

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02826847.4

C08F 210/06 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年3月11日

[11] 授权公告号 CN 100467501C

[22] 申请日 2002.11.5 [21] 申请号 02826847.4

[30] 优先权

[32] 2001.11.6 [33] US [31] 60/338,881

[32] 2002.5.5 [33] US [31] 10/139,786

[86] 国际申请 PCT/US2002/035566 2002.11.5

[87] 国际公布 WO2003/040202 英 2003.5.15

[85] 进入国家阶段日期 2004.7.6

[73] 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 陶立民 S·胡姆 S·卡兰德

C·博什尼亚克

[56] 参考文献

WO9318106A1 1993.9.16

US5998039A 1999.12.7

EP0663422A2 1995.7.19

审查员 顾笑璐

[74] 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

代理人 程伟

权利要求书 3 页 说明书 87 页 附图 34 页

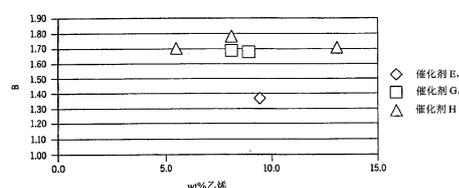
[54] 发明名称

包含全同立构丙烯共聚物的膜

[57] 摘要

具有优异纵向 (MD) 撕裂性能的膜包括至少一个从聚合物制备的层, 该聚合物包括: (A) 至少 50 重量% (wt%) 丙烯; 和 (B) 至少 5wt% 乙烯和/或一种或多种不饱和共聚单体。组分 (B) 不饱和共聚单体的代表是 C₄₋₂₀ α-烯烃、C₄₋₂₀ 二烯烃、苯乙烯类化合物等。优选地, 膜具有至少一种如下性能: (i) 小于约 10% 的光雾度值、(ii) 大于约 60 的 45 度光泽、和 (iii) 和大于约 100g/密耳的落镖值。在一个优选的实施方案中, 层包括共聚物, 该共聚物的特征为具有至少一种如下性能: (i) 在约 14.6 和约 15.7ppm 下相应于区域 - 误差的 ¹³C NMR 峰, 所述峰强度大约相等、(ii) 当共聚物的共聚单体含量, 即衍生自乙烯和/或不饱和共聚单体的单元至少为约 3wt% 时大于约 1.4 的 B-值、(iii) 大于约 -1.20 的倾斜度指数 S_{ix}、(iv) 具有 T_{mc} 保持基本不变和 T_{max} 在

共聚物中共聚单体, 即衍生自乙烯和/或不饱和共聚单体的单元的数量增加时该 T_{max} 降低的 DSC 曲线、和 (v) X-射线衍射图样, 与所有方面具有可比性而区别在于它由齐格勒-纳塔 (Z-N) 催化剂制备的共聚物相比, 该衍射图样显示更多的 γ-形式晶体。



1.一种包括第一层的膜，所述第一层具有至少 75 克/密耳的纵向撕裂并包括第一聚合物，所述第一聚合物包括：

(A)至少 50wt%衍生自丙烯的单元，和

(B)至少 5wt%衍生自乙烯共聚单体的单元。

2.根据权利要求 1 所述的膜，其中第一层具有如下性能的至少一种：小于 10%的光雾度值、大于 60 的 45 度光泽、和大于 100 克/密耳的落镖值。

3.根据权利要求 1 所述的膜，其中第一层的第一聚合物包括至少 60wt% 衍生自丙烯的单元和至少 5wt%衍生自共聚单体的单元，该共聚单体选自乙烯，聚合物的进一步特征为具有至少一种如下性能：(i)在 14.6 和 15.7ppm 下相应于区域-误差的 ^{13}C NMR 峰，所述峰强度大约相等、(ii)大于 1.4 的 B-值、(iii)大于-1.20 的倾斜度指数 S_{ix} 、(iv)具有 T_{mc} 保持基本不变和 T_{max} 在共聚物中共聚单体的数量增加时该 T_{max} 向左侧移动的 DSC 曲线、和(v)X-射线衍射图样，与在所有方面具有可比性而区别在于它是由齐格勒-纳塔催化剂制备的共聚物相比，该衍射图样显示更多的 γ -形式晶体。

4.根据权利要求 3 所述的膜，其中第一层具有如下性能的至少一种：大于 100 克/密耳的纵向撕裂值、小于 9 的光雾度值、大于 65 的 45 度光泽、和大于 150 克/密耳的落镖值。

5.根据权利要求 3 所述的膜，其中第一层具有如下性能的至少一种：大于 125 克/密耳的纵向撕裂值、小于 8 的光雾度值、大于 70 的 45 度光泽、和大于 300 克/密耳的落镖值。

6.根据权利要求 3 所述的膜，其中第一聚合物包括少于 20wt% 的(B)组分。

7.根据权利要求 3 所述的膜，其中第一层包括第一聚合物和第二聚合物的共混物，第一聚合物构成第一层的至少 50wt%，且第二聚合物包括

至少一种不同于第一聚合物的 α -烯烃均聚物或共聚物。

8.根据权利要求7所述的膜，其包括第二层，第二层的组成不同于第一层的组成，其中第二层包括 α -烯烃均聚物或共聚物。

9.根据权利要求1所述的膜，其由吹制膜工艺制备。

10.根据权利要求9所述的膜，其是双轴取向的。

11.一种密封剂组合物，包括：

(a)包括包含如下单元的聚合物的第一组分：

(1)至少60wt%衍生自丙烯的单元和；

(2)至少3wt%衍生自乙烯的单元，所述第一组分进一步的特征为具有在14.6和15.7ppm下相应于区域-误差的 ^{13}C NMR峰，所述峰强度大约相等；

(3)在第一组分被制成膜时，第一组分具有至少75克/密耳的纵向撕裂；和

(b)包括丙烯-乙烯共聚物的第二组分，其中密封剂组合物含有4wt%-9wt%衍生自乙烯的单元。

12.根据权利要求11所述的密封剂组合物，其中第一组分含有至少5wt%衍生自乙烯的单元和其中第二组分是微型-无规丙烯-乙烯共聚物，其中含有小于1wt%衍生自乙烯的单元的丙烯-乙烯共聚物称为微型-无规丙烯-乙烯共聚物。

13.根据权利要求11所述的密封剂组合物，其中第一组分含有7wt%-15wt%衍生自乙烯的单元，第二组分是含有至少1wt%衍生自乙烯的单元的微型-无规丙烯-乙烯共聚物，和密封剂组合物含有5wt%-9wt%衍生自乙烯的单元，其中含有小于1wt%衍生自乙烯的单元的丙烯-乙烯共聚物称为微型-无规丙烯-乙烯共聚物。

14.根据权利要求13所述的密封剂组合物，其中微型-无规丙烯-乙烯共聚物含有至少2wt%衍生自乙烯的单元，其中含有小于1wt%衍生自乙

烯的单元的丙烯-乙烯共聚物称为微型-无规丙烯-乙烯共聚物。

15.根据权利要求 11 所述的密封剂组合物，其中第一组分含有 8wt%-14wt%衍生自乙烯的单元和其中密封剂组合物含有 5wt%-9wt%衍生自乙烯的单元。

16.根据权利要求 11 所述的密封剂组合物，其中第一组分含有 9wt%-13wt%衍生自乙烯的单元。

17.根据权利要求 16 所述的密封剂组合物，其中第二组分是微型-无规丙烯-乙烯共聚物，其中含有小于 1wt%衍生自乙烯的单元的丙烯-乙烯共聚物称为微型-无规丙烯-乙烯共聚物。

18.根据权利要求 16 所述的密封剂组合物，其中第二组分是含有至少 2wt%衍生自乙烯的单元的微型-无规丙烯-乙烯共聚物，其中含有小于 1wt%衍生自乙烯的单元的丙烯-乙烯共聚物称为微型-无规丙烯-乙烯共聚物。

包含全同立构丙烯共聚物的膜

本申请与2001年11月6日提交的临时申请No. 60/338,881和2002年5月5日提交的USSN 10/139,786有关,这些文献的公开内容在此引入作为参考。

本发明涉及包含聚丙烯的膜。在一个方面,本发明涉及包括乙烯及不饱和共聚单体中的至少一种与丙烯的共聚物的全同立构共聚物的膜,而在另一方面,本发明涉及包含聚合物共混物的膜,其中至少一种共混物组分是乙烯及不饱和共聚单体中的至少一种与丙烯的共聚物的全同立构共聚物。

以它的众多且变化的形式存在的聚丙烯是聚合物工业的长期建立的主要产物。依赖于它的形式,它显示许多所需的性能,该性能包括韧性(如由各种冲击测试的任何测试,如缺口冲击、落镖等测量)、刚度(如由各种模量测试的任何测试,如扬氏模量测量)、透明度、耐化学性能和耐热性。通过所需性能的特定结合,该结合要求彼此对抗的各种性能的平衡(如与韧性相对的刚度)。

由于它显示所需的机械性能(如刚性)和耐化学性能,典型的均聚物结晶聚丙烯广泛用于各种模塑件。对于要求抗冲击性的应用(如汽车部件、器具招牌、包装等),使用丙烯和乙烯和/或一种或多种 α -烯烃的共聚物,或结晶聚丙烯与如下物质的共混物:一种或多种显示良好抗冲击性的聚合物,如,乙烯-丙烯(EP)和/或乙烯-丙烯-二烯烃(EPDM)橡胶。对于要求韧性和/或耐热性的应用(如膜),优选聚丙烯具有相对低的熔体流动速率(MFR)或另外表达的、相对高的重均分子量(M_w)。对于要求良好加工特性的应用(如纤维),优选聚丙烯具有相对窄多分散性或分子量分布(MWD),如小于3.5。

结晶聚丙烯具有全同立构结构,且容易使用齐格勒-纳塔(Z-N)或金

属茂催化剂生产。尽管金属茂催化剂有效用于生产具有高全同立构指数和相对窄 MWD 的丙烯均聚物和共聚物，采用金属茂催化剂经济地生产高 Mw，如大于 300,000 的丙烯均聚物或共聚物相对困难，特别是在溶液方法中。另外，工业上对新聚丙烯聚合物保持持续的兴趣，特别是用于膜应用的那些。

在第一实施方案中，本发明是具有优异纵向(MD)撕裂性能的膜。此膜含有至少一个 MD 撕裂至少为 75 克/密耳的层，并从包括如下物质的聚合物制备此层：(A)至少 50 重量%(wt%)丙烯；和(B)至少 5 wt% 乙烯和/或一种或多种不饱和共聚单体。

组分(B)不饱和共聚单体的代表是 C₄₋₂₀α-烯烃、C₄₋₂₀ 二烯烃、苯乙烯类化合物等。优选地，膜具有至少一种如下性能：(i)小于约 10 的光雾度值、(ii)大于约 65 的 45 度光泽、和(iii)和大于约 100 g/密耳，更优选大于约 150 g/密耳，进一步更优选大于 175 g/密耳，和在一些情况下大于 200 g/密耳，最优选大于 250 g/密耳，进一步最优选大于 300 g/密耳的落镖值。

在第二实施方案中，本发明是包括至少一个聚合物层的膜，该聚合物包括全同立构丙烯均聚物，该均聚物的特征为在约 14.6 和约 15.7ppm 下相应于区域-误差的 ¹³C NMR 峰，所述峰强度大约相等。优选地，所述丙烯均聚物的特征在于具有基本全同立构丙烯序列，即序列由 ¹³C NMR 测量的全同立构三单元组(mm)大于约 0.85。与采用齐格勒-纳塔催化剂制备的可比聚丙烯均聚物相比，这些丙烯均聚物典型地具有至少多 50%的此区域-误差。在此使用的“可比”聚丙烯表示具有相同重均分子量，即在正负 10wt%以内的全同立构丙烯均聚物。

在第三实施方案中，本发明是包括至少一个共聚物层的膜，该共聚物包括丙烯、乙烯和非必要地一种或多种不饱和共聚单体，如 C₄₋₂₀α-烯烃、C₄₋₂₀ 二烯烃、乙烯基芳族化合物(如苯乙烯)等。这些共聚物的特征为包括至少约 60wt%(wt%)衍生自丙烯的单元，约 0.1-35wt%衍生自乙烯的单元，和 0-约 35wt%衍生自一种或多种不饱和共聚单体的单元，条件是衍生自乙烯和不饱和共聚单体的单元的结合重量百分比不超过约 40。这些共聚物的特征也为具有至少一种如下性能：(i)在约 14.6 和约 15.7ppm 下相应于区域-误差的 ¹³C NMR 峰，所述峰强度大约相等、

(ii)当共聚物的共聚单体含量，即衍生自乙烯和/或不饱和共聚单体的单元至少为约 3wt%时大于约 1.4 的 B-值、(iii)大于约-1.20 的倾斜度指数 S_{ix} 、(iv)具有 T_{mc} 保持基本不变和 T_{max} 在共聚物中共聚单体，即衍生自乙烯和/或不饱和共聚单体的单元的数量增加时该 T_{max} 降低的 DSC 曲线、和(v)X-射线衍射图样，与由齐格勒-纳塔(Z-N)催化剂制备的可比共聚物相比，该衍射图样表现更多的 γ -形式晶体。

典型地，此实施方案的共聚物的特征为具有这些性能的至少两种。此实施方案的某些共聚物特征为具有这些性能的至少三种，此实施方案的其它共聚物特征为具有这些性能的至少四种或甚至所有五种。

关于以上分段(v)的 X 射线性能，“可比”共聚物是具有在 10wt%之内的相同单体组成，和在 10wt%之内的相同 M_w 的共聚物。例如，如果丙烯/乙烯/1-己烯共聚物是 9 wt%乙烯和 1wt% 1-己烯而 M_w 为 250,000，则采用齐格勒-纳塔催化剂制备的可比聚合物含有 8.1-9.9 wt%乙烯，0.9-1.1 wt%1-己烯，而 M_w 为 225,000-275,000。

在第四实施方案中，本发明是包含至少一个共聚物层的膜，该共聚物包括丙烯和一种或多种不饱和共聚单体。这些共聚物的特征在于含有至少约 60 wt% 衍生自丙烯的单元，和约 0.1-40 wt%衍生自不饱和共聚单体的单元。这些共聚物的特征也为具有至少一种如下性能：(i)在约 14.6 和约 15.7ppm 下相应于区域-误差的 ^{13}C NMR 峰，所述峰强度大约相等、(ii)当共聚物的共聚单体含量，即衍生自乙烯和/或不饱和共聚单体的单元至少为约 3wt%时大于约 1.4 的 B-值、(iii)大于约-1.20 的倾斜度指数 S_{ix} 、(iv)具有 T_{mc} 保持基本不变和 T_{max} 在共聚物中共聚单体，即衍生自乙烯和/或不饱和共聚单体的单元的数量增加时该 T_{max} 降低的 DSC 曲线、和(v)X-射线衍射图样，与由齐格勒-纳塔(Z-N)催化剂制备的可比共聚物相比，该衍射图样表现更多的 γ -形式晶体。典型地此实施方案的共聚物的特征为具有这些性能的至少两种。此实施方案的某些共聚物特征为具有这些性能的至少三种，此实施方案的其它共聚物特征为具有这些性能的至少四种或甚至所有五种。

在第五实施方案中，本发明是包含至少一层两种或更多种聚合物的共混物的膜，其中共混物的至少一种组分，即第一组分包括如下物质的至少一种：(i)在第三和第四实施方案中描述的丙烯/乙烯和丙烯/不

饱和共聚单体共聚物的一种或多种(有时单个或总体称为“P/E*共聚物”或相似术语)、和(ii)一种或多种第二实施方案的丙烯均聚物(有时称为“P*均聚物”或相似术语)。

尽管优选第一组分构成共混物的至少约 50wt%，共混物中存在的每种聚合物组分数量在较宽范围变化。

共混物可以是均相或多相的。如果是后者，P*均聚物和/或 P/E*共聚物可以是连续或间断(即分散)相。

P/E*共聚物是 P/E 共聚物的独特子集。对于此公开内容的目的，P/E 共聚物包括 50wt%或更多的丙烯而 EP (乙烯-丙烯)共聚物包括 51wt%或更多的乙烯。在此使用的“包括... 丙烯”，“包括... 乙烯”和相似的术语表示聚合物包括衍生自丙烯，乙烯等的单元，而不是化合物自身。

在此第五实施方案的共混物中的其它聚合物组分可以是构成共混物第一组分的 P*和/或 P/E*聚合物以外的一种或多种热塑性聚合物。典型地和优选，此其它聚合物是聚烯烃如一种或多种如下物质：聚乙烯、乙烯/ α -烯烃(如 LLDPE、HDPE、LDPE 等)、丁烯/ α -烯烃、乙烯/苯乙烯等。共混物可包含任何重量百分比的这些其它组分，基于共混物的总重量。

本发明的其它实施方案包括从本发明膜制备的制品和制备这些制品的方法。作为说明性的制品包括食品和非食品包装膜、瓶子、带子、带状物、挤出涂层等。许多这些制品包括多层膜。用于制备这些制品的方法包括吹制膜、铸塑膜、压延、挤出涂敷、双轴取向和压缩模塑。

图 1 说明采用金属为中心的，杂芳基配体催化剂制备的丙烯/乙烯(P/E*)共聚物的不寻常共聚单体分布。

图 2A 和 2B 分别显示对比例 1 的丙烯/乙烯(P/E)共聚物和实施例 2 的 P/E*共聚物 DSC 加热痕迹的比较。

图 3 显示在相等结晶度下 P/E*共聚物和常规齐格勒-纳塔(Z-N)催化的 P/E 共聚物 T_g 数据的比较。

图 4 显示在相同乙烯含量下 P/E*共聚物和常规受限几何催化剂

(CGC)P/E 共聚物 Tg 数据的比较。

图 5 显示常规金属茂催化的 P/E 共聚物和 P/E*共聚物的 TREF 曲线比较。

图 6 显示使用催化剂 G 制备的, 实施例 7 的丙烯(P*)均聚物产物的 ^{13}C NMR 光谱。此光谱显示产物的高全同立构规整度程度。

图 7 显示使用催化剂 H 制备的实施例 8 的 P*均聚物产物的 ^{13}C NMR 光谱。在相对于图 6 的扩展 Y 轴刻度下显示此光谱以更清楚地显示区域-误差峰。

图 8 显示使用催化剂 G 制备的实施例 2 的 P/E*共聚物产物的 ^{13}C NMR 光谱。

图 9 显示使用金属茂催化剂 E 制备的对比例 1 的 P/E 共聚物的 ^{13}C NMR 光谱, 展示在 15 ppm 附近区域中不存在区域-误差峰。

图 10 是比较未拉伸 P/E*共聚物对各种常规未拉伸热塑性弹性体的弹性的柱形图。

图 11 是比较预拉伸 P/E*共聚物对各种常规预拉伸热塑性弹性体的弹性的柱形图。

图 12A-12J 显示各种催化剂的化学结构。

图 13A 和 13B 显示使用催化剂 H 制备的, 实施例 8 的 P*均聚物的 DSC 加热和冷却曲线。

图 14 显示 P/E*共聚物和几种 P/E 共聚物倾斜度指数的比较。

图 15 比较实施例 11 的样品 8 和 11a 的熔融吸热线。

图 16 展示对于实施例 11 的 P/E*共聚物, 峰值熔融温度向更低温度的移动。

图 17 是在其下保留大约 1%结晶度的在实施例 11 的 DSC 样品中的温度图。

图 18 显示作为实施例 11 各种样品的熔融热函数的相对于熔融吸热线第一时刻的方差。

图 19 显示作为实施例 11 各种样品的熔融热函数的由熔融热规格化的最大热流。

图 20 说明在 P/E*聚合物中末端部分结晶度消失的速率显著低于金属茂催化的聚合物。

图 21 说明采用第一膜的 A 层与第二膜的 B 层接触测试的两个 A/B 膜结构的粘附百分比, 其中两个结构中的 A 层从 P/E*共聚物制备。

图 22 说明采用第一膜的 A 层与第二膜的 A 层接触测试的两个 A/B 膜结构的粘附百分比。两个 A 层均从 P/E*共聚物制备。

图 23 显示与齐格勒-纳塔催化的聚合物("ZN 催化的聚合物")相比 P/E*聚合物的热密封行为。

图 24 显示与齐格勒-纳塔催化的聚合物相比 P/E*聚合物的热粘性行为。

图 25 显示丙烯-乙烯共聚物与金属茂催化的乙烯/ α -烯烃共聚物的共混物的热密封行为。

图 26 显示微小无规丙烯-乙烯共聚物与 P/E*共聚物的共混物的热密封行为。

图 27 显示 P/E*共聚物与微小无规丙烯-乙烯共聚物的共混物的热密封行为。

图 28 显示 P/E*共聚物与微小无规丙烯-乙烯共聚物的共混物的 2% 正割模量(如由 ASTM D882 测量)。

图 29 显示 P/E*共聚物与无规丙烯-乙烯共聚物的共混物的热密封行为。

图 30 比较 P/E*共聚物与无规丙烯-乙烯共聚物的共混物的热密封行为与 P/E*共聚物与微小无规丙烯-乙烯共聚物的共混物的热密封行为。

图 31 显示采用和不采用加入成核剂的 P/E*共聚物的共混物的热密封行为。

图 32 显示 P/E*共聚物与无规丙烯-乙烯共聚物的共混物的热粘性行为。

图 32 显示 P/E*共聚物与无规丙烯-乙烯共聚物的共混物的热粘性行为。

图 33 显示 P/E*共聚物与微小无规丙烯-乙烯共聚物的共混物的热粘性行为。

分子量

用于本发明的聚合物的重均分子量(Mw)可较宽地变化,但典型地是约 30,000-1,000,000(应理解对最小或最大 Mw 的唯一限制是由实际考虑设定)。优选最小 Mw 是约 50,000,更优选约 75,000 和甚至更优选 100,000。"高分子量"、"高重均分子量"、"高 Mw"和相似术语表示至少约 250,000,优选至少约 300,000 和更优选 350,000,和更优选至少约 400,000 的重均分子量。

多分散性

用于本发明膜的聚合物的多分散性典型地为约 2-约 6。"窄多分散性"、"窄分子量分布"、"窄 MWD"和相似术语表示小于约 3.5,优选小于约 3.0,更优选小于约 2.8,更优选小于约 2.5,最优选小于约 2.3 的重均分子量(Mw)对数均分子量(Mn)的比例(Mw/Mn)。用于挤出涂层应用的聚合物典型地具有窄多分散性。

部分依赖于单个共混物组分的分子量,用于本发明膜的聚合物共混物的多分散性可大于共混物单个聚合物组分的多分散性。特别地,采用多个反应器方法,如以上公开的那些生产的共混物可具有宽范围的多分散性,如低至约 2 到高至约 100 或更大。优选地,这样共混物的 M_w/M_n 是约 2-约 50,更优选约 2-约 20,最优选约 2-约 10。

凝胶渗透色谱法

使用凝胶渗透色谱法(GPC)在装配有四个线性混合床柱(Polymer Laboratories (20-微米粒度))的 Polymer Laboratories PL-GPC-220 高温色谱单元上,测量可结晶丙烯聚合物的分子量分布。烘箱温度是在 160 °C 而自动取样器热区在 160 °C 和保温区在 145 °C。溶剂是包含 200 ppm 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的 1,2,4-三氯苯。流量是 1.0 毫升/分钟和注射规格是 100 微升。在 160 °C 下采用轻微混合,通过在包含 200 ppm 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的氮气净化的 1,2,4-三氯苯中溶解样品 2.5 小时制备约 0.2wt% 样品溶液用于注射。

通过与它们的洗脱体积结合使用十个窄分子量分布聚苯乙烯标准物(购自 Polymer Laboratories, EasiCal PSI 为 580-7,500,000 g/摩尔)推导出分子量分布。在马克-豪温克公式中:

$$\{N\} = KM^a$$

其中 $K_{pp}=1.90E-04$, $a_{pp}=0.725$ 和 $K_{ps}=1.26E-04$, $a_{ps}=0.702$, 使用聚丙烯(如由以下文献描述:Th. G. Scholte, N. L. J. Meijerink, H. M. Schoffeleers, 和 A. M. G. Brands, J.Appl. Polym. Sci. , 29,3763-3782 (1984))和聚苯乙烯(如由以下文献描述:E. P. Otocka, R. J. Roe, N. Y. Hellman, P. M. Muglia, Macromolecules, 4,507(1971))的适当马克-豪温克系数确定当量聚丙烯分子量。

差示扫描量热法

差示扫描量热法(DSC)是可用于检验半结晶聚合物熔融和结晶的通常技术。用于研究半结晶聚合物的 DSC 测量和 DSC 应用的一般原理描述于标准文本(如, E. A. Turi, ed., Thermal Characterization of Polymeric Materials, Academic Press,1981)。用于本发明实施的某些共聚物的特征为具有保持基本不变的 T_{mc} 和 T_{max} 在共聚物中共聚单体数量增加时该 T_{max} 降低的 DSC 曲线。 T_{mc} 表示在其下熔融结束的温度。 T_{max} 表示峰值熔融温度。

使用购自 TA Instruments, Inc 的型号 Q1000 DSC 测定差示扫描量热法(DSC)分析。DSC 的校准进行如下。首先, 通过从 90°C 到 290°C 运行 DSC 且在 DSC 盘中没有任何样品而获得基线。然后由如下方式分析 7 毫克新鲜钢样品: 加热样品到 180°C, 在 10°C/min 的冷却速率下冷却样品到 140°C, 随后在 140°C 下等温保持样品 1 分钟, 随后在 10°C/min 的加热速率下将样品从 140°C 加热到 180°C。测定和检查钢样品的熔化热和熔融开始, 对于熔融开始是在从 156.6°C 的 0.5°C 内和对于熔化热是在从 28.71J/g 的 0.5J/g 内。然后通过通过在 10°C/min 的冷却速率下将 DSC 盘中的新鲜样品小滴从 25°C 冷却到 -30°C 而分析去离子水。将样品保持等温在 -30°C 下 2 分钟和在 10°C/min 的加热速率下加热到 30°C。测定和检查熔融开始到从 0°C 的 0.5°C 内。

在 190°C 的温度下将聚丙烯样品压挤成薄膜。

将约 5-8mg 样品称出并放入 DSC 盘。将盖子卷曲在盘上以保证密闭气氛。将样品盘放入 DSC 池和在约 100°C/min 的高速率下加热到熔融温度以上约 30°C 的温度。将样品保持在此温度下约 3 分钟。然后将样品在 10°C/min 的速率下冷却到 -40°C, 并等温保持在该温度下 3 分钟。随后在 10°C/min 的速率下加热样品直到完全熔融。分析获得的焓曲线

的峰值熔融温度、开始和峰值结晶温度、熔化热和结晶热、 T_{me} 、以及感兴趣的任何其它 DSC 分析。

B-值

"高 B-值"和相似术语表示丙烯和乙烯共聚物，或丙烯、乙烯和至少一种不饱和共聚单体的共聚物的乙烯单元以非无规的方式与聚合物链交叉分布。B-值为 0-2 及指定共聚单体单元的完全无规分布。B-值越高，共聚物中的共聚单体分布越交替。B-值越低，共聚物中的共聚单体分布越嵌段或成群。本发明聚合物的高 B-值典型地至少为约 1.3，优选至少约 1.4，更优选至少约 1.5 和最优选至少约 1.7。B-值计算如下。

对于丙烯/乙烯共聚物 B 定义为：

$$B = \frac{f(EP + PE)}{2 \cdot F_E \cdot F_P}$$

其中 $f(EP + PE)$ = EP 和 PE 二单元组分数的和；而 F_E 和 F_P = 共聚物中乙烯和丙烯各自的摩尔分数。可以采用类似方式通过各自共聚物二单元组的赋值计算其它共聚物的 B-值。例如，丙烯/1-辛烯共聚物的 B-值计算使用如下公式：

$$B = \frac{f(OP + PO)}{2 \cdot F_O \cdot F_P}$$

对于采用金属茂催化剂制备的丙烯聚合物，B-值典型地为 1.1-1.3。对于采用受限几何催化剂制备的丙烯聚合物，B-值典型地为 0.9-1.0。相反地，采用活化非金属茂、金属中心、杂芳基配体催化剂制备的本发明丙烯聚合物的 B-值大于约 1.4，典型地约 1.5-约 1.85。依次，这意味着对于任何 P/E*共聚物，除非聚合物的乙烯含量非常高，在共聚物中不仅仅存在对于给定乙烯百分比相对短的丙烯嵌段长度，而且如果有的话，也只有非常少的 3 个或更多连续的长序列乙烯插入。图 1 和如下表的数据是说明性的。催化剂是活化非金属茂、金属中心、杂芳基配体催化剂，和这些物质制备的 P/E*聚合物。催化剂 E 是金属茂催化剂，而它并不制备 P/E*聚合物。感兴趣地，甚至对于具有相对大数量，如 >30 摩尔%乙烯的聚合物，P/E*聚合物的 B-值高。

表 A:选择的丙烯聚合物的 B-值

序号	描述	MFR (g/10分)	密度 (kg/ dm ³ #)	乙烯 (mol%)	区域-误差 14-16ppm (摩尔%) (两个的平均值)	B	Tmax (°C)	Cryst. (%) (从 Hf)	Tg (°C)
A-1	通过催化剂 I 的 P/E*	25.8	0.8864	10.6	0.00	1.40	104.7	37.3	-20.9
A-2	通过催化剂 G 的 HPP	1.9	0.8995	0.0	1.35	无	139.5	48.7	-6.9
A-3	通过催化剂 G 的 P/E*	1.7	0.8740	11.8	0.24	1.67	63.3	24.4	-23.6
A-4	通过催化剂 G 的 P/E*	1.5	0.8703	12.9	0.32	1.66	57.7	21.9	-24.5
A-5	通过催化剂 H 的 HPP	2.5	0.9021	0.0	1.18	无	143.5	61.4	-6.0
A-6	通过催化剂 H 的 P/E*	1.9	0.8928	4.3	0.57	1.77	120.6	48.3	-13.8
A-7	通过催化剂 H 的 P/E*	2.2	0.8850	8.2	0.47	1.71	96.0	10.5	-19.3
A-8	通过催化剂 H 的 P/E*	2.3	0.8741	11.8	0.34	1.79	67.9	27.4	-23.7
A-9	通过催化剂 H 的 P/E*	2	0.8648	15.8	0.24	1.67	53.7	10.5	-27.6
A-10	通过催化剂 H 的 P/E*	2.0	0.8581	18.6	0.18	1.70	无	2.6	-29.9

催化剂 I 是二甲基酰氨基硼烷-双- η^5 -(2-甲基-4-亚萘-1-基) η^4 -1, 4,-二苯基-1, 3-丁二烯。HPP 表示聚丙烯均聚物。

表 B:选择的丙烯/乙烯共聚物的 B-值

序号	描述	乙烯 (mol%)	区域-误差 14-16ppm (摩尔%) (两个的平均值)	B	Tmax (°C)	Cryst.(%) (从 Hf)	Tg (°C)
B-1	通过催化剂 H 的 P/E*	1.6	0.37	1.78	138.2	53.9	-8.1
B-2	通过催化剂 H 的 P/E*	7.7	0.38	1.66	105.6	38.9	-18.5
B-3	通过催化剂 H 的 P/E*	7.8	0.41	1.61	107.7	39.6	-18.2
B-4	通过催化剂 H 的 P/E*	12.3	0.31	1.58	74.7	30.7	-22.5
B-5	通过催化剂 H 的 P/E*	14.8	0.21	1.67	90.6	31.2	-22.9
B-6	通过催化剂 H 的 P/E*	12.4	0.31	1.61	67.4	20.8	-26.8
B-7	通过催化剂 H 的 P/E*	14.7	0.30	1.60	78.1	19.9	-25.9
B-8	通过催化剂 H 的 P/E*	33.7	0.00	1.67	无	0.0	-39.2
B-9	通过催化剂 H 的 P/E*	31.3	0.00	1.67	无	0.0	-39.2
B-10	通过催化剂 J 的 P/E*	12.0	0.25	1.61	72.4	33.2	-22.8
B-11	通过催化剂 J 的 P/E*	8.9	0.37	1.63	91.4	40.1	-19.8
B-12	通过催化剂 J 的 P/E*	8.5	0.44	1.68	101.7	38.7	-20.0
B-13	通过催化剂 J 的 P/E*	7.6	0.47	1.68	107.6	43.2	-18.8
B-14	通过催化剂 J 的 P/E*	7.6	0.35	1.64	106.2	42.4	-18.5
B-15	通过催化剂 J 的 P/E*	8.6	0.33	1.64	104.4	41.0	-19.5
B-16	通过催化剂 J 的 P/E*	9.6	0.35	1.65	85.5	38.1	-20.6
B-17	通过催化剂 J 的 P/E*	8.6	0.37	1.63	104.1	41.8	-19.6
B-18	通过催化剂 J 的 P/E*	8.6	0.34	1.62	90.8	40.8	-19.6
B-19	通过催化剂 J 的 P/E*	8.6	0.40	1.58	93.3	41.9	-19.2

以下描述的方法可用于生产乙烯和非必要地 $C_{4-20}\alpha$ -烯烃的丙烯共聚体，该共聚体在 DSC 加热曲线中具有相对宽的熔点。尽管不希望坚持任何特定的操作理论，相信新颖丙烯/乙烯共聚体的高 B 值和它们的制造方法导致聚合物链中的乙烯分布，该乙烯分布导致宽的熔融行为。例如，在图 2A 和 2B 中，对于作为对比例(对比例 1)使用金属制备的丙烯/乙烯共聚物，观察到相对窄的熔融峰，而根据此处教导制备的丙烯和乙烯的相似共聚物显示宽的熔点。这样的宽熔融行为用于要求，例如，相对低热密封初始温度，或宽热粘性和/或热密封窗的应用。

热性能

图 3 和 4 进一步说明用于本发明实施的 P/E*聚合物的热性能。图 3 说明在同等结晶度下 P/E*聚合物比可比金属茂催化的丙烯聚合物具有高的玻璃化转变温度(T_g)。这意味着 P/E*共聚物同样显示比常规金属茂催化的丙烯共聚物好的耐蠕变性。此外，表 A 的 T_{max} 数据显示在与金属茂催化的丙烯聚合物相同的结晶度下，P/E*共聚物具有低的熔点。这依次意味着 P/E*共聚物同样比常规金属茂催化的丙烯聚合物容易加工(如要求更少的加热)。

图 4 说明在与采用受限几何催化剂(CGC)制备的丙烯聚合物同等乙烯含量下，P/E*聚合物也具有低的 T_g 且这依次意味着 P/E*聚合物同样比 CGC 丙烯聚合物显示好的低温韧性，使 P/E*聚合物成为食品包装应用的有吸引力的侯选物。

升温洗脱分级

可以在制造规模上由升温洗脱分级(TREF)完成可结晶序列长度分布的测量。

单个级分的相对质量可用作预测更连续分布的基础。L. Wild 等人., *Journal of Polymer Science : Polymer. Physics*Ed., 20,441(1982)按比例缩小样品尺寸并加入质量检测器以产生作为洗脱温度函数的分布的连续表示。此按比例缩小的版本，分析的升温洗脱分级(ATREF)，不涉及级分的实际分离，但更精确测定级分的重量分布。

尽管 TREF 最初应用于乙烯和高级 α -烯烃的共聚物，它也可用于丙烯与乙烯(或高级 α -烯烃)共聚物的分析。丙烯共聚物的分析要求用于纯的、全同立构聚丙烯溶解和结晶的更高温度，但大多数感兴趣的共

聚产物在与乙烯共聚物观察的相似温度下洗脱。下表是用于丙烯共聚物分析的条件总结。区别在于如注意到 TREF 的条件与如下文献的那些一致: Wild 等人, 出处同上, 和 Hazlitt, *Journal of Applied Polymer Science : Appl. Polym. Symp.*, 45,25 (1990)。

表 C: 用于 TREF 的参数

参数	解释
柱类型和尺寸	具有 1.5cc 空隙体积的不锈钢弹
质量检测器	在 2920cm^{-1} 下的单束红外检测器
注射温度	150°C
温度控制设备	GC 烘箱
溶剂	1,2,4-三氯苯
浓度	0.1-0.3%(重量/重量)
冷却速率 1	140°C-120°C @ -6.0°C/min.
冷却速率 2	120°C-44.5°C @ -0.1°C/min.
冷却速率 3	44.5°C-20°C @ -0.3°C/min.
加热速率	20°C-140°C @ 1.8°C/min.
数据获得速率	12/min.

将从 TREF 获得的数据表达为作为洗脱温度函数的重量分率的规格化图。分离机理类似于乙烯共聚物, 因此可结晶组分(乙烯)的摩尔含量是确定洗脱温度的主要因素。在丙烯共聚物的情况下, 全同立构丙烯单元的摩尔含量主要确定洗脱温度。图 5 是对于采用金属茂聚合物制备的丙烯/乙烯共聚物和 P/E*共聚物例子, 人们期望的典型分布类型的表示。

图 5 中金属茂曲线的形状对于均匀共聚物是典型的。形状来自共聚单体的固有、无规引入。与在更低洗脱温度下曲线的锐度或陡度比较, 曲线形状的突出特征是在更低洗脱温度下的谱尾。反映此类型不对称的统计量是倾斜度。公式 1 数学地表达倾斜度指数 S_{ix} , 作为此不对称的量度。

公式 1

$$S_{is} = \frac{\sqrt[3]{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^3}}{\sqrt{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^2}}$$

数值 T_{Max} 定义为 TREF 曲线中在 50-90°C 之间洗脱最大重量级分的温度。 T_i 和 w_i 分别为 TREF 分布中任意的、第 i 级分的洗脱温度和重量分率。关于 30°C 以上洗脱的曲线总面积分布已经进行了规格化(w_i 的总和等于 100%)。因此, 指数仅反映结晶聚合物的形状且已经从公式 1 所示的计算中省略任何未结晶聚合物(在等于或低于 30°C 的在溶液中的聚合物)。

聚合物定义和描述

"聚合物"表示通过聚合相同或不同类型单体制备的大分子化合物。"聚合物"包括均聚物、共聚物、三元共聚物、共聚体等。术语"共聚体"表示通过至少两种类型单体或共聚单体的聚合制备的聚合物。它包括, 但不限于, 共聚物(尽管它通常与"共聚体"互换使用以表示从三种或更多种不同类型单体或共聚单体制备的聚合物, 共聚物通常表示从两种不同类型单体或共聚单体制备的聚合物)、三元共聚物(三元共聚物通常表示从三种不同类型单体或共聚单体制备的聚合物)、四元共聚物(四元共聚物通常表示从四种不同类型单体或共聚单体制备的聚合物)等。术语"单体"或"共聚单体"互换使用, 且它们表示含有可聚合部分的任何化合物, 将它们加入到反应器中以生产聚合物。在其中将聚合物描述为包括一种或多种单体, 如包括丙烯和乙烯的聚合物的情况下, 聚合物当然包括衍生自单体的单元, 如 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, 且不包括单体自身, 如 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 。

"金属茂催化的聚合物"或相似术语表示在金属茂催化剂存在下制备的任何聚合物。"受限几何催化剂催化的聚合物"、"CGC-催化的聚合物"或相似术语表示在受限几何催化剂存在下制备的任何聚合物。"齐格勒-纳塔催化的聚合物"、"Z-N-催化的聚合物"或相似术语表示在齐格勒-纳塔催化剂存在下制备的任何聚合物。"金属茂"表示含有至少一个结合到金属上的取代或未取代环戊二烯基的含金属化合物。在此使用的"受限几何催化剂"或"CGC"具有与在 USP 5,272, 236 和 5,278, 272 中定义和描述的所述术语的相同意义。

"无规共聚物"表示其中单体沿聚合物链无规分布的共聚物。

"丙烯均聚物"和相似术语表示仅或基本由所有衍生自丙烯的单元组成的聚合物。"丙烯共聚物"和相似术语表示包括衍生自丙烯和乙烯和/或一种或多种不饱和共聚单体的单元的聚合物。术语"共聚物"包括三元共聚物、四元共聚物等。

用于本发明实施的不饱和共聚单体包括 $C_{4-20}\alpha$ -烯烃,特别是 $C_{4-12}\alpha$ -烯烃如 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯等; C_{4-20} 二烯烃,优选 1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、降冰片二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)和二环戊二烯; C_{8-40} 乙烯基芳族化合物,该芳族化合物包括苯乙烯、邻,间,和对甲基苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基联苯、乙烯基萘; 和卤素取代的 C_{8-40} 乙烯基芳族化合物如氯苯乙烯和氟苯乙烯。对于本发明的目的, 乙烯和丙烯不包括在不饱和共聚单体的定义中。

用于本发明实施的丙烯共聚物典型地包括数量至少为共聚物约 60wt%, 优选至少约 80wt%和更优选至少约 85wt%的衍生自丙烯的单元。丙烯/乙烯共聚物中衍生自乙烯的单元的典型数量为共聚物的至少约 0.1wt%, 优选至少约 1wt%和更优选至少约 5wt%, 且这些共聚物中存在的衍生自乙烯的最大数量典型地不超过共聚物的约 35wt%, 优选不超过约 30wt%和更优选不超过约 20wt%。如果存在的话, 衍生自不饱和共聚单体的单元的数量为共聚物的至少约 0.01wt%, 优选至少约 1wt%和更优选至少约 5wt%, 且衍生自不饱和共聚单体的典型最大数量典型地不超过共聚物的约 35wt%, 优选它不超过约 30wt%和更优选它不超过约 20wt%。衍生自乙烯和不饱和共聚单体的单元的结合总量典型地不超过共聚物的约 40wt%, 优选它不超过约 30wt%和更优选它不超过约 20wt%。

包括丙烯和一种或多种不饱和共聚单体(乙烯除外)用于本发明实施的共聚物也典型地包括数量至少为共聚物的约 60wt%, 优选至少约 70wt%和更优选至少约 80wt%的衍生自丙烯的单元。共聚物的一种或多种不饱和单体构成至少约至少约 0.1wt%, 优选至少约 1wt%和更优选至少约 3wt%, 和不饱和共聚单体的典型的最大数量不超过共聚物的约 40wt%, 和优选它不超过约 30wt%。

¹³C NMR

用于本发明实施的 P/E*聚合物进一步的特征为具有基本全同立构的丙烯序列。"基本全同立构的丙烯序列"和相似术语表示序列由 ¹³C NMR 测量的全同立构三单元组(mm)大于约 0.85, 优选大于约 0.90, 更优选大于约 0.92 和最优选大于约 0.93。全同立构三单元组是本领域公知的和描述于, 例如, USP 5,504, 172 和 WO00/01745, 它表示按照由 ¹³C NMR 光谱测量的共聚物分子链中三单元组单元的全同立构序列。NMR 光谱测量如下。

¹³C NMR 光谱是测量引入聚合物的单体的本领域许多已知技术的一种。用于乙烯/ α -烯烃共聚物共聚单体含量测量的此技术的例子描述于 Randall (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 &3)、201-317 (1989))。测量烯烃共聚体的共聚单体含量的基本程序包括在一定条件下获得 ¹³C NMR 光谱, 其中相应于样品中不同碳的峰强度直接与样品中贡献核的总数目成比例。保证此比例性的方法是本领域已知的并包括在脉冲之后允许用于松弛的足够时间、门控解耦技术的使用、松弛剂等。实际上从它的计算机产生积分获得峰或峰组的相对强度。在获得光谱和积分峰之后, 将与共聚单体相关的那些峰赋值。可以通过考虑已知光谱或文献, 或由模型化合物的合成和分析, 或通过使用同位素标记的共聚单体进行此赋值。可以由相应于共聚单体摩尔数的积分对相应于共聚体中所有单体摩尔数的积分的比例确定摩尔%共聚单体, 例如在 Randall 中所述。

使用 Varian UNITY Plus400MHz NMR 光谱计收集数据,相应于 100.4 MHz 的 ¹³C 共振频率。在松弛剂存在下选择获得参数以保证定量 ¹³C 数据获得。使用门控 ¹H 解耦, 每个数据文件 4000 个瞬时峰值电压, 7sec 脉冲重复延迟, 24,200Hz 的光谱宽度和 32K 数据点的文件大小, 采用加热到 130°C 的探头获得数据。由如下方式制备样品: 向 10mm NMR 管中的 0.4g 样品中加入大约 3mL 在乙酰丙酮铬(松弛剂)中 0.025M 的四氯化碳-d₂/邻二氯苯的 50/50 混合物。由采用纯氮气的置换净化管子顶部空间的氧气。采用由热枪引发的周期性回流加热管子和它的内容物到 150°C 溶解和均化样品。

在数据收集之后，在 21.90 ppm 下将化学位移内部适用于 mmmm 五单元组。

对于丙烯/乙烯共聚物，如下程序用于计算聚合物中的乙烯百分比。积分区域确定如下：

表 D:用于确定%乙烯的积分区域

区域名称	Ppm
A	44-49
B	36-39
C	32.8-34
P	31.0-30.8
Q	在 30.4 的峰
R	在 30 的峰
F	28.0-29.7
G	26-28.3
H	24-26
I	19-23

区域 D 计算为 $D = P \times (G \times Q) / 2$ 。区域 E = R + Q + (GxQ)/2。

表 E:区域 D 的计算

PPP=(F+A-0.5D)/2		
PPE=D		
EPE=C		
EEE=(E-0.5G)/2		
PEE=G		
PEP=H		
摩尔 P=P 中心的三单元组总和		
摩尔 E=E 中心的三单元组总和		
摩尔 P	$=(B+2A)/2$	
摩尔 E	$=(E+G+0.5B+H)/2$	

C2 数值计算为以上两种方法(三单元组合计和代数的)的平均值, 尽管两个通常并不变化。

导致区域-误差的丙烯插入部分摩尔分率的计算为在 14.6 和 15.7ppm 下显现的两个甲基总和一半, 除以可归于丙烯的在 14-22ppm 下的总甲基。区域-误差的摩尔百分比是摩尔分率乘 100。

从 mm 三单元组(22.70-21.28 ppm)、mr 三单元组(21.28-20.67 ppm) 和 rr 三单元组(20.67-19.74)的积分确定三单元组水平(mm)的全同立构规整度。通过将 mm 三单元组的强度除以 mm、mr 和 rr 三单元组总和确定 mm 全同立构规整度。对于乙烯共聚物, 通过减去 37.5-39ppm 积分来校正 mr 区域。对于含有其它单体的共聚物, 该其它单体在 mm、mr 和 rr 三单元组区域中产生峰, 一旦已经确定峰, 使用标准 NMR 技术通过减去干扰峰的强度相似地校正这些区域的积分。例如, 这可以通过一系列各种单体引入水平的共聚物的分析, 通过文献赋值, 通过同位素标记, 或本领域已知的其它措施完成。

相信在约 14.6 和约 15.7ppm 下相应于区域-误差的 ^{13}C NMR 峰是丙烯单元向生长聚合物链中立体选择性 2,1-插入误差的结果。在典型的 P/E* 聚合物中, 这些峰具有大约相等的强度, 且它们表示向均聚物或共聚物链中插入约 0.02-约 7 摩尔%的丙烯。在某些实施方案中, 他们表示约 0.005-约 20 摩尔%或更多的丙烯插入部分。一般情况下, 更高的区域-误差水平导致聚合物熔点和模量的降低, 而更低的水平导致聚合物更高的熔点和更高的模量。

丙烯以外的共聚单体的本质和水平也控制共聚物的熔点和模量。在任何特定的应用中, 可能需要具有高或低的熔点或者高或低的模量。可以由几种措施控制区域-误差的水平, 该措施包括聚合温度、工艺中丙烯和其它单体的浓度、(共聚)单体的类型, 和其它因素。各种单个催化剂结构可与其它催化剂固有地产生更多或更少的区域-误差。例如, 在以上表 A 中, 采用催化剂 G 制备的丙烯均聚物具有比采用催化剂 H 制备的丙烯均聚物更高的区域-误差水平和更低的熔点, 采用催化剂 H 制备的丙烯均聚物具有更高的熔点。如果需要更高熔点(或更高模量)的聚合物, 则优选具有小于约 3 摩尔%丙烯插入部分, 更优选小于约 1.5 摩尔%丙烯插入部分, 仍然更优选小于约 1.0 摩尔%丙烯插入部分,

和最优选小于约 0.5 摩尔%丙烯插入部分的更小区域-误差。如果需要更低熔点(或模量)的聚合物, 则优选具有大于约 3 摩尔%丙烯插入部分, 更优选大于约 5 摩尔%丙烯插入部分, 仍然更优选大于约 6 摩尔%丙烯插入部分, 和最优选大于约 10 摩尔%丙烯插入部分的区域-误差。

那些熟练技术人员认为是共混物组分的 P/E*聚合物的区域-误差摩尔%表示共混物特定 P/E*聚合物组分的区域-误差摩尔%, 和不作为总体共混物的摩尔%。

几个 ^{13}C NMR 光谱的比较进一步说明 P/E*聚合物的独特区域-误差。图 6 和 7 分别是实施例 7 和 8 丙烯均聚物产物的光谱, 每种聚合物采用活化非金属茂、金属中心的杂芳基配体催化剂制备。每种聚合物的光谱表现这些本发明聚合物的高全同立构规整度程度和独特区域-误差。图 8 是采用与用于制备实施例 7 的丙烯均聚物相同的催化剂制备的, 实施例 2 的丙烯-乙烯共聚物的 ^{13}C NMR 光谱, 且它也表现图 9 的丙烯均聚物的高全同立构规整度程度和相同的区域-误差。乙烯共聚单体的存在并不排除这些独特区域-误差的发生。图 9 的 ^{13}C NMR 光谱是对比例 1 的丙烯-乙烯共聚物产物的 ^{13}C NMR 光谱, 使用金属茂催化剂制备对比例 1 的丙烯-乙烯共聚物产物。此光谱并不表现 P/E*聚合物的区域-误差(约 15 ppm)特征。

熔体流动速率(MFR)

用于本发明的丙烯均聚物和共聚物的 MFR 典型地为至少约 0.01, 优选至少约 0.05, 更优选至少约 0.1 和最优选至少约 0.2。最大 MFR 典型地不超过约 1,000, 优选它不超过约 500, 更优选它不超过约 100, 更优选它不超过约 80 和最优选它不超过约 50。根据 STMD- 1238, 条件 L (2.16 kg, 230°C)下测量如下物质的 MFR: 丙烯均聚物以及丙烯和乙烯和/或一种或多种 $\text{C}_4\text{-C}_{20}\alpha$ -烯烃的共聚物。

丙烯共聚物

特别感兴趣的用于本发明的丙烯共聚物包括丙烯/乙烯、丙烯/1-丁烯、丙烯/1-己烯、丙烯/4-甲基-1-戊烯、丙烯/1-辛烯、丙烯/乙烯/1-丁烯、丙烯/乙烯/ENB、丙烯/乙烯/1-己烯、丙烯/乙烯/1-辛烯、丙烯/苯乙烯、和丙烯/乙烯/苯乙烯。

催化剂定义和描述

与一种或多种活化剂，如铝氧烷结合使用金属中心的、杂芳基配体催化剂制备用于本发明实施的 P* 和 P/E* 聚合物。在某些实施方案中，金属是钪和锆的一种或多种。

更具体地，在催化剂的某些实施方案中，对于杂芳基催化剂配体与锆金属相比，发现优选是钪金属的使用。宽范围的辅助配体取代基提供增强的催化性能。在某些实施方案中的催化剂是包括配体和金属前体的组合物，和非必要地，可另外包括活化剂、活化剂结合物或活化剂包。

用于制备 P* 和 P/E* 聚合物的催化剂另外包括如下的催化剂，所述催化剂包括辅助配体-钪配合物、辅助配体-锆配合物和非必要地活化剂，该催化剂催化聚合和共聚反应，特别是与如下单体的聚合和共聚反应：烯烃、二烯烃或其它不饱和化合物。锆配合物、钪配合物、使用公开配体的组合物或化合物是在用于本发明实施的催化剂范围内。金属-配体配合物可以为中性或带电荷状态。配体对金属的比例也可以变化，真实比例依赖于配体和金属-配体配合物的本质。金属-配体配合物可采用不同的形式，例如，它们可以是单体、二聚体或为甚至更高等级。

"非金属茂"表示催化剂的金属不连接到取代或未取代环戊二烯基环上。代表性非金属茂、金属中心、杂芳基配体催化剂描述于 2000 年 11 月 7 日提交的 U. S. 临时专利申请 Nos. 60/246,781 和 2001 年 6 月 28 日提交的 60/301,666。

在此使用的"非金属茂、金属中心、杂芳基配体催化剂"表示衍生自式 I 中描述的配体的催化剂。在此词语中使用的"杂芳基"包括取代杂芳基。

在此使用的词语"特征为通式"并不是限制性的和与通常使用"包括"的相同方式使用。术语"独立选择的"在此用于指示 R 基团，如 R¹、R²、R³、R⁴、和 R⁵ 可以相同或不同(如 R¹、R²、R³、R⁴、和 R⁵ 可以是取代烷基或 R¹ 和 R² 可以是取代烷基和 R³ 可以是芳基等)。单数形式的使用包括复数形式的使用和反之亦然(如己烷溶剂包括各种己烷)。命名的 R 基团一般具有在本领域认可为相应于具有该名称的 R 基团的结构。术语"化合物"和"配合物"一般在此说明书可互换使用，但本领域技

术人员可认可某些化合物为配合物和反之亦然。对于说明的目的，在此定义代表性的某些基团。这些定义用于补充和说明，不排除本领域技术人员已知的定义。

"烃基"表示包含 1-约 30 个碳原子，优选 1-约 24 个碳原子，最优选 1-约 12 个碳原子的单价烃基，包括支化或未支化、饱和或不饱和种类，如烷基、烯基、芳基等。"取代烃基"表示由一个或多个取代基取代的烃基，和术语"含杂原子的烃基"和"杂烃基"表示其中至少一个碳原子由杂原子替代的烃基。

术语"烷基"在此用于表示支化或未支化、饱和或不饱和的无环烃基。合适的烷基包括，例如，甲基、乙基、正丙基、异丙基、2-丙烯基(或烯丙基)、乙烯基、正丁基、叔丁基、异丁基(或 2-甲基丙基)等。在特定的实施方案中，烷基含有 1-200 个碳原子，1-50 个碳原子或 1-20 个碳原子。

"取代烷基"表示刚刚所述的烷基，其中结合到任何烷基碳上的一个或多个氢原子由如下另一种基团代替：如卤素、芳基、取代芳基、环烷基、取代环烷基、杂环烷基、取代杂环烷基、卤素、烷基卤代(如 CF_3)、羟基、氨基、磷基、烷氧基、氨基、硫代、硝基、及其结合物。合适的取代烷基包括，例如，苄基、三氟甲基等。

术语"杂烷基"表示以上所述的烷基，其中结合到任何烷基碳上的一个或多个碳原子由杂原子代替，该杂原子选自 N、O、P、B、S、Si、Sb、Al、Sn、As、Se 和 Ge。杂原子的此相同列举在整个此说明书中 有用。在碳原子和杂原子之间的键可以是饱和或不饱和的。因此，由如下基团取代的烷基是在术语杂烷基的范围内：杂环烷基、取代杂环烷基、杂芳基、取代杂芳基、烷氧基、芳氧基、硼基、磷基、氨基、甲硅烷基、硫代、或硒基。合适的杂烷基包括氰基、苯甲酰基、2-吡啶基、2-咪唑基等。

术语"环烷基"在此用于表示含有单环或多个稠环的饱和或不饱和环状非芳族烃基。合适的环烷基包括，例如，环戊基、环己基、环辛烯基、二环辛基等。在一个特定的实施方案中，环烷基含有 3-200 个碳原子，3-50 个碳原子或 3-20 个碳原子。

"取代环烷基"表示刚刚所述的环烷基，包括其中结合到任何环烷基

碳上的一个或多个氢原子由如下另一个基团代替：如卤素、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、环烷基、取代环烷基、杂环烷基、取代杂环烷基、杂芳基、取代杂芳基、烷氧基、芳氧基、硼基、磷基、甲硅烷基、硫代、硒基及其结合物。合适的取代环烷基包括，例如，4-二甲氨基环己基、4,5-二溴环庚-4-烯基等。

术语"杂环烷基"在此用于表示所述的环烷基，但其中饱和或不饱和环状基团的一个或多个或所有碳原子由如下杂原子代替：如氮、磷、氧、硫、硅、锗、硒、或硼。合适的杂环烷基包括，例如，哌嗪基、吗啉基、四氢吡喃基、四氢呋喃基、哌啶基、吡咯烷基、噁唑啉基等。

"取代杂环烷基"表示刚刚所述的杂环烷基，包括其中结合到杂环烷基任何原子上的一个或多个氢原子由如下另一种基团代替：如卤素、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、烷氧基、芳氧基、硼基、磷基、甲硅烷基、硫代、硒基及其结合物。合适的取代杂环烷基包括，例如，N-甲基哌嗪基、3-二甲氨基吗啉基等。

术语"芳基"在此用于表示芳族取代基，它可以是单芳族环或多个芳族环，该多个芳族环可以稠合在一起、共价连接、或连接到通常的基团如亚甲基或亚乙基部分。芳族环可尤其包括苯基、萘基、蒽基、和联苯。在特定的实施方案中，芳基含有 1-200 碳原子，1-50 个碳原子或 1-20 个碳原子。

"取代芳基"表示刚刚所述的芳基，其中结合到任何碳上的一个或多个氢原子由一种或多种如下官能团代替：如烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、杂环烷基、取代杂环烷基、卤素、烷基卤代(如 CF_3)、羟基、氨基、磷基、烷氧基、氨基、硫代、硝基，和饱和以及不饱和环状烃两者，它们稠合到芳族环、共价连接或连接到通常的基团如亚甲基或亚乙基部分。通常的连接基团也可以是如在二苯酮中的羰基或如在二苯醚的氧中或二苯胺中的氮。

术语"杂芳基"在此用于表示芳族或不饱和环，其中芳族环的一个或多个碳原子由如下杂原子代替：如氮、氧、硼、硒、磷、硅或硫。杂芳基表示这样的结构，该结构可以是单个芳族环、多个芳族环、或偶合到一个或多个非芳族环上的一个或多个芳族环。在含有多个环的结构中，环可以稠合在一起、共价连接、或连接到通常的基团如亚甲基

或亚乙基部分。通常的连接基团也可以是如在苯基吡啶基酮中的羰基。在此使用的环如噻吩、吡啶、异噁唑、吡唑、吡咯、咪喃等、或这些环的苯并稠合类似物由术语"杂芳基"定义。

"取代杂芳基"表示刚刚所述的杂芳基,包括其中结合到杂芳基任何原子的一个或多个氢原子由如下另一种基团代替:如卤素、烷基、取代烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、烷氧基、芳氧基、硼基、磷基、氨基、甲硅烷基、硫代、硒基及其结合物。合适的取代杂芳基包括,例如,4-N,N-二甲基氨基吡啶。

术语"烷氧基"在此用于表示-OZ¹基团,其中Z¹选自烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、杂环烷基、取代杂环烷基、甲硅烷基及在此所述的其结合物。合适的烷氧基包括,例如,甲氧基、乙氧基、苄氧基、叔丁氧基等。相关的术语是"芳氧基"其中Z¹选自芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、及其结合物。合适芳氧基的例子包括苯氧基、取代苯氧基、2-吡啶氧基、8-喹啉氧基等。

在此使用的术语"甲硅烷基"表示-SiZ¹Z²Z³基团,其中Z¹、Z²和Z³的每一个独立地选自氢、烷基、取代烷基、环烷基、杂环烷基、杂环、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基及其结合物。

在此使用的术语"硼基"表示-BZ¹Z²基团,其中Z¹和Z²的每一个独立地选自氢、烷基、取代烷基、环烷基、杂环烷基、杂环、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、烷氧基、芳氧基、氨基、甲硅烷基及其结合物。

在此使用的术语"磷基"表示基团-PZ¹Z²,其中Z¹和Z²的每一个独立地选自氢、取代或未取代烷基、环烷基、杂环烷基、杂环、芳基、取代芳基、杂芳基、甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氨基及其结合物。

在此使用的术语"膦"表示基团:PZ¹Z²Z³,其中Z¹、Z³和Z²的每一个独立地选自氢、取代或未取代烷基、环烷基、杂环烷基、杂环、芳基、取代芳基、杂芳基、甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氨基及其结合物。

术语"氨基"在此用于表示基团-NZ¹Z²,其中Z¹和Z²的每一个独立地选自氢、烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、杂环烷基、取代

杂环烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、烷氧基、芳氧基、甲硅烷基及其结合物。

术语"胺"在此用于表示基团: $\text{NZ}^1\text{Z}^2\text{Z}^3$, 其中 Z^1 、 Z^2 和 Z^3 的每一个独立地选自氢、烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、杂环烷基、取代杂环烷基、芳基 (包括吡啶)、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、烷氧基、芳氧基、甲硅烷基及其结合物。

术语"硫代"在此用于表示基团 $-\text{SZ}^1$, 其中 Z^1 选自氢、烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、杂环烷基、取代杂环烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、烷氧基、芳氧基、甲硅烷基及其结合物。

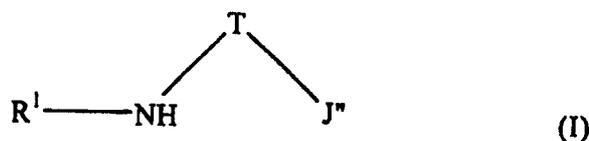
术语"硒基"在此用于表示基团 $-\text{SeZ}^1$, 其中 Z^1 选自氢、烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、杂环烷基、取代杂环烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、烷氧基、芳氧基、甲硅烷基及其结合物。

术语"饱和的"表示在基团的原子之间没有双键和三键如乙基、环己基、吡咯烷基等。

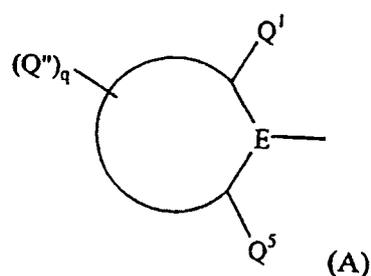
术语"不饱和的"表示在基团原子之间存在一个或多个双键和/或三键如乙烯基、乙炔化物、恶唑啉基、环己烯基、乙酰基等。

配体

用于制备用于本发明的实施的 P^* 和 P/E^* 聚合物的合适配体可以较宽地特征为含有胺和杂芳基或取代杂芳基的单阴离子配体。对于本发明的目的, 这些催化剂的配体称为非金属茂配体, 并可以由如下通式表征:

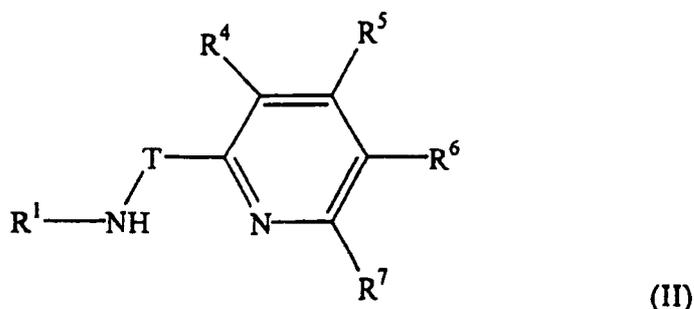


其中 R^1 非常一般地选自烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、杂烷基、取代杂烷基、杂环烷基、取代杂环烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基及其结合物。在许多实施方案中, R^1 是在环中含有 4-8 个原子的环, 一般选自取代环烷基、取代杂环烷基、取代芳基和取代杂芳基, 使得 R^1 可以由如下通式表征:



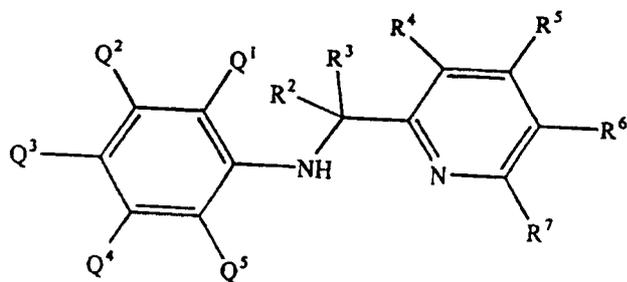
其中 Q^1 和 Q^5 是环上在原子 E 邻位的取代基, 及 E 选自碳和氮及 Q^1 或 Q^5 的至少一个是大体积的(定义为含有至少 2 个原子)。 Q^1 和 Q^5 独立地选自烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、芳基、取代芳基和甲硅烷基, 但条件是 Q^1 和 Q^5 两者不都是甲基。 Q''_q 表示环上另外可能的取代基, 及 q 是 1、2、3、4 或 5 和 Q'' 选自氢、烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、杂烷基、取代杂烷基、杂环烷基、取代杂环烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、烷氧基、芳氧基、甲硅烷基、硼基、磷基、氨基、硫代、硒基、卤根、硝基、及其结合物。 T 是选自 $-CR^2R^3-$ 和 $-SiR^2R^3-$ 的桥接基团, 及 R^2 和 R^3 独立地选自氢、烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、杂烷基、取代杂烷基、杂环烷基、取代杂环烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、烷氧基、芳氧基、甲硅烷基、硼基、磷基、氨基、硫代、硒基、卤根、硝基、及其结合物。 J'' 一般选自杂芳基和取代杂芳基, 并在此描述用于特定反应的特定实施方案。

在更具体的实施方案中, 合适的非金属茂配体可以由如下通式表征:



其中 R^1 和 T 如以上所定义和 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 的每一个独立地选自氢、烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、杂烷基、取代杂烷基、杂环烷基、取代杂环烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、烷氧基、芳氧基、甲硅烷基、硼基、磷基、氨基、硫代、硒基、卤根、硝基、及其结合物。非必要地，可以在环结构中结合 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的任何结合。

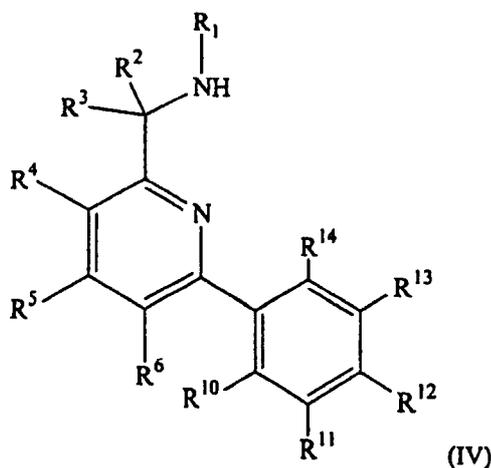
在某些更具体的实施方案中，配体可以由如下通式表征：



(III)

其中 Q^1 、 Q^5 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 如上所定义。 Q^2 、 Q^3 和 Q^4 独立地选自氢、烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、杂烷基、取代杂烷基、杂环烷基、取代杂环烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、烷氧基、芳氧基、甲硅烷基、硼基、磷基、氨基、硫代、硒基、硝基、及其结合物。

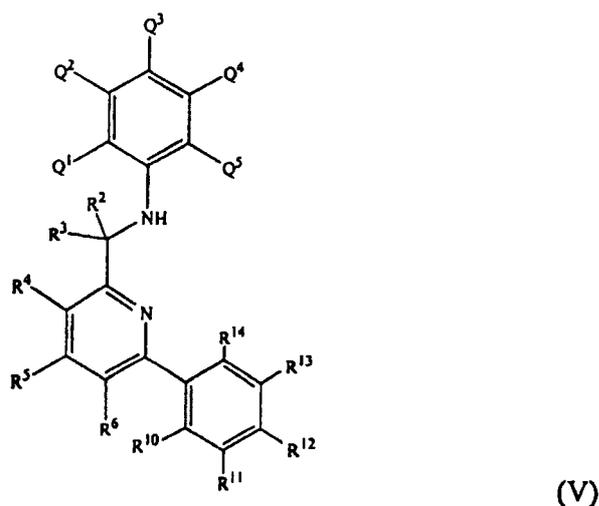
在其它更具体的实施方案中，合适配体可以由如下通式表征：



(IV)

其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、和 R^6 如上所定义。在此实施方案中， R^7 取代基已经由芳基或取代芳基代替，及 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 独立地选自氢、卤代、烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、杂烷基、取代杂烷基、杂环烷基、取代杂环烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、烷氧基、芳氧基、甲硅烷基、硼基、磷基、氨基、硫代、硒基、硝基、及其结合物；非必要地， R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 基团的两个或更多个可以结合以形成含有 3-50 个非氢原子的稠环体系。 R^{14} 选自氢、烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、杂烷基、取代杂烷基、杂环烷基、取代杂环烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、烷氧基、芳氧基、甲硅烷基、硼基、磷基、氨基、硫代、硒基、卤根、硝基、及其结合物。

在仍然更具体的实施方案中，配体可以由如下通式表征：



其中 R^2 - R^6 、 R^{10} - R^{14} 和 Q^1 - Q^5 都如上所定义。

在某些实施方案中， R^2 优选是氢。同样优选， R^4 和 R^5 的每一个是氢和 R^6 是氢或结合到 R^7 以形成稠环体系。同样优选是其中 R^3 选自苄基、苯基、2-联苯、叔丁基、2-二甲基氨基苯基(2-(NMe₂)-C₆H₄-)、2-甲氧基苯基(2-MeO-C₆H₄-)、萸基、2,4,6-三甲苯基、2-吡啶基、3,5-二甲基苯基、邻甲苯基、9-菲基。同样优选是其中 R^1 选自 2,4,6-三甲苯基、4-异丙基苯基(4-Prⁱ-C₆H₄-)、萘基、3,5-(CF₃)₂-C₆H₃-、2-Me-萘基、2,6-(Prⁱ)₂-C₆H₃-、2-联苯、2-Me-4-MeO-C₆H₃-；2-Bu^t-C₆H₄-、2,5-(Bu^t)₂-C₆H₃-、2-Prⁱ-6-Me-C₆H₃-；2-Bu^t-6-Me-C₆H₃-、2,6-Et₂-C₆H₃-、2-

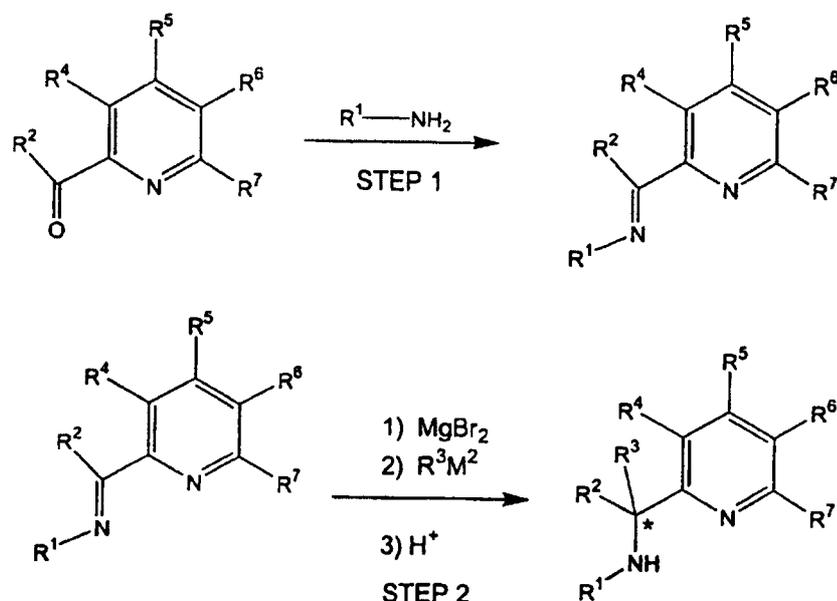
仲丁基-6-Et-C₆H₃-。同样优选是其中 R⁷ 选自氢、苯基、萘基、甲基、葱基、9-菲基、2,4,6-三甲苯基、3,5-F₂-C₆H₃-、4-F-C₆H₄-、2,4-F₂-C₆H₃-、4-(NMe₂)-C₆H₄-、3-MeO-C₆H₄-、4-MeO-C₆H₄-、3,5-Me₂-C₆H₃-、邻甲苯基、2,6-F₂-C₆H₃-或其中 R⁷ 与 R⁶ 结合在一起以形成稠环体系，如喹啉。

同样非必要地，R⁴、R⁵、R⁶、R⁷ 基团的两个或更多个可以结合以形成除吡啶环以外的含有 3-50 个非氢原子的稠环体系，如产生喹啉基团。在这些实施方案中，R³ 选自芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、伯和仲烷基，和 -PY₂，其中 Y 选自芳基、取代芳基、杂芳基、和取代杂芳基。

非必要在以上通式 IV 和 V 中，R⁶ 和 R¹⁰ 可以结合以形成含有 5-50 个非氢原子的环体系。例如，如果 R⁶ 和 R¹⁰ 一起形成亚甲基，环会在环主链中含有 5 个原子，它们可以由或不由其它原子取代。同样例如，如果 R⁶ 和 R¹⁰ 一起形成亚乙基，环会在环主链中含有 6 个原子，它们可以由或不由其它原子取代。从环的取代基可以选自卤代、烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、杂烷基、取代杂烷基、杂环烷基、取代杂环烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、烷氧基、芳氧基、甲硅烷基、硼基、磷基、氨基、硫代、硒基、硝基、及其结合物。

在某些实施方案中，配体是新颖化合物。新颖配体化合物的一个例子包括一般特征为以上通式(III)的那些化合物，其中 R² 选自氢、烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、芳基、和取代芳基；和 R³ 是特征为通式 -PZ¹Z² 的磷基，其中 Z¹ 和 Z² 的每一个独立地选自氢、取代或未取代烷基、环烷基、杂环烷基、杂环，芳基、取代芳基、杂芳基、甲硅烷基、烷氧基、芳氧基、氨基及其结合物。这些化合物特别优选的实施方案包括那些其中 Z¹ 和 Z² 每个独立地选自烷基、取代烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、和取代芳基；和更特别地苯基；其中 Q¹、Q³、和 Q⁵ 每个选自烷基和取代烷基且 Q² 和 Q⁴ 是氢；以及其中 R⁴、R⁵、R⁶ 和 R⁷ 每个是氢。

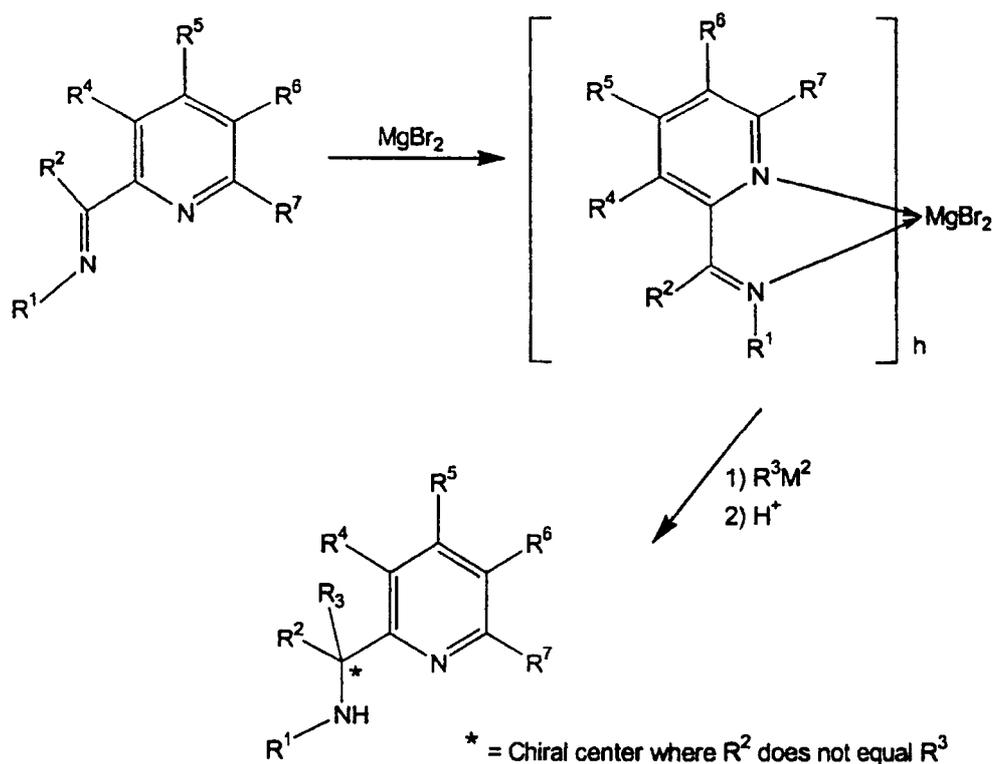
可以使用已知过程制备配体。参见，例如，Advanced Organic Chemistry, March, Wiley, 纽约 1992(4th Ed.)。具体地，可以使用方案 1 中说明的两步骤过程制备本发明的配体。



方案 1

在方案 1 中，当 R² 和 R³ 不同时*表示手性中心；同样，R 基团具有以上相同的定义。一般情况下，R³M² 是亲核试剂如烷基化试剂或芳基化试剂或氢化试剂和 M² 是金属如主族金属，或半金属如硼。烷基化试剂、芳基化试剂或氢化试剂可以格氏试剂、烷基、芳基-锂或氢硼化物试剂。方案 1，步骤 2 首先使用络合试剂。优选地，如在方案 1 的情况下，溴化镁用作络合试剂。络合试剂的作用是选择性导引亲核试剂 R³M² 到亚胺碳。在存在官能团阻碍此合成途径的情况下，可以采用另外的合成战略。例如，可以根据 USP 6,034, 240 和 6,043, 363 的教导制备其中 R³=磷基的配体。此外，根据 USP 6,103, 657 的教导，四烷基铈化合物或四取代烷基铈化合物或四芳基铈化合物或四取代芳基铈化合物可用于步骤 2。方案 2 进一步描述合成工艺：

*=手性中心，其中 R² 不等于 R³



方案 2

在方案 2 中， $h = 1$ 或 2 和溴离子可以结合或不结合到镁。络合的效果是导引由 R^3M^2 对亚胺碳随后的亲核攻击。如在方案 2 中由 * 所示，其中 R^2 和 R^3 不同，此途径也导致在本发明辅助配体上手性中心的形成，它促进树脂立构性。在一些情况下，在络合试剂不存在下可以成功地将 R^3M^2 加入到亚胺上。具有手性的辅助配体可能在某些烯烃聚合反应是中重要的，特别是导致立构规整聚合物的那些，参见“采用手性金属茂催化剂的立构规整烯烃聚合”，Brintzinger 等人, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, Vol. 34, pp. 1143-1170, 和其中的参考文献; Bercaw 等人, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, Vol. 121, 564-573 ; 和 Bercaw 等人, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, Vol. 118, 11988-11989。

组合物

一旦形成所需的配体，可以将它与金属原子、离子、化合物或其它金属前体化合物结合。在一些应用中，配体与金属化合物或前体结合且如果形成产物，不确定这样结合的产物。例如，可以在与金属或金属前体化合物同时与反应物、活化剂、清除剂等一起将配体加入到反应容器中。另外，可以在金属前体的加入之前或之后，如通过脱质

子反应或一些其它改进而改性配体。

对于通式 I、II、III、IV 和 V，金属前体化合物可以由通式 $\text{Hf}(\text{L})_n$ 表征，其中 L 独立地选自卤根(F、Cl、Br、I)、烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、杂烷基、取代杂烷基、杂环烷基、取代杂环烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、烷氧基、芳氧基、羟基、硼基、甲硅烷基、氨基、胺、炔氧基、烯丙基、二烯烃、硒基、磷基、磷、羧酸根、硫代、1,3-二酮化物、草酸根、碳酸根、硝酸根、硫酸根、及其结合物。n 是 1、2、3、4、5、或 6。铪前体可以是单体、二聚体或其更高等级。公知的是铪金属典型地包含一些数量的锆杂质。因此，本发明使用如商业上合理的纯铪。合适铪前体的具体例子包括，但不限于 HfCl_4 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\text{Cl}$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ 、和 $\text{Hf}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Cl}_2$ 。这些例子的路易斯碱加合物也合适作为铪前体，例如，醚、胺、硫醚、磷等合适作为路易斯碱。

对于通式 IV 和 V，金属前体化合物可以由通式 $\text{M}(\text{L})_n$ 表征，其中 M 是铪或锆和每个 L 独立地选自卤根(F、Cl、Br、I)、烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、杂烷基、取代杂烷基、杂环烷基、取代杂环烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、烷氧基、芳氧基、羟基、硼基、甲硅烷基、氨基、胺、炔氧基、烯丙基、二烯烃、硒基、磷基、磷、羧酸根、硫代、1,3-二酮化物、草酸根、碳酸根、硝酸根、硫酸根、及其结合物。n 典型地是 4。公知的是铪金属典型地包含一些数量的锆杂质。因此，本发明使用如商业上合理的纯铪。合适铪和锆前体的具体例子包括，但不限于 HfCl_4 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\text{Cl}$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ 、和 $\text{Hf}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Cl}_2$ ； ZrCl_4 、 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\text{Cl}$ 、 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2$ 、和 $\text{Zr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Cl}_2$ 。这些例子的路易斯碱加合物也合适作为铪前体，例如，醚、胺、硫醚、磷等

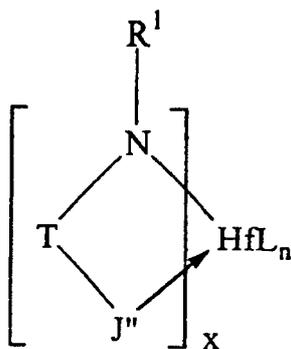
合适作为路易斯碱。

配体对金属前体化合物比例典型地为约 0.01:1-约 100:1, 更优选为约 0.1:1-约 10:1。

金属-配体配合物

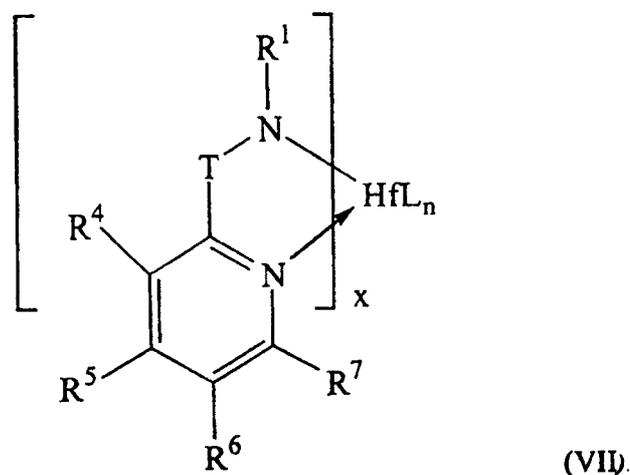
一般情况下, 在使得混合物与反应物(如单体)接触之前或同时, 将配体与合适的金属前体化合物混合。当将配体与金属前体化合物混合时, 可以形成金属-配体配合物, 该配合物可以是催化剂或者是需要被活化以成为催化剂。在此讨论的金属-配体配合物提及为 2,1 配合物或 3,2 配合物, 及第一个数字表示配位原子的数目和第二个数字表示金属上占据的电荷。2,1-配合物因此含有两个配位原子和单一阴离子电荷。其它实施方案是那些配合物, 该配合物具有对金属中心的一般的 3,2 配位方案, 其中 3,2 表示在金属上占据三个配位位置且那些位置中的两个是阴离子和剩余的位置是中性路易斯碱类型配位。

首先看 2, 1-非金属茂金属-配体配合物, 金属-配体配合物可以由如下通式表征:



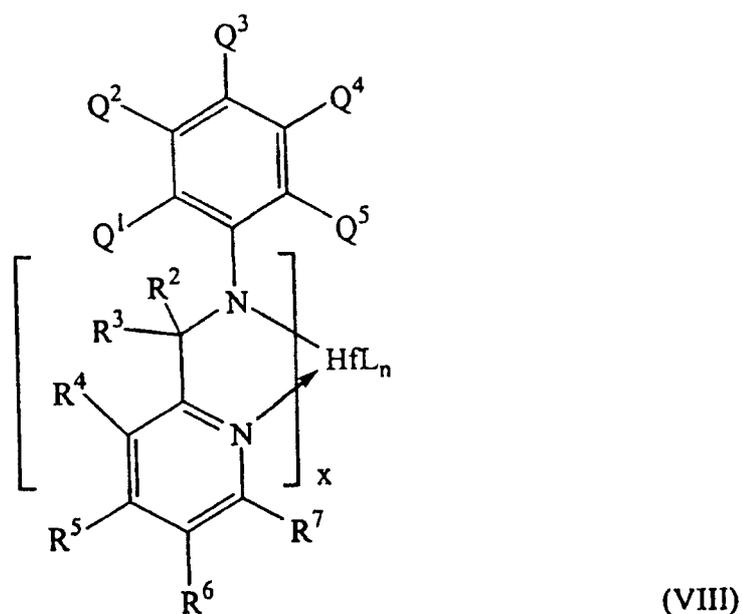
(VI)

其中 T、J''、R¹、L 和 n 如先前所定义; 和 x 是 1 或 2。J'' 杂芳基可以是或不配价键合, 但在上图中画为键合。更具体地, 非金属茂-配体配合物可以由如下通式表征:



其中 R^1 、 T 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 L 和 n 如先前所定义，和 x 是 1 或 2。在一个优选的实施方案中， $x=1$ 和 $n=3$ 。另外，可以使用这些金属-配体配合物的路易斯碱加合物，例如，醚、胺、硫醚、磷等合适作为路易斯碱。

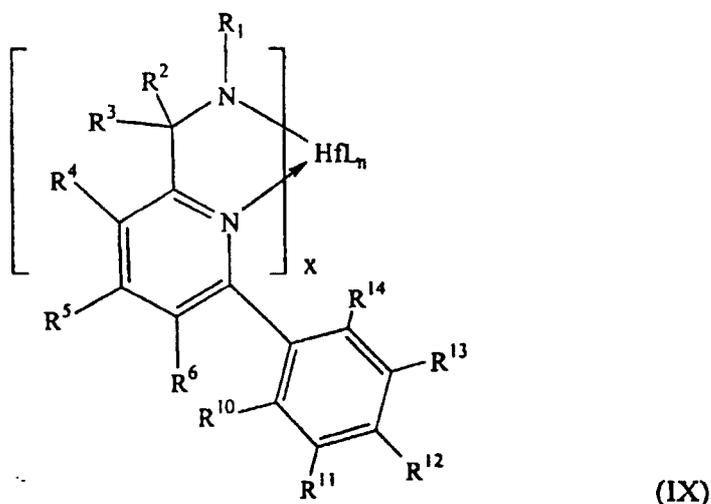
更具体地，非金属茂金属-配体配合物可以由如下通式表征：



其中变量一般如上所定义。因此，如 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 独立地选自氢、烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、杂烷基、取代杂烷基、杂环烷基、取代杂环烷基、芳基、取代芳基、杂芳

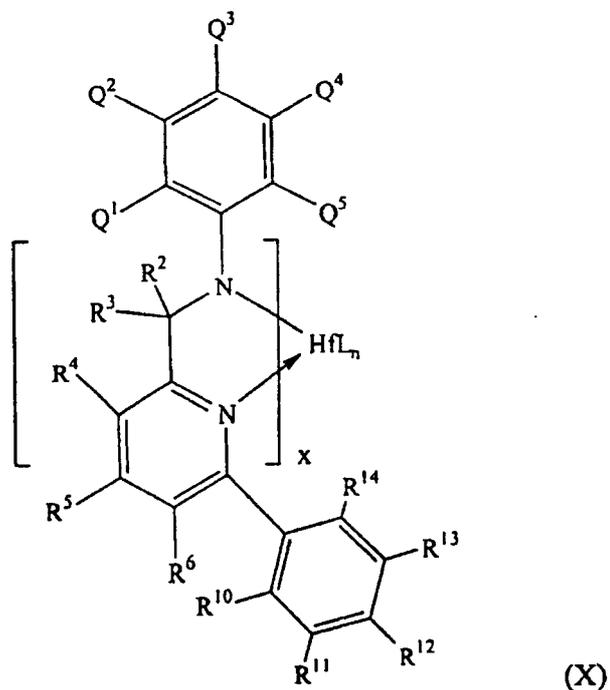
基、取代杂芳基、烷氧基、芳氧基、甲硅烷基、硼基、磷基、氨基、硫代、硒基、硝基、及其结合物；非必要地， R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 基团的两个或更多个可对结合以形成除吡啶环以外含有 3-50 个非氢原子的稠环体系，如产生喹啉基团；同样，非必要地，可以在环结构中结合 R^2 、 R^3 和 R^4 的任何结合； Q^1 和 Q^5 选自烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、芳基、取代芳基，条件是 Q^1 和 Q^5 两者不都是甲基；和每个 L 独立地选自卤根、烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、杂烷基、取代杂烷基、杂环烷基、取代杂环烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、烷氧基、芳氧基、羟基、硼基、甲硅烷基、氨基、胺、炔氧基、烯丙基、二烯烃、硒基、磷基、磷、羧酸根、硫代、1,3-二酮化物、草酸根、碳酸根、硝酸根、硫酸根及其结合物；n 是 1、2、3、4、5、或 6；和 x=1 或 2。

在其它实施方案中，2,1 金属-配体配合物可以由如下通式表征：



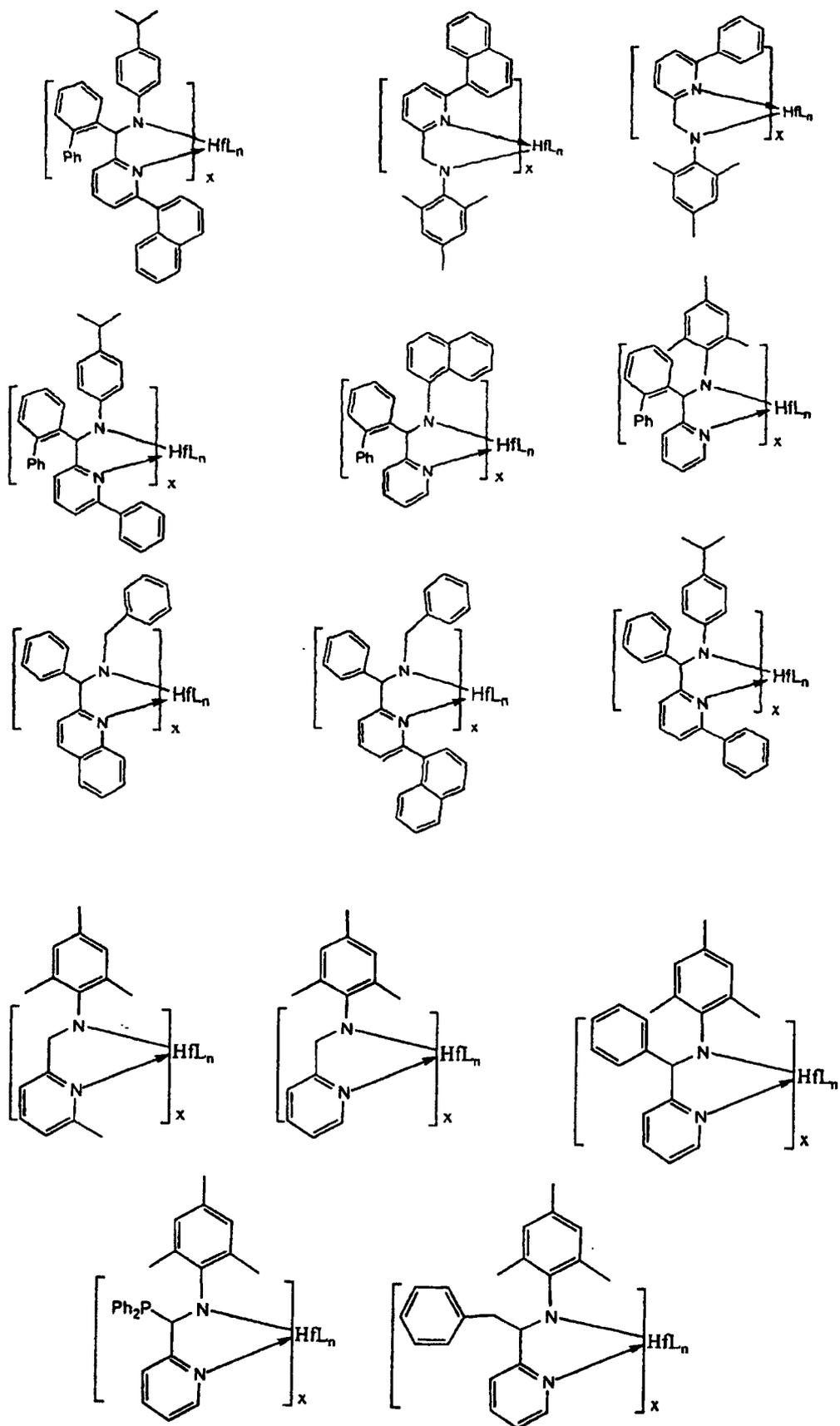
其中变量一般如上所定义。

在仍然其它实施方案中，2,1 金属-配体配合物可以由如下通式表征：



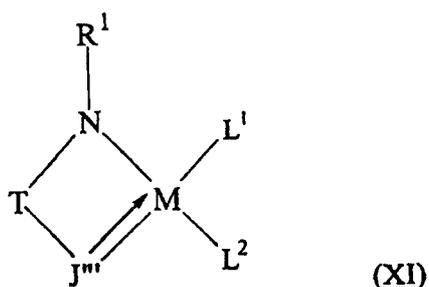
其中变量一般如上所定义。

以上关于配体和金属前体所述的具体情况解释通式 VI, VII, VIII, IX 和 X 的非金属茂金属-配体配合物的更具体的实施方案。2, 1 金属-配体配合物的具体例子包括, 但不限于:



其中 L、n 和 x 如上所定义(如 $x=1$ 或 2)和 Ph=苯基。在优选的实施方案中, $x=1$ 和 $n=3$ 。此外在优选的实施方案中, L 选自烷基、取代烷基、芳基、取代芳基或氨基。

转到 3,2 金属-配体非金属茂配合物, 金属-配体配合物可以由如下通式表征:



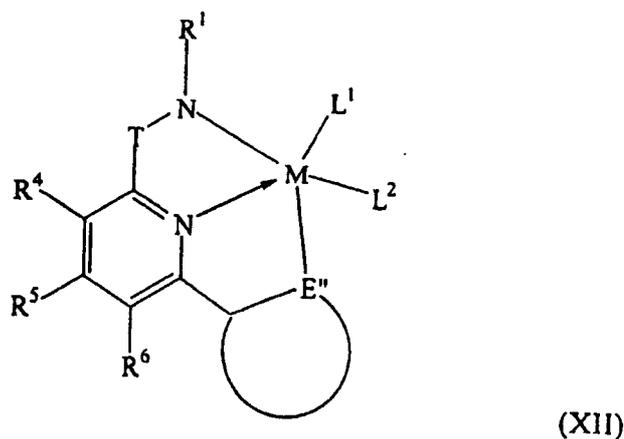
其中 M 是锆或钪;

R^1 和 T 如上所定义;

J''' 选自含有 2 个原子键合到金属 M 上的取代杂芳基, 这 2 个原子的至少一个是杂原子, 和 J''' 的一个原子通过配价键键合到 M, 其它通过共价键; 和

L^1 和 L^2 独立地选自卤根、烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、杂烷基、取代杂烷基、杂环烷基、取代杂环烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、烷氧基、芳氧基、羟基、硼基、甲硅烷基、氨基、胺、羟氧基、烯丙基、二烯炔、硒基、磷基、磷、羧酸根、硫代、1,3-二酮化物、草酸根、碳酸根、硝酸根、硫酸根、及其结合物。

更具体地, 3,2 金属-配体非金属茂配合物可以由如下通式表征:

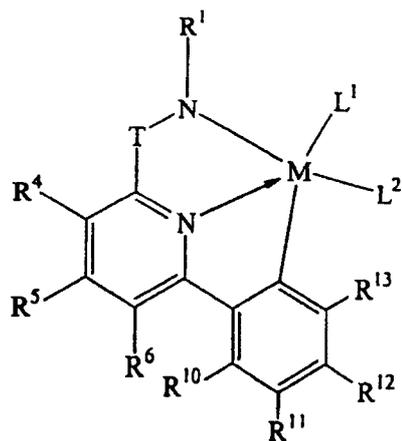


其中 M 是锆或铪；

T、R¹、R⁴、R⁵、R⁶、L¹和 L²如上所定义；和

E"是碳或氮和是环状芳基、取代芳基、杂芳基、或取代杂芳基的一部分。

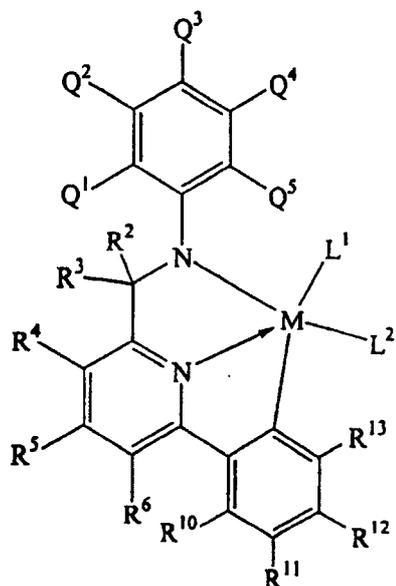
甚至更具体地，3,2 金属-配体非金属茂配合物可以由如下通式表征：



(XIII)

其中 M 是锆或铪；和 T、R¹、R⁴、R⁵、R⁶、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、L¹和 L²如上所定义。

仍然甚至更具体地，3,2 金属-配体非金属茂配合物可以由如下通式表征：



(XIV)

其中 M 是锆或铪；和

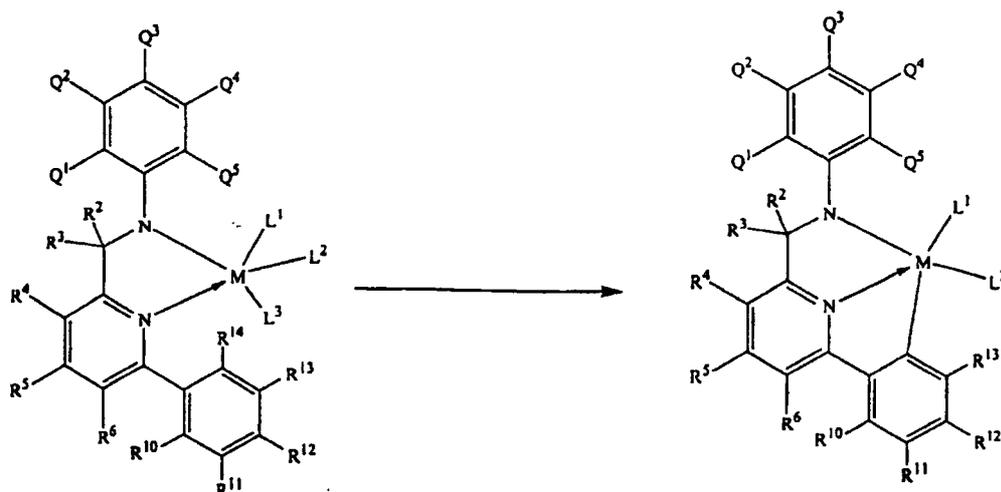
T、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 、 Q^5 、 L^1 和 L^2 如上所定义。

以上关于配体和金属前体所述的具体情况解释通式 XI、XII、XIII 和 XIV 的金属-配体配合物的更具体实施方案。

在以上通式中， R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 独立地选自氢、卤代、烷基、取代烷基、环烷基、取代环烷基、杂烷基、取代杂烷基、杂环烷基、取代杂环烷基、芳基、取代芳基、杂芳基、取代杂芳基、烷氧基、芳氧基、甲硅烷基、硼基、磷基、氨基、硫代、硒基、硝基、及其结合物；非必要地， R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 基团的两个或更多个可以结合以形成含有 3-50 个非氢原子的稠环体系。

此外，以上通式中金属-配体配合物的路易斯碱加合物也是合适的，例如，醚、胺、硫醚、磷等合适作为路易斯碱。

可以由本领域技术人员已知的技术形成金属-配体配合物。在一些实施方案中， R^{14} 是氢而金属-配体配合物由以下方案 3 中所示的金属化反应（原位或不是原位）形成：



2, 1 配合物

3, 2 配合物

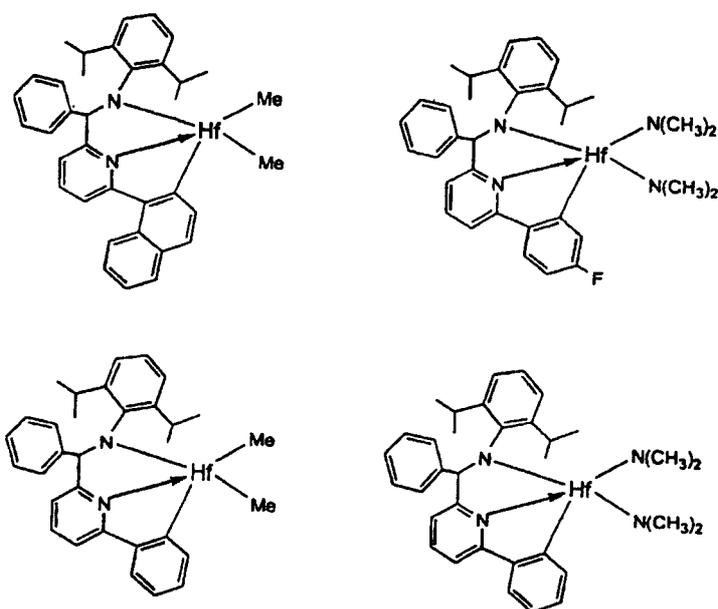
方案 3

在方案 3 中， R^{14} 是氢(但参见以上对于其它实施方案中 R^{14} 的完全

定义)。可能依赖于对于 L^1 、 L^2 和 L^3 选择的取代基和其它取代基如 Q^1 - Q^5 、 R^2 - R^6 、 R^{10} - R^{13} ，可通过许多机理发生转化左边 2,1-配合物到右边 3,2 配合物的金属化反应。在一个实施方案中，当 L^1 、 L^2 和 L^3 每个是 $N(CH_3)_2$ 时，可以通过加热 2,1 配合物到约 100°C 以上的温度进行反应。在此实施方案中，相信 L^1 和 L^2 在 3,2 配合物中保持 $N(CH_3)_2$ 。在另一个实施方案中，其中 L^1 、 L^2 和 L^3 每个是 $N(CH_3)_2$ ，可以在合适温度(如室温)下通过向 2,1 配合物中加入 13 族试剂(如下所述)而进行反应。优选用于此目的的 13 族试剂是氢化二异丁基铝、三异丁基铝或三甲基铝。在此实施方案中， L^1 和 L^2 典型地转化成来自 13 族试剂(如来自三甲基铝， L^1 和 L^2 每个在 3,2 配合物中是 CH_3)的配体(如烷基或氢化物)。由以上讨论的方法形成方案 3 中的 2,1 配合物。

在可能的方案 3 范围以外的另外实施方案中，对于全同立构聚丙烯生产，目前优选 R^{14} 是氢或甲基。

3,2 配合物的具体例子包括：



各种参考文献公开了可显现为相似金属配合物；参见例如，USP 6,103,657 和 5,637,660。然而，相对于那些参考文献中公开的实施方案，此处的某些实施方案提供出人意料改进的聚合性能(如更高的活性和/或更高的聚合温度和/或更高的共聚单体引入和/或来自聚合期间高立体选择性的结晶聚合物)。特别地，如此处某些实施例中所示，钪金属

催化剂的活性远优于锆催化剂的活性。

可以将配体、配合物或催化剂负载在有机或无机载体上。合适的载体包括二氧化硅、氧化铝、粘土、沸石、氯化镁、聚乙二醇、聚苯乙烯、聚酯、聚酰胺、肽等。聚合物载体可以是交联的或不交联的。相似地，可以将配体、配合物或催化剂负载在本领域技术人员已知的相似载体上。此外，催化剂可以与其它催化剂在单一反应器中结合和/或用于一系列反应器(并联或串联)，以形成聚合物产物的共混物。尽管这些 MWD 典型地小于约 6，优选小于约 5 和更优选小于约 4，与那些未负载催化剂生产的那些相比，负载的催化剂典型地生产 MWD 更大的 P/E*共聚物。

通过与活化助催化剂结合或通过使用活化技术使金属配合物为催化活性的。合适的活化助催化剂包括中性路易斯酸如铝氧烷(改性和未改性的)、C₁₋₃₀烷基取代的 13 族化合物，特别是在每个烷基或卤化烷基中含有 1-10 个碳的三(烷基)铝或三(烷基)硼化合物及其卤代(包括全卤代)衍生物，更特别地全氟化三(芳基)硼化合物，和最特别地三(五氟苯基)硼烷；非聚合物、兼容、非配位、离子形成化合物(包括在氧化条件下使用这样的化合物)，特别使用兼容、非配位阴离子的铵、磷鎓、氧鎓、碳鎓、甲硅烷基鎓或铊盐，或兼容、非配位阴离子的二茂铁鎓盐；本体电解(以下更详细解释)；和上述活化助催化剂和活化技术的结合。先前关于不同的金属配合物在如下参考文献中教导上述活化助催化剂和活化技术：USP 5,153, 157、5, 064,802、5,721, 185 和 5,350, 723、和 EP-A-277,003 和-A-468,651 (等同于 USSN 07/547,718)。

用作活化助催化剂的铝氧烷具有通式(R⁴_x(CH₃)_yAlO)_n，其中 R⁴ 是线性、支化或环状 C₁-C₆ 烷基，x 是 0-约 1，y 是约 1-0，和 n 是约 3-约 25 的包括性整数。称为改性甲基铝氧烷的优选铝氧烷组分是那些物质，其中 R⁴ 是线性、支化或环状 C₃-C₉ 烷基，x 是约 0.15-约 0.50，y 是约 0.85-约 0.5，和 n 是 4-20 的包括性整数；仍然更优选，R⁴ 是异丁基、叔丁基或正辛基，x 是约 0.2-约 0.4，y 是约 0.8-约 0.6 和 n 是 4-15 的包括性整数。也可以采用上述铝氧烷的混合物。

最优选地，铝氧烷具有通式(R⁴_x(CH₃)_yAlO)_n，其中 R⁴ 是异丁基或叔丁基，x 是约 0.25，y 是约 0.75 和 n 是约 6-约 8。

特别优选的铝氧烷是所谓的改性铝氧烷，优选改性甲基铝氧烷(MMAO)，它完全溶于烷烃溶剂，例如庚烷，并可以包括非常少量的，如果有的话，三烷基铝。制备这样改性铝氧烷的技术公开于 U. S. 专利 No. 5,041,584(该文献引入作为参考)。也可制备用作活化助催化剂的铝氧烷，如公开于 USP 4,542, 199; 4,544, 762; 4,960, 878; 5,015, 749; 5,041, 583 和 5,041, 585。各种铝氧烷可以从商业来源，例如，Akzo-Nobel Corporation 获得，和包括 MMAO-3A、MMAO-12、和 PMAO-IP。

中性路易斯酸的结合物，特别是在每个烷基中含有 1-4 个碳的三烷基铝化合物和在每个烃基中含有 1-10 个碳的卤代三(烷基)硼化合物，特别是三(五氟苯基)硼烷的结合物，以及中性路易斯酸，特别是三(五氟苯基)硼烷与非聚合物，兼容非配位离子形成化合物的结合物也是有用的活化助催化剂。

可用作助催化剂的合适离子形成化合物包括阳离子，该阳离子是能够给出质子的布朗斯台德酸，和兼容、非配位阴离子 A⁻。在此使用的术语"非配位"表示阴离子或物质，该阴离子或物质不配位到含 4 族金属的前体配合物及其衍生的催化衍生物，或仅弱配位到这样的配合物，因此保持足够易于由中性路易斯碱代替。非配位阴离子具体地表示当在阳离子金属配合物中用作电荷平衡阴离子时，阴离子不转移阴离子取代基或其片段到所述阳离子，因此形成中性配合物。"兼容阴离子"是这样的阴离子，该阴离子在初始形成的配合物分解时不降解成中性且干扰随后的所需聚合或配合物的其它用途。

优选的阴离子是包含单一配位配合物的那些，该配合物包括带电荷的金属或半金属核，该阴离子能够平衡活性催化剂种(金属阳离子)的电荷，当结合两种组分时形成该活性催化剂种。同样，所述阴离子应当足够易于由烯烃、二烯烃和炔属不饱和化合物或其它中性路易斯碱如醚或腈代替。合适的金属包括，但不限于，铝、金和铂。合适的半金属包括，但不限于，硼、磷、和硅。包含阴离子的化合物，该阴离子包括含单一金属或半金属原子的配位配合物，事实上是公知的和许多，特别是在阴离子部分中包含单一硼原子的这样化合物可市购。

在一个实施方案中，活化助催化剂可以由如下通式表示：



其中:

L*是中性路易斯碱;

[L*-H]⁺是布朗斯台德酸;

A^{d-}是具有 d⁻电荷的非配位、兼容阴离子, 和
d 是 1-3 的整数。

更优选 A^{d-}相应于通式:[M'^{k+}Q_{n'}]^{d-}, 其中:

k 是 1-3 的整数;

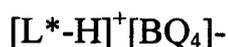
n'是 2-6 的整数;

n'-k =d;

M'是选自元素周期表 13 族的元素; 和

Q 在每种情况下独立地选自氢、二烷基酰氨基、卤根、烃基、烃氧基、卤素取代-烃基、卤素取代烃氧基、和卤素取代甲硅烷基烃基(包括全卤代烃基-全卤代烃氧基-和全卤代甲硅烷基烃基), 所述 Q 含有至多 20 个碳, 条件是在不多于一种情况下 Q 是卤根。合适烃氧根 Q 基团公开于 USP 5,296,433。

在更优选的实施方案中, d 是 1, 即反荷离子具有单一负电荷和是 A⁻。特别可用于催化剂制备包括硼的活化助催化剂可以由如下通式表示:



其中:

[L*-H]⁺如先前所定义;

B 是氧化态为 3 的硼; 和

Q 是至多 20 个非氢原子的烃基-、烃氧基-、氟化烃基-、氟化烃氧基-或氟化甲硅烷基烃基-, 条件是在不多于一种情况下 Q 是烃基。最优选, Q 在每种情况下是氟化芳基, 特别是五氟苯基。

可用作催化剂制备中活化助催化剂的硼化合物的说明性的而非限制性例子是三取代铵盐如:

四苯基硼酸三乙基铵、

四苯基硼酸 N,N-二甲基苯胺鎓、

四(五氟苯基)硼酸三丙基铵、

正丁基三(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯胺鎓、

四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三乙基铵、
四(2,3,4,6-四氟苯基) N,N-二乙基苯胺鎓、和
四(2,3,4,6-四氟苯基) N,N-二甲基-2,4,6-三甲基苯胺鎓；

二烷基铵盐如：

四(五氟苯基)硼酸二(异丙基)铵、和

四(五氟苯基)硼酸二环己基铵；

三取代磷鎓盐如：

四(五氟苯基)硼酸三苯基磷鎓、

四(五氟苯基)硼酸三(邻甲苯基)磷鎓、和

四(五氟苯基)硼酸三(2, 6-二甲基苯基)磷鎓；

二取代氧鎓盐如：

四(五氟苯基)硼酸二苯基氧鎓、

四(五氟苯基)硼酸二(邻甲苯基)氧鎓、和

四(五氟苯基)硼酸二(2, 6-二甲基苯基)氧鎓；

二取代硫盐如：

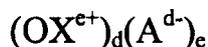
四(五氟苯基)硼酸二苯基硫、

四(五氟苯基)硼酸二(邻甲苯基)硫、和

四(五氟苯基)硼酸二(2, 6-二甲基苯基)硫。

优选的[L*-H]⁺阳离子是 N,N-二甲基苯胺鎓和三丁基铵。

另一种合适的离子形成、活化助催化剂包括由如下通式表示的阳离子氧化剂和非配位、兼容阴离子的盐：



其中：

OX^{e+}具有 e+电荷的阳离子氧化剂；

e 是 1-3 的整数；和

A^{d-}和 d 如先前所定义。

阳离子氧化剂的例子包括：二茂铁鎓、烃基取代的二茂铁鎓、Ag⁺、或 Pb⁺²。A^{d-}的优选实施方案是关于含布朗斯台德酸的活化助催化剂先前定义的那些阴离子，特别是四(五氟苯基)硼酸根。

另一种合适的离子形成、活化助催化剂包括如下化合物，该化合物是由如下通式表示的碳正离子和非配位、兼容阴离子的盐：

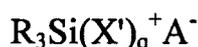


其中:

C^+ 是 C_{1-20} 碳正离子; 和
 A^- 如先前所定义。

优选的碳正离子是三苯甲基阳离子, 即三苯基甲基鎓。

进一步合适的离子形成、活化助催化剂包括如下化合物, 该化合物是由如下通式表示的甲硅烷基鎓离子和非配位、兼容阴离子的盐:



其中:

R 是 C_{1-10} 烷基, 和 X' 、q 和 A^- 如先前所定义。

优选的甲硅烷基鎓盐活化助催化剂是四(五氟苯基)硼酸三甲基甲硅烷基鎓、(四-五氟)苯基硼酸三乙基甲硅烷基鎓及其醚取代加合物。甲硅烷基鎓盐先前已经属类公开于 J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993,383-384, 以及 Lambert, J. B., 等人, Organometallics, 1994,13, 2430-2443。

醇、硫醇、硅烷醇、和肟与三(五氟苯基)硼烷的某些配合物也是有效的催化剂活化剂和可以根据本发明使用。这样的助催化剂公开于 USP 5,296,433。

也可以由本体电解技术活化金属配合物, 本体电解包括在电解条件下在包括非配位、惰性阴离子的承载电解质存在下, 金属配合物的电化学氧化。用于活化助催化剂产生的进一步发现的电化学技术是在非配位兼容阴离子源存在下乙硅烷化合物的电解。此技术更完全公开和要求于 USP 5,625,087。

上述活化技术和离子形成助催化剂也优选与在每个烷基含有 1-4 个碳的三(烷基)铝或三(烷基)硼烷化合物结合使用。

采用的催化剂/助催化剂摩尔比优选为 1:10,000-100:1, 更优选 1:5000-10:1, 最优选 1:100-1:1。在一个实施方案中, 助催化剂可以与在每个烷基中含有 1-10 个碳的三(烷基)铝化合物结合使用。也可以采用活化助催化剂的混合物。用于它们的有益能力可以采用这些铝化合物以从聚合混合物清除杂质如氧气、水、和醛。优选的铝化合物包括在每个烷基中含有 1-6 个碳原三烷基铝化合物, 特别是其中烷基是甲

基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、戊基、新戊基或异戊基的那些。金属配合物对铝化合物的摩尔比优选为 1:10,000-100:1，更优选 1:1000-10:1，最优选 1:500-1:1。最优选的硼烷活化助催化剂包括强路易斯酸，特别是三(五氟苯基)硼烷。

在一些实施方案中，可以采用两种或多种不同的催化剂，包括混合催化剂的使用。除了非金属茂、金属中心、杂芳基配体催化剂以外，当使用多种催化剂时，能够共聚一种或多种烯烃单体以制备共聚体或均聚物的任何催化剂，可以与非金属茂、金属中心、杂芳基配体催化剂结合用于本发明的实施方案。对于某些实施方案，优选应当满足另外的选择标准，如分子量性能和/或共聚单体引入能力。两种或更多种含有不同取代基的非金属茂、金属中心、杂芳基配体催化剂可用于此处公开的某些实施方案的实施。可以与此处公开的非金属茂、金属中心、杂芳基配体催化剂结合使用的合适催化剂包括，但不限于，齐格勒-纳塔、金属茂和受限几何催化剂和一种或多种这些物质的变体。它们包括用于烯烃聚合的任何已知和目前未知的催化剂。应当理解在此使用的术语"催化剂"表示含金属的化合物，与活化助催化剂一起使用该化合物以形成催化剂体系。在助催化剂或其它活化技术不存在下，在此使用的催化剂通常是催化活性的。然而，不是所有的合适催化剂在没有助催化剂时是催化活性的。

一类合适的催化剂是公开于如下方面的受限几何催化剂：USP 5,064,802、5,132,380、5,703,187 和 6,034,021；EP 0 468 651 和 0 514 828；和 WO 93/19104 和 95/00526。另一类合适的催化剂是公开于如下文献的金属茂催化剂：USP 5,044,438、5,057,475、5,096,867 和 5,324,800。受限几何催化剂可以考虑为金属茂催化剂，且两者有时在本领域称为单点催化剂。

另一类合适的催化剂是公开于如下文献的含取代茛基的金属配合物：USP 5,965,756 和 6,015,868。其它催化剂公开于在先未决申请 USSN 09/230,185、09/715,380、60/215,456、60/170,175 和 60/393,862。这些催化剂倾向于具有生产更高分子量聚合物的能力。可以使用的仍然其它催化剂、助催化剂、催化剂体系和活化技术包括公开于如下文献的那些：WO 96/23010、99/14250、98/41529 和 97/42241；Scollard, 等人，

在 J. Am. Chem. Soc 1996,118, 10008-10009 中; EP 0 468 537 B1; WO 97/22635; EP 0 949 278 A2、0 949 279 A2、和 1 063 244 A2; USP 5,408,017、5,767,208 和 5,907,021; WO 88/05792、88/05793 和 93/25590; USP 5,599,761 和 5,218,071; WO 90/07526; USP 5,972,822、6,074,977、6,013,819、5,296,433、4,874,880、5,198,401、5,621,127、5,703,257、5,728,855、5,731,253、5,710,224、5,883,204、5,504,049、5,962,714、5,965,677 和 5,427,991; WO 93/21238、94/03506、93/21242、94/00500、96/00244 和 98/50392; Wang, 等人, Organometallics 1998,17, 3149-3151; Younkin, 等人, Science 2000,287, 460-462; Chen 和 Marks, Chem. Rev. 2000,100, 1391-1434; Alt 和 Koppl, Chem. Rev. 2000,100, 1205-1221; Resconi, 等人, Chem. Rev. 2000,100, 1253-1345; Ittel, 等人, ChemRev. 2000,100, 1169-1203; Coates, Chem. Rev. , 2000,100, 1223-1251; USP 5,093,415,6,303,719 和 5,874,505; 和 WO 96/13530。同样有用的是公开于如下文献的那些催化剂,助催化剂和催化剂体系: USSN 09/230,185 和 09/715,380、和 USP 5,965,756 和 6,150,297。

工艺描述

可以由任何方便的方法制备用于本发明实施方案的聚合物,该聚合物包括 P*和 P/E*聚合物。在一个实施方案中,将工艺试剂即,(i)丙烯,(ii)乙烯和/或一种或多种不饱和共聚单体,(iii)催化剂,和(iv)非必要地,溶剂和/或分子量调节剂(如氢气)加入到任何合适设计的单一反应容器,如搅拌罐反应器、环流反应器、流化床反应器等。工艺试剂在反应容器中适当的条件(如溶液、浆态、气相、悬浮、高压)下接触以形成所需的聚合物,并随后回收反应器的输出用于反应后加工。可以一次回收从反应器的所有输出(如在单程或间歇反应器中的情况),或它可以采用排放物流的形式回收,该排放物流仅形成反应本体的一部分,典型地少部分(如在连续工艺反应器中的情况,其中在相同速率下从反应器排出输出物流,在该速率下加入试剂以使聚合保持在稳态条件下)。“反应本体”表示典型地在聚合期间或之后反应器中的内容物。反应本体包括反应物、溶剂(如果有的话)、催化剂、以及产物和副产物。可以将回收的溶剂和未反应的单体循环回反应容器。

在其下操作反应器的聚合条件相似于使用已知、常规齐格勒-纳塔

催化剂用于丙烯聚合的那些。典型地，在约-50~约 200，优选约-10~约 150℃，和更优选约 20~约 150℃和最优选约 80~150℃的聚合温度下进行丙烯的溶液聚合，和聚合压力典型地为约大气压-约 7，优选约 0.2-约 5Mpa。如果存在氢气，则它通过在如下分压(如在聚合的气相部分中测量)下存在：约 0.1 kPa-约 5 Mpa，优选约 1kPa-约 3 Mpa。气相、悬浮和其它聚合方案会使用对于那些方案通常的条件。对于气相或浆态相聚合方法，需要在低于聚合物熔点的温度下进行聚合。

对于在此描述的丙烯/乙烯共聚物方法，该方法非必要地包含另外的不饱和单体，对反应器的进料中丙烯对乙烯的重量比优选为 10,000:1-1:10，更优选 1,000:1-1:1，仍然更优选 500:1-3:1。对于丙烯/C₄₋₂₀α-烯烃共聚物方法，进料中丙烯对 C₄₋₂₀α-烯烃的重量比优选为 10,000:1-1:20，更优选 1,000:1-1:1，仍然更优选 1,000:1-3:1。

从聚合容器回收的反应本体的反应器后加工典型地包括催化剂的失活/催化剂残余物的脱除、产物的干燥等。然后回收的聚合物准备用于贮存和/或使用。

在单一反应容器中生产的 P*和 P/E*聚合物会具有所需的 MFR、窄 MWD、在 14.6 和 15.7 ppm 的 ¹³C NMR 峰(峰强度大约相等)、高 B-值 (如果 P/E*共聚物)、以及它的其它定义特性。然而，如果需要更宽的 MWD，如约 2.5-约 3.5 或甚至更高的 MWD，而没有对丙烯共聚物其它定义特性的任何实质性变化，则优选在多个反应器系统中制备共聚物。在多个反应器系统中，可以制备宽至 15，优选 10，最优选 4-8 的 MWD。

优选地，为获得宽 MWD，用于单一反应器的至少两种催化剂的高重均分子量(M_{wH})/低重均分子量(M_{wL})比例(M_{wH}/M_{wL}，如以后定义)为约 1.5-约 10，和使用的方法是气相、浆态、或溶液方法。更优选地，用于单一反应器的至少两种催化剂的 M_{wH}/M_{wL} 为约 1.5-约 10，和使用的方法是连续溶液方法，特别是这样的连续溶液方法，其中在稳态下反应器中的聚合物浓度是反应器内容物的至少 15wt%。仍然更优选地，用于单一反应器的至少两种催化剂的 M_{wH}/M_{wL} 为约 1.5-约 10，和使用的方法是连续溶液方法，其中在稳态下反应器中的聚合物浓度是反应器内容物的至少 18wt%。最优选地，用于单一反应器的至少两种催化剂

的 M_{wH}/M_{wL} 为约 1.5-约 10, 和使用的方法是连续溶液方法, 其中在稳态下反应器中的聚合物浓度是反应器内容物的至少 20wt%。

在一个实施方案中, 单体包括丙烯和至少一种选自如下的烯烃: $C_4-C_{10}\alpha$ -烯烃, 特别是 1-丁烯、1-己烯、和 1-辛烯, 和共聚体的熔体流动速率(MFR)优选为约 0.1-约 500, 更优选为约 0.1-约 100, 进一步更优选约 0.2-80, 最优选为 0.3-50。在一些实施方案中, 非金属茂、在此描述的催化剂可以在串联或并联连接的独立反应器中与至少一种另外的均相或多相聚合催化剂结合使用, 以制备具有所需性能的聚合物共混物。这样方法的例子公开于 WO 94/00500, 等同于 USSN 07/904,770, 以及 1993 年 1 月 29 日提交的 USSN 08/10958。包括在这些实施方案中的是使用两种不同非金属茂、金属中心、杂芳基配体催化剂。

可以通过向溶剂中加入必要组分而将催化剂体系制备为均相催化剂, 其中由溶液聚合过程进行聚合。也可以通过在催化剂载体材料如硅胶、氧化铝或其它合适的无机载体材料上吸附必要组分而将催化剂体系制备并使用为多相催化剂。当以多相或负载形式制备时, 优选使用二氧化硅作为载体材料。催化剂体系的多相形式可用于浆态或气相聚合。作为实际限制, 浆态聚合在液体稀释剂中进行, 其中聚合物产物基本不溶。优选地, 用于浆态聚合的稀释剂是一种或多种含有小于 5 个碳原子的烃。如需要, 饱和烃如乙烷、丙烷或丁烷可整体或部分用作稀释剂。同样 α -烯烃共聚单体或不同 α -烯烃共聚单体的混合物可以整体或部分用作稀释剂。最优选地, 稀释剂的主要部分至少包括要聚合的 α -烯烃单体。

溶液聚合条件采用用于各自反应组分的溶剂。优选的溶剂包括, 但不限于, 在反应温度和压力下为液体的矿物油和各种烃。有用溶剂的说明性例子包括, 但不限于, 烷烃如戊烷、异戊烷、己烷、庚烷、辛烷和壬烷, 以及包括煤油的烷烃混合物和购自 Exxon Chemicals Inc. 的 IsoparE™; 环烷烃如环戊烷、环己烷、和甲基环己烷; 和芳族化合物如苯、甲苯、二甲苯、乙苯和二乙苯。

聚合可以以为间歇或连续聚合方法进行。优选的是连续方法, 在该情况下将催化剂、溶剂或稀释剂(如果采用的话)、和共聚单体(或单体)连续加入到反应区并从反应区连续除去聚合物产物。尽管应用并不

限于此，用于制备共聚体的聚合条件一般是用于溶液聚合方法的那些。也相信气相和浆态聚合方法是有用的，条件是采用合适的催化剂和聚合条件。

可以进行以下过程以获得 P/E*共聚物。在搅拌罐反应器中，将丙烯单体与溶剂和乙烯单体一起连续引入。反应器包含基本由如下物质组成的液相：乙烯和丙烯单体以及任何溶剂或另外的稀释剂。如需要，也可以加入少量"H"-支链诱导二烯烃如降冰片二烯、1,7-辛二烯或1,9-癸二烯。在反应器液相中连续引入非金属茂、金属中心、杂芳基配体催化剂和合适的助催化剂。可以通过调节溶剂/单体比例、催化剂加入速率、以及通过冷却或加热盘管、夹套或这两者来控制反应器温度和压力。由催化剂的加入速率控制聚合速率。由反应器中乙烯对丙烯的比例确定聚合物产物的乙烯含量，通过调整这些组分对反应器的各自进料速率而控制该比例。如本领域已知的，非必要地，通过控制其它聚合变量如温度、单体浓度、或由引入反应器的氢气物流控制聚合物产物分子量。将反应器流出物与催化剂消除剂，如水接触。非必要地加热聚合物溶液，和通过在减压下闪蒸出未反应的气体乙烯和丙烯以及残余溶剂或稀释剂，和如果必须，在设备在脱挥发份挤出机或在减压下操作的其它脱挥发份设备中进行进一步的脱挥发份回收聚合物产物。对于溶液聚合方法，特别是连续溶液聚合，在稳态下丙烯浓度的优选范围是约总反应器内容物的约 0.05wt%-总反应器内容物的约 50wt%，更优选总反应器内容物的约 0.5wt%-总反应器内容物的约 30wt%，和最优选总反应器内容物的约 1wt%-总反应器内容物的约 25wt%。聚合物浓度的优选范围(另外已知为%固体)是反应器内容物的约 3wt%-反应器内容物的约 45%或更高，更优选反应器内容物的约 10%-反应器内容物的约 40%，和最优选反应器内容物的约 15%-反应器内容物的约 40%。

在连续方法中，催化剂和聚合物在反应器中的平均停留时间一般为 5 分钟-8 小时，和优选 10 分钟-6 小时，更优选 10 分钟-1 小时。

在一些实施方案中，以一定的数量将乙烯加入到反应容器以保持超过丙烯和二烯烃单体结合蒸气压的差压。聚合物的乙烯含量由乙烯差压对总反应器压力的比例确定。一般情况下采用 10-1000 psi (70-7000

kPa), 最优选 40-800 psi (30-600kPa)的乙烯压力进行聚合工艺。一般在 25-250°C, 优选 75-200°C, 和最优选大于 95-200°C 的温度下进行聚合。

在另一个实施方案中, 生产丙烯与至少一种选自乙烯或 C₄₋₂₀α-烯烃的另外烯烃单体的丙烯均聚物或共聚体的方法包括如下步骤: 1)提供非金属茂、金属中心、杂芳基配体催化剂向反应器的受控加入, 该催化剂包括助催化剂和非必要地清除剂组分; 2)向反应器中连续加入丙烯和非必要地一种或多种独立选自乙烯或 C₄₋₂₀α-烯烃的另外烯烃单体, 非必要地与溶剂或稀释剂, 以及非必要地与受控数量的 H₂; 和 3)回收聚合物产物。优选地, 所述方法是连续溶液方法。可以将新颖方法中的助催化剂和非必要清除剂组分独立地与催化剂组分在引入反应器之前混合, 或可以使用单独的物流将它们每种独立地加入到反应器中, 导致"反应器中的"活化。清除剂组分是本领域已知的且包括, 但不限于, 包括铝氧烷的烷基铝化合物。清除剂的例子包括, 但不限于, 三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝、甲基铝氧烷(MAO)、和其它铝氧烷, 该其它铝氧烷包括, 但不限于, MMAO- 3A、MMAO-7、PMAO-IP (都购自 Akzo Nobel)。

如先前所述, 上述方法可非必要地使用多于一个反应器。第二反应器的使用特别用于那些实施方案, 其中采用另外的催化剂, 特别是齐格勒-纳塔或铬催化剂, 或金属茂催化剂, 特别是 CGC。第二反应器典型地具有另外的催化剂。

通过工艺条件的合适选择, 该合适选择包括催化剂选择, 可以生产具有定制性能的聚合物。对于溶液聚合方法, 特别是连续溶液聚合, 在稳态下乙烯浓度的优选范围是小于总反应器内容物的约 0.02wt%-总反应器内容物的约 5wt%, 和聚合物浓度的优选范围是反应器内容物的约 10wt%-反应器内容物的约 45wt%或更高。

一般情况下, 催化剂效率(按照每克过渡金属生产的聚合物克数表达)随温度的增加和乙烯浓度的降低而降低。此外, 聚合物产物的分子量一般随增加的反应器温度降低并随降低的丙烯和乙烯浓度而降低。也可以加入链转移化合物, 特别是通过加入 H₂ 控制聚烯烃的分子量。

气相方法是连续方法, 该方法提供对反应器反应区的反应物的连续供应和产物从反应器反应区的脱除, 因此在反应器反应区中在宏观

尺度上提供稳态环境。根据已知技术容易由在减压和非必要地高温下曝露(脱挥发份)回收产物。典型地,在大于 50°C,优选约 60°C-约 110°C,更优选约 70°C-约 110°C 的温度下操作气相方法的流化床。

许多专利和专利申请描述了气相方法,特别是 USP 4,588,790; 4,543,399; 5,352,749; 5,436,304; 5,405,922; 5,462,999; 5,461,123; 5,453,471; 5,032,562; 5,028,670; 5,473,028; 5,106,804; 5,556,238; 5,541,270; 5,608,019; 5,616,661;和 EP 申请 659,773 ; 692,500 ; 780,404 ; 697, 420; 628,343 ; 593,083 ; 676,421 ; 683,176 ; 699,212 ; 699,213 ; 721,798 ; 728 ; 150; 728,151 ; 728,771 ; 728,772 ; 735,058 ; 和 PCT 申请 WO-94/29032 、 WO-94/25497 、 WO-94/25495 、 WO-94/28032 、 WO-95/13305 、 WO-94/26793 、 WO-95/07942 、 WO-97/25355 、 WO-93/11171、 WO-95/13305 和 WO-95/13306。

应用

根据本发明实施方案制备的聚合物具有许多有用的应用。例如,可以使用所有的常规聚烯烃加工技术制备从聚合物生产的制造制品。有用的膜制品包括流延膜、吹制膜、压延膜和挤出涂敷膜(包括多层膜、温室膜、包括透明收缩膜的收缩膜、层压膜、双轴拉伸膜、挤出涂层、衬里、透明衬里、缠绕膜和农用膜)。可以根据 USP 5,685, 128 中描述的膜结构和制造方法制备单层和多层膜。

根据本发明制备的膜具有许多功用,该功用包括缠绕膜如组织缠绕物、集束瓶状水缠绕物;透明膜如糖果袋、面包袋、信封窗膜;食品和特种包装膜,如产品袋、肉包裹物、奶酪包裹物等;小药袋如奶袋,箱中袋如葡萄酒和其它 vertical 填充和密封技术,如由 Dow, DuPont 和 Exxon 教导的那些。收缩膜也在本发明的范围内,和可以使用各种技术,如双泡膜、拉幅机框技术、双轴取向技术(如由 Pahlke 教导的那些)制备这些膜。本发明的膜也可以是弹性的。

关于吹制膜应用,包括 P*和/或 P/E*聚合物的膜显示优异的光学性能,如低光雾度和高光泽,和在可比乙烯含量下比传统齐格勒-纳塔催化聚丙烯更好的韧性(如撕裂和落镖)。这些特性见图和实施例。此外,从 P*和/或 P/E*聚合物制备的吹制膜显示优异的热粘性和热密封性能(如与可比齐格勒-纳塔催化聚丙烯相比,前者的宽温度窗和后者的低密

封温度，甚至当后者具有更高的乙烯含量时)。

P*和 P/E*聚合物也用于电线和电缆涂料操作、电缆和电缆护套、包括低，中和高电压电缆护套、用于电线和电缆动力应用的半导层、电线和电缆绝缘层，特别是中和高电压电缆绝缘层、通信电缆夹套、光纤夹套、以及用于真空成形操作的片挤出。此外，P*和 P/E*聚合物可用于泡沫，该泡沫包括高强度泡沫、软泡沫、硬质泡沫、交联泡沫、用于缓冲应用的高强度泡沫、和隔声泡沫、吹塑瓶、冷冻食品包装；热成形、特别是杯和盘、托盘和容器；注塑；吹塑；管子，该管子包括饮用水管和高压管；和汽车部件。熟练技术人员应认识到在此公开的新颖聚合物和组合物的其它用途。

也合适地制备包括如下物质的有用组合物：根据本发明实施方案的 P*和/或 P/E*聚合物和至少一种其它天然或合成聚合物。优选的其它聚合物包括，但不限于，热塑性塑料，如 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、聚苯乙烯(包括高抗冲聚苯乙烯)、乙烯乙烯醇共聚物、乙烯丙烯酸共聚物、其它烯烃共聚物(特别是聚乙烯共聚物)和均聚物 (如使用常规多相催化剂制备的那些)。例子包括由 USP 4,076, 698 的方法制备的聚合物、如在 USP 5,272,236 中描述的其它线性或基本线性聚合物、及其混合物。其它基本线性聚合物和常规 Other substantially HDPE 和/或 LDPE 也可用于热塑性组合物。

在本发明的一个方面，P*和 P/E*聚合物用于宽范围的应用，其中良好的光学性能是有益的。根据 ASTM D-1746 测量光泽。根据 ASTM D-1003 测量光雾度和根据 ASTM D-2457 测量透明度。采用 P*和 P/E*聚合物，可以生产光雾度小于 10%的膜。此外，这些聚合物也可以生产透明度大于 91 %的膜。

如果需要或必须，可以将单独的或者与一种或多种其它聚合物(如 P*和 P/E*聚合物以外的聚合物)结合的 P*和 P/E*聚合物与各种添加剂，如抗氧化剂、紫外吸收剂、抗静电剂、成核剂、润滑剂、阻燃剂、防粘连剂、着色剂、无机或有机填料等共混。

可以将 P*和 P/E*聚合物与其它聚合物共混以形成本发明的膜层。用于与 P*和 P/E*聚合物共混的合适聚合物是从各种供应商市购的和包括，但不限于，其它聚烯烃如乙烯聚合物(如低密度聚乙烯(LDPE)、

ULDPE、中密度聚乙烯(MDPE)、LLDPE、HDPE、均匀支化的线性乙烯聚合物、基本线性乙烯聚合物、接枝改性乙烯聚合物(乙烯-苯乙烯共聚体、乙烯醋酸乙烯酯共聚体、乙烯丙烯酸共聚体、乙烯乙酸乙酯共聚体、乙烯甲基丙烯酸共聚体、乙烯甲基丙烯酸离子交联聚合物等)、聚碳酸酯、聚苯乙烯、常规聚丙烯(如均聚物聚丙烯、聚丙烯共聚物、无规嵌段聚丙烯共聚体等)、热塑性聚氨酯、聚酰胺、聚乳酸共聚体、热塑性嵌段聚合物(如苯乙烯丁二烯共聚物、苯乙烯丁二烯苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯乙烯-丁烯苯乙烯三嵌段共聚物等)、聚醚嵌段共聚物(如PEBAX)、共聚酯聚合物、聚酯/聚醚嵌段聚合物(如HYTEL)、乙烯一氧化碳共聚体(如乙烯/一氧化碳(ECO)、共聚物、乙烯/丙烯酸/一氧化碳(EAACO)共聚体、乙烯/甲基丙烯酸/一氧化碳(EMAACO)共聚体、乙烯/醋酸乙烯酯/一氧化碳(EVACO)共聚体和苯乙烯/一氧化碳(SCO))、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、氯化聚乙烯等及其混合物。换言之,用于本发明实施的聚烯烃可以是两种或更多种聚烯烃的共混物,或一种或多种聚烯烃与一种或多种聚烯烃以外聚合物的共混物。如果用于本发明实施的聚烯烃是一种或多种聚烯烃与一种或多种聚烯烃以外聚合物的共混物,则聚烯烃构成共混物总重量的至少约1wt%,优选至少约50wt%和更优选至少约90wt%。

在一个实施方案中,将一种或多种P*和P/E*聚合物与常规聚丙烯聚合物共混。用于本发明的合适常规聚丙烯聚合物,包括无规丙烯乙烯聚合物,购自多个制造商,例如, Montell Polyolefins 和 Exxon Chemical Company。以名称 ESCORENE 和 ACHIEVE 提供来自 Exxon 的合适常规聚丙烯聚合物。

用于本发明的合适接枝改性聚合物是本领域公知的,和包括带有马来酸酐和/或另一种含羰基、烯属不饱和有机基团的各种乙烯聚合物。代表性接枝改性聚合物描述于 USP 5,883,188,如由马来酸酐接枝改性的均匀支化乙烯聚合物。

用于本发明的合适聚乳酸(PLA)是文献中公知的(如参见 D. M. Bigg 等人,"共聚物比例对聚乳酸共聚物结晶度和性能的影响",ANTEC'96, pp. 2028-2039; WO 90/01521; EP 0 515 203A 和 EP 0 748 846 A2。合适的聚乳酸聚合物由 Cargill Dow 以名称 EcoPLA 商业提供。

用于本发明的合适热塑性聚氨酯聚合物以名称 PELLETHANE 购自 The Dow Chemical Company。

可以使用公知的高压自由基聚合方法制备合适的聚烯烃一氧化碳共聚体。然而，也可以采用所谓的均相催化剂体系如以上描述和提及的那些制造它们。

可以由本领域已知的任何技术制造合适的自由基引发高压含羰基乙烯共聚物如乙烯丙烯酸共聚体，该任何技术包括由 Thomson 和 Waples 在 USP 3,520、861,4, 988,781、4,599, 392 和 5,384, 373 中教导的方法。

用于本发明的合适乙烯醋酸乙烯酯共聚体购自多个供应商，该供应商包括 Exxon Chemical Company 和 Du Pont Chemical Company。

合适的乙烯/丙烯酸烷基酯共聚体购自各个供应商。合适的乙烯/丙烯酸共聚体以名称 PRIMACOR 购自 The Dow Chemical Company。合适的乙烯/甲基丙烯酸共聚体以名称 NUCREL 购自 Du Pont Chemical Company。

可以根据公知技术将聚乙烯氯化而制备氯化聚乙烯(CPE)，特别是氯化基本线性的乙烯聚合物。优选地，氯化聚乙烯包括等于或大于 30wt% 氯。用于本发明的合适氯化聚乙烯由 The Dow Chemical Company 以名称 TYRIN 商业提供。

P*和 P/E*聚合物，如果是弹性的，也可以成形或制造为弹性膜、涂层、片材、条、带子、带状物等。本发明的弹性膜、涂层和片材可以由本领域已知的任何方法制造，该方法包括吹泡工艺(如简单泡以及双轴取向技术如捕集泡、双泡和拉幅机分幅)、流延挤出、注塑工艺、热成形工艺、挤出涂敷工艺、型材挤出、和片材挤出工艺。简单吹制泡膜工艺，例如，描述于 The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 第三版, John Wiley & Sons, 纽约, 1981, Vol. 16, pp. 416-417 和 Vol. 18, pp. 191-192。流延挤出方法，例如，描述于 Modern Plastics 1989 年 10 月中旬百科全书期, 66 卷, 11 号, 256-257 页。注塑，热成形，挤出涂敷，型材挤出，和片材挤出工艺，例如，描述于 Plastics Materials and Processes, Seymour S. Schwartz 和 Sidney H. Goodman, Van Nostrand Reinhold Company, 纽约, 1982, pp. 527-563, pp. 632-647, 和

pp. 596-602。

P*和 P/E*聚合物不仅仅可以与一种或多种其它聚合物共混，而且它们也可以与各种添加剂如成核剂、澄清剂、刚度和/或结晶速率剂共混。在常规物质中并以常规数量使用这些试剂。

也可以通过在反应后的操作中向聚合物链中加入一种或多种官能团，如通过使用官能化叠氮化物，而官能化 P*和 P/E*聚合物。非必要地，可以将 P*和 P/E*聚合物经历反应后处理，如交联、减粘等。减粘特别用于降低高分子量聚合物的粘度。也以常规方式使用这些后处理。

给出如下实施例以说明本发明的各种实施方案。它们并不会如在此另外所述和要求那样限制本发明。所有的数值是近似值。当给出数字范围时，应当理解除非另外说明，在范围以外的实施方案仍然在本发明的范围内。在以下实施例中，由许多方法表征各种聚合物。也获得这些聚合物的性能数据。如果适用则根据 ASTM 标准，或已知程序进行大多数方法或测试。除非另外说明，所有的份数和百分比按重量计。图 12A-J 说明在如下实施例中描述的各种催化剂的化学结构。

具体实施方式

在采用纯的干燥氮气净化和通过装有活性氧化铝和氧化铝负载混合金属催化剂(Q-5 催化剂, 购自 Engelhard Corp)之后, 使用四氢呋喃(THF)、乙醚、甲苯、己烷、和 ISOPAR E (可从 Exxon Chemicals 获得)。除非另外说明, 使用严格干燥和脱氧的溶剂, 在氮气或氩气的惰性气氛下, 使用手套箱、高真空、或 Schlenk 技术进行催化剂组分的所有合成和处理。MMAO-3A, PMAO, 和 PMAO-IP 可以购自 Akzo-Nobel Corporation。

(C₅Me₄SiMe₂N^tBu)Ti(η⁴-1,3-戊二烯)(催化剂 A)的合成

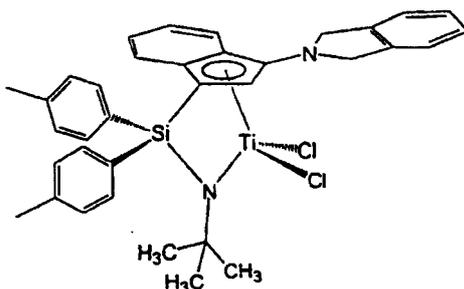
可以根据 USP 5,556, 928 的实施例 17 合成催化剂 A。

二甲基甲硅烷基(2-甲基-s-引达省基)(叔丁基酰氨基)钛 1, 3-戊二烯(催化剂 B)的合成

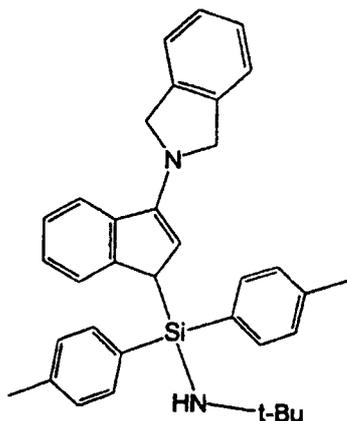
根据 USP 5,965, 756 的实施例 23 合成催化剂 B。

(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二对甲苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷胺并-(2-)-N-)二甲基钛(催化剂 C)的合成

(1) 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二(对甲苯基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷胺并-(2-)-N)-钛的制备



(A) N-(叔丁基)-N-(1,1-对甲苯基)-1-(3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛基)甲硅烷基)胺的制备:



向溶于 20 mL THF 的 1.70 g (5.35 mmol)N-(叔丁基)-N-(1-氯-1,1-二(3-对甲苯基)甲硅烷基)胺加入溶于 20 mL THF 的 1.279 g (5.35 mmol)1-(1H-3-茛基)-1-(2,3-二氢-1H-异二氢吲哚基)锂盐。在加入之后,将反应混合物搅拌 9 小时并随后在减压下除去溶剂。将残余物采用 40

mL 己烷萃取和过滤。在减压下除去溶剂，得到为灰色固体的 2.806 产物。

^1H (C_6D_6) δ : 1.10 (s, 9H), 2.01 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 4.12 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 1.5$ Hz), 4.39 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 11.1$ Hz), 4.57 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 11.7$ Hz), 5.55 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 2.1$ Hz), 6.9-7.22 (m, 10H), 7.56 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz), 7.62 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 7.67 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz), 7.83 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ : 21.37, 21.43, 33.78, 41.09, 50.05, 56.56, 104.28, 120.98, 122.46, 123.84, 124.71, 124.84, 126.98, 128.29, 128.52, 129.05, 132.99, 133.68, 135.08, 135.90, 136.01, 138.89, 139.05, 139.09, 141.27, 146.39, 148.48.

(B) N-(叔丁基)-N-(1,1-对甲苯基)-1-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚基)甲硅烷基)胺、二锂盐的制备:

向包含 2.726g (5.61mmol)N-(叔丁基)-N-(1,1-对甲苯基)-1-(3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚基)甲硅烷基)胺的 50 mL 己烷溶液中加入 7.4 mL 1.6 M n-BuLi 溶液。在 n-BuLi 的加入期间，出现黄色沉淀物。在搅拌 6 小时之后，将黄色沉淀物收集在玻璃料上，采用 2 x 25 mL 己烷洗涤，和在减压下干燥以得到 2.262 g 为黄色粉末的产物。

^1H (C_6D_6) δ : 1.17 (s, 9H), 2.30 (s, 6H), 4.51 (s, 4H), 6.21 (s, 1H), 6.47 (m, 2H), 6.97 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz), 7.15 (m, 2H), 7.23 (m, 2H), 7.50 (m, 1H), 7.81 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz), 8.07 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ : 21.65, 38.83, 52.46, 59.82, 95.33, 112.93, 114.15, 115.78, 118.29, 122.05, 122.60, 124.16, 124.78, 126.94, 127.30, 133.06, 134.75, 137.30, 141.98, 148.17.

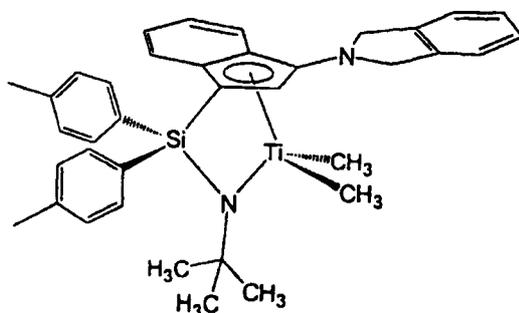
(C) 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二对甲苯基-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚-1-基)硅烷胺并-(2-)-N-)钛的制备:

在干燥箱中将 1.552g (4.19 mmol)TiCl₃(THF)₃ 悬浮在 20 mL THF 中。向此溶液中加入溶于 30 mL THF 的 2.206g (4.19 mmol)N-(叔丁基)-N-(1,1-对甲苯基)-1-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茚基)甲硅烷基)胺、二锂盐。然后搅拌溶液 60 分钟。在此时间之后，

加入 0.76g PbCl_2 (2.75 mmol)并搅拌溶液 60 分钟。然后在减压下除去 THF。将残余物首先采用 60 mL 二氯甲烷萃取和过滤。在减压下除去溶剂，留下结晶固体。加入己烷(30 mL)并搅拌黑色悬浮液 10 小时。将固体收集在玻璃料中，采用 30 mL 己烷洗涤和在减压下干燥以得到 2.23 g 为深紫色固体的所需产物。

^1H (THF- d_8) δ : 1.40 (s, 9H), 2.46 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 5.07 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 12.3$ Hz), 5.45 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 12.6$ Hz), 5.93 (s, 1H), 6.95 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 9.0$ Hz), 7.08 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz), 7.15-7.4 (m, 9H), 7.76 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz), 7.82 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz), 8.05 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (THF- d_8) δ : 21.71, 21.76, 33.38, 56.87, 61.41, 94.5, 107.95, 122.86, 125.77, 126.68, 127.84, 127.92, 128.40, 128.49, 129.36, 129.79, 131.23, 131.29, 135.79, 136.43, 136.73, 141.02, 141.22, 150.14.

(2) (N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二对甲苯基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷胺并-(2-)-N-)二甲基钛的制备:



在干燥箱中，将 0.50g 二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二对甲苯基-1-((1,2,3,3a,7a- η)-3-(1,3-二氢-2H-异吲哚-2-基)-1H-茛-1-基)硅烷胺并-(2-)-N-)钛配合物(0.79 mmol)溶于 30 mL 二乙醚。向此溶液中，滴加 1.14 mL (1.6 mmol)MeLi (在醚中 1.6 M)同时在 1 分钟内搅拌。在完成 MeLi 的加入之后，搅拌溶液 1.5 小时。在减压下除去二乙醚并将残余物采用 45 mL 己烷萃取。在减压下除去己烷，得到红色结晶材料。将此固体溶于约 7 mL 甲苯和 25 mL 己烷，过滤，并将溶液放入冰箱(-27 $^{\circ}\text{C}$)2 天。然后滗析溶剂和将获得的晶体采用冷的己烷洗涤和在减压下干燥以得到 156 mg 产物。

^1H (C_6D_6) δ : 0.25 (s, 3H), 0.99 (3H), 1.72 (s, 9H), 2.12 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 4.53 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 11.7$ Hz), 4.83 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 11.7$ Hz), 5.68 (s, 1H), 6.72 (dd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz), 6.9-7.2 (m, 11H), 7.30 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$ Hz), 7.71 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz), 7.93 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz), 8.11 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) δ : 21.45, 21.52, 35.30, 50.83, 56.03, 56.66, 57.65, 83.80, 105.64, 122.69, 124.51, 124.56, 125.06, 125.35, 127.33, 128.98, 129.06, 129.22, 133.51, 134.02, 134.62, 136.49, 136.84, 137.69, 139.72, 139.87, 143.84.

(1H-环五[1]菲-2-基)二甲基(叔丁基酰氨基)硅烷二甲基钛(催化剂 D)的合成

可以根据 USP 6,150, 297 的实施例 2 合成催化剂 D。

外消旋-[二甲基甲硅烷基双(1-(2-甲基-4-苯基)茚基)]锆(1,4-二苯基-1,3-丁二烯)(催化剂 E)的合成

可以根据 USP 5,616, 664 的实施例 15 合成催化剂 E。

外消旋-[1,2-乙烷二基双(1-茚基)]锆(1,4-二苯基-1,3-丁二烯)(催化剂 F)的合成

可以根据 USP 5,616, 664 的实施例 11 合成催化剂 F。

催化剂 G 的合成

铪四-二甲基胺. 在干燥箱内部进行反应。向包含搅拌棒的 500 mL 圆底烧瓶中加入 200 mL 甲苯和 LiNMe_2 (21 g, 95%, 0.39 mol)。在 2h 内缓慢加入 HfCl_4 (29.9g, 0.093 mol)。温度达到 55°C。将混合物在环境温度下搅拌过夜。滤出 LiCl 。从产物仔细蒸馏出甲苯。通过采用连接到冷(-78°C)接收烧瓶的真空转移线路的蒸馏达到最后精制。在干燥箱外在 Schlenk 线上进行此工艺。在 110-120°C 下在 300-600 微米下蒸馏材料。收集 19.2g 白色固体。

2-甲酰基-6-萘基吡啶. 在干燥箱内部, 将萘基硼酸(9.12g, 53.0 mmol)和 Na_2CO_3 (11.64g, 110mmol)溶于 290 mL 脱气的 4:1 $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 。将此溶液加入到 8g (43 mmol) 2-溴-6-甲酰基吡啶和 810 mg (0.7

mmol)Pd (PPh₃)₄ 的在 290 mL 脱气甲苯中溶液中。将加料的反应器从干燥箱取出，在 N₂ 保护下的同时和连接到室内 N₂ 线路。将两相溶液剧烈搅拌和加热到 70°C 下 4 h。在冷却到 RT 时，分离有机相。将水层采用 3 x 75 mL Et₂O 洗涤。将结合的有机萃取物采用 3 x 100 mL H₂O 和 1 x 100 mL 盐水洗涤和通过 Na₂SO₄ 干燥。在真空下除去挥发性物质之后，通过采用己烷的研碎来精制获得的淡黄色油。从热己烷溶液使分离的材料再结晶和最终得到 8.75g, 收率 87%。mp 65-66°C。

¹H NMR (CDCl₃) δ 7.2-8.3 (m, 10H), 10.25 (s, 1 H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃) 120.3, 125.64, 125.8, 126.6, 127.26, 128.23, 129.00, 129.74, 130.00, 131.39, 134.42, 137.67, 137.97, 153.07, 160.33, 194.23 ppm.

6-萘基吡啶-2-(2, 6-二异丙基苯基)亚胺: 向干燥、500 mL 的 3 颈圆底烧瓶中加入在 238 mL 无水 THF 中的 5.57 g (23.9 mmol) 2-甲酰基-6-萘基吡啶和 4.81 g (27.1 mmol) 2,6-二异丙基苯胺的溶液，该溶液包含 3Å 分子筛(6g)和 80 mg 的 p-TsOH。在 N₂ 下进行反应器的加载。反应器装配有冷凝器、顶部机械搅拌器和热电偶管。将混合物在 N₂ 下加热到回流 12h。在过滤和真空下挥发性物质的脱除之后，采用己烷研碎粗制棕色油。将产物滤出并采用冷己烷清洗。轻微米色固体重 6.42 g。不进行进一步的精制。mp 142-144°C。

¹H NMR (CDCl₃) δ 1.3 (d, 12 H), 3.14 (m, 2H), 7.26 (m, 3H), 7.5-7.6 (m, 5H), 7.75-7.8 (m, 3H), 8.02 (m 1H), 8.48 (m, 2H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃) 23.96, 28.5, 119.93, 123.50, 124.93, 125.88, 125.94, 126.49, 127.04, 127.24, 128.18, 128.94, 129.7, 131.58, 134.5, 137.56, 137.63, 138.34, 148.93, 154.83, 159.66, 163.86 ppm.

(6-萘基-2-吡啶基)-N-(2, 6-二异丙基苯基)苯胺: 向装配有机械搅拌器和 N₂ 喷雾的 250 mL 的 3 颈烧瓶中加入 6-萘基吡啶-2-(2,6-二异丙基苯基)亚胺(6.19 mg, 15.8 mmol)和 80 mL 无水脱气 Et₂O。将溶液冷却到-78°C 同时在 10min 内滴加苯基锂 (13.15 mL 环己烷中 1.8 M, 23.7 mmol)。在 1h 内升温到 RT 之后，将溶液在 RT 下搅拌 12 小时。然后采用~50 mL 的 aq. NH₄Cl 使反应骤冷。将有机层分离，采用盐水和 H₂O 洗涤，然

后通过 Na_2SO_4 干燥。使用 Biotage 色谱系统(柱# FKO-1107-19073, 5% THF/95%己烷), 将产物分离为无色油。通过在 50 mL 己烷中溶解粗制油进行色谱分析。采用 2x~25 mL 批次物, 使用对于每次运行的一半己烷原液进行精制。分离 7.0 g 油(93%收率)。

^1H NMR (CDCl_3) δ 0.90 (d, 12 H), 3.0 (m, 2H), 4.86 (s, 1H), 5.16 (s, 1H), 7.00 (m, 3H), 7.1-7.6 (m, 12H), 7.8-7.88 (m, 2H), 7.91-7.99 (d, 1H) ppm. ^{13}C NMR (CDCl_3) 24.58, 28.30, 70.02, 121.14, 123.62, 123.76, 123.95, 125.71, 126.32, 126.55, 126.74, 127.45, 128.04, 128.74, 129.47, 131.66, 134.49, 137.4, 138.95, 142.68, 143.02, 143.89, 159.36, 162.22 ppm.

催化剂 G-(Nme_2)₃: 在干燥箱内部进行反应。向 100 mL 圆底烧瓶中加入 $\text{Hf}(\text{Nme}_2)_4$ (2.5g, 5.33 mmol)、30 mL 戊烷和搅拌棒。将胺 1 溶于 40 mL 戊烷, 然后加入到 $\text{Hf}(\text{Nme}_2)_4$ 的搅拌溶液中。将混合物在环境温度下搅拌 16 h (过夜)。将淡黄色固体滤出和采用冷戊烷清洗。粉末的干燥重量是 2.45g。从滤液收集重 0.63g 的第二收获物。总体收率是 74%。

^1H NMR (C_6D_6) δ 0.39 (d, 3 H, $J = 6.77$ Hz), 1.36 (d, 3H, $J = 6.9$ Hz), 1.65 (d, 3H, $J = 6.68$ Hz), 1.76 (d, 3H, $J = 6.78$ Hz), 2.34 (br s, 6H), 2.80 (br s, 6H), 2.95 (br s, 6H), 3.42 (m, 1H, $J = 6.8$ Hz), 3.78 (m, 1H, $J = 6.78$ Hz), 6.06 (s, 1H), 6.78 (m, 2H), 6.94 (m, 1H), 7.1-7.4 (m, 13H), 7.8 (m, 2H) ppm.

催化剂 G: 在干燥箱内部进行反应。向 100 mL 圆底烧瓶中加入 70mL 戊烷和 15 mL 己烷溶液中的 2.0 M 三甲基铝。将溶液冷却到 -40°C 。以小部分在 5-10 分钟内加入来自先前反应的铅三酰胺化合物(1.07g, 1.28 mmol)。在加入时, 形成白色凝胶状残余物。在 45-60min 之后, 反应变黄且细的黄色粉末从混合物沉淀。在 2.5 h 的总反应时间之后, 过滤混合物和将 615 mg 催化剂 G 分离为亮黄色粉末。不进行进一步的精制。

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6) δ 0.51 (d, 3 H, $J = 6.73$ Hz), 0.79 (s, 3H), 1.07 (s, 3H), 1.28 (d, 3H, $J = 6.73$ Hz), 1.53(m, 6H), 3.37 (m, 1H, $J = 6.75$ Hz), 3.96 (m, 1H, $J = 6.73$ Hz), 6.05 (s, 1H), 6.50 (d, 1H, $J = 7.75$ Hz), 6.92 (t, 1H, $J = 7.93$ Hz), 7.1- 7.59 (m, 12H), 7.6 (d, 1H), 7.8-8.0 (m, 2H), 8.3 (m, 1H), 8.69 (d, 1H, $J = 7.65$ Hz) ppm.

催化剂 H 的合成

在 N_2 下, 向冷却到 -40°C 在 132 mL 无水脱气 Et_2O 中的 9-溴菲 (10.36 mg, 41 mmol) 的溶液中, 加入在己烷中 27 mL (43.2 mmol) 1.6 M 的 $n\text{-BuLi}$ 溶液。将溶液起漩涡以混合并使得在 -40°C 下反应 3 小时, 在此期间无色晶体从溶液沉淀。向冷却到 -40°C 在 130 mL Et_2O 中的 6-萘基吡啶-2-(2, 6-二异丙基苯基)亚胺 (10.6 g, 27.04 mmol) 的充分混合溶液中加入为浆态的 9-菲基锂。在 1 h 内升温到环境温度之后, 将溶液在环境温度下搅拌 2 小时。然后将反应采用 $\text{aq.NH}_4\text{Cl}$ 骤冷, 和经历含水/有机整理。将有机洗涤剂结合和通过 Na_2SO_4 干燥。在采用旋转蒸发去除挥发性物质时, 产物从溶液中沉淀。采用冷己烷清洗分离的固体。使用室内真空使材料在 70°C 下真空干燥过夜。将干燥的材料分离为白色固体, 对于 80% 收率重 12.3 g。分离重 0.37g 的第二收获物。Mp $166\text{-}168^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6) δ 1.08 (dd, 12 H), 3.43 (m, 2H), 5.47 (m, 1H), 6.16 (d, 1H), 7.0-7.8 (m, 14H), 8.2 (d, 1H), 8.5-8.6 (m, 4H), ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) 24.68, 28.22, 68.87, 120.56, 122.89, 123.63, 123.73, 124.07, 124.1, 125.5, 125.59, 126.24, 126.42, 126.52, 126.76, 126.83, 126.9, 127.05, 127.14, 128.0, 128.55, 129.49, 129.55, 130.67, 130.71, 131.52, 131.55, 132.24, 134.39, 137.57, 143.31, 159.1, 162 ppm.

催化剂 $\text{H-(Nme}_2)_3$: 在干燥箱内部, 向六个不同特氟隆-螺杆封头的玻璃压力管反应器每个加入 $\text{Hf (Nme}_2)_4$ (1.55g, 4.37 mmol, 总共 9.3 g, 26.2 mmol)、10 mL 甲苯和从以上先前过程分离的配体 (2.1g, 3.68 mmol, 总体 12.6 g, 22.1 mmol)。将紧密密封的反应器从干燥箱取出和放入温度设定为 125°C 的加热器块。将反应器管加热过夜 (~16 h)。将冷却的管送入干燥箱和在 500 mL 圆底烧瓶中结合反应器管的内容物。将烧瓶放置在真空下以除去二甲胺和甲苯。将留下的淡黄色/绿色固体采用 ~125

mL 冷戊烷清洗和过滤，对于 65%收率得到 13.6 g 的淡黄色粉末。

催化剂 H: 在干燥箱内部进行反应。向 500 mL 广口瓶中加入 250 mL 戊烷和在刚刚以上说明过程中分离的铈酰胺(13.6 g, 15.5 mmol)。将混合物冷却到-40℃。向搅拌混合物中缓慢加入 70 mL 己烷溶液中的 2.0 M 三甲基铝(140 mmol)。在 3 h 之后，反应变黄且细的粉末从混合物沉淀。然后将混合物冷却到-40℃和过滤。将初始收集的产物采用 2 x 60 mL 冷戊烷清洗。分离 10.24 g 按 $^1\text{H NMR}$ 纯度 > 99% 的催化剂 H (84% 收率)。

硼酸 Armeenium[四(五氟苯基)硼酸甲基双(氢化牛脂烷基)铵]的合成

可以从 ARMEEN[®]M2HT (购自 Akzo-Nobel), HCl, 和 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 根据 USP 5,919, 983 的实施例 2 制备硼酸 Armeenium。

通用 1 加仑连续溶液丙烯/乙烯

I. 共聚过程

将精制甲苯溶剂、乙烯、氢气、和丙烯提供到装配有温度控制用夹套和内部热电偶的 1 加仑反应器。由质量流量控制器测量到反应器的溶剂进料。变速膜式泵控制溶剂流量和提高加到反应器的溶剂压力。由质量流量计测量丙烯进料和由变速膜式泵控制流动。在泵排出侧，取侧线物流以提供用于催化剂注入管线和反应器搅拌器的冲洗物流。将剩余的溶剂与乙烯和氢气结合和输送到反应器。将乙烯物流采用质量流量计测量和由 Research 调节阀控制。质量流量控制器用于在乙烯调节阀出口输送氢气进入乙烯物流。通过在进入反应器之前使用换热器控制溶剂/单体的温度。此物流进入反应器的底部。将催化剂组分溶液使用泵和质量流量计计量，并与催化剂冲洗溶剂结合。此物流进入反应器的底部，但在与单体物流不同的端口。在 500 psig 下采用剧烈搅拌在装满液体下操作反应器。工艺流是从底部进入和顶部出。从反应器的所有出料管线是加热蒸汽管道和保温的。采用加入少量水停止聚合，并可以在此点加入其它添加剂和稳定剂。物流通过静态混合器和换热器流动以加热溶剂/聚合物混合物。在减压下除去溶剂和未反应的单体，并使用脱挥发份挤出机由挤出回收产物。将挤出的条在水下

冷却和切成粒料。采用工艺控制计算机控制反应器的操作。

实施例 1

使用金属茂催化剂 E 的丙烯/乙烯聚合(对比)

采用以上说明的用于 1 加仑连续溶液聚合的通用过程。将包含 2.6 ppm Zr 的催化剂溶液由催化剂 E 制备并加入到 4 L 催化剂贮存罐中。将此溶液在连续流中与在甲苯中包含四(五氟苯基)硼酸 Armeenium 的溶液的连续流和在甲苯中 PMAO-IP 溶液的连续流结合,以得到 1:1.2:30 的总 Ti:B:Al 比例。在足以保持反应器温度在大约 80°C 和聚合物生产率大约 3 磅每小时的速率下,将活化的催化剂溶液连续加入到反应器中。将聚合物溶液从反应器出口连续除去和与对于每份聚合物溶液包含 100 ppm 水的溶液,和聚合物稳定剂 (即 1000 ppm Irgaphos 168 和 1000 ppm Irganox1010 每份聚合物)接触。将获得的出料物流混合,在换热器中加热,并将混合物引入分离器,其中将熔融聚合物与溶剂和未反应的单体分离。将获得的熔融聚合物挤出和在水浴中冷却之后切成粒料。对于此实施例,丙烯对乙烯比例是 22.0。在 1 小时时间内收集产物样品,在该时间之后测量每个样品的熔体流动速率。图 9 是对比例 1 的 ^{13}C NMR, 和它展示在 15ppm 附近区域中不存在区域-误差峰。

实施例 2-6

相似于实施例 1 进行实施例 2-6,区别如以下表 2-6-1 和 2-6-2 中另外说明。列出催化剂 E 用于对比目的。图 8 是实施例 2 丙烯/乙烯共聚物产物的 ^{13}C NMR 光谱。图 2A 和 2B 显示对比例 1 和实施例 2 丙烯/乙烯共聚物 DSC 加热曲线的比较。

表 2-6-1-聚合条件

实施例	反应器 温度℃	SOLV 流量 LB/HR	C2 流量 LB/HR	C3 流量 LB/HR	H2 流量 SCCM	POLY LBS/HR 生产率
1(对比)	80.5	36.0	0.50	11.00	0	3.13
2	80.5	33.0	0.20	6.00	20.8	3.47
3	80.1	26.0	0.10	6.00	14.1	3.09
4	79.9	26.0	0.20	6.00	20.1	3.25
5	80.0	26.0	0.30	6.00	26.1	3.16
6	80.3	26.0	0.40	6.00	32.1	3.32

表 2-6-2-单体转化率和活性

实施例	催化剂	C3/C2 比例	丙烯 转化率	乙烯 转化率	催化剂浓度 ppm(金属)	效率 g 金属每 g 聚合物
1(对比)	E	22.00	25.7%	64.8%	2.6	6,145,944
2	G	30.17	53.1%	99.1%	25.6	235,823
3	H	61.07	48.7%	98.4%	55.0	225,666
4	H	30.34	49.7%	99.0%	55.0	259,545
5	H	20.17	46.8%	98.6%	55.0	259,282
6	H	15.00	48.0%	98.7%	55.0	278,579

表 2-6-3-聚合物分析数据的总结

实施例	MFR (g/10min)	密度 (kg/dm ³)	从密度的 Cryst.(%)	DSC		
				Tg (°C)	Tc,o (°C)	Tc,p (°C)
1	72	0.8809	37.9	-26.1	52.3	47.6
2	1.7	0.8740	29.6	-24.8	59.0	49.3
3	2.2	0.8850	42.8	-10.0	76.6	64.5
4	2.3	0.8741	29.7	-23.2	50.8	41.6
5	2	0.8648	18.3	-27.1	30.4	10.9
6	2.0	0.8581	9.9	-29.6	-	-

表 2-6-4-聚合物分析数据的总结续

实施例	ΔH_c (J/g)	Cryst.(%) (来自 Hc)	T _{m,p} (°C)	T _{m,e} (°C)	ΔH_f (J/g)	Cryst.(%) (来自 Hf)
1	40.8	24.7	91.9	114.3	52.1	31.6
2	27.1	16.4	64.5	128.9	38.0	23.0
3	45.0	27.3	102.2	145.7	65.3	39.6
4	30.6	18.5	67.4	145.6	42.9	26.0
5	8.7	5.3	50.0	119.4	13.0	7.9
6	-	-	-	-	-	-

表 2-6-5-聚合物分析数据的总结续

实施例	乙烯 (wt%)	乙烯 (mol%)*	区域-误差 14-16ppm(mol%)	M _n (kg/mol)	M _w (kg/mol)	MWD
1	9.5	13.6	0.00	58.5	117.4	2.0
2	8.2	11.8	0.24	132.6	315.7	2.4
3	5.6	8.2	0.46	146.0	318.3	2.2
4	8.2	11.8	0.34	138.5	305.7	2,2
5	11.1	15.8	0.35			
6	13.2	18.6	0.37	127.5	306.8	2.4

表 2-6-6-聚合物分析数据的总结续

实施例	%mm*	%mr*	%rr*
1	98.55	0	1.45
2	98.23	1.09	5.68
3	94.3	2.21	3.43
4	96.37	0	3.63
5	95.3	0.0	4.66
6	95.17	0	4.83

*校正的 PPE +
EPE

实施例 7-8

使用催化剂 B 和 C 的丙烯均聚

相似于实施例 1 但没有乙烯进行实施例 7-8。过程相似于实施例 1，

区别如下表 7-8-1 和 7-8-2 中说明。图 6 显示使用催化剂 G 制备的实施例 7 的丙烯均聚物产物的 ^{13}C NMR 光谱。图 7 显示使用催化剂 H 制备的实施例 8 的丙烯均聚物产物的 ^{13}C NMR 光谱。两个光谱显示高立构规整度程度，和相对于图 6 的图 7 扩展 Y 轴刻度更清楚地显示区域-误差峰。图 13A 和 13B 显示实施例 8 丙烯均聚物的 DSC 加热和冷却曲线。

表 7-8-1-反应器条件和催化剂活性

实 施 例	反应器 温度 $^{\circ}\text{C}$	SOLV 流量 LB/HR	C3 流量 LB/HR	H2 流量 SCCM	POLY LBS/HR 称重的	催化剂	丙烯 转化率	催化剂 浓度 ppm(金属)	效率 g 金属每 g 聚合物
7	99.8	33.1	6.00	1.9	2.30	G	38.3%	25.6	111,607
8	100.3	26.0	6.00	2.6	2.57	H	42.8%	32.5	100,987

表 7-8-2-聚合物分析

实 施 例	MFR (g/10min)	密度 (kg/dm ³)	从密度的 Cryst.(%)	DSC			Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	NWD
				Tg ($^{\circ}\text{C}$)	Tc,o ($^{\circ}\text{C}$)	Tc,p ($^{\circ}\text{C}$)			
7	1.9	0.8995	59.7	-6.0	104.2	100.4	114.6	350.8	2.7
8	2.5	0.9021	62.7	-8.1	105.7	103.3	125.5	334.0	2.7

表 7-8-3-聚合物分析续

实 施 例	ΔHc (J/g)	Cryst.(%) (来自 Hc)	T _{m,p} ($^{\circ}\text{C}$)	T _{m,e} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔHf (J/g)(来自 Hf)	Cryst. (%) (来自 Hf)	区域-误差 14-16ppm (mol%)*	%m m**	%m r**	% **
						8		2		8
8	83.6	50.7	144.5	158.2	100.6	61	2.36	93.9	4.45	1.1
						0		3		2

*由 NMR 测量

**校正的 PPE + EPE

实施例 9

此实施例展示在此公开的某些实施例 B 值的计算。对比例 1 的聚

合物分析如下。使用 Varian UNITY Plus400MHz NMR 光谱计, 相应于 100.4 MHz 的 ^{13}C 共振频率收集数据。在松弛剂存在下选择获得参数以保证定量 ^{13}C 数据获得。使用门控 ^1H 解耦, 每个数据文件 4000 个瞬时峰值电压, 7sec 脉冲重复延迟, 24,200Hz 的光谱宽度和 32K 数据点的文件大小, 采用加热到 130°C 的探头获得数据。由如下方式制备样品: 向 10mm NMR 管中的 0.4g 样品中加入大约 3mL 四氯乙烷-d₂/邻二氯苯的 50/50 混合物, 它是在乙酰丙酮铬(松弛剂)中的 0.025M。由采用纯氮气的置换净化管子顶部空间的氧气。采用由热枪引发的周期性回流加热管子和它的内容物到 150°C 使其溶解并均化样品。

在数据收集之后, 在 21.90 ppm 下将化学位移内部适用于 mmmm 五单元组。

对于丙烯/乙烯共聚物, 如下程序用于计算聚合物中的乙烯百分比。积分区域确定如下:

表 9-1:用于计算%乙烯的积分区域

区域名称	Ppm	积分区域
A	44-49	259.7
B	36-39	73.8
C	32.8-34	7.72
P	31.0-30.8	64.78
Q	在 30.4 的峰	4.58
R	在 30 的峰	4.4
F	28.0-29.7	233.1
G	26-28.3	15.25
H	24-26	27.99
I	19-23	303.1

区域 D 计算如下: $D = P \times (G \times Q) / 2$ 。

区域 E 计算如下: $E = R + Q + (G \times Q) / 2$ 。

三单元组计算如下:

表 9-2:三单元组计算

$$PPP = (F + A - 0.5D) / 2$$

$$PPE = D$$

$$EPE = C$$

$$EEE = (E - 0.5G)/2$$

$$PEE = G$$

$$PEP = H$$

$$\text{摩尔数 } P = (B + 2A)/2$$

$$\text{摩尔数 } E = (E + G + 0.5B + H)/2$$

对于此实施例，摩尔% 乙烯计算为 13.6 摩尔%。

对于此实施例，三单元组摩尔分率计算如下：

表 9-3:三单元组摩尔计算

$$PPP = 0.6706$$

$$PPE = 0.1722$$

$$EPE = 0.0224$$

$$EEE = 0.0097$$

$$PEE = 0.0442$$

$$EPE = 0.0811$$

从此，B 值计算为：

$$(0.172 + 0.022 + 0.044 + 0.081)/2 (.136 \times 8.64) = 1.36$$

以相似的方式，以下实施例的 B 值计算为：

表 9-4: B-值计算

实施例	B 值
对比 1	1.36
2	1.68
3	1.7
4	1.78
6	1.7

实施例 10

表 10 是显示本发明和现有技术样品倾斜度指数 S_{ix} 的总结。如表 C 中所述，在优选实施方案的描述中和在称为用于 TREF 的参数中，制备和测量所有的样品。本发明共聚物的倾斜度指数大于约(-1.2)。在图 14 中图示说明表 10 的结果。

当由 TREF 检验结果时，本发明的实施例显示不寻常和出人预料的结果。分布倾向于覆盖大的洗脱温度范围同时得到突出的窄峰。此

外，在宽的乙烯引入范围内，峰值温度 T_{Max} 接近 60°C - 65°C 。在现有技术中，对于相似的乙烯引入水平，此峰移动到更高的洗脱温度与更低的乙烯引入。

对于常规金属茂催化剂，由如下公式给出丙烯摩尔分率 X_P 对最大峰 TREF 洗脱温度 T_{Max} 的大约关系：

$$\text{Log}_e(X_p) = -289 / (273 + T_{max}) + 0.74$$

对于本发明共聚物，丙烯摩尔分率的自然对数 $\text{Ln}P$ 大于常规金属茂的自然对数，如由下公式所示：

$$\text{Ln}P > -289 / (273 + T_{max}) + 0.75$$

表 10: 倾斜度指数结果的总结

P/E*样品 No.	催化剂类型	乙烯含量 (摩尔%)	最大峰洗脱 温度($^{\circ}\text{C}$)	S_{ix}
10-1	催化剂 H	8.2	61.4	0.935
10-2	催化剂 J	8.9	60.8	-0.697
10-3	催化剂 J	8.5	61.4	-0.642
10-4	催化剂 J	7.6	65.0	0.830
10-5	催化剂 J	7.6	65.0	0.972
10-6	催化剂 J	8.6	61.4	0.804
10-7	催化剂 J	9.6	60.2	-0.620
10-8	催化剂 J	12.4	60.2	0.921
10-9	催化剂 J	8.6	60.8	-0.434
10-10	催化剂 J	8.6	62.0	1.148
10-11	催化剂 H	---	57.8	1.452
10-12	催化剂 J	---	78.2	1.006
10-13	催化剂 H	4.4	80.0	-1.021
10-14	催化剂 E	7.6	80.6	-1.388
10-15	催化剂 E	10.0	70.4	-1.278
10-16	催化剂 E	10.7	66.2	-1.318
10-17	催化剂 F	11.1	69.2	-1.296
10-18	催化剂 E	10.6	65.6	-1.266

实施例 11

DSC 分析显示使用非金属茂、金属中心、吡啶基-胺配体催化剂由溶液聚合方法生产的丙烯/乙烯共聚物的熔融行为，以令人惊奇的方式不同于本领域已知的由金属茂聚合方法生产的丙烯/乙烯共聚物。与本领域已知共聚物比较这些共聚物的不同熔融行为不仅仅展示这些材料的新颖性，而且可用于推断出这些材料对于一些应用的某些优点。在首先描述 DSC 分析方法之后，以下讨论这些共聚物熔融行为的新颖方面和它们的相关功用。

在 DSC 分析之前从聚合物除去任何挥发性材料(如溶剂或单体)。将少量聚合物，典型地 5-15 毫克精确称重入具有盖子的铝 DSC 盘。密封或标准类型的盘子是合适的。然后将包含样品的盘子放置在 DSC 池的一侧上，将具有盖子的空盘放置在 DSC 池的参考侧上。然后关闭 DSC 池，在测试期间使氮气通过池进行缓慢净化。然后将样品经历按程序的温度顺序，该温度顺序典型地既具有等温区段而且其中将温度编程以在恒定速率下增加或降低的区段。在此都使用由 TA Instruments 制造的热流类型 DSC 仪器(如型号 2910 DSC)获得在此呈现的结果。成为热流 DSC 基础的测量原理描述在 Turi 的第 16 页，出处同上。由这样仪器产生的主要信号是温度(单位:°C)和作为过去时间函数的进出样品(即相对于参考样)的差示热流(单位:瓦)。熔融是吸热的并包括相对于参考样进入样品的过度热流，而结晶是放热的并包括流出样品的过度热流。使用铟和其它窄熔融标准物校准这些仪器。校准保证温度刻度正确和用于不可避免热损失的合适校正。

用于半结晶聚合物 DSC 分析的温度程序包括几个步骤。尽管用于产生在此呈现的数据的温度程序在一些详细方面不同，在整个过程中保持关键步骤不变。第一步骤是初始加热到足以完全熔融样品的温度；对于聚丙烯均聚物和共聚物，即 210°C 或更高。此第一步骤也有助于确保聚合物样品与盘子的优异热接触。尽管对于在此呈现的数据-例如，加热速率、上部温度、和在上部温度下的保持时间，此第一步骤的详细情况不同-在所有的情况下，选择项足以达到将所有样品带到通常完全熔融开始点与良好热接触的此步骤主要目标。第二步骤包括在 10°C

/min 的恒定速率下从至少 210°C 的上部温度冷却到 0°C 或更低的下部温度。选择下部温度在等于或略低于特定丙烯聚合物的玻璃化转变温度。结晶速率在玻璃化转变温度下变得非常缓慢，因此，另外的冷却会对结晶程度具有较小的影响。在检验随后的熔融行为之前，此第二步骤用于提供标准结晶条件。在此下部温度限度下简短保持后，典型地 1-3 分钟之后，开始第三步骤。第三步骤包括在 10°C/min 的恒定速率下将样品从 0°C 或更低的温度(即先前步骤的最终温度)加热到 210°C 或高。此第三步骤用于提供标准熔融条件，如由标准结晶条件进行的那样。从此第三步骤，即，从样品的第二次熔融获得在此呈现的所有熔融行为。

从 DSC 的输出数据由时间(sec)、温度(°C)、和热流(瓦)组成。熔融吸热线分析中的随后步骤如下。首先，将热流除以样品质量以得到比热流(单位: W/g)。其次，对基线进行构造和从比热流减去以得到减去基线的热流。对于在此呈现的分析，使用直线基线。将用于基线的温度下限选择为在玻璃化转变高温侧上的点。将用于基线的温度上限选择为在熔融吸热线完成以上约 5-10°C 的点。尽管直线基线理论上不存在，但它提供更大的方便性和分析一致性，以及对于熔融比热为约 15-20 焦每克或更高的样品，引入的误差相地较小。尽管希望结果的细致详细情况不随仪器基线的不同规定而变化，采用直线基线代替更理论上正确的基线并不基本影响以下呈现的任何结果或结论。

存在许多可以从 DSC 熔融数据提出的数量。特别用于展示不同聚合物中差异或相似性的数量是：(1)峰值熔融温度 T_{\max} (°C)，它是在其下减去基线的热流最大的温度(在此约定在于进入样品的热量是正值)；(2)熔融比热 Δh_m (J/g)，它是通过在基线极限之间通过对时间积分减去基线的热流(dq/dt)(W/g)获得的熔融吸热线下的面积；(3)在峰值熔融温度下的比热流 $(dq/dt)_{\max}$ (W/g)；(4)由熔融比热规格化的峰值比热流 $\{(dq/dt)_{\max}/\Delta h_m\}$ (sec^{-1})；(5)如下所述定义和计算的熔融吸热线第一时刻 T_1 ；(6)如下所述定义和计算的相对于第一时刻 T_1 的熔融吸热线的方差 V_1 (°C²)；和(7)方差的平方根 $V_1^{1/2}$ (°C)，它是熔融吸热线宽度的一个量度。

对作为分布的熔融吸热线的处理是定量计算其宽度的有用方式。分布为温度函数的数量是减去基线的热流(dq/dt)。使用微积分学链规则，

$(dq/dt)=(dq/Dt)(Dt/dt)$, 其中 (Dt/dt) 是加热速率, 可清楚地了解这也是温度的分布。此分布第一时刻 T_1 的标准定义由如下公式给出, 其中在基线极限之间进行积分。所有的积分最可靠地由 (dq/dt) 对时间进行, 与另外的 (dq/Dt) 对温度相对。在如下公式中, (dq/dt) 和 T 是比热流和在时间 t 的温度。

$$T_1 = \frac{\int T \cdot (dq/dt) dt}{\int (dq/dt) dt}$$

相对于第一时刻的方差 V_1 随后标准化定义为:

$$V_1 = \frac{\int (T - T_1)^2 \cdot (dq/dt) dt}{\int (dq/dt) dt}$$

V_1 和 $V_1^{1/2}$ 两者是熔融吸热线宽度的量度。

在表 11-1 中显示本发明和对比聚合物两者 DSC 分析的结果。所有的样品是丙烯/乙烯共聚物, 例外是样品 1-4 和 17, 它们是均聚物。使用催化剂 H 在溶液方法中制备聚合物 1-16。采用催化剂 E 在溶液方法中制备聚合物 17-27。由平行测定(聚合物 17、20 和 22)和由成套聚合物结果的一致性提供试验方法加数据分析程序的精度的办法, 在几乎相同条件下合成该成套聚合物(聚合物 1-4、7-9、10-12 和 13-16)。

借助于图最容易看出熔融行为中的差异。图 15 比较样品 8 和 22a 的熔融吸热线。这两种丙烯/乙烯共聚物具有几乎相等的熔融热和乙烯含量摩尔分率, 约 71 J/g 和 8 摩尔%。然而, 不管这些相似性, 本发明共聚物(样品 8)的熔融行为令人惊奇地不同于对比共聚物(样品 22a)的熔融行为。当在相同熔融热下比较时, 样品 8 的熔融吸热线朝更低的温度移动并显著变宽。熔融行为中的这些变化对于本发明共聚物是独特的且是本发明共聚物的特性。

在同等熔融热下的比较是特别有意义的和相关的。这是由于同等熔融热意味着大约相等的结晶度水平, 它依次意味着室温模量应当相似。因此, 在给定的模量或刚度下, 与典型非本发明共聚物相比本发明的共聚物具有有用变宽的熔融范围。

来自表 11-1 的结果的图 16-20 进一步突出与典型共聚物相比本发明共聚物熔融行为中的差异。对于所有这五个图, 将数量作为熔融热的函数作图, 它如下所述对进行相互比较和干扰功用的是特别有意义

的且是相关基础。对于这些图，根据用于制备聚合物的催化剂类型，金属茂或非金属茂类型，将数据分成两个系列。

图 16 展示对于本发明的共聚物，峰值熔融温度如何朝更低的温度移动。熔融行为的所有变化，其中峰值熔融温度的此移动仅是一个例子，意味着在主要结晶元素的晶体片或其它类型水平下在结晶结构中存在差异。依次地，结晶结构中这样的差异可最合理地来自于微结构的差异，例如，表征本发明聚合物的不同类型误插入误差或更高的 B 值。不管引起熔融行为中变化的微结构特征的真实本质，在它们自身证据中的变化和它们自身证据的变化在于本发明的共聚物是新颖的组合物。

图 17 显示温度 $T_{1\%c}$ 的图，在该温度下存在大约 1%残余结晶度，展示本发明共聚物熔融行为的另一个令人惊奇的方面。用于转换熔融比热成公称 wt%结晶度的因子是 $165 \text{ J/g} = 100\text{wt}\%$ 结晶度。(使用不同的转换因子可改变结果的详细情况但不是实质结论。)采用此转换因子，样品的总结晶度(单位: wt%结晶度)计算为 100% 乘以 Δh_m 除以 165 J/g 。和采用此转换因子，1% 残余结晶度相应于 1.65 J/g 。因此， $T_{1\%c}$ 定义为熔融吸热线部分积分的上限，使得 Δh_m 减部分积分等于 1.65 J/g ，其中与用于完全积分的相同下限和基线用于此部分积分。令人惊奇地，与金属茂催化的共聚物相比，对于非金属茂-催化的共聚物，此 1% 残余结晶度温度随乙烯水平的增加(即随熔融热的增加)较不快速地向下移动。 $T_{1\%c}$ 的此行为相似于熔融时间最终温度的行为。

图 18 显示作为熔融热函数相对于熔融吸热线第一时刻的方差，对于本发明共聚物直接展示熔融吸热线的更大宽度。

图 19 显示作为熔融热函数由熔融热规格化的最大热流，进一步展示熔融吸热线的变宽。这是由于，在同等熔融热下，更低的峰值意味着必须将分布加宽以得到相同的面积。大概近似这些熔融曲线为三角形，对于该三角形面积由公式底的一半乘高度给出，则 $b_1/b_2 = h_2/h_1$ 。本发明共聚物显示多达四倍的高度降低，意味着宽度的显著增加。

图 20 说明本发明聚合物更宽熔融范围的有用方面，即在其下最后部分结晶度消失的速率(单位: wt%结晶度每 $^{\circ}\text{C}$)显示低于金属茂聚合物。

表 11-2 中的数据展示在实际意义上熔融吸热线这种变宽的功用。
表 11-2 中的登录项说明: (1)在更低温度下发生更大熔融分率所达到的程度, 它对于热密封和粘合应用是重要的, 且它对于本发明共聚物更大; 和(2)在更高温度下结晶度保持到的程度和在其下最后部分结晶度消失的速率, 它们对于制造操作如热成形、发泡、吹塑等可能是重要的, 它们两者对于本发明共聚物更大。

表 11-1.来自 DSC 的熔融结果

样品*	乙烯 (摩尔%)	Δh_m (J/g)	T_{max} (°C)	T_1 (°C)	$(dq/dt)_{max}/\Delta h_m$ (sec ⁻¹)	V_1 (°C ²)	$T_{1\%c}$ (°C)	R_f (**)
11-1-1	0.0	90.4	139.0	123.5	0.0109	416	143.0	1.60
11-1-2	0.0	94.3	138.8	122.2	0.0105	505	143.1	1.54
11-1-3	0.0	94.0	139.4	122.4	0.0105	505	143.3	1.60
11-1-4	0.0	95.9	139.5	121.4	0.0102	576	143.4	1.60
11-1-5	1.5	92.4	138.2	118.4	0.0105	630	142.0	1.48
11-1-6	4.3	85.0	120.7	99.2	0.0045	716	135.0	0.40
11-1-7	8.2	67.5	85.9	83.8	0.0023	909	139.7	0.19
11-1-8	8.2	71.2	93.0	84.4	0.0025	835	137.5	0.19
11-1-9	8.2	74.6	108.2	87.0	0.0029	790	134.6	0.23
11-1-10	11.8	51.6	71.7	69.3	0.0024	790	124.4	0.14
11-1-11	11.8	52.5	74.8	69.4	0.0025	781	123.7	0.14
11-1-12	11.8	51.9	73.9	69.4	0.0025	802	124.3	0.14
11-1-13	15.8	24.0	55.2	66.7	0.0031	667	112.0	0.10
11-1-14	15.8	28.7	55.2	66.3	0.0026	795	118.0	0.10
11-1-15	15.8	27.6	55.6	66.0	0.0026	783	116.4	0.10
11-1-16	15.8	26.9	55.2	66.4	0.0026	769	115.7	0.10
11-1-17a	0.0	120.7	160.3	145.6	0.0104	457	165.9	1.43
11-1-17b	0.0	123.9	159.8	144.5	0.0105	486	165.2	1.54
11-1-18	...	90.3	140.6	125.0	0.0076	419	146.1	1.21
11-1-19	...	91.3	139.0	123.9	0.0068	374	145.5	1.05
11-1-20a	4.2	110.2	137.7	121.8	0.0094	337	144.3	0.95
11-1-20b	4.2	96.5	137.9	121.1	0.0100	451	142.7	1.38
11-1-21	...	94.6	136.7	120.3	0.0086	385	140.5	1.43
11-1-22a	8.0	71.4	117.5	105.8	0.0081	197	124.8	0.74

11-1-22b	8.0	69.7	117.0	103.4	0.0080	271	122.8	1.00
11-1-23	...	70.1	110.3	91.0	0.0062	512	115.9	0.95
11-1-24	...	55.9	97.0	78.7	0.0052	436	103.9	0.67
11-1-25	...	19.8	63.0	61.1	0.0044	188	80.1	0.25
11-1-26	...	18.2	56.6	58.8	0.0049	158	75.3	0.27

*采用催化剂 G 制备样品 11-1-到-4, 采用催化剂 H 制备样品-5 到 -16 , 和采用催化剂 E 制备样品-17 到-24。

** R_f 的单位: wt% 结晶度每℃

表 11-2 :熔融吸热线的变宽

样品	开始 结晶度 (wt%)	在 $T_1-30^\circ\text{C}$ 下熔融的 分率	在 $T_1-20^\circ\text{C}$ 下熔融的 分率	在 $T_1+20^\circ\text{C}$ 下保留的 分率	在 $T_1+30^\circ\text{C}$ 下保留的 分率
11-2-8(本发明)	43.2	0.153	0.229	0.249	0.134
11-2-22a(对比)	43.3	0.040	0.112	0.019	0.004
11-2-11(本发明)	31.8	0.143	0.235	0.221	0.131
11-2-25(对比)	33.9	0.103	0.170	0.127	0.009

实施例 12

图 10 和 11 报导本发明聚合物和某些对比聚合物的某些弹性数据。表 12-1 描述弹性体。

将测试样品压缩模塑成试样。将粒料形式的聚合物在 190°C 下压缩模塑成 1.5mm 厚片材。通过将每个片材放置在两个压盘之间在 25°C 下在轻微压力下而使其冷却。在测试之前允许试样在环境条件下至少老化七天。

根据 ASTM D-1708 使用刀从片材冲压出拉伸"八字试块"。通过切割出老化试样的 5-10 mg 片测量第一熔融行为。将试样装入铝盘和在由 TA Instruments Incorporated 制造的差示扫描量热仪中分析。加热在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 下从 -50 扩展到 230°C 。

在单轴伸长中采用装配有气动握柄的机械测试设备(Instron Corp.) 测试试样。工程应变速率是 400%每分钟。使用断裂应变和多循环加载应变历史。在多循环加载的情况下, 将试样对各种应变(100-900%)加载

和卸载至多 10 个循环。在连续循环之间不间断。

表 12-2 报导图 10 和 11 中的数据。表 12-2 中的数据报导同组弹性体的弹性对结晶度。由于结晶度在较大程度上控制材料刚度(即模量),它是弹性体应用中的重要性能。原始或未拉伸金属茂聚丙烯显示的弹性对结晶度相似于均匀聚乙烯和乙烯-苯乙烯弹性体,而本发明的弹性体聚合物在相同结晶度下显示更高的弹性。甚至在预拉伸之后,与金属茂丙烯和均匀聚乙烯和乙烯-苯乙烯弹性体两者相比,本发明的弹性体聚合物在相同结晶度下继续显示优异的弹性。本发明的聚合物在拉伸之后展示相似的弹性,如商业牌号 SEBS 聚合物,如 Krayton G-1657 那样。

表 12-1:弹性体

聚合物样品	描述	共聚单体		DSC 结晶度 (wt%)
		(wt.%)	(mol%)	
1	P/E*聚合物	11	16	18
2	P/E*聚合物	13	19	10
A	金属茂催化的丙烯- 乙烯共聚物	-	-	21
B	金属茂催化的丙烯- 乙烯共聚物	-	-	4
C	乙烯-辛烯共聚物	41	15	14
D		35	12	6
E	乙烯-苯乙烯共聚物	41	16	5
F		-	-	-

表 12-2

图 10 和 11 中数据的弹性值

聚合物	最初第 1 循环	预拉伸的 第 10 循环	平均 (>1 个循环)
1	0.57	0.88	0.88
2	0.75	0.97	0.97
A	0.49	0.85	0.83
B	0.71	0.99	0.99
C	0.52	0.78	0.76
D	0.64	0.92	0.89
E	0.71	0.92	0.90
F	0.90	0.98	0.99

实施例 13

将表 13-1 中报导的 P*和 P/E*聚合物(采用催化剂 J 在溶液聚合方法中制备的样品 13-1 到 13-4)加入到以型号名称 KN-125 购自 Killion Extruders INC.的 Killion 的吹制膜生产线中。在膜吹制期间,将 Killion 生产线装配 1.5 英寸(3.81 cm)直径的螺杆、3 英寸(7.62 cm)直径的模头和 70 密耳(1778 微米)的模头间隙。挤出机 50 英寸(125 cm)长且长径比(L/D)为 30。列举的温度情况下如下:区域 1、2、3、4、换筛器、模头 1 和模头 2 为 370、370、380、380、390、425、395、396 F。熔融温度是约 425 F (218.2 C)及吹胀比(BUR)是 2.0 和输出量是 10 磅/h。螺杆速度是 65 rpm,背压 1650 psi,螺杆安培数 7 amp 和平折度约 9.5 英寸。

获得的膜的厚度是 2.0 密耳(50 微米)和根据标准 ASTM 方法测量膜性能,如表 13-2 所示。

为了比较,也采用 Killion 生产线在以上的相似操作参数下制造各种市售或试验得到的齐格勒-纳塔催化无规聚丙烯树脂,该树脂也在表 1 中所示(样品 13-1-C 到 13-5-C)。也根据标准 ASTM 方法测量膜性能,如表 13-2 所示。

在表 13-3 中显示所有以上膜的膜性能。如可以从这些数据看出的那样,其中 P/E*共聚物包括至少 5 wt%乙烯的 P/E*共聚物膜的纵向(MD)撕裂大于 100 g/密耳。此外,其中的 P/E*共聚物包括至少 5 wt%乙烯的那些 P/E*共聚物膜的光雾度数值小于 10%,和 45 度光泽大于 65%。这些膜的落镖冲击强度大于 200 g。

表 13-1

树脂 I	MFR	共聚单体类型	共聚单体%
13-1-1	2		0
13-1-2	2	乙烯	3
13-1-3	2	乙烯	5
13-1-4	2	乙烯	8
13-1-1-C	2	乙烯	0.5
13-1-2-C	2	乙烯	3.2
13-1-3-C	7	乙烯	5.5
13-1-4-C	2	乙烯	3
13-1-5-C	5	1-丁烯	12

表 13-2
测试方法

测试	方法
落镖-A	ASTM D-1709
埃耳曼多夫撕裂-B	ASTM D1922
光雾度	ASTM D1003
拉伸	ASTM D882
光泽-45 度	ASTM D2457
MFR	ASTM 1238

表 13-3
膜性能比较

树脂/性能	wt% 共聚单体	MD-撕裂, g	CD-撕裂, g	落镖, g	光雾度, %	光泽-45	规格化 MD-撕裂, g/密耳
13-1-1	0	13	25	60	28	30	7
13-1-2	3	16	52	60	5.5	75	8
13-1-3	5	290	1063	640	5	74	145
13-1-4	8	740	1327	756	2	88	375
13-1-1-C	0.5	14	46	60	34	23	7
13-1-2-C	3	19	56	60	2.4	88	9
13-1-3-C	3.2	14.8	60	60	16.3	44.1	9
13-1-4-C	5.5	33	48	69	6.8	72.5	16
13-1-5-C	12	23	43	68	10	68	12

实施例 14

市售齐格勒-纳塔聚丙烯、成核的 NA-11(由 Asahi Denka 制造的亚甲基-双-(4, 6-二叔丁基苯基)磷酸钠盐)用作共混研究的基础树脂。在表 14 中所示比例下, 将各种 P/E*共聚物和市售聚丙烯树脂与 Z-N PP 熔体共混。然后将熔体共混的材料加入实施例 13 中所述的 Killion 生产线以生产吹制膜。如实施例 13 中所述测量膜性能。

在表 14 中显示这些共混膜的膜性能。通过将 P/E*共聚物共混入 Z-N PP 制备膜且包括 P/E*共聚物及在总体共混物中包含至少 5wt% 乙烯的膜的纵向撕裂大于 100 g/密耳。此外, 包含至少 5wt% 乙烯的这些 P/E*共聚物膜的光雾度值小于 10%, 45 度光泽大于 65%, 和落镖冲击强度大于 200 克。

表 14

	Ex 14-A	Ex 14-B	Ex 14-C	Comp-1	Comp-2
结果名称	H110/50% (13wt%E)	H110/50% (11wt%E)	H110/70% (11wt%E)	H110-02	H110/30% PF1140
光泽 45 度	83.4	82.1	75.8	63.6	74.3
光雾度	4.1	3.3	5.3	7.9	5.1
落镖 A	486.0	433.5	600.5	60.0	60.0
CD-撕裂	500.7	546.0	758.2	38.7	118.0
厚度	2.8	3.0	2.7	1.9	1.8
规格化 CD- 撕裂,g	181.2	185.5	285.2	20.1	65.1
MD-撕裂,g	582.8	1065.0	696.4	16.0	17.2
厚度,密耳	2.95	2.84	2.66	1.95	1.58
规格化 MD- 撕裂,g	197.7	377.6	265.4	8.3	11.0

H10 是包含 0.5 wt% 乙烯, MFR 为 2 和由 1000 ppmNA-11 成核的 Z-N 无规 PP。

PF1140 是由 The Dow Chemical Company 制造的, 密度为 0.896 g/cc 和 MI 为 1.6 的乙烯-辛烯共聚物。

实施例 15

表 15-1 和 15-2 及图 21 和 22 中的数据显示的是当连接到另一个本发明的膜或聚乙烯膜时, 本发明的膜显示所需的粘附性能。膜具有 A/B 结构且 A 层构成膜的 15 wt%。膜是 23-27 微米厚。A 层是粘附层。根据 ASTM D4649 测试膜的粘附。

表 15-1 显示当用第一膜的 A 层接触第二膜的 B 层来测试两个 A/B 膜时的粘附值。规格化粘附值以得到膜 Nos.15-1-AB 和 15-2-AB 的 100%粘附值。

识别为 PP-0125、1952、0136、1734 的树脂是使用催化剂 J 在溶液聚合方法中制备的 P/E*共聚物。Attane SC 4106 是 MFR 为 3.3 g/10

min 和密度为 0.912g/cc 的聚乙烯树脂, 和 Attane SC 4107 是 MFR 为 4 g/10 min 和密度为 0.904g/cc 的聚乙烯树脂。DOWLEX SC 2106 是 MFR 为 3.3 g/10 min 和密度为 0.917 g/cc 的聚乙烯树脂。所有三个 MFR 在 190C 下测量和由 The Dow Chemical Company 制造。

表 15-1
粘附性能, B/A-B/A 测试

膜 No.	树脂 A	树脂 B	粘附%
15-1-AB	Attane SC 4106	DOWLEX SC 2106	100
15-2-AB	Attane SC 4107	DOWLEX SC 2106	100
15-3-AB	PP-0125 (5%E; MFR 8)	DOWLEX SC 2106	83
15-4-AB	PP-1952 (8%E; MFR 8)	DOWLEX SC 2106	147
15-5-AB	PP-0136 (3%E; MFR25)	DOWLEX SC 2106	112
15-6-AB	PP-1734 (11%E; MFR25)	DOWLEX SC 2106	374

表 15-2 显示用第一膜的 A 层接触第二膜的 A 层来测试两个 A/B 膜结构时的粘附值。规格化粘附值以得到膜 Nos.15-1-AA 和 15-2-AA 的 100%粘附值。

表 15-2
粘附性能, B/A-A/B 测试

膜 No.	树脂 A	粘附%
15-1-AA	Attane SC 4106	100
15-2-AA	Attane SC 4107	100
15-3-AA	PP-0125 (5%E; MFR 8)	68
15-4-AA	PP-1952 (8%E; MFR 8)	134
15-5-AA	PP-0136 (3%E; MFR 25)	103
15-6-AA	PP-1734 (11%E; MFR 25)	500

实施例 16 和 17:含 P/E*的密封剂组合物

以下实施例显示本发明 P/E*聚合物作为用于密封应用的密封剂组合物的用途。密封剂应用包括,但不限于,膜、层压材料、和用于这样应用的其它制品如双轴取向聚丙烯膜工艺 (BOPP)膜密封剂、流延膜密封剂、用于各种膜和层压材料结构的结合层,如袋子、麻布袋、外套、表示接触保护物、和快餐容器。膜可以是单层或多层和可以由各种方法,如吹制膜工艺、压延膜工艺、流延膜工艺、BOPP、拉幅机膜工艺、和片材和型材挤出工艺形成。

密封剂组合物可以仅由 P/E*聚合物组成,或可以由与其它 α -烯烃均聚物和/或共聚物共混的 P/E*聚合物组成。要与 P/E*聚合物共混的优选 α -烯烃聚合物是丙烯均聚物、丙烯和如下其它 α -烯烃的共聚物:如乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基戊烯、1-庚烯、和 1-辛烯。

当单独用于密封剂组合物时, P/E*聚合物优选含有至少 3wt% 衍生自乙烯的单元,更优选至少 5wt% 衍生自乙烯的单元,进一步更优选约 6 wt% -10 wt%衍生自乙烯的单元,最优选约 7 wt %-9 wt%衍生自乙烯的单元。

当与另一种丙烯乙烯共聚物共混时,共混物优选含有约 4 wt% -9 wt%衍生自乙烯的单元,更优选,约 5 wt%-9 wt%衍生自乙烯的单元,和 P/E*聚合物优选含有约 7 wt%-15 wt%衍生自乙烯的单元,更优选约 8 wt%-14 wt%衍生自乙烯的单元,进一步更优选约 9 wt%-13 wt%衍生自乙烯的单元,最优选约 10 wt%-12 wt%衍生自乙烯的单元。

对于如下实施例,使用"JB 仪器热粘性测试方法"测量膜的热粘性,该方法在密封件有机会完全冷却(结晶)之前测量要求分离密封件的力。此测试模拟在密封件有机会完全冷却之前材料进入小袋或袋子的填充。

"JB 仪器热粘性测试方法"是使用 JB 仪器热粘性测试仪根据如下条件物测试方法:

试样宽度:	25.4mm
密封时间:	0.5 秒
密封压力:	0.27N/mm/mm

延迟时间:	0.2 秒
剥离速度:	250mm/秒
每个温度的取样品数目	5
温度增量:	5°C

使用"JB 仪器热密封强度测试方法"测量样品膜的热密封强度,设计该方法以在材料完全冷却到 23°C之后要求分离密封件的力量。在测试之前将膜样品曝露于 50%的相对湿度和 23°C的温度最少 24 小时。

使用 Instron 拉伸测试仪型号#1122 根据如下测试条件测量膜样品的密封强度:

拉动方向:	对密封件的 90°
十字头速度:	500mm/分钟
满刻度负荷:	5kg
样品数目/临界值	1%的 FSL
断裂标准:	80%
线规长度:	2.0 英寸(50.8 毫米)
样品宽度:	1.0 英寸(25.4 毫米)

热密封起始温度定义为对于 2 磅/in (0.4 Kg/cm)密封强度的最小温度。

实施例 16 和 17 的所有膜是根据实施例 13 和 14 中给出的描述制备的吹制膜。

如下树脂用于实施例 16 和 17:

A. P/E*S1 是包含 3wt%衍生自乙烯的单元和如在 USP 5,977,251 中所述采用催化剂 J 使用环流聚合工艺制备的丙烯乙烯共聚物。

B. P/E*S2 是包含 5wt%衍生自乙烯的单元和如在 USP 5,977,251 中所述采用催化剂 J 使用环流聚合工艺制备的丙烯乙烯共聚物。

C. P/E*S3 是包含 8wt%衍生自乙烯的单元和如在 USP 5,977,251 中所述采用催化剂 J 使用环流聚合工艺制备的丙烯乙烯共聚物。

D. P/E*S4 是包含 11wt%衍生自乙烯的单元和如在 USP 5,977,251 中所述采用催化剂 J 使用环流聚合工艺制备的丙烯乙烯共聚物。

E. P/E*S5 是包含 13wt%衍生自乙烯的单元和如在 USP 5,977,251

中所述采用催化剂 J 使用环流聚合工艺制备的丙烯-乙烯共聚物。

F. H308-02Z 是购自 The Dow Chemical Company, 含有 0.5wt% 衍生自乙烯的单元的 Z-N 催化的丙烯和乙烯的无规共聚物。含有小于 1wt% 衍生自乙烯的单元的丙烯-乙烯共聚物以下有时称为"微小-无规丙烯-乙烯共聚物"。

G. SR256M 是购自 Basell, 含有 3wt% 衍生自乙烯的单元的 Z-N 催化的丙烯和乙烯的无规共聚物。这些类型的无规共聚物通常称为"RCP PP"。

H. PF1140 是熔融指数为 1.6 和密度为 0.896 g/cc 的单点催化的乙烯/1-辛烯共聚物和该共聚物购自 The Dow Chemical Company。

I. H110-02Z 是含有 0.5wt% 衍生自乙烯的单元和 1000 ppm NA-11 成核剂(购自 Asahi-Denka)的 Z-N 催化的丙烯和乙烯无规共聚物, 该共聚物购自 The Dow Chemical Company。

实施例 16: P/E*密封剂

参考图 23, 可以看出含有 5wt% 衍生自乙烯的单元的 P/E*树脂比典型的 Z-N-催化丙烯-乙烯共聚物(称为 3 和 5 wt% E, ZNPP)具有更好的热密封行为, 和甚至比含有 12wt% 衍生自 1-丁烯单元的 Z-N-催化丙烯-1-丁烯共聚物(称为 12 wt% B, ZNPP)显示更好的热密封行为。令人惊奇地, P/E*树脂显示 100C 的热密封起始温度。

参考图 24, 可以看出 P/E*树脂的热粘性窗比典型的 Z-N-催化丙烯- α -烯烃共聚物宽。

实施例 17: P/E*/ α -烯烃聚合物共混物

参考图 25, 可以看出 Z-N-催化微小-无规丙烯-乙烯共聚物和乙烯/1-辛烯共聚物的共混物的热密封行为正常地根据共混物的组分重量平均值而表现。特别地, 与单独微小无规的热密封起始温度比较, 这样共混物的热密封起始温度正常较为降低。

参考图 26 图 27, 可以看出当与微小-无规丙烯-乙烯共聚物共混时, P/E*聚合物并不遵循正常的共混规则。可以从图 26 和 27 看出 P/E*共聚物与丙烯均聚物和与微小-无规丙烯-乙烯共聚物的共混物的热密封

行为,对 P/E*共聚物的乙烯含量和/或组成共混物的 P/E*共聚物数量相对不敏感。

图 28 显示当共混物中 P/E*共聚物的 wt%增加时,共混物的模量降低。图 26-28 一起显示可以采用具有相对高热密封起始温度的 P/E*共聚物制备更低模量密封剂组合物。更低的模量导致刚性更低的制品的制造。对于蒸馏器应用和其中要求更高热密封起始温度,但不需要刚性密封区域的类似应用,这是特别重要的。

现在参考图 29 和 30,可以看出与无规丙烯-乙烯共聚物比较,以及与微小-无规丙烯-乙烯共聚物与 P/E*共聚物的共混物比较,P/E*共聚物与含有大于 1wt%衍生自乙烯的单元的无规丙烯-乙烯共聚物的共混物具有极大降低的密封起始温度。

图 31 显示将成核剂,例如 NA-11,优选地加入到两种或更多种 P/E*共聚物的共混物中,以改进这样共混物的热密封行为。这样的成核剂主要降低密封起始温度同时保持密封强度。

图 32 显示衍生自乙烯的单元重量百分比为 5.5-6.5 wt%的 P/E*共聚物的共混物具有非常好的热粘性性能。

图 32 和 33 显示与含有大于 2wt%衍生自乙烯的单元的无规丙烯-乙烯共聚物比较,P/E*共聚物与微小-无规丙烯-乙烯共聚物的共混物在更高温度下具有良好的热粘性性能,但在更低温度下具有更差的热粘性性能。

实施例 18

测试根据实施例 13 描述制备的膜的氧气渗透率(O_2 渗透率)和水汽透过率(WVTR)。根据 ASTM D3985-81 在 1%的 O_2 浓度下,在 1 个大气压下在 23°C 下测量 O_2 渗透率。根据 ASTM F 1249-90 在 37.8°C 下测量 WVTR。结果见表 18。

如可以从表 18 看出的那样,与具有同等乙烯水平的对比 Z-N 催化丙烯-乙烯共聚物比较,本发明的 P/E*聚合物具有相对更高的 WVTR 和 O_2 渗透率。增强的渗透率对于利用更高 O_2 渗透率和 WVTR 的膜应用,如新鲜生产品缠绕是特别有益的。

表 18

P/E* 乙烯%wt	O ₂ 渗透率 cc-Mil/100in ² x 天@23°C	WVTR gm-Mil/100in ² x 天@37.8°C
0%	----	0.76
5	394	1.9
8	707	2.68

实施例 19

相信与具有同等数量衍生自乙烯的单元的对比齐格勒-纳塔(Z-N)催化丙烯-乙烯共聚物比较, P/E*聚合物会具有更低的收缩起始温度。除对于 P/E*聚合物列出的其它物理性能以外, 这会导致可在更低温度下操作的收缩膜。例如, 这对于食品包装准备过程可能是有利的。对于此应用的收缩起始温度定义为在横向(CD)或纵向(MD)导致至少 20% 收缩的温度, 根据 ASTM 2732 测量该收缩。

P/E*聚合物与聚烯烃(特别是聚乙烯)的良好相容性和 P/E*聚合物优异的光学性能(与典型 Z-N-催化的聚丙烯比较)导致用于收缩膜应用的 P/E*聚合物与聚烯烃的有利共混物。特别地, 与对比 Z-N-催化的丙烯-乙烯共聚物比较, P/E*聚合物与低密度聚乙烯(LDPE)的共混物会提供具有更平衡的光学性能和收缩性能的收缩膜。

此外, 以上说明的相同优点应用于多层结构(如多层膜结构), 其中不将 P/E*聚合物和聚烯烃共混在一起, 但包含有多层结构的相邻层中。

尽管已经以相当的详细程度描述了本发明, 此详细情况用于说明的目的。可以对以上所述的本发明进行许多变化和改进而背离所附权利要求中描述的本发明的精神和范围。以上确定的所有公开文献, 具体地包括所有的 U. S. 专利和允许的 U. S. 专利申请在此全文引入作为参考。

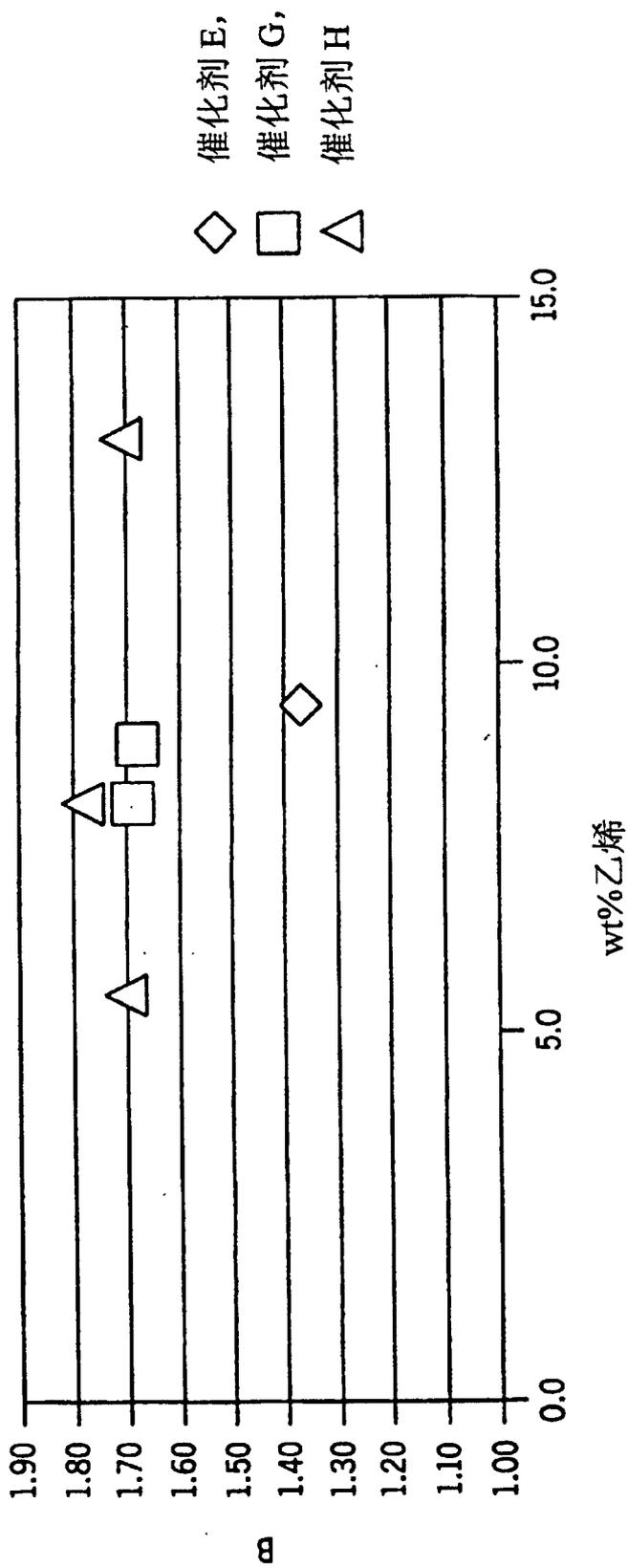


图 1

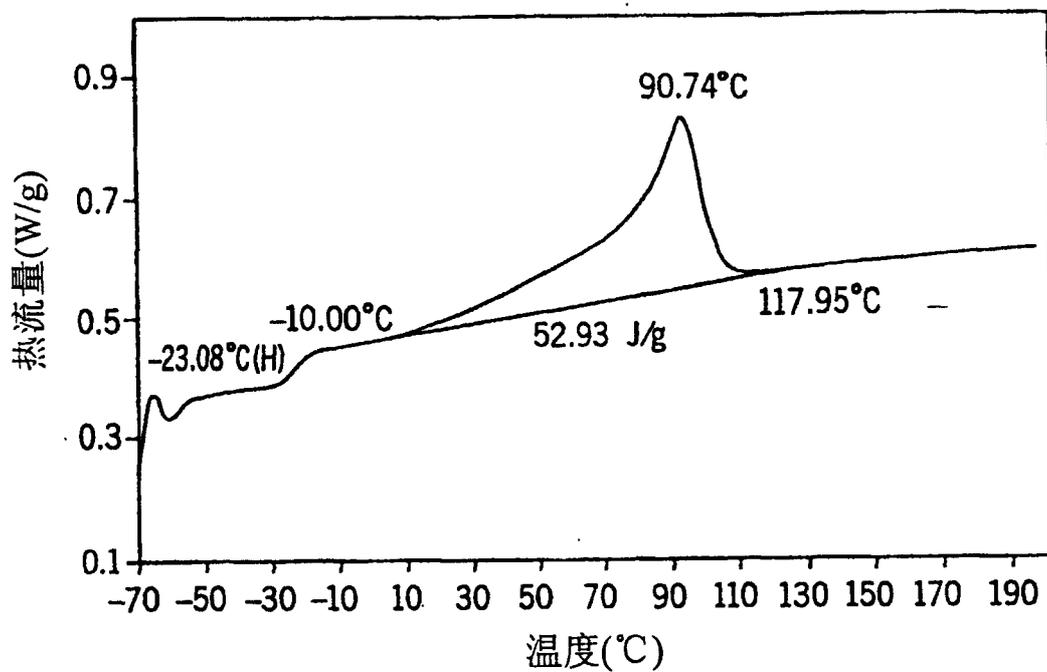


图 2A

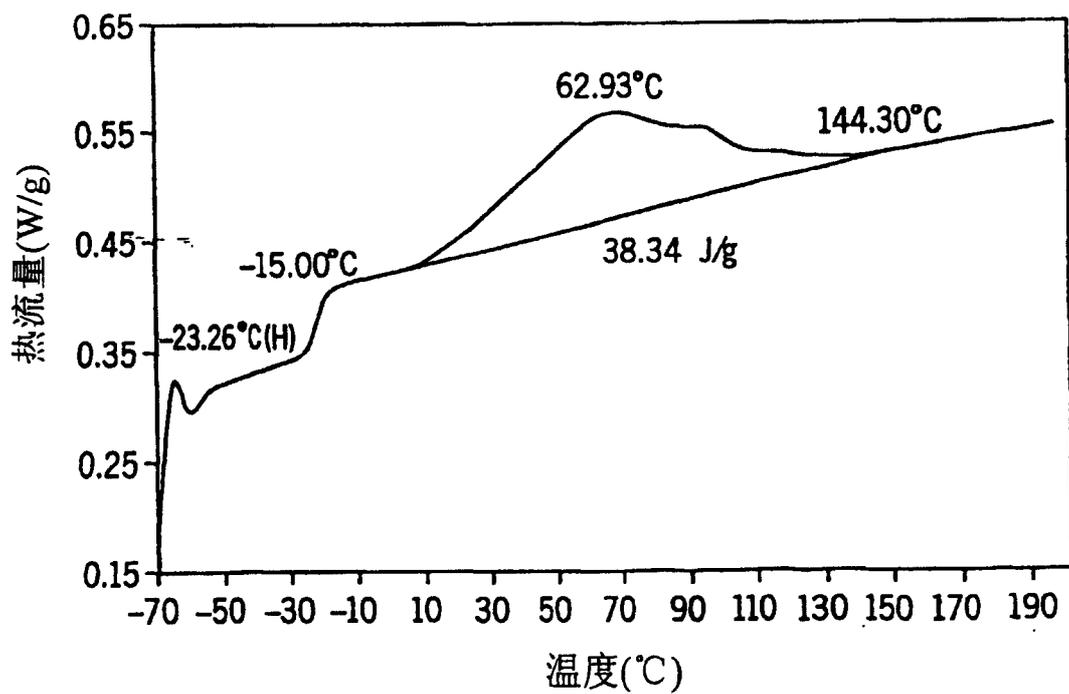


图 2B

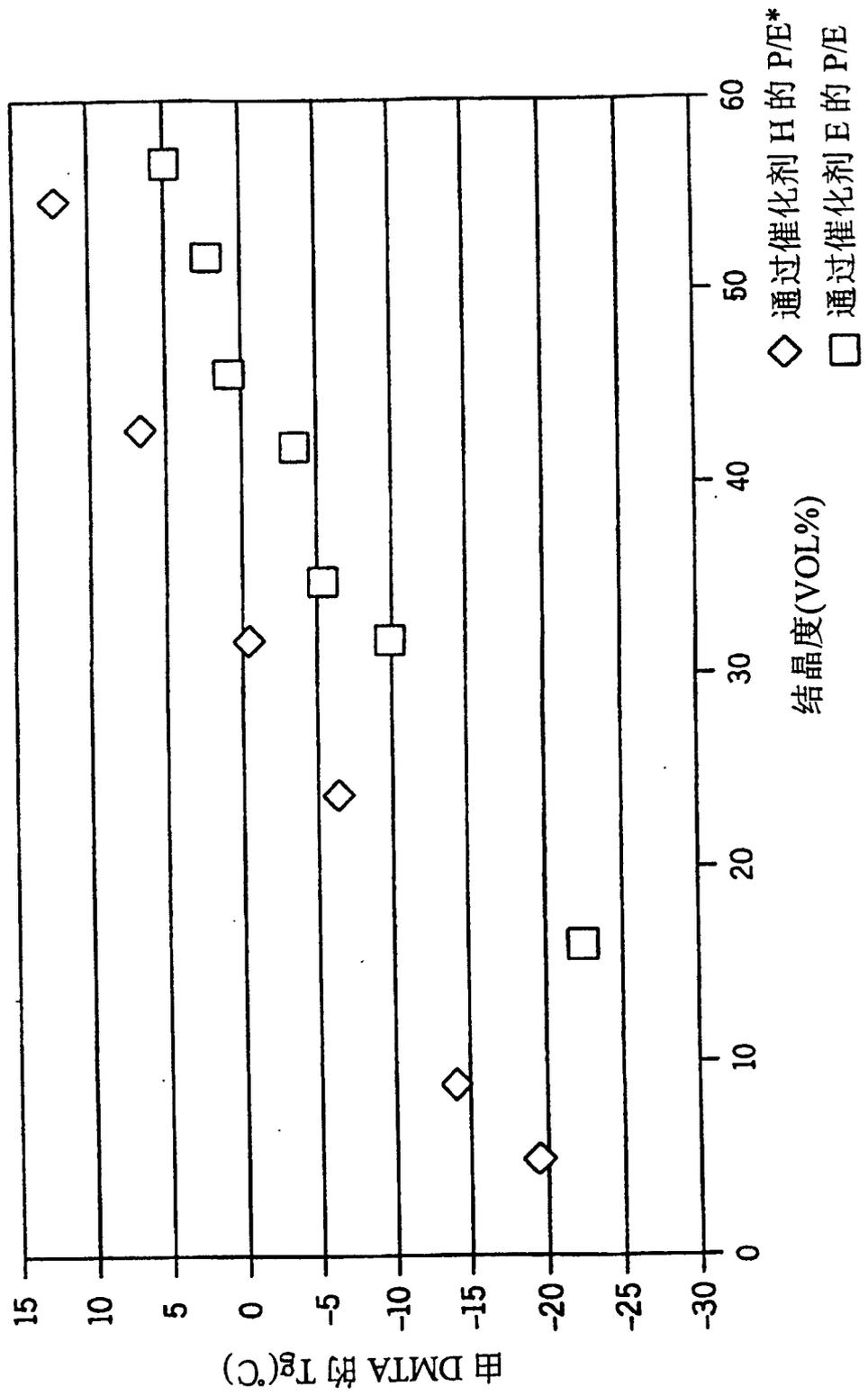


图 3

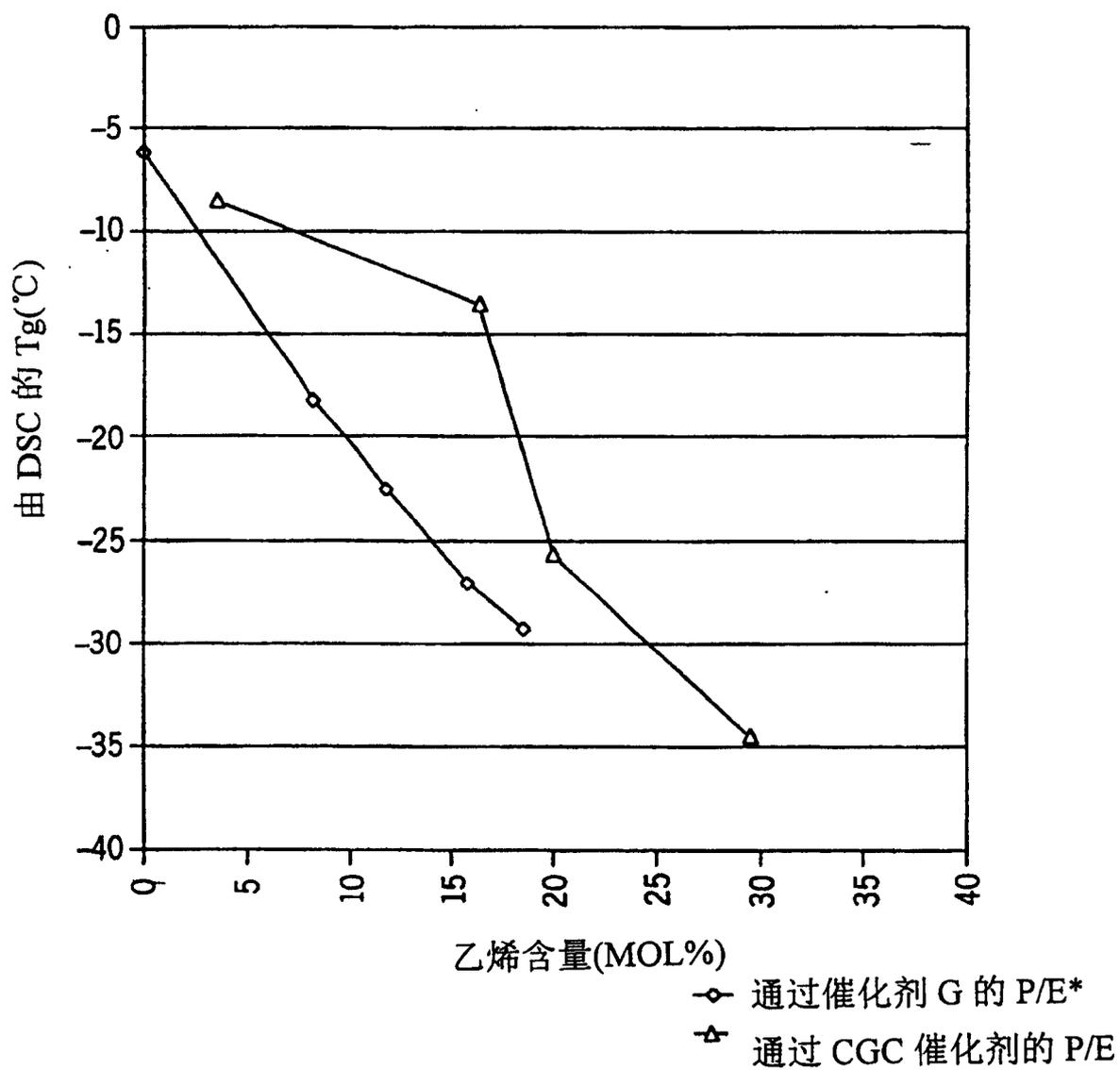


图 4

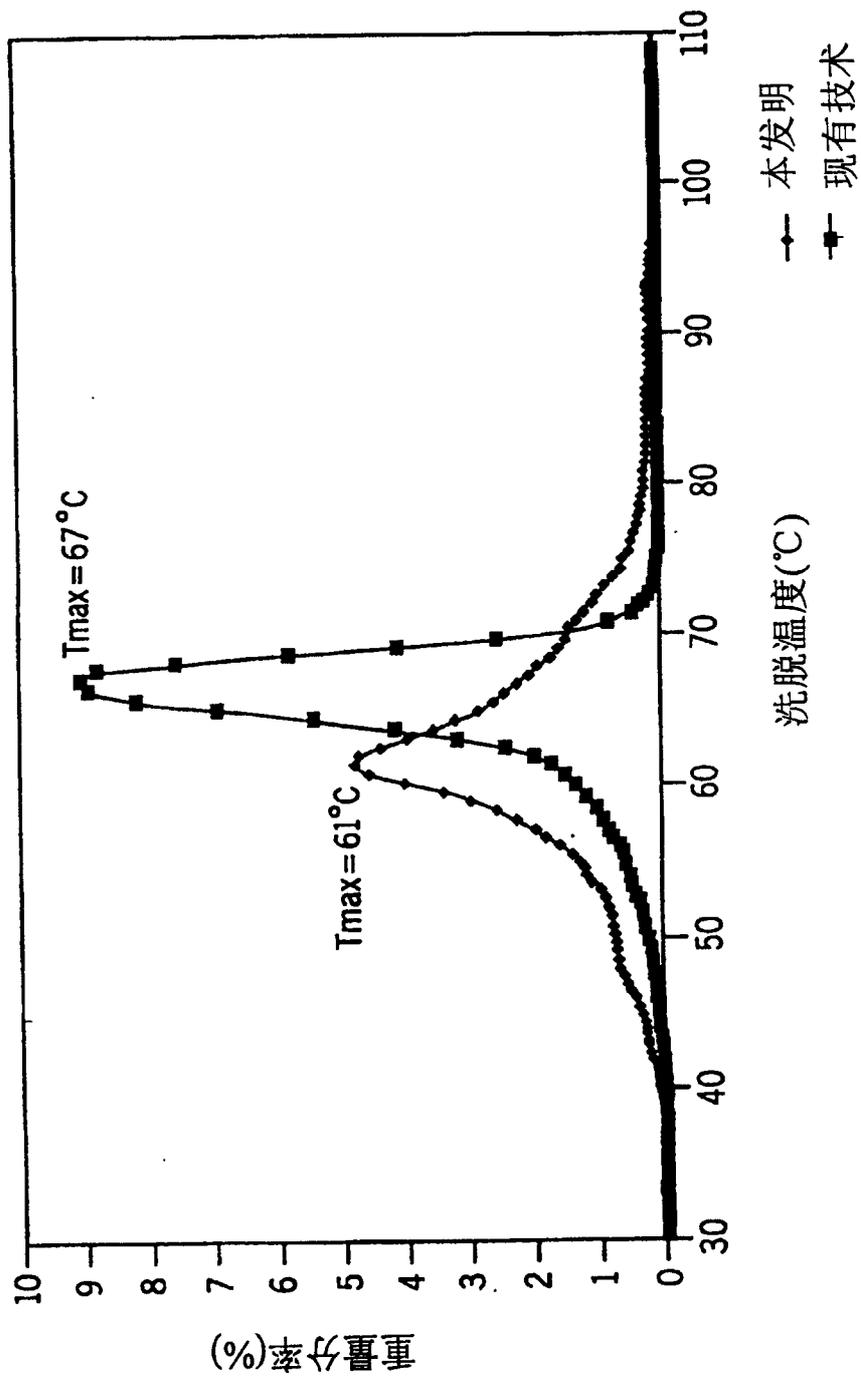


图 5

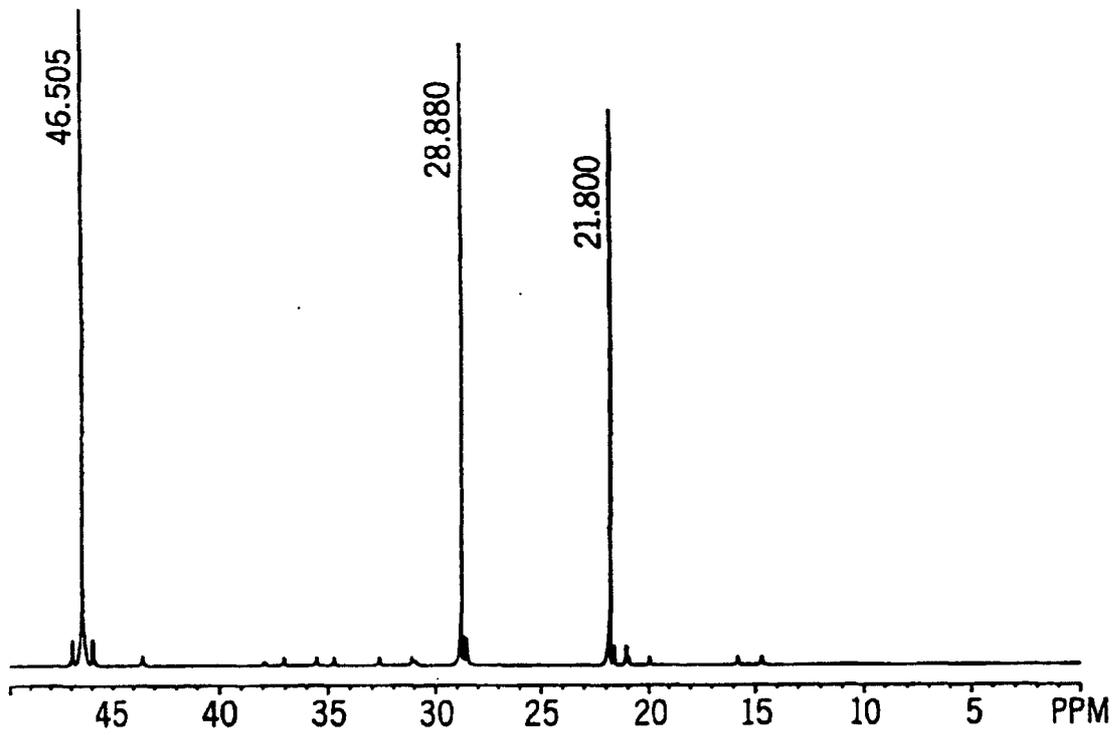


图 6

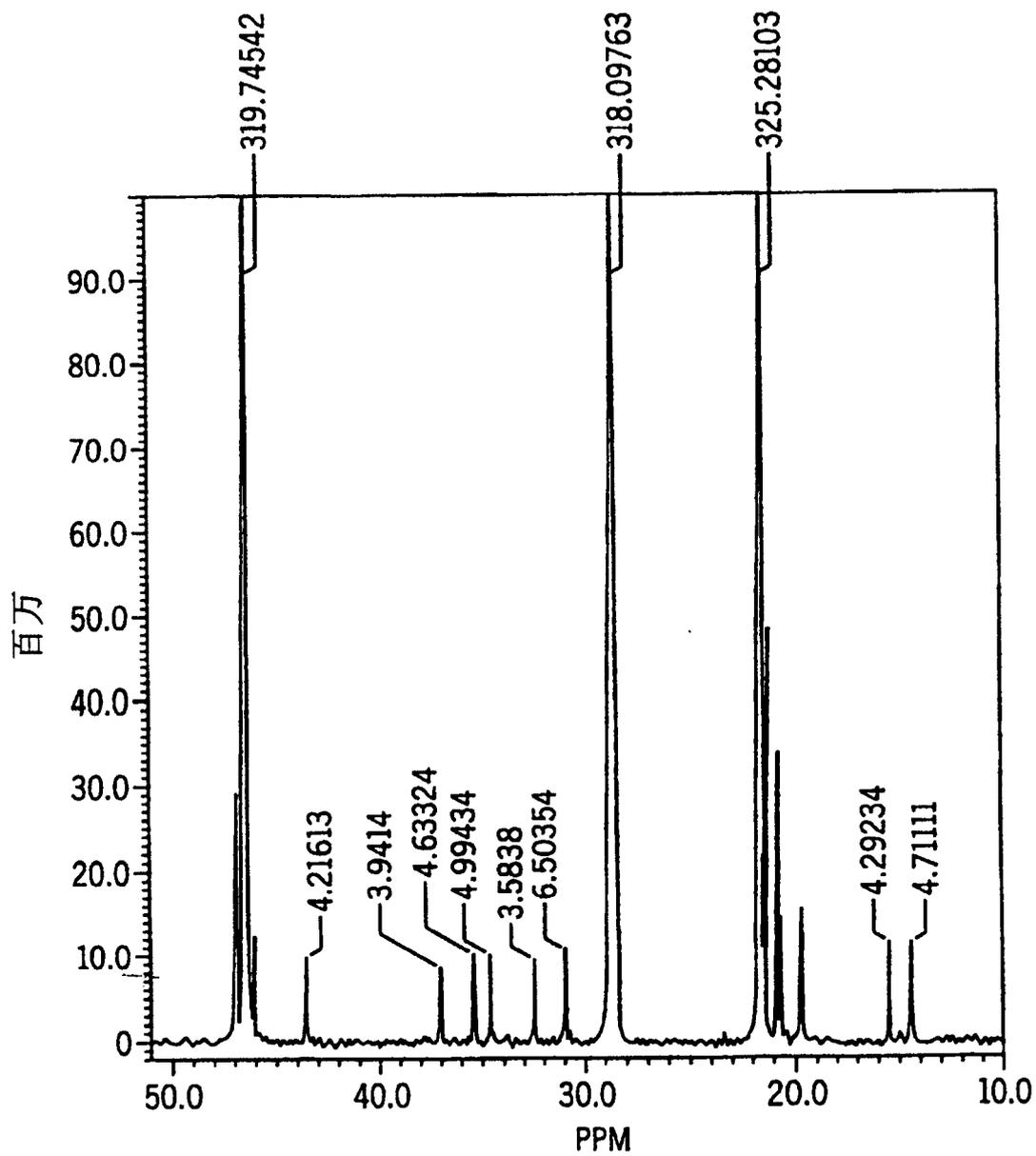


图 7

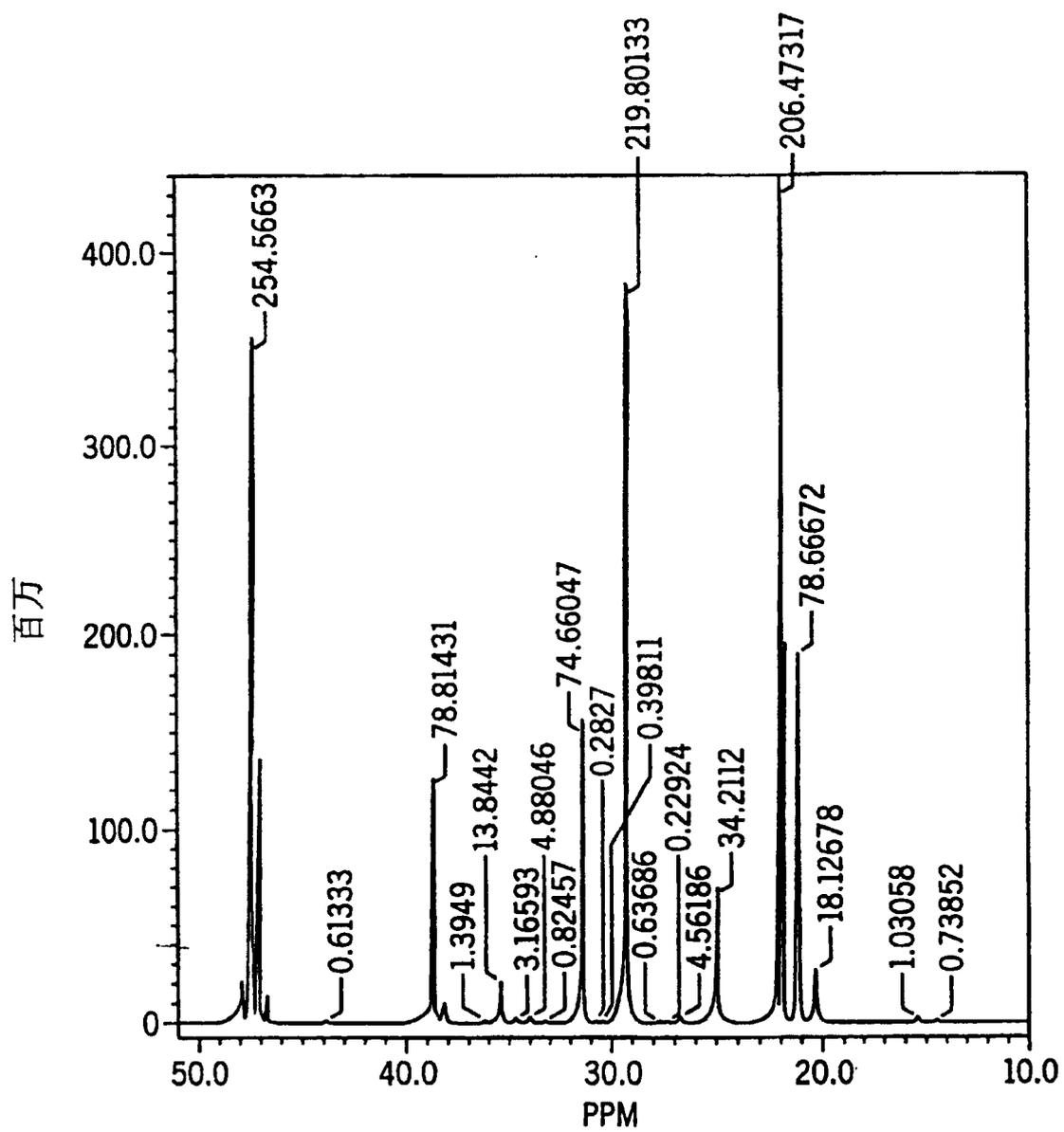


图 8

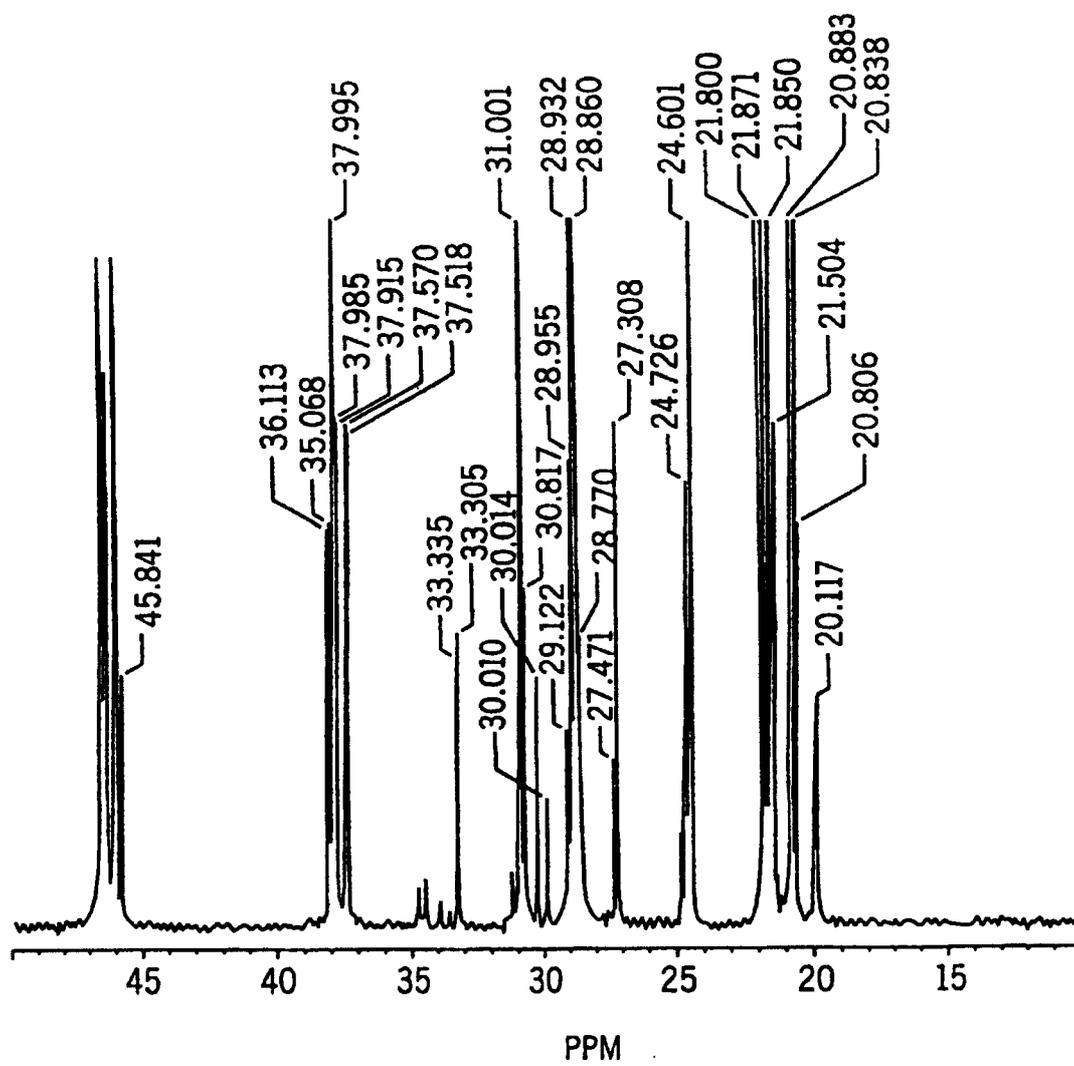


图 9

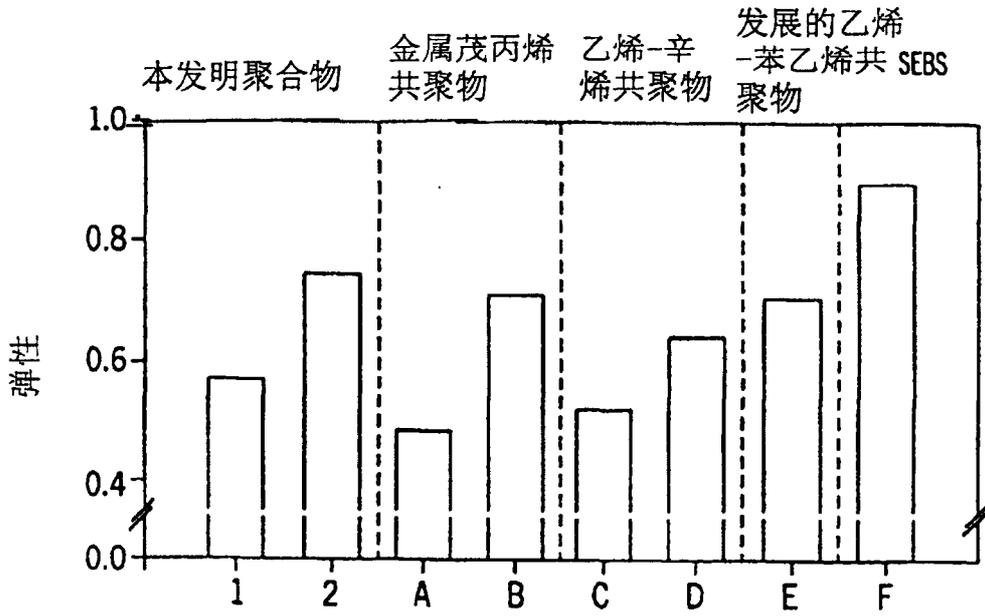


图 10

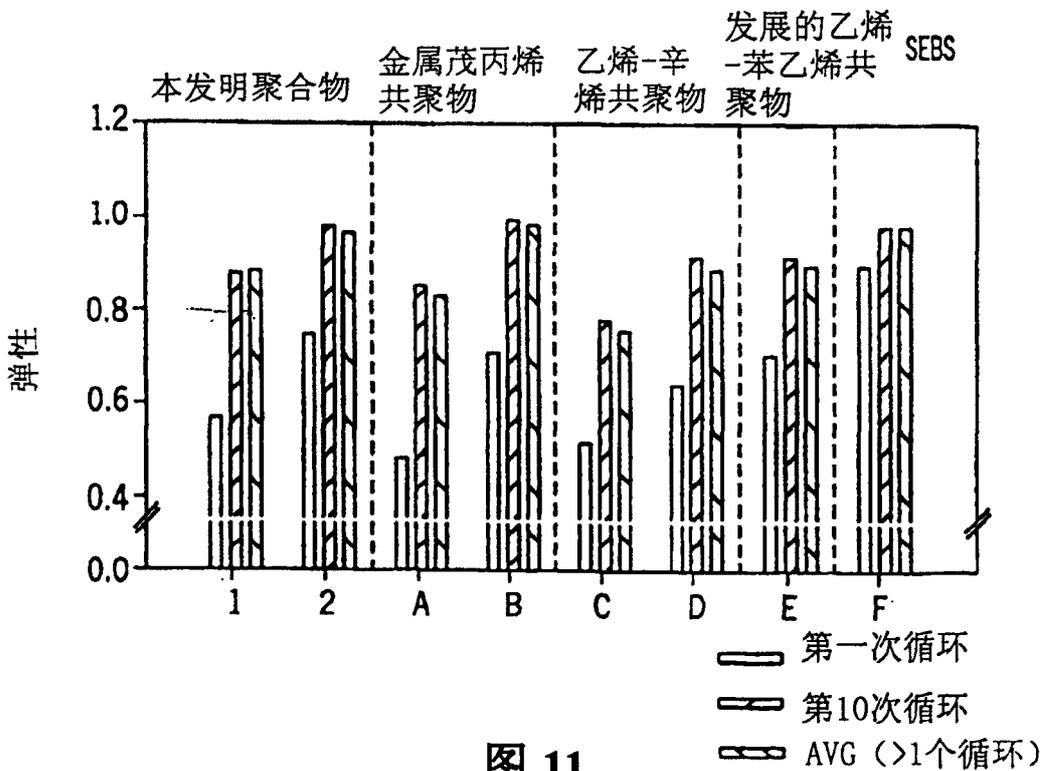


图 11

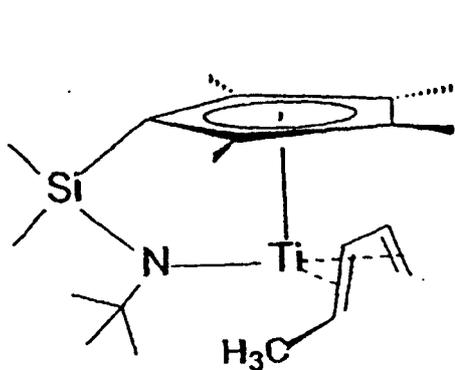


图 12A

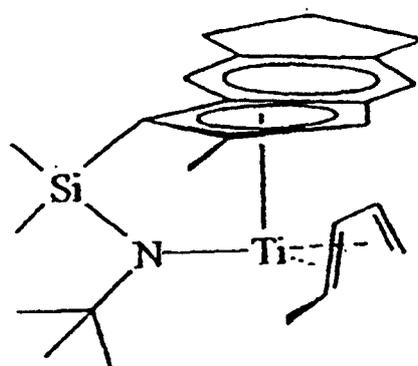


图 12B

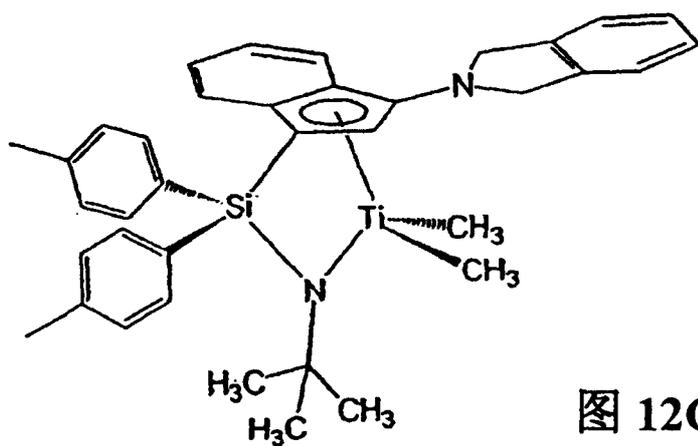


图 12C

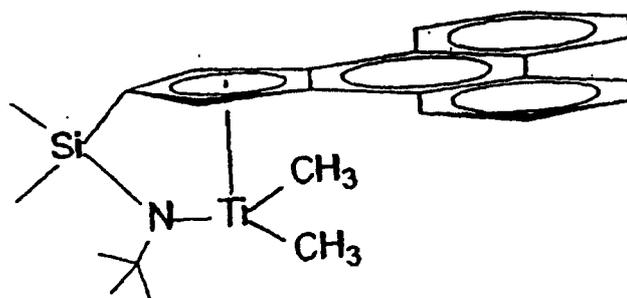


图 12D

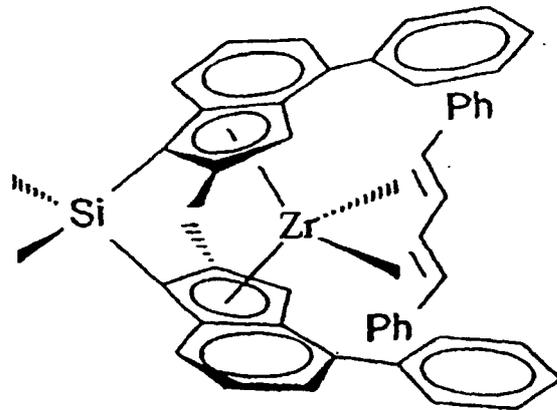


图 12E

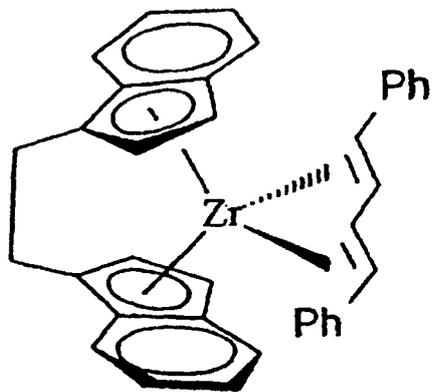


图 12F

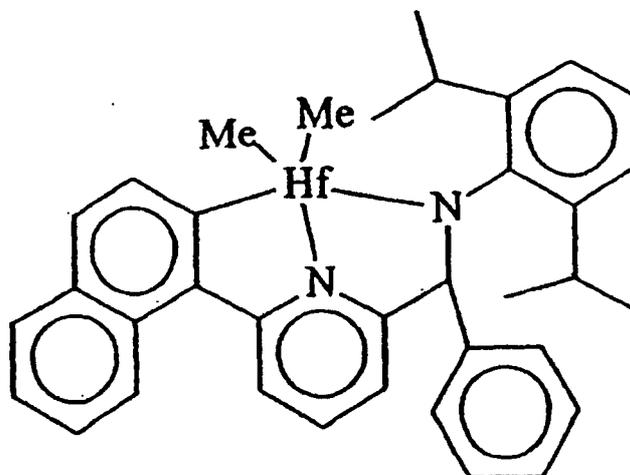


图 12G

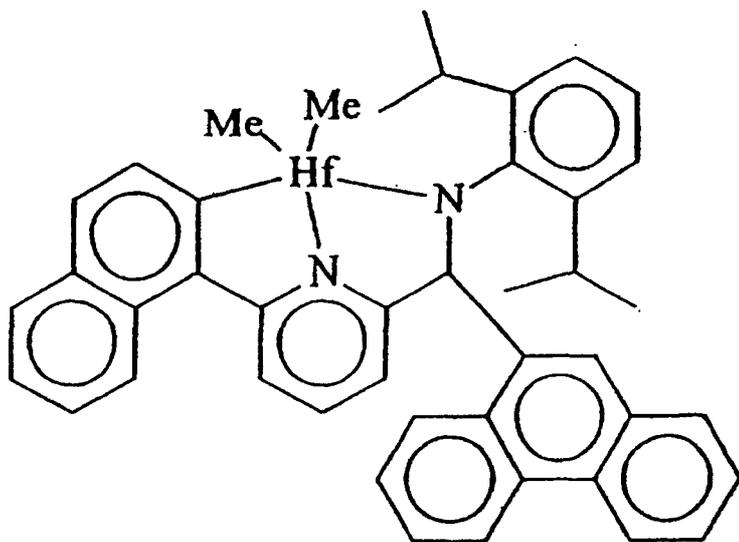


图 12H

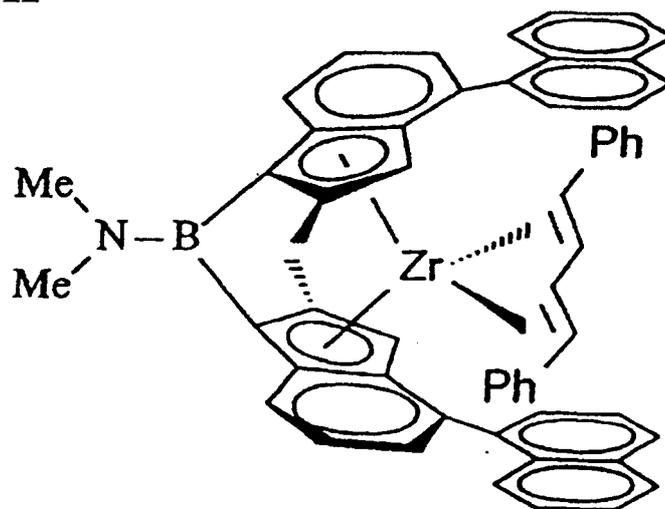


图 12I

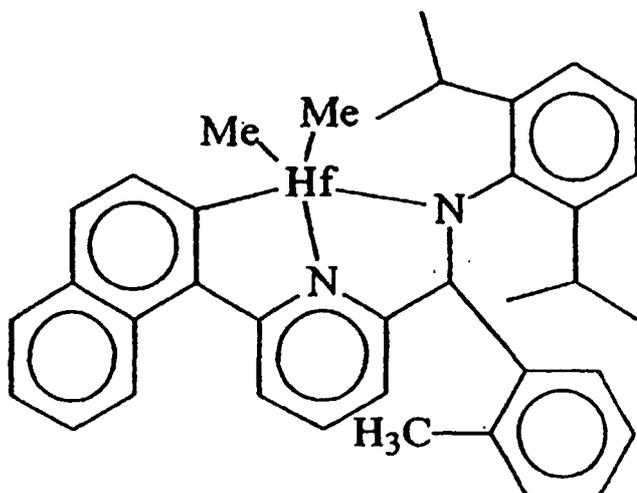


图 12J

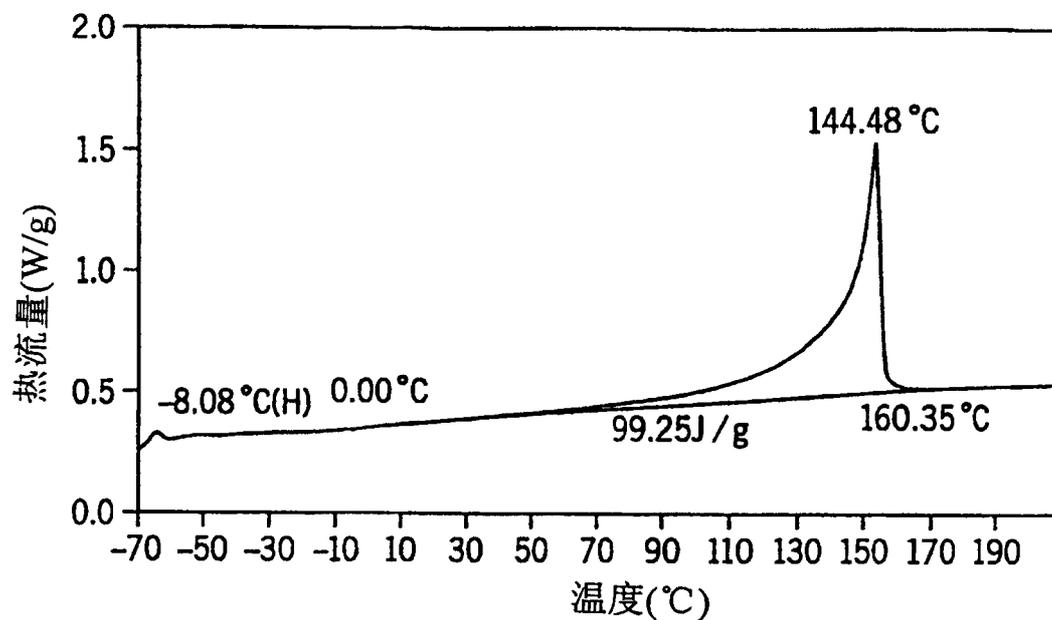


图 13A

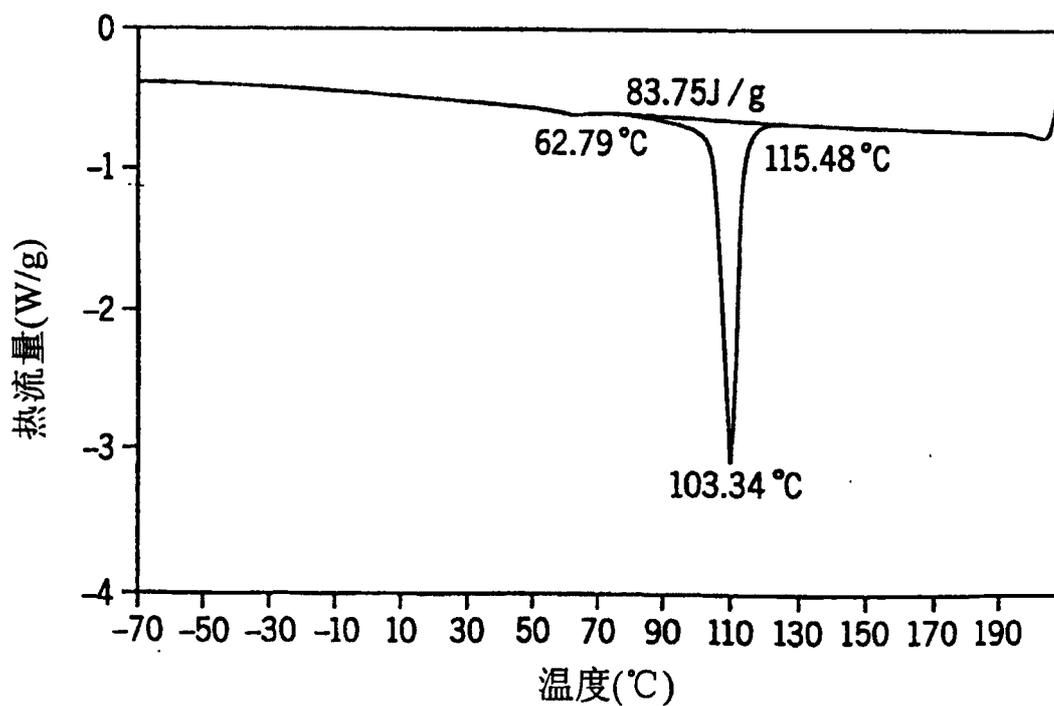


图 13B

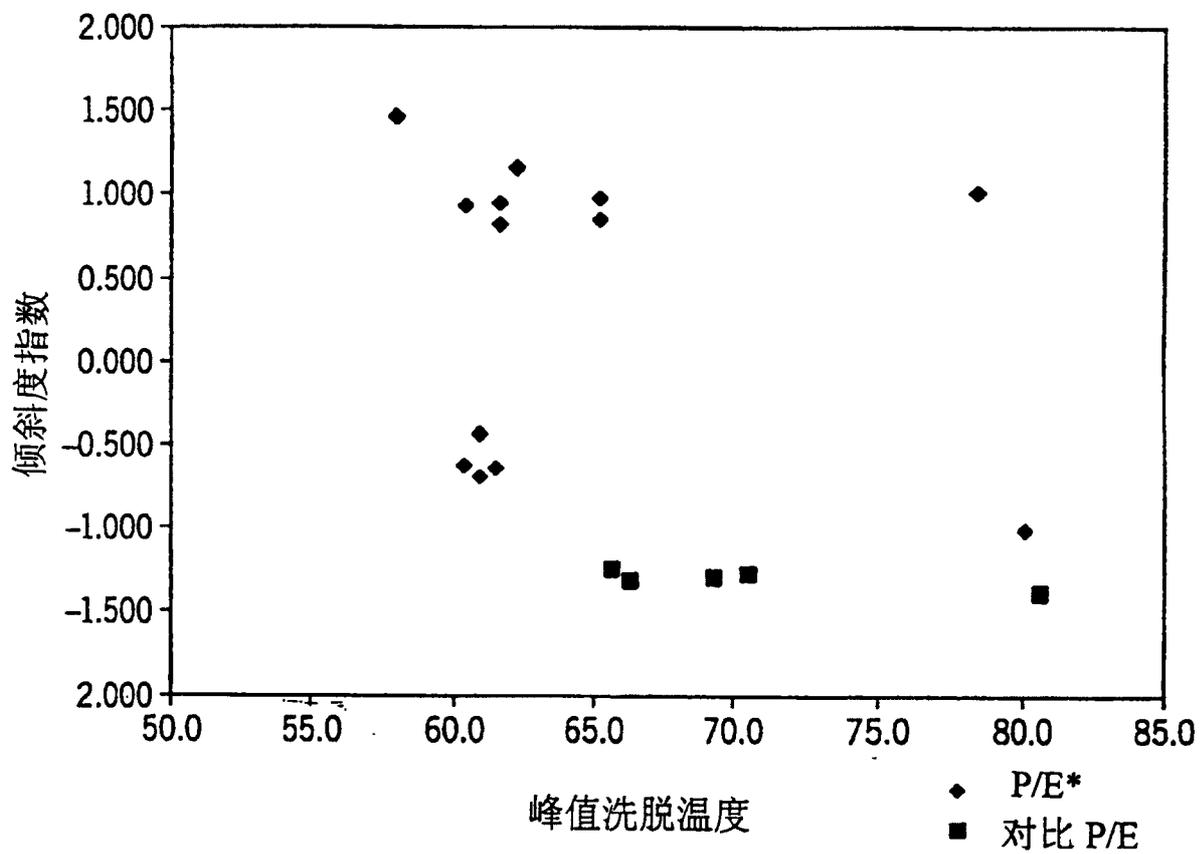


图 14

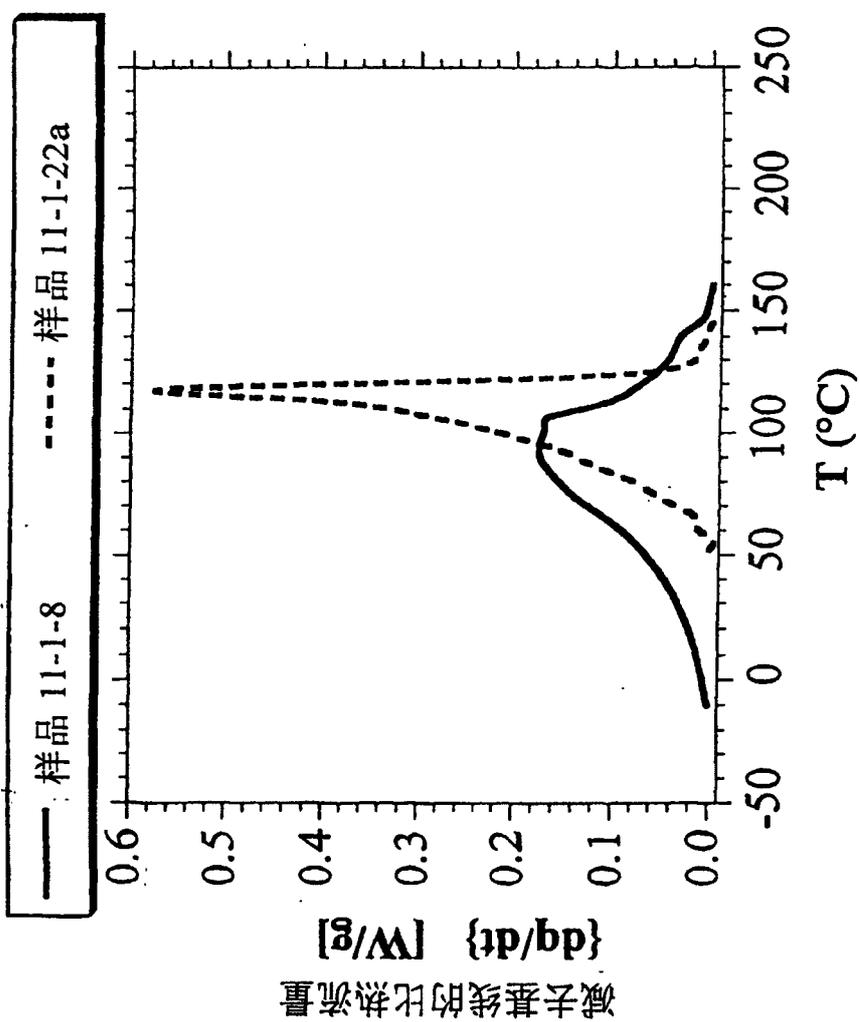


图 15

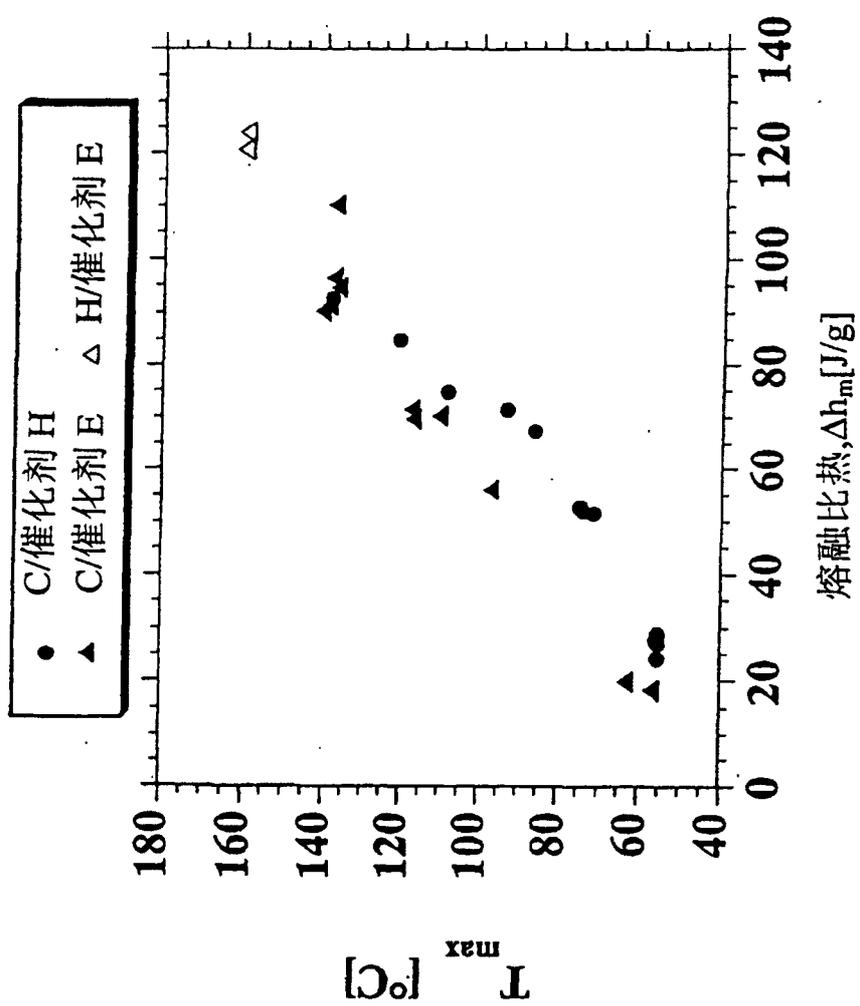


图 16

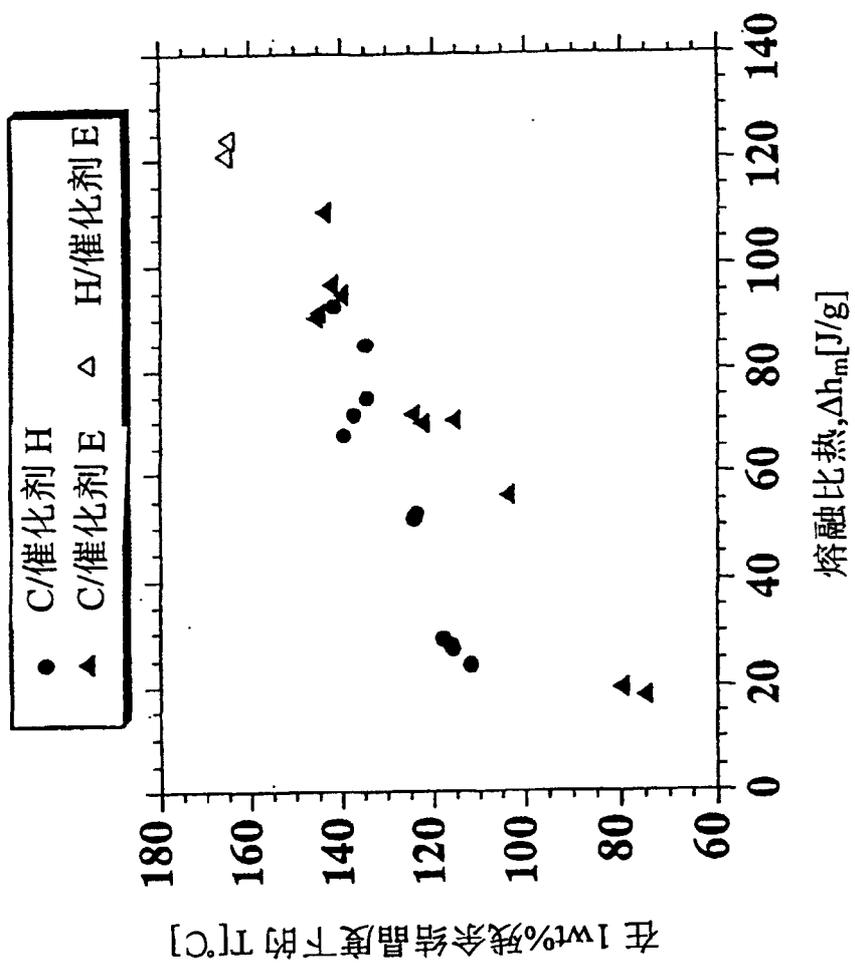


图 17

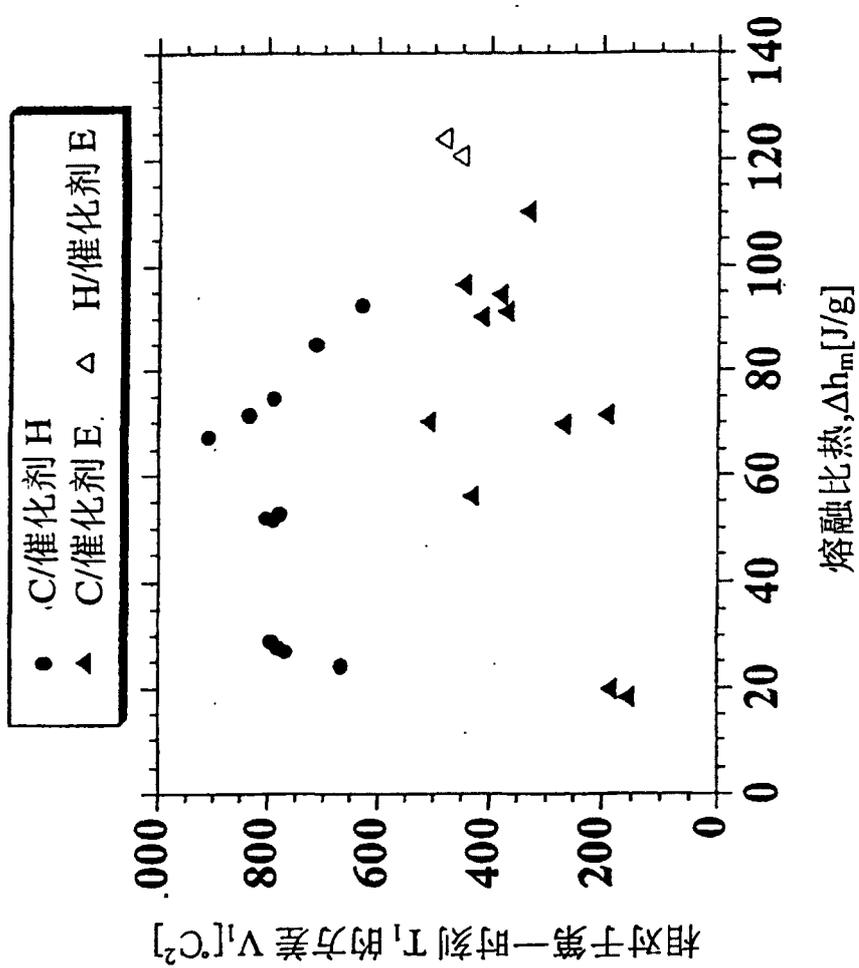


图 18

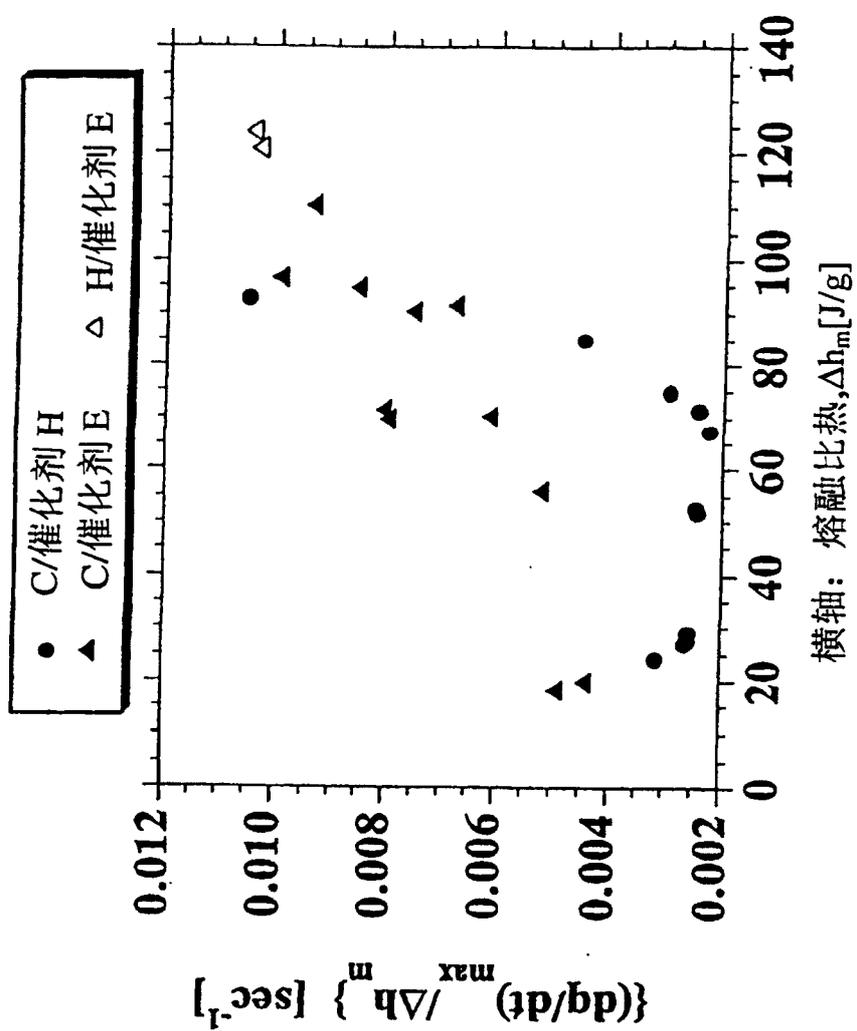


图 19

丙烯/乙烯共聚物(C)和丙烯均聚物(H)的最终熔融速率

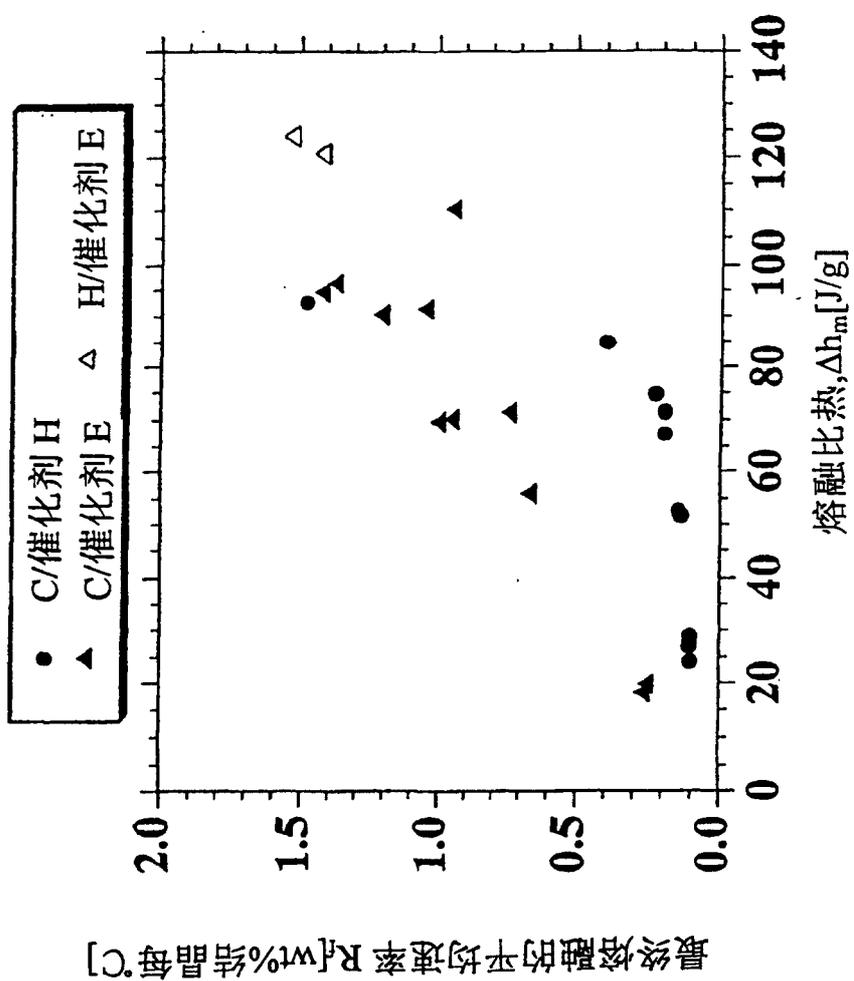


图 20

粘附数据(A/B)

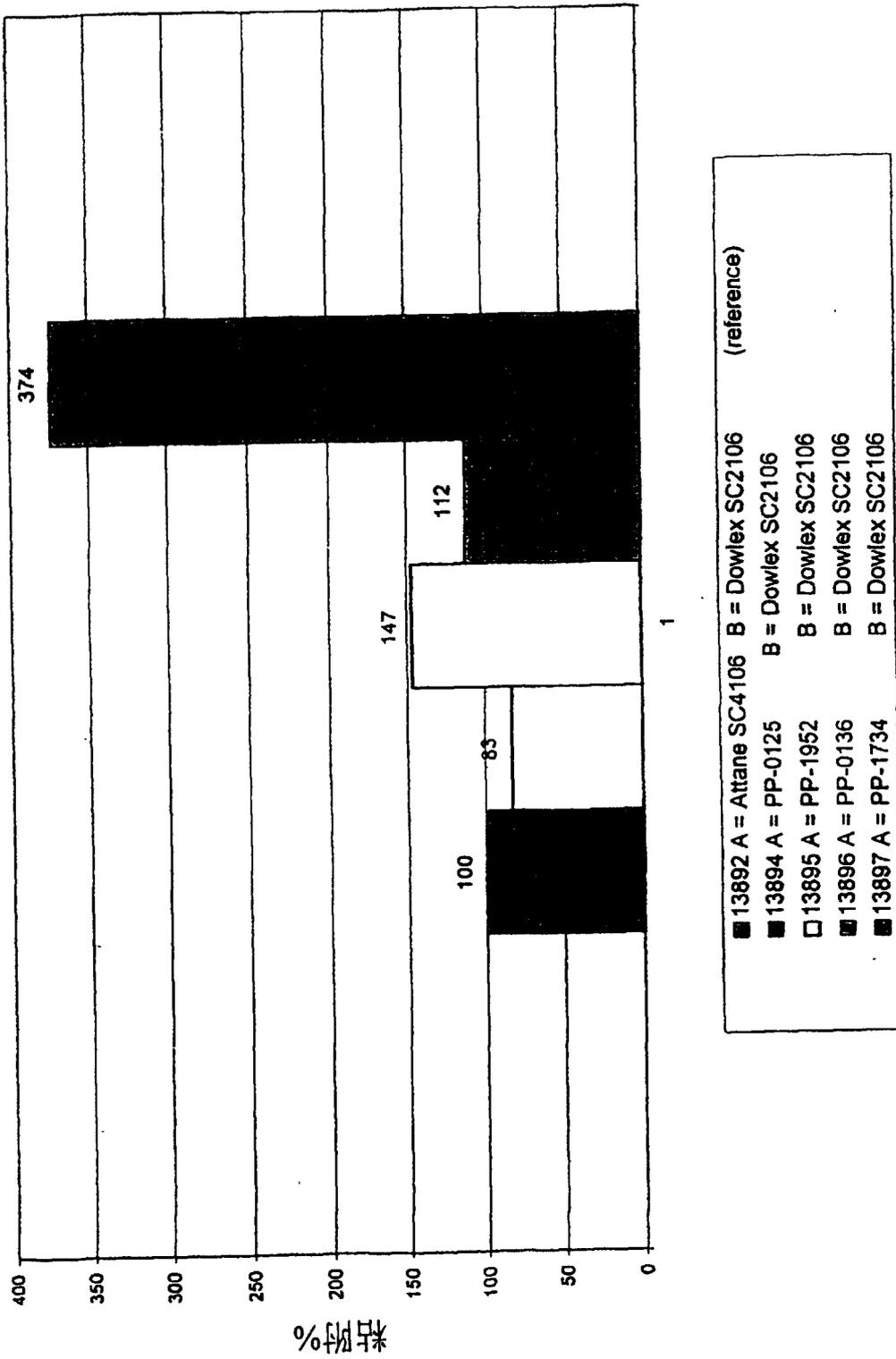


图 21

粘附数据(A/A)

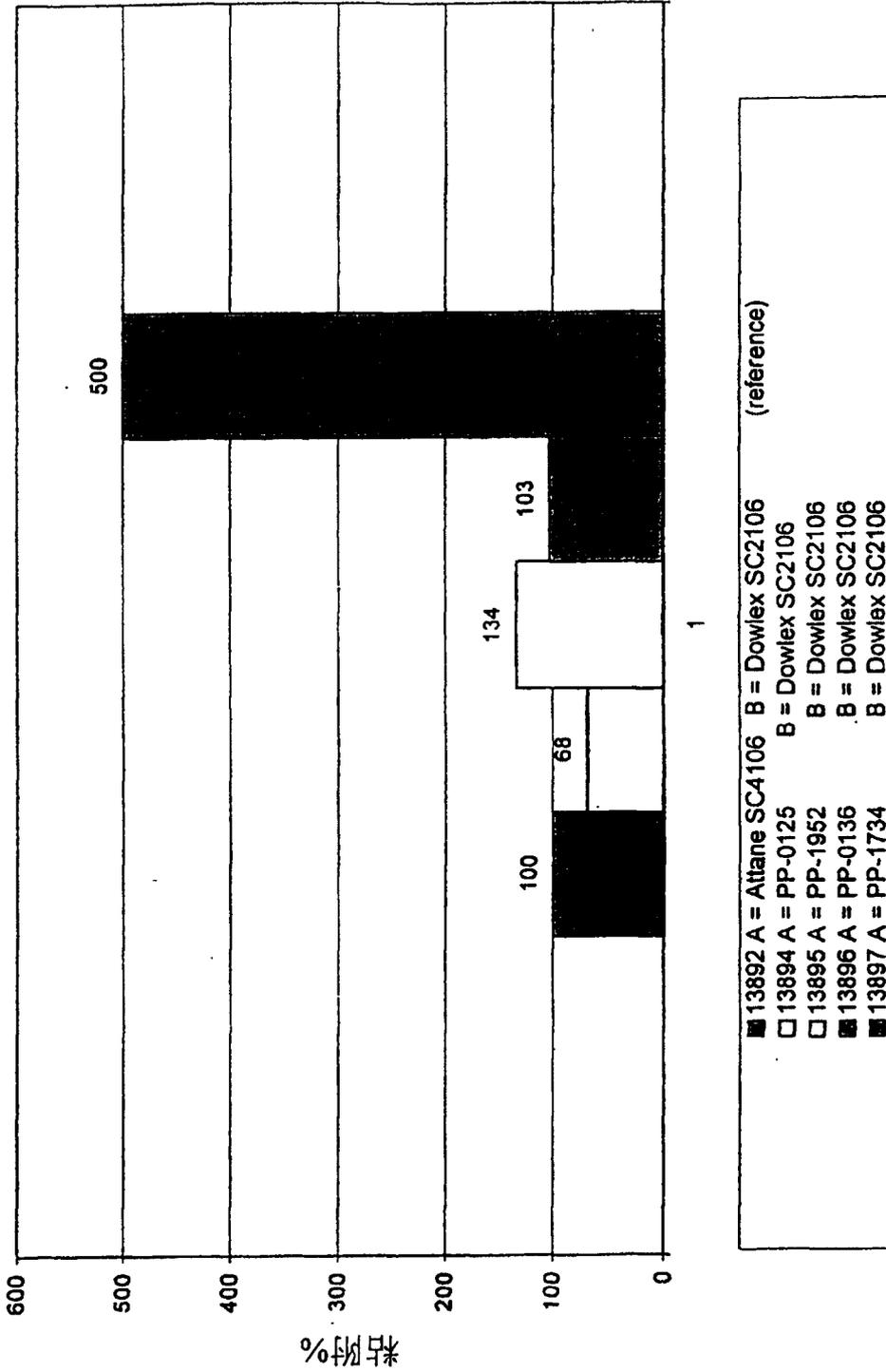


图 22

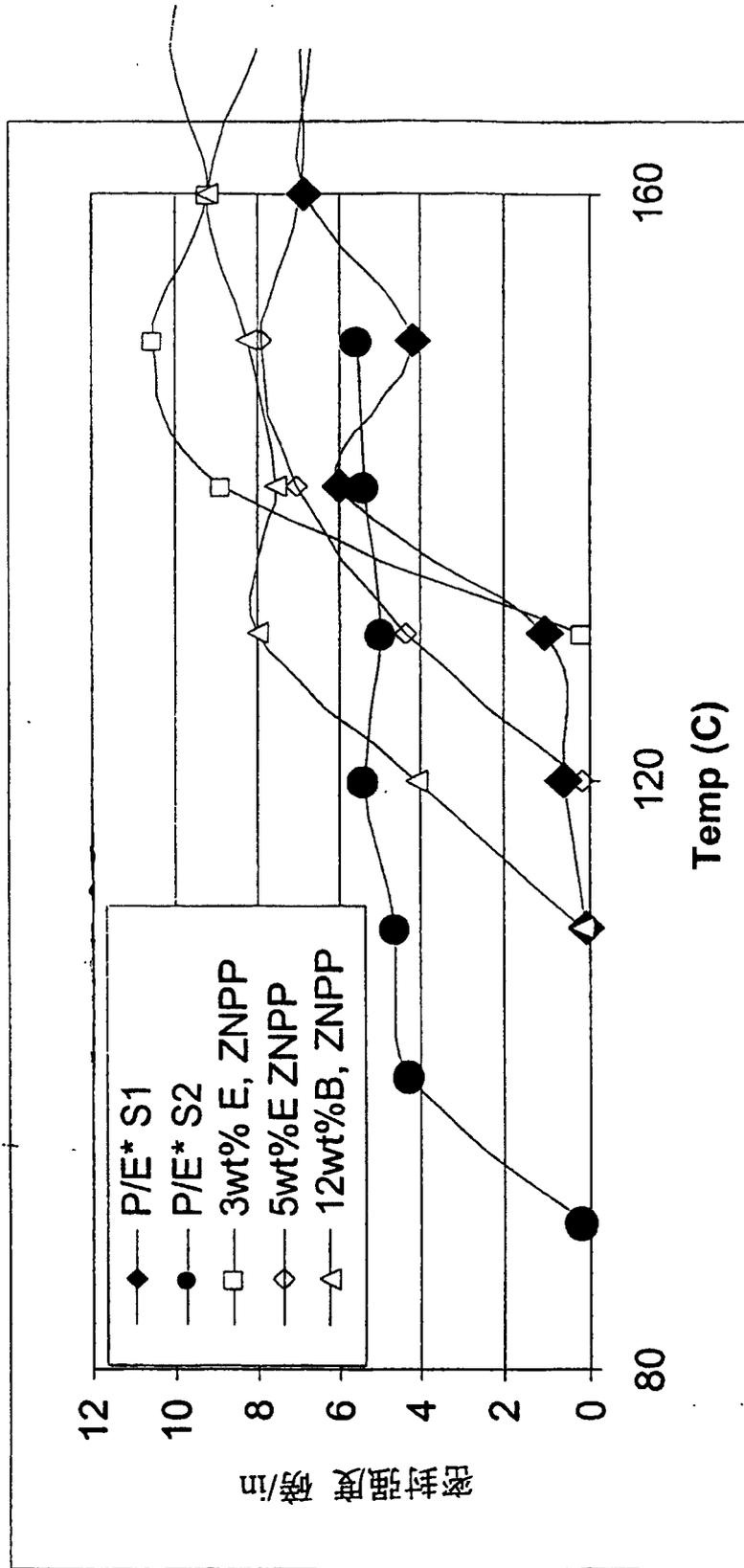


图 23

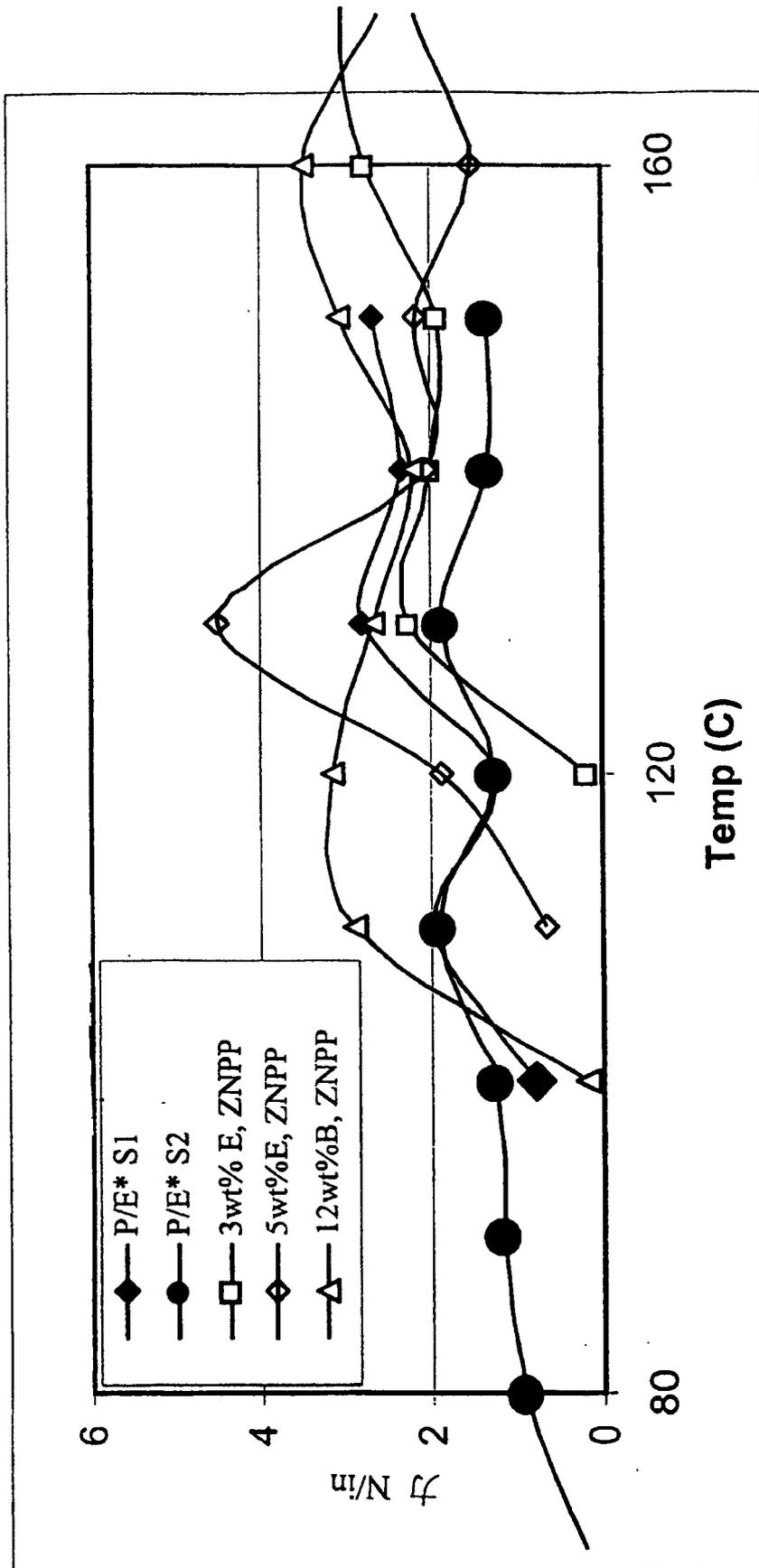


图 24

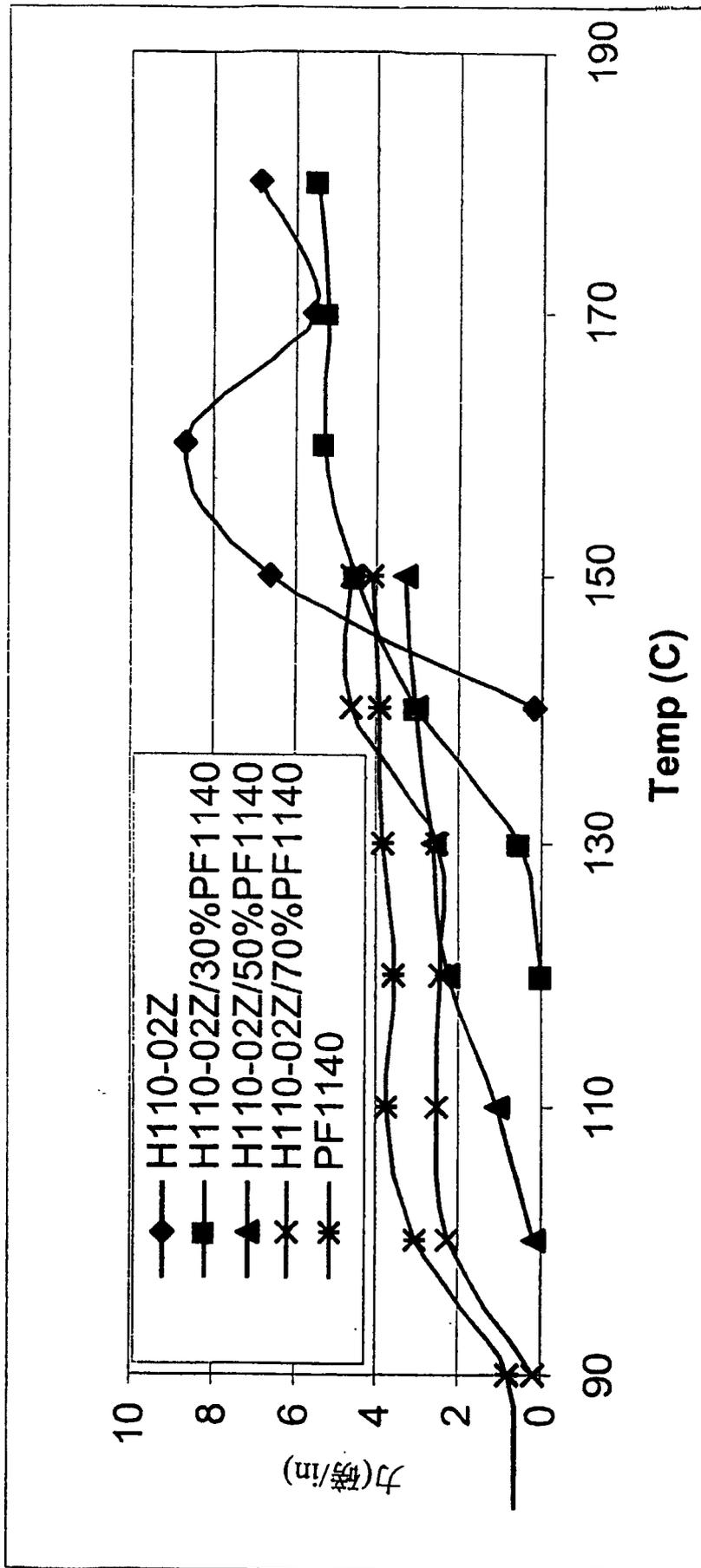


图 25

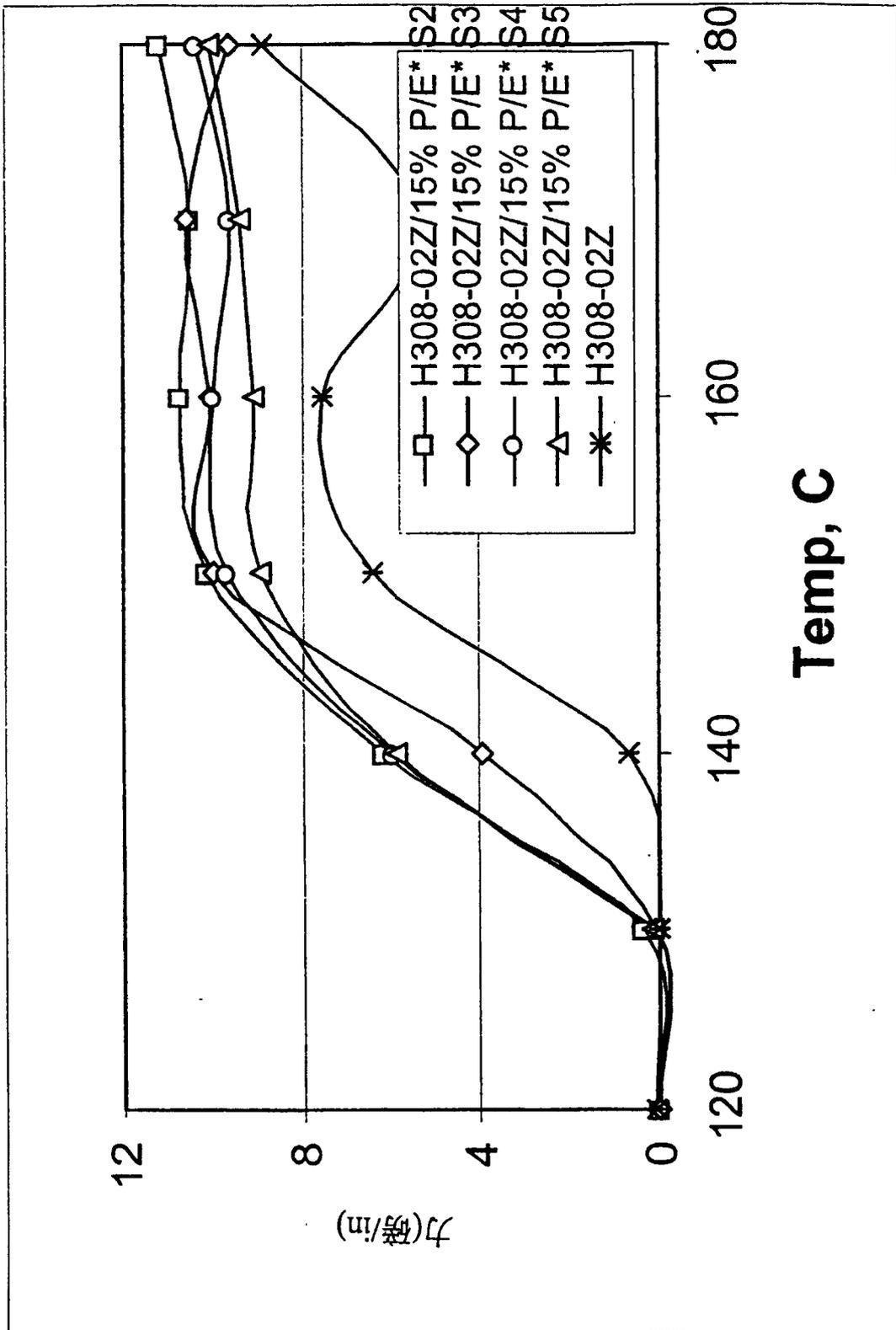


图 26

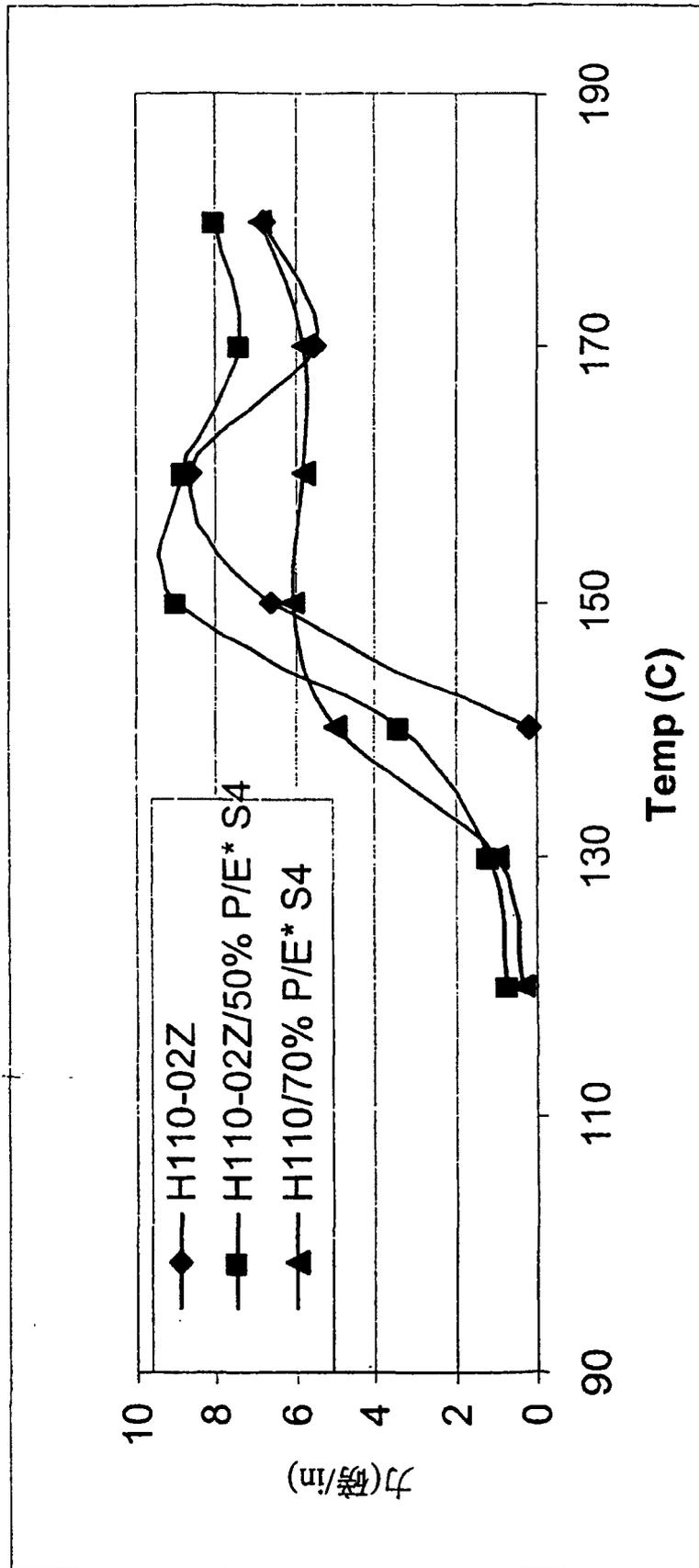


图 27

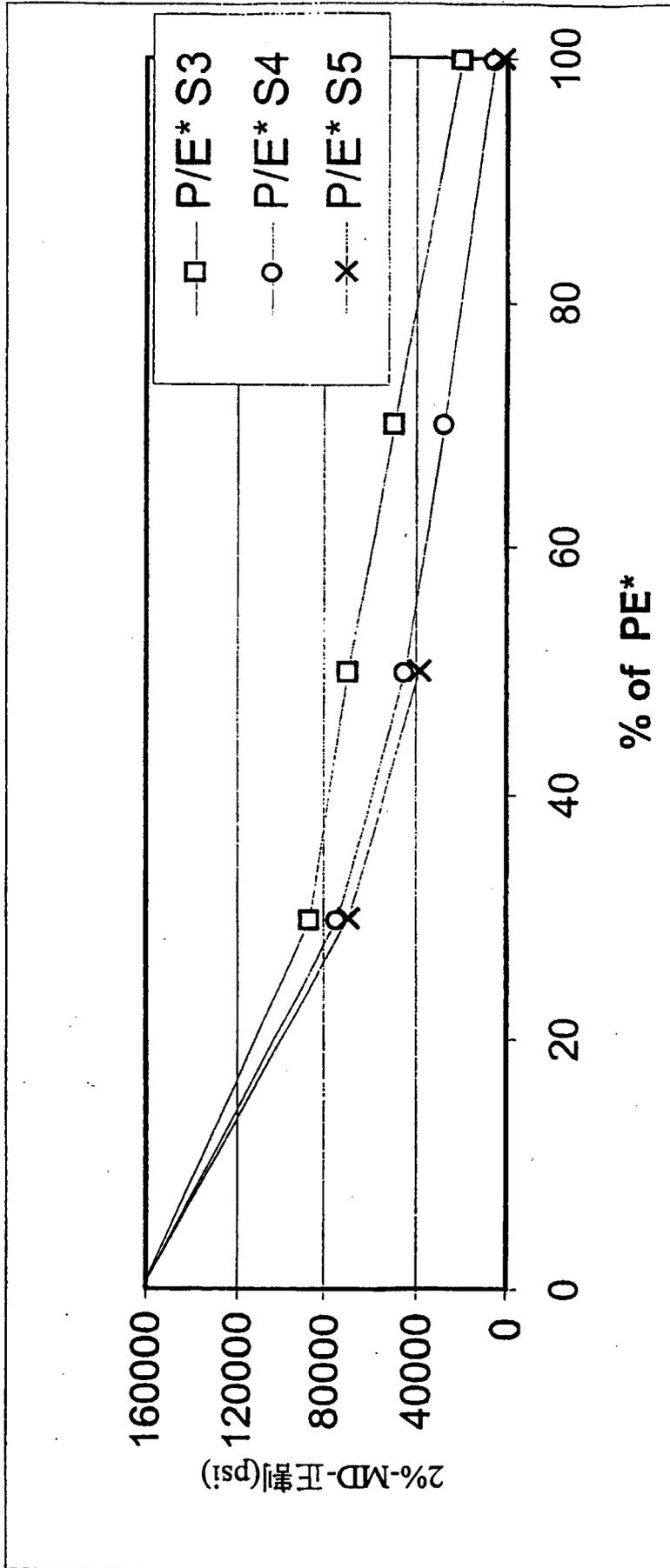


图 28

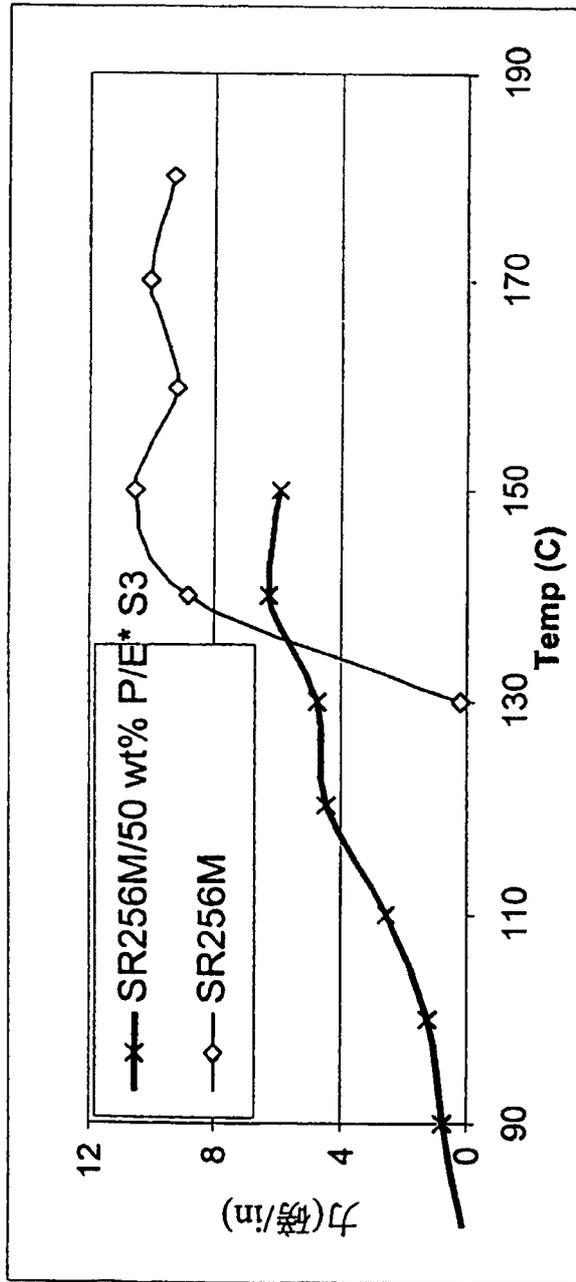


图 29

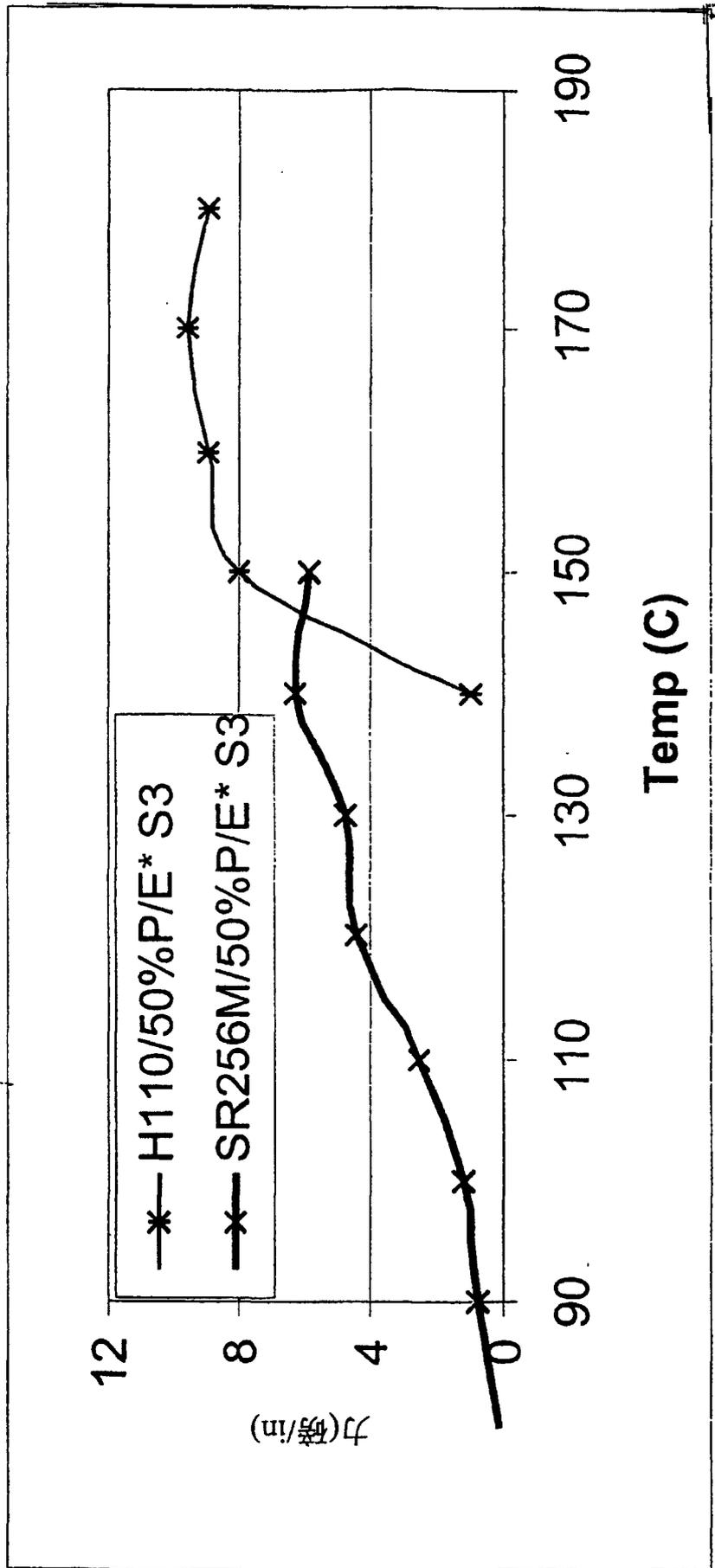


图 30

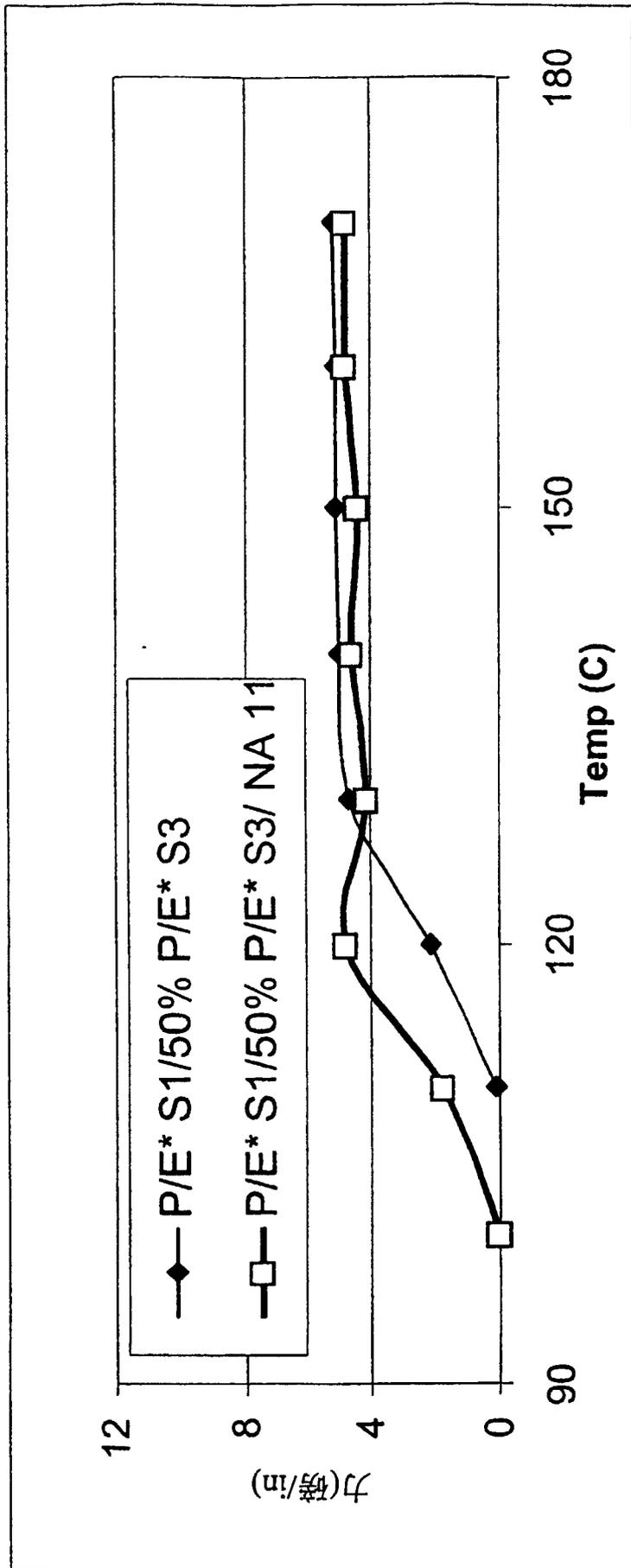


图 31

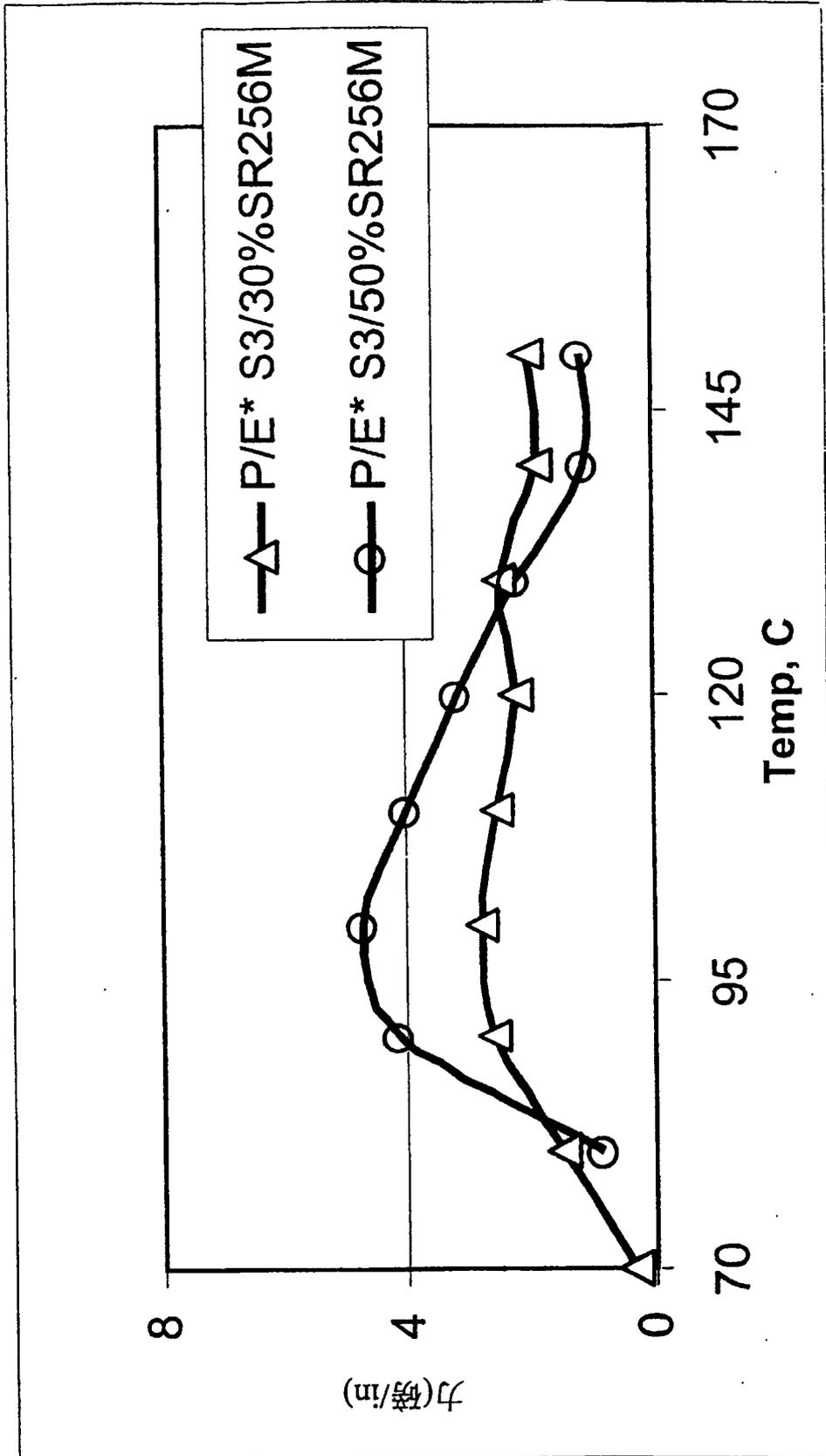


图 32

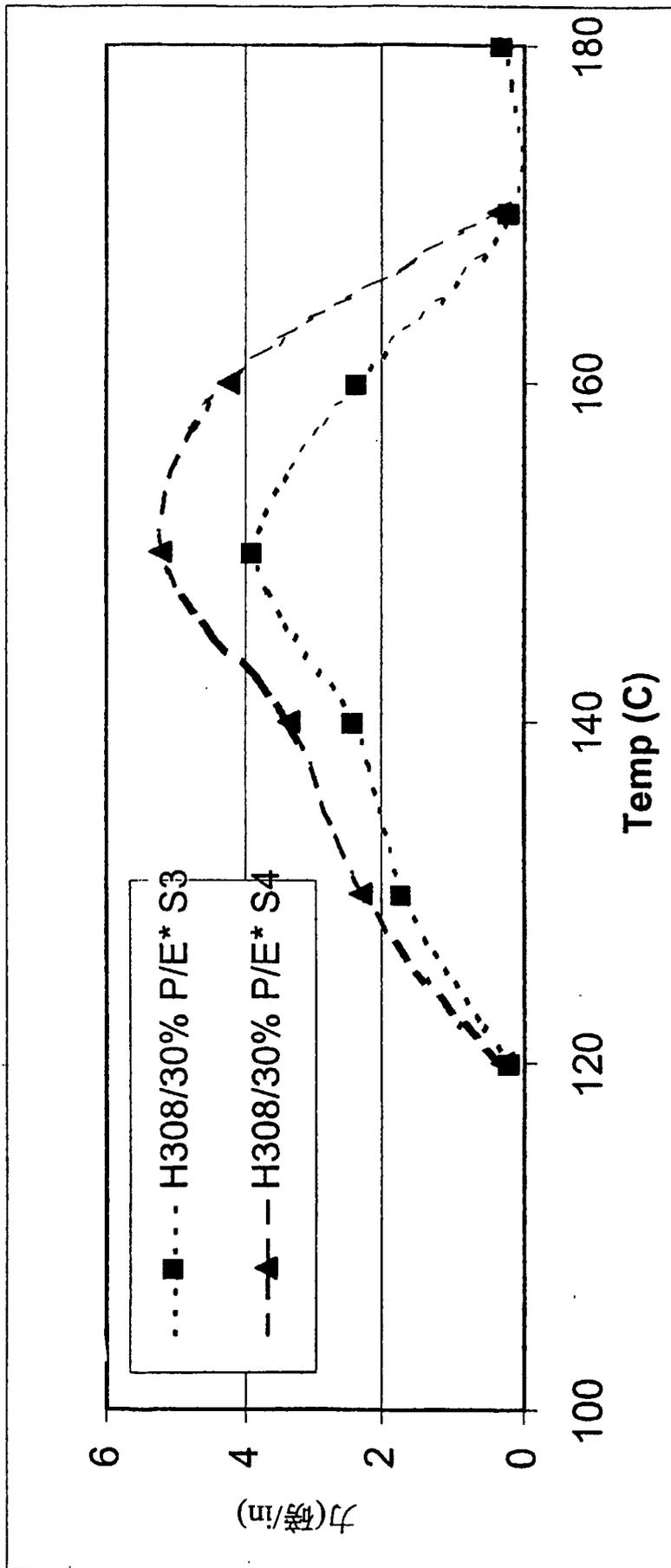


图 33