N₂ 压力下设为 1.8SLM 的氮流速一起使用 Polymer Labs ELS 1000 检测器。将聚合物样品加热至 160°C,并使用液

体操作机器人和加热针将每一样品注入 250 微米回路。使用两个切换回路进行的一系列聚合物样品分析和重叠注射。收集样品数据并使用 Symyx Epoch™ 软件分析。手工合并这些峰,并且未对照聚苯乙烯标准校准曲线校正所给分子量信息。

[0784] 相对于在 -30°C 和熔化末端之间画出的线性基线,作为热流速 (W/g) 的最大值测量 DSC 熔融峰。使用线性基线,作为 -30°C 至熔化末端之间的熔化曲线下的面积测量熔化热。

[0785] 标准 CRYSTAF 方法

[0786] 使用售自 PolymerChar, Valencia, Spain 的 CRYSTAF 200 装置通过结晶分析分级 (CRYSTAF) 测定支化分布。将样品在 1,2,4- 三氯苯中在 160°C (0.66 毫克 / 毫升) 溶解 1 小时并在 95°C 稳定 45 分钟。取样温度以 0.2°C / 分钟的冷却速率从 95°C 至 30°C 。使用红外检测器测量聚合物溶液浓度。在温度降低的同时,随着聚合物结晶测量累计可溶浓度。累计分布图的分析导数反映了聚合物的短链支化分布。

[0787] 通过 CRYSTAF 软件 (版本 2001. b, PolymerChar, Valencia, Spain) 包含的峰分析模块确定 CRYSTAF 峰温度和面积。CRYSTAF 峰探测程序确定了作为 dW/dT 最大值的峰温度和衍生曲线中确定的峰的任一侧上的最大正偏转之间的面积。为了计算 CRYSTAF 曲线,优选处理参数是 70°C 的温度限和 0.1 的高于温度限的平滑参数,和 0.3 的低于温度限的平滑参数。

[0788] DSC 标准方法 (排除样品 1-4 和 A-C)

[0789] 使用配有 RCS 冷却附件和自动取样器的 TAI 型号 Q1000 DSC 测定差示扫描量热结果。使用 50 毫升 / 分钟的氮吹扫气体流速。将样品压入薄膜并在大约 175°C 在压机中熔融,然后用空气冷却至室温 (25°C)。然后将 3-10 毫克材料切成 6 毫米直径盘,精确称重,置于轻铝秤盘 (大约 50 毫克) 中,然后 crimped shut。用下列温度分布研究样品的热性能。将样品迅速加热至 180°C ,并保持恒温 3 分钟以去除任何之前的热史。然后将样品以 10°C / 分钟的冷却速率冷却至 -40°C ,并在 -40°C 保持 3 分钟。然后将样品以 10°C / 分钟加热速率加热至 150°C 。记录冷却和第二加热曲线。

[0790] 相对于在 -30°C 至熔化末端之间画出的线性基线,作为热流速 (W/g) 的最大值测量 DSC 熔融峰。使用线性基线,作为 -30°C 至熔化末端之间的熔化曲线下的面积测量熔化热。

[0791] 耐磨性

[0792] 在按照 ISO 4649 的压模板上测量耐磨性。记录 3 次测量的平均值。试验用板为 6.4 毫米厚并使用热压机 (Carver 型号 #4095-4PR1001R) 压缩模塑。将丸粒置于聚四氟乙烯板之间,在 190°C 在 55psi (380kPa) 加热 3 分钟,然后在 1.3MPa 达 3 分钟,然后在 2.6MPa 达 3 分钟。接着,在 1.3MPa 用流动冷却水在压机中将这板冷却 1 分钟并取出用于测试。

[0793] GPC 方法 (排除样品 1-4 和 A-C)

[0794] 凝胶渗透色谱系统由 Polymer Laboratories 型号 PL-210 或 Polymer Laboratories 型号 PL-220 设备构成。柱和圆盘传送带隔室在 140°C 运行。使用三个 Polymer Laboratories 10- 微米 Mixed-B 柱。溶剂是 1,2,4- 三氯苯。以 0.1 克聚合物的溶液在 50 毫升含 200ppm 丁基化羟基甲苯 (BHT) 的溶剂中制备样品。通过在 160°C 轻微搅拌 2 小时,制备样品。所用注射量为 100 微升,且流速为 1.0 毫升 / 分钟。

[0795] 用分子量为 580 至 8,400,000 的 21 个窄分子量分布聚苯乙烯标准品进行 GPC 柱组件的校准,它们分布在 6 种“cocktail”混合物中,其中各种分子量之间至少相差十。标准品购自 Polymer Laboratories (Shropshire, UK)。对于等于或大于 1,000,000 的分子量,以 0.025 克在 50 毫升溶剂中,对于小于 1,000,000 的分子量,以 0.05 克在 50 毫升溶剂中制备聚苯乙烯标准品。将聚苯乙烯标准品在 80℃ 在温和搅拌下溶解 30 分钟。首先试验窄标准品混合物,并按照降低最高分子量组分的顺序使降解最小化。使用下列公式(如 Williams 和 Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Let.*, 6,621 (1968) 中所述)将聚苯乙烯标准峰分子量转化成聚乙烯分子量: $M_{\text{聚乙烯}} = 0.431 (M_{\text{聚苯乙烯}})$ 。

[0796] 使用 Viscotek TriSEC 软件版本 3.0 进行聚乙烯当量分子量计算。压缩变定

[0797] 按照 ASTM D 395 测量压缩变定。通过堆叠 3.2 毫米、2.0 毫米和 0.25 毫米厚的 25.4 毫米直径圆盘以制备样品,直至达到 12.7 毫米的总厚度。在下列条件下从用热压机模塑的 12.7 厘米 × 12.7 厘米压模板上切下这些圆片:在 190℃ 和 0 压力 3 分钟,然后在 190℃ 和 86MPa 达 2 分钟,然后在 86MPa 下用冷流水在压机内部冷却。

[0798] 密度

[0799] 按照 ASTM D 1928 制备用于密度测量的样品。使用 ASTM D 792, 方法 B, 在 1 小时的样品压制内进行测量。

[0800] 弯曲 / 正割模量 / 储能模量

[0801] 使用 ASTM D 1928 对样品进行压缩模塑。按照 ASTM D-790 测量弯曲和 2% 正割模量。按照 ASTM D 5026-01 或相同技术测量储能模量。

[0802] 光学性能

[0803] 使用热压机 (Carver 型号 #4095-4PR1001R) 将 0.4 毫米厚的薄膜压缩模塑。将丸粒置于聚四氟乙烯板之间,在 190℃ 在 55psi (380kPa) 下加热 3 分钟,然后在 1.3MPa 达 3 分钟,然后在 2.6MPa 达 3 分钟。接着,在 1.3MPa 用流动冷却水在压机中将这薄膜冷却 1 分钟。使用压塑薄膜进行光学测量、拉伸性能、恢复性和应力松弛。

[0804] 使用 BYK Gardner Haze-gard 如 ASTM D 1746 所规定测量透明度。

[0805] 使用 BYK Gardner Glossmeter Microgloss 45° 如 ASTM D-2457 所规定测量 45° 光泽度。

[0806] 使用 BYK Gardner Haze-gard 根据 ASTM D 1003 程序 A 测量内部浊度。对膜表面施加矿物油以去除表面划痕。

[0807] 机械性能 - 拉伸、滞后和撕裂

[0808] 使用 ASTM D 1708 微拉伸样品测量单轴拉伸中的应力 - 应变性能。用 Instron 以 $500\% \text{ min}^{-1}$ 在 21℃ 拉伸样品。由 5 个样品的平均值记录拉伸强度和致断伸长。

[0809] 用 Instron™ 仪器,使用 ASTM D 1708 微拉伸样品,由达到 100% 和 300% 应变的周期载荷测定 100% 和 300% 滞后性。以 $267\% \text{ min}^{-1}$, 在 21℃, 对样品加载和卸载 3 次。使用环境室进行在 300% 和 80℃ 的周期实验。在 80℃ 实验中,使样品在测试前在试验温度下平衡 45 分钟。在 21℃, 300% 应变周期实验中,记录来自第一次卸载周期的在 150% 应变的回缩应力。使用载荷回到基线时的应变,由第一次卸载周期计算所有实验的恢复百分率。恢复百分率定义为:

[0810]

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

[0811] 其中 ε_f 是对于周期载荷的应变, 且 ε_s 是在第一次卸载周期中载荷回到基线时的应变。

[0812] 使用配有环境室的 Instron™ 仪器, 在 50% 应变和 37°C 测量应力松弛 12 小时。量器几何形状为 76 毫米 × 25 毫米 × 0.4 毫米。在环境室中, 在 37°C 平衡 45 分钟后, 以 333% min⁻¹ 将样品拉伸至 50% 应变。以时间为自变量, 记录应力 12 小时。使用下式计算 12 小时后的应力松弛百分率

[0813]

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

[0814] 其中 L_0 是在 0 时间, 在 50% 应变下的载荷, L_{12} 是在 12 小时后, 在 50% 应变下的载荷。

[0815] 使用 Instron™ 仪器, 在密度为 0.88 克 / 立方厘米或更低的样品上进行拉伸切口撕裂实验。几何形状包括 76 毫米 × 13 毫米 × 0.4 毫米的量器横截面, 其中在样品长度的一半处, 在样品中切入 2 毫米切口。在 21°C, 以 508mm min⁻¹ 拉伸样品直至其断裂。作为在最大载荷下直至应变的应力伸长曲线下的面积计算撕裂能量。记录至少 3 个样品的平均值。

[0816] TMA

[0817] 在 30 毫米直径 × 3.3 毫米厚度, 在 180°C 和 10MPa 模塑压力下 5 分钟形成的压塑圆片上进行热机械分析 (渗透温度), 然后进行空气淬火。所用仪器是 TMA 7, 来自 Perkin-Elmer 的商标。在该试验中, 将带有 1.5 毫米直径顶端 (P/NN519-0416) 的探针以 1N 的力插在样品圆片表面上。从 25°C 以 5°C / 分钟提高温度。作为温度的函数测量探针渗透距离。当探针插入样品中 1 毫米时, 实验结束。

[0818] DMA

[0819] 在热压机中在 180°C、10MPa 压力下 5 分钟形成的压塑圆片上测量动态力学分析 (DMA), 然后在压机中以 90°C / 分钟用水冷却。使用配有测试扭矩用的双悬臂固定装置的 ARES 受控应变流变计 (TA 仪器) 进行测试。

[0820] 压制 1.5 毫米板并切成尺寸为 32 × 12 毫米的条。将样品两端夹在分开 10 毫米 (夹具间距 ΔL) 的固定装置之间, 并进行 -100°C 至 200°C (5°C / 步骤) 的连续温度步骤。在每一温度下, 以 10rad/s 的角频率测量扭转模量 G' , 应变幅保持在 0.1% 和 4% 之间以确保扭矩足够并且测量保持线性状态。

[0821] 保持 10 克的初始静力 (自拉伸模式) 以防止产生热膨胀时的样品松弛。因此, 夹具间距 ΔL 随着温度提高, 特别是在聚合物样品的熔点或软化点之上。在最大温度下或当固定装置之间的间距达到 65 毫米时, 试验停止。

[0822] 丸粒粘连强度

[0823] 将丸粒 (150 克) 装入 2" (5 厘米) 直径中空圆筒中, 该圆筒是由两个用软管夹固定在一起的半部件 (halves) 构成的。在 45°C 对圆筒中的丸粒施加 2.75 磅 (1.25 千克) 载荷 3 天。3 天之后, 丸粒松散结合成圆柱形的插塞。将插塞取出, 并使用 Instron™ 仪器以

压缩形式对 blocked 丸粒圆柱施加载荷以测量使圆柱破碎成丸粒所需的压缩力,从而测量丸粒粘连力。

[0824] 熔体指数

[0825] 按照 ASTM D 1238, 条件 190℃ /2.16 千克测量熔体指数或 I_2 。还按照 ASTM D 1238, 条件 190℃ /10 千克测量熔体指数或 I_{10} 。

[0826] ATREF

[0827] 按照 USP 4,798,081 中所述的方法进行分析温度升高洗脱分级 (ATREF) 分析。将待分析的组合物溶于三氯苯并通过以 0.1℃ / 分钟的冷却速率将温度降至 20℃ 来使其在包含惰性载体 (不锈钢球) 的柱中结晶。该柱配有红外检测器。然后以 1.5℃ / 分钟的速率将洗脱溶剂 (三氯苯) 的温度从 20℃ 缓慢提高至 120℃ 以洗脱来自柱中的结晶聚合物样品,从而产生 ATREF 色谱曲线。

[0828] 通过 TREF 进行的聚合物分级

[0829] 通过在 160℃ 搅拌 4 小时,将 15-20 克聚合物溶于 2 升 1,2,4- 三氯苯 (TCB),以进行大规模 TREF 分级。通过 15psig (100kPa) 氮将聚合物溶液施加到装有 30-40 目 (600-425 微米) 球状技术质量玻璃珠 (获自 Potters Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801) 和不锈钢, 0.028" (0.7 毫米) 直径钢丝粒 (获自 Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY, 14120) 的 60 : 40 (v : v) 混合物的 3 英寸 × 4 英尺 (7.6 厘米 × 12 厘米) 钢柱上。将该柱浸在最初设为 160℃ 的热控制的油夹套中。首先将该柱 ballistically 冷却至 125℃, 然后以 0.04℃ / 分钟缓慢冷却至 20℃ 并保持 1 小时。在以 0.167℃ / 分钟提高温度的同时,以大约 65 毫升 / 分钟加入新鲜 TCB。

[0830] 将大约 2000 毫升的来自制备 TREF 柱的洗脱剂收集在 16 过滤台 (station)、加热级分收集器中。使用旋转式蒸发器浓缩每一级分中的聚合物,直至留下大约 50 至 100 毫升的聚合物溶液。使浓溶液静置过夜,然后加入过量甲醇,过滤,并漂洗 (大约 300-500 毫升甲醇,包括最后漂洗)。在 3 位置真空辅助过滤台上使用 5.0 微米聚四氟乙烯涂布的滤纸 (可获自 Osmonics Inc., Cat#Z50WP04750) 进行过滤步骤。将过滤的级分在真空炉中在 60℃ 干燥过夜并在进一步测试之前在分析天平上称重。

[0831] ^{13}C NMR 分析

[0832] 通过在 10 毫米 NMR 管中加入大约 3 克四氯乙烷 - d^2 / 邻二氯苯的 50/50 混合物。通过将该管及其内容物加热至 150℃,将样品溶解并均化。按照 100.5MHz 的 ^{13}C 共振频率,使用 JEOL Eclipse™ 400MHz 分光计或 Varian Unity Plus™ 400MHz 分光计收集数据。使用 4000 瞬变 / 数据文件,以 6 秒脉冲重复延迟,获得数据。对于定量分析,为了实现最小信噪比,一起添加多个数据文件。谱宽为 25,000Hz,最小文件尺寸为 32K 数据点。在 10 毫米宽带探针中在 130℃ 分析样品。使用 Randall's 三元组 (triad) 法 (Randall, J. C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989) 测定共聚单体并入。

[0833] 原子力显微术 (AFM)

[0834] 使用带有在 -80℃ 运行的 FC 低温室的 Leica UCT™ 切片机从样品材料上收集切片。使用金刚石刀将所有样品材料切成 120 纳米厚。将切片置于刚裂解的云母表面上,并用双碳带固定在标准 AFM 试样金属支承盘上。用 DI NanoScope IV™ Multi-Mode AFM 以进行检相的 tapping 模式检查切片,在所有实验中使用纳米感应器尖端。

具体实施方案

[0835] 本发明的下列具体实施方案及其结合是尤其合意的并由此进行描述以提供对所附权利要求的详细公开。

[0836] 1. 包含将下述材料结合而得的混合物或反应产物的组合物：

[0837] (A) 第一烯烃聚合催化剂，

[0838] (B) 能够制备化学或物理性质与由催化剂 (A) 在相同聚合条件下制成的聚合物不同的聚合物的第二烯烃聚合催化剂，和

[0839] (C) 链梭移剂。

[0840] 1a. 包含将下述材料结合而得的混合物或反应产物的组合物：

[0841] (A) 具有高共聚单体并入指数的第一烯烃聚合催化剂，

[0842] (B) 共聚单体并入指数小于催化剂 (A) 的共聚单体并入指数的 95%，优选小于 90%，更优选小于 25% 且最优选小于 10% 的第二烯烃聚合催化剂，和

[0843] (C) 链梭移剂。

[0844] 2. 能够通过使烯烃单体或单体混合物与上述混合物在烯烃聚合条件下接触以制造多嵌段共聚物的按照具体实施方案 1) 或 1a) 的催化剂 (A) 和 (B) 和链梭移剂 (C) 的混合物的选择方法。

[0845] 3. 制备多嵌段共聚物的方法，包括使一种或多种可加聚单体在加聚条件下与下述组合物接触——该组合物包含将下述材料结合而得的混合物或反应产物：

[0846] (A) 第一烯烃聚合催化剂，

[0847] (B) 能够制备化学或物理性质与由催化剂 (A) 在相同聚合条件下制成的聚合物不同的聚合物的第二烯烃聚合催化剂，和

[0848] (C) 链梭移剂。

[0849] 3a. 制备多嵌段共聚物的方法，包括使一种或多种可加聚单体在加聚条件下与下述组合物接触——该组合物包含将下述材料结合而得的混合物或反应产物：

[0850] (A) 具有高共聚单体并入指数的第一烯烃聚合催化剂，

[0851] (B) 共聚单体并入指数小于催化剂 (A) 的共聚单体并入指数的 90%，优选小于 50%，最优选小于 5% 的第二烯烃聚合催化剂，和

[0852] (C) 链梭移剂。

[0853] 4. 一种多嵌段共聚物，其包含聚合形式的一种或多种可加聚单体，所述共聚物中含有在共聚单体含量、结晶度、立构规整度、均匀度、密度、熔点或玻璃化转变温度方面不同的两种或更多种、优选三种或更多种链段或嵌段，优选地，所述共聚物具有小于 3.0、更优选小于 2.8 的分子量分布 M_w/M_n 。

[0854] 4a. 一种多嵌段共聚物，其包含聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚的共聚单体，所述共聚物中含有在共聚单体含量、结晶度、立构规整度、均匀度、密度、熔点或玻璃化转变温度方面不同的两种或更多种、优选三种或更多种链段或嵌段，优选地，所述共聚物具有小于 3.0、更优选小于 2.8 的分子量分布 M_w/M_n 。

[0855] 5. 具体实施方案 4 的多嵌段共聚物的官能化衍生物。

[0856] 6. 具体实施方案 4a 的多嵌段共聚物的官能化衍生物。

[0857] 7. 具有至少一个熔点 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 和密度 d^* (克/立方厘米)的烯烃共聚体,其中变量的数值符合下述关系式:

[0858] $T_m > -2002.9 + 4538.5(d^*) - 2422.2(d^*)^2$, 其中共聚体具有 1.7 至 3.5 的 M_w/M_n 。

[0859] 8. 包含聚合形式的乙烯和 $C_{3-8}\alpha$ 烯烃的共聚体,其具有至少一个熔点 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 和密度 d^* (克/立方厘米),其中变量的数值符合下述关系式:

[0860] $T_m > -2002.9 + 4538.5(d^*) - 2422.2(d^*)^2$ 。

[0861] 9. 包含聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚共聚单体的多嵌段共聚物,其具有至少一个熔点 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 和密度 d^* (克/立方厘米),其中变量的数值符合下述关系式:

[0862] $T_m > -2002.9 + 4538.5(d^*) - 2422.2(d^*)^2$ 。

[0863] 10. 烯烃共聚体,其具有 1.7 至 3.5 的 M_w/M_n ,

[0864] 大于通过下式确定的量 y^* 的 Δ 量(最高 DSC 峰减去最高 CRYSTAF 峰):

[0865] $y^* > -0.1299(\Delta H) + 62.81$, 优选下式;

[0866] $y^* > -0.1299(\Delta H) + 64.38$, 更优选下式:

[0867] $y^* > -0.1299(\Delta H) + 65.95$,

[0868] 和最多 130J/g 的熔化热,

[0869] 其中 CRYSTAF 峰是使用至少 5% 的累计聚合物测定的,并且如果少于 5% 的聚合物具有可识别的 CRYSTAF 峰,则 CRYSTAF 温度为 30°C ,且 ΔH 是单位为 J/g 的熔化热的数值。

[0870] 10a. 包含聚合形式的乙烯和 $C_{3-8}\alpha$ 烯烃的共聚体,所述共聚体具有大于通过下式确定的量 y^* 的 Δ 量(最高 DSC 峰减去最高 CRYSTAF 峰):

[0871] $y^* > -0.1299(\Delta H) + 62.81$, 优选下式;

[0872] $y^* > -0.1299(\Delta H) + 64.38$, 更优选下式:

[0873] $y^* > -0.1299(\Delta H) + 65.95$,

[0874] 和最多 130J/g 的熔化热,

[0875] 其中 CRYSTAF 峰是使用至少 5% 的累计聚合物测定的,并且如果少于 5% 的聚合物具有可识别的 CRYSTAF 峰,则 CRYSTAF 温度为 30°C ,且 ΔH 是单位为 J/g 的熔化热的数值。

[0876] 10b. 多嵌段共聚物,具有大于通过下式确定的量 y^* 的 Δ 量(最高 DSC 峰减去最高 CRYSTAF 峰):

[0877] $y^* > -0.1299(\Delta H) + 62.81$, 优选下式;

[0878] $y^* > -0.1299(\Delta H) + 64.38$, 更优选下式:

[0879] $y^* > -0.1299(\Delta H) + 65.95$,

[0880] 和最多 130J/g 的熔化热,

[0881] 其中 CRYSTAF 峰是使用至少 5% 的累计聚合物测定的,并且如果少于 5% 的聚合物具有可识别的 CRYSTAF 峰,则 CRYSTAF 温度为 30°C ,且 ΔH 是单位为 J/g 的熔化热的数值。

[0882] 11. 烯烃共聚体,其在 11 厘米/分钟的十字头(crosshead)分离速率下具有高于 10MPa 的拉伸强度,优选拉伸强度 $\geq 11\text{MPa}$,更优选拉伸强度 $\geq 13\text{MPa}$,和至少 600%,更优选至少 700%,高度优选至少 800%,最优选至少 900% 的致断伸长。

[0883] 11a. 包含聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚的共聚单体的多嵌段共聚物,其在 11 厘米/分钟的十字头(crosshead)分离速率下具有高于 10MPa 的拉伸强度,优选拉伸强度 $\geq 11\text{MPa}$,更优选拉伸强度 $\geq 13\text{MPa}$,和至少 600%,更优选至少 700%,高度优选至少

800%，最优选至少 900%的致断伸长。

[0884] 12. 烯烃共聚体，其具有大于 48℃的 Δ 量（最高 DSC 峰（从基线开始测量）减去最高 CRYSTAF 峰）和大于或等于 130J/gm 的熔化热，其中使用至少 5%的累计聚合物测定 CRYSTAF 峰，且如果少于 5%的聚合物具有可识别的 CRYSTAF 峰，则 CRYSTAF 温度为 30℃。

[0885] 12a. 包含聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚的共聚单体的多嵌段共聚物，其具有大于 48℃的 Δ 量（最高 DSC 峰（从基线开始测量）减去最高 CRYSTAF 峰）和大于或等于 130J/gm 的熔化热，其中使用至少 5%的累计聚合物测定 CRYSTAF 峰，且如果少于 5%的聚合物具有可识别的 CRYSTAF 峰，则 CRYSTAF 温度为 30℃。

[0886] 13. 烯烃共聚体，其具有 1 至 50，优选 1 至 20，更优选 1 至 10 的储能模量比率 $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$ ，和小于 80%，优选小于 70%，尤其是小于 60%的 70℃压缩变定直至 0%的压缩变定。

[0887] 13a. 包含聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚的共聚单体的多嵌段共聚物，其具有 1 至 50，优选 1 至 20，更优选 1 至 10 的储能模量比率 $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$ ，和小于 80%，优选小于 70%，尤其是小于 60%的 70℃压缩变定直至 0%的压缩变定。

[0888] 14. 烯烃共聚体，其具有小于 85J/g，优选小于 80J/g 的熔化热和等于或小于 100 磅 / 平方英尺 (4800Pa)，优选等于或小于 50 磅 / 平方英尺 (2400Pa)，尤其是等于或小于 5 磅 / 平方英尺 (240Pa) 和低至 0 磅 / 平方英尺 (0Pa) 的丸粒粘连强度。

[0889] 14a. 包含聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚的共聚单体的多嵌段共聚物，其具有小于 85J/g，优选小于 80J/g 的熔化热和等于或小于 100 磅 / 平方英尺 (4800Pa)，优选等于或小于 50 磅 / 平方英尺 (2400Pa)，尤其是等于或小于 5 磅 / 平方英尺 (240Pa) 和低至 0 磅 / 平方英尺 (0Pa) 的丸粒粘连强度。

[0890] 15. 包含至少 50 摩尔%的聚合形式的乙烯、具有小于 80%、优选小于 70%、最优选小于 60%的 70℃压缩变定的未交联的弹性烯烃共聚体。

[0891] 15a. 包含至少 50 摩尔%的聚合形式的乙烯、具有小于 80%、优选小于 70%、最优选小于 60%的 70℃压缩变定的未交联的弹性多嵌段共聚物。

[0892] 16. 按照具体实施方案 4-15、4a、5a、10a-15a、10b 任一项，或可通过具体实施方案 3 或 3a 的方法制备的聚合物，其包含通过 DSC 测得的单个晶体熔点 (T_m)。

[0893] 17. 按照具体实施方案 4-15、4a、5a、10a-15a、10b 任一项，或可通过具体实施方案 3 或 3a 的方法制备的聚合物，其在至少 90℃，优选至少 100℃具有 1 毫米的热机械分析渗透深度，和 3kpsi (20MPa) 至 13kpsi (90MPa) 的弯曲模量。

[0894] 18. 按照具体实施方案 16 的聚合物，其在至少 90℃，优选至少 100℃具有 1 毫米的热机械分析渗透深度，和 3kpsi (20MPa) 至 13kpsi (90MPa) 的弯曲模量。

[0895] 19. 按照具体实施方案 4-15、4a、5a、10a-15a、10b 任一项，或可通过具体实施方案 3 或 3a 的方法制备的聚合物，其具有按照 ISO 4649 的小于 90 立方毫米的耐磨体积损耗。

[0896] 20. 按照具体实施方案 16 的聚合物，其具有按照 ISO 4649 的小于 90 立方毫米的耐磨体积损耗。

[0897] 21. 按照具体实施方案 17 的聚合物，其具有按照 ISO 4649 的小于 90 立方毫米的耐磨体积损耗。

[0898] 22. 按照具体实施方案 18 的聚合物，其具有按照 ISO 4649 的小于 90 立方毫米的

耐磨体积损耗。

[0899] 23. 按照具体实施方案 4-15、4a、5a、10a-15a、10b 任一项,或可通过具体实施方案 3 或 3a 的方法制备的聚合物,其具有按照 ISO 4649 的小于 90 立方毫米的耐磨体积损耗,并具有使 100℃时的 $\log(G')$ 大于或等于 0.4MPa,优选大于或等于 1.0MPa 的储能模量 G' 。

[0900] 24. 按照具体实施方案 16 的聚合物,其具有按照 ISO 4649 的小于 90 立方毫米的耐磨体积损耗,并具有使 100℃时的 $\log(G')$ 大于或等于 0.4MPa,优选大于或等于 1.0MPa 的储能模量 G' 。

[0901] 25. 按照具体实施方案 17 的聚合物,其具有按照 ISO 4649 的小于 90 立方毫米的耐磨体积损耗,并具有使 100℃时的 $\log(G')$ 大于或等于 0.4MPa,优选大于或等于 1.0MPa 的储能模量 G' 。

[0902] 26. 按照具体实施方案 18 的聚合物,其具有按照 ISO 4649 的小于 90 立方毫米的耐磨体积损耗,并具有使 100℃时的 $\log(G')$ 大于或等于 0.4MPa,优选大于或等于 1.0MPa 的储能模量 G' 。

[0903] 27. 按照具体实施方案 19 的聚合物,其具有按照 ISO 4649 的小于 90 立方毫米的耐磨体积损耗,并具有使 100℃时的 $\log(G')$ 大于或等于 0.4MPa,优选大于或等于 1.0MPa 的储能模量 G' 。

[0904] 28. 按照具体实施方案 20 的聚合物,其具有按照 ISO 4649 的小于 90 立方毫米的耐磨体积损耗,并具有使 100℃时的 $\log(G')$ 大于或等于 0.4MPa,优选大于或等于 1.0MPa 的储能模量 G' 。

[0905] 29. 按照具体实施方案 21 的聚合物,其具有按照 ISO 4649 的小于 90 立方毫米的耐磨体积损耗,并具有使 100℃时的 $\log(G')$ 大于或等于 0.4MPa,优选大于或等于 1.0MPa 的储能模量 G' 。

[0906] 30. 按照具体实施方案 22 的聚合物,其具有按照 ISO 4649 的小于 90 立方毫米的耐磨体积损耗,并具有使 100℃时的 $\log(G')$ 大于或等于 0.4MPa,优选大于或等于 1.0MPa 的储能模量 G' 。

[0907] 31. 按照具体实施方案 4-15、4a、5a、10a-15a、10b 任一项,或可通过具体实施方案 3 或 3a 的方法制备的聚合物的交联衍生物。

[0908] 32. 按照具体实施方案 16 的聚合物的交联衍生物。

[0909] 33. 按照具体实施方案 17 的聚合物的交联衍生物。

[0910] 34. 按照具体实施方案 18 的聚合物的交联衍生物。

[0911] 35. 按照具体实施方案 19 的聚合物的交联衍生物。

[0912] 36. 按照具体实施方案 20 的聚合物的交联衍生物。

[0913] 37. 按照具体实施方案 21 的聚合物的交联衍生物。

[0914] 38. 按照具体实施方案 22 的聚合物的交联衍生物。

[0915] 39. 按照具体实施方案 23 的聚合物的交联衍生物。

[0916] 40. 按照具体实施方案 24 的聚合物的交联衍生物。

[0917] 41. 按照具体实施方案 25 的聚合物的交联衍生物。

[0918] 42. 按照具体实施方案 26 的聚合物的交联衍生物。

[0919] 43. 按照具体实施方案 27 的聚合物的交联衍生物。

- [0920] 44. 按照具体实施方案 28 的聚合物的交联衍生物。
- [0921] 45. 按照具体实施方案 29 的聚合物的交联衍生物。
- [0922] 46. 按照具体实施方案 30 的聚合物的交联衍生物。
- [0923] 47. 按照具体实施方案 4-15、4a、5a、10a-15a、10b 任一项,或可 通过具体实施方案 3 或 3a 的方法制备的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。
- [0924] 48. 按照具体实施方案 16 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。
- [0925] 49. 按照具体实施方案 17 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。
- [0926] 50. 按照具体实施方案 18 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。
- [0927] 51. 按照具体实施方案 19 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。
- [0928] 52. 按照具体实施方案 20 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。
- [0929] 53. 按照具体实施方案 21 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。
- [0930] 54. 按照具体实施方案 22 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。
- [0931] 55. 按照具体实施方案 23 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。
- [0932] 56. 按照具体实施方案 24 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。
- [0933] 57. 按照具体实施方案 25 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。
- [0934] 58. 按照具体实施方案 26 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的

包含该聚合物的组合物。

[0935] 59. 按照具体实施方案 27 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。

[0936] 60. 按照具体实施方案 28 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。

[0937] 61. 按照具体实施方案 29 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。

[0938] 62. 按照具体实施方案 30 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。

[0939] 63. 按照具体实施方案 31 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。

[0940] 64. 按照具体实施方案 32 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。

[0941] 65. 按照具体实施方案 33 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。

[0942] 66. 按照具体实施方案 34 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。

[0943] 67. 按照具体实施方案 35 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。

[0944] 68. 按照具体实施方案 36 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。

[0945] 69. 按照具体实施方案 37 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。

[0946] 70. 按照具体实施方案 38 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。

[0947] 71. 按照具体实施方案 39 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的

包含该聚合物的组合物。

[0948] 72. 按照具体实施方案 40 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。

[0949] 73. 按照具体实施方案 41 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。

[0950] 74. 按照具体实施方案 42 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。

[0951] 75. 按照具体实施方案 43 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。

[0952] 76. 按照具体实施方案 44 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。

[0953] 77. 按照具体实施方案 45 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。

[0954] 78. 按照具体实施方案 46 的聚合物,或呈薄膜、多层膜的至少一层、层压制品的至少一层、发泡制品、纤维、无纺布、注射成型制品、吹塑制品、旋转模塑制品或粘合剂形式的包含该聚合物的组合物。

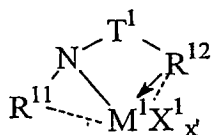
[0955] 79. 按照具体实施方案 1 或 1a 的组合物,其中梭移剂是每个烃基中含有 1 至 12 个碳的三烷基铝或二烷基锌化合物。

[0956] 80. 按照具体实施方案 79 的组合物,其中梭移剂是三乙基铝或二乙基锌。

[0957] 81. 按照具体实施方案 1 或 1a 的组合物,其中催化剂 (A) 包含选自元素周期表的第 4-8 族的过渡金属与一个或多个离域 π -键合配体或多价路易斯碱配体的络合物。

[0958] 82. 按照具体实施方案 81 的组合物,其中催化剂 (A) 符合下式:

[0959]



[0960] 其中:

[0961] R^{11} 选自烷基、环烷基、杂烷基、环杂烷基、芳基及其惰性取代衍生物,不算氢含有 1 至 30 个原子,或其二价衍生物;

[0962] T^1 是含有 1 至 41 个非氢原子,优选含有 1 至 20 个非氢原子的二价桥连基,最优选为单-或二- C_{1-20} 烃基取代的亚甲基或硅烷基团;以及

[0963] R^{12} 是含有路易斯碱官能团的 C_{5-20} 杂芳基,尤其是吡啶-2-基或取代的吡啶-2-基或其二价衍生物;

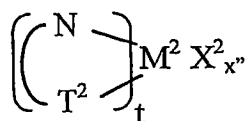
[0964] M^1 是第 4 族金属, 优选为钪;

[0965] X^1 是阴离子、中性或双阴离子配体基团;

[0966] x' 是 0 至 5 的数, 其表示此类 X^1 基团的数量; 以及用线、虚线和箭头分别表示键、任选的键和给电子相互作用。

[0967] 83. 按照具体实施方案 82 的组合物, 其中催化剂 (B) 符合下式:

[0968]



[0969] 其中

[0970] M^2 是元素周期表的第 4-10 族金属;

[0971] T^2 是含氮、氧或磷的基团;

[0972] X^2 是卤素、烃基或烃氧基;

[0973] t 是 1 或 2;

[0974] x'' 是经选择用于提供电荷平衡的数;

[0975] 且 T^2 和 N 通过桥接配体连接。

[0976] 84. 按照具体实施方案 3 或 3a 的方法, 其是连续法。

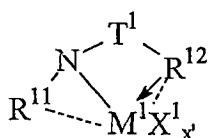
[0977] 85. 按照具体实施方案 84 的方法, 其是溶液法。

[0978] 86. 按照具体实施方案 85 的方法, 其中使乙烯和一种或多种可共聚的共聚单体聚合。

[0979] 87. 按照具体实施方案 86 的方法, 其中反应器中的乙烯转化率为至少 95%。

[0980] 88. 按照具体实施方案 84 的方法, 其中催化剂 (A) 符合下式:

[0981]



[0982] 其中:

[0983] R^{11} 选自烷基、环烷基、杂烷基、环杂烷基、芳基及其惰性取代衍生物, 不算氢含有 1 至 30 个原子, 或其二价衍生物;

[0984] T^1 是含有 1 至 41 个非氢原子, 优选含有 1 至 20 个非氢原子的二价桥连基, 最优选为单-或二- C_{1-20} 烃基取代的亚甲基或硅烷基团; 以及

[0985] R^{12} 是含有路易斯碱官能团的 C_{5-20} 杂芳基, 尤其是吡啶-2-基或取代的吡啶-2-基或其二价衍生物;

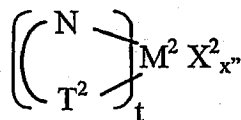
[0986] M^1 是第 4 族金属, 优选为钪;

[0987] X^1 是阴离子、中性或双阴离子配体基团;

[0988] x' 是 0 至 5 的数, 其表示此类 X^1 基团的数量; 以及用线、虚线和箭头分别表示键、任选的键和给电子相互作用。

[0989] 89. 按照具体实施方案 88 的方法, 其中催化剂 (B) 符合下式:

[0990]



[0991] 其中

[0992] M^2 是元素周期表的第 4-10 族金属；

[0993] T^2 是含氮、氧或磷的基团；

[0994] X^2 是卤素、烃基或烃氧基；

[0995] t 是 1 或 2；

[0996] x'' 是经选择用于提供电荷平衡的数；

[0997] 且 T^2 和 N 通过桥接配体连接。

[0998] 90. 包含聚合形式的乙烯和可共聚的共聚单体的多嵌段共聚物。

[0999] 91. 具有相对平坦的储能模量的烯烃聚合物，其特征在于 $\log G'$ （单位帕）在 50 至 100℃ 之间的降低量小于一个量级。

[1000] 92. 按照具体实施方案 3 或 3a 的方法，其中改变链梭移剂与一种或多种催化剂和或单体的比率以制造具有一个或多个不同的化学或物理性质的聚合物。

[1001] 93. 聚合物混合物，包含：(1) 有机或无机聚合物，优选乙烯或丙烯的均聚物和 / 或乙烯与可共聚的共聚单体的共聚物，和 (2) 按照具体实施方案 4-15、4a、5a、10a-15a、10b 任一项，或可通过具体实施方案 3 或 3a 的方法制备的聚合物。

[1002] 94. 按照具体实施方案 93 的聚合物混合物，其中组分 (1) 是有机热塑性聚合物。

[1003] 95. 按照具体实施方案 94 的聚合物混合物，其中组分 (1) 是丙烯均聚物。

[1004] 96. 按照具体实施方案 95 的聚合物混合物，其中组分 (1) 是高度全同立构的聚丙烯。

[1005] 97. 按照具体实施方案 93 的聚合物混合物，其中组分 (2) 是乙烯与一种或多种可共聚的共聚单体的弹性共聚物。

[1006] 98. 按照具体实施方案 94 的聚合物混合物，其中组分 (2) 是乙烯与一种或多种可共聚的共聚单体的弹性共聚物。

[1007] 99. 按照具体实施方案 95 的聚合物混合物，其中组分 (2) 是乙烯与一种或多种可共聚的共聚单体的弹性共聚物。

[1008] 100. 按照具体实施方案 96 的聚合物混合物，其中组分 (2) 是乙烯与一种或多种可共聚的共聚单体的弹性共聚物。

[1009] 101. 按照具体实施方案 93 的聚合物混合物，其中组分 (2) 是乙烯与一种或多种可共聚的共聚单体的弹性共聚物，其是其中包含组分 (1) 的包藏物的粒子形式。

[1010] 102. 按照具体实施方案 94 的聚合物混合物，其中组分 (2) 是乙烯与一种或多种可共聚的共聚单体的弹性共聚物，其是其中包含组分 (1) 的包藏物的粒子形式。

[1011] 103. 按照具体实施方案 95 的聚合物混合物，其中组分 (2) 是乙烯与一种或多种可共聚的共聚单体的弹性共聚物，其是其中包含组分 (1) 的包藏物的粒子形式。

[1012] 104. 按照具体实施方案 96 的聚合物混合物，其中组分 (2) 是乙烯与一种或多种可共聚的共聚单体的弹性共聚物，其是其中包含组分 (1) 的包藏物的粒子形式。

[1013] 105. 按照具体实施方案 93 的聚合物混合物，其中组分 (2) 是乙烯与一种或多种可

共聚的共聚单体的弹性共聚物,其是其中包含组分(1)的包藏物的粒子形式,所述包藏物是在组分(1)和(2)的混合熔融时形成的。

[1014] 106. 按照具体实施方案 94 的聚合物混合物,其中组分(2)是乙烯与一种或多种可共聚的共聚单体的弹性共聚物,其是其中包含组分(1)的包藏物的粒子形式,所述包藏物是在组分(1)和(2)的混合熔融时形成的。

[1015] 107. 按照具体实施方案 95 的聚合物混合物,其中组分(2)是乙烯与一种或多种可共聚的共聚单体的弹性共聚物,其是其中包含组分(1)的包藏物的粒子形式,所述包藏物是在组分(1)和(2)的混合熔融时形成的。

[1016] 108. 按照具体实施方案 96 的聚合物混合物,其中组分(2)是乙烯与一种或多种可共聚的共聚单体的弹性共聚物,其是其中包含组分(1)的包藏物的粒子形式,所述包藏物是在组分(1)和(2)的混合熔融时形成的。

[1017] 109. 制备聚合物混合物的方法,该混合物包含:(1)有机或无机热塑性聚合物,优选乙烯或丙烯的均聚物和/或乙烯与可共聚的共聚单体的共聚物,和(2)其中包含组分(1)的包藏物的粒子形式的弹性聚合物,所述方法包括将组分(1)和(2)在剪切条件下混合熔融以形成在组分(2)的分散粒子中的组分(1)的包藏物。

[1018] 110. 如具体实施方案 109 所述的方法,其中组分(1)是全同立构聚丙烯。

[1019] 111. 如具体实施方案 110 所述的方法,其中组分(2)是乙烯与可共聚的共聚单体的共聚物。

[1020] 技术人员会认识到,可以在不存在还没有具体公开的任何组分、步骤或成分的情况下,实施本文公开的本发明。

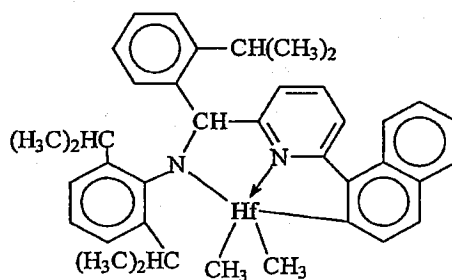
[1021] 实施例

[1022] 提供下列实施例作为本发明的进一步举例说明,并且不能视为限制。如果使用术语“过夜”,其是指大约 16-18 小时的时间,术语“室温”是指 20-25°C 的温度,术语“混合链烷”是指以 **Isopar E[®]** 的商品名获自 Exxon Mobil Chemicals Inc. 的 C₆₋₉ 脂族烃的商业混合物。如果文中的化合物名称不符合其结构示意图,则结构示意图主导(control)。所有金属络合物的合成和所有筛选实验的制备都是使用干燥箱技术在干燥氮气氛中进行的。所用的所有溶剂都是 HPLC 级的并且在使用之前干燥。

[1023] MMAO 是指改性甲基铝氧烷,售自 Akzo-Noble Corporation 的三异丁基铝改性的甲基铝氧烷。

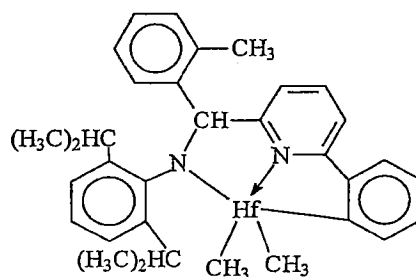
[1024] 催化剂(A1)是[N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰氨基)(2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]钪二甲基,按照 WO 03/40195、2003US0204017、2003 年 5 月 2 日提交的 USSN 10/429,024 和 W004/24740 的论述制备。

[1025]



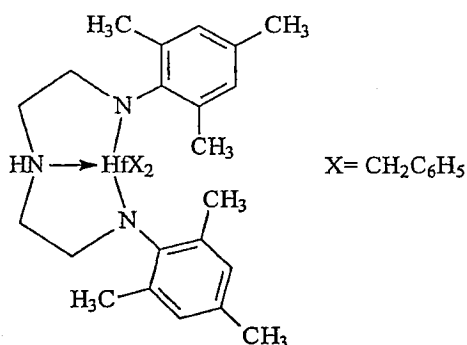
[1026] 催化剂 (A2) 是 [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰氨基)(2-甲基苯基)(1,2-亚苯基-(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 钪二甲基,按照 WO 03/40195、2003US0204017、2003年 5 月 2 日提交的 USSN 10/429,024 和 W004/24740 的论述制备。

[1027]



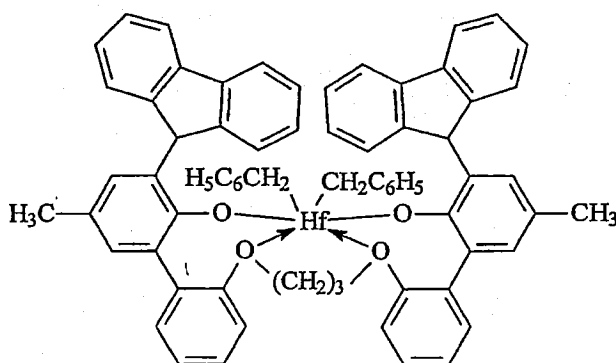
[1028] 催化剂 (A3) 是双 [N,N'''-(2,4,6-三(甲基苯基)酰氨基)亚乙基二胺] 钪二苯基。

[1029]



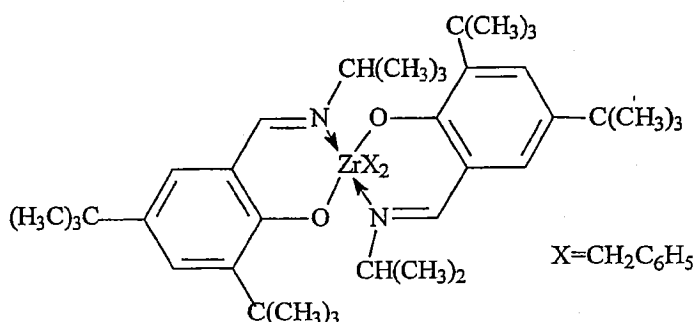
[1030] 催化剂 (A4) 是双 ((2-oxoyl-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基) 环己烷-1,2-二基锆 (IV) 二苄基, 基本按照 US-A-2004/0010103 的论述制备。

[1031]



[1032] 催化剂 (B1) 1,2-双-(3,5-二叔丁基亚苯基)(1-(N-(1-甲基乙基)imino)甲基)(2-oxoyl) 锆二苄基

[1033]



[1034] 如下进行催化剂 (B1) 的制备。

[1035] a) (1-甲基乙基)(2-羟基-3,5-二(叔丁基)苯基)甲基亚胺的制备

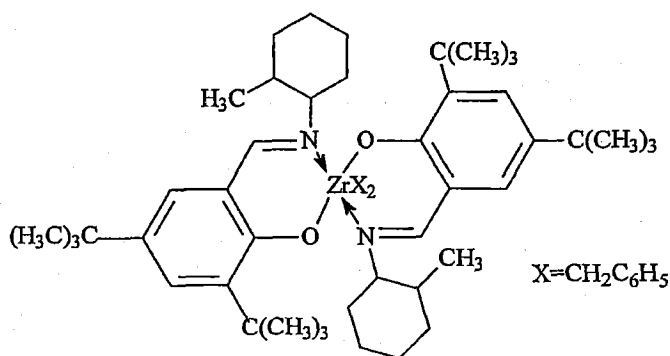
[1036] 将 3,5-二叔丁基水杨醛 (3.00 克) 加入 10 毫升异丙胺。该溶液迅速变成亮黄色。在环境温度下搅拌 3 小时后,在真空下去除挥发物以产生亮黄色结晶固体 (97% 收率)。

[1037] b) 1,2-双-(3,5-二叔丁基亚苯基)(1-(N-(1-甲基乙基)imino)甲基)(2-oxoyl) 锆二苄基的制备

[1038] 将 (1-甲基乙基)(2-羟基-3,5-二(叔丁基)苯基)甲基亚胺 (605 毫克, 2.2 毫摩尔) 在 5 毫升甲苯中的溶液缓慢加入 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (500 毫克, 1.1 毫摩尔) 在 50 毫升甲苯中的溶液中。将所得暗黄色溶液搅拌 30 分钟。减压去除溶剂以产生红棕色固体状的所需产物。

[1039] 催化剂 (B2) 是 1,2-双-(3,5-二叔丁基亚苯基)(1-(N-(2-甲基环己基)imino)甲基)(2-oxoyl) 锆二苄基

[1040]



[1041] 如下进行催化剂 (B2) 的制备。

[1042] a) (1-(2-甲基环己基)乙基)(2-oxoyl-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺的制备

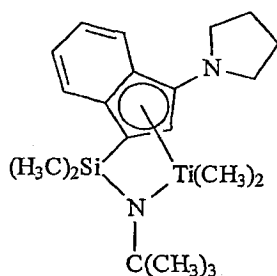
[1043] 将 2-甲基环己胺 (8.44 毫升, 64.0 毫摩尔) 溶于甲醇 (90 毫升) 并加入二叔丁基水杨醛 (10.00 克, 42.67 毫摩尔)。将反应混合物搅拌 3 小时, 然后冷却至 -25°C 达 12 小时。过滤收集所得黄色固体沉淀, 并用冷甲醇 (2×15 毫升) 洗涤, 然后减压干燥。产量为 11.17 克黄色固体。 ^1H NMR 与作为异构体混合物的所需产物相符。

[1044] b) 双-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-oxoyl-3,5-二(叔丁基)苯基)imino) 锆二苄基的制备

[1045] 将 (1-(2-甲基环己基)乙基)(2-oxoyl-3,5-二(叔丁基)苯基)亚胺 (7.63 克, 23.2 毫摩尔) 在 200 毫升甲苯中的溶液缓慢加入 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (5.28 克, 11.6 毫摩尔) 在 600 毫升甲苯中的溶液中。将所得暗黄色溶液在 25°C 搅拌 1 小时。将溶液进一步用 680 毫升甲苯稀释以产生浓度为 0.00783M 的溶液。

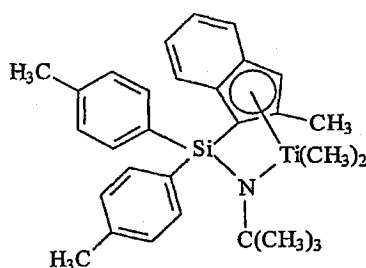
[1046] 催化剂 (C1) 是基本按照 USP 6,268,444 的技术制成的 (叔丁基酰氨基) 二甲基 (3-N-吡咯基-1,2,3,3a,7a-η-茚-1-基) 硅烷钛二甲基:

[1047]



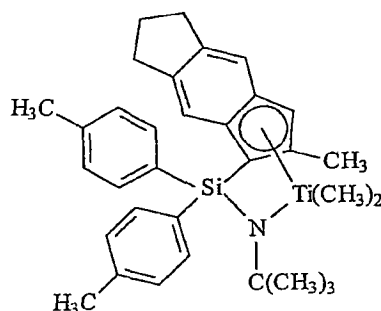
[1048] 催化剂 (C2) 是基本按照 US-A-2003/004286 的论述制成的 (叔丁基酰氨基) 二 (4-甲基苯基) (2-甲基-1,2,3,3a,7a-η-茚-1-基) 硅烷钛二甲基:

[1049]



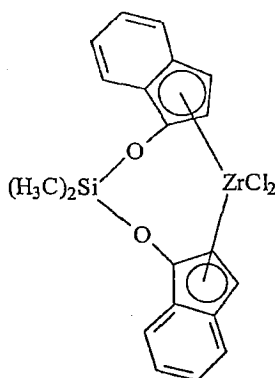
[1050] 催化剂 (C3) 是基本按照 US-A-2003/004286 的论述制成的 (叔丁基酰氨基) 二 (4-甲基苯基) (2-甲基-1,2,3,3a,8a-η-s-indacen-1-基) 硅烷钛二甲基:

[1051]



[1052] 催化剂 (D1) 是获自 Sigma-Aldrich 的二氯化双 (二甲基二硅氧烷) (茚-1-基) 锆:

[1053]



[1054] 助催化剂 1, 基本如 USP 5,919,983, 实施例 2 中所公开, 通过长链三烷基胺 (Armeen™ M2HT, 获自 Akzo-Nobel, Inc.)、HCl 和 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的反应制成的四 (五氟苯基) 硼酸的甲基二 (C_{14-18} 烷基) 铵盐 (下文称作 armeenium borate) 的混合物。

[1055] 助催化剂 2, 按照 USP 6,395,671, 实施例 16 制成的二 (三 (五氟苯基)-alumane)-2-十一烷基 imidazolid 的混合 C_{14-18} 烷基二甲铵盐。

[1056] 梭移剂所用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)、三乙基镓 (SA6)、异丁基铝双 (二甲基 (叔丁基) 硅氧烷) (SA7)、异丁基铝双 (二 (三甲基甲硅烷基) 酰胺) (SA8)、正辛基铝二 (吡啶-2-甲氧基) (SA9)、双 (正十八烷基) 异丁基铝 (SA10)、异丁基铝双 (二 (正戊基) 酰胺) (SA11)、正辛基铝双 (2,6-二叔丁基苯氧化物) (SA12)、正辛基铝二 (乙基 (1-萘基) 酰胺) (SA13)、乙基铝双 (叔丁基二甲基 siloxide) (SA14)、乙基铝二 (双 (三甲基甲硅烷基) 酰胺) (SA15)、乙基铝双 (2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷酰胺) (SA16)、正辛基铝双 (2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷酰胺) (SA17)、正辛基铝双 (二甲基 (叔丁基) siloxide) (SA18)、乙基铝 (2,6-二苯基苯氧化物) (SA19) 和乙基铝 (叔丁醇盐) (SA20)。

[1057] 实施例 1-4, 对比例 A-C

[1058] 通用高通过量平行聚合条件

[1059] 使用来自 Symyx technologies, Inc. 并基本按照 USP's 6,248,540、6,030,917、6,362,309、6,306,658 和 6,316,663 操作的高通过量平行聚合反应器 (PPR) 进行聚合。使

用占所用总催化剂的 1.2 当量（当存在 MMAO 时为 1.1 当量）的助催化剂 1，根据需要用乙烯在 130℃和 200psi (1.4MPa) 进行乙烯共聚。在包含 6×8 排列的 48 个独立反应器单元（配有预称重的玻璃管）的平行压力反应器 (PPR) 中进行一系列聚合。每一反应器单元中的工作容积为 6000 微升。用独立搅拌桨提供的搅拌对每一元件进行温度和压力控制。使单体气体和骤冷气体直接垂直落入 (plumb) PPR 单元中并通过自动阀进行控制。通过注射器向每一反应器单元中自动加入液体试剂，并且储备溶剂是混合链烷。添加顺序为混合链烷溶剂 (4 毫升)、乙烯、1-辛烯共聚单体 (1 毫升)、助催化剂 1 或助催化剂 1/MMAO 混合物、梭移剂、和催化剂或催化剂混合物。当使用助催化剂 1 与 MMAO 的混合物或两种催化剂的混合物时，就在加入反应器中之前，将试剂在小瓶中预混和。当在实验中省略一种试剂时，保持其它试剂的上述添加顺序。聚合进行大约 1-2 分钟，直至达到预定的乙烯消耗量。用 CO 骤冷之后，将反应器冷却并卸载玻璃管。将这些管转移到离心 / 真空干燥装置中，并在 60℃干燥 12 小时。将包 含干燥聚合物的管称重，这一重量与皮重之间的差值产生聚合物的净产量。结果包含在表 1 中。在表 1 和本申请的其它地方，用星号 (*) 表示对比化合物。

[1060] 实施例 1-4 证明通过本发明合成了线型嵌段共聚物，这如下所证实——当存在 DEZ 时形成非常窄的 MWD、基本是单峰共聚物，和在不存在 DEZ 时形成双峰宽分子量分布产物（单独制成的聚合物的混合物）。由于催化剂 (A1) 已知比催化剂 (B1) 并入更多辛烯，本发明的所得共聚物的不同嵌段或链段可以根据支化度或密度进行区别。

[1061] 表 1

[1062]

例	催化剂 (A1) (μmol)	催化剂 (B1) (μmol)	助催化剂 (μmol)	MMAO (μmol)	梭移剂 (μmol)	产量 (克)	Mn	Mw/Mn	Hexyls ¹
A*	0.06	—	0.066	0.3	—	0.1363	300502	3.32	—
B*	—	0.1	0.110	0.5	—	0.1581	36957	1.22	2.5
C*	0.06	0.1	0.176	0.8	—	0.2038	45526	5.30 ²	5.5
1	0.06	0.1	0.192	—	DEZ (8.0)	0.1974	28715	1.19	4.8
2	0.06	0.1	0.192	—	DEZ (80.0)	0.1468	2161	1.12	14.4
3	0.06	0.1	0.192	—	TEA (8.0)	0.208	22675	1.71	4.6
4	0.06	0.1	0.192	—	TEA (80.0)	0.1879	3338	1.54	9.4

[1063] ¹ 每 1000 个碳 C₆ 或更高级链的含量

[1064] ² 双峰分子量分布

[1065] 可以看出，与不存在梭移剂时制成的聚合物相比，按照本发明制成的聚合物具有相对较窄的多分散性 (Mw/Mn) 和较大的嵌段 - 共聚物含量（三聚物、四聚物或更大）。

[1066] 参照附图测定表 1 的聚合物的进一步特征性数据。更具体地，DSC 和 ATREFF 结果表明：

[1067] 对于实施例 1 的聚合物，图 3 中的 DSC 曲线显示出 115.7℃熔点 (T_m) 以及 158.1J/g 的熔化热。相应的 CRYSTAF 曲线显示出在 34.5℃的最高峰和 52.9%的峰面积。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之间的差值为 81.2℃。

[1068] 对于实施例 2 的聚合物，图 4 中的 DSC 曲线显示出具有 109.7℃熔点 (T_m) 以及 214.0J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 57.0%峰面积的在 46.2℃的最高峰。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之间的差 值为 63.5℃。

[1069] 对于实施例 3 的聚合物，图 5 中的 DSC 曲线显示出具有 120.7℃熔点 (T_m) 以及 160.1J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 71.8%峰面积的在 66.1℃的最高峰。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之间的差值为 54.6℃。

[1070] 对于实施例 4 的聚合物,图 6 中的 DSC 曲线显示出具有 104.5℃熔点 (Tm) 以及 170.7J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 18.2%峰面积的在 30℃的最高峰。DSC Tm 和 Tcrystaf 之间的差值为 74.5℃。

[1071] 图 22 中的 DSC 曲线 (对比例 A) 显示出 90.0℃熔点 (Tm) 以及 86.7J/g 的熔化热。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 29.4%峰面积的在 48.5℃的最高峰。这些值都与低密度树脂相符。DSC Tm 和 Tcrystaf 之间的差值为 41.8℃。

[1072] 图 23 中的 DSC 曲线 (对比例 B) 显示出 129.8℃熔点 (Tm) 以及 237.0J/g 的熔化热。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 83.7%峰面积的在 82.4℃的最高峰。这些值都与高密度树脂相符。DSC Tm 和 Tcrystaf 之间的差值为 47.4℃。

[1073] 图 24 中的 DSC 曲线 (对比例 C) 显示出 125.3℃熔点 (Tm) 以及 143.0J/g 的熔化热。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 34.7%峰面积的在 81.8℃的最高峰,以及在 52.4℃的较低结晶峰。两个峰之间的分离与高结晶和低结晶聚合物的存在相符。DSC Tm 和 Tcrystaf 之间的差值为 43.5℃。

[1074] 实施例 5-19,对比例 D-F,连续溶液聚合,催化剂 A1/B2+DEZ

[1075] 在配有内部搅拌器的电脑控制的高压釜反应器中进行连续溶液聚合。在配有夹套以控制温度并配有内部热电偶的 3.8 升反应器中,加入纯化的混合链烷溶剂 (来自 ExxonMobil, Inc. 的 Isopar™ E)、2.70 磅/小时 (1.22 千克/小时) 的乙烯、1-辛烯、和氢 (如果使用)。通过质量流量控制器测量进入反应器的溶剂进料。变速隔膜泵控制进入反应器的溶剂流速和压力。在泵的排出流中,取侧流以便为催化剂和助催化剂 1 注射管道和反应器搅拌器提供冲洗流。通过 Micro-Motion 质量流量计测量这些流并通过控制阀或通过针阀的手工调节进行控制。将剩余溶剂与 1-辛烯、乙烯和氢 (如果使用) 结合并加入反应器中。使用质量流量控制器根据需要向反应器输送氢。在进入反应器之前,使用热交换器控制溶剂/单体溶液的温度。这种流进入反应器底部。使用泵和质量流量计计量催化剂组分溶液并将其与催化剂冲洗溶剂结合并加入反应器底部。反应器在 500psig (3.45MPa) 在剧烈搅拌下满液体 (liquid-full) 运行。从反应器顶部的排出管道取出产物。反应器的所有排出管道都用蒸汽伴热并绝热。在排出管道中与任何稳定剂或其它添加剂一起添加少量水并使该混物流过静态混合器,由此停止反应。然后使产品流在脱挥发之前通过热交换器,由此将其加热。使用脱气压出机和水冷造粒机压出,从而回收聚合物产品。工艺细节和结果包含在表 2 中。所选聚合物性能提供在表 3 中。

[1076] 表 2

[1077]

例	C ₆ H ₁₆ kg/hr	Solv. kg/hr	H ₂ scm ¹	T℃	CatA1 ² ppm	Cat A1 流 kg/hr	CatB2 ³ ppm	B2 流 kg/hr	DEZ 浓度%	DEZ 流 kg/hr	助催化剂 浓度 ppm	助催化剂 流 kg/hr	[C ₂ H ₄]/[DEZ] ⁴	PolyRate ⁵ kg/hr	转化 率% ⁶	固体%	Eff. ⁷
D*	1.63	12.7	29.90	120	142.2	0.14	-	-	0.19	0.32	820	0.17	536	1.81	88.8	11.2	95.2
E*	"	9.5	5.00	"	-	-	109	0.10	0.19	"	1743	0.40	485	1.47	89.9	11.3	126.8
F*	"	11.3	251.6	"	71.7	0.06	30.8	0.06	-	-	"	0.11	-	1.55	88.5	10.3	257.7
5	"	"	-	"	"	0.14	30.8	0.13	0.17	0.43	"	0.26	419	1.64	89.6	11.1	118.3
6	"	"	4.92	"	"	0.10	30.4	0.08	0.17	0.32	"	0.18	570	1.65	89.3	11.1	172.7
7	"	"	21.70	"	"	0.07	30.8	0.06	0.17	0.25	"	0.13	718	1.60	89.2	10.6	244.1
8	"	"	36.90	"	"	0.06	"	"	"	0.10	"	0.12	1778	1.62	90.0	10.8	261.1
9	"	"	78.43	"	"	"	"	"	"	0.04	"	"	4596	1.63	90.2	10.8	267.9
10	"	"	0.00	123	71.1	0.12	30.3	0.14	0.34	0.19	1743	0.08	415	1.67	90.31	11.1	131.1
11	"	"	"	120	71.1	0.16	"	0.17	0.80	0.15	1743	0.10	249	1.68	89.56	11.1	100.6
12	"	"	"	121	71.1	0.15	"	0.07	"	0.09	1743	0.07	396	1.70	90.02	11.3	137.0
13	"	"	"	122	71.1	0.12	"	0.06	"	0.05	1743	0.05	653	1.69	89.64	11.2	161.9
14	"	"	"	120	71.1	0.05	"	0.29	"	0.10	1743	0.10	395	1.41	89.42	9.3	114.1
15	2.45	"	"	"	71.1	0.14	"	0.17	"	0.14	1743	0.09	282	1.80	89.33	11.3	121.3

16	"	"	"	122	71.1	0.10	"	0.13	"	0.07	1743	0.07	485	1.78	90.11	11.2	159.7
17	"	"	"	121	71.1	0.10	"	0.14	"	0.08	1743	"	506	1.75	89.08	11.0	155.6
18	0.69	"	"	121	71.1	"	"	0.22	"	0.11	1743	0.10	331	1.25	89.93	8.8	90.2
19	0.32	"	"	122	71.1	0.06	"	"	"	0.09	1743	0.08	367	1.16	90.74	8.4	106.0

[1078] * 对比例, 非本发明的实施例

[1079] ¹ 标准 cm³/min

[1080] ² [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰氨基(2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铪二甲基

[1081] ³ 双-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-oxoyl-3,5-二(叔丁基)苯基)immino) 锆二苄基

[1082] ⁴ 反应器中的摩尔比

[1083] ⁵ 聚合物生产速率

[1084] ⁶ 反应器中的乙烯转化百分率

[1085] ⁷ 效率, kg 聚合物 /gM, 其中 gM = gHf+gZr

[1086] 表 3

[1087]

例	密度 (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	熔解热 (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m -T _{CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF 峰面积 (%)
D*	0.8627	1.5	10.0	6.5	110,000	55,800	2.0	32	37	45	30	7	99
E*	0.9378	7.0	39.0	5.6	65,000	33,300	2.0	183	124	113	79	45	95
F*	0.8895	0.9	12.5	13.4	137,300	9,980	13.8	90	125	111	78	47	20
5	0.8786	1.5	9.8	6.7	104,600	53,200	2.0	55	120	101	48	72	60
6	0.8785	1.1	7.5	6.5	109,600	53,300	2.1	55	115	94	44	71	63
7	0.8825	1.0	7.2	7.1	118,500	53,100	2.2	69	121	103	49	72	29
8	0.8828	0.9	6.8	7.7	129,000	40,100	3.2	68	124	106	80	43	13
9	0.8836	1.1	9.7	9.1	129,600	28,700	4.5	74	125	109	81	44	16
10	0.8784	1.2	7.5	6.5	113,100	58,200	1.9	54	116	92	41	75	52
11	0.8818	9.1	59.2	6.5	66,200	36,500	1.8	63	114	93	40	74	25
12	0.8700	2.1	13.2	6.4	101,500	55,100	1.8	40	113	80	30	83	91
13	0.8718	0.7	4.4	6.5	132,100	63,600	2.1	42	114	80	30	81	8
14	0.9116	2.6	15.6	6.0	81,900	43,600	1.9	123	121	106	73	48	92
15	0.8719	6.0	41.6	6.9	79,900	40,100	2.0	33	114	91	32	82	10
16	0.8758	0.5	3.4	7.1	148,500	74,900	2.0	43	117	96	48	69	65
17	0.8757	1.7	11.3	6.8	107,500	54,000	2.0	43	116	96	43	73	57
18	0.9192	4.1	24.9	6.1	72,000	37,900	1.9	136	120	106	70	50	94
19	0.9344	3.4	20.3	6.0	76,800	39,400	1.9	169	125	112	80	45	88

[1088] [1088] 如之前的实施例那样, 通过 DSC 和 ATREFF 测试所得聚合物。结果如下:

[1089] 图 7 中的 DSC 曲线 (实施例 5 的聚合物) 显示出具有 119.6°C 熔点 (T_m) 以及 60.0J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 59.5% 峰面积的在 47.6°C 的最高峰。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之间的差值为 72.0°C。

[1090] 图 8 中的 DSC 曲线 (实施例 6 的聚合物) 显示出具有 115.2°C 熔点 (T_m) 以及 60.4J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 62.7% 峰面积的在 44.2°C 的最高峰。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之间的差值为 71.0°C。

[1091] 图 9 中的 DSC 曲线 (实施例 7 的聚合物) 显示出具有 121.3°C 熔点 (T_m) 以及 69.1J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 29.4% 峰面积的在 49.2°C 的最高峰。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之间的差值为 72.1°C。

[1092] 图 10 中的 DSC 曲线 (实施例 8 的聚合物) 显示出具有 123.5°C 熔点 (T_m) 以及 67.9J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 12.7% 峰面积的在 80.1°C 的最高峰。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之间的差值为 43.4°C。

[1093] 图 11 中的 DSC 曲线 (实施例 9 的聚合物) 显示出具有 124.6°C 熔点 (T_m) 以及

73.5J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 16.0% 峰面积的在 80.8℃ 的最高峰。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之间的差值为 43.8℃。

[1094] 图 12 中的 DSC 曲线（实施例 10 的聚合物）显示出具有 115.6℃ 熔点（T_m）以及 60.7J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 52.4% 峰面积的在 40.9℃ 的最高峰。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之间的差值为 74.7℃。

[1095] 图 13 中的 DSC 曲线（实施例 11 的聚合物）显示出具有 113.6℃ 熔点（T_m）以及 70.4J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 25.2% 峰面积的在 39.6℃ 的最高峰。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之间的差值为 74.1℃。

[1096] 图 14 中的 DSC 曲线（实施例 12 的聚合物）显示出具有 113.2℃ 熔点（T_m）以及 48.9J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线没有显示等于或高于 30℃ 的峰。（用于进一步计算的 T_{crystaf} 因此设为 30℃）。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之间的差值为 83.2℃。

[1097] 图 15 中的 DSC 曲线（实施例 13 的聚合物）显示出具有 114.4℃ 熔点（T_m）以及 49.4J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 7.7% 峰面积的在 33.8℃ 的最高峰。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之间的差值为 84.4℃。

[1098] 图 16 中的 DSC 曲线（实施例 14 的聚合物）显示出具有 120.8℃ 熔点（T_m）以及 127.9J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 92.2% 峰面积的在 72.9℃ 的最高峰。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之间的差值为 47.9℃。

[1099] 图 17 中的 DSC 曲线（实施例 15 的聚合物）显示出具有 114.3℃ 熔点（T_m）以及 36.2J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 9.8% 峰面积的在 32.3℃ 的最高峰。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之间的差值为 82.0℃。

[1100] 图 18 中的 DSC 曲线（实施例 16 的聚合物）显示出具有 116.6℃ 熔点（T_m）以及 44.9J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 65.0% 峰面积的在 48.0℃ 的最高峰。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之间的差值为 68.6℃。

[1101] 图 19 中的 DSC 曲线（实施例 17 的聚合物）显示出具有 116.0℃ 熔点（T_m）以及 47.0J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 56.8% 峰面积的在 43.1℃ 的最高峰。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之间的差值为 72.9℃。

[1102] 图 20 中的 DSC 曲线（实施例 18 的聚合物）显示出具有 120.5℃ 熔点（T_m）以及 141.8J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 94.0% 峰面积的在 70.0℃ 的最高峰。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之间的差值为 50.5℃。

[1103] 图 21 中的 DSC 曲线（实施例 19 的聚合物）显示出具有 124.8℃ 熔点（T_m）以及 174.8J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 87.9% 峰面积的在 79.9℃ 的最高峰。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之间的差值为 45.0℃。

[1104] 图 25 中的 DSC 曲线（对比例 D）显示出具有 37.3℃ 熔点（T_m）以及 31.6J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线没有显示等于和大于 30℃ 的峰。这些值都与低密度树脂相符。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之间的差值为 7.3℃。

[1105] 图 26 中的 DSC 曲线（对比例 E）显示出具有 124.0℃ 熔点（T_m）以及 179.3J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 94.6% 峰面积的在 79.3℃ 的最高峰。这些值都与高密度树脂相符。DSC T_m 和 T_{crystaf} 之间的差值为 44.6℃。

[1106] 图 27 中的 DSC 曲线（对比例 F）显示出 124.8℃ 熔点（T_m）以及 90.4J/g 的熔化

热。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 19.5% 峰面积的在 77.6°C 的最高峰。两个峰之间的分离与高结晶和低结晶聚合物的存在相符。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 之间的差值为 47.2°C。

[1107] 物理性质测试

[1108] 评测聚合物样品的物理性质,例如如 TMA 温度测试所示的耐高温性、丸粒粘连强度、高温恢复、高温压缩变定和储能模量比率 $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$ 。该试验中包括数种市售聚合物:对比例 G* 是基本线型乙烯/1-辛烯共聚物 (AFFINITY™ KC8852G, 获自 The Dow Chemical Company), 对比例 H* 是弹性的基本线型乙烯/1-辛烯共聚物 (AFFINITY™ EG8100, 获自 The Dow Chemical Company), 对比例 I 是基本线型乙烯/1-辛烯共聚物 (Affinity PL1840, 获自 The Dow Chemical Company), 对比例 J 是氢化苯乙烯/丁二烯/苯乙烯三嵌段共聚物 (Kraton™ G1652, 获自 KRATON Polymers)、对比例 K 是热塑性 vulanizate (TPV, 包含分散在其中的交联弹性体的聚烯烃掺合物)。结果列在表 4 中。

[1109] 表 4 高温机械性能

[1110]

例	TMA-1mm 渗透 (°C)	丸粒粘连强度 lb/ft ² (kPa)	G' (25°C)/G' (100°C)	300%应变恢复 (80°C) (%)	压缩变形 (70°C) (%)
D*	51	-	9	失败	-
E*	130	-	18	-	-
F*	70	141 (6.8)	9	失败	100
5	104	0 (0)	6	81	49
6	110	-	5	-	52
7	113	-	4	84	43
8	111	-	4	失败	41
9	97	-	4	-	66
10	108	-	5	81	55
11	100	-	8	-	68
12	88	-	8	-	79
13	95	-	6	84	71
14	125	-	7	-	-
15	96	-	5	-	58
16	113	-	4	-	42
17	108	0 (0)	4	82	47
18	125	-	10	-	-
19	133	-	9	-	-
G*	75	463 (22.2)	89	失败	100
H*	70	213 (10.2)	29	失败	100
I*	111	-	11	-	-
J*	107	-	5	失败	100
K*	152	-	3	-	40

[1111] 在表 4 中, 对比例 F (其是由使用催化剂 A1 和 B1 的同时聚合产生的两种聚合物的

物理掺合物) 具有大约 70℃ 的 1 毫米渗透温度, 而实施例 5-9 具有 100℃ 或更高的 1 毫米渗透温度。此外, 实施例 10-19 均具有大于 85℃ 的 1 毫米渗透温度, 最多具有高于 90℃ 或甚至高于 100℃ 的 1 毫米 TMA 温度。这表明, 这些新型聚合物与物理掺合物相比, 在更高温度具有更好的尺寸稳定性。对比例 J(商业 SEBS) 具有大约 107℃ 的良好的 1 毫米 TMA 温度, 但是其具有大约 100% 的非常差 (高温 70℃) 的压缩变定, 并且其在高温 (80℃) 300% 应变恢复过程中没有恢复 (样品断裂)。因此, 示例性聚合物具有在一些市售的高性能热塑性高弹体中尚未提供的独特的性能结合。

[1112] 类似地, 表 4 显示了对于本发明的聚合物为 6 或更低的低 (良好) 储能模量比率 $G' (25^\circ\text{C}) / G' (100^\circ\text{C})$, 而物理掺合物 (对比例 F) 具有 9 的储能模量比率, 具有类似密度的无规乙烯 / 辛烯共聚物 (对比例 G) 具有高一个量级 (89) 的储能模量比率。合意的是, 聚合物的储能模量比率尽可能接近 1。这样的聚合物相对不容易受温度影响, 并且由这种聚合物制成的成品可以在很宽的温度范围内使用。低储能模量比率和温度独立性的这种特征特别可用于弹性体应用领域, 例如压敏粘合剂制品。

[1113] 表 4 中的数据还表明, 本发明的方法的聚合物改进了丸粒粘连强度。特别地, 实施例 5 具有 0MPa 的丸粒粘连强度, 意味着其在受测试条件下自由流动, 而对比例 F 和 G 表现出相当明显的粘连。粘连强度是重要的, 因为具有大粘连强度的聚合物的散装船运会在储存或船运过程中导致产品结块或粘连在一起, 从而造成低的操作性能。

[1114] 本发明的聚合物的高温 (70℃) 压缩变定通常良好, 这通常意味着小于大约 80%, 优选小于大约 70%, 尤其是小于 60%。相反, 对比例 F、G、H 和 J 均具有 100% 的 70℃ 压缩变定 (最大的可能值, 表明完全没有恢复)。对于垫圈、窗户型材、o 形环之类的应用领域, 尤其需要良好的高温压缩变定 (低数值)。

[1115] 表 5 室温机械性能

[1116]

例	弯曲模量 (MPa)	拉伸模量 (MPa)	拉伸强度 (MPa) ¹	致断伸长 (%)	拉伸强度 (MPa)	致断伸长 (%)	磨损: 体积损失 (mm ³)	拉伸切口撕裂强度 (mJ)	100% 立变恢复 21℃ (%)	300% 应变恢复 21℃ (%)	150% 应变下的回缩应力 (kPa)	压缩变定 21℃ (%)	50% 应变下的应力松弛 ²
D*	12	5	-	-	10	1074	-	-	91	83	760	-	-
E*	895	589	-	-	31	1029	-	-	-	-	-	-	-
F*	57	46	-	-	12	824	93	339	78	65	400	42	-
5	30	24	14	951	16	1116	48	-	87	74	790	14	33
6	33	29	-	-	14	938	-	-	-	75	861	13	-
7	44	37	15	846	14	854	39	-	82	73	810	20	-
8	41	35	13	785	14	810	45	461	82	74	760	22	-
9	43	38	-	-	12	823	-	-	-	-	-	25	-
10	23	23	-	-	14	902	-	-	86	75	860	12	-
11	30	26	-	-	16	1090	-	976	89	66	510	14	30
12	20	17	12	961	13	931	-	1247	91	75	700	17	-
13	16	14	-	-	13	814	-	691	91	-	-	21	-
14	212	160	-	-	29	857	-	-	-	-	-	-	-
15	18	14	12	1127	10	1573	-	2074	89	83	770	14	-
16	23	20	-	-	12	968	-	-	88	83	1040	13	-
17	20	18	-	-	13	1252	-	1274	13	83	920	4	-
18	323	239	-	-	30	808	-	-	-	-	-	-	-
19	706	483	-	-	36	871	-	-	-	-	-	-	-
G*	15	15	-	-	17	1000	-	746	86	53	110	27	50
H*	16	15	-	-	15	829	-	569	87	60	380	23	-
I*	210	147	-	-	29	697	-	-	-	-	-	-	-
J*	-	-	-	-	32	609	-	-	93	96	1900	25	-
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-

[1117] ¹ 在 51 厘米 / 分钟下试验

[1118] ² 在 38℃ 下测量 12 小时

[1119] 表 5 显示了新型聚合物以及各种对比聚合物在环境温度的机械性能结果。可以看

出,本发明的聚合物按照 ISO 4649 测试时具有非常好的耐磨性,通常表现出小于大约 90 立方厘米,优选小于大约 80 立方厘米,尤其是小于大约 50 立方厘米的体积损耗。在该试验中,越高的数值代表越高的体积损耗,并因此代表越低的耐磨性。

[1120] 如表 5 中所示,通过本发明的聚合物的拉伸切口撕裂强度测得的撕裂强度通常如 1000mJ 或更高。本发明的聚合物的撕裂强度可以高达 3000mJ,甚至高达 5000mJ。对比聚合物通常具有不高于 750mJ 的撕裂强度。

[1121] 表 5 还表明,本发明的聚合物具有优于一些对比样品的在 150%应变的回缩应力(通过较高的回缩应力值证明)。对比例 F、G 和 H 具有 400kPa 或更低的在 150%应变的回缩应力值,而本发明的聚合物具有 500kPa(实施例 11)至高达大约 1100kPa(实施例 17)的在 150%应变的回缩应力值。具有高于 150%的回缩应力值的聚合物对于弹性体应用相当有用,例如弹性纤维和织物,尤其是无纺布。其它应用领域包括尿布、卫生用品、和医疗服装腰带用途,例如 tabs 和橡皮筋(elasticbands)。

[1122] 表 5 还表明,与例如对比例 G 相比,本发明的聚合物的应力松弛(在 50%应变下)也改进了(较低)。较低的应力松弛意味着聚合物在需要在体温下长时间保持弹性的尿布和其它服装之类的用途中更好地保持其力(force)。

[1123] 光学测试

[1124] 表 6 聚合物光学性能

[1125]

例	内混浊(%)	透明度(%)	45° 光泽(%)
F*	84	22	49
G*	5	73	56
5	13	72	60
6	33	69	53
7	28	57	59
8	20	65	62
9	61	38	49
10	15	73	67
11	13	69	67
12	8	75	72
13	7	74	69
14	59	15	62
15	11	74	66
16	39	70	65
17	29	73	66
18	61	22	60
19	74	11	52
G*	5	73	56
H*	12	76	59
I*	20	75	59

[1126] 表 6 所示的光学性能是以基本缺乏取向的压塑膜为基础的。聚合物的光学性能由于微晶尺寸的变化而在大范围内变动,从而造成在聚合中使用的链梭移剂的量的变化。

[1127] 多嵌段共聚物的抽提

[1128] 进行实施例 5、7 和对比例 E 的聚合物的抽提研究。在这些实验中,将聚合物样品称入玻璃烧结的抽提套管中并装入 Kumagawa 型抽提器中。将含有样品的抽提器用氮气吹扫,

并在 500 毫升圆底烧瓶中装入 350 毫升二乙醚。然后将烧瓶装到抽提器上。将醚在搅拌的同时加热。记录醚开始冷凝到套管中时的时间,并使抽汽在氮气下进行 24 小时。此时,停止加热,并使溶液冷却。将抽提器中任何剩余的醚送回烧瓶。在真空和环境温度下蒸发烧瓶中的醚,并将所得固体用氮气吹干。将残渣转移到使用连续己烷洗涤的称瓶中。然后将合并的己烷洗涤物再用氮气吹扫以蒸发,然后将残渣在真空下在 40℃干燥过夜。将抽提器中任何剩余的醚用氮气吹干。

[1129] 然后将装有 350 毫升己烷的第二干净的圆底烧瓶连接到抽提器上。将己烷在搅拌下加热至回流,并在第一次观察到己烷冷凝到套管中之后,在回流下保持 24 小时。然后停止加热并使烧瓶冷却。将抽提器中任何剩余的己烷送回烧瓶。在真空和环境温度下蒸发去除己烷,并将烧瓶中残留的任何残渣转移到使用连续己烷洗涤的称瓶中。通过氮气吹扫蒸发烧瓶中的己烷,并将残渣在真空中在 40℃干燥过夜。

[1130] 将抽提之后套管中残留的聚合物样品从套管中转移到称瓶中并在 40℃真空干燥过夜。结果包含在表 7 中。

[1131] 表 7

[1132]

样品	重 (g)	溶于醚 (g)	溶于醚 (%)	C ₆ 摩尔百分比 ¹	溶于己烷 (g)	溶于己烷 (%)	C ₆ 摩尔百分比 ¹	残渣 C ₆ 摩尔百分比
对比 F ²	1.097	0.063	5.69	12.2	0.245	22.35	13.6	6.5
例 5	1.006	0.041	4.08	-	0.040	3.98	14.2	11.6
例 7	1.092	0.017	1.59	13.3	0.012	1.10	11.7	9.9

[1133] ¹ 通过 ¹³C NMR 测定

[1134] 制品制造和测试

[1135] 纤维

[1136] 在配有 24 个 25×1 毫米喷丝头的纤维纺丝生产线 (Fourne) 中,以 260℃纺丝头温度、302℃熔体温度和 70 米 / 分钟缠绕速度,将来自实施例 11、实施例 17 和对比例 G 的聚合物样品纺成由具有圆形横截面的 24 根纤维构成的复丝束。其它纺丝条件列在表 8 中。所得纤维束的纤度为大约 95 至 100 旦 (克 /9000 米)。

[1137] 表 8

[1138]

泵尺寸 (cm ³ /rev)	1.12
泵速度 (rpm)	10
筛尺寸,目 (μm)	325(45)
压出机出料压力 (MPa)	2

[1139] 从在 32KGy/pass 的电子束剂量 (产生 192KGy 的总剂量) 下运行的电子束交联机中穿过 6 次,由此使纤维交联。在每次穿过之间,将 纤维冷却至 -10℃。

[1140] 按照 BISFA Test Methods for Bare Elastic Yams,第 7 章:TensileProperties using Option C clamps and Option A test speed 测量所得未交联和交联纤维的拉伸性能。以 5 次重复实验的平均值记录韧度和致断伸长。还使用 BISFA Test Methods for Bare Elastic Yarns,第 6 章:Viscoelastic Properties ProcedureA(其中对纤维循环施加载荷至 300%应变),测量交联纤维的恢复性能。如该试验方法中所述,在第 6 次循环开始时计算%永久形变。由实施例 17 的聚合物制成的纤维的 300%应变循环性能的结果显示在图 30 中。

[1141] 在 21℃ 和 40℃ 的交替温度下, 由 10% 应变测量交联纤维的应力松弛。在这些实验中, 将 13 个周长为 324 毫米的纤维束环用 2 个产生 162 毫米标距的钩子固定在 Instron 试验机上。以 100% 伸长 / 分钟的速率在 21℃ 将样品拉伸至 10% 应变, 然后保持 10 分钟。随后的热处理是: 在水浴中在 40℃ 达 10 分钟, 在空气中在 21℃ 达 10 分钟, 在水浴中在 40℃ 达 10 分钟, 在空气中在 21℃ 达 10 分钟。在水浴和空气冷却室之间转移样品的时间为 6 秒。在整个过程中, 监测载荷。使用下式由 35 分钟时的载荷和 45 分钟时的载荷计算 % 载荷变化:

[1142]

$$\% \text{载荷变化} = \frac{L(t = 35 \text{ 分钟}) - L(t = 45 \text{ 分钟})}{L(t = 35 \text{ 分钟})}$$

[1143] 其中 $L(t = 35 \text{ 分钟})$ 和 $L(t = 45 \text{ 分钟})$ 是 35 分钟和 45 分钟时的载荷, 分别相当于最后一次 40℃ 水浴和 21℃ 空气暴露的中期。结果显示在图 31 中。纤维性质还列在表 9 中。

[1144] 表 9 纤维性能

[1145]

例	未交联		交联			
	韧度 (gf/denier)	致断伸 长(%)	韧度 (gf/denier)	致断伸 长(%)	永久形 变(%)	% 载 荷 变化
11	3.7	720	5.0	669	133	4
G*	6.4	423	7.7	382	137	25

[1146] 在由实施例 11 和对比例 G 制成的纤维中, 交联在对伸长造成一定 损失的情况下提高了韧度。这两个实施例都表现出类似的大约 135% 的永久形变。在图 31 中, 实施例 11 与对比例 G 相比, 表现出较低的应力松弛, 以及较低的温度敏感性。在 40℃ (35 分钟) 和 21℃ (35 分钟) 之间的 % 载荷变化列在表 9 中。由实施例 11 的聚合物制成的纤维仅表现出 4% 的载荷变化, 而对比例 G 的纤维表现出 25% 的载荷变化。应力松弛中的低温敏感性对于保持纤维线轴的长储存寿命是重要的。因为纤维由于温度波动而交替松弛和紧缩, 应力松弛中的高温敏感性会在储存在非气候控制的储存设备中时导致线轴形变。这可能产生问题, 例如差的纤维退绕性能和在随后的纤维下游加工中的纤维断裂。

[1147] 泡沫体

[1148] 将聚合物样品 (实施例 5 和市售乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物, Elvax™ 460, 含有 18% 乙酸酯并具有 2 熔体指数, 获自 DuPont Inc., 对比例 L) 与叠氮化物发泡剂 (AZ130, 偶氮二碳酸胺发泡剂, 获自 Uniroyal, Inc.)、氧化锌、硬脂酸和过氧化物交联剂 (二叔丁基过氧基异丙基苯过氧化物, 40% 活性物在二氧化硅载体上, Perkadox™ 1440 过氧化物, 获自 Azo Nobel, Inc.) 一起热熔混合, 压缩模塑称板材并使其膨胀。

[1149] 混合条件: 轧制机 @130℃ 10 分钟,

[1150] 模塑和发泡条件: 将来自轧制机的板材在烘箱中预热至 90℃ 达 15 分钟, 然后加入预热至 180℃ 的模具中, 压制 (机械锁) 并在该温度固化 10 分钟。取出时, 使样品膨胀。配方细节 (重量份数) 包含在表 10 中。

[1151] 表 10

[1152]

组分	对比例	实施例 5
L*	100	0
例 5	0	100
过氧化物	1.6	2
硬脂酸	0.2	0.2
ZnO	2	2
叠氮化物	1.3	1.3

[1153] 按照下列方式在所得泡沫带上进行性能测试:按照 ASTM 792 测量泡沫密度,按照 ISO 4649 测量耐磨性,按照 SATRA PM70 在使样品在 70℃ 达 40 分钟之后在室温下测量收缩,按照 ISO 815 在使样品在 50℃ 达 6 小时后,在 1.5 和 24 小时后在室温测量压缩变定,按照 ISO 868 测量肖氏 A 硬度,按照 SATRATM65 标准测量剖层撕裂,并按照 DIN53504 测量拉伸强度和伸长。结果列在表 11 中。

[1154] 表 11:交联泡沫的性能

[1155]

	密度 kg/m ³	磨损 mm ³	%收缩	%固化 1.5hr (24hr)	硬度肖氏 A	剖层撕裂 N/mm	拉伸强度 MPa	伸长百分比
L*	371	300	3.25	66(66)	63	4.25	3.74	285
例 5	353	392	1.11	32.5(27)	50	4.81	3.21	400

[1156] 表 11 的结果表明由实施例 7 制成的交联泡沫体的热和机械性能优于由对比例 L 类似地制成的泡沫体。特别地,由实施例 7 制成的泡沫体与对比泡沫体相比,具有较低的收缩、较低的压缩变定和较高的剖层撕裂和伸长。这些性能使本发明的聚合物非常适合用于许多高性能泡沫应用,例如鞋底、地板和建筑材料。

[1157] 使用电子束的交联膜

[1158] 使用电子束辐射交联装置 (Sterigenics, San Diego) 在氮气氛下使 0.4 毫米厚的压塑膜交联。连续 7 次穿过电子束,每次 3.2Mrad,由此施加 22.4Mrad 的总电子束剂量。所有样品表现出按照 ASTM D-2765 测得的 75 至 90% 的凝胶程度。辐射膜的机械性能基本不受交联影响。尽管本发明和对比例表现出类似的最终性能,但本发明的实施例与对比例相比,表现出更高的恢复百分比、回缩应力和应力松弛。结果列在表 12 中。

[1159] 表 12:电子束交联薄膜的性能

[1160]

例	凝胶含量 (%)	断裂应力 (MPa)	致断伸长 (%)	300%应变恢复 (%) (21℃)	150%应变时的回缩应力 (kPa)	50%应变时的应力松弛 (%)
5	75	16	864	75	815	28
12	83	12	720	80	819	—
13	87	14	734	77	852	—
16	87	5	471	84	1063	—
17	82	15	822	83	1010	—
G*	78	15	739	55	186	50
H*	83	16	738	59	316	—

[1161] [1161] 聚丙烯冲击改性

[1162] 在配有 Leistritz 18 毫米双螺杆压出机 (L/D = 30)、K-TRON K2VT20 双螺杆螺旋送料器、两个冷冻水循环浴骤冷槽和 Berlyn PEL-24 bladestrand chopper 的 Haake 混合器上制备一系列包含 20 重量% 乙烯/辛烯弹性体的冲击改性的全同立构聚丙烯掺合物。在所有掺合物中使用的聚丙烯是 PP-314-02Z hPP, 获自 The Dow Chemical Co., 具有按照 ASTMD1238 (230℃, 2.16 千克) 测得的 2dg/min 的 MFR。

[1163] 将水循环器连接到压出机的进料喉的夹套上并设定为 20℃,以防止聚合物熔融和桥接进料喉。将压出机温度区分别设为 120、165、190、230 和 230℃。将压出机口型设为 230℃。在压出之前,在进料斗顶部放置配有氮管道的盖子。用重铝箔密封从进料器出口到压出机进料喉锥体的过渡区域。将压出机预热、校准并空转数分钟,此时使氮气流过该系统以清除氧气。通过在压出之前在塑料袋重手工搅动合并的组分,以制备要混合熔融的 3 千克样品。

[1164] 由聚合物样品制备注射成型试验条,并按照 ASTM D-256 测试 23℃切口悬臂梁式冲击,并按照 ASTM D-790 测试弯曲模量。注射成型条件如下。将样品在下列条件下注射成型:243℃的熔体温度,在 3400psi (23MPa) 压力下 6.7 秒的 pack 时间,在 3400psi (23 MPa) 压力下 12 秒的保持时间,和 28 秒的总循环时间。组分细节和结果包含在表 13 中。

[1165] 表 13

[1166]

样品	弹性体组分	23℃切口 ft. -lbs/inch(N)	弯曲模量 kpsi (Mpa)
a	例 5	7.0(3.7)	124(855)
b	例 8	9.6(5.1)	145(1000)
c	H ¹	6.4(3.4)	132(910)
d*	L ²	6.5(3.5)	139(958)

[1167] * 对比例,非本发明的实施例

[1168] ¹AFFINITY™ EG8100 :0.87g/cm³,1g/10min(I2),可购自 The DowChemical Co.

[1169] ²ENGAGETM VP8770 :0.885g/cm³,1g/10min(I2),可购自 The DowChemical Co.

[1170] 表 13 的结果表明,本发明的多嵌段共聚物与全同立构聚丙烯掺合时,是高度有效的冲击改性剂。意外地,由具有较高链梭移剂/总催化剂比率(每聚合物分子产生更多的嵌段(更“嵌段化的”聚合物)的实施例 5 的聚合物制成的样品表现出比样品 b(其是用实施例 8 的聚合物混合的,其是较低“嵌段化的”聚合物)更低的模量和冲击强度。这种观察结果表明,在本发明的多嵌段共聚物中,通过链梭移剂控制的嵌段化程度可以极大地影响聚合物掺合物的刚度/韧度平衡。

[1171] 从图 51-53(它们分别是注射成型板 b、a 和 d 的四氧化钬染色超薄切片样品的原子力显微图)的比较中清楚看出聚合物掺合物性能差异的其它迹象。在显微照片中,暗色区域是乙烯/辛烯共聚物弹性体,而较亮区域是丙烯均聚物母体。从显微照片中可以看出,以低 CSA 与催化剂摩尔比制成的多嵌段共聚物(低“嵌段化”共聚物)意外地在掺合物中产生了芯-壳形态(图 51)。高 CSA 比率多嵌段共聚物(图 52)表现出外观上与使用传统乙烯/辛烯冲击改性剂获得的结果(图 53)类似的明显固体弹性体的区域。

[1172] 具有图 51 中所示独特形态(包藏橡胶形态)的优点包括:优异的刚度/韧度平衡、高冲击效率(实现给定韧度需要较低量的橡胶)和更高的电刷电阻(对于应力致白较低的趋势)。此外,通过控制包藏物的存在量,容易改变弹性体的折射率。这样更能够使弹性体的折射率与母体移植聚合物匹配,从而使掺合物表现出光学透明度、硬度、韧度和电刷电阻的更好平衡。此外,这些掺合物(也就是包含较低嵌段化多嵌段共聚物的掺合物)表现出更高的热变形温度、改进的形态稳定性(在多个加工步骤之后的聚合物性能保持性)。之前,这些性能只能在包含附加组分的掺合物中获得,例如弹性体、高密度聚乙烯和全同立构聚丙烯的三组分掺合物。

[1173] 吹塑薄膜样品的制备

[1174] 使用实验室吹塑薄膜生产线,将多嵌段共聚物(实施例 14)和传统乙烯/辛烯共聚物(对比例 I)制成单层薄膜。将聚合物样品在压出机中熔融,通过环形口型,用空气膨胀,冷却,并切成双向取向膜。成膜条件列在表 14 中。

[1175] 表 14:吹塑薄膜条件

[1176]

样品	I*	例 14
区域 1,℃	176	176
区域 2,℃	206	204
区域 3,℃	216	204
区域 4,℃	216	210
Screen Changer,℃	221	210
Adapter,℃	232	210
模 1,℃	232	210
模 2,℃	232	210
螺杆速度 rpm	48.3	49.2
熔融温度,℃	234	234
压出机耗能安培数	12	9
压力(MPa)	9600	7600
Nip speed M/sec	4.4	5.2
鼓风机 M ³ /min	0.8	0.7
薄膜厚度,mm	0.05-0.06	0.04-0.05

[1177] 按照 ASTM D1922 在横向 (CD) 和纵向 (MD) 测试所得薄膜样品的标准化薄膜撕裂强度;按照 ASTM D3354-96 测试其粘连性能;并按照 ASTM D1894-01 测试其摩擦系数 (COF)。结果列在表 15 中。

[1178] 表 15:吹塑薄膜性能

[1179]

聚合物	密度 g/cm ³	MIg/min	标准化 CD 撕裂 g/0.001in (kg/m)	标准化 MD 撕裂 g/0.001in (kg/m)	CD/MD	Blockage g	动态 COF	静态 COF
例 14	0.912	2.6	668 (1700)	468 (1200)	1.43	60	1.9	3.7
对比例 I ¹	0.909	1.0	480 (1200)	291 (700)	1.65	90	2.5	5.2

[1180] ¹Affinity™ PL 1840,可购自 The Dow Chemical Company

[1181] 由实施例 15 的聚合物制成的薄膜与由对比例 I 聚合物制成的薄膜相比,表现出更高的 CD 和 MD 撕裂。此外,其与对比薄膜相比,表现出更平衡的撕裂(较小的 CD/MD 比率)。由实施例 14 制成的薄膜的粘连力和 COF 都低于对比例 I。薄膜性能的这种结合表明,与传统乙烯/辛烯共聚物制成的薄膜相比,由本发明的多嵌段共聚物制成的薄膜具有更高的抗撕裂性和更高的抗粘连性。

[1182] 油增量的聚合物掺合物的制备

[1183] 在 69 毫升容积的预热 Haake Rheomix™ 600 混合机中在 190℃制备混合的掺合物。在添加聚合物并加工成熔体的同时,以 50rpm 的驱动速度使转子转动。通过监测混合机的扭矩,证实熔融。一旦聚合物熔融,就通过注射器在熔融聚合物中加入石蜡油 (RENOIL™ 625,获自 Renkert Oil, Inc.)。一旦完成油添加,就使 ram seal 下降到熔体上并继续混合 15 分钟。油和聚合物的总质量为 55 克。然后停止转子,打开滚筒,并取出所得掺合物,在压

机中弄平并冷却。

[1184] 在下列条件下,在层压压机上将掺合和未掺合的聚合物压缩模塑称 5"×5"×0.125" (125×125×3 毫米) 板:

[1185] 1) 无压力,190°C,3 分钟,

[1186] 2) 30,000 磅 (133kN) 柱塞压力,190°C,2 分钟,然后

[1187] 3) 25°C,30,000 磅 (13kN) 柱塞压力,3 分钟。

[1188] 用手持硬度计测量所得板材的肖氏 A 硬度和耐热性 (TMA)。所得硬度结果是在板材表面上的随机点进行的 1 和 5 秒持续时间的 5 次测量的平均值。结果列在表 16 中。

[1189] 表 16:油增量聚合物的性能

[1190]

样品	肖氏 A	TMA
实施例 17	74	108
对比例 H ^{*1}	76	68
70%实施例 17/30%油	55	86
60%对比例 H [*] /40%油	52	48

[1191] ¹ 弹性的、基本线型的乙烯/1-辛烯共聚物, Affinity™ EG 8100, 可购自 The Dow Chemical Company

[1192] 表 16 的结果表明,本发明的聚合物具有与对比聚合物类似的肖氏 A 硬度,但是表现出高大约 40°C 的 TMA 温度。意外地,30 重量%油增量的聚合物具有与 40%油填充的对比聚合物类似的肖氏 A 硬度,但是具有高 30°C 以上的 TMA 温度。这一结果表明,与对比例 H 聚合物相比,实施例 17 的聚合物表现出更高的吃油性和更好的热和机械性能(例如通过 TMA 温度测定的耐热性)保持性,和拉伸强度。低硬度和高 TMA 温度的这种结合可用于许多软弹性体应用领域,例如软触模制品和压敏粘合剂应用领域。

[1193] 实施例 20 选择催化剂 A/梭移剂对的方法

[1194] 使用不同的催化剂/梭移剂摩尔比和单体转化率进行一系列乙烯/1-辛烯共聚。在所有聚合中使用的助催化剂是助催化剂 2。使用 GPC 测量所得聚合物的分子量 (Mw 和 Mn)。计算每一聚合物的多分散性指数 (PDI = Mw/Mn)。结果列在表 17 中并绘制在图 32 中。在图 32 中,线段与具有 0.961 的 R² 值的数据统计拟合。

[1195] i) 在含有玻璃小瓶插入物的 6 毫升反应器中装入混合链烷 (2.70 毫升),然后用乙烯加压至 110psi (0.77MPa)。通过注射器加入辛烯 (100 微升),然后加入助催化剂 (4.2mM,在甲苯中,0.100 毫升,420 纳摩尔)和二乙基锌 (10 微摩尔)的混合物。通过注射器加入催化剂 (A) (3.5mM,在甲苯中,0.100 毫升,350 纳摩尔)。在 15 秒后,添加 CO 使反应骤冷。去除玻璃插入物并在真空下去除挥发性组分。聚合物产量 = 0.0938 克。Mw = 14,560 ;Mn = 8,267 ;PDI = 1.76。

[1196] ii) 在含有玻璃小瓶插入物的 6 毫升反应器中装入混合链烷 (2.70 毫升),然后用乙烯加压至 110psi (0.77MPa)。通过注射器加入辛烯 (100 微升),然后加入助催化剂 (4.2mM,在甲苯中,0.100 毫升,420 纳摩尔)和二乙基锌 (10 微摩尔)的混合物。通过注射器加入催化剂 (A) (3.5mM,在甲苯中,0.100 毫升,350 纳摩尔)。在 30 秒后,添加 CO 使反应骤冷。去除玻璃插入物并在真空下去除挥发性组分。聚合物产量 = 0.1173 克。Mw = 16,677 ;Mn = 9,774 ;PDI = 1.71。

[1197] iii) 在含有玻璃小瓶插入物的 6 毫升反应器中装入混合链烷 (2.70 毫升), 然后用乙烯加压至 110psi (0.77MPa)。通过注射器加入辛烯 (100 微升), 然后加入助催化剂 (4.2mM, 在甲苯中, 0.100 毫升, 420 纳摩尔) 和二乙基锌 (10 微摩尔) 的混合物。通过注射器加入催化剂 (A) (3.5mM, 在甲苯中, 0.100 毫升, 350 纳摩尔)。在 51 秒后, 添加 CO 使反应骤冷。去除玻璃插入物并在真空下去除挥发性组分。聚合物产量 = 0.1360 克。Mw = 20,557 ; Mn = 12,773 ; PDI = 1.61。

[1198] iv) 在含有玻璃小瓶插入物的 6 毫升反应器中装入混合链烷 (2.70 毫升), 然后用乙烯加压至 110psi (0.77MPa)。通过注射器加入辛烯 (100 微升), 然后加入助催化剂 (4.2mM, 在甲苯中, 0.100 毫升, 420 纳摩尔) 和二乙基锌 (10 微摩尔) 的混合物。通过注射器加入催化剂 (A) (3.5mM, 在甲苯中, 0.100 毫升, 350 纳摩尔)。在 98 秒后, 添加 CO 使反应骤冷。去除玻璃插入物并在真空下去除挥发性组分。聚合物产量 = 0.1748 克。Mw = 26,379 ; Mn = 13,161 ; PDI = 2.00。

[1199] v) 在含有玻璃小瓶插入物的 6 毫升反应器中装入混合链烷 (2.70 毫升), 然后用乙烯加压至 110psi (0.77MPa)。通过注射器加入辛烯 (100 微升), 然后加入助催化剂 (4.2mM, 在甲苯中, 0.100 毫升, 420 纳摩尔) 和二乙基锌 (10 微摩尔) 的混合物。通过注射器加入催化剂 (A) (3.5mM, 在甲苯中, 0.100 毫升, 350 纳摩尔)。在 291 秒后, 添加 CO 使反应骤冷。去除玻璃插入物并在真空下去除挥发性组分。聚合物产量 = 0.2191 克。Mw = 33,777 ; Mn = 18,201 ; PDI = 1.86。

[1200] vi) 在含有玻璃小瓶插入物的 6 毫升反应器中装入混合链烷 (2.70 毫升), 然后用乙烯加压至 110psi (0.77MPa)。通过注射器加入辛烯 (100 微升), 然后加入助催化剂 (4.2mM, 在甲苯中, 0.100 毫升, 420 纳摩尔) 和二乙基锌 (10 微摩尔) 的混合物。通过注射器加入催化剂 (A) (3.5mM, 在甲苯中, 0.100 毫升, 350 纳摩尔)。在 1201 秒后, 添加 CO 使反应骤冷。去除玻璃插入物并在真空下去除挥发性组分。聚合物产量 = 0.2681 克。Mw = 46,539 ; Mn = 24,426 ; PDI = 1.91。

[1201] 表 17

[1202]

Run	聚合时间 (sec)	产量 (g)	Mn	Mw	PDI
i	15	0.0938	8267	14560	1.76
ii	30	0.1173	9774	16677	1.71
iii	51	0.1360	12773	20557	1.61
vi	98	0.1748	13161	26379	2.00
v	291	0.2191	18201	33777	1.86
vi	1201	0.2681	24426	46539	1.91

[1203] 这些结果表明, 在所有聚合的 PDI 保持小于或等于 2 的同时, 由于所得聚合物的 Mn 随聚合物产量线性提高的事实, 在聚合过程中产生催化剂 (A) 和二乙基锌链梭移剂之间的链梭移性能 (向前和向后的 polymeryl 交换)。

[1204] 实施例 21 选择催化剂 B2/ 梭移剂对的方法

[1205] 使用不同的催化剂 / 梭移剂摩尔比和单体转化率以及助催化剂 2 进行一系列乙烯 / 1-辛烯共聚。使用 GPC 测量所得聚合物的分子量 (Mw 和 Mn)。计算每一聚合物的多分散性指数 (PDI = Mw/Mn)。结果列在表 18 中并绘制在图 33 中。在图 33 中, 线段与具有 0.995 的 R² 值的数据统计拟合。

[1206] i) 在含有玻璃小瓶插入物的 6 毫升反应器中装入混合链烷 (2.334 毫升), 然后用乙烯加压至 110psi (0.77MPa)。通过注射器加入辛烯 (200 微升), 然后加入助催化剂 (1.8mM, 在甲苯中, 0.233 毫升, 419 纳摩尔) 和二乙基锌 (10 微摩尔) 的混合物。通过注射器加入催化剂 (B2) (1.5mM, 在甲苯中, 0.233 毫升, 350 纳摩尔)。在 18 秒后, 添加 CO 使反应骤冷。去除玻璃插入物并在真空下去除挥发性组分。聚合物产量 = 0.0542 克。Mw = 7,626 ; Mn = 5,281 ; PDI = 1.44。

[1207] ii) 在含有玻璃小瓶插入物的 6 毫升反应器中装入混合链烷 (2.334 毫升), 然后用乙烯加压至 110psi (0.77MPa)。通过注射器加入辛烯 (200 微升), 然后加入助催化剂 (1.8mM, 在甲苯中, 0.233 毫升, 419 纳摩尔) 和二乙基锌 (10 微摩尔) 的混合物。通过注射器加入催化剂 (B2) (1.5mM, 在甲苯中, 0.233 毫升, 350 纳摩尔)。在 39 秒后, 添加 CO 使反应骤冷。去除玻璃插入物并在真空下去除挥发性组分。聚合物产量 = 0.0769 克。Mw = 10,501 ; Mn = 7,523 ; PDI = 1.40。

[1208] iii) 在含有玻璃小瓶插入物的 6 毫升反应器中装入混合链烷 (2.334 毫升), 然后用乙烯加压至 110psi (0.77MPa)。通过注射器加入辛烯 (200 微升), 然后加入助催化剂 (1.8mM, 在甲苯中, 0.233 毫升, 419 纳摩尔) 和二乙基锌 (10 微摩尔) 的混合物。通过注射器加入催化剂 (B2) (1.5mM, 在甲苯中, 0.233 毫升, 350 纳摩尔)。在 59 秒后, 添加 CO 使反应骤冷。去除玻璃插入物并在真空下去除挥发性组分。聚合物产量 = 0.1071 克。Mw = 15,840 ; Mn = 10,971 ; PDI = 1.44。

[1209] iv) 在含有玻璃小瓶插入物的 6 毫升反应器中装入混合链烷 (2.334 毫升), 然后用乙烯加压至 110psi (0.77MPa)。通过注射器加入辛烯 (200 微升), 然后加入助催化剂 (1.8mM, 在甲苯中, 0.233 毫升, 419 纳摩尔) 和二乙基锌 (10 微摩尔) 的混合物。通过注射器加入催化剂 (B2) (1.5mM, 在甲苯中, 0.233 毫升, 350 纳摩尔)。在 103 秒后, 添加 CO 使反应骤冷。去除玻璃插入物并在真空下去除挥发性组分。聚合物产量 = 0.1365 克。Mw = 21,664 ; Mn = 12,577 ; PDI = 1.72。

[1210] v) i) 在含有玻璃小瓶插入物的 6 毫升反应器中装入混合链烷 (2.334 毫升), 然后用乙烯加压至 110psi (0.77MPa)。通过注射器加入辛烯 (200 微升), 然后加入助催化剂 (1.8mM, 在甲苯中, 0.233 毫升, 419 纳摩尔) 和二乙基锌 (10 微摩尔) 的混合物。通过注射器加入催化剂 (B2) (1.5mM, 在甲苯中, 0.233 毫升, 350 纳摩尔)。在 173 秒后, 添加 CO 使反应骤冷。去除玻璃插入物并在真空下去除挥发性组分。聚合物产量 = 0.1829 克。Mw = 25,221 ; Mn = 16,245 ; PDI = 1.55。

[1211] vi) 在含有玻璃小瓶插入物的 6 毫升反应器中装入混合链烷 (2.334 毫升), 然后用乙烯加压至 110psi (0.77MPa)。通过注射器加入辛烯 (200 微升), 然后加入助催化剂 (1.8mM, 在甲苯中, 0.233 毫升, 419 纳摩尔) 和二乙基锌 (10 微摩尔) 的混合物。通过注射器加入催化剂 (B2) (1.5mM, 在甲苯中, 0.233 毫升, 350 纳摩尔)。在 282 秒后, 添加 CO 使反应骤冷。去除玻璃插入物并在真空下去除挥发性组分。聚合物产量 = 0.2566 克。Mw = 35,012 ; Mn = 23,376 ; PDI = 1.50。

[1212] 表 18

[1213]

Run	聚合时间 (sec)	产量 (g)	Mn	Mw	PDI
i	18	0.0542	5281	7626	1.44
ii	39	0.0769	7523	10501	1.40
iii	59	0.1071	10971	15840	1.44
vi	103	0.1365	12577	21664	1.72
v	173	0.1829	16245	25221	1.55
vi	282	0.2566	23376	35012	1.50

[1214] 这些结果表明,在所有聚合的PDI保持小于2,并通常小于1.5的同时,由于所得聚合物的Mn随聚合物产量线性提高的事实,在聚合过程中产生催化剂(B2)和二乙基锌链转移剂之间的链梭移性能(向前和向后的 polymeryl 交换)。

[1215] 实施例 22 催化剂/梭移剂对的组合筛选

[1216] 使用各种催化剂、助催化剂 1 和潜在的梭移剂基本重复实施例 1-4 的反应条件。进行超过 500 个反应。测试所得乙烯/1-辛烯共聚物的 Mn 和 PDI 和与使用 MMAO 代替梭移剂的对照物获得的比率相比的聚合物生产率。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(或实际提高)的组合,选择最大组合物。所选的表现出最佳结果的组合(由 Mn 降低进行排列)列在表 19 中。

[1217] 表 19

[1218]

Run	催化剂	梭移剂	相对 Mn	相对 PDI	相对速率
i	A1	SA7	0.07	0.88	1.33
ii	“	SA5	0.18	0.85	0.57
iii	“	SA15	0.19	0.93	6.29
iv	A2	SA19	0.27	0.73	0.18
v	A3	SA2	0.29	0.80	9.74
vi	“	SA8	0.38	1.01	1.15
vii	“	SA7	0.60	1.06	1.38
viii	“	SA11	0.65	1.04	1.43
ix	“	SA3	0.65	0.86	4.61
x	“	SA17	0.66	0.95	6.36
xi	“	SA20	0.68	0.82	4.37
xii	B1	SA9	0.52	1.12	2.32
xiii	“	SA7	0.53	1.07	0.91
xiv	“	SA11	0.59	1.11	2.47
xv	“	SA14	0.69	1.07	2.12
xvi	“	SA18	0.69	1.10	3.16
xvii	“	SA12	0.70	1.07	0.97
xviii	“	SA5	0.93	0.95	0.81
xix	C1	SA2	0.29	0.92	0.71
xx	“	SA13	0.59	0.97	0.93
xxi	“	SA3	0.63	0.95	0.93
xxii	“	SA5	0.79	1.10	1.19
xxiii	C2	SA13	0.83	0.92	0.67
xxiv	C3	SA6	0.63	0.96	0.66
xv	“	SA7	0.74	1.15	0.96
xvi	D1	SA14	0.54	1.10	1.14
xvii	“	SA10	0.59	1.10	0.77
xviii	“	SA5	0.74	1.01	0.72
xix	“	SA16	0.82	1.05	2.62

[1219] 参照表 19, 可以选择催化剂与梭移剂的合适组合。还要强调, 可以根据所需目的 (例如最大降低 Mn 或改进生产率, 以及更适度的 Mn 降低), 选择在不同具体实施方案中优选的催化剂 / 梭移剂组合。此外, 上述结果是以单一催化剂 / 梭移剂组合为基础的, 而在实践中, 如果存在一种或多种附加催化剂或使用连续聚合条件, 必须考虑其对选择催化剂和梭移剂组合的影响。

[1220] 实施例 23 官能化多嵌段共聚物形成

[1221] 在 1 升反应器中加入 600 毫升无水脱氧己烷和 40 毫摩尔二乙基锌, 并在氮气下加热至 100℃。然后用乙烯将反应器加压至 10psi (70kPa)。然后在反应器中注入 10 微升催化剂 (A1)、10 微摩尔催化剂 (B1) 和 50 微摩尔 MMAO 的混合物, 并根据需要加入乙烯以保持 10psi (70kPa) 达 40 分钟。然后将反应器放气, 并冷却至环境温度, 并用氮气吹扫 20 分钟。在用氮气剧烈吹扫的同时, 在反应器底部加入空气流 1 小时, 并将所得淤浆再搅拌 1 小时。然后从反应器中取出反应产物淤浆, 用水搅拌并干燥以产生 25.5 克聚合物。GPC 分析表明, $M_w = 1271$, $M_n = 1018$, $M_w/M_n = 1.25$ 。1H NMR 分析表明, 可能的锌封端的链端转化成羟基封端的链端的转化率为 27%。

[1222] 实施例 24-28 乙烯 / 1-丁烯共聚

[1223] 按照上文对实施例 5-19 所述的程序进行连续溶液聚合, 但是, 在所有实施例中使用的单体是 1-丁烯, 且对于实施例 25, 使用 DEZ 和 MAO (99 : 1 摩尔比) 的混合物作为链梭移剂 (CSA)。工艺细节和结果包含在表 19 中。可以看出, 在制备几乎类似产物 (密度 = 0.88, I2 = 2) 的同时, 链梭移剂的混合物在效率上产生大约 40% 的改进。所选的聚合物性能列在表 21-24 中。聚合物热性能如下:

[1224] 对于实施例 24 的聚合物, 图 36 中的 DSC 曲线显示出具有 114.9℃熔点 (T_m) 以及 44.1J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 48.4% 峰面积的在 42.6℃的最高峰。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 之间的差值为 72.3℃。

[1225] 对于实施例 25 的聚合物, 图 37 中的 DSC 曲线显示出具有 114.5℃熔点 (T_m) 以及 41.5J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 24.2% 峰面积的在 41.0℃的最高峰。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 之间的差值为 73.5℃。

[1226] 对于实施例 26 的聚合物, 图 38 中的 DSC 曲线显示出具有 116.7℃熔点 (T_m) 以及 45.7J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 6.1% 峰面积的在 40.2℃的最高峰。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 之间的差值为 76.5℃。

[1227] 对于实施例 27 的聚合物, 图 39 中的 DSC 曲线显示出具有 118.4℃熔点 (T_m) 以及 47.1J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 6.1% 峰面积的在 40.2℃的最高峰。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 之间的差值为 79.8℃。

[1228] 对于实施例 28 的聚合物, 图 40 中的 DSC 曲线显示出具有 121.3℃熔点 (T_m) 以及 143.4J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 96.6% 峰面积的在 74.4℃的最高峰。DSC T_m 和 $T_{crystaf}$ 之间的差值为 46.9℃。

[1229] 表 20 处理条件

[1230]

例	C_4H_8 kg/hr	Solv. kg/hr	H_2 sccm ¹	T℃	Al ²⁺ 浓度 ppm	Al 流 kg/hr	CatB2 ² ppm	B2 流 kg/hr	CSA 浓度 %	CSA 流 kg/hr	助催化剂 浓度 ppm	助催化剂 流 kg/hr	$[C_2H_4]/[DEZ]^3$	PolyRate ⁴ kg/hr	转化率 ⁵ %	固体 %	Eff. %
24	2.04	9.55	0	120	95.08	0.11	41.02	0.05	0.92 ⁴	0.07	1452	0.06	373	1.61	90.6	12.3	172.5
25	"	"	"	"	"	0.07	"	0.04	0.92 ⁵	0.08	"	0.08	440	1.74	89.5	13.2	134.7

26	"	11.36	6.43	"	"	0.06	"	0.08	0.92 ⁴	0.04	"	0.05	859	1.72	89.9	11.6	234.0
27	"	11.36	14.33	"	"	"	"	0.07	0.92 ⁴	"	"	0.05	760	1.76	91.1	11.9	256.2
28	0.82	11.36	0	"	"	"	"	0.18	0.89 ⁵	0.10	1662	0.06	310	1.30	90.5	9.4	137.2

[1231] ¹ 标准 gm³/min

[1232] ² [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)酰氨基(2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)] 铅二甲基

[1233] ³ 双-(1-(2-甲基环己基)乙基)(2-oxoyl-3,5-二(叔丁基)苯基)imino) 锆二苄基

[1234] ⁴ CSA 是不加 MAO 的 DEZ

[1235] ⁵ CSA 是摩尔比为 99 : 1 的 DEZ 与 MAO 的混合物

[1236] ⁶ 反应器中的摩尔比

[1237] ⁷ 聚合物生产速率

[1238] ⁸ 反应器中的乙烯转化百分率

[1239] ⁹ 效率, kg 聚合物 / gM, 其中 gM = gHf+gZr

[1240] 表 21 物理性能试验

[1241]

例	密度 (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	熔化热 (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m - T _{CRYSTAF} (°C)	CRYSTAF 峰面积 (%)
24	0.8802	2.0	12.8	6.3	92100	44300	2.1	44	115	94	43	72	48
25	0.8792	1.4	9.4	6.5	97700	48000	2.0	41	114	93	41	73	24
26	0.8796	1.4	9.3	6.5	108400	55000	2.0	45	117	98	40	77	6
27	0.8815	0.9	6.5	6.9	121800	57300	2.1	48	118	99	39	80	6
28	0.9192	1.1	6.7	6.1	103500	54500	1.9	140	121	108	74	47	97

[1242] [1242] 表 22 : 乙烯 - 丁烯共聚物高温机械性能

[1243]

例	G' (25°C) / G' (100°C)	300%应变恢复 (80°C) (%)	压缩变定 (70°C) (%)
24	5.3	失败	48
25	4.6	失败	46
26	3.2	失败	43
27	3.2	失败	44
28	8.6	-	-

[1244] 表 23 : 乙烯 - 丁烯共聚物室温机械性能

[1245]

例	Flex. Mod. (MPa)	拉伸模量 (MPa)	拉伸强度 (MPa)	致断伸长 (%)	拉伸切口撕裂强度 (mJ)	300%应变恢复 21°C (%)	150%应变下的回缩应力 (kPa)	压缩变定 21°C (%)	50%应变下的应力松弛
24	28	19	11.1	1619	730	84	1014	19	32
25	28	20	11.7	1617	720	85	1011	10	-
26	26	18	11.6	1658	970	85	965	20	-
27	29	21	13.0	1452	1060	85	973	5	-
28	334	232	34.3	980	350	-	-	-	-

[1246] 表 24 : 乙烯 - 丁烯共聚物光学性能

[1247]

例	内混浊 (%)	透明度 (%)	45° 光泽 (%)
24	33	73	42
25	33	72	44
26	34	74	50
27	17	75	61
28	62	64	50

[1248] 实施例 29-33, 对比例 M-P

[1249] 基本重复实施例 1-4 的反应条件以制备乙烯和各种脂族共聚单体 (1- 己烯、1- 辛烯、1- 癸烯、1,5- 己二烯、和 4- 甲基 -1- 戊烯) 的共聚物。所用链梭移剂是三辛基铝 (SA5)。对于对比例 M-P, 将 MAO 替换成 CSA。工艺细节列在表 25 中。聚合物性质包含在表 26 中。

[1250] 表 25 处理数据

[1251]

例	单体	Comon (μL)	Cat (A1) (μmol)	Cat (B1) (μmol)	Cocat1 (μmol)	MMAO (μmol)	SA1 (μmol)	产量 (g)
M*	1- 辛烯	314	0.06	0.10	0.192	0.8	-	0.1894
29	1- 辛烯	314	0.06	0.10	0.192	-	10	0.2765
N*	1- 癸烯	379	0.06	0.10	0.192	0.8	-	0.2208
30	1- 癸烯	379	0.06	0.10	0.192	-	10	0.2474
O*	1- 己烯	250	0.06	0.10	0.192	0.8	-	0.1695
31	1- 己烯	250	0.06	0.10	0.192	-	10	0.2497
32	1,5- 己二烯	237	0.06	0.10	0.192	-	10	0.2965
P*	4- 甲基 -1- 戊烯	253	0.06	0.10	0.192	0.8	-	0.1276
33	4- 甲基 -1- 戊烯	253	0.06	0.10	0.192	-	10	0.2267

[1252] 所得聚合物的热性能如下：

[1253] 对于实施例 29 的聚合物, 图 41 中的 DSC 曲线显示出具有 121.6℃ 熔点以及 138.7J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 17.8% 峰面积的在 61.0℃ 的最高峰。DSC Tm 和 Tcrystaf 之间的差值为 60.6℃。

[1254] 对于实施例 30 的聚合物, 图 42 中的 DSC 曲线显示出具有 123.3℃ 熔点以及 146.3J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 25.4% 峰面积的在 50.6℃ 的最高峰。DSC Tm 和 Tcrystaf 之间的差值为 72.7℃。

[1255] 对于实施例 31 的聚合物, 图 43 中的 DSC 曲线显示出具有 120.7℃ 熔点以及 160.3J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 95.1% 峰面积的在 52.3℃ 的最高峰。DSC Tm 和 Tcrystaf 之间的差值为 68.4℃。

[1256] 对于实施例 32 的聚合物, 图 44 中的 DSC 曲线显示出具有 122.9℃ 熔点以及 183.2J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 95.2% 峰面积的在 64.1℃ 的最高峰。DSC Tm 和 Tcrystaf 之间的差值为 58.7℃。

[1257] 对于实施例 33 的聚合物, 图 45 中的 DSC 曲线显示出具有 120.8℃ 熔点以及 177.9J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 95.7% 峰面积的在 64.1℃ 的最高峰。DSC Tm 和 Tcrystaf 之间的差值为 56.7℃。

[1258] 对于对比例 M* 的聚合物, 图 46 中的 DSC 曲线显示出具有 121.9℃ 熔点以及 112.3J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 36.1% 峰面积的在 78.9℃ 的最高峰。DSC Tm 和 Tcrystaf 之间的差值为 43.0℃。

[1259] 对于对比例 N* 的聚合物, 图 47 中的 DSC 曲线显示出具有 121.7℃ 熔点以及 85.5J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 69.7% 峰面积的在 30.0℃ 的最高峰。DSC Tm 和 Tcrystaf 之间的差值为 91.7℃。然而, 应该指出, 对于这一对比例, Mw/Mn 是 15 且远大于本发明的实施例。

[1260] 对于对比例 O* 的聚合物, 图 48 中的 DSC 曲线显示出具有 122.6℃ 熔点以及 134.9J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 40.4% 峰面积的在 81.1℃ 的最高峰。DSC Tm 和 Tcrystaf 之间的差值为 41.5℃。

[1261] 对于对比比例 P* 的聚合物,图 49 中的 DSC 曲线显示出具有 121.9℃ 熔点以及 148.2J/g 熔化热的峰。相应的 CRYSTAF 曲线显示出具有 33.3%峰面积的在 82.8℃ 的最高峰。DSC Tm 和 Tcrystaf 之间的差值为 39.1℃。

[1262] 图 50 是对于实施例 24、25、29-33、对比聚合物 M-P 和市售乙烯 / 辛烯共聚物,峰 DSC Tm- 峰 CRYSTAF 温度差与 DSC 熔融焓的函数关系图。

[1263] 表 26 聚合物物理性能

[1264]

例	共聚单体	CSA	聚合物类型	M w (g / mol)	M n (g / mol)	Mw/Mn	Δ H(J/g)	T _g (℃)	T _c (℃)	T _{CRYSTAF} (℃)	T _g -T _{CRYSTAF} (℃)	Crystaf 峰 面 积 (%)
M*	1- 辛烯		混合	398,900	24,400	16.3	112	122	108	79	43	36
29	1- 辛烯	SA5	多嵌段	28,600	9,280	3.1	139	122	109	61	61	18
N*	1- 癸烯		混合	414,400	27,600	15.0	86	122	108	80	42	24
30	1- 癸烯	SA5	多嵌段	26,200	8,030	3.3	146	123	113	51	73	25
O*	1- 己烯		混合	368,100	23,400	15.7	135	123	108	81	42	40
31	1- 己烯	SA5	多嵌段	26,200	8,130	3.2	160	121	109	52	68	95
32	1,5- 己二 烯	SA5	多嵌段	29,000	9,860	2.9	183	123	111	64	59	95
P*	4- 甲基-1- 戊烯		混合	412,800	29,500	14.0	148	122	110	83	39	33
33	4- 甲基-1- 戊烯	SA5	多嵌段	25,900	7,450	3.5	178	121	110	64	57	96

[1265] * 对比比例,非本发明的实施例

[1266] 实施例 34-36,对比比例 Q-S

[1267] 基本重复实施例 1-4 的反应条件以制备乙烯与各种芳族和脂环族共聚单体(苯乙烯、环戊烯和二环 [2.2.1] 庚-2- 烯(降冰片烯)) 的共聚物。所用链梭移剂是二乙基锌(SA1)。对于对比比例 Q-S,将 MMAO 替换成 CSA。聚合细节列在表 27 中。聚合物性质包含在表 28 中。

[1268] 表 27 处理数据

[1269]

例	共聚单体	Comon(μ L)	Cat(A1)(μ mol)	Cat(B1)(μ mol)	Cocat1(μ mol)	MMAO(μ mol)	SA1(μ mol)	产量(g)
Q*	苯乙烯	231	0.30	0.30	0.72	3.0	-	0.1892
34	苯乙烯	231	"	"	"	-	10	0.1702
R*	环戊烯	177	"	"	"	3.0	-	0.2099
35	环戊烯	177	"	"	"	-	10	0.1652
S*	二环 [2.2.1] 庚-2- 烯	333	"	"	"	3.0	-	0.1626
36	二环 [2.2.1] 庚-2- 烯	333	"	"	"	-	10	0.1354

[1270] [1270] 表 28 聚合物物理性能

[1271]

例	共聚单体	CSA	聚合物类型	M w (g / mol)	M n (g / mol)	Mw/Mn	熔解热(J/g)	T _g (℃)	T _c (℃)	T _{CRYSTAF} (℃)	T _g -T _{CRYSTAF} (℃)	Crystaf 峰 面 积 (%)
Q*	苯乙烯	-	混合	111,500	35,900	3.11	133	117	104	73	44	97
34	苯乙烯	SA1	多嵌段	15,200	11,700	1.30	187	123	114	69	54	95
R*	环戊烯	-	混合	129,300	17,600	7.35	193	128	115	82	47	86
35	环戊烯	SA1	多嵌段	13,600	9,660	1.41	231	130	119	81	50	84
S*	双 环 [2.2.1] 庚-2- 烯	-	混合	680,300	120,200	5.66	80	81	92	-	-	-
36	双 环 [2.2.1] 庚-2- 烯	SA1	多嵌段	15,700	9,560	1.64	138	109	97	30	79	21

[1272] * 对比比例,非本发明的实施例

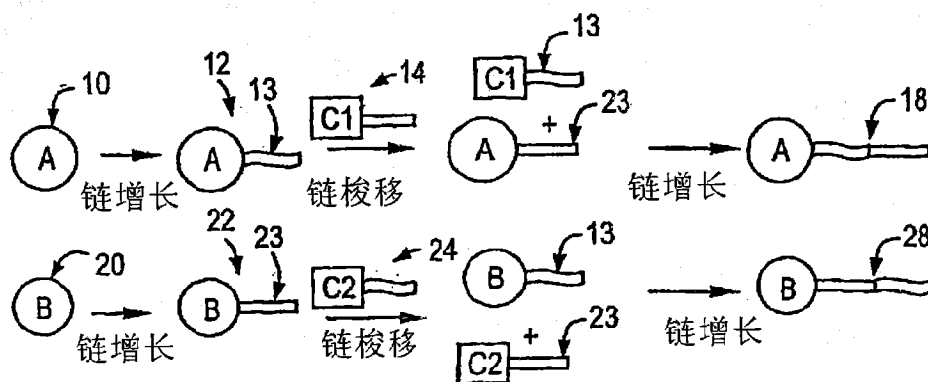


图 1

Δ DSC-CRYSTAF与DSC熔融焓的关系

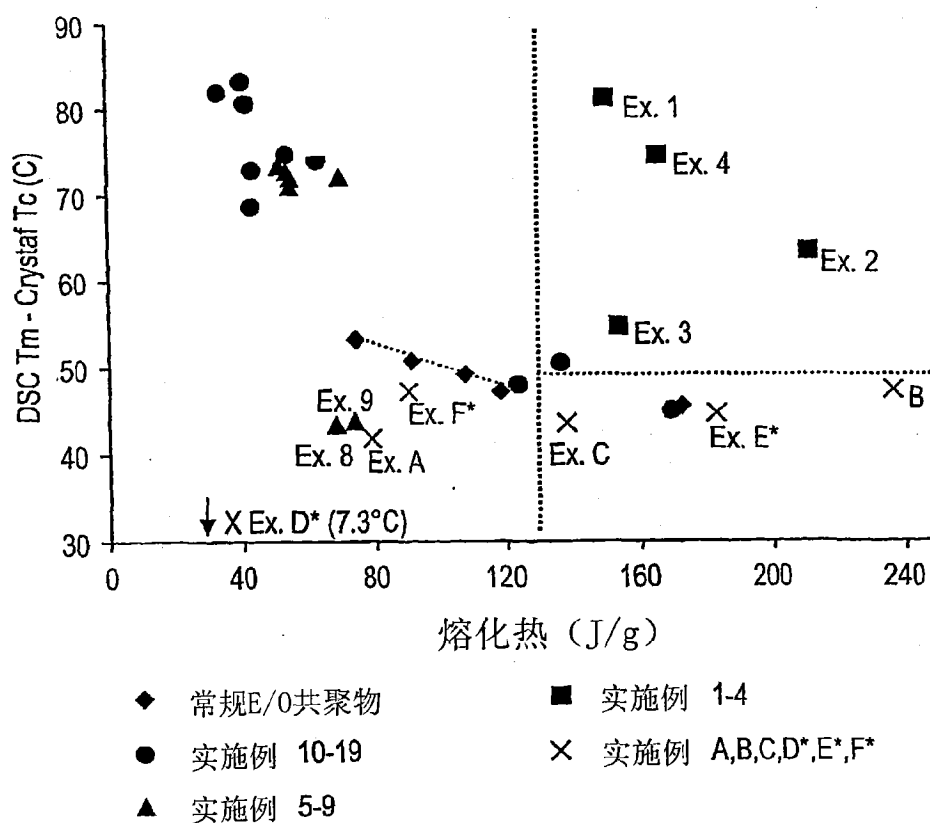
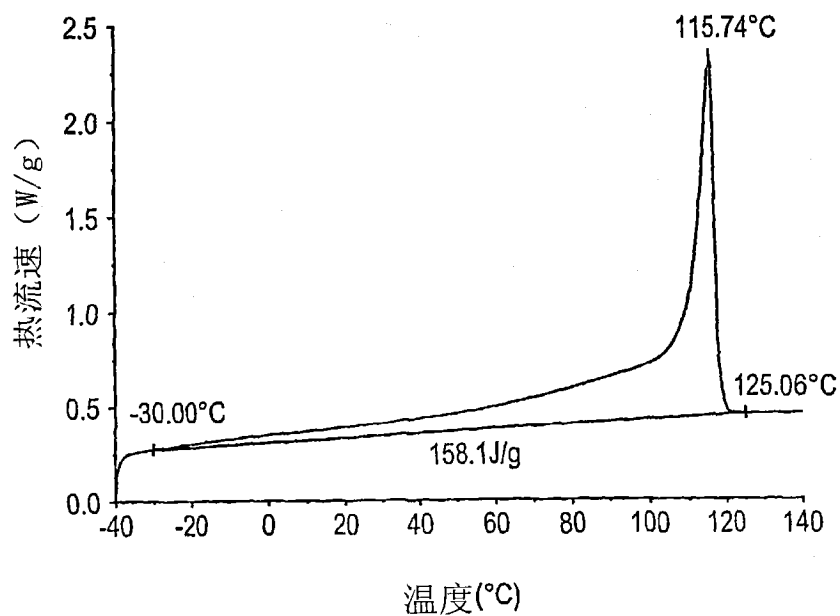


图 2

DSC实施例 1



CRYSTAF 报告

LIMS#: 77391.0

参考: 102285-A2

Crystaf ID: 38600.0

	温度(°C)	面积(%)
峰 1	34.5	52.9
峰 2	64.0	16.5
峰 3	0.0	0.0
峰 4	0.0	0.0
可溶	<30	30.0

统计

Tn	38.2
Tw	41.0
r	1.1
R	7.3
RMST	12.0
Median	34.6
SDBI	18.5

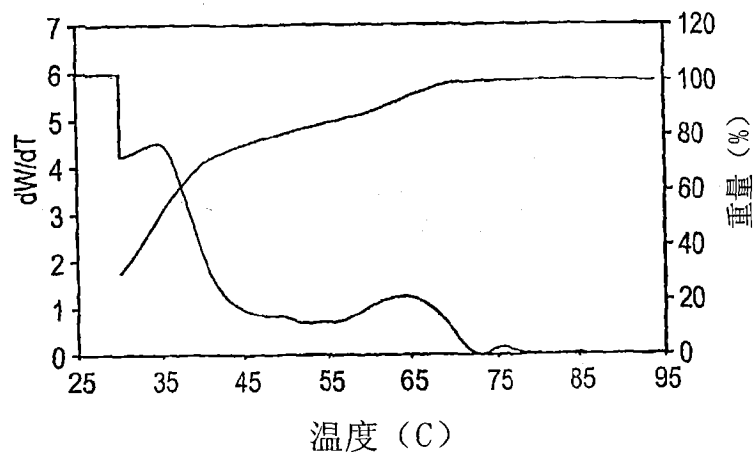
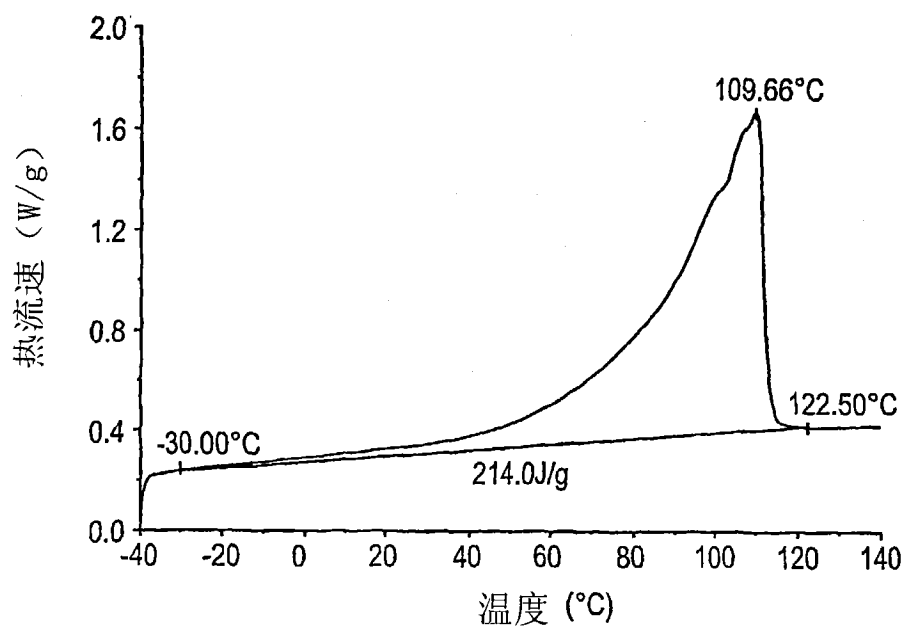


图 3

DSC实施例 2



CRYSTAF 报告

LIMS #: 77392.0

参考: 102285-A2

Crystaf ID: 38630.0

	温度 (C)	面积 (%)
峰 1	46.2	57.0
峰 2	0.0	0.0
峰 3	0.0	0.0
峰 4	0.0	0.0
可溶	< 30	42.6
统计		
Tn	38.1	
Tw	39.5	
r	1.0	
R	3.7	
RMST	7.5	
Median	36.3	
SDBI	18.9	

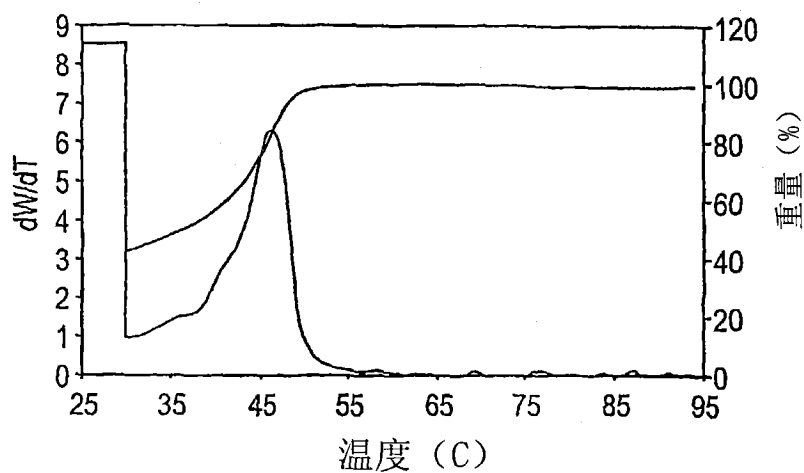
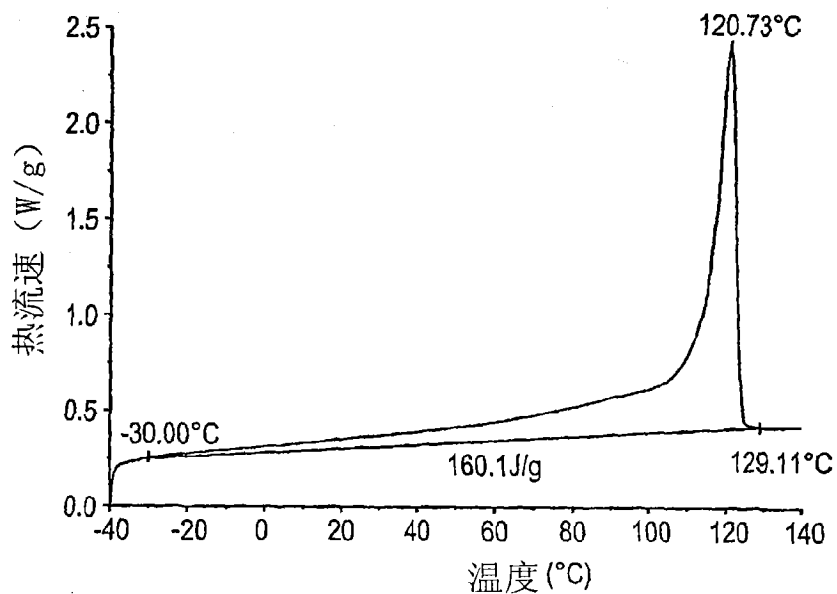


图 4

DSC实施例 3



CRYSTAF 报告

LIMS #: 77393.0

参考: 102285-E4

Crystaf ID: 38661.0

	温度 (°C)	面积 (%)
峰 1	36.7	3.2
峰 2	66.1	71.8
峰 3	0.0	0.0
峰 4	0.0	0.0
可溶	< 30	24.3
统计		
Tn	51.6	
Tw	56.1	
r	1.1	
R	8.8	
RMST	14.1	
Median	57.3	
SDBI	18.4	

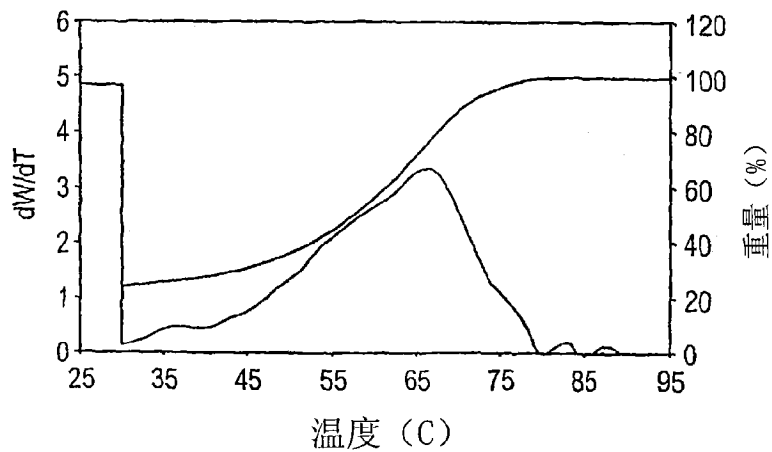
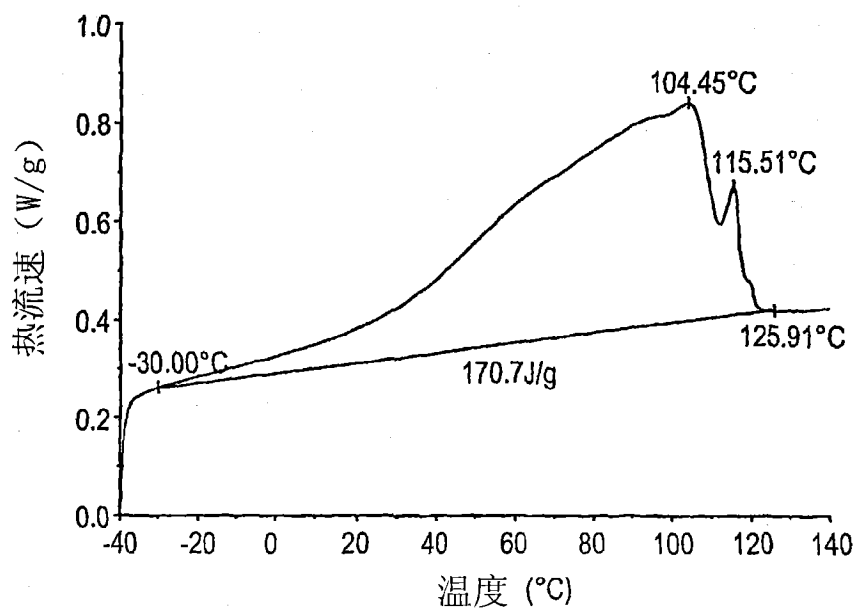


图 5

DSC实施例 4



CRYSTAF 报告

LIMS #: 77394.0

参考: 102285-E5

Crystaf ID: 38691.0

	温度 (°C)	面积 (%)
峰 1	30.0	18.2
峰 2	48.4	26.5
峰 3	73.7	1.6
峰 4	77.2	0.7
可溶	< 30	51.9
统计		
Tn	37.2	
Tw	40.2	
r	1.1	
R	8.1	
RMST	12.5	
Median	30.0	
SDBI	23.3	

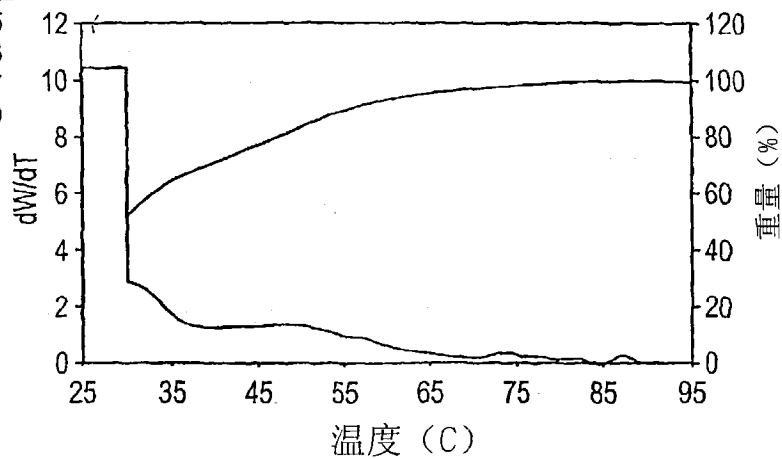
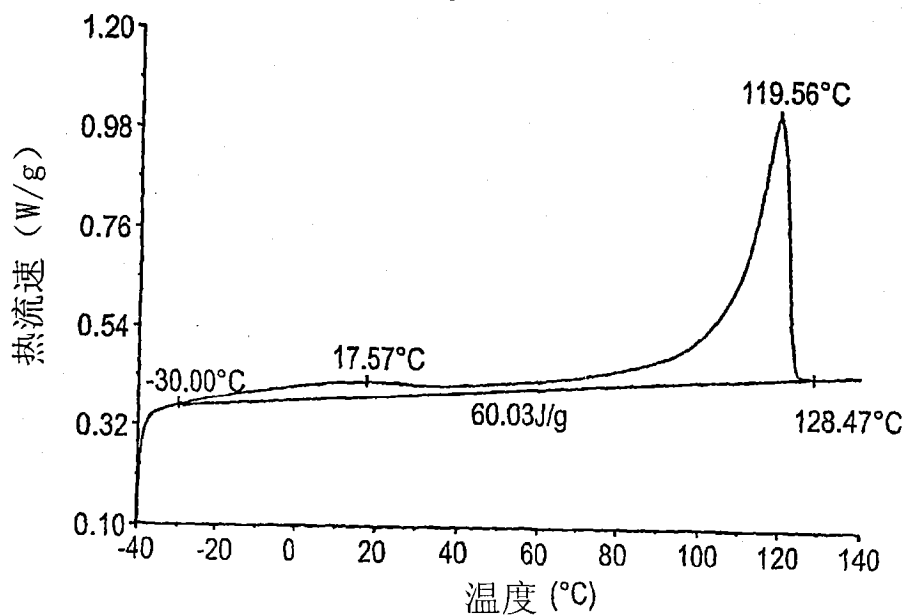


图 6

DSC实施例 5



CRYSTAF 报告

LIMS #: 70205.0

参考: 200402166-28-8

Crystaf ID: 609-04

	温度(°C)	面积(%)
峰 1	47.6	59.5
峰 2	0.0	0.0
峰 3	0.0	0.0
峰 4	0.0	0.0
可溶	<30	37.8

统计

Tn	42.5
Tw	45.5
r	1.1
R	7.1
RMST	11.8
Median	42.3
SDBI	19.0

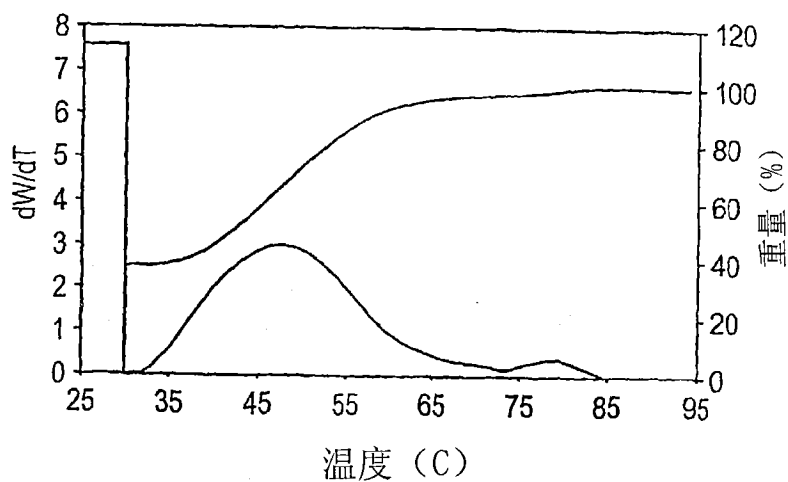
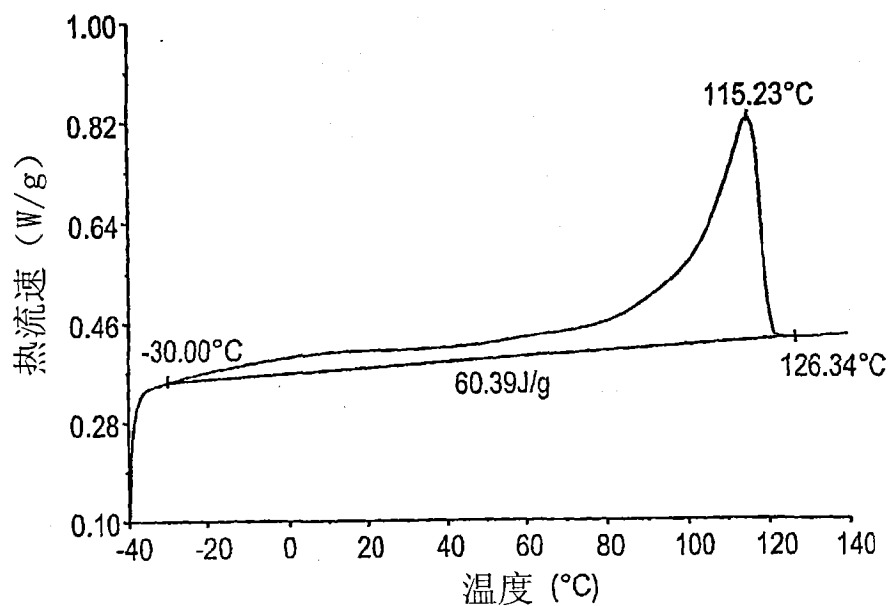


图 7

DSC实施例 6



CRYSTAF 报告

LIMS #: 70203.0

参考: 200402166-28-6

Crystaf ID: 607-04

	温度 (°C)	面积 (%)
峰 1	44.2	62.7
峰 2	0.0	0.0
峰 3	0.0	0.0
峰 4	0.0	0.0
可溶	< 30	37.0
统计		
Tn	41.2	
Tw	43.1	
r	1.0	
R	4.6	
RMS T	8.8	
Median	41.3	
SDBI	18.9	

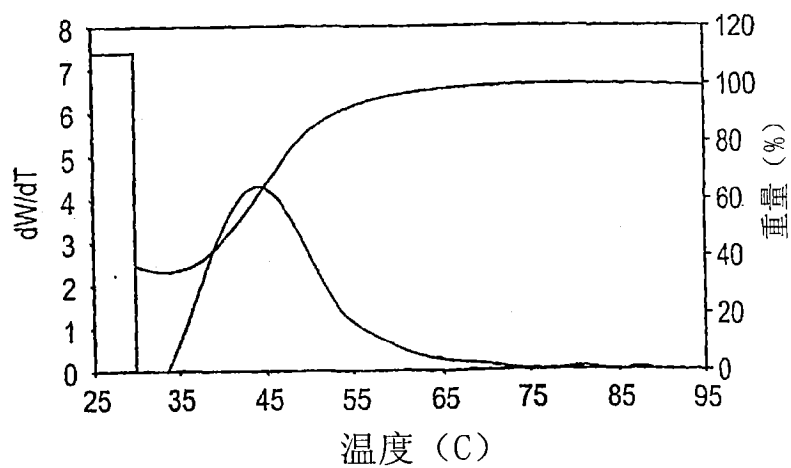
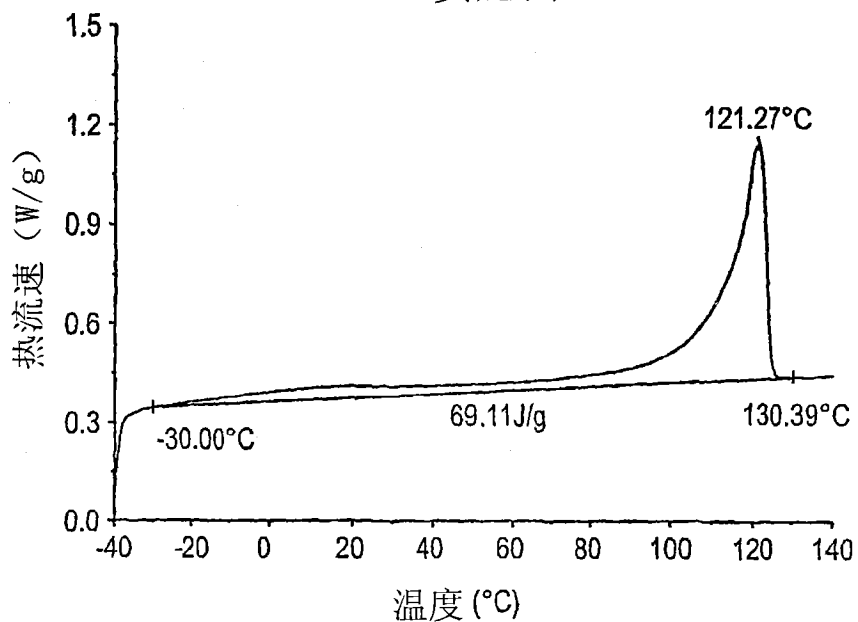


图 8

DSC实施例 7



CRYSTAF 报告

LIMS #: 70432.0

参考: 200402166-28-10

Crystaf ID: 621-04

	温度 (°C)	面积 (%)
峰 1	49.2	29.4
峰 2	70.3	2.0
峰 3	78.1	6.2
峰 4	0.0	0.0
可溶	< 30	62.2
统计		
Tn	42.1	
Tw	47.3	
r	1.1	
R	12.6	
RMST	16.0	
Median	30.0	
SDBI	23.0	

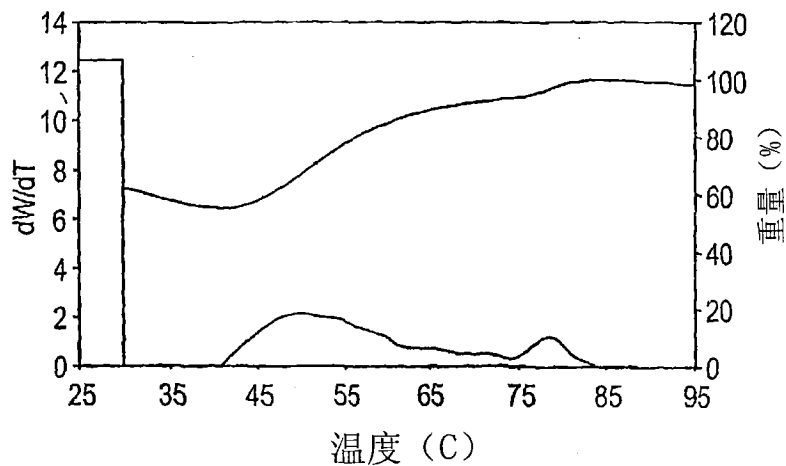
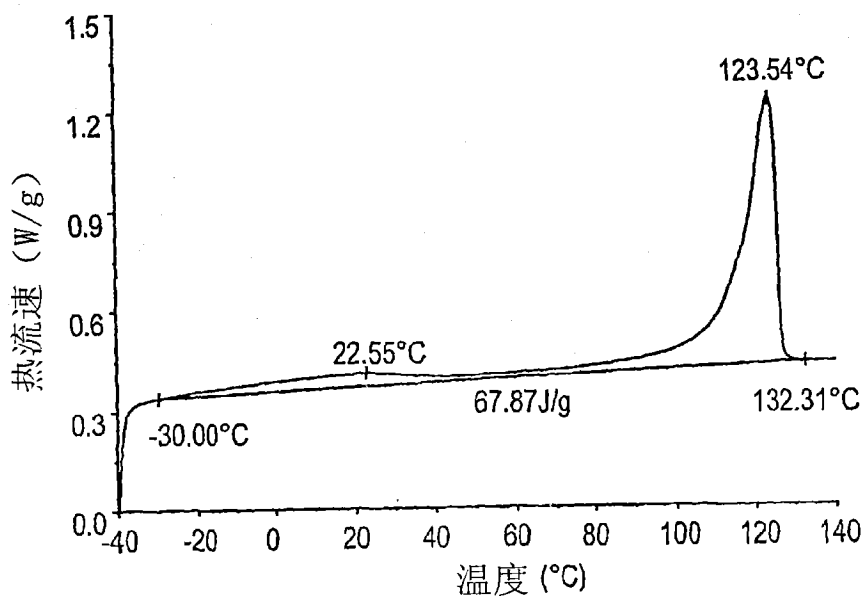


图 9

DSC实施例 8



CRYSTAF 报告

LIMS #: 70552.0

参考: 200402166-28-13

Crystaf ID: 631-04

	温度 (°C)	面积 (%)
峰 1	47.3	9.7
峰 2	63.8	2.9
峰 3	72.1	1.8
峰 4	80.1	12.7
可溶	< 30	72.7

统计

Tn	39.5
Tw	46.4
r	1.2
R	17.4
RMST	19.9
Median	30.0
SDBI	25.9

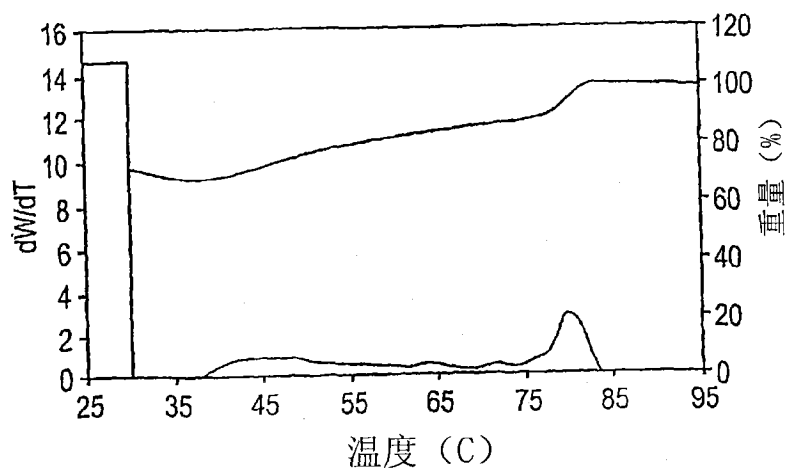
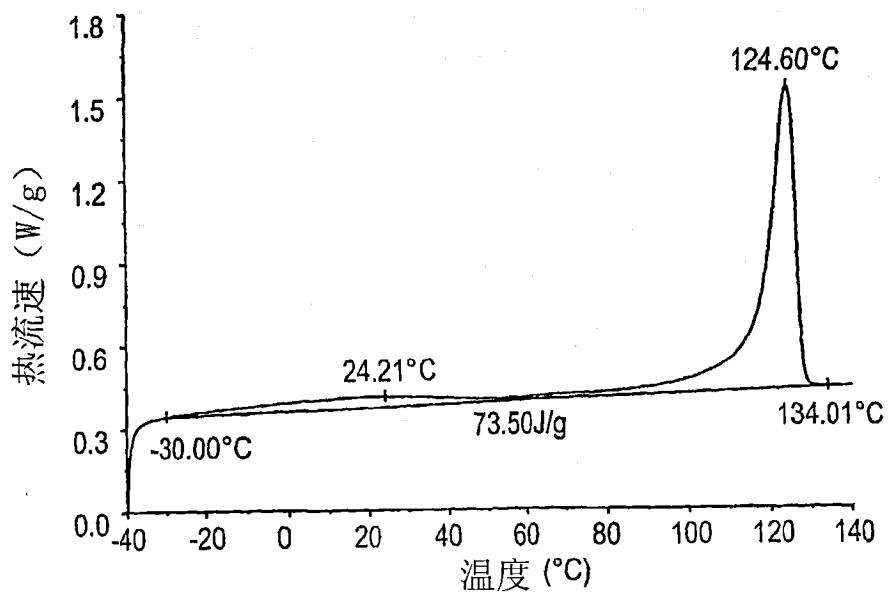


图 10

DSC实施例 9



CRYSTAF 报告

LIMS #: 70553.0

参考: 200402166-28-14

Crystaf ID: 632-04

	温度 (°C)	面积 (%)
峰 1	39.6	2.2
峰 2	62.0	3.0
峰 3	72.2	2.0
峰 4	80.8	16.0
可溶	< 30	71.9
统计		
Tn	39.4	
Tw	47.3	
r	1.2	
R	20.1	
RMST	21.6	
Median	30.6	
SDBI	25.9	

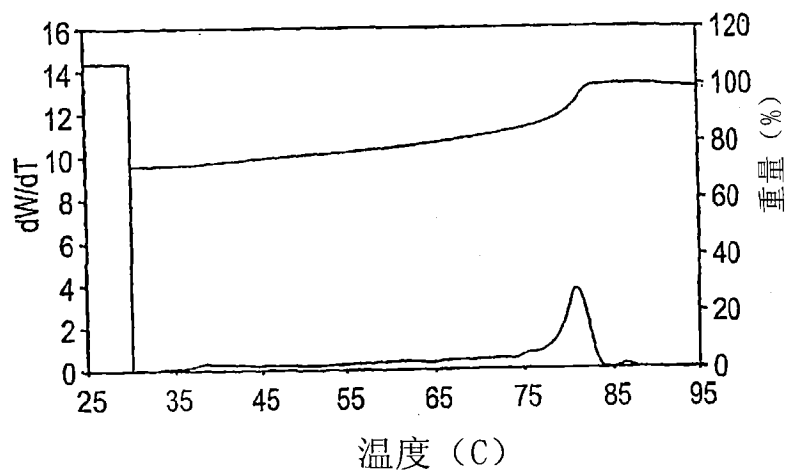
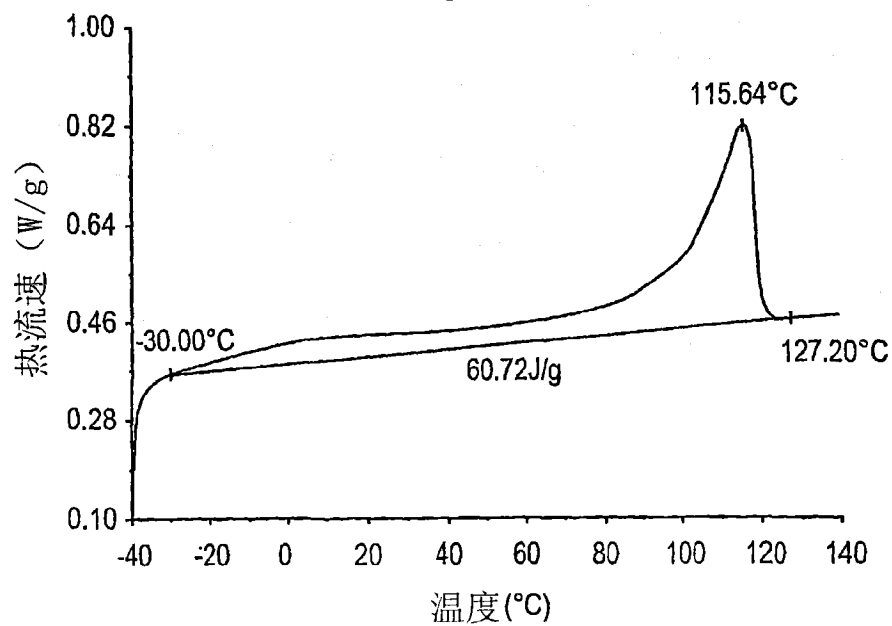


图 11

DSC实施例 10



CRYSTAF 报告

LIMS #: 73541.0
 参考: 04C25R01
 Crystaf ID: 697-04

	温度(°C)	面积(%)
峰 1	40.9	52.4
峰 2	0.0	0.0
峰 3	0.0	0.0
峰 4	0.0	0.0
可溶	<30	47.2
统计		
Tn	38.0	
Tw	39.9	
r	1.0	
R	4.9	
RMS T	8.9	
Median	34.9	
SDBI	20.5	

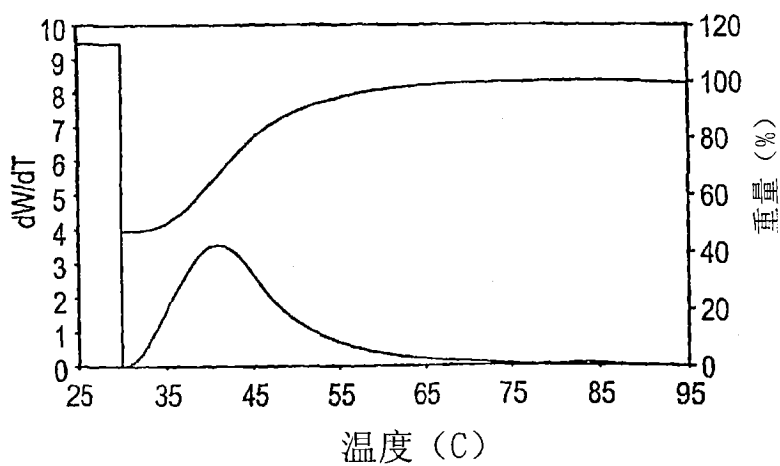
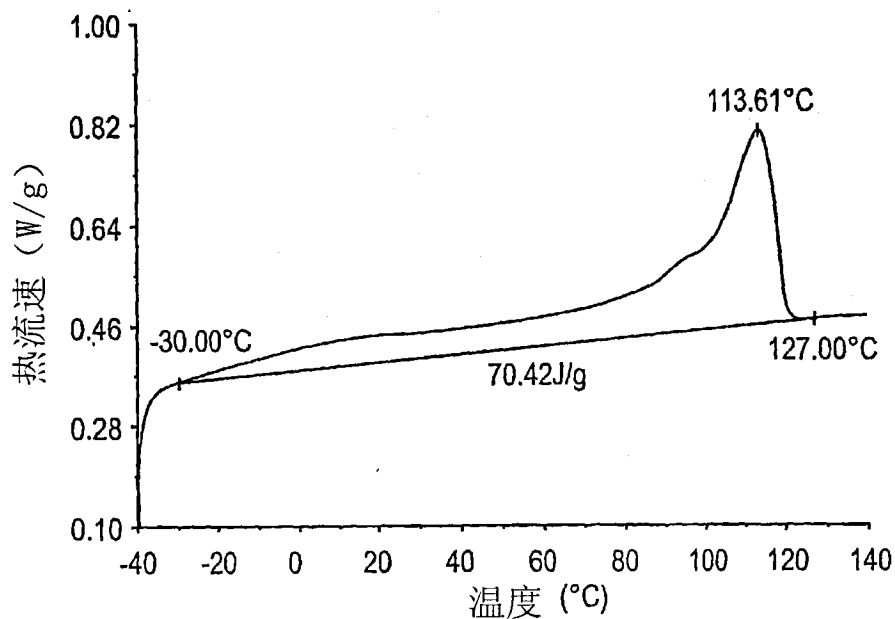


图 12

DSC实施例 11



CRYSTAF 报告

LIMS #: 73542.0

参考: 04C25R02

Crystaf ID: 698-04

	温度 (°C)	面积 (%)
峰 1	39.6	25.2
峰 2	0.0	0.0
峰 3	0.0	0.0
峰 4	0.0	0.0
可溶	< 30	74.0
统计		
Tn	34.3	
Tw	36.2	
r	1.1	
R	5.6	
RMST	9.6	
Median	30.0	
SDBI	22.3	

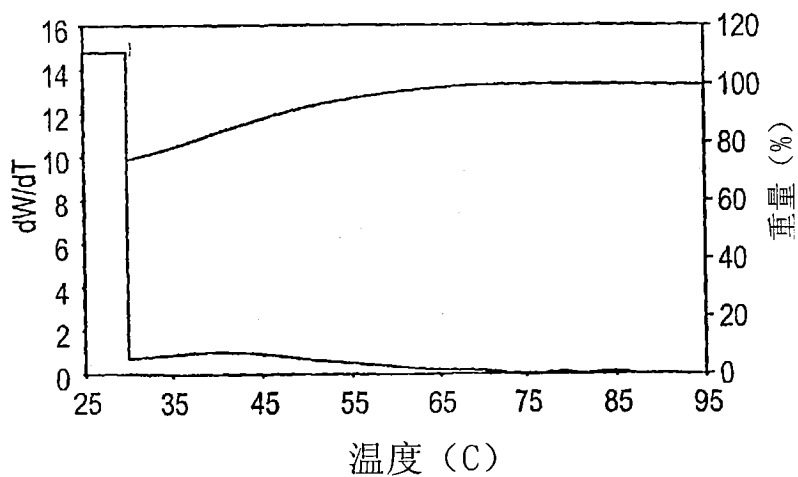
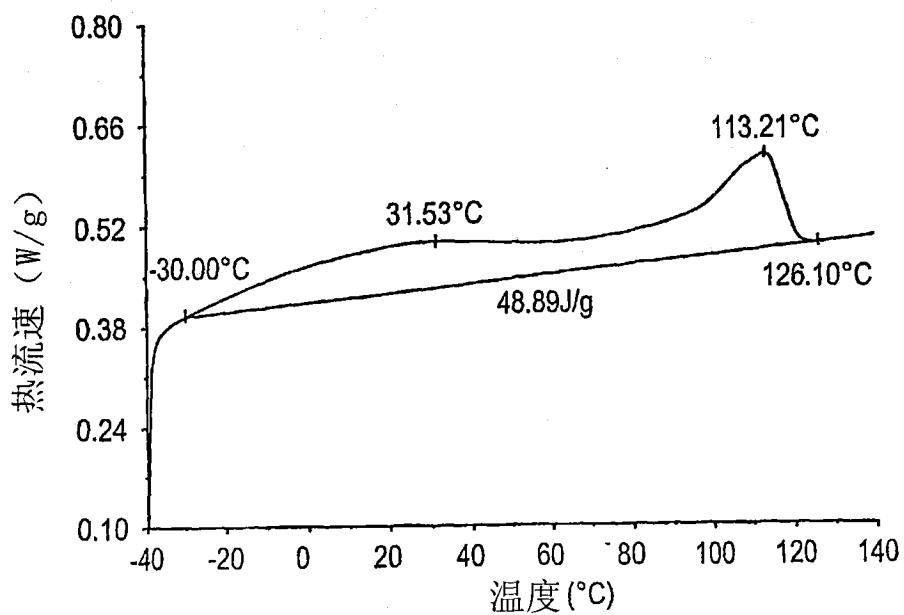


图 13

DSC实施例 12



CRYSTAF 报告

LIMS #: 73543.0

参考: 04C25R03

Crystaf ID: 699-04

	温度(°C)	面积(%)
峰 1	33.6	2.2
峰 2	36.7	1.7
峰 3	41.1	2.2
峰 4	48.1	1.0
可溶	< 30	91.0
统计		
Tn	31.2	
Tw	31.8	
r	1.0	
R	1.8	
RMS T	5.2	
Median	30.0	
SDBI	26.4	

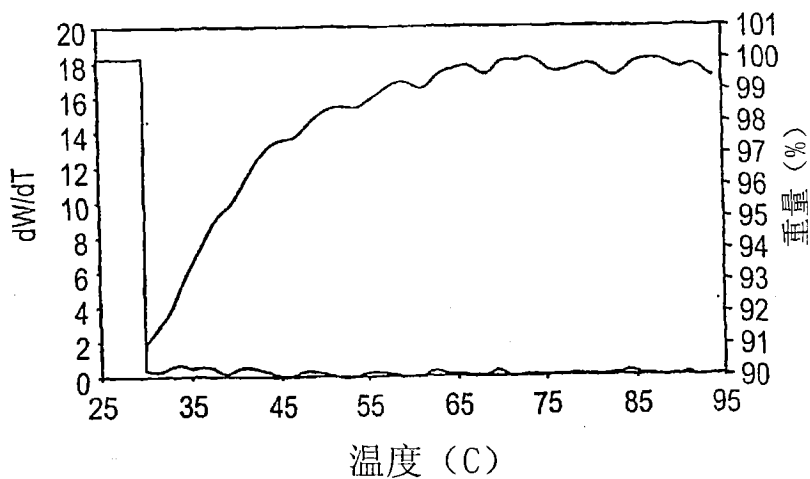
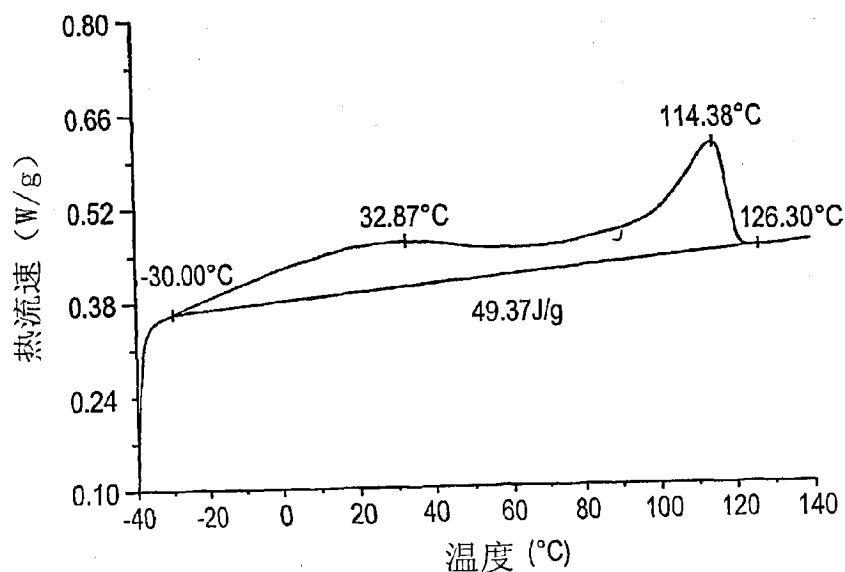


图 14

DSC实施例 13



CRYSTAF 报告

LIMS #: 73698.0

参考: 04C25R04 20040216

Crystaf ID: 718-04

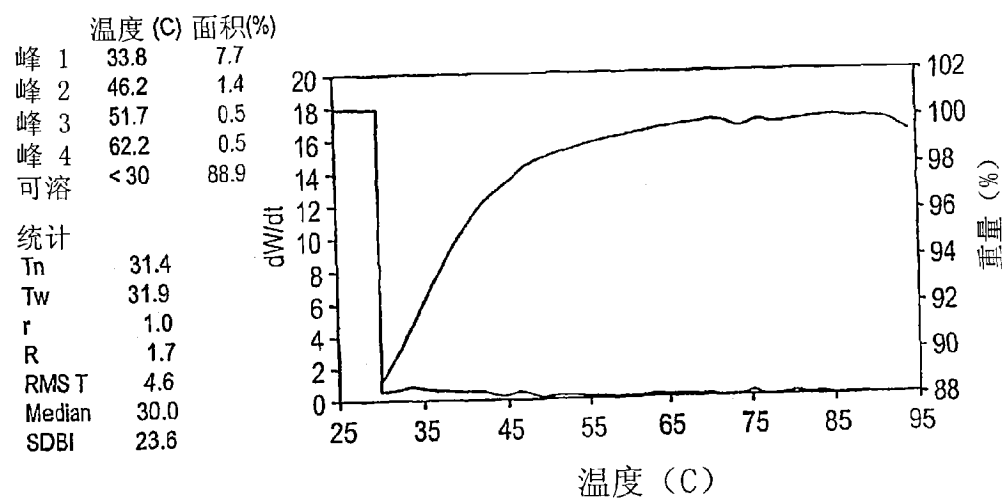
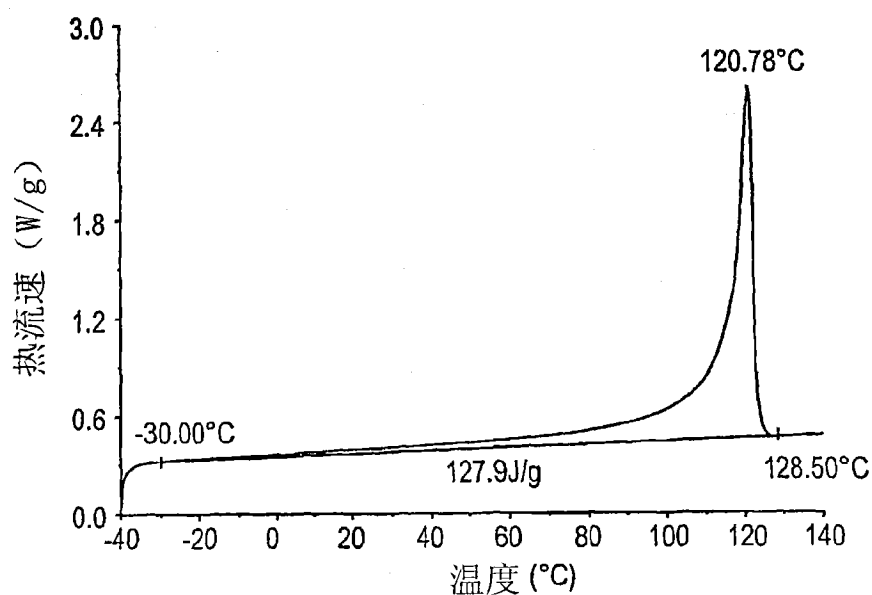


图 15

DSC实施例 14



CRYSTAF 报告

LIMS #: 73699.0

参考: 04C25R05 20040216

Crystaf ID: 715-04

	温度(°C)	面积(%)
峰 1	72.9	92.2
峰 2	83.0	0.1
峰 3	0.0	0.0
峰 4	0.0	0.0
可溶	< 30	9.6

统计

Tn	68.1
Tw	70.5
r	1.0
R	3.6
RMS T	9.0
Median	72.1
SDBI	20.0

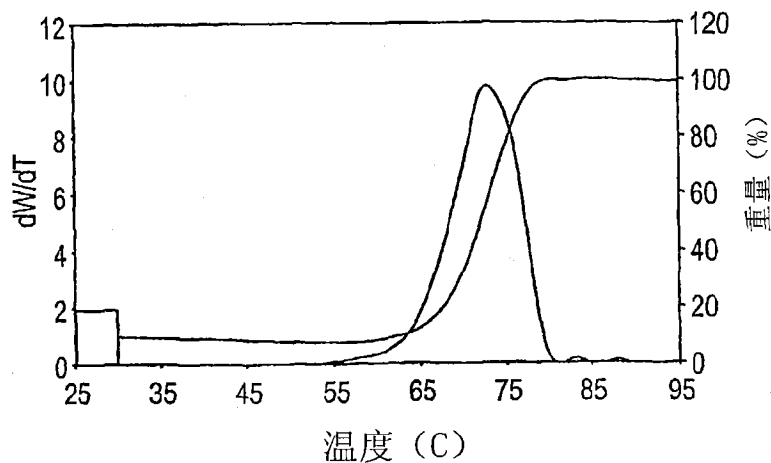
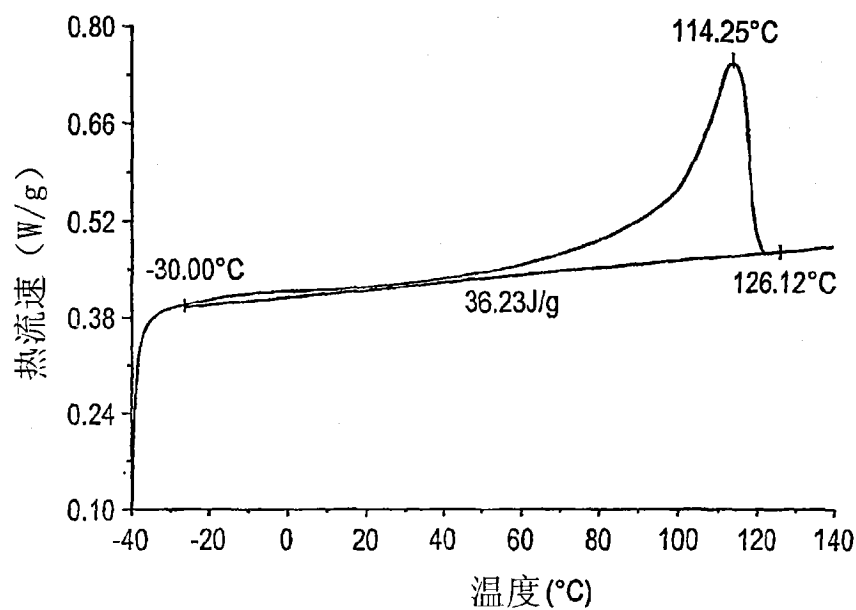


图 16

DSC实施例 15



CRYSTAF 报告

LIMS #: 74111.0

参考: 104C25R06 20040216

Crystal ID: 719-04

	温度 (°C)	面积 (%)
峰 1	30.0	0.9
峰 2	32.3	9.8
峰 3	41.4	9.6
峰 4	69.1	0.5
可溶	< 30	79.2

统计

Tn	32.9
Tw	34.0
r	1.0
R	3.6
RMS T	7.2
Median	30.0
SDBI	23.2

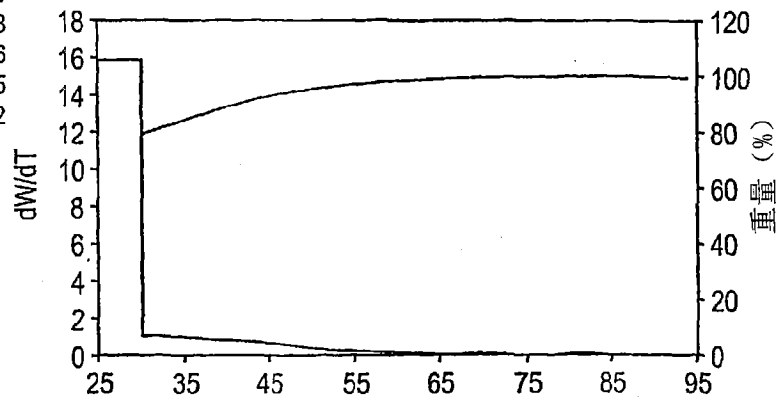
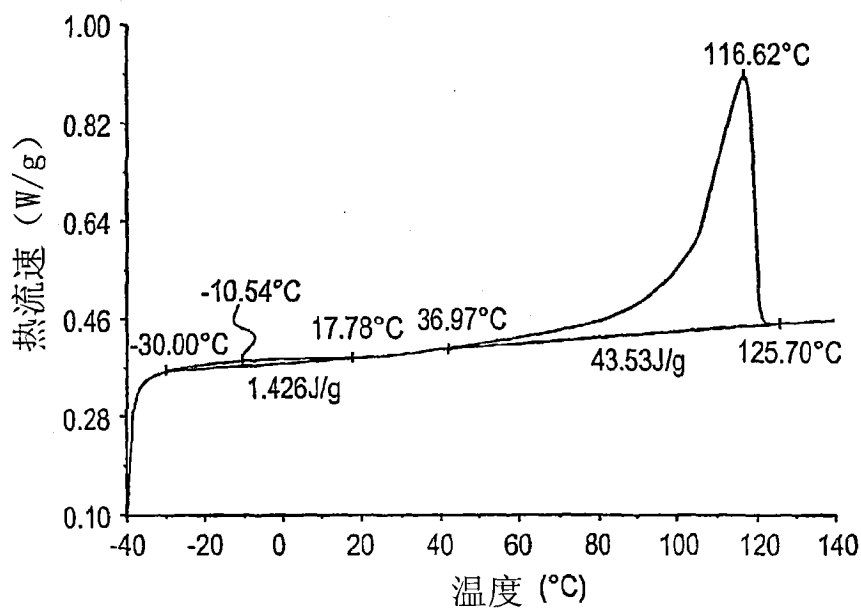


图 17

DSC实施例 16



CRYSTAF 报告

LIMS #: 74112.0

参考: 200402166-39 04C25

Crystaf ID: 725-04

	温度 (°C)	面积 (%)
峰 1	48.0	65.0
峰 2	0.0	0.0
峰 3	0.0	0.0
峰 4	0.0	0.0
可溶	< 30	33.4
统计		
Tn	42.0	
Tw	44.7	
r	1.1	
R	6.4	
RMS T	10.8	
Median	42.0	
SDBI	19.9	

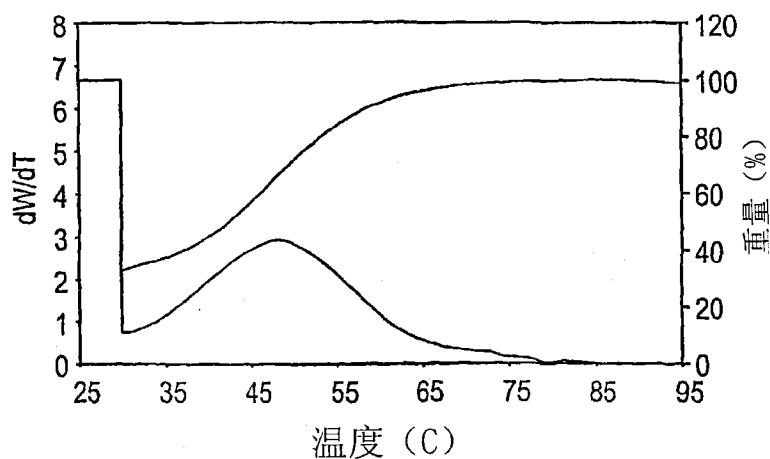
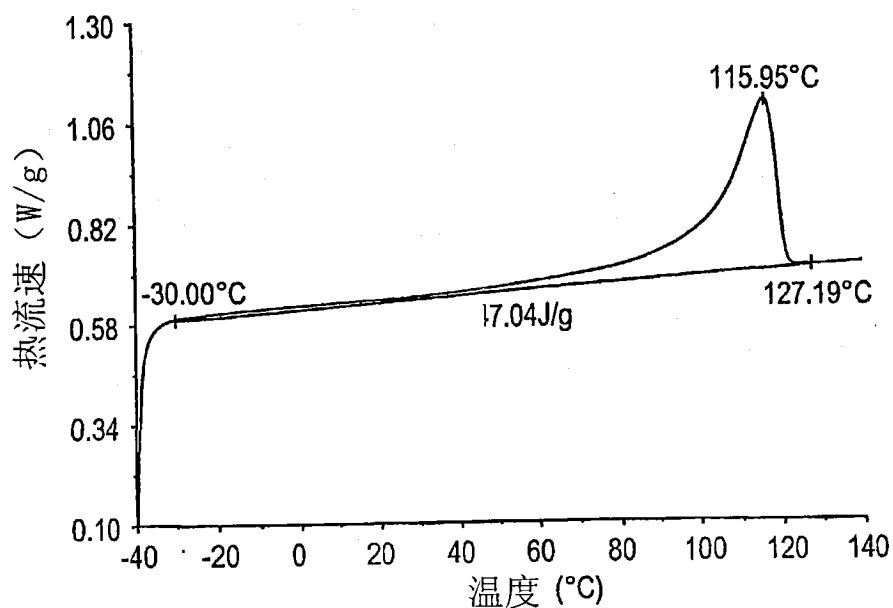


图 18

DSC实施例 17



CRYSTAF 报告

LIMS #: 74115.0

参考: 200402166-39 04C25

Crystaf ID: 726-04

	温度(°C)	面积(%)
峰 1	43.1	56.8
峰 2	0.0	0.0
峰 3	0.0	0.0
峰 4	0.0	0.0
可溶	< 30	42.3
统计		
Tn	39.5	
Tw	42.0	
r	1.1	
R	6.3	
RMS T	10.7	
Median	36.7	
SDBI	20.6	

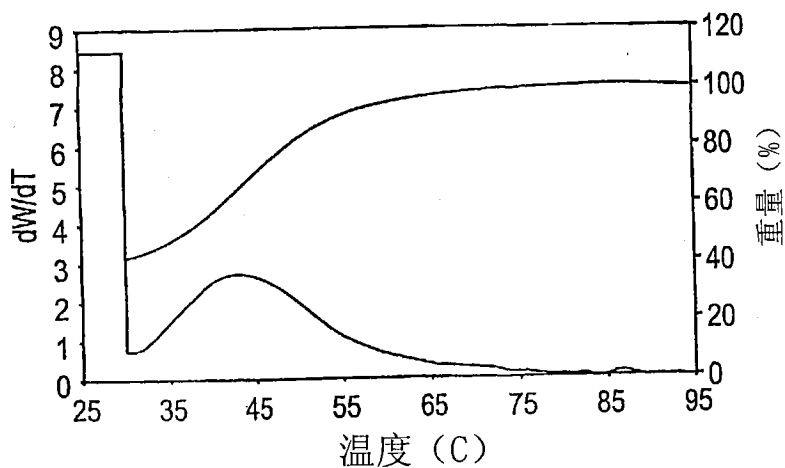
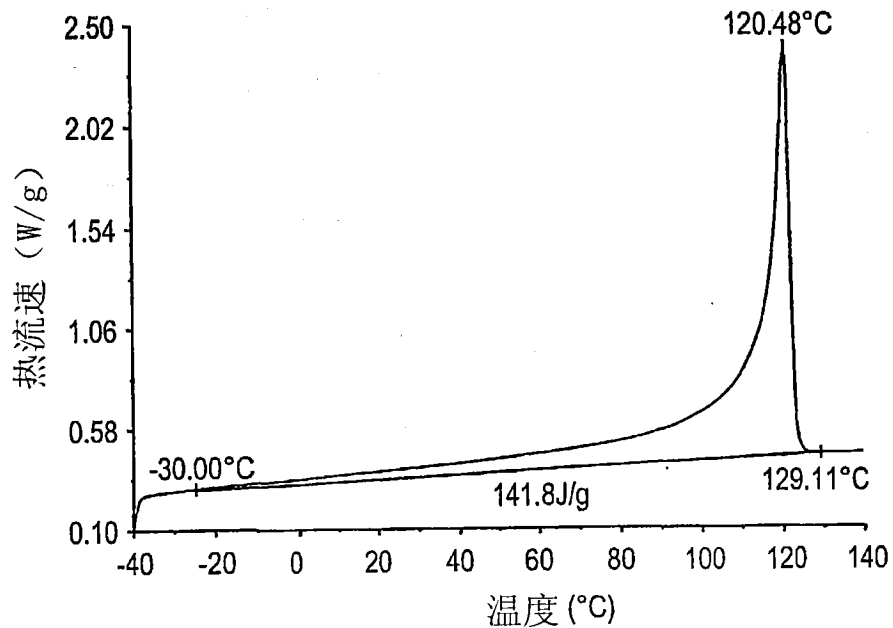


图 19

DSC实施例 18



CRYSTAF 报告

LIMS#: 74113.0

参考: 04C25R08 20040216

Crystaf ID: 716-04

	温度(C)	面积(%)
峰 1	70.0	94.0
峰 2	0.0	0.0
峰 3	0.0	0.0
峰 4	0.0	0.0
可溶	< 30	5.9
统计		
Tn	66.9	
Tw	68.2	
r	1.0	
R	1.8	
RMST	7.1	
Median	68.9	
SDBI	17.7	

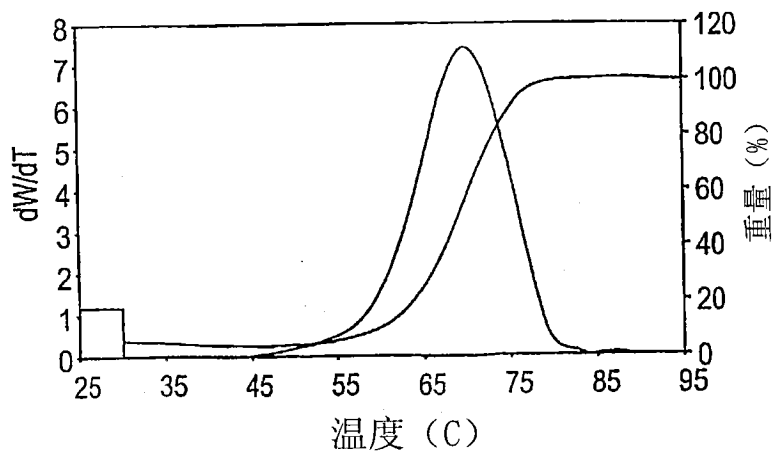
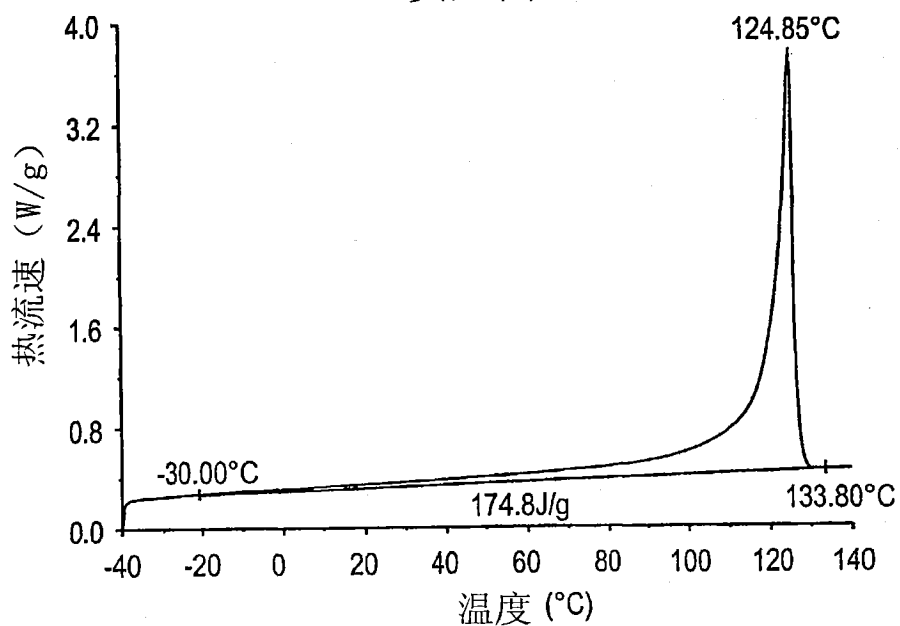


图 20

DSC实施例 19



CRYSTAF 报告

LIMS #: 74114.0

参考: 04C25R09 20040216

Crystaf ID: 717-04

	温度 (C)	面积 (%)
峰 1	55.0	2.0
峰 2	61.9	2.7
峰 3	74.8	1.7
峰 4	79.9	87.9
可溶	< 30	2.1
统计		
Tn	76.7	
Tw	77.8	
r	1.0	
R	1.5	
RMST	7.3	
Median	79.6	
SDBI	18.9	

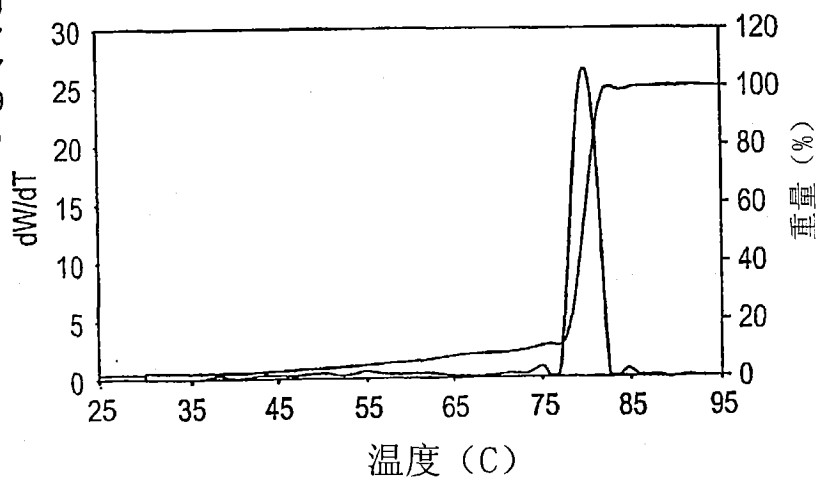
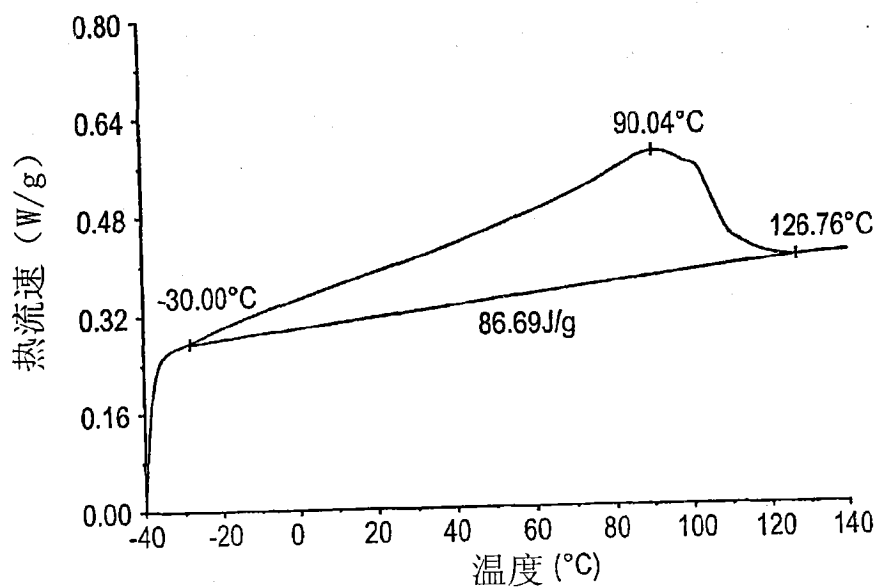


图 21

DSC 对比例 A*



CRYSTAF 报告

LIMS #: 77388.0
 参考: 102253-A6
 Crystaf ID: 38508.0

温度(°C)	面积(%)
峰 1	30.0 2.3
峰 2	34.8 7.3
峰 3	37.5 4.2
峰 4	48.5 29.4
可溶	<30 54.1

统计

Tn	35.9
Tw	36.4
r	1.0
R	1.4
RMS T	6.4
Median	30.0
SDBI	36.9

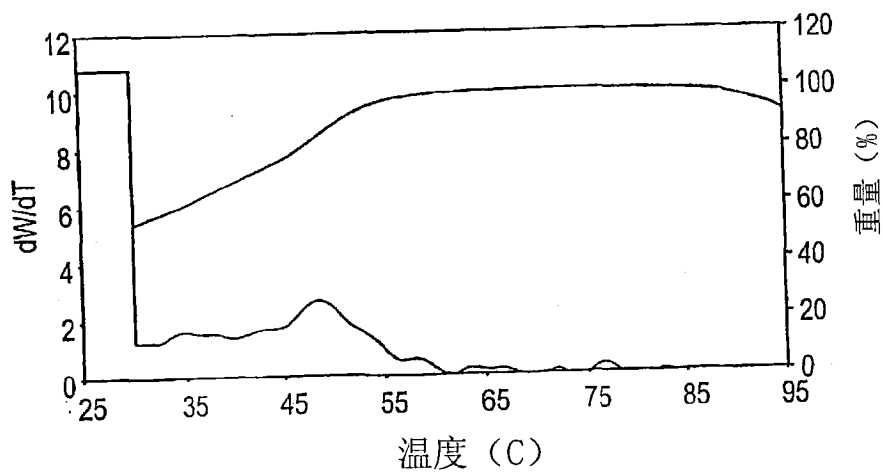
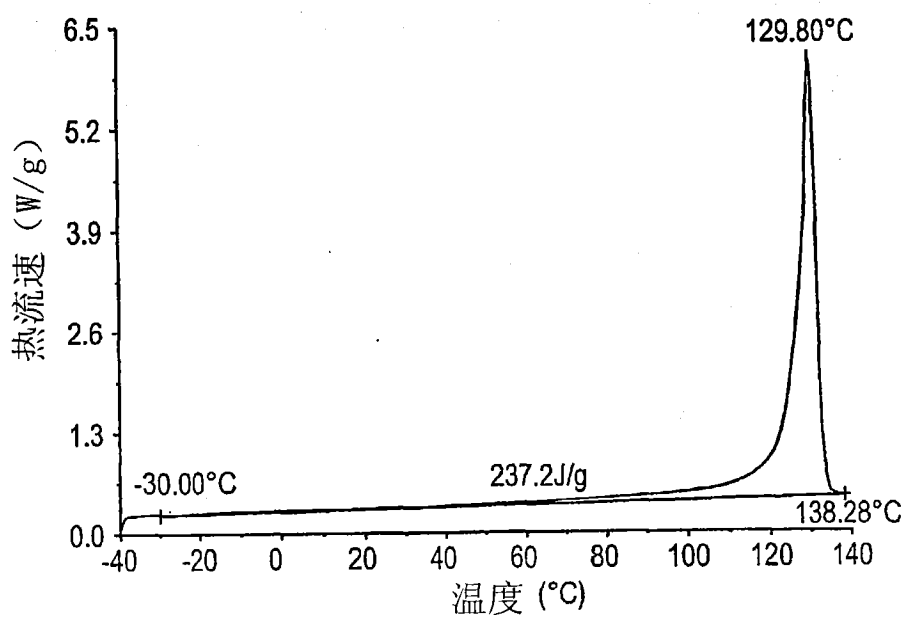


图 22

DSC 对比例 B*



CRYSTAF 报告

LIMS #: 77389.0
 参考: 102286-A1
 Crystaf ID: 38538.0

温度(°C)	面积(%)
峰 1	77.6 8.7
峰 2	82.4 83.7
峰 3	0.0 0.0
峰 4	0.0 0.0
可溶	<30 1.6

统计	
Tn	77.5
Tw	79.4
r	1.0
R	2.5
RMST	9.0
Median	81.8
SDBI	18.5

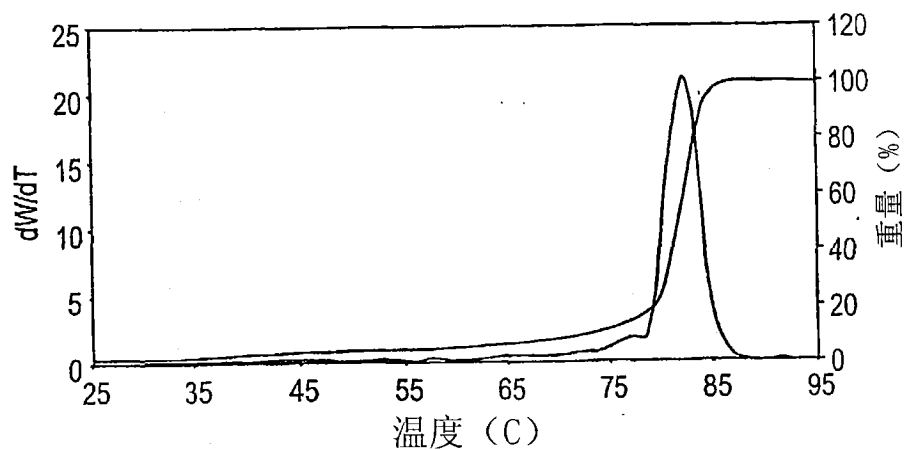
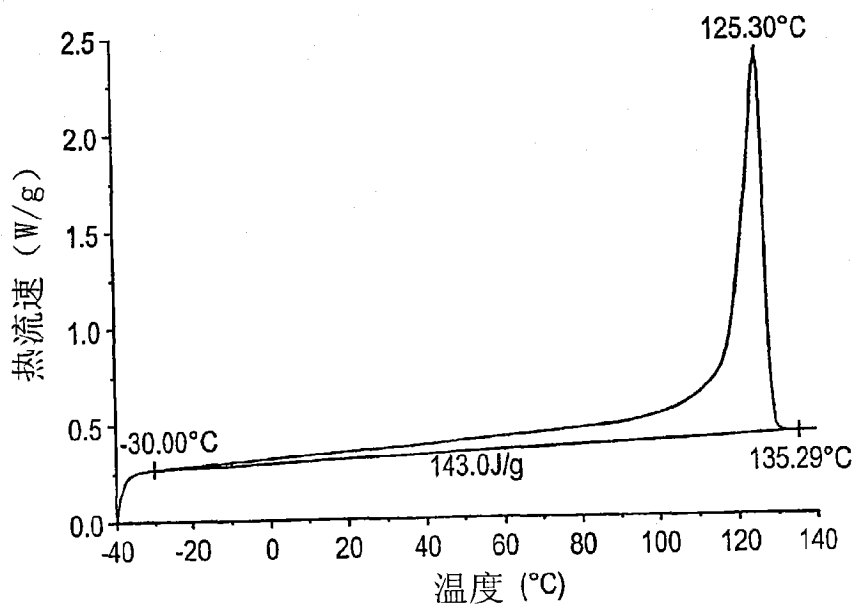


图 23

DSC 对比例 C*



CRYSTAF 报告

LIMS #: 77390.0

参考: 102285-E1

Crystaf ID: 38569.0

	温度(°C)	面积(%)
峰 1	31.6	0.7
峰 2	38.7	2.3
峰 3	52.4	55.5
峰 4	81.8	34.7
可溶	< 30	6.6
统计		
Tn	58.0	
Tw	61.9	
r	1.1	
R	6.7	
RMST	14.9	
Median	56.5	
SDBI	18.1	

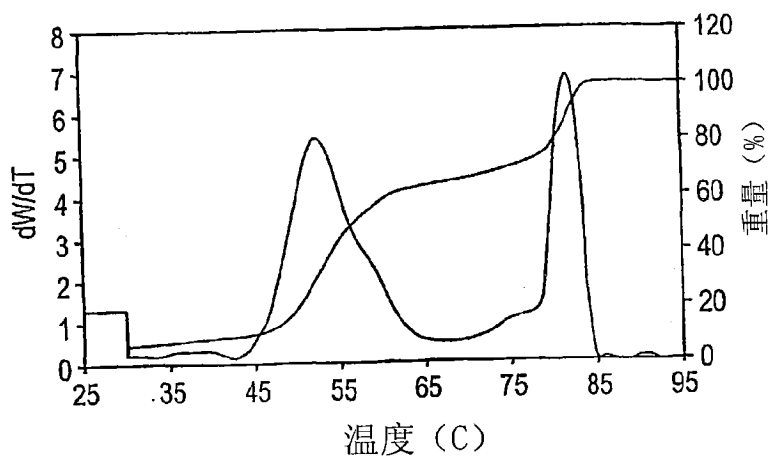
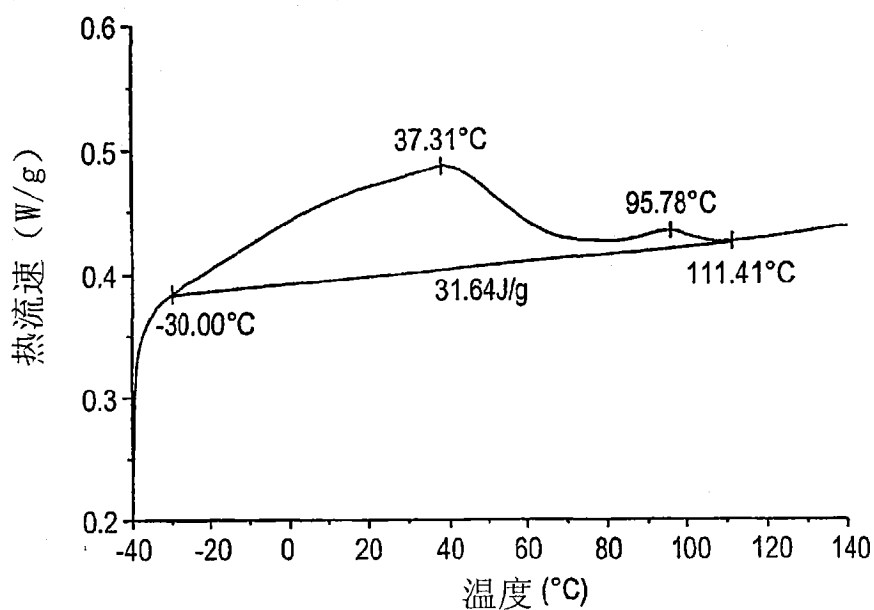


图 24

DSC 对比例 D*



CRYSTAF 报告

LIMS #: 69534.0

参考: 200402166-28-2

Crystaf ID: 578-04

	温度 (C)	面积 (%)
峰 1	0.0	0.0
峰 2	0.0	0.0
峰 3	0.0	0.0
峰 4	0.0	0.0
可溶	< 30	99.0
统计		
Tn	30.3	
Tw	30.4	
r	1.0	
R	0.3	
RMS T	1.4	
Median	30.0	
SDBI	26.7	

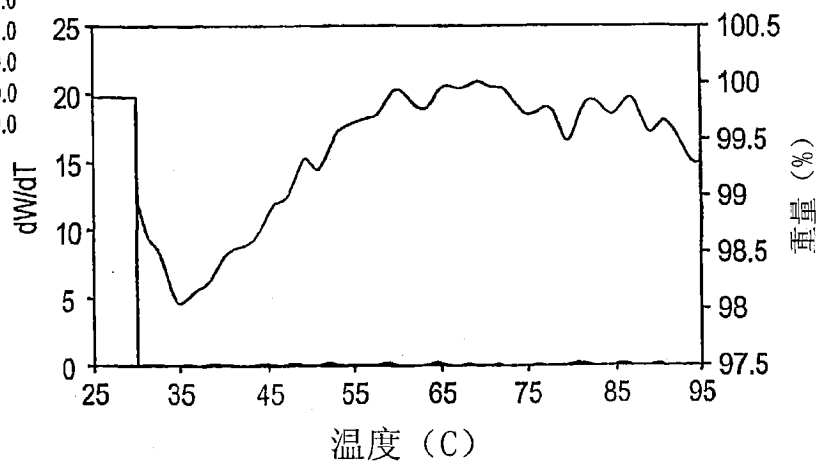
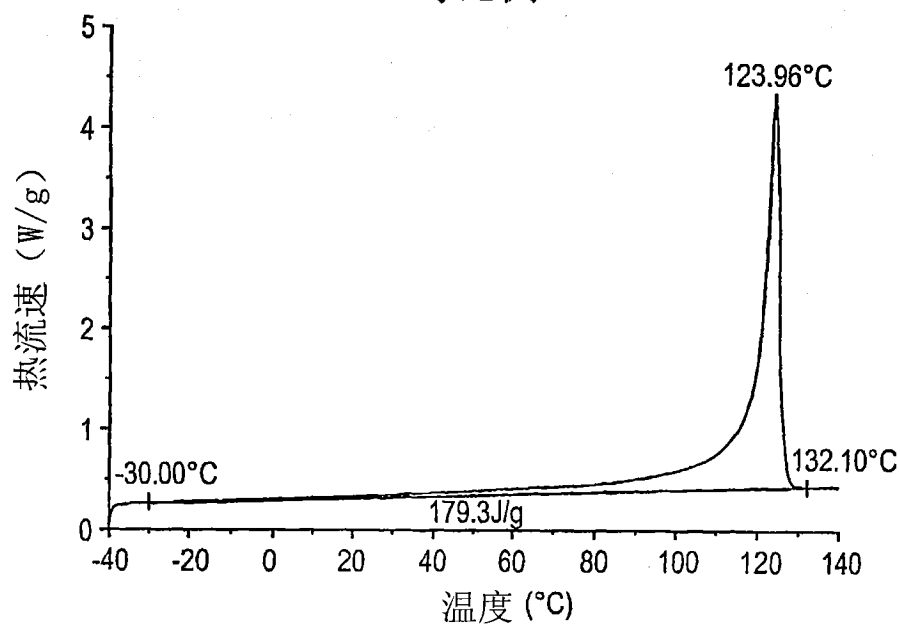


图 25

DSC 对比例 E*



CRYSTAF 报告

LIMS #: 69535.0

参考: 200402166-28-3

Crystaf ID: 577-04

	温度(C)	面积(%)
峰 1	79.3	94.6
峰 2	0.0	0.0
峰 3	0.0	0.0
峰 4	0.0	0.0
可溶	< 30	3.0
统计		
Tn	78.7	
Tw	79.0	
r	1.0	
R	0.4	
RMS T	3.4	
Median	79.4	
SDBI	20.7	

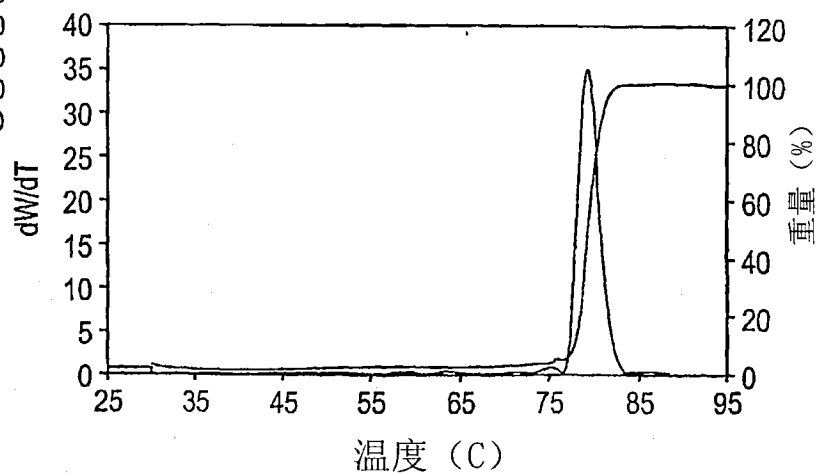
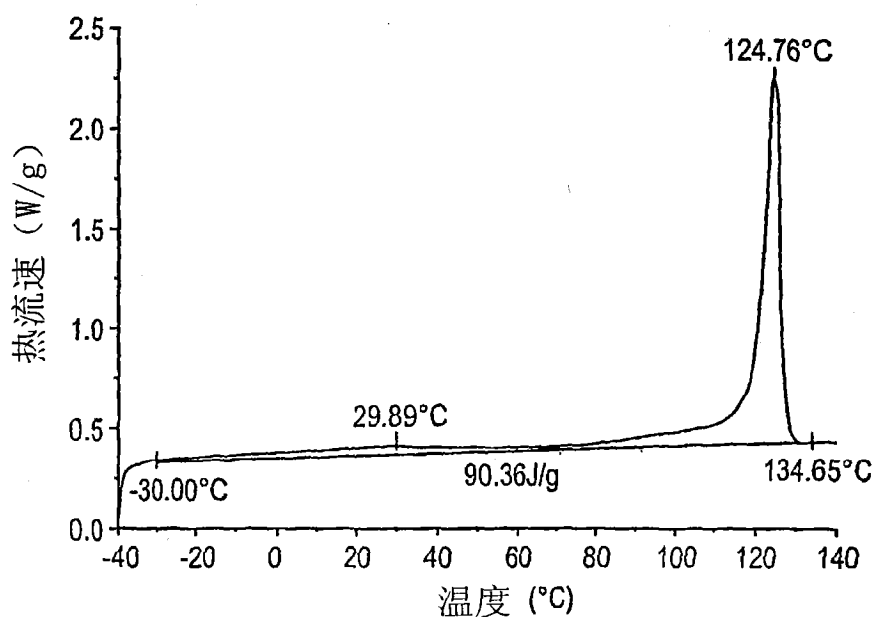


图 26

DSC 对比例 F*



CRYSTAF 报告

LIMS #: 70870.0

参考: 04C22R14

Crystaf ID: 675-04

	温度 (°C)	面积 (%)
峰 1	60.4	2.6
峰 2	65.3	2.7
峰 3	71.6	3.6
峰 4	77.6	19.5
可溶	< 30	68.9

统计

Tn	41.0
Tw	49.3
r	1.2
R	20.2
RMS T	21.4
Median	30.0
SDBI	24.2

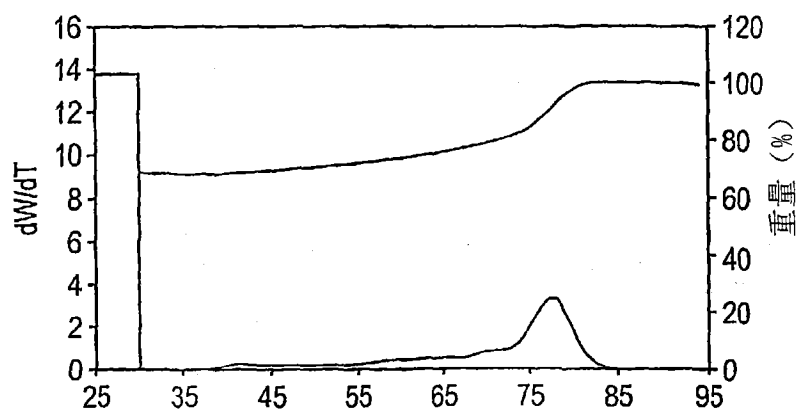


图 27

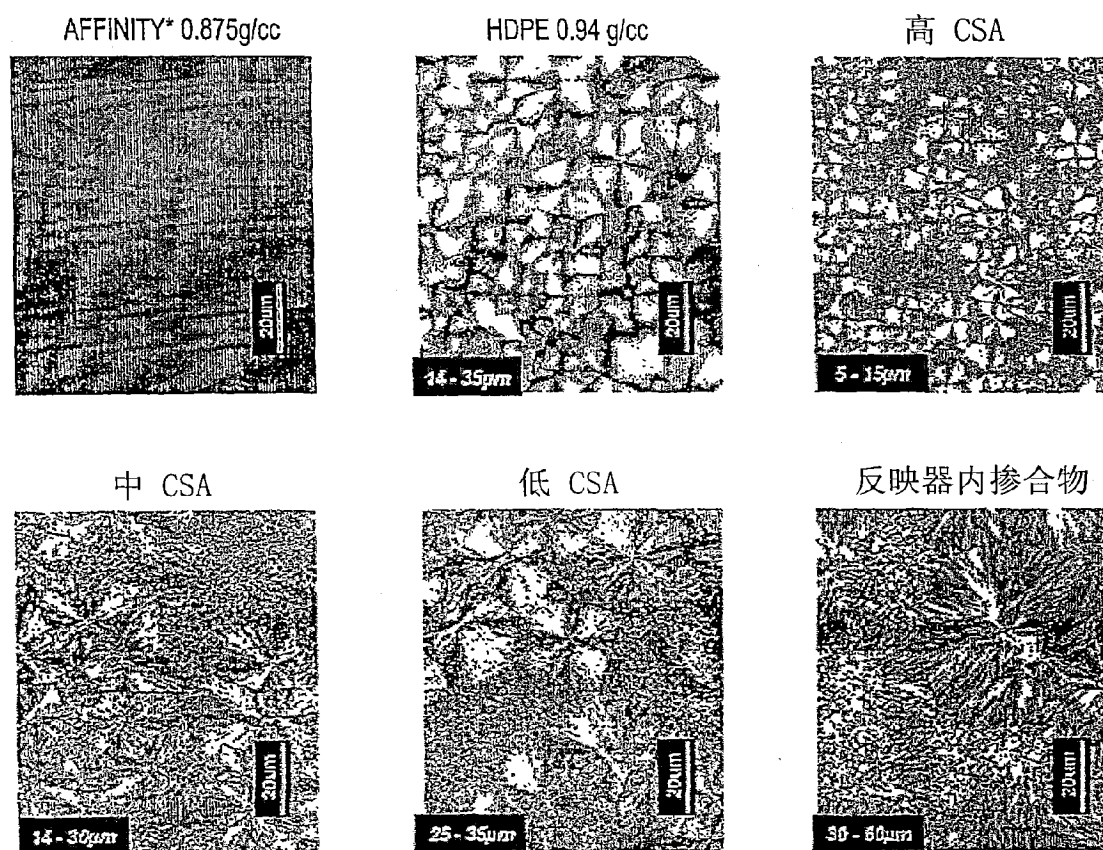


图 28

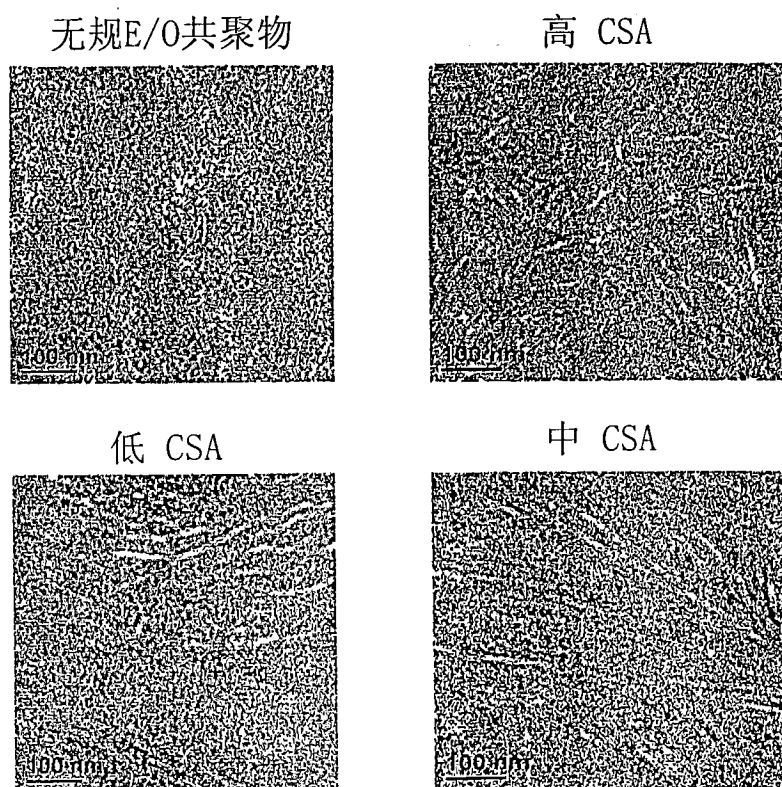


图 29

纤维的300%应变循环性能

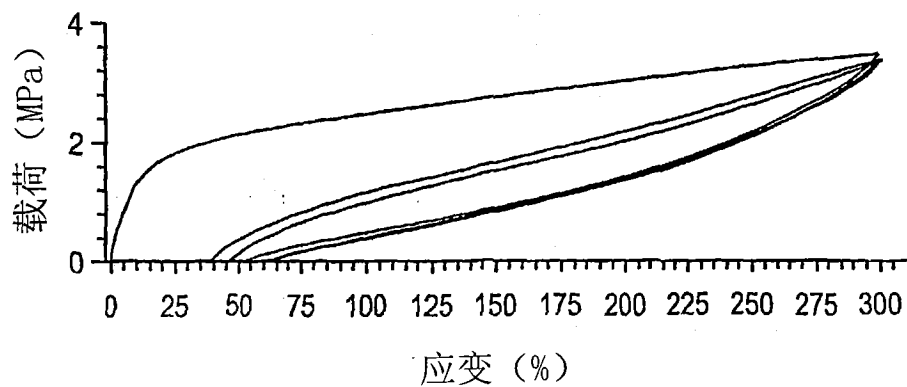


图 30

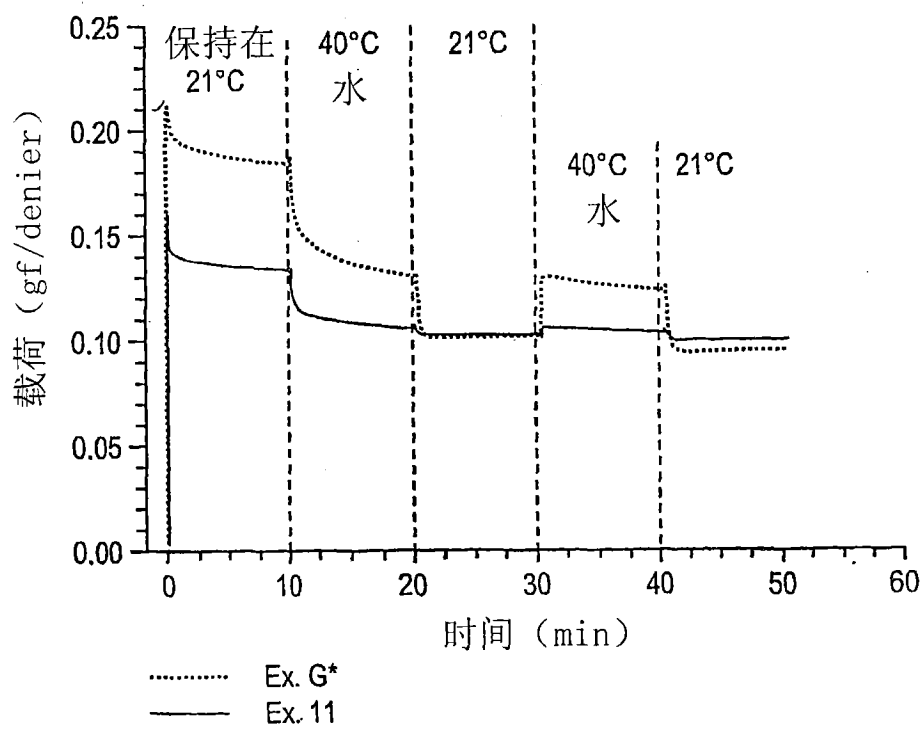


图 31

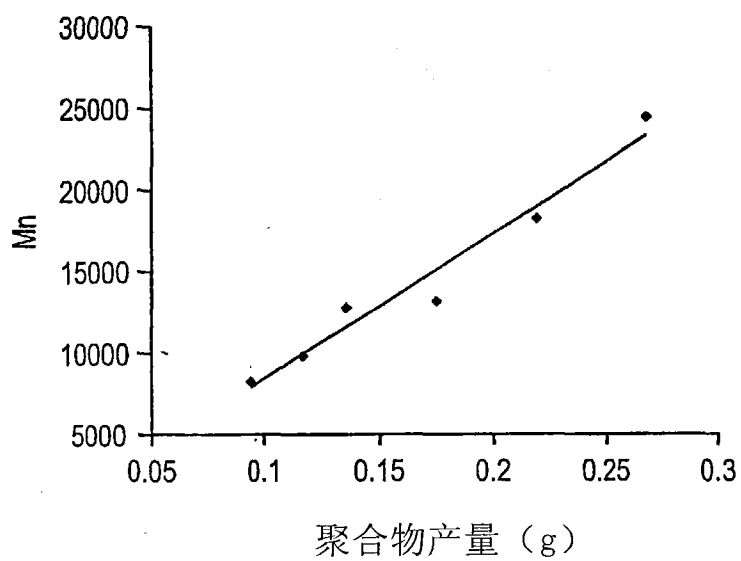


图 32

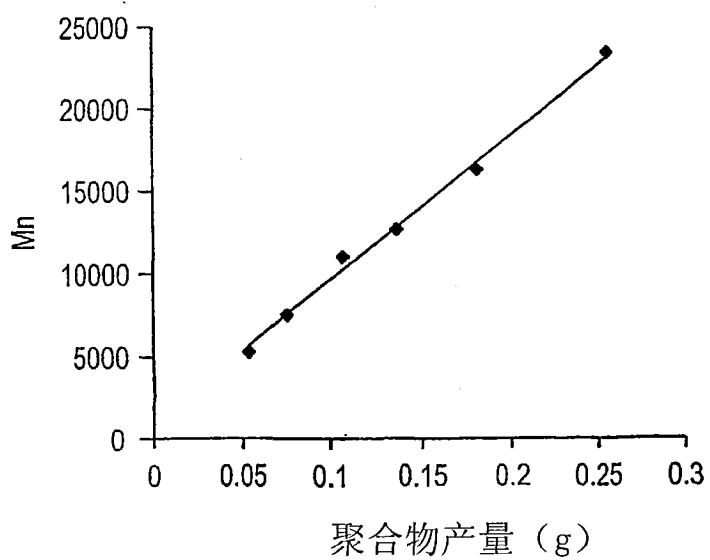


图 33

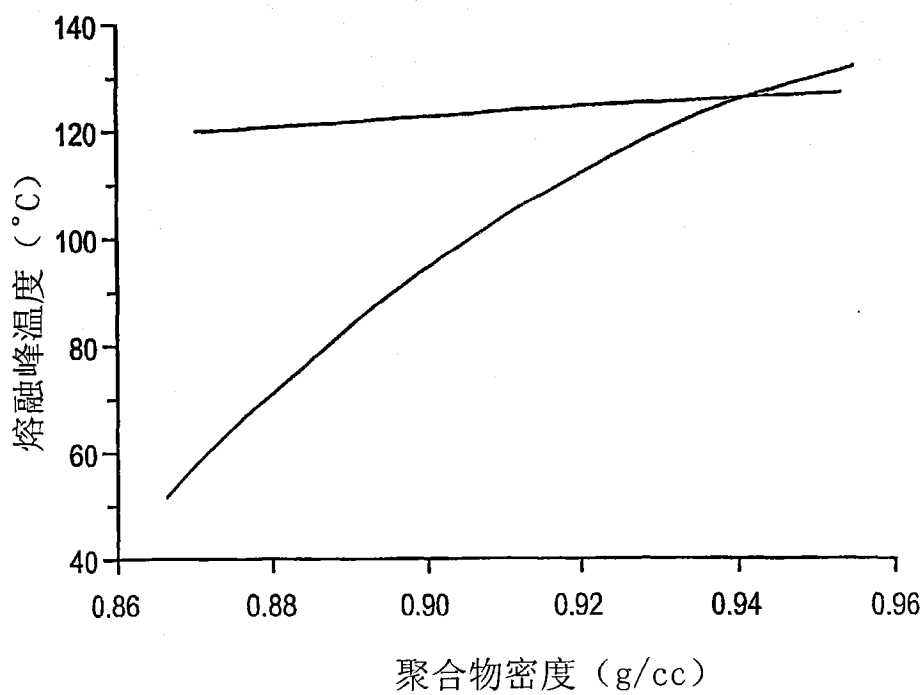


图 34

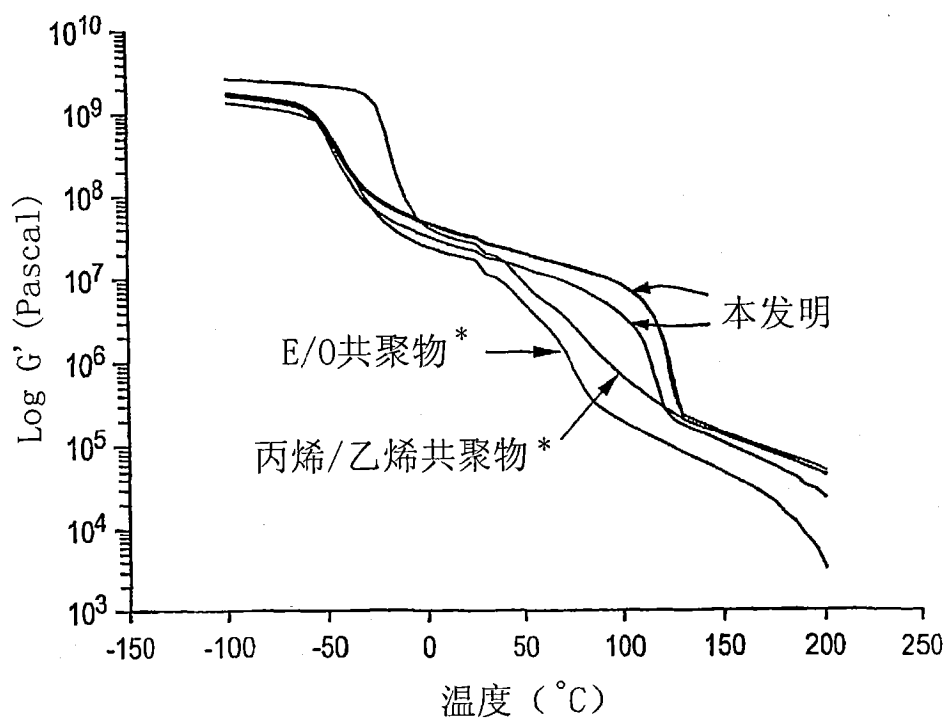
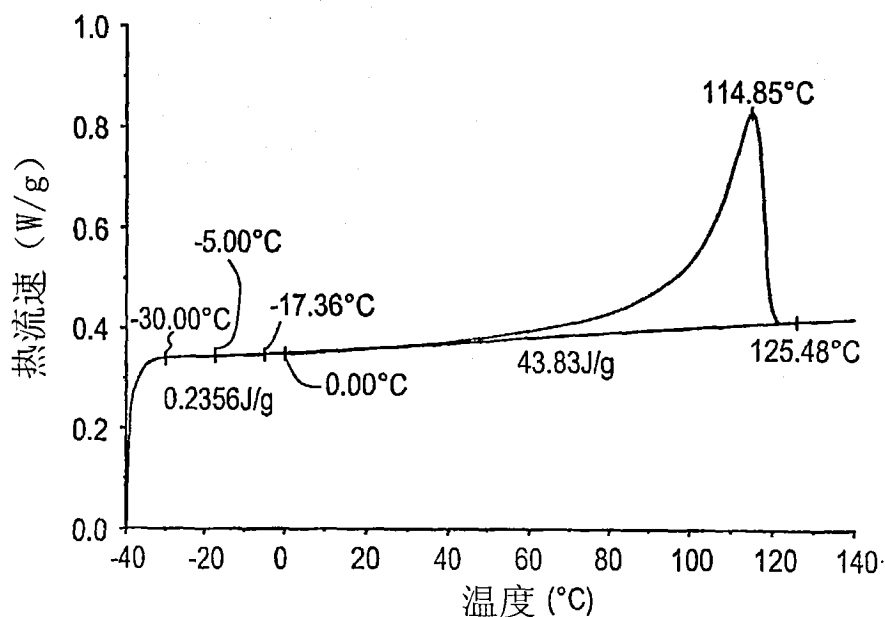


图 35

DSC 实施例 24



CRYSTAF 报告

LIMS #: 80053

参考: 200402602-46-9

Crystaf ID: 134-05

	温度 (°C)	面积 (%)
峰 1	42.6	48.4
峰 2	0.0	0.0
峰 3	0.0	0.0
峰 4	0.0	0.0
可溶	< 30	48.5
统计		
Tn	38.1	
Tw	40.2	
r	1.1	
R	5.7	
RMS T	9.9	
Median	32.3	
SDBI	20.3	

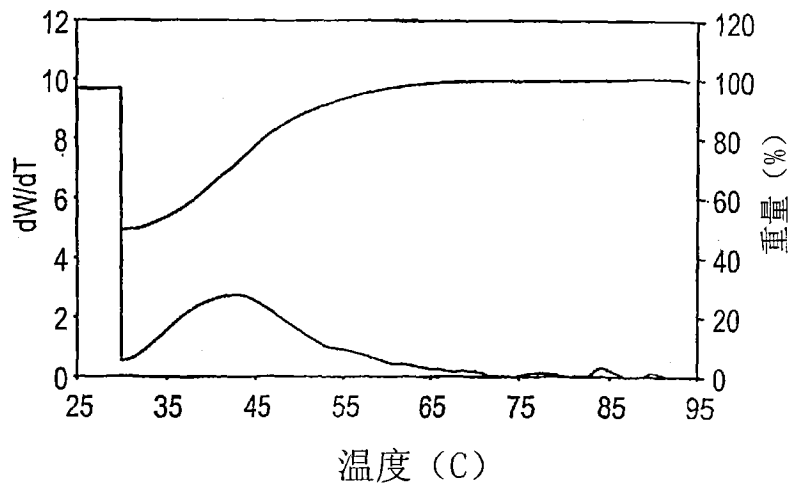
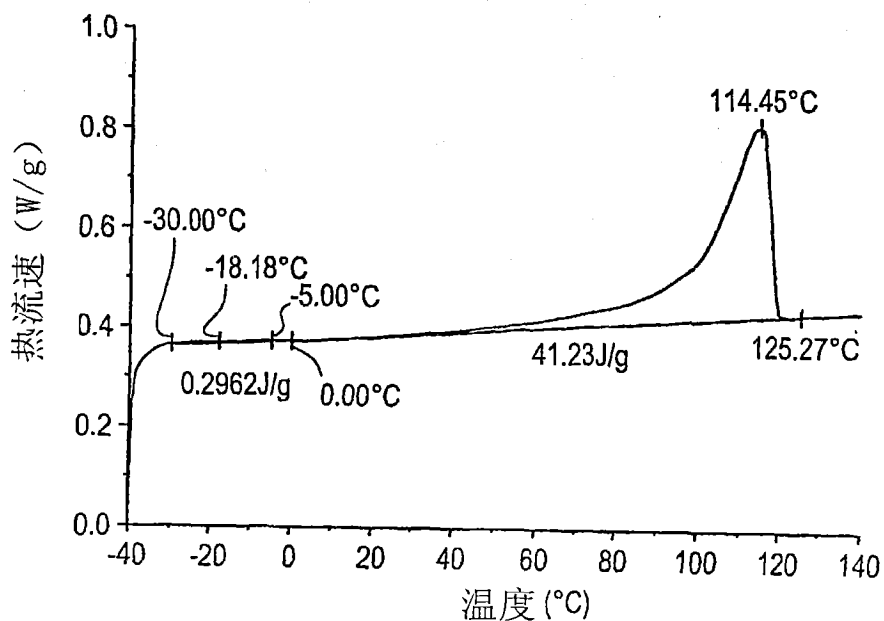


图 36

DSC 实施例 25



CRYSTAF 报告

LIMS #: 80148-1

参考: 200402602-47-1

Crystaf ID: 79-05

	温度 (C)	面积 (%)
峰 1	41.0	24.2
峰 2	57.2	3.3
峰 3	67.1	1.3
峰 4	73.0	0.3
可溶	< 30	70.8
统计		
Tn	35.1	
Tw	37.4	
r	1.1	
R	6.4	
RMS T	10.5	
Median	30.0	
SDBI	19.5	

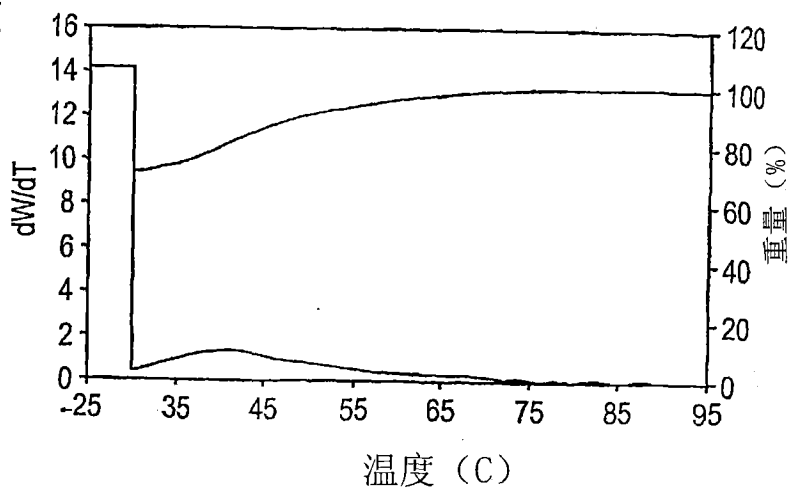
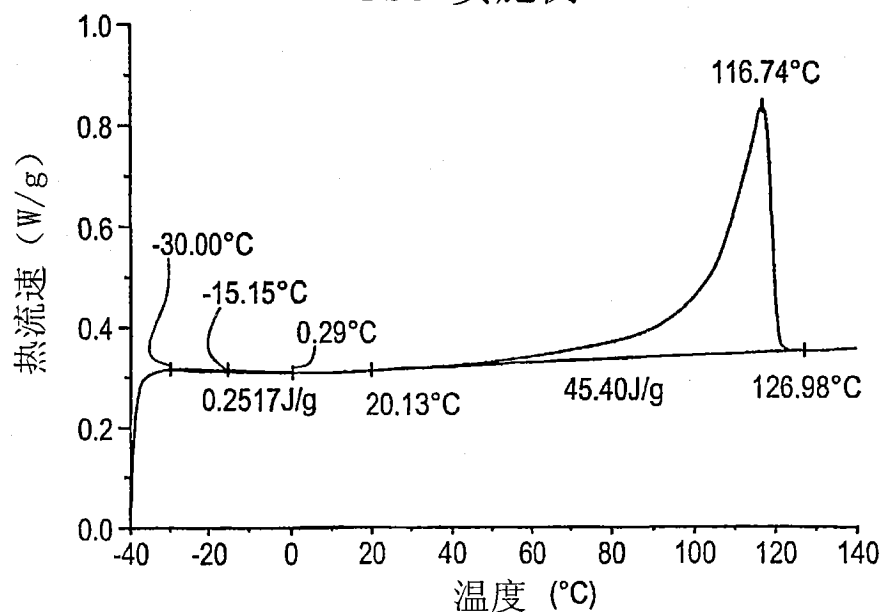


图 37

DSC 实施例 26



CRYSTAF 报告

LIMS #: 80541

参考: 200402602-47-3

Crystaf ID: 84-05

	温度 (C)	面积 (%)
峰 1	34.8	5.1
峰 2	40.2	6.1
峰 3	43.8	7.4
峰 4	53.4	2.7
可溶	< 30	68.6
统计		
Tn	35.8	
Tw	38.9	
r	1.1	
R	8.5	
RMS T	12.8	
Median	30.8	
SDBI	21.9	

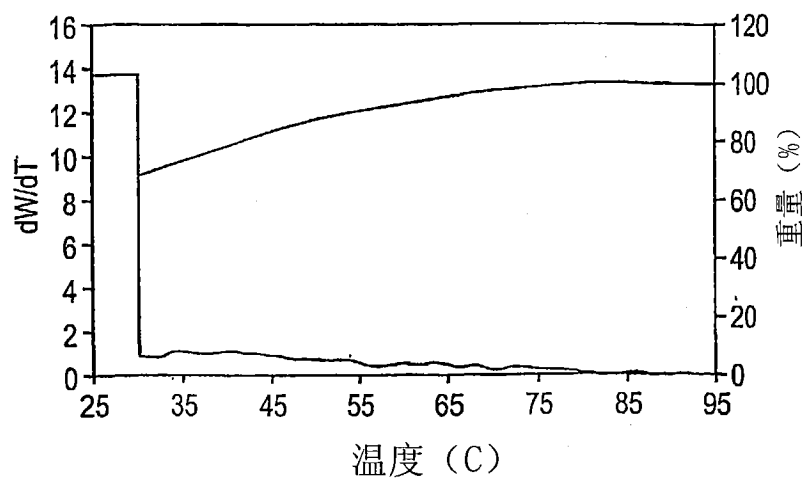
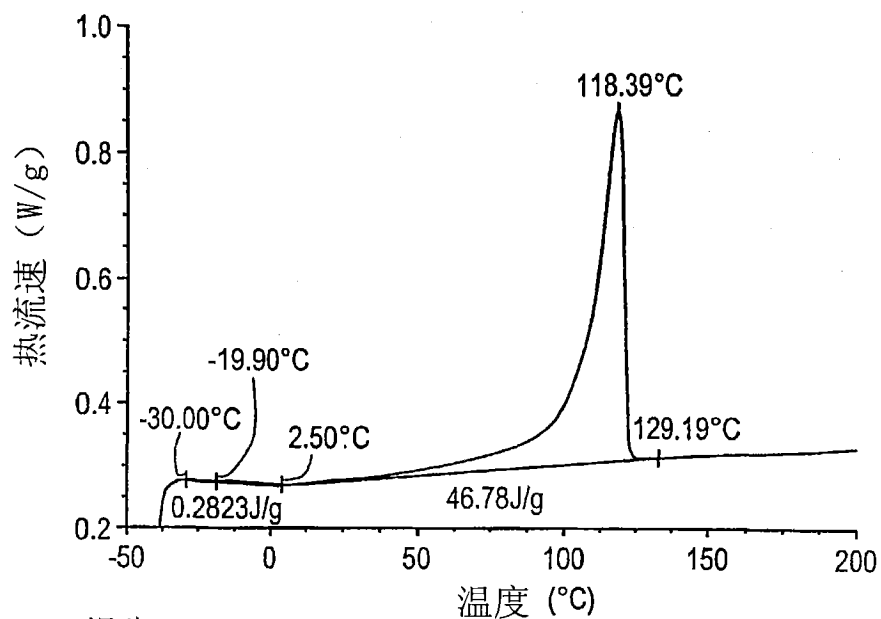


图 38

DSC 实施例 27



CRYSTAF 报告

LIMS #: 80542

参考: 200402602-47-4

Crystaf ID: 85-05

	温度 (°C)	面积 (%)
峰 1	33.5	3.0
峰 2	38.6	6.1
峰 3	45.9	7.6
峰 4	74.4	3.9
可溶	< 30	68.9
统计		
Tn	36.0	
Tw	39.5	
r	1.1	
R	9.7	
RMST	13.9	
Median	30.0	
SDBI	22.9	

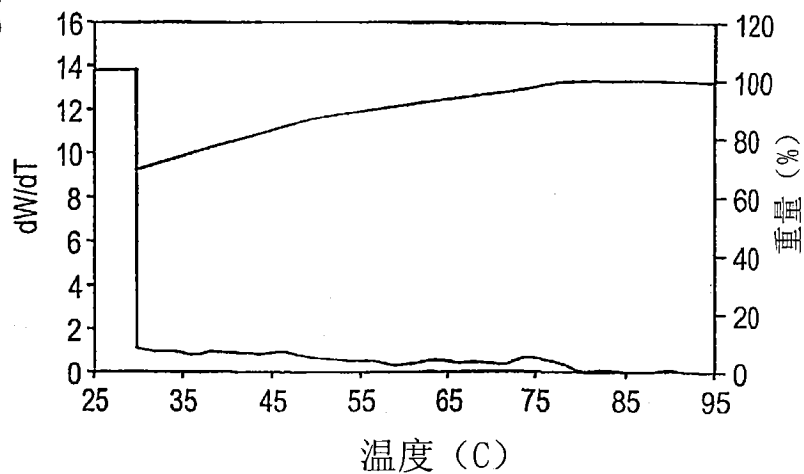
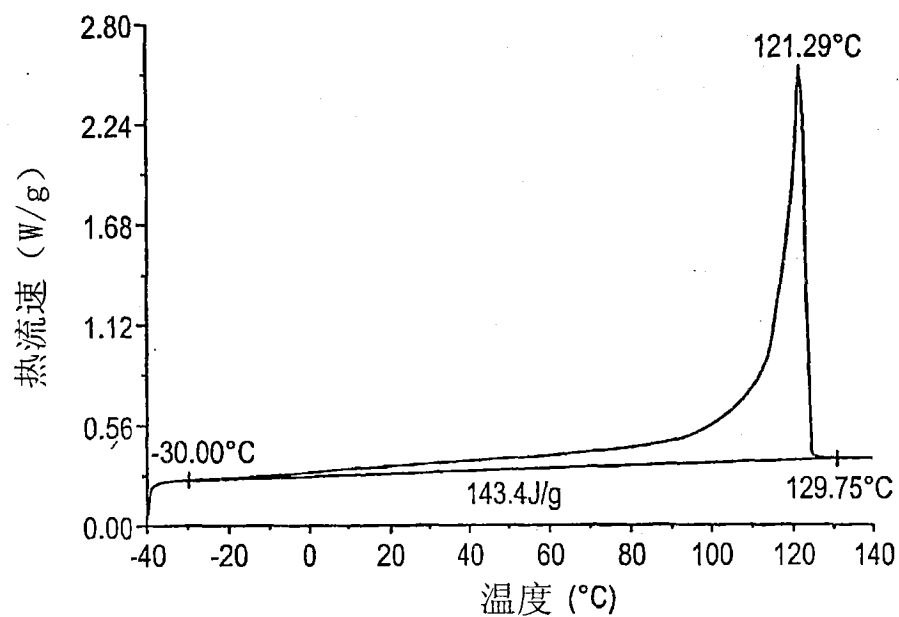


图 39

DSC 实施例 28



CRYSTAF 报告

LIMS #: 81959

参考: 200402602-50-6

Crystaf ID: 140-05

	温度 (C)	面积 (%)
峰 1	74.4	96.6
峰 2	0.0	0.0
峰 3	0.0	0.0
峰 4	0.0	0.0
可溶	< 30	0.4
统计		
Tn	72.0	
Tw	72.7	
r	1.0	
R	1.0	
RMS T	5.8	
Median	73.8	
SDBI	13.1	

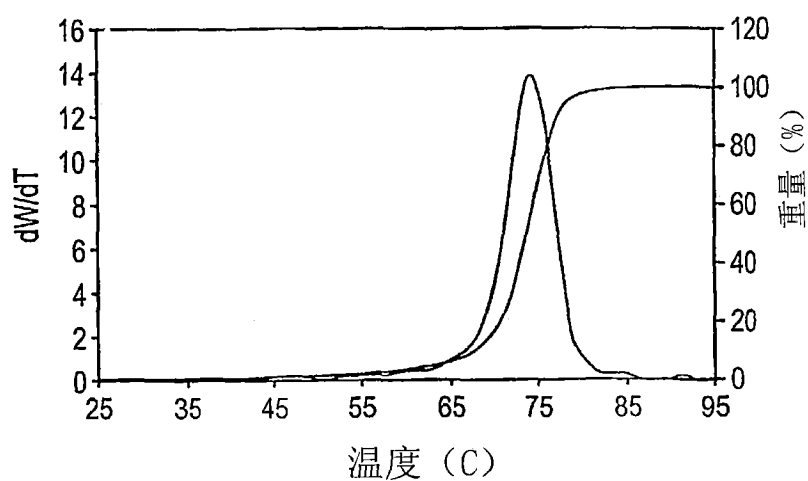
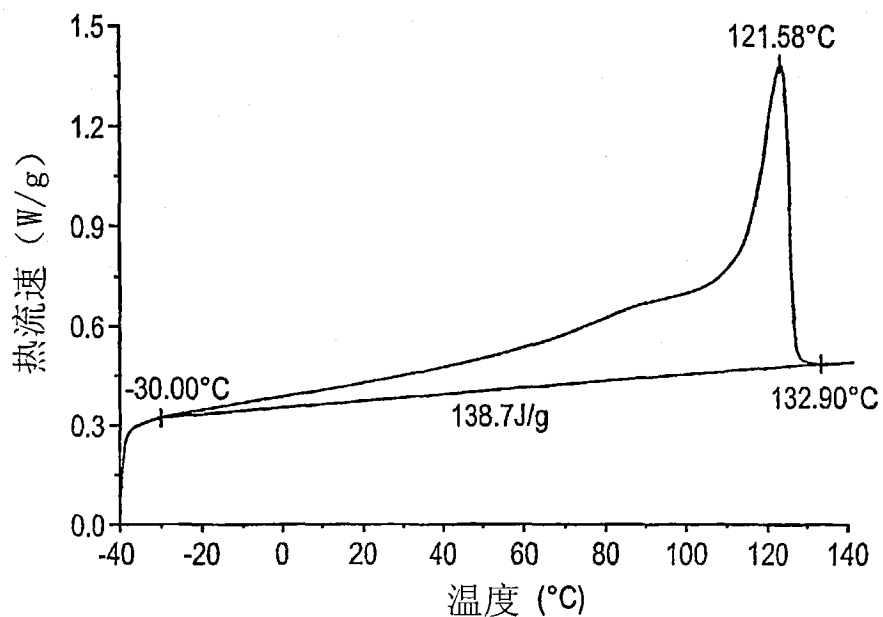


图 40

DSC 实施例 29



CRYSTAF 报告

LIMS #: 78640

参考: Lib 103875 B6

Crystaf ID: 143-05

	温度 (°C)	面积 (%)
峰 1	35.6	11.4
峰 2	50.5	20.0
峰 3	61.0	17.8
峰 4	76.6	2.0
可溶	< 30	47.4
统计		
Tn	40.7	
Tw	45.0	
r	1.1	
R	10.5	
RMS T	14.6	
Median	32.3	
SDBI	20.8	

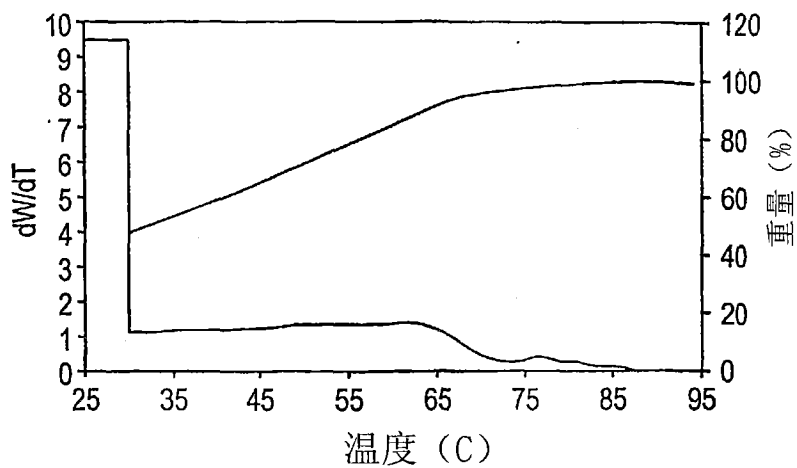
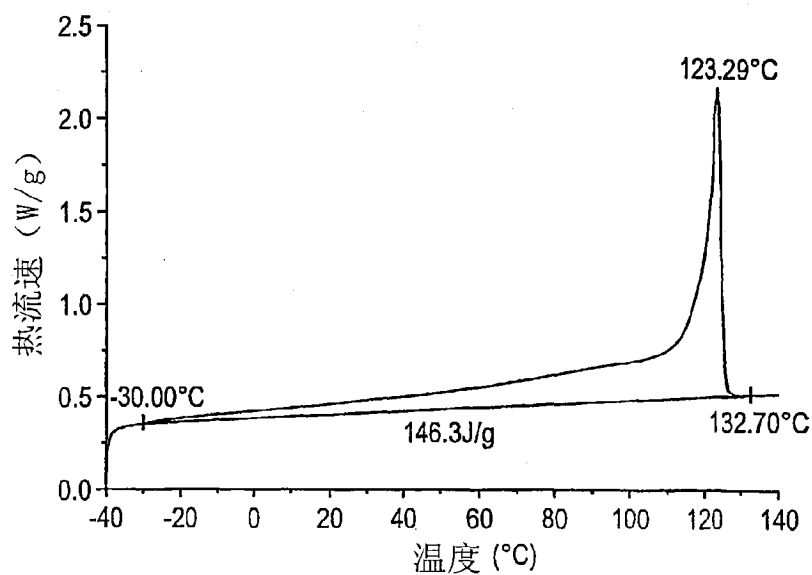


图 41

DSC 实施例 30



CRYSTAF 报告

LIMS #: 78644

参考: Lib 103975 C6

Crystaf ID: 145-05

	温度(°C)	面积(%)
峰 1	34.4	2.8
峰 2	50.6	25.4
峰 3	59.2	6.2
峰 4	66.1	16.6
可溶	<30	43.3

统计

Tn	42.8
Tw	47.6
r	1.1
R	11.2
RMS T	15.2
Median	37.9
SDBI	22.0

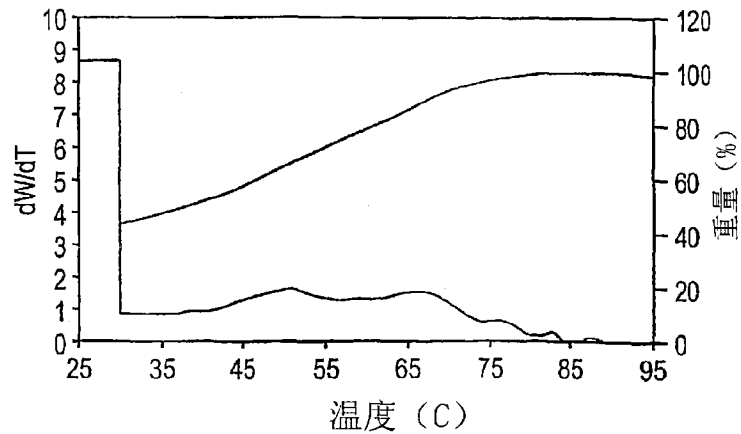
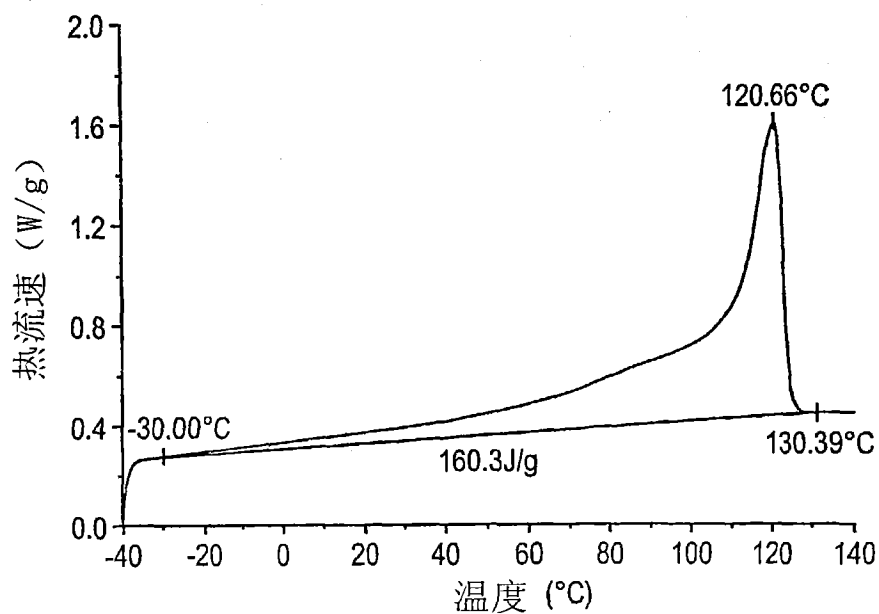


图 42

DSC 实施例 31



CRYSTAF 报告

LIMS #: 78648

参考: Lib 103975

Crystaf ID: 147-05

	温度 (C)	面积 (%)
峰 1	52.3	95.1
峰 2	0.0	0.0
峰 3	0.0	0.0
峰 4	0.0	0.0
可溶	< 30	4.7
统计		
Tn	50.9	
Tw	53.0	
r	1.0	
R	4.1	
RMS T	9.8	
Median	53.2	
SDBI	18.8	

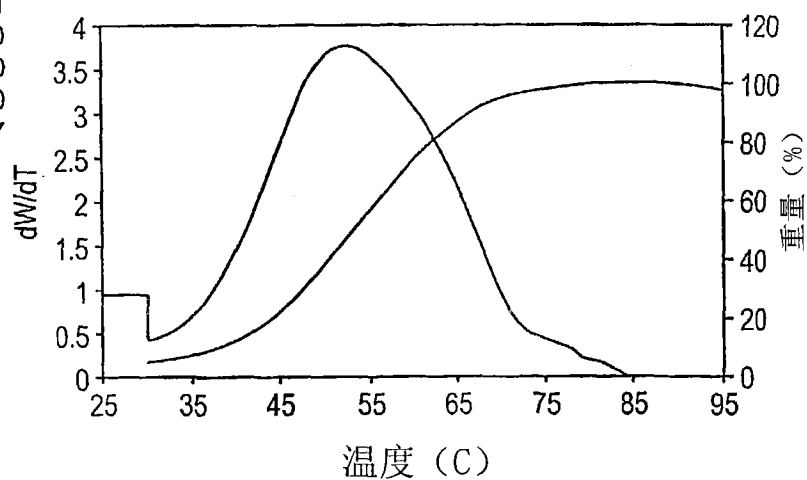
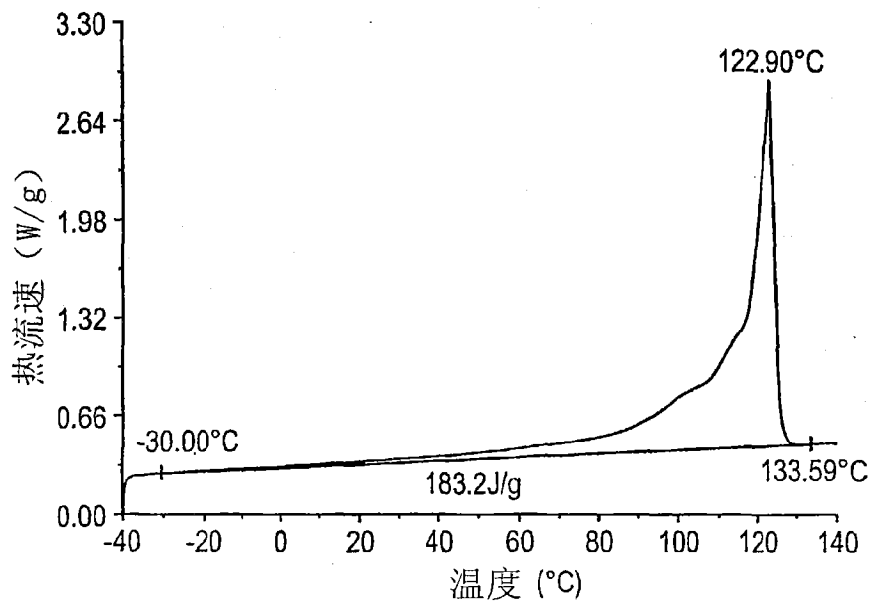


图 43

DSC 实施例 32



CRYSTAF 报告

LIMS #: 78651

参考: Lib 103975 E6

Crystaf ID: 148-05

	温度(°C)	面积(%)
峰 1	37.7	2.2
峰 2	64.1	95.2
峰 3	0.0	0.0
峰 4	0.0	0.0
可溶	< 30	2.3
统计		
Tn	60.8	
Tw	62.3	
r	1.0	
R	2.5	
RMS T	8.4	
Median	63.2	
SDBI	14.6	

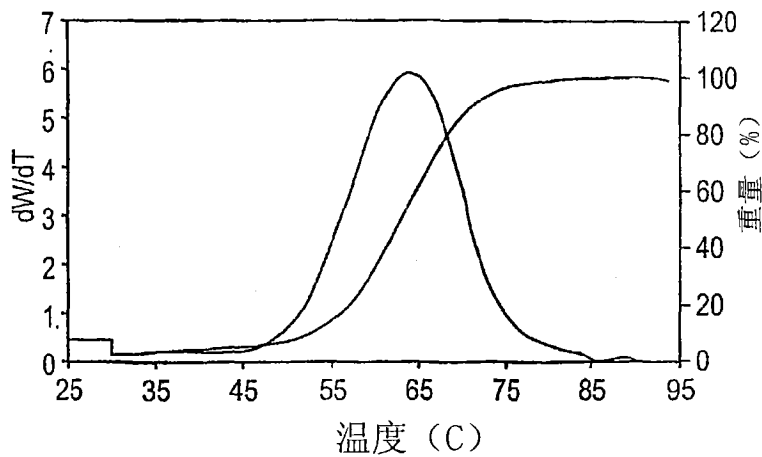
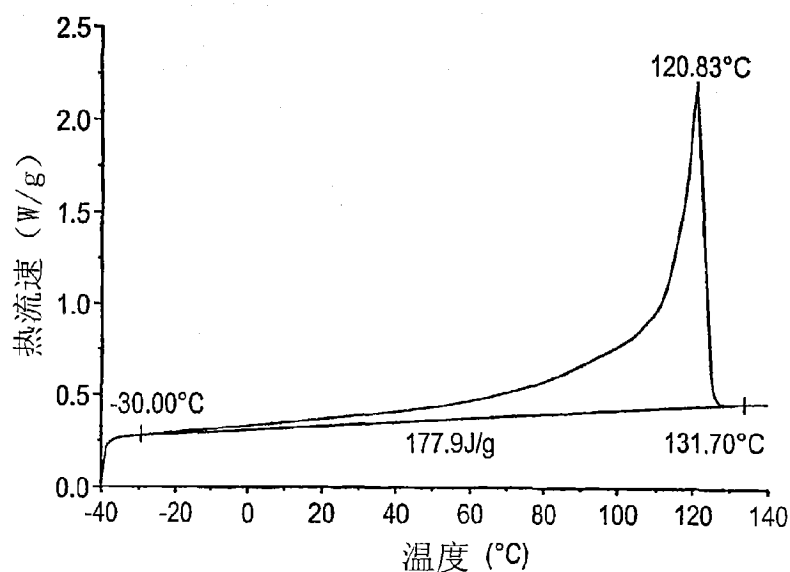


图 44

DSC 实施例 33



CRYSTAF 报告

LIMS #: 78659

参考: Lib 103975 G6

Crystaf ID: 152-05

	温度 (C)	面积 (%)
峰 1	64.1	95.7
峰 2	0.0	0.0
峰 3	0.0	0.0
峰 4	0.0	0.0
可溶	<30	3.2
统计		
Tn	57.9	
Tw	59.9	
r	1.0	
R	3.4	
RMS T	9.4	
Median	61.5	
SDBI.	16.9	

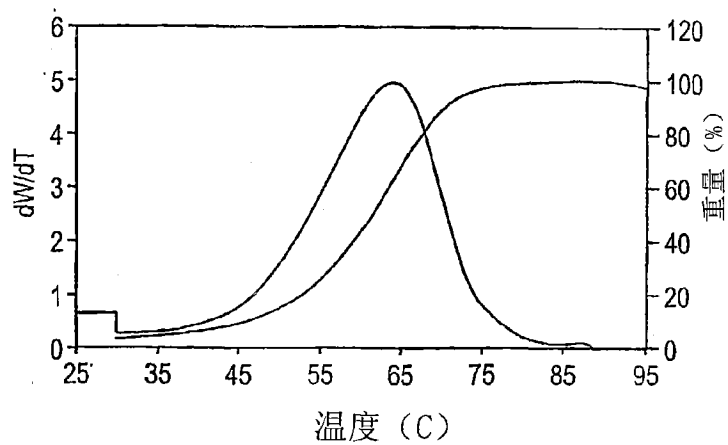
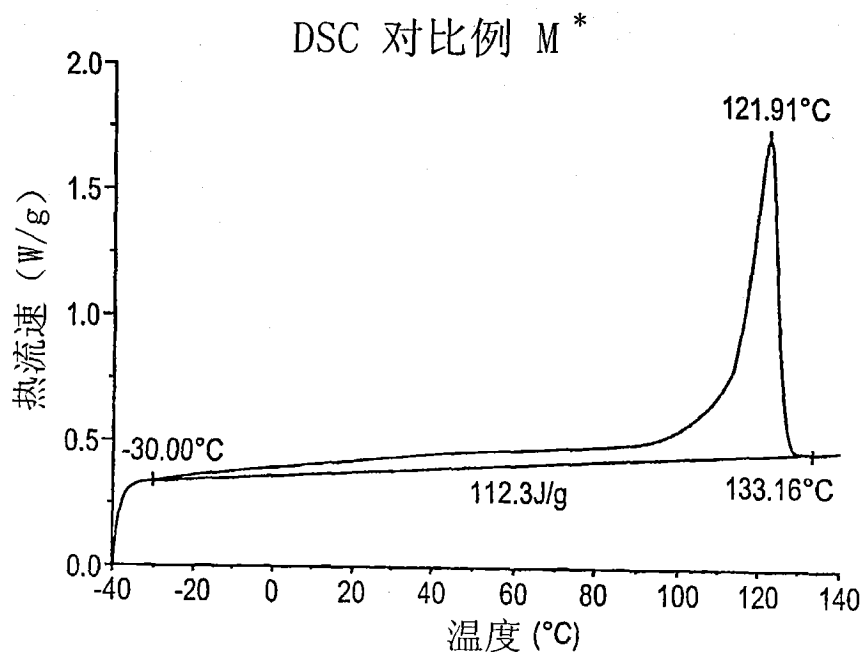


图 45



CRYSTAF 报告

LIMS #: 78637

参考: Lib 103875 B1

Crystaf ID: 142-05

	温度 (°C)	面积 (%)
峰 1	30.0	9.5
峰 2	48.5	0.9
峰 3	53.9	0.6
峰 4	78.9	36.1
可溶	< 30	51.8
统计		
Tn	44.7	
Tw	54.5	
r	1.2	
R	21.9	
RMS T	22.9	
Median	30.0	
SDBI	25.2	

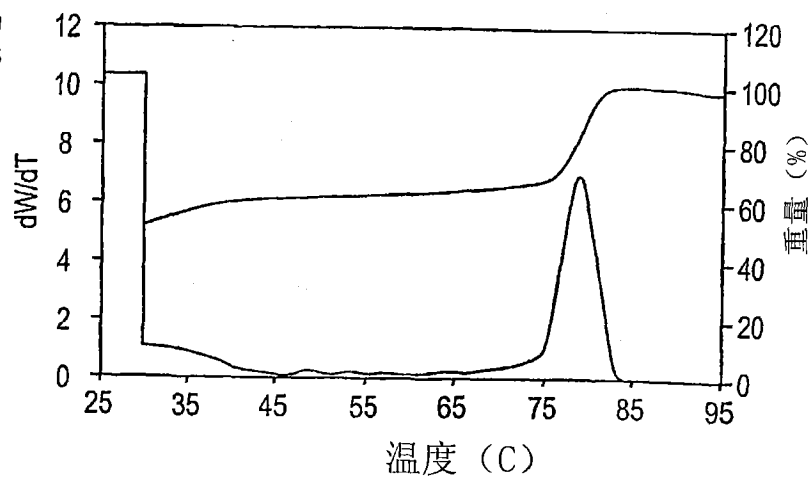
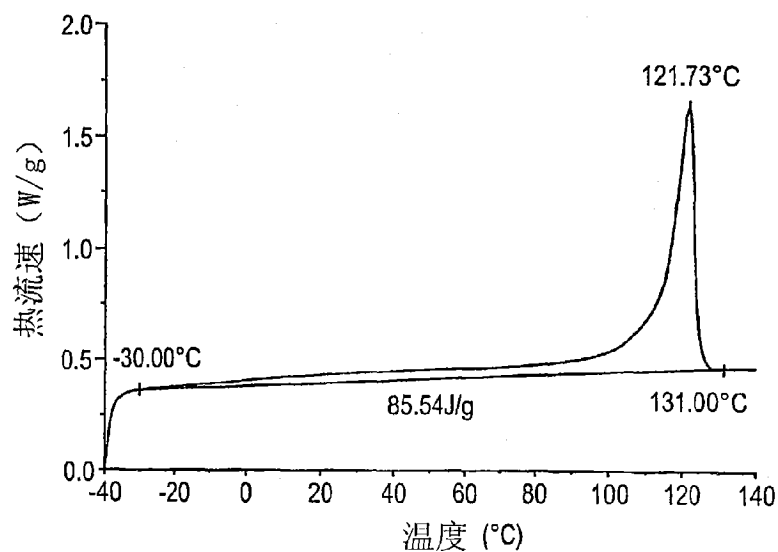


图 46

DSC 对比例 N *



CRYSTAF 报告

LIMS #: 78641

参考: Lib 103875 C1

Crystaf ID: 144-05

	温度 (°C)	面积 (%)
峰 1	30.0	69.7
峰 2	53.2	5.9
峰 3	79.7	24.4
峰 4	0.0	0.0
可溶	< 30	0.0

统计

Tn	41.0
Tw	42.4
r	1.0
R	3.4
RMS T	11.0
Median	41.0
SDBI	22.4

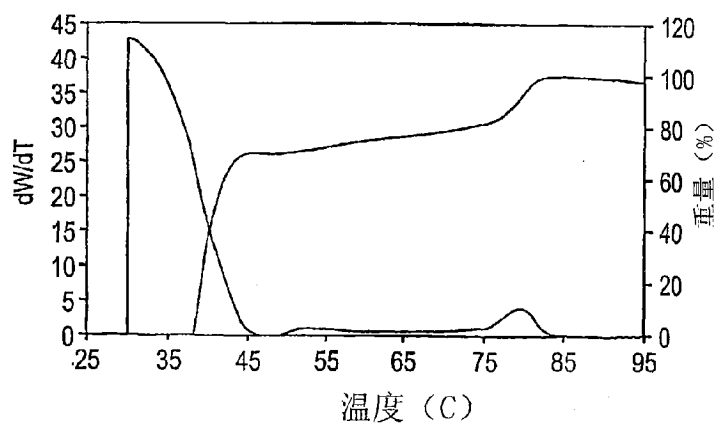
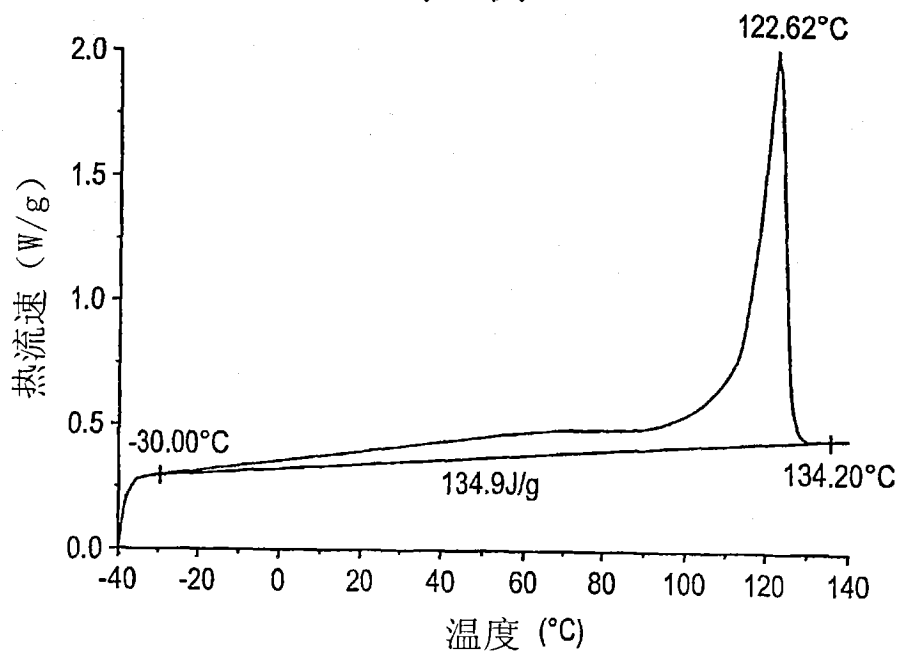


图 47

DSC 对比例 0*



CRYSTAF 报告

LIMS #: 78645

参考: 103975 D1

Crystaf ID: 146-05

	温度(°C)	面积(%)
峰 1	30.0	48.1
峰 2	65.5	1.0
峰 3	81.1	40.4
峰 4	85.9	0.7
可溶	< 30	9.7

统计

Tn	50.8
Tw	58.1
r	1.1
R	14.3
RMS T	20.1
Median	51.7
SDBI	22.3

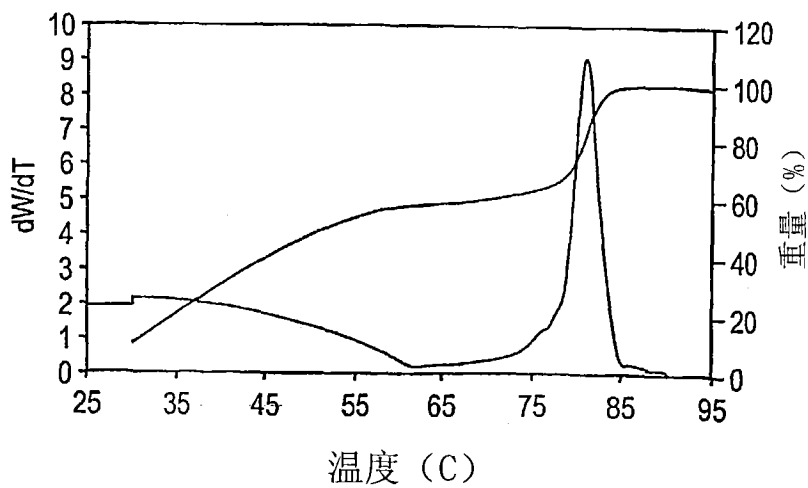
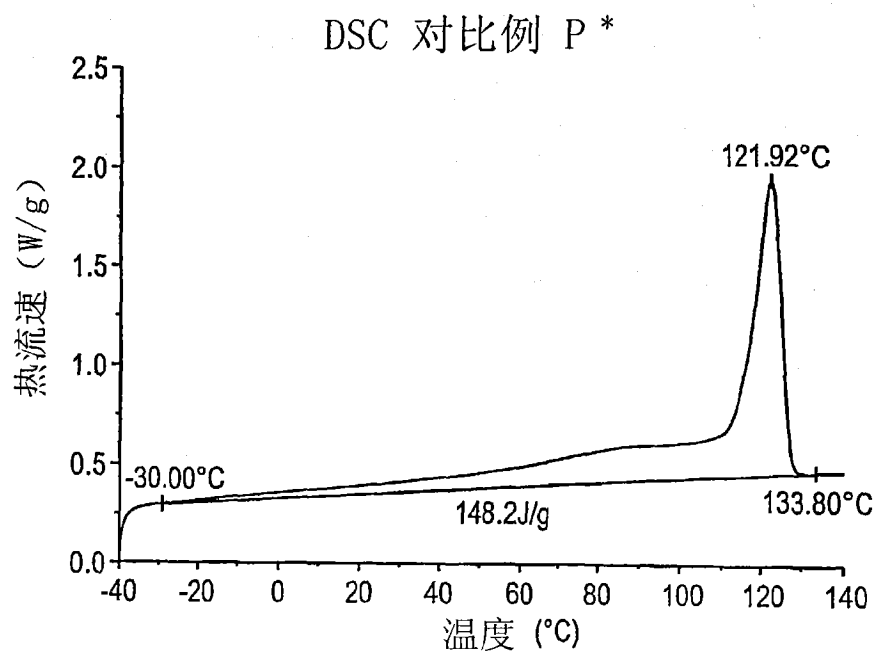


图 48



CRYSTAF 报告

LIMS #: 78657

参考: 103975 G4

Crystaf ID: 151-05

温度 (C) 面积(%)	
峰 1	
峰 2	
峰 3	
峰 4	82.8 33.3
可溶	< 30
统计	
Tn	54.8
Tw	58.1
r	1.1
R	6.0
RMS T	15.8
Median	57.3
SDBI	24.6

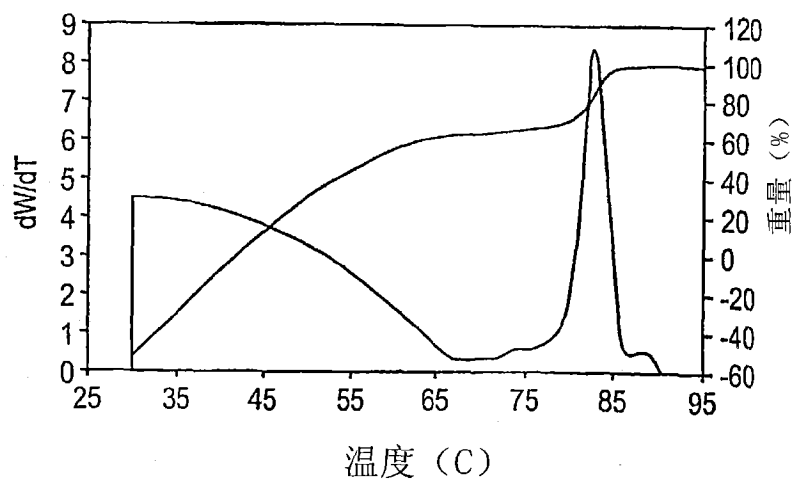


图 49

Δ DSC-CRYSTAF与DSC熔融焓的关系

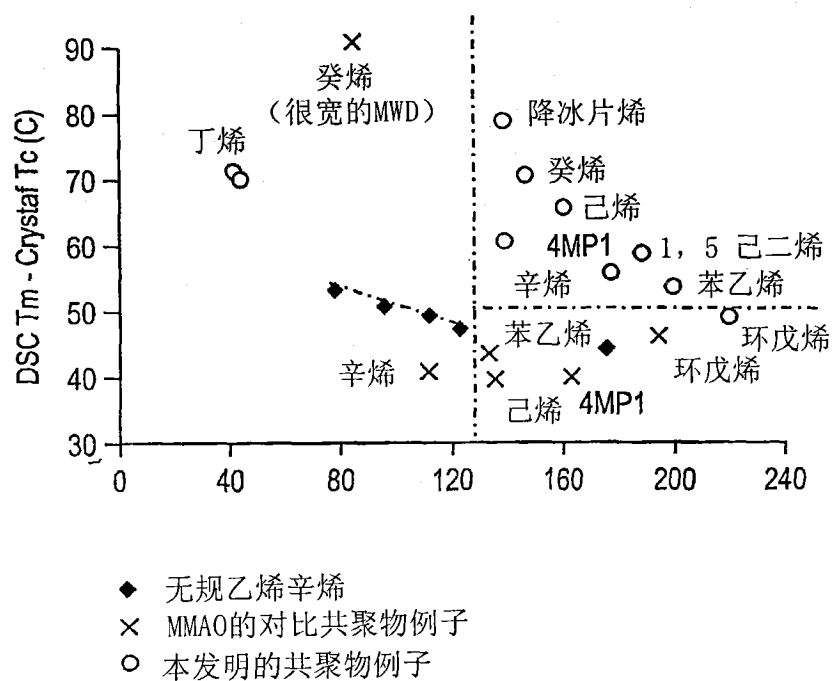


图 50

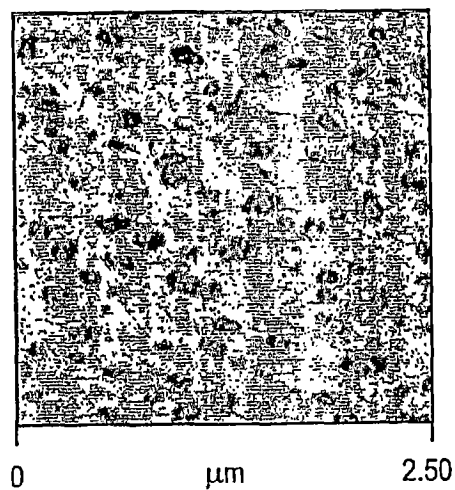


图 51

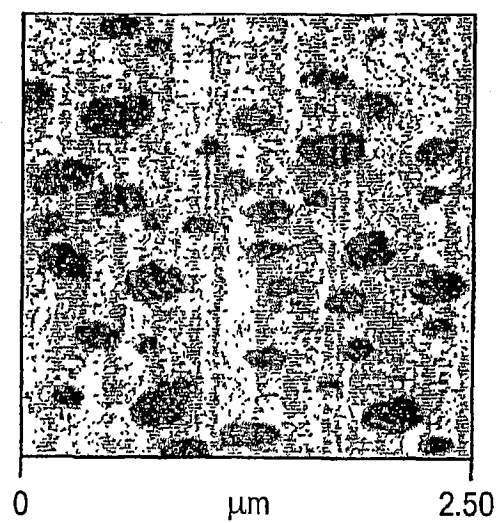


图 52

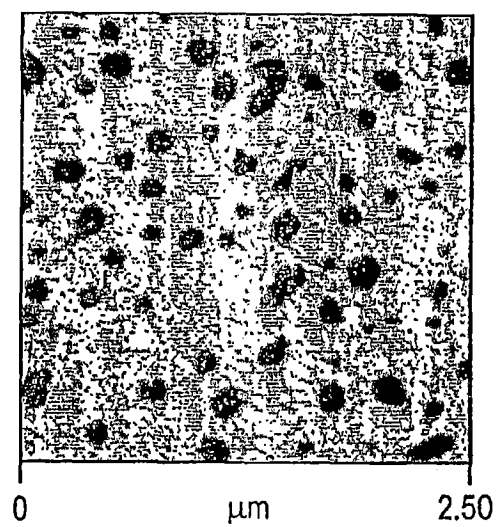


图 53

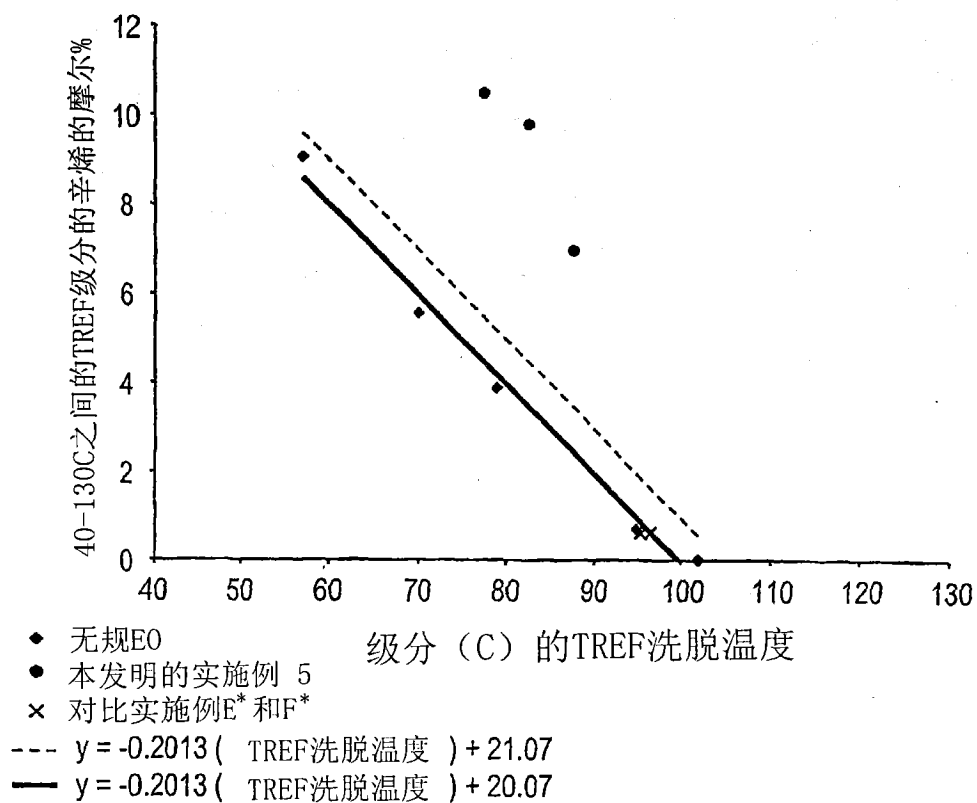


图 54

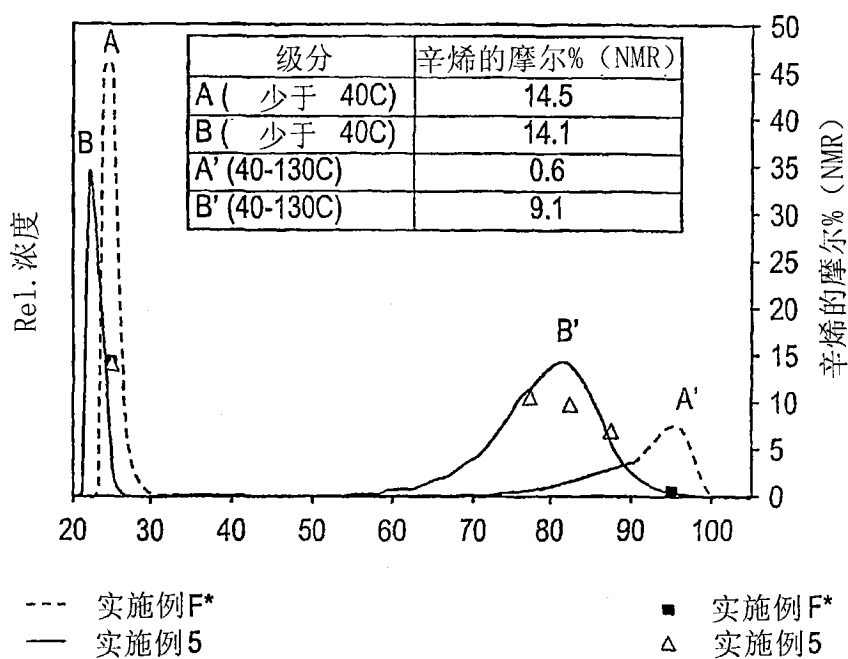


图 55