

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 10/08 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580024462.6

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100567338C

[22] 申请日 2005.6.10

[21] 申请号 200580024462.6

[30] 优先权

[32] 2004.7.22 [33] EP [31] 04103525.4

[32] 2004.7.28 [33] US [31] 60/592,346

[32] 2005.1.24 [33] EP [31] 05100415.8

[32] 2005.2.10 [33] US [31] 60/652,184

[86] 国际申请 PCT/EP2005/052690 2005.6.10

[87] 国际公布 WO2006/008212 英 2006.1.26

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.19

[73] 专利权人 巴塞尔聚烯烃股份有限公司

地址 德国韦塞尔宁

[72] 发明人 M·S·唐蒂 L·雷斯科尼

[56] 参考文献

US6444833B 2002.9.3

US5852143A 1998.12.22

CN1444594A 2003.9.24

审查员 孙卓奇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 范 赤

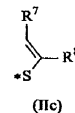
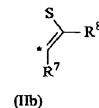
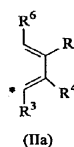
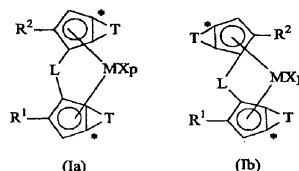
权利要求书 5 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

制备可分级的 1-丁烯聚合物的方法

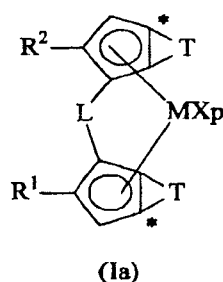
[57] 摘要

一种制备 1-丁烯聚合物的方法，其包括以下步骤：在催化剂体系存在下，聚合 1-丁烯，所述催化剂体系可通过使以下物质接触而获得：a) 至少一种内消旋或类似内消旋形式的通式 (Ia) 的茂金属化合物：其中 M 是过渡金属原子，p 是 0-3 的整数，X，相同或不同，是氢原子、卤素原子、或烃基团，L 是二价 C₁-C₄₀ 烃基团，R¹ 和 R²，彼此相同或不同，是 C₁-C₄₀ 烃基团，T，彼此相同或不同，是式 (IIa)、(IIb) 或 (IIc) 部分，R³ 和 R⁵ 是 C₁-C₄₀ 烃基团，R⁴ 和 R⁶，彼此相同或不同，是氢原子或 C₁-C₄₀ 烃基团，R⁷ 和 R⁸，彼此相同或不同，是氢原子或 C₁-C₄₀ 烃基团；b) 至少外消旋或类似外消旋形式的式 (Ib) 的茂金属化合物；c) 铝氧烷或能形成烷基茂金属阳离子的化合物。



1. 一种制备 1-丁烯聚合物的方法，其包括以下步骤：在催化剂体系存在下，聚合 1-丁烯和任选地乙烯、丙烯或一种或多种式 $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ 的 α -烯烃，其中 Z 是 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 烷基，所述催化剂体系通过使以下物质接触而获得：

a) 至少一种内消旋或类似内消旋形式的式(Ia)的茂金属化合物：



其中 M 是锆；

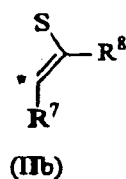
p 是 0-3 的整数，等于金属 M 的形式氧化态减 2；

X，相同或不同，是氢原子、卤素原子、或 R、OR、 OSO_2CF_3 、 OCOR 、SR、 NR_2 或 PR_2 基团，其中 R 是直链或支链、环状或非环状的 $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ 链烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ 炔基、 $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ -芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -烷基芳基或 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -芳基烷基；任选地含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子；或两个 X 可以任选地形成被取代的或未被取代的丁二烯基或 $\text{OR}'\text{O}$ 基团，其中 R' 是选自 $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ 亚烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ 亚芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ 烷基亚芳基和 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ 芳基亚烷基的二价基团；

L 是任选含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子的二价 $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ 烃基团或含至多 5 个硅原子的二价亚甲硅基；

R^1 和 R^2 ，彼此相同或不同，是 $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ 烃基团，其任选含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子；

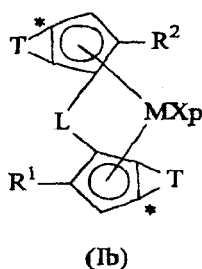
T，彼此相同或不同，是式(IIb)部分；



其中用符号*标记的原子键接式(Ia)的化合物中用相同符号标记的原子;

R^7 和 R^8 , 彼此相同或不同, 是氢原子或 C_1-C_{40} 烃基团, 其任选含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子;

b) 至少外消旋或类似外消旋形式的式(Ib)的茂金属化合物:



其中 R^1 、 R^2 、T、L、M、X 和 p 已如上所述; 并且其中用符号*标记的原子键接式(Ib)的部分中用相同符号标记的原子;

c) 铝氧烷;

以产生 1-丁烯均聚物或 1-丁烯共聚物, 其含 α -烯烃的衍生单元, 所述 α -烯烃选自乙烯、丙烯或者一种或多种式 $CH_2=CHZ$ 的 α -烯烃, 其中 Z 是 C_3-C_{10} 烷基; 其中乙烯、丙烯或一种或多种式 $CH_2=CHZ$ 的 α -烯烃的衍生单元的含量为 0.1mol%-10mol%;

其中外消旋或类似外消旋形式的式(Ib)的化合物和内消旋或类似内消旋形式的式(Ia)的化合物的比值为 10:90-90:10。

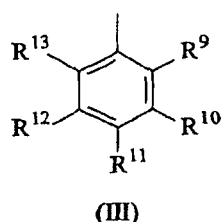
2. 权利要求 1 的方法, 其中所述催化剂体系还包含 d) 有机铝化合物, 该有机铝化合物为式 H_jAlU_{3-j} 或 $H_jAl_2U_{6-j}$ 的有机铝化

合物,其中 U 取代基,相同或不同,是氢原子、卤素原子、 C_1 - C_{20} -烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{20} -烷基芳基或 C_7 - C_{20} -芳基烷基,任选地包含硅或锆原子,前提条件是至少一个 U 不是卤素,和 j 为 0-1,还是非整数。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中在式(Ia)或(Ib)的化合物中, X 是氢原子、卤素原子或 R 基团,其中 R 如权利要求 1 所述; L 是二价桥联基团,其选自 C_1 - C_{40} 亚烷基、 C_3 - C_{40} 亚环烷基、 C_6 - C_{40} 亚芳基、 C_7 - C_{40} 烷基亚芳基或 C_7 - C_{40} 芳基亚烷基,任选含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子,和含至多 5 个硅原子的亚甲硅基; R^1 和 R^2 是直链或支链、环状或非环状的 C_1 - C_{40} -烷基、 C_2 - C_{40} 链烯基、 C_2 - C_{40} 炔基、 C_6 - C_{40} -芳基、 C_7 - C_{40} -烷基芳基或 C_7 - C_{40} -芳基烷基; 任选地含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子。

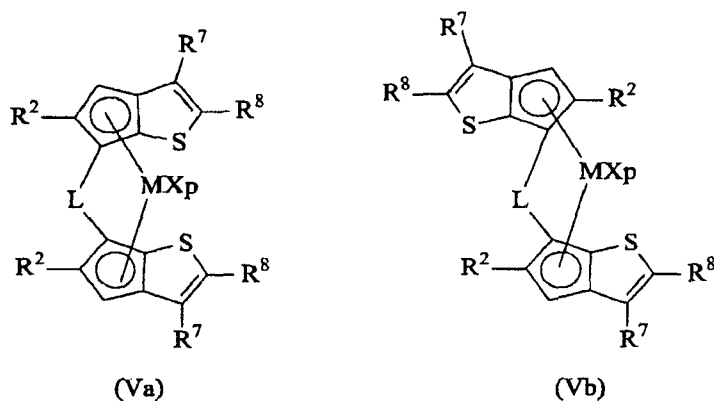
4. 权利要求 1 的方法,其中在式(Ia)和(Ib)的化合物中; R^8 是氢原子或直链或支链、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} -烷基; 和 R^7 是氢原子或 C_1 - C_{40} -烷基、 C_6 - C_{40} -芳基或 C_7 - C_{40} -芳基烷基。

5. 权利要求 4 的方法,其中 R^7 是式(III)的基团



其中 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} , 彼此相同或不同, 是氢原子或直链或支链、环状或非环状的 C_1 - C_{20} -烷基、 C_2 - C_{20} 链烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{20} -烷基芳基或 C_7 - C_{20} -芳基烷基; 其任选含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子。

6. 权利要求 1 的方法, 其中式(Ia)和(Ib)的化合物分别具有以下式(Va)或(Vb)



其中

M、X、p、L、R¹、R²、R⁷和R⁸具有如权利要求1-5中所述的含义。

7. 权利要求1的方法，其中所述方法是在氢或乙烯存在下进行的。

8. 权利要求7的方法，其中所述方法是在氢存在下进行的，氢浓度为1 ppm-1000 ppm。

9. 权利要求1的方法，其包括聚合1-丁烯和丙烯或一种或多种式CH₂=CHZ的 α -烯烃，其中Z是C₃-C₁₀烷基。

10. 权利要求1的方法，其中制备1-丁烯均聚物。

11. 权利要求1的方法制得的1-丁烯聚合物，其在0℃通过使用二甲苯可分级，其中可溶于二甲苯的级分组分a)是无规立构均聚物或无规立构1-丁烯共聚物，其含选自乙烯、丙烯或一种或多种式CH₂=CHZ的 α -烯烃的 α -烯烃的衍生单元，其中Z是如上所述的C₃-C₁₀烷基，组分a)具有以下特征：

- i) 分子量分布 Mw/Mn 等于或低于4；
- ii) 由¹³C-NMR测量的rr三单元组为15%-35%；
- iii) 在差示扫描量热仪DSC上熔化焓是未可检测的；
- iv) 在四氢萘THN中在135℃测量的特性粘度IV为1.0dl/g-5.0dl/g；和
- v) 红外结晶度低于0.5%，所述红外结晶度使用以下方程

中 1221cm^{-1} 和 1151cm^{-1} 处的吸收值 A , 由聚合物的约 1mm 薄膜的红外吸收光谱测定:

$$\text{结晶度} = \frac{\left(\frac{A_{1221}}{A_{1151}} \right)_{\text{固体}} - 0.76}{5.43 - 0.76}; \text{ 和}$$

在 0°C 不溶于二甲苯中的级分是全同立构 1-丁烯均聚物或 1-丁烯共聚物, 其含选自乙烯、丙烯或一种或多种式 $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ 的 α -烯烃的 α -烯烃的衍生单元, 其中 Z 是 C_3 - C_{10} 烷基, 组分 b) 具有以下特征:

- i) 分子量分布 M_w/M_n 等于或低于 4;
- ii) 由 ^{13}C -NMR 测量的全同立构 mmmm 三单元组高于 90%;
- iii) 在四氢萘 THN 中在 135°C 测量的特性粘度 IV 为 1.0dl/g - 5.0dl/g ;

其中, 所述 1-丁烯聚合物包含 5 重量%-95 重量%的组分 a); 和 95 重量%-5 重量%的组分 b)。

12. 根据权利要求 11 的 1-丁烯聚合物, 其中无规立构组分 a) 的特性粘度 IV 高于全同立构组分 b) 的特性粘度 IV 的 70%。

13. 权利要求 11 的 1-丁烯聚合物, 其分子量分布 M_w/M_n 低于 4。

制备可分级的 1-丁烯聚合物的方法

本发明涉及一种通过使用基于茂金属的催化剂体系获得可分级的基于 1-丁烯的聚合物的方法以及可通过这种方法直接获得的聚合物。

1-丁烯聚合物在本领域中是众所周知的。由于它们在耐压性、抗蠕变性和冲击强度方面的优良性能，它们被广泛用于制造例如代替金属管道的管道、易打开的包装和薄膜。通过使用基于茂金属的催化剂体系制备全同立构基于 1-丁烯的聚合物在本领域中是众所周知的，获得它们的方法例如描述在 WO 02/100908、WO 02/100909 和 WO 03/014107 中，然而，能够获得的聚合物具有非常高的全同立构规整度。

另一方面，无规立构 1-丁烯聚合物在本领域中是已知的，其是粘性聚合物，主要用作粘合剂组合物的组分。制备这种聚合物的方法的实例在 US 6,288,192、EP 604908 和 EP 04101912.6 中给出。

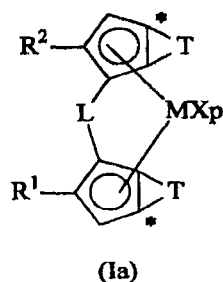
对于某些应用来说，需要一种具有弹性性能的比全同立构 1-丁烯聚合物更柔软的材料，但是这种材料必须是可容易加工的并且最重要的是不像无规立构 1-丁烯聚合物那样是粘性的。

一种可分级的弹性 1-丁烯聚合物描述于 US 4,298,722 中。通过使用有机锆化合物如四新苯基锆，即其中金属不具有如茂金属化合物具有的 π 键的化合物，获得这种聚合物。所获得的 1-丁烯聚合物可以使用二乙醚分级，除了其它性质以外，醚可溶级分的红外结晶度值为 1% 至 15%。如果与本发明的 1-丁烯聚合物的醚可溶级分的红外结晶度相比，这一值是相当高的。

在 *macromolecules* Vol 33. No. 6, 2000 中，描述了一种制备 1-丁烯均聚物的方法。该方法使用二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆、二甲基甲硅烷基双(茚基)二氯化锆或二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4,5-苯并茚基)二氯化锆的外消旋和内消旋的混合物。无规立构 1-丁烯聚合物的分子量是相当低的，为 200kg/mol 至 40kg/mol，根据该文件自身所述的马克-豪温克方程的参数，其相应于 0.95dl/g 至 0.27dl/g 的在十氢萘中测定的特性粘度。这些值相应于约 0.83dl/g 至 0.23dl/g 的在四氢萘中测定的特性粘度(IV)。在本发明的 1-丁烯聚合物组合物中，1-丁烯聚合物的特性粘度高于该文件中描述的值 0.83dl/g。更高的分子量

(即特性粘度更高的值)使得组合物的粘性更小,使得后者更容易加工。本发明的目的是得到一种制备可分级的基于 1-丁烯的聚合物的方法,其中上述聚合物的无规立构级分具有高分子量,并且它是无规立构的,同时全同立构级分具有高分子量,其中无规立构级分的分子量高于全同立构级分的分子量的 70%。因此,本申请人发现了一种制备 1-丁烯聚合物的方法,其包括以下步骤:在催化剂体系存在下,聚合 1-丁烯和任选地乙烯、丙烯或一种或多种通式 $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ 的 α -烯烃,其中 Z 是 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 烷基,所述催化剂体系可通过使以下物质接触而获得:

a) 至少一种内消旋或类似内消旋形式的通式(Ia)的茂金属化合物:



其中 M 是过渡金属原子,其选自属于元素周期表中第 3、4、5、6 族或者属于镧系或锕系的那些;优选地 M 是钛、锆或铪;

p 是 0-3 的整数,优选地 p 是 2,等于金属 M 的形式氧化态减 2;

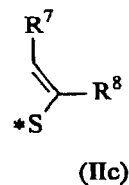
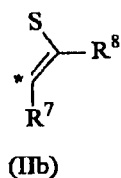
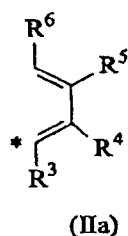
X, 相同或不同,是氢原子、卤素原子、或 R、OR、 OSO_2CF_3 、 OCOR 、SR、 NR_2 或 PR_2 基团,其中 R 是直链或支链、环状或非环状的 $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ 链烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{40}$ 炔基、 $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ -芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -烷基芳基或 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -芳基烷基;任选地含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子;优选地 R 是直链或支链 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基;或两个 X 可以任选地形成被取代的或未被取代的丁二烯基或 $\text{OR}'\text{O}$ 基团,其中 R' 是选自 $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ 亚烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ 亚芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ 烷基亚芳基和 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ 芳基亚烷基的二价基团;优选地 X 是氢原子、卤素原子或 R 基团;更优选地 X 是氯或 $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ -烷基;如甲基或苄基;

L 是任选含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子的二价 $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ 烃基团或含至多 5 个硅原子的二价亚甲硅基(silylene);优选地 L 是二价桥联基团,其选自 $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ 亚烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{40}$ 亚环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ 亚芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$

烷基亚芳基或 C_7 - C_{40} 芳基亚烷基, 任选含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子, 和含至多 5 个硅原子的亚甲硅基, 如 $SiMe_2$ 、 $SiPh_2$; 优选地 L 是基团 $(Z(R''))_n$, 其中 Z 是碳或硅原子, n 是 1 或 2 和 R'' 是 C_1 - C_{20} 烃基团, 其任选含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子; 优选地 R'' 是直链或支链、环状或非环状的 C_1 - C_{20} -烷基、 C_2 - C_{20} 链烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{20} -烷基芳基或 C_7 - C_{20} -芳基烷基, 其任选含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子; 更优选地基团 $(Z(R''))_n$ 是 $Si(CH_3)_2$ 、 $SiPh_2$ 、 $SiPhMe$ 、 $SiMe(SiMe_3)$ 、 CH_2 、 $(CH_2)_2$ 和 $C(CH_3)_2$;

R^1 和 R^2 , 彼此相同或不同, 是 C_1 - C_{40} 烃基团, 其任选含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子; 优选地它们是直链或支链、环状或非环状的 C_1 - C_{40} -烷基、 C_2 - C_{40} 链烯基、 C_2 - C_{40} 炔基、 C_6 - C_{40} -芳基, C_7 - C_{40} -烷基芳基或 C_7 - C_{40} -芳基烷基; 任选地含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子; 更优选地 R^1 和 R^2 是线性、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} -烷基; 更优选地 R^1 和 R^2 是甲基或乙基;

T, 彼此相同或不同, 是式(IIa)、(IIb)或(IIc)部分;



其中用符号*标记的原子键接通式(Ia)的化合物中用相同符号标记的原子;

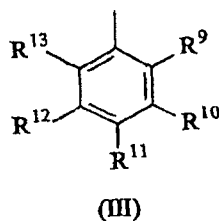
R^3 是 C_1 - C_{40} 烃基团, 其任选含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子; 优选地 R^3 是直链或支链、环状或非环状的 C_1 - C_{40} -烷基、 C_2 - C_{40} 链烯基、 C_2 - C_{40} 炔基、 C_6 - C_{40} -芳基, C_7 - C_{40} -芳基烷基或 C_7 - C_{40} -烷基芳基; 任选含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子; 更优选地 R^3 是直链或支链 C_1 - C_{20} -烷基、 C_6 - C_{40} -芳基、 C_7 - C_{40} -芳基烷基; 更优选地 R^3 是 C_6 - C_{20} -芳基, 其任选地被一个或多个 C_1 - C_{10} 烷基取代;

R^4 和 R^6 , 彼此相同或不同, 是氢原子或 C_1 - C_{40} 烃基团, 其任选含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子; 优选地 R^4 和 R^6 , 彼此相同或不

同, 是氢原子或直链或支链、环状或非环状的 C_1 - C_{40} -烷基、 C_2 - C_{40} 链烯基、 C_2 - C_{40} 炔基、 C_6 - C_{40} -芳基, C_7 - C_{40} -烷基芳基或 C_7 - C_{40} -芳基烷基; 任选含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子; 优选地 R^4 和 R^6 是氢原子;

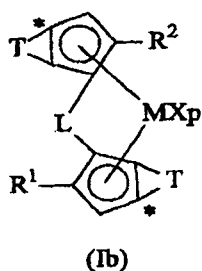
R^5 是 C_1 - C_{40} 烃基团, 其任选含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子; 优选地 R^5 是直链或支链、环状或非环状的 C_1 - C_{40} -烷基、 C_2 - C_{40} 链烯基、 C_2 - C_{40} 炔基、 C_6 - C_{40} -芳基, C_7 - C_{40} -烷基芳基或 C_7 - C_{40} -芳基烷基; 任选含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子; 更优选地 R^5 是一种直链或支链、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} -烷基; 更优选地 R^5 是甲基或乙基;

R^7 和 R^8 , 彼此相同或不同, 是氢原子或 C_1 - C_{40} 烃基团, 其任选含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子; 优选地 R^7 和 R^8 是氢原子或直链或支链、环状或非环状的 C_1 - C_{40} -烷基、 C_2 - C_{40} 链烯基、 C_2 - C_{40} 炔基、 C_6 - C_{40} -芳基, C_7 - C_{40} -烷基芳基或 C_7 - C_{40} -芳基烷基; 任选含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子; 更优选地 R^8 是氢原子或直链或支链、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} -烷基; 更优选地 R^8 是甲基或乙基; 更优选地 R^7 是氢原子或 C_1 - C_{40} -烷基、 C_6 - C_{40} -芳基或 C_7 - C_{40} -芳基烷基; 更优选地 R^7 是式(III)的基团



其中 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} , 彼此相同或不同, 是氢原子或直链或支链、环状或非环状的 C_1 - C_{20} -烷基、 C_2 - C_{20} 链烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{20} -烷基芳基或 C_7 - C_{20} -芳基烷基; 其任选含属于元素周期表第 13-17 族的杂原子; 优选地 R^9 和 R^{12} 是氢原子; R^{10} 、 R^{11} 和 R^{13} 优选是氢原子或直链或支链、环状或非环状的 C_1 - C_{10} -烷基;

b) 至少一种外消旋或类似外消旋形式的式(Ib)的茂金属化合物:

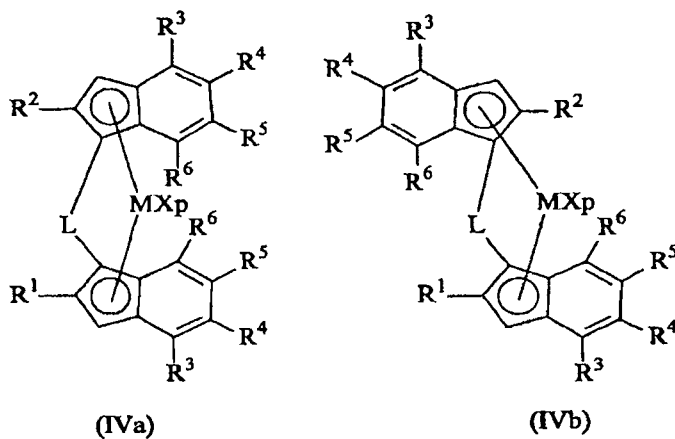


其中 R^1 、 R^2 、 T 、 L 、 M 、 X 和 p 已如上所述；并且其中用符号*标记的原子键接式(IIa)、(IIb)或(IIc)的部分中用相同符号标记的原子；

- c) 铝氧烷或能形成烷基茂金属阳离子的化合物；和任选地
- d) 有机铝化合物。

优选地外消旋或类似外消旋形式(式(Ib)的化合物)和内消旋或类似内消旋形式(式(Ia)的化合物)的比值为 10:90-90:10；更优选 20:80-80:20；还更优选 30:70-70:30。

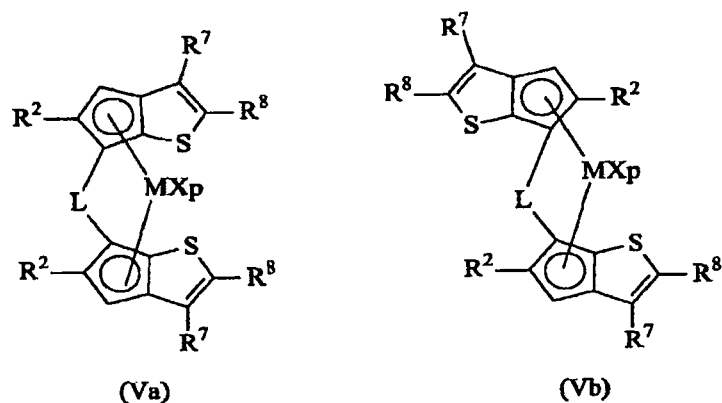
在一个实施方案中，式(Ia)和(Ib)的化合物分别具有以下式(IVa)或(IVb)



其中

M 、 X 、 p 、 L 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 具有上述含义。

在一个备选实施方案中，式(Ia)和(Ib)的化合物分别具有以下式(Va)或(Vb)

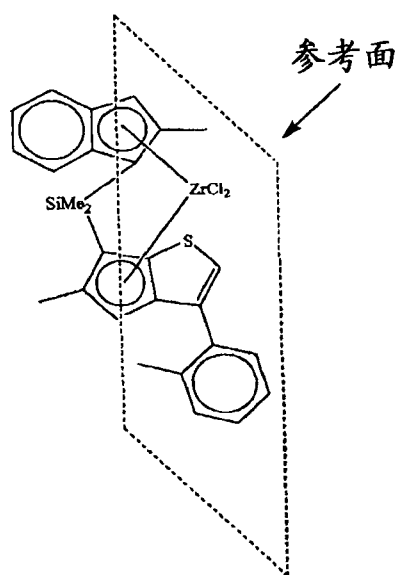


其中

M、X、p、L、R¹、R²、R⁷和R⁸具有上述含义。

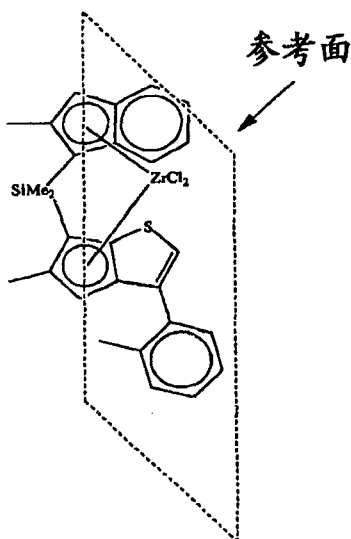
式(Ia)和(Ib)的茂金属化合物在本领域中是众所周知的，它们可以根据已知工艺过程制备，如 WO 01/44318、WO 03/045964、PCT/EP02/13552 和 DE 10324541.3 中所述的那些。

对本发明来说，术语“外消旋形式”意指在两个环戊二烯基部分上的相同取代基在相对于含锆和所述环戊二烯基结构部分中心的平面的相对侧。术语“类似外消旋形式”意指在茂金属化合物上的两个环戊二烯基部分的较大取代基在相对于含锆和所述环戊二烯基部分中心的平面的相对侧，如以下化合物所示：



对本发明来说，术语“内消旋形式”意指在两个环戊二烯基部分上

的相同取代基在相对于含锆和所述环戊二烯基部分中心的平面的相同侧。术语“类似内消旋形式”意指在茂金属化合物上的两个环戊二烯基部分的较大取代基在相对于含锆和所述环戊二烯基部分中心的平面的相同侧，如以下化合物所示：



本发明的目标 1-丁烯聚合物组合物可以容易地通过使该组合物根据如下所述工艺过程用二甲苯分级而被分级(在 0℃二甲苯可溶性)。这样，无规立构组分 a)保留在溶液中，而全同立构组分 b)在 0℃是不可溶的。

当组合物进行二乙基醚萃取时，无规立构组分 a)，单独采用的结果是完全可溶于该溶剂中，不能完全与组分 b)分离。无意于受限于理论，我们认为这可以通过以下事实进行解释：组分 a)和组分 b)被均匀混合使得二乙基醚不能使组分 b)片晶膨胀以便能接触并溶解组合物中存在的全部组分 a)。相反，当组合物进行根据如下所述工艺过程的二甲苯分级时，因为全部组合物被溶解，随后使组分 a)沉淀，分离是彻底的。

该事实证实可用本发明方法获得的 1-丁烯聚合物的组分 a)和组分 b)被完全均匀分散，使得该组合物保持两种组分的最佳性能。事实上，例如，组合物保留了组分 b)的熔点。

可用本发明方法获得的 1-丁烯聚合物具有非常窄的分子量分布，即使其由两个可区分的级分组成。所述 1-丁烯聚合物的分子量分布 (M_w/M_n) 低于 4；优选低于 3；更优选低于 2.5。

优选地,通过在 0℃二甲苯萃取获得的组分 a)的红外结晶度值低于 0.5%;更优选红外结晶度低于 0.3%;更加优选低于 0.1%。

可用本发明方法获得的 1-丁烯聚合物中的相对于组分 b)的组分 a)的量主要取决于外消旋或类似外消旋形式和内消旋或类似内消旋形式的比值和化合物(Ia)和(Ib)的聚合活性。因此一旦已知化合物(Ia)和(Ib)的聚合活性,组分 a)和组分 b)的期望的比值可以容易地通过计算式(Ia)和(Ib)的化合物的比值而得到。本发明方法的进一步的优点是当式(Ia)和(Ib)的化合物是同样茂金属化合物的内消旋或类似内消旋形式和外消旋或类似外消旋形式时,它们的聚合活性是相当的。因此有可能获得整个范围的组分 a)和组分 b)的比值,即例如从 95:5 至 5:95,而没有明显减小聚合方法的收率。相对于现有技术,这种效果是出人意料的。事实上,在 *macromolecules* Vol 33. No. 6, 2000 中,所用茂金属化合物的外消旋和内消旋形式的活性是非常不同的,内消旋形式比外消旋形式的活性更大,因此,例如为了使组合物富含全同立构 1-丁烯聚合物,将需要使用更加富含外消旋形式的催化剂体系,因此降低了聚合方法的收率。

在本发明方法中,还可以通过在聚合反应期间使用氢或乙烯来精细地调整组分 a)与组分 b)的比值。事实上,由于添加氢,有可能通过增加式(Ia)的化合物的使用期限和/或活性来增加组分 a)的量,同时式(Ib)的化合物受较小影响。类似的效果还可以通过使用乙烯代替氢来获得。

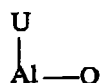
因此本发明的进一步的目标是一种在如上所述的催化剂体系存在下,制备 1-丁烯聚合物的方法,其包括以下步骤:聚合 1-丁烯和任选地乙烯、丙烯或一种或多种式 $\text{CH}_2 = \text{CHZ}$ 的 α -烯烃,其中 Z 是 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 烷基;其中所述方法是在氢或乙烯存在下进行的。

氢的量可以是 1 ppm-1000 ppm;优选地 5 ppm-500 ppm;更优选 10 ppm-400 ppm;更加优选地氢的量是 20 ppm-200 ppm;另一个优选的范围是 30 ppm-100 ppm,其中 ppm 定义为在液相(本体)中每百万分之摩尔份数(molar part per million)。在反应器中进料的 1-丁烯与乙烯的比值可以被改变以获得可分级的 1-丁烯聚合物,其包含 0.1mol%-8mol%,更优选 0.1mol%-5mol%,更加优选 0.1mol%-3mol%的乙烯。

用作上述方法组分 c)的铝氧烷可以通过水与式 $\text{H}_j\text{AlU}_{3-j}$ 或

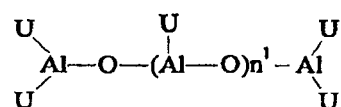
$H_jAl_2U_{6-j}$ 的有机铝化合物反应而获得, 其中 U 取代基, 相同或不同, 是氢原子、卤素原子、 C_1 - C_{20} -烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{20} -烷基芳基或 C_7 - C_{20} -芳基烷基, 任选地包含硅或锆原子, 前提条件是至少一个 U 不是卤素, 和 j 为 0-1, 还是非整数。在此反应中, Al/水的摩尔比优选是 1:1-100:1。

用于本发明方法的铝氧烷被认为是包含至少一种这类基团的直链、支链或环状化合物:

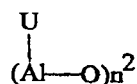


其中取代基 U, 相同或不同, 如上定义。

尤其是, 下式的铝氧烷:



可被用于直链化合物的情况, 其中 n^1 是 0 或 1-40 的整数, 取代基 U 如上所定义。或下式的铝氧烷:



可被用于环状化合物的情况, 其中 n^2 是 2-40 的整数, U 取代基如上所定义。

适用于本发明的铝氧烷的实例是甲基铝氧烷(MAO)、四(异丁基)铝氧烷(TIBAO)、四(2,4,4-三甲基-戊基)铝氧烷(TIOAO)、四(2,3-二甲基丁基)铝氧烷(TDMBAO)和四(2,3,3-三甲基丁基)铝氧烷(TTMBAO)。

特别有利的助催化剂是 WO 99/21899 和 WO 01/21674 中所述的那些, 其中烷基和芳基具有特定的支链形式。

描述于 WO 99/21899 和 WO 01/21674 中的可以与水反应而生成合适的铝氧烷(b)的铝化合物的非限制性实例是:

三(2,3,3-三甲基-丁基)铝、三(2,3-二甲基-己基)铝、三(2,3-二甲基-丁基)铝、三(2,3-二甲基-戊基)铝、三(2,3-二甲基-庚基)铝、三(2-甲基-

3-乙基-戊基)铝、三(2-甲基-3-乙基-己基)铝、三(2-甲基-3-乙基-庚基)铝、三(2-甲基-3-丙基己基)铝、三(2-乙基-3-甲基-丁基)铝、三(2-乙基-3-甲基-戊基)铝、三(2,3-二乙基-戊基)铝、三(2-丙基-3-甲基-丁基)铝、三(2-异丙基-3-甲基-丁基)铝、三(2-异丁基-3-甲基-戊基)铝、三(2,3,3-三甲基-戊基)铝、三(2,3,3-三甲基-己基)铝、三(2-乙基-3,3-二甲基-丁基)铝、三(2-乙基-3,3-二甲基-戊基)铝、三(2-异丙基-3,3-二甲基-丁基)铝、三(2-三甲基甲硅烷基-丙基)铝、三(2-甲基-3-苯基-丁基)铝、三(2-乙基-3-苯基-丁基)铝、三(2,3-二甲基-3-苯基-丁基)铝、三(2-苯基-丙基)铝、三[2-(4-氟-苯基)-丙基]铝、三[2-(4-氯-苯基)-丙基]铝、三[2-(3-异丙基-苯基)-丙基]铝、三(2-苯基-丁基)铝、三(3-甲基-2-苯基-丁基)铝、三(2-苯基-戊基)铝、三[2-(五氟苯基)-丙基]铝、三[2,2-二苯基-乙基]铝和三[2-苯基-2-甲基-丙基]铝,以及相应的化合物,其中烃基基团中的一种用氢原子替换,和其中烃基基团中的一个或两个用异丁基基团替换的那些。

在上述铝化合物中,三甲基铝(TMA)、三异丁基铝(TIBA)、三(2,4,4-三甲基-戊基)铝(TIOA)、三(2,3-二甲基丁基)铝(TDMBA)和三(2,3,3-三甲基丁基)铝(TTMBA)是优选的。

能形成烷基茂金属阳离子的化合物的非限制性实例是式 D^+E^- 的化合物,其中 D^+ 是能给出质子并且与式(Ia)和(Ib)的茂金属的取代基 X 不可逆反应的布朗斯台德酸, E^- 是相容的阴离子,该阴离子能使来源于两个化合物反应的活性催化物质稳定,并且足够活泼以被烯属单体去除。优选地,阴离子 E^- 包括一个或多个硼原子。更优选地,阴离子 E^- 是式 $BAr_4^{(-)}$ 的阴离子,其中取代基 Ar, 可以相同或不同,是芳基如苯基、五氟苯基或双(三氟甲基)苯基。四-五氟苯基硼酸酯是特别优选的化合物,如 WO 91/02012 所述。此外,可以适宜地使用式 BAr_3 的化合物。这类化合物例如描述在国际专利申请 WO 92/00333 中。能形成烷基茂金属阳离子化合物的其它实例是式 BAr_3P 的化合物,其中 P 是被取代的或未被取代的吡咯基团。这些化合物描述于 WO 01/62764 中。根据 DE-A-19962814 和 DE-A-19962910 的描述,含硼原子的化合物可以适宜地被担载。全部这些含硼原子的化合物可以按以下硼和茂金属的金属摩尔比使用: 约 1:1-约 10:1; 优选地 1:1-2:1; 更优选约 1:1。

通式 D^+E^- 的化合物的非限制实例是:

四(苯基)硼酸三乙基铵,
四(苯基)硼酸三丁基铵,
四(甲苯基)硼酸三甲基铵,
四(甲苯基)硼酸三丁基铵,
四(五氟苯基)硼酸三丁基铵,
四(五氟苯基)铝酸三丁基铵,
四(二甲基苯基)硼酸三丙基铵,
四(三氟甲基苯基)硼酸三丁基铵, ,
四(4-氟苯基)硼酸三丁基铵,
四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苄基铵,
四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基己基铵,
四(苯基)硼酸 N,N-二甲基苯胺(anilinium),
四(苯基)硼酸 N,N-二乙基苯胺,
四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯胺,
四(五氟苯基)铝酸 N,N-二甲基苯胺,
四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苄基铵,
四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基己基铵,
四(五氟苯基)硼酸二(丙基)铵,
四(五氟苯基)硼酸二(环己基)铵,
四(苯基)硼酸三苯基磷鎓,
四(苯基)硼酸三乙基磷鎓,
四(苯基)硼酸二苯基磷鎓,
四(苯基)硼酸三(甲基苯基)磷鎓,
四(苯基)硼酸三(二甲基苯基)磷鎓,
四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓,
四(五氟苯基)铝酸三苯基碳鎓,
四(苯基)铝酸三苯基碳鎓,
四(五氟苯基)硼酸二茂铁(ferrocenium) ,
四(五氟苯基)铝酸二茂铁,
四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓,
和四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯胺。
用作化合物 d)的有机铝化合物是如上所述的式 H_jAlU_{3-j} 或

$H_jAl_2U_{6-j}$ 的那些。

本发明的聚合方法可以在液相中，任选地在惰性烃溶剂存在下进行。所述烃溶剂可以是芳族(如甲苯)或者脂族(如丙烷、己烷、庚烷、异丁烷、环己烷和 2,2,4-三甲基戊烷)。优选地，通过使用液态 1-丁烯作为聚合介质，任选地在乙烯、丙烯或一种或多种式 $CH_2=CHZ$ 的 α -烯烃存在下进行本发明的聚合方法，其中 Z 是 C_3 - C_{10} 烷基，含量为 0-50wt%；优选 0-40wt%；更优选 0-30wt%。

聚合温度优选为 20℃-150℃，更加优选 40℃-90℃；特别优选 50℃-80℃。优选地在本发明方法中制备 1-丁烯均聚物。使用本发明方法，还可能获得 1-丁烯均聚物或 1-丁烯共聚物，其含 α -烯烃的衍生单元，所述 α -烯烃选自乙烯、丙烯或者一种或多种式 $CH_2=CHZ$ 的 α -烯烃，其中 Z 是 C_3 - C_{10} 烷基。乙烯、丙烯或一种或多种式 $CH_2=CHZ$ 的 α -烯烃的衍生单元的含量为至多 10mol%；优选地为 0.1mol%-10mol%；更优选为 0.1mol%-5mol%，更加优选为 0.1mol%-4mol%。式 $CH_2=CHZ$ 的 α -烯烃的实例是 1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、4,6-二甲基-1-庚烯、1-癸烯和 1-十二烯。

根据如下所述工艺过程在 0℃通过使用二甲苯可用本发明方法获得的 1-丁烯聚合物是可分级的。在 0℃可溶于二甲苯的级分结果是无规立构均聚物或无规立构 1-丁烯共聚物，其含选自乙烯、丙烯或一种或多种式 $CH_2=CHZ$ 的 α -烯烃的 α -烯烃的衍生单元，其中 Z 是如上所述的 C_3 - C_{10} 烷基，组分 a)具有以下特征：

- i) 分子量分布 M_w/M_n 等于或低于 4；
- ii) 由 ^{13}C -NMR 测量的 rr 三单元组为 15%-35%；
- iii) 在差示扫描量热仪(DSC)上熔化焓是未可检测的；
- iv) 在四氢萘(THN)中在 135℃测量的特性粘度(IV)为 1.0dl/g-5.0dl/g；和

- v) 红外结晶度低于 0.5%；

优选地，在组分 a)中分子量分布 M_w/M_n 低于 3；更优选低于 2.5。在组分 a)中由 ^{13}C -NMR 测量的 rr 三单元组优选是 20%-30%。

在组分 a)中，在四氢萘(THN)中在 135℃测量的特性粘度(IV)优选是 1.0dl/g-4.0dl/g；优选地 1.1dl/g-3.0dl/g；更优选 1.1dl/g-2.5dl/g。

在组分 a)中红外结晶度优选低于 0.3%；更优选低于 0.1%；更加优

选低于 0.05%。

可用本发明方法获得的可分级的 1-丁烯聚合物的组分 a)具有高分子量(IV)。通常组分 a)的特性粘度(IV)高于全同立构组分 b)的特性粘度(IV)的 70%，优选地，其高于全同立构组分 b)的特性粘度(IV)的 80%。该重要特征产生的效果在于因为无规立构组分的高粘性，后者较高的分子量显著地减少本发明 1-丁烯聚合物的粘性，因此本发明的 1-丁烯聚合物可以容易地加工。

在 0℃不溶于二甲苯中的级分的结果是全同立构 1-丁烯均聚物或 1-丁烯共聚物，其含选自乙烯、丙烯或一种或多种式 $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ 的 α -烯烃的 α -烯烃的衍生单元，其中 Z 是 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 烷基，组分 b)具有以下特征：

- i) 分子量分布 M_w/M_n 等于或低于 4；
- ii) 由 ^{13}C -NMR 测量的全同立构 mmmm 三单元组高于 90%；
- iii) 在四氢萘(THN)中在 135℃测量的特性粘度(IV)为 1.0dl/g-5.0dl/g；

优选地，在组分 b)中分子量分布低于 3；更优选低于 2.5。由 ^{13}C -NMR 测量的全同立构 mmmm 三单元组优选高于 93%，更优选它们高于 95%。在组分 b)中，优选地，在四氢萘(THN)中在 135℃测量的特性粘度(IV)为 1.0dl/g-4.0dl/g；优选为 1.1dl/g-3.0dl/g；更优选 1.2dl/g-2.5dl/g。

优选地，可分级的 1-丁烯聚合物包含 5%-95%的组分 a)；优选 20wt%-80wt%；更优选组分 a)为 30wt%-70wt%。优选地，可分级的聚(1-丁烯)聚合物包含 95%-5%的组分 b)；优选组分 b)为 80wt%-20wt%；更优选组分 b)为 30wt%-70wt%。以下组成也是可能的：

组分 a)	组分 b)
10-20wt%	90-80wt%
20-30wt%	80-70wt%
30-40wt%	70-60wt%
40-50wt%	60-50wt%
50-60wt%	50-40wt%
60-70wt%	40-30wt%
70-80wt%	30-20wt%
80-90wt%	20-10wt%

使用本发明目标 1-丁烯聚合物，有可能获得柔软的新材料，其可被用于若干应用以便代替例如聚氯乙烯、聚氨酯或苯乙烯嵌段共聚物。而且，本发明目标可分级的 1-丁烯聚合物的组分 a)和 b)是完全相容的，使得获得非常均匀的最终 1-丁烯聚合物。

在四氢萘(THN)中在 135℃测量特性粘度(IV)。根据以下经验公式已经在四氢萘中测量的特性粘度和在十氢萘(DHN)中测量的特性粘度之间进行转换

$$IV(THN)=0.87IV(DHN)$$

此方程通过分析在若干聚丁烯样品的 THN 和 DHN 中测量的 IV 而导出的。

根据标准方法，在 Perkin Elmer DSC-7 装置上通过差示扫描量热法(D.S.C.)测量聚合物的熔点(T_m)。将从聚合中获得的称重样品(5-7mg)密封到铝蒸发皿中并且以 10℃/分钟的速度加热到 180℃。将样品保持在 180℃达 5 分钟以使全部微晶完全熔融，然后以 10℃/分钟的速度冷却到 20℃。在 20℃静置 2 分钟后，以 10℃/分钟的速度将样品二次加热至 180℃。在这第二次加热过程中，峰值温度视为熔解温度(T_m)，峰值面积视为熔化焓(ΔH_f)。

使用装备有四个混合型凝胶柱 PLgel 20μm Mixed-A LS (Polymer Laboratories, Church Stretton, United Kingdom)的 Waters 150C ALC/GPC 装置(Waters, Milford, Massachusetts, USA)测量全部样品的分子量参数和分子量分布。柱尺寸为 300x7.8mm。所用的溶剂是 TCB，

流速保持在 1.0mL/分钟。在 1,2,4-三氯苯 (TCB) 中, 溶液浓度是 0.1g/dL。添加 0.1g/L 的 2,6-二-叔丁基-4-甲基酚(BHT)以防止降解, 注入体积是 300 μ L。全部测量在 135 $^{\circ}$ C 进行。GPC 校准是复杂的, 因为对于 1-丁烯聚合物, 没有良好表征的窄分子量分布的标准参考物质可以获得。因此, 使用分子量为 580-13,200,000 的 12 种聚苯乙烯标准样品获得普适标定曲线。对于聚苯乙烯和聚-1-丁烯, 假设 Mark-Houwink 关系的 K 值分别为: $K_{PS}=1.21\times 10^{-4}$ dL/g 和 $K_{PB}=1.78\times 10^{-4}$ dL/g。Mark-Houwink 指数 α 假设为 0.706(对于聚苯乙烯)和 0.725(聚-1-丁烯)。虽然在这种方法中, 所获得分子参数仅仅是各个链的流体动力学体积的估算值, 但它们使得可以进行相对比较。

在 120 $^{\circ}$ C 以傅里叶变换方式在 100.61MHz 运转的 DPX-400 分光计上获得 ^{13}C -NMR 光谱。在 120 $^{\circ}$ C, 将样品溶解在 1,1,2,2-四氯乙烷-d2 中, 浓度为 8wt%/v。使用 90 $^{\circ}$ 脉冲、脉冲间 15 秒延迟和去除 ^1H - ^{13}C 偶联的 CPD(waltz16)来获得各个光谱。使用 6000Hz 的频谱窗在 32K 数据点中储藏约 3000 瞬时值。由 ^{13}C NMR 测量茂金属制得的 PB 的全同立构规整度, 其定义为乙基支链的特征亚甲基的 mmmm 三单元组峰值的相对强度。在 27.73 ppm 处的该峰值用作内标。根据 *Macromolecules*, 1992, 25, 6814-6817 得到五单元组的归属 (assignment)。通过从 26.92 ppm 至 26.43 ppm 峰的弧线积分获得无规立构 1-丁烯聚合物组分 a) 的三单元组含量。

使用去卷积指令集 (routine for deconvolution) (包括在 Bruker WIN-NMR 程序内)拟合 PB 光谱的侧链亚甲基区域。使用 Lorentzian 谱线形状拟合 mmmm 五单元组和与单单元误差相关的五单元组 (mmmr、mmrr 和 mrrm), 使得程序改变谱线强度和宽度。结果获得那些信号的相对强度。这些结果用于使用对映位点模型的五单元组分布的统计建模, 以便获得全部五单元组分布(三单元组分布由五单元组分布推演出)。

通过使用以下方程中 1221cm^{-1} 和 1151cm^{-1} 处的吸收值 A, 由聚合物的约 1mm 薄膜的红外吸收光谱测定红外结晶度:

$$\text{结晶度} = \frac{\left(\frac{A_{1221}}{A_{1151}} \right)_{\text{固体}} - 0.76}{5.43 - 0.76}$$

该方程描述于 Nishioka 和 Yanagisawa 的以下文献中: Chem. of High Polymers (Japan) 19, 667 (1962)。

根据如下所述工艺过程(在 0℃二甲苯可溶性)通过使本发明目标的 1-丁烯聚合物组合物用二甲苯分级, 可以容易地使该组合物分级。这样, 无规立构组分 a)保留在溶液中, 而全同立构组分 b)在 0℃是不可溶的。当组合物进行二乙基醚萃取时, 无规立构组分 a), 单独采用的结果是完全可溶于该溶剂中, 不能完全与组分 b)分离。无意于受限于理论, 我们认为这可以通过以下事实进行解释: 组分 a)和组分 b)被均匀混合使得二乙基醚不能使组分 b)片晶膨胀以便能接触并溶解组合物中存在的全部组分 a)。相反, 当组合物进行根据如下所述工艺过程的二甲苯分级时, 因为全部组合物被溶解, 随后使组分 a)沉淀, 分离是彻底的。

该事实证实本发明的 1-丁烯聚合物组合物的组分 a)和组分 b)被完全均匀分散, 使得该组合物保持两种组分的最佳性能。事实上, 例如, 组合物保留了组分 b)的熔点。

为了说明性目的给出以下实施例并且不意欲限制本发明。

实施例

在 0℃二甲苯可溶性

将 2.5 的按以上制备的反应器组合物的样品悬浮在 250mL 的预先蒸馏的二甲苯中。加热混合物以便在约 30 分钟内到达温度 135℃, 同时平缓地在轻质氮气流下搅拌。一旦到达温度 135℃, 为完成样品的溶解, 在 135°使混合物再保持 30 分钟。

一旦溶解步骤已经结束, 在搅拌下使溶液气冷直到其到达温度约 100℃。然后将含溶液的烧瓶放入具有水和冰浴的杜瓦瓶中, 以便烧瓶内的温度降到 0℃。使搅拌下使溶液保持在 0℃达 1 小时, 以便完成不可溶物的结晶。

使所获得的混合物滤过短柄玻璃漏斗和快速过滤的纸过滤器。如果该滤液不是完全透明的, 重复过滤。在过滤步骤期间, 混合物保持

在 0℃。一旦完成过滤，在 25℃称量滤液，然后将两 50ml 等份加入两个容量瓶中。

将两 50ml 等份滤液之一转移到预先校准的铝蒸发皿中(该铝蒸发皿在使用前被置于 500℃的马弗炉中达 30 分钟)。铝蒸发皿加热到 140℃以便使溶剂在轻质氮气流中蒸发，同时收集并且冷凝被蒸发的溶剂蒸气。一旦完成溶剂蒸发，在 75-80℃和在氮气流下将蒸发皿放入真空(200-400 毫巴)炉中以便使内容物干燥直至恒重(全部可溶)。对 50ml 第二等份滤液重复这一工艺过程。

平行地，使等份 50ml 二甲苯进行相同的蒸发工艺过程以便获得空白参考物。

使用以下通式，以重量百分比的形式，表示在 0℃的邻二甲苯(全部可溶)中的可溶级分：

$$XS \% = \frac{\left(\left(\frac{M_{r_1} - M_{r_2}}{2} \right) - \left(M_b - \left(\frac{V_r}{V_b} \right) \right) \right) \times V_i}{M_i \times V_r} \times 100 \quad (1)$$

其中，各符号含义如下：

XS% = 全部可溶级分的重量百分比；

Mr₁ = 蒸发时，第一等份的残余物；

Mr₂ = 蒸发时，第二等份的残余物；

M_b = 蒸发时，空白残余物；

M_i = 起始样品重量；

V_r = 被蒸发溶液的体积；

V_b = 被蒸发空白体积；

V_i = 起始溶剂体积。

使用以下通式，以重量百分比的形式，表示在 0℃的邻二甲苯(全部可溶)中的不可溶级分：

$$XI\% = 100 - XS\% \quad (2)$$

其中，各符号含义如下：

XI% = 不可溶级分重量百分比;

XS% = 全部可溶的重量百分比。

茂金属化合物

根据 WO 01/44318, 分别制备(A-1)和(A-2)的外消旋和内消旋二甲基甲硅烷二基双 6-[2,5-二甲基-3-(2'-甲基-苯基)环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩]二氯化锆。

实施例 1

催化剂体系

通过使用 4.5mg 的 A-1 和 A-2 的 1:1 的混合物; Altot/Zr 200 和比值为 2:1 的甲基铝氧烷(MAO)/三异丁基铝(TIBA), 根据描述于 EP 04101020.8 的“实施例 1 制备催化剂体系 C-1”中的工艺过程, 制备催化剂体系 C-1。

1-丁烯聚合

使用装备有磁力驱动的搅拌器和流量记录与控制系统的 4 升夹套不锈钢高压釜。通过 DCS PC 控制输入高压釜的全部流量、压力和温度。在各试验前, 用热氮气(1.5barg N₂、70℃、1 小时)清洗高压釜。然后, 在室温加入 1350g 的 1-丁烯和 6mmol 的 Al(i-Bu)₃(在己烷中的 1M 溶液)。然后, 使高压釜恒温于聚合温度, 利用氮气压力通过不锈钢管瓶将以上制备的含催化剂/共催化剂混合物的溶液注入到高压釜中。聚合反应在 70℃进行 1 小时。然后, 中断搅拌, 用氮气将输入高压釜的压力提高到 20bar-g。将 1-丁烯/聚-1-丁烯混合物从底部排到受热的含水的钢罐(70℃)中。关掉罐的加热, 通入 0.5bar-g 的氮气流。在室温冷却后, 打开钢罐并收集湿聚合物。在 70℃在减压下在烘箱中干燥湿聚合物。聚合条件和所获得的聚合物的特征数据列于表 1 中。

表 1

实施例	活性 kg/ (g _{met} ·h)	I.V. dL/g (THN)	M _w /M _n	T _m (II) ℃	ΔH _f (II) J/g	ΔH _c (II) J/g
1*	98.7	1.4	2.0	106.5	19.12	-18.3

*催化剂溶液老化 24 小时

根据如上所述的工艺过程,使如上所制备的反应器组合物在 0℃ 进行二甲苯萃取。两种级分的特性示于表 2 中。

表 2

	组合物	NMR%	I.V. dL/g (THN)	M _w /M _n	焓 (ΔH _f) J/g	结晶度 (IR)	T _m ℃
实施例 1	组分 a 43%	rr 29	1.4	2.0	n.d.	0.030	n.d.
	组分 b 57%	mmmm 98	1.4	2.0	32	n.a.	106.5

n.d. 未可检测的

n.a. 不可得的

使以上获得的反应器组合物的样品用二乙基醚进行索格利特萃取达 12 小时。蒸发萃取物以便离析可溶级分。除完全是无定形的以外,这种醚可溶级分。总计 28wt%, 其完全是无规立构的, 结晶度 (IR) 为 0.024%。

实施例 2-4

制备催化剂体系 C-2

在氮气气氛下在室温将异十二烷(1.48 升)中的 1130g 的 110g/升的三异丁基铝(TIBA)溶液和甲苯中的 390mL 的 30%wt/wt 的甲基铝氧烷(MAO)溶液加入到 20 升夹套反应器中。在 50℃ 搅拌所得烷基混合物 1 小时。然后在室温下在氮气气氛下将 8.6g 的 A-1 和 A-2 的混合物(内消旋/外消旋=40/60)(12.3mmol)添加到反应器中。在 50℃ 搅拌 1 小时后,在真空下(5 毫米汞柱)通过蒸馏除去甲苯。然后用 0.96 升(717g)的异十二烷将所获得的溶液稀释至全部催化剂(A-1 和 A-2 加 MAO 加 TIBA)的浓度达到每升溶液 104g。同样地,将所得催化剂溶液从反应器排出并使用。分析该催化剂溶液,结果如下: Al_{TOT}/Zr=209(理论值 203), Al=3.95wt%(理论值 3.8), Zr=637 ppm(理论值 636)。对于每 mL 溶液来说,茂金属的浓度结果为 3.76 毫克的 A-1+A-2。所得催化剂溶液组成为: 异十二烷=86.19wt%, MAO=4.97wt%, TIBA=8.4wt%和茂金属 A-1+A-2=0.44wt%。

在中试装置中的 1-丁烯聚合

在中试装置中进行聚合，该中试装置包括两个串联连接的搅拌反应器，其中液态 1-丁烯构成液态介质。将示于表 3 中的催化剂体系注入到反应器中，进料速度为 8-10g/小时，连续进行聚合，聚合温度为 65℃。最初，在没有氢的条件下使该装置运转，然后，在生产的固定周期后，将氢(50 ppm 在本体中)进料到两个反应器中。全部其它工艺条件不变，目标是评价氢对催化剂响应的效果。

在没有氢的条件下运转，见实施例 2，显示了催化剂周转量(mileage)约 3200g/g，并且制备了这样的聚丁烯(PB1)，其等级为 IV1.6dl/g 和 20wt%的二甲苯可溶性。产量的主要贡献来自第一反应器，分流了总产量的 75%。

当供给氢时，实施例 3，观察到催化剂周转量增加了 10-15%以及第二反应器的贡献从 25%上升到 35%。在这些条件下制备的 PB1 的等级为具有较低的 IV(1.4dl/g)和较高的二甲苯可溶性，稳定在 30wt%。聚合物的分子量是很稳定的并且顺利地控制。

以熔体形式从溶液中回收 1-丁烯聚合物并且切成小球。聚合条件示于表 3 中。

表 3

实施例	2		3	
	2-1	2-2	3-1	3-2
	第一反应器	第二反应器	第一反应器	第二反应器
催化剂体系	C-2		C-2	
停留时间(分)	144	88	140	85
C4-进料(kg/h)	86	50	80	50
H ₂ ppm mol	0	0	50	55
分流率 wt%	75	25	65	35
收率 g/g [§]	3200		3600	

[§]收率是指全部铝内容物克聚合物/克全部铝

表 3 的结果清楚表明氢的存在增加了催化剂的活性，特别是(表 3 和 4)，其增加了内消旋化合物的活性，而外消旋物仅受到非常小量的

影响。而且根据两个反应器产量的比值，可以断定在氢存在的条件下，催化剂衰退降低。实施例 2 和 3 中获得的一些聚合物已根据 ISO 527-1 和 ISO 178 进行表征，数据示于表 4 中。

表 4

实施例	2	3
在 0℃二甲苯可溶性, wt%	20	30
IV(dl/g)	1.6	1.4
挠曲模量(MPa)	83	n.a.
断裂应力(MPa)	27.9	n.a.
断裂伸长率(%)	453	n.a.
熔点(℃)	105.9	105.7

n.a.不可得的