



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103443143 B

(45)授权公告日 2017.08.04

(21)申请号 201280005871.1

C08F 210/02(2006.01)

(22)申请日 2012.01.17

C08F 210/06(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103443143 A

(43)申请公布日 2013.12.11

(30)优先权数据

61/434,228 2011.01.19 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.07.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/021558 2012.01.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/099882 EN 2012.07.26

(73)专利权人 道康宁公司

地址 美国密歇根州

专利权人 西北大学

(72)发明人 加里·伯恩斯 F·德比耶

P·F·傅 图斌·J·马克斯

瓦莱丽·斯米茨

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 郭辉

(51)Int.Cl.

C08F 210/00(2006.01)

C08F 230/08(2006.01)

C08F 4/6592(2006.01)

C09J 5/02(2006.01)

C08J 5/12(2006.01)

C08J 9/04(2006.01)

(56)对比文件

WO 2005035600 A1,2005.04.21,

US 2003153707 A1,2003.08.14,

US 3240768 A,1966.03.15,

EP 0321258 A2,1989.06.21,

WO 9205226 A1,1992.04.02,

GB 1415194 A,1975.11.26,

WO 2010074920 A1,2010.07.01,

WO 2010074920 A1,2010.07.01,

Akira Tsuchida et al..Ethene and

Propene Copolymers Containing

Silsesquioxane Side Groups.

《Macromolecules》.1997,第30卷第2818-2824
页.

Yang Xinmin et al..Cationic

Zirconocene Olefin Polymerization

Catalysts Based on the Organo-Lewis Acid

Tris(pentafluorophenyl)borane. A

Synthetic, Structural, Solution Dynamic,

and Polymerization.《Journal of the

American Chemical Society》.1994,第116卷

Cristiano Zuccaccia et al..NOE and

PGSE NMR Spectroscopic Studies of

Solution Structure and Aggregation in

Metallocenium Ion-Pairs.《Journal of the

American Chemical Society》.2004,第126卷第
1448-1464页. (续)

审查员 蔡腾腾

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

产生甲硅烷基官能化聚烯烃以及结合了甲
硅烷基单体的甲硅烷基官能化聚烯烃的方法

(57)摘要

本发明提供了产生结合了甲硅烷基单体的
甲硅烷基官能化聚烯烃的方法。所述方法包括使

含硅烯烃与 α -烯烃在存在催化量IV族催化剂的
情况下反应足以产生甲硅烷基官能化聚烯烃的
时间。

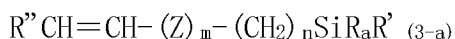
[接上页]

(56)对比文件

Chen You-Xian et al..Constrained Geometry” Dialkyl Catalysts. Efficient Syntheses, C-H Bond Activation Chemistry, Monomer-Dimer Equilibration,and α -Olefin Polymerization Catalysis.《Organometallics》.1997,第16卷第3649-3657页.

Nicholas G. Stahl et al..Metallocene Polymerization Catalyst Ion-Pair Aggregation by Cryoscopy and Pulsed Field Gradient Spin-Echo NMR Diffusion Measurements.《Journal of the American Chemical Society》.2003,第125卷(第18期),第5256-5257页.

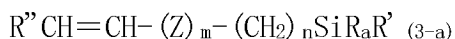
1. 一种产生甲硅烷基官能化聚烯烃的方法, 包括在存在催化量的第IV族催化剂的情况下使具有下式的第一烯烃:



其中Z为吸电子部分, m为0或1, n为0至30的整数, R独立地选自由烷氧基基团和胺基团组成的组, a具有在1至3范围内并包括1和3的值; R' 表示烃基基团, R''表示H或相对于-CH=CH-键或含有与-CH=CH-共轭的芳环或C=C键的部分具有吸电子效应或任何其他活化效应的基团, 与具有通式C_xH_{2x}的α-烯烃, 其中x为2至30的整数, 反应足以产生甲硅烷基官能化聚烯烃的时间, 其中所述第IV族催化剂包括第IV族茂金属配合物, 其中所述第一烯烃以从0.1摩尔%至25摩尔%被结合到所述甲硅烷基官能化聚烯烃中, 其中所述第IV族茂金属配合物具有式[(C₅Me₅)₂ZrMe][MeB(C₆F₅)₃]、[(1,2-C₅Me₂H₃)₂ZrMe][MeB(C₆F₅)₃]或[(C₅H₅)₂ZrMe][MeB(C₆F₅)₃]。

2. 根据权利要求1所述的方法, 还包括结合共催化剂, 其中所述共催化剂包括甲基铝氧烷。

3. 一种产生甲硅烷基官能化聚烯烃的方法, 包括在存在催化量的第IV族催化剂的情况下使具有下式的第一烯烃:



其中Z为吸电子部分, m为0或1, n为0至30的整数, R独立地选自由烷氧基基团和胺基团组成的组, a具有在1至3范围内并包括1和3的值; R' 表示烃基基团, R''表示H或相对于-CH=CH-键或含有与-CH=CH-共轭的芳环或C=C键的部分具有吸电子效应或任何其他活化效应的基团, 与具有通式C_xH_{2x}的α-烯烃, 其中x为2至30的整数, 反应足以产生甲硅烷基官能化聚烯烃的时间, 其中所述第一烯烃以从0.1摩尔%至25摩尔%被结合到所述甲硅烷基官能化聚烯烃中, 其中所述第IV族催化剂包括第IV族限定几何构型催化剂(CGC), 且其中所述第IV族CGC具有式Me₂Si(C₅Me₄)(NtBu)MCl₂或[Me₂Si(C₅Me₄)(NtBu)MCH₃][CH₃B(C₆F₅)₃], 其中M选自由钛和锆组成的组。

4. 根据权利要求3所述的方法, 其中将所述CGC与包括甲基铝氧烷的共催化剂以1:50或更高的摩尔比混合。

5. 根据权利要求1和3中任一项所述的方法, 其中所述α-烯烃选自由乙烯和丙烯组成的组。

6. 根据权利要求1和3中任一项所述的方法, 其中甲硅烷基单体的结合在所得的聚合物中高于0.5摩尔%。

7. 根据权利要求1和3中任一项所述的方法, 还包括溶剂, 其中所述溶剂选自由甲苯、二甲苯、均三甲苯、己烷、庚烷、辛烷以及它们的组合组成的组。

8. 一种根据权利要求1和3中任一项的方法, 其特征在于将所述甲硅烷基官能化聚合物成型为制品随后通过暴露于水分而交联。

9. 通过权利要求1至7中任一项所述的方法产生的甲硅烷基官能化聚合物的使用方法, 所述使用方法包括:

通过将所述甲硅烷基官能化聚合物作为粘附促进剂应用, 改善低极性聚合物与填充物或基材或粘合剂、油墨、油漆或涂料的粘附性。

10. 通过权利要求1至7中任一项所述的方法产生的甲硅烷基官能化聚合物的使用方

法,所述使用方法包括:

通过将所述甲硅烷基官能化聚合物作为增容剂应用,改善低极性聚合物与具有较高极性的聚合物的相容性以便形成新的合金。

11.一种形成发泡聚合物的方法,其特征在于将发泡剂、水分和缩合催化剂一起加到通过权利要求1至7中任一项所述的方法产生的所述甲硅烷基官能化聚合物中。

产生甲硅烷基官能化聚烯烃以及结合了甲硅烷基单体的甲硅烷基官能化聚烯烃的方法

技术领域

[0001] 本公开整体涉及产生甲硅烷基官能化聚烯烃的方法,并且更具体地讲,涉及使用IV族化合物(包括茂金属配合物和IV族限定几何构型催化剂)产生甲硅烷基官能化聚烯烃的方法。

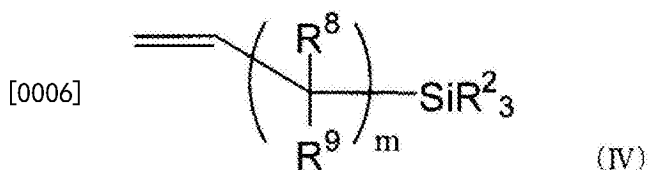
背景技术

[0002] Ziegler-Natta聚合技术为产生具有受控立构规整性和分子量的聚烯烃提供了机会。然而,由于缺乏适当的官能团,通过该技术产生的聚烯烃聚合物可能存在以下方面的缺陷:粘合性能不良、颜料亲和力不良、渗透性不良以及极性更高的聚合物、填充物加强型或非加强型基材的相容性较低。在基于烃的聚合物中结合官能团可大大改变聚合物的化学和物理特性。遗憾的是,当代Ziegler-Natta催化剂因催化剂中毒而一般不与极性共聚单体相容。尽管作出了各种努力,包括使用硼烷共聚单体以及具有受保护的极性官能团的单体,但是对通过配位聚合过程更有效产生官能化聚烯烃的反应路线的寻找仍在继续。

[0003] 其中将会生成甲硅烷基官能化聚烯烃的乙烯基硅烷与 α -烯烃的有效共聚反应代表了此由来已久的问题的一种可能解决方法。虽然已报道了在使用Ziegler-Natta型催化剂的情况下 α -烯烃与烯丙基硅烷的共聚反应,但是其与大量容易获得的官能性乙烯基硅烷的共聚反应极难实现。甲硅烷基官能化聚烯烃将不仅提供新型物理和化学特性,还能够用作制备其他官能化聚烯烃的前体,因为甲硅烷基基团易于修饰并可用于进一步交联聚烯烃。

[0004] JP2008-177912公开了特定的烯基硅烷成分[D]在茂金属体系聚合反应催化剂的作用下与两种或更多种 α -烯烃的共聚反应。该烯基硅烷(D)具有如下所示的结构(IV)

[0005] [式4]



[0007] (在式(IV)之中, R^2 为氢、卤素或碳原子数为1至4的烃基团,并且三个 R^2 可以相同或可以不同。) R^8 和 R^9 可以相同或可以彼此不同,并为氢或碳原子数为1至4的烃基团。 m 为0或1。第[087]段以举例方式提及:烯丙基三甲基硅烷、乙烯基三甲基硅烷、烯丙基三乙基硅烷、乙烯基三乙基硅烷。然而,与乙烯基三甲基硅烷的共聚反应导致共聚单体的结合率不良,如将在实例中证实。

[0008] US4413066公开了使用高压釜在高压条件下获得的包含乙烯单元和烯键式不饱和硅烷化合物单元的可交联聚乙烯树脂组合物。

[0009] US4397981公开了在高压釜条件下乙烯与不饱和硅烷化合物(最优选地为乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)的共聚反

应。

[0010] US3225018公开了在高压下与自由基催化剂接触而使乙烯与乙烯基三烷氧基硅烷共聚。

[0011] US4446283公开了基本上由乙烯与式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COO}(\text{CH}_2)_x\text{SiR}'_y(\text{OCH}_3)_{3-y}$ 表示的不饱和硅烷化合物组成的共聚物,其中R为氢或 C_1 至 C_4 烷基,R'为 C_1 至 C_4 烷基,x代表1至6的整数,a和y代表0、1或2。该共聚物也在通常在高压釜中的高压条件下获得。

[0012] EP1849816公开了已通过共聚反应获得的含硅烷基团的聚烯烃。就聚烯烃(优选地为聚乙烯)而言,共聚反应优选地通过由式

[0013] $\text{R}^1\text{SiR}^2_q\text{Y}_{3-q}$ (II) 表示的不饱和硅烷化合物进行,其中 R^1 为烯键式不饱和烃基、烷氧基或(甲基)丙烯酰氧基烷基基团, R^2 为脂肪族饱和烃基基团,可以相同或不同的Y为可水解有机基团并且q为0、1或2。最优选的化合物为乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基双甲氧基乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷。

发明内容

[0014] 如本文所述的本发明的实施例通过提供使用IV族化合物(包括茂金属配合物和IV族限定几何构型化合物)作为催化剂产生甲硅烷基官能化聚烯烃的新型合成路线而满足所述需求。

[0015] 根据一个实施例,提供了产生甲硅烷基官能化聚烯烃的方法,该方法包括在存在催化量的IV族催化剂的情况下使具有下式的第一烯烃:

[0016] $\text{R}''\text{CH}=\text{CH}-(\text{Z})_m-(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$

[0017] (其中Z为吸电子部分,m为0或1,n为0至30的整数,R表示烷氧基基团、胺基团、巯基基团、烷基甲硅烷氧基基团或含卤素基团,a具有1至3范围内并包括1和3的值;R'表示烷基基团,R''表示H或相对于 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 键或含有与 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 共轭的芳环或 $\text{C}=\text{C}$ 键的部分具有吸电子效应或任何其他活化效应的基团)与具有通式 C_xH_{2x} 的 α -烯烃(其中x为1至30的整数)反应足以产生甲硅烷基官能化聚烯烃的时间。

[0018] 在一些实施例中, α -烯烃选自乙烯和丙烯。R可独立地选自 (NMe_2) 、 (OMe) 、 $\text{Me}_2\text{O}^t\text{Bu}$ 和 (OTMS) 。

[0019] 在一些实施例中,IV族化合物包括IV族茂金属配合物。在一些实施例中,将能够使IV族催化剂烷基化的共催化剂与所述催化剂混合。在一个实施例中,共催化剂包括甲基铝氧烷。

[0020] 在一些实施例中,IV族催化剂包括具有式 $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrMe}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ 或式 $[(1,2-\text{C}_5\text{Me}_2\text{H}_3)_2\text{ZrMe}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ 或式 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrMe}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ 的IV族茂金属。

[0021] 在一些实施例中,IV族化合物包括IV族限定几何构型催化剂(CGC)。例如,IV族CGC可具有式 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{N}^t\text{Bu})\text{MC}_{12}$,其中M选自钛和锆;或式 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{N}^t\text{Bu})\text{MCH}_3][\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$,其中M选自钛和锆。

[0022] 在另一个实施例中,提供产生结合了甲硅烷基单体的甲硅烷基官能化聚烯烃的方法,该方法包括使含硅乙烯基硅烷与乙烯在存在催化量的IV族化合物的情况下反应足以产生甲硅烷基官能化聚烯烃的时间。

[0023] 在一些实施例中,甲硅烷基单体结合在所得的聚合物中高于0.5摩尔%,更优选地高于1摩尔%。

[0024] 在又一个实施例中,产生含有介于约1摩尔%至约35摩尔%之间的甲硅烷基单体和介于约65摩尔%至约99摩尔%之间的聚烯烃的甲硅烷基官能化共聚物。

[0025] 根据以下具体实施方式,这些和附加特征及优点将得到更全面的了解。

具体实施方式

[0026] 本文所述的实施例涉及通过烯烃与 α -烯烃的共聚反应产生甲硅烷基官能化聚烯烃,其中烯烃的至少一者含有硅。只是为了易于理解,本说明书将第一烯烃称为含硅烯烃。然而,应当认识到,烯烃原料的任一者都可含有硅,并且对“第一”和“第二”的指定是任意的。共聚反应的催化剂包括IV族化合物,诸如IV族茂金属配合物或IV族限定几何构型催化剂(CGC)。

[0027] R独立地选自烷氧基基团、胺基团、烷基甲硅烷氧基($-\text{OSi}(\text{R}')_3$)基团或巯基基团。作为另外一种选择,R可以为含卤素的基团,例如卤素基团,比如 $-\text{Cl}$ 。如本文所用的R的具体例子包括OMe和OTMS。应该指出的是,在此整个说明书中,化学符号“Me”对应于甲基基团(并可互换地表示为 CH_3),并且化学符号“OTMS”对应于三甲基甲硅氧基 $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 基团。

[0028] 在一个优选的实施例中,用于产生甲硅烷基官能化聚烯烃的第一烯烃含硅并具有化学通式 $\text{R}''\text{CH}=\text{CH}-(\text{Z})_m-(\text{CH}_2)_n\text{SiRaR}'_{(3-a)}$,其中Z为吸电子部分,m为0或1,n为0至30的整数,优选地为1至30或者优选地为0,R表示烷氧基基团、胺基团、巯基基团、烷基甲硅烷氧基基团或含卤素基团,a具有1至3范围内并包括1和3的值; R' 表示烷基基团, R'' 表示H或相对于 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 键或含有与 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 共轭的芳环或 $\text{C}=\text{C}$ 键的部分具有吸电子效应或任何其他活化效应的基团。

[0029] 吸电子部分是吸引电子远离反应中心的化学基团。吸电子部分Z通常可以为在以下文献中作为亲二烯体列出的任何基团:Michael B.Smith and Jerry March;March's Advanced Organic Chemistry,5th edition,John Wiley&Sons,New York2001,at Chapter15-58 (page1062) (Michael B.Smith和Jerry March,《马奇高等有机化学》,第5版,纽约约翰威立出版社,2001年,第15-58章,第1062页),前提条件是该基团能够被 $-\text{SiRaR}'_{(3-a)}$ 基团取代。部分Z尤其可以为 $\text{C}(=\text{O})\text{R}^*$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{OR}^*$ 、 $\text{OC}(=\text{O})\text{R}^*$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}$ 部分,其中Ar表示被 $-\text{SiRaR}'_{(3-a)}$ 基团取代的亚芳基,而 R^* 表示被 $-\text{SiRaR}'_{(3-a)}$ 基团取代的烃部分。Z还可以是 $\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}^*$ 部分。优选的硅烷包括式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}-\text{Y}-\text{SiRaR}'_{(3-a)}$ 的那些,其中X表示具有对 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 键有吸电子效应的化学连接物,诸如羧基、羰基或酰胺基连接物,而Y表示包含至少一个将连接物X与Si原子分离开的碳原子的二价有机间隔连接物。

[0030] 吸电子部分Z优选地为羧基基团 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 。优选地,m为1,Z为 $\text{C}(\text{O})\text{O}-$,n在1和6之间,a为3,并且R为烷氧基基团。

[0031] α -烯烃包括化学通式 C_xH_{2x} ,其中x为 ≥ 1 的整数,并通常为1至30。例如,如果x=2,则 α -烯烃为具有化学式 C_2H_4 的乙烯,并且如果x=3,则 α -烯烃为具有化学式 C_3H_6 的丙烯。

[0032] Alpha烯烃或称 α -烯烃是在伯碳或末端碳位具有碳碳双键的烯烃。在一个优选的实施例中, R'' 为H,并且第一烯烃是用于产生甲硅烷基官能化聚烯烃的含硅 α -烯烃,并在一个优选的实施例中具有化学通式 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{SiRaR}'_{(3-a)}$,其中n在0至30的范围内,优选地

为0。

[0033] 在一些优选的实施例中,可将诸如例如在W02010/000478和W02010/000479中所描述的那些的不饱和硅烷用作第一烯烃。不饱和硅烷可部分水解并缩合成含有硅氧烷连接物的低聚物。

[0034] 优选地,R”表示具有吸电子效应或对-CH=CH-键的任何其他活化效应的基团或含有芳环或与CH=CH基团共轭的C=C键的部分。

[0035] 在式R”-CH=CH-X-Y-SiR_aR’_(3-a)的不饱和硅烷中,X为吸电子连接物,并优选地为羧基连接物。优选的硅烷因而具有式R”-CH=CH-C(=O)O-Y-SiR_aR’_(3-a)。间隔连接物Y通常可以为包含至少一个碳原子的二价有机基团,例如亚烷基基团(诸如亚甲基、亚乙基或亚丙基)、或亚芳基基团或聚醚链(例如聚乙二醇或聚丙二醇)。当基团R”表示氢并且Y为亚烷基连接物时,不饱和硅烷中的部分R”-CH=CH-C(=O)O-Y-为丙烯酰氧基烷基基团。优选的丙烯酰氧基烷基硅烷的例子为γ-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧基甲基甲基二甲氧基硅烷、丙烯酰氧基甲基二甲基甲氧基硅烷、γ-丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷和γ-丙烯酰氧基丙基二甲基甲氧基硅烷。

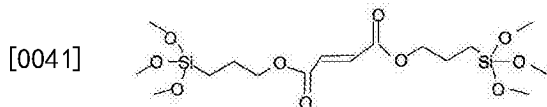
[0036] γ-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷可通过US-A-3179612中所述的方法由丙烯酸烯丙酯与三甲氧基硅烷制备。γ-丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷和

[0037] γ-丙烯酰氧基丙基二甲基甲氧基硅烷可相似地分别通过丙烯酸烯丙酯和甲基二甲氧基硅烷或二甲基甲氧基硅烷制备。丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷可通过US-A-3179612中描述的方法由丙烯酸和氯甲基三甲氧基硅烷制备。

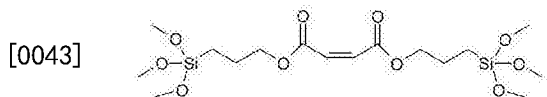
[0038] 吸电子连接物X作为另外一种选择可以为C(=O)-NH-Y-SiR_aR’_(3-a)部分。当R”表示羧酸基团时,不饱和硅烷为N-(三甲基甲硅烷基丙基)马来酰胺酸。

[0039] 式R”’-CH=CH-X-Y-SiR_aR’_(3-a)的硅烷中的基团R”’作为另外一种选择可以为烯基基团,例如R”可以为丙烯基基团,X为C(=O)O基团并且Y为亚烷基基团,而硅烷为山梨酸的烷氧基甲硅烷基酯。

[0040] 不饱和硅烷中的基团R”可以为式-X-Y-SiR_aR’_(3-a)的吸电子基团,例如其中连接物-X-为羧基连接物的吸电子基团。不饱和硅烷可因此具有形式R_aR’_(3-a)Si-Y-O(=O)-CH=CH-C(=O)O-Y-SiR_aR’_(3-a)或R_aR’_(3-a)Si-Y-O(=O)-C≡C-C(=O)O-Y-SiR_aR’_(3-a)。不饱和硅烷可包括双(三烷氧基甲硅烷基烷基)延胡索酸酯(反式异构体)和/或双(三烷氧基甲硅烷基烷基)马来酸酯(顺式异构体)。例子为双(γ-三甲氧基甲硅烷基丙基)延胡索酸酯



[0042] 和双(γ-三甲氧基甲硅烷基丙基)马来酸酯。



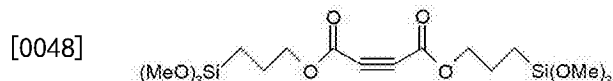
[0044] 它们的制备在US-A-3179612中描述。

[0045] 作为另外一种选择,双硅烷可以为不对称的,例如其中Y、R和R’在分子的每一侧上不同。

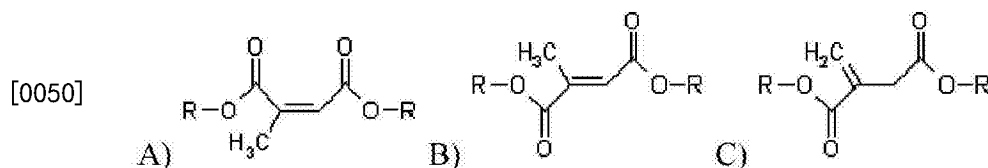
[0046] 作为另外一种选择,不饱和硅烷中的吸电子基团R”可以具有形式XH或XR*,其中R*

为烷基基团。不饱和硅烷可以为单(三烷氧基甲硅烷基烷基)延胡索酸酯和/或单(三烷氧基甲硅烷基烷基)马来酸酯,或可以为烷基单延胡索酸和/或烷基单马来酸的三烷氧基甲硅烷基烷基酯。

[0047] 不饱和硅烷也可以具有形式 $\text{RaR}'_{(3-a)}\text{Si}-\text{Y}-\text{O}(\text{O}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Y}-\text{SiRaR}'_{(3-a)})$ 。例子为双(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基)-2-丁炔二酸酯。



[0049] 作为另外一种选择,可将甲基取代的顺式和反式丁二酸硅烷(诸如柠康酸A和中康酸B的衍生物)和异构体(诸如外-次烷基取代的衣康酸衍生物C)用作不饱和硅烷,其中如下所示的基团R



[0051] 中的至少一个为如上所定义的 $-\text{Y}-\text{SiRaR}'_{(3-a)}$ 基团。此类不饱和硅烷可根据US3179612通过卤代烷基硅烷对羧酸铵盐的取代反应或在Y为丙基间隔基的情况下通过相应烷基酯的氢化硅烷化反应而制备。

[0052] 通常,作为不饱和酸的甲硅烷基烷基酯的所有不饱和硅烷可由不饱和酸例如丙烯酸、马来酸、富马酸、山梨酸或肉桂酸、丙炔酸或丁炔二酸通过相应的羧酸盐与相应的氯代烷基烷氧基硅烷的反应制备。在第一个步骤中,羧酸的碱金属盐通过羧酸与碱金属醇盐在醇中的反应制备,如例如US-A-4946977中所述,或者通过羧酸与含水碱反应,随后通过共沸蒸馏移除水而制备,如例如W0-2005/103061中所述。羧酸的三烷基铵盐可通过游离羧酸与三烷基胺(优先地,为三丁胺或三乙胺)直接反应而形成,如US-A-3258477或US-A-3179612中所述。在第二个步骤中,然后使羧酸盐通过亲核取代反应与氯代烷基烷氧基硅烷反应,形成副产物碱金属氯化物或三烷基氯化铵。该反应可用氯代烷基烷氧基硅烷在不含溶剂的条件下或在诸如苯、甲苯、二甲苯的溶剂或相似的芳族溶剂以及甲醇、乙醇或另外的醇型溶剂中进行。优选的是反应温度在30至180°C的范围内,优选地在100至160°C的范围内。为了加速该置换反应,可使用多种类型的相转移催化剂。优选的相转移催化剂如下:四丁基溴化铵(TBAB)、三辛基甲基氯化铵、Aliquat[®] 336(科宁股份有限公司(Cognis GmbH))或类似的季铵盐(例如如US4946977中所用的)、三丁基氯化磷(例如如US6841694中所用的)、胍盐(例如如EP0900801中所用的)或环状不饱和胺如1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU,例如如W02005/103061中所用的)。如果必要,可在整个制备和/或纯化步骤中使用如下聚合抑制剂:氢醌、酚类化合物(如甲氧基苯酚和2,6-二叔丁基4-甲基苯酚、吩噻嗪、对亚硝基苯酚)、胺型化合物(例如N,N'-二苯基-对苯二胺)或如上面引用的专利(但不限于这些专利)中所描述的含硫化合物。

[0053] 可以使用不饱和硅烷的共混物,例如 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷与丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷的共混物或 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和/或丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷与不含吸电子基团的不饱和硅烷(诸如乙烯基三甲氧基硅烷)或与含1或2

个Si-烷氧基基团的丙烯酰氧基硅烷(诸如丙烯酰氧基甲基甲基二甲氧基硅烷、丙烯酰氧基甲基二甲基甲氧基硅烷、 γ -丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷或 γ -丙烯酰氧基丙基二甲基甲氧基硅烷)的共混物。

[0054] 增强在反应期间形成的自由基的稳定性的基团(例如双键或与硅烷的不饱和部分共轭的芳族基团)可以存在于不饱和硅烷中。后面的基团对-CH=CH键具有活化效应。

[0055] 不饱和硅烷可例如具有式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{A}-\text{SiRaR}'_{(3-a)}$,其中A表示直接键或间隔基团。

[0056] 如果在 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{A}-\text{SiRaR}'_{(3-a)}$ (I) 中A表示直接键,则硅烷为三甲氧基甲硅烷基苯乙烯,例如4-(三甲氧基甲硅烷基)苯乙烯。4-(三甲氧基甲硅烷基)苯乙烯可通过4-溴-和/或4-氯苯乙烯在存在镁的情况下与四甲氧基硅烷发生所谓的格氏反应(如EP-B-1318153中所述)或与四氯硅烷反应接着进行烷氧基化反应而制备。

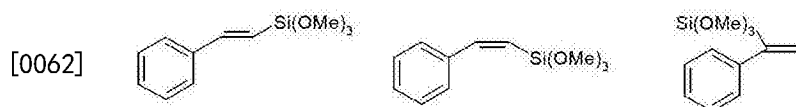
[0057] 如果A表示间隔基团,则其可以为有机基团,例如包含至少一个碳原子的二价有机基团,例如亚烷基基团(诸如亚甲基、亚乙基或亚丙基)、

[0058] 或亚芳基基团或聚醚链(例如聚乙二醇或聚丙二醇)。A可以例如为具有1至4个碳原子的直链或支链亚烷基基团,例如硅烷可以为2-苯乙基-乙基三甲氧基硅烷或3-苯乙基-丙基三甲氧基硅烷。苯乙基乙基三甲氧基硅烷例如可作为间位和对位的混合物以及 α 和 β 异构体从盖勒斯特有限公司(Gelest, Inc.)商购获得。

[0059] 作为另外一种选择,间隔基团A可包括杂原子连接基团,尤其是氧、硫或氮杂原子。优选地,杂原子连接基团选自-O-、-S-、-NH-,而巯基(-S-)基团是优选的。这种类型的不饱和硅烷的例子及其合成(例如通过乙烯基苄基氯与甲硅烷基硫醇盐(silylthiolate)或氨基硅烷合成)在W02006/015010中有所描述。优选的硅烷为乙烯基苯基甲基硫代丙基三甲氧基硅烷。

[0060] 不饱和硅烷作为另外一种选择可具有式 $\text{R}''-\text{CH}=\text{CH}-\text{A}-\text{SiRaR}'_{(3-a)}$,其中 R'' 表示含有芳环或与CH=CH共轭的C=C键的部分,并且A表示直接键或具有1至12个碳原子的二价有机连接物。

[0061] 当 R'' 为芳环时,不饱和硅烷可例如为顺/反 β -(三甲氧基甲硅烷基)苯乙烯或 α -(三甲氧基甲硅烷基)苯乙烯。



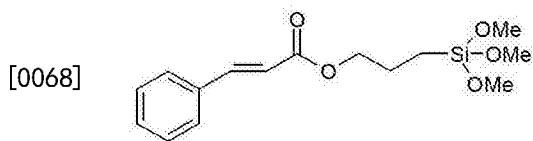
[0063] 在烯碳原子处取代的苯乙烯分子可在有机金属或金属催化作用下通过苯乙炔的氢化硅烷化反应而制备,如例如在PL-B-188756或在M.Chauhan, P.Boudjouk et al., J.Organomet.Chem.645 (1-2), 2002, 1-13 (M.Chauhan, P.Boudjouk等人,《有机金属化学杂志》,第645卷第1-2期,2002年,第1-13页)中所述。作为乙烯基烷氧基硅烷与芳基溴化物或氯化物之间的交叉偶联反应的替代路线例如在E.Alacid et al., Advanced Synthesis & Catalysis 348 (15), 2006, 2085-2091 (E.Alacid等人,《高级合成与催化》,第348卷第15期,2006年,第2085-2091页)中有所描述。

[0064] 在一些实施例中, R'' 除了芳环或与CH=CH或C $\equiv$ C键共轭的C=C键外还包含对-CH=CH-或-C $\equiv$ C-键具有吸电子效应的部分。

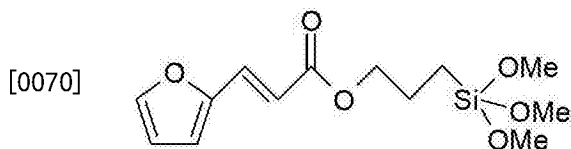
[0065] 在优选的不饱和硅烷的一种类型中,A表示具有对-CH=CH-键的吸电子效应的有机连接物A'。吸电子连接物衍生自吸电子部分。优选的吸电子连接物为C(=O)O、OC(=O)、C(=O)C(=O)-NH-。

[0066] 不饱和硅烷作为另外一种选择可具有式R''-CH=CH-A-SiR_aR' (3-a),其中R''表示含有芳环或与C=C或C≡C共轭的C=C键的部分,并且A表示直接键或具有1至12个碳原子的二价有机连接物。

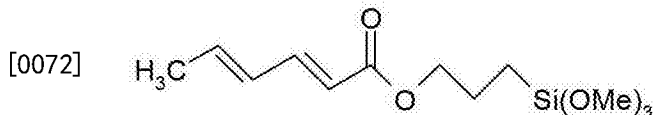
[0067] 在式R''-CH=CH-X-Y-SiR_aR' (3-a) (VI)的不饱和硅烷中,吸电子连接物X优选地为羧基连接物。优选的硅烷因而具有式R''-CH=CH-C(=O)O-Y-SiR_aR' (3-a) (VIII)。当基团R''表示苯基时,不饱和硅烷(VIII)中的部分R''-CH=CH-C(=O)O-Y-为桂皮酰氧基烷基基团。该不饱和硅烷可以例如是3-桂皮酰氧基丙基三甲氧基硅烷,



[0069] 其制备在US-A-3179612中描述。优选地,基团R''可以是呋喃基基团,例如2-呋喃基基团,使得该硅烷为3-(2-呋喃基)丙烯酸的烷氧基甲硅烷基烷基酯,即



[0071] 可供选择的优选不饱和硅烷具有式R²-CH=CH-CH=CH-A'-SiR_aR' (3-a),其中R²表示氢或具有1至12个碳原子的烃基基团并且A表示对相邻的-CH=CH-键具有吸电子效应的有机连接物。连接物A'可例如为羧基烷基连接物。不饱和硅烷可以是山梨酰氧基烷基硅烷如3-山梨酰氧基丙基三甲氧基硅烷CH₃-CH=CH-CH=CH-C(=O)O-(CH₂)₃-Si(OMe)₃,即



[0073] 其他优选的不饱和硅烷具有式A''-CH=CH-CH=CH-A-SiR_aR' (3-a),其中A''表示对相邻的-CH=CH-键具有吸电子效应的有机部分并且A表示直接键或具有1至12个碳原子的二价有机连接物。

[0074] 通常,作为不饱和酸的甲硅烷基烷基酯的所有不饱和硅烷可由不饱和酸例如丙烯酸、马来酸、富马酸、山梨酸或肉桂酸、丙炔酸或丁炔二酸通过相应的羧酸盐与相应的氯代烷基烷氧基硅烷的反应制备。在第一个步骤中,羧酸的碱金属盐通过羧酸与碱金属醇盐在醇中的反应制备,如例如US-A-4946977中所述,或者通过羧酸与含水碱反应,随后通过共沸蒸馏移除水而制备,如例如WO-2005/103061中所述。羧酸的三烷基铵盐可通过游离羧酸与三烷基胺(优先的是,三丁胺或三乙胺)直接反应而形成,如US-A-3258477或US-A-3179612中所述。在第二个步骤中,然后使羧酸盐通过亲核取代反应与氯代烷基烷氧基硅烷反应,形成副产物碱金属氯化物或三烷基氯化铵。该反应可用氯代烷基烷氧基硅烷在不含溶剂的条件下或在诸如苯、甲苯、二甲苯的溶剂或相似的芳族溶剂以及甲醇、乙醇或另外的醇型溶剂中进行。优选的是,使反应温度在30至180℃的范围内,优选地在100至160℃的范围内。为了

加速该置换反应,可使用多种类型的相转移催化剂。优选的相转移催化剂如下:四丁基溴化铵(TBAB)、三辛基甲基氯化铵、Aliquat[®] 336(科宁股份有限公司(Cognis GmbH))或类似的季铵盐(例如如US4946977中所用的)、三丁基氯化磷(例如如US6841694中所用的)、胍盐(例如如EP0900801中所用的)或环状不饱和胺如1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU,例如如W02005/103061中所用的)。如果必要,可在整个制备和/或纯化步骤中使用如下聚合抑制剂:氢醌、酚类化合物(如甲氧基苯酚和2,6-二叔丁基4-甲基苯酚、吩噻嗪、对亚硝基苯酚)、胺型化合物(例如N,N'-二苯基-对苯二胺)或如上面引用的专利(但不限于这些专利)中所描述的含硫化合物。

[0075] 可以使用可水解的不饱和硅烷的共混物。例如,可以一起使用式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{A}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 的不饱和硅烷和式 $\text{R}''-\text{CH}=\text{CH}-\text{A}-\text{SiR}_a\text{R}'_{(3-a)}$ 的不饱和硅烷。作为另外一种选择,可使第二烯烃与一种不饱和硅烷和另一种不饱和硅烷的混合物反应,所述一种不饱和硅烷包含与硅烷的烯属- $\text{C}=\text{C}$ -不饱和部分共轭的芳环,所述另一种不饱和硅烷包含烯属- $\text{C}=\text{C}$ -键或炔属- $\text{C}\equiv\text{C}$ -键并具有至少一个键合到Si的可水解基团,但是不含芳环,例如乙烯基三甲氧基硅烷。

[0076] 通常,聚合物的分子量可通过改变相对共聚单体浓度以及反应温度而进行控制。第一和第二 α -烯烃的共聚反应在存在IV族催化剂的情况下快速进行,以提供高分子量甲硅烷基官能化聚合物。通常,在较高的第一 α -烯烃浓度和较高的反应温度下产生相对低分子量的聚合物。在一个实施例中,含甲硅烷基的第一 α -烯烃单体在共聚物中的结合在约0.1至约6.0摩尔%的范围内。在其他实施例中,含甲硅烷基的 α -烯烃单体的结合可为约1至约40摩尔%,或约10至约25摩尔%。

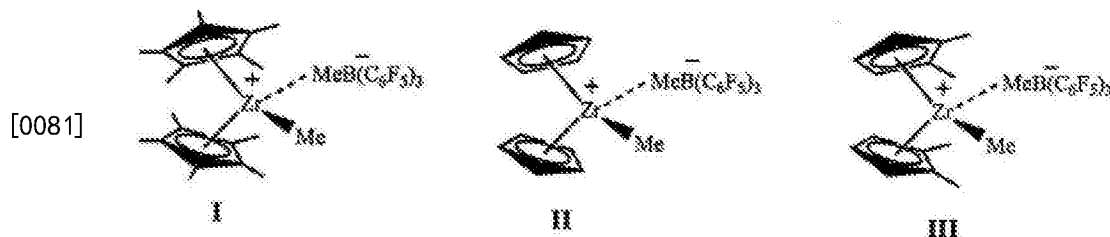
[0077] 在一个实施例中, α -烯烃在共聚物中的浓度可通过改变体系中 α -烯烃的压力或浓度以及反应温度而进行调整。例如,如果第二 α -烯烃为乙烯,则乙烯可作为气体以1atm至5000atm范围内的压力存在,所述压力包括1atm至100atm、100atm至200atm、200atm至300atm、300atm至400atm、400atm至500atm、500atm至600atm、600atm至700atm、700atm至800atm、800atm至900atm、900atm至1000atm、1000atm至1100atm、1100atm至1200atm、1200atm至1300atm、1300atm至1400atm、1400atm至1500atm、1500atm至1600atm、1600atm至1700atm、1700atm至1800atm、1800atm至1900atm、1900atm至2000atm、2000atm至2100atm、2100atm至2200atm、2200atm至2300atm、2300atm至2400atm、2400atm至2500atm、2500atm至2600atm、2600atm至2700atm、2700atm至2800atm、2800atm至2900atm、2900atm至3000atm、3000atm至3100atm、3100atm至3200atm、3200atm至3300atm、3300atm至3400atm、3400atm至3500atm、3500atm至3600atm、3600atm至3700atm、3700atm至3800atm、3800atm至3900atm、3900atm至4000atm、4000atm至4100atm、4100atm至4200atm、4200atm至4300atm、4300atm至4400atm、4400atm至4500atm、4500atm至4600atm、4600atm至4700atm、4700atm至4800atm、4800atm至4900atm、4900atm至5000atm。第一 α -烯烃的浓度可相似地通过改变反应体系中共聚单体的压力而变化。

[0078] 提供催化量的IV族催化剂以有助于产生甲硅烷基官能化聚烯烃。如本文所用,术语IV族催化剂是指围绕IV族元素诸如钛或锆形成的任何IV族化合物。也如本文所用,催化量是指能有效促进第一含硅 α -烯烃与第二 α -烯烃的共聚反应的催化剂的量。

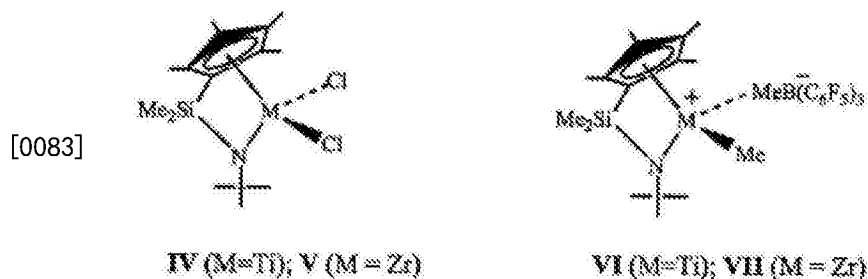
[0079] 在一个实施例中,IV族催化剂包括根据如下所示的结构之一的IV族茂金属配合

物,其中:

[0080] I = $[\text{Cp}'_2\text{ZrCH}_3][\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ 其中 $\text{Cp}' = \eta\text{-C}_5\text{Me}_5$, II = $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ 其中 $\text{Cp} = \eta\text{-C}_5\text{H}_5$ 并且 III = $[\text{Cp}''_2\text{ZrCH}_3][\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ 其中 $\text{Cp}'' = 1,2\text{-C}_5\text{Me}_2\text{H}_3$ 。



[0082] 在另一个实施例中,IV族催化剂包括根据如下所示的结构之一的IV族限定几何构型催化剂(CGC),其中:IV = $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{N}^t\text{Bu})\text{MCl}_2$ 其中 $\text{M} = \text{Ti}$, V = $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{N}^t\text{Bu})\text{MCl}_2$ 其中 $\text{M} = \text{Zr}$, VI = $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{N}^t\text{Bu})\text{MCH}_3[\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ 其中 $\text{M} = \text{Ti}$, 并且 VII = $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{N}^t\text{Bu})\text{MCH}_3[\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ 其中 $\text{M} = \text{Zr}$ 。



[0084] 此类催化剂可通过本领域已知的方法产生。例如,催化剂I、II和III可通过遵照以下文献中所述的程序而产生:Yang, X.; Stem, C.; Marks, T. J. J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 10015 (Yang, X., Stem, C., Marks, T. J., 《美国化学学会志》, 1994年, 第116卷, 第10015页)。催化剂IV和V可例如通过遵照授予Stevens等人的美国专利No. 5,132,380的公开内容而产生。另外,IV族催化剂VI和VII可通过使相应的二甲基CGC化合物与三(五氟苯基)硼烷B(C₆F₅)₃反应而产生。例如,催化剂VI可通过以下方法产生:在手套箱中将 $\text{Me}_2\text{SiCp}''(\text{N}^t\text{Bu})\text{TiMe}_2$ (0.40g, 1.23mmol) 和 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.63g, 1.23mmol) 装入25mL反应烧瓶中。使用真空管线,可在约-78℃下将20mL戊烷真空转移到烧瓶中。然后可将混合物升至环境温度,搅拌大约1.5小时,过滤并干燥。相似地,催化剂VII可通过以下方法产生:在手套箱中将 $\text{Me}_2\text{SiCp}''(\text{N}^t\text{Bu})\text{ZrMe}_2$ (0.60g, 1.6623mmol) 和 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.83g, 1.62mmol) 装入25mL反应烧瓶中。使用真空管线,可在约-78℃下将20mL戊烷真空转移到烧瓶中。然后可将混合物升至环境温度,搅拌大约20小时,过滤并干燥。

[0085] 如上所讨论,将足以促进乙烯基硅烷共聚反应的催化量的IV族催化剂加入反应中。在一个实施例中,还将IV族催化剂与共催化剂混合。如本文所用,术语“共催化剂”包括能够使IV族催化剂中所含的IV族元素烷基化的任何化合物。如本文所用的共催化剂的例子包括铝氧烷、改性铝氧烷和烷基铝。例如,在一个实施例中,共催化剂包括甲基铝氧烷(MAO)。在这样一个实施例中,以1:50或更高的IV族催化剂与MAO的比率将MAO加入,所述比率诸如在1:50至1:150的范围内,包括1:50至1:60、1:60至1:70、1:70至1:80、1:80至1:90、1:90至1:100、1:100至1:110、1:110至1:120、1:120至1:130、1:130至1:140和1:140至1:150的范围。

[0086] 另外可将溶剂掺入共聚反应中,以有助于产生甲硅烷基官能化聚烯烃。溶剂可以是能够通过溶解其他化合物或促进反应而有助于产生甲硅烷基官能化聚烯烃的任何化学品。例如,在一个实施例中,溶剂可以包括甲苯、甲基苯或苯基甲烷。在这样一个实施例中,可将甲苯与第一 α -烯烃(诸如乙烯基硅烷)以足以有助于溶解乙烯基硅烷的量混合。也可以使用其他烃类和芳族溶剂,包括己烷、庚烷、辛烷、二甲苯、均三甲苯。

[0087] 乙烯基硅烷与乙烯的共聚反应

[0088] 作为比较,第一 α -烯烃包括乙烯基硅烷 $\text{CH}_2=\text{CHSiH}_3$,而第二 α -烯烃包括乙烯。使用乙烯基硅烷和乙烯产生甲硅烷基官能化聚烯烃的示例性方法包括在手套箱中将测定量的IV族催化剂(诸如1-2mg)加入配备有磁力搅拌棒的火烧25mL圆底烧瓶中。然后密闭容器,从手套箱中取出,再连接到高真空管线。然后在 -78°C 下对测定量的甲苯(诸如约15mL)和乙烯基硅烷(诸如约1-5mL)进行真空浓缩。在有力的搅动下,将混合物升至所需的反应温度并维持在该温度下同时暴露于乙烯。在足以发生共聚反应的时间后,通过加入少量甲醇而使反应猝灭。通过过滤收集沉淀聚合物,用酸化甲醇和丙酮洗涤,高真空下干燥,并称重以确定产量。

[0089] 实例1

[0090] 使用IV族茂金属配合物进行了乙烯基硅烷与乙烯的共聚反应。对空气敏感材料的所有操作均通过在双歧管Schlenk管线上或连接到高真空(10^{-5} 托)管线或在具有高容量再循环装置(1-2ppm O_2)的充双氮真空氛围手套箱中严格排除火烧Schlenk型玻璃器皿中的氧气和水分而进行。将氩气(Matheson,预纯化)、乙烯(Matheson,CP)和丙烯(Matheson,PP)另外经过受到支撑的MnO除氧柱和Davison 4Å分子筛柱而纯化。将醚溶剂(THF, Et_2O)在氮气下从二苯甲酮钠羰自由基(sodium benzophenone ketyl)中蒸馏出来。将烃溶剂(甲苯、戊烷)在氮气下从Na/K合金中蒸馏出来。供真空管线操作的所有溶剂均真空储存在可重新密封烧瓶中的Na/K合金上。氘代溶剂得自剑桥同位素实验室(Cambridge Isotope Laboratories)(均为99原子%的D)并进行冷冻-泵-解冻-脱气然后在Na/K合金上干燥。

[0091] $\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2\text{Cl}$ 和 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OMe})_3$ 购自商业来源并在使用前干燥。 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CD}_3)_3$ 通过 $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ 与 CD_3MgI 在 $n\text{Bu}_2\text{O}$ 中的反应而制备,通过蒸馏而纯化。 $\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2(\text{NMe}_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2(\text{O}^t\text{Bu})$ 和 $\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2(\text{OTMS})$ 通过 $\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2\text{Cl}$ 分别与 LiNMe_2 、 LiO^tBu 和 LiOTMS 在 Et_2O 中的反应而制备。所有底物均通过蒸馏而纯化,在 CaH_2 上搅拌24小时进行干燥,然后真空转移到装有4Å分子筛的储存管中。IV族化合物 $[\text{Cp}'_2\text{ZrCH}_3][\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ 其中 $\text{Cp}'=\eta\text{-C}_5\text{Me}_5$ (I)、 $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ 其中 $\text{Cp}=\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ (II)、 $[\text{Cp}''_2\text{ZrCH}_3][\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ 其中 $\text{Cp}''=1,2\text{-C}_5\text{Me}_2\text{H}_3$ (III)、 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{N}^t\text{Bu})\text{MCl}_2$ (M=Ti, (IV); M=Zr, (V))以及 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{N}^t\text{Bu})\text{MCH}_3$ [$\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$] (M=Ti, (VI); M=Zr, (VII))通过上述书面程序而制备。甲基铝氧烷(MAO)作为得自Sigma-Aldrich®的甲苯溶液而获得并以固体使用。NMR光谱通过Varian XVR300 (FT, 300MHz, ^1H ; 75MHz, ^{13}C)或Varian UNITYplus-400 (FT, 400MHz, ^1H ; 100MHz, ^{13}C ; 79.5MHz, ^{29}Si)仪器记录,而 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{29}Si 的化学位移参考内部溶剂。甲硅烷基单体在聚合物中的结合百分比基于其 ^1H NMR光谱中相应共振的积分而计算。在高温下在配备示差折光检测器和毛细管粘度计的Waters150CV plus色谱仪上使用聚苯乙烯标准品的普适校准法进行了聚合物样品的凝胶渗透色谱(GPC)分析。

[0092] 在甲苯中存在催化量的 $[\text{Cp}'_2\text{ZrCH}_3][\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (其中 $\text{Cp}' = \eta\text{-C}_5\text{Me}_5$) (I) 的情况下, 乙烯基三甲基硅烷与乙烯在室温下发生快速共聚反应得到甲硅烷基官能化聚乙烯。通过过滤收集聚合物, 用酸化甲醇和丙酮洗涤, 然后真空干燥。结果汇总在下面给出的表1中, 其中 M_n 是以 g/mol 表示的数均分子量, M_w 是以 g/mol 表示的重均分子量, 而 M_w/M_n 提供多分散指数。

[0093]

表 1

乙烯与 $\text{CH}_2=\text{CH-R}$ 在 $[\text{Cp}'_2\text{ZrCH}_3][\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (其中 $\text{Cp}' = \eta\text{-C}_5\text{Me}_5$) 催化下的共聚反应

项目	R	硅烷单体 (mL)	乙烯(atm)	甲苯(mL)	反应时间 (min.)	产量(mg)	共聚单体结合 (摩尔%) ^b	M_n^c	M_w/M_n^c
1	SiMe_3	1	1.0	20	360	450	~0.1	62,300	2.91
2	SiMe_3	1	1.0	10	300	270	~0.1	24,700	2.24
3	SiMe_3	3	0.25	3	60	20	1.1	9,540	4.98
4	$\text{SiMe}_2(\text{NMe}_2)$	1	0.5	10	10	180	1.0	46,300	5.88
5	$\text{SiMe}_2(\text{NMe}_2)^d$	1	0.25	0	60	180	1.6	3,600	5.36
6	$\text{SiMe}_2(\text{OTMS})$	1	0.5	10	90	260	0.5	49,200	2.46
7	$\text{SiMe}_2(\text{OTMS})$	2	0.5	10	60	260	0.5	23,600	2.87
8	$\text{SiMe}_2(\text{OTMS})$	3	0.25	0	1200	260	5.4	8,600	4.19
9	$\text{SiMe}_2(\text{OBu})$	1	0.5	10	4	150	0.5	59,300	4.08
10	$\text{Si}(\text{OMe})_3$	1	0.5	10	20	100	1.0	10,00	3.06

a 除非另外指明, 否则所有聚合反应均在 23°C 下通过 $[\text{Cp}'_2\text{ZrMe}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (10mg, 0.011mmol) 进行; ^b 基于 $^1\text{H-NMR}$ 光谱的共聚物中的硅烷单体结合; ^c 使用聚苯乙烯作为标准品通过 GPC 分析而确定;

d 催化剂为 $\text{Cp}'_2\text{SmH}$ (10mg, 0.024mmol)

[0094] 在140℃下在三氯苯/ $C_2D_2Cl_4$ 中记录的聚合物 1H -NMR光谱揭露了甲硅烷基单体在聚合物中的结合。0.05ppm处的共振为三甲基甲硅烷基基团所特有,而1.32ppm处的强信号则指定给聚乙烯质子。在产物中存在的 $SiMe_3$ 部分不是乙烯基三甲基硅烷的聚合物或低聚物与聚乙烯的简单物理混合物通过以下事实确认:在将其重新溶解在三氯苯中并通过添加甲醇而沉淀后,在 1H NMR光谱中三甲基甲硅烷基峰相对于聚乙烯的共振无强度变化。将相似的测试应用到其他聚合物产物,并据发现,增加溶液中的乙烯基三甲基硅烷浓度导致了聚合物分子量的降低;但对 $SiMe_3$ 在共聚物中的结合百分比的影响微不足道(表1中的项目1-2)。

[0095] 极性乙烯基硅烷也可与乙烯在存在催化量的催化剂I下发生共聚反应得到甲硅烷基官能化聚乙烯。由于金属中心极其亲电的特性,在乙烯基硅烷的硅上的大极性基团($-NMe_2$, $-OTMS$, $-OtBu$)可充当“掩蔽”基团,以防止杂原子配位到金属中心并使催化剂失活。

[0096] 如表1的项目1-3中所示,如在JP2008-177912中所公开的乙烯基三甲基硅烷具有不良的共聚单体结合率(项目1-2),除非添加了高硅烷单体含量,但是这又会导致极低的产量和低 M_n (项目3)。如在表1的项目4-10中所示,甲硅烷基单体与乙烯发生了共聚反应,产生高分子量甲硅烷基官能化聚乙烯。硅烷单体浓度的增加还导致了形成具有较高百分比的硅烷单体结合和较低的分子量的聚合物(表1中的项目6-8)。例如,当乙烯与 $CH_2=CHSiMe_2(NMe_2)$ 、 $CH_2=CHSiMe_2(OTMS)$ 或 $CH_2=CHSiMe_2(OtBu)$ 共聚时,得到了具有与 $SiMe_3$ 相似的分子量、硅烷单体结合和多分散性的共聚物(表1上的项目4、6、9)。这可能是由于它们的空间位阻相当。 $CH_2=CHSi(OMe)_3$ 与乙烯的直接聚合可能是由于五个甲基基团对I的环戊二烯基环施加的“去屏蔽”效应,这可防止极性甲硅烷基基团接近金属中心。

[0097] 不旨在受特定理论的束缚,据信,可以利用至少两种策略增加乙烯基硅烷单体在共聚物中的结合。一种方法是使用在不同单体之间空间区别较低的空间更开放的催化剂。将在下文更详细讨论的第二种方法是通过使用比乙烯空间位阻更高的烯烃(诸如丙烯或1-丁烯)而降低烯烃插入率。

[0098] 实例2

[0099] 在一个实施例中,将其中一个环戊二烯基(Cp)环被空间位阻较低的酰胺基团代替的IV族限定几何构型催化剂(CGC)用于测试第一种方法。使用这些催化剂导致了甲硅烷基单体在共聚物中的结合大量增加,如在下面给出的表2中所见,其中 M_n 是以g/mol表示的数均分子量, M_w 是以g/mol表示的重均分子量,而 M_w/M_n 提供多分散指数。

[0100] 表2

[0101] 乙烯与三甲基乙烯基硅烷在 $Me_2SiCp''(^tBuN)(MCl_2/MAO)^a$ (其中 $Cp''=1,2-C_5Me_2H_3$)催化下的共聚反应

[0102]

项目	M	乙烯 (atm)	温度 (℃)	产量 (g)	共聚单体 结合(摩尔%)	M_n^c	M_w/M_n^c
11	Ti	1.0	23	0.9	35	5570	4.91
12	Ti	1.0	60	1.8	22	3351	2.73
13	Ti	0.25	0	1.4	1.5	5930	2.50
14	Zr	0.25	23	2.0	11	1092	1.63
15	Zr	0.5	60	2.2	25	704	1.32

[0103] a所有聚合反应均在三甲基乙烯基硅烷 (1mL) 和甲苯 (10mL) 中以 $\text{Me}_2\text{SiCp}^* (\text{tBuN})$ (MCl_2/MAO (1:150)) 作为催化剂而进行;^b基于¹H-NMR光谱的共聚物中的硅烷单体结合;^c使用聚苯乙烯作为标准品通过GPC分析而测定。

[0104] $\text{Me}_2\text{Si} (\text{C}_5\text{Me}_4) (\text{N}^t\text{Bu}) \text{TiCl}_2$ (IV) 在与甲基铝氧烷 (MAO) 混合时 (比率:1/50) 催化了23℃下 SiMe_3 与乙烯在甲苯中的共聚反应,从而产生了粘滞的聚合物,其在室温下在甲苯中具有中等溶解度 (表2中的项目11)。如图1中所见,在甲苯- d_8 中记录的¹H NMR光谱表明高达35%的 SiMe_3 结合到了共聚物中。由于聚合物相对低的分子量,通过NMR光谱观察到了末端基团。

[0105] 当将聚合反应温度升至60℃时,乙烯基硅烷结合从35%降至22% (表2中的项目11、12),而分子量也降低。后一趋势与加热通过 β -H消除而引起聚合物链转移的一般观察结果一致。当降低聚合反应温度时,也观察到了共聚物中甲硅烷基单体结合的降低。在其他方面都相同的条件下, $\text{Me}_2\text{Si} (\text{C}_5\text{Me}_4) (\text{N}^t\text{Bu}) \text{ZrCl}_2$ (V) /MAO催化剂在室温下具有比Ti同族元素低的活性,并得到了具有较低分子量和较低硅烷结合的聚合物。然而,升高温度提高了聚合反应活性和聚合物中的甲硅烷基单体结合。通过Zr催化剂得到的聚合物具有与通过Ti催化剂得到的那些相似的微结构。阳离子络合物 $[\text{Me}_2\text{Si} (\text{C}_5\text{Me}_4) (\text{N}^t\text{Bu}) \text{MCH}_3] [\text{CH}_3\text{B} (\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (M=Ti; VI; Zr, VII) 也催化了乙烯与 SiMe_3 的共聚反应,得到了作为 $\text{Me}_2\text{Si} (\text{C}_5\text{Me}_4) (\text{N}^t\text{Bu}) \text{MCl}_2/\text{MAO}$ 的相似共聚物,但是活性较低。

[0106] 乙烯基硅烷与丙烯的共聚反应

[0107] 在另一个实施例中,第一 α -烯烃包括乙烯基硅烷,而第二 α -烯烃包括丙烯。使用空间位阻更高的丙烯可降低烯烃插入率并增加共聚物中乙烯基硅烷单体的结合。

[0108] 在乙烯基硅烷与丙烯共聚的一种示例性方法中,在手套箱中将配备有磁力棒的火烧25mL圆底烧瓶填充上催化剂。密闭容器,从手套箱中取出,然后连接到高真空管线。然后在-78℃下将测定量的甲苯和乙烯基硅烷浓缩到烧瓶中。将混合物升至室温 (23℃) 并暴露于丙烯 (1atm) 同时用力搅动。在测定的反应时间后,通过添加少量甲醇而猝灭聚合反应。在真空下除去挥发物,然后用热己烷萃取聚合物残余物,通过蒸发溶剂而回收,高真空下干燥,并称重以确定产量。

[0109] 实例3

[0110] 对使用体积更大的烯烃—丙烯作为增加共聚物中硅烷单体结合的第二种方式进行了测试。如表3中所示,乙烯基三甲基硅烷与丙烯 (1atm) 的共聚反应大大增加了所得聚合物/低聚物中的甲硅烷基单体结合率,不论是使用空间更开放的CGC催化剂VI、VII还是使用茂金属催化剂I、II和III都是如此。

[0111] 表3

[0112] 乙烯基三甲基硅烷与丙烯 (1atm) 的共聚反应

项目	催化剂	乙烯基 (mL)	甲苯	时间	产量	1的结合 (摩尔%) ^b	M_n^c	M_w/M_n^c
[0113]	I	1	10	1.5	3.5	0.8	465	1.35
	I	4	2	20	2.8	11	402	1.36
	II	1	10	60	1.5	13	243	1.36
	III	1	10	20	0.4	20	510	1.21
	VI	1	10	60	0.6	12	851	2.23
	VII	1	10	120	1.3	16	296	1.57

[0114] a聚合反应在甲苯(10mL)中通过0.01mmol催化剂而进行;^b通过¹H-NMR得到的共聚物中的硅烷单体结合;^c使用聚苯乙烯作为标准品通过GPC分析而测定。

[0115] 甲硅烷基单体结合可通过提高单体浓度(表3中的项目2)但以聚合反应活性为代价而升高。相比之下, SiMe₃在共聚物中的结合在相同的条件下在采用催化剂II、III、VI或VII时要高得多。然而,在共聚物/低聚物中的甲硅烷基单体结合比率与催化剂的空间不饱和度之间无明显的关联。

[0116] 应当注意,如“具体地讲”、“优选地”、“一般地”和“通常”等术语在本文不用于限制受权利要求书保护的发明的范围或暗示某些特征对于受权利要求书保护的发明的结构或功能是关键性的、必不可少的或甚至重要的。相反,这些术语仅仅是为了强调可用于或不可用于本发明的特定实施例的可供选择或附加特征。还应当注意,如“基本上”和“约”等术语在本文用于表示可归因于任何定量比较、值、测量或其他表现形式的固有程度的不确定性。

[0117] 通过对本发明的详细描述并参考其具体实施例,将显而易见的是,在不脱离所附权利要求书限定的发明范围的情况下修改形式和变型形式是可能的。更具体地讲,虽然本发明的某些方面在本文确定为优选的或尤其有利的,但是预期本发明不必限定于发明的这些优选方面。