



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103764693 B

(45)授权公告日 2016.08.17

(21)申请号 201280042302.4

(22)申请日 2012.07.26

(30)优先权数据

61/512,592 2011.07.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.02.28

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/048230 2012.07.26

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/016478 EN 2013.01.31

(73)专利权人 格雷斯公司

地址 美国马里兰州

(72)发明人 C-J.周

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 孟慧岚 吕彩霞

(51)Int.Cl.

G08F 10/06(2006.01)

G08F 4/651(2006.01)

H01B 3/00(2006.01)

审查员 陈力

权利要求书3页 说明书15页

(54)发明名称

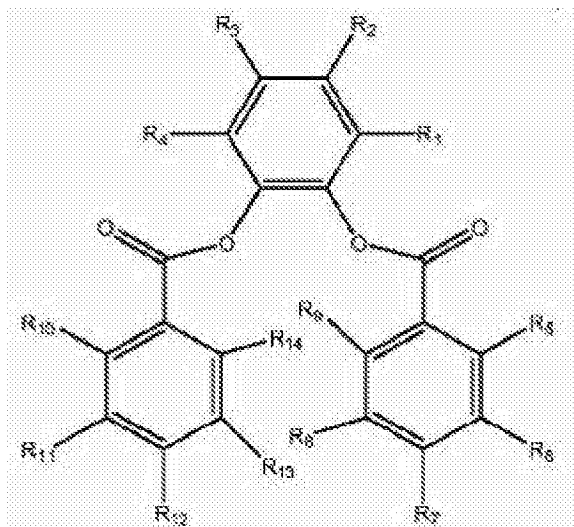
具有低灰分含量的基于丙烯的聚合物及方法

(57)摘要

本发明提供一种生产免清洗的基于丙烯的聚合物的方法,该聚合物可用作介电膜且具有低的总灰分含量。该基于丙烯的聚合物包含取代的亚苯基芳族二酯,并且适宜用作电子装置的介电材料。

1. 一种制备免清洗的、低灰分含量的、基于丙烯的聚合物的方法,包括:

在聚合条件下,使丙烯和任选的一种或多种共聚单体与烯烃聚合催化剂组合物和助催化剂接触,所述烯烃聚合催化剂组合物含有镁部分、钛部分和内给电子体,所述内给电子体包含具有下面的结构(I)的取代的1,2-亚苯基芳族二酯,



其中R₁-R₁₄相同或者不同,并且R₁-R₁₄中的每个选自氢、具有1至20个碳原子的取代的烷基、具有1至20个碳原子的未取代的烷基、具有1至20个碳原子的烷氧基、杂原子及其组合,以及其中R₁-R₄中的至少一个选自具有1至20个碳原子的取代的烷基、具有1至20个碳原子的未取代的烷基、具有1至20个碳原子的烷氧基、杂原子及其组合;和

形成免清洗的基于丙烯的聚合物,其总灰分含量小于40ppm,并且二甲苯可溶物含量小于4.0wt.%,

其中免清洗是指基于丙烯的聚合物在聚合后不经受(i)清洗过程、(ii)洗涤剂或者(iii)洗涤柱以从所述基于丙烯的聚合物除去催化剂残留物;和

二甲苯可溶物根据以下规程测量:

(i)在130℃搅拌30分钟的同时,将0.4g聚合物溶解于20ml二甲苯中以形成溶液;

(ii)然后使该溶液冷却至25℃,在30分钟之后,滤除不溶的聚合物部分,留下滤液;

(iii)所述滤液通过流动注射聚合物分析法使用Viscotek ViscoGEL H-100-3078柱和以1.0ml/min流动的THF移动相分析可溶聚合物含量,柱与具有光散射的Viscotek型号302三检测器组、在45℃操作的粘度计和折射计检测器联用。

2. 权利要求1的方法,其中所述免清洗的基于丙烯的聚合物的总灰分含量小于30ppm。

3. 权利要求1的方法,包括形成免清洗的基于丙烯的聚合物,该聚合物的性质选自以下:具有0ppm-10ppm铝、0ppm-10ppm氯、0ppm-10ppm镁、0ppm-10ppm钛、及其组合。

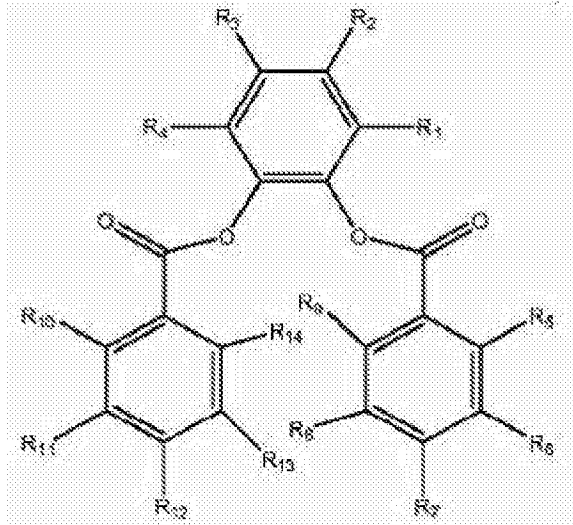
4. 权利要求1的方法,包括形成乙烯含量为0.1wt%至1.0wt%的丙烯/乙烯共聚物。

5. 权利要求1的方法,包括:使丙烯与包含3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯的催化剂组合物接触;和形成丙烯均聚物。

6. 权利要求1的方法,包括:使丙烯和乙烯与包含3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯的催化剂组合物接触;和形成丙烯/乙烯共聚物。

7. 制造基于丙烯的聚合物膜的方法,包括:

在聚合条件下,使丙烯和任选的一种或多种共聚单体与烯烃聚合催化剂组合物和助催化剂接触,所述烯烃聚合催化剂组合物含有镁部分、钛部分和内给电子体,所述内给电子体包含具有下面的结构(I)的取代的1,2-亚苯基芳族二酯;



其中R₁-R₁₄相同或者不同,并且R₁-R₁₄中的每个选自氢、具有1至20个碳原子的取代的烷基、具有1至20个碳原子的未取代的烷基、具有1至20个碳原子的烷氧基、杂原子及其组合,以及其中R₁-R₄中的至少一个选自具有1至20个碳原子的取代的烷基、具有1至20个碳原子的未取代的烷基、具有1至20个碳原子的烷氧基、杂原子及其组合;

形成免清洗的基于丙烯的聚合物,其总灰分含量小于40ppm,并且二甲苯可溶物含量小于4.0wt. %;

使所得的免清洗的基于丙烯的聚合物双轴取向;以及
形成厚度为2微米-20微米的膜,

其中免清洗是指基于丙烯的聚合物在聚合后不经受(i)清洗过程、(ii)洗涤剂或者(iii)洗涤柱以从所述基于丙烯的聚合物除去催化剂残留物;和

二甲苯可溶物根据以下规程测量:

(i)在130℃搅拌30分钟的同时,将0.4g聚合物溶解于20ml二甲苯中以形成溶液;

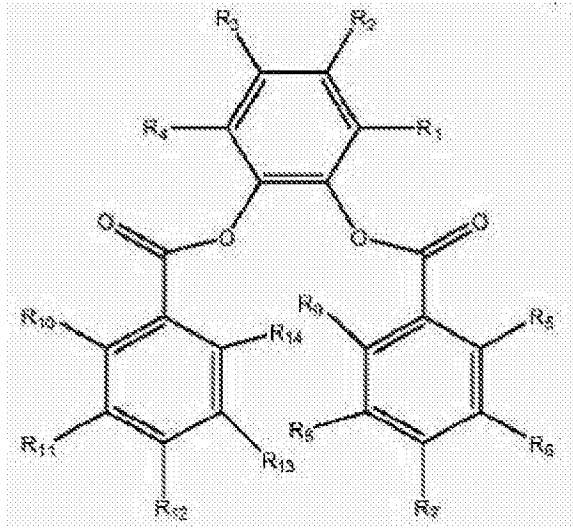
(ii)然后使该溶液冷却至25℃,在30分钟之后,滤除不溶的聚合物部分,留下滤液;

(iii)所述滤液通过流动注射聚合物分析法使用Viscotek ViscoGEL H-100-3078柱和以1.0ml/min流动的THF移动相分析可溶聚合物含量,柱与具有光散射的Viscotek型号302三检测器组、在45℃操作的粘度计和折射计检测器联用。

8. 权利要求7的方法,包括形成膜,该膜的厚度为2微米-20微米,和根据DIN IEC 243-2测定的介电强度为620KV/mm-720KV/mm。

9. 一种涂布电部件的方法,其包括:

在聚合条件下,使丙烯和任选的一种或多种共聚单体与烯烃聚合催化剂组合物和助催化剂接触,所述烯烃聚合催化剂组合物含有镁部分、钛部分和内给电子体,所述内给电子体包含具有下面的结构(I)的取代的1,2-亚苯基芳族二酯;



其中R₁-R₁₄相同或者不同,并且R₁-R₁₄中的每个选自氢、具有1至20个碳原子的取代的烷基、具有1至20个碳原子的未取代的烷基、具有1至20个碳原子的烷氧基、杂原子及其组合,以及其中R₁-R₄中的至少一个选自具有1至20个碳原子的取代的烷基、具有1至20个碳原子的未取代的烷基、具有1至20个碳原子的烷氧基、杂原子及其组合;

形成免清洗的基于丙烯的聚合物,其总灰分含量小于40ppm,并且二甲苯可溶物含量小于4.0wt.%;以及

用所得的免清洗的基于丙烯的聚合物涂布电部件,

其中免清洗是指基于丙烯的聚合物在聚合后不经受(i)清洗过程、(ii)洗涤剂或者(iii)洗涤柱以从所述基于丙烯的聚合物除去催化剂残留物;和

二甲苯可溶物根据以下规程测量:

(i)在130°C搅拌30分钟的同时,将0.4g聚合物溶解于20ml二甲苯中以形成溶液;

(ii)然后使该溶液冷却至25°C,在30分钟之后,滤除不溶的聚合物部分,留下滤液;

(iii)所述滤液通过流动注射聚合物分析法使用Viscotek ViscoGEL H-100-3078柱和以1.0ml/min流动的THF移动相分析可溶聚合物含量,柱与具有光散射的Viscotek型号302三检测器组、在45°C操作的粘度计和折射计检测器联用。

10. 权利要求9的方法,包括用所述免清洗的基于丙烯的聚合物涂布电部件,该电部件选自变压器、电容器、开关、稳定器、电路断路器、自动继电器、流体填充的传输线、及其组合。

11. 权利要求9的方法,包括在电部件上形成包含所述免清洗的基于丙烯的聚合物的膜。

12. 权利要求11的方法,包括在电容器上形成厚度为2微米-20微米的膜,该膜包含所述免清洗的基于丙烯的聚合物,且总灰分含量小于30ppm。

具有低灰分含量的基于丙烯的聚合物及方法

背景技术

[0001] 本公开提供一种具有低的总灰分含量的基于丙烯的聚合物,生产其的方法,以及包含其的装置。

[0002] 催化剂残留物不利地影响介电聚合物膜的性能。例如,为了除去催化剂残留物并降低总灰分含量,通常在将常规基于丙烯的聚合物用作介电材料之前对其进行清洗。然而,清洗比较昂贵、耗时,还需要另外的处理资源。

[0003] 本领域技术人员意识到需要具有低的总灰分含量的基于丙烯的聚合物用于介电应用。进一步期望具有低的总灰分含量且不需要清洗过程但是仍然表现出可接受的低催化剂残留量以用作介电材料的基于丙烯的聚合物。

发明内容

[0004] 本公开提供一种方法。在一种实施方式中,提供一种生产基于丙烯的聚合物的方法,该方法包括:在聚合条件下,使丙烯和任选的一种或多种共聚单体与含有取代的亚苯基芳族二酯的催化剂组合物接触。该方法包括形成总灰分含量小于40ppm或小于30ppm的免清洗的基于丙烯的聚合物。

[0005] 在一种实施方式中,该方法包括将该免清洗的基于丙烯的聚合物双轴取向成厚度为2微米-20微米的膜。双轴取向的膜的总灰分含量小于40ppm或小于30ppm。

[0006] 本公开提供一种膜及生产其的方法。在一种实施方式中,膜包括免清洗的基于丙烯的聚合物。该免清洗的基于丙烯的聚合物包括取代的亚苯基芳族二酯。免清洗的基于丙烯的聚合物的总灰分含量小于40ppm或小于30ppm。

[0007] 在一种实施方式中,膜的二甲苯可溶物含量为小于6.0wt%。

[0008] 在一种实施方式中,膜的厚度为2微米-20微米,和根据DINIEC243-2测得的介电强度为620KV/mm-720KV/mm。

[0009] 本公开提供一种装置及生产该装置的方法。在一种实施方式中,装置包括电部件和与电部件可操作相通的基于丙烯的聚合物。基于丙烯的聚合物包括取代的亚苯基芳族二酯。

[0010] 在一种实施方式中,基于丙烯的聚合物是免清洗的基于丙烯的聚合物。在进一步的实施方式中,免清洗的基于丙烯的聚合物包含小于40ppm或小于30ppm的总灰分含量。

[0011] 在一种实施方式中,电部件选自变压器、电容器、开关、稳定器(regulator)、电路断路器、自动继电器、流体填充的传输线、及其组合。

[0012] 本公开的优点是使用包含取代的亚苯基芳族二酯的催化剂生产具有低的总灰分含量的免清洗基于丙烯的聚合物的免清洗方法。

[0013] 本公开的优点是由具有低的总灰分含量的免清洗基于丙烯的聚合物制成的膜,其中该膜具有有利的介电性质,特别是高介电强度。

[0014] 本公开的优点是提供具有电部件和介电膜的装置。介电膜由包含取代的亚苯基芳族二酯的基于丙烯的聚合物构成。介电膜由总灰分含量小于40ppm或小于30ppm的免清洗基

于丙烯的聚合物构成。

具体实施方式

[0015] 1. 方法

[0016] 本公开提供一种生产具有低的总灰分含量的基于烯烃的共聚物的方法。术语“基于烯烃的聚合物”是包含聚合形式的大于50重量百分比的烯烃的聚合物，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。

[0017] 在一种实施方式中，基于烯烃的聚合物是基于丙烯的聚合物。该方法包括在聚合条件下，使丙烯和任选一种或多种共聚单体与催化剂组合物接触。催化剂组合物包括取代的亚苯基芳族二酯。该方法进一步包括形成总灰分含量小于40ppm或小于30ppm的免清洗的基于丙烯的聚合物。

[0018] 本申请使用的“聚合条件”是指在聚合反应器内适用于促进催化剂组合物和烯烃之间的聚合反应从而形成所需聚合物的温度和压力参数。聚合过程可以是在一个或多个反应器中运行的气相聚合过程、淤浆聚合过程或本体聚合过程。在一种实施方式中，该烯烃是丙烯和任选的乙烯。

[0019] 本申请使用的“催化剂组合物”是指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。催化剂组合物包括原催化剂(procatalyst)组合物和助催化剂。催化剂组合物可以任选包括外给电子体和/或活性限制剂。

[0020] 原催化剂组合物包括镁部分、钛部分和内给电子体的组合。内给电子体包括取代的亚苯基芳族二酯。原催化剂组合物通过卤化过程生产，该卤化过程将原催化剂前体和取代的亚苯基芳族二酯给体转化为已引入内给电子体的镁部分和钛部分的组合。形成原催化剂组合物的原催化剂前体可以是镁部分前体、混合的镁/钛前体、或包含苯甲酸酯的氯化镁前体。

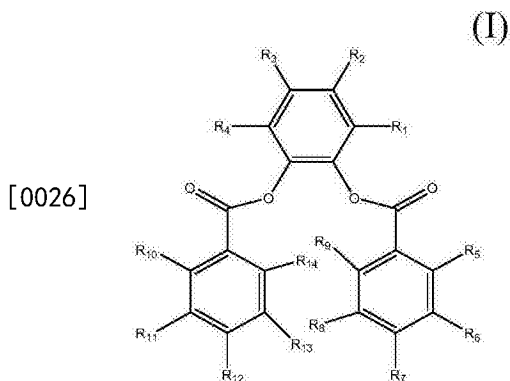
[0021] 在一种实施方式中，镁部分是卤化镁。在另一种实施方式中，卤化镁是氯化镁或氯化镁醇加合物。

[0022] 在一种实施方式中，钛部分是卤化钛，例如氯化钛。在另一种实施方式中，钛部分是四氯化钛。

[0023] 在一种实施方式中，原催化剂组合物包括氯化镁载体，其中在该载体上沉积有氯化钛并且其中引入了内给电子体。

[0024] 原催化剂组合物的内给电子体包括取代的亚苯基芳族二酯。本申请使用的术语“取代的亚苯基芳族二酯”(或“SPAD”)可以是取代的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。

[0025] 在一种实施方式中，取代的亚苯基芳族二酯是具有以下结构(I)的1,2-亚苯基芳族二酯：



[0027] 其中 R_1 - R_{14} 可以相同或不同。 R_1 - R_{14} 各自选自氢、取代的包含1至20个碳原子的烃基、未取代的包含1至20个碳原子的烃基、包含1至20个碳原子的烷氧基、杂原子及其组合。 R_1 - R_{14} 中至少一个不是氢。

[0028] 本申请使用的术语“烃基”和“烃”表示仅包含氢和碳原子的取代基,该取代基包括支化或未支化的、饱和或不饱和的、环状的、多环的、稠合的或非环状的物质、及其组合。烃基的非限制性实例包括烷基、环烷基、烯基、二烯烃基、环烯基、环二烯烃基、芳基、芳烷基、烷芳基、和炔基。

[0029] 本申请使用的术语“取代的烃基”和“取代的烃”表示由一个或多个非烃基取代基团取代的烃基。非烃基取代基团的非限制性实例为杂原子。如本申请所使用,“杂原子”表示除了碳或氢以外的原子。杂原子可以为来自元素周期表第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。取代的烃基还包括卤代烃基和含硅的烃基。本申请使用的术语“卤代烃基”是指由一个或多个卤素原子取代的烃基。本申请使用的术语“含硅的烃基”是由一个或多个硅原子取代的烃基。碳链中可以存在或不存在硅原子。

[0030] 在一种实施方式中, R_1 - R_4 中的至少一个(或两个、或三个或四个)R基团选自取代的包含1至20个碳原子的烃基、未取代的包含1至20个碳原子的烃基、包含1至20个碳原子的烷氧基、杂原子及其组合。

[0031] 在一种实施方式中,SPAD是3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯。实施例部分的表2中提供了合适的SPAD的进一步非限制性实例。

[0032] 催化剂组合物包括助催化剂。本申请使用的“助催化剂”是能够将原催化剂转化为活性聚合催化剂的物质。助催化剂可以包括铝、锂、锌、锡、镉、铍、镁的氢化物、烷基物、或芳基物、及其组合。在一种实施方式中,助催化剂是由式 R_3Al 表示的烃基铝助催化剂,其中R各自为烷基、环烷基、芳基、或氢化物基团;至少一个R是烃基;两个或三个R基团可以结合进形成杂环结构的环状基团;R各自可以相同或不同;和为烃基的R各自包含1至20个碳原子,优选地包含1至10个碳原子。在进一步的实施方式中,烷基各自可以为直链或支链的,并且这样的烃基可以为混合的基团,即,该基团可以包含烷基、芳基、和/或环烷基。适宜基团的非限制性实例是:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基、2-甲基戊基、正庚基、正辛基、异辛基、2-乙基己基、5,5-二甲基己基、正壬基、正癸基、异癸基、正十一烷基、正十二烷基。

[0033] 合适的烃基铝化合物的非限制性实例如下:三异丁基铝、三正己基铝、二异丁基铝氢化物、二正己基铝氢化物、异丁基铝二氢化物、正己基铝二氢化物、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。在一种实施方式中，助催化剂选自三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、二异丁基铝氢化物和二正己基铝氢化物。

[0034] 在一种实施方式中，助催化剂是由式 R_nAlX_{3-n} 表示的烷基铝化合物，其中 $n=1$ 或 2 ， R 为烷基， X 为卤化物或烷氧基化物。适宜的化合物的非限制性实例如下：甲基铝氧烷(aluminoxane)、异丁基铝氧烷、二乙基乙氧基铝、二异丁基氯化铝、四乙基二铝氧烷、四异丁基二铝氧烷、二乙基氯化铝、乙基二氯化铝、甲基二氯化铝、和二甲基氯化铝。

[0035] 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 $500:1$ ，或为约 $10:1$ 至约 $200:1$ ，或为约 $15:1$ 至约 $150:1$ ，或为约 $20:1$ 至约 $100:1$ 。在另一种实施方式中，铝与钛的摩尔比为约 $45:1$ 。

[0036] 在一种实施方式中，催化剂组合物包括外给电子体。如本申请所使用，“外给电子体”是与原催化剂形成无关的加入的化合物并且包含至少一个能够给予金属原子电子对的官能团。不受特定理论的限制，认为外给电子体提高催化剂立体选择性，(即，降低构形成分聚合物中的二甲苯可溶物质)。

[0037] 在一种实施方式中，外给电子体可以选自下列中的一种或多种：烷氧基硅烷、胺、醚、羧酸酯、酮、酰胺、氨基甲酸酯、膦、磷酸酯、亚磷酸酯、磺酸酯、砒、和/或亚砒。

[0038] 在一种实施方式中，外给电子体是烷氧基硅烷。烷氧基硅烷具有通式： $SiR_m(OR')_{4-m}$ (I)，其中 R 每次出现时独立地为氢或烷基或氨基，所述烷基或氨基任选地由包含一个或多个 14 、 15 、 16 、或 17 族杂原子的一个或多个取代基取代，所述 R 在不计算氢和卤素原子的情况下包含至多 20 个原子； R' 为 C_{1-4} 烷基； m 为 0 、 1 、 2 或 3 。在一种实施方式中， R 为 C_{6-12} 芳基、烷基或芳烷基、 C_{3-12} 环烷基、 C_{3-12} 支化烷基、或 C_{3-12} 环状或无环氨基， R' 为 C_{1-4} 烷基， m 为 1 或 2 。合适的硅烷组合物的非限制性实例包括二环戊基二甲氧基硅烷、二叔丁基二甲氧基硅烷、甲基环己基二甲氧基硅烷、甲基环己基二乙氧基硅烷、乙基环己基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二正丙基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、二异丁基二乙氧基硅烷、异丁基异丙基二甲氧基硅烷、二正丁基二甲氧基硅烷、环戊基三甲氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、二乙基氨基三乙氧基硅烷、环戊基吡咯烷基二甲氧基硅烷、二(吡咯烷基)二甲氧基硅烷、二(全氢化异喹啉基)二甲氧基硅烷、和二甲基二甲氧基硅烷。在一种实施方式中，硅烷组合物是二环戊基二甲氧基硅烷(DCPDMS)、甲基环己基二甲氧基硅烷(MChDMS)、或正丙基三甲氧基硅烷(NPTMS)、及其任何组合。

[0039] 在一种实施方式中，外给电子体是二环戊基二甲氧基硅烷。在另一种实施方式中，外给电子体是正丙基三甲氧基硅烷。

[0040] 在一种实施方式中，外给电子体可以是至少两种烷氧基硅烷的混合物。在进一步的实施方式中，混合物可以是二环戊基二甲氧基硅烷和甲基环己基二甲氧基硅烷，二环戊基二甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷，或二环戊基二甲氧基硅烷和正丙基三乙氧基硅烷。

[0041] 在一种实施方式中，外给电子体选自下列中的一种或多种：苯甲酸酯、琥珀酸酯、和/或二醇酯。在一种实施方式中，外给电子体是 $2,2,6,6$ -四甲基哌啶。在另一种实施方式中，外给电子体是二醚。

[0042] 在一种实施方式中，催化剂组合物包括活性限制剂(ALA)。如本申请所使用，“活性

限制剂”(“ALA”)是在高温(即,大于约85°C的温度)降低催化剂活性的物质。ALA抑制或以其它方式防止聚合反应器不正常并确保聚合工艺的连续性。典型地,Ziegler-Natta催化剂的活性随着反应器温度上升而增加。Ziegler-Natta催化剂也典型地在接近生产的聚合物的熔点温度保持高活性。由放热聚合反应产生的热量可以引起聚合物颗粒形成聚集体且可以最终导致聚合物生产工艺的连续性受到破坏。ALA在高温降低催化剂活性,从而防止反应器不正常,减少(或防止)颗粒聚集,并确保聚合工艺的连续性。

[0043] 活性限制剂可以是羧酸酯、二醚、聚(烯二醇)、二醇酯、及其组合。羧酸酯可以是脂族或芳族的单羧酸酯或多羧酸酯。适宜的单羧酸酯的非限制性实例包括苯甲酸乙酯和苯甲酸甲酯、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、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙酯、对氯苯甲酸乙酯、对氨基苯甲酸己酯、环烷酸异丙酯、甲苯甲酸正戊酯、环己酸乙酯和新戊酸丙酯。

[0044] 适宜的多羧酸酯的非限制性实例包括邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丙酯、邻苯二甲酸二异丙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二叔丁酯、邻苯二甲酸二异戊酯、邻苯二甲酸二叔戊酯、邻苯二甲酸二新戊酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二(2-乙基癸基)酯、对苯二甲酸二乙酯、对苯二甲酸二辛酯、和对苯二甲酸二[4-(乙烯基氧基)丁基]酯。

[0045] 脂族羧酸酯可以为C₄-C₃₀脂族酸酯,可以是单酯或多(两个或更多个)酯,可以是直链或支化的,可以是饱和或不饱和的,及其任何组合。C₄-C₃₀脂族酸酯也可以由一个或多个含14、15或16族杂原子的取代基取代。适宜的C₄-C₃₀脂族酸酯的非限制性实例包括脂族C₄-30单羧酸的C₁₋₂₀烷基酯、脂族C₈₋₂₀单羧酸的C₁₋₂₀烷基酯、脂族C₄₋₂₀单羧酸和二羧酸的C₁₋₄烯丙基单酯和二酯、脂族C₈₋₂₀单羧酸和二羧酸的C₁₋₄烷基酯、和C₂₋₁₀₀(聚)二醇或C₂₋₁₀₀(聚)二醇醚的C₄₋₂₀单羧酸酯或多羧酸酯衍生物。在进一步的实施方式中,C₄-C₃₀脂族酸酯可以为十四烷酸酯、癸二酸酯、(聚)(亚烷基二醇)单乙酸酯或二乙酸酯、(聚)(亚烷基二醇)单或二(十四烷酸)酯、(聚)(亚烷基二醇)单或二月桂酸酯、(聚)(亚烷基二醇)单或二油酸酯、三乙酸甘油酯、C₂₋₄₀脂族羧酸的甘油三酯、及其混合物。在进一步的实施方式中,C₄-C₃₀脂族酯是十四烷酸异丙酯或癸二酸二正丁酯。

[0046] 本发明方法形成总灰分含量小于40ppm或小于30ppm的免清洗的基于丙烯的聚合物。本申请使用的术语“免清洗”或“免清洗的基于丙烯的聚合物”是不加洗涤剂的聚合物和/或不使用洗涤柱从构形成分基于丙烯的聚合物中除去催化剂残留物的聚合物。在聚合反应完成后(即淬灭后),常规基于丙烯的聚合物通常用洗涤剂例如烃、醇或四氯化碳清洗(和/或通过洗涤柱),从而从聚合物中除去催化剂残留物。相反,本发明的免清洗的基于丙烯的聚合物在聚合反应后不经受以下条件:(1)清洗过程,(ii)洗涤剂,或(iii)洗涤柱。本发明方法形成的免清洗的基于丙烯的聚合物的总灰分含量小于40ppm、或小于30ppm、或为0ppm,或总灰分含量为从大于0ppm、或2ppm、或5ppm到小于30ppm、或25ppm、或20ppm、或15ppm、或10ppm。术语“总灰分含量”是指在构形成分基于丙烯的聚合物中存在的Al、Ti、Mg和Cl的总量,以份每百万份(ppm)计。

[0047] 申请人已经发现,与常规的催化剂体系相比,使用取代的亚苯基芳族二酯(SPAD)作为内给电子体的催化剂组合物预料不到地降低了最终聚合物产品中的总灰分含量。通过本发明含SPAD的催化剂组合物降低总灰分含量非常显著,以致于不需要清洗步骤。不受特

殊理论的限制,认为催化剂组合中存在SPAD可以提高催化剂活性。催化剂活性的提高使得只需较少的催化剂组合物来使丙烯(和任选的共聚单体)聚合和形成基于丙烯的聚合物。使用所需较少量的起始催化剂,可以显著减少构形成分聚合物中的催化剂残留物。催化剂组合物的量的减少可以降低构形成分基于丙烯的聚合物中催化剂残留物的量,从而降低聚合物的总灰分含量。以这种方式,在催化剂组合物中提供SPAD可以避免或以其它方式省去对清洗构形成分基于丙烯的聚合物的需求,从而可以得到“免清洗的基于丙烯的聚合物”。

[0048] 本发明免清洗的基于丙烯的聚合物可以省去用常规基于丙烯的聚合物进行的反应器后清洗步骤。因此,本发明免清洗的基于丙烯的聚合物有利地需要较少的能量进行生产,更为成本有效,并且与进行清洗步骤的常规基于丙烯的聚合物相比显示出较高的生产效率。

[0049] 在一种实施方式中,该方法包括形成铝含量为0ppm、或大于0ppm、或2ppm、或5ppm到10ppm或8ppm的免清洗基于丙烯的聚合物。

[0050] 在一种实施方式中,该方法包括形成氯含量为0ppm、或大于0ppm、或2ppm、或5ppm到10ppm或8ppm的免清洗基于丙烯的聚合物。

[0051] 在一种实施方式中,该方法包括形成镁含量为0ppm、或大于0ppm、或2ppm、或5ppm到10ppm或8ppm的免清洗基于丙烯的聚合物。

[0052] 在一种实施方式中,该方法包括形成钛含量为0ppm、或大于0ppm、或2ppm、或5ppm到10ppm或8ppm的免清洗基于丙烯的聚合物。

[0053] 应当理解,铝、氯、镁和钛的总量小于40ppm或小于30ppm。

[0054] 含SPAD的基于丙烯的聚合物可以进行清洗。当清洗时,含SPAD的基于丙烯的聚合物显示出异常低的总灰分含量或无灰分含量。在一种实施方式中,该方法包括清洗含SPAD的基于丙烯的聚合物,和形成基于丙烯的聚合物,其中所形成的该聚合物的总灰分含量为小于10ppm,或为从0ppm、大于0ppm、或2ppm、或3ppm、或4ppm到小于10ppm、或8ppm、或5ppm。

[0055] 在一种实施方式中,该方法包括形成免清洗的基于丙烯的聚合物,该聚合物的二甲苯可溶物含量为从2.0wt%、或2.5wt%、或3.0wt%到6.0wt%、或小于6.0wt%、或5.5wt%、或5.0wt%、或4.5wt%、或4.0wt%。

[0056] 在一种实施方式中,该方法包括形成免清洗的基于丙烯的聚合物,该聚合物的熔体流动速率为从0.5g/10min、或1.0g/10min、或1.5g/10min、或2.0g/10min、或2.5g/10min到4.0g/10min、或3.5g/10min、或3.0g/10min。

[0057] 在一种实施方式中,该方法包括在聚合条件下,使含SPAD的催化剂与丙烯单体接触,和形成免清洗的丙烯均聚物。

[0058] 在一种实施方式中,该方法包括在聚合条件下,使丙烯和乙烯与含SPAD的催化剂组合物接触,和形成总灰分含量小于40ppm或小于30ppm的免清洗丙烯/乙烯共聚物。该丙烯/乙烯共聚物具有的总灰分含量和/或催化剂残留物含量为以上针对基于丙烯的聚合物所述的含量。

[0059] 在一种实施方式中,免清洗的丙烯/乙烯共聚物的乙烯含量为从0.1wt%或0.5wt%到1.0wt%。

[0060] 在一种实施方式中,该方法包括使基于丙烯的聚合物双轴取向,和形成厚度为2微米、或4微米到20微米、或10微米、或8微米、或6微米的膜。双轴取向的膜的总灰分含量为从

0ppm、或大于0ppm、或2ppm、或5ppm到小于40ppm、或小于30ppm、或小于20ppm、或小于15ppm、或小于10ppm。

[0061] 本发明的基于丙烯的聚合物可以包含两种或更多种本申请公开的实施方式。

[0062] 2.膜

[0063] 本发明的方法包括形成具有免清洗基于丙烯的聚合物的膜。在一种实施方式中，膜包括本发明免清洗的基于丙烯的聚合物，该聚合物包含取代的亚苯基芳族二酯并且总灰分含量小于40ppm或小于30ppm。膜的厚度为从2微米、或4微米到20微米、或10微米、或8微米、或6微米。膜的总灰分含量小于40ppm或小于30ppm。在一种实施方式中，膜的总灰分含量为从0ppm，或大于0ppm、或2ppm、或5ppm到小于30ppm、或25ppm，或20ppm、或15ppm、或10ppm。

[0064] 术语“膜”是片材、层、幅面等或其组合，其具有长度和宽度尺寸，并具有在其中间具有一定厚度的两个主要表面。膜可以是单层膜（仅具有一层）或多层膜（具有两层或更多层）。在一种实施方式中，膜是厚度为2微米到20微米的单层膜。

[0065] 形成膜的方法可以包括以下过程中的一种或多种：挤出、共挤压、流延挤出（cast extrusion）、吹塑成膜、双重鼓泡成膜（double bubble film formation）、拉幅技术、压延、涂布、浸涂、喷涂、层压、双轴取向、注塑、热成型、压塑、以及上述的任何组合。

[0066] 在一种实施方式中，该方法包括形成多层膜。术语“多层膜”是具有两层或更多层的膜。通过以下非限制性方法的一种或多种将多层膜的各层结合在一起：共挤出、挤出涂布、蒸气沉积涂布、溶剂涂布、乳液涂布、或悬浮液涂布。

[0067] 在一种实施方式中，该方法包括形成挤出膜。术语“共挤出”等术语是如下形成连续形状的方法：迫使熔融的塑料材料穿过模头，然后任选地冷却或化学硬化。将相对较高粘度的聚合物材料进料到旋转螺杆（该螺杆将迫使聚合物材料通过模头）中，然后立即将其挤出通过模头。挤出机可以是单螺杆挤出机、多螺杆挤出机、盘式挤出机或柱塞式挤出机。模头可以是膜模头、吹制膜模头、片材模头、管模头、管线模头或型材挤出模头。挤出制品的非限制性实例包括管、膜和/或纤维。

[0068] 在一种实施方式中，该方法包括形成共挤出膜。术语“共挤出”等术语是将两种或更多种材料挤出通过单个模头的方法，该模头具有两个或更多个孔，这些孔排列的方式使得挤出物结合或以其它方式焊接在一起形成层状结构。共挤出的层中的至少一个包含免清洗的基于丙烯的聚合物。共挤出可以用作其它方法的一个方面，例如膜吹制、流延膜和挤出涂布法。

[0069] 在一种实施方式中，该方法包括形成吹制膜。术语“吹制膜”等术语是通过以下方法制得的膜，在该方法中将聚合物或共聚物挤出以形成填充有空气或其它气体的气泡以便于拉伸聚合物膜。然后，以平膜的形式将气泡压扁并收集。

[0070] 在一种实施方式中，膜的厚度为小于4微米，且总灰分含量为小于15ppm，或为从大于0ppm、或2ppm、或5ppm到小于15ppm、或10ppm、或8ppm。

[0071] 在一种实施方式中，该方法包括形成双轴取向的膜。“双轴取向的膜”是在纵向和横向方向都进行拉伸的膜。双轴取向的膜的厚度为从2微米、或4微米到20微米、或10微米、或8微米、或6微米。双轴取向的膜的总灰分含量小于40ppm，或小于30ppm，或为从大于0ppm、或2ppm、或5ppm到小于30ppm、或25ppm、或20ppm、或15ppm、或10ppm、或8ppm。

[0072] 在一种实施方式中，膜是双轴取向的，厚度为2微米到20微米，介电强度为620KV/

mm到720KV/mm。

[0073] 本发明的膜可以包含两种或更多种本申请公开的实施方式。

[0074] 3. 装置

[0075] 本公开提供了一种装置和生产该装置的方法。装置包括电部件和与电部件可操作相通的基于丙烯的聚合物。基于丙烯的聚合物包括取代的亚苯基芳族二酯。在一种实施方式中,基于丙烯的聚合物的总灰分含量小于30ppm,如以上公开。

[0076] 合适的电部件的非限制性实例包括变压器、电容器、开关装置(switching gear)、传动部件、分配部件(distribution component)、开关、稳定器、电路断路器、自动继电器或类似部件、流体填充的传输线和/或其组合。

[0077] 在一种实施方式中,该方法包括使免清洗的基于丙烯的聚合物与电部件可操作相通。本申请使用的“可操作相通”是能够使基于丙烯的聚合物与电部件接触的结构和/或空间关系。可操作相通因此包括通过下列结构实现的免清洗的基于丙烯的聚合物和电部件之间的直接和/或间接接触:免清洗的基于丙烯的聚合物在电部件之中、之上、周围、免清洗的基于丙烯的聚合物与电部件相邻,免清洗的基于丙烯的聚合物与电部件接触、免清洗的基于丙烯的聚合物由电部件包围(全部或部分),和/或免清洗的基于丙烯的聚合物与电部件邻接。

[0078] 在一种实施方式中,免清洗的基于丙烯的聚合物和电部件之间的可操作相通通过用免清洗的基于丙烯的聚合物涂布电部件获得。电部件可以全部涂布(完全包住)或部分涂布(部分覆盖)有免清洗的基于丙烯的聚合物。

[0079] 免清洗的基于丙烯的聚合物是本申请之前公开的任何基于丙烯的聚合物。免清洗的基于丙烯的聚合物包含取代的亚苯基芳族二酯。在进一步的实施方式中,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。

[0080] 在一种实施方式中,涂布到电部件上的免清洗基于丙烯的聚合物的总灰分含量小于30ppm。

[0081] 在一种实施方式中,装置为镀金属的聚丙烯膜电容器,其中将本发明免清洗的基于丙烯的聚合物作为膜施用于电容器上。

[0082] 在一种实施方式中,该方法包括在电部件上形成膜。膜与电部件可操作相通。膜可以是前述膜的任一种,所述膜包含免清洗的基于丙烯的聚合物、SPAD和小于40ppm或小于30ppm的总灰分含量。

[0083] 用于使膜和电部件之间可操作相通的非限制性结构包括:(1)膜可以是电部件中(例如电容器中)的一个或多个介电层;(2)膜可以是电部件上的涂层。

[0084] 在一种实施方式中,该方法包括在电部件(为电容器)上形成膜,膜由免清洗的基于丙烯的聚合物构成使得该膜与电容器可操作相通。膜的厚度为2微米-20微米,总灰分含量小于40ppm或小于30ppm。换言之,膜可以作为电容器的一个或多个介电层施用,并且是电容器的部件。

[0085] 在一种实施方式中,装置包括(i)电部件,(ii)膜形式的免清洗的基于丙烯的聚合物,和(iii)介电流体。“介电流体”是不导电的流体,其根据ASTMD1816(VDE电极,1mm间距)测定的介电击穿大于20kV和/或根据ASTMD924(60Hz,25°C)测定的耗散因子小于0.2%以及在100°C(ASTMD924,60Hz)测定的耗散因子小于4。当介电流体与电部件可操作相通时,介电

流体可以提供冷却剂和/或绝缘性能。

[0086] 在一种实施方式中,膜与介电流体接触。因此,用于实现膜和电部件之间的可操作相通的非限制性结构包括:膜可以是流体填充或流体浸渍的电力装置(例如电容器或变压器)的一个或多个介电层或阻隔层。

[0087] 在一种实施方式中,介电流体可以是植物油(玉米油、大豆油),种子油(蓖麻油、向日葵油、菜籽油),海藻油,微生物油(任选基因改造)及其组合。

[0088] 在一种实施方式中,介电流体为不含卤素的介电流体。不含卤素的介电流体与含SPAD的膜接触。

[0089] 本发明的装置可以包含两种或多种本申请公开的实施方式。

[0090] 定义

[0091] 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,而且所有的测试方法是与本申请的提交日期同步的。针对美国专利实践的目的,任何涉及的专利、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定义(不与本申请具体提供的任何定义不一致)和公知常识的披露。

[0092] 本申请中的数字范围是近似值,因此除非另有所指,否则其可以包括该范围以外的值。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,如分子量等是100至1,000,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至144、155至170、197至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至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。本申请内的数字范围尤其提供了百分比组成。

[0093] “组合物”、“制剂”等术语是两种或更多种组分的混合物或共混物。在织造缆线护套或其它制造制品的材料的混合物或共混物的上下文中,组合物包括混合物所有组分,例如聚丙烯、聚乙烯共聚物、金属水合物和任何其它添加剂例如固化催化剂、抗氧化剂、阻燃剂等。

[0094] 术语“包含”、“包括”、“具有”等术语不意图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,除非说明,否则所有本申请要求的使用术语“包括”的方法可以包括一个或多个另外的步骤、设备部件或组成部件、和/或材料。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”指列出的单独成员或其任何组合。

[0095] 本申请使用的术语“基于乙烯的聚合物”是互聚物,其包含大于50重量百分比的聚合的乙烯单体(基于可聚合单体的总量),并且可以任选地包含至少一种聚合的共聚单体。

[0096] “互聚物”是通过至少两种不同类型单体的聚合制备的聚合物。该一般性术语包括共聚物(其为由两种不同类型的单体制备的聚合物),和由两种以上不同类型的单体制备的聚合物(例如三元共聚物、四元共聚物等)。

[0097] “聚合物”是通过使相同或不同类型的单体聚合制得的聚合物。因此,一般性术语

聚合物包括术语均聚物和以下定义的术语互聚物,其中均聚物为仅由一种类型的单体制备的聚合物。

[0098] “聚烯烃”、“PO”等术语是源自简单烯烃的聚合物。很多聚烯烃是热塑性材料,且针对本公开的目的可以包括橡胶相。代表性的聚烯烃包括聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚异戊二烯以及它们的各种互聚物。

[0099] 本申请使用的术语“基于丙烯的聚合物”是互聚物,其包含大于50重量百分比的聚合的丙烯单体(基于可聚合单体的总量),且任选可以包含至少一种聚合的共聚单体。

[0100] 本申请使用的术语“丙烯/乙烯共聚物”是指聚物,其包含大于50重量百分比的聚合的丙烯单体(基于可聚合单体的总量),并且包含聚合的乙烯。

[0101] 测试方法

[0102] ^{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 l_e 和 l_p))如下进行:

[0103] 样品制备

[0104] 样品通过将约2.7g包含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Norell11001-710mm NMR管中0.20g样品中制备。通过使用加热器和热风器将管及其内容物加热至150°C使样品溶解和均化。用眼检查各样品,确保均化。

[0105] 数据采集参数

[0106] 数据使用装备有Bruker Dual DUL高温冷冻探针的Bruker400MHz分光计收集。使用1280瞬变/数据文件、6秒脉冲重复延迟、90度倾角、和样品温度为120°C的逆门控去偶采集数据。所有的测量在锁定模式的非自旋样品上进行。使样品进行7分钟的热平衡,然后进行数据采集。

[0107] 介电强度是绝缘材料在不发生其绝缘性质失效的情况下可以经得住的电场强度的量度。根据DINIEC243-2测量介电强度。

[0108] 聚丙烯的凝胶渗透色谱(GPC)分析方法。聚合物在装备有折射计检测器和四个PL凝胶混合A(20 μm)柱(Polymer Laboratory Inc.)的PL-220系列高温凝胶渗透色谱(GPC)装置上进行分析。烘箱温度设定在150°C,自动进样器的热区域和温区域分别设定在135°C和130°C。溶剂是氮气净化的包含~200ppm2,6-二叔丁基-4甲基苯酚(BHT)的1,2,4-三氯苯(TCB)。流动速率为1.0mL/min,注入体积为200 μl 。2mg/mL的样品浓度通过以下步骤制备:在160°C轻微搅拌2.5小时将样品溶解于 N_2 净化和预加热的TCB(包含200ppm BHT)。

[0109] GPC柱组通过试验20个窄分子量分布的聚苯乙烯标准物进行校正。标准物的分子量(MW)为580至8,400,000g/mol,并且标准物包含在6种“鸡尾酒”混合物中。各标准物混合物的各分子量之间间隔至少为10倍。对于分子量等于或大于1,000,000g/mol的聚苯乙烯,以在20mL溶剂中0.005g制备聚苯乙烯标准物,对于分子量小于1,000,000g/mol的聚苯乙烯,以在20mL溶剂中0.001g制备聚苯乙烯标准物。在150°C搅拌30分钟将聚苯乙烯标准物溶解。首先试验窄标准物混合物,并按最高分子量组分递减的顺序,以使降解作用最小化。对数分子量校正使用作为洗脱体积的函数的四阶多项式拟合产生。当量聚丙烯分子量通过使用下列方程以及报道的聚丙烯的Mark-Houwink系数(Th.G.Scholte,N.L.J.Meijerink,H.M.Schoffeleers,和A.M.G.Brands,J.Appl.Polym.Sci.,29,3763-3782(1984))和报道的聚苯乙烯的Mark-Houwink系数(E.P.Otrocka,R.J.Roe,N.Y.Hellman,P.M.Muglia,

Macromolecules,4,507(1971))计算:

$$[0110] \quad M_{PP} = \left(\frac{K_{PS} M_{PS}^{a_{PS}+1}}{K_{PP}} \right)^{\frac{1}{a_{PP}+1}}$$

[0111] 其中 M_{PP} 是PP当量MW, M_{PS} 是PS当量MW,PP和PS的Mark-Houwink系数的log K和a值列于以下表1。

[0112] 表1

[0113]

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

[0114] 全同立构规整度使用装备有Bruker Dual DUL高温冷冻探针的Bruker400MHz分光计测量。使用320瞬变/数据文件、6秒脉冲重复延迟(4.7s延迟+1.3s采集时间)、90度倾角、和样品温度为120℃的逆门控去偶采集数据。所有的测量在锁定模式的非自旋样品上进行。使样品均化,然后立即插入加热的(125℃)NMR样品转换器中,使样品在探针中进行7分钟的热平衡,然后进行数据采集。¹³C NMR化学位移内参21.90ppm处的mmmm全同立构五元组。

[0115] 伊佐德冲击强度根据ASTM D256测量。

[0116] Liso(全同立构嵌段长度)通过以下方程限定:

[0117] $(2*mmmm/mmrr)+3$ 。

[0118] 熔体流动速率(MFR)对于基于丙烯的聚合物根据ASTM D1238测试方法在230℃使用2.16kg重物测量。

[0119] 分子量(M_n 、 M_w 和 M_z)和MWD(M_w/M_n 和 M_z/M_w)通过GPC测量。聚苯乙烯标准物用于校正。

[0120] 低聚物含量通过在室温使用5g氯仿萃取0.5g聚合物历时12小时测量。将萃取物注射进装备有火焰电离检测器的Agilent6890气相色谱仪(Agilent Technologies, Inc., Wilmington, DE)中。柱为30m x0.25mm i.d.热解法二氧化硅毛细管;0.25 μ m的甲基硅(DB-1)的膜厚度。烘箱在50℃的初始温度运行4分钟,编程为以10℃/分钟升至340℃并保持30分钟。低聚物的定量通过与十六烷内标物比较进行。

[0121] 多分散性指数(PDI)使用在180℃操作的购自TA Instruments的Rheometrics800锥板式流变仪,使用下述方法测量:Ziechner和Patel,(1981)“A Comprehensive Study of Polypropylene Melt Rheology”Proc.of the2nd World Congress of Chemical Eng., Montreal, Canada。在该方法中,确定交叉模量(cross-over modulus),而PDI限定为100,000/交叉模量(以帕斯卡计)。

[0122] 通过X射线荧光光谱法根据ASTMD6247确定总灰分含量和元素残留物含量。

[0123] 二甲苯可溶物(XS)根据以下规程测量:在130℃搅拌30分钟的同时,将0.4g聚合物溶解于20ml二甲苯中。然后使该溶液冷却至25℃,在30分钟之后,滤除不溶的聚合物部分。得到的滤液通过流动注射聚合物分析法使用Viscotek ViscoGEL H-100-3078柱和以1.0ml/min流动的THF移动相分析。柱与具有光散射的Viscotek型号302三检测器组、在45℃操作的粘度计和折射计检测器联用。仪器校正使用Viscotek PolyCALTM聚苯乙烯标准物保

持。

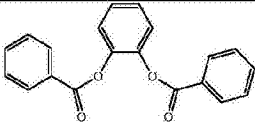
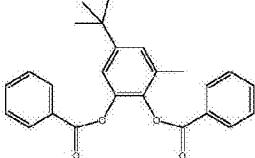
[0124] 本公开的一些实施方式将在下列实施例中详细描述。

[0125] 实施例

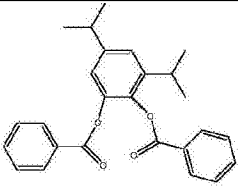
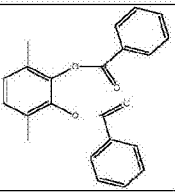
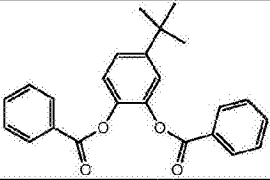
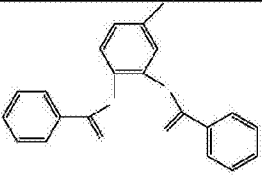
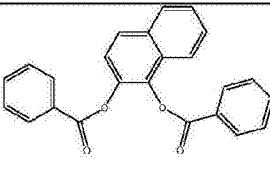
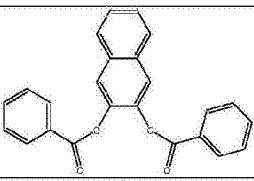
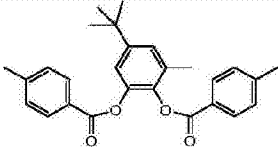
[0126] 1. 取代的亚苯基芳族二酯

[0127] 下表2提供了合适的取代的亚苯基芳族二酯的非限制性实例。

[0128] 表2

化合物	结构	¹ HNMR(500MHz, CDCl ₃ , ppm)
1,2-亚苯基二苯甲酸酯(IED1)*		88.08(dd,4H),7.54(tt,2H),7.34-7.43(m,8H).
[0129] 3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯(IED2)		88.08(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).

[0130]

化合物	结构	¹ HNMR(500MHz, CDCl ₃ , ppm)
3,5-二异丙基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯(IED3)		88.08(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(IED4)		88.08(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(IED5)		88.07(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(IED6)		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-萘二苯甲酸酯(IED7)		88.21-8.24(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).
2,3-萘二苯甲酸酯(IED8)		88.08-8.12(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)(IED9)		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).

化合物	结构	¹ HNMR(500MHz, CDCl ₃ , ppm)
[0131] 3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二(2,4,6-三甲基苯甲酸酯)(IED10)		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)(IED11)		δ7.98(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)(IED12)		Δ7.98(dd,4H),7.36(dd,4H),7.21(s,1H),7.17(s,1H),2.26(s,3H),1.34(s,9H).

[0132] *对比

[0133] 实施例1-6原催化剂

[0134] 实施例1-6使用含SPAD的Ziegler-Natta原催化剂组合物制备,该组合物包括钛、镁和3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯内给电子体。

[0135] 对比样品1(CS1)原催化剂

[0136] CS1使用SHACTM310制备,该SHACTM310为包括钛、镁和邻苯二甲酸二异丁酯内给电子体的Ziegler-Natta原催化剂组合物。

[0137] 2. 聚合反应

[0138] 聚合反应在1加仑高压釜中的液体丙烯中使用单独注射进行。外给电子体是正丙基三甲氧基硅烷(NPTMS)和十四烷酸异丙酯。在调理之后,向反应器装入1375g丙烯(实施例5-6使用丙烯和乙烯)和所需量的氢气,并将其加热到62℃。将0.27-M三乙基铝在异辛烷中的溶液、适量5.0-wt%在矿物油中的催化剂浆料、和外给电子体(如下列数据表中标明)在相同的小瓶中在室温预混合20分钟,然后将它们装入到反应器中,然后使用高压催化剂注射泵用异辛烷冲洗,从而引发聚合反应。放热之后,将温度控制到67℃。试验时间是1小时。

[0139] 实施例1-4是使用含SPAD的Ziegler-Natta原催化剂组合物制备的免清洗的丙烯均聚物。实施例5-6是使用含SPAD的原催化剂组合物制备的免清洗的丙烯/乙烯共聚物。

[0140] CS1是使用SHACTM301原催化剂组合物制备的未清洗的丙烯均聚物。

[0141] CS2是以商品名BorcleanHC318BF商购于Borealis的已清洗的丙烯均聚物。

[0142] 将实施例1-6和CS1-2制成厚度为6-8微米的双轴取向的膜。通过实验室拉伸机在155℃用双轴拉伸生产该膜。

[0143] 所有实施例和对比样品均具有相同的添加剂包,该添加剂包由600ppm的Irganox1010、1200ppm的Irgafos168和250ppm的DHT-4A组成。

[0144] X射线分析用于确定实施例中的总灰分。

[0145] 表3

[0146]

	CS1	CS2*	E1	E2	E3	E4	E5	E6
基于丙烯的聚合物	均聚物	均聚物	均聚物	均聚物	均聚物	均聚物	无规共聚物	无规共聚物
总灰分含量	202	20	23	21	38	39	26	32
XS(wt%)	5.9	4.0	5.8	5.2	3.2	2.6	3.8	4.2
MFR(g/10min)	3.6	3.2	3.1	2.6	3.0	3.1	3.5	3.7
Et(wt%)	-	-	-	-	-	-	0.7	0.9
介电强度 (KV/mm)	614	545		712			646	

[0147] *CS2是BorealisBorcleanHC318BF,已清洗。

[0148] 表3表明,与未清洗的CS1相比,免清洗的实施例1-6具有显著较低的总灰分。

[0149] 与CS2(即,已清洗的丙烯均聚物)相比,免清洗的实施例1-6具有相当的总灰分含量。

[0150] 聚合物中的二甲苯可溶物含量较低往往会导致总灰分含量较高。预料不到地,实施例3和4具有低的二甲苯可溶物含量(小于4.0wt%),但仍然显示出总灰分含量仅为在CS1中发现的总灰分含量的20%。

[0151] 出乎意料地,实施例E2和E5比CS1和/或CS2的介电强度高。在相似的总灰分含量,实施例E2和E5是免清洗的,并且预料不到地具有比CS2(已清洗的丙烯均聚物)高的介电强度。

[0152] 需要特别说明的是,本公开并不限于本申请包含的实施方式和说明,而是包括那些实施方式的修改形式,那些实施方式包括落入所附权利要求范围的实施方式的部分和不同实施方式的要素的组合。