

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F297/08

C08L 23/10 C08L 23/16

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99803474.6

[43] 公开日 2001 年 4 月 18 日

[11] 公开号 CN 1292007A

[22] 申请日 1999.3.2 [21] 申请号 99803474.6

[30] 优先权

[32] 1998.3.4 [33] US [31] 60/076,712

[86] 国际申请 PCT/US99/04553 1999.3.2

[87] 国际公布 WO99/45049 英 1999.9.10

[85] 进入国家阶段日期 2000.8.30

[71] 申请人 埃克森化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 C·考兹维斯 B·A·哈灵顿

S·达塔 B·J·福里

J·F·小沃尔泽 D·J·克罗瑟

[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 任宗华

权利要求书 3 页 说明书 30 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 用串联反应器制备聚合物共混物的方法

[57] 摘要

本发明涉及用串联反应器和金属茂催化剂制备聚合物共混物的方法。本发明所用单体为乙烯、高级 α -烯烃(最优选丙烯)、和可选的非共轭二烯烃(最优选亚乙基降冰片烯即 ENB)。更具体地,本发明涉及制备 EP(乙烯-丙烯)共聚物的共混物,其中所述共混物组分在以下特征之任何方面不同:1) 组成,2) 分子量,和 3) 结晶度。本文所用术语 EP 共聚物还包括含有不同量非共轭二烯烃的三元共聚物。通常将这种三元共聚物称为 EPDM。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种通过溶液聚合生产聚合物共混物的方法, 包括:
 - a) 将第一组单体和溶剂以预定比例加入第一反应器,
 - b) 向所述第一反应器中加入金属茂催化剂,
 - c) 操作所述第一反应器使所述第一组单体聚合产生含有第一聚合物的流出物,
 - d) 将 c) 的所述流出物加入第二反应器,
 - e) 将第二组单体以预定比例与可选的附加溶剂一起加入第二反应器,
 - f) 操作所述第二反应器使所述第二组单体聚合产生第二聚合物,其中所述第一和第二组单体选自乙烯、高级 α -烯烃和非共轭二烯烃, 和其中控制所述第一反应器和所述第二反应器中单体比例使所述第一聚合物有 0 至 85% (重) 乙烯、所述第二聚合物有 0 至 85% (重) 乙烯、所述聚合物共混物有 6 至 85% (重) 乙烯;
其中加入所有反应器的所述催化剂总量的 50-100% (重) 加入所述第一反应器。
2. 权利要求 1 的方法, 其中控制所述第一反应器和所述第二反应器中单体比例使所述第一和第二聚合物的乙烯含量相差 3-75% (重)。
3. 权利要求 1 的方法, 其中所述总聚合物至少 35% (重) 在第二反应器中产生。
4. 权利要求 1 的方法, 其中控制所述第一反应器和所述第二反应器中单体比例使所述第一和第二聚合物的乙烯含量不同, 以致: a) 所述第一聚合物为半结晶而所述第二聚合物为非晶形, 或 b) 所述第一聚合物为非晶形而所述第二聚合物为半结晶。
5. 权利要求 1 的方法, 其中通过以下方法至少之一控制所述第一或第二聚合物或两聚合物的分子量: a) 将链转移剂加入第一或第二反应器或两反应器, b) 在两反应器间存在温差的情况下操作第一和第二反应器。

6. 权利要求 5 的方法，其中控制所述第一或第二聚合物或两聚合物的分子量以使所述第一和第二聚合物的 M_w/M_n 为 1.7-2.5，而所述聚合物共混物的 M_w/M_n 为 2.5-20.0，优选 3.0-10.0。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述第一和第二聚合物组分的重均分子量为 10 000 - 2 000 000。

8. 权利要求 5 的方法，其中控制所述第一或第二聚合物或两聚合物的分子量使所述聚合物共混物的 M_w/M_n 小于 2.5。

9. 权利要求 8 的方法，其中控制所述第一反应器和所述第二反应器中单体比例以使所述第一和第二聚合物的乙烯含量相差 3-75% (重)。

10. 权利要求 5 的方法，其中控制所述第一或第二聚合物或两聚合物的分子量以致：a) 所述第一聚合物的分子量比所述第二聚合物高或 b) 所述第一聚合物的分子量比所述第二聚合物低。

11. 权利要求 10 的方法，其中控制所述第一反应器和第二反应器中单体比例以使所述第一聚合物有与所述第二聚合物不同的乙烯含量。

12. 权利要求 1 的方法，其中控制所述第一反应器和第二反应器中单体比例使选自所述第一聚合物或第二聚合物的聚合物之一含有 0 至 20%(重)乙烯、因存在全同立构丙烯序列而为半结晶、且熔点为 40-160℃，而另一聚合物为非晶形。

13. 权利要求 12 的方法，其中所述非晶形聚合物为含有 1-10%(重)二烯烃的三元共聚物。

14. 权利要求 1 的方法，其中控制所述第一反应器和第二反应器中单体比例使选自所述第一聚合物或第二聚合物的聚合物之一含有 0 至 20%(重)乙烯、因存在全同立构丙烯序列而为半结晶、且熔点为 40-160℃，而另一聚合物为含有 60-86%(重)乙烯、1-10%(重)二烯烃的三元共聚物、且因存在乙烯结晶度而为半结晶。

15. 权利要求 1 的方法，其中控制所述第一反应器和第二反应器中单体比例使选自所述第一聚合物或第二聚合物的聚合物之一含有 60

至 85% (重) 乙烯、因存在乙烯序列而为半结晶、且熔点为 40-100℃, 而另一聚合物为非晶形。

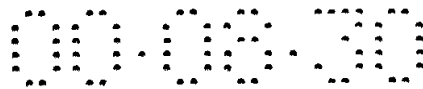
16. 权利要求 1 的方法, 其中所述非共轭二烯烃选自 5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)、1, 4-己二烯、二环戊二烯 (DCPD)、降冰片二烯、和 5-乙烯基-2-降冰片烯 (VNB) 及其混合物。

17. 权利要求 1 的方法, 其中所述反应器为串联的充满液体的、连续流动的、搅拌罐式反应器。

18. 权利要求 1 的方法, 其中所述金属茂催化剂为由甲基铝氧烷或非配位阴离子活化的第 4、5、和 6 族金属茂催化剂。

19. 权利要求 2 的方法, 其中所述金属茂催化剂选自 $\mu\text{-Me}_2\text{Si}(\text{茚基})_2\text{HfMe}_2$ 、 $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{Si}(\text{茚基})_2\text{Hf(CH}_3)_2$ 、 $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{Si}[\text{四甲基环戊二烯基}][\text{金刚烷氨基}]\text{Ti(CH}_3)_2$ 、或 $\mu\text{-(C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}[\text{环戊二烯基}][\text{苄基}]\text{Hf(CH}_3)_2$ 。

20. 权利要求 1 的方法, 其中所述第一反应器在 0 至 100℃、优选 10 至 90℃、更优选 20 至 70℃ 的温度下操作, 所述第二反应器在 40 至 140℃、优选 50 至 120℃、更优选 60 至 110℃ 的温度下操作。



说明书

用串联反应器制备聚合物共混物的方法

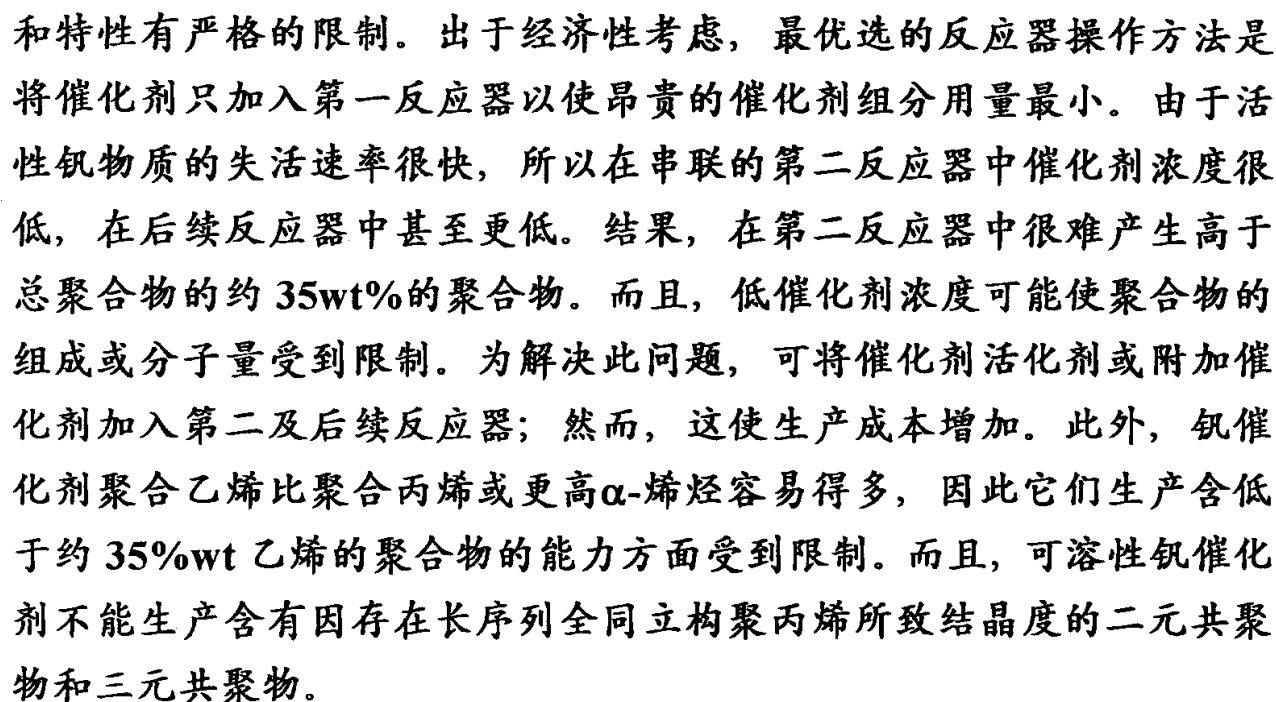
发明背景

本发明涉及用串联反应器和金属茂催化剂制备聚合物共混物的方法。本发明所用单体为乙烯、高级 α -烯烃（最优选丙烯）、和可选的非共轭二烯烃（最优选亚乙基降冰片烯即 ENB）。更具体地，本发明涉及制备 EP（乙烯-丙烯）共聚物的共混物，其中所述共混物组分在以下特征之任何方面不同：1）组成，2）分子量，和 3）结晶度。本文所用术语 EP 共聚物还包括含有不同量非共轭二烯烃的三元共聚物。通常将这种三元共聚物称为 EPDM。

制备上述共混物有许多益处。例如，EP（乙烯-丙烯共聚物）和 EPDM（乙烯-丙烯-二烯烃三元共聚物）聚合物通常以两或多种聚合物的共混物形式使用以针对给定应用得到最佳聚合物性质。高分子量和低分子量聚合物共混产生宽分子量分布（MWD），因而加工性比平均分子量相同的窄 MWD 聚合物更好。可使半结晶聚合物与非晶形聚合物共混以改善所述非晶形组分在低于所述半结晶聚合物熔点的温度下的韧性（初粘强度）。初粘强度较高的聚合物不易冷流，在加工操作如压延和挤出中操作特性得到改善。

制备上述共混物的方法之一是在聚合物已聚合达到目标性质之后，使两种不同的聚合物混合。该方法成本很高，从而更希望通过直接聚合生产共混物。通过直接聚合生产共混物为现有技术所公知，如使用串联的反应器，在每个反应器中产生性质不同的聚合物，用可溶性钒基齐格勒-纳塔催化剂生产 EPDM。指出以串联反应器操作的钒的专利是 US3 629 212、US4 016 342 和 US4 306 041，这些文献均引入本文供参考。

尽管可在串联反应器中用钒基齐格勒-纳塔催化剂完成聚合物的共混，但每个反应器（特别是第二个反应器）中可生产的聚合物的数量



本发明背离现有技术，提供一种在串联反应器中生产聚合物共混物的方法，解决了伴有性质限制的现有技术方法的问题。本文中可互换地使用术语“多级反应器”和“串联反应器”。通过采用具有长催化剂寿命的金属茂催化剂，生产聚合物共混物，可在比用现有技术钒催化剂可获得的宽得多的范围内改变组分的数量、组分的组成、和组分的分子量。特别地，本发明的目的是用串联反应器法生产以下类型的共混物：a) 第一和第二反应器中产生的聚合物的乙烯含量相差 3-75%（重）乙烯的共混物；b) 共混物的 MWD 由 $M_w/M_n = 2.5-20$ 表征且共混物的各组分的 M_w/M_n 为 1.7-2.5 的共混物；c) 聚合物的组成和 MWD 满足以上 a) 和 b) 的判断标准的共混物；d) 其中一组分含有 0 至 20%（重）乙烯、因链中存在全同立构丙烯序列而为半晶质、且熔点为 40-160℃，而另一组分为非晶形的共混物；和 e) 其中一组分含有 60 至 85%（重）乙烯、因链中存在长乙烯序列而为半晶质、且熔点为 40-120℃，而另一组分为非晶形的共混物。

此串联反应器聚合物共混物用于动态硫化法以提供改进的热塑性弹性体产品。

聚合优选为均相溶液聚合。催化剂为有两个 Cp 环体系配体的环戊

对于合并了以上所有本发明特征的共混物，在给定最终产品的平均乙烯含量和分子量的情况下，聚合物的性质将随各组分的组成和分子量改变。本发明方法能制备具有以下特征之一的共混物：a) 聚合物 1 有比聚合物 2 高的乙烯含量和分子量，或 b) 聚合物 1 有比聚合物 2 高的乙烯含量和比聚合物 2 低的分子量。聚合物 1 和聚合物 2 可在所述第一或第二反应器中制备。

对于三元共聚，可进一步通过各组分的二烯烃含量区别共混物。典型地，优选较低分子量组分的二烯烃含量较高以在硫化的热固性化合物中给出最佳产品性质。

本发明可概括为一种通过溶液聚合生产聚合物共混物的方法，包括：a) 将第一组单体和溶剂以预定比例加入第一反应器，b) 向所述第一反应器中加入金属茂催化剂，c) 操作所述第一反应器使所述第一组单体聚合产生含有第一聚合物的流出物，d) 将 c) 的所述流出物加入第二反应器，e) 将第二组单体以预定比例与可选的附加溶剂一起加入第二反应器，f) 在不加入任何相当大量的催化剂的情况下操作所述第二反应器使所述第二组单体聚合产生第二聚合物。因此，优选加入大于 50% (重) 所有反应器的催化剂总量的量加入所述第一反应器，更优选大于 75% (重)，最优选加入所有反应器的催化剂总量的 100% (重) 加入第一反应器。所述第一和第二组单体选自乙烯、高级 α -烯烃和非共轭二烯烃。优选的高级 α -烯烃是丙烯，优选的非共轭二烯烃选自 5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)、1, 4-己二烯、二环戊二烯 (DCPD)、降冰片二烯、和 5-乙烯基-2-降冰片烯 (VNB)，最优选 ENB。

可向第一组单体和/或第二组单体中加入这样数量的非共轭二烯烃以使聚合物共混物中二烯烃含量优选为 0-15% (重)，更优选为 2-12% (重)，最优选为 3-10% (重)。

乙烯含量的控制

可控制单体的比例得到共混物组分有不同乙烯含量的各种聚合物共混物。例如，可控制第一反应器和第二反应器中单体的比例使第一和第二聚合物的乙烯含量相差 3-75% (重)。此外，可控制第一反应器

和第二反应器中单体的比例使第一聚合物有 0-85% (重) 乙烯, 第二聚合物有 0-85% (重) 乙烯, 聚合物共混物有 6-85% (重) 乙烯。优选地, 通过控制第一反应器和第二反应器中单体比例使第一和第二聚合物的乙烯含量如此不同以致出现以下情况之一: a) 第一聚合物为半结晶而第二聚合物为非晶形, 或 b) 第一聚合物为非晶形而第二聚合物为半结晶, 从而得到半结晶和非晶形聚合物的共混物。

分子量分布 (MWD) 的控制

优选地, 控制共混物组分的分子量产生 MWD 比各组分的 MWD 更宽的聚合物产品。具体地, 可通过以下方法至少之一控制第一或第二聚合物或两聚合物的分子量: a) 将链转移剂加入第一或第二反应器或两反应器, b) 在两反应器间存在温差的情况下绝热地操作第一和第二反应器。要求使 MWD 变宽时, 优选这样控制第一或第二聚合物或两聚合物的分子量以使第一和第二聚合物的 M_w/M_n 为 1.7-2.5 而聚合物共混物的 M_w/M_n 为 2.5-20。最优选这样控制第一或第二聚合物或两聚合物的分子量以使第一和第二聚合物的 M_w/M_n 为 1.7-2.5 而聚合物共混物的 M_w/M_n 为 3.0-10.0。对于特殊应用要求窄 MWD 产品时, 这样控制第一或第二聚合物或两聚合物的分子量以使聚合物共混物的 M_w/M_n 小于 2.5。

使分子量分布变宽时, 必须使共混物一组分的分子量高于共混物另一组分的分子量。因此, 这样控制第一或第二聚合物或两聚合物的分子量以致: a) 第一聚合物的分子量高于第二聚合物或 b) 第一聚合物的分子量低于第二聚合物。各组分的 M_w 可在 10 000 至 2 000 000 的范围内, 优选在 25 000 至 1 000 000 的范围内, 最优选在 50 000 至 500 000 的范围内。

可进一步使该串联反应器共混聚合物动态硫化产生热塑硫化作用。

乙烯含量和 MWD 的控制

也可共同控制乙烯含量和分子量。控制分子量产生一组分的分子量高于另一组分的共混物时, 优选控制各组分的乙烯含量。因此, 可这样控制第一反应器和第二反应器中单体比例以致: a) 与第二聚合物相

比, 如果第一聚合物有较高的分子量, 则第一聚合物有较高的乙烯含量; 或 b) 与第二聚合物相比, 如果第一聚合物有较低的分子量, 则第一聚合物有较低的乙烯含量。此外, 可这样控制第一反应器和第二反应器中单体比例以致: a) 与第二聚合物相比, 如果第一聚合物有较高的分子量, 则第一聚合物有较低的乙烯含量; 或 b) 与第二聚合物相比, 如果第一聚合物有较低的分子量, 则第一聚合物有较高的乙烯含量。

如前面所述, 通过实施本发明方法, 可获得有组成分布宽度、分子量分布宽度或二者的各组合的聚合物共混物。如果控制聚合物共混物组分的分子量使最终产品的 M_w/M_n 保持在 2.5 或更低, 则优选这样控制第一反应器和第二反应器中单体比例以使第一和第二聚合物的乙烯含量相差 3-75% (重)、更优选 5-60% (重)、最优选 7-50% (重)。

制备半结晶/非晶形共混物

还可控制单体比例得到其中一组分为半结晶而另一组分为非晶形的共混物。这样, 可控制第一反应器和第二反应器中单体比例以使选自第一聚合物或第二聚合物的聚合物之一含有 0 至 20% (重) 乙烯、因存在全同立构丙烯序列而为半结晶、且熔点为 40-160℃, 而另一聚合物为非晶形。此外, 可控制第一反应器和第二反应器中单体比例以使选自第一聚合物或第二聚合物的聚合物之一含有 60 至 85% (重) 乙烯、因存在长乙烯序列而为半结晶、且熔点为 40-120℃, 而另一聚合物为非晶形。其中一组分有 0-20% 乙烯而另一组分有 60-85% 乙烯的两种半结晶聚合物的共混物也在本发明的范围内。还可选择组分间结晶度水平和组成差以使共混物组分不混溶和最终产品由两相混合物组成。使两相混合物的组分之一含有因存在全同立构丙烯序列所致结晶度是特别理想的。这种两相共混物不能由现有技术的钒催化剂体系生产。

催化剂和反应器操作

关于催化剂, 从经济性考虑优选基本上所有催化剂都加入第一反应器。可将催化剂组分分开地或预混后加入此反应器系统。所述催化剂 (后面进一步描述) 为由甲基铝氧烷、MAO 或非配位阴离子 NCA 活

化的第 4、5 和 6 族金属茂催化剂和可选的清除化合物。优选地，所述催化剂是手性和立体刚性的。优选所述催化剂能产生有规立构聚丙烯。

关于反应器温度，优选第一反应器在约 0 至 110℃ 之间的温度下操作，第二反应器在约 40 至 160℃ 之间的温度下操作。更优选第一反应器在约 10 至 90℃ 之间的温度下操作，第二反应器在约 50 至 140℃ 之间的温度下操作。最优选第一反应器在约 20 至 70℃ 之间的温度下操作，第二反应器在约 60 至 120℃ 之间的温度下操作。优选至少部分地通过进料预冷使反应器冷却，在反应器间存在温差。

为防止催化剂失活，可在反应器进料组各自聚合之前将清除剂加入所述反应器进料组至少之一中。所述清除剂优选为三烷基铝。

关于反应器，优选所述第一和第二反应器为串联的连续流动搅拌罐式反应器。此外，优选在第一和第二反应器中的聚合为均相溶液聚合。

发明详述

本发明方法可通过任何公知的多级反应器系统完成。US4 016 342 和 US4 306 041 中公开了两种适用的系统，引入本文供参考。此外，共同待审专利申请 98B009（1998 年 3 月 4 日申请）和 98B011（1998 年 3 月 4 日申请）公开了适用的多级反应器系统，引入本文供参考。如需要，本发明方法中可使用多于两个反应器。本发明方法适用于淤浆或溶液聚合，但溶液聚合是优选的，本文中以溶液聚合为例进行说明。

反应器温度的选择取决于温度对催化剂失活速率和聚合物性质（主要是聚合物分子量）的影响。温度应不超过第二反应器中催化剂浓度在该温度下不足以制备要求量的要求聚合物组分的点。该温度随催化剂体系的细节改变。一般地，第一反应器的温度可在 0-110℃ 之间改变，优选 10-90℃，最优选 20-70℃。第二反应器的温度在 40-160℃ 之间改变，优选 50-140℃，最优选 60-120℃。可通过反应器夹套、冷却盘管、自冷、预冷进料或这些的组合使反应器冷却。优选有预冷进料的绝热反应器。这使反应器之间存在温差，有助于控制聚合物分子量。

各反应器阶段的停留时间相同或不同，由反应器体积和流速决定。

停留时间定义为反应物在处理容器中的平均时间长度。总停留时间即
在所有反应器中的总时间优选为 2-80 分钟，更优选 5-40 分钟。

聚合物组成通过加入体系的各反应器的单体量控制。在两个串联反
应器中，从第一反应器流入第二反应器的未反应单体和如此加入第二
反应器的单体刚好足够将该进料的组成调节至要求的水平（考虑到单
体传递）。根据第一反应器中的反应条件（催化剂浓度、温度、单体进
料速度等），单体在该反应器出口可能超过在第二反应器中产生一定组
成所需的量。由于从反应混合物中去除单体在经济上是不切实可行的，
所以应通过调节反应条件避免此类情形。各反应器中产生的聚合物量
取决于许多反应器操作条件如停留时间、温度、催化剂浓度和单体浓
度，但最主要地取决于单体浓度。因此，第二反应器中产生的聚合物的
数量和组成在某种程度上相互依赖。

聚合物分子量通过反应器温度、单体浓度、和通过加入链转移剂如
氢气控制。使用金属茂催化剂时，聚合物分子量通常随反应温度升高
和聚合物的乙烯含量降低而下降。在两个串联反应器中绝热操作反应
器导致第二反应器的温度比第一反应器高，从而便于在第二反应器中
产生低分子量组分。通过向第二反应器加氢气，可进一步降低第二反
应器中的分子量和使 MWD 变宽。氢气也可加入第一反应器，但由于
未反应的氢气将转移至第二反应器，在此情况下两聚合物组分的分子
量将下降，氢气对 MWD 的影响将低得多。高单体浓度一般使聚合物
分子量增加。

其它条件相同时，由于链转移过程涉及所述 α -烯烃共聚单体，聚合
物组成可能影响聚合物分子量。一般地，常观察到分子量随聚合物的
 α -烯烃含量升高而下降。在分子量的控制中，可将所述 α -烯烃共聚单
体看作链转移剂，可用于影响所述共混组分之一一的分子量。

在两个串联反应器中，二烯烃可加入两反应器之一或之二。只将二
烯烃加入第二反应器产生二元共聚物/三元共聚物共混物。

聚合结束后可通过任何本领域公知技术如汽提然后挤压干燥或脱
挥发分挤压从溶液中回收聚合物产品。

高级 α -烯烃

虽然最优选用于本发明的高级 α -烯烃是丙烯,但其它高级 α -烯烃也可使用,如后面所述。适用的高级 α -烯烃可以是支化或直链的、环状、和芳族取代或未取代的,优选为 C_3 - C_{18} α -烯烃。优选的高级 α -烯烃的说明性而非限制性实例是丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、和1-十二碳烯。可使用混合的 α -烯烃以及混合的 α -和非- α -烯烃(例如混合的丁烯),只要混合物中任何不能聚合的烯烃对所述催化剂起惰性组分的作用。这种取代的高级 α -烯烃的说明性例子是下式的化合物: $H_2C=CH-C_nH_{2n}-X$,其中 n 为 1 至 30 的整数碳原子(优选至 10 个碳原子), X 优选包括 CH_3 但可包括芳基、烷芳基或环烷基取代基。被一或多个这种 X 取代基取代的高级 α -烯烃也适用,其中所述取代基与非末端碳原子相连,更优选与距离所述末端碳原子优选 2 至 30 个碳的非末端碳原子相连,条件是如此取代的碳原子优选不在所述烯烃的 1-或 2-碳位。所述高级 α -烯烃被取代时,优选在所述 2-碳位置上不被芳基或其它庞大基团取代,因为芳基和庞大基团干扰后面所要求的聚合。

二烯烃

虽然 ENB 是最优选用于本发明的非共轭二烯烃,但其它非共轭二烯烃也适用,如后面所述。适用作共聚单体的非共轭二烯烃优选为直链二烯烃或环烯基取代的烯烃,有约 6 至约 15 个碳原子,例如:(a) 直链的无环二烯烃,如 1, 4-己二烯和 1, 6-辛二烯;(b) 支链的无环二烯烃,如 5-甲基-1, 4-己二烯; 3, 7-二甲基-1, 6-辛二烯; 和 3, 7-二甲基-1, 7-辛二烯;(c) 单环脂环族二烯烃,如 1, 4-环己二烯; 1, 5-环辛二烯和 1, 7-环十二碳二烯;(d) 多环脂环族稠合和桥连环二烯烃,如四氢茚; 降冰片二烯; 甲基-四氢茚; 二环戊二烯(DCPD); 双环-(2.2.1)-庚-2, 5-二烯; 链烯基、亚烷基、环烯基和亚环烷基降冰片烯,如 5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-异亚丙基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯、5-亚环己基-2-降冰片烯、和 5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB); (e) 环烯基取代的链烯烃,如乙烯基环己烯、烯丙基环己烯、乙烯基环辛烯、4-乙烯基环己烯、烯

丙基环癸烯、和乙烯基环十二碳烯。典型使用的非共轭二烯烃中，优选的二烯烃是二环戊二烯、1, 4-己二烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、和四环-(Δ -11, 12)-5, 8-十二碳烯。特别优选的二烯烃是 5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)、1, 4-己二烯、二环戊二烯 (DCPD)、降冰片二烯、和 5-乙烯基-2-降冰片烯 (VNB)。应注意本申请中术语“非共轭二烯烃”和“二烯烃”互换使用。

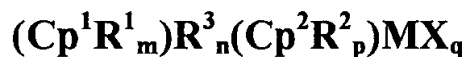
溶剂

虽然己烷是最优选用于本发明的溶剂，但可使用的其它溶剂是烃如脂族烃、环脂族烃、和芳烃，条件是所述溶剂对所述催化剂惰性。优选的溶剂是 C12 或更低的直链或支链的饱和烃、和 C5 至 C9 饱和的脂环族或芳族烃。这种溶剂或反应介质的例子是己烷、丁烷、戊烷、庚烷、环戊烷、环己烷、环庚烷、甲基环戊烷、甲基环己烷、异辛烷、苯、甲苯、和二甲苯。此外，一或多种烯烃（单独或与其它介质混合）在该烯烃的所选浓度下可作为反应介质。

金属茂催化剂前体

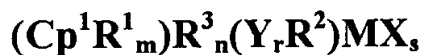
本文所用术语“金属茂”和“金属茂催化剂前体”应理解为意指有过渡金属 M 的化合物，有环戊二烯基 (Cp) 配体、至少一个非环戊二烯基衍生的配体 X、和零或一个含杂原子的配体 Y，这些配体与 M 配位且数量对应于 M 的价位。所述金属茂催化剂前体一般为中性配合物，但被适合的助催化剂活化时产生活性金属茂催化剂，一般意指有可配位、插入和聚合烯烃的空配位位置的有机金属配合物。所述金属茂催化剂前体优选为以下类型之一或两者的金属茂化合物之一或混合物：

1) 有两个 Cp 环系配体的环戊二烯基 (Cp) 配合物。所述 Cp 配体与所述金属形成夹心式配合物，可自由旋转（未桥连）或通过桥连基固定在刚性结构中。所述 Cp 环配体可以是相同或不同的、未取代的、取代的、或其衍生物如可被取代的杂环环系，所述取代可稠合形成其它饱和或不饱和的环系如四氢茚基、茚基、或茚基环系。这些环戊二烯基配合物有以下通式：



其中配体 $(\text{Cp}^1\text{R}^1_m)$ 的 Cp^1 和配体 $(\text{Cp}^2\text{R}^2_p)$ 的 Cp^2 为相同或不同的环戊二烯基环, 每个 R^1 和 R^2 独立地为卤素或最多约 20 个碳原子的烃基、卤碳基、烃基取代的有机准金属或卤碳基取代的有机准金属基, m 为 0 至 5, p 为 0 至 5, 在与之相连的所述环戊二烯基环的相邻碳原子上的两个 R^1 和/或 R^2 取代基可连接在一起形成含 4 至约 20 个碳原子的环, R^3 为桥连基, n 为两个配体之间直链的原子数, 为 0 至 8、优选 0 至 3, M 为有 3 至 6 价的过渡金属、优选元素周期表第 4、5 或 6 族的元素、且优选处于其最高氧化态, 每个 X 为非环戊二烯基配体, 独立地为卤素或含有最多约 20 个碳原子的烃基、氧烃基、卤碳基、烃基取代的有机准金属、氧烃基取代的有机准金属或卤碳基取代的有机准金属基, q 等于 M 的价位减 2。

2) 仅有一个 Cp 环系作为配体的单环戊二烯基配合物。所述 Cp 配体与金属形成半夹心式配合物, 可自由旋转 (未桥连) 或通过含杂原子配体的桥连基固定在刚性结构中。所述 Cp 环配体可以是未取代的、取代的、或其衍生物如可被取代的杂环环系, 所述取代可稠合形成其它饱和或不饱和的环系如四氢茚基、茚基、或茚基环系。所述含杂原子的配体既与所述金属键合又可选地通过桥连基与所述 Cp 配体键合。所述杂原子本身为选自元素周期表第 VA 或 VIA 族的配位数为 3 的原子。这些单环戊二烯基配合物有以下通式:

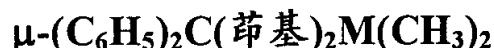
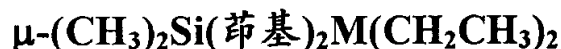
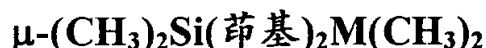
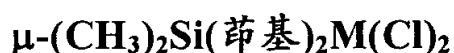


其中每个 R^1 独立地为卤素或最多约 20 个碳原子的烃基、卤碳基、烃基取代的有机准金属或卤碳基取代的有机准金属基, m 为 0 至 5, 在与之相连的所述环戊二烯基环的相邻碳原子上的两个 R^1 取代基可连接在一起形成含 4 至约 20 个碳原子的环, R^3 为桥连基, n 为 0 至 3, M 为有 3 至 6 价的过渡金属、优选元素周期表第 4、5 或 6 族的过渡金属、且优选处于其最高氧化态, Y 为含杂原子的基团, 其中所述杂原子为选自第 VA 族的配位数为 3 的元素或选自第 VIA 族的配位数为 2 的元素, 优选氮、磷、氧或硫, R^2 为选自 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烃基、其中一或多个

氢原子被卤原子取代的取代的 C_1-C_{20} 烃基的基团，当 Y 为三配位且未桥连时，Y 上有两个独立地选自 C_1-C_{20} 烃基、其中一或多个氢原子被卤原子取代的取代的 C_1-C_{20} 烃基的 R^2 基，每个 X 为非环戊二烯基配体，独立地为卤素或含有最多约 20 个碳原子的烃基、氧烃基、卤碳基、烃基取代的有机准金属、氧烃基取代的有机准金属或卤碳基取代的有机准金属基，s 等于 M 的价位减 2。

适用于本发明的上面 1) 中所述类型的双环戊二烯基金属茂的例子公开在 US5 324 800; 5 198 401; 5 278 119; 5 387 568; 5 120 867; 5 017 714; 4 871 705; 4 542 199; 4 752 597; 5 132 262; 5 391 629; 5 243 001; 5 278 264; 5 296 434; 和 5 304 614 中，这些文献均引入本文供参考。

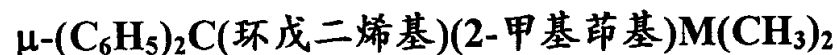
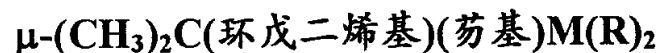
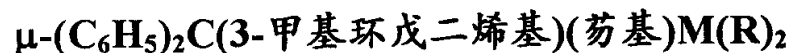
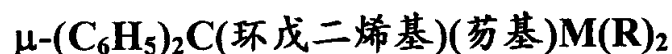
优选用于本发明的上面 1) 中所述类型的双环戊二烯基金属茂的说明性而非限制性实例是以下的外消旋异构体：

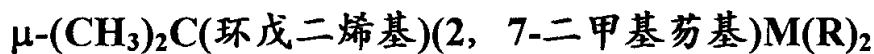
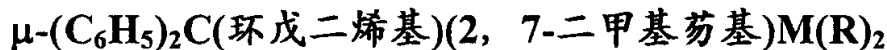
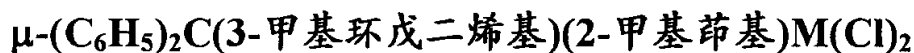


其中 M 选自 Zr 和 Hf。

适用于本发明的上面 1) 中所述类型的不对称环戊二烯基金属茂的例子公开在 US4 892 851; 5 334 677; 5 416 228; 和 5 449 651 中，并描述在“美国化学会志 (J. Am. Chem. Soc.)” 1988, 110, 6255 中，这些文献均引入本文供参考。

优选用于本发明的上面 1) 中所述类型的不对称环戊二烯基金属茂的说明性而非限制性实例是：

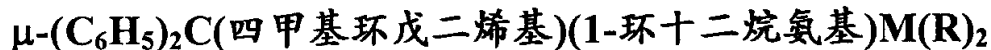
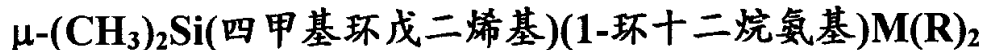
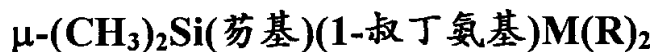
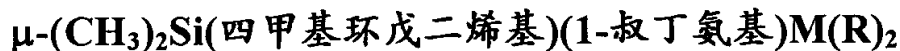
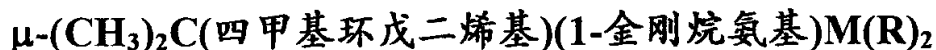
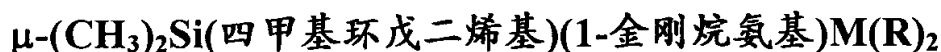
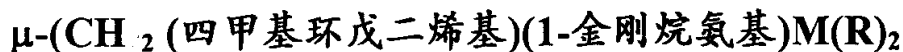
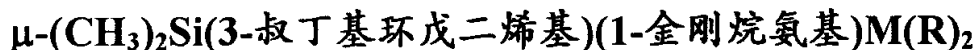




其中 M 选自 Zr 和 Hf, R 选自 Cl 和 CH₃.

适用于本发明的上面 2) 中所述类型的单环戊二烯基金属茂的例子公开在 US5 026 798; 5 057 475; 5 350 723; 5 264 405; 5 055 438; 和 WO96/002244 中, 这些文献引入本文供参考。

优选用于本发明的上面 2) 中所述类型的单环戊二烯基金属茂的说明性而非限制性实例是:



其中 M 选自 Ti、Zr 和 Hf, R 选自 Cl 和 CH₃。

作为适用于本文所述方法的催化剂的另一类有机金属配合物是有二亚氨基配体体系的那些，如 WO96/23010 (Du Pont) 中所述的那些。这些催化聚合化合物引入本文供参考。

非配位阴离子

术语“非配位阴离子”(NCA)意指不与所述过渡金属阳离子配位或仅与所述阳离子弱配位从而保留足以被中性路易斯碱置换的易变性的阴离子。“相容的”非配位阴离子是初始形成的配合物分解时不降至中性的那些。此外，该阴离子不将阴离子的取代基或片段转移给阳离子而使之形成中性四配位的金属茂化合物和来自所述阴离子的中性副产物。适用于本发明的非配位阴离子是相容的、在以+1价态平衡其离

子电荷的意义上使所述金属茂阳离子稳定、仍保持足够的易变性以致在聚合期间可被烯属或炔属不饱和单体置换的那些阴离子。此外，适用于本发明的阴离子分子尺寸应足够大以抑制或防止所述金属茂阳离子被聚合过程中可能存在的除可聚合单体之外的路易斯碱中和。典型地该阴离子的分子尺寸大于或等于约 4 埃。

由非配位阴离子活化的金属茂阳离子组成的配位聚合用离子催化剂描述在 EP-A-0 277 003、EP-A-0 277 004、US5 198 401、US5 278 119 和 WP92/00333 中。这些文献中教导了优选的制备方法，其中金属茂（双 Cp 和单 Cp）被阴离子前体质子化而从过渡金属上夺取烷基/氢负离子使之成为阳离子并被所述非配位阴离子电荷平衡。不含活性质子但能产生活性金属茂阳离子和非配位阴离子的离子化离子化合物的应用也是已知的。参见 EP-A-0 426 637、EP-A-0 573 403 和 US5 387 568。能使所述金属茂化合物离子化的除布朗斯台德酸之外的反应性阳离子包括二茂铁鎓、三苯基碳鎓和三乙基硅鎓阳离子。能形成耐水（或其它布朗斯台德酸或路易斯酸）降解的配位配合物的任何金属或准金属可使用或包含在所述第二活化剂化合物的阴离子中。适用的金属包括但不限于铝、金、和铂等。适用的准金属包括但不限于硼、磷、和硅等。这些文献中关于非配位阴离子及其前体的描述引入本文供参考。

另一种产生离子催化剂的方法使用离子化的阴离子前体，它们开始为中性路易斯酸但与所述金属茂化合物发生电离反应时形成阳离子和阴离子，例如三（五氟苯基）硼发挥夺取烷基、氢负离子或甲硅烷基配体产生金属茂阳离子和稳定的非配位阴离子的作用，参见 EP-A-0 427 697 和 EP-A-0 520 732。也可用含有金属氧化基以及阴离子基的阴离子前体使过渡金属化合物的金属中心氧化制备加成聚合用离子催化剂，参见 EP-A-0 495 375。这些文献中关于非配位阴离子及其前体的描述也同样引入本文供参考。

适用的能使本发明金属茂化合物阳离子化、随后被所得非配位阴离子稳定的活化剂的例子包括：

三烷基取代的铵盐如：

四苯基硼酸三乙铵、
 四苯基硼酸三丙铵、
 四苯基硼酸三正丁铵、
 四（对甲苯基）硼酸三甲铵、
 四（邻甲苯基）硼酸三甲铵、
 四（五氟苯基）硼酸三丁铵、
 四（邻,对-二甲基苯基）硼酸三丙铵、
 四（间,间-二甲基苯基）硼酸三丁铵、
 四（对-三氟甲基苯基）硼酸三丁铵、
 四（五氟苯基）硼酸三丁铵、
 四（邻甲苯基）硼酸三正丁铵等；

N, N-二烷基苯铵盐如：

四（五氟苯基）硼酸 N, N-二甲基苯铵、
 四（七氟萘基）硼酸 N, N-二甲基苯铵、
 四（全氟-4-联苯基）硼酸 N, N-二甲基苯铵、
 四苯基硼酸 N, N-二甲基苯铵、
 四苯基硼酸 N, N-二乙基苯铵、
 四苯基硼酸 N, N-2, 4, 6-五甲基苯铵等；

二烷基铵盐如：

四（五氟苯基）硼酸二异丙铵、
 四苯基硼酸二环己铵等；

和三芳基磷鎓盐如：

四苯基硼酸三苯基磷鎓、
 四苯基硼酸三（甲基苯基）磷鎓、
 四苯基硼酸三（二甲基苯基）磷鎓等。

其它适用的阴离子前体的例子包括含有稳定的碳鎓离子和相容的非配位阴离子的那些。这些包括：

四（五氟苯基）硼酸环庚三烯盐、
 四（五氟苯基）硼酸三苯基甲鎓、

四(五氟苯基)硼酸苯(重氮)盐、
 苯基-三(五氟苯基)硼酸环庚三烯盐、
 苯基-三(五氟苯基)硼酸三苯基甲鎓、
 苯基-三(五氟苯基)硼酸苯(重氮)盐、
 四(2, 3, 5, 6-四氟苯基)硼酸环庚三烯盐、
 四(2, 3, 5, 6-四氟苯基)硼酸三苯基甲鎓、
 四(3, 4, 5-三氟苯基)硼酸苯(重氮)盐、
 四(3, 4, 5-三氟苯基)硼酸环庚三烯盐、
 四(3, 4, 5-三氟苯基)硼酸苯(重氮)盐、
 四(3, 4, 5-三氟苯基)铝酸环庚三烯盐、
 四(3, 4, 5-三氟苯基)铝酸三苯基甲鎓、
 四(3, 4, 5-三氟苯基)铝酸苯(重氮)盐、
 四(1, 2, 2-三氟乙基)硼酸环庚三烯盐、
 四(1, 2, 2-三氟乙基)硼酸三苯基甲鎓、
 四(1, 2, 2-三氟乙基)硼酸苯(重氮)盐、
 四(2, 3, 4, 5-四氟苯基)硼酸环庚三烯盐、
 四(2, 3, 4, 5-四氟苯基)硼酸三苯基甲鎓、
 四(2, 3, 4, 5-四氟苯基)硼酸苯(重氮)盐等。

所述金属配体包括在标准条件下不能电离除去的卤离子部分时例如(二氯·甲基苯基亚甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(叔丁氨基)合锆), 可用有机金属化合物如氢化或烷基锂或铝、烷基铝氧烷、格利雅试剂等通过已知的烷基化反应使之转化。参见 EP-A-0 500 944、EP-A1-0 570 982 和 EP-A1-0 612 768 关于在添加活化阴离子化合物之前或同时烷基铝化合物与二卤离子取代的金属茂化合物的反应的描述。例如, 可使烷基铝化合物在进入反应容器之前与金属茂混合。由于烷基铝也适用作清除剂, 可以超过金属茂烷基化所需化学计量的量与金属茂化合物一起加入反应溶剂中。通常铝烷氧不与金属茂一起加入以避免过早活化, 但铝烷氧既作清除剂又作烷基化活化剂时可在可聚合单体存在下直接加入反应容器中。

此外，已知的烷基铝氧烷也适用作催化剂活化剂，特别是对于含有卤离子配体的那些金属茂。适用作催化剂活化剂的铝氧烷组分典型地为以下通式所示低聚铝化合物： $(R-Al-O)_n$ （为环状化合物）或 $R(R-Al-O)_nAlR_2$ （为线型化合物）。在铝氧烷通式中，R为 C_1-C_5 烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基或戊基，n为1至约50的整数。最优选地，R为甲基，n为至少4，即甲基铝氧烷（MAO）。铝氧烷可通过本领域已知的各种方法制备。例如，可用溶于惰性有机溶剂中的水处理烷基铝，或者可使烷基铝与水合盐如悬浮于惰性有机溶剂中的水合硫酸铜接触产生铝氧烷。但一般地，使烷基铝与有限量的水反应产生线型和环状铝氧烷的混合物。

虽然三烷基铝是最优选用于本发明的清除剂，但如下所述其它清除剂也可使用。本文所用术语“清除化合物”意指包括能从反应溶剂中除去极性杂质的那些化合物。这些杂质可能无益处地随聚合反应组分特别是随溶剂、单体和共聚单体进料一起引入，而对催化剂活性和稳定性有不利影响。可能导致催化活性下降甚至消除，特别是金属茂阳离子-非配位阴离子对为催化剂体系时。所述极性杂质或催化剂毒物包括水、氧、含氧烃、金属杂质等。优选在其进入反应容器之前采取步骤，例如在各组分的合成或制备之后或期间通过化学处理或仔细分离技术，但在聚合过程中通常仍需要少量的清除化合物。典型地所述清除化合物为有机金属化合物，如上述 US5 153 157、US5 241 025、EP-A-638、WO-A-91/09882 和 WO-A-94/03506、及 WO-A-93/14132 的第 13 族有机金属化合物。例子包括三乙基铝、三乙基硼烷、三异丁基铝、异丁基铝氧烷，优选有庞大的取代基与所述金属或准金属中心共价键合的那些以使与活性催化剂的不利相互作用最小。用铝氧烷作活化剂时，不必加入附加的清除化合物。聚合反应期间使与金属茂阳离子-非配位阴离子对一起使用的清除剂的量最小至提高活性的有效量。

金属茂催化剂组分和活化剂可分开地或预混后加入反应器中。

对 EP 聚合特别理想的这些催化剂体系给出高活性、 α -烯烃和二烯

烃至链中的掺入良好、和在从经济性考虑有吸引力的反应器温度下聚合物分子量对于弹性体应用来说足够高的组合。特别优选用于实现这些目的的催化剂体系包括选自 $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{Si(茚基)}_2\text{Hf(CH}_3)_2$ 、 $\mu\text{-(CH}_3)_2\text{Si[四甲基环戊二烯基][金刚烷氨基]Ti(CH}_3)_2$ 、或 $\mu\text{-(C}_6\text{H}_5)_2\text{Si[环戊二烯基][茚基]Hf(CH}_3)_2$ 的催化剂。

虽然三烷基铝是最优选用于本发明的清除剂，但如下所述其它清除剂也可使用。本文所用术语“清除化合物”意指包括能从反应器进料混合物中除去极性杂质的那些化合物。这些杂质可能无益处地随聚合反应组分特别是随溶剂和单体一起引入，而对催化剂活性和稳定性有不利影响。可能导致催化活性下降甚至消除，特别是金属茂阳离子-非配位阴离子对为催化剂体系时。所述极性杂质或催化剂毒物包括水、氧、金属杂质等。优选在其进入反应容器之前采取步骤，例如在各组分的合成或制备之后或期间通过化学处理或仔细分离技术，但在聚合过程中仍需要少量的清除化合物。典型地所述清除化合物为有机金属化合物，如上述 US5 153 157、US5 241 025、EP-A-638、WO-A-91/09882 和 WO-A-94/03506、及 WO-A-93/14132 中的第 13 族有机金属化合物。化合物例子包括三乙基铝、三乙基硼烷、三异丁基铝、异丁基铝氧烷，优选有庞大的取代基与所述金属或准金属中心共价键合的那些以使与活性催化剂的不利相互作用最小。用铝氧烷作活化剂时，不必加入附加的清除化合物。聚合反应期间使与金属茂阳离子-非配位阴离子对一起使用的清除剂的量最小至提高活性的有效量。

动态硫化

所述串联反应器共混物的非晶形组分一般以小颗粒即微米级粒子形式存在于连续的半结晶塑料基体内，但取决于非晶形相对于半结晶塑料的量，共连续形态或相转化也是可能的。理想地使所述非晶形组分至少部分地交联，优选全部或完全地交联。优选通过动态硫化过程使所述非晶形组分交联。本文所用术语“动态硫化”意指与半结晶塑料共混的非晶形组分的硫化或固化过程，其中在所述混合物将流动的温度下在剪切条件下使所述非晶形组分硫化。从而使所述非晶形组分

交联、同时以细粒形式分散在半结晶塑料基体内，但如前面所述，也可能存在其它形态。在升温下在常规混合设备如辊磨机、Banbury 混合机、Brabender 混合机、连续混合机、混合挤出机等中混合所述组分实现动态硫化。动态固化的组合物的独特特征在于：尽管所述非晶形组分部分或完全地固化，但所述组合物可通过常规的塑料加工技术如挤塑、注塑和模压塑加工和再加工。

本文所用术语“完全硫化”和“完全固化”或“完全交联”意指要被硫化的所述非晶形组分已经固化或交联至这样的状态，其中所述交联的非晶形组分的弹性体性能与处于常规硫化态的所述非晶形组分的弹性体性能相同，与所述固化的串联反应器共混组合物无关。固化程度可用凝胶含量或相反地用可萃取组分描述。低于约 5%、优选低于 3%的能通过氢化甲硅烷化固化的非晶形组分可被所述非晶形组分的溶剂从产品中萃取出。或者，可用交联密度表示固化程度。所有这些描述均为现有技术中已知，例如在 US5 100 947 和 5 157 081 中，这两篇文献引入本文供参考。

该组合物可通过常规的塑料加工技术如挤塑、注塑和模压塑加工和再加工。进行所述非晶形组分的硫化所需要的适合量、固化体系类型和硫化条件对本领域技术人员是显而易见的。可用不同量的硫化剂（curative）、不同温度和不同固化时间使所述非晶形组分硫化以获得所要求的最佳交联。可使用任何已知的用于非晶形组分的固化体系，只要在硫化条件下它适用于具体的烯属非晶形组分或与聚烯烃一起使用的非晶形组分的混合物。这些硫化剂包括硫、硫供体、金属氧化物、树脂体系、过氧化物基体系、用铂或过氧化物等氢化硅烷化、存在或不存在加速剂和助剂。

实施例

聚合在两个串联的一升搅拌式反应器中进行，进料连续地流入该系统中并连续地排出产品。第一反应器也可以单反应器形式操作。溶剂（己烷）和单体（乙烯、丙烯和 ENB）经过氧化铝和分子筛床提纯。用于制备催化剂溶液的甲苯也通过相同技术提纯。除乙烯在其所拥有

的压力下以气体形式流过质流控制器之外，其它所有进料均通过计量泵泵入反应器中。反应器温度由通过反应器冷却夹套的循环水控制。使反应器保持在高于反应物混合物的蒸汽压的压力下以使反应物保持在液相。使反应器在充满液体的情况下操作。

使乙烯和丙烯进料混合成一股，然后与已冷却至至少 0℃ 的预冷己烷流混合。如果使用 ENB，可将之加入其它单体的己烷流上游。在混合的溶剂和单体流刚要进入反应器之前，向其中加入三异丁基铝清除剂的己烷溶液以进一步降低任何催化剂毒物的浓度。TIBA/金属茂之摩尔比典型地为 10-60。催化剂组分的混合物在甲苯中单独地泵入反应器，通过第二入口进入。离开第一反应器的聚合物溶液进入第二反应器。单体的己烷溶液通过另一开口供入第二反应器。产品通过压力控制阀从第二反应器排出使压力降压至大气压。这导致溶液中过量的单体闪蒸至汽相，从汽-液分离器顶部排出。液相从分离器底部流出，被收集用于回收聚合物。通过汽提然后干燥、或在加热和真空下通过溶剂蒸发从溶液中回收聚合物。

表征来自第一和第二反应器的聚合物，给出门尼粘度(通过 Mooney Viscometer, ASTM D1648)、乙烯含量(通过 FTIR, ASTM D3900)、ENB 含量(通过 FTIR, ASTM D6047)、熔体温度和/或玻璃化转变温度(通过 DSC, 本文中所述)、和分子量(通过 GPC, 本文中所述)。第二反应器聚合物的分析代表总聚合物共混物的性质。

用于表征本发明产品的凝胶渗透色谱(GPC)技术在数篇文献中有所描述，尤其是 US4 989 436，该文献引入本文供参考。G. Ver Strate, C. Cozewith, S. Ju, “大分子(Macromolecules)”, 21, 3360(1988)中描述了分子量和组成的测量，引入本文供参考。用于表征本发明产品的示差扫描量热法(DSC)有以下标准约定：在 20℃ 下用无模塑应变的试样装载量热仪，在室温下退火 40 小时，将试样冷却至 -75℃，以 10℃/min 扫描至 180℃，冷却至 -75℃，再运行所述扫描。评估 T_g 、 T_m 和熔化热。在某些情况下，在第二次扫描时未见低熔融结晶度，因为在低温下进展平稳可能需要许多小时。

用原子力显微检测法 (AFM) 确定从反应溶液中回收的最终产品中存在的聚合物相数。用在环境条件下操作的 Digital Instruments Dimension 3000 仪器进行 AFM 分析。以放流 (tapping) 方式操作该仪器绘制高度、振幅和相转变。高度分析获得试样的总构形。振幅分析提供不同高度的图像, 它对高度变化很敏感但对绝对高度不敏感。相转变图像提供表面的模量/化学图。这些分析中使用力常数在 0.4 和 5N/m 之间的棒状 Si 悬臂 (长 225 μ m, 宽 30 μ m)。在空气中放流的同时, 使悬臂以稍低于其共振频率的频率在 3.5 和 4.0 volt 之间的 RMS 振幅 (在位敏检测器上测量) 下摆动。试样分析期间, 将 RMS 振幅的给定值调节至悬臂在空气中摆动的 RMS 振幅的约 30%。分析之前, 在 -150 $^{\circ}$ C 下用超微切片机将弹性体试样深冷削平。在充满氮气的析像管中使试样温热至室温, 然后在室温下分析。

分析来自第一和第二反应器的聚合物溶液的试样的聚合物浓度。由此测量结果和反应器进料速度, 通过物料平衡确定两反应器中的聚合速率。然后由第一反应器和两反应器总的聚合速率和聚合物组成数据计算单体转化率。为计算第二反应器中的聚合速率和聚合物组成, 使用以下物料平衡等式:

$$PR2 = PRt - PR1 \quad \text{等式 1}$$

$$F1 = PR1/PRt \quad \text{等式 2}$$

$$E2 = \{Et - (F1 \times E1)\}/(1-F1) \quad \text{等式 3}$$

$$D2 = \{Dt - (F1 \times D1)\}/(1-F1) \quad \text{等式 4}$$

$$MN2 = (1-F1)/(1/MNt - F1/MN1) \quad \text{等式 5}$$

$$MW2 = (MWt - F1 \times MW1)/(1-F1) \quad \text{等式 6}$$

其中:

PR1 = 第一反应器的聚合速率

PR2 = 第二反应器的聚合速率

PRt = 总聚合速率

E1 = 第一反应器聚合物的乙烯含量

E2 = 第二反应器聚合物的乙烯含量

E_t = 总反应器聚合物的乙烯含量

D_1 = 第一反应器聚合物的二烯烃含量

D_2 = 第二反应器聚合物的二烯烃含量

D_t = 总反应器聚合物的二烯烃含量

F_1 = 第一反应器中产生的总聚合物的分数

MN_1 = 第一反应器聚合物的数均 MW

MN_2 = 第二反应器聚合物的数均 MW

MN_t = 总反应器聚合物的数均 MW

MW_1 = 第一反应器聚合物的重均 MW

MW_2 = 第二反应器聚合物的重均 MW

MW_t = 总反应器聚合物的重均 MW

进行一系列聚合证明本发明的方法和产品。所有反应器条件、对反应器 1 (R-1) 所示出的聚合物和总产品均基于对反应器 1 的聚合物和从反应器 2 排出的聚合物混合物的实际测量。反应器 2 (R-2) 的结果是由这些数据通过上面给出的等式计算。

实施例 1 (121C)

用与活化剂四 (五氟苯基) 硼酸 N, N-二甲基苯铵 (DMPFB) 混合的二氯·二甲基甲硅烷基双茚基合铪 (催化剂 A) 催化剂进行串联反应器聚合。将催化剂组分以 1/1 的摩尔比溶于甲苯中。反应器条件和进料速度示于表 1 中。所示催化剂加料速度为催化剂 A 的加料速度, 用聚合速率除以催化剂 A 的加料速度计算催化剂效率。将乙烯和丙烯的混合物加入第一反应器, 但只向第二反应器中加入乙烯。第一反应器中产生的聚合物乙烯含量为 15.5%, 第二反应器聚合物的乙烯含量为 55%。各反应器中产生的聚合物分子量相同, 所以未使产品共混物的 MWD 变宽。反应器 1 的聚合物因丙烯结晶度而为半结晶, 但反应器 2 中产生的聚合物为非晶形。

实施例 2 (125A)

在与实施例 1 相似的条件用催化剂 A 进行聚合, 但向第二反应器中加入二烯烃 (ENB) 以生产三元共聚物。第一反应器聚合物为半结

晶二元共聚物，乙烯含量为 17%（重），在 29.6 至 99℃ 的范围内熔融。第二反应器聚合物为非晶形三元共聚物，含有 50.6%（重）乙烯和 3.29%（重）ENB。反应器条件和聚合结果示于表 I 中。

实施例 3 (127A、B、C)

在与实施例中所用条件相似的条件下用催化剂 A 进行一系列聚合，但在试验 A 至 C 中加入第二反应器中的乙烯量增加。反应器条件和聚合结果示于表 I 中。由于加入第二反应器中的乙烯量增加，在第一反应器中产生的总聚合物的分数从 36% 降至 20%，第二反应器聚合物的乙烯含量从 47.4 增至 61%（重）。因此，通过调节第二反应器的加料速度，可容易地改变共混物中第二组分的组成和数量。使用现有技术的钒催化剂时，由于第二反应器中活性催化剂的浓度低，所以相同量的控制是不可能的。

实施例 4 (131C)

用与实施例 1 相同的催化剂和步骤进行聚合生产三元共聚物共混物。反应器条件和聚合结果示于表 I 中。在此聚合中，除其它单体之外，向两个反应器中均加入 ENB。第一反应器中生产的聚合物含有 18.8%（重）乙烯和 3.25%（重）ENB，而第二反应器中生产的聚合物含有 47.8%（重）乙烯和 8.53%（重）ENB。

实施例 5 (173A)

用与实施例 4 相同的催化剂和步骤进行聚合生产三元共聚物共混物。但反应器温度比前面的实施例高，第二反应器处于 65℃，与 40℃ 相比。反应器条件和聚合结果示于表 I 中。在此实施例中，各反应器中产生的聚合物均为非晶形，第一反应器中产生的聚合物有 30.3%（重）乙烯，而第二反应器中产生的聚合物有 53.1%（重）乙烯。由于各反应器中产生 MW 不同的聚合物，所以最终产品的 MWD 变宽。Mw/Mn 为 2.84。

实施例 6 (272A)

用实施例 1 中的步骤进行聚合，但催化剂为二氯·二甲基甲硅烷基（四环戊二烯基）（金刚烷氨基）合钛（催化剂 B）。如实施例 1 中，

将催化剂与溶于甲苯中的 DMPFB 以 1/1 的摩尔比加入反应器中。在 30℃ 和 75℃ 的反应器温度下进行共聚。反应器条件和聚合结果示于表 I 中。向第一反应器中加入氢气以降低聚合物的分子量。在第一反应器中产生含有 32.9% (重) 乙烯的非晶形共聚物, 而第二反应器中产生含有 79.5% (重) 乙烯的半结晶共聚物。64% (重) 的产品在第一反应器中产生。最终产品的 MWD 较窄, M_w/M_n 等于 1.94。

实施例 7 (293A、B、C、D)

用催化剂 B 和实施例 6 的步骤进行一系列聚合制备有宽 MWD 的二元共聚物 and 三元共聚物的共混物。在此实施例中, 使反应器系统达到在初始条件的稳定状态 (试验 A)。收集产品试样后, 向两反应器中加入二烯烃制备三元共聚物的共混物, 获得第二试样之前再使反应器达到稳定状态 (试验 B)。继续此步骤进行试验 C 和 D。反应器条件和聚合结果示于表 1 中。在试验 A 和 B 中, 第二反应器中产生高乙烯含量的共混组分。在试验 C 和 D 中, 组成相反, 在第一反应器中产生高乙烯含量的组分。而且, 向第一反应器加入氢气作为链转移剂以生产试验 C 和 D 中的低分子量产品。试验 A、B 和 C 中产生的聚合物有宽 MWD, M_w/M_n 值为 4.5 至 9.8。

实施例 8 (319B、C)

用催化剂 B 和实施例 1 的步骤进行此试验以证明向两反应器中加入单体的情况下串联反应器操作的益处。在试验 B 中, 使用串联反应器, 但不向第二反应器加附加的单体进料。反应器条件和聚合结果示于表 I 中。第二反应器中聚合速率较低, 因为单体浓度较低, 对于两反应器中所产生的聚合物, 聚合物组成大致相同。在试验 C 中, 反应器条件保持相同, 但向第二反应器中加入单体。与初始试验 B 相比, 聚合速率和催化剂效率得到改善, 产生聚合物共混物, 其中一组分含有 76.2% (重) 乙烯, 另一组分含有 39.3% (重) 乙烯。

实施例 9 (268B、272A、307C、318A、320C、293A)

用实施例 1 中的步骤进行一系列聚合生产聚合物共混物, 其中两组分在很大程度上不混溶, 最终产品从溶液中回收后为两相混合物。反

应器条件和聚合结果示于表 II 中。试验 268A 和 293A 中产生的产品为用催化剂 A 和 B 生产的两种基本上非晶形聚合物的共混物。试验 272A 和 320C 中生产的产品为非晶形组分和有高乙烯含量并含乙烯结晶度的组分的共混物。试验 307C 和 318C 中的聚合物是用催化剂 A 制备，含有一种有丙烯结晶度的组分和一种有较高乙烯含量不含丙烯结晶度的组分。

所有聚合物均通过原子力显微检测法 (AFM) 分析以确定所存在的相数。如图 1 中聚合物 318C 的结果所示，该聚合物产品由两相混合物组成。此实施例的其它产品都给出类似的结果。

实施例 10

在 Brabender 混合机中混合一系列反应器共混物直至所述塑料相熔融和所述扭矩变平，使所述共混物动态硫化。此时，加入固化体系，继续混合 4 分钟。在 180℃ 和 100RPM 下混合所述物料，固化期间温度升至约 200℃。然后从 Brabender 中取出产品，压塑成型，并评价物性。

表 3 中示出所述性质和组成。

表 1

反应器操作条件

试验	反应器	聚合 流速 g/hr	C2= in poly wt%	二烯烃 in poly wt%	ML (1+4) 125°	催化剂	温度 ℃	停留 时间 min	H2 mol/ hr	反应器进料 g/hr				单体转化率, %					GPC M w x 10 ⁻³	M n x 10 ⁻³	M w/ M n	熔体热 J/g	DSC 熔融范围 ℃	
										C2= 11.4	C3= 240	二烯烃 0	催化剂 0.004	C2= 105	C3= 27.1	二烯烃 0	催化效率 g/g	转化率 e/g						转化率 e/g
实验例1																								
121C	R-1	76.9	15.5	0		A	20																	
	R-2	170.	54.9	0			40																	
	Total	247.	42.7	0	54.9																			
实验例2																								
125A	R-1	72	17	0		A	20																	
	R-2	86.1	50.6	3.29			40																	
	Total	158.	35.3	1.79	67.4																			
实验例3																								
127A	R-1	76.2	16.1			A	20																	
	R-2	134.	47.4	0			40																	
	Total	210.	36.1		39.2																			
127B	R-1	78	17.6			A	20																	
	R-2	165.	60	0			40																	
	Total	263.	47.4		69.7																			
127C	R-1	58.7	16.5			A	20																	
	R-2	241.	61	0			53																	
	Total	300.	52.3		75.2																			
实验例4																								
131C	R-1	36.9	18.8	3.3		A	20																	
	R-2	44	47.8	8.5			40																	
	Total	80.9	34.6	6.1	3																			
实验例5																								
173A	R-1	144.	30.3	3		A	31																	
	R-2	94.4	53.1	2.11			65																	
	Total	239.	39.3	2.65	24.1																			

28

表 2

实施例 9 的反应器条件

试验	聚合流速 g/hr	M2 in EP	二烯烃 in EP	量 125°C	催化剂 类型	温度 °C	H ₂ 进料 Mol/hr	单体进料, g/hr				单体转化率, %			催化效率 g/g	GPC (EP) X 10 ³				Lalls	
								C3=	C2=	C3=	二烯烃	C2=	C3=	二烯烃		M n	M w	Mn/Mn	Mw/Mn	Lalls	w/Mw
268B	R1	111.6	16.8	0.00		30		375	36.6			51.2	24.8	0	13962	98.6	198	2.01	2.26	223	1.123
	R2	155.1	48.6	4.69		80		0	120	0	25.1	52.1	25.5	29	19411						
	Total	266.6	65.3	4.73	26.9			375	157	375	25.1	58.5	44.7	29	33373	92.9	199	2.14	2.34	217	1.09
272A	R1	134	32.9	4.06		30	0.013	154	55.2			76.6	56	27.2	20453	46.9	95.1	2.03	1.96	91.8	1.96
	R2	80.48	79.5	4.59		75		32.4	100		7.02	54	60.97	17.1	12287						
	Total	214.4	50.4	4.26	10.3			186	155		27.0	66.6	54.63	33.8	32740	54.7	106	1.94	1.89	104	1.89
307C	R1	205.9	10.4			60		360	15			143	51.3	0	24682						
	R2	252.8	58.3	4.05		80		42	234		12.9	62.1	65	79.3	30279						
	Total	458.8	36.8	2.23	9.4			402	249		12.9	66.3	70.5	79.3	54941						
318C	R1	177.7	68.7	0.00		62	0	104	132			92.4	53.5	0	31170						
	R2	92.1	5.32	0.00		75	0	486	0			49	0.9	0	16150						
	Total	269.7	47.1	0.00	15.2			590	132			98.1	24.2	0	47320	61.1	142	2.32	2.42	148	1.04
320C	R1	104.9	72.9	5.66		62	0.003	71.5	108			66.8	37.5	34.0	17478						
	R2	151.6	30.9	3.05		91	0	243	15			88.3	15.79	40.2	25269						
	Total	256.5	48.1	4.12	11.8			315	123		17.5	96.1	40.6	60.6	42746	42.2	252	5.98	6.40	270	1.07
293A	R1	126.3	31	0.00		30	0	165	60			65.2	52.8	0	25105	235	562	2.39	2.45	576	1.02
	R2	173.4	64.5	0.00		75	0	32.4	100			92.6	101.5	0	34470						
	Total	299.7	50.4	0.00	33			197	160			94.4	75.3	0	59575						

表 3

串联反应器共混物组成

聚合物	组 分	Poly Split	C2 wt%	ENB wt%	DSC T _m (℃)	DSC/HfJ/g
<u>A 共混物</u>			45.68	3.35	127	30
m-iPP	反应器 1	46.5	0	0	133	74
m-EPDM	反应器 2	53.5	<u>85.4</u>	<u>6.27</u>		
<u>B 共混物</u>			46.09	4.33	128	25
m-iPP	反应器 1	38.76	0	0	134	73
m-EPDM	反应器 2	61.24	<u>75.3</u>	<u>7.07</u>		

表 4

动态硫化性质

	1	2	3	4	现有技术	
Profax [®] 6723					60	60
Epsyn [®] 70A					100	100
<u>363A</u>						
i-PP	86.9	86.9				
EPDM	100	100				
<u>363B</u>						
i-PP			63.4	63.4		
EPDM			100	100		
氧化锌	-	2	-	2	-	2
SbCl ₂ H ₂ O	-	1.8	-	1.8	-	-
SP-1045	-	7.0	-	7.0	-	SP-1056
硬度, 邵氏	37	44D	45D	44D	36D	42D
UTS, psi	1812	4601	4061	4371	1560	3463
伸长率, %	600	551	525	506	300	310
M ₁₀₀ , psi	1059	1142	1151	1147	866	1433

Profax[®] 6723, 产自 Montell - 全同 PP, MFR 0.8.

Epsyn[®] 70A, 产自 DSM Copolymer 的 EPDM.