

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F290/04

C08F255/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98809981.0

[45] 授权公告日 2004 年 4 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1144823C

[22] 申请日 1998.11.12 [21] 申请号 98809981.0

[30] 优先权

[32] 1997.12.10 [33] US [31] 60/067,781

[86] 国际申请 PCT/US1998/024117 1998.11.12

[87] 国际公布 WO99/29749 英 1999.6.17

[85] 进入国家阶段日期 2000.4.7

[71] 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 翁卫青 A·H·戴克米奇安

E·J·玛凯尔 D·L·彼得司

审查员 高志纯

[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

代理人 任宗华

权利要求书 2 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 弹性体丙烯聚合物

[57] 摘要

本发明提供一种热塑性弹性体，包含有晶态侧链和非晶态主链的支化烯烃聚合物，其中所述侧链至少 90% (摩尔) 是全同立构或间同立构聚丙烯，所述主链至少 80% (摩尔) 是无规立构聚丙烯。此外还提供一种热塑性弹性体组合物的生产方法，包括：a) 在溶液中，在 90℃ 至 120℃ 的温度下，使丙烯单体与包含能产生全同立构或间同立构聚丙烯的手性、立体刚性过渡金属催化剂化合物的催化剂组合物接触；b) 在聚合反应器中利用能产生无规立构聚丙烯的非手性过渡金属催化剂使 a) 的产物与丙烯和可选地一或多种可共聚单体共聚；和 c) 回收支化的烯烃聚合物。

ISSN 1008-4274

1. 一种热塑性弹性体共聚物组合物，包含有晶态侧链和非晶态主链的支化烯烃聚合物，其中所述侧链至少 90% 摩尔是全同立构或间同立构聚丙烯，所述主链至少 80% 摩尔是无规立构聚丙烯，其余部分由单烯烃构成。
2. 权利要求 1 的组合物，其中所述侧链至少 95% 摩尔是全同立构聚丙烯，所述主链至少 90% 摩尔是无规立构聚丙烯。
3. 权利要求 1 的组合物，其中所述侧链至少 98% 摩尔是全同立构聚丙烯，所述主链至少 95% 摩尔是无规立构聚丙烯。
4. 权利要求 1 的组合物，其中所述主链包含一或多种共聚单体，选自乙烯、 C_4-C_{20} α -烯烃、异丁烯、 C_5-C_{25} 环烯烃、苯乙烯类烯烃、 C_3-C_8 烷基取代的 C_5-C_{25} 环烯烃和 C_3-C_8 烷基取代的苯乙烯类烯烃。
5. 权利要求 4 的组合物，其中所述一或多种共聚单体占所述聚烯烃组合物的 3 至 20% 摩尔。
6. 权利要求 4 的组合物，其中所述一或多种共聚单体占所述聚烯烃组合物的 5 至 17% 摩尔。
7. 权利要求 1 的热塑性弹性体共聚物组合物的生产方法，包括：
 - a) 在溶液中，在 90°C 至 120°C 的温度下，使丙烯单体与包含能产生全同立构或间同立构聚丙烯的手性、立体刚性过渡金属催化剂化合物的催化剂组合物接触；
 - b) 在聚合反应器中利用能产生聚丙烯的非手性过渡金属催化剂使 a) 的产物与丙烯和可选地一或多种可共聚单体共聚；和
 - c) 回收支化的烯烃聚合物。
8. 权利要求 7 的方法，其中步骤 a) 这样进行：使所述丙烯单体与由铝氧烷助催化剂或非配位阴离子前体活化的所述手性、立体刚性过渡金属催化剂化合物接触。
9. 权利要求 8 的方法，其中在分开的反应中通过溶液、淤浆或气相聚合进行步骤 b)。
10. 权利要求 7 的方法，其中在混合催化剂体系存在下同时进行步骤

a)和步骤 b)。

11. 权利要求 7 的方法，其中步骤 a)中所述丙烯单体在 100 至 110℃ 的温度下接触。

12. 权利要求 7 的方法，其中所述手性、立体刚性过渡金属催化剂化合物选自二甲基甲硅烷基桥连的双-茚基锆茂或铪茂。

13. 权利要求 7 的方法，其中所述手性、立体刚性过渡金属催化剂化合物是二甲基甲硅烷基桥连的双-茚基锆茂。

14. 权利要求 13 的方法，其中所述手性、立体刚性过渡金属催化剂化合物还包含铝氧烷。

15. 权利要求 7 的方法，其中所述手性、立体刚性过渡金属催化剂化合物是二氯·二甲基甲硅烷基-双(2-甲基-4-苯基茚基)合锆。

弹性体丙烯聚合物

本申请是基于 12/10/97 申请的美国专利申请 60/067 781。

发明领域

本发明涉及掺入大分子单体的弹性体丙烯聚合物，及利用过渡金属催化剂化合物制备有无规立构聚丙烯主链和全同立构或间同立构聚丙烯侧链的支化聚合物的方法。

发明背景

通常通过形成三嵌段和多嵌段共聚物生产热塑性弹性体。这些类型的共聚物因存在连接“硬”（可结晶的或玻璃态的）嵌段的“软”（弹性的）嵌段，可用于热塑性弹性体（“TPE”）组合物。在典型的使用温度下所述硬嵌段将聚合物网络粘合在一起。然而，在所述硬嵌段的熔融温度或玻璃化转变温度之上加热时，所述聚合物易流动表现出热塑性性质。例如参见 G. Holden and N. R. Legge, “热塑性弹性体：综述”（Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review），Oxford University Press (1987)。

工业上熟知的一类 TPE 聚合物是苯乙烯类嵌段共聚物（SBC），典型地是线型三嵌段型聚合物如苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段型聚合物，后者氢化时基本上变成苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯嵌段共聚物。径向星形支化的 SBC 共聚物也是公知的。这些共聚物典型地通过顺序的阴离子聚合或通过线型二嵌段共聚物的化学偶联制备。典型的 SBC TPE 的玻璃化转变温度 (T_g) 等于或小于约 80-90°C，因此在较高温度的使用条件下利用这些共聚物时存在限制。参见“嵌段聚合物和多相聚合物体系的结构和性能：目前状况和未来潜力的综述”，S. L. Aggarwal, Sixth Biennial Manchester Polymer Symposium (UMIST Manchester, March 1976)。

烯烃的插入或配位聚合由于操作效率和原料成本不同可提供更经

济有效的生产共聚物产品的手段。因此已开发出由烯属不饱和单体如乙烯和 C_3-C_8 α -烯烃制备的适用的 TPE 聚合物，这些聚合物也是公知的。例子包括热塑性烯烃（“TPO”）如聚丙烯与乙烯-丙烯共聚物的物理共混物，以及类似的共混物，其中乙烯-丙烯或者乙烯-丙烯-二烯烃相动态硫化以在聚丙烯基体中保持充分分散的离散软相颗粒。参见 N. R. Legge, “热塑性弹性体类别：物理性能对比 (Thermoplastic elastomer categories: a comparison of physical properties)”, 弹性体 (ELASTOMERICS), p14-20 (Sept. 1991), 引入本文供参考。

金属茂催化剂用于烯烃聚合为该领域带来其它贡献。US5 391 629 描述了热塑性弹性体混合料，包含由乙烯和 α -烯烃单体得到的递变嵌段线型聚合物。据说有硬和软链段的聚合物可用能制备两种链段的单点金属茂催化剂制备。提供了有高密度聚乙烯或全同立构聚丙烯的硬段和乙烯-丙烯橡胶的软段的线型热塑性弹性体的例子。JP-A-H4-337308 (1992) 描述了先聚合丙烯形成全同立构聚丙烯、然后使所述聚丙烯与乙烯和丙烯共聚制成的聚烯烃共聚产物，两聚合均在有机铝化合物和硅桥连的双环戊二烯基二卤化锆配合物存在下进行。

此外，已生产出聚丙烯的嵌段型聚合物，表现出弹性特性。G. Natta 在题为“ α -烯烃的全同立构、无规立构、和立构嵌段均聚物，无规和嵌段共聚物性能”（聚合物科学杂志 (Journal of Polymer Science), Vol. 34, pp. 531-549, 1959）一文中报道可从聚合物混合物中分馏出弹性体聚丙烯。弹性体性能归因于包含交替的全同立构和无规立构立构序列的立构嵌段结构。US4 335 225 中公开了类似的组合物。近来，W095/25757 (Waymouth 等) 描述了用可改变其几何构型（在手性和非手性几何构型之间）的催化剂合成弹性体立构嵌段烯烃聚合物的方法，在时间上比单体插入速率慢，但比单链结构的平均时间快。所得聚合物可有在晶态热塑性塑料至热塑性弹性体至非晶态树脂弹性体范围内的性能，取决于配体类型和结构以及聚合条件。

发明概述

本发明提供包含新结构聚丙烯的热塑性弹性体。该结构使非晶态无

规立构聚丙烯主链与高熔点、低分子量、全同立构或间同立构的聚丙烯侧链相结合。这不同于三嵌段或多嵌段热塑性弹性体，区别在于所述“硬”畴主要地仅存在于侧链中。所得聚合物是独特的，原因在于所述主链的弹性高于有硬和软嵌段的主链。而且，所述晶态侧链导致负载时链滑移比标准的无规立构聚丙烯下降。

本发明热塑性弹性体包含有晶态侧链和非晶态主链的支化烯烃聚合物，其中至少 90%（摩尔）侧链是全同立构或间同立构聚丙烯，至少 80%（摩尔）主链是无规立构聚丙烯。优选的是一种热塑性弹性体共聚物组合物，包含有晶态侧链和非晶态主链的支化烯烃聚合物，其中所述侧链至少 90%摩尔是全同立构或间同立构聚丙烯，所述主链至少 80%摩尔是无规立构聚丙烯，其余部分由单烯烃构成。

此外，提供一种热塑性弹性体组合物的生产方法，包括：

a) 在溶液中，在约 90°C 至约 120°C 的温度下，使丙烯单体与包含能产生全同立构或间同立构聚丙烯的手性、立体刚性过渡金属催化剂化合物的催化剂组合物接触；

b) 在聚合反应器中利用能产生无规立构聚丙烯的非手性过渡金属催化剂使 a) 的产物与丙烯和可选地一或多种可共聚单体共聚；和

c) 回收支化的烯烃聚合物。

发明详述

热塑性弹性体包含“硬”和“软”物质的立构嵌段。在本发明中，通过将高熔点、低分子量、全同立构或间同立构 PP 大分子单体掺入非晶态无规立构 PP 主链中获得所述立构嵌段。所得立构嵌段聚合物有支嵌段，与现有技术中有立构序列的聚合物相比区别在于在支链和主链中有不同的立体构型。高度结晶的有规立构支链形成由非晶态主链连接的充分分散的畴。因此，这些支嵌段聚丙烯有比立构嵌段热塑性弹性体增强的弹性，而且负载时的链滑移比无规立构聚丙烯降低。

本发明热塑性弹性体组合物由支化聚合物组成，其中所述聚合物主链和聚合物侧链均由在活化过渡金属有机金属催化剂化合物存在下在配位或插入条件下聚合的丙烯衍生。所述侧链是全同立构或间同立构的聚丙烯，其表现出结晶、半结晶或玻璃态性质根据那些术语在现有技术中所理解的意义适用于硬相畴。这些侧链与非晶态的聚合物主链相连。所述主链由无规立构聚丙烯和可选地一或多种共聚单体组成。

优选地，所述主链是无规立构聚丙烯。这些组合物尤其适用作增容剂。

本文中，“全同立构聚丙烯”定义为通过¹³C-NMR分析有至少70%全同立构五元组的聚丙烯。“间同立构聚丙烯”定义为通过¹³C-NMR分析有至少70%间同立构五元组的聚丙烯。“高度全同立构聚丙烯”定义为通过¹³C-NMR分析有至少90%全同立构五元组的聚丙烯。优选地，本发明大分子单体是高度全同立构的。“无规立构聚丙烯”定义为通过¹³C-NMR分析有约30%或更低（优选约20%或更低）全同立构和间同立构合并的五元组的聚丙烯。

本发明支化聚合物有晶态侧链，其中至少90%（摩尔）侧链是全同立构或间同立构聚丙烯。优选至少95%（摩尔）侧链是全同立构聚丙烯。更优选至少98%（摩尔）侧链是全同立构聚丙烯。最优选100%（摩尔）侧链是全同立构聚丙烯。

本发明支化聚合物有非晶态主链，其中至少80%（摩尔）主链是无规立构聚丙烯。优选至少90%（摩尔）主链是无规立构聚丙烯。更优选至少95%（摩尔）主链是无规立构聚丙烯。最优选100%（摩尔）主链是无规立构聚丙烯。所述支嵌段聚合物的物理和机械性能可通过调节所掺入大分子单体的尺寸、结晶度和掺入量控制。

大分子单体侧链

所述侧链是聚丙烯大分子单体，可在溶液聚合条件下用适用于制备全同立构或间同立构聚丙烯的金属茂催化剂制备。共同待审US专利申请60/067 783（12/10/97）描述了用于制备有高度末端乙烯基不饱和的丙烯大分子单体的优选反应方法。典型使用的催化剂是立体刚性的、手性或非对称的、桥连金属茂。参见例如US4 892 851、US5 017 714、US5 132 281、US5 296 434、US5 278 264、US5 304 614、US5 510 502、WO-A-（PCT/US92/10066）WO-A-93/19103、EP-A2--0 577 581、EP-A1-0 578 838，和学术文献“芳族取代基对桥连二茂锆催化剂聚合行为的影响”，Spaleck, W., et al, 有机金属（Organometallics）1994, 13, 954-963, 和“有稠环配体的柄型二茂锆聚合催化剂-对催化活性和聚合物链长的影响”，Brinzinger,

H., et al, 有机金属 (Organometallics) 1994, 13, 964-970, 及其中的参考文献。

优选地, 用于生产本发明全同立构聚丙烯大分子单体的立体刚性过渡金属催化剂化合物选自桥连的双(茚基)锆茂或铪茂。在优选实施方案中, 所述过渡金属催化剂化合物是二甲基甲硅烷基桥连的双-茚基锆茂或铪茂。更优选所述过渡金属催化剂化合物是二氯或二甲基·二甲基甲硅烷基-双(2-甲基-4-苯基茚基)合锆或铪。在另一优选实施方案中, 所述过渡金属催化剂是二甲基甲硅烷基-桥连的双(茚基)铪茂如二甲基或二氯·二甲基甲硅烷基-双(茚基)合铪。

优选地, 用于生产本发明间同立构聚丙烯大分子单体的催化剂是 US4 892 851、5 155 080 和 5 132 381 中所公开的那些。

有高百分率乙烯基端键的丙烯基大分子单体的制备方法, 包括:

a) 在溶液中, 在约 90 至约 120°C 的温度下, 使丙烯和可选地少量可共聚单体与包含立体刚性的活化过渡金属催化剂化合物的催化剂组合物接触; 和

b) 回收数均分子量为约 2 000 至约 50 000 道尔顿的全同立构或间同立构聚丙烯链。

优选地, 所述溶液包含烃类溶剂如甲苯。而且, 所述丙烯单体优选在 95 至 115°C 的温度下接触。更优选使用 100 至 110°C 的温度。最优选在 105 至 110°C 的温度下使丙烯单体接触。反应压力一般可从大气压至 345MPa 改变, 优选至 182MPa。反应可间歇或连续地进行。适用于淤浆型反应的条件也是适合的, 且与溶液条件相似, 典型地在适于此的压力下在液态丙烯中进行聚合。

所述聚丙烯大分子单体可有窄或宽分子量分布 (M_w/M_n), 例如 1.5 至 5, 典型地 1.7 至 3。可选地, 可使用有不同分子量的侧链的混合物。

本发明聚丙烯大分子单体的数均分子量 (M_n) 典型地在大于或等于 2 000 道尔顿至小于约 50 000 道尔顿的范围内, 优选小于 40 000 道尔顿。优选地, 本发明聚丙烯大分子单体的 M_n 大于或等于 5 000 道尔顿。

优选地，用溶液相条件制备本发明大分子单体。优选用于溶液相反应的溶剂基于聚合物溶解度、挥发性和安全/健康考虑选择。优选非极性链烷烃或芳烃。更优选所述溶剂是芳烃。最优选所述溶剂是甲苯。

聚烯烃主链

本发明聚烯烃主链由丙烯单体和可选地一或多种共聚单体组成。在本发明一实施方案中，在聚烯烃主链中不存在共聚单体，产生有无规立构聚丙烯主链和全同立构或间同立构聚丙烯侧链的聚合物。

在本发明另一实施方案中，在主链中存在一或多种共聚单体。适用于本发明的共聚单体包括乙烯、 C_4-C_{20} α -烯烃、和低碳数 (C_3-C_8) 烷基取代的环状和苯乙烯类烯烃的类似物。其它可共聚单体包括成对地二取代的烯烃如异丁烯， C_5-C_{25} 环烯烃如环戊烯、降冰片烯和烷基取代的降冰片烯，和苯乙烯类单体如苯乙烯和烷基取代的苯乙烯。基于所要聚合物产品的性能选择使用共聚单体，根据其掺入要求量烯烃的能力选择所用金属茂。

使用共聚单体时，共聚单体优选占支化聚烯烃组合物的 3 至 20% (摩尔)。更优选共聚单体占支化聚烯烃组合物的 5 至 17% (摩尔)。

主链的质量典型地占聚合物总质量(主链和侧链的总量)的至少 40% (重)，所以主链的标称重均分子量 (M_w) 典型地至少等于或大于约 100 000。术语标称用于表示直接测量主链的 M_w 极不可能但共聚物产品的特性显示 M_w 的测量与仅包含单烯烃单体单元衍生物和侧链的插入部分的聚合物主链的近似重量相关联。

催化剂

适用于生产本发明支化聚烯烃的催化剂包括能产生无规立构聚丙烯和掺入大量本发明全同立构或间同立构聚丙烯大分子单体的所有催化剂。优选使用金属茂催化剂。

本文中“金属茂”一般意指由下式表示的化合物： $Cp_mMR_nX_q$ ，其中 Cp 是环戊二烯基环(可被取代)或其衍生物(可被取代)， M 为第 4、5 或 6 族过渡金属例如钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼和钨， R 为 1 至 20 个碳原子的烃基或烃氧基， X 为卤素，和 $m=1-3$ 、 $n=0-3$ 、 $q=0-3$ 、

和 $m+n+q$ 之和等于所述过渡金属的氧化态。

制造和使用金属茂的方法为本领域所公知。例如 US4 530 914; 4 542 199; 4 769 910; 4 808 561; 4 871 705; 4 933 403; 4 937 299; 5 017 714; 5 026 798; 5 057 475; 5 120 867; 5 278 119; 5 304 614; 5 324 800; 5 350 723; 和 5 391 790 中描述了金属茂。

优选用于生产本发明支化聚烯烃的催化剂是单环戊二烯基过渡金属化合物，如 US5 504 169 和 5 539 056 中所公开的那些。此类优选的化合物包括：

二氯·二甲基甲硅烷基（四甲基环戊二烯基）（环十二烷酰氨基）合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基（四甲基环戊二烯基）（环己酰氨基）合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基（四甲基环戊二烯基）（1-金刚烷酰氨基）合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基（四甲基环戊二烯基）（叔丁酰氨基）合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基（四甲基环戊二烯基）（仲丁酰氨基）合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基（四甲基环戊二烯基）（正丁酰氨基）合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基（四甲基环戊二烯基）（挂-2-降冰片酰氨基）合钛、

二氯·二乙基甲硅烷基（四甲基环戊二烯基）（环十二烷酰氨基）合钛、

二氯·二乙基甲硅烷基（四甲基环戊二烯基）（挂-2-降冰片酰氨基）合钛、

二氯·二乙基甲硅烷基（四甲基环戊二烯基）（环己酰氨基）合钛、

二氯·二乙基甲硅烷基（四甲基环戊二烯基）（1-金刚烷酰氨基）合钛、

二氯·亚甲基（四甲基环戊二烯基）（环十二烷酰氨基）合钛、

二氯·亚甲基（四甲基环戊二烯基）（挂-2-降冰片酰氨基）合钛、

二氯·亚甲基（四甲基环戊二烯基）（环己酰氨基）合钛、

二氯·亚甲基（四甲基环戊二烯基）（1-金刚烷酰氨基）合钛、

二甲基·二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(环十二烷酰氨基)合钛、

二甲基·二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(挂-2-降冰片酰氨基)合钛、

二甲基·二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(环己酰氨基)合钛、

二甲基·二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(1-金刚烷酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(2,5-二甲基环戊二烯基)(环十二烷酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(2,5-二甲基环戊二烯基)(挂-2-降冰片酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(2,5-二甲基环戊二烯基)(环己酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(2,5-二甲基环戊二烯基)(1-金刚烷酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(3,4-二甲基环戊二烯基)(环十二烷酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(3,4-二甲基环戊二烯基)(挂-2-降冰片酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(3,4-二甲基环戊二烯基)(环己酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(3,4-二甲基环戊二烯基)(1-金刚烷酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(2-乙基-5-甲基环戊二烯基)(环十二烷酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(2-乙基-5-甲基环戊二烯基)(挂-2-降冰片酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(2-乙基-5-甲基环戊二烯基)(环己酰氨基)合钛、

基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(2-乙基-5-甲基环戊二烯基)(1-金刚烷酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(3-乙基-4-甲基环戊二烯基)(环十二烷酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(3-乙基-4-甲基环戊二烯基)(挂-2-降冰片酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(3-乙基-4-甲基环戊二烯基)(环己酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(3-乙基-4-甲基环戊二烯基)(1-金刚烷酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(2-乙基-3-己基-5-甲基-4-辛基环戊二烯基)(环十二烷酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(2-乙基-3-己基-5-甲基-4-辛基环戊二烯基)(挂-2-降冰片酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(2-乙基-3-己基-5-甲基-4-辛基环戊二烯基)(环己酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(2-乙基-3-己基-5-甲基-4-辛基环戊二烯基)(1-金刚烷酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(2-四氢茛基)(环十二烷酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(2-四氢茛基)(环己酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(2-四氢茛基)(1-金刚烷酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(2-四氢茛基)(挂-2-降冰片酰氨基)合钛等。

最优选的是:

二氯·二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(环十二烷酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(环己酰氨基)合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(1-金刚烷酰氨基)

合钛、

二氯·二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(挂-2-降冰片酰氨基)合钛、

二甲基·二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(环十二烷酰氨基)合钛、

二甲基·二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(环己酰氨基)合钛、

二甲基·二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(1-金刚烷酰氨基)合钛、和

二甲基·二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(挂-2-降冰片酰氨基)合钛。

本文所用术语“助催化剂”和“活化剂”可互换，定义为可活化如上所定义的庞大配体过渡金属化合物或金属茂的任何化合物或组分。铝氧烷可用作活化剂。有许多制备铝氧烷的方法，其非限制性例子描述在 US4 665 208、4 952 540、5 091 352、5 206 199、5 204 419、4 874 734、4 924 018、4 908 463、4 968 827、5 308 815、5 329 032、5 248 801、5 235 081、5 157 137、5 103 031 和 EP-A-0 561 476、EP-B1-0 279 586、EP-A-0 594 218 和 WO 94/10180 中。使用看起来透明的甲基铝氧烷可能是优选的。可过滤混浊或胶凝的铝氧烷产生透明溶液，或者可从混浊溶液中萆析出透明的铝氧烷。

利用使所述中性金属茂化合物离子化的电离活化剂(中性或离子)或化合物如四(五氟苯基)硼三正丁铵也在本发明范围内。这种电离化合物可含有活性质子、或与所述电离化合物的剩余离子缔合但不配位或仅弱配位的某些其它阳离子。本发明还包括活化剂的组合，例如铝氧烷和电离活化剂组合，参见例如 WO 94/07928。

在早期 EP-A-0 277 003、EP-A-0 277 004、US5 198 401 和 WO-A-92/00333 中描述了用于配位聚合的离子催化剂由非配位阴离子活化的金属茂阳离子组成。这些专利中教导了优选的制备方法，其中阴离子前体使金属茂(双 Cp 和单 Cp)质子化以致从过渡金属上移去烷

基/氢负离子使之成为阳离子而与所述非配位阴离子电荷平衡。

术语“非配位阴离子”意指不与所述阳离子配位或仅与所述阳离子弱配位从而仍保留足以被中性路易斯碱置换的不稳定性的阴离子。“相容的”非配位阴离子是初始形成的配合物分解时不被降解至中性的那些阴离子。此外，所述阴离子不将阴离子取代基或片断转移给所述阳离子而使之形成中性四配位金属茂化合物和来自所述阴离子的中性副产物。适用于本发明的非配位阴离子是相容的，在以+1态平衡其离子电荷的意义上稳定所述金属茂阳离子，仍保持足够的的不稳定性在聚合期间可被烯属或炔属不饱和单体置换。

利用不含活性质子但能产生活性金属茂阳离子和非配位阴离子的电离离子化合物也是已知的。参见 EP-A-0 426 637 和 EP-A-0 573 403。另一种制备离子催化剂的方法利用离子化阴离子前体，它开始是中性路易斯酸但与金属茂化合物发生电离反应时形成阳离子和阴离子，例如利用三（五氟苯基）硼。参见 EP-A-0 520 732。也可用含有金属氧化基及所述阴离子基的阴离子前体氧化过渡金属化合物的金属中心制备用于加成聚合的离子催化剂，参见 EP-A-0 495 375。

所述金属配体包括在标准条件下不能电离移去的卤素部分（例如二氯·双环戊二烯基合锆）时，可用有机金属化合物如氢化锂或铝、烷基锂或铝、烷基铝氧烷、格利雅试剂等通过已知的烷基化反应使之转化。参见 EP-A-0 500 944 和 EP-A1-0 570 982 关于描述在加入活化阴离子化合物之前或同时烷基铝化合物与二卤取代的金属茂化合物反应的就地法。

载体材料

本文所述金属茂优选用多孔颗粒材料例如滑石、无机氧化物、无机氯化物和树脂材料如聚烯烃或高分子化合物负载。

最优选的载体材料是多孔无机氧化物，包括元素周期表第 2、3、4、5、13 或 14 族金属氧化物。特别优选氧化硅、氧化铝、氧化硅-氧化铝、及其混合物。可单独使用或与氧化硅、氧化铝或氧化硅-氧化铝组合使用的其它无机氧化物是氧化镁、氧化钛、氧化锆等。

所述载体材料优选为表面积在约 10 至约 700m²/g 范围内、总孔体积在约 0.1 至 4.0cc/g 范围内和平均颗粒尺寸在约 10 至约 500μm 范围内的多孔氧化硅。更优选地，表面积在约 50 至约 500m²/g 范围内、孔体积在约 0.5 至 3.5cc/g 范围内和平均颗粒尺寸在约 20 至约 200μm 范围内。最优选表面积在约 100 至约 400m²/g 范围内、孔体积在约 0.8 至 3.0cc/g 范围内和平均颗粒尺寸在约 30 至约 100μm 范围内。典型多孔载体材料的平均孔尺寸在约 10 至约 1000Å 的范围内。优选使用平均孔径为约 50 至约 500 Å 的载体材料，最优选为约 75 至约 350 Å。在约 100 至约 800℃ 的温度下使氧化硅水合约 3 至约 24 小时可能是特别理想的。

金属茂、活化剂和载体材料可以任何方式混合。适合的负载技术描述在 US4 808 561 和 4 701 432 中。优选使金属茂与活化剂混合，再使其反应产物负载于多孔载体材料上，如 US5 240 894 和 W094/28034、W096/00243 和 W096/00245 中所述。或者，可分开地使金属茂预活化，再分开地或一起与载体材料混合。如果分开地负载金属茂，则优选使之干燥，在用于聚合之前以粉末形式混合。

无论金属茂和活化剂是分开地预接触还是同时混合金属茂和活化剂，施于多孔载体的反应溶液总体积优选低于多孔载体总孔体积的约 4 倍，更优选低于多孔载体总孔体积的约 3 倍，甚至更优选在多孔载体总孔体积的大于约 1 倍至小于约 2.5 倍的范围内。测量多孔载体总孔体积的方法为本领域所公知。优选方法描述在 Volume 1, 催化剂研究的实验方法 (Experimental Methods in Catalyst Research), Academic Press, 1968, p67-96 中。

包含金属茂阳离子和非配位阴离子的离子催化剂的负载方法描述在 W091/09882、W094/03506、W096/04319 和 US5 643 847 中。这些方法一般包括物理吸附在传统高分子或无机载体上，所述载体已很大程度地脱水和脱羟基化，或用中性阴离子前体（为足够强的路易斯酸）活化含氧化硅的无机氧化物载体中保留的羟基以使所述路易斯酸变成共价结合而所述羟基的氢可用于使金属茂化合物质子化。

所述负载型催化剂体系可直接用于聚合，或者可用本领域公知的方法使催化剂体系预聚。关于预聚的详情，参见US4 923 833和4 921 825、EP0 279 863和EP0 354 893。

聚合方法

本发明支化聚烯烃可用上述催化剂以任何方法包括气相、淤浆或溶液相或高压反应釜法生产。（除非有不同的描述，本文所用“聚合”包括共聚，“单体”包括共聚单体。）此外，显然也包括多个串联的反应器和/或多种反应条件和/或多种催化剂构型的上述反应器类型的组合。优选使用气相或淤浆相法，最优选使用本体液态丙烯聚合法。

在优选实施方案中，本发明涉及丙烯以淤浆或气相聚合法本体液态聚合和共聚，特别是淤浆聚合法。另一实施方案涉及丙烯与一或多种共聚单体的共聚反应。这种共聚单体包括有4至20、优选4-12个碳原子的 α -烯烃单体，例如乙烯、丁烯-1、戊烯-1、4-甲基戊烯-1、己烯-1、辛烯-1、癸烯-1的 α -烯烃共聚单体。其它适用的共聚单体包括成对地二取代的单体， C_5 - C_{25} 环烯烃如环戊烯或降冰片烯，苯乙烯类烯烃如苯乙烯，和低碳数（ C_3 - C_8 ）烷基取代的环状和苯乙烯类烯烃的类似物。此外，共聚单体如极性乙烯基、二烯烃如1,3-丁二烯、1,4-己二烯、降冰片二烯或乙烯基降冰片烯等二烯类，乙炔和乙醛单体也适用。

典型地在气相聚合法中，采用连续循环，在反应器的一部分循环中，循环气流（或称为再循环物流或流化介质）在反应器中被聚合热加热。再循环物流通常含有一或多种单体，在反应条件下在催化剂存在下连续地循环通过流化床。在另一部分循环中，通过反应器外部的冷却系统除去此热量。从流化床排出再循环物流，再循环回反应器。同时，从反应器中排出聚合产物，并加入新单体取代已聚合的单体。（参见US4 543 399；4 588 790；5 028 670；5 352 749；5 405 922；和5 436 304）。

淤浆聚合法一般使用在约1至约500大气压或更高范围内的压力，在-60至约280℃范围内的温度。在淤浆聚合中，丙烯和共聚单体与氢

及催化剂加入所述液体或超临界聚合介质中，在液体或超临界聚合介质中形成固体颗粒聚合物的悬浮液。聚合介质中所用液体可以是例如链烷烃或环烷烃。所用介质在聚合条件下应为液态且相对惰性，如己烷和异丁烷。在优选实施方案中，用丙烯作为聚合稀释剂，在约 200 至约 7 000kPa 的压力和约 50 至约 120℃ 的温度下进行聚合。

各段的时间取决于催化剂体系、共聚单体和反应条件。一般地，应使丙烯均聚足够长时间以产生按聚合物总重计有约 10 至约 90% (重) 均聚物的组合物，优选按聚合物总重计有约 20 至约 80% (重)、甚至更优选约 30 至约 70% (重) 均聚物。

可以间歇或连续方式进行聚合，可在一个反应器中进行聚合，或者优选在一组反应器中进行聚合。如果使用串联的反应器，共聚单体可加入任何串联反应器，但优选将共聚单体加入第二或后续反应器。

在优选实施方案中，本发明的聚合在一组反应器中进行。在第一反应器中，在至少一种能制备有大于 50% 链端不饱和的丙烯共聚物的第一过渡金属烯烃聚合催化剂存在下使丙烯单体和可选地其它共聚单体反应形成本发明有规立构聚丙烯大分子单体。在第二反应器中，在至少一种能将丙烯均聚物或共聚物侧链掺入支化烯烃共聚物形成本发明支化烯烃的第二过渡金属烯烃聚合催化剂存在下，使所述大分子单体与丙烯单体和可选的其它共聚单体聚合。

此外，可同时地在包含至少一种能制备有大于 50% 链端不饱和的丙烯共聚物的第一过渡金属烯烃聚合催化剂和至少一种能将丙烯均聚物或共聚物侧链掺入所述支化烯烃共聚物中的第二过渡金属烯烃聚合催化剂的混合催化剂体系存在下直接由所选烯烃制备本发明支化聚烯烃组合物。此就地法可通过能制备有晶态、半晶态或玻璃态性质的全同立构或间同立构聚丙烯大分子单体并能使所述大分子单体与聚丙烯和其它共聚单体共聚从而制备支化共聚物的任何方法实施。可使用气相、淤浆和溶液法，在已知适用于这些方法的温度和压力条件下进行。

根据所要产品的特殊性能和所用的金属茂，可在所述第一和/或后续反应器中向聚合体系加入氢气作为分子量调节剂。使用有不同氢感

应的金属茂时，加入氢气将影响聚合物产品的分子量分布。优选的产品形式是在总聚合物组合物的高分子量物质中存在共聚单体，以实现在不断裂下良好的薄膜拉伸性与膜中可萃取性低、雾度低和防潮性好相结合的有利平衡。因而在此优选情况下，在共聚期间使用与第二或后续反应器中聚合期间所用氢气含量相同或更低的氢气含量。

关于聚丙烯大分子单体产品和支化聚烯烃的制备，已知许多方法和大分子单体及单体向反应器添加次序的变换是可能的，一些比其它的更有利。例如，本领域公知在加入连续溶液相反应器之前用铝氧烷使金属茂预活化产生的活性高于以两股分开的物流连续加入金属茂和活化剂。此外，控制预接触时间使催化剂效率最高例如避免活化的催化剂组合物过度老化可能是有利的。

优选使用全同立构或间同立构的聚丙烯大分子单体从而在制备后迅速地官能化或共聚合。高反应性的乙烯基似乎易与外来杂质发生副反应，甚至与含其它不饱和基的聚合物链二聚或发生加成反应。因此制备后保持在冷却的惰性环境中并迅速后续使用将使聚丙烯大分子单体产品的利用效率最佳。因此使用串联反应器或并联反应器的连续法是有效的，在一反应器中制备聚丙烯大分子单体产品并连续地加入另一反应器。

工业实用性

本发明热塑性弹性体组合物在已利用其它热塑性弹性体组合物的各种应用中用途。这些用途包括但不限于苯乙烯嵌段共聚物例如苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物及其氢化类似物所知的那些用途。包括各种应用如在粘合剂组合物和模制品中的主链聚合物。本发明组合物还适用作聚烯烃共混物的增容剂化合物。此外，由于固有的拉伸强度、弹性和易熔融加工，可制备包括本发明热塑性弹性体组合物可选地用传统添加剂和助剂改性的挤塑薄膜、涂料和包装材料组合物。此外，由于用易得烯烃插入聚合的优选制备方法，本发明热塑性弹性体组合物可用低成本的石油化学原料在低能量输入条件（与需要硫化以获得离散热塑性弹性体形态的低温阴离子聚合或

多步熔融加工条件相比)下制备。

为使本发明更容易理解,参考以下实施例,这些实施例用于说明本发明但不限制其范围。

实施例

总则

所有聚合均在配有水夹套用于温度控制的2升Zipperclave反应器中进行。用校准视镜测量进入反应器的液体。先通过在高温、氮气中活化的碱性氧化铝,然后通过在高温、氮气中活化的分子筛提纯高纯度(>99.5%)甲苯。丙烯通过活化的碱性氧化铝和分子筛提纯。甲基铝氧烷(MAO, 10%甲苯溶液)从Albemarle Inc.接收在不锈钢瓶中,分入1升玻璃容器中,储存在环境温度下的实验室手套箱中。

通过校准容器测量加入反应器的丙烯。为确保反应介质充分混合,使用以750rpm旋转的平桨式搅拌器。

反应器的准备

先将反应器在甲苯中加热至150℃溶解所有聚合物残余,然后冷却并排放以清洁反应器。然后用110℃的夹套水加热反应器,并用流动的氮气将反应器吹洗~30分钟。反应前,再用3次氮气加压/放空循环(至100psi)吹洗反应器。此循环有两个用途:(1)彻底渗透所有死点如压力计以清除短效污染物和(2)对反应器进行压力试验。

催化剂

所有催化剂的制备均在水含量<1.5ppm的惰性气氛中进行。全同立构聚丙烯大分子单体合成中所用催化剂体系是二氯·二甲基甲硅烷基-双(2-甲基-4-苯基茛基)合锆。二氯·二甲基甲硅烷基-双(2-甲基-4-苯基茛基)合锆用MAO活化。为使金属茂的溶解度最大,用甲苯作为溶剂。通过吸液管将催化剂加入不锈钢管而移至反应器。

二氯·二甲基甲硅烷基-(四甲基环戊二烯基)(环十二烷酰氨基)合钛用于制备所述支化聚烯烃,按US5 057 475中的实施例进行。

实施例 1

在2升高压釜反应器中进行聚丙烯大分子单体的合成。反应器中装

有甲苯(1 L)、丙烯(150ml)和三异丁基铝(2.0ml, 1M 甲苯溶液)。将反应器加热至 105℃ 并平衡 5 分钟。然后用催化剂管注入 2mg 二氯·二甲基甲硅烷基-双(2-甲基-4-苯基茚基)合锆和 1ml MAO(10wt% 甲苯溶液)。15 分钟后, 将反应器冷却至 25℃, 放空。将甲醇(500ml)加入聚合物溶液使聚合物沉淀。过滤收集聚合物, 在真空烘箱中干燥 12 小时。聚合物产品的 Mn 为 15 700。聚合物产品中乙烯基与总烯烃基之比为 0.85。

实施例 2

将甲苯(1 L)和 15g 来自实施例 1 的聚丙烯大分子单体装入 2 升反应器中。将反应器加热至 100℃ 20 分钟使大分子单体溶解。将反应器冷却至 30℃, 加入 150ml 丙烯和 2ml MAO(10wt% 甲苯溶液)。将反应器加热至 60℃ 并平衡 5 分钟。然后用催化剂管注入在 5ml 甲苯和 2ml MAO(10wt% 甲苯溶液)中活化的 5mg 二氯·二甲基甲硅烷基-(四甲基环戊二烯基)(环十二烷酰氨基)合钛。60 分钟后, 将反应器冷却至 30℃, 放空。加入异丙醇(1 L)使聚合物沉淀, 过滤收集聚合物。在真空烘箱中 70℃ 下干燥 12 小时, 得到白色弹性固体。产量: 71g。

实施例 3

将甲苯(1 L)和 20g 来自实施例 1 的聚丙烯大分子单体装入 2 升反应器中。将反应器加热至 100℃ 20 分钟使大分子单体溶解。将反应器冷却至 30℃, 加入 150ml 丙烯和 2ml MAO(10wt% 甲苯溶液)。将反应器加热至 60℃ 并平衡 5 分钟。然后用催化剂管注入在 5ml 甲苯和 2ml MAO(10wt% 甲苯溶液)中活化的 6mg 二氯·二甲基甲硅烷基-(四甲基环戊二烯基)(环十二烷酰氨基)合钛。60 分钟后, 将反应器冷却至 30℃, 放空。加入异丙醇(1 L)使聚合物沉淀, 过滤收集聚合物。在真空烘箱中 70℃ 下干燥 12 小时, 得到白色弹性固体。产量: 63g。

实施例 4

将甲苯(1 L)和 20g 来自实施例 1 的聚丙烯大分子单体装入 2 升

反应器中。将反应器加热至 100℃ 20 分钟使大分子单体溶解。将反应器冷却至 30℃，加入 150ml 丙烯和 2ml MAO (10wt% 甲苯溶液)。将反应器加热至 60℃ 并平衡 5 分钟。然后用催化剂管注入在 5ml 甲苯和 2ml MAO (10wt% 甲苯溶液) 中活化的 4mg 二氯·二甲基甲硅烷基-(四甲基环戊二烯基)(环十二烷酰氨基)合钛。60 分钟后，将反应器冷却至 30℃，放空。加入异丙醇 (1 L) 使聚合物沉淀，过滤收集聚合物。在真空烘箱中 70℃ 下干燥 12 小时，得到白色弹性固体。产量：53g。

实施例 5

将甲苯 (1 L) 和 20g 来自实施例 1 的聚丙烯大分子单体装入 2 升反应器中。将反应器加热至 100℃ 20 分钟使大分子单体溶解。将反应器冷却至 30℃，加入 150ml 丙烯和 2ml MAO (10wt% 甲苯溶液)。将反应器加热至 60℃ 并平衡 5 分钟。然后用催化剂管注入在 5ml 甲苯和 1ml MAO (10wt% 甲苯溶液) 中活化的 3mg 二氯·二甲基甲硅烷基-(四甲基环戊二烯基)(环十二烷酰氨基)合钛。30 分钟后，将反应器冷却至 30℃，放空。加入异丙醇 (1 L) 使聚合物沉淀，过滤收集聚合物。在真空烘箱中 70℃ 下干燥 12 小时，得到白色弹性固体。产量：37g。

对比例 6

进行对比例以对比无规立构聚丙烯和全同立构聚丙烯大分子单体的共混物与本发明支化烯烃聚合物。使无规立构聚丙烯与实施例 1 中产生的全同立构聚丙烯大分子单体混合产生共混物。无规立构聚丙烯这样生产：将甲苯 (1L) 装入 2 升反应器中，加入 150ml 丙烯和 2ml MAO (10wt% 甲苯溶液)。将反应器加热至 60℃ 并平衡 5 分钟。然后用催化剂管注入在 5ml 甲苯和 2ml MAO (10wt% 甲苯溶液) 中活化的 4mg 二氯·二甲基甲硅烷基-(四甲基环戊二烯基)(环十二烷酰氨基)合钛。60 分钟后，将反应器冷却至 30℃，放空。加入异丙醇 (1 L) 使聚合物沉淀，过滤收集聚合物。在真空烘箱中 70℃ 下干燥 12 小时。产量：48g。所述无规立构聚丙烯产品的 Mn 为 184 500, Mw 为 495 100,

和多分散性为 2.68。

将甲苯 (500ml)、无规立构聚丙烯 (12g) 和来自实施例 1 的聚丙烯大分子单体 (3g) 装入烧瓶中。使该烧瓶与冷凝器相连, 在氮气和机械搅拌下加热至 110℃。聚合物完全溶解时, 将烧瓶冷却至 25℃, 加入甲醇 (500L)。过滤收集沉淀的聚合物, 在真空烘箱中 60℃ 下干燥 12 小时, 得到白色弹性固体。产量: 14.5g。

产品特征

实施例 2 至 5 和对比例 6 中制备的聚合物的一些特征数据列于表 1 中。在 DSC 2910 差示扫描量热计 (TA Instruments) 上测量聚合物产品试样的玻璃化转变温度 (T_g) 和熔点 (T_m)。所报告的熔点是在 5℃/min 的温升下第二次熔融时记录的。聚合物试样中聚丙烯大分子单体的百分率通过质量平衡计算。

表 1
物性

实施例	T_m (°C)	ΔH^f (J/g)	$T_{\text{结晶}}$ (°C)	%大分子单体
2	148.4	18.3	97.5	21
3	148.9	27.1	94.3	31
4	148.3	37.9	95.1	38
5	144.2	59.3	105.8	54
对比例 6	151.0	22.9	96.1	20

用配有 DRI 检测器、Showdex AT-806MS 柱并在 145℃ 的系统温度下操作的 Waters 150C 高温系统通过凝胶渗透色谱法分析实施例 2-5 的聚合物产品试样。所用溶剂是 1, 2, 4-三氯苯, 由其制备 1.5mg/ml 浓度的聚合物试样溶液用于注射。总溶剂流速为 1ml/min, 注射量为 300 μ l。聚合物试样洗脱后, 用 Waters Expert Fuse 程序分析所得色谱图, 计算分子量分布及 M_n 、 M_w 和 M_z 均值之一或多项。结果示于表 2 中。

表 2
GPC 分子量和数值

实施例	Mn	Mw	MWD
2	73 610	303 798	4.13
3	57 383	214 789	3.74
4	46 300	188 949	4.08
5	31 187	169 309	5.43

用机械性能测试机研究实施例 2 至 5 和对比例 6 中产生的热塑性弹性体的拉伸应力性质。在 180℃ 下将聚丙烯试样压塑成长 15mm、宽 6mm 和厚 0.7mm 的八字形试样。由 Instron™ 4505 机以 6in./min 的单轴伸长速率给试样施加应变至断裂点。

用 Instron™ 4505 机表征弹性。使试样以 6in./min 的伸长速率伸长至 300%。立即释放应力，10 分钟后测量回缩率。结果示于表 3 中。

表 3
机械性能

实施例	拉伸张力 (psi)	伸长率 (%)	回缩率 (%)
2	386	2310	97
3	379	1758	93
4	511	1390	90
5	1803	60	断裂
对比例 6	329	2615	91

虽然为说明本发明已示出一些代表性实施方案和详情，但在不背离本发明范围的情况下可对本文中所公开的方法和产物做各种改变对于本领域技术人员是显而易见的，本发明的范围由所附权利要求书中限定。