



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104059095 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 24

(21) 申请号 201410216442. X

(22) 申请日 2009. 11. 23

(30) 优先权数据

61/117, 820 2008. 11. 25 US

(62) 分案原申请数据

200980155007. 8 2009. 11. 23

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 陈林枫 塔克 . W. 梁 T. 陶

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张文辉

(51) Int. Cl.

C07F 7/08 (2006. 01)

C08F 10/06 (2006. 01)

C08F 4/656 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书26页

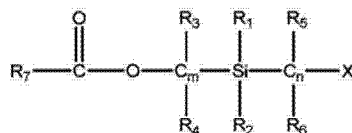
(54) 发明名称

包括甲硅烷基酯内给体的前催化剂组合物和方法

(57) 摘要

本公开提供甲硅烷基酯和甲硅烷基二醇酯, 其适宜在聚合物生产的前催化剂中用作内给电子体。公开了由前催化剂前体和为甲硅烷基酯或甲硅烷基二醇酯的内给电子体形成前催化剂组合物。前催化剂组合物可以与助催化剂和任选的外给电子体和 / 或活性限制剂一起使用, 形成 Ziegler-Natta 催化剂组合物。本发明催化剂组合物表现高催化剂活性和形成基于烯烃的聚合物, 其具有宽分子量分布、有利的挠曲模量、和高全同立构规整度。

1. 一种具有下列结构的甲硅烷基酯



其中 m 为 1 至 5 的整数,其表示包含相同数目碳原子的烃基, n 为 1 至 5 的整数,其表示包含相同数目碳原子的烃基,

R_1 - R_7 相同或不同,并且其各自选自氢、取代的包含 1 至 20 个碳原子的烃基基团、未取代的包含 1 至 20 个碳原子的烃基基团、及其组合,和

X 是给电子基团。

2. 权利要求 1 中所述的甲硅烷基酯,其中 X 选自 $-C(=O)OR$ 、 $-O(=O)CR$ 、 $-(O=)CNHR$ 、 $-(O=)CNRR'$ 、 $-NH(O=)CR$ 、 $-NR'(O=)CR$ 、 $-C(=O)R$ 、 $-OR$ 、 $-NHR$ 、 $-NR'R$ 、 $-SR$ 、 $-OP(OR')(OR)$ 、 $-OP(=O)(OR')(OR)$ 、 $-S(=O)R$ 、 $-S(=O)_2R$ 、 $-OS(=O)_2(OR)$ 、及其组合。

3. 权利要求 1 中所述的甲硅烷基酯,其中所述甲硅烷基酯具有以下结构



其中 R_3 - R_6 是氢, R_1 和 R_2 相同或不同并且各自选自氢、和 C_1 - C_6 烷基基团。

4. 权利要求 1-3 中任一项所述的甲硅烷基酯,其中 R_1 和 R_2 相同或不同并且各自选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、及其组合。

5. 权利要求 1-4 中任一项所述的甲硅烷基酯,其中 R_1 和 R_2 相同并且选自甲基和乙基。

6. 权利要求 1-4 中任一项所述的甲硅烷基酯,其中 R_1 是甲基和 R_2 选自乙基和异丁基。

7. 一种前催化剂组合物,包括:

镁部分、钛部分、和内给电子体的组合,所述内给电子体包含权利要求 1-6 中任一项所述的甲硅烷基酯。

8. 一种催化剂组合物,包括:

权利要求 7 中所述的前催化剂组合物;和

助催化剂。

9. 权利要求 8 中所述的催化剂组合物,包括选自外给电子体、活性限制剂、及其组合的物质。

10. 一种生产基于烯烃的聚合物的方法,包括:

使至少一种烯烃在聚合条件下与包含甲硅烷基酯的催化剂组合物接触;和形成基于烯烃的聚合物。

包括甲硅烷基酯内给体的前催化剂组合物和方法

[0001] 本发明申请是基于申请日为 2009 年 11 月 23 日, 申请号为 200980155007.8 (国际申请号为 PCT/US2009/065471), 发明名称为“包括甲硅烷基酯内给体的前催化剂组合物和方法”的专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求 2008 年 11 月 25 日提交的美国专利申请 61/117,820 的优先权, 其全部内容通过参考并入本申请。

背景技术

[0004] 本公开涉及甲硅烷基酯和将其加入到催化剂组合物中和使用所述催化剂组合物制备基于烯烃的聚合物的方法。

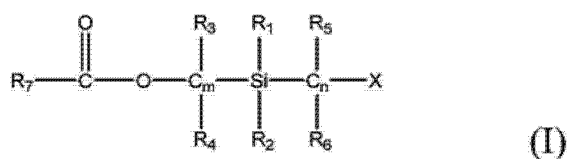
[0005] 全世界对于基于烯烃的聚合物的需求在持续增长, 因为这些聚合物的应用变得越来越多样和越来越高级。已知 Ziegler-Natta 催化剂组合物用于生产基于烯烃的聚合物。Ziegler-Natta 催化剂组合物典型地包括包含过渡金属卤化物 (即, 钛、铬、钒) 的前催化剂 (procatalyst)、助催化剂例如有机铝化合物、和任选的外给电子体。Ziegler-Natta 催化的基于烯烃的聚合物典型地表现窄范围的分子量分布。假设长期出现基于烯烃的聚合物的新应用, 本领域认为需要具有改善和多样性质的基于烯烃的聚合物。期望 Ziegler-Natta 催化剂组合物, 其用于生产具有宽分子量分布的基于烯烃的聚合物。

发明内容

[0006] 本公开涉及甲硅烷基酯化合物和其在催化剂组合物中的应用。本公开的含甲硅烷基酯的催化剂组合物表现高活性和生产基于烯烃的聚合物, 其具有宽分子量分布和改善的挠曲模量而同时保持高全同立构规整度。

[0007] 在一种实施方式中, 提供了甲硅烷基酯。甲硅烷基酯具有结构 (I) :

[0008]

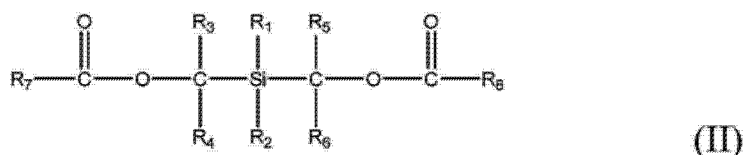


[0009] 其中 m 和 n 各自为 1 至 5 的整数。符号 m 和 n 各自表示包含相同数目碳原子的烃基。R₁-R₇ 相同或不同, 并且其各自选自氢、取代的包含 1 至 20 个碳原子的烃基基团、未取代的包含 1 至 20 个碳原子的烃基基团、及其组合。X 是包含 O、S、N、和 / 或 P 原子的给电子基团。

[0010] 在一种实施方式中, R₇ 是含苯环基团。含苯环基团任选地可以由下列中的一个或多个基团取代: C₁₋₂₀ 烷基基团、C₁₋₂₀ 烷氧基基团、C₁₋₂₀ 烷氧基羰基基团、卤素原子、及其任何组合。

[0011] 在一种实施方式中, 提供了甲硅烷基二醇酯。甲硅烷基二醇酯具有下列结构 (II) :

[0012]

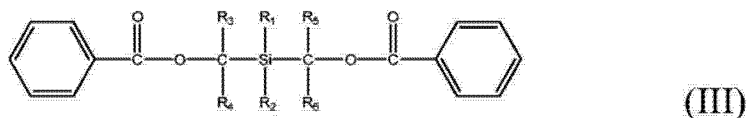


[0013] 其中 R_1 - R_8 相同或不同并且各自选自氢、取代的包含 1 至 20 个碳原子的烃基基团、未取代的包含 1 至 20 个碳原子的烃基基团、及其组合。

[0014] 在一种实施方式中, R_7 和 R_8 之一或全部是含苯环基团。

[0015] 在一种实施方式中, 甲硅烷基二醇酯具有如下的结构 (III) :

[0016]

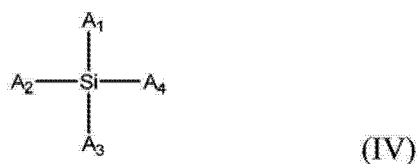


[0017] 其中 R_3 - R_6 为氢, R_1 和 R_2 相同或不同并且各自选自氢、 C_1 - C_6 烷基基团。在进一步的实施方式中, R_1 和 R_2 各自选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、及其组合。

[0018] 在一种实施方式中, 甲硅烷基二醇酯具有结构 (III), 其中 R_1 - R_6 各自选自氢、和 C_1 - C_6 烷基基团。在进一步的实施方式中, R_1 和 R_2 各自选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、及其组合, 和 R_3 - R_6 为甲基。在另一种实施方式中, R_1 和 R_2 各自选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、及其组合, R_3 和 R_5 为甲基, 和 R_4 和 R_6 为氢。

[0019] 本公开提供生产甲硅烷基二醇酯的方法。在一种实施方式中, 生产甲硅烷基二醇酯的方法包括使羧酸盐与以下结构 (IV) 的二烷基硅烷反应 :

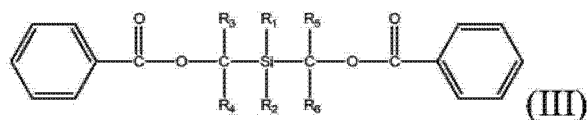
[0020]



[0021] 其中 A_1 和 A_2 相同或不同并且各自为包含 1 至 20 个碳原子的卤代烃基基团。 R_3 和 R_4 相同或不同并且各自选自氢和包含 1 至 20 个碳原子的烃基基团。

[0022] 该方法还包括形成甲硅烷基二醇酯。在一种实施方式中, 该方法包括形成以下结构 (III) 的甲硅烷基二醇酯。

[0023]



[0024] 取代基 R_1 - R_6 可以是如以上针对结构 (III) 公开的任何取代基。

[0025] 在一种实施方式中, 提供了生产前催化剂组合物的方法。该方法包括使甲硅烷基酯、前催化剂前体、和卤化剂反应。反应在反应混合物中进行。该方法还包括形成前催化剂组合物。前催化剂组合物包括镁部分、钛部分、和内给电子体的组合。内给电子体包括甲硅烷基酯。

[0026] 在一种实施方式中,提供了生产前催化剂组合物的另一种方法。该方法包括使 2, 2- 二甲基 -1, 3- 丙二醇二苯甲酸酯、含苯甲酸酯的镁前体、和卤化剂反应。反应在反应混合物中进行。该方法包括形成前催化剂组合物,其包括镁部分、钛部分和内给电子体的组合。内给电子体包括苯甲酸乙酯和 2, 2- 二甲基 -1, 3- 丙二醇二苯甲酸酯。

[0027] 在一种实施方式中,提供了前催化剂组合物。前催化剂组合物包括镁部分、钛部分、和内给电子体的组合。内给电子体包括甲硅烷基酯。甲硅烷基酯可以具有结构 (I)、(II)、或 (III)。

[0028] 在一种实施方式中,提供了催化剂组合物。催化剂组合物包括甲硅烷基酯。催化剂组合物也包括助催化剂。催化剂组合物可以任选地包括外给电子体和 / 或活性限制剂。

[0029] 在一种实施方式中,提供了生产基于烯烃的聚合物的方法。该方法包括使至少一种烯烃在聚合条件下与催化剂组合物接触。催化剂组合物包括甲硅烷基酯。该方法也包括形成基于烯烃的聚合物。

[0030] 本公开的优点是提供了改善的前催化剂组合物。

[0031] 本公开的优点是提供了改善的催化剂组合物。

[0032] 本公开的优点是提供了适宜用作内给电子体的甲硅烷基酯。

[0033] 本公开的优点是提供了适宜用作内给电子体的甲硅烷基二醇酯。

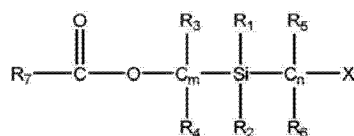
[0034] 本公开的优点是提供了包含甲硅烷基酯和 / 或甲硅烷基二醇酯的前催化剂组合物,其生产具有改善性质的基于烯烃的聚合物。

[0035] 本公开的优点是提供了包含甲硅烷基酯和 / 或甲硅烷基二醇酯的催化剂组合物,其生产出具有宽分子量分布、和 / 或改善的挠曲模量、和 / 或高全同立构规整度的基于烯烃的聚合物。

[0036] 本发明包括：

[0037] 实施方式 1. 一种具有下列结构的甲硅烷基酯

[0038]



[0039] 其中 m 为 1 至 5 的整数,其表示包含相同数目碳原子的烃基, n 为 1 至 5 的整数,其表示包含相同数目碳原子的烃基,

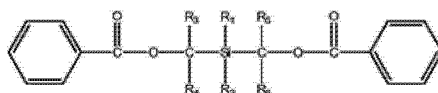
[0040] R_1 - R_7 相同或不同,并且其各自选自氢、取代的包含 1 至 20 个碳原子的烃基基团、未取代的包含 1 至 20 个碳原子的烃基基团、及其组合,和

[0041] X 是给电子基团。

[0042] 实施方式 2. 实施方式 1 中所述的甲硅烷基酯,其中 X 选自 $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$ 、 $-\text{O}(\text{O}=\text{O})\text{CR}$ 、 $-(\text{O}=\text{O})\text{CNHR}$ 、 $-(\text{O}=\text{O})\text{CNRR}'$ 、 $-\text{NH}(\text{O}=\text{O})\text{CR}$ 、 $-\text{NR}'(\text{O}=\text{O})\text{CR}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}'\text{R}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{OP}(\text{OR}')(\text{OR})$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OR}')(\text{OR})$ 、 $-\text{S}(=\text{O})\text{R}$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2\text{R}$ 、 $-\text{OS}(=\text{O})_2(\text{OR})$ 、及其组合。

[0043] 实施方式 3. 实施方式 1 中所述的甲硅烷基酯,其中所述甲硅烷基酯具有以下结构

[0044]



[0045] 其中 R_3 - R_6 是氢, R_1 和 R_2 相同或不同并且各自选自氢、和 C_1 - C_6 烷基基团。

[0046] 实施方式 4. 实施方式 1-3 中任一项所述的甲硅烷基酯, 其中 R_1 和 R_2 相同或不同并且各自选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、及其组合。

[0047] 实施方式 5. 实施方式 1-4 中任一项所述的甲硅烷基酯, 其中 R_1 和 R_2 相同并且选自甲基和乙基。

[0048] 实施方式 6. 实施方式 1-4 中任一项所述的甲硅烷基酯, 其中 R_1 是甲基和 R_2 选自乙基和异丁基。

[0049] 实施方式 7. 一种前催化剂组合物, 包括:

[0050] 镁部分、钛部分、和内给电子体的组合, 所述内给电子体包含实施方式 1-6 中任一项所述的甲硅烷基酯。

[0051] 实施方式 8. 一种催化剂组合物, 包括:

[0052] 实施方式 7 中所述的前催化剂组合物; 和

[0053] 助催化剂。

[0054] 实施方式 9. 实施方式 8 中所述的催化剂组合物, 包括选自外给电子体、活性限制剂、及其组合的物质。

[0055] 实施方式 10. 一种生产基于烯烃的聚合物的方法, 包括:

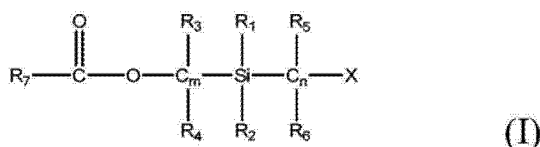
[0056] 使至少一种烯烃在聚合条件下与包含甲硅烷基酯的催化剂组合物接触; 和

[0057] 形成基于烯烃的聚合物。

具体实施方式

[0058] 在一种实施方式中, 本公开涉及具有以下结构 (I) 的甲硅烷基酯化合物。

[0059]



[0060] 字母“m”和“n”各自为 1 至 5 的整数, m 和 n 相同或不同, m 和 n 各自表示在各自碳链中的碳原子数。C_m 碳链和 / 或 C_n 碳链中各另外的碳各自可以包括一个或多个 R' 取代基。R' 取代基可以是氢或取代的 / 未取代的包含 1 至 20 个碳原子的烃基基团。

[0061] 取代基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R_7 可以相同或不同。 R_1 - R_7 选自氢、取代的包含 1 至 20 个碳原子的烃基基团、未取代的包含 1 至 20 个碳原子的烃基基团、及其组合。如本申请所使用, 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、多环或非环状的物质、及其组合。烃基基团的非限制性实例包括烷基、环烷基、烯基、二烯基、环烯基、环二烯基、芳基、芳烷基、烷芳基、和炔基基团。

[0062] 如本申请所使用, 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基团。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 IV、V、VI、和 VII 族的非

碳原子。杂原子的非限制性实例包括：F、Cl、Br、N、O、P、B、S、和 Si。如本申请所使用，术语“卤代烃基”表示由一个或多个卤素原子取代的烃基。

[0063] 结构(I)的符号“X”表示给电子基团。术语“给电子基团”表示能够给予金属原子一个或多个电子对的官能团。适宜的给电子基团的非限制性实例包括 $-C(=O)OR$ 、 $-O(O=)CR$ 、 $-(O=)CNHR$ 、 $-(O=)CNRR'$ 、 $-NH(O=)CR$ 、 $-NR'(O=)CR$ 、 $-C(=O)R$ 、 $-OR$ 、 $-NHR$ 、 $-NR'R$ 、 $-SR$ 、 $-OP(OR')(OR)$ 、 $-S(=O)R$ 、 $-S(=O)_2R$ 、 $-OS(=O)_2(OR)$ 、及其组合。给电子基团X的R和R'可以是取代或未取代的包含1至20个碳原子的烃基基团。

[0064] 上述给电子基团的各自结构由以下表1提供。

[0065] 表1

[0066]

缩写	结构
$-C(=O)OR$	
$-O(O=)CR$	
$-(O=)CNHR$	
$-O(O=)CNRR'$	
$-NH(O=)CR$	
$-NR'(O=)CR$	
$-C(=O)R$	
$-OR$	
$-NHR$	
$-NR'R$	
$-SR$	
$-OP(OR')(OR)$	

[0067]

缩写	结构
$-\text{S}(=\text{O})\text{R}$	
$-\text{S}(=\text{O})_2\text{R}$	
$-\text{OS}(=\text{O})_2(\text{OR})$	

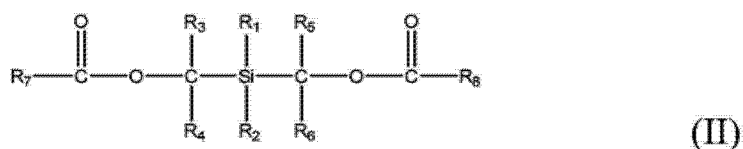
[0068] 在一种实施方式中,甲硅烷基酯包括为含苯环基团的 R_7 。如本申请所使用,“含苯环基团”是包括一个或多个苯环的成分。适宜的含苯环基团的非限制性实例包括单个苯基团例如苯基基团、和多个和 / 或耦合的苯基团例如萘基基团。含苯环基团可以任选地由下列基团中的一个或多个取代: C_{1-20} 烷基基团、 C_{1-20} 烷氧基基团、 C_{1-20} 烷氧基羰基基团、卤素原子、及其任何组合。

[0069] 在一种实施方式中,甲硅烷基酯包括为苯基基团的 R_7 。 R_1 和 R_2 相同或不同, R_1 和 R_2 各自选自氢、 C_{1-6} 烷基基团、及其组合。 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基基团的非限制性实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、正丁基、叔丁基、正戊基、和正己基基团。

[0070] 在一种实施方式中,甲硅烷基酯包括为苯基基团的 R_7 , $\text{R}_3\text{-R}_6$ 为氢, R_1 和 R_2 相同或不同并且各自选自氢、 C_{1-6} 烷基基团、及其组合。

[0071] 在一种实施方式中,本公开提供甲硅烷基二醇酯。甲硅烷基二醇酯具有结构 (II) :

[0072]



[0073] 其中 $\text{R}_1\text{-R}_8$ 相同或不同。 $\text{R}_1\text{-R}_8$ 各自选自氢、取代的包含 1 至 20 个碳原子的烃基基团、未取代的包含 1 至 20 个碳原子的烃基基团、及其组合。

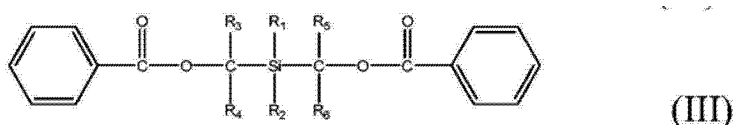
[0074] 在一种实施方式中, R_7 和 R_8 可以相同或不同。 R_7 和 R_8 各自选自含苯环基团。含苯环基团可以任选地由下列基团中的一个或多个取代: C_{1-20} 烷基基团、 C_{1-20} 烷氧基基团、 C_{1-20} 烷氧基羰基基团、卤素原子、及其任何组合。

[0075] 在一种实施方式中, R_1 和 R_2 可以相同或不同。 R_1 和 R_2 各自选自氢、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基基团、及其组合。

[0076] 在一种实施方式中, R_7 和 R_8 各自为苯基基团。 $\text{R}_1\text{-R}_6$ 相同或不同并且各自选自氢、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基基团、及其组合。

[0077] 在一种实施方式中,甲硅烷基二醇酯具有以下结构 (III) :

[0078]



[0079] 其中 R_1 - R_6 相同或不同并且各自选自氢、 C_1 - C_6 烷基基团、及其组合。

[0080] 在一种实施方式中, 结构 (III) 的甲硅烷基二醇酯包括 R_1 和 R_2 , R_1 和 R_2 相同或不同并且各自选自氢、或 C_1 - C_6 烷基基团。 R_3 - R_6 各自为氢。

[0081] 在一种实施方式中, 结构 (III) 的甲硅烷基二醇酯包括相同或不同的 R_1 和 R_2 。 R_1 和 R_2 各自选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、及其组合。 R_3 - R_6 各自为氢。

[0082] 在一种实施方式中, 结构 (III) 的甲硅烷基二醇酯包括相同或不同的 R_1 和 R_2 。 R_1 和 R_2 各自选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、及其组合。 R_3 - R_6 各自为甲基。

[0083] 在一种实施方式中, 结构 (III) 的甲硅烷基二醇酯包括相同或不同的 R_1 和 R_2 。 R_1 和 R_2 各自选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、及其组合。 R_3 和 R_5 各自为甲基。 R_4 和 R_6 各自为氢。

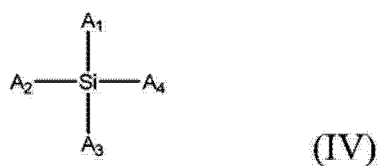
[0084] 甲硅烷基二醇酯的非限制性实例阐述于以下表 2。

[0085] 表 2

名称	结构
二(苯甲酰基)二甲基硅烷	
二(苯甲酰基)二乙基硅烷	
二(苯甲酰基)乙基甲基硅烷	
二(苯甲酰基)异丁基甲基硅烷	

[0087] 在一种实施方式中, 提供了生产甲硅烷基二醇酯的方法。该方法包括使羧酸盐与如下所述结构 (IV) 的二烷基硅烷反应。

[0088]

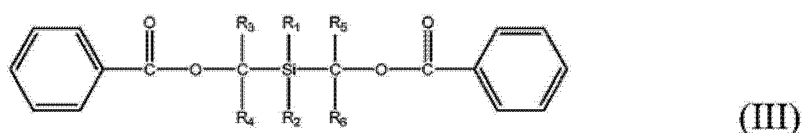


[0089] 其中 A_1 和 A_2 相同或不同并且各自为包含 1 至 20 个碳原子的卤代烃基基团。 A_3 和 A_4 相同或不同并且各自选自氢和包含 1 至 20 个碳原子的烃基基团。

[0090] 羧酸盐和结构 (IV) 的二烷基硅烷之间的反应形成甲硅烷基二醇酯。羧酸盐可以为羧酸钠或羧酸钾。在一种实施方式中, 羧酸盐是苯甲酸钾。

[0091] 在一种实施方式中, 该方法包括形成以下结构 (III) 的甲硅烷基二醇酯:

[0092]



[0093] 其中 R_3 - R_6 为氢, R_1 和 R_2 相同或不同并且各自选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、及其组合。由本发明方法形成的甲硅烷基二醇酯的非限制性实例可在表 2 中找到。

[0094] 前述甲硅烷基酯和甲硅烷基二醇酯化合物的优点是可以将它们加入到前催化剂组合物和 / 或催化剂组合物中以便于生产具有改善性质的基于烯烃的聚合物。

[0095] 甲硅烷基酯可以包括两种或更多种本申请公开的实施方式。

[0096] 在一种实施方式中, 提供了生产前催化剂组合物的方法。该方法包括使甲硅烷基酯、前催化剂前体和卤化剂反应。该反应可以在反应混合物中进行。该方法包括形成前催化剂组合物。前催化剂组合物包括镁部分、钛部分、和内给电子体。内给电子体包括甲硅烷基酯。

[0097] 前催化剂前体可以包括 (i) 镁; (ii) 元素周期表 IV 至 VIII 族的元素的过渡金属化合物; (iii) (i) 和 / 或 (ii) 的卤化物、卤氧化物、和 / 或烷氧基化物; 和 (iv) (i)、(ii)、和 (iii) 的组合。适宜的前催化剂前体的非限制性实例包括镁、锰、钛、钒、铬、钼、钨、钨的卤化物、卤氧化物、和烷氧基化物, 及其组合。

[0098] 制备前催化剂前体的各种方法是本领域已知的。这些方法描述于 US-A-6,825,146; 5,034,361; 5,082,907; 5,151,399; 5,229,342; 5,106,806; 5,146,028; 5,066,737; 5,077,357; 4,442,276; 4,540,679; 4,547,476; 4,460,701; 4,816,433; 4,829,037; 4,927,797; 4,990,479; 5,066,738; 5,028,671; 5,153,158; 5,247,031; 5,247,032, 和其它地方等。在一种实施方式中, 前催化剂前体的制备包括将混合的烷氧基镁和烷氧基钛卤化, 该制备可以包括使用一种或多种称为“剪切剂”的化合物, 所述化合物有助于形成具有所需形态学的特定低分子量组合物。适宜的剪切剂的非限制性实例包括硼酸三烷基酯特别是硼酸三乙酯, 酚类化合物特别是甲酚, 和硅烷。

[0099] 在一种实施方式中, 前催化剂前体是镁部分化合物 (MagMo), 混合的镁钛化合物 (MagTi), 或含苯甲酸酯的氯化镁化合物 (BenMag)。在一种实施方式中, 前催化剂前体是镁部分 (“MagMo”) 前体。MagMo 前体包含镁作为唯一的金属组分。“MagMo 前体”包括镁部分。适宜的镁部分的非限制性实例包括无水氯化镁和 / 或其醇加合物、烷氧基镁或芳氧基镁、混合的烷氧基卤化镁、和 / 或二烷氧基羧酸镁或芳氧基羧酸镁。在一种实施方式中, MagMo 前体是二 (C_{1-4}) 烷氧基镁。在进一步的实施方式中, MagMo 前体是二乙氧基镁。

[0100] 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”具有式 $Mg_dTi(OR^e)_fX_g$, 其中 R^e 是包含 1 至 14 个碳原子的脂族或芳族烃基团或 COR' , 其中 R' 是包含 1 至 14 个碳原子的脂族或芳族烃基团; 各 OR^e 基团相同或不同; X 独立地为氯、溴或碘, 优选为氯; d 为 0.5 至 56、或 2 至 4; f 是 2 至 116 或 5-15; g 为 0.5 至 116、或 1 至 3。该前体通过从用于制备它们的反应混合物中除去醇而由受控沉淀制备。在一种实施方式中, 反应介质包含芳族液体 (特别地为氯化芳族化合物、最特别地为氯苯) 与烷醇 (特别是乙醇) 的混合物。适宜的卤化剂包括四溴化钛、四氯化钛或三氯化钛, 特别为四氯化钛。从用于卤化的溶液中除去烷醇导致固体前体的沉淀, 所述固体前体具有特别期望的形态和

表面积。此外,得到的前体的粒度特别均匀。

[0101] 在一种实施方式中,前催化剂前体是含苯甲酸酯的氯化镁物质 (“BenMag”)。如本申请所使用,“含苯甲酸酯的氯化镁” (“BenMag”) 可以是包含苯甲酸酯内给电子体的前催化剂 (即,卤化的前催化剂前体)。BenMag 物质也可以包括钛部分,例如卤化钛。苯甲酸酯内给电子体是不稳定的,其可以在前催化剂合成过程中由其它电子给体置换。适宜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。不希望受任何特定理论的限制,已经令人惊讶和出乎意料地发现, BenMag 前催化剂前体抑制或以其它方式防止本发明前催化剂组合物的甲硅烷基酯在制备固体前催化剂组合物的过程中分解。适宜的 BenMag 前催化剂前体的非限制性实例包括商业名称 SHACTM103 和 SHACTM310 的催化剂,购自 The Dow Chemical Company, Midland, Michigan。

[0102] 本发明前催化剂组合物也包括内给电子体。如本申请所使用,“内给电子体”是在形成前催化剂组合物的过程中加入的化合物,所述化合物将电子对给予存在于得到的前催化剂组合物的一种或多种金属。不受任何特定理论的限制,认为内给电子体辅助调节活性位点的形成,从而增强催化剂的立体选择性。内给电子体是任何如上公开的结构 (I)–(III) 的甲硅烷基酯和 / 或甲硅烷基二醇酯中的一种或多种。

[0103] 在一种实施方式中,镁与内给电子体的摩尔比为约 100:1 至约 1:1,或为约 30:1 至约 2:1,或为约 15:1 至约 3:1。

[0104] 在一种实施方式中,前催化剂前体通过卤化转化为固体前催化剂。卤化包括使前催化剂前体与卤化剂在内给电子体存在下接触。这些组分形成反应混合物。卤化将存在于前催化剂前体的镁部分转化为钛部分 (如卤化钛) 沉积其上的卤化镁载体。不希望受任何特定理论的限制,认为在卤化过程中,内给电子体 (1) 调节钛在基于镁的载体上的位置, (2) 促进镁和钛部分向各自卤化物的转化和 (3) 在转化过程中调节卤化镁载体的微晶大小。因此,提供内给电子体得到具有立体选择性的前催化剂组合物。

[0105] 在一种实施方式中,卤化剂是具有式 $Ti(OR^e)_fX_h$ 的卤化钛,其中 R^e 和 X 如上限定, f 为 0 至 3 的整数; h 为 1 至 4 的整数; 和 $f+h$ 为 4。在一种实施方式中,卤化剂为 $TiCl_4$ 。在进一步的实施方式中,卤化在反应混合物中进行,所述反应混合物包括氯化或非氯化的芳族液体,如二氯苯、邻氯甲苯、氯苯、苯、甲苯、或二甲苯。再在其它实施方式中,卤化通过使用卤化剂和包含 40 至 60 体积%的卤化剂例如 $TiCl_4$ 的氯化芳族液体的混合物进行。

[0106] 在一种实施方式中,在卤化过程中加热反应混合物。前催化剂前体和卤化剂最初在 0°C 至 60°C 的温度、或 20°C 至 30°C 的温度接触,加热以 0.1 至 10.0°C / 分钟的速率、或以 1.0 至 5.0°C / 分钟的速率开始。内给电子体可以稍后加入,即在卤化剂和前催化剂前体之间的最初接触阶段之后。卤化的温度为 60°C 至 150°C (或其之间的任何数值或子范围),或为 90°C 至 120°C。卤化可以在基本上不存在内给电子体时持续 5 至 60 分钟,或持续 10 至 50 分钟。

[0107] 前催化剂前体、卤化剂和内给电子体接触的方式可以变化。在一种实施方式中,前催化剂前体首先与包含卤化剂和氯化芳族化合物的混合物接触。搅拌得到的混合物,如果期望可以加热。接着,将内给电子体添加到相同的反应混合物中而未经分离或回收前体。前述方法可以在单个反应器中进行,其中添加由自动工艺控制器控制的各种组分。

[0108] 前催化剂前体与内给电子体的接触时间为至少 10 分钟、或至少 15 分钟、或至少 20 分钟、或至少 1 小时,所述接触温度为至少 25℃、或至少 50℃、或至少 60℃,至多为 150℃、或至多 120℃、或至多 115℃、或至多 110℃。

[0109] 卤化过程可以根据需要重复一次、两次、三次、或更多次。在一种实施方式中,从反应混合物中回收得到的固体物质,使得到的固体物质在相同(或不同的)内给电子体组分不存在(或存在)的情况下与卤化剂在氯化芳族化合物中的混合物接触一次或多次,其中接触时间为至少约 10 分钟、或至少约 15 分钟、或至少约 20 分钟,和为至多约 1 小时、或至多约 45 分钟、或至多约 30 分钟,其中接触温度为至少约 25℃、或至少约 50℃、或至少约 60℃ 的温度至至多约 150℃、或至多约 120℃、或至多约 115℃ 的温度。

[0110] 在上述卤化过程之后,得到的固体前催化剂组合物例如通过过滤从最终工艺使用的反应介质中分离,得到潮湿的滤饼。然后可以使用液体稀释剂漂洗或洗涤潮湿的滤饼移除未反应的 TiCl_4 ,和如果期望可以干燥移除残留的液体。典型地,得到的固体前催化剂组合物使用“洗涤液体”洗涤一次或多次,所述洗涤液体为液体烃例如脂族烃,例如异戊烷、异辛烷、异己烷、己烷、戊烷、或辛烷。然后可以分离固体前催化剂组合物,并将其干燥或在烃、特别是相对重质的烃例如矿物油中制成淤浆,以便于进一步的储存或使用。

[0111] 在一种实施方式中,得到的固体前催化剂组合物的钛含量为约 0.1 重量%至约 6.0 重量%,基于总固体重量,或为约 1.0 重量%至约 4.5 重量%,或为约 1.5 重量%至约 3.5 重量%。在一种实施方式中,内给电子体可以存在于前催化剂组合物,其中存在的内给电子体与镁的摩尔比为约 0.005:1 至约 1:1,或为约 0.01:1 至约 0.4:1。重量百分比基于前催化剂组合物的总重量。

[0112] 在一种实施方式中,在分离固体前催化剂组合物之前或之后,前催化剂组合物可以通过下列过程中的一种或多种进一步处理。如果期望,可以使固体前催化剂组合物与更多量的卤化钛化合物接触(卤化);所述组合物可以在复分解条件下与酰氯例如邻苯二甲酰二氯或苯甲酰氯交换;并且可以将所述组合物漂洗或洗涤、热处理;或老化。前述额外过程可以以任何顺序组合或单独使用、或根本不使用。

[0113] 不希望受任何特定理论的限制,认为(1)通过使之前形成的前催化剂组合物与卤化钛化合物、特别是其在卤代烃稀释剂中的溶液接触进一步卤化,和/或(2)使用卤代烃或烃在高温(100–150℃)进一步洗涤之前形成的前催化剂组合物,得到对前催化剂组合物的所需改性,可能通过移除溶于前述稀释剂的某些无活性金属化合物进行。因此,在一种实施方式中,使前催化剂与卤化剂(例如卤化钛和卤代烃稀释剂的混合物(如 TiCl_4 和氯苯))挤出一次或多次,然后进行分离或回收。在另一种实施方式中,在 100 至 150℃ 的温度使用氯苯或邻氯甲苯洗涤前催化剂一次或多次,然后进行分离或回收。

[0114] 在一种实施方式中,提供了生产另一种前催化剂组合物的方法。该方法包括使 2,2-二甲基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、含苯甲酸酯的氯化镁前催化剂前体(BenMag)、和卤化剂反应。反应可以在反应混合物中进行。该方法包括形成前催化剂组合物。前催化剂组合物的形成可以通过如前所公开的卤化进行。前催化剂组合物包括镁部分、钛部分、和内给电子体的组合。内给电子体包括苯甲酸乙酯和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯。

[0115] 生产前催化剂组合物的任一方法可以包括两种或更多种本申请公开的实施方式。

[0116] 在一种实施方式中,提供了前催化剂组合物,该组合物包括镁部分、钛部分、和内

给电子体的组合。内给电子体包括甲硅烷基酯。前催化剂组合物经由前述卤化过程生产,所述卤化过程将前催化剂前体和内给电子体转化为镁部分、钛部分的组合,其中将内给电子体加入到该组合中。内给电子体可以是任何如本申请公开的甲硅烷基酯。形成前催化剂组合物前催化剂前体可以为镁部分前体、混合的镁 / 钛前体、或含苯甲酸酯的氯化镁前体。

[0117] 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、或氯化镁的醇加合物。

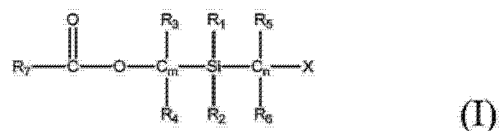
[0118] 在一种实施方式中,钛部分是氯化钛。在另一种实施方式中,卤化钛是四氯化钛。

[0119] 在一种实施方式中,前催化剂组合物是氯化镁、氯化钛和内给电子体的组合。在另一种实施方式中,前催化剂组合物包括氯化镁载体,其中氯化钛沉积在所述载体上和将内给电子体加入到所述载体中。

[0120] 在一种实施方式中,前催化剂组合物包括约 0.1wt% 至约 20wt% 的甲硅烷基酯。该重量百分比基于前催化剂组合物的总重量。

[0121] 在一种实施方式中,前催化剂组合物的内给电子体是具有结构 (I) 的甲硅烷基酯:

[0122]

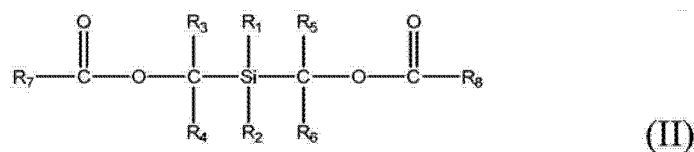


[0123] 其中 m 和 n 相同或不同, m 和 n 各自为 1 至 5 的整数, 表示包含相同数目碳原子的烷基。R₁-R₇ 相同或不同并且各自选自氢、取代的包含 1 至 20 个碳原子的烷基基团、未取代的包含 1 至 20 个碳原子的烷基基团、及其组合。X 是之前关于结构 (I) 所公开的给电子基团。内给电子体可以包括一种或多种如上所公开的结构 (I) 的实施方式。

[0124] 在一种实施方式中, R₇ 选自含苯环基团。含苯环基团可以任选地由下列基团中的一个或多个取代: C₁₋₂₀ 烷基基团、C₁₋₂₀ 烷氧基基团、C₁₋₂₀ 烷氧基羰基基团、卤素原子、和其任何组合。

[0125] 在一种实施方式中, 催化剂组合物包括具有以下结构 (II) 的内给电子体:

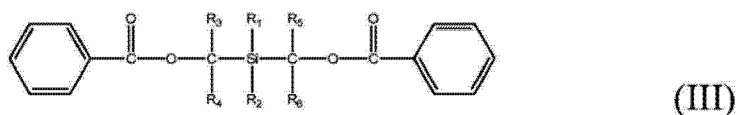
[0126]



[0127] 其中 R₁-R₈ 相同或不同。R₁-R₈ 各自选自以上关于结构 (II) 所阐述的取代基。在一种实施方式中, R₇ 和 R₈ 相同或不同。R₇ 和 R₈ 各自选自含苯环基团, 该苯环基团可以任选地由下列基团中的一个或多个取代: C₁₋₂₀ 烷基基团、C₁₋₂₀ 烷氧基基团、C₁₋₂₀ 烷氧基羰基基团、卤素原子、和其任何组合。内给电子体可以包括一种或多种如上所公开的结构 (II) 的实施方式。

[0128] 在一种实施方式中, 前催化剂组合物包括具有如下结构 (III) 的内给电子体:

[0129]



[0130] 其中 R_1 - R_6 相同或不同并且各自选自以上关于结构 (III) 所阐述的取代基。内给电子体可以包括一种或多种如上所公开的结构 (III) 的实施方式。

[0131] 在一种实施方式中, R_3 - R_6 各自为氢, R_1 和 R_2 相同或不同并且各自选自氢、 C_1 - C_6 烷基基团、及其组合。在进一步的实施方式中, R_1 和 R_2 各自选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、及其组合。

[0132] 在一种实施方式中, 结构 (III) 的甲硅烷基二醇酯包括相同或不同的 R_1 和 R_2 。 R_1 和 R_2 各自选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、及其组合。 R_3 - R_6 各自为甲基。

[0133] 在一种实施方式中, 结构 (III) 的甲硅烷基二醇酯包括相同或不同的 R_1 和 R_2 。 R_1 和 R_2 各自选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、及其组合。 R_3 和 R_5 各自为甲基。 R_4 和 R_6 各自为氢。

[0134] 在一种实施方式中, 前催化剂组合物包括内给电子体, 其选自二(苯甲酸基)二甲基硅烷、二(苯甲酸基)二乙基硅烷、二(苯甲酸基)乙基甲基硅烷、二(苯甲酸基)异丁基甲基硅烷、及其组合。

[0135] 前催化剂组合物可以包括两种或更多种本申请公开的实施方式。

[0136] 在一种实施方式中, 提供了催化剂组合物。如本申请所使用, “催化剂组合物”是当与烯烃在聚合条件下接触时形成基于烯烃的聚合物的组合物。催化剂组合物包括前催化剂组合物和助催化剂。前催化剂组合物包括甲硅烷基酯。甲硅烷基酯可以是任何如本申请公开的甲硅烷基酯或甲硅烷基二醇酯。催化剂组合物可以包含任何如本申请公开的前催化剂组合物。催化剂组合物可以任选地包括外给电子体和 / 或活性限制剂。

[0137] 催化剂组合物包括助催化剂。如本申请所使用, “助催化剂”是能够将前催化剂组合物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 表示的烷基铝助催化剂, 其中 R 各自为烷基、环烷基、芳基、或氢化物基团; 至少一个 R 是烷基基团; 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; 和为烷基基团的 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, 烷基基团各自可以为直链或支链的, 并且这样的烷基基团可以为混合的基团, 即, 该基团可以包含烷基、芳基、和 / 或环烷基基团。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、苯基、苯乙基、甲氧基苯基、苄基、甲苯基、二甲苯基、萘基、甲基萘基、环己基、环庚基、和环辛基。

[0138] 适宜的烷基铝化合物的非限制性实例如下: 三异丁基铝、三己基铝、氢化二异丁基、氢化二己基铝、二氢化异丁基铝、二氢化己基铝、二异丁基己基铝、异丁基二己基铝、三甲基铝、三乙基铝、三丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三辛基铝、三癸基铝、三(十二烷基)铝、三苄基铝、三苯基铝、三萘基铝、和三甲苯基铝。在一种实施方式中, 助催化剂选自三己基铝、三异丁基铝、三己基铝、氢化二异丁基、和氢化二己基铝。

[0139] 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。

[0140] 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 $45:1$ 。

[0141] 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”是与前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)。

[0142] 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、砜、和 / 或亚砜。

[0143] 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 各自独立地为氢或烷基或氨基基团,所述烷基或氨基基团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_{1-20} 烷基基团; m 为 0 、 1 、 2 或 3 。在一种实施方式中, R 为 C_{6-12} 烷基芳基或芳烷基、 C_{3-12} 环烷基、 C_{1-12} 烷基、 C_{3-12} 支化烷基、或 C_{3-12} 环状或无环氨基基团, R' 为 C_{1-4} 烷基, m 为 1 或 2 。适宜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。

[0144] 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。

[0145] 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下列中的一种或多种:甲基环己基二乙氧基硅烷、二正丁基二甲氧基硅烷、二异丁基二乙氧基硅烷、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、及其组合。

[0146] 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。

[0147] 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 $85^{\circ}C$ 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软化点温度保持高活性。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。

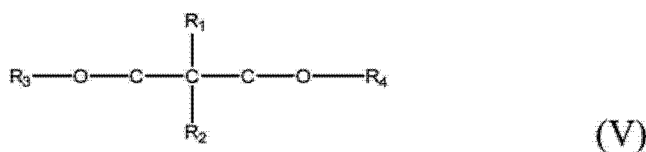
[0148] 活性限制剂可以是羧酸酯、二醚、二醇酯、聚 (烯烃二醇)、及其组合。羧酸酯可以是脂族或芳族的单羧酸酯或多羧酸酯。适宜的单羧酸酯的非限制性实例包括苯甲酸乙酯和苯甲酸甲酯、对甲氧基苯甲酸乙酯、对乙氧基苯甲酸甲酯、对乙氧基苯甲酸乙酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙酯、对氯苯甲酸乙酯、对氨基苯甲酸己酯、环烷酸异丙酯、甲苯甲酸正戊酯、环己酸乙酯和新戊酸丙酯。

[0149] 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、和邻苯二甲酸二 (2-乙基癸基) 酯。

[0150] 脂族羧酸酯可以为 C_4 - C_{30} 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。 C_4 - C_{30} 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 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、 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、和 C_{2-100} (聚) 二醇或 C_{2-100} (聚) 二醇醚的 C_{4-20} 单羧酸酯或多羧酸酯衍生物。在进一步的实施方式中, C_4 - C_{30} 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、 C_{2-40} 脂族羧酸的甘油三酯、及其混合物。在进一步的实施方式中, C_4 - C_{30} 脂族酯是十四烷酸异丙酯或癸二酸二正丁酯。

[0151] 在一种实施方式中, 活性限制剂包括二醚。二醚可以是由下列结构 (V) 表示的二烷基醚:

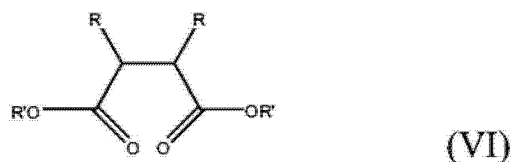
[0152]



[0153] 其中 R_1 至 R_4 相互独立地为包含至多 20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基基团, R_1 至 R_4 可以任选地包含 14、15、16、或 17 族杂原子, R_1 和 R_2 可以为氢原子。 R_1 和 R_2 也可以连接形成环状结构, 例如环戊二烯或茚。二烷基醚可以是线型或支化的, 并且可以包括下列基团中的一种或多种: 包含 1-18 个碳原子的烷基基团、脂环族基团、芳基基团、烷基芳基基团或芳基烷基基团, 和氢。

[0154] 在一种实施方式中, 活性限制剂包括具有下列结构 (VI) 的琥珀酸酯组分:

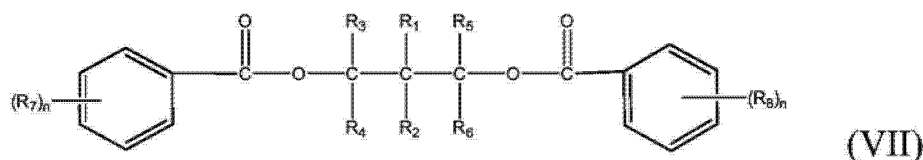
[0155]



[0156] 其中 R 和 R' 可以相同或不同, R 和 / 或 R' 包括下列基团中的一种或多种: 线型或支化的烷基、烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基基团, 所述 R 和 R' 任选地包含杂原子。可以经 2 位碳原子和 3 位碳原子之一或全部形成一个或多个环结构。

[0157] 在一种实施方式中, 活性限制剂包括由下列结构 (VII) 表示的二醇酯:

[0158]



[0159] 其中 n 为 1 至 5 的整数。R₁ 和 R₂ 可以相同或不同, 并且各自可以选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、烯丙基、苯基、或卤代苯基基团。R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、和 R₈ 可以相同或不同, 并且各自可以选自氢、卤素、取代的或未取代的包含 1 至 20 个碳原子的烃基。R₁-R₆ 基团可以任选地包含一个或多个取代碳、氢或该两者的杂原子, 所述杂原子选自氮、氧、硫、硅、磷和卤素。R₁-R₆ 基团中的任何可以连接形成环状结构。R₇ 和 R₈ 可以相同或不同, 可以键接于苯基环的 2 位、3 位、4 位、5 位、和 6 位的任何碳原子。

[0160] 在一种实施方式中, 外给电子体和活性限制剂可以分别加入到反应器中。在另一种实施方式中, 首先可以将外给电子体和活性限制剂混合在一起, 然后将其作为混合物加入到反应器中。在混合物中, 可以使用多于一种外给电子体或多于一种活性限制剂。在一种实施方式中, 混合物是二环戊基二甲氧基硅烷和十四烷酸异丙酯, 二环戊基二甲氧基硅烷和月桂酸聚(乙二醇)酯, 二环戊基二甲氧基硅烷和十四烷酸异丙酯和二油酸聚(乙二醇)酯, 甲基环己基二甲氧基硅烷和十四烷酸异丙酯, 正丙基三甲氧基硅烷和十四烷酸异丙酯, 二甲基二甲氧基硅烷和甲基环己基二甲氧基硅烷和十四烷酸异丙酯, 二环戊基二甲氧基硅烷和正丙基三乙氧基硅烷和十四烷酸异丙酯, 和二环戊基二甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷和十四烷酸异丙酯, 及其组合。

[0161] 在一种实施方式中, 催化剂组合物包括任何前述外给电子体与任何前述活性限制剂的组合。

[0162] 本发明催化剂组合物可以包括两种或更多种本申请公开的实施方式。

[0163] 在一种实施方式中, 提供了生产基于烯烃的聚合物的方法。该方法包括使至少一种烯烃与催化剂组合物在聚合条件下接触。催化剂组合物包括甲硅烷基酯。甲硅烷基酯可以是任何如本申请公开的甲硅烷基酯。该方法还包括形成基于烯烃的聚合物。

[0164] 在一种实施方式中, 催化剂组合物包括前催化剂组合物和助催化剂。前催化剂组合物可以是任何如本申请公开的前催化剂组合物。类似地, 助催化剂可以是任何如本申请公开的助催化剂。催化剂组合物可以包括之前公开的外给电子体和 / 或活性限制剂。

[0165] 在一种实施方式中, 基于烯烃的聚合物可以是基于丙烯的烯烃、基于乙烯的烯烃、及其组合。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。

[0166] 可以将一种或多种烯烃单体引入到聚合反应器中与催化剂反应从而形成聚合物

(或聚合物颗粒的流化床)。适宜的烯烃单体的非限制性实例包括乙烯,丙烯, C_{4-20} α -烯烃(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); C_{4-20} 二烯,例如 1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、降冰片二烯、5-乙叉-2-降冰片烯(ENB)和二环戊二烯; C_{8-40} 乙烯基芳族化合物,包括苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、和对甲基苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基联苯、乙烯基萘;和卤素取代的 C_{8-40} 乙烯基芳族化合物,例如氯苯乙烯和氟苯乙烯。

[0167] 如本申请所使用,“聚合条件”是聚合反应器内适宜促进催化剂组合物和烯烃之间的聚合形成所需聚合物的温度和压力参数。聚合工艺可以是在一个或多个聚合反应器中操作的气相聚合工艺、淤浆聚合工艺、或本体聚合工艺。

[0168] 在一种实施方式中,聚合反应通过气相聚合反应进行。如本申请所使用,“气相聚合反应”是经过上升的流化介质(所述流化介质包含一种或多种单体)在催化剂存在下穿过通过流化介质保持在流化状态的聚合物颗粒的流化床。“流化”、“流化的”或“流化的”是气体-固体接触工艺,其中通过上升的气体使细微分开的聚合物颗粒的床升高和流搅拌该床。当穿过颗粒的床的空隙的流体的向上流动达到超过颗粒重量的压差增量和摩擦阻力增量时,在颗粒的床中发生流化。因此,“流化床”是通过流化介质的流呈流化状态悬浮的多个聚合物颗粒。“流化介质”是一种或多种烯烃气体、任选的承载气体(如 H_2 或 N_2)和任选的液体(如烃),所述流化介质穿过气相反应器上升。

[0169] 典型的气相聚合反应器(或气相反应器)包括容器(即,反应器)、流化床、分布板、入口和出口管道、压缩器、循环气体冷却器或热交换机、和产物卸料系统。容器包括反应区和粘度降低区,其各自位于分布板上方。床位于反应区。在一种实施方式中,流化介质包括丙烯气体和至少一种其它气体例如烯烃和/或承载气体(如氢气或氮气)。

[0170] 在一种实施方式中,接触通过将催化剂组合物进料到聚合反应器中和将烯烃引入到聚合反应器中进行。在一种实施方式中,该方法包括将烯烃与助催化剂接触。助催化剂可以与前催化剂组合物混合(预混合),然后将前催化剂组合物加入到聚合反应器中。在另一种实施方式中,将助催化剂与前催化剂组合物独立地加入到聚合反应器中。将助催化剂独立加入到聚合反应器中可以与前催化剂组合物进料同时、或基本同时进行。

[0171] 在一种实施方式中,该方法包括将外给电子体(和任选的活性限制剂)与前催化剂组合物混合。外给电子体可以与助催化剂络合和与前催化剂组合物混合(预混合),然后使催化剂组合物和烯烃接触。在另一种实施方式中,外给电子体和/或活性限制剂可以独立地添加到聚合反应器中。在一种实施方式中,外给电子体是二环戊基二甲氧基硅烷或正丙基三甲氧基硅烷。

[0172] 在另一种实施方式中,催化剂组合物包括二环戊基二甲氧基硅烷或正丙基三甲氧基硅烷和活性限制剂例如十四烷酸异丙酯。

[0173] 在一种实施方式中,聚丙烯均聚物在第一反应器中生产。然后将第一反应器的内容物转移至乙烯引入其中的第二反应器。这使得能够在第二反应器中生产丙烯-乙烯共聚物。

[0174] 在一种实施方式中,聚丙烯均聚物经将丙烯以及本发明前催化剂组合物、助催化剂、外给电子体、和活性限制剂中的任何物质加入到第一反应器中形成。将聚丙烯均聚物连同乙烯(和任选的丙烯)和任选的外给电子体和/或任选的活性限制剂加入到第二反应器

中。外给电子体和活性限制剂可以分别与用于第一反应器的各组分相同或不同。这在第二反应器中生产出丙烯-乙烯共聚物（如抗冲共聚物）。

[0175] 在一种实施方式中，烯烃是丙烯。该方法包括形成基于丙烯的聚合物，其熔体流动速率（MFR）为约 0.01g/10min 至约 800g/10min，或为约 0.1g/10min 至约 200g/10min，或为约 0.5g/10min 至约 150g/10min。在进一步的实施方式中，基于丙烯的聚合物是聚丙烯均聚物。

[0176] 在一种实施方式中，烯烃是丙烯。该方法包括形成基于丙烯的聚合物，其二甲苯可溶物含量为约 0.5% 至约 10%，或为约 1% 至约 8%，或为约 1% 至约 4%。在进一步的实施方式中，基于丙烯的聚合物是聚丙烯均聚物。

[0177] 在一种实施方式中，烯烃是丙烯。该方法包括形成基于丙烯的聚合物，其多分散性指数（PDI）为约 4 至约 20，或为约 4 至约 20，或为约 5 至约 10，或为约 6 至约 8。在进一步的实施方式中，基于丙烯的聚合物为聚丙烯均聚物。

[0178] 在一种实施方式中，烯烃是丙烯。该方法包括形成基于丙烯的聚合物，其挠曲模量为约 200kpsi 至约 400kpsi，或为约 220kpsi 至约 390kpsi，或为约 230kpsi 至约 350kpsi，或为约 240kpsi 至约 320kpsi。在进一步的实施方式中，基于丙烯的聚合物是聚丙烯均聚物。

[0179] 本发明生产基于烯烃的聚合物的方法可以包括两种或更多种本申请公开的实施方式。

[0180] 不希望受任何特定理论的限制，认为与具有类似的前催化剂前体和常规内给电子体的前催化剂组合物相比，包含甲硅烷基酯和 / 或甲硅烷基二醇酯内给电子体的本发明催化剂组合物得到具有较宽分子量分布的基于烯烃的聚合物。例如，与由包含邻苯二甲酸酯内给电子体的类似催化剂制得的基于丙烯的聚合物相比，本发明催化剂组合物生产具有较宽 PDI 和较大挠曲模量的基于丙烯的聚合物。

[0181] 定义

[0182] 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 实施方式也引入作为参考），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。

[0183] 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。

[0184] 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。

[0185] 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可以不包含一种或多种微区构造,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。

[0186] 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。

[0187] 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。

[0188] 术语“互聚物”,如本申请所使用,表示通过至少两种不同类型的单体的聚合制备的聚合物。一般性术语互聚物因此包括通常用来指由两种不同类型的单体制备的聚合物的共聚物、和由多于两种不同类型的单体制备的聚合物。

[0189] 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。

[0190] 术语“基于乙烯的聚合物”,如本申请所使用,表示包括占多数重量百分比的聚合的乙烯单体(基于可聚合单体的总重量)、和任选地可以包括至少一种聚合的共聚单体的聚合物。

[0191] 术语“乙烯/ α -烯烃互聚物”,如本申请所使用,表示包括占多数重量百分比的聚合的乙烯单体(基于可聚合单体的总量)、和至少一种聚合的 α -烯烃的互聚物。

[0192] 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。

[0193] 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。

[0194] 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、卤素、卤代烷基、羟基、氨基、磷

(phosphido)、烷氧基、氨基、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。

[0195] 术语“芳基”,如本申请所使用,表示芳族取代基,该取代基可以是稠合在一起、共价连接的、或连接于共同基团例如亚甲基或亚乙基基团的单个芳环或多个芳环。芳基可以包括苯基、萘基、蒽基、和联苯等。芳基基团包含 6 至 20 个碳原子。

[0196] 测试方法

[0197] 挠曲模量根据 ASTM D790-00 确定。

[0198] 熔体流动速率根据 ASTM D1238-01 测试方法在 230℃ 使用 2.16kg 重量(对于基于丙烯的聚合物)测量。

[0199] 二甲苯可溶物(XS)使用如描述于美国专利 5,539,309 的 ^1H NMR 方法测量,其全部内容通过参考并入本申请。

[0200] 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 2nd World Congress of Chemical Eng., Montreal, Canada. ETC 烘箱用来控制处于 180℃ $\pm$ 0.1℃ 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 50mmx100mm x2mm 的试验样片。然后将样品切割成 19mm 见方,将该样品装入底板的中心。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 柱面。

[0201] 测试过程:

[0202] 将锥板式样品保持器在 ETC 烘箱中在 180℃ 加热 2 小时。然后在氮气的保护下将间距调整归零。

[0203] 使锥板上升至 2.5mm 并将样品装入到底板的顶部。

[0204] 开始定时 2 分钟。

[0205] 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。

[0206] 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。

[0207] 观察法向力。当法向力降低至 <0.05 牛顿时,通过抹刀从锥板式样品保持器的边缘移除多余的样品。

[0208] 再次将上方的锥板降低至为 149 微米的平截间距。

[0209] 振荡频率扫描测试在这些条件下进行:

[0210] 1. 测试在 180℃ 延迟 5 分钟。

[0211] ii. 频率:628.3r/s 至 0.1r/s。

[0212] iii. 数据采集速率:5 个点/10 次(point/decade)。

[0213] iv. 应变:10%

[0214] 当测试完成时,交叉模量(Gc)通过由 TA Instruments 提供的 Rheology Advantage Data Analysis 程序检测。

[0215] $\text{PDI} = 100,000 \div \text{Gc}$ (以 Pa 单位计)。

[0216] 通过实例和不受限制地,现在将提供本公开的实施例。

[0217] I. 合成甲硅烷基二醇酯

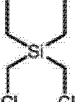
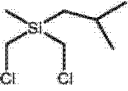
[0218] 二(氯甲基)二烷基硅烷的通用过程：

[0219] 在装备有回流冷凝管和滴液漏斗的 500mL 三口烧瓶中装入 50mmol 二(氯甲基)甲基氯硅烷(对于二乙基衍生物为二(氯甲基)二氯硅烷和 200ml 无水醚。在搅拌下将 50mmol(对于二乙基衍生物为 120mmol)烷基镁氯化物/溴化物在醚中加入到烧瓶中。搅拌溶液 30 分钟,加热使其回流。使用 GC 监测反应进程。当反应完成时,使混合物冷却至室温,然后将烧瓶放入冰水浴中,用水淬灭反应。在分离之后,使用醚萃取水层三次。使用盐水洗涤混合的醚萃取液一次,并使用硫酸钠干燥。在过滤之后,浓缩滤液,真空蒸馏剩余物,得到无色的油。这些制备的收率通常为约 85%。¹H NMR(500MHz Brüker)波谱数据如以下表 3 所示。

[0220] 表 3

[0221] 二(氯甲基)二烷基硅烷的质子 NMR 数据

[0222]

化合物	结构	在 CDCl ₃ 中的 ¹ H NMR 波谱数据, 500-MHz, δ(ppm)
二(氯甲基)-二甲基硅烷		
二(氯甲基)-二乙基硅烷		2.94(s, 4H), 1.03(t, 6H), 0.81(q, 4H).
二(氯甲基)-乙基甲基硅烷		2.89(s, 4H), 0.99(t, 3H), 0.76(q, 2H), 0.20(s, 3H)
二(氯甲基)-异丁基甲基硅烷		2.96(s, 4H), 1.85(heptat, 1H), 0.98(d, 6H), 0.80(d, 2H), 0.23(s, 3H)

[0223] 二(氯甲基)二甲基硅烷购自 Gelest, Inc., Morrisville, PA.

[0224] 在 500mL 三口圆底烧瓶中装入 25mmol 二氯二甲基硅烷、50mmol 溴氯甲烷和 150ml 无水 THF。使用干冰/丙酮浴将烧瓶冷却降至 -78°C。在 20 分钟内向该溶液中逐滴加入 20ml 的 2.5M 丁基锂在正己烷的溶液。在添加完成之后,在该温度搅拌混合物另外 20 分钟,然后在 1h 的阶段内使其回升至室温。混合物使用饱和 NH₄Cl 溶液淬灭。在分离之后,水层使用醚 (3X50ml) 萃取,使用盐水洗涤混合的醚萃取液一次,并使用硫酸钠干燥。在过滤之后,将滤出液浓缩。真空蒸馏剩余物,得到无色的油。收率为约 70%。二(苯甲酸甲基)二烷基硅烷的通用过程：

[0225] 在 1000mL 圆底烧瓶中装入 0.04mol 二(氯甲基)二烷基硅烷、12.8g (0.08mol) 苯甲酸钾、和 400ml 无水 DMF。在剧烈搅拌下将混合物加热至 100°C。在 6 至 8 小时之后,将混合物冷却至室温,然后倒入 400ml 冰水中。混合物使用醚 (3X200ml) 萃取。使用盐水洗涤混合的醚萃取液一次 (50ml) 和使用 50g 硫酸钠干燥。在过滤之后,浓缩滤液,使用 Kugelrohr 在真空中蒸馏或通过闪蒸柱层析法纯化,得到无色的油。¹H NMR 波谱数据如表 4 所示。这些制备的收率通常接近 80%。

[0226] 表 4

[0227] 甲硅烷基二醇酯的质子 NMR 数据

[0228]

化合物	结构	在 CDCl ₃ 中的 ¹ H NMR 波谱数据, δ (PPM)
二(苯甲酰基)二甲基硅烷(IED 1)		8.00(d, 4H), 7.55(t, 2H), 7.40(t, 4H), 4.20(s, 4H), 0.30(s, 6H).
二(苯甲酰基)二乙基硅烷(IED 2)		8.02(d, 4H), 7.56(t, 2H), 7.42(t, 4H), 4.27(s, 4H), 1.11(t, 4H), 0.86(q, 6H).
二(苯甲酰基)乙基甲基硅烷(IED 3)		8.00(d, 4H), 7.54(t, 2H), 7.40(t, 4H), 4.21(s, 4H), 1.08(t, 3H), 0.83(q, 2H), 0.26(s, 3H).
二(苯甲酰基)-异丁基甲基硅烷(IED 4)		8.00(d, 4H), 7.54(t, 2H), 7.40(t, 4H), 4.20(s, 4H), 1.92(heptat, 1H), 1.00(d, 6H), 0.86(d, 2H), 0.30(s, 3H).

[0229] II. 前催化剂组合物

[0230] 根据表 5 中所示的重量, 将前催化剂前体装入装备有机械搅拌和底部过滤的烧瓶中。将 TiCl₄ 和氯苯 (1/1 体积) 的 60ml 混合溶剂加入到烧瓶中, 然后加入 2.52mmol 内给电子体。将混合物加热至所需反应温度 (表 6 中指示), 在 250rpm 的搅拌下保持在相同温度达 60 分钟, 然后滤出液体。再次添加 60ml 混合溶剂, 在搅拌下使反应在相同的所需温度持续 60 分钟, 然后过滤。重复该方法一次。70ml 异辛烷用来在环境温度洗涤得到的固体。在通过过滤移除溶剂之后, 通过 N₂ 流干燥固体。

[0231] 表 5

[0232]

前催化剂前体	重量
MagTi-1	3.0g
ME	3.0g
SHAC TM 310	2.0g
0074-45-1	3.24g

[0233]

[0234] MagTi-1 (MagTi) 是混合的 Mg/Ti 前体与 Mg₃Ti(OEt)₈Cl₂ 的组合物。ME (MagMo) 表示乙氧基镁。SHACTM310 是根据美国专利 6,825,146 中实施例 2 制备的含苯甲酸酯的前催化剂 (由 MagTi 前催化剂前体和苯甲酸乙酯内给电子体制备的 BenMag 前催化剂前体), 所述专利的全部内容通过参考并入本申请。化合物 0074-45-1 是在 ~ 90°C 在流动的 N₂ 中部分移除 EtOH 之后 MgCl₂ 的 EtOH 加合物。得到的前催化剂组合物各自的 Ti 含量列于表 6。

[0235] 表 6

[0236] 前催化剂组合物

[0237]

描述(IED/前体)	ID#	Ti%	DiBP wt%	二醇酯 wt%	EB wt%
IED 1/MagTi@115°C	2549-8-1	2.33		NM	NM
IED 1/Mg(OEt) ₂ @100°C	1332-46-3	5.24		12.05	2.36
IED 1/MgCl ₂ •EtOH @100°C	1332-46-4	4.04		14.25	1.03
*DE/MagTi @115°C	1332-45-1	2.79		NM	0.11
*DiBP/MagTi @ 115°C	2549-8-2	2.84	NM		
*DiBP/MagTi @ 115°C	1332-45-2	3.22	13.56		
IED 1/SHAC TM 310 @100°C	2521-19-2	3.27		NM	0.20
IED 1/SHAC TM 310 @100°C	2549-8-3	2.44		NM	NM
IED 1/SHAC 310 TM @100°C	1332-46-1	2.62		15.12	0.39
DE/SHAC 310 TM @100°C	1332-45-3	2.46		NM	0.45
*DIBP/SHAC 310 TM @100°C	2521-19-3	3.49	17.62		1.00
*DIBP/SHAC 310 TM @100°C	2549-8-4	3.90	NM		NM
*DIBP/SHAC 310 TM @100°C	1332-44-1	3.40	23.95		1.20
*DIBP/SHAC 310 TM @100°C	1332-45-4	3.80	20.59		1.27
IED 2/SHAC 310 TM @100°C	1332-44-2	3.19		NM	0.31
IED 3/SHAC 310 TM @100°C	1332-44-3	2.86		NM	0.58
IED 4/SHAC 310 TM @100°C	1332-44-4	3.06		NM	2.62

[0238] * =对比 DE = 2, 2- 二甲基 -1, 3- 丙二醇二苯甲酸酯

[0239] DIBP = 邻苯二甲酸二异丁酯 Wt% = 基于前催化剂的总重量

[0240] IED = 内给电子体 (来自表 4) NM = 未测量

[0241] III. 聚合

[0242] 聚合在 1- 加仑高压釜中的液体丙烯中进行。在达调节之后, 在反应器中装入 1375g 丙烯和目标量的氢气, 使反应器温度达到 62°C。将外给电子体 (DCPDMS 或 NPTMS) 添加到 0. 27-M 三乙基铝在异辛烷中的溶液、5. 0wt% 催化剂淤浆在矿物油中 (如以下数据表中所指示), 在环境温度预混合 20 分钟, 然后将混合物注射到反应器中引发聚合。使用高压催化剂注射泵用异辛烷将预混合的催化剂组分冲洗进反应器。在放热之后, 温度控制在 67°C。总聚合时间为 1 小时。催化剂性能和得到的聚合物性质在表 7-10 中提供。

[0243] 表 7

[0244] 由 MagMo 和 MagTi 前催化剂前体制备的催化剂的性能

[0245]

前催化剂描述	催化剂编号	EED	催化剂 (mg)	TEAI (mmol)	Al/EED	H ₂ (sec)	活性 (kg/g-hr)	BD (g/cc)	MF	XS (wt%)	PDI	模量 (kpsi)
IED 1/MagTi@115°C	2549-8-1	DCPD MS	17.4	2.00	8	2000	11.8	0.31	1.9	5.03	5.38	
IED 1/Mg(OEt) ₂ @100°C	1332-46-3	DCPD MS	14.6	2.00	8	5000	8.8	0.20	79.1	7.59		
			14.6	2.00	8	400	6.4	0.19	2.0	8.11	6.14	
IED 1/MgCl ₂ .n(EtOH) @100°C	1332-46-4	DCPD MS	17.4	2.00	8	3000	12.9	0.32	6.8	5.88		
			16.4	2.00	8	400	7.6	0.31	1.4	7.96	7.73	
*DE/MagTi @115°C	1332-45-1	DCPD MS	15.7	2.00	8	1870	8.9	0.23	2.0	6.02	6.85	
*DiBP/MagTi @115°C	2549-8-2	DCPD MS	11.8	2.00	8	1300	39.6	0.40	4.7	3.34	4.92	
	1332-45-2	DCPD MS	11.6	2.00	8	1250	38.6	0.37	5.3	3.23		214

[0246] * =对比 BD =沉降的 (settled) 本体密度

[0247] DCPDMS =二环戊基二甲氧基硅烷 DE = 2, 2- 二甲基 -1, 3- 丙二醇二苯甲酸酯

[0248] DIBP =邻苯二甲酸二异丁酯 EED =外给电子体

[0249] IED =内给电子体 (来自表 4) MF =熔体流动速率 (g/10 分钟)

[0250] XS =二甲苯可溶物

[0251] 表 7 中的数据表明, 与由包含 DiBP 作为内给电子体的前催化剂生产的基于丙烯的聚合物相比, 使用甲硅烷基二醇酯 IED1 制备的前催化剂使得基于丙烯的聚合物具有显著较宽的 PDI。

[0252] 表 8

[0253] 由 BenMag 前催化剂前体制备的催化剂的性能

[0254]

前催化剂描述	催化剂编号	EED	催化剂 (mg)	TEAI (mmol)	Al/EED	H ₂ (sec)	活性 (kg/g-hr)	BD (g/cc)	MF	XS (wt%)	PDI	模量 (kpsi)
IED 1/SHAC™ 310 @ 100°C	2521-19-2	DCPDMS	16.3	1.00	4	1870	22.3	0.38	0.9	2.4		
			16.3	2.00	8	3740	27.9	0.41	1.1	3.52		
			16.3	2.00	8	7480	24.1	0.39	9.4	3.18		
			16.3	1.00	4	7480	24.4	0.37	7.0	3.80		
			16.3	1.00	4	3740	24.0	0.39	0.5	2.78		
		NPTMS	16.3	1.00	4	1400	22.1	0.39	<0.2	1.88		
			16.3	2.00	8	2800	23.5	0.41	0.4	2.63		
			16.3	2.00	8	5600	21.0	0.40	5.3	2.75		
			16.3	1.00	4	2800	22.5	0.40	1.4	2.94		
			16.3	1.00	4	2800	22.5	0.40	1.4	2.94		

[0255]

			16.3	1.00	4	5600	20.4	0.39	2.9	2.49		
	2549-8-	DCPMS	11.8	2.00	8	5000	28.4	0.40	4.1	3.11		
	3		11.8	2.00	8	7400	29.0	0.41	5.6	3.18	7.03	
	1332-46	DCPDMS	16.1	2.00	8	5000	31.8	0.39	3.3	3.21		248
DE/SHAC TM 310 @100°C	1332-45	DCPDMS	10.6	2.00	8	15500	28.3	0.40	43.8	4.09		
			10.6	2.00	8	5000	26.5	0.41	1.7	3.64	7.16	253
			12.8	2.00	8	10000	24.6	0.39	11.8	2.47		
	2521-19	NPTMS	16.4	1.00	4	1400	19.7	0.39	4.9	3.69		
	-3	DCPDMS	16.4	1.00	4	1870	24.9	0.38	3.0	3.29		
DIBP/SHAC TM 310 @100°C	2549-8-	DCPDMS	17.4	2.00	8	2000	28.9	0.40	2.6	3.78	5.26	
	4		9.3	2.00	8	1300	33.0	0.41	3.3	3.19	4.61	
	1332-44	DCPDMS	11.3	2.00	8	1200	30.0	0.38	2.0	3.73		216
	-1											
	1332-45	DCPDMS	11.3	2.00	8	1870	34.4	0.39	11.1	4.25		
			11.3	2.00	8	850	28.0	0.40	2.5	3.59	4.96	231
			11.3	2.00	8	900	26.3	0.40	2.3	3.28	5.06	232

[0256] BD = 沉降的本体密度 DCPDMS = 二环戊基二甲氧基硅烷

[0257] DE = 2, 2- 二甲基 -1, 3- 丙二醇二苯甲酸酯 DIBP = 邻苯二甲酸二异丁酯

[0258] EED = 外给电子体 IED = 内给电子体 (来自表 4)

[0259] MF = 熔体流动速率 (g/10 分钟) NPTMS = 正丙基三甲氧基硅烷

[0260] XS = 二甲苯可溶物

[0261] 表 7 和表 8 中的数据比较表明, 催化剂活性和立体选择性通过使用含苯甲酸酯的氯化镁 (BenMag) 前体改善, 而对于甲硅烷基二醇酯 (IED1) 或简单的二醇酯 (DE) 内给体都保持了宽 PDI。此外, 与基于 DiBP 的催化剂相比, 对于 IED1 和 DE 内给体两者的 PDI 和挠曲模量都存在显著改善。

[0262] 表 9

[0263] 包含 BenCat 前体和甲硅烷基二醇酯内给体的催化剂的性能

[0264]

前催化剂 描述	催化剂 编号	EED	催化剂 (mg)	TEAl(mmol)	Al/SC A	H ₂ (s cc)	活性 (kg/g -hr)	BD(g /cc)	MF	XS(w t%)	PDI	模 量 (kpsi)
IED 1/SHAC 310 @ 100°C	2521-19 -2	DCPD MS	16.3	1.00	4	1870	22.3	0.38	0.93	2.4		
			16.3	2.00	8	3740	27.9	0.41	1.13	3.52		
			16.3	2.00	8	7480	24.1	0.39	9.39	3.18		
			16.3	1.00	4	7480	24.4	0.37	6.96	3.80		
			16.3	1.00	4	3740	24.0	0.39	0.51	2.78		
		NPTMS	16.3	1.00	4	1400	22.1	0.39	<0.22	1.88		
			16.3	2.00	8	2800	23.5	0.41	0.41	2.63		
			16.3	2.00	8	5600	21.0	0.40	5.34	2.75		
			16.3	1.00	4	2800	22.5	0.40	1.40	2.94		
			16.3	1.00	4	5600	20.4	0.39	2.89	2.49		
	2549-8- 3	DCPMS	11.8	2.00	8	5000	28.4	0.40	4.12	3.11		
			11.8	2.00	8	7400	29.0	0.41	5.60	3.18	7.03	
	1332-46 -1	DCPD MS	16.1	2.00	8	5000	31.8	0.39	3.27	3.21		248
IED 2/SHAC 310 @100°C	1332-44 -2	DCPD MS	15.3	2.00	8	1870	31.8	0.41	0.39	2.73		
			15.3	2.00	8	5000	20.9	0.41	2.34	1.40	6.88	269
			10.2	2.00	8	1000 0	34.2	0.40	10.79	3.28	6.93	270
IED 3/SHAC 310	1332-44 -3	DCPD MS	15.0	2.00	8	1870	40.2	0.41	0.40	1.82		
			14.8	2.0	4	1870	45.8	0.39	0.13	2.13		
			9.9	2.00	4	2750	42.3	0.41	1.57	3.00	6.56	250
IED 4/SHAC 310 @100°C	1332-44 -4	DCPD MS	9.9	2.00	8	3000	38.5	0.40	1.20	2.97	6.29	246
			9.9	2.00	8	4500	34.4	0.42	3.77	3.13	6.57	252
			9.9	2.00	8	5000	42.4	0.42	4.17	3.82	6.25	262
			9.9	2.00	8	5000	32.3	0.38	4.73	2.78	6.33	
			9.9	2.00	8	1000	40.5	0.41	18.31	2.81		
			7.9	2.00	8	1500	34.9	0.40	53.34	3.58		

[0265]

					0							
			7.9		1750	27.1	0.37	173.32	4.78			
					0							

[0266] BD = 沉降的本体密度 DCPDMS = 二环戊基二甲氧基硅烷

[0267] EED = 外给电子体 IED = 内给电子体 (来自表 4)

[0268] MF = 熔体流动速率 (g/10 分钟) NPTMS = 正丙基三甲氧基硅烷

[0269] XS = 二甲苯可溶物

[0270] 表 9 中的数据表明, 催化剂活性和立体选择性可以通过改变甲硅烷基二醇酯的结构改性, 而催化剂性能和聚合物性质仍保持与基于 DiBP 的催化剂不同。

[0271] 特别意味着, 本公开不限于本申请包含的实施方式和说明, 但是包括术语所附权利要求范围内的那些实施方式的改良形式, 包括实施方式的部分和不同实施方式的要素的组合。