

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F 10/00
C08F 2/04



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01122886.5

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1185265C

[22] 申请日 2001.6.7 [21] 申请号 01122886.5

[30] 优先权

[32] 2000.6.8 [33] CA [31] 2311068

[71] 专利权人 诺瓦化学品(国际)股份有限公司

地址 瑞士弗莱博格

[72] 发明人 王钦妍 S·J·布朗

审查员 石腾飞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 21 页

[54] 发明名称 制备乙烯丙烯弹性体的方法

[57] 摘要

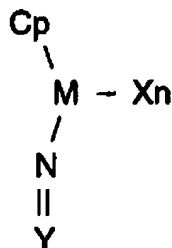
一种制备弹性乙烯丙烯(二烯)弹性体的溶液聚合方法的特征在于使用 a) 含有环戊二烯基配体和单取代氮配体的非桥形催化剂; 和 b) 硼活化剂。本发明中的方法可以经济地制备高分子量弹性体。该弹性体适用于制备橡胶片或橡胶膜以及汽车部件例如密封、带、胶管和胎侧胶。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种制备弹性乙烯-丙烯聚合物的方法，其特征在于它是在 20-80 °C 的温度下在催化体系存在下在溶液聚合条件下进行的，该催化体系包括：

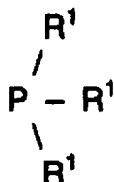
- 5 1) 含有单环戊二烯基配体和单取代单阴离子氮配体的非桥形催化剂；
2) 硼活化剂；

其中所述催化剂是由下面的通式定义：



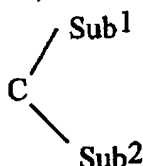
其中 Y 选自下述基团：

- 10 ai) 下面通式定义的磷取代基：



其中每个 R^1 是 C_{1-20} 烷基；或

- aii) 下面通式定义的取代基：



- 15 其中每个 Sub^1 和 Sub^2 独立地选自 1 到 20 个碳原子的烷基，

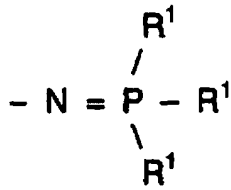
Cp 是选自环戊二烯基、取代环戊二烯基、茚基、取代茚基、茈基或取代茈基的配体；

X 是可活化配体， n 根据 M 和 X 的价数为 1 或 2；和

M 是钛，其中所述弹性乙烯丙烯共聚物的特征为，重均分子量至少为 60,000，

- 20 丙烯含量至少为 20wt%。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中 n 为 2 并且每个可活化配体选自氯或甲基；以及配体 $\text{N}=\text{Y}$ 是下面通式定义的磷亚胺配体：



其中每个 R^1 是 C_{1-20} 烷基。

3. 根据前述任一权利要求的方法，其中所述硼活化剂的特征为连接在所述硼上的四个全氟苯基配体。
- 5 4. 根据权利要求3的方法，其特征还在于在硼与钛的摩尔比为 0.5/1-2/1 的前提下，存在铝氧烷。
5. 根据权利要求4的方法，其中所述铝氧烷含有铝，其含量使铝与钛的摩尔比为 5/1-250/1。
6. 根据权利要求1的方法，其催化剂活性 A 为大于 25,000 克弹性乙烯-丙烯聚合物每毫摩尔钛每小时。
- 10

制备乙烯丙烯弹性体的方法

5 本发明涉及一种使用相对便宜的单点催化体系制备乙烯丙烯弹性体的溶液聚合方法。本发明方法中的催化剂是一种非桥形第四族的有机金属配合物，该配合物含有环戊二烯基配体和单取代的氮配体。该方法还需要一种硼活化剂。

乙烯丙烯（EP）弹性体是随处都有出售的商品，它是通过共聚乙烯、丙烯和（视具体情况而定的）少量二烯单体来制备的。含有至少 20wt% 无规分布的
10 丙烯单元的共聚物实质上比常规热塑性聚乙烯或聚丙烯均聚物结晶少。低结晶度和高分子量的结合一般赋予这些聚合物以弹性性能。这些弹性体被用于多个方面例如膜（用于屋顶或池衬底）；用于制备增韧热塑性体（例如增韧聚丙烯和增韧尼龙）的混合组分以及特别是汽车部件。由乙烯丙烯弹性体制成的汽车部件的实例包括带、密封、胶管和胎侧胶。

15 乙烯丙烯弹性体还可以包括少量二烯。该二烯在弹性体中留下剩余不饱和度，可以有用地用于制备“硫化”或“固化”化合物。这种弹性体通常称作“EPDM”。

为了给汽车应用中提供足够的抗张强度，EP 和/或 EPDM 弹性体的重均分子量（“Mw”）通常要求至少为 60,000。这些弹性体可以通过淤浆聚合和溶
20 液聚合方法制备。

淤浆聚合方法特别适用于制备极高分子量的乙烯丙烯（二烯）弹性体。

溶液聚合方法有点不太适用于制备高分子量乙烯丙烯（二烯）弹性体，这是由于高分子量弹性体的高溶液粘度使得这种溶液难于处理。这一问题可以通过增加溶液温度来减轻。然而，更高的聚合温度通常增加了链终止反应的速率，
25 并由此降低了聚合物的分子量。

常规 EP 和 EPDM 弹性体通常是使用含有第四族或第五族金属的 Ziegler 催化体系和烷基铝（卤化物）助催化剂来制备的。钒是一般优选的金属，这是由于它能使弹性体具有高的分子量。钒化合物的实例包括卤化钒（尤其是氯化钒）、烷氧钒和卤化钒氧（例如 VOCl_3 ）。这些钒化合物便宜并且也不是特别
30 有活性。

再近来,“单点催化剂”例如金属茂催化剂被提议用于制备 EP 或 EPDM 弹性体。这些催化剂通常比上述的简单钒化合物更贵。特别是由于合成有机金属催化剂配合物的费用和/或当使用大量铝氧烷助催化剂时而引入的高催化剂费用。因此,如果这些新的催化剂要经济上可行地替代钒化合物,那么需要高的聚合活性(以及制备高分子量 EP 和 EPDM 聚合物的能力)。

桥形金属茂催化剂(即含有连接到两个环戊二烯基或茚基或芴基配体上的桥键的催化剂)被提议用于制备 EP 弹性体。举例说明,参见美国专利(USP) 4,871,705(Exxon 公司的 Hoel), 5,229,478(Exxon 公司的 Floyd)和 5,491,207(Exxon 公司的 Hoel)。

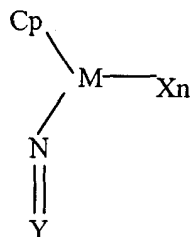
使用桥形金属茂可能是有利的,这是由于这种催化剂可能比非桥形催化剂在乙烯丙烯聚合条件更稳定(即更不易于分解)。然而,桥形金属茂相比较而言难于合成并且合成费用高。此外,这些催化剂在乙烯丙烯聚合物中导致全同立构聚丙烯序列的形成(例如欧洲专利申请(EPA) 374,695 所述,Polysar Ltd 的 Davis 等),这对于意欲用作弹性体的产品是不利的。

简单地说,USP5,696,213(Exxon 公司的 Schiffino 等)公开了使用环形单环戊二烯基第四族金属茂催化剂利用溶液方法制备 EP 和 EPDM,其中的催化剂也就是含有桥形配体(或“环形”)配体的催化剂,其中环戊二烯基与另一种原子例如第 15 族杂原子形成部分“桥”(或“环形”)配体,其中的第 15 族杂原子键接环戊二烯基配体和第四族金属以形成剩余的环形配体。该发明还公开了使用桥形双茚基钨催化剂。

一种制备弹性乙烯—丙烯聚合物的方法,该方法的特征在于它在催化体系存在下在溶液聚合条件下进行,该催化体系包括:

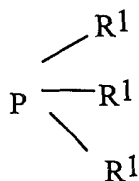
- 1)含有单环戊二烯基配体和单取代氮配体的非桥形催化剂;
- 2)硼活化剂;

其中所述催化剂是由下面的通式定义:



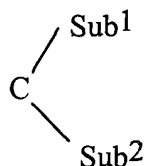
其中 Y 选自下述基团:

ai)下面通式定义的磷取代基:



- 其中每个 R^1 独立地选自氢原子、卤原子、 C_{1-20} 烷基, 该烷基未被取代或者进一步被卤原子取代, C_{1-8} 烷氧基、 C_{6-10} 芳基或芳氧基、酰氨基、通式 $\text{-Si}(\text{R}^2)_3$ 表示的甲硅烷基, 其中每个 R^2 独立地选自氢、 C_{1-8} 烷基或烷氧基、 C_{6-10} 芳基或芳氧基, 和通式 $\text{-Ge}(\text{R}^2)_3$ 表示的锗基, 其中 R^2 独立地选自氢、 C_{1-8} 烷基或烷氧基、 C_{6-10} 芳基或芳氧基和锗基; 和

aii)下面通式定义的取代基:



- 其中每个 Sub^1 和 Sub^2 独立地选自 1 到 20 个碳原子的烷基、甲硅烷基、酰氨基和膦基(phosphido),

Cp 是选自环戊二烯基、取代环戊二烯基、茛基、取代茛基、茛基和取代茛基的配体;

X 是可活化配体, n 根据 M 和 X 的价数为 1 或 2; 和

- M 是选自钛、钪和锆的第四族金属。

优选的弹性聚合物的重均分子量至少为 60,000, 丙烯含量至少为 20wt%。

- 如上所述, 本发明方法必需使用硼活化剂。正如下文和实施例所述, 特别优选的是使用少量的活化剂(特别是等摩尔量的催化剂和活化剂)。这与更通常使用的大摩尔过量的铝氧烷助催化剂相比具有价格优势。另外, 在不受任何理论约束的情况下, 可以相信使用大摩尔过量的铝氧烷将导致本发明催化剂在乙烯丙烯弹性体溶液聚合所需要的条件下分解。(更特别是, 据推断大摩尔过量的铝氧烷可能与本发明催化剂中的金属-氮键发生不利的相互作用或反应, 例如桥键的形成和/或金属-氮键的裂解。)

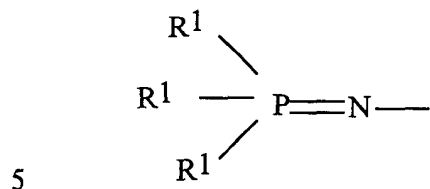
部分 1 催化剂的描述

- 本发明方法中使用的催化剂是第四族有机金属配合物, 其特征在于含有环戊二烯基配体、单取代氮配体(膦亚胺配体或酮酰亚胺配体)和至少一个可活

化配体。这些配体中的每个将在下面进行详细地描述。

1.A 膦亚胺配体

催化剂优选含有共价键合到金属上的膦亚胺配体。该配体通过下面的通式定义：



其中每个 R^1 独立地选自氢原子、卤原子、 C_{1-20} 烷基，该烷基未被取代或者进一步被卤原子取代， C_{1-8} 烷氧基、 C_{6-10} 芳基或芳氧基、酰氨基、通式 $\text{-Si}(\text{R}^2)_3$ 表示的甲硅烷基，其中每个 R^2 独立地选自氢、 C_{1-8} 烷基或烷氧基、 C_{6-10} 芳基或芳氧基，和通式 $\text{-Ge}(\text{R}^2)_3$ 表示的锗基，其中 R^2 独立地选自氢、 C_{1-8} 烷基或烷氧基、 C_{6-10} 芳基或芳氧基和锗基。

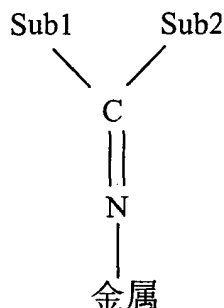
该配体含有“单取代氮原子”，意思是指仅有一个磷原子（双键）键合到氮原子上。

优选的膦亚胺是那些每个 R^1 是烷基的膦亚胺。特别优选的膦亚胺是三叔丁基膦亚胺（即每个 R^1 是叔丁基）。

1.B 酮酰亚胺配体

本文中使用的术语“酮酰亚胺配体”是指具有下述条件的一种配体：(a) 通过金属—氮原子键键合到过渡金属上；(b) 氮原子上具有一个取代基（其中该单取代基是双键键合到氮原子上的碳原子）；和(c) 具有键合到该碳原子上的两个取代基（下述 Sub1 和 Sub2）。

条件 a、b 和 c 说明如下：



该配体也含有单取代氮原子，意思是指仅有一个碳原子（双键）键合到氮原子上。

取代基“Sub1”和“Sub2”可以相同也可以不同。取代基的实例包括1—20个碳原子的烃基；甲硅烷基、酰氨基和膦基。出于费用和方便性的原因，优选的是这些取代基都是烃基，特别是简单烷基，最优选的是叔丁基。

1.C 环戊二烯基配体

- 5 本文中使用的术语“环戊二烯基配体”是指其最常规的含义，换句话说，具有通过 η^5 键键接到金属上的五碳环的配体。因此，术语“环戊二烯基”包括未取代环戊二烯基、取代环戊二烯基、未取代茚基、取代茚基、未取代茈萸基和取代茈萸基。环戊二烯基配体的取代基实例包括 C_{1-10} 烃基（该烃基取代基是未取代的或进一步被取代）；卤原子、 C_{1-8} 烷氧基、 C_{6-10} 芳基或芳氧基；被最高达
- 10 两个 C_{1-8} 烷基取代或未被取代的酰氨基；被最高达两个 C_{1-8} 烷基取代或未被取代的膦基；通式 $-Si(R)_3$ 表示的甲硅烷基，其中每个 R 独立地选自氢、 C_{1-8} 烷基或烷氧基、 C_{6-10} 芳基或芳氧基；和通式 $Ge(R)_3$ 表示的锗基，其中 R 与上面刚刚定义的 R 相同。

1.D 可活化配体

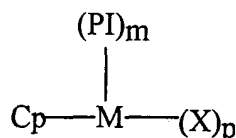
- 15 本发明方法中使用的催化剂还必需含有一个可活化配体。术语“可活化配体”是指可以通过硼活化剂（或者是硼活化剂与少量铝氧烷结合）活化的配体以便于烯烃聚合。可活化配体的实例独立地选自氢原子、卤原子、 C_{1-10} 烃基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{5-10} 芳氧基；所述烃基、烷氧基、和芳氧基的每一个可以是未取代的或者进一步被下述基团取代：卤原子、 C_{1-8} 烷氧基、 C_{6-10} 芳基或芳氧基、
- 20 被最高达两个 C_{1-8} 烷基取代或未被取代的酰氨基；被最高达两个 C_{1-8} 烷基取代或未被取代的膦基。

- 可活化配体的用量依赖于金属的价数和可活化配体的价数。优选的催化金属是最高氧化态（即 4^+ ）的第四族金属，优选的可活化配体是单阴离子（例如烃基—特别是甲基）。因此，优选的催化剂包括键接到第四族金属上的膦亚胺
- 25 配体、环戊二烯基配体和两个氯化物（或甲基）配体。有时，催化剂组分的金属可以不是最高氧化态。例如，钛（III）组分可以仅含有一个可活化配体。

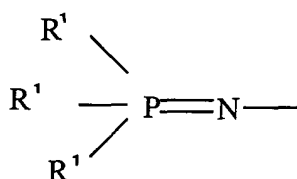
1.E 优选催化剂的简述

- “膦亚胺”和“酮酰亚胺”这两种配体当用硼活化剂活化时，都被发现具有令人惊奇的活性，溶液聚合条件下能够得到高分子量的 EP 和/或 EPDM 弹性
- 30 体。“膦亚胺”催化剂是优选的，这是由于它们特别好的活性并且当参考实施

例数据时就更加显而易见。更特别的是，最优选的催化剂是带有膦亚胺配体、环戊二烯基型配体和两个可活化配体的最高氧化状态下的第四族有机金属配合物。对优选催化剂的这些要求可以通过下面的通式简要地说明：



- 5 其中：(a)M 是选自 Ti, Hf 和 Zr 的金属；(b)PI 是下面通式定义的膦亚胺配体：



- 其中每个 R^1 独立地选自氢原子、卤原子、 C_{1-20} 烷基，该烷基未被取代或者进一步被卤原子取代， C_{1-8} 烷氧基、 C_{6-10} 芳基或芳氧基、酰氨基、通式 $-\text{Si}(\text{R}^2)_3$ 表示的甲硅烷基，其中每个 R^2 独立地选自氢、 C_{1-8} 烷基或烷氧基、 C_{6-10} 芳基或芳氧基；和通式 $-\text{Ge}(\text{R}^2)_3$ 表示的锗基，其中 R^2 独立地选自氢、 C_{1-8} 烷基或烷氧基、 C_{6-10} 芳基或芳氧基和锗基；(c)Cp 是选自环戊二烯基、取代环戊二烯基、茚基、取代茚基、芴基、取代芴基的配体；和(d)X 是可活化配体，其中 m 是 1，n 是 1，p 是 2。

15 2.A 硼活化剂的描述

本发明中使用的硼活化剂也指现有技术中称作“离子活化剂”的那些，公知的使用金属茂催化剂。举例说明，参见 USP5,198,401(Hlatky and Turner)和 USP5,132,380(Stevens and Neithamer)。

- 20 在不受任何理论约束的时候，本领域技术人员认为“离子活化剂”开始引起一个或多个可活化配体被夺取，结果将催化剂离子化为阳离子，然后产生一庞大的、不稳定的、不配位的阴离子来稳定阳离子形式的催化剂。庞大的、不配位的阴离子使烯烃聚合在阳离子催化剂的中心进行，据推测这是由于不配位阴离子非常地不稳定以致于被与催化剂配位的单体取代。优选的硼活化剂在下面(i)–(iii)中描述：

- 25 (i)通式 $[\text{R}^5]^+[\text{B}(\text{R}^7)_4]^-$ 的化合物，其中 B 是硼原子， R^5 是芳族烃基（例如三苯基甲基阳离子），每个 R^7 分别选自未取代或被 3–5 个取代基取代的苯基，所

述取代基选自氟原子、未取代或被氟原子取代的 C_{1-4} 烷基或烷氧基；和通式 $Si-(R^9)_3$ 的甲硅烷基，其中每个 R^9 独立地选自氢原子和 C_{1-4} 烷基；和

- (ii) 通式 $[(R^8)_t ZH]^+ [B(R^7)_4]^-$ 的化合物，其中 B 是硼原子，H 是氢原子，Z 是氮原子或磷原子，t 是 2 或 3， R^8 选自 C_{1-8} 烷基、未取代或被最高达到三个 C_{1-4} 烷基取代的苯基，或一个 R^8 可以与氮原子一起形成苯胺基， R^7 定义与上面相同；以及

- (iii) 通式 $B(R^7)_3$ 的化合物，其中 R^7 定义与上面相同。注意： $B(R^7)_3$ 不是离子化合物。在不受任何理论约束的情况下，可以认为，通式 $B(R^7)_3$ 的化合物从催化剂中夺取可活化配体(L)，由此形成通式 $[B(R^7)_3 L]^-$ 的不配位阴离子，其中 L 是本文中上述可活化配体。

上述化合物中优选的 R^7 是五氟苯基， R^5 是三苯甲基阳离子，Z 是氮原子， R^8 是 C_{1-4} 烷基，或者 R^8 与氮原子一起形成被两个 C_{1-4} 烷基取代的苯胺基 (anilinium radical)。

- 在不受任何理论约束的情况下，据推测硼活化剂可能夺取一个或多个可活化配体，结果使催化剂中心离子化成阳离子而不与催化剂共价键合，并且催化剂与离子化活化剂之间具有足够的距离使可聚合的烯烃进入所得活化位。

- 硼活化剂的实例包括三乙基铵四苯基硼、三丙基铵四苯基硼、三叔丁基铵四苯基硼、三甲基铵四(对甲苯基)硼、三甲基铵四(邻甲苯基)硼、三丁基铵四(五氟苯基)硼、三丙基铵四(邻, 对-二甲基苯基)硼、三丁基铵四(间, 间-二甲基苯基)硼、三丁基铵四(对三氟甲基苯基)硼、三丁基铵四(五氟苯基)硼、三正丁基铵四邻甲苯基硼、N,N-二甲基苯胺四苯基硼、N,N-二乙基苯胺四苯基硼、N,N-二乙基苯胺四苯基正丁基硼、N,N-2,4,6-五甲基苯胺四苯基硼、二异丙基铵四(五氟苯基)硼、二环己基铵四苯基硼、三苯基磷四苯基硼、三甲苯基磷四苯基硼、三(二甲基苯基)磷四苯基硼、四(五氟苯基)硼酸苄、四(五氟苯基)硼酸三苯基甲基鎓(methylium)、四(五氟苯基)硼酸苯(二唑鎓)、苯基三(五氟苯基)硼酸苄、苯基三(五氟苯基)硼酸三苯基甲基鎓、苯基三(五氟苯基)硼酸苯(二唑鎓)、四(2,3,5,6-四氟苯基)硼酸苄、四(2,3,5,6-四氟苯基)硼酸三苯基甲基鎓、四(3,4,5-三氟苯基)硼酸苯(二唑鎓)、四(3,4,5-三氟苯基)硼酸苄、四(3,4,5-三氟苯基)硼酸苯(二唑鎓)、四(1,2,2-三氟乙基)硼酸苄、四(1,2,2-三氟乙基)硼酸三苯基甲基鎓、四

(1,2,2-三氟乙烯基)硼酸苯(二唑鎓)、四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸草鎓、四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸三苯基甲基鎓、和四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸苯(二唑鎓)。

市售硼活化剂包括四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯胺鎓、四(五氟苯基)硼酸三苯基甲基鎓和三(五氟苯基)硼烷。

- 5 优选将硼活化剂以与催化剂的过渡金属大致等摩尔量加入到反应器中。摩尔比可以是 0.5/1-2/1, 特别优选的是 1/1-1.2/1。使用大摩尔过量的硼活化剂也是可以的, 但是浪费且昂贵。

2.B 其它(非必要的)组分: 铝氧烷和毒物清除剂(Poison Scavengers)

- 10 本发明方法中铝氧烷可以不作为唯一的助催化剂, 这是由于由实施例所示, 乙烯丙烯溶液聚合条件下相对差的活性。然而, 铝氧烷可以作为(第二)助催化剂和/或毒物清除剂。

铝氧烷可以是下述通式:



- 15 其中每个 R^4 独立地选自 C_{1-20} 烷基, m 为 0—50, 优选 R^4 是 C_{1-4} 烷基, m 为 5—30。每个 R 是甲基的甲基铝氧烷(或“MAO”)是优选的铝氧烷。

作为烃溶剂中的溶液形式的铝氧烷也是随处都有出售的商品。

当使用铝氧烷时, 铝与催化剂中的过渡金属的摩尔比优选 20:1-1000:1。该比率优选 5:1-250:1。

- 20 此外, 在不受任何理论约束的情况下, 可以认为本发明催化剂中的金属—氮键对本发明聚合条件下的酸性毒物的降解/分裂是敏感的。溶剂、单体或者甚至在铝氧烷溶液(例如残留烷基铝)中可能存在这些毒物。因此, 还优选使用少量碱作为这些毒物的清除剂。特别优选的是, 该碱在空间上是庞大的。空间庞大的胺和/或空间庞大的醇是优选的。

- 25 实施例中提供的数据表明, 当铝氧烷与硼活化剂一起使用时(与上面硼相比较, 特别是当使用上述铝氧烷时得到的差的活性相比较), 显示出令人惊奇的活性增加。然而, 该有利结果是由于催化剂—铝氧烷“活化”影响引起的, 还是由于催化剂毒物的毒效的减弱或其一定组合引起的, 还不能得到绝对的确认。

溶液聚合方法的描述

- 30 乙烯丙烯弹性体的溶液聚合方法在现有技术中是公知的。这些方法是在惰

性烃溶剂例如 C_{5-12} 烃存在下进行的, 该溶剂可以未取代或者被 C_{1-4} 烷基取代, 例如戊烷、甲基戊烷、己烷、庚烷、辛烷、环己烷、甲基环己烷和氢化萘。市售适用的溶剂实例是“Isopar E”(Exxon 化学公司的 C_{8-12} 脂族溶剂)。

5 本发明方法在 $20^{\circ}\text{C}-150^{\circ}\text{C}$ 下进行。如上所述, 使用更高的聚合温度通常降低溶液粘度(这是有利的)但是也降低分子量(这是不利的)。优选的聚合温度小于 100°C , 此时可以得到优异的聚合活性和优异的分子量的完美结合。

本发明方法用于制备乙烯、丙烯和非必要的一种或多种二烯单体的二元和三元聚合物弹性体。通常, 这种聚合物含有大约 50—80wt% 乙烯(优选大约 50—60wt%) 和相应的 50—20wt% 丙烯。本发明的弹性体也可以与少量二烯单体一起制成以便于该弹性体的交联或硫化—这对于本领域技术人员来说也是公知的。该二烯含量优选达到聚合物的 10wt%, 最优选大约 3—7wt%。以 100wt% 聚合物计, 得到的聚合物含有 40—75wt% 的乙烯, 50—15wt% 的丙烯和最高达 10wt% 的二烯单体的组合物。不只一种类型的二烯单体可以被使用。优选但非限定性的二烯实例是二环戊二烯、1,4-己二烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯和 5-乙基-2-降冰片烯, 尤其是 5-亚乙基-2-降冰片烯和 1,4-己二烯。

20 单体在加入到反应器中之前或之后溶解/分散在溶剂中, 对于气体单体, 可以加入到反应器中以溶解在反应混合物中。混合之前, 通常将溶剂和单体纯化以去除潜在的催化毒物例如水、氧气或金属杂质。原料纯化根据现有技术中的标准方法例如使用分子筛、氧化铝床, 氧气去除催化剂来纯化单体。溶剂本身(例如甲基戊烷、环己烷、己烷和甲苯)优选类似的方法处理。

原料在加入到聚合反应器中之前可以进行加热或冷却。如果使用第二反应器, 其它单体和溶剂可以加入到第二反应器中并且也可以加热或冷却。

25 通常, 催化剂组分可以预混合到反应溶剂中或者以单独物流加入到每个反应器中。有时, 预混合是有利的, 使催化剂组分在进入反应之前有一反应时间。这种“在线混合”技术公开在杜邦加拿大公司的大量专利中, 例如 USP5,589,555, 授权日 1996 年 12 月 31 日。

30 聚合反应的停留时间依赖于反应器的设计和容量。通常, 反应器在反应物充分混合的条件下进行操作。如果采用双反应器聚合方法, 优选的是, 第一反应器中聚合得到 20—60wt% 的最终聚合物, 其余的在第二反应器中进行聚合。

离开反应器时去掉溶剂并将得到的聚合物按照常规方法进行加工整理。

使用两个以上聚合反应器也在本发明范围之内。

部分 A 间歇聚合方法 (EP 和 EPDM)

聚合反应在 2L 的反应器 (“Parr” 反应器) 中进行。除了乙烯是按要求加入之外, 所有的化学物质 (溶剂、单体、催化剂和清除剂) 都分批地加入到反应器中。乙烯流采用设定为最大流速 10slpm (标准升每分钟) 的 Hasting 流量控制器控制。原料流在喂入反应器之前采用常规纯化技术纯化。所有的反应组分都是在纯氮气或氩气的气氛下储存和操作。使用纯化的己烷作反应溶剂。该反应用 Labtech Notebook 软件进行监控。温度控制是通过自动温度控制系统完成的。

市售甲基铝氧烷购自 Akzo-Nobel (商品名 “PMAO-IP” 和 “MMAO-7”)。市售硼活化剂 $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (或硼酸三苯甲酯) 购自 Asahi Glass Inc.。二烯单体 5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB) 购自 Aldrich 并在 CaH_2 上蒸馏。HPLC 级己烯购自 Aldrich, 并通过与多种吸附介质接触来纯化。

聚合是在与工业实用有关的温度下进行研究的。丙烯是以单一增量/批量加入到反应器中, 77ml 用于 65°C 下完成的反应, 83ml 用于 80°C 下完成的反应。 65°C 的聚合反应, 其总反应压力为 112 磅每平方英寸表压 (psig), 对于 80°C 的聚合反应, 其总反应压力为 115psig。对于 EPDM 聚合, 二烯单体 (ENB) 是以 5ml 的批量加入到反应器中 (只是对比实验 61628 中使用 6.6ml)。使用 640ml 己烷作溶剂。如表所示 (Ti 基), 催化剂浓度为 0.5-10 微摩尔/升。使用 MAO (Al/Ti=20/1) 来烷基化二氯化物形式的催化剂。对于二甲基形式的催化剂, 这一点是不需要的。将催化剂和活化剂溶解在少量甲苯中并在压力下注入反应器中。(甲苯购自 Aldrich 并且使用前过分子筛纯化。) 除非另作说明, 硼活化剂是以与过渡金属 Ti 成等摩尔量加入。某些实验中加入庞大的受阻酚 2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚 (如表所示)。除非另作说明, 对比实施例 (使用 MAO 作唯一的活化剂) 中 Al/Ti 之比大约为 300/1。反应时间为 30 分钟。该反应通过用氩气稀释反应气体并冷却反应器而中止。将聚合物溶液收集在不锈钢杯中并蒸发溶剂以留下聚合物。根据制备的聚合物的重量、催化剂浓度和反应时间计算聚合活性。将 EP 共聚物在大约 40°C 的真空烘箱中干燥 4 小时, 而 EPDM 样品则用下述方法进行处理。

进行分析之前, 将 EPDM 样品预处理以去掉残留 ENB。该方法如下:

- 将三甘醇加热到 100°C 并在铜管中循环, 该铜管浸在恒温水浴中。加热时轻轻地搅拌该聚合物。将处理的聚合物切成几个更小的片以增加与水浴的接触面积。将该样品完全浸在水浴中。常用的样品处理时间大约为 90 分钟。将聚合物从水浴中移出并浸在乙醇中以去掉水。通过烧结玻璃瓷漏斗的真空过滤来去掉聚合物中的总乙醇。然后, 隔离真空, 顶上带有足够乙醇的漏斗覆盖该聚合物并再次使用真空以去掉乙醇。重复洗涤 3 次。然后将聚合物 40°C 真空烘箱中干燥一整夜以去掉残余的痕量乙醇。

- 某些 EP/EPDM 聚合物样品通过 140°C 的高温 GPC 粘度计(Water 150-C)在 1,2,4-三氯苯中采用普通校正进行分析。

某些 EP/EPDM 聚合物通过质子 NMR 光谱进行分析 (Bruck-300-DPS, 90 °C 1,2,3-三氯苯中)。甲基、亚甲基和次甲基共振被用于确定乙烯和丙烯的相对含量。EPDM 样品中 ENB 的含量是根据 ENB 末端双键来计算的。

使用的催化剂如下:

- 1 (环戊二烯基) 钛 (三叔丁基膦亚胺) 二氯化物或 “CpTiNPtBu₃Cl₂” ;
 - 2 (环戊二烯基) 钛 (三叔丁基膦亚胺) 二甲基或 “CpTiNPtBu₃Me₂” ;
- 和

- 3 (五氟苯基取代的环戊二烯基) 钛 (三叔丁基膦亚胺) 二氯化物或 “CpC₆F₅TiNPtBu₃Cl₂” ;
- 4 (五甲基环戊二烯基) 钛 (二叔丁基酮酰亚胺) 二氯化物或 “Cp*TiNCtBu₂Cl₂” ;
- 5 (五甲基环戊二烯基) 钛 (二叔丁基酮酰亚胺) 二甲基或 “Cp*TiNCtBu₂Me₂” ;
- 6 (二甲基甲硅烷基) (四甲基环戊二烯基) (叔丁基酰氨基) 钛二甲基或 “Me₂SiC₅Me₄(N-t-Bu)TiMe₂” 或 “受限几何催化剂”。

聚合条件和聚合物性能列在附表中。

表中使用的缩写如下。

1. A=活性 (聚合物克数每毫摩尔催化剂每小时)
2. Mw=重均分子量 (×10³)
3. Mn=数均分子量 (×10³)

-
4. $Pd = \text{多分散性} = Mw/Mn$
 5. $P \text{ 含量} = \text{聚合物的丙烯含量 (wt\%)}$
 6. $ENB \text{ 含量} = \text{聚合物中 ENB 含量 (wt\%)}$
 7. $c = \text{作对比}$
- 5 实验 1 是对比实验（仅使用 MAO 作为活化剂）。当硼活化剂代替 MAO 作为活化剂时，本发明实验 2 的活性表现出惊异的增加。实验 3 和 4 表明，MAO 结合硼活化剂一起使用活性进一步增加。

A1. 65°C下用膦亚胺—环戊二烯基催化剂聚合乙烯—丙烯—ENB

实验	催化剂	催化剂浓度 (微摩尔)	活化剂	A	Mn	Mw	Pd	P 含量 wt %	ENB wt %
61729	CpTiNPtBu ₃ Cl ₂	10	MAO	33674	244.6	709.3	2.9	31.2	6.0
62011	CpTiNPtBu ₃ Me ₂	1.5	[CPh ₃][B(C ₆ F ₅) ₄] ¹	127142	138	318	2.31	29	5.0
62014	CpTiNPtBu ₃ Cl ₂	1.0	[CPh ₃][B(C ₆ F ₅) ₄] ²	185446	160	561	3.51	25	11.0
61983	CpTiNPtBu ₃ Cl ₂	1.24	[CPh ₃][B(C ₆ F ₅) ₄] ³	334846	188.8	393.2	2.08	52.1	1.1
61999	CpC ₆ F ₅ TiNPtBu ₃ Cl ₂	0.50	[CPh ₃][B(C ₆ F ₅) ₄] ³	247723	108	223	2.1	25	4.9

1 MAO 作为清除剂 (1mmol/L)

2 加入的 MAO 为 Al/Ti=20/1

3 使用 MAO 和受阻酚 (Al/OH 摩尔比=3.25/1)

A.2. 65°C下用膦亚胺—环戊二烯基催化剂聚合乙烯—丙烯

编号	催化剂	活化剂	A	Mw	Pd	P 含量 wt %
61622-c	CpTiNPtBu ₃ Cl ₂	PMAO-IP	56309.65	465	2.2	36.5
61628-c	Me ₂ SiC ₅ Me ₄ (N-t-Bu)TiMe ₂	[CPh ₃][B(C ₆ F ₅) ₄] ¹	36968.03	481	2.6	69
61632	CpTiNPtBu ₃ Me ₂	[CPh ₃][B(C ₆ F ₅) ₄] ¹	187755.52	144	3	28.4

注明：表 A.2 实验中的催化剂浓度为每升 5 微摩尔

1. MAO 作为清除剂 (1mmol/L)

A3. 80℃下用酮酰亚胺—环戊二烯基催化剂聚合乙烯—丙烯聚合反应

编号	催化剂	活化剂	A	Mw	Pd	P 含量 wt %
61701-c	Cp*TiNCTBu ₂ Cl ₂	PMAO-IP ²	4320	505.8	1.95	89
61967	Cp*TiNCTBu ₂ Cl ₂	[CPh ₃][B(C ₆ F ₅) ₄] ^{2,3}	134289	268	2.2	61

- 2. 加入的MAO 为 Al/Ti=20/1
- 3. 使用MAO 和受阻酚 (Al/OH 摩尔比=3.25/1)

A.4. 65℃下用酮酰亚胺—环戊二烯基催化剂聚合乙烯—丙烯 (ENB)

编号	催化剂	活化剂	A	Mw	Pd	P 含量 wt %	ENB wt %
62015	Cp*TiNCTBu ₂ Cl ₂	[CPh ₃][B(C ₆ F ₅) ₄] ^{2,3}	112823	257	2.77	44	4
62016	Cp*TiNCTBu ₂ Me ₂	[CPh ₃][B(C ₆ F ₅) ₄] ¹	35143	556	4.7	54	5
62017	Cp*TiNCTBu ₂ Cl ₂	[CPh ₃][B(C ₆ F ₅) ₄] ²	27475	183	2.85	51	5

- 1. MAO 作为清除剂 (1mmol/L)
- 2. 加入的MAO 为 Al/Ti=20/1
- 3. 使用MAO 和受阻酚 (Al/OH 摩尔比=3.25/1)

部分 B 溶液聚合

连续溶液聚合

下面所有的聚合实验都是在连续溶液聚合反应器中进行的。该方法中的所有原料流（溶剂、单体和催化剂）和产物的取出都是连续的。所有原料流在进入反应器之前通过接触多种吸附介质而纯化以去掉破坏催化剂的杂质例如水、
5 氧气和本领域技术人员公知的极性物质。所有组分都是在纯氮气的气氛中储存和操作。

下面所有的实施例都是在内部容积为 71.5cc 的反应器中进行。所有实验中喂入反应器的原料体积都保持恒定，其结果是保持反应器中的停留时间恒定。

10 催化剂溶液独立地泵入反应器，活化剂和催化剂之间没有预先接触。由于催化剂、活化剂和 MAO 在环己烷中的低溶解性，溶液是在纯的二甲苯中制成的。除了 2-447-2 至 2-447-11（催化剂和活化剂是在反应器之外的甲苯中预先接触，然后压力下加入到反应器中），对于所有的实验中的催化剂是单体存在下在反应温度下现场（聚合反应器中）被活化的。该聚合是在 1500psi 压力下的环
15 己烷中进行的。乙烯通过校正的热流量计在表中示出的流速下供给反应器，并在进入聚合反应器之前溶解在反应溶剂中。丙烯在加入到聚合反应器之前也是与乙烯预先混合。这些条件下的单体转化率就是一个受催化剂浓度、反应温度和催化剂活性等控制的因变量。

反应器内部的温度使用聚合介质中的热电偶监控的，并可以控制在所需设
20 定点的 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。反应器下游压力从反应压力（1500psi）降低到大气压。然后，固体聚合物在冷凝的溶剂中以淤浆的形式回收，并在分析之前蒸发干燥。

乙烯转化率是通过专用在线气相色谱通过参考用作内部标准的丙烷来确定的。平均聚合速率常数是根据反应器滞留时间、反应器中催化剂浓度和乙烯转化率来计算的，并表示为 $1/(\text{mmol}\cdot\text{min})$ 。

25 平均聚合速率(kp)=(Q/(100-Q)) $\times$ (1/[M]) $\times$ (1/HUT);

其中：Q 是乙烯转化率的百分数；

[M]是反应器中催化剂（金属）以 mM 表示的浓度；和

HUT 是以分钟表示的反应器中的停留时间。

B1 乙烯丙烯聚合中的膦亚胺一环戊二烯基催化剂

30 包括催化剂流速、活化剂、MAO 和单体和聚合温度的聚合条件表示在表 B

—1 中。

实验 2-448-1 至 2-448-9（包括在内）是对比实施例，其中仅使用 MAO 作活化剂。活化常数（表 1 中的“K_p”）为 536-1336 l/mmol/min。本发明包括的实验 2-447-2 至 2-447-11 表示，当硼酸三苯甲酯被用作活化剂时，活性显著地增加。

聚合物数据列出在表 B1b 中。

B2 对比实施例—使用“受限几何催化剂”—（二甲基甲硅烷基）（四甲基环戊二烯基）（叔丁基酰氨基）钛二甲基或“Me₂SiC₃Me₄(N-t-Bu)TiMe₂”的乙烯丙烯聚合反应

10 聚合条件表示在表 B2 中。聚合活性比上述表 B1 中示出的本发明实施例的聚合活性显著地降低。

聚合物数据列出在表 B2b 中。

B3 使用膦亚胺—环戊二烯基催化剂的乙烯丙烯（二烯）聚合反应

15 包括 ENB 流动速率的聚合条件表示在表 B3 中。本发明实验（使用硼酸三苯甲酯活化剂和 MMAO—7）的活性对比实验（使用 MAO 作为唯一的活化剂）的活性显著地增加。

应当说明的是，该实施例中发明性 EPDM 实验的实际活性数值比实施例 B1 中其它相似 EP 实验的活性数值显著地低。因此，该数据表明二烯单体的存在在该实施例的聚合温度下具有显著的失活效果。因此，较低的聚合温度（部分 A 中说明）是优选的。

20 聚合数据表示在表 B3b 中。

B4 使用酮酰亚胺环戊二烯基催化剂的乙烯丙烯（二烯）聚合反应

聚合条件，包括 ENB 流速表示在表 B4 中。聚合物数据表示在表 B4b 中。

25 该催化剂体系对 EPDM 聚合的活性在这些条件下是好的，但是比膦亚胺催化剂（B3 中说明）的活性显著地降低。

表B1—聚合数据

编号	催化剂	活化剂	第二助催化剂	丙烯流速 mL/min	反应器中 催化剂量 (微M)	活化剂 比例	第二助催 化剂比例	Kp l/mMol/min	乙烯转化率 Q (%)	温度 °C	乙烯流速 g/min
2-448-1	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	none	MMAO-7	2.20	4.63	0.00	80.00	980.0	91.8	140	2.20
2-448-2	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	none	MMAO-7	24.40	3.24	0.00	80.00	1136.0	90.7	140	2.20
2-448-3	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	none	MMAO-7	8.60	3.24	0.00	80.00	932.0	88.9	140	2.20
2-448-4	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	none	MMAO-7	3.30	3.24	0.00	80.00	1336.0	92.0	120	1.70
2-448-5	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	none	MMAO-7	6.50	3.24	0.00	80.00	1001.0	89.6	120	1.70
2-448-6	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	none	MMAO-7	9.10	3.24	0.00	80.00	924.0	88.8	120	1.70
2-448-7	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	none	MMAO-7	2.40	4.63	0.00	80.00	771.0	90.4	100	1.20
2-448-8	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	none	MMAO-7	4.80	5.56	0.00	80.00	687.0	91.0	100	1.20
2-448-9	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	none	MMAO-7	7.20	5.56	0.00	80.00	536.0	88.7	100	1.20
2-447-2	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	MMAO-7	2.20	1.11	1.00	49.94	4056.0	92.3	140	2.20
2-447-3	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	MMAO-7	4.40	1.11	1.00	49.94	3534.2	91.2	140	2.20
2-447-4	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	MMAO-7	9.10	1.57	1.00	49.94	2445.7	91.0	140	2.20
2-447-5	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	MMAO-7	3.40	0.81	1.00	49.94	4249.4	90.1	120	1.70
2-447-6	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	MMAO-7	6.80	1.04	1.00	49.94	3052.6	89.4	120	1.70
2-447-7	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	MMAO-7	9.10	1.57	1.00	49.94	2395.8	90.9	120	1.70
2-447-8	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	MMAO-7	2.40	1.16	1.00	49.94	3317.9	91.1	100	1.20
2-447-9	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	MMAO-7	4.80	1.11	1.00	49.94	3325.0	90.7	100	1.20
2-447-10	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	MMAO-7	7.20	1.57	1.00	49.94	2580.8	91.5	100	1.20
2-447-11	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	MMAO-7	4.40	1.11	1.00	49.94	3405.9	90.9	140	2.20

表 B1b—聚合数据

编号	Wt % C3	Mn	Mw	Pd
2-448-1				
2-448-2				
2-448-3	32.2	86	180	2.1
2-448-4				
2-448-5				
2-448-6	34.0	115	232	2.0
2-448-7	27.8	198	386	1.9
2-448-8	34.8	171	316	1.8
2-448-9	41.7	164	289	1.8
2-447-2				
2-447-3				
2-447-4	29.9	55	104	2.0
2-447-5				
2-447-6				
2-447-7	34.6	87	156	1.8
2-447-8	16.7	193	334	1.7
2-447-9	30.9	149	258	1.7
2-447-10	43.9	136	241	1.8
2-447-11				

表 B2—聚合数据

编号	催化剂	活化剂	第二 助催化剂	丙烯流速 mL/min	反应器中 催化剂量 度(微M)	活化剂 比例	第二助催 化剂比例	Kp l/mMol/min	乙烯转化率 Q (%)	温度 °C	乙烯流速 g/min
2-449-1	Me ₂ SiC ₅ Me ₄ (N-t-Bu)TiMe ₂	B(C ₆ F ₅) ₃	none	2.20	11.11	2.00	0.00	354.4	91.3	140	2.20
2-449-2	Me ₂ SiC ₅ Me ₄ (N-t-Bu)TiMe ₂	B(C ₆ F ₅) ₃	none	4.70	11.11	2.00	0.00	303.5	89.9	140	2.20
2-449-4	Me ₂ SiC ₅ Me ₄ (N-t-Bu)TiMe ₂	B(C ₆ F ₅) ₃	none	3.50	13.89	2.00	0.00	305.2	91.8	120	1.70
2-449-5	Me ₂ SiC ₅ Me ₄ (N-t-Bu)TiMe ₂	B(C ₆ F ₅) ₃	none	6.70	13.89	2.00	0.00	206.8	88.4	120	1.70
2-449-6	Me ₂ SiC ₅ Me ₄ (N-t-Bu)TiMe ₂	B(C ₆ F ₅) ₃	none	1.70	13.89	2.00	0.00	325.0	92.3	120	1.70
2-449-7	Me ₂ SiC ₅ Me ₄ (N-t-Bu)TiMe ₂	B(C ₆ F ₅) ₃	none	1.20	13.89	2.00	0.00	280.4	91.2	100	1.20
2-449-8	Me ₂ SiC ₅ Me ₄ (N-t-Bu)TiMe ₂	B(C ₆ F ₅) ₃	none	2.40	13.89	2.00	0.00	295.7	91.6	100	1.20
2-449-9	Me ₂ SiC ₅ Me ₄ (N-t-Bu)TiMe ₂	B(C ₆ F ₅) ₃	none	4.80	13.89	2.00	0.00	244.7	90.0	100	1.20

表 B2b—聚合数据

编号	Wt % C3	Mn	Mw	Pd
2-449-1	20.4	20	48	2.4
2-449-2	46.8	13	31	2.3
2-449-4	54.5	14	33	2.4
2-449-5	62.4	14	28	2.0
2-449-6	37.4	16	39	2.5
2-449-7	33.1	25	66	2.6
2-449-8	48.9	17	52	3.0
2-449-9	66.1	18	49	2.7

表 B3—聚合数据

编号	催化剂	活化剂	第二 助催化剂	丙烯流速 mL/min	反应器中 催化剂量 (微M)	活化剂 比例	第二助催 化剂比例	Kp l/mol/min	乙烯转化率 Q (%)	温度 °C	乙烯流速 g/min	ENB MI/min
2-483-1	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂ -c	none	MMAO-7	8.80	8.33	0.00	80.00	250.9	84.7	140	2.2	0.50
2-483-2	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂ -c	none	MMAO-7	4.80	10.19	0.00	80.00	144.9	79.6	100	1.2	0.27
2-483-3	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	MMAO-7	8.80	2.31	1.00	50.00	614.4	79.0	140	2.2	0.50
2-483-5	CpTiNP(tBu) ₃ Cl ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	MMAO-7	4.80	2.31	1.00	50.00	708.3	81.3	100	1.2	0.27

表 B3b—聚合数据

编号	Wt % C3		Wt % ENB	Mn	Mw
2-483-1	28.4		5.0	85	157
2-483-2	24.5		6.5	183	364
2-483-3	26.9		5.7	69	164
2-483-5	31.0		6.0	189	377

表 B4—聚合数据

编号	催化剂	活化剂	第二助催化剂	丙烯流速 mL/min	反应器中 催化剂浓度(微M)	活化剂 比例	第二助催 化剂比例	Kp l/mMol/min	乙烯转化率 Q (%)	温度 °C	乙烯流速 g/min	ENB ML/min
2-484-1	Cp*TiNC(tBu) ₂ Me ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	none	2.40	18.52	1.00	0.00	348.4	94.5	100	1.2	0
2-484-2	Cp*TiNC(tBu) ₂ Me ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	none	2.40	18.52	1.00	0.00	240.4	92.2	100	1.2	0.27
2-484-3	Cp*TiNC(tBu) ₂ Me ₂	Ph ₃ C B(C ₆ F ₅) ₄	none	2.40	9.26	1.00	0.00	353.6	89.7	100	1.2	0.13

表 B4b—聚合数据

编号	Wt % C3	Wt % ENB	Mn	Mw
2-484-1	42.4	0.0	50	116
2-484-2	39.6	5.9	73	169
2-484-3	29.8	1.9	78	166