(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118974105 A
(43)申请公布日 2024.11.15

(21)申请号 202380032505.3
(22)申请日 2023.01.27
(30)优先权数据
63/305172 2022.01.31 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2023/011701 2023.01.27
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/147021 EN 2023.08.03
(71)申请人 格雷斯公司
地址 美国马里兰州
(72)发明人 V·P·马林 A·辛托莱 K·G·希法丁
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 郭佩 杨思捷
(51)Int.Cl.
C08F 4/651(2006.01)
C08F 110/06(2006.01)

权利要求书4页 说明书23页 附图2页

(54)发明名称

包含镁、钛、环氧化合物以及如基于1,2-亚苯基二苯甲酸酯的化合物的内给电子体的烯烃聚合催化剂

(57)摘要

一种制备用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法,其包括通过含卤化物的镁化合物与环氧化合物在烃溶剂中的反应形成均相溶液;将至少一种非邻苯二甲酸酯内给体添加到该均相溶液中以形成第一混合物;用第一钛化合物处理第一混合物以形成固体沉淀物;和从第一混合物中分离固体沉淀物以形成固体催化剂组分。

CN 118974105 A

1.一种制备用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法,所述方法包括:

通过含卤化物的镁化合物与环氧化合物在烃溶剂中的反应形成镁溶液;

将至少一种非邻苯二甲酸酯内给体添加到所述镁溶液中以形成第一混合物;

用第一钛化合物处理第一混合物以形成固体沉淀物;和

从第一混合物中分离固体沉淀物以形成固体催化剂组分。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述处理进一步包括用第二钛化合物处理固体沉淀物以形成固体催化剂组分。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其中所述处理进一步包括用第二钛化合物和第二内给电子体处理固体沉淀物以形成固体催化剂组分。

4.根据权利要求1-3任一项所述的方法,其中所述镁溶液进一步包含有机硅化合物。

5.根据权利要求4所述的方法,其中所述有机硅化合物表示为$R_nSi(OR')_{4-n}$,其中R是烷基或芳基;R'是烷基、芳基。

6.根据权利要求4所述的方法,其中所述有机硅是聚硅氧烷。

7.根据权利要求1-6任一项所述的方法,其中所述镁溶液进一步包含卤化剂,所述卤化剂含有至少一个能转移到镁上的卤素原子。

8.根据权利要求7所述的方法,其中所述卤化剂是芳酰氯、烷酰氯、烷基氯、HCl、$TiCl_4$、R_nTiCl_{4-n}、CCl_4、R_nSiCl_{4-n}和R_nAlCl_{3-n},其中R表示烷基、环烷基、芳族或烷氧基,并且n是满足式$0<n<4$的整数,并且卤化剂对镁化合物的比率按摩尔计为至少1:1。

9.根据权利要求1-8任一项所述的方法,其中所述镁溶液进一步包含有机磷化合物。

10.根据权利要求1-9任一项所述的方法,其中所述镁溶液进一步包含有机硅化合物、聚丙烯酸酯、有机磷化合物、或其任意两种以上的混合物。

11.根据权利要求2-10任一项所述的方法,其中所述第一和第二(如果存在的话)钛化合物由下式表示:

$Ti(OR)_gX_{4-g}$;

其中:

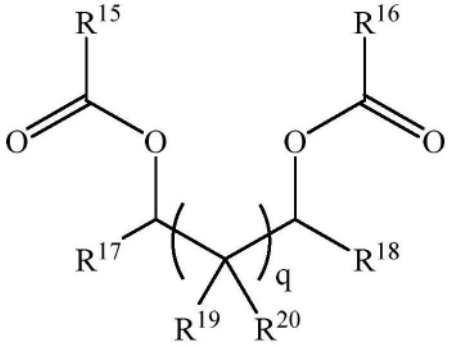
每个R独立地为C_1-C_{20}烷基、C_3-C_{20}环烷基或C_6-C_{30}芳基;

X是Br、Cl或I;并且

g是0、1、2、3或4。

12.根据权利要求1-11任一项所述的方法,其中所述固体催化剂组分表现出大约3微米至大约100微米的平均粒度(基于50体积%计)。

13.根据权利要求1-12任一项所述的方法,其中所述内给电子体表示为:



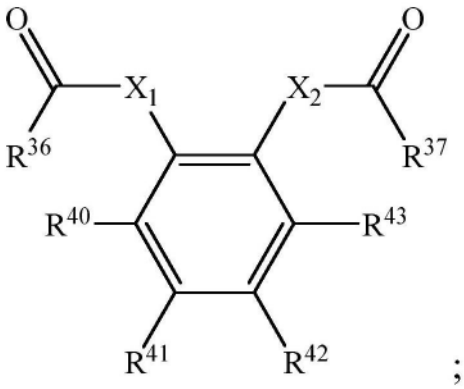
;

其中：

R^{15}至R^{20}中的每一个独立地是H、杂原子、烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、杂环基、杂环基烷基、杂芳基、或杂芳基烷基；并且

q是0至12的整数。

14.根据权利要求1-13任一项所述的方法，其中所述内给电子体由下式之一表示：



；

其中：

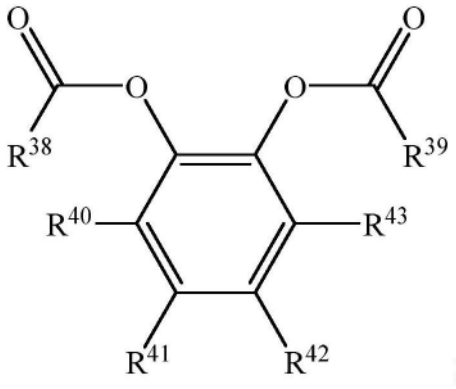
R^{40}-R^{43}各自独立地选自H、杂原子、烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、烷基芳基、或-OR^{44}；其中R^{44}是C_1-C_{20}烷基、C_6-C_{20}芳基、C_6-C_{20}芳烷基或C_6-C_{20}烷基芳基；

R^{36}和R^{37}各自独立地选自F、Cl、Br、I、烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、烷基芳基、-OR^{45}、或-NR_2^{46}；

R^{45}是C_1-C_{20}烷基、C_6-C_{20}芳基或烷基芳基；

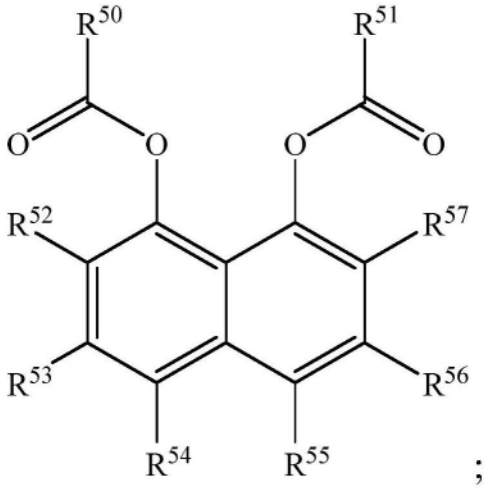
X_1和X_2各自为O、S或NR^{47}；且

R^{47}是H、C_1-C_{20}烷基、C_6-C_{20}芳基、C_6-C_{20}芳烷基；或



；

其中：R^{38}、R^{39}、R^{40}、R^{41}、R^{42}和R^{43}各自独立地为H、杂原子、烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基、烷基芳基、杂环基、杂环基烷基、杂芳基、或杂芳基烷基；或



;

其中:R^{50}至R^{57}中的每一个各自独立地为H、杂原子、烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、杂环基、杂环基烷基、杂环烷基或芳基、杂芳基、或杂芳基烷基。

15.一种用于烯烃聚合的固体催化剂组分,所述固体催化剂组分包含含有卤化物的镁、钛化合物和内给电子体;

其中:

所述固体催化剂组分由含有含卤化物的镁、环氧化合物和内给电子体的均相反应混合物制备,其中将卤化钛添加到所述混合物中以形成固体催化剂组分;

含卤化物的镁可以表示为:

$Mg(OR')_xX'_{2-x}$;

每个R'独立地为任选被卤素取代的C_1-C_{20}烷基或任选被卤素取代的C_3-C_{20}环烷基;

X'是Br、Cl或I;

x是0、1或2;

所述内给电子体是非邻苯二甲酸酯内给电子体;

基于固体催化剂组分的总固体重量计,内给电子体以大约3重量%至大约25重量%存在;

钛化合物由下式表示:

$Ti(OR)_gX_{4-g}$;

每个R独立地为C_1-C_{20}烷基、C_3-C_{20}环烷基或C_6-C_{30}芳基;

x是Br、Cl或I;

g是0、1、2、3或4;

基于固体催化剂组分的总固体重量计,钛以1重量%至大约6重量%存在;并且

固体催化剂组分具有大约3微米至大约100微米的粒度(基于50体积%计)。

16.一种用于烯烃聚合的催化剂体系,所述催化剂体系包含通过权利要求1-14任一项的方法制得的固体催化剂组分、有机铝化合物、和任选的有机硅化合物和/或包含氧或氮原子的有机外给体化合物。

17.根据权利要求16所述的催化剂体系,其中所述有机铝化合物是烷基铝化合物。

18.根据权利要求17所述的催化剂体系,其中所述烷基铝化合物是三烷基铝化合物。

19.根据权利要求18所述的催化剂体系,其中所述三烷基铝化合物包括三乙基铝、三异

丁基铝或三正辛基铝。

20.一种用于聚合或共聚烯烃单体的方法,所述方法使烯烃单体与权利要求16-19任一项的催化剂体系接触以形成聚烯烃聚合物。

包含镁、钛、环氧化合物以及如基于1,2-亚苯基二苯甲酸酯的化合物的内给电子体的烯烃聚合催化剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2022年1月31日提交的美国临时专利申请号63/305,172的优先权,其出于任何和所有目的经此引用全文并入本文。

技术领域

[0003] 本技术大体上涉及聚烯烃催化剂体系。更具体而言,该技术涉及用于烯烃聚合的固体催化剂组分,包括含卤化物的镁、钛化合物和内给电子体。

背景技术

[0004] 聚烯烃是一类衍生自简单烯烃的聚合物。制造聚烯烃的已知方法涉及使用齐格勒-纳塔聚合催化剂。这些催化剂使用过渡金属卤化物聚合乙烯基单体以提供具有高度全同立构立体化学构型的聚合物。

[0005] 基本上,在烯烃的聚合或共聚的常规方法中使用两种类型的齐格勒-纳塔催化剂体系。第一种,在其最广泛的定义中,包含基于$TiCl_3$的催化剂组分,其通过用烷基铝还原TiC_4获得,与铝化合物如氯化二乙基铝(DEAC)组合使用。尽管聚合物在全同立构规整度方面具有适度的性质,但该催化剂的特征在于非常低的活性,这导致在聚合物中存在大量催化残余物。

[0006] 第二类型的催化剂体系包括固体预催化剂组分,其具有在其上负载钛化合物和内给电子体化合物的二卤化镁。为了保持全同立构聚合物产物的高选择性,在预催化剂合成过程中必须加入各种内给电子体化合物。在聚合反应之前,在烷基铝的存在下还原钛化合物的氧化态以形成催化剂。通常,当需要聚合物的较高结晶度时,也可以在聚合反应过程中加入外给体化合物。内给电子体和外给电子体化合物均成为催化剂体系的重要组成。

[0007] 通常,镁齐格勒-纳塔催化剂通过将镁化合物(例如$MgCl_2$)与卤代环氧化合物(例如环氧氯丙烷)混合以形成溶液来制备(例如参见美国专利号9,593,182和8,344,079)。向该溶液中加入钛物类(例如$TiCl_4$),接着加入内给体以形成固体催化剂组分。但是,该方法倾向于产生不规则形状的催化剂粒子或粉末,这导致形状不佳的聚合物或更难以使用催化剂。换句话说,这些类型的催化剂的所得形态和所得聚合物难以控制。为了解决这个问题,可以将表面化合物添加到镁溶液中,但是这倾向于产生可能会不利地影响商业聚合方法的粉末。需要形成镁基齐格勒-纳塔催化剂的其它方法。

发明内容

[0008] 在一个方面,提供了一种用于烯烃聚合的固体催化剂组分,该固体催化剂组分包括含卤化物的镁、钛化合物和内给电子体;其中:该固体催化剂组分由含有含卤化物的镁、环氧化合物和内给电子体的均相反应混合物制备,其中将卤化钛添加到该混合物中以形成固体催化剂组分。含卤化物的镁可以表示为:$Mg(OR')_xX'_{2-x}$,其中每个R'独立地为任选被卤

素取代的C_1-C_{20}烷基或任选被卤素取代的C_3-C_{20}环烷基;X'是Br、Cl或I;x是0、1或2;该内给电子体是非邻苯二甲酸酯内给电子体;基于固体催化剂组分的总固体重量计,内给电子体以大约3重量%至大约25重量%存在;钛化合物由下式表示:$Ti(OR)_gX_{4-g}$,其中每个R独立地为C_1-C_{20}烷基、C_3-C_{20}环烷基或C_6-C_{30}芳基;X是Br、Cl或I;g是0、1、2、3或4;基于固体催化剂组分的总固体重量计,钛以1重量%至大约6重量%存在;并且固体催化剂组分具有大约3微米至大约100微米的粒度(基于50体积%计)。

[0009] 在另一方面,提供了制备用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法,该方法包括:通过含卤化物的镁化合物与环氧化合物在烃溶剂中的反应形成均相溶液;使至少一种内给体与该均相溶液接触以形成第一混合物;用第一钛化合物处理第一混合物以形成固体沉淀物;和从第一混合物中分离固体沉淀物以形成固体催化剂组分。

[0010] 在另一方面,提供了用于烯烃聚合的催化剂体系,该催化剂体系包括通过本文所述的方法制造的固体催化剂组分、有机铝化合物和任选的有机硅化合物和/或包含氧或氮原子的有机外给体化合物。

[0011] 在另一方面,提供一种聚合或共聚烯烃单体的方法,该方法包括在有机铝化合物和至少一种选择性控制剂的存在下使烯烃单体与本文所述的催化剂组分接触以形成聚烯烃聚合物,所述选择性控制剂包括单独的硅烷化合物或与活性限制剂组合的硅烷化合物。

附图说明

[0012] 图1提供了实施例1中制得的聚合物粒子的SEM图像。

[0013] 图2提供了实施例6中制得的聚合物的光学图像。

[0014] 图3提供了实施例9中制得的聚合物的SEM图像。

[0015] 图4提供了实施例14(对比)中制得的PP聚合物的SEM图像。

具体实施方式

[0016] 下面描述各种实施方案。应该指出,具体实施方案无意作为穷举性描述或作为对本文论述的更宽泛方面的限制。联系特定实施方案描述的一个方面不一定局限于该实施方案并且可以用任何其它实施方案实施。

[0017] 如本文所用,本领域普通技术人员会理解"大约",并根据其使用情境在一定程度上变化。如果本领域普通技术人员不清楚该术语的使用,考虑到其使用情境,"大约"是指特定项的最多+或-10%。

[0018] 除非本文中另行指明或明显与上下文相悖,在描述要素的文本中(尤其在以下权利要求的文本中)使用的术语"一(a/an)"和"该(the)"和类似指示词应被解释为涵盖单数和复数。除非本文中另行指明,本文中的数值范围的列举仅旨在充当逐一提到落在该范围内的各单独数值的简写法,并且各单独数值就像在本文中逐一列举那样并入本说明书。除非本文中另行指明或明显与上下文相悖,本文中描述的所有方法可以任何合适的顺序进行。除非另行指明,本文中提供的任何实例或示例性措辞(例如"如")的使用仅意在更好地阐明实施方案,而非限制权利要求书的范围。说明书中的措辞都不应被解释为指明任何未要求保护的要素是必不可少的。

[0019] 通常,"取代的"是指如下定义的烷基、烯基、芳基或醚基(例如烷基),其中一个或

多个与其中所含氢原子的键被与非氢或非碳原子的键替代。取代基团还包括其中与碳或氢原子的一个或多个键被与杂原子的一个或多个键(包括双键或三键)替代的基团。由此,除非另行说明,取代基团将被一个或多个取代基取代。在一些实施方案中,取代基团被1、2、3、4、5或6个取代基取代。取代基的实例包括:卤素(即F、Cl、Br和I);羟基;烷氧基、烯氧基、炔氧基、芳氧基、芳烷氧基、杂环氧基和杂环基烷氧基;羰基(氧代);羧基;酯;氨基甲酸酯;肟;羟胺;烷氧基胺;芳烷氧基胺;硫醇;硫化物;亚砜;砜;磺酰基;磺酰胺;胺;N-氧化物;肼;酰肼;腙;叠氮化物;酰胺;脲;脒;胍;烯胺;酰亚胺;异氰酸酯;异硫氰酸酯;氰酸酯;硫氰酸酯;亚胺;硝基;腈(即CN);等等。

[0020] 本文所用的“烷基”基团包括具有1至大约20个碳原子、通常1至12个碳原子、或在一些实施方案中1至8个碳原子的直链和支链烷基基团。本文所用的“烷基”包括如下定义的环烷基。烷基可以是取代的或未取代的。烷基可被取代一次以上。烷基可被取代两次以上。直链烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基和正辛基。支链烷基的实例包括但不限于异丙基、仲丁基、叔丁基、新戊基、异戊基和1-环戊基-4-甲基戊基。代表性的取代烷基可以被例如氨基、硫基、羟基、氰基、烷氧基和/或卤素基团如F、Cl、Br和I基团取代一次或多次。本文所用的术语卤代烷基是具有一个或多个卤素基团的烷基。在一些实施方案中,卤代烷基是指全卤代烷基。

[0021] 环烷基是环状烷基,例如但不限于环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基和环辛基。在一些实施方案中,环烷基具有3至8个环成员,而在另一些实施方案中,环碳原子的数目为3至5、6或7。环烷基可以是取代的或未取代的。环烷基进一步包括多环环烷基,例如但不限于降冰片基、金刚烷基、冰片基、莰烯基、异莰烯基和萜烯基,以及稠环,例如但不限于十氢化萘基等。环烷基还包括被如上定义的直链或支链烷基取代的环。代表性的取代环烷基可以是单取代的或被取代超过一次,例如但不限于:2,2-;2,3-;2,4-;2,5-;或2,6-二取代的环己基或单-、二-或三取代的降冰片基或环庚基,其可以被例如烷基、烷氧基、氨基、硫基、羟基、氰基和/或卤素基团取代。

[0022] 烯基是具有2至大约20个碳原子并进一步包括至少一个双键的直链、支链或环状烷基。在一些实施方案中,烯基基团具有1至12个碳原子、或通常1至8个碳原子。烯基可以是取代的或未取代的。烯基包括例如乙烯基、丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、异丁烯基、环己烯基、环戊烯基、环己二烯基、丁二烯基、戊二烯基和己二烯基等。烯基可以类似于烷基被取代。二价烯基基团,即具有两个连接点的烯基基团,包括但不限于CH-CH=CH_2、C=CH_2或C=$CHCH_3$。

[0023] 本文所用的“芳基”或“芳族”基团是不含杂原子的环状芳族烃。芳基包括单环、双环和多环体系。由此,芳基包括但不限于苯基、萘基、庚搭烯基、亚联苯基、引达省基、芴基、菲基、三亚苯基、苊基、并四苯基、屈基、联苯基、蒽基、茚基、茚满基、戊搭烯基和荼基。具有一个或多个烷基的芳基也可称为烷芳基。在一些实施方案中,芳基基团在基团的环部分中含有6-14个碳,并在另一些实施方案中含有6至12个或甚至6-10个碳原子。短语“芳基”包括含有稠环的基团,如稠合的芳族-脂族环体系(例如茚满基、四氢萘基等)。芳基可以是取代的或未取代的。

[0024] 杂环基或杂环是指芳族和非芳族环化合物,包括含有3个以上环成员的单环、双环和多环化合物,其中一个或多个环成员是杂原子,例如但不限于N、O和S。杂环基的实例包括

但不限于:含有1至4个氮原子的不饱和3至8元环,例如但不限于吡咯基、吡咯啉基、咪唑基、吡唑基、吡啶基、二氢吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、三唑基(例如4H-1,2,4-三唑基、1H-1,2,3-三唑基、2H-1,2,3-三唑基等)、四唑基(例如1H-四唑基、2H-四唑基等);含有1至4个氮原子的饱和3至8元环,例如但不限于吡咯烷基、咪唑烷基、哌啶基、哌嗪基;含有1至4个氮原子的稠合不饱和杂环基团,例如但不限于吲哚基、异吲哚基、二氢吲哚基、吲嗪基、苯并咪唑基、喹啉基、异喹啉基、吲唑基、苯并三唑基;含有1至2个氧原子和1至3个氮原子的不饱和3至8元环,例如但不限于噁唑基、异噁唑基、噁二唑基(例如1,2,4-噁二唑基、1,3,4-噁二唑基、1,2,5-噁二唑基等);含有1至2个氧原子和1至3个氮原子的饱和3至8元环,例如但不限于吗啉基;含有1至2个氧原子和1至3个氮原子的不饱和稠杂环基团,例如苯并噁唑基、苯并噁二唑基、苯并噁嗪基(例如2H-1,4-苯并噁嗪基等);含有1至3个硫原子和1至3个氮原子的不饱和3至8元环,例如但不限于噻唑基、异噻唑基、噻二唑基(例如1,2,3-噻二唑基、1,2,4-噻二唑基、1,3,4-噻二唑基、1,2,5-噻二唑基等);含有1至2个硫原子和1至3个氮原子的饱和3至8元环,例如但不限于噻唑烷基(thiazolodinyl);含有1至2个硫原子的饱和和不饱和的3至8元环,例如但不限于噻吩基、二氢二噻烯基(dihydrodithiinyl)、二氢二亚硫酰基、四氢噻吩、四氢噻喃;含有1至2个硫原子和1至3个氮原子的不饱和稠杂环,例如但不限于苯并噻唑基、苯并噻二唑基、苯并噻嗪基(例如2H-1,4-苯并噻嗪基等)、二氢苯并噻嗪基(例如2H-3,4-二氢苯并噻嗪基等);含有氧原子的不饱和3至8元环,例如但不限于呋喃基;含有1至2个氧原子的不饱和稠杂环,例如苯并二氧杂环戊烯基(例如1,3-苯并二氧杂环戊烯基等);含有氧原子和1至2个硫原子的不饱和3至8元环,例如但不限于二氢氧硫杂环已二烯基(dihydrooxathiinyl);含有1至2个氧原子和1至2个硫原子的饱和3至8元环,如1,4-氧硫杂环已烷;含有1至2个硫原子的不饱和稠环,如苯并噻吩基、苯并二噻烯基(benzodithiinyl);和含有一个氧原子和1至2个氧原子的不饱和稠杂环,如苯并氧硫杂环已二烯基(benzoxathiinyl)。杂环基还包括其中该环中的一个或多个S原子与一个或两个氧原子双键键合的上述那些(亚砜和砜)。例如,杂环基包括四氢噻吩氧化物和四氢噻吩1,1-二氧化物。典型的杂环基含有5或6个环成员。由此,例如,杂环基包括吗啉基、哌嗪基、哌啶基、吡咯烷基、咪唑基、吡唑基、1,2,3-三唑基、1,2,4-三唑基、四唑基、噻吩基、硫代吗啉基、其中硫代吗啉基的S原子与一个或多个O原子键合的硫代吗啉基、吡咯基、吡啶基、高哌嗪基、噁唑烷-2-酮基、吡咯烷-2-酮基、噁唑基、奎宁环基、噻唑基、异噁唑基、呋喃基、二苄基呋喃基和四氢呋喃基。杂环基或杂环可以被取代。

[0025] 杂芳基是含有5个以上环成员的芳族环化合物,其中一个或多个环成员是杂原子,例如但不限于N、O和S。杂芳基包括但不限于诸如吡咯基、吡唑基、三唑基、四唑基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、噻吩基、苯并噻吩基、呋喃基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、吲哚基、氮杂吲哚基(吡咯并吡啶基)、吲唑基、苯并咪唑基、咪唑并吡啶基(氮杂苯并咪唑基)、吡唑并吡啶基、三唑并吡啶基、苯并三唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、苯并噻二唑基、咪唑并吡啶基、异噁唑并吡啶基、硫杂萘基、嘌呤基、黄嘌呤基、腺嘌呤基、鸟嘌呤基、喹啉基、异喹啉基、四氢喹啉基、喹喔啉基和喹唑啉基的基团。杂芳基包括其中所有环都为芳族的稠环化合物,如吲哚基,并包括其中仅一个环是芳族的稠环化合物,例如2,3-二氢吲哚基。尽管短语“杂芳基基团”包括稠环化合物,该短语不包括具有与环成员之一键合的其它基团(如烷基基团)的杂芳基基团。具有此类取代的杂芳基被称为“取代杂

芳基”。代表性的取代杂芳基可以被各种取代基(如上文列出的那些取代基)取代一次或多次。

[0026] 本文所用的前缀“卤代”是指与被“卤代”前缀修饰的基团连接的卤素(即F、Cl、Br或I)。例如,卤代芳基是卤代的芳基。

[0027] 本文所述的在本技术的化合物中具有两个或更多个连接点(即二价、三价或多价)的基团通过使用后缀“亚”来表示。例如,二价烷基是亚烷基,二价芳基是亚芳基,二价杂芳基是二价亚杂芳基,等等。

[0028] 本文描述了制备用于烯烃聚合的固体催化剂体系的方法。该方法包括在向氯化镁溶液中添加钛之前混入内给体。在该方法中,将镁化合物(例如$MgCl_2$)溶解在包含有机环氧化合物、有机磷化合物和任选的惰性稀释剂的溶剂混合物中以形成均相溶液。随后向均相溶液中加入内给体(其也是表面活性化合物和结构导向分子)。然后,添加钛物类(例如$TiCl_4$)以沉淀固体催化剂组分。在后续步骤或洗涤中,可以使用至少一种附加的内给体和/或其它钛物类,但是,在许多情况下,该固体催化剂组分适于原样使用。因此,本文所述的方法更快和更经济,并提供改进的形态(催化剂粒度)和催化剂性能(催化剂活性、催化剂立构规整度和氢响应)。

[0029] 一般而言,用内给体处理镁化合物与环氧化合物反应过程中形成的含镁溶液。电子给体是含有氧原子的有机化合物,其具有与镁原子配位的能力并能够控制具有所需形态的固体催化剂组分的沉淀过程。有机硅化合物、丙烯酸酯(acrylatesl)和/或其它表面活性剂在含镁溶液中的组合允许进一步控制催化剂组分的形态。还指出含镁溶液可以为分散体、胶体、乳液或其它两相体系的形式。均相溶液可以使用常规乳液技术来乳化,包括搅动、搅拌、混合、高和/或低剪切混合、混合喷嘴、雾化器、膜乳化技术、研磨超声处理、振动、微流化等等中的一种或多种。

[0030] 在一个方面,提供了形成用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法。该方法包括形成含卤化物的镁化合物、环氧化合物、磷化合物和非邻苯二甲酸酯内给电子体的均相溶液。随后向该均相溶液中加入卤化钛以形成固体催化剂组分。换句话说,制备用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法包括通过含卤化物的镁化合物与环氧化合物在烃溶剂中的反应形成均相溶液;将至少一种非邻苯二甲酸酯内给体添加到该均相溶液中以形成第一混合物;用第一钛化合物处理该第一混合物以形成固体沉淀物;和从第一混合物中分离固体沉淀物以形成固体催化剂组分。在一些实施方案中,用第一钛化合物处理进一步包括用其它内给体处理,所述其它内给体可以是非邻苯二甲酸酯内给体或常规给体。在一些实施方案中,该处理进一步包括用第二钛化合物处理固体沉淀物以形成固体催化剂组分。在进一步的实施方案中,该处理进一步包括用第二钛化合物和第二内给电子体处理固体沉淀物以形成固体催化剂组分。

[0031] 在将第一卤化钛化合物添加到含有镁化合物与溶液中的配位有机化合物的缔合分子或分子组的镁溶液中的过程中,在溶液中的镁化合物与卤化钛化合物之间发生反应,形成卤化镁和卤化镁与卤化钛化合物的络合物以及钛醇盐。在该反应开始时(通常在低温下,即-35至-20℃),卤化镁分子的新形成的缔合基团和卤化镁与卤化钛化合物的络合物作为“油相液滴”(比周围的其它介质(溶剂)粘度更高的液体)存在。在反应过程中,将温度升高至0-40℃,其中油相中的卤化镁分子和卤化镁与卤化钛化合物的络合物以及钛醇盐结

晶。结晶过程通常在50-100℃的温度下完成,由此形成固体催化剂组分。

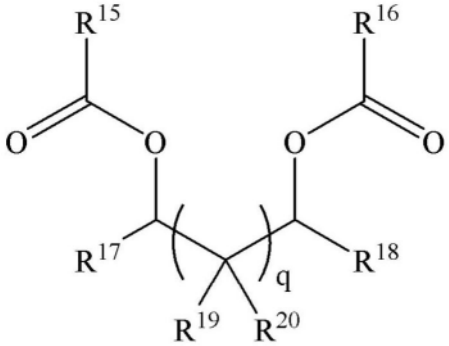
[0032] 固体催化剂组分的形态(即通过粒度和形状测得的那样)取决于许多因素,包括溶剂的极性、控制沉淀的试剂的存在、表面活性剂、添加剂等。特别地,在镁相中形成的液滴的尺寸和形状可以通过温度调节、溶剂量、搅拌能量以及包括(或排除)各种添加剂(包括表面改性剂)和沉淀温度的组合来控制。

[0033] 沉淀过程中使用的内给体类型也影响催化剂组分形态。通过添加电子给体充分控制催化剂组分形态和催化剂性能。电子给体控制沉淀过程和催化剂组分形态,并混入催化剂组分中。因此,电子给体还限定了聚合过程中的催化剂性能。

[0034] 通过改变添加到该过程中的内给体或添加剂,可以制备具有树莓(即小核果)形状、圆形树莓形状、圆形形状和基本球形形状的粒状催化剂组分形态。二-(C_1-C_{12})-烷基醚与丙烯酸酯(即表面改性剂)的组合可以与内给体一起使用以制备球形催化剂组分。在形成后,可以任选地用卤化剂处理含镁溶液。该卤化剂可以是含有至少一个可转移到镁原子上的卤素原子的有机或无机化合物。在特定实施方案中,卤化剂含有氯。在特定实施方案中,卤化剂选自芳酰氯、烷酰氯和烷基氯。在某些实施方案中,卤化剂选自苯甲酰氯、呋喃甲酰氯、乙酰氯、直链或支链(C_2-C_6)烷基氯和(C_2-C_6)烷酰氯。在另一些实施方案中,卤化剂选自芳酰氯、烷酰氯和烷基氯、HCl、$TiCl_4$、R_nTiCl_{4-n}、CCl_4、R_nSiCl_{4-n}和R_nAlCl_{3-n},其中R表示烷基、环烷基、芳族基团或烷氧基,并且n是满足式0<n<4的整数,并且卤化剂对镁化合物的比率按摩尔计为至少1:1。

[0035] 用于制备固体预催化剂组分的镁化合物可以包括例如不具有还原性的镁化合物。在一个实施方案中,不具有还原性的镁化合物是含卤素的镁化合物。不具有还原性的含卤化物的镁的具体实例包括但不限于卤化镁如氯化镁、溴化镁、碘化镁和氟化镁;烷氧基卤化镁如甲氧基氯化镁、乙氧基氯化镁、异丙氧基氯化镁、丁氧基氯化镁和辛氧基氯化镁;芳氧基卤化镁如苯氧基氯化镁和甲基苯氧基氯化镁;烷氧基镁如乙氧基镁、异丙氧基镁、丁氧基镁、正辛氧基镁和2-乙基己氧基镁;芳氧基镁如苯氧基镁和二甲基苯氧基镁;和镁的羧酸盐,如月桂酸镁和硬脂酸镁。这些镁化合物可以为液态或固态。在一些实施方案中,含卤化物的镁可以表示为$Mg(OR')_xX'_{2-x}$;其中每个R'独立地为任选被卤素取代的C_1-C_{20}烷基,或任选地被卤素取代的C_3-C_{20}环烷基烷基,X'是Br、Cl或I,并且x是0、1或2。

[0036] 如上所述,内给电子体(internal electron)可以是非邻苯二甲酸酯电子给体。例如,内给电子体可以由下式表示:

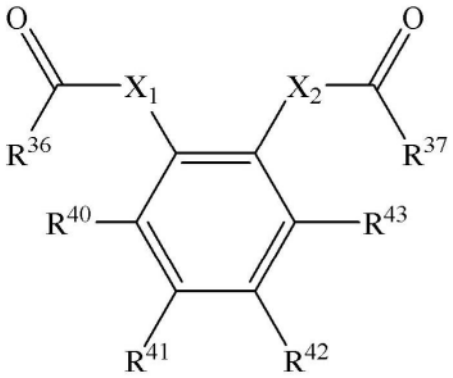
[0037] 

[0038] 在该式中,R^{15}至R^{20}中的每一个独立地是H、杂原子、烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、杂环基、杂环基烷基、杂芳基、或杂芳基烷基;并且q是0至12的整数。在一些实施

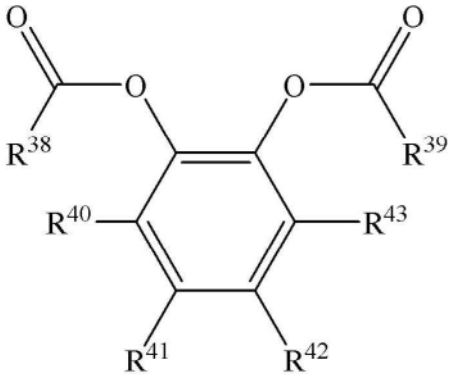
方案中,R^{15}至R^{20}中的每一个独立地为F、Cl、Br、I、NR_2^{46}、SiR^{80}_3、烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、杂环基、杂环基烷基、杂芳基、或杂芳基烷基;q是0至12的整数,并且每个R^{46}独立地选自H、C_1-$C_2$0烷基、C_6-C_{20}芳基或烷基芳基。每个R^{80}独立地为烷基、环烷基、烷氧基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、杂环基、杂环基烷基、杂芳基、或杂芳基烷基。

[0039] 如上所述,固体催化剂组分可含有至少一种附加的内给电子体。在一些实施方案中,该至少一种附加的内给电子体包含芳基二酯、二醚、琥珀酸酯、有机酸酯、多羧酸酯、多羟基酯、杂环多羧酸酯、具有至少一个醚基和至少一个酮基的化合物、或其任意两种以上的混合物。在一些实施方案中,该至少一种附加的内给电子体包含芳基二酯、酰化邻苯二酚、碳酸化邻苯二酚或烷氧基烷基醚。在一些实施方案中,该至少一种附加的内给电子体包含芳基二酯。

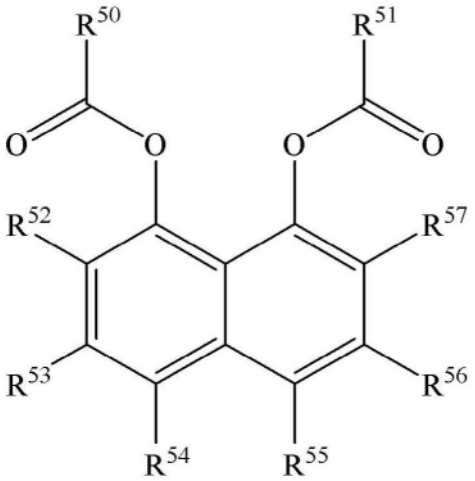
[0040] 在一些实施方案中,内给电子体或至少一种附加的内给电子体(其可以不同于所述内给电子体)可以由下式之一表示:

[0041] 

[0042] 其中R^{40}-R^{43}各自独立地选自H、杂原子、烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、烷基芳基、或-OR^{44},其中R^{44}是C_1-C_{20}烷基、C_6-C_{20}芳基、C_6-C_{20}芳烷基、或C_6-C_{20}烷基芳基;R^{36}和R^{37}各自独立地选自F、Cl、Br、I、烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、烷基芳基、-OR^{45}、或-NR_2^{46};R^{45}是C_1-C_{20}烷基、C_6-C_{20}芳基或烷基芳基;X_1和X_2各自是O、S或NR^{47};且R^{47}是H、C_1-C_{20}烷基、C_6-C_{20}芳基、C_6-C_{20}芳烷基;或

[0043] 

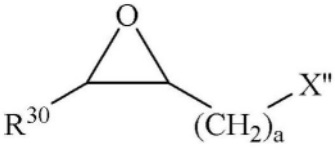
[0044] 其中:R^{38}、R^{39}、R^{40}、R^{41}、R^{42}和R^{43}各自独立地为H、杂原子、烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基、烷基芳基、杂环基、杂环基烷基、杂芳基、或杂芳基烷基;或

[0045] 

[0046] 其中:R^{50}至R^{57}中的每一个独立地为H、杂原子、烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、杂环基、杂环基烷基、杂芳基、或杂芳基烷基。基于固体催化剂组分的总固体重量计,内给电子体可以以大约3重量%至大约25重量%存在。

[0047] 如上所述,均相溶液包括环氧化合物。环氧化合物可以包括单体、二聚体、低聚物或聚合物形式的具有至少一个环氧基团的化合物。环氧化合物的实例可以包括但不限于脂族环氧化合物、脂环族环氧化合物、芳族环氧化合物等。脂族环氧化合物的实例可以包括但不限于卤代脂族环氧化合物、具有酮基的脂族环氧化合物、具有醚键的脂族环氧化合物、具有酯键的脂族环氧化合物、具有叔氨基的脂族环氧化合物、具有氰基的脂族环氧化合物等。环状环氧化合物的实例可以包括但不限于卤代脂环族环氧化合物、具有酮基的脂环族环氧化合物、具有醚键的脂环族环氧化合物、具有酯键的脂环族环氧化合物、具有叔氨基的脂环族环氧化合物、具有氰基的脂环族环氧化合物等。芳族环氧化合物的实例可以包括但不限于卤代芳族环氧化合物、具有酮基的芳族环氧化合物、具有醚键的芳族环氧化合物、具有酯键的芳族环氧化合物、具有叔氨基的芳族环氧化合物、具有氰基的芳族环氧化合物等。

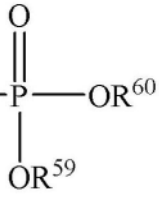
[0048] 说明性的环氧化合物可以是由下式表示的含缩水甘油基的化合物:



其中:a是1、2、3、4或5;X"是烷基、F、Cl、Br或I;且R^{30}是烷基、芳基或环基(cyclyl)。在一些实施方案中,X"是甲基、乙基、F、Cl、Br或I。

[0049] 环氧化合物的具体实例可以包括但不限于环氧氟丙烷、环氧氯丙烷、环氧溴丙烷、六氟环氧丙烷、1,2-环氧-4-氟丁烷、1-(2,3-环氧丙基)-4-氟苯、1-(3,4-环氧丁基)-2-氟苯、环氧丙基)-4-氯苯、1-(3,4-环氧丁基)-3-氯苯等。卤代脂环族环氧化合物的具体实例包括4-氟-1,2-环已烯氧化物、6-氯-2,3-环氧双环[2,2,1]庚烷等。卤代芳族环氧化合物的具体实例可以包括4-氟苯乙烯氧化物、1-(1,2-环氧丙基)-3-三氟苯等。

[0050] 在一些实施方案中,该反应混合物可包括有机磷化合物。在一些实施方案中,有机

磷化合物由下式表示： 其中：R^{58}、R^{59}和R^{60}各自独立地为C_1-C_{10}烷基。说明性有机磷化合物可以包括但不限于磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯和亚磷酸三苯酯。

[0051] 该均相溶液还可任选含有有机硅化合物作为表面活性剂。有机硅化合物可以含有具有至少一个氢配体(烃基)的硅。烃基的一般实例包括烷基、环烷基、(环烷基)亚甲基、烯基、芳族基团等。

[0052] 在一个实施方案中,有机硅化合物表示为式(IV)：

[0053] $R_nSi(OR')_{4-n}$ (IV)。

[0054] 在式(IV)中,每个R和R'独立地表示烃基团,并且n为0≤n≤4。在另一些实施方案中,有机硅烷是硅烷或聚硅氧烷。

[0055] 式(IV)的有机硅化合物的具体实例包括但不限于三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、叔丁基甲基二甲氧基硅烷、叔丁基甲基二乙氧基硅烷、叔戊基甲基二乙氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、双-邻甲苯基二甲氧基硅烷、双-间甲苯基二甲氧基硅烷、双-对甲苯基二甲氧基硅烷、双-对甲苯基二乙氧基硅烷、双乙苯基二甲氧基硅烷、二环已基二甲氧基硅烷、环已基甲基二甲氧基硅烷、环已基甲基二乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、癸基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、γ-氯丙基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、叔丁基三乙氧基硅烷、正丁基三乙氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、氯代三乙氧基硅烷、乙基三异丙氧基硅烷、乙烯基三丁氧基硅烷、环已基三甲氧基硅烷、环已基三乙氧基硅烷,2-降冰片烷三甲氧基硅烷、2-降冰片烷三乙氧基硅烷、2-降冰片烷甲基二甲氧基硅烷、硅酸乙酯、硅酸丁酯、三甲基苯氧基硅烷和甲基三烯丙氧基硅烷。

[0056] 在另一实施方案中,有机硅化合物由式(V)表示：

[0057] $SiRR'_m(OR'')_{3-m}$(V)。

[0058] 在式(V)中,0≤m＜3,如0<m<2;且R独立地表示环烃或取代的环烃基。基团R的具体实例包括但不限于环丙基;环丁基;环戊基;2-甲基环戊基;3-甲基环戊基;2-乙基环戊基;3-丙基环戊基;3-异丙基环戊基;3-丁基环戊基;3-叔丁基环戊基;2,2-二甲基环戊基;2,3-二甲基环戊基;2,5-二甲基环戊基;2,2,5-三甲基环戊基;2,3,4,5-四甲基环戊基;2,2,5,5-四甲基环戊基;1-环戊基丙基;1-甲基-1-环戊基乙基;环戊烯基;2-环戊烯基;3-环戊烯基;2-甲基-1-环戊烯基;2-甲基-3-环戊烯基;3-甲基-3-环戊烯基;2-乙基-3-环戊烯基;2,2-二甲基-3-环戊烯基;2,5-二甲基-3-环戊烯基;2,3,4,5-四甲基-3-环戊烯基;2,2,5,5-四甲基-3-环戊烯基;1,3-环戊二烯基;2,4-环戊二烯基;1,4-环戊二烯基;2-甲基-1,3-环戊二烯基;2-甲基-2,4-环戊二烯基;3-甲基-2,4-环戊二烯基;2-乙基-2,4-环戊二烯基;2,

2-二甲基-2,4-环戊二烯基;2,3-二甲基-2,4-环戊二烯基;2,5-二甲基-2,4-环戊二烯基;2,3,4,5-四甲基-2,4-环戊二烯基;茚基;2-甲基茚基;2-乙基茚基;2-茚基;1-甲基-2-茚基;1,3-二甲基-2-茚基;茚满基;2-甲基茚满基;2-茚满基;1,3-二甲基-2-茚满基;4,5,6,7-四氢茚基;4,5,6,7-四氢-2-茚基;4,5,6,7-四氢-1-甲基-2-茚基;4,5,6,7-四氢-1,3-二甲基-2-茚基;芴基;环己基;甲基环己基;乙基环己基;丙基环己基;异丙基环己基;正丁基环己基;叔丁基环己基;二甲基环己基;和三甲基环己基。

[0059] 在式(V)中,R'和R"相同或不同,各自代表烃。R'和R"的实例是具有3个以上碳原子的烷基、环烷基、芳基和芳烷基。此外,R和R'可以通过烷基等桥接。有机硅化合物的一般实例是式(V)的那些,其中R是环戊基,R'是烷基如甲基或环戊基,且R"是烷基,特别是甲基或乙基。

[0060] 式(V)的有机硅化合物的具体实例包括但不限于三烷氧基硅烷如环丙基三甲氧基硅烷、环丁基三甲氧基硅烷、环戊基三甲氧基硅烷、2-甲基环戊基三甲氧基硅烷、2,3-二甲基环戊基三甲氧基硅烷、2,5-二甲基环戊基三甲氧基硅烷、环戊基三乙氧基硅烷、环戊烯基三甲氧基硅烷、3-环戊烯基三甲氧基硅烷、2,4-环戊二烯基三甲氧基硅烷、茚基三甲氧基硅烷和芴基三甲氧基硅烷;二烷氧基硅烷如二环戊基二甲氧基硅烷、双(2-甲基环戊基)二甲氧基硅烷、双(3-叔丁基环戊基)二甲氧基硅烷、双(2,3-二甲基环戊基)二甲氧基硅烷、双(2,5-二甲基环戊基)二甲氧基硅烷、二环戊基二乙氧基硅烷、二环丁基二乙氧基硅烷、环丙基环丁基二乙氧基硅烷、二环戊烯基二甲氧基硅烷、二(3-环戊烯基)二甲氧基硅烷、双(2,5-二甲基-3-环戊烯基)二甲氧基硅烷、二-2,4-环戊二烯基)二甲氧基硅烷、双(2,5-二甲基-2,4-环戊二烯基)二甲氧基硅烷、双(1-甲基-1-环戊基乙基)二甲氧基硅烷、环戊基环戊烯基二甲氧基硅烷、环戊基环戊二烯基二甲氧基硅烷、二茚基二甲氧基硅烷、双(1,3-二甲基-2-茚基)二甲氧基硅烷、环戊二烯基茚基二甲氧基硅烷、二芴基二甲氧基硅烷、环戊基芴基二甲氧基硅烷和茚基芴基二甲氧基硅烷;单烷氧基硅烷如三环戊基甲氧基硅烷、三环戊烯基甲氧基硅烷、三环戊二烯基甲氧基硅烷、三环戊基乙氧基硅烷、二环戊基甲基甲氧基硅烷、二环戊基乙基甲氧基硅烷、二环戊基甲基乙氧基硅烷、环戊基二甲基甲氧基硅烷、环戊基二乙基甲氧基硅烷、环戊基二甲基乙氧基硅烷、双(2,5-二甲基环戊基)环戊基甲氧基硅烷、二环戊基环戊烯基甲氧基硅烷、二环戊基环戊二烯基甲氧基硅烷和二茚基环戊基甲氧基硅烷;和亚乙基双-环戊基二甲氧基硅烷。

[0061] 关于形成均相溶液的溶剂,合适的溶剂包括但不限于烃或卤代烃溶剂。在一些实施方案中,烃溶剂是芳族或脂族烃。在进一步的实施方案中,烃溶剂选自甲苯、乙苯、戊烷、己烷和庚烷。在具体实施方案中,溶剂进一步包含硅氧烷溶剂。在进一步的具体实施方案中,硅氧烷溶剂是二甲基聚硅氧烷。

[0062] 为了充分溶解镁化合物,可以向溶剂混合物中加入惰性稀释剂。惰性稀释剂通常可以是芳族烃或烷烃,只要其可以促进镁化合物的溶解即可。芳族烃的实例包括但不限于苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、三氯苯、氯甲苯及其衍生物。烷烃的实例包括具有大约3至大约30个碳的直链、支链或环状烷烃,如丁烷、戊烷、己烷、环己烷、庚烷等。这些惰性稀释剂可以单独使用或组合使用。

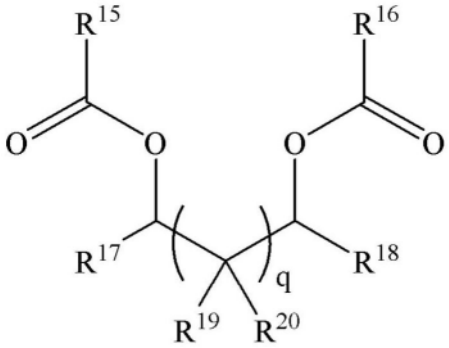
[0063] 在一些实施方案中,在该方法中使用的钛化合物相同或不同,并由下式表示:$Ti(OR)_gX_{4-g}$;其中:每个R独立地为C_1-C_{20}烷基、C_3-C_{20}环烷基或C_6-C_{30}芳基;X是Br、Cl或I;并且g

是0、1、2、3或4。基于固体催化剂组分的总固体重量计,钛以1重量%至大约6重量%存在。优选的钛化合物是$TiCl_4$。

[0064] 在一些实施方案中,在添加第一钛化合物的过程中在-35℃至30℃的温度下进行处理,并且其中添加完成后的温度为30℃至150℃。

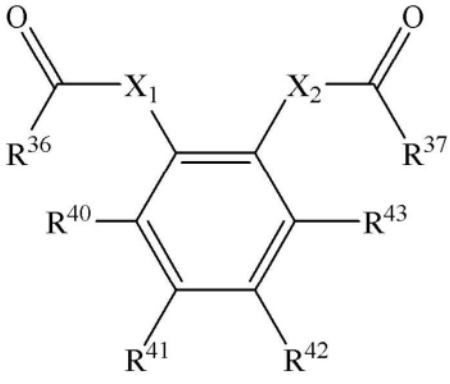
[0065] 在一些实施方案中,在该方法中形成的固体催化剂组分具有大约3微米至大约100微米的粒度(基于50体积%计)。在一些实施方案中,固体催化剂组分含有至少一种附加的内给电子体。

[0066] 在一些实施方案中,非邻苯二甲酸酯内给电子体表示为下式的化合物:

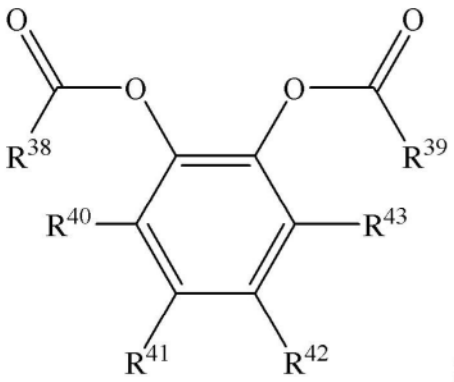
[0067] 

[0068] 在该式中,R^{15}至R^{20}中的每一个独立地是H、杂原子、烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、杂环基、杂环基烷基、杂芳基、或杂芳基烷基;并且q是0至12的整数。在一些实施方案中,R^{15}至R^{20}中的每一个独立地为F、Cl、Br、I、NR_2^{46}、SiR^{80}_3、烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、杂环基、杂环基烷基、杂芳基、或杂芳基烷基;q是0至12的整数,并且每个R^{46}独立地选自H、C_1-C_{20}烷基、C_6-C_{20}芳基或烷基芳基。每个R^{80}独立地为烷基、环烷基、烷氧基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、杂环基、杂环基烷基、杂芳基、或杂芳基烷基。

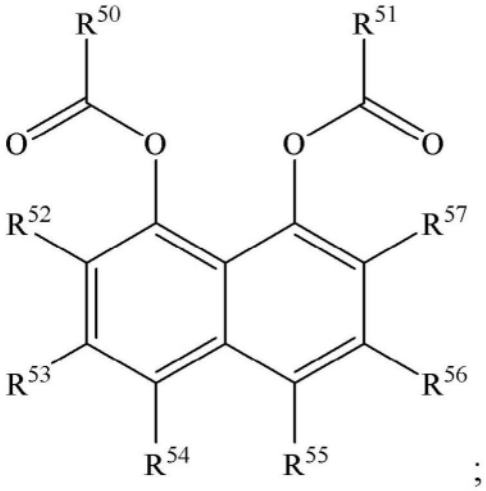
[0069] 在一些实施方案中,非邻苯二甲酸酯内给电子体由下式之一表示:

[0070] ;

[0071] 其中R^{40}-R^{43}各自独立地选自H、杂原子、烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、烷基芳基、或-OR^{44};其中R^{44}是C_1-C_{20}烷基、C_6-C_{20}芳基、C_6-C_{20}芳烷基或C_6-C_{20}烷基芳基;R^{36}和R^{37}各自独立地选自F、Cl、Br、I、烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、烷基芳基、-OR^{45}、或-NR_2^{46};R^{45}是C_1-C_{20}烷基、C_6-C_{20}芳基或烷基芳基;每个R^{46}独立地选自H、C_1-C_{20}烷基、C_6-C_{20}芳基或烷基芳基;X_1和X_2各自为O、S或NR^{47};且R^{47}是H、C_1-C_{20}烷基、C_6-C_{20}芳基、C_6-C_{20}芳烷基;或

[0072] 

[0073] 其中:R^{38}、R^{39}、R^{40}、R^{41}、R^{42}和R^{43}各自独立地为H、杂原子、烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基、烷基芳基、杂环基、杂环基烷基、杂芳基、或杂芳基烷基;或

[0074] 

[0075] 其中:R^{50}至R^{57}中的每一个各自独立地为H、杂原子、烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、杂环基、杂环基烷基、杂芳基、或杂芳基烷基。

[0076] 在一些实施方案中,R^{40}-R^{43}各自独立地选自H、F、Cl、Br、I、杂原子、NR_2^{46}、烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、烷基芳基、或-OR^{44};并且每个R^{46}独立地选自H、C_1-C_{20}烷基、C_6-C_{20}芳基或烷基芳基。在一些实施方案中,R^{38}、R^{39}、R^{40}、R^{41}、R^{42}和R^{43}各自独立地为H、F、Cl、Br、I、杂原子、NR_2^{46}、烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基、烷基芳基、杂环基、杂环基烷基、杂芳基、或杂芳基烷基;并且每个R^{46}独立地选自H、C_1-C_{20}烷基、C_6-C_{20}芳基或烷基芳基。在一些实施方案中,R^{50}至R^{57}中的每一个各自独立地为H、F、Cl、Br、I、NR_2^{46}、SiR^{80}_3、烷基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、杂环基、杂环基烷基、杂芳基、或杂芳基烷基;并且每个R^{46}独立地选自H、C_1-C_{20}烷基、C_6-C_{20}芳基或烷基芳基,并且每个R^{80}独立地为烷基、烷氧基、环烷基、环烷基烷基、芳基、芳烷基、杂环基、杂环基烷基、杂芳基、或杂芳基烷基。

[0077] 其它给电子体的实例包括含氧给电子体如有机酸酯。具体实例包括但不限于乙基丙二酸二乙酯、丙基丙二酸二乙酯、异丙基丙二酸二乙酯、丁基丙二酸二乙酯、1,2-环己烷二甲酸二乙酯、1,2-环己烷二甲酸二-2-乙基己酯、1,2-环己烷二甲酸二-2-异壬酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸辛酯、苯甲酸环己酯、苯甲酸苯酯、苯甲酸苄酯、甲苯甲酸甲酯、甲苯甲酸乙酯、甲苯甲酸戊酯、乙基苯甲酸乙酯、茴香酸甲酯、茴香酸乙酯、乙氧基苯甲酸乙酯、琥珀酸二乙酯、琥珀酸二丙酯、琥珀酸二异丙酯、琥珀酸二丁酯、琥珀酸二异丁酯、琥珀酸二辛酯、琥珀酸二异壬酯和二醚化合物,如9,9-双(甲氧基甲

基)氟、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷。

[0078] 在一个实施方案中,当形成固体催化剂组分时,可以使用表面活性剂。表面活性剂可有助于固体催化剂组分和催化剂体系的许多有益性质。表面改性剂的一般实例包括聚合物表面活性剂,如聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸烷基酯或可稳定和乳化的任何其它表面活性剂。表面活性剂是本领域已知的,并且许多表面活性剂描述在McCutcheon的"Volume I:Emulsifiers and Detergents",2001,北美版,由Manufacturing Confectioner Publishing Co.,Glen Rock,N.J.出版,特别是第1至233页,其描述了许多表面活性剂,并且在这方面的公开内容经此引用并入本文。聚甲基丙烯酸烷基酯是可含有一种或多种甲基丙烯酸酯单体,如至少两种不同的甲基丙烯酸酯单体、至少三种不同的甲基丙烯酸酯单体等的聚合物。此外,丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯聚合物可含有除丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体之外的单体,只要该聚合物表面活性剂含有至少大约40重量%的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体即可。

[0079] 可以使用已知的聚合技术聚合成聚合物表面活性剂的单体的实例包括以下的一种或多种:丙烯酸酯;丙烯酸叔丁酯;丙烯酸正己酯;甲基丙烯酸酯;甲基丙烯酸甲酯;甲基丙烯酸乙酯;甲基丙烯酸丙酯;甲基丙烯酸异丙酯;甲基丙烯酸正丁酯;甲基丙烯酸叔丁酯;甲基丙烯酸异丁酯;甲基丙烯酸戊酯;甲基丙烯酸异戊酯;甲基丙烯酸正己酯;甲基丙烯酸异癸酯;甲基丙烯酸月桂酯;甲基丙烯酸硬脂酯;丙烯酸异辛酯;丙烯酸月桂酯;丙烯酸硬脂酯;丙烯酸环己酯;甲基丙烯酸环己酯;丙烯酸甲氧基乙酯;丙烯酸异苄酯;丙烯酸异癸酯;丙烯酸正十二烷基酯;丙烯酸苄酯;丙烯酸异冰片酯;丙烯酸异冰片酯;甲基丙烯酸异冰片酯;丙烯酸2-羟乙酯;丙烯酸2-羟丙酯;丙烯酸2-甲氧基乙酯;丙烯酸2-甲氧基丁酯;丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯;丙烯酸2-苯氧基乙酯;丙烯酸四氢糠酯;丙烯酸2-(2-苯氧基乙氧基)乙酯;甲氧基化三丙二醇单丙烯酸酯;1,6-己二醇二丙烯酸酯;乙二醇二甲基丙烯酸酯;二乙二醇二甲基丙烯酸酯;三乙二醇二甲基丙烯酸酯;聚乙二醇二甲基丙烯酸酯;丁二醇二甲基丙烯酸酯;三羟甲基丙烷-3-乙氧基化物三丙烯酸酯;1,4-丁二醇二丙烯酸酯;1,9-壬二醇二丙烯酸酯;新戊二醇二丙烯酸酯;三丙二醇二丙烯酸酯;四乙二醇二丙烯酸酯;七丙二醇二丙烯酸酯;三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;季戊四醇三丙烯酸酯;三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯;三丙二醇二丙烯酸酯;季戊四醇四丙烯酸酯;丙氧基三丙烯酸甘油酯;三(丙烯酰氧基乙基)磷酸酯;1-丙烯酰氧基-3-甲基丙烯酰氧基甘油;2-甲基丙烯酰氧基-N-乙基吗啉;和甲基丙烯酸烯丙酯等。

[0080] 在某些实施方案中,表面改性剂选自聚((C$_1$-C$_6$)烷基)丙烯酸酯、聚((C$_1$-C$_6$)烷基)甲基丙烯酸酯和聚((C$_1$-C$_6$)烷基)丙烯酸酯和聚((C$_1$-C$_6$)烷基)甲基丙烯酸酯的共聚物。在实施方案中,表面改性剂对含卤化物的镁化合物的比率为1:10至2:1重量%或1:5至1:1重量%。市售的聚合物表面活性剂的实例包括可以以商品名VISCOPLEX®获自RohMax Additives,GmbH的那些,包括具有产品名称1-254、1-256的那些以及以商品名CARBOPOL®和PEMULEN®获自Noveon/Lubrizol的那些。

[0081] 在另一方面,提供了一种用于烯烃聚合的催化剂体系,该催化剂体系包括通过本文所述的方法生产的固体催化剂组分、有机铝化合物和任选的有机硅化合物或包含氧或氮原子的有机外给体化合物。

[0082] 在一些实施方案中,有机铝化合物是烷基铝化合物。在一些实施例中,烷基铝化合物是三烷基铝化合物。在一些实施方案中,三烷基铝化合物包括三乙基铝、三异丁基铝或三正辛基铝。有机铝化合物的说明性实例包括但不限于三烷基铝,如三乙基铝、三丁基铝和三己基铝;三烯基铝,如三异戊二烯基铝;二烷基卤化铝,如二乙基氯化铝、二丁基氯化铝和二乙基溴化铝;烷基铝倍半卤化物,如倍半氯化乙基铝、倍半氯化丁基铝和倍半溴化乙基铝;烷基铝二卤化物,如二氯化乙基铝、二氯化丙基铝和二溴化丁基铝;二烷基氢化铝如二乙基氢化铝和二丁基氢化铝;和其它部分氢化的烷基铝,如乙基二氢化铝和丙基二氢化铝。

[0083] 有机铝化合物可以以铝对钛(来自固体预催化剂组分)的摩尔比为大约5至大约1,000的量用于该催化剂体系。在另一实施方案中,催化剂体系中铝对钛的摩尔比可以为大约10至大约700。在又一实施方案中,催化剂体系中铝对钛的摩尔比可以为大约25至大约400。

[0084] 除了在添加钛沉淀催化剂之后加入的固体催化剂组分之外,该催化剂体系可以含有至少一种有机硅化合物。该有机硅化合物有时被称为外给电子体,并且其可以是如上所述的有机硅化合物的任一种。

[0085] 有机硅化合物,当用作外给电子体(充当用于烯烃聚合的齐格勒-纳塔催化剂体系的一种组分)时,有助于获得具有可控分子量分布和可控结晶度的聚合物(其至少一部分是聚烯烃)的能力并同时保持催化活性方面的高性能。

[0086] 有机硅化合物可以以使得有机铝化合物对有机硅化合物的摩尔比为大约2至大约90的量在催化剂体系中用作外给体。在另一实施方案中,有机铝化合物对有机硅化合物的摩尔比为大约5至大约70。在又一实施方案中,有机铝化合物对有机硅化合物的摩尔比为大约7至大约35。

[0087] 在另一方面,提供了一种聚合或共聚烯烃单体的方法,该方法包括在有机铝化合物和至少一种选择性控制剂存在下,使烯烃单体与本文所述的催化剂组分接触,以形成聚烯烃聚合物,所述选择性控制剂包含单独或与活性限制剂组合的硅烷化合物。

[0088] 在一些实施方案中,聚合或共聚在至少一种选择性控制剂存在下发生,所述选择性控制剂包含单独或与活性限制剂组合的硅烷化合物。

[0089] 不受理论的束缚,据信使用给电子体化合物有助于所得催化剂的改进的性能特征,如高/改进的催化剂活性、高/改进的氢响应、生产具有通过聚合物分馏值和^{13}C NMR分析测得的所需/可控结晶度以及通过熔体流动指数和高温尺寸排阻色谱法(HSEC)测得的所需/可控分子量的聚烯烃的能力等。

[0090] 烯烃的聚合可以在上述催化剂体系的存在下进行。一般而言,烯烃与上述催化剂体系在合适的条件下接触以形成所需聚合物产物。在一个实施方案中,在主要聚合之前进行下述初步聚合。在另一实施方案中,在没有初步聚合的情况下进行聚合。在又一实施方案中,使用至少两个聚合区进行共聚物的形成。

[0091] 通过参考以下实施例将更容易理解由此大体描述的本发明,所述实施例以举例说明的方式提供且并非意在限制本发明。

[0092] 实施例

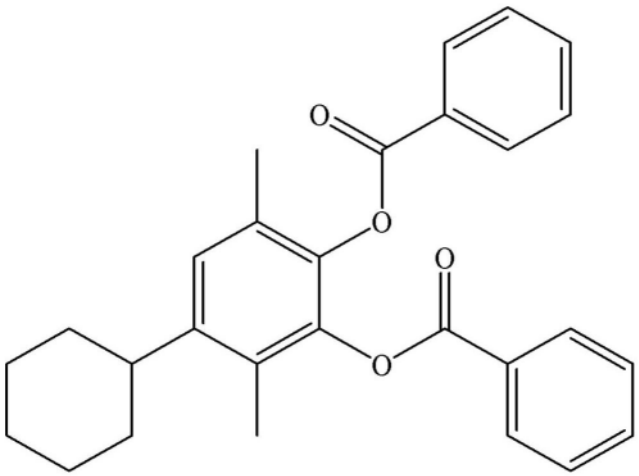
[0093] 一般催化剂制备。通常,本文所述的催化剂组分制备方法包括在60℃下将$MgCl_2$溶解在环氧氯丙烷(ECH)、磷酸三丁酯(TBP)和甲苯的混合物中以形成均相溶液。在室温下将内给体(其也是表面活性化合物和结构导向分子)添加到该均相溶液中。随后将混合物冷却

至-25℃,并加入$TiCl_4$。在$TiCl_4$添加完成后,将反应混合物加热至85-110℃。用甲苯洗涤固体以形成催化剂组分。该催化剂组分含有钛、镁和内给体。

[0094] 一般聚合方法。当在丙烯聚合方法中使用实施例的催化剂时,以下是典型的。将反应器冷却至30-35℃,并将助催化剂(1.5ml的25重量%的三乙基铝(“TEAl”))、硅烷(即环己基甲基二甲氧基硅烷;1ml)、H_2(10标准升(“SL”))和液体丙烯(1500ml)以所述顺序添加到反应器中。然后在加压氮气下将催化剂组分(5-10mg)以矿物油浆料形式装载到反应器中。随后在70℃下进行聚合1小时。聚合后,将反应器冷却至22℃,排气至大气压,收集聚合物。

[0095] 实施例1.3.3g的$MgCl_2$、30g的甲苯、9.1g的TBP、3.55g的ECH装入反应器中。将混合物加热至60℃并在600RPM搅拌速度下保持8小时以形成均相溶液。将混合物冷却至25℃,并将28克甲苯和在5g甲苯中的1.125g的ID1添加到反应器中。将反应器冷却至-25℃,并将65.4克的$TiCl_4$添加到反应器中。搅拌设定至250RPM,并经2小时将温度升高至35℃,随后在搅拌下在该温度下保持30分钟。随后将反应加热至85℃并保持30分钟。过滤反应混合物,收集固体,用已烷洗涤三次并干燥。如本实施例中所用,ID1是4-环已基-3,6-二甲基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯:

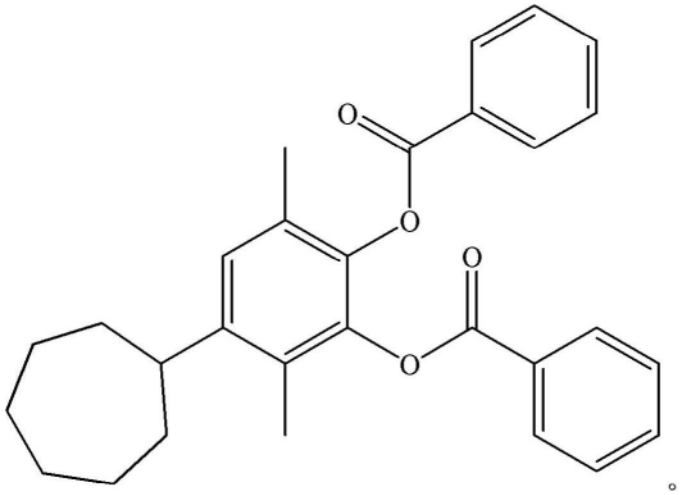
[0096]



[0097] 催化剂组分显示出高催化剂活性(CE=64.2kg/g)和高堆积密度(“BD”)转化率(0.429g/cc)。

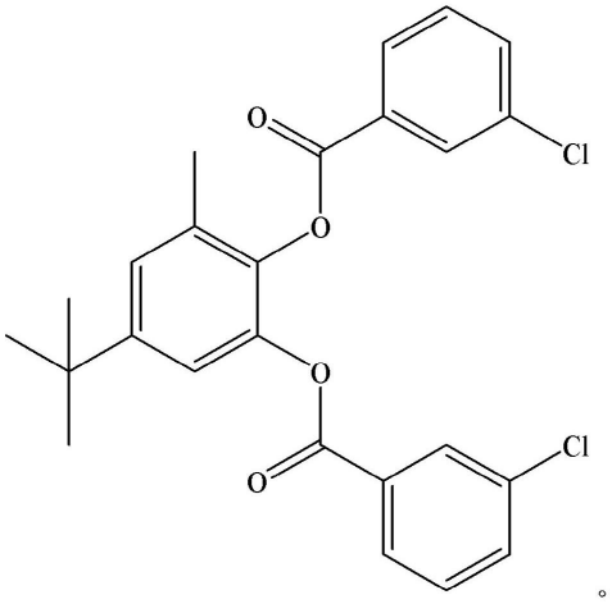
[0098] 实施例2.重复实施例1,不同之处在于将催化剂组分用65mL的10%$TiCl_4$在105℃下处理1小时并在110℃下处理30分钟(3x)。该处理的结果是催化剂组分活性提高至78.6kg/g。

[0099] 实施例3.将3.3g的$MgCl_2$、30g的甲苯、9.1g的TBP和3.55g的ECH装入反应器中。将混合物在600RPM搅拌速度下在60℃下加热8小时。将混合物冷却至25℃,随后将甲苯(22g)和ID2(1.125g在5g的甲苯中)添加到反应器中。随后将反应冷却至-25℃,并在600RPM的搅拌速度下将$TiCl_4$(65.4g)添加到反应器中。反应混合物随后以250rpm的搅拌速度经2小时加热至35℃,其中将其在该温度下保持30分钟,接着加热至85℃并保持该温度30分钟。通过过滤收集固体沉淀物并用甲苯(50ml)洗涤三次。将固体沉淀物用65mL在甲苯中的10%$TiCl_4$在105℃下处理1小时,并用65mL在甲苯中的10%$TiCl_4$在110℃下处理30分钟(三次)。将最终固体用已烷洗涤(三次)并干燥。在该实施例中,ID2是4-环庚基-3,6-二甲基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯:

[0100] 

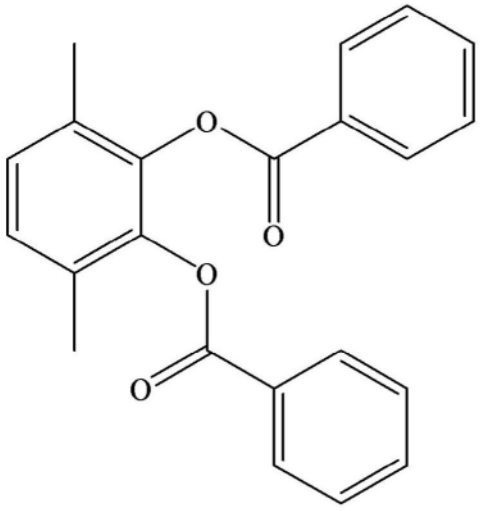
[0101] 在该实施例中使用的催化剂组分表现出平均粒度(62.8微米)、高活性(103.6kg/g)和高氢响应(在35SL下MFR＝655.6g/10min)。

[0102] 实施例4.重复实施例3,不同之处在于使用ID3,并且将固体沉淀物用在甲苯中的10％$TiCl_4$在110℃下处理1小时。ID3是1,1'-[5-(1,1-二甲基乙基)-3-甲基-1,2-亚苯基]双(3-氯苯甲酸酯):

[0103] 

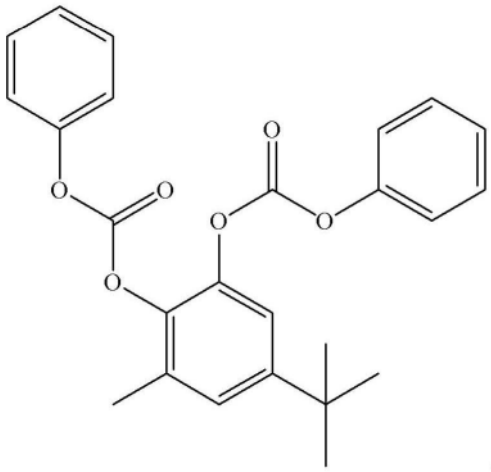
[0104] 催化剂组分表现出大约10.8微米的平均粒度。

[0105] 实施例5.使用ID4——3,6-二甲基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯一一重复实施例4:

[0106] 

[0107] 催化剂组分表现出21微米的平均粒度,并且该催化剂组分产生在35SL下具有342g/10min的高熔体流动速率(MFR)的聚丙烯(PP)。

[0108] 实施例6.重复实施例4,不同之处在于使用ID5。产生的催化剂组分粒子平均为16.9微米,并且该催化剂组分产生具有高MFR(35SL下582.7g/10min)的PP。ID5是5-(叔丁基)-3-甲基-1,2-亚苯基二苯基双(碳酸酯):

[0109] 

[0110] 以下实施例7和8描述了用ID 1和聚丙烯酸酯化合物(Viscoplex®-154)制备催化剂组分。在$TiCl_4$添加之前在反应混合物中添加聚丙烯酸酯化合物导致催化剂组分的粒度降低和制得的催化剂的立构规整度提高。实施例8结合了采用$TiCl_4$/甲苯(10体积%)的催化剂组分的附加处理,这与实施例7相比导致提高了催化剂活性和催化剂立构规整度。

[0111] 实施例7.重复实施例1,不同之处在于在添加ID1之后添加0.5g的Viscoplex-126。该催化剂表现出52.6kg/g的活性并产生XS=3.39%的PP。

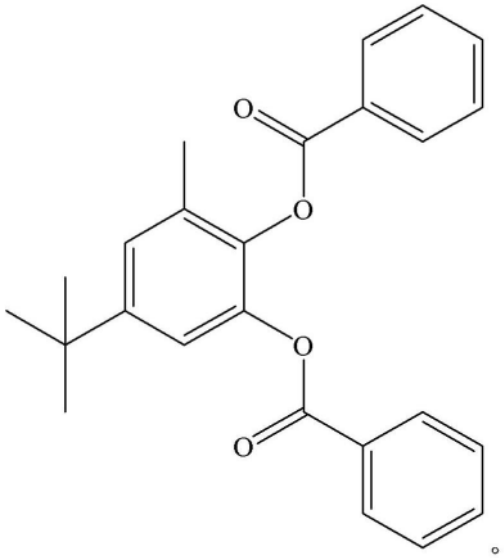
[0112] 实施例8.重复实施例2,不同之处在于在添加ID1之后添加0.5g的Viscoplex-126。该催化剂表现出77.6kg/g的活性并产生XS=2.66%的PP。

[0113] 实施例9.重复实施例8,不同之处在于在添加$TiCl_4$之前将1.25g的ID1和0.25g的Viscoplex-126添加到反应混合物中,并且在105℃下在$TiCl_4$/甲苯处理过程中添加0.5g的ID1。

[0114] 这描述了采用两种内给体ID1布置的催化剂组分制备:(1)在沉淀物形成之前在反

应混合物中加入ID1和(2)在沉淀物形成之后加入ID1。结果显示了提高的催化剂活性、催化剂立构规整度和聚合物形态(堆积密度)。

[0115] 实施例10.将3.3g的$MgCl_2$、0.25g的$Al(O\text{-}iPr)_3$、20g的甲苯、9.1g的TBP、1.0g的Sylthern™(聚二甲基硅氧烷,"PDMS")和3.55g的ECH装入反应器中。将混合物加热至60℃并在600RPM搅拌速度下保持8小时,接着冷却至25℃。随后,将27g的甲苯、在3g甲苯中的1.5g的TEOS和2.66g的ID6(24%溶液)添加到反应器中。将反应器冷却至-25℃,并向反应器中加入65.4g的$TiCl_4$。搅拌设定为300RPM。反应混合物经2小时加热至35℃,随后在搅拌下在该温度下保持30分钟。随后将反应进一步加热至85℃并保持30分钟。沉淀固体产物,并在滗析上清液后,加入50mL的甲苯。在400RPM下将反应器加热至40℃并加入2.66g的ID6(24%溶液)。反应器进一步加热至105℃并保持1小时,随后令其沉降并滗析。将固体在105℃下用65mL的10%$TiCl_4$处理,并在110℃下用65mL的10%$TiCl_4$处理1小时。收集最终固体并用已烷洗涤,然后干燥。ID6是(1,1'-[5-(1,1-二甲基乙基)-3-甲基-1,2-亚苯基]二苯甲酸酯):

[0116] 

[0117] 在沉淀之前和沉淀完成之后加入内给体。该催化剂表现出高活性(91.2kg/g)并产生具有高堆积密度(0.443g/cc)的PP。

[0118] 实施例11.重复实施例10,不同之处在于在添加$TiCl_4$之前添加内给体ID1(0.791g)、TEOS(0.500g)和Viscoplex®-261(0.500g)。

[0119] 实施例12.在105和110℃下在未经$TiCl_4$/甲苯处理的情况下重复实施例11。

[0120] 实施例13.重复实施例10,不同之处在于使用ID1(1.00g)和TEOS(0.750g),而未经在105和110℃下的沉淀物处理。

[0121] 实施例14(对比).在沉淀步骤中不添加内给体ID2的情况下重复实施例2。相反,在10%$TiCl_4$/甲苯处理过程中将内给体(ID6,0.66g)添加到固体载体中。该对比例说明了在沉淀步骤中不添加内给体的情况下制备催化剂组分。相应的催化剂产生具有不规则形态和低堆积密度(0.237g/cc)的PP粒子。参见图4。

[0122] 实施例15(对比).重复对比例1,不同之处在于将邻苯二甲酸酐(PA,0.60g)添加到均相溶液中。该对比例说明了用PA作为表面活性剂制备催化剂组分。该催化剂组分含有邻苯二甲酸酯杂质二异丙基氯邻苯二甲酸酯(DICPP)(1.23%)、邻苯二甲酰氯(PhCl)(0.35%)。

[0123] 实施例16.测试.固体催化剂组分或固体沉淀物可用于乙烯聚合过程。表1显示了用来自实施例10-13的固体沉淀物产生的催化剂活性和聚乙烯性质。聚合在1加仑反应器中在已烷中进行。将反应器在100℃下在氮气下吹扫1小时。在室温下,将0.6mL在庚烷中25重量%的三乙基铝(TEAL)添加到反应器中。随后加入1500ml的已烷,并将10mg的上面制备的催化剂添加到反应器中。将反应器用H_2(6SL或30SL)加压,随后用乙烯装载116psig。将反应器加热至80℃并在80℃下保持2小时。在保持结束时,将反应器排气并回收聚合物。

[0124] 表1.乙烯聚合数据(实施例16)

[0125]

催化剂	H_2 (#,SL)	CE, kg/g	B/D, g/cc	MI	MI10	HLMI	RATIO	D50, μ	跨度
11	6	19.4	0.259	0.845	7.820	29.253	34.619	319	0.550
11	30	13.2	0.196	32.780	299.612	433.838	13.235	290	0.593
12	6	23.8	0.232	1.573	14.774	56.139	35.689	391	0.694
12	30	30.3	0.246	47.404	431.537	448.798	9.468	374	0.985
10	6	19.0	0.282	1.135	11.537	44.670	39.357	241	1.060
10	30	4.6	0.250	21.715	186.999	416.618	19.186	248	0.808
13	6	27.5	0.195	1.041	12.313	47.034	45.182	834	0.785
13	30	22.3	0.172	40.693	363.146	457.635	11.246	599	1.104

[0126] 实施例1-6说明了采用不同内给体的催化剂组分制备和在丙烯聚合中的催化剂行为。该实施例显示了内给体对催化剂形态(催化剂粒度)和催化剂性能(表2;催化剂活性、催化剂立构规整度和氢响应)的影响。

[0127]

表 2. 用不同内给体制备的催化剂组分的表征和本体丙烯聚合数据

实施例	内给体，(ID wt/$MgCl_2$ wt)	D50, μ	跨度	Ti%	Mg %	D%	CE kg/g	MFR, g/10 min	XS,%	BD, g/cc	PP D50, μ	PP 跨度
1	ID 1 (0.34)	N/A	N/A	4.56	14.21	18.0	64.2	2.88	3.65	0.429	924	0.621
2	ID 1 (0.34)	18.0	0.834	5.59	14.32	20.3	78.6	1.74	4.48	0.373	1165	1.000
3	ID 1 (0.34)	62.8	0.729	6.63	14.67	15.7	103.6	9.5 (655.6*)	4.03	0.348	2728	0.880
4	ID 2 (0.34)	10.8	0.835	6.10	13.42	10.3	76.2	6.5	5.01	0.380	560	1.272
5	ID 3 (0.34)	21.4	0.866	6.98	12.89	6.3	45.2	28.6 (342.0*)	5.22	0.309	862	0.823
6	ID 4 (0.34)	16.9	0.721	3.90	16.07		38.3	33.2 (582.7*)	2.37	0.400	602	1.312

*采用 H_2=35 SL 的聚合下的 MFR

[0128]

表 3. 用内给体和其它添加剂制备的催化剂组分的表征和本体丙烯聚合数据

实施例	内给体, (ID/$MgCl_2$ wt)	其它添加剂 (wt/$MgCl_2$)	D50, μ	跨度	Ti%	Mg %	D%	CE kg/g	MFR, g/10 min	XS,%	BD, g/cc	PP D50, μ	PP 跨度
7	ID 1 (0.34)	Viscoplex (0.15)	n/a	n/a	4.30	13.06	18.6	52.6	2.25	3.39	0.389	504	2.100
8	ID 1 (0.34)	Viscoplex (0.15)	8.5	0.920			19.2	77.6	1.32	2.66	0.385	1153	1.00
9	ID 1 (0.38 +0.15)	Viscoplex (0.07)	11.7	0.662	3.24	13.27	23.7	82.4	0.98	1.91	0.448	549	0.812
10	ID 6 (0.19+ 0.19)	Sylterm (0.07) , TEOS (0.45)	8.9	0.982	3.94	15.76	17.1	91.2	0.25	1.9	0.443	495	1.204
11	ID 1 (0.24)	Sylterm (0.30), TEOS (0.15), Viscoplex (0.15)	10.9	0.834	6.50	13.54	12.2	68.0	2.71	4.48	N/A	N/A	N/A
14 (对比)	ID6		7.12	1,356	2.82	18.48	7.41	51.4	2.86	4.07	0.237	1393	1,057
15 (对比)	ID 6	PA	14.0	1.067	2.28	19.29	9.26	65.7	2.86	0.20	0.417	486	1.749

[0129] 缩写和定义

[0130] “D_{10}”表示粒子的尺寸(直径),其中10%的粒子小于该尺寸,“D_{50}”表示粒子的尺

寸,其中50%的粒子小于该尺寸,“D_{90}”表示粒子的尺寸,其中90%的粒子小于该尺寸。

[0131] “跨度”表示粒子的粒度分布。该值可以根据下式计算:

[0132] 跨度=$(D_{90}-D_{10})/D_{50}$.

[0133] 在任何D或跨度值之前的“PP”表示使用所示催化剂制备的聚丙烯的D值或跨度值。

[0134] “BD”是堆积密度的缩写,以g/ml为单位报告。

[0135] “CE”是催化剂效率的缩写,并以聚合1小时过程中每克催化剂的聚合物千克数(kg/g)为单位报告。

[0136] “MFR”是熔体流动速率的缩写,以g/10min为单位报告(除非另行说明)。MFR根据ASTM标准D1238.T测得。

[0137] SYLTHERM®是可购自Dow Chemical的聚二甲基硅氧烷(PDMS)的商品名。

[0138] VISCOPLEX®是可购自Evonik的聚甲基丙烯酸烷基酯的商品名。

[0139] EB是苯甲酸乙酯的缩写。

[0140] TBP是磷酸三丁酯的缩写。

[0141] ECH是环氧氯丙烷的缩写。

[0142] TEOS是原硅酸四乙酯的缩写。

[0143] XS是二甲苯可溶物的缩写,并以重量%为单位报告(除非另行说明)。

[0144] 尽管已经示出和描述了某些实施方案,应该理解的是,可根据本领域中的普通技术对其作出变动和修改而不背离在如下列权利要求中界定的其更广泛方面中的技术。

[0145] 本文中示例性描述的实施方案可合适地在不存在没有具体公开在本文中的任何要素、限制的情况下实施。因此,例如,术语“包含”、“包括”、“含有”等应该广义地而非限制性地解读。另外,本文所用的这些术语和措辞用作描述性而非限制性术语,并且在这些术语和措辞的使用中无意排除所显示和描述的要素或其部分的任何等同物,但要认识到,在所要求保护的技术范围内可能有各种修改。另外,短语“基本由...组成”被理解为包括具体列举的那些要素和不实质影响所要求保护的技术的基本和新颖特征的那些附加要素。短语“由...组成”排除没有指定的任何要素。

[0146] 本公开不限于本申请中描述的特定实施方案。如本领域技术人员显而易见,可以作出许多修改和变动而不背离其精神和范围。除本文中列举的那些外,在本公开的范围内的功能等同方法和组合物是本领域技术人员由上文的描述显而易见的。这样的修改和变动意图落在所附权利要求书的范围内。本公开仅受所附权利要求书的条款以及这些权利要求有权享有的等同物的完整范围限制。要理解的是,本公开不限于特定方法、试剂、化合物、组合物或生物系统,它们当然可变。还要理解的是,本文所用的术语仅用于描述特定实施方案并且无意构成限制。

[0147] 此外,如果以马库什群组描述本公开的特征或方面,本领域技术人员会认识到,由此也以该马库什群组的任一成员或成员亚组描述本公开。

[0148] 本领域技术人员会理解,出于任何和所有目的,特别是在提供书面描述方面,本文中公开的所有范围也包括任何和所有可能的子范围及其子范围的组合。任何列举的范围容易被确认为充分描述和允许同一范围被拆分成至少两等分、三等分、四等分、五等分、十等分,等等。作为一个非限制性实例,本文中论述的各范围容易拆分成下1/3、中间1/3和上1/3,等等。本领域技术人员也会理解,如“最多”、“至少”、“大于”、“小于”之类的所有词语包括

列举的数值并且是指可随后如上论述拆分成子范围的范围。最后,如本领域技术人员理解,一个范围包括各个成员。

[0149] 本说明书中提到的所有出版物、专利申请、授权专利和其它文献经此引用并入本文,就像各个出版物、专利申请、授权专利或其它文献明确地和逐一被指出全文经此引用并入本文。经此引用并入的文本中所含的定义在与本公开中的定义冲突的情况下排除。

[0150] 在下列权利要求中阐述了其它实施方案。

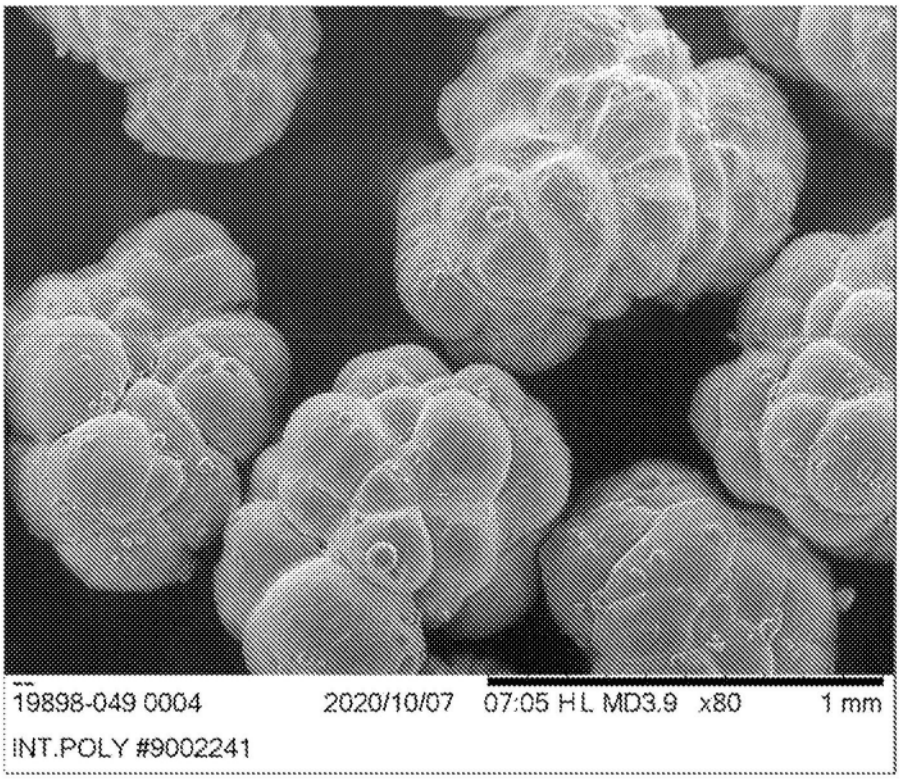

19898-049 0004 2020/10/07 07:05 HL MD3.9 x80 1 mm
INT.POLY #9002241

图1

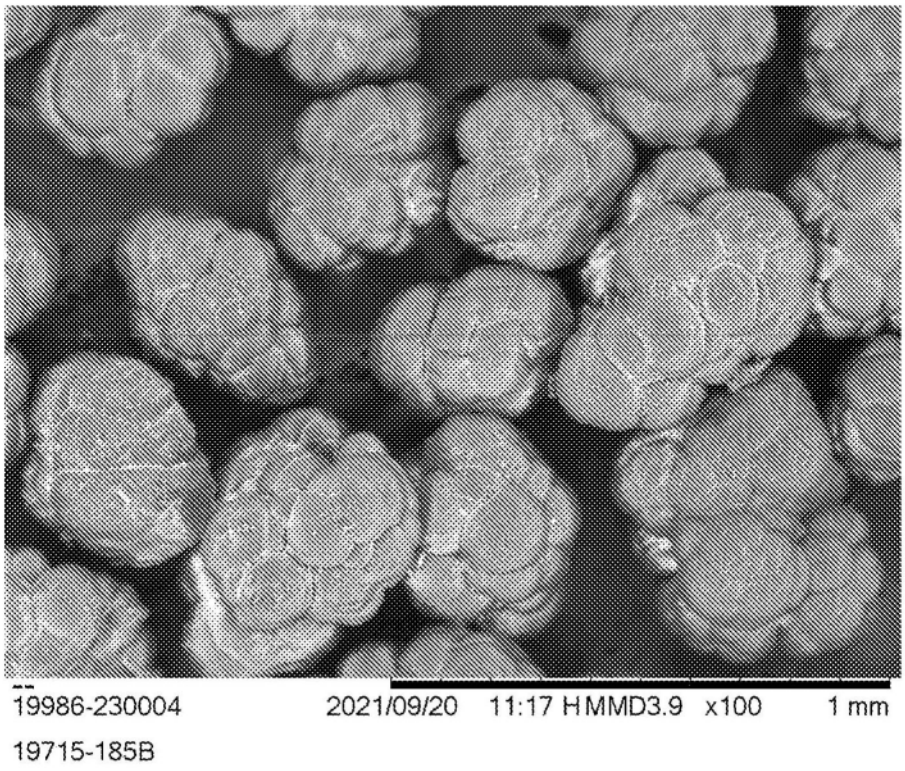

19986-230004 2021/09/20 11:17 HMMD3.9 x100 1 mm
19715-185B

图2

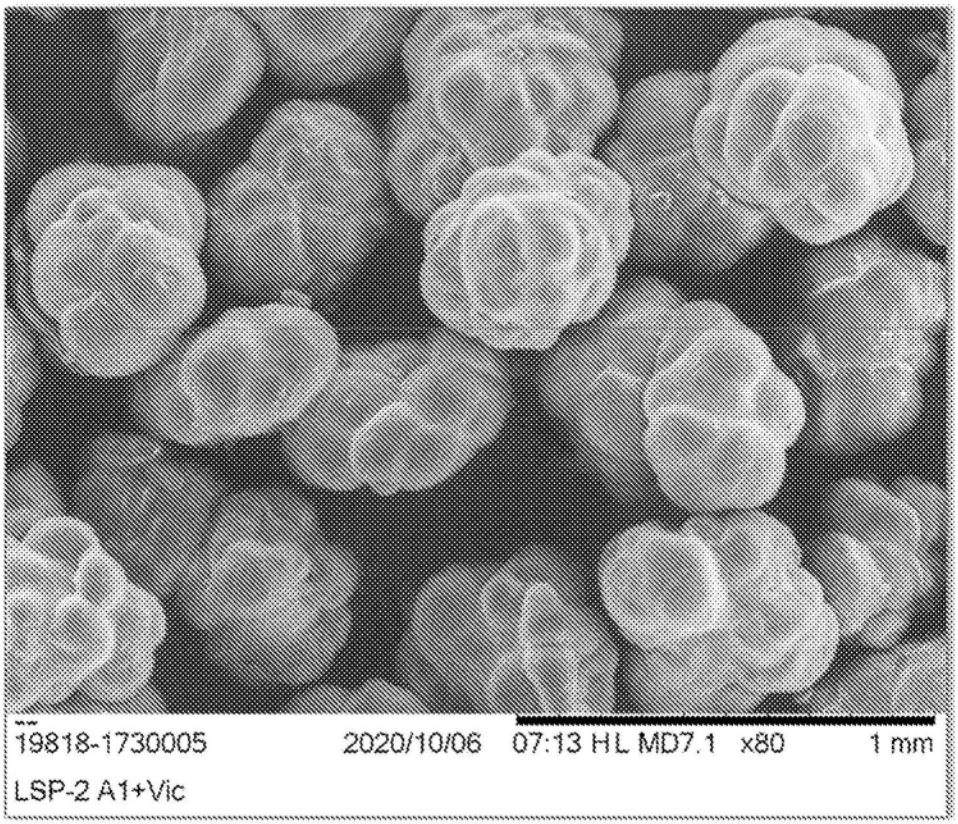

19818-1730005 2020/10/06 07:13 HL MD7.1 x80 1 mm
LSP-2 A1+Vic

图3

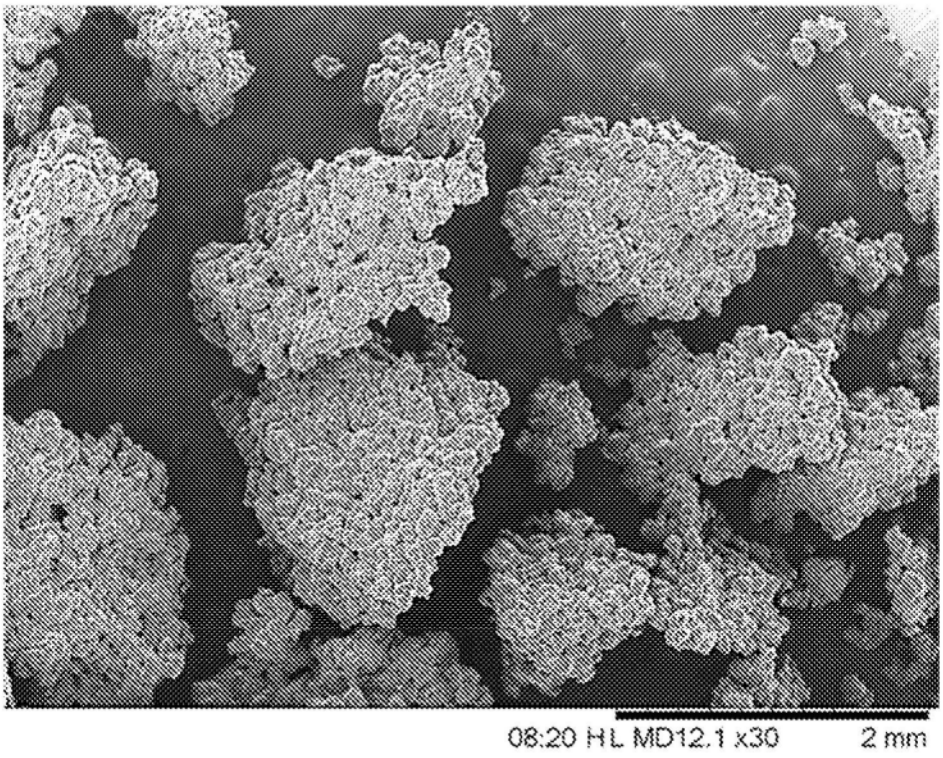

08:20 HL MD12.1 x30 2 mm

图4