

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F210/16

C08F 4/642

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94106001.2

[45]授权公告日 2000年4月12日

[11]授权公告号 CN 1051322C

[22]申请日 1994.5.11 [24]颁证日 2000.1.1

[21]申请号 94106001.2

[30]优先权

[32]1993.6.30 [33]IT [31]MI93A001405

[73]专利权人 蒙特尔技术有限公司

地址 荷兰胡夫多普

[72]发明人 M·加林贝蒂 L·雷斯康尼

E·阿尔比扎蒂

[56]参考文献

EP363029 1990.4.11 C08F4/602

EP524624 1993.1.27 C07F17/00

EP524624 1993.1.27 C07F17/00

审查员 曹宪鹏

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐曾度 孟八一

权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 乙烯/丙烯共聚物、其制备方法、其弹性共聚物和由其制得的成形制品

[57]摘要

乙烯与丙烯并任选地与少量多烯的非晶态共聚物，具有下列特征：(A) 丙烯在共聚物中摩尔百分比(%P)与 EPE/(EPE + PPE + PPP) 比满足下列关系：

$$0.01\%P + EPE / (EPE + PPE + PPP) \geq 1$$

其中 EPE、PPE 和 PPP 分别代表共聚物中乙烯/丙烯/乙炔、丙烯/丙烯/乙炔和丙烯/丙烯/丙烯序列。(B) 在聚合链中少于 2% 的 CH₂ 基团为 (CH₂)_n 序列，其中 n 是一个偶数。这些共聚物可通过在具有两个通过桥基连接在一起的苄基的特定催化剂存在下操作得到。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 乙烯与丙烯的共聚物，其中源自乙烯的单元含量在 35 - 85 % (摩尔) 之间，源自丙烯的单元含量在 10 - 60 % (摩尔) 之间，所述共聚物具有下列特征：

(A) 丙烯在共聚物中摩尔百分比(%P)与 $EPE / (EPE + PPE + PPP)$ 比满足下列关系：

$$0.01\%P + EPE / (EPE + PPE + PPP) \geq 1$$

其中 EPE、PPE 和 PPP 分别代表共聚物中乙烯 / 丙烯 / 乙烯、丙烯 / 丙烯 / 乙烯和丙烯 / 丙烯 / 丙烯序列。

(B) 在聚合链中少于 2% 的 CH 基团为 $(CH_2)_n$ 序列，其中 n 是一个偶数。

2. 按照权利要求 1 的共聚物，其中源自至少一种多烯的单元含量在 0 - 5 % (摩尔) 之间。

3. 按照权利要求 1 的共聚物，其中反应竞聚率的乘积 $r_1 \cdot r_2$ 低于 0.1，其中 r_1 为丙烯的反应竞聚率， r_2 为乙烯的反应竞聚率。

4. 按照权利要求 1-3 的任一项的共聚物，其中特性粘度 $[I \cdot V.]$ 高于 1.0 dl/g，低于或等于 2.0 dl/g。

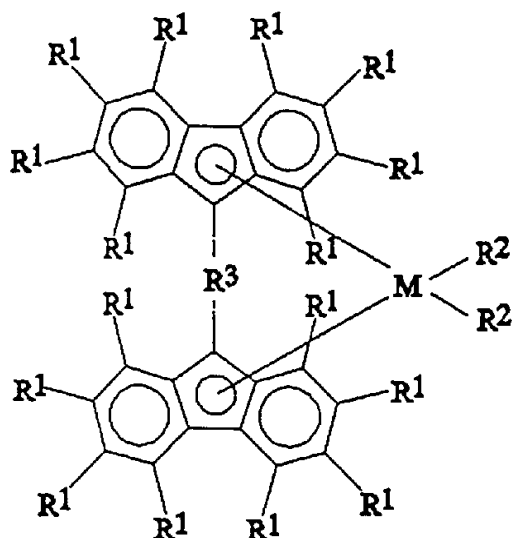
5. 按照权利要求 1-3 的任一项的共聚物，其 M_w / M_n 值低于 3。

6. 一种弹性共聚物，它通过将权利要求 1-5 的共聚物硫化加工而得到。

7. 一种成形制品，它由权利要求 6 的弹性共聚物制得。

8. 按照权利要求 1 的共聚物的制备方法，其特征在于所述方法包括乙烯、丙烯并任选与一种或多种多烯的聚合反应，该聚合反应是在催化量的包括下列化合物之间反应的产物的催化剂存在下进行的，所述化合物是：

(A) 式(I)的化合物



其中取代基 R^1 彼此相同或不同, 为氢原子、 $C_1 - C_{20}$ 烷基、 $C_3 - C_{20}$ 环烷基、 $C_2 - C_{20}$ 链烯基、 $C_6 - C_{20}$ 芳基、 $C_7 - C_{20}$ 烷基芳基或 $C_7 - C_{20}$ 芳烷基, 两个相邻的取代基 R^1 任意地形成包括 5 至 8 个碳原子的环, 另外, 取代基 R^1 任意地包含 Si 或 Ge 原子;

M 是 Ti、Zr 或 Hf;

取代基 R^2 彼此相同或不同, 为卤原子、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 R^1 、 $-OR^1$ 、 $-SR^1$ 、 $-NR^1$ 或 PR^1 , 其中 R^1 定义如上;

基团 R^3 选自 $>CR^1_2$ 、 $>SiR^1_2$ 、 $>GeR^1_2$ 、 $>NR^1$ 或 $>PR^1$, 其中 R^1 定义如上, 并任选地当 R^3 为 $>CR^1_2$ 、 $>SiR^1_2$ 、或 $>GeR^1_2$ 时, 两个取代基 R^1 形成包括 3 至 8 个碳原子的环,

任选地作为与式 AlR^4_3 或 $Al_2R^4_6$ 铝的有机金属化合物反应的产物, 其中取代基 R^4 彼此相同或不同, 为 R^1 或卤素, 和

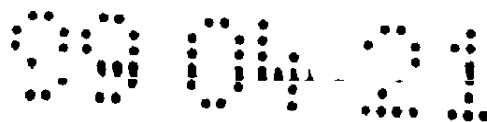
(B) 铝氧烷, 任选地与式 AlR^4_3 或 $Al_2R^4_6$ 的铝的有机金属化合物混

合，其中取代基 R^4 彼此相同或不同，定义如上，或为一种或多种能给出金属茂烷基阳离子的化合物。

9. 按照权利要求 8 的方法，其特征在于其中催化剂包括 (A) 与 (B) 之间反应的产物：

(A) 二甲基亚甲硅烷基 - 双(苄基)二氯化锆

(B) 选自四异丁基 - 二铝氧烷 (TIBAO) 以及三异丁基铝 (TI-BAL) 和水反应的产物的化合物。



说明书

乙烯/丙烯 共聚物, 其制备方法,
其弹性共聚物和由其制得的成形制品

本发明涉及乙烯与丙烯并任选地与少量多烯的共聚物, 其制备方法, 其弹性共聚物以及由该弹性共聚物制得的成形制品。

乙烯与一个或多个 α -烯烃并任选地与少量多烯的共聚物是已知的, 该类共聚物在硫化后显示弹性型性能。其中最常见的是乙丙共聚物(EPR), 该共聚物也可含有少量非共轭二烯单体(EPDM)。

由于所述弹性体良好的耐高温、化学试剂及大气因素性能和绝缘性能, 这些弹性体应用非常广泛。它们主要用作润滑油添加剂、建筑盖料、电绝缘体、汽车工业零部件或与热塑性聚合物混合用作改性剂。

上述乙烯共聚物通常是在齐格勒-纳塔催化剂存在下制备的。这样得到的共聚物在链中产生丙烯单元嵌段的趋势比较大, 而这会导致结晶度消极地影响产品最终特性。因此, 为了得到具有好的弹性性能的硫化共聚物, 重要的是尽可能使丙烯单元在链中均匀分布。

最近, 这些乙烯化合物已在由金属茂和铝氧烷(aluminoxane)化合物得到的均相催化剂存在下制得。

例如美国专利第 5001205 号描述了制备乙烯与 α -烯烃-特别是与丙烯的弹性共聚物的方法, 其中使用甲基铝氧烷(MAO)与 Zr、Ti 或 Hf 的双环戊二烯例如双(四氢茛基)二氯化锆、亚乙基-双(四氢茛基)二氯化锆或二甲基亚甲硅烷基-双(四氢茛基)二氯化锆反应得到的产物作催化剂。

在这些类型的催化剂存在下操作获得的共聚物, 其中丙烯单元分布的均匀性与由齐格勒-纳塔催化剂获得的共聚物相比虽有所改进, 但仍然是不能完全令人满意的。

因此，制得乙烯与丙烯并任选地与少量多烯的共聚物，使其中丙烯单元分布的均匀性显著提高是非常有益的。

结果出人意料地发现，通过在特定的金属茂催化剂存在下进行聚合反应，可以制得乙烯/丙烯共聚物或乙烯/丙烯/二烯三元共聚物，使得其中共聚单体在聚合链中分布非常均匀。

因此，本发明的一个目的是具有后述特征的乙烯与丙烯任选地与一种或多种多烯的共聚物，其中源自乙烯的单元含量在35-85%(摩尔)之间，源自丙烯的单元含量在10-60%(摩尔)之间，而源自多烯的单元含量在0-5%(摩尔)之间，所述共聚物具有下列特征：

(A) 丙烯在共聚物中摩尔百分比(%P)与EPE/(EPE+PPE+PPP)比满足下列关系：

$$0.01\%P + \text{EPE}/(\text{EPE}+\text{PPE}+\text{PPP}) \geq 1$$

其中EPE、PPE和PPP分别代表共聚物中乙烯/丙烯/乙烯、丙烯/丙烯/乙烯和丙烯/丙烯/丙烯序列。

(B) 在聚合链中少于2%的CH₂基团为(CH₂)_n序列，其中n是一个偶数。

源自乙烯的单元的摩尔含量优选在约50%-85%之间，更优选在约60%-80%之间。

源自丙烯的单元的摩尔含量优选在约15%-50%之间，更优选在约20%-40%之间。

源自多烯的单元的摩尔含量优选在约0%-4%之间，更优选在约0%-3%之间。

可在本发明共聚物中用作共聚单体的多烯包括下列种类：

— 能够进行环化聚合的非共轭二烯类，例如：1,5-己二烯、1,6-庚二烯、2-甲基-1,5-己二烯；

— 能够给出不饱和单体单元的二烯类，特别是共轭二烯类，例如：丁二烯、异戊二烯；线型非共轭二烯类，例如：反1,4-己二烯、顺1,4-己二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯、11-甲基-1,10-十二碳二烯。

按照本发明的共聚物，其源自乙烯单元的含量高，基本上不产生结晶性。其熔化焓(ΔH_f) 低于约20J/g，优选低于10J/g。通常可以认为它们完全是非晶态的，其熔化焓为0J/g。

按照本发明的共聚物，其中源自乙烯的单元含量接近85%(摩尔) 上限时，其熔化焓可高于20J/g。

按照本发明的共聚物的特征在于共聚单体在聚合物链中非常均匀的分布，更确切地说，本发明聚合物的特征在于它含有非常少量的两个或更多个连续的丙烯单元序列，而且总要低于本发明之日已知的共聚物。

使用 ^{13}C -N. M. R进行丙烯单元在本发明的共聚物中的分布的分析。按照M. Kagugo等“Macromolecules, 15, 1150-1152(1982)”中所述进行测定。三单元组的分布按下列关系计算：

$$\text{EPE} = T_{\alpha\alpha}$$

$$\text{PPE} = T_{\beta\beta}$$

$$\text{PPP} = T_{\beta\beta}$$

其中EPE、PPE和PPP分别代表共聚物中乙烯/丙烯/乙烯、丙烯/丙烯/乙烯和丙烯/丙烯/丙烯序列。将数值归一化。在链中孤立的丙烯单元数值越大， $\text{EPE}/(\text{EPE} + \text{PPE} + \text{PPP})$ 比值越接近1。

丙烯序列的数目看来依赖于丙烯单元在链中存在的量。

具体地讲，丙烯在共聚物中的摩尔百分含量(%P) 和 $\text{EPE}/(\text{EPE} + \text{PPE} + \text{PPP})$ 比满足下列关系：

$$0.01\%P + \text{EPE}/(\text{EPE} + \text{PPE} + \text{PPP}) \geq 1$$

优选 $0.008\%P + EPE / (EPE + PPE + PPP) \geq 1$

更优选 $0.006\%P + EPE / (EPE + PPE + PPP) \geq 1$

在图1中给出了EPE / (EPE + PPE + PPP) 比与丙烯在共聚物链中摩尔百分含量(%P)的函数关系。所述共聚物分别为按照本发明方法,在二甲基亚甲硅烷基-双(苄基)二氯化锆($Me_2SiFlu_2ZrCl_2$)存在下得到的乙烯/丙烯共聚物以及在亚乙基-双(4,5,6,7-四氢茛基)二氯化锆($EBTHIZrCl_2$)存在下得到的乙烯/丙烯共聚物。在丙烯单元数量相等的条件下,本发明共聚物的EPE / (EPE + PPE + PPP) 比值总是高于其它聚合物的EPE / (EPE + PPE + PPP) 比值,这可通过聚合物链中丙烯单元的改善了的分布得到证明。

本发明的共聚物中,竞聚率的乘积 $r_1 \cdot r_2$ (其中 r_1 是丙烯的反应竞聚率, r_2 是乙烯的反应竞聚率)按下式计算,结果似乎非常低:

$$r_1 \cdot r_2 = 1 + f \cdot (x + 1) - (f + 1) \cdot (x + 1)^{1/2}$$

其中 f = 共聚物中乙烯单元摩尔数与丙烯单元摩尔数之比,

$$x = (PPP + PPE) / EPE$$

具体地讲,竞聚率乘积 $r_1 \cdot r_2$ 通常低于0.2,优选低于0.15,更优选低于0.1,最优选低于0.08。

按照本发明的共聚物结构看来是高度局部规整的。事实上, ^{13}C - N. M. R分析表明没有源自 n 为偶数的 $(CH_2)_n$ 序列信号。在链中少于1%的 CH_2 基团包含在 n 为偶数的 $(CH_2)_n$ 中是合适的。

本发明共聚物的特性粘数值(I. V.) 通常高于1.0dl/g,并优选高于1.5dl/g。所述特性粘数值可达2.0dl/g或更高。

通常本发明共聚物具有窄的分子量分布,用 M_w / M_n 表示,对本发

明共聚物，通常低于4，优选低于3.5，更优选低于3。

本发明共聚物通常溶于常规溶剂例如己烷、庚烷和甲苯中。

本发明的另一个目的是通过对本发明共聚物进行硫化处理而得到的弹性共聚物。

可使用EPR和EPDM橡胶的常规技术和方法，在例如过氧化物或硫存在下操作，使本发明共聚物硫化。所得到的橡胶具有有价值的弹性性能。

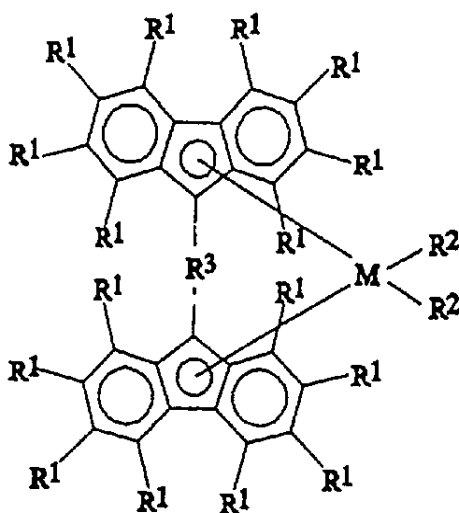
而本发明的另一个目的是由上述弹性共聚物得到的成形制品。

由本发明的共聚物得到的橡胶可通过常规热塑性材料加工方法(注塑、挤出、注射等)转化成成形制品。有关的成形制品具有感兴趣的弹性性能，并可用在所有常用的基于乙烯的弹性体方面例如EPR和EPDM。

具体地讲，由按照本发明共聚物得到的具有高的乙烯单元含量的产品可有利地用作电线和电缆的涂层。

本发明共聚物可通过一种方法制得，这构成了本发明的另一个目的，所述方法包括乙烯、丙烯并任选地与一种或多种多烯的聚合反应，该聚合反应是在催化量的包括下列化合物之间的反应的产物的催化剂存在下进行的，所述化合物是：

(A) 式(I)的化合物



其中取代基 R^1 彼此相同或不同，为氢原子、 $C_1 - C_{20}$ 烷基、 $C_3 - C_{20}$ 环烷基、 $C_2 - C_{20}$ 链烯基、 $C_6 - C_{20}$ 芳基、 $C_7 - C_{20}$ 烷基芳基或 $C_7 - C_{20}$ 芳烷基，两个相邻的取代基 R^1 可任意地形成包括5至8个碳原子的环，另外，取代基 R^1 可包含Si或Ge原子；

M是Ti、Zr或Hf；

取代基 R^2 彼此相同或不同，为卤原子、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 R^1 、 $-OR^1$ 、 $-SR^1$ 、 $-NR^1_2$ 或 PR^1_2 ，其中 R^1 定义如上；

基团 R^3 选自 $>CR^1_2$ 、 $>SiR^1_2$ 、 $>GeR^1_2$ 、 $>NR^1$ 或 $>PR^1$ ，其中 R^1 定义如上，并任选地当 R^3 为 $>CR^1_2$ 、 $>SiR^1_2$ 、 $>GeR^1_2$ 时，两个取代基 R^1 可形成包括3至8个碳原子的环，

任选地可作为与式 AlR^4_3 或 $Al_2R^4_6$ 铝的有机金属化合物的反应产物，其中取代基 R^4 彼此相同或不同，为 R^1 或卤素，和

(B) 铝氧烷，任选地与式 AlR^4_3 或 $Al_2R^4_6$ 的铝的有机金属化合物混合，其中取代基 R^4 彼此相同或不同，定义如上，或为一个或多个能给出金属茂烷基阳离子的化合物。

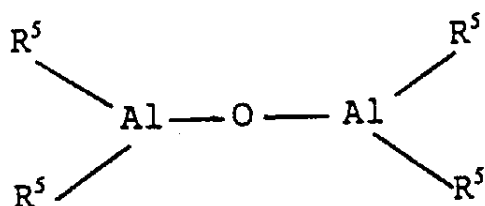
用作组分(B)的铝氧烷可通过水与式 AlR^4_3 或 $Al_2R^4_6$ 的铝的有机金属化合物之间的反应得到，其中取代基 R^4 彼此相同或不同，定义如上，前提条件是至少一个 R^4 不是卤素。在此情况下，Al/水反应摩尔比在约1:1至100:1之间。

铝与金属茂的金属之间的摩尔比在约10:1至5000:1之间，优选100:1至4000:1之间。

式(I)的金属茂特别适合于其中 $M=Zr$ ，取代基 R^1 是氢原子、

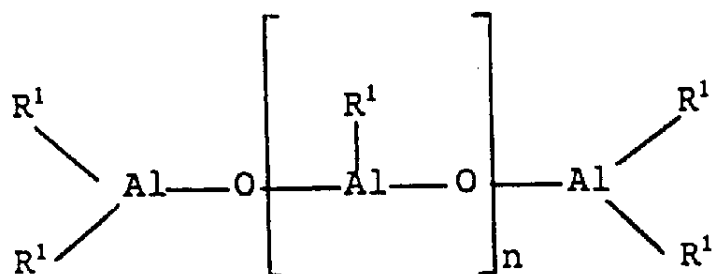
取代基 R^2 是氯或甲基，且取代基 R^3 是 $>Si(CH_3)_2$ ，基团例如二甲基亚甲硅烷基—双(苄基)二氯化铝

按照本发明用作催化剂的铝氧烷是线型的、支链的或环状化合物，包含至少一个下面类型的基团：

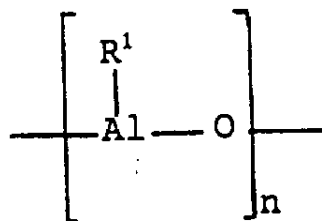


其中取代基 R^5 彼此相同或不同， R^5 是 R^1 或 $-O-Al(R^5)_2$ 基团，并且任性地一些 R^5 可以是卤素或氢原子。

具体地讲，可以使用下式的铝氧烷：



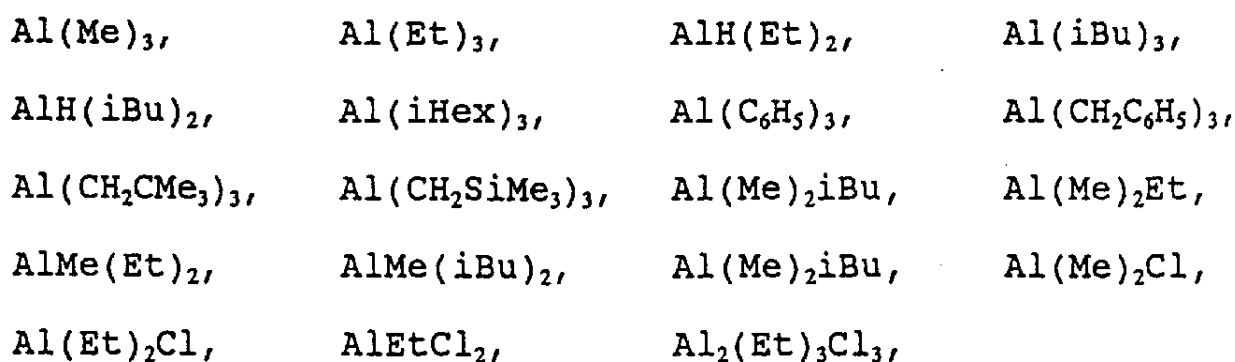
对于线型化合物的情况， n 是0或1至40的整数，或使用下式的铝氧烷：



对于环状化合物的情况， n 是从2至40的整数。

基团 R^1 可以是甲基、乙基或异丁基。适合用于本发明铝氧烷的实例是：甲基铝氧烷(MAO)和异丁基铝氧烷(TIBAO)。

式 AlR_3 或 Al_2R_6 的铝化合物的非限制性实例是：



其中 Me = 甲基、 Et = 乙基、 iBu = 异丁基、 $iHex$ = 异己基。

上述铝化合物中优选三甲基铝和三异丁基铝。

能够形成金属茂烷基阳离子化合物的非限制性实例是式 Y^+Z^- 的化合物，其中 Y^+ 是布朗斯台德酸，能给出质子并与式(I)的金属茂的取代基 R^2 发生不可逆反应， Z^- 是可相容的阴离子，它不产生配位作用，它可稳定源自两个化合物反应的活性催化粒种，并非常易于从烯烃基材中除去。阴离子 Z^- 优选包括一个或更多个硼原子。更优选的阴离子 Z^- 是式 $BAr_4^{(-)}$ 的阴离子，其中取代基 Ar 彼此相同或不同，是芳基例如苯基、五氟代苯基、双(三氟甲基)苯基。特别优选的是四-五氟代苯基硼酸盐。另外，式 BAr_3 化合物可适合地使用。

在本发明方法中使用的催化剂也可用在惰性载体上。这是通过如下方法实现的：即在惰性载体例如硅石、氧化铝、苯乙烯-二乙烯基苯共聚物或聚乙烯上沉积金属茂(A)，或(A)与组分(B)的反应产物或先沉积组分(B)然后沉积金属茂(A)。

这样得到的固态化合物，并进一步与加入的烷基铝化合物(或者直接加入或者如果必要的话与水预反应)结合，可用于气相聚合方面。

在上述催化剂存在下，乙烯共聚合的方法可在液相，在惰性芳香烃溶剂例如甲苯或脂肪烃例如正乙烷存在下或不存在下进行，或在气相进行。

聚合温度通常在0℃至150℃之间，特别是20℃至100℃之间，更好在30℃至80℃之间。

仅仅改变聚合反应温度、催化组分的种类或浓度或使用分子量调节剂例如氢就可改变共聚物的分子量。

使用不同金属茂的混合物或进行链转移反应使聚合温度和/或分子量调节剂的浓度不同，可改变分子量分布。

聚合产率取决于催化剂的金属茂组分的纯度。因此，由本发明方法得到的金属茂或者直接使用或者先对其进行纯化处理。

催化剂组分可在聚合之前彼此接触。接触时间通常1至60分钟，优选5至20分钟。

下列实施例用于说明，不是对本发明的限制。

在共聚物的丙烯含量以及在链中孤立的丙烯单元的量通过¹³C-N. M. R分析测定。

共聚物的¹³C-N. M. R分析用Bruker AC 200仪器，在120℃温度下进行，所用样品是将大约300mg聚合物溶于2.5CC的三氯代苯/C₂D₂Cl₄ 3:1混合物中制得的。光谱是用下列参数记录的：

Relaction delay = 12 S

扫描数 = 2000 ÷ 2500

在Perkin-Elmer Co. Ltd的仪器DSC-7上按下列步骤进行示差扫描量热法(DSC)测量：将大约10mg样品在200℃加热，扫描速度等于10℃/分钟。将样品在200℃保持5分钟然后冷却，扫描速度等于10℃

/分钟。然后按与第一次扫描相同的程式进行第二次扫描。报告的数值是第一次扫描中得到的。

特性粘度 $[\eta]$ 在135℃, 在1,2,3,4-四氢化萘中测定。

催化剂组分的制备

二甲基亚甲硅烷基双(芴基) 二氯化锆(DMSBF)

(a) 配位体的合成

将50g (0.30 mol) 芴溶于400ml 四氢呋喃(THF) 中, 在保持0℃ 温度及搅拌下, 向该溶液中滴加120ml (0.30 mol) 正丁基锂2.5M在己烷中的溶液。加入完毕后, 将溶液升温至室温并在搅拌下继续保持5小时, 直到再没有气体逸出。

将这样得到的含芴阴离子的溶液滴加到19.4g (0.15 mol) 二甲基二氯硅烷溶于100ml THF中的溶液中, 保持0℃ 温度下搅拌。加入完毕后, 将溶液升温至室温并在搅拌下再保持17小时。

加入150ml 水中断反应, 用硫酸镁干燥有机层。然后, 除去溶剂后, 在真空下收集到的固体用己烷重结晶。

得到37.8g 或 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Flu})_2$ 的二甲基双芴基甲硅烷, 其中 Flu=芴基, 其结构和化学纯度由GC-MS 和¹H-NMR 证实。

(b) 金属茂的合成

将8.5g (0.0219 mol) (A) 中得到的配位体 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Flu})_2$ 溶于75ml 乙醚(Et_2O) 中, 在保持0℃ 搅拌下, 向该溶液中滴加31.25ml 甲基锂1.4M的乙醚(Et_2O) 溶液。加入完毕后, 将得到的悬浮液升温至室温并保持搅拌5小时, 直到再没有气体逸出。

然后对悬浮液进行过滤, 得到亮黄色粉末, 用 Et_2O 和戊烷洗涤。

将这样得到的配位体二价阴离子再悬浮于100ml Et_2O 中, 然后在保持-78℃ 温度快速搅拌下滴加到5.1g (0.0219 mol) ZrCl_4 在150ml 戊烷中的悬浮液中。

加入完毕后，将这样得到的悬浮液升温至室温，并在搅拌下保持17小时。

然后将悬浮液干燥，得到13.56g产物。

亚乙基-双(四氢茛基)二氧化锆(EBTHI)

按照“H. H. Brintgiger 等, J. Organomet. Chem., 288, P63(1985)”所述方法制备。

四异丁基二铝氧烷(TIBAO)

按EP-A-384171的实施例2制备。

聚合反应

实施例1-2

在4.25升装有搅拌器、压力计、温度计、装填催化剂系统、单体供给线和恒温夹套的高压釜中，在80℃充入乙烯，并在室温下填入2升正己烷，加入表1所示量的水、丙烯和乙烯。然后使高压釜温度为低于聚合物反应温度5℃。

催化剂溶液制备方法如下：将TIBAL的甲苯溶液(0.2g, TIBAL/ml溶液)加入到DMSBF的甲苯溶液(3ml甲苯/mg金属茂中)。在20℃温度搅拌下保持5分钟，然后将溶液注入高压釜中，注入压力应使得乙烯/1-丁烯混合物的比例能保持上面给出的溶液中的相对浓度。然后快速将温度升至聚合所需温度值。

聚合条件在表1中给出。

除去未反应单体将得到的聚合物分离，并接着真空干燥。

得到的聚合物的特征数据在表2中给出。

在¹³C-N. M. R谱中没有发现显示在两叔碳原子之间-(CH₂)_n-序列(其中n是偶数)存在的峰。

实施例3

按照实施例1所述方法操作，只是区别在于使用1.35升的高压釜

，其中加入700ml正己烷。

聚合条件在表1中给出。得到的聚合物的特征数据在表2中给出。

在 ^{13}C -N. M. R谱中，没有观察到显示在两个叔碳原子之间 $-(\text{CH})_n-$ 序列(n 为偶数)存在的峰。

实施例4

按照实施例3所述方法操作，只是区别在于没有水存在，使用TEBAO代替TIBAL。

聚合条件在表1中给出。得到的聚合物的特征数据在表2中给出。

在 ^{13}C -N. M. R谱中，没有观察到显示在两个叔碳原子之间 $-(\text{CH}_2)_n-$ 序列(n 为偶数)存在的峰。

实施例5

按照实施例3所述方法操作，只是区别在于没有正己烷存在，将718ml丙烯和表1中给出量的水和乙烯加入高压釜中。

聚合条件在表1中给出。得到的聚合物的特征数据在表2中给出。

在 ^{13}C -N. M. R谱中，没有观察到显示在两个叔碳原子之间 $-(\text{CH}_2)_n-$ 序列(n 为偶数)存在的峰。

对比实施例1-5

按照实施例1所述的方法操作，只是区别在于使用亚乙基-双(四氢茛基) 二氯化锆代替 二甲基亚甲硅烷基-双(茛基) 二氯化锆。

聚合条件在表1中给出。

加入600 cm^3 CO使聚合反应停止。将含有共聚物的溶液卸料到含有3升丙酮的5升接收器中，将得到的固体聚合物在70 $^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥。

得到的聚合物的特征数据在表2中给出。

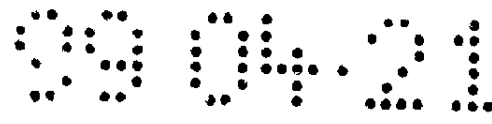


表1

实施例	Zr (mmol·10 ³)	Al (mmol)	Al ₂ O ₃ (mol)	C ₂ 液相		C ₃ 液相		H ₂ 气相 (% mol)	P _{tot} (× 10 ⁵ Pa)	T (°C)	时间 (分钟)	产量 (g)	活性 K _{g_{ppol}/gZrY}
				(g)	(% 重量)	(g)	(% 重量)						
1	1.82	1.82	2.0	218.0	12.0	278	15.3	-	17.8	30	60	66	66.0
2	4.92	4.92	2.0	94.3	5.57	278	16.3	-	9.4	30	60	41	15.2
3	3.25	3.60	2.0	22.7	4.0	82.2	14.5	-	9.0	40	60	54	30.3
4	7.43	14.86	-	12.1	2.0	131	21.7	-	9.0	50	170	16	3.9
5	3.41	6.82	2.0	115.3	24.8	350	75.2	-	25.2	40	60	135	72.2
对比实施例 1	1.88	1.67	1.8	39.4	2.33	331	19.6	-	9.0	50	60	35	43.8
对比实施例 2	1.88	1.88	2.0	34.75	2.14	360.7	21.0	-	9.0	50	60	34.5	43.1
对比实施例 3	1.88	1.67	1.8	34.6	2.0	375	21.7	0.031	9.0	50	60	40	50.0
对比实施例 4	1.88	1.88	2.0	34.6	2.0	375	21.7	0.046	9.0	50	60	37	46.3
对比实施例 5	1.88	1.67	1.8	29.9	1.68	432	24.2	-	9.0	50	60	31	181.3
对比实施例 6	1.88	1.67	1.8	29.9	1.68	432	24.2	0.021	9.0	50	60	31	181.3

表2

实施例	丙烯 (% mole)	N.M.R.					特性粘度 (dl/g)	D.S.C.	
		EPE	PPE	PPP	EPPE(EPPE+PPE+PPP)	r_{12}		T, (°C)	ΔH_f (J/g)
1	17.4	0.170	0.00581	0	0.956	0.0639	2.08	42.6	39.2
2	28.6	0.266	0.0206	0	0.928	0.0601	1.45	-	0
3	32.5	0.294	0.0354	0	0.883	0.0674	1.20	44.1	0.62
4	40.2	0.339	0.0632	0.00354	0.829	0.0562	n.d.	n.d.	n.d.
5	36.1	0.275	0.060	0.0260	0.762	0.150	0.90	-	0
对比实施例 1	21.6	0.159	0.0456	0.00845	0.746	0.512	5.74	39.4	11.5
对比实施例 2	24.2	0.171	0.0537	0.0107	0.725	0.487	4.91	37.3	5.3
对比实施例 3	29.1	0.191	0.0742	0.0194	0.665	0.456	2.89	-	0
对比实施例 4	31.3	0.186	0.0773	0.0243	0.634	0.506	2.45	-	0
对比实施例 5	34.7	0.201	0.0943	0.0341	0.611	0.453	3.56	-	0
对比实施例 6	36.2	0.204	0.106	0.0433	0.570	0.447	2.53	-	0

n.d. = 未测定

说明书附图

