



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 93106217.9

[51] Int.Cl⁵

C08F210/16

[43] 公开日 1993 年 12 月 15 日

[22] 申请日 93.5.29

[30] 优先权

[32] 92.5.29 [33] JP [31] 138152 / 92

[32] 92.5.29 [33] JP [31] 138153 / 92

[32] 92.11.27 [33] JP [31] 318125 / 92

[71] 申请人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 佐佐木俊夫 白石宽之 常法寺博文
片山博晶

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部
代理人 任宗华

C08F 4 / 645

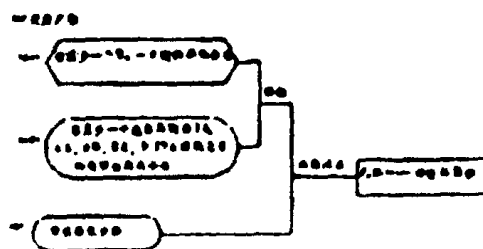
说明书页数: 43

附图页数: 9

[54] 发明名称 乙烯同 α -烯烃共聚合的催化剂以及用
它制造其共聚物的方法

[57] 摘要

一种使乙烯同 α -烯烃共聚合的催化剂, 该催化剂由钛化合物(A1)同有机金属化合物(A2)的反应产物(A)和有机铝化合物(B)所组成, (A1)含有至少一个钛-氮键, (A2)含有至少一种选自周期表 I A, II A, II B, III A 和 IV A 族的元素, 以及一种用以上催化剂制造乙烯- α -烯烃共聚物的方法。本发明可提供每单位重量过渡金属的活性高的催化剂, 以及组成分布窄, 分子量高, 耐候性, 不显色性, 透明性, 防腐蚀性及力学性能优异的乙烯- α -烯烃共聚物。



<21>

权 利 要 求 书

1. 一种使乙烯同 α -烯烃共聚合的催化剂,该催化剂由钛化合物(A1)同有机金属化合物(A2)的反应产物(A)和有机铝化合物(B)所组成,(A1)含有至少一个钛-氮键,(A2)含有至少一种选自周期表 I A, II A, II B, III A 和 IV A 族的元素。

2. 权利要求 1 的催化剂,其中,含至少一个钛-氮键的钛化合物(A1)是一种用式 $(R^1R^2N)_{4-(m+n)}-TiX_mY_n$ 代表的钛化合物,式中 R^1 和 R^2 各为含 1~30 个碳原子的烃基,它们可以相同或不同,X 指卤素,Y 指烷氧基, m 和 n 分别是被方程式 $0 \leq m \leq 3, 0 \leq n \leq 3$ 所限定的数目,条件是 $(m+n)$ 被方程 $0 \leq (m+n) \leq 3$ 所限定。

3. 权利要求 1 的催化剂,其中,选自周期表 I A, II A, II B, III A 和 IV A 族的元素是 Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Zn, Cd, B, Al, Ga, In 或 Sn。

4. 权利要求 1 的催化剂,其中,有机金属化合物是至少一种选自以下这类的有机金属化合物,它们是有机锂化合物,有机钠化合物,有机钾化合物,有机铷化合物,有机铯化合物,有机钙化合物,有机铍化合物,有机镁化合物,有机硼化合物,有机铝化合物,有机镓化合物,有机铟化合物,以及有机锡化合物。

5. 权利要求 4 的催化剂,其中,有机金属化合物(A_2)是一种有机镁化合物。

6. 权利要求 5 的催化剂,其中,有机镁化合物是至少一种选自以下列各式表示的化合物组的有机镁化合物:

(1) R^3R^4Mg , 式中 R^3 和 R^4 各指含 1~20 个碳原子的烷基,它们可以相同或不同,

(2) R^5MgZ^1 , 式中 R^5 指含 1~20 个碳原子的烷基, Z^1 指氢原子或烷氧基,

(3) R^6MgX , 式中 R^6 指含 1~20 个碳原子的烷基, X 指卤素。

7. 权利要求 4 的催化剂,其中,有机金属化合物(A_2)是一种有机锂化合物。

8. 权利要求 7 的催化剂,其中,有机锂化合物是一种以式 R^9Li 代表的有机锂化合物,式中 R^9 指含 1~20 个碳原子的烷基。

9. 权利要求 4 的催化剂,其中,有机金属化合物(A_2)是一种有机铝化合物。

10. 权利要求 9 的催化剂,其中,有机铝化合物是一种以式 $R_l^7AlZ_a^2$ 代表的有机铝化合物,式中, R^7 指含 1~20 个碳原子的烷基, Z^2 指氢原子和/或烷氧基, a 指由方程 $0 < a \leq 3$ 限定的数目,有机铝化合物也可以是一种以式 $-[Al(R^8)-O-]_l-$ 表示的链状或环状铝恶烷,式中 R^8 指含 1~20 个碳原子的烷基, l 指 ≥ 1 的整数。

11. 权利要求 1 的催化剂,其中,有机铝化合物(B)是一种以式 $R^{10}_aAlZ^3_{3-a}$ 代表的有机铝化合物(B1),式中 R^{10} 指含 1~20 个碳原子的烃基, Z^3 指氢原子和/或烷氧基, a 指被方程 $0 < a \leq 3$ 限定的数目。

12. 一种制备乙烯- α -烯烃共聚物的方法,该方法采用的催化剂由钛化合物(A1)同有机金属化合物(A2)的反应产物(A)和有机铝化合物(B)所组成,(A1)含有至少一个钛-氮键,(A2)含有至少一种选自周期表 I A, II A, II B, III A 和 IV A 族的元素。

13. 权利要求 12 的制备乙烯- α -烯烃共聚物的方法,其中,含至少一个钛-氮键的钛化合物(A1)是一种以式 $(R^1R^2N)_{4-(m+n)}TiX_mY_n$ 代表的钛化合物,式中, R^1 和 R^2 各指含 1~30 个碳原子的烃基,它们可以相同或不同, x 指卤素, Y 指烷氧基, m 和 n 分别指被方程 $0 \leq m \leq 3$ 和 $0 \leq n < 3$ 限定的数目,条件是 $(m+n)$ 被方程 $0 \leq (m+n) \leq 3$ 所限定。

14. 权利要求 12 的制备乙烯- α -烯烃共聚物的方法,其中,选自周期表 I A, II A, II B, III A 和 IV A 族的元素是锂,钠,钾,铍,镁,钙,锌,镉,硼,铝,镓,铟或锡。

15. 权利要求 12 的制备乙烯- α -烯烃共聚物的方法,其中,有机金属化合物(A2)是选自以下这类的至少一种有机金属化合物,它们是有机锂化合物,有机钠化合物,有机钾化合物,有机铍化合物,有机镁化合物,有机钙化合物,有机锌化合物,有机镉化合

物,有机硼化合物,有机铝化合物,有机镓化合物,有机铟化合物,以及有机锡化合物。

16. 权利要求 1 的制备乙烯- α -烯烃共聚物的方法,其中,有机金属化合物(A2)是一种有机镁化合物。

17. 权利要求 16 的制备乙烯- α -烯烃共聚物的方法,其中,有机镁化合物是至少一种选自用下面各式代表的这类有机镁化合物:

(1) R^3R^4 , 式中 R^3 和 R^4 各指含 1~20 个碳原子的烷基,它们可以相同或不同,

(2) R^5MgZ^1 , 式中 R^5 指含 1~20 个碳原子的烷基, Z^1 指氢原子或烷氧基,

(3) R^6MgX , 式中 R^6 指含 1~20 个碳原子的烷基, X 指卤素。

18. 权利要求 15 的制备乙烯- α -烯烃共聚物的方法,其中有机金属化合物(A2)是一种有机锂化合物。

19. 权利要求 18 的制备乙烯- α -烯烃共聚物的方法,其中有机锂化合物是一种以式 R^9Li 代表的有机锂化合物,式中 R^9 指含 1~20 个碳原子的烷基。

20. 权利要求 15 的制备乙烯- α -烯烃共聚物的方法,其中有机金属化合物(A2)是一种有机铝化合物。

21. 权利要求 20 的制备乙烯- α -烯烃共聚物的方法,其中,有机铝化合物是一种以式 $R_a^7AlZ_b^8$ 代表的有机铝化合物,式中

R^7 指含 1~20 个碳原子的烷基, Z^2 指氢原子和/或烷氧基, α 指受方程 $0 < \alpha \leq 3$ 限定的数目, 有机铝化合物也可以是一种以式 $-\text{[Al}(R^8)\text{—O—}]_l-$ 结构代表的链状或环状铝恶烷, 式中 R^8 指含 1~20 个碳原子的烷基, l 指 ≥ 1 的整数。

22. 权利要求 12 的制备乙烯- α -烯烃共聚物的方法, 其中有有机铝化合物(B)是一种以式 $R^{10}_a\text{AlZ}^3_{3-a}$ 代表的有机铝化合物(B1), 式中 R^{10} 指含 1~20 个碳原子的烷基, Z^3 指氢原子和/或烷氧基, α 指受方程 $0 < \alpha \leq 3$ 限定的数目。

乙烯同 α -烯烃共聚合的催化剂

以及用它制造其共聚物的方法

本发明涉及一种新的 *Ziegler* 催化剂以及用它制造乙烯- α -烯烃共聚物的方法。更具体地说,本发明涉及一种由新的催化剂组分和有机铝化合物组成的催化剂以及用它制造乙烯- α -烯烃共聚物的方法。更详细地说,本发明涉及一种新的催化剂以及用它制造乙烯- α -烯烃共聚物的方法,该共聚物的组成分布窄,分子量高,并具有优异的耐候性,不显色性,透明性,防腐蚀性以及力学性能。

烯烃共聚物具有广阔的用途,包括薄膜,层压制件,电线外皮,注塑制品,以及特殊的模制品。一般都知道,为了制得透明性,耐冲击性,防粘性等优异的产品,在这些用途中,优选采用的是分子量分布及组成分布窄的聚合物。尤其在共聚物的情况下,当共聚的 α -烯烃含量增加,分子量分布及组成分布对共聚物性能起的影响变得更大。因此,急切期待得到分子量分布及组成分布窄的烯烃共聚物。

制造烯烃共聚物的方法中,众所周知的一类方法采用的是所谓 *Ziegler-Natta* 催化剂,该催化剂包含周期表 IV 至 VI 族过渡金属的一种化合物以及 I 至 III 族的一种有机金属化合物。

至于 Ziegler 型固体催化剂,已经推荐采用的有由支撑在载体(如镁化合物)上的过渡金属化合物(如四氯化钛)组成的催化剂(Belg. 专利申请号 759601, *JP-B-47-46269*, *JP-B-47-26383*, 以及其它专利),有通过用有机镁化合物还原钛化合物制得的周体催化剂体系,该体系包含一种由格氏试剂和四氯化钛或烷氧基的卤化钛组成的固体催化剂组分(*JP-A-46-4391*, *JP-B-47-40959*, *JP-B-50-30102*, 以及其它专利),有固体催化剂组分通过使格氏试剂同含烷氧基的卤化钛反应,并用四氯化钛处理反应产物制得(*JP-B-57-24361*, *JP-A-56-115302*, 以及其它专利)。不过,这些催化剂所得的共聚物均具有宽的组成分布,而且其透明性和力学性能也不能令人满意。

另一方面,已知一种制造分子量分布和组成分布窄的烯烃共聚物的方法,它采用由含钒的催化剂组分和有机铝化合物催化剂组分生成的一种催化剂。不过,虽然该催化剂可以制得组成分布窄的乙烯- α -烯烃共聚物,但在高温时它的聚合活性低,因此产率也低,还由此产生显色,耐候性差,以及因残留的钒和氟引起的腐蚀问题,其结果是,共聚物必须加以充分脱灰,以避免上述问题。

为了解决这些问题,迄今已经提出了几种方法,这些方法采用的是由钛化合物或锆化合物同铝化合物组成的催化剂体系。近来,尤其提出了一种采用以下催化剂体系的方法,该体系由钛化合物或锆化合物同铝噻烷组成(日本专利申请(*KOHYO*)1-503788, *JP-A-62*

—121708)。

但是,当在高温溶液聚合中采用上述催化剂体系时,所得共聚物的分子量低,其性能因此更加不能满足实际用途。另外,就 α -烯烃的共聚能力来说,该催化剂体系是不能令人满意的,因此要求聚合系统里有较大量昂贵的 α -烯烃;这在经济上是不合算的。

至于采用由带钛—氮键的化合物和有机铝化合物组成的催化剂体系使烯烃聚合或共聚的方法,已经提出了采用以下催化剂体系的方法,该体系由支撑在卤化镁上的钛酰胺化合物形成的固体组分和有机铝化合物组成(EP—0320169,意大利专利 867243),其中一个采用的体系由钛的二苯酰胺化合物和有机铝化合物组成(EP—0104374,JP—B—42—11646),另一个体系由带芳基取代基的钛酰胺化合物和有机铝化合物组成(JP—B—42—22691),采用的还有一个体系由带低级烷基的钛酰胺化合物(如二甲基酰氨基三氯化钛)和有机铝化合物组成(J. of Polym. Sci., Part A—1, 241, 6 (1968))。

但是,上述文献揭示的催化剂体系在用于乙烯同 α -烯烃共聚时并未得到满意的结果。也就是说,EP—0320169和意大利专利 867243揭示的方法所得的乙烯— α -烯烃共聚物的组成分布宽,而EP—0104374,JP—B—42—11646,JP—B—42—22691及J of Polym. Sci. Part A—1, 241, 6(1968)所揭示的方法,其催化剂活性和共聚能力以及所得共聚物组成分布的宽度均不令人满意。

为了解决上述问题,本发明人以前提出过一种采用以下催化剂体系制造组成分布窄的乙烯- α -烯烃共聚物的方法,该体系由一种钛化合物和一种铝化合物组成(JP-A-2-77412),钛化合物用式 $(R^1R^2N)_{4-(m+n)}TiX_mY_n$ 表示,式中 R^1 和 R^2 各为含 8~30 个碳原子的饱和烃基,X 为卤素,Y 为烷氧基, m 和 n 分别为被方程 $1 \leq m \leq 3$ 和 $0 \leq n \leq 2$ 所限定的数目,条件是 $(m+n)$ 被方程 $1 \leq (m+n) \leq 3$ 所限定。

不过,以上的方法在催化剂活性方面仍然不能完全令人满意,虽然所得共聚物的组成分布有明显的改善。

鉴于上述情况,本发明的目的是提供一种新的催化剂体系以及提供一种用该体系制造乙烯- α -烯烃共聚物的方法,同时每单位重量过渡金属具有高的聚合物收率,所得共聚物的组成分布窄,分子量大,并具有优异的耐候性,不显色性,透明性,不腐蚀性,以及力学性能。

因此,按照本发明,提供了一种使乙烯同 α -烯烃共聚合的催化剂,以及用它制造乙烯- α -烯烃共聚物的方法,该催化剂由钛化合物(A1)同有机金属化合物(A2)的反应产物(A)和一种有机铝化合物(B)所组成,(A)含有至少一个钛-氮键,(A2)含有至少一种选自周期表 I A, II A, II B, III A 和 IV A 族的元素。

图 1 是用差示扫描量热法(以下简称 DSC)测定实施例 1 所得共聚物的熔融性能所示图形。

图 2 是用 DSC 测定实施例 3 所得共聚物熔融性能所示图形。

图 3 是用 DSC 测定比较实施例 1 所得共聚物熔融性能所示图形。

图 4 是用 DSC 测定实施例 7 所得共聚物熔融性能所示图形。

图 5 是用 DSC 测定实施例 8 所得共聚物熔融性能所示图形。

图 6 是用 DSC 测定实施例 9 所得共聚物熔融性能所示图形。

图 7 是用 DSC 测定实施例 10 所得共聚物熔融性能所示图形。

图 8 是用 DSC 测定比较实施例 4 所得共聚物熔融性能所示图形。

图 9 是为了便于理解本发明的流程图。该图仅表示本发明具体实施方案的一个典型例子,而本发明并不受此限制。

下面将对本发明作详细说明。

本发明所用钛化合物(AI)是一种含至少一个钛—氮键的化合物。例如,它可以是用下式代表的一种钛化合物: $(R^1R^2N)_{4-(m+n)}TiX_mY_n$,式中 R^1 和 R^2 各为含 1~30 个碳原子的烃基,它们可以相同或不同,X 是卤素,Y 是烷氧基, m 是方程 $0 \leq m \leq 3$ 所限定的数目, n 是方程 $0 \leq n \leq 3$ 所限定的数目,条件是 $(m+n)$ 被方程 $0 \leq (m+n) \leq 3$ 所限定。

上式中 X 所指的卤素可以是氯,溴,或碘,不过从催化剂活性观点来看,优选的是氯。式中的 Y 基可以是如含 1~20 个碳原子的烷氧基,诸如甲氧基,乙氧基,丙氧基,丁氧基或 2-乙基己氧基,但从

所得催化剂的性能角度来看,它是不特别受限制的。

当式中 $(m+n)$ 大于 3, 重新存在游离的 $TiCl_4$, 这不利地导致所得共聚物组成分布宽。

这类钛化合物的具体例子包括二甲氨基三氯化钛, 双(二甲氨基)二氯化钛, 三(二甲氨基)氯化钛, 四(二甲氨基)钛, 二乙氨基三氯化钛, 双(二乙氨基)二氯化钛, 三(二乙氨基)氯化钛, 四(二乙氨基)钛, 二异丙氨基三氯化钛, 双(二异丙氨基)二氯化钛, 三(二异丙氨基)氯化钛, 四(二异丙氨基)钛, 二丙氨基三氯化钛, 双(二丙氨基)二氯化钛, 三(二丙氨基)氯化钛, 四(二丙氨基)钛, 二(异丁氨基)三氯化钛, 双(二异丁氨基)二氯化钛, 三(二异丁氨基)氯化钛, 四(二异丁氨基)钛, 二叔丁氨基三氯化钛, 双(二叔丁氨基)二氯化钛, 三(二叔丁氨基)氯化钛, 四(二叔丁氨基)钛, 二丁氨基三氯化钛, 双(二丁氨基)二氯化钛, 三(二丁氨基)氯化钛, 四(二丁氨基)钛, 二己氨基三氯化钛, 双(二己氨基)二氯化钛, 三(二己氨基)氯化钛, 四(二己氨基)钛, 二辛氨基三氯化钛, 双(二辛氨基)二氯化钛, 三(二辛氨基)氯化钛, 四(二辛氨基)钛, 二癸氨基三氯化钛, 双(二癸氨基)二氯化钛, 三(二癸氨基)氯化钛, 四(二癸氨基)钛, 二(十八)烷氨基三氯化钛, 双(二(十八烷)氨基)二氯化钛, 三(二(十八烷)氨基)氯化钛, 四(二(十八烷)氨基)钛, 二苯氨基三氯化钛, 双(二苯氨基)二氯化钛, 三(二苯氨基)氯化钛, 四(二苯氨基)钛, 乙氧基(二甲氨基)二氯化钛, 乙氧基(二乙氨基)二氯化钛, 乙氧基(二丙氨基)二氯化钛,

乙氧基(二异丙氨基)二氯化钛,乙氧基(二异丁氨基)二氯化钛,乙氧基(二叔丁氨基)二氯化钛,乙氧基(二丁氨基)二氯化钛,乙氧基(二己氨基)二氯化钛,乙氧基(二辛氨基)二氯化钛,乙氧基(二苯氧基)二氯化钛,丙氧基(二甲氨基)二氯化钛,丙氧基(二乙氨基)二氯化钛,丙氧基(二丙氨基)二氯化钛,丙氧基(二异丙氨基)二氯化钛,丙氧基(二异丁氨基)二氯化钛,丙氧基(二叔丁氨基)二氯化钛,丙氧基(二丁氨基)二氯化钛,丙氧基(二己氨基)二氯化钛,丙氧基(二辛氨基)二氯化钛,丙氧基(二苯氨基)二氯化钛,丁氧基(二甲氨基)二氯化钛,丁氧基(二乙烷基)二氯化钛,丁氧基(二丙氨基)二氯化钛,丁氧基(二异丙氨基)二氯化钛,丁氧基(二异丁氨基)二氯化钛,丁氧基(二叔丁氨基)二氯化钛,丁氧基(二丁氨基)二氯化钛,丁氧基(二己氨基)二氯化钛,丁氧基(二辛氨基)二氯化钛,丁氧基(二苯氨基)二氯化钛,己氧基(二辛氨基)二氯化钛,2-乙基己氧基(二辛氨基)二氯化钛,癸氧基(二辛氨基)二氯化钛,乙氧基(二癸氨基)二氯化钛,己氧基(二癸氨基)二氯化钛,2-乙基己氧基(二癸氨基)二氯化钛,癸氧基(二癸氨基)二氯化钛,乙氧基(二(十八)烷氨基)二氯化钛,2-乙基己氧基(二(十八)烷氨基)二氯化钛,癸氧基(二(十八)烷氨基)二氯化钛,己氧基双(二辛氨基)氯化钛,2-乙基己氧基双(二辛氨基)氯化钛,癸氧基双(二辛氨基)氯化钛,己氧基双(二癸氨基)氯化钛,2-乙基己氧基双(二癸氨基)氯化钛,癸氧基双(二癸氨基)氯化钛,己氧基双(二(十八)烷氨基)氯化钛,2-乙基

己氧基双(二(十八)烷氨基)氯化钛,癸氧基双(二(十八)烷氨基)氯化钛,甲氧基三(二甲氨基)钛,乙氧基三(二甲氨基)钛,丁氧基三(二甲氨基)钛,己氧基三(二甲氨基)钛,2-乙基己氧基三(二甲氨基)钛,癸氧基三(二甲氨基)钛,甲氧基三(二乙氨基)钛,乙氧基三(二乙氨基)钛,丁氧基三(二乙氨基)钛,己氧基三(二乙氨基)钛,2-乙基己氧基三(二乙氨基)钛,癸氧基三(二乙氨基)钛,甲氧基三(二丙氨基)钛,乙氧基三(二丙氨基)钛,丁氧基三(二丙氨基)钛,己氧基三(二丙氨基)钛,2-乙基己氧基三(二丙氨基)钛,癸氧基三(二丙氨基)钛,甲氧基三(二丁氨基)钛,乙氧基三(二丁氨基)钛,丁氧基三(二丁氨基)钛,己氧基三(二丁氨基)钛,2-乙基己氧基三(二丁氨基)钛,癸氧基三(二丁氨基)钛,甲氧基三(二己氨基)钛,乙氧基三(二己氨基)钛,丁氧基三(二己氨基)钛,己氧基三(二己氨基)钛,2-乙基己氧基三(二己氨基)钛,癸氧基三(二己氨基)钛,甲氧基三(二苯氨基)钛,乙氧基三(二苯氨基)钛,丁氧基三(二苯氨基)钛,己氧基三(二苯氨基)钛,2-乙基己氧基三(二苯氨基)钛,癸氧基三(二苯氨基)钛,甲氧基三(二辛氨基)钛,乙氧基三(二辛氨基)钛,丁氧基三(二辛氨基)钛,己氧基三(二辛氨基)钛,2-乙基己氧基三(二辛氨基)钛,癸氧基三(二辛氨基)钛,甲氧基三(二癸氨基)钛,乙氧基三(二癸氨基)钛,丁氧基三(二癸氨基)钛,己氧基三(二癸氨基)钛,2-乙基己氧基三(二癸氨基)钛,癸氧基三(二癸氨基)钛,甲氧基三(二(十八)烷氨基)钛,乙氧基三(二(十八)烷氨基)钛,丁氧基三

(二(十八)烷氨基)钛,乙氧基三(二(十八)烷氨基)钛,2-乙基己氧基三(二(十八)烷氨基)钛,以及癸氧基三(二(十八)烷氨基)钛。

这类钛化合物中,其中 R^1 和 R^2 各为脂肪烃基的是优选的化合物,因为它们所得的共聚物组成分布窄。这些化合物的具体例子包括二甲氨基三氯化钛,双(二甲氨基)二氯化钛,三(二甲氨基)氯化钛,四(二甲氨基)钛,二乙氨基三氯化钛,双(二乙氨基)二氯化钛,三(二乙氨基)氯化钛,四(二乙氨基)钛,二异丙氨基三氯化钛,双(二异丙氨基)二氯化钛,三(二异丙氨基)氯化钛,四(二异丙氨基)钛,二丙氨基三氯化钛,双(二丙氨基)二氯化钛,三(二丙氨基)氯化钛,四(二丙氨基)钛,二异丁氨基三氯化钛,双(二异丁氨基)二氯化钛,三(二异丁氨基)氯化钛,四(二异丁氨基)钛,二叔丁氨基三氯化钛,双(二叔丁氨基)二氯化钛,三(二叔丁氨基)氯化钛,四(二叔丁氨基)钛,二丁氨基三氯化钛,双(二丁氨基)二氯化钛,三(二丁氨基)氯化钛,四(二丁氨基)钛,二己氨基三氯化钛,双(二己氨基)二氯化钛,三(二己氨基)氯化钛,四(二己氨基)钛,二辛氨基三氯化钛,双(二辛氨基)二氯化钛,三(二辛氨基)氯化钛,四(二辛氨基)钛,二癸氨基三氯化钛,双(二癸氨基)二氯化钛,三(二癸氨基)氯化钛,四(二癸氨基)钛,二(十八)烷氨基三氯化钛,双(二(十八)烷氨基)二氯化钛,三(二(十八)烷氨基)氯化钛,四(二(十八)烷氨基)钛,乙氧基(二甲氨基)二氯化钛,乙氧基(二乙氨基)二氯化钛,乙氧基(二丙氨基)二氯化钛,乙氧基(二异丙氨基)二氯化钛,乙氧基(二异丁氨基)二氯化钛,

乙氧基(二叔丁氧基)二氯化钛,乙氧基(二丁氧基)二氯化钛,乙氧基(二己氧基)二氯化钛,乙氧基(二辛氧基)二氯化钛,丙氧基(二甲氧基)二氯化钛,丙氧基(二乙氧基)二氯化钛,丙氧基(二丙氧基)二氯化钛,丙氧基(二异丙氧基)二氯化钛,丙氧基(二异丁氧基)二氯化钛,丙氧基(二叔丁氧基)二氯化钛,丙氧基(二丁氧基)二氯化钛,丙氧基(二己氧基)二氯化钛,丙氧基(二辛氧基)二氯化钛,丁氧基(二甲氧基)二氯化钛,丁氧基(二乙氧基)二氯化钛,丁氧基(二丙氧基)二氯化钛,丁氧基(二异丙氧基)二氯化钛,丁氧基(二异丁氧基)二氯化钛,丁氧基(二叔丁氧基)二氯化钛,丁氧基(二丁氧基)二氯化钛,丁氧基(二己氧基)二氯化钛,丁氧基(二辛氧基)二氯化钛,己氧基(二辛氧基)二氯化钛,2-乙基己氧基(二辛氧基)二氯化钛,癸氧基(二辛氧基)二氯化钛,乙氧基(二癸氧基)二氯化钛,己氧基(二癸氧基)二氯化钛,2-乙基己氧基(二癸氧基)二氯化钛,癸氧基(二癸氧基)二氯化钛,乙氧基(二(十八)烷氧基)二氯化钛,2-乙基己氧基(二(十八)烷氧基)二氯化钛,癸氧基(二(十八)烷氧基)二氯化钛,己氧基双(二辛氧基)氯化钛,癸氧基双(二辛氧基)氯化钛,己氧基双(二癸氧基)氯化钛,2-乙基己氧基双(二癸氧基)氯化钛,癸氧基双(二癸氧基)氯化钛,己氧基双(二(十八)烷氧基)氯化钛,2-乙基己氧基双(二(十八)烷氧基)氯化钛,癸氧基双(二(十八)烷氧基)氯化钛,甲氧基三(二甲氧基)钛,乙氧基三(二甲氧基)钛,丁氧基三(二甲氧基)钛,己氧基三(二甲氧基)钛,2-乙基己氧基三(二甲氧基)

基)钛,癸氧基三(二甲氧基)钛,甲氧基三(二乙氧基)钛,乙氧基三(二乙氧基)钛,丁氧基三(二乙氧基)钛,己氧基三(二乙氧基)钛,2-乙基己氧基三(二乙氧基)钛,癸氧基三(二乙氧基)钛,甲氧基三(二丙氧基)钛,乙氧基三(二丙氧基)钛,丁氧基三(二丙氧基)钛,己氧基三(二丙氧基)钛,2-乙基己氧基三(二丙氧基)钛,癸氧基三(二丙氧基)钛,甲氧基三(二丁氧基)钛,乙氧基三(二丁氧基)钛,丁氧基三(二丁氧基)钛,己氧基三(二丁氧基)钛,2-乙基己氧基三(二丁氧基)钛,癸氧基三(二丁氧基)钛,甲氧基三(二己氧基)钛,乙氧基三(二己氧基)钛,丁氧基三(二己氧基)钛,己氧基三(二己氧基)钛,2-乙基己氧基三(二己氧基)钛,癸氧基三(二己氧基)钛,甲氧基三(二辛氧基)钛,乙氧基三(二辛氧基)钛,丁氧基三(二辛氧基)钛,己氧基三(二辛氧基)钛,2-乙基己氧基三(二辛氧基)钛,癸氧基三(二辛氧基)钛,甲氧基三(二癸氧基)钛,乙氧基三(二癸氧基)钛,丁氧基三(二癸氧基)钛,己氧基三(二癸氧基)钛,2-乙基己氧基三(二癸氧基)钛,癸氧基三(二癸氧基)钛,甲氧基三(二(十八)烷氧基)钛,乙氧基三(二(十八)烷氧基)钛,丁氧基三(二(十八)烷氧基)钛,己氧基三(二(十八)烷氧基)钛,丁氧基三(二(十八)烷氧基)钛,己氧基三(二(十八)烷氧基)钛,2-乙基己氧基三(二(十八)烷氧基)钛,以及癸氧基三(二(十八)烷氧基)钛。

这些钛化合物中,当 R^1 和 R^2 各为脂肪族烷基时,尤其优选的是碳原子数为 8~30 的那些化合物。另外,即使当碳原子数 < 8 时,其

中 m 为 0 或 2 的那些化合物是更为优选的,因为它们所制得的共聚物的组成分布较窄。这类化合物的具体例子包括双(二甲氨基)二氯化钛,四(二甲氨基)钛,双(二乙氨基)二氯化钛,四(二乙氨基)钛,双(二异丙氨基)二氯化钛,四(二异丙氨基)钛,双(二丙氨基)二氯化钛,四(二丙氨基)钛,双(二异丁氨基)二氯化钛,四(二异丁氨基)钛,双(二叔丁氨基)二氯化钛,四(二叔丁氨基)钛,双(二丁氨基)二氯化钛,四(二丁氨基)钛,双(二己氨基)二氯化钛,四(二己氨基)钛,二辛氨基三氯化钛,双(二辛氨基)二氯化钛,三(二辛氨基)氯化钛,四(二辛氨基)钛,二癸氨基三氯化钛,双(二癸氨基)二氯化钛,三(二癸氨基)氯化钛,四(二癸氨基)钛,二(十八)烷氨基三氯化钛,双(二(十八)烷氨基)二氯化钛,三(二(十八)烷氨基)氯化钛,四(二(十八)烷氨基)钛,乙氧基(二甲氨基)二氯化钛,乙氧基(二乙氨基)二氯化钛,乙氧基(二丙氨基)二氯化钛,乙氧基(二异丙氨基)二氯化钛,乙氧基(二异丁氨基)二氯化钛,乙氧基(二叔丁氨基)二氯化钛,乙氧基(二丁氨基)二氯化钛,乙氧基(二己氨基)二氯化钛,乙氧基(二辛氨基)二氯化钛,丙氧基(二甲氨基)二氯化钛,丙氧基(二乙氨基)二氯化钛,丙氧基(二丙氨基)二氯化钛,丙氧基(二异丙氨基)二氯化钛,丙氧基(二异丁氨基)二氯化钛,丙氧基(二叔丁氨基)二氯化钛,丙氧基(二丁氨基)二氯化钛,丙氧基(二己氨基)二氯化钛,丙氧基(二辛氨基)二氯化钛,丁氧基(二甲氨基)二氯化钛,丁氧基(二乙氨基)二氯化钛,丁氧基(二丙氨基)二氯化钛,丁氧基(二

异丙氧基)二氯化钛,丁氧基(二异丁氧基)二氯化钛,丁氧基(二叔丁氧基)二氯化钛,丁氧基(二丁氧基)二氯化钛,丁氧基(二己氧基)二氯化钛,丁氧基(二辛氧基)二氯化钛,己氧基(二辛氧基)二氯化钛,2-乙基己氧基(二辛氧基)二氯化钛,癸氧基(二辛氧基)二氯化钛,乙氧基(二癸氧基)二氯化钛,己氧基(二癸氧基)二氯化钛,2-乙基己氧基(二癸氧基)二氯化钛,癸氧基(二癸氧基)二氯化钛,乙氧基(二(十八)烷氧基)二氯化钛,2-乙基己氧基(二(十八)烷氧基)二氯化钛,癸氧基(二(十八)烷氧基)二氯化钛,己氧基双(二辛氧基)氯化钛,2-乙基己氧基双(二辛氧基)氯化钛,癸氧基双(二辛氧基)氯化钛,己氧基双(二癸氧基)氯化钛,2-乙基己氧基双(二癸氧基)氯化钛,癸氧基双(二癸氧基)氯化钛,己氧基双(二(十八)烷氧基)氯化钛,2-乙基己氧基双(二(十八)烷氧基)氯化钛,癸氧基双(二(十八)烷氧基)氯化钛,甲氧基三(二甲氧基)钛,乙氧基三(二甲氧基)钛,丁氧基三(二甲氧基)钛,己氧基三(二甲氧基)钛,2-乙基己氧基三(二甲氧基)钛,癸氧基三(二甲氧基)钛,甲氧基三(二乙氧基)钛,乙氧基三(二乙氧基)钛,丁氧基三(二乙氧基)钛,己氧基三(二乙氧基)钛,2-乙基己氧基三(二乙氧基)钛,癸氧基三(二乙氧基)钛,甲氧基三(二丙氧基)钛,乙氧基三(二丙氧基)钛,丁氧基三(二丙氧基)钛,己氧基三(二丙氧基)钛,2-乙基己氧基三(二丙氧基)钛,癸氧基三(二丙氧基)钛,甲氧基三(二丁氧基)钛,乙氧基三(二丁氧基)钛,丁氧基三(二丁氧基)钛,己氧基三(二丁氧基)钛,2-

乙基己氧基三(二丁氨基)钛,癸氧基三(二丁氨基)钛,甲氧基三(二己氨基)钛,乙氧基三(二己氨基)钛,丁氧基三(二己氨基)钛,己氧基三(二己氨基)钛,2-乙基己氧基三(二己氨基)钛,癸氧基三(二己氨基)钛,甲氧基三(二辛氨基)钛,乙氧基三(二辛氨基)钛,丁氧基三(二辛氨基)钛,己氧基三(二辛氨基)钛,2-乙基己氧基三(二辛氨基)钛,癸氧基三(二辛氨基)钛,甲氧基三(二癸氨基)钛,乙氧基三(二癸氨基)钛,丁氧基三(二癸氨基)钛,己氧基三(二癸氨基)钛,2-乙基己氧基三(二癸氨基)钛,癸氧基三(二癸氨基)钛,甲氧基三(二(十八)烷氨基)钛,乙氧基三(二(十八)烷氨基)钛,丁氧基三(二(十八)烷氨基)钛,己氧基三(二(十八)烷氨基)钛,2-乙基己氧基三(二(十八)烷氨基)钛,以及癸氧基三(二(十八)烷氨基)钛。

这类钛化合物中,式中 m 为 1 的那些化合物尤其受到推荐,因为它们可以得到最高的催化剂活性。这类化合物的例子包括三(二辛氨基)氯化钛,三(二癸氨基)氯化钛,三(二(十八)烷氨基)氯化钛,己氧基双(二辛氨基)氯化钛,2-乙基己氧基双(二辛氨基)氯化钛,癸氧基双(二辛氨基)氯化钛,己氧基双(二癸氨基)氯化钛,2-乙基己氧基双(二癸氨基)氯化钛,癸氧基双(二癸氨基)氯化钛,己氧基双(十八烷氨基)氯化钛,2-乙基己氧基双(十八烷氨基)氯化钛,以及癸氧基双(十八烷氨基)氯化钛。

当有机金属化合物(A2)是一种有机铝化合物时,这类钛化合物式中 m 较小的那些化合物更为优选,因为它们制得的共聚物具有

更加窄的组成分布。这类化合物的例子包括四(二甲氨基)钛,四(二乙氨基)钛,四(二丙氨基)钛,四(二异丙氨基)钛,四(二异丁氨基)钛,四(二叔丁氨基)钛,四(二丁氨基)钛,四(二己氨基)钛,四(二辛氨基)钛,四(二癸氨基)钛,四(二(十八)烷氨基)钛,甲氧基三(二甲氨基)钛,乙氧基三(二甲氨基)钛,丁氧基三(二甲氨基)钛,己氧基三(二甲氨基)钛,2-乙基己氧基三(二甲氨基)钛,癸氧基三(二甲氨基)钛,甲氧基三(二乙氨基)钛,乙氧基三(二乙氨基)钛,丁氧基三(二乙氨基)钛,己氧基三(二乙氨基)钛,2-乙基己氧基三(二乙氨基)钛,癸氧基三(二乙氨基)钛,甲氧基三(二丙氨基)钛,乙氧基三(二丙氨基)钛,丁氧基三(二丙氨基)钛,己氧基三(二丙氨基)钛,2-乙基己氧基三(二丙氨基)钛,癸氧基三(二丙氨基)钛,甲氧基三(二丁氨基)钛,乙氧基三(二丁氨基)钛,丁氧基三(二丁氨基)钛,己氧基三(二丁氨基)钛,2-乙基己氧基三(二丁氨基)钛,癸氧基三(二丁氨基)钛,甲氧基三(二己氨基)钛,乙氧基三(二己氨基)钛,丁氧基三(二己氨基)钛,己氧基三(二己氨基)钛,2-乙基己氧基三(二己氨基)钛,癸氧基三(二己氨基)钛,甲氧基三(二辛氨基)钛,乙氧基三(二辛氨基)钛,丁氧基三(二辛氨基)钛,己氧基三(二辛氨基)钛,2-乙基己氧基三(二辛氨基)钛,癸氧基三(二辛氨基)钛,甲氧基三(二癸氨基)钛,乙氧基三(二癸氨基)钛,丁氧基三(二癸氨基)钛,己氧基三(二癸氨基)钛,2-乙基己氧基三(二癸氨基)钛,癸氧基三(二癸氨基)钛,甲氧基三(二(十八)烷氨基)钛,乙氧基三(二(十八)烷

氨基)钛,丁氧基三(二(十八)烷氨基)钛,己氧基三(二(十八)烷氨基)钛,2-乙基己氧基三(二(十八)烷氨基)钛,以及癸氧基三(二(十八)烷氨基)钛。

这类钛化合物(A1)可以采用例如下面文献所述的方法合成,它们是 JP-B-41-5397;JP-B-42-11646;H. Burger 等, *J. of Organomet. Chem.*, 108(1976), 69~84;H. Burger 等, *J. of Organomet. Chem.*, 20(1969), 129-139;以及 H. Burger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 365, 243~254(1991)。

按照上述方法可以合成这类钛化合物,例如用一种仲胺(i)同一种烷基碱金属(ii)反应,然后将所得的碱金属酰胺同四卤化钛反应,所述仲胺(i)可用式 $R^{11}R^{12}NH$ 代表,式中 R^{11} 和 R^{12} 各指含 1~30 个碳原子的烃基,它们可以相同或不同,烷基碱金属(ii)用式 $R^{13}M$ 表示,式中 R^{13} 指含 1~30 个碳原子的烃基, M 指某种碱金属诸如 Li 和 K,四卤化钛用式 TiX_4 表示,式中 X 指卤素,诸如氯,溴,或碘,优选是氯。

上面的合成中,可以合并同时使用两种或多种碱金属酰胺化合物。

本发明中用来合成反应产物(A)的有机金属化合物(A2)是一种含有至少一种选自周期表 I A, II A, II B, III A, 和 IV A 族元素的有机金属化合物。优选的是含至少一种选自 Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Zn, Cd, B, Al, Ga, In 和 Sn 元素的有机金属化合物。这类有机金属

化合物可以是例如,一种已知的有机锂化合物,有机钠化合物,有机钾化合物,有机铍化合物,有机镁化合物,有机钙化合物,有机锌化合物,有机镉化合物,有机硼化合物,有机铝化合物,有机镓化合物,有机铟化合物,以及有机锡化合物。优选是采用有机锂化合物,有机铍化合物,有机镁化合物,有机锌化合物,有机钾化合物,有机铝化合物或有机铟化合物。更优选的是有机镁化合物,有机锂化合物,或有机铝化合物。

本发明所用的有机镁化合物可以是含镁—碳键的任何类型有机镁化合物。该化合物(A_2)的例子包括用式 R^3R^4Mg 代表的有机镁化合物,式中, R^3 和 R^4 各指含 1~20 个碳原子的烷基,用式 R^5MgZ^1 代表的有机镁化合物,式中 R^5 指含 1~20 个碳原子的烷基, Z^1 指氢原子或烷氧基,用式 R^6MgX 代表的有机镁化合物,式中 R^6 指含 1~20 个碳原子的烷基, X 指卤素。以上各式中, R^3 , R^4 , R^5 和 R^6 可以相同或不同,并各指含 1~20 个碳原子的烷基,芳基,芳烷基,或链烯基,如甲基,乙基,丙基,异丙基,丁基,仲丁基,叔丁基,戊基,异戊基,己基,辛基,2-乙基己基,苯基,苄基,乙烯基,1-丙烯基,以及 2-丙烯基。

用式 R^3R^4Mg 代表的化合物的具体例子包括二甲基镁,二乙基镁,二丙基镁,二异丙基镁,二丁基镁,二异丁基镁,二仲丁基镁,二叔丁基镁,二戊基镁,二新戊基镁,二己基镁,二环己基镁,二苯基镁,二苄基镁,二乙烯基镁,二-2-丙烯基镁,二-2-丁烯基镁,双(三甲

基甲硅烷基甲基)镁,甲基乙基镁,甲基丙基镁,甲基异丙基镁,甲基丁基镁,甲基异丁基镁,甲基仲丁基镁,甲基叔丁基镁,甲基戊基镁,甲基新戊基镁,甲基己基镁,甲基环己基镁,甲基苯基镁,甲基苄基镁,甲基乙烯基镁,甲基-2-丙烯基镁,甲基-2-丁烯基镁,甲基-(三甲基甲硅烷基甲基)镁,乙基丙基镁,乙基异丙基镁,乙基丁基镁,乙基异丁基镁,乙基仲丁基镁,乙基叔丁基镁,乙基戊基镁,乙基新戊基镁,乙基己基镁,乙基环己基镁,乙基苯基镁,乙基苄基镁,乙基乙烯基镁,乙基-2-丙烯基镁,乙基-2-丁烯基镁,乙基(三甲基甲硅烷基甲基)镁,丙基异丙基镁,丙基丁基镁,丙基异丁基镁,丙基仲丁基镁,丙基-叔丁基镁,丙基戊基镁,丙基新戊基镁,丙基己基镁,丙基环己基镁,丙基苯基镁,丙基苄基镁,丙基乙烯基镁,丙基-2-丙烯基镁,丙基-2-丁烯基镁,丙基-(三甲基甲硅烷基甲基)镁,异丙基丁基镁,异丙基异丁基镁,异丙基-仲丁基镁,异丙基-叔丁基镁,异丙基戊基镁,异丙基新戊基镁,异丙基己基镁,异丙基环己基镁,异丙基苯基镁,异丙基苄基镁,异丙基乙烯基镁,异丙基-2-丙烯基镁,异丙基-2-丁烯基镁,异丙基(三甲基甲硅烷基甲基)镁,丁基异丁基镁,丁基-仲丁基镁,丁基叔丁基镁,丁基戊基镁,丁基新戊基镁,丁基己基镁,丁基环己基镁,丁基苯基镁,丁基苄基镁,丁基乙烯基镁,丁基-2-丙烯基镁,丁基-2-丁烯基镁,丁基(三甲基甲硅烷基甲基)镁,异丁基-仲丁基镁,异丁基-叔丁基镁,异丁基戊基镁,异丁基新戊基镁,异丁基己基镁,异丁基环己基镁,异丁基苯基

镁,异丁基苄基镁,异丁基乙烯基镁,异丁基-2-丙烯基镁,异丁基-2-丁烯基镁,异丁基(三甲基甲硅烷基甲基)镁,仲丁基-叔丁基镁,仲丁基戊基镁,仲-丁基新戊基镁,仲丁基己基镁,仲丁基环己基镁,仲丁基苯基镁,仲丁基苄基镁,仲丁基乙烯基镁,仲丁基-2-丙烯基镁,仲丁基-2-丁烯基镁,仲丁基(三甲基甲硅烷基甲基)镁,叔丁基戊基镁,叔丁基新戊基镁,叔丁基己基镁,叔丁基环己基镁,叔丁基苯基镁,叔丁基苄基镁,叔丁基乙烯基镁,叔丁基-2-丙烯基镁,叔丁基-2-丁烯基镁,叔丁基(三甲基甲硅烷基甲基)镁,戊基新戊基镁,戊基己基镁,戊基环己基镁,戊基苯基镁,戊基乙烯基镁,戊基-2-丙烯基镁,戊基-2-丁烯基镁,戊基(三甲基甲硅烷基甲基)镁,新戊基己基镁,新戊基环己基镁,新戊基苯基镁,新戊基苄基镁,新戊基乙烯基镁,新戊基-2-丙烯基镁,新戊基-2-丁烯基镁,新戊基(三甲基甲硅烷基甲基)镁,己基环己基镁,己基苯基镁,己基苄基镁,己基乙烯基镁,己基-2-丙烯基镁,己基-2-丁烯基镁,己基(三甲基甲硅烷基甲基)镁,环己基苯基镁,环己基苄基镁,环己基乙烯基镁,环己基-2-丙烯基镁,环己基-2-丁烯基镁,环己基(三甲基甲硅烷基甲基)镁,苯基苄基镁,苯基乙烯基镁,苯基-2-丙烯基镁,苯基-2-丁烯基镁,苯基(三甲基甲硅烷基甲基)镁,苄基乙烯基镁,苄基-2-丙烯基镁,苄基-2-丁烯基镁,苄基(三甲基甲硅烷基甲基)镁,乙烯基-2-丙烯基镁,乙烯基-2-丁烯基镁,以及乙烯基(三甲基甲硅烷基甲基)镁。

用式 R^5MgZ^1 代表的化合物的例子包括乙基氯化镁,丙基氯化镁,异丙基氯化镁,丁基氯化镁,仲丁基氯化镁,叔丁基氯化镁,苯基氯化镁,乙基甲氧基镁,乙基乙氧基镁,乙基丙氧基镁,乙基丁氧基镁,乙基苯氧基镁,丙基甲氧基镁,丙基乙氧基镁,丙基丙氧基镁,丙基丁氧基镁,丙基苯氧基镁,异丙基甲氧基镁,异丙基乙氧基镁,异丙基丙氧基镁,异丙基丁氧基镁,异丙基苯氧基镁,丁基甲氧基镁,丁基乙氧基镁,丁基丙氧基镁,丁基丁氧基镁,丁基苯氧基镁,仲丁基甲氧基镁,仲丁基乙氧基镁,仲丁基丙氧基镁,仲丁基丁氧基镁,仲丁基苯氧基镁,叔丁基甲氧基镁,叔丁基乙氧基镁,叔丁基丙氧基镁,叔丁基丁氧基镁,叔丁基苯氧基镁,苯基甲氧基镁,苯基乙氧基镁,苯基丙氧基镁,苯基丁氧基镁,苯基苯氧基镁。

用式 R^6MgX 代表的化合物的例子包括甲基氯化镁,乙基氯化镁,乙基溴化镁,乙基碘化镁,丙基氯化镁,丙基溴化镁,丁基氯化镁,丁基溴化镁,仲丁基氯化镁,仲丁基溴化镁,叔丁基氯化镁,叔丁基溴化镁,戊基氯化镁,异戊基氯化镁,乙烯基氯化镁,乙烯基溴化镁,1-丙烯基氯化镁,1-丙烯基溴化镁,2-丙烯基氯化镁,2-丙烯基溴化镁,苯基氯化镁,苯基溴化镁,苄基氯化镁,以及苄基溴化镁。

从生成的共聚物组成分布角度来看,有机镁化合物优选是用式 R^3R^4Mg 代表的那些化合物,其中, R^3 和 R^4 各为脂肪族烷基的化合物更为优选。这类有机镁化合物的具体例子包括二甲基镁,二乙基镁,二丙基镁,二异丙基镁,二丁基镁,二异丁基镁,二仲丁基镁,二

叔丁基镁,二戊基镁,二新戊基镁,二己基镁,二环己基镁,甲基乙基镁,甲基丙基镁,甲基异丙基镁,甲基丁基镁,甲基异丁基镁,甲基仲丁基镁,甲基叔丁基镁,甲基戊基镁,甲基新戊基镁,甲基己基镁,甲基环己基镁,乙基丙基镁,乙基异丙基镁,乙基丁基镁,乙基异丁基镁,乙基仲丁基镁,乙基叔丁基镁,乙基戊基镁,乙基新戊基镁,乙基己基镁,乙基环己基镁,丙基异丙基镁,丙基丁基镁,丙基异丁基镁,丙基仲丁基镁,丙基叔丁基镁,丙基戊基镁,丙基新戊基镁,丙基己基镁,丙基环己基镁,异丙基丁基镁,异丙基异丁基镁,异丙基仲丁基镁,异丙基叔丁基镁,异丙基戊基镁,异丙基新戊基镁,异丙基己基镁,异丙基环己基镁,丁基异丁基镁,丁基仲丁基镁,丁基叔丁基镁,丁基戊基镁,丁基新戊基镁,丁基己基镁,丁基环己基镁,异丁基仲丁基镁,异丁基叔丁基镁,异丁基戊基镁,异丁基新戊基镁,异丁基己基镁,异丁基环己基镁,仲丁基叔丁基镁,仲丁基戊基镁,仲丁基新戊基镁,仲丁基己基镁,仲丁基环己基镁,叔丁基戊基镁,叔丁基新戊基镁,叔丁基己基镁,叔丁基环己基镁,戊基新戊基镁,戊基己基镁,戊基环己基镁,新戊基己基镁,新戊基环己基镁,以及己基环己基镁。

可以用有机镁化合物同有机金属化合物的烃溶性络合物代替上述有机镁化合物。这种有机金属化合物可以是如 Li, Be, B, Al 或 Zn 的有机化合物。此外,本发明不受上述化合物所限制。

本发明所用的有机锂化合物可以是任何类型的含锂—碳键的化

合物,该化合物可用式 R^9Li 来代表,式中 R^9 指含 1~20 个碳原子的烷基。

这类有机锂化合物的具体例子包括甲基锂,乙基锂,正丙基锂,异丙基锂,正丁基锂,仲丁基锂,叔丁基锂,异丁基锂,苯基锂,芳基锂,环己基锂,以及正己基锂。其中优选的是甲基锂,乙基锂,正丙基锂,正丁基锂,仲丁基锂以及正己基锂。

有机铍化合物可以是例如二乙基铍和二丙基铍。

有机锌化合物可以是例如二乙基锌,二丁基锌和二苯基锌。

有机镉化合物可以是例如二乙基镉,二丁基镉和二苯基镉。

有机硼化合物可以是例如三乙基硼烷,三丁基硼烷和三苯基硼烷。

本发明所用的有机铝化合物可以是技术上已知的那些化合物。这类有机铝化合物是例如以式 $R_3^1AlZ_3^2$ 代表的有机铝化合物或是具有式 $-[Al(R^3-O)]_l-$ 结构的链状或环状铝恶烷。

上式中, R^1 和 R^3 各为含 1~20 个碳原子的烷基,优选含 1~10 个碳原子, Z^2 指氢原子和/或烷氧基, a 是受方程 $0 < a \leq 3$ 限制的数, l 为 ≥ 1 的整数,优选为 2~30。

用式 $R_3^1AlZ_3^2$ 表示的有机铝化合物的具体例子包括三烷基铝,诸如三甲基铝,三乙基铝,三丙基铝,三异丁基铝,三己基铝,三辛基铝,三癸基铝;三烷基氢化铝,诸如二甲基氢化铝,二乙基氢化铝,二丙基氢化铝,二异丁基氢化铝,二己基氢化铝,二辛基氢化铝,以及

二癸基氢化铝;烷氧基烷基氢化铝,诸如甲氧基甲基氧化铝,甲氧基乙基氢化铝,甲氧基异丁基氢化铝,乙氧基己基氢化铝,乙氧基辛基氢化铝,以及乙氧基癸基氢化铝;以及烷基烷氧基铝,诸如二甲基甲氧基铝,甲基二甲氧基铝,二乙基甲氧基铝,乙基二甲氧基铝,二异丁基甲氧基铝,异丁基二甲氧基铝,二己基甲氧基铝,己基二甲氧基铝,二甲基乙氧基铝,甲基二乙氧基铝,二乙基乙氧基铝,乙基二乙氧基铝,二异丁基乙氧基铝,以及异丁基二乙氧基铝。

这些化合物中,从催化剂活性的角度来看,优选的是上式中 $\alpha=3$ 的三烷基铝化合物,如三甲基铝,三乙基铝,三丙基铝,三异丁基铝,三己基铝,三辛基铝,以及三癸基铝。不过,本发明不受以上化合物的限制。

用式 $-[Al(R^8)-O]_i-$ 代表的铝恶烷的具体例子包括四甲基二铝恶烷,四乙基二铝恶烷,四丁基二铝恶烷,四己基二铝恶烷,甲基铝恶烷,乙基铝恶烷,丁基铝恶烷,以及己基铝恶烷,不过,本发明不受上述化合物的限制。

有机镓化合物可以是如二乙基镓,二丁基镓,以及二苯基镓。

有机铟化合物可以是如二乙基铟,二丁基铟,以及二苯基铟。

有机锡化合物可以是如四乙基锡,四丁基锡,以及四苯基锡。

本发明里作为催化剂一种组分的有机铝化合物(B)可以是技术上已知的那些化合物,该化合物可以是如用式 $R^{10}_2AlZ_3-$ 表示的有机铝化合物(B_1)以及具有式 $-[Al(R^{11})-O]_i-$ 所示结构的链状

或环状铝恶烷(B_2)。有机铝化合物(B)中优选的是用式 $R^{10}_aAlZ^3_l$ 代表的有机铝化合物(B_1)。上式中 R^{10} 和 R^{11} 各为含 1—20 个碳原子的烃基, 优选含 1~10 个碳原子, Z^3 指氢原子和/或烷氧基, a 是受方程 $0 < a \leq 3$ 限制的数目, l 是 ≥ 1 的整数, 优选为 2—30。

用式 $R^{10}_aAlZ^3_l$ 代表的有机铝化合物(B_1)包括三烷基铝, 诸如三甲基铝, 三乙基铝, 三丙基铝, 三异丁基铝, 三己基铝, 三辛基铝, 以及三癸基铝; 二烷基氢化铝, 诸如二甲基氢化铝, 二乙基氢化铝, 二丙基氢化铝, 二异丁基氢化铝, 二己基氢化铝, 二辛基氢化铝, 以及二癸基氢化铝; 烷氧基氢化铝, 诸如甲氧基甲基氢化铝, 甲氧基乙基氢化铝; 甲氧基异丁基氢化铝, 乙氧基己基氢化铝, 乙氧基辛基氢化铝, 以及乙氧基癸基氢化铝; 烷基烷氧基铝, 诸如二甲基甲氧基铝, 甲基二甲氧基铝, 二乙基甲氧基铝, 乙基二甲氧基铝, 二异丁基甲氧基铝, 异丁基二甲氧基铝, 二己基甲氧基铝, 己基二甲氧基铝, 二甲基乙氧基铝, 甲基二乙氧基铝, 二乙基乙氧基铝, 乙基二乙氧基铝, 二异丁基乙氧基铝, 以及异丁基二乙氧基铝。

从催化剂活性观点来看, 这类化合物优选的是三烷基铝, 它们是式中 $a=3$ 的化合物, 诸如三甲基铝, 三乙基铝, 三丙基铝, 三异丁基铝, 三己基铝等。不过, 本发明不受上述化合物限制。

用式 $-[Al(R^{11})-O]_l-$ 代表的铝恶烷(B_2)的具体例子包括四甲基二铝恶烷, 四乙基二铝恶烷, 四丁基二铝恶烷, 四己基二铝恶烷, 甲基铝恶烷, 乙基铝恶烷, 丁基铝恶烷, 己基铝恶烷等。不过, 本发

明不受上述化合物限制。

组分(B)可以在很宽范围使用,诸如通常相对于1摩尔组分(A)的钛原子为0.01~10,000摩尔,但优选的范围相对于1摩尔钛原子为0.05—500摩尔,更优选为0.1~50摩尔。

下面,对本发明的反应产物(A)的合成加以说明。反应过程具体如附图所示。

反应产物(A),即本发明的催化剂组分之一可以通过使钛化合物(A1)同有机金属化合物(A2)反应制取。当由此所得反应产物含有固体时,该反应产物优选以淤浆形式使用,也可以通过过滤除去固体,单用所得液体供聚合之用。单独使用固体是不适宜的,因为生成

的固体同液体组分相比,其催化活性很低,而且所得共聚物的组成分布宽。

钛化合物(A1)同有机金属化合物(A2)的反应可以通过将(A2)加入(A1)或将(A1)加入(A2)进行。

反应温度通常为 $-50\sim 230^{\circ}\text{C}$,优选为 $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。反应时间不受特别限制,但通常为1分钟到2小时。

按照有机金属化合物(A2)中金属原子同钛化合物(A1)中钛的原子比计算的(A2)用量通常为 $0.01\sim 100$,优选为 $0.05\sim 50$,又以 $0.1\sim 10$ 为佳。

本发明的催化剂组分和催化剂是用来制取乙烯- α -烯烃共聚物的。本文述及的该共聚物是由乙烯同一种或多种 α -烯烃制成。

α -烯烃的具体例子包括含 $3\sim 30$ 个碳原子的 α -烯烃,诸如丙烯,丁烯-1,戊烯-1,己烯-1,4-甲基戊烯-1,辛烯-1,癸烯,十八碳烯,以及二十碳烯。

为了改善共聚物的硫化性能,也可以用二烯类共聚。这类二烯类化合物的具体例子包括1,3-丁二烯,二环戊二烯,三环戊二烯,5-甲基-2,5-降冰片二烯,5-亚甲基-2-降冰片烯,5-乙烯基-2-降冰片烯,5-异丙烯基-2-降冰片烯,5-(2'-丁烯基)-2-降冰片烯,1,5,9-环(十二)三烯,6-甲基-4,7,8,9-四氢茚,反式-1,2-二乙烯基环丁烷,1,4-己二烯,4-甲基-1,4-己二烯,1,3-己二烯,1,6-辛二烯,以及6-甲基-1,5-庚二烯。不过,本发明不

受上述化合物限制。

按照本发明所得共聚物的密度为 $0.85 \sim 0.95 \text{g/cm}^3$, 优选为 $0.88 \sim 0.95 \text{g/cm}^3$, 又以 $0.90 \sim 0.95 \text{g/cm}^3$ 为更佳。

用本发明的催化剂组分或催化剂制造乙烯- α -烯烃共聚物的方法的一个例子说明如下。

各催化剂组分喂入聚合容器的方法除了应在惰性气氛(如氮或氩气)及无水份的条件下进行外不受特别的限制。催化剂组分(A)和(B)可各自单独喂料,也可以事先彼此接触后喂料。

聚合温度通常可在 $-30 \sim 300^\circ\text{C}$ 范围,但优选为 $0 \sim 280^\circ\text{C}$, 又以 $20 \sim 250^\circ\text{C}$ 为更佳。聚合压力不受特别限制,但从工业实施及经济效益来看,宜为约 $3 \sim 1500$ 大气压。

聚合可以连续或间歇进行。它可以是采用某种惰性烃溶剂淤浆聚合或溶液聚合(诸如丙烷,丁烷,戊烷,己烷,和辛烷,也可以是不用溶剂的液相或气相聚合。

另外,为了调节本发明共聚物的分子量,可以在聚合系统里添加某种链转移剂,诸如氢。

按照本发明制得一种每单位重量过渡金属具有高催化活性的催化剂,由此可提高生产率,而且使得制取高分子量和窄组成分布的乙烯- α -烯烃共聚物成为可能;由此可以提供耐候性,不显色性,透明性,防腐蚀性及力学性能优异的乙烯- α -烯烃共聚物。

本发明将参照实施例和比较实施例在下面作更详细的说明。

实施例所述的聚合物性质用以下方法测定。

采用红外光谱仪 (JASCO—302, 日本 BUNKO KOGYO 株式会社出品) 测定乙烯和 α -烯烃的特征吸收, 来测得 α -烯烃的含量。

采用乌氏粘度计在四氢萘溶液中于 135℃ 测定特性粘度 $[\eta]$ 。

采用差示扫描量热法 (DSC) 测定用下面的方程定义的平均熔点 (T_m) 作为代表组成分布的量度。 $\langle T_m \rangle$ 数值较小表明组成分布较窄。

$$\langle T_m \rangle = \frac{\sum (H_i \times t_i)}{\sum H_i}$$

式中 $50^\circ\text{C} < t_i < 120^\circ\text{C}$, H_i 指在温度 t_i 时的熔融能 (w/g)

实施例 1

(1) 反应产物 (A) 的合成

钛化合物 (A_1) 的合成:

用氩气吹洗装有搅拌器, 滴液漏斗和温度计的一只 300 毫升烧瓶, 然后加入 18.1ml (60 毫摩尔) 二辛胺和 150ml 己烷。

再从滴液漏斗中在搅拌下逐滴加入用己烷稀释的 38.7ml (60 毫摩尔) 正丁基锂, 时间为 30 分钟, 同时保持烧瓶里溶液温度为 5℃。加料完毕后, 反应再在 5℃ 进行 2 小时, 在 30℃ 进行 2 小时。

往以上反应所得液体混合物里从滴液漏斗逐滴加入 2.2ml (20 毫摩尔) 用己烷稀释的 TiCl_4 , 时间为 30 分钟, 同时保持液体混合物温度为 5℃。加料完毕后, 反应再在 5℃ 进行一小时, 在 30℃ 进行 2 小

时,以制得 20 毫摩尔(作为 100%产率)用组成式 $[(C_8H_{17})_2N]_3TiCl$ 代表的钛化合物。钛化合物(A_1)同有机金属化合物(A_2)的反应:

在以上所得反应产物里加入 30ml(19.8 毫摩尔)用庚烷稀释的丁基乙基镁(下面简称 *BEM*)(*Tosoh-Akzo* 公司出品),使所得混合物反应一小时,同时保持反应温度为 30℃,以得到 20 毫摩尔反应产物(A)(下面称作“组分(A)”)。(催化剂浓度:0.077 毫摩尔 Ti/ml)。

(2) 乙烯的聚合

将一台内容积 400ml 的高压釜经真空干燥并用氩气吹洗,高压釜装有搅拌器和温度计。然而加入 100 毫升甲苯作溶剂,800 毫摩尔己烯-1 作 α -烯烃,加热反应器直到 180℃。此后,往反应器里喂入乙烯,同时调节乙烯压力到 25kg/cm²。在反应系统稳定之后,喂入 0.1 毫摩尔三乙基铝(下文简称 *TEA*)作有机铝化合物(B),随后喂入 0.063 毫摩尔在上面(1)中合成得的组分(A)。再使聚合进行 2 分钟,同时控制温度在 180℃。聚合的结果,每 1 摩尔过渡金属制得 47,000g 共聚物(活性:47,000 克共聚物/摩尔 M)。该结果示于表 1。用 *DSC* 测定所得共聚物的熔融性能,所得图形示于图 1。图 1 中,横座标上的数字指温度(℃),纵座标上的数字指熔融能(mW)。该图中,由于熔融峰在温度较低端,组成分布往往较窄。所得共聚物的组成分布表明很窄。

实施例 2

按照实施例 1(1)中合成反应产物(A)的相同方法合成一种反应产物,不同之处在于,用二己基镁(简称 *DHM*, *Tosoh-Akzo* 公司出品)代替 *BEM*,然后按照实施例 1 相同的方法使乙烯聚合,不同之处在于,用上面所得的反应产物代替实施例 1 的反应产物(A)。结果示于表 1。制得如实施例 1 那样的组成分布窄的聚合物。

表 1

	反应产物 (A)		有机铝化合物 (B)	聚合温度 (°C)	催化剂 活性 (共聚物克 / mol. M)	共聚单体 含量 *1) (重量%)	[η]	<Tm> (°C)
	钛化合物	有机金属 化合物 *2)						
实施例 1	$[(C_8H_{17})_2N]_3TiCl$	BEM	TEA	180	47000	10.4	0.55	98.4
" 2	"	DHM	"	"	23000	9.2	0.63	98.5
" 3	"	BEM	"	70	68000	10.0	1.53	94.4
比较实施例 1	"	—	"	"	9200	7.6	2.75	103.8
实施例 4	$[(C_2H_5)_2N]_2TiCl_2$	BEM	TIBA	180	6300	6.6	0.66	98.7
比较实施例 2	"	—	"	"	940	—	—	—
实施例 5	$[(C_8H_{17})_2N]_3TiCl$	BEM	THA	"	43000	10.9	0.60	97.9
" 6	"	7.5E	TEA	70	36000	8.8	1.51	99.6

附注: *1) 除了实施例 3 和 6 和比较实施例 1 用的是丁烯-1, 共聚单体是己烯-1

*2) BEM: $(n-C_4H_9)Mg(C_2H_5)$ DHM: $(n-C_6H_{13})_2Mg$ 7.5E: $7.5(n-C_4H_9)_2Mg \cdot (C_2H_5)_3Al$
 TEA: $(C_2H_5)_3Al$ THA: $(n-C_6H_{13})_3Al$ TIBA: $[(CH_3)_2CHCH_2]_3Al$

实施例 3

乙烯的聚合

将一台内容积 400ml 的装有搅拌器和温度计的高压釜在真空下干燥并用氩气吹洗。然后加入 82 克丁烷作溶剂和 321 毫摩尔丁烯-1 作 α -烯烃, 加热反应器直到 70°C, 此后, 往反应器里喂入氢和乙烯, 并调节氢压至 1.0kg/cm², 乙烯压力至 6.0kg/cm²。在反应体系稳定之后, 往里加入 0.25 毫摩尔 TEA 作有机铝化合物(B), 随后喂入 0.16 毫摩尔实施例 1 (1) 合成得的组分(A)。使聚合再进行 60 分钟, 并调节温度在 70°C。结果示于表 1。制得如实施例 1 那样的组成分布窄的聚合物(见图 2)。

比较实施例 1

按照实施例 3 相同的方法使乙烯聚合, 不同之处在于, 聚合中采用 0.16 毫摩尔以组成式 $[(C_8H_{17})_2N]_3TiCl$ 表示的钛化合物 (A1) 代替组分(A)。结果示于表 1。聚合结果表明, 催化剂活性低, 所得聚合物具有宽的组成分布(见图 3)。

实施例 4

(1) 反应产物(A)的合成

钛化合物(A1)的合成:

用氩气冲洗一只装有搅拌器, 滴液漏斗和温度计的 300ml 烧瓶, 然后往里加入 6.3ml (60 毫摩尔) 二乙胺和 150ml 己烷。

然后从滴液漏斗用 30 分钟逐滴加入 38.7ml(60 毫摩尔)用己烷稀释的正丁基锂,同时保持瓶中溶液温度为 5℃。加料完毕后,再使反应在 5℃进行 2 小时,在 30℃进行 2 小时。

随后,从滴液漏斗用 30 分钟逐滴将 3.3ml(30 毫摩尔)用己烷稀释的 $TiCl_4$ 加入由上面反应制得的液体混合物,同时保持温度为 5℃。加料完毕之后,再使反应在 5℃进行一小时,在 30℃进行 2 小时,以制得 30 毫摩尔(产率作为 100%)以组成式 $[(C_2H_5)_2N]_2TiCl_2$ 表示的钛化合物(A1)。

钛化合物(A1)同有机金属化合物(A2)的反应:

将 45.5ml(30 毫摩尔)用庚烷稀释的丁基乙基镁(BEM, Tosoh-Akzo 公司出品)加入上面所得的反应产物,使所得混合物反应一小时,同时保持温度为 30℃,以得到 21.2 毫摩尔反应产物(A)(催化剂浓度:0.112 毫摩尔 Ti/ml)。

(2) 乙烯的聚合

按实施例 1(2)同样的方法进行聚合,不同之处在于,用作反应产物(A)的是上面(1)中合成得到的 0.063 毫摩尔组分(A),用作有机铝化合物(B)的是 0.1 毫摩尔三异丁基铝(简称 TIBA)。结果示于表 1。制得如实施例 1 那样的组成分布窄的聚合物。

比较实施例 2。

按照实施例 4 同样的方法进行聚合,不同之处在于,加入以组成式 $[(C_2H_5)_2N]_2TiCl_2$ 表示的 0.063 毫摩尔钛化合物,代替实施例

4 (2) 乙烯聚合中所用的组分(A)。结果示于表 1。聚合结果表明,该催化剂的活性很低。

实施例 5

按实施例 1 同样的方法进行聚合,不同之处在于,加入 0.1 毫摩尔三己基铝(简称 *THA*)作有机铝化合物代替用于实施例 1(2)乙烯聚合中所用的 *TEA*。聚合结果示于表 1。制得如实施例 1 那样的组成分布窄的聚合物。

实施例 6

按 实施例 3 同样方法制备反应产物,不同之处在于,用 *MAG-ALA7.5E*(商标名称,组成式: $7.5(n-C_4H_9)_2Mg \cdot (C_2H_5)Al$, *Tosoh-Akzo* 公司出品)代替实施例 3(1)合成反应产物(A)中所用的 *BEM*,然后按实施例 3 同样的方法使乙烯聚合,不同之处在于,采用上面制得的反应产物。结果示于表 1。聚合反应产生如同实施例 3 那样的组成分布窄的聚合物。

实施例 7

(1) 反应产物(A)的合成

按实施例 1 同样的方法合成反应产物(A),不同之处在于,用 12.0ml 1.67 摩尔/升正丁基锂的己烷溶液代替用于合成实施例 1 (1) 反应产物(A)的用庚烷稀释的 *BEM*,以制得 20 毫摩尔反应产物(A)(催化剂浓度:0.087 毫摩尔 *Ti/ml*)。

(2) 乙烯同丁烯-1 的共聚

将一台装有搅拌器和温度计的内容积为 3000ml 的高压釜在真空下干燥并用氩气吹洗。然后,往反应器里加入压力为 300mmHg 的氢气,765 克丁烷溶剂以及 140 克丁烯-1(α -烯烃),加热反应器直到 70℃。此后喂入乙烯,同时调节乙烯压力到 6kg/cm²。在反应系统稳定之后,往反应器里喂入 1.6 毫摩尔三乙基铝(TEA)作有机铝化合物(B),随后喂入上面(1)中合成得的 0.39 毫摩尔组分(A),使聚合进行 2 小时,并调节温度为 70℃。由于聚合的结果,制得 30.0 克共聚物(催化剂活性:76,900 克共聚物/mol·Ti·小时)。结果示于表 2。按照 JIS K-6760 在 190℃下测定所得共聚物的熔融指数。用 DSC 测定所得共聚物的熔融性能,所得图形示于图 4。图 4 中,横座标数字指温度(℃),纵座标指熔融能。该图中,由于熔融峰在温度较低的一端,组成分布往往较窄。所得共聚物的组成分布表示出很窄。

实施例 8

按实施例 7 同样方法进行乙烯同丁烯-1 的共聚合,不同之处在于,用 20 毫摩尔仲丁基锂代替组分(A)合成中的正丁基锂,由此所得组分用于共聚合。其结果制得 21.0 克共聚物(催化剂活性:53,900)。所得结果示于表 2 和图 5。

表 2

	反应产物 (A)		有机铝化合物 (B)	催化剂活性 克聚合物/摩尔 Ti-小时	共聚单体含 量 (重量%)	熔融 指数	<T _m > (°C)
	钛化合物	有机金属化合物					
实施例 7	$[(C_8H_{17})_2N]_3TiCl$	n-BuLi	TEA	76,900	8.6	5.8	95.1
实施例 8	$[(C_8H_{17})_2N]_3TiCl$	sec-BuLi	TEA	53,900	7.9	4.9	95.6

实施例 9

(1) 反应产物(A)的合成

钛化合物(A1)的合成:

将一只装有搅拌器,滴液漏斗和温度计的 300ml 烧瓶用氩气吹洗,往里加入 18.1ml (60 毫摩尔)二辛胺和 150ml 己烷。

然后,从滴液漏斗用 30 分钟时间逐滴加入 38.7ml (60 毫摩尔)用正己烷稀释的正丁基锂,同时保持瓶中溶液温度为 5℃。加料完毕之后,使反应在 5℃再进行 2 小时,在 30℃进行 2 小时。

接着,从滴液漏斗将 1.65ml (15 毫摩尔)用己烷稀释的 $TiCl_4$ 在 30 分钟时间内逐滴加入上面反应所得液体混合物,同时保持该混合物的温度为 5℃。加料完毕之后,使反应再在 5℃进行一小时,在 30℃进行 2 小时,由此得到 15 毫摩尔(作为 100%产率)以组成式 $[(C_8H_{17})_2N]_4Ti$ 表示的钛化合物(A1)。

钛化合物(A1)同有机金属化合物(A2)的反应:

将 30ml (30 毫摩尔)用己烷稀释的三乙基铝(A2)加入上面所得的钛化合物,使所得混合物反应一小时,并保持温度为 30℃,以制得 10.5 毫摩尔反应产物(A)(催化剂浓度:0.062 毫摩尔 Ti/ml)。

(2) 乙烯的聚合

将一台装有搅拌器和温度计的内容积 400ml 的高压釜真空干燥,并用氩气吹洗。然后,往里加入 100ml 甲苯作溶剂和 800 毫摩

尔己烯-1 作 α -烯烃, 加热反应器直到 180°C 。此后, 将乙烯喂入反应器, 同时调节乙烯压力到 $25\text{kg}/\text{cm}^2$ 。在反应系统稳定之后, 将 0.5 毫摩尔三乙基铝 (TEA) 作为有机铝化合物 (D) 喂入反应器, 随后, 将 0.32 毫摩尔在上面 (1) 中合成得的组分 (A) 喂入反应器。接着, 使聚合进行 2 分钟, 同时调节温度在 180°C 。由于聚合的结果, 每 1 摩尔过渡金属制得 8750 克共聚物 (催化剂活性: $8750\text{克共聚物}/\text{mol} \cdot \text{M}$)。结果示于表 3。用 DSC 测定所得共聚物的熔融性能, 所得图形示于图 6。该图中, 横座标上的数字指温度 ($^{\circ}\text{C}$), 纵座标上的数字指熔融能 (μW)。图 6 中, 由于熔融峰在温度较低的一端, 组成分布往往较窄。从该图测得的 $\langle T_m \rangle$ 为 98.1°C 。显示所得共聚物的组成分布很窄。

表 3

	反应产物 (A)		有机铝化合 物 (B)	聚合温度 (°C)	催化活性 克共聚物/ mol·M	共聚单体含 量 *1 (重量%)	[η]	<Tm> (°C)
	钛化合物	有机金属 化合物 *2						
实施例 9	$[(C_8H_{17})_2N]_4Ti$	TEA	TEA	180	8750	10.4	0.67	98.1
比较实施例 3	"	DEAC	—	"	150	8.1	—	—
实施例 10	"	TEA	TEA	70	32000	9.0	1.81	97.6
比较实施例 4	$[C_8H_{17})_2N]_3TiCl$	—	"	"	9200	7.6	2.75	103.8
实施例 11	$[(C_8H_{17})_2N]_4Ti$	TEA	THA	180	7300	11.3	0.66	96.3
实施例 12	$[(C_2H_5)_2N]_4Ti$	"	TEA	"	7280	12.6	0.60	92.8
比较实施例 6	"	—	"	"	750	10.4	0.44	98.2
实施例 13	$[(C_8H_{17})_2N]_4Ti$	TIBA	"	"	8280	10.2	0.64	98.8
实施例 14	"	MAO	"	"	8230	10.1	0.67	98.5
实施例 15	"	TEA	"	"	5600	5.0	0.94	99.7

附注: *1 除了在实施例 10 和比较实施例 4 中用丁烯-1, 实施例 15 中用己烯-1 和 1, 3-丁二烯以外, 共聚单体是己烯-1。

*2 TEA: 三乙基铝, DEAC: 二乙基氯化铝, THA: 三己基铝, TIBA: 三异丁基铝, MAO: 甲基铝氧烷

比较实施例 3

按照实施例 9 同样的方法进行聚合,不同之处在于,用 47 毫摩尔二乙基氯化铝(简称 *DEAC*)作有机金属化合物代替在钛化合物(A1)同有机金属化合物(A2)反应合成实施例 9(1)的反应产物(A)中所用的 *TEA*,在上面(2)的乙烯聚合中没有加入 *TEA*。结果示于表 3。同实施例 9 相对照,该催化剂的活性很低。

实施例 10

乙烯的聚合

将一台装有搅拌器和温度计的内容积为 400ml 的高压釜真空干燥并用氩气吹洗。然后,往里加入 75 克丁烷作溶剂和 446 毫摩尔丁烯-1 作 α -烯烃,加热反应器直到 70℃。再将氩和乙烯喂入反应器,同时调节氩压到 0.5kg/cm²,乙烯压力到 6.0kg/cm²。反应系统稳定之后,往反应器喂入 0.5 毫摩尔 *TEA* 作有机铝化合物(B),随后喂入 0.32 毫摩尔实施例 9(1)合成得的组分(A)。聚合进行 60 分钟,同时调节温度在 70℃。结果示于表 3。制得如同实施例 9 那样的组成分布窄的聚合物(见图 7)。

比较实施例 4

按实施例 10 同样的方法进行聚合,不同之处在于,用实施例 9 (2)乙烯聚合中的 0.25 毫摩尔三乙基铝(*TEA*)作有机铝化合物(B),用 0.16 毫摩尔以组成式 $[(C_8H_{17})_2N]_3TiCl$ 代表的钛化合物代替

组分(A)。由此得结果示于表 3。聚合的结果,同实施例 10 相比,催化剂的活性较低,所得聚合物的组成分布较宽(见图 8)。

实施例 11

按照实施例 9 同样的方法进行聚合,不同之处在于,用 0.5 毫摩尔三己基铝 (THA) 作有机铝化合物(B)代替实施例 9(2)乙烯聚合中所用的 TEA。聚合结果示于表 3。制得如同实施例 9 那样的组成分布窄的聚合物。

实施例 12

(1) 反应产物(A)的合成

钛化合物的合成(A1):

将一只装有搅拌器,滴液漏斗和温度计的 300ml 烧瓶用氩气吹洗,往里加入 6.3ml(60 毫摩尔)二乙胺和 150ml 己烷。

然后,从滴液漏斗用 30 分钟时间逐滴加入用己烷稀释的 38.7ml(60 毫摩尔)正丁基锂,同时保持瓶中溶液温度为 5℃。加料完毕后,反应再在 5℃ 进行 2 小时,在 30℃ 进行 2 小时。

接着,从滴液漏斗用 30 分钟时间将 1.65ml(15 毫摩尔)用己烷稀释的 $TiCl_4$ 逐滴加入上面反应所得的液体混合物,同时保持温度为 5℃。加料完毕后,再使反应在 5℃ 进行一小时,在 30℃ 进行 2 小时,以制得 15 毫摩尔(作为 100% 产率)以组成式 $[(C_2H_5)_2N]_4Ti$ 表示的钛化合物(A1)。

钛化合物(A1)同有机金属化合物(A₂)的反应:

将用己烷稀释的 30ml(30 毫摩尔)三乙基铝加入上面得到的反应混合物,使所得混合物反应一小时,同时保持温度为 30℃,以制得 11.0 毫摩尔反应产物(A)(催化剂浓度:0.063 摩尔 Ti/ml)。

(2)乙烯的聚合

按照实施例 9(2)同样的方法进行聚合,不同之处在于,采用上面(1)中合成得的 0.32 毫摩尔组分(A)作反应产物(A)。结果示于表 3。制得如同实施例 9 那样的组成分布窄的聚合物。

比较实施例 5

按照实施例 12 同样的方法进行聚合,不同之处在于,实施例 12(2)的乙烯聚合中用 1.1 毫摩尔 TEA 和用 0.32 毫摩尔按实施例 12(1)同样方法合成得的钛化合物 $[(C_2H_5)_2N]_4Ti$ 代替组分(A)。聚合结果示于表 3。同实施例 12 相比较,该催化剂的活性低。

实施例 13

按实施例 9 同样的方法合成反应产物(A),不同之处在于,在合成实施例 9(1)的反应产物(A)中用三异丁基铝(TIBA)代替 TEA,然后,按实施例 9 同样的方法进行聚合,不同之处在于,采用上面合成得的反应产物(A)。结果示于表 3。制得如同实施例 9 那样的组成分布窄的聚合物。

实施例 14

按实施例 9 同样的方法合成反应产物(A),不同之处在于,在合成实施例 9(1)的反应产物(A)中,用甲基铝氧烷(简称 MAO)

(*Tosoh-Akzo* 公司出品)代替 *TEA*,然后按实施例 9 同样的方法进行聚合,不同之处在于,采用上面合成得的反应产物。结果示于表 3。制得如同实施例 9 那样的组成分布窄的聚合物。

实施例 15

按实施例 9 同样的方法进行聚合,不同之处在于,在实施例 9 (2)聚合中还加入 1 克 1,3-丁二烯。结果示于表 3。所得聚合物显示 21.2 的碘值。该值是采用红外光谱仪(*JASCO-302*),日本 *BUNKO KOGYO* 株式会社出品)测定二烯的特征吸收得到。

图1

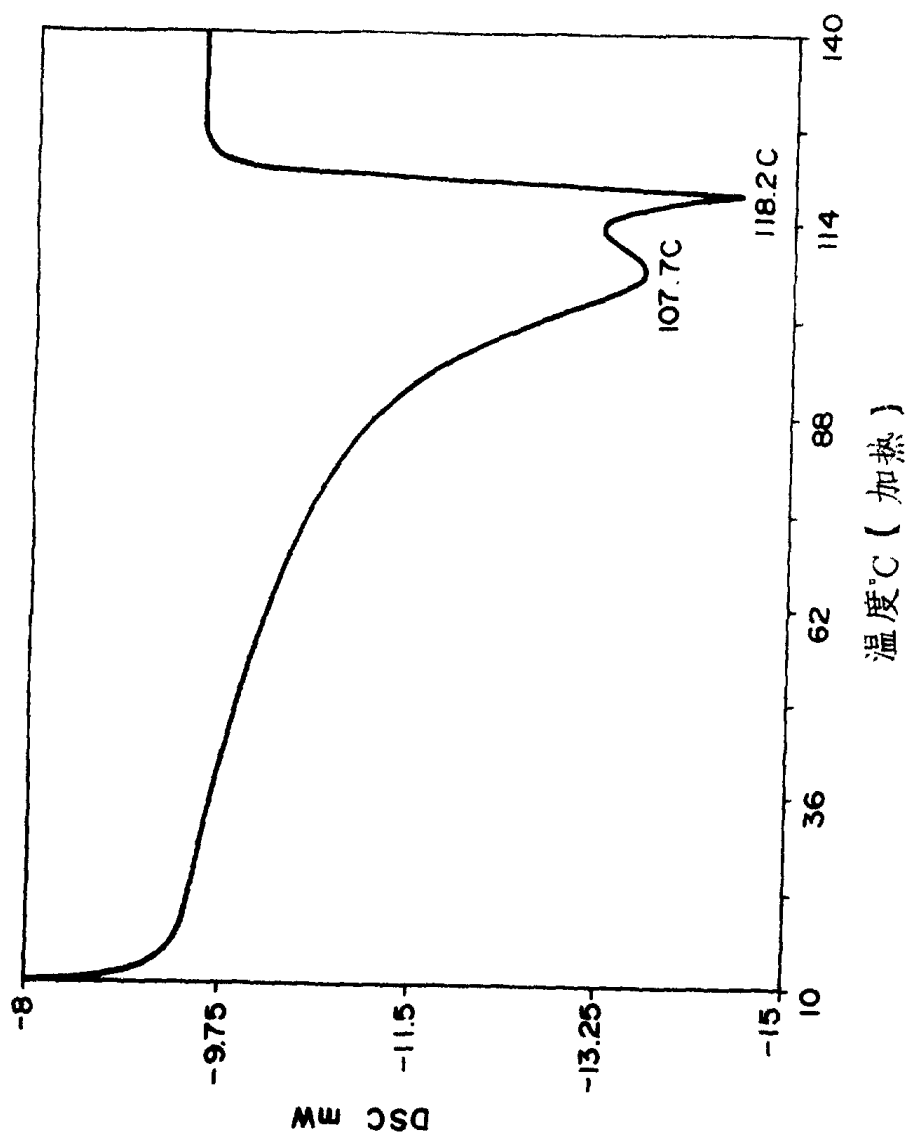


图2

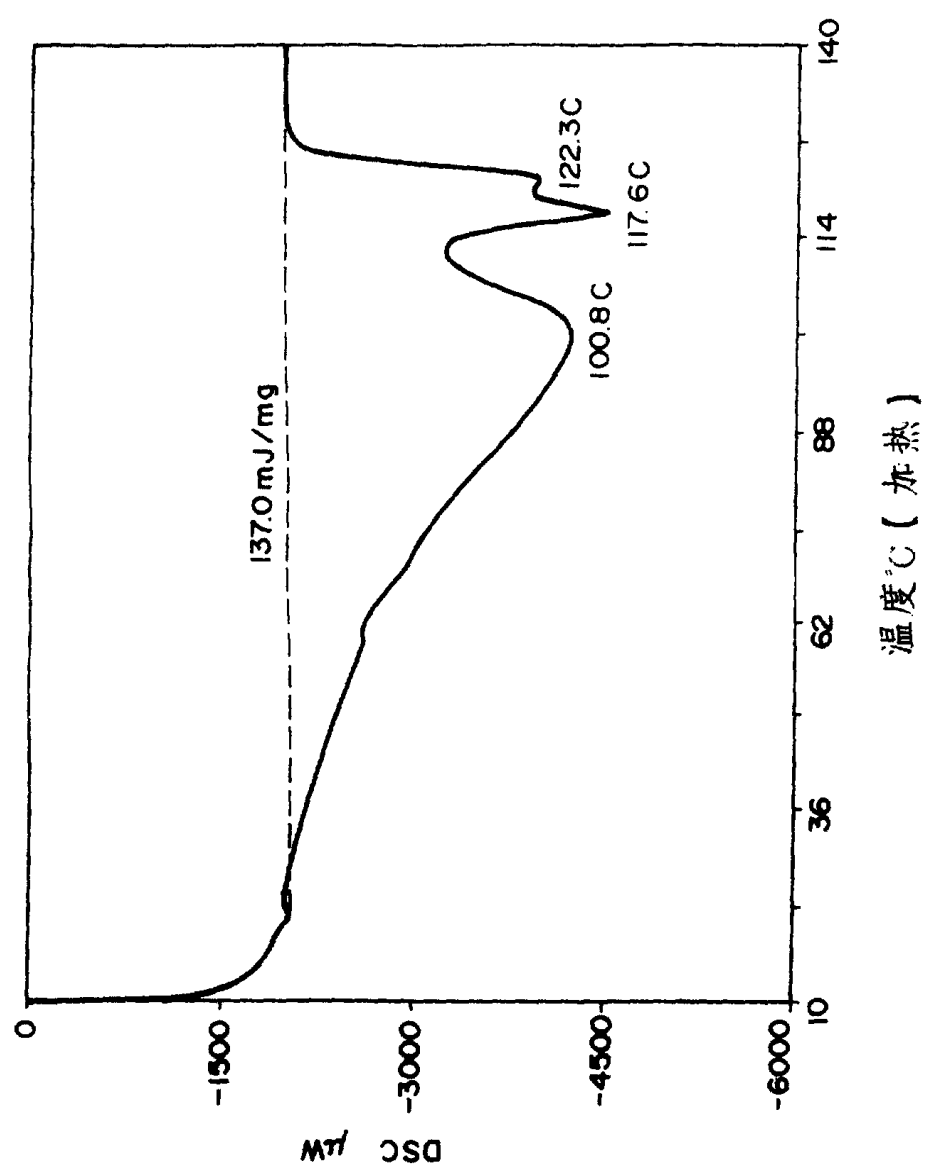


图 5

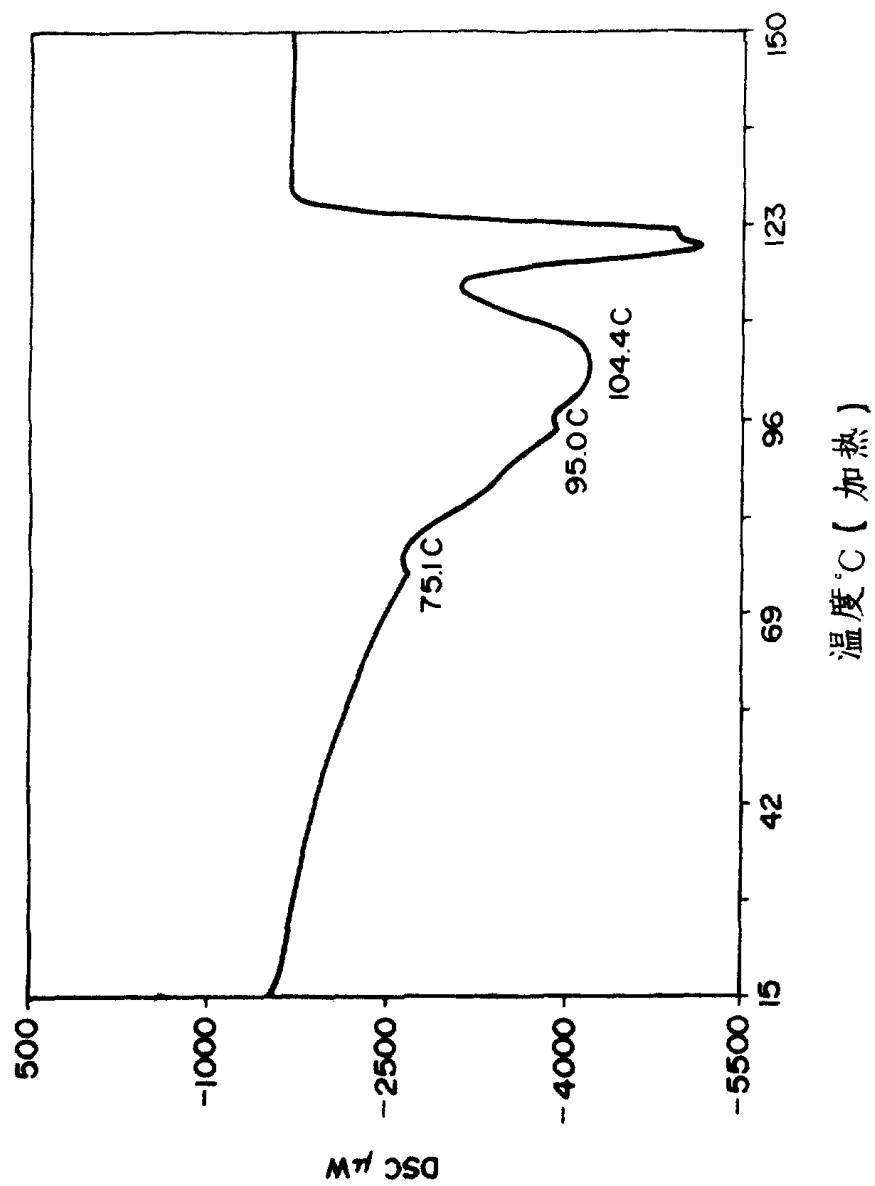


图4

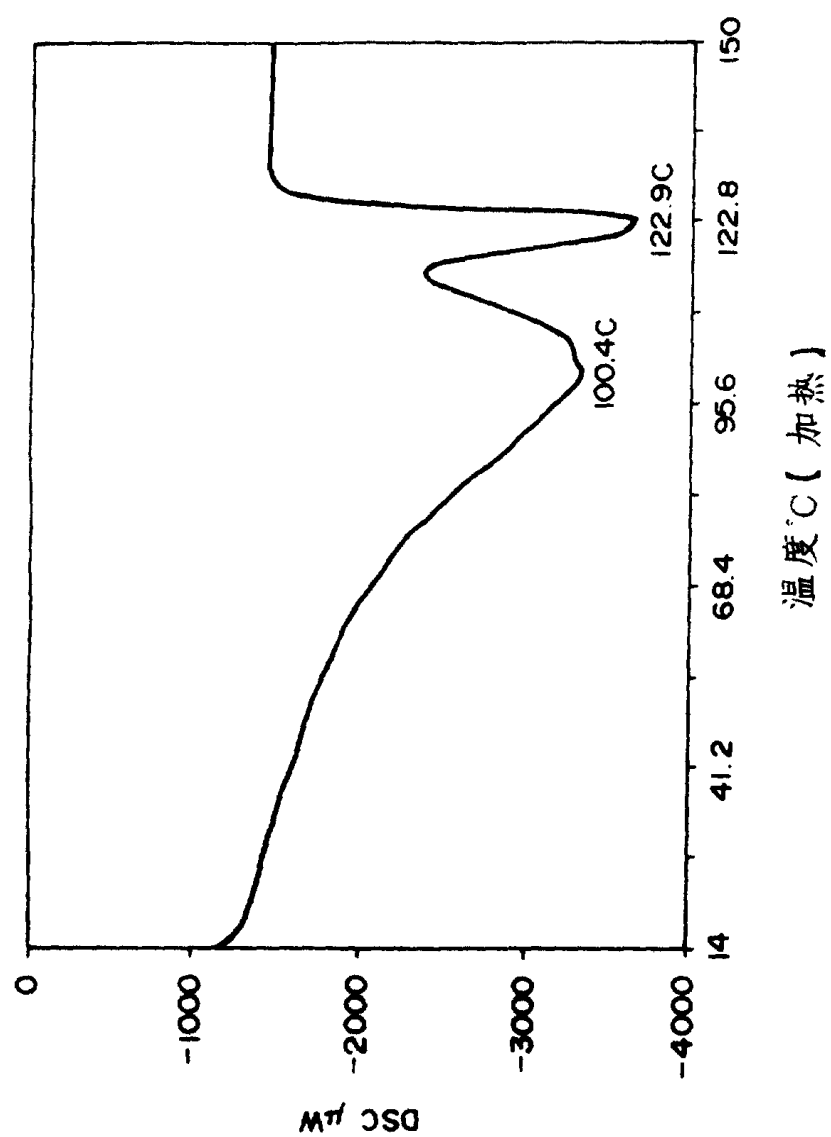


图 3

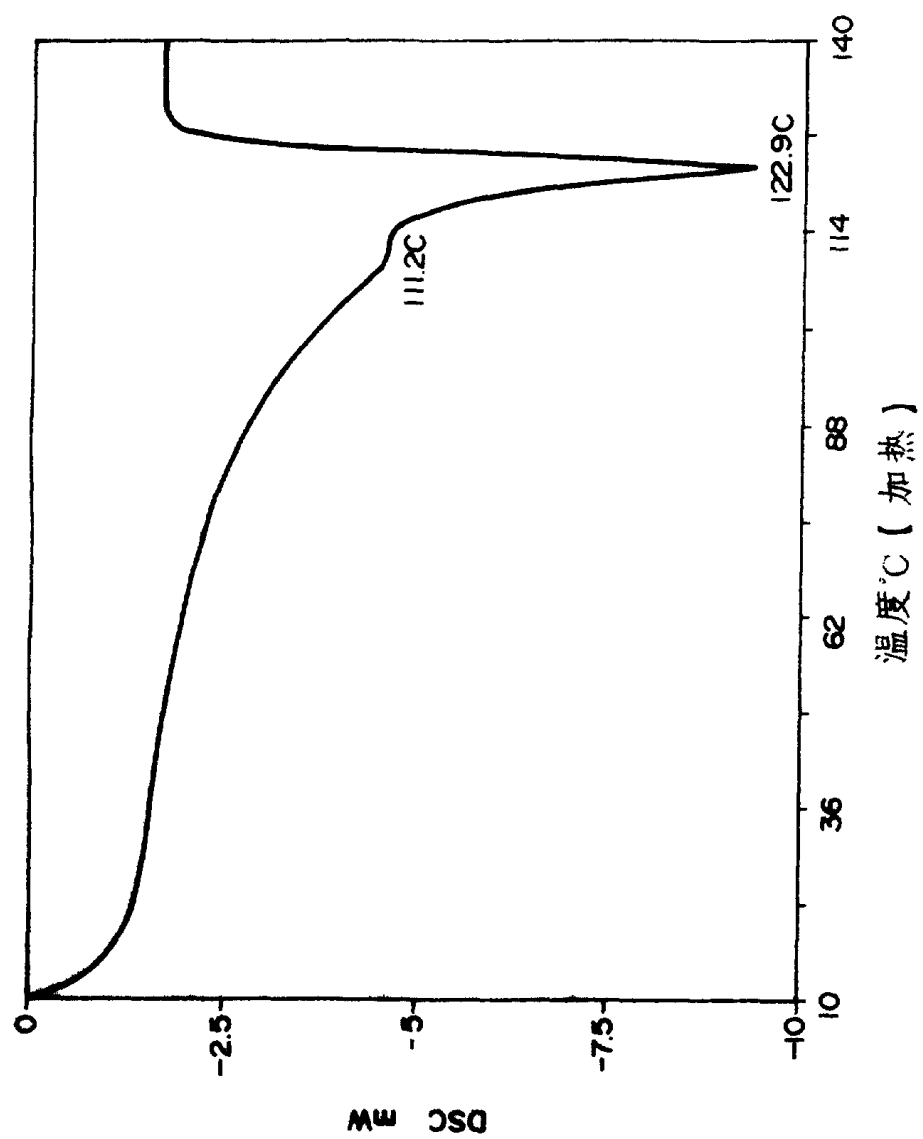


图 6

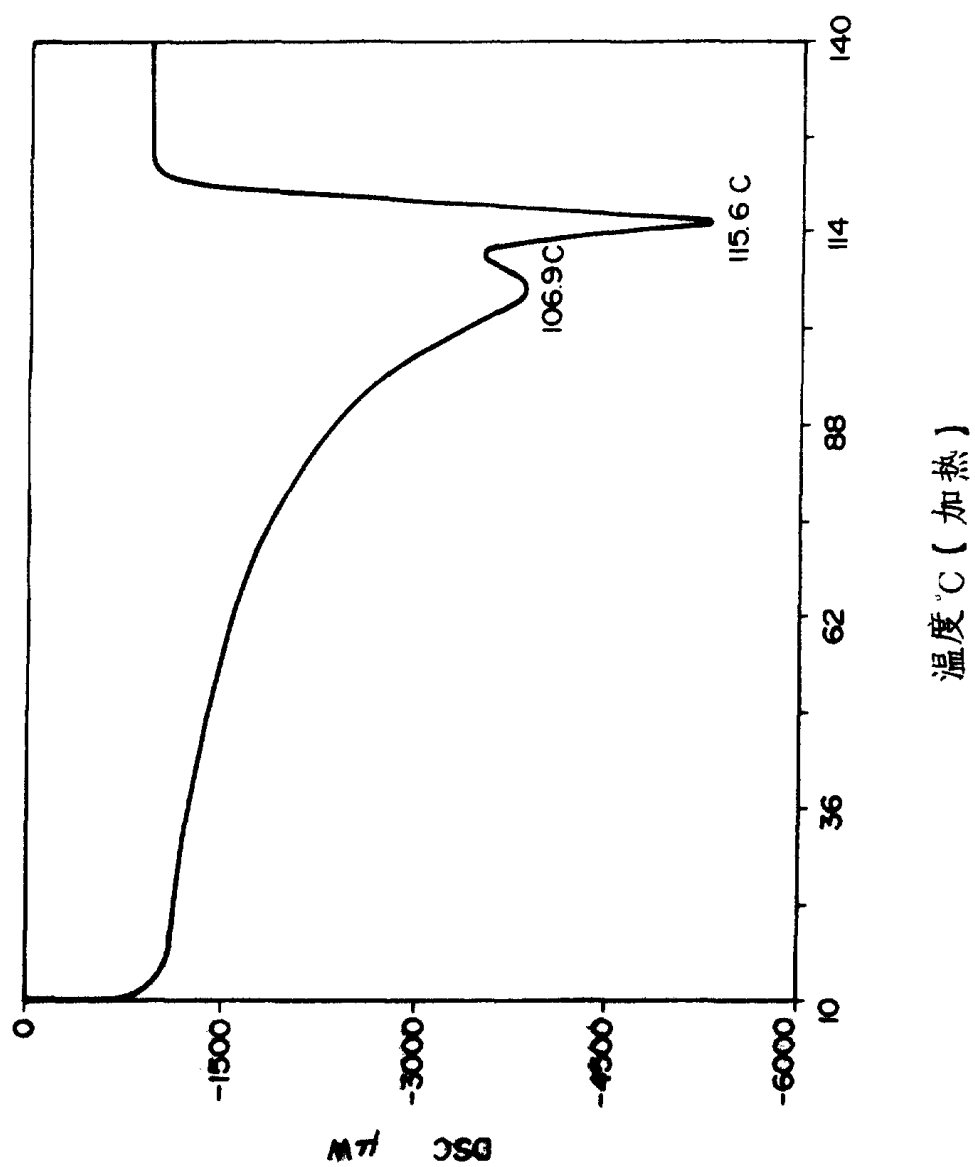


图7

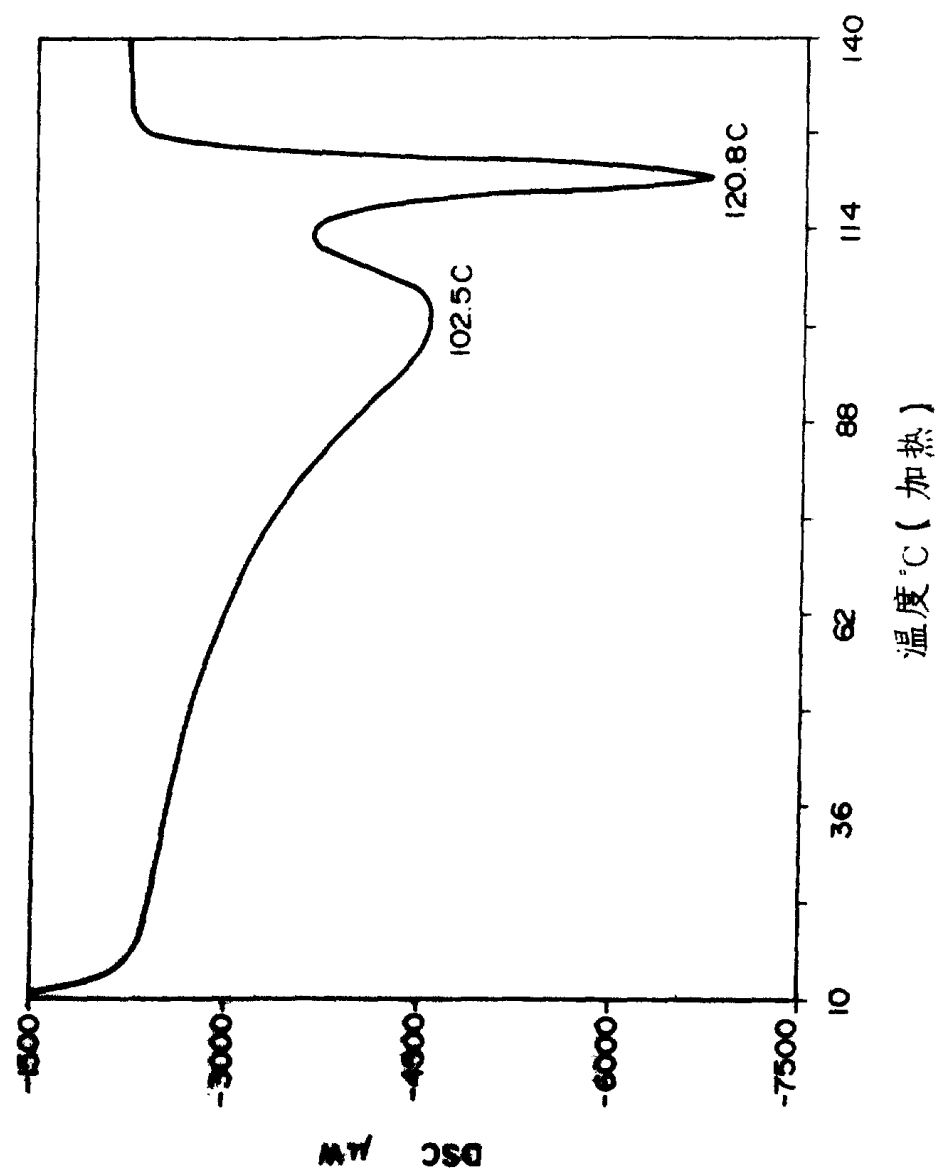


图 8

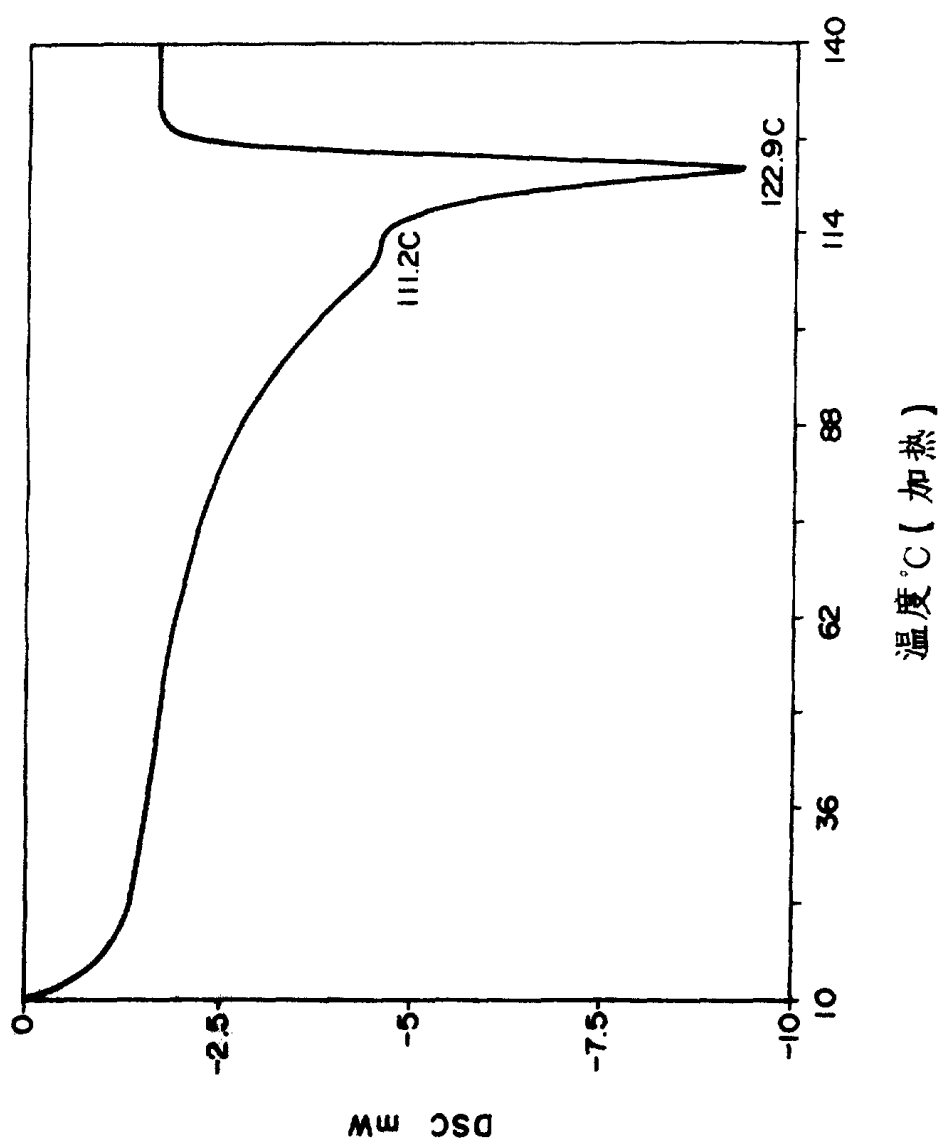


图 9

