

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F 10/06
C08F 4/645



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98809979.9

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1106407C

[22] 申请日 1998.11.12 [21] 申请号 98809979.9
[30] 优先权
[32] 1997.12.10 [33] US [31] 60/067,783
[86] 国际申请 PCT/US98/24078 1998.11.12
[87] 国际公布 WO99/29743 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 夏正东

[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 1 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 含乙烯基的有规立构聚丙烯大分子
单体

[57] 摘要

本发明提供有高百分率乙烯基端键的有规立构聚丙烯大分子单体及其制备方法。这些有规立构聚丙烯大分子单体的数均分子量(Mn)为约 2000 至约 50000 道尔顿,每 1000 碳原子的乙烯基总数大于或等于 7000 ÷ Mn。所述大分子单体的制备方法包括: a) 在溶液中,在约 90 至约 120℃ 的温度下,使两或多种丙烯单体与包含手性、立体刚性过渡金属催化剂化合物的催化剂组合物接触;和 b) 回收数均分子量为约 2000 至约 50000 道尔顿且有大量乙烯基不饱和的有规立构聚丙烯链。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种包含有乙烯基的有规立构聚丙烯链的组合物，其中所述有规立构聚丙烯链的数均分子量，通过 GPC 测量的 M_n 为 2 000 至 50 000 道尔顿，每 1000 碳原子的乙烯基总数，通过 $^1\text{H-NMR}$ 测得大于或等于 7000 $-M_n$ ，所述有规立构链是全同立构、间同立构或混合的丙烯均聚物或丙烯与乙烯的共聚物，所述聚合物有至少 70% 的全同立构或间同立构丙烯五元组，通过 $^{13}\text{C-NMR}$ 测得。

2. 权利要求 1 的组合物，其中所述有规立构聚丙烯链的数均分子量为 5 000 至 40 000 道尔顿。

3. 权利要求 1 的组合物，其中乙烯基与总烯基之比大于或等于 0.60。

4. 权利要求 1 的组合物，其中所述有规立构聚丙烯链为全同立构聚丙烯。

5. 权利要求 1 的组合物，其中所述有规立构聚丙烯链为间同立构聚丙烯。

6. 权利要求 1 的聚合物链的制备方法，包括：

a) 在溶液中，在 90 至 120℃ 的温度下，使两或多种选自丙烯或丙烯和乙烯的单体与包含能产生有规立构聚丙烯的手性、立体刚性金属茂催化剂化合物的催化剂组合物接触；和

b) 回收所述链。

7. 权利要求 6 的方法，其中所述有规立构聚丙烯链是全同立构聚丙烯。

8. 权利要求 7 的方法，其中所述催化剂组合物还包含非配位阴离子前体。

9. 权利要求 7 的方法，其中所述催化剂组合物还包含铝氧烷。

10. 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。

11. 权利要求 10 的方法，其中所述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。

12. 权利要求 6 的方法，其中所述有规立构聚丙烯链为间同立构聚丙烯。

含乙烯基的有规立构聚丙烯大分子单体

本申请是基于 12/10/97 申请的美国专利申请 60/067 783。

发明领域

本发明涉及含乙烯基的有规立构聚丙烯大分子单体，及在较高温度下用手性、立体刚性的过渡金属催化剂化合物制备含乙烯基的聚丙烯大分子单体的方法。

发明背景

已知乙烯基封端的聚合物（对于本申请包括低聚物、均聚物和由两种或多种单体合成的共聚物）因在聚合物的一或两个链端有可利用的烯属不饱和而适用于后聚合（或后低聚）反应。这些反应包括加成反应如用于接枝其它烯属不饱和部分的那些加成反应，和进一步的插入聚合，其中乙烯基封端的聚合物与其它单体如 α -烯烃和/或其它可插入聚合的单体共聚。在最后一例中，所述乙烯基封端的聚合物通常称为大分子单体。

用烷基铝氧烷如甲基铝氧烷活化金属茂过渡金属催化剂化合物的早期研究观察到它们用于烯烃聚合导致在生产的聚合物中产生比用传统的预金属茂齐格勒-纳塔型催化剂的插入聚合更高比例的不饱和端基。参见 EP-A-0 129 638 及其同族 US5 324 800。后来 Resconi 等在“在双（五甲基环戊二烯基）锆和-铪中心的烯烃聚合：链转移机理”，美国化学会志（J. Am. Chem. Soc.），1992，114，1025-1032 中报道观察到在丙烯低聚中使用双（五甲基环戊二烯基）锆茂或铪茂时， β -甲基消去比通常预计的 β -氢负离子消去更优先作为链转移或聚合物链终止的方式。这是基于观察到乙烯基端基与亚乙烯基端基之比对于所述二茂锆在 92 至 8 的范围内，和所述二茂铪在 98 至 2 的范围内。此文中丙烯聚合产生无规立构的丙烯低聚物和低分子量聚合物。Shiono 等在“用金属茂催化剂共聚聚丙烯大分子单体和乙烯”，大分

子研讨会 (Macromol. Symp.) 97, 161-170 (1995), 和 Yang 等在“基于有机路易斯酸三(五氟苯基)硼烷的阴离子二茂锆烯烃聚合催化剂-合成、结构、溶解动力、和聚合催化研究”, 美国化学会志 (J. Am. Chem. Soc.), 1994, 116, 10015-10031 中报道取得了类似的结果。

除这些观察之外, W094/07930 论述了将乙烯基封端的大分子单体掺入聚乙烯链在聚乙烯中包含长支链的优点, 其中所述大分子单体有大于 3 800 的临界分子量或者换言之含有 250 或更多的碳原子。据说利于形成乙烯基封端聚合物的条件是高温、无共聚单体、无转移剂、和非溶液法或用链烷烃稀释剂分散。还说在聚合期间升高温度产生消去 β -氢负离子的产品, 例如加入乙烯时形成乙烯“封端”。该文献接着描述了一大类单-环戊二烯基和双-环戊二烯基金属茂用铝氧烷或提供稳定的非配位阴离子的电离化合物活化时适用于该发明。实施例均说明在 90℃ 的聚合温度下使用路易斯酸活化剂三(五氟苯基)硼与二甲基·双环戊二烯基合锆。用与用于形成所述大分子单体的催化剂体系相同的催化剂体系, 用乙烯和两种大分子单体分别进行共聚。

其它现有技术研究了用各种金属茂在各种条件下制备链端不饱和聚合物, 所报道的方法产生乙烯基-、亚乙烯基-和三取代的不饱和。通过标准表征方法 (^1H -NMR 或 ^{13}C -NMR) 难以确定饱和链端的总量导致本领域中已认可通过各类不饱和的总量相对于总不饱和端的分数表征不饱和端基。然而, 工业上有效的生产方法极大程度地得益于不饱和端基相对于总端基(包括饱和端基)的浓度高。因此, 所报道的分子量分布的改变和不能精确地测定或预知所得链端类型或不优先产生非乙烯基的不饱和链端限制了现有技术的实用性。

一般认为乙烯基链端比其它类型的链端在随后的聚合反应中更易发生链端官能化和插入反应而更优选。因此, 用于制备支化聚合物时有高百分率乙烯基端键的聚丙烯大分子单体是理想的。此外, 有规立构聚丙烯(即全同立构和/或间同立构聚丙烯)比无规立构聚丙烯更理想。有规立构聚丙烯有更多晶体结构, 使聚合物具有更高的强度性能。因此, 为改善支化聚合物制备的实用性仍需要具备有规立构赋予强度

和有高百分率乙烯基端键的聚丙烯大分子单体。

发明概述

本发明满足了提供有高百分率乙烯基的有规立构聚丙烯大分子单体的生产方法的需求。这些有规立构聚丙烯链有数均分子量 (M_n) 为约 2 000 至约 50 000 道尔顿, 每 1000 碳原子的乙烯基总数大于或等于 $7000 \div M_n$ 。

有高百分率乙烯基端键的聚合物的制备方法包括:

a) 在溶液中, 在约 90 至约 120℃ 的温度下, 使两或多种丙烯单体与包含手性、立体刚性过渡金属催化剂化合物的催化剂组合物接触;
和

b) 回收数均分子量为约 2 000 至约 50 000 道尔顿且有大量乙烯基不饱和的有规立构聚丙烯链。

本发明的聚丙烯大分子单体是新的, 至少部分地在于它们是有规立构的 (赋予改善的强度特征) 且有高百分率的乙烯基端键用于改善支化聚合物制备的实用性。

发明详述

本发明涉及形成聚丙烯链, 所述聚丙烯链可用于各种用途如加成反应和进一步的插入聚合, 其中所述乙烯基封端的聚合物与其它单体如 α -烯烃和/或其它可插入聚合的单体共聚。本申请中将这些链描述成大分子单体。本发明的聚丙烯大分子单体是有规立构的且有高百分率的乙烯基端基。

与可制成有高乙烯基端基选择性的聚乙烯大分子单体不同, 乙烯基封端的聚丙烯很少见, 特别是全同立构的聚丙烯。虽然规则的 β -H 消去在聚乙烯中产生乙烯基端键, 但要在聚丙烯中产生乙烯基端键需要 β -甲基消去。Resconi 等用 $(C_5Me_5)_2MX_2$ 催化剂 ($M=Zr$ 和 Hf ; $X=$ 卤离子) 产生无规立构的乙烯基封端聚丙烯。可能是庞大的五甲基戊二烯基配体产生的空间拥挤与 β -H 消去相比更利于 β -甲基消去, 从而导致高乙烯基端基选择性 (86-98%)。然而, 用此方法产生的聚丙烯大分子单体的分子量低且是无规立构的。而本发明的聚丙烯大分子单体是有规

立构的，有相对较高的分子量。

本发明的聚丙烯大分子单体是丙烯单体插入或配位聚合的聚合物链反应产物。在该聚合反应产物中有效地实现含乙烯基链相对于总不饱和链数的高比例。此比例达大于 75%含乙烯基链。该聚丙烯大分子单体含有约 1.6 至约 3.2、典型地 1.8 至 2.6、甚至 1.9 至 2.3 的窄多分散性的链。

所述聚丙烯大分子单体每 1000 个碳原子的乙烯基总数典型地大于或等于 $7000 \div M_n$ 。优选每 1000 个碳原子的乙烯基总数大于或等于 $8500 \div M_n$ 。更优选每 1000 个碳原子的乙烯基总数大于或等于 $10000 \div M_n$ 。

本发明产品中末端不饱和的有规立构聚丙烯链的百分率可以是产生的总有规立构聚丙烯链的 75%或更高。末端不饱和有规立构聚丙烯链的百分率可高达 90%，甚至高达 95%。

本发明所述有规立构聚丙烯大分子单体可以是全同立构聚丙烯、间同立构聚丙烯或其混合物。

本文中，“全同立构聚丙烯”定义为根据 ^{13}C -NMR 分析有至少 70% 全同立构五元组（pentads）的聚丙烯。“间同立构聚丙烯”定义为根据 ^{13}C -NMR 分析有至少 70%间同立构五元组的聚丙烯。“高度全同立构的聚丙烯”定义为根据 ^{13}C -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聚丙烯。

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 5 000 道尔顿的范围内，优选小于 40 000 道尔顿，更优选小于 30 000 道尔顿，最优选小于或等于 20 000 道尔顿。优选本发明聚丙烯大分子单体的 M_n 大于或等于 5 000 道尔顿，更优选大于或等于 7 500 道尔顿，最优选大于或等于 10 000 道尔顿。

如此所述聚丙烯大分子单体相对于总聚合反应产品（包括有饱和基的聚合物链和有饱和基的聚合物链）有大量的含乙烯基链。优选地，所述有规立构聚丙烯大分子单体至少 50%有乙烯基端键。更优选所述有规立构聚丙烯大分子单体至少 60%有乙烯基端键。最优选所述有规立构聚丙烯大分子单体至少 70%有乙烯基端键。因此，这些大分

子单体可有效地用于需要反应性乙烯基的后续反应。

优选所述聚丙烯大分子单体中乙烯基与总烯烃基之比大于或等于 0.60。这由下式表示：

$$\text{乙烯基/烯烃基} \geq 0.60$$

更优选乙烯基与总烯烃基之比大于或等于 0.75。

本发明含乙烯基的有规立构聚丙烯大分子单体的制备方法涉及使丙烯单体与包含过渡金属催化剂化合物和（优选地）活化剂化合物的催化剂溶液组合物接触。更优选地，所述活化剂是铝氧烷。所述催化剂溶液的制备典型地包括使铝氧烷活化剂与过渡金属化合物在适合的溶剂中接触形成活化催化剂溶液。适合的溶剂是能在很大程度上使活化剂和过渡金属化合物成溶剂化物（可容易地根据经验确定）的那些溶剂。脂族和芳族溶剂均适用，只要所述过渡金属化合物和铝氧烷活化剂在所用的混合温度下基本上是可溶性的。由于铝氧烷在甲苯中的溶解度高，所以甲苯是优选用于所述催化剂溶液的溶剂。此外，许多过渡金属化合物可溶于甲苯。

本发明含乙烯基的聚合大分子单体产品的制备方法依赖于几个因素。重要的因素是用于聚合的温度。由于温度对所产生的大分子单体的 M_n 有很大影响，所以温度是重要的。一般地，温度越低，大分子单体的分子量越高。对于本发明，优选温度在约 90 至约 120℃ 的范围内。更优选温度在约 95 至约 115℃ 的范围内，甚至更优选 100 至 110℃。最优选温度在 105 至 110℃ 的范围内。

反应的压力和时间取决于所选方法，但一般在所选方法的正常范围内。反应压力一般可在大气压至 305×10^3 kPa、优选至 182×10^3 kPa 内改变。对于典型的溶液反应，压力可在环境压力至 3450 kPa 的范围内。反应可以间歇方式进行。淤浆型反应的条件与溶液反应的条件相似，但反应温度限于聚合物的熔融温度。在某些反应构型中，可在温度高至 250℃ 和压力高至 345×10^3 kPa 下使用超临界流体介质。在高温反应条件下，典型地产生较低分子量范围的大分子单体产品。

间歇反应时间可在 1 分钟至 10 小时内改变，更优选 5 分钟至 6 小

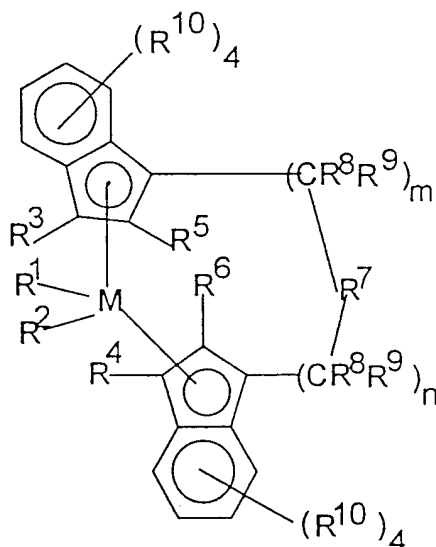
时,最典型地为15分钟至60分钟。反应也可连续进行。在连续法中,平均停留时间类似地可在1分钟至10小时内改变,更优选5分钟至6小时,最典型地为15分钟至60分钟。

适用于生产本发明大分子单体产品的催化剂包括能产生有规立构聚丙烯的所有催化剂。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 个碳原子的烷基或烷氧基, 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。

优选的金属茂是立体刚性的金属茂, 包含第 4、5 或 6 族过渡金属、双环戊二烯基衍生物, 优选有以下通式结构的双-茚基金属茂组分:



其中 M^1 为元素周期表第 4、5、或 6 族金属, 例如钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼和钨, 优选锆、铪和钛, 最优选锆和铪;

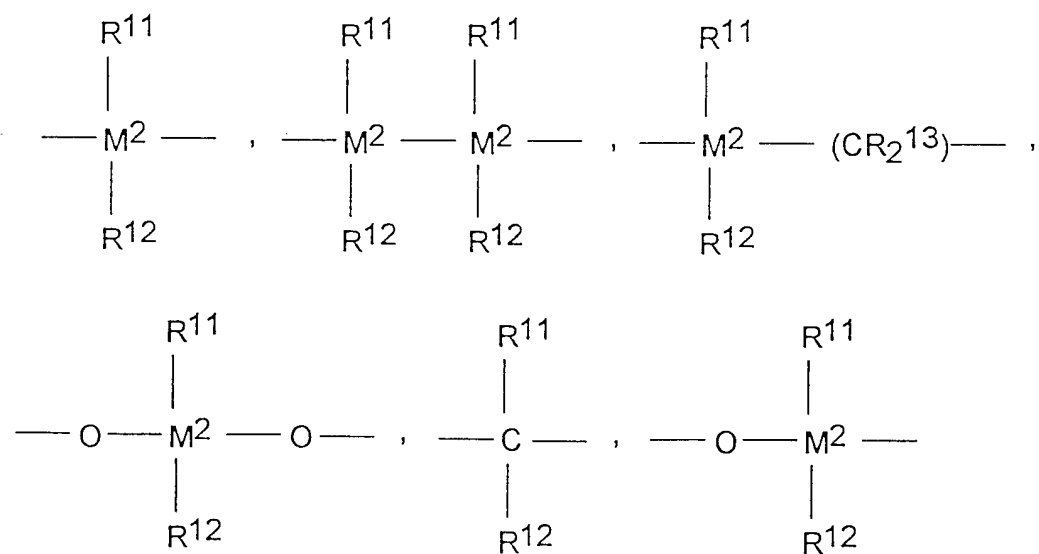
R^1 和 R^2 相同或不同, 为下列之一: 氢原子、 C_1-C_{10} 烷基(优选 C_1-C_3 烷基)、 C_1-C_{10} 烷氧基(优选 C_1-C_3 烷氧基)、 C_6-C_{10} 芳基(优选 C_6-C_8

芳基)、 C_6-C_{10} 芳氧基(优选 C_6-C_8 芳氧基)、 C_2-C_{10} 链烯基(优选 C_2-C_4 链烯基)、 C_7-C_{40} 芳烷基(优选 C_7-C_{10} 芳烷基)、 C_7-C_{40} 烷芳基(优选 C_7-C_{12} 烷芳基)、 C_8-C_{40} 芳烯基(优选 C_8-C_{12} 芳烯基)、或卤素原子(优选氯);

R^3 和 R^4 为氢原子;

R^5 和 R^6 相同或不同,优选相同,为下列之一:氢原子、卤素原子(优选氟、氯或溴原子)、 C_1-C_{10} 烷基(优选 C_1-C_4 烷基,可被卤化)、 C_6-C_{10} 芳基(可被卤化,优选 C_6-C_8 芳基)、 C_2-C_{10} 链烯基(优选 C_2-C_4 链烯基)、 C_7-C_{40} 芳烷基(优选 C_7-C_{10} 芳烷基)、 C_7-C_{40} 烷芳基(优选 C_7-C_{12} 烷芳基)、 C_8-C_{40} 芳烯基(优选 C_8-C_{12} 芳烯基)、 $-NR_2^{15}$ 、 $-SR^{15}$ 、 $-OR^{15}$ 、 $-OSiR_3^{15}$ 或 $-PR_2^{15}$ 基,其中 R^{15} 为卤原子(优选氯原子)、 C_1-C_{10} 烷基(优选 C_1-C_3 烷基)或 C_6-C_{10} 芳基(优选 C_6-C_9 芳基)之一;

R^7 为



$=BR^{11}, =AlR^{11}, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO_2, =NR^{11}, =CO, PR^{11}$, 或
 $=P(O)R^{11}$;

其中:

R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 相同或不同,为下列之一:氢原子、卤原子、 C_1-C_{20} 烷基(优选 C_1-C_{10} 烷基)、 C_1-C_{20} 氟烷基(优选 C_1-C_{10} 氟烷基)、 C_6-C_{30}

芳基（优选 C_6-C_{20} 芳基）、 C_6-C_{30} 氟芳基（优选 C_6-C_{20} 氟芳基）、 C_1-C_{20} 烷氧基（优选 C_1-C_{10} 烷氧基）、 C_2-C_{20} 链烯基（优选 C_2-C_{10} 链烯基）、 C_7-C_{40} 芳烷基（优选 C_7-C_{20} 芳烷基）、 C_8-C_{40} 芳烯基（优选 C_8-C_{22} 芳烯基）、 C_7-C_{40} 烷芳基（优选 C_7-C_{20} 烷芳基）、或者 R^{11} 和 R^{12} 、或 R^{11} 和 R^{13} 及与之键连的原子一起形成环系；

M^2 为硅、锆或锡，优选硅或锆，最优选硅；

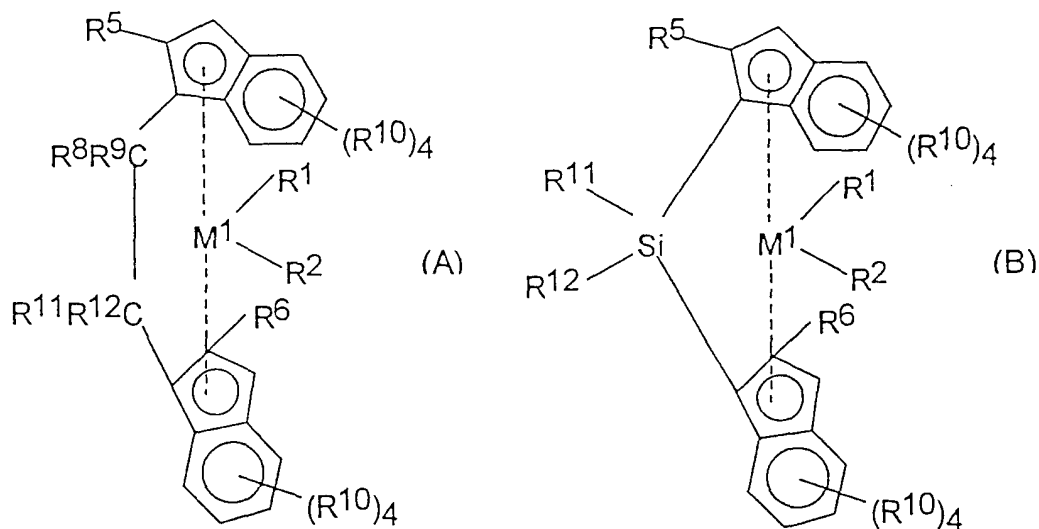
R^8 和 R^9 相同或不同，有与 R^{11} 相同的意义；

m 和 n 相同或不同，为 0、1 或 2，优选为 0 或 1， $m+n$ 为 0、1 或 2，优选为 0 或 1；和

R^{10} 相同或不同，有与 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 相同的意义。两个相邻的 R^{10} 基可相连形成环系（优选含约 4-6 个碳原子的环系）。

烷基意指直链或支链的取代基。卤素（卤化）为氟、氯、溴或碘原子，优选氟或氯。

优选的过渡金属催化剂是手性和立体刚性的。特别优选的金属茂是以下结构的化合物：



其中：

M^1 为 Zr 或 Hf， R^1 和 R^2 为甲基或氯， R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 有上述意义。

最优选地，用于生产本发明全同立构聚丙烯大分子单体的催化剂是

二甲基甲硅烷基桥连的双-茚基锆茂或铪茂,如二氯·二甲基甲硅烷基-双(四氢茚基)合锆、二甲基·二甲基甲硅烷基-双(茚基)合铪、二氯·二甲基甲硅烷基-双(2-甲基茚基)合锆、和二氯·二甲基甲硅烷基-双(2-甲基-4-苯基茚基)合锆。

最优选地,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。

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 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)质子化以致从过滤金属上移去烷基/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段转移给所述阳

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，仍保持足够的不稳定性在聚合期间可被烯属或炔属不饱和单体置换。

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的用途也是已知的。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-A-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。

适用的活化剂化合物包括含元素周期表第 1、2、12 和 13 族金属的有机金属化合物。优选的活化剂化合物包括铝氧烷如甲基铝氧烷（MAO）和非配位阴离子前体如四（全氟芳基）硼酸二甲苯胺 $[\text{DMAH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]^-$ 。

优选的催化剂与活化剂的组合包括二甲基·二甲基甲硅烷基-双（茚基）合锆与 $[\text{DMAH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]^-$ 、和二氯·二甲基甲硅烷基-双（2-甲基-4-苯基茚基）合锆与 MAO。最优选地，所述催化剂/活化剂体系是二氯·二甲基甲硅烷基-双（2-甲基-4-苯基茚基）合锆与 MAO。

使用烷基铝氧烷活化剂时，可考虑烷基铝氧烷活化剂中铝与过渡金属之摩尔比。优选此比 ≥ 20 且 ≤ 175 ；更优选 ≥ 20 且 ≤ 140 ；最优选 ≥ 20 且 ≤ 100 。

本文所述金属茂优选采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径在约 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 Volume1. 催化剂研究实验方法 (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。

适用于本发明的反应器构型包括连续、间歇和半间歇反应器。溶液相、气相、淤浆相、和超临界相条件适用于利用这些催化剂的烯烃聚合。此外，显然也包括多个串联反应器和/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。

优选溶液相条件制备本发明大分子单体。根据聚合物的溶解度、挥发性和安全/健康的考虑选择优选用于溶液相反应的溶剂。优选非极性链烷烃或芳烃。更优选所述溶剂是芳族的。最优选所述溶剂为甲苯。

对于超临界流体反应，反应介质一般由聚合物、单体、和共聚单体及或选择性地适合的超临界共溶剂组成。对于淤浆反应，所述稀释剂可以是惰性液体或本体液态共聚单体。典型地用吸附剂材料包括氧化铝和分子筛处理纯化溶剂、共溶剂和共聚单体。也可通过添加本领域公知的适合的净化剂（包括但不限于烷基金属化合物和铝氧烷）使杂质钝化。

工业实用性

其中至少一些支链是由本发明含乙烯基大分子单体产物衍生的支化聚合物特别适用于例如改善加工有大分子单体衍生支链的丙烯共聚物。而且，本发明有规立构聚丙烯大分子单体可使掺入其的丙烯共聚物具有改善的强度和熔点特征。将本发明聚合物产物加入有能掺入庞大单体的催化剂化合物的插入聚合环境可实现乙烯基大分子单体的掺入而制备支化聚合物。而且，本发明含乙烯基大分子单体产品可在其它任何烯烃聚合反应中用作插入大分子单体对于本领域技术人员是显

而易见的。

用于制备全同立构或间同立构聚丙烯的金属茂化合物的选择及其合成为本领域所公知，可参考专利文献和学术文献例如参见有机金属化学杂志 (Journal of Organometallic Chemistry) 369, 359-370(1989)。典型地那些催化剂是立体刚性的非对称、手性或桥连手性金属茂。参见例如 US4 892 851、US5 017 714、US5 132 381、US5 155 080、US5 296 434、US5 278 264、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。尽管上述许多文献涉及有铝氧烷活化剂的催化剂体系，但当所述金属的含卤配体至少之一（出现时）被能质子化的配体置换（例如通过上述烷基化反应）而另一配体是亚乙基-C=C-可插入的基团例如氢负离子、烷基或者效率较低的甲硅烷基时，有非配位阴离子活化剂的类似金属茂化合物将适用于活性配位催化剂体系。而且背景技术中提及的 W094/07930 描述了大分子单体掺入的优点和方法。

关于乙烯基大分子单体产品和支化共聚物的制备，已知许多方法和大分子单体及单体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。

本发明优选的支化共聚物是丙烯均聚物和丙烯与两或多种共聚单体的共聚物。最易得到的共聚单体是烯烃，特别是乙烯、1-丁烯、异丁烯、1-己烯和 1-辛烯。其它适合的共聚单体包括但不限于：内烯烃、环烯烃、取代的烯烃、多取代的烯烃和芳族烯烃，如前面对于乙烯基

大分子单体产品所述的那些。基于所要聚合物产品的性能选择共聚单体，根据其掺入所要量烯烃的能力选择所用的金属茂。

用于低分子量含乙烯基聚合产物的官能化反应包括基于含乙烯基化合物和烯属不饱和化合物的热或自由基加成、或接枝的那些。典型的工业上适用的例子是用马来酸、马来酸酐或乙烯基酸或酯例如丙烯酸、丙烯酸甲酯等的后续接枝反应。加入这些基团可通过酰胺化、酰亚胺化、酯化等允许进一步官能化。

优选使用高度乙烯基不饱和的本发明聚合产物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使用将使本发明乙烯基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，在一反应器中制备所述乙烯基大分子单体产品并连续地加入另一反应器。

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。四(全氟芳基)硼酸二甲苯胺 $[\text{DMAH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]^-$ 来自 Boulder Scientific Co., Mead, Colorado。

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。大分子单体合成中所用催化剂体系是二甲基·二甲基甲硅烷基-双(茚基)合铪和二氯·二甲基甲硅烷基-双(2-甲基-4-苯基茚基)合铪。二甲基·二甲基甲硅烷基-双(茚基)合铪用 $[\text{DMAH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]^-$ 活化，二氯·二甲基甲硅烷基-双(2-甲基-4-苯基茚基)合铪用 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。

实施例 1

该合成在 2 升高压釜反应器中进行。反应器中装有甲苯 (300ml)、丙烯 (75ml) 和三异丁基铝 (2.0ml, 1M 甲苯溶液)。将反应器加热至 120℃ 并平衡 5 分钟。然后用催化剂管注入 2mg 二甲基·二甲基甲硅烷基-双(茚基)合铪和 3mg $[\text{DMAH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]^-$ 的 5ml 甲苯溶液。10 分钟后，将反应器冷却至 25℃，放空。使溶剂蒸发。收集聚合物并在真空烘箱中干燥 12 小时。产量：18g。

实施例 2

向 2 升高压釜反应器中装入甲苯 (300ml)、丙烯 (75ml) 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 3.5mg 二甲基·二甲基甲硅烷基-双(茚基)合铪和 4.5mg $[\text{DMAH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]^-$ 的 5ml 甲苯溶液。10 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，用丙酮 (50ml) 洗涤，在真空烘箱中干燥 12 小时。产量：23g。

实施例 3

向 2 升高压釜反应器中装入甲苯 (300ml)、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 二甲基·二甲基甲硅烷基-双(茚基)合锆和 3mg $[\text{DMAH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]^-$ 的 5ml 甲苯溶液。15 分钟后, 将反应器冷却至 25℃, 放空。将甲醇 (1 L) 加入聚合物溶液使聚合物沉淀。过滤收集聚合物, 用丙酮 (100ml) 洗涤, 在真空烘箱中干燥 12 小时。产量: 53g。

实施例 4

向 2 升高压釜反应器中装入甲苯 (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 95℃ 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)。10 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。产量: 67g。

实施例 5

向 2 升高压釜反应器中装入甲苯 (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。产量: 58g。

对比例 6

该合成在 2 升高压釜反应器中进行。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 75℃ 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。使溶剂蒸发。过滤收集聚合物, 用丙酮 (50ml) 洗涤, 在真空烘箱中干燥 12 小时。产量: 76g。

对比例 7

该合成在 2 升高压釜反应器中进行。反应器中装有甲苯 (1 L)、丙烯 (150ml) 和三异丁基铝 (1.0ml, 1M 甲苯溶液)。将反应器加热至 50℃ 并平衡 5 分钟。然后用催化剂管注入 3mg 二甲基·二甲基甲硅烷基-双(茚基)合锆和 3mg $[\text{DMAH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]^-$ 的 5ml 甲苯溶液。10 分钟后, 将反应器冷却至 25℃, 放空。使溶剂蒸发。收集聚合物并在真空烘箱中干燥 12 小时。产量: 23g。

对比例 8

该合成在 2 升高压釜反应器中进行。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 50℃ 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)。30 分钟后, 将反应器冷却至 25℃, 放空。使溶剂蒸发。过滤收集聚合物, 用丙酮 (50ml) 洗涤, 在真空烘箱中干燥 12 小时。产量: 70g。

实施例 9

在 5 加仑搅拌罐式反应器中生产聚丙烯大分子单体。反应器中装有甲苯 (15.15 L)、丙烯 (2.27 L)、和三异丁基铝 (30ml, 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 60mg 二氯·二甲基甲硅烷基-双(2-甲基-4-苯基茚基)合锆 (在 50ml 甲苯中活化) 和 15ml MAO (10wt% 甲苯溶液)。30 分钟后, 将反应器冷却至 25℃, 放空。将内容物移至汽提塔, 在真空下汽提出溶剂。收集聚合物, 在真空烘箱中干燥 12 小时。产量: 716g。乙烯基端基: 80.5%。Mn: 17 100。Tm: 145℃。

产品特征

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。在 DSC 2910 差示扫描量热计

(TA Instruments) 上测量聚合物产品试样的熔点。所报告的熔点是在 2-10℃/min 的温升下第二次熔融下记录的。

用 500MHz Varian Unity 模型在 120℃ 下操作用四氯乙烯作为溶剂进行 ^1H -NMR 分析。 ^{13}C -NMR 分析用 100MHz 频率的 Varian Unity Plus 模型在相同条件下进行。

表 1
GPC 分子量和数值

实施例	Mn	Mw	MWD
1	3 377	6 530	1.93
2	6 732	16 394	2.43
3	14 856	29 747	2.00
4	30 688	65 341	2.13
5	20 133	44 066	2.33
对比例 6	54 236	108 377	2.00
对比例 7	162 824	306 393	1.88
对比例 8	81 782	144 474	1.77

表 2
熔点

实施例	T _m (℃)
1	57.0
2	103.0
3	112.0
4	151.8
5	152.3
对比例 6	155.0
对比例 7	137.0
对比例 8	149.8

表 3
NMR 聚合物分析

实施例	亚乙烯基 /1000C	乙烯基 /1000C	三取代 /1000C	1, 2-亚 乙烯基 /1000C	%乙烯基	Mn
1	1.30	3.82	0.20	0.07	71.0	2 600
2	0.72	1.66	0.11	0.04	66.0	5 500
3	0.34	0.62	0.10	0.03	57.0	12 800
4	0.01	0.47	0.06	0.02	72.3	21 500
5	0.13	0.73	0.04	0.02	79.4	15 200
对比例 6	0.06	0.18	0	0	75.0	58 000
对比例 7	0.08	0.04	0.02	0.01	26.7	94 000
对比例 8	0.14	0.02	0.01	0	11.8	82 400

聚合物分析

反应产物的分子量、分子数、和分子量分布示于表 1 中。反应产物的熔点示于表 2 中。关于反应产物的不饱和基结构分布的 NMR 数据示于表 3 中。对比例 7 和 8 的反应产物（在 50℃ 下聚合）有比其它反应产物明显较高的 M_n 值和明显较低的乙烯基百分率。

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。