



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95107662.0

[43] 授权公告日 2003 年 7 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1116324C

[22] 申请日 1995.6.23 [21] 申请号 95107662.0

[30] 优先权

[32] 1994. 6. 24 [33] DE [31] P4422157.6

[71] 专利权人 赫彻斯特股份公司

地址 联邦德国法兰克福

共同专利权人 三井石油化学工业株式会社

[72] 发明人 T·韦勒 F·奥萨 F·库伯尔

M·奥比奇

[56] 参考文献

EP485893A1 1992.05.20 C08F32/08

EP503422A1 1992.09.16 C08F232/08

US5087677 1992.02.11 C08F4/62

审查员 王珍仙

[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

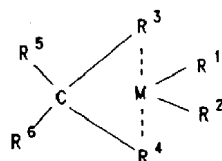
代理人 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 环烯烃共聚物的制备方法

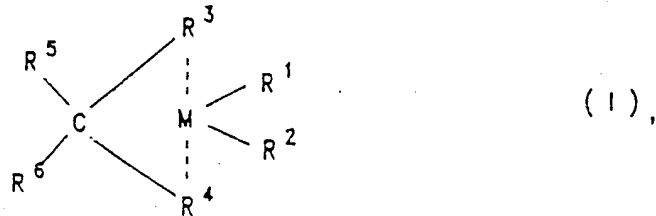
[57] 摘要

一种环烯烃共聚物的制备方法，在催化剂的存在下，通过至少一种环烯烃和至少一种无环烯烃的聚合反应而实现，其催化剂包含至少一种助催化剂和至少一种通式(I)的茂金属。



(1)

1. 一种环烯烃共聚物的制备方法，在催化剂的存在下，通过至少一种环烯烃和至少一种无环烯烃的聚合反应而实现，其催化剂包含至少一种助催化剂和至少一种通式 (I) 的茂金属，



其中 M 是金属锆，

R^1 和 R^2 是相同的或不同，是一个 $C_1 - C_{10}$ -烷基， $C_1 - C_{10}$ -烷氧基， $C_6 - C_{10}$ -芳基， $C_6 - C_{10}$ -芳氧基， $C_2 - C_{10}$ -链烯烃基， $C_7 - C_{40}$ -芳烷基， $C_7 - C_{40}$ -烷芳基， $C_8 - C_{40}$ -芳基链烯烃基，卤原子或三氟甲磺酸基，且当 R^5 和 R^6 为甲基或苯基时， R^1 与 R^2 是相同基团，

R^3 和 R^4 是相同的，是一个单一或多核的烃基，它可以与过渡金属生成一个夹层结构，

R^5 和 R^6 是相同的或不同的，是一个 $-SiR_3^7-$ ， $-NR_2^7$ ， $-PR_2^7-$ ， $-P(O)R_2^7-$ ， $-Si(OR^7)R_2^7-$ ， $-Si(OR^7)_2R^7-$ ， $-Si(OR^7)_3-$ ， $-AsR_2^7-$ 或 $-SR^7-$ 基，并且 R^5 和 R^6 可以相同的为甲基或苯基，

其中 R^7 是相同的或不相同，是一个 $C_1 - C_{10}$ -烷基， $C_1 - C_{10}$ -烷氧基， $C_6 - C_{10}$ -芳基， $C_6 - C_{10}$ -芳氧基， $C_2 - C_{10}$ -链烯基， C_7

-C₄₀-芳烷基, C₇-C₄₀-烷芳基, C₈-C₄₀-芳基链烯基, 卤原子或三氟甲基磺酸基。

2. 按权利要求 1 所述的方法, 其中通式 (I) 的茂金属内:
R¹ 和 R² 是相同的, 是一个 C₁-C₁₀-烷基或一个卤原子,
R³ 和 R⁴ 是相同的, 是取代的环戊二烯基, 茚基或取代的茚基,
R⁵ 和 R⁶ 是相同的, 是一个甲基或苯基。

3. 按权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中助催化剂是一种铝恶烷。

4. 按权利要求 1-3 中 1 个 的方法, 其中使至少一种多环烯烃和至少一种无环烯烃进行聚合。

环烯烃共聚物的制备方法

本发明涉及一种制备具有高断裂强度和高粘度值、透明的环烯烃共聚物的方法。

利用茂金属(Metallocen)催化剂体系使环烯烃与 α -烯烃产生共聚合的方法是众所周知的。(EP283164, EP447072, EP407870)。环烯烃的聚合反应在维持循环条件下,可以在溶剂中或在本体中进行。作为溶剂,例如可用碳氢化合物。环烯烃共聚物具有高的热形状恒定性,以及聚合物的填充物作为热塑性的模塑材料是可能的。

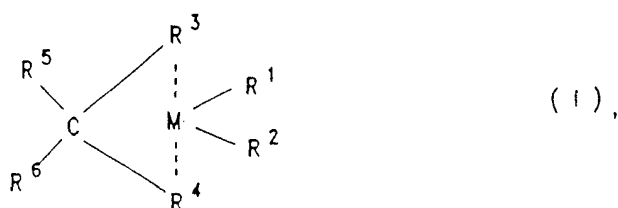
根据应用目的对聚合物的熔化粘度提出不同的要求。用于注模法要求的熔化粘度比挤塑成型法低。环烯烃共聚物的熔化粘度,在已知的共聚物组份和加工温度的前提下,随平均分子量而增高。例如粘度值是平均分子量的一个尺度。普遍希望粘度值能够在尽可能宽的范围内进行控制。根据技术水平,环烯烃共聚物的粘度值主要是通过氢—剂量以及就技术上可实现的而言,通过改变反应温度进行控制。为了降低粘度值,可以采用氢气调节或者提高聚合温度。相反地,可以通过降低温度提高粘度值。温度的降低受到技术上的限制,因为在低的反应温度下,暂时的温度恒定无法保证。这是因为冷却效率的增长依赖于聚合温度与冷却温度之间的温差。从经济角度考虑,用河水冷却有利,一个在35℃以下进行的聚合过程

不再可能经济地冷却。另外，在低的聚合温度下，催化剂的活性和反应速度都大大地降低了，对于一个宽的可行的粘度值范围，其前提是能够提供具有高粘度值环烯烃—共聚物的方法，这个粘度值在必要时可以通过适当的措施降低。此外，希望达到高的断裂强度和容积—时间—产率。

本发明的任务是找到一种方法，使得具有高断裂强度和高粘度值的环烯烃共聚物的制备成为可能，使得高的容积—时间—产率成为可能。

人们发现，通过使用特殊的茂金属 (Metallocene) 可以解决提出的任务。

因此，本发明涉及一种制备环烯烃共聚物的方法，在催化剂的存在下，通过至少一种环烯烃和至少一种无环烯烃的聚合反应而实现，其催化剂包含至少一种助催化剂和至少一种通过 (I) 的茂金属：



其中 M 是元素周期表中 IVb、Vb、或 VIb 族的金属，

R¹ 和 R² 是相同的或不相同，是一个 C₁—C₁₀ 烷基，C₁—C₁₀ 烷氧基，C₆—C₁₀—芳基，C₆—C₁₀—芳氧基，C₂—C₁₀—链烯基，C₇—C₄₀—芳烷基，C₇—C₄₀—烷芳基，C₈—C₄₀—芳基链烯基，卤原子或三氟甲磺酸基，

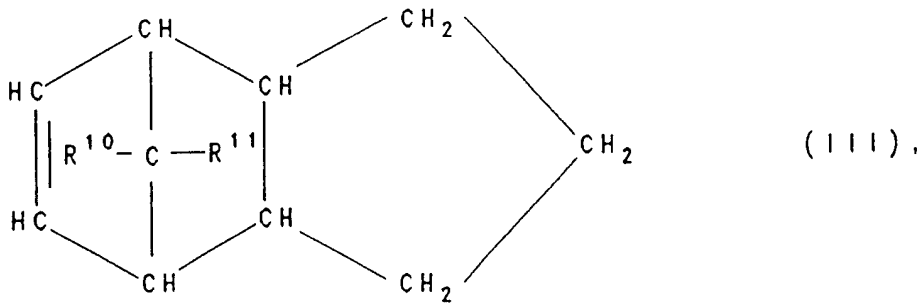
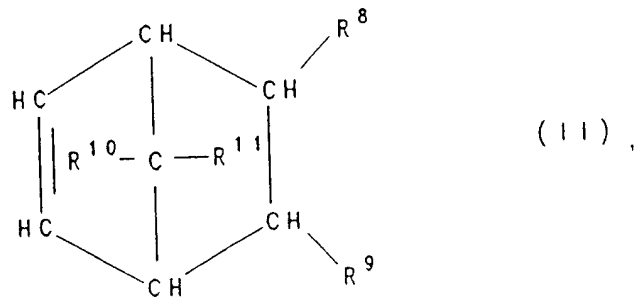
R³ 和 R⁴ 是相同的，是一个单一或多核的烃基，它可以与过渡金属生

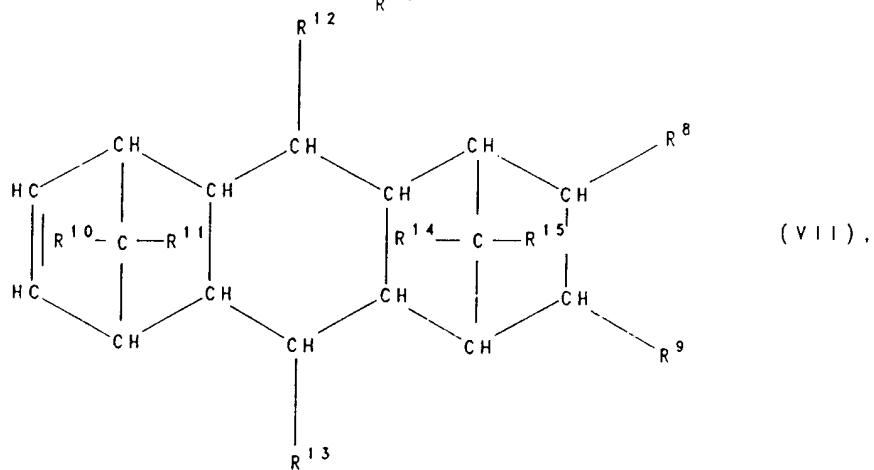
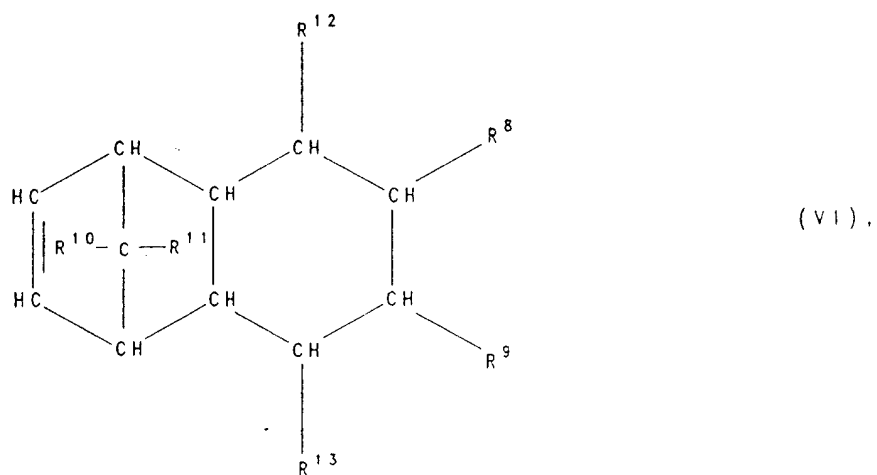
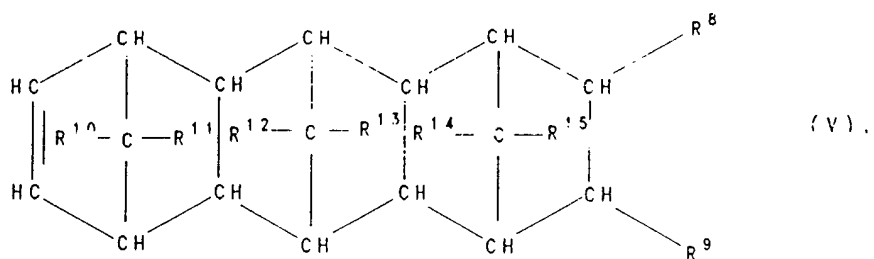
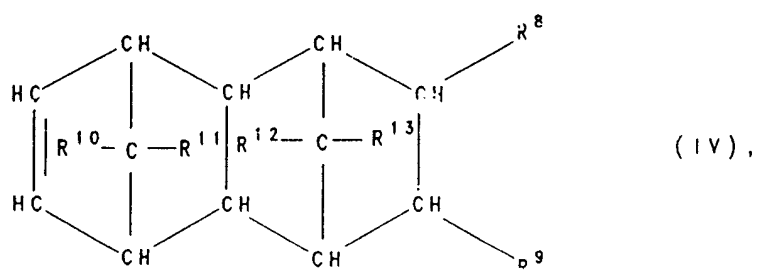
成一个夹层结构，

R^5 和 R^6 是相同的或不相同，是一个氢原子，卤原子， C_1-C_{10} -烷基， C_1-C_{10} -烷氧基， C_6-C_{10} -芳基， C_6-C_{10} -芳氧基， C_2-C_{10} -链烯基， C_7-C_{40} -芳烷基， C_7-C_{40} -烷芳基， C_8-C_{40} -芳基链烯基， C_1-C_{10} -卤代烷基， $-SiR_3^7-$ ， $-NR_2^7-$ ， $-PR_2^7-$ ， $-P(O)R_2^7-$ ， $-Si(OR^7)R_2^7-$ ， $-Si(OR^7)_2R^7-$ ， $-Si(OR^7)_3-$ ， $-AsR_2^7-$ 或 $-SR^7-$ 基，

其中 R^7 是相同的或不相同，是一个 C_1-C_{10} -烷基， C_1-C_{10} -烷氧基， C_6-C_{10} -芳基， C_6-C_{10} -芳氧基， C_2-C_{10} -链烯基， C_7-C_{40} -芳烷基， C_7-C_{40} -烷芳基， C_8-C_{40} -芳基链烯基，卤原子或三氟甲基磺酸基，

在本发明的方法中，优先采用的是占单体总量 0.1 至 99.9% 重量的、通式为 I、II、III、IV、V、VI、或 VII 的多环烯烃中的至少一种，





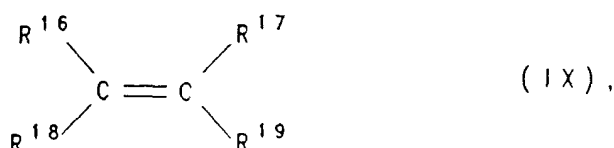
‘其中 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 是相同的或不相同，是一个氢原子或烃基，优选的为 C_1 — C_{20} —、如 C_6 — C_{10} —芳基或 C_1 — C_8 —烷基，其中在不同的通式中的相同基团可以有不同含义，

单体总量 0 至 99.9%重量的、通式为 VIII 的单环烯烃，



其中 n 为 2 至 10 的数字，

单体总量 0.1 至 99.9%重量的至少一种通式 IX 的无环烯烃，



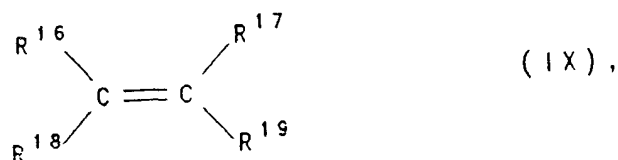
其中 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 是相同的或不相同，是一个氢原子或一个烃基，优选的为 C_1 — C_{20} —、如 C_6 — C_{10} —芳基或 C_1 — C_8 烷基。

在本发明的方法中，通式 II 或 IV 优先被采用，其中 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 是相同的或不相同，是一个氢原子或 C_1 — C_{20} —烃基，优选的为一个 C_6 — C_{10} —芳基或 C_1 — C_8 —烷基，其中在不同的通式中的相同基团可以有不同含义，

在必要时，通式 VIII 的单环烯烃被采用，其中 n 为 2 至 10 数字。通式 VIII 的环烯烃中，环戊烯是优选的，它可以是取代的



另外，通式 IX 的无环烯烃优先被采用，



其中 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 是相同的或不相同，是一个氢原子或一个 C_1 — C_{20} —烷基，优选的为 C_6 — C_{10} —芳基和一个 C_1 — C_8 —烷基。其中优选的是乙烯和丙烯。

由多环烯烃、优选的为通式 II 和 IV 与乙烯的共聚物尤其优先制备。

特别优选的多环烯烃是降冰片烯和四环十二烯，其中它们可以通过 $(\text{C}_1$ — $\text{C}_6)$ —烷基所取代。它们优先与乙烯共聚；乙烯/降冰片烯—共聚物具有特殊意义。

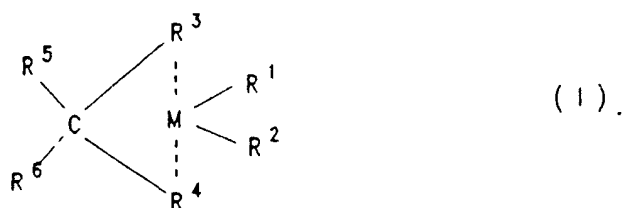
多环烯烃占单体总量的 0.1 至 99.9% 克分子，优选的为 40—75% 克分子，无环烯烃占单体总量的 0.1 至 99.8% 克分子，优选的为 20 至 60% 克分子。

无环烯烃的浓度取决于在给定的压力和温度下它在反应介质中的溶解性。

作为多环烯烃、单环烯烃和无环烯烃可以理解为两种或多种各自类型的烯烃混合物。这就是说，按本发明的方法，除了多环烯烃的二元共聚物之外，也可以制备三元—和多元共聚物。

本发明的方法中采用的催化剂包含至少一种助催化剂和至少一

种通式 I 的茂金属



在通式 I 中, M 优选的为下列一组金属: 钛、锆、铪、钒、铌和钽, 更优的为锆和铪, 最优的为锆。

R^1 和 R^2 最好是相同的, 优选的为 C_1-C_{10} -烷基, 如甲基或乙基, 一个卤原子, 如: 氟、氯、溴或碘, 特别是氯, 或者一个三氟甲基磺酸基。

R^3 和 R^4 是相同的, 优选的为取代的环戊二烯基, 如四甲基环戊二烯基, 茚基或取代的茚基, 如异丙基茚基、苯基茚基或苄基茚基。

R^5 和 R^6 是相同的或不相同, 优选的为一个氢原子、一个 C_1-C_{10} -烷基、一个 C_1-C_{10} -卤代烷基或一个 C_6-C_{10} -芳基, 特别是甲基或苯基。

在本发明的方法中采用的茂金属举例如下:

- 亚甲基—双(环戊二烯基)二氯化锆、
- 异丙烯—双(环戊二烯基)二氯化锆、
- 甲基苯基亚甲基—双(环戊二烯基)二氯化锆、
- 二苯基亚甲基—双(环戊二烯基)二氯化锆、
- 双(三氟甲基)亚甲基—双(环戊二烯基)二氯化锆、
- 甲基三氟甲基亚甲基—双(环戊二烯基)二氯化锆、
- 异丙烯—双(2, 3, 4, 5—四甲基环戊二烯基)二氯化锆、

甲基苯基亚甲基—双(2, 3, 4, 5—四甲基环戊二烯基)二氯化锆、
二苯基亚甲基—双(2, 3, 4, 5—四甲基环戊二烯基)二氯化锆、
双(三氟甲基)亚甲基—双(2, 3, 4, 5—四甲基环戊二烯基)二氯化锆、

甲基三氟甲基亚甲基—双(2, 3, 4, 5—四甲基环戊二烯基)二氯化锆、

亚甲基—双(1—茛基)二氯化锆、

异丙烯—双(1—茛基)二氯化锆、

甲基苯基亚甲基—双(1—茛基)二氯化锆、

二苯基亚甲基—双(1—茛基)二氯化锆、

双(三氟甲基)亚甲基—双(1—茛基)二氯化锆、

甲基三氟甲基亚甲基—双(1—茛基)二氯化锆、

亚甲基—双(1—(4—苯基茛基))二氯化锆、

异丙烯—双(1—(4—苯基茛基))二氯化锆、

甲基苯基亚甲基—双(1—(4—苯基茛基))二氯化锆、

二苯基亚甲基—双(1—(4—苯基茛基))二氯化锆、

双(三氟甲基)亚甲基—双(1—(4—苯基茛基))二氯化锆、

甲基三氟甲基亚甲基—双(1—(4—苯基茛基))二氯化锆、

亚甲基—双(1—(4—异丙基茛基))二氯化锆、

异丙烯—双(1—(4—异丙基茛基))二氯化锆、

甲基苯基亚甲基—双(1—(4—异丙基茛基))二氯化锆、

二苯基亚甲基—双(1—(4—异丙基茛基))二氯化锆、

双(三氟甲基)亚甲基—双(1—(4—异丙基茛基))二氯化锆、

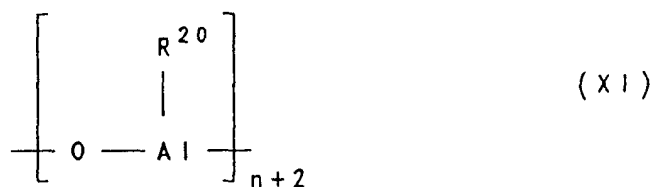
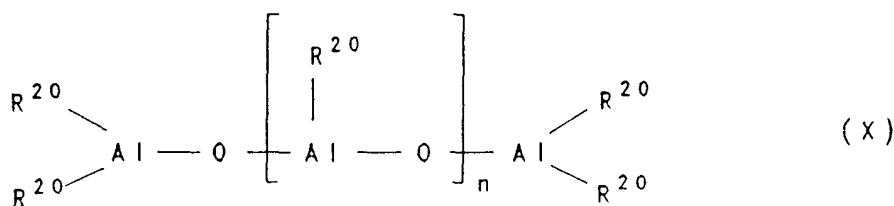
甲基三氟甲基亚甲基—双(1—(4—异丙基茛基))二氯化锆、

亚甲基—双(1—(4,5—苯并茛基))二氯化锆、
 异丙烯—双(1—(4,5—苯并茛基))二氯化锆、
 甲基苯基亚甲基—双(1—(4,5—苯并茛基))二氯化锆、
 二苯基亚甲基—双(1—(4,5—苯并茛基))二氯化锆、
 双(三氟甲基)亚甲基—双(1—(4,5—苯并茛基))二氯化锆、
 甲基三氟甲基亚甲基—双(1—(4,5—苯并茛基))二氯化锆。

特别优选的茂金属是：

异丙烯—双(1—茛基)二氯化锆和二苯基亚甲基—双(1—茛基)二氯化锆。

助催化剂优选的是铝烷，特别是线型的通式 X 和/或环型的通式 XI



其中，在通式 X 和 XI 中， R^{20} 是相同的或不相同，是一个 C_1 — C_6 —烷基、苯基或苄基， n 是 0 至 50 的一个整数。 C_1 — C_6 —烷基中优选的是甲基、乙基或异丁基、丁基或季戊基，特别优选的是甲基。 n 是

0 至 50 的一个整数, 优选的是 5 至 40。

铝恶烷可以按已知的方法制备出各种不同类型。例如方法之一, 使一种铝碳氢化合物和/或一种氢化铝碳氢化合物与水(气态、固态、液态或结合的, 如结晶水) 在一种惰性的溶剂中(如: 甲苯) 进行反应。为了制备一种具有不同烷基 R^{20} 的铝恶烷, 根据所希望的组成, 使两种不同的三烷基铝 ($AlR_3 + AlR'_3$) 与水进行反应 (S.-Pasykiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429, EP—A 302 424)。

铝恶烷的精确的立体结构式还不清楚。

与制备的方式无关, 所有的铝恶烷溶液与未反应的铝原料化合物一起构成一个多变的成分, 它们以游离态或作为加成物而存在。

把铝恶烷制备到载体上也是可能的, 然后以载体的形式作为悬浮液被采用。许多载体化的方法是已知的 (EP 567952), 例如: 硅胶可以作为载体。

茂金属在参与聚合反应之前用一种助催化剂进行活化是可能的, 特别是用一种铝恶烷。从而使聚合反应活性明显提高了。

过渡金属化合物的预活化将在溶液中进行。最好是把茂金属溶于铝恶烷的一种惰性碳氢化合物的溶液中。作为惰性碳氢化合物适合的有脂肪族或芳香碳氢化合物, 优选采用甲苯。

铝恶烷在溶液中的浓度为大约 1% 重量至饱和浓度, 优选的为总溶液量的 5—30% 重量。茂金属可以以相同的浓度被使用, 优选的为每一克分子铝恶烷使用 10^{-4} 克分子茂金属。预活化时间为 1 分钟至 60 小时, 优选的为 5 至 60 分钟。工作温度为 -78°C 至 100°C , 优选的为 0 至 70°C 。

催化剂组份也可以在预聚合时使用, 或附在一种载体上投入使

用。预聚合最好采用在聚合时使用的烯烃，或者其中之一种烯烃。

适合的载体，例如有硅胶、氧化铝、固体的铝恶烷或其它的无机载体材料。一种也适合的载体材料是一种精细状的聚烯烃粉末。

本发明方法的进一步可能的发展在于使用一种盐状化合物，通式为 $R_xNH_{4-x}BR'_4$ 或 $R_3PHBR'_4$ ，作为助催化剂，取代或部分取代铝恶烷。其中 $x=1, 2$ 或 3 ， R =烷基或芳基，相同或不相同， R =芳基，氟取代的或部分氟取代的芳基。在该种情况下，催化剂是由一种茂金属与一种上述的化合物生成的反应产物而构成的。(EP—A 277004)。

假如向反应混合物加入溶剂的话，则关系到所需要的惰性溶剂，如：脂肪族的或脂环族的碳氢化合物、汽油—及氢化柴油馏份或甲苯。

茂金属最好以外消旋体形式被采用。茂金属化合物的使用浓度，按过渡金属计算，每分升反应器容器容积为 10^{-3} 至 10^{-8} ，优选的为 10^{-4} 至 10^{-7} 克分子。铝恶烷的使用浓度，按铝含量计算，每分升反应器容积为 10^{-4} 至 10^{-1} ，优选的为 10^{-4} 至 10^{-2} 克分子。原则上讲，更高的浓度也是可能的。

聚合反应可在液态的环烯烃本体中，也可在环烯烃溶液中进行。聚合反应温度在 -78 至 150°C ，压力在 0.01 至 64 巴，优选为 1 至 64 巴。

在制备共聚物时，可以在一个很宽的范围内，变换多环烯烃对采用的开链烯烃的克分子比。环烯烃对开链烯烃的克分子比优先采用 $3:1$ 至 $100:1$ 。通过聚合温度的选择，通过催化剂组份的浓度和所采用的克分子比以及气态开链烯烃的压力，可以任意调节共聚单

体的嵌入比率。优选的嵌入比率为20—80Mol—%环状组份，特别优选的为40—60Mol—%环状组份。

聚合反应也可以分多步进行，在此可能形成嵌段共聚物（EP—A—560090）。

生成的聚合物其平均分子量可以继续通过氢剂量、催化剂组份浓度的变换或在已知条件下温度的变化进行控制。环烯烃共聚物的多分散性 M_w/M_n 最好在1.9和3.5之间。

用本发明的方法，可以制备非晶形的、具有高粘度值的环烯烃共聚物。另外，通过氢调节或聚合温度的变化，粘度值可达到一个很宽的范围。按本发明制备的环烯烃共聚物具有高的断裂强度，并获得高的容积—时间—产率。另外，按本发明制备的含乙烯的环烯烃共聚物不含有晶形的乙烯链区（DSC按DIN 53765）并显示高的透明度。共聚物是透明的、硬的和具有热塑加工性。断裂张力（按DIN 53457）优选范围在50至100MPa，特别优选的在60至80MPa之间。粘度值（按DIN 53728，在135℃于萘烷中）优选范围在100至250cm³/g，特别优选的在150—250cm³/g。不但用于挤塑成型法，而且用于注模法，于300℃不产生分解反应和粘度降解。

按本发明制备的材料特别适合于制造模制品，如挤塑件（例如：薄膜、软管、管材、棒和线）或任意形状和大小的注射模塑制品。按本发明的材料有一个重要特征是它的透明度。因此，由这些材料用挤塑成型法或注模法制成的部件对于光学用途有很大的意义。用Abbe—折射计和混合，对后面实施例描述的产物进行折光指数测定，其折光指数在1.520和1.555之间。由于该折光指数与无铅玻璃的折光指数非常接近，本发明的产品可以作为各种用途的玻璃代

用品。例如：透镜、棱镜、载片和载膜用于光学数据存储器、用于视盘、用于密纹唱片、作为太阳能电池的盖片或聚焦片、作为光学功率器件 (Leistungsoptiken) 的盖片和散射片、作为纤维状或膜状的光波导体。

按本发明制备的材料，经过冲击韧性改性，可用于各种工业领域，作结构工业材料 (EP 0 566 988)。

按本发明制备的聚合物也可用于制备聚合物熔合物。熔合物的制备可以用熔融法或溶液法。熔合物经常显示一种为明确用途的、合适的各组份的综合性能。与按本发明制备的聚合物能形成熔合物的聚合物如下：

聚乙烯、聚丙烯、(乙烯—丙烯) 共聚物、聚丁烯、聚(4—甲基戊烯—1)、聚异戊二烯、聚异丁烯、天然橡胶、聚(甲基丙烯酸甲酯)、其它的聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、(丙烯酸酯—甲基丙烯酸酯) 共聚物、聚苯乙烯、(苯乙烯—丙烯腈) 共聚物、双酚—A—聚碳酸酯、其它的聚碳酸酯、芳香族的聚酯碳酸酯、聚乙二醇对酞酸酯、聚丁二醇对酞酸酯、非晶形聚丙烯酸酯、尼龙—6、尼龙—66、其它的聚酰胺、聚芳酰胺 (Polyaramide)、聚醚酮、聚氧化丙烯、聚氯化乙烯、聚氨酯、聚砜、聚醚砜、聚偏氟乙烯。

在实施例或表中给出的玻璃化温度 (T_g) 和熔点 (F_P) 是利用示差扫描量热计 (DSC 按 DIN 53765) 以 20°C/分的加热速度进行测定。给出的粘度值 (VZ) 是按 DIN 53728 在 135°C 于萘烷中进行测定。

把单位时间和每毫克分子 (mmol) 茂金属所达到的聚合物产率作为衡量催化剂活性的尺度。

所用的甲基铝恶烷 (MAO), 其分子量在 1000g/mol, 这看作是分离出来的 MAO 的平均分子量。

$$\text{活性} = \frac{\text{聚合物 (g)}}{\text{单位时间 [小时]} \times \text{茂金属量 [mmol]}}$$

实施例 1:

在一个多次用氮气冲洗过的 1500ml 反应器内, 加入 600ml 85% 重量的降冰片烯甲苯溶液, 加热至 70°C。通过多次地加压通入乙烯 (18 巴计示压力) 使溶液中的乙烯达到饱和。向消除压力的反应器中, 在乙烯对流的情况下, 加入 7ml MAO 甲苯溶液, 随后搅拌 15 分钟。向这样准备好的反应溶液中, 加入 1.5mg 外消旋的异丙烯—双(1-茚基) 二氧化锆, 它在 5ml 铝恶烷 (Aluminoxane) 甲苯溶液中于室温进行了 15 分钟预活化。然后, 立即尽快地把乙烯压力升到 18 巴。

在转速为大约 750 转/分搅拌下, 于 70°C 聚合 1 小时, 此时乙烯的压力恒定在 18 巴。

反应结束时, 首先消除反应器的压力, 随后把反应溶液倒入一个容器中。聚合物在 3500ml 丙酮中进行沉淀, 搅拌 5 分钟后过滤。滤饼多次用 10% 盐酸和丙酮交替清洗。最后用水洗至中性, 加入 2000ml 丙酮后过滤。如此精制的粉末于 80°C 和 0.2 巴的压力下干燥 15 小时。

干燥以后, 得到 65.5g 无色的粉末。它相当于活性为 37750g 聚合物/小时 × mmol 茂金属。该聚合物的粘度值为 182cm³/g, 玻璃化温度为 134°C。用热分析法测不出熔点。

实施例 2:

实施例 2 的作法与例 1 相似,然而聚合温度为 90°C,加入 0.2mg 外消旋的异丙烯—双(1—茛基)二氧化锆。

得到 89g 无色的粉末。这相当于活性为 96200g 聚合物/小时 × mmol 茂金属。聚合物的粘度值为 148cm³/g,其玻璃化温度为 144°C。用热分析法测不出熔点。

实施例 3

实施例 3 的作法类似例 1,然而聚合反应是在 12 巴乙烯的计示压力下进行的,加入 1.5mg 外消旋的异丙烯双(1—茛基)二氧化锆。

得到 79.4g 无色的粉末。这相当于活性为 22900g 聚合物/小时 × mmol 茂金属。聚合物的粘度值为 171cm³/g,其玻璃化温度为 160°C。用热分析法测不出熔点。

表:

实施例 1、2 和 3 的聚合物 (COC) 之性能。拉伸实验按 DIN 53457, Instron 4320。

	实施例 1 的聚合物	实施例 2 的聚合物	实施例 3 的聚合物
断裂张力 [MPa]	67,9	67,3	71,7
断裂延伸率 [%]	3,62	3,59	3,62
VZ [cm ³ /g]	182	148	171
Tg [°C]	134	144	160

对比例 1

在实施例 1 中，用 5.0mg 外消旋的二甲基硅烯双(1-茚基)二氯化锆重复实验。

干燥后，得到 54.0g 无色粉末。这相当于活性为 4840g 聚合物/小时×mmol 茂金属。聚合物的粘度值为 173cm³/g。用热分析法可以测出玻璃点为 137℃和熔点为 124℃。