[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08F 4/76
C08F210/16

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96121599.2

[43] 授权公告日 2003 年 1 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1099426C

[22] 申请日 1996.12.20 [21] 申请号 96121599.2

[30] 优先权

[32] 1995.12.22 [33] IT [31] 002731A/1995

[71] 专利权人 恩尼彻姆公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 V·班泽 P·比亚吉尼 R·桑蒂 G·伯索蒂 G·卢格利

[56] 参考文献

EP630915A1 1994.12.28 C08F210/02

EP67418A1 1995.10.11 C08F4/642

US5268495 1993.12.07 C07F7/28

审查员 夏正东

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 樊卫民

权利要求书 4 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 用于 α－烯烃聚合的催化剂

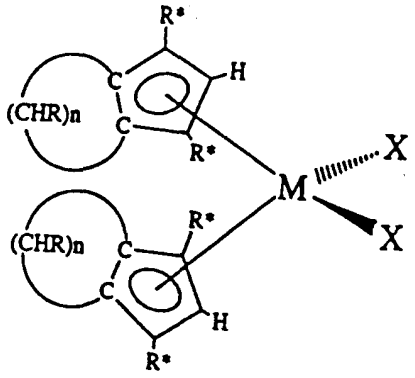
[57] 摘要

本发明描述了金属茂型催化剂，它们可在 α－烯烃的(共)聚合作用中使用，特别是用于制备乙烯弹性共聚物。

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

1. 用于α-烯烃（共）聚合的催化组分，该组分包括通式（I）化合物:



(I)

其中，“X”选自卤素，氢，烃基，烃氧基，二烷基氨基;

“n”为2至18的整数;

R和R*选自H，具有1至5个碳原子的烷基，具有5至8个碳原子的环烷基，具有6至8个碳原子的芳基和烷基芳基，具有7至9个碳原子的芳烷基;

“M”代表锆;

其条件是，参见通式（I），

---不为氢的R的数量不大于2;

---两个R*中至少一个代表H;

n=4，R= R*= R*=H的化合物除外。

2. 根据权利要求1的催化组分，其特征为n选自3，5，6，10。

3. 根据权利要求1的催化组分，其特征为X选自卤素，氢化物，烃基。

4. 根据权利要求3的催化组分，其中卤素为氯。

5. 根据权利要求1的催化组分，其中R*选自H和C_1-C_3烷基。

6. 根据权利要求2的催化组分，其中R为H，R*选自H和C_1-C_3烷基。

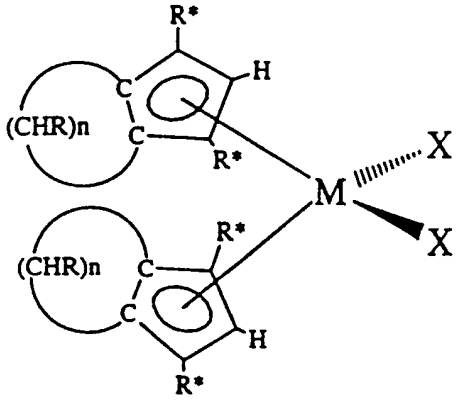
7. 根据权利要求1的催化组分，其中通式I化合物为二氯化二（4，5，6，7，8-五氢化奥基）合锆。

8. 根据权利要求1的催化组分，其中通式I化合物为二氯化二（4，5，6，7，8，9-六氢-环戊二烯并环辛烯基）合锆。

9. 根据权利要求 1 的催化组分，其中通式 I 化合物为二氯化二（4，5，6，7，8，9，10，11，12，13-十氢-环戊二烯并环十二碳烯基）合锆。

10. 根据权利要求 1 的催化组分，其中通式 I 化合物为二氯化二（1-甲基-4，5，6，7，8，9，10，11，12，13-十氢-环戊二烯并环十二碳烯基）合锆。

11. 均聚和共聚 C_2-C_{20}α-烯烃的方法，其特征在于该方法是在包含下述通式（I）化合物的催化剂体系存在下进行:



(I)

其中，“X”选自卤素，氢，烃基，烃氧基，二烷基氨基;

“n”为 2 至 18 的整数;

R 和 R*选自 H，具有 1 至 5 个碳原子的烷基，具有 5 至 8 个碳原子的环烷基，具有 6 至 8 个碳原子的芳基和烷基芳基，具有 7 至 9 个碳原子的芳烷基;

“M”代表锆;

其条件是，参见通式（I），

---不为氢的 R 的数量不大于 2;

---两个 R*中至少一个代表 H;

n=4，R= R*= R*=H 的化合物除外。

12. 根据权利要求 11 的方法，其中 n 选自 3，5，6，10。

13. 根据权利要求 12 的方法，其特征为 R 为 H，R*选自 H 和 C_1-C_3烷基。

14. 根据权利要求 11 的方法，其中 X 选自卤素，氢化物，烃基。

15. 根据权利要求 14 的方法，其中 X 为卤素。

16. 弹性乙烯/α-烯烃共聚物或弹性乙烯/α-烯烃/二烯三元共聚物，优选

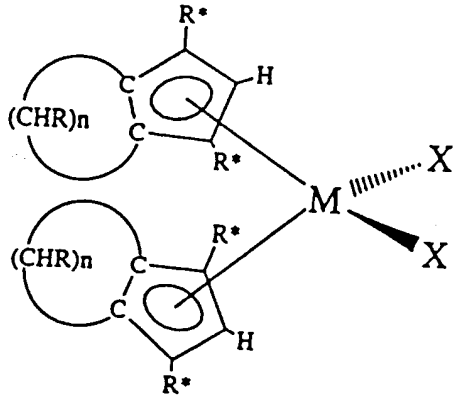
其中丙烯含量为15至75%重量的乙烯/丙烯(EPM)或乙烯/丙烯/二烯(EPDM)共聚物的制备方法，该方法包括下述步骤:

1） 在能使所用的α-烯烃为液化形式的压力下，将α-烯烃和任选二烯进料到聚合反应器内，优选用C_3-C_5低沸点烃，优选丙烷稀释;

2） 将乙烯加入到步骤（1）所得的混合物内，加入量应足以维持液相内所要的乙烯/ -烯烃之比;

3） 加入催化剂体系，该催化剂体系包含一种或多种金属茂和一种或多种选自铝氧烷和具有通式（III）$(Ra)_xNH_{4-x}B(Rd)_4$，或具有通式（IV）$(Ra)_3PHB(Rd)_4$，或通式（V）$B(Rd)_3$的化合物的助催化剂，可能有烷基化化合物（VI）存在;

4） 使步骤（3）得到的混合物反应一段时间，该反应时间应足以使乙烯-α-烯烃以及任选二烯体系聚合得到具有大于25门尼粘度值（ML_{1+4}，100℃）的EP(D)M，其特征在于所述催化体系包含选自通式（I）的金属茂化合物:



(I)

其中，“X”选自卤素，氢，烃基，烃氧基，二烷基氨基;

“n”为2至18的整数;

R和R*选自H，具有1至5个碳原子的烷基，具有5至8个碳原子的环烷基，具有6至8个碳原子的芳基和烷基芳基，具有7至9个碳原子的芳烷基;

“M”代表锆;

其条件是，参见通式（I），

---不为氢的R的数量不大于2;

---两个 R^* 中至少一个代表 H;

n=4, R= R^*= R^*=H 的化合物除外。

17. 根据权利要求 16 的方法，其特征为所生产的乙烯-丙烯（EP）或乙烯-丙烯-二烯（EPDM）共聚物具有 25 至 70%重量的丙烯含量。

18. 根据权利要求 17 的方法，其中丙烯含量为 40 至 60%重量。

19. 根据权利要求 16 制备弹性乙烯-丙烯-二烯（EPDM）三元共聚物的方法，其中二烯含量低于 15%重量。

20. 根据权利要求 19 的方法，其中二烯含量为 2 至 10%。

21. 根据权利要求 16 的方法，其特征为 n 选自 3, 4, 5, 6, 10。

22. 根据权利要求 16 的方法，其特征为 X 选自卤素，氢化物，烃基。

23. 根据权利要求 22 的方法，其特征为 X 为卤素。

24. 根据权利要求 21 的方法，其特征为，参见通式（I），R=H 以及 R^* 选自 H 和 C_1-C_3 烷基。

用于α-烯烃聚合的催化剂

本发明涉及新的金属茂型催化剂以及生产α-烯烃的（共）聚合物，特别是乙烯α-烯烃（尤其是乙烯-丙烯）共聚物的方法，其中使用这些催化剂。

基于烯烃的弹性共聚物可通过聚合乙烯和α-烯烃（或许在二烯存在下）而制备。基于烯烃的最常见的高弹体为弹性乙烯-丙烯共聚物（ EP 高弹体）和乙烯、丙烯、二烯三元共聚物（ EPDM)。

对于上述共聚作用，人们不断地开发研究锆或钛与配位体联茚，联芴基或混和型配位体，如芴基环戊二烯基配位体的配合物（ P.C. Mohring，N． J． Coville，金属有机化学（ J． Organomet． Chem.）479， 1， 1994 ）。

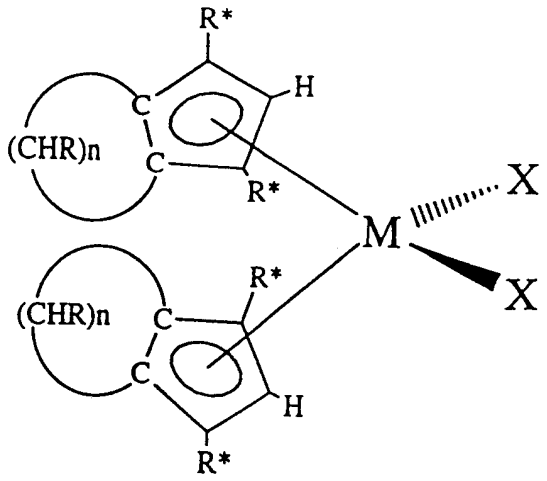
然而，从应用的观点来看，这些催化剂具有并不总能产生具有可接受粘度的共聚物的缺点，特别是在制备具有 40 至 65%（重量）丙烯含量[该组分范围能给出最好弹性结果]的弹性乙烯-丙烯共聚物时更是如此。

人们还已知，在制备 EP 或 EPDM 共聚物时，共聚反应常常是在作为分子量调节剂的氢存在下进行。

然而，由于基于金属茂的催化剂体系对氢的高敏感性，使用氢有时产生相当大的麻烦。结果造成适用于调节分子量的氢的量太少，以至不能适当分布。

现已发现新的能克服上述缺陷的锆配合物。上述催化剂在α-烯烃（共）聚合作用中也具有活性。

据此，本发明提供了用于α-烯烃（共）聚合的催化组分，其特征在于它包含一种或多种通式（ I ）化合物:



(I)

其中，“X”选自卤素，氢，烃基，烃氧基，二烷基氨基，优选卤素，氢，烃基；更优选氯；

“n”为2至18的整数，且优选选自3，5，6，10；

R和R*选自H，具有1至5个碳原子的烷基，具有5至8个碳原子的环烷基，具有6至8个碳原子的芳基和烷基芳基，具有7至9个碳原子的芳烷基；

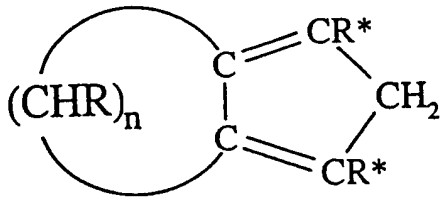
“M”代表锆；

其条件是，参见通式（I），

---不为氢的R的数量不大于2；

---两个R*中至少一个为代表H，优选两个R*均选自H和C_1-C_3烷基；n=4，R= R*= R*=H的化合物除外。

通式（I）化合物可以由通式（II）环戊二烯基衍生物作原料制备，通式（II）化合物见本申请人登记的与此有关的专利申请IT-A-MI95 02707中所述。



(II)

关于R和R*的定义，C_1至C_5烷基的典型实例包括甲基，乙基，正-

丙基，异丙基，正丁基，异丁基，叔丁基，正戊基，异戊基，新戊基。

具有5至8个碳原子的环烷基的典型实例有环戊基，环己基，甲基环戊基，甲基环己基。

具有6至8个碳原子的芳基和烷基芳基的典型实例为苯基，甲基苯基，乙基苯基，二甲基苯基。

在优选的方案中，R和R^*选自H和C_1至C_3烷基。在更优选的方案中，n选自3，5，6，10，R为H，R^*选自H和C_1至C_3烷基。

通式（I）化合物的非限制性实例包括:

（1） 二氯化二（4，5，6-三氢化并环戊二烯基）合锆;

（2） 二氯化二（1-甲基-4，5，6-三氢化并环戊二烯基）合锆;

（3） 二氯化二（4-甲基-4，5，6-三氢化并环戊二烯基）合锆;

（4） 二氯化二（1，4-二甲基-4，5，6-三氢化并环戊二烯基）合锆;

（5） 二氯化二（5-甲基-4，5，6-三氢化并环戊二烯基）合锆;

（6） 二氯化二（1，5-二甲基-4，5，6-三氢化并环戊二烯基）合锆;

（7） 二氯化二（5-苯基-4，5，6，7-四氢化茚基）合锆;

（8） 二氯化二（4，5，6，7，8-五氢化奥基）合锆;

（9） 二氯化二（1-甲基-4，5，6，7，8-五氢化奥基）合锆;

（10）二氯化二（4，5，6，7，8，9-六氢-环戊二烯并环辛烯基）合锆;

（11）二氯化二（1-甲基-4，5，6，7，8，9-六氢-环戊二烯并环辛烯基）合锆;

（12） 二氯化二（4，5，6，7，8，9，10，11-八氢-环戊二烯并环癸烯基）合锆;

（13） 二氯化二（1-甲基-4，5，6，7，8，9，10，11-八氢-环戊二烯并环癸烯基）合锆;

（14） 二氯化二（4，5，6，7，8，9，10，11，12，13-十氢-环戊二烯并环十二碳烯基）合锆;

（15） 二氯化二（1-甲基-4，5，6，7，8，9，10，11，12，

13-十氢-环戊二烯并环十二碳烯基）合锆;

（16） 二氯化二（5，6-二苯基-4，5，6，7-四氢化茚基）合锆;

（17） 二氯化二（1-苯基-4，5，6，7，8-五氢化奥基）合锆;

（18）二氯化二（1-苯基-4，5，6，7，8，9-六氢-环戊二烯并环辛烯基）合锆;

（19）二氯化二（1-苯基-4，5，6，7，8，9，10，11，12，13-十氢-环戊二烯并环十二碳烯基）合锆;

其它实例可再参见化合物1至19，只是其中氯离子用甲基，苯基，甲氧基，苯氧基替代。

制备通式（ I)化合物的说明性（而非限制性）典型实例包括使通式（ II ）化合物[我们将简称作 HR^b]按下述路线与 $ZrCl_4$ 反应:

$HR^b + n\text{-}C_4H_9Li \rightarrow R^bLi + n\text{-}C_4H_{10}$

$2\ R^bLi + ZrCl_4 \rightarrow (R^b)_2ZrCl_2 + 2LiCl$

本发明的另一方面是提供了 C_2-C_{20}，尤其是 C_2-C_{10}α-烯烃均聚及共聚的方法，该方法使用包含通式（ I ）化合物的催化体系。

在α-烯烃的（共）聚合作用中，催化体系除通式（ I ）金属茂之外，还包含其它组分 （我们称作助催化剂），它们选自铝氧烷和具有通式（ III ）$(Ra)_xNH_{4-x}B(Rd)_4$，或（ IV ）$(Ra)_3PHB(Rd)_4$，或（ V)$B(Rd)_3$ 的化合物，它们通过与通式（ I ）金属茂反应能产生离子性质的催化体系。上述通式（ III ），（ IV ）或（ V)化合物中，Ra 基团相同或不同并代表单官能烷基或芳基，而 Rd 则相同或不同并代表单官能芳基，优选部分或全部氟化，更优选全氟化。当通式（ III ），（ IV ）或（ V)化合物用作助催化剂时，催化体系基本上由一种或多种其中 x 为 H 或烃基的通式（ I ）金属茂与通式（ III ），（ IV ）或（ V)化合物的任一化合物，或其混合物的反应产物构成，如 EP-A-277,004 中所述,通式（ III ），（ IV ）或（ V)化合物与通式（ I)金属茂的摩尔比为0．1至10，优选0．5至3，更优选0．7至2。

当 X 为非 H 或烃基时，催化体系由一种或多种通式（ I ）金属茂，选自三烷基铝、二烷基镁或烷基锂的一种烷基化化合物（ VI ）或其它本领域专业人员共知的烷基化剂，以及任何具有通式（ III ），（ IV ）或（ V)

的化合物或其混合物组成，如 EP-A-612769 中所述。

催化体系的生产方法包括在-20 ℃至+100 ℃，优选 0 ℃至 60 ℃且更优选+20 ℃至+50 ℃的温度下，在脂族或芳族烃溶剂，或其混合物内将通式（ I ）金属茂化合物与合适的烷基化剂（ VI ）预混合，混合时间从 1 分钟至 24 小时不等，优选 2 分钟至 12 小时，更优选 5 分钟至 2 小时。然后在上述温度下将混合物与通式（ III ）、（ IV)或（ V ）的一种化合物接触 1 分钟至 2 小时，优选 2 分钟至 30 分钟，随后将它们进料到聚合反应器内，

烷基化化合物（ VI ）与通式（ I ）化合物的摩尔比可以从 1 至 1000 不等，优选 10 至 500，更优选 30 至 300。

通式（ III ）、（ IV)或（ V ）化合物与金属茂（ I ）的摩尔比可以从 0．1 至 10 不等，优选 0．5 至 3，更优选 0．7 至 2。

至于铝氧烷，它是指这样的铝化合物，其中当其为线形时，具有通式（ VII ）：

$(R^e)_2$-Al-O-[-Al(R^e)-O-]$_p$-Al(R^e)$_2$ （ VII),

而当其为环状时，则具有通式（ VIII ）-[-O-Al(R^e)-]$_{p+2}$-结构，其中 R^e 相同或不同并选自 C_1-C_6 烷基，C_6-C_{18} 芳基或 H，“ p ”为 2 至 50 的整数，优选 10 至 35 的整数。优选各 R^e 彼此相同并选自甲基，异丁基，苯基或苄基，优选甲基。

当各 R^e 不同时，它们优选为甲基和氢或者为甲基和异丁基，作为 R^e 基的数量，氢或异丁基优选以 0．1 至 40%重量存在。

铝氧烷可按照本领域专业人员已知的各种方法制备。例如，方法之一包括在惰性溶剂如甲苯内使铝-烃化合物和/或铝-氢化铝与水（气态，固态，液态或结合的如结晶水）反应。对于具有不同 R^e 烷基的铝氧烷的制备，使两种不同的三烷基铝（ $AlR_3 + AlR'_3$)与水反应(参见 S． Pasynkiewicz，Polyhedron 9（ 1990 ） 429-430 和 EP-A-302424 ）。

铝氧烷的确切结构仍不清楚。金属茂在聚合相中使用之前，可以用铝氧烷将其预活化。这将显著地提高聚合活性并改进颗粒的形态。上述预活化优选在溶剂中，通过将金属茂溶于惰性烃（优选脂族或芳族烃，更优选甲苯内）溶液来进行。溶液中铝氧烷的浓度占溶液总重量的 1 重量%至饱和值，优选 5 至 30 重量%。金属茂可以以相同浓度使用，但优选以每摩尔

铝氧烷 10^{-4} 至 1 摩尔的量使用。预活化时间为 5 分钟至 60 小时，优选 5 指 60 分钟。预活化温度为-78 ℃至 100 ℃，优选 0 ℃至 70 ℃。

本发明的催化体系（具有通式（ I ）的催化剂和助催化剂）可通过在有或无要聚合的单体存在下，在反应器的内部或外部让催化剂与助催化剂接触而制备。

催化剂和助催化剂的量并不特别限制。例如，在溶剂中聚合的情况下，催化剂的量优选在 10^{-7} 至 10^{2}mmoles/l 范围内，更优选 10^{-4} 至 1mmole/l，以过渡金属 M 计。当使用铝氧烷时，铝与过渡金属 M 间的摩尔比优选大于 10 而小于 10，000。

除催化剂和助催化剂之外，催化体系还可含有第三种任选组分，通常为一种或多种具有活性氢的物质，如水，链烷醇（例如，甲醇，乙醇，丁醇），或者为电子-给体化合物，如醚类，酯类，胺类，含烃氧基的化合物如硼酸苯酯，二甲基甲氧基铝，磷酸苯酯，四乙氧基甲硅烷，二苯基二甲氧基甲硅烷。

催化剂和助催化剂可分别导入反应器内或者在彼此预先接触之后导入反应器内。在后一种情况下，接触可在随后要被聚合的单体存在下进行，由此引起所谓的“预聚合”。

为返回共聚合过程，适宜的是除去可能存在于单体，特别是存在于丙烯中的催化毒物。在这种情况下，纯化可利用烷基铝，例如 $AlMe_3$， $AlEt_3$，$Al(iso\text{-}Bu)_3$ 进行。该纯化可以在聚合体系中或者，另一种方法是在聚合之前使丙烯与烷基铝接触，随后分离它们。

本发明的催化体系适用于淤浆相聚合（其中使用分散剂，例如丙烷或丁烷），基本上无溶剂进行的聚合（如在液相无溶剂下的聚合及气相中的聚合）以及在溶液中的聚合。本发明的催化剂显然能适用于连续或间断聚合。

当聚合在溶剂中进行时，脂族和芳族烃适于用作稀释剂，它们可单独或彼此混合使用。

通式（ I ）催化组分可载于惰性载体上。适于承载金属茂于多孔固体如二氧化硅和氧化铝（或许在助催化剂存在下）的技术为文献中共知的。这样载体化的催化体系本身能被使用或能被α-烯烃预聚合。载体化能得到具有特定形态和颗粒尺寸的多相催化剂组分，它们特别适于气相聚合过程。

聚合温度大约在-78 ℃至200 ℃范围内，优选-20 ℃至100 ℃。虽然反应压力优选在大气压至50kg/cm^{2}G范围内，但对反应体系中烯烃的压力并没有特别限制。在聚合过程中，分子量可采用任何已知方法控制，例如通过适当选择聚合温度和压力或导入氢来控制。

采用本发明方法可被聚合的烯烃为具有2至20个碳原子，优选2至10个碳原子的α-烯烃（包括乙烯）。可被本发明方法（共）聚合的α-烯烃的典型实例有乙烯，丙烯，1-丁烯，4-甲基-1-戊烯，1-己烯，1-辛烯，1-癸烯，1-十二碳烯，1-十四碳烯，1-十六碳烯，1-十八碳烯，1-二十碳烯。

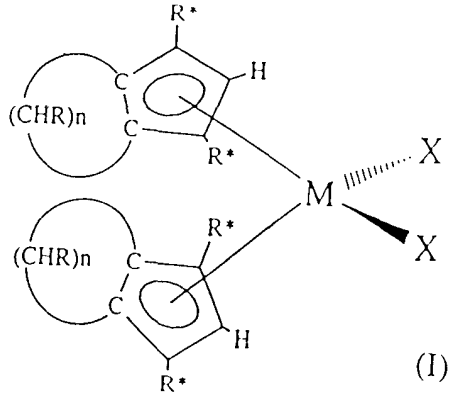
本发明的再一方面是提供了制备下述烯烃共聚物的方法：弹性乙烯/α-烯烃共聚物或弹性乙烯/α-烯烃/二烯三元共聚物，优选乙烯/丙烯（EPM）或乙烯/丙烯/二烯（EPDM)共聚物，其中丙烯含量为15至75%，优选25至70%，更优选40至60%（重量比），该方法包括下述步骤：

1）在能使所用的α-烯烃为液化形式的压力下，将α-烯烃和任选二烯进料到聚合反应器内，优选用C_3-C_5低沸点烃（优选丙烷）稀释；

2）将乙烯加入到步骤（1）所得的混合物内，加入量应足以维持液相内所要的乙烯/α-烯烃之比；

3）加入催化剂体系，该催化剂体系包含一种或多种金属茂和一种或多种选自铝氧烷和具有通式（III）$(Ra)_xNH_{4-x}B(Rd)_4$，或具有通式（IV）$(Ra)_3PHB(Rd)_4$，或通式（V）$B(Rd)_3$的化合物的助催化剂，可能有烷基化化合物（VI）存在；

4）使步骤（3）得到的混合物反应一段时间，该反应时间应足以使乙烯-α-烯烃以及任选二烯体系聚合得到具有大于25门尼粘度值（ML_{1+4}，100 ℃）的EP(D)M，其特征在于所述催化剂体系包含选自通式（I）的金属茂：



(I)

其中，各“X”独立选自卤素，氢，烃基，烃氧基，二烷基氨基，且优选选自卤素，氢，烃基；

“n”为2至18的整数，且优选选自3，4，5，6，10；

R和R*选自H，具有1至5个碳原子的烷基，具有5至8个碳原子的环烷基，具有6至8个碳原子的芳基和烷基芳基，具有7至9个碳原子的芳烷基；

“M”代表锆；

其条件是，参见通式（I），

---不为氢的R的数量不大于2；

---两个R*中至少一个代表H，优选两个R*选自H和CH_3；n=4，R=R*=H的化合物除外。

在优选的方案中，R和R*选自H和C_1至C_3烷基。

在更优选的方案中，n选自3，5，6，10，R为H，R*选自H和C_1至C_3烷基。

可与乙烯用于生产共聚物的α-烯烃为上面所描述的那些。可用于制备EPDM的二烯的典型实例有5-亚乙基-2-降冰片烯（ENB），1，4-己二烯，二聚环戊二烯；二烯优选5-亚乙基-2-降冰片烯。

当制备EPDM时，聚合物中二烯含量低于15%，优选2至10%（重量），而丙烯含量如上所述。

EP(D)M的生产方法通过在乙烯、α-烯烃（优选丙烯）、以及任选二烯，且任选用C_3至C_5低沸点烃（优选丙烷）稀释的淤浆相中聚合来进行。

由通式（I）金属茂和选自MAO和通式（III）、（IV)和（V)的助催化剂，以及任选的烷基化化合物（VI)构成的催化体系悬浮于此混合物内。催化体系以如此量存在，以提供充足的含有任选二烯的聚合物的量。

反应器内任选二烯的浓度以体积百分比表示为0.05至10，优选0.2至4%。

乙烯在高于反应器内部压力的压力下进料到反应器内。聚合物中乙烯的含量由聚合反应器内乙烯的分压与总压之比测定。这种乙烯分压一般保持在0.5至50巴之间，较优选1至15巴。反应器的温度保持在-10℃和90

℃之间，较优选 20 至 60 ℃。在这些操作条件下，乙烯，α-烯烃和任选二烯能聚合得到 EP(D)M 弹性体。

聚合可以用淤浆法分批式进行，或优选以恒定速率进料单体（可能情况下用低沸点烃稀释）和催化剂体系混合物的连续法进行。

实施本发明方法的步骤如下（它们不对本发明的范围具有任何限制）：将液态丙烯与乙烯和任选二烯（可能用低沸点 C_3-C_5 烃稀释）一同以连续法输入搅拌的反应器内。反应器包含基本上由液体丙烯，任选的二烯单体，任选的低沸点烃以及溶在其内的气态乙烯构成的液相，和含有所有组分蒸汽的气相。正如本领域专业人员所知，喂入的乙烯或以气体形式掺入到反应器的气相内，或扩散到液相内。

催化剂体系的各组分（催化剂，助催化剂，任选的烷基化化合物以及任选的清除剂）可以气相或液相（优选液相）通过加入阀输入到反应器内。

聚合在液相内发生，产生不溶于液相的共聚物，悬浮物在反应器内的停留时间从 10 分钟至 10 小时不等，优选 30 分钟至 2 小时；较长的停留时间产生含较低催化剂残留物量的最终聚合物。

反应器温度可通过采用其中循环有冷却液的蛇管或套管冷却反应器控制，或者，更优选通过蒸发和冷凝α-烯烃（以及任选低沸点烃）以及再进料它们到反应器内来控制。

如此产生的聚合物通过下述方法回收：将它们用水蒸汽流气提处理，以除去未转化的单体和任选稀释剂，并用挤压机处理，除去水和任意残留痕量的α-烯烃。

下述实施例更有利于进一步理解本发明。

实施例 1

合成二氯化二（ 4， 5， 6， 7， 8-五氢化奥基）合锆（其中 n=5，R=R*=H， X=Cl 的式（ I ）化合物）

制备 2.8g（ 0.02moles ）2， 4， 5， 6， 7， 8-六氢化奥的乙醚溶液。该制备见本申请人登记的与此有关的专利申请的实施例 1 中所述。向上述溶液内加入 12.5ml 1.6M LiMe 溶液：释出甲烷，随后有白色固体沉淀被释出。将混合物搅拌过夜，然后冷却至-70 ℃，加入 2.4g（ 0.01moles ）固体 $ZrCl_4$。任温度升至室温（约 20 ℃），保持搅拌 4 小时，然后过滤混

合物。残留物用乙醚洗涤，然后用二氯甲烷（2x75ml）提取。浓缩提取物并过滤如此得到的固体，戊烷洗涤并干燥。得1.4g产物（33%产率）。

如此制得的锆配合物具有下述NMR谱:

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm rel. TMS): 5.99 (m, 6H); 2.65 (m, 8H); 1.91 (m, 6H); 1.55 (m, 2H), 1.25 (m, 4H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, ppm rel. TMS): 29.06; 31.23; 32.86; 107.47; 115.9; 135.78.

实施例2

合成二氯化二（4，5，6，7，8，9-六氢-环戊二烯并环辛烯基）合锆（其中n=6，R=R*=R*=H，X=Cl的式（I）化合物）

制备3.1g（0.021moles)4，5，6，7，8，9-六氢-2H-环戊二烯并环辛烯，其制备见本申请人登记的与此有关的专利申请中所述。

向上述乙醚溶液内加入8．5ml2．5M丁基锂的己烷溶液，得到白色沉淀。混合物搅拌4小时，然后冷却至-70℃，加入2．5g（0．011moles）固体$ZrCl_4$。任温度升至室温（约20-25℃）。过滤混合物，乙醚洗涤，然后用二氯甲烷提取。

浓缩，得到大容积固体沉淀，过滤，由于其高溶解性，小心用二氯甲烷洗涤，然后用己烷洗涤。得0．4g产物。

经浓缩母液，又得到固体，经过滤洗涤后，得0．6g纯产物。这样共得到1．0纯配合物（20%产率）。

如此制得的锆配合物具有下述NMR谱:

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm rel. TMS): 6.15 (t, 2H); 6.02 (d, 4H); 2.60 (m, 8H); 1.40 (m, 16H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, ppm rel. TMS): 26.5; 27.9; 32.57; 109.1; 114.6; 134.0.

实施例2A

合成二氯化二（4，5，6，7，8，9，10，11，12，13-十氢-环戊二烯并环十二碳烯基）合锆（其中n=10，R=R*=R*=H，X=Cl的式（I）化合物）

室温下，将12.5ml 1.6M得LiMe溶液加到4.1g（0.02moles）4，5，6，7，8，9，10，11，12，13-十氢-2H-环戊二烯并环十二碳烯(其制备见本申请人登记的与此有关的专利申请的实施例3中所述且具有81%纯度）。产生气体，且短暂之后有白色固体沉淀产生。搅拌混合物过夜。冷却混合物至-70℃并加入2.4g（0.01moles)$ZrCl_4$。任温度升至室温并将混合物搅拌4小时。过滤，乙醚洗涤并用二氯甲烷（2x75ml）提取。浓缩提取液，过滤并用戊烷洗涤固体，真空干燥。得1.6g（28%产率）产物，经NMR分析为纯净产物。应当注意得的是，在反应最后，原料配位体中最初存在的杂质几乎完全不存在。

NMR谱：^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm rel. TMS):

6.15 (s, 6H); 2.65 (ddd, 4H); 2.35 (ddd, 4H);

1.85-1.5 (m, 16H), 1.5-1.1 (m, 16H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, ppm rel. TMS):

23.57; 25.81; 25.95; 26.43; 30.37; 108.36; 115.32;

134.06.

实施例2B

合成二氯化二（1-甲基-4，5，6，7，8，9，10，11，12，13-十氢-环戊二烯并环十二碳烯基）合锆（式I化合物其中，参见式（II）化合物，其中n=10，R=R*=H，R*=CH_3，X=Cl）

将7g（0.032moles)1-甲基-4，5，6，7，8，9，10，11，12，13-十氢-2H-环戊二烯并环十二碳烯（其制备见本申请人登记的与此有关的专利申请的实施例4中所述且具有75%纯度）溶于戊烷内，然后用15ml 2.5M BuLi的己烷溶液处理上述溶液。加入THF之后立即有大量沉淀形成，经过滤，戊烷洗涤和干燥之后，得4.3g锂盐（4.3g，0.019moles）。

保持在-70℃下，向悬浮在乙醚内的锂盐中加入2.4g（0.01moles)$ZrCl_4$。任温度升至室温：形成粘性悬浮体，它们很难搅拌。

室温搅拌2小时，过滤悬浮物，并再用乙醚洗涤并在轻微加热下用500ml二氯甲烷提取。浓缩混合物至少量体积（50ml）。冷却至-20℃，并过滤。将其用冷二氯甲烷洗涤，然后干燥，得3.5g产物。经二氯甲烷重结晶，得

1.5g 产物，其性质与非晶性产物相同（ 84%总产率）。

在此情况下也值得注意的是，在反应最后，原料配位体中最初存在的杂质几乎完全不存在。

NMR 谱:

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm rel. TMS):

5.92 (d, 2H); 5.78 (d, 2H); 2.55 (m, 6H); 2.1 (m, 8H); 1.8-1.1 (m, 32H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, ppm rel. TMS):

15.73; 23.14; 23.84; 24.47; 25.91; 25.93; 26.82; 26.97; 27.23; 27.27; 27.96; 30.36; 108.53; 109.40; 109.49; 129.76; 130.08; 131.41; 134.53; 134.79.

实施例 3-9 和对比实施例 C1 和 C2

合成乙烯-丙烯共聚物和丙烯-乙烯-二烯三元共聚物

聚合是在 3.3 升恒温器调节且配有磁力刮板锚式搅拌器的耐压反应器内按下述步骤进行;

在用含 5%重量/体积的三异丁基铝的丙烯冲洗反应器和用新制丙烯洗涤之后，于 23 ℃下进料 2 升液态“聚合级”丙烯和任选的第三单体（ ENB)。然后将耐压反应器升至适于聚合作用的预定温度（确切地说，对于试验 1 和 C1 为 45 ℃，其它试验为 40 ℃)并加入 10%TIBA(三异丁基铝）己烷溶液（相当于 1． 5moles Al ）。随后借助插入管以预定比例加入任选气态氢和乙烯，以达到所需的分压。

催化剂按下所述制备:

在氮气氛下于 Schlenk 管中制备金属茂的 10ml 无水甲苯溶液，向此溶液内加入必需量的 30%甲基铝氧烷（ MAO ）甲苯溶液（商品名 WITCO 称作 Eurocen Al 5100/30T ），以得到所需的 Al/Zr 比。

所形成的溶液倒入维持在氮气氛中的不锈钢桶内，并迅速与过压氮气一起输入到耐压反应器内。通过重量控制钢瓶给料乙烯，以保持反应器的压力恒定。一小时后，停止给料乙烯，脱气残留单体并冷却耐压反应器至室温。

排出聚合物并用辊式混合器均化，最后表征。

物化分析和特性

对如此得到的聚合物进行下述测定:

- 丙烯含量和 ENB 含量:

通过采用 1760 型 FTIR Perkin-Elmer 光谱仪，以 0．2mm 厚的膜形式测量聚合物的 IR 光谱。

- 特性粘度（1 + 4）:

在 135 ℃下对溶在邻二氯苯的聚合物进行测定。采用 Ubbelhode 型粘度计，测量溶剂和测定过程中聚合物浓度增加的溶液的液滴时间。零浓度的比浓粘度的外推，提供了特性粘度值。

- 分子量分布:

135 ℃下，利用凝胶渗透色谱技术，采用 Waters ALC/GPC 135 仪在邻二氯苯中进行分析。利用单分散聚苯乙烯标准样品，通过适用于线形聚乙烯和聚丙烯的 Mark-Houwink 方程，得到用于分子量计算的校准曲线。，利用 Sholte 方程校准组分的分子量（J．Appl．Polym．Sci．1984，29，p3363-3782）。

- 门尼粘度（1 + 4）:

按照 ASTM D1646/68，采用 Monsanto “1500 S”粘度计于 100 ℃下测定。

- 硫化

采用表 1 中所述配方制备待硫化的混合物。

表 1

成分	重量份	
	EPM	EPDM
聚合物	100	100
FEF（1）碳黑	55	55
氧化锌	5	5
Peroximon F40 MG（2）	5	5

硫	0．37	1.5
二硫化四甲基秋兰姆	---	1.5
巯基苯并噻唑	---	0.75
石蜡油（3）	30	30

（1） Cabot 的高耐磨炉法低结构碳黑;

（2） 双（叔丁基过氧基异丙基）苯，占 EP 共聚物 40%的母练胶，Atochem 生产。

- 机械性能

按照表 2 内所述的 ASTM 方法，采用在板压机中于 165 ℃和 18MPa 下模制 40 分钟的板样品，测定硫化共聚物的机械性能。

表 2

性能	方法
断裂强度	D 412-68
断裂伸长	D 412-68
200%下拉伸变形	D-412-68
肖氏硬度（Shore A Hardness）	D-2240-68

实施例 C1 和 C2

对比实施例 C1 和 C2 涉及乙烯和丙烯使用二氯化二（四氢化茚基）合锆在 MAO 存在下且无分子量调节剂情况下的共聚。

表 3 给出了与采用现有技术二氯化二（四氢化茚基）合锆得到的两种聚合物（C1 和 C2）相比，采用本发明金属茂的聚合条件以及由此得到的共聚物的主要特性。

表 4 标出了所得到的共聚物硫化之后的主要机械性能。

比较对比实施例 C1 和 C2 表明，在生产丙烯含量大于 40%（重量）的 EP 共聚物情况下，采用本发明催化剂得到的聚合物的门尼粘度明显大于采

用现有催化剂所制得的共聚物的相应粘度。

正如从表 4 的物理-机械特性，特别是从其低拉伸变形值所看到的那样，采用本发明催化剂所制得的共聚物是高弹的。值得注意的是，具有高乙烯含量的实施例 6 的硫化产物的拉伸变形值低于 25%。

实施例 5 表明，实施例 3 和 4 相同的催化剂体系允许使用氢作为分子量调节剂；这使得得到具有平均门尼粘度的共聚物的催化活性没有过多损失。

实施例 9 表明，在氢存在下，本发明催化剂能使 ENB 三单体链接产生具有中等分子量和良好弹性性能的 EPDM 三元共聚物（见表 4）。

实施例 7 至 9 表明，在聚合作用中，本发明另一催化剂具有类似于实施例 3 至 6 的催化剂的作用。

表 3 中，“A”配合物为现有技术二氯化二（四氢化茚基）合锆催化剂。

表 3 中配合物（1）为实施例 1 的金属茂，且表 3 中配合物（2）为实施例 2 的金属茂。在该表中，产率用 kg pol · /gZr · h 表示。

表3

实施例	配合物		MAO g	H_2 mmoles	产率	丙烯%	ENB %	门尼	M_w 10^{-3}	M_w/M_n	[η] dl/g
	类型	mg									
C1	(A)	0.22	0.103	---	600	51	---	<10	79	2.6	0.9
C2	(A)	0.12	0.089	---	3180	44	---	67	192	4.1	1.5
3	(1)	0.22	0.096	---	2400	50	---	70	189	1.7	1.7
4	(1)	0.151	0.064	---	4300	44	---	105	251	2.4	1.4
5	(1)	0.112	0.046	2.77	4610	37	---	47	153	2.6	1.5
6	(1)	0.20	0.084	2.77	1900	28	---	41	135	2.0	1.4
7	(2)	0.27	0.104	---	1730	42	---	72	185	2.7	1.5
8	(2)	0.108	0.048	2.77	3820	32	---	32	123	2.2	1.4
9	(2)	0.504	0.165	1.12	970	33	3.1	52	136	2.3	1.4

表 4

实施例	断裂强度 kg/cm^2	断裂伸长（%）	拉伸变形 200%（%）	肖氏硬度
4	134	440	6	52
5	120	460	14	61
6	144	420	22	72
7	118	510	6	51
8	133	540	22	65
9	122	390	8	64

总之，表3及4的数据表明，仅本发明催化剂在制备具有大于40%丙烯含量的乙烯-丙烯共聚物是有效的。

同样，采用本发明催化剂能有效制备丙烯量小于40%的EP共聚物。

实施例10

采用如下制备的催化剂制备乙烯-丙烯共聚物：在充以氮气情况下，在100ml玻璃试验管中制备含有2ml甲苯，0．3g实施例2的金属茂，和10%TIBA己烷溶液的溶液，使Al/Zr的摩尔比等于300。

搅拌下，将溶液加热1小时至40℃，然后用8ml甲苯稀释并加入0.2% N,N-二甲基苯胺四（全氟苯基）硼酸酯（N,N-dimethylaniline tetra(perfluorophenyl)borate）的甲苯溶液，以使B/Zr的摩尔比等于2。

然后将所得到的液体立即进料到耐压反应器内进行无MAO的共聚试验。

在共聚作用结束时，从反应器中卸出具有38%（重量）丙烯含量和32门尼ML（1+4，100℃）的EPM。

聚合产率为每小时每克锆2535千克。

此实施例表明，使用能与式（I）金属茂产生离子对的活化剂，本发明催化剂能以高生产率提供乙烯-丙烯共聚物,所述活化剂可作为替代MAO的

助催化剂.