

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 10/06

C08L 23/12



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99808723.8

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1167718C

[22] 申请日 1999.8.16 [21] 申请号 99808723.8

[30] 优先权

[32] 1998.8.26 [33] US [31] 09/140,590

[86] 国际申请 PCT/US1999/018363 1999.8.16

[87] 国际公布 WO2000/012572 英 2000.3.9

[85] 进入国家阶段日期 2001.3.23

[71] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 翁卫青 E·J·马凯尔

A·H·戴克曼奇安 P·阿朱南

审查员 夏正东

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

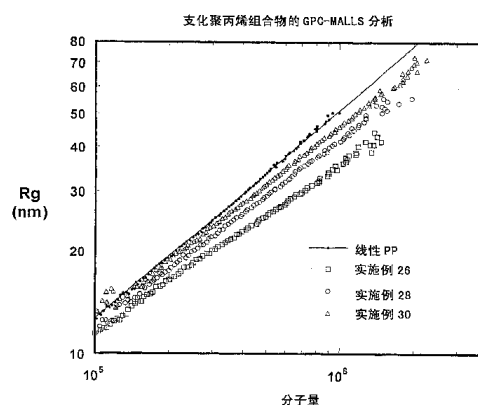
代理人 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 29 页 附图 1 页

[54] 发明名称 支化聚丙烯组合物

[57] 摘要

提供了具有改进的熔体强度和良好的加工性能
的支化聚丙烯组合物。 本发明的支化聚丙烯组
合物具有的多分散性小于 4.0 且熔点高于 90℃。 此
外，聚丙烯组合物的重均支化指数 g 低于 0.95。
还提供了一种有效生产支化聚丙烯组合物的新方
法，包括 a) 在反应器中使丙烯单体与惰性烃溶剂或
稀释剂和包含一种或多种能够在约 40℃ - 约 120℃
的温度下生产有规立构聚丙烯的单点催化剂化合
物的催化剂组合物接触，其中丙烯单体与惰性烃溶
剂或稀释剂在反应器中的比率低于 9.0，且其中丙
烯单体和惰性烃溶剂或稀释剂占反应器总内容物的
至少 50% 重量；和 b) 回收多分散性小于或等于 4.0
且熔点大于 90℃ 的支化聚丙烯组合物，其中支化
聚丙烯组合物的重均支化指数 g 低于 0.95。



1. 一种支化聚丙烯组合物，其多分散性小于或等于 4.0 且熔点大于 90°C，其中所述支化聚丙烯组合物的重均支化指数 g 低于 0.95。

2. 根据权利要求 1 的支化聚丙烯组合物，其中所述支化聚丙烯的多分散性小于或等于 3.0。

3. 根据权利要求 1 的支化聚丙烯组合物，其中所述支化聚丙烯组合物的重均支化指数 g 低于 0.90。

4. 根据权利要求 1 的支化聚丙烯组合物，其中所述支化聚丙烯组合物的重均支化指数 g 低于 0.85。

5. 根据权利要求 1 的支化聚丙烯组合物，其中对于 0.1-0.5 l/s 的应变速率，所述支化聚丙烯组合物的应变硬化率大于 2.0。

6. 一种生产支化聚丙烯组合物的方法，包括：

a) 在反应器中使丙烯单体与惰性烃溶剂或稀释剂和包含一种或多种能够在 40°C-120°C 的温度下生产有规立构聚丙烯的单点催化剂化合物的催化剂组合物接触，其中所述丙烯单体与所述惰性烃溶剂或稀释剂在反应器中的比率低于 9.0，且其中所述丙烯单体和所述惰性烃溶剂或稀释剂占所述反应器总内容物的至少 50%；和

b) 回收多分散性小于或等于 4.0 且熔点大于 90°C 的支化聚丙烯组合物，其中所述支化聚丙烯组合物的重均支化指数 g 低于 0.95。

7. 根据权利要求 6 的方法，其中所述一种或多种单点催化剂化合物能够生产全同立构的聚丙烯。

8. 根据权利要求 6 的方法，其中所述一种或多种单点催化剂化合物包括一种或多种茂金属催化剂化合物。

9. 根据权利要求 7 或 8 的方法，其中步骤 a) 通过其中所述丙烯单体与由铝氧烷助催化剂或非配位阴离子前体活化的所述一种或多种茂金属催化剂化合物接触的方法进行。

10. 根据权利要求 9 的方法，其中所述催化剂组合物是承载的。

11. 根据权利要求 8 的方法，其中所述一种或多种茂金属催化剂

化合物选自取代的二甲基甲硅烷基桥接的双-茚基二茂锆和二茂铪。

12. 根据权利要求 8 的方法，其中所述催化剂组合物由取代的二甲基甲硅烷基桥接的双-茚基二茂锆组成，所述二茂锆用铝氧烷助催化剂活化。

13. 根据权利要求 11 的方法，其中所述二甲基甲硅烷基桥接的双-茚基二茂锆为二甲基甲硅烷基（2-甲基-4-苯基茚基）二氯化锆。

14. 根据权利要求 12 的方法，其中所述二甲基甲硅烷基桥接的双-茚基二茂锆为二甲基甲硅烷基（2-甲基-4-苯基茚基）二甲基锆。

15. 根据权利要求 6 的方法，其中所述支化聚丙烯的多分散性小于或等于 4.0。

16. 根据权利要求 6 的方法，其中步骤 a) 通过其中所述丙烯单体与所述惰性烃溶剂或稀释剂占所述反应器总内容物的至少 80% 重量的方法进行。

17. 根据权利要求 6 的方法，其中步骤 a) 通过其中所述丙烯单体与所述惰性烃溶剂或稀释剂占所述反应器总内容物的至少 90% 的方法进行。

18. 根据权利要求 6 的方法，其中所述丙烯单体在步骤 a) 中于 50-100°C 的温度下接触。

19. 根据权利要求 6 的方法，其中所述丙烯单体在步骤 a) 中于 60-90°C 的温度下接触。

20. 根据权利要求 6 的方法，其中所述丙烯单体与所述惰性烃溶剂或稀释剂在反应器中的比率低于 3.0。

21. 根据权利要求 6 的方法，其中所述丙烯单体与所述惰性烃溶剂或稀释剂在反应器中的比率低于 1.0。

22. 根据权利要求 6 的方法，其中所述丙烯单体与所述惰性烃溶剂或稀释剂在反应器中的比率低于 0.8。

23. 根据权利要求 6 的方法，其中所述方法是连续的。

支化聚丙烯组合物

发明领域

本发明涉及支化聚丙烯组合物和利用单点催化剂化合物制备支化聚丙烯的方法。

发明背景

已知聚丙烯和相关的聚合物具有低熔体强度。这在关键的应用领域如热成型、发泡和吹塑中成为显著的缺陷。另一方面，聚乙烯广泛用于要求良好熔体强度的吹塑薄膜应用中。聚丙烯熔体强度的局限性表现为片材挤出中的过量垂挂，在以熔融相热成型的部件中壁的快速稀薄化，在挤出涂敷中的低预拉伸比，在挤出泡沫材料中的不良膜泡形成以及大部件吹塑中的相对薄弱。因此，非常希望生产具有增强的熔体强度以及有商业价值的加工性能的聚丙烯和相关的聚合物。

近十年来，增加诸如聚丙烯的聚合物的熔体强度一直是工业上的目的。然而，成功是有限的。使得低密度聚乙烯在商业上取得成功的理想性能大部分归因于高熔体强度和优异的加工性能。这些性能均归因于存在长链支化，后者被认为在高压聚合条件下发生。

在增加聚丙烯的熔体强度上曾取得一些成功。例如 EP 190 889 A2 公开了对聚丙烯进行高能辐射以产生据信是具有丙烯单元的显著游离端长支链的聚丙烯。EP 384 431 公开了在基本不存在氧的情况下使用聚丙烯的过氧化物分解以得到类似的产品。

改进聚丙烯的熔体性能的其他尝试包括 US 专利 5, 441, 236, 其通过桥接两个 PP 主链以形成 H 型聚合物而引入长链支化，以及 US 专利 5, 514, 761, 其使用掺入主链中的二烯来获得类似的效果。然而，在这类方法中可能发生交联和凝胶形成。此外，这些技术引入了导致更为复杂和昂贵方法的额外工艺步骤。

因此，仍需要能有效生产的具有改进的熔体强度和良好的加工性能的丙烯聚合物。

发明概述

本发明通过提供具有改进的熔体强度和良好的加工性能的支化聚丙烯组合物而满足了上述要求。本发明的支化聚丙烯组合物具有的多分散性小于或等于 4.0 且熔点大于 90°C。此外，聚丙烯组合物的重均支化指数 g 低于 0.95。另外，提供了一种有效生产支化聚丙烯组合物的新方法，其包括

a) 在反应器中使丙烯单体与惰性烃溶剂或稀释剂和包含一种或多种能够在约 40°C-约 120°C 的温度下生产有规立构聚丙烯的单点催化剂化合物的催化剂组合物接触，其中丙烯单体与惰性烃溶剂或稀释剂在反应器中的比率低于 9.0，且其中丙烯单体和惰性烃溶剂或稀释剂占反应器总内容物的至少 50%；和

b) 回收多分散性小于或等于 4.0 且熔点大于 90°C 的支化聚丙烯组合物，其中支化聚丙烯组合物的重均支化指数 g 低于 0.95。

附图简述

图 1 图示说明在实施例 26, 28 和 30 中生产的聚合物产品的回转半径 (R_g) 和分子量之间的关系。

发明详述

本发明提供了一种生产支化聚丙烯的新方法，该方法比当前的技术更为简单且更为有效。此外，本发明的支化聚丙烯产品是新的。其具有的多分散性小于或等于 4.0 且熔点大于 90°C。此外，聚丙烯组合物的重均支化指数 g 低于 0.95。优选聚丙烯组合物的重均支化指数 g 低于 0.90。更优选其低于 0.85。在优选的实施方案中，支化聚丙烯产品具有的多分散性小于 3.0。这些支化特性导致聚合物具有改进的熔体强度和应变稀化特性。

在优选的实施方案中，支化聚丙烯产品的应变硬化率对于 0.1-0.5 l/s 的应变速率大于 2.0。更优选该支化聚丙烯产品的应变硬化率对于 0.1-0.5 l/s 的应变速率大于 4.0。进一步优选该支化聚丙烯产品的应变硬化率对于 0.1-0.5 l/s 的应变速率大于 5.0。最优选该支化聚丙烯产品的应变硬化率对于 0.1-0.5 l/s 的应变速率大于 6.0。

“应变硬化率”定义为两个拉伸粘度的比率：分子为使用拉伸粘度计测得的最大粘度（断裂），而分母为使用 Baumgaertel 和 Winter 的方法由小振幅应变试验数据计算的拉伸粘度。应理解的是这两个拉伸粘度使用相同的试验条件（即温度、稳定化等）测量。

对于本发明而言，支化的量使用支化聚丙烯的重均支化指数 g 来确定。支化指数 g 定义为 $g = [Rg]_{br}^2 / [Rg]_{lin}^2$ 。本领域众所周知的是随着 g 值的降低，支化增加。“ Rg ”代表回转半径且使用 Multi-Angle 激光散射（MALLS）设备测量。“ $[Rg]_{br}$ ”为支化聚合物样品的回转半径，而“ $[Rg]_{lin}$ ”为线性聚合物样品的回转半径。

当聚合物回转半径偏离对线性聚合物测得的后转半径时意味着长链支化。平均偏离程度使用下述程序由 GPC/DRI/-MALLS 数据计算。首先，使用 GPC/MALLS/DRI 数据测量分子量平均值（ M_w , M_z ）并作为绝对分子量的函数测量聚合物回转半径。对于聚丙烯聚合物， Rg 的 MALLS 测量在 100,000 道尔顿至约 2,000,000 道尔顿的范围内特别敏感。为此，在该范围外截取数据。 g 的重均值（定义为 Rg^2 （支化）/ Rg^2 （线性））由落入检验的该聚合物的特征 M_w 至 2,000,000 道尔顿的上限范围内的数据点计算。对于任何其中 M_w 的某些值低于 100,000 道尔顿的情况，重均值仅使用在 100,000 道尔顿至 2,000,000 道尔顿之间的那些点计算。

本发明支化聚丙烯的生产不如前面报道的支化聚丙烯复杂。现有技术的方法通常要求某些类型的后反应器处理以生产支化产品。本发明不需要后反应器步骤来生产支化聚丙烯。用于生产本发明支化聚丙烯的工艺条件在下文详细说明。

催化剂

可用于生产本发明的支化聚丙烯的催化剂包括能够生产有规立构聚丙烯的单点催化剂。有规立构聚丙烯定义为全同立构或间同立构的聚丙烯。另外，所用的催化剂可以是用于无规聚丙烯这类明显变体的非有规立构催化剂。优选本发明的单点催化剂能够生产全同立构聚丙烯。

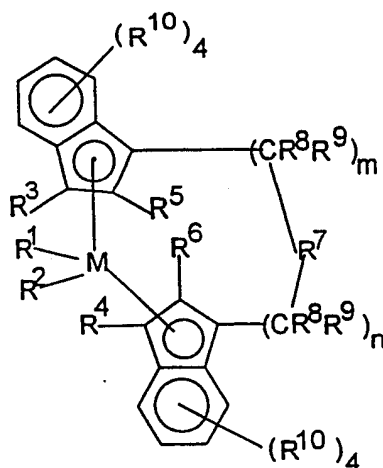
本文所用的“全同立构聚丙烯”定义为具有至少 70% 全同立构五单元组（根据 ^{13}C -NMR 分析）。“高度全同立构聚丙烯”定义为具有至少 90% 全同立构五单元组（根据 ^{13}C -NMR 分析）。“间同立构聚丙烯”定义为具有至少 70% 间同立构五单元组的聚丙烯（根据 ^{13}C -NMR 分析）。优选本发明的聚丙烯为高度全同立构的。

本文所用的术语“单点”指生产基本均匀聚合物的能力，基本均匀聚合物即指具有窄分子量分布和均匀共聚单体结合的那些，其中这里的共聚单体包括可聚合的丙烯大分子单体。

优选使用茂金属催化剂来生产本发明的支化聚丙烯。本文使用的术语“茂金属”通常是指式 $\text{Cp}_m\text{MR}_n\text{X}_q$ 所示的化合物，其中 Cp 为可以被取代的环戊二烯基环或其可以被取代的衍生物，M 为第 4、5 或 6 族过渡金属，例如钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼和钨，R 为具有 1-20 个碳原子的烃基或烃氧基，X 为卤素，且 $m=1-3$ ， $n=0-3$ ， $q=0-3$ ， $m+n+q$ 的总和等于过渡金属的氧化态。

制备和使用茂金属的方法在本领域是众所周知的。例如，茂金属详细描述于美国专利 4, 530, 914; 4, 542, 199; 4, 769, 910; 4, 808, 561; 4, 871, 705; 4, 892, 851; 4, 933, 403; 4, 937, 299; 5, 017, 714; 5, 057, 475; 5, 120, 867; 5, 132, 381; 5, 155, 080; 5, 198, 401; 5, 278, 119; 5, 304, 614; 5, 324, 800; 5, 350, 723 和 5, 391, 790 中，这些美国专利各自全部引入本文供参考。

优选的茂金属是那些立体刚性且包含第 4、5 或 6 族过渡金属、双环戊二烯基衍生物的茂金属，优选具有如下通式结构的双茚基茂金属组分：



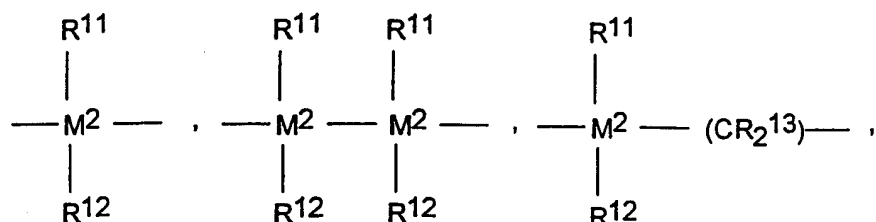
其中 M^1 为周期表第 4、5 或 6 族金属，例如钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼和钨，优选锆、铪和钛，最优选锆和铪；

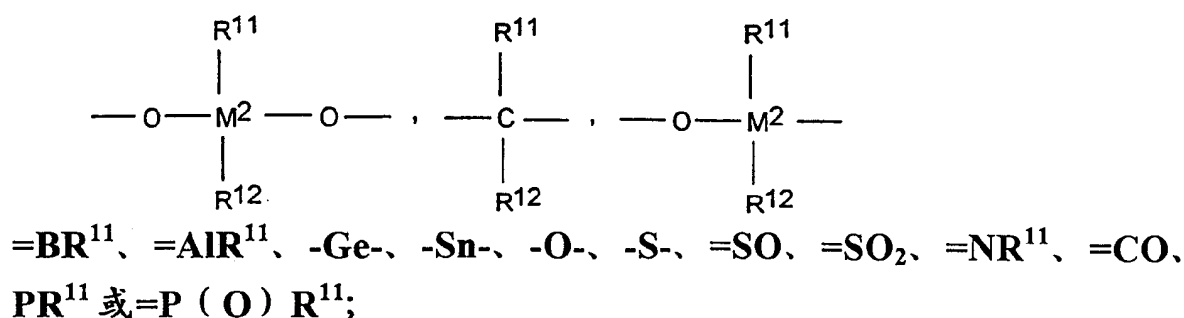
R^1 和 R^2 相同或不同，为下列基团或原子之一：氢原子、 C_1 - C_{10} 烷基，优选 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基，优选 C_1 - C_3 烷氧基、 C_6 - C_{10} 芳基，优选 C_6 - C_8 芳基、 C_6 - C_{10} 芳氧基，优选 C_6 - C_8 芳氧基、 C_2 - C_{10} 链烯基，优选 C_2 - C_4 链烯基、 C_7 - C_{40} 芳烷基，优选 C_7 - C_{10} 芳烷基、 C_7 - C_{40} 烷芳基，优选 C_7 - C_{12} 烷芳基、 C_8 - C_{40} 芳基链烯基，优选 C_8 - C_{12} 芳基链烯基、或卤原子，优选氯；

R^3 和 R^4 为氢原子；

R^5 和 R^6 相同或不同，优选相同，为下列基团或原子之一：氢原子、卤原子，优选氯、氯或溴原子、可以被卤化的 C_1 - C_{10} 烷基，优选 C_1 - C_4 烷基、可以被卤化的 C_6 - C_{10} 芳基，优选 C_6 - C_8 芳基、 C_2 - C_{10} 链烯基，优选 C_2 - C_4 链烯基、 C_7 - C_{40} 芳烷基，优选 C_7 - C_{10} 芳烷基、 C_7 - C_{40} 烷芳基，优选 C_7 - C_{12} 烷芳基、 C_8 - C_{40} 芳基链烯基，优选 C_8 - C_{12} 芳基链烯基、 $-NR_2^{15}$ 、 $-SR^{15}$ 、 $-OR^{15}$ 、 $-OSiR_3^{15}$ 或 $-PR_2^{15}$ 基团，其中 R^{15} 为卤原子，优选氯原子、 C_1 - C_{10} 烷基，优选 C_1 - C_3 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基，优选 C_6 - C_9 芳基中的一个；

R^7 为





其中 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 相同或不同，且为氢原子、卤原子、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基，优选 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 氟代烷基，优选 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 氟代烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 芳基，优选 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 氟代芳基，优选 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 氟代芳基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷氧基，优选 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷氧基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 链烯基，优选 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 链烯基、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ 芳烷基，优选 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ 芳烷基、 $\text{C}_8\text{-C}_{40}$ 芳基链烯基，优选 $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ 芳基链烯基、 $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ 烷芳基，优选 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ 烷芳基，或 R^{11} 和 R^{12} 或 R^{11} 和 R^{13} 可以与键连它们的原子一起形成环体系；

M^2 为硅、锆或锡，优选硅或锆，最优选硅；

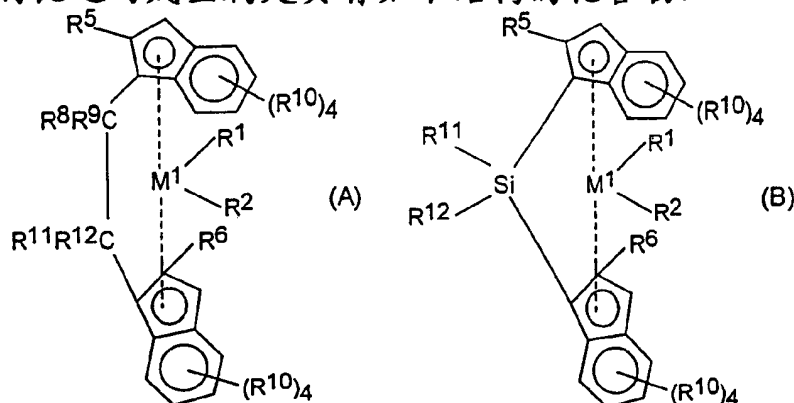
R^8 和 R^9 相同或不同且具有对 R^{11} 所述的含义；

m 和 n 相同或不同且为 0、1 或 2，优选为 0 或 1， m 加上 n 为 0、1 或 2，优选为 0 或 1；和

基团 R^{10} 相同或不同且具有对 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 所述的含义。两个相邻的 R^{10} 基团可以结合在一起，形成环体系，优选含有约 4-6 个碳原子的环体系。

烷基指直链或支链取代基。卤素（卤代的）是氟、氯、溴或碘原子，优选氟或氯。

特别优选的茂金属是具有如下结构的化合物：



其中:

M^1 为 Zr 或 Hf, R^1 和 R^2 为甲基或氯, 且 R^5 , R^6 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} 和 R^{12} 具有上述含义。

可以以外消旋体将手性茂金属用于制备高度全同立构的聚丙烯聚合物和共聚物。还可以使用纯的 R 或 S 形式。使用这些纯立体异构形式可以制备出旋光活性的聚合物。优选除去内消旋形式的茂金属以确保该中心(即金属原子)提供有规立构聚合。立体异构体的分离可以通过已知的文献技术完成。对于特殊的产品还可以使用外消旋/内消旋混合物。

制备本发明茂金属的方法充分描述于《有机金属化学杂志》, 第 288 卷(1958), 第 63-67 页和 EP-A-320762 中, 对于所述茂金属的制备, 将这二者全部引入本文供参考。

某些优选的茂金属的说明性而非限制性例子包括: 二甲基硅烷基双(2-甲基-4-苯基-1-茚基) $ZrCl_2$; 二甲基硅烷基双(2-甲基-4, 5-苯并茚基) $ZrCl_2$; 二甲基硅烷基双(2-甲基-4, 6-二异丙基茚基) $ZrCl_2$; 二甲基硅烷基双(2-乙基-4-苯基-1-茚基) $ZrCl_2$; 二甲基硅烷基双(2-乙基-4-萘基-1-茚基) $ZrCl_2$; 苯基(甲基)硅烷基双(2-甲基-4-苯基-1-茚基) $ZrCl_2$; 二甲基硅烷基双(2-甲基-4-(1-萘基)-1-茚基) $ZrCl_2$; 二甲基硅烷基双(2-甲基-4-(2-萘基)-1-茚基) $ZrCl_2$; 二甲基硅烷基双(2-甲基-茚基) $ZrCl_2$; 二甲基硅烷基双(2-甲基-4, 5-二异丙基-1-茚基) $ZrCl_2$; 二甲基硅烷基双(2, 4, 6-三甲基-1-茚基) $ZrCl_2$; 苯基(甲基)硅烷基双(2-甲基-4, 6-二异丙基-1-茚基) $ZrCl_2$; 1, 2-乙烷二基双(2-甲基-4, 6-二异丙基-1-茚基) $ZrCl_2$; 1, 2-丁烷二基双(2-甲基-4, 6-二异丙基-1-茚基) $ZrCl_2$; 二甲基硅烷基双(2-甲基-4-乙基-1-茚基) $ZrCl_2$; 二甲基硅烷基双(2-甲基-4-异丙基-1-茚基) $ZrCl_2$; 二甲基硅烷基双(2-甲基-4-叔丁基-1-茚基) $ZrCl_2$; 苯基(甲基)硅烷基双(2-甲基-4-异丙基-1-茚基) $ZrCl_2$; 二甲基硅烷基双(2-乙基-4-甲基-1-茚基) $ZrCl_2$; 二甲基硅烷基双(2, 4-二甲基-1-茚基) $ZrCl_2$; 二甲基硅烷基双(2-甲基-4-乙基-1-茚基) $ZrCl_2$; 二甲基硅烷基双(2-

甲基- α -萘基-1-茚基) ZrCl_2 ; 苯基(甲基)硅烷基双(2-甲基-4, 5-苯并-1-茚基) ZrCl_2 ; 苯基(甲基)硅烷基双(2-甲基-4, 5-(甲基苯并)-1-茚基) ZrCl_2 ; 苯基(甲基)硅烷基双(2-甲基-4, 5-(四甲基苯并)-1-茚基) ZrCl_2 ; 苯基(甲基)硅烷基双(2-甲基-a-萘基-1-茚基) ZrCl_2 ; 1, 2-乙烷二基双(2-甲基-4, 5-苯并-1-茚基) ZrCl_2 ; 1, 2-丁烷二基双(2-甲基-4, 5-苯并-1-茚基) ZrCl_2 ; 二甲基硅烷基双(2-甲基-4, 5-苯并-1-茚基) ZrCl_2 ; 1, 2-乙烷二基双(2, 4, 7-三甲基-1-茚基) ZrCl_2 ; 二甲基硅烷基双(2-甲基-1-茚基) ZrCl_2 ; 1, 2-乙烷二基双(2-甲基-1-茚基) ZrCl_2 ; 苯基(甲基)硅烷基双(2-甲基-1-茚基) ZrCl_2 ; 二苯基硅烷基双(2-甲基-1-茚基) ZrCl_2 ; 1, 2-丁烷二基双(2-甲基-1-茚基) ZrCl_2 ; 二甲基硅烷基双(2-乙基-1-茚基) ZrCl_2 ; 二甲基硅烷基双(2-甲基-5-异丁基-1-茚基) ZrCl_2 ; 苯基(甲基)硅烷基双(2-甲基-5-异丁基-1-茚基) ZrCl_2 ; 二甲基硅烷基双(2-甲基-5-叔丁基-1-茚基) ZrCl_2 ; 二甲基硅烷基双(2, 5, 6-三甲基-1-茚基) ZrCl_2 等。

某些优选的茂金属催化剂组分详细描述于美国专利 5, 149, 819; 5, 243, 001; 5, 239, 022; 5, 296, 434 和 5, 276, 208 中, 所有这些专利全部引入本文供参考。此外, 美国专利 5, 318, 935 和未决美国专利申请 08/803, 687(1997 年 2 月 24 日提交)的双-氨基(amido)和双-芳基氨基过渡金属催化剂可以用于形成本发明的支化聚丙烯。

最优选用于生产本发明的支化聚丙烯的催化剂是取代的二甲基甲硅烷基桥接的双茚基二茂锆或二茂铪, 如二甲基甲硅烷基双(2-甲基-茚基) ZrCl_2 , 二甲基甲硅烷基双(2-甲基-茚基) ZrMe_2 , 二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基-1-茚基) ZrCl_2 , 二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-(1-萘基)-1-茚基) ZrCl_2 或二甲基甲硅烷基双(茚基)二甲基铪。

优选用于生产本发明间同立构聚丙烯的催化剂是公开于美国专利 4, 892, 851; 5, 155, 080 和 5, 132, 381 中的那些, 这些专利的公开内容引入本文供参考。

术语“助催化剂”和“活化剂”在本文中可以互换使用且定义为

是任何能够活化如上所述的庞大配体过渡金属化合物或茂金属的化合物或组分。铝氧烷可以用作活化剂。制备铝氧烷有许多种方法，其非限制性例子描述于美国专利 4, 665, 208; 4, 952, 540; 5, 091, 352; 5, 206, 199; 5, 204, 419; 4, 874, 734; 4, 924, 018; 4, 908, 463; 4, 968, 827; 5, 308, 815; 5, 329, 032; 5, 248, 801; 5, 235, 081; 5, 157, 137; 5, 103, 301 以及 EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594 218 和 WO94/10180 中，这些文献各自全部引入本文供参考。可以优选使用视觉透明的甲基铝氧烷。可以过滤浑浊或胶凝的铝氧烷而生产透明溶液或可以从浑浊溶液透析出透明铝氧烷。

使用使中性茂金属化合物离子化的中性或离子性离子化活化剂或化合物如三（正丁基）铵四（五氟苯基）硼也在本发明范围内。这类离子化化合物可以含有活性质子，或一些其它与该离子化化合物的残余离子缔合但不配位或仅松散配位的阳离子。在本发明中活化剂的组合也是可以的，例如铝氧烷和离子化活化剂的组合，参见例如 WO94/07928。

对由非配位阴离子活化的茂金属阳离子组成的配位聚合用离子性催化剂的描述早期出现在 EP-A-0 277 003, EP-A-0 277 004 以及美国专利 5, 198, 401 和 WO-A-92/00333（引入本文供参考）中。这些文献教导了一种优选的制备方法，其中茂金属（双 Cp 和单 Cp）由阴离子前体质子化，从而从过渡金属上夺取烷基/氢化物基团，使其既呈阳离子性又被非配位阴离子电荷平衡。

术语“非配位阴离子”指不与所述阳离子配位或仅与所述阳离子弱配位，从而保持足够的的不稳定性以被中性路易斯酸置换的阴离子。

“相容性”非配位阴离子是当最初形成的配合物分解时不分解成中性的那些。此外，该阴离子不会将阴离子取代基或碎片转移给该阳离子以使其形成中性四配位茂金属化合物和来自该阴离子的中性副产物。本发明使用的非配位阴离子是相容性的、通过将其离子电荷平衡在+1 状态而稳定茂金属阳离子、同时保持足够的的不稳定性以允许在聚合过程中被烯属或炔属不饱和单体置换的那些。

使用不含活性质子但能够同时产生活性茂金属阳离子和非配位阴离子的离子化离子化合物也是已知的。参见 EP-A-0 426 637 和 EP-A-0 573 403 (引入本文供参考)。制备离子性催化剂的其它方法使用最初为中性路易斯酸但在与茂金属化合物发生离子化反应时形成阳离子和阴离子的离子化阴离子前体, 例如使用三(五氟苯基)硼。参见 EP-A-0 520 732 (引入本文供参考)。用于加聚的离子性催化剂也可以通过用含有金属氧化基团和阴离子基团的阴离子前体氧化过渡金属化合物的金属中心而制备, 参见 EP-A-0 495 375 (引入本文供参考)。

当金属配位体包括不能在标准条件下离子化夺取的卤素部分(例如双环戊二烯基二氯化锆)时, 它们可以经由与有机金属化合物如锂或铝的氢化物或烷基化物、烷基铝氧烷、格利雅试剂等的已知烷基化反应而转化。对于描述烷基铝化合物与二卤代茂金属化合物的反应(在加入活化阴离子化合物之前或与其同时)的就地方法, 参见 EP-A-0 500 944 和 EP-A1-0 570 982 (引入本文供参考)。

载体材料

本文所述的茂金属可以使用多孔粒状材料如滑石、无机氧化物、无机氯化物和树脂状材料如聚烯烃或聚合化合物而载体化。

优选的载体材料是多孔无机氧化物材料, 其包括选自元素周期表第 2、3、4、5、13 或 14 族金属氧化物的那些。特别优选二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝及其混合物。其它可以单独使用或与二氧化硅、氧化铝或二氧化硅-氧化铝组合使用的无机氧化物是氧化镁、二氧化钛、氧化锆等。

优选载体材料是多孔二氧化硅, 其表面积为约 10-约 700m²/g, 总孔体积为约 0.1-约 4.0cc/g 且平均粒径为约 10-约 500 μm。更优选表面积为约 50-约 500m²/g, 孔体积为约 0.5-约 3.5cc/g 且平均粒径为约 20-约 200 μm。最优选表面积为约 100-约 400m²/g, 孔体积为约 0.8-约 3.0cc/g 且平均粒径为约 30-约 100 μm。典型的多孔载体材料的平均孔

尺寸为 ≥ 10 埃。优选使用平均孔直径 ≥ 50 埃的载体材料，最优选其为约75-约350埃。特别希望在约 100°C -约 800°C 的温度下将二氧化硅脱水约3-约24小时。

可以任何方法混合茂金属、活化剂和载体材料。合适的载体化技术描述于美国专利4,808,561和4,701,432(各自全部引入本文作参考)中。优选如美国专利5,240,894以及WO94/28034、WO96/00243和WO96/00245(各自全部引入本文作参考)所述将茂金属和活化剂混合，并将其反应产物承载于多孔载体材料上。另外，可以单独预活化茂金属，然后将其与载体材料单独或一起组合。若茂金属被单独载体化，则优选将它们干燥，然后在用于聚合之前以粉末混合。

不管是茂金属和活化剂单独预接触还是茂金属和活化剂一次混合，施用于多孔载体上的反应溶液总体积优选小于多孔载体总孔体积的约4倍，更优选小于多孔载体总孔体积的约3倍，甚至更优选在大于多孔载体总孔体积的约1倍至小于约2.5倍的范围内。测量多孔载体总孔体积的程序在本领域是众所周知的。优选的方法描述于“催化剂研究中的试验方法”，第一卷，Academic Press, 1968, 第67-96页。

负载包含茂金属阳离子和非配位阴离子的离子性催化剂的方法描述于WO91/09882、WO94/03506、WO96/04319和美国专利5,643,847(在本文中引作参考)中。这些方法通常包括在已经充分脱水和脱羟基的常规聚合物或无机载体上的物理吸附，或使用为足够强的路易斯酸以活化含二氧化硅的无机氧化物载体中残留的羟基，从而使该路易斯酸共价键合且羟基的氢可以用于质子化茂金属化合物的中性阴离子前体。

载体化催化剂体系可以直接用于聚合中或该催化剂体系可以使用本领域众所周知的方法预聚合。有关预聚合的细节参见美国专利4,923,833和4,921,825、EP0 279 863和EP0 354 893，它们各自全部引入本文供参考。

聚合方法

本发明的支化聚丙烯可以使用上述催化剂以任何方法生产，所述方法包括气相、淤浆、悬浮或溶液相或高压釜方法。另外，上述反应器类型以多个系列反应器和/或多个反应条件和/或多个催化剂构型的组合显然是可行的。

在优选的实施方案中，本发明涉及丙烯以淤浆或溶液相聚合方法聚合，特别是以淤浆聚合方法聚合，其中烃被用作液体介质。

通常在气相聚合方法中使用连续循环，其中一部分反应器循环，即循环气流（也已知为再循环物流或流化介质）在反应器中通过聚合反应产生的热加热。该再循环物流通常含有一种或多种单体，其在催化剂存在下在反应条件下连续循环通过流化床。该热在该循环的另一部分通过该反应器外部的冷却系统除去。该再循环物流从流化床排出并再循环回反应器中。同时，聚合物产物从反应器中排出并加入新的或新鲜的单体以取代已聚合的单体。（参见例如美国专利 4, 543, 399; 4, 588, 790; 5, 028, 670; 5, 352, 749; 5, 405, 922; 和 5, 436, 304, 所有这些全部引入本文供参考。）

淤浆聚合方法通常使用范围为约 1-约 500 大气压或甚至更高的压力和 -60°C-约 280°C 的温度。在淤浆聚合中，在液体或超临界聚合介质中形成固体颗粒状聚合物的悬浮液，在所述液体或介质中与催化剂一起加入了丙烯和共聚单体以及通常加入氢。所用的介质应在聚合条件下为液体且相对呈惰性。在聚合介质中使用的液体可以是惰性烃溶剂或稀释剂。例如可以使用链烷烃或环烷烃，如己烷或异丁烷。在优选的实施方案中，C₃-C₈ 烃用作聚合稀释剂。

优选丙烯单体和惰性烃溶剂或稀释剂占反应器总内容物的至少 50% 重量。更优选它们占反应器总内容物的至少 70% 重量。进一步优选丙烯单体和惰性烃溶剂或稀释剂占反应器总内容物的至少 80% 重量。最优选它们占反应器总内容物的至少 90% 重量。

此外，丙烯单体与惰性烃溶剂或稀释剂在反应器中的比率优选小

于 9.0。更优选该比率小于 3.0。进一步优选小于 2.0 或小于 1.0。甚至更优选丙烯单体与惰性烃溶剂或稀释剂在反应器中的比率小于 0.8。

优选惰性烃溶剂或稀释剂的浓度为反应器总内容物的至少 25%重量。更优选惰性烃溶剂或稀释剂占反应器总内容物的至少 30%重量。最优选惰性烃溶剂或稀释剂占反应器总内容物的至少 40%重量。

聚合优选使用约 200kPa-约 7,000kPa 的压力和约 40°C-约 120°C 的温度进行。更优选聚合在约 50°C-约 100°C 的温度下进行。最优选聚合在 60°C-90°C 的温度下进行。

在优选的实施方案中，丙烯单体基于聚合反应器总内容物低于 25%重量，更优选低于 20%重量，进一步优选低于 15%重量，最优选低于 10%重量。

聚合可以间歇、半连续或连续模式进行且整个聚合可以在一个反应器中进行或可以在一系列反应器中进行聚合。优选以连续模式进行聚合。

本发明的聚合反应时间取决于催化剂体系和反应条件。

对本发明而言，上述温度、反应时间和其他条件被认为是合适的聚丙烯聚合条件。

在第一和/或随后的反应器中可以将氢气加入聚合体系中作为分子量调节剂，这取决于所需产品的特殊性能和所用的具体茂金属。当使用具有不同的氢气响应的茂金属时，氢气的加入将相应地影响聚合物产品的分子量分布。氢气也可以影响支化的分布。

为了制备支化聚丙烯，茂金属的预活化是有利的。例如本领域众所周知的是在加入连续溶液反应器之前用铝氧烷预活化茂金属使得活性高于以两股单独的物流连续加入茂金属和活化剂。此外，有利的是控制预接触时间以使催化剂有效性达到最大，例如避免已活化催化剂组合物的过度陈化。

工业应用性

本发明的支化聚丙烯聚合物与标准聚丙烯相比具有改进的熔体强

度和应变稀化特性。这导致聚合物的加工性能得到改进，例如应变稀化增加且对恒定的能量输入具有高输出量。这些特性导致在吹塑、片材挤出和热成型操作中的加工得到改进。例如，在热成型操作中，垂挂将降低且在挤出机中的能耗降低。至少部分地由于这些原因，本发明的支化聚丙烯聚合物可用于各种应用，包括聚烯烃共混物和冲击共聚物、泡沫材料、膜、热成型制品和纤维。

此外，本发明支化聚丙烯的生产没有当前的支化聚丙烯的生产复杂。现有技术的方法通常要求某些类型的后反应器处理以生产支化产物。本发明不需要后反应器步骤来生产支化聚丙烯。

为了使本发明更易理解，参照下列实施例，这些实施例用于说明本发明而不限其范围。

实施例

总则

使用三种反应器类型合成聚合物：间歇、半连续和连续。各自的单体进料和催化剂制备程序类似。使用校正的视镜将液体计量加入反应器和原料罐（连续反应器）中。高纯度（大于 99.5%）的己烷、丙烷、异丁烷和甲苯通过首先通过在氮气中高温活化的碱性氧化铝、然后通过氮气中高温活化的分子筛而提纯。丙烯通过将其通过活化的碱性氧化铝和分子筛而提纯。甲基铝氧烷（MAO，10%，在甲苯中）购自 Albemarle Inc.（盛于不锈钢圆筒中），分装于 1 升的玻璃容器中且在室温下储存于实验室手套箱中。二甲基苯胺四（五氟芳基）硼酸盐 $[\text{DMAH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]^-$ 购自 Boulder Scientific Co. (Mead, Colorado)。

通过校正的容器将丙烯计量加入反应器中。为确保反应介质充分混合，使用以 750rpm 旋转的平桨搅拌器。聚合在 0.5 升（连续）或 2 升（间歇、半连续）Zipperclave 反应器中进行，该反应器装备有用于控制温度的水夹套。首先通过在甲苯中加热到 120°C 以溶解任何聚合物残渣而清洁反应器，然后冷却和排空。接着使用 110°C 的夹套水加热反应器并用流动氮气吹扫反应器约 30 分钟。反应之前用 3 次氮气加

压/排空循环（至 100psi）进一步吹扫反应器。

催化剂

所有催化剂在水含量小于 1.5ppm 的惰性气氛下进行制备。用于合成中的茂金属得自内部客源。二甲基甲硅烷基 双（茚基） 二甲基金属配合物用 $[\text{DMAH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]^-$ 预活化，而二甲基甲硅烷基 双（茚基） 二氯化金属催化剂用 MAO 预活化。“Davison952，在 600°C 下煅烧”表示 Grace Davison Inc. 的商品二氧化硅载体产品，已在干燥氮气流下于 600°C 下煅烧 8-24 小时以获得 0.8-1.2mmol/g 二氧化硅的羟基含量。用于间歇和半连续反应的催化剂使用连于反应器的不锈钢管一次注入。用于连续反应的催化剂使用 HPLC 系由不锈钢供应瓶（在 100psig 下加压）连续计量加入反应器中。

使用未负载的催化剂（A）的间歇聚合

聚合反应通常在含丙烯（150ml）的甲苯或己烷（300ml）中进行。将反应器加热到所需温度并平衡 5 分钟。通过不锈钢管将清除剂（TIBAL（0.5ml 在 2ml 甲苯中的 1M 溶液））加入反应器中。然后使用催化剂管注射催化剂和活化剂（在 3ml 甲苯中）。15 分钟后，将反应器冷却到 25°C 并排空。过滤收集聚合物，用己烷洗涤并在空气中干燥 12 小时。

使用载体化催化剂（B）的间歇聚合

用于这些聚合操作的载体化催化剂 D 使用“Davison 952 二氧化硅，在 600°C 下煅烧”。在氮气吹扫的干燥手套箱中将 394.32g 二氧化硅聚结并放入 4 升 3 颈反应器中，该反应器装备有高架搅拌器。加入 2 升干燥甲苯并剧烈搅拌混合物。使用注射器加入 27.6ml（0.174mol）N, N-二乙基苯胺。加入固体三（五氟苯基）硼（85.96g, 0.168mol）。搅拌上述混合物 1 小时。加入 5.99g（0.0102mol）催化剂 D-二甲基甲硅烷基 双（2-甲基-4-苯基-茚基） 二甲基锆并将反应混合物另外搅拌

2 小时。滗出溶剂并真空干燥固体一夜。产量：483g。发现催化剂负载率为 0.02mmol 过渡金属/g 催化剂。聚合通常在 2 升 Zipperclave 反应器中使用丙烯（27-67% 体积）和稀释剂如己烷、丙烷和异丁烷（33-73% 体积）的混合物进行。将反应器加热到预定的温度并平衡 5 分钟。通过不锈钢管向反应器中加入清除剂三异丁基铝（1-3ml, 1M 己烷溶液）或三乙基铝（1ml, 1M 甲苯溶液）。然后使用催化剂管注入载体化催化剂 D（100-200mg, 在 2ml 己烷中）。聚合进行 15-60 分钟，然后冷却反应器到 25°C 并排空。过滤收集聚合物，用己烷洗涤，用氮气吹扫干燥一夜并称重。

半连续聚合

半连续聚合类似于间歇聚合，不同的是使用 HPLC 系缓慢加入丙烯（2.5ml/min 或 5.0ml/min）。各操作以 1 升甲苯、0.5ml TIBAL（0.5ml 在 2ml 甲苯中的 1M 溶液）和催化剂/MAO 在所需温度下开始。通过连续泵入丙烯开始操作。在不到十分钟内达到稳态，通过反应器压力的平稳测得。此时丙烯的消耗速率大约等于丙烯的注入速率。

连续聚合

将装备齐全的 0.5 升 Zipperclave 反应器用于连续反应试验。在这些反应中使用 $[\text{DMAH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]^-$ 活化的催化剂，因为 MAO 倾向于在泵和进料管线上结垢。各操作使用在 100ml 甲苯中的 30mg Hf-SS（1: 1.3 摩尔浓度的 $[\text{DMAH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]^-$ ），在加入用于通过 HPLC 系注射/计量的进料瓶之前预活化 15 分钟。己烷和丙烯在 18 升进料罐中预混合。加入各物质之后，关闭进料罐，然后用氮气加压到 200psig。使用正位移泵将进料计量加入反应器中并将压力升高到足以防止反应介质在反应温度下起泡。这样完成全液体反应。使用下游的反压调节器控制反应器压力。

热和 GPC 分析

使用 10°C/min 的冷却和加热速率在 TA 仪器 DSC-912 上测量聚合物的熔融和结晶温度。所报道的熔融温度由第二次熔融得到。通过 Waters 150-C ALC/GPC 测量聚合物的分子量和 MWD。

支化水平通过 GPC/Vis 测量且以在 GPC 图中各分子量下的 g' 报道。使测得的 g' 与支化结构相关联要求使用 Zimm-Stockmayer 理论, 其假定在各分子量下各支化结构 (单一、双重、三重支化等) 的支化尺寸呈无规分布。参见 B. H. Zimm 和 W. H. Stockmayer, 《化学物理杂志》, 17, 1301 (1949)。

流变学

使用 Rheometric Scientific RMS-800 平行板振荡应变模式在 180°C 下由 0.1-400rad/sec 得到熔体粘弹性数据。聚合物在压塑和评价流变学和机械性能之前用 0.1-0.2% 重量的 BHT 稳定。

流变学数据分析

原始数据为拉力对时间的开方, $F(t)$, 其必须转化为拉伸粘度值。张应力和拉伸粘度分别给出如下:

$$\sigma(t) = \frac{F(t)}{S(t)} \quad \text{和} \quad \eta_E(t) = \frac{\sigma(t)}{\dot{\epsilon}} \quad [1]$$

其中 $S(t)$ 为样品截面且 $\dot{\epsilon}$ 为伸长率。代替使用仪器上的命令值, 通过图象分析程序测定后一量。在均匀拉伸条件下, 样品长度随时间而按指数律地增加。假定等体积条件 (不可压缩的熔体), 则 $S(t)$ 按指数律地衰减:

$$S(t) = S_0 \exp(-\dot{\epsilon}t) \quad [2]$$

更方便的是测量样品宽度 $l(t)$ 。在单轴变形下, 其表达为:

$$l(t) = l_0 \exp\left(-\frac{\dot{\epsilon}t}{2}\right) \quad [3]$$

在整个操作中, $[-2\ln(l(t)/l_0)]$ 与时间的曲线应该为一直线,

斜率等于 $\dot{\epsilon}$ 。对于各试验根据该程序测定伸长率。

此外，方程[1]-[3]仅在检验下列两个标准时使用：

-力值高于最小转换器分辨率（0.2cN）。若样品在旋转带之间稍微弯曲，这有时在试验开始时不能达到。若是这样的话，将第一个有效的力测量值看作校正的时间起点。类似的问题还可能在该力由于截面减小而降低时多次发生。

-均匀形变，即没有向内弯曲，且在 $[-2\ln(l(t)/b)]$ 与时间的曲线中没有偏离线性关系。

当这些标准中仅有一个失效时，相应的 $F(t)$ 值不转化为拉伸粘度数据，因为该转化不可靠。第二个标准通常最为苛刻。

线性粘弹性预测

为了比较，有用的是绘制试验数据与线性粘弹性预测的曲线，线性粘弹性可以通过应变振荡试验独立地评价。这些试验在购自 Rheometric Scientific 的 RMS800 或 SR-500 上进行。使用 Iris 软件由 Baumgaertel 和 Winter 的方法计算不连续松弛谱。瞬时拉伸粘度以应变值的 3 倍计算，即：

$$\bar{\eta}_E(t) = 3 \sum_i g_i \lambda_i \left(1 - \exp\left(-t/\lambda_i\right) \right)$$

实施例 1-11

在一定范围的温度、丙烯浓度和反应时间下进行间歇反应。结果示于表 1 中。各变量对聚合物分子量和 M_w/M_n 具有显著的作用。使用催化剂 A 在低温和高丙烯浓度下得到最高的分子量。相反，高温催化剂 B 在低丙烯浓度下得到最低的分子量。

实施例 12-21

使用在异丁烷和丙烷淤浆中的载体化茂金属催化剂进行间歇反应。来自这些操作的数据示于表 2 中。

实施例 22-24

进行半连续反应以通过非常低的单体浓度、高催化剂浓度和聚合大分子单体大量聚集的反应使支化最大化。来自这些操作的数据示于表 3 中。

实施例 25-30

进行另外的半连续反应并使用己烷作为溶剂。将丙烯的分压控制在 50psi。来自这些操作的数据示于表 4 中。另外，通过 ^{13}C NMR 分析在这些操作中生产的聚合物。数据示于表 6 中。

实施例 31-51

使用连续聚合条件进行试验。来自这些操作的数据示于表 5 中。

表 1. 支化聚丙烯组合物的间歇反应器合成

实 施 例	催 化 剂	Rxn 时 间(分 钟)	温度 (°C)	进料(在 己烷中)	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
1	A	15	50	C3,15%	162824	306393	518973	1.88
2	A	15	50	C3,30%	241335	429345	677277	1.78
3	A	15	60	C3,15%	131257	249857	399416	1.90
4	A	15	70	C3,15%	98852	174906		1.77
5	A	15	80	C3,15%	83345	161758	282858	1.94
6	A	15	90	C3,15%	29828	58112	92557	1.95
7	B	15	50	C3,15%	92039	154267	233897	1.68
8	B	12	60	C3,30%	72900	132900	211300	1.82
9	B	30	60	C3,15%	73900	151100	242200	2.04
10	B	15	90	C3,15%	24396	46252	72991	1.90
11	C	15	55	C3,15%	53369	142316	315321	2.67

催化剂:

A=由 $[\text{DMAH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]^-$ 预活化的二甲基甲硅烷基 双(茚基)
二甲基 Hf

B=由 MAO 预活化的二甲基甲硅烷基 双(2-甲基茚基) ZrCl_2

C=由 MAO 预活化的二甲基甲硅烷基 双(2-甲基-4-苯基茚基)
 ZrCl_2

**表 2. 使用载体化茂金属催化剂间歇反应器合成支化聚丙烯组合
物**

实 施 例	溶 剂	催 化 剂	Rxn 时 间(分 钟)	温 度 (°C)	进 料	Mn	Mw	Mz	Mw /Mn
12	异丁烷	D	60	70	C3, 33%	119800	289000	552000	2.41
13	异丁烷	D	60	70	C3, 50%	193700	533000	1017000	2.75
14	异丁烷	D	60	70	C3, 67%	190500	475000	895800	2.49
15	异丁烷	D	60	90	C3, 33%	84700	296400	678900	3.50
16	异丁烷	D	60	90	C3, 50%	91100	298200	658300	3.27
17	异丁烷	D	60	90	C3, 67%	108300	336100	712600	3.10
18	丙烷	D	60	70	C3, 33%	136800	346300	669300	2.53
19	丙烷	D	60	75	C3, 31%	102600	262600	544100	2.56
20	丙烷	D	60	75	C3, 50%	105900	314000	628600	2.97
21	丙烷	D	60	75	C3, 67%	158800	409200	790000	2.58

D=载于二氧化硅上的二甲基甲硅烷基 双(2-甲基-4-苯基茚基)
二甲基锆

表 3. 支化聚丙烯组合物的半连续反应器合成

实施 例	催化 剂	Rxn 时间 (分钟)	温度 (°C)	进料速率(毫 升/分钟)	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
22	B	120	60	2.5	35800	79900	137400	2.23
23	B	50	60	5	42600	86300	137800	2.03
24	B	46	90	5	14900	34100	63300	2.29

表 4. 支化聚丙烯组合物的半连续反应器合成

实施 例	催化 剂	Rxn 时间 (分钟)	温度 (°C)	进料速率(毫 升/分钟)	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
25	C	60	60	3	42459	99331	195199	2.34
26	C	60	60	3	51486	120955	234550	2.35
27	C	60	55	3	55683	119785	216930	2.15
28	C	60	55	3	83687	191352	367319	2.29
29	C	72	50	3	107752	242796	471383	2.25
30	C	90	50	3	142271	294431	540919	2.07

表 5. 支化聚丙烯组合物的连续反应器合成

实施 例	催化 剂	温度 (°C)	料流(克/ 分钟)	C3 转 化率 (%)	产率(克/ 分钟)	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
31	A	110	19.27	33.7	6.5	5210	15100	24800	2.89
32	A	90	19.27	46.2	8.9	8460	33500	63900	3.96
33	A	70	19.27	49.3	9.5	23000	96400	162000	4.19
34	E	110	19.27	52.4	10.1	2600	4260	6540	1.64
35	E	90	19.27	55.5	10.7	4160	8250	13500	1.98
36	E	70	19.27	56.0	10.8	9410	20000	33500	2.12
37	E	60	19.27	51.3	9.9	22900	44900	71300	1.96
38	E	70	19.27	58.6	11.3	28400	56700	91600	1.99
39	E	70	19.27	66.4	12.8	20100	36600	56900	1.82
40	E	70	19.27	68.5	13.2	13300	27100	43600	2.03
41	E	70	19.27	66.9	12.9	10500	21500	35500	2.04
42	A	70	19.27	31.1	6.0	69000	129200	205900	1.87
43	A	70	19.27	28.0	5.4	77700	144200	230000	1.85
44	A	110	19.27	46.7	9.0	10000	21100	35200	2.11
45	A	90	19.27	51.9	10.0	28200	56500	89500	2.00
46	A	80	19.27	49.8	9.6	47400	89100	139300	1.88
47	A	80	19.27	42.0	8.1	39800	77700	124200	1.95
48	A	80	19.27	31.1	6.0	43400	89500	145100	2.06
49	A	80	19.27	37.4	7.2	45700	85800	135700	1.87
50	A	80	19.27	36.3	7.0	40900	87800	145300	2.14
51	A	80	19.27	40.5	7.8	33100	81000	135400	2.44

催化剂:

A=由 $[\text{DMAH}]^+[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}]^-$ 预活化的二甲基甲硅烷基 双(茚基) 二甲基 Hf

E=由 $[\text{DMAH}]^+[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}]^-$ 预活化的二甲基甲硅烷基 双(2-甲基茚基) 二甲基 Zr

表 6. 支化聚丙烯组合物的 ^{13}C NMR 分析

实施 例	区域缺陷(每 1000 个单体)*		立体缺陷(每 1000 个单体)	平均内消旋运 转长度	[mmmm]五单元 组(摩尔份数)
	2, 1-加成	1, 3-加成			
26	2.6	1.6	5.6	102	0.9589
28	3.2	1.1	4.2	117	0.9668
30	3.5	0.4	2.7	151	0.9761

*校正的端基

分析来自前面试验的几个样品, 以确定其支化程度。这些分析的结果示于表 7 中。支化指数 (g) 定义为:

$$g_i = \frac{Rg_i^2 \text{ 支化}}{Rg_i^2 \text{ 线性}}$$

其中 $Rg_i^2 \text{ 支化}$ 为对支化聚合物级分 i 测得的均方回转半径, $Rg_i^2 \text{ 线性}$ 为分子量与支化聚合物级分 i 的平均 MW 相同的线性聚合物的均方回转半径。 g 的平均值定义为:

$$g_{\text{平均}} = \frac{\sum_i C_i \left(\frac{Rg_i^2 \text{ 支化}}{Rg_i^2 \text{ 线性}} \right)}{\sum_i C_i}$$

其中 C_i 为通过 DRI 测量的级分 i 中聚合物的浓度, 条件是级分 i 在整个聚合物样品洗脱的同时以规则的时间间隔得到。 $Rg_i^2 \text{ 线性} = [K (Mw)_i^\alpha]^2$ 以及 K 和 α 为线性全同立构聚丙烯的测量值(其中 $K=1.419 \times 10^{-2}$ 且 $\alpha=0.5952$)。

表 7.支化聚丙烯组合物的支化指数 (g)

实施例	$g_{avg},$ (100k-2M)	g_{Mw}	$g_{avg},$ (Mw-2M)	g_{Mz}	$g_{avg},$ (Mz-2M)
12	0.98	1.0	0.94	0.95	0.88
13	0.99	0.99	0.93	0.90	0.88
15	0.88	0.92	0.79	0.76	0.70
16	0.90	0.94	0.84	0.82	0.77
17	0.95	0.99	0.91	0.88	0.83
19	0.96	0.98	0.90	0.90	0.80
20	0.96	0.99	0.91	0.91	0.84
21	0.96	0.99	0.91	0.92	0.87
25	0.57	0.65	0.57	0.58	0.52
26	0.66	0.76	0.65	0.67	0.57
28	0.76	0.80	0.72	0.74	0.68
29	0.83	0.89	0.79	0.80	0.73
30	0.85	0.89	0.80	0.81	0.76

分析实施例 29 的产品以测定其应变硬化性能。在各种应变速率下记录拉伸粘度随时间的变化。还计算这些条件下的线性粘弹性。结果示于表 8-10 中。

可以计算各应变速率下支化聚丙烯产品的断裂拉伸粘度与线性粘弹性之比。对于 0.1 的应变速率, 该比值为 12.82 (681, 155.5/53, 118.11)。对于 0.3 的应变速率, 该比值为 6.97 (291, 447.8/41, 792.18)。对于 1.0 的应变速率, 该比值为 5.92 (167, 737.2/28, 348.96)。

表 8. 实施例 29 的产品在 0.1 l/s 的应变速率下的拉伸粘度和线性粘弹性

时间 (s)	拉伸粘度 (Pa·s)	线性粘弹性 (Pa·s)
2.139405	27857.8	23326.08
2.444173	29821.6	24480.87
3.190139	34156.13	26879.02
3.644588	36376.28	28121.74
4.163775	38943.15	29391
5.434566	44210.37	31991.62
6.208744	46673.46	33311.4
7.093206	49597.04	34636.31
8.103663	52930.89	35961.84
10.57692	62272.32	38605.47
12.08364	68358.86	39922.51
13.80501	75112.89	41236.18
15.77159	84628.98	42544.93
18.01832	95763.79	43844.88
23.51755	138063.4	46391.18
30.69514	234414.7	48810.52
35.0678	330643.6	49955.75
40.06336	458875.7	51054.48
45.77055	602663	52107.71
52.29077	681155.5	53118.11

表 9. 实施例 29 的产品在 0.3 l/s 的应变速率下的拉伸粘度和线性粘弹性

时间 (s)	拉伸粘度 (Pa·s)	线性粘弹性 (Pa·s)
0.1	5808.221	5848.135
0.111712	6235.598	6196.706
0.173984	6109.916	7767.911
0.270966	9590.685	9658.57
0.422009	13908.88	11891.62
0.657246	17712.65	14484.47
0.916291	21278.51	16692.58
1.023611	22561.95	17481.08
1.427052	27068.91	19995.17
1.780915	30263.6	21783.48
2.222524	34253.62	23653.59
3.0985	41388.46	26610.85
4.319729	50515.92	29745.62
5.390882	60247.08	31911.93
7.51562	89720.07	35212.18
9.37925	132895.9	37414.3
11.705	213273.3	39607.96
13.07595	266721.3	40701.46
14.60746	291447.8	41792.18
16.31836	232334.8	42878.63

表 10. 实施例 29 的产品在 1.0 l/s 的应变速率下的拉伸粘度和线性粘弹性

时间 (s)	拉伸粘度 (Pa·s)	线性粘弹性 (Pa·s)
0.1	6760.698	5846.135
0.109001	7186.192	6117.951
0.15387	8952.842	7302.079
0.217208	10729.18	8672.645
0.306619	13081.05	10246.9
0.432834	16010.62	12029.82
0.51426	17613.22	13001.82
0.611004	19502.32	14030.9
0.725948	21401.56	15120.43
0.862515	23839.07	16273.03
1.024774	26692.31	17489.3
1.217557	30319.01	18767.17
1.446607	35012.72	20102.59
1.718747	41666.59	21491.02
2.426245	69594.63	24416.27
2.882677	99651.99	25952.61
3.424974	146033	27538.33
3.733258	167737.2	28348.96
4.06929	118947	29170.5
4.435569	8047.642	30001.84

提供一附图来说明本发明所生产的聚合物的支化程度。图 1 图示说明了实施例 26, 28 和 30 所生产的聚合物产物的回转半径 (R_g) 和分子量之间的关系。

尽管为说明本发明的目的而列出了一些代表性的实施方案和细节, 但本领域熟练技术人员应明了的是在不背离由所附权利要求书定

义的本发明范围的前提下可以对本文所公开的方法和产品作出各种变化。

图 1

支化聚丙烯组合物的 GPC-MALLS 分析

