



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105899553 B

(45)授权公告日 2018.02.02

(21)申请号 201580003862.2

(22)申请日 2015.01.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105899553 A

(43)申请公布日 2016.08.24

(30)优先权数据

14150318.5 2014.01.07 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.07.06

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/050114 2015.01.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/104266 EN 2015.07.16

(73)专利权人 博里利斯股份公司

地址 奥地利维也纳

(72)发明人 王静波 佩塔尔·多舍弗

卢吉·雷斯科尼

威尔弗雷德·托尔奇

(74)专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事

务所(普通合伙) 11201

代理人 宋融冰

(51)Int.Cl.

C08F 210/06(2006.01)

(56)对比文件

CN 103080210 A, 2013.05.01,

CN 102822212 A, 2012.12.12,

CN 103080210 A, 2013.05.01,

审查员 方佳明

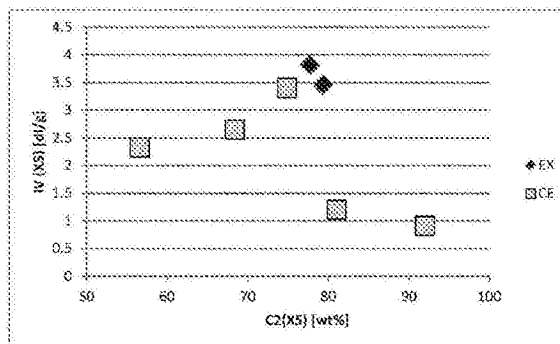
权利要求书2页 说明书26页 附图2页

(54)发明名称

多相聚丙烯聚合物

(57)摘要

一种具有0.5至100g/10min的MFR<sub>2</sub>并采用单活性中心催化剂获得的多相丙烯乙烯共聚物,包含:(i)丙烯均聚物或具有高达4重量%乙烯的丙烯乙烯共聚物基体;和(ii)分散在基体中的乙烯丙烯橡胶(EPR);所述多相丙烯乙烯共聚物具有20至40%的二甲苯冷可溶物含量(XS);其中所述多相丙烯乙烯共聚物的二甲苯冷可溶物级分的乙烯含量在70至90重量%之间;其中所述多相丙烯乙烯共聚物的二甲苯冷可溶物级分具有3.0dl/g以上的特性粘度(IV),并且其中在0至130℃的温度下多相丙烯乙烯共聚物的熔融焓( $\Delta H_m$ )<sub>在10和30J/g之间。</sub>



1. 一种具有0.5至100g/10min的MFR<sub>2</sub>并采用单活性中心催化剂的多相丙烯乙烯共聚物, 包含:

(i) 丙烯均聚物或具有高达4重量%乙烯的丙烯乙烯共聚物基体; 和

(ii) 分散在基体中的乙烯丙烯橡胶 (EPR);

所述多相丙烯乙烯共聚物具有20至40%的二甲苯冷可溶物含量 (XS);

其中所述多相丙烯乙烯共聚物的二甲苯冷可溶物级分的乙烯含量在70至90重量%之间;

其中所述多相丙烯乙烯共聚物的所述二甲苯冷可溶物级分具有3.0dl/g以上的特性粘度 (IV), 和

其中在0至130℃的温度下所述多相丙烯乙烯共聚物的熔融焓 ( $\Delta H_m$ ) 在10和30J/g之间。

2. 根据权利要求1所述的多相共聚物, 其是在三个步骤中形成的。

3. 根据权利要求1所述的多相共聚物, 其中所述基体组分为均聚物。

4. 根据权利要求1所述的多相共聚物, 其中有20至35重量%的XS组分。

5. 根据权利要求1所述的多相共聚物, 具有0.7至60g/10min的MFR<sub>2</sub>。

6. 根据权利要求1所述的多相共聚物, 其中二甲苯可溶物级分的乙烯含量为71至90重量%。

7. 根据权利要求1所述的多相共聚物, 其中二甲苯可溶物级分的特性粘度在3.0至4.0dl/g范围内。

8. 根据权利要求1所述的多相共聚物, 其中在23℃下沙尔皮冲击强度为至少50kJ/m<sup>2</sup>。

9. 根据权利要求1所述的多相共聚物, 其中BDT发生在0℃以下。

10. 根据权利要求1所述的多相共聚物, 具有至少两个熔点。

11. 根据权利要求1所述的多相共聚物, 其中二甲苯可溶物级分的玻璃化转变温度为-30至-45℃。

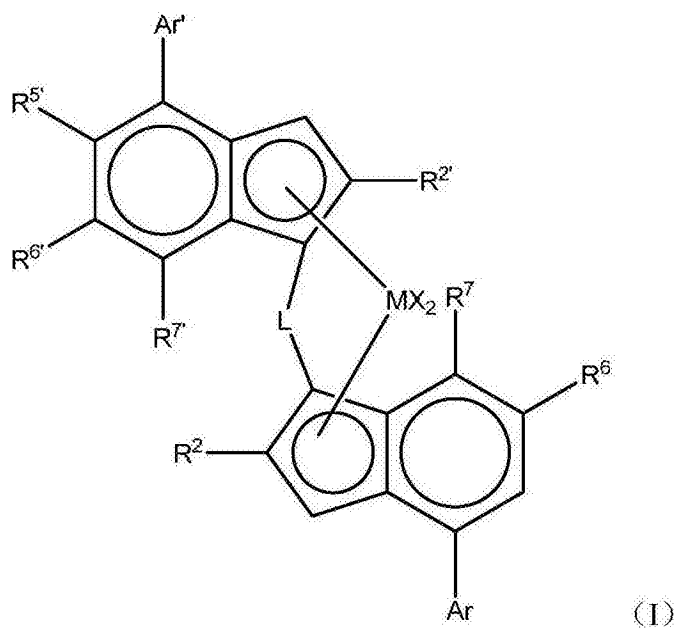
12. 一种用于制备如权利要求1至11中任一项所述的多相丙烯乙烯共聚物的方法, 包含:

(I) 使丙烯和任选的乙烯聚合, 以形成作为所述基体组分的丙烯均聚物或具有高达4重量%乙烯的丙烯乙烯共聚物基体; 并且随后

(II) 使丙烯和乙烯聚合, 以形成分散在基体中的乙烯丙烯橡胶;

其中步骤(I) 和步骤(II) 均发生在没有外部载体的相同的单活性中心固体颗粒催化剂的存在下。

13. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述单活性中心固体颗粒催化剂包含(i) 式(I) 的络合物:



其中

M为锆或铪；

各个X为σ-配体；

L为选自 $-R'_2C-$ 、 $-R'_2C-CR'_2-$ 、 $-R'_2Si-$ 、 $-R'_2Si-SiR'_2-$ 、 $-R'_2Ge-$ 的二价桥，其中各个R'独立地为氢原子、 $C_1-C_{20}$ -烷基、三( $C_1-C_{20}$ 烷基)甲硅烷基、 $C_6-C_{20}$ -芳基、 $C_7-C_{20}$ -芳烷基或 $C_7-C_{20}$ -烷芳基；

$R^2$ 和 $R^{2'}$ 各自独立地为任选地含有一个或多个第14至16族杂原子的 $C_1-C_{20}$ 烃基基团；

$R^{5'}$ 为含有一个或多个任选地被一个或多个卤素原子取代的第14至16族杂原子的 $C_1-C_{20}$ 烃基基团；

$R^6$ 和 $R^{6'}$ 各自独立地为氢或任选地含有一个或多个第14至16族杂原子的 $C_1-C_{20}$ 烃基基团；

$R^7$ 和 $R^{7'}$ 各自独立地为氢或任选地含有一个或多个第14至16族杂原子的 $C_1-C_{20}$ 烃基基团；

Ar独立地为具有多达20个任选地被一个或多个基团 $R^1$ 取代的碳原子的芳基基团或杂芳基基团；

Ar'独立地为具有多达20个任选地被一个或多个基团 $R^1$ 取代的碳原子的芳基基团或杂芳基基团；

各个 $R^1$ 为 $C_1-C_{20}$ 烃基基团或在相邻碳原子上合并在一起的两个 $R^1$ 基团能够形成具有Ar基团的稠合5或6元非芳烃环，所述环本身任选地被一个或多个基团 $R^4$ 取代；

各个 $R^4$ 是 $C_1-C_{20}$ 烃基基团；

和(ii)包含第13族金属的化合物的助催化剂。

14. 根据权利要求13所述的用于制备丙烯乙烯共聚物的方法，其中通过以下步骤进行制备所述催化剂，

获得式(I)的络合物和助催化剂(ii)；

形成液/液乳液体系，其包含分散在溶剂中的催化剂组分(i)和(ii)的溶液，以及使所述分散微滴固化以形成固体颗粒。

15. 一种制品，包含如权利要求1至11中任一项所述的多相丙烯乙烯共聚物。

16. 根据权利要求1至11中任一项所述的多相丙烯乙烯共聚物在制造制品中的应用。

## 多相聚丙烯聚合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及采用具有特定比例的二甲苯可溶物与二甲苯不溶物级分的单活性中心催化剂制备的多相聚丙烯共聚物。并且,二甲苯可溶物级分本身必须具有非常高的共聚单体含量还表现出适度的结晶度。特征的结合导致了具有适度结晶度的多相聚合物和高分子量的橡胶相,使材料具有良好的机械性能(profile)。本发明还涉及采用桥接双茚基 $\Pi$ -催化剂使丙烯和乙烯聚合以形成所述聚合物的方法,特别是采用特定固体形式的茂金属催化剂且在多步骤聚合方法中没有外部载体使丙烯和乙烯聚合。

### 背景技术

[0002] 0℃左右的结晶等规立构聚丙烯(iPP)的玻璃化转变温度限制了所有iPP基材料在低于零度的温度范围内的适用性。将作为基体相的iPP与具有足够低的玻璃化转变温度( $T_g$ )的弹性体组分相结合是用于克服这一问题的标准方法。然而,即使这样,在低于-10℃左右的温度下的性能常常受到限制。

[0003] 常规多相聚丙烯聚合物基于基体相和部分无定形C3/C2相。可以采用多相齐格勒纳塔催化剂形成多相聚合物,并且该聚合物通常包含结晶PE相以及基体相和部分无定形相。相反,经单活性中心催化剂制备的多相共聚物具有基体相和大量无定形EPR相。然而,这些聚合物具有许多设计问题。

[0004] 一个问题为弹性体组分在基体中的分散,其部分地由于弹性体相的颗粒尺寸。问题也可以由于弹性体组分和基体(PP)相之间的粘度比和这两相之间的相容性而引起。不相容性是材料之间的组成性差异的结果。好的相容性经常以橡胶相中的高丙烯(C3)含量(并且因此低乙烯(C2)含量)获得,然而,这导致了更高的 $T_g$ ,再次限制了在诸如低于-10℃的非常低的温度下的性能。

[0005] 增加弹性体含量(即EPR相)以由此提高冲击强度的尝试将必然地降低聚合物的刚性或拉伸模量。并且,增加乙烯含量不可避免地降低了聚合物的耐热性。

[0006] 因此,分散弹性体相中的C3/C2比定义了乙烯丙烯橡胶(EPR)相的玻璃化转变点 $T_g$ 和与基体组分的相容性,后者共同定义了颗粒尺寸。

[0007] 发明人还发现,需要克服弹性体相特定分子量的限制(时常表达为特性粘度(IV(EPR)))以有效地增加冲击强度,同时过高的分子量将减少组合物的总体流动性并再次增加颗粒尺寸。

[0008] 本发明的发明人寻求制备具有至少0.5g/10min的MFR<sub>2</sub>值的相对高流动的多相共聚物。在这些高流动值下,有例如在冲击强度和韧性方面的性能平衡的问题。本发明提供了在高流动下具有在韧性和冲击强度方面的良好性能平衡的多相共聚物。在商业上相关的玻璃化转变温度 $T_g$ 下实现这些性质。

[0009] 特别是,本发明的发明人发现具有为至少部分结晶的同时还具有非常高的乙烯含量的橡胶相的特定多相聚丙烯聚合物可以具有高重均分子量( $M_w$ )并由此提供了具有吸引力的机械性能。

[0010] 本领域已知与权利要求1的那些相似的聚合物。在EP-A-1511803中,公开了在聚合物及其EPR相中具有高流动和低乙烯含量的多相共聚物。

[0011] EP-A-2053086一般描述了具有60-90重量%的基体组分和10-40重量%的EPR组分的齐格勒纳塔基多相共聚物。EPR相内的C2含量通常很低。

[0012] W02013/007650和W02013/007664还描述了包含丙烯均聚物基体和分散在基体中的乙烯丙烯共聚物相的具有良好的低温冲击性能的多相聚丙烯树脂。然而,所公开的聚合物具有低流动并且EPR相的粘度总是低于基体。

[0013] W02009/077032描述了具有在橡胶相内含有大量丙烯单体单元的相对低粘度的二甲苯不可溶物级分的多相共聚物。

[0014] W02012/028252描述了具有在基体中具有不少过70重量%的乙烯的无定形二甲苯可溶物基体组分的多相聚丙烯聚合物。这些聚合物具有低粘度。

[0015] W02009/077034描述了可以在橡胶相中具有高乙烯含量的多相丙烯聚合物。然而,该文献通常描述具有低二甲苯可溶物含量和聚乙烯组分的低熔融焓(Hm(PE))的聚合物。在该文献所采用的催化剂在W02009/077034的二甲苯可溶物级分中的高乙烯含量下没有制备出结晶级分。这也反映在其低Tg。

[0016] 本发明的发明人寻求具有高流动和良好冲击性能的聚合物。为了制备本发明的共聚物,需要采用单活性中心催化剂。发明人发现本文中所描述的方法和催化剂对制备本文所定义的多相丙烯/乙烯共聚物是非常理想的。这能够实现高产量和高催化剂活性。此外,我们制备了在可比性冲击强度下更硬的聚合物。

[0017] 如下面我们注意到的,在聚合物制造中采用的催化剂本身不是新的,并且其它类似催化剂是已知的。W02009/054832公开了传统上负载茂金属催化剂,其在至少一个组成催化剂的配体中的环戊二烯基环的2-位处被支化。

[0018] W02007/116034描述了在2-位处由直链烷基基团取代的茂金属化合物。特别是描述了在2-位处具有甲基基团的二甲基甲硅烷基(2-甲基-4-苯基-5-甲氧基-6-叔丁基茚-1-基二氯化锆化合物。

[0019] W02006/097497描述了基于三环体系(四氢化茚)的特定的对称茂金属。

[0020] W02011/135004和W02011/135005描述了rac-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBuInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>,但仅在丙烯均聚合的背景下。

[0021] 然而,W02013/007650中描述了本发明的方法中所采用的络合物,并建议将其用于丙烯乙烯共聚合。但是,络合物明确地在制备如本文所讨论的丙烯乙烯共聚物中的应用是未知的。

[0022] 现令人惊奇的发现,可以将下面所描述的固体形式而没有外部载体的特定络合物用于具有良好结果的丙烯乙烯聚合中。它们能够使本文所述的多相丙烯乙烯共聚物形成。

[0023] 此外,本发明的发明人寻求在基于第一淤浆步骤后接着两个气相步骤的三步骤方法中制备的聚合物。具有该设计的问题为连续的第三个反应器中的催化剂活性,这是由于催化剂必须具有足够长的寿命以在制备橡胶相的第三反应器(GPR2)中具有可接受的活性。此外,发明人寻求GPR2中的高分子量容量,以在室温和低温下使其具有更好的机械性能。

[0024] 我们惊奇的发现,通过使橡胶相的乙烯含量增加至70至90重量%,采用本文所述的催化剂,更高分子量和适度结晶橡胶均是可获得的。可以在GPR2反应器中制备多相共聚

物的组分。所获得的聚合物具有良好的机械性能,特别是更高的硬度。

## 发明内容

[0025] 因此,从一个方面来看,本发明提供了具有0.5至100g/10min的MFR<sub>2</sub>的多相丙烯乙烯共聚物,包含:

[0026] (i) 丙烯均聚物或具有高达4重量%乙烯的丙烯乙烯共聚物基体;和

[0027] (ii) 分散在基体中的乙烯丙烯橡胶 (EPR);

[0028] 所述多相丙烯乙烯共聚物具有20至40%的二甲苯冷可溶物含量 (XS);

[0029] 其中所述多相丙烯乙烯共聚物的二甲苯冷可溶物级分的乙烯含量在70至90重量%之间;

[0030] 其中所述多相丙烯乙烯共聚物的所述二甲苯冷可溶物级分具有3.0dl/g以上的特性粘度 (IV),和

[0031] 其中在0至130℃的温度下所述多相丙烯乙烯共聚物的熔融焓 ( $\Delta H_m$ ) 在10和30J/g之间。

[0032] 从另一个方面来看,本发明提供了一种用于制备如前文所定义的多相丙烯乙烯共聚物的方法,包含:

[0033] (I) 在单活性中心催化剂的存在下使丙烯和任选的乙烯在淤浆相中聚合,以形成作为基体组分的丙烯均聚物或具有高达4重量%乙烯的丙烯乙烯共聚物基体;并且随后

[0034] (II) 在催化剂和步骤 (I) 的产物的存在下使丙烯和任选的乙烯在气相中聚合,以形成丙烯均聚物或丙烯乙烯共聚物;并且随后

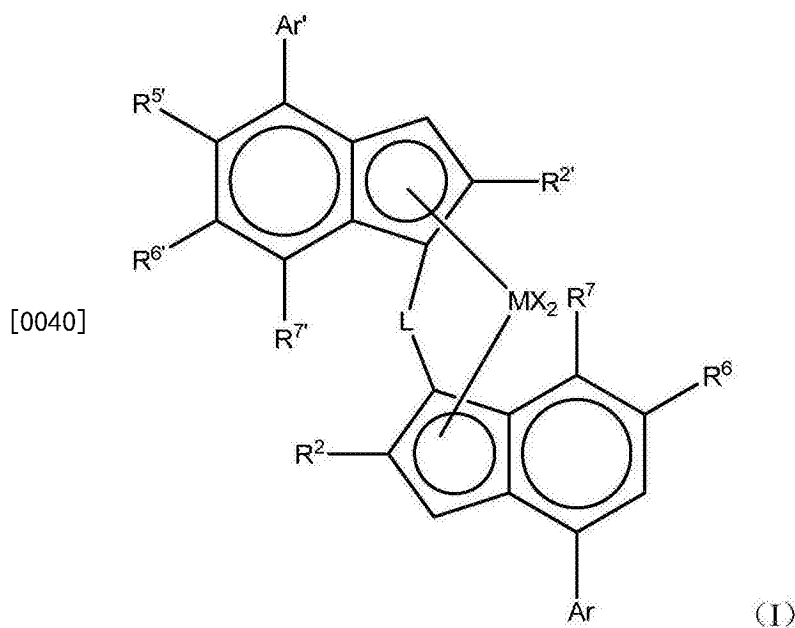
[0035] (III) 在催化剂和步骤 (II) 的产物的存在下使丙烯和乙烯在气相中聚合,以形成分散在基体中的乙烯丙烯橡胶。

[0036] 从另一个方面来看,本发明提供了一种用于制备如前文所定义的多相丙烯乙烯共聚物的方法,包含:

[0037] (I) 使丙烯和任选的乙烯聚合,以形成作为基体组分的丙烯均聚物或具有高达4重量%乙烯的丙烯乙烯共聚物基体;并且随后

[0038] (II) 使丙烯和乙烯优选地在气相中聚合,以形成分散在基体中的乙烯丙烯橡胶;

[0039] 其中步骤 (I) 和步骤 (II) 均发生在没有外部载体的相同的单活性中心固体颗粒催化剂的存在下,优选地催化剂包含 (i) 式 (I) 的络合物:



[0041] 其中

[0042] M为锆或钪；

[0043] 各个X为σ-配体；

[0044] L为选自 $-R'_2C-$ 、 $-R'_2C-CR'_2-$ 、 $-R'_2Si-$ 、 $-R'_2Si-SiR'_2-$ 、 $-R'_2Ge-$ 的二价桥，其中各个R'独立地为氢原子、 $C_1-C_{20}$ -烃基、三( $C_1-C_{20}$ -烷基)甲硅烷基、 $C_6-C_{20}$ -芳基、 $C_7-C_{20}$ -芳烷基或 $C_7-C_{20}$ -烷芳基；

[0045]  $R^2$ 和 $R^{2'}$ 各自独立地为任选地含有一个或多个第14至16族杂原子的 $C_1-C_{20}$ 烃基基团；

[0046]  $R^{5'}$ 为含有一个或多个任选地被一个或多个卤素原子取代的第14至16族杂原子的 $C_1-C_{20}$ 烃基基团；

[0047]  $R^6$ 和 $R^{6'}$ 各自独立地为氢或任选地含有一个或多个第14至16族杂原子的 $C_1-C_{20}$ 烃基基团；

[0048]  $R^7$ 和 $R^{7'}$ 各自独立地为氢或任选地含有一个或多个第14至16族杂原子的 $C_1-C_{20}$ 烃基基团；

[0049] Ar独立地为具有多达20个任选地被一个或多个基团 $R^1$ 取代的碳原子的芳基基团或杂芳基基团；

[0050] Ar'独立地为具有多达20个任选地被一个或多个基团 $R^1$ 取代的碳原子的芳基或杂芳基基团；

[0051] 各个 $R^1$ 为 $C_1-C_{20}$ 烃基基团或在相邻碳原子上合并在一起的两个 $R^1$ 基团能够形成具有Ar基团的稠合5或6元非芳烃环，所述环本身任选地被一个或多个基团 $R^4$ 取代；

[0052] 各个 $R^4$ 是 $C_1-C_{20}$ 烃基基团；

[0053] 和(ii)包含例如Al或硼化合物的第13族金属的化合物的助催化剂。

[0054] 本发明的方法中所采用的催化剂为没有外部载体的固体颗粒的形式。理想地，催化剂是从过以下方法获得，其中

[0055] (a) 形成液/液乳液体系，所述液/液乳液体系包含分散在溶剂中以形成分散微滴的催化剂组分(i)和(ii)的溶液；和

[0056] (b) 通过固化所述分散微滴形成固体颗粒。

[0057] 因此,从另一方面来看,本发明提供了一种用于制备如前文所定义的丙烯乙烯共聚物的方法,其中如前文多定义的催化剂是通过以下步骤制备的

[0058] 获得式(I)的络合物(i)和如前文所述的助催化剂(ii);

[0059] 形成液/液乳液体系,其包含分散在溶剂中的催化剂组分(i)和(ii)的溶液,以及

[0060] 使所述分散微滴固化以形成固体颗粒。

[0061] 从另一方面来看,本发明提供了包含如前文所定义的多相丙烯乙烯共聚物的制品,诸如膜。

[0062] 从另一方面来看,本发明提供了如前文所定义的多相丙烯乙烯共聚物在制造制品中的应用。

## 具体实施方式

[0063] 定义

[0064] 在整个说明书中采用下列定义。

[0065] 涉及到的二甲苯可溶性或不可溶性总是基于23℃下的二甲苯冷可溶性。对于这一参数的测试在说明书的结尾处给出。

[0066] 不含外部载体是指催化剂不含有诸如无机载体(例如二氧化硅或氧化铝)或有机聚合物载体材料的外部载体。

[0067] 术语C<sub>1-20</sub>烃基基团因此包括C<sub>1-20</sub>烷基、C<sub>2-20</sub>烯基、C<sub>2-20</sub>炔基、C<sub>3-20</sub>环烷基、C<sub>3-20</sub>环烯基、C<sub>6-20</sub>芳基基团、C<sub>7-20</sub>烷芳基基团或C<sub>7-20</sub>芳烷基基团或当然的这些基团的混合物,诸如由烷基所取代的环烷基。

[0068] 除非另有说明,优选的C<sub>1-20</sub>烃基基团是C<sub>1-20</sub>烷基、C<sub>4-20</sub>环烷基、C<sub>5-20</sub>环烷基-烷基基团、C<sub>7-20</sub>烷芳基基团、C<sub>7-20</sub>芳烷基基团或C<sub>6-20</sub>芳基基团,特别是C<sub>1-10</sub>烷基基团、C<sub>6-10</sub>芳基基团、或C<sub>7-12</sub>芳烷基基团,例如C<sub>1-8</sub>烷基基团。最特别地优选的烃基基团是甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、异丁基、C<sub>5-6</sub>-环烷基、环己基甲基、苯基或苄基。

[0069] 当涉及到络合物定义时,术语卤素包括氟、氯、溴和碘基团,特别是氯基团。

[0070] 金属离子的氧化态主要由讨论中的金属离子的特性和各个金属离子的各自氧化态的稳定性控制。

[0071] 应当理解的是,在本发明的络合物中,金属离子M以配体X配位,以便满足该金属离子的化合价,并填充其可用的配位位置。这些σ配体的特性可以有很大不同。

[0072] 在本申请中将催化剂活性定义为所制备的聚合物的量/g催化剂/h。术语生产率有时也用于指示催化剂活性,尽管本文中它表示每单位重量的催化剂产生的聚合物的量。

[0073] 本文采用术语XI或XCU来表示二甲苯不可溶物组分。术语XS或XCS是指二甲苯可溶物组分。

[0074] 发明的详细说明

[0075] 本发明涉及采用单活性中心催化剂制得的多相丙烯乙烯共聚物。通过采用单活性中心催化剂,可以将EPR组分的性质定制为能够实现令人惊奇的高M<sub>w</sub>和适度结晶度。这提供了在高熔体流动速率、室温和低温下的优异的机械性能,诸如良好的冲击性质。以相关刚性值实现了良好的性能。



[0076] 优选的是,本发明的聚合物中的二甲苯可溶物(XCS)组分和二甲苯不可溶物(XI或XCU)组分的重量比为20:80至40:60,优选地为20:80至35:65,甚至更优选地为25:75至35:65。

[0077] XCS级分的乙烯含量优选地在71至90重量%范围内、更优选地为75至85重量%。

[0078] 本发明的聚合物包含基体组分和具有上述性质的部分无定形乙烯丙烯橡胶组分。

[0079] 基体相/组分

[0080] 基体组分(也称为基体相)为丙烯均聚物或丙烯乙烯共聚物。该组分中的乙烯含量很低,为4重量%以下,优选地为3重量%以下,更优选地为2重量%以下,理想地为1.5重量%以下。甚至更优选地,基体组分中有少于1重量%、诸如0.5重量%以下的乙烯。因此,优选的是,基体组分的二甲苯不可溶物级分的乙烯含量为4重量%以下,优选地为3重量%以下,诸如2重量%以下,理想地为1.5重量%以下。甚至更优选地,二甲苯不可溶物级分中有少于1重量%的乙烯( $C_2(XI) < 1\text{重量}\%$ ),诸如少于0.5重量%的乙烯( $C_2(XI) < 0.5\text{重量}\%$ )。

[0081] 该基体组分的MFR<sub>2</sub>可以在10至250g/10min的范围内,诸如20至200g/10min,优选地为25至100g/10min。

[0082] 优选的是如果基体组分为均聚物,即其仅含有丙烯重复单元。

[0083] 本发明的聚合物中的该组分可高达80重量%。理想地,在多相共聚物整体上有60至80重量%的基体组分,诸如65至80重量%或65至75重量%。聚丙烯基体组分的玻璃化转变温度优选地在10至-10℃的范围内,例如5至-5℃。

[0084] 优选的是如果基体相为至少部分地结晶,由此保证聚合物整体上包含两个结晶相和因此的两个熔点。

[0085] 理想地,基体组分为等规立构丙烯基体组分。基体组分可以由单一的丙烯均聚物组成,然而也可以包含不同丙烯均聚物的混合物。然而理想地,存在单一的丙烯均聚物。

[0086] EPR相/二甲苯可溶物组分

[0087] 组分(II)为乙烯丙烯橡胶(EPR)。该组分具有过量的乙烯。EPR中应不存在其它共聚单体。该组分形成整体上至少20重量%的多相共聚物,诸如至少25重量%。其应形成不超过40重量%的聚合物,诸如不超过35%的多相聚合物。

[0088] 因此,优选的是如果聚合物整体上的EPR级分为20至40重量%,诸如20至35重量%,或甚至优选地为25至35重量%。

[0089] 二甲苯可溶物级分的乙烯含量( $C_2(XS)$ ) 在70至90重量%之间、优选地在71至90重量%之间、更优选地在75至85重量%之间。

[0090] 已经发现的是,在更高的乙烯含量下可以提高本发明的聚合物的性能,尤其是冲击强度。然而这是在没有伤害聚合物的其它重要性质下实现的。

[0091] 可选地来看,EPR相的乙烯含量可以为70至90重量%,诸如71至85重量%。

[0092] EPR相通常为无规共聚物。其优选地分散在基体相内并且是在下面进一步定义的多阶段聚合反应中通过在基体相之后制备EPR而被最佳实现的。

[0093] EPR/二甲苯可溶物相的玻璃化转变温度可以在-20至-60℃的范围、诸如在-25至-55℃的范围、更优选地在-30至-45℃的范围内。

[0094] 二甲苯可溶物组分或二甲苯可溶物相的MFR<sub>2</sub>优选地大于0.01g/10min,优选地大于0.05g/10min,更优选地大于0.1g/10min。二甲苯可溶物组分的上限或MFR<sub>2</sub>优选地为2g/

10min。

[0095] 如果无法直接测量组分的MFR值,可以从基于C.Grein,M.Gahleitner,B.Knogler&S.Nestelberger,Melt viscosity effects in Ethylene-Propylene Copolymers, Rheol. Acta, 46 (2007) 1083-1089中所定义的相关性的特性粘度测量中计算该值。冲击共聚物的基体组分的MFR可以从总体聚合物的MFR和XS级分(有时称为XCS级分)的MFR中采用对数混合规则(即采用下面等式)进行计算

[0096] 
$$\text{MFR(总体)} = 10^{(1w(\text{EPR})) \log_{10}(\text{MFR(基体)}) + w(\text{EPR}) \log_{10}(\text{MFR(XCS)})}$$

[0097] w(EPR)为与XS组分的重量分数近似的弹性体相的重量分数。

[0098] 聚合物性质

[0099] 本发明的聚合物为多相乙烯/丙烯共聚物。多相表示聚合物含有结晶部分和无定形部分。其必须是采用单活性中心催化剂材料(例如,如本文所定义的一种)而制得的。

[0100] 聚合物整体上具有20至40重量%,诸如20至35重量%或25至35重量%的二甲苯可溶物(XS)级分。

[0101] 聚合物整体上的XC部分的特性粘度(IV)大于整体上二甲苯不可溶物部分的特性粘度(IV)(IV(XI))也是权利要求1的优选特征。差异可以为0.1dl/g以上,例如0.2dl/g以上,诸如0.5dl/g以上。

[0102] 特性粘度是分子量的测量,并因此可以认为聚合物XS部分整体上具有比二甲苯不可溶物部分更高的Mw(重均分子量)。

[0103] 可选地来看,聚合物整体上的XS部分的特性粘度(IV)高于基体组分的特性粘度(IV)。

[0104] 可选地来看,EPR相的IV优选地高于基体相的IV。

[0105] 被二甲苯不可溶物相(XI)除的XS相的IV的值优选为大于1至5,诸如IV(XS)/IV(XI)为1.2至4,优选为1.2至3.0。

[0106] 可选地来看,聚合物整体上的XS部分的IV/基体相的IV为1至5,诸如1.2至4dl/g,尤其是1.2至3.0的IV(XS)/IV(M)。

[0107] 可选地来看,聚合物EPR部分的IV/基体相的IV为1至5,诸如IV(EPR)/IV(M)为1.2至4,优选为1.2至3.0。

[0108] EPR相的实际IV或XS级分的实际IV可以在3至5dl/g、诸如3至4dl/g的范围内。

[0109] 优选地,所述多相丙烯乙烯共聚物的二甲苯可溶物级分的特性粘度高于所述共聚物的二甲苯不可溶物级分的特性粘度时,其差异为至少0.2dl/g,诸如至少0.5dl/g。

[0110] 优选地,所述多相丙烯乙烯共聚物的二甲苯可溶物级分的特性粘度高于所述共聚物的基体组分的特性粘度时,其差异至少为0.2dl/g,诸如至少0.5dl/g。

[0111] 优选地,所述多相丙烯乙烯共聚物的EPR级分的特性粘度高于所述共聚物的基体级分的特性粘度时,其差异至少为0.2dl/g,诸如至少0.5dl/g。

[0112] 基体相的IV或二甲苯不可溶物级分的IV通常在0.5至3的范围内,诸如1至2dl/g,并且优选地低于EPR相或XS部分的IV。

[0113] 聚合物整体上的IV可以在0.9至3dl/g,优选地在1.0至2.5dl/g的范围内。

[0114] 优选的是如果本发明的共聚物的总体MFR<sub>2</sub>在0.5至100g/10min、优选地在0.7至60g/10min、更优选地1至40g/10min、特别是在2至20g/10min、更特别是在2至15g/10min的

范围内。

[0115] 聚合物整体上的乙烯含量可以在10至45重量%，诸如在15至40重量%的范围内。

[0116] 共聚单体的掺入降低了聚丙烯聚合物的熔点和结晶度，并由此降低了如在DSC (IS03146)中所测定的熔融焓。

[0117] 然而特别优选的是，如上所定义的EPR相为部分结晶而不是无定形。当聚合物没有确定顺序或结晶结构时聚合物是无定形的，表现为缺少熔点和由DSC测试时没有熔融焓。术语“部分结晶”在此处暗示着本发明的多相聚合物具有当在高达130℃的温度下测量时对应于10至30J/g的熔融焓的水平上的结晶度，即在聚合物内的聚乙烯峰的熔融焓。优选的范围为13至25J/g。因此这些值表示具有如此高的乙烯含量的二甲苯可溶物相中显著程度的结晶度。

[0118] 优选地，存在的聚丙烯基体的级分具有在130至170℃的熔融温度下的40至90J/g的熔融焓。

[0119] 因此，本发明的多相聚合物会显示出对应于聚合物的基体相和EPR相的两个熔点。由此对聚合物在整体上测量DSC，并且DSC显示出两个峰 (PP和结晶EPR (或PE) 峰)。该“PE峰”的熔融焓 $H_m$ 是重要的并且必须在10至30J/g之间。这说明了EPR级分是部分结晶。过低的结晶度导致了较差的机械性能，特别是在冲击强度和BDTT性能方面。过高的结晶度导致二甲苯可溶性的降低和冲击强度的下降。因此，在XS级分中采用适度结晶度以及高乙烯含量可使机械性能最大化。

[0120] 本发明的多相聚聚合物的拉伸模量可以为至少800MPa，诸如至少900MPa，优选地至少950MPa。我们观察到，由于本文要求保护的聚合物的性质，拉伸模量值非常高。

[0121] 多相聚聚合物的冲击性质是优异的是本发明的特征。如在23℃下通过沙尔皮缺口仪器化冲击强度 (ISO 179 1eA) 的冲击性能优选地为40kJ/m<sup>2</sup>以上，诸如50kJ/m<sup>2</sup>以上，特别是60kJ/m<sup>2</sup>以上。在-20℃下，该值为6.0kJ/m<sup>2</sup>以上，诸如7.0kJ/m<sup>2</sup>以上。

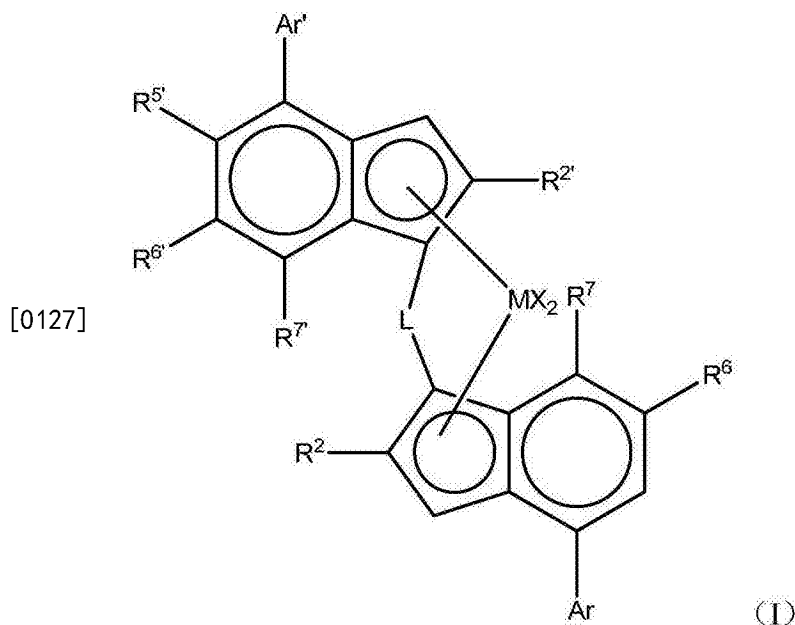
[0122] 本发明的聚合物具有优异的脆性和韧性转变温度 (BDTT)。从根据ISO 179-2:2000的沙尔皮仪器化冲击强度测定的BDTT转变优选地发生在10℃以下的温度下，诸如5℃以下，更优先地在0℃以下。

[0123] 本发明的聚合物可以具有两个熔点。第一熔点应小于130℃，且第二熔点高于130℃。较低的熔点优选地在40至80℃的范围内，诸如50至75℃。

[0124] 较高熔点理想地在135至160℃的范围内，诸如140至160℃，特别为140至155℃。

[0125] 催化剂

[0126] 本文中所描述的多相聚合物优选地是采用特定茂金属催化剂制得的。优选采用的本发明的络合物类和由此催化剂类基于式 (I) 的络合物：



[0128] 其中

[0129] M为锆或铪；

[0130] 各个X为σ-配体；

[0131] L为选自 $-R'_2C-$ 、 $-R'_2C-CR'_2-$ 、 $-R'_2Si-$ 、 $-R'_2Si-SiR'_2-$ 、 $-R'_2Ge-$ 的二价桥，其中各个R'独立地为氢原子、 $C_1-C_{20}$ -烷基、三( $C_1-C_{20}$ 烷基)甲硅烷基、 $C_6-C_{20}$ -芳基、 $C_7-C_{20}$ -芳烷基或 $C_7-C_{20}$ -烷芳基；

[0132]  $R^2$ 和 $R^{2'}$ 各自独立地为任选地含有一个或多个第14至16族杂原子的 $C_1-C_{20}$ 烃基基团；

[0133]  $R^{5'}$ 为含有一个或多个任选地被一个或多个卤素原子取代的第14至16族杂原子的 $C_1-C_{20}$ 烃基基团；

[0134]  $R^6$ 和 $R^{6'}$ 各自独立地为氢或任选地含有一个或多个第14至16族杂原子的 $C_1-C_{20}$ 烃基基团；

[0135]  $R^7$ 和 $R^{7'}$ 各自独立地为氢或任选地含有一个或多个第14至16族杂原子的 $C_1-C_{20}$ 烃基基团；

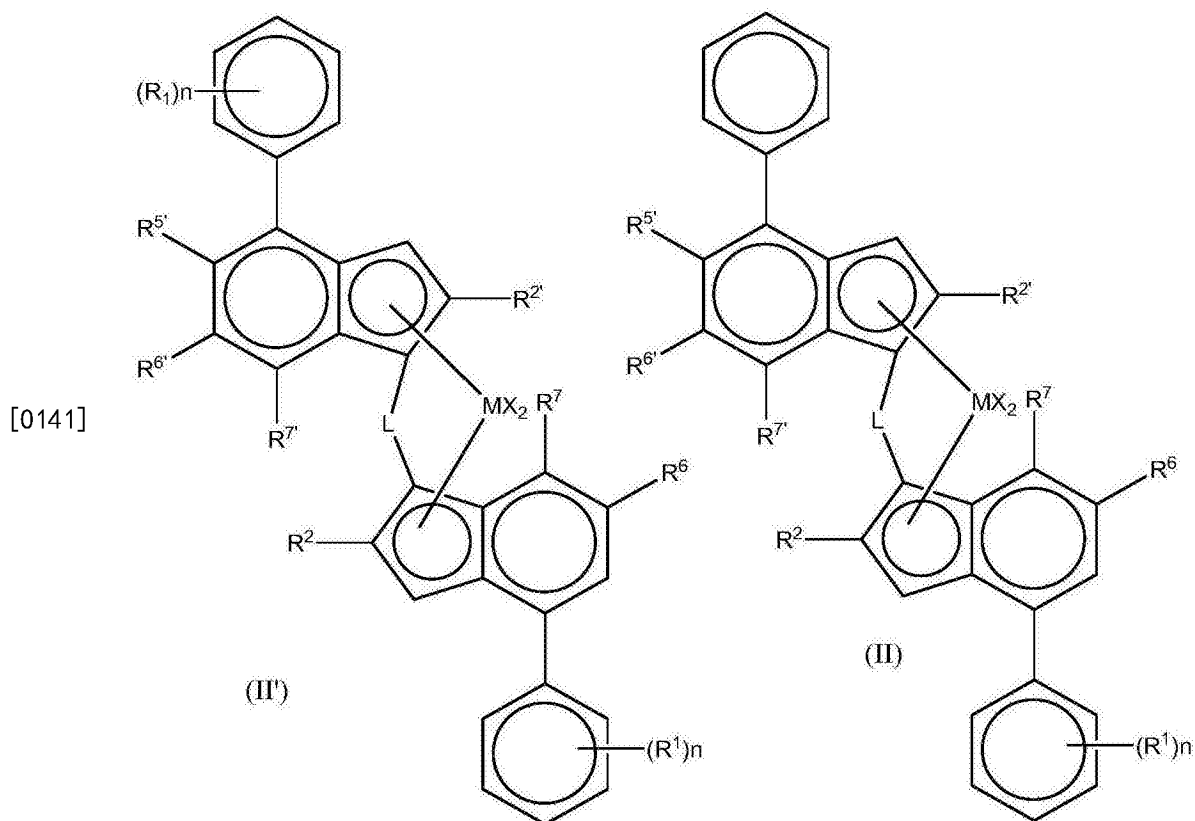
[0136] Ar独立地为具有多达20个任选地被一个或多个基团 $R^1$ 取代的碳原子的芳基基团或杂芳基基团；

[0137]  $Ar'$ 独立地为具有多达20个任选地被一个或多个基团 $R^1$ 取代的碳原子的芳基基团或杂芳基基团；

[0138] 各个 $R^1$ 为 $C_1-C_{20}$ 烃基基团或在相邻碳原子上合并在一起的两个 $R^1$ 基团能够形成具有Ar基团的稠合5或6元非芳烃环，所述环本身任选地被一个或多个基团 $R^4$ 取代；

[0139] 各个 $R^4$ 是 $C_1-C_{20}$ 烃基基团。

[0140] 该催化剂描述在通过参考并入本文的W02013/007650中。因此，本发明中采用的优选的络合物具有式(II')或(II)



[0142] 其中

[0143] M为锆或钪；

[0144] 各个X是σ配体，优选地各个X独立地为氢原子、卤素原子、C<sub>1-6</sub>烷氧基基团、C<sub>1-6</sub>烷基、苯基或苄基基团；

[0145] L是选自-R'<sub>2</sub>C-、-R'<sub>2</sub>C-CR'<sub>2</sub>-、-R'<sub>2</sub>Si-、-R'<sub>2</sub>Si-SiR'<sub>2</sub>-、-R'<sub>2</sub>Ge-的二价桥，其中各个R'独立地为氢原子、C<sub>1-20</sub>烷基、C<sub>3-10</sub>环烷基、三(C<sub>1-20</sub>-烷基)甲硅烷基、C<sub>6-20</sub>-芳基、C<sub>7-20</sub>芳烷基或C<sub>7-20</sub>芳基；

[0146] 各个R<sup>2</sup>或R<sup>2'</sup>是C<sub>1-10</sub>烷基基团；

[0147] R<sup>5'</sup>是C<sub>1-10</sub>烷基基团或Z'R<sup>3'</sup>基团；

[0148] R<sup>6</sup>是氢或C<sub>1-10</sub>烷基基团；

[0149] R<sup>6'</sup>是C<sub>1-10</sub>烷基基团或C<sub>6-10</sub>芳基基团；

[0150] R<sup>7</sup>是氢、C<sub>1-6</sub>烷基基团或ZR<sup>3</sup>基团；

[0151] R<sup>7'</sup>是氢或C<sub>1-10</sub>烷基基团；

[0152] Z和Z'独立地为O或S；

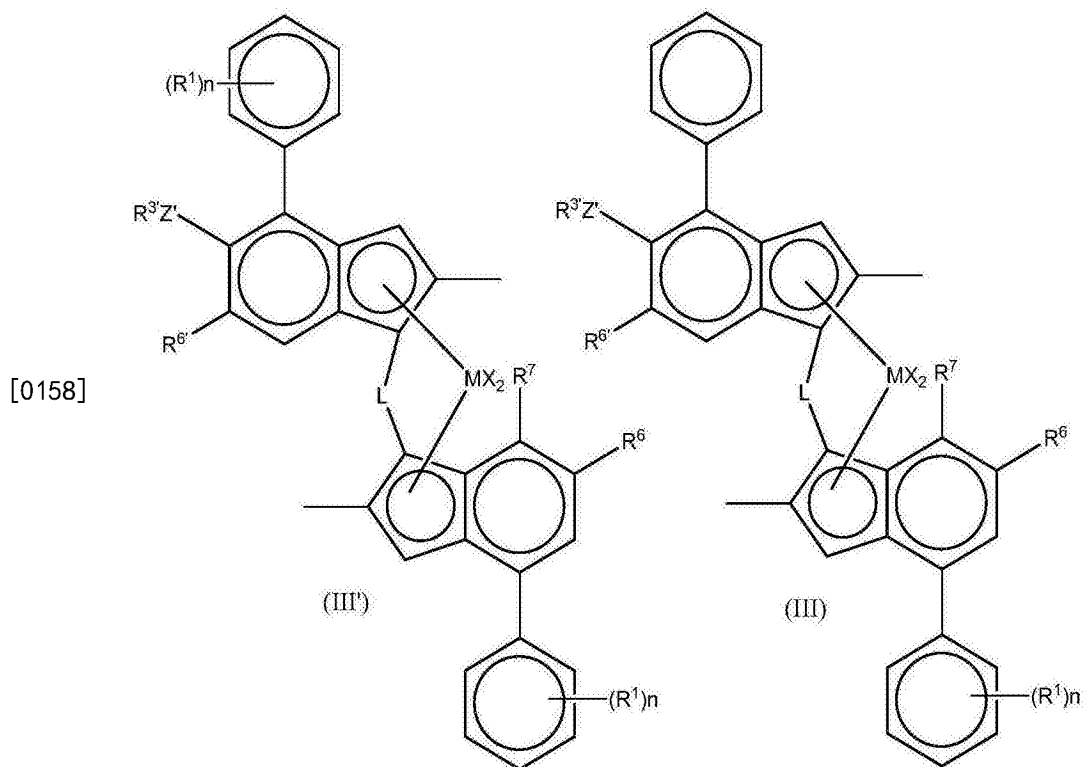
[0153] R<sup>3'</sup>是C<sub>1-10</sub>烷基基团，或任选地被一个或多个卤素基团取代的C<sub>6-10</sub>芳基基团；

[0154] R<sup>3</sup>是C<sub>1-10</sub>-烷基基团；

[0155] 各个n独立地为0至4，例如0、1或2；

[0156] 并且各个R<sup>1</sup>独立地为C<sub>1-20</sub>烷基基团，例如C<sub>1-10</sub>烷基基团。

[0157] 本发明中采用的进一步优选的络合物具有式(III')或(III)：



[0159] M为锆或钪；

[0160] 各个X是σ配体，优选地各个X独立地为氢原子、卤素原子、C<sub>1-6</sub>烷氧基基团、C<sub>1-6</sub>烷基、苯基或苄基基团；

[0161] L是选自-R'<sub>2</sub>C-或-R'<sub>2</sub>Si-的二价桥，其中各个R'独立地为氢原子、C<sub>1-20</sub>烷基或C<sub>3-10</sub>环烷基；

[0162] R<sup>6</sup>是氢或C<sub>1-10</sub>烷基基团；

[0163] R<sup>6'</sup>是C<sub>1-10</sub>烷基基团或C<sub>6-10</sub>芳基基团；

[0164] R<sup>7</sup>是氢、C<sub>1-6</sub>烷基或OC<sub>1-6</sub>烷基；

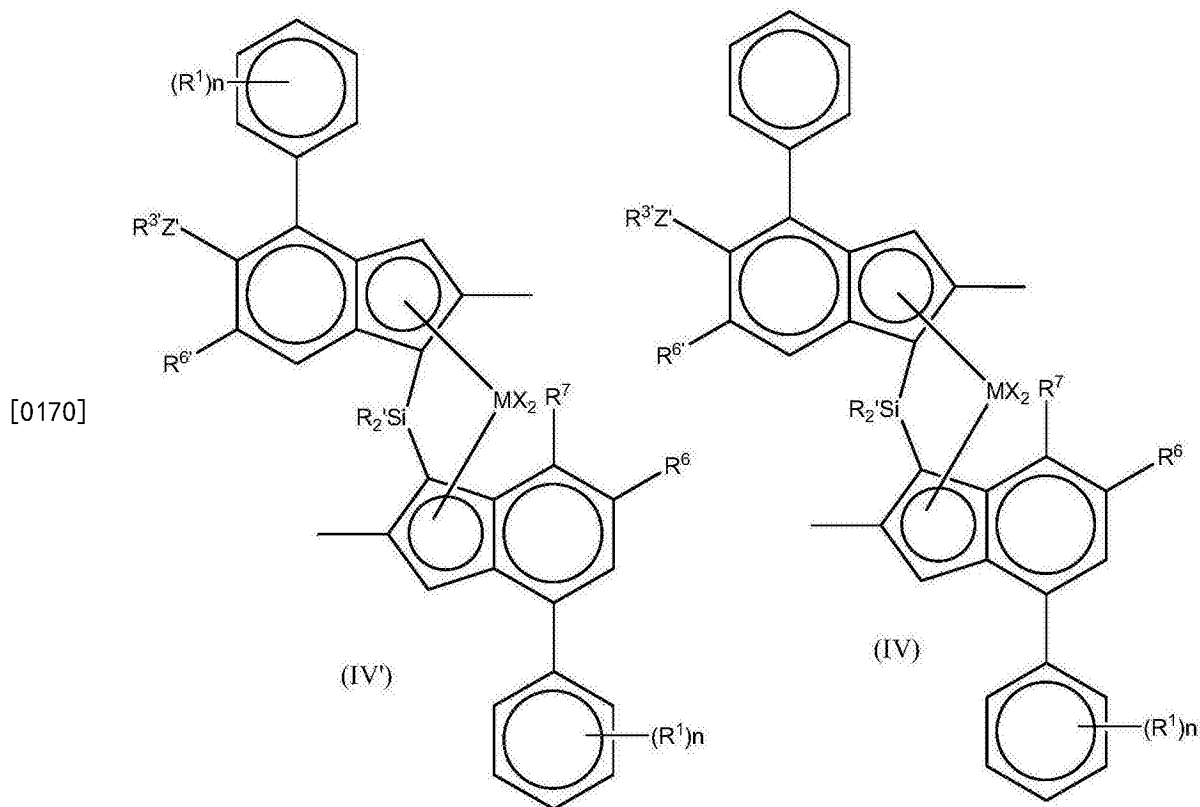
[0165] Z'是O或S；

[0166] R<sup>3'</sup>是C<sub>1-10</sub>烷基基团，或任选地被一个或多个卤素基团取代的C<sub>6-10</sub>芳基基团；

[0167] n独立地为0至4，例如0、1或2；和

[0168] 各个R<sup>1</sup>独立地为C<sub>1-10</sub>烷基基团。

[0169] 本发明中采用的进一步优选的络合物具有式(IV')或(IV)：



[0171] M为锆或钪；

[0172] 各个X是σ配体，优选地各个X独立地为氢原子、卤素原子、C<sub>1-6</sub>烷氧基基团、C<sub>1-6</sub>烷基、苯基或苄基基团；

[0173] 各个R'独立地为氢原子、C<sub>1-20</sub>烷基或C<sub>3-7</sub>环烷基；

[0174] R<sup>6</sup>是氢或C<sub>1-10</sub>烷基基团；

[0175] R<sup>6'</sup>是C<sub>1-10</sub>烷基基团或C<sub>6-10</sub>芳基基团；

[0176] R<sup>7</sup>是氢、C<sub>1-6</sub>烷基或OC<sub>1-6</sub>烷基；

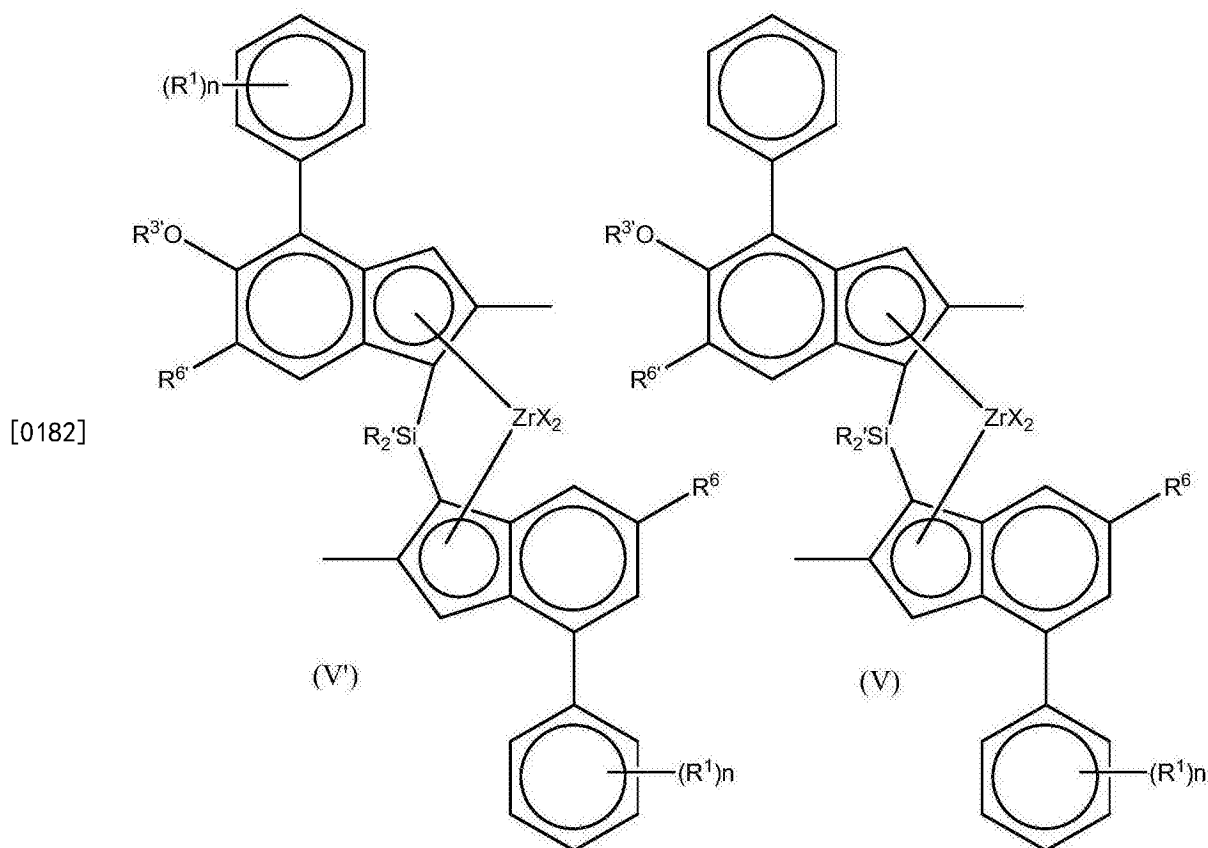
[0177] Z'是O或S；

[0178] R<sup>3'</sup>是C<sub>1-10</sub>烷基基团，或任选地被一个或多个卤素基团取代的C<sub>6-10</sub>芳基基团；

[0179] n独立地为0、1或2；和

[0180] 各个R<sup>1</sup>独立地为C<sub>3-8</sub>烷基基团。

[0181] 最特别的是，本发明中采用的络合物具有式(V')或(V)：



[0183] 其中各个X是σ配体,优选地各个X独立地为氢原子、卤素原子、C<sub>1-6</sub>-烷氧基基团、C<sub>1-6</sub>-烷基、苯基或苄基基团;

[0184] R'独立地为C<sub>1-6</sub>烷基或C<sub>3-10</sub>环烷基;

[0185] R<sup>1</sup>独立地为C<sub>3-8</sub>烷基;

[0186] R<sup>6</sup>为氢或C<sub>3-8</sub>烷基基团;

[0187] R<sup>6</sup>为C<sub>3-8</sub>烷基基团或C<sub>6-10</sub>芳基基团;

[0188] R<sup>3</sup>为C<sub>1-6</sub>烷基基团,或任选地被一个或多个卤素基团取代的C<sub>6-10</sub>芳基基团;和

[0189] n独立地为0、1或2。

[0190] 本发明的特定化合物包括:

[0191] 外消旋-反式-Me<sub>2</sub>Si (2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind) (2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind) ZrCl<sub>2</sub>;

[0192] 外消旋-反式-Me<sub>2</sub>Si (2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind) (2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind) ZrCl<sub>2</sub>;

[0193] 外消旋-反式-Me<sub>2</sub>Si (2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-6-tBu-Ind) (2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind) ZrCl<sub>2</sub>;

[0194] 外消旋-反式-Me<sub>2</sub>Si (2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind) (2-Me-4,6-di-Ph-5-OMe-Ind) ZrCl<sub>2</sub>;

[0195] 外消旋-反式-Me<sub>2</sub>Si (2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind) (2-Me-4-Ph-5-OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-6-iPr-Ind) ZrCl<sub>2</sub>;

[0196] 外消旋-反式-Me (CyHex) Si (2-Me-4-Ph-6-tBu-Ind) (2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind) ZrCl<sub>2</sub>;



[0197] 外消旋-反式- $\text{Me}_2\text{Si}$  (2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-7-Me-Ind) (2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)  $\text{ZrCl}_2$ ;

[0198] 外消旋-反式- $\text{Me}_2\text{Si}$  (2-Me-4-(3,5-di-tBuPh)-7-OMe-Ind) (2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)  $\text{ZrCl}_2$ ;

[0199] 外消旋-反式- $\text{Me}_2\text{Si}$  (2-Me-4-(p-tBuPh)-6-tBu-Ind) (2-Me-4-Ph-5-OMe-6-tBu-Ind)  $\text{ZrCl}_2$ ;

[0200] 外消旋-反式- $\text{Me}_2\text{Si}$  (2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind) (2-Me-4-(4-tBuPh)-5-OMe-6-tBu-Ind)  $\text{ZrCl}_2$ ;

[0201] 外消旋-反式- $\text{Me}_2\text{Si}$  (2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind) (2-Me-4-(3,5-tBu<sub>2</sub>Ph)-5-OMe-6-tBu-Ind)  $\text{ZrCl}_2$ ;

[0202] 外消旋-反式- $\text{Me}_2\text{Si}$  (2-Me-4-(p-tBuPh)-Ind) (2-Me-4-Ph-5-OiBu-6-tBu-Ind)  $\text{ZrCl}_2$ ;

[0203] W02013/007650中讨论这些材料的合成。

[0204] 助催化剂

[0205] 为形成活性催化剂种类,通常需要采用如本领域所公知的助催化剂。包含一种或多种第13族金属的化合物的助催化剂,如用于活化金属茂催化剂的有机铝化合物或硼酸盐类适合用于本发明中。因此助催化剂优选地为铝氧烷,如MAO。也可以采用硼酸盐助催化剂。采用 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{:B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C:B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 或 $\text{Ni}(\text{CN})_4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_4^{2-}$ 是特别优选的。W02013/007650中描述了适当的助催化剂。

[0206] 助催化剂的合适量将是本领域技术人员所公知的。

[0207] 制造

[0208] 理想地,以固体颗粒的形式但无负载(即不采用外部载体)地提供用于制造本发明的多相共聚物的催化剂。为了以固体形式但不采用外部载体的情况下提供本发明的催化剂,优选的是采用液/液乳液体系。该方法包括形成分散在溶剂中的催化剂组分(i)和(ii),并且使所述经分散的液滴固化以形成固体粒子。

[0209] 特别是,该方法包括制备一种或多种催化剂组分的溶液;将所述溶液分散在溶剂中以形成乳液,其中所述一种或多种催化剂组分存在于分散相的液滴中;在不存在外部颗粒多孔载体的情况下将催化剂组分固定在经分散的液滴中,以形成包含所述催化剂的固体粒子,并且任选地回收所述粒子。

[0210] 该方法使得能够制造具有改进形态的活性催化剂粒子,例如具有预设的球形形状和粒径并且不采用任何外加的外部多孔载体材料,诸如无机氧化物,例如二氧化硅。并且,可以还获得期望的表面性能。W02013/007650还含有这种方法的全面的详细内容。

[0211] 催化剂预聚合

[0212] 采用非均相、非负载型催化剂(即“自负载”催化剂)可能具有作为缺点的在一定程度上溶解于聚合介质的倾向,即在淤浆聚合期间,催化剂颗粒中可能沥滤出某些活性催化剂组分,由此可能失去原始良好的催化剂形态。这些沥滤的催化剂组分非常活泼,可能在聚合期间导致问题。因此,应该使沥滤组分的量最小化,即所有催化剂组分应保持在多相形式。

[0213] 此外,由于在催化剂体系中的催化活性物种的高含量,在聚合开始时自负载催化

剂产生高温，这可导致产物材料的熔化。这两种效果，即催化剂体系的部分溶解和发热，可能会导致聚合物材料的形态的污垢、成片和劣化。

[0214] 为了使与高活性或沥滤相关的可能问题最小化，优选的是在聚合方法中使用催化剂之前“预聚合”催化剂。需要注意的是，在这方面预聚合是催化剂制备方法的一部分，成为在形成固体催化剂之后实施的步骤。这种催化剂预聚合步骤不是实际聚合配置的部分，其也可以包含常规方法的预聚合步骤。催化剂预聚合步骤后，获得固体催化剂并在聚合中采用固体催化剂。

[0215] 在前文所述的液-液乳液方法的固化步骤之后发生催化剂“预聚合”。预聚合可通过本领域中所描述的已知方法进行，诸如在W02010/052263、W02010/052260或W02010/052264中所描述的。本文描述了本发明的该方面的优选实施例。

[0216] 优选地采用 $\alpha$ -烯烃作为催化剂预聚合步骤的共聚单体。采用优选的C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>烯烃，诸如乙烯、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、1-癸烯、苯乙烯和乙烯基环己烯。最优的 $\alpha$ -烯烃是乙烯和丙烯。可在气相或在惰性稀释剂（典型地为油或氟化烃）中进行催化剂预聚合，优选地在氟化烃或氟化烃的混合物中进行催化剂预聚合。优选地采用全氟化烃。该（全）氟化烃的熔点通常在0至140℃、优选地在30至120℃（如50至110℃）的范围内。

[0217] 当催化剂预聚合在氟化烃中完成时，用于预聚合步骤中的温度低于70℃，例如在-30至70℃、优选地在0至65℃的范围内，并且更优选地在20至55℃的范围内。

[0218] 预聚合容器内的压力优选地比大气压高，以最小化空气和/或湿气最终进入催化剂容器的沥滤。优选地压力在至少1至15巴、优选地在2至10巴的范围内。优选地将预聚合容器保持在惰性气氛下，诸如在氮气或氩气或类似气氛下。

[0219] 继续进行预聚合直到达到定义为聚合物基体重量/预聚合步骤之前的固体催化剂重量的预聚合程度。该程度低于25，优选地在0.5至10.0，更优选地在1.0至8.0，最优地地在2.0至6.0。

[0220] 采用催化剂预聚合步骤提供了最小化催化剂组分的沥滤从而局部过热的优点。

[0221] 预聚合后，可以分离并存储催化剂。

[0222] 聚合

[0223] 可以通过共混单独形成的必要的组分制备本发明的聚合物。然而，聚合物通常（优选地）是在本领域熟知的多步骤方法中制得的。优选的多阶段方法为诸如Borealis A/S, Denmark开发的（称为BORSTAR (R) 技术）描述于例如（诸如EP-A-0887379或在W0 92/12182）专利文献的“环流-气相”方法。

[0224] 本发明优选地涉及在至少两个步骤中使丙烯和乙烯共聚的方法，以形成多相丙烯乙烯共聚物。该聚合物还可称为冲击共聚物。

[0225] 可以在两个以上，例如2或3个聚合反应器中实施本发明的方法中的聚合。该方法也可包含预聚合反应器。该预聚合步骤是在聚合物合成中常规采用的常规步骤，并且与上面所讨论的催化剂预聚合步骤不同。

[0226] 理想地，本发明的方法采用三个主要反应器，在本体中操作的第一反应器，第一气相反应器和第二气相反应器。该方法也可利用预聚合步骤。

[0227] 本发明的发明性方法可以形成多相丙烯乙烯共聚物。在该聚合物中，优选的是如

果第一组分,即基体组分,为均聚物并且随后与共聚无定形级分结合以形成本发明的多相共聚物。优选地,继而形成部分结晶EPR级分,并优选地形成在气相中。

[0228] 因此,理想地,丙烯均聚物基体是在本体步骤和第一气相步骤中形成的,而丙烯乙烯共聚物部分结晶相是在第二气相步骤中形成的。

[0229] 本体和气相共聚反应器所采用的反应器温度通常会在60至115℃(例如70至110℃)的范围内,以在稍高压下操作的本体聚合的气相反应器的反应器压力通常会在10至40巴范围内。停留时间通常会在0.25至8小时(例如0.3至3小时)。所采用的气体是任选地作为与诸如氮气或丙烷的非反应气体的混合物的单体。本发明特别的特征为,在至少60℃的温度下发生聚合。

[0230] 通常,所采用的催化剂的量依赖于催化剂的性质、反应器类型和条件以及聚合物产物所需要的性能。如本领域中所众知的,可以采用氢气来控制聚合物的分子量。

[0231] 可以用本发明的催化剂来制备多相共聚物,并且该催化剂在液相和气相中的活性明显好于用标准茂金属获得的催化剂的活性。在本体和气相中的较高活性使得本发明的那些催化剂成为优选的催化剂。

[0232] 因此,通常用于制造本发明的聚合物的催化剂可以提供:

[0233] -本体丙烯聚合中的高活性;

[0234] -丙烯共聚物中的改善的乙烯掺入;

[0235] -在气相中C2/C3共聚物中获得的高活性;

[0236] -良好的聚合物形态。

[0237] 可以将本发明的多相聚丙烯树脂用于制造诸如弹性管道/管子、边框、电缆绝缘物、片、或膜的制品。这些制品在医疗和一般包装领域是有用处的,但也可用于如电源电缆或土工膜的技术目的。可选地,可以将多相聚丙烯树脂用于针对注射成型制品的组合物的冲击改性,诸如自动化领域中的技术应用。

[0238] 对于冲击改性,将5至50重量%之间的本发明的多相聚丙烯树脂加入到具有显著高于本发明的多相聚丙烯树脂的MFR的另一聚丙烯树脂中。

[0239] 因此,本发明还涉及聚合物共混物,其包含本发明的多相聚丙烯树脂,特别为该多项聚丙烯树脂与其它丙烯聚合物的共混物。本发明的多相聚丙烯共聚物可以形成5至50重量%的该共混物,诸如10至40重量%,特别为15至30重量%的该共混物。

[0240] 可以将多相聚丙烯共聚物与具有诸如至少10g/10min的较高MFR<sub>2</sub>的聚丙烯混合。特别是,可以将多相聚丙烯共聚物与在汽车部件中采用的聚丙烯混合。这样的聚丙烯可以为均聚物。优选地,它们将不是如其它EPR的其它弹性体聚合物。

[0241] 本发明的聚合物在制造多种终端制品,诸如膜(流延、吹塑或BOPP膜)、成型制品(例如注射成型、吹塑成型、滚塑成型制品)、挤出涂层等是有用的。优选地,将包含本发明的膜的制品用于包装。感兴趣的包装包括厚壁袋、卫生膜、层压膜和软包装膜。

[0242] 由于它们优异的低温性能,本发明的膜理想用于冷冻包装中。

[0243] 现在将通过参考以下非限制性实施例和附图对本发明进行说明。图1示出了本发明的聚合物中的XS级分中的IV和C2含量之间的关系。图2显示了聚合物中的C2(XS)重量%和测量为 $\Delta H_m$ 的结晶度之间的关系。

[0244] 图3和图4显示了本发明的聚合物vs.比较聚合物的沙尔皮(Charp)冲击数据。

[0245] 测量方法:

[0246] DSC方法:

[0247] 通过将5-7mg聚合物样品放入闭合的DSC铝盘,以10℃/min从-10℃加热至210℃,在210℃处保持5min,从210℃冷却至-10℃,在-10℃处保持5min,以10℃/min从-10℃加热至210℃,根据ISO3146在DSC200TA仪器上测定熔点( $T_m$ )、熔融焓( $H_m$ )和结晶温度( $T_c$ )。所记录的 $T_m$ 为第二次加热扫描曲线的最大值而 $T_c$ 为冷却扫描曲线的最大值。如果存在多于一个的熔融峰,可以确定PP和PE部分的 $T_m$ 和 $H_m$ 的分别的值, $T_m$ (PE)在0至130℃范围内而 $T_m$ (PP)在131至170℃范围内。

[0248] 熔体流动速率

[0249] 根据ISO 1133测定熔体流动速率(MFR)并且以g/10分钟表示。MFR是流动性的指示,并且因此表示聚合物的可加工性。熔体流动速率越高,聚合物的粘度越低。在230℃测定MFR并且其可以在诸如2.16kg(MFR<sub>2</sub>)的载荷下对MFR进行测定。

[0250] 也可以采用C.Grein,M.Gahleitner,B.Knogler&S.Nestelberger,Melt viscosity effects inEthylene-Propylene Copolymers,Rheol.Acta,46(2007)1083-1089中所定义的相关性从所述级分的特性粘度(IV)计算XS级分的MFR。冲击共聚物的基体组分的MFR可以从总体聚合物的MFR和XS级分的MFR中采用对数混合规则进行计算,即假设下面等式有效:

[0251]  $MFR(\text{总体}) = 10^{(1-w(EPR)) \log_{10}(MFR(\text{基体})) + w(EPR) \log_{10}(MFR(XS))}$

[0252]  $w(EPR)$  为与XS组分的重量分数近似的弹性体相的重量分数。

[0253] 特性粘度根据DIN ISO 1628/1和/3,1999年10月(在135℃下的十氢化萘中)进行测量。特性粘度(IV)值随聚合物的分子量增加。

[0254] GPC:分子量平均数、分子量分布,和多分散性指数( $M_n$ 、 $M_w$ 、 $M_w/M_n$ )

[0255] 根据ISO16014-4:2003和ASTM D 6474-99通过凝胶渗透色谱法(GPC)对分子量平均数( $M_w$ 、 $M_n$ )、分子量分布(MWD)及其由多分散性指数 $PDI = M_w/M_n$ (其中 $M_n$ 为数均分子量和 $M_w$ 为重均分子量)描述的宽度进行测定。在140℃和1mL/min的恒定流速下采用配备有不同折射指数探测器和线上粘度计的沃特世CPCV2000仪器与Tosoh Bioscience的2×GMHXL-HT凝胶柱和1×G7000HXL-HT TSK-凝胶柱和作为溶剂的1,2,4-三氯苯(TCB,以250mg/L的2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚稳定化)。采用通用校准(根据ISO 16014-2:2003)用1kg/mol至12000kg/mol的范围内的至少15个窄MWD聚苯乙烯(PS)标准品对柱组进行校准。所采用的PS、PE和PP的马克-霍温克常数依据ASTM D 6474-99。在将所有样品进样至GPC仪器前,通过将0.5-4.0mg的聚合物溶解于4mL(在140℃下)的经稳定化的TCB(与流动相相同)中并以连续轻微震荡在最高160摄氏度保持最多3小时来制备所有的样品。

[0256] 二甲苯可溶物级分(XC)的测定

[0257] 依据ISO 16152对本发明中所定义和描述的二甲苯可溶物级分(XS)进行如下测定:在135℃将2.0g聚合物在搅拌下溶解于250ml的对二甲苯中。30分钟后,使该溶液在室温下冷却15分钟,然后使其在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 下静置30分钟。用滤纸将溶液过滤至两个100ml烧瓶中。第一个100ml容器中的溶液在氮气流中蒸发,并且剩余物在真空90℃下进行干燥直到获得恒定的重量。然后二甲苯可溶物级分(百分数)可按如下进行测定:

[0258]  $XS\% = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1)$

[0259] 其中 $m_0$ 表示初始聚合物量(克), $m_1$ 限定了剩余物的重量(g), $v_0$ 限定了初始体积(毫升)和 $v_1$ 限定了所分析样品的体积(毫升)。

[0260] 乙烯含量(FTIR C2)

[0261] 用校准至使用对于区域无规丙烯插入计算的方法通过 $^{13}\text{C}$  NMR光谱获得的结果的傅里叶变换红外光谱(FTIR)测量乙烯含量。当测量聚丙烯中的乙烯含量时,通过使用GrasebySpecac压机在230℃热压(预热5分钟,压制1分钟,冷却(冷水)5分钟)来制备样品的薄膜(厚度约0.220至0.250mm)。用Nicolet Protégé460光谱仪从4000至400 $\text{cm}^{-1}$ 实时记录样品的FTIR光谱,分辨率4 $\text{cm}^{-1}$ ,扫描64。对733 $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰的面积(基线700 $\text{cm}^{-1}$ 至760 $\text{cm}^{-1}$ )和809 $\text{cm}^{-1}$ 处的参考峰的高度(基线780 $\text{cm}^{-1}$ 至880 $\text{cm}^{-1}$ )进行评价。利用下式计算结果

[0262]  $E_{\text{tot}} = a \times A/R + b$

[0263] 其中

[0264]  $A = 733\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰的面积

[0265]  $R = 809\text{cm}^{-1}$ 处的参考峰的高度

[0266]  $E_{\text{tot}} = \text{C2含量(重量\%)}$

[0267]  $a$ 、 $b$ 是通过如通过 $^{13}\text{C}$  NMR光谱对 $A/R$ 测定的已知的乙烯含量的多重校准标准品的修正确定的校准常数。

[0268] 结果报告为两次测量的平均值。

[0269] 玻璃化转变温度-DMTA

[0270] 动态力学分析(DMTA)数据是根据ISO 6721-1(总则)&6721-7(扭转振动-非共振法)获得的。

[0271] 实验装置:

[0272] 采用配备有液氮单元和烘箱(对流和辐射加热)、标准的扭转矩形工具和软件配器V6.5.8的流变科学ARES流变仪或具有与液氮单元和CTD600烘箱(对流和辐射加热)相结合的TC30温度控制单元、标准扭转矩形工具和软件RHEOPLUS/32v3.40的Anton Paar MCR301流变仪。

[0273] 样品制备

[0274] 使经稳定的干燥粒料在210℃下(凝胶时间5分钟、压制时间25巴/3分钟、冷却速率25巴/15K/分钟,脱模温度40℃)的100×100×1mm模具中进行压塑成型。仅从均匀、无气泡板上冲压40×10×1mm<sup>3</sup>条状样并以室温下至少96小时为条件。

[0275] 进行实验:

[0276] 使该装置与夹住的样品冷却到初始温度(标准-130℃)。5min的延迟时间后以1Hz的频率、2K/min的加热速率和0.1%的应变 $\gamma$ 开始实验。

[0277] 在惰性气氛(氮气)和50 $\mu\text{g}$ (+/-20g)的拉伸(垂直)力下进行测量。

[0278] 存储模量 $G'$ 、损耗模量 $G''$ 和损耗角正切 $\tan(\delta)$ 对温度的依赖性被用于评估。

[0279] 过渡段(例如,玻璃化转变温度 $T_g$ )的测定是基于损耗角正切 $\tan(\delta)$  vs. 温度曲线(曲线的峰值)。

[0280] 沙尔皮缺口冲击强度

[0281] 根据ISO 179-1eA:2000在对80×10×4mm<sup>3</sup>的V型缺口样品测定230℃下沙尔皮冲击强度(沙尔皮冲击强度(23℃))和-20℃下的沙尔皮冲击强度(沙尔皮冲击强度(-19℃))。

采用2.9m/s的标准冲击速度。

[0282] 将具有 $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ 的尺寸的试样从通过依据ISO1873-2的注塑成型制备的ISO多杆试样的中心部分进行切割。

[0283] 脆性-韧性转变温度

[0284] 基于从根据ISO 179-2:2000对按ISO179-1eA中所要求的几何形状为 $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ 的V型缺口试样进行的沙尔皮仪器化冲击强度确定的a (CN) 值来测定脆性-韧性转变温度(BD TT)。

[0285] 以1.5m/s的冲击速度在从 $-40^\circ\text{C}$ 至 $+41^\circ\text{C}$ 之间以 $3^\circ\text{C}$ 的间隔测定a (CN) 值,并将该a (CN) 值相对于温度绘图,将BD TT计算为梯级增长(step increase)的平均值。为详细说明BD TT的测定,参考Grein,C.等人的Impact Modified Isotactic Polypropylene with Controlled Rubber Intrinsic Viscosities:Some New Aspects About Morphology and Fracture,J Appl Polymer Sci,87(2003),1702-1712。

[0286] 拉伸模量

[0287] 采用如EN ISO 1873-2中(ISO多杆,狗骨形,4mm厚)中所述的注射成型试样根据ISO 527-2(十字头速度=50mm/min; $23^\circ\text{C}$ )对拉伸模量进行测定。

[0288] 预聚程度

[0289] 计算为聚合物基体的重量/预聚合步骤前固体催化剂的重量。

[0290] 现参考以下非限制性实施例对本发明进行说明。

[0291] 实施例

[0292] 催化剂制备:

[0293] 采用相同的茂金属络合物(WO2013/007650中的E2)外消旋-反式-二甲基亚硅烷基[2-甲基-4-(4'-叔丁基苯基)-茚-1-基][2-甲基-4-苯基-5-甲氧基-6-叔丁基-茚-1-基]二氯化锆(MC1)(催化剂1和2)或相关的茂金属外消旋的反式-二甲基亚硅烷基[2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-茚-1-基][2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-茚-1-基]二氯化锆(MC2)(催化剂3),根据WO2013/007650中描述的一般过程制备了所采用的催化剂以制备催化剂E2P。

[0294] 它们的组成如下所示:表1

[0295]

| 催化剂 | 未预聚合的催化剂的<br>Al/Zr (摩尔比) | 预聚合程度 | 预聚合催化剂<br>的 MC |
|-----|--------------------------|-------|----------------|
|     | Mol/mol                  | w/w   | #              |
| 1   | 242                      | 3.2   | 1.24           |
| 2   | 250                      | 3.5   | 1.12           |
| 3   | 440                      | 3.4   | 0.65           |

[0296] 步骤详细描述如下:

[0297] 催化剂1

[0298] 催化剂合成:在手套箱内,将80.0 $\mu\text{L}$ 干燥并脱气的FluorN 474与2mL的MAO在隔垫瓶中混合并保持反应过夜。第二天,将58.7mg的茂金属(0.076mmol,1当量)用4mL的MAO溶液

溶解在另一个隔垫瓶中并且在手套箱内保持搅拌。在60分钟之后,将1mL的表面活性剂溶液和4mL的MAO-茂金属溶液在-10℃相继加入至含有40mL的PFC并且配备有顶置式搅拌器(搅拌速度=600rpm)的50mL乳化玻璃反应器中。MAO的总量为5mL(300当量)。立即形成红色乳液并且在15分钟过程中以-10℃/600rpm搅拌。然后将乳液经由2/4特弗隆管在90℃转移至100mL的热PFC,并且在600rpm搅拌直至转移完成,之后将速度降低至300rpm。在搅拌15分钟之后,将油浴移除并且将搅拌器关闭。将催化剂留下以沉降在PFC的顶部上并且在35分钟之后,将溶剂虹吸出来。将留下的催化剂在2小时期间、50℃、氩气流下干燥。获得0.60g的红色固体催化剂。

[0299] 催化剂离线预聚合(预聚合):

[0300] 根据下列过程对上述催化剂进行预聚合:在配备有气体进料线和顶置式搅拌器的125mL压力反应器中进行离线预聚合实验。将干燥和脱气的全氟-1,3-二甲基环己烷(15cm<sup>3</sup>)和557.3mg的待预聚合的催化剂装载到手套箱内部的反应器中,并使反应器密封。然后将反应器从手套箱中取出并置于保持在25℃的水冷却浴内部。然后连接顶置式搅拌器和进料线并设置搅拌器速度为450rpm。通过打开丙烯进料进入反应器开始该实验。丙烯进料保持打开,并且通过保持反应器中总压恒定(约5巴)对共聚单体消耗进行补偿。继续实验直到聚合时间(14min)足以提供期望的聚合程度(DP=3.2)。通过闪蒸挥发物组分来停止反应。在手套箱内部,打开反应器,将内含物倒入玻璃容器中。将全氟-1,3-二甲基环己烷蒸干直到获得恒定的重量,产生2.33g的经预聚合的催化剂。

[0301] 催化剂2

[0302] 催化剂合成:在手套箱内,将80.0μL干燥并脱气的FluorN 474与2mL的MAO在隔垫瓶中混合并保持反应过夜。下一天,将58.7mg的茂金属(0.076mmol,1当量)用4mL的MAO溶液溶解在另一个隔垫瓶中并且在手套箱内保持搅拌。

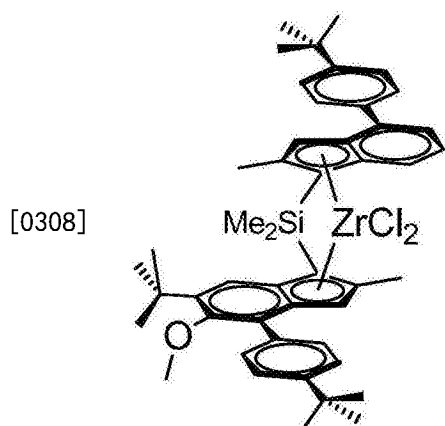
[0303] 在60分钟之后,将1mL的表面活性剂溶液和4mL的MAO-茂金属溶液在-10℃相继加入至含有40mL的PFC并且配备有顶置式搅拌器(搅拌速度=600rpm)的50mL乳化玻璃反应器中。MAO的总量为5mL(300当量)。立即形成红色乳液并且在15分钟过程中以-10℃/600rpm搅拌。然后将乳液经由2/4特弗隆管在90℃转移至100mL的热PFC,并且在600rpm搅拌直至转移完成,之后将速度降低至300rpm。在搅拌15分钟之后,将油浴移除并且将搅拌器关闭。将催化剂留下以沉降在PFC的顶部上并且在35分钟之后,将溶剂虹吸出来。将留下的催化剂在2小时期间、50℃、氩气流下干燥。获得0.81g的红色固体催化剂。

[0304] 催化剂离线预聚合(预聚合):

[0305] 根据下列过程对上述催化剂进行预聚合:在配备有气体进料线和顶置式搅拌器的125mL压力反应器中进行离线预聚合实验。将干燥和脱气的全氟-1,3-二甲基环己烷(15cm<sup>3</sup>)和801.7mg的待预聚合的催化剂装载到手套箱内部的反应器中,并使反应器密封。然后将反应器从手套箱中取出并置于保持在25℃的水冷却浴内部。然后连接顶置式搅拌器和进料线并设置搅拌器速度为450rpm。通过打开丙烯进料进入反应器开始该实验。丙烯进料保持打开,并且通过保持反应器中总压恒定(约5巴)对共聚单体消耗进行补偿。继续实验直到聚合时间(17min)足以提供期望的聚合程度(DP=3.5)。通过闪蒸挥发物组分来停止反应。在手套箱内部,打开反应器,将内含物倒入玻璃容器中。将全氟-1,3-二甲基环己烷蒸干直到获得恒定的重量,产生3.59g的经预聚合的催化剂。

[0306] 催化剂络合物3:

[0307] 采用根据下式的外消旋反式-二甲基亚硅烷基[2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-茚-1-基][2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-茚-1-基]二氯化锆 (MC2) 作为金属茂络合物



[0309] 可以在W02013/007650中找到外消旋反式-二甲基亚硅烷基[2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-茚-1-基][2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-5-甲氧基-6-叔丁基-茚-1-基]二氯化锆的合成。

[0310] 催化剂制备

[0311] 在手套箱内,将54μL干燥并脱气的丙烯酸全氟烷基乙基酯(用作表面活性剂)的混合物与2mL的MAO在隔垫瓶中混合并保持反应过夜。第二天,将44.50mg的茂金属MC1 (0.051mmol, 1当量)用4mL的MAO溶液在另一个隔垫瓶中溶解并且在手套箱内保持搅拌。

[0312] 在60分钟之后,将1mL的表面活性剂溶液和4mL的MAO-茂金属溶液在-10℃相继加入至含有40mL的PFC并且配备有顶置式搅拌器(搅拌速度=600rpm)的50mL乳化玻璃反应器中。MAO的总量为5mL (450当量)。立即形成红色乳液并且在15分钟过程中以-10℃/600rpm搅拌。然后将乳液经由2/4特弗隆管在90℃转移至100mL的热PFC,并且在600rpm搅拌直至转移完成,之后将速度降低至300rpm。在搅拌15分钟之后,将油浴移除并且将搅拌器关闭。将催化剂留下以沉降在PFC的顶部上并且在35分钟之后,将溶剂虹吸出来。将留下的催化剂在2小时期间、50℃、氩气流下干燥。获得1.0g的红色固体催化剂。

[0313] 离线预活化过程:根据下列过程对如上制备的催化剂(MC1-Cat)进行预聚合。在配备有气体进料线和顶置式搅拌器的125mL压力反应器中进行离线预聚合实验。将干燥和脱气的全氟-1,3-二甲基环己烷(PFC) (15mL)和所需量的待预聚合的催化剂MC1-Cat (604.6mg)装载到手套箱内部的反应器中,并使反应器密封。然后将反应器从手套箱中取出并置于保持在25℃的水冷却浴内部。然后连接顶置式搅拌器和进料线。通过打开丙烯进料进入反应器并设置搅拌器速度为450rpm开始该实验。丙烯进料保持打开,并且通过保持反应器中总压恒定(约5巴)对共聚单体消耗进行补偿。实验持续足以提供所需的聚合程度(DP)的聚合时间(17.5分钟)。然后在打开前将反应器收回手套箱内,将内容物倒入玻璃容器中。蒸发PFC至达到恒重,以得到2.90g的经预聚合的催化剂。以重量分析地测定方式和/或通过催化剂的灰分和/或铝含量的分析来测定聚合程度(DP)。预聚合程度为3.8g (PP) /g (催化剂)。将预聚合MC2-Cat标记为PMC2-Cat。

[0314] 按照W02010/052263实施例10中的描述制备CE3中采用的催化剂(X)。



[0315] 聚合实施例：本体丙烯均聚合之后气相乙烯/丙烯共聚合

[0316] 如下所述，已经通过3步聚合（本体均聚合+气相（GP1）均聚合+气相（GP2）C2/C3共聚合）在20升的反应器中已经制备出多相组合物。

[0317] 步骤1：本体丙烯均聚合

[0318] 使含有0.2巴-克丙烯的体积为21.2dm<sup>3</sup>的搅拌式高压釜（双螺旋搅拌器）填充有另外3.97kg丙烯加表2中所示量的H<sub>2</sub>。在采用250g的丙烯流加入0.73mmol的三乙基铝（Aldrich，正己烷中的1摩尔溶液）后，在20℃以250rpm对溶液搅拌20分钟。然后按如下所述注入催化剂。将固体、经预聚合的催化剂（如在表中所列的聚合的类型、量和程度）装载到手套箱内部的5-mL不锈钢小瓶中，小瓶连接到高压釜，然后将含有4mL正己烷且用10巴N<sub>2</sub>加压的第二个5-mL小瓶加入到顶部，打开两个小瓶之间的阀，并在N<sub>2</sub>压力下使固体催化剂和己烷接触2秒，然后用250g丙烯冲入反应器。使搅拌速度增加至250rpm并且预聚合在20℃下运行10分钟。在预聚合步骤结束时，使搅拌速度增至350rpm并使聚合温度升高至80℃。当内部反应器温度达到71℃时，通过热式质量流量控制器以定义的流量将表中所示量的H<sub>2</sub>加入。反应器温度在整个聚合中保持恒定。当温度低于设定聚合温度2℃时，开始测量聚合时间。

[0319] 步骤2：气相：丙烯均聚合（GP1）

[0320] 在本体步骤结束后，将搅拌速度调节至50rpm，且通过排空将反应器压力降低到低于设定压力的0.5巴。之后，搅拌速度设定为250rpm，反应器温度设定为80℃且将表中所示量的H<sub>2</sub>通过MFC进行进样。然后将反应器P和T通过MFC由丙烯进料保持恒定，直到达到目标分裂值。

[0321] 步骤3：气相：乙烯/丙烯共聚合（GP2）

[0322] 当GP1已经完成时，使搅拌器速度降至50rpm。通过排空使反应器压力降至0.3巴，将温度和控制装置设定为70℃。然后用200g丙烯以70g/min的流量填充反应器，并且再次冲洗至0.3巴。

[0323] 之后，将搅拌速度调节至250rpm。然后用经选择的C<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>共聚单体比（过渡进料，参见表）填充反应器。在过渡期间填充反应器的速度由气体流量控制器的最大流量限制。当反应器温度达到69℃且反应器压力达到设定值时，经进料的C<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>混合物的组成改变为目标共聚物组成，并且使温度和压力保持恒定直到已经消耗完目标橡胶分裂所需要量的C<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>气体混合物。

[0324] 通过将搅拌器速度设置为20rpm来停止反应，将反应器冷却至30℃并闪蒸挥发性组分。

[0325] 在用N<sub>2</sub>冲洗反应器两次并用真空/N<sub>2</sub>循环冲洗反应器一次之后，将产物取出并在通风橱中干燥过夜。向100g的聚合物中加入0.2重量%的亚诺抗氧化剂（Iono1）和0.1重量%的PEPQ（溶于丙酮），然后在通风橱中干燥过夜并在60℃下的真空干燥炉干燥2小时。

[0326] 其它的聚合数据和结果在下面的表中显示。

[0327]

| 表 2 |     | 预聚合  |               |              |      | 本体步骤        |         |             |          | GP1 (均聚合)    |             |                   |             |          |               |          |                   |           |                       |      |
|-----|-----|------|---------------|--------------|------|-------------|---------|-------------|----------|--------------|-------------|-------------------|-------------|----------|---------------|----------|-------------------|-----------|-----------------------|------|
|     |     | 预聚程度 | 预聚合的<br>催化剂的量 | 催化剂稀释液<br>类型 | 稀释液量 | TEAl (1 摩尔) | T<br>°C | 停留时间<br>min | H2<br>NL | 平均本体温度<br>°C | 总体 H2<br>NL | H2 进料速率<br>NL/min | 停留时间<br>min | 温度<br>°C | P 总体<br>Bar-g | H2<br>NL | H2 进料速率<br>In/min | 时间<br>min | g<br>GP C3H6 进料 (MFC) |      |
| 实施例 |     |      |               |              |      |             |         |             |          |              |             |                   |             |          |               |          |                   |           |                       |      |
|     | Ex1 | 2    |               | 203          | *    | 4           | 0.73    | 20          | 10       | 0.0          | 80          | 4                 | 1.8         | 30       | 80            | 36       | 3.5               | 1.8       | 20                    | 4435 |
|     | Ex2 | 3    |               | 154          | *    | 4           | 0.73    | 20          | 10       | 0.0          | 80          | 5                 | 1.8         | 20       | 80            | 36       | 3.0               | 1.8       | 20                    | 4421 |
|     | CE1 | 1    |               | 175          | *    | 4           | 0.73    | 20          | 10       | 0.0          | 80          | 4                 | 1.8         | 30       | 80            | 36       | 3.5               | 1.8       | 20                    | 4438 |
|     | CE2 | 2    |               | 200          | *    | 4           | 0.73    | 20          | 10       | 0.0          | 80          | 4                 | 1.8         | 30       | 80            | 36       | 3.5               | 1.8       | 20                    | 4432 |
|     | CE3 | X    |               | 261          | *    | 4           | 0.73    | 20          | 10       | 0.4          | 80          | 2                 | 0.116       | 30       | 80            | 36       | 2.00              | 1.8       | 30                    | 4424 |
|     | CE4 | 3    |               | 148          | *    | 4           | 0.73    | 20          | 10       | 0.4          | 80          | 2                 | 0.116       | 30       | 80            | 36       | 3.0               | 1.8       | 20                    | 4421 |

\*已烷

[0328]

| GP (C2/C3) |       |       |       |                 |                 |             |                  |                  |             | 产率, MFR |            |
|------------|-------|-------|-------|-----------------|-----------------|-------------|------------------|------------------|-------------|---------|------------|
| GP 温度      | P 总体  | H2    | 停留时间  | C3H6-进料过渡 (MFC) | C2H4-进料过渡 (MFC) | 进料 C2/C3 重量 | GP-C3H6 进料 (MFC) | GP-C2H4 进料 (MFC) | 进料 C2/C3 重量 | 总体产率    | MFR (2.16) |
| °C         | Bar-g | NL    | Min   | Q               | g               | 过渡期间        | g                | g                |             | g       | g/10min    |
| Ex 1 80    | 34.1  | 1.100 | 20.5  | 33              | 418             | 12.90       | 100              | 396              | 3.96        | 470     | 3          |
| Ex 2 80    | 25    | 1.100 | 74    | 34              | 404             | 11.76       | 86               | 319              | 3.71        | 413     | 10.0       |
| CE1 80     | 29.8  | 1.480 | 42    | 83              | 501             | 5.99        | 220              | 366              | 1.66        | 645     | 5.7        |
| CE2 80     | 25    | 1.100 | 47.17 | 14              | 411             | 29.03       | 31               | 285              | 9.19        |         | 7          |
| CE3 80     | 29.9  | 0.317 | 66    | 53              | 396             | 7.50        | 111              | 326              | 2.94        | 416     | 13.3       |
| CE4 80     | 25    | 1.100 | 71    | 85              | 375             | 4.41        | 171              | 256              | 1.50        | 432     | 9.8        |

表 3

|     | 本体分裂 | gp1 分裂 | gp2 分裂 |     | 本体分裂 | gp1 分裂 | gp2 分裂 |
|-----|------|--------|--------|-----|------|--------|--------|
|     | %    | %      | %      |     | %    | %      | %      |
| EX1 | 38   | 32     | 31     | CE2 | 47   | 30     | 23     |
| EX2 | 39   | 33     | 29     | CE3 | 40   | 32     | 28     |
| CE1 | 37   | 31     | 32     | CE4 | 36   | 33     | 30     |

结果在表 4-7 中显示。CE5 的结果通过复制 WO2009/077034 的实施例 E1 得到。

[0329]

表 4

| 实施例 | MFR (基体)<br>g/10min | MFR (总体)<br>g/10min | IV (XI)<br>dl/g | IV (XS)<br>dl/g | IV 比<br>例 | XS<br>wt% | C2 (XS)C2 (总体)<br>wt% | C2 (XI)<br>wt% | Mw<br>(XS) | Mn<br>(XS) | PDI<br>(XS) |
|-----|---------------------|---------------------|-----------------|-----------------|-----------|-----------|-----------------------|----------------|------------|------------|-------------|
| EX1 | 35                  | 3                   | 1.64            | 3.46            | 2.11      | 29.2      | 79.3                  | 23.3           | 290000     | 122000     | 2.4         |
| EX2 | 35                  | 10                  | 1.64            | 3.82            | 2.33      | 29.2      | 77.7                  | 22.8           |            |            |             |
| CE1 | 35                  | 5.7                 | 1.64            | 2.65            | 1.62      | 35.5      | 68.4                  | 24.5           |            |            |             |
| CE2 | 35                  | 7                   | 1.64            | 0.91            | 0.55      | 2.6       | n.d.                  | 23.1           |            |            |             |
| CE3 | 35                  | 13.3                | 1.64            | 1.20            | 0.73      | 26.5      | 81.0                  | 21.4           |            |            |             |
| CE4 | 35                  | 9.8                 | 1.64            | 2.33            | 1.42      | 30.8      | 56.6                  | 17.8           |            |            |             |
| CE5 | 68                  | 19                  | 1.3             | 3.4             | 2.62      | 16.6      | 74.9                  |                |            |            |             |

[0330] 表5机械性能

[0331]

|       | BDT/°C         |       | NIS/ kJ/m <sup>2</sup> |      |      |
|-------|----------------|-------|------------------------|------|------|
|       | T <sub>峰</sub> | -20°C | 失效类型                   | 23°C | 失效类型 |
| Ex. 1 | -6             | 8.4   | C                      | 77.5 | P    |
| Ex. 2 | -1             | 8.5   | C                      | 66.8 | P    |
| CE. 1 | 5              | 9.7   | C                      | 48.9 | P    |
| CE. 2 | 36             | 3.5   | C                      | 8.4  | C    |
| CE. 3 | n. a.          | 2.0   | C                      | 8.8  | C    |
| CE. 4 | 14             | 8.1   | C                      | 52.6 | P    |

[0332] 表6

[0333]

|       | 拉伸模量<br>MPa | 断裂伸长率<br>/% | T <sub>g</sub> (EPR) /°C | T <sub>g</sub> (PP) /°C | 23°C 的 G'/MPa |
|-------|-------------|-------------|--------------------------|-------------------------|---------------|
| Ex. 1 | 962         | 376         | -35.4                    | 1.6                     | 320           |
| Ex. 2 | 1105        | 419         | -37.6                    | 2.2                     | 339           |
| CE. 1 | 963         | 234         | -52.0                    | 2.0                     | 530           |
| CE. 2 | 1196        | 384         | -120.0                   | 3.1                     | 488           |
| CE. 3 | 1132        | 336         | -46.5                    | 2.8                     | 451           |
| CE. 4 | 1091        | 321         | -51.4                    | 2.6                     | 368           |

[0334] 表7

[0335]

|       | DSC/总体              |                     |                        |                        |                     |                     |
|-------|---------------------|---------------------|------------------------|------------------------|---------------------|---------------------|
|       | T <sub>m1</sub> /°C | T <sub>m2</sub> /°C | ΔH <sub>m1</sub> / J/g | ΔH <sub>m2</sub> / J/g | T <sub>c1</sub> /°C | T <sub>c2</sub> /°C |
| Ex. 1 | 64.3                | 148.8               | 23.4                   | 67.8                   | 48.0                | 109.5               |
| Ex. 2 | 60.6                | 149.7               | 16.5                   | 68.0                   | 44.8                | 109.4               |
| CE. 1 | 34.6                | 148.7               | 3.0                    | 63.4                   |                     | 112.5               |
| CE. 2 | 85.9                | 148.7               | 38.7                   | 122.8                  | 70.0                | 111.8               |
| CE. 3 | 51.0                | 150.0               | 6.8                    | 66.0                   |                     | 114.7               |
| CE. 4 | n.d.                | 149.9               | n.d.                   | 67.8                   | n.d.                | 110.8               |
| CE. 5 |                     | 157                 |                        |                        |                     |                     |

[0336] 熔点T<sub>m1</sub>/ Δ H<sub>m1</sub>/T<sub>c1</sub>表示PE组分的值,熔点T<sub>m2</sub>/ Δ H<sub>m2</sub>/T<sub>c2</sub>表示PP组分的值。

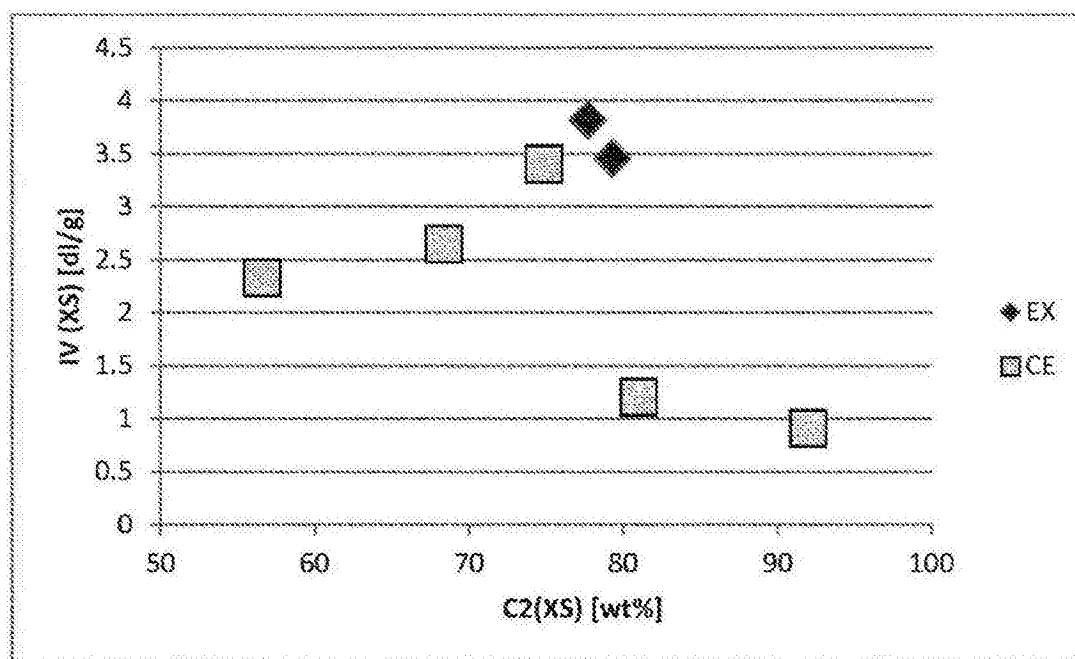
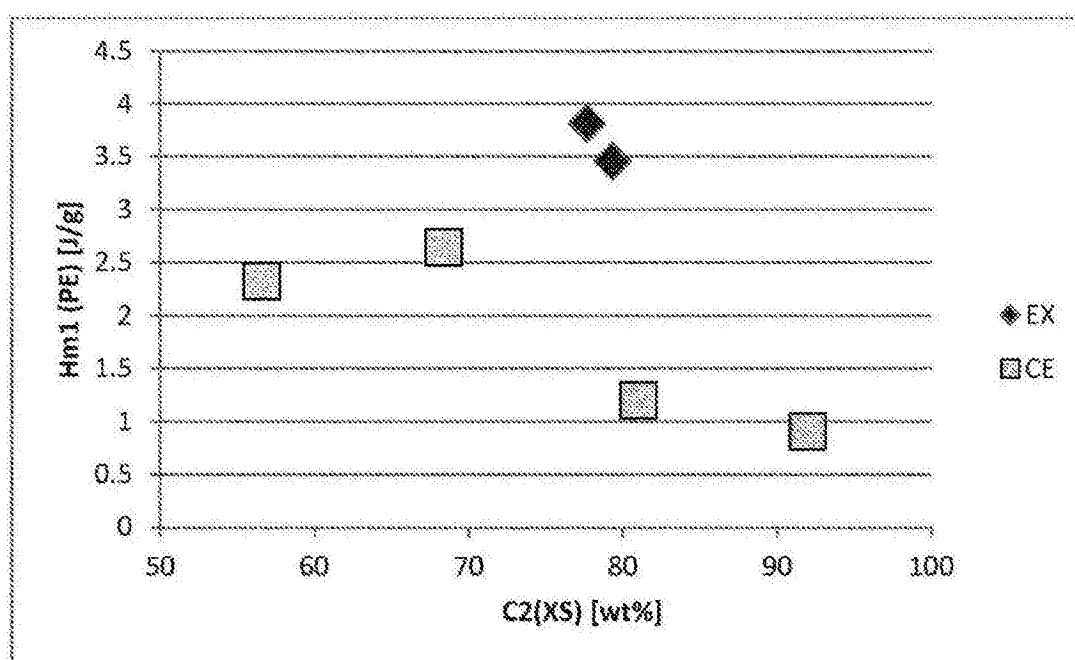


图1发明实施例和对比实施例的橡胶的C2 (XS) vs. IV

图2发明实施例和对比实施例的C2 (XS) vs  $\Delta H_f$  (PE)

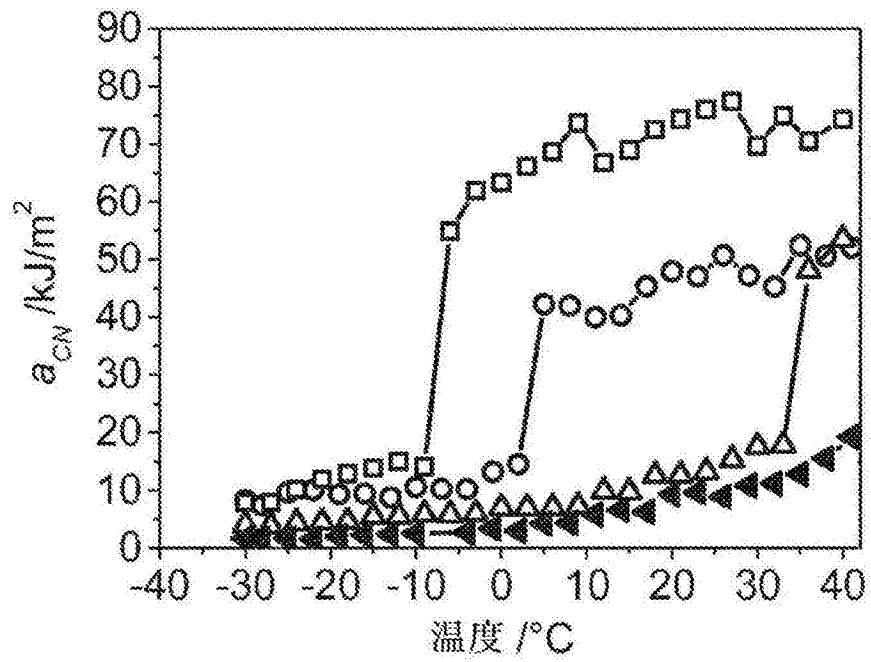


图 3: 多相材料的仪器化沙尔皮曲线: -□-Ex. 1 -○- C.E. 1 -△- C.E. 2 -▲- C.E. 3

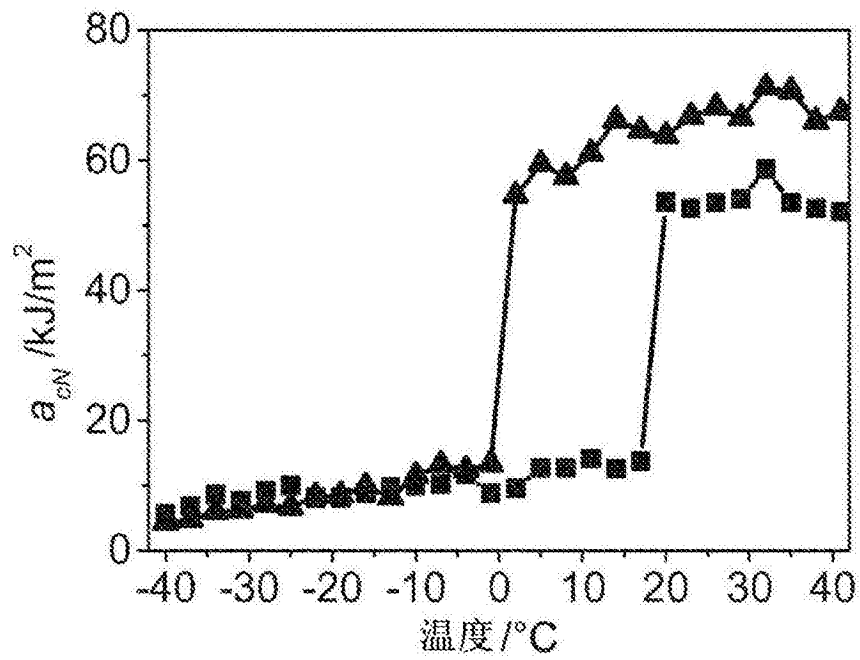


图4:多相材料的仪器化的沙尔皮曲线:-▲-Ex.2,-■-C.E.41