



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101835813 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 17

(21) 申请号 200880112969. 0

C08F 10/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 08. 20

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/957, 911 2007. 08. 24 US

EP 0284005 A2, 1988. 09. 28, 说明书第 4 页
倒数第 6 行—第 7 页倒数 6 行.

WO 00/52068 A1, 2000. 09. 08, 实施例 1 和 4.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2010. 04. 23

审查员 封志强

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2008/073678 2008. 08. 20

(87) PCT 申请的公布数据

W02009/029447 EN 2009. 03. 05

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 陈林枫 小理查德·E·坎贝尔

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 吴培善

(51) Int. Cl.

C08F 4/649 (2006. 01)

C08F 4/651 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 18 页

(54) 发明名称

不含硅烷的自限制催化剂组合物

(57) 摘要

本发明提供用于丙烯聚合的催化剂组合物。所述催化剂组合物包括一种或多种具有内部给电子体和一种或多种过渡金属化合物的 Ziegler-Natta 前催化剂组合物, 一种或多种含铝助催化剂, 和选择性控制剂 (SCA)。所述 SCA 为活性限制剂 (ALA) 和选择性决定剂 (SDA) 如非硅烷组分的混合物。本发明的催化剂组合物不含硅烷, 具有高催化活性和高立体选择性, 并且是自熄性的。

1. 催化剂组合物,其包括:

一种或多种 Ziegler-Natta 前催化剂组合物,其包含内部给电子体和一种或多种过渡金属化合物,其中所述内部给电子体选自二醚组分、琥珀酸酯组分、二元醇酯组分、和芳族二羧酸酯;

一种或多种含铝助催化剂;以及

选择性控制剂(SCA),其包含羧酸酯和选自二醚组分、琥珀酸酯组分、及其组合的非硅烷组分的混合物。

2. 权利要求 1 的催化剂组合物,其中所述羧酸酯为对乙氧基苯甲酸乙基酯。

3. 权利要求 1 的催化剂组合物,其中所述羧酸酯为 2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯。

4. 权利要求 1 的催化剂组合物,其中所述 SCA 包括对乙氧基苯甲酸乙基酯和 2,2,6,6-四甲基哌啶。

5. 权利要求 1 的催化剂组合物,其中所述 SCA 包括 2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯和脂族酯。

6. 权利要求 1 的催化剂组合物,其中所述 SCA 包括 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷和脂族酯。

7. 权利要求 1 的催化剂组合物,其包括铝和全部 SCA 的摩尔比为 0.5 : 1 至 4 : 1。

8. 权利要求 1 的催化剂组合物,其中所述催化剂组合物为自熄性的。

9. 权利要求 1 的催化剂组合物,其中所述羧酸酯是脂肪酸酯。

10. 权利要求 1 的催化剂组合物,其中所述羧酸酯是聚(亚烷基二醇)酯。

11. 权利要求 5 的催化剂组合物,其中所述脂族酯是脂肪酸酯。

12. 权利要求 5 的催化剂组合物,其中所述脂族酯是聚(亚烷基二醇)酯。

13. 权利要求 6 的催化剂组合物,其中所述脂族酯是脂肪酸酯。

14. 权利要求 6 的催化剂组合物,其中所述脂族酯是聚(亚烷基二醇)酯。

不含硅烷的自限制催化剂组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2007 年 8 月 24 日提交的美国临时专利申请 No. 60/957,911 的权益，该申请全部并入本文作为参考。

[0003] 背景

[0004] 本发明涉及用于聚合反应且特别是丙烯聚合的具有立体选择性的 Ziegler-Natta 催化剂组合物。

[0005] 已知为了提高选择性和全同立构规整度控制而将硅烷组分如烷氧基硅烷加入 Ziegler-Natta 催化剂体系中。这些选择性控制剂可以进一步包括活性限制剂 (activity limiting agent) 如芳族羧酸酯，以提供具有自限制性能的催化剂体系。然而，希望开发不需要烷氧基硅烷的具有改进的催化活性和改进的立体选择性的自限制 Ziegler-Natta 催化剂体系。

[0006] 概述

[0007] 本发明涉及具有高催化活性和高立体选择性的催化剂组合物，它是自熄性的且不含硅烷。本发明的催化剂组合物还得到具有高全同立构规整度的聚丙烯均聚物，或包含丙烯的聚合物。

[0008] 在一实施方式中，所述催化剂组合物包括一种或多种具有内部给电子体和一种或多种过渡金属化合物的 Ziegler-Natta 前催化剂 (procatalyst) 组合物，一种或多种含铝助催化剂，和选择性控制剂 (SCA)。所述 SCA 为活性限制剂 (ALA) 和选择性决定剂 (SDA, selectivity determining agent) 的混合物。在一实施方式中，ALA 为羧酸酯而 SDA 为非硅烷组分。所述催化剂组合物为自熄性的 (self-extinguishing)。

[0009] 在一实施方式中，所述内部给电子体可以为二醚组分、琥珀酸酯组分、二元醇酯、或芳族二羧酸酯。该内部给电子体和非硅烷组分可以相同或不同。

[0010] 所述羧酸酯可以是芳族羧酸酯、脂族酸的酯或脂肪酸酯。在一实施方式中，所述羧酸酯是对乙氧基苯甲酸乙基酯。所述非硅烷组分可以是二醚组分、琥珀酸酯组分或哌啶组分。合适的 SCA 的非限制性实例包括对乙氧基苯甲酸乙基酯 (ALA) 和 2,2,6,6-四甲基哌啶 (SDA) 的混合物；2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯 (SDA) 和脂族酯 (ALA) 的混合物；以及 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷 (SDA) 和脂族酯 (ALA) 的混合物。

[0011] 本发明提供了另一催化剂组合物。在一实施方式中，该催化剂组合物包括一种或多种具有内部给电子体和一种或多种过渡金属化合物的 Ziegler-Natta 前催化剂组合物，一种或多种含铝助催化剂，和选择性控制剂 (SCA)。SCA 是非酯组分 (ALA) 和非硅烷组分 (SDA) 的混合物。所述催化剂组合物是自熄性的。

[0012] 在一实施方式中，非酯组分为二醚组分如 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷 (ALA)。SCA 的非限制性实例是 2,2,6,6-四甲基哌啶 (SDA) 和 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷 (ALA) 的混合物。

[0013] 本发明提供了另一催化剂组合物。在一实施方式中，该催化剂组合物包括一种或多种具有内部给电子体和一种或多种过渡金属化合物的 Ziegler-Natta 前催化剂组合物，

一种或多种含铝的助催化剂,以及选择性控制剂(SCA)。SCA为第一非硅烷组分(SDA)和第二非硅烷组分(SDA)的混合物。所述催化剂组合物为自熄性的。

[0014] 在一实施方式中,第一非硅烷组分为2,2,6,6-四甲基哌啶,且第二非硅烷组分为2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯或2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷。在另一实施方式中,SCA可包括活性限制剂。ALA可以与第一非硅烷组分和/或第二非硅烷组分相同或相异。

[0015] 本发明提供了另一催化剂组合物。在一实施方式中,该催化剂组合物包括一种或多种具有内部给电子体和一种或多种过渡金属化合物的Ziegler-Natta前催化剂组合物,一种或多种含铝助催化剂,和选择性控制剂(SCA)。SCA是聚(亚烷基二醇)酯和非硅烷组分的混合物。所述催化剂组合物是自熄性的。

[0016] 在一实施方式中,聚(亚烷基二醇)酯为脂肪酸酯。

[0017] 在一实施方式中,非硅烷组分为二醚组分、琥珀酸酯组分和/或哌啶组分。在另一实施方式中,铝和全部SCA的摩尔比为约100:1至约0.5:1。

[0018] 在一实施方式中,本文公开的任何催化剂组合物可包括铝和全部SCA的摩尔比为0.5:1至4:1。

[0019] 本发明的优势是提供了改进的催化剂组合物。

[0020] 本发明的优势是提供了具有改进的立体选择性的催化剂组合物。

[0021] 本发明的优势是提供了具有提高的生产率的催化剂组合物。

[0022] 本发明的优势是提供了不含硅和/或不含硅烷组合物的自熄性的催化剂组合物。

[0023] 本发明的优势是提供了具有降低的反应器污染和降低的聚合物聚集的聚合方法。

[0024] 本发明的优势是生产了具有高的全同立构规整度和低的二甲苯可溶物的包含丙烯烯的聚合物。

[0025] 本发明的优势是提供了低气味或没有气味的基于丙烯的聚合物的催化剂组合物。

[0026] 详述

[0027] 本申请中的任何数值范围包括以1个单位增加的从下限值到上限值的所有数值,条件是在任意较低值与任意较高值之间存在至少2个单位的间隔。例如,如果记载组分、物理或其它性质,如分子量、熔体指数等是100~1000,意味着明确地列举了所有的单个数值,如100、101、102等,以及所有的子范围,如100~144、155~170、197~200等。对于包含小于1的数值或者包含大于1的分数(例如1.1、1.5等)的范围,适当时将1个单位看作0.0001、0.001、0.01或0.1。对于包含小于10(例如1~5)的个位数的范围,通常将1个单位看作0.1。这些仅仅是具体所意指的内容的示例,并且所列举的最低值与最高值之间的数值的所有可能组合都被认为清楚记载在本申请中。如本申请中讨论的,数值范围的描述涉及组分的密度、组分的重量百分比,损耗角正切(tan delta),分子量和其他性质。

[0028] 本申请使用的术语“组合物”包括构成该组合物的材料混合物,以及由该组合物的材料形成的反应产物与分解产物。

[0029] 本申请使用的术语“聚合物”指通过相同类型或不同类型的单体聚合制备的高分子化合物。因此通用的术语聚合物包括术语均聚物和下文定义的术语互聚物,均聚物通常用来指仅由一种类型的单体制备的聚合物。

[0030] 如上所述,本申请使用的术语“互聚物”指通过至少两种不同单体聚合制备的聚合物。因此通用的术语互聚物包括共聚物(通常用来指由两种不同单体制备的聚合物),和

由多于两种的不同单体制备的聚合物。

[0031] 本申请使用的术语“共混物”或“聚合物共混物”指两种或更多种聚合物的组合物。该共混物可以是溶混的或不溶混的。该共混物可以是相分离的或非相分离的。根据透射电子显微镜法测定,该共混物可以含有或不含一种或多种畴构造 (domain configuration)。

[0032] 本发明的催化剂组合物包含 Ziegler-Natta 前催化剂组合物、助催化剂和选择性控制剂 (SCA),在下文将各自详细地进行讨论。正如本领域众所周知的,在本发明的催化剂组合物中可以使用任何常规的 Ziegler-Natta 前催化剂。在一实施方式中,该 Ziegler-Natta 前催化剂组合物包含过渡金属化合物和 2 族金属化合物。该过渡金属化合物可以由过渡金属化合物衍生的固体络合物,例如钛 -、锆 -、铬 - 或钒 - 的烃基氧化物、烃化物 (hydrocarbyls)、卤化物,或它们的混合物。

[0033] 过渡金属化合物的通式为 TrX_x ,其中 Tr 为过渡金属,X 为卤素或 C_{1-10} 烃氧基或烷基,x 为与 2 族金属化合物结合的化合物中该 X 基团的数量。Tr 可以为 4、5 或 6 族金属。在一实施方式中,Tr 为 4 族金属,如钛。X 可以为氯、溴、 C_{1-4} 烷氧基或苯氧基,或它们的混合物。在一实施方式中,X 为氯。

[0034] 可以用于形成 Ziegler-Natta 前催化剂组合物的合适的过渡金属化合物的非限制性实例为 TiCl_4 、 ZrCl_4 、 TiBr_4 、 TiCl_3 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 。也可以使用这些过渡金属化合物的混合物。对过渡金属化合物的数量没有限制,只要存在至少一种过渡金属化合物。在一实施方式中,该过渡金属化合物为钛化合物。

[0035] 合适的 2 族金属化合物的非限制性实例包括卤化镁、二烷氧基镁、烷氧基卤化镁、卤氧化镁、二烷基镁、氧化镁、氢氧化镁和镁的羧酸盐。在一实施方式中,该 2 族金属化合物为二氯化镁。

[0036] 在另外的实施方式中,Ziegler-Natta 前催化剂组合物为承载于镁化合物上的钛部分的混合物或者以其它方式源自镁化合物的钛部分的混合物。合适的镁化合物包括无水氯化镁、氯化镁加合物、二烷氧基镁或芳氧基镁,或者羧化的二烷氧基镁或芳氧基镁。在一实施方式中,该镁化合物为二 (C_{1-4}) 烷氧基镁如二乙氧基镁。

[0037] 合适的钛部分的非限制性实例包括烷氧基钛、芳氧基钛和 / 或卤化钛。用于制备 Ziegler-Natta 前催化剂组合物的化合物包括一种或多种镁 - 二 (C_{1-4}) 烷氧化物、二卤化镁、烷氧基卤化镁、或其混合物,和一种或多种四 (C_{1-4}) 烷氧基钛、四卤化镁、(C_{1-4}) 烷氧基卤化镁、或其混合物。

[0038] 如本领域众所周知的,可以使用前体组合物制备 Ziegler-Natta 前催化剂组合物。该前体组合物可以通过前述混合的镁化合物、钛化合物、或其混合物的氯化制备,并且可以包括使用一种或多种称为“剪取剂 (clipping agent)”的化合物,该剪取剂通过固 / 固复分解 (metathesis) 帮助形成或稳定特定的组合物。合适的剪取剂的非限制性实例包括三烷基硼酸酯,特别是三乙基硼酸酯;酚类化合物,特别是间甲酚;以及硅烷。

[0039] 在一实施方式中,前体组合物为通式 $\text{Mg}_d\text{Ti}(\text{OR}_e)_f\text{X}_g$ 的混合镁 / 钛化合物,其中 R_e 为具有 1-14 个碳原子的脂族或芳族烃基或 COR' (其中 R' 为具有 1-14 个碳原子的脂族或芳族烃基); OR_e 基团各自相同或不同;X 独立地为氯、溴或碘;d 为 0.5-56,或 2-4,或 3;f 为 2-116,或 5-15;以及 g 为 0.5-116,或 1-3,或 2。该前体可以通过从制备该前体中所用

的反应混合物中除去醇、经过受控沉淀制备。在一实施方式中,反应介质包括芳族液体(特别是氯化的芳族化合物如氯苯)和链烷醇(特别是乙醇)及无机氯化剂的混合物。合适的无机氯化剂包括硅、铝和钛的氯衍生物,如四氯化钛或三氯化钛,特别是四氯化钛。从氯化反应使用的溶液除去链烷醇导致该固态的前体沉淀,具有期望的形态和表面积。此外,产生的前体粒度特别均匀,并且耐受颗粒的崩碎以及所得前催化剂的分解。

[0040] 该前体接下来通过进一步与无机卤化物(优选卤化钛化合物)反应(卤化反应),结合内部给电子体,转化为固体前催化剂。如果没有结合足够量的前体,则可以在卤化之前、之中或之后单独加入给电子体。该步骤可以重复一次或多次,任选在额外的添加剂或助剂存在下进行,以及用脂族溶剂洗涤最后的固体产物。任何制备、回收和存放固体前催化剂的方法在本申请中均是适宜的。

[0041] 卤化前体的一种适宜的方法是在高温下使该前体和四价钛卤化物反应,任选在烃或卤代烃稀释剂存在下进行。优选的四价钛卤化物是四氯化钛。在制备烯烃聚合用前催化剂中使用的任选的烃或卤代烃溶剂优选含有至多且包括 12 个碳原子,或者至多且包括 9 个碳原子。示例性的烃包括戊烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯、其他烷基苯、和十氢化萘。示例性的脂族卤代烃包括二氯甲烷、二溴甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二溴乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯环己烷、二氯一氟甲烷和四氯辛烷。示例性的芳族卤代烃包括氯苯、溴苯、二氯苯和氯甲苯。脂族卤代烃可以是含有至少两个氯取代基的化合物,例如四氯化碳或 1,1,2-三氯乙烷。芳族卤代烃可以是氯苯或邻氯甲苯。

[0042] 卤化反应可以重复一次或多次,任选在卤化反应和随后的卤化反应之间用惰性液体如脂族烃或芳族烃或卤代烃洗涤。另外,任选可以采用一次或多次萃取以除去不稳定物质,特别是 TiCl_4 ,所述萃取包括和惰性液体稀释剂(特别是脂族烃或芳族烃或卤代烃)接触,特别是在大于 100°C ,或大于 110°C 的高温下进行。

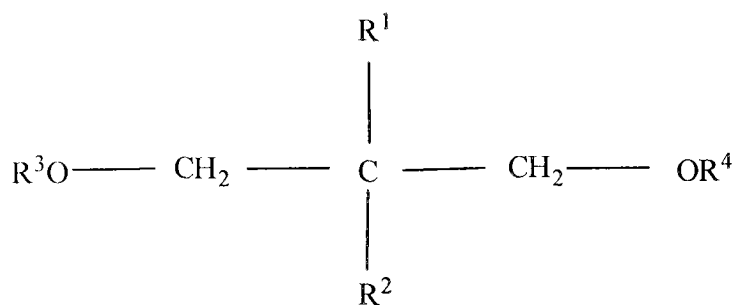
[0043] 在一实施方式中,Ziegler-Natta 前催化剂组合物包括由以下方法获得的固体催化剂组分:(i) 将二烷氧基镁悬浮于常温下为液态的芳族烃或卤代烃中,(ii) 使二烷氧基镁与卤化钛接触,以及进一步(iii) 将所得的组合物第二次与卤化钛接触,并且在(ii) 中用卤化钛处理的过程中的某些点使二烷氧基镁与芳族二羧酸的二酯接触。

[0044] 在一实施方式中,Ziegler-Natta 前催化剂组合物包括由以下方法获得的固体催化剂组分:(i) 将通式 $\text{Mg}_d\text{Ti}(\text{OR}_e)_f\text{X}_g$ 的混合镁/钛化合物悬浮于常温下为液态的芳族烃或卤代烃中,(ii) 使二烷氧基镁与卤化钛接触,以及进一步(iii) 将所得的组合物第二次与卤化钛接触,并且在(ii) 中用卤化钛处理的过程中的某些点使二烷氧基镁与芳族二羧酸的二酯接触。

[0045] Ziegler-Natta 前催化剂组合物包含内部给电子体。该内部给电子体提供立构规整度控制和催化剂微晶尺寸。合适的内部给电子体的非限制性实例包括琥珀酸酯、二醚、二元醇酯和芳族二羧酸酯。

[0046] 在一实施方式中,所述二醚为二烷基二醚化合物并由下式表示:

[0047]



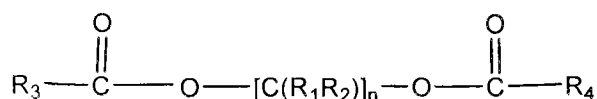
[0048] 其中 R^1 至 R^4 彼此独立地为具有至多 20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基,其可以任选含有 14、15、16 或 17 族的杂原子, R^1 和 R^2 可以为氢原子。二烷基醚可以是直链或支化的,并且可以包含一种或多种以下的基团:具有 1-18 个碳原子的烷基、脂环族基团、芳基、烷基芳基或芳基烷基,和氢。合适的二烷基二醚化合物的非限制性实例包括二甲基二醚,二乙基二醚,二丁基二醚,甲基乙基二醚,甲基丁基二醚,甲基环己基二醚,2,2-二甲基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二正丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2-乙基-2-正丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2-正丙基-2-环戊基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二甲基-1,3-二乙氧基丙烷和 2-正丙基-2-环己基-1,3-二乙氧基丙烷,2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷,2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷,2-正丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷,2-苯基-1,3-二乙氧基丙烷,2-枯基-1,3-二乙氧基丙烷,2-(2-苯基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷,2-(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷,2-(对氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷,2-(二苯基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷,2-(1-萘基)-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-氟苯基-1,3-二甲氧基丙烷,2-(1-十氢萘基)-1,3-二甲氧基丙烷,2-(对叔丁基苯基)-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二环己基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二正丙基-1,3-二甲氧基丙烷,2-甲基-2-正丙基-1,3-二甲氧基丙烷,2-甲基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷,2-甲基-2-乙基-1,3-二甲氧基丙烷,2-甲基-2-正丙基-1,3-二甲氧基丙烷,2-甲基-2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷,2-甲基-2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二(对氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷,2-甲基-2-异丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2-甲基-2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷,2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二苯基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二苄基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二(环己基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二异丁基-1,3-二乙氧基丙烷,2,2-二异丁基-1,3-二丁氧基丙烷,2-异丁基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二叔丁基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二新戊基-1,3-二甲氧基丙烷,2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷,2-苯基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷,2-环己基-2-环己基甲基-1,3-二甲氧基丙烷,2-异丙基-2-(3,7-二甲基)辛基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二异丙基-1,3-二甲氧基丙烷,2-异丙基-2-环己基甲基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二异戊基-1,3-二甲氧基丙烷,2-异丙基-2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷,2-异丙基-2-环戊基-1,3-二甲氧基丙烷,2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷,2-正庚基-2-正戊基-1,3-二甲氧基丙烷,9,9-二(甲氧基甲基)芴,和 1-乙氧基-2-正戊氧基苯。在一实施方式中,该内部给电子体为 1-乙氧基-2-正戊氧基苯。

[0049] 在一实施方式中,该内部给体为琥珀酸酯组分。琥珀酸酯组分可包括一个或多个以下基团:直链或支化的烷基、链烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基,任选含有杂原

子。可以经由 2- 位碳原子或 3- 位碳原子之一或两者形成一个或多个环结构。合适的琥珀酸酯的非限制性实例包括二乙基 2,3- 二 (三甲基甲硅烷基) 琥珀酸酯, 二乙基 2,2- 仲丁基 -3- 甲基琥珀酸酯, 二乙基 2-(3,3,3- 三氟丙基) -3- 甲基琥珀酸酯, 二乙基 2,3- 二 (2- 乙基丁基) 琥珀酸酯, 二乙基 2,3- 二乙基 -2- 异丙基琥珀酸酯, 二乙基 2,3- 二异丙基 -2 甲基琥珀酸酯, 二乙基 2,3- 二环己基 -2- 甲基琥珀酸酯, 二乙基 2,3- 二苄基琥珀酸酯, 2,3- 二异丙基琥珀酸二乙基酯, 二乙基 2,3- 二 (环己基甲基) 琥珀酸酯, 二乙基 2,3- 二叔丁基琥珀酸酯, 二乙基 2,3- 二异丁基琥珀酸酯, 二乙基 2,3- 二新戊基琥珀酸酯, 二乙基 2,3- 二异戊基琥珀酸酯, 二乙基 2,3- 二 (1- 三氟甲基乙基) 琥珀酸酯, 二乙基 2,3- 二 (9- 芴基) 琥珀酸酯, 二乙基 2- 异丙基 -3- 异丁基琥珀酸酯, 二乙基 2- 叔丁基 -3- 异丙基琥珀酸酯, 二乙基 2- 异丙基 -3- 环己基琥珀酸酯, 二乙基 2- 异戊基 -3- 环己基琥珀酸酯, 二乙基 2- 环己基 -3- 环戊基琥珀酸酯, 二乙基 2,2,3,3- 四甲基琥珀酸酯, 二乙基 2,2,3,3- 四乙基琥珀酸酯, 二乙基 2,2,3,3- 四正丙基琥珀酸酯, 二乙基 2,3- 二乙基 -2,3- 二异丙基琥珀酸酯, 二异丁基 2,3- 二 (三甲基甲硅烷基) 琥珀酸酯, 二异丁基 2- 仲丁基 -3- 甲基琥珀酸酯, 二异丁基 2-(3,3,3- 三氟丙基) -3- 甲基琥珀酸酯, 二异丁基 2,3- 二 (2- 乙基丁基) 琥珀酸酯, 二异丁基 2,3- 二乙基 -2- 异丙基琥珀酸酯, 二异丁基 2,3- 二异丙基 -2- 甲基琥珀酸酯, 二异丁基 2,3- 二环己基 -2- 甲基琥珀酸酯, 二异丁基 2,3- 二苄基琥珀酸酯, 二异丁基 2,3- 二异丙基琥珀酸酯, 二异丁基 2,3- 二 (环己基甲基) 琥珀酸酯, 二异丁基 2,3- 二叔丁基琥珀酸酯, 二异丁基 2,3- 二异丁基琥珀酸酯, 二异丁基 2,3- 二新戊基琥珀酸酯, 二异丁基 2,3- 二异戊基琥珀酸酯, 二异丁基 2,3- 二 (1,1,1- 三氟 -2- 丙基) 琥珀酸酯, 二异丁基 2,3- 正丙基琥珀酸酯, 二异丁基 2,3- 二 (9- 芴基) 琥珀酸酯, 二异丁基 2- 异丙基 -3- 异丁基琥珀酸酯, 二异丁基 2- 叔丁基 -3- 异丙基琥珀酸酯, 二异丁基 2- 异丙基 -3- 环己基琥珀酸酯, 二异丁基 2- 异戊基 -3- 环己基琥珀酸酯, 二异丁基 2- 正丙基 -3 (环己基甲基) 琥珀酸酯, 二异丁基 2- 环己基 -3- 环戊基琥珀酸酯, 二异丁基 2,2,3,3- 四甲基琥珀酸酯, 二异丁基 2,2,3,3- 四乙基琥珀酸酯, 二异丁基 2,2,3,3- 四正丙基琥珀酸酯, 二异丁基 2,3- 二乙基 -2,3- 二异丙基琥珀酸酯, 二新戊基 2,3- 二 (三甲基甲硅烷基) 琥珀酸酯, 二新戊基 2,2- 二仲丁基 -3- 甲基琥珀酸酯, 二新戊基 2-(3,3,3- 三氟丙基) -3- 甲基琥珀酸酯, 二新戊基 2,3- 二 (2- 乙基丁基) 琥珀酸酯, 二新戊基 2,3- 二乙基 -2- 异丙基琥珀酸酯, 二新戊基 2,3- 二异丙基 -2- 甲基琥珀酸酯, 二新戊基 2,3- 二环己基 -2- 甲基琥珀酸酯, 二新戊基 2,3- 二苄基琥珀酸酯, 二新戊基 2,3- 二异丙基琥珀酸酯, 二新戊基 2,3- 二 (环己基甲基) 琥珀酸酯, 二新戊基 2,3- 二叔丁基琥珀酸酯, 二新戊基 2,3- 二异丁基琥珀酸酯, 二新戊基 2,3- 二新戊基琥珀酸酯, 二新戊基 2,3- 二异戊基琥珀酸酯, 二新戊基 2,3- 二 (1,1,1- 三氟 -2- 丙基) 琥珀酸酯, 二新戊基 2,3- 正丙基琥珀酸酯, 二新戊基 2,3- 二 (9- 芴基) 琥珀酸酯, 二新戊基 2- 异丙基 -3- 异丁基琥珀酸酯, 二新戊基 2- 叔丁基 -3- 异丙基琥珀酸酯, 二新戊基 2- 异丙基 -3- 环己基琥珀酸酯, 二新戊基 2- 异戊基 -3- 环己基琥珀酸酯, 二新戊基 2- 正丙基 -3 (环己基甲基) 琥珀酸酯, 二新戊基 2- 环己基 -3- 环戊基琥珀酸酯, 二新戊基 2,2,3,3- 四甲基琥珀酸酯, 二新戊基 2,2,3,3- 四乙基琥珀酸酯, 二新戊基 2,2,3,3- 四正丙基琥珀酸酯, 二新戊基 2,3- 二乙基 -2,3- 二异丙基琥珀酸酯, 二乙基 1,2- 环己烷二羧酸酯, 和二乙基降冰片烯 -2,3- 二羧酸酯。在一实施方式中, 该内部给电子体为 2,3- 二异丙基琥珀酸二乙基酯。

[0050] 在一实施方式中,所述内部给体为二元醇酯。该二元醇酯由下式表示:

[0051]



[0052] 其中 R_1 至 R_4 彼此独立地为具有至多 20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基,其可以任选含有 14、15、16 或 17 族的杂原子, R_1 和 R_2 可以为氢原子; n 为整数 1-6。在另一实施方式中, R_3 和 / 或 R_4 为苯基或取代苯基。合适的二烷基二醚化合物的非限制性实例包括 1,2-丙二醇二苯甲酸酯,1,2-丙二醇二(对氯苯甲酸酯),1,2-丙二醇二(间氯苯甲酸酯),1,2-丙二醇二(对溴苯甲酸酯),1,2-丙二醇二(邻溴苯甲酸酯),1,2-丙二醇二(对甲基苯甲酸酯),1,2-丙二醇二(对叔丁基苯甲酸酯),1,2-丙二醇二(对丁基苯甲酸酯),2-甲基-1,2-丙二醇二苯甲酸酯,2-甲基-1,2-丙二醇二(对氯苯甲酸酯),2-甲基-1,2-丙二醇二(间氯苯甲酸酯),2-甲基-1,2-丙二醇二(对溴苯甲酸酯),2-甲基-1,2-丙二醇二(邻溴苯甲酸酯),2-甲基-1,2-丙二醇二(对甲基苯甲酸酯),2-甲基-1,2-丙二醇二(对叔丁基苯甲酸酯),2-甲基-1,2-丙二醇二(对丁基苯甲酸酯),1,3-丙二醇二苯甲酸酯,2-甲基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯,2-乙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯,2-正丙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯,2-正丁基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯,2,2-二甲基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯,(R)-1-苯基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯,(S)-1-苯基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯,1,3-二苯基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯,2-甲基-1,3-二苯基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯,2,2-二甲基-1,3-二苯基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯,2-乙基-1,3-二(叔丁基)-1,3-丙二醇二苯甲酸酯,2-正丁基-2-乙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯,2,2-二乙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯,2-二甲氧基甲基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯,2-甲基-2-正丙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯,2-异戊基-2-异丙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯,2-异戊基-2-异丙基-1,3-丙二醇二(对氯苯甲酸酯),2-异戊基-2-异丙基-1,3-丙二醇二(间氯苯甲酸酯),2-异戊基-2-异丙基-1,3-丙二醇二(对甲氧基苯甲酸酯),2-异戊基-2-异丙基-1,3-丙二醇二(对甲基苯甲酸酯),2,2-二异丁基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯,1,3-二异丙基-1,3-丙二醇二(4-正丁基苯甲酸酯),2-乙基-2-甲基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯,2,2-二甲基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯,1,2-丁二醇二苯甲酸酯,2-甲基-1,3-丁二醇二苯甲酸酯,2,3-二甲基-1,2-丁二醇二苯甲酸酯,2,3-二甲基-1,2-丁二醇二(对氯苯甲酸酯),2,3,3-三甲基-1,2-丁二醇二苯甲酸酯,2,3,3-三甲基-1,3-丁二醇二(对氯苯甲酸酯),1,2-丁二醇二(对氯苯甲酸酯),2,3-丁二醇二苯甲酸酯,2,3-丁二醇二(邻溴苯甲酸酯),2,3-丁二醇二(甲基苯甲酸酯),2,3-丁二醇二(间氯苯甲酸酯),2-甲基-2,3-丁二醇二苯甲酸酯,2-甲基-2,3-丁二醇二(邻溴苯甲酸酯),2-甲基-2,3-丁二醇二(甲基苯甲酸酯),2-甲基-2,3-丁二醇二(间氯苯甲酸酯),2,3-二甲基-2,3-丁二醇二苯甲酸酯,2,3-二甲基-2,3-丁二醇二(邻溴苯甲酸酯),2,3-二甲基-2,3-丁二醇二(甲基苯甲酸酯),2,3-二甲基-2,3-丁二醇二(间氯苯甲酸酯),2-甲基-1-苯基-1,3-丁二醇二苯甲酸酯,1,4-丁二醇二苯甲酸酯,2,3-二异丙基-1,3-丁二醇二苯甲酸酯,2,3-二甲基-1,4-丁二醇二苯甲酸酯,2,3-二乙基-1,4-丁二醇二苯甲酸酯,2,3-二丁基-1,4-丁二醇二苯甲酸酯,4,4,4-三氟-1-(2-萘基)-1,3-丁二醇二苯甲酸酯,2,3-戊二醇二苯甲酸酯,2-甲基-2,3-戊二醇二苯甲酸酯,3-甲基-2,3-戊二醇二苯甲酸酯,4-甲基-2,3-戊二醇二苯甲酸酯,2,3-二甲基-2,3-戊

二醇二苯甲酸酯,2,4-二甲基-2,3-戊二醇二苯甲酸酯,3,4-二甲基-2,3-戊二醇二苯甲酸酯,4,4-二甲基-2,3-戊二醇二苯甲酸酯,2,3,4-三甲基-2,3-戊二醇二苯甲酸酯,2,4,4-三甲基-2,3-戊二醇二苯甲酸酯,3,4,4-三甲基-2,3-戊二醇二苯甲酸酯,2,3,4,4-四甲基-2,3-戊二醇二苯甲酸酯,3-乙基-2,3-戊二醇二苯甲酸酯,3-乙基-2-甲基-2,3-戊二醇二苯甲酸酯,3-乙基-2,4-二甲基-2,3-戊二醇二苯甲酸酯,3-乙基-2,4,4-三甲基-2,3-戊二醇二苯甲酸酯,2,4-戊二醇二苯甲酸酯,3-甲基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯,3-乙基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯,3-正丙基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯,3-正丁基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯,3,3-二甲基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯,(2S,4S)-(+)-2,4-戊二醇二苯甲酸酯,(2R,4R)-(+)-2,4-戊二醇二苯甲酸酯,2,4-戊二醇二(对氯苯甲酸酯),2,4-戊二醇二(间氯苯甲酸酯),2,4-戊二醇二(对溴苯甲酸酯),2,4-戊二醇二(邻溴苯甲酸酯),2,4-戊二醇二(对甲基苯甲酸酯),2,4-戊二醇二(对叔丁基苯甲酸酯),2,4-戊二醇二(对正丁基苯甲酸酯),2-甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯,2-甲基-1,3-戊二醇二(对氯苯甲酸酯),2-甲基-1,3-戊二醇二(对甲基苯甲酸酯),2-正丁基-1,3-戊二醇二(对甲基苯甲酸酯),2-甲基-1,3-戊二醇二(对叔丁基苯甲酸酯),2,2-二甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯,2-乙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯,2-正丁基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯,2-烯丙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯,2-甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯,2-乙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯,2-正丙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯,2-正丁基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯,1,3-戊二醇二(对氯苯甲酸酯),1,3-戊二醇二(间氯苯甲酸酯),1,3-戊二醇二(对溴苯甲酸酯),1,3-戊二醇二(邻溴苯甲酸酯),1,3-戊二醇二(对甲基苯甲酸酯),1,3-戊二醇二(对叔丁基苯甲酸酯),1,3-戊二醇二(对正丁基苯甲酸酯),2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯,3-甲基-1-三氟甲基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯,2,4-戊二醇二(对氟甲基苯甲酸酯),2,4-戊二醇二(2-呋喃羧酸酯),3-正丁基-3-甲基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯,2,2-二甲基-1,5-戊二醇二苯甲酸酯,1,5-二苯基-1,5-戊二醇二苯甲酸酯,2,3-己二醇二苯甲酸酯,2-甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,3-甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,4-甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,5-甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,2,3-二甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,2,4-二甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,2,5-二甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,3,4-二甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,3,5-二甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,4,4-二甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,4,5-二甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,5,5-二甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,2,3,4-三甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,2,3,5-三甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,2,4,4-三甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,2,4,5-三甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,2,5,5-三甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,3,4,4-三甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,3,4,5-三甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,3,5,5-三甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,2,3,4,4-四甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,2,3,4,5-四甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,2,3,5,5-四甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,3-乙基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,3-正丙基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,3-异丙基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,4-乙基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,3-乙基-2-甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,4-乙基-2-甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,2-甲基-3-正丙基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,4-乙基-3-甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,3,4-二乙基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,4-乙基-3-正丙基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,3-乙基-2,4-二甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,3-乙基-2,5-二甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,3-乙基-2,4,4-三甲基-2,

3-己二醇二苯甲酸酯 3-乙基-2,4,5-三甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,2,5-二甲基-3-正丙基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,2,4,4-三甲基-3-正丙基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,2,5,5-三甲基-3-正丙基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,2,4,5-三甲基-3-正丙基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,3,4-二乙基-2-甲基-2,3-己二醇二苯甲酸酯,2-乙基-1,3-己二醇二苯甲酸酯,2-正丙基-1,3-己二醇二苯甲酸酯,2-正丁基-1,3-己二醇二苯甲酸酯,4-乙基-1,3-己二醇二苯甲酸酯,4-甲基-1,3-己二醇二苯甲酸酯,3-甲基-1,3-己二醇二苯甲酸酯,3-乙基-1,3-己二醇二苯甲酸酯,2,2,4,6,6-五甲基-3,5-己二醇二苯甲酸酯,2,5-己二醇二苯甲酸酯,2,5-二甲基-2,5-己二醇二苯甲酸酯,2,5-二甲基-己-3-炔-2,5-二醇二苯甲酸酯,己-3-炔-2,5-二醇二苯甲酸酯(T),己-3-炔-2,5-二醇二苯甲酸酯(S),己-3-炔-2,5-二醇二(2-呋喃羧酸酯),3,4-二正丁基-1,6-己二醇二苯甲酸酯,1,6-己二醇二苯甲酸酯,庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,2-甲基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,3-甲基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,4-甲基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,5-甲基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,6-甲基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,3-乙基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,4-乙基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,5-乙基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,6-乙基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,3-正丙基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,4-正丙基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,5-正丙基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,6-正丙基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,3-正丁基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,4-正丁基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,5-正丁基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,6-正丁基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,3,5-二甲基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,3,5-二乙基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,3,5-二正丙基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,3,5-二正丁基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,3,3-二甲基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,3,3-二乙基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,3,3-二正丙基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,3,3-二正丁基-庚-6-烯-2,4-二醇二苯甲酸酯,3,5-庚二醇二苯甲酸酯,2-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,3-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,4-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,5-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,6-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,3-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,5-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,3-正丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,4-正丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,3-正丁基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,2,3-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,2,4-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,2,5-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,2,6-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,3,3-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,4,4-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,6,6-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,3,4-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,3,5-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,3,6-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,4,5-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,4,6-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,4,4-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,6,6-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,3-乙基-2-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,4-乙基-2-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,5-乙基-2-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,3-乙基-3-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,4-乙基-3-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,5-乙基-3-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,3-乙基-4-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,4-乙基-4-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,5-乙基-4-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,2-甲基-3-正丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,2-甲基-4-正丙基-3,5-庚二醇二苯

甲酸酯,2-甲基-5-正丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,3-甲基-3-正丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,3-甲基-4-正丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,3-甲基-5-正丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,4-甲基-3-正丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,4-甲基-4-正丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,4-甲基-5-正丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,6-甲基-2,4-庚二醇二(对氯苯甲酸酯),6-甲基-2,4-庚二醇二(对甲基苯甲酸酯),6-甲基-2,4-庚二醇二(间甲基苯甲酸酯),3,6-二甲基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯,2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯,2,6-二甲基-2,6-庚二醇二苯甲酸酯,4-甲基-3,5-辛二醇二苯甲酸酯,4-乙基-3,5-辛二醇二苯甲酸酯,4-正丙基-3,5-辛二醇二苯甲酸酯,5-正丙基-3,5-辛二醇二苯甲酸酯,4-正丁基-3,5-辛二醇二苯甲酸酯,4,4-二甲基-3,5-辛二醇二苯甲酸酯,4,4-二乙基-3,5-辛二醇二苯甲酸酯,4,4-二正丙基-3,5-辛二醇二苯甲酸酯,4-乙基-4-甲基-3,5-辛二醇二苯甲酸酯,3-苯基-3,5-辛二醇二苯甲酸酯,3-乙基-2-甲基-3,5-辛二醇二苯甲酸酯,4-乙基-2-甲基-3,5-辛二醇二苯甲酸酯,5-乙基-2-甲基-3,5-辛二醇二苯甲酸酯,6-乙基-2-甲基-3,5-辛二醇二苯甲酸酯,5-甲基-4,6-壬二醇二苯甲酸酯,5-乙基-4,6-壬二醇二苯甲酸酯,5-正丙基-4,6-壬二醇二苯甲酸酯,5-正丁基-4,6-壬二醇二苯甲酸酯,5,5-二甲基-4,6-壬二醇二苯甲酸酯,5,5-二乙基-4,6-壬二醇二苯甲酸酯,5,5-二正丙基-4,6-壬二醇二苯甲酸酯,5,5-二正丁基-4,6-壬二醇二苯甲酸酯,4-乙基-5-甲基-4,6-壬二醇二苯甲酸酯,5-苯基-4,6-壬二醇二苯甲酸酯,4,6-壬二醇二苯甲酸酯,1,1-环己烷二甲醇二苯甲酸酯,1,2-环己二醇二苯甲酸酯,1,3-环己二醇二苯甲酸酯,1,4-环己二醇二苯甲酸酯,1,1-二(苯酰氧基乙基)环己烷,1,4-二(苯酰氧基甲基)环己烷,1,1-二(苯酰氧基甲基)-3-环己烯,9,9-二(苯酰氧基甲基)芴,9,9-二((间甲氧基苯酰氧基)甲基)芴,9,9-二((间氯苯酰氧基)甲基)芴,9,9-二((对氯苯酰氧基)甲基)芴,9,9-芴二甲醇二苯甲酸酯,1,2-亚苯基二苯甲酸酯,1,3-亚苯基二苯甲酸酯,1,4-亚苯基二苯甲酸酯,2,2'-亚联苯基二苯甲酸酯,二(2-苯酰氧基萘基)甲烷,1,2-二甲苯二醇二苯甲酸酯,1,3-二甲苯二醇二苯甲酸酯,1,4-二甲苯二醇二苯甲酸酯,2,2'-联苯基二甲醇二苯甲酸酯,2,2'-联萘基二甲醇二苯甲酸酯,季戊四醇四苯甲酸酯,1,2,3-丙三醇三苯甲酸酯和前述物质的任意组合。

[0053] 在一实施方式中,该内部给体为芳族二羧酸酯。合适的芳族二羧酸酯的非限制性实例包括卤化物或酸酐或其(聚)烷基醚衍生物,特别是邻苯二甲酸或对苯二甲酸的 C_{2-8} 二烷基酯,邻苯二甲酰氯,邻苯二甲酸酐,和它们的 C_{1-4} (聚)烷基醚衍生物。在一实施方式中,该内部给电子体为二异丁基邻苯二甲酸酯。

[0054] Ziegler-Natta 前催化剂组合物还可包括惰性支持材料。该支持材料可以是不利地改变过渡金属化合物的催化性能的惰性固体。实例包括金属氧化物如氧化铝,和类金属氧化物如二氧化硅。

[0055] 和前述 Ziegler-Natta 前催化剂组合物一起使用的助催化剂为含铝组合物。合适的含铝组合物的非限制性实例包括有机铝化合物,如三烷基铝-,二烷基氢化铝-,烷基二氢化铝-,二烷基卤化铝-,烷基二卤化铝-,二烷基烷氧基铝-,和烷基二烷氧基铝-化合物,在各烷基或烷氧基中含有 1-10,或 1-6 个碳原子。在一实施方式中,所述助催化剂为 C_{1-4} 三烷基铝化合物,如三乙基铝(TEA)。铝和钛的摩尔比为 35 : 1 至 50 : 1。在一实施方式中,铝和钛的摩尔比为 45 : 1。

[0056] 所述催化剂组合物包括选择性控制剂 (SCA)。SCA 为 (i) 一种或多种活性限制剂 (ALA) 和 / 或 (ii) 一种或多种选择性决定剂 (SDA) 的混合物。本文使用的“活性限制剂”为当催化温度升到阈值之上时降低催化活性的组分。本文使用的“选择性限制剂”为提供选择性控制的组分。

[0057] 在一实施方式中, SDA 为非硅烷组分。本文使用的“非硅烷组分”是不包含 Si 原子或 Si-O 部分或烷氧基硅烷基团的分子或化合物。换言之, 非硅烷组分缺少或不含硅和 / 或烷氧基硅烷。当 SCA 为唯一的 SDA 非硅烷组分且 SDA 和钛之比为 5-50 : 1 时, 催化剂组合物产生基于丙烯的聚合物 (即聚丙烯均聚物), 其中二甲苯可溶物小于约 6wt%。

[0058] 在 Ziegler-Natta 催化剂体系中通常使用具有通式 $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{4-m}$ (I) 的硅烷组合物, 用于提高生产率和立体选择性。申请人惊讶地发现, 在本发明的自熄性 SCA 组合物中, SDA 改进了立体选择性和生产率, 而不需要烷氧基硅烷组分 (即 SCA 不含硅)。这个发现是有利的, 因为在自熄性催化剂组合物中催化剂的立体选择性和催化剂的生产率不再受限于添加基于硅烷的化合物。

[0059] 在一实施方式中, 非硅烷组分可以是二醚组分、琥珀酸酯组分、或哌啶组分。二醚组分可以是上面讨论的任意二烷基二醚。内部给体和 SCA 可以各自含有二醚组分, 该二醚组分相同或相异。在一实施方式中, 非硅烷组分为 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷。

[0060] 在一实施方式中, 非硅烷组分可以是琥珀酸酯组分。琥珀酸酯组分可以是本文前面讨论的任意琥珀酸酯。内部给体和 SCA 可各自含有琥珀酸酯组分, 该琥珀酸酯组分相同或相异。适合作为所述非硅烷组分的琥珀酸酯组分的非限制性实例为 2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯。

[0061] 在一实施方式中, 该非硅烷组分可以为哌啶组分。合适的哌啶化合物的非限制性实例包括 2,6-取代哌啶如 2,6-二甲基哌啶和 2,2,6,6-四甲基哌啶, 及 2,5-取代哌啶。在另一实施方式中, 该哌啶化合物为 2,2,6,6-四甲基哌啶。

[0062] SCA 还包括 ALA。ALA 可以是芳族羧酸酯、脂族酸的酯、或非酯组分。在一实施方式中, ALA 可以是芳族羧酸或其衍生物、脂族酯、或非酯组分。合适的芳族羧酸的非限制性实例包括芳族单羧酸的 C_{1-10} 烷基或环烷基酯。其合适的取代衍生物包括在芳环或酯基上被一个或多个含有 14、15、16 或 17 族的一个或多个杂原子 (特别是氧) 的取代基所取代的化合物。该取代基的实例包括 (聚) 烷基醚、环烷基醚、芳基醚、芳烷基醚、烷基硫醚、芳基硫醚、二烷基胺、二芳基胺、二芳烷基胺和三烷基硅烷基团。芳族羧酸酯可以是苯甲酸的 C_{1-20} 烷基酯及其 C_{1-20} (聚) 烷基醚衍生物, 其中所述烷基是未取代的或被一个或多个含有 14、15、16 或 17 族的一个或多个杂原子的取代基取代, 或 C_{1-4} 烷基苯甲酸酯及其 C_{1-4} 环的烷基化衍生物, 或者苯甲酸甲酯, 苯甲酸乙酯, 苯甲酸丙酯, 甲基对甲氧基苯甲酸酯, 甲基对乙氧基苯甲酸酯, 乙基对甲氧基苯甲酸酯, 和对乙氧基苯甲酸乙基酯。在一实施方式中, 该芳族单羧酸为对乙氧基苯甲酸乙基酯。

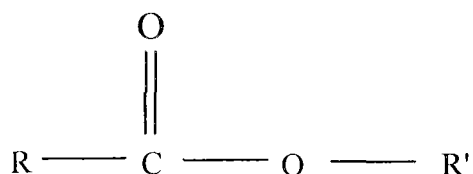
[0063] 在一实施方式中, ALA 为脂族酸的酯。该脂族酸的酯可以是脂肪酸酯, 可以是 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 脂族酸的酯, 可以是单酯或多 (二或更多) 酯, 可以是直链或支化的, 可以是饱和或不饱和的, 及其任意组合。该 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 脂族酸的酯也可以用含有 14、15、16 或 17 族的杂原子的取代基取代。合适的 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 脂族酸的酯的非限制性实例包括脂族 C_{4-30} 单羧酸的 C_{1-20} 烷基酯, 脂族 C_{8-20} 单羧酸的 C_{1-20} 烷基酯, 脂族 C_{4-20} 单羧酸和二羧酸的 C_{1-4} 烷基单酯和二酯,

脂族 C_{8-20} 单羧酸和二羧酸的 C_{1-4} 烷基酯, 以及 C_{2-100} (聚) 二醇或 C_{2-100} (聚) 二醇醚的 C_{4-20} 烷基单羧酸酯或多羧酸酯衍生物。在另外的实施方式中, 该 C_4-C_{30} 脂族酯可以为异丙基肉豆蔻酸酯, 和 / 或二正丁基癸二酸酯。

[0064] 在一实施方式中, ALA 为聚 (亚烷基二醇) 酯。合适的聚 (亚烷基二醇) 酯的非限制性实例包括 (聚) (亚烷基二醇) 单乙酸酯或二乙酸酯; (聚) (亚烷基二醇) 单肉豆蔻酸酯或二肉豆蔻酸酯; 脂肪酸酯如 (聚) (亚烷基二醇) 单月桂酸酯或二月桂酸酯; (聚) (亚烷基二醇) 单油酸酯或二油酸酯; 三乙酸甘油酯, C_{2-40} 脂族羧酸的甘油三酯; 聚 (乙二醇) 酯; 亚油酸、油酸、棕榈酸和硬脂酸的甘油酯, 及它们的混合物; 以及前述物质的任意组合。在另一实施方式中, 该脂肪酸酯为椰油脂肪酸酯, 可为购自 Chem Service, Inc., West Chester, PA 的 S-191。

[0065] 在一实施方式中, ALA 为非酯组分。本申请使用的“非酯组分”为不含酯官能团的分子或化合物。换言之, “非酯组分”不包含以下官能团:

[0066]



[0067] 在一实施方式中, 该非酯组分可以为二烷基二醚组分。二烷基二醚组分可以是任意前述的二烷基醚化合物。在一实施方式中, ALA 为 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷 (ALA)。

[0068] 在一实施方式中, 提供催化剂组合物。该催化剂组合物包括一种或多种具有内部给电子体和一种或多种过渡金属化合物的 Ziegler-Natta 前催化剂组合物, 一种或多种含铝助催化剂, 和选择性控制剂 (SCA)。所述内部给电子体可以是本文公开的任何内部给电子体。SCA 是羧酸酯 (ALA) 和非硅烷组分 (SDA) 的混合物。所述催化剂组合物是自熄性的。

[0069] SCA 可以包括本文前面公开的任何羧酸酯和一种或多种非硅烷组分。该羧酸酯可以是乙基-对乙氧基苯甲酸酯。含有羧酸酯和非硅烷组分的合适的 SCA 的非限制性实例包括对乙氧基苯甲酸乙基酯和 2,2,6,6-四甲基哌啶; 脂族酯 (如脂肪酸酯) 和 2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯; 以及脂族酯 (如脂肪酸酯) 和 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷。

[0070] 在一实施方式中, 提供另一种催化剂组合物。该催化剂组合物包括一种或多种具有内部给电子体和一种或多种过渡金属化合物的 Ziegler-Natta 前催化剂组合物, 一种或多种含铝助催化剂, 和选择性控制剂 (SCA)。所述内部给电子体可以是本文公开的任何内部给电子体。SCA 是非酯组分 (ALA) 和非硅烷组分 (SDA) 的混合物。所述催化剂组合物是自熄性的。

[0071] SCA 可以包括本文前面公开的任何非酯组分和一种或多种非硅烷组分。在一实施方式中, 该非酯组分为二醚组分。合适的非酯组分的非限制性实例为 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷。在另外的实施方式中, SCA 为 2,2,6,6-四甲基哌啶和 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷的混合物。

[0072] 在一实施方式中, 提供另一种催化剂组合物。该催化剂组合物包括一种或多种具有内部给电子体和一种或多种过渡金属化合物的 Ziegler-Natta 前催化剂组合物, 一种或

多种含铝助催化剂,和选择性控制剂(SCA)。所述内部给电子体可以是本文公开的任何内部给电子体。SCA是第一SDA和第二SDA的混合物。该催化剂组合物可任选包括ALA。所述催化剂组合物是自熄性的。

[0073] 在一实施方式中,第一SDA和第二SDA分别为第一非硅烷组分和第二非硅烷组分。第一非硅烷组分和第二非硅烷组分可以为本文公开的不同非硅烷组分的任意组合。在一实施方式中,第一非硅烷组分为2,2,6,6-四甲基哌啶且第二非硅烷组分为2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯或2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷。

[0074] 在一实施方式中,SCA包括ALA。ALA可以是本文公开的任意活性限制剂。ALA可以与第一非硅烷组分和/或第二非硅烷组分相同或相异。在一实施方式中,ALA是芳族羧酸酯如乙氧基苯甲酸乙基酯。

[0075] 在任何前述实施方式中,铝和全部SCA的摩尔比可以为0.5:1至4:1(或其间的任何值),或为1:1至3:1,或为2:1至3:1或小于或等于2.5:1。本文使用的“SCA”或“全部SCA”是催化剂组合物中存在的ALA(如果存在的话)和SDA的总量。在一实施方式中,铝和全部SCA的摩尔比为3:1。

[0076] 申请人惊讶地发现,将铝和SCA总量的摩尔比控制在0.5:1至4:1之间有利地得到了如下催化剂体系,该催化剂体系表现出高生产率,具有优异的可操作性且是自熄性的。本文使用的自熄性的“催化剂是指在高于约100℃的温度时活性显示下降的催化剂。此外,作为实际标准,如果在正常工艺条件下运行的聚合反应,特别是流化床、气相聚合反应能够中断并发生床的坍塌,而对聚合物颗粒的聚集没有不利影响,该催化剂组合物称为是“自熄性的”。

[0077] 对于本文应用的高温下聚合活性的标准化测量,调节催化剂活性以补偿因温度产生的不同单体浓度。例如,如果采用液相(淤浆或溶液)聚合条件,则包括考虑在高温下反应混合物中降低的丙烯溶解度的校正因子。亦即,将催化活性“归一化(normalize)”以补偿与低温(特别是67℃标准)相比下降的溶解度。在温度T的“归一化”活性,或 A_T ,定义为在温度T测量的活性或(聚合物重量/催化剂重量/hr)乘以浓度校正因子 $[P(67)]/[P(T)]$,其中 $[P(67)]$ 为67℃时丙烯的浓度, $[P(T)]$ 为温度T时丙烯的浓度。下面提供归一化活性的方程式:

[0078]

$$\text{归一化活性}(A) = \frac{[P(67)]}{[P(T)]} \times \text{活性}(T)$$

[0079] 在该方程式中,温度T时的活性乘以67℃时的丙烯浓度与温度T时的丙烯浓度之比。得到的归一化活性(A),经调节用于随温度升高丙烯浓度的下降,可以用于比较在不同的温度条件下的催化剂活性。下面列出在液相聚合所用的条件下的校正因子。

[0080] 67℃ 85℃ 100℃ 115℃ 130℃ 145℃

[0081] 1.00 1.42 1.93 2.39 2.98 3.70

[0082] 所述校正因子假设在采用的条件下聚合活性随着丙烯浓度增加线性增加。该校正因子是所用溶剂或稀释剂的函数。例如,上面列出的校正因子用于常见的 C_{6-10} 脂族烃混合物(Isopar™ E,得自Exxon Chemical Company)。在气相聚合条件下,单体溶解度一般不是要素,对于温度差异通常不校正活性。亦即,活性和归一化活性相同。

[0083] “归一化活性比”定义为 A_T/A_{67} , 其中 A_T 为温度 T 时的活性, A_{67} 为 67°C 时的活性。该值可以用作活性随温度变化的指示。例如, A_{100}/A_{67} 等于 0.30 表示在 100°C 时的催化活性仅为 67°C 时的 30%。已经发现, 在 100°C , A_{100}/A_{67} 之比为 35% 或以下产生的催化剂体系为自熄性的体系。

[0084] 不希望受任何特定理论束缚, 认为 Al/SCA 比为 0.5 : 1 至 4 : 1 在正常聚合温度提供足够量的铝来支持聚合反应。然而, 在高温 (例如, 因温度偏移或工艺异常) 下, 较多铝与其他催化剂组分反应。这导致铝不足, 减慢聚合反应。铝不足引起与铝络合的电子给体的数量相应下降。未络合的给体的自由电子对使催化剂体系中毒, 使得反应自熄灭。

[0085] 在任意前述实施方式中, SCA 可以包括约 60mol% 至约 95mol% 的 ALA 和约 5mol% 至约 40mol% 的 SLA (或非硅烷组分)。

[0086] 铝和 SDA 的摩尔比可以为 150 : 1 至 1.25 : 1 (或其间的任意值), 或 80 : 1 至 1.5 : 1, 或 40 : 1 至 1.67 : 1, 或 20 : 1 至 2.5 : 1, 或 13 : 1 至 5 : 1。

[0087] 铝和 ALA 的摩尔比可以为 20 : 1 至 0.5 : 1 (或其间的任意值), 或 6.7 : 1 至 0.5 : 1, 或 5.7 : 1 至 0.52 : 1, 或 5 : 1 至 0.62 : 1, 或 4.4 : 1 至 0.71 : 1, 或 5.3 : 1 至 0.5 : 1。SCA 和钛的摩尔比可以为约 5 : 1 至约 100 : 1。在一实施方式中, SCA 和钛的摩尔比为 30 : 1。

[0088] 在一实施方式中, 提供另一种催化剂组合物。该催化剂组合物包括一种或多种具有内部给电子体和一种或多种过渡金属化合物的 Ziegler-Natta 前催化剂组合物, 一种或多种含铝助催化剂, 和选择性控制剂 (SCA)。所述内部给电子体可以是本文公开的任何内部给电子体。SCA 是 SDA 和 ALA 的混合物, 所述 SDA 为非硅烷组分, 所述 ALA 是聚 (亚烷基二醇) 酯。所述催化剂组合物是自熄性的。

[0089] 聚 (亚烷基二醇) 酯可以是本文公开的任何聚 (亚烷基二醇) 酯。合适的聚 (亚烷基二醇) 酯的非限制性实例包括 (聚) (亚烷基二醇) 单乙酸酯或二乙酸酯; (聚) (亚烷基二醇) 单肉豆蔻酸酯或二肉豆蔻酸酯; 脂肪酸酯如 (聚) (亚烷基二醇) 单月桂酸酯或二月桂酸酯; (聚) (亚烷基二醇) 单油酸酯或二油酸酯; 三乙酸甘油酯, C_{2-40} 脂族羧酸的甘油三酯; 聚 (乙二醇) 酯; 亚油酸、油酸、棕榈酸和硬脂酸的甘油酯, 及它们的混合物; 以及前述物质的任意组合。该聚 (亚烷基二醇) 酯可以为脂肪酸酯的混合物。在一实施方式中, 该脂肪酸酯为椰油脂肪酸酯, 可为购自 Chem Service, Inc., West Chester, PA 的 S-191。

[0090] 所述非硅烷组分可以是本文公开的任何非硅烷组分。例如, 该非硅烷组分可以是本文前面公开的任何二醚组分、琥珀酸酯组分, 和 / 或哌啶组分。

[0091] 在一实施方式中, 所述催化剂组合物的铝和全部 SCA 的摩尔比为约 100 : 1 至约 0.5 : 1, 或约 50 : 1 至 0.75 : 1, 或约 20 : 1 至 5 : 1, 或约 18 : 1 至约 15 : 1。

[0092] 在一实施方式中, 聚 (亚烷基二醇) 酯为脂肪酸酯而 SDA 非硅烷组分为二醚组分。该二醚组分可以是 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷。

[0093] 在一实施方式中, 该聚 (亚烷基二醇) 酯为脂肪酸酯, 而 SDA 非硅烷组分为琥珀酸酯组分。该琥珀酸酯组分可以为 2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯。

[0094] 在一实施方式中, 聚 (亚烷基二醇) 酯为脂肪酸酯, SDA 非硅烷组分为哌啶组分。该哌啶组分可以是 2,2,6,6-四甲基哌啶。

[0095] 本发明的催化剂体系还得到具有高硬度、高熔体流动速率和高全同立构规整度

(即,低的二甲苯可溶物)的聚丙烯组合物。不希望受任何特定理论束缚,认为铝物质和 SCA 的摩尔比产生的催化剂组合物复制了利用苯甲酸酯作为电子给体的第三代催化剂的自熄性性质。然而,苯甲酸酯如对乙氧基苯甲酸乙基酯 (PEEB) 使产生的聚合物如聚丙烯具有不希望的气味。虽然使用可包含邻苯二甲酸酯内部给体的第四代催化剂,但本发明的催化剂组合物可以包含或可以不含苯甲酸酯。本发明不含苯甲酸酯的催化剂组合物可以相应地制备没有气味的聚丙烯。换言之,本发明的催化剂体系复制了 PEEB-基催化剂体系的功能,但得到没有气味的聚丙烯组合物。此外,本发明的催化剂组合物满足或超过常规第四代催化剂的活性,并且通常超过第三代催化剂的活性。

[0096] 在一实施方式中,提供聚合方法。该聚合方法包括使丙烯和催化剂组合物在聚合反应器中接触。该催化剂组合物可以是任意前述催化剂组合物。所述方法包括保持铝和全部 SCA 的摩尔比为约 0.5 : 1 至约 4 : 1。换言之,在整个聚合反应中调节铝和全部 SCA 的摩尔比,以保持或控制该比值为 0.5 : 1 至 4 : 1,或为 1 : 1 至 3 : 1,或为 3 : 1。该聚合方法进一步包括形成包含丙烯的聚合物。

[0097] 在一实施方式中,所述聚合方法还可以包括保持、调节或控制铝和钛之比为约 45 : 1。因此,通过调节加入反应的 SCA 组分的量,同时保持铝为恒量,来控制铝和 SCA 之比。

[0098] 由该聚合方法形成的包含丙烯的聚合物可以是聚丙烯均聚物或丙烯和一种或多种共聚单体的共聚物。共聚单体可以是具有 2-12 个碳原子的 α -烯烃。合适的共聚单体的非限制性实例包括乙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基戊烯、1-庚烯和 1-辛烯。因此,聚丙烯组合物可以是聚丙烯均聚物或具有丙烯单体和一种或多种共聚单体的聚合物。在一实施方式中,包含丙烯的聚合物的二甲苯可溶物为约 0.5wt% 至约 6.0wt%,或约 2.0wt% 至约 5.0wt%。

[0099] 在一实施方式中,聚合方法包括当聚合反应器的温度大于约 100°C 时,用所述催化剂组合物熄灭聚合过程或反应。

[0100] 所述聚合方法可以是气相聚合法、淤浆聚合法或本体聚合法,在一个或多个反应器中操作。合适的气相聚合法包括使用缩合模式以及超缩合模式,其中将包含添加的惰性低沸点化合物的气态组分以液体形式注入反应器中,以便除热。当使用多个反应器时,将它们串联操作是期望的,亦即,从第一反应器中出来的流出物装入第二反应器并将额外的单体或不同的单体加入,以继续聚合。可以加入额外的催化剂或催化剂组分(即前催化剂或助催化剂),以及额外量的 SCA 混合物,另一 SCA 混合物,或者单独的烷氧基硅烷和/或一种或多种活性限制剂。

[0101] 在一实施方式中,在两个反应器中进行聚合反应,其中将两种烯烃如丙烯和乙烯接触,以制备耐冲共聚物 (impact copolymer)。在第一反应器中制备聚丙烯,在得自第一反应器的聚丙烯存在下,在第二反应器中制备乙烯和丙烯的共聚物。不管使用何种聚合方法,应理解的是,SCA、前催化剂、和/或其助催化剂在加入反应器之前可以在其他聚合组分特别是单体不存在时接触。在一实施方式中,前述双重聚合法为溶液聚合法。

[0102] 聚合反应器的温度为 40-130°C 或 60-100°C 或 65°C -80°C。前述温度是在反应器壁测量的反应混合物的平均温度。反应器的孤立区域可能存在局部温度超过前述温度限值。

[0103] 现通过列举而非限制的方式给出本发明的实施例。

实施例

[0104] (1) 催化剂

[0105] A:市售的含有 2.59wt% Ti 的 SHAC™ 320 催化剂。

[0106] B:(1) 将 12.00g MagTi 前体和 175ml TiCl_4 在 MCB 中的溶液 (1 : 1vol : vol) 接触,然后与 2.60ml DiBP 接触。将混合物加热至 115℃并在该温度下保持 60 分钟,接着过滤除去溶剂。(2) 将 175ml TiCl_4 在 MCB 中的溶液 (1 : 1vol : vol) 加入固体中,将混合物在 115℃保持 30 分钟,然后过滤。重复该步骤一次。(3) 将所得的固体在 25℃用 200ml 异辛烷洗涤 3 次,接着过滤。然后用 N_2 气流干燥固体。X-射线荧光分析显示该固体催化剂含有 3.35wt% Ti。

[0107] C:(1) 将 12.00g MagTi 前体和 175ml TiCl_4 在 MCB 中的溶液 (1 : 1vol : vol) 接触,然后与 4.80ml 1-乙氧基-2-正戊氧基苯 (EPB) 接触。将混合物加热至 110℃并在该温度下保持 60 分钟,接着过滤除去溶剂。重复该步骤二次。(2) 将所得的固体在 25℃用 200ml 异辛烷洗涤 3 次,接着过滤。然后用 N_2 气流干燥固体。X-射线荧光分析显示该固体催化剂含有 4.45wt% Ti。

[0108] D:(1) 将 12.00g MagTi 前体和 175ml TiCl_4 在 MCB 中的溶液 (1 : 1vol : vol) 接触,然后与 2.48ml 2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯 (DEDiPS) 接触。将混合物加热至 115℃并在该温度下保持 60 分钟,接着过滤除去溶剂。(2) 将 175ml TiCl_4 在 MCB 中的溶液 (1 : 1vol : vol) 加入固体中,将混合物在 115℃保持 30 分钟,然后过滤。重复该步骤一次。(3) 将所得的固体在 25℃用 200ml 异辛烷洗涤 3 次,接着过滤。然后用 N_2 气流干燥固体。X-射线荧光分析显示该固体催化剂含有 3.75wt% Ti。

[0109] (2) 聚合

[0110] 在平行聚合反应器 (Symyx) 中进行聚合反应。

[0111] 通过用搅拌棒搅拌催化剂固体 30-45 分钟降低催化剂粉的粒度。然后在甲苯中制备催化剂浆料。下面列出每种催化剂的浆料浓度和装载量。

[0112]

催化剂	Ti (wt%)	浆料浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	装载量 ($\mu\text{g/反应器}$)
A	2.59	247	68.0
B	3.35	191	52.5
C	4.45	144	39.5
D	3.75	170	46.9

[0113] 除了溶于甲苯的 S-191 外,将全部 SCA 和 ALA 在 Isopar E™ 中稀释至 0.005M,之后注入 PPR 中。在 Isopar E™ 中制备 TEA1,并以 0.02 或 0.1M 溶液的形式使用。

[0114] 将吹洗过的 PPR 反应器加热至 50℃。向各反应器加入 TEA1 和 IsoparE™ 补充溶剂 (make-up solvent),接着加入 H_2 至 5psig 的稳定压力。将反应器加热至指定温度 (67, 100 或 115℃)。添加丙烯至 100psig 并使其稳定 10min。向各反应器加入 SCA 或 SDA&ALA 的混合物与 500 μl Isopar E™ 溶剂 (chaser),然后立即添加催化剂 (275 μl) 和 500 μl Isopar E™ 溶剂。60 分钟之后或者当达到 110 的最大相对转化时,用 CO_2 中止反应。

[0115] (4) XS 测量

[0116] 聚丙烯 (PP) 中的二甲苯可溶物百分比 (% XS) 为许多产品规格表中列出的材料

性质,测量规程由 ASTM 方法 D 5492-98 规定。该方法测定在 25℃可溶于邻二甲苯的 PP 样品的部分。该可溶部分与 PP 中的无定形部分的百分比具有良好的关联性。无定形部分的含量与最终产品的性能参数密切相关,并且对于工艺控制也是关键的。将新的 XS 交织图(screen) 归并(integrate) 到 Midland Core R&D Organic Chemistry & Catalysis High Throughput Laboratory 工作流程(workflow) 中。此工具用于测量在三氯苯(% TCBs) 中的%聚丙烯(PP) 可溶物并将该值与基于 PP 标样的%二甲苯可溶物关联。该体系的设计是基于 Cavro 液体操纵器足迹(Cavro liquid manipulator footprint) 并用定制的外围装置罩住,从而处理、覆盖、过滤和分析热的聚合物溶液。将用于测定聚合物溶液浓度的基于红外检测器的 Polymer Char IR4 过滤器和 Cavro 遥控设备体系与个人电脑连接。该装置的多功能性使其能够用于稀释聚合物样品并以独立的模式生成复制样品。在 10 小时内可以处理 48 个样品,其使用少至 30mg 的样品,与使用标准的 2g 样品的类似的人工 ASTM 制备方法相比增加了大约 10 倍。通常在分析时,将稀释的样品加热到并保持于 160℃,然后将各个样品传送到取样区,在该区将样品加热到 175℃,通过 IR4 红外检测器分析。当分析了所有样品时,将取样区冷却至 40℃,历时 1 小时,过滤,温热至 60℃以将余留的聚丙烯保持在溶液中,然后在 175℃用 IR4 再次分析。前后读数的差异提供了最终% TCB 值的基础,然后将该值换算成 XS%。

[0117] 表 1

[0118] 使用单一非硅烷 SCA* 的基于邻苯二甲酸酯的催化剂体系的性能

[0119]

SDA	ALA	Al(SDA+ALA) (mol/mol)	SDA/ALA/Ti (mol/mol/mol)	SDA/ALA (mol%)	温度 (°C)	活性 (kg/g/hr)				平均 活性 (kg/g/hr)	归一化活性 (kg/g/hr)	A/A ₆₇ (%)	平均 XS (%)
TMPY	无	3.0	30/0/1	100/0	67	7.44	6.72			7.08	7.08	100	4.39
					100	11.81	12.44	12.73		12.33	23.79	336	4.62
					115	2.33	2.52	2.00		2.28	5.46	77	7.26
TMPY	PEEB	3.0	1.5/28.5/1	5/95	67	3.35	5.02	4.68		4.35	4.35	100	
					100	0.25	0.20	0.25		0.23	0.45	10	5.63
					115	0.05	0.05	0.05		0.05	0.12	3	
TMPY	DiBDMP	3.0	1.5/28.5/1	5/95	67	5.34	4.68	6.53		5.52	5.52	100	4.83
					100	1.47	1.35	1.74	1.50	1.52	2.92	53	3.78
					115	0.66	0.65	0.60	0.63	0.64	1.52	28	2.95
TMPY	无	16.7	30/0/1	100/0	67	11.15	8.53	8.01		9.23	9.23	100	4.62
					100	17.29	9.24	5.72		10.75	20.75	225	4.91
					115	1.55	1.74	1.66		1.65	3.94	43	7.21
TMPY	PEEB	16.7	1.5/28.5/1	5/95	67	7.59	7.42	8.25		7.75	7.75	100	6.71
					100	1.72	1.79	1.71		1.74	3.36	43	
					115	0.59	0.65	0.47		0.57	1.36	18	
DEDiPS	无	16.7	30/0/1	100/0	67	4.21	2.48	2.61		3.10	3.10	100	13.3
					100	0.30	0.46	0.39		0.38	0.74	24	
					115	0.17	0.20	0.17		0.18	0.43	14	
DEDiPS	S-191	16.7	3/27/1	10/90	67	2.62	3.30	2.20		2.71	2.71	100	13.8
					100	0.05	0.05	0.05		0.05	0.10	4	
					115	0.05	0.05	0.05		0.05	0.12	4	
DiBDMP	无	16.7	30/0/1	100/0	67	8.12	6.68	5.13		6.64	6.64	100	
					100	1.44	1.34	1.00		1.26	2.43	37	6.09
					115	0.55	0.57	0.47		0.53	1.27	19	
DiBDMP	S-191	16.7	1.5/28.5/1	5/95	67	3.64	5.69	5.83		5.05	5.05	100	6.92
					100	0.07	0.06	0.06		0.06	0.12	2	
					115	0.06	0.07	0.06		0.06	0.15	3	

[0120] * 使用市售的 SHAC™320 催化剂(催化剂 A)。

[0121] TMPY 2,2,6,6- 四甲基哌啶

[0122] DEDiPS 2,3- 二异丙基琥珀酸二乙基酯

[0123] DiBDMP 2,2- 二异丁基-1,3- 二甲氧基丙烷

[0124] PEEB 对乙氧基苯甲酸乙基酯

[0125] S-191 POE(15) 椰油脂肪酸酯

[0126] 表 2

[0127] 使用单一非硅烷 SCA* 的基于非邻苯二甲酸酯的催化剂体系的性能

[0128]

SDA	ALA	Al/(SDA+ALA) (mol/mol)	SDA+ALA/Ti (mol/mol/mol)	SDA/ALA (mol%)	温度 (°C)	活性 (kg/g/hr)			平均 活性 (kg/g/hr)	归一化 活性 (kg/g/hr)	A/A ₆₇ (%)	平均 XS (%)
TMPY	无	3.0	30/0/1	100/0	67	13.78	10.29		12.04	12.04	100	14.23
					100	5.67	5.35	4.35	5.12	9.89	82	13.2
					115	2.38	2.68	2.45	2.50	5.98	50	23.18
TMPY	PEEB	3.0	1.5/28.5/1	5/95	67	8.45	8.50		8.48	8.48	100	8.01
					100	0.60	0.56	0.69	0.62	1.19	14	
					115	0.31	0.19	0.23	0.24	0.58	7	
TMPY	DEDIPS	3.0	1.5/28.5/1	5/95	67	6.17	6.51	8.66	7.11	7.11	100	5.93
					100	1.10	0.93	1.09	1.04	2.01	28	
					115	0.48	0.46	0.52	0.49	1.16	16	

[0129] * 使用含有 1- 乙氧基 -2- 正戊氧基苯的催化剂 (催化剂 C)

[0130] TMPY 2,2,6,6- 四甲基哌啶

[0131] DEDiPS 2,3- 二异丙基琥珀酸二乙基酯

[0132] PEEB 对乙氧基苯甲酸乙基酯

[0133] 表 3

[0134] 使用混合催化剂 * 的催化剂体系的性能

[0135]

SDA	ALA	Al/(SDA+ALA) (mol/mol)	SDA/ALA/Ti (mol/mol/mol)	SDA/SLA (mol%)	温度 (°C)	活性 (kg/g/hr)			平均 活性 (kg/g/hr)	归一化 活性 (kg/g/hr)	A/A ₆₇ (%)	平均 XS (%)
TMPY	无	3.0	30/0/1	100/0	67	9.54	10.90	7.74	9.39	9.39	100	4.94
					100	1.54	2.48	1.44	1.82	3.51	37	8.87
					115	0.90	1.00		0.95	2.27	24	9.59
TMPY	PEEB	3.0	1.5/28.5/1	5/95	67	6.01	5.90	6.32	6.08	6.08	100	4.99
					100	0.51	0.41	0.45	0.46	0.88	15	
					115	0.10	0.12	0.13	0.12	0.28	5	

[0136] * 使用含有 1/1 (wt/wt) 之比的 DiBP 催化剂 (催化剂 B) 和 DEDiPS 催化剂 (催化剂 D) 的催化剂混合物

[0137] TMPY 2,2,6,6- 四甲基哌啶

[0138] PEEB 对乙氧基苯甲酸乙基酯

[0139] 出于美国专利的实践,在本申请中引用的任何专利、专利申请或公布全文(特别是关于结构、合成方法和本领域常识方面)并入本文作为参考。应理解,对于本文描述的本申请的优选实施方式的各种变化和修改对本领域技术人员是显而易见的。可以进行这些变化和修改而不偏离本发明的精神和范围且不减少其预计的优点。因此预计这些变化和修改为所附权利要求涵盖。