



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104884483 A

(43) 申请公布日 2015.09.02

(21) 申请号 201380069408.8

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理

(22) 申请日 2013.03.14

有限公司 11280

(30) 优先权数据

61/753962 2013.01.18 US

代理人 徐舒

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015.07.06

(51) Int. Cl.

C08F 210/06(2006.01)

C08F 210/16(2006.01)

C08F 210/18(2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/031127 2013.03.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/113046 EN 2014.07.24

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 L·P·斯宾塞 J·M·基施纳

权利要求书3页 说明书20页

(54) 发明名称

高分子量聚合物的聚合方法

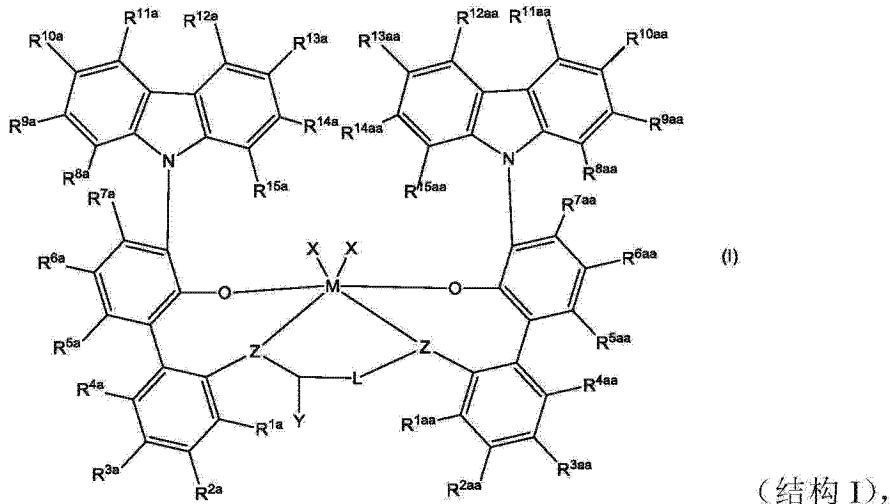
(57) 摘要

本发明提供一种用于在存在如本文中所述的结构 I 金属络合物的情况下聚合乙烯的方法，所述金属络合物包含选自第 3-6 族中的一个的金属，所述金属通过氧和两个 Z 基团键结到芳基。所述芳基包含取代基 R_{1a}、R_{1aa} 到 R_{15a}、R_{15aa}，其选自氢、卤基、烃基、三烃基硅烷基、三烃基硅烷基烃基、-O(R)、-N(R' R'')、-S(R''') 或 -P(R^{IV}R^V)；并且每个 R、R'、R''、R'''、R^{IV} 和 R^V 如本文中所述。两个 X 基团也被键结到所述金属，并且各自是卤基、烃基或三烃基硅烷基。每个 Z 是 O、S、N(C₁-C₄₀) 烃基或 P(C₁-C₄₀) 烃基。基团 Y 和 L 形成所述 Z 基团之间的桥的一部分。Y 是卤基、烃基、三烃基硅烷基、三烃基硅烷基烃基、-O(R^{VI})、-N(R^{VII}R^{VIII})、-S(R^{IX}) 或 -P(R^XR^{XI})；并且每个 R^{VI}、R^{VII}、R^{VIII}、R^{IX}、R^X 和 R^{XI} 如本文中所述。L 是 (C₁-C₄₀) 亚烃基或 (C₁-C₄₀) 亚杂烃基。本发明还提供结构 I。

A 104884483
A 104884483

CN

1. 一种用于形成乙烯基聚合物的方法,所述方法包含至少以下各者:
在存在选自以下结构 I 的金属络合物的情况下聚合乙烯:



其中:

M 是选自元素周期表的第 3 族、第 4 族、第 5 族或第 6 族的金属;

R1a、R1aa、R2a、R2aa、R3a、R3aa、R4a、R4aa、R5a、R5aa、R6a、R6aa、R7a、R7aa、R8a、R8aa、R9a、R9aa、R10a、R10aa、R11a、R11aa、R12a、R12aa、R13a、R13aa、R14a、R14aa、R15a、R15aa 在每次出现时独立地是氢、卤基、烃基、三烃基硅烷基、三烃基硅烷基烃基、 $-O(R)$ 、 $-N(R' R'')$ 、 $-S(R''')$ 或 $-P(R^IV R^V)$;并且其中每个 R、R'、R''、R'''、R^{IV} 和 R^V 独立地是氢、C1-C18 脂肪族烃基或 C1-C18 杂烃基;

每个 X 独立地选自卤基、烃基或三烃基硅烷基;

每个 Z 独立地选自 O、S、N(C1-C40) 烃基或 P(C1-C40) 烃基;

Y 选自卤基、烃基、三烃基硅烷基、三烃基硅烷基烃基、 $-O(R^VI)$ 、 $-N(R^{VII} R^{VIII})$ 、 $-S(R^IX)$ 或 $-P(R^{X} R^{XI})$;并且其中每个 R^{VI}、R^{VII}、R^{VIII}、R^{IX}、R^X 和 R^{XI} 独立地是氢、C1-C18 脂肪族烃基或 C1-C18 杂烃基;

L 选自 (C1-C40) 亚烃基或 (C1-C40) 亚杂烃基,并且其中所述 (C1-C40) 亚杂烃基包含至少一个杂原子取代基,以及

其中每个杂原子取代基独立地选自以下各者: $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-Si(R^{XII} R^{XIII})-$ 、 $-P(R^{XIV})-$ 、 $-N(R^{XV})-$;其中每个 R^{XII}、R^{XIII}、R^{XIV}、R^{XV} 独立地是氢、C1-C18 脂肪族烃基或 C1-C18 杂烃基;或

其中每个杂原子取代基独立地选自以下各者: $-O(R^{XVI})$ 、 $-N(R^{XVII} R^{XVIII})$ 、 $-S(R^{XIX})$ 或 $-P(R^{XX} R^{XXI})$;并且其中每个 R^{XVI}、R^{XVII}、R^{XVIII}、R^{XIX}、R^{XX} 和 R^{XXI} 独立地是氢、C1-C18 脂肪族烃基或 C1-C18 杂烃基。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中每个 Z 是 0。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中 R6a 和 R6aa 各自独立地是 (C₄-C₄₀) 烃基。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中 R10a、R13a、R10aa 和 R13aa 各自独立地是 (C₁-C₄₀) 烃基。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中 R3a 和 R3aa 各自独立地是 (C₁-C₆) 烷

基、(C₁-C₆) 烷基-0-、((C₁-C₆) 烷基)₂-N-、(C₃-C₆) 环烷基、氟原子或氯原子。

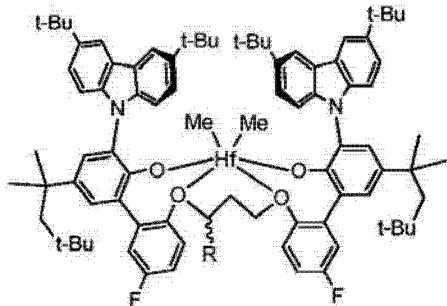
6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中R3a、R3aa、R10a、R13a、R10aa、R13aa、R6a 和 R6aa 不是氢原子;并且 R3a 和 R3aa 彼此相同;R6a 和 R6aa 彼此相同;并且 R10a 和 R13a 分别与 R10aa 和 R13aa 相同。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中L是(C₁-C₄₀) 亚烃基。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中:L是-CH₂CH₂CH₂-。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述金属(M)是铪、锆或钛。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中结构 I 选自以下结构 II:



(结构 II),

其中R是(C₁-C₈) 烷基。

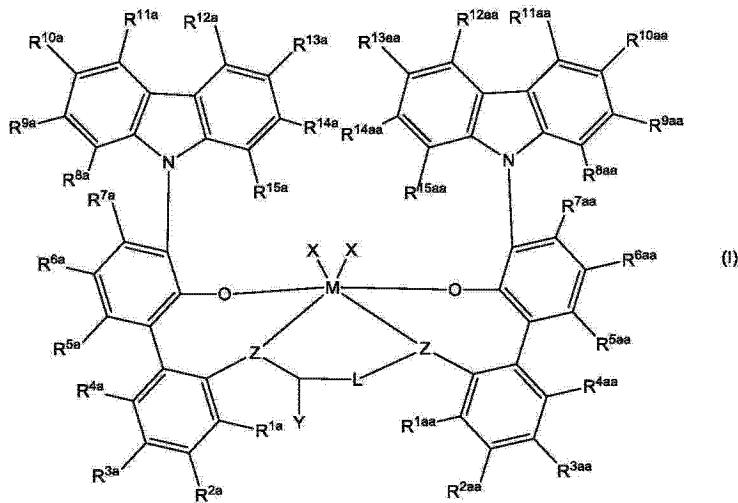
11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中关于结构 II,其中R选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基。

12. 一种乙烯基聚合物,其由根据前述权利要求中任一项所述的方法形成。

13. 一种组合物,包含根据权利要求 12 所述的乙烯基聚合物。

14. 一种物品,包含至少一种由根据权利要求 13 所述的组合物形成的组件。

15. 一种金属络合物,选自以下结构 I:



(结构 I),

其中:

M是选自元素周期表的第3族、第4族、第5族或第6族的金属;

R1a、R1aa、R2a、R2aa、R3a、R3aa、R4a、R4aa、R5a、R5aa、R6a、R6aa、R7a、R7aa、R8a、R8aa、R9a、R9aa、R10a、R10aa、R11a、R11aa、R12a、R12aa、R13a、R13aa、R14a、R14aa、R15a、R15aa 在每次出现时独立地是氢、卤基、烃基、三烃基硅烷基、三烃基硅烷基烃基、-O(R)、-N(R'R'') 或 -S(R''') 或 -P(R^{IV}R^V);并且其中每个R、R'、R''、R'''、R^{IV}和

R^v独立地是氢、C1-C18 脂肪族烃基或 C1-C18 杂烃基；

每个 X 独立地选自卤基、烃基或三烃基硅烷基；

每个 Z 独立地选自 O、S、N(C1-C40) 烃基或 P(C1-C40) 烃基；

Y 选自卤基、烃基、三烃基硅烷基、三烃基硅烷基烃基、-O(R^{VI})、-N(R^{VII}R^{VIII})、-S(R^{IX}) 或 -P(R^XR^{XI})；并且其中每个 R^{VI}、R^{VII}、R^{VIII}、R^{IX}、R^X 和 R^{XI} 独立地是氢、C1-C18 脂肪族烃基或 C1-C18 杂烃基；

L 选自 (C1-C40) 亚烃基或 (C1-C40) 亚杂烃基，并且其中所述 (C1-C40) 亚杂烃基包含至少一个杂原子取代基，以及

其中每个杂原子取代基独立地选自以下各者：-O-、-S-、-S(O)-、-S(O)₂-、-Si(R^{XII}R^{XIII}) -、-P(R^{XIV}) -、-N(R^{XV}) -；其中每个 R^{XII}、R^{XIII}、R^{XIV}、R^{XV} 独立地是氢、C1-C18 脂肪族烃基或 C1-C18 杂烃基；或

其中每个杂原子取代基独立地选自以下各者：-O(R^{XVI})、-N(R^{XVII}R^{XVIII})、-S(R^{XIX}) 或 -P(R^{XX}R^{XXI})；并且其中每个 R^{XVI}、R^{XVII}、R^{XVIII}、R^{XIX}、R^{XX} 和 R^{XXI} 独立地是氢、C1-C18 脂肪族烃基或 C1-C18 杂烃基。

高分子量聚合物的聚合方法

[0001] 相关申请的参考

[0002] 本申请要求 2013 年 1 月 18 日提交的美国临时申请第 61/753,962 号的权益。

背景技术

[0003] 存在对使用高聚合温度（例如，大于或等于 160°C）溶液聚合高分子量乙烯基聚合物（例如，EPDM）的新方法的需要。常规溶液聚合通常是在小于 160°C 的温度下运行的，并且由于当前聚烯烃催化剂技术的限制，无法实现更高的温度用于聚合高分子量和高共聚单体并入。

[0004] 在以下参考文献中描述了一些聚烯烃聚合方法和相关催化剂。国际公开 WO2007/136497 公开了一种包含多官能路易斯碱配位体的一或多种金属络合物的催化剂组合物，所述多官能路易斯碱配位体包含大体积、平坦的芳香族或被取代的芳香族基团，以及采用所述催化剂组合物的聚合方法，例如以高催化剂效率连续溶液聚合一或多种 α - 烯烃。

[0005] 国际公开 WO2007/136494 公开了一种包含多价芳氧基醚的锆络合物的催化剂组合物。所述络合物用于乙烯、一或多种 C₃₋₃₀ 烯烃以及共轭或非共轭二烯的连续溶液聚合中，用于制备具有改善的加工性质的互聚物。

[0006] 国际公开 WO2007/136496 公开了多价芳氧基醚的金属络合物，所述多价芳氧基醚适当地被具有在脂肪族和环脂肪族烃中的增强溶解性的空间体积大的取代基取代。当所述络合物用作乙烯 / α - 烯烃共聚物的聚合的催化剂组分时，它们产生具有降低的 I₁₀/I₂ 值的产物。

[0007] 国际公开 WO2006/020624 公开了一种适用于加成可聚合单体的聚合以形成高分子量聚合物的负载型非均相催化剂组合物。所述催化剂组合物包含以下各者：1) 衬底，包含固体、微粒状、高表面积、经表面改性的无机氧化物化合物；2) 双（羟基芳基芳氧基）配位体的第 4 族金属络合物；以及任选地 3) 用于所述金属络合物的活化助催化剂。国际公开 WO2007/136493 公开了一种用于丙烯、任选地乙烯以及此外任选地一或多种 C₄₋₃₀ α - 烯烃和 / 或一或多种共轭或非共轭二烯在连续溶液聚合条件下聚合以制备高分子量聚合物或互聚物的方法。所述方法包含在存在包含多价芳氧基醚的铪络合物的催化剂组合物的情况下执行聚合。

[0008] 国际公开 WO2007/136495 公开了一种包含多价芳氧基醚的锆络合物和铝氧烷的催化剂组合物，和采用所述催化剂组合物的聚合方法，并且尤其是连续溶液聚合乙烯和一或多种 C₃₋₃₀ 烯烃或二烯烃以制备具有降低的助催化剂副产物含量的共聚物。国际公开 WO2007/136506 公开了一种包含多价芳氧基醚的锆络合物的催化剂组合物，和采用所述催化剂组合物的聚合方法，并且尤其是连续溶液聚合乙烯和一或多种 C₃₋₃₀ 烯烃或二烯烃以制备具有改善的加工性质的互聚物。关于聚合方法、催化剂和 / 或聚合物产物还参看以下参考文献：WO2011/002998、WO2011/002986、WO2009/067337、WO/2011/008837 和 WO/2010/033601。

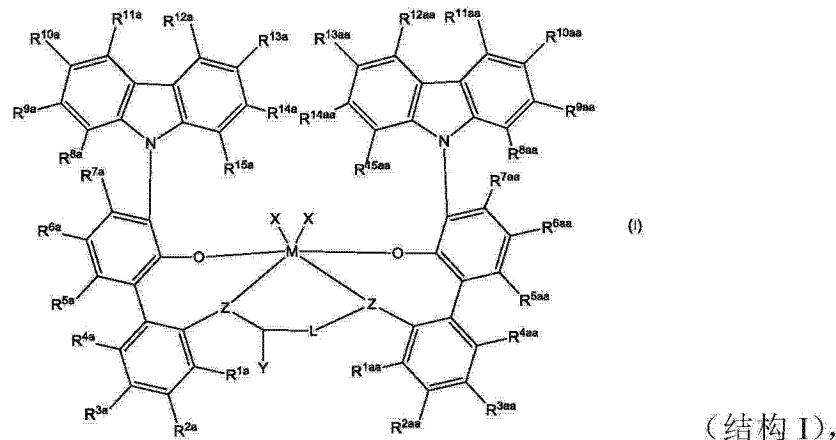
[0009] 然而,依然存在对可以用于形成具有良好共聚单体并入的高分子量乙烯基聚合物的新聚合方法的需要。进一步存在对可以在更高温度($T > 170^{\circ}\text{C}$)下操作,实现以更低的反应器内粘度产生更高分子量聚合物的方法的需要。这些需要已经通过以下发明得到满足。

发明内容

[0010] 本发明提供一种用于形成乙烯基聚合物的方法,所述方法包含至少以下各者:

[0011] 在存在选自以下结构 I 的金属络合物的情况下聚合乙烯:

[0012]



[0013] 其中:

[0014] M是选自元素周期表的第3族、第4族、第5族或第6族的金属;

[0015] R1a、R1aa、R2a、R2aa、R3a、R3aa、R4a、R4aa、R5a、R5aa、R6a、R6aa、R7a、R7aa、R8a、R8aa、R9a、R9aa、R10a、R10aa、R11a、R11aa、R12a、R12aa、R13a、R13aa、R14a、R14aa、R15a、R15aa在每次出现时独立地是氢、卤基、烃基、三烃基硅烷基、三烃基硅烷基烃基、 $-O(R)$ 、 $-N(R'R'')$ 、 $-S(R''')$ 或 $-P(R^IVR^V)$;并且其中每个R、R'、R''、R'''、R^{IV}和R^V独立地是氢、C1-C18脂肪族烃基或C1-C18杂烃基;

[0016] 每个X独立地选自卤基、烃基或三烃基硅烷基;

[0017] 每个Z独立地选自O、S、N(C1-C40)烃基或P(C1-C40)烃基;

[0018] Y选自卤基、烃基三烃基硅烷基三烃基硅烷基烃基、 $-O(R^VI)$ 、 $-N(R^{VII}R^{VIII})$ 、 $-S(R^IX)$ 或 $-P(R^XR^{XI})$;并且其中每个R^{VI}、R^{VII}、R^{VIII}、R^{IX}、R^X和R^{XI}独立地是氢、C1-C18脂肪族烃基或C1-C18杂烃基;

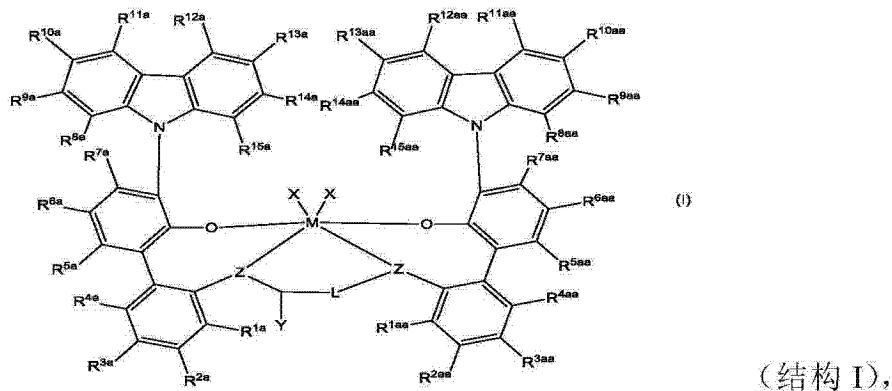
[0019] L选自(C1-C40)亚烃基或(C1-C40)亚杂烃基,并且其中所述(C1-C40)亚杂烃基包含至少一个杂原子取代基,以及

[0020] 其中每个杂原子取代基独立地选自以下各者: $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-Si(R^{XII}R^{XIII})-$ 、 $-P(R^{XIV})-$ 、 $-N(R^{XV})-$;其中每个R^{XII}、R^{XIII}、R^{XIV}、R^{XV}独立地是氢、C1-C18脂肪族烃基或C1-C18杂烃基;或

[0021] 其中每个杂原子取代基独立地选自以下各者: $-O(R^{XVI})$ 、 $-N(R^{XVII}R^{XVIII})$ 、 $-S(R^{XIX})$ 或 $-P(R^{XX}R^{XXI})$;并且其中每个R^{XV}I、R^{XVI}I、R^{XVII}I、R^{XIX}X、R^{XX}和R^{XXI}独立地是氢、C1-C18脂肪族烃基或C1-C18杂烃基。

[0022] 本发明还提供一种选自以下结构 I 的金属络合物：

[0023]



[0024] 其中所述金属和取代基如上文所述。

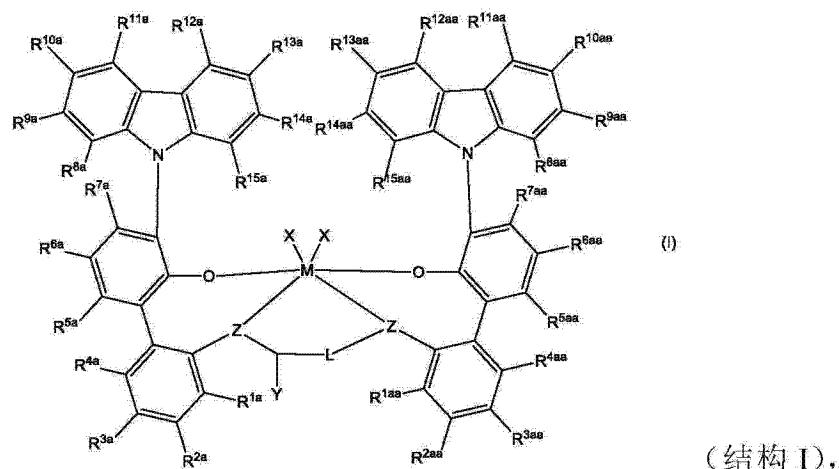
具体实施方式

[0025] 已经发现了使用某些双 - 苯基 - 苯氧基催化剂并且在高共聚单体并入同时维持高催化剂效率的情况下提高分子量的新聚合方法。

[0026] 如上文所讨论，在第一方面中，本发明提供一种用于形成乙烯基聚合物的方法，所述方法包含至少以下各者：

[0027] 在存在选自以下结构 I 的金属络合物的情况下聚合乙烯：

[0028]

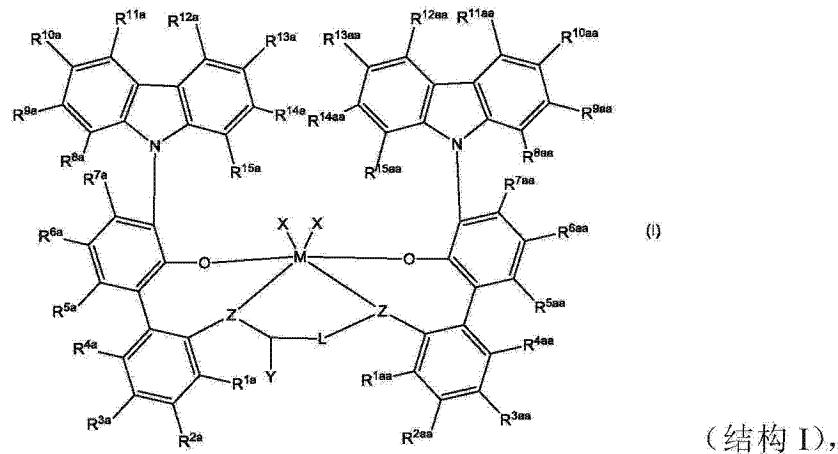


[0029] 其中所述金属和取代基如上文所述。

[0030] 本发明方法可以包含如本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0031] 在第二方面中，本发明提供一种选自以下结构 I 的金属络合物：

[0032]



- [0033] 其中所述金属和取代基如上文所述。
- [0034] 本发明金属络合物可以包含如本文中所述的两个或更多个实施例的组合。
- [0035] 针对结构 I 的以下实施例适用于本发明的两个方面（方法和金属络合物）。
- [0036] 在一个实施例中，关于结构 I, R1a、R1aa、R2a、R2aa、R3a、R3aa、R4a、R4aa、R5a、R5aa、R6a、R6aa、R7a、R7aa、R8a、R8aa、R9a、R9aa、R10a、R10aa、R11a、R11aa、R12a、R12aa、R13a、R13aa、R14a、R14aa、R15a、R15aa 各自独立地选自氢、卤基或烃基。在又一个实施例中，各自独立地选自氢、卤基或 (C₁-C₂₀) 烃基。在又一个实施例中，各自独立地选自氢、卤基或 (C₁-C₆) 烃基。
- [0037] 在一个实施例中，关于结构 I, 每个 Z 是 0。
- [0038] 在一个实施例中，关于结构 I, R6a 和 R6aa 各自独立地是 (C₄-C₄₀) 烃基。在又一个实施例中，R6a 和 R6aa 各自独立地是 (C₄-C₂₀) 烃基。在又一个实施例中，R6a 和 R6aa 各自独立地是 (C₄-C₈) 烃基。
- [0039] 在一个实施例中，关于结构 I, R10a、R13a、R10aa 和 R13aa 各自独立地是 (C₁-C₄₀) 烃基。在又一个实施例中，R10a、R13a、R10aa 和 R13aa 各自独立地是 (C₁-C₂₀) 烃基。在又一个实施例中，R10a、R13a、R10aa 和 R13aa 各自独立地是 (C₄-C₈) 烃基或苯基。
- [0040] 在一个实施例中，关于结构 I, R3a 和 R3aa 各自独立地是 (C₁-C₆) 烃基、(C₁-C₆) 烃基 -O-、((C₁-C₆) 烃基)₂-N-、(C₃-C₆) 环烷基、氟原子或氯原子。在又一个实施例中，R3a 和 R3aa 各自独立地是氟原子或氯原子。
- [0041] 在一个实施例中，关于结构 I, R3a、R3aa、R10a、R13a、R10aa、R13aa、R6a 和 R6aa 不是氢原子；并且 R3a 和 R3aa 彼此相同；R6a 和 R6aa 彼此相同；并且 R10a 和 R13a 分别与 R10aa 和 R13aa 相同。
- [0042] 在一个实施例中，每个 X 独立地选自卤基、(C₁-C₂₀) 烃基或多达 20 个原子（不包括氢）的三烃基硅烷基。
- [0043] 在一个实施例中，每个 X 独立地选自卤基、(C₁-C₂₀) - 烃基、进一步 (C₁-C₁₀) 烃基、进一步 (C₁-C₅) 烃基并且进一步 (C₁-C₃) 烃基。
- [0044] 在一个实施例中，关于结构 I, L 是 (C₁-C₄₀) 亚烃基。在又一个实施例中，L 是 (C₁-C₂₀) 亚烃基、并且进一步是 (C₁-C₁₂) 亚烃基。
- [0045] 在一个实施例中，关于结构 I, L 是 -CH₂CH₂CH₂-。
- [0046] 在一个实施例中，关于结构 I, M 是选自元素周期表的第 3 族、第 4 族或第 5 族的金

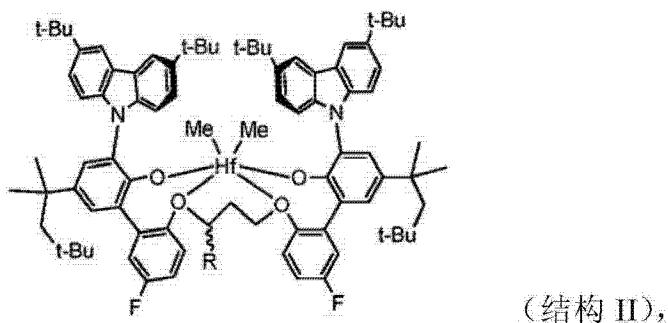
属。

[0047] 在一个实施例中,关于结构 I, M是选自元素周期表的第 4 族或第 5 族的金属。

[0048] 在一个实施例中,关于结构 I, M是选自元素周期表的第 4 族的金属。在又一个实施例中,所述金属是 Zr(锆)、Ti(钛) 或 Hf(铪)。在又一个实施例中,所述金属是 Zr 或 Hf。在又一个实施例中,所述金属是 Hf。在又一个实施例中, M 是铪,并且铪呈 +4 正氧化态。在另一个实施例中,所述金属是 Zr。

[0049] 在一个实施例中,结构 I 选自以下结构 II :

[0050]



[0051] 其中 R 是 (C₁-C₈) 烷基。

[0052] 在一个实施例中,关于结构 II, R 选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基。

[0053] 在一个实施例中,结构 II 是 6' ,6'' -(1- 甲基 - 丙烷 -1,3- 二基双 (氧基)) 双 (3-(3,6- 二 - 叔丁基 -9H- 咪唑 -9- 基)-3' - 氟 -5-(2,4,4- 三甲基戊 -2- 基)-[1,1' - 联苯]-2- 醇) 二甲基 - 铱。

[0054] 金属络合物可以通过与一或多种助催化剂组合活化以形成活性催化剂组合物。电离助催化剂可以含有活性质子,或与电离化合物的阴离子缔合,但不配位于或仅松散地配位于电离化合物的阴离子的一些其它阳离子。所述化合物描述于以下各者中:欧洲公开 EP-A-570982、EP-A-520732、EP-A-495375、EP-A-500944、EP-A-277 003 和 EP-A-277004;以及美国专利:5,153,157、5,198,401、5,066,741、5,206,197、5,241,025、5,384,299 和 5,502,124。在以上活化剂中优选的是含铵阳离子的盐,尤其是含有以下各者的那些:含有一个或两个 C₁₀₋₄₀ 烷基的被三烃基取代的铵阳离子,尤其是甲基双 (十八烷基) - 铵阳离子和甲基双 (十四烷基) - 铵阳离子;和非配位阴离子,尤其是四 (全氟) 芳基硼酸根阴离子,尤其是四 (五氟苯基) 硼酸根。应进一步了解,阳离子可以包含不同长度的烃基的混合物。举例来说,衍生自可商购的长链胺的质子化铵阳离子包含两个 C₁₄、C₁₆ 或 C₁₈ 烷基和一个甲基的混合物。所述胺可以商品名称 KEMAMINE T9701 购自科聚亚公司 (Chemtura Corp.), 并且可以商品名称 ARMEEN M2HT 购自阿克苏 - 诺贝尔 (Akzo-Nobel)。最优先的铵盐活化剂是四 (五氟苯基) 硼酸甲基二 (C₁₄₋₂₀ 烷基) 铵。

[0055] 在本文中还涵盖使用这样的活化方法,所述方法使用不含活性质子,但能够形成活性催化剂组合物的电离离子化合物,例如以上非配位阴离子的二茂铁盐,并且所述方法在 EP-A-426637、EP-A-573403 和美国专利 5,387,568 中有所描述。还包括使用强路易斯酸,尤其是三 (全氟) 芳基硼烷化合物,例如三 (五氟苯基) 硼烷,其能够夺取配位体基团,尤其是烃基配位体,由此形成金属络合物的阳离子衍生物的非配位抗衡阴离子。

[0056] 在本发明方法中使用铝氧烷或改性铝氧烷作为活化剂或作为第三组分属于本发明的范围内。也就是说，所述化合物可以单独或与其它中性或离子型活化剂组合使用，所述其它活化剂例如如 WO 98/43983 中所公开的四（五氟苯基）硼酸三（烷基）铵化合物、三全氟芳基化合物、多卤化杂硼烷阴离子以及其组合。当用作第三组分时，所采用的铝氧烷的量一般小于当单独采用时可有效地活化金属络合物所需的量。在本实施例中，不希望受这类看法的束缚，我们相信铝氧烷对实际催化剂活化无显著贡献。不管以上所述，应了解不一定排除铝氧烷在活化过程中的一些参与。

[0057] 金属络合物可以用阳离子形成型助催化剂、强路易斯酸或其组合活化。合适的助催化剂包括聚合或寡聚铝氧烷、尤其是甲基铝氧烷以及惰性相容的非配位的离子形成型化合物。所谓的改性甲基铝氧烷 (MMAO) 或三乙基铝 (TEA) 也适用作助催化剂。用于制备所述改性铝氧烷的一种技术公开在美国专利第 5,041,584 号（克拉波 (Crapo) 等人）中。还可以如美国专利第 5,542,199（赖 (Lai) 等人）号；美国专利第 4,544,762 号（凯明斯基 (Kaminsky) 等人）；美国专利第 5,015,749 号（施密特 (Schmidt) 等人）；以及美国专利第 5,041,585 号中所公开般制备铝氧烷。

[0058] 在一个实施例中，所述方法是溶液聚合方法。在又一个实施例中，所述聚合是连续溶液聚合。

[0059] 在一个实施例中，所述聚合在大于或等于 160°C 的聚合温度下进行。

[0060] 在一个实施例中，所述聚合在 160°C 到 220°C 的聚合温度下进行。在又一个实施例中，所述聚合在 160°C 到 200°C 的聚合温度下进行。

[0061] 在一个实施例中，所述聚合在至少一个反应器中进行。

[0062] 在一个实施例中，所述聚合在至少两个反应器中进行。

[0063] 在一个实施例中，所述聚合在至少两个串联反应器中进行。

[0064] 在一个实施例中，所述聚合在至少两个反应器中进行。在又一个实施例中，第二反应器温度大于 160°C，并且在又一个实施例中，大于 170°C。

[0065] 在一个实施例中，所述聚合在至少两个串联反应器中进行。在又一个实施例中，第二反应器温度大于 160°C，并且在又一个实施例中，大于 170°C。

[0066] 在一个实施例中，第一反应器温度是 160°C 到 200°C，并且第二反应器温度是 150°C 到 200°C。

[0067] 在一个实施例中，以反应器的总进料计，每个反应器中的聚合物浓度大于 10wt%、优选地大于 15wt%、并且更优选地大于 20wt%。

[0068] 本发明还提供一种由本文中所述的一或多个实施例的本发明方法形成的烯烃基聚合物。在一个实施例中，所述烯烃基聚合物是乙烯基聚合物。在另一个实施例中，所述烯烃基聚合物是丙烯基聚合物。

[0069] 本发明还提供一种由本文中所述的一或多个实施例的本发明方法形成的乙烯基聚合物。

[0070] 在一个实施例中，所述乙烯基聚合物的流变比 (V0.1/V100，在 190°C 下) 大于或等于 30。在又一个实施例中，所述聚合物的流变比 (V0.1/V100，在 190°C 下) 大于或等于 40。

[0071] 在一个实施例中，所述乙烯基聚合物的 Mw 大于 30,000 克 / 摩尔、进一步大于或等于 50,000 克 / 摩尔、进一步大于或等于 100,000 克 / 摩尔、进一步大于或等于 200,000 克

/ 摩尔、并且进一步大于或等于 300,000 克 / 摩尔。在又一个实施例中，所述乙烯基聚合物的 MWD (分子量分布) 是 1.5 到 3.0。

[0072] 在一个实施例中，所述乙烯基聚合物的 MWD 是 1.5 到 3.5、进一步 1.7 到 3.0。

[0073] 在一个实施例中，所述乙烯基聚合物的 Mw 大于 50,000 克 / 摩尔，并且 MWD 是 1.5 到 3.0。

[0074] 在一个实施例中，所述乙烯基聚合物是聚乙烯均聚物。

[0075] 在一个实施例中，所述乙烯基聚合物是乙烯基互聚物，并且进一步是乙烯 / α - 烯烃互聚物，并且进一步是乙烯 / α - 烯烃共聚物。

[0076] 在一个实施例中，所述互聚物和进一步共聚物的“乙烯比 α - 烯烃”摩尔比是 70/30 到 40/60。

[0077] 在一个实施例中，所述互聚物和进一步共聚物的“乙烯比 α - 烯烃”摩尔比是 85/15 到 65/35。

[0078] 在一个实施例中，以互聚物的总重量计，所述互聚物的多烯重量百分比含量是 0.1 重量 % 到 15 重量 %、优选地 0.4 重量 % 到 10 重量 %。

[0079] 在一个实施例中，所述聚合物是乙烯 / α - 烯烃 / 非共轭多烯互聚物。在又一个实施例中，所述互聚物是乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物。在又一个实施例中，所述互聚物是 EPDM。在又一个实施例中，所述二烯是 ENB。

[0080] 在一个实施例中，以 19.5ppm 到 22.0ppm 的总积分面积计，所述乙烯基聚合物的“21.3ppm 到 21.8ppm 的峰面积”大于 3.0%、进一步大于或等于 3.5%、进一步大于或等于 4.0%，如通过 ^{13}C NMR 测定。

[0081] 烯烃基聚合物可以包含如本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0082] 乙烯基聚合物可以包含如本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0083] 丙烯基聚合物可以包含如本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0084] 本发明还提供一种包含本文中所述的一或多个实施例的本发明烯烃基聚合物的组合物。在一个实施例中，所述烯烃基聚合物是乙烯基聚合物。在另一个实施例中，所述烯烃基聚合物是丙烯基聚合物。

[0085] 本发明还提供一种包含本文中所述的一或多个实施例的本发明乙烯基聚合物的组合物。

[0086] 本发明还提供一种包含至少一种由本发明组合物形成的组件的物品。

[0087] 本发明组合物可以包含本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0088] 本发明方法可以包含本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0089] 本发明金属络合物可以包含本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0090] 本发明物品可以包含本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0091] 乙烯 / α - 烯烃互聚物

[0092] 在一个实施例中，乙烯基聚合物是乙烯 / α - 烯烃互聚物。乙烯 / α - 烯烃互聚物包括通过使乙烯与一或多种、并且优选地一种 C3-C10 α - 烯烃聚合形成的聚合物。说明性 α - 烯烃包括丙烯、1- 丁烯、1- 戊烯、1- 己烯、4- 甲基 -1- 戊烯、1- 庚烯、1- 辛烯、1-壬烯和 1- 癸烯。优选地，α - 烯烃是丙烯、1- 丁烯、1- 己烯或 1- 辛烯。优选的共聚物包括乙烯 / 丙烯 (EP) 共聚物、乙烯 / 丁烯 (EB) 共聚物、乙烯 / 己烯 (EH) 共聚物、乙烯 / 辛烯 (EO) 共

聚物。

[0093] 在一个实施例中，乙烯 / α - 烯烃互聚物的密度大于或等于 0.850g/cc、进一步大于或等于 0.855g/cc、进一步大于或等于 0.860g/cc。在又一个实施例中，乙烯 / α - 烯烃互聚物是乙烯 / α - 烯烃共聚物。

[0094] 在一个实施例中，乙烯 / α - 烯烃互聚物的密度小于或等于 0.900g/cc、或小于或等于 0.895g/cc、或小于或等于 0.890g/cc。在又一个实施例中，乙烯 / α - 烯烃互聚物是乙烯 / α - 烯烃共聚物。

[0095] 在一个实施例中，乙烯 / α - 烯烃互聚物的熔融指数 (I2) 大于 0.1g/10min、或大于或等于 0.5g/10min、或大于或等于 1.0g/10min。在又一个实施例中，乙烯 / α - 烯烃互聚物是乙烯 / α - 烯烃共聚物。

[0096] 在一个实施例中，乙烯 / α - 烯烃互聚物的熔融指数 (I2) 大于 2.0g/10min、或大于或等于 3.0g/10min、或大于或等于 5.0g/10min。在又一个实施例中，乙烯 / α - 烯烃互聚物是乙烯 / α - 烯烃共聚物。

[0097] 在一个实施例中，乙烯 / α - 烯烃互聚物的熔融指数 (I2) 大于 10g/10min、或大于或等于 15g/10min、或大于或等于 20g/10min。在又一个实施例中，乙烯 / α - 烯烃互聚物是乙烯 / α - 烯烃共聚物。

[0098] 在一个实施例中，乙烯 / α - 烯烃互聚物的熔融指数 (I2) 小于或等于 500g/10min、或小于或等于 200g/10min、或小于或等于 100g/10min、或小于或等于 50g/10min。在又一个实施例中，乙烯 / α - 烯烃互聚物是乙烯 / α - 烯烃共聚物。

[0099] 在一个实施例中，乙烯 / α - 烯烃互聚物的分子量分布 (M_w/M_n) 大于或等于 1.1、或大于或等于 1.2、或大于或等于 1.5、或大于或等于 1.7，如通过 GPC 测定。在又一个实施例中，乙烯 / α - 烯烃互聚物是乙烯 / α - 烯烃共聚物。

[0100] 在一个实施例中，乙烯 / α - 烯烃互聚物的分子量分布 (M_w/M_n) 小于或等于 4.0、或小于或等于 3.5、或小于或等于 3.0、或小于或等于 2.5，如通过 GPC 测定。在又一个实施例中，乙烯 / α - 烯烃互聚物是乙烯 / α - 烯烃共聚物。

[0101] 在一个实施例中，乙烯 / α - 烯烃互聚物是均匀文化的线性互聚物，并且优选地是共聚物，或均匀文化的实质上线性互聚物，并且优选地是共聚物。

[0102] 在一个实施例中，乙烯 / α - 烯烃互聚物是均匀文化的实质上线性互聚物，并且优选地是共聚物。

[0103] 在一个实施例中，乙烯 / α - 烯烃互聚物是均匀文化的线性互聚物，并且优选地是共聚物。

[0104] 术语“均匀”和“均匀文化的”用于指如下乙烯 / α - 烯烃互聚物，其中 α - 烯烃共聚单体随机分布在给定聚合物分子内，并且所有聚合物分子具有相同或实质上相同的共聚单体比乙烯比。

[0105] 均匀文化的线性乙丙互聚物是如下乙丙聚合物，其缺乏长链分支，但确实具有短链分支，衍生自聚合到互聚物中的共聚单体，并且其在相同聚合物链内和在不同聚合物链之间都是均匀分布的。这些乙烯 / α - 烯烃互聚物具有线性聚合物主链、不可测量的长链分支以及窄分子量分布。这类聚合物例如由埃尔斯顿 (Elston) 在美国专利第 3,645,992 号中所公开，并且如所显示的，已经在以下各者中研发出了用以使用双 - 茂金属催化剂制

造所述聚合物的后续方法：例如 EP 0 129 368；EP 0 260 999；美国专利第 4,701,432 号；美国专利第 4,937,301 号；美国专利第 4,935,397 号；美国专利第 5,055,438 号；以及 WO 90/07526；各自以引用的方式并入本文中。如所论述，均匀支化的线性乙烯互聚物缺乏长链分支，对于线性低密度聚乙烯聚合物或线性高密度聚乙烯聚合物来说，情况也是如此。

[0106] 均匀支化的实质上线性乙烯 / α -烯烃互聚物在美国专利第 5,272,236 号、第 5,278,272 号、第 6,054,544 号、第 6,335,410 号以及第 6,723,810 号中有所描述，所述专利各自以引用的方式并入本文中。实质上线性乙烯 / α -烯烃互聚物具有长链分支。长链分支具有与聚合物主链相同的共聚单体分布，并且可以具有与聚合物主链的长度大致相同的长度。“实质上线性”通常是指被平均“每 1000 个碳 0.01 个长链分支”到“每 1000 个碳 3 个长链分支”取代的聚合物。长链分支的长度长于由将一个共聚单体并入到聚合物主链中形成的短链分支的碳长度。

[0107] 实质上线性乙烯 / α -烯烃互聚物形成一类独特的均匀支化乙烯聚合物。它们实质上不同于如上文所论述的众所周知的那类常规均匀支化的线性乙烯 / α -烯烃互聚物，并且此外，它们与常规不均匀“齐格勒 - 纳塔催化剂 (Ziegler-Natta catalyst) 聚合”的线性乙烯聚合物（例如，使用例如安德森 (Anderson) 等人于美国专利 4,076,698 中公开的技术制造的超低密度聚乙烯 (ULDPE)、线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 或高密度聚乙烯 (HDPE)）不属于同一类别；它们与高压自由基引发的高度支化的聚乙烯（例如低密度聚乙烯 (LDPE)、乙烯 - 丙烯酸 (EAA) 共聚物和乙烯乙酸乙烯酯 (EVA) 共聚物）也不属于同一类别。

[0108] 适用于本发明的均匀支化的实质上线性乙烯 / α -烯烃互聚物具有极佳可加工性，虽然其具有相对较窄的分子量分布。出人意料的是，实质上线性乙烯互聚物的熔体流动比 (I10/I2)（根据 ASTM D 1238）可以广泛变化，并且基本上与分子量分布 (M_w/M_n 或 MWD) 无关。这种出人意料的行为与常规的均匀支化的线性乙烯互聚物（例如由例如埃尔斯顿在 U.S. 3,645 992 中描述）和非均匀支化的常规“齐格勒 - 纳塔聚合”的线性聚乙烯互聚物（例如由例如安德森等人在 U.S. 4,076,698 中描述）相反。不同于实质上线性乙烯互聚物，线性乙烯互聚物（无论均匀支化或非均匀支化）具有流变学特性，因此随着分子量分布增加，I10/I2 值也增加。

[0109] 可以通过使用 ^{13}C 核磁共振 (NMR) 光谱法测定长链分支，并且可以使用兰多尔 (Randall)（《高分子化学物理评论》(Rev. Macromol. Chem. Phys.)，C29 (2&3)，1989，第 285–297 页）的方法对其定量，所述文献的公开内容以引用的方式并入本文中。两种其它方法是与低角度激光散射检测器耦合的凝胶渗透色谱法 (GPC-ALLS) 和与差示粘度计检测器耦合的凝胶渗透色谱法 (GPC-DV)。所用的这些长链分支检测技术和基础理论已经在文献中列有充分证明。参看例如齐姆 B. H. (Zimm, B. H.) 和斯托克梅尔 W. H. (Stockmayer, W. H.)，《化学物理学杂志》(J. Chem. Phys.)，17, 1301 (1949) 和卢丁 A. (Rudin, A.)，《聚合物表征的现代方法》(Modern Methods of Polymer Characterization)，约翰·威利父子公司 (John Wiley&Sons)，纽约 (New York) (1991) 第 103–112 页。

[0110] 相比于“实质上线性乙烯聚合物”，“线性乙烯聚合物”意指聚合物缺乏可测量或明显的长链分支，也就是说，聚合物被平均小于“每 1000 个碳 0.01 个长链分支”取代。

[0111] 在一个实施例中，乙烯 / α -烯烃互聚物的 PRR (加工流变比) 大于或等于 4.0、或大于或等于 8.0、或大于或等于 12、或大于或等于 15。在又一个实施例中，乙烯 / α -烯烃互

聚物是乙烯 / α - 烯烃共聚物。

[0112] 在一个实施例中, 乙烯 / α - 烯烃互聚物的 PRR 是 4.0 到 70、或 8.0 到 65、或 12 到 60。在又一个实施例中, 乙烯 / α - 烯烃互聚物是乙烯 / α - 烯烃共聚物。

[0113] 在 0.1-100 弧度 / 秒 (rad/sec) 范围内的剪切速率下, 在 190 °C 下, 在氮气氛围下, 使用动态机械光谱仪 (例如来自雷梅特利 (Rheometrics) 的 RMS-800 或 ARES), 在 0.1 到 100 rad/sec 的动态扫描下便利地测量互聚物粘度, 以泊 (达因 - 秒 / 平方厘米 (d-sec/cm²)) 计。在“0.1 rad/sec”和“100 rad/sec”下的粘度可以分别表示为“V0.1”和“V100”, 并且两者的比率称为“RR”, 并且表示为“V0.1/V100”。

[0114] 通过下式计算 PRR 值:

[0115] $PRR = RR + [3.82 - \text{互聚物门尼粘度 (Mooney Viscosity)} (\text{ML1+4, 在 } 125^\circ\text{C 下})] \times 0.3$ 。PRR 测定在美国专利 6,680,361 (还参看等效物 WO 00/26268) 中有所描述, 所述专利以引用的方式完全并入本文中。

[0116] 乙烯 / α - 烯烃互聚物可以包含如本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0117] 乙烯 / α - 烯烃共聚物可以包含如本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0118] 乙烯 / α - 烯烃 / 非共轭多烯互聚物

[0119] 在一个实施例中, 乙烯基聚合物是乙烯 / α - 烯烃 / 非共轭多烯互聚物。在又一个实施例中, 乙烯 / α - 烯烃 / 非共轭多烯互聚物是乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物。在又一个实施例中, 所述互聚物是 EPDM。在又一个实施例中, 所述二烯是 ENB。

[0120] 乙烯 / α - 烯烃 / 非共轭多烯互聚物包含呈聚合形式的乙烯、 α - 烯烃和非共轭多烯。 α - 烯烃的合适实例包括 C3-C10 α - 烯烃, 并且优选地是丙烯。非共轭多烯的合适实例包括 C4-C40 非共轭二烯。

[0121] α - 烯烃可以是脂肪族或芳香族化合物。 α - 烯烃优选地是 C3-C20 脂肪族化合物、优选地是 C3-C16 脂肪族化合物、并且更优选地是 C3-C10 脂肪族化合物。优选的 C3-C10 脂肪族 α - 烯烃选自由以下组成的群组: 丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯, 并且更优选地是丙烯。

[0122] 说明性非共轭多烯包括直链非环状二烯, 例如 1,4-己二烯和 1,5-庚二烯; 支链非环状二烯, 例如 5-甲基-1,4-己二烯、2-甲基-1,5-己二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯、3,7-二甲基-1,7-辛二烯、5,7-二甲基-1,7-辛二烯、1,9-癸二烯以及二氢月桂烯的混合异构体; 单环脂环族二烯, 例如 1,4-环己二烯、1,5-环辛二烯和 1,5-环十二二烯; 多环脂环族稠合和桥联环二烯, 例如四氢茚、甲基四氢茚; 烯基、亚烷基、环烯基和亚环烷基降冰片烯, 例如 5-亚甲基-2-降冰片烯 (MNB)、5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)、5-乙烯基-2-降冰片烯、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-亚异丙基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯和 5-亚环己基-2-降冰片烯。所述二烯优选地是选自由以下组成的群组的非共轭二烯: ENB、二环戊二烯、1,4-己二烯、7-甲基-1,6-辛二烯, 并且优选地是 ENB、二环戊二烯和 1,4-己二烯, 更优选地 ENB 和二环戊二烯, 并且甚至更优选地 ENB。

[0123] 在一个实施例中, 乙烯 / α - 烯烃 / 非共轭多烯互聚物包含以互聚物的重量计多数量的聚合乙烯。在又一个实施例中, 乙烯 / α - 烯烃 / 非共轭多烯互聚物是乙烯 / α - 烯烃 / 二烯互聚物。在又一个实施例中, 所述互聚物是 EPDM。在又一个实施例中, 所述二烯是 ENB。

[0124] 在一个实施例中，乙烯 / α -烯烃 / 非共轭多烯互聚物的分子量分布 (M_w/M_n) 是 1.5 到 3.5、进一步 1.8 到 3.0、进一步 2.0 到 2.6。在又一个实施例中，乙烯 / α -烯烃 / 非共轭多烯互聚物是乙烯 / α -烯烃 / 二烯互聚物。在又一个实施例中，所述互聚物是 EPDM。在又一个实施例中，所述二烯是 ENB。

[0125] 在一个实施例中，乙烯 / α -烯烃 / 非共轭多烯互聚物的“乙烯比 α -烯烃”摩尔比是 85/15 到 40/60。在又一个实施例中，所述互聚物是 EPDM。在又一个实施例中，所述二烯是 ENB。

[0126] 在一个实施例中，乙烯 / α -烯烃 / 非共轭多烯互聚物的“乙烯比 α -烯烃”摩尔比是 85/15 到 65/35。在又一个实施例中，所述互聚物是 EPDM。在又一个实施例中，所述二烯是 ENB。

[0127] 在一个实施例中，以互聚物的总重量计，所述互聚物的多烯重量百分比含量是 0.1 重量% 到 15 重量%、优选地 0.4 重量% 到 10 重量%。在又一个实施例中，所述互聚物是 EPDM。在又一个实施例中，所述二烯是 ENB。

[0128] 在一个实施例中，以 19.5ppm 到 22.0ppm 的总积分面积计，乙烯 / α -烯烃 / 非共轭多烯互聚物的“21.3ppm 到 21.8ppm 的峰面积”大于 3.0%，如通过 ^{13}C NMR 测定。在又一个实施例中，所述互聚物是 EPDM。在又一个实施例中，所述二烯是 ENB。

[0129] 在一个实施例中，以 19.5ppm 到 22.0ppm 的总积分面积计，乙烯 / α -烯烃 / 非共轭多烯互聚物的“21.3ppm 到 21.8ppm 的峰面积”大于或等于 3.5%、进一步大于或等于 4.0 重量%、进一步大于或等于 5.0 重量%、并且进一步大于或等于 6.0 重量%，如通过 ^{13}C NMR 测定。在又一个实施例中，所述互聚物是 EPDM。在又一个实施例中，所述二烯是 ENB。

[0130] 本发明乙烯 / α -烯烃 / 非共轭多烯互聚物可以包含如本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0131] 乙烯 / α -烯烃 / 二烯互聚物可以包含如本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0132] EPDM 三元共聚物可以包含如本文中所述的两个或更多个实施例的组合。

[0133] 添加剂

[0134] 本发明组合物可以包含一或多种添加剂。合适的添加剂包括（但不限于）填充剂、抗氧化剂、UV 稳定剂、阻燃剂、塑化剂或油、交联剂、着色剂或颜料以及其组合。

[0135] 填充剂包括（但不限于）碳黑；铝、镁、钙、钠、钾的硅酸盐以及其混合物；钙、镁的碳酸盐以及其混合物；硅、钙、锌、铁、钛和铝的氧化物；钙、钡和铅的硫酸盐；三水合氧化铝；氢氧化镁；苯酚 - 甲醛、聚苯乙烯和聚(α 甲基)- 苯乙烯树脂、天然纤维、合成纤维等。

[0136] 塑化剂包括（但不限于）石油，例如芳香油和环烷油；多烷基苯油；有机酸单酯，例如烷基和烷氧基烷基的油酸酯和硬脂酸酯；有机酸二酯，例如二烷基、二烷氧基烷基和烷基芳基的邻苯二甲酸酯、对苯二甲酸酯、癸二酸酯、己二酸酯和戊二酸酯；二醇二酯，例如三乙二醇、四乙二醇和聚乙二醇的二烷酸酯；偏苯三酸三烷酯；三烷基、三烷氧基烷基、烷基二芳基和三芳基的磷酸酯；氯化石蜡油；薰草酮 - 茴树脂；松焦油；植物油，例如蓖麻油、妥尔油、菜籽油和大豆油以及其酯和环氧化衍生物等等。

[0137] 抗氧化剂包括（但不限于）受阻酚、双酚和硫代双酚；被取代的氢醌；三（烷基苯基）亚磷酸酯；二烷基硫代二丙酸酯；苯基萘胺；被取代的二苯胺；二烷基、烷基芳基和二

芳基取代的对苯二胺；单体和聚合的二氢喹啉；2-(4-羟基-3,5-叔丁基苯胺)-4,6-双(辛硫基)1,3,5-三嗪、六氢-1,3,5-三-β-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基-s-三嗪、2,4,6-三(n-1,4-二甲基戊基亚苯基-二氨基)-1,3,5-三嗪、三-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲基)-异氰脲酸酯、二丁基二硫代氨基甲酸镍、2-硫醇基甲苯基咪唑和其锌盐、石油蜡等等。

[0138] 交联剂包括(但不限于)过氧化物,例如有机过氧化物。说明性过氧化物包括(但不限于)一系列含有 α , α' -双(叔丁基过氧基)-二异丙基苯并且可以商品名称VULCUP购自埃库莱斯公司(Hercules, Inc.)的硫化剂和聚合剂、一系列含有过氧化二异丙苯并且可以商品名称DI-CUP购自埃库莱斯公司的所述试剂;以及由北美埃尔夫阿托化学公司(Elf Atochem, North America)制备的LUPERSOL过氧化物或由阿克苏诺贝尔制备的TRIGONOX有机过氧化物。LUPERSOL过氧化物包括LUPERSOL 101(2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷)、LUPERSOL 130(2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3)以及LUPERSOL 575(叔戊基过氧基-2-乙基己酸酯)。其它合适的过氧化物包括2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧基)己烷、二-叔丁基过氧化物、二-(叔戊基)过氧化物、2,5-二(叔戊基过氧基)-2,5-二甲基己烷、2,5-二-(叔丁基过氧基)-2,5-二苯基己烷、双(α -甲基苯甲基)过氧化物、过氧化苯甲酰、过苯甲酸叔丁酯、3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧烷以及双(叔丁基过氧基)-二异丙基苯。

[0139] 在一个实施例中,所述组合物进一步包含至少一种油。在又一个实施例中,以组合物的重量计,所述油以大于10重量%或大于15重量%或大于20重量%的量存在。

[0140] 在一个实施例中,以组合物的重量计,油以小于60重量%或小于50重量%或小于40重量%的量存在。

[0141] 应用

[0142] 本发明组合物可以用于制备各种物品或其组成零件或部分。本发明组合物可以通过许多常规方法和设备中的任一种转化成最终制品。说明性方法包括(但不限于)挤压、压延、压缩模制和其它典型热固性材料形成方法。举例来说,可以通过挤压;挤压、接着额外热处理;低压模制;压缩模制等制备物品。

[0143] 物品包括(但不限于)片材、泡沫、模制商品和挤制零件。其它物品包括汽车零件、挡风雨条、带、软管、建筑型材、电线和电缆护套、铺地材料、垫圈、轮胎和轮胎组件、计算机零件、建筑材料和鞋类组件。熟练的业内人士可以容易地扩增这一清单,无需过多实验。

[0144] 定义

[0145] 除非相反地陈述、从上下文暗示或本领域惯用的,否则所有份数和百分比都以重量计,并且所有测试方法都是到本发明的申请日为止的现行方法。

[0146] 连续聚合方法是在连续进料和连续移出产物的情况下在稳态下执行的方法。所述方法包括(但不限于)一或多个良好混合的环管反应器和/或搅拌槽反应器和/或活塞流反应器,并且其中多个反应器可以依次和/或并行操作。

[0147] 分批法是以分批方式执行的方法,例如反应物和单体添加一次,并且然后在反应期间被部分地或完全消耗。分批反应器在非稳态下操作,因为反应物随时间的推移被消耗。

[0148] 半分批法是在连续和分批输入和输出的情况下操作的。将一种化学反应物馈入到反应器容器中,并且缓慢地添加第二化学品。举例来说,将乙烯和丙烯连续地馈入聚合反

应,同时仅在反应开始时添加溶剂和三元共聚单体。半分批反应器在非稳态下操作,因为反应物中的一些随时间的推移被消耗。

[0149] 如本文中所用的术语“烃基”是指仅含碳原子和氢原子的单价基团,例如 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。烃基可以是脂肪族(直链或支链)或芳香族的。

[0150] 如本文中所用的术语“亚烃基”是指仅含碳原子和氢原子的二价基团,例如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。亚烃基可以是脂肪族(直链或支链)或芳香族的。

[0151] 如本文中所用的术语“杂烃基”是指包含至少一个杂原子取代基的烃基。杂原子取代基包含至少一个杂原子,并且可以包含氢和/或碳。杂原子的实例包括例如O、N、S和P。

[0152] 如本文中所用的术语“亚杂烃基”是指包含至少一个杂原子取代基的亚烃基。杂原子取代基包含至少一个杂原子,并且可以包含氢和/或碳。杂原子的实例包括例如O、N、S和P。

[0153] 如本文中所用的术语“组合物”包括包含所述组合物的材料,以及由所述组合物的材料形成的反应产物和分解产物。任何反应产物或分解产物通常都以痕量或残余量存在。

[0154] 如本文中所用的术语“聚合物”是指通过聚合相同或不同类型的单体制备的聚合化合物。因此,通用术语聚合物涵盖术语均聚物(用于指仅由一种类型单体制备的聚合物,应理解痕量杂质可以并入在聚合物结构中)和如下文中所定义的术语互聚物。痕量杂质(例如催化剂残余物)可以并入到聚合物之中和/或之内。

[0155] 如本文中所用的术语“互聚物”是指通过聚合至少两种不同类型的单体制备的聚合物。因此,术语互聚物包括术语共聚物(用于指由两种不同类型的单体制备的聚合物)和由两种以上不同类型的单体制备的聚合物。

[0156] 如本文中所用的术语“乙烯基聚合物”是指包含呈聚合形式的多数量的乙烯(以聚合物的重量计)并且任选地可以包含一或多种共聚单体的聚合物。

[0157] 如本文中所用的术语“乙烯基互聚物”是指包含呈聚合形式的多数量的乙烯(以互聚物的重量计)和至少一种共聚单体的聚合物。

[0158] 如本文中所用的术语“乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物”是指包含呈聚合形式的乙烯、 α -烯烃和非共轭多烯的聚合物。在一个实施例中,“乙烯/ α -烯烃/非共轭多烯互聚物”包含多数量的乙烯(以互聚物的重量计)。

[0159] 如本文中所用的术语“乙烯/ α -烯烃/二烯互聚物”是指包含呈聚合形式的乙烯、 α -烯烃和二烯的聚合物。在一个实施例中,“乙烯/ α -烯烃/二烯互聚物”包含多数量的乙烯(以互聚物的重量计)。

[0160] 如本文中所用的术语“乙烯/ α -烯烃互聚物”是指包含呈聚合形式的多数量的乙烯单体(以互聚物的重量计)和 α -烯烃的互聚物。

[0161] 如本文中所用的术语“乙烯/ α -烯烃共聚物”是指包含呈聚合形式的多数量的乙烯单体(以共聚物的重量计)和 α -烯烃作为仅有的两种单体类型的共聚物。

[0162] 如本文中所用的术语“丙烯基聚合物”是指包含呈聚合形式的多数量的丙烯(以聚合物的重量计)并且任选地可以包含一或多种共聚单体的聚合物。

[0163] 如本文中所用的术语“丙烯基互聚物”是指包含呈聚合形式的多数量的丙烯(以互聚物的重量计)和至少一种共聚单体的聚合物。

[0164] 如本文中所用的术语“丙烯 / α - 烯烃互聚物”是指包含呈聚合形式的多数量的丙烯单体（以互聚物的重量计）和 α - 烯烃的互聚物。

[0165] 如本文中所用的术语“丙烯 / α - 烯烃共聚物”是指包含呈聚合形式的多数量的丙烯单体（以共聚物的重量计）和 α - 烯烃作为仅有的两种单体类型的共聚物。

[0166] 如本文中所用的术语“丙烯 / 乙烯互聚物”是指包含呈聚合形式的多数量的丙烯单体（以互聚物的重量计）和乙烯的互聚物。

[0167] 如本文中所用的术语“丙烯 / 乙烯共聚物”是指包含呈聚合形式的多数量的丙烯单体（以共聚物的重量计）和乙烯作为仅有的两种单体类型的共聚物。

[0168] 术语“包含”、“包括”、“具有”以及其派生词并不打算排除任何额外组分、步骤或程序的存在，不论是否具体地公开所述组分、步骤或程序。为了避免任何疑问，除非相反地陈述，否则通过使用术语“包含”所要求的所有组合物都可以包括任何额外添加剂、佐剂或化合物，无论聚合或以其它方式。相反，术语“主要由……组成”从任何随后列举的范围中排除任何其它组分、步骤或程序，不包括对可操作性来说不是必不可少的那些。术语“由……组成”不包括没有具体叙述或列出的任何组分、步骤或程序。

[0169] 测试方法

[0170] 密度 - 根据 ASTM D-792 测量密度。

[0171] 熔融指数 - 根据 ASTM D-1238, 条件 190°C / 2. 16kg 测量乙烯基聚合物的熔融指数 (I2 或 MI)。根据 ASTM D-1238, 条件 230°C / 2. 16kg 测量丙烯基聚合物的熔体流动速率 (MFR)。

[0172] 用于聚合物组成分析的 FTIR 方法

[0173] 使用 ASTM D9300 分析含有乙烯、丙烯、辛烯和 / 或 ENB 的聚合物的乙烯含量，并且使用 ASTM D6047 分析其 α - 烯烃和 / 或 ENB 含量。

[0174] 将聚合物样品溶解于用丁基化羟基甲苯稳定的 1,2,4- 三氯苯中。将样品加热到 160°C，并且振荡约一小时以完全溶解聚合物。将聚合物的等分试样沉积到阵列式硅 IR 晶片上的样品孔中。使所述阵列式晶片在 140°C 下保持至少 30 分钟，并且然后缓慢地冷却到室温。然后在氮气鼓泡的 FTIR 光谱仪上分析沉积样品，从而测定聚合物中乙烯、丙烯、1- 辛烯和 / 或 ENB 中的一或多个的重量百分比（每种单体的 wt% 以聚合物的重量计）。

[0175] 凝胶渗透色谱法

[0176] 色谱系统由聚合物实验室 (Polymer Laboratories) 型号 PL-210 或聚合物实验室型号 PL-220 组成。柱和传送室在 140°C 下操作。柱是三根聚合物实验室 10 微米混合 -B 柱。溶剂是 1,2,4- 三氯苯。样品以“50 毫升溶剂中 0.1 克聚合物”的浓度制备。用于制备样品的溶剂含有“200ppm 丁基化羟基甲苯 (BHT)”。通过在 160°C 下轻轻搅拌两小时来制备样品。注射体积是 100 微升，并且流动速率是 1.0 毫升 / 分钟。

[0177] GPC 柱组的校准用 21 种窄分子量分布聚苯乙烯标准品执行，其分子量在 580 到 8,400,000 范围内，以六种“混合液”混合物形式排列，并且单独的分子量之间间隔至少十倍。所述标准品购自聚合物实验室（英国什罗普郡 (Shropshire, UK)）。聚苯乙烯标准品针对等于或大于 1,000kg/mol 的分子量以“50 毫升溶剂中 0.025 克”制备，并且针对小于 1,000kg/mol 的分子量以“50 毫升溶剂中 0.05 克”制备。在 80 摄氏度下轻轻搅拌 30 分钟溶解聚苯乙烯标准品。首先运行溶解的标准品，并且按照最高分子量组分递减的次序运行

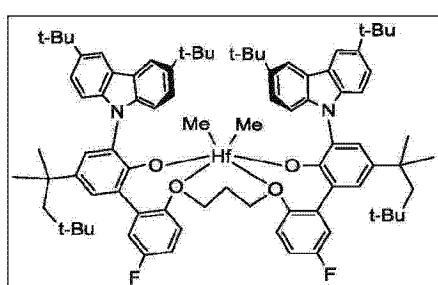
以使降解降到最低。使用以下方程式将聚苯乙烯标准品峰值分子量转化为聚乙烯分子量： $M_{\text{聚乙丙}} = A \times (M_{\text{聚苯乙丙}})^B$ ，其中 M 是分子量，A 的值是 0.431 并且 B 等于 1.0。使用威斯克泰 (VISCOTEK) TriSEC 软件 3.0 版本执行聚乙丙当量分子量计算。

[0178] 实验

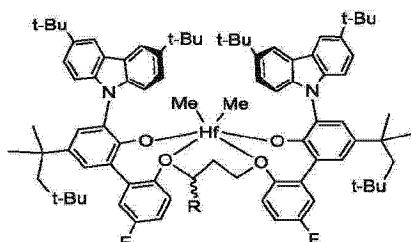
[0179] I. 催化剂

[0180] 本研究中所用的催化剂展示如下。

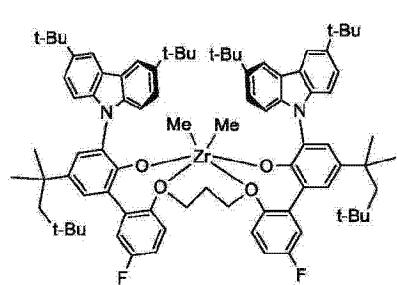
[0181]



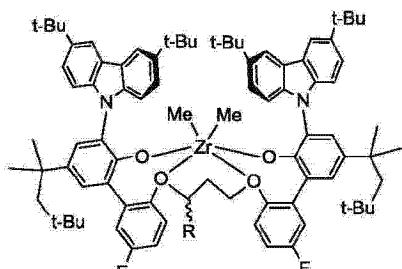
(CAT 61),



R = Me, Et, ²Pr, ³Pr, ²Bu, ³Bu, ⁴Bu (CAT 61-C3R),



(CAT 54),



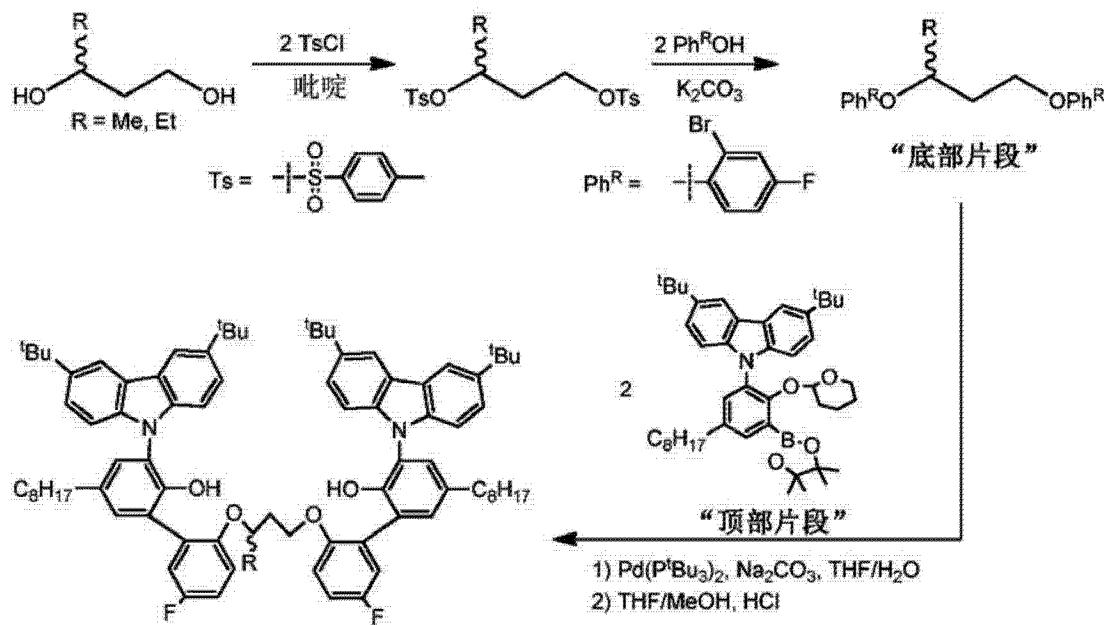
R = Me, Et, ²Pr, ³Pr, ²Bu, ³Bu, ⁴Bu (CAT 61-C3R-Zr)。

[0182] II. 催化剂合成

[0183] 概述 - 代表性

[0184] 在三碳醚桥上的 α 位置处具有一个 R 取代基的配位体和后续催化剂结构的合成需要制备被恰当取代的“底部片段”和“顶部片段”。这些分子利用铃木偶合 (Suzuki coupling) 条件 (以下) 偶合在一起，从而产生所要联苯苯酚配位体。举例来说，所要顶部片段可以按照例如在 WO 2003/091262 和 WO 2007/136494 中所述的那些已知程序合成。这些衍生物可以按照类似程序偶合，所述类似程序如在 WO 2003/091262 和 WO 2007/136494 中关于合适的底部片段所述的那些。两个片段的偶合产生 C1 对称的联苯苯酚配位体，接着用第 IV 族金属 (例如，铪或锆) 使其金属化，从而产生所要催化剂化合物。金属化和铃木偶合步骤类似于先前在 WO 2003/091262 和 WO 2007/136494 中所述的那些。

[0185]



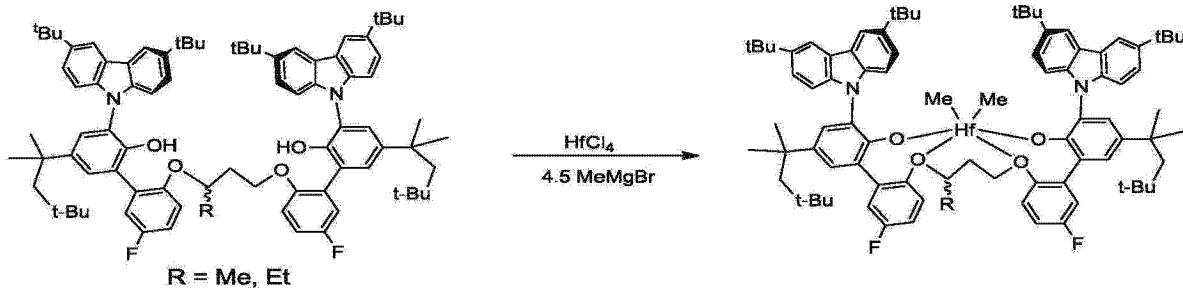
[0186] CAT 61-C3Me-Hf

[0187] 将 $6', 6''$ ’-(1-甲基-丙烷-1,3-二基双(氧基))双(3-(3,6-二-叔丁基-9H-咔唑-9-基)-3’-氟-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)-[1,1’-联苯]-2-醇)(0.810g, 0.65mmol) 和 HfC14(0.209g, 0.65mmol) 悬浮于 35mL 冷(-30℃) 甲苯中。向此混合物中添加 0.98mL “3M MeMgBr 的乙醚溶液”。反应混合物保持浅黄色约 20 分钟并且然后开始变深。在搅拌 1.5 小时之后，在减压下去除溶剂。向残余物中添加 20mL 甲苯，接着添加 25mL 己烷。过滤悬浮液，得到无色溶液。在减压下去除溶剂，得到 0.404g 白色固体。产率 52%。主要的非对映异构体： $^1\text{H NMR}$ (400MHz, C6D6) δ 8.30(br s, 2H), 8.06(br s, 2H), 7.53(d, $J = 8\text{Hz}$, 2H), 7.43(d, $J = 8\text{Hz}$, 2H), 7.34(d, $J = 8\text{Hz}$, 2H), 7.30(d, $J = 8\text{Hz}$, 2H), 7.24(m, 4H), 7.19(m, 4H), 6.34(m, 1H), 6.21(m, 1H), 4.50(m, 2H), 3.30(m, 1H), 1.71(br s, 4H), 1.51(br s, 18H), 1.36(br s, 18H), 1.3-1.25(m, 14H), 0.79(s, 9H), 0.77(s, 9H), 0.45(d, $J = 3\text{Hz}$, 3H), -1.75(s, 3H), -1.85(s, 3H)。

[0188] CAT 61-C3Et-Hf

[0189] 将 $6', 6''$ ’-(1-乙基-丙烷-1,3-二基双(氧基))双(3-(3,6-二-叔丁基-9H-咔唑-9-基)-3’-氟-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)-[1,1’-联苯]-2-醇)(0.300g, 0.24mmol) 和 HfC14(0.077g, 0.24mmol) 悬浮于 35mL 冷(-30℃) 甲苯中。向此混合物中添加 0.40mL “3M MeMgBr 的乙醚溶液”。反应混合物保持浅黄色约 20 分钟并且然后开始变深。在搅拌 1.5 小时之后，在减压下去除溶剂。向残余物中添加 20mL 甲苯，接着添加 25mL 己烷。过滤悬浮液，得到无色溶液。在减压下去除溶剂，得到 0.423g 白色固体。产率 57%。主要的非对映异构体： $^1\text{H NMR}$ (400MHz, C6D6) δ 8.32(d, $J = 4\text{Hz}$, 2H), 8.42(d, $J = 4\text{Hz}$, 2H), 7.68(d, $J = 8\text{Hz}$, 2H), 7.61(d, $J = 8\text{Hz}$, 2H), 7.59(d, $J = 8\text{Hz}$, 2H), 7.48(d, $J = 8\text{Hz}$, 2H), 7.25(m, 4H), 6.98(m, 2H), 6.92(m, 2H), 6.68(m, 1H), 6.58(m, 1H), 4.93(m, 2H), 3.19(m, 1H), 1.69(br s, 4H), 1.51(br s, 18H), 1.36(br s, 18H), 1.3-1.25(m, 14H), 0.85(s, 9H), 0.83(s, 9H), 0.32(t, $J = 8\text{Hz}$, 3H), -0.95(s, 3H), -1.05(s, 3H)。

[0190]



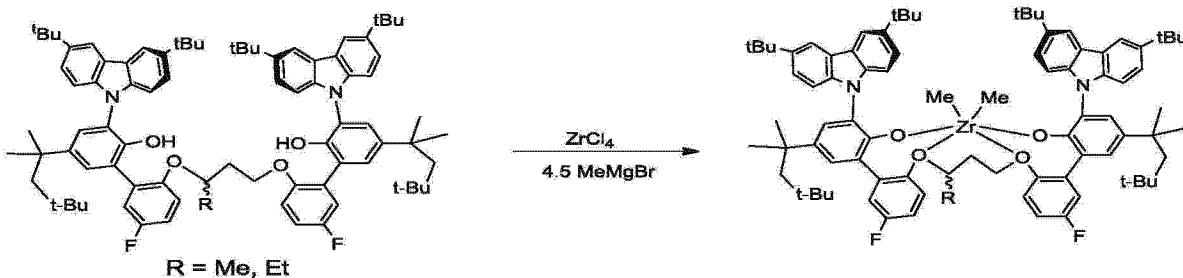
[0191] CAT 61-C3Me-Zr

[0192] 将 $6',6''-(1-\text{甲基}-\text{丙烷}-1,3-\text{二基双(氧基)})\text{双}(3-(3,6-\text{二}-\text{叔丁基}-9\text{H}-\text{咔唑}-9-\text{基})-3'-\text{氟}-5-(2,4,4-\text{三甲基戊}-2-\text{基})-[1,1'-\text{联苯}]-2-\text{醇})$ (0.350g, 0.28mmol) 和 ZrC14 (0.066g, 0.28mmol) 悬浮于 35mL 冷 (-30 °C) 甲苯中。向此混合物中添加 0.47mL “3M MeMgBr 的乙醚溶液”。反应混合物保持浅黄色约 20 分钟并且然后开始变深。在搅拌 1.5 小时之后，在减压下去除溶剂。向残余物中添加 20mL 甲苯，接着添加 25mL 己烷。过滤悬浮液，得到无色溶液。在减压下去除溶剂，得到 0.315g 白色固体。产率 82%。主要的非对映异构体： $^1\text{H NMR}$ (400MHz, C6D6) δ 8.32 (br s, 2H), 8.04 (br s, 2H), 7.51 (d, $J = 8\text{Hz}$, 2H), 7.44 (d, $J = 8\text{Hz}$, 2H), 7.35 (d, $J = 8\text{Hz}$, 2H), 7.32 (d, $J = 8\text{Hz}$, 2H), 7.22 (m, 4H), 7.17 (m, 4H), 6.29 (m, 1H), 6.18 (m, 1H), 4.46 (m, 2H), 3.32 (m, 1H), 1.72 (br s, 4H), 1.52 (br s, 18H), 1.37 (br s, 18H), 1.3-1.24 (m, 14H), 0.80 (s, 9H), 0.78 (s, 9H), 0.44 (d, $J = 3\text{Hz}$, 3H), -1.02 (s, 3H), -1.34 (s, 3H)。

[0193] CAT 61-C3Et-Zr

[0194] 将 $6',6''-(1-\text{乙基}-\text{丙烷}-1,3-\text{二基双(氧基)})\text{双}(3-(3,6-\text{二}-\text{叔丁基}-9\text{H}-\text{咔唑}-9-\text{基})-3'-\text{氟}-5-(2,4,4-\text{三甲基戊}-2-\text{基})-[1,1'-\text{联苯}]-2-\text{醇})$ (0.350g, 0.28mmol) 和 ZrC14 (0.065g, 0.28mmol) 悬浮于 35mL 冷 (-30 °C) 甲苯中。向此混合物中添加 0.47mL “3M MeMgBr 的乙醚溶液”。反应混合物保持浅黄色约 20 分钟并且然后开始变深。在搅拌 1.5 小时之后，在减压下去除溶剂。向残余物中添加 20mL 甲苯，接着添加 25mL 己烷。过滤悬浮液，得到无色溶液。在减压下去除溶剂，得到 0.333g 白色固体。产率 88%。主要的非对映异构体： $^1\text{H NMR}$ (400MHz, C6D6) δ 8.28 (d, $J = 4\text{Hz}$, 2H), 8.43 (d, $J = 4\text{Hz}$, 2H), 7.67 (d, $J = 8\text{Hz}$, 2H), 7.63 (d, $J = 8\text{Hz}$, 2H), 7.61 (d, $J = 8\text{Hz}$, 2H), 7.48 (d, $J = 8\text{Hz}$, 2H), 7.24 (m, 4H), 7.00 (m, 2H), 6.93 (m, 2H), 6.71 (m, 1H), 6.62 (m, 1H), 4.95 (m, 2H), 3.21 (m, 1H), 1.67 (br s, 4H), 1.50 (br s, 18H), 1.37 (br s, 18H), 1.31-1.26 (m, 14H), 0.86 (s, 9H), 0.84 (s, 9H), 0.34 (t, $J = 8\text{Hz}$, 3H), -0.78 (s, 3H), -0.92 (s, 3H)。

[0195]



[0196] III. 聚合

[0197] 共聚物 1- 代表性聚合

[0198] 表 1 中所示的每种催化剂用于半分批反应器中以在 160℃下产生乙烯 / 丙烯共聚物或丙烯 / 乙烯共聚物。将约 1.3kg ISOPAR E 混合烷烃溶剂和丙烯 (200g) 馈入到一加仑搅拌高压釜反应器中。将反应器加热到 160℃，并且相继馈入氢气 (20mmol)、约 50g 乙烯，使总压达到约 430psig。从中试装置进料中获取乙烯进料，并且使其再穿过纯化柱。在干燥箱中，在惰性氛围下，通过使 1.3 当量双 (氢化牛脂烷基) 甲基胺和 100 当量三异丁基铝改性的铝氧烷 (MMAO-3A) 的催化剂和助催化剂混合物与额外溶剂混合，从而得到约 17mL 的总体积来制备催化剂组合物。通过泵系统经四分钟将活化的催化剂混合物注射到反应器中。通过在聚合期间馈入乙烯并且视需要冷却反应器，使反应器压力和温度保持恒定。10 分钟后，停止乙烯进料，并且将溶液转移到氮气净化的树脂锅中。添加含有磷稳定剂和酚类抗氧化剂 (IRGAFOS 168 和 IGANOX 1010，重量比 2 : 1，在甲苯中) 的添加剂溶液，从而得到总添加剂含量约 0.1wt% 的聚合物。在真空烘箱中充分干燥聚合物。在聚合之间用热己烷充分冲洗反应器。

[0199] 表 1 列举了使用所指出的催化剂制备的乙烯 / 丙烯共聚物和丙烯 / 乙烯共聚物的聚合物性质。

[0200] 表 1 :共聚物 1

[0201]

催化剂	微摩尔	放热 (℃)	产量(g)	效率(g 聚合物/g 金属)	Mw	Mw/Mn	wt% C3
CAT 61(比较实例)	0.09	7.5	23	1,444,133	295,486	1.96	56.9
CAT 61-C3Me	0.44	7.6	19	244,461	471,807	2.28	53.6
CAT 61-C3Et	1.88	3.5	11	31,885	476,504	2.11	47.3
CAT 54(比较实例)	0.06	5.6	19	3,471,309	75,623	2.04	22.3
CAT 61-C3Me-Zr	0.25	5.7	22	964,658	125,176	2.15	21.5
CAT 61-C3Et-Zr	1.00	4.2	18	197,316	128,109	2.23	20.7

[0202] 共聚物 2- 代表性聚合

[0203] 表 2 中所示的每种催化剂用于半分批反应器中以在 160℃下产生 EP 或 PE 聚合物。将约 1.3kg ISOPAR E 混合烷烃溶剂和丙烯 (200g) 馈入到一加仑搅拌高压釜反应器中。将反应器加热到 160℃，并且相继馈入氢气 (20mmol)、约 50g 乙烯，使总压达到约 430psig。从中试装置进料中获取乙烯进料，并且使其再穿过纯化柱。在干燥箱中，在惰性氛围下，通过使催化剂和助催化剂 (1.3 当量双 (氢化牛脂烷基) 甲基胺和 50 当量三异丁基铝改性的铝氧烷 (MMAO-3A) 的混合物) 与额外溶剂混合，从而得到约 17mL 的总体积来制备催化剂组合物。通过泵系统经四分钟将活化的催化剂混合物注射到反应器中。通过在聚合期间馈入乙烯并且视需要冷却反应器，使反应器压力和温度保持恒定。10 分钟后，停止乙烯进料，并且将溶液转移到氮气净化的树脂锅中。添加含有磷稳定剂和酚类抗氧化剂 (IRGAFOS 168 和 IGANOX 1010，重量比 2 : 1，在甲苯中) 的添加剂溶液，从而得到总添加剂含量约 0.1wt% 的聚合物。在真空烘箱中充分干燥聚合物。在聚合之间用热己烷充分冲洗反应器。

[0204] 表 2 列举了使用所指出的催化剂制备的乙烯 / 丙烯共聚物和丙烯 / 乙烯共聚物的聚合物性质。

[0205] 表 2 :共聚物 2

[0206]

催化剂	微摩尔	放热(°C)	产量(g)	效率(g聚合物/g金属)	Mw	Mw/Mn	wt% C3
CAT 61(比较实例)	0.5	6.8	175	1,960,784	306,862	2.84	53.1
CAT 61-C3Me	1.00	7.2	57	624,836	642,731	2.75	49.7
CAT 54(比较实例)	0.1	5.4	40	4,384,811	77,792	2.48	19.6
CAT 61-C3Me-Zr	0.8	5.2	33	452,183	155,412	2.56	18.3

[0207] 乙烯 / 丙烯 / 5- 亚乙基 2- 降冰片烯三元共聚物 (EPDM) - 代表性聚合

[0208] 将约 1.3kg ISOPAR E 混合的烷烃溶剂、12g 5- 亚乙基 -2- 降冰片烯 (ENB) 和丙烯 (70g) 馈入一加仑搅拌高压釜反应器中。将反应器加热到 175°C，并且相继馈入氢气 (20mmol)、约 68g 乙烯，使总压达到约 430psig。从中试装置进料中获取乙烯进料，并且使其再穿过纯化柱。在干燥箱中，在惰性氛围下，通过使催化剂和助催化剂 (1.2 当量双 (氢化牛脂烷基) 甲基胺和 50 当量三异丁基铝改性的铝氧烷 (MMAO-3A) 的混合物) 与额外溶剂混合，从而得到约 17mL 的总体积来制备催化剂组合物。通过泵系统经四分钟将活化的催化剂混合物注射到反应器中。通过在聚合期间馈入乙烯并且视需要冷却反应器，使反应器压力和温度保持恒定。10 分钟后，停止乙烯进料，并且将溶液转移到氮气净化的树脂锅中。添加含有磷稳定剂和酚类抗氧化剂 (IRGAFOS 168 和 IGANOX 1010，重量比 2 : 1，在甲苯中) 的添加剂溶液，从而得到总添加剂含量约 0.1wt% 的聚合物。在真空烘箱中充分干燥聚合物。在聚合之间用热己烷充分冲洗反应器。

[0209] 表 3 列举了使用所指出的催化剂制备的 EPDM 的聚合物性质。

[0210] 表 3 :EPDM

[0211]

催化剂	微摩尔	放热(°C)	产量(g)	效率(g聚合物/g金属)	Mw	Mw/Mn	wt% C3	Wt% ENB
CAT 61(比较实例)	0.15	6.2	30	1,120,510	275,368	2.12	25.2	4.7
CAT 61-C3Me	0.18	5.1	17	529,130	352,562	2.21	22.3	4.8
CAT 54(比较实例)	0.10	4.9	25	2,740,506	56,032	2.10	13.1	2.5
CAT 61-C3Me-Zr	0.25	5.2	21	920,810	101,309	2.32	12.7	2.7

[0212] 乙烯 / 辛烯共聚物 1 (140°C) - 代表性聚合

[0213] 将约 1.3kg ISOPAR E 混合烷烃溶剂和 1- 辛烯 (251g) 馈入到一加仑搅拌高压釜反应器中。将反应器加热到 140°C，并且相继馈入氢气 (20mmol)、约 95g 乙烯，使总压达到约 430psig。从中试装置进料中获取乙烯进料，并且使其再穿过纯化柱。在干燥箱中，在惰性氛围下，通过使催化剂和助催化剂 (1.3 当量双 (氢化牛脂烷基) 甲基胺和 50 当量三异丁基铝改性的铝氧烷 (MMAO-3A) 的混合物) 与额外溶剂混合，从而得到约 17mL 的总体积来制备催化剂组合物。通过泵系统经四分钟将活化的催化剂混合物注射到反应器中。通过在聚合期间馈入乙烯并且视需要冷却反应器，使反应器压力和温度保持恒定。10 分钟后，停止乙烯进料，并且将溶液转移到氮气净化的树脂锅中。添加含有磷稳定剂和酚类抗氧化剂 (IRGAFOS 168 和 IGANOX 1010，重量比 2 : 1，在甲苯中) 的添加剂溶液，从而得到总添加剂含量约 0.1wt% 的聚合物。在真空烘箱中充分干燥聚合物。在聚合之间用热己烷充分冲洗反应器。

[0214] 表 4 列举了使用所指出的催化剂制备的乙烯 / 辛烯共聚物的聚合物性质。

[0215] 表 4 :E0 共聚物 1(140°C)

[0216]

催化剂	微摩尔	放热 (°C)	产量 (g)	效率 (g 聚合物/g 金属)	Mw	Mw/Mn	wt% C8
CAT 61 (比较实例)	0.07	5.7	19	1,520,693	223,982	2.08	32.3
CAT 61-C3Me	0.15	5.0	19	709,656	301,230	2.19	31.0
CAT 54 (比较实例)	0.05	6.0	25	5,481,013	66,981	2.06	15.6
CAT 61-C3Me-Zr	0.10	5.1	21	2,302,025	105,671	2.18	13.4

[0217] 乙烯 / 辛烯共聚物 2(190°C) - 代表性聚合

[0218] 将约 1.3kg ISOPAR E 混合烷烃溶剂和 1-辛烯 (251g) 馈入到一加仑搅拌高压釜反应器中。将反应器加热到 190°C，并且相继馈入氢气 (20mmol)、约 95g 乙烯，使总压达到约 430psig。从中试装置进料中获取乙烯进料，并且使其再穿过纯化柱。在干燥箱中，在惰性氛围下，通过使催化剂和助催化剂 (1.3 当量双 (氢化牛脂烷基) 甲基胺和 50 当量三异丁基铝改性的铝氧烷 (MMAO-3A) 的混合物) 与额外溶剂混合，从而得到约 17mL 的总体积来制备催化剂组合物。通过泵系统经四分钟将活化的催化剂混合物注射到反应器中。通过在聚合期间馈入乙烯并且视需要冷却反应器，使反应器压力和温度保持恒定。10 分钟后，停止乙烯进料，并且将溶液转移到氮气净化的树脂锅中。添加含有磷稳定剂和酚类抗氧化剂 (IRGAFOS 168 和 IGANOX 1010, 重量比 2 : 1, 在甲苯中) 的添加剂溶液，从而得到总添加剂含量约 0.1wt% 的聚合物。在真空烘箱中充分干燥聚合物。在聚合之间用热己烷充分冲洗反应器。

[0219] 表 5 列举了使用所指出的催化剂制备的乙烯 / 辛烯共聚物的聚合物性质。

[0220] 表 5 :E0 共聚物 2(190°C)

[0221]

催化剂	微摩尔	放热 (°C)	产量 (g)	效率 (g 聚合物/g 金属)	Mw	Mw/Mn	wt% C8
CAT 61(比较实例)	0.09	6.2	18	1,120,510	145,440	2.09	29.6
CAT 61-C3Me	0.25	6.0	21	470,614	203,451	2.23	28.0
CAT 54(比较实例)	0.06	5.8	22	4,019,410	35,672	2.05	14.3
CAT 61-C3Me-Zr	0.20	5.2	19	1,041,392	67,982	2.18	12.8

[0222] 结果汇总

[0223] 如以上本发明聚合所示，本发明催化剂可有效地聚合乙烯与 α - 烯烃，以及乙烯与 α - 烯烃和二烯。本发明聚合可以在高聚合温度下运行，并且产生具有高分子量的乙烯基聚合物。本发明催化剂还展示出在高反应温度下的高催化活性。