



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102325809 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 09

(21) 申请号 200980157206. 2

(22) 申请日 2009. 12. 31

(30) 优先权数据

61/141, 959 2008. 12. 31 US

61/141, 902 2008. 12. 31 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 08. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/069929 2009. 12. 31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/078503 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 K. A. 冈萨雷斯 C. C. 威廉斯

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 110/06 (2006. 01)

C08F 4/651 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1436796 A, 2003. 08. 20, 说明书第 25 页最后一段至第 26 页第 1 段, 第 27 页第 2 段, 第 43-44 页实施例 20, 第 46 页.

CN 1436796 A, 2003. 08. 20, 说明书第 25 页最后一段至第 26 页第 1 段, 第 27 页第 2 段, 第 43-44 页实施例 20, 第 46 页.

US 4442276, 1984. 04. 10, 权利要求 1-7.

US 4442276, 1984. 04. 10, 权利要求 1-7.

审查员 李燕芳

权利要求书1页 说明书19页

(54) 发明名称

提高的前催化剂组合物和方法

(57) 摘要

本申请披露了制备前催化剂组合物和由其产生的聚合物即基于丙烯的聚合物的方法。本发明的前催化剂组合物改善催化剂选择性, 并且也增加派生聚合物的堆积密度。

1. 一种制备前催化剂组合物的方法,其包括:

在取代的亚苯基芳族二酯存在下在 90 至小于或等于 100°C 的温度,卤化前催化剂前体,其中所述取代的亚苯基芳族二酯选自 5-叔丁基-3-甲基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯和 4-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯;

形成选择性指数小于 2.5 的前催化剂组合物,其中前催化剂组合物的选择性指数是使用该前催化剂组合物产生的基于丙烯的聚合物的二甲苯可溶物的重量百分比,二甲苯可溶物是在 25°C 溶于二甲苯中的聚合物的含量。

2. 权利要求 1 的方法,其包括形成前催化剂组合物,所述前催化剂组合物含有 0wt% 至 2.3wt% 的分解产物。

3. 一种制备前催化剂组合物的方法,其包括:

在小于 115°C 的温度在取代的亚苯基芳族二酯存在下,对前催化剂前体进行第一卤化,从而形成前催化剂中间体,所述取代的亚苯基芳族二酯选自 5-叔丁基-3-甲基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯和 4-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯;

在大于或等于 115°C 的温度,对所述前催化剂中间体进行第二卤化;和

形成堆积密度指数为 0.28 至 0.5 的前催化剂组合物,其中前催化剂组合物的堆积密度指数是使用该前催化剂组合物生产的聚合物的堆积密度。

4. 权利要求 3 的方法,其包括制备前催化剂前体的粒子,该粒子的 D50 为 10 μm 至 25 μm,其中 D50 是以下粒径,该粒径使得样品重量的 50% 高于以上所述的粒径。

5. 一种前催化剂组合物,其包括:

粒子,所述粒子包括镁部分、钛部分和内电子给体,所述内电子给体包括取代的亚苯基芳族二酯,所述取代的亚苯基芳族二酯选自 5-叔丁基-3-甲基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯和 4-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯;

所述粒子的 D50 为 10 μm 至 25 μm,其中 D50 是以下粒径,该粒径使得样品重量的 50% 高于以上所述的粒径。

6. 权利要求 5 的前催化剂组合物,其堆积密度指数大于 0.280,其中前催化剂组合物的堆积密度指数是使用该前催化剂组合物生产的聚合物的堆积密度。

7. 权利要求 5 至 6 中任一项的前催化剂组合物,其包括少于 2.3wt% 的苯甲酸乙酯。

提高的前催化剂组合物和方法

[0001] 优先权要求

[0002] 本申请要求 2008 年 12 月 31 日提交的美国临时申请 61/141,902 和 2008 年 12 月 31 日提交的美国临时申请 61/141,959 的优先权,将这两个申请各自的全部内容通过参考并入本申请。

[0003] 背景

[0004] 本公开涉及提高前催化剂性质(选择性)和/或派生聚合物(formant polymer)的性质(堆积密度(bulk density))的方法。本公开也涉及改善的前催化剂组合物(procatalyst composition)和通过这些方法生产的改善的派生聚合物。

[0005] 世界范围内的对于基于烯烃的聚合物的需要随着这些聚合物的应用变得更加多样化和更加成熟而日益增加。已知 Ziegler-Natta 催化剂组合物用于生产基于烯烃的聚合物。Ziegler-Natta 催化剂组合物通常包括含有过渡金属卤化物(即,钛,铬,钒)的前催化剂,助催化剂例如有机铝化合物,和任选的外电子给体。Ziegler-Natta 催化的基于烯烃的聚合物通常显示出窄范围的分子量分布。假设长期不断地出现基于烯烃的聚合物的新应用,现有技术认识到需要具有改善的和不同性质的基于烯烃的聚合物。

[0006] 已知含有取代的亚苯基芳族二酯的催化剂组合物作为内电子给体用于生产基于烯烃的聚合物。理想的是 Ziegler-Natta 前催化剂组合物含有用于生产基于烯烃的聚合物的取代的亚苯基芳族二酯,该前催化剂组合物在聚合反应过程中提供高选择性。还期望增加派生聚合物的堆积密度的前催化剂组合物。

发明内容

[0007] 本公开提供一种方法。在一种实施方式中,提供一种方法,该方法包括在取代的亚苯基芳族二酯存在下在小于 115°C 的温度,卤化前催化剂前体。该方法也包括形成选择性指数小于 2.5 的前催化剂组合物。

[0008] 本公开提供另一方法。在一种实施方式中,提供一种方法,该方法包括在取代的亚苯基芳族二酯存在下,对前催化剂前体进行第一卤化,从而形成前催化剂中间体,和在大于第一温度的第二温度,对所述前催化剂中间体进行第二卤化。该方法包括形成堆积密度指数为约 0.28 至约 0.5 的前催化剂组合物。

[0009] 本公开提供一种组合物。在一种实施方式中,提供一种前催化剂组合物,其包括粒子,所述粒子由镁部分、钛部分和内电子给体构成。所述内电子给体包括取代的亚苯基芳族二酯。所述粒子的 D50 为约 10 μm 至约 25 μm 。

[0010] 本公开的优点是提供一种改善的前催化剂组合物。

[0011] 本公开的优点是提供一种前催化剂组合物,其对于基于烯烃的聚合物的聚合反应具有改善的选择性。

[0012] 本公开的优点是提供一种不含邻苯二甲酸酯的催化剂组合物,和由其生产的不含邻苯二甲酸酯的基于烯烃的聚合物。

[0013] 本公开的优点是一种催化剂组合物,其生产具有宽的分子量分布和/或高的全同

立构规整度的基于丙烯的聚合物。

[0014] 本公开的优点是一种催化剂组合物,其增加派生聚合物粒子的堆积密度。

具体实施方式

[0015] 本公开提供改善前催化剂组合物的选择性的方法。所述方法包括降低在取代的亚苯基芳族二酯存在下卤化前催化剂前体过程中的反应温度。所述降低的反应温度增加该前催化剂组合物的选择性。所述反应温度从大于或等于 115°C 的温度降低至小于 115°C 的温度。

[0016] 在一种实施方式中,提供一种方法,该方法包括在取代的亚苯基芳族二酯存在下卤化前催化剂前体。所述卤化在小于 115°C,或者约 90°C 至小于或等于 100°C 的温度进行。所述方法还包括形成选择性指数小于 3.0,或者小于 2.5 的前催化剂组合物。在一种实施方式中,所述方法包括形成选择性指数为 0.1 至小于 2.5 的前催化剂组合物。

[0017] 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 (C₁₋₄) 烷氧基化物。在另外的实施方式中, MagMo 前体是二乙氧基化镁。

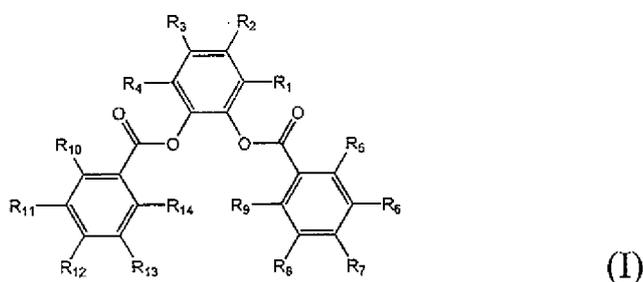
[0018] 在一种实施方式中,前催化剂前体是混合的镁 / 钛化合物 (“MagTi”)。“MagTi 前体” 具有化学式 Mg_dTi (OR^e)_fX_g, 其中 R^e 是具有 1 至 14 个碳原子的脂肪族或者芳族烃基,或者 COR', 其中 R' 是具有 1 至 14 个碳原子的脂肪族或和芳族烃基;每个 OR^e 基团为相同或者不同;X 独立地为氯、溴或者碘,优选氯;d 是 0.5 至 56,或者 2 至 4;f 是 2 至 116 或者 5 至 15;和 g 是 0.5 至 116,或者 1 至 3。该前体通过受控沉淀而制备,所述受控沉淀通过从前体制备所用的反应混合物中除去醇而进行。在一种实施方式中,反应介质包括芳族液体的混合物,尤其是氯化的芳族化合物,最尤其是氯苯,与烷醇,尤其是乙醇的混合物。合适的卤化试剂包括四溴化钛,四氯化钛或者三氯化钛,尤其是四氯化钛。从在卤化中使用的溶液中除去烷醇导致具有特别理想的形态和表面积 of 的固体前体沉淀。此外,得到的前体的粒度特别均匀。

[0019] 在一种实施方式中,所述前催化剂前体是含苯甲酸酯的镁氯化物物质。本申请所用的“含苯甲酸酯的镁氯化物” (“BenMag”) 可为含有苯甲酸酯内电子给体的前催化剂 (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。苯甲酸酯内给体是易于发生变化的,能够被其它电子给体在前催化剂和 / 或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 The Dow Chemical Company, Midland, Michigan 的商标名为 SHAC™ 103 和 SHAC™ 310 的催化剂。在一种实施方式中, BenMag 前催化剂前体可为在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。

[0020] 在一种实施方式中,合成前催化剂前体,从而制备前催化剂前体粒子,该粒子的D50为约 $5\mu\text{m}$ 至约 $25\mu\text{m}$,或者约 $10\mu\text{m}$ 至约 $25\mu\text{m}$ 。该前体的制备也可包括一种方法,通过该方法将该粒子成形为圆形的,光滑的,球形的或者基本上球形的(与锯齿状、粗糙的或者不均匀的相反)表面形态。接下来前体卤化和形成为前催化剂组合物时基本上不改变粒子的D50尺寸范围。因此,该前催化剂组合物的D50也为约 $5\mu\text{m}$ 至约 $25\mu\text{m}$,或者约 $10\mu\text{m}$ 至约 $25\mu\text{m}$ 。

[0021] 前催化剂前体的卤化在内电子给体存在下发生。本申请所用的“内电子给体”(或者“IED”)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。在一种实施方式中,取代的亚苯基芳族二酯是亚苯基芳族二酯,并且具有结构式(I):

[0022]



[0023] 其中 R_1 - R_{14} 是相同的或者不同的。 R_1 - R_{14} 中的每一个选自氢,卤素,具有1-20个碳原子的烃基和具有1-20个碳原子的烷氧基,及其组合。该烃基可为取代的或者未取代的。

[0024] 本申请所用的术语“烃基”或者“烃”是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-,链烷烃二烯基-,环烯基-,环烷烃二烯基-,芳基-,烷基芳基-,和炔基-基团。

[0025] 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。

[0026] 在一种实施方式中,亚苯基芳族二酯是“取代的亚苯基芳族二酯”,其中结构(I)的 R_1 - R_{14} 中的至少一个不是氢。合适的取代的亚苯基二酯的非限制性实例可见于表1中(实施例部分中)。

[0027] 在一种实施方式中,取代的亚苯基芳族二酯选自5-叔丁基-3-甲基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯和4-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯。

[0028] 本申请所用的“卤化试剂”是将前催化剂前体转化成卤化物形式的化合物。本申请所用的“钛酸化试剂(titanating agent)”是提供催化活性的钛物类的化合物。卤化和钛酸化将存在于前催化剂前体中的镁部分转化成镁卤化物载体,在该载体上沉积有钛部分(例如钛卤化物)。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,并由此提高催化剂的立构选择性,(2)调节钛在基于镁的载

体上的位置, (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。

[0029] 在一种实施方式中, 卤化试剂是钛卤化物, 其具有结构式 $Ti(OR^e)_fX_h$, 其中 R^e 和 X 如上所限定, f 是 0 至 3 的整数; h 是 1 至 4 的整数; 和 $f+h$ 是 4。以此方式, 钛卤化物同时是卤化试剂和钛酸化试剂。在另外的实施方式中, 钛卤化物是 $TiCl_4$, 卤化通过用 $TiCl_4$ 氯化该前催化剂前体的方式而进行。氯化 (和钛酸化) 在氯化的或者非氯化的芳族液体, 例如二氯苯、邻氯甲苯、氯苯、甲苯或者二甲苯存在下进行。在又一实施方式中, 卤化和钛酸化通过使用卤化试剂和氯化的芳族液体的混合物而进行, 该混合物包括 40 至 60 体积% 的卤化试剂, 例如 $TiCl_4$ 。

[0030] 该前催化剂组合物在内电子给体 (即, 取代的亚苯基芳族二酯) 存在下氯化形成反应混合物, 该反应混合物也含有氯化的芳族化合物。将该反应混合物在氯化过程中加热至小于 $115^\circ C$, 或者约 $90^\circ C$ 至小于或者等于 $100^\circ C$ 的温度。申请人已经出乎意料地发现, 在小于 $115^\circ C$, 尤其是约 $90^\circ C$ 至小于或者等于 $100^\circ C$ 的温度卤化 (即, 氯化) 前催化剂前体和取代的亚苯基芳族二酯出乎意料地产生具有改善的选择性的前催化剂组合物。这个结果是出乎意料的, 这是因为在常规的前催化剂组合物制备过程中降低卤化温度使前催化剂的选择性下降或者减小。具体地, 已知在基于邻苯二甲酸酯的内电子给体 (例如邻苯二甲酸二异丁基酯) 的制备 / 卤化过程中将卤化温度降低至低于 $115^\circ C$ 会减小或者降低基于邻苯二甲酸酯的前催化剂组合物的选择性。

[0031] 出乎意料的是, 当取代的亚苯基二苯甲酸酯是内电子给体时, 小于 $115^\circ C$ 的卤化温度改善前催化剂的选择性。不希望受任何具体的理论限制, 认为在小于 $115^\circ C$, 以及 $90^\circ C$ 至小于或者等于 $100^\circ C$ 的温度卤化, (i) 促进形成载有钛部分的镁部分载体, 同时 (ii) 保护取代的亚苯基芳族二酯的结构。

[0032] 前述方法改善前催化剂组合物的选择性。本申请所用的术语“选择性” (或者“前催化剂的选择性”) 表示为在该前催化剂组合物形成的聚合物样品中存在的全同立构的丙烯均聚 -/ 共聚 - 聚合物的量。“全同立构的”聚合物含有具有相同构型的手性中心。相反, “无规立构的”聚合物具有有相同构型的随机分布的手性中心。

[0033] 前催化剂选择性的量度是由该前催化剂组合物形成的聚合物样品的二甲苯可溶物的重量百分比。本申请所用的术语“二甲苯可溶物” (或者“XS”) 是在 $25^\circ C$ 溶于二甲苯中的聚合物的含量。可溶物的含量可能与丙烯均聚 -/ 共聚 - 聚合物中无定形部分的含量 (即, 无规立构含量) 相关。全同立构的丙烯均聚 -/ 共聚 - 聚合物不可溶于二甲苯。因此, 二甲苯可溶物的重量百分数越低, 聚合物样品中存在的全同立构的聚合物的量就越大, 该前催化剂选择性就越大。

[0034] 在一种实施方式中, 前催化剂组合物具有选择性指数。“选择性指数,” 或者“前催化剂选择性指数” 是该前催化剂组合物产生的基于丙烯的聚合物的 XS 重量百分比。前催化剂选择性指数将派生聚合物的二甲苯可溶物重量百分比与用于生产所述聚合物的前催化剂组合物联系起来, 或者通过其它方式直接关联。该前催化剂的选择性指数和聚合物的 XS 是相同的值。例如, 1.0 的前催化剂选择性指数与具有 1.0wt% XS 的派生聚合物直接相关, 反之亦然。因此, 具有低选择性指数的前催化剂组合物 (即, 具有低 wt% XS 的派生聚合

物) 具有高的选择性。

[0035] 两种或者更多种前催化剂组合物的前催化剂选择性在标准条件下评价。本申请所述的术语“标准条件”是试剂量和聚合反应条件,其在两个或者更多个聚合反应中是相同的(或者基本上相同)。本申请所用的“聚合反应条件”是聚合反应器内的温度,压力,和反应器参数,其适合于促进催化剂组合物(前催化剂和助催化剂)和烯烃之间的聚合反应形成期望的聚合物(认为乙烯是烯烃)。聚合反应方法可为气相、淤浆、或者本体聚合方法,其在一个或者不止一个聚合反应器中操作。因此,聚合反应器可为气相聚合反应器,液相聚合反应器,或其组合。认为在聚合反应器中提供氢是聚合反应条件的一个组分。在聚合反应过程中,氢是链转移试剂,并且影响得到的聚合物的分子量(以及对应地影响熔体流动速率)。

[0036] 在标准条件下进行的聚合反应的非限制性实例包括在相同的、或者基本上相同的聚合反应条件(温度、压力、反应器类型、和氢浓度),将相同量的前催化剂组合物、助催化剂、外电子给体、和烯烃单体(丙烯)引入到两个相同的聚合反应器(或者在不同的时间引入到相同的聚合反应器)。每个反应器中的聚合反应进行相同的时间。测量在每个反应器中形成的聚合物的XS。以此方式,在标准条件下的聚合反应使得能够评价前催化剂组合物和/或前催化剂的制备对前催化剂选择性的影响。认为,标准条件可用于以类似的方式评价其它前催化剂/催化剂制备技术和/或其它前催化剂组合物对该派生聚合物的影响(即,比较使用不同内电子给体的前催化剂组合物和/或不同的前催化剂组合物)。

[0037] 前面的方法有利地降低存在于前催化剂组合物中的分解产物的量。本申请所用的“分解产物”是在卤化过程中内电子给体的分解形成的化合物。分解产物包括苯甲酸乙酯。尤其是,小于115°C,或者90°C至小于或等于100°C的卤化温度范围有利地在前催化剂形成过程中保持取代的亚苯基芳族二酯的组分完整性。因此,本方法的实施方式包括形成一种前催化剂组合物,其苯甲酸乙酯含量为约0wt%至约2.3wt%,或者大于0wt%至约2.3wt%。重量百分比基于前催化剂组合物的总重量。这有助于改善的前催化剂选择性,这将在下文中解释。

[0038] 前催化剂组合物中的乙氧基化物含量表示前体金属乙氧基化物转化成金属卤化物的完全性。小于115°C,或者90°C至小于或等于100°C的卤化温度范围不抑制乙氧基化物在卤化过程中转化成卤化物。在一种实施方式中,该方法包括形成前催化剂组合物,其具有约0.01wt%至约1.0wt%,或者约0.05wt%至约0.7wt%的乙氧基化物。重量百分比基于前催化剂组合物的总重量。

[0039] 在一种实施方式中,该方法包括形成前催化剂组合物(A),其选择性大于前催化剂组合物(B)的选择性。换句话说,前催化剂(A)的选择性指数小于前催化剂(B)的选择性指数。前催化剂(B)由与前催化剂(A)相同的前催化剂前体和相同的取代的亚苯基芳族二酯构成。前催化剂(A)和前催化剂(B)的卤化是相同的,所不同的是前催化剂(B)的卤化在115°C或者更高的温度进行。该方法形成前催化剂组合物(A),其选择性指数小于前催化剂组合物(B)的选择性指数。“前催化剂(A)”是通过前述方法中任一个制备的前催化剂组合物,该方法包括小于115°C,或者90°C至小于或等于100°C的卤化温度。“前催化剂组合物(B)”是如下前催化剂组合物,其含有与前催化剂组合物(A)相同的前催化剂前体和相同的取代的亚苯基芳族二酯。但是,前催化剂组合物(B)在115°C或者更高的温度卤化。包括在小于115°C,或者90°C至小于或等于100°C的温度卤化的本发明的方法有利地改善形成的

前催化剂组合物的选择性。

[0040] 在一种实施方式中,本发明的方法形成前催化剂组合物(A),其相比于前催化剂组合物(B)在派生聚合物中产生少20-60%的二甲苯可溶物。在进一步的实施方式中,该方法包括形成前催化剂组合物(A),其具有比前催化剂(B)少的分解产物。

[0041] 本公开提供另一种方法。在一种实施方式中,提供一种方法,该方法包括在第一温度(即,第一卤化温度),在取代的亚苯基芳族二酯存在下,对前催化剂前体进行第一卤化。这形成前催化剂中间体。该方法包括在第二温度(第二卤化温度)对所述前催化剂中间体进行第二卤化。第二卤化温度大于第一卤化温度。该方法包括形成前催化剂组合物,其堆积密度(BD)指数为约0.28至约0.5。

[0042] 本申请所用的术语“堆积密度”(或者“BD”)是产生的聚合物的密度。堆积密度通过如下步骤测定:将聚合物树脂通过标准粉末漏斗倒入不锈钢标准量筒中,并对于给定体积的填充量筒测定树脂重量,根据ASTM D 1895B或其等同方法测定。该“前催化剂堆积密度指数”或者“堆积密度指数”或者“BD指数”是由该前催化剂组合物生产的聚合物的堆积密度值。BD指数将派生聚合物的堆积密度与用于生产该聚合物的前催化剂组合物联系起来,或者通过其它方式直接关联。由此,该聚合物的BD和前催化剂组合物的BD指数是相同的值。例如,BD指数为0.29的前催化剂组合物产生BD为0.29g/cc的聚合物。

[0043] 在一种实施方式中,第一卤化反应的取代的亚苯基芳族二酯选自5-叔丁基-3-甲基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯和/或4-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯。

[0044] 在一种实施方式中,第一卤化在小于115°C,或者约90°C至100°C的温度进行,和第二卤化在大于或等于115°C,或者130°C的温度进行。

[0045] 在一种实施方式中,该前催化剂中间体的第二卤化在取代的亚苯基芳族二酯存在下进行。该取代的亚苯基芳族二酯可以与第一卤化中的取代的亚苯基芳族二酯相同或者不同。在另外的实施方式中,在第二卤化过程中存在的取代的亚苯基芳族二酯是5-叔丁基-3-甲基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯和/或4-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯。

[0046] 在一种实施方式中,该方法包括对该前催化剂中间体进行第三卤化。第三卤化在大于第一温度,或者大于115°C至130°C,或者130°C的温度进行。第三卤化可以或者可以不在取代的亚苯基芳族二酯存在下进行。

[0047] 在一种实施方式中,该方法包括形成前催化剂组合物,该前催化剂组合物包括0wt%至小于2.3wt%或者大于0wt%至小于2.3wt%的分解产物。

[0048] 在一种实施方式中,两种或者更多种聚合物的堆积密度(BD)(或者两种或者更多种前催化剂组合物的BD指数)在标准条件下评价。在标准条件下进行的BD测定的非限制性实例包括在相同或者基本上相同的聚合反应条件下(温度,压力,反应器类型,和氢浓度)将相同量的前催化剂组合物,助催化剂,外电子给体,和烯烃单体(例如丙烯)引入两个相同的聚合反应器(或者在不同的时间引入到同一反应器中相继聚合)。每个反应器中的聚合反应进行相同的时间。从每个运行的反应器取回派生聚合物粒子,并测量堆积密度。从堆积密度的测量中,测定或者通过其它方式确定每种前催化剂组合物的BD指数。以此方式,标准条件容许评价前催化剂制备和/或前催化剂/催化剂组分变化对派生聚合物的堆积密度的影响。

[0049] 在一种实施方式中,该方法包括:形成前催化剂组合物(C),其堆积密度(BD)指数

大于前催化剂组合物 (D) 的 BD 指数。“前催化剂 (C)” 是通过至少两个卤化过程 (如上所披露的, 第二卤化温度大于第一卤化温度) 生产的前催化剂组合物。“前催化剂组合物 (D)” 是如下前催化剂组合物, 其含有与前催化剂组合物 (C) 相同的前催化剂前体和相同的取代的亚苯基芳族二酯。但是, 前催化剂组合物 (D) 被至少两个卤化过程卤化, 每个卤化的温度是相同的或者基本上相同的。本发明的方法 (其包括比第一卤化温度大的第二卤化温度) 有利地增加了派生聚合物的堆积密度 (即, 与从前催化剂 (D) 获得的派生聚合物的 BD 相比, 前催化剂组合物 (C) 的 BD 指数较大)。

[0050] 在一种实施方式中, 在标准条件下, 前催化剂组合物 (C) 的选择性指数小于前催化剂组合物 (D) 的选择性指数。换句话说, 在标准条件下, 前催化剂组合物 (C) 产生一种基于丙烯的聚合物, 其二甲苯可溶物小于通过前催化剂 (D) 产生的基于丙烯的聚合物。在另外的实施方式中, 该方法包括: 在聚合反应条件下使前催化剂组合物 (C), 助催化剂, 和外电子给体与丙烯和任选的一种或者多种烯烃在聚合反应器中接触, 和形成基于丙烯的聚合物, 该聚合物具有 (i) 小于 4wt%, 或者小于 3wt%, 或者 0.5wt% 至小于 2.5wt% 的二甲苯可溶物和 / 或 (ii) 堆积密度为大于 0.28g/cc 至约 0.5g/cc 的基于丙烯的聚合物的粒子。

[0051] 在任何前述的方法中, 可在卤化步骤之后或者在卤化步骤之间, 用液体稀释剂冲洗或者洗涤前催化剂组合物, 从而除去未反应的 TiCl_4 , 并可将其干燥除去残余的液体。通常, 用“洗液” (其为液体烃例如脂肪族烃例如异戊烷, 异辛烷, 异己烷, 己烷, 戊烷, 或者辛烷) 将得到的固体前催化剂组合物洗涤一次或者多次。不希望受任何具体的理论限制, 认为 (1) 进一步卤化和 / 或 (2) 进一步洗涤, 可能通过除去可溶于前述稀释剂中的某些不活泼的金属化合物而导致前催化剂组合物的期望改进。

[0052] 从任何前述方法得到的前催化剂组合物的钛含量为约 1.0wt% 至约 6.0wt%, 基于总的固体重量, 或者约 1.5wt% 至约 5.5wt%, 或者约 2.0wt% 至约 5.0wt%。钛与镁在固体前催化剂组合物中的重量比合适地为约 1 : 3 至约 1 : 160, 或者为约 1 : 4 至约 1 : 50, 或者为约 1 : 6 至 1 : 30。内电子给体存在的量为约 0.1wt% 至约 30.0wt%, 或者约 1.0wt% 至约 30wt%。内电子给体在前催化剂组合物中可以以内电子给体与镁的摩尔比为约 0.005 : 1 至约 1 : 1, 或者约 0.01 : 1 至约 0.4 : 1 的量存在。重量百分比基于前催化剂组合物的总重量。

[0053] 申请人出乎意料地发现单独降低第一卤化过程中的温度, 或者将降低第一卤化过程中的温度与接下来的卤化过程中升高温度相结合出乎意料地 (1) 改善前催化剂的选择性指数 (即, 降低形成的聚合物中的二甲苯可溶物) (2) 产生具有低含量的、或者没有、或者基本上没有分解产物的前催化剂组合物, 和 (3) 增加该前催化剂堆积密度指数 (即, 增加派生聚合物的 BD)。

[0054] 不受特定的理论限制, 认为对温度的不同响应是因为与接下来的卤化相比在第一卤化反应中有较高浓度的钛烷氧基化物副产物。所述钛烷氧基化物副产物与取代的亚苯基芳族二酯反应。降低第一卤化温度使该反应减慢, 并保护取代的亚苯基芳族二酯。在第一卤化之后, 钛烷氧基化物副产物的浓度小于第一卤化过程中的浓度。在第一卤化之后提高卤化温度不导致内电子给体与钛烷氧基化物副产物的副反应。因此, 在第一卤化之后提高卤化温度促进了卤化并改善了 (即, 增加) 前催化剂组合物的堆积密度指数。

[0055] 任何前述方法可包括两个或者更多个实施方式。

[0056] 本公开提供前催化剂组合物。在一种实施方式中,提供前催化剂组合物的粒子。该前催化剂组合物粒子包括镁部分,钛部分,和内电子给体。所述内电子给体是本申请披露的任何取代的亚苯基芳族二酯。该前催化剂组合物粒子的 D50 为约 $1\ \mu\text{m}$ 至约 $50\ \mu\text{m}$,或者约 $5\ \mu\text{m}$ 至约 $25\ \mu\text{m}$,或者约 $10\ \mu\text{m}$ 至约 $25\ \mu\text{m}$ 。本申请所用的“D50”是粒径,该粒径使得样品重量的 50% 高于以上所述的粒径。

[0057] 申请人已经出乎意料地发现,降低前催化剂组合物的粒度出乎意料地增加前催化剂堆积密度指数(即,增加派生聚合物的堆积密度),并且产生这种效果而不增加直径小于 $250\ \mu\text{m}$ 的聚合物粒子的含量。在一种实施方式中,D50 粒度为 $5\ \mu\text{m}$ 至约 $25\ \mu\text{m}$ 的前催化剂组合物的前催化剂堆积密度指数大于 0.26,或者大于 0.28 至约 0.50。

[0058] 内电子给体是取代的亚苯基芳族二酯。在一种实施方式中,该取代的亚苯基芳族二酯是取代的亚苯基芳族二酯例如 5-叔丁基-3-甲基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯(IED1)和/或 4-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯(IED2)。该前催化剂组合物含有小于 2.3wt%,或者 0wt% 至小于 2.3wt%,或者大于 0wt% 至小于 2.3wt% 的苯甲酸乙酯。

[0059] 在一种实施方式中,该取代的亚苯基芳族二酯是亚苯基二苯甲酸酯,并且该前催化剂组合物含有约 0.1wt% 至约 30wt% 的所述亚苯基二苯甲酸酯。

[0060] 在一种实施方式中,所述镁部分是氯化镁。所述钛部分是氯化钛。

[0061] 前催化剂组合物可包括两种或者更多种本申请所披露的实施方式。

[0062] 任何前述前催化剂组合物都可用于聚合方法。在一种实施方式中,提供一种聚合方法,该方法包括在聚合反应条件下使由取代的亚苯基芳族二酯(例如前催化剂(A)和/或(C))、助催化剂、任选的外电子给体构成的前催化剂组合物与丙烯和任选的一种或者多种烯烃接触。所述聚合形成基于丙烯的聚合物,其具有小于 4wt%,或者小于 3wt%,或者小于 2.5wt%,或者小于 1wt%,或者 0.1wt% 至小于 4wt%,或者 0.1wt% 至小于 2.5wt% 的二甲苯可溶物。XS 重量百分比基于聚合物的总重量。

[0063] 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、烷基化物(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。在一种实施方式中,助催化剂选自三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、和三正己基铝。

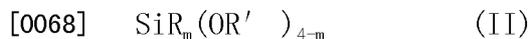
[0064] 合适的烷基铝化合物的非限制性实例如下:甲基铝氧烷(methylaluminumoxane),异丁基铝氧烷(isobutylaluminumoxane),二乙基铝乙氧基化物,二异丁基氯化铝,四乙基二铝氧烷(tetraethyldialuminumoxane),四异丁基二铝氧烷(tetraisobutyldialuminumoxane),二乙基氯化铝,乙基二氯化铝,甲基二氯化铝,二甲基氯化铝,三异丁基铝,三正己基铝,二异丁基氢化铝,二正己基氢化铝,异丁基二氢化铝,正己基二氢化铝,二异丁基己基铝,异丁基二己基铝,三甲基铝,三乙基铝,三正丙基铝,三异丙基铝,三正丁基铝,三正辛基铝,三正癸基铝,三正十二烷基铝,三异丁基氢化铝,和二正己基氢化铝。

[0065] 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。在另一实施方式中,铝与钛的摩尔比为约 45 : 1。

[0066] 本申请所用的“外电子给体”(或者“EED”)是独立于前催化剂制剂添加的化合物,

包括至少一个能够给金属原子供给一对电子的官能团。不受任何具体的理论限制,认为在催化剂组分中提供一种或者多种外电子给体影响派生聚合物的以下性质: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。

[0067] 在一种实施方式中,该 EED 是具有以下通式 (II) 的硅化合物:



[0069] 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。R' 是 C₁₋₂₀ 烷基,和 m 是 0, 1, 2, 或者 3。在一种实施方式中,R 是 C₆₋₁₂ 芳基,烷基或者烷芳基, C₃₋₁₂ 环烷基, C₃₋₁₂ 支化的烷基,或者 C₃₋₁₂ 环状氨基, R' 是 C₁₋₄ 烷基,和 m 是 1 或 2。

[0070] 在一种实施方式中,硅烷组分是二环戊基二甲氧基硅烷 (DCPDMS), 甲基环己基二甲氧基硅烷 (MChDMS), 或者正丙基三甲氧基硅烷 (NPTMS), 及其任何组合。

[0071] 该聚合反应形成丙烯均聚物或者丙烯共聚物。任选地,可将一种或者多种烯烃单体与丙烯一起引入到聚合反应器中,从而与前催化剂、助催化剂和 EED 反应并且形成聚合物,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, C₄₋₂₀ 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。

[0072] 在一种实施方式中,该聚合反应方法可包括预聚合步骤和/或预活化步骤。

[0073] 在一种实施方式中,该方法包括将外电子给体与前催化剂组合物混合。可将外电子给体与助催化剂络合并催化组合物与烯烃接触之前与(预混合的)前催化剂组合物混合。在另一实施方式中,可将外电子给体独立地添加到聚合反应器中。

[0074] 在一种实施方式中,该方法包括形成基于丙烯的聚合物(丙烯均聚物或者丙烯共聚物),其含有取代的亚苯基芳族二酯(即,含有 5-叔丁基-3-甲基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯和/或 4-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯)。该基于丙烯的聚合物具有一种或者多种以下性质:

[0075] ■熔体流动速率 (MFR) 为约 0.01g/10min 至约 800g/10min, 或者约 0.1g/10min 至约 200g/10min, 或者约 0.5g/10min 至约 150g/10min;

[0076] ■二甲苯可溶物含量为约 0.1% 至约 10%, 或者约 0.1% 至约 8%, 或者约 0.1% 至约 4%, 或者 0.1% 至小于 2.5%;

[0077] ■多分散性指数 (PDI) 为约 3.8 至约 15.0, 或者约 4.0 至约 10, 或者约 4.0 至约 8.0.; 和/或

[0078] ■其堆积密度大于 0.28g/cc 至约 0.50g/cc 的粒子。

[0079] 该基于丙烯的聚合物可包括本申请披露的两种或者更多种实施方式。

[0080] 在一种实施方式中,前催化剂组合物和/或由其产生的聚合物不含邻苯二甲酸酯,或者通过其它方式不含邻苯二甲酸酯及其衍生物。

[0081] 定义

[0082] 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。除非相反地指出,从上下文暗示或为现有技术惯例,否则所有的份和百分数均基于重量。针对美国专利实践的目的,任何本申请参考的专利、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 版本也引入作为参考），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）和常识的披露。

[0083] 本申请所述的任何数字范围包括以 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，如果记载组分的量、组成或物理性质的值，如共混物组分的量、软化温度、熔体指数等是 1 至 100，意味着本说明书明确地列举了所有的单个数值，如 1、2、3 等，以及所有的子范围，如 1 至 20、55 至 70、197 至 100 等。对于小于 1 的数值，适当时将 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。换言之，本申请所述的任何数字范围包括所述范围内的任何值或子范围。如本申请所讨论，已经参考熔体指数、熔体流动速率、和其它性质叙述的数字范围。

[0084] 术语“烷基”，如本申请所使用，表示支化或未支化的、饱和的或不饱和的非环状烃基团。适宜的烷基基团的非限制性实例包括，例如，甲基、乙基、正丙基、异丙基、2-丙烯基（或烯丙基）、乙烯基、正丁基、叔丁基、异丁基（或 2-甲基丙基）等。烷基基团包含 1 至 20 个碳原子。

[0085] 本申请所用的术语“烷基芳基”或者“烷芳基”是被至少一个芳基取代的烷基。

[0086] 本申请所用的术语“芳基”或者“芳基基团”是源自芳族烃基化合物的取代基。芳基基团具有总共 6 至 20 个环原子，并且具有一个或者多个分开的或者稠合的环，并且可取代有烷基和 / 或卤素基团。该芳族环可包括苯基，萘基，蒽基，和联苯基等。

[0087] 如本申请所使用，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（在分子水平没有相分离）。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、以及本领域已知的任何其它方法所确定的。

[0088] 术语“组合物”，如本申请所使用，包括包含组合物的物质、以及由组合物的各物质形成的反应产物和分解产物的混合物。

[0089] 术语“包括”及其派生词不排除任何附加组分、步骤或过程的存在，而不管本申请是否披露过它们。为消除任何疑问，除非说明，否则所有本申请要求的使用术语“包括”的组合物可以包括任何附加的添加剂、辅料、或化合物（不管是否为聚合的）。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组分、步骤或过程。除非说明，否则术语“或”指列出的单独成员或其任何组合。

[0090] 术语“基于烯烃的聚合物”是包括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。

[0091] 术语“聚合物”是通过使相同或不同类型的单体聚合制备的高分子化合物。“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”表示通过至少两种类型的单体或共聚单体的聚合制备的聚合物。其包括但不限于共聚物（其通常表示由两种不同类型的单体或共聚单体制备的聚合物），三元共聚物（其通常表示由三种不同类型的单体或共聚单体制备的聚合物），四元共聚物（其通常表示由四种不同类型的单体或共聚单体制

备的聚合物)等。

[0092] 术语“基于丙烯的聚合物”,如本申请所使用,表示包括占多数重量百分比的聚合的丙烯单体(基于可聚合单体的总量)、和任选地可以包括至少一种聚合的共聚单体的聚合物。

[0093] 术语“取代的烷基”,如本申请所使用,表示如以上描述的烷基,其中键接于烷基的任何碳原子的一个或多个氢原子由另一种基团取代,所述另一种基团例如卤素、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、卤代烷基、羟基、氨基、磷(phosphido)、烷氧基、硫、硝基、及其组合。适宜的取代的烷基基团包括,例如,苄基、三氟甲基等。

[0094] 测试方法

[0095] 熔体流动速率(MFR)根据ASTM D 1238-01测试方法在230°C使用2.16kg重量(对于基于丙烯的聚合物)测量。

[0096] 二甲苯可溶物(XS)是在将树脂溶于热二甲苯中并使其冷却至25°C之后保留在溶液中的树脂重量百分比(基于树脂的总重量)。XS使用如描述于美国专利5,539,309的¹H NMR方法测量,该专利的全部内容通过参考并入本申请。XS也可通过聚合物的流动注射分析使用Viscotek ViscoGELH-100-3078柱(具有THF流动相,以1.0ml/min流动)测量。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)。仪器校正使用Viscotek PolyCAL™聚苯乙烯标样维持。

[0097] 多分散性指数(PDI)通过AR-G2流变仪(其为由TA Instruments制造的应力控制动态分光计)使用根据下列的方法测量:Zeichner GR,Patel PD(1981)“A comprehensive Study of Polypropylene Melt Rheology”Proc.of the 2ndWorld Congress of Chemical Eng.,Montreal,Canada。ETC烘箱用来控制处于180°C ±0.1°C的温度。氮气用来吹扫烘箱的内部,从而防止样品通过氧和湿气降解。使用一对直径为25mm的锥板式样品保持器。将样品压塑成50mmx 100mm x 2mm的试验样片。然后将每个样品切割成19mm见方,并装入底板的中心。上方锥板的几何结构为(1)锥角:5:42:20(deg:min:sec);(2)直径:25mm;(3)平截间距:149微米。底板的几何结构为25mm圆。

[0098] 测试过程:

[0099] (1)将锥板式样品保持器在ETC烘箱中在180°C加热10分钟。然后在氮气的保护下将间距调整归零。

[0100] (2)使锥板上升至2.5mm并将样品装入到底板的顶部。

[0101] (3)计时器设定为2分钟。

[0102] (4)立即通过观察法向力将上方的锥板降低至轻微地搁在样品的顶部。

[0103] (5)在两分钟之后,通过使上方的锥板下降将样品向下挤压成165微米间距。

[0104] (6)观察法向力。当法向力降低至<0.05牛顿时,使用抹刀从锥板式样品保持器的边缘移除多余的样品。

[0105] (7)再次将上方的锥板降低至为149微米的平截间距。

[0106] (8)振荡频率扫描测试在这些条件下进行:

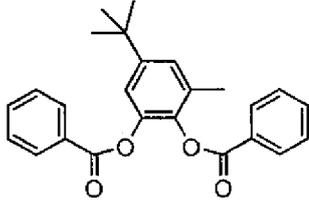
[0107] (i)测试在180°C延迟5分钟。

[0108] (ii)频率:628.3r/s至0.1r/s。

- [0109] (iii) 数据采集速率 :5 个点 /10 次 (point/ecade)。
- [0110] (iv) 应变 :10%
- [0111] (9) 当测试完成时,交叉模量 (G_c) 通过由 TA Instruments 提供的 Rheology Advantage Data Analysis 程序检测。
- [0112] (10) $PDI = 100,000 \div G_c$ (以 Pa 单位计)。
- [0113] 最终熔点 (T_{MF}) 是使样品中大部分完美晶体熔融的温度,其是全同立构规整度的量度,并且固有于聚合物的结晶度。该测试使用 TA Q100 差示扫描量热计进行。将样品以 $80^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 0°C 加热至 240°C ,以相同的速率冷却至 0°C ,然后再次以相同的速率加热至至多 150°C ,在 150°C 保持 5 分钟,并以 $1.25^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 150°C 加热至 180°C 。通过在加热曲线结束时计算基线的开始,从此紧接前面的 (last) 循环确定 T_{MF} 。
- [0114] 测试过程:
- [0115] (1) 使用高纯度钢作为标样校准仪器。
- [0116] (2) 使用恒定的 $50\text{ml}/\text{min}$ 的氮气流速吹洗该仪器头部 / 小室。
- [0117] (3) 样品制备:
- [0118] 使用 30-G302H-18-CX Wabash 模压机 (Compression Molder) (30 吨) 压模 1.5g 粉末样品:(a) 在接触时在 230°C 将混合物加热 2 分钟;(b) 在相同的温度用 20 吨压力将样品压制 1 分钟;(c) 将样品冷却至 45°F ,并在 20 吨压力下保持 2 分钟;(d) 将该试验样片切成相同尺寸的 4 个试验样片,将它们堆叠在一起,然后重复步骤 (a)-(c) 以便使样品匀化。
- [0119] (4) 从该样片称量一片样品 (优选为 5 至 8mg),并将其密封在标准的铝样品盘中。将含有该样品的密封的盘置于该仪器头部 / 小室的样品侧,并将空的密封盘置于对照侧。如果使用自动进样器,称量出几种不同的样品样本,并按顺序设置该机器。
- [0120] (5) 测量:
- [0121] (i) 数据存储 :关闭
- [0122] (ii) 以 $80.00^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 240.00°C
- [0123] (iii) 等温 1.00min
- [0124] (iv) 以 $80.00^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温至 0.00°C
- [0125] (v) 等温 1.00min
- [0126] (vi) 以 $80.00^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 150.00°C
- [0127] (vii) 等温 5.00min
- [0128] (viii) 数据存储 :开启
- [0129] (ix) 以 $1.25^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 180.00°C
- [0130] (x) 方法结束
- [0131] (6) 计算 : T_{MF} 通过两条线的截距 (interception) 测定。从热函曲线的高温区域的基线画一条线。从热函曲线的高温侧的变形点画另一条线。 T_{MF} 是两条线相交处的温度。
- [0132] 下面以示例性的方式而不是限制的方式,提供本公开的实施例。
- [0133] 实施例
- [0134] 1. 内电子给体
- [0135] 适合用于内电子给体的取代的亚苯基芳族二酯的非限制性实例是下表 1 中提供的取代的亚苯基芳族二苯甲酸酯。

[0136] 表 1

[0137]

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 (IED1)		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).

[0138]

化合物	结构	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃ , ppm)
3-叔丁基-5-甲基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯		8.08 (dd, 2H), 7.93 (dd, 2H), 7.53 (tt, 1H), 7.43 (tt, 1H), 7.38 (t, 2H), 7.25 (t, 2H), 7.16 (d, 1H), 7.11 (d, 1H), 2.41 (s, 3H), 1.38 (s, 9H).
3,5-二叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯		8.08 (dd, 2H), 7.94 (dd, 2H), 7.52 (tt, 1H), 7.44 (tt, 1H), 7.36-7.40 (m, 3H), 7.23-7.27 (m, 3H), 1.40 (s, 9H), 1.38 (s, 9H).
3,5-二异丙基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯		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		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 (IED2)		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		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		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).

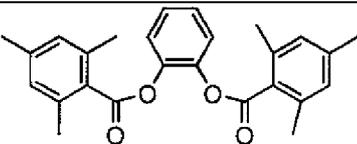
[0139]

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)		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)		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)		7.98 (dd, 4H), 7.36 (dd, 4H), 7.21 (s, 1H), 7.17 (s, 1H), 2.26 (s, 3H), 1.34 (s, 9H).
3,6-二氯-1,2-亚苯基二苯甲酸酯		8.10 (d, 2H), 7.57 (t, 1H), 7.41 (d, 2H), 7.49 (s, 2H).
3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二(4-氯苯甲酸酯)		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(1-萘甲酸酯)		
3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二(2-萘甲酸酯)		
3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二(4-乙基苯甲酸酯)		δ 7.99 (d, 2H), 7.95(d, 2H), 7.18 (m, 6H), 2.66 (m, 4H), 2.26 (s, 3H), 1.34 (s, 9H), 1.21 (m, 6H)

[0140]

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(4-乙氧基苯甲酸酯)		δ 8.02 (d, 2H), 7.97(d, 2H), 7.17 (m, 2H), 6.83(d, 2H), 6.79(d, 2H), 4.04 (m, 4H), 2.25 (s, 3H), 1.41 (m, 6H), 1.33 (s, 9H)
3-甲基-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)-1,2-亚苯基二苯甲酸酯 2,4,4-三甲基戊-2-基		δ 8.09 (d, 2H), 8.03 (d, 2H), 7.50 (m, 2H), 7.38(t, 2H), 7.33(t, 2H), 7.19 (s, 2H), 2.27 (s, 3H), 1.75 (s, 2H), 1.40 (s, 6H), 0.81 (s, 9H)
3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二(4-氟苯甲酸酯)		δ 8.07 (m, 4H), 7.21 (s, 1H), 7.17 (s, 1H), 7.04 (m, 4H), 2.27 (s, 3H), 1.34 (s, 9H)
3-氟-1,2-亚苯基二(4-氟苯甲酸酯)		δ 8.10 (d, 2H), 8.07 (d, 2H), 7.56 (m, 2H), 7.40 (m, 4H), 7.31 (m, 1H), 7.18 (m, 2H)
4-叔丁基-1,2-亚苯基二(2-甲基苯甲酸酯)		δ 8.04 (d, 1H), 8.00 (d, 1H), 7.39 (m, 3H), 7.34 (m, 1H), 7.28 (d, 1H), 7.22 (m, 2H), 7.17(m, 2H), 2.57 (s, 6H), 1.36 (s, 9H)
4-甲基-1,2-亚苯基二(2-甲基苯甲酸酯)		δ 8.01 (d, 2H), 7.39 (m, 2H), 7.22 (m, 3H), 7.15 (m, 4H), 2.57 (s, 3H), 2.56 (s, 3H), 2.42(s, 3H)
4-叔丁基-1,2-亚苯基二(2,4,6-三甲基苯甲酸酯)		δ 7.36 (s, 3H), 6.83 (s, 4H), 2.29 (s, 6H), 2.26 (s, 12H), 1.34 (s, 9H)
4-甲基-1,2-亚苯基二(2,4,6-三甲基苯甲酸酯)		δ 7.29 (d, 1H), 7.22 (m, 1H), 7.14 (m, 1H), 6.83 (m, 3H), 2.42 (s, 3H), 2.29 (s, 6H), 2.25 (s, 6H), 2.24 (s, 6H)

[0141]

化合物	结构	¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃ , ppm)
1,2-亚苯基二(2,4,6-三甲基苯甲酸酯)		δ 7.43 (m, 2H), 7.35 (m, 2H), 6.84 (s, 4H), 2.29 (s, 6H), 2.25 (s, 12H).

[0142] 2. 前催化剂制备

[0143] 在安装有顶部搅拌器并用氮气吹扫的 75mL 玻璃容器中, 将 3 克 MagTi 悬浮于 60mL 50/50vol/vol TiCl₄/氯苯中。然后通过注射器添加溶于氯苯中的内电子给体 (IED1 或者 IED2)。然后将悬浮液在 15 分钟内加热至表中所列的温度并在该温度保持 60 分钟, 同时搅拌 (250rpm)。通过过滤分离固体, 然后再悬浮于 50/50TiCl₄/氯苯中。将内电子给体任选地添加到该悬浮液。将悬浮液在 15 分钟内加热至 115°C, 然后在 115°C 温度保持 30 分钟, 同时搅拌 (250rpm)。第三次重复该氯化步骤, 但不添加内电子给体。通过过滤分离得到的前催化剂, 用室温的异辛烷中冲洗三次, 并在氮气流下干燥 2 小时。得到的前催化剂组合物的性质提供于下表 2 中。

[0144] 表 2

[0145]

样品	电子给体(IED)	第一次氯化步骤中的 IED, mmol	第二次氯化步骤中的 IED, mmol	第一次氯化步骤的温度, °C	%wt. Ti	%wt. OEt	%wt. IED	%wt. EB
C1	IED1	3.14	0	115	3.32	0.30	14.9	4.6
Ex 1	IED1	3.14	0	100	3.13	0.21	23.2	1.5
C2	IED2	2.42	2.42	115	2.97	0.14	9.7	2.7
Ex 2	IED2	2.42	2.42	100	2.81	0.10	10.6	2.3

[0146] EB = 苯甲酸乙酯

[0147] OEt = 乙氧基化物

[0148] Wt% = 基于前催化剂的总重量

[0149] 3. 聚合反应

[0150] 聚合反应在安装有 2L 滴液槽 (drop pot) 的 1 加仑不锈钢高压釜中进行。该反应器通过如下处理以备用于聚合反应: 将反应器加热至 140°C, 用氮气吹扫, 将反应器冷却至 40°C, 然后用氢气吹扫。然后将反应器填充 300g 液体丙烯, 加热至 50°C, 再冷却至 25°C, 然后倒空。将丙烯 (1375g) 和 6000scc 氢进料到反应器中。将该搅拌电机设置于 1000rpm, 并将温度升高至 62°C。然后注入催化剂组分, 其为外电子给体, 三乙基铝和催化剂浆料 (一起预混合 20 分钟) 的预混合溶液。将反应器控制在 67°C, 并在该温度将聚合反应保持剩余的 1 小时。具体的运行条件例如催化剂加载量, 给体加载量和氢含量总结于数据表中。

[0151] 表 3 总结了如上所述制备的前催化剂组合物的实施数据。

[0152] 表 3

[0153] IED 的前催化剂选择性和较低的第一氯化温度

[0154]

样品	电子给体 (IED)	第一次氯化步骤中的 IED, mmol	第二次氯化步骤中的 IED, mmol*	第一次氯化步骤的温度, °C	g PP	BD g/cc	MFR g/10min	XS %wt.
C1	IED1	3.14	0	115	267	0.291	4.6	1.3
Ex 1	IED1	3.14	0	100	251	0.297	4.9	1.0
C2	IED2	2.42	2.42	115	211	0.349	3.3	2.1
Ex 2	IED2	2.42	2.42	100	188	0.347	2.4	1.5

[0155] *- 第二次氯化的温度 = 115°C

[0156] 聚合反应条件 :5mg 催化剂, 83 μ mol 二环戊基二甲氧基硅烷, 2.3mmol 三乙基铝。

[0157] 下表 4 示出了使用低的第一卤化温度和高的第二卤化温度制备的前催化剂组合物的实施数据。

[0158] 表 4

[0159]

样品	给体	添加到第一次氯化中的 IED, mmol	第一次氯化温度, °C	第二次氯化温度, °C	第三次氯化温度, °C	g PP	BD g/cc	MFR g/10 min	XS%wt
Ex4	IED1	2.42	100	115	115	287	0.275	5.9	2.3
Ex5	IED1	2.42	100	130	115	342	0.294	4.3	1.7
Ex6	IED1	2.42	100	115	130	356	0.305	5.2	2.1
Ex7	IED1	2.42	100	130	130	331	0.323	5.2	1.6

[0160] 聚合条件 :5mg 催化剂, 83 μ mol 二环戊基二甲氧基硅烷, 2.3mmol 三乙基铝。

[0161] 下表 5 显示聚合物堆积密度随着前催化剂前体尺寸降低而增加。出乎意料的是, 聚合物细粒的量没有变化。聚合物细粒的量通常在使用较小的前体时增加。

[0162]

样品	给体	催化剂前体尺寸 (微米)	聚合物堆积密度 (g/cm ³)	熔体流动性 (dg/min)	二甲苯可溶物 (wt%)	生产率 (kg/g)	平均粒度 (英寸)	聚合物细粒 (<250 微米)
C3	IED1	28.4	0.231	1.2	3.2	57.8	0.051	0.95
Ex8	IED1	23.3	0.288	1.0	2.8	55.4	0.039	0.7

[0163] 表 5

[0164] 下表 6 示出了, 当使用低的第一卤化温度和高的第二和第三卤化温度制备较小的前催化剂时, 进一步提高了该聚合物堆积密度增加。

[0165] 表 6

[0166]

样品	给体	前催化剂 D50, μ m	添加到第一次氯化中的 IED, mmol	添加到第二次氯化中的 IED, mmol	第一氯化温度, °C	第二氯化温度, °C	第三氯化温度, °C	g PP	BD g/cc	MFR	%wt XS
Ex9	IED1	27	2.18	1.21	100	130	130	282	0.381	6.3	1.4
Ex10	IED1	23	2.18	1.21	100	130	130	252	0.394	6.1	1.3

[0167] 聚合条件 :5mg 催化剂, 83 μ mol 二环戊基二甲氧基硅烷, 2.3mmol 三乙基铝。

[0168] 特别意味着, 本公开不限于本申请包含的实施方式和说明, 而是包括属于所附权利要求范围内的那些实施方式的改良形式, 包括实施方式的各部分和不同实施方式的要素的组合。