

乙烯共聚物及其制备方法以及组合物和交联聚合物以及轮胎

相关申请的交叉引用

本申请要求 2020 年 11 月 20 日提交的中国专利申请 202011311765.9 和 202011314968.3 的权益，这两项申请的内容通过引用被合并于本文。

技术领域

本发明涉及一种乙烯共聚物及其制备方法，更具体地，本发明涉及一种含有衍生自乙烯的结构单元和含有衍生自共轭二烯烃的结构单元的乙烯共聚物及其制备方法；本发明还涉及一种含有所述乙烯共聚物的组合物以及含有衍生自所述乙烯共聚物的单元 of 交联聚合物；本发明进一步涉及一种轮胎，该轮胎的至少一个构成元件含有所述乙烯共聚物、所述组合物或者所述交联聚合物。

背景技术

乙烯作为一种大量使用且易得的单体，广泛用于塑料工业。共轭二烯烃，特别是丁二烯和异戊二烯，是合成橡胶最重要的单体。丁二烯作为石油路线制备乙烯过程中的副产物，曾经与乙烯价格相近。近期，由于乙烯制备路线的改变，导致丁二烯产量降低，其价格大幅上涨。与之相比，乙烯的价格却降低。因此，利用乙烯作为制备轮胎用橡胶的原料颇具吸引力，可以大大节约原料成本。

然而，由于共轭二烯和 α -烯烃的聚合机理不同，难以共聚。因此，利用同一催化体系催化乙烯和共轭二烯共聚是一个极具挑战性的课题，实现二者的共聚一直以来都是学术界和工业界努力的方向。

现有的用于乙烯与共轭二烯烃共聚的方法主要存在的问题为制备的聚合物中共轭二烯烃结构单元含量不高，并且制备的聚合物主链上的不饱和键含量高，这导致以提高共聚物的耐气候性、耐热性和耐臭氧性等物性。

因此，亟需开发适用于乙烯与共轭二烯烃共聚的聚合工艺，以提高催化活性、聚合物的分子量以及聚合物中共轭二烯烃结构单元的含量。

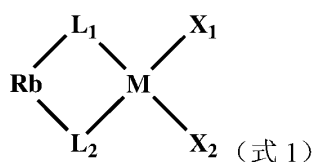
发明内容

本发明的目的在于提供一种含有衍生自共轭二烯烃的共轭二烯烃结构单元的乙烯共聚物，该乙烯共聚物不仅具有较高的共轭二烯烃结构单元含量，而且具有较高的共轭二烯

烃以 1,2-聚合方式形成且具有侧链双键的 1,2-聚合乙烯基结构单元，同时共聚物主链上的不饱和键含量低。

根据本发明的第一个方面，本发明提供了一种乙烯共聚物，该乙烯共聚物含有衍生自乙烯的乙烯结构单元以及衍生自共轭二烯烃的共轭二烯烃结构单元，以该乙烯共聚物的总量为基准，所述共轭二烯烃结构单元的含量为 25-45 摩尔%，共轭二烯烃以 1,2-聚合方式形成且具有侧链双键的 1,2-聚合乙烯基结构单元的含量为 20-40 摩尔%，以该乙烯共聚物中共轭二烯烃结构单元的总量为基准，所述 1,2-聚合结构单元的总量为 95 摩尔%以上，该乙烯共聚物的重均分子量为 20,000 至 300,000。

根据本发明的第二个方面，本发明提供了一种乙烯共聚物的制备方法，该方法包括在聚合催化剂的存在下，将乙烯与共轭二烯烃接触，所述聚合催化剂含有组分 A 和组分 B，所述组分 A 选自式 1 所示的金属化合物，

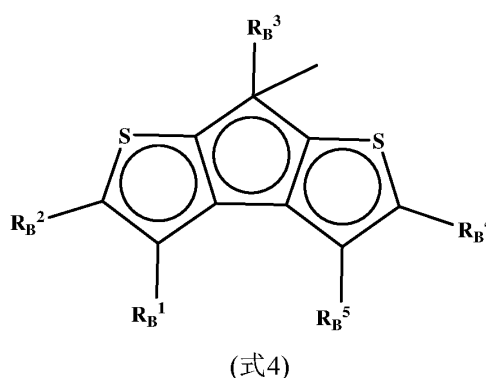
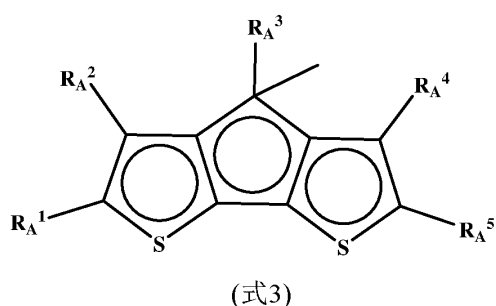


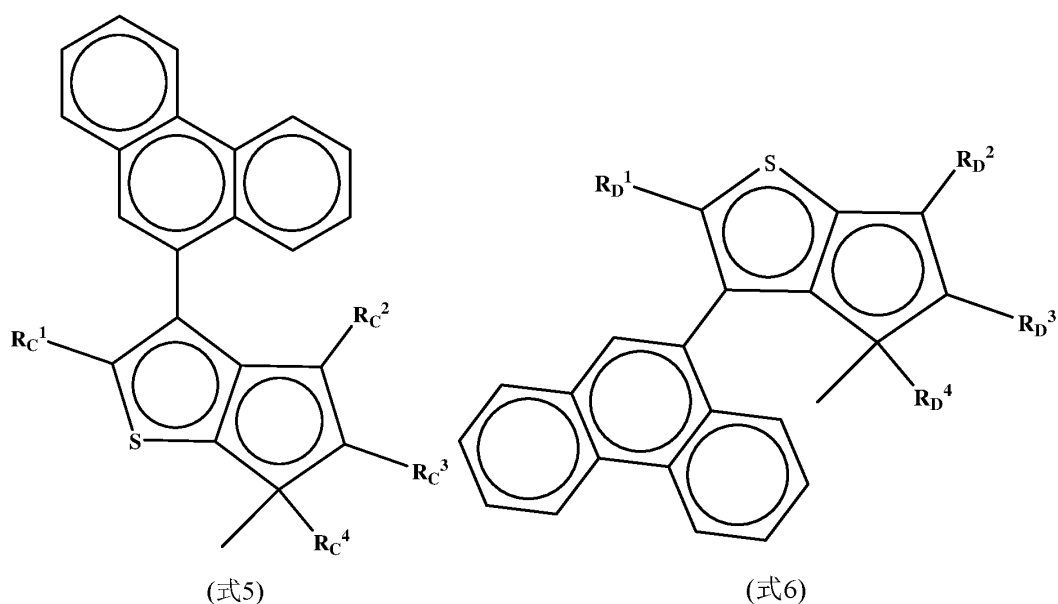
式 1 中，M 为选自 IVB 族的金属原子，

X₁ 和 X₂ 相同或不同，各自独立地为卤素原子，

Rb 为含 IVA 族元素的二价基团，

L₁ 和 L₂ 相同或不同，各自独立地选自式 3 至式 6 所示的基团，





式 3 中, R_A^1 、 R_A^2 、 R_A^3 、 R_A^4 和 R_A^5 相同或不同, 各自独立地为氢原子或者 C_1 - C_{20} 的烷基,

式 4 中, R_B^1 、 R_B^2 、 R_B^3 、 R_B^4 和 R_B^5 相同或不同, 各自独立地为氢原子或者 C_1 - C_{20} 的烷基,

式 5 中, R_C^1 、 R_C^2 、 R_C^3 和 R_C^4 相同或不同, 各自独立地为氢原子或者 C_1 - C_{20} 的烷基,

式 6 中, R_D^1 、 R_D^2 、 R_D^3 和 R_D^4 相同或不同, 各自独立地为氢原子或者 C_1 - C_{20} 的烷基;

所述组分 B 为铝氧烷。

根据本发明的第三个方面, 本发明提供了由本发明第二个方面所述的方法制备的乙烯共聚物。

根据本发明的第四个方面, 本发明提供了一种组合物, 该组合物含有乙烯共聚物以及交联剂, 所述乙烯共聚物为本发明第一个方面或者第三个方面所述的乙烯共聚物。

根据本发明的第五个方面, 本发明提供了一种交联聚合物, 该交联聚合物含有衍生自本发明第一个方面或者第三个方面所述的乙烯共聚物的单元。

根据本发明的第六个方面, 本发明提供了一种轮胎, 该轮胎的至少一个构成元件含有本发明第一个或第三个方面所述的乙烯共聚物、本发明第四个方面所述的组合物、或者本发明第五个方面所述的交联聚合物。

根据本发明的乙烯共聚物, 不仅具有较高的共轭二烯烃结构单元含量, 而且具有较高的 1,2-聚合乙烯基结构单元含量, 同时共聚物主链上的不饱和双键含量低。根据本发明的乙烯共聚物, 具有良好的交联性能, 交联产物的耐气候性、耐热性和耐臭氧性良好。根据本发明的乙烯共聚物在橡胶领域、特别是车用轮胎橡胶领域具有广泛的应用前景。

根据本发明的乙烯共聚物的制备方法，不仅能制备根据本发明的乙烯共聚物，而且能获得提高的催化活性，进而提高生产效率，适于工业化规模应用。

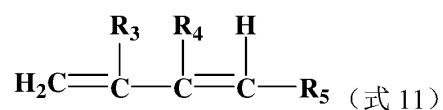
具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

根据本发明的第一个方面，本发明提供了一种乙烯共聚物，该乙烯共聚物含有衍生自乙烯的乙烯结构单元以及衍生自共轭二烯烃的共轭二烯烃结构单元。

本发明中，“衍生自乙烯的结构单元”是指该结构单元由乙烯形成，且该结构单元与乙烯相比，除电子结构有所改变外，原子种类以及各原子的个数均相同；“衍生自共轭二烯烃的结构单元”是指该结构单元由共轭二烯烃形成，且该结构单元与共轭二烯烃相比，除电子结构有所改变外，原子种类以及各原子的个数均相同。

根据本发明的乙烯共聚物，所述共轭二烯烃是指分子结构中含有共轭双键的化合物。所述共轭二烯烃可以为选自式 11 所示的化合物中的一种或两种以上，



式 11 中，R₃、R₄ 和 R₅ 相同或不同，各自选自氢和 C₁-C₅ 的直链或支链烷基。

根据本发明的乙烯共聚物，所述共轭二烯烃的具体实例可以包括但不限于丁二烯和/或异戊二烯。优选地，所述共轭二烯烃为丁二烯。

根据本发明的乙烯共聚物，以乙烯共聚物的总量为基准，所述共轭二烯烃结构单元的含量为 25-45 摩尔%，例如可以为 25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44 或 45 摩尔%。优选地，以乙烯共聚物的总量为基准，所述共轭二烯烃结构单元的含量为 25-40 摩尔%。更优选地，以乙烯共聚物的总量为基准，所述共轭二烯烃结构单元的含量为 30-35 摩尔%。

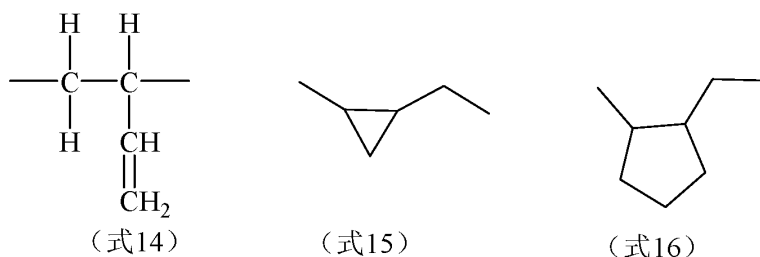
根据本发明的乙烯共聚物，所述共轭二烯烃结构单元基本为共轭二烯烃以 1,2-聚合方式形成的 1,2 聚合结构单元，因而根据本发明的乙烯共聚物，1,2-聚合结构单元的含量高，共聚物主链上的不饱和双键含量低。根据本发明的乙烯共聚物，以该乙烯共聚物中的共轭二烯烃单元的总量为基准，所述 1,2-聚合结构单元的总量为 95 摩尔%以上，优选为 98 摩尔%以上，更优选为 100 摩尔%。根据本发明的乙烯共聚物，该乙烯共聚物主链上的双键

含量一般为 5 摩尔%以下，优选为 2 摩尔%以下，更优选为 0 摩尔%。乙烯共聚物主链上的双键例如可以来自于共轭二烯烃以 1,4-聚合方式、1,3-聚合方式形成的结构单元。

本发明中，1,2-聚合结构单元是指共轭二烯烃以 1,2-聚合方式（即，1,2-加成方式）形成的结构单元，1,4-聚合结构单元是指共轭二烯烃以 1,4-聚合方式（即，1,4-加成方式）形成的结构单元，1,3-聚合结构单元是指共轭二烯烃以 1,3-聚合方式（即，1,3-加成方式）形成的结构单元。

根据本发明的乙烯共聚物，所述 1,2-聚合结构单元包括共轭二烯烃以 1,2-聚合方式形成且具有侧链双键的 1,2-聚合乙烯基结构单元、共轭二烯烃以 1,2-聚合方式形成且具有环丙烷环的 1,2-环丙烷环结构单元、以及共轭二烯烃以 1,2-聚合方式形成且具有环戊烷环的 1,5-环戊烷环结构单元。

以丁二烯为例，所述 1,2-聚合乙烯基结构单元如式 14 所示，所述 1,2-环丙烷环结构单元如式 15 所示，所述 1,5-环戊烷环结构单元如式 16 所示：



根据本发明的乙烯共聚物，共轭二烯烃以 1,2-聚合方式形成且具有侧链双键的 1,2-聚合乙烯基结构单元高。以根据本发明的乙烯共聚物的总量为基准，1,2-聚合乙烯基结构单元的含量（即，乙烯基含量）为 20-40 摩尔%，例如可以为 20、20.5、21、21.5、22、22.5、23、23.5、24、24.5、25、25.5、26、26.5、27、27.5、28、28.5、29、29.5、30、30.5、31、31.5、32、32.5、33、33.5、34、34.5、35、35.5、36、36.5、37、37.5、38、38.5、39、39.5 或者 40 摩尔%。优选地，以根据本发明的乙烯共聚物的总量为基准，所述 1,2-聚合乙烯基结构单元的含量为 20-35 摩尔%。更优选地，以根据本发明的乙烯共聚物的总量为基准，所述 1,2-聚合乙烯基结构单元的含量为 21-30 摩尔%。

根据本发明的乙烯共聚物，以乙烯共聚物中的共轭二烯烃结构单元的总量为基准，所述 1,2-聚合乙烯基结构单元的含量可以达到 55%以上，优选为 55-90%，例如：55、56、57、58、59、60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、70、71、72、73、74、75、76、77、78、79、80、81、82、83、84、85、86、87、88、89 或者 90%。优选地，以乙烯共聚物中的共轭二烯烃结构单元的总量为基准，所述 1,2-聚合乙烯基结构单元的含量为 60-88%。更优选地，以乙烯共聚物中的共轭二烯烃结构单元的总量为基准，所述 1,2-聚合乙烯基结构

单元的含量为 63-85%。

根据本发明的乙烯共聚物，该共聚物的共轭二烯烃结构单元中，1,2-环戊烷环结构单元与 1,2-环丙烷环结构单元的摩尔比为 0.1-3: 1，优选为 0.3-2.5: 1，更优选为 0.4-2: 1，进一步优选为 0.5-1.8: 1。

本发明中，乙烯共聚物的微观结构组成采用核磁共振波谱法测定。

根据本发明的乙烯共聚物不仅具有较高的 1,2-聚合乙烯基结构单元含量，而且具有较高的分子量。根据本发明的乙烯共聚物的重均分子量 (M_w) 为 20,000 至 300,000，优选为 25,000 至 250,000，更优选为 30,000 至 200,000，进一步优选为 40,000 至 150,000。根据本发明的乙烯共聚物，该乙烯共聚物的分子量分布指数 (M_w/M_n) 为 3.5 以下，优选为 3.2 以下，更优选为 1.5-3。

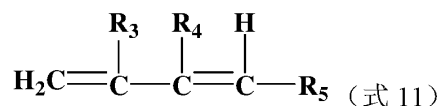
本发明中，分子量 (g/mol) 和分子量分布指数采用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定，以单分散聚苯乙烯作为标准物。

根据本发明的乙烯共聚物，该乙烯共聚物的玻璃化转变温度 (T_g) 可以在 -50°C 至 -15°C 的范围内，优选在 -40°C 至 -20°C 的范围内。

本发明中，玻璃化转变温度采用差示扫描量热法 (DSC) 测定。

根据本发明的第二个方面，本发明提供了一种乙烯共聚物的制备方法，该方法包括在聚合催化剂的存在下，将乙烯与共轭二烯烃接触。

根据本发明的制备方法，所述共轭二烯烃是指分子结构中含有共轭双键的化合物。所述共轭二烯烃可以为选自式 11 所示的化合物中的一种或两种以上，

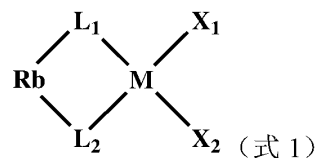


式 11 中， R_3 、 R_4 和 R_5 相同或不同，各自选自氢和 C_1 - C_5 的直链或支链烷基。

根据本发明的制备方法，所述共轭二烯烃的具体实例可以包括但不限于丁二烯和/或异戊二烯。优选地，所述共轭二烯烃为丁二烯。

根据本发明的制备方法，所述聚合催化剂含有组分 A 和组分 B。

所述组分 A 选自式 1 所示的金属化合物，



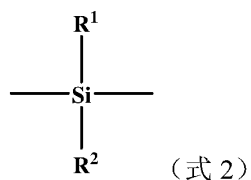
式 1 中，M 为选自 IVB 族的金属原子，可以为钛原子、锆原子或者铪原子。优选地，

式 1 中，M 为锆原子。

式 1 中， X_1 和 X_2 相同或不同，各自独立地为卤素原子。优选地，式 1 中， X_1 和 X_2

均为氯原子。

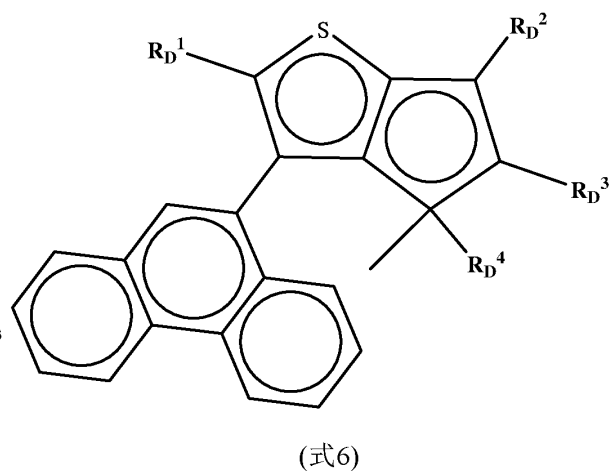
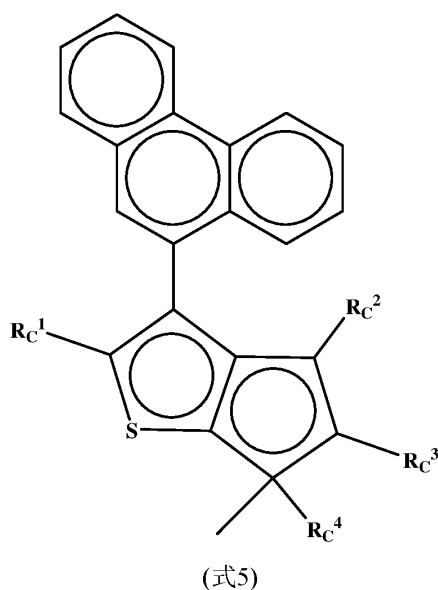
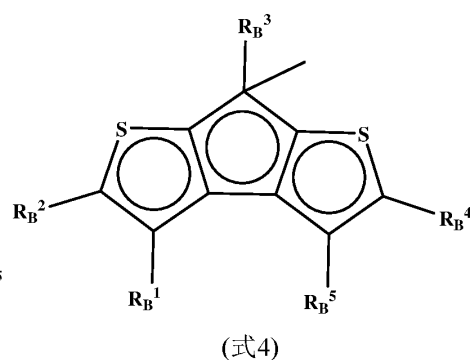
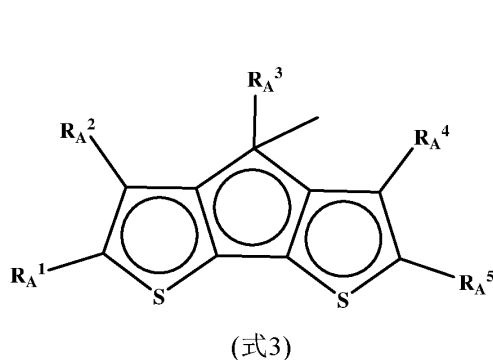
式 1 中, Rb 为 IVA 族元素的二价基团。式 1 中, Rb 优选为含硅的二价基团, 更优选为式 2 所示的二价基团,



式 2 中, R^1 和 R^2 相同或不同, 各自独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 的烷基。所述 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 的烷基包括 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 的直链烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 的支链烷基和 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 的环烷基, 其具体实例可以包括但不限于: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基及其各种异构体、己基及其各种异构体、庚基及其各种异构体、辛基及其各种异构体、壬基及其各种异构体、癸基及其各种异构体、环丙基、环丁基、环戊基或者环己基。

优选地, 式 2 中, R^1 和 R^2 均为甲基。

式 1 中, L_1 和 L_2 相同或不同, 各自独立地选自式 3 至式 6 所示的基团,



式 3 中, R_A^1 、 R_A^2 、 R_A^3 、 R_A^4 和 R_A^5 相同或不同, 各自独立地为氢原子或者 C_1 - C_{20} 的烷基。

本发明中, C_1 - C_{20} 的烷基包括 C_1 - C_{20} 的直链烷基、 C_3 - C_{20} 的支链烷基以及 C_3 - C_{20} 的环烷基, 其具体实例可以包括但不限于: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基及其各种异构体、己基及其各种异构体、庚基及其各种异构体、辛基及其各种异构体、壬基及其各种异构体、癸基及其各种异构体、十一烷基及其各种异构体、十二烷基及其各种异构体、十三烷基及其各种异构体、十四烷基及其各种异构体、十五烷基及其各种异构体、十六烷基及其各种异构体、十七烷基及其各种异构体、十八烷基及其各种异构体、十九烷基及其各种异构体、二十烷基及其各种异构体、环丙基、环丁基、环戊基以及环己基。

在一种实施方式中, 式 3 中, R_A^1 、 R_A^2 、 R_A^3 、 R_A^4 和 R_A^5 同时为氢原子。

在另一种实施方式中, 式 3 中, R_A^1 、 R_A^2 、 R_A^3 、 R_A^4 和 R_A^5 各自独立地为氢原子或者 C_1 - C_{20} 的烷基, 且 R_A^1 、 R_A^2 、 R_A^3 、 R_A^4 和 R_A^5 不同时为氢原子。在该实施方式中, R_A^1 、 R_A^2 、 R_A^3 、 R_A^4 和 R_A^5 中的至少一个 (优选两个) 优选为 C_1 - C_{10} 的烷基, 更优选为 C_1 - C_6 的烷基, 进一步优选为 C_1 - C_3 的烷基, 更优选为甲基, 剩余基团为氢原子。

式 4 中, R_B^1 、 R_B^2 、 R_B^3 、 R_B^4 和 R_B^5 相同或不同, 各自独立地为氢原子或者 C_1 - C_{20} 的烷基。

在一种实施方式中, 式 4 中, R_B^1 、 R_B^2 、 R_B^3 、 R_B^4 和 R_B^5 同时为氢原子。

在另一种实施方式中, 式 4 中, R_B^1 、 R_B^2 、 R_B^3 、 R_B^4 和 R_B^5 各自独立地为氢原子或者 C_1 - C_{20} 的烷基, 且 R_B^1 、 R_B^2 、 R_B^3 、 R_B^4 和 R_B^5 不同时为氢原子, 在该实施方式中, R_B^1 、 R_B^2 、 R_B^3 、 R_B^4 和 R_B^5 中的至少一个 (优选两个, 更优选 R_B^2 和 R_B^4) 优选为 C_1 - C_{10} 的烷基, 更优选为 C_1 - C_6 的烷基, 进一步优选为 C_1 - C_3 的烷基, 更优选为甲基, 剩余基团为氢原子。

式 5 中, R_C^1 、 R_C^2 、 R_C^3 和 R_C^4 相同或不同, 各自独立地为氢原子或者 C_1 - C_{20} 的烷基。

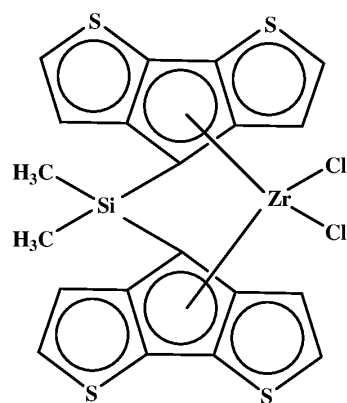
在一种优选的实施方式中, 式 5 中, R_C^1 、 R_C^2 、 R_C^3 和 R_C^4 中的至少一个 (优选两个, 更优选 R_C^1 和 R_C^3) 为 C_1 - C_{20} 的烷基, 优选为 C_1 - C_6 的烷基, 更优选为 C_1 - C_3 的烷基, 进一步优选为甲基、乙基、正丙基或者异丙基, 剩余基团为氢原子。根据该优选的实施方式, 在一个更为优选的实例中, R_C^1 为甲基, R_C^3 为乙基或者正丙基, R_C^2 和 R_C^4 为氢原子。

式 6 中, R_D^1 、 R_D^2 、 R_D^3 和 R_D^4 相同或不同, 各自独立地为氢原子或者 C_1 - C_{20} 的烷基。

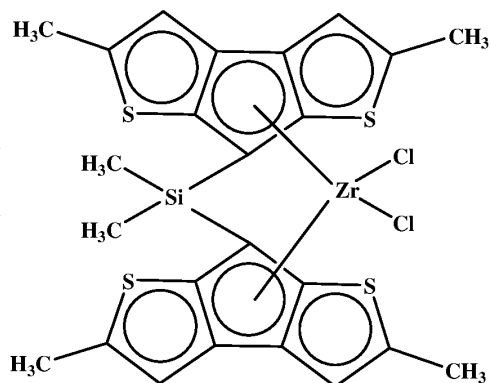
在一种优选的实施方式中, 式 6 中, R_D^1 、 R_D^2 、 R_D^3 和 R_D^4 中的至少一个 (优选两个, 更优选 R_D^1 和 R_D^3) 为 C_1 - C_{20} 的烷基, 优选为 C_1 - C_6 的烷基, 更优选为 C_1 - C_3 的烷基, 进一步优选为甲基、乙基、正丙基或者异丙基, 剩余基团为氢原子。根据该优选的实施方式, 在一个更为优选的实例中, R_D^1 为甲基, R_D^3 为乙基或者正丙基, R_D^2 和 R_D^4 为氢原子。

根据本发明的制备方法, 所述组分 A 优选为选自式 7 至式 10 所示的金属化合物中的

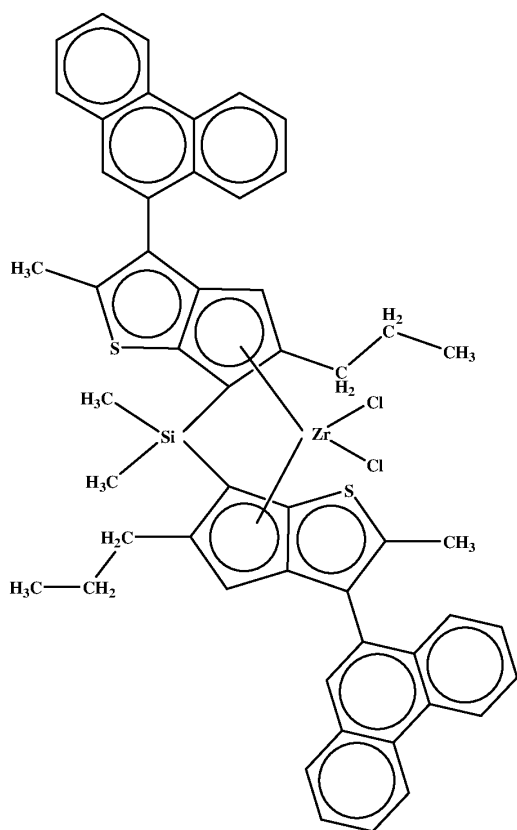
一种或两种以上:



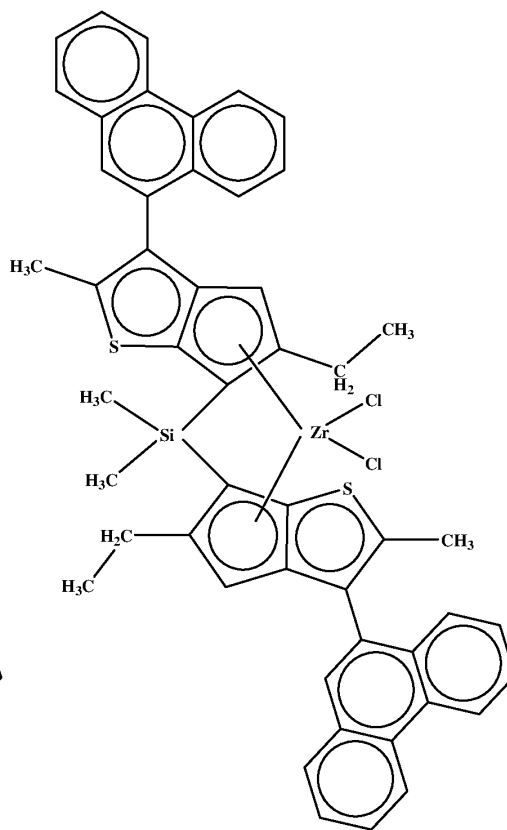
(式7)



(式8)



(式9)



(式10)

在一个更为优选的实例中, 所述组分 A 为选自式 7 和式 8 所示的金属化合物。根据该更为优选的实例, 根据本发明的方法不仅能提高乙烯共聚物中衍生自共轭二烯烃的共轭二烯烃结构单元以及共轭二烯烃以 1,2-聚合方式形成的结构单元的含量, 而且能获得更高的催化活性, 制备的具有更高分子量的乙烯共聚物。

在另一个更为优选的实例中, 所述组分 A 为选自式 9 和式 10 所示的金属化合物。根据该更为优选的实例, 根据本发明的方法在能获得较高的催化活性的条件下, 能使得更多

的共轭二烯烃以 1,2-聚合方式进行聚合，从而得到具有更高 1,2-聚合结构单元含量的乙烯共聚物。

根据本发明的制备方法，作为所述组分 A 的金属化合物可以商购得到，也可以采用常规方法制备。

根据本发明的制备方法，所述组分 B 含有铝氧烷，优选含有有机铝氧烷，更优选含有甲基铝氧烷。在一种优选的实施方式中，所述组分 B 为铝氧烷，优选为有机铝氧烷，更优选为甲基铝氧烷。

根据本发明的制备方法，所述组分 A 与所述组分 B 的摩尔比可以为 1: 0.1-5000，优选为 1: 1-3000，更优选为 1: 1-1000，进一步优选为 1: 10-1000，更进一步优选为 1: 100-800。

根据本发明的制备方法，相对于 1 mol 共轭二烯烃，所述组分 A 的用量可以为 0.1-100 μmol ，优选为 1-80 μmol ，更优选为 3-60 μmol ，进一步优选为 5-30 μmol 。

根据本发明的制备方法，乙烯与共轭二烯烃的接触可以在 -50°C 至 150°C 的温度下进行，优选在 10-120°C 的温度下进行，更优选在 30-90°C 的温度下进行，进一步优选在 40-70°C 的温度下进行。根据本发明的制备方法，乙烯与共轭二烯烃接触聚合时，乙烯的压力可以为 0-100 MPa，优选为 2-50 MPa，更优选为 3-30 MPa，进一步优选为 5-10 MPa，所述压力以表压 (G) 计。

根据本发明的制备方法，所述接触在分子量调节剂的存在下进行，所述分子量调节剂的用量使得制备的烯烃聚合物的重均分子量为 20,000 至 300,000，优选为 25,000 至 250,000，更优选为 30,000 至 200,000，进一步优选为 40,000 至 150,000。所述分子量调节剂可以为常规选择，优选为氢气。

根据本发明的制备方法，可以采用溶液聚合的方式进行。在溶液聚合中，可以采用的溶剂包括 C₆-C₁₂ 的芳烃、C₆-C₁₂ 的卤代芳烃、C₅-C₁₀ 的直链烷烃和 C₅-C₁₀ 的环烷烃，例如：甲苯、氯苯、二氯苯、正己烷和环己烷中的一种或两种以上。

根据本发明的第三个方面，本发明提供了一种由本发明第二个方面所述的方法制备的乙烯共聚物。

采用本发明的第二个方面所述的方法制备的乙烯共聚物不仅具有较高的共轭二烯烃结构单元含量，而且共轭二烯烃以 1,2-聚合方式形成的结构单元高，因而根据本发明第三个方面所述的乙烯共聚物的分子主链上的不饱和双键含量低，具有良好的耐气候性能、耐热性和耐臭氧性。更重要的是，根据本发明第三个方面所述的乙烯共聚物具有较高的 1,2-聚合乙烯基结构单元含量，因而根据本发明第三个方面所述的乙烯共聚物具有更为优异的硫化性能，显示出更快的硫化速度和更高的硫化程度。

以根据本发明第三个方面所述的乙烯共聚物的总量为基准，所述共轭二烯烃结构单元的含量为 20-45 摩尔%，例如可以为 20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44 或 45 摩尔%。优选地，以根据

本发明第三个方面所述的乙烯共聚物的总量为基准，所述共轭二烯烃结构单元的含量为 25-40 摩尔%。更优选地，以根据本发明第三个方面所述的乙烯共聚物的总量为基准，所述共轭二烯烃结构单元的含量为 30-35 摩尔%。

根据本发明第三个方面所述的乙烯共聚物，所述共轭二烯烃结构单元基本为共轭二烯烃以 1,2-聚合方式形成的 1,2 聚合结构单元。以该乙烯共聚物中的共轭二烯烃单元的总量为基准，所述 1,2-聚合结构单元的总量为 95 摩尔%以上，优选为 98 摩尔以上%，更优选为 100 摩尔%。根据本发明第三个方面所述的乙烯共聚物，该乙烯共聚物主链上的双键含量一般为 5 摩尔%以下，优选为 2 摩尔%以下，更优选为 0 摩尔%。

根据本发明第三个方面所述的乙烯共聚物，所述 1,2-聚合结构单元包括共轭二烯烃以 1,2-聚合方式形成且具有侧链双键的 1,2-聚合乙烯基结构单元、共轭二烯烃以 1,2-聚合方式形成且具有环丙烷环的 1,2-环丙烷环结构单元、以及共轭二烯烃以 1,2-聚合方式形成且具有环戊烷环的 1,5-环戊烷环结构单元。以根据本发明第三个方面所述的乙烯共聚物的总量为基准，1,2-聚合乙烯基结构单元的含量为 18-40 摩尔%，例如可以为 18、18.5、19、19.5、20、20.5、21、21.5、22、22.5、23、23.5、24、24.5、25、25.5、26、26.5、27、27.5、28、28.5、29、29.5、30、30.5、31、31.5、32、32.5、33、33.5、34、34.5、35、35.5、36、36.5、37、37.5、38、38.5、39、39.5 或者 40 摩尔%。优选地，以根据本发明第三个方面所述的乙烯共聚物的总量为基准，所述 1,2-聚合乙烯基结构单元的含量为 20-35 摩尔%。更优选地，以根据本发明第三个方面所述的乙烯共聚物的总量为基准，所述 1,2-聚合乙烯基结构单元的含量为 21-30 摩尔%。

以根据本发明第三个方面所述的乙烯共聚物中的共轭二烯烃结构单元的总量为基准，所述 1,2-聚合乙烯基结构单元的含量可以达到 55%以上，优选为 55-90%，例如：55、56、57、58、59、60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、70、71、72、73、74、75、76、77、78、79、80、81、82、83、84、85、86、87、88、89 或者 90%。优选地，以根据本发明第三个方面所述的乙烯共聚物中的共轭二烯烃结构单元的总量为基准，所述 1,2-聚合乙烯基结构单元的含量为 60-88%。更优选地，以根据本发明第三个方面所述的乙烯共聚物中的共轭二烯烃结构单元的总量为基准，所述 1,2-聚合乙烯基结构单元的含量为 63-85%。

根据本发明第三个方面所述的乙烯共聚物，该共聚物的共轭二烯烃结构单元中，1,2-环戊烷环结构单元与 1,2-环丙烷环结构单元的摩尔比为 0.1-3: 1，优选为 0.3-2.5: 1，更优选为 0.4-2: 1，进一步优选为 0.5-1.8: 1。

根据本发明第三个方面所述的乙烯共聚物的重均分子量 (M_w) 可以为 20,000 至 300,000，优选为 25,000 至 250,000，更优选为 30,000 至 200,000，进一步优选为 40,000 至 150,000。根据本发明第三个方面所述的乙烯共聚物，该乙烯共聚物的分子量分布指数 (M_w/M_n) 为 3.5 以下，优选为 3.2 以下，更优选为 1.5-3。

根据本发明第三个方面所述的乙烯共聚物，该乙烯共聚物的玻璃化转变温度 (T_g) 可

以在-50℃至-15℃的范围内，优选在-40℃至-20℃的范围内。

根据本发明的第四个方面，本发明提供了一种组合物，该组合物含有乙烯共聚物以及交联剂，其中，所述乙烯共聚物为本发明第一个方面或者第三个方面所述的乙烯共聚物。

所述交联剂可以为足以使得乙烯共聚物中的乙烯基发生交联的物质。具体地，所述交联剂可以为硫磺、一氯化硫、硒、碲和过氧化物中的一种或两种以上。在一种优选的实施方式中，所述交联剂为过氧化物，例如：过氧化二异丙苯。

根据本发明的组合物还可以含有硫化促进剂，以促进硫化，从而缩短硫化时间，降低硫化温度并减少硫化剂用量。所述硫化促进剂可以为常用的能够实现上述功能的物质，例如：三烯丙基异氰尿酸酯。根据本发明的组合物根据具体要求还可以含有其它组分，例如：抗氧化剂和填料中的一种或两种以上，所述填料的优选实例可以包括但不限于炭黑。

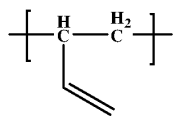
根据本发明的第五个方面，本发明提供了一种交联聚合物，该交联聚合物是将本发明第一个方面或者本发明第三个方面所述的乙烯共聚物进行交联而形成的。可以将根据本发明第一个方面或者第三个方面所述的乙烯共聚物与交联剂接触进行交联反应，从而得到本发明第五个方面所述的交联聚合物。

根据本发明的第六个方面，本发明提供了一种轮胎，该轮胎的至少一个构成元件含有本发明第一个方面所述的乙烯共聚物、本发明第四个方面所述的组合物、或者本发明第五个方面所述的交联聚合物。

以下结合实施例对本发明进行详细描述，但并不因此限制本发明的范围。

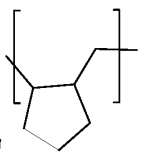
以下实施例和对比例中，聚合物的分子量及分子量分布指数 (M_w/M_n) 采用安捷伦公司生产的 1260 Infinity II 高温凝胶渗透色谱仪测定，采用的色谱柱为 MIXD-B 柱 2 根 (300 × 7.5 mm) 以及 Guard 柱 1 根 (50 × 7.5 mm)。流动相为三氯苯，流速为 1 mL/min；样品溶液浓度为 1 mg/mL，进样量为 200 μL；测试温度为 150℃；以单分布聚苯乙烯作为标准样品。

以下实施例和对比例中，核磁共振波谱测试采用商购自 Bruker 公司的 400MHz 核磁共振仪，对聚合物的微观结构进行测试时，以氘代邻二氯苯作为溶剂，以四甲基硅 (TMS) 为内标。其中，“共轭二烯烃结构单元”是指由共轭二烯烃形成的结构单元，“1,2-聚合”是指共轭二烯烃以 1,2-加成的方式进行聚合，“1,4-聚合”是指共轭二烯烃以 1,4-加成的方式进行聚合，“1,3-聚合”是指共轭二烯烃以 1,3-加成的方式进行聚合；“乙烯基”是指共轭二烯烃以 1,2-聚合方式形成且具有侧链双键的结构单元（以丁二烯为例，乙烯基为

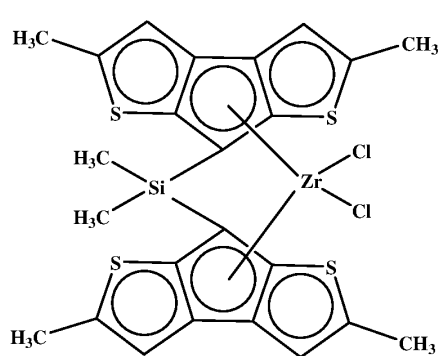


），“环丙烷环”是指共轭二烯烃以 1,2-聚合方式形成且具有环丙烷环的结

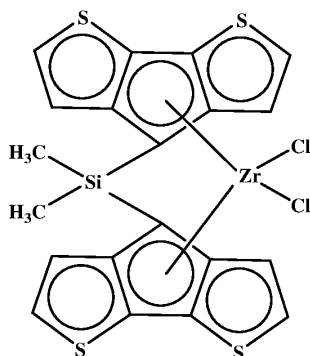
构单元（以丁二烯为例，环丙烷环为 ），“环戊烷环”是指共轭二烯烃以 1,2-

聚合方式形成且具有环戊烷环的结构单元（以丁二烯为例，环戊烷环为 ）。

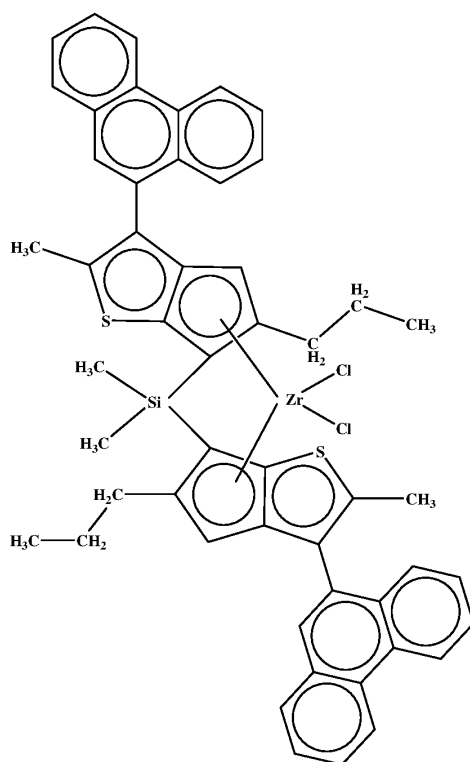
以下实施例和对比例涉及以下金属化合物和对比金属化合物。



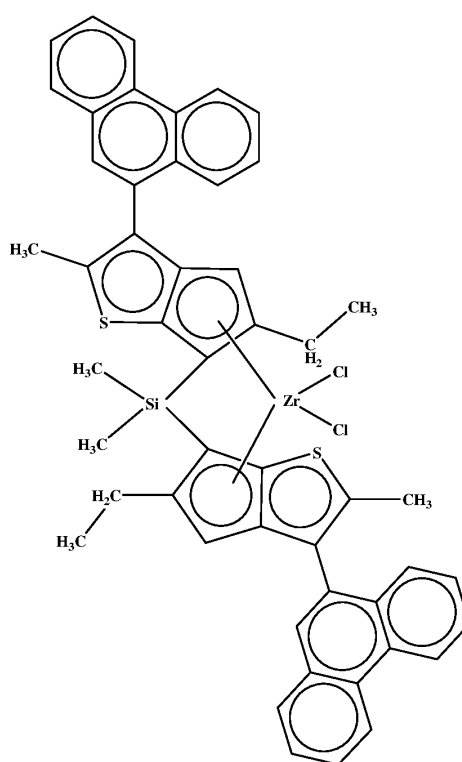
金属化合物 1



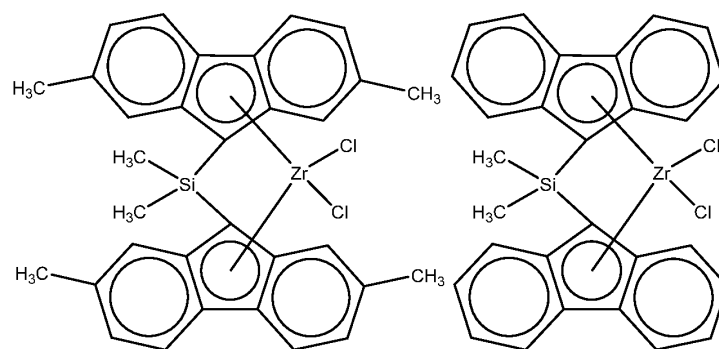
金属化合物 4



金属化合物 2

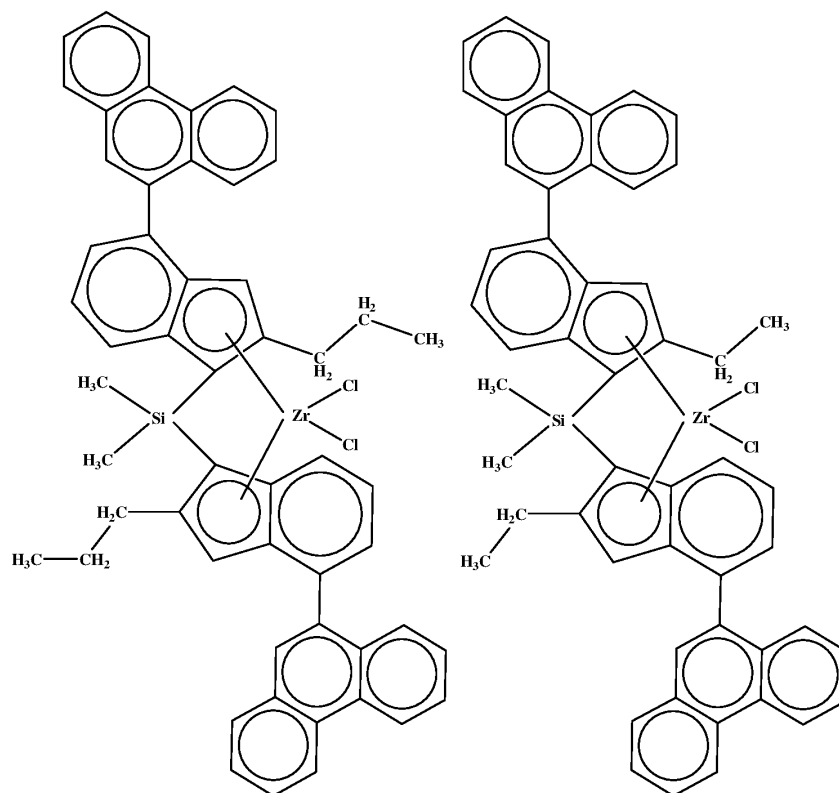


金属化合物 3



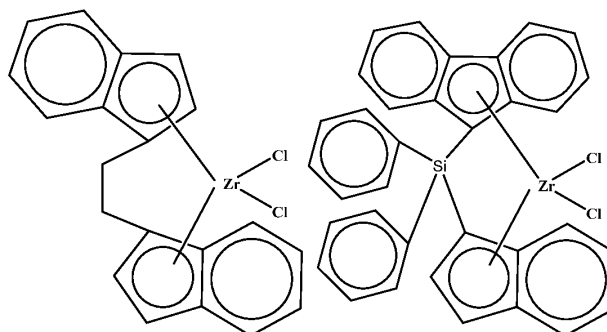
对比金属化合物 1

对比金属化合物 4



对比金属化合物 2

对比金属化合物 3



对比金属化合物 5

对比金属化合物 6

制备例 1-4 用于制备金属化合物 1-4。

制备例 1

金属化合物 1 的合成

在反应瓶中加入 0.94 g (2 mmol) 二(2,5-二甲基环戊联噻吩)-二甲基硅和 50 mL 乙醚，在 -78℃ 滴加 2.5 mL (4 mmol) 1.6 M 丁基锂己烷溶液。室温 (为 25℃) 搅拌 6 小时后，降温至 -40℃，缓慢加入 0.466g (2 mmol) 四氯化锆。搅拌过夜。过滤，固体用乙醚洗涤。产物用二氯甲烷重结晶。产率：45 重量%。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ ppm 6.75 (q, 4H), 2.51 (d, 12H), 1.82 (s, 6H)。

制备例 2

金属化合物 4 的合成

采用与金属化合物 1 相同的合成方法，不同的是，将二(2,5-二甲基环戊联噻吩)-二甲基硅替换成为 2mmol 二(环戊联噻吩)-二甲基硅。产率：57 重量%。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ ppm 7.15 (d, 4H), 7.10 (d, 4H), 1.80 (s, 6H)。

制备例 3

金属化合物 2 的合成。

在反应瓶中加入 1.02g (2 mmol) 二(2-甲基-5-正丙基-3-(9-菲基)-6-氢-环戊[2,3-b]噻吩-6)-二甲基硅和 50 mL 乙醚，在 -78℃ 滴加 2.5 mL (4 mmol) 1.6 M 丁基锂己烷溶液。室温 (为 25℃) 搅拌 6 小时后，缓慢加入 0.466g (2 mmol) 四氯化锆。搅拌过夜。过滤，固体用乙醚洗涤。抽干滤液，得到目标产物。产率：56 重量%。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ ppm 7.15-8.90 (m, 18H), 6.62 (s, 2H), 1.15-2.95 (m, 14H), 1.08 (s, 6H), 0.92 (t, 6H)。

制备例 4

金属化合物 3 的合成

采用与金属化合物 5 相同的合成方法，不同的是，用 2mmol 二(2-甲基-5-乙基-3-(9-菲基)-6-氢-环戊[2,3-b]噻吩-6)-二甲基硅替代二(2,5-二甲基-3-苯基-6-氢-环戊[2,3-b]噻吩-6)-二甲基硅。产率：61 重量%。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ ppm 7.10-8.85 (m, 18H), 6.60 (s, 2H), 1.85-2.80 (m, 10H), 1.10 (s, 6H), 0.85 (s, 6H)。

实施例 1-6 用于说明根据本发明乙烯聚合物及其制备方法。

实施例 1

将 500 mL 不锈钢反应釜用氮气充分置换，然后用氢气置换，加入 120 g 甲苯、8 mL 甲基铝氧烷（10 重量%的甲苯溶液）、25.0 g 丁二烯，再加入 $0.44 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 氢气。在 60°C 用 $7.8 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 乙烯使液相和气相饱和。之后加入事先溶于甲苯的 $5 \mu\text{mol}$ 金属化合物 1，开始聚合。连续供给乙烯气体，使总压力保持 $7.8 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 。聚合 15 分钟后，加入少量甲醇终止反应。将产物倒入大量加有盐酸（HCl 浓度为 2 重量%）的乙醇中进行沉淀，过滤分离出固体，用乙醇洗涤分离出的固体。将经洗涤的固体用真空烘箱干燥至重量不再减少，得到根据本发明的乙烯共聚物。具体实验条件在表 1 中列出，制备的乙烯共聚物的性质参数测试结果在表 2 中列出。

对比例 1

采用与实施例 1 相同的方法制备乙烯共聚物，不同的是，不使用甲基铝氧烷，而是使用 2.5mL 三异丁基铝的正己烷溶液（三异丁基铝的浓度为 1M），并将 0.03 mmol 三苯甲基-四(五氟苯基)硼酸盐与金属化合物 1 一起溶解在甲苯中添加到聚合反应釜中。具体实验条件在表 1 中列出，制备的乙烯共聚物的性质参数测试结果在表 2 中列出。

对比例 2

采用与对比例 1 相同的方法制备乙烯共聚物，不同的是，金属化合物 1 用对比金属化合物 1 代替。具体实验条件在表 1 中列出，制备得到的乙烯共聚物的性质参数测试结果在表 2 中列出。

对比例 3

采用与实施例 1 相同的方法制备乙烯共聚物，不同的是，金属化合物 1 用对比金属化合物 1 代替。具体实验条件在表 1 中列出，制备得到的乙烯共聚物的性质参数测试结果在表 2 中列出。

实施例 2

采用与实施例 1 相同的方法制备乙烯共聚物，不同的是：金属化合物 1 用金属化合物 2 代替，制备得到的乙烯共聚物的性质参数在表 2 中列出。

对比例 4

采用与实施例 2 相同的方法制备乙烯共聚物，不同的是，不使用甲基铝氧烷，而是使用 2.5mL 三异丁基铝的正己烷溶液（三异丁基铝的浓度为 1M），并将 0.03 mmol 三苯甲

基-四(五氟苯基)硼酸盐与金属化合物 2 一起溶解在甲苯中添加到聚合反应釜中。具体实验条件在表 1 中列出, 制备得到的乙烯共聚物的性质参数测试结果在表 2 中列出。

对比例 5

采用与实施例 2 相同的方法制备乙烯共聚物, 不同的是, 金属化合物 2 用对比金属化合物 2 代替。具体实验条件在表 1 中列出, 制备得到的乙烯共聚物的性质参数测试结果在表 2 中列出。

实施例 3

将 500 mL 不锈钢反应釜用氮气充分置换, 然后用氢气置换, 加入 120 g 甲苯、7.5 mL MAO(10 重量%甲苯溶液)、35g 丁二烯, 再加入 $0.44 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 氢气, 在 60°C 用 $7.8 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 乙烯使液相和气相饱和。之后加入事先溶于甲苯的 $5 \mu\text{mol}$ 金属化合物 2, 开始聚合。连续供给乙烯气体, 使总压力保持 $7.8 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 。聚合 15 分钟后, 加入少量甲醇终止反应。将产物倒入大量加有盐酸的乙醇(2 重量%, 盐酸以 HCl 计)中, 沉淀, 过滤分离出共聚物, 用乙醇洗涤。用真空烘箱干燥至重量不再减少, 得到根据本发明的乙烯共聚物。具体实验条件在表 1 中列出, 制备得到的乙烯共聚物的性质参数测试结果在表 2 中列出。

对比例 6

采用与实施例 3 相同的方法制备乙烯共聚物, 不同的是, 金属化合物 2 用对比金属化合物 2 代替。具体实验条件在表 1 中列出, 制备得到的乙烯共聚物的性质参数测试结果在表 2 中列出。

实施例 4

采用与实施例 1 相同的方法制备乙烯共聚物, 不同的是, 金属化合物 1 用金属化合物 3 代替。具体实验条件在表 1 中列出, 制备得到的乙烯共聚物的性质参数测试结果在表 2 中列出。

对比例 7

采用与实施例 3 相同的方法制备乙烯共聚物, 不同的是, 不使用甲基铝氧烷, 而是使用 2.5mL 三异丁基铝的正己烷溶液(三异丁基铝的浓度为 1M), 并将 0.03 mmol 三苯甲基-四(五氟苯基)硼酸盐与金属化合物 3 一起溶解在甲苯中添加到聚合反应釜中。具体实验条件在表 1 中列出, 制备得到的乙烯共聚物的性质参数测试结果在表 2 中列出。

对比例 8

采用与实施例 3 相同的方法制备乙烯共聚物,不同的是,金属化合物 3 用对比金属化合物 3 代替。具体实验条件在表 1 中列出,制备得到的乙烯共聚物的性质参数测试结果在表 2 中列出。

对比例 9

采用与实施例 3 相同的方法制备乙烯共聚物,不同的是,金属化合物 3 用对比金属化合物 3 代替。具体实验条件在表 1 中列出,制备得到的乙烯共聚物的性质参数测试结果在表 2 中列出。

实施例 5

采用与实施例 1 相同的方法制备乙烯共聚物,不同的是,金属化合物 1 用金属化合物 4 代替。具体实验条件在表 1 中列出,制备得到的乙烯共聚物的性质参数测试结果在表 2 中列出。

对比例 10

采用与实施例 5 相同的方法制备乙烯共聚物,不同的是,不使用甲基铝氧烷,而是使用 2.5mL 三异丁基铝的正己烷溶液(三异丁基铝的浓度为 1M),并将 0.03 mmol 三甲基-四(五氟苯基)硼酸盐与金属化合物 4 一起溶解在甲苯中添加到聚合反应釜中。具体实验条件在表 1 中列出,制备得到的乙烯共聚物的性质参数测试结果在表 2 中列出。

对比例 11

采用与实施例 5 相同的方法制备乙烯共聚物,不同的是,金属化合物 4 用对比金属化合物 4 代替。具体实验条件在表 1 中列出,制备得到的乙烯共聚物的性质参数测试结果在表 2 中列出。

实施例 6

采用与实施例 1 相同的方法制备乙烯共聚物,不同的是,金属化合物 1 用金属化合物 4 代替。具体实验条件在表 1 中列出,制备得到的乙烯共聚物的性质参数测试结果在表 2 中列出。

对比例 12

采用与实施例 6 相同的方法制备乙烯共聚物,不同的是,金属化合物 4 用对比金属化合物 5 代替。具体实验条件在表 1 中列出,制备得到的乙烯共聚物的性质参数测试结果在

表 2 中列出。

对比例 13

采用与实施例 6 相同的方法制备乙烯共聚物，不同的是，金属化合物 4 用对比金属化合物 6 代替。具体实验条件在表 1 中列出，制备得到的乙烯共聚物的性质参数测试结果在表 2 中列出。

表 1

编号	金属化合物		MAO mL	三异丁 基铝 mL	三苯甲基-四(五氟 苯基)硼酸盐 mmol	丁二 烯 g	乙烯 kg/cm ² G	氢气 kg/cm ² G
	编号	用量 μmol						
实施例 1	1	5	8	-	-	25.0	7.8	0.44
对比例 1	1	5	-	2.5	0.03	25.0	7.8	0.44
对比例 2	对比金属 化合物 1	5	-	2.5	0.03	25.0	7.8	0.44
对比例 3	对比金属 化合物 1	5	8	-	-	25.0	7.8	0.44
实施例 2	2	5	8	-	-	25.0	7.8	0.44
对比例 4	2	5		2.5	0.03	25.0	7.8	0.44
对比例 5	对比金属 化合物 2	5	8	-	-	25.0	7.8	0.44
实施例 3	2	5	7.5	-	-	35.0	7.8	0.44
对比例 6	对比金属 化合物 2	5	7.5	-	-	35.0	7.8	0.44
实施例 4	3	5	8	-	-	25.0	7.8	0.44
对比例 7	3	5	-	2.5	0.03	25.0	7.8	0.44
对比例 8	对比金属 化合物 3	5	-	2.5	0.03	25.0	7.8	0.44
对比例 9	对比金属 化合物 3	5	8	-	-	25.0	7.8	0.44
实施例 5	4	5	8	-	-	25.0	7.8	0.44
对比例 10	4	5	-	2.5	0.03	25.0	7.8	0.44
对比例 11	对比金属 化合物 4	5	8	-	-	25.0	7.8	0.44
实施例 6	4	5	8	-	-	25.0	12	0.44
对比例 12	对比金属 化合物 5	5	8	-	-	25.0	7.8	0.44
对比例 13	对比金属 化合物 6	5	8	-	-	25.0	7.8	0.44

表 2

编号	产量 g	活性 kg/(mmol·h)	M _w	M _n	M _w /M _n	熔点 ℃	玻璃化转 变温度 ℃	共轭二烯烃结 构单元含量 mol %	乙烯基含 量 mol %	环丙烷 环含量 mol %	环戊烷环 含量 mol %	1,4-结 构含量 mol %	1,3-结 构含 量 mol %
实施例 1	6.5	5.2	138000	52000	2.7	-	-30	31.3	21.6	4.07	5.63	0	0
对比例 1	6.0	4.80	127000	47500	2.7	29	-35	23	14.95	4.14	3.91	0	0
对比例 2	4.5	3.60	58000	21000	2.8	35/125	-40	10	4.5	3.6	1.9	0	0
对比例 3	4.8	3.94	62000	30200	2.1	120	-38	9.9	5.2	3.5	1.2	0	0
实施例 2	0.8	0.64	45600	19800	2.3	-	-29	34.13	25.6	5.46	3.07	0	0
对比例 4	0.6	0.48	38000	17500	2.2	-	-31	23	15.87	2.99	4.14	0	0
对比例 5	0.7	0.56	41000	19000	2.2	35	-32	16	6.2	5.1	4.7	0	0
实施例 3	0.8	0.64	41000	20500	2.0	-	-22	31	26.35	2.17	2.48	0	0
对比例 6	0.6	0.48	37000	17500	2.1	35	-33	14	9.8	2.24	1.96	0	0
实施例 4	3.1	2.48	48000	16800	2.9	-	-30	33.57	23.5	5.71	4.36	0	0
对比例 7	2.8	2.24	42500	15600	2.7	-	-33	17	9.86	3.74	3.4	0	0
对比例 8	2.4	1.92	41000	14500	2.8	30	-35	13	7.15	3.25	2.6	0	0
对比例 9	3.0	2.4	45000	23000	2.0	32	-36	16	8.2	4.6	3.2	0	0
实施例 5	5.8	4.64	49000	26000	1.9	-	-28	31.54	20.5	4.10	6.94	0	0
对比例 10	5.2	4.16	35000	16700	2.1	34	-32	15	9.0	1.95	4.05	0	0
对比例 11	4.1	3.28	39000	17000	2.1	120	-39	11	4.8	2.9	3.3	0	0
实施例 6	6.3	5.04	59000	38000	1.6	-	-29	31.2	23.4	5.30	2.50	0	0
对比例 12	12.0	9.60	230000	100000	2.3	105	-	4.51	0	1.04	3.47	0	0
对比例 13	2.5	2.00	130000	57000	2.1	102	-	6	0.12	1.5	4.38	0	0

表 2 的结果证实, 根据本发明的乙烯共聚物, 不仅具有提高的分子量和窄的分子量分布指数, 而且具有提高的共轭二烯烃结构单元含量, 同时该乙烯共聚物的主链基本不存在不饱和基团。表 2 的结果还证实, 根据本发明的烯烃聚合方法, 不仅能制备根据本发明的乙烯共聚物, 而且能获得提高的催化剂活性, 从而提高生产效率。

测试例 1-2

分别将实施例 2 和 4 制备得到的乙烯共聚物按表 3 所示的配方, 与炭黑、过氧化物和硫化助剂在开炼机上进行共混。采用购自阿尔法科技公司的 MDR 硫化仪, 在 160℃ 的温度下进行共混物的硫化特性测试, 评价硫化速率, 测试时间为 20 分钟。测试结果在表 4 中列出。

测试对比例 1-2

采用与测试例 1-2 相同的方法分别对对比例 5 和 9 制备的乙烯共聚物的硫化特性进行测试, 测试结果在表 4 中列出。

表 3

编号	测试例 1	对比测试例 1	测试例 2	对比测试例 2
乙烯共聚物来源及用量	实施例 2 100 重量份 (phr)	对比例 5 100 phr	实施例 4 100 phr	对比例 9 100 phr
炭黑 N550 用量	15 phr	15 phr	15 phr	15 phr
过氧化二异丙苯用量	5 phr	5 phr	5 phr	5 phr
三烯丙基异氰脲酸酯用量	1 phr	1 phr	1 phr	1 phr

表 4

编号	测试例 1	对比测试例 1	测试例 2	对比测试例 2
t _c 10 (min)	0.5	1.1	0.7	0.9
t _c 90 (min)	8.5	13.2	8.6	12.1
MH (dNm)	92.3	45.1	90.5	56.8
ML (dNm)	0.5	0.6	0.5	0.7

从表 4 的硫化特性测试结果可以看出, 根据本发明的乙烯共聚物在进行硫化时转矩上升更快, 具有更快的硫化速率和更高的硫化程度。

以上详细描述了本发明的优选实施方式, 但是, 本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内, 可以对本发明的技术方案进行多种简单变型, 包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合, 这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容, 均属于本发明的保护范围。

权利要求书

1、一种乙烯共聚物，该乙烯共聚物含有衍生自乙烯的乙烯结构单元以及衍生自共轭二烯烃的共轭二烯烃结构单元，以该乙烯共聚物的总量为基准，所述共轭二烯烃结构单元的含量为 25-45 摩尔%，共轭二烯烃以 1,2-聚合方式形成且具有侧链双键的 1,2-聚合乙烯基结构单元的含量为 20-40 摩尔%，以该乙烯共聚物中共轭二烯烃结构单元的总量为基准，所述 1,2-聚合结构单元的总量为 95 摩尔%以上，该乙烯共聚物的重均分子量为 20,000 至 300,000。

2、根据权利要求 1 所述的乙烯共聚物，其中，以该乙烯共聚物的总量为基准，所述 1,2-聚合乙烯基结构单元的含量为 20-35 摩尔%，优选为 21-30 摩尔%。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的乙烯共聚物，其中，以所述共轭二烯烃结构单元的含量为基准，所述 1,2-聚合乙烯基结构单元的含量为 55-90%，优选为 60-88%，更优选为 63-85%。

4、根据权利要求 1-3 中任意一项所述的乙烯共聚物，其中，以该乙烯共聚物中共轭二烯烃结构单元的总量为基准，所述 1,2-聚合结构单元的总量为 98 摩尔以上%，优选为 100 摩尔%。

5、根据权利要求 1-4 中任意一项所述的乙烯共聚物，其中，以该乙烯共聚物的总量为基准，所述共轭二烯烃结构单元的含量为 25-40 摩尔%，优选为 30-35 摩尔%。

6、根据权利要求 1-5 中任意一项所述的乙烯共聚物，其中，该共聚物的共轭二烯烃结构单元中，1,2-环戊烷环结构单元与 1,2-环丙烷环结构单元的摩尔比为 0.1-3: 1，优选为 0.3-2.5: 1，更优选为 0.4-2: 1，进一步优选为 0.5-1.8: 1。

7、根据权利要求 1-6 中任意一项所述的乙烯共聚物，其中，该乙烯共聚物的重均分子量为 25,000 至 250,000，优选为 30,000 至 200,000，更优选为 40,000 至 150,000；

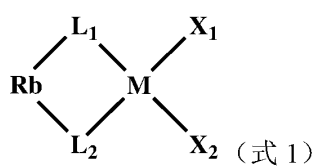
优选地，该共聚物的分子量分布指数为 3.5 以下，优选为 3.2 以下，更优选为 1.5-3。

8、根据权利要求 1-7 中任意一项所述的乙烯共聚物，其中，该乙烯共聚物的玻璃化转变温度在-50℃至-15℃的范围内，优选在-40℃至-20℃的范围内。

9、根据权利要求 1-8 中任意一项所述的乙烯共聚物，其中，所述共轭二烯烃为丁二烯。

10、一种乙烯共聚物的制备方法，该方法包括在聚合催化剂的存在下，将乙烯与共轭二烯烃接触，所述聚合催化剂含有组分 A 和组分 B，

所述组分 A 选自式 1 所示的金属化合物，

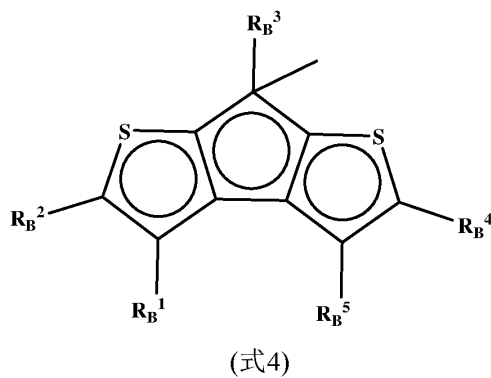
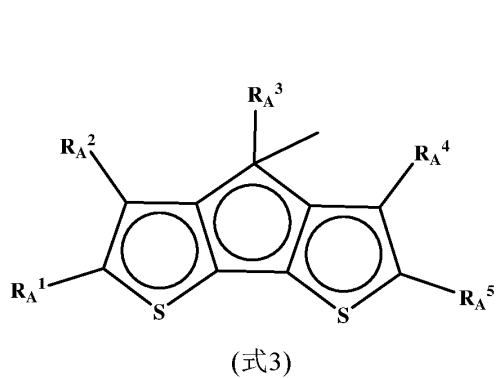


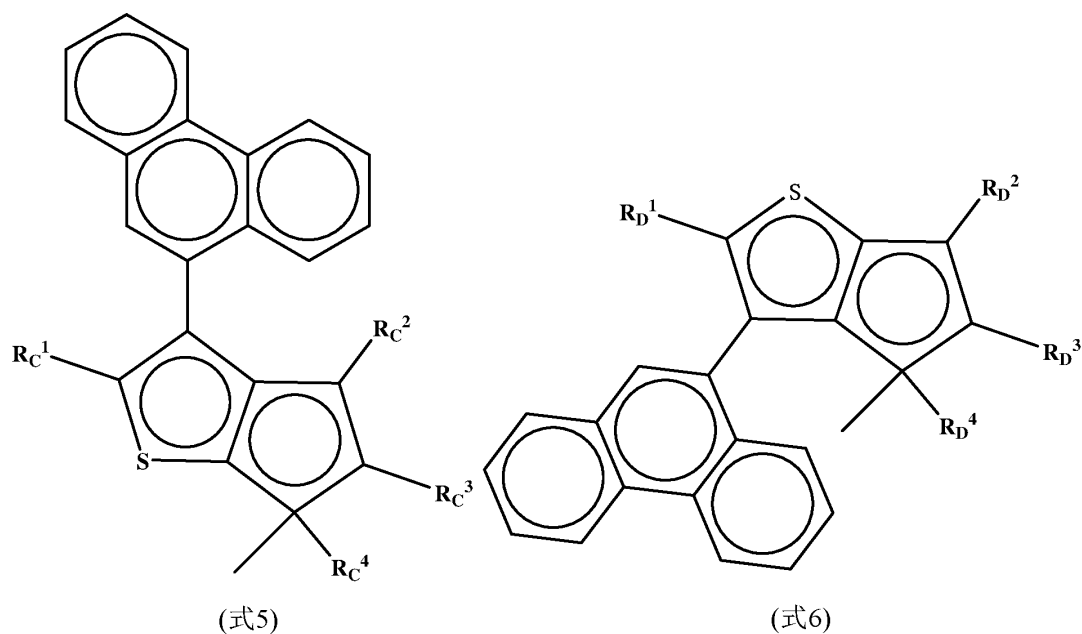
式 1 中，M 为选自 IVB 族的金属原子，

X₁ 和 X₂ 相同或不同，各自独立地为卤素原子，

Rb 为含 IVA 族元素的二价基团，

L₁ 和 L₂ 相同或不同，各自独立地选自式 3 至式 6 所示的基团，





式 3 中, R_A^1 、 R_A^2 、 R_A^3 、 R_A^4 和 R_A^5 相同或不同, 各自独立地为氢原子或者 C_1 - C_{20} 的烷基,

式 4 中, R_B^1 、 R_B^2 、 R_B^3 、 R_B^4 和 R_B^5 相同或不同, 各自独立地为氢原子或者 C_1 - C_{20} 的烷基,

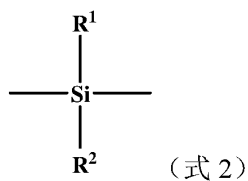
式 5 中, R_C^1 、 R_C^2 、 R_C^3 和 R_C^4 相同或不同, 各自独立地为氢原子或者 C_1 - C_{20} 的烷基,

式 6 中, R_D^1 、 R_D^2 、 R_D^3 和 R_D^4 相同或不同, 各自独立地为氢原子或者 C_1 - C_{20} 的烷基;

所述组分 B 含有铝氧烷。

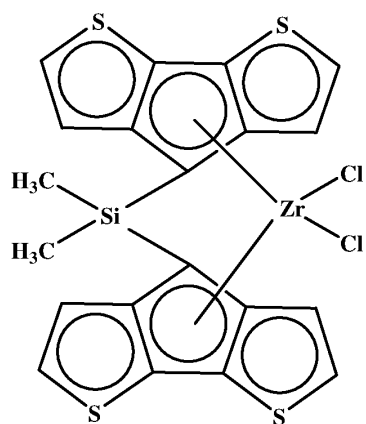
11、根据权利要求 10 所述的方法, 其中, 式 1 中, M 为铅原子; 和/或
式 1 中, X_1 和 X_2 各自独立地为氯原子。

12、根据权利要求 10 或 11 所述的方法, 其中, 式 1 中, Rb 为含硅的二价基团, 优选为式 2 所示的二价基团,

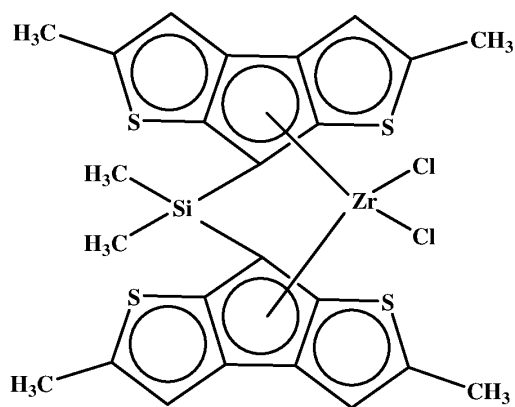


式 2 中, R^1 和 R^2 相同或不同, 各自独立地为 C_1 - C_{10} 的烷基。

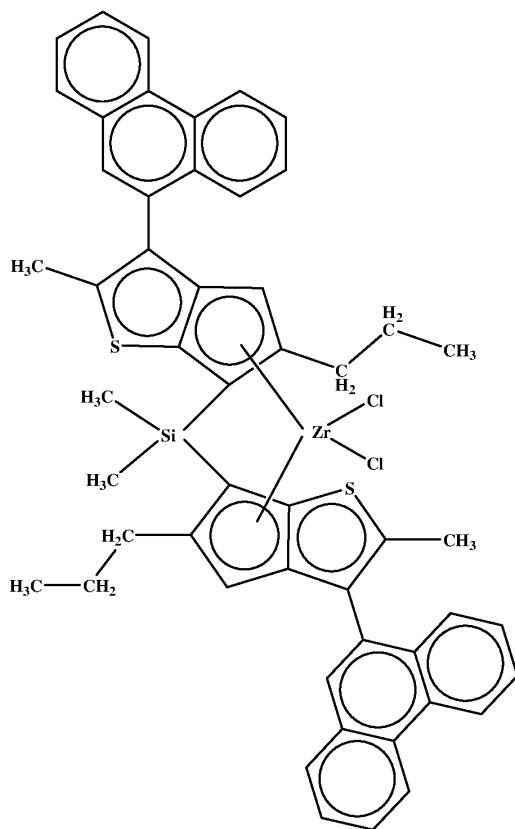
13、根据权利要求 10 所述的方法，其中，所述组分 A 为选自式 7 至式 10 所示的金属化合物中的一种或两种以上：



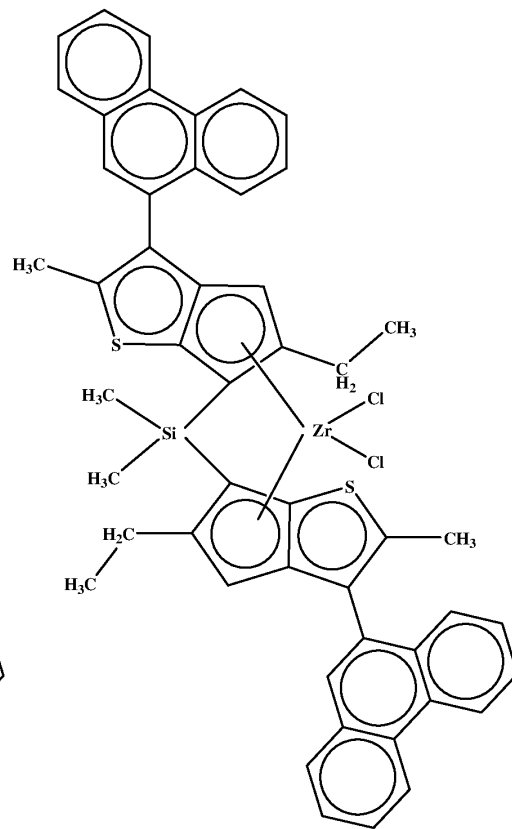
(式7)



(式8)



(式9)



(式10)

14、根据权利要求 10-13 中任意一项所述的方法，其中，所述组分 A 与所述组分 B 的摩尔比为 1: 0.1-5000。

15、根据权利要求 10-14 中任意一项所述的方法，其中，相对于 1 mol 共轭二烯烃，所述组分 A 的用量为 0.1-100 μmol 。

16、根据权利要求 10-15 中任意一项所述的方法，其中，所述共轭二烯烃为丁二烯。

17、根据权利要求 10-16 中任意一项所述的方法，其中，所述接触在 -50℃至 150℃的温度下进行，所述乙烯的压力为 0-100 MPa，所述压力以表压计。

18、根据权利要求 10-17 中任意一项所述的方法，其中，所述接触在分子量调节剂的存在下进行，所述分子量调节剂的用量使得制备的乙烯共聚物的重均分子量为 20,000 至 300,000，优选为 25,000 至 250,000，更优选为 30,000 至 200,000，进一步优选为 40,000 至 150,000。

19、一种由权利要求 10-18 中任意一项所述的方法制备的乙烯共聚物。

20、一种组合物，该组合物含有乙烯共聚物以及交联剂，所述乙烯共聚物为权利要求 1-9 和 19 中任意一项所述的乙烯共聚物。

21、一种交联聚合物，该交联聚合物是将权利要求 1-9 和 19 中任意一项所述的乙烯共聚物进行交联而形成的。

22、一种轮胎，该轮胎的至少一个构成元件含有权利要求 1-9 和 19 中任意一项所述的乙烯共聚物、权利要求 20 所述的组合物、或者权利要求 21 所述的交联聚合物。