(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108503734 B
(45)授权公告日 2021.09.03

(21)申请号 201810337337.X

(22)申请日 2014.11.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108503734 A

(43)申请公布日 2018.09.07

(30)优先权数据
61/909461 2013.11.27 US

(62)分案原申请数据
201480064998.X 2014.11.26

(73)专利权人 格雷斯公司
地址 美国马里兰州

(72)发明人 J.W.范埃蒙

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 李连涛 杨戬

(51)Int.Cl.
C08F 10/06(2006.01)
C08F 4/649(2006.01)

(56)对比文件
CN 102741341 A,2012.10.17
CN 102325809 A,2012.01.18
CN 102482376 A,2012.05.30
CN 102325808 A,2012.01.18
CN 102333796 A,2012.01.25
CN 103380104 A,2013.10.30
US 2001008869 A1,2001.07.19
US 2007032375 A1,2007.02.08

审查员 祝鹏

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

主催化剂颗粒及抗冲共聚物的聚合方法

(57)摘要

本发明公开了主催化剂颗粒及抗冲共聚物的聚合方法。具体而言,本发明公开了一种主催化剂组合物的颗粒,其粒度D50为19微米到30微米。本发明公开了一种聚合方法,所述聚合方法包括:在存在取代的亚苯基芳族二酯的情况下,将MagTi主催化剂前体的颗粒卤化,以形成粒度D50为19微米到30微米的主催化剂组合物的颗粒;使丙烯和任选的一种或多种第一共聚单体与包含所述主催化剂组合物的所述颗粒的催化剂组合物在第一聚合反应器中进行第一接触,以形成活性的基于丙烯的聚合物;以及使所述活性的基于丙烯的聚合物与至少一种第二共聚单体在第二聚合反应器中进行第二接触,以形成丙烯抗冲共聚物。

CN 108503734 B

1.形成多相丙烯抗冲共聚物的聚合方法,所述多相丙烯抗冲共聚物的特征在于包含基于丙烯的聚合物的连续相,以及分散在整个连续相中的不连续弹性体或橡胶相,所述多相丙烯抗冲共聚物的Fc为30重量%至55重量%,其中Fc是基于所述丙烯抗冲共聚物的总重量计,存在于多相共聚物中的不连续弹性体或橡胶相的重量百分比,所述聚合方法包括:

在存在取代的1,2-、1,3-或1,4-亚苯基芳族二酯的情况下,将粒度D50为26微米到30微米的MagTi主催化剂前体的颗粒卤化,以形成粒度D50为26微米到30微米的主催化剂组合物的颗粒;

在第一聚合条件下,使丙烯单体和任选一种或多种第一共聚单体与包含所述主催化剂组合物的所述颗粒的催化剂组合物在第一聚合反应器中进行第一接触,以形成活性的基于丙烯的聚合物;以及

在第二聚合条件下,使所述活性的基于丙烯的聚合物与至少一种第二共聚单体在第二聚合反应器中进行第二接触,以形成丙烯抗冲共聚物。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一种第二共聚单体为烯烃单体。

3.根据权利要求1所述的方法,包括在存在3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯的情况下,将所述MagTi主催化剂前体的所述颗粒卤化。

4.根据权利要求1所述的方法,包括形成如根据ASTM D 1238、2.16kg、230℃所测量的熔体流动速率大于100g/10min的活性的基于丙烯的聚合物。

5.根据权利要求1所述的方法,包括形成沉降后的体积密度大于17磅/英尺^{3}的丙烯抗冲共聚物的颗粒。

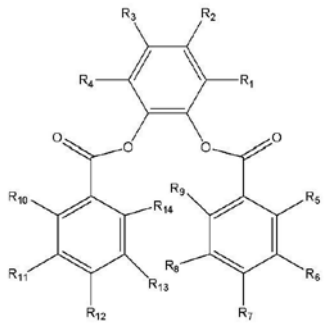
6.由MagTi主催化剂前体和取代的1,2-、1,3-或1,4-亚苯基芳族二酯形成的主催化剂组合物的颗粒在根据权利要求1所述的方法中的用途,其中所述主催化剂组合物的所述颗粒的粒度D50为26微米到30微米。

7.根据权利要求6所述的颗粒的用途,其中所述MagTi主催化剂前体的粒度D50为26微米到30微米。

8.根据权利要求6所述的颗粒的用途,其中所述取代的亚苯基芳族二酯为3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯。

9.根据权利要求1所述的方法,其中取代的1,2-亚苯基芳族二酯具有以下结构(I),

(I)

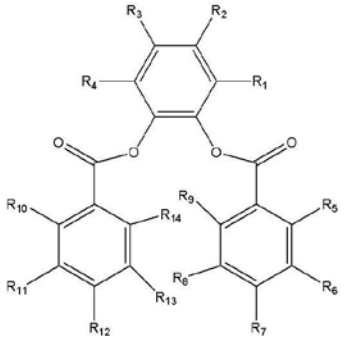


其中R_1-R_{14}为相同或不同的,R_1-R_{14}中的每一者可独立地选自氢、具有1至20个碳原子的取代的烃基基团、具有1至20个碳原子的未取代的烃基基团、具有1至20个碳原子的烷氧基基团、杂原子以及它们的组合,条件是R_1-R_{14}中的至少一者不是氢。

10.根据权利要求6所述的颗粒的用途,其中取代的1,2-亚苯基芳族二酯具有以下结构

(I)，

(I)



其中R_1-R_{14}为相同或不同的，R_1-R_{14}中的每一者可独立地选自氢、具有1至20个碳原子的取代的烃基基团、具有1至20个碳原子的未取代的烃基基团、具有1至20个碳原子的烷氧基基团、杂原子以及它们的组合，条件是R_1-R_{14}中的至少一者不是氢。

主催化剂颗粒及抗冲共聚物的聚合方法

[0001] 本申请是申请号为“201480064998.X”,发明名称为“主催化剂颗粒及抗冲共聚物的聚合方法”的发明申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及主催化剂组合物的颗粒及采用其颗粒的抗冲共聚物的聚合方法。

背景技术

[0003] 抗冲共聚物(ICOP)(例如丙烯抗冲共聚物)是多相聚合物,其特征在于基于丙烯的聚合物的连续相,以及分散在整个连续相中的不连续弹性体相或“橡胶”相。常规的丙烯抗冲共聚物生产方法在两阶段过程中进行。在第一聚合反应器中生产第一聚合物(连续相)。然后将该第一阶段的产物从第一反应器转移至第二反应器(即,抗冲反应器),在此处生产第二聚合物(不连续相)。将不连续相掺入到连续相的基体内,从而形成抗冲共聚物。所得的材料称为抗冲共聚物,并且该材料具有有益的特性,诸如良好的耐冲击性同时维持其大部分刚度模量。在最终ICOP产物中的橡胶材料的重量分率称为共聚物分率或橡胶含量,缩写为Fc。

[0004] 不连续相通常具有弹性体或橡胶的性质。这造成了许多处理难题。由于第二聚合物具有粘着性和粘性,抗冲共聚物的流动性会随着抗冲共聚物中存在的弹性体(不连续相)的量增加而降低。降低的流动性是有问题的,尤其是在制备例如Fc大于或等于30重量百分比(重量%)的高抗冲共聚物产物(HICOP)时。例如,Fc大于30%的丙烯抗冲共聚物的颗粒粘性和较差流动性可引起诸多生产问题,包括但不限于抗冲反应器壁上的聚集、粉末团聚、大块的形成和/或产物净化箱中的停顿,导致设备生产量下降或甚至设备停工。

[0005] 需要的是一种用于生产抗冲共聚物的方法,当抗冲共聚物的Fc增加时—特别是当抗冲共聚物的Fc大于30%时,通过该方法能保持或改善聚合物颗粒的流动性。

发明内容

[0006] 因此,本发明的一个实例是由MagTi(如下所定义)主催化剂前体和取代的亚苯基芳族二酯形成的主催化剂组合物的颗粒,其中主催化剂组合物的颗粒的粒度D50为19微米到30微米。

[0007] 本发明的另一个实例是聚合方法,该聚合方法包括在存在取代的亚苯基芳族二酯的情况下,将粒度D50为19微米到30微米的MagTi主催化剂前体的颗粒卤化,以形成粒度D50为19微米到30微米的主催化剂组合物的颗粒。该聚合方法还可包括在第一聚合条件下,使丙烯和任选的一种或多种第一共聚单体与包含主催化剂组合物颗粒的催化剂组合物在第一聚合反应器中进行第一接触,以形成活性的基于丙烯的聚合物,以及在第二聚合条件下,使活性的基于丙烯的聚合物与至少一种第二共聚单体在第二聚合反应器中进行第二接触,以形成丙烯抗冲共聚物。所述至少一种第二共聚单体可为烯烃。

[0008] 本发明的一个实施例的优点是用于改善丙烯抗冲共聚物、特别是Fc大于30%的丙

烯高橡胶含量抗冲共聚物(HICOP)的流动性的方法。

[0009] 本发明的一个实施例的另一个优点是用于改善由包含取代的亚苯基芳族二酯的齐格勒-纳塔催化剂组合物制备的丙烯抗冲共聚物的流动性的方法。

具体实施方式

[0010] 参照本发明的实施例对本发明进行了描述。

[0011] 本发明的一个实施例是由MagTi主催化剂前体和取代的亚苯基芳族二酯形成的主催化剂组合物的颗粒，其中主催化剂组合物的颗粒的粒度D50为19微米到30微米、优选25微米到30微米。MagTi主催化剂前体颗粒的D50可为19微米到30微米、优选25微米到30微米。取代的亚苯基芳族二酯可为3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯。

[0012] 主催化剂组合物和MagTi主催化剂前体可各自由粒度D50为从19微米、或20微米、或21微米、或22微米、或23微米、或24微米、或25微米、或26微米、或27微米到28微米、或29微米、或30微米的颗粒构成。在另一个实施例中，主催化剂组合物颗粒的D50为从25微米、或26微米、或27微米到28微米、或29微米、或30微米。

[0013] 主催化剂组合物和MagTi主催化剂前体也可各自是D90为从19微米、或20微米、或21微米、或22微米、或23微米、或24微米、或25微米、或26微米、或27微米到28微米、或29微米、或30微米的多个颗粒。在另一个实施例中，主催化剂组合物颗粒的D90为25微米、或26微米、或27微米到28微米、或29微米、或30微米。

[0014] 主催化剂组合物可为与3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯配合的$Mg_3Ti(OEt)_8Cl_2$的多个颗粒，所述主催化剂组合物颗粒的D50为25或26微米、或27微米到28微米、或29微米、或30微米，其中Et表示乙烯。

[0015] 本发明的另一个实施例提供了一种聚合方法。该聚合方法包括在存在取代的亚苯基芳族二酯(或“SPAD”)的情况下，将镁/钛(或“MagTi”)主催化剂前体卤化，以形成粒度D50为19微米到30微米的主催化剂组合物的颗粒。MagTi主催化剂前体呈固体微粒的形态，并且粒度D50为19微米到30微米。该聚合方法还可包括在第一聚合条件下，使丙烯和任选的一种或多种第一共聚单体与催化剂组合物进行第一接触，以形成活性的基于丙烯的聚合物。催化剂组合物可包含本发明主催化剂组合物的颗粒、助催化剂和任选的外给电子体。该聚合方法还可包括在第二聚合条件下，使活性的基于丙烯的聚合物与至少一种第二共聚单体在第二聚合反应器中进行第二接触，以形成丙烯抗冲共聚物。所述至少一种第二共聚单体可为烯烃。

[0016] 本文将参照根据本发明的实施例的卤化、第一聚合和第二聚合的具体步骤，进一步详细描述该聚合方法。

[0017] 1.卤化

[0018] 本发明的一个实施例是一种聚合方法，该聚合方法包括在存在内给电子体(即，取代的亚苯基芳族二酯SPAD)的情况下，将MagTi主催化剂前体卤化。“镁/钛主催化剂前体”或“MagTi主催化剂前体”具有下式：$Mg_dTi(OR^e)_fX_g$，其中R^e是具有1至14个碳原子的脂族或芳族烃基团，或COR′，其中R′是具有1至14个碳原子的脂族或芳族烃基团；每个OR^e基团为相同或不同的；X独立地为氯、溴或碘，优选地为氯；d为0.5至56，或2至4；f为2至116，或5至15；并且g为0.5至116，或1至3。MagTi主催化剂前体可由受控沉淀通过从用于其制备的前体反应介

质中除去醇来制备。反应介质可包括芳族液体(诸如氯化芳族化合物或氯苯)与烷醇(特别是乙醇)的混合物。合适的卤化剂可包括四溴化钛、四氯化钛或三氯化钛,特别是四氯化钛。从卤化所用溶液中除去烷醇使得具有所需的形态和表面积的固体前体沉淀。

[0019] MagTi主催化剂前体可为粒度均匀的多个颗粒,所述MagTi主催化剂前体颗粒的D50为从19微米、或20微米、或21微米、或22微米、或23微米、或24微米、或25微米、或26微米、或27微米到28微米、或29微米、或30微米。如本文所用,术语"D50"是中值粒径,使得样品重量的50%大于所述粒径。在一个实施例中,MagTi主催化剂前体颗粒的D50为从25微米、或26微米、或27微米到28微米、或29微米、或30微米。

[0020] 在一个实施例中,MagTi主催化剂前体是D90为从19微米、或20微米、或21微米、或22微米、或23微米、或24微米、或25微米、或26微米、或27微米到28微米、或29微米、或30微米的多个颗粒。如本文所用,术语"D90"是中值粒径,使得样品重量的90%大于所述粒径。在另一个实施例中,MagTi主催化剂前体颗粒的D90为从25微米、或26微米、或27微米到28微米、或29微米、或30微米。

[0021] 在一个实施例中,MagTi主催化剂前体为$Mg_3Ti(OEt)_8Cl_2$的多个颗粒,所述颗粒的D50为25微米到30微米,其中Et表示乙烯。

[0022] 卤化作用(或卤化)可通过卤化剂来进行。如本文所用,"卤化剂"为将主催化剂前体(或主催化剂中间体)转化成卤化物形式的化合物。如本文所用,"钛酸化剂"为提供催化活性钛物质的化合物。卤化和钛酸化可将主催化剂前体中存在的镁部分转化成卤化镁载体,该卤化镁载体上沉积有钛部分(诸如卤化钛)。

[0023] 卤化剂可为具有式$Ti(OR^e)_fX_h$的卤化钛,其中R^e和X如上所定义,f为从0到3的整数;h为从1到4的整数;并且f+h为4。这样,卤化钛同时为卤化剂和钛酸化剂。在一个实施例中,卤化钛为$TiCl_4$,并且卤化可通过用$TiCl_4$将主催化剂前体氯化来进行。氯化(和钛酸化)可在存在氯化或非氯化芳族或脂族液体诸如二氯苯、邻氯甲苯、氯苯、苯、甲苯、二甲苯、辛烷或1,1,2-三氯乙烷的情况下进行。在又另一个实施例中,卤化和钛酸化通过使用卤化剂与氯化芳族液体的混合物进行,所述混合物包含40至60体积%卤化剂,诸如$TiCl_4$。

[0024] 在一个实施例中,在卤化(氯化)期间,将反应混合物加热到约30℃至约150℃的温度,持续约2分钟至约100分钟。

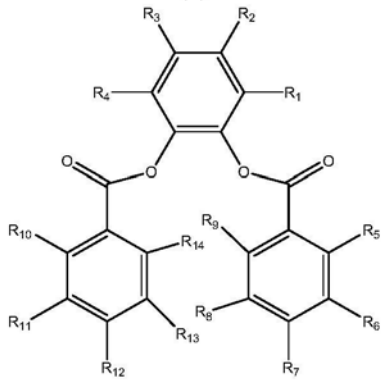
[0025] 卤化反应可在存在作为内给电子体的SPAD的情况下进行。如本文所用,"内给电子体"(或"IED")是在主催化剂组合物形成过程中加入或以其它方式形成的化合物,它为所得主催化剂组合物中存在的一种或多种金属提供至少一对电子。不希望受任何具体理论限制,据信在卤化(和钛酸化)期间,内给电子体(1)调节活性位点的形成,从而提高催化剂的立体选择性,(2)调节钛在基于镁的载体上的位置,(3)有利于镁部分和钛部分转化成相应卤化物,以及(4)在转化期间调节卤化镁载体的微晶尺寸。因此,内给电子体的提供得到具有提高的立体选择性的主催化剂组合物。

[0026] 可在加热反应混合物之前、期间或之后添加内给电子体SPAD。可在将卤化剂加入到主催化剂前体中之前、期间或之后添加内给电子体。MagTi主催化剂前体的卤化可在存在SPAD的情况下进行。

[0027] 内给电子体可为取代的亚苯基芳族二酯。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。在一个实施

例中，提供了1,2-亚苯基芳族二酯。取代的1,2-亚苯基芳族二酯具有以下结构(I)。

[0028] (I)



[0029] 其中R_1-R_{14}为相同或不同的。R_1-R_{14}中的每一者可独立地选自氢、具有1至20个碳原子的取代的烃基基团、具有1至20个碳原子的未取代的烃基基团、具有1至20个碳原子的烷氧基基团、杂原子以及它们的组合。R_1-R_{14}中的至少一者不是氢。换句话讲，R_1-R_{14}中的至少一者为除氢之外的取代基。

[0030] 如本文所用，术语“烃基”和“烃”是指仅含氢和碳原子的取代基，包括支链的或无支链的、饱和的或不饱和的、环状、多环、稠合或无环的种类以及它们的组合。烃基基团的非限制性实例包括烷基基团、环烷基基团、烯基基团、链二烯基基团、环烯基基团、环二烯基基团、芳基基团、芳烷基基团、烷芳基基团和炔基基团。

[0031] 如本文所用，术语“取代的烃基”和“取代烃”是指被一个或多个非烃基取代基团取代的烃基基团。非烃基取代基团的一个非限制性实例是杂原子。如本文所用，“杂原子”是指除碳或氢之外的原子。杂原子可以是元素周期表中第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。取代的烃基基团还包括卤代烃基基团和含硅烃基基团。如本文所用，术语“卤代烃基”是指被一个或多个卤素原子取代的烃基基团。如本文所用，术语“含硅烃基基团”是指被一个或多个硅原子取代的烃基基团。硅原子可存在于碳链中，也可不存在于碳链中。

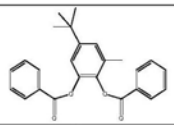
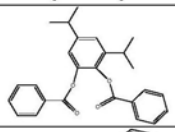
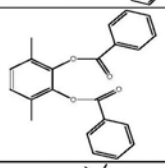
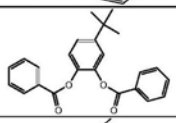
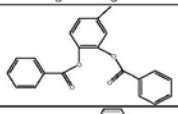
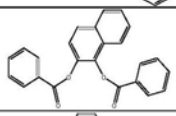
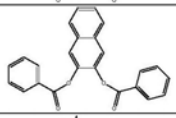
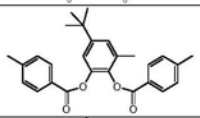
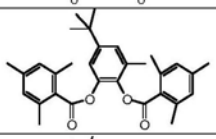
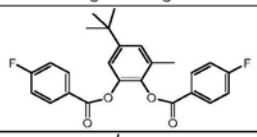
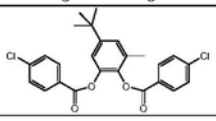
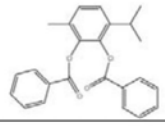
[0032] 在一个实施例中，具有结构(I)的SPAD包括：R_1-R_{14}中的每一者，其独立地选自氢、具有1至20个碳原子的取代的烃基基团、具有1至20个碳原子的未取代的烃基基团、具有1至20个碳原子的烷氧基基团、杂原子以及它们的组合。R_1-R_4中的至少一者为具有1至20个碳原子的烃基基团、具有1至20个碳原子的烷氧基基团、杂原子以及它们的组合。在另外的实施例中，R_1-R_4中的至少一者为具有1至6个碳原子的烃基基团。

[0033] 在一个实施例中，具有结构(I)的SPAD包括：R_1-R_{14}中的每一者，其独立地选自氢、具有1至20个碳原子的取代的烃基基团、具有1至20个碳原子的未取代的烃基基团、具有1至20个碳原子的烷氧基基团、杂原子以及它们的组合。R_1-R_4中的至少两者为具有1至20个碳原子的烃基基团、具有1至20个碳原子的烷氧基基团、杂原子以及它们的组合。在另外的实施例中，R_1-R_4中的至少两者为具有1至6个碳原子的烃基基团。

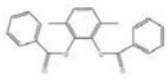
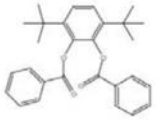
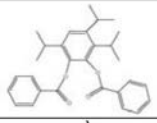
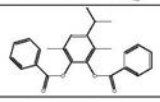
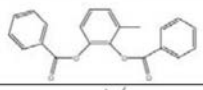
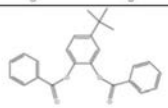
[0034] 针对内给电子体在下表1中提供了合适的SPAD的非限制性实例。

[0035] 表1

[0036]

化合物	结构
3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯	
3,5-二异丙基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯	
3,6-二甲基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯	
4-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯	
4-甲基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯	
1,2-萘二苯甲酸酯	
2,3-萘二苯甲酸酯	
3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二(4-乙基苯甲酸酯)	
3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二(2,4,6-三甲基苯甲酸酯)	
3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二(4-氟苯甲酸酯)	
3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二(4-氯苯甲酸酯)	
3-甲基-6-异丙基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯	

[0037]

3,6-二甲基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯	
3,6-二-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯	
3,4,6-三异丙基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯	
3,6-二甲基-4-异丙基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯	
3-甲基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯	
3-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯	

[0038] 在一个实施例中,取代的亚苯基芳族二酯为3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯。

[0039] 卤化步骤的反应产物为主催化剂组合物。主催化剂组合物可为齐格勒-纳塔催化剂组合物。主催化剂组合物可由MagTi主催化剂前体和SPAD内给电子体形成。主催化剂组合物可为与取代的亚苯基芳族二酯(即,内给电子体)配合的镁部分、钛部分的组合。主催化剂组合物可由粒度D50为从19微米、或20微米、或21微米、或22微米、或23微米、或24微米、或25微米、或26微米、或27微米到28微米、或29微米、或30微米的颗粒构成。在一个实施例中,主催化剂组合物颗粒的D50为从25微米、或26微米、或27微米到28微米、或29微米、或30微米。

[0040] 在一个实施例中,主催化剂组合物是D90为从19微米、或20微米、或21微米、或22微米、或23微米、或24微米、或25微米、或26微米、或27微米到28微米、或29微米、或30微米的多个颗粒。在另一个实施例中,主催化剂组合物颗粒的D90为从25微米、或26微米、或27微米到28微米、或29微米、或30微米。

[0041] 在一个实施例中,主催化剂组合物为与3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯配合的$Mg_3Ti(OEt)_8Cl_2$的多个颗粒,所述主催化剂组合物颗粒的D50为从25或26微米、或27微米到28微米、或29微米、或30微米。

[0042] 2.第一聚合

[0043] 本发明的一个实施例为一种聚合方法,该聚合方法包括在第一聚合条件下,使丙烯和任选的一种或多种第一共聚单体与包含本发明主催化剂组合物的颗粒的催化剂组合物在第一聚合反应器中进行第一接触,以形成活性的基于丙烯的聚合物。催化剂组合物可包含本发明主催化剂组合物的颗粒(如上所公开,由MagTi主催化剂前体和SPAD形成,粒度D50为19-30微米)、助催化剂和任选的外给电子体。

[0044] 如本文所用,“活性的基于丙烯的聚合物”为基于丙烯的聚合物,其包含在聚合条件下暴露于烯烃时能够进一步聚合的一定量的活性催化剂。

[0045] 催化剂组合物可包含助催化剂。助催化剂可为有机铝化合物,诸如每个烷基基团或醇盐基团中含有1-10个、优选地1-6个碳原子的三烷基铝化合物、氢化二烷基铝化合物、

二氢化烷基铝化合物、卤化二烷基铝化合物、二卤化烷基铝化合物、二烷基铝醇盐化合物和烷基铝二醇盐化合物。在一个实施例中，助催化剂为C_{1-4}三烷基铝化合物，例如三乙基铝(TEA)。

[0046] 催化剂组合物任选地包含外给电子体。在一个实施例中，催化剂组合物包含由一种或多种选择性控制剂(SCA)和一种或多种活性限制剂(ALA)构成的混合型外给电子体(MEED)。SCA为具有以下通式的烷氧基硅烷：$SiR_m(OR')_{4-m}$(I)，其中R在每次出现时独立地为氢或烃基或氨基基团，任选地被一个或多个含有一个或多个第14、15、16或17族杂原子的取代基所取代，R包含最多20个原子(氢和卤素不算)，R'为C_{1-20}烷基基团，并且m为0、1、2或3。在一个实施例中，R为C_{6-12}芳基、烷基或芳烷基、C_{3-12}环烯丙基、C_{3-12}支化烷基或C_{3-12}环氨基基团，并且R'为C_{1-4}烯丙基，并且m为1或2。

[0047] 合适的烷氧基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、二正丁基二甲氧基硅烷、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、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、环戊基吡咯烷基二甲氧基硅烷、双(吡咯烷基)二甲氧基硅烷、双(全氢异喹啉基)二甲氧基硅烷和二甲基二甲氧基硅烷。

[0048] SCA可选自二环戊基二甲氧基硅烷、甲基环己基二甲氧基硅烷、和正丙基三甲氧基硅烷以及它们的组合。

[0049] MEED可包含一种或多种活性限制剂。如本文所用，“活性限制剂”(“ALA”)为在高温(即，大于约85℃的温度)下降低催化剂活性的材料。ALA抑制或换句话讲防止聚合反应器失常，并确保聚合过程的连续性。通常，齐格勒-纳塔催化剂的活性随反应器温度升高而增强。齐格勒-纳塔催化剂还通常在所生产的聚合物的熔点温度附近维持较高活性。由放热聚合反应产生的热量可使得聚合物颗粒形成团聚体，并可最终导致聚合物生产过程的连续性中断。温度升高时，ALA会降低催化剂的活性，从而防止反应器失常，减少(或防止)颗粒团聚并确保聚合过程的连续性。

[0050] ALA可为脂族羧酸酯。脂族羧酸酯可以是C_4-C_{30}脂族酸酯，可以是单酯或聚酯(二酯或多酯)，可以是直链或支链的，可以是饱和或不饱和的，以及它们的任意组合。C_4-C_{30}脂族酸酯还可被一个或多个含有第14、15或16族杂原子的取代基取代。合适的C_4-C_{30}脂族酸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}烯丙基单酯和二酯、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}单羧酸酯衍生物或多羧酸酯衍生物。在一个实施例中，C_4-C_{30}脂族酸酯可以是月桂酸酯、肉豆蔻酸酯、棕榈酸酯、硬脂酸酯、油酸酯、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)单肉豆蔻酸酯或二肉豆蔻酸酯、(聚)(亚烷基二醇)单月桂酸酯或二月桂酸酯、(聚)(亚烷基二醇)单油酸酯和二油酸酯、甘油三(乙酸酯)、C_{2-40}脂族羧酸的甘油三酯以及它们的混合物。在另一个实施例中，C_4-C_{30}脂族酯是肉豆蔻酸异丙酯或癸二酸二正丁酯。

[0051] 在一个实施例中，ALA是肉豆蔻酸异丙酯。

[0052] 在一个实施例中，ALA是癸二酸二正丁酯。

[0053] 在一个实施例中，MEED为如下的任何组合：(i)正丙基三甲氧基硅烷、甲基环己基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷和/或二异丙基二甲氧基硅烷，与(ii)肉豆蔻酸异丙酯和/或癸二酸二正丁酯的任何组合。

[0054] 在一个实施例中，MEED是正丙基三甲氧基硅烷和肉豆蔻酸异丙酯。

[0055] 在一个实施例中，MEED是正丙基三甲氧基硅烷和癸二酸二正丁酯。

[0056] 在一个实施例中，MEED是甲基环己基二甲氧基硅烷和癸二酸二正丁酯。

[0057] 在一个实施例中，MEED是甲基环己基二甲氧基硅烷和肉豆蔻酸异丙酯。

[0058] 在一个实施例中，MEED是二环戊基二甲氧基硅烷和肉豆蔻酸异丙酯。

[0059] 在一个实施例中，MEED是二环戊基二甲氧基硅烷和癸二酸二正丁酯。

[0060] 在一个实施例中，MEED是二异丙基二甲氧基硅烷和肉豆蔻酸异丙酯。

[0061] 在一个实施例中，MEED是二异丙基二甲氧基硅烷和癸二酸二正丁酯。

[0062] 催化剂组合物可包括本文所公开的两个或更多个实施例。

[0063] 在本发明的一个实施例中，该聚合方法包括在第一聚合条件下，使丙烯与催化剂组合物在第一聚合反应器中接触，以形成活性的基于丙烯的聚合物。如本文所用，“聚合条件”是适于促进催化剂组合物与烯烃之间的聚合以形成所需聚合物的聚合反应器内的温度和压力参数。该聚合方法可以是在一个或多于一个反应器中操作的气相聚合方法、浆液聚合方法或本体聚合方法。因此，聚合反应器可以是气相聚合反应器、液相聚合反应器或它们的组合。

[0064] 聚合可在串联的两个气相聚合反应器中进行。如本文所用，“气相聚合”(或“气相聚合条件”)是在存在催化剂的情况下，上升的流化介质穿过由该流化介质保持在流化状态的聚合物颗粒的流化床，该流化介质含有一种或多种单体。丙烯单体与齐格勒-纳塔催化剂组合物之间的接触在反应器的反应区中进行。

[0065] 气相聚合反应器可为气相流化床聚合反应器。“流化”是一个气体-固体接触过程，其中细分的聚合物颗粒的床被上升气流抬起和搅拌。当穿过颗粒床的空隙的流体的上升流动获得超过微粒重量的压差和摩擦阻力增量时，就在微粒的床中发生流化。因此，“流化床”是通过流化介质的料流以流化状态悬浮的许多聚合物颗粒。“流化介质”是一种或多种烯烃气体，任选载气(诸如N_2)以及任选液体(诸如烃)，它们上升通过气相反应器。

[0066] 典型的气相流化床聚合反应器(或气相反应器)可包括容器(即，反应器)、流化床、分配器板、入口和出口、管、压缩机、循环气体冷却器或热交换器和产物排出系统。容器可包括反应区和减速区，它们各自位于分配器板的上方。流化床可位于反应区中。流化介质可以一定速度穿过气相聚合反应器，该速度足以保持固体颗粒的床处于悬浮条件。可将包含未反应的气态单体的气态料流从反应器连续地取出、压缩、冷却并再循环到反应器中。可将产物从反应器取出，并且将补偿单体加入循环料流中。

[0067] 流化介质可包含丙烯单体气体和至少一种其他气体(诸如烯烃)和/或载气(诸如氮气)。流化介质也可包含氢气。在聚合期间，氢气可为链转移剂，并且可影响所得聚合物的分子量(并相应地影响熔体流动速率)。

[0068] 可在气相聚合期间监测并控制多个操作参数。一个参数是流化体积密度。“流化体积密度”(或“FBD”)是流化床中每单位体积的固体(即，聚合物颗粒)的重量。FBD是平均值，其可大于或小于固定反应器部分中任何点处的局部体积密度。FBD是气相反应器的操作健

康状况的直接指标。FBD的突发性变化通常指示反应器可能遇到问题。FBD可包括上限流化体积密度(UFBD)和下限流化体积密度(LFBD)。另一个参数是沉降后的体积密度。

[0069] 气相流化床聚合反应器可为商业规模反应器。“商业规模反应器”是能够产生40千吨/年(KTA)或大于5公吨/小时的基于丙烯的聚合物的聚合反应器商业规模气相聚合反应器的非限制性实例是UNIPOL™反应器。

[0070] 可将催化剂组合物进料到反应器的下段中。在催化剂组合物与流化介质之间接触时可发生反应,得到生长的聚合物颗粒。流化介质可向上穿过流化床,从而提供用于热传递和流化的介质。反应器可包括位于反应区上方的扩展段。在扩展段中,终端速度高于流化介质速度的颗粒可从流化介质流中分离(disentrain)。离开反应器之后,流化介质穿过压缩机和一个或多个热交换器,由此在将其再次引入反应器的反应段之前除去聚合热量。冷却和冷凝之后流化介质可以含有或者可以不含有一定量的液体。

[0071] 任选地,可将一种或多种烯烃单体与丙烯一起引入聚合反应器中,以与主催化剂、助催化剂和EED反应,和形成聚合物或聚合物颗粒的流化床。合适的烯烃单体的非限制性实例包括乙烯(出于本公开的目的,乙烯被认为是α-烯烃)、C_{4-20}α-烯烃,诸如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。在一个实施例中,将丙烯作为唯一α-烯烃引入第一聚合反应器中,以形成丙烯均聚物。

[0072] 在一个实施例中,该聚合方法包括在第一反应器中形成具有0.1重量%或0.5重量%、或1.0重量%、或1.5重量%、或2.0重量%、或2.5重量%、或3.0重量%、或3.5重量%到4.0重量%、或5.0重量%到小于6.0重量%二甲苯可溶物(XS)的基于丙烯的聚合物。重量百分比XS按聚合物的总重量计。

[0073] 该聚合反应可形成丙烯均聚物或丙烯共聚物。在一个实施例中,该聚合反应形成丙烯均聚物。

[0074] 在一个实施例中,该方法包括在第一反应器中形成具有以下特性中一者或多者的活性的基于丙烯的聚合物:(i)如根据ASTM D 1238、2.16kg、230℃所测量,大于100g/10min、或从100g/10min到200g/10min的MFR;(ii)小于3%重量%、或约0.1重量%到小于2.0重量%的二甲苯可溶物含量;和/或(iii)大于约165℃、或大于170℃的T_{MF}。在另外的实施例中,具有一种或多种特性(i)-(iii)的基于丙烯的聚合物是丙烯均聚物。

[0075] 3.第二聚合

[0076] 在本发明的一个实施例中,将来自第一聚合反应器的活性的基于丙烯的聚合物引入第二聚合反应器中,并且在第二聚合条件下与至少一种第二共聚单体在第二反应器中接触,以形成丙烯抗冲共聚物。所述至少一种第二共聚单体可为烯烃。如本文所用,“活性的基于丙烯的聚合物”为基于丙烯的聚合物,其包含在聚合条件下暴露于烯烃时能够进一步聚合的一定量的活性催化剂。第二聚合反应器可为第二气相聚合反应器。

[0077] 在一个实施例中,该方法包括在聚合条件下使活性的基于丙烯的聚合物与丙烯和乙烯在第二聚合反应器中接触,并形成丙烯/乙烯共聚物的不连续相,以及进一步形成丙烯抗冲共聚物,如根据ASTM D1238、2.16kg、230℃所测量,所述丙烯抗冲共聚物具有从40g/10min、或60g/10min、或80g/10min到100g/10min的熔体流动速率。

[0078] 在一个实施例中,该方法包括形成丙烯抗冲共聚物,其具有从5重量%、或10重量%、或20重量%、或25重量%、或30重量%、到35重量%、或40重量%、或45重量%、到50重

量％、或55重量％的Fc值。如本文所用，“共聚物分率”(“Fc”)是存在于多相共聚物中的不连续相的重量百分比。Fc值按丙烯抗冲共聚物的总重量计。

[0079] 在一个实施例中，该方法包括形成丙烯抗冲共聚物，其具有从大于30重量％、或35重量％到40重量％、或45重量％、或50重量％、或55重量％的Fc值。

[0080] 在一个实施例中，该方法包括形成丙烯抗冲共聚物，其具有从10重量％、或20重量％、或30重量％、或40重量％、或50重量％到60重量％、或70重量％、或80重量％、或90重量％的Ec值。如本文所用，“乙烯含量”(“Ec”)是存在于丙烯抗冲共聚物的不连续相中的乙烯的重量百分比。Ec值按不连续(或弹性体)相的总重量计。

[0081] 在一个实施例中，该方法包括形成丙烯抗冲共聚物，其具有(i)从5重量％、或10重量％、或20重量％、或25重量％、或30重量％、到35重量％、或40重量％、或45重量％、或50重量％、或55重量％的Fc值及(ii)从10重量％、或20重量％、或30重量％、或40重量％、或50重量％到60重量％、或70重量％、或80重量％、或90重量％的Ec值。

[0082] 在一个实施例中，该方法包括形成丙烯抗冲共聚物，其(i)具有从大于30重量％、或35重量％到40重量％、或45重量％、或50重量％、或55重量％的Fc值，所述丙烯抗冲共聚物也具有(ii)在零储存时间的自由流动的最小料仓开口为0.5英尺、或1.0英尺到1.5英尺、或2.0英尺、或2.5英尺、或3.0英尺的流动性；或(iii)在5分钟的储存时间的自由流动的最小料仓开口为从1英尺、或2英尺、或3英尺、或4英尺、或5英尺到6英尺、或7英尺、或8英尺、或9英尺、或10英尺的流动性；(iv)并且也具有大于17磅/英尺^3、或18磅/英尺^3、或19磅/英尺^3、或20磅/英尺^{3}到21磅/英尺^3、或22磅/英尺^3、或23磅/英尺^{3}的沉降后的体积密度；以及(v)(i)、(ii)、(iii)和(iv)的任何组合。

[0083] 不受任何具体理论限制，据信具有所述D50粒度(19-30微米)的MagTi前体可产生具有改善形态的主催化剂组合物。当与用D50小于18微米的MagTi前体制备的主催化剂组合物相比时，就增加的孔隙度而言，形态得到了改善。具有改善孔隙度的主催化剂可改善丙烯抗冲共聚物中的流动性。此外，改善的孔隙度不会负面地影响所形成的丙烯抗冲共聚物的沉降后的体积密度。

[0084] 上述方法中的任何一者可包括本文所公开的两个或更多个实施例。

[0085] 丙烯抗冲共聚物聚合物可包括本文所公开的两个或更多个实施例。

[0086] 定义

[0087] 本文中所有关于元素周期表的引用应是指CRC出版公司(CRC Press,Inc.)在2003年出版并享有版权的元素周期表。另外，任何涉及对一个或多个族的引用应当是将IUPAC系统用于对族进行编号的该元素周期表中所反映的一个或多个族。除非有相反的陈述、来自上下文的暗示或本领域的习惯用法，否则所有份数和百分比均按重量计。出于美国专利实践的目的，本文引用的任何专利、专利申请或公布的内容均据此全文以引用方式并入(或者其等同的美国版本因此以引用方式并入)，特别是与合成技术、定义(以不与本文提供的任何定义不一致为限)和本领域的一般知识的公开内容相关的内容。

[0088] 这里的数值和数值范围是近似的，因此除非另外指明，否则可包括该范围之外的值。数值范围(例如，“X到Y”、或“X或更大”或“Y或更小”)包括以一个单位为增量从下限值到上限值的所有值，前提条件是在任何下限值与任何上限值之间间隔至少两个单位。例如，如果组合物的物理特性或其它特性(例如，温度)为100至1,000，则明确列举了全部单个值诸

如100、101、102等，以及子区间诸如100至144、155至170、197至200等。对于含有小于1的值或含有大于1的分数(例如1.1、1.5等)的范围，可视情况认为一个单位为0.0001、0.001、0.01或0.1。对于含有小于10的个位数的范围(例如，1至5)，通常认为一个单位为0.1。对于含有确切值的范围(例如，1或2、或3至5、或6、或7)，包括任何两个确切值之间的任何子区间(例如，1至2;2至6、5至7、3至7、5至6等)。

[0089] 如本文所用，术语“烷基”是指支链的或无支链的、饱和或不饱和的无环烃基。合适的烷基的非限制性实例包括例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、异丁基(或2-甲基丙基)等。烷基具有1至20个碳原子。

[0090] 如本文所用，术语“芳基”是指芳族取代基，其可以为单个芳环或稠合在一起的、共价连接的或连接到诸如亚甲基或亚乙基部分的共同基团的多个芳环。芳环可包括苯基、萘基、蒽基和联苯基等等。芳基具有1至20个碳原子。

[0091] 如本文所用，术语“体积密度”(或“BD”)是所生成的聚合物的密度。通过如下方式测定体积密度：通过标准粉末漏斗将聚合物树脂倒入不锈标准圆筒中，并且根据ASTM D 1895B或等同物，测定对于填充的圆筒的给定体积而言树脂的重量。

[0092] 如本文所用，术语“组合物”包括构成所述组合物的材料的混合物，以及由所述组合物的材料形成的反应产物和分解产物。

[0093] 术语“包含”及其衍生词并不旨在排除任何另外的组分、步骤或工序的存在，无论它们是否在本文进行了公开。为了避免任何疑问，除非有相反的陈述，否则本文通过使用术语“包含”所声称的所有组合物可包含任何附加的添加剂、佐剂或化合物，无论是聚合物还是其他。相反，术语“基本上由…组成”从任何后续表述的范围中排除了任何其他组分、步骤或工序，除了对于可操作性而言不重要的那些。术语“由…组成”排除了未明确界定或列出的任何组分、步骤或工序。除非另外指明，否则术语“或”是指单独的以及以任何组合方式的所列成员。

[0094] 如本文所用，术语“基于乙烯的聚合物”是指包含高重量百分比的聚合的乙烯单体(按可聚合单体的总重量计)并且任选地可包含至少一种聚合的共聚单体的聚合物。

[0095] 如本文所用，术语“互聚物”是指由至少两种不同类型单体的聚合而制得的聚合物。此通用术语互聚物因此包括共聚物(通常用来指由两种不同单体制得的聚合物)，和由两种以上不同类型的单体制得的聚合物。

[0096] 术语“基于烯烃的聚合物”是以聚合形式包含按聚合物总重量计的高重量百分比的烯烃(例如乙烯或丙烯)的聚合物。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。

[0097] 术语“聚合物”为通过使相同或不同类型的单体聚合而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”意指通过至少两种类型的单体或共聚单体的聚合而制备的聚合物。它包括但不限于共聚物(其通常是指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(其通常是指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(其通常是指由四种不同类型的单体或共聚单体制备的聚合物)等等。

[0098] “伯烷基基团”具有结构$-CH_2R_1$，其中R_1为氢或取代/未取代的烃基基团。

[0099] 如本文所用，术语“基于丙烯的聚合物”是指包含丙烯均聚物或高重量百分比的聚

合的丙烯单体(按可聚合单体的总量计)并且任选地可包含至少一种聚合的共聚单体的聚合物。

[0100] “仲烷基基团”具有结构-CHR_1R_2,其中R_1和R_2中的每一者为取代/未取代的烃基基团。

[0101] 如本文所用,术语“取代的烷基”是指正如刚才描述的烷基,其中键合到烷基的任何碳的一个或多个氢原子被诸如卤素、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、硫代、硝基以及它们的组合的另一基团替代。合适的取代的烷基包括例如苄基、三氟甲基等。

[0102] “叔烷基基团”具有结构-$CR_1R_2R_3$,其中R_1、R_2和R_3中的每一者为取代/未取代的烃基基团。

[0103] 下文,将参照实例更详细地描述本发明。然而,本发明的范围不限于以下实例。

[0104] 实例

[0105] 测试方法

[0106] 根据ASTM D 1238-01测试方法,在230℃下用2.16kg砝码测量基于丙烯的聚合物的熔体流动速率(MFR)。

[0107] 通过从ASTM D5492-06改编的方法测定二甲苯可溶部分。该方法包括称量2g样品并将其溶于具有24/40接头的400mL烧瓶内的200mL邻二甲苯中。将该烧瓶连接到水冷冷凝器,搅拌内容物并在N_2下加热回流,然后再保持回流30分钟。接着在25℃的温控水浴中冷却该溶液至少45分钟,以使得二甲苯不溶物部分结晶。一旦溶液冷却并且不溶物部分从溶液中沉淀出来,即通过25微米滤纸过滤将二甲苯可溶部分(XS)与二甲苯不溶物部分(XI)分离。收集100mL滤液至预称重的铝盘中,并在氮气流下将邻二甲苯从这100mL滤液中蒸发出来。蒸发掉溶剂后,将盘和内容物置于100℃真空烘箱中保持30分钟,或直至干燥。然后将盘冷却至室温并称重。二甲苯可溶部分的计算方式如下:XS(重量%)=$[(m_3-m_2)\times 2/m_1]\times 100$,其中$m_1$是所用样品的初始重量,$m_2$是空铝盘的重量,而$m_3$是盘和残余物的重量。

[0108] 杯测试指数通过内部开发的、测量高橡胶含量聚丙烯抗冲共聚物粉末的粉末流动性的方法测定。当树脂倾向于变得发粘且难以采用休止角方法时,这种方法特别有用。方法程序由如下步骤组成:用树脂粉末填充聚苯乙烯杯(通常用于咖啡)。然后将杯子倒置于平坦表面上10分钟。然后移开杯子,测试者随后观察粉末的形状以及粉末从初始杯状变形和塌缩所花的时间。杯测试结果还与操作UNIPOL®聚丙烯工艺的典型商业气相聚合单元的操作问题相关联,该聚合单元可由格雷斯-康州公司(W.R.Grace&Co.-Conn)和/或其分支机构授权获得。表2列出了杯指数和典型的操作问题。

[0109] 表2

[0110]

杯测试指数	粉末形状保持时间（10分钟测试）	粉末处理系统的典型操作后果
0	立即丧失其形状	无问题
1	1秒丧失其形状	无问题
2	15秒丧失其形状	无问题
3	1分钟丧失其形状	无问题
4	无限期地-需要一些搅拌才能使其丧失形状	观察到粘性一些聚集在旋转进料器中
5	无限期地-需要用力搅拌才能使其丧失形状	在旋转进料器中的聚集增加生产速率降低

[0111]

6	无限期地-需要相当大的搅拌才能使其丧失形状	大量聚集可能停工
7	永不	无法运行

[0112] 所有实例均涉及由(1)负载型齐格勒-纳塔催化剂、(2)助催化剂和(3)外给电子体构成的催化剂体系。将以下主催化剂、催化剂、助催化剂和外给电子体用于实例中。

[0113] • 主催化剂是美国专利No.8,788,826和美国专利No.8,536,372的实例4中详述的齐格勒-纳塔催化剂。生产了两个版本的这种催化剂，它们具有12微米(催化剂A)和27微米(催化剂B)的平均粒度。

[0114] • 助催化剂为TEA1(三乙基铝)。

[0115] • 外给电子体为选择性控制剂(SCA)和活性限制剂(ALA)的混合型外给电子体(MEED)体系。在下列所有实例中，MEED为20％作为SCA的DCPDMS(二环戊基二甲氧基硅烷)和80％作为ALA的IPM(肉豆蔻酸异丙酯)。

[0116] 在以下比较例和实例中生产了聚丙烯抗冲共聚物(ICOP)。比较例和实例中所列的所有聚合反应均在可由格雷斯-康州公司或其关联分支机构授权获得的双气相流化床UNIPOL®聚丙烯反应器系统中进行，诸如在美国专利No.4,882,380中所述，该专利的整个内容以引用方式并入本文。在第一反应器中生成了均聚物基体，在第二反应器中生成了乙烯-丙烯抗冲共聚物。将抗冲共聚物(ICOP)产物从第二反应器中排出。

[0117] 在下表3中列出了所有比较例和实例的详细操作条件和产物信息。

[0118] 表3

[0119]

		比较例		
实例		1	2	3
催化剂类型		催化剂 A	催化剂 B	催化剂 B
平均主催化剂粒度	（微米）	12	27	27
反应器 1 粉末性质				
熔体流动	(dg/min)	4.8	16.7	5.0
XS -湿	（重量%）	1.52	1.62	1.40
Et	（重量%）	0	0	0

[0120]

反应器2粉末性质				
熔体流动	(dg/min)	1.77	4.42	1.84
Fc	(重量%)	33.7	30.3	33.0
Ec	(重量%)	40.7	39.2	39.5
反应器1条件				
反应器温度	(℃)	70	69	68
停留时间	(小时)	1.0	1.1	1.1
C3分压	(kg/cm^2)	28.2	28.1	27.3
C2分压	(kg/cm^2)	0.0	0.0	0.0
H2/C3摩尔比		0.02235	0.04274	0.02751
烷基类型		TEAl	TEAl	TEAl
外部供体		DCPDMS/IPM	DCPDMS/IPM	DCPDMS/IPM
TEAl/MEED摩尔进料比		3.3	2.2	2.2
催化剂生产率	(吨PP/kg催化剂)	62.8	59.7	58.2
反应器2条件				
反应器温度	(℃)	70	70	70
停留时间	(小时)	1.4	1.4	1.5
C3分压	(kg/cm^2)	9.5	10.0	9.5
C2分压	(kg/cm^2)	3.9	4.3	4.3
C3/C2摩尔比		2.5	2.3	2.2
H2/C3摩尔比		0.0352	0.0371	0.0533
总催化剂生产率	(吨PP/kg催化剂)	88.9	84.3	83.7
杯测试指数		5	2	3
操作备注		反应器2中形成大块。聚集在旋转进料器上	无问题	无问题

[0121] *® 表示格雷斯-康州公司的注册商标

[0122] 在比较例1中，使用主催化剂的更小的12微米版本来制备ICOP粉末，该粉末的橡胶含量Fc为33.7重量%。在表2中给出了丙烯和乙烯的分压及其它条件。反应器操作总体平稳，但在具有33.7重量%高橡胶含量的比较例1中，杯测试给出的值为5，这指示了粉末粘性。另外，发现在该实例期间产生了大块和团聚体。

[0123] 在实例2和3中，使用主催化剂的更大的27微米版本来制备ICOP粉末，该粉末的橡胶含量Fc分别为30.3和33.0。在表2中给出了丙烯和乙烯的分压及其它条件。反应器操作总体平稳，并且杯测试值低于用12微米催化剂生产的那些。即使实例3的橡胶含量类似于比较例1，杯测试值也仅为3，并且既没有遇到操作问题，也没有树脂粘性的任何迹象。

[0124] 特别预期的是，本公开并不限于本文所包含的实施例和例示，但包括以下权利要求书范围内的那些实施例的修改形式，包括实施例的某些部分和不同实施例的要素的组合。