



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110283280 B

(45) 授权公告日 2022.11.04

(21) 申请号 201910502320.X

(22) 申请日 2015.05.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110283280 A

(43) 申请公布日 2019.09.27

(30) 优先权数据

62/006,119 2014.05.31 US

62/136,302 2015.03.20 US

(62) 分案原申请数据

201580040332.5 2015.05.26

(73) 专利权人 株式会社普利司通

地址 日本东京都

(72) 发明人 J·P·埃布尔 秦增全

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

C08F 236/06 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

C08J 3/03 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102549024 A, 2012.07.04

JP 2014037499 A, 2014.02.27

M.F.V.MARQUES et al. COPOLYMERIZATION
OF ETHYLENE AND BUTADIENE WITH A ZIEGLER
CATALYST BASED ON MgH₂/TiCl₄.《European
Polymer Journal》.1994, 第30卷(第9期),

审查员 王恒

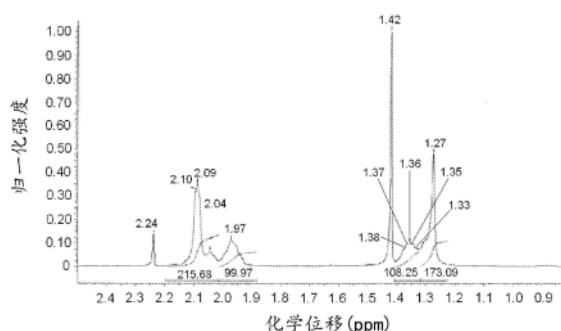
权利要求书1页 说明书26页 附图9页

(54) 发明名称

金属络合物催化剂、采用金属络合物催化剂
的聚合方法及其聚合物产品

(57) 摘要

本发明涉及金属络合物催化剂、采用金属络合物催化剂的聚合方法及其聚合物产品。具有茛基配体的金属络合物可用作催化体系的成分。所述催化体系可用于包括烯烃和多烯的烯键式不饱和烃单体的聚合。所述催化体系的实施例可提供包含多烯链节和40摩尔%至75摩尔%的乙烯链节的互聚物,其中多个所述乙烯链节无规则分布。所述催化体系还可用于在C₅-C₁₂烷烃中进行的溶液聚合,产生的互聚物包含至少10摩尔%的乙烯链节。



1. 一种互聚物,其包含共轭二烯链节和40摩尔%至75摩尔%的乙烯链节,多个所述乙烯链节无规则分布并且所述共轭二烯链节的一部分形成至少一个嵌段,其中关于所述互聚物,下列中的至少一者成立:

所述互聚物的¹³C核磁共振光谱图包括32.1ppm和32.2ppm中一者或多者处的¹³C峰,以及所述互聚物的质子核磁共振光谱图包括1.85ppm至2.02ppm之间的H峰,

其中分离的共轭二烯链节含量为多于25摩尔%,其通过将所述H峰的积分面积除以属于多烯链节的相应H峰的积分面积之和来确定。

2. 根据权利要求1所述的互聚物,其中大于0摩尔%至10摩尔%的所述共轭二烯链节以乙烯基-1,2构型掺入。

3. 一种组合物,包含

a) 溶剂体系,所述溶剂体系包含至少50重量%的一种或多种C₅-C₁₀烷烃,以及

b) 互聚物,所述互聚物包含共轭二烯链节和至少50摩尔%的乙烯链节,所述乙烯链节的至少一部分无规则分布在所述互聚物中并且所述互聚物包含所述共轭二烯链节的至少一个嵌段,其中25摩尔%至99摩尔%的所述共轭二烯链节无规则分布。

4. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述共轭二烯链节包含至少一种类型的二烯链节。

5. 根据权利要求3所述的组合物,其中大于0摩尔%至10摩尔%的所述共轭二烯链节以乙烯基-1,2构型掺入。

金属络合物催化剂、采用金属络合物催化剂的聚合方法及其聚合物产品

[0001] 本申请是申请日为2015年5月26日、申请号为201580040332.5、发明名称为“金属络合物催化剂、采用金属络合物催化剂的聚合方法及其聚合物产品”的申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求于2014年5月31日提交的美国临时申请序列No.62/006,119和于2015年3月20日提交的美国临时申请序列No.62/136,302的权益,这些申请的公开内容以引用方式并入本文。

背景技术

[0004] 橡胶制品(诸如轮胎胎面)通常由包含一种或多种补强材料(比如粒状炭黑和二氧化硅)的弹性体组合物制成;参见例如The VanderbiltRubber Handbook,13th ed.(1990), pp.603-04(《范德堡橡胶手册》,第13版,1990年,第603-604页)。

[0005] 良好的牵引力和耐磨性是轮胎胎面的首要考虑因素;然而,对机动车辆燃料效率的考虑要求轮胎胎面的滚动阻力最小化,这与轮胎工作期间的滞后性和热积累的降低相关联。滞后性降低和牵引力良好在很大程度上是相互矛盾的考虑因素:由被设计成提供良好道路牵引力的组合物制成的胎面通常表现出滚动阻力增大,反之亦然。

[0006] 通常对填料、聚合物和添加剂进行选择,以便提供这些性质的可接受的折衷或平衡。确保补强填料充分散布于整个弹性体材料中,这不但增强了加工性,还起到改善物理性质的作用。填料的分散可通过增强其与弹性体的相互作用而得到改善,这常常导致滞后性降低(参见上文)。这类尝试的例子包括在存在选择性反应促进剂的情况下进行高温混合、将配混材料的表面氧化、表面接枝以及通常在聚合物的末端处对其进行化学改性。

[0007] 各种天然和合成的弹性体材料通常用于制造硫化橡胶,比如轮胎部件。一些最常用的合成材料包括通常由采用催化剂的工艺制备的高顺式聚丁二烯、以及通常由采用自由基或阴离子引发剂的工艺制备的基本上无规的苯乙烯/丁二烯互聚物。

[0008] 特别难合成的是炔和多烯(特别是共轭二烯)的互聚物,很大程度上是由于这两种类型的烯键式不饱和单体的反应性截然不同。它们各自对聚合催化剂的金属原子配位的敏感性极不相同。

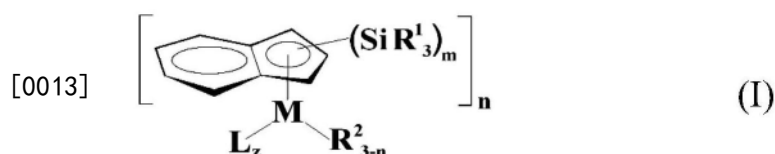
[0009] 虽然难以合成,但此类互聚物具有显著的商业价值。因为多烯和烯烃单体经常源于不同原材料并且通过不同技术提供,所以弹性体材料的制造商可通过使用变化量和/或可调节量的每种单体的链节合成互聚物,从而防止任一单体出现供应中断和价格混乱。

[0010] 另外,充气轮胎的某些部分(特别是侧壁)优选地表现出良好的抗大气降解(特别是臭氧降解)性能。此类组分可得益于包含基本上饱和的弹性体。在历史上,典型的选择包括乙烯/丙烯/非共轭二烯(EPDM)互聚物或异丁烯和对甲基苯乙烯的溴化共聚物。这些材料的替代选择也仍然是期望的。

发明内容

[0011] 任何一类茚基金属络合物均可用作催化剂体系的成分。该催化剂体系可用于烯键式不饱和烃单体(包括多烯和烯烃的混合物或共混物)的聚合反应中。

[0012] 该类金属络合物可由以下通式表示:



[0014] 其中M表示3族金属原子;L表示中性路易斯碱;z为0至3的整数,包括端值;m为1或2,前提条件是,当m=2时,甲硅烷基位于茚基配体的1位和3位上;n为1或2;每个R¹独立地为H、卤素原子、C₁-C₂₀烷基、C₅-C₈环烷基、芳烷基、烷氧基、甲硅烷氧基、硝基、磺酸基或-(CH₂)_yR³基团,其中y为0或1,并且R³为取代或未取代的芳基;并且R²为X型单阴离子配体。L基团和R²基团任选地可结合,以便与每者都与之键合的M原子一起提供环部分。作为另一种选择或除此之外,两个R¹基团可结合以形成取代或未取代的亚烷基,该取代或未取代的亚烷基可与Si原子形成环部分。

[0015] 本发明的方面包括催化剂组合物,该催化剂组合物包含式(I)络合物,该式(I)络合物中的某些还涉及催化剂活化剂,本发明的方面还包括制造所述络合物和所述催化剂组合物的方法,。

[0016] 在另一方面,提供了一种聚合烯键式不饱和烃单体的方法,该方法涉及将单体与上述催化剂组合物接触。烯键式不饱和烃单体可包括一种或多种类型的多烯(包括二烯),并且在一些实施例中,所得二烯链节有利地可优选地以1,4-构型掺入,即聚合物产品可具有较低数量的乙烯链节。烯键式不饱和烃单体还可包括一种或多种类型的烯烃,并且在一些实施例中,所得聚合物可包含较大数量的烯烃链节(例如至少约50摩尔%),在很多实施例中,所述较大数量的烯烃链节可基本上无规掺入整个聚合物链中,或者在其他实施例中,所述较大数量的烯烃链节可存在于无规分布的烯烃和多烯链节的嵌段中。在某些实施例中,该方法可在主要或甚至完全由C₅-C₁₀烷烃构成的溶剂体系中进行。在这些实施例和其他实施例中,该方法任选地可包括使所得聚合物具有末端部分,以及可增强聚合物与多种类型的粒状填料相互作用的步骤,所述末端部分包含一个或多个杂原子。

[0017] 在又另一方面,提供了包含较高数量的烯烃链节的多烯/烯烃互聚物。当所述烯烃是乙烯或包含乙烯时,所述互聚物可包含约40摩尔%至约75摩尔%的乙烯链节,其中多个此类乙烯链节无规分布。另外,当所述多烯是共轭二烯时,相对于二烯链节的总摩尔,共轭二烯链节的至少40%、至少45%或甚至至少50%可具有顺式异构体构型。在一些实施例中,多烯/烯烃互聚物可包含多烯链节的至少一个嵌段以及无规分布的多烯和烯烃链节的一个嵌段。该方面的一个具体实施例是共轭二烯/乙烯共聚物,其中一个嵌段具有共轭二烯链节,该共轭二烯链节具有上述数量的顺式异构体构型,并且另一个嵌段具有无规分布的共轭二烯和乙烯链节。

[0018] 在仍另外的方面,提供了一种在溶剂体系中包含互聚物的组合物,该互聚物包含至少50重量%的一种或多种C₅-C₁₀烷烃,并且在一些实施例中,该互聚物仅包含这种C₅-C₁₀烷烃。所述互聚物组分包含多烯链节和至少10摩尔%的乙烯链节。多个所述乙烯链节可无

规分布于互聚物中。

[0019] 前述聚合方法还任选地可包括使所得聚合物具有末端部分,该末端部分包含一个或多个杂原子,以便增强聚合物与多种类型的粒状填料(比如炭黑和/或二氧化硅)相互作用的能力。

[0020] 还提供了包含粒状填料和所得聚合物的组合物,包括硫化橡胶,所述组合物的某些实施例还可包含末端官能团,还提供了使用此类组合物的方法。

[0021] 根据以下具体实施方式,本发明其他方面对于普通技术人员而言将显而易见。为了帮助理解本说明书,紧接在下文提供了某些定义,这些定义旨在通篇适用,除非周围文字明确表示相反意思:

[0022] “聚合物”意指一种或多种单体的聚合产物并且包括均聚物、共聚物、三元聚合物、四元聚合物等;

[0023] “链节”或“链节单元”意指源自单种反应物分子的聚合物中的该部分(例如,乙烯链节的通式为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$);

[0024] “共聚物”意指包括源自两种反应物(通常为单体)的链节单元的聚合物,并包括无规、嵌段、链段、接枝等共聚物;

[0025] “互聚物”意指包括源自至少两种反应物(通常为单体)的链节单元的聚合物,并包括共聚物、三元聚合物、四元聚合物等;

[0026] “取代的”意指包含不妨碍所考虑基团的预期目的的杂原子或官能团(例如,烷基);

[0027] “多烯”意指有至少两个双键位于其最长部分或链中的分子(通常为单体),具体地包括二烯、三烯等;

[0028] “聚二烯”意指包含来自一种或多种二烯的链节单元的聚合物;

[0029] “镧系金属”意指原子序数为57-71(包括端值)的任何元素;

[0030] “3族金属”意指Sc、Y或镧系金属;

[0031] “phr”意指每100重量份(pbw)橡胶的重量份;

[0032] “自由基”意指分子在与另一分子反应后(不论是因反应获得还是失去任何原子)保留下来的那部分;

[0033] “中性路易斯碱”意指包含一对可用电子的非离子化合物(或自由基);

[0034] “芳基”意指苯基或多环芳香族自由基;

[0035] “芳烷基”意指包含芳基取代基的烷基自由基,例如苄基;

[0036] “非配位阴离子”意指由于空间位阻不与(例如)催化剂体系的活性中心形成配位键的空间体积庞大的阴离子;

[0037] “非配位阴离子前体”意指能够在反应条件下形成非配位阴离子的化合物;

[0038] “末端”意指聚合链的端部;

[0039] “末端活性”意指聚合物具有活性末端或假活性末端;以及

[0040] “末端部分”意指位于末端处的基团或官能团。

[0041] 在本文件通篇中,以百分比形式给出的所有值均为重量百分比,除非周围文字明确表示相反意思。任何具体引用的专利和/或已公布专利申请的相关部分均以引用方式并入本文中。

附图说明

- [0042] 图1是通过差示扫描量热法 (DSC) 从实例3中聚合物上得到的热流-温度图。
- [0043] 图2是来自实例3的聚合物的质子核磁共振 (NMR) 谱图。
- [0044] 图3是来自实例3的聚合物的¹³C NMR谱图。
- [0045] 图4是来自实例16的聚合物上的热流-温度DSC图。
- [0046] 图5是来自实例16的聚合物的¹H NMR谱图。
- [0047] 图6是来自实例16的聚合物的¹³C NMR谱图。
- [0048] 图7是来自实例24的聚合物上的热流-温度DSC图。
- [0049] 图8是来自实例24的聚合物的¹H NMR谱图。
- [0050] 图9是来自实例24的聚合物的¹³C NMR谱图。

具体实施方式

[0051] 从前述内容明显可见,该催化剂组合物可用于使一种或多种类型的多烯聚合,任选地但在一些方面优选地,与一种或多种类型的烯烃结合聚合。

[0052] 所得聚合物可以是弹性体,其包含自身包含烯键式不饱和键的链节。具有烯键式不饱和度的链节单元可源自多烯,特别是二烯和三烯(例如,月桂烯)。例示性多烯包含C₄-C₃₀二烯,优选地C₄-C₁₂二烯。这些物质中优选的是共轭二烯,诸如但不限于1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、3-甲基-1,3-戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、2,4-己二烯等。

[0053] 基于多烯链节的总摩尔量,具有不超过50%、优选地不超过35%的总体1,2-微结构的聚合物被认为是“基本上线性的”。某些最终应用考虑到甚至更少量的1,2-键,例如少于20%、少于15%或甚至少于10%。现有催化剂组合物已发现能够提供具有约2%至约10%的1,2-键的聚合物。

[0054] 不以乙烯基(1,2-)构型掺入到聚合物链中的那些多烯链节可具有顺式异构体构型或反式异构体构型。对于某些最终应用来说,具有高顺式-1,4-键含量的聚合物是期望的,但是通过自由基或阴离子(活性)聚合反应难以实现或效率较低。因此,具有较多数量的顺式-1,4二烯链节的聚合物常常通过使用选择性催化剂的方法来制备。

[0055] 本发明方法可提供具有聚二烯链节的聚合物,该聚二烯链节具有为约40%至约70%、通常约45%至约60%的顺式-1,4-键含量,上述中每一者均表示相对于总链节数量的百分比数值。虽然这些百分比不像使用其他催化剂体系所制备的聚合物那么高,但是由本方法得到的聚合物具有其他特性,这些特性通过先前已知的方法是无法得到的。

[0056] 可用于聚合方法的烯烃的例子包括C₂-C₃₀、优选地C₂-C₂₀、更优选地C₂-C₁₂的直链或支链的α-烯烃诸如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯等,以及C₃-C₃₀的环烯诸如环戊烯、环庚烯、降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯和四环十二碳烯。在一些实施例中,乙烯构成优选的烯烃。

[0057] 聚合方法可提供烯烃/多烯互聚物,该烯烃/多烯互聚物具有较宽范围数量的每种类型的链节,即在催化剂体系中采用某些式(I)型络合物的方法的实施例可得到主要数量为多烯链节的互聚物,例如烯烃/共轭二烯共聚物,该烯烃/共轭二烯共聚物包含比烯烃链

节多的共轭二烯,而采用涉及某些其他式(I)型络合物的催化剂体系的方法的实施例可得到主要量为烯烃链节的互聚物。甚至在互聚物在主要为或仅含 C_5 至 C_{10} 烷烃的溶剂体系中制备的情况下,所得互聚物可包含至少10%、20%、30%、40%、50%、60%或甚至高达70%的烯烃链节。(上述全部百分比是摩尔百分比,并且可设想将这些百分比成对结合,以便形成百分比范围,例如至少10%至70%、至少10%至60%、至少20%至70%等。)

[0058] 根据所公开方法制备的聚合物的数均分子量(M_n)通常使得猝灭样品表现出约2至约150、更常见约2.5至约125、甚至更常见约5至约100并且最常见约10至约75的胶料门尼粘度($ML_{1+4}/100^\circ C$);上述粘度通常对应于约5,000至约250,000道尔顿、常见约10,000至约150,000道尔顿、更常见约50,000至约120,000道尔顿并且最常见约10,000至约100,000道尔顿或甚至约10,000至约80,000道尔顿的 M_n 。所得互聚物通常具有1至20、常见2至15并且更常见3至10分子量分布(M_w/M_n)。(M_n 和 M_w 均可通过GPC、使用校准用聚苯乙烯的标准品进行测定。)

[0059] 上述类型的聚合物可通过溶液聚合法制备,溶液聚合法提供对诸如无规性、微结构等性质的出色控制。大约自20世纪中叶起人们就开始进行溶液聚合,因此该方法的一般方面是普通技术人员已知的;然而,为了方便参照,在此处提供了某些方面。

[0060] 合适的溶剂包括不发生聚合或不会掺入增长的聚合物链中(即,对催化剂组合物呈惰性且不受催化剂组合物影响)的那些有机化合物,并且优选地在环境温度和压力下为液体。合适的有机溶剂的例子包括具有相对较低沸点的烃,诸如芳香烃以及(环)脂肪族烃诸如环己烷,所述芳香烃包括苯和甲苯。示例性聚合溶剂还包括各种 C_5 - C_{12} 的环状和无环烷烃(例如正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、异戊烷、异己烷、异辛烷、2,2-二甲基丁烷、环戊烷、环己烷、甲基环戊烷、甲基环己烷等)以及它们的烷基化衍生物、某些液体芳香族化合物(例如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、二乙苯和均三甲苯)、石油醚、煤油、石油精以及它们的混合物。其他可用作溶剂的可能合适的有机化合物包括高分子量的高沸点烃,诸如石蜡油、芳香油或常用于对聚合物进行充油的其他烃油。普通技术人员知道其他可用的溶剂选择和组合。

[0061] 有利地,在某些实施例中,溶液聚合可在包含至少50%(按重量计)的一种或多种 C_5 - C_{10} 烷烃、优选地 C_5 - C_{10} 线性烷烃的溶剂体系中进行。在这些实施例的某些实施例中,溶剂体系可仅包含此类 C_5 - C_{10} 线性烷烃。有利地,在溶剂体系中进行聚合方法的实施例可得到具有高水平烯烃链节的聚合物,例如具有至少10摩尔%、至少15摩尔%、至少20摩尔%、至少25摩尔%、至少33摩尔%、至少40摩尔%或甚至至少50摩尔%的乙烯链节的二烯/乙烯互聚物,该溶剂体系大部分为或仅含 C_5 - C_{10} 线性烷烃。

[0062] 如前所述,聚合方法采用包含3族金属络合物的具体类别的催化剂组合物。术语“催化剂组合物”涵盖成分的简单混合物、由物理或化学吸引力引起的各种成分的络合物、一些或所有成分的化学反应产物,或前述物质的组合。

[0063] 示例性催化剂组合物包括(a)式(I)络合物、烷基化试剂和任选地含卤素化合物(其中式(I)络合物和烷基化试剂均不含卤素原子);(b)式(I)络合物和铝氧烷;或(c)式(I)络合物、烷基化试剂和非配位阴离子或其前体。式(I)络合物的某些实施例能够单独用作催化剂。分别在下文中讨论这些示例性组合物的每种组分。

[0064] 本文所述的聚合方法采用特定种类的3族金属络合物,具体地讲,由上文示出的式

(I) 所定义的那些。所述络合物可在被引入聚合容器之前形成,或者可单独地添加组分(反应物)并允许这些组分反应,以便原位形成络合物,并因此形成催化剂。

[0065] 在式(I)中,M表示3族金属原子。其中M为镧系金属,优选地为Nd或Gd。M可以是多种氧化态中的任一种,+2至+5是常见的,并且+3可能是最常见的。

[0066] 再次参见式(I),L表示中性路易斯碱,其例子包括但不限于环状或无环的(硫)醚、胺和膦。L基团的具体非限制性例子包含THF、乙醚、二甲基苯胺、三甲基膦、中性烯烃、中性二烯烃等。将醚和环状醚用作式(I)络合物中的L可能是优选的。

[0067] 再次参见式(I),z可以是0至3的整数(由M的可用配位数决定),所以该络合物可不包含L基团、包含一个L基团或多个L基团。在一些实施例中,可优选其中z为0的络合物;此类实施例的例子在以下实例部分给出。其中在z为2或3的情况下,每个L可以是相同的或不同的,但可优选其中每个L均相同的那些络合物。

[0068] 再次参见式(I),每个 R^2 独立地为X型单阴离子配体(属于CBC方法,参见Green, M.L.H., "A new approach to the formal classification of covalent compounds of the elements," J. Organomet. Chem., 500 (1-2), pp. 127-48 (1995) (Green, M.L.H., "一种元素的共价化合物正式分类的新方法",《有机金属化学杂志》,第500卷,第1-2期,第127-148页,1995年))。 R^2 的非限制性例子包括H;卤素原子,特别是Cl或Br;甲硅烷基;甲硅烷氧基;硝基;磺酸基;酰胺基;甲硅烷基烷基;烷氧基,特别是 C_1 - C_6 烷氧基;以及 C_1 - C_{20} 、特别是 C_1 - C_{12} 的取代或未取代的、直链或支链的(全氟)烷基(包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、新戊基、正己基和辛基)、芳烷基、烯丙基、氨基或者取代或未取代的芳基(包括但不限于苯基、甲苯基、苄基、萘基、联苯基、菲基、蒽基和三联苯基)。分别由 AlR^7_4 和 BR^7_4 表示的含Al和B的基团还可充当 R^2 基团,其中 R^7 为H、卤素原子、取代或未取代的芳基等。通过C原子与M键合或相关联的 R^2 的那些实施例可允许使用更简单的催化剂体系,这点在下文中更详细地讨论。多种双(甲硅烷基)氨基中的任何一者组成某些实施例中的优选 R^2 基团。

[0069] 对于取代的 R^2 基团,示例性取代基包括但不限于卤素原子、卤素取代基(例如卤代的 C_1 - C_{30} 、特别是 C_1 - C_8 烃基,诸如三氟甲基、五氟苯基和氯苯基)、其他 C_1 - C_{30} 、特别是 C_1 - C_8 烃基(例如芳基取代的烷基,诸如苯基和枯基)、含杂原子的基团(例如烷氧基、芳氧基诸如2,6-二甲基苯氧基或2,4,6-三甲基苯氧基、酰基诸如对氯苯甲酰基或对甲氧苯甲酰基、(硫代)羧基、碳酸基、羟基、过氧基、(硫)酯诸如乙酰氧基或苯甲酰氧基、(硫)醚、酸酐、氨基、亚氨基、酰胺基诸如乙酰胺基或N-甲基乙酰胺基、酰亚胺诸如乙酰亚胺基和苯甲酰亚胺基、胍基、亚胍基、硝基、亚硝基、氰基、(异)氰基、(硫)氰酸酯、脒基、重氮基、亚甲硼基、次甲硼基、乙硼烷基、巯基、双硫酯、烷硫基、芳硫基诸如(甲基)-苯硫基或萘硫基、硫代酰基、异硫氰酸酯、磺酸酯、磺酰胺、二硫代羧基、磺酸基、磺酰基、亚磺酰基、氧硫基、磺酸盐、磷桥基、(硫)磷酰基、磷酸根、甲硅烷基、甲硅烷氧基、烃基取代的甲硅烷基诸如甲基甲硅烷基、二甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基、乙基甲硅烷基、二乙基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、二苯基甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基、二甲基叔丁基甲硅烷基、二甲基(五氟苯基)甲硅烷基、双(三甲基硅烷基)甲基以及烃基取代的甲硅烷氧基诸如三甲基甲硅烷氧基)等。(将含Si的基团中的硅原子替换为Ge或Sn可提供可用的含Ge或Sn的基团。)

[0070] 另选地,一个 R^2 和一个L与M原子一起可结合以形成环部分,通常为5元环或6元环,

除M原子之外,该环任选地含有一个或多个杂原子。任选地,所述环部分可包含一个或多个侧链取代基,例如但不限于取代或未取代的芳基和 C_1-C_{20} (特别是 C_1-C_6) 烷基。

[0071] 再次参见式(I),每个 R^1 独立地为H、卤素原子、 C_1-C_{20} (特别是 C_1-C_6) 烷基、 C_5-C_8 环烷基、芳烷基、烷氧基、甲硅烷氧基、硝基、磺酸基或 $-(CH_2)_y R^3$ 基团,其中y为0或1,并且其中 R^3 为取代或未取代的芳基,优选地为苯基。

[0072] 在 $-(CH_2)_y R^3$ 基团的 R^3 为烷基取代的苯基的情况下,烷基取代基的位置可影响所得聚合物的性质,例如在苯环的4-位上的甲基可得到与在2-位上带有一个甲基的类似络合物相比具有更多分离的多烯链节的聚合物。术语“分离的”涉及不邻近至少一个其他多烯链节的多烯链节的数量,如 ^{13}C NMR光谱图中约32.1和/或约32.2ppm处的峰和/或 1H NMR光谱图中约1.85至约2.02之间的峰所证实的那样。此类分离的多烯链节的百分比可通过将这些位移处的峰的高度除以属于多烯链节的所有峰的高度和来计算,例如对于 1H NMR,所有峰为约1.85至约2.20ppm,并且对于 ^{13}C NMR,峰为约27.3ppm、32.1ppm、32.2ppm和32.4ppm。

[0073] 在某些实施例中,所有 R^1 基团可选自烷基和 $-(CH_2)_y R^3$ 基团;在这些实施例中的某些实施例中,以及在其他实施例中,所有 R^1 基团可以是相同的。

[0074] 一般来讲,其中每个 R^1 为烷基而不管每个 R^1 相同或不同的式(I)型络合物趋向于得到具有最低水平乙烯链节的聚合物,即具有1,2-微结构的二烯链节。

[0075] 已经发现,其中至少一个 R^1 为 $-(CH_2)_y R^3$ 基团、特别是取代或未取代的苄基的式(I)型络合物能够产生具有不寻常且非常期望性质的聚合物。例如,虽然这些类型的络合物可提供具有较高数量的以1,4-构型掺入的多烯链节的烯烃/多烯互聚物,但这些互聚物可以是无规的(即少到没有烯烃或多烯链节的嵌段,并且具有较大数量的分离的多烯链节)或者可包含多烯链节的嵌段以及具有无规分布的多烯和烯烃链节的至少一个区段(嵌段或微嵌段);有利地,可在不需要分段添加不同单体的情况下实现嵌段互聚物实施例,但是此类分段添加没有被排除在本发明的方法之外。另外或作为另一种选择,相较于不包含至少一个 $-(CH_2)_y R^3$ 基团作为 R^1 的类似络合物,这些类型的络合物可得到具有更高数量的乙烯的互聚物。

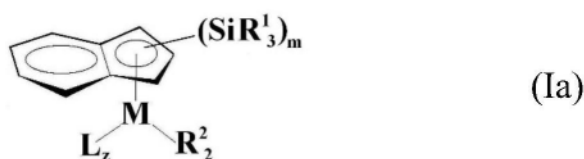
[0076] 虽然分离的多烯链节的数量通常相当少(即通常少于10摩尔%、通常少于约5摩尔%和通常少于1摩尔%),但其中至少一个 R^1 为 $-(CH_2)_y R^3$ 基团的式(I)型络合物可产生聚合物,其中此类“分离的”聚合物链节的数量相当多,即通常多于25摩尔%、通常多于约30摩尔%和通常多于40摩尔%;在某些实施例中,此类“分离的”多烯链节的数量可高于75摩尔%、80摩尔%或甚至85摩尔%。(此段落中的所有百分比都基于多烯链节的总摩尔。)

[0077] 两个 R^1 基团和其每个都与之键合的Si原子一起可任选地结合以形成环部分,通常为5元环或6元环,除M原子之外,该环任选地含有一个或多个杂原子。任选地,所述环部分可包含一个或多个侧链取代基,诸如但不限于取代或未取代的 C_1-C_6 烷基。

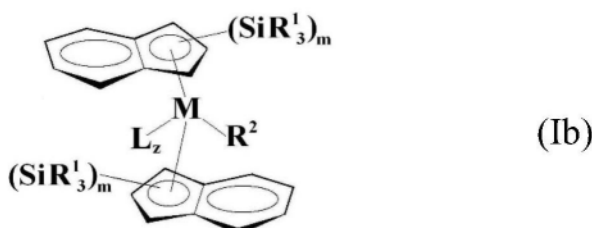
[0078] 对于 R^1 、 R^2 和 R^3 ,示例性取代基包含但不限于卤素原子、卤素取代基(例如卤代的 C_1-C_{30} 烃基诸如三氟甲基、五氟苯基和氯苯基)、其他烃基(例如芳基取代的烷基,诸如苄基和枯基),含杂原子的基团(例如烷氧基、芳氧基诸如2,6-二甲基苯氧基或2,4,6-三甲基苯氧基、酰基诸如对氯苯甲酰基或对甲氧苯甲酰基、(硫代)羧基、碳酸基、羟基、过氧基、(硫)酯诸如乙酰氧基或苯甲酸氧基、(硫)醚、酸酐、氨基、亚氨基、酰胺基诸如乙酰胺基或N-甲基乙酰胺基、酰亚胺诸如乙酰亚胺基和苯甲酰亚胺基、胍基、亚胍基、硝基、亚硝基、氰基、异氰

基、(硫)氰酸酯、脒基、重氮基、亚甲硼基、次甲硼基、乙硼烷基、巯基、双硫酯、烷硫基、芳硫基诸如(甲基)-苯硫基或萘硫基、硫代酰基、异硫氰酸酯、磺酸酯、磺酰胺、二硫代羧基、磺酸基、磺酰基、亚磺酰基、氧硫基、磷桥基、(硫)磷酰基、磷酸根、甲硅烷基、甲硅烷氧基、烃基取代的甲硅烷基诸如甲基甲硅烷基、二甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基、乙基甲硅烷基、二乙基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、二苯基甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基、二甲基叔丁基甲硅烷基、二甲基(五氟苯基)甲硅烷基、双(三甲基硅烷基)甲基以及烃基取代的甲硅烷氧基诸如三甲基甲硅烷氧基等。(将含Si的基团中的硅原子替换为Ge或Sn可提供可用的含Ge或Sn的基团。)含Al和B的基团可分别由 AlR_4^7 和 BR_4^7 表示,其中 R^7 为H、卤素原子、取代或未取代的芳基等。

[0079] 再次参见式(I),变量n可为1或2,其中所得络合物分别由式(Ia)和(Ib)表示:



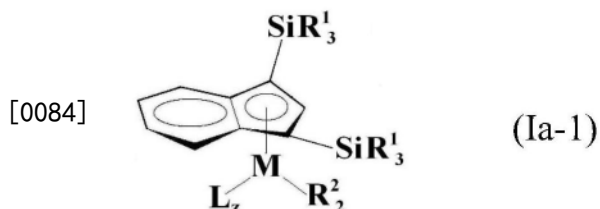
[0080]



[0081] 根据z的值,式(Ia)络合物中的M可涉及3至6个键。有机金属络合物中的3族金属原子(特别是镧系金属原子)的配位数的范围可为3至12,其中配体的庞大是上限的主要决定因素。此类金属原子通常具有至少为6的配位数,但是庞大的配体可导致更低的配位数。因此,特别是当 R^2 为相对庞大的配体时,z可被限制为0至2(包括端值),或甚至0或1。

[0082] n和z的值均可影响 R^2 基团的身份。例如,在 $n=2$ 和/或 $z \geq 1$ 的情况下,作为 R^2 基团的双(三烷基甲硅烷基)氨基可不是大体积的,以允许待合成的络合物至少高效或具有高收率。因此,附接至甲硅烷基Si原子的一个烷基可能需要用更小的基团或原子(例如H原子)来置换。(这意在作为示例性教导,本领域的普通技术人员可使用该示例性教导来引导选择配体的合适数目和类型。)

[0083] 式(I)型络合物中的变量m为1或2。当 $m=2$ 时, $-SiR_3^1$ 基团通常位于萘基配体的1位和3位上。出于示例性目的,使用上述式(Ia)络合物,其可表示如下:



[0085] 普通技术人员可容易地进一步扩展本说明书,以设想大致式(Ib)型双-萘基络合物上的取代基。

[0086] 式(I)型络合物可通过已知工序制备而成,其例子在下文实例部分进行描述,普通

熟练的技术人员可容易地扩展或修改该教导。

[0087] 催化剂组合物的组分 (b) (本文将之称为助催化剂或催化剂活化剂) 包括烷化剂和/或包含非配位阴离子或非配位阴离子前体的化合物。

[0088] 烷化剂可被认为是能将烃基转移到另一种金属的有机金属化合物。这些试剂通常为带正电性金属 (诸如1、2和13族金属) 的有机金属化合物。示例性烷化剂包括有机铝化合物, 诸如具有通式 $AlR^o_oX_{3-o}$ 的那些化合物, 其中 o 为1至3的整数 (包括端值); 每个 R^o 独立地为单价有机基团, 其可包含经由C原子连接至Al原子的杂原子, 诸如N、O、B、Si、S、P等; 并且每个 X 独立地为H、卤素原子、羧酸根基团、醇盐基团或芳氧化物基团。在一个或多个实施例中, 每个 R^o 可独立地为烃基, 例如烷基、环烷基、取代的环烷基、烯基、环烯基、取代的环烯基、芳基、取代的芳基、芳烷基、烷芳基、烯丙基和炔基, 其中每个基团包含一个 (或形成该基团的适当最小C原子数) C原子, 至最多约20个C原子。这些烃基可包含杂原子, 该杂原子包括但不限于N、O、B、Si、S和P原子。该通式范围内的有机铝化合物的非限制性物质包括:

[0089] 三烷基铝化合物, 诸如三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝 (TIBA)、三正丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三叔丁基铝、三正戊基铝、三新戊基铝、三正己基铝、三正辛基铝、三 (2-乙基己基) 铝、三环己基铝、三 (1-甲基环戊基) 铝、三苯基铝、三对甲苯基铝、三 (2,6-二甲基苯基) 铝、三苄基铝、二乙基苯基铝、二乙基对甲苯基铝、二乙基苄基铝、乙基二苯基铝、乙基二对甲苯基铝, 以及乙基二苄基铝;

[0090] 二烷基氢化铝, 诸如二乙基氢化铝、二正丙基氢化铝、二异丙基氢化铝、二正丁基氢化铝、二异丁基氢化铝 (DIBALH)、二正辛基氢化铝、二苯基氢化铝、二对甲苯基氢化铝、二苄基氢化铝、苯基乙基氢化铝、苯基正丙基氢化铝、苯基异丙基氢化铝、苯基正丁基氢化铝、苯基异丁基氢化铝、苯基正辛基氢化铝、对甲苯基乙基氢化铝、对甲苯基正丙基氢化铝、对甲苯基异丙基氢化铝、对甲苯基正丁基氢化铝、对甲苯基异丁基氢化铝、对甲苯基正辛基氢化铝、苄基乙基氢化铝、苄基正丙基氢化铝、苄基异丙基氢化铝、苄基正丁基氢化铝、苄基异丁基氢化铝、以及苄基正辛基氢化铝;

[0091] 烷基二氢化铝, 诸如乙基二氢化铝、正丙基二氢化铝、异丙基二氢化铝、正丁基二氢化铝、异丁基二氢化铝、以及正辛基二氢化铝;

[0092] 二烷基羧酸铝;

[0093] 烷基双 (羧酸) 铝;

[0094] 二烷基铝醇盐;

[0095] 烷基铝二醇盐;

[0096] 二烷基卤化铝, 诸如二乙基氯化铝 (DEAC)、二正丙基氯化铝、二异丙基氯化铝、二正丁基氯化铝、二异丁基氯化铝、二正辛基氯化铝、二苯基氯化铝、二对甲苯基氯化铝、二苄基氯化铝、苯基乙基氯化铝、苯基正丙基氯化铝、苯基异丙基氯化铝、苯基-正丁基氯化铝、苯基异丁基氯化铝、苯基正辛基氯化铝、对甲苯基乙基氯化铝、对甲苯基正丙基氯化铝、对甲苯基异丙基氯化铝、对甲苯基-正丁基氯化铝、对甲苯基异丁基氯化铝、对甲苯基正辛基氯化铝、苄基乙基氯化铝、苄基正丙基氯化铝、苄基异丙基氯化铝、苄基正丁基氯化铝、苄基异丁基氯化铝、以及苄基正辛基氯化铝;

[0097] 烷基二卤化铝, 诸如乙基二氯化铝、正丙基二氯化铝、异丙基二氯化铝、正丁基二氯化铝、异丁基二氯化铝、以及正辛基二氯化铝;

[0098] 二烷基铝芳氧化物;以及

[0099] 烷基铝二酚盐。

[0100] 在某些实施例中,烷化剂可包括三烷基铝、二烷基氢化铝和/或烷基二氢化铝。

[0101] 可用作烷化剂的其他有机铝化合物包括但不限于二甲基己酸铝、二乙基辛酸铝、二异丁基2-乙基己酸铝、二甲基新癸酸铝、二乙基硬脂酸铝、二异丁基油酸铝、甲基双(己酸)铝、乙基双(辛酸)铝、异丁基双(2-乙基己酸)铝、甲基双(新癸酸)铝、乙基双(硬脂酸)铝、异丁基双(油酸)铝、二甲基甲醇铝、二乙基甲醇铝、二异丁基甲醇铝、二甲基乙醇铝、二乙基乙醇铝、二异丁基乙醇铝、二甲基苯酚铝、二乙基苯酚铝、二异丁基苯酚铝、甲基二甲醇铝、乙基二甲醇铝、异丁基二甲醇铝、甲基二乙醇铝、乙基二乙醇铝、异丁基二乙醇铝、甲基二苯酚铝、乙基二苯酚铝、以及异丁基二苯酚铝。

[0102] 铝氧烷构成适合用作烷化剂的另一类有机铝化合物。(这些化合物还可充当达到完全烷化活性后的活化剂。)该类化合物包括低聚直链铝氧烷和低聚环状铝氧烷,两者的化学式在多种参考文献包括例如美国专利No.8,017,695中提供。(当低聚类型的化合物用作烷化剂时,摩尔数指Al原子的摩尔数而非低聚分子的摩尔数,这是在使用铝氧烷的催化剂体系的领域中常用的惯例。)

[0103] 铝氧烷可以通过三烷基铝化合物与水反应来制备。该反应可根据已知方法进行,诸如(1)将三烷基铝化合物溶解于有机溶剂中,然后使其与水接触,(2)使三烷基铝化合物与(例如)金属盐中所含的结晶水或者无机或有机化合物中吸附的水反应,或者(3)在存在待聚合的一种或多种单体的情况下使三烷基铝化合物与水反应。

[0104] 合适的铝氧烷化合物包含但不限于甲基铝氧烷(MAO)、改性的甲基铝氧烷(MMAO,使用已知技术用C₂至C₁₂烷基,优选地用异丁基,取代约20%至80%的MAO的甲基而形成)、乙基铝氧烷、正丙基铝氧烷、异丙基铝氧烷、丁基铝氧烷、异丁基铝氧烷、正戊基铝氧烷、新戊基铝氧烷、正己基铝氧烷、正辛基铝氧烷、2-乙基-己基铝氧烷、环己基铝氧烷、1-甲基-环戊基铝氧烷、苯基铝氧烷和2,6-二甲基苯基铝氧烷。

[0105] 铝氧烷可以单独使用或与其他有机铝化合物组合使用。在一个实施例中,可将MAO与至少一种其他有机铝化合物诸如DIBAH组合使用。感兴趣的读者可参看美国专利No.8,017,695获取组合使用的铝氧烷和有机铝化合物的其他例子。

[0106] 还适合作为烷化剂的为有机锌(尤其是二烷基锌)化合物以及有机镁化合物诸如由通式R^g_gMgX_{2-g}表示的那些,其中X如上文所定义,g是1或2,并且R^g与R⁸相同,不同的是每个单价有机基团通过C原子连接至Mg原子。可能有用的有机镁化合物包含但不限于二乙基镁、二正丙基镁、二异丙基镁、二丁基镁、二己基镁、二苯基镁、二苄基镁、烷基氢化镁(例如,甲基氢化镁、乙基氢化镁、丁基氢化镁、己基氢化镁、苯基氢化镁以及苄基氢化镁)、烷基卤化镁(例如,甲基氯化镁、乙基氯化镁、丁基氯化镁、己基氯化镁、苯基氯化镁、苄基氯化镁、甲基溴化镁、乙基溴化镁、丁基溴化镁、己基溴化镁、苯基溴化镁以及苄基溴化镁)、烷基羧酸镁(例如,甲基己酸镁、乙基己酸镁、丁基己酸镁、己基己酸镁、苯基己酸镁以及苄基己酸镁)、烷基镁醇盐(例如,甲基乙醇镁、乙基乙醇镁、丁基乙醇镁、己基乙醇镁、苯基乙醇镁以及苄基乙醇镁)以及烷基镁芳氧化物(例如,甲基苯酚镁、乙基苯酚镁、丁基苯酚镁、己基苯酚镁、苯基苯酚镁以及苄基苯酚镁)。

[0107] 具有通过C原子与M键合或缔合的R²基团的多种式(I)络合物可用于不包含烷化剂

的催化剂组合物。

[0108] 催化剂组合物也可包含或作为另一种选择可包含非配位阴离子或非配位阴离子前体。示例性非配位阴离子包括硼酸根阴离子,特别是氟化四芳基硼酸根阴离子。非配位阴离子的具体例子包括四苯基硼酸根、四(单氟苯基)硼酸根、四(二氟苯基)硼酸根、四(三氟苯基)硼酸根、四(四氟苯基)硼酸根、四(五氟苯基)硼酸根、四(四氟甲基苯基)硼酸根、四(甲苯基)硼酸根、四(二甲苯基)硼酸根、(三苯基,五氟苯基)硼酸根、[三(五氟苯基),苯基]硼酸根、十三氢-7,8-二羰基十一硼酸根等等。四(五氟苯基)硼酸根为优选的非配位阴离子。

[0109] 包含非配位阴离子的化合物也包含抗衡阳离子,诸如碳鎓(例如,三取代的碳鎓阳离子诸如三苯基碳鎓阳离子、三(取代苯基)碳鎓阳离子(例如,三(甲基苯基)碳鎓阳离子))、氧鎓、铵(例如,三烷基铵阳离子、N,N-二烷基苯胺阳离子、二烷基铵阳离子等等)、磷鎓(例如,三芳基磷鎓阳离子诸如三苯基磷鎓阳离子、三(甲基苯基)磷鎓阳离子、三(二甲基苯基)磷鎓阳离子等等)、环庚三烯基或二茂铁阳离子(或类似物)。在这些之中,N,N-二烷基苯胺或碳鎓阳离子是优选的,且前者是特别优选的。

[0110] 含有非配位阴离子和抗衡阳离子的化合物的例子包括四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓、四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵、四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸三苯基碳鎓和四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸N,N-二甲基苯铵。

[0111] 示例性非配位阴离子前体包括含有强吸电子基团的硼化合物。具体例子包括三芳基硼化合物,其中每个芳基均具有强吸电子性,例如,五氟苯基或3,5-双(三氟甲基)苯基。

[0112] 具有通过C原子与M键合或缔合的R²基团的某些种类的式(I)络合物可用于不包含非配位阴离子或非配位阴离子前体的催化剂组合物。

[0113] 刚才所述类型的催化剂组合物具有用于使浓度在宽泛范围内的多烯诸如共轭二烯(以及任选地烯烃,特别是 α -烯烃)以宽泛的比率聚成立体特异性聚合物的非常高的催化活性,但具有最期望性质的聚合物通常得自采用相对狭窄的成分浓度和比率范围的体系。另外,据信催化剂组合物成分相互作用形成活性催化物质,因此每种成分的最佳浓度可取决于其他成分的浓度。以下摩尔比被认为是针对基于上述成分的多种不同体系的相关示例:

[0114] 烷化剂比式(I)络合物:约1:1至约1000:1,常见约2:1至约500:1,通常约5:1至约200:1;

[0115] 铝氧烷比式(I)络合物,具体地讲,铝氧烷中铝原子的当量比络合物中3族原子的当量:约5:1至约1000:1,常见约10:1至约700:1,通常约20:1至约500:1;

[0116] 有机铝化合物比式(I)络合物:约1:1至约200:1,常见约2:1至约150:1,通常约5:1至约100:1;以及

[0117] 非配位阴离子或前体比式(I)络合物:约1:2至约20:1,常见约3:4至约10:1,通常约1:1至约6:1。

[0118] 可通过调节使用的金属络合物的量和/或催化剂组合物中的助催化剂化合物浓度的量来影响用含式(I)络合物的催化剂组合物产生的聚合物的分子量;具有宽泛分子量范围的聚合物可以用这种方式制备。一般来讲,提高金属络合物和助催化剂的浓度会降低所得聚合物的分子量,但分子量极低的聚合物(例如,液态聚二烯)需要非常高的催化剂浓度。

通常,这使得必须从聚合物移除催化剂残余物以避免不利影响,诸如硫固化速率延迟。

[0119] 可以使用下列方法中的任一种来形成含式(I)络合物的催化剂组合物:

[0120] (1) 原位。将催化剂成分添加到包含单体和溶剂(或只是本体单体)的溶液中。可以逐步方式或同步方式完成添加。就后者而言,优选首先添加烷化剂,然后添加式(I)络合物。

[0121] (2) 预混合。可在将各成分引入单体前,通常在约-20℃至约80℃的温度下,在聚合体系外部将各成分混合。

[0122] (3) 在存在一种或多种单体的情况下预成形。催化剂成分在存在少量的一种或多种单体的情况下,在约-20℃至约80℃的温度下混合。一种或多种单体的量的范围可为每摩尔式(I)络合物约1摩尔至约500摩尔,常见约5摩尔至约250摩尔,通常约10摩尔至约100摩尔。将所得的催化剂组合物添加到剩余的待聚合的一种或多种单体中。

[0123] (4) 两阶段法。

[0124] (a) 在约-20℃至约80℃的温度下,在不存在单体的情况下或在存在少量的一种或多种单体的情况下将烷化剂与式(I)络合物混合。

[0125] (b) 将上述混合物和剩余组分以逐步方式或同步方式装入剩余的待聚合的一种或多种单体中。

[0126] 当以上述方法在聚合体系外部制备一种或多种催化剂成分的溶液时,优选地使用有机溶剂或载体;可用的有机溶剂包括此前提及的那些。在其他实施例中,可将一种或多种单体用作载体,或可将催化剂成分以纯净形式使用(即,不含其他载体的任何溶剂)。

[0127] 在一个或多个实施例中,一些或所有催化剂组合物可担载在惰性载体上。所述担体可以是多孔固体,诸如滑石、层状硅酸盐、无机氧化物或细分的聚合物粉末。合适的无机氧化物为来自2-5族和13-16族中任一族的元素的氧化物。示例性担体包括SiO₂、氧化铝、以及元素Ca、Al、Si、Mg或Ti的混合氧化物及对应的氧化物混合物、Mg卤化物、苯乙烯/二乙烯基苯共聚物、聚乙烯或聚丙烯。

[0128] 普通技术人员认识到,改变催化剂组合物(以及溶剂体系)的组分的量可极大地影响催化剂体系的效果以及所得聚合物的组成和微结构。例如,针对包含烷化剂作为组分(b)的催化剂组合物,增加烷化剂的相对浓度可产生具有更低分子量的聚合物(不管测出为M_n、M_w还是M_p)和/或较少单独的多烯单元,但是之后的特性可至少一定程度地取决于溶剂体系的组合物(例如,在芳香族溶剂如甲苯中的效果可更加明显)。

[0129] 相似地,催化剂组合物被允许与单体接触的时间量可影响尺寸、链节组合物,以及在更小程度上影响所得聚合物的微结构。

[0130] 另外,溶剂体系的本质可影响过程和所得聚合物。例如,与由其他有机液体组成的溶剂体系相比,由一种或多种烷烃制成的溶剂体系通常需要更高浓度的催化剂组合物。然而,可能由于烷烃基溶剂体系中的烯烃单体增加的溶解度,与在另一种溶剂体系中进行的基本上相同的过程相比,在此类溶剂体系中进行的聚合过程可产生具有更高量的烯烃链节的互聚物。

[0131] M、m、n、z、R¹和R²的选择同样可具有对过程和产物特征的主要影响。作为非限制性例子,其中M是Gd尤其是Nd的式(I)型络合物通常产生具有更高水平的单独多烯链节的互聚物。

[0132] 聚合物诸如聚二烯(或包含二烯链节的互聚物)的制备通过使共轭二烯单体在存

在催化有效量的如上所述催化剂组合物的情况下聚合来完成。要在聚合本体中采用的总催化剂浓度取决于各种因素诸如成分的纯度、聚合温度、所需的聚合速率和转化率、所需的分子量的相互作用；因此，不能确定地指出具体的总催化剂浓度，只能说应使用各种催化剂成分的催化有效量。在每100g单体中，所用的式(I)络合物的量通常在约0.005mmol至约2mmol、常见约0.01mmol至约1mmol、通常约0.02mmol至约0.5mmol的范围内。所有其他成分通常能够按基于式(I)络合物的量计的量添加；参见上文示出的各种比率。

[0133] 当需要烯烃互聚物时，引入反应容器中的多烯(例如，共轭二烯)与烯烃的摩尔比可在宽泛的范围内变化。例如，多烯(例如，共轭二烯)与烯烃的摩尔比可在约100:1至1:100、常见约20:1至1:20、通常约5:1至1:5的范围内。

[0134] 聚合反应优选地在上述类型的一种或多种有机溶剂中进行，即，以溶液聚合(其中单体和所形成的聚合物均可溶于溶剂中)或沉淀聚合(其中单体为凝聚相，但聚合物产物不可溶)的形式进行。催化剂成分优选地溶解于或悬浮于有机液体中，并且通常将另外的溶剂(除用于制备催化剂组合物的溶剂之外)添加到聚合体系中；所述另外的一种或多种溶剂可与用于制备催化剂组合物的一种或多种溶剂相同或不同。在一个或多个实施例中，聚合混合物的溶剂含量可以为聚合混合物总重量的超过20重量%、超过50重量%、或甚至超过80重量%。聚合开始时存在的单体的浓度一般在约3重量%至约80重量%、常见约5重量%至约50重量%、通常约10重量%至约30重量%的范围内。

[0135] 在某些实施例中，可使用包含不超过最少量溶剂的本体聚合体系，即，其中一种或多种单体充当溶剂的本体聚合过程；可能有用的本体聚合过程的例子在美国专利No. 7,351,776中公开。在本体聚合过程中，聚合混合物的溶剂含量可以为聚合混合物总重量的不到约20重量%、不到约10重量%、或甚至不到约5重量%。聚合混合物甚至可以基本上不含溶剂，即，所包含的溶剂的量低于会对聚合过程产生显著影响的溶剂量。

[0136] 所述聚合可在多种反应容器中的任一者中进行。例如，溶液聚合可以在常规的搅拌罐反应器中进行。如果单体转化率小于约60%，则本体聚合也可以在搅拌罐反应器中进行。当单体转化率高约60%(这通常得到高度粘稠的聚合物粘固剂(即，溶剂、聚合物和任何剩余单体的混合物))时，本体聚合可以在细长的反应器中进行，在该细长的反应器中，粘稠的粘固剂由(例如)活塞或自洁式单螺杆或双螺杆搅拌器推动。

[0137] 在聚合过程中或期间使用的所有组分可在单个容器(例如，搅拌罐反应器)中混合，并且整个聚合过程可在该容器中进行。或者，可将两种或更多种成分在聚合容器外部混合，随后转移到另一个容器中，在此处可进行单体或其至少绝大部分的聚合。

[0138] 令人吃惊的是，在包含至少50%(按重量计)的一种或多种C₅至C₁₀烷烃(比以上所述更加广泛的)的溶剂体系中进行的聚合反应可产生具有至少10摩尔%、20摩尔%、25摩尔%、33摩尔%、40摩尔%、或甚至50摩尔%乙烯链节的多烯/乙烯互聚物。据信，这些较高量的乙烯链节之前在富烷烃(或只有烷烃)的溶剂体系中是无法达到的。

[0139] 采用式(I)型络合物的催化剂体系可产生具有之前无法达到的链节含量分布和/或微结构的聚合物，所述聚合物中的某些在下列段落(其中1,3-丁二烯用作示例性多烯，并且乙烯用作示例性但是优选的 α -烯烃)中进行描述。

[0140] 采用 η 基金属络合物的某些实施例的催化剂组合物可产生具有无规分布的丁二烯和乙烯链节的共聚物，但是至少40%、优选地至少45%、并且更优选地至少50%的丁二烯

链节以顺式异构体构型存在。采用茚基金属络合物的某些其他实施例的催化剂组合物可产生具有高顺式丁二烯链节的嵌段(即具有前面句子中所述的高顺式异构体构型类型的嵌段)和无规分布的丁二烯和乙烯链节的嵌段的共聚物。

[0141] 聚合可以分批过程、连续过程或半连续过程进行。可对进行聚合的条件加以控制,以将聚合混合物的温度保持在-10℃至约200℃、常见约0℃至约150℃、通常约20℃至约100℃的范围内。聚合生成的热可通过内部冷却(通过使用连接到反应器的回流冷凝器使单体蒸发和冷凝)和/或经由热控反应器夹套进行的外部冷却来移除。另外,可对条件加以控制,以便在约0.01至约5MPa、常见约0.05至约3MPa、通常约0.1至约2MPa的压力下进行聚合;进行聚合的压力可使得大部分单体处于液相。在这些或其他实施例中,聚合混合物可保持在无氧条件下,所述无氧条件通常由惰性保护气体诸如N₂、Ar或He提供。

[0142] 无论采用的是分批过程、连续过程还是半连续过程,聚合均优选地在适度至剧烈的搅拌下进行。

[0143] 所述聚合过程有利地得到具有反应性(假活性)末端的聚合物链,其可进一步与一种或多种官能化试剂反应以便提供具有末端官能团的聚合物。这些类型的聚合物可称为官能化聚合物,并且与未类似反应的增长链不同。在一个或多个实施例中,官能化试剂与反应性聚合物之间的反应可经由加成或取代反应进行。

[0144] 所述末端官能团可与其他聚合物链(增长链和/或非增长链)或与橡胶化合物中的其他材料诸如粒状补强填料(例如,炭黑)反应或相互作用。如上文所述,聚合物与橡胶化合物中的粒状填料之间增强的相互作用改善了所得硫化橡胶的机械和动态性质。例如,某些官能化试剂可将包含杂原子的末端官能团赋予聚合物链;这种官能化聚合物可用于可由其提供硫化橡胶的橡胶化合物中,这些硫化橡胶具有的高温(例如,50℃)滞后损耗(如高温tanδ值的降低所指示)小于由不包含此类官能化聚合物的类似橡胶化合物制备的硫化橡胶所具有的高温滞后损耗。高温滞后损耗的降低可以是至少5%、至少10%、或甚至至少15%。

[0145] 可在实现所需的单体转化率之后但在引入淬灭剂(具有质子H原子的化合物)之前或在聚合混合物已被部分淬灭之后引入官能化试剂。可在单体转化率为至少5%、至少10%、至少20%、至少50%或至少80%之后将官能化试剂添加到聚合混合物中。在某些实施例中,在单体转化完成或基本完成之后加入官能化试剂。在特定实施例中,可在马上要引入路易斯碱之前、在引入路易斯碱的同时、或在引入路易斯碱之后,将官能化试剂引入聚合混合物中,如在美国专利No.8,324,329中所公开的。

[0146] 可用的官能化试剂包括在反应时在聚合物链的末端提供官能团但不会将两条或更多条聚合物链连接在一起的化合物,以及可经由官能键将两条或更多条聚合物链偶联或连接在一起以形成单个大分子的化合物。普通技术人员熟悉末端官能团的许多例子,所述末端官能团可通过这类用封端试剂、偶联剂和/或连接剂进行的后聚合官能化提供。对于另外的细节,感兴趣的读者可参看如下任一份专利:美国专利No.4,015,061、No.4,616,069、No.4,906,706、No.4,935,471、No.4,990,573、No.5,064,910、No.5,153,159、No.5,149,457、No.5,196,138、No.5,329,005、No.5,496,940、No.5,502,131、No.5,567,815、No.5,610,227、No.5,663,398、No.5,567,784、No.5,786,441、No.5,844,050、No.6,812,295、No.6,838,526、No.6,992,147、No.7,153,919、No.7,294,680、No.7,642,322、No.7,671,136、No.7,671,138、No.7,732,534、No.7,750,087、No.7,816,483、No.7,879,952、No.8,

063,153、No.8,088,868、No.8,183,324、No.8,642,706等等,以及这些专利中引用的参考文献和随后引用这些专利的出版物。具体示例性官能化化合物包含金属卤化物(例如 SnCl_4)、 $\text{R}^{10}_3\text{SnCl}$ 、 $\text{R}^{10}_2\text{SnCl}_2$ 、 $\text{R}^{10}\text{SnCl}_3$ 、准金属卤化物(例如 SiCl_4)、碳化二亚胺、酮、醛、酯、醌、N-环酰胺、N,N'-二取代环脲、环酰胺、环脲、席夫碱、异(硫代)-氰酸酯、金属酯-羧酸盐络合物(例如二丁基锡双(辛基马来酸)、4,4'-双(二乙胺基)苯甲酮、烷基硫代噻唑啉、烷氧基硅烷(例如 $\text{Si}(\text{OR}^{10})_4$ 、 $\text{R}^{10}\text{Si}(\text{OR}^{10})_3$ 、 $\text{R}^{10}_2\text{Si}(\text{OR}^{10})_2$ 等)、环硅氧烷、烷氧基-锡酸盐以及它们的混合物。(在上文中,每个 R^{10} 独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基、 C_3 至 C_{20} 环烷基、 C_6 至 C_{20} 芳基或 C_7 至 C_{20} 芳烷基。)常用的示例性官能化化合物包括 SnCl_4 、三丁基氯化锡、二丁基二氯化锡和1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(DMI)。

[0147] 添加至聚合混合物的官能化试剂的量可取决于各种因素,包括使用的式(I)络合物的量、官能化试剂的类型、所需的官能度水平等等。在一个或多个实施例中,基于每摩尔式(I)络合物,官能化试剂的量可在约1至约200摩尔、常见约5至约150摩尔、通常约10至约100摩尔的范围内。

[0148] 因为反应性聚合物链在高温下缓慢地自封端,所以可在观察到峰值聚合温度时或之后不久,或者(至少在一些实施例中)在之后 30 ± 10 分钟内将官能化试剂添加到聚合混合物中。这些类型的化合物与末端活性聚合物的反应可在适度温度(例如, 0°C 至 75°C)下相对快速地完成(几分钟到几小时)。

[0149] 可在已进行聚合或聚合的至少一部分的位置处(例如,容器内)或在与该位置不同的位置处将官能化试剂引入聚合混合物。例如,可将官能化试剂引入下游容器(包括下游的反应器或反应罐、直列式反应器或混炼机、挤出机或脱挥器)中的聚合混合物。

[0150] 虽然不是强制性的,但如果需要,也可进行淬灭以使任何残余的反应性共聚物链和催化剂组合物失活。可在 25°C 至约 150°C 的温度下通过搅拌聚合物和活性含氢化合物诸如醇或酸进行淬灭达约120分钟。在一些实施例中,淬灭剂可包含多羟基化合物,如美国专利No.7,879,958所公开的。可在添加淬灭剂的同时、添加淬灭剂之前或添加淬灭剂之后添加抗氧化剂,诸如2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT);所采用的抗氧化剂的量可以是聚合物产物的约0.2重量%至1重量%。淬灭剂和抗氧化剂可以纯净形式添加,或在必要时,可在将它们添加到聚合混合物中之前使其溶解于烃溶剂或液态单体中。

[0151] 一旦聚合、官能化(如果有的话)和淬灭(如果有的话)已完成,就可将聚合混合物的各种成分回收。可通过(例如)蒸馏或使用脱挥器从聚合混合物中回收未反应的单体。可将回收的单体纯化、保存,并且/或者再循环回聚合过程。

[0152] 聚合物产物可以通过使用已知的技术从聚合混合物中回收。例如,可使聚合混合物通过受热的螺杆设备,诸如脱溶挤压机,其中通过在适当温度(例如,约 100°C 至约 170°C)及大气压和亚大气压下蒸发来移除挥发性物质(例如,低沸点溶剂和未反应的单体)。另一种选择涉及蒸汽去溶剂化,然后是在热风隧道中干燥所得的聚合物碎屑。又另一种选择涉及直接通过在鼓式干燥器上干燥聚合混合物来回收聚合物。上述任一种选择均可与用水、醇或蒸汽进行的凝结相结合;如果进行凝结,那么可能需要烘箱干燥。

[0153] 可将回收的聚合物用其他单体接枝以及/或者与其他聚合物(例如,多烯烃)和添加剂共混,以便形成可用于各种应用的树脂组合物。所述聚合物无论是否进一步反应,都特别适用于制造各种轮胎部件,包括但不限于轮胎胎面、侧壁、胎面基部和胎边填料。其还可

用作弹性体共混物的增容剂和/或用于制造软管、皮带、鞋底、窗用密封条、其他密封件、减振橡胶以及其他工业品或消费品。

[0154] 当所得聚合物用于胎面胶料化合物时,其可单独使用或与任何常规采用的胎面胶料橡胶共混,所述常规采用的胎面胶料橡胶包括天然橡胶和/或非官能化的合成橡胶,诸如,仅包含源自多烯的链节单元的均聚物和互聚物(例如,聚(丁二烯)、聚(异戊二烯),以及掺入丁二烯、异戊二烯等的共聚物)中的一种或多种、SBR、丁基橡胶、氯丁橡胶、EPR、EPDM、丙烯腈/丁二烯橡胶(NBR)、硅橡胶、含氟弹性体、乙烯/丙烯酸橡胶、EVA、表氯醇橡胶、氯化聚乙烯橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、氢化丁腈橡胶、四氟乙烯/丙烯橡胶等等。当将官能化聚合物与常规橡胶共混时,其量可在总橡胶的约5%至约99%的范围内变化,并由常规橡胶补足总橡胶的余量。

[0155] 当所得聚合物用于胎面胶料化合物时,其可单独使用或与任何常规采用的胎面胶料橡胶共混,所述常规采用的胎面胶料橡胶包括天然橡胶和/或非官能化的合成橡胶,诸如,仅包含源自多烯的链节单元的均聚物和互聚物(例如,聚(丁二烯)、聚(异戊二烯),以及掺入丁二烯、异戊二烯等的共聚物)中的一种或多种、SBR、丁基橡胶、氯丁橡胶、EPR、EPDM、丙烯腈/丁二烯橡胶(NBR)、硅橡胶、含氟弹性体、乙烯/丙烯酸橡胶、EVA、表氯醇橡胶、氯化聚乙烯橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、氢化丁腈橡胶、四氟乙烯/丙烯橡胶等等。当将官能化聚合物与常规橡胶共混时,其量可在总橡胶的约5%至约99%的范围内变化,并由常规橡胶补足总橡胶的余量。

[0156] 无定形二氧化硅(SiO_2)可用作填料。二氧化硅一般被分类为湿法型水化二氧化硅,因为它们通过水中的化学反应产生,且它们以超细球形粒子的形式从水中沉淀出。这些原生粒子强烈地缔合成聚集体,相应地不那么强烈地结合成团聚体。“高度分散性二氧化硅”为具有解聚并分散在弹性体基质中的非常显著的能力(这可通过薄切片显微镜法观察到)的任何二氧化硅。

[0157] 表面积提供了不同二氧化硅的补强特性的可靠量度;Brunauer、Emmet和Teller(“BET”)方法(J. Am. Chem. Soc., vol. 60, p. 309 et seq. (《美国化学会志》,第60卷,第309页及后面部分)中描述)是用于测定表面积的公认方法。二氧化硅的BET表面积一般小于 $450\text{m}^2/\text{g}$,并且表面积的可用范围包括约32至约 $400\text{m}^2/\text{g}$ 、约100至约 $250\text{m}^2/\text{g}$ 、以及约150至约 $220\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0158] 二氧化硅填料的pH一般为约5至约7或稍高,优选为约5.5至约6.8。

[0159] 可以使用的一些市售二氧化硅包括Hi-SilTM215、Hi-SilTM233和Hi-SilTM190(宾夕法尼亚州匹兹堡的PPG工业公司(PPG Industries, Inc.; Pittsburgh, Pennsylvania))。市售二氧化硅的其他供应商包括美国马里兰州巴尔的摩的格雷公司(Grace Engineered Materials (Baltimore, Maryland))、美国新泽西州帕西帕尼的赢创工业集团(Evonik Industries (Parsippany, New Jersey))、美国新泽西州克兰伯里的索尔维集团(Solvay (Cranbury, New Jersey))以及美国新泽西州爱迪生的邱博集团(J. M. Huber Corp. (Edison, New Jersey))。

[0160] 二氧化硅可以约1至约100phr的量、常见约5至约80phr的量使用。可用的上限受到此类填料可能赋予的高粘度的限制。

[0161] 其他的可用填料包括所有形式的炭黑,包括但不限于炉黑、槽黑和灯黑。更具体地

讲,炭黑的例子包括超耐磨炉黑、高耐磨炉黑、快压出炉黑、细炉黑、中超耐磨炉黑、半补强炉黑、中等加工槽黑、难加工槽黑、导电槽黑和乙炔黑;可使用这些填料中的两种或更多种的混合物。优选的是表面积(EMSA)为至少 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、优选至少约 $35\text{m}^2/\text{g}$ 的炭黑;可使用CTAB技术根据ASTM D-1765测定表面积值。炭黑可以是粒化形式或者是未粒化的絮凝物质,但未粒化的炭黑可优选用于某些混炼机。

[0162] 炭黑的量可最多至约50phr,5phr至40phr为典型量。当炭黑与二氧化硅一起使用时,二氧化硅的量可降低到低至约1phr;随着二氧化硅的量降低,可采用更少量的加工助剂及硅烷(如果有的话)。

[0163] 弹性体化合物通常被填充到约25%的体积分率,体积分率为所添加的填料的总体积除以弹性体原料的总体积;因此,补强填料(即,二氧化硅和炭黑)的典型(结合)量为约30phr至100phr。

[0164] 当二氧化硅用作补强填料时,添加偶联剂(诸如硅烷)是惯常做法,目的在于确保良好混合于弹性体中并与弹性体相互作用。一般来讲,基于弹性体化合物中存在的二氧化硅填料的重量计,所添加的硅烷的量在约4%至20%之间变化。

[0165] 一般来讲,偶联剂包含能够与二氧化硅填料表面上的基团(例如表面硅醇基)物理和/或化学键合的官能团和能够例如通过含硫键与弹性体键合的官能团。此类偶联剂包括有机硅烷,具体地讲,多硫化的烷氧基硅烷(参见例如美国专利No.3,873,489、No.3,978,103、No.3,997,581、No.4,002,594、No.5,580,919、No.5,583,245、No.5,663,396、No.5,684,171、No.5,684,172、No.5,696,197等等)或聚有机硅氧烷。示例性的偶联剂为双[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]四硫化物。

[0166] 可使用添加的加工助剂来减少所采用的硅烷的量。参见例如美国专利No.6,525,118对于糖的脂肪酸酯用作加工助剂的描述。可用作加工助剂的另外填料包括但不限于矿物填料诸如粘土(水合硅酸铝)、滑石(水合硅酸镁)和云母以及非矿物填料诸如尿素和硫酸钠。优选的云母主要含有氧化铝、二氧化硅和碳酸钾,但其他变体也可能是有用的。另外的填料可以最多至约40phr、通常最多至约20phr的量使用。

[0167] 还可添加其他常规橡胶添加剂。这些添加剂包括(例如)加工油、增塑剂、抗降解剂(诸如抗氧化剂和抗臭氧剂)、固化剂等等。

[0168] 可使用标准设备诸如班伯里或布拉本德混炼机将所有成分混炼。通常,混炼以两个或多个阶段进行。在第一阶段(通常称为母炼胶阶段)期间,混炼通常在 120°C 至 130°C 的温度下开始,随后升高直至达到通常 $163^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 的所谓出料温度。

[0169] 当配方包含二氧化硅时,经常采用单独的再炼阶段以单独添加硅烷组分。该阶段经常在类似于母炼胶阶段采用的温度,即从约 90°C 倾斜升温至约 150°C 的出料温度的温度下进行,但该温度经常略低于母炼胶阶段采用的温度。

[0170] 补强橡胶化合物通常用约0.2phr至约5phr的一种或多种已知硫化剂(诸如硫或过氧化物类固化体系)硫化。对于适当硫化剂的一般公开,感兴趣的读者可参看诸如Kirk-Othmer,Encyclopedia of Chem.Tech.,3d ed.,(Wiley Interscience,New York,1982),vol.20,pp.365-468(Kirk-Othmer,《化学工艺大全》,第3版,威立国际科学公司,纽约,1982年,第20卷,第365-468页)中提供的综述。硫化剂、促进剂等最终混炼阶段加入。为了确保硫化的开始不会过早发生,该混炼步骤通常在更低的温度下进行,例如在约 60°C 至约 65°C

下开始且不升高到高于约105℃至约110℃。

[0171] 下列非限制性的示例性实例为读者提供可用于实践本发明的详细条件和材料。

[0172] 实例

[0173] 茛、三甲基氯硅烷、叔丁基二甲基氯硅烷、三苄基氯硅烷、苄基二甲基氯硅烷和正丁基锂购自美国密苏里州圣路易市的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri)), 四(五氟苯基) 硼酸N,N-二甲基苯胺购自路易斯安那州巴吞鲁日的雅宝公司 (Albemarle Corp. (Baton Rouge, Louisiana)), 并且三苯碳四(五氟苯基) 硼酸盐购自马萨诸塞州纽伯里波特的百灵威化学技术有限公司 (Strem Chemicals, Inc. (Newburyport, Massachusetts))。

[0174] 使用文献方法来制备下列化合物:

[0175] 1-叔-丁基二甲基甲硅烷基茛、1,3-双(三甲基甲硅烷基)茛和1,3-双(叔-丁基二甲基甲硅烷基)茛: A. Davison et al., J. Organomet. Chem., 23 (2), pp. 407-26 (1970) (A. Davison等人,《有机金属化学杂志》,第23卷,第2期,第407-426页,1970年) 和 C. A. Bradley et al., Organo-metallics, 23, pp. 5332-46 (2004) (Bradley等人,《有机金属》,第23卷,第5332-5346页,2004年), 钆(III)三[N,N-双(三甲基甲硅烷基)酰胺]: D. C. Bradley et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., pp. 349-50 (1972) (D. C. Bradley等人,《化学会志,化学通讯》,第349-350页,1972年), 以及双(十八烷基)甲基铵四(五氟苯)硼酸盐: 美国专利No. 5,919,983 (Rosen等人)。

[0176] 在随后的化学结构中,“Me”表示甲基。

[0177] 实例1a: 1-三苄基甲硅烷基茛

[0178] 向经烘箱干燥的、在Ar流下冷却的500mL Schlenk烧瓶中添加200mL无水THF,随后添加1.64g (14.1mmol) 茛。将该溶液冷却至-78℃,然后再经过约5分钟滴加9.29mL的1.55M正丁基锂己烷溶液。在这个温度下搅拌内容物约10分钟。

[0179] 将烧瓶转移至冰浴,并将该内容物再搅拌约30分钟,然后再一次性加入5.0g (14.8mmol) 三苄基氯硅烷。移除冰浴之后,允许烧瓶内容物升至室温,然后再搅拌约16小时。

[0180] 去除挥发物,重新溶解在己烷中并用20mL的饱和Na₂CO₃溶液洗涤。分离有机层,在MgSO₄上干燥,并在旋转蒸发器上浓缩。随后在减小的压力(约13.3Pa,0.1托)下首先纯化残余物以去除未反应的茛,然后分离出所需产物1-三苄基甲硅烷基茛(4.3g,约40%收率)。

[0181] 实例1b: 1-苄基二甲基甲硅烷基茛

[0182] 向经烘箱干燥的、在Ar流下冷却的500mL Schlenk烧瓶中添加200mL无水THF,随后添加3.0g (25.8mmol) 茛。将该溶液冷却至-78℃,然后再经过约5分钟滴加16.9mL的1.55M正丁基锂己烷溶液。在这个温度下搅拌内容物约10分钟。

[0183] 将烧瓶转移至冰浴,并将该内容物再搅拌约30分钟,然后再一次性加入5.0g (27.2mmol) 苄基二甲基氯硅烷。移除冰浴之后,允许烧瓶内容物升至室温,然后再搅拌约16小时。

[0184] 去除挥发物,重新溶解在己烷中并用20mL的饱和Na₂CO₃溶液洗涤。分离有机层,在MgSO₄上干燥,并在旋转蒸发器上浓缩。随后在减小的压力(约13.3Pa,0.1托)下首先纯化残余物以去除未反应的茛,然后分离出所需产物1-苄基二甲基甲硅烷基茛(6.2g,约92%收

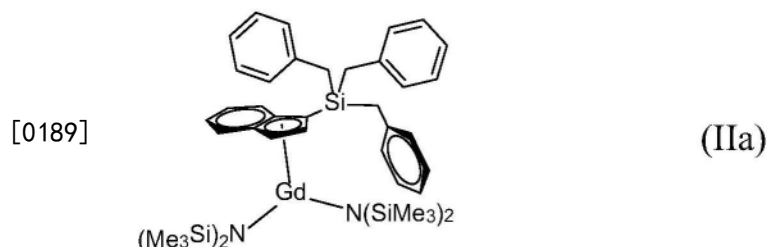
率)。

[0185] 实例2a:含有1-三苄基甲硅烷基茚基配体的络合物

[0186] 在Ar下,将在实例1a (0.627g, 1.5mmol) 中制备的化合物的15mL己烷溶液逐滴加入 1.00g (1.6mmol) Gd (III) $\{N[Si(CH_3)_2]_2\}_3$ (在下文中为“Gd[N(TMS)₂]₃”)的15mL己烷溶液中。在80℃下将该混合物搅拌过夜(约14小时),在此期间,形成黄色溶液。

[0187] 将反应容器冷却至室温,然后在真空下去除所有挥发物。

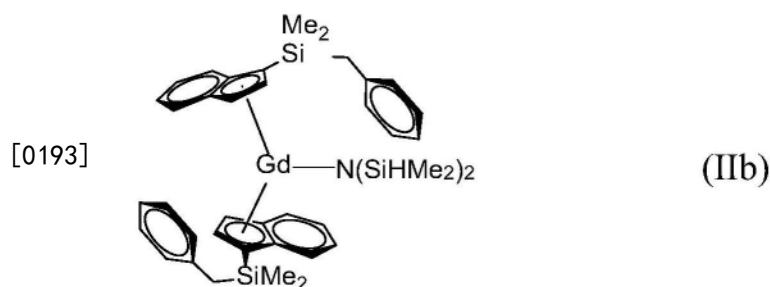
[0188] 回收的产物为1.34g (约100%的产率) 灰白色结晶固体,其结构如下:



[0190] 实例2b:含有1-苄基二甲基甲硅烷基茚基配体的络合物

[0191] 在Ar下,向在实例1b中制备的化合物 (1.22g, 4.6mmol) 和1.50g (2.35mmol) Gd[N(TMS)₂]₃的30mL己烷溶液中缓慢加入2.22mL 1,1,3,3-四甲基二硅氮烷 (1.25g, 12.5mmol)。快速形成少量白色沉淀物。

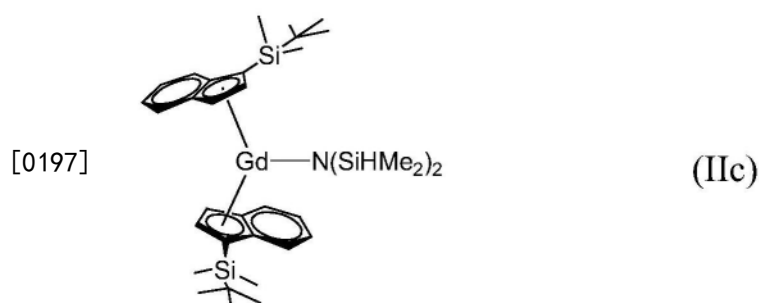
[0192] 在80℃下将该混合物搅拌过夜(约14小时),然后在Ar下将该淡黄色溶液转移到烧瓶中。在真空下去除溶剂,回收得到1.92g (约100%的产率) 淡黄色油:



[0194] 实例2c:含有1-叔丁基二甲基甲硅烷基茚基配体的络合物

[0195] 在Ar下,向1-叔丁基二甲基甲硅烷基茚 (1.415g, 6.1mmol) 和2.00g (3.1mmol) Gd[N(TMS)₂]₃的30mL己烷溶液中缓慢加入2.22mL 1,1,3,3-四甲基二硅氮烷 (1.67g, 12.5mmol)。快速形成少量白色沉淀物。

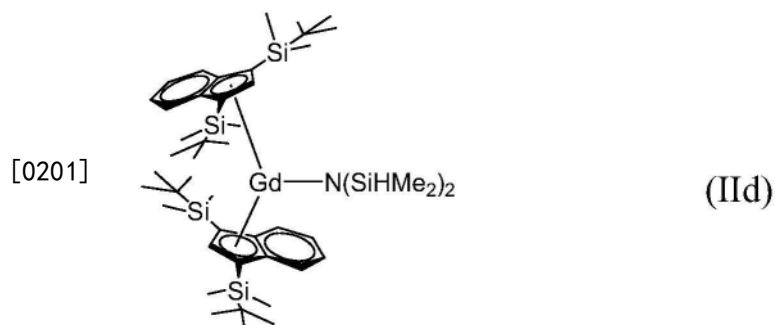
[0196] 在80℃下将该混合物搅拌过夜(约14小时),然后在Ar下将该橙色溶液转移到烧瓶中。在真空下去除溶剂,回收得到2.30g (约93%的产率) 红色油:



[0198] 实例2d:含有1,3-双(叔丁基二甲基甲硅烷基)茚基配体的络合物

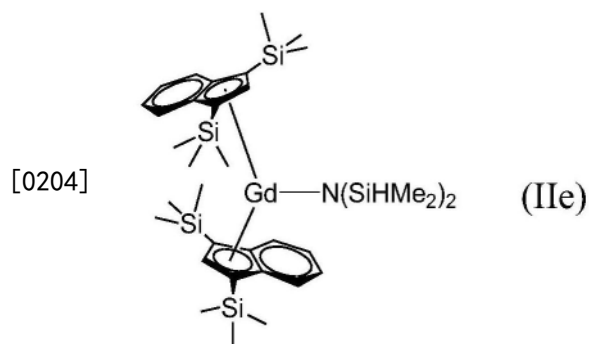
[0199] 重复实例2c的反应,不同的是用2.116g (6.1mmol) 1,3-双(叔丁基二甲基甲硅烷基)茚代替1-叔丁基二甲基甲硅烷基茚。

[0200] 在80℃下将该混合物搅拌过夜(约12小时),然后在Ar下将该淡黄色溶液转移到烧瓶中。在真空下去除溶剂,回收得到3.00g (约100%的产率)黄色油:



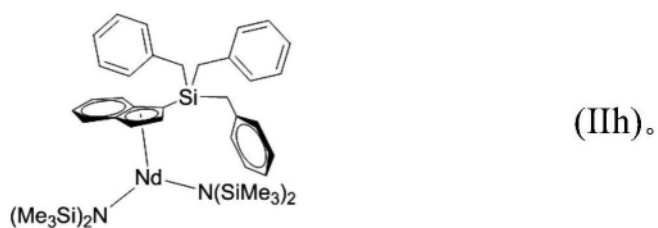
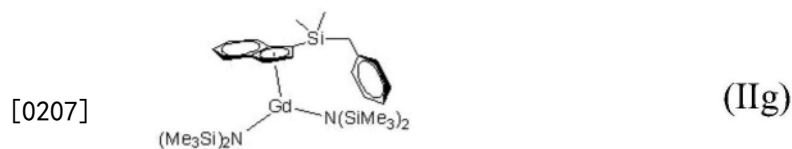
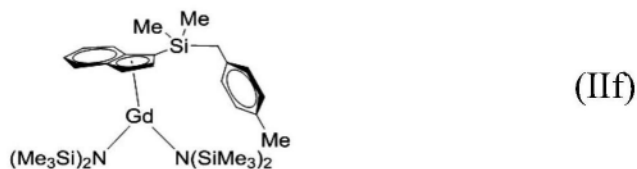
[0202] 实例2e:含有1,3-双(三甲基甲硅烷基)茚基配体的络合物

[0203] 重复实例2d的过程,不同的是用1.600g (6.1mmol) 1,3-双(三甲基甲硅烷基)茚代替1,3-双(叔丁基二甲基甲硅烷基)茚。回收的产物为2.46g (约99%的产率)黄色油:



[0205] 实例2f-2h:其他络合物

[0206] 利用与上述那些类似的工序,还制备了下列其他络合物:



[0208] 使用实例2a-2h的络合物中每一者来制备用于丁二烯和乙烯的至少一种聚合作用的催化剂。

[0209] 为了有助于比较作为催化剂组分的络合物的效果,使经受聚合作用的单体以及多个其他变量保持恒定;然而,这不应被认为是限制性的。作为另一种选择或除此之外,当然可使用除乙烯以外的单烯键式不饱和单体(例如 α -烯烃)和除丁二烯以外的多烯。还可改变聚合作用的其他参数。

[0210] 实例3-7:使用含式(IIa)络合物的催化剂的共聚作用

[0211] 除了下文所提出的部分外,下列工序用于每个聚合作用中。

[0212] 向干燥 N_2 吹扫的5L不锈钢容器中加入无水溶剂(1.80kg甲苯或1.77kg己烷,参见表1)和不同量(参见表1)的纯化无水1,3-丁二烯,然后用乙烯将反应器加压至0.2MPa。启动反应器搅拌器,将夹套加热至50℃,并使反应器内容物平衡至该温度。

[0213] 在平衡过程中,将提前干燥和 N_2 吹扫的200mL瓶放置在Ar手套箱中。向该瓶中加入50mL无水溶剂,然后加入不同量(参见下表1)的DIBAH的 1.02 ± 0.05 M溶剂溶液、式II(a)络合物,最后加入不同量(参见下表1)的下列物质中的任一者:

[0214] (1)在甲苯用作溶剂的情况下,不同量的固体N,N-二甲基苯胺四(五氟苯)-硼酸盐(DEATPPB),或

[0215] (2)在己烷用作溶剂的情况下,不同量的双(十八烷基)甲基铵四(五氟苯)硼酸盐的0.0326M环己烷溶液。

[0216] 将该混合物密封并从手套箱中取出。

[0217] 将该小瓶的内容物注入反应器中,并用气态干燥乙烯填充反应器,使最终压力为1.72MPa。升高反应器的夹套温度(参见下表1)。

[0218] 经过不同的时间(参见下表1)之后,将每种聚合物粘固剂滴加到含有2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的一桶2-丙醇中。

[0219] 在120℃下对回收的聚合物进行转鼓干燥。

[0220] 聚合物的量、链节含量以及其他性质也总结在下表1中。根据 1H 和 ^{13}C NMR光谱数据计算摩尔百分比,而分子量信息则由高温GPC测定。

[0221] 表1:催化剂信息和聚合物性质,式(IIa)类络合物

[0222]

	3	4	5	6	7
络合物的量, mmol	0.045	0.045	0.045	0.138	0.138
硼酸盐的量, mmol	0.0473	0.0473	0.0473	0.145	0.145
DIBAH 的量, mmol	3.6	3.6	1.8	6.1	3.0
催化剂老化时间 (分钟)	20	20	15	0	0
溶剂	甲苯	甲苯	甲苯	己烷	己烷
1,3-BD 的量(g), 反应器	200	200	200	230	230
聚合温度(°C)	80	120	100	100	100
聚合时间 (分钟)	120	50	180	122	180
聚合物的量, g	295	221	148	236	288
乙烯链节, mol %	47.3	44.5	55.9	53.7	67.2
丁二烯链节, mol %	52.7	55.5	44.1	46.3	32.8
顺式-1,4 BD 链节, %	57.8	51.2	92.1 ^a	94.7 ^a	91.6 ^a
反式-1,4 BD 链节, %	38.1	44.3			
1,2-乙烯基 BD 链节, %	4.1	4.5	7.9	5.3	8.4
分离的 BD 链节, %	32	29	60	48	79
M _n (kg/mol)	43.3	49.5	101.8	53.1	73.9
M _w /M _n	7.3	4.7	5.8	12.6	10.2

[0223]

第一T _m (°C)	52.4	47.9	-16.8	18.3	15.5
第二T _m (°C)	n/a	n/a	16.1	46.2	45.3
第三T _m (°C)	n/a	n/a	46.7	n/a	n/a

[0224] ^a未测定同分异构,表中所列的量为具有1,4-微观结构的链节的合并量。

[0225] 在约150°C至约200°C的温度范围内,利用DSC测试实例3的部分(6.05mg)聚合物,测试结果在图1中示出。熔点的存在表明互聚物包含嵌段(即,不完全交替或无规则),熔点在曲线(T≈50°C)上的位置趋向于表明嵌段含有丁二烯链节和乙烯链节,熔点的宽泛特点表明链节无规则且不对称。(均为(或基本上均为)丁二烯链节的嵌段具有T_m≈-15°C,而均为(或基本上均为)乙烯链节的嵌段具有T_m≈120°C。在每种情况下,应将“近似等于”符号理解为规定值每一侧的5°C至10°C范围内。)

[0226] 将实例3的其余部分聚合物溶于氘代四氯乙烷中并使其经受NMR光谱,使用的设置如下所示:

[0227] 表2:NMR光谱仪设置

[0228]

	¹ H	¹³ C
样品温度(°C)	120	120
采集时间(秒)	4.0	2.0
频率(kHz)	300.06	75.46
频谱偏移(Hz)	1796.60	7907.60
扫描宽度(Hz)	4803.07	18115.94
接收增益	24.0	30.0

[0229] ¹H NMR谱图在图2中示出。据信,位于约1.95ppm至1.97ppm的化学位移中间的峰表示所谓的分离的丁二烯链节,即并非丁二烯链节的嵌段或微嵌段的一部分而是夹在乙烯链

节之间的的丁二烯链节。

[0230] ^{13}C NMR谱图在图3中示出。据信,位于约32.1ppm至约32.2ppm的化学位移中间的峰表示存在前述段落中所讨论的相同的分离的丁二烯链节。

[0231] (使用这些NMR谱图中相对于丁二烯链节的所有峰的积分面积之和而言较为显著的峰的积分面积来计算上表1中分离的丁二烯链节。)

[0232] 实例8-15:使用含式(IIb) - (IIe) 络合物的催化剂的共聚作用

[0233] 除了下文所提出的部分外,基本上重复实例3-7的过程。

[0234] 如下改进实例10的聚合作用:向催化剂组合物瓶中加入0.25g 1,3-丁二烯,然后加入DIBAH溶液。

[0235] 实例13和15的聚合作用采用5.78mL 1.05M的DIBAH己烷溶液,并且使用4.45mL 0.0326M的双(十八烷基)甲基铵四(五氟苯)硼酸盐的环己烷溶液而非DEATPFPPB溶液。

[0236] 条件和聚合物性质总结在下表3中:

[0237] 表3:催化剂信息和聚合物性质

	8	9	10	11	12	13	14	15
络合物	(IIb)	(IIb)	(IIb)	(IIc)	(IId)	(IId)	(IIe)	(IIe)
络合物的量, mmol	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045	0.138	0.138
硼酸盐的量, mmol	0.0473	0.0473	0.0473	0.0473	0.0473	0.0473	n/a	n/a
DIBAH 的量, mmol	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	6.1	3.9	6.1
催化剂老化时间(分钟)	20	20	60	20	20	0	20	0
溶剂	甲苯	甲苯	甲苯	甲苯	甲苯	己烷	甲苯	己烷
1,3-BD 的量(g), 反应器	200	200	200	200	200	230	216	230
聚合温度(°C)	80	80	80	80	80	80	80	80
聚合时间(分钟)	120	180	180	120	120	120	120	120
聚合物的量, g	100	282	291	240	220	245	232	235
乙烯链节, mol %	39.5	47.5	53.9	27.9	21.2	26.5	23.5	17.5
丁二烯链节, mol %	60.5	52.5	46.1	72.1	78.8	73.5	76.5	82.5
顺式-1,4 BD 链节, %	48.7	58.9	46.1	98.2 ^b	97.1 ^b	96.4 ^b	97.8 ^b	97.1 ^b
反式-1,4 BD 链节, %	43.9	35.8	48.1					
1,2-乙烯基 BD 链节, %	7.4	5.3	5.8	1.8	2.9	3.6	2.2	2.9
分离的 BD 链节, %	42	34	46	<1	<1	<1	<1	5
M _n (kg/mol)	64.4	81.2	61.6	76.2	59.5	34.9	61.5	39.6
M _w /M _n	13.5	11.2	12.6	10.2	7.3	10.6	8.3	13.0
第一T _m (°C)	-12.6	-15.2	-15.2	-11.5	-13.2	-14.0	-10.9	-12.7
第二T _m (°C)	16.8	40.7	17.6	121.4	124.4	117.4	124.4	114.8
第三T _m (°C)	43.8	n/a	42.8	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a

[0239] ^b未测定同分异构,表中所列的量为具有1,4-微观结构的链节的合并量。

[0240] 在约150°C至约200°C的温度范围内,利用DSC测试实例8-10的部分聚合物。多个熔点的存在表明可能存在多个嵌段,其中T_m≈-15°C处的峰表明嵌段为丁二烯链节,T_m≈40°C-45°C处的峰表明嵌段含有丁二烯链节和乙烯链节。这些聚合物中每一者的分离的丁二烯链节的量(参见上表3)可表明该后面的黑色部分包含无规则分布的(如果不交替)链节。

[0241] 实例16-20:使用含式(IIIf) 络合物的催化剂的共聚作用

[0242] 基本上重复实例3-7的过程。

[0243] 条件和聚合物性质总结在下表4中：

[0244] 表4: 催化剂信息和聚合物性质, 式 (II f) 类络合物

[0245]		16	17	18	19	20
	络合物的量, mmol	0.138	0.138	0.138	0.045	0.060
	硼酸盐的量, mmol	0.145	0.145	0.145	0.0473	0.063
	DIBAH的量, mmol	6.1	6.1	3.0	3.6	3.0
	催化剂老化时间 (分钟)	0	0	0	15	15
	溶剂	己烷	己烷	己烷	甲苯	甲苯
	1,3-BD的量 (g), 反应器	230	230	230	200	200
	聚合温度 (°C)	100	100	100	85	85
	聚合时间 (分钟)	120	180	244	180	240
	聚合物的量, g	196	392	215	126	288
	乙烯链节, mol %	61.3	65.8	63.7	56.8	51.7
	丁二烯链节, mol %	30.7	34.2	36.3	43.2	48.3
	1,4BD链节, %	93.7	93.9	93.5	91.1	94.3
	1,2-乙烯基BD链节, %	6.3	6.1	6.5	8.9	5.7
	分离的BD链节, %	80	85	83	70	86
	M_n (kg/mol)	43.9	47.6	72.8	63.7	82.3
	M_w/M_n	6.4	8.5	7.9	4.0	4.0
	第一 T_m (°C)	15.3	17.0	17.4	-15.0	-15.2
	第二 T_m (°C)	47.9	50.0	51.2	31.2	32.0
	第三 T_m (°C)	n/a	n/a	n/a	97.7	44.5

[0246] 在实例19的聚合物中, 在 $T \approx 100^\circ\text{C}$ 处熔点的存在表明存在乙烯链节的嵌段。

[0247] 在约 150°C 至约 200°C 的温度范围内, 利用DSC测试实例16的3.83mg聚合物样品, 结果在图4中示出。不同熔点的存在表明互聚物包含嵌段, 并且第二熔点在曲线 ($T \approx 45^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C}$) 上的位置趋向于表明嵌段含有丁二烯链节和乙烯链节。

[0248] 将实例16的其余部分聚合物溶于氘代四氯乙烷中并使其经受NMR光谱, 使用的设置如下所示:

[0249] 表5: NMR光谱仪设置

		^1H	^{13}C
[0250]	样品温度 (°C)	120	120
	采集时间 (秒)	2.0	2.0
	频率 (kHz)	300.06	75.46
	频谱偏移 (Hz)	1796.60	7907.02
	扫描宽度 (Hz)	4803.07	18115.94
	接收增益	22.0	30.0

[0251] ^1H NMR和 ^{13}C NMR谱图分别在图5和图6中示出。据信, 大致位于与上述图2和图3相同的化学位移处的较大峰表明分离的丁二烯链节水平极高。

[0252] 实例21-22: 使用含式 (II g) 络合物的催化剂的共聚作用

[0253] 基本上重复实例3-7的过程。

[0254] 条件和聚合物性质总结在下表6中：

[0255] 表6: 催化剂信息和聚合物性质, 式 (IIg) 类络合物

[0256]		21	22
	络合物的量, mmol	0.045	0.138
	硼酸盐的量, mmol	0.0473	0.145
	DIBAH 的量, mmol	3.6	6.1
	催化剂老化时间 (分钟)	20	0
	溶剂	甲苯	己烷
	1,3-BD 的量(g), 反应器	200	230
	聚合温度(°C)	80	100
	聚合时间 (分钟)	60	120
	聚合物的量, g	256	367
	乙烯链节, mol %	49.2	63.3
	丁二烯链节, mol %	50.8	36.7
	1,4 BD 链节, %	95.0	94.4
	顺式构型, %	x	12.1
	反式构型, %	x	82.2
	1,2-乙烯基 BD 链节, %	5.0	5.6
	分离的 BD 链节, %	37	75
	M _n (kg/mol)	32.1	45.9
[0257]	M _w /M _n	16.3	7.8
	第一T _m (°C)	-16.2	12.5
	第二T _m (°C)	19.4	47.0
	第三T _m (°C)	43.8	107.0
	第四T _m (°C)	107.6	n/a

[0258] 在这两种聚合物中, 在T>100°C处熔点的存在表明存在乙烯链节的嵌段。

[0259] 实例23-25: 使用含式 (IIh) 络合物的催化剂的共聚作用

[0260] 再次基本上重复实例3-7的过程。

[0261] 条件和聚合物性质总结在下表7中：

[0262] 表7: 催化剂信息和聚合物性质, 式 (IIh) 类络合物

[0263]		23	24	25
	络合物的量, mmol	0.045	0.138	0.138
	硼酸盐的量, mmol	0.0473	0.210	0.145
	DIBAH 的量, mmol	3.6	6.1	6.1
	催化剂老化时间 (分钟)	20	0	0
	溶剂	甲苯	己烷	己烷

1,3-BD的量(g),反应器	200	230	230
聚合温度(°C)	100	100	100
聚合时间(分钟)	135	240	330
聚合物的量,g	95	164	244
乙烯链节,mol%	39.5	47.5	51.0
丁二烯链节,mol%	60.5	52.5	49.0
1,4BD链节,%	94.3	94.2	94.3
1,2-乙烯基BD链节,%	5.7	5.8	5.7
分离的BD链节,%	59	82	86
M_n (kg/mol)	99.2	43.0	48.0
M_w/M_n	3.7	8.7	9.2
第一 T_m (°C)	32.3	31.3	50.2
第二 T_m (°C)	47.3	43.7	n/a
第三 T_m (°C)	n/a	100.4	n/a

[0264] 在约150°C至约200°C的温度范围内,利用DSC测试实例24的4.08mg聚合物样品,结果在图7中示出。在 $T \approx 40^\circ\text{C}$ - 60°C 处存在相对宽泛的熔点表明嵌段含有丁二烯链节和乙烯链节,其中一种链节可能明显无规则且可能不对称。

[0265] 将实例24的其余部分聚合物溶于氘代四氯乙烷中并使其经受NMR光谱,使用的设置如下所示:

[0266] 表8:NMR光谱仪设置

	^1H	^{13}C
样品温度(°C)	120	120
采集时间(秒)	2.0	2.0
频率(kHz)	300.06	75.46
频谱偏移(Hz)	1796.60	7907.44
扫描宽度(Hz)	4803.07	18115.94
接收增益	28.0	30.0

[0267] ^1H NMR和 ^{13}C NMR谱图分别在图8和图9中示出。据信,大致位于与上述图2和图3相同的化学位移处的较大峰表明分离的丁二烯链节水平极高。

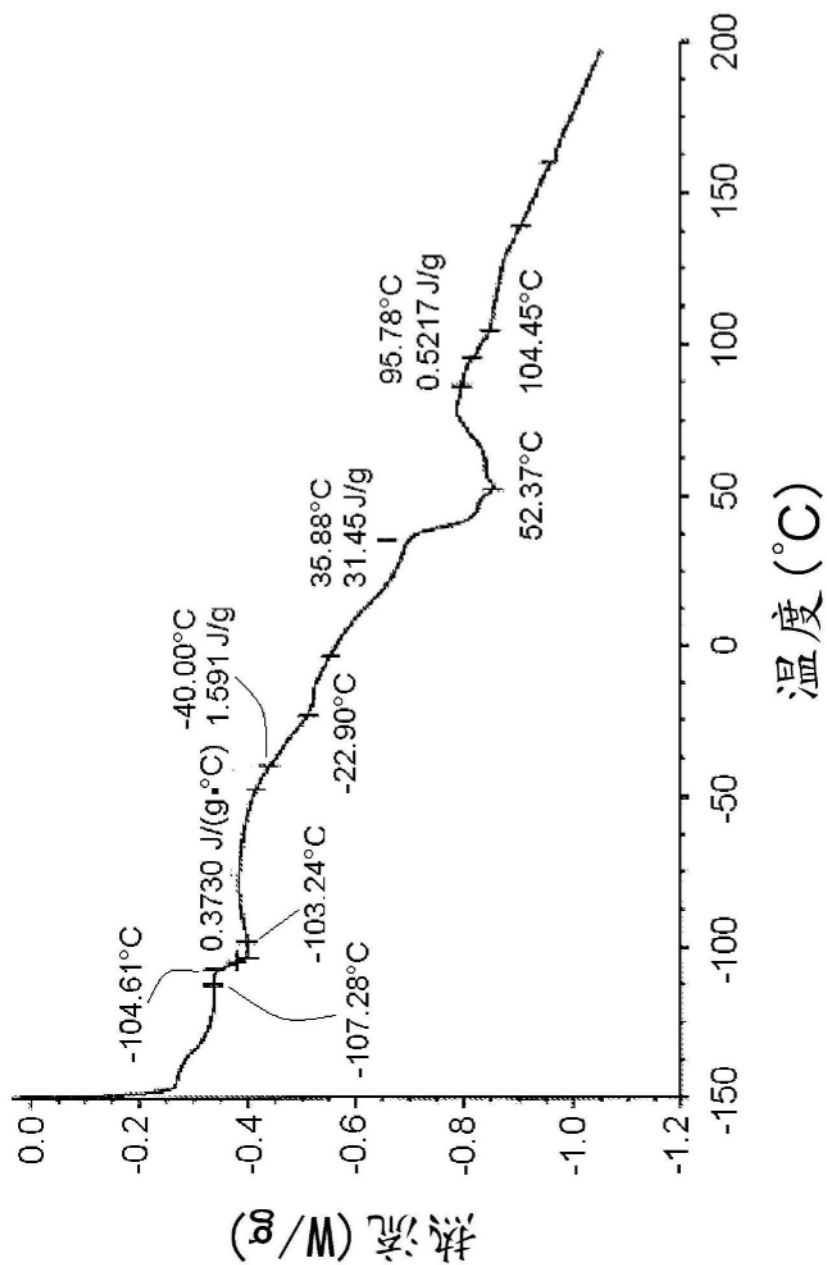


图1

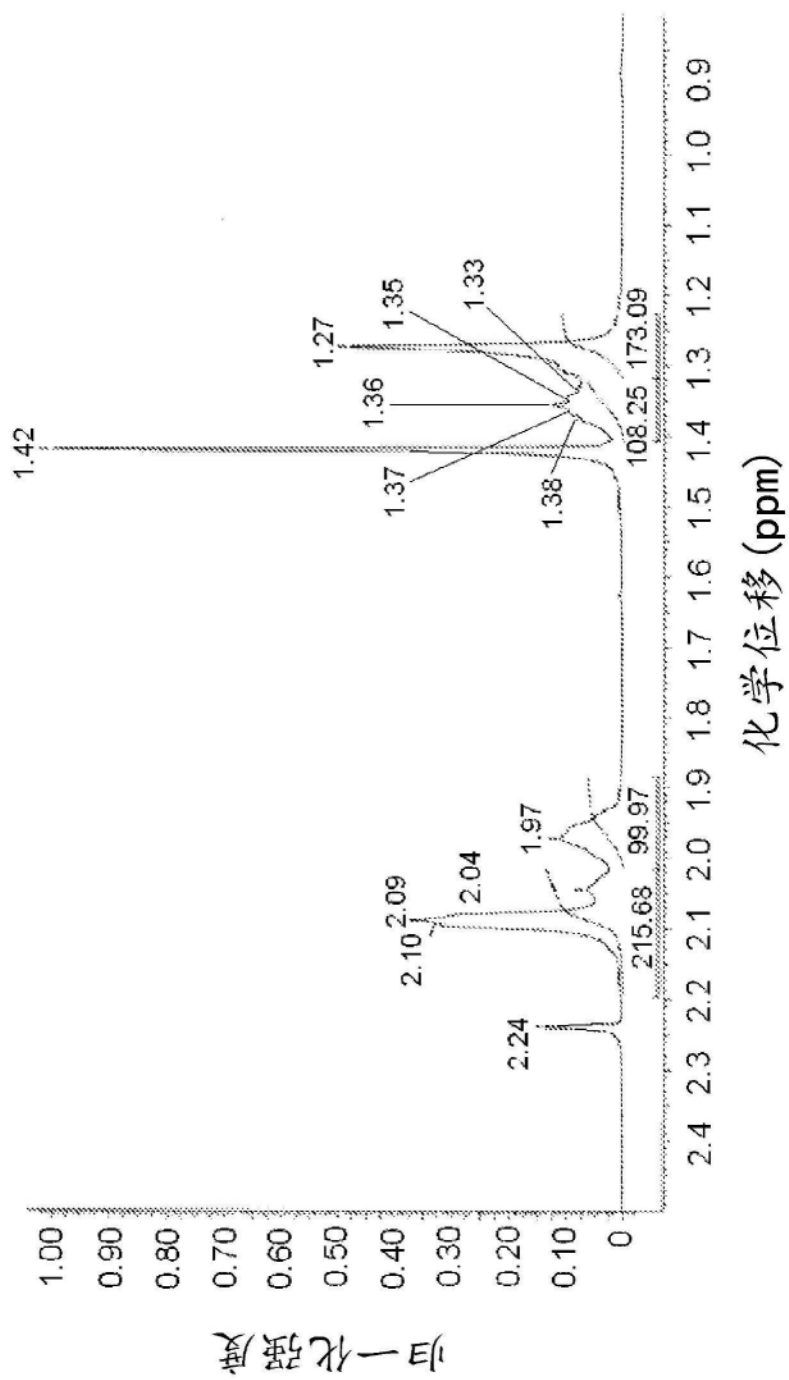


图2

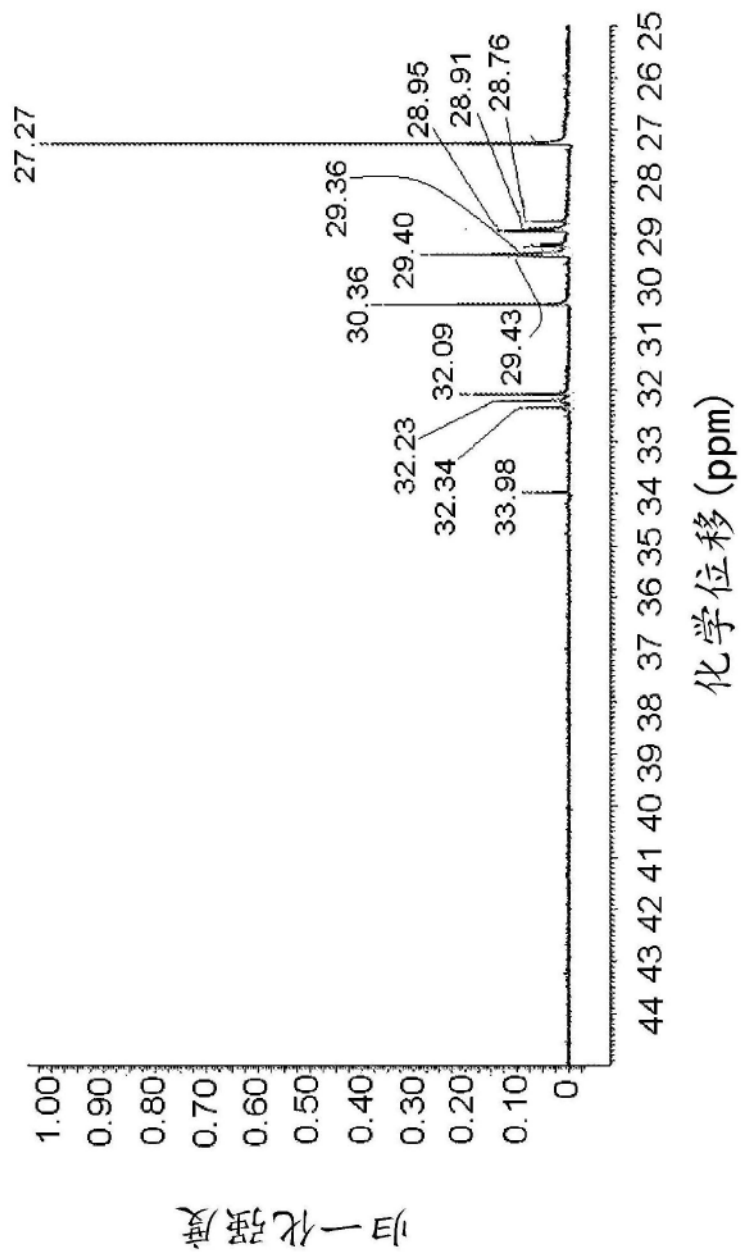


图3

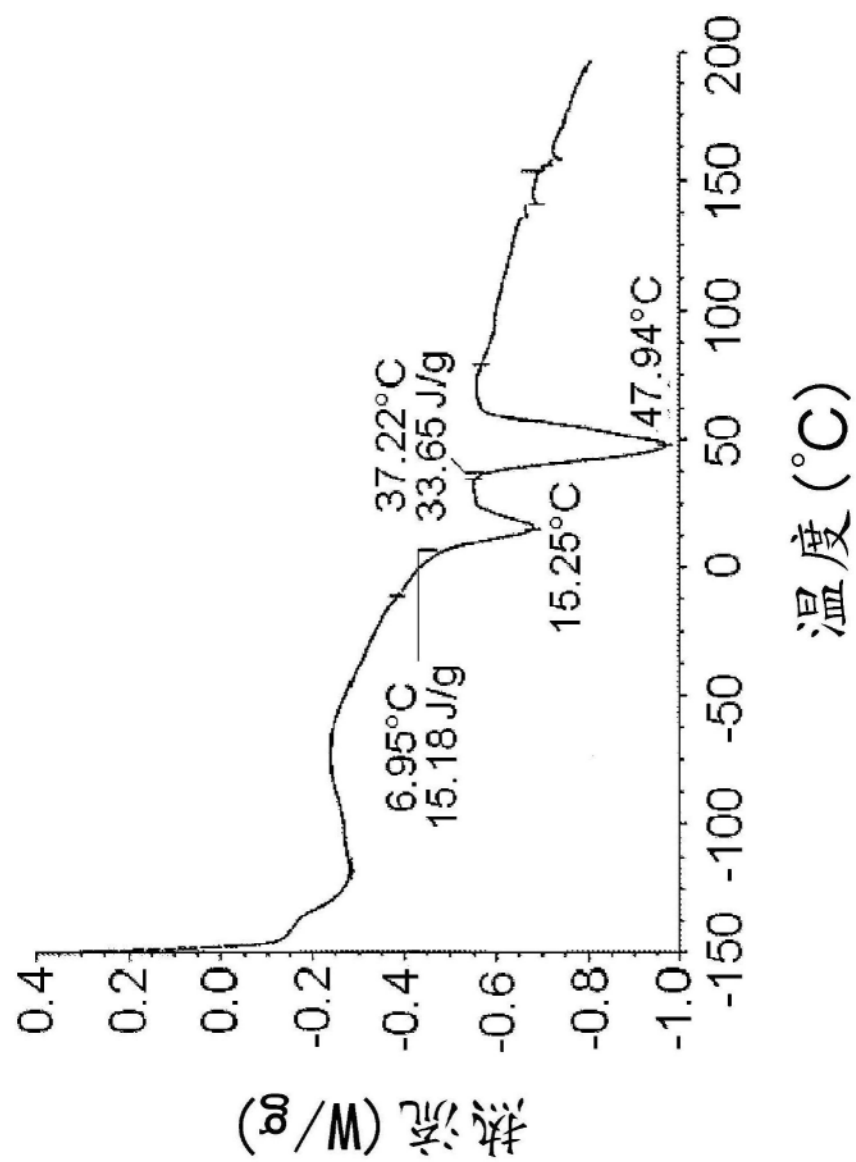


图4

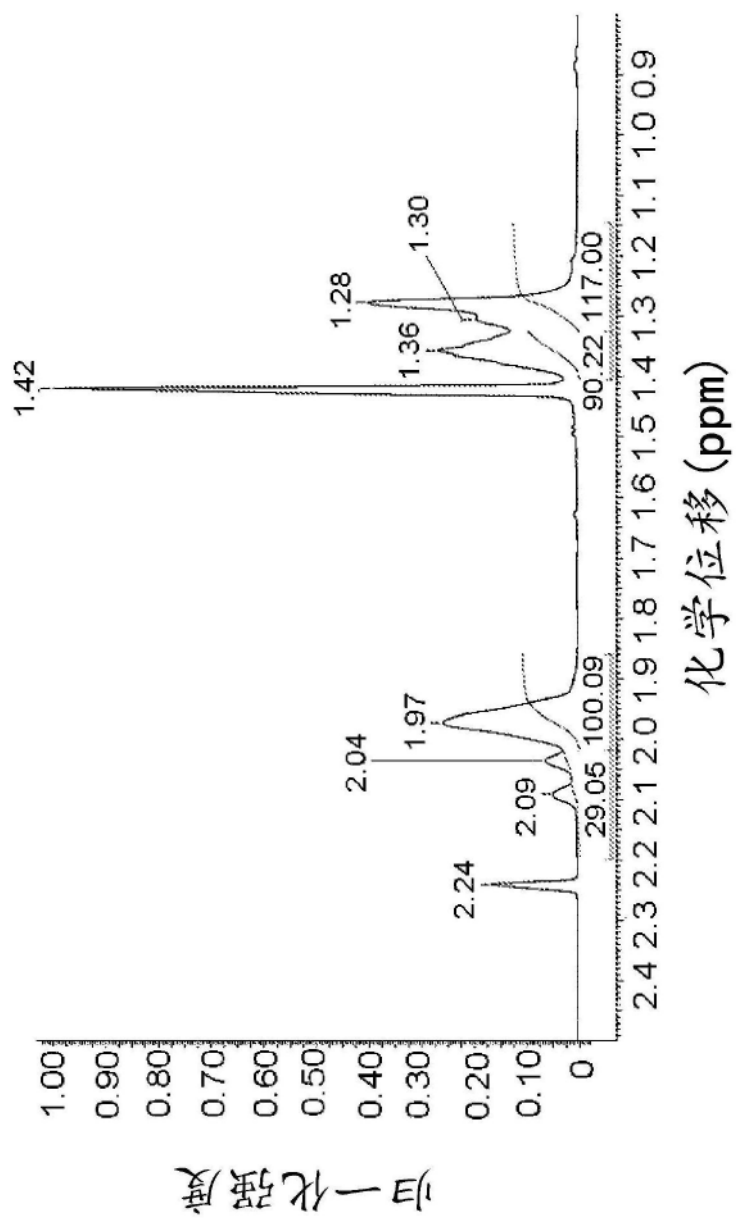


图5

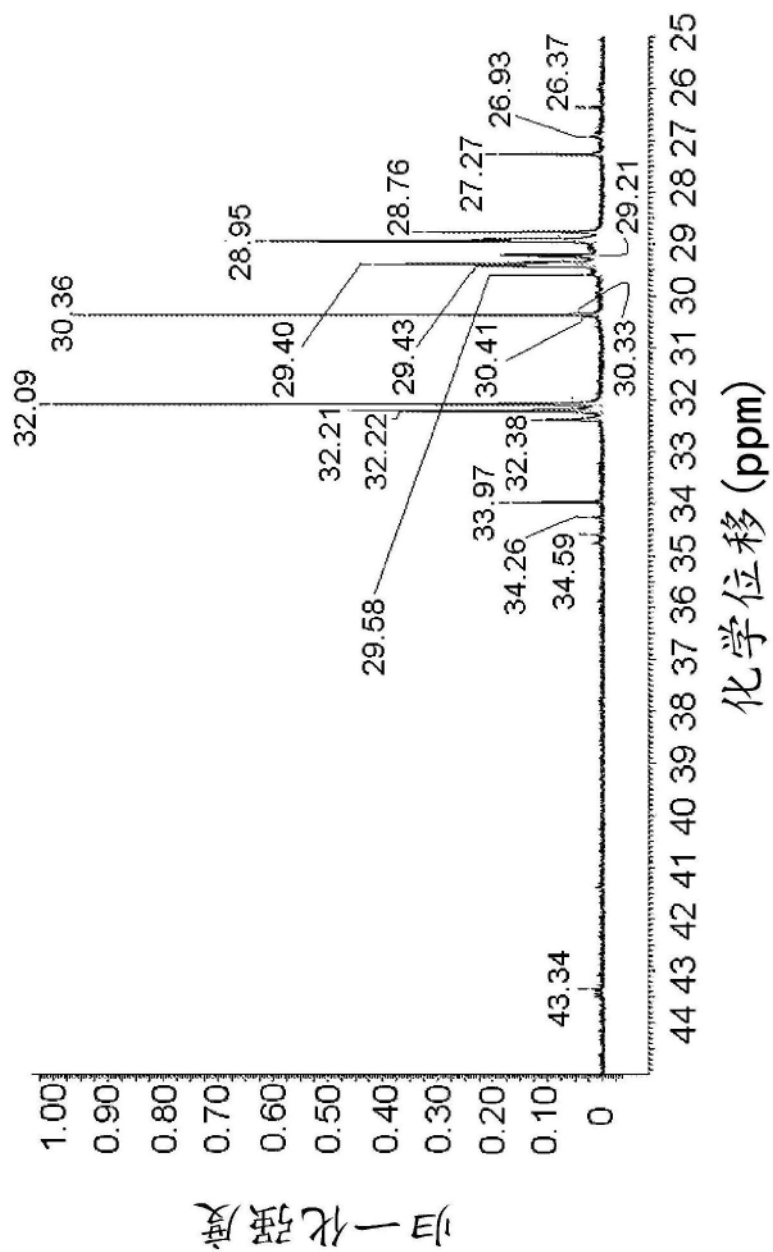


图6

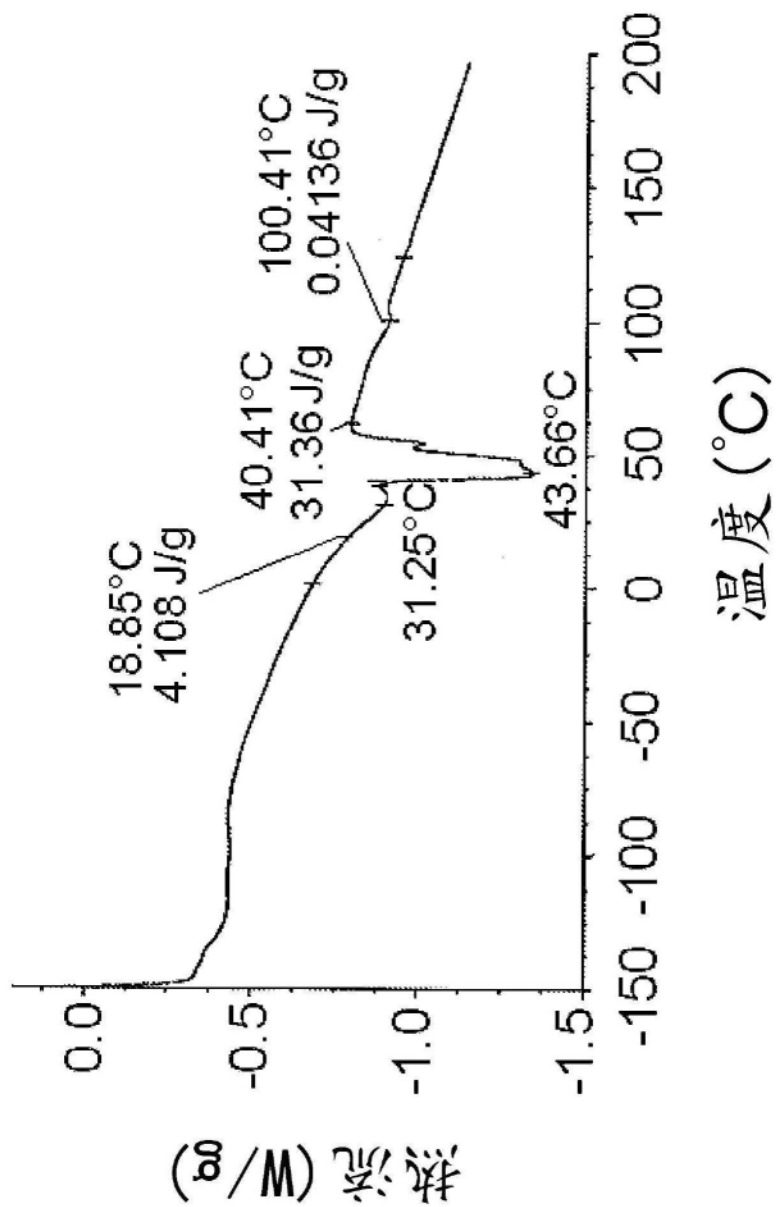


图7

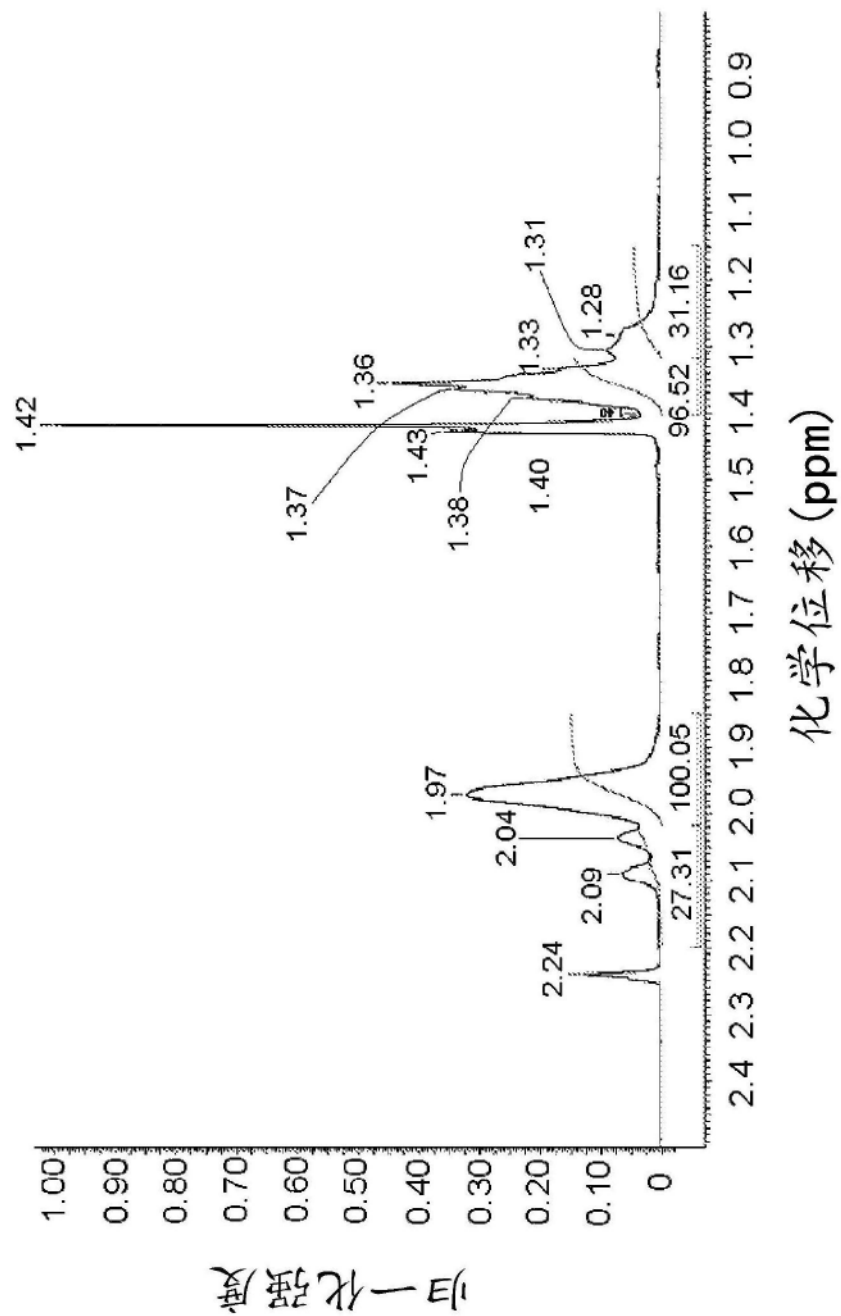


图8

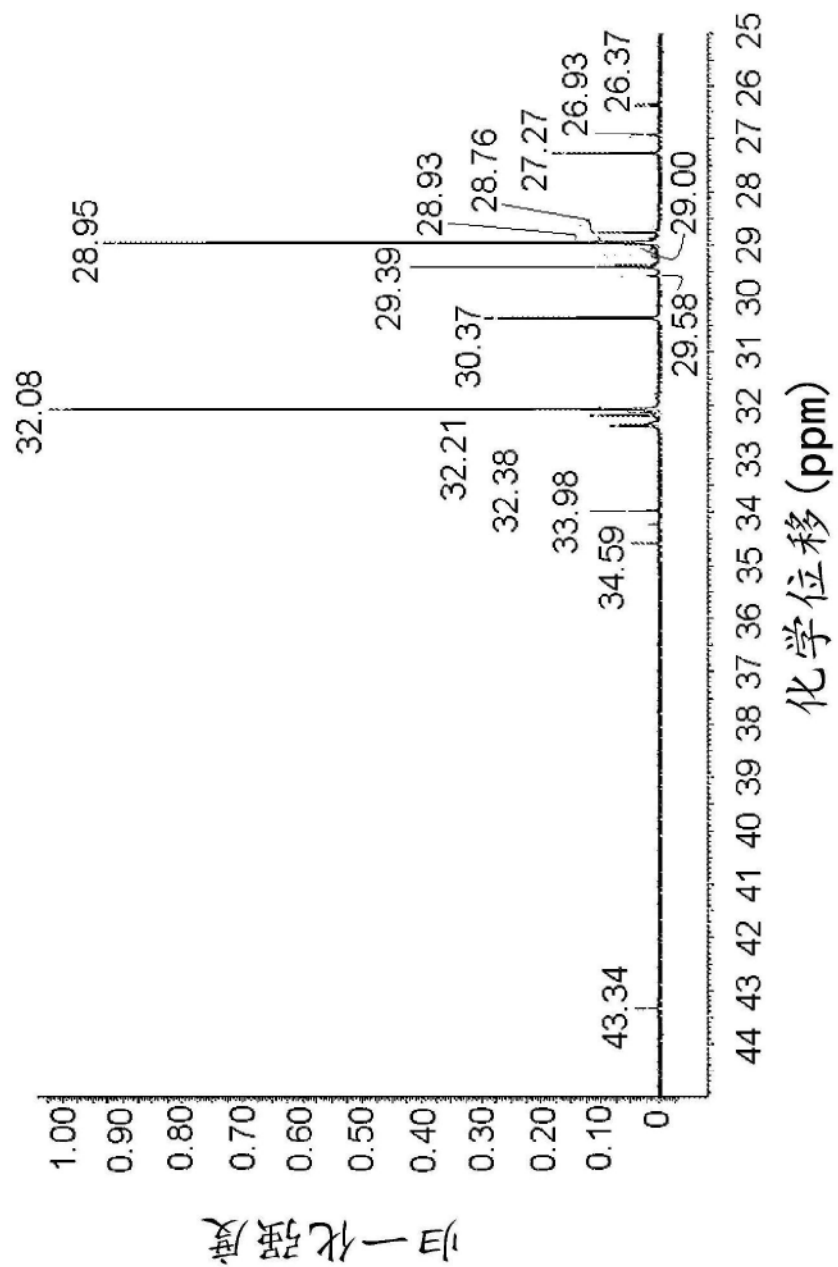


图9