



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102482376 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 02

(21) 申请号 200980157530. 4

(22) 申请日 2009. 12. 31

(30) 优先权数据

61/141, 902 2008. 12. 31 US

61/141, 959 2008. 12. 31 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 08. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/069895 2009. 12. 31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/078479 EN 2010. 07. 08

(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 W. G. 希尔德 D. W. 鲍 P. S. 马丁

陈林枫

(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 210/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4442276 A, 1984. 04. 10, 全文.

CN 1436796 A, 2003. 08. 20, 全文.

CN 1955198 A, 2007. 05. 02, 全文.

CN 1281871 A, 2001. 01. 31, 说明书第 1 页最后一段至第 5 页最后一段, 第 27 页第 9-11 段.

审查员 翟燕燕

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

丙烯无规共聚物组合物, 制品及方法

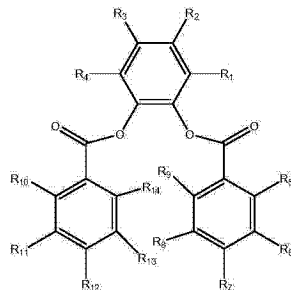
(57) 摘要

本公开涉及无规丙烯/ α -烯烃组合物, 制品, 和生产它们的方法。本发明的组合物含有丙烯和 α -烯烃的无规共聚物。使用改善的催化剂组合物的聚合反应增加共聚物的分子量分布, 并增加共聚单体分布的无规性, 从而产生具有改善的刚性和/或改善的光学性质的无规丙烯/ α -烯烃共聚物。

1. 一种聚合反应方法,其包括:

在聚合反应条件下,使丙烯和乙烯与包含具有结构 (II) 的取代的 1,2-亚苯基芳族二酯的催化剂组合物接触:

(II)



其中 R_1 - R_{14} 各自选自氢,具有 1 至 20 个碳原子的取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的未取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基,杂原子,及其组合,

其中 R_1 - R_{14} 中的至少一个不是氢;和

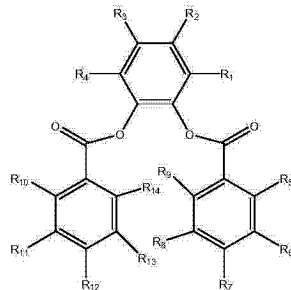
其中 R_1 - R_4 中的至少一个选自具有 1 至 20 个碳原子的取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的未取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基,杂原子,及其组合;以及

形成 Koenig B- 值为 0.83 至 1.0 的丙烯 / 乙烯无规共聚物。

2. 一种组合物,其包括:

含有具有结构 (II) 的取代的 1,2-亚苯基芳族二酯的丙烯 / 乙烯无规共聚物:

(II)



其中 R_1 - R_{14} 各自选自氢,具有 1 至 20 个碳原子的取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的未取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基,杂原子,及其组合,

其中 R_1 - R_{14} 中的至少一个不是氢;和

其中 R_1 - R_4 中的至少一个选自具有 1 至 20 个碳原子的取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的未取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基,杂原子,及其组合。

3. 权利要求 2 的组合物,其 Koenig B- 值为 0.83 至 1.0。

4. 权利要求 2 的组合物,其含有 3- 甲基 -5- 叔丁基 -1,2 亚苯基二苯甲酸酯。

5. 权利要求 3 的组合物,其含有 3- 甲基 -5- 叔丁基 -1,2 亚苯基二苯甲酸酯。

6. 权利要求 2 至 5 中任一项的组合物,其中所述丙烯 / 乙烯无规共聚物的 EEE 三元组小于 0.37。

7. 权利要求 2 至 5 中任一项的组合物,其中所述丙烯 / 乙烯无规共聚物包含 1wt% 至 10wt% 的源自乙烯的单元。

8. 权利要求 2 至 5 中任一项的组合物,其中所述组合物是雾度值小于 15%的试验样片,根据 ASTM D1003 测得。

9. 权利要求 2 至 5 中任一项的组合物,其中所述组合物不含邻苯二甲酸酯。

10. 一种制品,其包括:

权利要求 2 至 9 中任一项的组合物。

11. 权利要求 10 的制品,其中所述制品是选自以下的模塑制品:挤出制品、注塑制品、吹塑制品、旋转模塑制品和热成型制品。

丙烯无规共聚物组合物, 制品及方法

[0001] 优先权要求

[0002] 本申请要求 2008 年 12 月 31 日提交的美国临时专利申请 61/141, 902, 和 2008 年 12 月 31 日提交的美国临时专利申请 61/141, 959 的优先权, 将每个申请的全部内容通过提及并入本申请。

背景技术

[0003] 本公开涉及含有丙烯 / α - 烯烃无规共聚物的组合物和制品, 和生产它们的方法。所述丙烯 / α - 烯烃共聚物包括取代的亚苯基芳族二酯。

[0004] 世界范围的对基于烯烃的聚合物的需要持续增长, 因为这些聚合物的应用变得越来越多样化和更加成熟。已知的是齐格勒 - 纳塔 (Ziegler-Natta) 催化剂组合物, 其用于生产基于烯烃的聚合物和尤其是基于丙烯的组合物。齐格勒 - 纳塔催化剂组合物典型地包括前催化剂, 所述前催化剂含有过渡金属卤化物 (即, 钛, 铬, 钒), 助催化剂例如有机铝化合物, 和任选的外电子给体。齐格勒 - 纳塔催化的基于丙烯的聚合物典型地显示出窄范围的分子量分布。由于长期不断地出现基于丙烯的聚合物的新应用, 现有技术认识到需要具有改善的和变化的性质的基于丙烯的聚合物。理想的是基于丙烯的组合物, 其具有改善的性质例如改善的刚性和 / 或改善的光学性质。

发明内容

[0005] 本公开涉及到丙烯 / α - 烯烃组合物, 其制品, 和生产它们的方法。本发明的组合物从含有取代的亚苯基芳族二酯的催化剂组合物生产, 其接下来增加共聚单体在构成单元聚合物链 (formant polymer chain) 中的无规分布。由于取代的亚苯基芳族二酯所得到的增加的共聚单体无规性产生具有改善的刚性和 / 或改善的光学性质的丙烯 / α - 烯烃无规共聚物。

[0006] 本公开提供一种方法。在一种实施方式中, 提供一种聚合反应方法, 其包括在聚合反应条件下, 使丙烯和乙烯与包含取代的亚苯基芳族二酯的催化剂组合物接触; 和形成 Koenig B- 值为约 0.83 至约 1.0 的丙烯 / 乙烯无规共聚物。

[0007] 本公开提供一种组合物。在一种实施方式中, 提供一种组合物, 其包括丙烯 / 乙烯无规共聚物。所述组合物也包括取代的亚苯基芳族二酯。

[0008] 在一种实施方式中, 所述组合物的 Koenig B- 值为约 0.83 至约 1.0。

[0009] 本公开提供一种制品。在一种实施方式中, 提供一种制品, 其包括由所述丙烯 / 乙烯无规共聚物和所述取代的亚苯基芳族二酯构成的组合物。

[0010] 本公开的优点是提供改善的丙烯 / α - 烯烃无规共聚物组合物。

[0011] 本公开的优点是提供齐格勒 - 纳塔催化的丙烯 / α - 烯烃无规共聚物, 其具有增加的 α - 烯烃单元在聚合物链中的无规分布。

[0012] 本公开的优点是提供具有改善的熔体强度的丙烯 / α - 烯烃无规共聚物组合物。

[0013] 本公开的优点是提供具有改善的光学性质的丙烯 / α - 烯烃无规共聚物组合物。

[0014] 本公开的优点是提供含有取代的亚苯基芳族二酯的丙烯 / α - 烯烃无规共聚物组合物。

[0015] 本公开的优点是提供不含邻苯二甲酸酯的丙烯 / α - 烯烃无规共聚物。

具体实施方式

[0016] 本公开提供一种方法。在一种实施方式中, 提供一种聚合反应方法, 其包括在聚合反应条件下, 使丙烯和 α - 烯烃与包含取代的亚苯基芳族二酯的催化剂组合物接触。该方法还包括形成 Koenig B- 值为约 0.83 至约 1.0 的丙烯 / 乙烯无规共聚物。在一种实施方式中, Koenig B- 值为约 0.85 至约 1.0, 或者约 0.89 至约 1.0。

[0017] 已经发现, 单体分布会基于通过齐格勒 - 纳塔催化剂组合物生产的无规共聚物的熔体流动速率而变化。在一种实施方式中, Koenig B- 值大于或等于 $0.84 + 0.0266x \log_{10}$ (构成单元聚合物的熔体流动速率)。

[0018] 本申请所用的术语“丙烯 / α - 烯烃无规共聚物”是一种共聚物, 其含有丙烯单体和一种或者多种 α - 烯烃单元聚合到一起形成聚合物, 其中各个重复单元以无规或者统计学分布存在于聚合物链中。乙烯被认为是一种 α - 烯烃。

[0019] 在一种实施方式中, α - 烯烃是乙烯。该方法还包括形成“丙烯 / 乙烯无规共聚物”, 其是一种聚合物, 所述聚合物含有聚合形成的 (i) 主要重量百分比的丙烯单体, 和 (ii) 乙烯单体, 其中各个重复单元以无规或者统计学分布存在于聚合物链中。

[0020] 本申请所用的“催化剂组合物”是当在聚合条件下与烯烃接触时形成基于烯烃的聚合物的组合物。该催化剂组合物包括前催化剂组合物, 助催化剂, 任选的外电子给体, 和任选的活性限制剂。前催化剂组合物包括镁部分, 钛部分和内电子给体的组合。内电子给体包括所述取代的亚苯基芳族二酯。

[0021] 前催化剂组合物通过在内电子给体存在下使前催化剂前体卤化 / 钛酸化 (titanating) 而生产。本申请所用的“内电子给体”是在前催化剂组合物的形成过程中添加的或者通过其它方式形成的化合物, 其提供至少一对电子给存在于得到的前催化剂组合物中的一个或者多个金属。该内电子给体是取代的亚苯基芳族二酯。不希望受任何具体的理论限制, 认为在卤化和钛酸化的过程中, 内电子给体 (1) 调节活性位点的形成, (2) 调节钛在基于镁的载体上的位置, 并由此提高催化剂的立构选择性, (3) 促进镁和钛部分转化成各自的卤化物, 和 (4) 在转化的过程中调节镁卤化物载体的晶体尺寸。由此, 内电子给体的提供产生具有提高的立构选择性的前催化剂组合物。

[0022] 所述前催化剂前体可为镁部分化合物 (MagMo), 混合的镁钛化合物 (MagTi), 或者含苯甲酸酯的镁氯化物化合物 (BenMag)。在一种实施方式中, 所述前催化剂前体是镁部分 (“MagMo”) 前体。所述“MagMo 前体”含有镁作为唯一的金属组分。MagMo 前体包括镁部分。合适的镁部分的非限制性实例包括无水氯化镁和 / 或它的醇加合物, 镁烷氧基化物或者芳氧基化物, 混合的镁烷氧基卤化物, 和 / 或碳酸化的镁二烷氧基化物或者芳氧基化物 (carbonated magnesium dialkoxide or aryloxide)。在一种实施方式中, MagMo 前体是镁二 (C_{1-4}) 烷氧基化物。在另外的实施方式中, MagMo 前体是二乙氧基化镁。

[0023] 在一种实施方式中, 前催化剂前体是混合的镁 / 钛化合物 (“MagTi”)。“MagTi 前体”具有化学式 $Mg_dTi(OR^e)_fX_g$, 其中 R^e 是具有 1 至 14 个碳原子的脂族或者芳族烃基, 或者

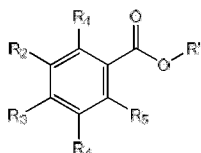
COR', 其中 R' 是具有 1 至 14 个碳原子的脂族或和芳族烃基; 每个 OR^e 基团为相同或者不同; X 独立地为氯、溴或者碘, 优选氯; d 是 0.5 至 56, 或者 2 至 4; f 是 2 至 116 或者 5 至 15; 和 g 是 0.5 至 116, 或者 1 至 3。

[0024] 在一种实施方式中, 所述前催化剂前体是含苯甲酸酯的氯化镁物质。本申请所用的“含苯甲酸酯的氯化镁”(“BenMag”)可为含有苯甲酸酯内电子给体的氯化镁前催化剂(即, 卤化的前催化剂前体)。BenMag 物质也可包括钛部分, 例如钛卤化物。苯甲酸酯内供体是易于发生变化的, 能够被其它电子给体在前催化剂合成的过程中取代。合适的苯甲酸酯基团的非限制性实例包括苯甲酸乙酯, 苯甲酸甲酯, 对甲氧基苯甲酸乙酯, 对乙氧基苯甲酸甲酯, 对乙氧基苯甲酸乙酯, 对氯苯甲酸乙酯。在一种实施方式中, 苯甲酸酯基团是苯甲酸乙酯。合适的 BenMag 前催化剂前体的非限制性实例包括可得自 Dow Chemical Company, Midland, Michigan 的商标名为 SHACTM 103 和 SHACTM 310 的催化剂。

[0025] 在一种实施方式中, BenMag 前催化剂前体可为在具有结构 (I) 的苯甲酸酯化合物存在下卤化任何前催化剂前体(即, MagMo 前体或者 MagTi 前体)的产物。

[0026]

(I)



[0027] 其中 R₁-R₅ 是 H, C₁-C₂₀ 烃基, 其可含有杂原子, 包括 F, Cl, Br, I, O, S, N, P, 和 Si, 和 R' 是 C₁-C₂₀ 烃基, 其可任选地含有杂原子, 包括 F, Cl, Br, I, O, S, N, P, 和 Si。优选地, R₁-R₅ 选自 H 和 C₁-C₂₀ 烷基, 和 R' 选自 C₁-C₂₀ 烷基和烷氧基烷基。

[0028] 前催化剂前体在内电子给体存在下的卤化/钛酸化产生前催化剂组合物, 该前催化剂组合物包括镁部分, 钛部分, 和该内电子给体(取代的亚苯基芳族二酯)的组合。在一种实施方式中, 所述的镁部分和钛部分各自是卤化物, 例如氯化镁和氯化钛。不受具体的理论束缚, 认为该卤化镁是载体, 其上沉积有卤化钛, 其内结合有内电子给体。

[0029] 得到的前催化剂组合物的钛含量为约 1.0wt% 至约 6.0wt%, 基于前催化剂组合物的总重量, 或者约 1.0wt% 至约 5.5wt%, 或者约 2.0wt% 至约 5.0wt%。在固体前催化剂组合物中的钛与镁的重量比合适地为约 1 : 3 至约 1 : 160, 或者约 1 : 4 至约 1 : 50, 或者约 1 : 6 至 1 : 30。该内电子给体存在的量为约 0.1wt% 至约 20.0wt%, 或者约 1.0wt% 至约 15wt%。取代的亚苯基芳族二酯在前催化剂组合物中可以以约 0.005 : 1 至约 1 : 1, 或者约 0.01 : 1 至约 0.4 : 1 的内电子给体比镁的摩尔比存在。重量百分比基于前催化剂组合物的总重量。

[0030] 在前催化剂组合物中的乙氧基化物含量表明完成了前体金属乙氧基化物转化成金属卤化物。取代的亚苯基芳族二酯帮助在卤化过程中将乙氧基化物转化成卤化物。在一种实施方式中, 前催化剂组合物包括约 0.01wt% 至约 1.0wt%, 或者约 0.05wt% 至约 0.5wt% 的乙氧基化物。重量百分比基于前催化剂组合物的总重量。

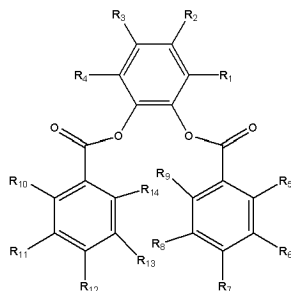
[0031] 在一种实施方式中, 所述内电子给体是混合的内电子给体。本申请所用的“混合的内电子给体”是 (i) 取代的亚苯基芳族二酯, (ii) 电子给体组分, 其提供电子对给存在于得到的前催化剂组合物中的一个或者多个金属, 和 (iii) 任选的其它组分。在一种实施方式

中,电子给体组分是苯甲酸酯,例如苯甲酸乙酯和 / 或者甲氧基丙烷-2-基苯甲酸酯。具有混合的内电子给体的前催化剂组合物能够通过以前披露的前催化剂生产过程生产。

[0032] 内电子给体包括取代的亚苯基芳族二酯和任选的电子给体组分。该取代的亚苯基芳族二酯可为取代的 1,2-亚苯基芳族二酯,取代的 1,3-亚苯基芳族二酯,或取代的 1,4-亚苯基芳族二酯。在一种实施方式中,内电子给体是具有以下结构 (II) 的 1,2-亚苯基芳族二酯:

[0033]

(II)



[0034] 其中 R₁-R₁₄ 是相同的或者不同的。R₁-R₁₄ 各自选自氢,具有 1 至 20 个碳原子的取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的未取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基,杂原子,及其组合。R₁-R₁₄ 中至少一个不为氢。

[0035] 本申请所用的术语“烃基”和“烃”是指仅含有氢和碳原子的取代基,包括支化的或者未支化的,饱和的或者不饱和的,环状的,多环的,稠合的,或者非环的物类,及其组合。烃基的非限制性实例包括烷基-,环烷基-,链烯基-,烷二烯基-,环烯基-,环烷二烯基-,芳基-,芳烷基,烷基芳基,和炔基-基团。

[0036] 本申请所用的术语“取代的烃基”或者“取代的烃”是取代有一个或者多个非烃基取代基的烃基。非烃基取代基的非限制性实例是杂原子。本申请所用的“杂原子”是除碳和氢之外的原子。杂原子可为周期表的第 IV, V, VI, 和 VII 族的非碳原子。杂原子的非限制性实例包括:卤素 (F、Cl、Br、I)、N、O、P、B、S、和 Si。取代的烃基也包括卤代烃基和含硅的烃基。本申请所用的术语“卤代烃基”基团是取代有一个或者多个卤素原子的烃基。本申请所用的术语“含硅烃基”是取代有一个或者多个硅原子的烃基。硅原子可以在或者可以不在碳链中。

[0037] 在一种实施方式中, R₁-R₄ 中的至少一个 (或者两个,或者三个,或者四个) R 基团选自具有 1 至 20 个碳原子的取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的未取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基,杂原子,及其组合。

[0038] 在一种实施方式中, R₅-R₁₄ 中的至少一个 (或者一些,或者所有的) R 基团选自具有 1 至 20 个碳原子的取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的未取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基,杂原子,及其组合。在另一实施方式中, R₅-R₉ 中的至少一个和 R₁₀-R₁₄ 中的至少一个选自具有 1 至 20 个碳原子的取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的未取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基,杂原子,及其组合。

[0039] 在一种实施方式中, R₁-R₄ 中的至少一个和 R₅-R₁₄ 中的至少一个选自具有 1 至 20 个碳原子的取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的未取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基,杂原子,及其组合。在另一实施方式中, R₁-R₄ 中的至少一个、R₅-R₉ 中的至少一个和

R_{10} - R_{14} 中的至少一个选自具有 1 至 20 个碳原子的取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的未取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基,杂原子,及其组合。

[0040] 在一种实施方式中, R_1 - R_4 中任何连续的 R 基团,和 / 或 R_5 - R_9 中任何连续的 R 基团,和 / 或 R_{10} - R_{14} 中任何连续的 R 基团可连接形成分子间的环状结构或者分子内的环状结构。分子间的 -/ 分子内的环状结构可以是或者可以不是芳族的。在一种实施方式中,分子间的 -/ 分子内的环状结构是 C_5 或者 C_6 元环。

[0041] 在一种实施方式中, R_1 - R_4 中的至少一个选自具有 1 至 20 个碳原子的取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的未取代的烃基,及其组合。任选地, R_5 - R_{14} 中的至少一个可为卤素原子或者具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基。任选地, R_1 - R_4 , 和 / 或 R_5 - R_9 , 和 / 或 R_{10} - R_{14} 可连接形成分子间的环状结构或者分子内的环状结构。分子间的环状结构和 / 或分子内的环状结构可以是或者可以不是芳族的。

[0042] 在一种实施方式中, R_1 - R_4 中的,和 / 或 R_5 - R_9 中的,和 / 或 R_{10} - R_{14} 中的任何连续的 R 基团可以是 C_5 - C_6 - 元环的成员。

[0043] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括作为氢的 R_1 、 R_3 和 R_4 。 R_2 选自具有 1 至 20 个碳原子的取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的未取代的烃基,及其组合。 R_5 - R_{14} 是相同的或者不同的,并且 R_5 - R_{14} 各自选自氢,具有 1 至 20 个碳原子的取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的未取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基,卤素,及其组合。

[0044] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_2 为甲基,和 R_5 - R_{14} 各自为氢。

[0045] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_2 为乙基,和 R_5 - R_{14} 各自为氢。

[0046] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_2 为叔丁基,和 R_5 - R_{14} 各自为氢。

[0047] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_2 为乙氧羰基,和 R_5 - R_{14} 各自为氢。

[0048] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_2 、 R_3 和 R_4 各自为氢, R_1 选自具有 1 至 20 个碳原子的取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的未取代的烃基,及其组合。 R_5 - R_{14} 为相同的或者不同的,并且各自选自氢,具有 1 至 20 个碳原子的取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的未取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基,卤素,及其组合。

[0049] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 为甲基,和 R_5 - R_{14} 各自为氢。

[0050] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_2 和 R_4 是氢, R_1 和 R_3 是相同的或者不同的。 R_1 和 R_3 各自选自具有 1 至 20 个碳原子的取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的未取代的烃基,及其组合。 R_5 - R_{14} 是相同的或者不同的,并且 R_5 - R_{14} 各自选自具有 1 至 20 个碳原子的取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的未取代的烃基,具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基,卤素,及其组合。

[0051] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 和 R_3 是相同的或者不同的。 R_1 和 R_3 各自选自 C_1 - C_8 烷基, C_3 - C_6 环烷基,或者取代的 C_3 - C_6 环烷基。 R_5 - R_{14} 是相同的或者不同的, R_5 - R_{14} 各自选自氢, C_1 - C_8 烷基,和卤素。合适的 C_1 - C_8 烷基的非限制性实例包括甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,叔丁基,正戊基,异戊基,新戊基,叔戊基,正己基,和 2,4,4-三甲基戊-2-基。合适的 C_3 - C_6 环烷基的非限制性实例包括环戊基和环己基。在进一步的实施方式中, R_5 - R_{14} 中至少一个是 C_1 - C_6 烷基或者卤素。

[0052] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 为甲基, R_3 为叔丁基。 R_2 、 R_4 和 R_5 - R_{14} 各自为氢。

[0053] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 和 R_3 为异丙基。 R_2 、 R_4 和 R_5 - R_{14} 各自为氢。

[0054] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 、 R_5 和 R_{10} 各自为甲基, R_3 为叔丁基。 R_2 、 R_4 、 R_6 - R_9 和 R_{11} - R_{14} 各自为氢。

[0055] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 、 R_7 和 R_{12} 各自为甲基, R_3 为叔丁基。 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 和 R_{14} 各自为氢。

[0056] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 为甲基, 和 R_3 为叔丁基。 R_7 和 R_{12} 各自为乙基。 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 和 R_{14} 各自为氢。

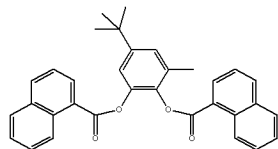
[0057] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 、 R_5 、 R_7 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{12} 和 R_{14} 各自为甲基, R_3 为叔丁基。 R_2 、 R_4 、 R_6 、 R_8 、 R_{11} 和 R_{13} 各自为氢。

[0058] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 为甲基, R_3 为叔丁基。 R_5 、 R_7 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{12} 和 R_{14} 各自为异丙基。 R_2 、 R_4 、 R_6 、 R_8 、 R_{11} 和 R_{13} 各自为氢。

[0059] 在一种实施方式中,取代的亚苯基芳族二酯具有结构 (III), 结构 (III) 包括: R_1 为甲基, R_3 为叔丁基。 R_2 和 R_4 各自为氢。 R_8 和 R_9 是 C_6 元环的成员, 形成 1-萘酰基部分。 R_{13} 和 R_{14} 是 C_6 元环的成员, 形成另一 1-萘酰基部分。 结构 (III) 提供如下。

[0060]

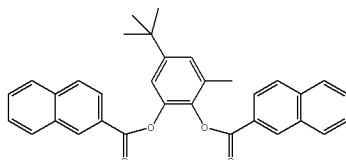
(III)



[0061] 在一种实施方式中,取代的亚苯基芳族二酯具有结构 (IV), 结构 (IV) 包括: R_1 为甲基, R_3 为叔丁基。 R_2 和 R_4 各自为氢。 R_6 和 R_7 是 C_6 元环的成员, 形成 2-萘酰基部分。 R_{12} 和 R_{13} 是 C_6 元环的成员, 形成另一 2-萘酰基部分。 结构 (IV) 提供如下。

[0062]

(IV)



[0063] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 是甲基, R_3 是叔丁基。 R_7 和 R_{12} 各自为乙氧基。 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 和 R_{14} 各自为氢。

[0064] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 为甲基, R_3 为叔丁基。 R_7 和 R_{12} 各自为氟原子。 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 和 R_{14} 各自为氢。

[0065] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 为甲基, R_3 为叔丁基。 R_7 和 R_{12} 各自为氯原子。 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 和 R_{14} 各自为氢。

[0066] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 为甲基, R_3 为叔丁基。 R_7 和 R_{12} 各自为溴原子。 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 和 R_{14} 各自为氢。

[0067] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 为甲基, R_3 为叔丁基。 R_7 和 R_{12} 各自为碘原子。 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 和 R_{14} 各自为氢。

[0068] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 为甲基, R_3 为叔丁基。 R_6 、 R_7 、 R_{11} 和 R_{12} 各自为氯原子。 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{13} 和 R_{14} 各自为氢。

[0069] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 为甲基, R_3 为叔丁基。 R_6 、 R_8 、 R_{11} 和 R_{13} 各自为氯原子。 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{13} 和 R_{14} 各自为氢。

[0070] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 为甲基, R_3 为叔丁基。 R_2 、 R_4 和 R_5 - R_{14} 各自为氟原子。

[0071] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 为甲基, R_3 为叔丁基。 R_7 和 R_{12} 各自为三氟甲基。 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 和 R_{14} 各自为氢。

[0072] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 为甲基, R_3 为叔丁基。 R_7 和 R_{12} 各自为乙氧羰基。 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 和 R_{14} 各自为氢。

[0073] 在一种实施方式中, R_1 是甲基, R_3 为叔丁基。 R_7 和 R_{12} 各自为乙氧基。 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 和 R_{14} 各自为氢。

[0074] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 为甲基, R_3 为叔丁基。 R_7 和 R_{12} 各自为二乙基氨基。 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 和 R_{14} 各自为氢。

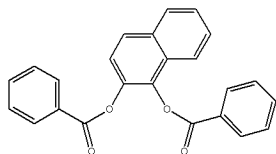
[0075] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 为甲基, R_3 为 2,4,4-三甲基戊-2-基。 R_2 、 R_4 和 R_5 - R_{14} 各自为氢。

[0076] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 和 R_3 各自为仲丁基。 R_2 、 R_4 和 R_5 - R_{14} 各自为氢。

[0077] 在一种实施方式中,取代的亚苯基芳族二酯具有结构 (V),其中 R_1 和 R_2 是 C_6 元环的成员,形成 1,2-亚萘基部分。 R_5 - R_{14} 各自为氢。结构 (V) 提供如下。

[0078]

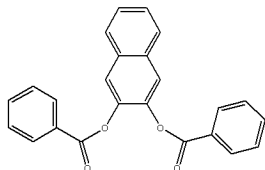
(V)



[0079] 在一种实施方式中,取代的亚苯基芳族二酯具有结构 (VI),其中 R_2 和 R_3 是 C_6 元环的成员,形成 2,3-亚萘基部分。 R_5 - R_{14} 各自为氢。结构 (VI) 提供如下。

[0080]

(VI)



[0081] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 和 R_4 各自为甲基。 R_2 、 R_3 、 R_5 - R_9 和 R_{10} - R_{14} 各自为氢。

[0082] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 为甲基。 R_4 是异丙基。 R_2 、 R_3 、 R_5 - R_9 和 R_{10} - R_{14} 各自为氢。

[0083] 在一种实施方式中,结构 (II) 包括: R_1 、 R_3 和 R_4 各自为异丙基。 R_2 、 R_5 - R_9 和 R_{10} - R_{14} 各自为氢。

[0084] 催化剂组合物包括助催化剂。本申请所用的“助催化剂”是能够将前催化剂转化成活泼的聚合催化剂的物质。助催化剂可包括以下物质的氢化物、烷基物质 (alkyls) 或者芳基化物 (aryls): 铝、锂、锌、锡、镉、铍、镁、及其组合。在一种实施方式中,助催化剂是式

R_nAlX_{3-n} 表示的烷基铝化合物,其中 $n = 1, 2$ 或者 3 , R 是烷基,和 X 是卤化物或者烷氧基化物。合适的助催化剂的非限制性实例包括三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、和三正己基铝。

[0085] 在一种实施方式中,助催化剂是三乙基铝。铝与钛的摩尔比为约 $5 : 1$ 至约 $500 : 1$,或者约 $10 : 1$ 至约 $200 : 1$,或者约 $15 : 1$ 至约 $150 : 1$,或者约 $20 : 1$ 至约 $100 : 1$,或者约 $30 : 1$ 至约 $60 : 1$ 。在另一实施方式中,铝与钛的摩尔比为约 $35 : 1$ 。

[0086] 在一种实施方式中,本发明的催化剂组合物包括外电子给体。本申请所用的“外电子给体”(或者“EED”)是独立于前催化剂的形成所添加的化合物,包括至少一个能够供给一对电子给金属原子的官能团。“混合的外电子给体”(或者“MEED”)是两种或者更多种外电子给体的混合物。不受任何具体的理论限制,认为在催化剂组合物中提供一种或者多种外电子给体影响构成单元聚合物的以下性质:立构规整度水平(即,二甲苯可溶物),分子量(即,熔体流动性),分子量分布(MWD),熔点和/或低聚物含量。

[0087] 在一种实施方式中,外电子给体可选自以下的一种或者多种:硅化合物、双配位的化合物、胺、醚、羧酸酯、酮、酰胺、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、亚磷酸酯、磺酸酯、砷、亚砷、前述的任何组合。

[0088] 在一种实施方式中,EED是具有通式(VII)的硅化合物:

[0089] (VII)

[0090] $SiR_m(OR')_{4-m}$

[0091] 其中 R 每次出现时独立地为氢或者烷基或者氨基,任选取代有一个或者多个含有一个或者多个第 $14, 15, 16$, 或者 17 族杂原子的取代基。 R 含有至多 20 个原子(不算氢和卤素在内)。 R' 是 C_{1-20} 烷基,和 m 是 $0, 1$, 或 2 。在一种实施方式中, R 是 C_{6-12} 芳基,烷基芳基或者芳烷基, C_{3-12} 环状烯丙基, C_{1-20} 直链烷基或者链烯基, C_{3-12} 支化的烷基,或者 C_{3-12} 环状氨基, R' 是 C_{1-4} 烷基,和 m 是 1 或者 2 。

[0092] 用于 EED 的合适的硅化合物的非限制性实例包括二烷氧基硅烷,三烷氧基硅烷,和四烷氧基硅烷例如二环戊基二甲氧基硅烷,二异丙基二甲氧基硅烷,二(全氢异喹啉基)二甲氧基硅烷,甲基环己基二甲氧基硅烷,四乙氧基硅烷,正丙基三甲氧基硅烷,正丙基三乙氧基硅烷,二乙基氨基三乙氧基硅烷,二(三甲基甲硅烷基甲基)二甲氧基硅烷,及其任何组合。

[0093] 在一种实施方式中,催化剂组合物包括活性限制剂(ALA)。本申请所使用的“活性限制剂”(“ALA”)是在升高的温度下(即,大于约 85°C 的温度)降低催化剂活性的材料。ALA 抑制或者以其它方式防止聚合反应器混乱并且确保聚合方法的连续性。典型地,齐格勒-纳塔催化剂的活性随着反应器温度的升高而增加。齐格勒-纳塔催化剂也典型地在所产生的聚合物的软化点温度附近保持高活性。通过放热聚合反应产生的热可导致聚合物粒子形成聚集体,并且最终可能导致聚合物生产过程的连续性中断。ALA 在升高的温度降低催化剂的活性,由此防止反应器混乱,降低(或者防止)粒子聚集,并且确保聚合方法的连续性。

[0094] ALA 可以是或者可以不是 EED 和/或 MEED 的组分。活性限制剂可为羧酸酯,二醚,聚(亚烷基二醇),琥珀酸酯,二醇酯,及其组合。该羧酸酯可为脂族或者芳族,单-或者多-羧酸酯。合适的羧酸酯的非限制性实例包括苯甲酸酯,脂族 C_{2-40} 单-/二-羧酸的 C_{1-40} 烷基酯, C_{2-100} (聚)二醇的 C_{2-40} 单-/多-羧酸酯衍生物, C_{2-100} (聚)二醇醚,及其任何组合。

羧酸酯的另外的非限制性实例包括月桂酸酯,肉豆蔻酸酯,棕榈酸酯,硬脂酸酯,油酸酯,癸二酸酯,和(聚)(亚烷基)二醇,及其混合物。在另一实施方式中,ALA是肉豆蔻酸异丙基酯或者癸二酸二正丁基酯。

[0095] 催化剂组合物可包括任何前述外电子给体和任何前述活性限制剂的组合。可将该外电子给体和/或活性限制剂单独添加到反应器中。可替换地,可提前将外电子给体和活性限制剂混合到一起,然后作为混合物添加到催化剂组合物中和/或添加到反应器中。

[0096] 该方法包括,在聚合条件下,使丙烯和乙烯与含有取代的亚苯基芳族二酯的催化剂组合物接触。本申请所用的“聚合条件”是在聚合反应器内适合于促进催化剂组合物和烯烃之间的聚合反应形成期望的聚合物的温度和压力参数。聚合工艺可为在一个、或者多于一个反应器中操作的气相,淤浆,或者本体聚合工艺。

[0097] 要理解在聚合反应器内提供氢气是聚合条件的组成之一。在聚合过程中,氢气是链转移剂,且影响所得聚合物的分子量(和相应的熔体流动速率)。聚合工艺可包括前聚合步骤和/或前活化步骤。

[0098] 可将一种或者多种烯烃共聚单体与丙烯一起引入到聚合反应器中,与催化剂反应并形成聚合物,或者聚合物粒子的流化床。合适的烯烃单体的非限制性实例包括乙烯(对于本公开的目的,认为乙烯是 α -烯烃), C_{4-20} α -烯烃,例如1-丁烯,1-戊烯,1-己烯,4-甲基-1-戊烯,1-庚烯,1-辛烯,1-癸烯,1-十二碳烯等。在一种实施方式中,所述烯烃共聚单体是乙烯。

[0099] 该方法包括形成 Koenig B- 值为约 0.83 至约 1.0 或者约 0.85 至约 1.0,或者约 0.89 至约 1.0 的丙烯/乙烯无规共聚物。所述丙烯/乙烯无规共聚物包括取代的亚苯基芳族二酯。申请人出乎意料地发现,在催化剂组合物中提供取代的亚苯基芳族二酯预料不到地形成了 Koenig B- 值为约 0.83 至约 1.0 的丙烯/乙烯共聚物。术语“B- 值”是整个聚合物链上共聚单体分布的量度。“Koenig B- 值”计算丙烯和乙烯的共聚物,或者丙烯、乙烯和至少一种不饱和共聚单体的共聚物的乙烯单元在整个聚合物链上的分布。Koenig B- 值为 0 至 2,其中 1 表示共聚单体单元的完美的无规分布。Koenig B- 值越高,共聚物中共聚单体分布的交替程度就越高。Koenig B- 值越低,共聚物中共聚单体分布的成嵌段或者成簇程度就越高。

[0100] Koenig B- 值根据 J.L.Koenig(Spectroscopy of Polymers,2nd Edition, Elsevier,1999) 的方法确定。对于丙烯/乙烯共聚物来说,B 定义为:

$$[0101] \quad B = \frac{f(EP+PE)}{2 \cdot F_E \cdot F_P}$$

[0102] 其中 $f(EP+PE)$ = EP 和 PE 二元组部分(diad fractions)之和; F_E 和 F_P = 共聚物中乙烯和丙烯分别的摩尔分数。所述二元组部分可从三元组数据根据下式推导得到:
 $f(EP+PE) = [EPE] + [EPP+PPE]/2 + [PEP] + [EEP+PEE]/2$ 。可以通过分配各个共聚物的二元组而以类似的方式计算其它共聚物的 Koenig B- 值。例如,丙烯/1-辛烯共聚物的 B- 值的计算使用以下方程:

$$[0103] \quad B = \frac{f(OP+PO)}{2 \cdot F_O \cdot F_P}$$

[0104] 与相同的或者基本上相同的齐格勒-纳塔催化的丙烯/乙烯组合物(所不同的是前催化剂组合物具有不同的内电子给体)相比,本发明的含有取代的亚苯基芳族二酯的

丙烯 / 乙烯共聚物具有较大的 Koenig B- 值 (即, 在共聚单体分布中较大的随机性)。例如, 本发明的丙烯 / 乙烯共聚物 (使用取代的亚苯基芳族二酯内电子给体制备) 的 Koenig B- 值大于使用基于邻苯二甲酸酯的内电子给体制备的类似的或者相当的齐格勒 - 纳塔催化的丙烯 / 乙烯共聚物的 Koenig B- 值。

[0105] 本发明的方法产生一种组合物。在一种实施方式中, 提供一种组合物, 其包括丙烯 / 乙烯无规共聚物。丙烯 / 乙烯无规共聚物包括取代的亚苯基芳族二酯。

[0106] 在一种实施方式中, 所述丙烯 / 乙烯无规共聚物的 Koenig B- 值为约 0.83 至约 1.0, 如上文所披露的。

[0107] 在一种实施方式中, 该组合物的取代的亚苯基芳族二酯是 3- 甲基 -5- 叔丁基 -1, 2- 亚苯基二苯甲酸酯。

[0108] 在一种实施方式中, 所述丙烯 / 乙烯无规共聚物含有约 0.1wt% 至约 10wt%, 或者约 0.3wt% 至约 7wt%, 或者约 1wt% 至约 5wt% 的源自乙烯的单元。

[0109] 在一种实施方式中, 该方法包括在聚合期间保持 H_2/C_3 摩尔比为 0.002 至 0.02。这形成“低熔体流动性丙烯 / 乙烯无规共聚物”, 其熔体流动速率 (MFR) 为 0.1g/10min 至 5g/10min, 或者 0.1g/10min 至 1.0g/10min, 或者 0.1g/10min 至 0.5g/10min, 或者 0.1g/10min 至 0.2g/10min, 根据 ASTM D 1238 使用 2.16kg 重量在 230°C 测得。低熔体流动性丙烯 / 乙烯无规共聚物的 PDI 大于 4.0, 或者大于 5.0; Koenig B- 值为约 0.88 至约 0.94, 二甲苯可溶物含量小于 9%, 和 EEE 三元组小于 0.0075, 或者小于 0.005, 或者小于 0.004, 或者约 0.003 至小于 0.0075。“EEE 三元组”是在聚合物链中彼此相邻的源自乙烯的三分子序列。

[0110] 在一种实施方式中, 所述聚合反应方法包括将 H_2/C_3 摩尔比保持在 0.010 至 0.25, 和形成“高熔体流动性丙烯 / 乙烯无规共聚物”, 其 MFR 为大于 5g/10min 至约 800g/10min, 或者 60g/10min 至 700g/10min, 或者 100g/10min 至 600g/10min, 根据 ASTM D 1238 在 2.16kg, 230°C 测得。该高熔体流动性丙烯 / 乙烯共聚物的 PDI 小于 5.0, 或者约 4.0 至小于 5.0, Koenig B- 值为约 0.88 至约 0.94, 二甲苯可溶物含量小于 9%, 或者小于 6%, 和 EEE 三元组为 0.005 或者小于 0.004, 或者约 0.002 至约 0.005。

[0111] 在一种实施方式中, 将该组合物模塑成试验样片。该试验样片具有一种或者多种以下性质: 雾度值小于 15%, 或者小于 10%, 或者小于 9%, 或者约 7% 至小于约 15%; 和 / 或透明度大于 97%, 或者大于 98%。

[0112] 在一种实施方式中, 所述丙烯 / 乙烯无规共聚物可为或者可不为减粘裂化的。“减粘裂化” (或者“减粘裂化的”或者“裂化的或裂化”) 是一种方法, 其使丙烯聚合物经受链断裂。减粘裂化方法降低分子量, 并且提高熔体流动速率。减粘裂化方法也导致分子量分布变窄。本发明的丙烯 / 乙烯无规共聚物可为或者可不为减粘裂化的或者裂化的。

[0113] 在一种实施方式中, 该组合物可包括一种或者多种以下添加剂: 稳定剂、润滑剂、脱模剂、填料、成核剂、防静电剂、增塑剂、染料、颜料、抗真菌剂、抗微生物剂、膜成穴剂 (film cavitating agents)、阻燃剂、以及前述的任何组合。

[0114] 在一种实施方式中, 本发明的丙烯 / 乙烯无规共聚物是不含邻苯二甲酸酯的。

[0115] 本发明的聚合反应方法和 / 或本发明的组合物可包括两种或者更多种本申请披露的实施方式。

[0116] 可将该组合物成型为制品。在一种实施方式中,提供一种制品,其包括丙烯/乙烯无规共聚物和取代的亚苯基芳族二酯的组合物。所述组合物是任何前述丙烯/乙烯无规共聚物。

[0117] 在一种实施方式中,该制品是模塑制品。该模塑制品可为挤出制品、注塑制品、吹塑制品、旋转模塑制品和热成型制品。“模塑”是一种方法,通过该方法将聚合物熔化并导入模具中,该模具的形状与所期望的形状相反,从而形成具有所期望的形状和尺寸的部件。模塑可为无压的 (pressure-less) 或者压力辅助的 (pressure-assisted)。

[0118] “挤出”(包括片材挤出和型材挤出)是一种方法,通过该方法将聚合物沿着螺杆连续推进通过高温和高压区域,在此处将该聚合物熔融并压紧,最终迫使它通过模头。挤出机可为单螺杆挤出机、多螺杆挤出机、盘式挤出机或者柱塞式压出机。模头可为膜模头、吹塑薄膜模头、片材模头、挤管模头 (pipe die)、软管模头 (tubing die) 或者型材挤出模头。挤出的制品的非限制性实例包括管,膜,和 / 或纤维。

[0119] “注塑”是一种方法,通过该方法将聚合物熔融并以高压注入模具中,该模具的形状与所期望的形状相反,从而形成具有所期望的形状和尺寸的部件。模具可由金属例如钢和铝制成。“旋转模塑”是一种方法,其用于生产中空塑料产品。旋转模塑与其它加工方法的区别在于加热、熔融、成形和冷却阶段都发生于将聚合物置于模具中之后,因此在成型的过程中不施加外压。

[0120] “吹塑”是一种制备中空塑料容器的方法。吹塑包括将软化的聚合物置于模具的中心,用吹管使该聚合物对抗模具的壁充气,并通过冷却固化所述产品。有三种通常类型的吹塑:挤出吹塑,注射吹塑,和拉伸吹塑。注射吹塑可用于加工不能挤出的聚合物。拉伸吹塑可用于难以吹塑的晶体和可结晶的聚合物例如聚丙烯。

[0121] 申请人出乎意料地发现,与具有相同的或者基本上相同的单体/共聚单体含量,和相同的或者基本上相同的熔体流动速率的聚合物相比,在前催化剂组合物中提供取代的亚苯基芳族二酯有利地增加构成单元聚合物的分子量分布。此外,取代的亚苯基芳族二酯出乎意料地增加本发明的丙烯/乙烯无规共聚物中的共聚单体分布的无规性。这导致在本发明的丙烯/乙烯无规共聚物中改善的刚性和 / 或改善的光学性质。

[0122] 许多加工操作需要聚合物具有合适的熔体强度。尤其是,许多加工操作需要聚合物在该聚合物在液相中时或者保持它的形状或者不断裂。例如,在吹塑方法的过程中,挤出型坯,该型坯必须具有足够的强度在将其吹塑之前不断裂或者不从模头脱落。或者,例如,在生产管材时,期望使该管材在冷却和变成固体时保持它的圆形。

[0123] 在一种实施方式中,本发明的低熔体流动性丙烯/乙烯共聚物的熔体强度大于 40cN, 或者大于 44cN, 或者大于 40cN 至约 50cN。不受任何特定的理论限制,认为在聚合反应期间提供取代的亚苯基芳族二酯会增加构成单元聚合物的分子量分布 (增加 PDI), 这相应地增加在给定的熔体流动速率的熔体强度。

[0124] 在一种实施方式中,由所述低熔体流动性丙烯/乙烯共聚物制备的模塑制品是管材,例如挤出的管材。在管材和其它挤出制品的生产过程中,需要熔体强度来使该管材保持它的圆形。此外,期望生产方法快速进行。在本发明的丙烯/乙烯无规共聚物中增加的分子量分布改善挤出制品的剪切变稀性质,由此容许该挤出制品较快地从挤出机中出来。此外,具有改善的剪切变稀性质的本发明的丙烯/乙烯无规共聚物需要较小的力用于该挤出

方法。具有增加的共聚单体无规分布的本发明的丙烯 / 乙烯无规共聚物可给该管材提供改善的耐静水压破裂 (hydrostatic burst) 性质。此外,借助于增加的无规性,可在管材的生产中使用较少的乙烯,导致更加刚性的产品。

[0125] 在本发明的高熔体流动性丙烯 / 乙烯共聚物中共聚单体分布的增加的无规性出乎意料地改善由该共聚物制备的模塑制品的光学性质。在一种实施方式中,由所述高熔体流动性丙烯 / 乙烯共聚物构成的注塑的制品的雾度值小于 15%,或者小于 10%,或者小于 9%,或者约 7%至小于 15%,根据 ASTM D 1003 测得;和 / 或透明度大于 97%,或则大于 98%,或者大于 99% (根据 ASTM D 1746 测得);和 / 或者光泽值大于 90,根据 ASTM D 523(45°) 测得。

[0126] 在一种实施方式中,所述前催化剂组合物,由其生产的聚合物组合物,和 / 或由从所述前催化剂组合物制备的聚合物组合物构成的制品是不含邻苯二甲酸酯的,或者通过其它方式不含或者缺乏邻苯二甲酸酯和 / 或邻苯二甲酸酯衍生物。

[0127] 本发明的制品可包括两种或者更多种本申请披露的实施方式。

[0128] 定义

[0129] 本申请提及的所有元素周期表是指由 CRC Press, Inc. 于 2003 出版并享有版权的元素周期表。同样,任何提及的族应该为在使用编号族的 IUPAC 系统的这个元素周期表中所反映的族。除非指出,从上下文暗示或现有技术惯例,所有的份和百分比均基于重量。针对美国专利实践的目的,任何参考的专利、专利申请或公开的内容在此全部引入作为参考(或其等价的 US 同族也引入作为参考),特别是关于本领域中的合成技术、定义(不与本申请具体提供的任何定义不一致)和本领域常识的披露。

[0130] 术语“包括”以及它的派生词不排除任何另外的组分、步骤或过程的存在,而不管本申请是否特别披露过它们。为消除任何疑问,除非有相反说明,否则,通过使用术语“包括”要求的所有组合物可以包括任何另外的添加剂、辅料、或化合物(不管是聚合的或不是聚合的),否则会另外指出。相反,除了对于操作性能不必要的那些,术语“基本上由... 组成”将任何其它组分、步骤或过程排除在任何以下叙述的范围之外。术语“由... 组成”不包括未特别描述或列出的任何组分、步骤或过程。除非说明,否则术语“或”指所列出的单独成员以及其任何组合。

[0131] 本申请中的任何数值范围都包括以 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,如果记载组分的量、或组成或物理性质的值,如共混物组分的量,软化温度,熔体指数等为 1 至 100,意图所有的单个值例如 1, 2, 3, 等,和所有的子范围例如 1 至 20, 55 至 70, 197 至 100, 等都明确地枚举在本说明书中。对于小于 1 的数值,适当地将 1 个单位看作 0.0001、0.001、0.01 或 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。换句话说,本申请记载的任何数值范围都包括在所述范围内的任何值或子范围。如本申请所讨论的,已经记载了数值范围例如参考熔体指数,熔体流动速率,和其它性质。

[0132] 本申请所用的术语“共混物”或“聚合物共混物”是两种或更多种聚合物的共混物。这样的共混物可以是或可以不是溶混的(在分子水平不是相分离的)。这样的共混物可以是或可以不是相分离的。这样的共混物可以包含或不包含一个或多个微区构造,如由

透射电子波谱法、光散射、x-射线散射、以及任何其它本领域已知的方法所确定的。

[0133] 本申请所用的术语“组合物”包括构成所述组合物的物质的混合物,以及由所述组合物的物质形成的反应产物和分解产物。

[0134] 术语“聚合物”是通过使相同或者不同类型的单体聚合制备的大分子化合物。“聚合物”包括均聚物,共聚物,三元共聚物,互聚物,等。术语“互聚物”是指通过至少两种类型的单体或者共聚单体的聚合制备的聚合物。它包括但不限于共聚物(其通常是指通过两种不同类型的单体或者共聚单体制备的聚合物),三元聚合物(其通常是指通过三种不同类型的单体或者共聚单体制备的聚合物),四元共聚物(其通常是指通过四种不同类型的单体或者共聚单体制备的聚合物),等。

[0135] 术语“基于烯烃的聚合物”是包含呈聚合形式的占多数重量百分比的烯烃(例如,乙烯或丙烯)的聚合物,基于聚合物的总重量。基于烯烃的聚合物的非限制性实例包括基于乙烯的聚合物和基于丙烯的聚合物。

[0136] 本申请所用的术语“基于丙烯的聚合物”是指一种聚合物,其包括占多数重量百分比的聚合的丙烯单体(基于可聚合的单体的总量),并且任选地可包括至少一种聚合的共聚单体。

[0137] 本申请所用的术语“烷基”是指支化的或者未支化的、饱和的或者不饱和的非环烷基。合适的烷基的非限制性的实例包括例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、2-丙烯基(或者烯丙基)、乙烯基、正丁基、叔丁基、异丁基(或者2-甲基丙基)、等。所述烷基具有1至20个碳原子。

[0138] 本申请所用的术语“取代的烷基”是指以上所述的烷基,其中一个或者多个键合至烷基的任何碳的氢原子被另一基团例如卤素、芳基、取代的芳基、环烷基、取代的环烷基、杂环烷基、取代的杂环烷基、卤素、卤代烷基、羟基、氨基、磷基(phosphido)、烷氧基、氨基、巯基、硝基、及其组合取代。合适的取代的烷基包括例如苄基,三氟甲基等。

[0139] 本申请所用的术语“芳基”是指芳族取代基,其可为单芳环或者多芳环,所述多芳环稠合到一起、共价键合、或者连接到同一基团例如亚甲基或者亚乙基基团。芳环可包括苯基、萘基、蒽基、联苯基等。芳基具有1至20个碳原子。

[0140] 试验方法

[0141] ^{13}C NMR 表征(乙烯含量, Koenig B-值, 三元组分布, 三元组立构规整度, 乙烯和丙烯的数均序列长度(即, 分别为 1e 和 1p) 如下进行:

[0142] 样品的制备

[0143] 样品通过在 Norell 1001-710mm NMR 管中将约 2.7g 含有 0.025M $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ 的四氯乙烷- d_2 /邻二氯苯的 50/50 混合物添加到 0.20g 样品中而制备。通过使用加热器(heating block)和加热枪将该管和它的内容物加热至 150°C 而将该样品溶解并匀化。视觉检查每个样品以确保均匀。

[0144] 获得数据的参数

[0145] 数据使用安装有 Bruker Dual DUL 高温 CryoProbe 的 Bruker 400MHz 光谱仪收集。该数据使用每个数据文件 1280 个瞬变(transients), 6 秒脉冲重复延迟(pulse repetition delay), 90° 倾角, 和使用 120°C 的样品温度反向门控去耦(inverse gated decoupling) 获得。所有的测量在处于锁定模式的非自旋样品上进行。使样品热平衡 7 分

钟,然后再获取数据。

[0146] 差示扫描量热 (DSC) 用于测定熔点 (T_m), 结晶温度 (T_c) 和熔解热 (ΔH_f)。在该方法中, 将样品迅速加热然后在 220°C 保持 5 分钟, 从而确保所有的晶体都已经熔化。然后将样品以 10°C /min 从 220°C 冷却至 0°C, 并在 0°C 保持 5 分钟。接下来, 将样品以 10°C /min 从 0°C 再加热至 220°C。

[0147] 挠曲模量 (1% SFM) 根据 ASTM D790-00 方法 I, 使用 ASTM D 638 类型 1 注塑样本以 1.3mm/min 测得。

[0148] 用于聚丙烯的凝胶渗透色谱 (GPC) 分析方法。将该聚合物在安装有折射计探测器和四个 PLgel 混合 A (20 μ m) 柱 (Polymer Laboratory Inc.) 的 PL-220 系列高温凝胶渗透色谱 (GPC) 设备上分析。将炉温度设置在 150°C, 自动进样器的热和温区域的温度分别为 135°C 和 130°C。溶剂是氮气吹扫的 1,2,4-三氯苯 (TCB), 其含有 ~200ppm 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚 (BHT)。流动速率为 1.0mL/min, 注射体积为 200 μ l。通过在温和的搅拌下在 160°C 将样品溶于 N_2 吹扫的和预加热的 TCB (含有 200ppm BHT) 2.5 小时而制备 2mg/mL 样品浓度。

[0149] 光泽 (45°) 根据 ASTM D2457, 使用 1mm 注塑试验样片测得。

[0150] GPC 柱组通过运行 20 个窄分子量分布的聚苯乙烯标样而校准。该标样的分子量 (MW) 为 580 至 8,400,000g/mol, 并且该标样包含在 6 个“鸡尾酒”混合物中。每个标样混合物的各个分子量之间间隔为至少 10 倍 (decade)。聚苯乙烯标样以 0.005g 在 20mL 溶剂中制备 (对于分子量等于或大于 1,000,000g/mol), 和以 0.001g 在 20mL 溶剂中制备 (对于分子量小于 1,000,000g/mol)。将聚苯乙烯标样在搅拌下在 150°C 溶解 30min。首先运行窄标样混合物, 并按最高分子量组分递减的顺序运行, 以使降解作用最小化。对数分子量校准使用作为洗脱体积的函数的四级多项式拟合而产生。所述的当量聚丙烯分子量通过使用以下方程, 使用报道的用于聚丙烯 (Th. G. Scholte, N. L. J. Meijerink, H. M. Schoffeleers, and A. M. G. Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763-3782 (1984)) 和聚苯乙烯 (E. P. Otocka, R. J. Roe, N. Y. Hellman, P. M. Muglia, Macromolecules, 4, 507 (1971)) 的 Mark-Houwink 系数计算:

$$[0151] \quad M_{PP} = \left(\frac{K_{PS} M_{PS}^{a_{PS}+1}}{K_{PP}} \right)^{\frac{1}{a_{PP}+1}}$$

[0152] 其中 M_{pp} 是 PP 当量 M_w , M_{ps} 是 PS 当量 MW, 对于 PP 和 PS 的 Mark-Houwink 系数的 $\log K$ 和 a 值如下所列。

[0153]

聚合物	a	logK
聚丙烯	0.725	-3.721
聚苯乙烯	0.702	-3.900

[0154] 雾度和透明度根据 ASTM D1003 在 1mm 注塑试验样片上测得。将样品通过在 235°C 挤出混配。用于光学性质的试验样片在 200°C 注塑。

[0155] 伊佐德冲击强度根据 ASTM D256 测得。

[0156] 熔体流动速率 (MFR) 根据 ASTM D 1238-01 试验方法在 230° 使用 2.16kg 重物 (对于基于丙烯的聚合物) 测定。

[0157] 分子量 (M_n , M_w 和 M_z) 和 MWD (M_w/M_n 和 M_z/M_w) 通过 GPC 测得。使用聚苯乙烯标样用于校准。

[0158] 低聚物含量通过气相色谱方法测量, 其用氯仿提取低分子量物类, 并且测量具有 12 至 21 个碳单元的低聚物。十六烷用作校准标样。

[0159] 多分散性指数 (PDI) 使用得自 TA Instruments 的 Rheometrics 800 锥板式流变仪 (在 180°C 操作), 使用以下文献的方法测量: Ziechner and Patel, (1981) "A Comprehensive Study of Polypropylene Melt Rheology" Proc. Of the 2nd World Congress of Chemical Eng., Montreal, Canada。在该方法中, 测定交叉模量 (cross-over modulus), 并将 PDI 定义为 100,000/ 交叉模量 (以帕斯卡计)。

[0160] 二甲苯可溶物 (XS) 根据以下过程测量。将 0.4g 聚合物溶于 20ml 二甲苯中, 同时在 130°C 搅拌 30 分钟。然后将溶液冷却至 25°C, 在 30 分钟之后, 过滤掉不溶的聚合物部分。通过 Flow Injection Polymer Analysis 使用 Viscotek ViscoGEL H-100-3078 柱用 THF 流动相 (以 1.0ml/min 流动) 分析得到的滤液。将该柱偶联至在 45°C 操作的 Viscotek Model 302 Triple Detector Array (具有光散射, 粘度计和折射计探测器)。使用 Viscotek PolyCAL™ 聚苯乙烯标样保持仪器的校准。

[0161] 熔体强度在 190°C 使用 **Göettfert** Rheotens 71.97 (**Göettfert** Inc.; Rock Hill, SC) 测量, 熔体使用 **Göettfert** Rheotester 2000 毛细管流变仪进料, 该流变仪安装有长度为 30mm 和直径为 2mm 的平的进入角 (180°)。将粒料进料到机筒中 ($L = 300\text{mm}$, 直径 = 12mm), 压缩并使其熔融 10 分钟, 然后以恒定的 0.265mm/s 的活塞速度挤出, 其对于给定的模头直径对应于 38.2s^{-1} 的壁剪切速率。挤出物通过位于模头出口下方 100mm 处的 Rheotens 的轮, 并通过该轮将其以 2.4mm/s^2 的加速度向下拉。记录施加于该轮上的力 (以 cN 计), 作为该轮的速度 (以 mm/s 计) 的函数。熔体强度记录为在该线料断裂之前的峰值或者平稳状态的力 (cN)。

[0162] 通过实例和非限制的方式, 下面提供本公开的实施例。

[0163] 实施例

[0164] 1. 取代的亚苯基芳族二酯。

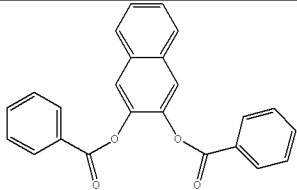
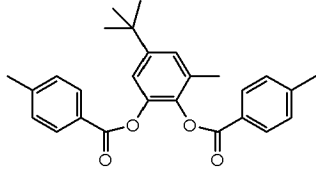
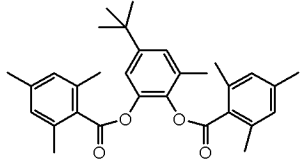
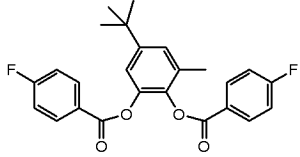
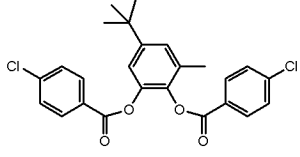
[0165] 取代的亚苯基芳族二酯可根据 2008 年 12 月 31 日提交的美国临时专利申请 61/141,959 (代理号 68188) 合成, 将其全部内容通过提及并入本申请。合适的取代的亚苯基芳族二酯的非限制性实例提供于下表 1 中。

[0166] 表 1

[0167]

化合物	结构	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃ , ppm)
3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯		δ 8.08 (dd, 2H), 8.03 (dd, 2H), 7.53 (tt, 1H), 7.50 (tt, 1H), 7.38 (t, 2H), 7.34 (t, 2H), 7.21 (d, 1H), 7.19 (d, 1H), 2.28 (s, 3H), 1.34 (s, 9H).
3,5-二异丙基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯		δ 8.08 (dd, 2H), 7.00 (dd, 2H), 7.53 (tt, 1H), 7.48 (tt, 1H), 7.39 (t, 2H), 7.31 (t, 2H), 7.11 (d, 1H), 7.09 (d, 1H), 3.11 (heptat, 1H), 2.96 (heptat, 1H), 1.30 (d, 6H), 1.26 (d, 6H).
3,6-二甲基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯		δ 8.08 (d, 2H), 7.51 (t, 1H), 7.34 (d, 2H), 7.11 (s, 2H), 2.23 (s, 6H).
4-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯		δ 8.07 (dd, 4H), 7.54 (m, 2H), 7.30-7.40 (m, 7H), 1.37 (s, 9H).
4-甲基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯		δ (ppm) 8.07 (d, 4H), 7.54 (t, 2H), 7.37 (t, 4H), 7.27 (d, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.15 (d, 1H), 2.42 (s, 3H).
1,2-亚萘基二苯甲酸酯		δ 8.21-8.24 (m, 2H), 8.08-8.12 (m, 2H), 7.90-7.96 (m, 2H), 7.86 (d, 1H), 7.60 (m, 1H), 7.50-7.55 (m, 4H), 7.46 (t, 2H), 7.37 (t, 2H).

[0168]

化合物	结构	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃ , ppm)
2,3-亚苯基二苯甲酸酯		8.08-8.12 (m, 4H), 7.86-7.90 (m, 4H), 7.51-7.58 (m, 4H), 7.38 (t, 4H)
3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二(4-甲基苯甲酸酯)		δ (ppm) 7.98 (d, 2H), 7.93 (d, 2H), 7.18 (d, 4H), 7.15 (d, 2H), 2.38 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 1.35 (s, 9H).
3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二(2,4,6-三甲基苯甲酸酯)		δ (ppm) 7.25 (s, 1H), 7.21 (s, 1H), 6.81 (d, 4H), 2.36 (s, 3H), 2.30 (d, 6H), 2.25 (s, 6H), 2.23 (s, 6H), 1.36 (s, 9H).
3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二(4-氟苯甲酸酯)		δ 7.98 (dd, 4H), 7.36 (dd, 4H), 7.21 (s, 1H), 7.17 (s, 1H), 2.26 (s, 3H), 1.34 (s, 9H).
3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二(4-氯苯甲酸酯)		Δ 7.98 (dd, 4H), 7.36 (dd, 4H), 7.21 (s, 1H), 7.17 (s, 1H), 2.26 (s, 3H), 1.34 (s, 9H).

[0169] 2. 前催化剂组合物

[0170] 在环境温度,将 351g 混合的镁 / 钛卤化物醇化物在 1.69kg 氯苯和 4.88kg 氯化钛(IV)的混合物中搅拌。10 分钟之后,加入 750mL 含有 164.5g 5-叔丁基-3-甲基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯的氯苯溶液,接着添加另外的 0.46kg 氯苯。将混合物在 100℃ 搅拌 60 分钟,使其沉降,然后在 100℃ 过滤。将该固体在 3.16kg 氯苯中在 70℃ 搅拌 15 分钟,使其沉降,然后在 70℃ 过滤。将固体在 2.36kg 氯苯和 4.84kg 氯化钛(IV)的混合物中搅拌,10 分钟之后,添加 109.7g 5-叔丁基-3-甲基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯在 416g 氯苯中的溶液,接着添加另外的 0.20kg 氯苯。将混合物在 105-110℃ 搅拌 30 分钟,使其沉降,然后在 105-110℃ 过滤。将固体在 3.10kg 氯苯和 4.84kg 氯化钛(IV)的混合物中在 105-110℃ 搅拌 30 分钟,使其沉降,然后在 105-110℃ 过滤。在冷却之后,将该固体用 3.47kg 己烷在 45℃ 洗涤两次,接着用 3.47kg 2-甲基丁烷在环境温度进行最后的洗涤。使固体经受真空从而除去残余的挥发物,然后加入 683g 矿物从而产生淤浆。

[0171] 对比样品 1(CS1) 是可得自 Hyosung Corporation, Korea 的丙烯 / 乙烯无规共聚物。

[0172] 对比样品 2(CS2) 是由 SHAC™ 205 制备的丙烯 / 乙烯无规共聚物,具有邻苯二甲酸

二异丁基酯的含镁催化剂 (MagMo) 作为内电子给体,可购自 TheDow Chemical Company。

[0173] 3. 聚合反应

[0174] 聚合反应在气相流化床聚合反应器 (14- 英寸反应器直径) 中进行。助催化剂是三乙基铝, 外电子给体是二环戊基二甲氧基硅烷 (DCPDMS)、正丙基三甲氧基硅烷 (NPTMS) 或者正丙基三乙氧基硅烷 (PTES), 活性限制剂是肉豆蔻酸异丙基酯 (IPM)。具体的反应器条件和得到的聚合物性质提供于下表 3 中。

[0175] 表 3 丙烯 / 乙烯无规共聚物

[0176]

实施例	1	2	CS1	3	CS 2
催化剂	1	1	Hyosung R200P 商业样品	1	SHAC 205
MFR (g/10 min)	0.2	0.19	0.25	127	101
Wt. % Et (NMR)	3.74	3.81	4.42	3.83	3.74
XS (wt. %)	8.6	8.2	9.5	8.7	7.8
熔体强度 cN, 190 °C	44	40.4	36.9		
1% SFM (kpsi)	127	121	117	165.0	147.1
RT 伊佐德(ft-lb/in)	3.18	3.57	9.98		
PDI (锥板)	5.09	5.01	3.82	4.54*	4.03*
Tm (°C)				144.5	145.4
Tm2 (°C)				133.9	135.6
Tc (°C)				118.3	116.8
ΔHf (J/g)				91.6	90.8
透明度(%)				98.04	98.1
雾度(%)				8.3	9.5
光泽度(45)				92.8	81.6
Mn	95,120	100,900	143,000		
Mw	871,000	820,000	723,300		
Mz	4,482,000	3,748,000	2,909,000		
Mw/Mn	9.16	8.13	5.06		
Mz/Mw	5.15	4.57	4.02		
三元组分布					
EEE	0.0034	0.0034	0.0076	0.0025	0.0037
EEP	0.0047	0.0048	0.0076	0.0042	0.0050

[0177]

PPE	0.0426	0.0437	0.0421	0.0445	0.0404
PEP	0.0423	0.0432	0.0421	0.0455	0.0414
PPP	0.8553	0.8521	0.8433	0.8493	0.8581
PEE	0.0047	0.0048	0.0076	0.0042	0.0050
EPP	0.0426	0.0437	0.0421	0.0445	0.0404
EPE	0.0044	0.0043	0.0076	0.0052	0.0060
<i>le</i>				1.13	1.19
<i>lp</i>				18.97	20.37
Koenig B-值	0.9	0.92	0.82	0.93	0.89
聚丙烯三元组立构规整度					
mm %	96.66	97.2	95.8	98.36	97.24
mr %	0.75	0.48	1.24	0.59	1.52
rr %	2.59	2.3	2.93	1.04	1.24
C ₁₂				115	120
C ₁₅				177	285
C ₁₈				206	172
C ₂₁				235	388
总计(ppmw)				733	965

[0178] *PDI 通过 ModSep 测定

[0179] CS2 和实施例 3 各自含有表 4 中所示的添加剂包。

[0180] 表 4

[0181]

添加剂 (ppm)		
Irganox 1010	500	500
Irgafos 168	1000	1000
CaSt	500	500
DHT-4A	150	150
Uvitex 0B	10	10
Millad 3988i	2000	2000
GMS 90	1000	1000

[0182] 具体地,本发明不意图限于包含在其中的实施方式和说明,而是包含那些实施方式的改进形式,包括在所附权利要求范围内的实施方式的各个部分和不同实施方式的元素组合。