

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08F210/16

C08F 4/602



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95193633.6

[43]公开日 1997 年 5 月 28 日

[11] 公开号 CN 1150809A

[22]申请日 95.4.18

[30]优先权

[32]94.5.6 [33]NL[31]9400758

[86]国际申请 PCT/NL95/00140 95.4.18

[87]国际公布 WO95/30698 英 95.11.16

[85]进入国家阶段日期 96.12.16

[71]申请人 DSM有限公司

地址 荷兰海尔伦

[72]发明人 B·J·穆斯肯斯 J·伦吉马

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期 王景朝

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 由乙烯、 α -烯烃和任选的二烯烃制备弹性体聚合物的方法

[57]摘要

本发明涉及由乙烯、 α -烯烃和任选的二烯烃制备聚合物的方法,根据该方法,这些单体在金属茂催化剂的作用下进行聚合反应,该聚合反应是在包含特定的 2-茚基金属茂的催化剂存在下,在聚合反应介质中水含量少于 0.5ppm 的反应条件下进行的,得到一种分子量分布高于 3.5 的双峰型弹性体聚合物。本发明还涉及具有特定的支化指数的聚合物。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

- 1.由乙烯、 α -烯烃和任选的二烯烃制备聚合物的方法，根据该方法，这些单体在金属茂催化剂的作用下进行聚合反应，其特征在于通过使用以下通式的 2-茚基金属茂作为金属茂催化剂制备了分子量分布 (MWD)高于 3.5 的双峰型弹性体聚合物：



其中各符号具有以下意义：

M：选自锆和钛的金属

Ind：茚基

- 10 R'：烷基、芳烷基、芳基或具有至少一个选自元素周期表中 14、15 或 16 族的杂原子的基团，其在 2 - 位键接于 Ind 基团

Cp：环戊二烯基，其被取代或未被取代

Q：连接于 M 的配位体，

- 15 和其中该聚合反应是在聚合反应介质中水含量少于 0.5ppm 的这样一种反应条件下进行的。

2.根据权利要求 1 的方法，其特征在于金属 M 是锆。

3.根据权利要求 1 - 2 中任何一项的方法，其特征在于 Q 基团是烷基、烷氧基、酰胺基或卤素原子。

- 20 4.根据权利要求 1 - 3 中任何一项的方法，其特征在于 R'基团是 C_1 - C_{10} 烷基或三烷基甲硅烷基。

5.根据权利要求 1 - 4 中任何一项的方法，其特征在于聚合反应在一个反应器中进行。

- 25 6.乙烯、 α -烯烃和任选的二烯烃的弹性体聚合物，其特征在于该聚合物是双峰型的，其分子量分布(MWD)大于 3.5 和差示长链支化指数 (DLCBI)小于 0.25。

7.根据权利要求 6 的弹性体聚合物，其特征在于聚合物是二烯烃含量为至少 2wt%的三元共聚物。

8.根据权利要求 7 的弹性体三元共聚物，其特征在于三元共聚物的二烯烃含量为至少 4wt%。

- 30 9.根据权利要求 6 - 8 中任何一项的弹性体聚合物，其特征在于聚合物在 125 °C 下的门尼值 $M_L(1+4)$ 为至少 10。

10.根据权利要求 6 - 9 中任何一项的弹性体聚合物，其特征在于聚

合物的分子量分布(MWD)为 4 - 30。

11.根据权利要求 6 - 11 中任何一项的弹性体聚合物, 其特征在于聚合物的差示长链支化指数(DLCBI)小于 0.20。

5 12.根据权利要求 6 - 11 中任何一项的弹性体聚合物, 其特征在于聚合物是三元共聚物, 它包括至少两个单独的聚合物级分, 低分子量的级分比高分子量的级分有更高的二烯烃含量。

13.根据权利要求 6 - 12 中任何一项的弹性体聚合物, 其特征在于弹性体聚合物的乙烯含量是 40 - 75wt%。

10 14.根据权利要求 6 - 13 中任何一项的弹性体聚合物, 其特征在于聚合物的 Mw 是至少 50,000kg/kmol。

15.根据权利要求 6 - 14 中任何一项的弹性体三元共聚物, 其特征在于三元共聚物在 125 °C 下的门尼值 $M_L(1+4)$ 是至少 50。

16.根据权利要求 6 - 15 中任何一项的弹性体聚合物, 其特征在于聚合物在 0 °C 以上的温度下没有 DSC 峰。

说明书

由乙烯、 α -烯烃和任选的二烯烃制备 弹性体聚合物的方法

5 本发明涉及由乙烯、 α -烯烃和任选的二烯烃(EA(D)M)制备弹性体聚合物的方法, 根据该方法, 这些单体在金属茂催化剂的作用下进行聚合。更具体地说, 本发明涉及制备这种具有高分子量的聚合物。对于本发明的范围, “具有高分子量的聚合物”被理解为一种聚合物, 按后面所要叙述的方法测定它的重均分子量 M_w 为至少 50,000 kg/kmol。

10 这样一种方法从 EP-A-347,129 中是已知的。在该专利公开物中所使用的催化剂是桥接的双基团金属茂催化剂。所制备的 EADM 三元共聚物的 M_w 是至少 110,000kg/kmol。根据 EP-A-347,129 制备的三元共聚物具有窄的分子量分布(MWD), 这可从下面的事实推断出来: 在实施例中重均分子量和数均分子量之比(M_n ; $MWD = M_w/M_n$)是 3.5 或 3.5
15 以下和尤其是低于 3。一般来说, 当使用金属茂催化剂时, 可获得具有窄分子量分布的聚合物。

窄分子量分布的结果是聚合物具有良好的机械性能, 包括良好的压缩变定。该压缩变定是根据 ISO 815 测定的。然而, 窄分子量分布的缺点是聚合物的加工性能比具有较宽的分子量分布的聚合物差。

20 本发明的目的是提供一种用来制备具有改进的加工性能和未损害良好的机械性能的弹性体聚合物的方法。

根据本发明实现了这一目的, 因为在聚合反应中制备了分子量分布(MWD)高于 3.5 的双峰型弹性体聚合物, 通过使用以下通式的 2-茚基金属茂作为金属茂催化剂:

25 $R' \text{ Ind-M-(Cp)-Q}_k$ (1)

其中各符号具有以下意义:

M: 选自锆和钛的金属

Ind : 茚基

R': 烷基, 芳烷基, 芳基或具有至少一个选自元素周期表中 14、
30 15 或 16 族的杂原子的基团, 在 2-位键接于 Ind 基团

Cp : 环戊二烯基, 被取代或未被取代

Q: 连接于 M 的配位体,

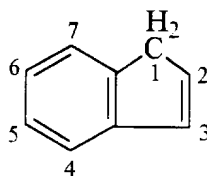
和其中该聚合反应是在聚合反应介质中水含量少于 0.5ppm 的这种反应条件下进行的。根据本发明，通过在有高的催化剂产率的反应器中进行聚合反应，可获得具有改进的加工性能和良好的机械性能的弹性体聚合物。

5 曾经发现为了获得有宽的分子量分布的弹性体聚合物，2-茚基金属茂是必需的，但这一催化剂组分的使用并不是在所有的反应条件下得到宽的分子量分布的弹性体聚合物。一个非常重要的因素是在聚合反应介质中不存在水。曾经发现在存在至少 0.5ppm 水时观察到良好的催化剂活性，但没有获得宽的分子量分布以及聚合物的双峰性。单体必须提
10 纯得比平常更纯。聚合反应温度、聚合时间(和，如果有的话，二烯烃的浓度)也影响分子量分布的宽度和双峰性的类型。以上可通过参考下面的实施例来解释。

在式(1)的 2-茚基中，K 是总数，按以下方式与 M 的价态发生关联：k 等于 M 的价态数加上 2，除以 Q 基团的价态数。Ind 基团和 Cp
15 基团同时键接于金属 M。上述化合物被分类为金属茂化合物(金属茂类)。Cp 基团可以是单取代或多取代的，例如是茚基或茚基。

在本身已知的茚基化合物的情况下，R'取代基在茚基环的 1 - 位键接于茚基，已知的茚基化合物因而是 1 - 茚基化合物。在本发明中，R'取代基必须在 2 - 位键接于茚基。

20 茚基环的取代位是一般性的并在本叙述中按照 IUPAC 1979 年有机化学命名原则 (IUPAC 1979 Nomenclature for Organic Chemistry)，规则 A 21.1 编号。对于茚，取代基位置的编号在下面给出。编号与茚基环一样：



25 所使用的 2 - 茚基金属茂优选是锆 - 2 - 茚基金属茂。尤其是式(1)中的 R'基团是 C₁ - C₁₀ 烷基或三烷基甲硅烷基，Q 是烷基，或烷氧基或酰胺基，它全部优选具有 1 - 20 个碳原子，或卤素原子。

根据本发明的方法，从乙烯、 α -烯烃和任选的二烯烃能够制备在各种有益性能上有特殊结合的弹性体聚合物。本发明因而也涉及基于乙

烯、 α -烯烃和任选的二烯烃的弹性体聚合物，其特征在于聚合物的分子量分布(MWD)高于 3.5 和差示 (Differential) 长链支化指数(DLCBI) 低于 0.25。一般来说，此类聚合物在 125 °C 下的门尼粘度 $M_L(1+4)$ 为 5 或大于 5。更优选的是聚合物在 125 °C 下的门尼粘度 $M_L(1+4)$ 是至少 10。

差示长链支化指数(DLCBI)或支化指数是根据下面所指定方法的聚合物支化度的指数。

借助于尺寸排阻色谱法及差示粘度仪 (SEC-DV)，根据 Z. Grubisic, R. Rempp, H. Benoit, 在聚合物科学杂志 B 分册, (J. Polym. Sci., Part B), 5,753(1967)中所描述的通用校准原理，测定弹性体聚合物的绝对分子量分布(MWDs)。众所周知的常识是 $\text{Log}([\eta] \cdot M) / \text{保留体积} = \text{常数}$ ， $[\eta]$ 是特性粘度和 M 是绝对分子量。经验 Mark-Houwink 关系能够给出与长链支化有关的信息，如果与线性 Mark-Houwink 关系相比较，或者用作参考对象。应该理解“长链支化”是在比支链更长的聚合物链上的支化，该支链是通过引入丙烯或二烯烃分子得到的。参比 Mark-Houwink 关系取决于聚合物的平均乙烯/ α -烯烃组成。根据 Th. G. Scholte, N.L.J. Meijerink, H.M. Schoffeleers, A.M.G. Brands, (在应用聚合物科学杂志 (J. of Appl. Pol. Sci.), 29 卷, 3763-3782(1984)中)，下面是线性乙烯/丙烯(EP)共聚物的 Mark-Houwink 关系：

$$[\eta]_L = (1 - 1/3 \cdot W_3)^{(1+a)} \cdot K_{PE} \cdot M^a \quad (2)$$

其中

$[\eta]_L$ = 线性共聚物的粘度(dL/g)

W_3 = 丙烯重量分数

K_{PE} = 线性聚乙烯(PE)的 Mark-Houwink 常数(= $4.06 \cdot 10^{-4}$)

a = 线性聚烯烃共聚物的 Mark-Houwink 常数(= 0.725)

这类聚合物的 W_3 是根据下式计算的：

$$W_3 = C_3 / (C_3 + C_2) \quad (3)$$

其中 C_2 和 C_3 分别表示聚合物的乙烯和丙烯含量(按质量百分数)。

聚合物的长链支化度能够借助于按以下定义的支化参数 g'_1 来定量：

$$g'_1 = [\eta]_v / [\eta]_L \quad (4)$$

($[\eta]_v$ 是支化聚合物的粘度)

参见 L.I. Kulin, N.L. Meijerink, P. Starck, (在纯化学和应用化学 (Pure & Appl. Chem.), 60 卷, No. 9, 1403 - 1415(1988))和 S. Shiga, (在英国高分子塑料科技 (Polym. Plast. Technol. Eng.), 28(1), 17-41(1989)).

5 其中 SEC-DV 的 g'_i 是根据下式, 作为摩尔质量的函数测得的:

$$g'_i(\text{Log}M) = ([\eta]_i / [\eta]_L)_{\text{Log}M} \quad (5)$$

其中

$([\eta]_i)_M$ = 对于摩尔质量 M 的洗脱级分 i 所测得的特性粘度

10 作为 $\text{Log}M$ 的函数描绘的 $g'_i(\text{Log}M)$ 显示出一个连续函数, 如果聚合物具有长链支化基团, 则观察到作为 $\text{Log}M$ 的函数的 $g'_i(\text{Log}M)$ 的下降。这一下降表示了具有分子质量增加的长链支化度的增大。这一下降由示差曲线, $d(g'_i) / d(\log M)$ 来描述。在分子量范围内(在 $\log M = 6$ 处)这一函数的值描述了长链支化基团的存在或不存在。在 $\log M = 6$ 处的 $d(g'_i) / d(\log M)$ 值是由如下定义的差示长链支化指数(DLCBI)近似求出:

15

$$\text{DLCBI} = \frac{g'_i(\log M = 5.8) - g'_i(\log M = 6.2)}{0.4} \quad (6)$$

为了测定可靠的 DLCBI, 差示折射检测仪和差示粘度检测仪都必须在 $\log M = 6$ 处具有最小信 - 噪比为 20。

20 根据本发明的聚合物具有低于 0.25 的 DLCBI。如果聚合物的 DLCBI 高于 0.25, 则聚合物被支化到这样一种程度, 即压缩变定和加工性能变差。

根据本发明的弹性体聚合物优选在 125 °C 下具有门尼粘度 $M_L(1+4)$ 为至少 10。在 125 °C 下的门尼粘度 $M_L(1+4)$ 是根据 ISO 289 测定的并且是聚合物塑性的量度。如果门尼值小于 10, 不会获得良好的压缩变定。

25 根据本发明的聚合物的门尼值优选是至少 30, 尤其是至少 50。

还有, 根据本发明的聚合物有高于 3.5 的绝对分子量分布(MWD)。根据以上所指定的方法测定分子量分布。如果 MWD 小于 3.5, 聚合物缺乏加工性。尤其是, 根据本发明的弹性体聚合物的 MWD 高于 4, 特别是 MWD 在 4 - 30 之间。

30 根据本发明的聚合物因而具有良好的机械性能, 在低温下同样如

此，和良好的加工性能。

根据本发明的聚合物是一种弹性体聚合物。根据本发明的“弹性体聚合物”应该理解为在 DSC 分析中在 25 °C 以上的温度下没有观察到峰的聚合物。DSC 分析是使用差示扫描量热仪(DSC)的分析方法，正如在
5 下面的试验部分中所指出的。在 25 °C 以上的温度下存在 DSC 峰说明在低温下弹性有损害。尤其是，根据本发明的弹性体聚合物在高于 0 °C 的温度下没有 DSC 峰。

本发明涉及双峰型弹性体聚合物。如果聚合物在 SEC 谱图上显示出至少两个单独的分子量峰，则它是双峰型聚合物。因而，在没有其它
10 说明的情况下，“双峰型聚合物”也应理解为三-或多-峰型聚合物。尤其，本发明涉及一种双峰型聚合物，它包括至少两种分子量级分，有低分子量的级分比有高分子量的级分有更高的 α -烯烃和/或二烯烃含量。根据上述方法，借助于 SEC 测定分子量和分子量分布。

包括至少两种分子量级分的三元共聚物，其中有低分子量的级分比
15 有高分子量的级分具有更高的二烯烃含量，从 EP-A-227,206 中是已知的。在这一专利公开物中描述的三元共聚物的缺点是它们显示出长链支化度(DLCBI 是 >0.25)，结果是它们没有显示出本发明聚合物的各种有益性能的结合。此外，根据 EP-A-227,206 的三元共聚物是在两个单独的反应器中通过聚合反应制得的。根据本发明，仅仅需要一个反应器和
20 一种催化剂，尽管有可能使用多个反应器和多种催化剂。

双峰型乙烯(共)聚合物的制备方法从 EP-A-447,070 中是已知的。这里，金属茂催化剂和过渡金属卤化物如四氯化钛的混合物用作催化剂。根据这一方法制备的乙烯(共)聚合物不是弹性体。

另外，从 DE-A-3,825,814，第 2 页，第 26-29 行已知，通过使用两
25 种催化剂体系制备的聚合物的均匀性差于根据本发明通过使用一种催化剂制备的聚合物。

J.M. Vela Estrada 和 A.E. Hamielic(在聚合物 (Polymer) 35(4), 1994，第 808 页中)描述了在有二氯·双环戊二烯基合锆的催化剂存在下乙烯的聚合反应。在一个反应器中，在一种催化剂的作用下，通过聚
30 合反应获得双峰型聚乙烯。为了获得双峰型产物，需要存在铝氧烷作为助催化剂。然而，根据这一论文，仅仅制得聚乙烯，而不是弹性体的乙烯共聚物或三元共聚物。该催化剂不适合于制备根据本发明的乙烯、 α

-烯烃和任选的二烯烃的双峰型聚合物。

DE-A-3,825,814 描述了在有桥接的钪金属茂的催化剂存在下制备双峰型等规聚丙烯的方法。然而，DE-A-3,825,814 没有描述根据本发明的乙烯、 α -烯烃和任选的二烯烃的双峰型弹性体聚合物的制备方法。DE-A-3,640,924 描述了双峰型立体嵌段共聚物的制备方法，该共聚物有交替的等规的反向构型的链序列。在该文献中没有描述根据本

下面将进步详细解释本发明。正如以上所指出的，根据本发明所使用的催化剂包括 2-茛基化合物。按照金属茂催化剂的已知方式，2-茛基化合物被用作催化剂，仅仅聚合反应条件必须进行选择，以便获得双峰型聚合物。

对于根据本发明的化合物，式(1)的 Cp 基团例如可以是环戊二烯基、茛基或茛基，它们都可以被取代或未被取代。

除了在茛基化合物的 2-位存在 R'基团以外，茛基(式(1)中的 Ind 基团)也可任意地在其它位置上被取代。在 Ind 基团的 1-位上的取代，它经过桥接基连接于 Cp 基团，显然是排除的。Cp 基团也可以被取代。作为 R'基团，可以是烷基、芳烷基、芳基或具有至少一个选自元素周期表中 14、15 或 16 族的杂原子的基团。茛基化合物的卤化形式也包括在本发明的范围内。为了获得本发明的效果，R'基团不与 Cp 基团形成桥接基。

已知金属茂化合物一般与助催化剂结合使用。一般来说，这是有机金属化合物，优选铝化合物(如铝氧烷)。根据 J.M. Vela Estrada 和 A.E. Hamielic(在聚合物 (Polymer) 35(4), 1994, 第 808 页中)，为获得双峰型聚乙烯，作为助催化剂的铝氧烷的存在是必要的。

虽然根据本发明铝氧烷用作助催化剂，令人惊奇的是，根据本发明通过使用除铝氧烷以外的其它助催化剂也能够获得双峰型聚合物。双峰型产物的形成不取决于所选择的助催化剂的类型。根据本发明，2-茛基化合物例如可转化成阳离子化合物。对于转化成阳离子化合物，例如参见 WO-A-91,09,882、EP-A-277,004 或 WO-A-91,02,012。因此，例如三乙基铝和硼化合物的混合物能够用作助催化剂。这些助催化剂的优点是能够使用少量的助催化剂。

还能够使用在 EP-A-287,666, pp.20-21 中描述的助催化剂。从

EP-A-360,492 中已知的有机铝含氧化合物也适合用作助催化剂。还可参见 US-A-4,769,428(第 5 栏), 其中有机铝烷基化物以及线性和环状铝氧烷用作助催化剂。能够按照这些专利公开物中已知的方式制备铝氧烷; 它们也可通过商业途径获得。由 Witco、Ethyl 和 Akzo 生产的甲基铝氧烷例如可作为商业来源的铝氧烷。

根据本发明, 能够使用担载在载体上的催化剂和没有载体的催化剂。担载在载体上的催化剂的优点是: 相对于活性组分来说, 较少量的助催化剂(象铝氧烷)能够用来获得同样的催化剂活性。担载在载体上的催化剂主要用于气相方法和淤浆方法。该载体可以是金属茂催化剂领域中已知的任何载体, 例如 SiO_2 或 Al_2O_3 。

乙烯、 α -烯烃和任选的二烯烃的聚合反应可按已知方法在气相或在液体反应介质中进行。溶液聚合方法和悬浮聚合方法都适合于后一种选择。

在制备 EA(D)M 聚合物时, 除乙烯以外适合作为单体的 α -烯烃的例子是: 丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、辛烯-1 或它们的支化异构体, 如 4-甲基戊烯-1, 以及苯乙烯、 α -甲基苯乙烯。这些链烯烃的混合物也可以使用。优选使用的是丙烯和/或丁烯-1。

当制备三元共聚物时, 在本发明的聚合反应中的二烯烃是多不饱和化合物; 它含有至少两个 $\text{C}=\text{C}$ 键并且可以是脂族或脂环族。脂族多不饱和化合物一般含有 3 - 20 个碳原子; 双键可以是共轭的或优选是非共轭的。实例是: 1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基丁二烯 1,3、2-乙基丁二烯 1,3、戊间二烯、月桂烯、丙二烯、1,2-丁二烯、1,4,9-癸三烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯和 4-甲基-己二烯 1,4。

脂环族多不饱和化合物, 它可以含有或不含有桥基, 可以是单-或多环。此类化合物的实例是降冰片二烯和其烷基衍生物; 亚烷基降冰片烯, 尤其是 5-亚烷基降冰片烯-2, 它的亚烷基含有 1 - 20 个碳原子, 优选 1 - 8 个碳原子; 链烯基降冰片烯, 尤其是 5-链烯基降冰片烯-2, 它的链烯基含有 2 - 20 个碳原子, 优选 2 - 10 个碳原子, 例如乙烯基降冰片烯、5-(2'-甲基-2'-丁烯基)降冰片烯-2 和 5-(3'-甲基-2'-丁烯基)降冰片烯-2; 二聚环戊二烯和双环-(2,2,1)-庚烷、双环-(2,2,2)-辛烷、双环-(3,2,1)-辛烷和双环-(3,2,2)-壬烷的多不饱和化合物, 它们的至少一个环是不饱和的。此外, 还能够使用诸如 4,7,8,9-

四氢茚和亚异丙基四氢茚的化合物。尤其是使用二聚环戊二烯、5-亚甲基降冰片烯-2、5-亚乙基降冰片烯-2、乙烯基降冰片烯-2或1,4-己二烯。也可以使用上述化合物的混合物。

二烯烃在三元共聚物中的存在量为至多30wt%，然而，优选为至多10 - 15wt%。

所使用的单体的摩尔比取决于聚合物的所需要的组成。由于单体的聚合速率显著不同，因而不可能给出一般适用的摩尔比范围。然而，在乙烯和 α -烯烃，尤其丙烯的共聚合反应中，一般选择1:1和1:10之间的摩尔比。如果二烯烃参与共聚合反应，该化合物相对于乙烯的摩尔比通常是在0.0001:1和1:1范围内。

聚合反应通常在-40℃和200℃之间，优选10℃和80℃之间的温度下进行。压力通常是0.1 - 5MPa，但也有可能是更高或更低的压力。本方法优选按连续方式进行，但也有可能按半连续方式或间歇方式进行。

在聚合反应中的停留时间可以在几秒到几个小时之间变化。通常选择停留时间在几分钟和1小时之间。

聚合反应可以在对催化剂表现惰性的液体中进行，例如一种或多种饱和的脂族烃类，如丁烷、戊烷、己烷、庚烷、五甲基庚烷或石油馏分；芳族烃类，例如苯或甲苯，或卤代脂族或芳族烃类。有可能使用这样一种温度和压力，以使得一种或多种所使用的单体，尤其 α -烯烃，例如丙烯是液体并且以它可用作分散剂的这样一种量存在。因而不需要另外的分散剂。

如果脂族烃用作溶剂，该溶剂可含有少量的芳族烃，例如甲苯。如果，例如，甲基铝氧烷(MAO)用作助催化剂，甲苯可用作溶剂以能够使MAO在溶液中被加入到聚合反应器中。

根据本发明的方法能够在充有气体和液体的聚合反应器中或者在全部被液体填充的反应器中进行。多相化催化剂的使用使得有可能在悬浮液中或在气相中进行聚合反应过程。

分子量可通过本领域中技术人员所已知的技术来设定，例如通过聚合反应温度来设定。此外，可以通过使用链长调节剂如二乙基锌和优选氢气，以使分子量发生变化。极少量的氢气就足以影响分子量。

在聚合反应之后，聚合物能够按各种方式进行进一步加工，在液相

方法的情况下例如通过蒸发溶剂或通过蒸汽凝结。

根据本发明的方法获得的双峰型聚合物一般含有 15 - 85wt% 的乙烯。乙烯含量在 40 - 75wt% 之间的产品是优选的。此类聚合物适合用于许多用途，例如用于制造软管、传输带或密封型材。它们可以任意性地根据常规方法(例如借助于可产生自由基的物质，如过氧化物，或借助于硫)加以硫化。

为了使产品能够象橡胶一样可进行加工，可以将聚合物与油类混合，优选在聚合反应之后立即混合。为了获得所谓的酥脆包(friable bale)，该添加试剂是已知的。可以进行的方法包括添加例如滑石和使用如在 EP-A-427,339 中所述的体系。在该专利公开物中描述的组合物，它包括无机分配剂、增稠剂和阴离子分散剂，已发现非常适合用于本发明的产品。

参考下面的实施例和对比实验将更详细地解释本发明。所合成的 2-茚基金属茂借助于中子活化分析和 H-NMR(氢核磁共振)来分析。在众多的因素当中，中子活化分析用来测定过渡金属和卤素含量。H-NMR 给出 2-茚基化合物的结构方面的信息。通过使用 Bruker AC200 NMR 装置，在 200MHz 的频率下进行 H-NMR 分析。通过向 1 - 10mg 2-茚基化合物中添加约 1ml 的氘代苯来制备用于 NMR 分析的样品。

借助于差示扫描量热仪(DSC)测定所获得的聚合物的结晶性能。在将制剂快速加热到 200 °C 和在这一温度下加热 5 分钟之后，以 10 °C/min 的速率将样品冷却到 -70 °C。记录在本方法中发生的热效应。

借助于傅立叶转换红外光谱(FT-IR)，由橡胶工业中常用的方法测定聚合物的组成。FT-IR 结果显示了相对于总组成的重量百分数的各种单体的组成。

在单体和溶剂的常规提纯之后，用于聚合反应的各种成分在被引入聚合反应器之前，让它们通过含有 Cu-脱氧催化剂的塔和含有 4A 或 13X 型分子筛的塔而最终得以完全干燥。结果，聚合反应介质中水含量总是(除非另外指出)低于 0.5ppm。

30 实施例

按照下述方式，从商业途径获得的起始原料制备催化剂双(2-甲基茚基)锆二氯化物：

1、2-甲基茚的合成

将 50ml 乙醚加入到 2.5g 镁中。在水浴冷却下，将 14.3g 甲基碘在 50ml 乙醚中的溶液经 1 小时加入。然后，将反应混合物在室温下搅拌 30 分钟。然后，将 13.2g 2,3-二氢-2-茚酮 (2-indanone) 在 40ml 乙醚中的溶液加入到这一反应混合物中，随后搅拌 30 分钟。然后添加 100ml 的水。让有机层与水层分离。水层用 50ml 二氯甲烷洗涤两次，之后，合并的有机层经硫酸镁干燥。在通过过滤除去干燥剂之后所获得的滤液通过蒸发加以浓缩，得到 14.0g 残余物。将这一残余物溶于 100ml 甲苯中，之后加入 4 滴浓硫酸，所得到的反应混合物回流 30 分钟。在冷却到室温之后，混合物用 50ml 的水洗涤一次。通过蒸发除去甲苯，之后残余物在真空下蒸馏。产率：4.0g 2-甲基茚(30%)。

2、双(2-甲基茚基)锆二氯化物的合成

在严格防止引入痕量的氧和水的情况下，在氮气气氛中合成催化剂。

在 -56℃ 下将 17.9ml 正丁基锂(n-BuLi)(在己烷中的 1.6M 溶液)加入到 3.72g 2-甲基茚在 40ml 乙醚中的溶液中。在移去冷却介质之后，将反应混合物搅拌 2 小时(30 分钟后达到室温)。然后将反应混合物冷却到 -56℃，并与 3.33g 四氯化锆在 40ml 乙醚中的悬浮液(也冷却到 -56℃)合并。移去冷却介质，将反应混合物搅拌 2 小时(在几秒内发生反应)。然后，通过过滤除去固体物质(带有配合的氯化锂的双(2-甲基茚基)锆二氯化物)。所获得的残余物用 25ml 乙醚洗涤一次，并用 50ml 特定沸点的精(沸点在 65 - 70℃ 范围内的脂族烃类的混合物)洗涤两次，之后在真空下干燥几个小时。产率：5.27g 黄色固体物质，双(2-甲基茚基)锆二氯化物。

25 3、乙烯、丙烯和任选的 5-亚乙基降冰片烯-2 的聚合反应

以上获得的双(2-甲基茚基)锆二氯化物用于乙烯、丙烯和，如果指定的话，5-亚乙基降冰片烯-2(ENB)的溶液聚合反应。根据下述的聚合方法介绍，按间歇或按连续的方式进行这些实施例。

3.1、间歇聚合反应

30 将 400ml 己烷和助催化剂引入 1.5 升反应器中。通过让丙烯-乙烯混合物流过反应器来调节反应器。丙烯：乙烯比例是 2。反应器压力是 0.8MPa。

当反应器的温度和出口气恒定时，将催化剂和 100ml 己烷泵入反应器中，引发聚合反应开始。在聚合反应过程中，反应器的气帽用丙烯-乙烯的蒸汽翻新(分别 200nl 和 100nl)。

在一段时间过后，反应器中的压力被释放，从反应器中排出透明的溶液。通过蒸发从溶液中分离出聚合物。进行分析。

3.2、连续聚合反应

汽油、丙烯、乙烯和任选的二烯烃、催化剂和助催化剂的几个连续料流按计量引入 1.5 升反应器中。所有的原料都按以上所述经过严格地提纯。从反应器中连续排出溶液。在闪蒸罐中借助于异丙醇使催化剂失活，单体被闪蒸出来和溶液用约 30ppm 的 Irganox 1076 加以稳定。在进一步处理之后分析聚合物。

4、(三元共)聚合物的分析

根据上述方法，通过尺寸排阻色谱法及差示粘度仪(SEC-DV)来分析根据这些实施例制备的(三元共)聚合物。在这些实施例中描述的所有(三元共)聚合物是弹性的并在 DSC 分析中在 25 °C 以上的温度下没有显示出峰；大多数聚合物在 0 °C 以上的温度下没有显示出峰。

5、GPC 装置和实验条件

装置：Waters M150c 凝胶渗透色谱(GPC)，带有用于尺寸排阻色谱的检测器；

Viscotek 差示粘度计(DV)，型号 100-02；

与加热线路接口(HLI)成平行构型的检测器；

Erma ERC-3522 溶剂脱气器；

LiChroma III 泵脉冲阻尼器(Viscotek)和

高灵敏度附件(Waters)。

数据处理：Viscotek 数据处理软件，UNICAL 4.04 或更高版本。

塔：Toyo Soda(TSK) GMHXL-HT 混合床(4x)。

校准：有线性聚乙烯 PE 标准(分子量 0.4 - 4000kg/mol)的通用校准。

温度：塔炉 140 °C；

注射器腔 150 °C；

泵溶剂腔 60 °C；

DV 炉 150 °C。

SEC 条件: 流速: 1.0ml/min;

注射体积: 0.300ml.

溶剂/洗脱液: 含有约 1g/L Ionol 稳定剂的蒸馏过的 1,2,4-三氯苯.

样品制剂: 在约 150 °C 下溶解 4 小时;

5 通过 1.2 微米的 Ag 过滤器进行过滤;

样品浓度约 1.0mg/ml.

6、实施例 I - VII 和对比实验 A 和 B

在实施例 I - VII 中, 根据上述连续方法制备了三元共聚物。对比实验 A, B 和 C 描述了借助于普通钒催化剂: 在对比实验 A 中的 K4802 型, 在对比实验 B 中的 4903 型和在对比实验 C 中的 K312 型(所有购自 DSM 公司)所制备的 Keltan[®]三元共聚物的分析结果。

表 1 给出了实施例 I - VII 的乙烯、丙烯和 5-亚乙基降冰片烯-2 的连续聚合反应的聚合反应条件。该表指定: 己烷、丙烯、乙烯和 5-亚乙基降冰片烯-2 的量, 催化剂(双-(2-甲基茚基)锆二氯化物)的添加量, 助催化剂(Akzo MMAO 3A 型甲基铝氧烷)的量, 聚合温度和聚合时间。

乙烯、丙烯和 5-亚乙基降冰片烯的量以标准升/小时(nL/h)表示, 一个“标准升”应理解为在 0.1MPa 压力下和在 273.15K 的温度下的 1 升。

根据实施例 I - VII 和对比实验 A - C 的连续聚合反应的结果都示于表 2 中。该表中结果表明: 聚合物产量(产率), 以 g/h 表达, 由傅立叶转换红外分析法测定的聚合物的组成, 以重量百分数表示, 数均分子量(Mn), 重均分子量(Mw)和由 SEC 测定的绝对分子量分布(MWD), 聚合物的门尼值和差示长链支化指数(DLCBI)。在 125 °C 的温度下根据 ISO 289 测定聚合物的门尼值(M_L(1+4))。实施例 V 的聚合物的门尼值是如此的高, 以致于不能在 125 °C 下测定。在 150 °C 下的门尼值 M_L(1+4)是 122。

表 I：实施例 I - VII 的聚合条件

实施例	己烷 (kg/h)	丙烯 (nl/h)	乙烯 (nl/h)	ENB (ml/h)	Zr cat. mmol/h	MAO mmol/h	温度 (°C)	时间 (分钟)
I	2.5	232	95	34	0.02	10	40	14
II	2.3	255	99	75	0.015	15	40	15
III	2.5	232	95	34	0.018	9	40	14
IV	2.5	237	97	34	0.058	27	47	13
V	3.9	434	162	128	0.046	25	40	9
VI	2.3	260	98	77	0.023	24	40	15
VII	1.1	100	37	29	0.008	8	41	30

表 2：根据实施例 I - VII 和对比实验 A、B 和 C 的聚合反应的结果和聚合物的分析

实施例/ 对比实验	产率 (g/h)	%C3 (wt%)	%ENB (wt%)	Mn *1000 (kg/ kmol)	Mw *1000 (kg/ kmol)	MWD (-)	门尼值 125 °C (-)	DLCBI (-)
I	134	47.8	4.5	70	340	4.8	95	0.01
II	150	46.4	9.1	71	330	4.6	100	0.06
III	133	46.9	4.8	67	330	4.0	86	0.17
IV	168	- *	- *	20	165	8.2	20	0.03
V	235	44.9	9.2	94	360	3.8	- **	0.18
VI	156	47.5	9.1	80	330	4.1	90	0.05
VII	68	52.9	8.9	45	230	5.1	38	0.00
A	-	47.1	4.3	85	240	2.8	77	0.43
B	-	45.6	9.0	90	320	3.5	90	0.40
C	-	48.1	4.3	46	215	4.7	33	0.44

* 因偏离基线不能测定

** 在 150 °C 测定

实施例 I 和 II 的 SEC 谱图示于图 1, 实施例 III 和 IV 的 SEC 谱图示于图 2 和实施例 V - VII 的 SEC 谱图示于图 3. 谱图显示出本发明的三元共聚物的双峰性。

所有根据实施例 I - VII 的聚合物具有低的链支化指数, 低于 0.25. 从实施例 I 和 II 清楚地看出, 随着二烯烃含量的提高, 双峰性下降。从实施例 III 和 IV 可以看出, 较高的聚合反应温度导致较大的 MWD 和较低的门尼值。实施例 V、VI 和 VII 表明, 较长的停留时间导致较高的 MWD 和较低的门尼值。产物 A, B 和 C 全部显示出高的 DLCBI; 它们全部是单峰型。

4、在实施例 I 中获得的聚合物的分级分离

在实施例 I 中获得的聚合物样品被分级分离, 以测定它的组成。分级分离使得分离成各种分子量级分, 它是根据溶剂/非溶剂原理进行的; 参见 Holtrup(“大分子化学 (Macromolekularchemie)” 178, p.2335(1977)). 借助于 FT-IR 测定各级分的组成; 借助于 SEC-DV 测定级分 3 和 7 的分子量。级分的分子量从级分 1 到 9 依次升高。分级分离的结果示于表 3. 分级分离表明, 根据本发明的双峰型聚合物的低分子量的级分比高分子量的级分有更高的丙烯和二烯烃含量。

表 3: 实施例 1 的聚合物的分级分离

级分编号	重量 (g)	%C3 (wt%)	%ENB (wt%)	Mw*1000 (kg/kmol)
1	0.400	—	—	—
2	0.233	—	—	—
3	0.272	50.5	5.4	90
4	0.468	47.2	5.3	—
5	0.763	43.8	4.9	—
6	0.512	41.7	4.5	—
7	0.469	40.8	4.2	502
8	0.542	41.1	4.0	—
9	0.054	—	—	—

5、以实施例 I 和对比实验 A 的三元共聚物为基础的化合物的制备

按照在 “ **Kautschuk und Gummi Kunststoffe** ” , Vol.41(1988), pp.558-563 中描述的 70-40-70 配方,由实施例 I(化合物 I)和对比实验 A(化合物 A)的三元共聚物制备标准复合物。测定加工性能和化合物性能;它们示于表 4。在表 4 中化合物的挤出性能是良好的。

表 4: 加工性能和化合物性能的测定

性能	化合物 I	化合物 A
多少时间后有最大能量峰 (秒)	126	144
硫化性能:		
ISO 815 压缩变定		
24 小时/70 °C	11	12
72 小时/23 °C	6	7
ISO 37 拉伸强度 (MPa)	14.5	13.3
ISO 37 断裂伸长(%)	530	495
Delft 撕裂强度(N)	37	38

根据本发明的三元共聚物 I 的化合物显示出极短的混合时间(在 126 秒后的能量峰),良好的挤出性能和极好的化合物性能。

实施例 VIII - X 和对比实验 D、E 和 F

在实施例 VIII - X 和对比实验 D、E 和 F 中,间歇方式进行聚合反应。实施例 VIII 描述了通过使用根据实施例 I 的 Al/Zr 比例(铝和锆之间的摩尔比)为 2500 的催化剂进行乙烯和丙烯的间歇聚合反应。Zr 的量是 2 μ mol。在实施例 IX 中,由三乙基铝和氟化硼组成的助催化剂(B(C₆F₅)₄⁻; (Zr/B/Al 摩尔比 = 1/2/50))代替 MAO 助催化剂使用。Zr 的量是 10 μ mol。所制备的共聚物的分析结果表明是双峰型产物,该产物在没有使用铝氧烷化合物

(MAO)的情况下获得的。

在实施例 X 中使用的催化剂是：

二氯·双(三甲基甲硅烷基-2-茚基)合锆，MAO 作为助催化剂(Al/Zr 比例 = 2500，Zr = 2 μ mol)；处理条件与实施例 I 一样。用这一 2-茚基金属茂同样获得具有高分子量的双峰型共聚物。

按照与实施例 VIII 同样的方式进行对比实验 D，只是二氯·双-(2-甲基茚基)合铪代替二氯·双(2-甲基茚基)合锆用作铪金属茂催化剂。Al/Hf 摩尔比是 1000。铪金属茂的量是 4 μ mol。获得了 MWD 为 2.3 的非双峰型聚合物。在使用铪-2-茚基金属茂的其它实验中获得非双峰型聚合物。

与实施例 I 一样进行对比实验 E，只是二氯·双(2-硫代丁基茚基)合锆代替二氯·双(2-甲基茚基)合锆用作催化剂。Al/Zr 摩尔比是 2500。Zr 的量是 2 μ mol。获得 MWD 为 1.8 的非双峰型聚合物。这一实验表明，在 2-茚基金属茂的茚基环上选择取代基的类型对于获得双峰性是重要的。

对比实验 F 是与实施例 VIII 一样进行的实验，将 0.5ppm 水加入到聚合反应介质中。与实施例 VIII 一样进行聚合反应，有同样的产率，仅仅是在水存在下没有获得双峰型产物。MWD 仅仅是 2.2。产物的分析结果示于表 4。在表中给出的 Hoekstra 值是聚合物塑性的量度。为了测定 Hoekstra 值，将橡胶板放在温度为 106 $^{\circ}$ C 的两平板之间。两平板设定 1mm 的间距。30 秒后，施加 1MPa 的负荷并在 15 秒之后测定两板之间的距离。数字 100 减去以百分数表示的厚度的下降值是 Hoekstra 值。

表 4：根据实施例 VIII - X 和对比实验 D，E 和 F 制备的聚合物的分析结果

实施例/ 对比实验	温度 (°C)	产率 (g)	Hoekstra (%)	%C3 (wt%)	Mn*1000 (kg/kmol)	Mw*1000 (kg/kmol)	MWD (-)
VIII	30	10	85	49	125	460	3.7
IX	50	22	9	46	6.6	72	11
X	30	8	12	50	6.1	150	25
D	30	8	64	68	170	385	2.3
E	30	4	79	32	95	170	1.8
F	32	10	90	49	230	505	2.2

说明书附图

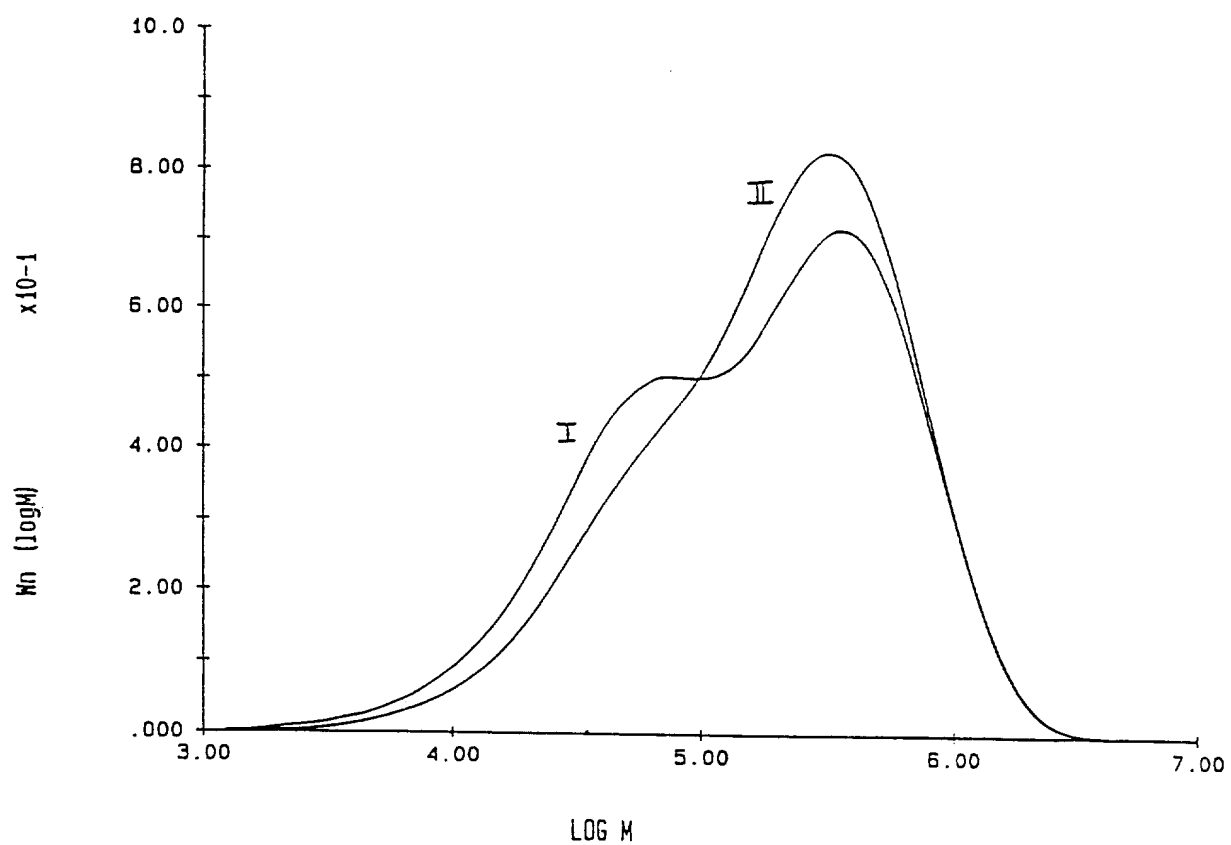
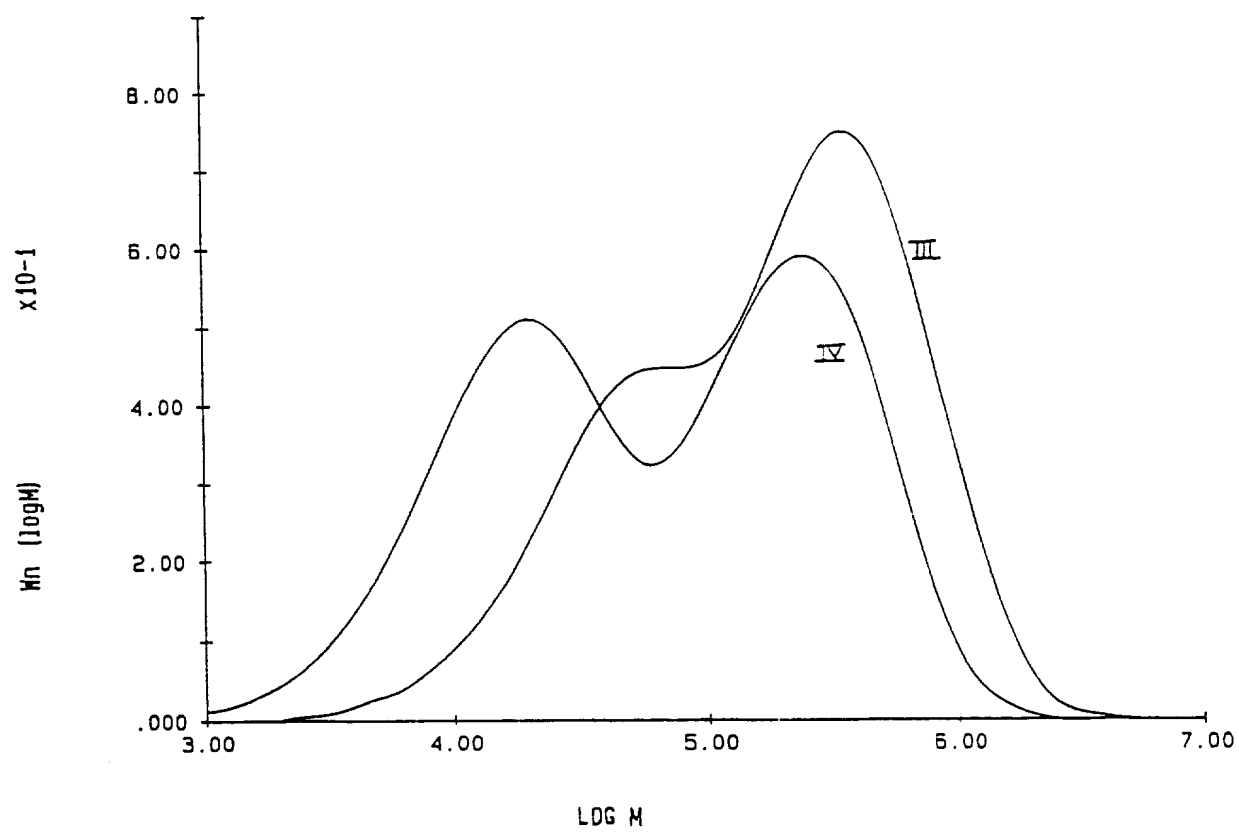


图 1



图

2

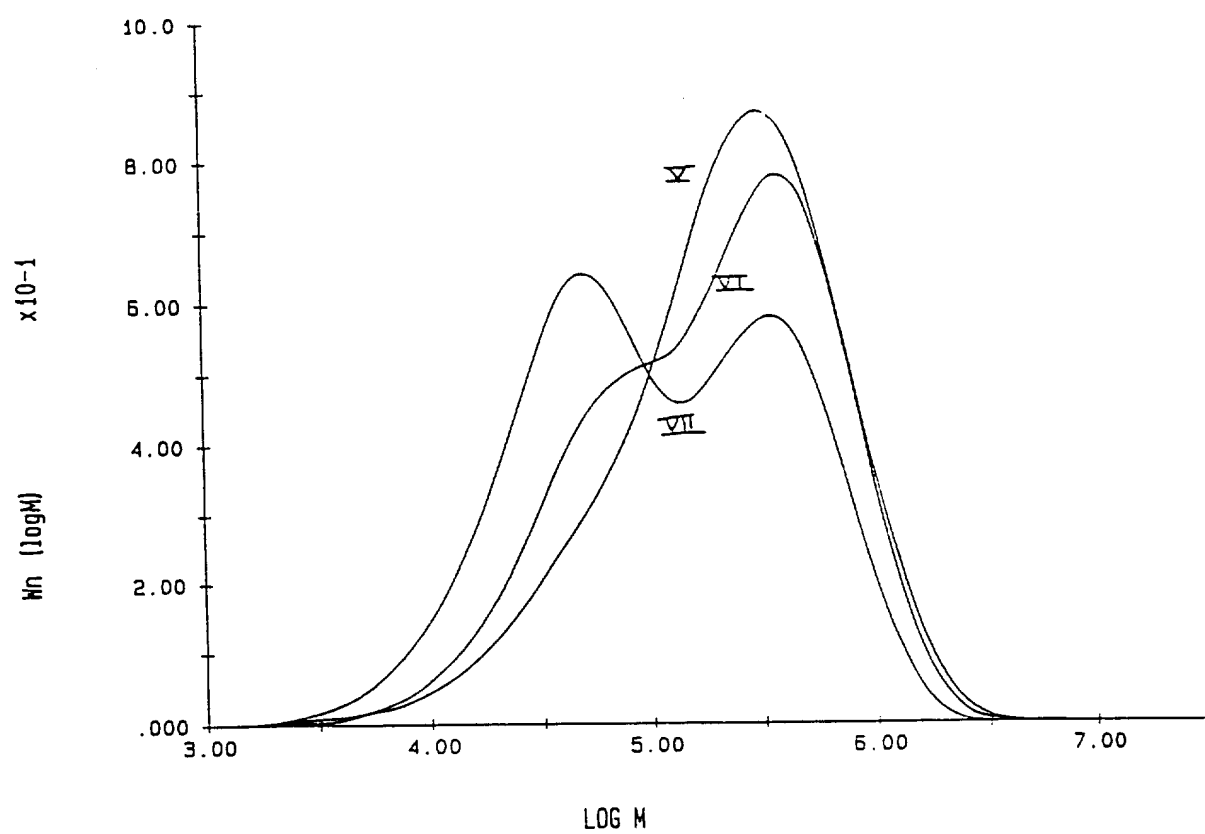


图 3