

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98802644.9

[51] Int. Cl.

*C08F 10/00 (2006.01)*

*C08F 10/10 (2006.01)*

*C08F 4/642 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2008 年 5 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 100389131C

[22] 申请日 1998.2.23 [21] 申请号 98802644.9

[30] 优先权

[32] 1997. 2. 24 [33] US [31] 08/803,687

[86] 国际申请 PCT/US1998/003499 1998. 2. 23

[87] 国际公布 WO1998/037109 英 1998. 8. 27

[85] 进入国家阶段日期 1999. 8. 18

[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 T·D·沙佛 K·R·斯奎瑞

[56] 参考文献

EP0099648 1984.1.2

WO9529940 1995.9.11

审查员 石腾飞

[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 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 19 页

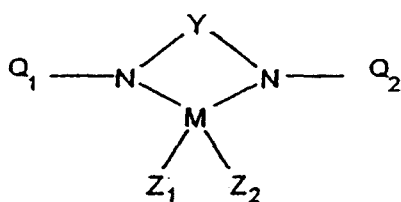
[54] 发明名称

由桥连双(芳基氨基)第 4 族催化剂化合物制备的烯烃共聚物

[57] 摘要

公开了一种制备含偕二取代烯烃单体的基本上无规烯烃共聚物的方法。偕二取代烯烃单体可由通式  $R_1 = R_2(R_3)(R_4)$  表示, 其中  $R_1$  为  $CH_2$ ,  $R_2$  为 C,  $R_3$  和  $R_4$  独立地为具有 1 至 30 个或更多碳原子并含有一个直接与  $R_2$  键合的碳原子的基本上直链烷基。该共聚物可通过将至少一种偕二取代烯烃单体和一种或多种选自乙烯和  $C_3 - C_{20}$   $\alpha$ -烯烃的共聚单体及非必要的一种或多种另外的可配位聚合单体, 与包括一种桥连双(芳基氨基)第 4 族催化剂组分的活性配位催化剂体系接触制备。

1. 一种制备含至少一种偕二取代烯烃单体的烯烃共聚物的方法，包括将至少一种偕二取代烯烃单体和一种或多种选自乙烯和  $C_3 - C_{20}$   $\alpha$ -烯烃的共聚单体，及非必要的一种或多种其他可配位聚合单体，与包括一种桥连双（芳基氨基）第 4 族金属催化剂组分的催化剂体系接触，其中所述桥连双（芳基氨基）第 4 族金属催化剂组分衍生自如下通式表示的化合物



I

其中：

M 为 Zr、Hf 或 Ti；

$Q_1$  和  $Q_2$  独立地为苯基或取代苯基，所述取代基为选自具有 1 至 30 个碳原子的烃基、甲硅烷基-烃基或甲锆烷基-烃基的基团，或其中一个或多个氢原子被卤素基团、氨基、磷化物基团、烷氧基、芳氧基或任何其它含路易斯酸或碱官能团的基团取代的取代烃基、甲硅烷基烃基或甲锆烷基-烃基，卤素基团，或烷基硼化物基团，并且其中两个相邻取代基可按共价方式连接由此形成稠合环体系；

Y 为具有与第 4 族过渡金属和两个氨基配体一起形成 6-7 元金属环的 3-4 个第 14-16 族元素原子的骨架的桥连基团，所述原子为未取代的或被一个或多个烃基 R' 取代的，其中所述 R' 基团为具有 1 至 100 个碳原子的直链、支化或环状取代或未取代的烃基，可为脂环或芳基稠合或悬挂环结构；

$Z_1$  和  $Z_2$  独立地为  $C_1$  至  $C_{30}$  烃基或卤化物；

并且其中该偕二取代烯烃单体选自异丁烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-1-戊烯、2-甲基-1-己烯、2-甲基-1-庚烯和  $\alpha$ -甲基苯乙烯。

2. 权利要求1的方法, 其中所述一种或多种共聚单体选自乙烯和 $C_3 - C_8\alpha$ -烯烃, 所述非必要的一种或多种其他可配位聚合单体选自降冰片烯、烷基取代的降冰片烯、乙烯基降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯、苯乙烯、对甲基苯乙烯、1,4-己二烯和二环戊二烯。

3. 权利要求1的方法, 其中M为Ti。

4. 权利要求1或2的方法, 其中所述其它可配位聚合单体包括至少一种选自 $C_3 - C_{30}\alpha$ -烯烃、 $C_6$ 和更高级取代 $\alpha$ -烯烃、 $C_5$ 和更高级环烯烃, 及 $C_4$ 和更高级二烯烃的单体。

5. 权利要求1或2的方法, 其中所述偕二取代烯烃单体为异丁烯或2-甲基-1-戊烯。

6. 权利要求4的方法, 其中所述其它可配位聚合单体包括至少一种选自 $C_3 - C_{30}\alpha$ -烯烃、 $C_6$ 和更高级取代 $\alpha$ -烯烃、 $C_5 - C_{30}$ 环烯烃, 或 $C_4 - C_{30}$ 二烯烃的单体。

7. 权利要求1或2的方法, 其中所述桥连双(芳基氨基)第4族金属催化剂组分为用非配位阴离子稳定和抗衡的阳离子。

8. 权利要求1或2的方法, 其中所述桥连双(芳基氨基)第4族金属催化剂组分已被烷基铝氧烷活化。

9. 一种烯烃共聚物组合物, 包括至少一种偕二取代烯烃单体, 一种或多种选自乙烯和 $C_3 - C_{20}\alpha$ -烯烃的共聚单体, 及非必要的一种或多种其他可配位聚合单体的基本上无规共聚物, 其中所述偕二取代烯烃选自异丁烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-1-戊烯、2-甲基-1-己烯、2-甲基-1-庚烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯, 其中所述共聚物中衍生自偕二取代烯烃单体的单元的含量为最多50摩尔%, 并且其中所述共聚物的数均分子量为300至100,000。

10. 权利要求9所定义的组合物, 其中所述其他可配位聚合单体选自降冰片烯、烷基取代的降冰片烯、乙烯基降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯、苯乙烯、对甲基苯乙烯、1,4-己二烯和二环戊二烯。

## 由桥连双(芳基氨基)第4族 催化剂化合物制备的烯烃共聚物

### 本发明领域

本发明涉及含至少一种偕二取代烯烃单体的 $\alpha$ -烯烃共聚物和制备它们的聚合方法。本发明更具体涉及在桥连双(芳基氨基)第4族催化剂化合物存在下共聚 $\alpha$ -烯烃和偕二取代烯烃单体的方法,和由该方法制备的聚合物。

### 本发明背景

插入或配位聚合是公知的制备乙烯、 $\alpha$ -烯烃、非共轭二烯烃和环烯烃的聚合物和共聚物的化学反应方法。用第4族金属茂催化剂体系进行的配位聚合是目前特别公知的。传统 Ziegler 单体,例如乙烯和 $\alpha$ -烯烃(如丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯)容易在具有作为配体的至少一个 $\eta$ -5 键合环戊二烯基配体和两个单价阴离子配体的第4族过渡金属存在下聚合,其中单价配体可被助催化剂化合物夺取由此形成能够进行烯烃插入聚合的活化催化剂化合物。

已认为偕二取代烯烃单体(如异丁烯)基本上不能通过插入或配位机理进行聚合。在聚合物科学和工程百科全书,第8卷,p.175(Wiley Interscience, 1988)的“插入聚合”一章中,指出“...1,1-二取代 $\alpha$ -烯烃不能进行均聚或与其它单烯烃进行共聚。”这类二取代的 $\alpha$ -烯烃一般通过用已知引发形成碳阳离子的路易斯酸催化剂体系进行阳离子或碳阳离子聚合和共聚。然而,由于乙烯不容易通过阳离子技术聚合(参见 Kennedy, J.P., 碳阳离子聚合烯烃: 一个重要的发明, p. 53 等, John Wiley & Sons, 1975), 乙烯与二取代 $\alpha$ -烯烃的共聚物基本上是未知的。

尽管现有技术中存在这种偏见,但还是给出了某些乙烯-异丁烯共

聚物的例子。WO 95/29940 的实施例 E 描述了与在 $-20^{\circ}\text{C}$ 下用双(环戊二烯基)二甲基锆和双(五甲基环戊二烯基)二甲基锆(都用三苯基甲基四(全氟苯基)硼活化)均聚异丁烯和乙烯同时进行的乙烯/异丁烯共聚。生成的乙烯-异丁烯共聚物量低于总聚合物产品的 1.3 wt%。2-甲基丙烯(异丁烯)与乙烯在 $30^{\circ}\text{C}$ 和 $50^{\circ}\text{C}$ 下用被甲基铝氧烷活化的亚乙基双(茚基)二氯化锆共聚公开于“用均相锆催化剂进行的烯烃全同立构聚合”，W. Kaminsky 等人，用作烯烃聚合催化剂的过渡金属和有机金属化合物，p291, 296 (Springer-Verlag, 1988)中。报道引入的异丁烯低于 2.8 mol%，仅有的一个例子给出 1.35 mol%。

在 $\alpha$ -烯烃聚合领域中还知道非金属茂双(氨基)第 4 族催化剂化合物。US5,318,935 描述了能够进行 $\alpha$ -烯烃插入聚合的第 4 族金属桥连和非桥连双氨基过渡金属催化剂化合物。实施例给出了乙烯、丙烯、1-丁烯和 1-己烯的 $\alpha$ -烯烃共聚物和均聚物。US 4,774,301 描述了符合通式  $\text{ZrXR}_3$  的锆催化剂化合物，其中 R 基团可包括一种或多种 $-\text{NR}'_2$  基团，R' 为至多 12 个碳原子的烷基或芳基。然而，仅描述了乙烯基芳族单体的聚合能力和其高间同立构聚合物，且仅给出了用四正丙氧基锆制备间同立构聚苯乙烯的例子。推荐用于“单点”烯烃聚合的桥连双(芳基氨基)第 4 族化合物由 D.H. McConville 等人描述于有机金属学报 1995, 14, 5478-5480 中。给出了合成方法和化合物表征。在 D.H. McConville 等人，大分子 1996, 29, 5241-5243 报道的另一工作描述了用于聚合 1-己烯的桥连双(芳基氨基)第 4 族化合物，该化合物通过路易斯酸助催化剂活化提供活化催化剂。将这些文献按照美国专利实践作为参考引入。

综上所述，特别需要制备掺有偕二取代烯烃的聚烯烃的另一方法。包括 $\alpha$ -烯烃和偕二取代烯烃，和非必要的其它可聚合烯属不饱和单体的共聚物组合物提供可用于很多领域的新组合物。还起到经济地使用石油炼制工艺中的固有补充原料的作用，其中分馏可生产 1-丁烯和异丁烯的混合流。

## 本发明公开

因此，本发明涉及制备含至少一种偕二取代烯烃单体的 $\alpha$ -烯烃共聚物的聚合方法，包括将 $\alpha$ -烯烃和至少一种偕二取代烯烃单体在插入聚合条件下与桥连双(芳基氨基)第4族催化剂化合物接触。本发明包括含一种或多种 $C_3$ - $C_{20}$ 聚- $\alpha$ -烯烃链段和共聚偕二取代烯烃单体的基本上无规烯烃共聚物。

## 本发明描述和实施例

本发明的烯烃共聚物通常为包括一种或多种 $\alpha$ -烯烃和偕二取代烯烃单体，及非必要的一种或多种其它可配位聚合单体的基本上无规烯烃共聚物。本发明中用于描述共聚物的术语“基本上无规”是指本发明共聚物包括被(B)烯烃聚合物序列无规间隔的含乙烯或 $\alpha$ -烯烃和偕二取代烯烃单体的交替共聚单体结构的(A)序列，其特征在于在各引入的偕二取代烯烃单体之间掺入至少一种乙烯或 $\alpha$ -烯烃单体。乙烯共聚物可表示为包括无规引入的 $-(E-G)_a-$ 和 $-(E)_b-$ 序列的共聚物，其中E表示衍生自乙烯的 $(-CH_2-CH_2-)$ 单元，G表示衍生自偕二取代单体的 $(-CH_2-C(R_3)(R_4)-)$ 单元，其中 $R_3$ 和 $R_4$ 基本上为下面进一步定义的烃基。a和b值分别为构成该共聚物的各单元的摩尔分数，其中 $a+b=1$ 。因此“a”可从低于0.03至1.00，“b”可从0.00至0.97和更大。例如当异丁烯在反应过程中相对于乙烯以高引入量(接近50/50 mol%比例)作为偕二取代单体时，“b”值接近0和聚合物接近乙烯与异丁烯的统计交替共聚物。

此外，已发现根据本发明方法，丙烯或更高级 $\alpha$ -烯烃可与偕二取代单体一起共聚，由此制备基本上无规 $\alpha$ -烯烃/偕二取代单体共聚物，例如丙烯-异丁烯共聚物。这类共聚物具有上面描述的乙烯共聚物的特征，但其中的丙烯或更高级 $\alpha$ -烯烃取代了乙烯。这些共聚物可表示为包含无规引入的 $-(P-G)_a-$ 和 $-(P)_b-$ 序列的共聚物，其中P表示衍生自丙烯或高级 $\alpha$ -烯烃的支化或直链单元，G表示衍生自偕二取代单体的 $(-CH_2-C(R_3)(R_4)-)$ 单元，其中 $R_3$ 和 $R_4$ 基本上为下面进一步定义的烃基。

相对于背景技术描述和共同未决申请 U.S. Ser. No. 08/651,030 (1996年5月21日申请)中的早期工作,这些共聚物及包括一种或多种  $C_3-C_{20}$  聚- $\alpha$ -烯烃链段和共聚偕二取代烯烃单体的烯烃共聚物是特别令人吃惊的。该工作教导乙烯为偕二取代烯烃单体的必需共聚单体,显然起到促进引入偕二取代烯烃单体所需的插入机理的作用。这些教导说明了本发明方法改进可使用除乙烯外的烯烃的能力。

因此使用本发明的催化剂化合物,乙烯作为限制性工艺条件的必要性得以克服,并可制备包括更高级烯烃的共聚物。这些聚合物可为一种非乙烯烯烃与一种或多种偕二取代烯烃单体的共聚物,或两种或多种不同的非乙烯烯烃与偕二取代烯烃单体的聚合物。通过本发明进行的研究发现, $C_3-C_{20}$   $\alpha$ -烯烃聚合物链段为无定形的,即前手性烯烃在用本发明催化剂化合物制备的聚合物链段中不是有规立构取向的。

如上所述,本发明基本上无规共聚物还可包括一种或多种可配位或插入共聚单体,其中偕二取代烯烃单体被无规引入。例如,在一个实施方案中所得三元聚合物、四元聚合物等以包括无规引入的乙烯、 $\alpha$ -烯烃和/或其它可配位聚合单体链段与偕二取代烯烃单体的聚合物为代表。这里使用的术语“无规引入”是指无均聚偕二取代烯烃单体链段,即在任何聚合物链段中不存在,或至少基本上不存在相邻偕二取代烯烃单体。

本发明共聚物中引入偕二取代烯烃单体可根据方法条件而变化,特别是共聚中所用的共聚单体浓度不仅可达到现有技术中教导的低量,例如从0(不存在共聚单体)至1.3或2.8 mol%,而且可容易超过该低量,例如3.0至约50 mol%。共聚单体量8至44 mol%在本申请中是示例性的并且是代表性的。

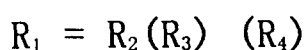
根据引入的偕二取代烯烃单体量和选取的共聚单体,本发明可制备从结晶(乙烯共聚物)至弹性的聚合物。本申请中所用的术语“弹性体”或“弹性的”是指现有技术中已确认的,即共聚物基本上为无定形的,它们不含明显量的结晶链段,例如不超过15 wt%。对于弹性乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物结晶度的一般性描述记载于共同未决申请 US

08/545,973 (申请日 9/25/95) 中, 其公开的内容这里按照美国专利实践作为参考引入。正如本领域熟练技术人员显而易见的, 破坏任何聚乙烯晶体结构还可通过另外引入可用本发明聚合催化剂共聚的其它配位聚合单体实现。

$\alpha$ -烯烃单体(与乙烯或代替乙烯)在本发明共聚物中的存在量可为约 50 mol% 至 99.9 mol%。因此, 通常具有丙烯含量 8 至 50 mol% 的传统乙烯-丙烯橡胶型聚合物可用偕二取代单体, 例如异丁烯取代丙烯制备。其它 $\alpha$ -烯烃和可配位聚合单体可引入少量, 通常低于 20 mol%。此外, 可制备包括一种或多种偕二取代烯烃单体和仅  $C_3$ - $C_{20}$  $\alpha$ -烯烃, 加上少量其它可配位聚合单体的聚合物。只要存在上述摩尔量的偕二取代单体, 包括它们的聚合物就可具有任何剩余量的一种或多种  $C_3$ - $C_{20}$  $\alpha$ -烯烃, 例如 50 - 90 mol% 的 $\alpha$ -烯烃。

本发明的共聚物将具有  $M_n$  (数均分子量) 值约 300 至 300,000 道尔顿, 通常约 700 至 200,000 道尔顿, 更通常低于 100,000 道尔顿。对于低分子量应用, 如用于润滑和燃料油组合物中的那些共聚物,  $M_n$  优选 300 至 15,000, 更优选低于或等于 10,000。

用于本发明的偕二取代烯烃基本上包括具有如下通式的任何单体:



其中  $R_1$  为  $CH_2$ ,  $R_2$  为 C,  $R_3$  和  $R_4$  独立地基本上为含至少一个与  $R_2$  键合的碳原子的烃基。 $R_3$  和  $R_4$  优选为具有 1 至 100 个碳原子, 优选 30 或更少碳原子的直链、支化或环状取代或未取代烃基,  $R_3$  和  $R_4$  非必要地连接在一起形成环状结构。因此术语偕二取代烯烃包括两种单体, 如异丁烯和具有上述代表性结构的大单体。尽管  $R_3$  和  $R_4$  基本上为烃基, 但也可包括非烃基原子(如 O、S、N、P、Si、卤原子等), 其中这些原子足够远离双键, 以便不干扰使用催化剂的配位聚合反应并确保基本上溶于烃溶剂的基本烃基特性。偕二取代烯烃单体具体包括异丁烯、3-三甲基甲硅烷基-2-甲基-1-丙烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-1-戊烯、2-乙基-1-戊烯、2-甲基-1-己烯、2-甲基-1-庚烯、6-二甲基氨基-2-

甲基-1-己烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等代表性化合物。

可根据本发明共聚的可配位聚合单体包括一种或多种如下单体： $C_3$ 和更高级 $\alpha$ -烯烃、苯乙烯和取代基在芳环上的烃基取代苯乙烯单体、 $C_6$ 和更高级取代 $\alpha$ -烯烃、 $C_4$ 和更高级内烯烃、 $C_4$ 和更高级二烯烃，及 $C_5$ 和更高级环烯烃和二烯烃。优选的 $\alpha$ -烯烃包括具有3至30个碳原子，优选3至20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃，但可类似地使用具有大于30个碳原子至高达约100个碳原子和更多碳原子的1-烯烃大单体。

因此优选的 $\alpha$ -烯烃包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十二碳烯、4-甲基-1-戊烯、5-甲基-1-壬烯、3-甲基-1-戊烯、3,5,5-三甲基-1-己烯和乙烯基环己烷。苯乙烯和对甲基苯乙烯是优选的苯乙烯类烯烃。优选的二烯烃包括乙烯共聚物，特别是EP和EPDM橡胶文献中描述的那些，共同未决申请08/545,973(申请日1995年10月20日)中公开的内容是特别与此相关的，这里按照美国专利实践作为参考引入。例子包括直链无环二烯烃、支化无环二烯烃、单环脂环二烯烃、多环脂环稠合和桥连环二烯烃和环烯基取代的链烯。优选的例子为1,4-己二烯、二环戊二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、乙烯基环己烯和5-乙烯基-2-降冰片烯。

$C_6$ 和更高级取代 $\alpha$ -烯烃包括含至少一个与取代 $\alpha$ -烯烃的碳原子键合的第13至17族原子的那些 $\alpha$ -烯烃。例子包括烯丙基三甲基硅烷、4,4,4-三氟-1-丁烯、甲基烷基醚、甲基烯丙基硫醚和二甲基烯丙基胺。使用含官能基的 $\alpha$ -烯烃也在本发明范围内，当这些烯烃按与其 $\alpha$ -烯烃类似物相同的方式引入时。参见：“在聚烯烃嵌段/接枝反应中的金属茂催化剂和甲硼烷反应剂”，T.C. Chung等人，*聚合物材料科学工程*，第73卷，p. 463(1995)，和US 5,153,282的掩蔽 $\alpha$ -烯烃单体。这些单体可制备含官能基团的能够随后衍生化的本发明共聚物和可用作接枝和嵌段型聚合链段的官能大单体。所有文献这里按照美国专利实践作为参考引入。

能够按照本发明共聚的环烯烃包括环戊烯、降冰片烯、烷基取代降冰片烯、环己烯、环庚烯和进一步公开于背景文献和专利文献中的

那些，所述专利文献可参见 WO 94/17113、共同未决 U.S. Ser. No. 08/412,507（申请日 1995 年 3 月 29 日），及 US 5,270,393 和 5,324,801。这些文献这里按照美国专利实践作为参考引入。

### 聚合方法

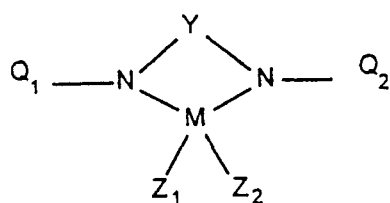
制备本发明共聚物的一般方法包括将至少一种偕二取代烯烃单体和至少一种烯属不饱和单体，优选乙烯或丙烯或其它 $\alpha$ -烯烃，和非必要的一种或多种另外的可配位聚合单体，与活化用于烯烃聚合的包括一种桥连双(芳基氨基)第 4 族催化剂化合物的催化剂化合物接触。该接触可通过将活化催化剂组合物与可聚合单体在合适的插入或配位聚合条件下混合而进行。

在不限制本发明条件下，据信在上述文献和下面的说明和实施例中举例和描述的催化剂结构起到使偕二取代烯烃单体容易聚合的作用，但主要以未受阻的方式接近金属配位中心，并通过催化剂化合物配体体系的空间束缚和偕二取代烯烃的空间结构控制的方式聚合。在插入期间插入的偕二取代烯烃的庞大或空间结构和催化剂配体体系的空间束缚性可起到抑制紧随其后的偕二取代烯烃单体进入催化剂的配位中心的作用。因此插入随后的偕二取代烯烃通常在插入乙烯或其它 $\alpha$ -烯烃后。这样后面的偕二取代烯烃不受前面插入的单体抑制，并可容易进入和插入。得到的共聚物具有含基本上为交替单元的所述序列链段。显然，本发明共聚物具有不明显量的，即基本上无包括均聚、或顺序聚合的偕二取代烯烃的二单元组、三单元组等。

对于偕二取代烯烃与乙烯的共聚，偕二取代烯烃与乙烯的优选摩尔比为约 1000:1 至 1:1000，更优选约 500:1 至 1:20，进一步更优选 100:1 至 1:1。用于含乙烯聚合物的非必要可配位聚合单体可以与所需引入比例一致的任何比例加入。对于  $C_3$ - $C_{20}$  $\alpha$ -烯烃/偕二取代烯烃单体聚合物，该比例可与取代乙烯的另一种 $\alpha$ -烯烃相同。苯乙烯系烯烃、环烯烃和任何可共聚单体可类似地取代乙烯。对于环状单烯烃，除了偕二取代烯烃单体外还优选存在一些其它可共聚单体。偕二取代烯烃

单体和环状单烯烃单体二者的性能可类似地排除环烯烃/偕二取代烯烃单体重复单元。

本发明（活化前）的桥连双（芳基氨基）第4族催化剂化合物按照目前公知的合成技术由上述文献中描述的已知起始物质和专利文献中描述的其它物质制备。这些化合物可由如下通式表示：



I.

其中：

M 为 Zr、Hf 或 Ti，优选 Ti；

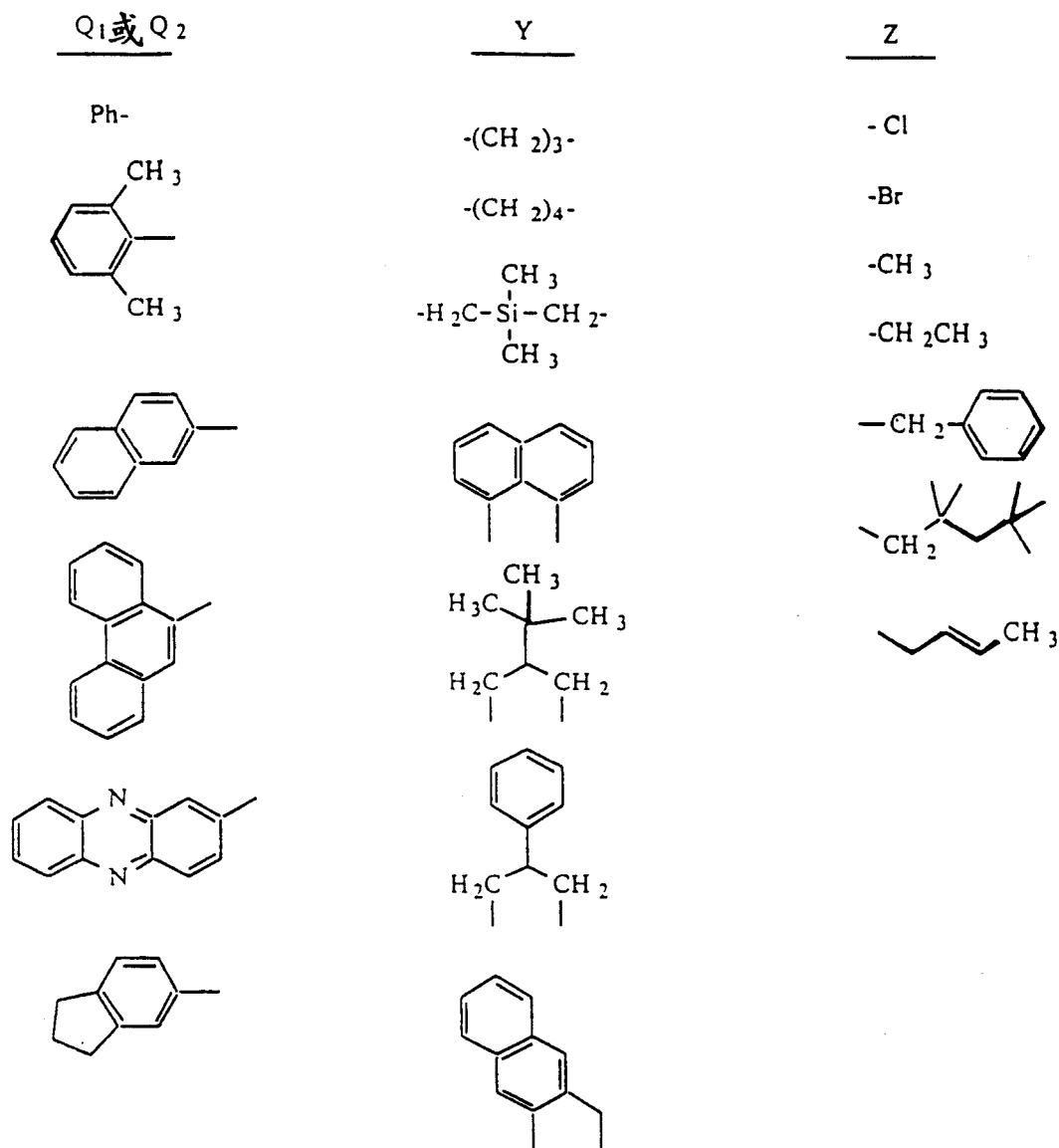
$\text{Q}_1$  和  $\text{Q}_2$  独立地为苯基、取代苯基或其第 15 族类似物，所述取代基基本上为烃基，优选为选自具有 1 至 30 个碳原子、硅原子或锆原子的烃基、甲硅烷基-烃基或甲锆烷基-烃基的基团，或其中一个或多个氢原子被卤素基团、氨基、磷化物基团、烷氧基、芳氧基或任何其它含路易斯酸或碱官能团的基团取代的取代烃基、甲硅烷基烃基或甲锆烷基-烃基，卤素基团，或烷基硼化物基团，和其中两个相邻取代基可按共价方式连接由此形成稠合环体系；

Y 为具有与第 4 族过渡金属和两个氨基配体一起形成 5-7 元金属环 (metallocycle) 的 2-4 个第 14-16 族元素原子的骨架的桥连基团，所述原子为未取代的或被一个或多个基本上为如  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  所定义的烃基  $\text{R}'$  取代的，其中所述  $\text{R}'$  基团可为脂环或芳基稠合或悬挂环结构，包括其第 15 族类似物；

$\text{Z}_1$  和  $\text{Z}_2$  独立地为选自氢化物；取代或未取代  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{30}$  烃基；烷氧化物；芳氧化物；氮化物；卤化物或磷化物；第 14 族有机准金属化物的单阴离子配体；并包括其中两个 X 可一起形成亚烷基或环金属取代烃基的配体或任何其它二阴离子配体。

优选的化合物包括具有选自如下所列配体的那些第 4 族金属化合

物:



本发明桥连双(芳基氨基)第4族催化剂化合物可按足以进行配位聚合的任何方式进行活化以用于聚合催化。当一个Z配体被夺取,另一个配体Z可允许插入不饱和单体或类似地可夺取而代之以允许插入不饱和单体的Z时,可实现此活化。金属茂聚合领域的传统活化剂是合适的,它们通常包括路易斯酸如铝氧烷化合物,和夺取一个Z配体由此将过渡金属中心离子化为阳离子并提供抗衡、相容非配位阴离子的离子化阴离子前体化合物。

烷基铝氧烷特别适合作为包括卤化物配体的本发明金属化合物的

催化剂活化剂。用作催化剂活化剂的铝氧烷组分通常为通式  $(R''-Al-O)_n$  表示的环状低聚铝化合物，或通式  $R''(R''-Al-O)_nAlR''$  表示的线性低聚铝化合物。在该铝氧烷通式中， $R''$  独立地为  $C_1-C_{10}$  烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基或戊基，“ $n$ ”为 1 至约 50 的整数。最优选  $R''$  为甲基和“ $n$ ”为至少 4。铝氧烷可通过本领域已知的各种方法制备。例如，烷基铝可用溶于惰性有机溶剂中的水处理，或可与水合盐如悬浮于惰性有机溶剂中的水合硫酸铜接触生成铝氧烷。然而，在通常的制备方法中，烷基铝与有限量的水反应生成线性和环状铝氧烷混合物。甲基铝氧烷是优选的。对于进一步的描述，参见 US 4,665,208、4,952,540、5,041,584、5,091,352、5,206,199、5,204,419、4,874,734、4,924,018、4,908,463、4,968,827、5,329,032、5,248,801、5,235,081、5,157,137、5,103,031 和 EP 0 561 476 A1、EP 0 279 586 B1、EP 0 516 476 A、EP 0 594 218 A1 和 WO 94/10180，各文献按照美国专利实践作为参考引入。

当活化剂为铝氧烷时，优选的过渡金属化合物与活化剂摩尔比为 1:2000 至 1:10，更优选约 1:500 至 1:10，进一步更优选约 1:250 至 1:10，最优选约 1:100 至 1:10。

术语用于离子化阴离子前体化合物的“非配位阴离子”是指不与所述过渡金属阳离子配位或仅与所述阳离子弱配位由此非常容易被中性路易斯碱置换的阴离子。“相容”非配位阴离子为当桥连双(芳基氨基)第 4 族催化剂化合物和离子化阴离子前体化合物之间初始形成的配合物分解时不降解为中性的那些阴离子。此外，该阴离子不会使阴离子取代基或碎片向阳离子转移而使其形成中性四配位金属茂化合物和由该离子形成的中性副产物。用于实施本发明的非配位阴离子为这样一些阴离子：它们是相容的、稳定金属茂阳离子（即平衡其+1价离子电荷），且保持其在聚合期间允许被烯属或炔属不饱和单体置换的容易性。此外，用于本发明的阴离子其分子尺寸足够大，以部分抑制或有助于防止金属茂阳离子被存在于聚合工艺中的路易斯碱而不是可聚合单体中和。该阴离子通常具有分子尺寸大于或等于约 4 埃。

关于适合配位聚合的离子催化剂（包括过渡金属阳离子和非配位阴离子的那些）的描述出现在早期著作 US 5,064,802, 5,132,380, 5,198,401, 5,278,119, 5,321,106, 5,347,024, 5,408,017, WO 92/00333 和 WO 93/14132 中。这些文献公开了优选的制备方法，其中金属茂被阴离子前体质子化，这样烷基/氢化物基团被从过渡金属上夺取，使其变为阳离子并被该非配位阴离子平衡电荷。类似的活化机理适合本发明催化剂。

使用不含活性质子但能够生成活性过渡金属阳离子和非配位阴离子的离子化离子化合物也是已知的。参见 EP-A-0 426 637、EP-A-0 573 403 和 US 5,387,568。非布朗斯台德酸的反应性阳离子包括二茂铁鎓、银、葸鎓、三苯基碳鎓阳离子和三乙基甲硅烷基鎓(Silylium)，或碱金属或碱土金属阳离子如钠、镁或锂阳离子。适合本发明的另一类非配位阴离子前体为包括碱金属或碱土金属阳离子和上述非配位阴离子的水合盐。水合盐可通过金属阳离子-非配位阴离子盐与水反应制备，例如通过水解可市购或容易合成的  $\text{LiB}(\text{pfp})_4$ ，生成  $[\text{Li}\cdot x\text{H}_2\text{O}][\text{B}(\text{pfp})_4]$ ，其中 (pfp) 为五氟苯基或全氟苯基。这些活化方法也是合适的。

能够形成耐水（或其它布朗斯台德或路易斯酸）降解的配位配合物的任何金属或准金属可用于或含于阴离子中。合适的金属包括但不限于铝、金、铂等。合适的准金属包括但不限于硼、磷、硅等。上面段落的文献中描述的非配位阴离子和其前体按照美国专利实践作为参考引入。

制备本发明离子催化剂的另一方法采用离子化阴离子前体，该前体开始时为中性路易斯酸，但经与第 4 族金属化合物进行离子化反应后形成阳离子和阴离子，例如三(五氟苯基)硼起到夺取烷基、氢化物或甲硅烷基配体生成过渡金属阳离子和稳定化非配位阴离子的作用，对于类似方法，参见 EP-A-0 427 697 和 EP-A-0 520 732。用于配位聚合的离子催化剂还可通过含金属氧化基团和阴离子基团的阴离子前体氧化过渡金属化合物的金属中心制备，参见 EP-A-0495 375。类似

地，这些文献描述的非配位阴离子和其前体按照美国专利实践作为参考引入。

当离子非配位前体的阳离子部分为布朗斯台德酸如质子或质子化的路易斯碱（不包括水），或可还原的路易斯酸如二茂铁镧或银阳离子，或碱金属或碱土金属阳离子如钠、镁或锂阳离子时，过渡金属与活化剂摩尔比可为任何比例，但优选约 10:1 至 1:10，更优选约 5:1 至 1:5，进一步更优选约 2:1 至 1:2，最优选约 1.2:1 至 1:1.2，其比例约 1:1 是最优选的。

当存在稳定碳阳离子如葸鎓、三苯基碳鎓、水合碱金属或碱土金属、或其强度足以从水中释放质子的路易斯酸如三(五氟苯基)硼时，由于偕二取代烯烃趋于独立于乙烯和多种其它可配位聚合单体进行碳阳离子聚合，因此仅当反应体系基本不含能够产生质子的化合物如水或醇时上述比例是优选的。若存在痕量的这些化合物，优选的过渡金属化合物与活化剂摩尔比为 10:1 至 1:1，更优选约 5:1 至 1:1，进一步更优选约 2:1 至 1:1，最优选约 1.2:1 至 1:1，比例 1.05:1 是最优选的。

当 Z 配体不为氢化物、烃基或甲硅烷基烃基，如氯化物配体，且不能通过离子化阴离子前体化合物不连续离子化夺取时，这些 Z 配体可通过用有机金属化合物如锂或铝氢化物或烷基化物、烷基铝氧烷、格利雅试剂等进行已知的烷基化反应转化。对于描述在加入活化非配位阴离子前体化合物前或加入时烷基铝化合物与二卤化物取代金属茂化合物的反应的类似方法，参见 EP-A-0 500 944、EP -A1-0 570 982 和 EP-A1-0 612 768。因此，优选的催化活性第 4 族过渡金属催化剂组分为用前述任一方法衍生的非配位阴离子稳定和抗衡的过渡金属阳离子。

当使用包括本发明第 4 族金属阳离子和非配位阴离子的离子催化剂时，总催化剂体系通常还包括一种或多种清除化合物。本申请和其权利要求中使用的术语“清除化合物”拟包括从反应环境中有效除去极性不纯物的那些化合物。该术语还包括质子清除剂以抑制竞争碳阳

离子聚合，参见 WO 95/29940 的描述和说明。不纯物会与任何聚合反应组分、特别是与溶剂、单体和催化剂原料一起无意加入，并对催化剂活性和稳定性造成不利影响。特别当金属茂阳离子-非配位阴离子对为催化剂体系时，这些不纯物导致催化活性降低或甚至消失。这些极性不纯物或催化剂毒物包括水、氧气、金属不纯物等。在将这些组分加入反应器之前，优选采取一些步骤，例如在合成或制备各种组分以后或期间进行化学处理或进行小心分离，但在聚合方法本身中仍然正常使用少量清除化合物。

通常，清除化合物为有机金属化合物如 US 5, 153, 157、5, 241, 025 及 WO-A-91/09882、WO-A-94/03506、WO-A-93/14132 和 WO 95/07941 中的第 13 族有机金属化合物。其例子包括三乙基铝、三乙基甲硼烷、三异丁基铝、甲基铝氧烷、异丁基铝氧烷和正辛基铝。那些具有与金属或准金属中心共价键合的庞大或  $C_8-C_{20}$  直链烷基取代基的清除化合物对于将与活性催化剂的不利相互作用降至最低是优选的。当铝氧烷用作活化剂时，超过存在的金属茂的量起到清除剂化合物的作用，且不需要另外的清除化合物。使用的清除剂相对于金属茂阳离子-非配位阴离子对的量在聚合反应期间可降低至对增强活性有效的量。

本发明的催化剂可载在载体上用于气相、本体、淤浆聚合方法，或其它所需方法中。多种载体化方法是烯烃共聚方法、特别是铝氧烷活化催化剂领域已知的，任一方法在最宽范围内适合本发明方法。例如，参见 US5, 057, 475 和 5, 227, 440。载体化离子催化剂的一个例子公开于 WO 94/03056 中。特别有效的方法为描述于共同未决申请 U. S. 流水号 08/474, 948 (申请日 1995 年 6 月 7 日) 和 WO 96/04319 中的方法。在 US 5, 001, 205 和 5, 229, 478 中描述了适合乙烯-丙烯橡胶的使用铝氧烷助催化剂活化的载体化双环戊二烯基第 4 族金属茂的本体或淤浆方法，这些方法还适合使用本发明的催化剂体系。可根据本领域的知识使用无机氧化物和聚合物载体。参见 US5, 422, 325、5, 427, 991、5, 498, 582、5, 466, 649、共同未决 US 专利申请 08/265, 532 和 08/265, 533 (申请日都为 6/24/95) 和国际公开 WO 93/11172 和 WO

94/07928。各上述文献按照美国专利实践这里作为参考引入。

在本发明方法的优选实施方案中，催化剂体系用于液相（溶液、淤浆、悬浮、本体相或其组合）中、高压液体或超临界流体相或气相中。这些方法都可在单个反应器、平行反应器或串联反应器中使用。液体方法包括乙烯和偕二取代烯烃单体与上述催化剂体系在合适稀释剂或溶剂中接触并使所述单体反应足够时间由此生产本发明共聚物。脂族和芳族烃溶剂是合适的，己烷和甲苯是优选的。本体和淤浆方法通常通过催化剂与液体单体的淤浆接触进行，催化剂体系可载在载体上。气相方法类似使用载体化催化剂并按适合通过配位聚合制备乙烯均聚物或共聚物的任何已知方式进行。说明性例子可在 US 4,543,399、4,588,790、5,028,670、5,382,638、5,352,749、5,436,304、5,453,471 和 5,463,999 及 WO 95/07942 中找到。各文献按照 US 专利实践作为参考引入。

一般而言，聚合反应温度可为约 0℃ 至约 250℃。反应温度条件优选为 0℃ 至 220℃，更优选低于 200℃。压力可为约 1 mm Hg 至 2500 巴，优选 0.1 巴至 1600 巴，最优选 1.0 至 500 巴。当寻找低分子量（例如  $M_n \leq 10,000$ ）共聚物时，适合在温度高于约 0℃ 和压力低于 500 巴下进行反应方法。US 5,278,119 的多硼活化剂还可用于促进制备本发明低分子量共聚物的制备。

本领域熟练技术人员显而易见，本发明的催化剂化合物和组分可与其它催化剂体系混合或与采用一种或多种此类催化剂体系的串联或平行反应器一起使用，由此制备包括一种或多种本发明共聚物的聚合物共混物或其和具有与这些共混物相关的性能（例如改进聚合物组合物加工性和改进聚合物共混物组合物冲击强度的宽多分散度）的其它聚合物和共聚物的共混物。

### 工业实用性

含低分子量  $\alpha$ -烯烃共聚物已知可用作石油产品添加剂和作为粘合剂和密封剂组合物的组分。此外，由于石油精制生成的原料流可通过

从较高碳数化合物（5个和5个以上）中分馏分离出包括低碳数化合物（2至4个碳原子）的那些产品，且由于较低碳数化合物包括 $\alpha$ -烯烃和异丁烯，因此引入原料流中所含的异丁烯和其类似物（1-丁烯和2-丁烯）的能力在工业上是需要的。例如，参见 WO 93/24539，其中异丁烯表面上用作非反应性稀释剂，除非碳阳离子催化剂与双环戊二烯基金属茂配位催化剂一起加入。

本发明的共聚物（特别是基本上为弹性体时）可用于低分子量实施方案中，作为含油组合物改性剂，例如燃料或润滑油添加剂。

另外的用途为传统上使用具有至少一些乙烯结晶度的类似分子量的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物，如乙烯与1-丁烯、1-己烯或1-辛烯的线性低密度和低密度聚乙烯共聚物领域。薄膜和包装材料可通过本领域公知的方法由这些共聚物制备。此外，可用本发明共聚物作为由金属茂催化剂制备的更高 $\alpha$ -烯烃含量共聚物，特别是因其弹性描述为塑性体的那些共聚物的替代物，制备粘合剂组合物。正如本领域已知的，这些共聚物可用作基础聚合物，它与加入的增粘剂树脂、蜡或增塑剂一起构成用于压敏粘合剂组合物、热熔粘合剂组合物等的粘合剂组合物。例如，参见共同未决 US 申请流水号 08/410,656（申请日 3/24/96）和 08/406,832（申请日 3/20/95）和其国际同族申请 WO 92/12212 及 WO 94/10256，各文献按照美国专利实践作为参考引入。

## 实施例

为说明本发明，提供如下实施例。这些实施例不以任何方式限制本发明，仅用于说明目的。

聚合物性能通过如下试验方法测定：

除非另有说明，所有分子量为重均分子量。除非另有说明，分子量（重均分子量 $M_w$ 和数均分子量 $M_n$ ）通过凝胶渗透色谱法，用装有差示折射率检测器并用聚苯乙烯标准物校准的 Waters 150 凝胶渗透色谱仪测量。将样品用三个串联连接的 Shodex GPC AT-80 M/S 柱子在 THF（45℃）或 1,2,4-三氯苯（145℃）（取决于样品的溶解性）中

测量。此通用技术描述于“聚合物和相关材料的液相色谱 III” J. Cazes 编著, Marcel Decker, 1981, p 207 中, 这里按照美国专利实践作为参考引入。不进行柱子扩散校准; 然而, 基于通常可接受标准 (例如 National Bureau of Standards Polyethylene 1475) 的数据说明  $M_w/M_n$  (由洗脱时间计算) 的精确度为 0.1 个单位。用购自 Waters Corporation 的 Expert Ease 软件进行数据分析。

所有聚合在氮气气氛下用无水溶剂进行。通过将蒸气或液体通入填充氧化钡的柱子使异丁烯和 2-甲基-1-戊烯干燥, 对于异丁烯, 将气体在冷却至异丁烯的沸点 (b. p.  $\sim -10^\circ\text{C}$ ) 以下的浴液中冷凝。乙烯以 99.9% 的纯度购买并直接使用。将溶剂和清除剂 (若使用) 在环境压力下直接在反应器中混合, 并在加入异丁烯前将其混合至少 5 分钟。收集冷凝液体形式的异丁烯。将已知体积的异丁烯在低于其沸点的温度下加入反应器中或在加压下强制其自带压钢瓶进入反应器中。将乙烯以气体形式在预定压力下加入反应器中。类似地加入丙烯。表中所列的压力为压力差, 定义为加入乙烯前的初始反应器压力与乙烯表压之间的压力差。催化剂在反应器外在很少体积的溶剂 ( $\sim 2\text{ ml}$ ) 中活化。

$M_n$  值以聚苯乙烯等价物记录。 $^1\text{H}$ -和去偶合  $^{13}\text{C}$ -NMR 光谱分析在  $\text{CDCl}_3$  或甲苯- $d_8$  中在环境温度下用场强度 250 MHz ( $^{13}\text{C}$  - 63 MHz) 或在四氯乙烷- $d_2$  中在  $120^\circ\text{C}$  下用场强度 500 MHz ( $^{13}\text{C}$  - 125MHz) (取决于样品的溶解度) 进行。在实施例 1 至 12 的乙烯共聚物中引入的异丁烯 (mol %) 通过甲基质子共振积分与亚甲基质子共振积分对比用如下方程测定:

$$\text{mol \% IB} = 100 \times (4A) / (6B + 2A)$$

其中: A: 甲基共振积分

B: 亚甲基共振积分

引入的高碳数共聚单体用如下等式计算。

对于与丙烯一起引入的异丁烯的方程:

$$\text{mol\% IB} = [(C - 5D)/(C+3D)] \times 100$$

其中 C: 0.7 至 1.4 ppm 之间的积分

D: 1.4 至 1.7 ppm 之间的积分

都在  $\text{CDCl}_3$  中测定

对于与 1-己烯一起引入的异丁烯的方程:

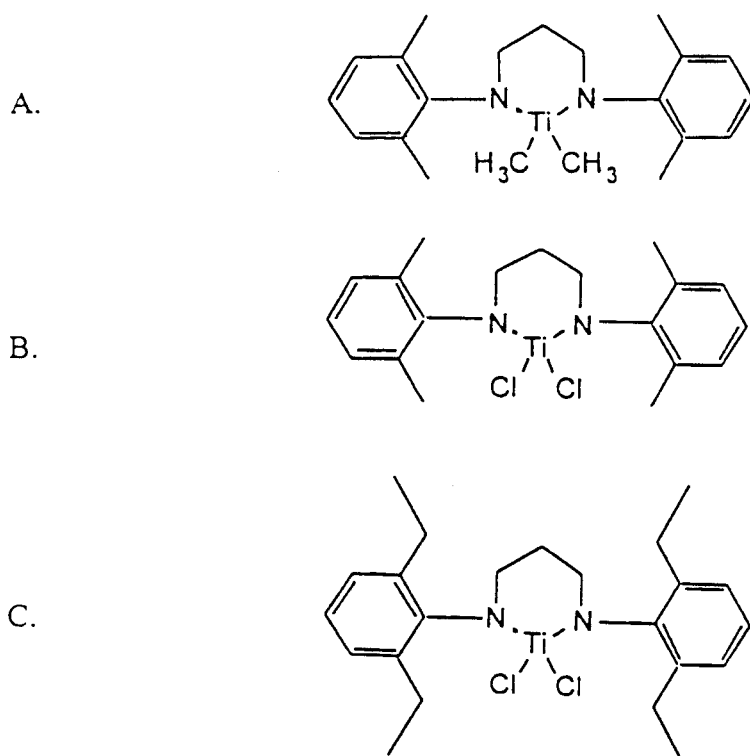
$$\text{mol\% IB} = [(9E - 3F)/(7E+3F)] \times 100$$

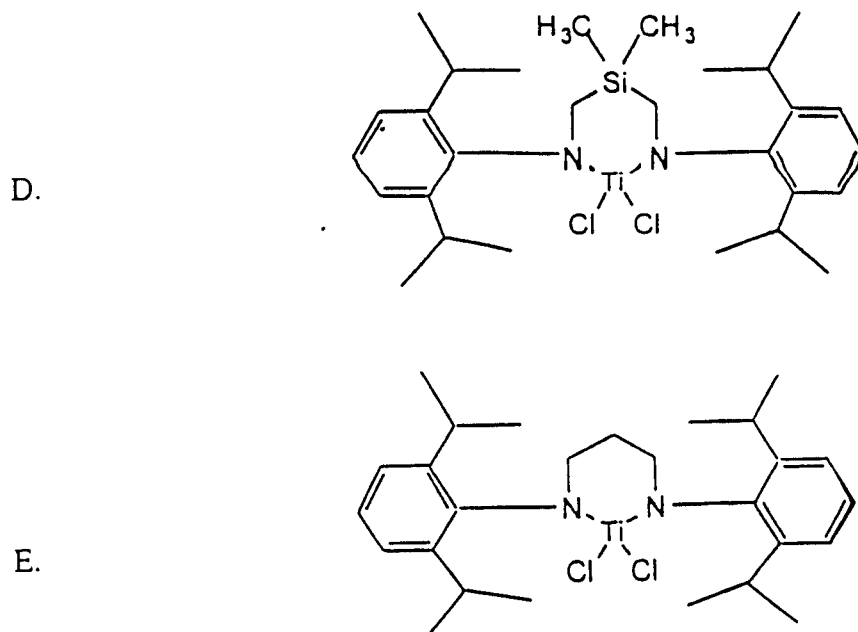
其中: E: 甲基共振积分

F: 亚甲基和次甲基共振积分

### 实施例

下面给出的催化剂前体化合物用于实施例中。





反应在高压釜中在 20 至 30℃ 之间用己烷作为催化剂转移溶剂和异丁烯作为单体和溶剂进行。所有单体和溶剂用常规干燥箱技术干燥。给出实施例 1 作为乙烯/异丁烯共聚的代表性工艺。实施例 2-18 类似地用不同类型和量的催化剂、活化剂和共聚单体进行。实施例 2-18 的这些变化在表 1 中给出。

### 实施例 1

称量两份 240 mg 等分量的纯 MAO。将 1 等分量与 50 ml 液态异丁烯在 -30℃ 下在反应器中混合。将另一等分量的 MAO 与溶于 1 ml 己烷中的 30 mg A 混合。将活化剂和催化剂混合 5 分钟。然后将该浆料投入反应器中。随后将该反应器密封并温热至 21℃。在此温度下，加入乙烯以使反应器中的压力比无乙烯时升高 10 psi。将该反应物料搅拌 960 分钟。然后将反应器卸压并加入 1 ml 甲醇。将聚合物溶于甲苯中并在甲醇中再沉淀。最后将该产品真空干燥。产量：41.0 g。通过  $^1\text{H-NMR}$  (250 Mhz) 测得该共聚物含 39 mol% IB。

### 实施例 2-17

这些实施例在实施例 1 的条件下进行，但用表 1 中所列的替代物。

表 1

操作	共聚单体	催化剂 <sup>b</sup>	活化剂 <sup>c</sup>	时间 (min.)	产量 (g)	引入的 mol%IB	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
	压力 (psi) <sup>a</sup>	(mmol)	(mmol)					
1	E, 10	A, 0.084	S, 8.3	960	41.0	39	11,800	2.4
2	E, 20	B, 0.075	L, 10.5	65	11.2	39	2100	2.6
3	E, 20	C, 0.066	S, 6.6	120	14.0	33	7270	2.2
4 <sup>d</sup>	E, 20	C, 0.066	S, 6.6	120	20.6	38	4310	2.3
5 <sup>e</sup>	E, 20	C, 0.066	S, 6.6	120	0	---	---	---
6	E, 20	C, 0.066	S, 0.33	120	0	---	---	---
7	E, 20	C, 0.066	S, 1.65	120	1.1	22	8460	1.9
8	E, 20	C, 0.066	S, 4.95	120	6.5	27	8640	2.4
9	E, 20	C, 0.066	S, 13.2	120	17.5	38	4630	2.2
10	E, 20	D, 0.059	S, 5.9	65	2.5	32	2520	2.1
11	E, 20	E, 0.054	S, 5.4	65	1.1	24	4300	2.1
12	P, 10	A, 0.056	S, 5.5	95	4.0	24	7940	1.9
13	P, 10	B, 0.075	L, 10.5	65	1.9	18	1240	2.0
14	P, 10	C, 0.066	S, 6.6	65	4.5	12	4700	2.1
15	P, 10	D, 0.059	S, 5.9	65	4.2	8	3410	2.8
16	P, 10	E, 0.054	S, 5.4	65	0.5	9	6290	2.3
17	H, 1.35	B, 0.075	L, 5.3	73	0.9	44	550	1.3

除非另有说明, 所有反应在 25°C 下用 50ml 异丁烯进行。

a) 共聚单体 - E: 乙烯、P: 丙烯、H: 1-己烯 (以克数而非 psi 给出);

b) A] 1,3-双(2,6-二甲基苯基氧基)丙烷二氯化钛; B] 1,3-双(2,6-二甲苯基氧基)丙烷二氯化钛; C] 1,3-双(2,6-二乙基苯基氧基)丙烷二氯化钛; D] 1,3-双(2,6-二异丙基苯基氧基)丙烷二氯化钛; E] 1,3-双(2,6-二异丙基苯基氧基)亚甲基二甲基硅烷二氯化钛;

c) S] 固体 MAO; L] MAO 的 30 wt% 甲苯溶液;

d) 60°C; e) -20°C