



(21)申請案號：111115322 (22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 21 日

(51)Int. Cl. : *C08F210/06 (2006.01)* *C08F210/16 (2006.01)*  
*C08F4/645 (2006.01)*

(30)優先權：2021/04/25 中國大陸 202110448666.3  
 2021/04/25 中國大陸 202110449881.5  
 2021/04/25 中國大陸 202110449898.0

(71)申請人：大陸商中國石油化工科技開發有限公司(中國大陸) CHINA PETROCHEMICAL TECHNOLOGY CO., LTD. (CN)  
 中國大陸

(72)發明人：宋文波 SONG, WENBO (CN)；方園園 FANG, YUANYUAN (CN)；韓書亮 HAN, SHULIANG (CN)；金釗 JIN, ZHAO (CN)；王路生 WANG, LUSHENG (CN)；呂靜蘭 LYU, JINGLAN (CN)

(74)代理人：陳展俊

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：3 共 63 頁

## (54)名稱

丙烯酸共聚物、其製備方法和用途和包含其的聚丙烯組合物

## (57)摘要

本發明屬於烯烴聚合領域，涉及一種丙烯酸共聚物及其製備方法和應用和聚丙烯組合物。丙烯酸共聚物可以包含 60~95wt% 衍生自丙烯的結構單元和 5~40wt% 衍生自共聚單體的結構單元；所述丙烯酸共聚物中，共聚單體分散度  $D_{[PCP]/[C]}$  在 50%~70% 之間，所述共聚單體分散度  $D_{[PCP]/[C]} = [PCP]/[C] \times 100\%$ 。本發明的丙烯酸共聚物在與聚丙烯共混時，該共聚物與聚丙烯具有優異的相容性，對聚丙烯結晶具有促進作用並可提高所得聚丙烯材料的力學性能。

指定代表圖：

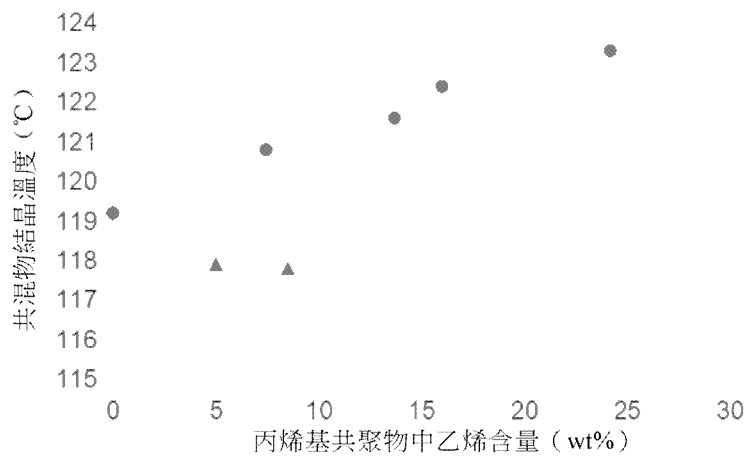


圖 A3

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 丙烯基共聚物、其製備方法和用途和包含其的聚丙烯組合物

### 【中文】

本發明屬於烯烴聚合領域，涉及一種丙烯基共聚物及其製備方法和應用和聚丙烯組合物。丙烯基共聚物可以包含60~95wt%衍生自丙烯的結構單元和5~40wt%衍生自共聚單體的結構單元；所述丙烯基共聚物中，共聚單體分散度 $D_{[PCP]/[C]}$ 在50%~70%之間，所述共聚單體分散度 $D_{[PCP]/[C]}=[PCP]/[C] \times 100\%$ 。本發明的丙烯基共聚物在與聚丙烯共混時，該共聚物與聚丙烯具有優異的相容性，對聚丙烯結晶具有促進作用並可提高所得聚丙烯材料的力學性能。

【指定代表圖】 圖A3

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 丙烯基共聚物、其製備方法和用途和包含其的聚丙烯組合物

### 【技術領域】

【0001】 本發明屬於烯烴聚合領域。具體地，本發明涉及一種丙烯基共聚物，該丙烯基共聚物的製備方法，該丙烯基共聚物的用途，以及包含該丙烯基共聚物的聚丙烯組合物。

### 【先前技術】

【0002】 丙烯基共聚物是一類應用極其廣泛的聚烯烴材料。高共聚單體含量的丙烯- $\alpha$ -烯烴共聚物具有高彈性的特點，可作為熱塑性彈性體用於聚丙烯材料的抗衝改性。然而，隨著共聚單體含量提高，尤其是共聚單體含量達到10wt%以上時，丙烯基共聚物與聚丙烯的相容性會降低。丙烯基共聚物的摻入，會阻礙聚丙烯材料結晶，從而影響材料的力學性能。因此，希望獲得在摻入聚丙烯形成共混材料時能夠促進聚丙烯結晶的高共聚單體含量的丙烯- $\alpha$ -烯烴共聚物。丙烯- $\alpha$ -烯烴共聚物的結晶通常與共聚單體在丙烯鏈段上的分散程度有關。

【0003】 高共聚單體含量的丙烯- $\alpha$ -烯烴共聚物具有高彈性的特點，同時具有低玻璃化轉變溫度，可以在低溫環境下使用。但由於其結晶慢，黏性大，可能導致粒料在儲存和運輸時出現黏連和結塊的問題。高共聚單體含量的丙烯共聚物通常具有較低的起始熔融溫度，這導致在高溫地區，尤其是在夏天，儲

存和運輸中黏連和結塊的問題更加嚴重。因此，本領域也極需開發一種具有高共聚單體含量，同時具有較高的起始熔融溫度的丙烯基聚合物，以解決儲存和運輸中黏連和結塊的問題。

**【0004】** 眾所周知，手性雙茛基茂金屬催化劑可用於製備高度結晶全同立構聚丙烯及其共聚物。WO2002/01745、US2002/0004575A1、WO2002/083753A1和US6525157披露了使用手性金屬茂 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(1\text{-茛基})_2\text{HfMe}_2$ 製備在丙烯序列內含有立構規整度的丙烯/乙烯共聚物的方法。US6057408披露了使用手性雙茛基金屬茂製備在丙烯序列中具有高結晶度的高分子量丙烯/乙烯共聚物的方法。

**【0005】** US5767208、EP0612768提及基於二茂鈦的離子化催化劑體系，其可用於在高溫溶液聚合中製備高分子量的乙烯- $\alpha$ -烯烴共聚物。其他有意義的參考文獻包括：CN101124235B、US5455365、US6084115、CN110272515A、Organometallics 1992, 11, 2115。

**【0006】** 然而，現有技術中製備的高共聚單體含量的丙烯- $\alpha$ -烯烴共聚物仍然存在以上所述的缺點。因此，本領域中希望提供丙烯基共聚物，其能夠消除一種或多種以上缺點。

### **【發明內容】**

**【0007】** 本發明的目的是提供丙烯基共聚物、其製備方法和應用、以及包含該丙烯基共聚物的聚丙烯組合物。

**【0008】** 本發明的第一方面提供一種丙烯基共聚物，該丙烯基共聚物包含衍生自丙烯的結構單元和衍生自共聚單體的結構單元，優選地包含

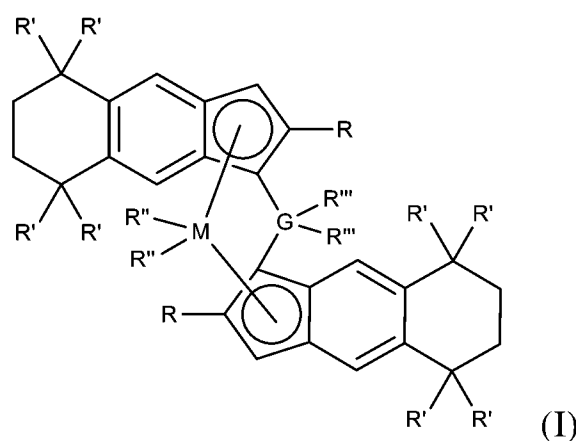
60~95wt%衍生自丙烯的結構單元和5~40wt%衍生自共聚單體的結構單元；所述共聚單體為乙烯和C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>的 $\alpha$ -烯烴中的至少一種；所述丙烯基共聚物中，共聚單體分散度 $D_{[PCP]/[C]}$ 在50%~70%之間，所述共聚單體分散度 $D_{[PCP]/[C]}=[PCP]/[C]\times 100\%$ ，其中，[PCP]為丙烯基共聚物中單分散共聚單體結構單元的數量，所述單分散共聚單體結構單元為以單個共聚單體結構單元插入丙烯鏈段形式存在的共聚單體結構單元，[C]為丙烯基共聚物中共聚單體結構單元的總數量。

【0009】本發明的第二方面提供上述丙烯基共聚物的製備方法，該方法包括：

【0010】(A)使主催化劑、助催化劑進行預接觸，在與聚合反應器連接的管線中原位形成在溶劑中的離子型催化劑均相溶液；和

【0011】(B)將步驟(A)得到的所述離子型催化劑均相溶液經所述與聚合反應器連接的管線送入所述聚合反應器，與丙烯單體、一種或多種共聚單體、任選的氫接觸，進行烯烴聚合，得到所述丙烯基共聚物。

【0012】根據本發明的一個實施方案，所述主催化劑為茂金屬催化劑，優選為選自式(I)所示化合物中的至少一種；



【0013】

【0014】 式(I)中，M為選自鈦、鉛或鋳的金屬；G為碳、矽、鍺、錫或鉛；每一R和R'各自獨立地選自氫、取代或未取代的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烴基；每一R''各自獨立地選自氫原子、鹵原子、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烴基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷氧基或C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳氧基基團，這些基團為直鏈、支鏈或環狀的並任選地被鹵原子、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基或C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳氧基進一步取代；每一R'''各自獨立地選自氫原子、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烴基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷氧基或C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳氧基基團；和/或

【0015】 所述助催化劑為含硼化合物類助催化劑、鋁氧烷類助催化劑或它們的組合。

【0016】 本發明的協力廠商面提供一種聚合物組合物，包括本發明的丙烯基共聚物；優選地所述聚合物組合物包括本發明的丙烯基共聚物和至少一種另外的聚合物；更優選地所述聚合物組合物包括聚丙烯和本發明的丙烯基共聚物，其中所述聚丙烯包括聚丙烯均聚物、與本發明丙烯基共聚物不同的聚丙烯共聚物或它們的組合。

【0017】 本發明的第四方面提供本發明的丙烯基共聚物在製備聚丙烯組合物中的應用，所述聚丙烯組合物包括聚丙烯和所述丙烯基共聚物。

【0018】 本發明的丙烯基共聚物具有較高的共聚單體含量，同時具有特別選擇的共聚單體分散度。本申請出人意料地發現，選擇特定範圍的共聚單體分散度，可以得到具有有利性能的丙烯基共聚物。在與聚丙烯共混時，本發明的丙烯基共聚物與聚丙烯具有優異的相容性，對聚丙烯結晶具有促進作用並可提高所得聚丙烯材料的力學性能。

【0019】 本領域中已知茂金屬催化劑在脂肪族烴中的溶解性普遍較差，而且催化劑溶解後的儲存時間短。本發明所述丙烯基共聚物的製造方法可以在

管線中原位形成離子型催化劑均相溶液，使催化劑體系具有優異的聚合活性（尤其是在較高溫度，例如80°C或更高的溫度下）和共聚單體選擇性，繼而可使製得的烯烴聚合物具有較高的共聚單體含量和相對低的、特別有利的共聚單體分散度。此外，對於連續溶液聚合方法，本發明使得催化劑能夠在管線中原位形成活性中心，並以均相脂族溶液形式注入聚合反應器中，這在操作上具有明顯的優勢。

**【0020】** 在本說明書中，提及“一個實施方案”或“一些實施方案”是指與所述實施方案有關所描述的特徵、結構或特性包括在至少一個實施方案中。在一個或多個實施方案中，這些特徵、結構或特性能夠以任何適合的方式進行組合。

**【0021】** 本說明書中的單獨實施方案可互相組合，但不包括違背自然規律和本領域技術人員基於其專業知識而因此排除的組合。

**【0022】** 在本發明書中公開了各種類型的範圍。這些範圍包括但不限於含量的範圍、數值的範圍、重量比的範圍、莫耳比的範圍等。當申請人公開或要求保護任一類型的範圍時，申請人的意圖是單獨地公開或要求保護該範圍可合理包括的每一個可能的範圍和數值，其包括範圍的端點、範圍內的點值以及任意子範圍和其中包括的子範圍的組合。此外，當申請人公開或要求保護任一類型的範圍並且公開了範圍和該範圍內的點值時，本申請的範圍可具體包括所給出的範圍的任一端值和任一點值組合形成的範圍或任何兩個點值組合形成的範圍。

**【0023】** 除了在具體實施方式部分最後提供的實施例中之外，本說明書(包括所附申請專利範圍)中的數值(例如量或條件)應被理解為在所有情況中被

術語"約"修飾，無論在數值前是否實際出現"約"。"約"是指所述數值允許一定的輕微不精確。如果由"約"提供的不精確性在本領域中不以這種普通含義理解，則本文所用的"約"至少是指可能由測量和使用此類參數的普通方法造成的變動。例如，"約"可以包含小於或等於5%、任選小於或等於4%、任選小於或等於3%、任選小於或等於2%、任選小於或等於1%、任選小於或等於0.5%和在某些方面中任選小於或等於0.1%的變動。

**【0024】** 除非上下文清楚地另行指明，否則如本文中所用的那樣單數形式"一個"、"一種"和"該"可旨在也包括複數形式。術語"包含"、"包括"、"含有"和"具有"是包容性的，因此說明了所描述特徵、要素、組合物、步驟、整數、操作和/或組份的存在，但不排除一種或更多種其它特徵、整數、步驟、操作、元件、組份和/或其集合的存在或加入。儘管開放式術語"包括"應被理解為用於描述和要求保護本文中所述的各種實施方案的非限制性術語，但在某些方面中，該術語相反地可替代地理解為更具限制性和局限性的術語，如"由.....組成"或"基本由.....組成"。

**【0025】** 本發明的其它特徵和優點將在隨後具體實施方式部分予以詳細說明。

### **【圖式簡單說明】**

#### **【0026】**

通過結合附圖對本發明示例性實施方式進行更詳細的描述。

圖A1所示為摻入本發明實施例A4的丙烯酸基共聚物前後的聚丙烯材料的動態力學曲線。

圖A2所示為摻入本發明實施例A6的丙烯酸共聚物前後的聚丙烯材料的動態力學曲線。

圖A3所示為摻入乙烯含量不同的實施例A1-A4的丙烯酸共聚物以及摻入對照例B2和B3丙烯酸共聚物的聚丙烯組合物的結晶溫度(由DSC測試確定)。

圖C1-圖C3分別示出了實施例C1-C3中製得的聚丙烯組合物的DSC曲線。

圖D所示為摻入對照例B1的丙烯酸共聚物前後的均聚聚丙烯材料的動態力學曲線。

### 【實施方式】

【0027】 以下對本發明的具體實施方式進行詳細說明。應當理解的是，此處所描述的具體實施方式僅用於說明和解釋本發明，並不用於限制本發明。

#### 【0028】 丙烯酸共聚物

【0029】 本發明提供一種丙烯酸共聚物，該丙烯酸共聚物包含衍生自丙烯的結構單元和衍生自共聚單體的結構單元，優選包含60~95wt%衍生自丙烯的結構單元和5~40wt%衍生自共聚單體的結構單元；更優選地，所述丙烯酸共聚物包含75~93wt%衍生自丙烯的結構單元和7~25wt%衍生自共聚單體的結構單元；所述共聚單體為乙烯和C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>的 $\alpha$ -烯烴中的至少一種；所述丙烯酸共聚物中，共聚單體分散度 $D_{[PCP]/[C]}$ 在50%~70%之間，優選在60%~70%之間，例如為50%、51%、52%、53%、54%、55%、56%、57%、58%、59%、60%、61%、62%、63%、64%、65%、66%、67%、68%、69%、70%。所述共聚單體分散度 $D_{[PCP]/[C]}=[PCP]/[C]\times 100\%$ ，其中，[PCP]為丙烯酸共聚物中單分散共聚單體結構單元的數量，所述單分散共聚單體結構單元為以單個共聚單體結構單元插

入丙烯鏈段形式存在的共聚單體結構單元，[C]為丙烯基共聚物中共聚單體結構單元的總數量。

**【0030】** 本發明中，所述丙烯基共聚物的衍生自丙烯的結構單元和衍生自共聚單體的結構單元的重量百分比是基於丙烯基共聚物的總重量的重量百分比。

**【0031】** 本發明所述“共聚單體分散度”代表共聚單體在丙烯鏈段中的分散程度。PCP代表單分散共聚單體結構單元，是指以丙烯單體結構單元（P）-單個共聚單體結構單元（C）-丙烯單體結構單元（P）形式存在的共聚單體結構單元，[PCP]代表這種結構單元的數量，其與共聚單體結構單元的總數量的比值即為所述共聚單體分散度 $D_{[PCP]/[C]}$ 。通過 $^{13}\text{C}$  NMR可以得到共聚單體結構單元的總含量[C]和單分散共聚單體結構單元的含量[PCP]。其中，[PCP]和[C]的“數量”以相同單位計量即可，例如，均為莫耳量（莫耳含量），或均為重量（重量含量）。

**【0032】** 所述共聚單體分散度 $D_{[PCP]/[C]}$ 可通過 $^{13}\text{C}$  NMR測得。 $^{13}\text{C}$  NMR波譜是本領域已知的用於測量聚合物中的共聚單體引入量和共聚單體結構單元在聚合物鏈中的結合方式的方法。請見例如Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29(2&3), 201-317(1989)。測定烯烴共聚物中共聚單體含量的基本程式包括在樣品中對應不同的碳的峰強與樣品中貢獻核的總數直接成正比的條件下獲得 $^{13}\text{C}$  NMR譜。確保這種比例性的方法是本領域中已知的，包括脈衝後留出足夠鬆弛的時間、使用門控去偶技術、使用鬆弛劑和類似方法。在獲得 $^{13}\text{C}$  NMR譜並將峰積分後，分配與單體結構單元相關聯的峰。這種分配是本領域中已知的，例如可參照已知譜或文獻、

或通過模型化合物的合成與分析、或使用同位素標記的單體來進行。通過單分散共聚單體結構單元所對應的峰積分與共聚物中所有共聚單體結構單元所對應的峰積分的比值，可以測定所述共聚單體分散度。

**【0033】** 對於超過一種共聚單體的情況，公式 $D_{[PCP]/[C]}=[PCP]/[C] \times 100\%$ 中[PCP]為丙烯酸共聚物中所有共聚單體結構單元的總數量，並且[C]為丙烯酸共聚物中所有單分散共聚單體結構單元的總數量。

**【0034】** 本發明的丙烯酸聚合物具有高共聚單體含量。本文所述“高共聚單體含量”是指基於丙烯酸共聚物的總重量，共聚單體含量大於等於5wt%。在本發明中，共聚單體含量可以為5wt%至40wt%，優選7wt%至25wt%，更優選10wt%至25wt%。在本發明中，共聚單體含量可以為例如5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、9wt%、10wt%、11wt%、12wt%、13wt%、14wt%、15wt%、16wt%、17wt%、18wt%、19wt%、20wt%、21wt%、22wt%、23wt%、24wt%、25wt%、26wt%、27wt%、28wt%、29wt%、30wt%、31wt%、32wt%、33wt%、34wt%、35wt%、36wt%、37wt%、38wt%、39wt%、40wt%。

**【0035】** 共聚單體含量可在紅外分光光度計例如Perkin Elmer PE1760上測量，方法如下：將丙烯酸共聚物在大約150°C或更高的溫度下壓製成薄而均勻的膜，然後固定在紅外分光光度計上。記錄從 $600\text{cm}^{-1}$ 到 $4000\text{cm}^{-1}$ 的樣品的全部光譜，共聚單體重量百分數可以根據以下方程式計算：共聚單體wt%= $82.585-111.987x+30.045x^2$ ，其中x是在 $1155\text{cm}^{-1}$ 下的峰高與 $722\text{cm}^{-1}$ 或 $732\text{cm}^{-1}$ （取其中更高者）下的峰高的比率。

**【0036】** 所述共聚單體優選為乙烯、1-丁烯和/或1-己烯。在最優選實施方案中，共聚單體為乙烯。

【0037】 在共聚單體為乙烯的實施方案中，本發明的丙烯基共聚物為丙烯-乙烯共聚物。所述丙烯-乙烯共聚物中，乙烯單體分散度 $D_{[PEP]/[E]}$ 在50%~70%之間，優選在60%~70%之間；例如為50%、51%、52%、53%、54%、55%、56%、57%、58%、59%、60%、61%、62%、63%、64%、65%、66%、67%、68%、69%、70%。所述乙烯單體分散度 $D_{[PEP]/[E]}=[PEP]/[E] \times 100\%$ ，其中，[PEP]為丙烯-乙烯共聚物中單分散乙烯單體結構單元的數量，所述單分散乙烯單體結構單元為以單個乙烯單體結構單元插入丙烯鏈段形式存在的乙烯單體結構單元，[E]為丙烯-乙烯共聚物中乙烯單體結構單元的總數量。

【0038】 根據一些實施方案，在本發明的丙烯-乙烯共聚物中，三元組乙烯單體單元的比例 $[EEE]/[E]$ 的範圍是3.5-5%；和/或二元組乙烯單體單元的比例 $[EE]/[E]$ 的範圍是15-20%。

【0039】 在一些實施方案中，所述丙烯基共聚物基本上由丙烯單體結構單元和乙烯單體結構單元組成，或由丙烯單體結構單元和乙烯單體結構單元組成。

【0040】 本文中描述的一些實施方案以乙烯作為共聚單體，但這些實施方案等同適用於具有其他 $\alpha$ -烯烴共聚單體的丙烯基共聚物。

【0041】 本發明所述丙烯基共聚物的三元組立構規整度（mmm立構規整度）通過 $^{13}\text{C}$  NMR測得，在核磁共振儀例如Bruker-300上以氘代氯仿為溶劑在110°C下進行測試；具體可參見美國專利US 7232871中的方法。本發明的丙烯基共聚物的mmm立構規整度範圍優選在75%~99%之間，更優選在80%~97%之間。

【0042】 本發明所述丙烯基共聚物的立構規整度指數 $m/r$ 通過 $^{13}\text{C}$  NMR測量，具體方法參見H. N. Cheng在Macromolecules，第17卷，第1950-1955頁（1984）中的描述。 $m$ 和 $r$ 描述了相鄰丙烯單體結構單元對的立體化學， $m$ 表示內消旋的， $r$ 表示外消旋的。 $m/r$ 為1通常描述了間同立構聚合物，而 $m/r$ 為2描述了無規立構材料。本發明丙烯基共聚物的 $m/r$ 優選為3~15。

【0043】 本發明所述丙烯基共聚物的密度優選為0.84~0.92g/cc，更優選為0.85~0.89g/cc。所述密度通過ASTMD-1505測試方法在室溫下測得。

【0044】 在本文中，"室溫"是指約25°C。

【0045】 本發明所述丙烯基共聚物在190°C、2.16kg載荷下的熔體流動速率（MFR）可低於或等於100g/10min，優選低於或等於20g/10min，且大於0.5g/10min；可通過ASTMD-1238測試方法測得。

【0046】 在一些實施方案中，本發明的丙烯基共聚物的熔融指數為0.5~50g/10min（190°C；2.16kg）。

【0047】 本發明的丙烯基共聚物與聚丙烯共混時，對聚丙烯結晶具有促進作用。所述聚丙烯包括聚丙烯均聚物、與本發明丙烯基共聚物不同的聚丙烯共聚物或它們的組合。所述與本發明丙烯基共聚物不同的聚丙烯共聚物含有95~100wt%衍生自丙烯的結構單元和0~5wt%衍生自共聚單體的結構單元；其中所述任選的共聚單體各自獨立地選自乙烯和 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 的 $\alpha$ -烯烴中的至少一種。

【0048】 因此，在包括聚丙烯和本發明丙烯基共聚物的聚丙烯組合物中，所述丙烯基共聚物可作為聚丙烯結晶促進劑。本發明的丙烯基共聚物可提高聚丙烯材料的力學性能，因此，所述丙烯基共聚物亦可作為聚丙烯材料改性劑，例如可作為聚丙烯材料的力學性能改性劑。

【0049】 本發明的丙烯基共聚物與聚丙烯材料具有良好的相容性。本發明的丙烯基共聚物與聚丙烯材料共混後得到的材料只有一個玻璃化轉變溫度；並且共混後得到的材料的結晶溫度 $T_c$ （由DSC測試得到）升高，說明本發明丙烯基共聚物的摻入能夠促進聚丙烯結晶。

【0050】 丙烯基共聚物的製備方法

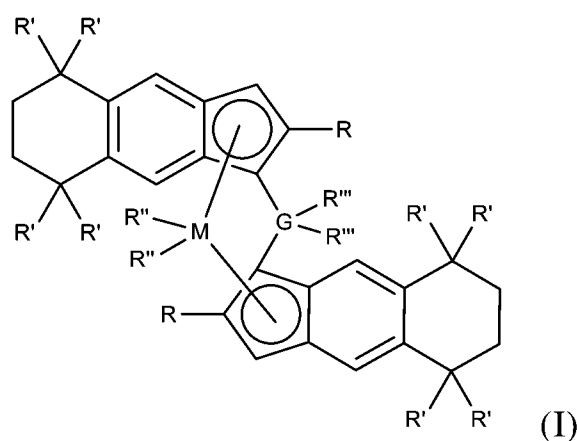
【0051】 本發明了提供了丙烯基共聚物、優選本發明的丙烯基共聚物的製備方法，該方法包括：

【0052】 （A）使主催化劑、助催化劑進行預接觸，以在與聚合反應器連接的管線中原位形成在溶劑中的離子型催化劑均相溶液；和

【0053】 （B）將步驟（A）得到的所述離子型催化劑均相溶液經所述與聚合反應器連接的管線送入所述聚合反應器，與丙烯單體、一種或多種共聚單體、任選的氫接觸，進行烯烴聚合，得到所述丙烯基共聚物。

【0054】 根據本發明的一些實施方案，本發明方法中使用的主催化劑是茂金屬催化劑。所述茂金屬催化劑是本領域中已知的。

【0055】 根據本發明的一些實施方案，所述主催化劑為選自式(I)所示化合物中的至少一種；



【0056】 式(I)中，M為選自鈦、鉛或鋳的金屬；G為碳、矽、鍺、錫或鉛；每一R和R'各自獨立地選自氫、取代或未取代的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烴基；每一R''各自獨立地選自氫原子、鹵原子、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烴基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷氧基或C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳氧基基團，這些基團為直鏈、支鏈或環狀的並任選地被鹵原子、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基或C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳氧基進一步取代；每一R'''各自獨立地選自氫原子、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烴基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷氧基或C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳氧基基團；

【0057】 優選地，每一R和R'各自獨立地選自氫、取代或未取代的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基；每一R''各自獨立地選自氫原子、鹵原子、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷氧基或C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>芳氧基基團，這些基團為直鏈、支鏈或環狀的並任選地被鹵原子、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基或C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳氧基進一步取代；每一R'''各自獨立地選自氫原子、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷氧基或C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>芳氧基基團；

【0058】 更優選地，每一R和R'各自獨立地選自氫、取代或未取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基；每一R''各自獨立地選自氫原子、鹵原子、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷氧基或C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>芳氧基基團，這些基團為直鏈、支鏈或環狀的並任選地被鹵原子、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基或C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳氧基進一步取代；每一R'''各自獨立地選自氫原子、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷氧基或C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>芳氧基基團；

【0059】 進一步優選地，每一R和R'各自獨立地選自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基；每一R''各自獨立地選自氫原子、鹵原子、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷氧基或C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>芳氧基基團，這些基團為直鏈、支鏈或環狀的並任選地被鹵原子、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>芳基或C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>芳氧基進一步取代；每一R'''各自獨立地選自氫原子、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷氧基或C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>芳氧基基團；

【0060】更進一步優選地，每一R和R'各自獨立地選自甲基、異丙基或第三丁基；每一R''各自獨立地選自氫原子、鹵原子、甲基、乙基或丙基；每一R'''各自獨立地選自氫原子、甲基、乙基或丙基。

【0061】式(I)中，所述M優選為選自鉛和鋇的金屬。

【0062】式(I)中，所述G優選為矽。

【0063】式(I)中，所述鹵原子優選選自氟、氯、溴、碘、或它們的組合，更優選氯。

【0064】根據本發明的一些實施方案，所述助催化劑為含硼化合物類助催化劑或鋁氧烷類助催化劑。優選地，所述助催化劑為含硼化合物類助催化劑。

【0065】根據一些本發明的一些實施方案，所述含硼化合物類助催化劑包含式(II)所示結構；



【0066】式(II)中，Z為任選取代的苯基衍生物，其中任選的取代基為C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>鹵代烷基或鹵素基團。包含式(II)所示結構的含硼化合物類助催化劑是本領域中已知的。優選地，所述含硼化合物類助催化劑選自三苯基碳鎊四(五氟苯基)硼化合物、N,N-二甲基環己基鎊四(五氟苯基)硼酸鹽、N,N-二甲基苄基鎊四(五氟苯基)硼酸鹽和N,N-二甲基苯鎊四(五氟苯基)硼酸鹽中的一種或多種。

【0067】根據本發明的一些實施方案，所述助催化劑可以為鋁氧烷類助催化劑，例如烷基鋁氧烷類助催化劑，例如甲基鋁氧烷等等。所述鋁氧烷類助催化劑優選為可溶於烷烴類溶劑的改性烷基鋁氧烷類助催化劑，例如改性甲基鋁氧烷(例如諾力昂MMAO-3A和MMAO-7，或者可溶於己烷、庚烷等烷烴溶劑的定制產品)。

【0068】 根據本發明，“使主催化劑與助催化劑進行預接觸”可以較為靈活。根據一個實施方案，所述主催化劑與助催化劑進行預接觸的形式為將主催化劑混合液與助催化劑混合液混合，其中所述主催化劑混合液為主催化劑與溶劑的混合物，所述助催化劑混合液為助催化劑與溶劑的混合物，即，先將主催化劑、助催化劑分別與溶劑混合，然後再混合在一起，例如以預設的流量混合在一起。

【0069】 根據本發明，所述“在與聚合反應器連接的管線中原位形成離子型催化劑均相溶液”是指主催化劑混合液與助催化劑混合液可以直接在管線上合併，在通至聚合反應器的管線內形成離子型催化劑，並隨後進入聚合反應器引發反應。根據一些實施方案，主催化劑混合液和助催化劑混合液中的一者或兩者可以經由混合器混合，然後送至管線中。根據本發明的一些優選實施方案，主催化劑混合液與助催化劑混合液直接在管線上合併，在通至聚合反應器的管線內形成離子型催化劑，隨後進入聚合反應器引發反應。

【0070】 對於在所述管線中原位形成的離子型催化劑均相溶液，是指肉眼觀察到的溶液為均相，無明顯顆粒析出或無顆粒析出，且靜置30分鐘後無固體顆粒沉降。

【0071】 根據本發明的優選實施方式，為了得到本申請的丙烯基共聚物，應該控制所述主催化劑與所述助催化劑自預接觸伊始到進入聚合反應器所經過的管線長度L滿足下述公式： $30 \times W/d^2 \leq L \leq 1000 \times W/d^2$ ，其中L單位為m，W為主催化劑、助催化劑與溶劑的總流量（通常為主催化劑混合液與助催化劑混合液的流量之和），單位為kg/h，d為管線內徑（直徑），單位為mm。根據一些實施方案，優選地，L滿足下述公式： $30 \times W/d^2 \leq L \leq 900 \times W/d^2$ ；

$30 \times W/d^2 \leq L \leq 850 \times W/d^2$  ;  $30 \times W/d^2 \leq L \leq 800 \times W/d^2$  ;  $30 \times W/d^2 \leq L \leq 750 \times W/d^2$  ;  
 $30 \times W/d^2 \leq L \leq 700 \times W/d^2$  ;  $30 \times W/d^2 \leq L \leq 650 \times W/d^2$  ;  $30 \times W/d^2 \leq L \leq 600 \times W/d^2$  ;  
 $30 \times W/d^2 \leq L \leq 550 \times W/d^2$  ;  $30 \times W/d^2 \leq L \leq 500 \times W/d^2$  ;  $30 \times W/d^2 \leq L \leq 450 \times W/d^2$  ;  
 $30 \times W/d^2 \leq L \leq 400 \times W/d^2$  ;  $30 \times W/d^2 \leq L \leq 350 \times W/d^2$  ;  $30 \times W/d^2 \leq L \leq 300 \times W/d^2$  ;  
 $30 \times W/d^2 \leq L \leq 250 \times W/d^2$  ;  $30 \times W/d^2 \leq L \leq 200 \times W/d^2$  ; 或  $30 \times W/d^2 \leq L \leq 150 \times W/d^2$  。根  
據一些實施方案，優選地，L滿足下述公式： $40 \times W/d^2 \leq L \leq 1000 \times W/d^2$  ;  
 $40 \times W/d^2 \leq L \leq 900 \times W/d^2$  ;  $40 \times W/d^2 \leq L \leq 850 \times W/d^2$  ;  $40 \times W/d^2 \leq L \leq 800 \times W/d^2$  ;  
 $40 \times W/d^2 \leq L \leq 750 \times W/d^2$  ;  $40 \times W/d^2 \leq L \leq 700 \times W/d^2$  ;  $40 \times W/d^2 \leq L \leq 650 \times W/d^2$  ;  
 $40 \times W/d^2 \leq L \leq 600 \times W/d^2$  ;  $40 \times W/d^2 \leq L \leq 550 \times W/d^2$  ;  $40 \times W/d^2 \leq L \leq 500 \times W/d^2$  ;  
 $40 \times W/d^2 \leq L \leq 450 \times W/d^2$  ;  $40 \times W/d^2 \leq L \leq 400 \times W/d^2$  ;  $40 \times W/d^2 \leq L \leq 350 \times W/d^2$  ;  
 $40 \times W/d^2 \leq L \leq 300 \times W/d^2$  ;  $40 \times W/d^2 \leq L \leq 250 \times W/d^2$  ;  $40 \times W/d^2 \leq L \leq 200 \times W/d^2$  ; 或  
 $40 \times W/d^2 \leq L \leq 150 \times W/d^2$  。根據一些實施方案，優選地，L滿足下述公式：  
 $50 \times W/d^2 \leq L \leq 1000 \times W/d^2$  ;  $50 \times W/d^2 \leq L \leq 900 \times W/d^2$  ;  $50 \times W/d^2 \leq L \leq 850 \times W/d^2$  ;  
 $50 \times W/d^2 \leq L \leq 800 \times W/d^2$  ;  $50 \times W/d^2 \leq L \leq 750 \times W/d^2$  ;  $50 \times W/d^2 \leq L \leq 700 \times W/d^2$  ;  
 $50 \times W/d^2 \leq L \leq 650 \times W/d^2$  ;  $50 \times W/d^2 \leq L \leq 600 \times W/d^2$  ;  $50 \times W/d^2 \leq L \leq 550 \times W/d^2$  ;  
 $50 \times W/d^2 \leq L \leq 500 \times W/d^2$  ;  $50 \times W/d^2 \leq L \leq 450 \times W/d^2$  ;  $50 \times W/d^2 \leq L \leq 400 \times W/d^2$  ;  
 $50 \times W/d^2 \leq L \leq 350 \times W/d^2$  ;  $50 \times W/d^2 \leq L \leq 300 \times W/d^2$  ;  $50 \times W/d^2 \leq L \leq 250 \times W/d^2$  ;  
 $50 \times W/d^2 \leq L \leq 200 \times W/d^2$  ; 或  $50 \times W/d^2 \leq L \leq 150 \times W/d^2$  。更優選地，L可滿足下述公  
式： $40 \times W/d^2 \leq L \leq 900 \times W/d^2$  ; 更優選地，L可滿足下述公式：  
 $50 \times W/d^2 \leq L \leq 800 \times W/d^2$  。具體地，L可以等於 $30 \times W/d^2$ 、 $35 \times W/d^2$ 、 $40 \times W/d^2$ 、  
 $45 \times W/d^2$ 、 $50 \times W/d^2$ 、 $60 \times W/d^2$ 、 $70 \times W/d^2$ 、 $80 \times W/d^2$ 、 $90 \times W/d^2$ 、 $100 \times W/d^2$ 、  
 $150 \times W/d^2$ 、 $200 \times W/d^2$ 、 $250 \times W/d^2$ 、 $300 \times W/d^2$ 、 $350 \times W/d^2$ 、 $400 \times W/d^2$ 、 $450 \times W/d^2$ 、

$500 \times W/d^2$ 、 $550 \times W/d^2$ 、 $600 \times W/d^2$ 、 $650 \times W/d^2$ 、 $700 \times W/d^2$ 、 $750 \times W/d^2$ 、 $800 \times W/d^2$ 、 $850 \times W/d^2$ 、 $900 \times W/d^2$ 、 $950 \times W/d^2$ 或 $1000 \times W/d^2$ ，或者L的範圍可以是在任意兩個前述值之間限定的任意範圍，其中L單位為m，W為主催化劑、助催化劑與溶劑的總流量，單位為kg/h，d為管線內徑，單位為mm。本申請的發明人出人意料地發現，滿足上述條件，可使主催化劑與助催化劑進行良好的預接觸，得到具有更優異的催化性能的離子型催化劑均相溶液。所得到的離子型催化劑均相溶液在進入反應器後能夠製備本申請的丙烯酸共聚物，特別是具有本申請中所限定的有利性質(尤其是所述共聚單體分散度)的丙烯酸共聚物。

**【0072】** 本發明中，當主催化劑混合液和助催化劑混合液的流量以體積流量計時，可以通過使用溶劑的密度將體積流量換算為質量流量。例如，正己烷的密度為 $0.66 \text{g/cm}^3$ 。當以正己烷為溶劑得到主催化劑混合液與助催化劑混合液時，可以通過正己烷的密度將體積流量換算為質量流量以用於以上公式。

**【0073】** 根據本發明的實施方案，預接觸所用的溶劑優選為 $C_4$ - $C_{20}$ 的直鏈、支鏈或環狀的脂族烴中的至少一種；具體優選為正丁烷、異丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、正辛烷、異辛烷、環戊烷和環己烷中的至少一種；更優選為正丁烷、異丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、環戊烷和環己烷中的至少一種；進一步優選為正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷和環己烷中的至少一種；更進一步優選為正己烷。

**【0074】** 根據本發明的一些實施方案，可以將本申請中的所述主催化劑與溶劑混合得到主催化劑混合液。所述溶劑為 $C_4$ - $C_{20}$ 的直鏈、支鏈或環狀的脂族烴中的至少一種；優選為正丁烷、異丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、正辛烷、異辛烷、環戊烷和環己烷中的至少一種；更優

選為正丁烷、異丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、環戊烷和環己烷中的至少一種；進一步優選為正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷和環己烷中的至少一種；更進一步優選為正己烷。

**【0075】** 所述主催化劑混合液的濃度可由本領域技術人員合適地確定。例如，主催化劑混合液的濃度可以為 $0.001\mu\text{mol/mL}$ 至 $1000\mu\text{mol/mL}$ ，優選 $0.01\mu\text{mol/mL}$ 至 $100\mu\text{mol/mL}$ 。例如主催化劑混合液的濃度可以為 $0.1\mu\text{mol/mL}$ 。

**【0076】** 根據本發明的一些實施方案，可以將本申請中的所述助催化劑與溶劑混合得到助催化劑混合液。所述溶劑為 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 的直鏈、支鏈或環狀的脂族烴中的至少一種；優選為正丁烷、異丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、正辛烷、異辛烷、環戊烷和環己烷中的至少一種；更優選為正丁烷、異丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、環戊烷和環己烷中的至少一種；進一步優選為正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷和環己烷中的至少一種；更進一步優選為正己烷。

**【0077】** 所述助催化劑混合液的濃度可由本領域技術人員合適地確定。例如，助催化劑混合液的濃度可以為 $0.001\mu\text{mol/mL}$ 至 $1000\mu\text{mol/mL}$ ，優選 $0.01\mu\text{mol/mL}$ 至 $100\mu\text{mol/mL}$ 。例如助催化劑混合液的濃度可以為 $0.15\mu\text{mol/mL}$ 。

**【0078】** 根據本申請的一些實施方案，所述主催化劑混合液的溶劑與所述助催化劑混合液的溶劑是相同的。優選地，所述主催化劑混合液的溶劑與所述助催化劑混合液的溶劑是相同的，並且所述溶劑為 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 的直鏈、支鏈或環狀的脂族烴中的至少一種；優選為正丁烷、異丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、正辛烷、異辛烷、環戊烷和環己烷中的至少一種；更優選為正丁烷、異丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、環戊烷和環己

烷中的至少一種；進一步優選為正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷和環己烷中的至少一種；更進一步優選為正己烷。

**【0079】** 根據本發明的優選實施方案，本發明丙烯酸基共聚物的製備方法包括：

**【0080】** (A) 使主催化劑混合液與助催化劑混合液在與聚合反應器連接的管線中預接觸以原位形成在溶劑中的離子型催化劑均相溶液；和

**【0081】** (B) 將步驟(A)得到的所述離子型催化劑均相溶液經所述與聚合反應器連接的管線送入所述聚合反應器，與丙烯酸單體、一種或多種共聚單體、任選的氫接觸，進行烯烴聚合，得到所述丙烯酸基共聚物。

**【0082】** 本發明的製備方法還包括在步驟(A)之前製備主催化劑混合液和助催化劑混合液。根據一些實施方案，製備主催化劑混合液包括將主催化劑與溶劑混合，任選地進行攪拌。根據一些實施方案，製備助催化劑混合液包括將助催化劑與溶劑混合，任選地進行攪拌。所述攪拌可以採用本領域中已知的各種攪拌設備。

**【0083】** 在現有技術中，為提高催化劑、尤其是雙節基配體的茂金屬催化劑的溶解性，通常需要使用芳族溶劑例如甲苯。然而，芳族溶劑沸點高，在聚合物中不易脫除。如果在聚合過程、例如溶液聚合過程中引入芳族溶劑，會導致得到的聚合物中包含芳族物質。在聚合物中芳族物質的存在對聚合物的應用具有不利影響，例如不能用於食品及醫用領域。

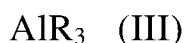
**【0084】** 根據本發明的一些實施方案，本發明的丙烯酸基共聚物製備方法中不使用芳香族烴化合物。例如本發明的方法通過使用脂肪族溶劑而避免使用芳族溶劑。因此，本發明的製備方法得到的丙烯酸基共聚物，例如本發明的丙烯

基共聚物，中芳香族烴化合物的重量含量低於低於500ppm，優選低於300ppm，更優選低於200ppm或低於100ppm，進一步優選低於50ppm，最優選不存在芳香族烴化合物。所述"不使用芳香族烴化合物"是指在本發明的方法中不主動使用芳香族烴化合物。根據一些實施方案，所述芳香族烴化合物包括本領域中已知的那些，例如苯、甲苯、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯、乙基苯，它們的鹵代衍生物，和它們的混合物。

【0085】 本發明的方法中，所述助催化劑與所述主催化劑的用量可以為本領域傳統的用量。本領域技術人員可以選擇所述助催化劑和所述主催化劑的用量。優選地，所述助催化劑與所述主催化劑中的中心金屬原子M的莫耳比為0.5:1~5:1，優選為1:1~2:1。

【0086】 根據本發明，在一些實施方案中，可以向烯烴聚合體系中加入烷基鋁。所述烷基鋁的加入時機可以較為靈活，既可加入管線中，也可加入聚合反應器中；優選加入管線中。根據一些實施方案，所述烷基鋁在預接觸伊始後加入。根據一些優選的實施方案，所述烷基鋁在預接觸點的下游(即更靠近聚合反應器的位置)加入與聚合反應器連接的發生預接觸的管線中。

【0087】 本發明中所用的烷基鋁可以為本領域傳統的烷基鋁。根據一些實施方案，所述烷基鋁可具有式(III)所示結構；



【0088】 式(III)中，R為C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烴基，優選為C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基，更優選為C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基。

【0089】 更具體地，所述烷基鋁可以為三甲基鋁、三乙基鋁、三異丁基鋁和三異辛基鋁中的至少一種。

【0090】 根據本發明的一些實施方案，所述烷基鋁以烷基鋁溶液形式加入。根據一些優選實施方案，所述烷基鋁溶液的溶劑為C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>的直鏈、支鏈或環狀的脂族烴；優選地，所述烷基鋁溶液的溶劑與預接觸所用溶劑(即用於製備主催化劑混合液和助催化劑混合液的溶劑)相同。所述烷基鋁溶液的濃度可以在寬範圍內變化並且可以由本領域技術人員合適地進行選擇；例如可以為1~20mol/L。

【0091】 根據一些實施方案，在本發明的方法中，使用所述含硼化合物類助催化劑和烷基鋁這兩者。

【0092】 本發明烯烴聚合的形式可以為本體均相聚合、超臨界聚合、溶液聚合、或近臨界分散聚合。這些聚合方式是本領域中已知的。

【0093】 根據優選實施方案，本發明的聚合方法是溶液聚合。

【0094】 對於溶液聚合，需在至少一種聚合溶劑存在下進行。根據一些實施方案，所述聚合溶劑可以為C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>烷烴和/或單環芳香烴；優選C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>烷烴。所述C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>烷烴優選為丙烷、正丁烷、異丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、正辛烷、異辛烷、環戊烷和環己烷中的至少一種；所述單環芳香烴優選為甲苯和/或二甲苯。優選地，所述聚合溶劑為正丁烷、異丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、環戊烷和環己烷中的至少一種或多種；進一步優選為正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷和環己烷中的至少一種；更進一步優選正己烷。

【0095】 根據一些優選實施方案，本發明的聚合方法是溶液聚合，其中溶液聚合中採用的溶劑與用於製備所述主催化劑混合液和/或所述助催化劑混合液的溶劑相同。根據一些優選實施方案，所述溶液聚合中採用的溶劑、用於

製備所述主催化劑混合液的溶劑和用於製備所述助催化劑混合液的溶劑都是相同的；優選地，所述溶劑為C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>的直鏈、支鏈或環狀的脂族烴中的至少一種；優選為正丁烷、異丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、正辛烷、異辛烷、環戊烷和環己烷中的至少一種；更優選為正丁烷、異丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、環戊烷和環己烷中的至少一種；進一步優選為正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、和環己烷中的至少一種；更進一步優選正己烷。

**【0096】** 根據本發明的優選實施方案，本發明中所述溶液聚合中使用的溶劑與所述預接觸所用的溶劑相同。根據本發明的優選實施方案，當使用烷基鋁時，烷基鋁溶液的溶劑、溶液聚合中使用的溶劑和預接觸所用的溶劑全部相同。

**【0097】** 本發明所述聚合可以是連續或半連續操作，也可以是間歇操作。這些操作方式是本領域中已知的。本發明的聚合優選是連續聚合。

**【0098】** 本發明的烯烴聚合可採用本領域傳統的工藝條件。本領域技術人員可以根據採用的聚合方法選擇合適的聚合條件，並且這些聚合條件是本領域中已知的。

**【0099】** 根據一些實施方案，本發明中的所述烯烴聚合的聚合溫度在60~150°C之間，聚合壓力在0.1~10MPa之間。

**【0100】** 在本發明的製備方法中，在聚合完成後，可以終止聚合並進行後處理來得到聚合物。聚合反應的終止和後處理是本領域中已知的。

**【0101】** 包含丙烯基共聚物的組合物

【0102】 本發明提供了一種聚合物組合物，其包括本發明的丙烯酸共聚物；優選地所述聚合物組合物包括本發明的丙烯酸共聚物和至少一種另外的聚合物。所述另外的聚合物不同於本發明的丙烯酸共聚物。

【0103】 根據本發明的一些實施方案，所述聚合物組合物是聚丙烯組合物並包括本發明的丙烯酸共聚物和聚丙烯。所述聚丙烯包括聚丙烯均聚物、與本發明丙烯酸共聚物不同的聚丙烯共聚物或它們的組合。

【0104】 根據本發明的一些實施方案，本發明提供一種聚丙烯組合物，該聚丙烯組合物包含：

【0105】 (1) 30~99.5wt%的本發明丙烯酸共聚物(第一聚合物組份)；和

【0106】 (2) 0.5~70wt%的第二聚合物組份(聚丙烯)，所述第二聚合物組份含有95~100wt%衍生自丙烯的結構單元和0~5wt%衍生自共聚單體的結構單元；

【0107】 所述第二聚合物組份中任選的所述共聚單體各自獨立地選自乙烯和C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>的 $\alpha$ -烯烴中的至少一種。

【0108】 根據一些實施方案，所述聚丙烯組合物的起始熔融溫度在80°C以上，優選在90°C以上；熔融焓低於50J/g，優選低於40J/g。

【0109】 所述起始熔融溫度和所述熔融焓均由DSC測定。

【0110】 在本發明中，所述聚丙烯組合物中本發明丙烯酸共聚物的含量和所述第二聚合物組份的含量是基於所述聚丙烯組合物的總重量計算。

【0111】 根據本發明一種優選實施方式，在所述聚丙烯組合物中，所述本發明丙烯酸共聚物的含量為50~99wt%，所述第二聚合物組份的含量為1~50wt%；優選地，本發明丙烯酸共聚物的含量為60~95wt%，所述第二聚合物

組份的含量為5~40wt%。

【0112】 根據本發明，優選地，所述聚丙烯組合物中，所述第二聚合物組份優選滿足一定的共聚單體分散度。具體地，所述第二聚合物組份包含的衍生自共聚單體的結構單元在丙烯鏈段中的分散度 $D_{[PCP]/[C]}$ 在50%~75%範圍內；例如為55%、60%、65%、70%；其中所述分散度 $D_{[PCP]/[C]}$ 是如上文所限定。本發明中，根據一些優選實施方案，所述第二聚合物組份可以通過本發明的聚合方法製得。

【0113】 根據本發明，所述本發明丙烯基共聚物和所述第二聚合物組份中的一者或兩者還具有以下特徵中的至少一種：

【0114】 mmm立構規整度範圍在75~99%之間，優選80~97%之間；

【0115】 立構規整度指數 $m/r$ 為3~20。

【0116】 本發明的所述聚丙烯組合物具有較低的玻璃化轉變溫度。根據本發明的一些實施方案，本發明所述聚丙烯組合物的玻璃化轉變溫度在-29°C以下，優選在-30°C以下。所述玻璃化轉變溫度可通過DSC測定。

【0117】 本發明所述聚丙烯組合物雖然包含所述兩種聚合物組份，但是，所述聚丙烯組合物在DSC曲線上僅有一個熔融峰。本發明所述聚丙烯組合物可通過熔點（ $T_m$ ）表徵。熔點可通過差式掃描量熱法（DSC）測定。

【0118】 DSC的一般程式為：將10mg樣品置於坩堝中，在差示掃描量熱儀(例如METTLER DSC1)上測定。在氮氣氛圍下，以10°C/min的升溫速度從-70°C升溫到200°C，保溫1 min，以10°C/min降至-70°C，保溫3min，然後以10°C/min升至200°C，記錄第二次升溫掃描資料。為了本文目的，最高溫度峰值的最大值被認為是聚合物的熔點。在本文中的“峰”被定義為DSC曲線（熱流

與溫度)的總體斜率從正到負的變化，在基線上形成一個最大值而沒有移動，其中DSC曲線被繪製成使得放熱反應的末端將顯示正峰。

【0119】 所述聚丙烯組合物的熔點 $T_m$ (通過DSC測定)可高於 $100^{\circ}\text{C}$ ，並且低於 $140^{\circ}\text{C}$ ，優選低於 $130^{\circ}\text{C}$ ，更優選低於 $120^{\circ}\text{C}$ 。

【0120】 本發明所述聚丙烯組合物可通過熔融焓( $\Delta H_m$ )表徵。熔融焓可通過DSC測定。本發明聚丙烯組合物的熔融焓在 $0.5\sim 50\text{J/g}$ 之間，優選在 $5\sim 40\text{J/g}$ 之間，更優選在 $10\sim 30\text{J/g}$ 之間，最優選在 $15\sim 25\text{J/g}$ 之間。

【0121】 本發明所述聚丙烯組合物的結晶度可通過用樣品的 $\Delta H_m$ 除以 $100\%$ 結晶聚合物的 $\Delta H_m$ 來確定。 $100\%$ 結晶聚合物的 $\Delta H_m$ 對於全同立構聚丙烯來說假定為 $189\text{J/g}$ 。本發明聚丙烯組合物的結晶度可低於 $20\%$ ，優選低於 $15\%$ ，更優選在 $5\sim 12\%$ 之間。

【0122】 本發明所述聚丙烯組合物的密度優選為 $0.84\sim 0.92\text{g/cc}$ ，更優選為 $0.86\sim 0.89\text{g/cc}$ ，通過ASTMD-1505測試方法在室溫下測得。

【0123】 本發明所述聚丙烯組合物在 $190^{\circ}\text{C}$ 、 $2.16\text{kg}$ 載荷下的熔體流動速率(MFR)可低於或等於 $100\text{g}/10\text{min}$ ，優選低於或等於 $20\text{g}/10\text{min}$ ；通過ASTMD-1238測試方法測得。

【0124】 根據本發明，所述聚丙烯組合物可由本發明丙烯基共聚物與第二聚合物組份經熔融形式或溶液形式混合得到。這些混合形式是本領域中已知的，並且本領域技術人員可以以合適地方式選擇和使用。

【0125】 本發明的聚丙烯組合物具有高共聚單體含量，同時具有較高的起始熔融溫度，能夠避免儲存和運輸中黏連和結塊的問題。

**【0126】** 本發明的聚丙烯組合物與聚丙烯共混時，對聚丙烯結晶具有促進作用。因此，在包括聚丙烯和所述聚丙烯組合物的聚丙烯材料中，所述聚丙烯組合物可作為聚丙烯結晶促進劑。進一步地，可提高聚丙烯材料的力學性能，因此，所述聚丙烯組合物亦可作為聚丙烯材料改性劑，具體可作為聚丙烯材料的力學性能改性劑。

**【0127】** 本發明的還提供所述聚丙烯組合物在製備聚丙烯材料中的用途，所述聚丙烯材料包括聚丙烯和所述聚丙烯組合物。

**【0128】** 本發明的還提供一種聚丙烯材料，包括聚丙烯和上述聚丙烯組合物。

**【0129】** 本發明的聚丙烯組合物和/或聚丙烯材料可以包含本領域已知的添加劑；例如填料、抗氧化劑、界面活性劑、可塑劑、防黏連劑、顏料、染料、加工助劑、UV穩定劑、潤滑劑、蠟、成核劑等等。所述添加劑可以本領域公知的典型有效量存在，例如0.001重量%至10重量%。本領域技術人員可以以合適地方式選擇和使用這些添加劑。

### **【0130】 實施例**

**【0131】** 下面結合實施例對本發明作進一步說明，但本發明的範圍並不局限於這些實施例。

**【0132】** 以下實施例中，涉及的評價和測試方法如下：

**【0133】** 1、熔體流動速率（190°C/2.16kg）根據ASTM-D1238方法測量。

**【0134】** 2、丙烯基共聚物中乙烯單體結構單元含量：在Perkin Elmer PE1760紅外分光光度計上測量，方法如下：將丙烯基共聚物在大約150°C或更

高的溫度下壓製成薄而均勻的膜，然後固定在紅外分光光度計上。記錄從 $600\text{cm}^{-1}$ 到 $4000\text{cm}^{-1}$ 的樣品的全部光譜，乙烯單體結構單元重量百分數可以根據以下方程式計算： $\text{乙烯wt\%} = 82.585 - 111.987x + 30.045x^2$ ，其中 $x$ 是在 $1155\text{cm}^{-1}$ 下的峰高與 $722\text{cm}^{-1}$ 或 $732\text{cm}^{-1}$ （取其中更高者）下的峰高的比率。

【0135】 3、乙烯分散度： $D_{[\text{PEP}]/[\text{E}]} = [\text{PEP}]/[\text{E}] \times 100\%$ ，其中， $[\text{PEP}]$ 為丙烯基共聚物中單分散乙烯單體結構單元的數量，所述單分散乙烯單體結構單元為以單個乙烯單體結構單元插入丙烯鏈段形式存在的乙烯單體結構單元， $[\text{E}]$ 為丙烯基共聚物中乙烯單體結構單元的總數量，乙烯單體結構單元的總數量 $[\text{E}]$ 和單分散乙烯單體結構單元的數量 $[\text{PEP}]$ 通過 $^{13}\text{C}$  NMR測得。

【0136】 4、密度根據ASTM-D792方法在室溫下測量。

【0137】 5、核磁氫譜及核磁碳譜於Bruker-300核磁共振儀上以氘代氯仿為溶劑在 $110^\circ\text{C}$ 下進行測試。

【0138】 6、mmm立構規整度通過 $^{13}\text{C}$  NMR測得；請見美國專利US 7232871中的方法。

【0139】 7、立構規整度指數 $m/r$ 通過 $^{13}\text{C}$  NMR測量；具體方法請見H. N. Cheng在Macromolecules，第17卷，第1950-1955頁（1984）中的描述。

【0140】 8、熔點通過差式掃描量熱法（DSC）測定。DSC的一般程式為：將10mg樣品置於坩堝中，在METTLER DSC1差示掃描量熱儀上測定。在氮氣氛圍下，以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升溫速度從 $-70^\circ\text{C}$ 升溫到 $200^\circ\text{C}$ ，保溫1 min，以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 $-70^\circ\text{C}$ ，保溫3min，然後以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $200^\circ\text{C}$ ，記錄第二次升溫掃描資料。最高溫度峰值的最大值被認為是聚合物的熔點。

【0141】 9、聚合活性：將聚合所得聚合物乾燥後稱重，除以聚合時所加入的催化劑量得到催化劑活性。

【0142】 10、熔融焓如上文所述通過DSC測定。

【0143】 實施例A1-A4

【0144】 聚合反應在1.8L聚合釜內連續進行。聚合釜配有機械攪拌，聚合釜溫度可通過油浴控制夾套溫度而進行調控，設定反應器內溫度為90°C。聚合釜連接有丙烯管線、乙烯管線、正己烷管線以及催化劑注入管線。通過質量-流量控制器測量進入反應器的溶劑和單體進料。氫氣進料在通過質量-流量控制器後併入乙烯管線。變速隔膜泵控制物料流速和壓力。

【0145】 主催化劑為二甲基矽雙(5,6,7,8-四氫-2,5,5,8,8-五甲基苯并茛基)二甲基鋁，其合成方法參見美國專利US60/586465。將主催化劑與正己烷溶劑混合，所得主催化劑混合液的濃度為0.1 $\mu\text{mol}/\text{mL}$ 。含硼化合物為市購的三苯基碳鎢四(五氟苯基)硼化合物，將該含硼化合物與正己烷溶劑混合，所得含硼化合物混合液的濃度為0.15 $\mu\text{mol}/\text{mL}$ 。主催化劑混合液、含硼化合物混合液和三異丁基鋁溶液(濃度為1 $\text{mmol}/\text{mL}$ 的正己烷溶液)使用泵和質量流量計計量，主催化劑混合液和含硼化合物混合液在管線上合併後，經由長0.2米、內徑(直徑)4.5毫米的管線進入反應器，三異丁基鋁溶液隨後在距反應器0.1米處加入所述管線中。

【0146】 反應器在攪拌下在30巴下運行。聚合釜底部具有出料管線。將水和三(2,4-二第三丁基苯基)亞磷酸酯穩定劑一起添加到出料管線以終止聚合

反應。隨後產物物料通過熱交換器加熱後，進入脫揮發裝置。利用擠出機和水下切粒機得到聚合物粒料。

【0147】 具體工藝條件和結果示於表A1中。

【0148】 表A1

	實施例A1	實施例A2	實施例A3	實施例A4
丙烯流量 (g/h)	380	360	380	320
乙烯流量 (g/h)	20	40	60	80
正己烷流量 (g/h)	660	660	600	600
氫氣流量 (mL/min)	3	3	1	1
主催化劑混合液流量 (mL/h)	60	60	50	50
含硼化合物混合液流量 (mL/h)	50	60	40	40
三異丁基鋁溶液流量 (mL/h)	50	50	50	50
乙烯含量 (wt%)	7.44	13.69	15.98	24.16
乙烯分散度 (%)	64	61	68	62
MFR (g/10min) @190°C	7.34	7.06	2.97	3.43
密度 (g/cc)	0.884	0.875	0.866	0.857
mmm立構規整度 (%)	91.7	90.4	93.0	90.5
立構規整度指數m/r	11.0	9.4	13.3	9.5

【0149】 實施例A5-A6

【0150】 採用實施例A1的聚合程式，區別在於，主催化劑混合液和助催化劑混合液使用泵和質量流量計計量，在管線上合併後，經由長2米、內徑(直徑)4.5毫米的管線進入反應器。

【0151】 具體工藝條件和結果示於表A2中。

【0152】 表A2

	實施例A5	實施例A6
丙烯流量 (g/h)	390	390
乙烯流量 (g/h)	40	60
正己烷流量 (g/h)	600	600
氫氣流量 (mL/min)	1	1
主催化劑混合液流量 (mL/h)	50	50
含硼化合物混合液流量 (mL/h)	30	30
三異丁基鋁溶液流量 (mL/h)	50	50
乙烯含量 (wt%)	9.21	16.6
乙烯分散度 (%)	65	59
MFR (g/10min) @190°C	4.2	3.9
密度 (g/cc)	0.875	0.867
mmm立構規整度 (%)	92.0	89.1
立構規整度指數m/r	11.5	8.2

【0153】 實施例A7-A9

【0154】 採用實施例A1的聚合程式，區別在於，主催化劑為二甲基矽雙(5,6,7,8-四氫-2,5,5,8,8-五甲基苯并茛基)二氧化銻，其合成方法參見美國專利US60/586465。助催化劑為購自諾力昂公司的MMAO-3A。主催化劑混合液和助催化劑混合液使用泵和質量流量計計量，在管線上合併後，經由長0.5米、內徑(直徑)4.5毫米的管線進入反應器。

【0155】 具體工藝條件和結果示於表A3中。

【0156】 表A3

	實施例A7	實施例A8	實施例A9
丙烯流量 (g/h)	390	390	390
乙烯流量 (g/h)	40	40	60
正己烷流量 (g/h)	600	600	600
氫氣流量 (mL/min)	1	2	1
主催化劑混合液流量 (mL/h)	50	50	50
助催化劑混合液流量 (mL/h)	50	50	50
乙烯含量 (wt%)	7.8	8.5	12.3
乙烯分散度 (%)	55	57	53
MFR (g/10min) @190°C	17.1	48	15.2
密度 (g/cc)	0.878	0.877	0.869
mmm立構規整度 (%)	87.6	88.5	87.3
立構規整度指數m/r	7.1	7.7	6.9

【0157】 測試例A

【0158】 將實施例A1-A9的丙烯酸共聚物摻入均聚聚丙烯（PP；來自中國石化的PPH-M16）進行共混測試。丙烯酸共聚物與PP的重量比為13:87。使用RSA III DMA動態熱機械分析儀測量共混物的動態力學曲線（DMA曲線），共混物的玻璃化轉變溫度(Tg)處於tan delta峰的溫度。在液氮環境下用扭力夾具以動態模式進行固態測試。使用3°C/分鐘的升溫速率，頻率1弧度/秒，初應變為0.1%。平均樣品尺寸為45.0mm\*12.6mm\*3.2mm。通過DMA曲線上的Tg峰可以反映出丙烯酸共聚物與PP材料的相容性。共混後得到的各材料在DMA曲線上均只有一個玻璃化轉變溫度的峰，並且，PP材料的結晶溫度Tc（由DSC測試得到）升高，說明本發明丙烯酸共聚物的摻入能夠促進PP結晶。

【0159】 圖A1所示為摻入本發明實施例A4的丙烯酸共聚物前後的聚丙烯材料的動態力學曲線，其中峰值對應溫度較低的曲線為摻入實施例A4樣品後的聚丙烯材料。由圖A1可以看出，本發明丙烯酸共聚物與PP共混後的材料只有一個玻璃化轉變溫度的峰。

【0160】 圖A2所示為摻入本發明實施例A6的丙烯酸共聚物前後的聚丙烯材料的動態力學曲線，其中峰值對應溫度較低的曲線為摻入實施例A6樣品後的聚丙烯材料。由圖A2可以看出，本發明丙烯酸共聚物與PP共混後的材料只有一個玻璃化轉變溫度的峰。

【0161】 圖A3所示為摻入實施例A1-A4的丙烯酸共聚物以及摻入對照例B2和B3丙烯酸共聚物的聚丙烯組合物的結晶溫度，其中丙烯酸共聚物與聚丙烯的重量比為13:87。由圖A3可以看出，摻入本發明的丙烯酸共聚物後，聚丙烯組合物的結晶溫度Tc（由DSC測試得到）升高，說明本發明丙烯酸共聚物的

摻入能夠促進聚丙烯結晶。對照例B2和B3與聚丙烯按重量比13:87混合後，聚丙烯組合物的結晶溫度為117.9°C和117.8°C。

**【0162】** 實施例B1-B4

**【0163】** 聚合程式

**【0164】** 連續聚合反應在1.8L聚合釜內進行。聚合釜配有機械攪拌，聚合釜溫度可通過油浴控制夾套溫度而進行調控。聚合釜連接有丙烯管線、乙烯管線、正己烷管線以及催化劑注入管線。通過質量-流量控制器測量進入反應器的溶劑和單體進料。通過變速隔膜泵控制物料流速和壓力。氫氣進料在通過質量-流量控制器後併入乙烯管線。

**【0165】** 主催化劑為二甲基矽雙(5,6,7,8-四氫-2,5,5,8,8-五甲基苯并茛基)二甲基鉛，其合成方法參見美國專利US60/586465。將主催化劑與正己烷溶劑混合，所得主催化劑混合液的濃度為0.1 $\mu$ mol/mL。含硼化合物為市購的三苯基碳鎢四(五氟苯基)硼化合物，將含硼化合物與正己烷溶劑混合，所得含硼化合物混合液的濃度為0.15 $\mu$ mol/mL。主催化劑混合液、含硼化合物混合液和三異丁基鋁溶液（濃度為1mmol/mL的正己烷溶液）使用泵和質量流量計計量，主催化劑混合液和含硼化合物混合液在管線上合併後，經由長0.2米、內徑(直徑)4.5毫米管線進入聚合釜，三異丁基鋁溶液隨後加入。反應器在攪拌下運行。聚合釜底部具有出料管線。將水和三(2,4-二第三丁基苯基)亞磷酸酯一起添加到出料管線以終止聚合反應。隨後產物物料通過熱交換器加熱後，進入脫揮發裝置。利用擠出機和水下切粒機得到聚合物粒料。

**【0166】** 具體工藝條件和結果示於表B1中。

【0167】 表B1

	實施例 B1	實施例 B2	實施例 B3	實施例 B4
溫度 (°C)	70	90	120	90
壓力 (bar)	30	25	25	30
丙烯流量 (g/h)	400	400	380	400
乙烯流量 (g/h)	30	40	60	70
正己烷流量 (g/h)	600	600	600	600
氫氣流量 (mL/min)	2	2	3	1
主催化劑混合液流量 (mL/h)	50	50	30	30
含硼化合物混合液流量 (mL/h)	35	60	30	25
三異丁基鋁溶液流量 (mL/h)	25	50	50	50
三異丁基鋁溶液加入位置	直接進入 反應器	距離反應 器0.1m	直接進入 反應器	距離反應 器0.1m
催化劑聚合活性 (g聚合物/mol 催化劑)	$5.72 \times 10^7$	$7.68 \times 10^7$	$4.31 \times 10^7$	$5.88 \times 10^7$
乙烯含量 (wt%)	8.63	11.69	16.16	18.24
乙烯分散度 (%)	61	64	69	65
MFR (g/10min) @190°C	7.5	8.8	17.5	3.3
密度 (g/cc)	0.880	0.877	0.866	0.865

【0168】 實施例B5-B7



密度 (g/cc)	0.878	0.883	0.882
-----------	-------	-------	-------

**【0172】 實施例B8-B10**

**【0173】** 採用實施例B1的聚合程式，區別在於，主催化劑混合液和助催化劑混合液使用泵和質量流量計計量，在管線上合併後，經由長2米、內徑(直徑)4.5毫米的管線進入反應器。

**【0174】** 具體工藝條件和結果示於表B3中。

**【0175】 表B3**

	實施例B8	實施例B9	實施例B10
溫度 (°C)	90	90	90
壓力 (bar)	30	30	30
丙烯流量 (g/h)	390	390	390
乙烯流量 (g/h)	20	40	60
正己烷流量 (g/h)	600	600	600
氫氣流量 (mL/min)	1	1	1
主催化劑混合液流量 (mL/h)	50	50	50
含硼化合物混合液流量 (mL/h)	30	30	30
三異丁基鋁溶液流量 (mL/h)	50	50	50
三異丁基鋁溶液加入位置	距離反應器 0.25m	距離反應器 0.25m	距離反應器 0.25m
催化劑聚合活性 (g聚合物/mol催化劑)	$7.93 \times 10^6$	$8.22 \times 10^6$	$7.31 \times 10^6$

乙烯含量 (wt%)	5.78	9.21	16.6
乙烯分散度 (%)	65	65	59
MFR (g/10min) @190°C	3.3	4.2	3.9
密度 (g/cc)	0.882	0.875	0.867

**【0176】 實施例B11-B13**

**【0177】** 採用實施例B1的聚合程式，區別在於，主催化劑為二甲基矽雙(5,6,7,8-四氫-2,5,5,8,8-五甲基苯并茛基)二氯化鋯（其合成方法參見美國專利US60/586465），助催化劑為購自諾力昂公司的MMAO-3A產品。主催化劑混合液和助催化劑混合液使用泵和質量流量計計量，在管線上合併後，經由長0.5米、內徑(直徑)4.5毫米的管線進入反應器。

**【0178】** 具體工藝條件和結果示於表B4中。

**【0179】 表B4**

	實施例B11	實施例B12	實施例B13
溫度 (°C)	90	90	90
壓力 (bar)	30	30	30
丙烯流量 (g/h)	390	390	390
乙烯流量 (g/h)	40	40	60
正己烷流量 (g/h)	600	600	600
氫氣流量 (mL/min)	1	2	1
主催化劑混合液流量 (mL/h)	50	50	50
助催化劑混合液流量 (mL/h)	50	50	50
三異丁基鋁溶液流量 (mL/h)	50	50	50

第37頁，共 51 頁(發明說明書)

三異丁基鋁溶液加入位置	距離反應器 0.1m	距離反應器 0.1m	距離反應器 0.1m
催化劑聚合活性 (g聚合物/mol催化劑)	$9.83 \times 10^7$	$7.12 \times 10^7$	$1.05 \times 10^8$
乙烯含量 (wt%)	7.8	8.5	12.3
乙烯分散度 (%)	55	57	53
MFR (g/10min) @190°C	17.1	48	15.2
密度 (g/cc)	0.878	0.877	0.869

**【0180】** 對照例B1-B4

**【0181】** 在對照例B1-B4中，主催化劑、助催化劑、烷基鋁均直接送入反應器中。

**【0182】**

	對照例B1		對照例B2		對照例B3		對照例B4	
溫度 (°C)	120		85		90		90	
壓力 (bar)	25		30		30		30	
丙烯流量 (g/h)	380		390		390		390	
乙烯流量 (g/h)	60		20		40		40	
正己烷流量 (g/h)	600		600		600		600	
氫氣流量 (mL/min)	3		1		1		2	
主催化劑混合液流量 (mL/h)	二甲基矽雙 (5,6,7,8-四氫	30	二甲基矽雙 (5,6,7,8-四氫	50	二甲基矽雙 (5,6,7,8-四氫-	50	二甲基矽雙 (5,6,7,8-四氫	50

	-2,5,5,8,8-五 甲基苯并茛 基)二甲基鉛		-2,5,5,8,8-五 甲基苯并茛 基)二甲基鉛		2,5,5,8,8-五 甲基苯并茛 基)二甲基鉛		-2,5,5,8,8-五 甲基苯并茛 基)二氧化鋯	
助催化劑混合液流量 (mL/h)	三苯基碳鎢 四(五氟苯 基)硼化合物	30	三苯基碳鎢 四(五氟苯 基)硼化合物	60	三苯基碳鎢 四(五氟苯基) 硼化合物	30	改性甲基鋁 氧烷	50
三異丁基鋁溶液流量 (mL/h)	50		50		50		50	
三異丁基鋁溶液加入位置	直接進入反應器		直接進入反應器		直接進入反應器		直接進入反應器	
催化劑聚合活性(g聚合物 /mol催化劑)	$1.58 \times 10^6$		$2.35 \times 10^6$		$3.22 \times 10^5$		$7.12 \times 10^5$	
乙烯含量(wt%)	15.3		5.01		8.5		8.5	
乙烯分散度(%)	78		75		78		72	
MFR(g/10min)@190°C	22		15		11		105	
密度(g/cc)	0.869		0.883		0.874		0.876	

### 【0183】 實施例C1-C3

【0184】 本發明聚丙烯組合物中的第一聚合物組份(即本發明的丙烯基共聚物)與第二聚合物組份各自在1.8L聚合釜內連續聚合進行製備。聚合釜配有機械攪拌，聚合釜溫度可通過油浴控制夾套溫度而進行調控，設定反應器內溫度為90°C。聚合釜連接有丙烯管線、乙烯管線、正己烷管線以及催化劑注入管線。通過質量-流量控制器測量進入反應器的溶劑和單體進料。變速隔膜泵控

制物料流速和壓力。製備第一聚合物組份時，丙烯的流量為400g/h，乙烯的流量為70g/h，正己烷的流量為600g/h。製備第二聚合物組份時，丙烯的流量為390g/h，乙烯的流量為12g/h，正己烷的流量為600g/h。

**【0185】** 兩個聚合物組份由相同條件的主催化劑、助催化劑、三異丁基鋁製備。主催化劑為二甲基矽雙(5,6,7,8-四氫-2,5,5,8,8-五甲基苯并茛基)二甲基鉛，其合成方法參見美國專利US60/586465。將主催化劑與正己烷溶劑混合，所得主催化劑混合液的濃度為0.1 $\mu$ mol/mL。含硼化合物為市購的三苯基碳鎊四(五氟苯基)硼化合物，將含硼化合物與正己烷溶劑混合，所得含硼化合物混合液的濃度為0.15 $\mu$ mol/mL。主催化劑混合液、含硼化合物混合液和三異丁基鋁溶液（濃度為1mmol/mL的己烷溶液）使用泵和質量流量計計量。主催化劑混合液的流量為60mL/h，助催化劑混合液的流量為50mL/h。主催化劑混合液和含硼化合物混合液在管線上合併後，經由長0.2米、內徑(直徑)4.5毫米的管線進入反應器，三異丁基鋁溶液（流量為50mL/h）隨後加入管線中。

**【0186】** 反應器在攪拌下在30巴下運行。聚合釜底部具有出料管線。將水和三(2,4-二第三丁基苯基)亞磷酸酯一起添加到出料管線以終止聚合反應。

**【0187】** 聚合釜中得到的第一聚合物組份溶液與第二聚合物組份溶液在攪拌槽中混合，隨後共混物物料通過熱交換器加熱後，進入脫揮發裝置。利用擠出機和水下切粒機得到聚合物粒料。

**【0188】** 具體工藝條件和結果示於表C1中，實施例C1-C3製得的聚丙烯組合物的DSC曲線分別如圖C1-C3所示，均僅有一個熔融峰。

**【0189】** 表C1

	實施例C1	實施例C2	實施例C3
--	-------	-------	-------

第40頁，共 51 頁(發明說明書)

第一聚合物組份			
乙烯含量 (wt%)	18.05	18.05	18.05
乙烯分散度 (%)	64	64	64
mmm立構規整度 (%)	91.5	91.5	91.5
立構規整度指數m/r	10.8	10.8	10.8
第二聚合物組份			
乙烯含量 (wt%)	3.05	3.05	3.05
乙烯分散度 (%)	72	72	72
mmm立構規整度 (%)	94.5	94.5	94.5
立構規整度指數m/r	17.2	17.2	17.2
組合物性質			
第一聚合物組份/第二聚合物組份 (wt/wt)	60:40	80:20	95:5
乙烯含量 (wt%)	12.05	15.28	17.30
MFR (g/10min) @190°C	5.97	6.16	6.49
密度 (g/cc)	0.872	0.863	0.862
玻璃化轉變溫度 (°C)	-30.82	-31.93	-32.55
熔點 (°C)	115.03	113.70	113.71
起始熔融溫度 (°C)	103.79	99.46	97.64
熔融焓 (J/g)	29.58	18.14	18.83
結晶度 (%)	15.7	9.6	10.0

## 【0190】 實施例C4-C6

【0191】 第一聚合物組份採用實施例C1的聚合程式，區別在於，主催化劑混合液和助催化劑混合液使用泵和質量流量計計量，在管線上合併後，經由長2米、內徑(直徑)4.5毫米的管線進入反應器。

【0192】 第二聚合物組份也採用與第一聚合物組份相同的聚合程式，但主催化劑為二甲基矽雙茛基二氯化鋯，助催化劑為購自諾力昂公司的MMAO-3A。並且主催化劑與助催化劑在管線上不進行預混合，而是分別通過各自管線直接進入聚合釜。

【0193】 具體工藝條件和結果示於表C2中。

## 【0194】 表C2

	實施例C4	實施例C5	實施例C6
第一聚合物組份			
乙烯含量 (wt%)	16.6	16.6	16.6
乙烯分散度 (%)	59	59	59
mmm立構規整度 (%)	89.1	89.1	89.1
立構規整度指數m/r	8.2	8.2	8.2
第二聚合物組份			
乙烯含量 (wt%)	2.5	2.5	2.5
乙烯分散度 (%)	78	78	78
mmm立構規整度 (%)	93.3	93.3	93.3

立構規整度指數m/r	13.9	13.9	13.9
組合物性質			
第一聚合物組份/第二聚合物組份 (wt/wt)	60:40	80:20	95:5
乙烯含量 (wt%)	10.96	13.78	15.895
MFR (g/10min) @190°C	3.6	3.4	3.0
密度 (g/cc)	0.875	0.87	0.863
玻璃化轉變溫度 (°C)	-30.02	-30.88	-32.1
熔點 (°C)	123.5	121.7	117.6
起始熔融溫度 (°C)	113.9	110.6	108.5
熔融焓 (J/g)	37.3	26.1	18.8
結晶度 (%)	19.7	13.8	9.9

**【0195】 實施例C7-C9**

**【0196】** 第一聚合物組份採用實施例C1的聚合程式。

**【0197】** 第二聚合物組份也採用與第一聚合物組份相同的聚合程式，但主催化劑為二甲基矽雙茛基二氯化鋯，助催化劑為購自諾力昂公司的MMAO-3A。並且主催化劑與助催化劑在管線上不進行預混合，而是分別通過各自管線直接進入聚合釜。此外，不加入共聚單體，為丙烯均聚。

**【0198】** 具體工藝條件和結果示於表C3中。

**【0199】** 表C3

	實施例C7	實施例C8	實施例C9
--	-------	-------	-------

第一聚合物組份			
乙烯含量 (wt%)	18.05	18.05	18.05
乙烯分散度 (%)	64	64	64
mmm立構規整度 (%)	91.5	91.5	91.5
立構規整度指數m/r	10.8	10.8	10.8
第二聚合物組份			
乙烯含量 (wt%)	0	0	0
mmm立構規整度 (%)	92.1	92.1	92.1
立構規整度指數m/r	11.7	11.7	11.7
組合物性質			
第一聚合物組份/第二聚合物組份 (wt/wt)	60:40	80:20	95:5
乙烯含量 (wt%)	10.83	14.44	17.15
MFR (g/10min) @190°C	3.6	3.4	3.0
密度 (g/cc)	0.875	0.87	0.863
玻璃化轉變溫度 (°C)	-29.98	-31.9	-33.0
熔點 (°C)	131.5	128.5	124.6
起始熔融溫度 (°C)	115.4	110.7	110.4
熔融焓 (J/g)	28.8	23.1	8.5
結晶度 (%)	15.2	12.2	4.5

【0200】 對照例D

【0201】 對照例D1-D3

【0202】 採用實施例B1的聚合程式，區別在於，主催化劑為中國石化生產的BCNX催化劑，助催化劑為二環戊基二甲氧基矽烷。主催化劑混合液和助催化劑混合液使用泵和質量流量計計量，在管線上合併後，經由長0.5米、內徑(直徑)4.5毫米的管線進入反應器。

【0203】 具體工藝條件和結果示於表D1中。

【0204】 表D1

	實施例D1	實施例D2	實施例D3
溫度 (°C)	70	70	70
壓力 (bar)	30	30	30
丙烯流量 (g/h)	390	390	390
乙烯流量 (g/h)	40	40	60
正己烷流量 (g/h)	600	600	600
氫氣流量 (mL/min)	1	2	1
主催化劑混合液流量 (mL/h)	50	50	50
助催化劑混合液流量 (mL/h)	100	100	100
三異丁基鋁溶液流量 (mL/h)	50	50	50
三異丁基鋁溶液加入位置	距離反應器 0.1m	距離反應器 0.1m	距離反應器 0.1m
催化劑聚合活性 (g聚合物/mol催化劑)	$5.8 \times 10^5$	$7.9 \times 10^4$	$6.1 \times 10^5$

乙烯含量 (wt%)	5.5	6.6	10.1
乙烯分散度 (%)	43	46	42
MFR (g/10min) @190°C	1.7	2.9	1.2
密度 (g/cc)	0.880	0.878	0.871

**【0205】** 對照例D4-D6

**【0206】** 下述對照例中助催化劑為諾力昂公司的MAO（甲苯溶液，活性鋁含量為1.5mmol/mL）。採用實施例B1的聚合程式，區別在於，主催化劑為二甲基矽雙(5,6,7,8-四氫-2,5,5,8,8-五甲基苯并茛基)二氯化鋯(其合成方法參見美國專利US60/586465)，助催化劑為甲基鋁氧烷甲苯溶液。主催化劑混合液和助催化劑混合液使用泵和質量流量計計量，在管線上合併後，經由長0.5米、內徑(直徑)4.5毫米的管線進入反應器。

**【0207】** 具體工藝條件和結果示於表D2中。

**【0208】** 從表D2給出的資料可以看出，聚合活性明顯降低並且乙烯分散度>75%。

**【0209】** 表D2

	實施例D4	實施例D5	實施例D6
溫度 (°C)	90	90	90
壓力 (bar)	30	30	30
丙烯流量 (g/h)	390	390	390
乙烯流量 (g/h)	40	40	60
正己烷流量 (g/h)	600	600	600



溫度 (°C)	90	90	90
壓力 (bar)	30	30	30
丙烯流量 (g/h)	390	390	390
乙烯流量 (g/h)	20	40	60
正己烷流量 (g/h)	600	600	600
氫氣流量 (mL/min)	1	1	1
主催化劑混合液流量 (mL/h)	50	50	合計80
含硼化合物混合液流量 (mL/h)	30	30	
三異丁基鋁溶液流量 (mL/h)	50	50	50
三異丁基鋁溶液加入位置	距離反應器 0.25m	距離反應器 0.25m	距離反應器 0.25m
催化劑聚合活性 (g聚合物/mol催化劑)	無聚合活性	$1.1 \times 10^4$	無聚合活性

【0214】 可以看出，在對照例D7-D9中，聚合反應活性極低。

【0215】 對照例D10-D12

【0216】 採用實施例B1的聚合程式，區別在於，對照例D10-D12中主催化劑混合液和助催化劑混合液使用泵和質量流量計計量，在管線上合併後，經由長5米、內徑4.5毫米的管線進入反應器。

【0217】 具體工藝條件和結果示於表D4中。

【0218】 表D4

	實施例D10	實施例D11	實施例D12
--	--------	--------	--------

溫度 (°C)	80	80	80
壓力 (bar)	35	35	35
丙烯流量 (g/h)	390	390	390
乙烯流量 (g/h)	20	40	60
正己烷流量 (g/h)	600	600	600
主催化劑混合液流量 (mL/h)	50	50	50
含硼化合物混合液流量 (mL/h)	30	30	30
三異丁基鋁溶液流量 (mL/h)	50	50	50
三異丁基鋁溶液加入位置	直接加入	直接加入	直接加入
催化劑聚合活性 (g聚合物/mol催化劑)	無聚合活性	無聚合活性	$1.05 \times 10^4$

【0219】 可以看出，在對照例D10-D12中，聚合反應幾乎無活性。

【0220】 對照例D13-D15

【0221】 採用實施例B1的聚合程式，區別在於，主催化劑為二甲基矽雙(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化鋯(購自盤錦研峰科技有限公司)，助催化劑為諾力昂公司的MAO(甲苯溶液，活性鋁含量為1.5mmol/mL)。主催化劑混合液和助催化劑混合液使用泵和質量流量計計量，在管線上合併後，經由長0.5米、內徑4.5毫米的管線進入反應器。

【0222】 具體工藝條件和結果示於表D5中。

【0223】 表D5

	實施例D13	實施例D14	實施例D15
溫度 (°C)	90	90	90
壓力 (bar)	30	30	30
丙烯流量 (g/h)	390	390	390
乙烯流量 (g/h)	20	40	60
正己烷流量 (g/h)	600	600	600
主催化劑混合液流量 (mL/h)	50	50	50
助催化劑混合液流量 (mL/h)	50	50	50
催化劑聚合活性 (g聚合物/mol催化劑)	$7.6 \times 10^4$	$8.8 \times 10^4$	$1.1 \times 10^5$
乙烯含量 (wt%)	4.5	6.7	12.3
乙烯分散度 (%)	78	77	78
MFR (g/10min) @190°C	62	150	330

**【0224】 實施例E 芳香族烴化合物含量測試**

**【0225】** 在開始分析之前，將樣品在室溫(最高25°C)下未覆蓋地儲存7天。按照德國汽車工業聯合會的標準VDA278進行測試，其中熱解析利用Gerstel公司TDSA，氣相層析儀利用安捷倫公司HP6890，載氣為氦氣，分離柱為5%苯甲基矽氧烷。測試結果如下：

實施例/ 對照例	實施例 B1	實施例 B2	實施例 B11	對照例 D4	對照例 D5	對照例 D6

甲 苯 含 量(ppm)	-	-	-	810	960	840
-----------------	---	---	---	-----	-----	-----

【0226】 註：“-”表示未測出

【0227】 以上已經描述了本發明的各實施例，上述說明是示例性的，並非窮盡性的，並且也不限於所披露的各實施例。在不偏離所說明的各實施例的範圍和精神的情況下，對於本技術領域的普通技術人員來說許多修改和變更都是顯而易見的。

【0228】 在本文中所披露的範圍的端點和任何值都不限於該精確的範圍或值，這些範圍或值應當理解為包含接近這些範圍或值的值。對於數值範圍來說，各個範圍的端點值之間、各個範圍的端點值和單獨的點值之間，以及單獨的點值之間可以彼此組合而得到一個或多個新的數值範圍，這些數值範圍應被視為在本文中具體公開。

### 【符號說明】

【0229】 無

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種丙烯基共聚物，其特徵在於，該丙烯基共聚物包含衍生自丙烯的結構單元和衍生自共聚單體的結構單元，優選地該丙烯基共聚物包含60~95wt%、優選75~93wt%衍生自丙烯的結構單元和5~40wt%、優選7~25wt%衍生自共聚單體的結構單元；所述共聚單體為乙烯和C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>的 $\alpha$ -烯烴中的至少一種；所述丙烯基共聚物中，共聚單體分散度 $D_{[PCP]/[C]}$ 在50%~70%之間，所述共聚單體分散度 $D_{[PCP]/[C]}=[PCP]/[C]\times 100\%$ ，其中，[PCP]為丙烯基共聚物中單分散共聚單體結構單元的數量，所述單分散共聚單體結構單元為以單個共聚單體結構單元插入丙烯鏈段形式存在的共聚單體結構單元，[C]為丙烯基共聚物中共聚單體結構單元的總數量。

【請求項2】 如請求項1所述的丙烯基共聚物，其中，所述丙烯基共聚物具有以下特徵中的至少一種：

所述丙烯基共聚物的mmm立構規整度範圍在75%~99%之間，優選在80%~97%之間；

所述丙烯基共聚物的立構規整度指數m/r為3~15；

所述丙烯基共聚物的密度為0.84~0.92g/cc，優選為0.85~0.89g/cc；

所述丙烯基共聚物在190°C、2.16kg載荷下的熔體流動速率低於或等於100g/10min，優選低於或等於20g/10min。

【請求項3】 如請求項1-2中任意一項所述的丙烯基共聚物，其中，所述共聚單體為乙烯、1-丁烯和1-己烯中的至少一種，優選為乙烯。

【請求項4】 如請求項1-3中任意一項所述的丙烯基共聚物，其中所述丙烯基共聚物中芳香族烴化合物的重量含量低於500ppm，優選低於300ppm，還更

優選低於200ppm或低於100ppm，進一步優選低於50ppm，最優選不含芳香族烴化合物。

【請求項5】 一種聚合物組合物，其包括如請求項1-4中任意一項所述的丙烯基共聚物；優選地所述聚合物組合物包括如請求項1-3中任意一項所述的丙烯基共聚物和至少一種另外的聚合物。

【請求項6】 如請求項5所述的聚合物組合物，其中所述聚合物組合物是聚丙烯組合物並包括如請求項1-3中任意一項所述的丙烯基共聚物和聚丙烯。

【請求項7】 如請求項6所述的聚合物組合物，其特徵在於，該聚丙烯組合物包含：

(1) 30~99.5wt%，優選50~99wt%，更優選60~95wt%的如請求項1-4中任意一項所述的丙烯基共聚物；和

(2) 0.5~70wt%，優選1~50wt%，更優選5~40wt%的所述聚丙烯，其中所述聚丙烯含有95~100wt%衍生自丙烯的結構單元和0~5wt%衍生自共聚單體的結構單元，其中所述共聚單體選自乙烯和C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>的 $\alpha$ -烯烴中的至少一種。

【請求項8】 如請求項7所述的聚合物組合物，其中，所述聚丙烯組合物具有以下特徵中的至少一種：

所述聚丙烯組合物的玻璃化轉變溫度在-29°C以下，優選在-30°C以下；

所述聚丙烯組合物在DSC曲線上僅有一個熔融峰；

所述聚丙烯組合物的熔點高於100°C，並且低於140°C，優選低於130°C，更優選低於120°C；

所述聚丙烯組合物的起始熔融溫度在80°C以上，優選90°C以上；

所述聚丙烯組合物的熔融焓低於50J/g，優選低於40J/g；

所述聚丙烯組合物的熔融焓在0.5~50J/g之間，優選在5~40J/g之間，更優選在10~30J/g之間，最優選在15~25J/g之間；

所述聚丙烯組合物的結晶度低於20%，優選低於15%，更優選在5~12%之間；

所述聚丙烯組合物的密度為0.84~0.92g/cc，優選0.86~0.89g/cc；

所述聚丙烯組合物在190°C、2.16kg載荷下的熔體流動速率低於或等於100g/10min，優選低於或等於20g/10min。

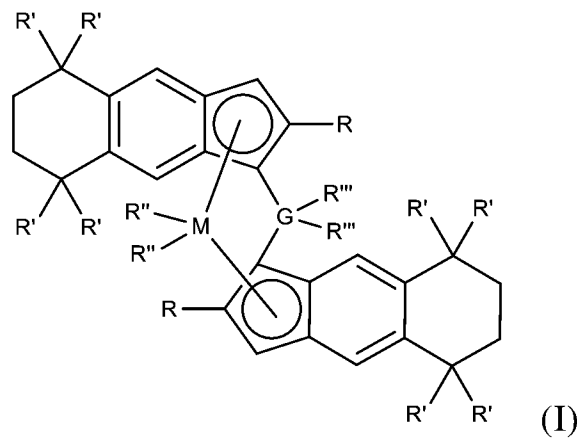
**【請求項9】** 如請求項6-8任一項所述的聚合物組合物，其中，所述聚丙烯組合物由如請求項1-4中任意一項所述的丙烯酸共聚物與所述聚丙烯經熔融形式或溶液形式混合得到。

**【請求項10】** 一種丙烯酸共聚物的製備方法，優選如請求項1-4中任一項所述的丙烯酸共聚物的製備方法，其特徵在於，該方法包括：

(A) 使主催化劑、助催化劑進行預接觸，以在與聚合反應器連接的管線中原位形成在溶劑中的離子型催化劑均相溶液；和

(B) 將步驟(A)得到的所述離子型催化劑均相溶液經所述與聚合反應器連接的管線送入所述聚合反應器，與丙烯酸單體、一種或多種共聚單體、任選的氫接觸，進行烯烴聚合，得到所述丙烯酸共聚物。

**【請求項11】** 如請求項10所述的丙烯酸共聚物的製備方法，其中，所述主催化劑為茂金屬催化劑；優選為選自式(I)所示化合物中的至少一種；



式(I)中，M為選自鈦、鈔或鋳的金屬；

G為碳、矽、鋳、錫或鉛；

每一R和R'各自獨立地選自氫、取代或未取代的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烴基；每一R''各自獨立地選自氫原子、鹵原子、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烴基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷氧基或C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳氧基基團，這些基團為直鏈、支鏈或環狀的並任選地被鹵原子、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基或C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳氧基進一步取代；每一R'''各自獨立地選自氫原子、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烴基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷氧基或C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳氧基基團；優選地，每一R和R'各自獨立地選自氫、取代或未取代的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基；每一R''各自獨立地選自氫原子、鹵原子、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷氧基或C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>芳氧基基團，這些基團為直鏈、支鏈或環狀的並任選地被鹵原子、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基或C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳氧基進一步取代；每一R'''各自獨立地選自氫原子、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷氧基或C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>芳氧基基團；更優選地，每一R和R'各自獨立地選自氫、取代或未取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基；每一R''各自獨立地選自氫原子、鹵原子、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷氧基或C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>芳氧基基團，這些基團為直鏈、支鏈或環狀的並任選地被鹵原子、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基或C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳氧基進一步取代；每一R'''各自獨立地選自氫原子、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷氧基或C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>芳氧基基團；進一步優選地，每一R和R'各自獨立

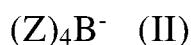
地選自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基；每一R''各自獨立地選自氫原子、鹵原子、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷氧基或C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>芳氧基基團，這些基團為直鏈、支鏈或環狀的並任選地被鹵原子、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>芳基或C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>芳氧基進一步取代；每一R'''各自獨立地選自氫原子、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷氧基或C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>芳氧基基團；和最優選地，每一R和R'各自獨立地選自甲基、異丙基或第三丁基；每一R''各自獨立地選自氫原子、鹵原子、甲基、乙基或丙基；每一R'''各自獨立地選自氫原子、甲基、乙基或丙基；和/或

所述助催化劑包括含硼化合物類助催化劑和/或鋁氧烷類助催化劑。

【請求項12】 如請求項10或11所述的製備方法，其中，所述主催化劑與所述助催化劑自預接觸伊始到進入聚合反應器所經過的管線長度L滿足下述公式： $30 \times W/d^2 \leq L \leq 1000 \times W/d^2$ ，其中L單位為m，W為主催化劑、助催化劑與溶劑的總流量，單位為kg/h，d為管線內徑，單位為mm；優選地L滿足下述公式： $40 \times W/d^2 \leq L \leq 900 \times W/d^2$ ，更優選地L滿足下述公式： $50 \times W/d^2 \leq L \leq 800 \times W/d^2$ 。

【請求項13】 如請求項10-12任一項所述的製備方法，其中，所述主催化劑與助催化劑進行預接觸的形式為主催化劑混合液與助催化劑混合液相混合，所述主催化劑混合液為主催化劑與溶劑的混合物，所述助催化劑混合液為助催化劑與溶劑的混合物。

【請求項14】 如請求項11所述的製備方法，其中，所述含硼化合物類助催化劑包含式(II)所示的結構；



式(II)中，Z為任選取代的苯基衍生物，其中任選的取代基為C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>鹵代烷基或鹵素基團；

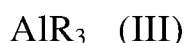
優選地，所述含硼化合物類助催化劑選自三苯基碳鎊四(五氟苯基)硼化合物、N,N-二甲基環己基鎊四(五氟苯基)硼酸鹽、N,N-二甲基苄基鎊四(五氟苯基)硼酸鹽和N,N-二甲基苯鎊四(五氟苯基)硼酸鹽中的一種或多種。

【請求項15】 如請求項10-14中任意一項所述的製備方法，其中，所述溶劑為C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>的直鏈、支鏈或環狀的脂族烴中的至少一種；優選為正丁烷、異丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、正辛烷、異辛烷、環戊烷和環己烷中的至少一種；更優選為正丁烷、異丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、環戊烷和環己烷中的至少一種；進一步優選為正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、和環己烷中的至少一種。

【請求項16】 如請求項10-15中任意一項所述的製備方法，其中，所述助催化劑與所述主催化劑中的中心金屬原子M的莫耳比為0.5:1~5:1，優選為1:1~2:1。

【請求項17】 如請求項10-16中任意一項所述的製備方法，其中，預接觸伊始後，向烯烴聚合體系中加入烷基鋁；其中所述烷基鋁加入所述管線中或加入所述聚合反應器中，優選加入所述管線中；

優選地所述烷基鋁具有式(III)所示結構；



式(III)中，R為C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烴基，優選為C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基，更優選為C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基；優選所述烷基鋁為三甲基鋁、三乙基鋁、三異丁基鋁和三異辛基鋁中的至少一種；

優選地，所述烷基鋁以烷基鋁溶液形式加入，所述烷基鋁溶液的溶劑為C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>的直鏈、支鏈或環狀的脂族烴，優選與預接觸所用溶劑相同。

**【請求項18】** 如請求項10-17中任意一項所述的製備方法，其中，所述烯烴聚合為本體均相聚合、超臨界聚合、溶液聚合或近臨界分散聚合，優選溶液聚合；更優選地，所述溶液聚合的溶劑選自C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>的直鏈、支鏈或環狀的脂族烴中的至少一種；優選為正丁烷、異丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、正辛烷、異辛烷、環戊烷和環己烷中的至少一種；更優選為正丁烷、異丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、環戊烷和環己烷中的至少一種；進一步優選為異戊烷、正戊烷、正己烷、異己烷和環己烷中的至少一種；更優選地，溶液聚合的溶劑與預接觸所用溶劑相同。

**【請求項19】** 如請求項10-18中任意一項所述的製備方法，其中，所述烯烴聚合的聚合溫度在60~150°C之間和聚合壓力在0.1~10MPa之間。

**【請求項20】** 一種如請求項1-3中任意一項所述的丙烯基共聚物用於製備聚丙烯組合物的用途，其中所述聚丙烯組合物包括聚丙烯和所述丙烯基共聚物；優選地所述丙烯基共聚物用作聚丙烯結晶促進劑；或者作為聚丙烯材料改性劑，優選地作為聚丙烯材料的力學性能改性劑。

(發明圖式)

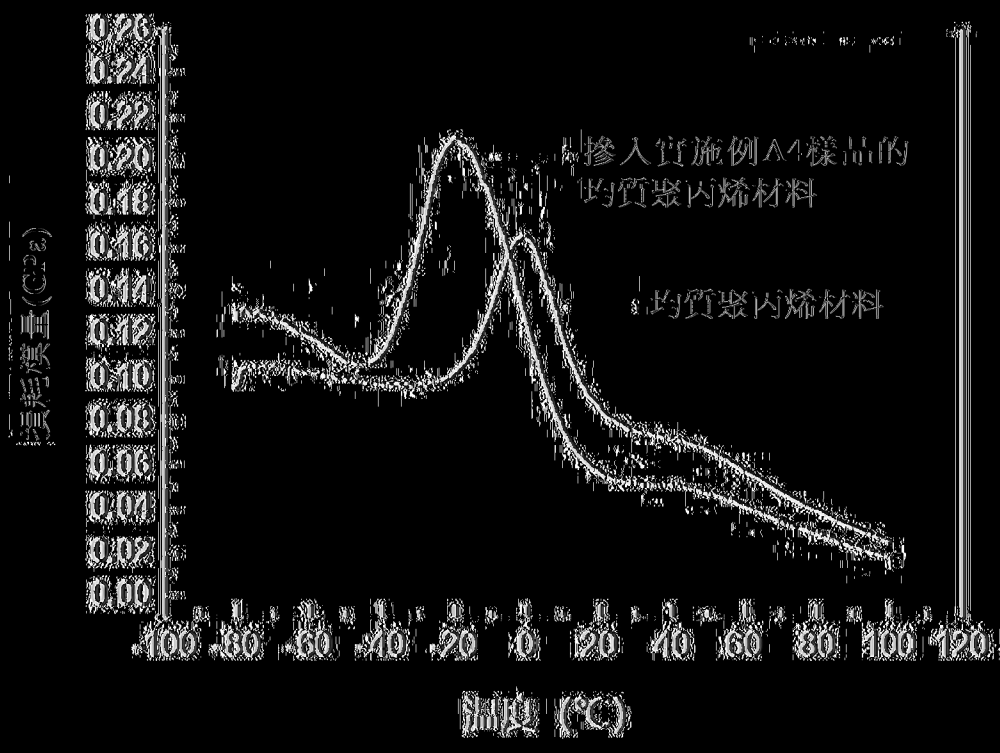


圖 A1

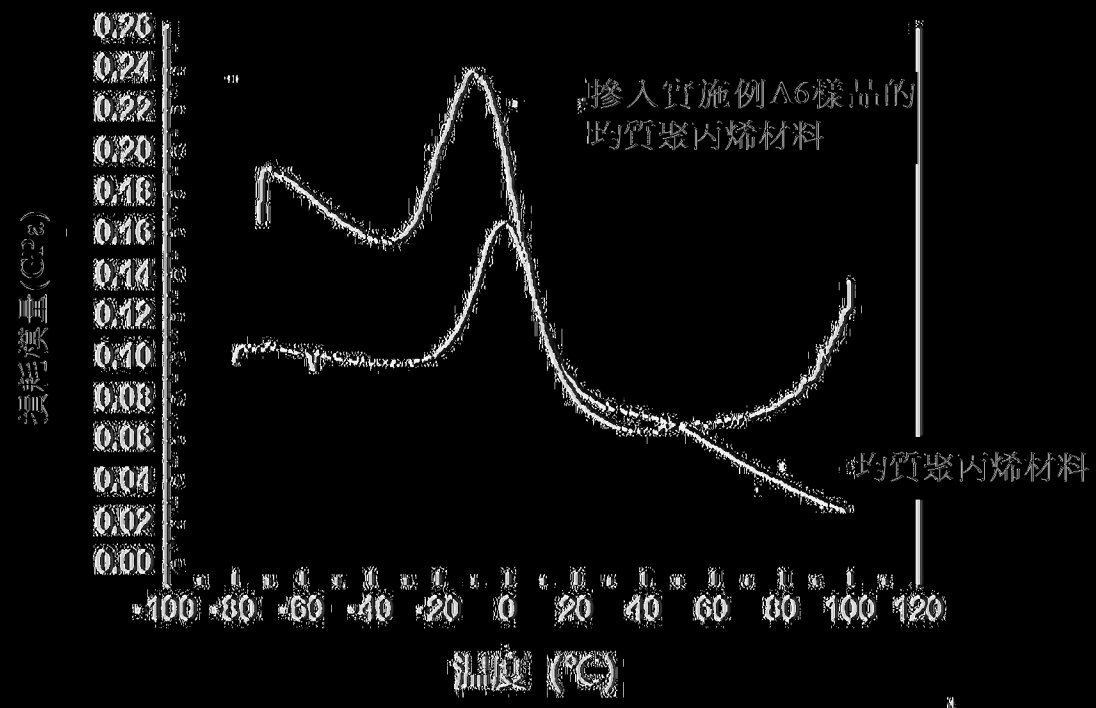


圖 A2

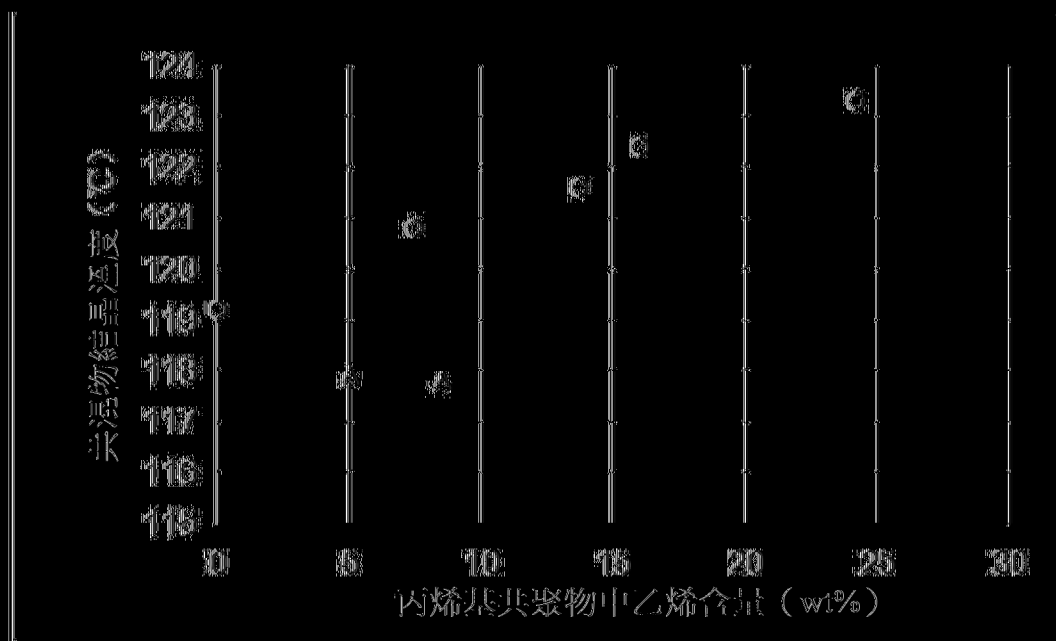


圖 A3

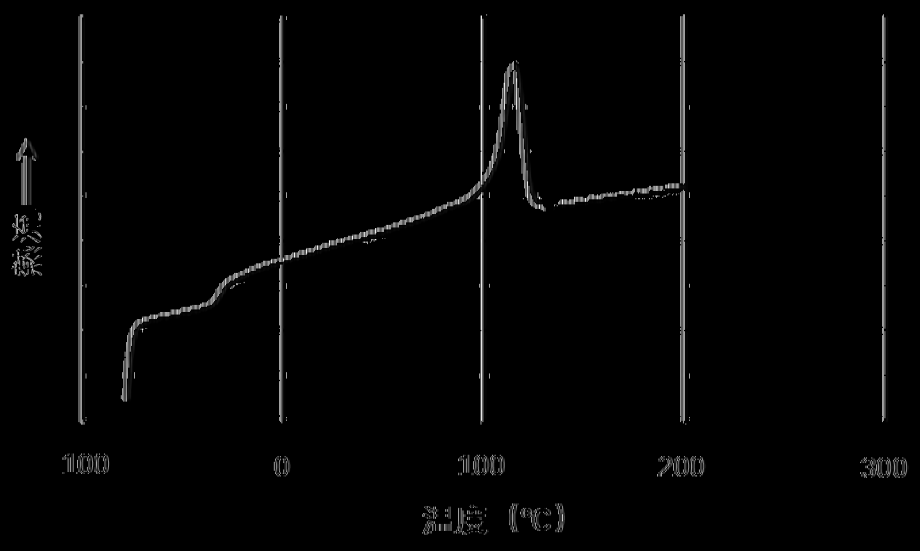


圖 C1

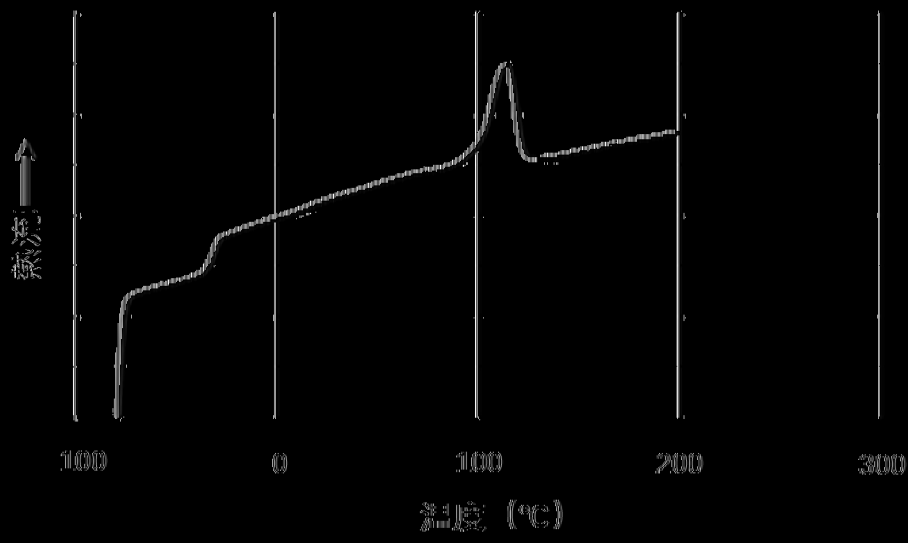


圖 C2

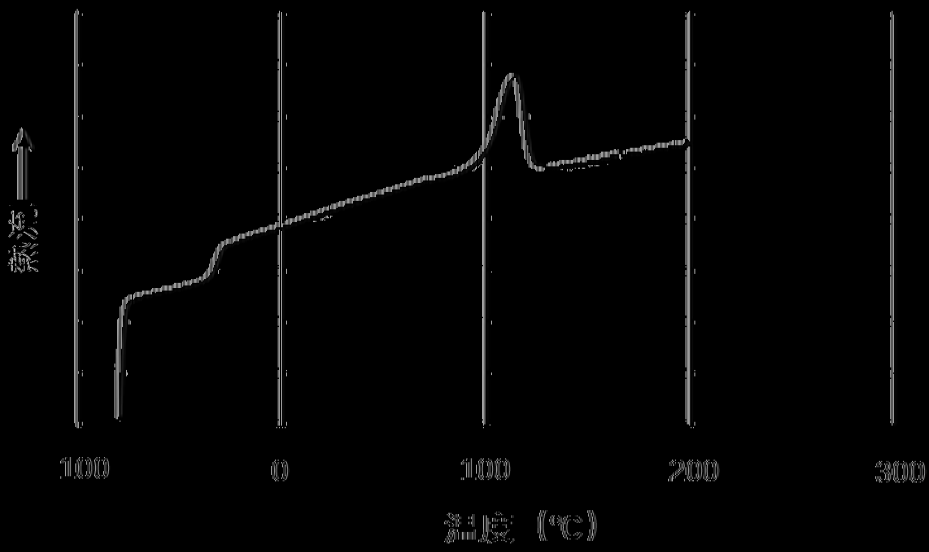


圖 C3

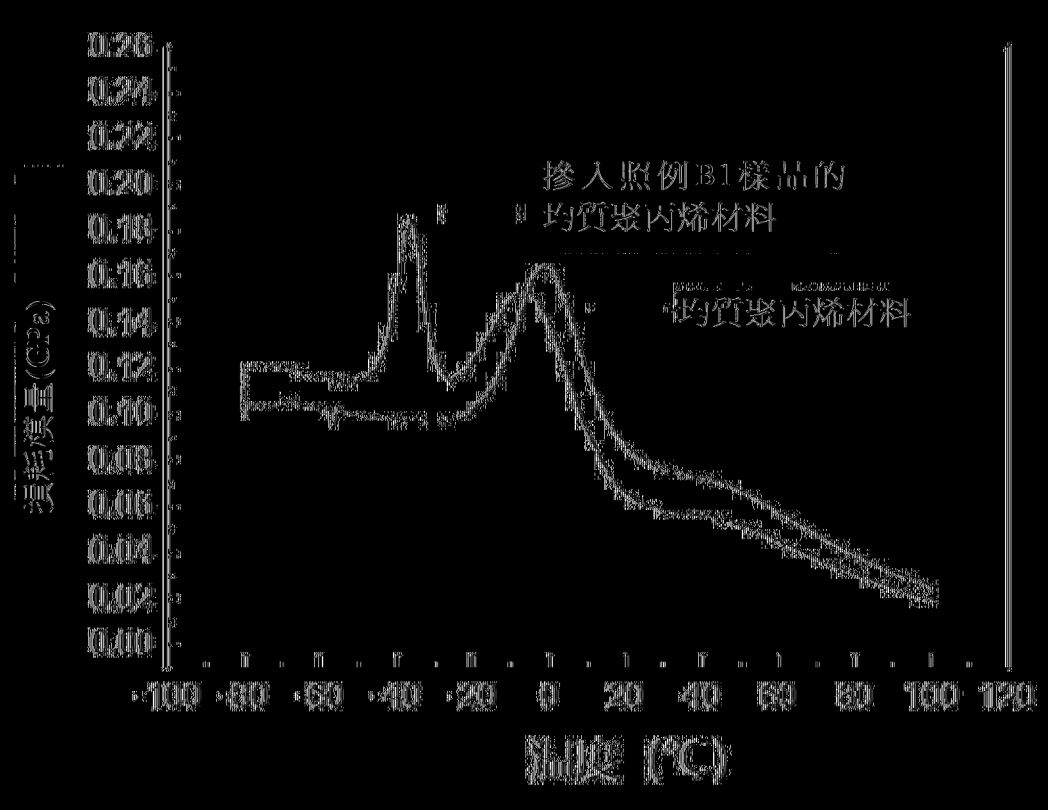


圖 D