(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118632878 A
(43)申请公布日 2024.09.10

(21)申请号 202280086632.7
(22)申请日 2022.11.04
(30)优先权数据
63/276,012 2021.11.05 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.27
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2022/048907 2022.11.04
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/081325 EN 2023.05.11
(71)申请人 埃克森美孚化学专利公司
地址 美国得克萨斯州
(72)发明人 J·张 J·A·M·肯尼奇 P·蒋 J·R·哈格多恩 C·A·埃克特 S·J·马特勒 S·康
(74)专利代理机构 北京汇知杰知识产权代理有限公司 11587
专利代理师 杨巍 潘璐
(51)Int.Cl.
C08F 210/06(2006.01)
C08F 4/6592(2006.01)

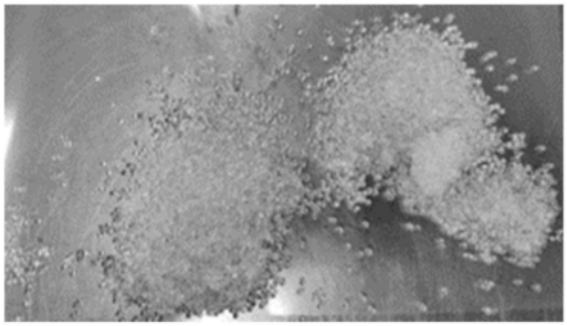
权利要求书3页 说明书61页 附图5页

(54)发明名称

基于间规立构的丙烯的乙烯-丙烯共聚物

(57)摘要

本发明提供了基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物,具有:a)5重量%至15重量%的乙烯和85重量%至95重量%的丙烯;b)60%至90%的rr三元组;c)10kg/mol至250kg/mol的Mw(LS);以及d)没有明显的熔融峰,其中所述峰通过以10℃/min的扫描速率进行差示扫描量热法(ASTM D3418-03)测定的熔融热为5J/g或更小。



CN 118632878 A

1.一种间规立构的乙烯-丙烯共聚物,具有:

a)5重量%至15重量%的乙烯和85重量%至95重量%的丙烯;

b)60%至90%的rr三元组;

c)10kg/mol至250kg/mol的Mw(LS);以及

d)没有明显的熔融峰,其中所述峰通过以10℃/min的扫描速率进行差示扫描量热法(ASTM D3418-03)测定的熔融热为5J/g或更小。

2.根据权利要求1所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其具有5重量%至10重量%的乙烯。

3.根据权利要求1所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其具有75%至85%的rr三元组。

4.根据权利要求1或2所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其在通过以10℃/min的扫描速率进行差示扫描量热法测量的第二个加热周期中不显示熔点。

5.根据权利要求1或2所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其具有在2.16kg和230℃测量的0.1g/10min至650g/10min的MFR。

6.根据权利要求1或2所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其玻璃化转变温度为0℃或更低。

7.根据权利要求1或2所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其得自光散射的重均分子量($M_{W,LS}$)为10kg/mol至120kg/mol。

8.根据权利要求1或2所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其分子量分布(Mw,DRI/Mn,DRI)为1.2至2.5。

9.根据权利要求1或2所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其得自^{13}C NMR的[EPP]和得自FTIR的C2重量%的关系为:1.9833*C2重量%-0.0818<[EPP]<1.3333*C2重量%+0.09。

10.根据权利要求1或2所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其得自^{13}C NMR的[EEP]和得自FTIR的C2重量%的关系为:0.2931*C2重量%-0.0187<[EEP]<0.303*C2重量%-0.0045。

11.根据权利要求1或2所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其得自^{13}C NMR的[PPP]和得自FTIR的C2重量%的关系为:-2.8*C2重量%+0.878<[PPP]<-2.8154*C2重量%+1.0451。

12.根据权利要求1或2所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其得自^{13}C NMR的[PEP]和得自FTIR的C2重量%的关系为:0.8923*C2重量%-0.0021<[PEP]<0.9333*C2重量%+0.03。

13.根据权利要求1或2所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其得自^{13}C NMR的[EEE]小于0.008。

14.根据权利要求1或2所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其得自^{13}C NMR的[EE]和得自FTIR的C2重量%的关系为:0.2*C2重量%-0.016<[EE]<0.1292*C2重量%+0.0082。

15.根据权利要求1或2所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其得自^{13}C NMR的丙烯run#和得自FTIR的C2重量%的关系为:110.67*C2重量%-4.7<[P run#]<97.143*C2重量%+4.7286。

16.根据权利要求1或2所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其得自^{13}C NMR的r_1r_2小于8.0。

17.根据权利要求1或2所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其得自DSC的Tg和得自

FTIR的C2重量%的关系为:-190*C2重量%-9.15<Tg<-175*C2重量%+1.725。

18.根据权利要求1或2所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其得自GPC的$g'_{粘度}$和MW,LS的关系为:$g'_{粘度}$>2E-06*MW,LS+0.9703。

19.根据权利要求1或2所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其在40℃和1psig老化3个月后表现出球团稳定性。

20.一种生产间规立构的丙烯共聚物的方法,包括:使均相的丙烯和乙烯与包含活化剂和催化剂化合物的催化剂体系接触;以及获得间规立构的丙烯共聚物,其具有:(a)基于所述聚合物的重量的85重量%至95重量%的丙烯;(b)60%至90%的rr三元组;(c)10kg/mol至250kg/mol的Mw(LS);以及(d)没有明显的熔融峰,其中所述峰通过以10℃/min的扫描速率进行差示扫描量热法(ASTM D3418-03)测定的熔融热为5J/g或更小。

21.根据权利要求20所述的方法,其中所述方法在约50℃至约110℃的温度、约1MPa至约14MPa范围的压力下进行。

22.根据权利要求20所述的方法,其中所述方法在约50℃至约110℃的温度、约3MPa至约14MPa范围的压力下进行。

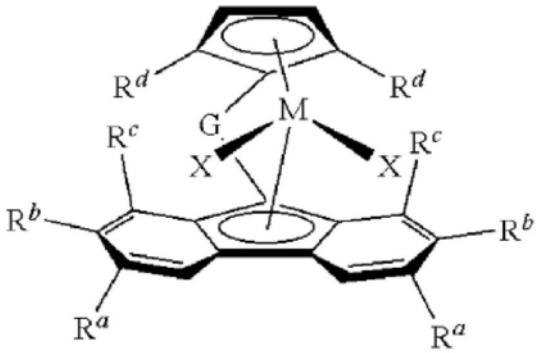
23.根据权利要求20所述的方法,其中所述方法在TP1或更高的聚合温度下进行,其中TP1=0.9*EXP(-0.005*rr),其中TP1的单位为℃,rr是用^{13}C NMR测量的三元组立构规整指数。

24.根据权利要求20所述的方法,其中所述聚合在压力为9MPa或更高且温度为约50℃至约120℃的溶液方法中进行,其催化剂效率为每kg催化剂50,000kg聚合物或更多。

25.根据权利要求20所述的方法,其中所述聚合在压力为9MPa或更高的溶液方法中进行,其乙烯进料与丙烯进料的摩尔比为约0.01至约0.2,并且其催化剂效率为每kg催化剂50,000kg聚合物或更多。

26.根据权利要求20所述的方法,其中所述催化剂体系包含由式(1a)表示的催化剂化合物:

(1a)



其中:

M是锆或铪;

G是桥连基团;

每个X独立地为氢化物基团、烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基;或两个X连接并与金属原子键合以形成含约3至约20个碳原子的金属环状物环;或两个一起可以是烯烃、二烯烃、或芳炔配体;或

两个X可以独立地为卤素、醇盐、芳氧化物、酰胺、磷化物、或其他单价阴离子配体,或两

个X也可以连接以形成双阴离子螯合配体;

每个R^a和R^b独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、甲锗烷基烃基、或极性基团,并且任选地,两个或更多个相邻取代基可连接以形成取代的或未取代的饱和的、部分不饱和的、或芳族的环状或多环状的取代基,条件是每个R^a是相同的且每个R^b是相同的以使所述化合物是C_s对称的或准C_s对称的;

每个R^c独立地是相对于另一个对称的或准对称的取代基,并且选自氢、或烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基基团;

每个R^d是相对于另一个对称的或准对称的取代基,并且独立地选自氢、或烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基基团。

27.根据权利要求26所述的方法,其中M为锆,X为甲基或氯代,G为二(对三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基或二苯基亚甲基,并且每个R^d、R^a和R^c为氢,并且每个R^b为甲基、乙基、丙基、或丁基。

28.根据权利要求27所述的方法,其中X为甲基,G为二(对三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基,并且每个R^d、R^a和R^c为氢,并且每个R^b为叔丁基。

29.根据权利要求20所述的方法,其中所述活化剂选自以下的一个或多个:N,N-二甲基苯胺基四(全氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺基四(全氟萘基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺基四(全氟联苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺基四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(全氟萘基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(全氟联苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(全氟苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(全氟萘基)硼酸盐、N-甲基-4-十九烷基-N-十八烷基苯胺基[四(全氟苯基)硼酸盐]、双(氢化牛脂)甲基铵四(全氟苯基)硼酸盐、双(氢化牛脂)甲基铵四(全氟萘基)硼酸盐、双十八烷基甲基铵四(全氟苯基)硼酸盐、和双十八烷基甲基铵四(全氟萘基)硼酸盐。

基于间规立构的丙烯的乙烯-丙烯共聚物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请根据35U.S.C.§119(e)要求于2021年11月5日提交的发明名称为“基于间规立构的丙烯的乙烯-丙烯共聚物”的美国临时专利申请第63/276,012号的申请日的权益,其公开内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本公开涉及基于富间规立构的丙烯的乙烯-丙烯共聚物。

背景技术

[0004] 通常,烯烃聚合物和低聚物(“聚烯烃”或“聚烯烃聚合物”),特别是包含丙烯或其他C3或更高的α-烯烃单体的聚α-烯烃聚合物,包含在聚合物主链上分支的烃基基团。分支的烃基基团可以以相对于聚合物主链确定的不同立体化学构型进行排列。这些构型包括无规立构的构型、等规立构的构型、和/或间规立构的构型。

[0005] 能够获得的立构规整度可能与烯烃聚合物(特别是聚α-烯烃聚合物)的结晶度有关。如本文所用,聚合物的立构规整度反映了聚合物分子主链上分支的烃基基团的立体化学规律性(即聚合物的立构规整度)。对于聚α-烯烃,已描述的立构规整度有四种类型:无规立构的、普通等规立构的(normal isotactic)、等规立构的立构嵌段、和/或间规立构的。

[0006] 无规立构的聚烯烃是指聚合物分子主链上分支的烃基基团相对于主链呈现出没有规则顺序的那些。这种随机的或无规立构的结构表现为由交替的亚甲基和次甲基碳构成的聚合物主链,以及随机取向的取代次甲基碳的支链。次甲基碳随机具有R和S构型,形成相邻的相似构型对(“内消旋(meso)”或“m”二元组(dyad))或不同构型对(“外消旋(racemic)”或“r”二元组)。

[0007] 无规立构形式的聚合物包含近似等量的内消旋体二元组和外消旋二元组。重要的是,无规立构的聚α-烯烃(尤其是无规立构的聚丙烯)的特征在于,在常温下可溶于脂肪族和芳族溶剂。由于无规立构的聚合物在聚合物链中没有规则顺序或重复的单元构型,因此此类无规立构的聚合物可称为无定形材料。作为无定形材料,无规立构的聚合物往往缺乏分子晶格结构,并且可能具有不十分明确的熔点。因此,无规立构的聚α-烯烃是无定形的,通常没有可测量的熔点,因此即使有结晶也很少。

[0008] 等规立构的聚烯烃的特征在于在聚合物主链的同侧或同平面上具有空间有序的分支的烃基基团。以等规立构的聚丙烯为例,等规立构结构通常描述为在通过聚合物碳骨架链的假定平面的同侧上具有附接至连续单体单元的三元碳原子的分支的甲基基团,例如,甲基基团全部位于该平面的上方或下方。

[0009] 等规立构的立构嵌段形式的聚烯烃可在等规立构的立构嵌段聚α-烯烃聚合物形成过程中由“位置手性交换”和/或“链端控制”机制产生。链结构规则性的偏离或反转降低了等规立构规整度,从而降低了聚合物的结晶度。

[0010] 间规立构的聚α烯烃是指其中聚合物分子骨架上分支的烃基基团从一侧或一个平

面至相对于聚合物骨架的相对侧或相对面依次有序地交替排列的那些。r二元组在链中所占的百分比决定了聚合物的间规立构规整度,并与聚合物的结晶度有关。

[0011] 间规立构的聚合物的分子链骨架可视为具有交替的立体化学构型的烯烃共聚物。高度间规立构的聚合物可能是高度结晶的,因此可能具有与其等规立构的多晶型物相似的确定熔点,因此可以部分地通过其熔点温度来表征。

[0012] 聚合物的三元组(triad)的立构规整度是指三个相邻丙烯单元的序列的相对立构规整度,该序列是由头对尾(head to tail)的键构成的链,表示为m和r序列的二元组合。对于丙烯基聚合物,它通常表示为聚合物中指定立构规整度的单元数与所有丙烯三元组的比率。

[0013] 与PP均聚物相比,主链具有间规立构的序列的乙烯-丙烯共聚物更软,但具有更好的冲击强度,并且更坚韧且更耐用。间规立构的乙烯-丙烯共聚物往往比PP均聚物具有更好的耐应力开裂性和低温韧性。主要的潜在应用包括冲击改性剂、粘度改性剂、包装、纺织品、医疗保健、管道、汽车、建筑、和电气应用。

发明内容

[0014] 本公开涉及基于间规立构的丙烯的乙烯-丙烯共聚物,具有:a)5重量%至15重量%的乙烯;b)60%至90%的rr三元组;c)10kg/mol至200kg/mol的Mw(DRI);以及d)没有明显的熔融峰,其中所述峰通过以10℃/min的扫描速率进行差示扫描量热法(ASTM D3418-03)测定的熔融热为5J/g或更小。

[0015] 根据本公开的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物(srPP/C2)显示出高的间规立构规整度,如通过^{13}C NMR测量的rr三元组百分比所示。

附图说明

[0016] 图1分别显示了本发明的srPP/C2 EP共聚物、商用EP和富非间规立构的EP参考样品的得自^{13}C NMR的[PPP]和得自GPC的M_w,LS。

[0017] 图2显示了本发明的样品M8在40℃和1psig的烘箱中老化3个月后显示出良好的球团(pellet)稳定性。球团仍然是分散良好的单独的球团。

[0018] 图3显示了根据本公开的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物的得自FTIR的乙烯含量(C2重量%)和得自^{13}C NMR的[EPP]。

[0019] 图4显示了根据本公开的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物的得自FTIR的乙烯含量(C2重量%)和得自^{13}C NMR的[EEP]。

[0020] 图5显示了根据本公开的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物的得自FTIR的乙烯含量(C2重量%)和得自^{13}C NMR的[PPP]。

[0021] 图6显示了根据本公开的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物的得自FTIR的乙烯含量(C2重量%)和得自^{13}C NMR的[PEP]。

[0022] 图7显示了根据本公开的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物的得自FTIR的乙烯含量(C2重量%)和得自^{13}C NMR的[EE]。

[0023] 图8显示了根据本公开的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物的得自FTIR的乙烯含量(C2重量%)和得自^{13}CNMR的丙烯run#。

[0024] 图9显示了根据本公开的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物的得自FTIR的乙烯含量(C2重量%)和得自DSC的玻璃化转变温度(T_g)。

[0025] 图10显示了根据本公开的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物的得自GPC的$g'_{粘度}$和$M_{W,LS}$。

具体实施方式

[0026] 如本文所用,术语“取代的”是指氢基团被杂原子或含杂原子的基团所替换。例如,“取代的烃基”是其中至少一个氢被杂原子或含杂原子的基团替换的由碳和氢构成的基团。

[0027] 如本文所用,元素周期表的编号方案如CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS,63(5),27(1985)中所述。

[0028] 就本公开的目的而言,当聚合物称为包含烯烃时,聚合物中存在的烯烃分别是烯烃的聚合形式。同样,术语聚合物的使用也指包括均聚物和共聚物,其中共聚物包含具有两种或更多种化学上不同的单体的任何聚合物。

[0029] 就本公开的目的而言,如本文所用,术语“聚丙烯”指包含作为单体的丙烯的聚合物,它可以是均聚丙烯,或丙烯和α-烯烃共聚单体的共聚物。

[0030] “催化剂体系”是至少一种催化剂化合物、至少一种活化剂、任选的共活化剂、和任选的支撑材料的组合。术语“催化剂化合物”、“催化剂络合物”、“过渡金属络合物”、“过渡金属化合物”、“预催化剂化合物”和“预催化剂络合物”可互换使用。当使用“催化剂体系”来描述活化前的这样一对催化剂时,是指未活化的催化剂络合物(预催化剂)与活化剂、以及任选的共活化剂。当它用来描述活化后的这样一对催化剂时,是指活化的络合物和活化剂或其他电荷平衡部分。过渡金属化合物可以是中性的,如在预催化剂中;或带电荷的物质,具有抗衡离子,如在活化的催化剂体系中。就本公开及所附权利要求的目的而言,当催化剂体系描述为包括中性稳定形式的组分时,本领域的普通技术人员可以很好地理解,组分的离子形式是与单体反应生成聚合物的形式。聚合催化剂体系是可将单体聚合成聚合物的催化剂体系。此外,此处用式表示的催化剂化合物和活化剂旨在包括中性形式和离子形式的催化剂化合物和活化剂。

[0031] 在本文的描述中,催化剂可描述为催化剂、催化剂前体、预催化剂化合物、催化剂化合物、或过渡金属化合物,并且这些术语可互换使用。

[0032] “阴离子配体”是一种带负电荷的配体,其向金属离子提供一对或多对电子。“路易斯碱”是一种带中性电荷的配体,可向金属离子提供一对或多对电子。路易斯碱的实例包括乙基醚、三甲胺、吡啶、四氢呋喃、二甲基硫醚、和三苯基膦。术语“杂环路易斯碱”是指同时也是杂环化合物的路易斯碱。杂环路易斯碱的实例包括吡啶、咪唑、噻唑、和呋喃。

[0033] 清除剂是一种可添加的通过清除杂质来促进聚合的化合物。一些清除剂也可充当活化剂,可称为共活化剂。非清除剂的共活化剂也可与活化剂结合使用,以形成活性催化剂。在至少一个实施方案中,共活化剂可与过渡金属化合物预混合以形成烷基化的过渡金属化合物。

[0034] 非配位阴离子(NCA)是指不与催化剂金属阳离子配位、或虽与金属阳离子配位但配位较弱的阴离子。术语NCA还定义为包括含NCA的多组分活化剂,如含酸性阳离子基团和非配位阴离子的N,N-二甲基苯胺基四(五氟苯基)硼酸盐。术语NCA还定义为包括中性路易

斯酸,如三(五氟苯基)硼,其可以与催化剂反应以通过夺取阴离子基团来形成活化物质。路易斯酸定义为可与电子供体反应以形成键的化合物或元素。NCA的配位足够弱使得路易斯碱(如烯烃单体)可以将其从催化剂中心置换出来。非配位阴离子中可使用或包含任何可形成相容的弱配位络合物的金属或类金属。合适的金属包括但不限于铝、金、和铂。合适的类金属包括但不限于硼、铝、磷、和硅。

[0035] 如本文所用,Mn是数均分子量,Mw是重均分子量,Mz是z均分子量,wt.%是重量%,mol%是摩尔%。分子量分布(MWD),也称为多分散性(PDI),定义为Mw除以Mn。除非另有说明,所有分子量单位(如Mw、Mn、Mz)均为g/mol。

[0036] 通常,烯烃聚合物和低聚物(“聚烯烃”或“聚烯烃聚合物”),特别是包含丙烯或其他C3或更高的α-烯烃单体的聚α-烯烃聚合物,包含在聚合物主链上分支的烃基基团。分支的烃基基团可以以相对于聚合物主链确定的不同立体化学构型进行排列。这些排列包括无规立构的构型、等规立构的构型、和/或间规立构的构型。

[0037] 如本文所用,聚合物的“立构规整度”反映了聚合物分子主链上分支的烃基基团的立体化学规律性。可获得的立构规整度可能与烯烃聚合物(特别是聚α-烯烃聚合物)的结晶度有关。已描述的聚α-烯烃的立构规整度的三种主要类型为:无规立构的、等规立构的、和/或间规立构的。

[0038] 无规立构的聚烯烃是指聚合物分子主链上分支的烃基基团相对于主链呈现出没有规则顺序的那些。这种随机的或无规立构的结构表现为由交替的亚甲基和次甲基碳构成的聚合物主链,以及随机取向的取代次甲基碳的支链。次甲基碳随机具有Rectus(“R”)和Sinister(“S”)构型,形成相邻的相似构型对(“内消旋(meso)”或“m”二元组(dyad))或不同构型对(“外消旋(racemic)”或“r”二元组)。

[0039] 等规立构的聚烯烃的特征在于具有在聚合物主链的同侧或同平面上具有空间有序的分支的烃基基团。以等规立构的聚丙烯为例,等规立构结构通常描述为在通过聚合物碳骨架链的假定平面的同侧上具有附接至连续单体单元的三元碳原子的分支的甲基基团,例如,甲基基团全部位于该平面的上方或下方。m二元组在链中所占的百分比决定了聚合物的等规立构规整度,并与聚合物的结晶度有关。

[0040] 间规立构的聚烯烃是指其中聚合物分子骨架上分支的烃基基团从一侧或一个平面至相对于聚合物骨架的相对侧或相对面依次有序地交替排列的那些。r二元组在链中所占的百分比决定了聚合物的间规立构规整度,并与聚合物的结晶度有关。

[0041] 间规立构的聚合物的分子链骨架可视为具有交替的立体化学构型的烯烃共聚物。高度间规立构的聚合物可能是高度结晶的,因此可能具有与其等规立构的多晶型物相似的确定熔点,因此可以通过其熔点温度来部分地表征。

[0042] 聚合物的三元组(triad)的立构规整度是指三个相邻丙烯单元的序列的相对立构规整度,该序列是由头对尾(head to tail)的键构成的链,表示为m和r序列的二元组合。对于丙烯基聚合物,它通常表示为聚合物中指定立构规整度的单元数与所有丙烯三元组的比率。例如,rr三元组表示3个相邻的丙烯单元,其中丙烯单元的立体化学结构是交替的(如RSR、SRS)。

[0043] 根据实施方案,本公开的富间规立构的丙烯共聚物包括乙烯-丙烯共聚物,其具有以下特性:

[0044] a)5重量%至15重量%的乙烯和85重量%至95重量%的丙烯;

[0045] b)60%至90%的rr三元组;

[0046] c)10kg/mol至250kg/mol的Mw(LS);以及

[0047] d)没有明显的熔融峰,其中所述峰通过以10℃/min的扫描速率进行差示扫描量热法(ASTM D3418-03)测定的熔融热为5J/g或更小。

[0048] 在实施方案中,本文制备的富间规立构的乙烯-丙烯共聚物具有间规立构的有规立构的丙烯结晶度。如本文所用,术语"有规立构的"是指在不含任何其他单体(如乙烯)的聚合物链中,聚丙烯段中主要数量(即大于50%)的丙烯残基具有相同的1,2插入,并且分支的甲基基团的立体化学取向相同,可以是内消旋或外消旋的。

[0049] 乙烯-丙烯共聚物的立构规整度是通过^{13}C NMR(包括等规立构和间规立构二元组([m]和[r])以及三元组([mm]、[mr]和[rr])的浓度)来测量的。名称"m"或"r"表示连续丙烯基团对的立体化学结构,"m"表示内消旋,"r"表示外消旋。通过NMR表征聚合物所涉及的计算在F.A.Bovey的Polymer Conformation and Configuration(Academic Press,New York 1969)中,以及在J.Randall的Polymer Sequence Determination,^{13}C-NMR Method(Academic Press,New York,1977)中进行了描述。

[0050] 聚合物的"rr三元组的立构规整指数"是以头对尾构型连接的三个相邻丙烯单元的序列的相对间规立构规整度的度量。更具体地,在本发明中,聚丙烯共聚物的rr三元组立构规整指数(也称为"rr分数")表示为共聚物中外消旋立构规整度的单元数与所有甲基三元组的比率:

[0051] $$rr\ \ 分数 = \frac{[PP+EP(rr)]}{[PP+EP(rr)]+[PP+EP(mm)]+[PP+EP(mr)]}$$

[0052] PP+EP(mm)、PP+EP(mr)和PP+EP(rr)的区域定义为:

[0053]

	化学位移范围(ppm)
PP+EP(mm)	21.2-22.3
PP+EP(mr)	20.4-21.2
PP+EP(rr)	19.6-20.4

[0054] 这种三元组的立构规整度计算不考虑这些区域内存在的序列、链端、或区域的缺陷。

[0055] 同样,m二元组(diad)和r二元组的计算方法如下,其中mm、mr和rr定义如上:

[0056] m=mm+1/2mr

[0057] r=rr+1/2mr

[0058] 本文制备的丙烯共聚物可具有通过^{13}C NMR测量的55%或更大、60%或更大、65%或更大、70%或更大的三个丙烯单元的rr三元组的立构规整指数。在一些实施方案中,富间规立构的乙烯-丙烯共聚物可具有60%至90%的rr三元组、65%至90%的rr三元组、70%至90%的rr三元组、75%至90%的rr三元组、和75%至85%的rr三元组。在其他实施方案中,共聚物可具有65%至85%的rr三元组,和75%至85%的rr三元组。

[0059] 单体"E"和"P"在催化剂"M"存在下的共聚可以用以下反应方案和速率方程表示,其中R_{11}是"E"之后"E"插入的速率,R_{12}是"E"之后"P"插入的速率,R_{21}是"P"之后"E"插入的速

率,R_{22}是“P”之后“P”插入的速率,k_{11}、k_{12}、k_{21}和k_{22}是各自对应的速率常数。反应方案和速率方程如下所示。

[0060] M-E+E→M-E-E $R_{11}=k_{11}[M-E][E]$

[0061] M-E+P→M-P-E $R_{12}=k_{12}[M-E][P]$

[0062] M-P+F→M-F-P $R_{21}=k_{21}M-P][E]$

[0063] M-P+P→M-P-P $R_{22}=k_{22}[M-P][P]$

[0064] 反应性比率r_1和r_2为:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \qquad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

[0065]

$$r_1 r_2 = \frac{k_{11}k_{22}}{k_{12}k_{21}}。$$

[0066] r_1 x r_2的乘积提供了不同单体如何沿聚合物链分布的信息。以下是交替共聚物、无规共聚物、和嵌段共聚物的说明,以及与每种共聚物相关的r_1 x r_2的乘积如何:

[0067] $r_1r_2=0$ 交替共聚物 EPEPEPEPEPEPEPEPEPEP

[0068] $r_1r_2=1$ 无规共聚物 PPEPEPEPPEPPPEEPEEPE

[0069] $r_1r_2>1$ 嵌段共聚物 PPPPEEEEEEEPPPEEEEEPP

[0070] r_1和r_2还分别代表乙烯和丙烯在共聚物中的反应性,其用于描述催化剂体系的特性。r_1r_2是r_1和r_2的乘积,代表共聚物主链中单体的分布。^{13}C NMR可用于确定乙烯-丙烯共聚物的单体含量和序列分布,其使用改编自J.C.Randall的论文(Polymer Reviews,1989,vol.29(2),pp.201-317)的步骤。该论文包括1,2-丙烯加成三元组序列分布(分别称为EEE、EEP、PEP、EPE、EPP和PPP)的测量和计算,并以摩尔分数报告。以mol%为单位的丙烯含量、run数、平均序列长度、和二元组/三元组分布都是根据上述论文中建立的方法计算得出的。

[0071] 对于丙烯-乙烯共聚物,反应性比(r_1r_2)定义如下:$r_1r_2=4*(EE*PP)/(EP)^2$,其中EE、PP和EP为二元组,E=乙烯,P=丙烯。

[0072] 对于丙烯run#(也称为P run#和P run长度)的计算基于等式P run#=([EPE]+0.5*[EPP])*100;其中[EPE]、[EPP]是三元组摩尔浓度;E是乙烯,P是丙烯。

[0073] 本公开包括富间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其r_1r_2小于8、小于6、小于4、小于2、或至少小于1.4。

[0074] 在一些实施方案中,根据权利要求1-3中任一项所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其得自^{13}C NMR的[EPP]和得自FTIR的C2重量%的关系为:1.9833*C2重量%-0.0818<[EPP]<1.3333*C2重量%+0.09。

[0075] 在一些实施方案中,间规立构的乙烯-丙烯共聚物的得自^{13}C NMR的[EEP]和得自FTIR的C2重量%的关系为:0.2931*C2重量%-0.0187<[EEP]<0.303*C2重量%-0.0045。

[0076] 在一些实施方案中,间规立构的乙烯-丙烯共聚物的得自^{13}C NMR的[PPP]和得自FTIR的C2重量%的关系为:-2.8*C2重量%+0.878<[PPP]<-2.8154*C2重量%+1.0451。

[0077] 在一些实施方案中,间规立构的乙烯-丙烯共聚物的得自^{13}C NMR的[PEP]和得自FTIR的C2重量%的关系为:0.8923*C2重量%-0.0021<[PEP]<0.9333*C2重量%+0.03。

[0078] 在一些实施方案中,间规立构的乙烯-丙烯共聚物的得自^{13}C NMR的[EEE]小于0.008。

[0079] 在一些实施方案中,间规立构的乙烯-丙烯共聚物的得自^{13}C NMR的[EE]和得自FTIR的C2重量%的关系为:0.2*C2重量%-0.016<[EE]<0.1292*C2重量%+0.0082。

[0080] 在一些实施方案中,间规立构的乙烯-丙烯共聚物的得自^{13}C NMR的丙烯run#和得自FTIR的C2重量%的关系为:110.67*C2重量%-4.7<[P run#]<97.143*C2重量%+4.7286。

[0081] 在一些实施方案中,间规立构的乙烯-丙烯共聚物的得自DSC的Tg和得自FTIR的C2重量%的关系为:-190*C2重量%-9.15<Tg<-175*C2重量%+1.725。

[0082] 在一些实施方案中,间规立构的乙烯-丙烯共聚物的得自GPC的$g'_{粘度}$和MW,LS的关系为:$g'_{粘度}$>2E-06*MW,LS+0.9703。

[0083] 在一些实施方案中,富间规立构的乙烯-丙烯共聚物具有5重量%至15重量%的乙烯,或者5重量%至12重量%的乙烯,或者5重量%至10重量%的乙烯。

[0084] 在一些实施方案中,Mw(LS)的范围可以是10至250kg/mol,或者20至200kg/mol,或者30至150kg/mol,或者30至120kg/mol,或者30至100kg/mol。在一些实施方案中,富间规立构的乙烯-丙烯共聚物的MWD(或PDI)的范围为1.2至5.0,或者1.2至2.5,或者1.2至2.0,或者1.4至2.0。

[0085] 本公开包括富间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其于2.16kg和230℃测得的MFR为0.1至550g/10min。于2.16kg和230℃测得的MFR可为1至450g/10min,或者5至300g/10min,或者10至200g/10min,或者20至100g/10min。或者,富间规立构的乙烯-丙烯共聚物的MFR为至少1g/10min,或至少2g/10min,或至少10g/10min。

[0086] 在一些实施方案中,间规立构的聚丙烯-乙烯共聚物具有的复数粘度(在0.1弧度/秒、190℃)为约50000Pa*s或更小,例如约300Pa*s至约50000Pa*s,例如约400Pa*s至约40000Pa*s,或者约500Pa*s至约10000Pa*s,或者约500Pa*s至约10000Pa*s。复数粘度可通过动态频率扫描(DFS)测量方法进行测量。复数粘度可使用TA Instruments model ARES-G2型流变仪通过在190℃的小振幅振荡剪切(SAOS)测试来确定。测试试样可在190℃使用加热压机压缩成型。测试试样可具有25mm的直径,和约2mm的厚度。将试样装入预热至190℃的流变仪,并修整至1.5mm的测量间隙。在测试之前,将装好的修整过的试样在190℃的测试温度下平衡5分钟。测试角频率为0.01至628弧度/秒。

[0087] 在一些实施方案中,富间规立构的乙烯-丙烯共聚物具有的玻璃化转变温度为20℃或更低、或者10℃或更低、或者0℃或更低、或者-5℃或更低、或者-10℃或更低。在另一实施方案中,间规立构的乙烯-丙烯共聚物的得自DSC的Tg(℃)与得自FTIR的乙烯含量(C2重量%)的关系为$-0.5263*T_g-4.8158<$C2重量%$<-0.5714*T_g+0.9857$。

[0088] 在一些实施方案中,富间规立构的乙烯-丙烯共聚物不显示明显的熔融峰,其中如差示扫描量热法(ASTM D3418-03)以10℃/min的扫描速率处测定的,该峰的熔融热为5J/g或更低。在一些实施方案中,富间规立构的乙烯-丙烯共聚物在以10℃/min的扫描速率进行DSC测量的第二个加热周期中,没有显示出吸热峰。替代地,根据本文所述的程序,在DSC测量的第二个加热周期中,富间规立构的乙烯-丙烯共聚物没有熔融峰。

[0089] 在富间规立构的乙烯-丙烯共聚物是共混的聚合物的实施方案。第一聚合物组分的rr三元组的立构规整指数可为70%或更小、65%或更小、或甚至60%或更小。第二聚合物组分的rr三元组的立构规整指数可为70%或更大、75%或更大、或甚至80%或更大。

[0090] 在富间规立构的乙烯-丙烯共聚物是共混的聚合物的实施方案中,基于第一聚合

物组分的总重量,第一富间规立构的乙烯-丙烯共聚物组分的乙烯含量可小于10重量%、或者小于7重量%、或者小于5重量%、或者小于3重量%。基于第二聚合物组分的总重量,第二富间规立构的乙烯-丙烯共聚物组分的乙烯含量可大于5重量%、或者大于7重量%、或者大于10重量%、或者大于15重量%、或者大于20重量%,并且上限为25重量%。

[0091] 在实施方案中,第一共聚物组分的重均分子量大于第二共聚物组分的重均分子量。在实施方案中,第一共聚物组分的重均分子量大于约150,000g/mol、或约200,000g/mol、或约250,000g/mol。替代地,第二共聚物组分的重均分子量小于约150,000g/mol、或约100,000g/、或约50,000g/mol至小于约20,000g/mol。

[0092] 根据多个实施方案,富间规立构的乙烯-丙烯共聚物可以是至少两种富间规立构的乙烯-丙烯共聚物的共混物。在本发明的一个实施方案中,共混物具有双峰分子量分布或宽分子量分布(MWD>3.0)。共混物还可以具有双峰组成分布或宽组成分布。替代地,一种组分的乙烯含量的范围为0.2重量%至5重量%,Mw的范围为100,000g/mol至400,000g/mol;另一种组分的乙烯含量在2重量%至15重量%,Mw的范围为10,000g/mol至150,000g/mol。

[0093] 富间规立构的乙烯-丙烯共聚物采用其中乙烯进料与丙烯进料的摩尔比为约0.01至约0.2、约0.02至0.15、约0.03至0.1的工艺生产。

[0094] 催化剂

[0095] 本公开的富间规立构的乙烯-丙烯共聚物可通过本领域已知的任何合适催化剂制备。本文所述的催化剂化合物用于聚合包括丙烯和乙烯的烯属单体以形成富间规立构的共聚物。如本文所用,术语“烃基基团(hydrocarbyl radical)”、“烃基”和“烃基基团(hydrocarbyl group)”在本公开中可以互换使用。同样,术语“基团(group)”、“基团(radical)”和“取代基”在本公开中也可互换使用。出于本公开的目的,“烃基基团”定义为C1-C100基团,并且可以是线性的、分支的、或环状的。当为环状的时,烃基基团可为芳族的、或非芳族的。“烃基基团”定义为包括取代的烃基基团、卤代烃基(halocarbyl)基团、取代的卤代烃基基团、甲硅烷基烃基(silylcarbyl)基团、和甲锗烷基烃基(germylcarbyl)基团,这些术语的定义如下。取代的烃基基团是其中至少一个氢原子被至少一个官能团(如NR^*_2、OR*、SeR*、TeR*、PR^*_2、AsR^*_2、SbR^*_2、SR*、BR^*_2、SiR^*_3、GeR^*_3、SnR^*_3、PbR^*_3等)取代的基团,或其中至少一个非烃原子或基团(如—O—、—S—、—Se—、—Te—、—N(R*)—、=N—、—P(R*)—、=P—、—As(R*)—、=As—、—Sb(R*)—、=Sb—、—B(R*)—、=B—、—Si$(R^*)_2$—、—Ge$(R^*)_2$—、—Sn$(R^*)_2$—、—Pb$(R^*)_2$—等)插入烃基基团内的基团,其中R*独立地为烃基或卤代烃基基团,并且两个或更多个R*可连接在一起以形成取代的或未取代的饱和的、部分不饱和的、或芳族的环状或多环状的环结构。

[0096] 卤代烃基基团是其中一个或多个烃基氢原子被至少一个卤素(如F、Cl、Br、I)或含卤素的基团(如CF_3)取代的基团。

[0097] 取代的卤代烃基基团是其中至少一个卤代烃基的氢原子或卤素原子被至少一个官能团(如NR^*_2、OR*、SeR*、TeR*、PR^*_2、AsR^*_2、SbR^*_2、SR*、BR^*_2、SiR^*_3、GeR^*_3、SnR^*_3、PbR^*_3等)取代的基团,或其中至少一个非碳原子或基团(如—O—、—S—、—Se—、—Te—、—N(R*)—、=N—、—P(R*)—、=P—、—As(R*)—、=As—、—Sb(R*)—、=Sb—、—B(R*)—、=B—、—Si$(R^*)_2$—、—Ge$(R^*)_2$—、—Sn$(R^*)_2$—、—Pb$(R^*)_2$—等)插入卤代烃基基团内的基团,其中R*独立地为烃基或卤代烃基基团,只要至少一个卤素原子保留在原始卤代烃基基

团上。此外,两个或更多个R*可连接在一起以形成取代的或未取代的饱和的、部分不饱和的、或芳族的环状或多环状的环结构。

[0098] 烃基甲硅烷基(hydrocarbylsilyl)基团,也称为甲硅烷基烃基(silylcarbyl)基团(也称为烃基甲硅烷基(hydrocarbyl silyl)基团),其是其中一个或多个烃基氢原子被至少一个含SiR^*_3基团取代的基团,或其中至少一个-$Si(R^*)_2$-插入烃基基团内的基团,其中R*独立地为氢、烃基、或卤代烃基基团,并且两个或更多个R*可连接在一起以形成取代的或未取代的饱和的、部分不饱和的、或芳族的环状或多环状的环结构。甲硅烷基烃基基团可通过硅原子或碳原子键合。

[0099] 取代的甲硅烷基烃基基团是其中至少一个氢原子被至少一个官能团(如NR^*_2、OR^*、SeR^*、TeR^*、PR^*_2、AsR^*_2、SbR^*_2、SR^*、BR^*_2、GeR^*_3、SnR^*_3、PbR^*_3等)取代的甲硅烷基烃基基团,或其中至少一个非烃原子或基团(如--O--、--S--、--Se--、--Te--、--N(R*)--、=N--、--P(R*)--、=P--、--As(R*)--、=As--、--Sb(R*)--、=Sb--、--B(R*)--、=B--、--Ge$(R^*)_2$--、--Sn$(R^*)_2$--、--Pb$(R^*)_2$--等)插入甲硅烷基烃基基团内的甲硅烷基烃基基团,其中R*独立地为氢、烃基、或卤代烃基基团,并且两个或更多个R*可连接在一起以形成取代的或未取代的饱和的、部分不饱和的、或芳族的环状或多环状的环结构。

[0100] 甲锗烷基烃基基团(germylcarbyl radical),也称甲锗烷基烃基基团(germylcarbyl group)(也称甲锗烷基烃基基团(germyl carbyl group)),是其中一个或多个烃基氢原子被至少一个含GeR^*_3基团取代的基团,或其中至少一个-$Ge(R^*)_2$-插入烃基基团内的基团,其中R*独立地为氢、烃基、或卤代烃基基团,并且两个或更多个R*可连接在一起以形成取代的或未取代的饱和的、部分不饱和的、或芳族的环状或多环状的环结构。甲锗烷基烃基基团可通过锗原子或碳原子键合。

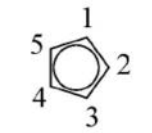
[0101] 取代的甲锗烷基烃基基团是其中至少一个氢原子被至少一个官能团(如NR^*_2、OR^*、SeR^*、TeR^*、PR^*_2、AsR^*_2、SbR^*_2、SR^*、BR^*_2、GeR^*_3、SnR^*_3、PbR^*_3等)取代的甲锗烷基烃基基团,或其中至少一个非烃原子或基团(如--O--、--S--、--Se--、--Te--、--N(R*)--、=N--、--P(R*)--、=P--、--As(R*)--、=As--、--Sb(R*)--、=Sb--、--B(R*)--、=B--、--Ge$(R^*)_2$--、--Sn$(R^*)_2$--、--Pb$(R^*)_2$--等)插入甲锗烷基烃基基团内的甲锗烷基烃基基团,其中R*独立地为氢、烃基、或卤代烃基基团,并且两个或更多个R*可连接在一起以形成取代的或未取代的饱和的、部分不饱和的、或芳族的环状或多环状的环结构。

[0102] “极性基团(polar radical)”(或“极性基团(polar group)”)是其中杂原子官能团直接与一个或多个所指原子键合的基团。极性基团包括元素周期表的1-17族中的杂原子(碳和氢除外),其可以单独存在,也可以通过共价键或其他相互作用(如离子键、范德华力、或氢键)连接至其他元素。含功能性杂原子的基团的实例包括羧酸、酰基卤(acid halides)、羧酸酯、羧酸盐、羧酸酐、醛及其硫属元素(第14族)类似物、醇和酚、醚、过氧化物和氢过氧化物、羧酸酰胺、酰肼和酰亚胺、脒和酰胺的其他含氮类似物、腈、胺和亚胺、偶氮、硝基、其他含氮化合物、硫酸、硒酸、硫醇、硫化物、亚砜、砜、膦、磷酸盐、其他含磷化合物、硅烷、硼烷、硼酸盐、铝烷、铝酸盐。极性基团的实例包括NR^*_2、OR^*、SeR^*、TeR^*、PR^*_2、AsR^*_2、SbR^*_2、SR^*、BR^*_2、SnR^*_3、PbR^*_3等,其中R*独立地为如上定义的烃基、取代的烃基、卤代烃基、或取代的卤代烃基基团,两个R*可连接在一起以形成取代的或未取代的饱和的、部分不饱和的、或芳族的环状或多环状的环结构。

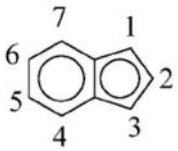
[0103] 在使用术语“取代的或未取代的环戊二烯基配体”、“取代的或未取代的茚基配体”和“取代的或未取代的四氢茚基配体”时,上述配体的取代基可以是烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基。取代也可以在环上进行,形成杂环戊二烯基配体、杂茚基配体、或杂四氢茚基配体,其中每种配体还可以是取代的或未取代的。

[0104] 烃基基团可以独立地选自甲基,乙基,乙烯基,和以下的异构体:丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基、二十九烷基、三十烷基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一烯基、十二烯基、十三烯基、十四烯基、十五烯基、十六烯基、十七烯基、十八烯基、十九烯基、二十烯基、二十一烯基、二十二烯基、二十三烯基、二十四烯基、二十五烯基、二十六烯基、二十七烯基、二十八烯基、二十九烯基、三十烯基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基、壬炔基、癸炔基、十一炔基、十二炔基、十三炔基、十四炔基、十五炔基、十六炔基、十七炔基、十八炔基、十九炔基、二十炔基、二十一炔基、二十二炔基、二十三炔基、二十四炔基、二十五炔基、二十六炔基、二十七炔基、二十八炔基、二十九炔基、三十炔基、丁二烯基、戊二烯基、己二烯基、庚二烯基、辛二烯基、壬二烯基和癸二烯基。还包括饱和的、部分不饱和的和芳环状的和多环状的结构的异构体,其中基团可另外进行上述类型的取代。实例包括苯基、甲基苯基、二甲基苯基、乙基苯基、二乙基苯基、丙基苯基、二丙基苯基、苄基、甲基苄基、萘基、蒽基、环戊基、环戊烯基、环己基、环己烯基、甲基环己基、环庚基、环庚烯基、降冰片基、降冰片烯基、金刚烷基等。对于本公开,当列出基团时,其表示该基团类型以及该基团类型经上文定义的取代后形成的所有其他基团。所列出的烷基、烯基和炔基基团包括所有异构体,适当时包括环状异构体,例如,丁基包括正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、叔丁基、和环丁基(以及类似的取代的环丙基);戊基包括正戊基、环戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丙基、和新戊基(以及类似的取代的环丁基和环丙基);丁烯基包括1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基和2-甲基-2-丙烯基(以及环丁烯基和环丙烯基)的E和Z形式。具有取代基的环状化合物包括所有异构体形式,例如,甲基苯基包括邻甲基苯基、间甲基苯基、和对甲基苯基;二甲基苯基包括2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二苯基甲基、3,4-二甲基苯基、和3,5-二甲基苯基。

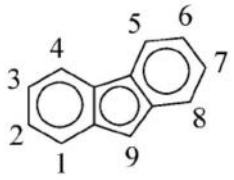
[0105] 环戊二烯基和茚基配体的实例作为阴离子配体在以下示出。还示出了环的编号方案。当环戊二烯基配体具有一个桥连取代基时,桥连取代基在1位。当环戊二烯基配体具有两个桥连取代基时,桥连取代基在1和2位。当芴基配体具有桥连取代基时,桥连取代基在9位。当二苯并[b,h]芴具有桥连取代基时,桥连取代基在12位。



环戊二烯基

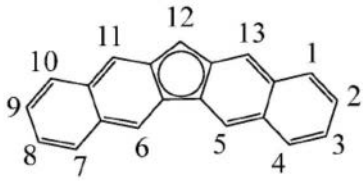


茚基



芴基

[0106]

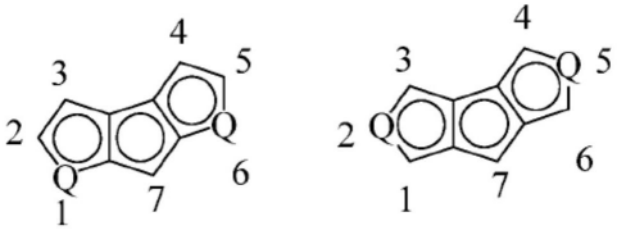


二苯并[b,h]芴

[0107] 如下图所示,杂环戊二烯并环戊二烯基(heterocyclopentapentalenyl)、杂芴基等也使用类似的编号和命名方式。图示的每个结构均为阴离子。

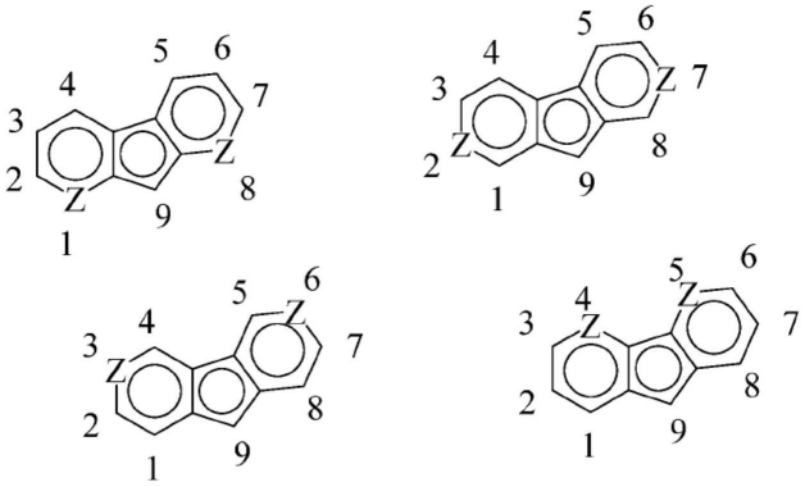
[0108] 杂环戊二烯并环戊二烯基的非限制性实例包括如下,其中Q代表杂原子O、S、Se、或Te,或杂原子基团NR**、PR**、AsR**、或SbR**,其中R**是氢、或烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基取代基。当杂环戊二烯并环戊二烯基配体具有桥连取代基时,该桥连取代基在7位。

[0109]



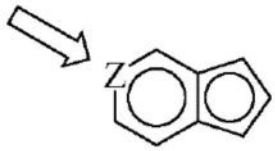
[0110] 杂芴基的非限制性实例包括如下,其中Z代表杂原子N或P。当杂芴基配体具有桥连取代基时,该桥连取代基在9位。

[0111]

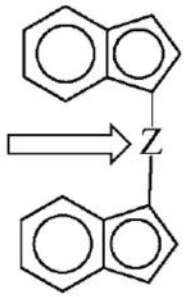


[0112] “环杂原子”是指位于环状的环结构上的杂原子。“杂原子取代基”是包含杂原子的基团,其通过杂原子直接键合至环状结构。“桥连杂原子取代基”是杂原子通过杂原子直接结合至两个不同的环结构的杂原子基团。术语“环杂原子”、“杂原子取代基”和“桥连杂原子取代基”如下所示,其中Z和R’如上定义。

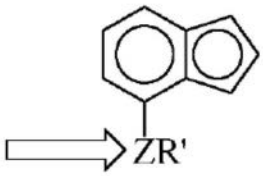
[0113]



“环杂原子”



“桥连杂原子取代基”

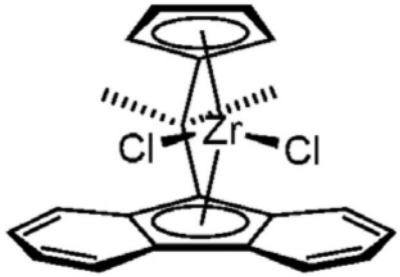


“杂原子取代基”

[0114] “环碳原子”是指是环状的环结构的一部分的碳原子。例如,茚基配体具有九个环碳原子;环戊二烯基配体具有五个环碳原子。

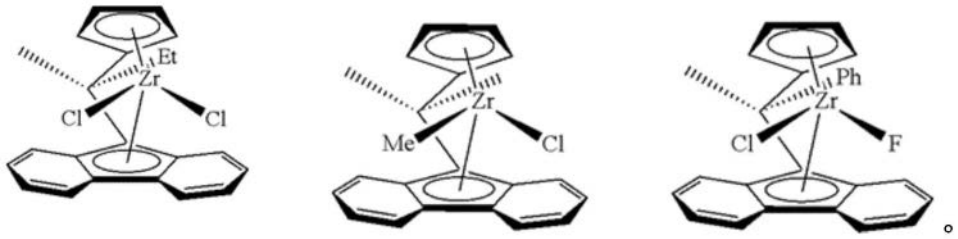
[0115] 过渡金属化合物具有对称元素并属于对称性基团。这些元素和基团是公认的,并可从F.Albert Cotton,Wiley-Interscience,1971的Chemical Applications of Group Theory(2nd Edition)中引用。具有C_s对称性的化合物具有镜面。例如,以下结构的C_s对称面将锆中心、碳桥、环戊二烯基配体和芴基配体一分为二。

[0116]



[0117] 对称性取代基是指保留过渡金属的C_s对称性的取代基。例如,在芴基配体的2和7位上取代的叔丁基就是对称性取代基。

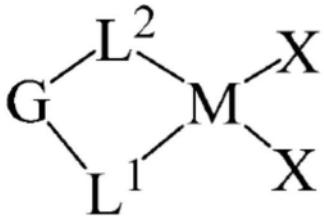
[0118] 具有准C_s对称性的化合物与之类似,但在确定该化合物的对称性时,不包括桥连基团、易变配体、和环戊二烯基配体或芴基配体上大小相似的远距离取代基。这些化合物虽然不是真正C_s对称的,但被认为具有用于烯烃聚合的C_s对称的活性位点。因此,例如具有MeEtSi或MePhSi桥连配体的化合物,在给定适当的保留配体结构的情况下,被认为具有准C_s对称面。同样,例如具有一个Me配体和一个Cl易变配体的化合物,在给定适当的保留配体结构的情况下,也被认为具有准C_s对称面。以下是准C_s对称性化合物的非限制性实例:

[0119] 

[0120] 如果取代基远离活性位点,具有准C_s对称性的化合物也可以在非易变配体(即环戊二烯基或芴基配体)上具有不同的取代基。这种类型的取代基称为准对称性取代基,通常与桥连基团相邻,彼此的大小差别不大。通常,这些取代基的大小差异在彼此的2个非氢原子内。因此,在2位和5位分别被甲基和乙基取代的环戊二烯基,或在2位被甲基取代而在5位未被取代的环戊二烯基,或在1位和8位分别被已基和辛基取代的芴基,都被认为具有准C_s对称性。

[0121] 一般来说,那些既能生产间规立构的聚丙烯,又能与氢反应以终止生长的聚合物链的催化剂,是有助于生产本文所述的间规立构的聚丙烯均聚物和富间规立构的丙烯的乙烯-丙烯共聚物的催化剂。

[0122] 可用于制备间规立构的聚丙烯均聚物和富间规立构的丙烯的乙烯-丙烯共聚物的催化剂包括具有式(1)所代表结构的茂金属化合物(预催化剂),其具有C_s或准C_s对称性:

[0123] 

(1)

[0124] 其中:

[0125] M是锆或铪;

[0126] L^1是未取代的芴基、杂环戊二烯并环戊二烯基、或杂芴基、或具有一个或多个对称的或准对称的取代基的取代的芴基、杂环戊二烯并环戊二烯基、或杂芴基配体,每个取代基基团独立地为烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基的基团,任选地,两个或更多个相邻取代基可连接以形成取代的或未取代的饱和的、部分不饱和的、或芳族的环状或多环状的取代基;

[0127] L^2是环戊二烯基环或取代的环戊二烯基环,其在环的2位和5位有一个或多个对称或准对称取代基,每个取代基基团独立地为烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基的基团;

[0128] G是桥连基团;

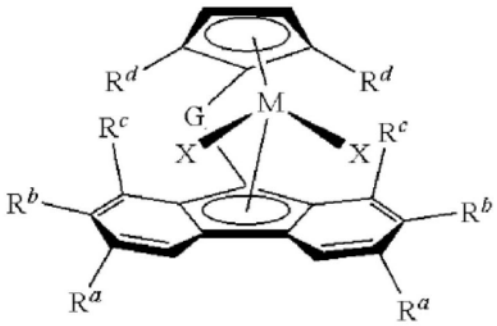
[0129] 每个X独立地为氢化物基团、烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基;或两个X连接并与金属原子键合以形成含约3至约20个碳原子的金属环状物环;或两个一起可以是烯烃、二烯烃、或芳炔配体;两个X可以独立地为卤素、醇盐、芳氧化物、酰胺、磷化物、或其他单价阴离子配体,或两个X也可以连接以形成双阴离子螯合配体。

[0130] 在式(1)的一些实施方案中,L^1是芴基或取代的芴基;例如芴基、2,7-二甲基芴基、

2,7-二乙基芴基、2,7-二丙基芴基、2,7-二丁基芴基、2,7-二苯基芴基、2,7-二氯芴基、2,7-二溴芴基、3,6-二甲基芴基、3,6-二乙基芴基、3,6-二丙基芴基、3,6-二丁基芴基、3,6-二苯基芴基、3,6-二氯芴基、3,6-二溴芴基、2,7-二叔丁基芴基、或1,1,4,4,7,7,10,10-八甲基-八氢二苯并芴基。最优选2,7-二叔丁基芴基、或芴基。在一些实施方案中,L^2是环戊二烯基。在一些实施方案中,G是亚甲基、二甲基亚甲基、二苯基亚甲基、二甲基亚甲硅基、二苯基亚甲硅基、二(4-三乙基甲硅烷基苯基)亚甲硅基、亚乙基、或二(对三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基,最优选为二甲基亚甲基、二苯基亚甲基、或二(对三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基。在一些实施方案中,每个X独立地为烃基或卤代,如甲基、苄基、氟代、或氯代。在一些实施方案中,M优选为锆。在可替代的实施方案中,M为铪。

[0131] 可使用的具有C_s或准C_s对称性的式(1)所代表的茂金属化合物(预催化剂)的子集由式(1a)表示:

(1a)

[0132] 

[0133] 其中M、G和X如式(1)所定义;

[0134] 每个R^a和R^b独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、甲锗烷基烃基、或极性基团,并且任选地,两个或更多个相邻取代基可连接以形成取代的或未取代的饱和的、部分不饱和的、或芳族的环状或多环状的取代基,条件是每个R^a相同的且每个R^b是相同的以使化合物是C_s对称的或准C_s对称的;

[0135] 每个R^c独立地是相对于另一个对称的或准对称的取代基,并且选自氢、或烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基基团;

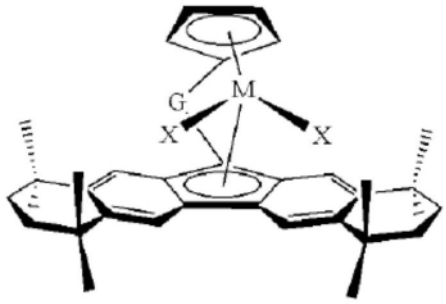
[0136] 每个R^d是相对于另一个的对称的或准对称的取代基,并且独立地选自氢、或烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基基团。

[0137] 在式(1a)的一些实施方案中,每个R^d、R^a和R^c是氢,并且每个R^b是氢、烃基、卤素、甲硅烷基烃基、或极性基团;如氢、甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、萊基、氟代、氯代、溴代、二甲基氨基、二乙基氨基、或甲氧基;如氢或丁基;如氢或叔丁基;如叔丁基。

[0138] 在式(1a)的其他实施方案中,每个R^d、R^b和R^c是氢,并且每个R^a独立地是氢、烃基、卤素、或甲硅烷基烃基;如氢、甲基、乙基、丙基、丁基、氟代、氯代、或溴代;如氢或丁基;如氢或叔丁基;如氢。

[0139] 仍在式(1a)的其他实施方案中,每个R^d和R^c均为氢,每个R^a和R^b连接在一起以形成稠合的部分饱和的六元碳环,每个这种稠合环可以被四个甲基取代基取代。这种配体结构如式(1b)所示:

(1b)

[0140] 

[0141] 仍在式(1a)的其他实施方案中,R^c和R^d是氢;每个R^a和R^b独立地是氢、溴、氯、甲基、乙基、丙基、丁基、或苯基,如R^a是氢,R^b是氢、甲基、乙基、丙基、或丁基;或R^b是氢,R^a是氢、甲基、乙基、丙基、或丁基。在一些实施方案中,R^a是氢,R^b是叔丁基、或氢。G可以是亚甲基、二甲基亚甲基、二苯基亚甲基、二甲基亚甲硅基、二苯基亚甲硅基、二(4-三乙基甲硅烷基苯基)亚甲硅基、亚乙基、二(对三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基,如二苯基亚甲基、二甲基亚甲基、二苯基亚甲硅基、和二甲基亚甲硅基;如二苯基亚甲基。每个X独立地是烃基、或卤代,如甲基、苄基、氟代、或氯代,如甲基或氯代。在一些实施方案中,M为锆。在其他实施方案中,M为铪。

[0142] 在本发明的一些优选实施方案中,对于式(1)、(1a)和/或(1b)的茂金属化合物,M是锆。

[0143] 在本发明的一些优选实施方案中,对于式(1)、(1a)和/或(1b)的茂金属化合物,X是甲基。

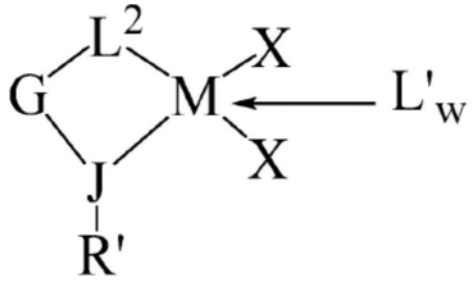
[0144] 在式(1a)的一些实施方案中,每个R^d、R^a和R^c为氢,并且每个R^b为甲基、乙基、丙基、丁基,其中最优选为叔丁基。

[0145] 在本发明的一些优选实施方案中,对于式(1a)和/或(1b)的茂金属化合物,G为二(对三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基。

[0146] 式(1)代表的预催化剂的实例可包括:二苯基亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)二氯化锆、亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)二氯化锆、二甲基亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)二氯化锆、二甲基亚甲硅基(环戊二烯基)(9-芴基)二氯化锆、二苯基亚甲硅基(环戊二烯基)(9-芴基)二氯化锆、亚乙基(环戊二烯基)(9-芴基)二氯化锆、二苯基亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)二甲基锆、亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)二甲基锆、二甲基亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)二甲基锆、二甲基亚甲硅基(环戊二烯基)(9-芴基)二甲基锆、二苯基亚甲硅基(环戊二烯基)(9-芴基)二甲基锆、亚乙基(环戊二烯基)(9-芴基)二甲基锆、二(对三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基(2,7-二叔丁基芴基)(环戊二烯基)二甲基锆、二苯基亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)二氯化铪、亚甲基-(环戊二烯基)(9-芴基)二氯化铪、二甲基亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)二氯化铪、二甲基亚甲硅基(环戊二烯基)(9-芴基)二氯化铪、二苯基亚甲硅基(环戊二烯基)(9-芴基)二氯化铪、亚乙基-(环戊二烯基)(9-芴基)二氯化铪、二苯基亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)二甲基铪、亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)二甲基铪、二甲基亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)二甲基铪、二甲基亚甲硅基(环戊二烯基)(9-芴基)二甲基铪、二苯基亚甲硅基-(环戊二烯基)(9-芴基)二甲基铪、亚乙基-(环戊二烯基)(9-芴基)二甲基铪和二(对三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基(2,7-二叔丁基芴基)(环戊二烯基)二甲基铪。在一些实施方案中,式(1)表示的预催化剂可以是二苯基亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)二甲基铪、二苯基亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)二甲基铪、二(对三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基(2,7-二叔

丁基芴基)(环戊二烯基)二甲基铪、二苯基亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)二甲基锆、二苯基亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)二甲基锆、或二(对三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基(2,7-二叔丁基芴基)(环戊二烯基)二甲基锆。在一些实施方案中,优选式1、1a和1b的锆基催化剂,例如二苯基亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)二甲基锆或二(对三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基(2,7-二叔丁基芴基)(环戊二烯基)二甲基锆。

[0147] 能够制备间规立构的聚丙烯均聚物和富间规立构的丙烯的乙烯-丙烯共聚物的催化剂还可以包括具有式(2)所代表结构的茂金属化合物(预催化剂),其具有C_s或准C_s对称性:

[0148] 

(2)

[0149] 其中:

[0150] M是铪、锆、或钛;

[0151] L^1是未取代的芴基、杂环戊二烯并环戊二烯基、或杂芴基、或具有一个或多个对称的或准对称的取代基的取代的芴基、杂环戊二烯并环戊二烯基、或杂芴基配体,每个取代基基团独立地为烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基的基团,任选地,两个或更多个相邻取代基可连接以形成取代的或未取代的饱和的、或部分不饱和的、或芳族的环状或多环状的取代基;

[0152] G是桥连基团;

[0153] J是来自第15族的杂原子,如N或P,如N;

[0154] R'是烃基、取代的烃基、卤代烃基、或取代的卤代烃基的基团;

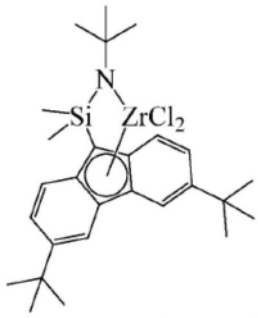
[0155] L'是中性路易斯碱,w代表与M结合的L'数量,其中w为0、1或2,任选地,L'和任一X可任意相互键合;

[0156] 每个X独立地为氢化物基团、烃基基团、取代的烃基基团、卤代烃基基团、取代的卤代烃基基团、甲硅烷基烃基基团、取代的甲硅烷基烃基基团、甲锗烷基烃基基团、或取代的甲锗烷基烃基基团;或两个X连接并与金属原子键合以形成含约3至约20个碳原子的金属环状物环;或两个一起可以是烯烃、二烯烃、或芳炔配体;两个X可以独立地为卤素、醇盐、芳氧化物、酰胺、磷化物、或其他单价阴离子配体,或两个X也可以连接以形成双阴离子螯合配体。

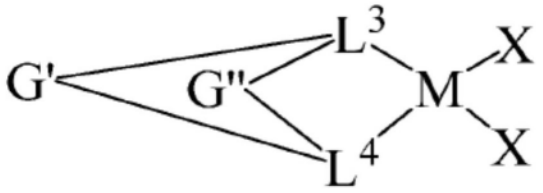
[0157] 在式(2)的一些实施方案中,L^1是芴基或取代的芴基;例如芴基、2,7-二甲基芴基、2,7-二乙基芴基、2,7-二丙基芴基、2,7-二丁基芴基、2,7-二苯基芴基、2,7-二氯芴基、2,7-二溴芴基、3,6-二甲基芴基、3,6-二乙基芴基、3,6-二丙基芴基、3,6-二丁基芴基、3,6-二苯基芴基、3,6-二氯芴基、3,6-二溴芴基、或1,1,4,4,7,7,10,10-八甲基-八氢二苯并芴基。在一些实施方案中,G是亚甲基、二甲基亚甲基、二苯基亚甲基、二甲基亚甲硅基、甲基苯基亚甲硅基、二苯基亚甲硅基、二(4-三乙基甲硅烷基苯基)亚甲硅基、亚乙基,如二苯基亚甲基、二苯基亚甲硅基、甲基苯基亚甲硅基、和二甲基亚甲硅基;如二甲基亚甲硅基。在一些实施

方案中,J是氮。在一些实施方案中,R'是烃基或卤代烃基,如C_3-C_{20}烃基,如以下的所有异构体(包括环状的和多环状的):丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、苄基、苯基、和取代的苯基,如叔丁基、新戊基、苄基、苯基、二异丙基苯基、金刚烷基、降冰片基、环己基、环辛基、环癸基、和环十二烷基,如叔丁基、金刚烷-1-基、降冰片-2-基、环己基、环辛基、和环十二烷基。在一些实施方案中,X是烃基或卤代,如甲基、苄基、氟代、或氯代,如甲基或氯代。在一些实施方案中,w为0(L'不存在),M为锆或钛。

[0158] 在一些实施方案中,式(2)的催化剂是:

[0159] 

[0160] 用于制备间规立构的聚丙烯均聚物和富间规立构的丙烯的乙烯-丙烯共聚物的催化剂还可以包括具有式(3)表示的结构的茂金属化合物(预催化剂),其具有C_s或准C_s对称性:

[0161] 

(3)

[0162] 其中:

[0163] M是铪或锆;

[0164] L^3是在环的4位任选地被取代的环戊二烯基环,取代基基团可选自烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基的基团;

[0165] L^4是取代的环戊二烯基环,其在环的3和5位上具有对称的或准对称的取代基,每个取代基基团独立地是烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基的基团;

[0166] G'和G"是桥连基团;

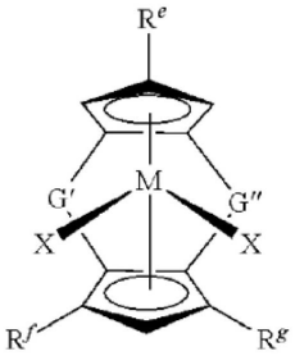
[0167] 每个X独立地为氢化物基团、烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基;或两个X连接并与金属原子键合以形成含约3至约20个碳原子的金属环状物环;或两个一起可以是烯烃、二烯烃、或芳炔配体;两个X可以独立地为卤素、醇盐、芳氧化物、酰胺、磷化物、或其他单价阴离子配体,或两个X也可以连接以形成双阴离子螯合配体。

[0168] 在式(3)中,L^3是环戊二烯基,或在环戊二烯基环的4位上被取代的烃基或甲硅烷基烃基取代的环戊二烯基,如环戊二烯基、4-甲基环戊二烯基、4-乙基环戊二烯基、4-丙基环戊二烯基、4-丁基环戊二烯基、4-戊基环戊二烯基、4-己基环戊二烯基、4-庚基环戊二烯基、3-辛基环戊二烯基、或4-三甲基甲硅烷基环戊二烯基,如环戊二烯基、4-异丙基环戊二

烯基、4-叔丁基环戊二烯基、4-(2,2-二甲基戊-3-基)环戊二烯基、4-(2,2-二甲基丁-3-基)环戊二烯基、或4-三甲基甲硅烷基环戊二烯基,如环戊二烯基、4-异丙基环戊二烯基、或4-三甲基甲硅烷基环戊二烯基。在一些实施方案中,L^4是在环戊二烯基环的3和5位上被取代的烃基或甲硅烷基烃基取代的环戊二烯基,如3,5-二甲基环戊二烯基、3,5-二乙基环戊二烯基、3,5-二丙基环戊二烯基、3,5-二丁基环戊二烯基、3,5-二戊基环戊二烯基、3,5-二己基环戊二烯基、3,5-二苄基环戊二烯基或3,5-双(三甲基甲硅烷基)环戊二烯基,如3,5-二甲基环戊二烯基、3,5-二异丙基环戊二烯基、3,5-二叔丁基环戊二烯基、3,5-二环戊基环戊二烯基、3,5-二戊-3-基环戊二烯基、3,5-二环己基环戊二烯基、3,5-二苄基环戊二烯基、或3,5-双(三甲基甲硅烷基)环戊二烯基,如3,5-二甲基环戊二烯基、3,5-二异丙基环戊二烯基、3,5-二叔丁基环戊二烯基、3,5-二苄基环戊二烯基、或3,5-双(三甲基甲硅烷基)环戊二烯基。在一些实施方案中,每个G'和G"是亚甲基、二甲基亚甲基、二甲基亚甲硅基,如二甲基亚甲基或二甲基亚甲硅基;如二甲基亚甲硅基。在一些实施方案中,每个X是烃基或卤代,如甲基、苄基、氟代、或氯代,如甲基或氯代。在一些实施方案中,M是锆。在可替代的实施方案中,M是铪。

[0169] 可使用的式(3)表示的茂金属化合物(预催化剂)的子集包括式(3a)表示的具有C_s或准C_s对称性的那些:

(3a)

[0170] 

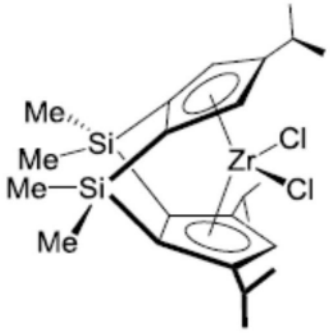
[0171] 其中M、G'、G"和X如式(3)所定义;

[0172] R^e选自氢、或烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基基团;

[0173] 每个R^f和R^g选自烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基,条件是每个R^f和R^g选择为允许化合物是C_s对称的或准C_s对称的。

[0174] 在式(3a)的一些实施方案中,每个R^f和R^g独立地为烃基或甲硅烷基烃基,如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、苄基、或三甲基甲硅烷基,如甲基、异丙基、叔丁基、环戊基、戊-3-基、环己基、苄基、或三甲基甲硅烷基,如甲基、异丙基、叔丁基、苄基、或三甲基甲硅烷基。在一些实施方案中,R^e是氢、烃基、或甲硅烷基烃基,如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、或三甲基甲硅烷基;如氢、异丙基、叔丁基、2,2-二甲基戊-3-基、2,2-二甲基丁-3-基、或三甲基甲硅烷基,如氢、异丙基、或三甲基甲硅烷基。

[0175] 在一些实施方案中,式(3)的催化剂是:

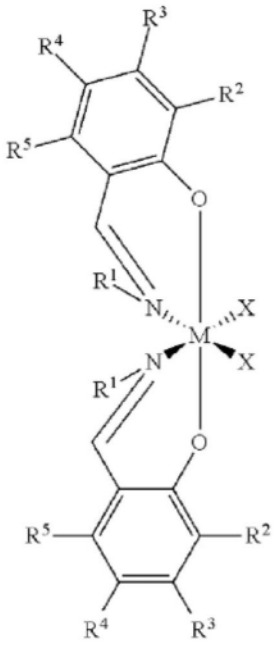
[0176] 

。

[0177] 在式1、1a、1b、2、3或3a的一些实施方案中,G、G'和G"选自R^*_2C、R^*_2Si、R^*_2Ge、$R^*_2CCR^*_2$、R*C=CR*、$R^*_2CSiR^*_2$、$R^*_2SiSiR^*_2$、R*B、R^*_2C—BR*、R*N、R*P、O、S和Se,其中每个R*独立选自氢、含C_1-C_{20}的烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基取代基,并且任选地,两个或更多个相邻R*可连接以形成取代的或未取代的饱和的、部分不饱和的环状或多环状的取代基。在一些实施方案中,G、G'和G"选自R^*_2C、R^*_2Si、R^*_2Ge、$R^*_2CCR^*_2$、R*B、R*N、R*P、O、S、和Se,其中每个R*独立选自氢、含C_1-C_{20}的烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基取代基,并且任选地,两个或更多个相邻R*可连接以形成取代的或未取代的饱和的、部分不饱和的环状或多环状的取代基。在一些实施方案中,G、G'和G"选自R^*_2C、R^*_2Si、和$R^*_2CCR^*_2$,其中每个R*独立选自氢、含C_1-C_{20}的烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基取代基,并且任选地,两个或更多个相邻R*可连接以形成取代的或未取代的饱和的、部分不饱和的环状或多环状的取代基。

[0178] 本文所述的能够制备间规立构的聚丙烯聚合物和富间规立构的乙烯-丙烯共聚物的催化剂还可包括具有式(4)表示的结构的化合物(预催化剂),其具有C_2对称性:

(4)

[0179] 

[0180] 其中:

[0181] M是锆或钛;

[0182] O是氧;

[0183] N是氮;

[0184] R^1是烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基,如R^1是卤代烃基;

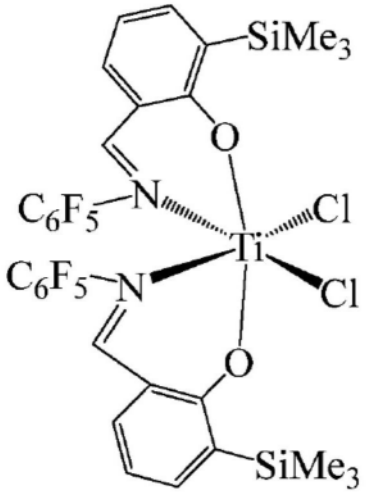
[0185] R^2是烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基,如R^2是具有三个或更多个碳原子的烃基或具有三个或更多个碳原子的甲硅烷基烃基;

[0186] R^3、R^4和R^5各自独立地为氢、或烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基,如R^3、R^4和R^5为氢;

[0187] 每个X独立地为氢化物基团、烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基;或两个X连接并与金属原子键合以形成含约3至约20个碳原子的金属环状物环;或两个一起可以是烯烃、二烯烃、或芳炔配体;两个X可以独立地为卤素、醇盐、芳氧化物、酰胺、磷化物、或其他单价阴离子配体,或两个X也可以连接以形成双阴离子螯合配体。

[0188] 在式(4)的一些实施方案中,R^1是烃基或卤代烷基基团,如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、苄基、苯基、甲基苯基、二甲基苯基、乙基苯基、二乙基苯基、丙基苯基、二丙基苯基、全氟苯基、三氟苯基、二氟苯基、或氟苯基,如苯基、2-甲基苯基、2,6-二甲基苯基、2-异丙基苯基、全氟苯基、2,4,6-三氟苯基、2,6-二氟苯基、3,5-二氟苯基、或4-氟苯基,如全氟苯基。在一些实施方案中,R_2是烃基或甲硅烷基烃基,如C_3-C_{12}烃基或C_3-C_{12}甲硅烷基烃基,如丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、枯基、或三甲基甲硅烷基,如异丙基、叔丁基、枯基、或三甲基甲硅烷基,如叔丁基或三甲基甲硅烷基。在一些实施方案中,R^3、R^4和R^5独立地是氢或烃基基团。在一些实施方案中,每个X是烃基、或卤代,例如甲基、苄基、氟代、或氯代,如甲基、或氯代。在一些实施方案中,M是钛。

[0189] 在一些实施方案中,式(4)的催化剂化合物是:

[0190] 

。

[0191] 活化剂和催化剂活化

[0192] 术语“共催化剂”和“活化剂”在本文中可互换使用,并定义为可通过将中性预催化剂化合物转化为催化活性阳离子化合物来活化上述预催化剂化合物中的任何一种的任何化合物。例如,非限制性活化剂包括铝氧烷、烷基铝、离子化活化剂(其可以是中性的(路易斯酸活化剂)或离子的(离子活化剂))、和常规类型的共催化剂。活化剂可以包括铝氧烷化合物、改性的铝氧烷化合物、或离子化阴离子前体化合物,其夺取反应性的σ-结合的金属配

体,使金属络合物阳离子化并提供电荷平衡的非配位或弱配位阴离子。

[0193] 铝氧烷活化剂可用作本文所述的催化剂体系中的活化剂。铝氧烷通常是包含-Al(R^1)-O-亚-单元的低聚化合物,其中R^1是烷基基团。铝氧烷的实例包括甲基铝氧烷(MAO)、改性的甲基铝氧烷(MMAO)、乙基铝氧烷、和异丁基铝氧烷。烷基铝氧烷和改性的烷基铝氧烷适合用作催化剂活化剂,尤其是当可夺取的配体为烷基、卤化物、醇盐、或酰胺时。也可以使用不同的铝氧烷和改性的铝氧烷的混合物。可以使用视觉上澄清的甲基铝氧烷。可以通过过滤浑浊或胶化的铝氧烷得到澄清溶液,或者可从浑浊的溶液中倾倒出澄清的铝氧烷。一种有用的铝氧烷是3A型改性的甲基铝氧烷(MMAO)共催化剂(可商购自Akzo Chemicals,Inc.,商品名为Modified Methylalumoxane type 3A,受专利号为第5,041,584号的美国专利保护)。另一种有用的铝氧烷是固体聚甲基铝氧烷,如US 9,340,630、US 8,404,880和US 8,975,209所述。

[0194] 当活化剂是铝氧烷(改性的或未改性的)时,至少一个实施方案选择活化剂的最大用量,通常为催化剂化合物(每个金属催化位点)的最高达5000倍的摩尔过量的Al/M。活化剂与催化剂化合物的最小摩尔比为1:1。替代合适的范围包括1:1至500:1,或者1:1至200:1,或者1:1至100:1,或者1:1至50:1。

[0195] 在替代的实施方案中,本文所述的聚合方法中很少使用或不使用铝氧烷。例如,铝氧烷以0mol%存在,或者铝氧烷以铝与催化剂化合物过渡金属的摩尔比小于500:1,如小于300:1,如小于100:1,如小于1:1存在。

[0196] 路易斯酸活化剂包括三苯基硼、三全氟苯基硼、三全氟苯基铝,但不包括被称为铝氧烷的活化剂类别。离子活化剂包括二甲基苯胺基(dimethylanilinium)四全氟苯基硼酸盐、三苯基碳鎓(carbenium)四全氟苯基硼酸盐、二甲基苯胺基四全氟苯基铝酸盐。路易斯酸活化剂和离子活化剂被称为化学计量活化剂,因为与铝氧烷活化剂(需要相对于过渡金属化合物过量的活化剂)相比,所需的活化剂与过渡金属化合物的摩尔比相对较低。

[0197] 也可使用中性或离子活化剂,如三(正丁基)铵四(五氟苯基硼酸盐)、三全氟苯基硼、三全氟萘基硼、多卤代杂硼烷阴离子、硼酸、或其组合。

[0198] 化学计量的活化剂(有时与共活化剂组合使用)可用在生产本文所述的间规立构的聚丙烯均聚物和富间规立构的乙烯-丙烯共聚物中。

[0199] 例如,可以使用的活化剂为如三烷基铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二烷基苯胺基四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺基)四(五氟苯基)硼酸盐、三烷基铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、N,N-二烷基苯胺基四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、三烷基铵四(全氟萘基)硼酸盐、N,N-二烷基苯胺基四(全氟萘基)硼酸盐、三烷基铵四(全氟联苯基)硼酸盐、N,N-二烷基苯胺基四(全氟联苯基)硼酸盐、三烷基铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、N,N-二烷基苯胺基四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、N,N-二烷基-(2,4,6-三甲基苯胺基)四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、二(异丙基)铵四(五氟苯基)硼酸盐(其中烷基为甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基、或叔丁基)。

[0200] 在至少一个实施方案中,活化剂是以下的一种或多种:N,N-二甲基苯胺基四(全氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺基四(全氟萘基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺基四(全氟联苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺基四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(全氟萘基)

硼酸盐、三苯基碳鎓四(全氟联苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(全氟苯基)硼酸盐、三甲基铵四(全氟萘基)硼酸盐、三乙基铵四(全氟萘基)硼酸盐、三丙基铵四(全氟萘基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(全氟萘基)硼酸盐、三(叔丁基)铵四(全氟萘基)硼酸盐、N,N-二乙基苯胺基四(全氟萘基)硼酸盐、N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺基)四(全氟萘基)硼酸盐、莕鎓(tropillium)四(全氟萘基)硼酸盐、双(氢化牛脂)甲基铵四(全氟苯基)硼酸盐、双(氢化牛脂)甲基铵四(全氟萘基)硼酸盐、双十八烷基甲基铵四(全氟苯基)硼酸盐、和双十八烷基甲基铵四(全氟萘基)硼酸盐。其他有用的活化剂包括:N-甲基-4-十九烷基-N-十八烷基苯胺基[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-甲基-4-十六烷基-N-十八烷基苯胺基[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-甲基-4-十四烷基-N-十八烷基苯胺基[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-甲基-4-十二烷基-N-十八烷基苯胺基[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-甲基-4-癸基-N-十八烷基苯胺基[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-甲基-4-辛基-N-十八烷基苯胺基[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-甲基-4-己基-N-十八烷基苯胺基[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-甲基-4-丁基-N-十八烷基苯胺基[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-甲基-4-十八烷基-N-癸基苯胺基[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-甲基-4-十九烷基-N-十二烷基苯胺基[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-甲基-4-十九烷基-N-十四烷基苯胺基[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-甲基-4-十九烷基-N-十六烷基苯胺基[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-乙基-4-十九烷基-N-十八烷基苯胺基[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-甲基-N,N-双十八烷基铵[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-甲基-N,N-双十六烷基铵[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-甲基-N,N-双十四烷基铵[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-甲基-N,N-双十二烷基铵[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-甲基-N,N-双癸基铵[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-甲基-N,N-双辛基铵[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-乙基-N,N-双十八烷基铵[四(全氟苯基)硼酸盐]、N,N-双(十八烷基)甲苯基铵[四(全氟苯基)硼酸盐]、N,N-双(十六烷基)甲苯基铵[四(全氟苯基)硼酸盐]、N,N-双(十四烷基)甲苯基铵[四(全氟苯基)硼酸盐]、N,N-双(十二烷基)甲苯基铵[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-十八烷基-N-十六烷基-甲苯基铵[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-十八烷基-N-十六烷基-甲苯基铵[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-十八烷基-N-十四烷基-甲苯基铵[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-十八烷基-N-十二烷基-甲苯基铵[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-十八烷基-N-癸基-甲苯基铵[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-十六烷基-N-十四烷基-甲苯基铵[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-十六烷基-N-十二烷基-甲苯基铵[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-十六烷基-N-癸基-甲苯基铵[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-十四烷基-N-十二烷基-甲苯基铵[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-十四烷基-N-癸基-甲苯基铵[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-十二烷基-N-癸基-甲苯基铵[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-甲基-N-十八烷基苯胺基[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-甲基-N-十六烷基苯胺基[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-甲基-N-十四烷基苯胺基[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-甲基-N-十二烷基苯胺基[四(全氟苯基)硼酸盐]、N-甲基-N-癸基苯胺基[四(全氟苯基)硼酸盐]、和N-甲基-N-辛基苯胺基[四(全氟苯基)硼酸盐]。

[0201] 中性化学计量的活化剂的实例包括三取代的硼、碲、铝、镓和铟、或其混合物。三个取代基基团各自独立地选自烷基、烯基、卤素、取代的烷基、芳基、芳基卤化物、烷氧基、和卤化物。例如,三个取代基基团独立选自卤素、单环或多环(包括卤代)的芳基、烷基、和烯基化合物、及其混合物,例如可以是具有1至20个碳原子的烯基基团、具有1至20个碳原子的烷基基团、具有1至20个碳原子的烷氧基基团、和具有3至20个碳原子的芳基基团(包括取代的芳

基)。在一些实施方案中,三个取代基基团是具有1至4个碳原子的烷基基团、苯基、萘基、或其混合物。在一些实施方案中,三个取代基基团是卤代的(如氟化)芳基基团。在一些实施方案中,中性化学计量的活化剂为三(全氟苯基)硼或三(全氟萘基)硼。

[0202] 离子化学计量的活化剂化合物可能包含活性质子,或与离子化化合物的剩余离子相关但不配位或仅松散配位的一些其他阳离子。此类化合物在以下进行描述:欧洲出版物EP-A-0 570 982、EP-A-0 520 732、EP-A-0 495 375、EP-B1-0 500 944、EP-A-0 277 003和EP-A-0 277 004,以及美国专利第5,153,157号、第5,198,401号、第5,066,741号、第5,206,197号、第5,241,025号、第5,384,299号、第5,502,124号、US2021079537、WO2021/086467、US2019/0330169、US2019/0330392、和第5,972,823号,所有这些均通过引用并入本文。

[0203] 离子催化剂可通过过渡金属化合物与活化剂(如$B(C_6F_6)_3$)反应来制备,活化剂与过渡金属化合物的可水解配体(X')反应后形成阴离子(如$[B(C_6F_5)_3(X')]^-$),其可稳定该反应生成的阳离子过渡金属物质。催化剂可以用离子化合物或组合物的活化剂成分制备。然而,也可以考虑使用中性化合物制备活化剂。

[0204] 在该方法中使用的离子催化剂体系的制备中用作活化剂组分的化合物包括阳离子和相容的非配位阴离子,所述阳离子可以是能够提供质子的布朗斯台德酸(Brønsted acid),所述阴离子相对较大(庞大的),能够稳定两种化合物结合时形成的活性催化剂物质,并且所述阴离子具有足够的易变性,可被烯属的二烯烃和炔属的不饱和物质或其他中性路易斯碱(如醚、腈等)替换。EPA277,003和EPA 277,004(1988年出版)中公开了两类相容的非配位阴离子:1)阴离子配位络合物,包含多个与中心带电荷的金属或类金属核心共价配位并将其屏蔽的亲脂性基团;2)阴离子,包含多个硼原子,如碳硼烷、金属碳硼烷、和硼烷。

[0205] 在至少一个实施方案中,离子化学计量的活化剂包含阳离组分和阴离子组分,可用下式表示:

[0206] $(L^{**}-H)_d^+(A^{d-})$

[0207] 其中:

[0208] L**是中性路易斯碱;H是氢;(L**-H)+是布朗斯台德酸;A^{d-}是具有电荷d-的非配位阴离子,d是1到3的整数。

[0209] 阳离子组分($(L^{**}-H)_d+$)可包括布朗斯台德酸(如质子或质子化的路易斯碱)、或可还原的路易斯酸,其能够在烷基化后质子化预催化剂的部分(如烷基或芳基)或从预催化剂夺取部分(如烷基或芳基)。

[0210] 活化阳离子$(L^{**}-H)_d+$可以是布朗斯台德酸,能够向烷基化的过渡金属催化前体提供质子,从而产生过渡金属阳离子,包括铵、氧鎓、鏻、硅正离子(silylium)、及其混合物,如甲胺、苯胺(aniline)、二甲胺、二乙胺、N-甲基苯胺、二苯胺、三甲胺、三乙胺、N,N-二甲基苯胺、甲基二苯胺、吡啶、对溴-N,N-二甲基苯胺、对硝基-N,N-二甲基苯胺的铵,来自三乙基膦、三苯基膦和二苯基膦的鏻,来自醚如二甲醚、二乙醚、四氢呋喃和二噁烷的氧鎓,来自硫醚如二乙基硫醚和四氢噻吩的锍,及其混合物。活化阳离子$(L^{**}-H)_d+$也可以是诸如银、鎓(tropylium)、碳正离子(carbenium)、二茂铁正离子(ferrocenium)、和混合物的

基团,如碳正离子和二茂铁正离子;如三苯基碳鎓。阴离子组分A^{d-}包括具有式$[M^{k+}Q_n]^{d-}$的那些,其中k是1至3的整数;n是2至6的整数;n-k=d;M是选自元素周期表第13族的元素,如硼或铝,Q独立地是氢化物、桥连的或未桥连的二烷基酰胺基、卤化物、醇盐、芳氧化物、烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、和卤取代的烃基基团,所述Q具有最高达20个碳原子,条件是Q是卤化物的情况不超过一次。例如,每个Q是具有1至20个碳原子的氟代烃基基团,如每个Q是氟代芳基基团,如每个Q是五氟芳基基团。合适的A^{d-}的实例还包括美国专利第5,447,895号中所公开的二硼化合物,其通过引用全部并入本文。

[0211] 在一些实施方案中,在制备本公开的催化剂时,可用作非配位阴离子活化剂与共活化剂组合的硼化合物是三取代的铵盐,例如:三甲基铵四苯基硼酸盐、三乙基铵四苯基硼酸盐、三丙基铵四苯基硼酸盐、三(正丁基)铵四苯基硼酸盐、三(叔丁基)铵四苯基硼酸盐、N,N-二甲基苯胺基四苯基硼酸盐、N,N-二乙基苯胺基四苯基硼酸盐、N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺基)四苯基硼酸盐、三甲基铵四(五氟苯基)硼酸盐、三乙基铵四(五氟苯基)硼酸盐、三丙基铵四(五氟苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、三(仲丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺基四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二乙基苯胺基四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺基)四(五氟苯基)硼酸盐、三甲基铵四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、三乙基铵四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、三丙基铵四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、二甲基(叔丁基)铵四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺基四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、N,N-二乙基苯胺基四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺基)四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、三甲基铵四(全氟萘基)硼酸盐、三乙基铵四(全氟萘基)硼酸盐、三丙基铵四(全氟萘基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(全氟萘基)硼酸盐、三(叔丁基)铵四(全氟萘基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺基四(全氟萘基)硼酸盐、N,N-二乙基苯胺基四(全氟萘基)硼酸盐、N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺基)四(全氟萘基)硼酸盐、三甲基铵四(全氟联苯基)硼酸盐、三乙基铵四(全氟联苯基)硼酸盐、三丙基铵四(全氟联苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(全氟联苯基)硼酸盐、三(叔丁基)铵四(全氟联苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺基四(全氟联苯基)硼酸盐、N,N-二乙基苯胺基四(全氟联苯基)硼酸盐、N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺基)四(全氟联苯基)硼酸盐、三甲基铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、三乙基铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、三丙基铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、三(叔丁基)铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺基四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、N,N-二乙基苯胺基四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺基)四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、和二烷基铵盐如二(异丙基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、和二环己基铵四(五氟苯基)硼酸盐;以及其他盐如三(邻甲苯基)鏻四(五氟苯基)硼酸盐、三(2,6-二甲基苯基)鏻四(五氟苯基)硼酸盐、𬟁鎓(tropillium)四苯基硼酸盐、三苯基碳鎓四苯基硼酸盐、三苯基鏻四苯基硼酸盐、三乙基硅正离子四苯基硼酸盐、重氮苯基四苯基硼酸盐、𬟁鎓四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(全氟苯基)硼酸盐、三苯基鏻四(五氟苯基)硼酸盐、三乙基硅正离子四(五氟苯基)硼酸盐、重氮苯基四(五氟苯基)硼酸盐、𬟁鎓四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸

盐、三苯基碳鎓四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、三苯基鏻四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、三乙基硅正离子四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、重氮苯基四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐、茂鎓四(全氟萘基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(全氟萘基)硼酸盐、三苯基鏻四(全氟萘基)硼酸盐、三乙基硅正离子四(全氟萘基)硼酸盐、重氮苯基四(全氟萘基)硼酸盐、茂鎓四(全氟联苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(全氟联苯基)硼酸盐、三苯基鏻四(全氟联苯基)硼酸盐、三乙基硅正离子四(全氟联苯基)硼酸盐、重氮苯基四(全氟联苯基)硼酸盐、茂鎓四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、三苯基鏻四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、三乙基硅正离子四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、和重氮苯基四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐。

[0212] 在一些实施方案中,非配位阴离子活化剂$(L^{**}-H)_d^+(A^{d-})$是N,N-二甲基苯胺基四(全氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺基四(全氟萘基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺基四(全氟联苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺基四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(全氟萘基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(全氟联苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、或三苯基碳鎓四(全氟苯基)硼酸盐。

[0213] 催化剂前体也可以用共催化剂或活化剂活化,该共催化剂或活化剂包括不含类金属环戊二烯离子的非配位阴离子,如美国专利公开2002/0058765A1所述,就本公开而言,需要在催化剂前体中添加共活化剂。“相容的”非配位阴离子是指在最初形成的络合物分解时不会降解为中性的阴离子。此外,阴离子不会将阴离子取代基或片段转移至阳离子,从而导致其形成中性过渡金属化合物和阴离子的中性副产物。根据本公开使用的示例性非配位阴离子是那些相容的、在平衡其离子电荷+1的意义上稳定过渡金属络合物阳离子,并且仍保留足够的可能性以允许在聚合过程中被烯键式或炔键式不饱和单体置换的阴离子。这些类型的共催化剂有时会与清除剂(例如但不限于三异丁基铝、三正辛基铝、三正己基铝、三乙基铝、或三甲基铝)一起使用。

[0214] 所公开的方法还可采用最初为中性路易斯酸,但与烷基化过渡金属化合物反应后形成阳离子金属络合物和非配位阴离子、或者两性离子络合物的共催化剂化合物或活化剂化合物。烷基化茂金属化合物由催化剂前体和共活化剂反应形成。例如,三(五氟苯基)硼或铝作用于夺取烃基配体,生成公开的阳离子过渡金属络合物和稳定的非配位阴离子,参见EP-A-0 427 697和EP-A-0 520 732所示出的类似的第4族茂金属化合物。此外,参见EP-A-0 495 375中的方法和化合物。关于使用类似的第4族化合物形成两性离子络合物,参见美国专利第5,624,878号;第5,486,632号和第5,527,929号。

[0215] 本领域已知的其他中性路易斯酸也适用于夺取形式上的阴离子配体。具体参见E.Y.-X.Chen和T.J.Marks的综述文章“Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization:Activators,Activation Processes,and Structure-Activity Relationships”,Chem.Rev.,100,1391-1434(2000)。

[0216] 当非配位阴离子活化剂的阳离子是布朗斯台德酸如质子或质子化的路易斯碱(不包括水),或可还原的路易斯酸如二茂铁或银阳离子,或碱金属或碱土金属阳离子如钠、镁

或锂阳离子时,催化剂-前体与活化剂的摩尔比可以是任意比例。所述活化剂化合物的组合也可用于活化。

[0217] 当使用离子或中性化学计量的活化剂(如NCA)时,催化剂-前体与活化剂的摩尔比为1:10至1:1、1:10至10:1、1:10至2:1、1:10至3:1、1:10至5:1、1:2至1.2:1、1:2至10:1、1:2至2:1、1:2至3:1、1:2至5:1、1:3至1.2:1、1:3至10:1、1:3至2:1、1:3至3:1、1:3至5:1、1:5至1:1、1:5至10:1、1:5至2:1、1:5至3:1、1:5至5:1、1:1至1:1.2。催化剂-前体与共活化剂的摩尔比为1:500至1:1、1:100至100:1、1:75至75:1、1:50至50:1、1:25至25:1、1:15至15:1、1:10至10:1、1:5至5:1、1:2至2:1、1:100至1:1、1:75至1:1、1:50至1:1、1:25至1:1、1:15至1:1、1:10至1:1、1:5至1:1、1:2至1:1、1:10至2:1。

[0218] 在一些实施方案中,活化剂和活化剂/共活化剂组合包括二甲基苯胺基四(五氟苯基)硼酸盐或三(五氟苯基)硼、或三烷基铝与二甲基苯胺基四(五氟苯基)硼酸盐或三(五氟苯基)硼的混合物。在一些实施方案中,清除剂化合物与活化剂一起使用。用作清除剂的典型铝或硼烷基组分由通式$R^xJ'Z'_2$表示,其中J'是铝或硼,R^x如上文所定义,每个Z'独立地是R^x或不同的单价阴离子配体,如卤素(Cl、Br、I)、烷氧基(OR^x)等。烷基铝可包括三乙基铝、二乙基氯化铝、三异丁基铝、三正辛基铝、三正己基铝、三甲基铝等。烷基硼可以包括三乙基硼。清除剂化合物可以是铝氧烷和改性的铝氧烷,包括甲基铝氧烷和改性的甲基铝氧烷。

[0219] 在一些实施方案中,预催化剂和或活化剂在进入反应器之前与烷基铝化合物(如三烷基铝化合物)组合。例如,烷基铝化合物可由式R_3Al表示,其中每个R独立地为C_1至C_{20}烷基基团;例如,R基团独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、正丁基、戊基、异戊基、正戊基、己基、异己基、正己基、庚基、辛基、异辛基、正辛基、壬基、异壬基、正壬基、癸基、异癸基、正癸基、十一烷基、异十一烷基、正十一烷基、十二烷基、异十二烷基、和正十二烷基,如异丁基、正辛基、正己基、和正十二烷基。在一些实施方案中,烷基铝化合物选自三异丁基铝、三正辛基铝、三正己基铝、和三正十二烷基铝。

[0220] 链转移剂

[0221] 本公开的聚合方法可包括在链转移剂或链穿梭(shuttling)剂存在下的聚合。

[0222] 链转移剂包括由式:R_3Al表示的烷基铝化合物,其中每个R独立地为C_1至C_{18}烷基基团,例如每个R独立地选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、正丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、异己基、正庚基、异庚基、正辛基、异辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、及其类似物。

[0223] 在该方法中,氢也可以用作反应中有用的链转移剂。在一些实施方案中,替代的链转移剂可用于本文所述的方法中,从而在没有氢或使用量有限的情况下减少对氢的需求。在一些实施方案中,链转移剂包括二乙基锌和三烷基铝,如三异丁基铝、三正辛基铝、三乙基铝等,或其混合物。

[0224] 在一些实施方案中,链转移剂可以以链转移剂与过渡金属化合物的摩尔比为1:1至150:1使用。在至少一个实施方案中,链转移剂与过渡金属化合物的摩尔比可以大于5:1,或大于10:1,或大于20。同样,链转移剂与过渡金属化合物的摩尔比可以小于120:1,或小于100:1,或小于80:1。

[0225] 聚合方法

[0226] 富间规立构的乙烯-丙烯共聚物可以通过乙烯和丙烯与至少一种催化剂接触以本领域已知的任何方式生产。可以使用本领域已知的任何均相、本体相、溶液(包括超临界)相、浆态相(slurry-phase)和气相聚合方法。这些方法可以以批次模式、半批次模式、或连续模式运行。这些方法也可以在具有单个反应器或具有串联和/或并联配置的多个反应器的系统中运行。优选均相聚合方法。均相聚合方法被定义为在聚合条件下至少90重量%的产物可溶于反应介质中的方法。单体本身也可用作本体聚合方法中的溶剂/稀释剂。本体方法通常是指至反应器的所有进料中的单体浓度都为70体积%或更多。或者,反应介质中不存在或不添加溶剂或稀释剂(除了少量用作催化剂体系的载体或其他添加剂,或通常与单体一起存在的量,如丙烯中的丙烷)。

[0227] 用于聚合的合适稀释剂/溶剂包括非配位惰性液体。实例包括直链和支链烃,如异丁烷、丁烷、戊烷、异戊烷、己烷、异己烷、庚烷、辛烷、十二烷、及其混合物;正链烷烃(如ExxonMobil Chemical Company,Houston,Texas的Norpar溶剂)、或异链烷烃溶剂(如ExxonMobil Chemical Company,Houston,Texa的Isopar溶剂)(Isopar™);环烃和脂环烃,如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷、及其混合物;芳族化合物和烷基取代的芳族化合物,如甲苯、和或二甲苯、和或乙苯;全卤化的烃,如全氟化C_{4-10}烷烃、氯苯。也可使用上述任何烃溶剂的混合物。合适的溶剂还包括可作为单体或共聚用单体的液态烯烃,包括乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、及其混合物。在优选的实施方案中,用作溶剂的为脂肪烃溶剂,如异丁烷、丁烷、戊烷、异戊烷、己烷、异己烷、庚烷、辛烷、十二烷、及其混合物;环状烃和脂环状烃,如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷、及其混合物。在另一实施方案中,溶剂不是芳族化合物,优选地,基于溶剂的重量,溶剂中存在的芳族化合物小于1重量%,优选地小于0.5重量%,优选地,小于0重量%。

[0228] 优选的聚合可以在任何适合获得所需聚合物的温度和/或压力下进行。典型的温度和/或压力包括范围为约50℃至约200℃、约55℃至约150℃、约58℃至约120℃、优选地约60℃至约110℃、优选地约60℃至约90℃的温度;以及范围为约0.35MPa至约14MPa,优选地约2MPa至约13MPa,优选地约4MPa至约13MPa,优选地约7MPa至约12MPa,优选地约9MPa至约11.5MPa,优选地约9MPa至约11MPa的压力。在一些催化剂体系中,乙烯-丙烯共聚物的间规立构度随聚合温度而变化,温度的选择可由期望的乙烯-丙烯共聚物的间规立构度的水平来确定。在一个实施方案中,聚合在60℃或更高的温度进行,温度上限为120℃,压力为9.5MPa或更高。

[0229] 在一个实施方案中,聚合在TP1或更高的聚合温度进行,其中TP1＝0.9*EXP(-0.005*rr)。优选地,聚合温度为至少TP2,其中TP2＝1.15*EXP(-0.006*rr)。TP1和TP2的单位是℃,并且rr是使用^{13}C NMR测量的间规立构的乙烯-丙烯共聚物的三元组立构规整指数。

[0230] 在一些实施方案中,氢气以0.001至50psig(0.007至345kPa),优选地0.01至25psig(0.07至172kPa),更优选地0.1至10psig(0.7至70kPa)的分压存在于聚合反应器中。在一些实施方案中,不向聚合反应器中添加氢气,即氢气可以来自其他来源,例如氢气生成催化剂,但不添加至反应器。或者,进料中的氢气浓度为10000ppm或更低,优选地,5000ppm或更低。

[0231] 当聚合在连续工艺中进行时,催化剂具有的催化剂活性通常高于10,000kg聚合

物/kg催化剂或更多,20,000kg聚合物/kg催化剂或更多,50,000kg聚合物/kg催化剂或更多,100,000kg聚合物/kg催化剂或更多。同样,根据聚合物产量和进入反应区的单体重量,烯烃单体的转化率为至少10%,优选地20%或更多,优选地30%或更多,优选地50%或更多,优选地80%或更多。

[0232] 催化剂和活化剂可以溶液、纯液体、悬浮物、或浆料的形式输送,可以单独输送至反应器,在进入反应器之前在线活化,也可以预活化并以活化溶液或浆料的形式泵送至反应器。在一个实施方案中,催化剂和活化剂可以干粉或浆料的形式进料到聚合反应器中,而无需通过将催化剂溶解到载体溶剂中来制备均质催化剂溶液。

[0233] 富间规立构的乙烯-丙烯共聚物还可包括至少一种其它单体,并可以本领域已知的任何方式通过乙烯、丙烯和至少一种其它单体与至少一种催化剂接触来制备。合适的其它单体包括取代的或未取代的C2至C40α烯烃,优选地C2至C20α烯烃,优选地C2至C12α烯烃,优选地丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一烯、十二烯、及其异构体。在本发明的优选实施方案中,单体包括丙烯和任选的共聚单体,共聚单体包括乙烯或C4至C40烯烃中的一种或多种,优选地C4至C20烯烃,或优选地C6至C12烯烃。C4至C40烯烃单体可以是线性的、分支的、或环状的。C4至C40环状烯烃可以是取代的(strained)或未取代的(unstrained)单环的或多环的,并且可以任选地包括杂原子和/或一个或多个官能团。示例性C2至C40烯烃单体和任选的共聚单体包括丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一烯、十二烯、降冰片烯、降冰片二烯、二环戊二烯、环戊烯、环庚烯、环辛烯、环辛二烯、环十二烯、7-氧代降冰片烯、7-氧代降冰片二烯、其取代的衍生物、及其异构体,优选地,己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十二烯、环辛烯、1,5-环辛二烯、1-羟基-4-环辛烯、1-乙酰氧基-4-环辛烯、5-甲基环戊烯、环戊烯、二环戊二烯、降冰片烯、降冰片二烯、及其各自的同系物和衍生物,优选地,降冰片烯、降冰片二烯、和二环戊二烯。优选地,聚合物为富间规立构的乙烯-丙烯-己烯三元共聚物或富间规立构的乙烯-丙烯-辛烯三元共聚物。

[0234] 聚合反应可在以串联或并联配置的多个反应器中进行。在一个实施方案中,共聚物是第一聚合物组分和第二聚合物组分的反应器共混物。因此,共聚物的共聚用单体含量可通过调整第一聚合物组分的共聚用单体含量,调整第二聚合物组分的共聚用单体含量,和/或调整共聚物中第一聚合物组分与第二聚合物组分的比例来调整。

[0235] 根据多个实施方案的富间规立构的乙烯-丙烯共聚物可以是至少两种富间规立构的乙烯-丙烯共聚物的共混物。共混物可以使用两个或更多个串联或并联的反应器制备。优选地,共混物具有双峰分子量分布或宽分子量分布(MWD>3.0)。共混物还可以具有双峰成分分布或宽成分分布。优选地,一种组分的乙烯含量的范围为0.2至5重量%,且一种组分的乙烯含量的范围为2至15重量%。当使用多个反应器时,每种共混组分可在不同的反应器中制备。这可以通过在不同的聚合条件下操作反应器和/或在每个反应器中使用不同的催化剂来实现。富间规立构的乙烯-丙烯共聚物的共混物也可以在单个反应器中使用多种催化剂制备。在一个实施方案中,一种组分的Mw为10,000至30,000g/mol,乙烯含量为0.2重量%至3重量%,以及一种组分的Mw为30,000至200,000g/mol,乙烯含量为2重量%至10重量%。

[0236] 在一个实施方案中,优选溶液聚合方法。溶液聚合方法可用于以本领域普通技术人员已知的任何合适方式进行本文公开的聚合反应。在具体的实施方案中,聚合方法可以连续聚合方法进行。术语“批次”指的是在聚合反应结束时从聚合反应器容器中抽出全部反

应混合物的方法。与此不同的是,在连续聚合方法中,一种或多种反应物被连续引入至反应器容器,包含聚合物产物的溶液被同时或几乎同时抽出。溶液聚合是指所生成的聚合物可溶于液体聚合介质(如惰性溶剂或单体或其共混物)的聚合方法。溶液聚合通常是均质的。优选地,这种系统不是浑浊的,如J.Vladimir Oliveira,C.Dariva and J.C.Pinto,Ind.Eng.Chem.Res.29,2000,4627所述。

[0237] 在典型的溶液方法中,催化剂组分、溶剂、单体和氢气(使用时)在压力下被进料至一个或多个反应器。反应器中的温度控制通常可通过以下来实现:平衡聚合热量,利用通过反应器夹套或冷却线圈冷却反应器的内容物、自动制冷、预冷进料的反应器冷却,液体介质(稀释剂、单体或溶剂)的汽化,或三者的组合。也可以使用带有预冷进料的隔热反应器。单体在进入第一反应器之前溶解/分散在溶剂中,或溶解在反应混合物中。溶剂和单体在进入反应器之前通常会被净化以去除潜在的催化剂毒物。在将原料送入第一反应器之前,可以对原料进行加热或冷却。可向第二反应器中添加额外的单体和溶剂,并对其进行加热或冷却。催化剂/活化剂可以进料到第一反应器中,也可以在两个反应器之间分流进料。在溶液聚合过程中,生成的聚合物是在反应器条件下熔融的,并保持溶解在溶剂中,形成聚合物溶液(也称为流出物)。

[0238] 本发明的溶液聚合方法使用包括一个或多个搅拌的聚合反应器的搅拌罐反应器系统。一般来说,反应器应在能实现反应物充分混合的条件下运行。在多反应器系统中,第一聚合反应器优选在较低温度运行。每个反应器中的停留时间取决于反应器的设计和容量。催化剂/活化剂可以仅进料到第一反应器中,也可以在两个反应器之间分流进料。在任选的实施方案中,本发明可采用环管反应器和塞流反应器。

[0239] 然后,聚合物溶液作为流出物料流从反应器中排出,通常使用配位极性化合物淬灭聚合反应,以防止进一步聚合。离开反应器系统后,聚合物溶液通过途中的热交换器系统,进入脱挥发分系统和聚合物精加工工艺。从液相分离下游去除的疏相和挥发物可以循环利用,成为聚合进料的一部分。

[0240] 通过将聚合物与流出物的其他成分分离,可从任一反应器的流出物或合并的流出物中回收聚合物。可采用常规分离手段。例如,可以通过与非溶剂(如异丙醇、丙酮、或正丁醇等)混凝从流出物回收聚合物,也可以利用热量和蒸汽通过加热和真空汽提溶剂或其他介质来回收聚合物。在回收过程中,聚合物中可加入一种或多种常规添加剂,如抗氧化剂。还设想了其他回收方法,如通过使用较低的临界溶液温度(LCST),然后进行脱挥发分。

[0241] 在一个实施方案中,聚合:1)在溶液方法中进行,温度为50℃或更高(优选60℃或更高,优选65℃或更高),温度上限为120℃或更低,或110℃或更低,或100℃或更低;2)在大气压至15MPa(优选1至15MPa,优选2至14MPa,优选4至13MPa)的压力下进行;3)在以下溶剂中进行:脂肪烃溶剂,如异丁烷、丁烷、戊烷、异戊烷、己烷、异己烷、庚烷、辛烷、十二烷、及其混合物;环状烃和脂环状烃,如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷、及其混合物;优选地,其中基于溶剂的重量,溶剂中存在的芳族化合物(如甲苯)小于1重量%,优选地小于0.5重量%,优选地,小于0重量%;4)乙烯以2摩尔/升或更小的浓度存在于聚合反应器中;5)聚合反应优选地在一个反应区中进行;6)催化剂化合物的生产率为5,000kg聚合物/kg催化剂或更多(优选10,000kg聚合物/kg催化剂或更多,如20,000kg聚合物/kg催化剂或更多,如40,000kg聚合物/kg催化剂或更多,如50,000kg聚合物/kg催化剂或更多,如催化剂效率可

为约10,000kg聚合物/kg催化剂至约500,000kg聚合物/kg催化剂)。

[0242] 根据不同实施方案的富间规立构的乙烯-丙烯共聚物的组成随进料组成和聚合反应器中单体的浓度而变化。在一个实施方案中,进料中乙烯与丙烯的摩尔比为0.29或更小,优选0.25或更小,优选0.20或更小,优选0.15或更小,优选0.10或更小。在另一实施方案中,进料中乙烯与丙烯的摩尔比为0.03或以上,优选0.035或以上。

[0243] 在优选的实施方案中,聚合在压力为9MPa或更高,温度为60℃或更高,且温度上限为120℃的溶液方法中进行,其催化剂效率为每kg催化剂50,000kg聚合物至每kg催化剂约600,000kg聚合物。

[0244] 优选地,聚合在压力为9MPa或更高的溶液方法中进行,其乙烯与丙烯的进料摩尔比为0.03或更高,并且其催化剂效率为每kg催化剂50,000kg聚合物至每kg催化剂约600,000kg聚合物。

[0245] 间规立构的乙烯-丙烯共聚物可用于多种最终用途。这些最终用途可通过本领域已知的方法生产。示例性的最终用途包括膜、膜基产品、尿片底片(backsheet)、房屋包裹材料、电线电缆涂层组合物、通过成型技术(如注塑或吹塑、热压涂覆、发泡、浇铸、及其组合)形成的制品。最终用途还包括由膜制成的产品,例如袋、包装、和个人护理膜、包、医疗产品,例如医用膜和静脉注射袋。最终用途还包括热塑性聚烯烃(TPO)屋顶板、泡沫、无纺布、3D打印、和回收解决方案。间规立构的乙烯-丙烯共聚物还可用作润滑剂的粘度指数改性剂。

[0246] 具有三个检测器的凝胶渗透色谱(GPC-3D)

[0247] 分子量(数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)和z均分子量(Mz))使用配备有在线差分折射率(DRI)检测器、光散射(LS)检测器和粘度计(VIS)检测器的Agilent PL220高温GPC(凝胶渗透色谱仪)测定。它使用三个Polymer Laboratories PLgel 10μm Mixed-B色谱柱进行分离,标称流速为0.5ml/min,标称注射体积为300微升。检测器和色谱柱均置于保持在145℃的烘箱中。关于这些检测器的细节及其校准通过例如T.Sun、P.Brant、R.R.Chance和W.W.Graessley在Macromolecules的第34卷第19期第6812-6820页(2001)中进行了描述,其通过引用并入本文。

[0248] GPC测试用溶剂是通过将6g丁基羟基甲苯作为抗氧化剂溶解在4升Aldrich试剂级1,2,4-三氯苯(TCB)中来制备的。然后通过0.1微米特氟龙过滤器过滤TCB混合物。然后用在线脱气器对TCB进行脱气,再进入GPC。聚合物溶液是通过以下制备的:将干聚合物放入玻璃容器中,加入所需量的TCB,然后在160℃温度下加热混合物并持续搅拌约2小时。所有量均以重量法测量。注射浓度为1.0至2.0mg/mL,分子量较高的样品使用较低浓度。色谱图中各点的浓度c是由减去基线的DRI信号I_{DRI}使用以下等式计算:

[0249] $c=K_{DRI}I_{DRI}/(dn/dc)$

[0250] 其中,K_{DRI}是常数,通过用一系列分子量为约600至11M的单分散聚苯乙烯标样校准DRI而确定;(dn/dc)是系统的折射率增量。就本发明及其权利要求的目的而言,对于所有乙烯-丙烯共聚物和均聚物,(dn/dc)=0.1048。本GPC方法说明中使用的参数单位为:浓度以g/cm^3表示,分子量以g/mol表示,固有粘度以dL/g表示。

[0251] 光散射检测器为高温18角Dawn Heleos(Wyatt Technology,Inc.)。通过使用用于静态光散射的Zimm模型(M.B.Huglin,LIGHT SCATTERING FROM POLYMER SOLUTIONS,Academic Press,1971)分析LS输出,确定色谱图中各点的分子量M:

[0252] $$\frac{K_o c}{\Delta R(\theta)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 c$$

[0253] 这里，ΔR(θ)是在散射角θ处测量的过量瑞利(Rayleigh)散射强度，c是通过DRI分析确定的聚合物浓度，A_2是第二维里系数。P(θ)是单分散无规线圈的形状因子，K_o是系统的光学常数：

[0254] $$K_o = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A}$$

[0255] 其中N_A是阿伏加德罗(Avogadro)数，(dn/dc)是系统的折射率增量。TCB在145℃和λ＝690nm处的折射率为n＝1.500。使用高温Agilent粘度计测定比粘度，其具有以惠斯通(Wheatstone)桥结构布置的四个毛细管以及两个压力传感器。一个传感器测量横跨检测器的总压降，位于桥两侧之间的另一个传感器测量压差。流过粘度计的溶液的比粘度η_s由它们的输出计算。色谱图中的每个点处的固有粘度[η]由以下等式计算：

[0256] $$\eta_S = c[\eta] + 0.3(c[\eta])^2$$

[0257] 其中c是浓度，由DRI输出确定。

[0258] $g'_{粘度}$定义为间规立构的丙烯-乙烯共聚物的固有粘度与等分子量和组成的富等规立构的聚丙烯-乙烯共聚物的固有粘度之比，并使用SEC-DRI-LS-VIS方法的输出进行如下计算。样品的平均固有粘度$[\eta]_{平均}$通过以下计算：

[0259] $$[\eta]_{平均} = \frac{\sum c_i [\eta]_i}{\sum c_i}$$

[0260] 其中总和是针对积分限之间的所有色谱切片i。

[0261] $g'_{粘度}$定义为：

[0262] $$g'_{粘度} = \frac{[\eta]_{平均}}{KM_v^{\alpha}}$$

[0263] M_v是基于LS分析确定的分子量的粘度平均分子量，而a和K是根据已发表的文献(T.Sun、P.Brant、R.R.Chance、和W.W.Graessley等人在Macromolecules的第34卷第19期第6812-6820页(2001))计算得出的，但就本发明及其权利要求的目的而言，乙烯-丙烯共聚物的α＝0.695+TRUNC(10*C3wt)/1000，并且K＝0.000579*(1-0.48601*C3wt-0.068989*C3wt^2)*(200000)^(-TRUNC(10*C3wt)/1000)。C3wt是以重量百分比表示的共聚物中丙烯含量，浓度以g/cm^3为单位，分子量以g/mole为单位，固有粘度(即Mark-Houwink等式中的K)以dL/g为单位，除非另有说明。

[0264] 差示扫描量热法(DSC)

[0265] 根据ASTM D3418-03，使用以下DSC程序测定峰值熔点Tm(也称熔点)、峰值结晶温度Tc(也称结晶温度)、玻璃化转变温度Tg、熔融热(ΔHf或Hf)、和结晶度百分比。差示扫描量热法(DSC)数据是使用TAInstruments model Q200型仪器获得的。将重约5-10mg的样品密封在铝制密封样品盘中。首先以10℃/分钟的速率将样品逐渐加热到200℃，然后记录DSC数据。样品在200℃保持2min，然后以10℃/分钟的速率冷却到-90℃，接着等温2min，再以10

℃/分钟的速率加热到200℃。记录第一和第二周期的热事件。测量吸热峰下的面积,用于确定熔融热和结晶度百分比。结晶度百分比的计算公式为[熔峰下面积(J/g)/B(J/g)]*100,其中B为主要单体组分的100%结晶均聚物的熔融热。这些B值可从John Wiley and Sons出版的Polymer Handbook(Fourth Edition)(New York 1999)中获得,但189J/g(B)的值用作100%结晶聚丙烯的熔融热,290J/g的值用作100%结晶聚乙烯的熔融热。此处报道的熔融温度和结晶温度是在第二个加热/冷却周期中获得的,除非另有说明。

[0266] 碳NMR

[0267] 聚合物的共聚用单体含量和序列分布可使用^{13}C核磁共振(NMR)通过本领域技术人员所熟知的方法来测量。除非另有说明,用于^{13}C NMR光谱的聚合物样品在140℃溶解在1,1,2,2-四氯乙烷-d2中,浓度为67mg/mL,在120℃使用布鲁克(Bruker)NMR光谱仪记录样品,^{13}C NMR频率为125MHz或更高,使用10mm冷冻探针,使用90°脉冲和门控去耦,至少扫描512次。溶剂-1,1,2,2-四氯乙烷-d2的化学位移参考值为74.24ppm,因此甲基的主等规立构峰为21.83ppm。通过NMR对聚合物进行表征所涉及的计算遵循Bovey,F.A.(1969)在Polymer Conformation and Configuration,Academic Press,New York中和Randall,J.(1977)在Polymer Sequence Determination,Carbon-13NMR Method,Academic Press,New York中的工作。

[0268]

区域强度	化学位移范围(ppm)	分配	贡献的序列
A	45-48.0	αα(CH_2)	[PPP] + 0.5*[PPE]
B	36-39.5	αϒ, αδ$^+$	[EPE] + 0.5*[PPE] + [PEP] + 0.5*[EEP]
C	32.9-33.4	CH (EPE)	[EPE]
D	30.4-31.5	CH (EPP), ϒϒ	[EPP] + [PEEP]
E	30.2-30.4	ϒδ$^+$	[PEEE]
F	29.8-30	δ$^+$δ$^+$	[EEE]n
G	27.9-29.0	CH (PPP)	[PPP]
H	24.2-24.9	ββ	[PEP]
I1	21.2-22.30	CH_3 (PPP)	[PPP]
I2	20.51-21.19	CH_3 (PPE)	[PPP]+[PPE]
I3	19.77-20.19	CH_3 (EPE)	[PPP] + [EPE]

[0269] 使用excel中的linest函数求解方程组,假设常数为0,输出为三元组面积。Y定义为化学位移区域的面积,X为每个区域的三元组贡献。然后,可以用单个面积除以总面积,将其转换为三元组的摩尔分数,例如,PPP(面积)来自linest/(PPP+PPE+EPE+PEP+EEP+EEE)。

[0270] rr(PP+EP)%使用丙烯的CH3区域计算如下。

[0271]

分配	化学位移(ppm)	计算
%mm(PP+EP)	21.2-22.3	mm*100/总数
%mr(PP+EP)	20.4-21.2	mr*100/总数
%rr(PP+EP)	19.6-20.4	rr*100/总数

总数	mm+mr+rt	

[0272] 乙烯-丙烯共聚物的化学位移分配在Randall的“A Review Of High Resolution Liquid Carbon Nuclear Magnetic Resonance Characterization of Ethylene-Based Polymers”,Polymer Reviews,29:2,201-5317(1989)中进行了描述。共聚物的含量、摩尔和重量%、三元组排序(sequencing)和二元组计算也按照Randall在这篇论文中确定的方法进行计算和描述。

[0273] r_1r_2的计算基于等式r_1r_2=4*[EE]*[PP]/[EP]^2;其中[EE]、[EP]、[PP]为二元组摩尔浓度;E为乙烯,P为丙烯。P run长度(又称丙烯run#和P run#)的计算基于等式P run#=([EPE]+0.5*[EPP])*100;其中[EPE]、[EPP]为三元摩尔浓度;E为乙烯,P为丙烯。

[0274] 除非另有说明,乙烯-丙烯共聚物的乙烯含量是根据ASTM D3900使用FTIR测定的。其他聚合物的成分可使用^{13}C NMR通过本领域技术人员熟知的方法获得。就本文的权利要求而言,使用得自FTIR的乙烯含量。

[0275] 小振幅振荡剪切(SAOS):动态剪切熔体流变数据是利用高级流变膨胀系统(ARES)在氮气环境下,使用动态模式的平行板(直径=25毫米)测量的。在所有实验中,流变仪在190℃的温度下至少保持30分钟的热稳定性,然后才将压缩成型的树脂样品(聚合物成分)插入平行板。为了确定样品的粘弹性行为,在190℃的温度和10%的恒定应变下,进行了0.01至385拉德/秒的频率扫描。氮气流在样品炉中循环,以尽量减少实验过程中的链延伸或交联。对材料施加正弦剪切应变。如果应变振幅足够小,材料就会表现出线性。本领域的普通技术人员会意识到,由此产生的应力也会以相同的频率正弦振荡,但相对于应变波会偏移一个相位角δ。对于纯弹性材料,δ=0度(应力与应变同相);对于纯粘性材料,δ=90度。对于粘弹性材料,0<δ<90。小振幅振荡剪切试验可提供随频率变化的复数粘度、损耗模量(G”)和存储模量(G’)。动态粘度也称为复数粘度或动态剪切粘度。相位或损耗角是G”(剪切损耗模量)与G’剪切储存模量)之比的反切。

[0276] 熔体流动速率(MFR)是根据ASTM D1238-13在230℃和2.16kg负载下测量的。高负载熔体流动速率(MFR HL)是根据ASTM D1238在230℃和21.6kg负载下测量的。

[0277] 其他实施方案

[0278] 以下进一步的实施方案预期在本公开的范围内。

[0279] 实施方案A:一种间规立构的乙烯-丙烯共聚物,具有:a)5重量%至15重量%的乙烯和85重量%至95重量%的丙烯;b)60%至90%的rr三元组;c)10kg/mol至250kg/mol的Mw(LS);以及d)没有明显的熔融峰,其中所述峰通过以10℃/min的扫描速率进行差示扫描量热法(ASTM D3418-03)测定的熔融热为5J/g或更小。

[0280] 实施方案B:根据实施方案A所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其具有5重量%至10重量%的乙烯。

[0281] 实施方案C:根据实施方案A或B所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其具有75%至85%的rr三元组。

[0282] 实施方案D:根据实施方案A至C中任一项所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其在通过以10℃/min的扫描速率进行差示扫描量热法测量的第二个加热周期中不显示熔点。

[0283] 实施方案E:根据实施方案A至D中任一项所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其具有的在2.16kg和230℃测量的0.1g/10min-650g/10min的MFR。

[0284] 实施方案F:根据实施方案A至E中任一项所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其玻璃化转变温度为0℃或更低。

[0285] 实施方案G:根据实施方案A至F中任一项所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其得自光散射的重均分子量($M_{W,LS}$)为10kg/mol至120kg/mol。

[0286] 实施方案H:根据实施方案A至G中任一项所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其分子量分布(Mw,DRI/Mn,DRI)为1.2至2.5。

[0287] 实施方案I:根据实施方案A至H中任一项所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其得自^{13}C NMR的[EPP]和得自FTIR的C2重量%的关系为:1.9833*C2重量%-0.0818<[EPP]<1.3333*C2重量%+0.09。

[0288] 实施方案J:根据实施方案A至I中任一项所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其得自^{13}C NMR的[EEP]和得自FTIR的C2重量%的关系为:0.2931*C2重量%-0.0187<[EEP]<0.303*C2重量%-0.0045。

[0289] 实施方案K:根据实施方案A至J中任一项所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其得自^{13}C NMR的[PPP]和得自FTIR的C2重量%的关系为:-2.8*C2重量%+0.878<[PPP]<-2.8154*C2重量%+1.0451。

[0290] 实施方案L:根据实施方案A至K中任一项所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其得自^{13}C NMR的[PEP]和得自FTIR的C2重量%的关系为:0.8923*C2重量%-0.0021<[PEP]<0.9333*C2重量%+0.03。

[0291] 实施方案M:根据实施方案A至L中任一项所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其得自^{13}C NMR的[EEE]小于0.008。

[0292] 实施方案N:根据实施方案A至M中任一项所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其得自^{13}C NMR的[EE]和得自FTIR的C2重量%的关系为:0.2*C2重量%-0.016<[EE]<0.1292*C2重量%+0.0082。

[0293] 实施方案O:根据实施方案A至N中任一项所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其得自^{13}C NMR的丙烯run#和得自FTIR的C2重量%的关系为:110.67*C2重量%-4.7<[P run#]<97.143*C2重量%+4.7286。

[0294] 实施方案P:根据实施方案A至O中任一项所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其得自^{13}C NMR的r_1r_2小于8.0。

[0295] 实施方案Q:根据实施方案A至P中任一项所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其得自DSC的Tg和得自FTIR的C2重量%的关系为:-190*C2重量%-9.15<Tg<-175*C2重量%+1.725。

[0296] 实施方案R:根据实施方案A至Q中任一项所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其得自GPC的$g'_{粘度}$和MW,LS的关系为:$g'_{粘度}$>2E-06*MW,LS+0.9703。

[0297] 实施方案S:根据实施方案A至R中任一项所述的间规立构的乙烯-丙烯共聚物,其在40℃和1psig老化3个月后表现出球团稳定性。

[0298] 实施方案T:一种生产间规立构的丙烯共聚物的方法,包括使均相丙烯和乙烯与包含活化剂和催化剂化合物的催化剂体系接触;以及获得间规立构的丙烯共聚物,其具有:(a)基于所述聚合物的重量的85重量%至95重量%的丙烯;(b)60%至90%的rr三元组;(c)10kg/mol至250kg/mol的Mw(LS);以及(d)没有明显的熔融峰,其中所述峰通过以10℃/min

的扫描速率进行差示扫描量热法(ASTM D3418-03)测定的熔融热为5J/g或更小。

[0299] 实施方案U:根据实施方案T所述的方法,其中所述方法在约50℃至约110℃的温度、约1MPa至约14MPa范围的压力下进行。

[0300] 实施方案V:根据实施方案T所述的方法,其中所述方法在约50℃至约110℃的温度、约3MPa至约14MPa范围的压力下进行。

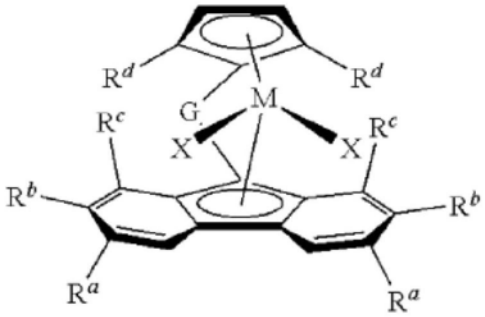
[0301] 实施方案W:根据实施方案T至V中任一项所述的方法,其中所述方法在TP1或更高的聚合温度下进行,其中TP1＝0.9*EXP(-0.005*rr),其中TP1的单位为℃,rr是用^{13}C NMR测量的三元组立构规整指数。

[0302] 实施方案X:根据实施方案T至W中任一项所述的方法,其中所述聚合在压力为9MPa或更高且温度为约50℃至约120℃的溶液方法中进行,其催化剂效率为每kg催化剂50,000kg聚合物或更多。

[0303] 实施方案Y:根据实施方案T至X中任一项所述的方法,其中所述聚合在压力为9MPa或更高的溶液方法中进行,乙烯进料与丙烯进料的摩尔比为约0.01至约0.2,并且其催化剂效率为每kg催化剂50,000kg聚合物或更多。

[0304] 实施方案Z:根据实施方案T至Y中任一项所述的方法,其中所述催化剂体系包含由式(1a)代表的催化剂化合物:

(1a)

[0305] 

[0306] 其中:

[0307] M是锆或铪;

[0308] G是桥连基团;

[0309] 每个X独立地为氢化物基团、烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基;或两个X连接并与金属原子键合以形成含约3至约20个碳原子的金属环状物环;或两个一起可以是烯烃、二烯烃、或芳炔配体;或

[0310] 两个X可以独立地为卤素、醇盐、芳氧化物、酰胺、磷化物、或其他单价阴离子配体,或两个X也可以连接以形成双阴离子螯合配体;

[0311] 每个R^a和R^b独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、甲锗烷基烃基、或极性基团,并且任选地,两个或更多个相邻取代基可连接以形成取代的或未取代的饱和的、部分不饱和的、或芳族的环状或多环状的取代基,条件是每个R^a是相同的且每个R^b是相同的以使所述化合物是C_s对称的或准C_s对称的;

[0312] 每个R^c独立地是相对于另一个对称的或准对称的取代基,并且选自氢、或烃基、取代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基基团;

[0313] 每个R^d是相对于另一个对称的或准对称的取代基,并且独立地选自氢、或烃基、取

代的烃基、卤代烃基、取代的卤代烃基、甲硅烷基烃基、或甲锗烷基烃基基团。

[0314] 实施方案AA:根据实施方案T至Z中任一项所述的方法,其中M为锆,X为甲基或氯代,G为二(对三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基或二苯基亚甲基,每个R^d、R^a和R^c为氢,并且每个R^b为甲基、乙基、丙基、或丁基。

[0315] 实施方案BB:根据实施方案T至AA中任一项所述的方法,其中X为甲基,G为二(对三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基,并且每个R^d、R^a和R^c为氢,并且每个R^b为叔丁基。

[0316] 实施方案CC:根据实施方案T至BB中任一项所述的方法,其中所述活化剂选自以下的一个或多个:N,N-二甲基苯胺基四(全氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺基四(全氟萘基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺基四(全氟联苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺基四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(全氟萘基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(全氟联苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓四(全氟苯基)硼酸盐、三(正丁基)铵四(全氟萘基)硼酸盐、N-甲基-4-十九烷基-N-十八烷基苯胺基[四(全氟苯基)硼酸盐]、双(氢化牛脂)甲基铵四(全氟苯基)硼酸盐、双(氢化牛脂)甲基铵四(全氟萘基)硼酸盐、双十八烷基甲基铵四(全氟苯基)硼酸盐、和双十八烷基甲基铵四(全氟萘基)硼酸盐。

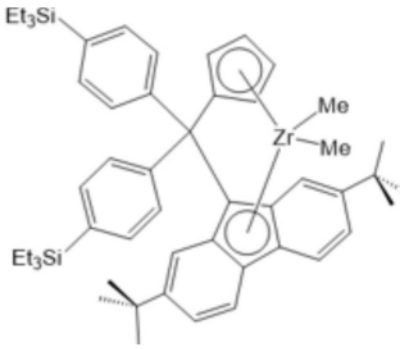
[0317] 实施例

[0318] 间规立构的乙烯-丙烯共聚物是在连续的溶液聚合工艺中制成的。表1所列实施例G1-G20的聚合在连续搅拌罐反应器系统中进行。1升高压釜反应器配有搅拌器、压力控制器和带温度控制器的水冷/蒸汽加热元件。反应器在反应器压力超过反应物混合物的起泡点压力的液体填充状态下运行,从而使反应物处于液相。异己烷和丙烯由Pulsa进料泵泵入到反应器中。乙烯和H_2在其自身压力下以气体形式流过Brooks流量控制器。乙烯、丙烯和H_2进料组合成一股料流,然后与冷却到至少0℃的预冷异己烷料流混合。然后,混合物通过单个管线进料至反应器。清除剂溶液(三正辛基铝(TNOA)的异己烷溶液(在己烷中为25重量%,Sigma Aldrich))也在进入反应器之前加入至组合的溶剂和单体料流中,以进一步减少任何催化剂毒物。使用ISCO注射泵将催化剂溶液通过分离的管线输入至反应器。异己烷(用作溶剂)和单体(如乙烯和丙烯)在氧化铝分子筛床上进行纯化。用于制备催化剂溶液的甲苯也通过同样的技术进行纯化。所有实施例的反应器压力为约350psig。

[0319] 反应器中产生的聚合物通过背压控制阀排出,背压控制阀将压力降至大气压。这导致溶液中未转化的单体闪蒸成气相,其从气液分离器顶部排出。收集主要包括聚合物和溶剂的液相,用于聚合物回收。收集的样品首先在通风橱中风干,以蒸发大部分溶剂,然后在温度为约90℃的真空烘箱中干燥约12小时。称量真空烘箱干燥的样品,以获得产物。

[0320] 催化剂与活化剂在甲苯中以约1:1的摩尔比进行预混合。对于所有实施例G1至G20,均使用二苯基亚甲基(2,7-二叔丁基芴基)(环戊二烯基)二甲基锆(催化剂#1)。该催化剂使用N,N-二甲基苯胺基四(五氟苯基)硼酸盐(活化剂A)进行预活化。表1列出了详细的工艺条件和一些表征数据。可以调整催化剂和TONA的进料速率以实现目标转化率。催化剂#1和催化剂#2的化学结构如下所示:

[0321]



催化剂#1 催化剂#2

[0322] 表1.使用1升高压釜反应器的聚合总结

[0323]

实施例 #	G1	G2	G3	G4	G5
聚合温度（℃）	60	70	70	70	70
乙烯进料速率 (g/min)	0.68	0.23	0.68	0.79	0.90
丙烯进料速率 (g/min)	27	27	27	27	27
异己烷进料速率 (g/min)	56.7	56.7	56.7	56.7	56.7
催化剂 #1 进料速率 (mol/min)	1.034E-07	1.034E-07	1.379E-07	1.379E-07	1.379E-07
TNOA 进料速率 (mol/min)	7.385E-06	7.385E-06	7.385E-06	7.385E-06	7.385E-06
产量 (g/min)	8.6	9.5	11.8	12.9	13.4
转化率 (%)	31.2%	34.2%	42.7%	46.5%	47.9%
催化剂效率 (kg 聚合物 /kg 催化剂)	161,671	177,655	166,318	181,572	187,793
在0.1弧度/秒和190℃的复数粘度（Pa.s）	-	6,065	5,597	6,104	5,396
在100弧度/秒和190℃的复数粘度（Pa.s）	-	1,613	1,521	1,614	1,516
MFR (g/10 min)	1.89	4.82	6.15	6.05	6.06
MFR HL (g/10 min)	-	-	155.44	-	-
Mn_DRI (g/mol)	121,854	106,938	75,687	100,509	94,164
Mw_DRI (g/mol)	266,769	202,085	177,696	181,736	177,443
Mz_DRI (g/mol)	454,270	318,739	287,869	287,721	287,478
MWD (-)	2.19	1.89	2.35	1.81	1.88
Mn_LS (g/mol)	108,211	96,456	74,419	89,008	85,672
Mw_LS (g/mol)	190,620	156,993	141,768	148,825	144,211
Mz_LS (g/mol)	275,176	236,101	215,271	222,309	216,111
$g'_{粘度}$ (-)	1.38	1.37	1.37	1.37	1.36
Tg (°C)	-11.1	-12.9	-15.9	-12.6	-14.9
乙烯含量（重量%）	5.1%	6.1%	6.7%	6.4%	6.9%
二元组和三元组序列分布 (^{13}C NMR)					
EEE	0.001	0.001	0.002	0.004	0.000
EEP	0.007	0.007	0.008	0.007	0.006
PEP	0.074	0.069	0.063	0.070	0.075
EPE	0.011	0.010	0.006	0.010	0.009
EPP	0.136	0.132	0.120	0.129	0.141
PPP	0.771	0.781	0.802	0.780	0.768
EE	0.004	0.004	0.005	0.007	0.004
EP+PE	0.156	0.148	0.133	0.148	0.158

[0324]

PP	0.839	0.847	0.862	0.844	0.838
二元组和三元组立构规整度					
mm(PP+EP)	2.95%	2.31%	3.65%	4.07%	3.27%
rr (PP+EP)	85.20%	83.68%	80.33%	79.40%	80.83%
r (PP+EP)	91.13%	90.69%	88.34%	87.66%	88.78%
丙烯run#	7.9	7.6	6.6	7.5	8.0
区域缺陷 (mol%)	0.463	0.393	0.592	0.635	0.359
r_1r_2 (-)	0.58	0.65	1.06	1.14	0.50

[0325] 表1(续)

实施例 #	G6	G7	G8	G9	G10
聚合温度（℃）	70	70	70	70	70
乙烯进料速率 (g/min)	1.02	0.68	0.79	0.90	1.02
丙烯进料速率 (g/min)	27	27	27	27	27
异己烷进料速率 (g/min)	56.7	56.7	56.7	56.7	56.7
催化剂 #1 进料速率 (mol/min)	1.206E-07	1.034E-07	1.034E-07	1.034E-07	9.047E-08
TNOA 进料速率 (mol/min)	7.385E-06	7.385E-06	7.385E-06	7.385E-06	7.385E-06
产量 (g/min)	13.0	6.3	8.4	10.2	9.6
转化率 (%)	46.3%	22.8%	30.2%	36.6%	34.3%
催化剂效率 (kg 聚合物 /kg 催化剂)	208,703	118,171	157,311	191,624	205,885
[0326] 在0.1弧度/秒和190°C的复数粘度（Pa.s）	5,115	3,805	4,842	4,763	3,943
在100弧度/秒和190°C的复数粘度（Pa.s）	1,455	1,371	1,513	1,469	1,303
MFR (g/10 min)	5.05	5.66	5.46	6.72	6.87
Mn_DRI (g/mol)	85,916	86,970	83,406	83,713	79,289
Mw_DRI (g/mol)	178,433	167,039	172,555	164,247	161,722
Mz_DRI (g/mol)	292,180	273,318	317,225	270,301	269,648
MWD (-)	2.08	1.92	2.07	1.96	2.04
Mn_LS (g/mol)	80,850	82,120	76,915	76,171	72,645
Mw_LS (g/mol)	143,725	137,058	137,060	137,521	130,952
Mz_LS (g/mol)	214,665	201,750	200,852	203,868	194,027
$g'_{粘度}$（-）	1.35	1.36	1.36	1.36	1.34
Tg (°C)	-12.7	-15.2	-13.9	-15.6	-17.3
乙烯含量（重量%）	6.6%	7.8%	8.0%	8.5%	8.5%
二元组和三元组序列分布		(^{13}C NMR)			
EEE	0.004	0.002	0.002	0.001	0.003

[0327]

EEP	0.014	0.013	0.014	0.013	0.016
PEP	0.086	0.099	0.094	0.090	0.105
EPE	0.016	0.019	0.016	0.017	0.022
EPP	0.154	0.175	0.167	0.164	0.182
PPP	0.726	0.693	0.708	0.715	0.672
EE	0.011	0.009	0.009	0.008	0.011
EP+PE	0.186	0.211	0.200	0.195	0.226
PP	0.803	0.780	0.791	0.797	0.763
二元组和三元组立构规整度					
mm(PP+EP)	3.96%	3.64%	2.84%	2.46%	3.12%
rr (PP+EP)	80.40%	81.33%	82.96%	83.16%	81.92%
r (PP+EP)	88.22%	88.85%	90.06%	90.35%	89.40%
丙烯run#	9.3	10.6	10.0	9.9	11.3
区域缺陷 (mol%)	0.625	0.376	0.417	0.453	0.422
r_1r_2 (-)	1.03	0.60	0.68	0.65	0.64

[0328] 表1(续)

[0329]

实施例 #	G11	G12	G13	G14	G15
聚合温度（℃）	70	70	70	70	77
乙烯进料速率 (g/min)	0.90	1.02	1.13	1.24	0.79
丙烯进料速率 (g/min)	27	27	27	27	27
异己烷进料速率 (g/min)	56.7	56.7	56.7	56.7	56.7
催化剂 #1 进料速率 (mol/min)	9.047E-08	9.047E-08	9.047E-08	9.047E-08	1.379E-07
TNOA 进料速率 (mol/min)	7.385E-06	7.385E-06	7.385E-06	7.385E-06	7.385E-06
产量 (g/min)	7.2	9.7	11.0	11.8	11.7
转化率 (%)	25.9%	34.5%	39.2%	41.7%	42.0%
催化剂效率 (kg 聚合物 /kg 催化剂)	155,043	207,064	236,476	252,280	163,975
在0.1弧度/秒和190°C的复数粘度（Pa.s）	3,833	4,251	4,250	4,093	2,935
在100弧度/秒和190°C的复数粘度（Pa.s）	1,318	1,402	1,397	1,282	1,084
MFR (g/10 min)	7.35	6.58	6.32	7.54	8.55
MFR HL (g/10 min)	-	-	-	-	191.72
Mn_DRI (g/mol)	78,869	85,692	84,084	81,603	73,161
Mw_DRI (g/mol)	159,636	166,198	163,498	161,560	164,273
Mz_DRI (g/mol)	272,308	272,619	271,096	263,341	278,705

[0330]

MWD (-)	2.02	1.94	1.94	1.98	2.25
Mn_LS (g/mol)	74,475	79,474	78,505	75,639	72,188
Mw_LS (g/mol)	131,157	138,330	132,822	134,315	131,868
Mz_LS (g/mol)	192,082	204,036	193,564	203,430	196,305
$g'_{粘度}$（-）	1.33	1.34	1.35	1.34	1.31
Tg (°C)	-16.6	-15.0	-15.5	-15.8	-17.8
乙烯含量（重量%）	9.4%	8.0%	8.4%	9.0%	7.9%
二元组和三元组序列分布		(^{13}C NMR)			
EEE	0.003	0.004	0.003	0.002	0.003
EEP	0.021	0.016	0.014	0.017	0.011
PEP	0.115	0.106	0.105	0.107	0.078
EPE	0.027	0.022	0.021	0.024	0.010
EPP	0.195	0.181	0.183	0.188	0.144
PPP	0.640	0.671	0.674	0.663	0.754
EE	0.013	0.012	0.010	0.010	0.008
EP+PE	0.249	0.226	0.225	0.233	0.166
PP	0.738	0.762	0.766	0.757	0.826
二元组和三元组立构规整度					
mm(PP+EP)	2.50%	3.58%	3.46%	2.64%	3.80%
rr (PP+EP)	83.91%	81.51%	81.41%	82.82%	80.13%
r (PP+EP)	90.71%	88.96%	88.97%	90.09%	88.17%
丙烯run#	12.4	11.2	11.3	11.7	8.2
区域缺陷 (mol%)	0.446	0.463	0.313	0.355	0.511
r_1r_2 (-)	0.62	0.72	0.59	0.55	0.96

[0331] 表1(续)

[0332]

实施例 #	G16	G17	G18	G19	G20
聚合温度（℃）	74	70	70	65	70
乙烯进料速率 (g/min)	1.02	0.79	1.02	0.68	0.79
丙烯进料速率 (g/min)	27	27	27	27	27
异己烷进料速率 (g/min)	56.7	56.7	56.7	59.4	60
H2 进料速率 (cc/min)	-	-	-	-	2.41
催化剂 #1 进料速率 (mol/min)	1.206E-07	1.206E-07	1.034E-07	1.206E-07	4.308E-08
TNOA 进料速率 (mol/min)	7.385E-06	7.385E-06	7.385E-06	7.407E-06	8.230E-06
产量 (g/min)	12.5	11.2	11.2	10.6	12.6
转化率 (%)	44.8%	40.2%	40.0%	38.4%	45.4%

[0333]

催化剂效率 (kg聚合物 /kg 催化剂)	201,677	179,794	210,288	170,838	567,246
在0.1弧度/秒和190℃的复数粘度（Pa.s）	3,082	3,949	3,119	-	-
在100弧度/秒和190℃的复数粘度（Pa.s）	1,114	1,164	1,082	-	-
MFR (g/10 min)	6.94	5.83	5.84	3.38	7.89
MFR HL (g/10 min)	176.67	134.87	151.66	62.52	201.39
Mn_DRI (g/mol)	81,772	97,189	94,757	112,221	76,688
Mw_DRI (g/mol)	156,347	184,545	174,860	206,879	148,219
Mz_DRI (g/mol)	248,168	294,914	274,584	326,608	230,870
MWD (-)	1.91	1.90	1.85	1.84	1.93
Mn_LS (g/mol)	75,117	90,218	85,109	105,051	68,297
Mw_LS (g/mol)	131,728	155,095	146,239	179,130	124,910
Mz_LS (g/mol)	197,958	232,005	217,764	268,304	195,933
$g'_{粘度}$	1.29	1.33	1.31	1.38	1.37
Tg (°C)	-18.8	-16.3	-21.4	-16.7	-17.3
乙烯含量（重量%）	9.6%	7.9%	9.4%	6.5%	5.7%
二元组和三元组序列分布		(^{13}C NMR)			
EEE	0.003	0.002	0.004	0.002	0.004
EEP	0.015	0.009	0.013	0.008	0.011
PEP	0.091	0.077	0.096	0.072	0.073
EPE	0.013	0.009	0.018	0.010	0.009
EPP	0.161	0.145	0.170	0.132	0.136
PPP	0.718	0.757	0.699	0.776	0.766
EE	0.011	0.007	0.010	0.006	0.010
EP+PE	0.191	0.164	0.206	0.152	0.156
PP	0.798	0.830	0.784	0.842	0.834
二元组和三元组立构规整度					
mm(PP+EP)	3.63%	3.31%	3.79%	3.06%	4.11%
rr (PP+EP)	79.80%	81.39%	80.47%	84.26%	78.53%
r (PP+EP)	88.08%	89.04%	88.34%	90.60%	87.21%
丙烯run#	9.3	8.2	10.3	7.6	7.8
区域缺陷 (mol%)	0.590	0.555	0.569	0.528	0.696
r_1r_2 (-)	0.92	0.83	0.75	0.86	1.31

[0334] 除了使用的催化剂是二(对三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基(2,7-二叔丁基芴基)(环戊二烯基)二甲基锆(催化剂#2)外,实施例G21至G44是按照与用于生产实施例G1至G20的相同步骤制备的。该催化剂用N,N-二甲基苯胺基四(五氟苯基)硼酸盐(活化剂A)进行预活化。表2列出了详细的工艺条件和一些表征数据。可以调整催化剂和TONA的进料速率以实现目标转化率。

[0335] 表2

[0336]

实施例 #	G21	G22	G23	G24
聚合温度 (°C)	80	80	80	80
乙烯进料速率 (g/min)	0.23	0.45	0.68	0.90
丙烯进料速率 (g/min)	27	27	27	27
异己烷进料速率 (g/min)	56.7	56.7	56.7	56.7
催化剂 #2 进料速率 (mol/min)	2.335E-07	2.335E-07	2.024E-07	2.024E-07
TNOA 进料速率 (mol/min)	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06
产量 (g/min)	8.3	11.3	14.6	13.4
转化率 (%)	30.3%	41.1%	52.8%	48.2%
催化剂效率 (kg 聚合物 /kg 催化剂)	41,314	56,427	84,292	77,514
MFR (g/10 min)	32.88	37.64	34.80	34.08
Mn_DRI (g/mol)	63,482	64,668	63,618	63,536
Mw_DRI (g/mol)	118,710	118,662	116,845	116,181
Mz_DRI (g/mol)	189,869	185,502	187,072	186,605
MWD (-)	1.87	1.83	1.84	1.83
Mn_LS (g/mol)	53,405	58,104	58,403	57,304
Mw_LS (g/mol)	94,810	96,090	93,373	92,675
Mz_LS (g/mol)	136,117	141,135	131,995	131,837
$g'_{粘度}$ (-)	1.29	1.28	1.26	1.26
Tg (°C)	-11.7	-16.3	-16.3	-18.5
乙烯含量（重量%）	5.7%	6.0%	6.9%	6.9%
二元组和三元组序列分布	(^{13}C NMR)			
EEE	0.003	0.003	0.004	0.003
EEP	0.006	0.005	0.008	0.010
PEP	0.027	0.047	0.065	0.077
EPE	-0.001	0.005	0.010	0.016
EPP	0.066	0.093	0.119	0.141
PPP	0.899	0.848	0.794	0.754
EE	0.006	0.005	0.008	0.008
EP+PE	0.062	0.101	0.139	0.168
PP	0.932	0.894	0.853	0.824
二元组和三元组立构规整度				
mm(PP+EP)	4.08%	4.24%	4.29%	3.59%
rr (PP+EP)	74.86%	74.41%	73.85%	75.00%
r (PP+EP)	85.39%	85.08%	84.78%	85.70%
丙烯run#	3.2	5.2	7.0	8.6
区域缺陷 (mol%)	1.501	1.442	1.642	1.511
r_1r_2 (-)	5.35	1.81	1.37	0.95

[0337] 表2(续)

[0338]

实施例 #	G25	G26	G27	G28	G29
聚合温度 (°C)	80	80	70	70	70
乙烯进料速率 (g/min)	1.13	1.36	0.90	1.13	1.36
丙烯进料速率 (g/min)	27	27	27	27	27
异己烷进料速率 (g/min)	56.7	56.7	56.7	56.7	56.7
催化剂 #2 进料速率 (mol/min)	1.712E-07	1.712E-07	2.024E-07	1.712E-07	1.712E-07
TNOA 进料速率 (mol/min)	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06
产量 (g/min)	13.6	15.0	13.7	14.0	14.7
转化率 (%)	48.5%	53.0%	49.0%	49.9%	52.0%
催化剂效率 (kg 聚合物 /kg 催化剂)	92,953	102,467	78,899	95,715	100,523
MFR (g/10 min)	29.67	37.45	10.52	60.52	33.83
Mn_DRI (g/mol)	61,413	62,487	79,996	37,039	64,826
Mw_DRI (g/mol)	112,487	112,629	149,223	83,128	125,118
Mz_DRI (g/mol)	174,899	176,885	237,705	152,136	197,996
MWD (-)	1.83	1.80	1.87	2.24	1.93
Mn_LS (g/mol)	57,770	56,133	70,992	27,377	57,520
Mw_LS (g/mol)	95,259	90,257	118,605	62,873	100,469
Mz_LS (g/mol)	141,349	129,614	173,643	108,030	152,190
$g'_{粘度}$ (-)	1.27	1.24	1.33	1.31	1.30
Tg (°C)	-17.6	-19.6	-13.8	-14.5	-16.9
乙烯含量（重量%）	8.3%	9.3%	6.5%	7.3%	7.9%
二元组和三元组序列分布	(^{13}C NMR)				
EEE	0.005	0.006	0.003	0.003	0.003
EEP	0.014	0.015	0.009	0.013	0.015
PEP	0.095	0.103	0.072	0.088	0.098
EPE	0.022	0.025	0.010	0.018	0.022
EPP	0.161	0.173	0.135	0.156	0.169
PPP	0.704	0.678	0.770	0.722	0.693
EE	0.012	0.013	0.008	0.009	0.011
EP+PE	0.204	0.222	0.155	0.191	0.212
PP	0.784	0.765	0.837	0.800	0.777
二元组和三元组立构规整度					
mm(PP+EP)	3.71%	4.04%	3.24%	2.86%	2.80%
rr (PP+EP)	74.91%	73.62%	79.74%	81.10%	80.81%
r (PP+EP)	85.60%	84.79%	88.25%	89.12%	89.00%
丙烯run#	10.2	11.1	7.8	9.6	10.6
区域缺陷 (mol%)	1.626	1.647	1.002	0.903	0.925
r_1r_2 (-)	0.89	0.83	1.08	0.81	0.75

[0339] 表2 (续)

[0340]

实施例 #	G30	G31	G32	G33	G34
聚合温度 (°C)	100	100	60	70	80
乙烯进料速率 (g/min)	0.23	0.45	1.36	1.36	1.36
丙烯进料速率 (g/min)	27	27	27	27	27
异己烷进料速率 (g/min)	56.7	56.7	56.7	56.7	56.7
催化剂 #2 进料速率 (mol/min)	2.569E-07	3.503E-07	1.168E-07	1.401E-07	1.635E-07
TNOA 进料速率 (mol/min)	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06
产量 (g/min)	9.3	6.9	13.0	14.3	15.1
转化率 (%)	34.2%	25.3%	45.9%	50.6%	53.3%
催化剂效率 (kg 聚合物 /kg 催化剂)	42,277	23,114	130,199	119,504	107,846
MFR (g/10 min)	769.28	>800	7.21	11.00	32.77
Mn_DRI (g/mol)	28,213	33,843	96,818	72,937	54,056
Mw_DRI (g/mol)	58,032	66,863	183,061	145,667	111,602
Mz_DRI (g/mol)	94,585	108,737	349,374	241,589	183,798
MWD (-)	2.06	1.98	1.89	2.00	2.06
Mn_LS (g/mol)	25,040	33,159	80,656	70,001	51,229
Mw_LS (g/mol)	46,077	53,680	123,401	114,706	89,759
Mz_LS (g/mol)	69,246	78,363	167,408	166,516	134,633
$g'_{粘度}$ (-)	1.18	1.19	1.29	1.28	1.24
Tg (°C)	-11.4	-17.2	-16.9	-15.2	-15.5
乙烯含量（重量%）	6.8%	8.7%	9.5%	8.4%	9.1%
二元组和三元组序列分布 (^{13}C NMR)					
EEE	0.002	0.002	0.004	0.004	0.003
EEP	0.003	0.010	0.014	0.015	0.014
PEP	0.027	0.066	0.105	0.104	0.097
EPE	0.002	0.010	0.026	0.024	0.021
EPP	0.067	0.132	0.160	0.160	0.169
PPP	0.899	0.779	0.692	0.693	0.695
EE	0.003	0.007	0.011	0.011	0.010
EP+PE	0.064	0.147	0.217	0.216	0.210
PP	0.932	0.845	0.772	0.773	0.780
二元组和三元组立构规整度					
mm(PP+EP)	6.00%	6.06%	3.28%	3.32%	3.42%
rr (PP+EP)	63.19%	64.25%	80.08%	79.87%	76.04%
r (PP+EP)	78.60%	79.10%	88.40%	88.27%	86.31%
丙烯run#	3.5	7.6	10.5	10.5	10.6
区域缺陷 (mol%)	1.105	1.292	1.043	1.042	1.105
r_1r_2 (-)	3.06	1.14	0.71	0.73	0.74

[0341] 表2 (续)

[0342]

实施例 #	G35	G36	G37	G38	G39
聚合温度 (°C)	90	100	80	80	80
乙烯进料速率 (g/min)	1.36	1.36	2.38	2.38	2.38
丙烯进料速率 (g/min)	27	27	27	27	27
H2 进料速率 (cc/min)	0	0	1.21	2.41	3.62
异丙烷进料速率 (g/min)	56.7	56.7	56.7	56.7	56.7
催化剂 #2 进料速率 (mol/min)	1.868E-07	2.802E-07	1.168E-07	1.168E-07	1.168E-07
TNOA 进料速率 (mol/min)	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06
产量 (g/min)	11.5	13.1	16.9	18.5	19.0
转化率 (%)	40.4%	46.3%	57.6%	62.9%	64.6%
催化剂效率 (kg 聚合物 /kg 催化剂)	71,581	54,731	169,134	184,803	189,651
MFR (g/10 min)	82.69	305.62	41.58	37.39	46.36
Mn_DRI (g/mol)	38,118	30,824	54,589	53,105	51,843
Mw_DRI (g/mol)	83,153	62,581	101,843	101,635	98,972
Mz_DRI (g/mol)	134,340	102,023	162,541	163,295	159,184
MWD (-)	2.18	2.03	1.87	1.91	1.91
Mn_LS (g/mol)	40,564	28,816	50,221	50,577	46,030
Mw_LS (g/mol)	68,780	51,567	84,673	84,791	80,948
Mz_LS (g/mol)	103,297	75,498	127,325	129,308	123,051
g'粘度 (-)	1.18	1.14	1.21	1.21	1.21
Tg (°C)	-20.9	-20.5	-26.0	-25.4	-24.3
乙烯含量（重量%）	12.0%	12.0%	12.6%	12.9%	11.8%
二元组和三元组序列分布	(^{13}C NMR)				
EEE	0.005	0.004	0.005	0.005	0.004
EEP	0.023	0.020	0.030	0.027	0.024
PEP	0.118	0.105	0.140	0.133	0.128
EPE	0.033	0.026	0.048	0.042	0.038
EPP	0.196	0.184	0.221	0.213	0.211
PPP	0.625	0.661	0.556	0.581	0.594
EE	0.016	0.014	0.020	0.018	0.016
EP+PE	0.260	0.234	0.313	0.295	0.284
PP	0.723	0.753	0.666	0.687	0.700
二元组和三元组立构规整度					
mm(PP+EP)	4.75%	5.35%	3.27%	2.99%	2.88%
rr (PP+EP)	71.02%	65.51%	77.23%	76.88%	76.36%
r (PP+EP)	83.14%	80.08%	86.98%	86.95%	86.74%
丙烯run#	13.1	11.8	15.9	14.8	14.4
区域缺陷 (mol%)	1.102	1.135	1.063	1.038	0.902
r_1r_2 (-)	0.68	0.76	0.55	0.57	0.55

[0343] 表2(续)

[0344]

实施例 #	G40	G41	G42	G43	G44
聚合温度 (°C)	80	80	80	80	80
乙烯进料速率 (g/min)	2.38	1.36	1.70	2.04	2.38
丙烯进料速率 (g/min)	27	27	27	27	27
H2 进料速率 (cc/min)	4.82	0	0	0	0
异己烷进料速率 (g/min)	56.7	56.7	56.7	56.7	56.7
催化剂 #2 进料速率 (mol/min)	1.168E-07	1.868E-07	1.635E-07	1.401E-07	1.168E-07
TNOA 进料速率 (mol/min)	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06
产量 (g/min)	19.5	15.7	16.5	17.3	16.0
转化率 (%)	66.4%	55.4%	57.6%	59.7%	54.6%
催化剂效率 (kg 聚合物 /kg 催化剂)	194,874	98,269	118,040	144,422	160,262
MFR (g/10 min)	56.93	32.43	28.51	33.13	29.45
Mn_DRI (g/mol)	48,118	55,907	53,270	57,267	51,575
Mw_DRI (g/mol)	93,367	107,848	107,020	106,761	101,880
Mz_DRI (g/mol)	149,329	173,953	172,597	173,119	165,267
MWD (-)	1.94	1.93	2.01	1.86	1.98
Mn_LS (g/mol)	42,689	54,305	48,967	50,839	48,150
Mw_LS (g/mol)	76,362	86,620	86,378	86,425	83,419
Mz_LS (g/mol)	118,881	125,431	130,241	125,945	123,575
g′ 粘度 (-)	1.20	1.27	1.26	1.24	1.23
Tg (°C)	-22.3	-15.2	-17.7	-24.0	-22.1
乙烯含量（重量%）	11.7%	7.6%	9.3%	11.7%	12.6%
二元组和三元组序列分布	(^{13}C NMR)				
EEE	0.005	0.003	0.003	0.004	0.004
EEP	0.024	0.012	0.016	0.023	0.031
PEP	0.126	0.091	0.108	0.125	0.142
EPE	0.037	0.020	0.025	0.037	0.047
EPP	0.208	0.165	0.186	0.207	0.224
PPP	0.600	0.709	0.662	0.604	0.552
EE	0.017	0.009	0.011	0.015	0.020
EP+PE	0.279	0.200	0.234	0.277	0.317
PP	0.704	0.792	0.755	0.708	0.664
二元组和三元组立构规整度					
mm(PP+EP)	3.31%	3.10%	2.95%	2.66%	2.71%
rr (PP+EP)	75.38%	76.02%	76.74%	77.68%	78.17%
r (PP+EP)	86.03%	86.46%	86.89%	87.51%	87.73%
丙烯run#	14.0	10.2	11.8	14.0	15.9
区域缺陷 (mol%)	0.971	0.988	0.886	0.959	0.896
r_1r_2 (-)	0.63	0.68	0.59	0.57	0.52

[0345] 除了使用的催化剂是二(对三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基(2,7-二叔丁基芴基)(环戊二烯基)二甲基锆(催化剂#2)外,实施例G45至G59是按照与用于生产实施例G1至G20的相同步骤制备的。该催化剂用N,N-二甲基苯胺基四(七氟-2-萘基)硼酸盐(活化剂B)进行预活化。表3列出了详细的工艺条件和一些表征数据。可以调整催化剂和TONA的进料速度以实现目标转化率。

[0346] 表3

实施例 #	G45	G46	G47	G48	G49
聚合温度 (°C)	60	70	110	60	70
乙烯进料速率 (g/min)	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36
丙烯进料速率 (g/min)	27	27	27	27	27
异己烷进料速率 (g/min)	56.7	56.7	56.7	56.7	56.7
催化剂 #2 进料速率 (mol/min)	1.168E-07	1.401E-07	3.736E-07	1.297E-07	1.557E-07
TNOA 进料速率 (mol/min)	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06
产量 (g/min)	9.4	10.4	14.2	10.7	10.9
转化率 (%)	33.1%	36.6%	50.2%	37.6%	38.4%
催化剂效率 (kg 聚合物 /kg 催化剂)	93,838	86,399	44,509	96,050	81,698
MFR (g/10 min)	8.83	13.39	>800	6.75	13.46
Mn_DRI (g/mol)	75,219	65,320	24,566	78,764	66,579
Mw_DRI (g/mol)	142,331	127,709	47,406	153,718	127,142
Mz_DRI (g/mol)	224,882	207,708	75,538	245,016	206,147
MWD (-)	1.89	1.96	1.93	1.95	1.91
Mn_LS (g/mol)	63,812	60,383	26,215	74,135	60,107
Mw_LS (g/mol)	115,595	101,356	40,220	124,465	101,149
Mz_LS (g/mol)	170,718	144,550	60,393	181,435	144,562
$g'_{粘度}$ (-)	1.26	1.25	1.09	1.29	1.26
Tg (°C)	-23.1	-21.7	-24.5	-21.4	-20.0
乙烯含量（重量%）	12.6%	12.2%	12.6%	11.6%	11.2%
二元组和三元组序列分布 (^{13}C NMR)					
EEE	0.006	0.006	0.003	0.004	0.005
EEP	0.028	0.028	0.020	0.023	0.026
PEP	0.134	0.129	0.102	0.124	0.126
EPE	0.042	0.040	0.024	0.036	0.038
EPP	0.213	0.203	0.186	0.204	0.198
PPP	0.577	0.594	0.665	0.609	0.606
EE	0.020	0.020	0.013	0.015	0.018
EP+PE	0.297	0.285	0.229	0.274	0.276
PP	0.683	0.695	0.758	0.711	0.705
二元组和三元组立构规整度					
mm(PP+EP)	2.56%	2.91%	6.33%	2.63%	2.56%
rr (PP+EP)	85.20%	83.06%	60.62%	86.30%	83.91%
r (PP+EP)	91.32%	90.07%	77.15%	91.83%	90.67%
丙烯run#	14.9	14.1	11.8	13.8	13.8
区域缺陷 (mol%)	1.074	1.324	1.224	0.817	1.240
r_1r_2 (-)	0.63	0.69	0.75	0.58	0.67

[0347]

[0348] 表3(续)

[0349]

实施例 #	G50	G51	G52	G53	G54
聚合温度 (°C)	80	90	100	110	70
乙烯进料速率 (g/min)	1.36	1.36	1.36	1.36	1.47
丙烯进料速率 (g/min)	27	27	27	27	27
异己烷进料速率 (g/min)	56.7	56.7	56.7	56.7	56.7
催化剂 #2 进料速率 (mol/min)	1.816E-07	2.076E-07	3.113E-07	4.151E-07	1.816E-07
TNOA 进料速率 (mol/min)	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06
产量 (g/min)	11.2	10.8	12.0	11.6	12.5
转化率 (%)	39.5%	38.1%	42.4%	41.0%	44.1%
催化剂效率 (kg 聚合物 /kg 催化剂)	72,071	60,824	45,147	32,662	80,670
MFR (g/10 min)	29.54	77.96	238.53	>300	14.13
Mn_DRI (g/mol)	51,934	44,450	30,104	24,929	63,118
Mw_DRI (g/mol)	103,305	84,389	62,269	51,450	129,798
Mz_DRI (g/mol)	164,729	135,020	99,125	83,731	213,962
MWD (-)	1.99	1.90	2.07	2.06	2.06
Mn_LS (g/mol)	49,175	47,085	32,410	26,121	53,252
Mw_LS (g/mol)	84,705	69,693	52,260	40,117	105,650
Mz_LS (g/mol)	128,832	98,947	76,747	56,915	156,965
$g'_{粘度}$ (-)	1.24	1.15	1.12	1.07	1.27
Tg (°C)	-19.6	-24.8	-24.1	-28.7	-19.7
乙烯含量（重量%）	11.1%	12.6%	12.9%	13.7%	10.9%
二元组和三元组序列分布 (^{13}C NMR)					
EEE	0.005	0.004	0.004	0.005	0.004
EEP	0.025	0.027	0.024	0.028	0.023
PEP	0.119	0.123	0.115	0.116	0.119
EPE	0.033	0.037	0.029	0.034	0.032
EPP	0.201	0.204	0.199	0.203	0.197
PPP	0.618	0.604	0.630	0.615	0.625
EE	0.017	0.018	0.016	0.018	0.016
EP+PE	0.264	0.276	0.255	0.265	0.261
PP	0.719	0.706	0.729	0.717	0.723
二元组和三元组立构规整度					
mm(PP+EP)	2.79%	3.41%	5.19%	5.79%	2.38%
rr (PP+EP)	80.23%	75.06%	67.19%	62.38%	83.69%
r (PP+EP)	88.72%	85.82%	81.00%	78.29%	90.65%
丙烯run#	13.3	13.9	12.9	13.5	13.1
区域缺陷 (mol%)	1.111	1.345	1.270	1.406	1.000
r_1r_2 (-)	0.70	0.66	0.72	0.74	0.66

[0350] 表3 (续)

[0351]

实施例 #	G55	G56	G57	G58	G59
聚合温度 (°C)	70	70	90	90	90
乙烯进料速率 (g/min)	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47
丙烯进料速率 (g/min)	27	27	27	27	27
H2 进料速率 (cc/min)	1.21	2.41	0	1.21	2.41
异己烷进料速率 (g/min)	56.7	56.7	56.7	56.7	56.7
催化剂 #2 进料速率 (mol/min)	1.816E-07	1.816E-07	2.076E-07	2.076E-07	2.076E-07
TNOA 进料速率 (mol/min)	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06
产量 (g/min)	14.4	15.9	11.9	13.8	14.8
转化率 (%)	50.4%	55.9%	42.0%	48.5%	52.1%
催化剂效率 (kg 聚合物 /kg 催化剂)	92,323	102,305	67,179	77,597	83,362
MFR (g/10 min)	17.19	23.84	91.84	107.60	133.63
Mn_DRI (g/mol)	60,602	61,173	43,925	40,361	40,987
Mw_DRI (g/mol)	124,362	120,140	85,850	81,559	79,997
Mz_DRI (g/mol)	202,399	196,158	140,798	129,751	128,687
MWD (-)	2.05	1.96	1.95	2.02	1.95
Mn_LS (g/mol)	56,462	56,279	40,748	37,280	36,402
Mw_LS (g/mol)	100,074	94,523	69,408	66,691	64,462
Mz_LS (g/mol)	149,897	137,619	101,738	99,327	96,179
$g'_{粘度}$ (-)	1.28	1.28	1.19	1.21	1.22
Tg (°C)	-19.1	-19.8	-23.0	-18.3	-20.4
乙烯含量（重量%）	10.0%	9.0%	11.4%	10.4%	9.6%
二元组和三元组序列分布	(^{13}C NMR)				
EEE	0.003	0.003	0.004	0.004	0.003
EEP	0.017	0.015	0.026	0.020	0.019
PEP	0.108	0.100	0.125	0.111	0.108
EPE	0.024	0.021	0.035	0.027	0.026
EPP	0.185	0.177	0.210	0.195	0.190
PPP	0.663	0.684	0.600	0.643	0.654
EE	0.012	0.011	0.017	0.014	0.013
EP+PE	0.233	0.217	0.278	0.245	0.238
PP	0.756	0.772	0.705	0.740	0.749
二元组和三元组立构规整度					
mm(PP+EP)	2.85%	2.74%	3.70%	3.85%	4.03%
rr (PP+EP)	82.44%	81.57%	74.51%	73.18%	72.51%
r (PP+EP)	89.79%	89.42%	85.40%	84.66%	84.24%
丙烯run#	11.6	11.0	14.0	12.5	12.1
区域缺陷 (mol%)	0.838	0.985	1.082	1.170	1.172
r_1r_2 (-)	0.65	0.69	0.61	0.70	0.67

[0352] 表4所列的实施例M1至M8的聚合采用溶液工艺在28升的连续搅拌罐反应器(高压釜反应器)中进行。高压釜反应器配有搅拌器、压力控制器、和防止热量损失的隔热材料。反应器温度通过控制催化剂进料速率来控制,热量通过进料冷却来去除。所有溶剂和单体均在氧化铝分子筛床上进行纯化。反应器满液运行,压力为11.03MPa。异己烷用作溶剂。使用涡轮泵将其泵入到反应器中,其流速由下游的质量流量控制器控制。压缩液化的丙烯进料由质量流量控制器控制。氢气(如使用)通过热质量流量控制器进料至反应器。乙烯进料也

通过质量流量控制器控制。乙烯、丙烯和氢气(如使用)通过歧管在不同的添加点混合到异己烷料流中。异己烷中三正辛基铝的3重量%混合物也通过单独的管线添加至歧管(用作清除剂),并且单体、清除剂和溶剂的组合混合物通过单个管线进料到反应器中。

[0353] 用于实施例#M1至#M7的聚合的催化剂是二(对三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基(2,7-二叔丁基芴基)(环戊二烯基)二甲基锆(催化剂#2)。该催化剂用N,N-二甲基苯胺基四(七氟-2-萘基)硼酸盐以约1:1的摩尔比在4升甲苯中进行预活化。在实施例M8中,二(对三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基(2,7-二叔丁基芴基)(环戊二烯基)二甲基锆(催化剂#2)用N,N-二甲基苯胺基四(五氟苯基)硼酸盐以约1:1的摩尔比在4升甲苯中进行预活化。固体溶解后,在搅拌下将催化剂溶液注入ISCO泵中,然后按计量注入到反应器中。催化剂进料速率与单体进料速率和反应温度一起控制,如表4所示。

[0354] 表4还对生产的聚合物进行了说明。用微量甲醇处理反应器产物料流,以停止聚合。然后通过低压闪蒸分离将混合物从溶剂中分离出来,再用Irganox™1076处理,然后进行脱挥发分挤出机工艺。然后将干燥的聚合物制粒(pelletized)。

[0355] 表4.使用28升高压釜反应器的聚合总结

[0356]

实施例 #	M1	M2	M3	M4
聚合温度 (°C)	70	70	70	70
乙烯进料速率 (g/min)	6.67	6.67	6.67	6.67
丙烯进料速率 (g/min)	291	291	291	278
异己烷进料速率 (g/min)	1598.3	1598.5	1598.2	1598.5
催化剂 #2 进料速率 (mol/min)	3.79E-07	4.55E-07	6.30E-07	1.00E-06
产量 (g/min)	89.0	90.5	93.3	96.0
催化剂效率 (kg 聚 /kg	455,271	385,617	287,118	186,119
乙烯转化率 (%)	75.6	87.1	81.3	85.3
丙烯转化率 (%)	28.7	28.9	30.1	29.4
MFR (g/10min)	227.5	141.2	61.8	30.8
Mn_DRI (g/mol)	31,307	36,667	39,568	53,757
Mw_DRI (g/mol)	59616	69497	85693	101809
Mz_DRI (g/mol)	92345	110011	140566	161511
MWD (-)	1.90	1.90	2.17	1.89
Mn_LS (g/mol)	28656	32451	31704	48581
Mw_LS (g/mol)	47,277	53,203	63,265	80,131
Mz_LS (g/mol)	69853	74744	91950	117057
g'粘度 (-)	1.303	1.305	1.323	1.334
乙烯含量（重量%）	7.7	7.5	7.3	6.8
Tg (°C)	-16.6	-15.6	-15.6	-14.5
二元组和三元组序列分布	(^{13}C NMR)			
[EEE]	0.004	0.003	0.007	0.010
[EEP]	0.012	0.012	0.013	0.012
[PEP]	0.095	0.091	0.091	0.086
[EPE]	0.020	0.018	0.019	0.013
[EPP]	0.170	0.163	0.169	0.157
[PPP]	0.700	0.713	0.701	0.723

实施例 #	M1	M2	M3	M4
[EE]	0.010	0.009	0.014	0.016
[PP]	0.785	0.795	0.786	0.802
[EP]	0.206	0.197	0.201	0.184
			二元组和三元组立构规整度	
mm%[a] (PP+EP)	2.7	2.7	2.2	3.3
rr%[a] (PP+EP)	81.6	81.7	82.7	80.8
r%[a] (PP+EP)	89.5	89.5	90.3	88.8
丙烯run#	10.5	10.0	10.4	9.2
区域缺陷 (mol%)	0.82	0.86	0.93	0.93
r_1r_2 (-)	0.74	0.74	1.05	1.52

[0357] 表4(续)

[0358]

实施例 #	M5	M6	M7	M8
聚合温度 (°C)	70	65	65.8	65.0
乙烯进料速率 (g/min)	7.69	9.61	9.61	6.52
丙烯进料速率 (g/min)	285	345	375	313
异己烷进料速率 (g/min)	1612.8	1286.5	1282.7	1030.3
催化剂 #2 进料速率 (mol/min)	3.19E-06	4.55E-07	1.62E-06	3.22E-06
产量 (g/min)	97.0	115.0	127	90.0
催化剂效率 (kg 聚 /kg	58952	490011	151988	323480
乙烯转化率 (%)	89.1	85.8	81.3	93.7
丙烯转化率 (%)	30.7	30.7	30.1	26.4
MFR (g/10min)	16.0	17.9	12.0	39.3
Mn_DRI (g/mol)	64,640	60,770	57,420	48154
Mw_DRI (g/mol)	123513	118448	187020	95190
Mz_DRI (g/mol)	200228	187020	206410	148110
MWD (-)	1.91	1.95	3.26	1.98
Mn_LS (g/mol)	58069	55504	57695	43149
Mw_LS (g/mol)	95,668	92,556	102,288	74498
Mz_LS (g/mol)	137732	136162	152628	108422
$g'_{粘度}$ (-)	1.316	1.344	1.303	1.314
通过FTIR测得的乙烯含量（重量%）	7.4	8.0	7.56	7.48
Tg (°C)	-15.6	-16.5	-15.4	-14.9
二元组和三元组序列分布	(^{13}C NMR)			
[EEE]	0.007	0.007	0.004	0.004
[EEP]	0.010	0.012	0.010	0.012
[PEP]	0.091	0.096	0.094	0.093
[EPE]	0.016	0.020	0.019	0.018
[EPP]	0.169	0.173	0.173	0.167
[PPP]	0.706	0.692	0.700	0.705
[EE]	0.012	0.013	0.009	0.010
[PP]	0.791	0.779	0.787	0.789
[EP]	0.197	0.209	0.205	0.201
二元组和三元组立构规整度				
mm%[a] (PP+EP)	2.5	2.6	2.7	2.6

实施例 #	M5	M6	M7	M8
rr%[a] (PP+EP)	81.5	82.1	83.2	83.2
r%[a] (PP+EP)	89.5	89.8	90.3	90.3
丙烯run#	10.1	10.7	10.6	10.2
区域缺陷 (mol%)	0.73	0.88	0.88	0.84
r_1r_2 (-)	0.98	0.93	0.68	0.78

[0359] 将实施例M8中生产的聚合物制粒成球形(球团大小为约26球团/g)。对球团进行稳定性测试。球团稳定性测试在40℃和1psig压力下通风的烘箱中进行90天。将约35g样品放入100ml的玻璃烧杯中,在顶部放置一个定制的砝码,使得施加在球团的上表面上的压力为1psig。90天后将球团从玻璃烧杯中倒出,观察到分散良好的单个球团。

[0360] 表5中列出了一组对比实施例。除了(1)在实施例C1至C6中使用二苯基亚甲基(2,7-二叔丁基芴基)(环戊二烯基)二甲基锆(催化剂#1)和N,N-二甲基苯胺基四(五氟苯基)硼酸盐(活化剂A);(2)在实施例C7至C20中使用二(对三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基(2,7-二叔

丁基芴基)(环戊二烯基)二甲基锆(催化剂#2)和N,N-二甲基苯胺基四(五氟苯基)硼酸盐(活化剂A)外,实施例C1至C22是按照与用于生产实施例G1至G20的相同步骤制备的。表5列出了详细的工艺条件和一些表征数据。可以调节催化剂和TONA的进料速率以实现目标转化率。

[0361] 表5

[0362]

实施例 #	C1	C2	C3	C4	C5
聚合温度 (°C)	60	60	70	70	70
乙烯进料速率 (g/min)	0.23	0.45	0.23	0.45	0.68
丙烯进料速率 (g/min)	27	27	27	27	27
异己烷进料速率 (g/min)	56.7	56.7	56.7	56.7	56.7
催化剂 #1 进料速率 (mol/min)	1.723E-07	1.379E-07	1.723E-07	1.723E-07	1.379E-07
TNOA 进料速率 (mol/min)	7.385E-06	7.385E-06	7.385E-06	7.385E-06	7.385E-06
产量 (g/min)	9.21	9.31	6.71	8.13	9.74
转化率 (%)	33.8%	33.9%	24.7%	29.9%	35.5%
催化剂效率 (kg 聚合物 /kg 催化剂)	103,604	130,819	75,530	91,451	136,900
MFR (g/10 min)	0.76	1.22	2.80	3.13	3.70
Mn_DRI (g/mol)	148,337	162,615	110,635	109,037	106,068

[0363]

Mw_DRI (g/mol)	330,135	312,457	231,854	224,737	216,423
Mz_DRI (g/mol)	575,681	512,782	380,505	373,992	356,796
MWD (-)	2.23	1.92	2.10	2.06	2.04
Mn_LS (g/mol)	130,017	142,054	93,017	90,020	87,332
Mw_LS (g/mol)	234,600	227,291	172,510	159,421	160,951
Mz_LS (g/mol)	345,986	323,759	268,740	232,253	242,207
$g'_{粘度}$ (-)	1.462	1.434	1.446	1.409	1.384
Tc (°C)	47.92	40.11	60.66	-	-
Tm (°C)	104.86	91.86	93.98	-	-
Tg (°C)	-5.15	-7.76	-5.34	-4.55	-9.89
熔融热 (J/g)	26.08	6.07	6.38	-	-
乙烯含量（重量%）	1.4%	3.4%	1.8%	1.8%	2.8%
二元组和三元组序列分布	(^{13}C NMR)				
EEE	0.001	0.003	0.001	0.002	0.002
EEP	0.005	0.008	0.006	0.005	0.005
PEP	0.023	0.048	0.022	0.024	0.046
EPE	-0.001	0.007	-0.004	0.001	0.004
EPP	0.046	0.089	0.053	0.051	0.090
PPP	0.927	0.846	0.921	0.916	0.854
EE	0.003	0.007	0.005	0.005	0.004
EP+PE	0.046	0.103	0.048	0.053	0.097
PP	0.950	0.891	0.948	0.942	0.899
二元组和三元组立构规整度					
rrPP	90.63%	95.38%	88.52%	87.10%	91.19%
rr (PP+EP)	85.97%	85.67%	83.31%	82.02%	82.36%
r (PP+EP)	91.44%	91.36%	90.09%	89.21%	89.59%
丙烯run#	2.2	5.1	2.2	2.6	4.9
区域缺陷 (mol%)	0.44	0.70	0.50	0.54	0.47
r_1r_2 (-)	6.07	2.21	7.50	6.33	1.59

[0364] 表5(续)

[0365]

实施例 #	C6	C7	C8	C9	C10
聚合温度 (°C)	70	70	70	70	60
乙烯进料速率 (g/min)	0.68	0.23	0.45	0.68	0.23
丙烯进料速率 (g/min)	27	27	27	27	27
H2 进料速率 (cc/min)	2.41	0	0	0	0
异己烷进料速率 (g/min)	59.4	56.7	56.7	56.7	56.7
催化剂进料速率 (mol/min)	1.206E-07	2.335E-07	2.335E-07	2.024E-07	2.569E-07
TNOA 进料速率 (mol/min)	7.407E-06	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06
产量 (g/min)	14.56	9.04	12.55	13.62	10.59
转化率 (%)	52.6%	33.2%	45.7%	49.2%	38.9%

催化剂效率 (kg 聚合物 /kg 催化剂)	234,076	45,202	62,765	78,552	48,106
MFR (g/10 min)	10.35	8.98	10.92	10.95	2.69
Mn_DRI (g/mol)	64,482	88,131	80,781	76,162	99,096
Mw_DRI (g/mol)	153,917	161,769	152,504	148,781	205,799
Mz_DRI (g/mol)	220,852	258,864	245,327	238,957	335,678
MWD (-)	2.11	1.84	1.89	1.95	2.08
Mn_LS (g/mol)	55,095	80,023	65,517	64,703	85,505
Mw_LS (g/mol)	109,901	128,032	116,026	114,072	155,516
Mz_LS (g/mol)	166,145	187,494	168,065	165,247	230,557
$g'_{粘度}$ (-)	1.366	1.369	1.362	1.35	1.446
Tc (°C)	-	-	-	-	59.76
Tm (°C)	-	-	-	-	97.5
Tg (°C)	-35.1	-9.65	-13.07	-9.41	-4.99
熔融热 (J/g)	-	-	-	-	14.17
乙烯含量（重量%）(wt %)	4.8%	4.3%	4.0%	4.5%	1.7%

[0366]

二元组和三元组序列分布 (^{13}C NMR)					
EEE	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001
EEP	0.004	0.003	0.006	0.005	0.002
PEP	0.057	0.025	0.040	0.056	0.020
EPE	0.005	0.000	0.004	0.006	0.000
EPP	0.107	0.056	0.081	0.109	0.049
PPP	0.825	0.916	0.868	0.822	0.928
EE	0.004	0.002	0.005	0.004	0.002
EP+PE	0.117	0.054	0.087	0.119	0.046
PP	0.879	0.944	0.908	0.877	0.953
二元组和三元组立构规整度					
mm(PP+EP)	3.54%	3.29%	3.17%	3.05%	2.69%
rr (PP+EP)	80.60%	80.79%	80.06%	80.21%	85.11%
r (PP+EP)	88.53%	88.75%	88.44%	88.58%	91.21%
丙烯run#	5.9	2.8	4.4	6.0	2.4
区域缺陷 (mol%)	0.46	0.80	1.00	0.94	0.73
r_1r_2 (-)	1.00	3.03	2.32	1.12	3.34

[0367] 表5(续)

[0368]

实施例 #	C11	C12	C13	C14	C15
聚合温度 (°C)	70	80	90	60	70
乙烯进料速率 (g/min)	0.23	0.23	0.23	0.45	0.45
丙烯进料速率 (g/min)	27	27	27	27	27
异己烷进料速率 (g/min)	56.7	56.7	56.7	56.7	56.7
催化剂 #2 进料速率 (mol/min)	2.569E-07	2.569E-07	2.569E-07	2.569E-07	3.503E-07

TNOA 进料速率 (mol/min)	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06
产量 (g/min)	11.55	10.55	10.17	11.43	13.51
转化率 (%)	42.4%	38.8%	37.4%	41.6%	49.2%
催化剂效率 (kg 聚合物 /kg 催化剂)	52,503	47,958	46,220	51,946	45,020
MFR (g/10 min)	7.84	25.72	103.06	3.24	7.95
Mn_DRI (g/mol)	79,051	59,161	44,967	106,446	78,464
Mw_DRI (g/mol)	158,369	117,538	85,040	205,091	162,783
Mz_DRI (g/mol)	263,774	192,583	132,577	339,387	272,842
MWD (-)	2.00	1.99	1.89	1.93	2.07
Mn_LS (g/mol)	69,719	53,799	37,614	87,683	67,609
Mw_LS (g/mol)	118,367	90,007	67,193	153,177	121,499
Mz_LS (g/mol)	172,659	135,186	102,815	226,528	177,249
$g'_{粘度}$ (-)	1.386	1.337	1.295	1.407	1.36
Tg (°C)	-6.26	-7.03	-13.09	-11.36	-12.63
乙烯含量（重量%）	2.1%	2.1%	4.3%	4.5%	4.4%

[0369]

二元组和三元组序列分布 (^{13}C NMR)					
EEE	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
EEP	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003
PEP	0.019	0.021	0.025	0.044	0.038
EPE	-0.001	0.000	0.001	0.004	0.003
EPP	0.047	0.054	0.061	0.086	0.077
PPP	0.932	0.922	0.910	0.862	0.878
EE	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003
EP+PE	0.042	0.050	0.057	0.092	0.081
PP	0.955	0.948	0.940	0.905	0.917
二元组和三元组立构规整度					
mm(PP+EP)	3.08%	3.85%	4.71%	2.69%	3.01%
rr (PP+EP)	80.99%	75.68%	69.72%	84.63%	80.97%
r (PP+EP)	88.96%	85.91%	82.50%	90.97%	88.98%
丙烯run#	2.3	2.7	3.1	4.7	4.1
区域缺陷 (mol%)	0.75	0.79	1.06	0.86	0.94
r_1r_2 (-)	4.41	3.06	2.99	1.23	1.48

[0370] 表5 (续)

实施例 #	C16	C17	C18	C19	C20
聚合温度 (°C)	80	90	110	110	110
乙烯进料速率 (g/min)	0.45	0.45	0.23	0.45	1.36
丙烯进料速率 (g/min)	27	27	27	27	27
异己烷进料速率 (g/min)	56.7	56.7	56.7	56.7	56.7
催化剂 #2 进料速率 (mol/min)	3.503E-07	3.503E-07	2.569E-07	3.503E-07	3.736E-07

[0371]

[0372]

TNOA 进料速率 (mol/min)	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06	3.703E-06
产量 (g/min)	13.53	11.94	5.52	6.21	13.32
转化率 (%)	49.3%	43.5%	20.3%	22.6%	47.0%
催化剂效率 (kg 聚合物 /kg 催化剂)	45,087	39,787	25,087	20,689	41,619
MFR (g/10 min)	37.14	129.20			
Mn_DRI (g/mol)	55,498	44,337	18,815	22,123	22,143
Mw_DRI (g/mol)	118,914	87,229	41,973	48,819	43,056
Mz_DRI (g/mol)	198,014	139,468	67,333	79,426	68,230
MWD (-)	2.14	1.97	2.23	2.21	1.94
Mn_LS (g/mol)	50,970	42,527	21,261	24,086	20,739
Mw_LS (g/mol)	89,612	68,404	34,671	40,332	36,779
Mz_LS (g/mol)	134,553	100,138	53,757	61,648	55,415
$g'_{粘度}$ (-)	1.334	1.27	1.162	1.135	1.082
Tg (°C)	-10.16	-12.63	-13.88	-17.76	-26.07
乙烯含量（重量%）	3.7%	4.1%	6.1%	9.3%	13.8%
二元组和三元组序列分布 (^{13}C NMR)					
EEE	0.003	0.002	0.002	0.002	0.004
EEP	0.002	0.004	0.004	0.011	0.020
PEP	0.039	0.043	0.040	0.074	0.105
EPE	0.003	0.004	0.003	0.012	0.025
EPP	0.080	0.091	0.091	0.145	0.188
PPP	0.873	0.856	0.860	0.756	0.660
EE	0.004	0.004	0.004	0.008	0.014
EP+PE	0.083	0.095	0.091	0.163	0.233
PP	0.913	0.901	0.905	0.829	0.753
二元组和三元组立构规整度					
mm(PP+EP)	4.21%	4.58%	7.01%	7.10%	6.62%
rr (PP+EP)	73.01%	69.42%	58.20%	58.96%	59.21%
r (PP+EP)	84.40%	82.42%	75.60%	75.93%	76.30%
丙烯run#	4.3	4.9	4.9	8.4	11.8
区域缺陷 (mol%)	1.54	1.21	1.08	1.22	1.14
r_1r_2 (-)	2.27	1.55	1.87	0.99	0.76

[0373] 表6列出了可从ExxonMobil Chemical Company购买的商业上可获得的Vistamaxx™聚合物作为参考材料。Vistamaxx™聚合物是富等规立构的丙烯-乙烯共聚物。CV1至CV4分别为Vistamaxx™3000、Vistamax™ 6102、Vistamaxx™ 6502和Vistamaxx™ 3588FL。

[0374] 表6.可从ExxonMobil Chemical Company购买的商业上可获得的Vistamaxx™聚合物的数据

[0375]

实施例 #	CV1	CV2	CV3	CV4
MFR (g/10min)	8.0	3.0	45.0	8.0
Mn_DRI (g/mol)	130,155	141,880	67,537	120,948
Mw_DRI (g/mol)	205,601	232,806	123,473	217,992
Mz_DRI (g/mol)	301,544	330,087	191,062	322,352
MWD (-)	1.58	1.64	1.83	1.80
Mn_LS (g/mol)	113,671	127,606	60,760	113,482
Mw_LS (g/mol)	200,331	234,286	124,401	219,561
Mz_LS (g/mol)	313,966	376,384	205,052	353,780
乙烯含量（重量%）	11.0	16.0	13.0	4.0
Tc (°C)	12.3	-	-	67.7
Tm (°C)	62.0	102.7	56.0	106.2
Tg (°C)	-24.5	-31.9	-26.6	-14.3
熔融热 (J/g)	25.9	19.7	20.1	54.7
二元组和三元组序列分布 (^{13}C NMR)				
EEE	0.0044	0.0095	0.008	0.002
EEP	0.0282	0.0596	0.045	0.008
PEP	0.1133	0.1378	0.126	0.056
EPE	0.0310	0.0600	0.043	0.008
EPP	0.2060	0.2219	0.217	0.107
PPP	0.6171	0.5111	0.560	0.820
EE	0.019	0.039	0.031	0.006
PP	0.720	0.622	0.669	0.874
EP	0.261	0.339	0.300	0.122
二元组和三元组立构规整度				
mm (PP+EP)	67.9%	59.2%	59.4%	80.0%
rr (PP+EP)	7.3%	11.4%	10.8%	4.2%
丙烯run#	13.4	17.1	15.2	6.2
区域缺陷 (mol%)	0.63	0.67	0.84	0.78
r_1r_2 (-)	0.78	0.85	0.91	1.42

[0376] 图1显示了根据本公开的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物和表6中列出的富非间规立构的EP Vistamaxx™参考样品的得自^{13}C NMR的[PPP]和得自GPC的Mw,LS。在相似的MW下,根据本公开的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物与参考样品相比显示出更高的[PPP]值。

[0377] 图2是样品M8刚从烘箱中取出后的照片。样品M8在40℃和1psig压力在烘箱中老化90天后显示出良好的球团稳定性。将样品放在顶部有定制砝码的烧杯中,使得压力比大气

压高1psi。在90天后从烘箱中取出后,球团保持为独立的球团。

[0378] 图3显示了根据本公开的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物的得自FTIR的C2重量％和得自^{13}C NMR的[EPP]。两条趋势线确定了本发明的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物的得自FTIR的C2重量％和得自13C NMR的[EPP]之间的关系。

[0379] 图4显示了根据本公开的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物的得自FTIR的C2重量％和得自^{13}C NMR的[EEP]。两条趋势线确定了本发明的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物的得自FTIR的C2重量％和得自^{13}C NMR的[EEP]之间的关系。

[0380] 图5显示了根据本公开的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物的得自FTIR的C2重量％和得自^{13}C NMR的[PPP]。两条趋势线确定了本发明的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物的得自FTIR的C2重量％和得自^{13}C NMR的[PPP]之间的关系。

[0381] 图6显示了根据本公开的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物的得自FTIR的乙烯含量和得自^{13}C NMR的[PEP]。两条趋势线建立了本发明的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物的得自FTIR的乙烯含量和得自13C NMR的[PEP]的关系。

[0382] 图7显示了根据本公开的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物的得自FTIR的C2重量％和得自^{13}C NMR的[EE]。两条趋势线确定了本发明的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物的得自FTIR的C2重量％和得自13C NMR的[EE]之间的关系。

[0383] 图8显示了根据本公开的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物的得自FTIR的C2重量％和得自^{13}C NMR的丙烯run#。两条趋势线确定了本发明的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物的得自FTIR的C2重量％和得自13C NMR的丙烯run#之间的关系。

[0384] 图9显示了根据本公开的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物的得自FTIR的C2重量％和得自DSC的玻璃化转变温度T_g。两条趋势线确定了本发明的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物的得自FTIR的C2重量％和得自DSC的Tg之间的关系。

[0385] 图10显示了根据本公开的基于间规立构的聚丙烯基乙烯-丙烯共聚物的得自GPC的$g'_{粘度}$和$M_{W,LS}$。两条趋势线建立了本发明的基于间规立构的聚丙烯的乙烯-丙烯共聚物的得自GPC的$g'_{粘度}$和得自GPC的光散射的重均MW之间的关系。

[0386] 本文所述的所有文件通过引用在它们不与本文不一致的程度并入本文,包括任何优先权文件和/或测试程序。从前面的一般描述和具体实施例中显而易见的是,虽然已经说明和描述了本公开的形式,但是在不脱离本公开的精神和范围的情况下,可以进行多种修改。因此,这并不意味着本公开受此限制。

[0387] 为简洁起见,本文仅明确公开了某些范围。然而,任何下限的范围都可以与任何上限组合以记载未明确记载的范围,以及,任何下限的范围都可以与任何其他下限组合以记载未明确记载的范围,同样,任何上限的范围都可以与任何其他上限组合以记载未明确记载的范围。此外,一个范围内包括其端点之间的每个点或单个值,即使没有明确记载。因此,每个点或单个值都可以作为其自身的下限或上限,与任何其他点或单个值或任何其他下限或上限组合,以记载未明确记载的范围。

[0388] 除非另有说明,短语“基本上由.....组成”不排除其他步骤、要素、或材料的存在,无论是否在本说明书中具体提及,只要这些步骤、要素、或材料不影响本公开的基本特征和新颖特征,此外,它们也不排除通常与所用要素和材料相关的杂质和差异。

[0389] 同样,术语“包括/包含(comprising)”被认为与术语“包括/包含(including)”同

义。同样,每当在组合物、要素或要素组之前使用过渡性短语“包括/包含”时,应理解为,我们还预期在陈述该组合物、要素或要素组之前具有过渡性短语“基本上由.....组成”、“由.....组成”、“选自由.....组成的组”或“是”的相同的组合物、或要素组,反之亦然。

[0390] 如本文所用,术语不定冠词(“a”)和“所述”应理解为包括复数和单数。

[0391] 上文已经定义了多个术语。如果权利要求中使用的术语未在上文中定义,则应按照至少一份印刷出版物或已授权专利中所反映的由相关领域的人员已给出的该术语的最宽泛的定义。此外,本申请中引用的所有专利、测试步骤和其他文件在此公开不与本申请不一致并且适用于允许这种并入的所有司法管辖范围的程度上通过引用完全并入本文。

[0392] 本公开的前述描述示例和描述了本公开。此外,本公开仅示出和描述了优选的实施方案,但如上所述,应理解,本公开能够用于多种其它组合、修改和环境,并能够在本文所表达的构思范围内进行与上述教导和/或相关技术的技能或知识相称的更改或修改。虽然上述内容针对的是本公开的实施方案,但在不脱离其基本范围的情况下,还可以设计出本公开的其他和进一步的实施方案,其范围由所附权利要求确定。

[0393] 本文所述的实施方案进一步旨在解释实施其的最佳已知模式,并使本领域的其他技术人员能够以此实施方案或其他实施方案利用本公开,并且进行具体应用或用途所需的多种修改。因此,本说明并不旨在将其局限于本文所公开的形式。此外,所附权利要求书应解释为包括替代实施方案。

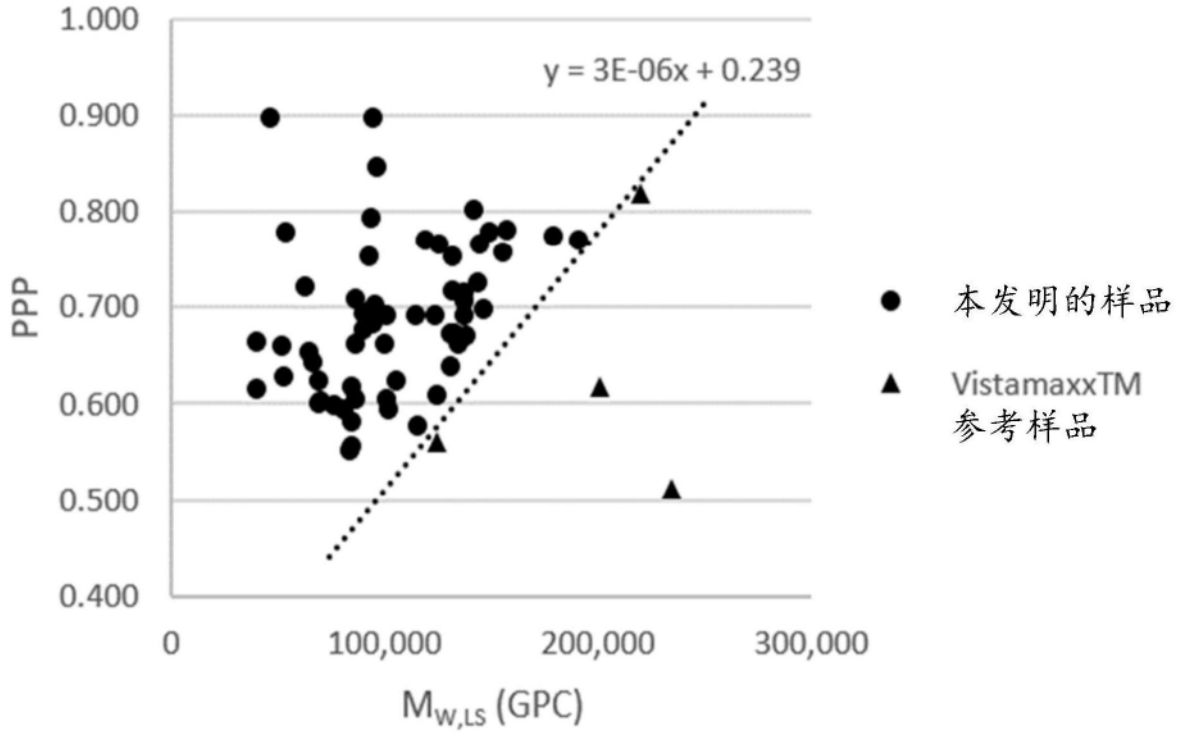

1.000
0.900
0.800
0.700
0.600
0.500
0.400
PPP
y = 3E-06x + 0.239
0
100,000
200,000
300,000
$M_{W,LS}$ (GPC)
本发明的样品
VistamaxxTM
参考样品

图1

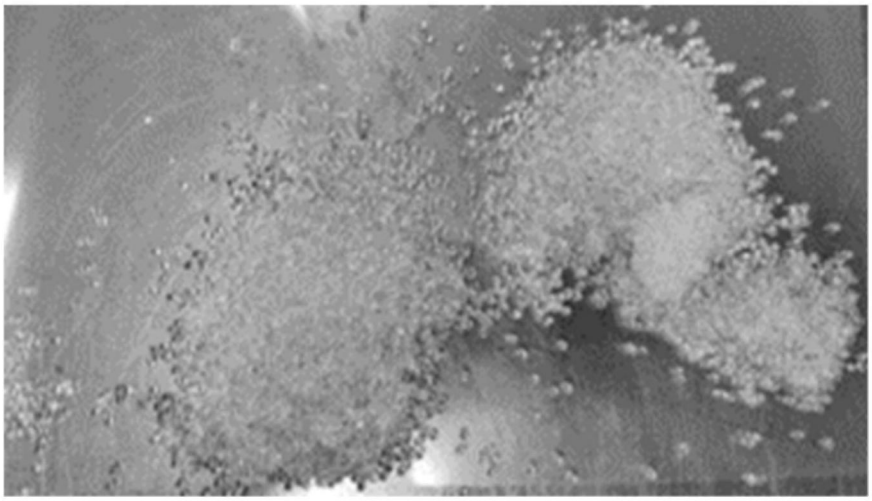


图2

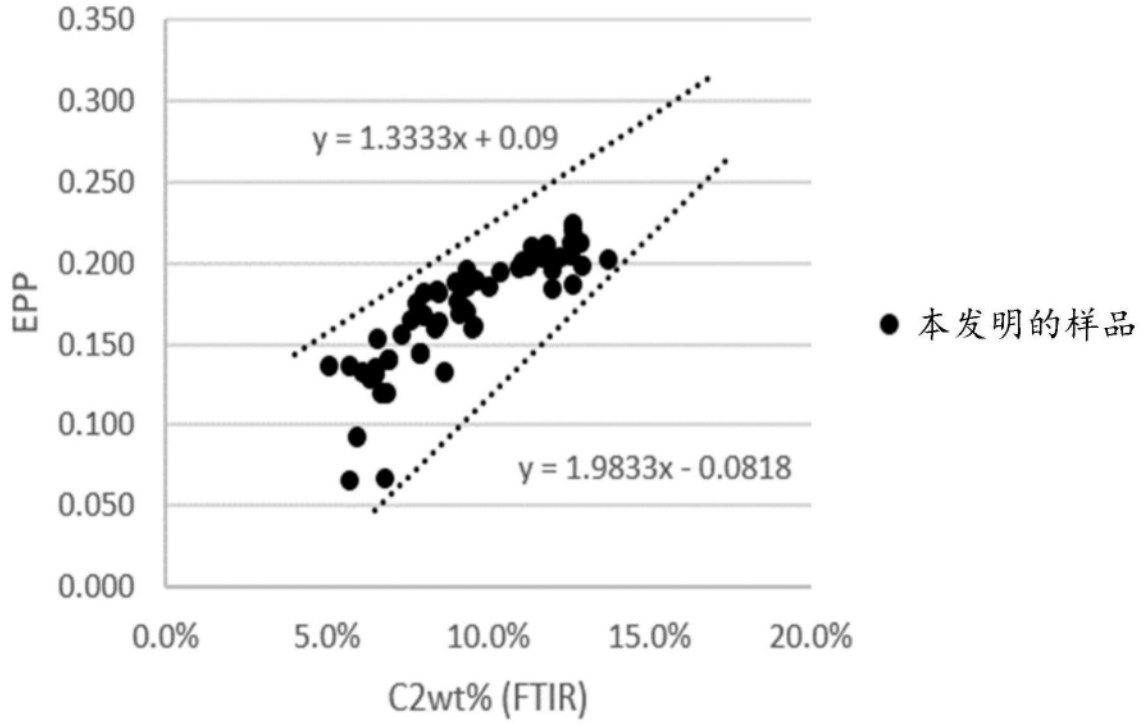

0.350
0.300
0.250
0.200
0.150
0.100
0.050
0.000
EPP
y = 1.3333x + 0.09
y = 1.9833x - 0.0818
0.0%
5.0%
10.0%
15.0%
20.0%
C2wt% (FTIR)
本发明的样品

图3

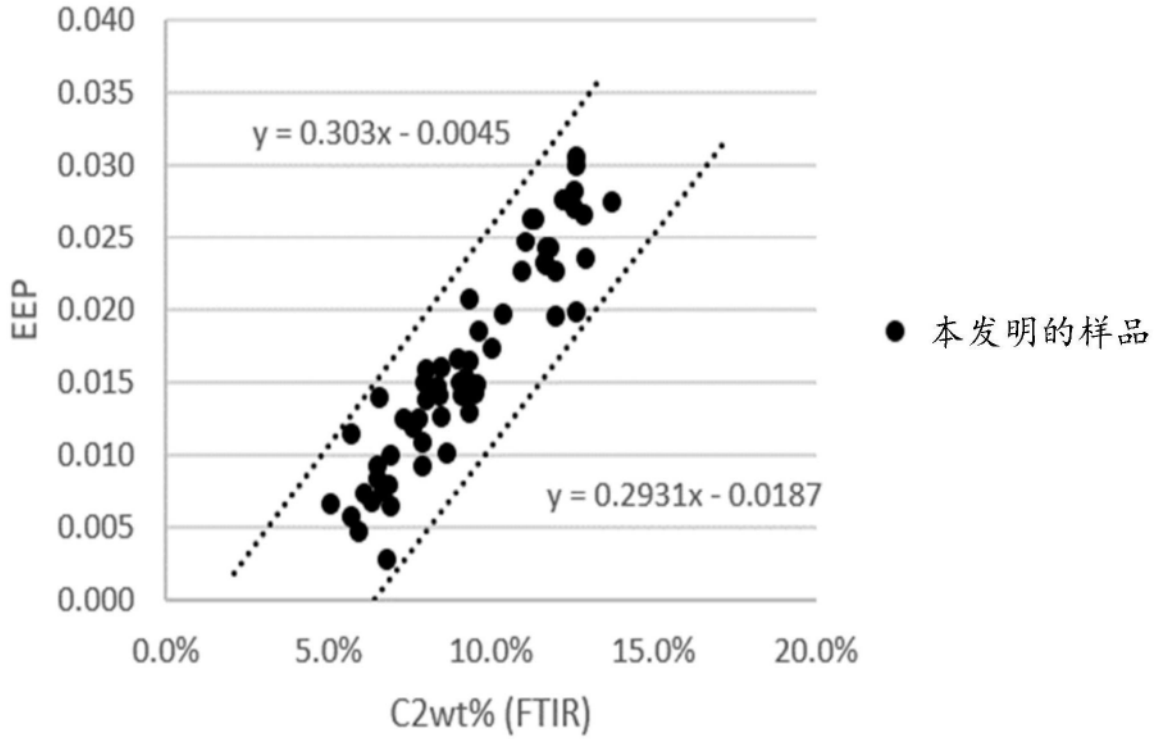

0.040
0.035
0.030
0.025
0.020
0.015
0.010
0.005
0.000
EEP
y = 0.303x - 0.0045
y = 0.2931x - 0.0187
0.0%
5.0%
10.0%
15.0%
20.0%
C2wt% (FTIR)
本发明的样品

图4

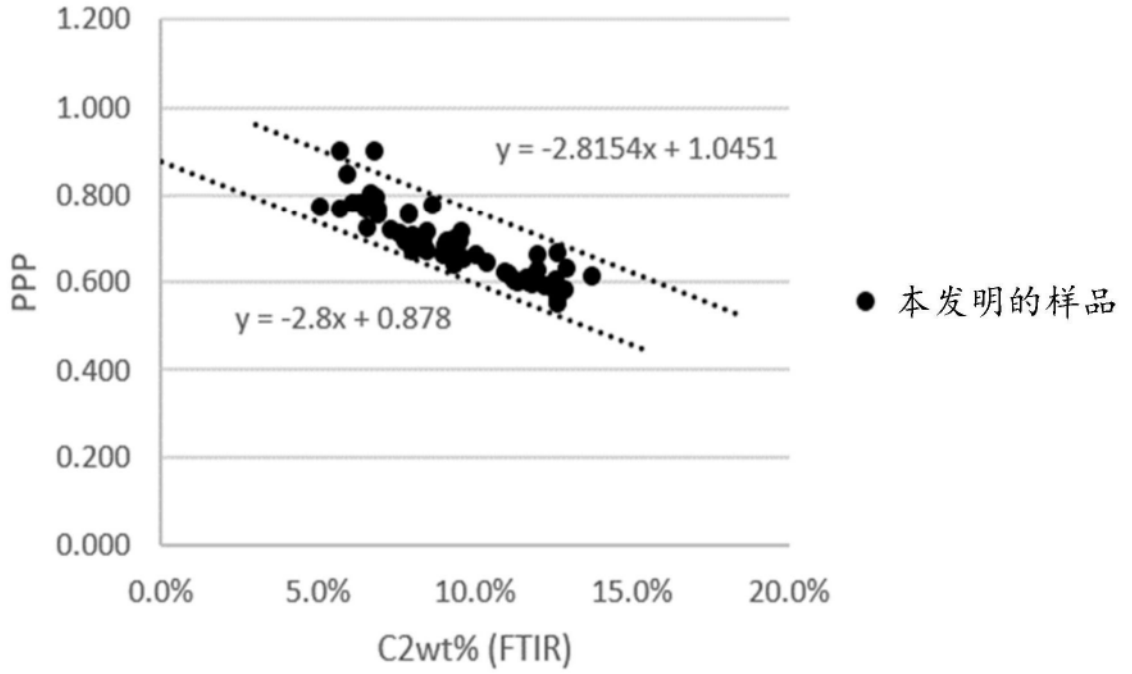

1.200
1.000
0.800
0.600
0.400
0.200
0.000
PPP
y = -2.8154x + 1.0451
y = -2.8x + 0.878
0.0%
5.0%
10.0%
15.0%
20.0%
C2wt% (FTIR)
本发明的样品

图5

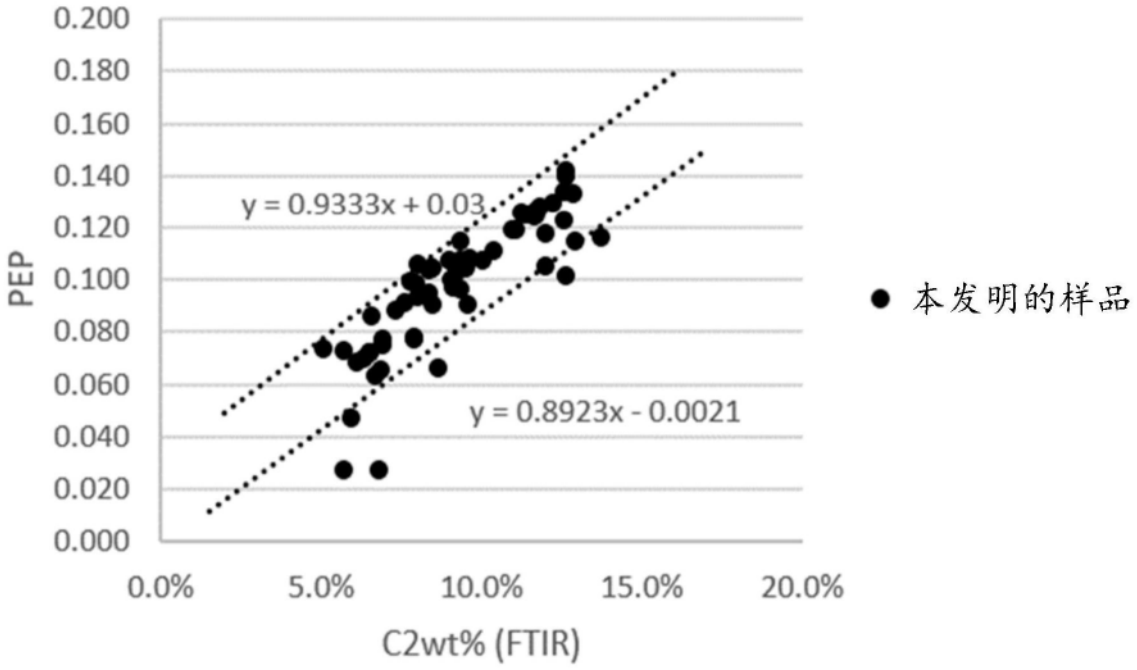

0.200
0.180
0.160
0.140
0.120
0.100
0.080
0.060
0.040
0.020
0.000
PEP
y = 0.9333x + 0.03
y = 0.8923x - 0.0021
0.0%
5.0%
10.0%
15.0%
20.0%
C2wt% (FTIR)
本发明的样品

图6

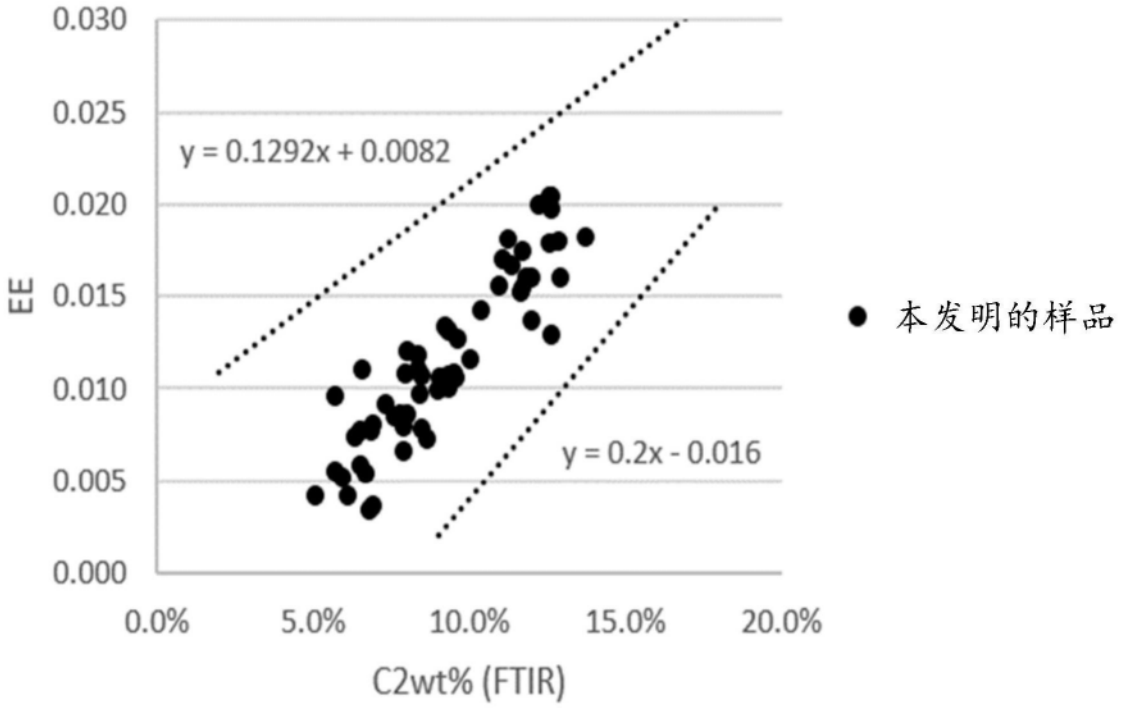

0.030
0.025
0.020
0.015
0.010
0.005
0.000
EE
y = 0.1292x + 0.0082
y = 0.2x - 0.016
0.0%
5.0%
10.0%
15.0%
20.0%
C2wt% (FTIR)
本发明的样品

图7

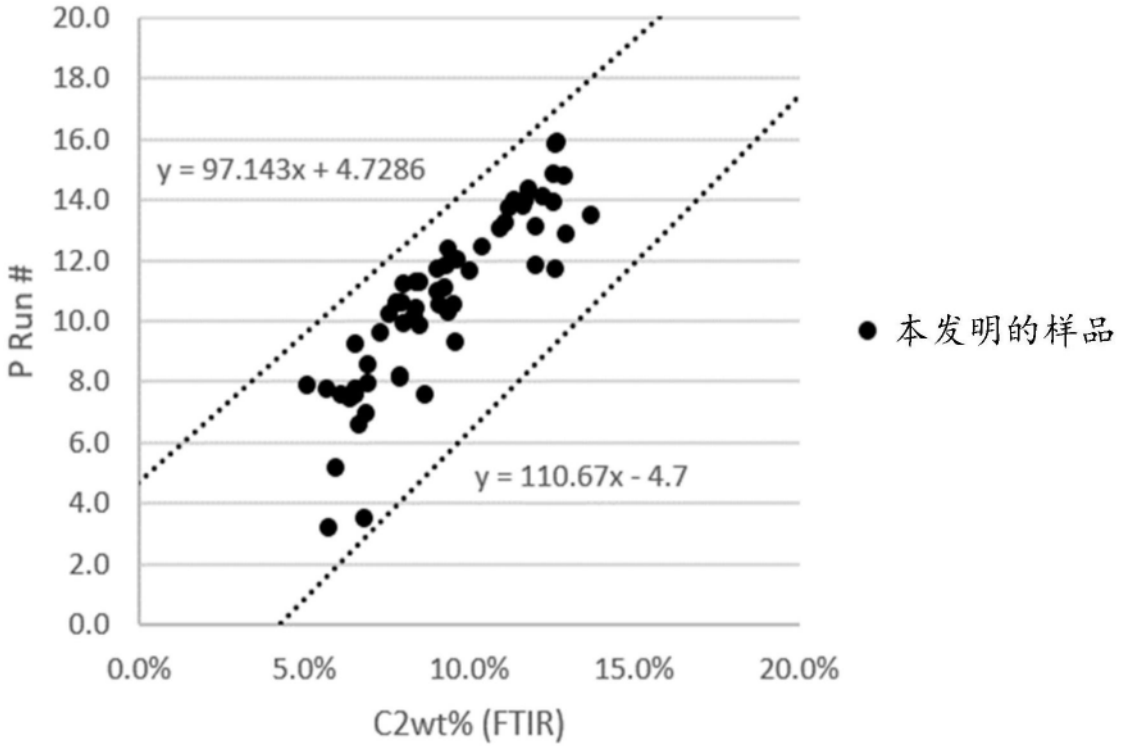

20.0
18.0
16.0
14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0.0
P Run #
y = 97.143x + 4.7286
y = 110.67x - 4.7
0.0%
5.0%
10.0%
15.0%
20.0%
C2wt% (FTIR)
本发明的样品

图8

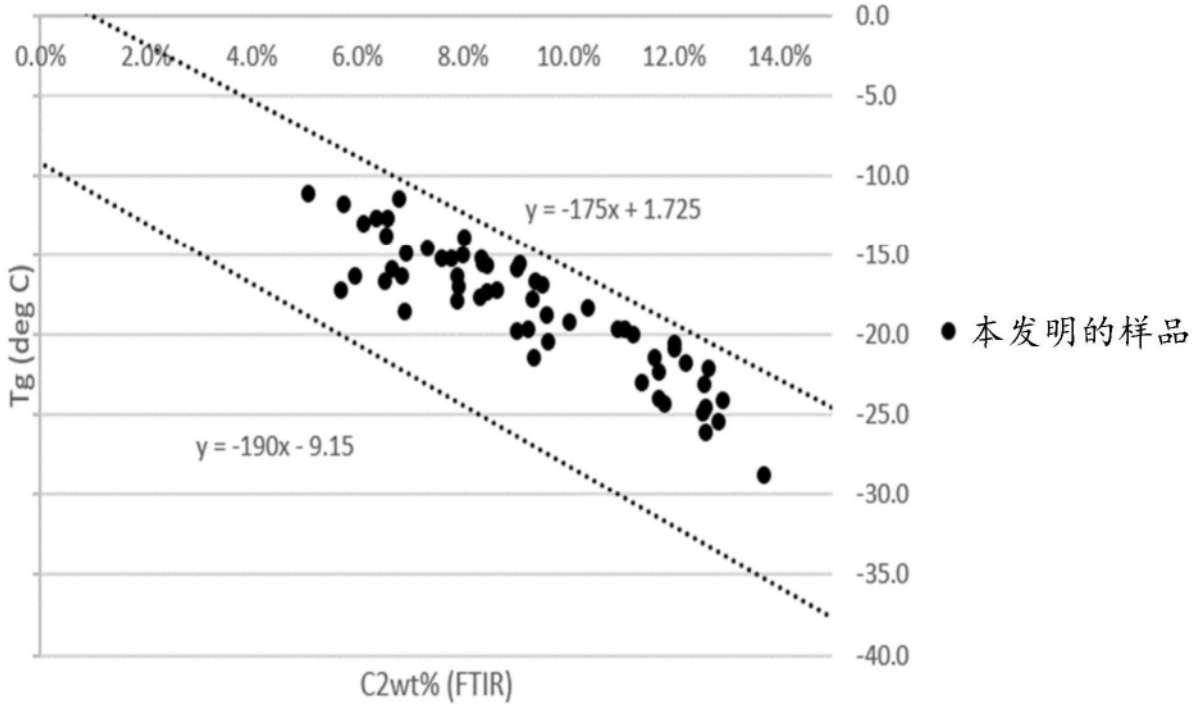

0.0%
2.0%
4.0%
6.0%
8.0%
10.0%
12.0%
14.0%
0.0
-5.0
-10.0
-15.0
-20.0
-25.0
-30.0
-35.0
-40.0
y = -175x + 1.725
y = -190x - 9.15
Tg (deg C)
C2wt% (FTIR)
本发明的样品

图9

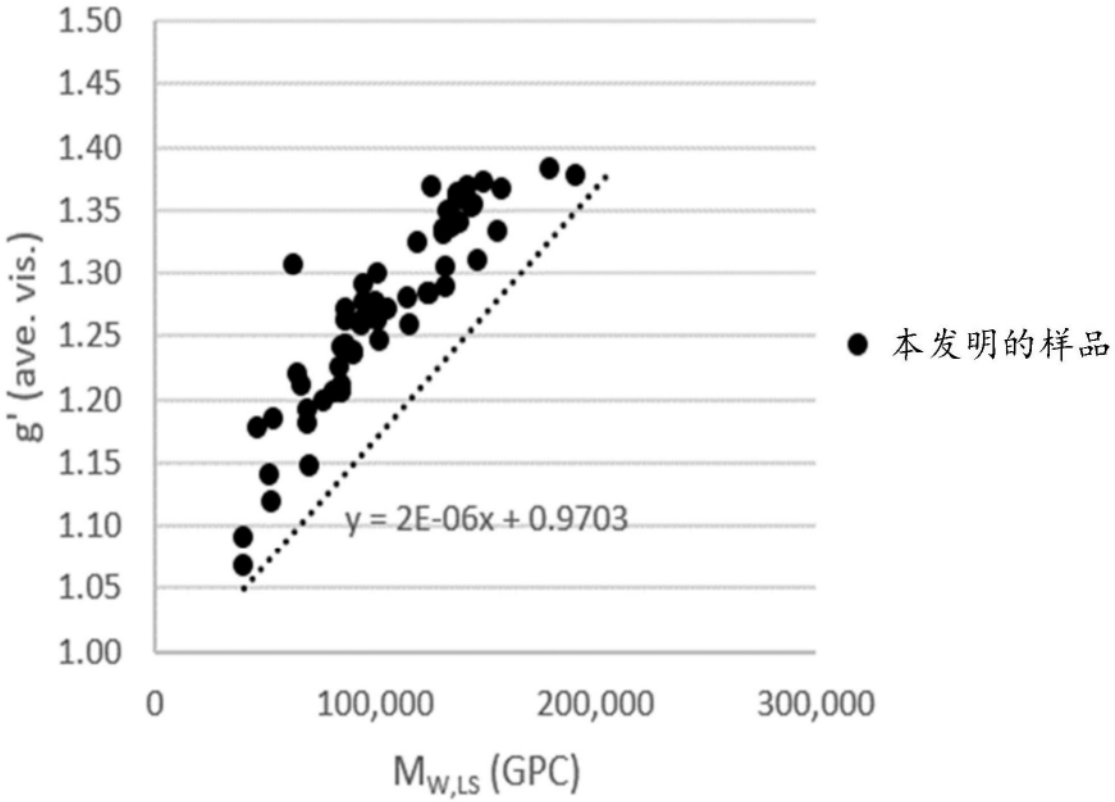

1.50
1.45
1.40
1.35
1.30
1.25
1.20
1.15
1.10
1.05
1.00
g' (ave. vis.)
y = 2E-06x + 0.9703
0
100,000
200,000
300,000
$M_{W,LS}$ (GPC)
本发明的样品

图10