



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117062846 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 14

(21) 申请号 202280024711.5

尼基·里特贝克斯

(22) 申请日 2022.04.28

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

(30) 优先权数据

21171581.8 2021.04.30 EP

专利代理师 沈敬亭

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.25

(51) Int. Cl.

C08F 4/64 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/061313 2022.04.28

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2022/229310 EN 2022.11.03

(71) 申请人 阿朗新科荷兰有限公司

地址 荷兰赫伦

(72) 发明人 尼克拉斯·克里斯托弗·施特鲁赫

维克托·菲德尔·基罗加-诺拉姆

布埃纳

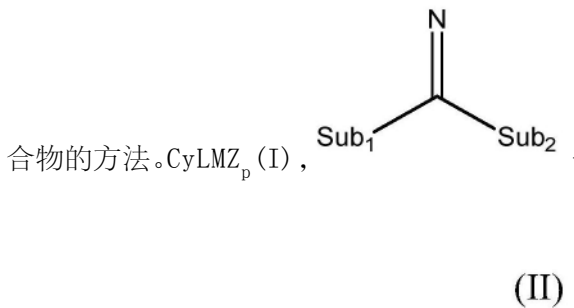
权利要求书3页 说明书14页

(54) 发明名称

用于烯烃聚合的金属络合物催化剂

(57) 摘要

一种用于烯烃单体聚合的催化剂组合物,该催化剂组合物包含对应于通式 (I) $CyLMZ_p$ (I) 的金属络合物,其中Cy表示与金属络合物的金属键合的配体,并且该配体具有取代或未取代的环戊二烯基单元,M是该金属络合物的金属并且选自第4族金属,Z是阴离子配体,p是1或2,并且L是式 (II) Sub_1Sub_2N (II) 的脒基配体,其中该含脒配体经由亚胺氮原子与该金属M共价键合,并且Sub1表示脂肪族和环状或芳香族取代基,并且Sub1含有6至20个碳原子,并且Sub2对应于通式 (III) $-NR_1R_2$ (III),其中R1和R2相同或不同,并且选自具有4至24个碳原子的非环状的、直链或支链的饱和脂肪族烃残基,并且其中R1和R2二者都是直链的,或者R1是直链的并且R2是支链的,并且其中R1或R2的烃链可以被氧原子或氮原子中断一次或多于一次。还提供了通过使用该组合物的方法获得的聚合物和使用该组合物制备聚



NR_1R_2 (III)。

1. 一种用于烯烃单体聚合的催化剂组合物, 该催化剂组合物包含对应于通式 (I) 的金属络合物



其中

Cy表示与该金属络合物的金属键合的配体, 并且该配体具有取代或未取代的环戊二烯基单元,

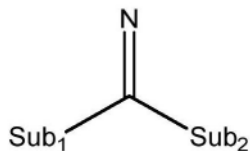
M是该金属络合物的金属并且选自第4族金属,

Z独立地选自与金属M键合的中性或阴离子配体, 其中这些中性配体选自具有4至40个碳原子的共轭二烯, 这些共轭二烯任选地可以被选自由以下组成的组的取代基取代一次或多次: 烃基、甲硅烷基、卤代二价碳基及其组合, 并且其中这些阴离子配体选自由以下组成的组: -H、-F、-Cl、-Br、-I、-拟卤素、-C₁₋₁₂-烷基、-O-C₁₋₁₂-烷基、-C(=O)C₁₋₁₂-烷基、-乙酰基丙酮酸盐、C₁₋₁₂烷基的双羧酸酯、-苯基、-O-苯基、-Si(C₁₋₁₂-烷基)₃、-Ge(C₁₋₁₂-烷基)₃、-N(C₁₋₁₂-烷基)₂、-P(C₁₋₁₂-烷基)₂、-S-C₁₋₁₂-烷基, 全部以它们的阴离子形式存在, 及

其组合,

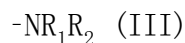
p是1或2, 并且

L是式 (II) 的脒基配体



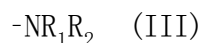
(II)

其中含脒配体经由亚胺氮原子与该金属M共价键合, 并且Sub₁表示脂肪族和环状或芳香族取代基, 并且Sub₁含有6至20个碳原子, 并且Sub₂对应于通式 (III)



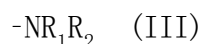
其中R₁和R₂相同或不同, 并且选自具有4至24个碳原子的非环状的、直链或支链的饱和脂肪族烃残基, 并且其中R₁和R₂二者都是直链的, 或者R₁是直链的并且R₂是支链的, 并且其中R₁或R₂的烃链可以被氧原子或氮原子中断一次或多次, 或者可以含有一个或多个卤素原子。

2. 根据权利要求1所述的组合物, 其中, Sub₂对应于通式 (III)



其中R₁选自正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基和正十三烷基。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的组合物, 其中, 其中Sub₂对应于通式 (III)



其中R₁和R₂二者都是直链的。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中, Sub₁表示C₆-C₁₀芳基残基, 该芳基残基是未取代的或取代的, 并且含有一个或多个选自卤素、C₁-C₄烷基及其组合的取代基。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中, Sub₁选自苯基和具有选自氟、C₁-C₄烷基及其组合的取代基的邻-对-二取代苯基。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中,M是钛。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中,p是2,并且每个Z表示呈阴离子形式的甲基。

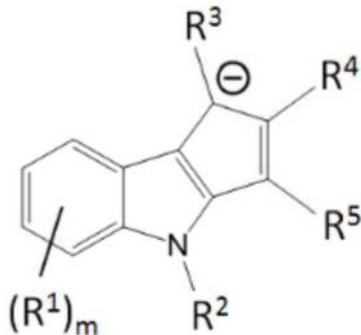
8. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中,C_y表示被一个或多个独立地选自由以下组成的组的取代基取代的环戊二烯基:N-或S-杂环取代基、C₁₋₂₀-直链、支链或环状的烷基取代基、C₆-C₁₂芳基取代基和硅烷,其中取代基可以是未取代的或者本身可以被一个或多个卤素、一个或多个C₁至C₁₀直链或支链烷基、一个或多个C₁至C₁₀直链或支链氧代烷基、C₅-C₁₀-环烷基、C₁至C₆烷基的二烷基氨基基团、及其组合取代。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中,C_y是选自由以下组成的组的取代的环戊二烯基

(i) 含有1至5个取代基的环戊二烯基,这些取代基选自-CH₃、-CH₂CH₃、-CH₂CH₂CH₃、-CH(CH₃)₂、-C₄H₉(包括异构体)、-C₆H₁₃(包括异构体)、氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、甲氧基甲基及其组合;

(ii) 环状的取代的环戊二烯基,这些环戊二烯基选自未取代的茛基、未取代的茛基、取代的茛基和取代的茛基,其中这些取代基选自一个或多个卤素、一个或多个C₁至C₁₀直链或支链烷基、C₅-C₁₀-环烷基、C₁至C₆烷基的二烷基氨基基团及其组合;

(iii) 对应于式(1)的N-杂环取代的环戊二烯基:



(1)

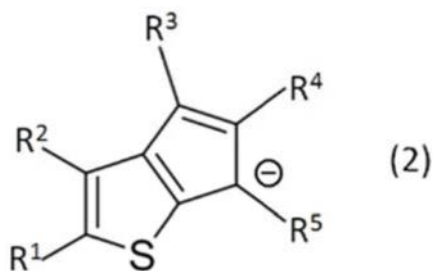
其中

R^1 对于每个下标m而言分别表示取代苯环的氢原子的C₁-C₄-烷基,
m是0至4的数字、优选0至2、更优选0,

R^2 表示未取代的或被一个或多个C₁-C₁₀-烷基基团、一个或多个C₁-C₄-二烷基氨基基团或其组合取代的C₁-C₁₀-烷基、C₅-C₁₀-环烷基、C₆-C₁₀-芳基,

R^3 、 R^4 和 R^5 是氢、C₁-C₄-烷基、或C₆-C₁₀-芳基;

(iv) 根据式(2)的S-杂环取代的环戊二烯基



其中

R^1 和 R^2 彼此独立地选自氢、卤素、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、和 C_6 - C_{10} 芳基,或者
 R^1 和 R^2 与它们所连接的噻吩环的2个双键碳原子一起形成未取代的或 C_1 - C_4 -烷基取代的脂肪族 C_5 - C_6 -环烯烃环,

R^3 、 R^4 和 R^5 彼此独立地选自氢、 C_1 - C_4 烷基、和 C_6 - C_{10} -芳基。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中,Cy选自甲基环戊二烯基、二甲基环戊二烯基、三甲基环戊二烯基、四甲基环戊二烯基和五甲基环戊二烯基。

11. 一种用于制备包含衍生自乙烯的单元的聚合物的方法,其中,该方法包括

- (a) 提供包含乙烯的单体组合物;
- (b) 提供包含金属络合物的催化剂组合物;
- (c) 任选地,提供至少一种清除剂;
- (d) 任选地,提供至少一种活化剂;以及
- (e) 使该单体组合物的至少一部分与该催化剂组合物接触以生产聚合物。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中,该聚合物是乙烯/ α -烯烃共聚物,并且该单体组合物包括乙烯、丙烯和至少一种具有6至30个碳原子的非共轭二烯,优选选自二环戊二烯(DCPD)、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB)、1,7-辛二烯、1,8-壬二烯、1,9-癸二烯及其组合,并且优选具有在200,000g/mol至600,000g/mol之间的重均分子量。

13. 一种聚合物,该聚合物通过根据权利要求11或权利要求12所述的方法获得。

14. 一种包含固化聚合物的制品,其中,该聚合物通过根据权利要求11或权利要求12所述的方法获得。

15. 根据权利要求1至10中任一项所定义的金屬络合物作为聚合催化剂用于生产包含衍生自乙烯的单元的聚合物的用途。

用于烯烃聚合的金属络合物催化剂

技术领域

[0001] 本披露涉及用于烯烃聚合的金属络合物、制备烯烃聚合物的聚合方法以及通过该方法获得的聚合物。

背景技术

[0002] 用茂金属催化剂或后茂金属催化剂的烯烃聚合是众所周知的。例如，国际专利申请WO 2005090418 A1中描述的环戊二烯基酰胺基催化剂允许生产具有高分子量的乙烯/ α -烯烃共聚物。

[0003] 然而，持续需要进一步开发用于烯烃聚合，并且特别是用于制备高分子量、优选分子量大于200kg/mol的乙烯共聚物的新催化剂。

发明内容

[0004] 因此，在一个实施例中，提供了包含根据式(I)的金属络合物的催化剂组合物

[0005] $CyLMZ_p$ (I)，

[0006] 其中

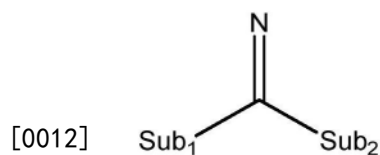
[0007] Cy表示与金属络合物的金属键合的配体，并且该配体具有取代或未取代的环戊二烯基单元，

[0008] M是金属络合物的金属并且选自第4族金属，

[0009] Z独立地选自与金属M键合的中性或阴离子配体，其中这些中性配体选自具有4至40个碳原子的共轭二烯，这些共轭二烯任选地可以被选自由以下组成的组的取代基取代一次或多于一次：烷基、甲硅烷基、卤代二价碳基及其组合，并且其中这些阴离子配体选自由以下组成的组：-H、-F、-Cl、-Br、-I、-拟卤素、-C₁₋₁₂-烷基、-O-C₁₋₁₂-烷基、-C(=O)C₁₋₁₂-烷基、-乙酰基丙酮酸盐、C₁₋₁₂烷基的双羧酸酯、-苯基、-O-苯基、-Si(C₁₋₁₂-烷基)₃、-Ge(C₁₋₁₂-烷基)₃、-N(C₁₋₁₂-烷基)₂、-P(C₁₋₁₂-烷基)₂、-S-C₁₋₁₂-烷基，全部以阴离子形式存在，及其组合，

[0010] p是1或2，并且

[0011] L是式(II)的脒基配体



(II)

[0013] 其中含脒配体经由亚胺氮原子与金属M共价键合，并且Sub₁表示脂肪族和环状或芳香族取代基，并且Sub₁含有6至20个碳原子，并且Sub₂对应于通式(III)

[0014] -NR₁R₂ (III)

[0015] 其中 R_1 和 R_2 相同或不同,并且选自具有4至24个碳原子的非环状的、直链或支链的饱和脂肪族烃残基,并且其中 R_1 和 R_2 二者都是直链的,或者 R_1 是直链的并且 R_2 是支链的,并且其中 R_1 或 R_2 的烃链可以被氧原子或氮原子中断一次或多于一次,或者可以含有一个或多个卤素原子。

[0016] 在一个实施例中, R_1 和 R_2 二者都是直链的。

[0017] 在另一方面,提供了一种用于制备包含衍生自乙烯的单元的聚合物的方法,其中该方法包括以下步骤

[0018] (a) 提供包含乙烯的单体组合物;

[0019] (b) 提供包含金属络合物的催化剂组合物;

[0020] (c) 使单体组合物的至少一部分与催化剂组合物接触以生产聚合物。

[0021] 在另一个方面,提供了金属络合物作为聚合催化剂用于生产包含衍生自乙烯的单元的聚合物的用途。

[0022] 在另一方面,提供了用该方法获得的聚合物。

[0023] 在又另一方面,提供了一种包含固化聚合物的制品,其中该聚合物是通过该方法获得的。

具体实施方式

[0024] 为了完全理解本披露及其优点,参考以下具体实施方式。

[0025] 应当理解,如本文披露的具体实施方式的各个方面和实施例是对制造和使用本披露的具体方式的说明并且在考虑权利要求书和具体实施方式时不限制本披露的范围。还应当理解,来自本披露的不同方面和实施例的特征可与来自本披露的不同方面和实施例的特征组合。

[0026] 在下面的描述中,术语“包含”、“包括”、“具有”及其衍生物并不旨在排除任何附加的组分、步骤或程序的存在,无论是否具体披露了相同的组分、步骤或程序。

[0027] 在以下描述中可以使用规范。如果没有另外表明,则规范以在2020年3月1日生效的版本使用。如果在该日期没有生效的版本,例如因为标准已过期,那么参考在离2020年3月1日最近的日期生效的版本。

[0028] 在以下描述中,组合物或聚合物的成分的量可以通过“重量百分比”、“wt. %”或“重量%”可互换地表示。术语“重量百分比”、“wt. %”或“重量%”可互换使用并且分别是基于组合物或聚合物的为100%的总重量,除非另有说明。

[0029] 术语“phr”意指每百份橡胶的份数,即基于橡胶的设定为100%的总量的重量百分比。

[0030] 除非另有说明,否则本披露中确定的范围包括且披露该范围的端点之间的所有值并且包括端点。

[0031] 术语“取代的”用于描述其中至少一个氢原子已被除了氢之外的化学实体替代的含烃有机化合物。该化学实体在本文中可互换地称为“取代基”、“残基”或“基团”。例如,术语“被氟取代的甲基基团”是指氟化的甲基基团并且包括基团 $-CF_3$ 、 $-CHF_2$ 和 $-CH_2F$ 。术语“未取代的”意在描述其氢原子均未被替代的含烃有机化合物。例如,术语“未取代的甲基”是指甲基,即 $-CH_3$ 。

[0032] 根据本披露的催化剂组合物含有至少一种如下所述的金属络合物。该组合物可以仅含有根据本披露的金属络合物,或者该组合物可以含有一种或多种附加的成分。

[0033] 金属络合物

[0034] 根据本披露的金属络合物对应于式(I):

[0035] $CyLMZ_p$ (I),

[0036] 其中

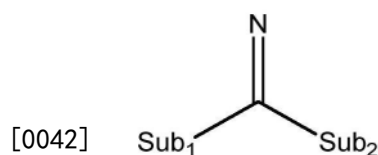
[0037] Cy

[0038] M是第4族金属

[0039] Z是阴离子配体,

[0040] p是1或2,并且

[0041] L是式(II)的配体



(II)

[0043] 其中该含脒配体经由亚胺氮原子与金属M共价键合。

[0044] Sub_1 是脂肪族和环状或芳香族取代基,并且含有6至20个碳原子。

[0045] 优选地, Sub_1 表示取代或未取代的 C_6-C_{20} 芳基残基,优选未取代的苯基或含有一个或多个选自卤素、优选氟,和 C_1-C_4 烷基的取代基的取代的苯基。

[0046] 在一个实施例中, Sub_1 是二取代的,优选在邻位。

[0047] Sub_1 的具体实例包括但不限于2,6-二甲基苯基、2,6-二氯苯基或2,6-二氟苯基。

[0048] Sub_2 对应于通式(III)

[0049] $-NR_1R_2$ (III)

[0050] 其中 R_1 和 R_2 相同或不同,并且彼此独立地选自具有4至24个碳原子的非环状的、直链或支链的饱和脂肪族烃,并且其中 R_1 和 R_2 二者都是直链的,或者 R_1 是直链的并且 R_2 是支链的。在一个实施例中, R_1 或 R_2 被氧原子或氮原子中断一次或多于一次,或者 R_1 或 R_2 或二者都含有一个或多个卤素原子。

[0051] 在一个实施例中, R_1 选自正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基和正十三烷基。

[0052] 在一个实施例中, R_1 和 R_2 二者都是直链的。

[0053] 在另一个实施例中, R_1 和 R_2 是相同的。

[0054] 配体Cy

[0055] 根据式(I)的配体Cy选自未取代和取代的环戊二烯基。优选地,这些取代基彼此独立地选自自由以下组成的组:N-或S-杂环取代基、 C_{1-20} -直链、支链或环状的烷基取代基、 C_6-C_{12} 芳基取代基、和三烷基硅烷。直链或支链烷基取代基可以是未取代的或者本身可以被一个或多个卤素取代。环烷基取代基、杂环取代基和芳基取代基可以是未取代的或者本身被一个或多个卤素、一个或多个 C_1 至 C_{10} 直链或支链烷基、一个或多个 C_1 至 C_{10} 直链或支链氧代

烷基、 C_5-C_{10} -环烷基、 C_1 至 C_6 烷基的二烷基氨基基团、及其组合取代。

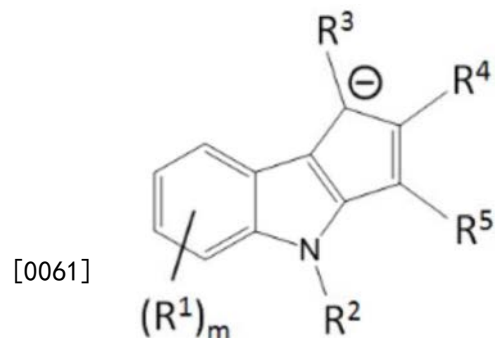
[0056] C_1-C_{20} 烷基取代基的实例包括但不限于 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-C_4H_9$ (包括异构体)、 $-C_6H_{13}$ (包括异构体)、或 $-C_{10}H_{21}$ (包括异构体)、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、苯基环己基、甲基环己基、环庚基、环辛基、环癸基、环十二烷基、异丙基十二烷基、金刚烷基、降冰片基、三环[5.2.1.0]癸基、氟甲基、二氟甲基、甲氧基甲基和三氟甲基。

[0057] C_6-C_{12} 芳基取代基的实例包括但不限于苯基、或二苯基 (包括异构体) 和含有一个或多个具有1至6个碳原子的烷基取代基的苯基, 例如但不限于甲基苯基、三甲基苯基、环己基苯基、萘基、丁基苯基、或丁基二甲基苯基。另外的实例包括N,N-二甲基氨基苄基、N,N-二甲基氨基甲基、二苯基-膦甲基。

[0058] 环状的取代的环戊二烯基的实例包括未取代的茚基、未取代的茈基、和取代的茈基以及取代的茈基, 其中这些取代基选自一个或多个卤素、一个或多个 C_1 至 C_{10} 直链或支链烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、 C_1 至 C_6 烷基的二烷基氨基基团及其组合。

[0059] N-或S-杂环取代的环戊二烯基的实例包括但不限于对应于以下描述的式(1)和(2)的那些。

[0060] 根据式(1)的杂环环戊二烯基:



(1)

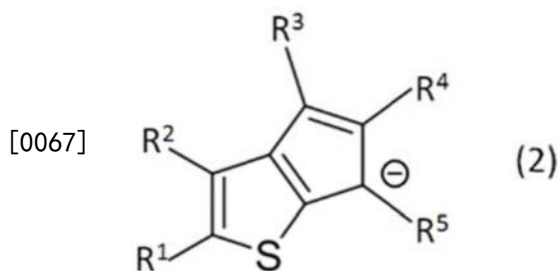
[0062] 是吲哚-稠合环戊二烯基, 其中

[0063] R^1 对于每个下标m而言分别意指取代苯环的氢原子的 C_1-C_4 -烷基, m是0至4的数字、优选0至2、更优选0,

[0064] R^2 意指未取代的或被一个或多个 C_1-C_{10} -烷基基团、一个或多个 C_1-C_4 -二烷基氨基基团或其组合取代的 C_1-C_{10} -烷基、 C_5-C_{10} -环烷基、 C_6-C_{10} -芳基,

[0065] R^3 、 R^4 和 R^5 是氢、 C_1-C_4 -烷基、或 C_6-C_{10} -芳基。

[0066] 根据式(2)的杂环取代的环戊二烯基



[0068] 是噻吩稠合环戊二烯基,其中

[0069] R^1 和 R^2 彼此独立地选自氢、卤素、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、和 C_6 - C_{10} 芳基,或者

[0070] R^1 和 R^2 与它们所连接的噻吩环的2个双键碳原子一起形成未取代的或 C_1 - C_4 烷基取代的脂肪族 C_5 - C_6 环烯烃环,

[0071] R^3 、 R^4 和 R^5 彼此独立地选自氢、 C_1 - C_4 烷基、和 C_6 - C_{10} 芳基。

[0072] 在本披露的一个实施例中,Cy是取代的环戊二烯基,并且含有至少一个甲基取代基。在本披露的优选实施例中,配体Cy选自环戊二烯基、甲基环戊二烯基、二甲基环戊二烯基、三甲基环戊二烯基、四甲基环戊二烯基和五甲基环戊二烯基。

[0073] M

[0074] 本披露的茂金属络合物的金属M为第4族金属。出于本披露的目的,术语“第4族金属”是指常规的IUPAC命名法。优选地,金属M选自自由钛、锆和铪组成的组。在本发明的特别优选的实施例中,金属M为钛。金属处于氧化态,使得整个金属络合物呈中性。

[0075] 配体Z

[0076] 在本披露的一个实施例中,配体Z是中性配体并且选自共轭二烯。二烯配体可以s-反式构型(π -键合)或s-顺式构型(π -键合或 σ -键合)与金属M缔合。优选地,共轭二烯含有4至40个碳原子,并且任选地可以被独立地选自以下组成的组的取代基取代一次或多次:烷基、甲硅烷基、卤代二价碳基或其组合。合适的中性配体的实例包括但不限于丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、1,4-二苄基-1,3-丁二烯;2,3-二苄基-1,3-丁二烯;3-甲基-1,3-戊二烯;1,4-二苄基-1,3-丁二烯;2,4-己二烯;2,4,5,7-四甲基-3,5-辛二烯;2,2,7,7-四甲基-3,5-辛二烯;1,4-二甲苯基-1,3-丁二烯;1,4-双(三甲基甲硅烷基)-1,3-丁二烯;2,3-二甲基丁二烯。

[0077] 在本披露的优选实施例中,配体Z是阴离子的。优选地,配体Z选自自由以下组成的组:-H、-F、-Cl、-Br、-I、-拟卤素、- C_{1-12} -烷基、-O- C_{1-12} -烷基、-C(=O) C_{1-12} -烷基、-乙酰基丙酮酸盐、 C_{1-12} 烷基的双羧酸酯、-苄基、-O-苄基、-Si(C_{1-12} -烷基) $_3$ 、-Ge(C_{1-12} -烷基) $_3$ 、-N(C_{1-12} -烷基) $_2$ 、-P(C_{1-12} -烷基) $_2$ 、-S- C_{1-12} -烷基及其组合;优选地- C_{1-12} -烷基,其中这些配体呈它们的阴离子形式。出于本说明书的目的,拟卤素是卤素的多原子类似物,其化学性质类似于真正的卤素,并且允许它们取代几类化合物中的卤素。合适的实例包括但不限于-CN、-OCN、-SCN或- N_3 。

[0078] 优选地,阴离子配体Z选自自由以下组成的组:- CH_3 、-苄基、-Si(CH_3) $_3$ 、- CH_2 -Si(CH_3) $_3$ 、-苄基、-被1,2,3,4或5个取代基取代的苄基的阴离子,这些取代基彼此独立地选自自由以下组成的组:-O- C_{1-12} -烷基、-N(C_{1-12} -烷基) $_2$ 、-F、和-Si(C_{1-12} -烷基) $_3$,诸如甲氧基苄基、二甲氧基苄基、N,N-二甲基氨基苄基、双(N,N-二甲基氨基)苄基、氟苄基、二氟苄基、三氟苄基、四氟苄基、全氟苄基、三甲基甲硅烷基苄基、双(三甲基甲硅烷基)苄基、三(三甲基甲硅

烷基)苯基;优选地,Z是甲基阴离子。

[0079] 在本披露的一个实施例中,下标p为2,使得该化合物包含两个配体Z,并且优选两个配体Z是相同的,并且优选两个配体Z各自是甲基阴离子。

[0080] 在本披露的一个实施例中,金属络合物对应于式(I),并且M是钛。

[0081] 在本披露的一个实施例中,金属络合物对应于式(I),并且p是2,并且Z是阴离子-CH₃。

[0082] 在本披露的一个实施例中,金属络合物对应于式(I),并且Cy选自甲基环戊二烯基、二甲基环戊二烯基、三甲基环戊二烯基、四甲基环戊二烯基和五甲基环戊二烯基。

[0083] 在本披露的一个实施例中,金属络合物对应于式(I),并且Sub₁是苯基和2,6-二氟苯基。

[0084] 聚合

[0085] 含乙烯的聚合物可以通过使用根据本披露的催化剂组合物来生产。金属络合物可以单独使用或者与其他聚合催化剂组合使用,或与一种或多种任选的清除剂和活化剂其组合组合使用。

[0086] 因此,在本披露的另一方面,提供了一种用于制备包含衍生自乙烯的单元的聚合物的方法,该方法包括

[0087] (a) 提供含有乙烯的单体组合物;

[0088] (b) 提供包含至少一种根据本披露的金属络合物的催化剂组合物,

[0089] (c) 使至少一部分的单体组合物与至少一部分的催化剂组合物接触以使单体组合物聚合。

[0090] 该方法可进一步包括任选地提供至少一种清除剂和/或任选地提供至少一种活化剂。活化剂和清除剂可为包含本披露的金属络合物的催化剂组合物的组分,或者它们可例如作为单独的进料流单独提供。

[0091] 可以使单体组合物聚合以生产具有宽或窄分子量分布(Mw/Mn)的聚合物。在一个实施例中,可生产具有1.80至30或2至10的分子量分布(Mw/Mn)的聚合物。

[0092] 可生产具有高或低门尼粘度的聚合物。在一个实施例中,通过该方法生产的聚合物具有在125℃下至少40的门尼粘度ML 1+4和在150℃下高达100的门尼粘度ML 1+8。在本披露的一个实施例中,聚合物具有在125℃下约40至约100的门尼粘度ML 1+4。在本披露的另一个实施例中,聚合物具有在150℃下约50至约100的门尼粘度ML 1+8。

[0093] 高或低重均分子量(Mw)的聚合物可通过根据本披露的方法生产。在一个实施例中,聚合物具有大于至少200,000g/mol,例如约200,000g/mol至约600,000g/mol的(Mw)。

[0094] 可生产具有高或低数均分子量(Mn)的聚合物。在一个实施例中,通过根据本披露的方法生产的聚合物具有40,000g/mol至250,000g/mol的Mn。

[0095] 支链或直链聚合物可使用根据本披露的方法生产。支链聚合物的支化水平可为高、中或低的。聚合物支化水平可由参数 $\Delta\delta$ 表征。 $\Delta\delta$ (以度表示)是频率为0.1rad/s的相角 δ 与频率为100rad/s的相角 δ 之间的差,如在125℃和10%应变下通过动态力学光谱法(DMS)确定的。该量 $\Delta\delta$ 是聚合物中存在的长链支化结构的量的量度,并且已经在H.C.Booij, Kautschuk+Gummi Kunststoffe[生胶,橡胶与塑料],第44卷,第2期,第128-130页中介绍,该文献通过引用并入本文。在本披露的一个实施例中,可以生产 $\Delta\delta$ 为2至65的聚合物。

[0096] 通过根据本披露的方法生产的聚合物可为单峰的,或者它们可为双峰的或多峰的。在通过凝胶渗透色谱(GPC)获得的图中,聚合物可具有在双峰聚合物的情况下以两个峰或一个峰和一个肩为特征或者在多峰聚合物的情况下以多于两个峰或两个肩为特征的分子量分布。也可生产反应器共混物,这意味着聚合物在至少两个不同的反应容器中生产,并且通过共混,典型地湿法共混,即通过共混反应混合物来合并。还可生产嵌段聚合物或接枝聚合物。

[0097] 含乙烯的聚合物:

[0098] 可以通过使用根据本披露的催化剂组合物生产的聚合物含有衍生自乙烯的单元,并且根据本披露的方法中提供的单体组合物至少含有乙烯。优选地,通过根据本披露的方法生产的聚合物为乙烯共聚物,并且更优选地为乙烯/ α -烯烃共聚物。

[0099] 乙烯/ α -烯烃聚合物:

[0100] 在本披露的一个实施例中,用根据本披露的催化剂组合物生产的聚合物是乙烯/ α -烯烃-聚合物。乙烯/ α -烯烃-聚合物是乙烯和至少一种其他 α -烯烃以及任选地一种或多种另外的共聚单体的共聚物。可生产包含至少20重量%(基于聚合物的总重量)的衍生自乙烯的单元并且可含有高达80重量百分比(wt.%)的衍生自乙烯的单元的乙烯/ α -烯烃共聚物。在一个实施例中,本披露的乙烯- α -烯烃共聚物包含40至70wt.%、优选地44至65wt.%的衍生自乙烯的单元。重量百分比是基于共聚物的总重量。

[0101] 除了衍生自乙烯的单元之外,根据本披露的聚合物可含有衍生自一种或多种其他 α -烯烃的单元。

[0102] α -烯烃:

[0103] α -烯烃为具有单个脂肪族碳-碳双键的烯烃。双键位于烯烃的末端(α 位)。 α -烯烃可为芳香族或脂肪族的、直链、支链或环状的。典型地, α -烯烃具有3至20个碳原子。

[0104] α -烯烃包括由下式表示的那些: $\text{H}_2\text{C}=\text{X}-\text{CH}_3$,

[0105] 其中X表示具有1至17个碳原子的脂肪族亚烷基残基,其可为直链或支链的。优选地,支链彼此独立地含有1至3个碳原子。

[0106] 在优选实施例中, α -烯烃包括由下式表示的那些: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$,其中n=表示1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16和17。

[0107] α -烯烃的优选实例包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-十九碳烯、1-二十碳烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4-乙基-1-己烯、3-乙基-1-己烯、9-甲基-1-癸烯、11-甲基-1-十二碳烯和12-乙基-1-十四碳烯。

[0108] 一种或多种 α -烯烃可组合使用。优选地,聚合物含有至少5wt.%或至少10wt.%的衍生自一种或多种 α -烯烃的单元。可以生产含有高达57wt.%、更优选高达55wt.%的衍生自一种或多种 α -烯烃的单元的聚合物(重量百分比(wt.%)基于该聚合物的总重量)。优选地,乙烯- α -烯烃-共聚物含有17至57wt.%的总的衍生自一种或多种 α -烯烃的单元。优选地,聚合物含有丙烯。

[0109] 非共轭二烯:

[0110] 除了乙烯和 α -烯烃之外,可生产另外含有衍生自一种或多种非共轭二烯的单元作

为共聚单体的乙烯/ α -烯烃聚合物。

[0111] 非共轭二烯为包含至少两个碳-碳双键的多烯，双键为非共轭的并且可存在于链、环、环体系或其组合中。碳-碳双键被至少两个碳原子分隔。多烯可具有环内和/或环外双键并且可不具有相同或不同的取代基。优选地，非共轭二烯为脂肪族的、更优选地脂肪族和脂环族的。合适的非共轭二烯包括例如芳香族多烯、脂肪族多烯和脂环族多烯，优选具有6至30个碳原子的多烯(C_6 - C_{30} -多烯，更优选 C_6 - C_{30} -二烯)。非共轭二烯的具体实例包括但不限于1,4-己二烯、3-甲基-1,4-己二烯、4-甲基-1,4-己二烯、5-甲基-1,4-己二烯、4-乙基-1,4-己二烯、3,3-二甲基-1,4-己二烯、5-甲基-1,4-庚二烯、5-乙基-1,4-庚二烯、5-甲基-1,5-庚二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、5-乙基-1,5-庚二烯、1,6-辛二烯、4-甲基-1,4-辛二烯、5-甲基-1,4-辛二烯、4-乙基-1,4-辛二烯、5-乙基-1,4-辛二烯、5-甲基-1,5-辛二烯、6-甲基-1,5-辛二烯、5-乙基-1,5-辛二烯、6-乙基-1,5-辛二烯、1,6-辛二烯、6-甲基-1,6-辛二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、6-乙基-1,6-辛二烯、6-丙基-1,6-辛二烯、6-丁基-1,6-辛二烯、4-甲基-1,4-壬二烯、5-甲基-1,4-壬二烯、4-乙基-1,4-壬二烯、5-乙基-1,4-壬二烯、5-甲基-1,5-壬二烯、6-甲基-1,5-壬二烯、5-乙基-1,5-壬二烯、6-乙基-1,5-壬二烯、6-甲基-1,6-壬二烯、7-甲基-1,6-壬二烯、6-乙基-1,6-壬二烯、7-乙基-1,6-壬二烯、7-甲基-1,7-壬二烯、8-甲基-1,7-壬二烯、7-乙基-1,7-壬二烯、5-甲基-1,4-癸二烯、5-乙基-1,4-癸二烯、5-甲基-1,5-癸二烯、6-甲基-1,5-癸二烯、5-乙基-1,5-癸二烯、6-乙基-1,5-癸二烯、6-甲基-1,6-癸二烯、6-乙基-1,6-癸二烯、7-甲基-1,6-癸二烯、7-乙基-1,6-癸二烯、7-甲基-1,7-癸二烯、8-甲基-1,7-癸二烯、7-乙基-1,7-癸二烯、8-乙基-1,7-癸二烯、8-甲基-1,8-癸二烯、9-甲基-1,8-癸二烯、8-乙基-1,8-癸二烯、1,5,9-癸三烯、6-甲基-1,6-十一碳二烯、9-甲基-1,8-十一碳二烯、二环戊二烯、及其混合物。优选的非共轭二烯包括脂环族多烯。脂环族二烯具有至少一个环状单元。在优选实施例中，非共轭二烯选自具有至少一个环内双键和任选地至少一个环外双键的多烯。优选的实例包括二环戊二烯(DCPD)、5-亚甲基-2-降冰片烯和5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)，其中ENB是特别优选的。在一个实施例中，本披露的共聚物仅含有ENB作为非共轭二烯。上述二烯典型地含有一个参与聚合的双键，而另一个双键可能不会聚合并且因此可以提供用于固化聚合物的固化侧。

[0112] 非共轭二烯的另外的实例包括非共轭二烯，包括可双聚合二烯，即其中两个非共轭双键都可以聚合的二烯。此类二烯可以在聚合物中引入支化位点以生产长支链，并且可以有助于形成支化的聚合物结构。实例包括但不限于乙烯基取代的脂肪族单环和非共轭二烯、乙烯基取代的双环和非共轭脂肪族二烯。此类可双聚合二烯可引起或有助于形成聚合物支链。脂肪族可双聚合二烯的实例包括1,4-二乙烯基环己烷、1,3-二乙烯基环己烷、1,3-二乙烯基环戊烷、1,5-二乙烯基环辛烷、1-烯丙基-4-乙烯基环己烷、1,4-二烯丙基环己烷、1-烯丙基-5-乙烯基环辛烷、1,5-二烯丙基环辛烷、1-烯丙基-4-异丙烯基-环己烷、1-异丙烯基-4-乙烯基环己烷和1-异丙烯基-3-乙烯基环戊烷、二环戊二烯和1,4-环己二烯。优选的为非共轭乙烯基降冰片烯和 C_8 - C_{12} $\alpha\omega$ 直链二烯(例如，1,7-辛二烯、1,8-壬二烯、1,9-癸二烯、1,10-十一碳二烯、1,11-十二碳二烯)。可双聚合二烯可进一步被至少一个包含第13-17族杂原子(例如O、S、N、P、Cl、F、I、Br、或其组合)的基团取代。

[0113] 芳香族非共轭多烯的实例包括乙烯基苯(包括其异构体)和乙烯基-异丙烯基苯(包括其异构体)。

[0114] 在本披露的优选实施例中,可双聚合二烯选自二环戊二烯(DCPD)、5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB)、1,7-辛二烯和1,9-癸二烯,其中5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB)是最优选的。

[0115] 在本披露的典型实施例中,可生产含有至少3wt.%并且高达并且包括15wt.%的衍生自一种或多种非共轭二烯的单元的乙烯/ α -烯烃共聚物。

[0116] 在本披露的另一个实施例中,生产了含有选自5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB)、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、二环戊二烯(DCPD)或其组合的非共轭二烯的聚合物。优选地,本披露的共聚物含有0.05wt.%至5wt.%、更优选0.10wt.%至3wt.%或0.15wt.%至1.2wt.%的衍生自VNB的单元(所有重量百分比均是基于乙烯- α -烯烃共聚物的总重量)。在另一个实施例中,可生产含有衍生自5-亚乙基-2-降冰片烯和5-乙烯基-2-降冰片烯的单元的乙烯/ α -烯烃共聚物,例如生产的乙烯/ α -烯烃共聚物可含有2至15wt.%的衍生自ENB的单元和0.05至4wt.%的衍生自VNB的单元。

[0117] 乙烯/ α -烯烃共聚物可通过根据本披露的方法生产,其可含有或可不含有衍生自其他共聚单体的单元。基于乙烯/ α -烯烃聚合物的总重量,衍生自乙烯、 α -烯烃和任选的非共轭二烯的单元的总和可大于90wt.%、大于99wt.%并且包括100wt.%。

[0118] 链转移剂:

[0119] 聚合可包括使用一种或多种链转移剂来控制聚合物的分子量。优选的链转移剂包括氢气(H_2)和二乙基锌及其组合。

[0120] 活化剂:

[0121] 一种或多种活化剂,在本文中也可互换地称为“助催化剂”,可用于聚合中。助催化剂的存在典型地提高催化剂聚合烯烃的速率。助催化剂还可影响聚合物的分子量、支化度、共聚单体含量或其他特性。助催化剂典型地与催化剂一起引入反应器中,例如作为催化剂组合物的一部分,但也可以单独引入,例如在单独的进料流中。

[0122] 典型的助催化剂包括但不限于含硼活化剂。在优选实施例中,活化剂(b)选自硼烷(C1)或硼酸盐(C2或C3)。

[0123] 合适的硼活化剂(C1)可由通式 $BQ_1Q_2Q_3$ 表示。

[0124] 合适的根据(C2)的硼酸盐活化剂可由通式 $G(BQ_1Q_2Q_3Q_4)$ 表示。

[0125] 合适的根据(C3)的硼酸盐活化剂可由通式(J-H) $(BQ_1Q_2Q_3Q_4)$ 表示。

[0126] 在根据(C1)的活化剂中,B是硼并且 Q_1 至 Q_3 是取代或未取代的芳基、优选苯基。合适的取代基包括但不限于卤素、优选氟化物,和 C_1 至 C_{40} 烷基、优选 C_1 至 C_{20} 烷基,或芳香族化合物。根据(C1)的活化剂的具体实例包括三(五氟苯基)硼烷、三(2,3,5,6-四氟苯基)硼烷、三(2,3,4,5-四氟苯基)硼烷、三(3,4,5-三氟苯基)硼烷、三(2,3,4-三氟苯基)硼烷、苯基-双(五氟苯基)硼烷等。

[0127] 在根据(C2)的活化剂中,G是无机或有机阳离子,B是硼,并且 Q_1 至 Q_3 与(C1)中相同,并且 Q_4 也是取代或未取代的芳基,优选取代或未取代的苯基。取代基包括但不限于卤素、优选氟化物,和 C_1 至 C_{40} 烷基、优选 C_1 至 C_{20} 烷基,或芳香族化合物。硼酸根基团 $(BQ_1Q_2Q_3Q_4)$ 的具体实例包括但不限于四(五氟苯基)硼酸根、四(2,3,5,6-四氟苯基)硼酸根、四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸根、四(3,4,5-三氟苯基)硼酸根、四(2,3,4-三氟苯基)硼酸根、苯基三(五氟苯基)硼酸根、四(3,5-双三氟甲基苯基)硼酸根等。G的具体实例包括二茂铁鎓(ferrocenium)阳离子、烷基取代的二茂铁鎓阳离子、银阳离子等。有机阳离子G的具体实例包括三苯基甲

基阳离子等。G优选为碳鎓(carbenium)阳离子,并且特别优选为三苯基甲基阳离子。

[0128] 在根据(C3)的活化剂中,J表示中性路易斯碱,(J-H)表示布朗斯台德酸,B是硼并且 Q_1 至 Q_4 和硼酸根基团($BQ_1Q_2Q_3Q_4$)二者均与(C2)中相同。布朗斯台德酸(J-H)的具体实例包括三烷基取代的铵、N,N-二烷基苯铵、二烷基铵、三芳基磷等。根据(C3)的活化剂的具体实例包括但不限于四(五氟苯基)硼酸三乙基铵、四(五氟苯基)硼酸三丙基铵、四(五氟苯基)硼酸三(正丁基)铵、四(3,5-双三氟甲基-苯基)硼酸三(正丁基)铵、四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵、四(五氟苯基)硼酸N,N-二乙基苯铵、四(五氟苯基)硼酸N,N-2,4,6-五甲基苯铵、四(3,5-双三氟甲基-苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵、四(五氟苯基)硼酸二异丙基铵、四(五氟苯基)硼酸二环己基铵、四(五氟苯基)硼酸三苯基磷、四(五氟苯基)硼酸三(甲基苯基)磷、四(五氟苯基)硼酸三(二甲基苯基)磷等。

[0129] 其他助催化剂包括但不限于烷基铝,诸如三烷基铝、三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、或三正辛基铝。其他实例包括但不限于烷基卤化铝,诸如二乙基氯化铝、二甲基氯化铝、和乙基倍半氯化铝。另外的实例包括铝氧烷,其包括甲基铝氧烷(MAO)、四异丁基铝氧烷(TIBAO)或六异丁基铝氧烷(HIBAO)。

[0130] 清除剂:

[0131] 杂质可能通过降低催化剂的活性而损害催化剂。聚合领域的技术人员将与此类杂质反应并且将它们转化为对催化剂活性无害化合物的化合物称为清除剂。清除剂可用于根据本披露的方法中。清除剂的实例包括但不限于烷基铝化合物,诸如三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝和三辛基铝。在一些情况下,清除剂也可以充当助催化剂。在这种情况下,清除剂通常以超过完全活化催化剂所需的量施加。

[0132] 在根据本发明的方法的实施例中,在该方法的步骤(c)中提供的活化剂与如上定义的根据本发明的茂金属化合物的摩尔比为10:1至1:1、优选2:1、优选1:2。

[0133] 清除剂,优选含铝清除剂,可以与位阻烃或位阻杂烃、优选位阻酚或胺组合使用。位阻烃和杂烃的具体实例包括但不限于叔丁醇、异丙醇、三苯基甲醇、2,6-二-叔丁基苯酚、4-甲基-2,6-二-叔丁基苯酚、4-乙基-2,6-二-叔丁基苯酚、2,6-二-叔丁基苯胺、4-甲基-2,6-二-叔丁基苯胺、4-乙基-2,6-二-叔丁基苯胺、二异丙胺、二-叔丁胺、二苯胺等。优选的位阻化合物为4-甲基-2,6-叔丁基苯酚。

[0134] 在根据本披露生产聚合物的过程中,使单体组合物与根据本披露的催化剂组合物接触。接触可在气相中进行。它也可在一种或多种溶剂的存在下进行,例如在溶液或浆液中进行。聚合可以在压力下和不形成气相的温度下在溶液或於浆中进行。优选的溶剂包括一种或多种烃溶剂。合适的溶剂包括 C_{5-12} 烃,如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、环己烷、甲基环己烷、五甲基庚烷、氢化石脑油、其异构体和混合物。

[0135] 该方法可在本领域已知的用于此类聚合物的聚合的反应温度和压力下进行。聚合可以作为溶液聚合或作为於浆聚合或作为气相中的聚合来进行。优选地,聚合作为溶液聚合进行。典型的反应温度包括20°C至150°C或60°C至140°C。在本披露的一个实施例中,茂金属化合物用于聚合,优选在高达130°C的反应温度下和例如在合适的压力下进行溶液聚合以保持单体处于液相或溶解相。

[0136] 催化剂组合物可以单独使用或与一种或多种除了根据本披露的金属络合物之外的其他催化剂组合使用,例如茂金属催化剂、优选双-茛基催化剂。

[0137] 生产聚合物的聚合可以在单个反应器或多个反应器中进行。可以将催化剂组合物添加到第一反应器和另一个反应器中,并且第一和第二反应器中的催化剂组合物可以相同或不同。聚合可以在串联或并联连接的多个反应器中进行。在并联聚合中,可以将所得聚合物混合物合并以提供所谓的反应器共混物,即两种或更多种聚合物组合物的湿共混物。

[0138] 本披露的其他方面

[0139] 在本披露的另一方面,提供了一种可通过如上所述的根据本发明的方法获得的聚合物。在一个实施例中,聚合物为乙烯丙烯橡胶 (EPM) 或乙烯丙烯二烯单体橡胶 (EPDM)。

[0140] 在本披露的另一方面,提供了一种制品,该制品包含通过本文描述的方法或通过使用根据本披露的金属络合物获得的聚合物。至少部分固化的聚合物。如果该聚合物是可固化的,则该制品优选地包含呈至少部分固化形式的聚合物。

[0141] 本发明的另一方面涉及根据本披露的金属络合物作为聚合催化剂用于聚合如上定义的单体组合物的用途。

[0142] 本披露的另一面提供了一种负载型催化剂,其在载体材料上包含根据本披露的金属络合物或催化剂组合物。负载型催化剂可任选地另外含有清除剂或活化剂或清除剂和活化剂的组合。载体材料可以是具有高表面积的材料,至少一种本披露的金属络合物附着于其上。典型地,多相催化剂的活性发生在表面原子处。因此,尽最大努力使催化剂的表面积最大化。增加表面积的一种合适的方法涉及将催化剂分布在载体材料上。载体材料可为惰性的或参与催化反应。优选地,载体材料选自以下组成的组:二氧化硅、卤化镁(诸如 MgF_2 、 $MgCl_2$ 、 $MgBr_2$ 、 MgI_2)、沸石、氧化铝、聚苯乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚酰胺、聚酯及其组合。

[0143] 实例

[0144] 以下实例另外说明本披露,而不旨在将本披露限制于这些实例。

[0145] 方法

[0146] 测试方法

[0147] 共聚单体组成

[0148] 根据针对C2/C3比率的ASTM D3900(修订日期2017年)和针对压制聚合物膜上的二烯含量的D6047(修订日期2017年),可使用傅里叶变换红外光谱法 (FT-IR) 确定共聚物的组成。

[0149] 相角测量

[0150] 聚合物支化可通过在具有参数 $\Delta\delta$ 的Montech MDR 3000动模流变仪上的相角测量来确定。 $\Delta\delta$ (以度表示) 是在0.1rad/s频率下测量的相角 δ 与在100rad/s频率下测量的相角 δ 之间的差,在125°C下通过动态力学分析 (DMA) 确定。 $\Delta\delta$ 是聚合物结构中长支链存在的量度。 $\Delta\delta$ 的值越低,存在于聚合物中的长链支链就越多,并且已经由H.C.Booij在Kautschuk+Gummi Kunststoffe[生胶,橡胶与塑料],第44卷,第2期,第128-130页,1991中介绍,该文献通过引用并入本文。

[0151] 尺寸排阻色谱法与差示粘度测定法 (SEC-DV)

[0152] 分子量分布 (MWD)、重均分子量 (M_w)、数均分子量 (M_n)、多分散性 (M_w/M_n) 和特性粘度可以通过凝胶渗透尺寸排阻色谱法 (GPC/SEC) 确定。可以使用来自西班牙巴伦西亚市聚合物表征公司 (Polymer Characterization S.A) 的Polymer Char GPC。尺寸排阻色谱仪可

以配备有在线粘度计 (Polymer CharV-400粘度计)、在线红外检测器 (IR5 MCT) 和3根 AGILENT PL OLEXIS柱 (7.5x 300mm) 以及Polymer Char自动进样器。可以用聚乙烯 (PE) 标准物对系统进行通用校准。

[0153] 可以将聚合物样品称量 (浓度范围为0.3-1.3mg/ml) 到PolymerChar自动进样器的小瓶中。在自动进样器中,用1g/1二叔丁基对甲酚 (DBPC) 稳定的溶剂 (1,2,4-三氯苯) 自动填充这些小瓶。样品在高温烘箱 (160°C) 中保持4小时。在此溶解时间后,样品在注射到柱之前通过在线过滤器自动过滤。色谱仪系统在160°C下运行。1,2,4-三氯苯洗脱液的流速为1.0mL/min。色谱仪包括内置的浓度用在线红外检测器 (IR5 MCT) 和内置的PolymerChar在线粘度计。

[0154] 一般操作程序:

[0155] 所有制备金属络合物的实验均在氩气或氮气气氛下使用标准史兰克线 (Schlenk line) 或干燥箱技术进行。通过用氮气鼓泡使溶剂脱气,并使其通过适当的干燥剂柱进行干燥。氘代溶剂用CaH₂干燥,在减压下蒸馏并且在氮气下储存在PTFE阀安瓿中。在氮气下,在配备有J.YOUNG PTFE阀的5mm WILMAD 507-PP管中制备NMR样品。¹H、¹⁹F和¹³C-^{{1}H} 光谱是在环境温度下记录的,并且内部参考残余的质子溶剂 (¹H) 或溶剂 (¹³C) 共振,并且是相对于四甲基硅烷 (d=0ppm) 进行报告的。化学位移以δ (ppm) 表示,偶合常数以Hz表示。在来自布鲁克公司 (BRUKER) 的Avance 400光谱仪上测量NMR光谱。

[0156] 制备金属络合物的一般程序:

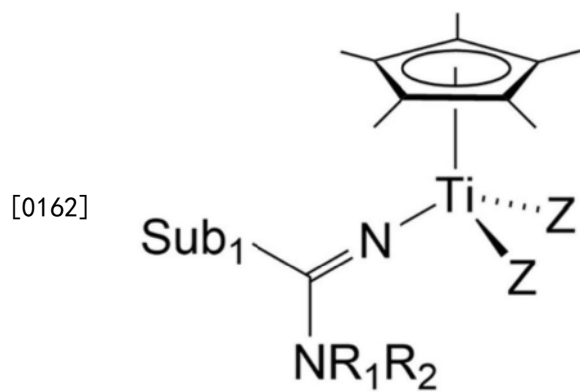
[0157] 通过在室温下使配体与相同摩尔量的Cp*TiMe₃在质子迁移反应中反应来制备金属络合物。反应时间在两个小时以下。在典型实验中,将5.7mg的Cp*TiMe₃ (0.025mmol) 溶解在5ml甲苯中。将配体 (0.025mmol) 也溶解在5ml甲苯中。将两种溶液合并以生产金属络合物。将所得溶液用甲苯稀释至25ml,然后将其用于聚合实验。金属络合物原位制备并立即使用。

[0158] 通过将Cp*TiCl₃溶解在己烷中并且添加在乙醚中的甲基锂溶液来制备Cp*TiMe₃。将混合物搅拌四个小时,并且蒸发溶剂。再次溶解固体,过滤并蒸发溶剂。将产物溶解在戊烷中,并储存在-80°C的冰箱中。三天之后,形成了大的晶体。将混合物过滤以获得高纯度的纯材料 (73%) (通过¹H-NMR为95%)。

[0159] 通过使相应的胺 (HN-R₁R₂) 与苄腈反应来制备配体。这些反应使用标准史兰克技术在氮气气氛下进行。溶剂和试剂在使用前干燥。在典型的反应中,将在15mL甲苯中的9.58mmol苄腈在氢化钙上搅拌过夜以除去水分,然后过滤掉氢化钙。单独制备胺 (9.88mmol) 在10ml甲苯中的溶液,并且向其中逐滴并在搅拌下添加3M甲基氯化镁在四氢呋喃 (3.36ml, 9.78mmol) 中的溶液。将所得混合物在50°C下搅拌1.5小时。将悬浮液冷却至室温,然后添加苄腈溶液。将反应混合物在70°C下搅拌18小时。将反应混合物冷却至室温并添加水 (15ml),并且将反应在室温下再搅拌一小时。将有机相分离并用水 (2x 15mL) 洗涤。将水相用乙醚 (3x 15mL) 萃取。将合并的有机相经硫酸镁干燥。过滤掉硫酸镁并蒸发溶剂。配体是油状物并通过柱色谱法 (硅胶,具有己烷和乙酸乙酯 (1:1v/v) 和1%三乙胺的溶液) 纯化。

[0160] 除了使用2,6-二氟苄腈代替苄腈之外,以相同的方式制备其中Sub1是2,6-二氟苯基的配体。

[0161] 用不同的配体L(即分别具有不同的残基Sub₁和Sub₂)来制备具有以下通用结构((CH₃)₅Cp-Ti-(CH₃)₂)(NC(Sub₁)(Sub₂))(其中Cp表示环戊二烯基)的各种金属络合物,如下通式和下表1所示。



[0163] 表1

实例/(金属络合物)	Sub ₁	Sub ₂ (-NR ₁ R ₂)
对比实例 1 (化合物 CA297)	2,6-二氟苯基	N,N-二-(2-乙基己基)氨基 R ₁ = R ₂ = -CHCH ₂ (C ₂ H ₅)(CH ₂) ₃ CH ₃
对比实例 2 (化合物 CA296)	苯基	N,N-二-(2-乙基己基)氨基 R ₁ = R ₂ = -CHCH ₂ (C ₂ H ₅)(CH ₂) ₃ CH ₃
对比实例 3 (化合物 CA288)	2,6-二氟苯基	N,N-二-(2-甲基丙基)氨基 R ₁ = R ₂ = -CH ₂ CH(CH ₃) ₂
对比实例 4 (化合物 CA291)	苯基	N,N-二-(2-甲基丙基)氨基 R ₁ = R ₂ = -CH ₂ CH(CH ₃) ₂
实例 1 (化合物 CA287)	2,6-二氟苯基	N,N-二-(正辛基)氨基 R ₁ = R ₂ = -CH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃
实例 2 (化合物 CA289)	苯基	N,N-二-(正辛基)氨基 R ₁ = R ₂ = -CH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃
实例 3 (化合物 CA298)	2,6-二氟苯基	N-(正辛基)-N-(1,3-二甲基丁基)氨基 R ₁ = -CH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃ ; R ₂ = -CH(CH ₃)CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃
实例 4 (化合物 CA300)	苯基	N-(正辛基)-N-(1,3-二甲基丁基)氨基 R ₁ = -CH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃ ; R ₂ = -CH(CH ₃)CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃
实例 5 (化合物 CA293)	2,6-二氟苯基	N-正丁基-N-(1,3-二甲基丁基)氨基 R ₁ = -CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃ R ₂ = -CH(CH ₃)CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃
实例 6 (化合物 CA292)	苯基	N-正丁基-N-(1,3-二甲基丁基)氨基 R ₁ = -CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃ R ₂ = -CH(CH ₃)CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃

[0166] 聚合的一般程序

[0167] 聚合用表1中的催化剂进行。单体在体积为1L的间歇式反应器中,使用在7巴压力的乙烯(C2)和丙烯(C3)在90℃下聚合,并在五甲基庚烷(PMH)中聚合10分钟。除非另有说明,否则以0.07 μ mol的量使用表1中的催化剂。乙烯/丙烯的比率为400/200nL/hr。聚合在84.1mmol ENB、84.1mmol VNB、0.14 μ mol四(全氟苯基)硼酸三苯甲基酯、450 μ mol三异丁基铝和900 μ mol的4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚的存在下进行。氢气用作具有0.35nL/hr的链转移剂。聚合结果示出于表2中。

[0168] 表2

实例 (催化剂)	活性 [*]	C2 [%]	C3 [%]	ENB [%]	VNB [%]	Mw [kg/mol]	Mn [kg/mol]	Mw/Mn
对比实例 7 (化合物 297)	1167	44.7	53.4	1.15	0.73	486	223	2.2
对比实例 8 (化合物 296)	673	47.2	50.7	1.20	0.86	570	260	2.2
[0169] 对比实例 9 (化合物 288)	1456	44.5	53.7	1.07	0.77	487	219	2.2
对比实例 10 (化合物 291)	1334	48.5	49.2	1.07	0.76	576	267	2.1
实例 7 (化合物 287)	1046	45.2	52.7	1.28	0.89	535	237	2.3
实例 8 (化合 物 289)	982	51.2	46.4	1.38	1.06	652	297	2.2
实例 9 (化合 物 298) **	159	45.3	53.4	1.02	0.61	566	277	2.0
实例 10 (化合 物 300) **	1065	47.3	51.2	0.76	0.70	645	303	2.1
[0170] 实例 11 (化合 物 293) **	2029	46.3	51.9	1.09	0.65	572	275	2.1
实例 12 (化合 物 292) **	1817	48.6	49.6	1.07	0.76	576	267	2.2

[0171] * [千克/摩尔·小时·巴]; ** 由于催化剂活性强,催化剂的量为0.04 μ mol

[0172] 表2中的结果显示,与其中R₁和R₂两者都是支链的催化剂相比,具有至少一个直链残基R₁的根据本发明的催化剂得到具有更高分子量的聚合物。在取代和非取代残基Sub1中观察到了这种行为。应注意,实验9至12的结果是在几乎一半的催化剂浓度下获得的。