[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C08F210/16
C08F 4/642

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94106003.9

[45]授权公告日 2000 年 1 月 26 日

[11]授权公告号 CN 1048734C

[22]申请日 1994.5.11 [24]颁证日 1999.10.30
[21]申请号 94106003.9
[30]优先权
[32]1993.5.11 [33]IT [31]MI93A000943
[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	CO8F4/602
EP524624	1993. 1.27	CO7F17/00
EP524624	1993. 1.27	CO7F17/00
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 田舍人

权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 乙烯与 α－烯烃的弹性共聚物、成型制品及其制备方法

[57]摘要

本发明公开了乙烯与 α－烯烃并任选地与少量多烯烃的基本上无定形的共聚物，它具有如下特征：(A)共聚物中 α－烯烃的摩尔百分含量(%α)和共聚物中 α－烯烃二单元组的摩尔量与 α－烯烃的摩尔含理之比(αα/α)满足下列关系：(%α)－250(αα/α)≥10(B)，聚合物链中不到 2 %的 CH_2 基团是 $(CH_2)_n$ 序列形式的，其中 n 是一个偶数。所述聚合物可在特定的具有通过桥接基团连接的两个茚基的基于金属茂的催化剂存在下制得。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1.基本上无定形的乙烯与至少一种式(Ⅰ)α－烯烃的共聚物，式(Ⅰ)如下:

$$CH_2=CHR \qquad (Ⅰ)$$

其中 R 是具有 2－10 个碳原子的烷基基团；所述共聚物中源自乙烯单元含量在 35－85 摩尔％之间，源自 α－烯烃的单元含量在 10－60 摩尔％之间，它具有如下特征:

(A) 共聚物中 α－烯烃的摩尔百分含量％ α和共聚物中 α－烯烃二单元组的摩尔量与 α－烯烃的摩尔含量之比(α α / α)满足下列关系:

$$(\%\ \alpha)-250(\alpha\ \alpha\ /\ \alpha)\geqslant 10$$

(B) 聚合物链中不到 2％的 CH_2 基团是$(CH_2)_n$ 序列形式的，其中 n 是一个偶数。

2.权利要求 1 的共聚物，它包含 0－5 摩尔％源自至少一种多烯烃的单元。

3.权利要求 1 或 2 之一的共聚物，其中反应竞聚率的乘积 $\gamma_1 \cdot \gamma_2$ 低于 0.1，其中 γ_1 是 α－烯烃的反应竞聚率，γ_2 是乙烯的反应竞聚率。

4.权利要求 1 的共聚物，其特性粘度［η］高于 1.5dl/g，低于或等于 2.74dl/g。

5.权利要求 1 的共聚物，其 Mw／Mn 比低于 3。

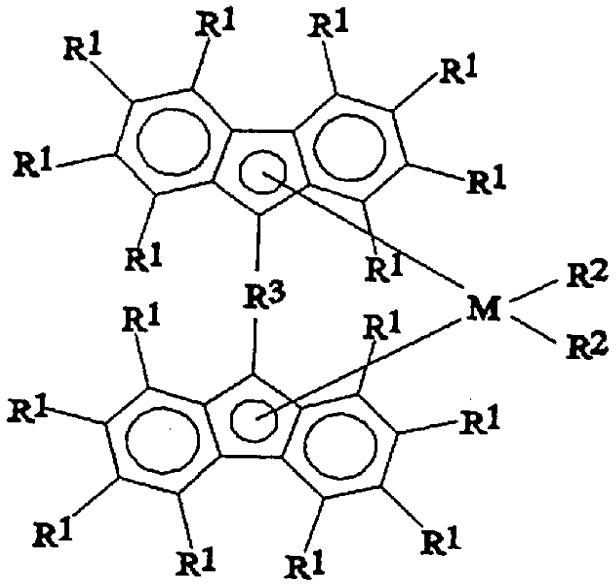
6.权利要求 1 共聚物，其中式(Ⅰ)α－烯烃是 1－丁烯。

7.一种弹性共聚物，它通过将权利要求 1 的聚合物硫化加工得到。

8.一种成形制品，它是用权利要求 7 的弹性共聚物制得的。

9.制备权利要求 1 的共聚物的方法，该方法包括乙烯与其中 R 为含有 2－10 个碳原子的烷基的式 CH_2=CHR－烯烃并任选地与一种或多种烯烃进行聚合反应，该聚合反应是在催化量的包括下列化合物之间的反应产物的催化剂存在下进行的，所述化合物是：

(A)式(Ⅰ)的金属茂化合物



(Ⅰ)

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 任选形成包括 5 至 8 个碳原子的环，另外，取代基 R^1 任选包含 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 $>CR^1_2$、$>SiR^1_2$ 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，或为一个或多个能给出金属茂烷基阳离子的化合物。

10.权利要求 9 的方法，其中催化剂包含下述(A)与(B)之间的反应产物：

(A) 二甲基亚甲硅烷基－双(芴基)二氯化锆，和

(B) 一种选自四异丁基－二铝氧烷(TIBAO)和二异丁基铝(TIBAL)与水的反应产物的化合物。

说　明　书

乙烯与α－烯烃的弹性共聚物、成型制品及其制备方法

本发明涉及乙烯与α－烯烃的弹性共聚物、成型制品及其制备方法。更具体地说，本发明涉及乙烯与一种或多种含 4 个或更多个碳原子的α－烯烃并且可选地与少量多烯烃的基本上无定形的共聚物、成型制品及其制备方法。

乙烯与一种或多种α－烯烃并且可选地与少量多烯烃的共聚物是公知的，该共聚物硫化后表面出弹性体类的性质。其中最常见的乙烯与丙烯的共聚物(EPR)，它可含有少量非共轭二烯单体(EPDM)。

由于其良好的耐高温性、耐化学性和耐大气因素性，以及其介电性能，这些弹体在许多领域都得到应用，它们主要可用作润滑油的添加剂、建筑物覆盖材料、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。

迄今为至，乙烯与除丙烯之外的α－烯烃的弹性共聚物没有工业应用意义。

上述乙烯共聚物通常在齐格勒－纳塔催化剂存在下制备。

例如，Natta 等人在“La Chimica e l’ Industria, 41 769 (1959)”中描述了在卤化钒和三烷基铝化合物存在下乙烯与 1－丁烯的共聚合物反应。

这样制得的共聚物链上有很强的产生α－烯烃共聚单体嵌段的趋势，这将导致结晶，对产物的最终性能带来负面影响。因此，为了得到被赋予良好弹性的硫化共聚物，重要的是链中单体单元的分布应尽量可能均匀。

Zambelli 等人在“Makromol. Chem. 115，73（1968）”中描述

了包括VCl_4、$AlEt_2Cl$和茴香醚在内的催化体系存在下制备乙烯与1-丁烯的共聚物的方法。所得共聚物中共聚物单体有交替分布的趋势。

最近，在得自金属茂和铝氧烷化合物的均相催化剂存在下制得了这种乙烯共聚物。

例如，美国专利第5,001,205号描述了一种制备乙烯与α－烯烃的弹性共聚物的方法，其中使用甲基铝氧烷（MAO）与Zr，Ti或Hf的双环戊二烯化合物的反应产物作催化剂，所述双环戊二烯化合物的例子有双（四氢茚基）二氯化锆、亚乙基－双（四氢茚基）二氯化锆或二甲基亚甲硅烷基－双（四氢茚基）二氯化锆。该专利说明书的工作实例仅谈及乙烯／丙烯共聚物。

尽管与用齐格勒－纳塔催化剂制得的共聚物相比，在这种催化剂存在下操作得到共聚物中α－烯烃单体单元分布的均匀性有所改善，但仍不能完全令人满意。

因此，获得α－烯烃单体单元分布的均匀性有明显改善的乙烯与除丙烯之外的α－烯烃并可选地与少量多烯烃的共聚物是极其有利的。

我们意外地发现，通过在特定金属茂催化剂存在下进行聚合反应，能够制得聚合物链中共聚单体分布极其均匀的乙烯／α－烯烃共聚物或乙烯／α－烯烃／二烯烃三元共聚物。

因此，本发明的一个目的是提供基本上无定形的乙烯与一种或多种式（Ⅰ）α－烯烃并可选地与一种或多种多烯烃的共聚物，式（Ⅰ）如下：

$$CH_2=CHR \qquad (Ⅰ)$$

其中R是具有2－10个碳原子的烷基基团。所述共聚物中源自乙烯的单元含量在约35－85%（摩尔）之间，源自α－烯烃的单元含量在约10－60%（摩尔）之间且源自多烯烃的单元含量在约0－5%（摩尔）之间；它具有如下特征：

（A）共聚物中α－烯烃的摩尔百分含量（%α）和共聚物中α－烯烃二单元组的摩尔量与α－烯烃的摩尔含量之比（αα／α）满足下列关系：

$$(\%\alpha) - 250\left(\frac{\alpha\alpha}{\alpha}\right) \geq 10$$

（B）聚合物链中不到2%的CH_2基团是$(CH_2)_n$序列形式的，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α－烯烃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。

源自多烯烃的单元含量优选在0－4%之间，更优选在约0－3%之间。

可用作本发明共聚物的共聚物单体的α－烯烃的非限制性实例是1－丁烯、1-己烯、4－甲基－1－戊烯、1－辛烯和1－癸烯。

可用作本发明共聚物的共聚单体的多烯烃包括下列种类的烯烃：

- 能够环化聚合 物非共轭二烯烃、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烃、尤其是共轭二烯烃，例如丁二烯和异戊二烯；和线型共轭二烯烃，例如反式1，4－己二烯、顺式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。

本发明的一个特别有意义的实施方案是基本上无定形的乙烯／1－丁烯共聚物。

本发明共聚物基本上不产生结晶性。其熔化焓（△Hf）低于约20J／g，优选低于约10J／g。除源自乙烯的单元含量接近85mol%的上限的共聚物之外，本发明共聚物的熔化焓通常为0J／g。

本发明共聚物的特征是共聚单体在聚合物链中分布极其均匀。更具体地讲，特征是所含连续的两个或多个源自α－烯烃单元的序列数目极少，无论如何都少于迄今已知的共聚物中对应的数目。

共聚物中α－烯烃的分布是用 C-N.M.R分析的。就乙烯／1－丁烯共聚物而言，测定按J.C.Randall在“Macromolecules (1982)，15，353-360”中所述的方法进行。

能谱分为下列八个区间:

(A1) 40.0－38.9 ppm,

(A2) 37.2 ppm,

(A3) 34.8－34.16 ppm,

(A4) 34.16－33.5 ppm,

(A5) 31.0－29.0 ppm,

(A6) 27.5－26.8 ppm,

(A7) 26.8－26.5 ppm,

(A8) 25.0－24.0 ppm,

二单元组的浓度(摩尔分数) 从下列方程得列:

$$EE = 0,5[A5+0,5(A6-A2)]/Z$$

$$EB = 0,5[A1+A3+A4+0,5(A6-A2)+A8]/Z$$

$$BB = 0,5(A2/Z)$$

其中Z=EE+EB+BB，EE,EB和BB分别代表共聚物中乙烯／乙烯、乙烯／1-丁烯和1-丁烯／1-丁烯序列。

α－烯烃序列的数目取决于链中的α－烯烃单体单元的量。

具体地说，共聚物中α－烯烃摩尔百分含量(%α) 和α－烯烃

二单元组的摩尔百分含量(%α α) 满足下列关系:

$$(\%\alpha) - 9(\%\alpha\ \alpha) \geq 10$$

优选:

$$(\%\alpha) - 10(\%\alpha\ \alpha) \geq 10$$

更优选:

$$(\%\alpha) - 11(\%\alpha\ \alpha) \geq 10$$

如果考虑到α － 烯烃二单元组的摩尔量与共聚物中α － 烯烃的摩尔含量之比(α α ／α) ，则本发明共聚物满足下列关系:

$$(\%\alpha) - 250(\alpha\ \alpha\ /\alpha) \geq 10$$

优选:

$$(\%\alpha) - 300(\alpha\ \alpha\ /\alpha) \geq 10$$

更优选:

$$(\%\alpha) - 350(\alpha\ \alpha\ /\alpha) \geq 10$$

图1和图2指的是按照本发明的方法在二甲基亚甲硅烷基－ 双(芴基) 二氯化锆($Me_2SiFlu_2ZrCl_2$) 存在下制得的乙烯／1-丁烯共聚物，和在亚乙基－ 双(4,5,6,7－ 四氢茚基) 二氯化锆($EBTHIZrCl_2$) 存在下制得的乙烯／1－ 丁烯共聚物。图中示出了聚合物链中1－ 丁烯二单元组的含量。

具体地说，图1报导了1－ 丁烯二单元组摩尔百分含量(%BB) 与聚合物中所含1-丁烯的摩尔百分数(%B) 的函数关系；图2报导了比率(BB／B) 与1－ 丁烯摩尔含量(%B) 的函数关系。如果1－ 丁烯单元含量相等，则本发明共聚物的1－ 丁烯二单元组的含量(%BB) 和比率(BB／B) 总是高于其它聚合物的对应值。这证实了链中 1－ 丁烯单元的分布得到了改善。

在本发明的共聚中，按照“Fineman H.,Ross S.D,J. Pol. Sci. 1950,5(2), 259”所述方法算出的反应竞聚率的乘积$r_1 \cdot r_2$(其中r_1

是α－烯烃的反应竞聚率，r_2是乙烯的反应竞聚率）似乎很低，尤其是乙烯／1－丁烯共聚物，其值低于0.1，优选低于0.08，更优选低于0.06。

本发明共聚物结构是高度局部规整性的。事实上，在^{13}C-N.M.R分析中没有由n是偶数的$(CH_2)_n$序列产生的信号。优选地，链中低于1%的CH_2基团包含在n是偶数的$(CH_2)_n$中。

本发明共聚物的特数粘度值（I.V.）通常高于1.0dl g，优选高于1.5dl／g。特性粘度可高达2.0dl／g或更高。

通常，本发明聚合物具有窄的分子量分布。分子量分布的情况可用比率Mw／Mn来表示，对本发明共聚物来说，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氯仿、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。

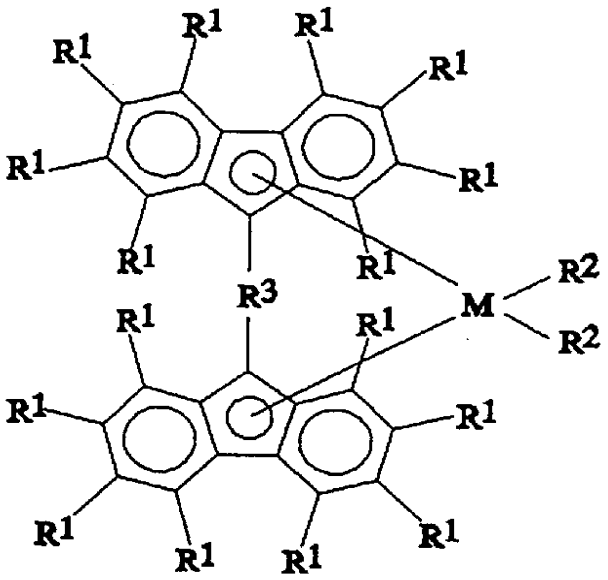
而本发明的另一个目的是由上述弹性共聚物得到的成形制品。

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α－烯烃弹性体方面例如 EPR和EPDM。

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，所述方法包括乙烯与式CH_2=CHR（其中R是含有2-10个碳原子的烷基）α－烯烃并任意地与一种或多种多烯烃进行聚合反应，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) 的金属茂化合物



(Ⅰ)

其中取代基R'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'可任意地形成包括5至8个碳原子的环，另外，取代基R'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'、-OR'、-SR'、$-NR'_2$或PR'_2，其中R'定义如上；

基团R^3选自$>CR'_2$、$>SiR'_2$、$>GeR'_2$、>NR'或>PR'，其中R'定义如上，并任选地当R^3为$>CR'_2$、$>SiR'_2$或$>GeR'_2$时，两个取代基R'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反应的产物，其中取代基R^4彼此相同或不同，为R'或卤素，和

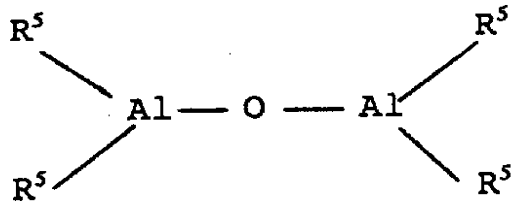
(B)铝氧烷，任选地与式AlR^4_3或$Al_2R^4_6$的铝的有机金属化合物混合，其中取代基R^4彼此相同或不同，定义如上，或为一个或多个能给出金属茂烷基阳离子的化合物。

用作组分(B)的铝氧烷可通过水与式AlR 或Al R 的铝的有机金属化合物之间的反应得到，其中取代基R 彼此相同或不同，定义如上，前提条件是至少一个R 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500:1之间，优选100:1至4000:1之间。

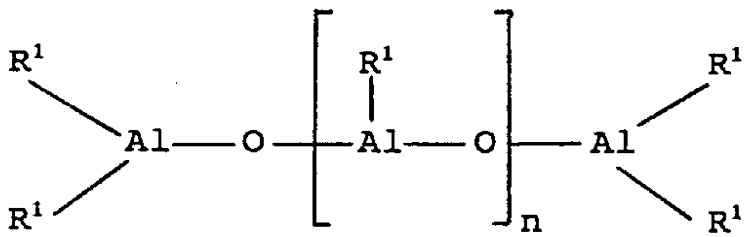
式(Ⅰ)的金属茂特别适合于其中M＝Zr，取代基R^1是氢原子、取代基R^2是氯或甲基，且取代基R^3是$>Si(CH_3)_2$基团例如亚二甲基亚甲硅烷基－双(茚基)二氯化锆。

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:

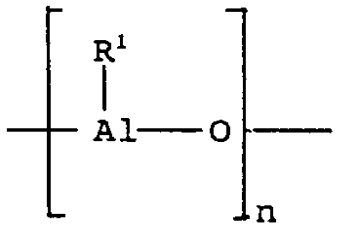


其中取代基R^5彼此相同或不同，是R^1或$-O-Al(R^5)_2$基团，并且任选地一些R^5可以是卤素或氢原子。

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:

$Al(Me)_3$,	$Al(Et)_3$,	$AlH(Et)_2$,	$Al(iBu)_3$,
$AlH(iBu)_2$,	$Al(iHex)_3$,	$Al(C_6H_5)_3$,	$Al(CH_2C_6H_5)_3$,
$Al(CH_2CMe_3)_3$,	$Al(CH_2SiMe_3)_3$,	$Al(Me)_2iBu$,	$Al(Me)_2Et$,
$AlMe(Et)_2$,	$AlMe(iBu)_2$,	$Al(Me)_2iBu$,	$Al(Me)_2Cl$,
$Al(Et)_2Cl$,	$AlEtCl_2$,	$Al_2(Et)_3Cl_3$,	

其中Me ＝甲基、Et =乙基、iBu =异丁基、iHex ＝异已基。

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250℃之间，特别是20℃至150℃之间，更好在40℃至90℃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步骤合反应使聚合温度和／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对其进行纯化处理。

催化剂组分可在聚合之间彼此接触。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1－丁烯含量以及在链中孤立的1－丁烯单元的量通过^{13}C-N.M.R分析测定。

共聚物的 ^{13}C-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／$C_2D_2Cl_2$ 3: 1 混合物中制得的。光谱是用下列参数记录的:

弛豫时间(Relaxation delay) = 12 秒(S)

扫描数 = 2000 ÷ 2500

在 Perkin-Elmer Co. Ltd 的仪器 PSC-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 4 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［η］在 135℃，在 1,2,3,4－四氢化萘中测定。

分子量分布用 GPC 测定，使用 WATERS 150 仪器于 135℃在邻二氯苯中测定。

为表征共聚物的物理－机械性能，将组成如下的混合物混炼:

100g 共聚物;

30g 碳黑 550;

5g ZnO;

1g 硬脂酸;

1g Sartomer 206，它是 ANCOMER 的商用产品;

4.5g Peroximon F40，它是 ATOCHEM 的商用产品。

用 3.5 吨的压力将这样制秋的混合物压模，压模压强为 1.96×10^4 kPa ($200kg/cm^2$)，温度为 165℃，时间为 30 分钟。制得 200 × 120 × 2mm 的板材，从中切出拉伸试样，测定永久变形(200%)和应力－应变曲线。采用 500 毫米/分的拉伸速率时行测定。

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(0.30mol) 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(0.30mol) 2.5M正丁基锂的已烷溶液。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(0.15mol) 二甲基二氯硅烷溶于100mol 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150mol水中断反应，用硫酸镁干燥有机层。然后，除去溶剂后，在真空下收集到固体用已烷重结晶。

得到37.8g或$(CH_3)_2Si(Flu)_2$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(0.0219mol)(A) 中得到的配位体$(CH_3)_2Si(Flu)_2$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空温并保持搅拌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5.1g(0.0219mol) $ZrCl_4$ 在150ml 戊烷中的悬浮液。

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(四氢茚基) 二氯化锆(EBTHI)

按照“H. H. Brintginger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

在2.6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钢制高压釜中，在80℃充入乙烯，并加入1.8mmol水、700ml正己烷和表1所示量的1-丁烯和乙烯。然后使高压釜温度比聚合物反应温度低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深液中的相对浓度。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。

得以的聚合物的特征数据在表2中给出。

由DSC分析表明熔点为40℃，相当于熔化焓(△Hf) 3.6J／g。

在^{13}C-N.M.R谱中没有发现显示在两叔碳原子之间－(CH_2) n－序列(其中n是偶数) 存在的峰。

实施例2

按照实施例1所述方法操作，只是区别在于不加正己烷，向高压釜中加入3.5mmol水和表1所示量的1-丁烯、乙烯、氢和催化剂。

聚合条件在表1中给出，所得聚合物的特征数据在表2中给出。

在DSC分析中未见熔点。

在^{13}C-N.M.R.谱中，没有观察到显示在两个叔碳原子之间的－(

$CH_2)_n$ — 序列(n为偶数) 存在的峰。

实施例3-5

按照实施例2所述方法操作，只是区别在于不加水并用(TIBAO代替TIBAL) ，向高压釜中加入表1所示量的1-丁烯、乙烯、氢和催化剂。

聚合条件在表1中给出，所得聚合物的特征数据在表2中给出。

在DSC分析中未见熔点。

在^{13}C-N.M.R.谱中，没有观察到显示在两个叔碳原子之间的—($CH_2)_n$ — 序列(n为偶数) 存在的峰。

按照Fineman-Ross法，由实施例1和实施例3-5的共聚物数据算出了下列反应竞聚率:

$r_1 = 0.00987$　　$r_2 = 5.19$　　$r_1 \cdot r_2 = 0.0512$

对比实例1-5

按照实施例1所述方法操作，只是区别在于使用4.25升高压釜，向釜中加入2090ml正己烷，并用EBTHI代替DMSBF。

聚合条件在表1中给出，所得聚合物的特征数据在表2中给出。

表 1

实施例	Zr (mmols · 10^{-3})	Al (mmols)	Al/H_2O (mol.)	A/Zr (mol.)	液相 (g)	液相 (wt.%)	液相 (g)	液相 (wt.%)	液相 (wt.%)	总压 kPa(巴)	温度 (℃)	时间 周期 (分钟)	产量 (g)	活性 (kg_{pol}/8Zr/h)
1	3.55	3.6	2	1013	37	5.57	100	16.33	/	900(9.0)	30	60	68	209.8
2	6.97	6.97	2	1000	76.2	7.08	1000	92.9	0.017	1310(13.1)	50	120	67	52.7
3	9.45	9.61	/	1017	123	12.0	900	88.0	0.016	1820(18.2)	50	60	145	168.2
4	15.3	15.3	/	1017	76.2	7.08	1000	92.9	0.017	1310(13.1)	50	60	276	197.4
5	8.36	8.36	/	1000	13.35	3.23	400	96.7	/	870(8.7)	50	60	75	98.3
对比实施例 1	1.875	1.875	2	1000	30	1.86	435	24	/	590(5.9)	50	60	17	99.4
对比实施例 2	1.88	1.88	2	1000	37	1.7	630	31.7	/	450(4.5)	50	60	42	245.6
对比实施例 3	3.75	3.75	2	1000	30	1.52	630	31.8	/	460(4.6)	50	60	35	102.3
对比实施例 4	7.5	7.5	2	1000	20.1	1.00	630	32	/	420(4.2)	50	60	97	141.0
对比实施例 5	7.5	7.5	2	1000	13.5	0.7	630	32.1	/	340(3.4)	50	60	209	305.5

表2

实施例	1-丁烯 (% mols)	N.M.R.				I.V. (dl/g)	M_w/M_n	密度 (g/cc)	永久变形 200% (%)	断裂载荷 (Mpa)	伸长率 (%)
		EE (% mols)	EB (% mols)	BB (% mols)	BB/B						
1	18.4	63.4	36.6	0	0	2.74					
2	33.9	32.9	66.2	$8.03.10^{-1}$	$2.37.10^{-2}$	1.61		0.8652			
3	30.4	40.0	59.2	$7.63.10^{-1}$	$2.51.10^{-2}$	1.84		0.8642	3	12.2	350
4	37.1	27.3	71.2	1.45	$3.92.10^{-2}$	1.54	2.4	0.8634	2		
5	43.8	15.1	82.2	2.66	$6.08.10^{-2}$	1.45					
对比实施例.1	18.6	64.0	34.8	1.18	$6.33.10^{-2}$	3.15					
对比实施例.2	19.0	63.4	35.2	1.37	$7.23.10^{-2}$	4.17					
对比实施例.3	24.8	52.7	45.1	2.22	$8.96.10^{-2}$	2.07					
对比实施例.4	30.2	43.0	53.6	3.37	$1.11.10^{-1}$	1.53			4	12.1	465
对比实施例.5	36.0	32.9	62.3	4.84	$1.34.10^{-1}$	1.16			5	9.4	440

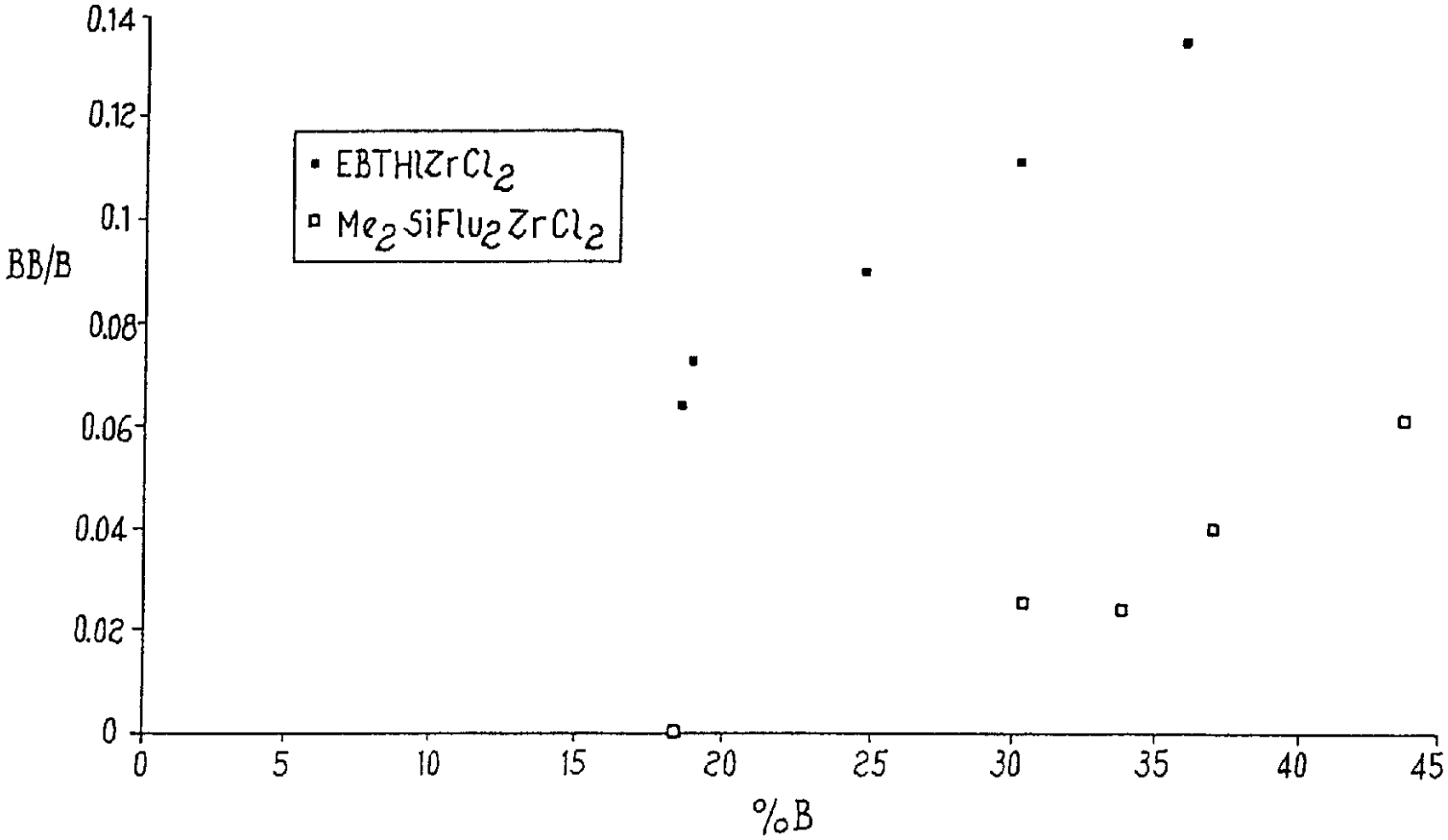
n.d. = 未测定

说 明 书 附 图

EBTHfZrCl2
Me2SiFlu2ZrCl2
%BB
%B
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45

图 1

图 2


0.14
0.12
0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
BB/B
EBTHIZrCl2
Me2SiFlu2ZrCl2
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
%B

2