

丙烯基共聚物、其制备方法和用途和包含其的聚丙烯组合物

技术领域

本发明属于烯烃聚合领域。具体地，本发明涉及一种丙烯基共聚物，该丙烯基共聚物的制备方法，该丙烯基共聚物的用途，以及包含该丙烯基共聚物的聚丙烯组合物。

背景技术

丙烯基共聚物是一类应用极其广泛的聚烯烃材料。高共聚单体含量的丙烯- α -烯烃共聚物具有高弹性的特点，可作为热塑性弹性体用于聚丙烯材料的抗冲改性。然而，随着共聚单体含量提高，尤其是共聚单体含量达到 10wt% 以上时，丙烯基共聚物与聚丙烯的相容性会降低。丙烯基共聚物的掺入，会阻碍聚丙烯材料结晶，从而影响材料的力学性能。因此，希望获得在掺入聚丙烯形成共混材料时能够促进聚丙烯结晶的高共聚单体含量的丙烯- α -烯烃共聚物。丙烯- α -烯烃共聚物的结晶通常与共聚单体在丙烯链段上的分散程度有关。

高共聚单体含量的丙烯- α -烯烃共聚物具有高弹性的特点，同时具有低玻璃化转变温度，可以在低温环境下使用。但由于其结晶慢，黏性大，可能导致粒料在储存和运输时出现粘连和结块的问题。高共聚单体含量的丙烯共聚物通常具有较低的起始熔融温度，这导致在高温地区，尤其是在夏天，储存和运输中粘连和结块的问题更加严重。因此，本领域也亟需开发一种具有高共聚单体含量，同时具有较高的起始熔融温度的丙烯基聚合物，以解决储存和运输中粘连和结块的问题。

众所周知，手性双茛基茂金属催化剂可用于制备高度结晶全同立构聚丙烯及其共聚物。WO2002/01745、US2002/0004575A1、WO2002/083753A1 和 US6525157 披露了使用手性金属茂 rac-Me₂Si(1-茛基)₂HfMe₂ 制备在丙烯序列内含有立构规整度的丙烯/乙烯共聚物的方法。US6057408 披露了使用手性双茛基金属茂制备在丙烯序列中具有高结晶度的高分子量丙烯/乙烯共聚物的方法。

US5767208、EP0612768 提及基于二茂钨的离子化催化剂体系，其可用于在高温溶液聚合中制备高分子量的乙烯- α -烯烃共聚物。其他有意义的参考文献包括：CN101124235B、US5455365、US6084115、

CN110272515A、Organometallics 1992, 11, 2115。

然而，现有技术中制备的高共聚单体含量的丙烯- α -烯烃共聚物仍然存在以上所述的缺点。因此，本领域中希望提供丙烯基共聚物，其能够消除一种或多种以上缺点。

5

发明内容

本发明的目的是提供丙烯基共聚物、其制备方法和应用、以及包含该丙烯基共聚物的聚丙烯组合物。

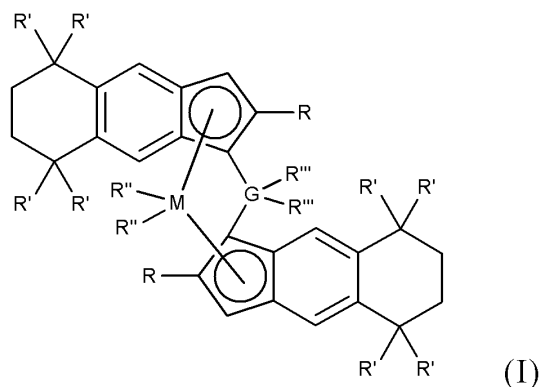
本发明的第一方面提供一种丙烯基共聚物，该丙烯基共聚物包含
10 衍生自丙烯的结构单元和衍生自共聚单体的结构单元，优选地包含60~95wt%衍生自丙烯的结构单元和5~40wt%衍生自共聚单体的结构单元；所述共聚单体为乙烯和C₄-C₂₀的 α -烯烃中的至少一种；所述丙烯基共聚物中，共聚单体分散度 $D_{[PCP]/[C]}$ 在50%~70%之间，所述共聚单体分散度 $D_{[PCP]/[C]}=[PCP]/[C] \times 100\%$ ，其中，[PCP]为丙烯基共聚物中单
15 分散共聚单体结构单元的数量，所述单分散共聚单体结构单元为以单个共聚单体结构单元插入丙烯链段形式存在的共聚单体结构单元，[C]为丙烯基共聚物中共聚单体结构单元的总数量。

本发明的第二方面提供上述丙烯基共聚物的制备方法，该方法包括：

20 (A)使主催化剂、助催化剂进行预接触，在与聚合反应器连接的管线中原位形成在溶剂中的离子型催化剂均相溶液；和

(B)将步骤(A)得到的所述离子型催化剂均相溶液经所述与聚合反应器连接的管线送入所述聚合反应器，与丙烯单体、一种或多种共聚单体、任选的氢接触，进行烯烃聚合，得到所述丙烯基共聚物。

25 根据本发明的一个实施方案，所述主催化剂为茂金属催化剂，优选为选自式(I)所示化合物中的至少一种；



式(I)中, M 为选自钛、钪或锆的金属; G 为碳、硅、锗、锡或铅;
 每一 R 和 R' 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基; 每一 R''
 各自独立地选自氢原子、卤原子、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₂₀ 烷氧基或 C₆-C₂₀
 5 芳氧基基团, 这些基团为直链、支链或环状的并任选地被卤原子、C₁-C₁₀
 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基、C₆-C₁₀ 芳基或 C₆-C₁₀ 芳氧基进一步取代; 每一 R'''
 各自独立地选自氢原子、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₂₀ 烷氧基或 C₆-C₂₀ 芳氧基基
 团; 和/或

所述助催化剂为含硼化合物类助催化剂、铝氧烷类助催化剂或它
 10 们的组合。

本发明的第三方面提供一种聚合物组合物, 包括本发明的丙烯基
 共聚物; 优选地所述聚合物组合物包括本发明的丙烯基共聚物和至少
 一种另外的聚合物; 更优选地所述聚合物组合物包括聚丙烯和本发明
 的丙烯基共聚物, 其中所述聚丙烯包括聚丙烯均聚物、与本发明丙烯
 15 基共聚物不同的聚丙烯共聚物或它们的组合。

本发明的第四方面提供本发明的丙烯基共聚物在制备聚丙烯组
 合物中的应用, 所述聚丙烯组合物包括聚丙烯和所述丙烯基共聚物。

本发明的丙烯基共聚物具有较高的共聚单体含量, 同时具有特别
 选择的共聚单体分散度。本申请出人意料地发现, 选择特定范围的共
 20 聚单体分散度, 可以得到具有有利性能的丙烯基共聚物。在与聚丙烯
 共混时, 本发明的丙烯基共聚物与聚丙烯具有优异的相容性, 对聚丙
 烯结晶具有促进作用并可提高所得聚丙烯材料的力学性能。

本领域中已知茂金属催化剂在脂肪族烃中的溶解性普遍较差, 而
 且催化剂溶解后的储存时间短。本发明所述丙烯基共聚物的制造方法
 25 可以在管线中原位形成离子型催化剂均相溶液, 使催化剂体系具有优

异的聚合活性（尤其是在较高温度，例如 80℃或更高的温度下）和共聚单体选择性，继而可使制得的烯烃聚合物具有较高的共聚单体含量和相对低的、特别有利的共聚单体分散度。此外，对于连续溶液聚合方法，本发明使得催化剂能够在管线中原位形成活性中心，并以均相脂族溶液形式注入聚合反应器中，这在操作上具有明显的优势。

在本说明书中，提及“一个实施方案”或“一些实施方案”是指与所述实施方案有关所描述的特征、结构或特性包括在至少一个实施方案中。在一个或多个实施方案中，这些特征、结构或特性能够以任何适合的方式进行组合。

10 本说明书中的单独实施方案可互相组合，但不包括违背自然规律和本领域技术人员基于其专业知识而因此排除的组合。

在本发明书中公开了各种类型的范围。这些范围包括但不限于含量的范围、数值的范围、重量比的范围、摩尔比的范围等。当申请人公开或要求保护任一类型的范围时，申请人的意图是单独地公开或要求保护该范围可合理包括的每一个可能的范围和数值，其包括范围的端点、范围内的点值以及任意子范围和其中包括的子范围的组合。此外，当申请人公开或要求保护任一类型的范围并且公开了范围和该范围内的点值时，本申请的范围可具体包括所给出的范围的任一端值和任一点值组合形成的范围或任何两个点值组合形成的范围。

20 除了在具体实施方式部分最后提供的实施例中之外，本说明书(包括所附权利要求)中的数值(例如量或条件)应被理解为在所有情况下被术语"约"修饰，无论在数值前是否实际出现"约"。"约"是指所述数值允许一定的轻微不精确。如果由"约"提供的不精确性在本领域中不以这种普通含义理解，则本文所用的"约"至少是指可能由测量和使用此类参数的普通方法造成的变动。例如，"约"可以包含小于或等于 5%、任选小于或等于 4%、任选小于或等于 3%、任选小于或等于 2%、任选小于或等于 1%、任选小于或等于 0.5%和在某些方面中任选小于或等于 0.1%的变动。

除非上下文清楚地另行指明，否则如本文中所用的那样单数形式"一个"、"一种"和"该"可旨在也包括复数形式。术语"包含"、"包括"、"含有"和"具有"是包容性的，因此说明了所描述特征、要素、组合物、步骤、整数、操作和/或组分的存在，但不排除一种或更多种其它特征、

整数、步骤、操作、元件、组分和/或其集合的存在或加入。尽管开放式术语"包括"应被理解为用于描述和要求保护本文中所述的各种实施方案的非限制性术语，但在某些方面中，该术语相反地可替代地理解为更具限制性和局限性的术语，如"由...组成"或"基本由...组成"。

5 本发明的其它特征和优点将在随后具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

通过结合附图对本发明示例性实施方式进行更详细的描述。

10 图 A1 所示为掺入本发明实施例 A4 的丙烯基共聚物前后的聚丙烯材料的动态力学曲线。

图 A2 所示为掺入本发明实施例 A6 的丙烯基共聚物前后的聚丙烯材料的动态力学曲线。

图 A3 所示为掺入乙烯含量不同的实施例 A1-A4 的丙烯基共聚物
15 以及掺入对比例 B2 和 B3 丙烯基共聚物的聚丙烯组合物的结晶温度(由 DSC 测试确定)。

图 C1-图 C3 分别示出了实施例 C1-C3 中制得的聚丙烯组合物的 DSC 曲线。

图 D 所示为掺入对比例 B1 的丙烯基共聚物前后的均聚聚丙烯材料
20 的动态力学曲线。

具体实施方式

以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明，并不用于限制本
25 发明。

丙烯基共聚物

本发明提供一种丙烯基共聚物，该丙烯基共聚物包含衍生自丙烯的结构单元和衍生自共聚单体的结构单元，优选包含 60~95wt%衍生自丙烯的结构单元和 5~40wt%衍生自共聚单体的结构单元；更优选地，
30 所述丙烯基共聚物包含 75~93wt%衍生自丙烯的结构单元和 7~25wt%衍生自共聚单体的结构单元；所述共聚单体为乙烯和 C₄-C₂₀ 的 α -烯烃中的至少一种；所述丙烯基共聚物中，共聚单体分散度 $D_{[PCP]/[C]}$ 在

50%~70%之间,优选在60%~70%之间,例如为50%、51%、52%、53%、54%、55%、56%、57%、58%、59%、60%、61%、62%、63%、64%、65%、66%、67%、68%、69%、70%。所述共聚单体分散度 $D_{[PCP]/[C]}=[PCP]/[C]\times 100\%$,其中,[PCP]为丙烯基共聚物中单分散共聚单体结构单元的数量,所述单分散共聚单体结构单元为以单个共聚单体结构单元插入丙烯链段形式存在的共聚单体结构单元,[C]为丙烯基共聚物中共聚单体结构单元的总数量。

本发明中,所述丙烯基共聚物的衍生自丙烯的结构单元和衍生自共聚单体的结构单元的重量百分比是基于丙烯基共聚物的总重量的重量百分比。

本发明所述“共聚单体分散度”代表共聚单体在丙烯链段中的分散程度。PCP代表单分散共聚单体结构单元,是指以丙烯单体结构单元(P)-单个共聚单体结构单元(C)-丙烯单体结构单元(P)形式存在的共聚单体结构单元,[PCP]代表这种结构单元的数量,其与共聚单体结构单元的总数量的比值即为所述共聚单体分散度 $D_{[PCP]/[C]}$ 。通过 ^{13}C NMR可以得到共聚单体结构单元的总含量[C]和单分散共聚单体结构单元的含量[PCP]。其中,[PCP]和[C]的“数量”以相同单位计量即可,例如,均为摩尔量(摩尔含量),或均为重量(重量含量)。

所述共聚单体分散度 $D_{[PCP]/[C]}$ 可通过 ^{13}C NMR测得。 ^{13}C NMR波谱是本领域已知的用于测量聚合物中的共聚单体引入量和共聚单体结构单元在聚合物链中的结合方式的方法。请见例如 Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29(2&3), 201-317(1989)。测定烯烃共聚物中共聚单体含量的基本程序包括在样品中对应不同的碳的峰强与样品中贡献核的总数直接成正比的条件下获得 ^{13}C NMR谱。确保这种比例性的方法是本领域中已知的,包括脉冲后留出足够松弛的时间、使用门控去偶技术、使用松弛剂和类似方法。在获得 ^{13}C NMR谱并将峰积分后,分配与单体结构单元相关联的峰。这种分配是本领域中已知的,例如可参照已知谱或文献、或通过模型化合物的合成与分析、或使用同位素标记的单体来进行。通过单分散共聚单体结构单元所对应的峰积分与共聚物中所有共聚单体结构单元所对应的峰积分的比值,可以测定所述共聚单体分散度。

对于超过一种共聚单体的情况，公式 $D_{[PCP]/[C]} = [PCP]/[C] \times 100\%$ 中 [PCP] 为丙烯基共聚物中所有共聚单体结构单元的总数量，并且 [C] 为丙烯基共聚物中所有单分散共聚单体结构单元的总数量。

本发明的丙烯基聚合物具有高共聚单体含量。本文所述“高共聚单体含量”是指基于丙烯基共聚物的总重量，共聚单体含量大于等于 5wt%。在本发明中，共聚单体含量可以为 5wt% 至 40wt%，优选 7wt% 至 25wt%，更优选 10wt% 至 25wt%。在本发明中，共聚单体含量可以例如 5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、9wt%、10wt%、11wt%、12wt%、13wt%、14wt%、15wt%、16wt%、17wt%、18wt%、19wt%、20wt%、21wt%、22wt%、23wt%、24wt%、25wt%、26wt%、27wt%、28wt%、29wt%、30wt%、31wt%、32wt%、33wt%、34wt%、35wt%、36wt%、37wt%、38wt%、39wt%、40wt%。

共聚单体含量可在红外分光光度计例如 Perkin Elmer PE1760 上测量，方法如下：将丙烯基共聚物在大约 150℃ 或更高的温度下压制成薄而均匀的膜，然后固定在红外分光光度计上。记录从 600cm^{-1} 到 4000cm^{-1} 的样品的全部光谱，共聚单体重量百分数可以根据以下方程式计算：共聚单体 wt% = $82.585 - 111.987x + 30.045x^2$ ，其中 x 是在 1155cm^{-1} 下的峰高与 722cm^{-1} 或 732cm^{-1} （取其中更高者）下的峰高的比率。

所述共聚单体优选为乙烯、1-丁烯和/或 1-己烯。在最优选实施方案中，共聚单体为乙烯。

在共聚单体为乙烯的实施方案中，本发明的丙烯基共聚物为丙烯-乙烯共聚物。所述丙烯-乙烯共聚物中，乙烯单体分散度 $D_{[PEP]/[E]} = [PEP]/[E] \times 100\%$ 在 50%~70% 之间，优选在 60%~70% 之间；例如为 50%、51%、52%、53%、54%、55%、56%、57%、58%、59%、60%、61%、62%、63%、64%、65%、66%、67%、68%、69%、70%。所述乙烯单体分散度 $D_{[PEP]/[E]} = [PEP]/[E] \times 100\%$ ，其中，[PEP] 为丙烯-乙烯共聚物中单分散乙烯单体结构单元的数量，所述单分散乙烯单体结构单元为以单个乙烯单体结构单元插入丙烯链段形式存在的乙烯单体结构单元，[E] 为丙烯-乙烯共聚物中乙烯单体结构单元的总数量。

根据一些实施方案，在本发明的丙烯-乙烯共聚物中，三元组乙烯单体单元的比例 $[EEE]/[E]$ 的范围是 3.5-5%；和/或二元组乙烯单体单元的比例 $[EE]/[E]$ 的范围是 15-20%。

在一些实施方案中，所述丙烯基共聚物基本上由丙烯单体结构单元和乙烯单体结构单元组成，或由丙烯单体结构单元和乙烯单体结构单元组成。

本文中描述的一些实施方案以乙烯作为共聚单体，但这些实施方案等 5 案等同适用于具有其他 α -烯烃共聚单体的丙烯基共聚物。

本发明所述丙烯基共聚物的三元组立构规整度（mmm 立构规整度）通过 ^{13}C NMR 测得，在核磁共振仪例如 Bruker-300 上以氘代氯仿为溶剂在 110°C 下进行测试；具体可参见美国专利 US 7232871 中的方法。本发明的丙烯基共聚物的 mmm 立构规整度范围优选在 75%~99% 10 之间，更优选在 80%~97% 之间。

本发明所述丙烯基共聚物的立构规整度指数 m/r 通过 ^{13}C NMR 测量，具体方法参见 H. N. Cheng 在 *Macromolecules*, 第 17 卷, 第 1950-1955 页（1984）中的描述。m 和 r 描述了相邻丙烯单体结构单元对的立体化学，m 表示内消旋的，r 表示外消旋的。m/r 为 1 通常描述了间同立构 15 聚合物，而 m/r 为 2 描述了无规立构材料。本发明丙烯基共聚物的 m/r 优选为 3~15。

本发明所述丙烯基共聚物的密度优选为 $0.84\sim 0.92\text{g/cc}$ ，更优选为 $0.85\sim 0.89\text{g/cc}$ 。所述密度通过 ASTM D-1505 测试方法在室温下测得。

在本文中，“室温”是指约 25°C 。

20 本发明所述丙烯基共聚物在 190°C 、2.16kg 载荷下的熔体流动速率（MFR）可低于或等于 $100\text{g}/10\text{min}$ ，优选低于或等于 $20\text{g}/10\text{min}$ ，且大于 $0.5\text{g}/10\text{min}$ ；可通过 ASTM D-1238 测试方法测得。

在一些实施方案中，本发明的丙烯基共聚物的熔融指数为 $0.5\sim 50\text{g}/10\text{min}$ （ 190°C ；2.16kg）。

25 本发明的丙烯基共聚物与聚丙烯共混时，对聚丙烯结晶具有促进作用。所述聚丙烯包括聚丙烯均聚物、与本发明丙烯基共聚物不同的聚丙烯共聚物或它们的组合。所述与本发明丙烯基共聚物不同的聚丙烯共聚物含有 95~100wt% 衍生自丙烯的结构单元和 0~5wt% 衍生自共聚单体的结构单元；其中所述任选的共聚单体各自独立地选自乙烯和 30 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 的 α -烯烃中的至少一种。

因此，在包括聚丙烯和本发明丙烯基共聚物的聚丙烯组合物中，所述丙烯基共聚物可作为聚丙烯结晶促进剂。本发明的丙烯基共聚物

可提高聚丙烯材料的力学性能，因此，所述丙烯基共聚物亦可作为聚丙烯材料改性剂，例如可作为聚丙烯材料的力学性能改性剂。

本发明的丙烯基共聚物与聚丙烯材料具有良好的相容性。本发明的丙烯基共聚物与聚丙烯材料共混后得到的材料只有一个玻璃化转变温度；并且共混后得到的材料的结晶温度 T_c (由 DSC 测试得到) 升高，说明本发明丙烯基共聚物的掺入能够促进聚丙烯结晶。

丙烯基共聚物的制备方法

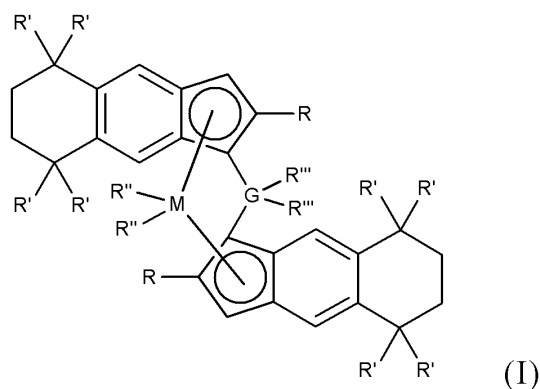
本发明提供了丙烯基共聚物、优选本发明的丙烯基共聚物的制备方法，该方法包括：

(A) 使主催化剂、助催化剂进行预接触，以在与聚合反应器连接的管线中原位形成在溶剂中的离子型催化剂均相溶液；和

(B) 将步骤 (A) 得到的所述离子型催化剂均相溶液经所述与聚合反应器连接的管线送入所述聚合反应器，与丙烯单体、一种或多种共聚单体、任选的氢接触，进行烯烃聚合，得到所述丙烯基共聚物。

根据本发明的一些实施方案，本发明方法中使用的主催化剂是茂金属催化剂。所述茂金属催化剂是本领域中已知的。

根据本发明的一些实施方案，所述主催化剂为选自式(I)所示化合物中的至少一种；



式(I)中，M 为选自钛、锆或铪的金属；G 为碳、硅、锗、锡或铅；每一 R 和 R' 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基；每一 R'' 各自独立地选自氢原子、卤原子、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 烷氧基或 C_6 - C_{20} 芳氧基基团，这些基团为直链、支链或环状的并任选地被卤原子、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基、 C_6 - C_{10} 芳基或 C_6 - C_{10} 芳氧基进一步取代；每一 R''' 各自独立地选自氢原子、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 烷氧基或 C_6 - C_{20} 芳氧基基

团；

优选地，每一 R 和 R' 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基；每一 R'' 各自独立地选自氢原子、卤原子、C₁-C₁₂ 烷基、C₁-C₁₂ 烷氧基或 C₆-C₁₂ 芳氧基基团，这些基团为直链、支链或环状的并任选地被卤原子、C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基、C₆-C₁₀ 芳基或 C₆-C₁₀ 芳氧基进一步取代；每一 R''' 各自独立地选自氢原子、C₁-C₁₂ 烷基、C₁-C₁₂ 烷氧基或 C₆-C₁₂ 芳氧基基团；

更优选地，每一 R 和 R' 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C₁-C₁₂ 烷基；每一 R'' 各自独立地选自氢原子、卤原子、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基或 C₆-C₁₂ 芳氧基基团，这些基团为直链、支链或环状的并任选地被卤原子、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、C₆-C₁₀ 芳基或 C₆-C₁₀ 芳氧基进一步取代；每一 R''' 各自独立地选自氢原子、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基或 C₆-C₁₂ 芳氧基基团；

进一步优选地，每一 R 和 R' 各自独立地选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基；每一 R'' 各自独立地选自氢原子、卤原子、C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 烷氧基或 C₆-C₈ 芳氧基基团，这些基团为直链、支链或环状的并任选地被卤原子、C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 烷氧基、C₆-C₈ 芳基或 C₆-C₈ 芳氧基进一步取代；每一 R''' 各自独立地选自氢原子、C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 烷氧基或 C₆-C₈ 芳氧基基团；

更进一步优选地，每一 R 和 R' 各自独立地选自甲基、异丙基或叔丁基；每一 R'' 各自独立地选自氢原子、卤原子、甲基、乙基或丙基；每一 R''' 各自独立地选自氢原子、甲基、乙基或丙基。

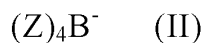
式(I)中，所述 M 优选为选自钪和锆的金属。

式(I)中，所述 G 优选为硅。

式(I)中，所述卤原子优选选自氟、氯、溴、碘、或它们的组合，更优选氯。

根据本发明的一些实施方案，所述助催化剂为含硼化合物类助催化剂或铝氧烷类助催化剂。优选地，所述助催化剂为含硼化合物类助催化剂。

根据一些本发明的一些实施方案，所述含硼化合物类助催化剂包含式(II)所示结构；



式(II)中, Z 为任选取代的苯基衍生物, 其中任选的取代基为 C_1-C_6 卤代烷基或卤素基团。包含式(II)所示结构的含硼化合物类助催化剂是本领域中已知的。优选地, 所述含硼化合物类助催化剂选自三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼化合物、N,N-二甲基环己基铵四(五氟苯基)硼酸盐、
5 N,N-二甲基苄基铵四(五氟苯基)硼酸盐和 N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐中的一种或多种。

根据本发明的一些实施方案, 所述助催化剂可以为铝氧烷类助催化剂, 例如烷基铝氧烷类助催化剂, 例如甲基铝氧烷等等。所述铝氧烷类助催化剂优选为可溶于烷烃类溶剂的改性烷基铝氧烷类助催化
10 剂, 例如改性甲基铝氧烷(例如诺力昂 MMAO-3A 和 MMAO-7, 或者可溶于己烷、庚烷等烷烃溶剂的定制产品)。

根据本发明, “使主催化剂与助催化剂进行预接触”可以较为灵活。根据一个实施方案, 所述主催化剂与助催化剂进行预接触的形式为将主催化剂混合液与助催化剂混合液混合, 其中所述主催化剂混合液为
15 主催化剂与溶剂的混合物, 所述助催化剂混合液为助催化剂与溶剂的混合物, 即, 先将主催化剂、助催化剂分别与溶剂混合, 然后再混合在一起, 例如以预设的流量混合在一起。

根据本发明, 所述“在与聚合反应器连接的管线中原位形成离子型催化剂均相溶液”是指主催化剂混合液与助催化剂混合液可以直接在
20 管线上合并, 在通至聚合反应器的管线内形成离子型催化剂, 并随后进入聚合反应器引发反应。根据一些实施方案, 主催化剂混合液和助催化剂混合液中的一者或两者可以经由混合器混合, 然后送至管线中。根据本发明的一些优选实施方案, 主催化剂混合液与助催化剂混合液直接在管线上合并, 在通至聚合反应器的管线内形成离子型催化剂,
25 随后进入聚合反应器引发反应。

对于在所述管线中原位形成的离子型催化剂均相溶液, 是指肉眼观察到的溶液为均相, 无明显颗粒析出或无颗粒析出, 且静置 30 分钟后无固体颗粒沉降。

根据本发明的优选实施方式, 为了得到本申请的丙烯基共聚物,
30 应该控制所述主催化剂与所述助催化剂自预接触伊始到进入聚合反应器所经过的管线长度 L 满足下述公式: $30 \times W/d^2 \leq L \leq 1000 \times W/d^2$, 其中 L 单位为 m, W 为主催化剂、助催化剂与溶剂的总流量 (通常为主催化

剂混合液与助催化剂混合液的流量之和), 单位为 kg/h, d 为管线内径 (直径), 单位为 mm。根据一些实施方案, 优选地, L 满足下述公式:

30×W/d²≤L≤900×W/d²; 30×W/d²≤L≤850×W/d²; 30×W/d²≤L≤800×W/d²;
 30×W/d²≤L≤750×W/d²; 30×W/d²≤L≤700×W/d²; 30×W/d²≤L≤650×W/d²;
 5 30×W/d²≤L≤600×W/d²; 30×W/d²≤L≤550×W/d²; 30×W/d²≤L≤500×W/d²;
 30×W/d²≤L≤450×W/d²; 30×W/d²≤L≤400×W/d²; 30×W/d²≤L≤350×W/d²;
 30×W/d²≤L≤300×W/d²; 30×W/d²≤L≤250×W/d²; 30×W/d²≤L≤200×W/d²;
 或 30×W/d²≤L≤150×W/d²。根据一些实施方案, 优选地, L 满足下述公式:

式 : 40×W/d²≤L≤1000×W/d² ; 40×W/d²≤L≤900×W/d² ;
 10 40×W/d²≤L≤850×W/d²; 40×W/d²≤L≤800×W/d²; 40×W/d²≤L≤750×W/d²;
 40×W/d²≤L≤700×W/d²; 40×W/d²≤L≤650×W/d²; 40×W/d²≤L≤600×W/d²;
 40×W/d²≤L≤550×W/d²; 40×W/d²≤L≤500×W/d²; 40×W/d²≤L≤450×W/d²;
 40×W/d²≤L≤400×W/d²; 40×W/d²≤L≤350×W/d²; 40×W/d²≤L≤300×W/d²;
 40×W/d²≤L≤250×W/d² ; 40×W/d²≤L≤200×W/d² ; 或
 15 40×W/d²≤L≤150×W/d²。根据一些实施方案, 优选地, L 满足下述公式:
 50×W/d²≤L≤1000×W/d²; 50×W/d²≤L≤900×W/d²; 50×W/d²≤L≤850×W/d²;
 50×W/d²≤L≤800×W/d²; 50×W/d²≤L≤750×W/d²; 50×W/d²≤L≤700×W/d²;
 50×W/d²≤L≤650×W/d²; 50×W/d²≤L≤600×W/d²; 50×W/d²≤L≤550×W/d²;
 50×W/d²≤L≤500×W/d²; 50×W/d²≤L≤450×W/d²; 50×W/d²≤L≤400×W/d²;
 20 50×W/d²≤L≤350×W/d²; 50×W/d²≤L≤300×W/d²; 50×W/d²≤L≤250×W/d²;
 50×W/d²≤L≤200×W/d²; 或 50×W/d²≤L≤150×W/d²。更优选地, L 可满足下述公式:
 40×W/d²≤L≤900×W/d²; 更优选地, L 可满足下述公式:
 50×W/d²≤L≤800×W/d²。具体地, L 可以等于 30×W/d²、35×W/d²、
 40×W/d²、45×W/d²、50×W/d²、60×W/d²、70×W/d²、80×W/d²、90×W/d²、
 25 100×W/d²、150×W/d²、200×W/d²、250×W/d²、300×W/d²、350×W/d²、
 400×W/d²、450×W/d²、500×W/d²、550×W/d²、600×W/d²、650×W/d²、
 700×W/d²、750×W/d²、800×W/d²、850×W/d²、900×W/d²、950×W/d²
 或 1000×W/d², 或者 L 的范围可以是在任意两个前述值之间限定的任意范围, 其中 L 单位为 m, W 为主催化剂、助催化剂与溶剂的总流量,
 30 单位为 kg/h, d 为管线内径, 单位为 mm。本申请的发明人出人意料地发现, 满足上述条件, 可使主催化剂与助催化剂进行良好的预接触, 得到具有更优异的催化性能的离子型催化剂均相溶液。所得到的离子

型催化剂均相溶液在进入反应器后能够制备本申请的丙烯基共聚物，特别是具有本申请中所限定的有利性质(尤其是所述共聚单体分散度)的丙烯基共聚物。

本发明中，当主催化剂混合液和助催化剂混合液的流量以体积流量计时，可以通过使用溶剂的密度将体积流量换算为质量流量。例如，正己烷的密度为 0.66g/cm^3 。当以正己烷为溶剂得到主催化剂混合液与助催化剂混合液时，可以通过正己烷的密度将体积流量换算为质量流量以用于以上公式。

根据本发明的实施方案，预接触所用的溶剂优选为 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 的直链、支链或环状的脂族烃中的至少一种；具体优选为正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷、正庚烷、异庚烷、正辛烷、异辛烷、环戊烷和环己烷中的至少一种；更优选为正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷、环戊烷和环己烷中的至少一种；进一步优选为正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷和环己烷中的至少一种；更进一步优选为正己烷。

根据本发明的一些实施方案，可以将本申请中的所述主催化剂与溶剂混合得到主催化剂混合液。所述溶剂为 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 的直链、支链或环状的脂族烃中的至少一种；优选为正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷、正庚烷、异庚烷、正辛烷、异辛烷、环戊烷和环己烷中的至少一种；更优选为正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷、环戊烷和环己烷中的至少一种；进一步优选为正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷和环己烷中的至少一种；更进一步优选为正己烷。

所述主催化剂混合液的浓度可由本领域技术人员合适地确定。例如，主催化剂混合液的浓度可以为 $0.001\mu\text{mol/mL}$ 至 $1000\mu\text{mol/mL}$ ，优选 $0.01\mu\text{mol/mL}$ 至 $100\mu\text{mol/mL}$ 。例如主催化剂混合液的浓度可以为 $0.1\mu\text{mol/mL}$ 。

根据本发明的一些实施方案，可以将本申请中的所述助催化剂与溶剂混合得到助催化剂混合液。所述溶剂为 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 的直链、支链或环状的脂族烃中的至少一种；优选为正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷、正庚烷、异庚烷、正辛烷、异辛烷、环戊烷和环己烷中的至少一种；更优选为正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己

烷、异己烷、环戊烷和环己烷中的至少一种；进一步优选为正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷和环己烷中的至少一种；更进一步优选为正己烷。

所述助催化剂混合液的浓度可由本领域技术人员合适地确定。例如，助催化剂混合液的浓度可以为 0.001 μ mol/mL 至 1000 μ mol/mL，优选 0.01 μ mol/mL 至 100 μ mol/mL。例如助催化剂混合液的浓度可以为 0.15 μ mol/mL。

根据本申请的一些实施方案，所述主催化剂混合液的溶剂与所述助催化剂混合液的溶剂是相同的。优选地，所述主催化剂混合液的溶剂与所述助催化剂混合液的溶剂是相同的，并且所述溶剂为 C₄-C₂₀ 的直链、支链或环状的脂族烃中的至少一种；优选为正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷、正庚烷、异庚烷、正辛烷、异辛烷、环戊烷和环己烷中的至少一种；更优选为正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷、环戊烷和环己烷中的至少一种；进一步优选为正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷和环己烷中的至少一种；更进一步优选为正己烷。

根据本发明的优选实施方案，本发明丙烯基共聚物的制备方法包括：

(A) 使主催化剂混合液与助催化剂混合液在与聚合反应器连接的管线中预接触以原位形成在溶剂中的离子型催化剂均相溶液；和

(B) 将步骤 (A) 得到的所述离子型催化剂均相溶液经所述与聚合反应器连接的管线送入所述聚合反应器，与丙烯单体、一种或多种共聚单体、任选的氢接触，进行烯烃聚合，得到所述丙烯基共聚物。

本发明的制备方法还包括在步骤 (A) 之前制备主催化剂混合液和助催化剂混合液。根据一些实施方案，制备主催化剂混合液包括将主催化剂与溶剂混合，任选地进行搅拌。根据一些实施方案，制备助催化剂混合液包括将助催化剂与溶剂混合，任选地进行搅拌。所述搅拌可以采用本领域中已知的各种搅拌设备。

在现有技术中，为提高催化剂、尤其是双茛基配体的茂金属催化剂的溶解性，通常需要使用芳族溶剂例如甲苯。然而，芳族溶剂沸点高，在聚合物中不易脱除。如果在聚合过程、例如溶液聚合过程中引入芳族溶剂，会导致得到的聚合物中包含芳族物质。在聚合物中芳族

物质的存在对聚合物的应用具有不利影响，例如不能用于食品及医用领域。

根据本发明的一些实施方案，本发明的丙烯基共聚物制备方法中不使用芳香族烃化合物。例如本发明的方法通过使用脂肪族溶剂而避免使用芳族溶剂。因此，本发明的制备方法得到的丙烯基共聚物，例如本发明的丙烯基共聚物，中芳香族烃化合物的重量含量低于低于500ppm，优选低于300ppm，更优选低于200ppm或低于100ppm，进一步优选低于50ppm，最优选不存在芳香族烃化合物。所述"不使用芳香族烃化合物"是指在本发明的方法中不主动使用芳香族烃化合物。根据一些实施方案，所述芳香族烃化合物包括本领域中已知的那些，例如苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙基苯，它们的卤代衍生物，和它们的混合物。

本发明的方法中，所述助催化剂与所述主催化剂的用量可以为本领域常规的用量。本领域技术人员可以选择所述助催化剂和所述主催化剂的用量。优选地，所述助催化剂与所述主催化剂中的中心金属原子M的摩尔比为0.5:1~5:1，优选为1:1~2:1。

根据本发明，在一些实施方案中，可以向烯烃聚合体系中加入烷基铝。所述烷基铝的加入时机可以较为灵活，既可加入管线中，也可加入聚合反应器中；优选加入管线中。根据一些实施方案，所述烷基铝在预接触伊始后加入。根据一些优选的实施方案，所述烷基铝在预接触点的下游(即更靠近聚合反应器的位置)加入与聚合反应器连接的发生预接触的管线中。

本发明中所用的烷基铝可以为本领域常规的烷基铝。根据一些实施方案，所述烷基铝可具有式(III)所示结构；



式(III)中，R为C₁-C₁₂烷基，优选为C₁-C₁₂烷基，更优选为C₁-C₈烷基。

更具体地，所述烷基铝可以为三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝和三异辛基铝中的至少一种。

根据本发明的一些实施方案，所述烷基铝以烷基铝溶液形式加入。根据一些优选实施方案，所述烷基铝溶液的溶剂为C₄-C₂₀的直链、支链或环状的脂族烃；优选地，所述烷基铝溶液的溶剂与预接触所用溶

剂(即用于制备主催化剂混合液和助催化剂混合液的溶剂)相同。所述烷基铝溶液的浓度可以在宽范围内变化并且可以由本领域技术人员合适地进行选择;例如可以为 1~20mol/L。

根据一些实施方案,在本发明的方法中,使用所述含硼化合物类
5 助催化剂和烷基铝这两者。

本发明烯烃聚合的形式可以为本体均相聚合、超临界聚合、溶液聚合、或近临界分散聚合。这些聚合方式是本领域中已知的。

根据优选实施方案,本发明的聚合方法是溶液聚合。

对于溶液聚合,需在至少一种聚合溶剂存在下进行。根据一些实
10 施方案,所述聚合溶剂可以为 C₃-C₁₀ 烷烃和/或单环芳香烃;优选 C₃-C₁₀ 烷烃。所述 C₃-C₁₀ 烷烃优选为丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷、正庚烷、异庚烷、正辛烷、异辛烷、环戊烷和环己烷中的至少一种;所述单环芳香烃优选为甲苯和/或二甲苯。优选地,所述聚合溶剂为正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、异
15 己烷、环戊烷和环己烷中的至少一种或多种;进一步优选为正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷和环己烷中的至少一种;更进一步优选正己烷。

根据一些优选实施方案,本发明的聚合方法是溶液聚合,其中溶液聚合中采用的溶剂与用于制备所述主催化剂混合液和/或所述助催化
20 剂混合液的溶剂相同。根据一些优选实施方案,所述溶液聚合中采用的溶剂、用于制备所述主催化剂混合液的溶剂和用于制备所述助催化剂混合液的溶剂都是相同的;优选地,所述溶剂为 C₄-C₂₀ 的直链、支链或环状的脂族烃中的至少一种;优选为正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷、正庚烷、异庚烷、正辛烷、异辛烷、环戊
25 烷和环己烷中的至少一种;更优选为正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷、环戊烷和环己烷中的至少一种;进一步优选为正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷、和环己烷中的至少一种;更进一步优选正己烷。

根据本发明的优选实施方案,本发明中所述溶液聚合中使用的溶
30 剂与所述预接触所用的溶剂相同。根据本发明的优选实施方案,当使用烷基铝时,烷基铝溶液的溶剂、溶液聚合中使用的溶剂和预接触所用的溶剂全部相同。

本发明所述聚合可以是连续或半连续操作，也可以是间歇操作。这些操作方式是本领域中已知的。本发明的聚合优选是连续聚合。

本发明的烯烃聚合可采用本领域常规的工艺条件。本领域技术人员可以根据采用的聚合方法选择合适的聚合条件，并且这些聚合条件
5 是本领域中已知的。

根据一些实施方案，本发明中的所述烯烃聚合的聚合温度在 60~150℃ 之间，聚合压力在 0.1~10MPa 之间。

在本发明的制备方法中，在聚合完成后，可以终止聚合并进行后处理来得到聚合物。聚合反应的终止和后处理是本领域中已知的。

10 包含丙烯基共聚物的组合物

本发明提供了一种聚合物组合物，其包括本发明的丙烯基共聚物；优选地所述聚合物组合物包括本发明的丙烯基共聚物和至少一种另外的聚合物。所述另外的聚合物不同于本发明的丙烯基共聚物。

根据本发明的一些实施方案，所述聚合物组合物是聚丙烯组合物
15 并包括本发明的丙烯基共聚物和聚丙烯。所述聚丙烯包括聚丙烯均聚物、与本发明丙烯基共聚物不同的聚丙烯共聚物或它们的组合。

根据本发明的一些实施方案，本发明提供一种聚丙烯组合物，该聚丙烯组合物包含：

- (1) 30~99.5wt% 的本发明丙烯基共聚物(第一聚合物组分)；和
- 20 (2) 0.5~70wt% 的第二聚合物组分(聚丙烯)，所述第二聚合物组分含有 95~100wt% 衍生自丙烯的结构单元和 0~5wt% 衍生自共聚单体的结构单元；

所述第二聚合物组分中任选的所述共聚单体各自独立地选自乙烯和 C₄-C₂₀ 的 α -烯烃中的至少一种。

25 根据一些实施方案，所述聚丙烯组合物的起始熔融温度在 80℃ 以上，优选在 90℃ 以上；熔融焓低于 50J/g，优选低于 40J/g。

所述起始熔融温度和所述熔融焓均由 DSC 测定。

在本发明中，所述聚丙烯组合物中本发明丙烯基共聚物的含量和所述第二聚合物组分的含量是基于所述聚丙烯组合物的总重量计算。

30 根据本发明一种优选实施方式，在所述聚丙烯组合物中，所述本发明丙烯基共聚物的含量为 50~99wt%，所述第二聚合物组分的含量为 1~50wt%；优选地，本发明丙烯基共聚物的含量为 60~95wt%，所述第

二聚合物组分的含量为 5~40wt%。

根据本发明，优选地，所述聚丙烯组合物中，所述第二聚合物组分优选满足一定的共聚单体分散度。具体地，所述第二聚合物组分包含的衍生自共聚单体的结构单元在丙烯链段中的分散度 $D_{[PCP]/[C]}$ 在 5 50%~75% 范围内；例如为 55%、60%、65%、70%；其中所述分散度 $D_{[PCP]/[C]}$ 是如上文所限定。本发明中，根据一些优选实施方案，所述第二聚合物组分可以通过本发明的聚合方法制得。

根据本发明，所述本发明丙烯基共聚物和所述第二聚合物组分中的一者或两者还具有以下特征中的至少一种：

10 mmm 立构规整度范围在 75~99% 之间，优选 80~97% 之间；

立构规整度指数 m/r 为 3~20。

本发明的所述聚丙烯组合物具有较低的玻璃化转变温度。根据本发明的一些实施方案，本发明所述聚丙烯组合物的玻璃化转变温度在 -29℃ 以下，优选在 -30℃ 以下。所述玻璃化转变温度可通过 DSC 测定。

15 本发明所述聚丙烯组合物虽然包含所述两种聚合物组分，但是，所述聚丙烯组合物在 DSC 曲线上仅有一个熔融峰。本发明所述聚丙烯组合物可通过熔点 (T_m) 表征。熔点可通过差式扫描量热法 (DSC) 测定。

DSC 的一般程序为：将 10mg 样品置于坩埚中，在差示扫描量热 20 仪(例如 METTLER DSC1)上测定。在氮气氛围下，以 10℃/min 的升温速度从 -70℃ 升温到 200℃，保温 1 min，以 10℃/min 降至 -70℃，保温 3min，然后以 10℃/min 升至 200℃，记录第二次升温扫描数据。为了本文目的，最高温度峰值的最大值被认为是聚合物的熔点。在本文中的“峰”被定义为 DSC 曲线(热流与温度)的总体斜率从正到负的变化， 25 在基线上形成一个最大值而没有移动，其中 DSC 曲线被绘制成使得放热反应的末端将显示正峰。

所述聚丙烯组合物的熔点 T_m (通过 DSC 测定)可高于 100℃，并且低于 140℃，优选低于 130℃，更优选低于 120℃。

本发明所述聚丙烯组合物可通过熔融焓 (ΔH_m) 表征。熔融焓可 30 通过 DSC 测定。本发明聚丙烯组合物的熔融焓在 0.5~50J/g 之间，优选在 5~40J/g 之间，更优选在 10~30J/g 之间，最优选在 15~25J/g 之间。

本发明所述聚丙烯组合物的结晶度可通过用样品的 ΔH_m 除以

100%结晶聚合物的 ΔH_m 来确定。100%结晶聚合物的 ΔH_m 对于全同立构聚丙烯来说假定为 189J/g。本发明聚丙烯组合物的结晶度可低于 20%，优选低于 15%，更优选在 5~12%之间。

本发明所述聚丙烯组合物的密度优选为 0.84~0.92g/cc，更优选为 5 0.86-0.89g/cc，通过 ASTM D-1505 测试方法在室温下测得。

本发明所述聚丙烯组合物在 190℃、2.16kg 载荷下的熔体流动速率 (MFR) 可低于或等于 100g/10min，优选低于或等于 20g/10min；通过 ASTM D-1238 测试方法测得。

根据本发明，所述聚丙烯组合物可由本发明丙烯基共聚物与第二 10 聚合物组分经熔融形式或溶液形式混合得到。这些混合形式是本领域中已知的，并且本领域技术人员可以以合适地方式选择和使用。

本发明的聚丙烯组合物具有高共聚单体含量，同时具有较高的起始熔融温度，能够避免储存和运输中粘连和结块的问题。

本发明的聚丙烯组合物与聚丙烯共混时，对聚丙烯结晶具有促进 15 作用。因此，在包括聚丙烯和所述聚丙烯组合物的聚丙烯材料中，所述聚丙烯组合物可作为聚丙烯结晶促进剂。进一步地，可提高聚丙烯材料的力学性能，因此，所述聚丙烯组合物亦可作为聚丙烯材料改性剂，具体可作为聚丙烯材料的力学性能改性剂。

本发明的还提供所述聚丙烯组合物在制备聚丙烯材料中的用途， 20 所述聚丙烯材料包括聚丙烯和所述聚丙烯组合物。

本发明的还提供一种聚丙烯材料，包括聚丙烯和上述聚丙烯组合物。

本发明的聚丙烯组合物和/或聚丙烯材料可以包含本领域已知的添加剂；例如填料、抗氧化剂、表面活性剂、增塑剂、防粘连剂、颜料、 25 染料、加工助剂、UV 稳定剂、润滑剂、蜡、成核剂等等。所述添加剂可以本领域公知的典型有效量存在，例如 0.001 重量%至 10 重量%。本领域技术人员可以以合适地方式选择和使用这些添加剂。

实施例

30 下面结合实施例对本发明作进一步说明，但本发明的范围并不局限于这些实施例。

以下实施例中，涉及的评价和测试方法如下：

1、熔体流动速率（190℃/2.16kg）根据 ASTM-D1238 方法测量。

2、丙烯基共聚物中乙烯单体结构单元含量：在 Perkin Elmer PE1760 红外分光光度计上测量，方法如下：将丙烯基共聚物在大约 150℃ 或更高的温度下压制成薄而均匀的膜，然后固定在红外分光光度计上。记录从 600cm⁻¹ 到 4000cm⁻¹ 的样品的全部光谱，乙烯单体结构单元重量百分数可以根据以下方程式计算：乙烯 wt%=82.585-111.987x+30.045x²，其中 x 是在 1155cm⁻¹ 下的峰高与 722cm⁻¹ 或 732cm⁻¹（取其中更高者）下的峰高的比率。

3、乙烯分散度： $D_{[PEP]/[E]} = [PEP]/[E] \times 100\%$ ，其中，[PEP]为丙烯基共聚物中单分散乙烯单体结构单元的数量，所述单分散乙烯单体结构单元为以单个乙烯单体结构单元插入丙烯链段形式存在的乙烯单体结构单元，[E]为丙烯基共聚物中乙烯单体结构单元的总数量，乙烯单体结构单元的总数量[E]和单分散乙烯单体结构单元的数量[PEP]通过 ¹³C NMR 测得。

4、密度根据 ASTM-D792 方法在室温下测量。

5、核磁氢谱及核磁碳谱于 Bruker-300 核磁共振仪上以氘代氯仿为溶剂在 110℃ 下进行测试。

6、mmm 立构规整度通过 ¹³C NMR 测得；请见美国专利 US 7232871 中的方法。

7、立构规整度指数 m/r 通过 ¹³C NMR 测量；具体方法请见 H. N. Cheng 在 Macromolecules, 第 17 卷, 第 1950-1955 页（1984）中的描述。

8、熔点通过差式扫描量热法（DSC）测定。DSC 的一般程序为：将 10mg 样品置于坩锅中，在 METTLER DSC1 差示扫描量热仪上测定。在氮气氛围下，以 10℃/min 的升温速度从 -70℃ 升温到 200℃，保温 1 min，以 10℃/min 降至 -70℃，保温 3min，然后以 10℃/min 升至 200℃，记录第二次升温扫描数据。最高温度峰值的最大值被认为是聚合物的熔点。

9、聚合活性：将聚合所得聚合物干燥后称重，除以聚合时所加入的催化剂量得到催化剂活性。

10、熔融焓如上文所述通过 DSC 测定。

实施例 A1-A4

聚合反应在 1.8L 聚合釜内连续进行。聚合釜配有机机械搅拌，聚合釜温度可通过油浴控制夹套温度而进行调控，设定反应器内温度为 90℃。聚合釜连接有丙烯管线、乙烯管线、正己烷管线以及催化剂注入
5 管线。通过质量-流量控制器测量进入反应器的溶剂和单体进料。氢气进料在通过质量-流量控制器后并入乙烯管线。变速隔膜泵控制物料流速和压力。

主催化剂为二甲基硅双(5,6,7,8-四氢-2,5,5,8,8-五甲基苯并茛基)二甲基铈，其合成方法参见美国专利 US60/586465。将主催化剂与正己烷
10 溶剂混合，所得主催化剂混合液的浓度为 0.1μmol/mL。含硼化合物为市购的三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼化合物，将该含硼化合物与正己烷溶剂混合，所得含硼化合物混合液的浓度为 0.15μmol/mL。主催化剂混合液、含硼化合物混合液和三异丁基铝溶液（浓度为 1mmol/mL 的正己烷溶液）使用泵和质量流量计计量，主催化剂混合液和含硼化合物混
15 合液在管线上合并后，经由长 0.2 米、内径(直径)4.5 毫米的管线进入反应器，三异丁基铝溶液随后在距反应器 0.1 米处加入所述管线中。

反应器在搅拌下在 30 巴下运行。聚合釜底部具有出料管线。将水和三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯稳定剂一起添加到出料管线以终止聚合反应。随后产物物料通过热交换器加热后，进入脱挥发装置。利用
20 挤出机和水下切粒机得到聚合物粒料。

具体工艺条件和结果示于表 A1 中。

表 A1

	实施例 A1	实施例 A2	实施例 A3	实施例 A4
丙烯流量 (g/h)	380	360	380	320
乙烯流量 (g/h)	20	40	60	80
正己烷流量 (g/h)	660	660	600	600
氢气流量 (mL/min)	3	3	1	1
主催化剂混合液流量 (mL/h)	60	60	50	50
含硼化合物混合液流量 (mL/h)	50	60	40	40
三异丁基铝溶液流量 (mL/h)	50	50	50	50
乙烯含量 (wt%)	7.44	13.69	15.98	24.16
乙烯分散度 (%)	64	61	68	62
MFR (g/10min) @190℃	7.34	7.06	2.97	3.43
密度 (g/cc)	0.884	0.875	0.866	0.857
mmm 立构规整度 (%)	91.7	90.4	93.0	90.5
立构规整度指数 m/r	11.0	9.4	13.3	9.5

实施例 A5-A6

采用实施例 A1 的聚合程序，区别在于，主催化剂混合液和助催化
 5 剂混合液使用泵和质量流量计计量，在管线上合并后，经由长 2 米、
 内径(直径)4.5 毫米的管线进入反应器。

具体工艺条件和结果示于表 A2 中。

表 A2

	实施例 A5	实施例 A6
丙烯流量 (g/h)	390	390
乙烯流量 (g/h)	40	60
正己烷流量 (g/h)	600	600
氢气流量 (mL/min)	1	1
主催化剂混合液流量 (mL/h)	50	50
含硼化合物混合液流量 (mL/h)	30	30
三异丁基铝溶液流量 (mL/h)	50	50
乙烯含量 (wt%)	9.21	16.6
乙烯分散度 (%)	65	59
MFR (g/10min) @190°C	4.2	3.9
密度 (g/cc)	0.875	0.867
mmm 立构规整度 (%)	92.0	89.1
立构规整度指数 m/r	11.5	8.2

实施例 A7-A9

采用实施例 A1 的聚合程序，区别在于，主催化剂为二甲基硅双
 5 (5,6,7,8-四氢-2,5,5,8,8-五甲基苯并茛基)二氯化锆，其合成方法参见美国专利 US60/586465。助催化剂为购自诺力昂公司的 MMAO-3A。主催化剂混合液和助催化剂混合液使用泵和质量流量计计量，在管线上合并后，经由长 0.5 米、内径(直径)4.5 毫米的管线进入反应器。

具体工艺条件和结果示于表 A3 中。

表 A3

	实施例 A7	实施例 A8	实施例 A9
丙烯流量 (g/h)	390	390	390
乙烯流量 (g/h)	40	40	60
正己烷流量 (g/h)	600	600	600
氢气流量 (mL/min)	1	2	1
主催化剂混合液流量 (mL/h)	50	50	50
助催化剂混合液流量 (mL/h)	50	50	50
乙烯含量 (wt%)	7.8	8.5	12.3
乙烯分散度 (%)	55	57	53
MFR (g/10min) @190℃	17.1	48	15.2
密度 (g/cc)	0.878	0.877	0.869
mmm 立构规整度 (%)	87.6	88.5	87.3
立构规整度指数 m/r	7.1	7.7	6.9

测试例 A

将实施例 A1-A9 的丙烯基共聚物掺入均聚聚丙烯 (PP; 来自中国石化的 PPH-M16) 进行共混测试。丙烯基共聚物与 PP 的重量比为 13:87。使用 RSA III DMA 动态热机械分析仪测量共混物的动态力学曲线 (DMA 曲线), 共混物的玻璃化转变温度 (T_g) 处于 tan delta 峰的温度。在液氮环境下用扭力夹具以动态模式进行固态测试。使用 3℃/分钟的升温速率, 频率 1 弧度/秒, 初应变为 0.1%。平均样品尺寸为 45.0mm*12.6mm*3.2mm。通过 DMA 曲线上的 T_g 峰可以反映出丙烯基共聚物与 PP 材料的相容性。共混后得到的各材料在 DMA 曲线上均只有一个玻璃化转变温度的峰, 并且, PP 材料的结晶温度 T_c (由 DSC 测试得到) 升高, 说明本发明丙烯基共聚物的掺入能够促进 PP 结晶。

图 A1 所示为掺入本发明实施例 A4 的丙烯基共聚物前后的聚丙烯材料的动态力学曲线, 其中峰值对应温度较低的曲线为掺入实施例 A4 样品后的聚丙烯材料。由图 A1 可以看出, 本发明丙烯基共聚物与 PP 共混后的材料只有一个玻璃化转变温度的峰。

图 A2 所示为掺入本发明实施例 A6 的丙烯基共聚物前后的聚丙烯材料的动态力学曲线，其中峰值对应温度较低的曲线为掺入实施例 A6 样品后的聚丙烯材料。由图 A2 可以看出，本发明丙烯基共聚物与 PP 共混后的材料只有一个玻璃化转变温度的峰。

- 5 图 A3 所示为掺入实施例 A1-A4 的丙烯基共聚物以及掺入对比例 B2 和 B3 丙烯基共聚物的聚丙烯组合物的结晶温度，其中丙烯基共聚物与聚丙烯的重量比为 13:87。由图 A3 可以看出，掺入本发明的丙烯基共聚物后，聚丙烯组合物的结晶温度 T_c （由 DSC 测试得到）升高，说明本发明丙烯基共聚物的掺入能够促进聚丙烯结晶。对比例 B2 和
- 10 B3 与聚丙烯按重量比 13:87 混合后，聚丙烯组合物的结晶温度为 117.9℃和 117.8℃。

实施例 B1-B4

聚合程序

- 15 连续聚合反应在 1.8L 聚合釜内进行。聚合釜配有机机械搅拌，聚合釜温度可通过油浴控制夹套温度而进行调控。聚合釜连接有丙烯管线、乙烯管线、正己烷管线以及催化剂注入管线。通过质量-流量控制器测量进入反应器的溶剂和单体进料。通过变速隔膜泵控制物料流速和压力。氢气进料在通过质量-流量控制器后并入乙烯管线。
- 20 主催化剂为二甲基硅双(5,6,7,8-四氢-2,5,5,8,8-五甲基苯并茚基)二甲基铪，其合成方法参见美国专利 US60/586465。将主催化剂与正己烷溶剂混合，所得主催化剂混合液的浓度为 0.1 $\mu\text{mol/mL}$ 。含硼化合物为市购的三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼化合物，将含硼化合物与正己烷溶剂混合，所得含硼化合物混合液的浓度为 0.15 $\mu\text{mol/mL}$ 。主催化剂混合液、
- 25 含硼化合物混合液和三异丁基铝溶液（浓度为 1 mmol/mL 的正己烷溶液）使用泵和质量流量计计量，主催化剂混合液和含硼化合物混合液在管线上合并后，经由长 0.2 米、内径(直径)4.5 毫米管线进入聚合釜，三异丁基铝溶液随后加入。反应器在搅拌下运行。聚合釜底部具有出料管线。将水和三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯一起添加到出料管线以
- 30 终止聚合反应。随后产物物料通过热交换器加热后，进入脱挥发装置。利用挤出机和水下切料机得到聚合物粒料。

具体工艺条件和结果示于表 B1 中。

表 B1

	实施例 B1	实施例 B2	实施例 B3	实施例 B4
温度 (°C)	70	90	120	90
压力 (bar)	30	25	25	30
丙烯流量 (g/h)	400	400	380	400
乙烯流量 (g/h)	30	40	60	70
正己烷流量 (g/h)	600	600	600	600
氢气流量 (mL/min)	2	2	3	1
主催化剂混合液流量 (mL/h)	50	50	30	30
含硼化合物混合液流量 (mL/h)	35	60	30	25
三异丁基铝溶液流量 (mL/h)	25	50	50	50
三异丁基铝溶液加入位置	直接进入反应器	距离反应器 0.1m	直接进入反应器	距离反应器 0.1m
催化剂聚合活性 (g 聚合物/mol 催化剂)	5.72×10^7	7.68×10^7	4.31×10^7	5.88×10^7
乙烯含量 (wt%)	8.63	11.69	16.16	18.24
乙烯分散度 (%)	61	64	69	65
MFR (g/10min) @190°C	7.5	8.8	17.5	3.3
密度 (g/cc)	0.880	0.877	0.866	0.865

实施例 B5-B7

采用实施例 B1 的聚合程序，区别在于，主催化剂混合液和助催化
 5 剂混合液使用泵和质量流量计计量，在管线上合并后，经由长 1 米、
 内径(直径)4.5 毫米的管线进入反应器。

具体工艺条件和结果示于表 B2 中。

表 B2

	实施例 B5	实施例 B6	实施例 B7
温度 (°C)	85	85	105
压力 (bar)	30	30	25
丙烯流量 (g/h)	390	390	390
乙烯流量 (g/h)	40	20	20
正己烷流量 (g/h)	600	600	600
氢气流量 (mL/min)	1	1	1
主催化剂混合液流量 (mL/h)	50	50	50
含硼化合物混合液流量 (mL/h)	30	60	30
三异丁基铝溶液流量 (mL/h)	50	50	50
三异丁基铝溶液加入位置	距离反应器 0.25m	距离反应器 0.25m	距离反应器 0.25m
催化剂聚合活性 (g 聚合物/mol 催化剂)	1.33×10^7	7.35×10^6	1.01×10^7
乙烯含量 (wt%)	9.77	5.32	5.96
乙烯分散度 (%)	66	68	65
MFR (g/10min) @190°C	3.5	2.3	25
密度 (g/cc)	0.878	0.883	0.882

实施例 B8-B10

采用实施例 B1 的聚合程序，区别在于，主催化剂混合液和助催化
 5 剂混合液使用泵和质量流量计计量，在管线上合并后，经由长 2 米、
 内径(直径)4.5 毫米的管线进入反应器。

具体工艺条件和结果示于表 B3 中。

表 B3

	实施例 B8	实施例 B9	实施例 B10
温度 (°C)	90	90	90
压力 (bar)	30	30	30
丙烯流量 (g/h)	390	390	390
乙烯流量 (g/h)	20	40	60
正己烷流量 (g/h)	600	600	600
氢气流量 (mL/min)	1	1	1
主催化剂混合液流量 (mL/h)	50	50	50
含硼化合物混合液流量 (mL/h)	30	30	30
三异丁基铝溶液流量 (mL/h)	50	50	50
三异丁基铝溶液加入位置	距离反应器 0.25m	距离反应器 0.25m	距离反应器 0.25m
催化剂聚合活性 (g 聚合物/mol 催化剂)	7.93×10^6	8.22×10^6	7.31×10^6
乙烯含量 (wt%)	5.78	9.21	16.6
乙烯分散度 (%)	65	65	59
MFR (g/10min) @190°C	3.3	4.2	3.9
密度 (g/cc)	0.882	0.875	0.867

实施例 B11-B13

采用实施例 B1 的聚合程序, 区别在于, 主催化剂为二甲基硅双
 5 (5,6,7,8-四氢-2,5,5,8,8-五甲基苯并茛基)二氯化锆(其合成方法参见美国专利 US60/586465), 助催化剂为购自诺力昂公司的 MMAO-3A 产品。主催化剂混合液和助催化剂混合液使用泵和质量流量计计量, 在管线上合并后, 经由长 0.5 米、内径(直径)4.5 毫米的管线进入反应器。

具体工艺条件和结果示于表 B4 中。

表 B4

	实施例 B11	实施例 B12	实施例 B13
温度 (°C)	90	90	90
压力 (bar)	30	30	30
丙烯流量 (g/h)	390	390	390
乙烯流量 (g/h)	40	40	60
正己烷流量 (g/h)	600	600	600
氢气流量 (mL/min)	1	2	1
主催化剂混合液流量 (mL/h)	50	50	50
助催化剂混合液流量 (mL/h)	50	50	50
三异丁基铝溶液流量 (mL/h)	50	50	50
三异丁基铝溶液加入位置	距离反应器 0.1m	距离反应器 0.1m	距离反应器 0.1m
催化剂聚合活性 (g 聚合物/mol 催化剂)	9.83×10^7	7.12×10^7	1.05×10^8
乙烯含量 (wt%)	7.8	8.5	12.3
乙烯分散度 (%)	55	57	53
MFR (g/10min) @190°C	17.1	48	15.2
密度 (g/cc)	0.878	0.877	0.869

对比例 B1-B4

在对比例 B1-B4 中, 主催化剂、助催化剂、烷基铝均直接送入反应器中。

	对比例 B1		对比例 B2		对比例 B3		对比例 B4	
温度（℃）	120		85		90		90	
压力（bar）	25		30		30		30	
丙烯流量（g/h）	380		390		390		390	
乙烯流量（g/h）	60		20		40		40	
正己烷流量（g/h）	600		600		600		600	
氢气流量（mL/min）	3		1		1		2	
主催化剂混合液流量（mL/h）	二甲基硅双(5,6,7,8-四氢-2,5,5,8,8-五甲基苯并茚基)二甲基铝	30	二甲基硅双(5,6,7,8-四氢-2,5,5,8,8-五甲基苯并茚基)二甲基铝	50	二甲基硅双(5,6,7,8-四氢-2,5,5,8,8-五甲基苯并茚基)二甲基铝	50	二甲基硅双(5,6,7,8-四氢-2,5,5,8,8-五甲基苯并茚基)二氯化锆	50
助催化剂混合液流量（mL/h）	三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼化合物	30	三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼化合物	60	三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼化合物	30	改性甲基铝氧烷	50
三异丁基铝溶液流量（mL/h）	50		50		50		50	
三异丁基铝溶液加入位置	直接进入反应器		直接进入反应器		直接进入反应器		直接进入反应器	
催化剂聚合活性（g 聚合物/mol 催化剂）	1.58×10 ⁶		2.35×10 ⁶		3.22×10 ⁵		7.12×10 ⁵	
乙烯含量（wt%）	15.3		5.01		8.5		8.5	
乙烯分散度（%）	78		75		78		72	
MFR（g/10min）@190℃	22		15		11		105	
密度（g/cc）	0.869		0.883		0.874		0.876	

实施例 C1-C3

本发明聚丙烯组合物中的第一聚合物组分(即本发明的丙烯基共聚

物)与第二聚合物组分各自在 1.8L 聚合釜内连续聚合进行制备。聚合釜配有机机械搅拌,聚合釜温度可通过油浴控制夹套温度而进行调控,设定反应器内温度为 90℃。聚合釜连接有丙烯管线、乙烯管线、正己烷管线以及催化剂注入管线。通过质量-流量控制器测量进入反应器的溶剂和单体进料。变速隔膜泵控制物料流速和压力。制备第一聚合物组分时,丙烯的流量为 400g/h,乙烯的流量为 70g/h,正己烷的流量为 600g/h。制备第二聚合物组分时,丙烯的流量为 390g/h,乙烯的流量为 12g/h,正己烷的流量为 600g/h。

两个聚合物组分由相同条件的主催化剂、助催化剂、三异丁基铝制备。主催化剂为二甲基硅双(5,6,7,8-四氢-2,5,5,8,8-五甲基苯并茚基)二甲基铈,其合成方法参见美国专利 US60/586465。将主催化剂与正己烷溶剂混合,所得主催化剂混合液的浓度为 0.1 μ mol/mL。含硼化合物为市购的三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼化合物,将含硼化合物与正己烷溶剂混合,所得含硼化合物混合液的浓度为 0.15 μ mol/mL。主催化剂混合液、含硼化合物混合液和三异丁基铝溶液(浓度为 1mmol/mL 的己烷溶液)使用泵和质量流量计计量。主催化剂混合液的流量为 60mL/h,助催化剂混合液的流量为 50mL/h。主催化剂混合液和含硼化合物混合液在管线上合并后,经由长 0.2 米、内径(直径)4.5 毫米的管线进入反应器,三异丁基铝溶液(流量为 50mL/h)随后加入管线中。

反应器在搅拌下在 30 巴下运行。聚合釜底部具有出料管线。将水和三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯一起添加到出料管线以终止聚合反应。

聚合釜中得到的第一聚合物组分溶液与第二聚合物组分溶液在搅拌罐中混合,随后共混物物料通过热交换器加热后,进入脱挥发装置。利用挤出机和水下切粒机得到聚合物粒料。

具体工艺条件和结果示于表 C1 中,实施例 C1-C3 制得的聚丙烯组合物的 DSC 曲线分别如图 C1-C3 所示,均仅有一个熔融峰。

表 C1

	实施例 C1	实施例 C2	实施例 C3
第一聚合物组分			
乙烯含量 (wt%)	18.05	18.05	18.05
乙烯分散度 (%)	64	64	64
mmm 立构规整度 (%)	91.5	91.5	91.5
立构规整度指数 m/r	10.8	10.8	10.8
第二聚合物组分			
乙烯含量 (wt%)	3.05	3.05	3.05
乙烯分散度 (%)	72	72	72
mmm 立构规整度 (%)	94.5	94.5	94.5
立构规整度指数 m/r	17.2	17.2	17.2
组合物性质			
第一聚合物组分/第二聚合物组分 (wt/wt)	60:40	80:20	95:5
乙烯含量 (wt%)	12.05	15.28	17.30
MFR (g/10min) @190℃	5.97	6.16	6.49
密度 (g/cc)	0.872	0.863	0.862
玻璃化转变温度 (℃)	-30.82	-31.93	-32.55
熔点 (℃)	115.03	113.70	113.71
起始熔融温度 (℃)	103.79	99.46	97.64
熔融焓 (J/g)	29.58	18.14	18.83
结晶度 (%)	15.7	9.6	10.0

实施例 C4-C6

第一聚合物组分采用实施例 C1 的聚合程序，区别在于，主催化剂
 5 混合液和助催化剂混合液使用泵和质量流量计计量，在管线上合并后，
 经由长 2 米、内径(直径)4.5 毫米的管线进入反应器。

第二聚合物组分也采用与第一聚合物组分相同的聚合程序，但主

催化剂为二甲基硅双茛基二氯化锆，助催化剂为购自诺力昂公司的MMAO-3A。并且主催化剂与助催化剂在管线上不进行预混合，而是分别通过各自管线直接进入聚合釜。

具体工艺条件和结果示于表 C2 中。

5 表 C2

	实施例 C4	实施例 C5	实施例 C6
第一聚合物组分			
乙烯含量 (wt%)	16.6	16.6	16.6
乙烯分散度 (%)	59	59	59
mmm 立构规整度 (%)	89.1	89.1	89.1
立构规整度指数 m/r	8.2	8.2	8.2
第二聚合物组分			
乙烯含量 (wt%)	2.5	2.5	2.5
乙烯分散度 (%)	78	78	78
mmm 立构规整度 (%)	93.3	93.3	93.3
立构规整度指数 m/r	13.9	13.9	13.9
组合物性质			
第一聚合物组分/第二聚合物组分 (wt/wt)	60:40	80:20	95:5
乙烯含量 (wt%)	10.96	13.78	15.895
MFR (g/10min) @190℃	3.6	3.4	3.0
密度 (g/cc)	0.875	0.87	0.863
玻璃化转变温度 (℃)	-30.02	-30.88	-32.1
熔点 (℃)	123.5	121.7	117.6
起始熔融温度 (℃)	113.9	110.6	108.5
熔融焓 (J/g)	37.3	26.1	18.8
结晶度 (%)	19.7	13.8	9.9

实施例 C7-C9

第一聚合物组分采用实施例 C1 的聚合程序。

第二聚合物组分也采用与第一聚合物组分相同的聚合程序，但主
 5 催化剂为二甲基硅双茛基二氯化锆，助催化剂为购自诺力昂公司的
 MMAO-3A。并且主催化剂与助催化剂在管线上不进行预混合，而是分
 别通过各自管线直接进入聚合釜。此外，不加入共聚单体，为丙烯均
 聚。

具体工艺条件和结果示于表 C3 中。

表 C3

	实施例 C7	实施例 C8	实施例 C9
第一聚合物组分			
乙烯含量 (wt%)	18.05	18.05	18.05
乙烯分散度 (%)	64	64	64
mmm 立构规整度 (%)	91.5	91.5	91.5
立构规整度指数 m/r	10.8	10.8	10.8
第二聚合物组分			
乙烯含量 (wt%)	0	0	0
mmm 立构规整度 (%)	92.1	92.1	92.1
立构规整度指数 m/r	11.7	11.7	11.7
组合物性质			
第一聚合物组分/第二聚合物 组分 (wt/wt)	60:40	80:20	95:5
乙烯含量 (wt%)	10.83	14.44	17.15
MFR (g/10min) @190℃	3.6	3.4	3.0
密度 (g/cc)	0.875	0.87	0.863
玻璃化转变温度 (℃)	-29.98	-31.9	-33.0
熔点 (℃)	131.5	128.5	124.6
起始熔融温度 (℃)	115.4	110.7	110.4
熔融焓 (J/g)	28.8	23.1	8.5
结晶度 (%)	15.2	12.2	4.5

对比例 D**对比例 D1-D3**

采用实施例 B1 的聚合程序，区别在于，主催化剂为中国石化生产的 BCNX 催化剂，助催化剂为二环戊基二甲氧基硅烷。主催化剂混合液和助催化剂混合液使用泵和质量流量计计量，在管线上合并后，经由长 0.5 米、内径(直径)4.5 毫米的管线进入反应器。

具体工艺条件和结果示于表 D1 中。

表 D1

	实施例 D1	实施例 D2	实施例 D3
温度 (°C)	70	70	70
压力 (bar)	30	30	30
丙烯流量 (g/h)	390	390	390
乙烯流量 (g/h)	40	40	60
正己烷流量 (g/h)	600	600	600
氢气流量 (mL/min)	1	2	1
主催化剂混合液流量 (mL/h)	50	50	50
助催化剂混合液流量 (mL/h)	100	100	100
三异丁基铝溶液流量 (mL/h)	50	50	50
三异丁基铝溶液加入位置	距离反应器 0.1m	距离反应器 0.1m	距离反应器 0.1m
催化剂聚合活性 (g 聚合物/mol 催化剂)	5.8×10^5	7.9×10^4	6.1×10^5
乙烯含量 (wt%)	5.5	6.6	10.1
乙烯分散度 (%)	43	46	42
MFR (g/10min) @190°C	1.7	2.9	1.2
密度 (g/cc)	0.880	0.878	0.871

10

对比例 D4-D6

下述对比例中助催化剂为诺力昂公司的 MAO (甲苯溶液, 活性铝

含量为 1.5mmol/mL)。采用实施例 B1 的聚合程序, 区别在于, 主催化剂为二甲基硅双(5,6,7,8-四氢-2,5,5,8,8-五甲基苯并茛基)二氯化锆(其合成方法参见美国专利 US60/586465), 助催化剂为甲基铝氧烷甲苯溶液。主催化剂混合液和助催化剂混合液使用泵和质量流量计计量, 在 5 管线上合并后, 经由长 0.5 米、内径(直径)4.5 毫米的管线进入反应器。具体工艺条件和结果示于表 D2 中。

从表 D2 给出的数据可以看出, 聚合活性明显降低并且乙烯分散度 >75%。

表 D2

	实施例 D4	实施例 D5	实施例 D6
温度 (°C)	90	90	90
压力 (bar)	30	30	30
丙烯流量 (g/h)	390	390	390
乙烯流量 (g/h)	40	40	60
正己烷流量 (g/h)	600	600	600
氢气流量 (mL/min)	1	2	1
主催化剂混合液流量 (mL/h)	50	50	50
助催化剂混合液流量 (mL/h)	50	50	50
三异丁基铝溶液流量 (mL/h)	50	50	50
三异丁基铝溶液加入位置	距离反应器 0.1m	距离反应器 0.1m	距离反 应 器 0.1m
催化剂聚合活性 (g 聚合物/mol 催化剂)	8.21×10^5	7.33×10^5	9.21×10^5
乙烯含量 (wt%)	6.5	7.8	11.6
乙烯分散度 (%)	79	78	75
MFR (g/10min) @190°C	35	69	42
密度 (g/cc)	0.880	0.878	0.871

10

对比例 D7-D9

采用实施例 B1 的聚合程序, 区别在于, 对比例 D7、D8 中主催化

剂混合液和助催化剂混合液使用泵和质量流量计计量，在管线上合并后，经由长 3 米、内径(直径)4.5 毫米的管线进入反应器。对比例 D9 中，500mL 主催化剂混合液和 300mL 助催化剂混合液在 1.2L 带搅拌的玻璃容器中预先混合半小时，再经由泵注入反应器中。

5 具体工艺条件和结果示于表 D3 中。

表 D3

	实施例 D7	实施例 D8	实施例 D9
温度 (°C)	90	90	90
压力 (bar)	30	30	30
丙烯流量 (g/h)	390	390	390
乙烯流量 (g/h)	20	40	60
正己烷流量 (g/h)	600	600	600
氢气流量 (mL/min)	1	1	1
主催化剂混合液流量 (mL/h)	50	50	合计 80
含硼化合物混合液流量 (mL/h)	30	30	
三异丁基铝溶液流量 (mL/h)	50	50	50
三异丁基铝溶液加入位置	距离反应器 0.25m	距离反应器 0.25m	距离反应器 0.25m
催化剂聚合活性(g 聚合物/mol 催化剂)	无聚合活性	1.1×10^4	无聚合活性

可以看出，在对比例 D7-D9 中，聚合反应活性极低。

10 **对比例 D10-D12**

采用实施例 B1 的聚合程序，区别在于，对比例 D10-D12 中主催化剂混合液和助催化剂混合液使用泵和质量流量计计量，在管线上合并后，经由长 5 米、内径 4.5 毫米的管线进入反应器。

具体工艺条件和结果示于表 D4 中。

15

表 D4

	实施例 D10	实施例 D11	实施例 D12
温度 (°C)	80	80	80
压力 (bar)	35	35	35
丙烯流量 (g/h)	390	390	390
乙烯流量 (g/h)	20	40	60
正己烷流量 (g/h)	600	600	600
主催化剂混合液流量 (mL/h)	50	50	50
含硼化合物混合液流量 (mL/h)	30	30	30
三异丁基铝溶液流量 (mL/h)	50	50	50
三异丁基铝溶液加入位置	直接加入	直接加入	直接加入
催化剂聚合活性 (g 聚合物/mol 催化剂)	无聚合活性	无聚合活性	1.05×10^4

可以看出, 在对比例 D10-D12 中, 聚合反应几乎无活性。

5 对比例 D13-D15

采用实施例 B1 的聚合程序, 区别在于, 主催化剂为二甲基硅双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆 (购自盘锦研峰科技有限公司), 助催化剂为诺力昂公司的 MAO (甲苯溶液, 活性铝含量为 1.5mmol/mL)。主催化剂混合液和助催化剂混合液使用泵和质量流量计计量, 在管线上合并后, 经由长 0.5 米、内径 4.5 毫米的管线进入反应器。

具体工艺条件和结果示于表 D5 中。

表 D5

	实施例 D13	实施例 D14	实施例 D15
温度 (°C)	90	90	90
压力 (bar)	30	30	30
丙烯流量 (g/h)	390	390	390
乙烯流量 (g/h)	20	40	60
正己烷流量 (g/h)	600	600	600
主催化剂混合液流量 (mL/h)	50	50	50
助催化剂混合液流量 (mL/h)	50	50	50
催化剂聚合活性 (g 聚合物/mol 催化剂)	7.6×10^4	8.8×10^4	1.1×10^5
乙烯含量 (wt%)	4.5	6.7	12.3
乙烯分散度 (%)	78	77	78
MFR (g/10min) @190°C	62	150	330

实施例 E 芳香族烃化合物含量测试

在开始分析之前, 将样品在室温(最高 25°C)下未覆盖地储存 7 天。

- 5 按照德国汽车工业联合会标准 VDA278 进行测试, 其中热解析利用 Gerstel 公司 TDSA, 气相色谱仪利用安捷伦公司 HP6890, 载气为氦气, 分离柱为 5%苯甲基硅氧烷。测试结果如下:

实施例/ 对比例	实施例 B1	实施例 B2	实施例 B11	对比例 D4	对比例 D5	对比例 D6
甲苯含量 (ppm)	-	-	-	810	960	840

注: “-” 表示未测出

- 10 以上已经描述了本发明的各实施例, 上述说明是示例性的, 并非穷尽性的, 并且也不限于所披露的各实施例。在不偏离所说明的各实施例的范围和精神的情况下, 对于本技术领域的普通技术人员来说许多修改和变更都是显而易见的。

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

5

权 利 要 求

1、一种丙烯基共聚物，其特征在于，该丙烯基共聚物包含衍生自
丙烯的结构单元和衍生自共聚单体的结构单元，优选地该丙烯基共聚
物包含 60~95wt%、优选 75~93wt%衍生自丙烯的结构单元和 5~40wt%、
优选 7~25wt%衍生自共聚单体的结构单元；所述共聚单体为乙烯和
C₄-C₂₀ 的 α -烯烃中的至少一种；所述丙烯基共聚物中，共聚单体分散
度 $D_{[PCP]/[C]}$ 在 50%~70% 之间，所述共聚单体分散度
 $D_{[PCP]/[C]} = [PCP]/[C] \times 100\%$ ，其中，[PCP]为丙烯基共聚物中单分散共聚
单体结构单元的数量，所述单分散共聚单体结构单元为以单个共聚单
体结构单元插入丙烯链段形式存在的共聚单体结构单元，[C]为丙烯基
共聚物中共聚单体结构单元的总数量。

2、根据权利要求 1 所述的丙烯基共聚物，其中，所述丙烯基共聚
物具有以下特征中的至少一种：

15 所述丙烯基共聚物的 mmm 立构规整度范围在 75%~99%之间，优
选在 80%~97%之间；

所述丙烯基共聚物的立构规整度指数 m/r 为 3~15；

所述丙烯基共聚物的密度为 0.84~0.92g/cc，优选为 0.85~0.89g/cc；

20 所述丙烯基共聚物在 190℃、2.16kg 载荷下的熔体流动速率低于或
等于 100g/10min，优选低于或等于 20g/10min。

3、根据权利要求 1-2 中任意一项所述的丙烯基共聚物，其中，所
述共聚单体为乙烯、1-丁烯和 1-己烯中的至少一种，优选为乙烯。

4、根据权利要求 1-3 中任意一项所述的丙烯基共聚物，其中所述
丙烯基共聚物中芳香族烃化合物的重量含量低于 500ppm，优选低于
25 300ppm，还更优选低于 200ppm 或低于 100ppm，进一步优选低于
50ppm，最优选不含芳香族烃化合物。

5、一种聚合物组合物，其包括权利要求 1-4 中任意一项所述的丙
烯基共聚物；优选地所述聚合物组合物包括权利要求 1-3 中任意一项所
述的丙烯基共聚物和至少一种另外的聚合物。

30 6、根据权利要求 5 所述的聚合物组合物，其中所述聚合物组合物
是聚丙烯组合物并包括权利要求 1-3 中任意一项所述的丙烯基共聚物
和聚丙烯。

7、根据权利要求6所述的聚合物组合物，其特征在于，该聚丙烯组合物包含：

(1) 30~99.5wt%，优选 50~99wt%，更优选 60~95wt% 的权利要求 1-4 中任意一项所述的丙烯基共聚物；和

5 (2) 0.5~70wt%，优选 1~50wt%，更优选 5~40wt% 的所述聚丙烯，其中所述聚丙烯含有 95~100wt% 衍生自丙烯的结构单元和 0~5wt% 衍生自共聚单体的结构单元，其中所述共聚单体选自乙烯和 C₄-C₂₀ 的 α -烯烃中的至少一种。

8、根据权利要求7所述的聚合物组合物，其中，所述聚丙烯组合物具有以下特征中的至少一种：

所述聚丙烯组合物的玻璃化转变温度在 -29℃ 以下，优选在 -30℃ 以下；

所述聚丙烯组合物在 DSC 曲线上仅有一个熔融峰；

所述聚丙烯组合物的熔点高于 100℃，并且低于 140℃，优选低于 15 130℃，更优选低于 120℃；

所述聚丙烯组合物的起始熔融温度在 80℃ 以上，优选 90℃ 以上；

所述聚丙烯组合物的熔融焓低于 50J/g，优选低于 40J/g；

所述聚丙烯组合物的熔融焓在 0.5~50J/g 之间，优选在 5~40J/g 之间，更优选在 10~30J/g 之间，最优选在 15~25J/g 之间；

20 所述聚丙烯组合物的结晶度低于 20%，优选低于 15%，更优选在 5~12% 之间；

所述聚丙烯组合物的密度为 0.84~0.92g/cc，优选 0.86~0.89g/cc；

所述聚丙烯组合物在 190℃、2.16kg 载荷下的熔体流动速率低于或等于 100g/10min，优选低于或等于 20g/10min。

25 9、根据权利要求6-8任一项所述的聚合物组合物，其中，所述聚丙烯组合物由权利要求1-4中任意一项所述的丙烯基共聚物与所述聚丙烯经熔融形式或溶液形式混合得到。

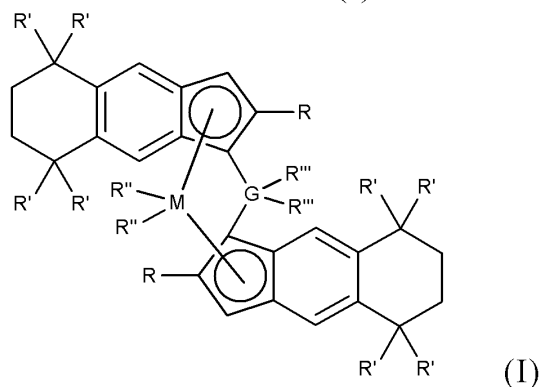
10、一种丙烯基共聚物，优选权利要求1-4中任一项所述的丙烯基共聚物的制备方法，其特征在于，该方法包括：

30 (A) 使主催化剂、助催化剂进行预接触，以在与聚合反应器连接的管线中原位形成在溶剂中的离子型催化剂均相溶液；和

(B) 将步骤(A)得到的所述离子型催化剂均相溶液经所述与聚

合反应器连接的管线送入所述聚合反应器，与丙烯单体、一种或多种共聚单体、任选的氢接触，进行烯烃聚合，得到所述丙烯基共聚物。

11、权利要求 10 所述的丙烯基共聚物的制备方法，其中，所述主催化剂为茂金属催化剂；优选为选自式(I)所示化合物中的至少一种；



式(I)中，M 为选自钛、锆或铪的金属；

G 为碳、硅、锗、锡或铅；

每一 R 和 R' 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基；每一 R'' 各自独立地选自氢原子、卤原子、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₂₀ 烷氧基或 C₆-C₂₀ 芳氧基基团，这些基团为直链、支链或环状的并任选地被卤原子、C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基、C₆-C₁₀ 芳基或 C₆-C₁₀ 芳氧基进一步取代；每一 R''' 各自独立地选自氢原子、C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₂₀ 烷氧基或 C₆-C₂₀ 芳氧基基团；优选地，每一 R 和 R' 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基；每一 R'' 各自独立地选自氢原子、卤原子、C₁-C₁₂ 烷基、C₁-C₁₂ 烷氧基或 C₆-C₁₂ 芳氧基基团，这些基团为直链、支链或环状的并任选地被卤原子、C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基、C₆-C₁₀ 芳基或 C₆-C₁₀ 芳氧基进一步取代；每一 R''' 各自独立地选自氢原子、C₁-C₁₂ 烷基、C₁-C₁₂ 烷氧基或 C₆-C₁₂ 芳氧基基团；更优选地，每一 R 和 R' 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C₁-C₁₂ 烷基；每一 R'' 各自独立地选自氢原子、卤原子、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基或 C₆-C₁₂ 芳氧基基团，这些基团为直链、支链或环状的并任选地被卤原子、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、C₆-C₁₀ 芳基或 C₆-C₁₀ 芳氧基进一步取代；每一 R''' 各自独立地选自氢原子、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基或 C₆-C₁₂ 芳氧基基团；进一步优选地，每一 R 和 R' 各自独立地选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基；每一 R'' 各自独立地选自氢原子、卤原子、C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 烷氧基或 C₆-C₈

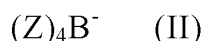
- 芳氧基基团, 这些基团为直链、支链或环状的并任选地被卤原子、C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 烷氧基、C₆-C₈ 芳基或 C₆-C₈ 芳氧基进一步取代; 每一 R''' 各自独立地选自氢原子、C₁-C₃ 烷基、C₁-C₃ 烷氧基或 C₆-C₈ 芳氧基基团; 和最优选地, 每一 R 和 R' 各自独立地选自甲基、异丙基或叔丁基; 每一 R'' 各自独立地选自氢原子、卤原子、甲基、乙基或丙基; 每一 R''' 各自独立地选自氢原子、甲基、乙基或丙基; 和/或

所述助催化剂包括含硼化合物类助催化剂和/或铝氧烷类助催化剂。

- 12、根据权利要求 10 或 11 所述的制备方法, 其中, 所述主催化剂与所述助催化剂自预接触伊始到进入聚合反应器所经过的管线长度 L 满足下述公式: $30 \times W/d^2 \leq L \leq 1000 \times W/d^2$, 其中 L 单位为 m, W 为主催化剂、助催化剂与溶剂的总流量, 单位为 kg/h, d 为管线内径, 单位为 mm; 优选地 L 满足下述公式: $40 \times W/d^2 \leq L \leq 900 \times W/d^2$, 更优选地 L 满足下述公式: $50 \times W/d^2 \leq L \leq 800 \times W/d^2$ 。

- 13、根据权利要求 10-12 任一项所述的制备方法, 其中, 所述主催化剂与助催化剂进行预接触的形式为主催化剂混合液与助催化剂混合液相混合, 所述主催化剂混合液为主催化剂与溶剂的混合物, 所述助催化剂混合液为助催化剂与溶剂的混合物。

- 14、根据权利要求 11 所述的制备方法, 其中, 所述含硼化合物类助催化剂包含式(II)所示的结构;



式(II)中, Z 为任选取代的苯基衍生物, 其中任选的取代基为 C₁-C₆ 卤代烷基或卤素基团;

- 优选地, 所述含硼化合物类助催化剂选自三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼化合物、N,N-二甲基环己基铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苄基铵四(五氟苯基)硼酸盐和 N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐中的一种或多种。

- 15、根据权利要求 10-14 中任意一项所述的制备方法, 其中, 所述溶剂为 C₄-C₂₀ 的直链、支链或环状的脂族烃中的至少一种; 优选为正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷、正庚烷、异庚烷、正辛烷、异辛烷、环戊烷和环己烷中的至少一种; 更优选为正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷、环戊烷和环己烷中的至

少一种；进一步优选为正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷、和环己烷中的至少一种。

16、根据权利要求 10-15 中任意一项所述的制备方法，其中，所述助催化剂与所述主催化剂中的中心金属原子 M 的摩尔比为 0.5:1~5:1，
5 优选为 1:1~2:1。

17、根据权利要求 10-16 中任意一项所述的制备方法，其中，预接触伊始后，向烯烃聚合体系中加入烷基铝；其中所述烷基铝加入所述管线中或加入所述聚合反应器中，优选加入所述管线中；

优选地所述烷基铝具有式(III)所示结构；

10
$$\text{AlR}_3 \quad (\text{III})$$

式(III)中，R 为 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基，优选为 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基，更优选为 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基；优选所述烷基铝为三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝和三异辛基铝中的至少一种；

优选地，所述烷基铝以烷基铝溶液形式加入，所述烷基铝溶液的
15 溶剂为 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 的直链、支链或环状的脂族烃，优选与预接触所用溶剂相同。

18、根据权利要求 10-17 中任意一项所述的制备方法，其中，所述烯烃聚合为本体均相聚合、超临界聚合、溶液聚合或近临界分散聚合，
优选溶液聚合；更优选地，所述溶液聚合的溶剂选自 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 的直链、
20 支链或环状的脂族烃中的至少一种；优选为正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷、正庚烷、异庚烷、正辛烷、异辛烷、环戊烷和环己烷中的至少一种；更优选为正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷、环戊烷和环己烷中的至少一种；进一步优选为异戊烷、正戊烷、正己烷、异己烷和环己烷中的至少一种；更优选地，
25 溶液聚合的溶剂与预接触所用溶剂相同。

19、根据权利要求 10-18 中任意一项所述的制备方法，其中，所述烯烃聚合的聚合温度在 $60\sim 150^\circ\text{C}$ 之间和聚合压力在 $0.1\sim 10\text{MPa}$ 之间。

20、权利要求 1-3 中任意一项所述的丙烯基共聚物用于制备聚丙烯组合物的用途，其中所述聚丙烯组合物包括聚丙烯和所述丙烯基共聚物；
30 物；优选地所述丙烯基共聚物用作聚丙烯结晶促进剂；或者作为聚丙烯材料改性剂，优选地作为聚丙烯材料的力学性能改性剂。