



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1997704 B

(45) 授权公告日 2011.07.13

(21) 申请号 200480032616.1

(22) 申请日 2004.11.03

(30) 优先权数据

60/518,449 2003.11.06 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.05.08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2004/003584 2004.11.03

(87) PCT申请的公布数据

W02005/044911 EN 2005.05.19

(73) 专利权人 巴赛尔聚烯烃意大利有限公司

地址 意大利米兰

(72) 发明人 D·A·伯塔 G·佩尔盖蒂

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 段家荣

(51) Int. Cl.

C08L 23/10(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1423664 A, 2003.06.11, 全文.

W0 03051984 A1, 2003.06.26, 实施例 1-2.

CN 1183432 A, 1998.06.03, 全文.

W0 03/037981 A1, 2003.05.08, 全文.

审查员 曹敏芳

权利要求书 2 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

聚丙烯组合物

(57) 摘要

一种丙烯聚合物组合物,其包含以下组分:

a) 50-90 重量%的丙烯均聚物或丙烯共聚物,其中最多含 5mol% 的 C_2-C_{20} α -烯烃的衍生单元,其具有以下特征:(i) 多分散指数 $PI > 3$;(ii) 在 230°C、荷载 2.16kg 条件下测定的熔体流动速率(MFR) 为 $MFR > 1dg/min$;且 (iii) 25°C 下,在二甲苯中的溶解分数(XSRT) $> 1\%$;b) 5-25 重量%的乙烯和一种或多种 C_4-C_{20} α -烯烃衍生单元的共聚物,其具有以下特征:(i) 乙烯衍生单元的含量高于 50mol% 并低于 92mol% ;(ii) 特性粘度(IV) 高于 1.2dL/g 并低于 6dL/g ;(iii) 密度范围为 0.850-0.890g/cm³;且 (iv) 表示为熔化焓的结晶性含量低于 62J/g ;c) 5-25 重量%的丙烯和乙烯共聚物,其具有以下特征:(i) 丙烯衍生单元的含量高于 50mol% 并低于 92mol% ;(ii) 特性粘度(IV) 高于 2dL/g 并低于 6dL/g ;(iii) 密度范围为 0.850-0.890g/cm³; (iv) 反应竞聚率 $r_1 \times r_2$ 的乘积值低于 2 ;且 (v) 表示为熔化焓的结晶性含量低于 45J/g。其中,乙烯共聚物(组分 b) 与组分 b) 和组分 c) 之和的重量比等于或高于 0.5 并小于或等于 0.9。

1. 一种丙烯聚合物组合物,其包括以下组分:

a) 50-90 重量%的丙烯均聚物或丙烯共聚物,其中最多含 5mol%的 α -烯烃的衍生单元,所述 α -烯烃选自 1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、4,6-二甲基-1-庚烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯和 1-二十碳烯,其具有以下特征:

- (i) 多分散指数 PI 大于 3;
- (ii) 在 230°C、荷载 2.16kg 条件下测定的熔体流动速率大于 1dg/min;且
- (iii) 25°C下,在二甲苯中的溶解分数大于 1%;

b) 5-25 重量%的乙烯/1-辛烯共聚物,其具有以下特征:

- (i) 乙烯衍生单元的含量高于 50mol%并低于 92mol%;
- (ii) 特性粘度高于 1.2dL/g 并低于 6dL/g;
- (iii) 密度范围为 0.850-0.890g/cm³;且
- (iv) 表示为熔化焓的结晶性含量低于 62J/g;

c) 5-25 重量%的丙烯和乙烯共聚物,其具有以下特征:

- (i) 丙烯衍生单元的含量高于 50mol%并低于 92mol%;
- (ii) 特性粘度高于 2dL/g 并低于 6dL/g;
- (iii) 密度范围为 0.850-0.890g/cm³;
- (iv) 反应竞聚率 $r_1 \times r_2$ 的乘积值低于 2;且
- (v) 表示为熔化焓的结晶性含量低于 45J/g

其中,组分 b) 与组分 b) 和组分 c) 之和的重量比等于或高于 0.5 并小于或等于 0.9。

2. 如权利要求 1 所述的丙烯聚合物组合物,其特征在于,组分 a) 还具有以下特征:用 300MHz 仪器记录的 ¹³CNMR 谱中检测不到 2,1 区域误差。

3. 如权利要求 1 所述的丙烯聚合物组合物,其特征在于,组分 b) 还具有以下特征:反应竞聚率 $r_1 \times r_2$ 的乘积低于 5。

4. 如权利要求 1 所述的丙烯聚合物组合物,其特征在于,组分 a) 的含量范围为 50-80 重量%,组分 b) 的含量范围为 25-9 重量%。

5. 如权利要求 1 所述的丙烯聚合物组合物,其特征在于,组分 b) 的特性粘度高于 1.25dL/g 并低于 3.0dL/g。

6. 如权利要求 1 所述的丙烯聚合物组合物,其特征在于,组分 b) 的熔化焓低于 50J/g。

7. 如权利要求 1 所述的丙烯聚合物组合物,其特征在于,组分 c) 包括高于 50-80mol% 的丙烯衍生单元,及 50-20mol% 的乙烯衍生单元。

8. 如权利要求 1 所述的丙烯聚合物组合物,其特征在于,组分 c) 的特性粘度优选高于 2dL/g 并低于 4dL/g。

9. 如权利要求 1 所述的丙烯聚合物组合物,其特征在于,组分 c) 的反应竞聚率 $r_1 \times r_2$ 的乘积值低于 1.8。

10. 如权利要求 1 所述的丙烯聚合物组合物,其特征在于,组分 c) 的熔化焓低于 35J/g。

11. 如权利要求 1 所述的丙烯聚合物组合物,其特征在于,组分 b) 是通过将乙烯和 1-辛烯在茂金属化合物存在下进行聚合而得到的,所述茂金属化合物具有至少一个 π -键

接到中心金属的环戊二烯基部分,并且组分 c) 是通过将丙烯和乙烯在茂金属化合物存在下进行聚合而得到的,所述茂金属化合物具有至少一个 π -键接到中心金属的环戊二烯基部分。

聚丙烯组合物

[0001] 本发明涉及一种丙烯聚合物组合物,其具有改良的耐冲击性-刚性平衡。

[0002] 丙烯聚合物由于具有优良的刚度、抗热性和耐冲击性而被应用于多个领域中的各种模塑制品中。为了改善丙烯聚合物的一些特性,例如耐冲击性和刚性,将其与各种其它的聚合物(例如橡胶)掺和,以获得可用于各种不同用途的材料,例如用于汽车部件。

[0003] EP 844 280 涉及一种丙烯树脂组合物,其包括特定比例的聚丙烯树脂和橡胶组分。所述橡胶组分包括:乙烯无规共聚物和丙烯/1-丁烯无规共聚物。两种聚合物均是通过使用茂金属催化剂组分而获得的。所述乙烯无规共聚物和丙烯/1-丁烯无规共聚物的重量比在 95/5-20/80 范围内。

[0004] EP 936 247 涉及一种丙烯树脂组合物,其包括:聚丙烯树脂、乙烯/ α -烯烃无规共聚物和丙烯/乙烯/1-丁烯无规共聚物。具体而言,所述丙烯/乙烯/1-丁烯无规共聚物包括:50-88mol%的衍生自丙烯的单元、2-30mol%衍生自乙烯的单元和 10-40mol%衍生自 1-丁烯的单元。

[0005] EP 816 395 揭示了一种用于制备丙烯聚合物组合物的方法,所述方法包括:第一阶段,在此阶段中制备了丙烯聚合物;第二阶段,在此阶段中制备了丙烯橡胶;以及第三阶段,在此阶段中制备了乙烯橡胶。这三个阶段的进行均使用了茂金属基催化剂。根据这一文件,所得的组合物具有优良的刚度、热抗性和耐冲击性。

[0006] 申请人惊奇地发现丙烯聚合物组合物中的耐冲击性-刚性平衡可得到进一步改善。

[0007] 本发明的一个目的是一种丙烯聚合物组合物,其包括以下组分:

[0008] a) 50-90 重量% d 丙烯均聚物或丙烯共聚物,其中最多含 5mol%的 C_2-C_{20} α -烯烃的衍生单元,其具有以下特征:

[0009] (i) 多分散指数 $PI > 3$;优选 $PI > 3.5$;更优选 $PI > 4$;

[0010] (ii) 在 230°C、荷载为 2.16kg 条件下测定的熔体流动速率 (MFR) 为 $MFR > 1\text{dg}/\text{min}$;且

[0011] (iii) 25°C下,在二甲苯中的溶解分数 (XSRT) $> 1\%$;

[0012] b) 5-25 重量%的乙烯与一种或多种 C_4-C_{20} α -烯烃衍生单元的共聚物,其具有以下特征:

[0013] (i) 乙烯衍生单元的含量高于 50mol%并低于 92mol%;

[0014] (ii) 特性粘度 (IV) 高于 1.2dL/g 并低于 6dL/g;

[0015] (iii) 密度范围为 0.850-0.890g/cm³;且

[0016] (iv) 表示为熔化焓的结晶性含量低于 62J/g

[0017] c) 5-25 重量%的丙烯与乙烯的共聚物,其具有以下特征:

[0018] (i) 丙烯衍生单元的含量高于 50mol%并低于 92mol%;

[0019] (ii) 特性粘度 (IV) 高于 2dL/g 并低于 6dL/g;

[0020] (iii) 密度范围为 0.850-0.890g/cm³;

[0021] (iv) 反应竞聚率 $r_1 \times r_2$ 的乘积值低于 2;且

[0022] (v) 表示为熔化焓的结晶性含量低于 45J/g

[0023] 其中, 乙烯共聚物 (组分 b) 与组分 b) 和组分 c) (丙烯共聚物) 之和的重量比等于或高于 0.5 并小于或等于 0.9。

[0024] 在本发明的丙烯聚合物组分 a) 中, 优选 300MHz 的仪器记录 ^{13}C NMR 谱中检测不到 2,1 区域误差 (regioerror)。在 230°C、荷载为 2.16kg 条件下测定的熔体流动速率 (MFR) 优选为 $\text{MFR} > 20\text{dg/min}$; 更优选 $> 50\text{dg/min}$; 更为优选 $> 55\text{dg/min}$ 。25°C 下, 在二甲苯中的溶解分数 (XSRT) 优选 $> 1.5\%$, 更为优选 $> 1.8\%$ 。

[0025] 本发明的丙烯聚合物组分 a) 可根据已知的技术制备, 即在 Ziegler/Natta 型常规催化剂的存在下聚合丙烯与任选的一种或多种选自 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ α -烯烃的共聚单体, 所述 Ziegler/Natta 型常规催化剂包含烷基铝与固体组分的反应产物, 其中所述固体组分包括负载在活性形式 MgCl_2 上的过渡金属。具体而言, 当使用的催化剂中包含下述物质间反应的产物时, 可获得最佳结果:

[0026] (i) 固体组分, 其包括: 负载在活性形式的卤化镁上的不含 Ti- π 键的钛化合物和供电子体化合物 (内部供体);

[0027] (ii) 烷基铝化合物以及 (如果适当的话) 供电子体化合物 (外部供体)。

[0028] 如果要获得全同规整度 (mm) 大于 80 的丙烯聚合物, 则通常必需使用外部供电子体化合物。然而, 如果使用欧洲专利 EP-A-361, 493 中所描述的那类化合物作为内部供电子体化合物, 则该催化剂本身就具有充分高的立体特异性, 因此无需再使用外部供电子体化合物。

[0029] 用作 Ziegler-Natta 催化剂载体的活性形式卤化镁 (优选 MgCl_2) 可从专利文献中广泛知晓。美国专利 4, 298, 718 和 4, 495, 338 首次描述了在 Ziegler-Natta 催化剂中使用这些化合物。从这些专利中可知以活性形式用作烯烃聚合催化剂组分的载体或共载体 (co-support) 的卤化镁的 X-射线谱特征为: 出现在非活性卤化物谱中的最强衍射线的强度减弱且为卤素所取代, 该卤素的最高强度向小于上述最强衍射线的角度移动。

[0030] 所述钛化合物优选选自卤化物和卤代醇盐。

[0031] 优选的钛化合物是 TiCl_4 、 TiCl_3 和具有式 $\text{Ti}(\text{OR}^1)_m\text{X}_n$ 的卤代醇盐, 其中 R^1 是具有 1-12 个碳原子的烷基或 COR^1 基团, X 是卤素, 且 $(m+n)$ 等于钛的价数。

[0032] 催化组分 (i) 可有利地以具有约 10-150 μm 粒径的球形颗粒形式使用。用于制备所述球形形式的组分的适宜方法在例如专利 EP-A-395, 083、EP-A-553, 805 和 EP-A-553, 806 中有所描述, 这些专利的描述 (作为参考纳入本文) 中涉及制备方法和这些产物的特征。

[0033] 适宜的内部供电子体化合物包括: 专利 EP-A-361, 493、EP-A-361, 494、EP-A-362, 705 和 EP-A-451, 645 中所描述的 1,3-二醚、醚、酯 (尤其是多元羧酸酯)、胺和酮。

[0034] 烷基铝化合物 (ii) 优选选自三烷基铝, 例如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝和三正辛基铝。也可使用三烷基铝与卤化烷基铝、氢化烷基铝或三氯化二烷基铝的混合物, 例如 AlEt_2Cl 和 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 。

[0035] 外部供体与内部供体可为相同类型或不同类型。如果内部供体是多元羧酸的酯, 尤其是邻苯二甲酸酯时, 外部供体优选选自具有式 $\text{R}_1\text{R}_2\text{Si}(\text{OR})_2$ 的硅化合物, 其中 R_1 和 R_2 是

具有 1-18 个碳原子的烷基、环烷基或芳基。这些甲硅烷的例子是：甲基-环己基-二甲氧基-甲硅烷、二苯基-二甲氧基-甲硅烷，甲基-叔丁基-二甲氧基-甲硅烷和二环戊基-二甲氧基-甲硅烷。

[0036] 本发明组合物中的组分 b) 是乙烯与一种或多种 C_4-C_{20} α -烯烃衍生单元的共聚物，其具有以下特征：

[0037] (i) 乙烯衍生单元的含量高于 50mol% 并低于 92mol%；

[0038] (ii) 特性粘度 (IV) 高于 1.2dL/g 并低于 6dL/g；

[0039] (iii) 密度范围为 0.850-0.890g/cm³；

[0040] (iv) 表示为熔化焓的结晶性含量低于 62J/g。

[0041] C_4-C_{20} α -烯烃衍生单元的含量优选范围为 5-40mol%，更优选 10-30mol%。

[0042] 所述特性粘度 (IV) 优选高于 1.25dL/g 并低于 3.0dL/g，更优选高于 1.28dL/g 并低于 2.8dL/g。

[0043] 所述熔化焓优选低于 50J/g；更优选低于 30J/g；更为优选低于 25J/g。

[0044] 优选的是，组分 b) 的反应竞聚率 $r_1 \times r_2$ 的乘积值低于 5；优选低于 4。

[0045] 可用作共聚单体的 C_2-C_{20} α -烯烃的例子是：1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、4,6-二甲基-1-庚烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯和 1-二十碳烯。优选的共聚单体是 1-丁烯和 1-辛烯。

[0046] 反应竞聚率 r_1, r_2 的乘积可根据下式计算：

$$[0047] \quad r_1 \times r_2 = 4[EE][OO]/[EO]^2$$

[0048] 其中 [EE] 和 [OO] 分别表示乙烯单元和 α -烯烃单元在乙烯共聚物中的摩尔分数，[EO] 则为乙烯 / α -烯烃交替链的数量在二单元组链总数中所占的比例。

[0049] EE、OO 和 OE 的值可根据下述文献的记载，通过以 300MHz 的仪器记录的 ¹³C-NMR 谱来测定：M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma, *Macromolecules* 1982, 15, 1150-1152 和 J. C. Randall *JMS-REV. Macromol. Chem. Phys.*, C29 (2&3), 201-317 (1989)。

[0050] 这些乙烯共聚物可在茂金属化合物的存在下通过乙烯与一种或多种 α -烯烃的聚合来获得，所述茂金属至少具有一个 π -键接到中心金属的环戊二烯基部分。

[0051] 本发明的组分 c) 是丙烯和乙烯共聚物，其具有以下特征：

[0052] (i) 丙烯衍生单元的含量高于 50mol% 并低于 92mol%；

[0053] (ii) 特性粘度 (IV) 高于 2dL/g 并低于 6dL/g；

[0054] (iii) 密度范围为 0.850-0.890g/cm³；

[0055] (iv) 反应竞聚率 $r_1 \times r_2$ 的乘积值低于 2；

[0056] (v) 表示为熔化焓的结晶性含量低于 45J/g。

[0057] 丙烯衍生单元含量的优选范围为 50-80mol%；更优选 60-75mol%。

[0058] 组分 c) 中的乙烯衍生单元含量低于 50mol%，优选 50-20mol%；更优选 40-15mol%。

[0059] 所述特性粘度优选高于 2dL/g 并低于 4dL/g，更优选高于 2dL/g 并低于 3dL/g。

[0060] 所述熔化焓优选低于 35J/g；更优选低于 30J/g。

[0061] 反应竞聚率 $r_1 \times r_2$ 的乘积值优选低于 1.8；更优选低于 1.6。

[0062] 这些丙烯 / 乙烯共聚物可在茂金属化合物的存在下，通过丙烯与乙烯的聚合来获得。

得,所述茂金属化合物至少具有一个 π -键接到中心金属的环戊二烯基部分。

[0063] 可根据下述的等式计算反应竞聚率 $r_1 \times r_2$ 的乘积值:

$$[0064] \quad r_1 \times r_2 = 4[PP][EE]/[PE]^2$$

[0065] 其中 [PP] 和 [EE] 分别表示丙烯单元和乙烯单元在丙烯/乙烯共聚物中的摩尔分数, [PE] 则为丙烯/乙烯交替链的数量在二单元组链总数中所占的比例。

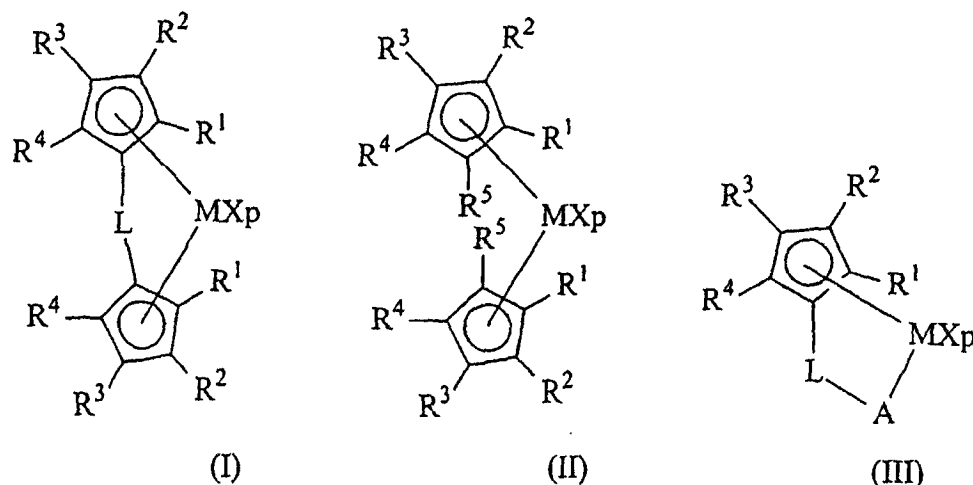
[0066] [PP]、[EE] 和 [PE] 的值可根据下述文献的记载,通过以 300MHz 的仪器记录的 ^{13}C -NMR 谱来测定: M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma, *Macromolecules* 1982, 15, 1150-1152 和 J. C. Randall *JMS-REV. Macromol. Chem. Phys.*, C29 (2&3), 201-317 (1989)。

[0067] 乙烯共聚物(组分 b)与组分 b) 和组分 c) 之和的重量比优选为 0.55-0.85,更优选 0.60-0.80。

[0068] 本发明的组合物优选含有 50-80 重量%的丙烯聚合物组分 a)、25-9 重量%的组分 b) 以及 25-11 重量%的组分 c)。

[0069] 可用于获得本发明组合物中的组分 b) 和 c) 的优选类型的茂金属化合物是那些属于下式 (I)、(II) 或 (III) 的化合物:

[0070]



[0071] 其中:

[0072] M 为属于元素周期表中第 4 族、第 5 族或镧系或锕系元素中的过渡金属;优选 M 为锆、钛或钪;

[0073] 取代基 X, 彼此相同或不同, 为选自下组的单阴离子 Σ 配位体: 氢、卤素、 R^6 、 OR^6 、 OCOR^6 、 SR^6 、 NR_2^6 和 PR_2^6 , 其中 R^6 为直链或支链、饱和或不饱和 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷基芳基或 C_7 - C_{20} 芳烷基, 任选地包含一个或多个 Si 或 Ge 原子;或两个 X 可任选地组成取代的或未取代的丁二烯基或 OR' 基团, 其中 R' 是选自下组的二价基团: C_1 - C_{20} 亚烷基、 C_6 - C_{40} 亚芳基、 C_7 - C_{40} 烷基亚芳基和 C_7 - C_{40} 芳基亚烷基;取代基 X 优选相同且优选为 R^6 、 OR^6 和 NR_2^6 ;其中 R^6 优选为 C_1 - C_7 烷基、 C_6 - C_{14} 芳基或 C_7 - C_{14} 芳烷基, 任选地含有一个或多个 Si 或 Ge 原子;更优选, 取代基 X 选自下组: $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Me}$ 、 $-\text{Et}$ 、 $-\text{n-Bu}$ 、 $-\text{sec-Bu}$ 、 $-\text{Ph}$ 、 $-\text{Bz}$ 、 $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ 、 $-\text{OEt}$ 、 $-\text{OPr}$ 、 $-\text{OBu}$ 、 $-\text{Obz}$ 和 $-\text{NMe}_2$;

[0074] p 为等于金属 M 的氧化态减 2 的整数;

[0075] L 为选自下组的二价桥接基团: C_1 - C_{20} 亚烷基、 C_3 - C_{20} 环亚烷基、 C_6 - C_{20} 亚芳基、 C_7 - C_{20} 烷基亚芳基或 C_7 - C_{20} 芳基亚烷基(它们任选地含有属于元素周期表第 13-17 族的杂原子),

和含有高达 5 个的硅原子的亚甲硅基,例如 SiMe_2 、 SiPh_2 ;优选 L 为二价基团 $(\text{ZR}_m^7)_n$;Z 为 C、Si、Ge、N 或 P,而 R_7 彼此相同或不同,为氢、或直链或支链、饱和或不饱和 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷基芳基或 C_7 - C_{20} 芳烷基,或者两个 R^7 可形成脂族或芳族 C_4 - C_7 环;

[0076] m 为 1 或 2,且更具体而言,当 Z 为 N 或 P 时 m 为 1,而当 Z 为 C、Si 或 Ge 时 m 为 2;n 是 1-4 的整数;优选 n 为 1 或 2;

[0077] 更优选地, L 选自 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、 SiPh_2 、 SiPhMe 、 $\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)$ 、 CH_2 、 $(\text{CH}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_2)_3$ 或 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$;

[0078] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 ,彼此相同或不同,为:氢原子、卤素原子或直链或支链、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} -烷基、 C_3 - C_{20} -环烷基、 C_6 - C_{20} -芳基、 C_7 - C_{20} -烷基芳基或 C_7 - C_{20} -芳烷基,它们任选地含有一个或多个属于元素周期表第 13-17 族的杂原子;或者,两个邻近的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 形成一个或多个任选地含有属于元素周期表第 13-17 族的杂原子的 3-7 元环;例如与环戊二烯基部分形成以下的基团:茛基;单-、二-、三-和四-甲基茛基;2-甲基茛基、3-叔丁基-茛基、2-异丙基-4-苯基茛基、2-甲基-4-苯基茛基、2-甲基-4,5 苯并茛基;3-三甲基甲硅烷基-茛基;4,5,6,7-四氢茛基;芴基;5,10-二氢茛并[1,2-b]吡啶-10-基;N-甲基-或 N-苯基-5,10-二氢茛并[1,2-b]吡啶-10-基;5,6-二氢茛并[2,1-b]吡啶-6-基;N-甲基-或 N-苯基-5,6-二氢茛并[2,1-b]吡啶-6-基;氮杂并环戊二烯-4-基;硫杂并环戊二烯-4-基;氮杂并环戊二烯-6-基;硫杂并环戊二烯-6-基;

[0079] 单-、二-和三-甲基-氮杂并环戊二烯-4-基、2,5-二甲基-环戊[1,2-b:4,3-b']-二噻吩。

[0080] 属于式 (I)、(II) 和 (III) 的化合物的非限定性例子为以下的化合物(当可能的时候,为它们的内消旋或外消旋或其混合物):

[0081] 二氯化双(环戊二烯基)锆;

[0082] 二氯化双(茛基)锆;

[0083] 二氯化双(四氢茛基)锆;

[0084] 二氯化双(芴基)锆;

[0085] 二氯化(环戊二烯基)(茛基)锆;

[0086] 二氯化(环戊二烯基)(芴基)锆;

[0087] 二氯化(环戊二烯基)(四氢茛基)锆;

[0088] 二氯化(芴基)(茛基)锆;

[0089] 二氯化双(1-甲基-3-正丁基-环戊二烯基)锆;

[0090] 二氯化二甲基甲硅烷二基双(茛基)锆;

[0091] 二氯化二甲基甲硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茛基)锆;

[0092] 二氯化二甲基甲硅烷二基双(4-萘基茛基)锆;

[0093] 二氯化二甲基甲硅烷二基双(2-甲基茛基)锆;

[0094] 二氯化二甲基甲硅烷二基双(2-甲基-4-叔丁基茛基)锆;

[0095] 二氯化二甲基甲硅烷二基双(2-甲基-4-异丙基茛基)锆;

[0096] 二氯化二甲基甲硅烷二基双(2,4-二甲基茛基)锆;

[0097] 二氯化二甲基甲硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茛基)锆;

- [0098] 二氯化二甲基甲硅烷二基双(2,4,7-三甲基茛基)锆；
- [0099] 二氯化二甲基甲硅烷二基双(2,4,6-三甲基茛基)锆；
- [0100] 二氯化二甲基甲硅烷二基双(2,5,6-三甲基茛基)锆；
- [0101] 二氯化甲基苯基甲硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茛基)-锆；
- [0102] 二氯化甲基苯基甲硅烷二基双(2-甲基-4-异丙基茛基)-锆；
- [0103] 二氯化1,2-亚乙基双(茛基)锆；
- [0104] 二氯化1,2-亚乙基双(4,7-二甲基茛基)锆；
- [0105] 二氯化1,2-亚乙基双(2-甲基-4-苯基茛基)锆；
- [0106] 二氯化1,4-丁二基双(2-甲基-4-苯基茛基)锆；
- [0107] 二氯化1,2-亚乙基双(2-甲基-4,6-二异丙基茛基)锆；
- [0108] 二氯化1,4-丁二基双(2-甲基-4-异丙基茛基)锆；
- [0109] 二氯化1,4-丁二基双(2-甲基-4,5-苯并茛基)锆；
- [0110] 二氯化1,2-亚乙基双(2-甲基-4,5-苯并茛基)锆；
- [0111] [4-(η^5 -环戊二烯基)-4,6,6-三甲基(η^5 -4,5-四氢-并环戊二烯)]二甲基锆；
- [0112] [4-(η^5 -3'-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)-4,6,6-三甲基(η^5 -4,5-四氢并环戊二烯)]二甲基锆；
- [0113] (叔丁基酰胺基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1,2-乙烷-二甲基钛；
- [0114] (甲基酰胺基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基甲硅烷基-二甲基钛；
- [0115] (甲基酰胺基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1,2-乙烷二基-二甲基钛；
- [0116] (叔丁基酰胺基)(2,4-二氯-2,4-戊二烯-1-基)二甲基甲硅烷基-二甲基钛；
- [0117] 二氯化双(1,3-二甲基环戊二烯基)锆；
- [0118] 二氯化亚甲基(3-甲基-环戊二烯基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基)-[1,2-b:4,3-b']二噻吩)锆；
- [0119] 二氯化亚甲基(3-异丙基-环戊二烯基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基)-[1,2-b:4,3-b']二噻吩)锆；
- [0120] 二氯化亚甲基(2,4-二氯-环戊二烯基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基)-[1,2-b:4,3-b']二噻吩)锆；
- [0121] 二氯化亚甲基(2,3,5-三甲基-环戊二烯基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基)-[1,2-b:4,3-b']二噻吩)锆；
- [0122] 二氯化亚甲基-1-(茛基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基)-[1,2-b:4,3-b']二噻吩)锆和二氯化物；
- [0123] 二氯化亚甲基-1-(茛基)-7-(2,5-二甲基甲硅烷基环戊二烯基)-[1,2-b:4,3-b']二噻吩)锆；
- [0124] 二氯化亚甲基-1-(3-异丙基-茛基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基)-[1,2-b:4,3-b']二噻吩)锆；
- [0125] 二氯化亚甲基-1-(2-甲基-茛基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基)-[1,2-b:4,3-b']二噻吩)锆；
- [0126] 二氯化亚甲基-1-(四氢茛基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基)-[1,2-b:4,3-b']二噻吩)锆；

- [0127] 二氯化亚甲基 (2,4-二氯-环戊二烯基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基)-[1,2-b:4,3-b'] 二噁唑) 锆;
- [0128] 二氯化亚甲基 (2,3,5-三甲基-环戊二烯基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基)-[1,2-b:4,3-b'] 二噁唑) 锆;
- [0129] 二氯化亚甲基-1-(茚基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']) 二噁唑) 锆和二氯化物;
- [0130] 二氯化亚异丙基 (3-甲基-环戊二烯基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']) 二噁吩) 锆;
- [0131] 二氯化亚异丙基 (2,4-二氯-环戊二烯基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']) 二噁吩) 锆;
- [0132] 二氯化亚异丙基 (2,4-二乙基-环戊二烯基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']) 二噁吩) 锆;
- [0133] 二氯化亚异丙基 (2,3,5-三甲基-环戊二烯基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']) 二噁吩) 锆;
- [0134] 二氯化亚异丙基-1-(茚基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']) 二噁吩) 锆;
- [0135] 二氯化亚异丙基-1-(2-甲基-茚基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']) 二噁吩) 锆;
- [0136] 二氯化二甲基甲硅烷二基-1-(2-甲基-茚基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']) 二噁吩) 锆;
- [0137] 二氯化二甲基甲硅烷二基 (3-叔丁基-环戊二烯基) (9-茚基) 锆;
- [0138] 二氯化二甲基甲硅烷二基 (3-异丙基-环戊二烯基) (9-茚基) 锆;
- [0139] 二氯化二甲基甲硅烷二基 (3-甲基-环戊二烯基) (9-茚基) 锆;
- [0140] 二氯化二甲基甲硅烷二基 (3-乙基-环戊二烯基) (9-茚基) 锆;
- [0141] 二氯化 1-2-乙烷 (3-叔丁基-环戊二烯基) (9-茚基) 锆;
- [0142] 二氯化 1-2-乙烷 (3-异丙基-环戊二烯基) (9-茚基) 锆;
- [0143] 二氯化 1-2-乙烷 (3-甲基-环戊二烯基) (9-茚基) 锆;
- [0144] 二氯化 1-2-乙烷 (3-乙基-环戊二烯基) (9-茚基) 锆;
- [0145] 二氯化二甲基甲硅烷二基双-6-(3-甲基环戊二烯基-[1,2-b]-噁吩);
- [0146] 二氯化二甲基甲硅烷双-6-(4-甲基环戊二烯基-[1,2-b]-噁吩) 锆;
- [0147] 二氯化二甲基甲硅烷基双-6-(4-异丙基环戊二烯基-[1,2-b]-噁吩) 锆;
- [0148] 二氯化二甲基甲硅烷基双-6-(4-叔丁基环戊二烯基-[1,2-b]-噁吩) 锆;
- [0149] 二氯化二甲基甲硅烷基双-6-(3-异丙基环戊二烯基-[1,2-b]-噁吩) 锆;
- [0150] 二氯化二甲基甲硅烷基双-6-(3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噁吩) 锆;
- [0151] 二甲基甲硅烷基双-6-(2,5-二氯-3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噁吩) 二甲基锆;
- [0152] 二氯化二甲基甲硅烷基双-6-[2,5-二氯-3-(2-甲基苯基) 环戊二烯基-[1,2-b]-噁吩] 锆;
- [0153] 二氯化二甲基甲硅烷基双-6-[2,5-二氯-3-(2,4,6-三甲基苯基) 环戊二烯基]

基-[1,2-b]-噻吩] 锆；

[0154] 二氯化二甲基甲硅烷基双-6-[2,5-二氯-3-1,3,5-三甲基苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩] 锆；

[0155] 二氯化二甲基甲硅烷基双-6-(2,4,5-三甲基-3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩) 锆；

[0156] 二氯化二甲基甲硅烷基双-6-(2,5-二乙基-3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩) 锆；

[0157] 二氯化二甲基甲硅烷基双-6-(2,5-二异丙基-3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩) 锆；

[0158] 二氯化二甲基甲硅烷基双-6-(2,5-二叔丁基-3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩) 锆；

[0159] 二氯化二甲基甲硅烷基双-6-(2,5-二(三甲基硅烷基)-3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩) 锆；

[0160] 二氯化二甲基甲硅烷基双-6-(3-甲基环戊二烯基-[1,2-b]-silole) 锆；

[0161] 二氯化二甲基甲硅烷基双-6-(3-异丙基环戊二烯基-[1,2-b]-silole) 锆；

[0162] 二氯化二甲基甲硅烷基双-6-(3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-silole) 锆；

[0163] 二氯化二甲基甲硅烷基双-6-(2,5-二氯-3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-silole) 锆；

[0164] 二氯化二甲基甲硅烷基双-6-[2,5-二氯-3-(2-甲基苯基)环戊二烯基-[1,2-b]-silole] 锆；

[0165] 二氯化二甲基甲硅烷基双-6-[2,5-二氯-3-(2,4,6-三甲基苯基)环戊二烯基-[1,2-b]-silole] 锆；

[0166] 二氯化二甲基甲硅烷基双-6-[2,5-二氯-3-1,3,5-三甲基苯基环戊二烯基-[1,2-b]-silole] 锆；

[0167] 二氯化二甲基甲硅烷基双-6-(2,4,5-三甲基-3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-silole) 锆；

[0168] 二氯化[二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)][四甲基戊二烯] 钛；

[0169] 二氯化[二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)][1-茛基] 钛；

[0170] 二氯化[二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)][9-茛基] 钛；

[0171] 二氯化[二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)][(N-甲基-1,2-二氢环戊[2,1-b]吡啶-2-基)] 钛；

[0172] 二氯化[二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)][(6-甲基-N-甲基-1,2-二氢环戊[2,1-b]吡啶-2-基)] 钛；

[0173] 二氯化[二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)][(6-甲氧基-N-甲基-1,2-二氢环戊[2,1-b]吡啶-2-基)] 钛；

[0174] 二氯化[二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)][(N-乙基-1,2-二氢环戊[2,1-b]吡啶-2-基)] 钛；

[0175] 二氯化[二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)][(N-苯基-1,2-二氢环戊[2,1-b]吡啶-2-基)] 钛；

[0176] 二氯化[二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)][(6-甲基-N-苯基-1,2-二氢环戊[2,1-b]呋喃-2-基)]钛;

[0177] 二氯化[二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)][(6-甲氧基-N-苯基-1,2-二氢环戊[2,1-b]呋喃-2-基)]钛;

[0178] 二氯化[二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)][(N-甲基-3,4-二氯-1,2-二氢环戊[2,1-b]呋喃-2-基)]钛;

[0179] 二氯化[二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)][(N-乙基-3,4-二氯-1,2-二氢环戊[2,1-b]呋喃-2-基)]钛;

[0180] 二氯化[二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)][(N-苯基-3,4-二氯-1,2-二氢clopenta[2,1-b]呋喃-2-基)]钛;

[0181] 二氯化二甲基甲硅烷二基双(2-甲基-4-对-叔丁基苯基茚基)锆;

[0182] 二氯化二甲基甲硅烷二基(2-异丙基-4-对-叔丁基苯基茚基)(2-甲基-4-对-叔丁基-苯基茚基)锆;

[0183] 二氯化二甲基甲硅烷二基(2-异丙基-4-对-叔丁基苯基茚基)(2-甲基-4-对-叔丁基-7-甲基苯基茚基)锆;

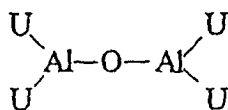
[0184] 以及相应的二甲基锆(zirconium dimethyl)、氢氯二氢锆和 η^4 -丁二烯化合物。

[0185] 属于式(I)、(II)或(III)的适宜茂金属化合物在以下专利文献中有所描述: W098/22486、W099/58539、W099/24446、USP5,556,928、W096/22995、EP-485822、EP-485820、USP5,324,800、EP-A-0129368、USP5,145,819、EP-A-0485823、W001/47939、W001/44318、PCT/EP02/13552、EP-A-0416815、EP-A-0420436、EP-A-0671404、EP-A-0643066 和 WO-A-91/04257。

[0186] 这些化合物通常铝氧烷(alumoxane)或能给出烷基茂金属阳离子的化合物联合使用。

[0187] 根据本发明的用于催化剂中的铝氧烷被认为是直链、支链或环状的化合物,所述化合物包含至少一个以下类型的基团:

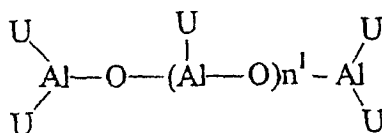
[0188]



[0189] 其中,取代基U可相同或不同,如上文所定义。

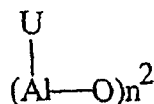
[0190] 具体而言,在直链化合物的情况下,可使用下式的铝氧烷:

[0191]



[0192] 其中, n^1 为 0 或 1-40 的整数,且取代基U如上文所定义;或者在环状化合物的情况下,可使用下式的铝氧烷:

[0193]



[0194] 其中, n^2 为 2-40 的整数, 且取代基 U 如上文所定义。

[0195] 根据本发明适用的铝氧烷的例子是: 甲基铝氧烷 (MAO)、四-(异丁基) 铝氧烷 (TIBAO)、四-(2,4,4-三甲基-戊基) 铝氧烷 (TIOAO)、四-(2,3-二甲基丁基) 铝氧烷 (TDMBAO) 和四-(2,3,3-三甲基丁基) 铝氧烷 (TTMBAO)。

[0196] 具体感兴趣的助催化剂是描述于 W099/21899 和 W001/21674 中的那些助催化剂, 其中的烷基和芳基具有特殊的支链模式。

[0197] 可在水中反应以给出适宜的铝氧烷的含铝化合物的非限制性例子, 在 W099/21899 和 W001/21674 中有所描述, 它们是: 三(2,3,3-三甲基-丁基) 铝、三(2,3-二甲基-己基) 铝、三(2,3-二甲基-丁基) 铝、三(2,3-二甲基-戊基) 铝、三(2,3-二甲基-庚基) 铝、三(2-甲基-3-乙基-戊基) 铝、三(2-甲基-3-乙基-己基) 铝、三(2-甲基-3-乙基-庚基) 铝、三(2-甲基-3-丙基-己基) 铝、三(2-乙基-3-甲基-丁基) 铝、三(2-乙基-3-甲基-戊基) 铝、三(2,3-二乙基-戊基) 铝、三(2-丙基-3-甲基-丁基) 铝、三(2-异丙基-3-甲基-丁基) 铝、三(2-异丁基-3-甲基-戊基) 铝、三(2,3,3-三甲基-戊基) 铝、三(2,3,3-三甲基-己基) 铝、三(2-乙基-3,3-二甲基-丁基) 铝、三(2-乙基-3,3-二甲基-戊基) 铝、三(2-异丙基-3,3-二甲基-丁基) 铝、三(2-三甲基硅烷基-丙基) 铝、三(2-甲基-3-苯基-丁基) 铝、三(2-乙基-3-苯基-丁基) 铝、三(2,3-二甲基-3-苯基-丁基) 铝、三(2-苯基-丙基) 铝、三[2-(4-氟-苯基)-丙基] 铝、三[2-(4-氯-苯基)-丙基] 铝、三[2-(3-异丙基-苯基)-丙基] 铝、三(2-苯基-丁基) 铝、三(3-甲基-2-苯基-丁基) 铝、三(2-苯基-戊基) 铝、三[2-(五氟苯基)-丙基] 铝、三[2,2-二苯基-乙基] 铝和三[2-苯基-2-甲基-丙基] 铝, 以及烃基中的一个被氢原子取代的相应化合物和一个或两个烃基被异丁基所取代的那些相应化合物。

[0198] 在上述的含铝化合物中优选的是: 三甲基铝 (TMA)、三异丁基铝 (TIBA)、三(2,4,4-三甲基-戊基) 铝 (TIOA)、三(2,3-二甲基丁基) 铝 (TDMBA) 和三(2,3,3-三甲基丁基) 铝 (TTMBA)。

[0199] 能够形成烷基茂金属离子的化合物的非限制性例子是式 D^+E^- 的化合物, 其中 D^+ 是能提供质子并能与式 (I) 茂金属的 X 取代基发生不可逆反应的布朗斯特酸, 而 E^- 则是能对来自两种化合物反应的活性催化物质起到稳定作用的适宜阴离子, 并且其具有可供烯烃单体将其去除的充分不稳定性。阴离子 E^- 优选包括一种或多种硼原子。更优选的所述阴离子 E^- 为具有式 $BAr_4^{(-)}$ 的阴离子, 其中, 可相同或不同的取代基 Ar 为芳基, 例如苯基、五氟苯基或双(三氟甲基) 苯基。如 W091/02012 中所描述, 四-(五氟苯基) 硼酸盐是尤为优选的化合物。此外, 式 BAr_3 的化合物也可适用。此类化合物在例如国际专利申请 W092/00333 中有所描述。可形成烷基茂金属阳离子的化合物的其它例子为式 BAr_3P 的化合物, 其中 P 为取代或未取代的吡咯基。这些化合物在 W001/62764 中有所描述。可根据 DE-A-19962814 和 DE-A-19962910 的描述来将含硼原子的化合物适宜地固定起来。所有这些含有硼原子的化合物可以硼与茂金属中金属约为 1 : 1-10 : 1 的摩尔比来使用; 优选 1 : 1-2.1; 更优选约 1 : 1。

[0200] 式 D^+E^- 化合物的非限制性例子包括:

[0201] 四苯基硼酸三乙铵、

[0202] 四苯基硼酸三丁铵、

- [0203] 四（甲苯基）硼酸三甲铵、
- [0204] 四（甲苯基）硼酸三丁铵、
- [0205] 四（五氟苯基）硼酸三丁铵、
- [0206] 四（五氟苯基）铝酸三丁铵、
- [0207] 四（二甲基苯基）硼酸三丙铵、
- [0208] 四（三氟甲基苯基）硼酸三丁铵、
- [0209] 四（4-氟苯基）硼酸三丁铵、
- [0210] 四（五氟苯基）硼酸 N,N-二甲基苄基铵、
- [0211] 四（五氟苯基）硼酸 N,N-二甲基己铵、
- [0212] 四苯基硼酸 N,N-二甲基苯铵、
- [0213] 四苯基硼酸 N,N-二乙基苯铵、
- [0214] 四（五氟苯基）硼酸 N,N-二甲基苯铵、
- [0215] 四（五氟苯基）铝酸 N,N-二甲基苯铵、
- [0216] 四（五氟苯基）硼酸 N,N-二甲基苄基铵、
- [0217] 四（五氟苯基）硼酸 N,N-二甲基己铵、
- [0218] 四（五氟苯基）硼酸二（丙基）铵、
- [0219] 四（五氟苯基）硼酸二（环己基）铵、
- [0220] 四苯基硼酸三苯基磷、
- [0221] 四苯基硼酸三乙基磷、
- [0222] 四苯基硼酸二苯基磷、
- [0223] 四苯基硼酸三（甲基苯基）磷、
- [0224] 四苯基硼酸三（二甲基苯基）磷、
- [0225] 四（五氟苯基）硼酸三苯基碳鎓、
- [0226] 四（五氟苯基）铝酸三苯基碳鎓、
- [0227] 四苯基铝酸三苯基碳鎓、
- [0228] 四（五氟苯基）硼酸二茂铁鎓、
- [0229] 四（五氟苯基）铝酸二茂铁鎓、
- [0230] 四（五氟苯基）硼酸三苯基碳鎓和
- [0231] 四（五氟苯基）硼酸 N,N-二甲基苯铵。
- [0232] 使用本发明的组合物,可使所获得的最终材料与现有技术中的类似组合物相比具有增强的耐冲击性-刚性平衡成为可能。
- [0233] 下文给出的实施例是用于说明而不对本发明进行限制。
- [0234] 试验部分
- [0235] 总体步骤
- [0236] 特性粘度
- [0237] 特性粘度 (IV) 是于 135℃ 下,在四氢萘 (THN) 中进行测定的。
- [0238] 25℃ 下在二甲苯中的溶解分数 (XSRT)
- [0239] 边搅拌边将 2g 聚合物溶解在 250ml 135℃ 的二甲苯中。20 分钟后,在搅拌下使溶液自然冷却,直至 25℃。30 分钟后,将沉淀的材料通过滤纸过滤,在氮气流中蒸发溶液,并

将残留物在 80℃ 下减压干燥至恒重。由此计算出 25℃ 下聚合物在二甲苯中的溶解百分比。

[0240] 熔体流动速率

[0241] 熔体流动速率 (MFR) 是根据 ASTM D1238-230℃ ;2.16kg 来进行测定的。

[0242] 2,1 区域误差 :

[0243] 2,1 区域误差是根据 J. C. Randall 在“聚合物序列测定的碳 ^{13}C -NMR 法” (Polymer sequence determination Carbon ^{13}C NMR method, Academic Press1977) 所记载的方法, 以 C^3 -NMR 谱通过 Varian 300MHz 设备记录来测定的。区域反向 (regioinversion) 的含量是在 $S_{\alpha\beta} + S_{\beta\beta}$ 亚甲基序列的相对浓度的基础上进行计算的。

[0244] 有效密度

[0245] 密度的测定是根据 ASTM-D792 来进行的。

[0246] 熔化焓

[0247] 熔化焓的测定是根据以下步骤, 以 DSC 2920 设备 (TA Instruments.) 用差示量热扫描法 (DSC) 来进行的。将约 5mg 的样品在 -20℃ 下平衡 5 分钟, 然后以 10℃ / 分钟的速率逐渐升温到 235℃, 并在氮气流下保持 3 分钟。然后以 10℃ / 分钟的速率逐渐降温到 -20℃, 并保持 5 分钟。然后再次以 10℃ / 分钟的速率进行第二次加热, 逐渐升温到 235℃。所报告的值是在第一次扫描中所获得的值。

[0248] 单体含量

[0249] 单体含量是通过 C^{13} -NMR 谱来测定的。

[0250] 多分散指数的测定 (PI)

[0251] 这一特性与试验中聚合物的分子量分布是紧密相关的。具体而言, 它与熔化状态下聚合物的蠕变抗力成反比。被称为低模量值下的模量分离 (modulus separation) (500Pa) 的所述抗力, 是在 200℃ 下使用 RMS-800 型平行板流变仪 (RHEOMETRICS, USA) 来测定的, 该仪器以由 0.1rad/sec 上升到 100rad/sec 的振荡频率工作。可从模量分离值通过下述等式导出 P. I. :

[0252] $P. I. = 54.6 * (\text{模量分离})^{-1.76}$

[0253] 其中, 模量分离定义为 :

[0254] 模量分离 = $G' = 500\text{Pa}$ 时的频率 / $G'' = 500\text{Pa}$ 时的频率其中, G' 是储存模量, 而 G'' 是损耗模量。

[0255] $r_1 \times r_2$ 反应竞聚率的测定

[0256] $r_1 \times r_2$ 反应竞聚率是通过以 Varian 300MHz 的仪器记录的 ^{13}C -NMR 谱来测定的。

[0257] 对于组分 b) 是根据下式来确定的 $r_1 \times r_2$ 的 :

[0258] $r_1 \times r_2 = 4[\text{EE}][\text{OO}] / [\text{EO}]^2$

[0259] 其中 [EE] 和 [OO] 分别表示乙烯单元和烯烃单元在乙烯共聚物中的摩尔分数, [EO] 则为乙烯 / α -烯烃交替链的数量在二单元组链总数中所占的比例。

[0260] 对于组分 c) 是根据下式来确定的 $r_1 \times r_2$ 的 :

[0261] $r_1 \times r_2 = 4[\text{PP}][\text{EE}] / [\text{PE}]^2$

[0262] 其中 [PP] 和 [EE] 分别表示丙烯单元和乙烯单元在丙烯 / 乙烯共聚物中的摩尔分数, [PE] 则为丙烯 / 乙烯交替链的数量在二单元组链总数中所占的比例。

[0263] 二单元组的标定是根据 M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma, Macromolecules1982,

15,1150-1152 和 J. C. randall JMS-REV. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), 201-317 (1989) 来进行的。

[0264] 组合物的组分

[0265] 组分 a)

[0266] 组分 a-1) 是根据 EP03 102001.9 的试验 4 获得的。

[0267] 组分 a-2) 是根据 EP728769 的实施例 1, 以约 3.4Nl 的氢浓度来获得的。

[0268] 组分 a-3) 是根据 EP728769 的实施例 5, 使用环己基甲基二甲氧基甲硅烷替代 9, 9-双-(甲氧甲基) 芴、以 75℃ 的聚合温度、3350ppm 氢的进料量来获得的。

[0269] 组分 a) 的特征在报告于表 1 中。

[0270] 表 1

[0271]

表 1				
组分	PI	MFR(dg/min)	XSRT%	2, 1 区域误差%
a-1	2.4	50	0.6	存在
a-2	3.8	60	3.8	n. d.
a-3	5	63	2	n. d.

[0272] n. d. 检测不到

[0273] 组分 b)

[0274] 组分 b) 为 DuPont Dow elastomers 出售的乙烯/1-辛烯共聚物(商品名为 Engage[®] 8180), 其具有以下特征:

[0275] 乙烯含量 (NMR) 85.7mol%

[0276] 1-辛烯含量 (NMR) 14.3mol%

[0277] 特性粘度 2.1dL/g

[0278] 密度 0.863g/cm³

[0279] $r_1 \times r_2$ 3.637

[0280] 熔化焓 21.5J/g

[0281] 组分 c)

[0282] 组分 c) 是根据以下步骤, 使用消旋-二氯化二甲基甲硅烷二基 (2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基) 茛基) (2-异丙基-4-(4'-叔丁基苯基) 茛基) 锆 (A-1) 作为茂金属催化剂组分 (根据 W001/48034 所述的方法制备) 获得的。

[0283] 在 1 加仑的不锈钢高压釜中进行聚合反应。在聚合反应前, 在 90℃ 下用干燥氩气吹扫高压釜 1h。将 2mg 上述的茂金属化合物溶于 50ml, 7wt% 的 MAO 的己烷溶液中, 震荡 10 分钟, 并加入到 15℃ 的反应器中。将 12000g 的丙烯/丙烷的混合物 (丙烯占 12.5 重量%) 加入到反应器中。使反应器处于 40℃ 恒温, 并加入乙烯过压。然后用不锈钢管, 将二茂锆/MAO 溶液通过受控量的氩气压充入反应器。在用质量流量控制器保持所需的反应器过压来根据需要加入乙烯 (加入 50g 乙烯) 时, 将反应器和内容物加热到 60℃。在整个试验过程

中保持恒定的过压。在达到聚合温度后 2 小时时充入一氧化碳气体,在将反应器冷却到室温的同时排出残留的单体。移出聚合物并在真空干燥箱中于 50℃干燥 1 小时。

[0284] 所得丙烯共聚物的特征报告于表 2 中。

[0285]

表 2				
乙烯含量 mol%	IV dL/g	密度 gm/cm ³	$r_1 \times r_2$	熔化焓
30.7	2.23	0.87	1.52	16.3

[0286] 组合物制备的一般过程

[0287] 在所有的样品中加入 :0.2 重量份 /100 重量份的聚合物 A. O. B-225(一种含有 50% Irgafos 168 和 50% Irganox 1010 的抗氧化剂)和 0.1 重量份 /100 重量份的硬脂酸钙聚合物。

[0288] 在塑料袋中通过手工翻转混合约 5 磅的总重来制备样品。然后将样品用 25mm Berstorff 双螺旋挤压机造粒,条件为 :螺杆为 25-09(低剪切型)、进料速率为 50、转速为 280RPM 和温度设定为 350F 的进料温度上升到 400F 的模压温度。使用用于制造花线 (flex) 和悬臂梁 (Izod) 的 ISO 试验镶条模具,并按 ISO1873-2 进行模制。

[0289] 弦向模量、Izod 碰撞和抗张强度是根据 ISO 方法来测定的。组合物的特性报告于表 3 中。

[0290]

表 3					
	Ex1*	Ex2	Ex3*	Ex4	Ex5
组分 a)					
a-1	70%		80%		
a-2		70%		80%	
a-3					80
组分 b)	20%	20%	13.33	13.33	13.33
组分 c)	10%	10%	6.67	6.67	6.67
b)/b)+c) 的比例	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66
MFR, 2.16Kg, @230C dg/min	21	20	30	31	18
杨氏模量 (MPa)	859	972	1083	1265	1340
屈服抗张强度 (MPa)	17.2	18.3	21	23	21.7
屈服延伸长%	10.8	10	9.7	8.7	6.5
断裂抗张强度 (MPa)	13	14.4	14.7	13.8	16.4
断裂延伸长%	>440	>440	>440	>440	155
弦向模量 1%秒 (MPa)	641	728	804	943	1117
Izod-30C, KJ/m ²	5.7	6.7	2.8	3.5	5.3
Izod-30C, KJ/m ²	4.9	5.5	2.7	3.5	4.8

[0291] * 比较例

[0292] 由表 4 可明确得出根据发明的实施例显示出改善的撞击 - 刚性平衡特性。