



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104428324 B

(45)授权公告日 2018.08.17

(21)申请号 201380036216.7

(22)申请日 2013.10.21

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104428324 A

(43)申请公布日 2015.03.18

(30)优先权数据  
61/722,110 2012.11.02 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.01.06

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2013/065937 2013.10.21

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/070502 EN 2014.05.08

(73)专利权人 埃克森美孚化学专利公司  
地址 美国得克萨斯

(72)发明人 G·R·吉斯布雷赫特  
M·W·赫尔特卡普 G·S·戴  
J·R·哈格多恩

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038

代理人 杨立芳

(51)Int.Cl.  
C08F 4/76(2006.01)  
B01J 31/38(2006.01)  
B01J 37/025(2006.01)

审查员 谢松

权利要求书7页 说明书55页

(54)发明名称

负载型Salan催化剂

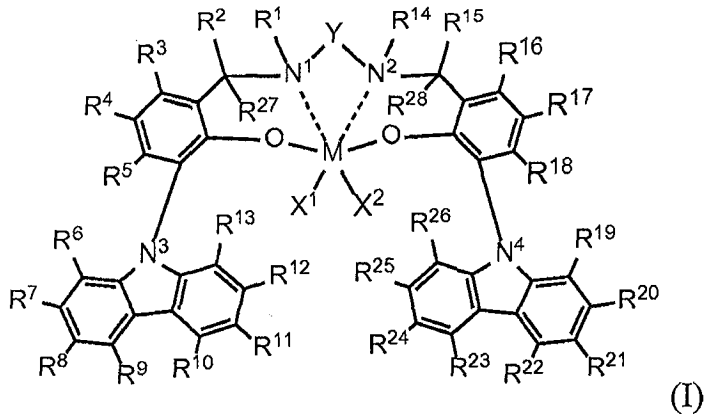
(57)摘要

本发明涉及负载型Salan催化剂、它的制备方法 and 由所述方法制得的聚合物,所述方法包括使一种或多种烯烃与催化剂体系接触,所述催化剂体系包含安置在载体上的活化剂和催化剂化合物。

1. 一种方法,包括:使一种或多种烯烃与催化剂体系在足以制造聚烯烃的温度、压力和时间下接触;

该催化剂体系包含安置在载体上的活化剂和催化剂化合物,其中该活化剂是负载在无机氧化物上的甲基铝氧烷,所述无机氧化物包含选自周期表第2、4、13、14族的元素或其组合,和其中该催化剂化合物是根据式I、式II、式III的化合物或其组合,

式I表示为:



其中各实线代表共价键,且各虚线代表具有可变共价度和可变配位度的键;

M是第4族过渡金属;

$N^1$ 、 $N^2$ 、 $N^3$ 和 $N^4$ 是氮;

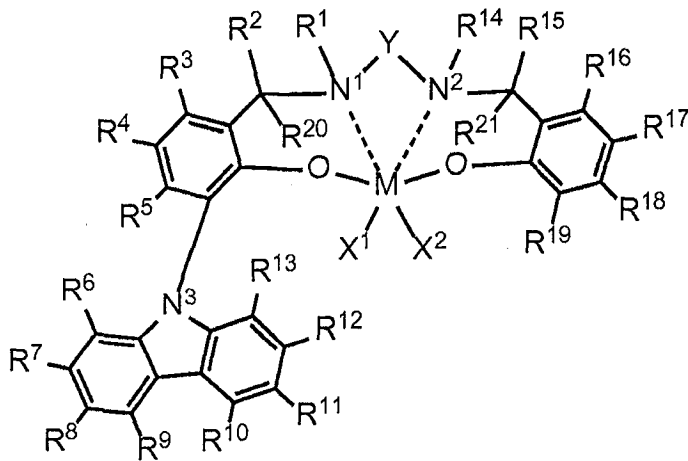
O是氧;

$X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地为一价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团、卤素、O、S、Se、Te、 $NR^*_x$ 、 $OR^*$ 、 $SeR^*$ 、 $TeR^*$ 、 $PR^*_x$ 、 $AsR^*_x$ 、 $SbR^*_x$ 、 $SR^*$ 、 $BR^*_x$ 、 $SiR^*_x$ 、 $GeR^*_x$ 、 $SnR^*_x$ 、 $PbR^*_x$ 、或其组合,其中 $R^*$ 是 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基,并且x是适当的整数以提供电中性结构部分,或 $X^1$ 和 $X^2$ 连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{40}$ 环状的结构;

各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 和 $R^{28}$ 独立地为氢、 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团、卤素、O、S、Se、Te、 $NR^*_x$ 、 $OR^*$ 、 $SeR^*$ 、 $TeR^*$ 、 $PR^*_x$ 、 $AsR^*_x$ 、 $SbR^*_x$ 、 $SR^*$ 、 $BR^*_x$ 、 $SiR^*_x$ 、 $GeR^*_x$ 、 $SnR^*_x$ 、 $PbR^*_x$ 、或其组合,其中 $R^*$ 是 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基,并且x是适当的整数以提供电中性结构部分,或 $R^1$ 至 $R^{28}$ 的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状的结构;和

Y是二价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基;

式II表示为:



(II)

其中各实线代表共价键,且各虚线代表具有可变共价度和可变配位度的键;

M是第4族过渡金属;

$N^1$ 、 $N^2$ 和 $N^3$ 是氮;

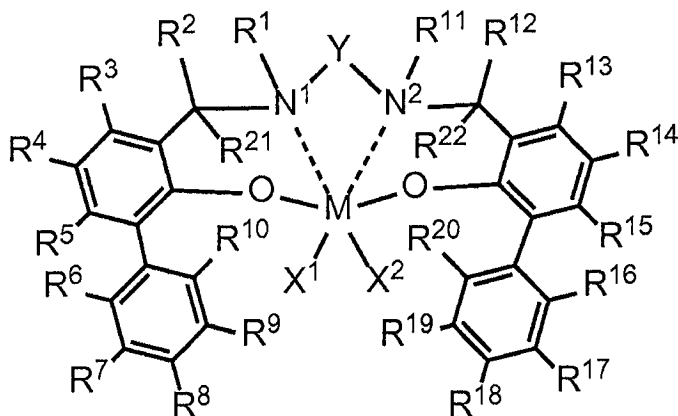
O是氧;

$X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地为一价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团、卤素、O、S、Se、Te、 $NR^*_x$ 、 $OR^*$ 、 $SeR^*$ 、 $TeR^*$ 、 $PR^*_x$ 、 $AsR^*_x$ 、 $SbR^*_x$ 、 $SR^*$ 、 $BR^*_x$ 、 $SiR^*_x$ 、 $GeR^*_x$ 、 $SnR^*_x$ 、 $PbR^*_x$ 、或其组合,其中 $R^*$ 是 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基,并且 $x$ 是适当的整数以提供电中性结构部分,或 $X^1$ 和 $X^2$ 连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{40}$ 环状的结构;

各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 独立地为氢、 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团、卤素、O、S、Se、Te、 $NR^*_x$ 、 $OR^*$ 、 $SeR^*$ 、 $TeR^*$ 、 $PR^*_x$ 、 $AsR^*_x$ 、 $SbR^*_x$ 、 $SR^*$ 、 $BR^*_x$ 、 $SiR^*_x$ 、 $GeR^*_x$ 、 $SnR^*_x$ 、 $PbR^*_x$ 、或其组合,其中 $R^*$ 是 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基,并且 $x$ 是适当的整数以提供电中性结构部分,或 $R^1$ 至 $R^{21}$ 的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状的结构;条件是 $R^{19}$ 不是咪唑或取代的咪唑基团,和

Y是二价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团;

式III表示为:



(III)

其中各实线代表共价键,且各虚线代表具有可变共价度和可变配位度的键;

M是第4族过渡金属;

$N^1$ 和 $N^2$ 是氮;

O是氧;

$X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地为一价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团、卤素、O、S、Se、Te、 $NR^*_x$ 、 $OR^*$ 、 $SeR^*$ 、 $TeR^*$ 、 $PR^*_x$ 、

AsR<sup>x</sup>、SbR<sup>x</sup>、SR<sup>\*</sup>、BR<sup>x</sup>、SiR<sup>x</sup>、GeR<sup>x</sup>、SnR<sup>x</sup>、PbR<sup>x</sup>、或其组合,其中R<sup>\*</sup>是C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烃基,并且x是适当的整数以提供电中性结构部分,或X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>连接在一起以形成C<sub>4</sub>至C<sub>40</sub>环状的结构;

各R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>和R<sup>22</sup>独立地为氢、C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烃基基团、卤素、O、S、Se、Te、NR<sup>x</sup>、OR<sup>\*</sup>、SeR<sup>\*</sup>、TeR<sup>\*</sup>、PR<sup>x</sup>、AsR<sup>x</sup>、SbR<sup>x</sup>、SR<sup>\*</sup>、BR<sup>x</sup>、SiR<sup>x</sup>、GeR<sup>x</sup>、SnR<sup>x</sup>、PbR<sup>x</sup>、或其组合,其中R<sup>\*</sup>是C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烃基,并且x是适当的整数以提供电中性结构部分,或R<sup>1</sup>至R<sup>22</sup>的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成C<sub>4</sub>至C<sub>62</sub>环状的结构;

R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>或R<sup>20</sup>的至少一个包含氟;和

Y是二价C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烃基基团。

2. 权利要求1的方法,其中该催化剂化合物是根据式I的化合物和式I的R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>和R<sup>28</sup>的一个或多个是甲基、氟基或其组合。

3. 权利要求2的方法,其中:

M是Zr;

X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>是苄基基团;

R<sup>1</sup>和R<sup>14</sup>是甲基基团;

R<sup>2</sup>至R<sup>13</sup>和R<sup>15</sup>至R<sup>28</sup>是氢;并且

Y是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

4. 权利要求2的方法,其中:

M是Zr;

X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>是苄基基团;

R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>14</sup>和R<sup>17</sup>是甲基基团;

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>至R<sup>13</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>和R<sup>18</sup>至R<sup>28</sup>是氢;并且

Y是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

5. 权利要求2的方法,其中:

M是Zr;

X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>是苄基基团;

R<sup>1</sup>和R<sup>14</sup>是甲基基团;

R<sup>4</sup>和R<sup>17</sup>是氟基团;

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>至R<sup>13</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>和R<sup>18</sup>至R<sup>28</sup>是氢;并且

Y是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

6. 权利要求2的方法,其中:

M是Zr;

X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>是苄基基团;

R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>14</sup>和R<sup>17</sup>是甲基基团;

R<sup>8</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>21</sup>和R<sup>24</sup>是叔丁基基团;

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>25</sup>和R<sup>26</sup>至R<sup>28</sup>是氢;并且

Y是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

7. 权利要求2的方法,其中:

M是Zr;

X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>是苄基基团;

R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>14</sup>和R<sup>17</sup>是甲基基团;

R<sup>8</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>21</sup>和R<sup>24</sup>是均三甲苯基基团;

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>25</sup>和R<sup>26</sup>至R<sup>28</sup>是氢;并且

Y是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

8. 权利要求1的方法,其中该催化剂化合物是根据式II的化合物,和式II的R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>和R<sup>21</sup>的一个或多个是甲基基团、溴基和金刚烷基或其组合。

9. 权利要求8的方法,其中:在式II的催化剂化合物中:

M是Zr;

X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>是苄基;

R<sup>1</sup>和R<sup>14</sup>是甲基;

R<sup>2</sup>至R<sup>13</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>20</sup>和R<sup>21</sup>是氢;

R<sup>17</sup>和R<sup>19</sup>是溴;并且

Y是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

10. 权利要求8的方法,其中:在式II的催化剂化合物中:

M是Zr;

X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>是苄基;

R<sup>1</sup>、R<sup>14</sup>和R<sup>17</sup>是甲基;

R<sup>2</sup>至R<sup>13</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>20</sup>和R<sup>21</sup>是氢;

R<sup>19</sup>是1-金刚烷基;并且

Y是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

11. 权利要求8的方法,其中:在式II的催化剂化合物中:

M是Hf;

X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>是苄基;

R<sup>1</sup>和R<sup>14</sup>和R<sup>17</sup>是甲基;

R<sup>2</sup>至R<sup>13</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>20</sup>和R<sup>21</sup>是氢;

R<sup>19</sup>是1-金刚烷基;并且

Y是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

12. 权利要求1的方法,其中该催化剂化合物是根据式III的化合物,和在式III的催化剂化合物中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>和R<sup>22</sup>的一个或多个是甲基基团、氟基或其组合。

13. 权利要求12的方法,其中在式III的催化剂化合物中:

M是Ti;

X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>是苄基基团;

R<sup>1</sup>和R<sup>11</sup>是甲基基团;

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>21</sup>和R<sup>22</sup>是氢;

R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>和R<sup>20</sup>是氟;并且

Y是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

14. 权利要求13的方法,其中在式III的催化剂化合物中:

M是Ti;

X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>是苄基基团;

R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>11</sup>和R<sup>14</sup>是甲基基团;

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>21</sup>和R<sup>22</sup>是氢;

R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>和R<sup>20</sup>是氟;并且

Y是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

15. 权利要求13的方法,其中在式III的催化剂化合物中:

M是Zr;

X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>是苄基基团;

R<sup>1</sup>和R<sup>11</sup>是甲基基团;

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>21</sup>和R<sup>22</sup>是氢;

R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>和R<sup>20</sup>是氟;并且

Y是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

16. 权利要求13的方法,其中在式III的催化剂化合物中:

M是Zr;

X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>是苄基基团;

R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>11</sup>和R<sup>14</sup>是甲基基团;

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>21</sup>和R<sup>22</sup>是氢;

R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>和R<sup>20</sup>是氟;并且

Y是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

17. 权利要求1的方法,其中式I的R<sup>1</sup>至R<sup>28</sup>、式II的R<sup>1</sup>至R<sup>21</sup>、式III的R<sup>1</sup>至R<sup>22</sup>或其组合的两个或更多个独立地连接在一起以形成C<sub>4</sub>至C<sub>62</sub>环状的结构。

18. 权利要求1的方法,其中式I的X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>、式II的X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>、式III的X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>或其组合独立地连接在一起以形成C<sub>4</sub>至C<sub>62</sub>多环的结构。

19. 权利要求1的方法,其中式I的R<sup>1</sup>至R<sup>28</sup>、式II的R<sup>1</sup>至R<sup>21</sup>、式III的R<sup>1</sup>至R<sup>22</sup>或其组合的两个或更多个独立地连接在一起以形成C<sub>4</sub>至C<sub>62</sub>多环的结构。

20. 权利要求1的方法,其中式I、式II、式III或其组合的M是Hf、Ti或Zr。

21. 权利要求1的方法,其中式I、式II、式III或其组合的各个X独立地为卤素或C<sub>1</sub>至C<sub>7</sub>烃基基团。

22. 权利要求1的方法,其中式I、式II、式III或其组合的各个X是苄基基团。

23. 权利要求1的方法,其中式I的各R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>和R<sup>28</sup>、式II的各R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>和R<sup>21</sup>、式III的各R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>和R<sup>22</sup>或其组合独立地为氢、卤素或C<sub>1</sub>至C<sub>10</sub>烃基基团。

24. 权利要求1的方法,其中式I、式II、式III或其组合的Y是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-或1,2-亚环己基。

25. 权利要求1的方法,其中式I、式II、式III或其组合的Y是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

26. 权利要求1的方法,其中式I、式II、式III或其组合的Y是C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>二价烃基基团,该基团包含连接基骨架,所述连接基骨架含有1至18个碳原子,桥联在氮原子N<sup>1</sup>和N<sup>2</sup>之间。

27. 权利要求1至26任一项的方法,其中该活化剂以大于或等于1摩尔铝对每摩尔催化剂化合物的比例存在。

28. 权利要求27的方法,其中该活化剂包含三甲基铝-耗尽的甲基铝氧烷。

29. 权利要求27的方法,其中该活化剂是负载在二氧化硅、氧化铝、氧化镁、二氧化钛、氧化锆、蒙脱土、层状硅酸盐、沸石、滑石、粘土或其组合上的甲基铝氧烷。

30. 权利要求27的方法,其中该活化剂是负载在热解法二氧化硅上的甲基铝氧烷。

31. 权利要求27的方法,其中该活化剂、该催化剂化合物或其组合采用始润浸渍负载。

32. 权利要求27的方法,其中该活化剂、该催化剂化合物或其组合通过使该活化剂、该催化剂化合物、或两者与载体接触以形成负载的活化剂、负载的催化剂或其组合来负载,其中该活化剂、该催化剂化合物或其组合沉积在载体上、蒸发在载体上、键接到载体上、吸附或吸收在载体中或吸附或吸收在载体上。

33. 权利要求27的方法,其中该活化剂、该催化剂化合物或其组合通过使该活化剂、该催化剂化合物、或两者与载体接触以形成负载的活化剂、负载的催化剂或其组合来负载,其中该活化剂、该催化剂化合物或其组合结合到载体中。

34. 权利要求27的方法,其中该温度为0℃至300℃,该压力为0.35MPa至10MPa,该时间为0.1分钟至24小时或其组合。

35. 权利要求34的方法,其中该温度为50℃至150℃。

36. 权利要求27的方法,其中该活化剂通过使该活化剂与载体接触以形成负载的活化剂来负载,和该催化剂通过使该催化剂与负载的活化剂接触来负载。

37. 权利要求27的方法,其中该催化剂化合物是根据式I的化合物。

38. 权利要求37的方法,其中M是Hf。

39. 权利要求37的方法,其中R<sup>1</sup>和R<sup>14</sup>是甲基。

40. 权利要求37的方法,其中R<sup>4</sup>和R<sup>17</sup>是甲基。

41. 权利要求37的方法,其中R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>至R<sup>13</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>18</sup>至R<sup>28</sup>是氢。

42. 权利要求37的方法,其中X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>是苄基和Y是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

43. 权利要求37的方法,其中:

M是Hf;

X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>是苄基基团;

R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>14</sup>和R<sup>17</sup>是甲基基团;

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>至R<sup>13</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>18</sup>至R<sup>28</sup>是氢;和

Y是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

44. 权利要求43的方法,其中该活化剂通过使该活化剂与载体接触以形成负载的活化剂来负载,和该催化剂通过使该催化剂与负载的活化剂接触来负载。

45. 权利要求44的方法,其中该载体是二氧化硅。

46. 通过权利要求1至45任一项的方法获得的聚烯烃。

47. 权利要求46的聚烯烃,其中该聚烯烃是聚乙烯。

48. 权利要求47的聚烯烃,该聚烯烃包含通过<sup>1</sup>H NMR测定的基于总不饱和的100%的乙

烯基含量。

49. 权利要求48的聚烯烃, 其中该活化剂通过使该活化剂与载体接触以形成负载的活化剂来负载, 和该催化剂通过使该催化剂与负载的活化剂接触来负载。

50. 权利要求48的聚烯烃, 其中该催化剂化合物是根据式I的化合物。

51. 权利要求50的聚烯烃, 其中M是Hf。

52. 权利要求50的聚烯烃, 其中R<sup>1</sup>和R<sup>14</sup>是甲基。

53. 权利要求50的聚烯烃, 其中R<sup>4</sup>和R<sup>17</sup>是甲基。

54. 权利要求50的聚烯烃, 其中R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>至R<sup>13</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>18</sup>至R<sup>28</sup>是氢。

55. 权利要求50的聚烯烃, 其中X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>是苄基和Y是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

56. 权利要求50的聚烯烃, 其中:

M是Hf;

X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>是苄基基团;

R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>14</sup>和R<sup>17</sup>是甲基基团;

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>至R<sup>13</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>18</sup>至R<sup>28</sup>是氢; 和

Y是-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

57. 权利要求56的聚烯烃, 其中该活化剂通过使该活化剂与载体接触以形成负载的活化剂来负载, 和该催化剂通过使该催化剂与负载的活化剂接触来负载。

58. 权利要求57的聚烯烃, 其中该载体是二氧化硅。

59. 权利要求47的聚烯烃, 其中该聚烯烃包含通过<sup>1</sup>H NMR测定的基于总不饱和的至少50摩尔%的乙烯基含量。

60. 权利要求47的聚烯烃, 其中该聚烯烃包含通过<sup>1</sup>H NMR测定的至少80摩尔%的乙烯基封端。

61. 权利要求47的聚烯烃, 包含至少50摩尔%的乙烯衍生单元。

62. 权利要求47的聚烯烃, 包含至少75摩尔%的乙烯衍生单元。

63. 权利要求47的聚烯烃, 包含至少99.9摩尔%的乙烯衍生单元。

64. 权利要求47的聚烯烃, 包含:

a) 大于1:1的饱和链端对烯丙基链端的比;

b) 至少50摩尔%的通过<sup>13</sup>C NMR测定的每分子乙烯基基团的比; 和

c) 通过<sup>1</sup>H NMR测定的至少250克/摩尔的Mn; 或其组合。

65. 权利要求47的聚烯烃, 包括250克/摩尔至100,000克/摩尔的Mn。

66. 权利要求47的聚烯烃, 进一步包含丙烯衍生单元。



## 负载型Salan催化剂

[0001] 相关申请:

[0002] 本申请要求2012年11月2日提交的临时申请US 61/722,110的优先权及权益。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及负载型Salan催化剂、使用此类催化剂的方法和由此制得的聚合物。

### 背景技术

[0004] 负载型烯烃聚合催化剂在工业上具有巨大的用途。因此,人们想要寻找提高催化剂商业可用性并能制造具有改进性质的聚合物的新的负载型催化剂体系。

[0005] 在本领域中需要新的和改进的负载型催化剂和催化剂体系以获得新的和改进的聚烯烃、聚合方法等等。因此,在本领域中需要新的和改进的用于烯烃聚合的负载型催化剂体系以实现特定的聚合物性质,如乙烯基封端。

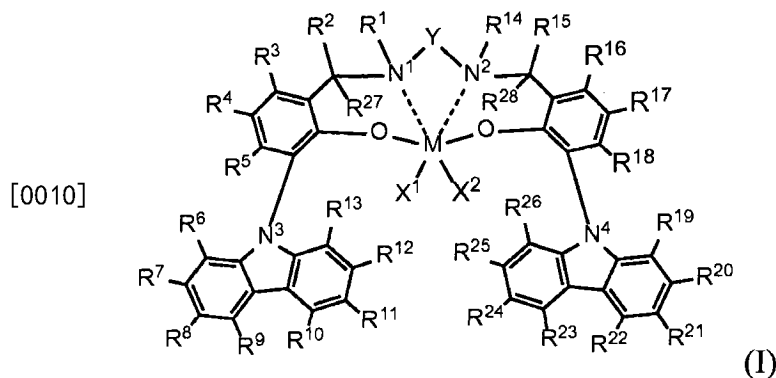
### 发明内容

[0006] 发明概述

[0007] 本公开涉及负载型催化剂化合物、负载型活化剂和包含此类化合物的催化剂体系、制备该催化剂化合物与体系的方法、和使用此类负载型催化剂化合物与体系的烯烃聚合方法。

[0008] 在本发明的一个实施方案中,一种方法包括使一种或多种烯烃与催化剂体系在足以制造聚烯烃的温度和压力下接触足以制造聚烯烃的时间;该催化剂体系包含安置在载体上的活化剂和催化剂化合物,该催化剂化合物符合式I、式II、式III或其组合:

[0009] 式I表示为:



[0011] 其中各实线代表共价键,且各虚线代表具有可变共价度和可变配位度的键;

[0012] 其中M是第3、4、5或6族过渡金属;

[0013]  $N^1$ 、 $N^2$ 、 $N^3$ 和 $N^4$ 是氮;

[0014] O是氧;

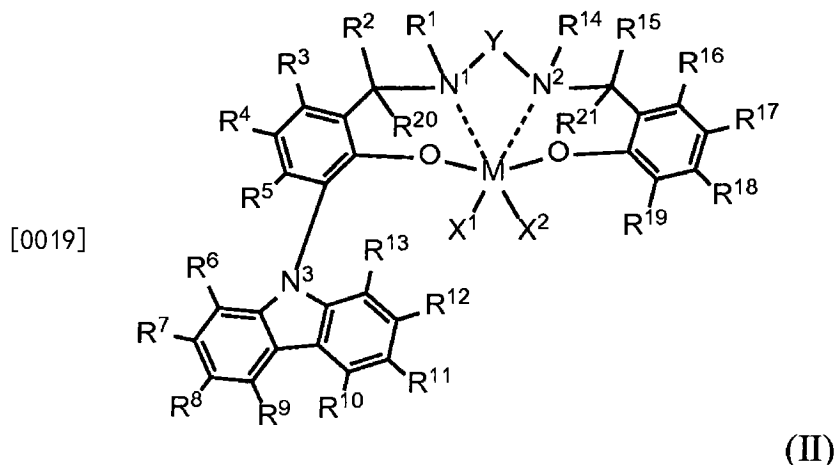
[0015]  $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地为一价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团,或 $X^1$ 和 $X^2$ 连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构,但条件是当M为三价时

$X^2$ 不存在；

[0016] 各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 和 $R^{28}$ 独立地为氢、 $C_1$ - $C_{40}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团，或 $R^1$ 至 $R^{28}$ 的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构，或其组合；和

[0017] Y是二价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团；

[0018] 式II表示为：



[0020] 其中各实线代表共价键，且各虚线代表具有可变共价度和可变配位度的键；

[0021] 其中M是第3、4、5或6族过渡金属；

[0022]  $N^1$ 、 $N^2$ 和 $N^3$ 是氮；

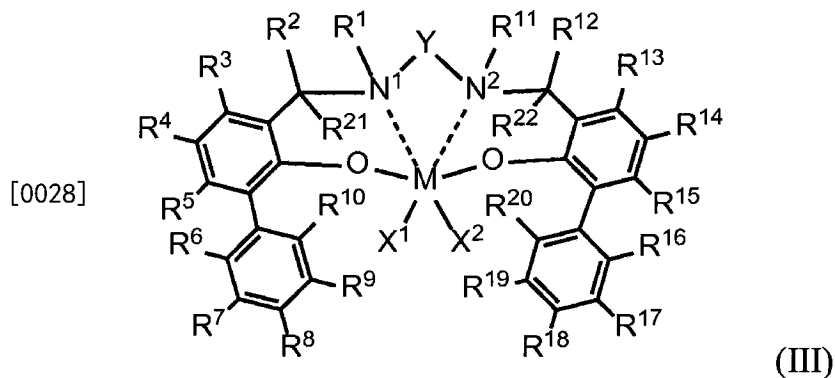
[0023] O是氧；

[0024]  $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地为一价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团，或 $X^1$ 和 $X^2$ 连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构，但条件是当M为三价时 $X^2$ 不存在；

[0025] 各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 独立地为氢、 $C_1$ - $C_{40}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团，或 $R^1$ 至 $R^{21}$ 的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构，或其组合；条件是 $R^{19}$ 不是咪唑或取代的咪唑基团，和

[0026] Y是二价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团；

[0027] 式III表示为：



[0029] 其中各实线代表共价键,且各虚线代表具有可变共价度和可变配位度的键;

[0030] 其中M是第3、4、5或6族过渡金属;

[0031]  $N^1$ 和 $N^2$ 是氮;

[0032] O是氧;

[0033]  $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地为一价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团,或 $X^1$ 和 $X^2$ 连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构,但条件是当M为三价时 $X^2$ 不存在;

[0034] 各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 独立地为氢、 $C_1$ - $C_{40}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团,或 $R^1$ 至 $R^{21}$ 的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构,或其组合;

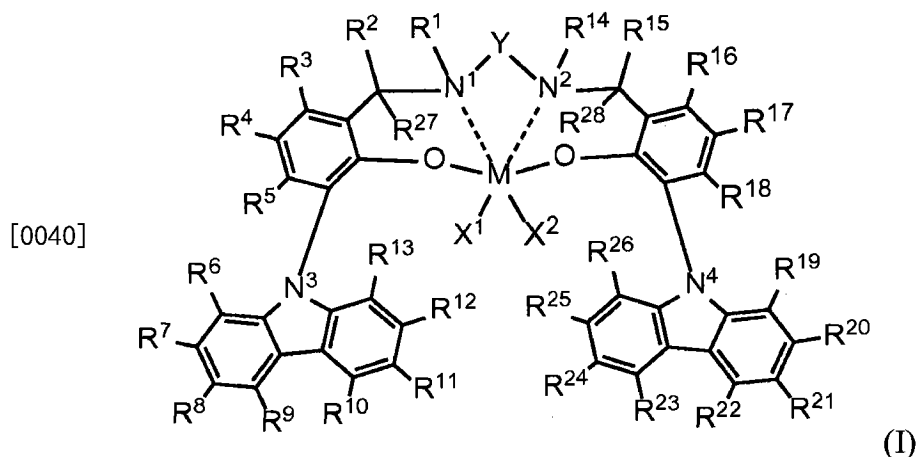
[0035]  $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 或 $R^{20}$ 的至少一个包含氟;和

[0036] Y是二价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团。

[0037] 在本发明的一个实施方案中,聚烯烃包含至少50摩尔%的乙烯,该聚合物通过包括以下步骤的方法制得:

[0038] 使一种或多种烯烃与催化剂体系在足以制造聚烯烃的温度和压力下接触足以制造聚烯烃的时间,该催化剂体系包含安置在载体上的活化剂和催化剂化合物:其中该催化剂化合物符合式I、式II、式III或其组合:

[0039] 式I表示为:



[0041] 其中各实线代表共价键,且各虚线代表具有可变共价度和可变配位度的键;

[0042] 其中M是第3、4、5或6族过渡金属;

[0043]  $N^1$ 、 $N^2$ 、 $N^3$ 和 $N^4$ 是氮;

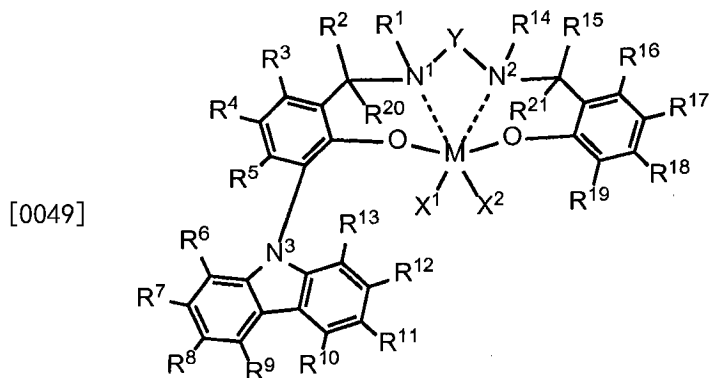
[0044] O是氧;

[0045]  $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地为一价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团,或 $X^1$ 和 $X^2$ 连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构,但条件是当M为三价时 $X^2$ 不存在;

[0046] 各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 和 $R^{28}$ 独立地为氢、 $C_1$ - $C_{40}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团,或 $R^1$ 至 $R^{28}$ 的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构,或其组合;和

[0047] Y是二价C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烃基基团；

[0048] 式II表示为：



(II)

[0050] 其中各实线代表共价键,且各虚线代表具有可变共价度和可变配位度的键；

[0051] 其中M是第3、4、5或6族过渡金属；

[0052] N<sup>1</sup>、N<sup>2</sup>和N<sup>3</sup>是氮；

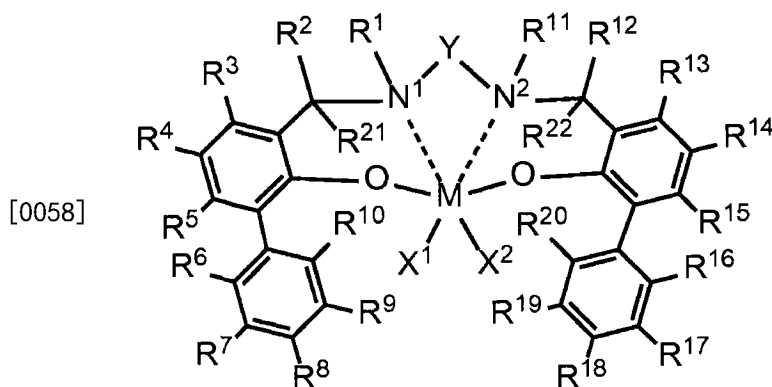
[0053] O是氧；

[0054] X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>各自独立地为一价C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团,或X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>连接在一起以形成C<sub>4</sub>至C<sub>62</sub>环状或多环的环结构,但条件是当M为三价时X<sup>2</sup>不存在；

[0055] 各R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>和R<sup>21</sup>独立地为氢、C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团,或R<sup>1</sup>至R<sup>21</sup>的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成C<sub>4</sub>至C<sub>62</sub>环状或多环的环结构,或其组合；条件是R<sup>19</sup>不是咪唑或取代的咪唑基团；和

[0056] Y是二价C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烃基基团；

[0057] 式III表示为：



(III)

[0059] 其中各实线代表共价键,且各虚线代表具有可变共价度和可变配位度的键；

[0060] 其中M是第3、4、5或6族过渡金属；

[0061] N<sup>1</sup>和N<sup>2</sup>是氮；

[0062] O是氧；

[0063] X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>各自独立地为一价C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团,或X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>连接在一起以形成C<sub>4</sub>至C<sub>62</sub>环状或多环的环结构,但条件是当M为三价时

$X^2$ 不存在；

[0064] 各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 独立地为氢、 $C_1$ - $C_{40}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团，或 $R^1$ 至 $R^{21}$ 的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构，或其组合；

[0065]  $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 或 $R^{20}$ 的至少一个包含氟；和

[0066] Y是二价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团。

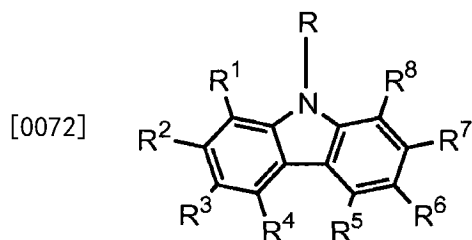
[0067] 发明详述

[0068] 对本发明和所附权利要求书而言，如Chem. Eng. News, 1985, 63, 27中那样使用周期表各族的新编号方案。因此，“第4族金属”是来自周期表第4族的元素。

[0069] 在本说明书及权利要求书通篇所描述的结构中，实线表示键，箭头表示该键可以是配价的，并且各虚线代表具有可变共价度和可变配位度的键。

[0070] 术语“烃基基团”、“烃基”和“烃基团”在本文通篇中可以互换使用，除非另有规定。对本公开而言，烃基基团定义为 $C_1$ 至 $C_{70}$ 基团、或 $C_1$ 至 $C_{20}$ 基团、或 $C_1$ 至 $C_{10}$ 基团、或 $C_6$ 至 $C_{70}$ 基团、或 $C_6$ 至 $C_{20}$ 基团、或 $C_7$ 至 $C_{20}$ 基团，其在合适的情况下可以是直链、支链或环状的（芳族或非芳族的）；并包括被其它烃基基团和/或一种或多种包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团取代的烃基基团。此外，两个或更多个此类烃基基团可以一起形成稠合环体系，包括部分或完全氢化的稠合环体系，其可以包括杂环基团。

[0071] 对本文而言，咪唑或取代的咪唑基团由下式表示：



[0073] 其中 $R^1$ 至 $R^8$ 各自独立地为氢、 $C_1$ - $C_{40}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团，或 $R^1$ 至 $R^8$ 的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构，或其组合。

[0074] 术语“取代的”指的是基础结构中的氢原子和/或碳原子被烃基基团和/或官能团和/或杂原子或含杂原子的基团替代。因此，术语烃基基团包括含杂原子的基团。对本文而言，杂原子定义为除碳和氢之外的任何原子。例如，甲基环戊二烯（Cp）是被甲基基团（其也可以称为甲基官能团）取代的Cp基团（其为基础结构），乙醇是被-OH官能团取代的乙基基团（其为基础结构），吡啶是在苯环基础结构中的碳被氮原子取代的苯基基团。

[0075] 对本文而言，烃基基团可以独立地选自取代或未取代的甲基、乙基、乙烯基和下述基团的异构体：丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基、二十九烷基、三十烷基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一碳烯基、十二碳烯基、十三碳烯基、十四碳烯基、十五碳烯基、十六碳烯基、十七碳烯基、十八碳烯基、十九碳烯基、二十碳烯基、二十一碳烯基、二十二碳烯基、二十三碳烯基、二十四碳烯基、二十五碳烯基、二十六碳烯基、二十七碳烯基、二十八碳烯基、二十九碳烯基、三

十碳烯基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基、壬炔基、癸炔基、十一碳炔基、十二碳炔基、十三碳炔基、十四碳炔基、十五碳炔基、十六碳炔基、十七碳炔基、十八碳炔基、十九碳炔基、二十碳炔基、二十一碳炔基、二十二碳炔基、二十三碳炔基、二十四碳炔基、二十五碳炔基、二十六碳炔基、二十七碳炔基、二十八碳炔基、二十九碳炔基和三十碳炔基。

[0076] 对本文而言,烃基基团还可以包括饱和的、部分不饱和的和芳族的环状结构的异构体,其中该基团可以附加地施以上述取代类型。术语“芳基”、“芳基基团”和/或“芳族基团”指的是芳族环状结构,其可以被本文中定义的烃基基团和/或官能团取代。芳基的实例包括:萘基、萘烯基、吡啶基、蒽基、苯并蒽基、苯并咪唑基、苯并异噁唑基、苯并荧蒽基、苯并呔喃基、苯并二萘嵌苯基、苯并茈基、苯并噻唑基、苯并噻吩基、苯并噁唑基、茚基、呔唑基、呔啉基、1,2-苯并菲基、邻二氮杂萘基、晕苯基、环己基、环己烯基、甲基环己基、二苯并蒽基、荧蒽基、茆基、呔喃基、咪唑基、吡唑基、茚并茈基、吡啶基、二氢吡啶基、异苯并呔喃基、异吡啶基、异噻啉基、异噁唑基、甲基茈基、甲基苯基、萘基、噁唑基、菲基、苯基、嘌呤基、吡嗪基、吡唑基、茈基、吡嗪基、吡啶基、噻啉基、吡咯基、噻啉基、噻诺酮基、噻啉基、噻吩基等等。

[0077] 要理解的是,对本文而言,当列举一个基团时,其表示该基团(基团类型)和对该基团施以上文定义的取代时形成的所有其它基团的基础结构。列举的烷基、烯基和炔基包括所有异构体,包括适当情况下的环状异构体,例如,丁基包括正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、叔丁基和环丁基(以及类似的取代的环丙基);戊基包括正戊基、环戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丙基和新戊基(以及类似的取代的环丁基和环丙基);丁烯基包括以下的E和Z形式:1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基和2-甲基-2-丙烯基(以及环丁烯基和环丙烯基)。具有取代的环状化合物包括所有异构体形式,例如,甲基苯基将包括邻-甲基苯基、间-甲基苯基和对-甲基苯基;二甲基苯基包括2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基和3,5-二甲基苯基。

[0078] 同样,术语“官能团”、“基团”和“取代基”在本文通篇中也可互换使用,除非另有规定。对本文而言,官能团包括有机和无机基团或结构部分,其包含选自元素周期表第13、14、15、16和17族的元素。合适的官能团可以包括烃基基团,例如烷基基团、烯基基团、芳基和/或卤素(Cl、Br、I、F)、O、S、Se、Te、 $\text{NR}_x^*$ 、 $\text{OR}^*$ 、 $\text{SeR}^*$ 、 $\text{TeR}^*$ 、 $\text{PR}_x^*$ 、 $\text{AsR}_x^*$ 、 $\text{SbR}_x^*$ 、 $\text{SR}^*$ 、 $\text{BR}_x^*$ 、 $\text{SiR}_x^*$ 、 $\text{GeR}_x^*$ 、 $\text{SnR}_x^*$ 、 $\text{PbR}_x^*$ 和/或类似物,其中R是如上定义的 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_{20}$ 烷基,并且其中x是适当的整数以提供电中性结构部分。官能团的其它实例包括通常称为胺、酰亚胺、酰胺、醚、醇(氢氧根)、硫基(sulfide)、硫酸酯(盐)、磷基(phosphide)、卤基(halide)、磷酸酯(盐)、烷氧基(alkoxide)、酯、羧酸酯(盐)、醛等等的那些。

[0079] 对本文而言,负载型催化剂和/或活化剂指的是位于载体上、载体中或与载体相联的催化剂化合物、活化剂或其组合,其中该活化剂、该催化剂化合物或其组合沉积在载体上、蒸发在载体上、键接到载体上、结合到载体中、吸附或吸收在载体中、吸附或吸收在载体上。

[0080] 当本文中两个取代基连接在一起以形成环状或多环的环结构的情况,一个取代基直接桥连到另一个取代基上,当两个取代基一起形成仅仅一个不含原子的共价键时,即如果它们一起包含至少一个原子的桥的话,该取代基不直接桥连。

[0081] 对本文而言,“烯烃”,有时也称为“烯”,是包含碳和氢的直链、支链或环状的化合物,具有至少一个双键。对本说明书和所附权利要求书而言,当聚合物和共聚物被称为包含烯烃时,存在于此类聚合物或共聚物中的烯烃是该烯烃的聚合形式。例如,当共聚物被称为具有35重量%至55重量%的“乙烯”含量时,要理解的是该共聚物中的单体单元(mer unit)衍生自聚合反应中的乙烯,并且所述衍生单元以共聚物重量的35重量%至55重量%存在。

[0082] 对本文而言,“聚合物”具有两个或更多个相同或不同的“单体”单元。“均聚物”是具有相同的单体单元的聚合物。“共聚物”是具有两种或更多种彼此不同的单体单元的聚合物。“三元共聚物”是具有三种彼此不同的单体单元的聚合物。提及单体单元,“不同的”指的是单体单元彼此相差至少一个原子或是异构不同的。因此,本文中所述的共聚物的定义包括三元共聚物和类似物。低聚物通常是具有低分子量的聚合物,如小于25,000克/摩尔的 $M_n$ ,或在本发明的一个实施方案中,小于2,500克/摩尔,或少量单体单元,如75个单体单元或更少。“乙烯聚合物”或“乙烯共聚物”是包含至少50摩尔%的乙烯衍生单元的聚合物或共聚物,“丙烯聚合物”或“丙烯共聚物”是包含至少50摩尔%丙烯衍生单元的聚合物或共聚物,等等。

[0083] 对本公开而言,术语“ $\alpha$ -烯烃”包括 $C_2$ - $C_{22}$ 烯烃。 $\alpha$ -烯烃的非限制性实例包括乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-十九碳烯、1-二十碳烯、1-二十一碳烯、1-二十二碳烯、1-二十三碳烯、1-二十四碳烯、1-二十五碳烯、1-二十六碳烯、1-二十七碳烯、1-二十八碳烯、1-二十九碳烯、1-三十碳烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、5-甲基-1-壬烯、3,5,5-三甲基-1-己烯、乙烯基环己烷和乙烯基降冰片烷。环烯烃和二烯烃的非限制性实例包括环丙烯、环丁烯、环戊烯、环己烯、环庚烯、环辛烯、环壬烯、环癸烯、降冰片烯、4-甲基降冰片烯、2-甲基环戊烯、4-甲基环戊烯、乙烯基环己烷、降冰片二烯、二环戊二烯、5-乙叉基-2-降冰片烯、乙烯基环己烯、5-乙叉基-2-降冰片烯、1,3-二乙叉基环戊烷、1,2-二乙叉基环己烷、1,3-二乙叉基环己烷、1,4-二乙叉基环己烷、1,5-二乙叉基环辛烷、1-烯丙基-4-乙叉基环己烷、1,4-二烯丙基环己烷、1-烯丙基-5-乙叉基环辛烷和1,5-二烯丙基环辛烷。

[0084] 术语“催化剂”、“催化剂化合物”和“过渡金属化合物”定义为是指能够在适当条件下引发聚合催化的化合物。在本说明书中,该催化剂可以描述为催化剂前体、预催化剂(预-催化剂)化合物或过渡金属化合物,并且这些术语可互换使用。催化剂化合物本身可用于引发催化,或可以与活化剂结合使用以引发催化。当该催化剂化合物与活化剂结合以引发催化时,该催化剂化合物通常称为预-催化剂或催化剂前体。“催化剂体系”是至少一种催化剂化合物、至少一种活化剂、非必要的共活化剂和非必要的载体材料的组合,其中该体系可以将单体聚合为聚合物。对本发明和所附权利要求书而言,当催化剂体系描述为包含该组分的中性稳定形式时,本领域技术人员可以充分理解该组分的离子形式是可以与单体反应以制造聚合物的组分。

[0085] 对本文而言,术语“催化剂生产率(catalyst productivity)”是使用包含 $W$ 克催化剂(cat)的聚合催化剂经时间 $T$ 小时制得多少克聚合物(P)的量度;并可以表示为下式: $P/(T \times W)$ ,并以“克 $P$ 克 $cat^{-1}$ 小时 $^{-1}$ ”为单位表示。转化率是转化为聚合物产物的单体的量,并以摩尔%为单位报道,并根据聚合物产率和进料到反应器中的单体量来计算。催化剂活性是

催化剂活性如何的量度,报道为每摩尔使用的催化剂(cat)制得的产物聚合物(P)的质量(千克P/摩尔cat)。

[0086] “阴离子配体”是带负电荷的配体,其给与金属离子一对或多对电子。“中性给体配体”是电中性配体,其给与金属离子一对或多对电子。

[0087] 清除剂是通常加入以便通过清除杂质来促进低聚或聚合的化合物。一些清除剂还可以充当活化剂,并可以称为共活化剂。共活化剂(其并非清除剂)也可以与活化剂结合使用以形成活性催化剂。在本发明的一个实施方案中,共活化剂可以与催化剂化合物预混合以形成烷基化催化剂化合物。

[0088] 丙烯聚合物是具有至少50摩尔%的丙烯的聚合物。除非另有规定,本文所用的Mn是通过质子核磁共振光谱法( $^1\text{H}$  NMR)测定的数均分子量,Mw是通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定的重均分子量,并且Mz是通过GPC测定的z平均分子量,重量%是重量百分比,摩尔%是摩尔百分比。备选方案中,对于具有小于10cSt的根据ASTM D445 (KV100)测定的100°C下的运动粘度的聚合物,Mw和Mn可以通过气相色谱法(GC)测定,并且对于10cSt或更高的KV100,可以通过GPC测定。分子量分布(MWD)定义为Mw除以Mn。除非另有说明,所有分子量单位,例如Mw、Mn、Mz,是克/摩尔。

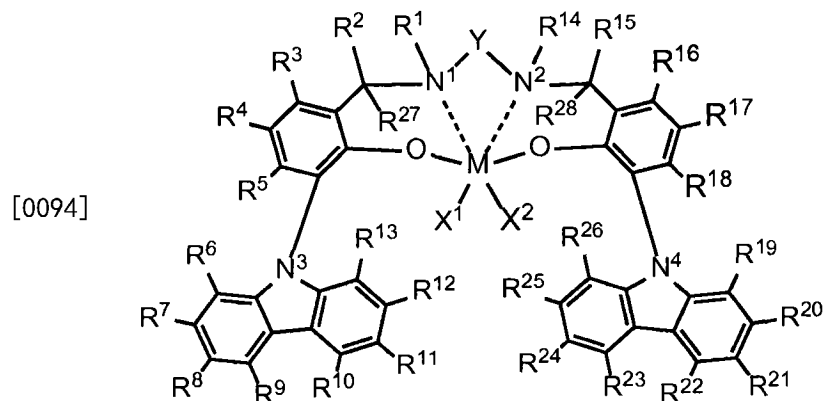
[0089] 下列缩写在本说明书通篇中使用:Me是甲基,Ph是苯基,Et是乙基,Pr是丙基,iPr是异丙基,n-Pr是正丙基,Bu是丁基,iso-丁基是异丁基,sec-丁基指的是仲丁基,tert-丁基指的是叔丁基,正丁基是正构丁基,pMe是对甲基,Bn是苄基,THF是四氢呋喃,Mes是均三甲苯基,也称为1,3,5-三甲基苯,Tol是甲苯,TMS是三甲基甲硅烷基,TIBAL是三异丁基铝,TNOAL是三异丁基正辛基铝,MAO是甲基铝氧烷,MOMO是甲氧基甲氧基(也称为甲氧基甲基醚),N是氮(包括 $\text{N}^1$ 、 $\text{N}^2$ 、 $\text{N}^3$ 和 $\text{N}^4$ 是氮)和O是氧。

[0090] 对本文而言,RT是室温,除非另有规定,其定义为25°C。除非另有规定,所有百分数是重量百分比(重量%)。

[0091] 在本说明书中,该Salan催化剂可以描述为催化剂前体、预催化剂(预-催化剂)化合物、Salan催化剂化合物或过渡金属化合物,并且这些术语可互换使用。

[0092] 催化剂化合物

[0093] 在本发明的一个实施方案中,该催化剂包含由四配位基二-阴离子Salan配体支承的第3、4、5和/或6族二取代化合物,可用于聚合烯烃和/或 $\alpha$ -烯烃以制造聚烯烃和/或聚( $\alpha$ -烯烃)。在本发明的一个实施方案中,该催化剂化合物由下列结构表示:



[0095] 其中各实线代表共价键,且各虚线代表具有可变共价度和可变配位度的键;



[0096]  $N^1$ 、 $N^2$ 、 $N^3$ 和 $N^4$ 是氮；

[0097] O是氧；

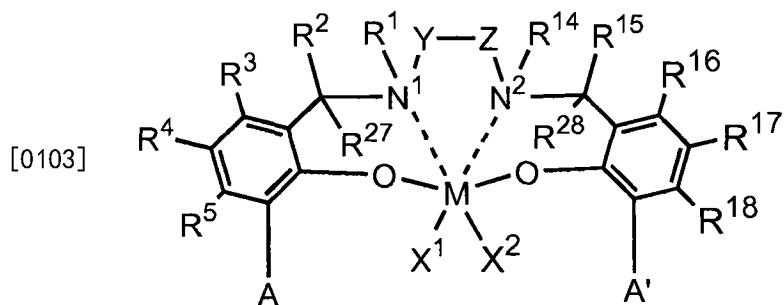
[0098] M是共价键合到各氧原子上并以不同的共价与配位程度键合到各氮原子 $N^1$ 和 $N^2$ 上的第3、4、5或6族过渡金属；

[0099]  $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地为一价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团，或 $X^1$ 和 $X^2$ 连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构，但条件是当M为三价时 $X^2$ 不存在；

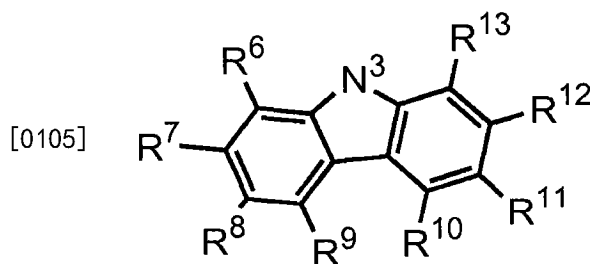
[0100] 各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 和 $R^{28}$ 独立地为氢、 $C_1$ - $C_{40}$ 烃基，包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团，或 $R^1$ 至 $R^{28}$ 的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构，或其组合；和

[0101] Y是共价键合到两个氮原子 $N^1$ 和 $N^2$ 并桥联在二者之间的二价烃基基团。在本发明的一个实施方案中， $R^1$ 至 $R^{28}$ 的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构。

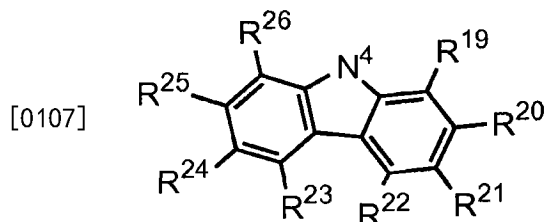
[0102] 在本发明的一个实施方案中，该催化剂化合物由下式表示：



[0104] 其中A由下式表示，连接到咪唑环的标为 $N^3$ 的氮原子上：



[0106] 其中A'由下式表示，连接到咪唑环的标为 $N^4$ 的氮原子上：



[0108] 其中M是第3、4、5或6族过渡金属；

[0109]  $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地为一价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团，或 $X^1$ 和 $X^2$ 连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构，但条件是当M为三价时 $X^2$ 不存在；

[0110] 各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 和 $R^{28}$ 独立地为氢、 $C_1$ - $C_{40}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团,或 $R^1$ 至 $R^{28}$ 的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构,或其组合;和

[0111] Y和Z构成二价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团。在本发明的一个实施方案中,Y和Z是相同的。在本发明的一个实施方案中,Y和Z是不同的。

[0112] 在本发明的一个实施方案中,M是第4族金属,或M是Hf、Ti和/或Zr,或M是Hf或Zr。在本发明的一个实施方案中, $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地选自具有1至20个碳原子的烃基、氢负离子(hydride)、氨基(amide)和具有1至20个碳原子的烷氧基、硫基、磷基、卤基、胺、膦、醚及其组合。

[0113] 在本发明的一个实施方案中, $X^1$ 和 $X^2$ 一起构成具有4至62个碳原子的稠合环或环体系的一部分。

[0114] 在本发明的一个实施方案中, $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地选自卤基、具有1至7个碳原子的烷基基团、苄基基团或其组合。

[0115] 在本发明的一个实施方案中,Y是二价 $C_1$ - $C_{40}$ 烃基基团,该基团包含一个包含连接基骨架的部分,所述连接基骨架含有1至18个碳原子,连接或桥联在氮原子 $N^1$ 和 $N^2$ 之间。在本发明的一个实施方案中,Y是 $C_1$ - $C_{40}$ 烃基基团,该烃基基团包含一个包含连接基骨架的部分,所述连接基骨架含有1至18个碳原子,连接氮原子 $N^1$ 和 $N^2$ ,其中所述烃基包含O、S、S(O)、S(O)<sub>2</sub>、Si(R\*)<sub>2</sub>、P(R\*)、N或N(R\*),其中各R\*独立地为 $C_1$ - $C_{18}$ 烃基。在本发明的一个实施方案中,Y是选自亚乙基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)和1,2-亚环己基和/或衍生自丙烯的-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。在本发明的一个实施方案中,Y是衍生自丙烯的-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

[0116] 在本发明的一个实施方案中, $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地为卤素或 $C_1$ 至 $C_7$ 烃基基团。

[0117] 在本发明的一个实施方案中, $X^1$ 和 $X^2$ 各自为苄基基团。在本发明的一个实施方案中,各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 和 $R^{28}$ 独立地为氢、卤素或 $C_1$ 至 $C_{30}$ 烃基基团,或 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烃基基团。在本发明的一个实施方案中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 和 $R^{28}$ 的一个或多个是甲基、氟或其组合。

[0118] 在本发明的一个实施方案中,M是Zr; $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团; $R^1$ 和 $R^{14}$ 是甲基基团; $R^2$ 至 $R^{13}$ 和 $R^{15}$ 至 $R^{28}$ 是氢;并且Y是亚乙基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)。

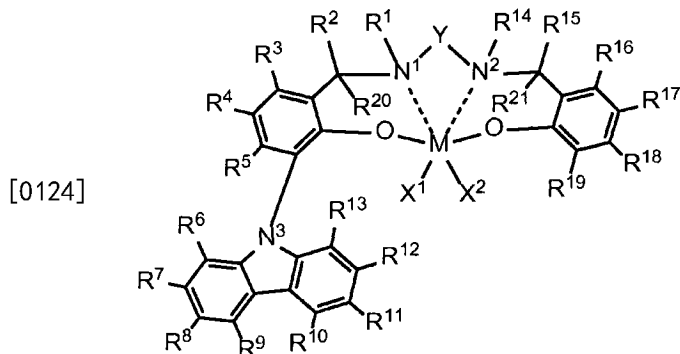
[0119] 在本发明的一个实施方案中,M是Zr; $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团; $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^{14}$ 、和 $R^{17}$ 是甲基基团; $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 至 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 和 $R^{18}$ 至 $R^{28}$ 是氢;并且Y是亚乙基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)。

[0120] 在本发明的一个实施方案中,M是Zr; $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团; $R^1$ 和 $R^{14}$ 是甲基基团; $R^4$ 和 $R^{17}$ 是氟(F)官能团; $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 至 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 和 $R^{18}$ 至 $R^{28}$ 是氢;并且Y是亚乙基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)。

[0121] 在本发明的一个实施方案中,M是Zr; $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团; $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^{14}$ 和 $R^{17}$ 是甲基基团; $R^8$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{24}$ 是叔丁基基团; $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 和 $R^{28}$ 是氢;并且Y是亚乙基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)。

[0122] 在本发明的一个实施方案中,M是Zr; $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团; $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^{14}$ 和 $R^{17}$ 是甲基基团; $R^8$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{24}$ 是均三甲苯基基团; $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 和 $R^{28}$ 是氢;并且Y是亚乙基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)。

[0123] 在本发明的一个实施方案中,该催化剂包含由四配位基二-阴离子Salan配体支承的第3、4、5和/或6族二取代化合物,可用于聚合烯烃和/或 $\alpha$ -烯烃以制造聚烯烃和/或聚( $\alpha$ -烯烃)。在本发明的一个实施方案中,该催化剂化合物由下列结构表示:



[0125] 其中各实线代表共价键,且各虚线代表具有可变共价度和可变配位度的键;

[0126]  $N^1$ 、 $N^2$ 和 $N^3$ 是氮;

[0127] O是氧;

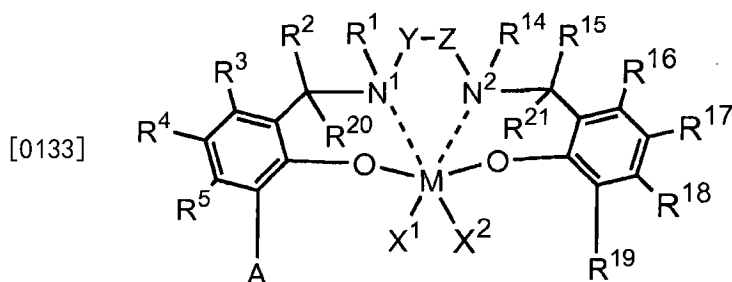
[0128] M是共价键合到各氧原子上并以不同的共价与配位程度键合到各氮原子 $N^1$ 和 $N^2$ 上的第3、4、5或6族过渡金属;

[0129]  $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地为一价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团,或 $X^1$ 和 $X^2$ 连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构,但条件是当M为三价时 $X^2$ 不存在;

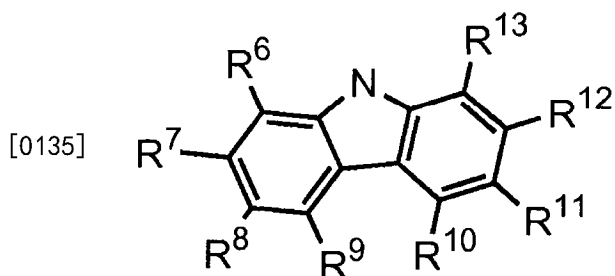
[0130] 各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 独立地为氢、 $C_1$ - $C_{40}$ 烃基、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团,或 $R^1$ 至 $R^{21}$ 的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构,或其组合,条件是 $R^{19}$ 不是咪唑或取代的咪唑基团;和

[0131] Y是共价键合到两个氮原子 $N^1$ 和 $N^2$ 并桥联在二者之间的二价烃基基团。在本发明的一个实施方案中, $R^1$ 至 $R^{21}$ 的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构。因此,本公开在本发明的一个实施方案中涉及非对称的Salan催化剂。该实施方案中公开的Salan催化剂不具有对称元素,具有非对称或非回文对称结构。非对称指的是当比较一个包含咪唑或取代的咪唑基团的酚与可以包含不同取代的咪唑或如上所述该结构在 $R^{19}$ 位置处不包含咪唑或取代咪唑基团(即,条件是 $R^{19}$ 不是咪唑或取代的咪唑基团)的另外的酚的取代时,该Salan化合物的两个酚结构部分被不同地取代。

[0132] 在本发明的一个实施方案中,该催化剂化合物由下列结构表示:



[0134] 其中A由以下结构表示,连接到咪唑氮原子上:



[0136] 其中各实线代表共价键,且各虚线代表具有可变共价度和可变配位度的键;

[0137] M是共价键合到各氧原子上并以不同的共价与配位程度键合到各氮原子 $N^1$ 和 $N^2$ 上的第3、4、5或6族过渡金属;

[0138]  $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地为一价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团,或 $X^1$ 和 $X^2$ 连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构,但条件是当M为三价时 $X^2$ 不存在;

[0139] 各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 独立地为氢、 $C_1$ - $C_{40}$ 烃基、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团,或 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构,或其组合,条件是 $R^{19}$ 不同于A;和

[0140] Y和Z构成共价键合到两个氮原子 $N^1$ 和 $N^2$ 并桥联在二者之间的二价烃基基团。在本发明的一个实施方案中,Y与Z相同。在本发明的一个实施方案中,Y不同于Z。在本发明的一个实施方案中, $R^1$ 至 $R^{21}$ 的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构。

[0141] 在本发明的一个实施方案中,M是第4族金属,或M是Hf、Ti和/或Zr,或M是Hf或Zr。在本发明的一个实施方案中, $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地选自具有1至20个碳原子的烃基、氢负离子、氨基和具有1至20个碳原子的烷氧基、硫基、磷基、卤基、胺、膦、醚及其组合。

[0142] 在本发明的一个实施方案中, $X^1$ 和 $X^2$ 一起构成具有4至62个碳原子的稠合环或环体系的一部分。

[0143] 在本发明的一个实施方案中, $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地选自卤基、具有1至7个碳原子的烷基基团、苄基基团或其组合。

[0144] 在本发明的一个实施方案中,Y是二价 $C_1$ - $C_{40}$ 烃基基团,该基团包含一个包含连接基骨架的部分,所述连接基骨架含有1至18个碳原子,连接或桥联在氮原子 $N^1$ 和 $N^2$ 之间。在本发明的一个实施方案中,Y是 $C_1$ - $C_{40}$ 烃基基团,该烃基基团包含一个包含连接基骨架的部分,所述连接基骨架含有1至18个碳原子,连接氮原子 $N^1$ 和 $N^2$ ,其中所述烃基包含O、S、S(O)、S(O)<sub>2</sub>、Si(R\*)<sub>2</sub>、P(R\*)、N或N(R\*),其中各R\*独立地为 $C_1$ - $C_{18}$ 烃基。在本发明的一个实施方案中,Y是选自亚乙基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)和1,2-亚环己基和/或衍生自丙烯的-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。在本发明的一个实施方案中,Y是衍生自丙烯的-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

[0145] 在本发明的一个实施方案中, $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地为卤素或 $C_1$ 至 $C_7$ 烃基基团。

[0146] 在本发明的一个实施方案中, $X^1$ 和 $X^2$ 各自是苄基基团。在本发明的一个实施方案中,各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 独立地为氢、卤素、或 $C_1$ 至 $C_{30}$ 烃基基团,或 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烃基基团,条件是 $R^{19}$ 不是咪唑或取代的咪唑基团。在本发明的一个实施方案中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、

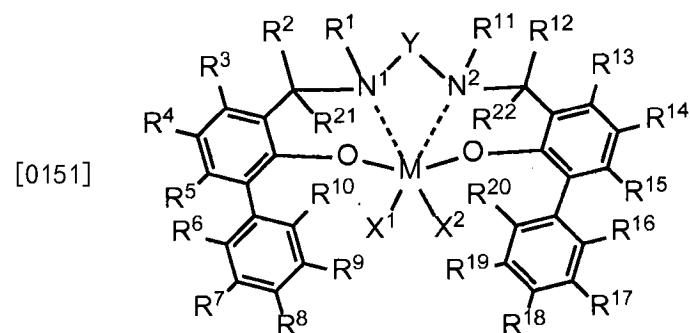
$R^{19}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 的一个或多个是甲基基团、溴和金刚烷基或其组合。

[0147] 在本发明的一个实施方案中，M是Zr； $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基； $R^1$ 和 $R^{14}$ 是甲基； $R^2$ 至 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 是氢； $R^{17}$ 和 $R^{19}$ 是溴；并且Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0148] 在本发明的一个实施方案中，M是Zr； $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基； $R^1$ 、 $R^{14}$ 和 $R^{17}$ 是甲基； $R^2$ 至 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 是氢； $R^{19}$ 是1-金刚烷基；并且Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0149] 在本发明的一个实施方案中，M是Hf； $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基； $R^1$ 和 $R^{14}$ 是甲基； $R^2$ 至 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 是氢； $R^{17}$ 是甲基； $R^{19}$ 是1-金刚烷基；并且Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0150] 在本发明的一个实施方案中，该催化剂包含下式表示的化合物：



[0152] 其中各实线代表共价键，且各虚线代表具有可变共价度和可变配位度的键；

[0153] M是共价键合到各氧原子上并以不同的共价与配位程度键合到各氮原子 $N^1$ 和 $N^2$ 上的第3、4、5或6族过渡金属；

[0154]  $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地为一价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团，或 $X^1$ 和 $X^2$ 连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构，但条件是当M为三价时 $X^2$ 不存在；

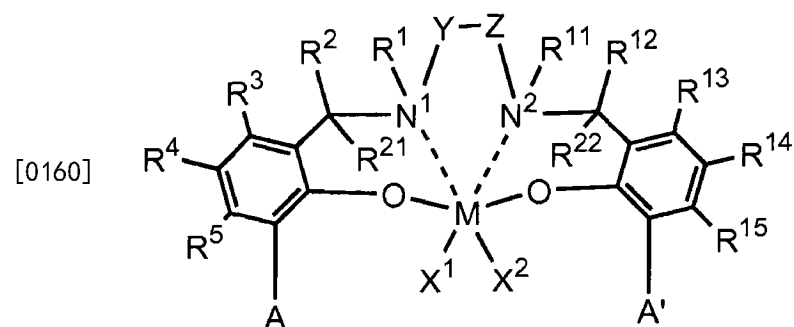
[0155] 各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 独立地为氢、 $C_1$ - $C_{40}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团或其组合；

[0156] 其中 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 或 $R^{20}$ 的至少一个包含氟；和

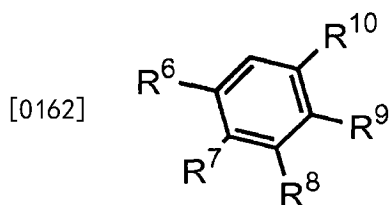
[0157] Y是共价键合到两个氮原子 $N^1$ 和 $N^2$ 并桥联在二者之间的二价烃基基团。

[0158] 在本发明的一个实施方案中， $R^1$ 至 $R^{22}$ 的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构。因此，本公开涉及非对称的Salan催化剂。本文中公开的Salan催化剂是至少部分氟化的，并可以包括全氟化或部分全氟化的芳族环体系作为取代基。

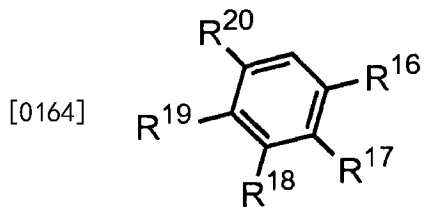
[0159] 在本发明的一个实施方案中，该催化剂化合物由下式表示：



[0161] 其中取代基A由下式表示，连接到苯环上：



[0163] 其中取代基A'由下式表示,连接到苯环上:



[0165] 其中各实线代表共价键,且各虚线代表具有可变共价度和可变配位度的键;

[0166] M是共价键合到各氧原子上并以不同的共价与配位程度键合到各氮原子N<sup>1</sup>和N<sup>2</sup>上的第3、4、5或6族过渡金属;

[0167] 各R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>和R<sup>22</sup>独立地为氢、C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团或其组合;

[0168] R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>或R<sup>20</sup>的至少一个包含氟;和

[0169] Y和Z构成共价键合到两个氮原子N<sup>1</sup>和N<sup>2</sup>并桥联在二者之间的二价烃基基团。在本发明的一个实施方案中,R<sup>1</sup>至R<sup>22</sup>的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成C<sub>4</sub>至C<sub>62</sub>环状或多环的环结构。在本发明的一个实施方案中,Y与Z相同。在本发明的一个实施方案中,Y不同于Z。

[0170] 对本文而言,全氟化环定义为其中各个可用氢原子均被氟原子(也称为氟基)取代的环体系。

[0171] 在本发明的一个实施方案中,M是第4族金属,或M是Hf、Ti和/或Zr,或M是Ti或Zr。在本发明的一个实施方案中,X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>各自独立地选自具有1至20个碳原子的烃基、氢负离子、氨基和具有1至20个碳原子的烷氧基、硫基、磷基、卤基、胺、膦、醚及其组合。

[0172] 在本发明的一个实施方案中,X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>一起构成具有4至62个碳原子的稠合环或环体系的一部分。

[0173] 在本发明的一个实施方案中,X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>各自独立地选自卤基、具有1至7个碳原子的烷基基团、苄基基团或其组合。

[0174] 在本发明的一个实施方案中,Y是二价C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>烃基基团,该基团包含一个包含连接基骨架的部分,所述连接基骨架含有1至18个碳原子,连接或桥联在氮原子N<sup>1</sup>和N<sup>2</sup>之间。在本发明的一个实施方案中,Y是C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>烃基基团,该烃基基团包含一个包含连接基骨架的部分,所述连接基骨架含有1至18个碳原子,连接氮原子N<sup>1</sup>和N<sup>2</sup>,其中所述烃基包含O、S、S(O)、S(O)<sub>2</sub>、Si(R\*)<sub>2</sub>、P(R\*)、N或N(R\*),其中各R\*独立地为C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烃基。在本发明的一个实施方案中,Y是选自亚乙基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)和1,2-亚环己基和/或衍生自丙烯的-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。在本发明的一个实施方案中,Y是衍生自丙烯的-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-。

[0175] 在本发明的一个实施方案中,X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>各自独立地为卤素或C<sub>1</sub>至C<sub>7</sub>烃基基团。在本发明的一个实施方案中,X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>各自是苄基基团。

[0176] 在本发明的一个实施方案中,各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 独立地为氢、卤素或 $C_1$ 至 $C_{30}$ 烃基基团,或 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烃基基团。

[0177] 在本发明的一个实施方案中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 的一个或多个是甲基基团,或氟基,其也可以称为氟或氟官能团。

[0178] 在本发明的一个实施方案中,M是Ti; $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团; $R^1$ 和 $R^{11}$ 是甲基基团; $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 是氢; $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 和 $R^{20}$ 是氟;并且Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0179] 在本发明的一个实施方案中,M是Ti; $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团; $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^{11}$ 和 $R^{14}$ 是甲基基团; $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 是氢; $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 和 $R^{20}$ 是氟;并且Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0180] 在本发明的一个实施方案中,M是Zr; $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团; $R^1$ 和 $R^{11}$ 是甲基基团; $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 是氢; $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 和 $R^{20}$ 是氟;并且Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0181] 在本发明的一个实施方案中,M是Zr; $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团; $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^{11}$ 和 $R^{14}$ 是甲基基团; $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 是氢; $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 和 $R^{20}$ 是氟;并且Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0182] 在本发明的一个实施方案中,在本文中使用的催化剂体系中存在两种或更多种不同的催化剂化合物。在本发明的一个实施方案中,在其中发生本文中所述方法的反应区中存在两种或更多种不同的催化剂化合物。当两种基于过渡金属化合物的催化剂以混合催化剂体系形式在一个反应器中使用,选择这两种过渡金属化合物以使得二者是相容的。相容的催化剂是具有类似的单体和共聚单体(一种或多种)终止与插入的动力学的那些催化剂,和/或不会彼此不利地相互作用。对本文而言,术语“不相容的催化剂”指的是且含义是满足以下一种或多种的催化剂:

[0183] 1) 当存在于一起时将至少一种催化剂的活性降低超过50%的那些催化剂;

[0184] 2) 在相同反应条件下产生聚合物以使得聚合物之一具有超过其它聚合物分子量两倍的分子量的那些催化剂;和

[0185] 3) 在相同条件下在共聚单体混入或反应竞聚率方面相差超过大约30%的那些催化剂。本领域技术人员已知的简单的筛选方法如通过 $^1\text{H}$ 或 $^{13}\text{C}$  NMR,可用于确定什么样的过渡金属化合物是相容的。在本发明的一个实施方案中,该催化剂体系使用相同的活化剂用于所述催化剂化合物。在本发明的一个实施方案中,可以结合使用两种或更多种不同的活化剂,如非配位的阴离子活化剂和铝氧烷。如果一种或多种催化剂化合物含有并非氢负离子或烃基的 $X^1$ 或 $X^2$ 配体,那么在本发明的一个实施方案中,在加入非配位阴离子活化剂之前令铝氧烷与所述催化剂化合物接触。

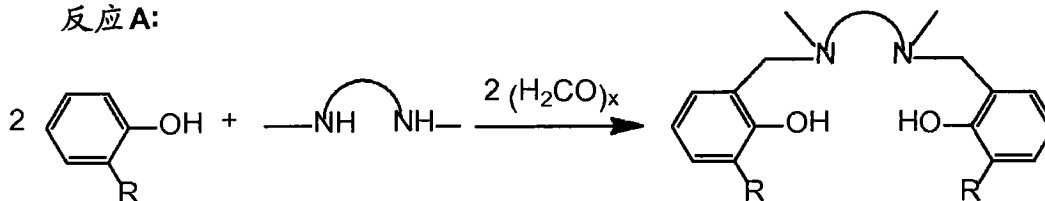
[0186] 在本发明的一个实施方案中,当使用两种过渡金属化合物(预-催化剂)时,它们可以以任意比例使用。在本发明的一个实施方案中,第一过渡金属化合物(A)对第二过渡金属化合物(B)的摩尔比将落在(A:B) 1:1000至1000:1、或1:100至500:1、或1:10至200:1、或1:1至100:1、或1:1至75:1、或5:1至50:1的范围内。选择的特定比例取决于选择的确切的预-催化剂、活化的方法和所需的最终产物。在本发明的一个实施方案中,当使用两种预-催化剂

时,其中二者均用相同活化剂活化,基于预-催化剂总摩尔量的可用摩尔百分比为10:90至0.1:99、或25:75至99:1、或50:50至99.5:0.5、或50:50至99:1、或75:25至99:1、或90:10至99:1。

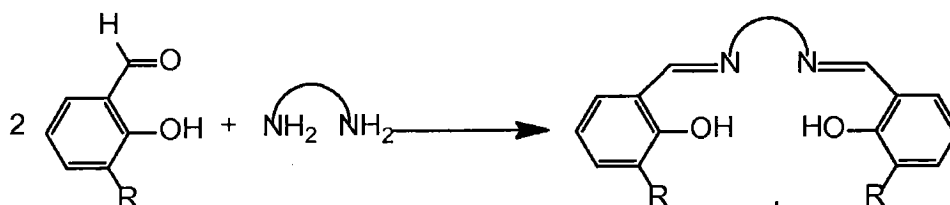
[0187] 制备催化剂化合物的方法

[0188] 在实施方案中,该对称过渡金属化合物可以通过两种一般合成路线来制备。母体Salan配体通过单步曼尼希反应由母体酚制备(反应A),或者如果使用水杨醛的话通过两步骤亚胺-缩合/烷基化方法来制备(反应B)。该配体随后通过与金属四芳基原材料,例如四苄基原材料的反应转化为金属二苄基催化剂前体以制造最终的络合物(反应C)。

反应 A:

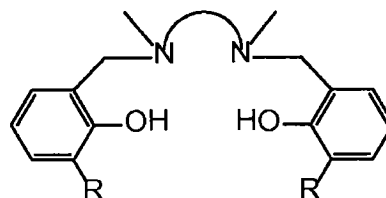


反应 B:

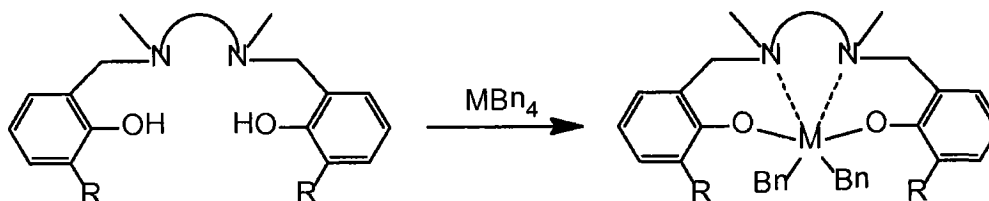


[0189]

烷基源



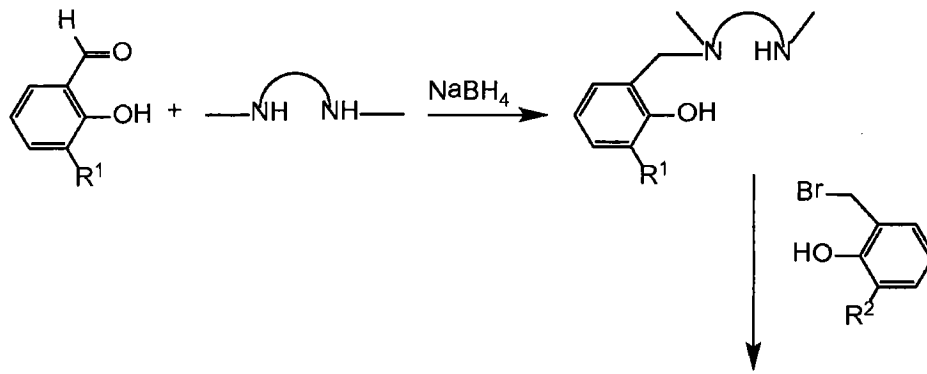
反应 C:



[0190] 不对称的过渡金属化合物可以通过分布合成路线来制备。母体Salan配体可以通过水杨醛与二胺反应并随后用 $NaBH_4$ 还原来制备。该不对称配体随后可以通过与溴甲基酚的HBr消除反应来形成(反应D)。该配体随后可以通过与金属四苄基原材料的反应转化为金属四苄基催化剂前体以获得最终的络合物(反应E)。

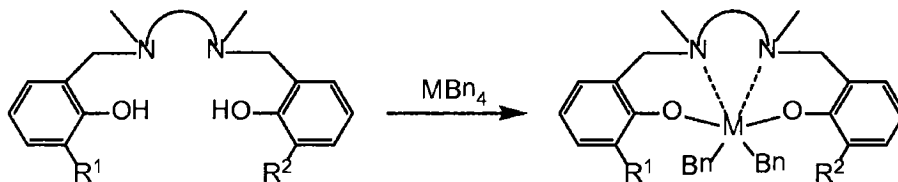


反应 D:



[0191]

反应 E:



[0192] 活化剂

[0193] 术语“助催化剂”和“活化剂”可互换使用,以描述活化剂,且被定义为可通过将中性催化剂化合物转化成催化活性催化剂化合物阳离子,从而活化以上所述的任何一种催化剂化合物的任何化合物。非限制性的活化剂例如包括铝氧烷,烷基铝,电离活化剂(它们可以是中性或离子的),和常规-类型的助催化剂。活化剂可包括铝氧烷化合物,改性铝氧烷化合物,和电离阴离子前体化合物,所述电离阴离子前体化合物夺取反应性的σ-键合的金属配体,从而使得金属络合物成阳离子,并提供电荷-平衡的非配位或弱配位的阴离子。

[0194] 在本发明的一个实施方案中,铝氧烷活化剂在催化剂组合物中用作活化剂。铝氧烷通常是含有-Al(R<sup>1</sup>)-O-子单元的低聚化合物,其中R<sup>1</sup>是烷基。铝氧烷的实例包括甲基铝氧烷(MAO),改性甲基铝氧烷(MMAO),乙基铝氧烷和异丁基铝氧烷。烷基铝氧烷和改性烷基铝氧烷适合作为催化剂活化剂,尤其当该催化剂前体化合物包括可夺取配体(它是烷基,卤基,烷氧基或氨基)时。也可使用不同铝氧烷和改性铝氧烷的混合物。在本发明的一个实施方案中,可使用目视清澈的甲基铝氧烷。可过滤浑浊或胶凝的铝氧烷,生产清澈的溶液,或可从浑浊的溶液中滗析清澈的铝氧烷。有用的铝氧烷是在美国专利No. 5,041,584中描述的改性的甲基铝氧烷(MMAO)和/或以商品牌号3A型改性甲基铝氧烷商购于Akzo Chemicals的改性的甲基铝氧烷(MMAO)。也可使用固体铝氧烷。

[0195] 在本发明的一个实施方案中,该活化剂是TMA耗尽的活化剂(其中TMA是三甲基铝的缩写)。发明人已经有利地发现,使用TMA耗尽的烷基铝氧烷有助于制造具有更高烯丙基链端的聚合物。市售铝氧烷,如甲基铝氧烷(MAO)和异丁基铝氧烷,通常倾向于包含某些残留原材料作为杂质。例如,制造MAO的一种常见方法是水解三甲基铝(TMA)。但是此类水解容

易在MAO中留下残留的TMA,这会对聚合产生负面影响。可以使用本领域已知用于去除TMA的任何方法。在本发明的一个实施方案中,例如,为了制造TMA耗尽的活化剂,可以在甲苯中稀释铝氧烷(如甲基铝氧烷)溶液,例如,30重量%在甲苯中,并例如通过与三甲基酚混合并过滤固体而从该溶液中除去烷基铝(如在MAO情况下为TMA)。在本发明的一个实施方案中,该TMA耗尽的活化剂包含大约1重量%至大约14重量%的三甲基铝,或小于13重量%,或小于12重量%,或小于10重量%,或小于5重量%,或0重量%和/或大于0重量%或大于1重量%。

[0196] 当该活化剂是铝氧烷(改性或未改性的)时,在本发明的一个实施方案中,活化剂的最大量通常为大约5000倍摩尔过量Al/该催化剂化合物上的M(每个金属催化位点)。在本发明的一个实施方案中,根据过渡金属M的摩尔浓度确定的最小活化剂-对-催化剂化合物通常为大约1摩尔铝或更低对1摩尔过渡金属M。在本发明的一个实施方案中,该活化剂包含铝氧烷,并且该铝氧烷以1摩尔铝或更多对1摩尔催化剂化合物的比存在。在本发明的一个实施方案中,最小活化剂-对-催化剂化合物摩尔比通常为1:1摩尔比。Al:M范围的其它实例包括1:1至500:1,或1:1至200:1,或1:1至100:1,或1:1至50:1。

[0197] 在本发明的一个实施方案中,在本文中所述的聚合方法中使用极少或不使用铝氧烷(即小于0.001重量%)。在本发明的一个实施方案中,铝氧烷以0.00摩尔%存在,或该铝氧烷以小于500:1、或小于300:1、或小于100:1、或小于1:1的铝对催化剂化合物过渡金属的摩尔比存在。

[0198] 清除剂或共活化剂

[0199] 在本发明的一个实施方案中,该催化剂体系可以进一步包括清除剂和/或共活化剂。可用作清除剂或共活化剂的合适的烷基铝或有机铝化合物包括例如三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝等等。可以使用其它亲氧类物质如二乙基锌。在本发明的一个实施方案中,该清除剂和/或共活化剂以催化剂体系重量的小于14重量%、或0.1至10重量%、或0.5至7重量%的量存在。

[0200] 载体

[0201] 在本发明的一个实施方案中,该催化剂体系可包含惰性载体材料。在本发明的一个实施方案中,该载体材料包含多孔载体材料,例如滑石和/或无机氧化物。其它合适的载体材料包括沸石、粘土、有机粘土或任何其它有机或无机载体材料等等,或其混合物。

[0202] 在本发明的一个实施方案中,该载体材料是细碎形式的无机氧化物。适用于本文中的催化剂体系的无机氧化物材料包括第2、4、13和14族金属氧化物,如二氧化硅、氧化铝及其混合物。可以单独或与二氧化硅和/或氧化铝结合使用的其它无机氧化物包括氧化镁、二氧化钛、氧化锆、蒙脱土、层状硅酸盐和/或类似物,以及这些载体材料的组合,包括二氧化硅-铬、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛等等。在本发明的一个实施方案中,该载体材料包括Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及其组合。其它合适的载体材料包括细碎的官能化聚烯烃,如细碎的聚乙烯。

[0203] 在本发明的一个实施方案中,该载体材料可以具有大约10至大约700m<sup>2</sup>/g的表面积,大约0.1至大约4.0cc/g的孔隙体积和大约5至大约500微米的平均粒度,或该载体材料的表面积为大约50至大约500m<sup>2</sup>/g,孔隙体积为大约0.5至大约3.5cc/g且平均粒度为大约10至大约200微米。在本发明的一个实施方案中,该载体材料的主要部分的表面积为大约100至大约400m<sup>2</sup>/g,孔隙体积为大约0.8至大约3.0cc/g且平均粒度为大约5至大约100微

米。在本发明的一个实施方案中,该载体材料的平均孔隙尺寸为10至1000埃,或50至大约500埃,或75至大约350埃。在本发明的一个实施方案中,该载体材料是具有大于或等于大约 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积和/或 $1.65\text{cm}^3/\text{gm}$ 的孔隙体积的高表面积无定形二氧化硅。合适的二氧化硅由W.R.Grace and Company的Davison 化学部以商品名Davison 952或Davison 955销售。在本发明的一个实施方案中,该载体可包含Davison 948。

[0204] 在本发明的一个实施方案中,该载体材料应基本干燥,也就是说,基本不含吸收的水。干燥该载体材料可以通过在大约 $100^\circ\text{C}$ 至大约 $1000^\circ\text{C}$ 的温度下、或在至少大约 $400^\circ\text{C}$ 、或 $500^\circ\text{C}$ 、或 $600^\circ\text{C}$ 的温度下加热或煅烧来实现。当该载体材料是二氧化硅时,将其加热至至少 $200^\circ\text{C}$ 、或大约 $200^\circ\text{C}$ 至大约 $850^\circ\text{C}$ 、或至少 $600^\circ\text{C}$ 下大约1分钟至大约100小时、或大约12小时至大约72小时、或大约24小时至大约60小时。在本发明的一个实施方案中,煅烧的载体材料必须具有至少一部分反应性羟基(OH)基团以制造本公开的负载型催化剂体系。

[0205] 在本发明的一个实施方案中,将煅烧的载体材料与包含至少一种催化剂化合物和活化剂的至少一种聚合催化剂接触。在本发明的一个实施方案中,具有反应性表面基团(通常为羟基)的该载体材料在非极性溶剂中制浆,并将所得淤浆与催化剂化合物和活化剂的溶液接触。在本发明的一个实施方案中,该载体材料的淤浆首先与该活化剂接触大约0.5小时至大约24小时、或大约2小时至大约16小时、或大约4小时至大约8小时的时间。该催化剂化合物的溶液随后与分离的载体/活化剂接触。在本发明的一个实施方案中,原位生成该负载型催化剂体系。在替代实施方案中,该载体材料的淤浆首先与该催化剂化合物接触大约0.5小时至大约24小时,或大约2小时至大约16小时、或大约4小时至大约8小时的时间。负载的催化剂化合物的淤浆随后与该活化剂溶液接触。

[0206] 在本发明的一个实施方案中,将该催化剂、活化剂和载体的混合物加热至大约 $0^\circ\text{C}$ 至大约 $70^\circ\text{C}$ 、或加热至大约 $23^\circ\text{C}$ 至大约 $60^\circ\text{C}$ 、或加热至室温。接触时间通常为大约0.5小时至大约24小时、或大约2小时至大约16小时、或大约4小时至大约8小时。

[0207] 合适的非极性溶剂是本文中所有的所用反应物,即该活化剂与该催化剂化合物至少部分溶于其中并且在反应温度下为液体的材料。合适的非极性溶剂包括烷烃,如异戊烷、己烷、正庚烷、辛烷、壬烷和癸烷,尽管也可以使用多种其它材料,包括环烷烃如环己烷,芳族化合物如苯、甲苯和乙苯。

[0208] 在本发明的一个实施方案中,通过使该活化剂、该催化剂化合物、或两者与载体接触以形成负载的活化剂、负载的催化剂、或它们的组合,从而负载该活化剂、该催化剂化合物、或它们的组合,其中该活化剂、该催化剂化合物、或它们的组合沉积在载体上、蒸发在载体上、键接到载体上、结合到载体中、吸附或吸收在载体中或吸附或吸收在载体上。

[0209] 在本发明的一个实施方案中,本文中公开的该催化剂化合物、活化剂和/或催化剂体系可以与一种或多种载体材料或担体结合。例如,在本发明的一个实施方案中,该活化剂与载体接触以形成负载的活化剂,其中该活化剂沉积在载体或担体上、与载体或担体接触、蒸发在载体或担体上、键接到载体或担体上、或结合到载体或担体中、吸附或吸收在载体或担体中或吸附或吸收在载体或担体上。

[0210] 在本发明的一个实施方案中,该催化剂、该活化剂或其组合可以使用“始润浸渍(incipient wetness)”来负载,其中包含该活化剂、该催化剂化合物或其组合的溶液与该载体接触,其中溶液的量为载体材料的吸收容量的大约95至大约100%。

[0211] 在本发明的一个实施方案中,在与该催化剂化合物、活化剂和/或催化剂体系结合之前对该载体材料进行化学处理和/或脱水。在本发明的一个实施方案中,该载体材料可以具有各种脱水水平,如可以通过在大约200°C至大约1000°C的温度下干燥该载体材料来实现。这些载体还可以使用水反应性化合物如硅烷和有机铝化合物来化学脱水。

[0212] 在本发明的一个实施方案中,脱水二氧化硅可以与有机铝或铝氧烷化合物接触。在其中使用有机铝化合物的本发明的实施方案中,该活化剂通过例如三甲基铝与水的反应在载体材料中原位形成。

[0213] 在本发明的一个实施方案中,含有路易斯碱的载体基底将与路易斯酸性活化剂反应以形成载体键合的路易斯酸化合物。二氧化硅的路易斯碱羟基是其中发生键合到载体上的该方法的示例性金属/类金属氧化物。这些实施方案描述在例如美国专利号6,147,173中。

[0214] 负载活化剂的其它实施方案描述在美国专利号5,427,991中,其中描述了衍生自三全氟苯基硼的负载的非配位阴离子;美国专利号5,643,847讨论了第13族路易斯酸化合物与金属氧化物如二氧化硅的反应,并描述了三全氟苯基硼与硅烷醇基团(硅的羟基基团)的反应,获得了能够质子化过渡金属有机金属催化剂化合物以形成被键合的阴离子平衡的催化活性抗衡阳离子的键合阴离子。

[0215] 在本发明的一个实施方案中,负载的活化剂通过以下步骤来形成:在搅拌的、控制温度和压力的容器中制备活化剂与适当溶剂的溶液,随后在0°C至100°C的温度下加入该载体材料,令该载体与该活化剂溶液接触最多24小时,随后使用热和压力的组合以除去溶剂,制造自由流动的粉末。温度可以为40至120°C,压力为34.5kPa至138kPa(5psia至20psia)。还可以使用惰性气体吹扫以辅助去除溶剂。可以使用替代的添加次序,如在适当的溶剂中将载体材料制浆并随后加入该活化剂。

[0216] 在本发明的一个实施方案中,活化剂对载体材料的重量百分比为大约10重量%至大约70重量%、在另一些实施方案中为大约20重量%至大约60重量%,在其它实施方案中为大约30重量%至大约50重量%,并且在另外的实施方案中为大约30重量%至大约40重量%。

[0217] 可用于本文中公开的实施方案的负载型催化剂体系包括通过使载体材料、活化剂和催化剂化合物以各种方式在多种条件下在催化剂进料装置外部接触形成的那些负载型催化剂体系。

[0218] 在本发明的一个实施方案中,可以以矿物油淤浆的形式或以在液体稀释剂中的淤浆的形式将该催化剂化合物、活化剂和载体进料到该聚合反应器中。矿物油或液体稀释剂中的固体浓度在一些实施方案中可以为大约3至大约30重量%;在其它实施方案中可以为大约10至大约25重量%。

[0219] 在本发明的一个实施方案中,本文中使用的催化剂化合物(一种或多种)、活化剂(一种或多种)和/或载体(一种或多种)还可以在注入到反应器中之前单独或一起喷雾干燥。喷雾干燥的催化剂可以以粉末或固体形式使用,或放置在稀释剂中并制浆送入该反应器中。在本发明的一个实施方案中,将载体与一种或多种活化剂结合并喷雾干燥以形成负载的活化剂。在本发明的一个实施方案中,热解法二氧化硅与甲基铝氧烷结合并随后喷雾干燥以形成负载的甲基铝氧烷。载体可以与铝氧烷结合、喷雾干燥并随后放置在矿物油中

以形成根据本公开可用的淤浆。在本发明的一个实施方案中,上述催化剂化合物可以在与淤浆稀释剂结合前与一种或多种载体材料和/或一种或多种活化剂结合并喷雾干燥。

[0220] 在本发明的一个实施方案中,该催化剂化合物和/或该活化剂与载体材料如颗粒状填料材料结合并随后喷雾干燥,这可以形成自由流动的粉末。喷雾干燥可以是本领域中已知的任何手段。在本发明的一个实施方案中,该催化剂可以通过以下步骤喷雾干燥:将该催化剂化合物和活化剂放置在溶液中,如果需要的话令该催化剂化合物和活化剂反应,加入填料材料如二氧化硅和/或热解法二氧化硅,随后在高压下迫使溶液穿过喷嘴。该溶液可以喷到表面上或喷雾以使得液滴在半空中干燥。通常使用的方法是将二氧化硅分散在甲苯中,在搅拌下加入活化剂溶液并随后在搅拌下加入催化剂化合物溶液。淤浆浓度为大约5至8重量%。该制剂以淤浆形式放置30分钟,并温和搅拌或手工摇振以便在喷雾干燥前保持其为悬浮液形式。在本发明的一个实施方案中,干燥材料的构成为大约40-50重量%的活化剂(例如铝氧烷)、50-60重量%的SiO<sub>2</sub>和大约2重量%的催化剂化合物。

[0221] 在本发明的一个实施方案中,两种或更多种催化剂化合物可以在最后步骤中以所需比例一起加入。在另一实施方案中,更复杂的程序是可能的,如向该活化剂/填料混合物中加入第一催化剂化合物,持续一段特定反应时间t,接着加入第二催化剂化合物溶液,混合另外的特定时间x,随后将该混合物共喷雾。最后,大约10体积%的另一种添加剂如1-己烯在加入该第一催化剂化合物之前可以存在于该活化剂/填料混合物中。

[0222] 在本发明的一个实施方案中,将粘结剂加入到该混合物中。可以加入这些作为改进粒子形态的手段,即令粒度分布变窄、降低粒子的孔隙率并允许减少的铝氧烷量(其充当“粘结剂”)。

[0223] 在本发明的一个实施方案中,将喷雾干燥的粒子以矿物油淤浆形式进料到该聚合反应器中。油中的固体浓度为大约10至30重量%,或15至25重量%。与大约50微米的常规负载型催化剂相比,在本发明的一个实施方案中,喷雾干燥的粒子的尺寸可以小于大约10微米和最高大约100微米。在本发明的一个实施方案中,该载体具有1至50微米、或10至40微米的平均粒度。

[0224] 在本发明的一个实施方案中,本公开的催化剂组合物以催化剂组分淤浆和/或催化剂组分溶液使用。对本公开而言,淤浆定义为固体在液体中的悬浮液,其中固体可以是或不是多孔的。催化剂组分淤浆和催化剂组分溶液结合以形成催化剂组合物,随后将其引入到聚合反应器中。在本发明的一个实施方案中,该催化剂组分淤浆包括活化剂和载体或负载的活化剂。在本发明的一个实施方案中,除了该活化剂与该载体和/或该负载的活化剂之外,该淤浆还包括催化剂化合物。在本发明的一个实施方案中,淤浆中的催化剂化合物是负载的。在本发明的一个实施方案中,该淤浆包括一种或多种活化剂和载体和/或负载的活化剂和/或一种或多种催化剂化合物。例如,该淤浆可以包含两种或更多种活化剂(如负载的铝氧烷和改性铝氧烷)和催化剂化合物,或该淤浆可以包括负载的活化剂和超过一种催化剂化合物。在本发明的一个实施方案中,该淤浆包含负载的活化剂和两种催化剂化合物。

[0225] 在本发明的一个实施方案中,该淤浆包含负载的活化剂和两种不同的催化剂化合物,其可以单独或混合加入到该淤浆中。在本发明的一个实施方案中,含有负载的铝氧烷的淤浆与催化剂化合物接触,令其反应,随后令该淤浆与另一催化剂化合物接触。在另一实施方案中,含有负载的铝氧烷的淤浆与两种催化剂化合物同时接触,并令其反应。在本发明的

一个实施方案中,淤浆中活化剂中的金属对催化剂化合物中的金属的摩尔比为1000:1至0.5:1、或300:1至1:1、或150:1至1:1。

#### [0226] 聚合方法

[0227] 在本发明的一个实施方案中,聚合方法包括使单体(如乙烯和丙烯)和非必要的共聚单体与如上所述包含活化剂和至少一种催化剂化合物的催化剂体系接触。在本发明的一个实施方案中,该催化剂化合物和活化剂可以以任何次序结合,并且可以在与单体接触之前结合。在本发明的一个实施方案中,该催化剂化合物和/或该活化剂在与单体接触后结合。

[0228] 可用于本文的单体包括取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>40</sub> $\alpha$ -烯烃,或C<sub>2</sub>至C<sub>20</sub> $\alpha$ -烯烃,或C<sub>2</sub>至C<sub>12</sub> $\alpha$ -烯烃,或乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一碳烯、十二碳烯及其异构体。在本发明的一个实施方案中,该单体包含丙烯和非必要的共聚单体,所述共聚单体包含乙烯或C<sub>4</sub>至C<sub>40</sub>烯烃、或C<sub>4</sub>至C<sub>20</sub>烯烃、或C<sub>6</sub>至C<sub>12</sub>烯烃中的一种或多种。该C<sub>4</sub>至C<sub>40</sub>烯烃单体可以是直链、支链或环状的。该C<sub>4</sub>至C<sub>40</sub>环烯烃可以是应变的或非应变的、单环或多环的,并可非必要的包括杂原子和/或一种或多种官能团。在本发明的一个实施方案中,该单体包含乙烯或乙烯和包含一种或多种C<sub>3</sub>至C<sub>40</sub>烯烃、或C<sub>4</sub>至C<sub>20</sub>烯烃、或C<sub>6</sub>至C<sub>12</sub>烯烃的共聚单体。该C<sub>3</sub>至C<sub>40</sub>烯烃单体可以是直链、支链或环状的。该C<sub>3</sub>至C<sub>40</sub>环烯烃可以是应变的或非应变的、单环或多环的,并可非必要的包括杂原子和/或一种或多种官能团。

[0229] 示例性的C<sub>2</sub>至C<sub>40</sub>烯烃单体和非必要的共聚单体包括乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一碳烯、十二碳烯、降冰片烯、降冰片二烯、二环戊二烯、环戊烯、环庚烯、环辛烯、环辛二烯、环十二碳烯、7-氧杂降冰片烯、7-氧杂降冰片二烯、它们的取代衍生物和它们的异构体,或己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十二碳烯、环辛烯、1,5-环辛二烯、1-羟基-4-环辛烯、1-乙酰氧基-4-环辛烯、5-甲基环戊烯、环戊烯、二环戊二烯、降冰片烯、降冰片二烯和它们各自的同系物和衍生物、或降冰片烯、降冰片二烯和二环戊二烯。

[0230] 在本发明的一个实施方案中,一种或多种二烯以该组合物总重量的最高10重量%、或以0.00001至1.0重量%、或0.002至0.5重量%、或0.003至0.2重量%存在于本文中制得的聚合物中。在本发明的一个实施方案中,将500ppm或更少的二烯加入到该聚合中,或400ppm或更少,或300ppm或更少。在本发明的一个实施方案中,将至少50ppm的二烯加入到该聚合中,或100ppm或更多,或150ppm或更多。

[0231] 可用于本发明的二烯烃单体包括具有至少两个不饱和键的任何烃结构,或C<sub>4</sub>至C<sub>30</sub>,其中该不饱和键的至少两个容易通过立体有择或非立体有择催化剂结合到聚合物中。在本发明的一个实施方案中,该二烯烃单体可以选自 $\alpha$ 、 $\omega$ -二烯单体(即,二乙烯基单体)。优选地,该二烯烃单体是直链二乙烯基单体,大部分这些单体含有4至30个碳原子。二烯的实例包括丁二烯、戊二烯、己二烯、庚二烯、辛二烯、壬二烯、癸二烯、十一碳二烯、十二碳二烯、十三碳二烯、十四碳二烯、十五碳二烯、十六碳二烯、十七碳二烯、十八碳二烯、十九碳二烯、二十碳二烯、二十一碳二烯、二十二碳二烯、二十三碳二烯、二十四碳二烯、二十五碳二烯、二十六碳二烯、二十七碳二烯、二十八碳二烯、二十九碳二烯、三十碳二烯、1,6-庚二烯、1,7-辛二烯、1,8-壬二烯、1,9-癸二烯、1,10-十一碳二烯、1,11-十二碳二烯、1,12-十三碳二烯、1,13-十四碳二烯和低分子量聚丁二烯(M<sub>w</sub>小于1000克/摩尔)。环状二烯包括环戊二烯、乙烯基降冰片烯、降冰片二烯、乙叉基降冰片烯、二乙烯基苯、二环戊二烯或在各个环位

置处具有或不具有取代基的含有更高级环的二烯烃。

[0232] 在本发明的一个实施方案中,当丁烯是该共聚单体时,该丁烯源可以是包含各种丁烯异构体的混合丁烯料流。预计1-丁烯单体优先被该聚合过程消耗。使用此类混合丁烯料流将提供经济益处,因为这些混合料流常常是来自精炼工艺的废料流,例如C<sub>4</sub>残液(raffinate)料流,并因此远比纯的1-丁烯更廉价。

[0233] 本公开的聚合方法可以以本领域已知的任何方式进行。可以使用本领域已知的任何悬浮、均相、本体、溶液、淤浆或气相聚合法。此类方法可以以间歇、半间歇或连续方式运行。均相聚合法和淤浆聚合法适用于本文;其中均相聚合法定义为其中至少90重量%的产物溶解在反应介质中的方法。本体均相法适用于本文,其中本体法定义为其中所有送入反应器的进料中的单体浓度为70体积%或更大的方法。在本发明的一个实施方案中,在反应介质中不存在或未加入溶剂或稀释剂(除了用作该催化剂体系或其它添加剂的载体的少量溶剂或稀释剂,或通常与单体共存的量;例如丙烯中的丙烷)。在本发明的一个实施方案中,该方法是淤浆法。本文中所用的术语“淤浆聚合法”指的是其中使用负载型催化剂并且单体在负载型催化剂粒子上聚合的聚合方法。至少95重量%的衍生自该负载型催化剂的聚合物产物作为固体粒子处于颗粒形式(不溶于稀释剂)。

[0234] 适于聚合的稀释剂/溶剂包括非配位的惰性液体。实例包括直链和支链烃,如异丁烷、丁烷、戊烷、异戊烷、己烷、异己烷、庚烷、辛烷、十二碳烷及其混合物;环状和脂环族烃,如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷及其混合物,如市售的那些(Isopar™);全卤化烃,如全氟化C<sub>4-10</sub>烷烃、氯苯,和芳族以及烷基取代的芳族化合物,如苯、甲苯、均三甲苯和二甲苯。合适的溶剂还包括可能充当单体或共聚单体的液体烯烃,包括乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯及其混合物。在本发明的一个实施方案中,脂族烃溶剂用作该溶剂,如异丁烷、丁烷、戊烷、异戊烷、己烷、异己烷、庚烷、辛烷、十二碳烷及其混合物;环状和脂环族烃,如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷及其混合物。在本发明的一个实施方案中,该溶剂不是芳族的,或芳族化合物以该溶剂重量的小于1重量%、或小于0.5重量%、或小于0.0重量%的量存在于溶剂中。

[0235] 在本发明的一个实施方案中,用于聚合的单体和共聚单体的进料浓度为进料料流总体积的60体积%的溶剂或更少、或40体积%或更少、或20体积%或更少。该聚合还可以以本体法进行。

[0236] 聚合反应可以在适于获得所需乙烯聚合物的任何温度和/或压力下运行。合适的温度和/或压力包括大约0℃至大约300℃、或大约20℃至大约200℃、或大约35℃至大约150℃、或大约50℃至大约150℃、或大约40℃至大约120℃、或大约45℃至大约80℃的温度;和大约0.35MPa至大约10MPa、或大约0.45MPa至大约6MPa、或大约0.5MPa至大约4MPa的压力。

[0237] 在本发明的一个实施方案中,该反应的运行时间为大约0.1分钟至大约24小时,或最高16小时,或大约5至250分钟,或大约10至120分钟。

[0238] 在本发明的一个实施方案中,氢气以0.007kPa至345kPa(0.001至50psig)、或0.07kPa至172kPa(0.01至25psig)、或0.7kPa至70kPa(0.1至10psig)的分压力存在于该聚合反应器中。

[0239] 在本发明的一个实施方案中,该催化剂的活性为至少50克/毫摩尔/小时、或500克/毫摩尔/小时或更高、或5000克/毫摩尔/小时或更高、或50,000克/毫摩尔/小时或更高。

在另一实施方案中,烯烃单体的转化率为基于聚合物产量和进入反应区的单体重量的至少10%,或20%或更大、或30%或更大、或50%或更大、或80%或更大。

[0240] 在本发明的一个实施方案中,该聚合条件包括下列的一项或多项:1) 0至300°C的温度(或25至150°C、或40至120°C、或45至80°C);2) 大气压至10MPa的压力(或0.35至10MPa、或0.45至6MPa、或0.5至4MPa);3) 存在脂族烃溶剂(如异丁烷、丁烷、戊烷、异戊烷、己烷、异己烷、庚烷、辛烷、十二碳烷及其混合物;环状和脂环族烃,如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷及其混合物;或其中芳族化合物以溶剂重量的小于1重量%、或小于0.5重量%、或0重量%存在于该溶剂中);4) 其中该聚合反应中使用的催化剂体系包含小于0.5摩尔%、或0摩尔%的铝氧烷,或该铝氧烷以小于500:1、或小于300:1、或小于100:1、或小于1:1的铝对过渡金属的摩尔比存在;5) 该聚合在一个反应区中发生;6) 该催化剂化合物的生产率为至少80,000克/毫摩尔/小时(或至少150,000克/毫摩尔/小时、或至少200,000克/毫摩尔/小时、或至少250,000克/毫摩尔/小时、或至少300,000克/毫摩尔/小时);7) 不存在清除剂(如三烷基铝化合物)(例如以0摩尔%存在),或该清除剂以小于100:1、或小于50:1、或小于15:1、或小于10:1的清除剂对过渡金属的摩尔比存在;和/或8) 非必要的氢气以0.007至345kPa(0.001至50psig)(或0.07至172kPa(0.01至25psig)、或0.7至70kPa(0.1至10psig))的分压力存在于该聚合反应器中。

[0241] 在本发明的一个实施方案中,用于该聚合反应的催化剂体系包含不超过一种催化剂化合物。也称为“聚合区”的“反应区”是其中发生聚合反应的容器,例如间歇式反应器。当以串联或并联构型使用多个反应器时,各个反应器被视为单独的聚合区。对于在间歇式反应器和连续式反应器中的多阶段聚合而言,各聚合阶段被视为单独的聚合区。在本发明的一个实施方案中,该聚合反应在一个反应区中发生。

[0242] 聚烯烃产物

[0243] 本公开还涉及通过本文中所述方法制得的物质的组合物。

[0244] 在本发明的一个实施方案中,本文中所述的方法制造具有大于1至4(或大于1至3)的 $M_w/M_n$ 的丙烯均聚物或丙烯共聚物,如丙烯-乙烯和/或丙烯- $\alpha$ -烯烃(或 $C_3$ 至 $C_{20}$ )共聚物(如丙烯-己烯共聚物或丙烯-辛烯共聚物)。

[0245] 同样,本发明的方法制造烯烃聚合物、或聚乙烯和聚丙烯均聚物和共聚物。在本发明的一个实施方案中,本文中制得的聚合物是乙烯或丙烯的均聚物,是乙烯或具有0至25摩尔%(或0.5至20摩尔%、或1至15摩尔%、或3至10摩尔%)的一种或多种 $C_3$ 至 $C_{20}$ 烯烃共聚单体(或 $C_3$ 至 $C_{12\alpha}$ -烯烃,或丙烯、丁烯、己烯、辛烯、癸烯、十二碳烯,或丙烯、丁烯、己烯、辛烯)的共聚物,或是丙烯或具有0至25摩尔%(或0.5至20摩尔%、或1至15摩尔%、或3至10摩尔%)的一种或多种 $C_2$ 或 $C_4$ 至 $C_{20}$ 烯烃共聚单体(或乙烯或 $C_4$ 至 $C_{12\alpha}$ -烯烃,或乙烯、丁烯、己烯、辛烯、癸烯、十二碳烯,或乙烯、丁烯、己烯、辛烯)的共聚物。

[0246] 在本发明的一个实施方案中,该单体是乙烯,并且该共聚单体是己烯,或1至15摩尔%的己烯,或1至10摩尔%的己烯。

[0247] 在本发明的一个实施方案中,本文中制得的聚合物具有5,000至1,000,000克/摩尔的 $M_w$ (例如25,000至750,000克/摩尔,或50,000至500,000克/摩尔),和/或大于1至40、或1.2至20、或1.3至10、或1.4至5、或1.5至4、或1.5至3的 $M_w/M_n$ 。

[0248] 在本发明的一个实施方案中,本文中制得的聚合物具有通过凝胶渗透色谱法



(GPC)测定的单峰或多峰分子量分布。“单峰”指的是GPC轨迹具有一个峰或拐点。“多峰”指的是GPC轨迹具有至少两个峰或拐点。拐点是曲线的二阶导数在符号上发生变化的点(例如从负到正,或反之亦然)。

[0249] 除非另行说明,Mw、Mn、MWD如US 2006/0173123第24-25页,第[0334]至[0341]段中所述通过GPC和/或如本文中所述通过<sup>1</sup>H NMR来测定。

[0250] 在本发明的一个实施方案中,该聚合物的性质可以是直链的,这可以通过洗脱分级来确定,其中非直链聚合物具有小于45%的CDBI,而直链聚乙烯类型指的是具有大于50%的CDBI的聚乙烯,如WO 93/03093 (US 5206075)中所述测定CDBI。在本发明的一个实施方案中,本文中制得的聚合物具有50%或更大、或60%或更大、或70%或更大的组成分布宽度指数(CDBI)。CDBI是聚合物链中单体组成分布的量度,并通过1993年2月18日公开的PCT公开WO 93/03093中(具体在第7和8栏中)以及Wild等人,J.Poly.Sci.,Poly.Phys.Ed.,第20卷,第441页(1982)与美国专利号5,008,204中所述的程序来测量,包括当测定CDBI时忽略重均分子量(Mw)低于15,000的部分。

[0251] 具有4.5或更小的Mw/Mn的聚合物可以包括显著水平的长链支链。该长链支链理解为是由于以类似于单体引入的方式向其它聚合物链中引入末端不饱和聚合物链(通过采用单一位点催化剂所遭遇的特定封端反应机理来形成)。该支链因此被认为在结构上是直链的,并且可以以其中在<sup>13</sup>C NMR图谱中不存在具体归因于此类长链支链的峰的含量存在。在本发明的一个实施方案中,根据本公开制得的聚合物包含显著量的长链支链,定义为大于0.5的根据<sup>13</sup>C NMR图谱测定的每1000个碳原子中具有至少7个碳的长链支链的比。在本发明的一个实施方案中,根据<sup>13</sup>C NMR图谱测定的每1000个碳原子中具有至少7个碳的长链支链的比大于1、或大于1.5、或大于2。

[0252] 在本发明的一个实施方案中,根据本公开制得的聚合物包括显著量的乙烯基封端,定义为大于或等于0.2的每分子乙烯基基团的比。在本发明的一个实施方案中,当根据J.American Chemical Soc,114,1992,第1025-1032页或其等效方案中提供的描述进行测定时,本公开的聚合物包含大于或等于0.5、或0.7、或0.8、或0.9、或0.95的每分子乙烯基基团的比。

[0253] 在本发明的一个实施方案中,使用本催化剂制得的丙烯聚合物包含至少50%的乙烯基或不饱和链端。在本发明的一个实施方案中,至少90%、或至少95%、或至少99%的乙烯叉基链端。

[0254] 在本发明的一个实施方案中,使用本催化剂制得的聚烯烃可以是全同立构的、高度全同立构的、间同立构的或高度间同立构的丙烯聚合物。本文所用的“全同立构”定义为根据<sup>13</sup>C NMR的分析具有至少10%的全同立构五单元组、优选具有至少40%的衍生自丙烯的甲基基团的全同立构五单元组。本文所用的“高度全同立构”定义为根据<sup>13</sup>C NMR的分析具有至少60%的全同立构五单元组。在合意的实施方案中,该乙烯基封端聚烯烃(优选聚丙烯)具有至少85%的全同立构规整度。本文所用的“间同立构”定义为根据<sup>13</sup>C NMR的分析具有至少10%、优选至少40%的间同立构五单元组。本文所用的“高度间同立构”定义为根据<sup>13</sup>C NMR的分析具有至少60%的间同立构五单元组。在本发明的一个实施方案中,该乙烯基封端聚烯烃(优选聚丙烯)具有至少85%的间同立构规整度。

[0255] 本发明涉及具有乙烯基封端和长链支链两者的乙烯聚合物,其在本发明的一个实

施方案中通过本文中公开的方法并使用本文中公开的催化剂制得。在本发明的一个实施方案中,本文中所述的方法制造乙烯均聚物或乙烯共聚物,如乙烯- $\alpha$ -烯烃、或 $C_3$ 至 $C_{20}$ 共聚物,如乙烯-丙烯共聚物、乙烯-己烯共聚物或乙烯-辛烯共聚物,具有:

[0256] a) 至少50%、或至少60%、70%、80%、90%、95%、98%、或99%的烯丙基链端;和/或

[0257] b) 通过 $^1H$  NMR测得的至少200克/摩尔、或例如250克/摩尔至100,000克/摩尔、或例如200克/摩尔至75,000克/摩尔、或例如200克/摩尔至60,000克/摩尔、或例如300克/摩尔至60,000克/摩尔、或例如750克/摩尔至30,000克/摩尔的 $M_n$ ;和/或

[0258] c) 每1000个碳原子至少0.5个、或1.0个或更多、或1.25个或更多、或1.5个或更多、或1.75个或更多、或2.0个或更多、或0.5至5.0个、或1.0至4.0个、或1.5至3.0个具有7个或更多碳原子的支链;和/或

[0259] d) 100°C或更高、或110°C或更高、或120°C或更高的 $T_m$ ;和/或

[0260] e) 1:1至5:1、或1:1至4:1、或1:1至3:1的甲基链端(在本文中也称为饱和链端)对烯丙基链端的比;和/或

[0261] f) 该聚合物(其为乙烯均聚物或共聚物)的至少50重量%、或至少60重量%、或至少70重量%、或至少80重量%、或至少90重量%、或至少95重量%具有通过 $^1H$  NMR测得的每分子或每条链一个乙烯基;和/或基本不存在二烯,或该聚合物包含少于或等于大约0.01重量%的二烯;和/或

[0262] g) 该聚合物包含至少50摩尔%乙烯、或至少60摩尔%、或至少70摩尔%、或至少75摩尔%、或至少80摩尔%、或至少85摩尔%、或至少90摩尔%、或至少95摩尔%、或基本100摩尔%的乙烯;和/或

[0263] h) 大于1至4、或大于1至3的 $M_w/M_n$ 。

[0264] 在本发明的一个实施方案中,本文中制得的聚合物具有通过ICPES(电感耦合等离子体发射光谱法)测定的小于1400ppm、或小于1200ppm、或小于1000ppm、或小于500ppm、或小于100ppm的铝,该方法描述于J.W.Olesik在C.R.Brundle,C.A.Evans,Jr.和S.Wilson编辑的Encyclopedia of Materials Characterization中的“Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy”(Butterworth-Heinemann,Boston,Mass.,1992,第633-644页)中,其在本文中用于测定材料中的元素量;和/或在本发明的一个实施方案中,该聚合物具有如上所述通过ICPES测定的小于1400ppm、或小于1200ppm、或小于1000ppm、或小于500ppm、或小于100ppm的第3、4、5或6族过渡金属,或第4族过渡金属,或Ti、Zr和/或Hf。

[0265] 在本发明的一个实施方案中,本公开的乙烯聚合物具有通过ICPES测定的小于1400ppm、或小于1200ppm、或小于1000ppm、或小于500ppm、或小于100ppm的铅。

[0266] 在本发明的一个实施方案中,本公开的乙烯聚合物具有通过ICPES测定的小于1400ppm、或小于1200ppm、或小于1000ppm、或小于500ppm、或小于100ppm的锆。

[0267] 在本发明的一个实施方案中,本文中制得的聚合物,其为乙烯聚合物,具有大于0.95g/cc、或大于0.955g/cc、或大于0.96g/cc的密度。

[0268] 在本发明的一个实施方案中,本文中制得的乙烯聚合物具有0.9或更小、或0.85或更小、或0.80或更小的支化指数( $g'_{vis}$ ),其中如下所述测定 $g'_{vis}$ 。

[0269] 对本文而言,通过使用装有三个在线检测器——示差折光率检测器(DRI)、光散射(LS)检测器和粘度计的高温尺寸排阻色谱仪(来自Waters Corporation或Polymer Laboratories)来测定 $M_w$ 、 $M_z$ 碳原子数量、 $g$ 值和 $g'_{vis}$ 。试验细节,包括检测器校准,描述在:T. Sun, P. Brant, R. R. Chance和W. W. Graessley, *Macromolecules*, 第34卷, 第19期, 6812-6820, (2001) 和其中的参考文献。使用三个Polymer Laboratories PLgel 10mmMixed-B LS柱。标称流速为0.5立方厘米/分钟,标称注射体积为300微升。各种转移管道、柱和差示折光计(DRI检测器)包含在保持在145°C下的烘箱中。该试验的溶剂通过将作为抗氧化剂的6克丁基化羟基甲苯溶解在4升Aldrich试剂级1,2,4-三氯苯(TCB)中来制备。该TCB混合物随后经0.7微米玻璃预过滤器并随后经0.1微米Teflon过滤器来过滤。该TCB随后在进入尺寸排阻色谱仪之前用在线脱气装置脱气。聚合物溶液通过将干燥聚合物放置在玻璃容器中,加入所需量的TCB,随后在160°C下加热该混合物并持续搅拌大约2小时来制备。所有量通过重量分析测得。单位为质量/体积的用于表示聚合物浓度的TCB密度在室温下为1.463克/毫升,在145°C下为1.324克/毫升。注射浓度为0.75至2.0毫克/毫升,对于越高分子量的样品使用越低的浓度。在试验各样品前清洗该DRI检测器和注射器。设备中的流速随后提高至0.5毫升/分钟,并在注入第一样品之前令DRI稳定8至9小时。在试验样品前将LS激光器打开1至1.5小时。色谱图中各点处的浓度 $c$ 使用下列公式由扣除基线的DRI信号( $I_{DRI}$ )来计算:

$$[0270] \quad c = K_{DRI} I_{DRI} / (dn/dc)$$

[0271] 其中 $K_{DRI}$ 是通过校准DRI测定的常数,并且 $(dn/dc)$ 是该系统的折光指数增量。在145°C和 $\lambda = 690\text{nm}$ 下,TCB的折光指数 $n = 1.500$ 。对本发明和所附权利要求而言,丙烯聚合物的 $(dn/dc) = 0.104$ ,丁烯聚合物为0.098,否则为0.1。在本说明书通篇中SEC法的参数的单位使得浓度表示为 $\text{g}/\text{cm}^3$ ,分子量表示为克/摩尔,特性粘度表示为 $\text{dL}/\text{g}$ 。

[0272] 该LS检测器是Wyatt Technology的高温小型DAWN。色谱图中各点处的分子量 $M$ 通过使用用于静态光散射的Zimm模型分析该LS输出来测定(M. B. Huglin, *LIGHT SCATTERING FROM POLYMER SOLUTIONS*, Academic Press, 1971):

$$[0273] \quad \frac{K_o c}{\Delta R(\theta)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 c$$

[0274] 这里, $\Delta R(\theta)$ 是在散射角 $\theta$ 处测得的过剩瑞利散射强度, $c$ 是由DRI分析测定的聚合物浓度, $A_2$ 是第二维里系数[对本发明而言,对于丙烯聚合物, $A_2 = 0.0006$ ,对于丁烯聚合物, $A_2 = 0.0015$ 和否则为0.001],对于丙烯聚合物, $(dn/dc) = 0.104$ ,对于丁烯聚合物为0.098或0.1, $P(\theta)$ 是单分散无规线团的形状因子,和 $K_o$ 是该系统的光学常数:

$$[0275] \quad K_o = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A}$$

[0276] 其中 $N_A$ 是阿伏伽德罗数, $(dn/dc)$ 是该系统的折光指数增量。在145°C和 $\lambda = 690\text{nm}$ 下,TCB的折光指数 $n = 1.500$ 。

[0277] 高温Viscotek Corporation粘度计(其具有四个以惠斯通电桥构型排列的毛细管,并具有两个压力传感器)用于测定比粘度。一个传感器测量跨越该检测器的总压降,另一个,位于所述电桥两侧之间,测量压差。流经粘度计的溶液的比粘度 $\eta_s$ 由它们的输出计算。色谱图中各点处的特性粘度 $[\eta]$ 由下列公式计算:

[0278]  $\eta_s = c[\eta] + 0.3(c[\eta])^2$

[0279] 其中c是浓度并由DRI输出测定。

[0280] 支化指数( $g'_{vis}$ )使用如下的SEC-DRI-LS-VIS法的输出来计算。样品的平均特性粘度 $[\eta]_{avg}$ 通过以下公式来计算:

[0281] 
$$[\eta]_{avg} = \frac{\sum c_i [\eta]_i}{\sum c_i}$$

[0282] 其中在积分限之间的色谱断层i上进行求和。该支化指数 $g'_{vis}$ 定义为:

[0283] 
$$g'_{vis} = \frac{[\eta]_{avg}}{kM_v^\alpha}$$

[0284] 其中,对本发明和所附权利要求而言,对于直链乙烯聚合物, $\alpha = 0.695$ 和 $k = 0.000579$ ,对于直链丙烯聚合物, $\alpha = 0.705$ 和 $k = 0.000262$ ,并且对于直链丁烯聚合物, $\alpha = 0.695$ 和 $k = 0.000181$ 。 $M_v$ 是基于通过LS分析测定的分子量的粘度平均分子量。

[0285] “g”(也称为“g值”)定义为 $Rg_{pm}^2/Rg_{1s}^2$ ,其中 $Rg_{pm}$ 是聚合大分子单体(polymacromer)的回转半径, $Rg_{1s}$ 是直链标样的回转半径,并且 $Rg_{1s} = K_s M^{0.58}$ ,其中 $K_s$ 是幂律系数(直链聚乙烯为0.023,直链聚丙烯为0.0171,且直链聚丁烯为0.0145),并且M是如上所述的分子量, $Rg_{pm} = K_T M^{\alpha_s}$ 。 $\alpha_s$ 是聚合大分子单体的尺寸系数, $K_T$ 是聚合大分子单体的幂律系数。参见Macromolecules,2001,34,6812-6820,用于指导选择具有分子量和共聚单体含量的直链标样以及测定K系数和 $\alpha$ 指数。

[0286] 在本发明的一个实施方案中,本催化剂用于制造具有不饱和链端或末端的乙烯基封端聚合物。乙烯基封端大分子单体的不饱和链端包含“烯丙基链端”、乙烯叉基链端、或“3-烷基”链端。

[0287] 烯丙基链端如下式所示表示为 $CH_2CH-CH_2-$ :



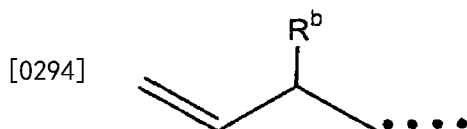
[0289] 其中M代表聚合物链。“烯丙基类乙烯基”、“烯丙基链端”、“乙烯基链端”、“乙烯基封端”、“烯丙基类乙烯基团”和“乙烯基封端的”在下列描述中可互换使用。烯丙基链端、乙烯叉基链端、亚乙烯基链端和其它不饱和链端的数量使用 $^1H$  NMR在120°C下用氘代四氯化乙烷作为溶剂在至少250MHz的NMR光谱仪上测定,并在选定情况下通过 $^{13}C$  NMR来证实。在J.American Chemical Soc,114,1992,第1025-1032页中,Resconi已经报道了乙烯基封端低聚物的质子和碳的分配(用于质子光谱的净全氘代四氯化乙烷,而正常的四氯化乙烷与全氘代的四氯化乙烷的50:50混合物用于碳光谱;所有光谱在100°C下在对于质子在500MHz下运行并对于碳在125MHz下运行的BRUKER光谱仪上记录),这可用于本文。以不饱和基团总摩尔数(即,烯丙基链端、乙烯叉基链端、亚乙烯基链端等等之和)的摩尔百分比来报道烯丙基链端。

[0290] 乙烯叉基链端由下式表示:



[0292] 其中R可以是H、烷基、芳基、芳烷基或烷芳基。

[0293] 3-烷基链端(其中该烷基是C<sub>1</sub>至C<sub>38</sub>烷基),也称为“3-烷基乙烯基端基”或“3-烷基乙烯基封端”,由下式表示:



[0295] 3-烷基乙烯基端基

[0296] 其中“.....”代表聚烯烃链,并且R<sup>b</sup>是C<sub>1</sub>至C<sub>38</sub>烷基,或C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烷基,如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等等。3-烷基链端的量使用如下所述的<sup>13</sup>C NMR来测定。

[0297] <sup>13</sup>C NMR数据可以在120℃下在至少100MHz的频率下使用BRUKER400MHz NMR光谱仪来收集。在整个采集期间使用90度脉冲,调节至提供0.1至0.12Hz的数字分辨率的采集时间,至少10秒脉冲采集延迟时间以及使用不具有门控的扫频方波调制的连续宽带质子去耦。以时间平均获取该光谱以提供足以测量目标信号的信噪比。样品在插入分光计磁铁中之前以10重量%至15重量%的浓度溶解在四氯乙烷-d<sub>2</sub>中。在数据分析前,通过将TCE溶剂信号的化学位移设定至74.39ppm以参照光谱。使用下表中所示信号来确定用于量化的链端。除非另行说明,如果相对于检测的链端其丰度小于5%的话,将不报道正丁基和正丙基。

[0298] 在替代方案中,使用<sup>1</sup>H频率为至少400MHz的Varian光谱仪在10毫米探针中在120℃下收集<sup>13</sup>C NMR数据。在整个采集期间使用90度脉冲,调节至提供0.1至0.12Hz的数字分辨率的采集时间,至少10秒脉冲采集延迟时间以及使用不具有门控的扫频方波调制的连续宽带质子去耦。以时间平均获取该光谱以提供足以测量目标信号的信噪比。样品在插入分光计磁铁中之前以10至15重量%的浓度溶解在四氯乙烷-d<sub>2</sub>中。在数据分析前,通过将(-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(其中n>6)信号的化学位移设定至29.9ppm以参照光谱。使用下表中所示信号来确定用于量化的链端。因其相对于下表中所示的链端的低丰度(小于5%)而不报道正丁基和正丙基。

[0299]

链端	<sup>13</sup> C NMR化学位移
P~i-Bu	23.5至25.5和25.8至26.3ppm
E~i-Bu	39.5至40.2ppm
P~乙烯基	41.5至43ppm
E~乙烯基	33.9至34.4ppm

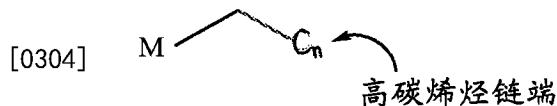
[0300] 样品溶解在d<sub>2</sub>-1,1,2,2-四氯乙烷中,并使用100MHz(或更高)的NMR光谱仪在125℃下记录光谱。聚合物共振峰参考mmmm=21.8ppm。通过NMR表征聚合物中涉及的计算由F.A.Bovey描述在Polymer Conformation and Configuration(Academic Press,New York 1969)中并由J.Randa11描述在Polymer Sequence Determination,<sup>13</sup>C-NMR Method

(Academic Press, New York, 1977) 中。

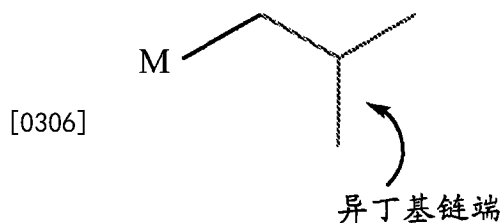
[0301] “烯丙基链端对乙烯叉基链端的比”定义为烯丙基链端百分比对乙烯叉基链端百分比的比。

[0302] “烯丙基链端对亚乙烯基链端的比”定义为烯丙基链端百分比对亚乙烯基链端百分比的比。

[0303] 乙烯基封端聚合物通常还具有饱和链端,也称为甲基链端。在包含C<sub>4</sub>或更大单体(或“高碳烯烃”单体)的聚合中,该饱和链端可以是C<sub>4</sub>或更大(或“高碳烯烃”)链端,如下式中所示:



[0305] 其中M代表聚合物链,n是选自4至40的整数。当聚合中基本不存在乙烯或丙烯时这尤其是真实的。在乙烯/(C<sub>4</sub>或更大单体)的共聚中,该聚合物链可以在乙烯单体中引发生长,由此生成其为乙基链端的饱和链端。在其中存在丙烯的聚合中,该聚合物链可以在丙烯单体中引发生长,由此生成异丁基链端。“异丁基链端”定义为由下式表示的聚合物的末端或链端:



[0307] 其中M代表聚合物链。根据WO 2009/155471中描述的程序测定异丁基链端。“异丁基链端对烯丙基类乙烯基链端的比”定义为异丁基链端百分比对烯丙基链端百分比的比。

[0308] 在本发明的一个实施方案中,使用本催化剂制得的丙烯聚合物包含至少50%的乙烯基或不饱和链端。在本发明的一个实施方案中,至少90%、或至少95%、或至少99%的乙烯叉基链端。

[0309] Mn (<sup>1</sup>H NMR) 可以根据下列NMR方法测定,所有<sup>1</sup>H NMR数据在室温或120°C (对权利要求书而言应当使用120°C) 下在5毫米探针中使用具有250MHz、400MHz或500MHz (对权利要求书而言,使用400MHz的质子频率) 的<sup>1</sup>H频率的Varian光谱仪来收集。使用45°的最大脉冲宽度、脉冲之间为8秒和信号平均120瞬变来记录数据。将光谱信号积分,并通过将不同基团乘以1000并将结果除以碳的总数来计算每1000个碳的不饱和类型的数量。通过将不饱和类物质总数除以14,000来计算Mn,并具有克/摩尔的单位。烯烃类型的化学位移区定义为在下列光谱区之间。

[0310]

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

[0311] 差示扫描量热法 (DSC)

[0312] 在市售仪器(例如TA Instruments 2920DSC)上使用差示扫描量热法(DSC)测量结晶温度( $T_c$ )、熔融温度(或熔点, $T_m$ )、玻璃化转变温度( $T_g$ )和熔化热( $H_f$ )。通常,将6至10毫克模塑聚合物或增塑聚合物密封在铝盘中并在室温下装载到该仪器中。通过以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速率将样品加热至高于其熔融温度(通常对聚丙烯为 $220^\circ\text{C}$ )至少 $30^\circ\text{C}$ 来获得数据。样品在该温度下保持至少5分钟以破坏其热历史。随后以 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的冷却速率将样品由熔体冷却至低于其结晶温度(对于聚丙烯通常为 $-100^\circ\text{C}$ )至少 $50^\circ\text{C}$ 。该样品在该温度下保持至少5分钟,最后以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 加热以获取附加熔融数据(二次加热)。根据标准程序分析吸热熔转变(一次和二次加热)和放热结晶转变。除非另有规定,报道的熔融温度( $T_m$ )是来自二次加热的峰值熔融温度。对于表现出多个峰的聚合物,该熔融温度定义为来自与最大吸热量热响应(与发生在最高温度的峰相反)相关的熔融轨迹的峰值熔融温度。同样,结晶温度定义为来自与最大放热量热响应相关的结晶轨迹的峰值结晶温度(与发生在最高温度的峰相反)。

[0313] DSC曲线下方的面积用于测定转变热(在熔融时为熔化热 $H_f$ ,在结晶时为结晶热 $H_c$ ),其可用于计算结晶度(也称为百分比结晶度)。采用下式计算百分比结晶度( $X\%$ ):[曲线下方面积( $\text{J/g}$ )/ $H^\circ$ ( $\text{J/g}$ )]\*100,其中 $H^\circ$ 是主要单体组分的均聚物的完美晶体的理想熔化热。 $H^\circ$ 的这些值可以从John Wiley and Sons,New York 1999出版的Polymer Handbook,第四版中获得,除了 $290\text{J/g}$ 的值用于 $H^\circ$ (聚乙烯), $140\text{J/g}$ 的值用于 $H^\circ$ (聚丁烯)和 $207\text{J/g}$ 的值用于 $H^\circ$ (聚丙烯)。

[0314] 使用上述DSC程序测定熔融热( $H_m$ ),除了将样品冷却至 $-100^\circ\text{C}$ ,保持5分钟,随后以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 加热至 $200^\circ\text{C}$ 。对第一熔体而非第二熔体测量 $H_m$ 。该 $H_m$ 样品必须已经在室温下老化至少48小时,并且不应被加热以破坏其热历史。

[0315] 乙烯含量

[0316] 通过ASTM D 5017-96或其等效方法测定乙烯共聚物中的乙烯含量,除了最小信噪比应为 $10,000:1$ 。丙烯共聚物中的丙烯含量按照DiMartino和Kelchermans, J.Appl.Polym.Sci.56,1781(1995)中的Method 1的方法并对高碳烯烃共聚单体使用来自Zhang,Polymer 45,2651(2004)的峰分配来测定。

[0317]  $M_n$ 、 $M_w$ 和 $M_z$ 也可以使用装有示差折光率检测器(DRI)的高温尺寸排阻色谱仪(SEC,来自Waters Corporation或Polymer Laboratories)通过凝胶渗透色谱法(GPC)来测得。试验细节描述在:T.Sun,P.Brant,R.R.Chance和W.W.Graessley,Macromolecules,第34卷,第19期,6812-6820,(2001)和其中的参考文献。使用三个Polymer Laboratories PLgel 10mm Mixed-B柱。标称流速为 $0.5$ 立方厘米/分钟,标称注射体积为 $300$ 微升。各种转移管道、柱和差示折光计(DRI检测器)包含在保持在 $135^\circ\text{C}$ 下的烘箱中。该试验的溶剂通过将作为抗氧化剂的 $6$ 克丁基化羟基甲苯溶解在 $4$ 升Aldrich试剂级 $1,2,4$ -三氯苯(TCB)中来制备。该TCB混合物随后经 $0.7$ 微米玻璃预过滤器并随后经 $0.1$ 微米Teflon过滤器来过滤。该TCB随后在进入尺寸排阻色谱仪之前用在线脱气装置脱气。聚合物溶液通过将干燥聚合物放置在玻璃容器中,加入所需量的TCB,随后在 $160^\circ\text{C}$ 下加热该混合物并持续搅拌大约 $2$ 小时来制备。所有量通过重量分析测得。单位为质量/体积的用于表示聚合物浓度的TCB密度在室温下为 $1.463$ 克/毫升,在 $135^\circ\text{C}$ 下为 $1.324$ 克/毫升。注射浓度为 $1.0$ 至 $2.0$ 毫克/毫升,对于越高分子

量的样品使用越低的浓度。在试验各样品前清洗该DRI检测器和注射器。设备中的流速随后提高至0.5毫升/分钟,并在注入第一样品之前令DRI稳定8至9小时。色谱图中各点处的浓度 $c$ 使用下列公式由扣除基线的DRI信号( $I_{DRI}$ )来计算:

$$[0318] \quad c = K_{DRI} I_{DRI} / (dn/dc)$$

[0319] 其中 $K_{DRI}$ 是通过校准DRI测定的常数,并且 $(dn/dc)$ 是该系统的折光指数增量。在135°C和 $\lambda = 690\text{nm}$ 下,TCB的折光指数 $n = 1.500$ 。对本发明和所附权利要求而言,丙烯聚合物和乙烯聚合物的 $(dn/dc) = 0.104$ ,否则为0.1。在本说明书通篇中SEC法的参数的单位使得浓度表示为 $\text{g}/\text{cm}^3$ ,分子量表示为克/摩尔,特性粘度表示为 $\text{dL}/\text{g}$ 。

[0320] 共混物

[0321] 在本发明的一个实施方案中,本文中制得的聚合物(或聚乙烯或聚丙烯)在成形为膜、模塑部件或其它制品之前与一种或多种附加聚合物混合。其它可用聚合物包括聚乙烯、全同立构聚丙烯、高度全同立构聚丙烯、间同立构聚丙烯,丙烯与乙烯、和/或丁烯、和/或己烯的无规共聚物,聚丁烯、乙烯乙酸乙烯酯、LDPE、LLDPE、HDPE、乙烯乙酸乙烯酯、乙烯丙烯酸甲酯、丙烯酸的共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯或可以通过高压自由基法聚合的任何其它聚合物、聚氯乙烯、聚丁烯-1、全同立构聚丁烯、ABS树脂、乙烯-丙烯橡胶(EPR)、硫化EPR、EPDM、嵌段共聚物、苯乙烯类嵌段共聚物、聚酰胺、聚碳酸酯、PET树脂、交联聚乙烯、乙烯和乙烯基醇的共聚物(EVOH)、芳族单体的聚合物如聚苯乙烯、聚-1-酯、聚缩醛、聚偏二氯乙烯、聚乙二醇和/或聚异丁烯。

[0322] 在本发明的一个实施方案中,该聚合物(或该聚乙烯或聚丙烯)以共混物中聚合物重量的10至99重量%、或20至95重量%、或至少30至90重量%、或至少40至90重量%、或至少50至90重量%、或至少60至90重量%、或至少70至90重量%存在于上述共混物中。

[0323] 上述共混物可以通过以下方法制得:将本发明的聚合物与一种或多种聚合物(如上所述)混合,通过将反应器串联连接在一起以制造反应器共混物,或通过在同一反应器中使用超过一种催化剂以制造多种聚合物物质。该聚合物可以在送入挤出机之前混合在一起,或可以在挤出机中混合。

[0324] 该共混物可以使用常规设备和方法形成,例如通过干混单个组分并随后在混合机中熔体混合,或通过混合机中将各组分直接混合在一起,所述混合机例如本伯里氏密炼机(Banbury mixer),哈克混合器(Haake mixer),Brabender密炼机或者单或双螺杆挤出机,其可以包括在聚合过程下游直接使用的混炼挤出机和侧臂挤出机,其可以包括在薄膜挤塑机的料斗处共混树脂的粉末或丸粒。此外,在该共混物中、在该共混物的一种或多种组分中和/或在由该共混物形成的产物(如薄膜)中可以按需包含添加剂。此类添加剂在本领域是公知的,并可以包括例如:填料;抗氧化剂(例如受阻酚,如可获自Ciba-Geigy的IRGANOX 1010或IRGANOX 1076);亚磷酸盐(例如可获自Ciba-Geigy的IRGAFOS 168);抗粘添加剂;增粘剂如聚丁烯、萘烯树脂、脂族和芳族烃树脂、碱金属和硬脂酸甘油酯,以及氢化松香;UV稳定剂;热稳定剂;抗结块剂;脱模剂;抗静电剂;颜料;着色剂;染料;蜡;二氧化硅;填料;滑石;等等。

[0325] 薄膜

[0326] 在本发明的一个实施方案中,可在各种最终应用中使用任何前述聚合物,例如前述聚丙烯或其共混物。应用包括例如单层或多层吹塑薄膜,挤塑薄膜,和/或收缩薄膜。可通



过任何数量的公知的挤出或共挤出技术,例如吹泡薄膜(blown bubble film)加工技术,形成这些薄膜,其中可在熔融态下将组合物挤出通过环形模头,然后膨胀,形成单轴或双轴取向熔体,之后冷却,形成管状吹胀薄膜,然后可轴向切开并展开所述吹胀薄膜,形成平膜。随后薄膜可以没有取向,单轴取向,或双轴取向到相同或不同的程度。可在横向和/或纵向上取向薄膜的一层或更多层到相同或不同的程度。可使用典型的冷拉或热拉法,实现单轴取向。可使用拉幅架设备或双膜泡方法,实现双轴取向,且可在使单独的层结合在一起之前或之后发生。例如,聚乙烯层可挤出涂布或层压到取向聚丙烯层上,或者可将聚乙烯和聚丙烯一起共挤出成薄膜,然后取向。同样,可将取向的聚丙烯层压到取向聚乙烯上,或可将取向聚乙烯涂布在聚丙烯上,然后可任选地甚至进一步取向该组合。典型地,在纵向(MD)上以最多15,或介于5至7的比值,和在横向(TD)上,以最多15,或7-9的比值取向薄膜。然而,在本发明的一个实施方案中,在MD和TD这两个方向上取向薄膜到相同的程度。

[0327] 薄膜的厚度可以变化,这取决于目标应用;然而,1-50 $\mu\text{m}$ 的薄膜厚度通常是合适的。拟用于包装的薄膜通常厚10-50 $\mu\text{m}$ 。密封层的厚度典型地为0.2-50 $\mu\text{m}$ 。可在薄膜的内表面和外表面二者上存在密封层,或者可仅仅在内表面或外表面上存在密封层。

[0328] 在本发明的一个实施方案中,可通过电晕处理,电子束辐射, $\gamma$ 辐射,火燃处理,或微波,改性一个或更多个层。在本发明的一个实施方案中,通过电晕处理改性表面层的一个或两个。

[0329] 模塑产物

[0330] 也可在任何模塑工艺中使用本文描述的组合物(或聚丙烯组合物),制备模塑产物,其中模塑工艺包括,但不限于,注塑,空气-辅助的注塑,挤坯吹塑,注坯吹塑,注坯拉伸吹塑,压塑,滚塑,泡沫成型,热成型,片材挤塑,和型材挤塑。模塑工艺是本领域技术人员公知的。

[0331] 进一步地,可通过本领域已知的任何合适的方式,将本文描述的组合物(或聚丙烯组合物)成型为所需的最终用途的制品。热成型、真空成型、吹塑、滚塑、搪塑、压铸、湿铺或触压成型、铸塑、冷成型匹配的对模成型、注塑、喷涂技术、型材共挤出或其组合是典型的使用的方法。

[0332] 热成型是将至少一个易弯曲的塑性片材形成为所需形状的工艺。典型地,在加热过程中将本发明组合物的挤出物薄膜(和任何其它层或材料)置于梭式架上,以支持它。梭式架导引到烘箱内,所述烘箱预热薄膜,之后成型。一旦加热薄膜,则梭式架被导引回到成型工具(tool)内。然后在成型工具上对薄膜抽真空,将其保持在原位,并密闭成型工具。该工具保持密闭,以冷却薄膜,然后打开该工具。从该工具中取出成型的层压体。通过真空、正空气压力、活塞-辅助的真空成型,或这些的组合与变化,实现热成形,一旦材料的片材达到热成形温度,典型地140 $^{\circ}\text{C}$ -185 $^{\circ}\text{C}$ 或更高时。使用预-拉伸的膜泡步骤,特别是在大的部件上,以改进材料的分布。

[0333] 吹塑是与本发明的组合物一起使用的另一合适的成型方式,它包括注坯吹塑,多层吹塑,挤坯吹塑,和拉坯吹塑,且特别适合于基本上密闭或中空的物体,例如气体罐,和其它流体容器。吹塑更加详细地描述于例如CONCISE ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING 90-92(Jacqueline I.Kroschwitz编辑,John Wiley & Sons 1990)中。

[0334] 同样,可通过注射熔融聚合物到模具内,制造模塑制品,所述模具将熔融聚合物成

型并硬化成模塑制品的所需的几何形状和厚度。可或者通过在骤冷辊上从模头中挤出基本上平坦的型材,或者通过压延,制造片材。片材通常被视为具有254 $\mu\text{m}$ -2540 $\mu\text{m}$ (10mil-100mil)的厚度,但任何给定的片材可显著更厚。

[0335] 非织造织物和纤维

[0336] 也可在任何非织造织物和纤维制造工艺中,使用以上所述的聚烯烃组合物,制造本发明的非织造织物和纤维,其中所述制造工艺包括,但不限于,熔体吹塑,纺粘,薄膜穿孔(film aperturing),和短纤维梳理(staple fiber carding)。也可使用连续长丝工艺。或者使用纺粘法。纺粘法是本领域公知的。一般地,它牵涉穿过喷丝头挤出纤维。然后使用高速空气拉伸这些纤维,并层铺在环带上。然后,尽管可使用其它技术,例如超声粘结和粘合剂粘结,通常使用压延辊,加热网状物,并粘结纤维到彼此上。

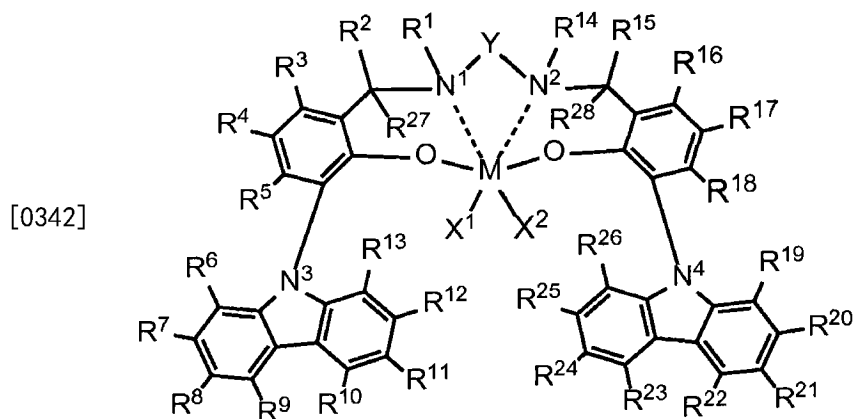
[0337] 实施方案

[0338] 因此,本公开涉及下列实施方案:

[0339] A.一种方法,包括:使一种或多种烯烃与催化剂体系在足以制造聚烯烃的温度和压力下接触足以制造聚烯烃的时间;该催化剂体系包含安置在载体上的活化剂和催化剂化合物。

[0340] B.实施方案A的方法,其中该催化剂化合物包含Salan催化剂化合物。

[0341] C.实施方案A或实施方案B的方法,其中该催化剂化合物包含式I的化合物,式I表示为:



[0343] 其中各实线代表共价键,且各虚线代表具有可变共价度和可变配位度的键;

[0344] 其中M是第3、4、5或6族过渡金属;

[0345] N<sup>1</sup>、N<sup>2</sup>、N<sup>3</sup>和N<sup>4</sup>是氮;

[0346] O是氧;

[0347] X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>各自独立地为一价C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团,或X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>连接在一起以形成C<sub>4</sub>至C<sub>62</sub>环状或多环的环结构,但条件是当M为三价时X<sup>2</sup>不存在;

[0348] 各R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>和R<sup>28</sup>独立地为氢、C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团,或R<sup>1</sup>至R<sup>28</sup>的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成C<sub>4</sub>至C<sub>62</sub>环状或多环的环结构,或其组合;和

[0349] Y是二价C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烃基基团;

[0350] D. 实施方案C的方法, 其中式I的 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 和 $R^{28}$ 的一个或多个是甲基、氟基或其组合。

[0351] E. 实施方案C或实施方案D的方法, 其中:

[0352] M是Zr;

[0353]  $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团;

[0354]  $R^1$ 和 $R^{14}$ 是甲基基团;

[0355]  $R^2$ 至 $R^{13}$ 和 $R^{15}$ 至 $R^{28}$ 是氢; 并且

[0356] Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0357] F. 实施方案C或实施方案D的方法, 其中:

[0358] M是Zr;

[0359]  $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团;

[0360]  $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^{14}$ 和 $R^{17}$ 是甲基基团;

[0361]  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 至 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 和 $R^{18}$ 至 $R^{28}$ 是氢; 并且

[0362] Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0363] G. 实施方案C或实施方案D的方法, 其中:

[0364] M是Zr;

[0365]  $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团;

[0366]  $R^1$ 和 $R^{14}$ 是甲基基团;

[0367]  $R^4$ 和 $R^{17}$ 是氟基团;

[0368]  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 至 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 和 $R^{18}$ 至 $R^{28}$ 是氢; 并且

[0369] Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0370] H. 实施方案C或实施方案D的方法, 其中:

[0371] M是Zr;

[0372]  $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团;

[0373]  $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^{14}$ 和 $R^{17}$ 是甲基基团;

[0374]  $R^8$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{24}$ 是叔丁基基团;

[0375]  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{25}$ 和 $R^{26}$ 至 $R^{28}$ 是氢; 并且

[0376] Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0377] I. 实施方案C或实施方案D的方法, 其中:

[0378] M是Zr;

[0379]  $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团;

[0380]  $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^{14}$ 和 $R^{17}$ 是甲基基团;

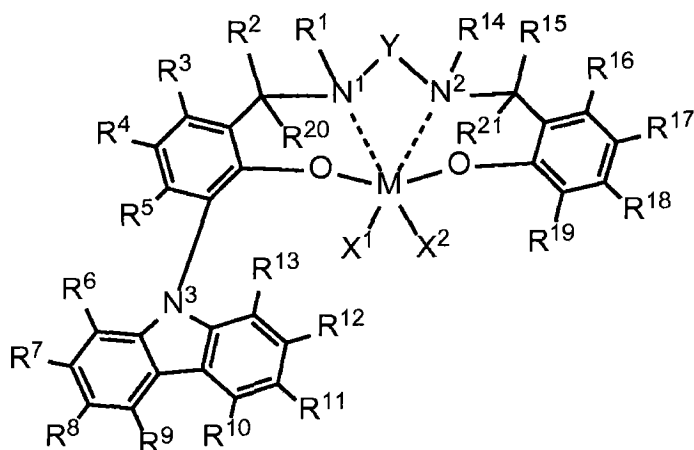
[0381]  $R^8$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{24}$ 是均三甲苯基基团;

[0382]  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{25}$ 和 $R^{26}$ 至 $R^{28}$ 是氢; 并且

[0383] Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0384] J. 实施方案A至I任一项的方法, 其中该催化剂化合物包含式II的化合物, 式II表示为:

[0385]



[0386] 其中各实线代表共价键,且各虚线代表具有可变共价度和可变配位度的键;

[0387] 其中M是第3、4、5或6族过渡金属;

[0388]  $N^1$ 、 $N^2$ 和 $N^3$ 是氮;

[0389] O是氧;

[0390]  $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地为一价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团,或 $X^1$ 和 $X^2$ 连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构,但条件是当M为三价时 $X^2$ 不存在;

[0391] 各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 独立地为氢、 $C_1$ - $C_{40}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团,或 $R^1$ 至 $R^{21}$ 的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构,或其组合;条件是 $R^{19}$ 不是咪唑或取代的咪唑基团;和

[0392] Y是二价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团;

[0393] K. 实施方案J的方法,其中式II的 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 的一个或多个是甲基基团、溴基、金刚烷基或其组合。

[0394] L. 实施方案J或实施方案K的方法,其中:在式II的催化剂化合物中:

[0395] M是Zr;

[0396]  $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基;

[0397]  $R^1$ 和 $R^{14}$ 是甲基;

[0398]  $R^2$ 至 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 是氢;

[0399]  $R^{17}$ 和 $R^{19}$ 是溴;并且

[0400] Y是 $-CH_2CH_2-$ 。

[0401] M. 实施方案J或实施方案K的方法,其中:在式II的催化剂化合物中:

[0402] M是Zr;

[0403]  $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基;

[0404]  $R^1$ 、 $R^{14}$ 和 $R^{17}$ 是甲基;

[0405]  $R^2$ 至 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 是氢;

[0406]  $R^{19}$ 是1-金刚烷基;并且

[0407] Y是 $-CH_2CH_2-$ 。

[0408] N. 实施方案J或实施方案K的方法,其中:在式II的催化剂化合物中:

[0409] M是Hf；

[0410]  $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基；

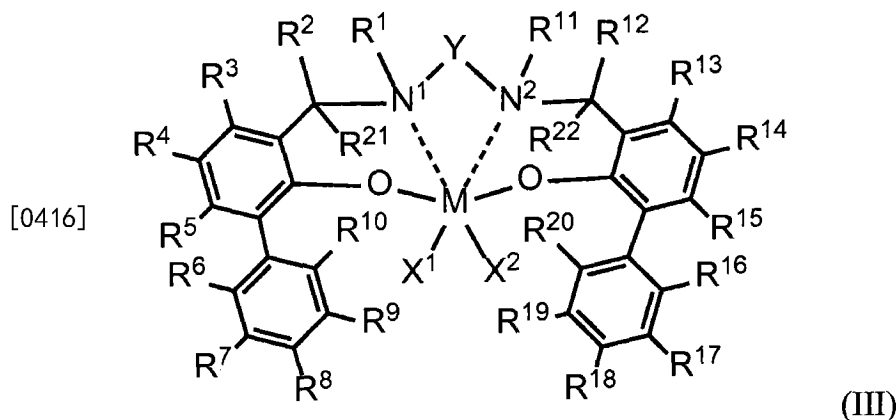
[0411]  $R^1$ 和 $R^{14}$ 和 $R^{17}$ 是甲基；

[0412]  $R^2$ 至 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 是氢；

[0413]  $R^{19}$ 是1-金刚烷基；并且

[0414] Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0415] 0.实施方案A至N任一项的方法，其中该催化剂化合物包含式III的化合物，式III表示为：



[0417] 其中各实线代表共价键，且各虚线代表具有可变共价度和可变配位度的键；

[0418] 其中M是第3、4、5或6族过渡金属；

[0419]  $N^1$ 和 $N^2$ 是氮；

[0420] O是氧；

[0421]  $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地为一价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团，或 $X^1$ 和 $X^2$ 连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构，但条件是当M为三价时 $X^2$ 不存在；

[0422] 各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 独立地为氢、 $C_1$ - $C_{40}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团，或 $R^1$ 至 $R^{21}$ 的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构，或其组合；

[0423]  $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 或 $R^{20}$ 的至少一个包含氟；和

[0424] Y是二价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团。

[0425] P.实施方案0的方法，其中在式III的催化剂化合物中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 的一个或多个是甲基基团、氟基或其组合。

[0426] Q.实施方案0或实施方案P的方法，其中在式III的催化剂化合物中：

[0427] M是Ti；

[0428]  $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团；

[0429]  $R^1$ 和 $R^{11}$ 是甲基基团；

[0430]  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 是氢；

[0431]  $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 和 $R^{20}$ 是氟；并且

[0432] Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

- [0433] R. 实施方案O或实施方案P的方法,其中在式III的催化剂化合物中:
- [0434] M是Ti;
- [0435]  $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团;
- [0436]  $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^{11}$ 和 $R^{14}$ 是甲基基团;
- [0437]  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 是氢;
- [0438]  $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 和 $R^{20}$ 是氟;并且
- [0439] Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。
- [0440] S. 实施方案O或实施方案P的方法,其中在式III的催化剂化合物中:
- [0441] M是Zr;
- [0442]  $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团;
- [0443]  $R^1$ 和 $R^{11}$ 是甲基基团;
- [0444]  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 是氢;
- [0445]  $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 和 $R^{20}$ 是氟;并且
- [0446] Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。
- [0447] T. 实施方案O或实施方案P的方法,其中在式III的催化剂化合物中:
- [0448] M是Zr;
- [0449]  $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团;
- [0450]  $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^{11}$ 和 $R^{14}$ 是甲基基团;
- [0451]  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 是氢;
- [0452]  $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 和 $R^{20}$ 是氟;并且
- [0453] Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。
- [0454] U. 实施方案C至T任一项的方法,其中式I(如果存在的话)的 $R^1$ 至 $R^{28}$ 、式II(如果存在的话)的 $R^1$ 至 $R^{21}$ 、式III(如果存在的话)的 $R^1$ 至 $R^{22}$ 或其组合的两个或更多个独立地连接在一起以形成 $\text{C}_4$ 至 $\text{C}_{62}$ 环状或多环的环结构。
- [0455] V. 实施方案C至U任一项的方法,其中式I(如果存在的话)、式II(如果存在的话)、式III(如果存在的话)或其组合的M是Hf、Ti或Zr。
- [0456] W. 实施方案C至V任一项的方法,其中式I(如果存在的话)、式II(如果存在的话)、式III(如果存在的话)或其组合的各个X独立地为卤素或 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_7$ 烷基基团。
- [0457] X. 实施方案C至W任一项的方法,其中式I(如果存在的话)、式II(如果存在的话)、式III(如果存在的话)或其组合的各个X是苄基基团。
- [0458] Y. 实施方案C至X任一项的方法,其中式I(如果存在的话)的各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 和 $R^{28}$ 、式II(如果存在的话)的各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 、式III(如果存在的话)的各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 或其组合独立地为氢、卤素、或 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_{30}$ 烷基基团。
- [0459] Z. 实施方案C至Y任一项的方法,其中式I(如果存在的话)的各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 和 $R^{28}$ 、式II(如果存在的话)的各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 、式III(如果存在的话)的各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、

$R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 或其组合独立地为氢、卤素或 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烃基基团。

[0460] A1. 实施方案C至Z任一项的方法, 其中式I (如果存在的话)、式II (如果存在的话)、式III (如果存在的话) 或其组合的Y是 $-CH_2CH_2-$ 或1,2-亚环己基。

[0461] B1. 实施方案C至A1任一项的方法, 其中式I (如果存在的话)、式II (如果存在的话)、式III (如果存在的话) 或其组合的Y是 $-CH_2CH_2CH_2-$ 。

[0462] C1. 实施方案C至B1任一项的方法, 其中式I (如果存在的话)、式II (如果存在的话)、式III (如果存在的话) 或其组合的Y是 $C_1$ - $C_{40}$ 二价烃基基团, 该基团包含连接基骨架, 所述连接基骨架含有1至18个碳原子, 桥联在氮原子 $N^1$ 和 $N^2$ 之间。

[0463] D1. 实施方案C至C1任一项的方法, 其中式I (如果存在的话)、式II (如果存在的话)、式III (如果存在的话) 或其组合的Y是包含O、S、S(O)、S(O)<sub>2</sub>、Si(R')<sub>2</sub>、P(R')、N、N(R') 或其组合的 $C_1$ - $C_{40}$ 二价烃基基团, 其中各R'独立地为 $C_1$ - $C_{18}$ 烃基。

[0464] E1. 实施方案A至D1任一项的方法, 其中该活化剂包含铝氧烷、烷基铝氧烷或其组合。

[0465] F1. 实施方案A至E1任一项的方法, 其中该活化剂包含铝氧烷、甲基铝氧烷或其组合, 且其中该活化剂以大于或等于1摩尔铝对每摩尔催化剂化合物的比例存在。

[0466] G1. 实施方案A至F1任一项的方法, 其中该活化剂包含三甲基铝-耗尽的烷基铝氧烷。

[0467] H1. 实施方案A至G1任一项的方法, 其中该活化剂包含三甲基铝-耗尽的甲基铝氧烷。

[0468] I1. 实施方案A至H1任一项的方法, 其中该活化剂是负载在无机氧化物上的甲基铝氧烷, 所述无机氧化物包含选自周期表第2、4、13、14族的元素或其组合。

[0469] J1. 实施方案A至I1任一项的方法, 其中该活化剂是负载在二氧化硅、氧化铝、氧化镁、二氧化钛、氧化锆、蒙脱土、层状硅酸盐、沸石、滑石、粘土或其组合上的甲基铝氧烷。

[0470] K1. 实施方案A至J1任一项的方法, 其中该活化剂是负载在热解法二氧化硅上的甲基铝氧烷。

[0471] L1. 实施方案A至K1任一项的方法, 其中该活化剂、该催化剂化合物或其组合采用始润浸渍负载。

[0472] M1. 实施方案A至L1任一项的方法, 其中该活化剂、该催化剂化合物或其组合通过使该活化剂、该催化剂化合物、或两者与载体接触以形成负载的活化剂、负载的催化剂或其组合来负载, 其中该活化剂、该催化剂化合物或其组合沉积在载体上、蒸发在载体上、键接到载体上、结合到载体中、吸附或吸收在载体中或吸附或吸收在载体上。

[0473] N1. 实施方案A至L1任一项的方法, 其中该温度为大约0°C至大约300°C, 该压力为大约0.35MPa至大约10MPa, 该时间为大约0.1分钟至大约24小时或其组合, 和/或其中该温度为大约50°C至大约150°C。

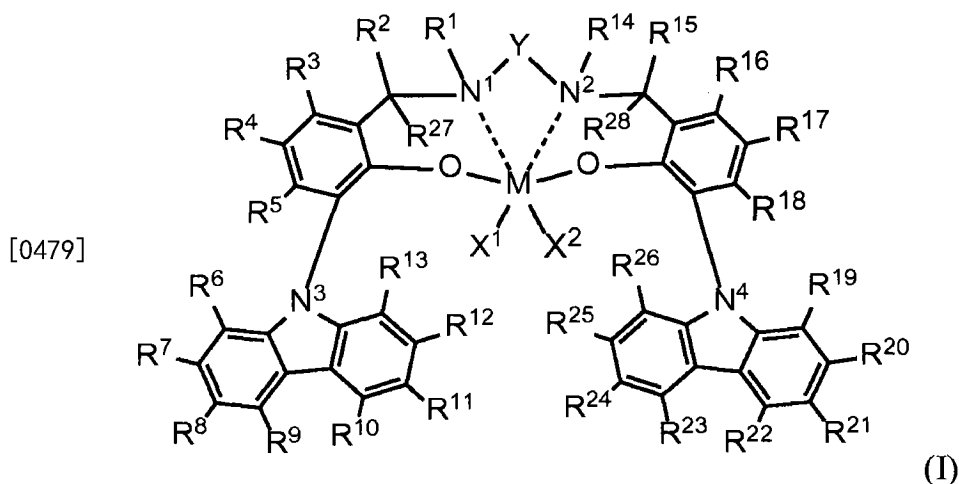
[0474] O1. 通过实施方案A至N1任一项的方法获得的聚烯烃。

[0475] P1. 包含乙烯的聚烯烃, 其中该聚烯烃通过包括以下步骤的方法制造:

[0476] 使一种或多种烯烃与催化剂体系在足以制造聚烯烃的温度和压力下接触足以制造聚烯烃的时间; 该催化剂体系包含安置在载体上的活化剂和催化剂化合物;

[0477] 该催化剂化合物符合式I、式II、式III或其组合:

[0478] 式I表示为:



[0480] 其中各实线代表共价键,且各虚线代表具有可变共价度和可变配位度的键;

[0481] 其中M是第3、4、5或6族过渡金属;

[0482]  $N^1$ 、 $N^2$ 、 $N^3$ 和 $N^4$ 是氮;

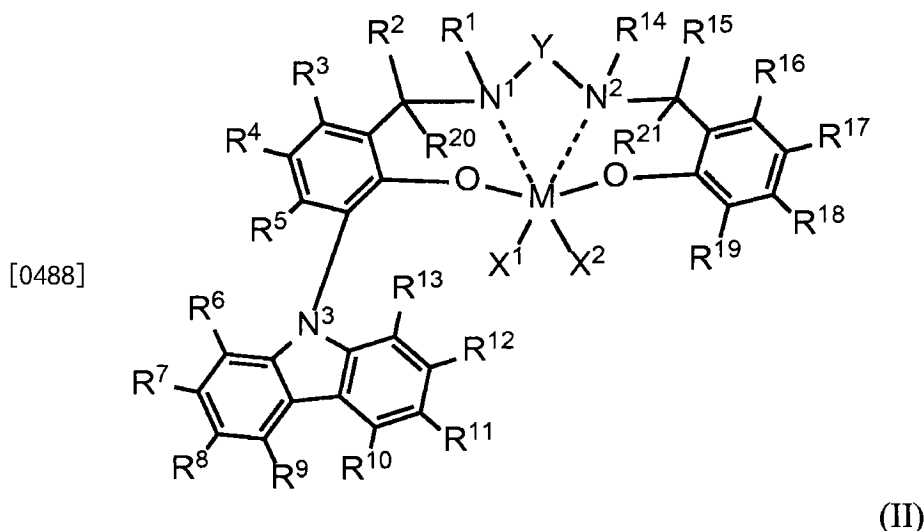
[0483] O是氧;

[0484]  $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地为一价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团,或 $X^1$ 和 $X^2$ 连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构,但条件是当M为三价时 $X^2$ 不存在;

[0485] 各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 和 $R^{28}$ 独立地为氢、 $C_1$ - $C_{40}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团,或 $R^1$ 至 $R^{28}$ 的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构,或其组合;和

[0486] Y是二价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团;

[0487] 式II表示为:



[0489] 其中各实线代表共价键,且各虚线代表具有可变共价度和可变配位度的键;

[0490] 其中M是第3、4、5或6族过渡金属;

[0491]  $N^1$ 、 $N^2$ 和 $N^3$ 是氮;



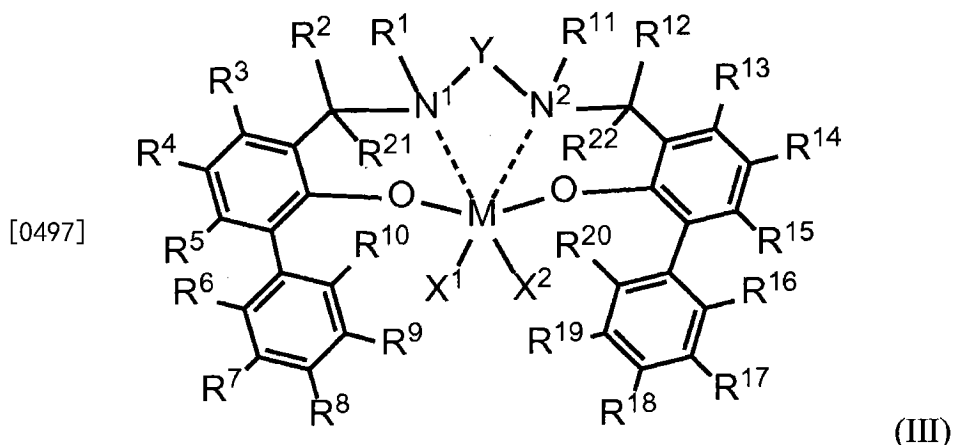
[0492] O是氧；

[0493]  $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地为一价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团，或 $X^1$ 和 $X^2$ 连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构，但条件是当M为三价时 $X^2$ 不存在；

[0494] 各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 独立地为氢、 $C_1$ - $C_{40}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团，或 $R^1$ 至 $R^{21}$ 的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构，或其组合；条件是 $R^{19}$ 不是咪唑或取代的咪唑基团，和

[0495] Y是二价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团；

[0496] 式III表示为：



[0498] 其中各实线代表共价键，且各虚线代表具有可变共价度和可变配位度的键；

[0499] 其中M是第3、4、5或6族过渡金属；

[0500]  $N^1$ 和 $N^2$ 是氮；

[0501] O是氧；

[0502]  $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地为一价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团，或 $X^1$ 和 $X^2$ 连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构，但条件是当M为三价时 $X^2$ 不存在；

[0503] 各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 独立地为氢、 $C_1$ - $C_{40}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团，或 $R^1$ 至 $R^{22}$ 的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构，或其组合；

[0504]  $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 或 $R^{20}$ 的至少一个包含氟；和

[0505] Y是二价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团。

[0506] Q1. 实施方案O1或实施方案P1的聚烯烃，其中该聚烯烃包含通过 $^1H$  NMR测定的基于总不饱和的至少50%的乙烯基含量。

[0507] R1. 实施方案O1至Q1任一项的聚烯烃，其中该聚烯烃包含通过 $^1H$  NMR测定的至少80%的乙烯基封端。

[0508] S1. 实施方案O1至R1任一项的聚烯烃，包含至少50摩尔%的乙烯。

[0509] T1. 实施方案O1至R1任一项的聚烯烃，包含至少75摩尔%的乙烯。

[0510] U1. 实施方案O1至R1任一项的聚烯烃，包含至少99.9摩尔%的乙烯。

[0511] V1.实施方案01至U1任一项的聚烯烃,包含:

[0512] a) 大于1:1的饱和链端对烯丙基链端的比;

[0513] b) 至少50%的通过 $^{13}\text{C}$  NMR测定的每分子乙烯基基团的比;和

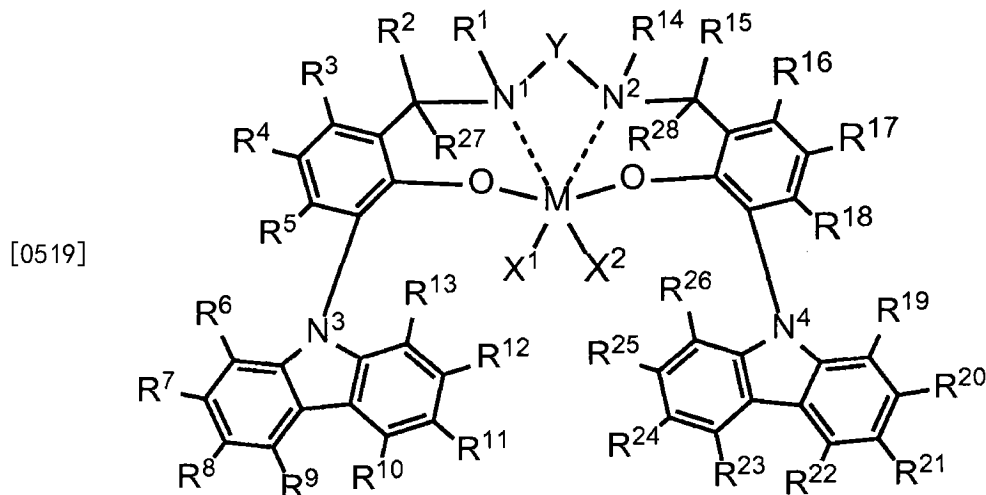
[0514] c) 通过 $^1\text{H}$  NMR测定的至少250克/摩尔的Mn;或其组合。

[0515] W1.实施方案01至V1任一项的聚烯烃,包括250克/摩尔至100,000克/摩尔的Mn。

[0516] X1.实施方案01至W1任一项的聚烯烃,进一步包含丙烯。

[0517] Y1.包含安置在载体上的活化剂和催化剂化合物的催化剂体系,该催化剂化合物符合式I、式II、式III或其组合;

[0518] 式I表示为:



[0520] 其中各实线代表共价键,且各虚线代表具有可变共价度和可变配位度的键;

[0521] 其中M是第3、4、5或6族过渡金属;

[0522]  $\text{N}^1$ 、 $\text{N}^2$ 、 $\text{N}^3$ 和 $\text{N}^4$ 是氮;

[0523] O是氧;

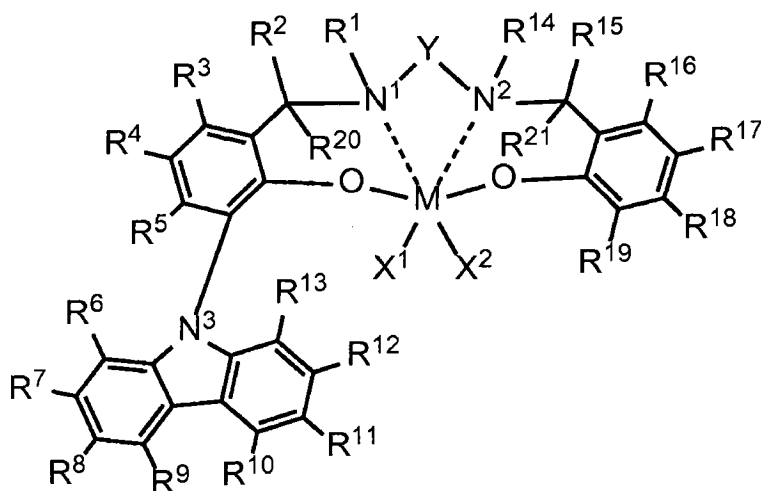
[0524]  $\text{X}^1$ 和 $\text{X}^2$ 各自独立地为一价 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_{20}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团,或 $\text{X}^1$ 和 $\text{X}^2$ 连接在一起以形成 $\text{C}_4$ 至 $\text{C}_{62}$ 环状或多环的环结构,但条件是当M为三价时 $\text{X}^2$ 不存在;

[0525] 各 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{24}$ 、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{27}$ 和 $\text{R}^{28}$ 独立地为氢、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{40}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团,或 $\text{R}^1$ 至 $\text{R}^{28}$ 的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成 $\text{C}_4$ 至 $\text{C}_{62}$ 环状或多环的环结构,或其组合;和

[0526] Y是二价 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_{20}$ 烃基基团;

[0527] 式II表示为:

[0528]



[0529] 其中各实线代表共价键,且各虚线代表具有可变共价度和可变配位度的键;

[0530] 其中M是第3、4、5或6族过渡金属;

[0531]  $N^1$ 、 $N^2$ 和 $N^3$ 是氮;

[0532] O是氧;

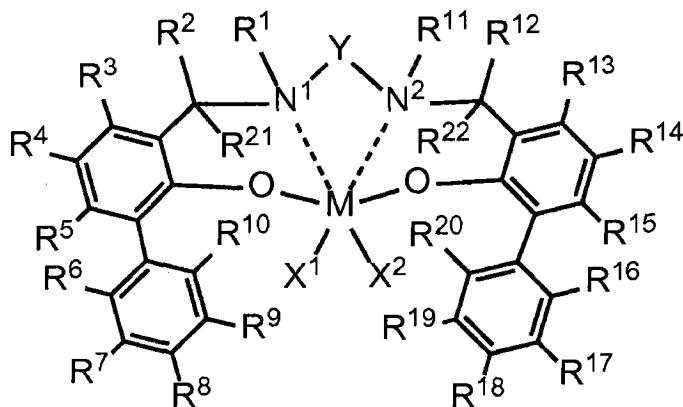
[0533]  $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地为一价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团,或 $X^1$ 和 $X^2$ 连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构,但条件是当M为三价时 $X^2$ 不存在;

[0534] 各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 独立地为氢、 $C_1$ - $C_{40}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团,或 $R^1$ 至 $R^{21}$ 的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构,或其组合;条件是 $R^{19}$ 不是咪唑或取代的咪唑基团,和

[0535] Y是二价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团;

[0536] 式III表示为:

[0537]



(III)

[0538] 其中各实线代表共价键,且各虚线代表具有可变共价度和可变配位度的键;

[0539] 其中M是第3、4、5或6族过渡金属;

[0540]  $N^1$ 和 $N^2$ 是氮;

[0541] O是氧;

[0542]  $X^1$ 和 $X^2$ 各自独立地为一价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团,或 $X^1$ 和 $X^2$ 连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构,但条件是当M为三价时

$X^2$ 不存在；

[0543] 各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 独立地为氢、 $C_1$ - $C_{40}$ 烃基基团、包含选自元素周期表第13-17族的元素的官能团，或 $R^1$ 至 $R^{21}$ 的两个或更多个可以独立地连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构，或其组合；

[0544]  $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 或 $R^{20}$ 的至少一个包含氟；和

[0545] Y是二价 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烃基基团。

[0546] Z1. 实施方案Y1的催化剂体系，其中式I的 $R^1$ 至 $R^{28}$ 、式II的 $R^1$ 至 $R^{21}$ 、式III的 $R^1$ 至 $R^{22}$ 或其组合的两个或更多个独立地连接在一起以形成 $C_4$ 至 $C_{62}$ 环状或多环的环结构。

[0547] A2. 根据实施方案Y1或Z1的催化剂体系，其中式I、式II、式III或其组合的M是Hf、Ti或Zr。

[0548] B2. 根据实施方案Y1至A2任一项的催化剂体系，其中式I、式II、式III或其组合的各个X独立地为卤素或 $C_1$ 至 $C_7$ 烃基基团。

[0549] C2. 根据实施方案Y1至B2任一项的催化剂体系，其中式I、式II、式III或其组合的各个X是苄基基团。

[0550] D2. 根据实施方案Y1至C2任一项的催化剂体系，其中式(I)的各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 和 $R^{28}$ 、式(II)的各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 、式(III)的各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 或其组合独立地为氢、卤素、或 $C_1$ 至 $C_{30}$ 烃基基团。

[0551] E2. 根据实施方案Y1至D2任一项的催化剂体系，其中式(I)的各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 和 $R^{28}$ 、式(II)的各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 、式(III)的各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 或其组合独立地为氢、卤素或 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烃基基团。

[0552] F2. 根据实施方案Y1至E2任一项的催化剂体系，其中式I的 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 和 $R^{28}$ 的一个或多个是甲基、氟基或其组合。

[0553] G2. 根据实施方案Y1至F2任一项的催化剂体系，其中该催化剂化合物符合式I，其中：

[0554] M是Zr；

[0555]  $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团；

[0556]  $R^1$ 和 $R^{14}$ 是甲基基团；

[0557]  $R^2$ 至 $R^{13}$ 和 $R^{15}$ 至 $R^{28}$ 是氢；并且

[0558] Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0559] H2. 根据实施方案Y1至G2任一项的催化剂体系，其中该催化剂化合物符合式I，其中：

[0560] M是Zr；

[0561]  $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团；

[0562]  $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^{14}$ 和 $R^{17}$ 是甲基基团；

- [0563]  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 至 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 和 $R^{18}$ 至 $R^{28}$ 是氢；并且
- [0564] Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。
- [0565] I2. 根据实施方案Y1至H2任一项的催化剂体系，其中该催化剂化合物符合式I，其中：
- [0566] M是Zr；
- [0567]  $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团；
- [0568]  $R^1$ 和 $R^{14}$ 是甲基基团；
- [0569]  $R^4$ 和 $R^{17}$ 是氟基团；
- [0570]  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 至 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 和 $R^{18}$ 至 $R^{28}$ 是氢；并且
- [0571] Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。
- [0572] J2. 根据实施方案Y1至I2任一项的催化剂体系，其中该催化剂化合物符合式I，其中：
- [0573] M是Zr；
- [0574]  $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团；
- [0575]  $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^{14}$ 和 $R^{17}$ 是甲基基团；
- [0576]  $R^8$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{24}$ 是叔丁基基团；
- [0577]  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{25}$ 和 $R^{26}$ 至 $R^{28}$ 是氢；并且
- [0578] Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。
- [0579] K2. 根据实施方案Y1至J2任一项的催化剂体系，其中该催化剂化合物符合式I，其中：
- [0580] M是Zr；
- [0581]  $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团；
- [0582]  $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^{14}$ 和 $R^{17}$ 是甲基基团；
- [0583]  $R^8$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{24}$ 是均三甲苯基基团；
- [0584]  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{25}$ 和 $R^{26}$ 至 $R^{28}$ 是氢；并且
- [0585] Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。
- [0586] L2. 根据实施方案Y1至K2任一项的催化剂体系，其中该催化剂化合物符合式II，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 的一个或多个是甲基基团、溴基和金刚烷基或其组合。
- [0587] M2. 根据实施方案Y1至L2任一项的催化剂体系，其中该催化剂化合物符合式II，其中：
- [0588] M是Zr；
- [0589]  $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基；
- [0590]  $R^1$ 和 $R^{14}$ 是甲基；
- [0591]  $R^2$ 至 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 是氢；
- [0592]  $R^{17}$ 和 $R^{19}$ 是溴；并且
- [0593] Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。
- [0594] N2. 根据实施方案Y1至M2任一项的催化剂体系，其中该催化剂化合物符合式II，其中：

- [0595] M是Zr;
- [0596]  $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基;
- [0597]  $R^1$ 、 $R^{14}$ 和 $R^{17}$ 是甲基;
- [0598]  $R^2$ 至 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 是氢;
- [0599]  $R^{19}$ 是1-金刚烷基;并且
- [0600] Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。
- [0601] O2. 根据实施方案Y1至N2任一项的催化剂体系,其中该催化剂化合物符合式II,其中:
- [0602] M是Hf;
- [0603]  $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基;
- [0604]  $R^1$ 和 $R^{14}$ 和 $R^{17}$ 是甲基;
- [0605]  $R^2$ 至 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 是氢;
- [0606]  $R^{19}$ 是1-金刚烷基;并且
- [0607] Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。
- [0608] P2. 根据实施方案Y1至O2任一项的催化剂体系,其中该催化剂化合物符合式III,其中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 的一个或多个是甲基基团、氟基或其组合。
- [0609] Q2. 根据实施方案Y1至P2任一项的催化剂体系,其中该催化剂化合物符合式III,其中:
- [0610] M是Ti;
- [0611]  $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团;
- [0612]  $R^1$ 和 $R^{11}$ 是甲基基团;
- [0613]  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 是氢;
- [0614]  $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 和 $R^{20}$ 是氟;并且
- [0615] Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。
- [0616] R2. 根据实施方案Y1至Q2任一项的催化剂体系,其中该催化剂化合物符合式III,其中:
- [0617] M是Ti;
- [0618]  $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团;
- [0619]  $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^{11}$ 和 $R^{14}$ 是甲基基团;
- [0620]  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 是氢;
- [0621]  $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 和 $R^{20}$ 是氟;并且
- [0622] Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。
- [0623] S2. 根据实施方案Y1至R2任一项的催化剂体系,其中该催化剂化合物符合式III,其中:
- [0624] M是Zr;
- [0625]  $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团;
- [0626]  $R^1$ 和 $R^{11}$ 是甲基基团;
- [0627]  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 是氢;

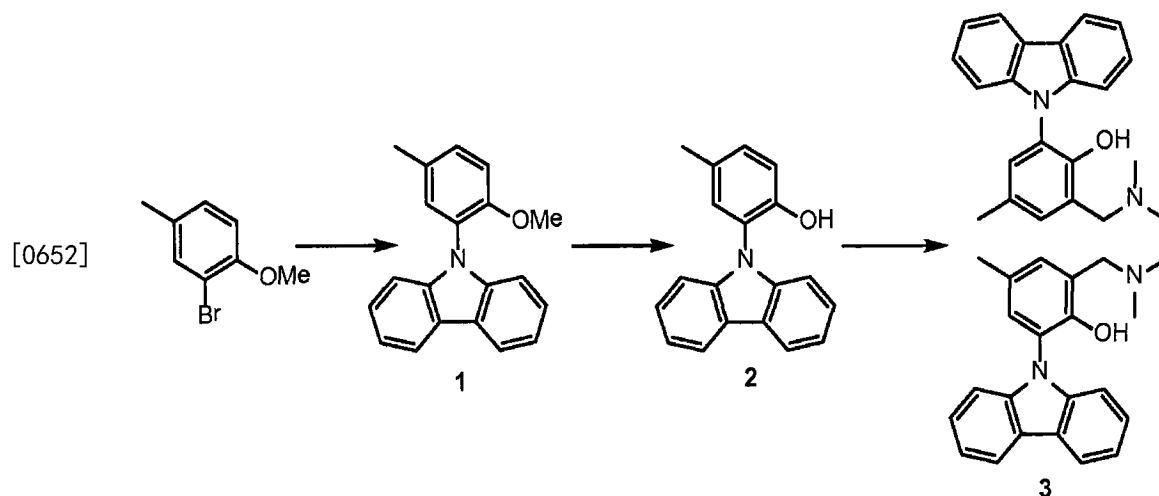
- [0628]  $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 和 $R^{20}$ 是氟；并且
- [0629] Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。
- [0630] T2. 根据实施方案Y1至S2任一项的催化剂体系,其中该催化剂化合物符合式III,其中:
- [0631] M是Zr;
- [0632]  $X^1$ 和 $X^2$ 是苄基基团;
- [0633]  $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^{11}$ 和 $R^{14}$ 是甲基基团;
- [0634]  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 是氢;
- [0635]  $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 和 $R^{20}$ 是氟;并且
- [0636] Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。
- [0637] U2. 根据实施方案Y1至T2任一项的催化剂体系,其中式I、式II、式III或其组合的Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或1,2-亚环己基。
- [0638] V2. 根据实施方案Y1至U2任一项的催化剂体系,其中式I、式II、式III或其组合的Y是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。
- [0639] W2. 根据实施方案Y1至V2任一项的催化剂体系,其中式I、式II、式III或其组合的Y是 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{40}$ 二价烃基基团,该基团包含连接基骨架,所述连接基骨架含有1至18个碳原子,桥联在氮原子 $\text{N}^1$ 和 $\text{N}^2$ 之间。
- [0640] X2. 根据实施方案Y1至W2任一项的催化剂体系,其中式I、式II、式III或其组合的Y是包含O、S、S(O)、S(O)<sub>2</sub>、Si(R')<sub>2</sub>、P(R')、N、N(R')或其组合的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{40}$ 二价烃基基团,其中各R'独立地为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ 烷基。
- [0641] Y2. 根据实施方案Y1至X2任一项的催化剂体系,其中该活化剂包含铝氧烷、烷基铝氧烷或其组合。
- [0642] Z2. 根据实施方案Y1至Y2任一项的催化剂体系,其中该活化剂包含铝氧烷、甲基铝氧烷或其组合,且其中该活化剂以大于或等于1摩尔铝对每摩尔催化剂化合物的比例存在。
- [0643] A3. 根据实施方案Y1至Z2任一项的催化剂体系,其中该活化剂包含三甲基铝-耗尽的烷基铝氧烷。
- [0644] B3. 根据实施方案Y1至A3任一项的催化剂体系,其中该活化剂包含三甲基铝-耗尽的甲基铝氧烷。
- [0645] C3. 根据实施方案Y1至B3任一项的催化剂体系,其中该活化剂是负载在无机氧化物上的甲基铝氧烷,所述无机氧化物包含选自周期表第2、4、13、14族的元素或其组合。
- [0646] D3. 根据实施方案Y1至C3任一项的催化剂体系,其中该活化剂是负载在二氧化硅、氧化铝、氧化镁、二氧化钛、氧化锆、蒙脱土、层状硅酸盐、沸石、滑石、粘土或其组合上的甲基铝氧烷。
- [0647] E3. 根据实施方案Y1至D3任一项的催化剂体系,其中该活化剂是负载在热解法二氧化硅上的甲基铝氧烷。
- [0648] F3. 根据实施方案Y1至E3任一项的催化剂体系,其中该活化剂、该催化剂化合物或其组合采用始润浸渍负载。
- [0649] G3. 根据实施方案Y1至F3任一项的催化剂体系,其中该活化剂、该催化剂化合物或其组合通过使该活化剂、该催化剂化合物、或两者与载体接触以形成负载的活化剂、负载的

催化剂或其组合来负载,其中该活化剂、该催化剂化合物或其组合沉积在载体上、蒸发在载体上、键接到载体上、结合到载体中、吸附或吸收在载体中或吸附或吸收在载体上。

### 实施例

[0650] 可以参照下列非限制性实施例进一步描述前面的讨论。合成了四种示例性催化剂化合物(A、B、C和D),各自符合所述一种或多种实施方案,并将一部分用于聚合烯烃。除非另行描述,所有反应在纯化氮气气氛下使用标准手套箱、高真空或Schlenk技术进行。使用的所有溶剂是无水的、脱氧和根据已知方法纯化的。所有原材料购自Aldrich并在使用前纯化,或者根据本领域技术人员已知的方法制备。

[0651] 合成化合物A-D:



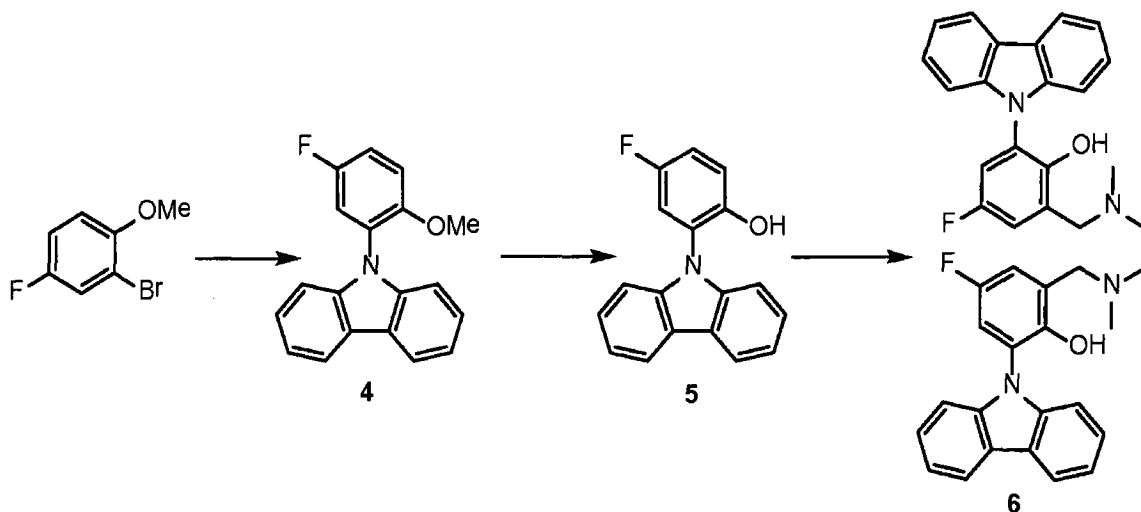
[0653] 9-(2-甲氧基-5-甲基苯基)-9H-咔唑(1):将2-溴-4-甲基茴香醚(20.11克,100毫摩尔,1当量)和咔唑(20.06克,120毫摩尔,1.2当量)溶解在1,4-二氧杂环己烷(400毫升)中。加入磷酸三钾(37.15克,175毫摩尔,1.75当量)、碘化铜(I)(0.95克,5毫摩尔,0.05当量)和外消旋反式-1,2-二氨基环己烷(2.4毫升,20毫摩尔,0.2当量),反应回流两天。将该反应冷却至室温,随后用乙酸乙酯(200毫升)和水(300毫升)分配。水层用乙酸乙酯萃取(3×200毫升)。合并的有机层用饱和盐水洗涤,在硫酸钠上干燥、过滤并在减压下浓缩。残余物在硅胶(150克)上提纯,用3%的庚烷中的乙酸乙酯洗脱以获得黄色固体形式的化合物1(13.5克,45%产率)。

[0654] 2-(9H-咔唑-9-基)-4-甲基酚(2):在-78℃下将1.0M三溴化硼在二氯甲烷中的溶液(90毫升,90毫摩尔,1.9当量)经30分钟逐滴添加到化合物1(13.5克,46.98毫摩尔,1当量)在无水二氯甲烷(400毫升)中的溶液中。当液相色谱-质谱法(LCMS)显示反应完成时,将反应升温至室温。反应用冰水猝灭(200毫升)。将层分离,水相用二氯甲烷(2×100毫升)萃取。合并的有机层在硫酸钠上干燥、过滤并在减压下浓缩。残余物在ANALOGIX40-150克柱上提纯,用庚烷中0至20%的乙酸乙酯的梯度洗脱以获得黄色油状的化合物2(12.3克,95%产率)。

[0655] 6,6'-((乙烷-1,2-二基双(甲基氮烷二基))双(亚甲基))双(2-(9H-咔唑-9-基)-4-甲基酚)(3):令化合物2(3.4克,12.44毫摩尔,2当量)、低聚甲醛(1.87克,62.2毫摩尔,10当量)、N,N'-二甲基乙二胺(0.67毫升,6.22毫摩尔,1当量)和无水乙醇(100毫升)的混合物



回流18小时。反应冷却至室温,随后在减压下浓缩。残余物在ANALOGIX 25-60克柱上提纯,用庚烷中0至30%的乙酸乙酯梯度洗脱以获得白色固体形式的化合物3 (1.1克,27%产率)。  
[0656]

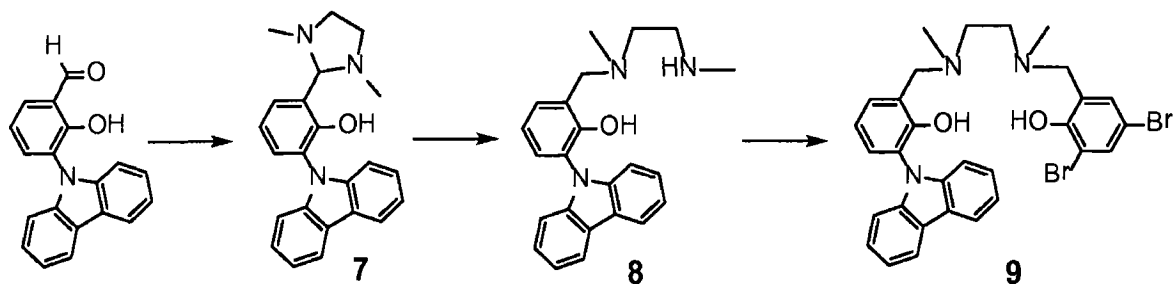


[0657] 9-(5-氟-2-甲氧基苯基)-9H-吡唑 (4):将2-溴-4-氟茴香醚(20克,10毫摩尔,1当量)和吡唑(18.4克,11毫摩尔,1.1当量)溶解在1,4-二氧杂环己烷(200毫升)中。加入水合磷酸三钾(46克,20毫摩尔,2当量)、碘化铜(I)(1克,0.5毫摩尔,0.05当量)和1,2-二氨基丙烷(1毫升,1.3毫摩尔,0.13当量),反应回流18小时。将该反应冷却至室温并经CELITE硅藻土过滤。滤液在减压下浓缩并在硅胶(250克)上提纯残余物,用庚烷中0至10%的乙酸乙酯梯度洗脱以获得被吡唑污染的灰白色固体形式的化合物4(7.6克,26%产率)。该材料随后使用。

[0658] 2-(9H-吡唑-9-基)-4-氟酚 (5):将在二氯甲烷(60毫升,60毫摩尔,3当量)中的1.0M三溴化硼溶液经30分钟在-78℃下逐滴加入到化合物4(5.8克,20毫摩尔,1当量)在二氯甲烷(60毫升)中的溶液中。当<sup>1</sup>H NMR显示该反应完成时,该反应在-78℃下搅拌4小时。将反应物倾倒至饱和碳酸氢钠(100毫升)中并用10%氢氧化钠将pH调节至8。将层分离,水相用二氯甲烷(3×20毫升)萃取。合并的有机层在硫酸钠干燥,过滤并在减压下浓缩。残余物在硅胶(100克)上提纯,用庚烷中60至100%的二氯甲烷梯度洗脱。将含级分的产物合并,在减压下浓缩并与庚烷中20%的甲基叔丁基醚(10毫升)一起研磨以获得白色固体形式的化合物5(4.3克,78%产率)。

[0659] 6,6'-((乙烷-1,2-二基双(甲基氮烷二基))双(亚甲基))双(2-(9H-吡唑-9-基)-4-氟酚) (6):令化合物5(1.5克,5.4毫摩尔,2当量)、低聚甲醛(716毫克,5.4毫摩尔,2当量)、N,N'-二甲基乙二胺(300微升,2.7毫摩尔,1当量)和无水乙醇(20毫升)的混合物回流18小时(反应在2小时后完成约60%)。将该反应冷却至室温,随后在减压下浓缩。残余物在硅胶(50克)上提纯,用庚烷中60至100%的二氯甲烷梯度洗脱以获得白色固体形式的化合物6(640毫克,34%产率)。

[0660]

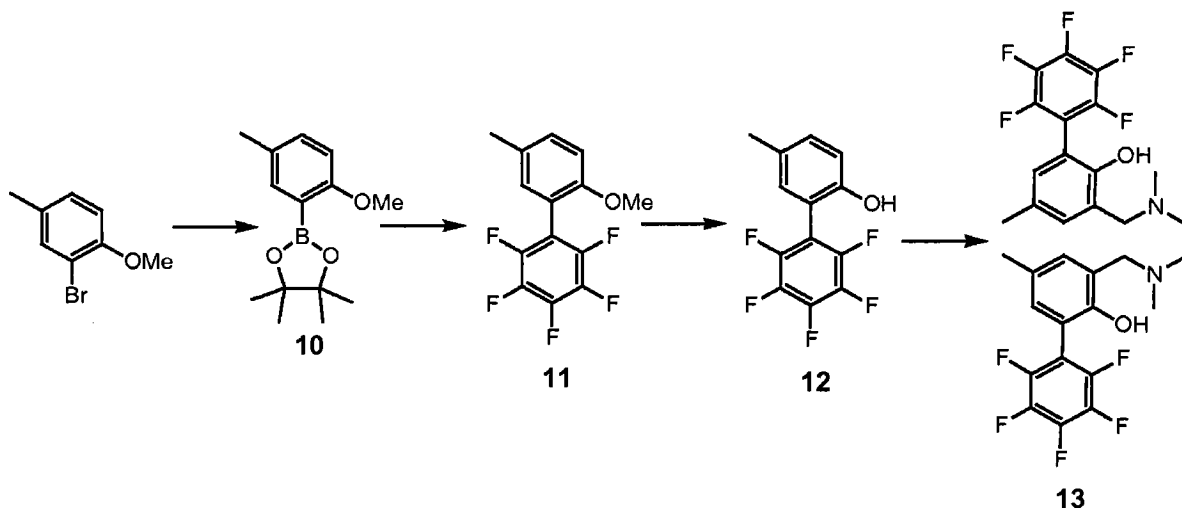


[0661] 2-(9H-吡啶-9-基)-6-(1,3-二甲基咪唑烷-2-基)酚 (7) : 在100毫升圆底烧瓶中, 将2-(9H-吡啶-9-基)水杨醛 (0.573克, 2.06毫摩尔) 溶解在30毫升甲醇中并加热至50℃。乙二胺 (0.176克, 2.00毫摩尔) 也溶解在10毫升甲醇中。当所有2-(9H-吡啶-9-基)水杨醛溶解时, 缓慢加入乙二胺溶液。两小时后, 烧瓶从热源移开并令其冷却过夜。收集沉淀物并不进一步提纯的情况下用于下一步骤。

[0662] 2-(9H-吡啶-9-基)-6-((甲基(2-(甲基氨基)乙基)氨基)甲基)酚 (8) : 来自在先合成的7的淤浆在室温下在100毫升圆底烧瓶中搅拌。经30分钟分小份加入硼氢化钠 (0.640克, 16.9毫摩尔)。观察到气体析出。三小时后, 真空下除去甲醇并加入水。所得固体过滤并用冷的甲醇洗涤。白色固体在真空下干燥以获得8 (0.585克, 79%产率)。

[0663] 2-(((2-((3-(9H-吡啶-9-基)-2-羟基苄基)(甲基)氨基)乙基)(甲基)-氨基)甲基)-4,6-二溴酚 (9) : 8 (0.218克, 0.606毫摩尔) 和2-溴甲基-4,6-二溴酚 (0.209克, 0.606毫摩尔) 溶解在20毫升THF中。向微粉红色溶液中加入三乙基胺 (1.2毫升, 8.61毫摩尔)。立即生成白色沉淀物。令反应搅拌过夜, 随后除去挥发物并加入甲醇制浆。将固体过滤并在真空下干燥, 获得白色固体 (0.215克, 57%产率)。

[0664]



[0665] 2-(2-甲氧基-5-甲基苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧环戊硼烷 (10) : 在室温下向2-溴-4-甲基茴香醚 (10克, 50毫摩尔, 1当量) 在1,4-二氧杂环己烷 (300毫升) 中的溶液中加入双(频哪醇)二硼 (14克, 55毫摩尔, 1.1当量)、乙酸钾 (17.2克, 175毫摩尔, 3.5当量) 和1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁 (DPPF, 1.39克, 2.5毫摩尔, 0.05当量)。所得混合物用氮气吹扫10分钟。加入1,1'-双(二苯基-膦基)二茂铁二氯钯DCM加合物 (1.92克, 2.5毫摩尔,

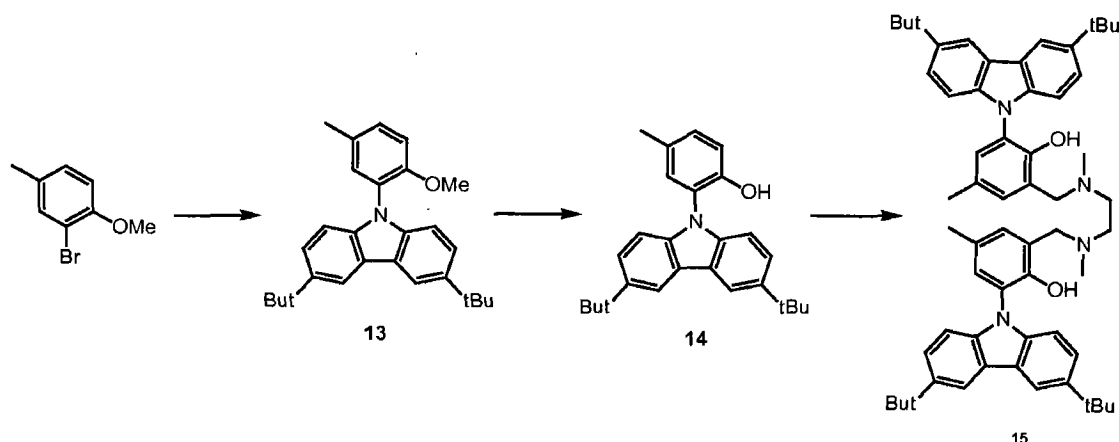
0.05当量),所得混合物用氮气再吹扫5分钟。该混合物回流过夜。混合物冷却至室温后,用乙酸乙酯(300毫升)稀释并用水(200毫升)洗涤。水层用乙酸乙酯(2×200毫升)萃取。合并的有机层用饱和盐水洗涤,在硫酸钠上干燥,过滤并在减压下浓缩。残余物在硅胶(500克)上提纯,用庚烷中0至15%的乙酸乙酯梯度洗脱以获得黄色固体形式的2-(2-甲氧基-5-甲基苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧环戊硼烷(10)(11.3克,91%产率)。

[0666] 2,3,4,5,6-五氟-2'-甲氧基-5'-甲基-1,1'-联苯基(11):化合物10(11.3克,45.54毫摩尔,1当量)和碘五氟苯(10.6克,36.2毫摩尔,1当量)溶解在甲苯(200毫升)和1.0M碳酸钾溶液(200毫升)中。加入四丁基溴化铵(1.6克,5毫摩尔,0.11当量),溶液用氮气吹扫10分钟。加入四(三苯基膦)钯(0)(2.63克,2.28毫摩尔,0.05当量),反应回流一天。反应冷却至室温,随后将层分离。水相用乙酸乙酯(2×200毫升)反萃。将有机相合并,在硫酸钠上干燥并在减压下浓缩。残余物在硅胶(200克)上提纯,用庚烷洗脱以获得浅黄色油状的2,3,4,5,6-五氟-2'-甲氧基-5'-甲基-1,1'-联苯基(11)(9.7克,74%产率)。该材料含有少量未反应的碘五氟苯,其通过<sup>19</sup>F NMR识别。该材料随后使用。

[0667] 2',3',4',5',6'-五氟-5-甲基-[1,1'-联苯基]-2-醇(12):在-78℃下将二氯甲烷(67.3毫升,67.3毫摩尔,2当量)中的1.0M三溴化硼溶液经30分钟逐滴加入到化合物11(9.7克,33.65毫摩尔,1当量)在无水二氯甲烷(300毫升)中的溶液中。当LCMS显示反应完全时,反应升温至室温。反应用冰水(200毫升)猝灭。将层分离,水相用二氯甲烷(2×100毫升)萃取。合并的有机层在硫酸钠上干燥,过滤并在减压下浓缩。残余物在AnaLogix 65-200克柱上提纯,用庚烷中0至20%的乙酸乙酯梯度洗脱以获得浅棕色油状的2',3',4',5',6'-五氟-5-甲基-[1,1'-联苯基]-2-醇(12)(8.15克,88%产率)。

[0668] 3,3''-((乙烷-1,2-二基)双(甲基氮烷二基))双(亚甲基))双(2',3',4',5',6'-五氟-5-甲基-[1,1'-联苯基]-2-醇)(13):令化合物12(8.15克,29.7毫摩尔,2当量)、低聚甲醛(4.46克,148.5毫摩尔,10当量)、N,N'-二甲基乙二胺(1.6毫升,14.85毫摩尔,1当量)和无水乙醇(100毫升)的混合物回流2小时。LCMS显示反应完全。将反应冷却至室温并在减压下浓缩。残余物在AnaLogix 65-200克柱上提纯,用庚烷中0至30%的乙酸乙酯梯度洗脱以获得白色固体形式的3,3''-((乙烷-1,2-二基)双(甲基氮烷二基))双(亚甲基))双(2',3',4',5',6'-五氟-5-甲基-[1,1'-联苯基]-2-醇)(12)(5.0克,51%产率)。

[0669]



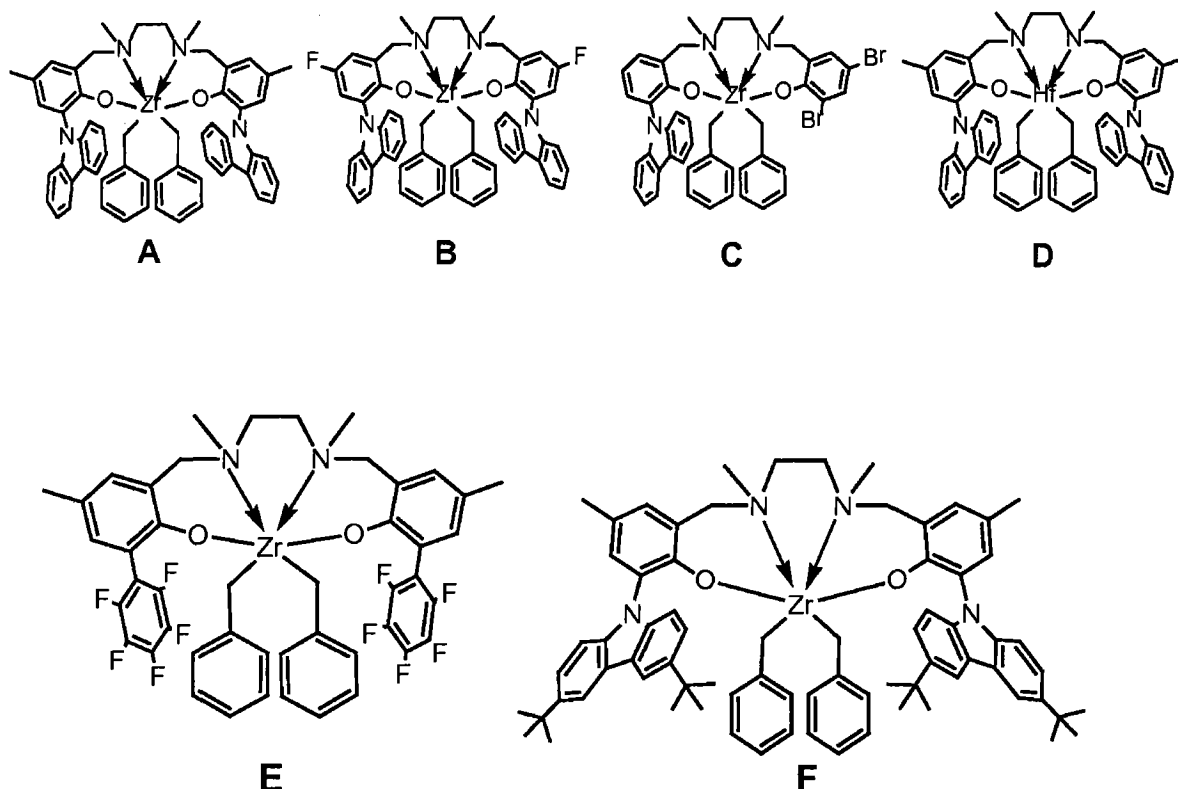
[0670] 9-(2-甲氧基-5-甲基苯基)-9H-(3,6-二叔丁基-咪唑)(13):将外消旋反式-1,2-

二氨基环己烷 (5.12毫升, 42.6毫摩尔, 0.2当量)、磷酸三钾 (79.2克, 372毫摩尔, 1.75当量) 和碘化铜 (I) (2.03克, 10.7毫摩尔, 0.05当量) 在室温下添加到2-溴-4-甲基茴香醚 (42.9克, 213毫摩尔, 1.0当量) 和3,6-二叔丁基-9H-咪唑 (65.5克, 234毫摩尔, 1.1当量) 在1,4-二氧杂环己烷 (1000毫升) 中的混合物中, 其用氮气流脱气15分钟。混合物回流四天, 此时LCMS显示40%转化为产物。冷却至室温后, 混合物用水 (500毫升) 和乙酸乙酯 (1000毫升) 稀释。将层分离, 水层用乙酸乙酯 (3×500毫升) 萃取。合并的有机层用饱和盐水 (500毫升) 洗涤, 在硫酸钠上干燥, 过滤并在减压下浓缩。粗产物用甲基叔丁基醚和庚烷 (500毫升) 的1:1混合物研磨以获得纯产物。母液在BIOTAGE-75L柱上提纯, 用庚烷中5至10%的乙酸乙酯梯度洗脱以获得额外的纯产物。将两批料合并以获得灰白色固体形式的化合物13 (34.5克, 37%产率)。

[0671] 2-(9H-(3,6-二叔丁基-咪唑-9-基))-4-甲基酚 (14): 在二氯甲烷 (173毫升, 173毫摩尔, 2.0当量) 中的1.0M三溴化硼在-70℃下逐滴添加到化合物13 (34.5克, 86.5毫摩尔, 1.0当量) 在无水二氯甲烷 (700毫升) 中的溶液中。令混合物升温至室温, 此时LCMS显示反应完全。该反应通过缓慢加入冰水 (200毫升) 来猝灭, 并将层分离。水层用二氯甲烷 (2×200毫升) 萃取, 合并的有机层用饱和盐水 (200毫升) 洗涤, 在硫酸钠上干燥, 过滤并在减压下浓缩。残余物在干负载的硅胶 (500克) 上提纯, 用庚烷中0至20%的乙酸乙酯梯度洗脱以获得灰白色固体形式的所需产物 (31克, ~85%纯度)。该材料用庚烷 (100毫升) 中5%的乙酸乙酯研磨以获得白色固体形式的化合物14 (18.9克)。

[0672] 6,6'-((乙烷-1,2-二基)双(甲基氮烷二基))双(亚甲基))双(2-(9H-(3,6-二叔丁基-咪唑-9-基))-4-甲基酚) (15): 将化合物14 (2.07克; 5.37毫摩尔)、N,N'-二甲基乙二胺 (0.144毫升, 0.118克, 1.63毫摩尔) 和低聚甲醛 (0.161克, 5.36毫摩尔) 溶解在40毫升乙醇中并回流过夜。令反应混合物冷却至室温。在真空下除去挥发物以获得浅黄色固体。使用40-100%二氯甲烷/己烷梯度的快速色谱法获得灰白色固体形式的化合物15 (0.95克, 40%产率)。

[0673]



[0674] [6,6'-((乙烷-1,2-二基)双(甲基氮烷二基))双(亚甲基))双(2-(9H-咔唑-9-基)-4-甲基酚)]锆(IV)二苄基(A):在氮气气氛下,将3(107毫克,0.17毫摩尔)的甲苯溶液(5毫升)加入到ZrBn<sub>4</sub>(77毫克,0.17毫摩尔)的黄色甲苯溶液(5毫升)中,生成深黄色溶液。在室温下搅拌15分钟后,除去溶剂以获得黄色粘性固体。产物用戊烷洗涤并在真空下干燥以获得黄色固体形式的化合物A(产率135毫克,88%)。化合物B至F以类似方式由化合物6、9、3、13或15与相应的第IV族四苄基前体制得。

[0675] 所有反应在惰性氮气气氛下进行。溶剂是来自Sigma Aldrich的无水等级溶剂,使用前用氮气吹扫并储存在氧化铝珠(在300℃下活化)上。氘化溶剂获自Cambridge Isotope Laboratories(Andover, MA)并在3Å分子筛上干燥。所有其它试剂获自Sigma Aldrich(St. Louis, MO)并原样使用,除非另行注明。所有<sup>1</sup>H NMR数据在室温(大约23℃)下在运行Topspin™3.0软件的Broker AVANCE III 400MHz光谱仪上收集。四氯化碳-d<sub>2</sub>用作所有材料的溶剂(5.98ppm的化学位移用作参比)。

[0676] 负载在二氧化硅上的甲基铝氧烷(SMAO):

[0677] 在celstir瓶中,13.8克量的Grace 948二氧化硅(预先在600℃下煅烧)在110毫升甲苯中制浆并加热至80℃。MAO(30重量%在甲苯中)(23.5152克溶液)缓慢加入到该淤浆中。淤浆搅拌1小时,随后过滤并用50毫升甲苯洗涤四次,在真空下干燥。收集19.9883克白色固体。

[0678] 淤浆SMAO制剂的代表性样品:

[0679] 催化剂B(25.2毫克)溶解在5毫升甲苯中。该溶液加入到25毫升甲苯中的SMAO(0.822克)淤浆中。1小时后过滤淤浆,留下浅黄色固体,其用甲苯洗涤并在真空下干燥。收集0.764克浅黄色固体。

[0680] 淤浆SMAO催化剂制剂

[0681]

负载型催化剂	催化剂 (mg)	SMAO (g)	产量 (g)
A/SMAO	30.8	0.8832	0.8526
B/SMAO	25.2	0.822	0.764
°C/SMAO	27.3	0.7619	0.6932
E/SMAO	30.0	0.8066	0.7375

[0682] 始润浸渍MAO-二氧化硅制剂的代表性样品:

[0683] 在20毫升小瓶中,令MAO (30重量%在甲苯中) (0.5984克溶液) 搅拌15分钟,并加入额外的1毫升甲苯。随后催化剂C (28.4毫克) 以固体形式加入,并再搅拌15分钟。向其中加入在600°C下预先煅烧过的948Silica (0.7932克)。混合物用刮勺搅拌10分钟以获得均匀的浅黄色。固体放置在真空下。收集0.9539克浅黄色固体。

[0684]

负载型催化剂	催化剂 (mg)	MAO** (g)	948Silica (g)	产量 (g)
C/I*	28.4	0.5984	0.7932	0.9539
A/I*	25.7	0.6085	0.6909	0.8535
F/I*	24.7	0.5056	0.4095	0.5537

[0685] \*I-始润浸渍

[0686] \*\*溶液

[0687] 制备负载型甲基铝氧烷 (SMAO-2)

[0688] 混合甲苯 (80毫升) 和MAO (Albemarle, 30重量%在甲苯中, 37.49克, 194毫摩尔Al)。随后加入已经在600°C下煅烧过的Davidson 948Silica (30克)。混合物加热至100°C, 并偶尔旋转摇晃该混合物。3小时后,将混合物冷却至环境温度并在多孔玻璃料盘上收集固体。将产物在减压下干燥22小时以获得自由流动的白色固体 (40.5克)。

[0689] 制备催化剂D/SMAO-2

[0690] 将催化剂化合物D (0.0500克, 0.0491毫摩尔) 的甲苯 (5毫升) 溶液与SMAO-2 (1.23克, 5.89毫摩尔Al) 混合。混合物旋转摇晃。5分钟后,固体在玻璃料上收集,用甲苯 (3×5毫升) 洗涤并在减压下干燥以获得白色粉末 (1.26克)。

[0691] 制备催化剂B/SMAO-2

[0692] 将催化剂化合物B (0.0482克, 0.0514毫摩尔) 的甲苯 (5毫升) 溶液与SMAO-2 (1.29克, 6.16毫摩尔Al) 混合。混合物旋转摇晃。5分钟后,固体在玻璃料上收集,用甲苯 (3×5毫升) 洗涤并在减压下干燥以获得浅黄色粉末 (1.33克)。

[0693] 乙烯聚合的一般程序

[0694] 在搅拌的1升高压釜反应器中进行半连续乙烯聚合。聚合条件与形成的产物的细节描述在表1中。所有溶剂、反应物和气体通过穿过含有3埃分子筛与氧清除剂的多个柱来提纯。通常,将异己烷 (500毫升) 和清除剂 (三正辛基铝, 0.10毫摩尔) 加入到反应器中,将混合物加热至所需温度。该反应器随后用乙烯加压至低于最终反应压力137.9kPa至241.3kPa (20-35psi) 的压力。一旦反应器平衡,用最终反应压力下的乙烯气体将催化剂在甲苯 (2毫升) 中的淤浆送入。聚合进行一定的时间,随后将反应器冷却,卸压并打开。产物中的剩余挥

发物在氮气流下除去,接着在真空炉中在60℃下加热该样品。

[0695] 表1. 聚合条件与数据的总结

[0696]

试验	络合物 (nmol)	催化剂/ 活化剂	C <sub>2</sub> (kPa (psi))	T (°C)	时间 (min)	产量 (g)	A (g/ mmol)	活性 (g pol/ g <sup>-1</sup> cat.*hr)	NMR % 乙烯基	NMR % 内乙烯 叉基	NMR Mn
1	8000	D/ SMAO-2	1380 (200)	65	20	36.9	4613	-	90.1	9.9	22,753
2	8000	D/ SMAO-2	1380 (200)	65	60	94.6	11821	-	100.0.	0.0	25,690
3	6000	D/ SMAO-2	15200 (2200)	80	60	126.9	21150	-	100.0.	0.0.0	23,476
4	8000	D/ SMAO-2	15200 (2200)	80	90	179.1	22391	-	100.0.	0.0.0	25,161
5	418	D/ SMAO-2	15200 (2200)	65	30	40.5	96770	-	83.2	16.8	3,442
6	-	B/ SMAO-2	1380 (200)	80	-	-	-	-	-	-	-
7	-	F/ I	903 (131)	85	60	75.5	35322	1066	91.7	8.3	-
8	-	F/ I	924 (134)	85	15	15.5	53852	1661	91.7	7.7	-
9	-	C/ SMAO	917 (133)	85	60	145.4	53874	2083	92.5	4.7	-
10	-	B/ SMAO	896 (130)	85	60	36.9	20595	650	92.0	7.0	-
11	-	B/ SMAO	1410 (205)	80	60	56.8	32529	1030	89.1	10.0	-
12	-	B/ SMAO	676 (98)	80	60	31.9	19195	607	-	-	-
13	-	E/ SMAO	924 (134)	85	30	1.04	561	43.3	-	-	-
14	-	E/ SMAO	945 (137)	85	30	1.22	341	26.2	-	-	-
15	-	A/ SMAO	951 (138)	85	30	158.6	77096	2966	-	-	-

[0697] 这些数据表明本文中公开的催化剂化合物、催化剂体系和聚合方法可以制造具有改进的性质的聚合物,如高聚合物熔点、高聚合物分子量、提高的转化率和/或共聚单体引入率,其可以进一步包括显著量的乙烯基封端。

[0698] 在本发明的一个实施方案中,该催化剂改进了催化剂活性、制造了具有改进性质的聚合物、或提供两者。晶体学技术显示,所附的一个或多个环体系(例如咪唑环体系)横向取向,例如垂直于酚环。这些催化剂具有一定的结构以便为聚合物基结构部分提供宽阔的通路以便停留和为聚合过程中的单体提供宽阔的通路以便插入。因此,本发明的一个实施方案的催化剂能够控制聚合、立构规整度、共聚单体插入等等的一种或多种特性。

[0699] 本文中所述所有文献经此引用在与本文一致的程度上并入本文,包括任何优先权文本和/或测试程序,但条件是初始提交的申请或申请文献中未指定的任何优先权文献不经此引用并入本文。如由前面的一般描述和本发明的具体实施方案清楚可见的那样,虽然已经说明和描述了本发明的各形式,但可以在不离开本发明的精神与范围的情况下进行各种修改。因此,并不打算由此限制本发明。同样,对澳大利亚法律而言,当组合物、元素或元素组前面是过渡短语“包含”时,术语“包含”视为与术语“包括”同义,要理解的是我们也考虑具有过渡短语“基本由.....组成”、“由.....组成”、“选自”或“是”的该组合物、元素或元素的组重述了该组合物、元素或元素的组,且反之亦然。