



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107683295 A

(43)申请公布日 2018.02.09

(21)申请号 201680032425.8

R·A·胡勒

(22)申请日 2016.04.29

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

(30)优先权数据

代理人 邓毅

15177118.5 2015.07.16 EP

62/171,581 2015.06.05 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.12.04

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/029970 2016.04.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/195865 EN 2016.12.08

(71)申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72)发明人 M·W·赫尔特卡姆 G·S·戴

J·杨 罗鲁斌 S·D·布朗

(51)Int.Cl.

C08F 210/06(2006.01)

C08F 10/06(2006.01)

C08F 110/06(2006.01)

C08F 4/659(2006.01)

C08F 2/00(2006.01)

C08F 4/649(2006.01)

C08F 210/16(2006.01)

C08L 23/12(2006.01)

C08L 23/14(2006.01)

C08L 23/16(2006.01)

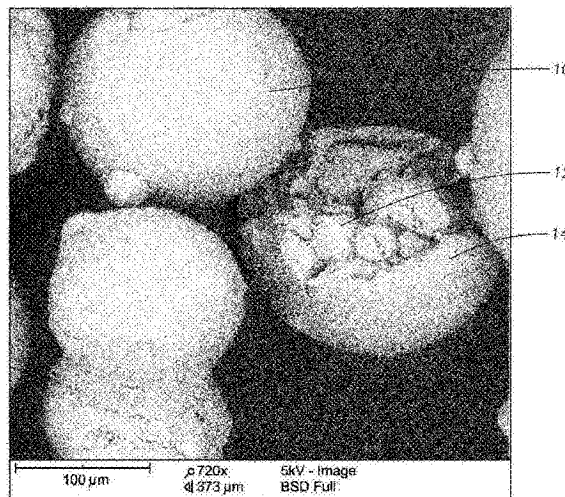
权利要求书3页 说明书61页 附图9页

(54)发明名称

多孔丙烯聚合物

(57)摘要

本发明涉及高孔隙率($\geq 15\%$)和/或低孔直径($PD < 165 \mu m$)丙烯聚合物和使用具有载体的单活性中心催化剂体系的丙烯聚合方法,所述载体具有高表面积($SA \geq 400 m^2/g$),低孔体积($PV \leq 2 mL/g$),特定平均孔直径范围($PD = 1-20 nm$)和高平均粒度($PS \geq 30 \mu m$)。



1. 丙烯聚合物,其包含:
至少50mol%丙烯;
1%正割挠曲模量是至少1000MPa,其是根据ASTM D790 (A,1.0mm/min)测定的;
大于5个且小于200个区域缺陷/10000个丙烯单元,其是通过¹³C NMR测定的;和
如果存在共聚单体,则组成分布宽度指数(CDBI)是50%或者更大;
基质,其包含孔隙率是15%或者更大和中值孔直径在大于6和小于160μm之间,其是通过压汞法测定的。
2. 权利要求1的丙烯聚合物,其中该孔隙率是30%或者更大。
3. 权利要求1的丙烯聚合物,其包含多峰分子量分布。
4. 权利要求1的丙烯聚合物,其中该聚合物为颗粒形式,其中至少95体积%具有大于大约120μm的粒度。
5. 权利要求1的丙烯聚合物,其包含多峰粒度分布。
6. 权利要求1的丙烯聚合物,其进一步包含分散在该基质中的活性催化剂体系,该催化剂体系包含单活性中心催化剂前体化合物,用于前体化合物的活化剂,和载体,该载体的比表面积是400m²/g或者更大,孔体积是0.5-2mL/g和平均孔直径是**1-20nm (10-200Å)**。
7. 权利要求1的丙烯聚合物,其包含多相共聚物,该多相共聚物包含至少部分地填充基质中的孔的填充相。
8. 权利要求1的丙烯聚合物,其进一步包含:
总丙烯含量是至少75wt%;
如果存在共聚单体,则共聚单体总含量是大约3wt%高到大约25wt%;
如果存在共聚单体,则CDBI是至少60%;
基质孔隙率是至少35%;
基质中值孔直径大于8μm且小于150μm,其是通过压汞法测定的;
至少50%的全同立构五单元组;
大于10个区域缺陷/10000个丙烯单元,其是通过¹³C NMR测定的;
1%正割挠曲模量是至少1800MPa;
熔点(T_m,DSC峰二次熔融)是至少145°C;
通过GPC-DRI测量的M_w/M_n是大于1高到5;
多峰分子量分布,并且整体M_w/M_n是大于1-20和至少一个最可几值具有大于1-5的M_w/M_n;
至少95体积%具有大于150μm高到10mm的粒度;
熔体流动速率(MFR,ASTM1238,230°C,2.16kg)是大约0.1dg/min高到大约300dg/min;
M_w(通过GPC-DRI测量)是50000-1000000g/mol;或者
其组合。
9. 聚合丙烯的方法,其包括:
(a) 将丙烯单体在聚合条件下与催化剂体系接触,该催化剂体系包含单活性中心催化剂前体化合物、活化剂和载体,其中该载体的平均粒度是30微米高到200微米,表面积是400m²/g或者更大,孔体积是0.5-2mL/g和平均孔直径是1-20nm(10-200埃),其是通过BET氮

气吸附测定的;和

(b) 形成丙烯聚合物基质,其包含至少50mol%丙烯,并且孔隙率是15%或者更大,其是通过压汞法测定的。

10. 权利要求9的方法,其中该载体包含多个初级颗粒的附聚体。

11. 权利要求10的方法,其进一步包括将该附聚体碎片化,来将催化剂活性中心分散在该丙烯聚合物基质中。

12. 权利要求9的方法,其中该载体包含喷雾干燥的二氧化硅,该喷雾干燥的二氧化硅具有大于50 μm 的平均粒度,小于1000 m^2/g 的比表面积或者其组合。

13. 权利要求9的方法,其中该比表面积大于650 m^2/g 和平均孔直径小于7nm (70Å)。

14. 权利要求9的方法,其中该比表面积小于650 m^2/g 或者平均孔直径大于7nm (70Å)。

15. 权利要求9的方法,其中该活化剂包含铝氧烷。

16. 权利要求9的方法,其中该催化剂体系进一步包含助活化剂,其选自:三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正辛基铝、三己基铝和二乙基锌。

17. 权利要求9的方法,其中该丙烯单体与催化剂体系的接触是在淤浆中进行的。

18. 权利要求9的方法,其中该聚合条件包括压力是大约0.96MPa (140psi) - 大约7MPa (1kpsi),温度是大约-20 $^{\circ}\text{C}$ 到150 $^{\circ}\text{C}$,停留时间是15-720分钟,存在或者不存在氢,和存在或者不存在乙烯或者 C_4 - C_{20} 共聚单体。

19. 权利要求9的方法,其中(a)中的丙烯单体基本上没有乙烯和 C_4 - $\text{C}_{20}\alpha$ 烯烃,并且所形成的丙烯聚合物是丙烯均聚物。

20. 权利要求9的方法,其进一步包括在(a)中改变氢或者其他链转移剂的浓度,和其中(b)中形成的丙烯聚合物包含多峰分子量分布。

21. 权利要求9的方法,其进一步包括将来自(b)的丙烯聚合物基质与一种或多种 α -烯烃单体在聚合条件下接触,来形成多相共聚物,其包含至少部分地填充基质中的孔的填充相。

22. 权利要求9的方法,其进一步包括将该丙烯聚合物在1000 s^{-1} 或者更大的剪切速率下熔融加工。

23. 权利要求9的方法,其中该单活性中心催化剂前体化合物是下式所示的:



其中:

每个Cp是环戊二烯基部分或者用具有1-20个碳原子的一个或多个烷基取代的取代环戊二烯基部分;

R^A 是两个Cp部分之间的结构桥;

M^k 是选自第4或者5族的过渡金属;

Q是氢基或者具有1-20个碳原子的烷基或者具有2-20个碳原子的烯基,或者卤素;

m是1,2或者3,并且限定如果m是2或者3,则每个Cp可以相同或不同;

n是0或者1,并且限定如果m=1,则n=0;和

k是这样,即,使得k+m等于 M^k 的氧化态,并且限定如果k大于1,则每个Q可以相同或不同。

24. 权利要求9的方法,其中该单活性中心催化剂前体化合物是下式所示的:

RA (CpR^{''})_p (CpR^{*})_q M⁵Q_r

其中：

每个Cp是环戊二烯基部分或者取代的环戊二烯基部分；

每个R^{*}和R^{''}是具有1-20个碳原子的烃基，并且可以相同或不同；

p是0, 1, 2, 3或者4；

q是1, 2, 3或者4；

R^A是Cp部分之间的结构桥，其赋予茂金属化合物立体硬度；

M⁵是第4, 5或者6族金属；

Q是具有1-20个碳原子的烃基或者卤素；

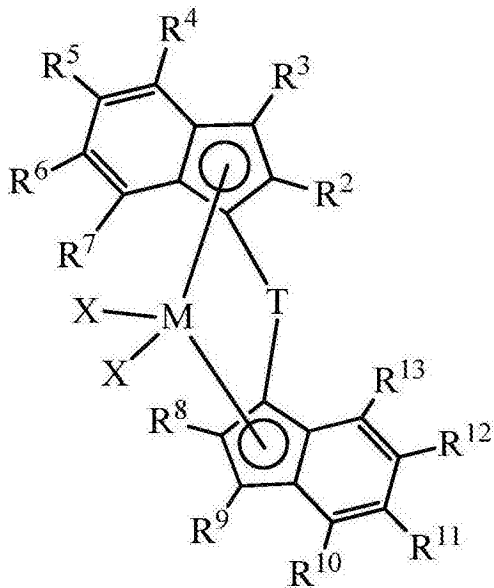
r是s减2，其中s是M⁵的化合价；

其中 (CpR^{*})_q 具有两面或者假两面对称性；选择R^{*}_q，以使得 (CpR^{*})_q 形成苄基，烷基取代的苄基，或者四-, 三-或者二烷基取代的环戊二烯基；和 (CpR^{''})_p 包含在远端位置之一和仅仅之一中的大体积基团；

其中该大体积基团是式AR^v；和

其中A选自第4族金属，氧或者氮，和R^v是甲基或者苯基，和v是A的化合价减1。

25. 权利要求9的方法，其中该单活性中心催化剂前体化合物是下式所示的：



其中：

M是第4, 5或者6族金属；

T是桥连基团；

每个X独立地是阴离子离去基团；

每个R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹²和R¹³独立地是卤素原子，氢，烃基，取代的烃基，卤代碳基，取代的卤代碳基，甲硅烷基碳基，取代的甲硅烷基碳基，甲锆烷基碳基，取代的甲锆烷基碳基取代基或者-NR'₂, -SR', -OR', -OSiR'₃或者-PR'₂基团，其中R'是卤素原子，C₁-C₁₀烷基或者C₆-C₁₀芳基之一。

多孔丙烯聚合物

[0001] 发明人: Matthew W. Holtcamp, Gregory S. Day, Jian Yang, Lubin Luo, Steven D. Brown 和 Rohan A. Hule

[0002] 优先权

[0003] 本发明要求2015年6月5日提交的USSN62/171581和2015年7月16日提交的EP申请15177118.5的优先权和权益。

发明领域

[0004] 本发明涉及多孔丙烯聚合物及其制备和使用方法。

[0005] 发明背景

[0006] 最近,已经进行了努力来使用新开发的茂金属(MCN)催化技术来制备多相共聚物(例如冲击共聚物(ICP))以利用这样的催化剂提供的益处。用这样的“单活性中心”催化剂制备的均聚物经常具有窄的分子量分布(MWD),低的可提取物,和各种其他与之相关的有利性能,并且共聚物经常也具有窄的组成分布。

[0007] 不幸地,固定于用活化剂(例如甲基铝氧烷(MAO))涂覆的常规载体上的常用MCN不能在商业相关方法条件下提供具有足够高的分子量和/或橡胶负载量的共聚物组分。与它们的齐格勒-纳塔(ZN)体系催化的对应物相比,使用MCN制备的ICP的iPP基质具有低的孔隙率,并且不能保持韧性和耐冲击性所需的iPP基质中的足够高的橡胶含量。此外,MCN-ICP具有这样的MWD,其过窄而不能获得刚度所需的足够结晶的、低分子量聚合物。所述基质之外的分离相中橡胶的形成是不期望的,例如它会导致严重的反应器结垢。

[0008] 常规iPP(无论是来自于ZN还是MCN体系)中的孔结构被理解为是由聚合物的低分子量部分的快速结晶来产生的,其在结晶过程中引起体积收缩。Nello Pasquini(编辑), Polypropylene Handbook, 第2版, Hanser Publishers, Munich, 第78-89页(2005)报道了对于有限的橡胶负载量,体积收缩过程仅仅产生了低孔隙率,例如来自于常规的ZN催化剂体系的7%孔隙率,和通过处理MgCl₂负载的ZN体系通过受控的脱醇获得16%以上的孔隙率,这允许将iPP基质填充有接近于25wt%的橡胶含量。Cecchin, G. 等人, Macromol. Chem. Phys., 第202卷, 第1987页(2001)报道了基于氯化镁-负载的四氯化钛(MgCl₂/TiCl₄)的催化剂体系的微形态对聚合物丸粒的形态产生影响。然而,获自反应器,单催化剂体系的这样的ICP的橡胶含量仍然明显低于在聚合物共混物ICP中所能够实现的40wt%橡胶含量,其提供了有时候期望的橡胶含量的灵活性。

[0009] 因此,难以掌握的是平衡一种催化剂,序列聚合ICP的韧性和刚度,因为一方面,韧性所需的高孔隙率和高填充橡胶负载量的形成需要存在高浓度的氢来形成快速结晶收缩所需的低分子量聚合物,和另一方面,在这些条件下用于使得孔隙率最大化的聚合减损了所形成的ICP的刚度。

[0010] US5990242通过使用乙烯/丁烯(或者高级 α -烯烃)共聚物第二组分(其使用二茂钨类型MCN制备),而非丙烯共聚物,来解决这个问题。这样的钨MCN通常可用于生产相对较高分子量的聚合物;然而,它们的活性通常远低于更常用的二茂钨。无论如何,该第二组分的

分子量和特性粘度低于良好的冲击强度所期望的。

[0011] WO2004/092225公开了MCN聚合催化剂,其负载于具有10-50 μm 粒度(PS),200-800 m^2/g 表面积和0.9-2.1 mL/g 孔体积的二氧化硅上,并且显示了具有97 μm PS,643 m^2/g 表面积和3.2 mL/g 孔体积的二氧化硅的实施例(第12页,表I,载体E(MS3060))用于获得iPP(第18-19页,表V和VI,运行21)。

[0012] EP1380598公开了某些MCN催化剂,其负载于具有2-12 μm PS,600-850 m^2/g 表面积和0.1-0.8 mL/g 孔体积的二氧化硅上,并且显示了具有6.9 μm PS,779 m^2/g 表面积和0.23 mL/g 孔体积的二氧化硅的实施例(第25页,表3,实施例16)来获得聚乙烯。

[0013] EP1541598公开了某些MCN催化剂,其负载于具有2-20 μm 粒度,350-850 m^2/g 表面积和0.1-0.8 mL/g 孔体积的二氧化硅上(第4页第15-35行),并且显示了具有10.5 μm 粒度,648 m^2/g 表面积和0.51 mL/g 孔体积的二氧化硅的实施例(参见第17页,实施例12),来用于乙烯聚合。

[0014] EP1205493描述了1126 m^2/g 比表面积(SA)和0.8 cc/g 结构多孔体积(仅仅小孔)二氧化硅载体,其与MCN催化剂一起用于乙烯共聚(实施例1,6和7)。

[0015] JP2003073414描述了1-200 μm 粒度(PS),500 m^2/g 或者更大SA和0.2-4.0 mL/g 孔体积(PV)二氧化硅,但是显示了使用某些MCN的丙烯聚合的实施例,其中二氧化硅的粒度是12 μm -20 μm 。

[0016] JP2012214709描述了1.0-4.0 μm PS,260-1000 m^2/g SA和0.5-1.4 mL/g PV二氧化硅,其用于聚合丙烯。

[0017] 感兴趣的其他参考文献包括US2011/0034649;US2011/0081817;Madri Smit等人,Journal of Polymer Science:Part A:Polymer Chemistry,第43卷,第2734-2748页(2005);和“Microspherical Silica Supports with High Pore Volume for Metallocene Catalysts”,Ron Shinamoto和Thomas J.Pullukat,在“Metallocenes Europe' 97Dusseldorf,德国,1997年4月8-9日提出。

[0018] 因此,需要新的催化剂和/或方法,其生产满足用于特定应用需求的聚丙烯材料,所述需求例如下面的一种或多种:孔隙率,刚度和韧性良好的平衡,和/或高冲击强度所需的其他性能;这样的均聚物和共聚物,其具有窄的MWD,低的可提取物,双峰MWD,双峰PSD,窄组成分布,和/或MCN催化的均聚物和共聚物的其他益处;高孔隙率丙烯聚合物;具有第二聚合物组分在第一聚合物组分中高填充负载量的多相共聚物;在单催化剂,序列聚合方法中制备双峰MWD或者PSD多相共聚物;使用商业规模方法和条件经济生产;及其组合。

[0019] 发明概述

[0020] 在本发明的一些实施方案中,提出了多孔聚丙烯和丙烯聚合方法,该方法可以生产新的丙烯聚合物,其具有茂金属(MCN)催化的聚合物的益处,以及高冲击强度或者应用所期望的其他性能。重要地,这些聚合物可以使用商业规模的方法和条件经济地生产。

[0021] 在一方面,本发明的实施方案涉及丙烯聚合物,其包含:至少50 $\text{mol}\%$ 丙烯;1%正割挠曲模量(1%SF M)是至少1000 MPa ,其是根据ASTM D790(A,1.0 mm/min)测定的;大于5至小于200个区域缺陷/10000个丙烯单元,其是通过 ^{13}C NMR测定的;如果存在共聚单体,则组成分布宽度指数(CDBI)是50%或者更大;和基质,其包含孔隙率是大约15%或者更大和中值PD在大于6 μm 和小于160 μm 之间,其是通过压汞法测定的。在本发明的一些实施方案中,该

丙烯聚合物包含多峰PSD,多峰MWD,包含填充相的多相共聚物或者其组合。

[0022] 在另一方面,本发明的实施方案涉及聚合丙烯的方法,其包括:(a)将丙烯单体在聚合条件下与催化剂体系接触,该催化剂体系包含单活性中心催化剂前体化合物、活化剂和载体,该载体的平均粒度(PS)大于 $30\mu\text{m}$,例如大于 $50\mu\text{m}$ 和或至多 $200\mu\text{m}$,比表面积(SA)是 $400\text{m}^2/\text{g}$ 或者更大,例如 $400\text{--}1000\text{m}^2/\text{g}$ (例如 $400\text{--}650\text{m}^2/\text{g}$ 或者 $650\text{--}1000\text{m}^2/\text{g}$),孔体积(PV)是 $0.5\text{--}2\text{mL}/\text{g}$,例如 $0.5\text{--}1.5\text{mL}/\text{g}$,和平均PD是 $1\text{--}20\text{nm}$,例如 $1\text{--}7\text{nm}$ 或者 $7\text{--}20\text{nm}$;和(b)形成丙烯聚合物基质,其包含至少 $50\text{mol}\%$ 丙烯,并且孔隙率是 15% 或者更大,例如 $30\text{--}85\%$,其是通过压汞法测定的。在本发明的一些实施方案中,(a)中的载体包含多个初级颗粒的附聚体,和/或(b)中形成的丙烯聚合物基质的中值PD小于 $165\mu\text{m}$,例如小于 $160\mu\text{m}$,其是通过压汞法测定的。

[0023] 附图简要描述

[0024] 图1是显示了包含附聚的初级颗粒的D 150-60A二氧化硅的电子显微照片。

[0025] 图2是显示了包含附聚的初级颗粒的PD 13054二氧化硅的电子显微照片。

[0026] 图3是显示了对比MS 3050二氧化硅的电子显微照片。

[0027] 图4是显示了根据实施例3生产的MCN催化的PiPP4的增量侵入(mL/g)对孔径直径(μm)的图示。

[0028] 图5是显示了根据实施例3生产的对比MCN催化的CiPP2的增量侵入(mL/g)对孔径直径(μm)的图示。

[0029] 图6是显示了根据实施例3生产的对比齐格勒-纳塔催化的CiPP3的增量侵入(mL/g)对孔径直径(μm)的图示。

[0030] 图7是显示了使用负载于对比二氧化硅上的催化剂生产的CiPP6颗粒通常的粒度分布(PSD)的图示,显示了来自于根据实施例6的热处理催化剂负载方法的PSD。

[0031] 图8是显示了根据实施例6,使用负载的催化剂(其由低温受控方法制备来抑制载体碎片化)生产的PiPP12颗粒的PSD的图示。

[0032] 图9是显示了根据实施例6,使用负载的催化剂(其通过中温处理制备来控制部分碎片化)生产的PiPP13颗粒的PSD的图示。

[0033] 图10是显示了根据实施例6,使用负载的催化剂(其通过高温处理制备来促进载体碎片化)生产的PiPP14颗粒的PSD的图示。

[0034] 图11是根据实施例7的多相共聚物ICP1的4D凝胶渗透色谱(GPC-4D)的图,该ICP1具有载入多孔iPP基质中的大约 40% 乙烯-丙烯橡胶。

[0035] 定义

[0036] 就本发明及其所附权利要求书的目的而言,使用了Chemical and Engineering News,63(5),第27页(1985)所述的用于周期表族的新编号方案。

[0037] 就本文的目的而言,“平均”指的是统计平均或平均值,即,一系列观察或统计数据之和除以该系列中的观察数目,并且术语平均和平均值是可互换使用的;“中值”指的是以渐增或者渐降次序排列的一系列观察值或统计数据的中间值,即,如果观察数是奇数,则是中间值,或者如果观察数是偶数,则是两个中间值的算术平均。

[0038] 就本文的目的而言,最可几值(mode),也称作峰值或者最大值,指的是在一系列观察或者统计数据中最频繁出现的值或者项目,即,拐点。拐点是曲线的二阶导数符号变化的

点。就本文的目的而言,多峰分布是具有两个或者更多个峰值的分布,即,具有多个局部最大值的分布;双峰分布具有两个拐点;和单峰分布具有一个峰或者拐点。

[0039] 就本文的目的而言,粒度(PS)或者直径及其分布是通过激光衍射使用获自英格兰乌斯特郡的Malvern Instruments, Ltd.的MASTERSIZER3000(范围1-3500 μm)测定的。平均PS指的是颗粒体积关于粒度的分布。除非另有明确规定的或者上下文另有规定,否则“颗粒”指的是整个颗粒体或者组装体例如聚集体(aggregate)、附聚体(agglomerate)或者包封的附聚体,而非所述体的子单元或者部分,例如附聚体中的“初级颗粒”或者聚集体中的“基本颗粒”。

[0040] 就本文的目的而言,催化剂载体材料的表面积(SA,也称作比表面积或者BET表面积),孔体积(PV)和平均或者平均值孔直径(PD)是通过Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法,使用氮气吸附-解吸(液氮温度:77K),用MICROMERITICS TRISTAR II 3020仪器,在将粉末在350 $^{\circ}\text{C}$ 脱气4小时后测定的。关于该方法更多的信息可以例如在“Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density”, S. Lowell等人, Springer, 2004中找到。PV指的是总PV,包括内部和外部PV二者。平均PD指的是总PV相对于PD的分布。

[0041] 就本文的目的而言,聚合物颗粒的孔隙率指的是包含丙烯聚合物的骨架或者基质的颗粒或者体中的PV体积分数或者百分比,基于相对于总体积的颗粒或体的整体体积。聚合物颗粒的孔隙率和中值PD是使用压汞法测定的。压汞法包括将样品置于透度计中和用汞包围该样品。汞是大部分材料的非润湿液体,并且抵挡进入空隙中,仅当施加压力时才能进入空隙中。汞进入孔时的压力是与向空隙的开口的尺寸成反比的。当汞被驱动进入样品材料中的孔时,它耗尽了连接到样品杯上的毛细管柱(stem)存储器。在每个压力变化后,耗尽的增量体积是通过测量柱容量的变化来测定的。该侵入体积是与相应的压力一起记录的。除非另有规定,否则全部压汞法数据是使用MICROMERITICS ANALYTICAL SERVICES和/或AUTOPORE IV9500汞孔隙计来获得的。

[0042] 多孔颗粒材料(其中形成孔)的基质相的骨架包括在该骨架内的非聚合物和/或无机包含材料,例如催化剂体系材料,其包括载体材料,活性催化剂体系颗粒,催化剂体系残留物颗粒或者其组合。如本文所用的,基质的“总体积”指的是包含该基质相的颗粒所占据的体积,即,不包括颗粒之间的间隙空间,但是包括颗粒中的内部孔体积或者内孔隙率。“内”或者“内部”孔表面或者体积指的是通过颗粒内表面所限定的孔表面和/或体积,其不可以与其他类似的颗粒接触,这与外表面相反,其是能够接触另一类似颗粒的表面。

[0043] 在该丙烯聚合物是完全或者部分地填充的情况下,例如在含有填充橡胶或者非丙烯聚合物的填充材料的孔的情况下,孔隙率也指的是所述颗粒或体内的空隙空间或者孔的分数,而不管该空隙空间或者孔是否填充还是未填充,即,所述颗粒或体的孔隙率是通过包括填充材料的体积作为空隙空间来计算的,如同该填充材料不存在一样。

[0044] 就本文的目的而言,“通过压汞法测定”还应当包括和包含“如同通过压汞法测定”,如例如在不能使用压汞法技术的情况下,例如在其中孔被非气态材料(例如填充相)填充的情况。在这样的情况下,压汞法可以用于这样的材料样品上,其是在用材料填充孔之前获得的或者即将进行另一加工步骤(其阻止了使用压汞法)之前获得的,或者用于这样的材料样品上,其是在与制备所述材料的方法所用的相同的条件下制备的,直到这样的时间点,

即,即将填充所述孔之前或者即将进行另一加工步骤(其阻止了使用压汞法)之前。

[0045] 如本文所用的,术语“附聚体”指的是这样的材料,包含通过粘附保持在一起的初级颗粒的组装体,即,特征在于弱的物理相互作用,以使得该颗粒可以通过机械力来容易地分离,例如颗粒主要在拐角或边缘处结合在一起。术语“初级颗粒”指的是附聚体中最小的,单个可瓦解的颗粒单元(未破裂),并且可以依次是包封的附聚体,聚集体或者整料颗粒。附聚体的特征通常在于具有这样的SA,其不是明显不同于构成它的初级颗粒的SA。二氧化硅附聚体是例如通过喷雾干燥方法来商业化制造的。

[0046] 图1-2显示了包封的附聚体10的实例,其如部分地开放的颗粒中可见,包含多个初级颗粒12。图1显示了D 150-60A二氧化硅的电子显微照片,其表现为整体球形颗粒或者细粒10,其如部分地开放的颗粒中可见,实际上是在外球形壳或者聚集体表面14(其部分地或者完全包封了所述附聚体)内包含多个子结构或者初级颗粒12的附聚体。同样,图2是PD 13054的电子显微照片,其显示了内部附聚体10,其包含大约5-50 μm 初级颗粒和包封聚集体14。所示实例仅仅用于说明目的,并且所示颗粒的尺寸可以不代表统计上较大的样品;这种或者其他可商购获得的二氧化硅中的大部分初级颗粒可以大于或者小于所示图像,例如是2 μm 或者更小,这取决于制造商所用的特定的二氧化硅生产方法。

[0047] “聚集体”是共用共同的结晶结构的基本颗粒的组装体,例如通过烧结或者其他物理-化学方法(例如当颗粒共同生长时)。聚集体通常是机械不可破坏的,并且聚集体的比表面积明显小于相应的基本颗粒的比表面积。“基本颗粒”指的是单个颗粒或者细粒,在其中或者由其已经组装了聚集体。例如,附聚体中的初级颗粒可以是基本颗粒或者基本颗粒的聚集体。关于附聚体和聚集体更多的信息,参见Walter, D., Primary Particles-Agglomerates-Aggregates, Nanomaterials (编辑Deutsche Forschungsgemeinschaft), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 德国, doi:10.1002/9783527673919, 第1-24页(2013)。

[0048] 术语“整料”或者“整料的”指的是由单块(single mass)材料形成的材料,并且包括聚集体以及大体积材料,没有任何限定的几何形状或者细粒结构。图3显示了对比载体MS 3050,其包含整体球形颗粒20,以及完全聚集的或者整料的芯22,缺少图1-2载体的附聚的初级颗粒和内孔形态。

[0049] 术语“胶囊”或者“包封的”或者“微包封的”在本文中可互换使用,来表示1-1000 μm 尺寸的附聚体,包含外表面,其是涂覆的或者以其他方式具有物理阻隔层,其抑制初级颗粒从微包封的附聚体的内部的瓦解。该阻隔层或者涂层可以是聚集体,例如初级和/或基本颗粒的聚集体,其由与附聚体相同的材料构成。图1-2显示了微包封的附聚体10的实例,其在外聚集体表面或者壳14(其部分地或者整个包封所述附聚体)中包含多个初级颗粒12,在其中初级颗粒可以允许通过破裂,破坏,溶解,化学降解或者以其他方式除去全部或者一部分的壳14来瓦解。

[0050] 在喷雾干燥的,无定形的,水合表面二氧化硅作为一个实例的情况下,附聚体10通常可以具有的整体尺寸范围是1-300 μm (例如30-200 μm),初级颗粒12的尺寸范围是0.001-50 μm (例如50-400nm或者1-50 μm),和基本颗粒的尺寸范围是1-400nm(例如5-40nm)。如本文所用的,“喷雾干燥”指的是金属氧化物(例如二氧化硅),其是通过以从溶胶中蒸发液体的方式使溶胶膨胀来获得的,例如通过将二氧化硅溶胶用热气送过喷口或者喷嘴。

[0051] “瓦解”或者“瓦解的”指的是附聚体降解来释放游离初级颗粒和/或更小的碎片，其还可以包括反应产物和/或负载于其表面上的材料，例如负载于其上的活化剂和/或催化剂前体化合物。例如，在液体中分散是通常的方法，通过该方法未包封的附聚体可以瓦解。任选地，瓦解还可以形成更小的附聚体作为残留物(从其中已经释放了一个或多个初级颗粒)和/或作为游离初级颗粒和/或更小的碎片的再附聚的结果。

[0052] 如本文所用的，“破裂”指的是整料，聚集体，初级颗粒，壳等的降解。“碎片化”或者“碎片化的”统一指的是释放相对较小的颗粒，无论是通过瓦解，破裂，和/或一些其他方法，根据具体情况。术语“碎片”在本文中用于指的是较小的颗粒，包括残留附聚体和由碎片化形成的在先较大颗粒所形成的任何新颗粒，包括初级颗粒的附聚体残留物，游离初级颗粒，破裂残留物(无论小于还是大于初级颗粒)，并且包括任何这样的颗粒，其上或者其中具有或者不具有负载产物。碎片化，特别是在瓦解是主要机理的情况下，可以在基本上不形成细粉的情况下发生，即，形成小于2vol%的细粉，基于附聚体的总体积。如本文所用的，“细粉”通常指的是小于0.5 μm 的颗粒。

[0053] 碎片化可以如下来发生：例如在煅烧载体颗粒过程中通过外部施加热力(例如高热)，和/或在压缩下存在来自于压碎的机械力或者来自于移动颗粒与其他颗粒和/或向固定表面上接触的冲击(有时候称作“搅拌碎片化”)。碎片化也可以在在本文的一些实施方案中由插入，膨胀和/或与颗粒孔相关的材料的其他相互作用来产生，如例如当MAO插入孔中或者聚合物在孔中形成时，和载体颗粒的子单元破坏或者载体颗粒以其他方式膨胀来迫使颗粒的子单元离开其他子单元，例如引起胶囊裂开，迫使初级颗粒彼此离开和/或使初级颗粒破裂时，例如可以在聚合过程中或者在用于催化剂制备或者活化的热处理过程中发生。该后一种类型的碎片化在本文中称作“膨胀碎片化”和/或在从附聚体(包括微包封的附聚体)中瓦解颗粒的情况下称作“膨胀瓦解”。

[0054] 就本说明书及其所附权利要求书的目的而言，当提及在至少X mmol氢或者其他链转移剂或者终止剂(“CTA”)/mol丙烯存在下聚合时，所述比率是基于供入反应器的氢或者其他链转移剂和丙烯的量来确定的。“链转移剂”是氢或者在聚合过程中能够在配位聚合催化剂和CTA的金属中心之间进行烃和/或聚合物基团交换的试剂。

[0055] 除非另有指示，否则“催化剂生产率”是使用包含Wg催化剂(cat)的聚合催化剂，在T小时的时间段内生产了多少克聚合物(Pol或者P)的度量；并且可以通过下式来表示： $P/(T \times W)$ 和以单位聚合物克数除以催化剂克数和时间小时的乘积($\text{gPol gcat}^{-1}\text{h}^{-1}$)来表示。

[0056] 除非另有指示，否则“转化率”是转化成聚合物产物的单体的量，并且是作为mol%来报告的，和基于聚合物收率和供入反应器的单体的量来计算的。

[0057] 除非另有指示，否则“催化剂活性”是催化剂有多大活性的度量，并且是作为所产生的产物聚合物(P)的质量/mol所用的催化剂(cat)过渡金属(kg P/mol cat)来报告的。

[0058] “烯烃(olefin)”，供选择地称作“烯烃(alkene)”，是具有至少一个双键的线性、支化或者环状的碳和氢的化合物。就本发明的目的而言，乙烯应当被认为是 α -烯烃。“烯烃”基团是具有至少一个双键的线性、支化或者环状的碳和氢的基团。

[0059] 就本说明书及其所附权利要求书的目的而言，当聚合物或者共聚物被称作包含烯烃时，这样的聚合物或者共聚物中所存在的烯烃是烯烃的聚合形式。例如当共聚物据称“乙烯”含量是35wt%-55wt%时，应当理解共聚物中的“单体”单元在聚合反应中衍生自乙烯，

并且所述的衍生单元是以35wt%-55wt%存在的,基于该共聚物的重量。“聚合物”具有两个或者更多个相同或不同的单体单元。“均聚物”是具有相同单体单元的聚合物。“共聚物”是具有两种或者更多种彼此不同的单体单元的聚合物。“三元共聚物”是具有三种彼此不同的单体单元的聚合物。用于表示单体单元的“不同的”表示单体单元彼此相差至少一个原子或者是同分异构地不同的。因此,如本文所用的,共聚物的定义包括三元共聚物等。

[0060] “乙烯聚合物”或者“聚乙烯”或者“乙烯共聚物”是包含至少50mol%的乙烯衍生单元的聚合物或共聚物,“丙烯聚合物”或者“聚丙烯”或者“丙烯共聚物”是包含至少50mol%的丙烯衍生单元的聚合物或共聚物等。术语“聚丙烯”意在包括全同立构聚丙烯(iPP)(其定义为具有至少10%或者更大的全同立构五单元组),高度全同立构聚丙烯(其定义为具有50%或者更大的全同立构五单元组),间同立构聚丙烯(sPP)(其定义为具有10%或者更大的间同立构五单元组),均聚物聚丙烯(hPP,也称作丙烯均聚物或者均聚丙烯),和所谓的无规共聚物聚丙烯(RCP,也称作丙烯无规共聚物)。在本文中,RCP明确定义为是丙烯和1-10wt%的选自乙烯和C₄-C₈1-烯烃的烯烃的共聚物。优选全同立构聚合物(例如IPP)具有至少20%(优选至少30%,优选至少40%)的全同立构五单元组。如果聚烯烃具有小于10%的全同立构五单元组和间同立构五单元组,则它是“无规立构的”,也称作“无定形的”。

[0061] 术语“乙烯-丙烯橡胶”或者“EP橡胶”(EPR)表示乙烯和丙烯,以及任选的一种或多种二烯单体的共聚物,其中乙烯含量是35-85mol%,总二烯含量是0-5mol%,和余量是丙烯,最小丙烯含量是15mol%。

[0062] 术语“多相”或者“多相的”指的是在包含两种或者更多种聚合物的组合物中存在两种或者更多种形态的相,其中每个相包含不同的聚合物或者不同的聚合物比率,其是部分地或者完全不混容性(即热力学不相容性)的结果。常见的实例是由连续基质相和至少一种分散或者不连续相组成的形态。分散相采取分布在基质中(或者如存在多于两相,则在其他相域中)的离散域(颗粒)的形式。另一实例是共连续形态,其中观察到两相,但是哪一个是连续相和哪一个是不连续相是不清楚的,例如在基质相通常具有连续内孔和填充相沉积在该孔内的情况下,或者在填充相在初始球体基质相的孔内膨胀来将多孔基质球体(对应于在载体附聚体之上或之中初始形成的聚合物)膨胀成亚球体(其可以部分地或者完全分离和/或共连续或者分散在填充相中,对应于在载体初级颗粒之上或之中形成的聚合物)的情况下。例如,聚合物球体可以初始具有这样的基质相,其的孔隙率对应于载体附聚体,但是具有更高的填充相(归因于填充相在基质相的亚球体之间的间隙中的膨胀)。

[0063] 多相的存在是如下确定的:使用显微学技术,例如光学显微学,扫描电子显微学(SEM),或者原子力显微学(AFM);或者通过动态力学分析(DMA)实验中的两个玻璃化转变(T_g)峰的存在;或者通过物理方法例如溶剂提取,例如二甲苯高温提取来优先分离一种聚合物相来进行;在这些方法中不一致的情况下,应当使用根据US2008/0045638第36页(包括其中所引用的任何参考文献)所述程序进行的DMA。

[0064] “聚丙烯冲击共聚物”或者简称“冲击共聚物”(ICP)是结晶和无定形聚合物(如例如iPP和橡胶)的组合(通常为多相的),其提供了具有刚度和韧性(即,大于一种或多种无定形聚合物的刚度的刚度和大于一种或多种结晶聚合物的韧性的韧性)二者的ICP。ICP通常可以具有这样的形态,以使得基质相包含较高比例的结晶聚合物,和橡胶以较高比例存在于分散或者共连续相中,例如包含60-95wt%的iPP基质和5-40wt%的乙烯、丙烯或者其他

聚合物(T_g 是 -30°C 或者更低)的共混物。

[0065] 术语“序列聚合”指的是这样的聚合方法,其中不同的聚合物是在相同或不同的反应器中,在不同的时间段生产的,例如来生产多峰和/或多相聚合物。术语“气相聚合”、“淤浆相聚合”、“均相聚合物方法”和“本体聚合方法”是下面定义的。

[0066] 术语“连续的”表示系统是不间断或者不停止运行的。例如,生产聚合物的连续方法将是这样的方法,其中反应物连续引入一个或多个反应器中,并且聚合物产物连续抽出。

[0067] 如本文所用的, M_n 是数均分子量, M_w 是重均分子量, M_z 是 z 均分子量, $\text{wt}\%$ 是重量百分比,和 $\text{mol}\%$ 是摩尔百分比。分子量分布(MWD),也称作多分散性(PDI),定义为 M_w 除以 M_n 。除非另有指示,否则所有分子量(例如 M_w , M_n 和 M_z)是 g/mol ,并且通过GPC-DRI如下所述来测定。下面的缩写可以用于本文中: Me 是甲基, Et 是乙基, Pr 是丙基, cPr 是环丙基, nPr 是正丙基, iPr 是异丙基, Bu 是丁基, nBu 是正丁基, iBu 是异丁基, sBu 是仲丁基, tBu 是叔丁基, Oct 是辛基, Ph 是苯基, Bn 是苄基,THF或者 thf 是四氢呋喃,MAO是甲基铝氧烷,OTf是三氟甲烷磺酸酯(盐)。

[0068] 环境温度,在本文中也称作室温(RT),是 $23^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$,除非另有指示。

[0069] “催化剂体系”是至少一种催化剂前体化合物,至少一种活化剂,任选的助活化剂和载体材料的组合。聚合催化剂体系是可以将单体聚合成聚合物的催化剂体系。就本发明及其所附权利要求书的目的而言,当催化剂体系被描述为包含组分的中性稳定形式时,本领域技术人员公知的是组分的离子形式是与单体反应来产生聚合物的形式。

[0070] 在本文的描述中,单活性中心催化剂前体化合物可以描述为催化剂前体,催化剂前体化合物,预催化剂化合物,茂金属或者MCN,茂金属化合物,茂金属催化剂,茂金属催化剂化合物,茂金属催化剂前体化合物或者过渡金属化合物,或者类似变体,并且这些术语是可互换使用的。催化剂前体化合物是没有聚合活性的中性化合物(例如 Cp_2ZrCl_2),其需要活化剂(例如MAO)来形成活性催化剂物种(例如 $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+$),或者休眠活性催化剂物种(例如 $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]^+$)来变成能够聚合烯烃单体。茂金属催化剂定义为有机金属化合物(并且有时候可以在上下文中这样提及),其具有至少一个 π -键合环戊二烯基部分(或者取代的环戊二烯基部分)和更经常地两个 π -键合的环戊二烯基部分或者取代的环戊二烯基部分。茚,取代的茚,芴和取代的芴全部是取代的环戊二烯基部分。

[0071] 措词“组成不同的”表示所讨论的组成相差至少一个原子。例如环戊二烯与甲基环戊二烯的区别在于存在甲基。例如“双茚基二氯化锆”不同于“(茚基)(2-甲基茚基)二氯化锆”,其不同于“(茚基)(2-甲基茚基)二氯化铪”。仅异构体不同的催化剂化合物就发明的目的而言被认为是相同的,例如外消旋二甲基甲硅烷基双(2-甲基4-苯基)二甲基铪被认为与内消旋二甲基甲硅烷基双(2-甲基4-苯基)二甲基铪是相同的。

[0072] 有机金属化合物定义为在有机化合物的碳原子和金属之间含有至少一个键的化合物,和通常,虽然并不总是,其能够对例如来自于载体材料的羟基脱质子。脱质子剂定义为这样的化合物或者体系,其能够对来自于载体的羟基脱质子,并且可以是有机金属或者其他化合物例如氨基金属,例如氨基铝或者氨基锂。

[0073] “阴离子配体”是带负电的配体,其将一对或多对电子给予金属离子。“中性给体配体”是电中性配体,其将一对或多对电子给予金属离子。

[0074] 术语“助催化剂”和“活化剂”在本文中可互换使用,并且定义为任何这样的化合

物,其可以通过将中性催化剂前体化合物转化成催化活性的催化剂化合物阳离子,来活化该催化剂前体化合物。术语“非配位阴离子”(NCA)，“相容的”NCA,“大体积活化剂”,“分子体积”,“较小体积”,“较大体积”是下面定义的。

[0075] 在实施方案中,本文生产的多相丙烯聚合物组合物,例如包含填充橡胶,或者以分阶段供氢来生产的多相丙烯聚合物组合物,和/或在规定的时,在时间段B后生产的多相丙烯聚合物组合物,可以在本文中称作冲击共聚物,或者丙烯冲击共聚物,或者反应器内丙烯冲击共聚物,或者反应器内丙烯冲击共聚物组合物,并且这样的术语在本文中可互换使用。

[0076] 术语“烃基基团(radical)”,“烃基”和“烃基基团(group)”在整个本文中可互换使用。同样,术语“基团(group)”,“基团(radical)”和“取代基”在本文中也可互换使用。就本公开的目的而言,“烃基基团”定义为这样的基团,其包含氢原子和至多100个碳原子,并且其可以是线性,支化或者环状的,和当是环状时,是芳族或者非芳族的。

[0077] 取代的烃基基团是这样的烃基基团,其中至少一个氢已经被杂原子或者含杂原子的基团取代。

[0078] 卤代碳基基团是这样的基团,其中一个或多个烃基氢原子已经被至少一个卤素(例如F,Cl,Br,I)或者含卤素的基团(例如CF₃)取代。

[0079] 甲硅烷基碳基基团(也称作甲硅烷基碳基)是这样的基团,其中甲硅烷基官能度直接键合到所示一个或多个原子上。实例包括SiH₃,SiH₂R*,SiHR*₂,SiR*₃,SiH₂(OR*),SiH(OR*)₂,Si(OR*)₃,SiH₂(NR*₂),SiH(NR*₂)₂,Si(NR*₂)₃等,其中R*独立地是烃基或者卤代碳基基团,并且两个或者更多个R*可以接合在一起来形成取代或未取代的饱和、部分不饱和的或者芳族环状的或者多环的环结构。

[0080] 甲锗烷基碳基基团(也称作甲锗烷基碳基)是这样的基团,其中甲锗烷基官能度直接键合到所示一个或多个原子上。实例包括GeH₃,GeH₂R*,GeHR*₂,GeR*₃,GeH₂(OR*),GeH(OR*)₂,Ge(OR*)₃,GeH₂(NR*₂),GeH(NR*₂)₂,Ge(NR*₂)₃等,其中R*独立地是烃基或者卤代碳基基团,并且两个或者更多个R*可以接合在一起来形成取代或未取代的饱和的、部分不饱和的或者芳族环状的或者多环的环结构。

[0081] 极性基团(radical)或者极性基团(group)是这样的基团,其中杂原子官能度直接键合到所示的一个或多个原子上。它们包括周期表第1-17族的杂原子,其是单独的或者通过共价键或者其他相互作用(例如离子键,范德华力或者氢键)连接到其他元素上。官能团的实例包括羧酸,酰卤基,羧酸酯,羧酸盐,羧酸酐,醛和它们的硫族元素(第14族)类似物,醇和酚,醚,过氧化物和氢过氧化物,羧酸酰胺,酰肼和酰亚胺,脘和其他氮类似物:酰胺,脞,胺和亚胺,偶氮,硝基,其他氮化合物,硫酸,硒酸,硫醇,硫化物,亚砷,砷,磺酸酯,膦,磷酸酯,其他磷化合物,硅烷,硼烷,硼酸酯,铝烷,铝酸酯。官能团也可以宽泛地用于包括有机聚合物载体或者无机载体材料,例如氧化铝和二氧化硅。优选的极性基团的实例包括NR*₂,OR*,SeR*,TeR*,PR*₂,AsR*₂,SbR*₂,SR*,BR*₂,SnR*₃,PbR*₃等,其中R*独立地是烃基,取代的烃基,卤代碳基或者取代的卤代碳基基团,如上所定义的,并且两个R*可以接合在一起来形成取代或未取代的饱和的、部分不饱和的或者芳族环状的或者多环的环结构。还优选的是磺酸酯基团S(=O)₂OR*,其中R*如上定义。实例包括SO₃Me(甲磺酰基),SO₃(4-甲苯磺酰基)(甲苯磺酸酯),SO₃CF₃(三氟甲磺酸酯),SO₃(n-C₄F₉)(九氟丁磺酸酯)等。

[0082] 芳基基团定义为是单环基团或者多稠环基团,其中至少一个环是芳族。芳基和取

代的芳基的实例包括苯基,萘基,蒽基,甲基苯基,异丙基苯基,叔丁基苯基,环丙基,环丁基,环戊基,环己基,咪唑基,吡啶基,吡咯基,和环戊二烯并[b]噻吩基。优选的芳基基团包括苯基,萘基,咪唑基,萘基等。

[0083] 在使用术语“取代的环戊二烯基”,或者“取代的茛基”,或者“取代的芳基”时,前述取代是在可键合环位置上,并且每次出现选自烷基,取代的烷基,卤代碳基,取代的卤代碳基,甲硅烷基碳基,甲锆烷基碳基,卤素基团或者极性基团。“可键合环位置”是这样的环位置,其能够带有取代基或者桥连取代基。例如,环戊二烯并[b]噻吩基具有五个可键合环位置(在碳原子处)和一个非可键合环位置(硫原子);环戊二烯并[b]吡咯基具有六个可键合环位置(在碳原子处和氮原子处)。因此,涉及芳基基团时,术语“取代的”表示氢基团已经被烷基,取代的烷基,卤代碳基,取代的卤代碳基,甲硅烷基碳基,甲锆烷基碳基,卤素基团或者极性基团取代。例如,“甲基苯基”是这样的苯基,其已经具有被甲基取代的氢。

[0084] 如本文所用的,“和/或”表示所提及的术语或者表述的任一或者二者(或者任何或者全部),和“和或”表示所提及的术语或者表述的在先的一个(或多个)或者所提及的术语或者表述的二者(全部),即,后者的术语或者表述是任选的。

[0085] 发明详述

[0086] 本发明在一些实施方案中提供了高度多孔丙烯聚合物。在本发明的一些实施方案中,该丙烯聚合物包含至少50mol%丙烯;1%正割挠曲模量(1%SF_M)是至少1000MPa,其是根据ASTM D 790(A,1.0mm/min)测定的;大于5至小于200个区域缺陷/10000个丙烯单元,其是通过¹³C NMR测定的;如果存在共聚单体,则组成分布宽度指数(CDBI)是50%或者更大;和基质,其包含孔隙率是15%或者更大,优选30%或者更大,和中值PD在大于6和小于160μm之间,其是通过压汞法测定的。在本发明的一些实施方案中,该丙烯聚合物包含多峰PSD,多峰MWD,包含填充相的多相共聚物,或者其组合。

[0087] 在本发明的一些实施方案中,该聚合物为颗粒形式,其中至少95体积%具有大于大约120μm的粒度。

[0088] 在本发明的一些实施方案中,该聚合物进一步包含分散在基质中的活性催化剂体系,该催化剂体系包含单活性中心催化剂前体化合物,用于前体化合物的活化剂,和载体,该载体的比表面积是400m²/g或者更大,孔体积是0.5-2mL/g和平均孔直径是1-20nm (10-200Å)。

[0089] 在本发明的一些实施方案中,该聚合物进一步包含多相共聚物,该多相共聚物包含至少部分地填充基质中的孔的填充相。

[0090] 在本发明的一些实施方案中,该聚合物包含:总丙烯含量是至少75wt%;如果存在共聚单体,则共聚单体总含量是大约3wt%高到大约25wt%;如果存在共聚单体,则CDBI是至少60%;基质孔隙率是至少35%;基质中值孔直径大于8μm且小于150μm,其是通过压汞法测定的;至少50%的全同立构五单元组;大于10个区域缺陷/10000个丙烯单元,其是通过¹³C NMR测定的;1%正割挠曲模量是至少1800MPa;熔点(T_m,DSC峰二次熔融)是至少145°C;通过GPC-DRI测量的M_w/M_n是大于1高到5;多峰分子量分布,并且整体M_w/M_n是大于1-20和至少一个最可几值具有大于1-5的M_w/M_n;至少95体积%具有大于150μm高到10mm的粒度;熔体流动速率(MFR,ASTM1238,230°C,2.16kg)是大约0.1dg/min高到大约300dg/min;M_w(通过GPC-DRI测量)是50000-1000000g/mol;或者其组合。

[0091] 在本发明的一些实施方案中,本文所述的催化剂体系和载体可用于聚合丙烯(例如制备高度多孔丙烯聚合物)的方法。在本发明的一些实施方案中,该聚合丙烯的方法包括:(a)将丙烯单体在聚合条件下与催化剂体系接触,该催化剂体系包含单活性中心催化剂前体化合物、活化剂和载体,其中该载体的平均PS是大于 $30\mu\text{m}$,例如大于 $50\mu\text{m}$ 和或至多 $200\mu\text{m}$,表面积是 $400\text{m}^2/\text{g}$ 或者更大,例如 $400\text{--}1000\text{m}^2/\text{g}$ (例如 $400\text{--}650\text{m}^2/\text{g}$ 或者 $650\text{--}1000\text{m}^2/\text{g}$),PV是 $0.5\text{--}2\text{mL}/\text{g}$ (例如 $0.5\text{--}1.5\text{mL}/\text{g}$),和平均PD是 $1\text{--}20\text{nm}$,例如 $1\text{--}7\text{nm}$ 或者 $7\text{--}20\text{nm}$;和(b)形成丙烯聚合物基质,其包含至少 $50\text{mol}\%$ 丙烯,并且孔隙率是 15% 或者更大,例如 $30\text{--}85\%$,其是通过压汞法测定的。在本发明的一些实施方案中,(a)中的载体包含多个初级颗粒的附聚体,和/或(b)中形成的丙烯聚合物基质包含中值PD小于 $165\mu\text{m}$ 或者小于 $160\mu\text{m}$,其是通过压汞法测定的。在该方法的一些实施方案中,该催化剂体系(一种或多种)可以包含一种或多种本文所述的任何催化剂体系。

[0092] 根据本发明的一些实施方案,该丙烯单体与催化剂体系的接触是在淤浆中进行的。根据本发明的一些实施方案,聚合条件包括大约 0.96MPa (140psi)–大约 5.2MPa (750psi)的压力和大约 50°C – 100°C 的温度。

[0093] 根据本发明的一些实施方案,(a)中的丙烯单体基本上没有乙烯和 $\text{C}_4\text{--}\text{C}_{20}\alpha$ 烯烃,并且所形成的丙烯聚合物是丙烯均聚物。根据本发明的一些实施方案,该方法进一步包括在(a)中改变氢或者其他CTA的浓度,其中(b)中形成的丙烯聚合物具有多峰MWD。

[0094] 根据本发明的一些实施方案,该方法进一步包括将该丙烯聚合物在 1000秒^{-1} 或者更大的剪切速率下熔融加工。

[0095] 根据该方法的一些实施方案,(b)中形成的丙烯聚合物包含基质,其包含 15% 或者更大的孔隙率,基于该基质的总体积,和小于 $160\mu\text{m}$ 的中值PD,其是通过压汞法测定的。

[0096] 下面更详细地描述催化剂体系,载体,活化剂,催化剂前体化合物和助活化剂的优选的实施方案。

[0097] 载体材料:在根据本文发明的实施方案中,所述催化剂体系可以包含多孔固体颗粒作为惰性载体材料,向其上可以锚定、键合、吸附等催化剂前体化合物和/或活化剂。优选地,该载体材料是细分形式的无机氧化物。用于本文的MCN催化剂体系中的合适的无机氧化物材料包括第2,4,13和14族金属氧化物,例如二氧化硅,氧化铝,氧化镁,二氧化钛,氧化锆等及其混合物。然而,可以使用其他合适的载体材料,例如细分的官能化聚烯烃,例如细分的聚乙烯或者聚丙烯。特别有用的载体包括二氧化硅,氧化镁,二氧化钛,氧化锆,蒙脱石,层状硅酸盐,沸石,滑石,粘土等。此外,可以使用这些载体材料的组合,例如二氧化硅-铬,二氧化硅-氧化铝,二氧化硅-二氧化钛等。

[0098] 在一些优选的实施方案中,该载体材料优选包含二氧化硅,例如无定形二氧化硅,其可以包括呈现羟基或者其他基团(其可以脱质子来形成反应性位置,来锚定活化剂和/或催化剂前体)的水合表面。其他多孔载体材料可以任选地与优选的二氧化硅一起存在作为助载体,例如滑石,其他无机氧化物,沸石,粘土,有机粘土或者任何其他有机或者无机载体材料等,或者其混合物。

[0099] 本发明的一些实施方案的载体材料出人意料地通常在煅烧温度过程中耐搅拌碎片化或者膨胀碎片化。在一些实施方案中,该载体可以基本上没有碎片化来煅烧,即,PS分布没有明显改变和/或产生了小于 $5\text{vol}\%$ 的初级颗粒(如果存在的话)和/或细粉,基于载体

材料的总体积。

[0100] 根据本发明的一些实施方案,该载体材料然后与活化剂(在下面更详细地描述),至少一种单活性中心催化剂前体化合物(在下面更详细地描述),和/或助催化剂(在下面更详细地描述)和任意的清除剂或者助活化剂(在下面更详细地描述)接触。

[0101] 根据本发明的一些实施方案,催化剂体系中的和/或用于制备催化剂体系的载体优选具有或者包含下面的:

[0102] a) 平均粒度(PS)和/或PS最可几值是大于 $30\mu\text{m}$,或者大于 $40\mu\text{m}$,或者大于 $50\mu\text{m}$,或者大于 $60\mu\text{m}$,或者大于 $65\mu\text{m}$,或者大于 $70\mu\text{m}$,或者大于 $75\mu\text{m}$,或者大于 $80\mu\text{m}$,或者大于 $85\mu\text{m}$,或者大于 $90\mu\text{m}$,或者大于 $100\mu\text{m}$,或者大于 $120\mu\text{m}$;和/或至多 $200\mu\text{m}$,或者小于 $180\mu\text{m}$,或者小于 $160\mu\text{m}$,或者小于 $150\mu\text{m}$,或者小于 $130\mu\text{m}$;例如 $30-200\mu\text{m}$,或者 $50-200\mu\text{m}$,或者 $60-200\mu\text{m}$;

[0103] b) 孔体积(PV)是至少 0.1mL/g ,或者至少 0.15mL/g ,或者至少 0.2mL/g ,或者至少 0.25mL/g ,或者至少 0.3mL/g ,或者至少 0.5mL/g ;和/或至多 2mL/g ,或者小于 1.6mL/g ,或者小于 1.5mL/g ,或者小于 1.4mL/g ,或者小于 1.3mL/g ;例如 $0.5-2\text{mL/g}$ 或者 $0.5-1.5\text{mL/g}$ 或者 $1.1-1.6\text{mL/g}$;

[0104] c) 比表面积(SA)是小于 $1400\text{m}^2/\text{g}$,或者小于 $1200\text{m}^2/\text{g}$,或者小于 $1100\text{m}^2/\text{g}$,或者小于 $1000\text{m}^2/\text{g}$,或者小于 $900\text{m}^2/\text{g}$,或者小于 $850\text{m}^2/\text{g}$,或者小于 $800\text{m}^2/\text{g}$,或者小于 $750\text{m}^2/\text{g}$,或者小于 $700\text{m}^2/\text{g}$,或者小于 $650\text{m}^2/\text{g}$;和/或大于 $400\text{m}^2/\text{g}$,或者大于 $600\text{m}^2/\text{g}$,或者大于 $650\text{m}^2/\text{g}$,或者大于 $700\text{m}^2/\text{g}$;例如 $400-1000\text{m}^2/\text{g}$,或者 $600-1000\text{m}^2/\text{g}$,或者 $650-1000\text{m}^2/\text{g}$,或者 $700-1000\text{m}^2/\text{g}$,或者 $400-650\text{m}^2/\text{g}$,或者 $400-700\text{m}^2/\text{g}$;

[0105] d) 平均孔直径(PD)是大于 0.1nm ,大于 1nm ,或者大于 2nm ,或者大于 3nm ,或者大于 4nm ,或者大于 5nm ,或者大于 6nm ,或者大于 7nm ,或者大于 8nm ;和/或小于 20nm ,或者小于 15nm ,或者小于 13nm ,或者小于 12nm ,或者小于 10nm ,或者小于 8nm ,或者小于 7nm ,或者小于 6nm ;例如 $1-7\text{nm}$,或者 $1-8\text{nm}$,或者 $1-13\text{nm}$,或者 $7-13\text{nm}$,或者 $8-13\text{nm}$,或者 $7-20\text{nm}$,或者 $8-20\text{nm}$;

[0106] e) 附聚体由多个初级颗粒构成,该初级颗粒的平均PS是 1nm -小于 $50\mu\text{m}$,或者 $1\mu\text{m}$ -小于 $30\mu\text{m}$;

[0107] f) 微包封的附聚体;

[0108] g) 喷雾干燥;

[0109] h) 二氧化硅,例如无定形二氧化硅和/或具有水合表面的二氧化硅;和/或

[0110] i) 其任意组合或者子组合。

[0111] 在一些实施方案中,该载体包含多个初级颗粒的附聚体,和在另外的实施方案中该载体是至少部分地包封的。另外或者供选择地,该载体包含喷雾干燥的材料,例如喷雾干燥的二氧化硅。在根据本发明的实施方案中,该载体材料除了满足PS,SA,PV和PD特性之外,优选由这样的方法制成,即,将较小的初级颗粒(例如平均PS是 $0.001-50\mu\text{m}$ 的颗粒),附聚成平均PS是 $30-200\mu\text{m}$ 的较大的附聚体,例如来自于喷雾干燥方法的那些。该较大的颗粒(即,附聚体)因此可以包含小颗粒,即,初级颗粒。该附聚体和/或初级颗粒的任一或者二者可以具有高或者低的球度和圆度,例如Wadell球度是 0.8 或者更大, 0.85 或者更大, 0.9 或者更大,或者 0.95 或者更大,或者小于 0.95 ,小于 0.90 ,小于 0.85 ,或者小于 0.8 ;和Wadell圆度是 0.1 或者更低,高到 0.9 或者更大。

[0112] SA, PV和平均PD通常是互相关联的,即在一些实施方案中,在这些参数的某些范围内,平均PD和SA的乘积可以与PV成比例。PV, PD和SA在一些实施方案中优选进行选择来平衡期望的机械强度与期望的活化剂负载量,即,高SA适于高活化剂和催化剂负载量,不过不能过高,来保持足够的强度,以避免在煅烧或者搅拌和处理过程中碎片化,而同时避免过大的强度,其可能在一些实施方案中在聚合过程中不期望地抑制碎片化。优选地,为了满足这些要求,该载体材料在本发明的一些实施方案中的PS是30-200 μm , SA是400-1000 m^2/g , PV是0.5-2 mL/g 和平均PD是1-20 nm 。根据本发明的一些实施方案合适的二氧化硅可以以商品名D 150-60A, D 100-100A, D 70-120, PD 13054, PD 14024等商购获得。该性能范围的组合是与用于iPP的MCN催化剂的大部分其他二氧化硅载体相反的。例如,如果SA过低,则活性可能是低的;如果PV过高,则该颗粒可能是机械上易碎的;如果PS和/或PV过小,则结果可能是低活性,低孔隙率,低橡胶填充,过量表面沉积的橡胶和/或反应器结垢;和如果PS过大,则热除去是低效的,单体到聚合物颗粒内部的迁移性是受限的,单体浓度是不足的,链终止是过早的,和/或产生低分子量。

[0113] 在一些实施方案中,具有 $\text{SA} \geq 400\text{m}^2/\text{g}$ 和平均 $\text{PD} = 1-20\text{nm}$, 较低SA, 例如小于700 m^2/g 或者小于650 m^2/g , 和/或较高平均PD, 例如大于7 nm 或者大于8 nm 的优选范围内的附聚体具有较高强度并且在负载方法过程中更耐受碎屑占优的碎片化,该负载方法因此可以在较高温度进行,和可以实现较高催化剂负载量来用于较高催化剂活性。

[0114] 另一方面,在一些其他实施方案中,SA大于650 m^2/g 或者大于700 m^2/g , 和平均PD小于8 nm 或者小于7 nm 的附聚体可以以最小碎片化,用仔细控制的方法条件(例如低负载反应温度)来制备,并且仍然可以在聚合过程中更容易地碎片化,其可以在多相共聚物情况下导致相对较高的丙烯聚合物孔隙率和/或较高的填充相含量。另一方面,当SA是大约650或者700 m^2/g 或者更高时,为了保持机械强度,PD必须是低的,例如小于7 nm , 和如果需要,可以使用负载条件来促进二氧化硅碎片化,该负载条件促进基本上完全地或者部分地碎片化,例如在高于大约40或者60 $^{\circ}\text{C}$ 的温度。

[0115] 根据本发明的一些实施方案,除了任何一种或多种上述载体材料或者负载的催化剂体系或者混合物之外或者与其组合,该载体材料可以进一步包含任意的第二或者助载体材料,其可以设计来促进另一丙烯聚合物或者共聚物(如双峰聚丙烯)和/或另一烯烃聚合物或者共聚物,例如橡胶填充材料或者EP橡胶(如冲击共聚物)的聚合。根据本发明的一些实施方案,该第二催化剂载体材料当存在时,最优选是无机氧化物,其SA是大约10-大约700 m^2/g , PV是大约0.1-大约4.0 mL/g , 和平均PS是大约5-大约500 μm 。更优选地,该第二催化剂载体材料的SA是大约50-大约500 m^2/g , PV是大约0.5-大约3.5 mL/g 和平均PS是大约10-大约200 μm 。最优选地,该第二催化剂载体材料的SA是大约100-大约400 m^2/g , PV是大约0.8-大约3.0 mL/g 和平均PS是大约5-大约100 μm 。可用于本发明的一些实施方案中的第二催化剂载体材料的平均PD是1-100 nm (**10-1000Å**), 优选5-50 nm (50-大约**500Å**)和最优选7.5-35 nm (75-大约**350Å**)。在本发明的一些实施方案中,该第二催化剂载体材料是高SA, 无定形二氧化硅(表面积=300 m^2/gm ; 孔体积是1.65 mL/gm)。优选的第二载体二氧化硅当存在时,是以表A所列的商品名销售的,特别是Davison Chemical Division of W.R.Grace and Company的GRACE 952(也称作DAVISON 952)或者GRACE 955(也称作DAVISON 955), 和在其

他实施方案中使用GRACE 948 (也称作DAVISON 948) 第二载体。

[0116] 该载体材料可以是湿态使用的,即,含有吸附的水,或者是干态使用的,即,没有吸附的水。吸附的水的量可以通过标准分析方法来测定,例如来自于仪器例如LECO TGA701,在条件例如300°C进行3小时的LOD(干燥失重)。在本发明的一些实施方案中,湿载体材料(没有煅烧)可以与活化剂或者其他有机金属化合物(如下面另外描述的)接触,并且加入另外的有机金属或者其他清除剂化合物,其可以与水反应或者以其他方式除去水,例如烷基金属。例如,将湿二氧化硅与烷基铝例如 AlMe_3 (其通常在有机溶剂例如甲苯中稀释)接触原位形成了MAO,和如果需要,可以以类似于下面针对干燥二氧化硅所述的方式加入另外的MAO来控制负载在该载体上的MAO期望的量。

[0117] 根据本发明的一些实施方案,可以通过在高于大约100°C,例如大约100°C-大约1000°C,优选至少大约200°C加热或者煅烧来实现该载体材料的干燥。当该载体材料是二氧化硅时,根据本发明的一些实施方案,将它加热到至少130°C,优选大约130°C-大约850°C和最优选大约200-600°C;和进行1分钟-大约100小时,例如大约12小时-大约72小时,或者大约24小时-大约60小时的时间。在根据本发明的一些实施方案中,煅烧的载体材料包含至少一些与有机金属化合物具有反应性的基团(例如反应性羟基(OH)),来产生本发明的负载的催化剂体系。

[0118] 负载:根据本发明的一些实施方案,该载体用有机金属化合物处理,来与该载体表面上的脱质子反应性位置反应。通常,该载体首先用有机金属活化剂(例如MAO)处理,和然后该负载的活化剂用MCN,任选的金属烷基助活化剂处理,如下面的用于说明性目的讨论中,虽然可以首先负载MCN和或助活化剂,随后与其他催化剂体系组分接触,特别是在活化剂不是有机金属化合物或者与载体表面具有反应性的情况下。

[0119] 该载体材料在一些实施方案中,其具有反应性表面基团,通常是羟基,例如在煅烧(或者烷基金属处理,例如在湿法中)后,在非极性溶剂中制浆和与有机金属化合物(在该实例中是活化剂)接触,优选溶解在溶剂中,优选进行大约0.5小时-大约24小时,大约2小时-大约16小时,或者大约4小时-大约8小时的时间段。合适的非极性溶剂是这样的材料,其中除了载体材料和它的加合物之外,本文所用的所有反应物(即,活化剂和MCN化合物)是至少部分地可溶的,并且其在反应温度是液体。优选的非极性溶剂是烷烃,例如异戊烷,己烷,正庚烷,辛烷,壬烷和癸烷,虽然还可以使用各种其他材料,包括环烷烃,例如环己烷,芳烃,例如苯,甲苯和乙基苯。

[0120] 在本发明的各种实施方案中,该载体材料和活化剂(或者其他有机金属化合物)的混合物通常可以加热或者保持在大约-60°C高到大约130°C或者140°C的温度,如例如:大约40°C或者更低,大约23°C或者更低,大约-20°C或者更低;大约10°C或者20°C高到大约60°C或者大约40°C;大约23°C或者大约25°C或者更高;或者大约40°C,大约60°C,或者大约80°C高到大约100°C,或者大约120°C的温度。在载体会在活化剂/催化剂前体负载过程中易受碎片化影响(例如 $\text{SA} \geq 650 \text{m}^2/\text{g}$, $\text{PD} \leq 7 \text{nm}$)的情况下,碎片化可以通过调控反应条件来控制以抑制碎片化,例如在较低的反应温度,例如-60到40°C,优选-20°C到30°C,来实现<10vol%的碎片化颗粒,优选<5vol%的碎片化颗粒;或者例如在较高反应温度以促进碎片化,例如 $\geq 40^\circ\text{C}$,优选 $\geq 60^\circ\text{C}$,来实现>10vol%碎片化颗粒,例如10-80vol%碎片化颗粒,例如10-20vol%碎片化颗粒,20-70vol%碎片化颗粒,70-90vol%碎片化颗粒,>90vol%碎片化颗

粒等。通常,促进碎片化所需的时间和温度是逆相关的,即,在较高温度,碎屑占优的碎片化会需要较短的时间段。

[0121] 根据本发明的一些实施方案,该载体材料在负载或者聚合之前的其他处理过程中不碎片化,即,该负载的催化剂体系具有这样的PSD,其在用有机金属化合物处理后基本上得以保持,和/或产生了基于总载体材料体积小于5vol%的细粉,例如在该载体材料耐碎片化的情况下,或者在选择负载条件来抑制碎片化的情况下。

[0122] 根据本发明的一些实施方案,保持负载的催化剂体系材料足够大的平均PS或者PS最可几值,促进了形成足够大的富含小孔的丙烯聚合物颗粒,其可以例如容易地用橡胶填充料填充,例如在制备ICP或者其他多相共聚物过程中填充。另一方面,过量的多孔聚丙烯细粉例如5vol%或者更多的小于120 μm 的细粉,通常是由较小颗粒例如载体材料附聚体的初级颗粒或者子初级颗粒碎屑或者细粉形成的,其会导致反应器、管线或者设备在多孔聚丙烯存在下在橡胶聚合过程中(或者反之亦然),和/或在非颗粒聚合物形成过程中结垢或者堵塞。

[0123] 在根据本发明的实施方案中,负载的催化剂,例如负载于SA>大约650 m^2/g 和PD<大约70 \AA 的二氧化硅上,能够聚合丙烯来产生具有非常高刚度的iPP树脂,例如高达2200MPa的1%正割挠曲模量。在根据本发明的一些实施方案中,负载的催化剂,例如在具有平衡的PS,SA,PV和PD的二氧化硅上,如例如PS是70–100 μm ,SA是400–650 m^2/g ,PV是1.1–1.6 mL/g 和PD是90–120 \AA ,和在低碎片化条件下制备的,能够聚合丙烯来产生iPP树脂,和/或具有相对高的孔隙率,例如大于30%。此外,高度多孔结构可以包纳活性催化物种来继续聚合另外的单体来形成多相共聚物例如ICP(其具有改进的物理/化学性能)中的第二相共聚物。已经发现如本文公开的,由基于负载在载体材料上具有有限的碎片化的MAO的催化剂制备的ICP树脂显示出改进的乙烯-丙烯(EP)橡胶吸收率(uptake)。

[0124] 与已知的催化剂载体材料相反(其可以具有常规的单峰粒度分布),根据本发明的一些实施方案,负载在碎片化和非碎片化载体上的成品催化剂的混合物的PSD是双峰的,并且由此实现了不同的聚丙烯性能,并且结果是不同的聚丙烯性能可以根据需要来平衡。另外,在一些实施方案中,所形成的iPP树脂的PSD根据负载的催化剂体系的PSD来变化,即,与由较大的或多或少完整的附聚体所形成的较大的iPP颗粒相比,载体碎片产生了较小的iPP颗粒。通常,在根据本发明各种实施方案的丙烯聚合的情况下,非碎片化的载体颗粒促进大PS,高PV,低PD,可填充的聚丙烯颗粒的形成,而碎片可以促进较高的催化剂活性和形成具有较小PS和较高刚度的聚丙烯,和因此孔隙率,橡胶填充含量和刚度可以通过选择碎片化和非碎片化载体适当的混合物来平衡。

[0125] 参见图7,实施例6中使用具有相对宽的单峰PSD的常规的催化剂所获得的CiPP6具有相应的钟形曲线。参见图8–10和实施例6,负载在非碎片化附聚体上的成品催化剂获得了PiPP12的相对大尺寸区域中的PSD(图8),负载在非碎片化附聚体和碎片的混合物上的成品催化剂产生了大和小PiPP13颗粒二者的双峰分布(图9),和负载在碎屑占优的碎片上的成品催化剂获得了PiPP14的小粒度占优的钟形分布(图10)。在图8中,由所述催化剂在反应条件–20到0 $^{\circ}\text{C}$ 下进行3小时所制备的PiPP12的PSD表现出大部分是来自于非碎片化催化剂颗粒的大颗粒;在图9中,由所述催化剂在反应条件80 $^{\circ}\text{C}$ 下进行1小时所制备的PiPP13的PSD表

现出两个最可几值,即,来自于催化剂体系碎片的较小的第二最可几值;和在图10中,由所述催化剂在反应条件100℃下进行3小时所制备的PiPP14的PSD表现出大部分是来自于催化剂体系碎片的相对小颗粒。此外,基于油填充显微学的孔隙率分析显示小颗粒iPP最可几值具有低孔隙率,例如2vol%,而大颗粒iPP最可几值具有高孔隙率,例如40vol%。所以,根据这些实施例,用低温处理或者其他温和的反应条件制备的这样的载体避免了催化剂碎片化和提供了非常高的橡胶负载量,例如高达76wt%或者更大,而没有明显的反应器结垢。

[0126] 对于第一时间,高孔隙率iPP树脂可以基于载体结构,独立于用于获得iPP孔隙率的其他体系(例如在高氢聚合条件下聚合丙烯来产生低分子量树脂(其结晶和收缩来形成有限孔)的其他体系)的所用的聚合条件形成。在一些实施方案中可以获得根据本公开的高刚度和高孔隙率iPP树脂,而不管聚合中的氢浓度,并且产生了改进的ICP。

[0127] 在本发明的一些实施方案中,该负载的活化剂是任选地用另一有机金属化合物(其也选择作为清除剂,优选烷基金属例如烷基铝)处理,来清除任何羟基或者其他反应性物种(其可以在用第一有机金属化合物处理后暴露或者以其他方式保留,例如通过碎片化暴露的表面的羟基可以通过碎片与烷基铝例如三异丁基铝(TIBA)接触来反应和由此除去)。有用的烷基金属(其可以根据本发明的一些实施方案用于处理所述载体材料)具有通式 R_n-M ,其中R是 C_1-C_{40} 烷基如例如 C_1-C_{12} 烷基,M是金属,和n等于M的化合价,并且可以包括亲氧性物种例如二乙基锌和烷基铝,如例如三甲基铝,三乙基铝,三异丁基铝,三正己基铝,三正辛基铝等,包括其组合。然后该活化剂/载体材料与催化剂前体化合物的溶液接触。在本发明的一些实施方案中,该负载的活化剂是原位产生的。在本发明的供选择的实施方案中,该载体材料的淤浆首先与催化剂前体化合物接触大约0.5小时-大约24小时,大约2小时-大约16小时,或者大约4小时-大约8小时的时间段,然后该负载的MCN化合物的淤浆与有机金属-活化剂溶液和/或有机金属-清除剂溶液接触。

[0128] 活化剂:活化剂是用于通过将中性催化剂前体化合物转化成催化活性催化剂化合物阳离子来活化上述任一催化剂前体化合物的化合物。非限制性的活化剂例如包括铝氧烷,烷基铝,离子化活化剂(其可以是中性或者离子的),和常规类型的助催化剂。优选的活化剂通常包括铝氧烷化合物,包括改性铝氧烷化合物,和离子化阴离子前体化合物,其夺取反应性的 σ -键合的金属配体,从而使得金属络合物是阳离子的,并且提供电荷平衡的非配位或者弱配位的阴离子。

[0129] 铝氧烷通常是低聚的部分水解的烷基铝化合物(其含有 $-Al(R_1)_2-O-$ 子单元,其中 R_1 是烷基),并且可以通过各自的三烷基铝化合物的水解来产生。铝氧烷活化剂的实例包括甲基铝氧烷(MAO),乙基铝氧烷,丁基铝氧烷,异丁基铝氧烷,改性MAO(MMAO),卤化MAO(其中该MAO可以在MAO负载之前或之后卤化),二烷基铝阳离子增强的MAO,表面大体积基团改性的MAO等。MMAO可以通过三甲基铝和更高级的三烷基铝例如三异丁基铝的水解来产生。不同的铝氧烷的混合物也可以用作活化剂(一种或多种)。

[0130] 存在着各种适用于本发明的制备铝氧烷的方法。其非限制性的实例描述在US4665208;US4952540;US5041584;US5091352;US5206199;US5204419;US4874734;US4924018;US4908463;US4968827;US5308815;US5329032;US5248801;US5235081;US5157137;US5103031;US5391793;US5391529;US5693838;US5731253;US5731451;US5744656;US5847177;US5854166;US5856256;US5939346;EP0561476;EP0279586;EP0594-

218;EP0586665;W094/10180;和W099/15534中;卤化MAO描述在US7960488;US7355058;和US8354485中;二烷基铝阳离子增强的MAO描述在US2013/0345376中;和表面大体积基团改性的负载的MAO描述在US8895465中;其全部通过引用完全并入本文。

[0131] 当该活化剂是铝氧烷时,一些实施方案选择相对于催化剂前体化合物(预金属催化活性中心)5000倍摩尔过量Al/M的活化剂的最大量。最小活化剂比催化剂化合物是1:1摩尔比。供选择地优选的范围包括1:1-500:1,供选择地1:1-200:1,供选择地1:1-100:1,或者供选择地1:1-50:1,例如1:1-10:1或者10:1-50:1。

[0132] 在供选择的实施方案中,本文所述的聚合方法中使用很少或者不使用铝氧烷。优选铝氧烷是以0mol%存在的,供选择地铝氧烷是以铝与催化剂前体化合物过渡金属摩尔比小于500:1,或者小于300:1,或者小于100:1,或者小于1:1存在的。

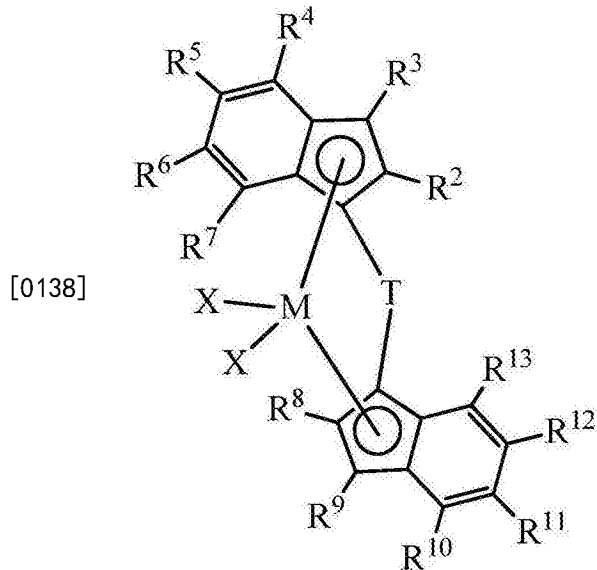
[0133] 在本发明范围内的是使用离子化或者化学计量的活化剂,中性或者离子的,例如三(正丁基)四(五氟苯基)硼酸铵,三全氟苯基硼类金属前体或者三全氟萘基硼类金属前体,多卤化杂硼烷阴离子(W098/43983),硼酸(US5942459),或者其组合。还在本发明范围内的是使用中性或者离子的活化剂或者非配位阴离子活化剂,其是单独的或者与铝氧烷活化剂组合,例如在US8501655;US7897707;US7928172;US5153157;US5453410;EP0573120;W094/07928;和W095/14044中;其通过引用完全并入本文。关于离子化和化学计量的活化剂进一步的信息可以在US8283428;US5153157;US5198401;US5066741;US5206197;US5241025;US5384299;US5502124;US5447895;US7297653;US7799879;W096/04319;EP0570982;EP0520732;EP0495375;EP0500944;EP0277003;EP0277004;EP0277003;和EP0277004中找到;其全部通过引用完全并入本文。

[0134] 任选的清除剂或者助活化剂:除了活化剂化合物之外,还可以使用清除剂或者助活化剂。合适的助活化剂可以选自:三烷基铝,二烷基镁,烷基卤化镁和二烷基锌。可以用作清除剂或者助活化剂的铝烷基或者有机铝化合物包括例如三甲基铝,三乙基铝,三异丁基铝,三正己基铝,三正辛基铝等。可以使用其他亲氧性物种例如二乙基锌。如上所述,用于处理煅烧的载体材料的有机金属化合物可以是清除剂或者助活化剂,或者可以与清除剂或者助活化剂相同或不同。在一种实施方案中,助活化剂选自:三甲基铝,三乙基铝,三异丁基铝,三正辛基铝,三己基铝和二乙基锌(供选择地选自:三甲基铝,三乙基铝,三异丁基铝,三己基铝,三正辛基铝,二甲基镁,二乙基镁,二丙基镁,二异丙基镁,二丁基镁,二异丁基镁,二己基镁,二辛基镁,甲基氯化镁,乙基氯化镁,丙基氯化镁,异丙基氯化镁,丁基氯化镁,异丁基氯化镁,己基氯化镁,辛基氯化镁,甲基氟化镁,乙基氟化镁,丙基氟化镁,异丙基氟化镁,丁基氟化镁,异丁基氟化镁,己基氟化镁,辛基氟化镁,二甲基锌,二乙基锌,二丙基锌和二丁基锌)。

[0135] 茂金属催化剂前体化合物:根据本发明的一些实施方案,该单活性中心催化剂前体化合物是下式所示的: $(Cp)_mR^A M^k Q$;其中每个Cp是环戊二烯基部分或者被具有1-20个碳原子的一个或多个烷基取代的环戊二烯基部分; R^A 是两个Cp环之间的结构桥; M^k 是第4或者5族的过渡金属;Q是氢基或者具有1-20个碳原子的烷基或者具有2-20个碳原子的烯基,或者卤素;m是1,2或者3,并且限定如果m是2或者3,则每个Cp可以相同或不同;n是0或者1,并且限定如果m=1,则n=0;和k是这样,即,使得k+m等于 M^k 的氧化态,并且限定如果k大于1,则每个Q可以相同或不同。

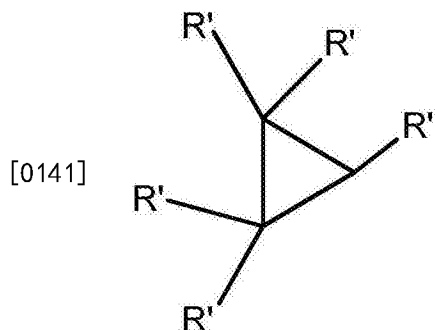
[0136] 根据本发明的一些实施方案,该单活性中心催化剂前体化合物是下式所示的: $R^A(CpR''_p)(CpR^*_q)M^6Q_r$;其中每个Cp是环戊二烯基部分或者取代的环戊二烯基部分;每个R*和R''是具有1-20个碳原子的烃基,并且可以相同或不同;p是0,1,2,3或者4;q是1,2,3或者4; R^A 是Cp环之间的结构桥,其赋予茂金属化合物立体硬度; M^6 是第4,5或者6族金属;Q是具有1-20个碳原子的烃基或者卤素;r是s减2,其中s是 M^6 的化合价;其中 (CpR^*_q) 具有两面或者假两面对称性;R*_q是烷基取代的茚基,或者四-,三-或者二烷基取代的环戊二烯基;和 (CpR''_p) 包含在远端位置之一和仅仅之一中的大体积基团;其中该大体积基团是式 AR^w_v ;和其中A选自第4族金属,氧或者氮,和R^w是甲基或者苯基,和v是A的化合价减1。

[0137] 根据本发明的一些实施方案,该单活性中心催化剂前体化合物是下式所示的:



[0139] 其中M是第4,5或者6族金属;T是桥连基团;每个X独立地是阴离子离去基团;每个 $R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ 和 R^{13} 独立地是卤素原子,氢,烃基,取代的烃基,卤代碳基,取代的卤代碳基,甲硅烷基碳基,取代的甲硅烷基碳基,甲锆烷基碳基,取代的甲锆烷基碳基取代基或者 $-NR'_2, -SR', -OR', -OSiR'_3$ 或者 $-PR'_2$ 基团,其中R'是卤素原子, C_1-C_{10} 烷基或者 C_6-C_{10} 芳基之一。

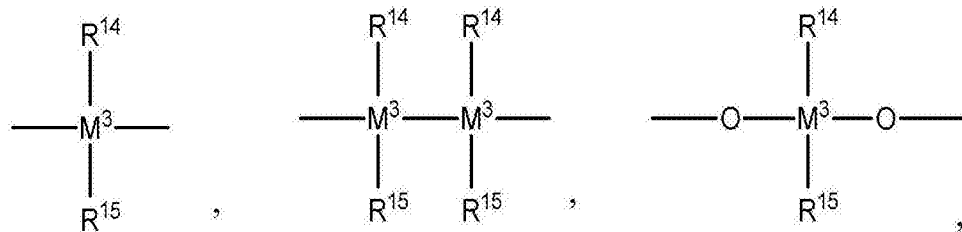
[0140] 根据本发明的一些实施方案, $R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ 和 R^{13} 中的至少一个是下式所示的环丙基取代基:



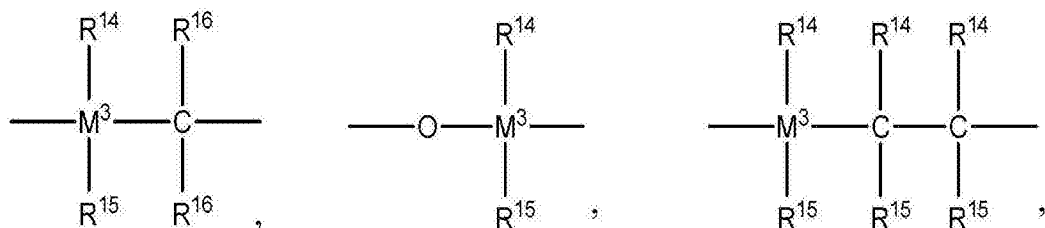
[0142] 其中该环丙基取代基中的每个R'独立地是氢,取代的烃基,未取代的烃基或者卤素。

[0143] 根据本发明的一些实施方案,M选自钛,锆,铪,钒,铌,钽,铬,钼和钨;每个X独立地选自氢,卤素,羟基,取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基,取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷氧基,取代或未取

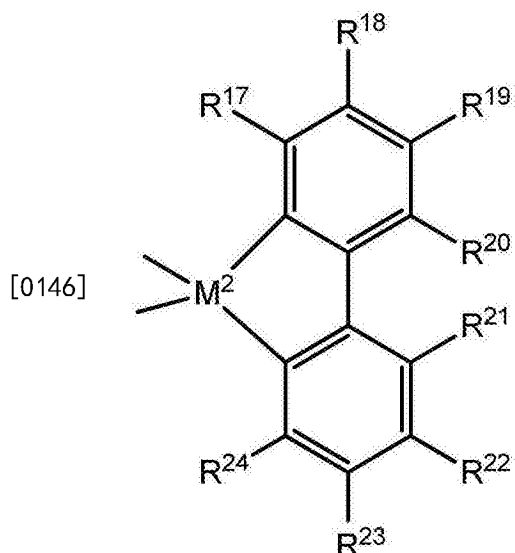
代的C₆-C₁₄芳基,取代或未取代的C₆-C₁₄芳氧基,取代或未取代的C₂-C₁₀烯基,取代或未取代的C₇-C₄₀芳基烷基,取代或未取代的C₇-C₄₀烷基芳基和取代或未取代的C₇-C₄₀芳基烯基;或者任选地接合在一起形成C₄-C₄₀烷二基,或者共轭C₄-C₄₀二烯配体,其以金属环戊烯形式配位到M;或者任选表示共轭二烯,其任选用独立地选自烃基,三烷基甲硅烷基和三烷基甲硅烷基烃基的一个或多个基团取代,所述的二烯具有总共至多40个原子(不算氢)和与M形成π络合物;每个R²,R⁴,R⁸和R¹⁰独立地选自氢,卤素,取代或未取代的C₁-C₁₀烷基,取代或未取代的C₆-C₁₄芳基,取代或未取代的C₂-C₁₀烯基,取代或未取代的C₇-C₄₀芳基烷基,取代或未取代的C₇-C₄₀烷基芳基,取代或未取代的C₈-C₄₀芳基烯基,和-NR'₂,-SR',-OR',-SiR'₃,-OSiR'₃和-PR'₂基团,其中每个R'独立地选自卤素,取代或未取代的C₁-C₁₀烷基和取代或未取代的C₆-C₁₄芳基;R³,R⁵,R⁶,R⁷,R⁹,R¹¹,R¹²和R¹³每个选自氢,卤素,羟基,取代或未取代的C₁-C₁₀烷基,取代或未取代的C₁-C₁₀烷氧基,取代或未取代的C₆-C₁₄芳基,取代或未取代的C₆-C₁₄芳氧基,取代或未取代的C₂-C₁₀烯基,取代或未取代的C₇-C₄₀芳基烷基,取代或未取代的C₇-C₄₀烷基芳基和C₇-C₄₀取代或未取代的芳基烯基;和T选自:



[0144]



[0145] -B(R¹⁴)-, -Al(R¹⁴)-, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -N(R¹⁴)-, -CO-, -P(R¹⁴)-和-P(O)(R¹⁴)-;其中R¹⁴,R¹⁵和R¹⁶每个独立地选自氢,卤素,C₁-C₂₀烷基,C₆-C₃₀芳基,C₁-C₂₀烷氧基,C₂-C₂₀烯基,C₇-C₄₀芳基烷基,C₈-C₄₀芳基烯基和C₇-C₄₀烷基芳基,任选地R¹⁴和R¹⁵与连接它们的原子(一个或多个)一起形成环;和M³选自碳,硅,锆和锡;或者T是下式所示的:



[0147] 其中 R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} 和 R^{24} 每个独立地选自氢, 卤素, 羟基, 取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基, 取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷氧基, 取代或未取代的 C_6 - C_{14} 芳基, 取代或未取代的 C_6 - C_{14} 芳氧基, 取代或未取代的 C_2 - C_{10} 烯基, 取代或未取代的 C_7 - C_{40} 烷基芳基, 取代或未取代的 C_7 - C_{40} 烷基芳基和取代或未取代的 C_8 - C_{40} 芳基烯基; 任选两个或者更多个相邻基团 R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} 和 R^{24} , 包括 R^{20} 和 R^{21} , 与连接它们的原子一起形成一个或多个环; 和 M^2 表示一个或多个碳原子, 或者硅, 锆或者锡原子。

[0148] 在优选的实施方案中, 在本文所述任何方法中使用一种催化剂化合物, 例如在存在第一和第二(和或第三)催化剂体系的情况下, 该催化剂化合物不是不同的。

[0149] 在一些实施方案中, 两种或者更多种不同的催化剂化合物存在于本文所用的催化剂体系中。在一些实施方案中, 两种或者更多种不同的催化剂体系存在于反应区中, 在其中发生本文所述的方法(一种或多种)。当两种过渡金属化合物基催化剂作为混合催化剂体系用于一个反应器时, 应当选择该两种过渡金属化合物, 以使得二者是相容的。本领域技术人员已知的简单筛选方法例如通过 1H 或者 ^{13}C NMR可以用于确定过渡金属化合物是否相容。

[0150] 两种过渡金属化合物(预催化剂)可以以任何比率使用。(A)过渡金属化合物与(B)过渡金属化合物优选的摩尔比落入1:1000-1000:1, 供选择地1:100-500:1, 供选择地1:10-200:1, 供选择地1:1-100:1, 供选择地1:1-75:1和供选择地5:1-50:1的(A:B)范围内。特定的比率将取决于所选择的确切的预催化剂, 活化方法和期望的最终产物来选择。在特定的实施方案中, 当使用两种预催化剂时, 其中二者都是用相同的活化剂活化的。基于预催化剂的分子量, 有用的摩尔百分比是10-99.9mol%A比0.1-90mol%B, 供选择地25-99mol%A比0.5-50mol%B, 供选择地50-99mol%A比1-25mol%B, 和供选择地75-99mol%A比1-10mol%B。

[0151] 在本发明任何实施方案中, 在本文所述任何式的任何实施方案中, M是Zr或者Hf。

[0152] 在本发明任何实施方案中, 在本文所述任何式的任何实施方案中, 每个X独立地选自具有1-20个碳原子的烃基, 氨基, 烷基, 烷氧基, 硫基, 磷基, 卤基, 二烯, 胺, 膦, 醚及其组合, (两个X'可以形成稠环或者环体系的一部分), 优选每个X独立地选自卤基和 C_1 - C_5 烷基, 优选每个X是甲基。

[0153] 在本发明的优选的实施方案中, 在本文所述任何式的任何实施方案中, 每个 R^3 , R^5 ,

基苯基, 2,3,4,5,6-五甲基苯基, 2-乙基苯基, 3-乙基苯基, 4-乙基苯基, 2,3-二乙基苯基, 2,4-二乙基苯基, 2,5-二乙基苯基, 2,6-二乙基苯基, 3,4-二乙基苯基, 3,5-二乙基苯基, 3-异丙基苯基, 4-异丙基苯基, 3,5-二异丙基苯基, 2,5-二异丙基苯基, 2-叔丁基苯基, 3-叔丁基苯基, 4-叔丁基苯基, 3,5-二叔丁基苯基, 2,5-二叔丁基苯基, 环丙基, 环丁基, 环戊基, 环己基, 咪唑基, 吡咯基, 吡咯基, 或者环戊二烯并[b]噻吩基。在优选的实施方案中, R^2, R^8, R^4 和 R^{10} 是如在前的句子中所述, 和 $R^3, R^5, R^6, R^7, R^9, R^{11}, R^{12}$ 和 R^{13} 是氢。

[0160] 在根据本发明的实施方案中, 合适的MCN化合物是式(1)所示的:

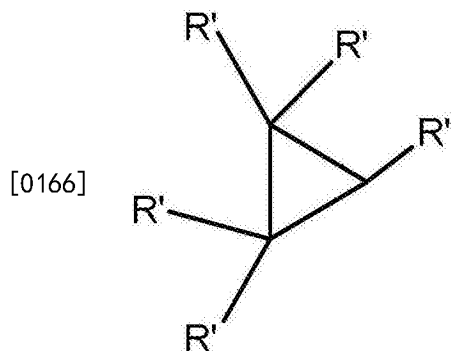
[0161] A_eMX_{n-e} ;

[0162] 或者式(1c)所示的:

[0163] TA_2MX_{n-2} ;

[0164] 其中: e 是1或2; T 是两个A基团之间的桥连基团; 每个A是取代的单环或者多环配体, 其 π -键合到M上和任选地包含选自硼, 第14族原子(其不是碳), 第15族原子或者第16族原子一个或多个环杂原子, 和当 e 是2时, 每个A可以相同或不同, 限定至少一个A是用至少一个环丙基取代基取代的, 该环丙基取代基在该配体的可键合环位置上直接键合到任何 sp^2 碳原子上,

[0165] 其中该环丙基取代基是下式所示的:



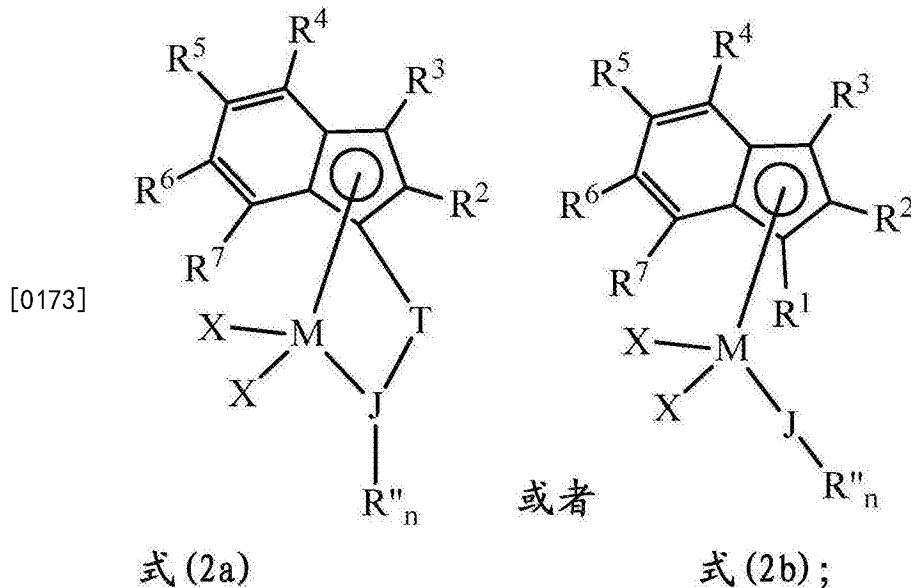
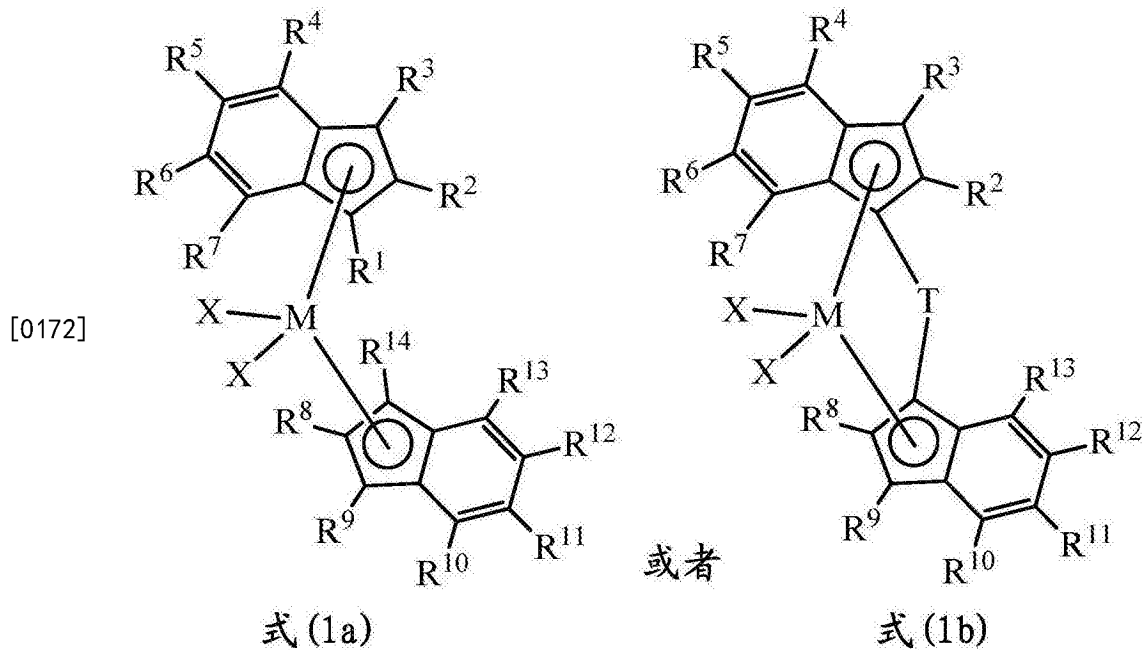
[0167] 其中每个 R' 独立地是氢, 取代或未取代的烃基, 或者卤素; M 是具有配位数 n 的过渡金属原子, 并且选自元素周期表第3, 4或者5族, 或者镧系元素金属原子, 或者锕系元素金属原子; n 是3, 4或者5; 和每个 X 是单价阴离子配体, 或者两个 X' 接合和结合到金属原子上来形成金属环状环, 或者两个 X' 接合来形成螯合配体, 二烯配体或者亚烷基配体。

[0168] 在根据本发明的实施方案中, MCN化合物可以是下式所示的:

[0169] $T_y(A)_e(E)MX_{n-e-1}$

[0170] 其中 E 是 $J-R''_{x-1-y}$, J 是来自于元素周期表第15族的配位数是3的杂原子, 或者来自于第16族的配位数2的杂原子; R'' 是 C_1-C_{100} 取代或未取代的烃基; x 是杂原子 J 的配位数, 其中“ $x-1-y$ ”表示结合到 J 上的 R'' 取代基的数目; T 是 A 和 E 之间的桥连基团, A 和 E 结合到 M 上, y 是0或者1; 和 A, e, M, X 和 n 是如上定义的。

[0171] 在根据本发明的实施方案中, 该MCN化合物可以是下式之一所示的:



[0174] 其中M,T,X是如权利要求1中所定义的;J,R"和n是如上定义的,和

[0175] 每个R¹,R²,R³,R⁴,R⁵,R⁶,R⁷,R⁸,R⁹,R¹⁰,R¹¹,R¹²,R¹³或者R¹⁴独立地是氢,取代的烃基,未取代的烃基,或者卤基,限定在式1a和1b中,R¹,R²,R³,R⁴,R⁵,R⁶,R⁷,R⁸,R⁹,R¹⁰,R¹¹,R¹²,R¹³或者R¹⁴中的至少一个是环丙基取代基和在式2a和2b中,R¹,R²,R³,R⁴,R⁵,R⁶或者R⁷中的至少一个是环丙基取代基;和限定任何相邻的R¹-R¹⁴基团(其不是环丙基取代基)可以形成稠环或者多中心稠环体系,其中该环可以是芳族的,部分饱和的或者饱和的。

[0176] 在根据本发明的实施方案中,至少一个A是单环配体,其选自取代或未取代的环戊二烯基,杂环戊二烯基,和杂苯基配体,限定当e是1时,该单环配体是用至少一个环丙基取代基取代的,至少一个A是多环配体,其选自取代或未取代的茚基,芴基,环戊二烯并[a]萘基,环戊二烯并[b]萘基,杂并环戊二烯基,杂环戊二烯并环戊二烯基,杂茚基,杂芴基,杂环戊二烯并萘基,杂环戊二烯并茚基,和杂苯并环戊二烯并茚基配体。

[0177] 适用于本文的MCN化合物可以进一步包括下面的一种或多种:二甲基亚甲硅烷基-

双(2-环丙基-4-苯基茛基)二氯化锆;二甲基亚甲硅烷基-双(2-环丙基-4-苯基茛基)二氯化铪;二甲基亚甲硅烷基-双(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆;二甲基亚甲硅烷基-双(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化铪;二甲基亚甲硅烷基-双(2-甲基-4-邻联苯基茛基)二氯化锆;二甲基亚甲硅烷基-双(2-甲基-4-邻联苯基茛基)二氯化铪;二甲基亚甲硅烷基-(2-环丙基-4-邻联苯基茛基)(2-甲基-4-3',5'-二-叔丁基苯基茛基)二氯化铪;二甲基亚甲硅烷基-(2-环丙基-4-邻联苯基茛基)(2-甲基-4-3',5'-二-叔丁基苯基茛基)二氯化锆;二甲基亚甲硅烷基-(2-异丙基-4(4-叔丁基)苯基)茛基)(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化铪;二甲基亚甲硅烷基-(2-异丙基-4(4-叔丁基)苯基)茛基)(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆;二甲基亚甲硅烷基-(2-异丙基-4(4-叔丁基)苯基)茛基)(2-甲基,4-叔丁基茛基)二氯化铪;二甲基亚甲硅烷基-(2-异丙基-4(4-叔丁基)苯基)茛基)(2-甲基,4-叔丁基茛基)二氯化锆;二甲基亚甲硅烷基-(2-异丙基-4(4-叔丁基)苯基)茛基)(2-甲基-4-苯基引达省基)二氯化铪;二甲基亚甲硅烷基-(2-异丙基-4(4-叔丁基)苯基)茛基)(2-甲基-4-苯基引达省基)二氯化锆;二甲基亚甲硅烷基(4-邻联苯基-2-(1-甲基环己基)甲基-茛基)(4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基-茛基)二氯化铪;和二甲基亚甲硅烷基(4-邻联苯基-2-(1-甲基环己基)甲基-茛基)(4-(3,5-二-叔丁基苯基)-2-甲基-茛基)二氯化锆;其中在供选择的实施方案中,以上列举的任何化合物中的二氯基可以用二烷基(例如二甲基),二烷芳基,二氟基,二碘基或者二溴基或者其组合取代。

[0178] 在本发明的一种优选的实施方案中,催化剂前体化合物中外消旋与内消旋的摩尔比是1:1-100:1,优选5:1-90:1,优选7:1-80:1,优选5:1或者更大,或者7:1或者更大,或者20:1或者更大,或者30:1或者更大,或者50:1或者更大。在本发明的一种实施方案中,该MCN催化剂包含大于55mol%的外消旋异构体,或者大于60mol%的外消旋异构体,或者大于65mol%的外消旋异构体,或者大于70mol%的外消旋异构体,或者大于75mol%的外消旋异构体,或者大于80mol%的外消旋异构体,或者大于85mol%的外消旋异构体,或者大于90mol%的外消旋异构体,或者大于92mol%的外消旋异构体,或者大于95mol%的外消旋异构体,或者大于98mol%的外消旋异构体,基于所形成的外消旋和内消旋异构体(如果有的话)的总量。在本发明的特定的实施方案中,所形成的桥连的双(茛基)茂金属过渡金属化合物基本上由外消旋异构体组成。

[0179] 外消旋和内消旋异构体的量是通过质子NMR测定的。¹H NMR数据是在23°C在5mm探针中,使用400MHz Bruker分光光度计,用氘化的二氯甲烷来收集的。(要注意的是本文的一些实施例使用了氘化的苯,但是就权利要求书的目的而言,应当使用二氯甲烷)。数据是使用最大脉冲宽度45°,脉冲间隔5秒和平均16个瞬态的信号来记录的。将波谱对氘化的二氯甲烷中的质子化的二氯甲烷(其预期在5.32ppm表现出峰)标准化。

[0180] 在一些实施方案中,两种或者更多种不同的MCN催化剂前体化合物存在于本文所用的催化剂体系中。在一些实施方案中,两种或更多种不同的MCN催化剂前体化合物存在于这样的反应区中,在其中发生了本文所述的方法(一种或多种)。当两种过渡金属化合物基催化剂作为混合的催化剂体系用于一个反应器时,应当选择该两种过渡金属化合物,以使得二者是相容的。可以使用本领域技术人员已知的简单筛选方法例如通过¹H或者¹³C NMR来确定哪些过渡金属化合物是相容的。优选的是将相同的活化剂用于该过渡金属化合物,然而,两种不同的活化剂(例如两种非配位阴离子,非配位阴离子活化剂和铝氧烷,或者两种

不同的铝氧烷)可以组合使用。如果一种或多种过渡金属化合物包含不是氢基,烃基或者取代的烃基的X配体,则该铝氧烷(或者其他烷基化试剂)通常在加入非配位阴离子活化剂之前,与过渡金属化合物接触。

[0181] 该两种过渡金属化合物(预催化剂)可以以任何比率使用。(A)过渡金属化合物与(B)过渡金属化合物优选的摩尔比落入1:1000-1000:1,供选择地1:100-500:1,供选择地1:10-200:1,供选择地1:1-100:1,供选择地1:1-75:1,和供选择地5:1-50:1的(A:B)范围内。特定的比率将取决于所选择的确切的预催化剂,活化方法和期望的最终产物来选择。在特定的实施方案中,当使用两种预催化剂时,其中二者都是用相同的活化剂活化的,基于预催化剂的分子量,有用的摩尔百分比是10-99.9mol%A比0.1-90mol%B,供选择地25-99mol%A比0.5-50mol%B,供选择地50-99mol%A比1-25mol%B,和供选择地75-99mol%A比1-10mol%B。

[0182] 链转移剂:本发明进一步涉及使用上述络合物在链转移剂("CTA")存在下聚合烯烃的方法。该CTA可以是任何令人期望的化学化合物,例如WO2007/130306中所公开的那些。优选地,该CTA选自第2,12或者13族烷基或者芳基化合物;优选烷基或者芳基锌,烷基或者芳基镁或者烷基或者芳基铝;优选其中该烷基是C₁-C₃₀烷基,供选择地C₂-C₂₀烷基,供选择地C₃-C₁₂烷基,其通常独立地选自甲基,乙基,丙基,丁基,异丁基,叔丁基,戊基,己基,环己基,苯基,辛基,壬基,癸基,十一烷基和十二烷基;例如二烷基锌化合物,其中该烷基独立地选自甲基,乙基,丙基,丁基,异丁基,叔丁基,戊基,己基,环己基和苯基,其中二乙基锌是特别优选的;或者例如三烷基铝化合物,其中该烷基独立地选自甲基,乙基,丙基,丁基,异丁基,叔丁基,戊基,己基,环己基和苯基;或者例如二乙基氯化铝,二异丁基氢化铝,二乙基氢化铝,二正辛基氢化铝,二丁基镁,二乙基镁,二己基镁和三乙基硼。

[0183] 有用的CTA通常以10,或者20,或者50,或者100当量到600,或者700,或者800,或者1000当量存在,相对于催化剂组分。供选择地该CTA以催化剂络合物与CTA摩尔比是大约1:3000-10:1;供选择地1:2000-10:1;供选择地1:1000-10:1;供选择地1:500-1:1;供选择地1:300-1:1;供选择地1:200-1:1;供选择地1:100-1:1;供选择地1:50-1:1;或/和供选择地1:10-1:1存在。

[0184] 单体:在本文中有用的单体包括取代或未取代的C₂-C₄₀α烯烃,优选C₂-C₂₀α烯烃,优选C₂-C₁₂α烯烃,优选乙烯,丙烯,丁烯,戊烯,己烯,庚烯,辛烯,壬烯,癸烯,十一碳烯,十二碳烯及其异构体。在优选的实施方案中,该单体包含丙烯和任选的共聚单体(一种或多种),其包含一种或多种的乙烯或者C₄-C₄₀烯烃,优选C₄-C₂₀烯烃,或者优选C₆-C₁₂烯烃。该C₄-C₄₀烯烃单体可以是线性,支化或者环状的。该C₄-C₄₀环状的烯烃可以是张紧的(strained)或者未张紧的(unstrained),单环或者多环的,和可以任选地包括杂原子和/或一个或多个官能团。在本发明的优选的实施方案中,该单体是丙烯,并且不存在共聚单体。

[0185] 示例性的C₂-C₄₀烯烃单体和任选的共聚单体包括乙烯,丙烯,丁烯,戊烯,己烯,庚烯,辛烯,壬烯,癸烯,十一碳烯,十二碳烯,降冰片烯,降冰片二烯,二环戊二烯,环戊烯,环庚烯,环辛烯,环辛二烯,环十二碳烯,7-氧杂降冰片烯,7-氧杂降冰片二烯,其取代的衍生物及其异构体,优选己烯,庚烯,辛烯,壬烯,癸烯,十二碳烯,环辛烯,1,5-环辛二烯,1-羟基-4-环辛烯,1-乙酰氧基-4-环辛烯,5-甲基环戊烯,环戊烯,二环戊二烯,降冰片烯,降冰片二烯和它们的各自的同系物和衍生物,优选降冰片烯,降冰片二烯和二环戊二烯。

[0186] 在优选的实施方案中,一种或多种二烯在本文生产的聚合物中的存在量是至多10重量%,优选0.00001-1.0重量%,优选0.002-0.5重量%,甚至更优选0.003-0.2重量%,基于该组合物的总重量。在一些实施方案中,将500ppm或者更少的二烯加入聚合中,优选400ppm或者更少,优选或者300ppm或者更少。在其他实施方案中,将至少50ppm的二烯加入聚合中,或者100ppm或者更多,或者150ppm或者更多。

[0187] 可用于本发明的优选的二烯烃单体包括具有至少两个不饱和键的任何烃结构,优选C₄-C₃₀,其中所述不饱和键中的至少两个容易通过立体定向或者非立体定向催化剂(一种或多种)引入聚合物中。进一步优选的是该二烯烃单体选自 α, ω -二烯单体(即,二乙烯基单体)。更优选地,该二烯烃单体是线性二乙烯基单体,最优选含有4-30个碳原子的那些。优选的二烯的实例包括丁二烯,戊二烯,己二烯,庚二烯,辛二烯,壬二烯,癸二烯,十一碳二烯,十二碳二烯,十三碳二烯,十四碳二烯,十五碳二烯,十六碳二烯,十七碳二烯,十八碳二烯,十九碳二烯,二十碳二烯,二十一碳二烯,二十二碳二烯,二十三碳二烯,二十四碳二烯,二十五碳二烯,二十六碳二烯,二十七碳二烯,二十八碳二烯,二十九碳二烯,三十碳二烯,特别优选的二烯包括1,6-庚二烯,1,7-辛二烯,1,8-壬二烯,1,9-癸二烯,1,10-十一碳二烯,1,11-十二碳二烯,1,12-十三碳二烯,1,13-十四碳二烯,和低分子量聚丁二烯(M_w小于1000g/mol)。优选的环状二烯包括环戊二烯,乙烯基降冰片烯,降冰片二烯,亚乙基降冰片烯,二乙烯基苯,二环戊二烯或者含有更高级环的二烯烃,其在不同的环位置上具有或者不具有取代基。

[0188] 优选地,该聚合或者共聚是使用烯烃例如乙烯,丙烯,1-丁烯,1-己烯,4-甲基-1-戊烯,和1-辛烯,乙烯基环己烷,降冰片烯和降冰片二烯进行的。特别地,聚合丙烯和乙烯。

[0189] 在一些实施方案中,其中丁烯是共聚单体,该丁烯源可以是包含不同的丁烯异构体的混合丁烯料流。1-丁烯单体预期会优先被聚合方法消耗。使用这样的混合丁烯料流将提供经济益处,因为这些混合料流经常是来自于精炼方法的废料流,例如C₄残油料流,和因此会明显没有纯1-丁烯昂贵。

[0190] 在优选的实施方案中,在任何阶段中,优选在所有阶段中,该单体包含0wt%的二烯单体。

[0191] 优选地,共聚单体(一种或多种)在最终的丙烯聚合物组合物中的存在量是小于50mol%,优选0.5-45mol%,优选1-30mol%,优选3-25mol%,优选5-20mol%,优选7-15mol%,并且该共聚物的余量由主要单体(例如丙烯)构成,基于所述分子。

[0192] 在本发明的优选的实施方案中,阶段A(和/或阶段A1和A2,例如当聚合物A是双峰时)中所生产的聚合物是iPP,优选全同立构均聚丙烯和在阶段B所产生的聚合物包含丙烯和0.5-50mol%(优选0.5-45mol%,优选1-30mol%,优选3-25mol%,优选5-20mol%,优选7-15mol%,并且该共聚物的余量由丙烯构成)的乙烯或者C₄-C_{20 α} 烯烃,优选乙烯和丁烯,己烯和/或辛烯。

[0193] 在优选的实施方案中,阶段A可以包含多个子阶段,例如阶段A1,阶段A2等。如本文所用的,阶段A指的是全部子阶段。在本发明的优选的实施方案中,阶段A1中所生产的聚合物是iPP,优选全同立构均聚丙烯,和阶段A2中所生产的聚合物是iPP。

[0194] 在本发明的优选的实施方案中,阶段A1中所生产的聚合物是iPP,优选全同立构均聚丙烯,和阶段A2中所生产的聚合物是iPP,和阶段B中所生产的聚合物包含丙烯和0.5-

50mol% (优选0.5-45mol%, 优选1-30mol%, 优选3-25mol%, 优选5-20mol%, 优选7-15mol%, 并且该共聚物的余量由丙烯构成)的乙烯和丁烯, 或者乙烯和己烯, 或者乙烯和辛烯。

[0195] 序列聚合: 根据本发明实施方案的丙烯聚合物组合物可以使用常规的聚合方法例如在两个反应器中的两阶段方法或者在三个反应器中的三阶段方法来制备, 虽然还可以在单个反应器中生产这些组合物。在实施方案中, 每个阶段可以独立地在气相, 溶液或者液体淤浆相中进行。例如, 第一阶段可以在气相中进行和第二阶段在液体淤浆中进行, 或者反之亦然, 和任选的第三阶段在气相或者淤浆相中进行。供选择地, 每个相可以在不同的阶段中是相同的。本发明的丙烯聚合物组合物可以在串联运行的多个反应器, 优选在两个或者三个反应器中生产, 其中组分A1 优选首先在气相, 液体淤浆或者溶液聚合方法中聚合。组分B (在组分A存在下生产的聚合物材料) 优选在第二反应器例如气相或者淤浆相反应器中聚合。在供选择的实施方案中, 组分A可以在至少两个反应器中制备, 来获得具有不同性能 (例如不同分子量, 多分散性, 熔体流动速率等) 的部分。

[0196] 如本文所用的, “阶段” 定义为聚合方法的部分, 在其过程中生产了反应器内组合物的一种组分, 组分A (或者组分A1和A2, 如果存在的话) 或者组分B (或者组分C, 如果存在另一阶段的话)。在每个阶段过程中可以使用一个或者多个反应器。相同或不同的聚合方法可以用于每个阶段中。为了示例, 清楚和方便的目的, 组分A和/或阶段A可以在下文称作iPP和生产聚丙烯的阶段, 组分A1和/或阶段A1可以在下文称作第一iPP最可几值和生产第一聚丙烯最可几值的阶段, 组分A2和/或阶段A2可以在下文称作第二iPP最可几值和生产第二聚丙烯最可几值的阶段, 和组分B和/或阶段B可以在下文称作橡胶和生产橡胶的阶段, 要理解的是聚合物可以以任何次序或者在同一反应器和/或一系列反应器中生产。

[0197] 本发明方法的阶段可以以本领域已知的任何方式, 在溶液、悬浮液或者气相中连续或者间歇地或者其任意组合, 在一个或多个步骤中进行。均相聚合方法是有用的。就本文的目的而言, 均相聚合方法定义为是这样的方法, 其中至少90wt%的产物可溶于反应介质中。本体均相方法也是有用的, 其中就本文的目的而言本体方法定义为是这样的方法, 其中送入到反应器的所有供料中的单体浓度是70体积%或者更大。供选择地, 在实施方案中, 反应介质中可以不存在或不加入溶剂或者稀释剂, 除了用作催化剂体系或者其他添加剂的载体的小量, 或者通常与单体一起发现的量; 例如本领域已知的在丙烯中的丙烷。术语“气相聚合”指的是单体在聚合过程中的状态, 其中“气相”指的是单体的蒸气态。在另一实施方案中, 淤浆方法用于一个或多个阶段中。如本文所用的, 术语“淤浆聚合方法”表示这样的聚合方法, 其中使用负载的催化剂, 并且单体是在负载的催化剂颗粒上聚合的, 并且得自负载的催化剂的至少95wt%的聚合物产物是作为固体颗粒 (不溶于稀释剂中) 的丸粒形式。气相聚合方法是特别优选的, 并且可以用于一个或多个阶段中。

[0198] 在本发明的实施方案中, 阶段A1生产了hPP, 和阶段B生产了丙烯共聚物, 例如丙烯-乙烯共聚物。在本发明的供选择的实施方案中, 阶段A生产了hPP和阶段B生产了hPP。在本发明的供选择的实施方案中, 阶段A1和阶段A2生产了hPP和阶段B生产了丙烯共聚物, 例如丙烯-乙烯共聚物。在本发明的供选择的实施方案中, 阶段B生产了hPP, 和阶段A生产了丙烯共聚物, 例如丙烯-乙烯共聚物。在本发明的供选择的实施方案中, 阶段A1和阶段A2生产了hPP。

[0199] 在本发明的实施方案中,如果聚合是作为悬浮液或者溶液聚合来进行的,则可以使用惰性溶剂,例如该聚合可以在合适的稀释剂/溶剂中进行。用于聚合的合适的稀释剂/溶剂包括非配位的惰性液体。实例包括直链和支链烃,例如异丁烷,丁烷,戊烷,异戊烷,己烷,异己烷,庚烷,辛烷,十二烷及其混合物;环状的和脂环族烃,例如环己烷,环庚烷,甲基环己烷,甲基环庚烷及其混合物,例如可以是可商购获得的(Isopar™);全卤化烃,例如全氟化C₄₋₁₀烷烃,氯苯,和芳族和烷基取代的芳族化合物,例如苯,甲苯,均三甲苯和二甲苯。合适的稀释剂/溶剂还包括液体烯烃,其可以充当单体或者共聚单体,包括乙烯,丙烯,1-丁烯,1-己烯,1-戊烯,3-甲基-1-戊烯,4-甲基-1-戊烯,1-辛烯,1-癸烯及其混合物。在优选的实施方案中,脂肪族烃溶剂用作溶剂,例如异丁烷,丁烷,戊烷,异戊烷,己烷,异己烷,庚烷,辛烷,十二烷及其混合物;环状的和脂环族烃,例如环己烷,环庚烷,甲基环己烷,甲基环庚烷及其混合物。在另一实施方案中,该溶剂不是芳族的,优选芳烃在该溶剂中的存在量小于1wt%,优选小于0.5wt%,优选小于0wt%,基于该溶剂的重量。还可以使用松香水或者氢化柴油馏分作为溶剂。还可以使用甲苯。该聚合优选在液体单体(一种或多种)中进行。如果使用惰性溶剂,则单体(一种或多种)通常是以气体或者液体形式计量。

[0200] 在本发明的实施方案中,用于聚合的单体和共聚单体的供料浓度是60vol%溶剂或者更低,或者40vol%或者更低,或者20vol%或者更低,基于供料流的总体积。在实施方案中,该聚合是在本体方法中运行的。

[0201] 在本发明的实施方案中,聚合可以在适于获得期望的聚合物的任何温度和/或压力运行。在任何阶段中通常的温度和/或压力包括温度是大于30℃,或者大于50℃,或者大于65℃,或者大于70℃,或者大于75℃,供选择地小于300℃,或者小于200℃,或者小于150℃,或者小于140℃;和/或压力是100kPa-20MPa,大约0.35MPa-大约10MPa,或者大约0.45MPa-大约6MPa,或者大约0.5MPa-大约5MPa。

[0202] 在实施方案中,任何阶段中的聚合可以包括至多300分钟,或者大约5-250分钟,或者大约10-120分钟的反应运行时间。在本发明的实施方案中,在连续方法中,所有阶段的聚合时间是1-600分钟,或者5-300分钟,或者大约10-120分钟。

[0203] 氢和/或其他CTA可以加入一个,两个或者更多个反应器或者反应区中。在实施方案中,加入氢来控制所生产的聚合物的分子量和MFR。在实施方案中,每个阶段的聚合中的整体压力是至少大约0.5bar,或者至少大约2bar,或者至少大约5bar。在实施方案中,不能使用高于大约100bar,例如高于大约80bar和特别是高于大约64bar的压力。在一些实施方案中,氢在聚合反应区中以分压0.001-100psig(0.007-690kPa),或者0.001-50psig(0.007-345kPa),或者0.01-25psig(0.07-172kPa),或者0.1-10psig(0.7-70kPa)存在。在本发明的实施方案中,氢和/或CTA可以加入第一反应器,第二或者第三或者随后的反应器或者其任意组合。同样,在三阶段方法中,氢可以加入第一阶段和/或第二阶段和/或第三阶段。在本发明的实施方案中,氢以高于第一阶段的浓度加入第二阶段中。在本发明的供选择的实施方案中,氢以高于第二阶段的浓度加入第一阶段中。关于在冲击共聚物生产中分阶段加氢进一步的信息,参见2013年10月28日提交的USSN61/896291,其是作为US2015-0119537公开的,通过引用并入本文。

[0204] 本发明的聚合方法可以以间歇、半间歇或连续模式在所述每个阶段中进行。如果使用两个或更多个反应器(或者反应区),则优选它们组合来形成连续方法。在本发明的实

实施方案中,聚合可以在适于获得期望的聚合物的任何温度和/或压力运行。在本发明的实施方案中,生产丙烯聚合物组合物的方法是连续的。

[0205] 在本发明的实施方案中,在第一阶段A中,丙烯和大约0wt%–15wt% C₂和/或C₄–C₂₀ α烯烃(供选择地0.5–10wt%,供选择地1–5wt%)(基于该单体/共聚单体供料(和任选的H₂)的重量)与本文所述的MCN催化剂(一种或多种)在聚合条件下接触来形成组分A。在该第一阶段中,单体优选包含丙烯和任选的共聚单体,其包含一种或多种的乙烯和/或C₄–C₂₀烯烃,优选C₄–C₁₆烯烃,或者优选C₆–C₁₂烯烃。该C₄–C₂₀烯烃单体可以是线性,支化或者环状的。该C₄–C₂₀环状烯烃可以是张紧的或者未张紧的,单环或者多环的,和可以任选地包含杂原子和/或一个或多个官能团。在本发明的优选的实施方案中,阶段A中的单体是丙烯,并且不存在共聚单体。

[0206] 在本发明的实施方案中,在第二阶段B中,丙烯和大约0wt%–15wt% C₂和/或C₄–C₂₀ α烯烃(供选择地0.5–10wt%,供选择地1–5wt%)(基于该单体/共聚单体供料的重量)与本文所述的MCN催化剂(一种或多种)在聚合条件下接触来形成组分B。在该第二阶段中,该单体优选包含丙烯和任选的共聚单体,其包含一种或多种的乙烯和/或C₄–C₂₀烯烃,优选C₄–C₁₆烯烃,或者优选C₆–C₁₂烯烃。该C₄–C₂₀烯烃单体可以是线性,支化或者环状的。该C₄–C₂₀环状烯烃可以是张紧或者未张紧的,单环或者多环的,和可以任选地包含杂原子和/或一个或多个官能团。在本发明的优选的实施方案中,阶段B中的单体是丙烯和存在共聚单体。

[0207] 供选择地,在第二阶段中,组分A,丙烯和任选的基于该单体/共聚单体供料的重量计大约1wt%–15wt%(优选3wt%–10wt%)的一种或多种共聚单体(例如乙烯或者C₄–C₂₀ α烯烃)在本文所述的MCN催化剂体系(一种和多种)和任选的氢存在下,在聚合条件下接触来形成与组分A紧密混合的组分B,这形成了丙烯聚合物组合物。在该第二阶段中,任选的共聚单体可以包含一种或多种的乙烯和C₃–C₂₀烯烃,优选C₄–C₁₆烯烃,或者优选C₆–C₁₂烯烃。该C₄–C₂₀烯烃单体可以是线性,支化或者环状的。该C₄–C₂₀环状烯烃可以是张紧或者未张紧的,单环或者多环的,和可以任选地包含杂原子和/或一个或多个官能团。

[0208] 供选择地,在第二阶段中,组分A和丙烯在本文所述的MCN催化剂体系(一种或多种)和氢存在下,在聚合条件下接触来形成与组分A紧密混合的组分B,这形成了丙烯聚合物组合物。

[0209] 供选择地,在第二阶段中,组分A和乙烯在本文所述的MCN催化剂体系(一种或多种)和氢存在下,在聚合条件下接触来形成与组分A紧密混合的组分B,这形成了丙烯聚合物组合物。

[0210] 所述阶段所用的催化剂体系可以相同或不同,并且优选是相同的。在本发明的实施方案中,阶段A中所用的催化剂体系与聚合产物(例如组分A)一起转移到阶段B,其中它与另外的单体接触来形成组分B和由此最终的丙烯聚合物组合物。在本发明的其他实施方案中,将催化剂提供到1个,2个或者全部3个反应区。

[0211] 在本发明的实施方案中,阶段A生产了均聚丙烯,和阶段B生产了乙烯–丁烯,乙烯–己烯,乙烯–辛烯,乙烯–丙烯,乙烯–丙烯–丁烯,乙烯–丙烯–己烯,或者乙烯–丙烯–辛烯的共聚物。

[0212] 在本发明的一种实施方案中,任何阶段的聚合中使用很少或者不使用清除剂来生产聚合物,即,清除剂(例如三烷基铝)是以清除剂金属与过渡金属摩尔比为0:1,供选择地

小于100:1,或者小于50:1,或者小于15:1,或者小于10:1,或者小于1:1,或者小于0.1:1存在的。

[0213] 其他添加剂也可以根据需要用于任何阶段的聚合中,例如一种或多种清除剂,促进剂,改性剂,氢,作为氢的替代或补充的CTA(例如二乙基锌),还原剂,氧化剂,烷基铝或者硅烷等。

[0214] 在本发明的一种实施方案中,在单个阶段或者在所有组合阶段中催化剂体系的生产率是至少50g(聚合物)/g(催化剂)/小时,优选500或者更大g(聚合物)/g(催化剂)/小时,优选800或者更大g(聚合物)/g(催化剂)/小时,优选5000或者更大g(聚合物)/g(催化剂)/小时,优选50000或者更大g(聚合物)/g(催化剂)/小时。

[0215] 在本发明的一种实施方案中,在单个阶段或者在所有组合阶段中催化剂体系的活性是至少50kg P/mol cat,优选500或者更大kg P/mol cat,优选5000或者更大kg P/mol cat,优选50000或者更大kg P/mol cat。根据本发明的一些实施方案,在单个阶段或者在所有组合阶段中该催化剂体系提供的催化剂活性是至少800,或者至少1000,或者至少1500,或者至少2000g所生产的丙烯聚合物/g催化剂前体化合物/小时。

[0216] 在本发明的另一实施方案中,烯烃单体的转化率是至少10%,基于聚合物收率和进入反应区的单体的重量,或者20%或者更大,或者30%或者更大,或者50%或者更大,或者80%或者更大。“反应区”,也称作“聚合区”,是在其中进行聚合方法的容器或者其部分或者容器的组合,例如间歇反应器。当多个反应器以串联或者并联构造来使用时,每个反应器被认为是分别的聚合区。对于在间歇反应器和连续反应器二者中的多阶段聚合来说,每个聚合阶段被认为是分别的聚合区。在优选的实施方案中,聚合在2个,3个,4个或者更多个反应区中发生。在本发明的另一实施方案中,烯烃单体的转化率是至少10%,基于聚合物收率和进入所有反应区的单体的重量,或者20%或者更大,或者30%或者更大,或者50%或者更大,或者80%或者更大。

[0217] 在本发明的实施方案中,使用单个MCN催化剂生产聚合物组合物例如多相共聚物和/或冲击共聚物(ICP)的方法可以包括首先聚合乙烯,然后使用相同或不同的催化剂,在该聚乙烯存在下聚合丙烯。通常,首先聚合丙烯,然后用乙烯,乙烯聚合物通过共混和/或通过用乙烯/丙烯共聚物改性来改性。通过反转聚合次序和通过选择适当的催化剂,实现了乙烯含量大于30wt%的ICP。

[0218] 在本发明的实施方案中,所述方法可以包括在第一阶段中将乙烯和任选的C₂-C₁₂ α-烯烃共聚单体在聚合条件下,在第一MCN催化剂体系存在下接触来形成组分A;在第二阶段中将步骤a)的组分A与C₃-C₁₂ α-烯烃单体在聚合条件下,在第二MCN催化剂体系存在下接触来形成组分B,其中该第一MCN催化剂体系存在于步骤a和b二者中和/或另外的MCN催化剂在步骤a和b之间加入反应混合物中,并且该第一MCN催化剂体系可以与第二MCN催化剂体系相同;和获得包含组分A和组分B的基于乙烯的反应器内组合物,其中该基于乙烯的反应器内组合物具有大于20mol%的乙烯,基于该基于乙烯的反应器内组合物的分子量。在本发明的实施方案中,该基于乙烯的反应器内组合物可以具有多峰熔点。在本发明的实施方案中,提供这样的ICP,其乙烯含量大于20mol%,或者大于30mol%,或者大于大约40mol%,或者大于大约50mol%,或者大于大约65mol%,或者大于85mol%,基于该ICP的分子量。

[0219] 在再一方面,步骤1和步骤2的反应序列可以立即进行。供选择地,在产生聚乙烯和

该聚乙烯与丙烯进一步反应之间可以存在1秒或者更大,供选择地30秒或者更大,供选择地1分钟或者更大,供选择地15分钟或者更大,供选择地30分钟或者更大,供选择地1小时或者更大,供选择地2小时或者更大,供选择地1天或者更大的一段时间。

[0220] 高孔隙率丙烯聚合物产物:本文的聚合物产物可以包含聚丙烯,如例如iPP,高度全同立构聚丙烯,sPP,hPP和RCP。

[0221] 在本发明的任何实施方案中,阶段A1中所制备的丙烯聚合物是iPP或者高度全同立构聚丙烯,优选均聚丙烯。在本发明的任何实施方案中,阶段A2中所制备的丙烯聚合物是丙烯共聚物,优选丙烯和C₂或者C₄-C₂₀烯烃(优选乙烯)的共聚物。在本发明的一种实施方案中,阶段A1中所制备的丙烯聚合物是全同立构均聚丙烯或者高度全同立构均聚丙烯。在本发明的一种实施方案中,阶段A2中所制备的丙烯聚合物是乙烯-丙烯橡胶。

[0222] 根据本发明的一些实施方案,该丙烯聚合物基质的孔隙率是15%或者更大,例如20%,或者25%,或者30%,或者35%,或者40%;高到85%,80%,75%,70%,60%,或者50%,基于丙烯聚合物基质的总体积,其是通过压汞法测量的。

[0223] 根据本发明的一些实施方案,该丙烯聚合物基质的中值PD小于165 μ m,例如大于6-小于160 μ m,其是通过压汞法测定的。在另外或者供选择的实施方案中,该丙烯聚合物基质的中值PD是大于0.1,大于1,或者大于2,或者大于5,或者大于6,或者大于8,或者大于10,或者大于12,或者大于15,或者大于20 μ m;高到小于50,或者小于60,或者小于70,或者小于80,或者小于90,或者小于100,或者小于120,或者小于125,或者小于140,或者小于150,或者小于160,或者小于165 μ m。

[0224] 根据本发明的一些实施方案,该丙烯聚合物具有大于5,或者大于10,或者大于15个区域缺陷/10000个丙烯单元,其是通过¹³C NMR测定的。

[0225] 根据本发明的一些实施方案,该丙烯聚合物的1%正割挠曲模量是至少1000MPa,例如至少1300MPa,或者至少1500MPa,或者至少1700MPa,或者至少1800MPa,或者至少1900MPa,或者至少2000MPa,其是根据ASTM D790 (A,1.0mm/min)测定的。

[0226] 根据本发明的一些实施方案,该丙烯聚合物具有多峰MWD。根据本发明的一些实施方案,该丙烯聚合物具有多峰PSD。

[0227] 根据本发明的一些实施方案,该丙烯聚合物进一步包含第二聚合物,其至少部分地填充基质中的孔。例如,该第二聚合物可以是橡胶填充材料,其至少部分地填充所述孔,如例如乙烯-丙烯共聚物,例如乙烯和大约3wt%-75wt%的一种或多种C₃-C_{20 α} 烯烃的共聚物,基于该乙烯共聚物的重量。在一些实施方案中,其中形成孔的丙烯聚合物可以方便地在本文中称作“第一聚合物”,这不意味着第二聚合物是必需存在的,或者如果存在,不意味着该第一聚合物是在第二聚合物之前形成的。

[0228] 在根据本发明的实施方案中,该丙烯聚合物是多相的和/或冲击共聚物,例如包含第二聚合物,例如填充橡胶,其以下面的量布置于孔中:至少20,或者至少30,或者至少40,或者至少50,或者至少60,或者至少70,或者至少80,或者至多85vol%或者更大,基于冲击共聚物的总体积。在另外或者供选择的实施方案中,该第二聚合物基本上完全布置于所述孔中,即,该聚合物颗粒的外表面基本上没有第二聚合物,以使得该聚合物颗粒保持自由流动,并且不附聚和堵塞它们的生产中所用的加工设备例如反应器,管线,管件和/或阀门。

[0229] 根据本发明的一些实施方案,该丙烯聚合物为颗粒形式,如例如其中至少95重

量%具有大于大约120 μm ,例如从150,200,300,400或者500 μm 高到10,5或者1mm的粒度。

[0230] 根据本发明的一些实施方案,该聚合物是用单活性中心催化剂体系制备的,例如它具有这样的性能或者性能组合(其通常归因于用与齐格勒-纳塔(ZN)催化剂体系相反的单活性中心催化剂体系聚合和/或其可以通过这样的聚合来获得),例如较高的分子量,较低的多分散指数,较低的冷二甲苯可提取物,更均匀分布的立体不规则性,在其中存在共聚单体的情况下较高的组成分布宽度指数(CBDI),5-200个区域缺陷/10000个丙烯单元等。在另外或者供选择的实施方案中,该聚合物进一步包含活性单活性中心催化剂体系,单活性中心催化剂体系的残留物或者其组合,其中该单活性中心催化剂体系包含单活性中心催化剂前体化合物,用于前体化合物的活化剂,和载体。

[0231] 根据本发明的一些实施方案,该丙烯聚合物进一步包含活性催化剂体系,其包含单活性中心催化剂前体化合物,用于前体化合物的活化剂,和载体,其分布在丙烯聚合物的多孔基质中。

[0232] 根据本发明的一些实施方案,该丙烯聚合物的基质包含多个聚合物子球体,其限制了间隙空间,该间隙空间形成了聚合物球体中的孔。在另外或者供选择的实施方案中,该基质进一步包含催化剂体系的分散的微颗粒,该催化剂体系包含单活性中心催化剂前体化合物,活化剂和载体。在另外或者供选择的实施方案中,该载体包含(1)二氧化硅附聚体,其平均PS是大于30 μm 高到200 μm ,并且其包含多个具有许多较小平均PS(1nm-50 μm)的初级颗粒,其中该二氧化硅附聚体的表面积是400 m^2/g 或者更大,孔体积是0.5-2 mL/g 和平均孔直径是1-20nm,其是通过BET氮气吸附测定的;或者(2)在聚合物子球体中彼此间隔开的多个游离初级颗粒,其中该初级颗粒包含从二氧化硅附聚体瓦解的一个或多个初级颗粒;或者(3)其组合。

[0233] 多峰丙烯聚合物产物:在本发明的优选的实施方案中,本文生产的丙烯聚合物组合物可以具有多峰MWD的聚合物物种,其是通过GPC-DRI测定的。用多峰MWD表示GPC-DRI迹线具有大于一个峰或者拐点。在本发明的优选的实施方案中,本文生产的丙烯聚合物组合物可以具有双峰MWD的聚合物物种,其是通过GPC-DRI测定的。在本发明的优选的实施方案中,本文所生产的丙烯聚合物组合物可以具有单峰MWD的聚合物物种,其是通过GPC-DRI测定的。

[0234] 在本发明的另外或者供选择的优选的实施方案中,本文生产的丙烯聚合物组合物可以具有多峰PSD,其是通过激光衍射来测定的。用多峰PSD表示关于体积的PSD曲线具有大于一个峰或者拐点。在本发明的优选的实施方案中,本文所生产的丙烯聚合物组合物可以具有双峰PSD,其是通过激光衍射测定的。在本发明的另一优选的实施方案中,本文所生产的丙烯聚合物组合物可以具有单峰PSD,其是通过激光衍射测定的。

[0235] 在本发明的任何实施方案中,该丙烯聚合物(A1组分)有利地具有小于200个区域缺陷(定义为2,1-赤式和2,1-苏式插入,和3,1-异构化之和)/10000个丙烯单元,供选择地大于5,10或者15且小于200个区域缺陷/10000个丙烯单元,供选择地大于17且小于175个区域缺陷/10000个丙烯单元,供选择地大于20或者30或者40,但是小于200个区域缺陷,供选择地小于150个区域缺陷/10000个丙烯单元。该区域缺陷是使用 ^{13}C NMR波谱法测定的,如下所述。

[0236] 在本发明的任何实施方案中,本文所生产的丙烯聚合物组合物,特别是在阶段A1

和阶段A2之后所生产的组合物(组合的A1和A2组分)具有小于200个区域缺陷(定义为2,1-赤式和2,1-苏式插入,和3,1-异构化之和)/10000个丙烯单元,供选择地小于150个区域缺陷/10000个丙烯单元,供选择地大于5且小于200个区域缺陷/10000个丙烯单元,供选择地大于15且小于175个区域缺陷/10000个丙烯单元,供选择地大于17且小于175个区域缺陷/10000个丙烯单元。

[0237] 在本发明的任何实施方案中,所述丙烯聚合物(A1)组分的熔点(T_m ,DSC峰二次熔融)可以是至少145°C,或者至少150°C,或者至少152°C,或者至少155°C,或者至少160°C,或者至少165°C,优选大约145°C-大约175°C,大约150°C-大约170°C,或者大约152°C-大约165°C。

[0238] 在本发明的任何实施方案中,本文所生产的丙烯聚合物组合物,特别是在阶段A1和阶段A2之后所生产的组合物(组合的A1和A2组分)的熔点(T_m ,DSC峰二次熔融)可以是至少145°C,或者至少150°C,或者至少152°C,或者至少155°C,或者至少160°C,或者至少165°C,优选大约145°C-大约175°C,大约150°C-大约170°C,或者大约152°C-大约165°C。

[0239] 在本发明的任何实施方案中,所述丙烯聚合物(A1)组分的1%正割挠曲模量可以是低点大约1000MPa,大约1100MPa,大约1200MPa,大约1250MPa,大约1300MPa,大约1400MPa,或者大约1500MPa到高点大约1800MPa,大约2100MPa,大约2600MPa,或者大约3000MPa,其是根据ASTM D790(A,1.0mm/min)测定的,优选大约1100MPa-大约2200MPa,大约1200MPa-大约2000MPa,大约1400MPa-大约2000MPa,或者大约1500MPa或者更大。1%正割挠曲模量是通过使用IS037-类型3棒以十字头速度1.0mm/min和支撑跨距30.0mm通过Instron机器根据ASTM D790(A,1.0mm/min)来测定的。

[0240] 在本发明的任何实施方案中,本文所生产的丙烯聚合物组合物,特别是在阶段A1和阶段A2之后所生产的组合物(组合的A1和A2组分)1%正割挠曲模量优选是大约1000MPa-大约3000MPa,大约1500MPa-大约3000MPa,大约1800MPa-大约2500MPa,或者大约1800MPa-大约2000MPa。

[0241] 在本发明的任何实施方案中,所述丙烯聚合物(A1)组分的熔体流动速率(MFR,ASTM1238,230°C,2.16kg)可以是低点大约0.1dg/min,大约0.2dg/min,大约0.5dg/min,大约1dg/min,大约15dg/min,大约30dg/min或者大约45dg/min到高点大约75dg/min,大约100dg/min,大约200dg/min或者大约300dg/min。例如,该聚合物的MFR可以是大约0.5dg/min-大约300dg/min,大约1dg/min-大约300dg/min,大约5dg/min-大约150dg/min,大约10dg/min-大约100dg/min,或者大约20dg/min-大约60dg/min。

[0242] 在本发明的任何实施方案中,本文所生产的丙烯聚合物组合物,特别是在阶段A1和阶段A2之后所生产的组合物(组合的A1和A2组分)的MFR(ASTM1238,230°C,2.16kg)可以是大约1dg/min-大约300dg/min,大约5dg/min-大约150dg/min,大约10dg/min-大约100dg/min,或者大约20dg/min-大约60dg/min,优选大约50-大约200dg/min,优选大约55-大约150dg/min,优选大约60-大约100dg/min。

[0243] 在本发明的任何实施方案中,所述丙烯聚合物(A1)组分的 M_w (其是通过GPC-DRI测量的)可以是50000-1000000g/mol,供选择地80000-1000000g/mol,供选择地100000-800000g/mol,供选择地200000-600000g/mol,供选择地300000-550000g/mol,或者供选择地330000-500000g/mol。

[0244] 在本发明的任何实施方案中,本文所生产的丙烯聚合物组合物,特别是在阶段A1和阶段A2之后所生产的组合物(组合的A1和A2组分)的 M_w (其是通过GPC-DRI测量的)可以是50000-1000000g/mol,供选择地80000-1000000g/mol,供选择地100000-800000g/mol,供选择地200000-600000g/mol,供选择地300000-550000g/mol,或者供选择地330000-500000g/mol。

[0245] 在本发明的任何实施方案中,所述丙烯聚合物(A1)组分的 M_w/M_n (其是通过GPC-DRI测量的)可以是大于1-20,或者1.1-15,或者1.2-10,或者1.3-5,或者1.4-4。

[0246] 在本发明的任何实施方案中,本文所生产的丙烯聚合物组合物,特别是在阶段A1和阶段A2之后所生产的组合物(组合的A1和A2组分)的 M_w/M_n (其是通过GPC-DRI测量的)可以是大于5-50,或者5.5-45,或者6-40,或者6.5-35,或者7-30。

[0247] 在本发明的任何实施方案中,本文所生产的丙烯聚合物组合物,特别是在阶段A1和阶段A2之后所生产的组合物(组合的A1和A2组分)的总丙烯含量可以是至少75wt%,至少80wt%,至少85wt%,至少90wt%,或者至少95wt%,或者100wt%,基于该丙烯聚合物组合物的重量。

[0248] 在本发明的任何实施方案中,本文所生产的丙烯聚合物组合物,特别是在阶段A1和阶段A2之后所生产的组合物(组合的A1和A2组分)的总共聚单体含量可以是大约1wt%-大约35wt%,大约2wt%-大约30wt%,大约3wt%-大约25wt%,或者大约5wt%-大约20wt%,基于该丙烯聚合物组合物的总重量,并且余量是丙烯。

[0249] 在本发明的任何实施方案中,本文所生产的丙烯聚合物组合物,特别是在阶段A1和阶段A2之后所生产的组合物(组合的A1和A2组分)的丙烯内消旋二元组含量可以是90%或者更大,92%或者更大,大约94%或者更大,或者大约96%或者更大。聚丙烯微结构是根据下述 ^{13}C NMR程序测定的。

[0250] 在本发明的任何实施方案中,本文所生产的丙烯聚合物组合物,特别是在阶段A1和阶段A2之后所生产的组合物(组合的A1和A2组分)的熔点(T_m ,DSC峰二次熔融)可以是至少100°C-大约175°C,大约105°C-大约170°C,大约110°C-大约165°C,或者大约115°C-大约155°C。

[0251] 在本发明的任何实施方案中,本文所生产的丙烯聚合物组合物,特别是在阶段A1和阶段A2之后所生产的组合物(组合的A1和A2组分)的结晶点(T_c ,DSC)可以是115°C或者更大,优选至少100°C-大约150°C,大约105°C-大约130°C,大约110°C-大约125°C,或者大约115°C-大约125°C。

[0252] 在本发明的任何实施方案中,本文所生产的丙烯聚合物组合物,特别是在阶段A1和阶段A2之后所生产的组合物(组合的A1和A2组分)的CDBI可以是50%或者更大(优选60%或者更大,供选择地70%或者更大,供选择地80%或者更大,供选择地90%或者更大,供选择地95%或者更大)。

[0253] 在本发明的任何实施方案中,本文所生产的丙烯聚合物组合物,特别是在阶段A1和阶段A2之后所生产的组合物(组合的A1和A2组分)可以具有多峰(例如双峰)分子量分布(M_w/M_n)分布的聚合物物种。

[0254] 在一种实施方案中,本文所生产的丙烯聚合物组合物具有:

[0255] a) 至少50mol%丙烯(或者50-100mol%,或者60-97mol%,或者65-95mol%,或者

70-90mol%，或者至少90mol%，或者50-99mol%）和任选的至少1mol%的共聚单体（或者1-50mol%，或者3-40mol%，或者5-35mol%，或者10-30mol%），基于该丙烯聚合物组合物的重量；和/或

[0256] b) 1%正割挠曲模量是至少1000MPa（或者至少1300MPa，或者至少1500MPa，或者至少1600MPa，或者至少1800MPa，或者至少1900MPa，或者至少2000MPa，或者至少2100MPa，或者至少2200MPa）；

[0257] c) 小于200个区域缺陷（2,1-赤式和2,1-苏式插入和3,1-异构化之和）/10000个丙烯单元，其是通过¹³C NMR波谱法测定的（或者5-200，或者10-200，或者15-200，或者17-175个区域缺陷/10000个丙烯单元，供选择地大于5，或者10，或者20，或者30，或者40，但是小于200个区域缺陷，供选择地小于150个区域缺陷/10000个丙烯单元）；和/或

[0258] d) 孔隙率大于或者等于大约15%，基于丙烯聚合物基础树脂或者基质的总重量，其是通过压汞法测定的（或者大于或者等于20, 25, 30, 35, 40, 45%，高到大约50, 60, 70, 80或者85%或者更高）；和/或

[0259] e) 通过压汞法测定的中值PD小于165μm或者小于160μm（或者从1，或者2，或者5，或者10μm高到50，或者60，或者70，或者80，或者90，或者100，或者120，或者125，或者150，或者160，或者165μm）；和/或

[0260] f) Mw/Mn是至少2，至少3，至少4，或者至少5，其是通过GPC-DRI测定的（或者5-40，或者6-20，或者7-15）；和/或

[0261] g) 熔体流动速率是50dg/min或者更大，其是通过ASTM D1238, 230°C, 2.16kg测定的（或者60dg/min或者更大，或者75dg/min或者更大）；和/或

[0262] h) 多峰Mw/Mn，其是通过GPC-DRI测定的，特别在阶段A和阶段B之后生产的组合物（组合的A和B组分），或者(ii) Mw/Mn是大于1-5（供选择地1.1-3，供选择地1.3-2.5），特别是在阶段A之后生产的组合物；

[0263] i) 多峰PSD；和/或

[0264] j) 如果存在共聚单体，则CDBI是50%或者更大（或者60%或者更大，供选择地70%或者更大，供选择地80%或者更大，供选择地90%或者更大，供选择地95%或者更大）。

[0265] 在本文所述的任何实施方案中，丙烯共聚物组合物的熔点（ T_m , DSC峰二次熔融）可以是至少100°C-大约175°C，大约105°C-大约170°C，大约110°C-大约165°C，或者大约115°C-大约155°C，和结晶点（ T_c , DSC峰二次熔融）可以是115°C或者更大，优选至少100°C-大约150°C，大约105°C-大约130°C，大约110°C-大约125°C，或者大约115°C-大约125°C。

[0266] 多相共聚物：在本发明的一些实施方案中，丙烯聚合物是多相的。在本发明的一些另外的实施方案中，丙烯聚合物是冲击共聚物（ICP）。在一些实施方案中，该ICP包含iPP（上述在阶段A1和任选的阶段A2之后所生产的组分A或者组合物（组合的A1和A2组分），优选其 T_m 是120°C或者更大）与丙烯聚合物（其玻璃化转变温度（ T_g ）是-30°C或者更低）和/或乙烯聚合物（组分B）的共混物。在本发明下面的ICP实施方案中，组分A指的是在前面的聚合物产物实施方案中所讨论的在阶段A之后所生产的组合物，以及上述在阶段A1和阶段A1和阶段A2后所生产的组合物（组合的A1和A2组分）。

[0267] 在一些实施方案中，组分A（或者组合的A1和A2组分，如果存在的话）占ICP的60-95wt%，和组分B占5-40wt%，基于组分A（或者组合的A1和A2组分，如果存在的话）和B的总

重量,或者基于ICP的总重量。组分A(或者组合的A1和A2组分,如果存在的话)的iPP可以具有本文公开的任何iPP实施方案的性能中的任何一种,组合或者全部,和/或可以通过本文所述的用于生产iPP的任何方法来制备。在本发明的一些实施方案中,组分B是乙烯共聚物或者EP橡胶,优选 T_g 是 -30°C 或者更低。在本发明的一些实施方案中,基质相主要包含组分A(或者组合的A1和A2组分,如果存在的话),而组分(B)主要包含分散相或者是共连续的。在本发明的一些实施方案中,ICP仅仅包含两种单体:丙烯和单一共聚单体,其选自乙烯和 C_4 - $\text{C}_{8\alpha}$ -烯烃,优选乙烯,丁烯,己烯或者辛烯,更优选乙烯。供选择地或者另外地,该ICP包含三种单体:丙烯和两种共聚单体,其选自乙烯和 C_4 - $\text{C}_{8\alpha}$ -烯烃,优选选自乙烯,丁烯,己烯和辛烯的两种。优选地,组分A(或者组合的A和B组分,如果存在的话)的 T_m 是 120°C 或者更大,或者 130°C 或者更大,或者 140°C 或者更大,或者 150°C 或者更大,或者 160°C 或者更大)。优选地,组分C的 T_g 是 -30°C 或者更低,或者 -40°C 或者更低,或者 -50°C 或者更低。

[0268] 在本发明的一种实施方案中,(B)组分的熔化热(Hf)是 90°C 或者更低(其是通过DSC测定的)。优选(B)组分的Hf是 70°C 或者更低,优选 50°C 或者更低,优选 35°C 或者更低。

[0269] 优选由阶段A,组合的A1和A2,和/或B所生产的ICP是多相的,特别是其中iPP是连续相,并且填充橡胶是分散相或者共连续相。

[0270] 在一些实施方案中,所述冲击共聚物具有基质相,其主要包含熔点(T_m)是 100°C 或者更大,MWD是5或者更大和多峰MWD的丙烯聚合物组合物,和分散或者填充相,其包含(优选主要包含) T_g 是 -20°C 或者更低的聚烯烃。优选地,该基质相主要包含均聚物聚丙烯(hPP)和/或无规共聚物聚丙烯(RCP)(其具有相对低的共聚单体含量(小于5wt%)),并且熔点是 110°C 或者更大(优选 120°C 或者更大,优选 130°C 或者更大,优选 140°C 或者更大,优选 150°C 或者更大,优选 160°C 或者更大)。优选地,该分散相主要包含一种或多种乙烯或者丙烯共聚物(其具有相对高的共聚单体含量(至少5wt%,优选至少10wt%));并且 T_g 是 -30°C 或者更低(优选 -40°C 或者更低,优选 -50°C 或者更低)。

[0271] “原位ICP”是一种特定类型的ICP,其是ICP的(A)和(B)组分的反应器混合物,这意味着(A)任选的(A1和A2)和(C)是在串联物理连接的分别的反应器(或者反应区)中制备的,并且效果是在离开最后的反应器(或者反应区)的产物中获得紧密混合的最终产物。通常,所述组分是在序列聚合方法中制备的,其中(A1)是在第一反应器中生产的,并且转移到第二反应器,在其中任选的(A2)是在第二反应器中生产的(或者组合的A1和A2组分可以在一个反应器中生产),和将该产物转移到另一反应器,在其中生产(B),并且将其并入(A或者A1和A2)基质中。还可以存在少量的组分(C),其是作为副产物在该方法过程中生产的,主要包含非丙烯共聚单体(例如如果乙烯用作共聚单体,则(C)将是乙烯聚合物)。在文献中,特别是在专利文献中,原位ICP有时候被认定为“反应器共混物ICP”或者“嵌段共聚物”,虽然一种术语不是严格准确的,因为最多仅仅存在非常小部分的这样的分子,其是(A)-(C)共聚物。在本发明的优选的实施方案中,本文所生产的聚合物组合物是原位ICP。

[0272] “非原位ICP”是一种特定类型的ICP,其是(A)和任选的(A1和A2)和(B)的物理共混物,这意味着(A)(A1和A2)和/或(B)是独立合成的,和然后随后通常使用熔融混合方法(例如挤出机)来共混。非原位ICP的特征在于这样的事实,即,(A)和或者(A1和A2),和(B)是在离开它们各自的合成方法之后以固体形式收集的,然后合并;而对于原位ICP,(A)任选的(A1和A2)和(B)是在常用合成方法中合并的,并且仅仅共混物是以固体形式收集的。

[0273] 在一种或多种实施方案中,冲击共聚物(A,任选的A1和A2和B组分的组合)有利地具有大于15且小于200个区域缺陷(定义为2,1-赤式和2,1-苏式插入,和3,1-异构化之和)/10000个丙烯单元,供选择地大于17且小于175个区域缺陷/10000个丙烯单元,供选择地大于20,或者30,或者40,但是小于200个区域缺陷,供选择地小于150个区域缺陷/10000个丙烯单元。该区域缺陷是使用¹³C NMR波谱法如下所述测定的。

[0274] 所生产的冲击聚合物通常具有多相形态,以使得基质相主要是T_m是120°C或者更大的丙烯聚合物,和分散相主要是乙烯共聚物(例如EP橡胶)或者丙烯聚合物,其T_g通常是-30°C或者更低。

[0275] 本文所生产的冲击共聚物的总丙烯含量优选是至少50wt%,至少75wt%,至少80wt%,至少85wt%,至少90wt%,或者至少95wt%,或者100wt%,基于该丙烯聚合物组合物的重量。

[0276] 本文所生产的冲击共聚物的总共聚单体含量优选是大约0.1wt%-大约75wt%,大约1wt%-大约35wt%,大约2wt%-大约30wt%,大约3wt%-大约25wt%,或者大约5wt%-大约20wt%,基于丙烯聚合物组合物的总重量,并且余量是丙烯。

[0277] 在实施方案中,冲击共聚物包含iPP(通常来自于阶段A或者A1和A2)和乙烯共聚物(通常来自于阶段B)并且其乙烯共聚物(优选乙烯丙烯共聚物,优选EP橡胶)含量通常是从低点大约5wt%,大约8wt%,大约10wt%,或者大约15wt%,或者大约20wt%,或者大约30wt%,或者大约40wt%,或者大约50wt%,到任何更高的上限大约25wt%,大约30wt%,大约35wt%,或者大约40wt%,或者大约50wt%,或者大约60wt%,或者大约70wt%,或者大约75wt%,或者大约80wt%,或者大约85wt%或者更高。例如,该冲击聚合物的乙烯共聚物含量可以是大约15wt%-大约85wt%,大约30wt%-大约75wt%,大约35wt%-大约70wt%,或者大约40wt%-大约60wt%。在本发明的一些优选的实施方案中,该ICP的乙烯共聚物含量是至少大约25wt%,至少大约30wt%,至少大约35wt%,或者至少大约40wt%,高到高点大约50wt%,60wt%,70wt%,80wt%或者更高。

[0278] 在实施方案中,冲击共聚物包含iPP(来自于阶段A或者A1和A2)和乙烯共聚物(来自于阶段B),该冲击共聚物的在乙烯共聚物组分中的丙烯含量可以是低点大约25wt%,大约85wt%或更高,或者到大约37wt%,或者大约46wt%到高点大约73wt%,或者大约77wt%,或者大约80wt%,基于该乙烯共聚物的重量。例如,该冲击共聚物的乙烯共聚物组分中的丙烯含量可以是大约25wt%-大约80wt%,大约10wt%-大约75wt%,大约35wt%-大约70wt%,或者至少40wt%-大约80wt%,基于该乙烯共聚物的重量。

[0279] 本文所生产的冲击共聚物的熔化热(H_f,DSC二次加热)优选是60J/g或者更大,70J/g或者更大,80J/g或者更大,90J/g或者更大,大约95J/g或者更大,或者大约100J/g或者更大。

[0280] 在实施方案中,本文所生产的冲击聚合物的1%正割挠曲模量是大于大约300MPa,或者500MPa,或者700MPa,或者1000MPa,或者1500MPa,或者2000MPa,或者大约300MPa-大约3000MPa,大约500MPa-大约2500MPa,大约700MPa-大约2000MPa,或者大约900MPa-大约2000MPa,其是根据ASTM D790(A,1.0mm/min)测量的。

[0281] 在实施方案中,本文所生产的冲击聚合物的M_w(其是通过GPC-DRI测量的)可以是50000-1000000g/mol,供选择地80000-1000000g/mol,供选择地100000-800000g/mol,供选

择地200000–600000g/mol,供选择地300000–550000g/mol,或者供选择地330000–500000g/mol。

[0282] 对聚烯烃进行的¹³C-NMR波谱法:聚丙烯微结构是通过¹³C-NMR波谱法测定的,包括全同立构和间同立构二单元组([m]和[r]),三单元组([mm]和[rr]),和五单元组([mmmm]和[rrrr])的浓度。符号“m”或“r”描述了成对的邻近丙烯基团的立体化学,“m”指的是内消旋和“r”指的是外消旋。将样品在120℃溶解在d₂-1,1,2,2-四氯乙烷中,并且波谱是用10-mm宽带探针获得的,其是在120℃使用400MHz(或更高)NMR分光光度计(例如Varian Inova 700或者Unity Plus 400,在冲突的情况下应当使用700)记录的。聚合物共振峰参考mmmm=21.83ppm。聚合物通过NMR表征中所包括的计算由F.A.Bovey描述在Polymer Conformation and Configuration(Academic Press,纽约1969)和由J.Randall描述在Polymer Sequence Determination,¹³C NMR Method(Academic Press,纽约,1977)中。

[0283] 通过¹³C NMR测定区域缺陷浓度:¹³碳NMR波谱法用于测量聚丙烯中的立体和区域缺陷浓度。¹³碳NMR波谱是用10-mm宽带探针在Varian Inova 700或者Unity Plus 400分光光度计上获得的(在冲突的情况下应当使用700)。所述样品是在1,1,2,2-四氯乙烷-d₂(TCE)中制备的。样品制备(聚合物溶解)是在120℃进行的。为了优化化学位移解析,所述样品在没有乙酰基丙酮铬松弛剂的情况下来制备。信噪比是通过如下获得波谱来增强的:在获得脉冲之前使用核奥氏增强10秒,和3.2秒获得时间,用于聚集体脉冲重复延迟14秒。在120℃的温度获得3400–4400共加入(coadded)瞬态的自由感应衰减。在傅里叶变换(256K个点和0.3Hz指数线加宽)之后,所述波谱是通过将主要mmmm内消旋甲基共振设定为21.83ppm来参考的。

[0284] 对立体缺陷的化学位移指认(作为立体五单元组给出)可以在文献[L.Resconi, L.Cavallo,A.Fait和F.Piemontesi,Chem.Rev.2000,100,第1253–1345页]中找到。立体五单元组(例如mmmm,mmmr,mrrm等)可以适当求和来给出立体三单元组分布(mm,mr和rr)和立体二单元组(m和r)的摩尔百分比。量化三种类型的区域缺陷:2,1-赤式,2,1-苏式,和3,1-异构化。对这些的结构和峰指认也在Chem.Rev.2000,100,第1253–1345页中给出。所有缺陷的浓度以缺陷/10000个单体单元给出。

[0285] 所述区域缺陷每个在碳NMR波谱中产生了多个峰,并且将这些全部积分和平均(只要它们解析自波谱中的其他峰),来提高测量精度。所述分析中所用的可解析共振的化学位移量列表示于以下。精确的峰位置可以作为NMR溶剂选择的函数来位移。

[0286]

区域缺陷	化学位移范围(ppm)
2,1-赤式	42.3,38.6,36.0,35.9,31.5,30.6,17.6,17.2
2,1-苏式	43.4,38.9,35.6,34.7,32.5,31.2,15.4,15.0
3,1插入	37.6,30.9,27.7

[0287] 对每个缺陷的平均积分除以主要丙烯信号(CH₃,CH,CH₂)之一的积分,并乘以10000来确定缺陷浓度/10000个单体单元。

[0288] 乙烯共聚物中的乙烯含量是通过ASTM D5017-96测定的,除了最小信噪比应当是10000:1之外。丙烯共聚物中的丙烯含量是通过依照Di Martino和Kelchermans,J.Appl.Polym.Sci.,56,第1781页,(1995)中的方法1的方案,和使用来自于Zhang,

Polymer, 45, 第2651页 (2004) 对于高级烯烃共聚单体的峰指认来测定的。

[0289] 组成分布宽度指数 (CDBI) 是聚合物链内单体的组成分布的度量。它是如W093/03093, 具体地第7和8栏以及在Wild等人, J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed., 第20卷, 第441页, (1982) 和US5008204中所述来测量的, 包括当测定CDBI时, 忽略重均分子量 (Mw) 低于15000g/mol的级分。

[0290] 除非另有指示, 否则Tg是通过DMA, 根据US2008/0045638第36页 (包括其中所引用的任何参考文献) 所述程序来测量的。

[0291] 实施方案列表

[0292] 本发明还提供了下面的实施方案, 其每个可以被认为任选地包括任何供选择的实施方案。

[0293] E1. 丙烯聚合物, 其包含:

[0294] 至少50mol% 丙烯;

[0295] 1% 正割挠曲模量是至少1000MPa, 其是根据ASTM D790 (A, 1.0mm/min) 测定的;

[0296] 小于200个区域缺陷 (供选择地大于5至小于200个区域缺陷) /10000个丙烯单元, 其是通过¹³C NMR测定的;

[0297] 如果存在共聚单体, 则组成分布宽度指数 (CDBI) 是50%或者更大;

[0298] 基质, 其包含孔隙率是15%或者更大和中值孔直径小于165 μ m (供选择地大于6和/或小于160 μ m), 其是通过压汞法测定的。

[0299] E2. 实施方案E1的丙烯聚合物, 其中该孔隙率是20%或者更大 (供选择地25%或者更大, 或者30%或者更大, 或者35%或者更大, 或者40%或者更大; 至多85%, 或者至多80%, 或者至多75%, 或者至多70%, 或者至多60%, 或者至多50%)。

[0300] E3. 实施方案E1或者实施方案E2的丙烯聚合物, 其中该中值孔直径 (PD) 大于0.1 μ m (供选择地大于1 μ m, 或者大于2 μ m, 或者大于5 μ m, 或者大于6 μ m, 或者大于8 μ m, 或者大于10 μ m, 或者大于12 μ m, 或者大于15 μ m, 或者大于20 μ m) 和/或小于160 μ m (供选择地小于50 μ m, 或者小于60 μ m, 或者小于70 μ m, 或者小于80 μ m, 或者小于90 μ m, 或者小于100 μ m, 或者小于120 μ m, 或者小于125 μ m, 或者小于140 μ m, 或者小于150 μ m) (供选择地从8 μ m高到150 μ m)。

[0301] E4. 前述实施方案任一项的丙烯聚合物, 其包含多峰 (供选择地双峰) 分子量分布。

[0302] E5. 前述实施方案任一项的丙烯聚合物, 其中该聚合物为颗粒形式。

[0303] E6. 前述实施方案任一项的丙烯聚合物, 其中至少90体积% (供选择地至少95体积%, 或者至少98体积%, 或者至少99体积%) 具有大于大约120 μ m (供选择地150, 200, 300, 400或者500 μ m高到10, 5或者1mm) 的粒度 (PS)。

[0304] E7. 前述实施方案任一项的丙烯聚合物, 其包含多峰 (供选择地双峰) 粒度分布。

[0305] E8. 前述实施方案任一项的丙烯聚合物, 其包含多相共聚物, 该多相共聚物包含至少部分地填充基质中的孔的填充相。

[0306] E9. 实施方案E8的丙烯聚合物, 其中该填充相包含乙烯丙烯橡胶。

[0307] E10. 实施方案E8或者实施方案E9的丙烯聚合物, 其中该丙烯聚合物包含的乙烯共聚物含量是从大约5wt% (供选择地大约8wt%, 大约10wt%, 或者大约15wt%, 或者大约20wt%, 或者大约30wt%, 或者大约40wt%, 或者大约50wt%) 高到大约25wt% (供选择地大约30wt%, 大约35wt%, 或者大约40wt%, 或者大约50wt%, 或者大约60wt%, 或者大约

70wt%，或者大约75wt%，或者大约80wt%，或者大约85wt%），基于该丙烯聚合物的总重量。

[0308] E11. 前述实施方案任一项的丙烯聚合物，其中该聚合物是用单活性中心催化剂体系制备的。

[0309] E12. 实施方案E11的丙烯聚合物，其中该聚合物进一步包含催化剂体系的活性中心，催化剂体系的残留物或者其组合。

[0310] E13. 实施方案E11或者实施方案E12的丙烯聚合物，其中该单活性中心催化剂体系包含单活性中心催化剂前体化合物，用于前体化合物的活化剂，和载体。

[0311] E14. 前述实施方案任一项的丙烯聚合物，其进一步包含分散在基质中的活性催化剂体系。

[0312] E15. 实施方案E13或者实施方案E14的丙烯聚合物，其中该催化剂体系包含单活性中心催化剂前体化合物，用于前体化合物的活化剂，和载体，该载体的比表面积(SA)是 $400\text{m}^2/\text{g}$ 或者更大(供选择地 $400-1000\text{m}^2/\text{g}$ ，或者 $400-650\text{m}^2/\text{g}$ ，或者 $650-1000\text{m}^2/\text{g}$)，孔体积(PV)是 $0.5-2\text{mL}/\text{g}$ (供选择地 $0.5-1.5\text{mL}/\text{g}$)，和平均PD是 $1-20\text{nm}$ (**10-200Å**)(供选择地 $1-7\text{nm}$ ，或者 $7-20\text{nm}$)。

[0313] E16. 前述实施方案任一项的丙烯聚合物，其中该基质包含多个聚合物近球体，其限定了形成聚合物球体中的孔的间隙空间。

[0314] E17. 前述实施方案任一项的丙烯聚合物，其进一步包含至少75wt% (供选择地至少80wt%，至少85wt%，至少90wt%，或者至少95wt%，或者100wt%)的总丙烯含量，基于该丙烯聚合物组合物的重量。

[0315] E18. 前述实施方案任一项的丙烯聚合物，其进一步包含大约1wt%-大约35wt% (供选择地大约2wt%-大约30wt%，或者大约3wt%-大约25wt%，或者大约5wt%-大约20wt%)的共聚单体总含量，基于该丙烯聚合物组合物的总重量。

[0316] E19. 前述实施方案任一项的丙烯聚合物，其进一步包含共聚单体和50%或者更大(供选择地60%或者更大，70%或者更大，80%或者更大，90%或者更大，或者95%或者更大)的CDBI。

[0317] E20. 前述实施方案任一项的丙烯聚合物，其进一步包含至少10%全同立构五单元组(供选择地至少20%全同立构五单元组，或者至少30%全同立构五单元组，或者至少40%全同立构五单元组，或者至少50%全同立构五单元组)。

[0318] E21. 前述实施方案任一项的丙烯聚合物，其进一步包含大于5(供选择地大于10，或者大于15，或者大于17，或者大于20，或者大于30，或者大于40)个区域缺陷/10000个丙烯单元，其是通过 ^{13}C NMR测定的。

[0319] E22. 前述实施方案任一项的丙烯聚合物，其进一步包含小于200个区域缺陷(供选择地小于175或者小于150)/10000个丙烯单元。

[0320] E23. 前述实施方案任一项的丙烯聚合物，其中该1%正割挠曲模量是至少1300MPa(供选择地至少1500MPa，或者至少1700MPa，或者至少1800MPa，或者至少1900MPa，或者至少2000MPa，或者至少2100MPa，或者至少2200MPa)，其是根据ASTM D790(A, 1.0mm/min)测定的。

[0321] E24. 前述实施方案任一项的丙烯聚合物，其进一步包含至少120°C或者更大(供选

择地130℃或者更大,或者140℃或者更大,或者150℃或者更大,或者160℃或者更大)的熔点(T_m ,DSC峰二次熔融)。

[0322] E25.前述实施方案任一项的丙烯聚合物,其进一步包含大于1(供选择地1.1,或者1.2,或者1.3,或者1.4)至20(供选择地15,或者10,或者5,或者4)的通过GPC-DRI所测量的 M_w/M_n 。

[0323] E26.前述实施方案任一项的丙烯聚合物,其进一步包含多峰分子量分布,并且整体 M_w/M_n 是大于1-20和至少一个最可几值的 M_w/M_n 是大于1-5。

[0324] E27.前述实施方案任一项的丙烯聚合物,其进一步包含从大约0.1dg/min(供选择地大约0.2dg/min,大约0.5dg/min,大约1dg/min,大约15dg/min,大约30dg/min,或者大约45dg/min)高到大约300dg/min(供选择地大约75dg/min,大约100dg/min,大约200dg/min,或者大约300dg/min)的熔体流动速率(MFR,ASTM1238,230℃,2.16kg)。

[0325] E28.前述实施方案任一项的丙烯聚合物,其进一步包含50000g/mol(供选择地80000g/mol,100000g/mol,200000g/mol,300000g/mol,或者330000g/mol)-1000000g/mol(供选择地800000g/mol,600000g/mol,550000g/mol,或者500000g/mol)的 M_w (通过GPC-DRI测量)。

[0326] E29.[保留]

[0327] E30.[保留]

[0328] E31.聚合丙烯的方法,其包括:

[0329] (a)将丙烯单体在聚合条件下与催化剂体系接触,该催化剂体系包含单活性中心催化剂前体化合物、活化剂和载体,其中该载体的平均PS是大于30 μm 高到200 μm ,SA是400 m^2/g 或者更大,PV是0.5-2 mL/g (供选择地0.5-1.5 mL/g),和平均PD是1-20nm(10-200Å),其是通过BET氮气吸附测定的;和

[0330] (b)形成丙烯聚合物基质,其包含至少50mol%丙烯,并且孔隙率是15%或者更大,其是通过压汞法测定的。

[0331] E32.实施方案E31的方法,其中该载体包含多个初级颗粒的附聚体。

[0332] E33.实施方案E32的方法,其中该初级颗粒具有比附聚体小的平均粒度,该初级颗粒的平均粒度是1nm-50微米。

[0333] E34.实施方案E32或者实施方案E33的方法,其进一步包括在(b)中将附聚体碎片化来将催化剂活性中心分散在丙烯聚合物基质中。

[0334] E35.实施方案E31-E34任一项的方法,其中该载体包含金属氧化物。

[0335] E36.实施方案E31-E35任一项的方法,其中该载体包含二氧化硅。

[0336] E37.实施方案E31-E36任一项的方法,其中该载体是喷雾干燥的。

[0337] E38.实施方案E31-E37任一项的方法,其中该载体的平均PS是大于30 μm (供选择地大于40 μm ,大于50 μm ,或者大于60 μm ,或者大于65 μm ,或者大于70 μm ,或者大于75 μm ,或者大于80 μm ,或者大于85 μm ,或者大于90 μm ,或者大于100 μm ,或者大于120 μm)高到200 μm (供选择地小于180 μm ,或者小于160 μm ,或者小于150 μm ,或者小于130 μm)。

[0338] E39.实施方案E31-E38任一项的方法,其中该载体包含:

[0339] SA小于其中该载体的SA小于1400 m^2/g (供选择地小于1200 m^2/g ,或者小于1100 m^2/g ,或者小于1000 m^2/g ,或者小于900 m^2/g ,或者小于850 m^2/g ,或者小于800 m^2/g ,或者小于

750m²/g,或者小于700m²/g,或者小于650m²/g;和/或大于500m²/g,或者大于600m²/g,或者大于650m²/g,或者大于700m²/g);和/或

[0340] 平均PD大于2nm(供选择地大于3nm,或者大于4nm,或者大于5nm,或者大于6nm,或者大于7nm,或者大于8nm;和/或小于20nm,或者小于15nm,或者小于13nm,或者小于12nm,或者小于10nm,或者小于8nm,或者小于7nm,或者小于6nm)。

[0341] E40.实施方案E31-E39任一项的方法,其中该SA大于650m²/g和平均孔直径小于**7nm(70Å)**。

[0342] E41.实施方案E31-E39任一项的方法,其中该比表面积小于650m²/g或者平均孔直径大于**7nm(70Å)**。

[0343] E42.实施方案E31-E41任一项的方法,其中该活化剂包含铝氧烷(供选择地MAO或者MMAO)。

[0344] E43.实施方案E31-E42任一项的方法,其中该催化剂体系进一步包含助活化剂,其选自:三甲基铝,三乙基铝,三异丁基铝,三正辛基铝,三己基铝和二乙基锌(供选择地选自:三甲基铝,三乙基铝,三异丁基铝,三己基铝,三正辛基铝,二甲基镁,二乙基镁,二丙基镁,二异丙基镁,二丁基镁,二异丁基镁,二己基镁,二辛基镁,甲基氯化镁,乙基氯化镁,丙基氯化镁,异丙基氯化镁,丁基氯化镁,异丁基氯化镁,己基氯化镁,辛基氯化镁,甲基氟化镁,乙基氟化镁,丙基氟化镁,异丙基氟化镁,丁基氟化镁,异丁基氟化镁,己基氟化镁,辛基氟化镁,二甲基锌,二乙基锌,二丙基锌和二丁基锌)(供选择地选自:三甲基铝,三乙基铝,三异丁基铝,三正辛基铝,三己基铝和二乙基锌)。

[0345] E44.实施方案E31-E43任一项的方法,其中该单活性中心催化剂前体化合物是下式所示的:

[0346] (Cp)_mRAnM⁴Qk

[0347] 其中:

[0348] 每个Cp是环戊二烯基部分或者用具有1-20个碳原子的一个或多个烃基取代的取代环戊二烯基部分;

[0349] R^A是两个Cp部分之间的结构桥;

[0350] M⁴是选自第4或者5族的过渡金属;

[0351] Q是氢基或者具有1-20个碳原子的烃基或者具有2-20个碳原子的烯基,或者卤素;

[0352] m是1,2或者3,并且限定如果m是2或者3,则每个Cp可以相同或不同;

[0353] n是0或者1,并且限定如果m=1,则n=0;和

[0354] k是这样,即,使得k+m等于M⁴的氧化态,并且限定如果k大于1,则每个Q可以相同或不同。

[0355] E45.实施方案E31-E43任一项的方法,其中该单活性中心催化剂前体化合物是下式所示的:

[0356] RA(CpR'^{*})_p(CpR^{*}q)M⁵Qr

[0357] 其中:

[0358] 每个Cp是环戊二烯基部分或者取代的环戊二烯基部分;

[0359] 每个R^{*}和R'是是具有1-20个碳原子的烃基,并且可以相同或不同;

[0360] p是0,1,2,3或者4;

[0361] q是1,2,3或者4;

[0362] RA是Cp部分之间的结构桥,其赋予茂金属化合物立体硬度;

[0363] M⁶是第4,5或者6族金属;

[0364] Q是具有1-20个碳原子的烃基或者是卤素;

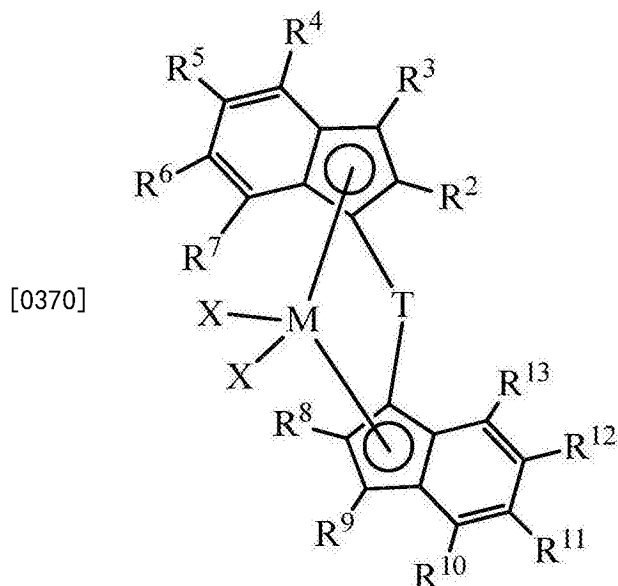
[0365] r是s减2,其中s是M⁶的化合价;

[0366] 其中(CpR*q)具有两面或者假两面对称性;选择R*q,以使得(CpR*q)形成苄基,烷基取代的茚基,或者四-、三-或者二烷基取代的环戊二烯基;和(CpR''p)包含在远端位置之一和仅仅一个中的大体积基团;

[0367] 其中该大体积基团是式AR_{wv};和

[0368] 其中A选自第4族金属,氧或者氮,和R_w是甲基或者苯基,和v是化合价A减1。

[0369] E46.实施方案E31-E43任一项的方法,其中该单活性中心催化剂前体化合物是下式所示的:



[0371] 其中:

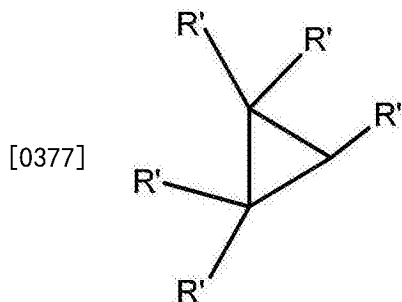
[0372] M是第4,5或者6族金属;

[0373] T是桥连基团;

[0374] 每个X独立地是阴离子离去基团;

[0375] 每个R²,R³,R⁴,R⁵,R⁶,R⁷,R⁸,R⁹,R¹⁰,R¹¹,R¹²和R¹³独立地是卤素原子,氢,烃基,取代的烃基,卤代碳基,取代的卤代碳基,甲硅烷基碳基,取代的甲硅烷基碳基,甲锆烷基碳基,取代的甲锆烷基碳基取代基或者-NR'₂,-SR',-OR',-OSiR'₃或者-PR'₂基团,其中R'是卤素原子,C₁-C₁₀烷基或者C₆-C₁₀芳基之一。

[0376] E47.实施方案E46的方法,其中R²,R³,R⁴,R⁵,R⁶,R⁷,R⁸,R⁹,R¹⁰,R¹¹,R¹²和R¹³中的至少一个是下式所示的环丙基取代基:



[0378] 其中该环丙基取代基中的每个R'独立地是氢,取代的烃基,未取代的烃基或者卤素。

[0379] E48.实施方案E46或者实施方案E47的方法,其中:

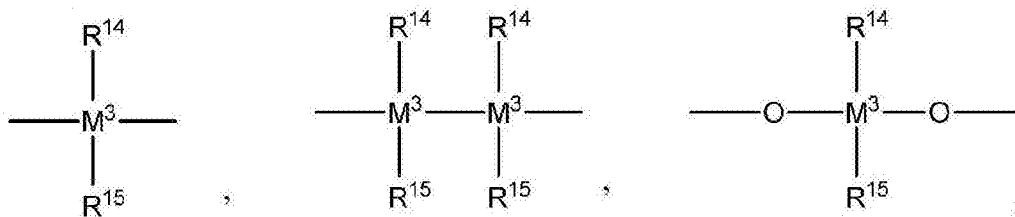
[0380] M选自钛,锆,铪,钒,铌,钽,铬,钼和钨;

[0381] 每个X独立地选自氢,卤素,羟基,取代或未取代的C₁-C₁₀烷基,取代或未取代的C₁-C₁₀烷氧基,取代或未取代的C₆-C₁₄芳基,取代或未取代的C₆-C₁₄芳氧基,取代或未取代的C₂-C₁₀烯基,取代或未取代的C₇-C₄₀芳基烷基,取代或未取代的C₇-C₄₀烷基芳基和取代或未取代的C₇-C₄₀芳基烯基;或者任选地接合在一起来形成C₄-C₄₀烷二基或者共轭C₄-C₄₀二烯配体,其以金属环戊烯形式配位到M;或者任选地表示共轭二烯,其任选地用独立地选自烃基,三烷基甲硅烷基和三烷基甲硅烷基烃基的一个或多个基团取代,所述的二烯具有总共至多40个原子(不算氢),并且与M形成 π 络合物;

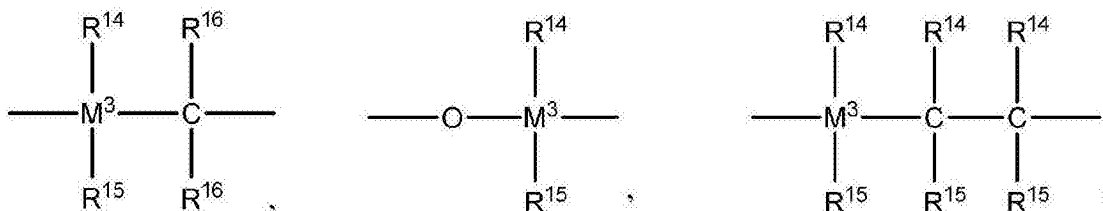
[0382] 每个R²,R⁴,R⁸和R¹⁰独立地选自氢,卤素,取代或未取代的C₁-C₁₀烷基,取代或未取代的C₆-C₁₄芳基,取代或未取代的C₂-C₁₀烯基,取代或未取代的C₇-C₄₀芳基烷基,取代或未取代的C₇-C₄₀烷基芳基,取代或未取代的C₈-C₄₀芳基烯基和-NR'₂,-SR',-OR',-SiR'₃,-OSiR'₃和-PR'₂基团,其中每个R'独立地选自卤素,取代或未取代的C₁-C₁₀烷基和取代或未取代的C₆-C₁₄芳基;

[0383] R³,R⁵,R⁶,R⁷,R⁹,R¹¹,R¹²和R¹³每个选自氢,卤素,羟基,取代或未取代的C₁-C₁₀烷基,取代或未取代的C₁-C₁₀烷氧基,取代或未取代的C₆-C₁₄芳基,取代或未取代的C₆-C₁₄芳氧基,取代或未取代的C₂-C₁₀烯基,取代或未取代的C₇-C₄₀芳基烷基,取代或未取代的C₇-C₄₀烷基芳基和C₇-C₄₀取代或未取代的芳基烯基;和

[0384] T选自:



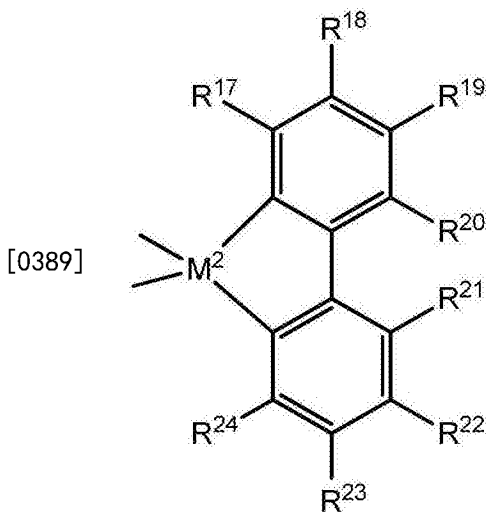
[0385]



[0386] —B (R¹⁴)—, —Al (R¹⁴)—, —Ge—, —Sn—, —O—, —S—, —SO—, —SO₂—, —N (R¹⁴)—, —CO—, —P (R¹⁴)—, 和 —P (O) (R¹⁴)—;

[0387] 其中R¹⁴, R¹⁵和R¹⁶每个独立地选自氢, 卤素, C₁-C₂₀烷基, C₆-C₃₀芳基, C₁-C₂₀烷氧基, C₂-C₂₀烯基, C₇-C₄₀芳基烷基, C₈-C₄₀芳基烯基和C₇-C₄₀烷基芳基, 任选地R¹⁴和R¹⁵与连接它们的原子(一个或多个)一起形成环; 和M³选自碳, 硅, 锆和锡; 或者

[0388] T是下式所示的:



[0390] 其中R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³和R²⁴每个独立地选自氢, 卤素, 羟基, 取代或未取代的C₁-C₁₀烷基, 取代或未取代的C₁-C₁₀烷氧基, 取代或未取代的C₆-C₁₄芳基, 取代或未取代的C₆-C₁₄芳氧基, 取代或未取代的C₂-C₁₀烯基, 取代或未取代的C₇-C₄₀烷基芳基, 取代或未取代的C₇-C₄₀烷基芳基和取代或未取代的C₈-C₄₀芳基烯基; 任选地两个或者更多个相邻的基团R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, 和R²⁴, 包括R²⁰和R²¹, 与连接它们的原子一起形成一个或多个环; 和

[0391] M²表示一个或多个碳原子, 或者硅, 锆或者锡原子。

[0392] E49. 实施方案E31-E48任一项的方法, 其中该丙烯单体与催化剂体系的接触是在液体淤浆相中进行的。

[0393] E50. 实施方案E31-E48任一项的方法, 其中该丙烯单体与催化剂体系的接触是在

气相中进行的。

[0394] E51. 实施方案E31-E48任一项的方法, 其中该丙烯单体与催化剂体系的接触是在溶液相中进行的。

[0395] E52. 实施方案E31-E51任一项的方法, 其中该聚合条件包括压力是大约0.96MPa-大约7MPa。

[0396] E53. 实施方案E31-E52任一项的方法, 其中该聚合条件包括温度是大约-20°C-150°C。

[0397] E54. 实施方案E31-E53任一项的方法, 其中该聚合条件包括停留时间是15-720分钟。

[0398] E55. 实施方案E31-E54任一项的方法, 其中该聚合条件包括存在氢。

[0399] E56. 实施方案E31-E54任一项的方法, 其中该聚合条件包括基本上不存在氢。

[0400] E57. 实施方案E31-E56任一项的方法, 其中该聚合条件包括存在乙烯或者C₄-C₂₀共聚单体。

[0401] E58. 实施方案E31-E56任一项的方法, 其中(a)中的丙烯单体基本上没有乙烯和C₄-C₂₀α烯烃, 和所形成的丙烯聚合物是丙烯均聚物。

[0402] E59. 实施方案E31-E58任一项的方法, 其进一步包括在(a)中改变氢或者其他链转移剂的浓度。

[0403] E60. 实施方案E31-E59任一项的方法, 其中(b)中所形成的丙烯聚合物包含多峰分子量分布。

[0404] E61. 实施方案E31-E60任一项的方法, 其中该聚合条件包括进一步包括将来自(b)的丙烯聚合物基质与一种或多种α-烯烃单体在聚合条件下接触, 来形成多相共聚物, 其包含至少部分地填充基质中的孔的填充相。

[0405] E62. 实施方案E31-E61任一项的方法, 其进一步包括将该丙烯聚合物在1000秒⁻¹或者更大的剪切速率下熔融加工。

[0406] E63. 实施方案E31-E62任一项的方法, 其中(b)中所形成的丙烯聚合物基质的中值PD小于165μm, 其是通过压汞法测定的(供选择地大于0.1μm, 或者大于1μm, 或者大于2μm, 或者大于5μm, 或者大于6μm, 或者大于8μm, 或者大于10μm, 或者大于12μm, 或者大于15μm, 或者大于20μm, 和/或小于160μm, 或者小于50μm, 或者小于60μm, 或者小于70μm, 或者小于80μm, 或者小于90μm, 或者小于100μm, 或者小于120μm, 或者小于125μm, 或者小于140μm, 或者小于150μm; 或者从8μm高到150μm)。

[0407] E64. 实施方案E31-E63任一项的方法, 其中该载体的PV是0.5-1.5mL/g。

[0408] E65. 实施方案E31-E64任一项的方法, 其中该载体的平均PS是大于40μm(供选择地大于50μm, 或者大于60μm, 或者大于65μm, 或者大于70μm, 或者大于75μm, 或者大于80μm, 或者大于85μm, 或者大于90μm, 或者大于100μm, 或者大于120μm; 和/或至多200μm, 或者小于180μm, 或者小于160μm, 或者小于150μm, 或者小于130μm)。

[0409] E66. 实施方案E31-E65任一项的方法, 其中该载体的比SA小于1400m²/g(供选择地小于1200m²/g, 或者小于1100m²/g, 或者小于1000m²/g, 或者小于900m²/g, 或者小于850m²/g, 或者小于800m²/g, 或者小于m²/g, 或者小于700m²/g, 或者小于650m²/g; 和/或大于600m²/g, 或者大于650m²/g, 或者大于700m²/g)。

[0410] E67. 实施方案E31-E66任一项的方法,其中该载体的平均PD大于2nm(供选择地大于3nm,或者大于4nm,或者大于5nm,或者大于6nm,或者大于7nm,或者大于8nm;和/或小于20nm,或者小于15nm,或者小于13nm,或者小于12nm,或者小于10nm,或者小于8nm,或者小于7nm,或者小于6nm)。

[0411] E68. 实施方案E31-E67任一项的方法,其中该孔隙率是20%或者更大(供选择地25%或者更大,或者30%或者更大,或者35%或者更大,或者40%或者更大;至多85%,或者至多80%,或者至多75%,或者至多70%,或者至多60%,或者至多50%)。

[0412] E69. 实施方案E31-E68任一项的方法,其中来自(b)的丙烯聚合物包含多峰(供选择地双峰)分子量分布。

[0413] E70. 实施方案E31-E69任一项的方法,其中来自(b)的丙烯聚合物为颗粒形式。

[0414] E71. 实施方案E31-E70任一项的方法,其中至少90体积%(供选择地至少95体积%,或者至少98体积%,或者至少99体积%)的来自(b)的丙烯聚合物的粒度大于大约120 μm (供选择地为从150,200,300,400,或者500 μm 高到10,5或者1mm)。

[0415] E72. 实施方案E31-E71任一项的方法,其中来自(b)的丙烯聚合物包含多峰(供选择地双峰)粒度分布。

[0416] E73. 实施方案E31-E72任一项的方法,其中来自(b)的丙烯聚合物包含的乙烯共聚物含量是从大约5wt%(供选择地大约8wt%,大约10wt%,或者大约15wt%,或者大约20wt%,或者大约30wt%,或者大约40wt%,或者大约50wt%)高到大约25wt%(供选择地大约30wt%,大约35wt%,或者大约40wt%,或者大约50wt%,或者大约60wt%,或者大约70wt%,或者大约75wt%,或者大约80wt%,或者大约85wt%),基于该丙烯聚合物的总重量。

[0417] E74. 实施方案E31-E73任一项的方法,其中来自(b)的丙烯聚合物包含的总丙烯含量是至少75wt%(供选择地至少80wt%,至少85wt%,至少90wt%,或者至少95wt%,或者至少100wt%),基于该丙烯聚合物组合物的重量。

[0418] E75. 实施方案E31-E74任一项的方法,其中来自(b)的丙烯聚合物包含的共聚单体总含量是大约1wt%-大约35wt%(供选择地大约2wt%-大约30wt%,或者大约3wt%-大约25wt%,或者大约5wt%-大约20wt%),基于该丙烯聚合物组合物的总重量。

[0419] E76. 实施方案E31-E75任一项的方法,其中来自(b)的丙烯聚合物包含共聚单体,并且CDBI是50%或者更大(供选择地60%或者更大,70%或者更大,80%或者更大,90%或者更大,或者95%或者更大)。

[0420] E77. 实施方案E31-E76任一项的方法,其中来自(b)的丙烯聚合物包含至少10%全同立构五单元组(供选择地至少20%全同立构五单元组,或者至少30%全同立构五单元组,或者至少40%全同立构五单元组,或者至少50%全同立构五单元组)。

[0421] E78. 实施方案E31-E77任一项的方法,其中来自(b)的丙烯聚合物包含大于5(供选择地大于10,或者大于15,或者大于17,或者大于20,或者大于30,或者大于40)个区域缺陷/10000个丙烯单元,其是通过 ^{13}C NMR测定的。

[0422] E79. 实施方案E31-E78任一项的方法,其中来自(b)的丙烯聚合物包含小于200个区域缺陷(供选择地小于175或者小于150个区域缺陷)/10000个丙烯单元。

[0423] E80. 实施方案E31-E79任一项的方法,其中来自(b)的丙烯聚合物包含1%正割挠

曲模量是至少1000MPa (供选择地至少1300MPa,或者至少1500MPa,或者至少1700MPa,或者至少1800MPa,或者至少1900MPa,或者至少2000MPa,或者至少2100MPa,或者至少2200MPa), 其是根据ASTM D790 (A,1.0mm/min) 测定的。

[0424] E81. 实施方案E31-E80任一项的方法, 其中来自 (b) 的丙烯聚合物包含熔点 (T_m , DSC峰二次熔融) 是至少120°C或者更大 (供选择地130°C或者更大, 或者140°C或者更大, 或者150°C或者更大, 或者160°C或者更大)。

[0425] E82. 实施方案E31-E81任一项的方法, 其中来自 (b) 的丙烯聚合物包含通过GPC-DRI所测定的 M_w/M_n 是大于1 (供选择地1.1, 或者1.2, 或者1.3, 或者1.4) 至20 (供选择地15, 或者10, 或者5, 或者4)。

[0426] E83. 实施方案E31-E82任一项的方法, 其中来自 (b) 的丙烯聚合物包含多峰分子量分布, 并且整体 M_w/M_n 是大于1-20, 和至少一个最可几值的 M_w/M_n 是大于1-5。

[0427] E84. 实施方案E31-E83任一项的方法, 其中来自 (b) 的丙烯聚合物包含熔体流动速率 (MFR, ASTM1238, 230°C, 2.16kg) 是从大约0.1dg/min (供选择地大约0.2dg/min, 大约0.5dg/min, 大约1dg/min, 大约15dg/min, 大约30dg/min, 或者大约45dg/min) 高到大约300dg/min (供选择地大约75dg/min, 大约100dg/min, 大约200dg/min, 或者大约300dg/min)。

[0428] E85. 实施方案E31-E84任一项的方法, 其中来自 (b) 的丙烯聚合物包含 M_w (通过GPC-DRI测量) 是从50000g/mol (供选择地80000g/mol, 100000g/mol, 200000g/mol, 300000g/mol, 或者330000g/mol) 至1000000g/mol (供选择地800000g/mol, 600000g/mol, 550000g/mol, 或者500000g/mol)。

[0429] E86. 来自 (b) 的丙烯聚合物, 其是通过根据实施方案E31-E85任一项的方法制备的。

[0430] 实验

[0431] 所有反应是在净化氮气气氛下, 使用标准手套箱, 高真空或者Schlenk技术, 在CELSTIR反应器中进行的, 除非另有指示。所用的所有溶剂是无水的, 根据已知的程序脱氧和净化的。所有起始材料购自Aldrich和在使用前净化, 或者根据本领域技术人员已知的程序来制备。二氧化硅获自Asahi Glass Co., Ltd. 或者AGC Chemicals Americas, Inc. (D 150-60A, D 100-100A), PQ Corporation (PD 13054), 和Davison Chemical Division of W.R. Grace and Company (GRACE948)。MAO是作为30wt%的MAO在甲苯中的溶液获自Albemarle (13.6wt%的Al或者5.04mmol/g)。氧化的溶剂获自Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA) 和在3Å分子筛上干燥。对于所有材料, 所有 ^1H NMR数据是在Broker AVANCE III 400MHz分光光度计上收集的, 该分光光度计在室温 (RT) 运行Topspin™ 3.0软件, 使用四氯乙烷- d_2 作为溶剂 (将5.98ppm的化学位移用作参考)。

[0432] 凝胶渗透色谱法-DRI (GPC-DRI): 就本文的目的而言, M_w , M_n 和 M_w/M_n 是通过使用装备有差示折射率检测器 (DRI) 的高温凝胶渗透色谱 (Polymer Laboratories) 测量的。使用了三个Polymer Laboratories PLgel 10 μm 混合-B柱。标称流速是1.0mL/min, 和标称注射体积是300 μL 。各种传输管线, 柱和差示折射计 (DRI检测器) 容置在保持于160°C的烘箱中。用于实验的溶剂是通过将6g丁基化羟基甲苯作为抗氧化剂溶解在4L的Aldrich试剂级1, 2, 4-三氯苯 (TCB) 中来制备的。该TCB混合物然后通过0.1 μm Teflon过滤器过滤。该TCB然后用

在线脱气器进行脱气,然后进入GPC仪器。聚合物溶液是通过将干燥聚合物置于玻璃小瓶中,加入期望量的TCB,然后将该混合物在160℃加热并连续振荡大约2小时来制备的。所有量是重量法测量的。注入浓度是0.5-2.0mg/ml,并且较低的浓度用于较高分子量的样品。在运行每个样品之前,吹扫该DRI检测器。装置中的流速然后增加到1.0ml/min,并且使该DRI稳定8小时,然后注入第一样品。分子量是通过将通用校正关系与柱校正结合来测定的,该柱校正用一系列单分散的聚苯乙烯(PS)标准物来进行的。 M_w 是在每个淋洗体积用下面的等式来计算的。

$$[0433] \quad \log M_X = \frac{\log(K_X/K_{PS})}{a_X + 1} + \frac{a_{PS} + 1}{a_X + 1} \log M_{PS}$$

[0434] 其中具有下标“X”的变量代表测试样品,而具有下标“PS”的那些代表PS。在该方法中, $a_{PS} = 0.67$ 和 $K_{PS} = 0.000175$, K_X 获自公开文献。具体地,对于PE来说 $a/K = 0.695/0.000579$,对于PP来说 $a/K = 0.705/0.0002288$ 。

[0435] 在色谱图中每个点出的浓度 c 是由减去基线的DRI信号IDRI,使用下面的等式来计算的: $c = KDRI \cdot IDRI / (dn/dc)$,其中KDRI是通过校正DRI所测定的常数,和 $(dn/dc) = 0.109$,其是对于PE和PP二者的折射率增量。质量回收率是由浓度色谱在淋洗体积内的积分面积和注射质量(其等于预定浓度乘以注射回路体积)之比来计算的。所有分子量是以g/mol为单位报告的,除非另有指示。

[0436] 熔体流动速率(MFR):MFR是根据ASTM D1238,条件L,在230℃和2.16kg载荷测定的,除非另有指示。

[0437] 差示扫描量热法(DSC):峰值结晶温度(T_c),峰值熔融温度(T_m),熔化热(H_f)和玻璃化转变温度(T_g)是通过差示扫描量热法(DSC),使用DSCQ200单元测量的。样品首先在25℃平衡,然后使用加热速率10℃/min加热到220℃(一次加热)。该样品保持在220℃3min。该样品随后以恒定冷却速率10℃/min冷却到-100℃(一次冷却)。该样品在-100℃平衡,然后以恒定加热速率10℃/min加热到220℃(二次加热)。结晶放热峰(一次冷却)使用TA通用分析软件来分析,并且测定了对应于10℃/min冷却速率。熔融吸热峰(二次加热)也使用TA通用分析软件来分析,并且测定了对应于10℃/min加热速率的 T_m 。使用DSC曲线下的面积来确定 H_f (在熔融时)或者 H_c (在结晶时)和 T_g 。

[0438] 正割挠曲模量:1%正割挠曲模量(1%SF_M)是使用ISO37-类型3棒,以十字头速度1.0mm/min和支撑跨距30.0mm使用Instron机器根据ASTM D790(A,1.0mm/min)测量的。

[0439] 毛细管流变学:所有在聚合物上的毛细管流变学测试是用ARC 2流变仪,在200℃使用1mm模口和路径长度30mm来进行的。测试条件是根据ASTM D3835(用毛细管流变仪测定聚合物材料性能的标准测试方法)再现的,并且剪切粘度数据使用Rabinowitsch校正因子校正,来说明非牛顿流体在模口壁处的速度梯度。

[0440] 压汞法:使用Autopore IV9500系列汞孔隙计,使用压汞法来测定多孔iPP的孔隙率和中值PD,并且除非另有指示,否则平均Hg接触角是130.000°,Hg表面张力是485.000dynes/cm,抽空压力是50μmHg和Hg填充压力是3.65kPa(0.53psia),除非另有指示。

[0441] 原料二氧化硅的煅烧:原料二氧化硅是在CARBOLITE型号VST12/600管式炉中,使用EUROTHERM 3216P1温度控制器,根据下面的程序煅烧的。该控制器是以期望的温度曲线来编程的。将石英管用100g二氧化硅填充,并且打开和调节阀门来使氮气流过管,以使得二

氧化硅完全流化。该石英管然后置于炉的加热区内部。将二氧化硅缓慢加热到期望的温度和保持在该温度至少8小时来允许完全煅烧和除去水或者湿气。在脱水完成后,将石英管冷却到环境温度。煅烧的二氧化硅在二氧化硅捕集器中回收,并且收集到干燥箱内的玻璃容器中。使用漫反射红外傅里叶变换光谱法(DRIFTS)作为品质控制检查。表1列出了用于下面的实施例的一些中的不同的二氧化硅和它们的煅烧条件。

[0442] 实施例1:MAO在二氧化硅上的负载:负载的MAO(sMAO)在反应引发温度-20°C到RT制备,来降低高SA,小PD的二氧化硅在与MAO反应时碎片化的风险;或者在高到100°C或者更高的温度下制备,来促进更高的MAO负载量和/或更强的固定来使得从载体浸出的MAO最小化。sMAO制备条件列于下表2中。

[0443] sMAO方法I:对于低温sMAO制备来使得sMAO碎片化最小化(sMAO2,sMAO7)来说,使用下面的或者类似的程序。将二氧化硅在反应器中用10X甲苯制浆,注意所有淤浆和溶剂液体之比是作为相对于起始二氧化硅材料(例如原料二氧化硅或者二氧化硅负载的MAO和/或催化剂)的重量比来给出的。将反应器在冰箱中冷却到-20°C和/或保持在RT。反应器以500rpm搅拌。将冷(-20°C)的30wt%MAO缓慢加入反应器中来将温度保持低于40°C,和然后将反应器以350rpm在RT搅拌3小时。将混合物通过介质熔料来过滤,将湿固体用10X甲苯和然后用10X己烷洗涤,和在真空下干燥3小时。

[0444] sMAO方法II:对于sMAO(sMAO3)的部分碎片化和对比的非碎片化sMAO(CsMAO1,CsMAO4)的制备来说,使用下面的或者类似程序。将二氧化硅在4-5X甲苯中制浆,冷却到-20°C,和将30wt%的MAO在甲苯中的溶液以两等份加入。第一等份在搅拌下加入,和将所形成的淤浆在冰箱中冷却大约5分钟,然后加入第二等份来将温度保持低于RT。然后使该淤浆在RT搅拌2小时,过滤,在3X甲苯重新制浆15min和第二次过滤。然后将该材料在3X甲苯中第二次重新制浆,在80°C搅拌30min,过滤,在3X甲苯中第三次重新制浆,在80°C搅拌30min,过滤,用3X甲苯冲洗,用3X戊烷冲洗,和在真空下干燥过夜。

[0445] sMAO方法III:对于高温sMAO制备(碎片化sMAO1;非碎片化sMAO4,sMAO5,sMAO6,sMAO8;对比CsMAO2)来说,使用下面的或者类似程序。将二氧化硅在以500rpm搅拌的反应器中在6X甲苯中制浆。将30wt%MAO溶液缓慢加入该反应器来将温度保持低于40°C,然后将该反应器以350rpm在RT搅拌30min,和然后在100°C加热3小时。将混合物通过介质熔料过滤,将湿固体用10X甲苯,然后用10X己烷洗涤,在真空下干燥3小时。

[0446] CsMAO方法IV:对于对比CsMAO5来说,使用下面的或者类似程序。将二氧化硅在搅拌反应器中在6X甲苯中制浆和在冰箱中冷却。将30wt%MAO溶液以3份加入,并且在加入之间将二氧化硅淤浆返回冰箱几分钟。将该淤浆在RT搅拌2小时,过滤,在4X甲苯中在RT重新制浆15min,和然后再次过滤。将固体在4X甲苯中在80°C重新制浆30min,和然后过滤。将固体在4X甲苯中在80°C重新制浆30min,和然后最后一次过滤。固体用2X甲苯,然后用戊烷洗涤和在真空下干燥24小时。

[0447] 实施例2:催化剂负载。下面的实施例和对比例所用的茂金属催化剂前体化合物(MCN)和齐格勒-纳塔催化剂(ZN)列于表3中。表4给出了催化剂制备/负载条件和根据本发明的负载的催化剂实施例SC1-SC10和对比实施例CSC1和CSC2的收率。

[0448] 成品催化剂方法I(Scat1-Scat8,Scat10;对比CSC1):在RT向反应器中加入固体sMAO和5X甲苯。将该淤浆以350rpm搅拌。将TIBA(纯)以0.34mmol/g sMAO缓慢加入该sMAO淤

浆中,并且将反应器搅拌15min。然后,加入MCN,并且将溶液混合物在RT搅拌1-2小时。将该淤浆通过介质熔料过滤。将湿固体用10X甲苯洗涤两次,用10X己烷洗涤一次,和在真空下干燥3小时,从而产生了自由流动的固体负载的催化剂(SCat或者CSC)。

[0449] 成品催化剂方法II (Scat9, Scat11): MCN通过与40当量的MAO混合并且在RT搅拌1小时来预活化。同时,将sMAO在20mL甲苯中制浆和在冰箱中冷却1min。将该预活化的MCN溶液然后加入冷却的sMAO淤浆中,和使得所形成的混合物搅拌1小时,并且每10分钟在冰箱中冷却1分钟。将所形成的淤浆加热到40℃持续2小时和过滤,在20mL甲苯中在60℃在5min的时间段内重新制浆,搅拌30min和再次过滤。将甲苯洗涤重复两次,将固体材料用50mL戊烷洗涤和在真空下干燥过夜来获得粉红色/紫色固体。

[0450] 实施例3: 制备多孔iPP (“第一阶段反应器”或者“阶段1A和或者1B”)。多孔iPP是根据本发明的实施方案 (PiPP1-PiPP11) 和根据对比实施例 (CiPP1-CiPP5), 用下面的代表性程序或者类似程序来制备的。向35mL催化剂管中装入2mL的0.091M TNOAL (AkzoNobel) 在己烷中的溶液, 并且用氮气注入该反应器中。然后将该催化剂管用氢气加压, 然后将其加入该反应器。接着, 将600mL丙烯通过催化剂管加入该反应器。将该反应器在搅拌速率500rpm下加热到70℃。然后, 将负载的或者对比催化剂作为干粉装入第二催化剂管, 并且与200mL丙烯一起插入该反应器。将该反应器保持在70℃1小时。最后, 将该反应器排空和收集聚合物。iPP聚合数据显示在表5中, 压汞法数据显示在表6A中, 和毛细管流变学数据和聚合物特性显示在表6B中。

[0451] 在图4, 5和6中图示了本发明样品PiPP4和对比样品CiPP2和CiPP3的增量侵入 (mL/g) 对孔径直径 (μm) 的代表性图。在统计上, 这些增量侵入图左侧所示的大孔代表了颗粒之间的间隙空间, 并且在侵入数据的报告中说明。从图4可见, 本发明的PiPP4具有相对大量的6-100 μm 范围的孔, 和中值孔直径是12.2 μm , 如表6A所报告的。与使用负载在常规的二氧化硅载体上的MCN催化剂所制备的iPP相比, 本发明样品PiPP1, PiPP2, PiPP3和PiPP4的孔隙率大于30%或者大于40%, 和中值孔直径处于合适的范围, 例如10-100 μm , 其将有利于相对高的橡胶负载量。

[0452] 从图5可见, 用负载在948二氧化硅上的茂金属制备的对比CiPP2具有相对较少的小于100 μm 的孔, 和中值孔直径是165 μm , 其报告在表4中。该中值孔直径大于160 μm , 已经发现其对于促进高橡胶负载量来说是过高的。另一方面, 在图6中可见, 用ZN制备的对比CiPP3在光谱另一端具有明显不同的形态, 具有高比例的小于6 μm 范围的孔, 和中值孔直径是5 μm , 其报告在表4中。

[0453] 从表6B所示的毛细管流变学数据可见, 在高剪切速率通过毛细管流变学检测的类似粘度证实了在类似于商业加工设备的条件 (即, 剪切速率是1000秒⁻¹或更高) 下类似的加工性。因此, 毛细管流变学证实了用本发明载体在现有商业加工设备制备的本发明多孔iPP的MCN性能益处。

[0454] 这些实施例证实了与使用ZN催化剂体系制备的类似iPP相比, 本发明的iPP可以使用二氧化硅负载的MCN催化剂制备, 因此提供了较窄的分子量分布, 在共聚物的情况下较窄的组成分布, 较低的可提取物, 加工性和用单活性中心催化剂例如MCN制备的iPP的其他优点。

[0455] 实施例4: 由单峰和双峰iPP的ICP聚合。在该实施例中, 制备了单峰或者双峰iPP预

聚物,然后随后加入共聚单体来制备ICP多相共聚物。表7给出了用于双峰预聚物,和基于单峰和双峰iPP的IPC的运行的聚合数据。

[0456] 对于双峰iPP(运行1,2,5):使用下面的程序,除了运行1是在制备iPP之后停止,和运行2和5的聚合时间如表7所示之外。为了制备iPP预聚物,在干燥箱中,将含有表7所示催化剂量的sCat2淤浆加入催化剂管,随后加入1mL己烷(N₂喷射和分子筛净化)。将3mL注射器加入催化剂管,加入1.0mL的5mL的TNOAL在100mL己烷中的溶液。将该催化剂管和3mL注射器从干燥箱移出,并且将该催化剂管连接到2L反应器,同时将该反应器用氮气吹扫。将TNOAL经由橡胶隔膜封口的清除剂口注入该反应器,然后关闭该清除剂口阀门。将丙烯(1000mL)通过净化的丙烯管线引入该反应器。使搅拌器达到500rpm。使混合物在RT混合5分钟。然后将催化剂管中的催化剂淤浆用250mL丙烯冲入反应器中。使得该聚合反应在RT运行5分钟。

[0457] 对于阶段A1的iPP预聚物:将反应器温度升高和保持在70°C规定的时间段。对于阶段A2的iPP,在A1阶段结束时,将具有0.207MPa(30psig)H₂的150mL高压钢瓶(bomb)开放至该反应器。观察到反应器压力增加了0.220MPa(31.9psi)和反应器温度增加了3°C。在加入H₂后使该反应运行规定时间。

[0458] 对于阶段B的ICP:在时间段A2结束之前将搅拌器设定在250rpm运行1分钟。在A2时间段结束时,使用反应器排气截止阀,将反应器压力排气到1.475MPa(214psig),同时将反应器温度保持尽可能接近70°C。将该搅拌器增加回到500rpm。反应器温度稳定在70°C,并且反应器压力读数是1.481MPa(214.8psig)。以0.938MPa(136psi)将乙烯气体引入该反应器,目标达到2.41MPa(350psig)的总压力。将该反应器保持在该压力20分钟。使用反应器排气截止阀,将反应器快速排气来停止聚合。将反应器底部撤下和收集聚合物样品。在干燥过夜后,样品是自由流动的ICP树脂。

[0459] 来自于单峰iPP的ICP(运行3-4,6-8):iPP预聚物通常如上所述制备。在将反应器加热到70°C之后,用表7所示的H₂压力填充的150mL高压钢瓶开放到反应器。在H₂加入后使得该反应运行所示时间A1。在时间A1之前的1分钟,将搅拌器设定到250rpm。在A1时间结束时,使用反应器排气截止阀,将反应器压力排气到1.475MPa(214psi),同时将反应器温度保持尽可能接近70°C。将该搅拌器增加回到500rpm。反应器温度稳定在70°C,并且反应器压力读数是1.481MPa(214.8psi)。以0.938MPa(136psig)将乙烯气体引入该反应器,目标达到2.413MPa(350psi)的总压力。将该反应器保持在该压力持续所示的B(ICP)阶段时间。使用排气截止阀,将反应器快速排气来停止聚合。将反应器底部撤下和收集样品。使用反应器排气截止阀,将反应器快速排气来停止聚合。将反应器底部撤下和收集聚合物样品。在干燥过夜后,样品是自由流动的ICP树脂。

[0460] 实施例6:来自于催化剂载体的受控碎片化的iPP。在该实施例中,MCN化合物负载于在不同的温度条件制备的sMAO上,并且进行金属烷基处理来研究催化剂活性和PSD,硬度和用该催化剂体系制备的iPP和ICP的其他性能。使用催化剂体系CSC3,SCat2,SCat11和SCat1A,使用实施例3的聚合程序在下表8所列的聚合条件来分别制备对比和本发明的多孔iPP聚合物CiPP6,PiPP12,PiPP13和PiPP13。

[0461] 如图7所示,使用常规负载的MCN体系所生产的CiPP6颗粒的中值尺寸具有钟形单峰PSD,中心接近于700μm。

[0462] 如图8所示,使用通常非碎片化载体(其通常在环境或者更低温度进行3小时MAO负

载中是保持完好的)所生产的PiPP12产生了相对大的iPP颗粒,其具有非常少的(如果有的话)小于500 μm 的任何颗粒,和大部分或者全部颗粒大于大约600 μm 高到1500 μm 或者更大。

[0463] 如图9所示,使用来自于在80 $^{\circ}\text{C}$ 进行1小时的MAO负载反应的部分碎片化的载体所生产的PiPP13产生了双峰PSD,其包含中心接近于200 μm 的小颗粒最可几值和具有尺寸从接近于600 μm 增加高到1000 μm 或者更大的较大颗粒。

[0464] 如图10所示,使用来自于在100 $^{\circ}\text{C}$ 进行3小时的MAO负载反应的碎片化载体所生产的PiPP14产生了这样的PSD,其主要包含(>80wt%)的中心接近于200 μm 的小颗粒,和仅仅少量(<10wt%)的500 μm -1000 μm 范围的大颗粒。

[0465] 实施例7:来自于进行和不进行TIBA处理的催化剂负载的iPP。在该实施例中,MAO在进行和不进行TIBA处理的情况下,使用高温(100 $^{\circ}\text{C}$ 持续3小时,用于高负载量(11.5mmol Al/g二氧化硅)来获得iPP聚合活性)和低温(<30 $^{\circ}\text{C}$ 持续3小时,用于低负载量(7mmol Al/g二氧化硅)来建立高孔隙率iPP树脂)二者负载在D150-60A二氧化硅上,来研究任何活性增强。MAO和MCN负载程序如下,并且使用催化剂体系,使用类似于实施例3-4的程序来制备iPP和ICP。

[0466] 进行TIBA处理的高温负载(iPP15):向反应器中加入10g的二氧化硅S1和5X甲苯。在以350rpm搅拌的同时,在15min内将22.8g的30%MAO(11.5mmol Al/g二氧化硅)缓慢加入二氧化硅淤浆中,然后使其在RT搅拌30min,和然后在油浴中在大约35min内加热到100 $^{\circ}\text{C}$ 。该淤浆的温度在搅拌的同时保持在100 $^{\circ}\text{C}$ 3小时。然后除去油浴和使反应器在环境条件下冷却到50 $^{\circ}\text{C}$ 。该淤浆然后通过细熔料过滤和取样滤出液用于NMR分析,其显示了不存在MAO,也不存在TMA。将该湿固体用4X己烷洗涤和在真空下干燥90min,从而产生了18.0g的sMAO,将其分析和发现仍然包含大约7%的溶剂。11.5mmol Al/g二氧化硅sMAO("sMAO-11.5")测试显示另外的5.07mmol Al/g二氧化硅的吸收率。然后,将3.1g的sMAO-11.5在20mL小瓶中的8g甲苯中制浆。将大约0.17g纯TIBA(0.85mmol)在剧烈振荡下缓慢加入该淤浆中。该淤浆然后置于摇床上10min,在此期间观察到气体释放,这表明sMAO在100 $^{\circ}\text{C}$ 加热3h的同时已经经历了碎片化,从而露出了保留的表面积和使得更多反应性羟基暴露于反应。然后,将30mg MCN3(0.051mmol Zr)加入该淤浆和将该混合物在RT在摇床上振荡2小时。将该深棕色淤浆过滤,用10g甲苯和2x6g己烷洗涤,然后真空下干燥2小时,从而产生了3.08g sCat+TIBA。将该sCat用于制备表9所示的iPP15。

[0467] 不进行TIBA处理的高温负载(iPP16):向反应器中加入11.0g的sMAO-11.5和53g甲苯,并且以350rpm搅拌。向20mL小瓶中同时加入0.130g的MCN3(0.22mmol Zr)和6.11g的MAO,用于另外的5mmol Al/g二氧化硅的加入,基于上述sMAO吸收率分析。将该小瓶中的混合物充分振荡,然后将它加入反应器中的淤浆中。然后使该混合物在RT搅拌2小时,然后通过细熔料过滤,用5X甲苯洗涤两次和用4X己烷洗涤两次,和在真空下在RT干燥60小时,从而产生11.3g的sCat。使用该sCat来制备表9所示的iPP16。

[0468] 进行TIBA处理的低温负载(ICP1):在手套箱中,将5.0g二氧化硅S2和10X甲苯加入该反应器中,并且置于-20 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中30min。然后,将7.0g预冷却的30%MAO(7.0mmol Al/g二氧化硅)在20min内缓慢加入到以600rpm搅拌的二氧化硅淤浆中。搅拌速率降低到300rpm并将该反应器保持在RT3小时。停止该搅拌器,并且使该淤浆沉降5min,然后通过粗熔料过滤。将湿滤饼用10X甲苯洗涤两次。该湿滤饼与7X甲苯一起加入反应器和以300rpm搅拌。然后将

0.501g TIBA加入该淤浆,和在搅拌15min后,将0.139g的MCN3加入该反应器。在RT搅拌1h后,将该淤浆通过粗熔料过滤和用8X甲苯洗涤两次和用8X己烷洗涤两次。将湿滤饼在真空下干燥1h,从而产生了7.04g。将该sCat用于制备表9所示的ICP1。

[0469] 不进行TIBA处理的低温负载(ICP1):使用了类似程序,但是没有加入TIBA,和产率是7.07g。将该sCat用于制备表9所示的ICP2。

[0470] 如表9所示,TIBA处理增加了催化剂活性,这被认为可归功于除去了可能的羟基,其可能已经在MAO负载和/或载体碎片化过程中露出。表10列出了聚合物特征和硬度数据。这些数据进一步证实了根据本文公开的实施方案的催化剂提供了iPP和/或ICP硬度的明显改进,其是通过1%正割挠曲模量硬度来表征的,例如大于大约1950MPa,大于大约2000MPa,大于大约2100MPa,大于大约2200MPa。

[0471] 图11是ICP1的GPC-4D色谱图,其显示了乙烯吸收率是大约18-20wt%和EP橡胶吸收率是37wt%。由收率数据计算,总EP橡胶吸收率是44wt%。因此,37-44wt%EP橡胶吸收率可以根据本发明的实施方案来实现,其代表了相对于使用本领域已知的ZN催化剂体系所生产的冲击共聚物(其通常需要后反应器加入塑性体来生产ICP)的巨大改进。

[0472] 就其中允许这样的实践的所有辖区的目的而言,本文所述的所有文件通过引用并入,包括任何优先权文件,相关申请和/或测试程序,只要它们不与本文相矛盾。如从前述一般性描述和具体实施方案中显然的,虽然已经显示和描述了本发明的形式,但是在不脱离本发明的精神和范围的情况下,可以进行各种改变。因此,不意在由此限制本发明。同样,术语“包含”被认为与术语“包括”是同义的。同样无论何时当组成、要素或者要素的组前带有连接词“包含”时,应当理解我们还预期了在所述组成、一种或多种要素的记载前带有连接词“基本上由……组成”、“由……组成”、“选自由……组成的组”或者“是”的相同的组成或者要素的组,反之亦然。

[0473] 表1:二氧化硅的性能和煅烧温度

	载体	SiO ₂	Tc (°C)	PS (um)	SA (m ² /g)	PV (mL/g)	PD (nm (Å))
	S1	D 150-60A	200	150	733	1.17	6.4 (64)
	S2	D 150-60A	600	150	733	1.17	6.4 (64)
	S3	D 100-100A	200	100	543	1.51	11.1 (111)
	S4	D 100-100A	600	100	543	1.51	11.1 (111)
[0474]	S5	PD 13054	200	130	671	1.11	6.6 (66)
	S6	PD 13054	600	130	671	1.11	6.6 (66)
	S7	PD 14024	200	85	611	1.40	9.2 (92)
	CS1	948	130	58	278	1.68	24.2 (242)
	CS2	948	600	58	278	1.68	24.2 (242)
	CS3	MS 3050	600	90	500	3.0	24 (240)

[0475] Tc-煅烧温度;PS-平均粒度(来自于制造商);SA-BET表面积(来自于制造商);PV-孔体积(来自于制造商);PD-孔直径(来自于制造商)

[0476] 表2. 负载的MAO制备条件

sMAO 编号	二氧化硅 编号	二氧化硅 质量(g)	MAO ^a (mmol Al/g)	T1 ^b (°C)	T2 ^c (°C)	T2 时间 ^d (h)	收率 (g)
sMAO1	S1	10.15	11.5	RT	100	3	17.02
sMAO2	S2	10.67	7.0	<RT	RT	3	14.23
sMAO3	S2	16.2	12.3	<RT	80	1	27.1
sMAO4	S3	5.01	12.5	RT	100	3	8.72
sMAO5	S4	5.06	10.0	RT	100	3	8.46
[0477] sMAO6	S5	5.02	11.5	RT	100	3	8.73
sMAO7	S6	5.01	7.0	RT	RT	3	7.20
sMAO8	S7	1.00	13.0	RT	100	3	1.68
CsMAO1	CS1	6.31	12.3	<RT	80	1	10.4*
CsMAO2	CS2	5.00	9.5	RT	100	3	7.07
CsMAO3	CS2	5.00	8.63	<RT	80	1	6.6*
CsMAO4	CS3	5.00	12	<RT	80	1	8.5*
CsMAO5	CS1	20.86	12.2	<RT	RT	2	28.94

[0478] ^aMAO比例以总mmol Al/g二氧化硅给出;^bMAO加入温度T1;^c在MAO加入后的MAO反应温度T2;^d在反应温度T2下MAO的时间。*通过假定载体上的MAO分子量=59g/mol基于MAO加料评价。

[0479] 表3: 催化剂

催化剂	催化剂前体化合物
MCN1	[(6-甲基-8-苯基-1,2,3-氢引达省基)(7-(4-叔丁基苯基)-2-异丙基茚基)二甲基甲硅烷基]二氯化锆
MCN2	外消旋二甲基甲硅烷基双(2-环丙基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)-茚基)二氯化锆
MCN3	外消旋二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-苯基-茚基)二甲基锆
MCN4	外消旋二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-(3',5'-二叔丁基-4'-甲氧基-苯基)-茚基)二氯化锆
[0480] MCN5	外消旋二甲基甲硅烷基[(4-(4'-叔丁基苯基)-2-异丙基茚基)(4-(4'-叔丁基苯基)-2-甲基茚基)]二甲基锆
MCN6	外消旋二甲基甲硅烷基(4-邻联苯基-2-(1-甲基环己基)甲基-茚基)(4-(3',5'-二叔丁基苯基)-2-甲基-茚基)二氯化锆
MCN7	外消旋二甲基甲硅烷基双(2-环丙基-4-(3',5'-二叔丁基苯基)-茚基)二氯化锆
MCN8	外消旋五亚甲基亚甲硅烷基-双(2,4,7-三甲基茚基)二甲基锆(IV)
ZN1	市售齐格勒-纳塔聚丙烯催化剂, 来自于 Toho Titanium

[0481]

表 4. 负载的催化剂制备条件

SCat 编号	sMAO 编号	催化剂	sMAO Wt (g)	MCN Wt (g)	预活化 ^a	计算 Zr ^b (Wt%)	TIBA (g)	反应温 度 ^c	反应时间 (h)	收率 (g)
SCat1	sMA01	MCN4	1.0	0.0205	无	0.12	0.072	18-25°C	1	0.98
SCat1A	sMA01	MCN2	1.0	0.046	无	0.30	0.072	18-25°C	1	1.0
SCat2	sMA02	MCN2	15.0	0.278	无	0.12	1.02	18-25°C	1	14.2
SCat2A	sMA02	MCN1	1.00	0.017	无	0.20	0.078	18-25°C	1	0.88
SCat2B	sMA02	MCN4	8.46	0.064	无	0.08	0.584	18-25°C	1	8.30
SCat3	sMA04	MCN2	1.01	0.021	无	0.12	0.079	18-25°C	1	1.00
SCat4	sMA05	MCN4	8.05	0.064	无	0.08	0.584	18-25°C	1	8.46
SCat5	sMA06	MCN2	3.1	0.061	无	0.12	0.18	18-25°C	2	3.55
SCat6	sMA07	MCN2	1.00	0.017	无	0.12	0.079	18-25°C	1	0.86
SCat7	sMA08	MCN2	1.68	0.033	无	0.12	0.121	18-25°C	1	1.77
SCat8	sMA08	MCN4	1.00	0.0082	无	0.08	0.073	18-25°C	2	0.96
SCat9	sMA03	MCN1	0.6253	0.0178	是	0.34	0	18-25°C	1	0.4967
SCat10	sMA02	MCN2	464.1	12.8	无	0.18	45.56	18-25°C	3	616.5
SCat11	sMA03	MCN2	1.0	0.03	是	0.30	0	18-25°C	1	1.00 ^d
CSC1	CsMA01	MCN4	1.01	0.0297	无	0.30	0.078	18-25°C	1	1.00 ^d
CSC2	CsMA02	MCN5	10.5	0.1824	是	0.21	0	<RT	1	8.04
CSC3	CsMA03	MCN4	1.05	0.043	是	0.21	0	18-25°C	1	1.00 ^d
CSC4	CsMA02	MCN3	1.0012	0.0305	是	0.32	0	<RT	1	0.942
CSC5	CsMA05	MCN2	0.8565	0.031	是	ND	0	<RT	1	0.8066
CSC6	CsMA05	MCN4	ND	ND	是	ND	0	<RT	1	

^a 预活化: MCN 与 40 当量的 MAO (40:1 Al:Zr) 在 RT 混合 1h, 然后加入到 sMAO 涂浆中; ^b 基于加料材料计算; ^c <RT=在冰箱中在干燥箱内部冷却, -20 到 -35°C, 和在从干燥箱取出后在 RT 温热来进行试剂加入。 ^d 基于加料评价; ND-数据没有测定或者无法获得。

[0482]

表 5: 多孔全同立构聚丙烯聚合

PiPP 号	催化剂 ^a	形态 ^b		第 1 阶段		第 2 阶段		IPP 收活 ^c (gP/gcat -h)	性 ^d	IPP MFR ^e 隙率 ^f ° (%)	IPP 孔率 ^g PV ^h (mL /g)	1%SPM(M Pa)	iPP Mw (kg/ mol)	iPP PDI	
		H ₂ P (kPa si)	时间 (min)	H ₂ P (kPa psi)	时间 (min)	率 (g) -h									
PiPP1	SCat9	U	27.6(4)	50	NA	NA	NA	49.4	1097	ND	36.37	0.613	1676	135	2.46
PiPP2	SCat9	U	414(60)	32	NA	NA	NA	40.5	2132	ND	41.2	0.758	1427	ND	ND
PiPP3	SCat2A	U	0	50	NA	NA	NA	107.1	1285	0.96	33.37	0.515	1517	478	2.70
PiPP4	SCat2	U	0	40	NA	NA	NA	57.9	869	4	32.25	0.510	1169	ND	ND
PiPP5	SCat2	B	0	50	30	30	10	232.7	1164	219.3	32.08	0.511	1503	ND	ND
PiPP6	SCat11	B	0	10	30	30	45	69.8	1730	82.6	32.96	0.571	1919	226	10.57
PiPP7	SCat11	B	0	10	35	35	45	93.4	2317	145.3	35.18	0.583	1646	201	9.05
PiPP8	SCat2	B	0	50	30	30	10	127.5	1275	118	ND	ND	1618	198.9	14.9
PiPP9	SCat2B	U	15	40	NA	NA	NA	85.2	2557	39.0	ND	ND	1139	203.5	4.33
PiPP10	SCat2	U ^e	207(30) ^e	60 ^e	NA	NA	NA	127	1290	118	ND	ND	1618	198.9	14.9
PiPP11	SCat4	U	103(15)	40	NA	NA	NA	85.2	2540	39	ND	ND	1139	203.5	4.33
CiPP1	CSC2	U	0	40	NA	NA	NA	41.8	4150	2.5	28.42	0.414	ND	ND	ND
CiPP2	SCat11	U	48.3(7)	50	NA	NA	NA	169	2820	42.1	26.05	0.378	ND	ND	ND
CiPP3	ZN1	U	172(25)	50	NA	NA	NA	136	2360	ND	27.99	0.413	1453	ND	6.49
CiPP4	CSC5	U ^e	345(50) ^e	55 ^e	NA	NA	NA	74.1	1220	102	ND	ND	2143	234.9	15.3
CiPP5	CSC6	U	138(20)	60	NA	NA	NA	54.2	3040	52	ND	ND	1148	181.5	2.63

a-催化剂, 参见表 4; b-iPP 形态, B=双峰, U=单峰; c-活性, 作为 g 聚合物/g 催化剂/小时给出; d-熔体流动速率, ASTM D1238, 条件 L, 在 230°C 和 2.16kg 载荷; e-孔隙率, 根据 Hg 孔隙率法; f-孔体积, 根据 Hg 孔隙率法; g-1%SPM-1%正割挠曲模量; h-B2 是在 10min 预聚后加入 (5min, 在 RT+/-5°C, 5min 加热, 包括在给定时间内), 高 Mw 最可几值假定可忽略; A-不可应用; ND-没有测定或者无法获得。

[0483]

表 6A: 用于本发明和对比多孔 iPP 均聚物的孔隙率数据

PiPP 编号	PiPP3	PiPP4*	PiPP5	PiPP6	PiPP7	CiPP2	CiPP3
催化剂/载体	SCat2A/S2	CAT2/S1	SCat2/S2	SCat2/S2	SCat12/S2	CAT2/CSI	ZN1
总侵入 (mL/g)	0.515	0.511	0.511	0.571	0.583	0.378	0.431
总孔面积 (m ² /g)	44.4	40.4	43.6	42.9	42.4	38.5	37.5
中值 PD (体积, μm)	84.2	12.2	84.6	22.7	25.1	165	5.00
堆积密度在 3.65kPa (g/mL)	0.648	0.632	0.628	0.577	0.604	0.688	0.677
表观(骨架)密度 (g/mL)	0.972	0.932	0.924	0.861	0.931	0.931	0.941
孔隙率 (%)	33.4	32.3	32.1	33.0	35.2	26.0	28.0
所用柱体积 (%)	63	60	29	32	32	66	40

* Hg 填充压力 3.52kPa (0.51psia)

表 6B: 本发明和对比多孔 iPP 均聚物的毛细管流变学数据

iPP 编号	催化剂/载体	MFR*	SV** (Pa·s)		1%SFM (M Pa)	Mw (kg/mo l)	Mn (kg/mol)	PDI
			在 1s ⁻¹	在 1000s ⁻¹				
CiPP4	CSC5	102	2650	23.2	2143	234.9	15.37	15.3
PiPP10	SCat2	118	2090	107	1618	198.9	13.36	14.9
CiPP5	CSC6	52	2476	71.7	1148	181.5	68.81	2.63
PiPP11	SCat4	39	3470	75.6	1139	203.5	46.97	4.33

*MFR-熔体流动速率, ASTM D1238, 条件 L, 在 230°C 和 2.16kg 载荷; **SV-剪切粘度 (表观粘度)

[0484]

表 7. iPP/ICP 聚合数据

运行 编号	催化剂	iPP/ ICP	iPP 形态	iPP ^{1/2} H ₂ (PSI)	iPP ^{1/2} 时间 (min)	阶段 2 时 间 (min)	催化 剂 (g)	收率 (g)	活性 (g P/g cat/hr)	ICP Cv ^d (wt%)
1	SCat2	iPP	Bi	0/30	50/10	N/A	0.10	144	1440	NA
2	SCat2	ICP	Bi	0/30	50/10	20	0.10	254	1904	35
3	SCat2	ICP	Uni	0/NA	60/NA	10	0.10	186	1596	39
4	SCat1	ICP	Uni	5/NA	10/NA	40	0.017	60.8	4294	76
5	SCat3	ICP	Bi	0/30	10/15	20	0.020	66.8	4450	34
6	SCat4	ICP	Uni	0/NA	30/NA	10	0.20	118.5	889 ^a	43 ^b
7	SCat7	ICP	Uni	0/NA	40/NA	20	0.050	57.0	1140	38
8	CSC1	ICP	Uni	0/NA	40/NA	20	0.10	271	2710	34 ^c

iPP^{1/2}H₂是在加入反应器的 150mL 高压钢瓶中的 iPP 阶段 I 和 II H₂压力; iPP^{1/2}T 是 iPP 阶段 A1/ A2 聚合时间; ICP 时间是阶段 B 时间; ^a-过多催化剂加入引起熔融聚合物, 其可能使得活性降低; ^b-形成一些熔融 ICP 树脂, Cv 是针对非熔融的大部分 ICP 树脂; ^c对比实例; 发现严重的反应器堵塞; ^d由在 130°C 60min 加热所获得的从 ICP 二甲苯溶液的 iPP 的 RT 再结晶, 实际 Cv 通常高了 10-20wt%。

[0485]

表 8. 基于改变 MCN 负载温度来控制 iPP 粒度分布的 iPP 聚合

iPP 编号	催化剂	载体 T(°C)/ 时间(h)		MAO (mmol/g) SiO ₂		催化剂 Wt (g)	Rxn T(°C)	阶段 1		阶段 2		阶段 2 时 间(min)	iPP PSD
		H ₂ (kPa)	时间 (min)	H ₂ (kPa)	时间 (min)			H ₂ (kPa)	时间 (min)				
PiPP6	CSC3	80/1	8.63	0.020	70	0	60	0	0	0	0	Uni, 700µm	
PiPP12	SCat2	<30/3	7.00	0.10	70	0	50	30	10	10	80%600+µm		
PiPP13	SCat11	80/1	12	0.040	70	0	50	30	10	10	200µm /1000µm		
PiPP14	SCat1A	100/3	11.5	0.046	70	0	50	30	10	10	80%200µm		

表 9. iPP 聚合数据 TIBA 处理比较

iPP 编号 /ICP 编号	催化剂										EPR		
	sCat	MAO (mm ol/g SiO ₂)	TIBA Y/N	sCat (mg)	催化剂活 性 (g P/g cat-h)	T(°C)	阶段 A1		阶段 A2			阶段 B	
							H ₂ (kPa)	T (min)	H ₂ (kPa)	T (min)		H ₂ (kPa)	T (min)
PiPP15	S1/MCN3	11.5	是	12.6	2962	70	0	50	103.4	5	NA	NA	
PiPP16	S1/MCN3	11.5	无	12.9	1288	70	0	50	103.4	5	NA	NA	
ICP1	S2/MCN2	7.0	是	100	2527	70	0	50	206.8	20	0	20	
ICP2	S2/MCN2	7.0	无	110	672	70	0	50	206.8	20	0	20	

[0486]

表 10. iPP/ICP 树脂的刚度

iPP 编号/ICP 编号	T _m (°C)	MFR	1%SF _M (MPa)	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	PDI
PiPP15	150.7	0.23	2092	641227	108035	5.94
PiPP16	150.2	0.09	2163	784949	73476	10.68
ICP1	151.2	0.38	1978	663795	159275	2.47
ICP2	150.7	0.11	2213	693051	193182	3.59

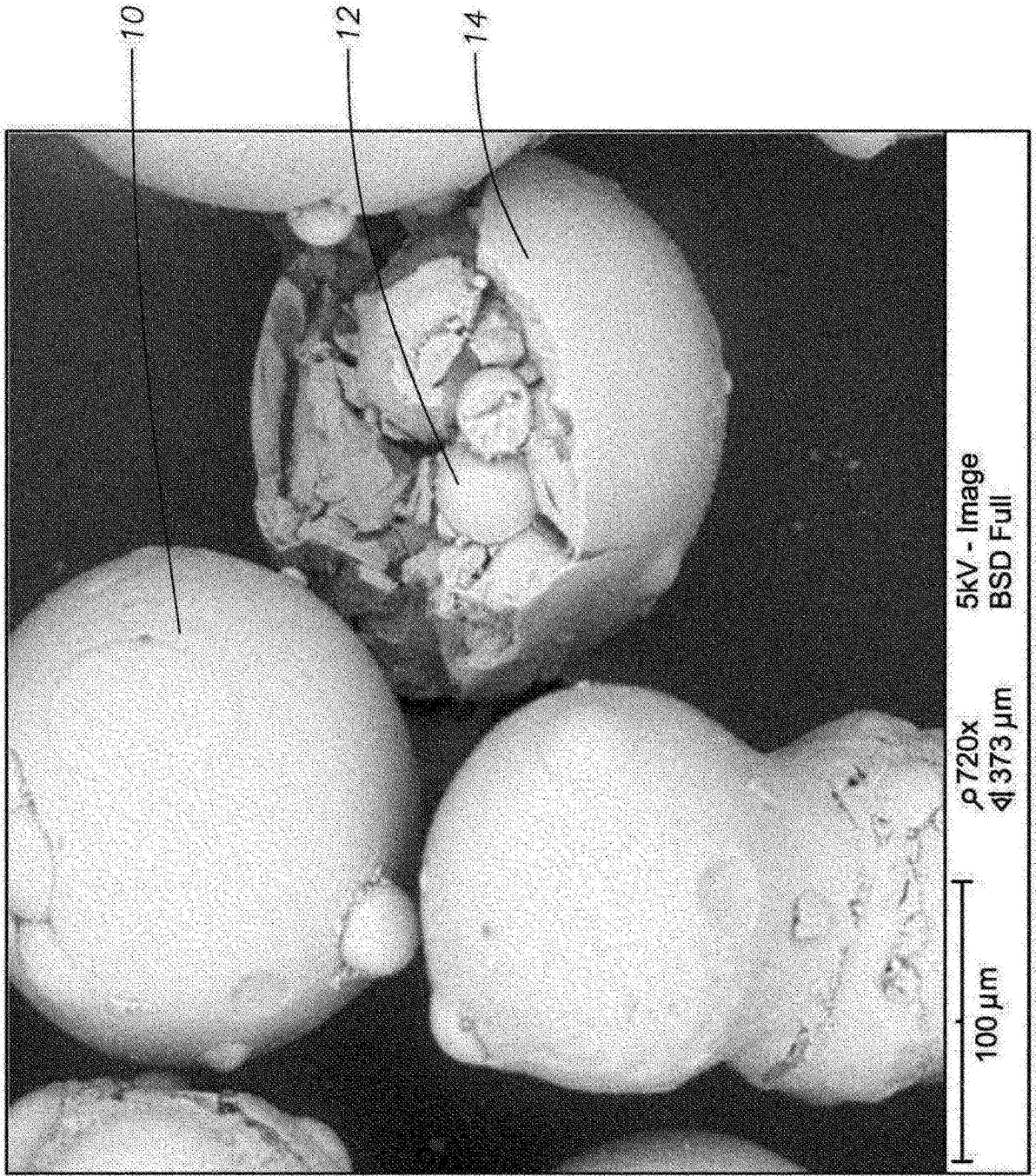


图1

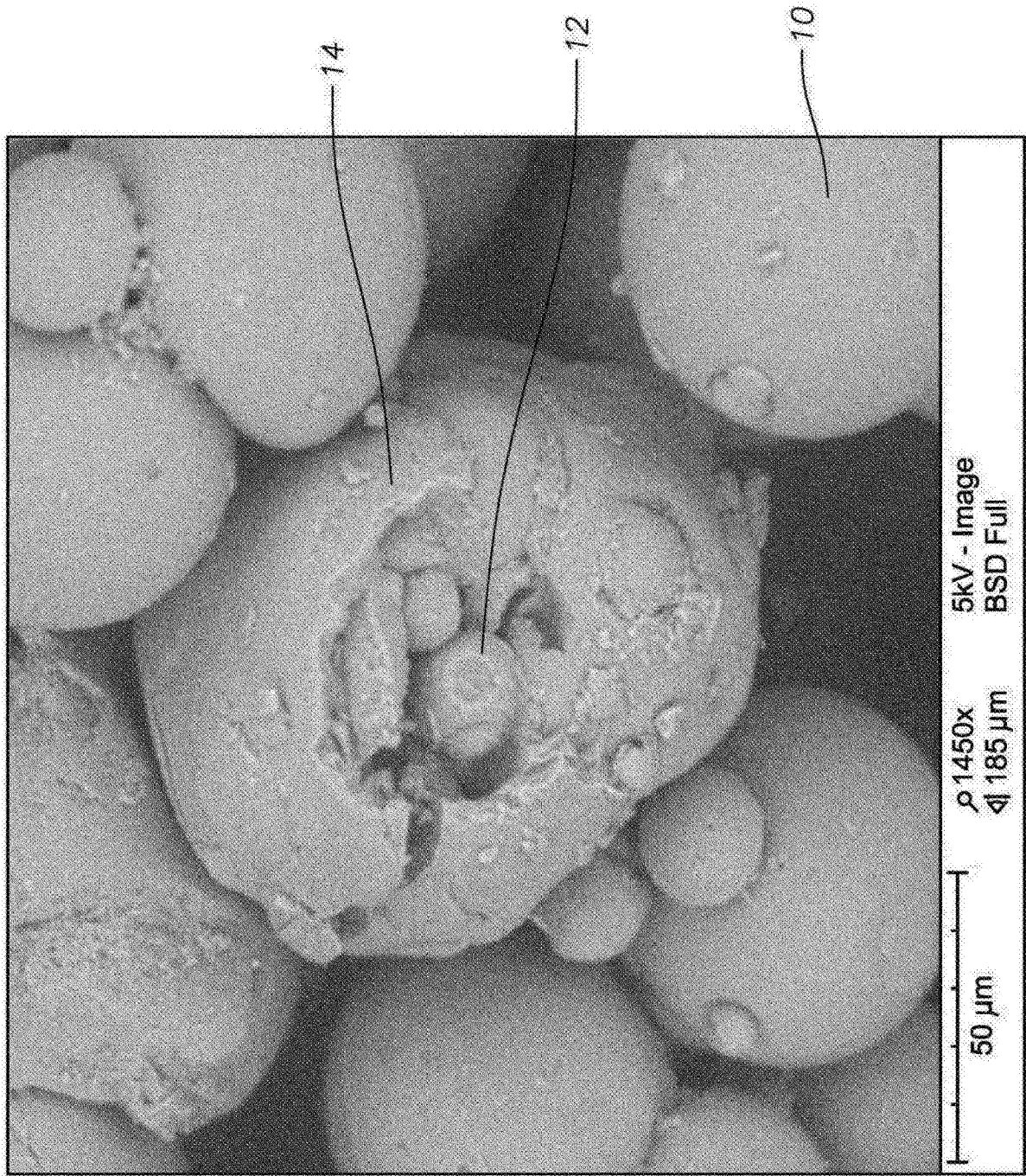


图2

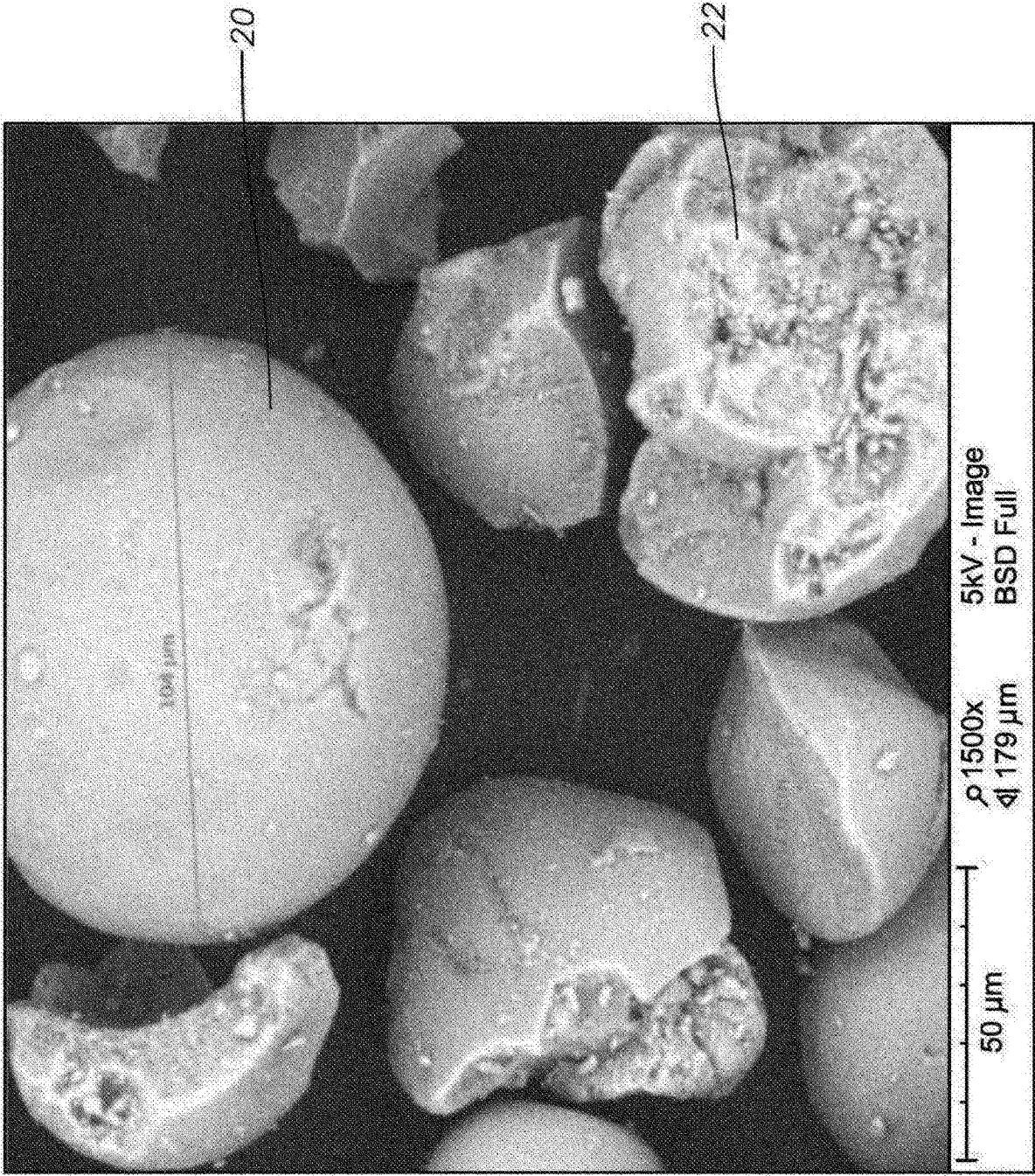


图3

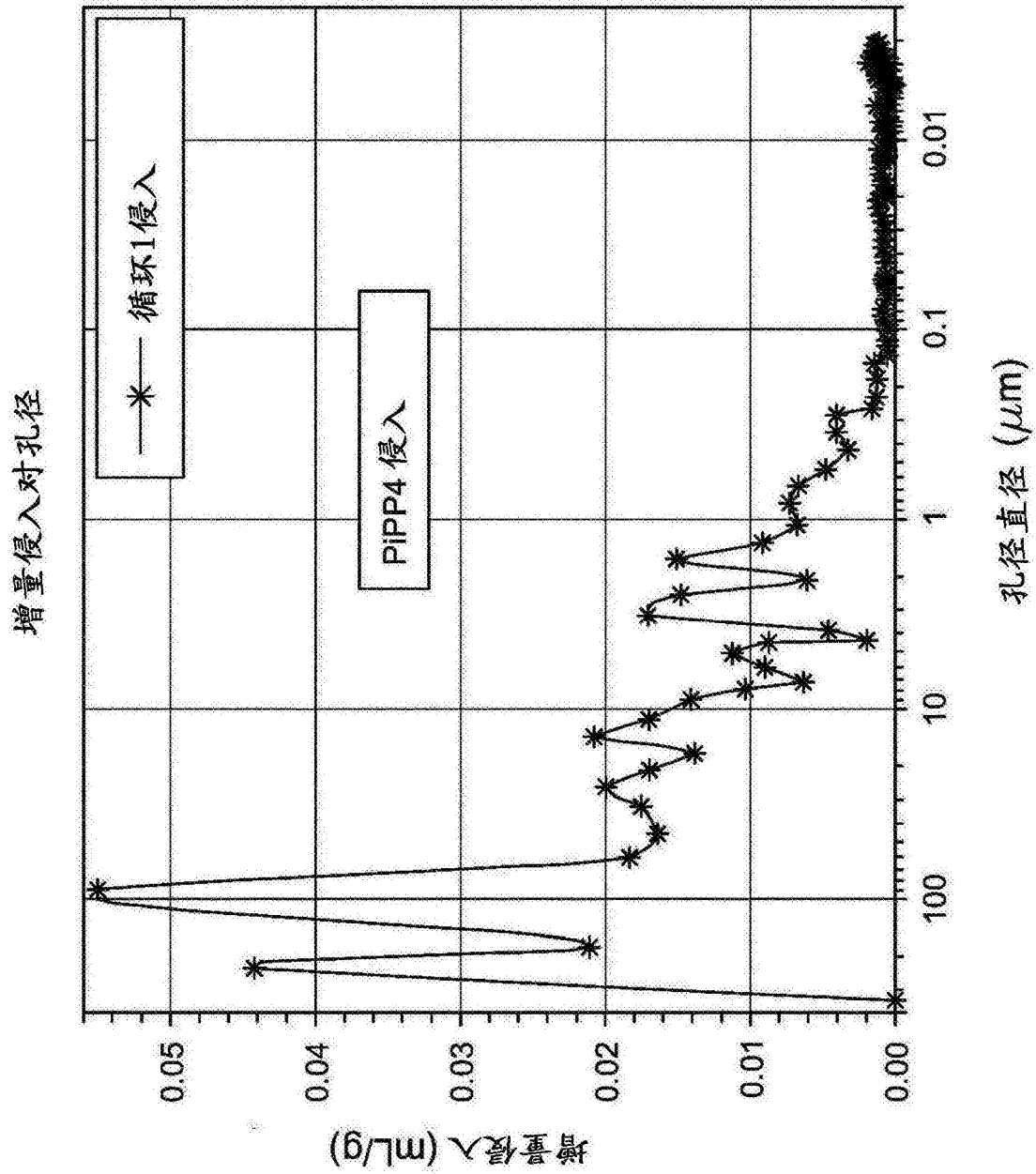


图4

增量侵入对孔径

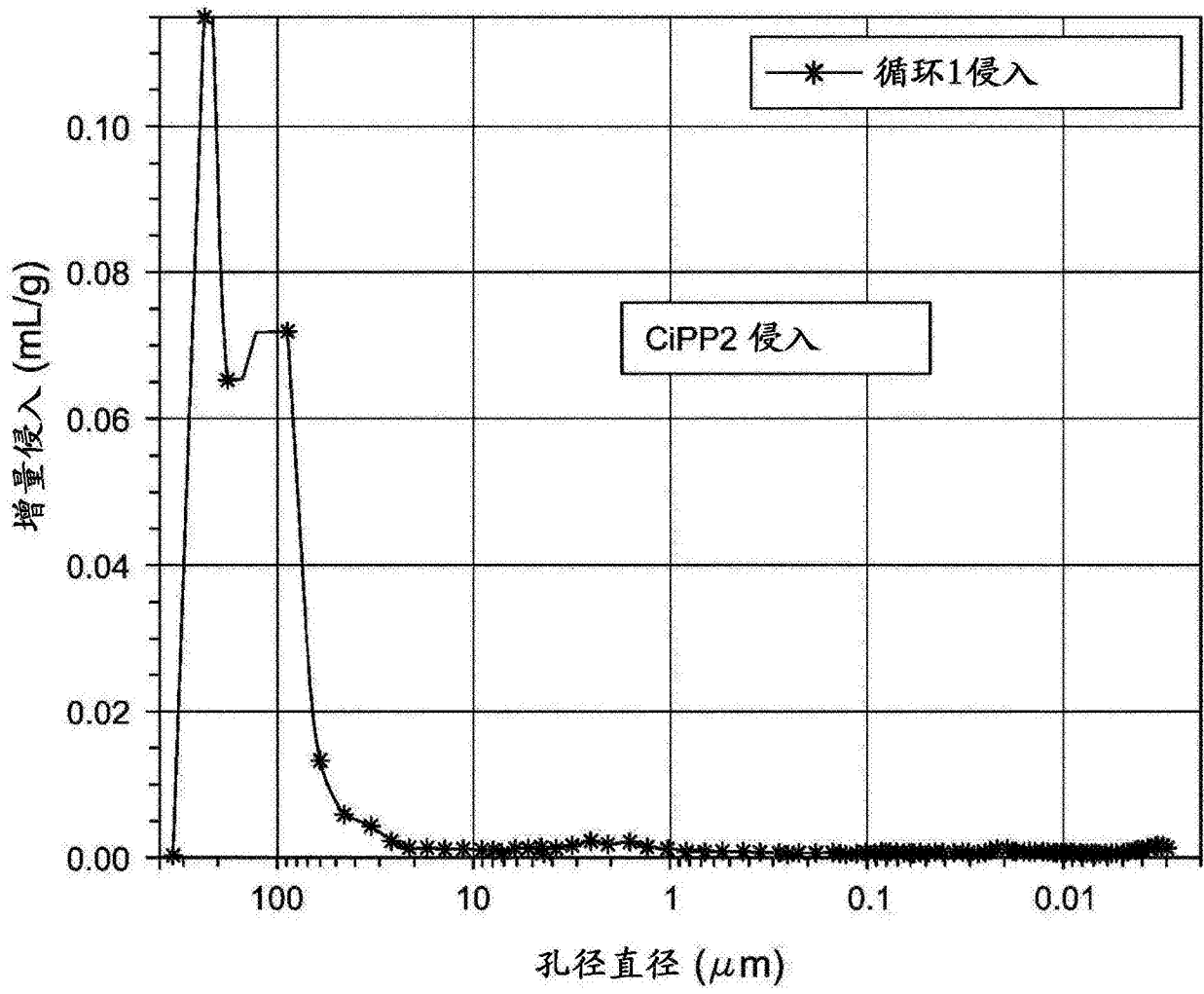


图5 (现有技术)

增量侵入对孔径

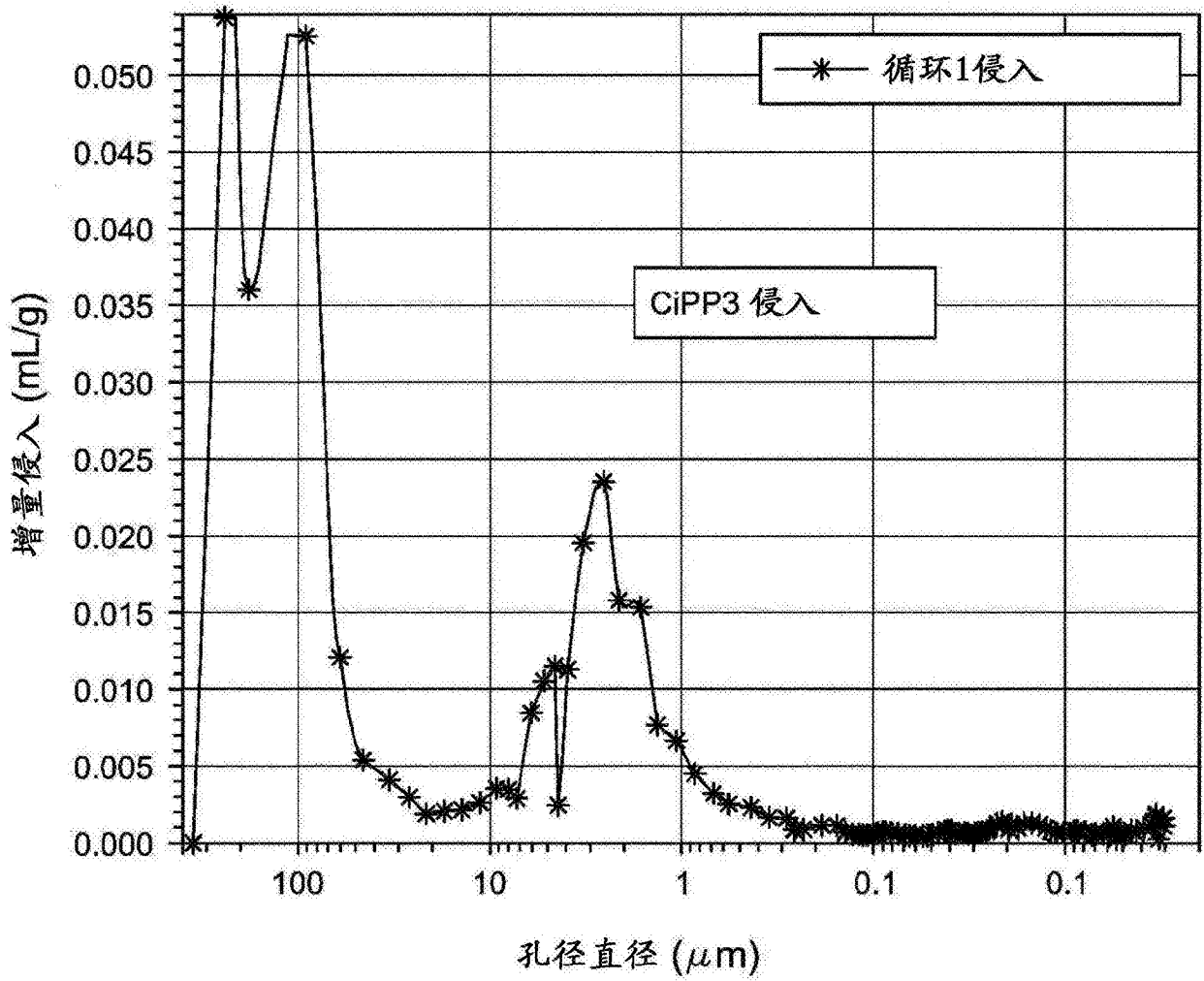


图6 (现有技术)

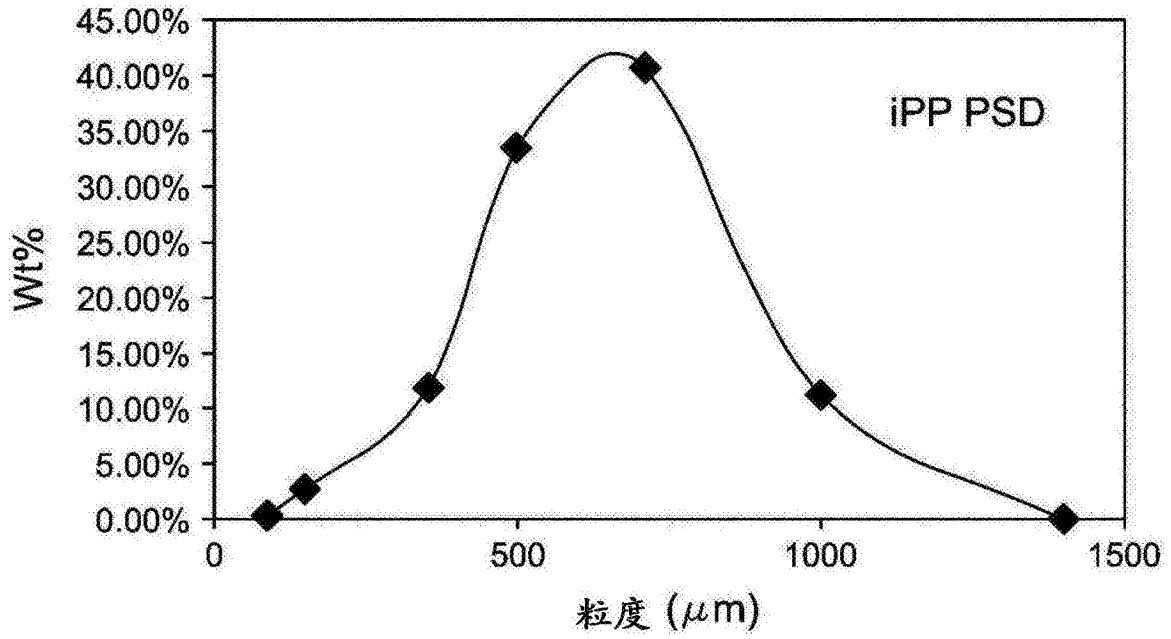


图7 (现有技术)

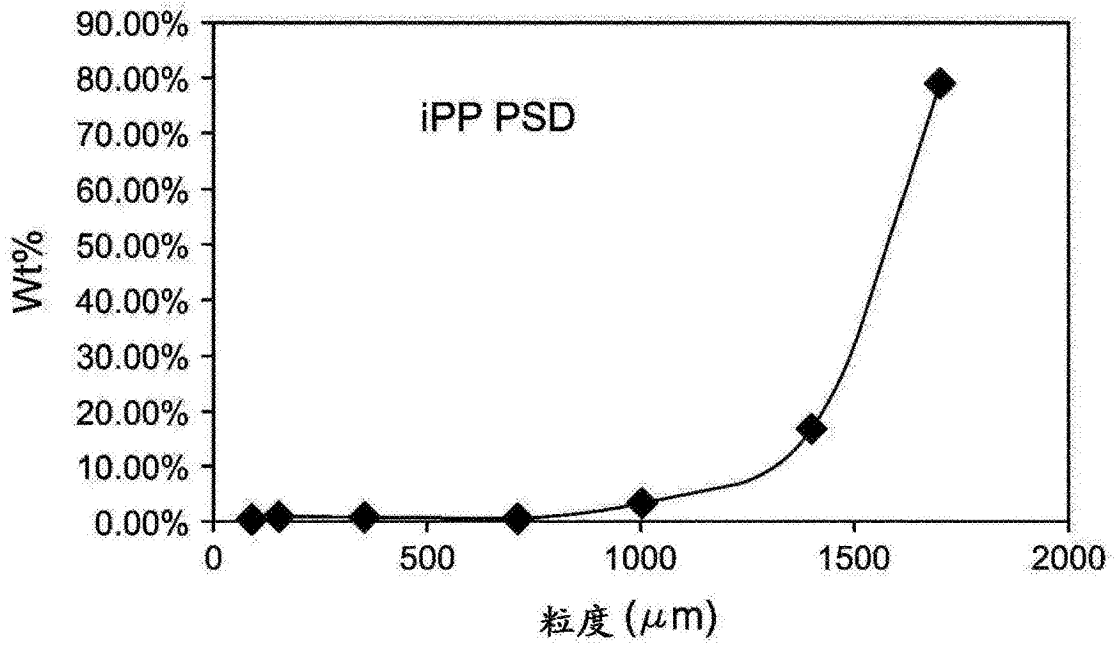


图8

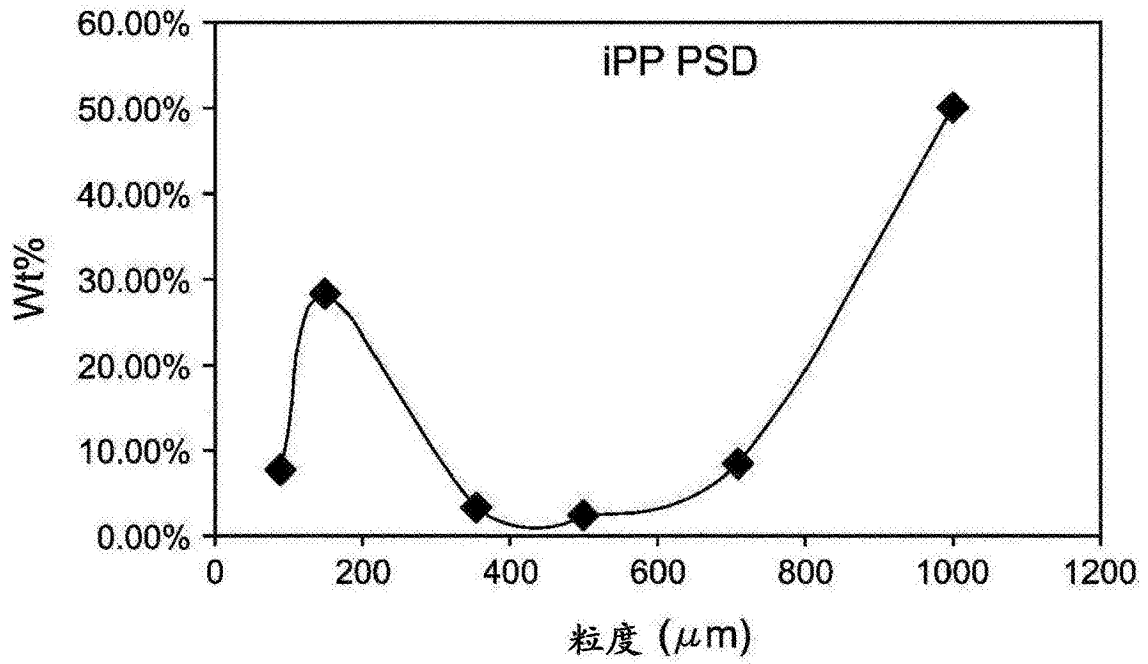


图9

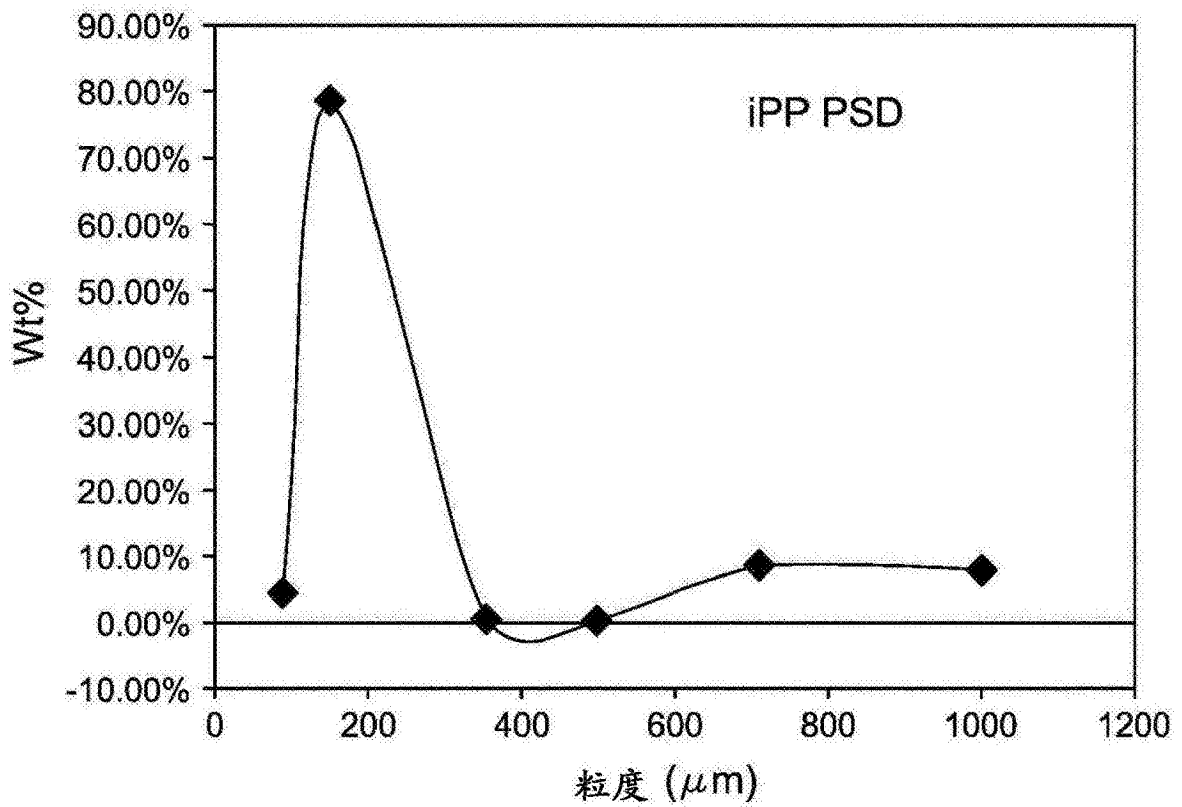


图10

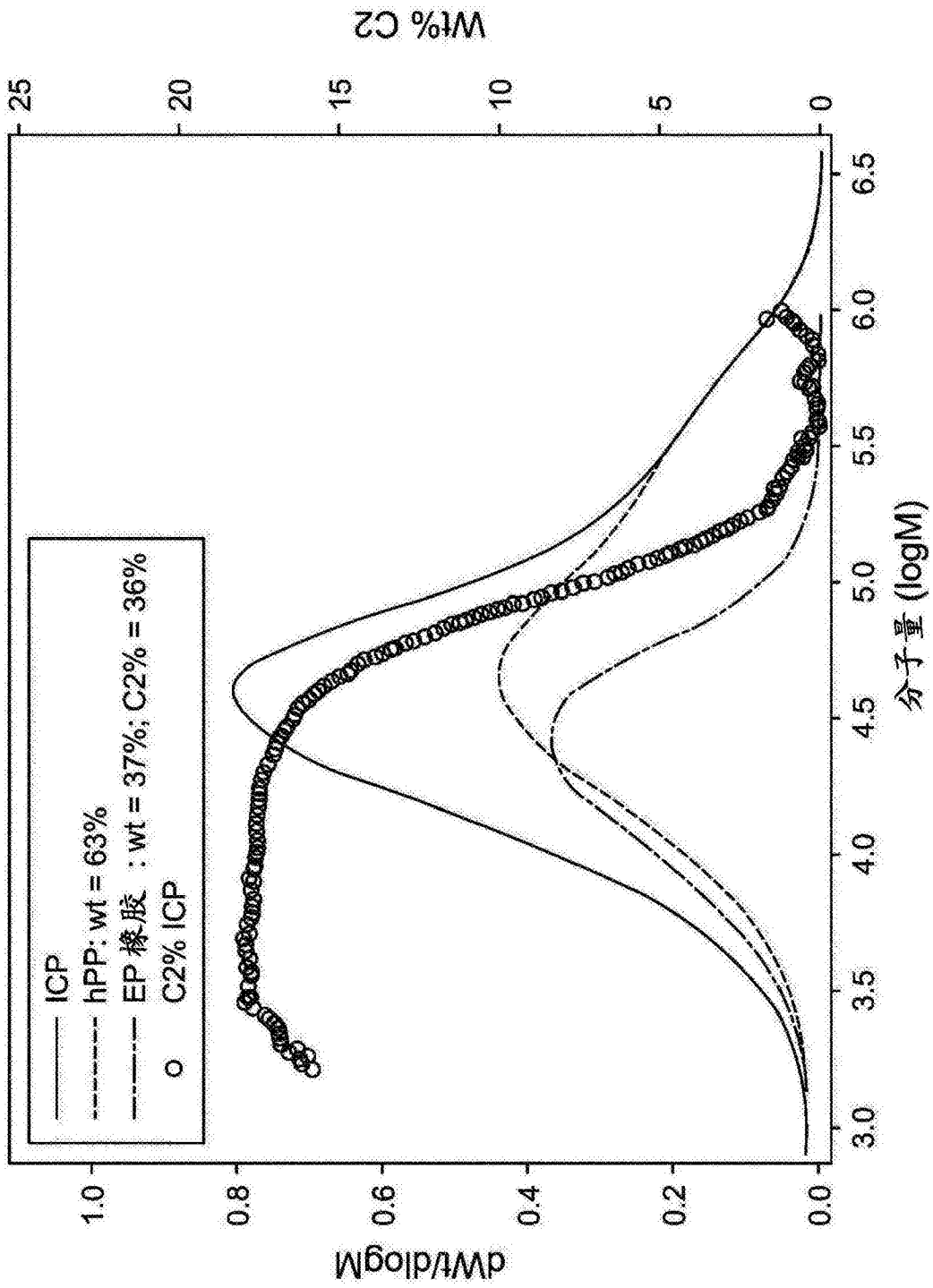


图11