



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101945897 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 20

(21) 申请号 200880127351. 1

(22) 申请日 2008. 12. 12

(30) 优先权数据

61/015, 978 2007. 12. 21 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 08. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/086551 2008. 12. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/085649 EN 2009. 07. 09

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 陈林枫 小理查德·E·坎贝尔

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 吴培善

(51) Int. Cl.

C08F 4/651 (2006. 01)

C08F 4/646 (2006. 01)

C08F 10/06 (2006. 01)

C08F 4/654 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6399837 B1, 2002. 06. 04, 说明书第 5 栏第 1-17 行, 第 6 栏第 10-40、51-58 行, 第 4 栏第 19-34 行, 第 8 栏第 58 行, 以及摘要, 实施例 8-13 和表 2.

US 6399837 B1, 2002. 06. 04, 说明书第 5 栏第 1-17 行, 第 6 栏第 10-40、51-58 行, 第 4 栏第 19-34 行, 第 8 栏第 58 行, 以及摘要, 实施例 8-13 和表 2.

CN 1681853 A, 2005. 10. 12, 权利要求 1-19, 实施例 1-5.

CN 1240729 C, 2006. 02. 08, 说明书第 8 页第 15-23 行和第 3 页第 20 行 - 第 4 页第 14 行.

审查员 谢昕

权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

具有双齿内部供体的自限制催化剂组合物

(57) 摘要

本发明提供了一种聚合丙烯的催化剂组合物。所述催化剂组合物包括一种或多种齐格勒-纳塔前催化剂组分(其具有一种或多种过渡金属化合物和内部电子供体), 一种或多种含铝助催化剂和外部电子供体。所述内部电子供体是双齿化合物, 不包括邻苯二甲酸酯。合适的双齿化合物包括二醚、琥珀酸酯、二烷氧基苯和二醇酯。外部电子供体是活性限制剂和选择性确定剂的混合物。本催化剂组合物具有高催化剂活性和高立体选择性, 并且是自熄性的。

1. 一种催化剂组合物,包含:

一种或多种齐格勒-纳塔原催化剂组分,其包含一种或多种过渡金属化合物和内部电子供体,所述内部电子供体包括双齿化合物,该化合物包含被至少一个饱和 C_2-C_{10} 烃链隔开的至少两个含氧官能团,所述双齿化合物不包括邻苯二甲酸酯且由二醇酯组成;

一种或多种含铝助催化剂;和

外部电子供体,其包括选择性确定剂和活性限制剂的混合物,所述选择性确定剂选自烷氧基硅烷,所述活性限制剂选自芳香族单或多羧酸酯和脂肪酸酯。

2. 根据权利要求1所述催化剂组合物,其中所述选择性确定剂选自正丙基三甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、甲基环己基二甲氧基硅烷和其组合。

3. 根据权利要求1所述催化剂组合物,其中所述活性限制剂选自对乙氧基苯甲酸乙酯和脂肪酸酯。

4. 根据权利要求1所述催化剂组合物,包含的铝与全部外部电子供体的摩尔比率为 0.5 : 1 至 4 : 1。

5. 根据权利要求1所述催化剂组合物,其中所述催化剂组合物是自熄性的。

6. 根据权利要求1所述催化剂组合物,其中所述选择性确定剂选自正丙基三甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷和甲基环己基二甲氧基硅烷和其组合,所述活性限制剂选自对乙氧基苯甲酸乙酯和脂肪酸酯。

7. 根据权利要求1所述催化剂组合物,其中所述活性限制剂是芳香族单或多羧酸酯。

8. 根据权利要求1所述催化剂组合物,其中所述外部电子供体包含脂肪酸酯。

9. 根据权利要求1所述催化剂组合物,其中所述二醇酯是二(对正丁基)苯甲酸 2,4-戊二醇酯。

10. 根据权利要求9所述催化剂组合物,其中所述外部电子供体包括烷氧基硅烷成分和芳香族单或多羧酸酯。

11. 根据权利要求9所述催化剂组合物,其中外部电子供体包括甲基环己基二甲氧基硅烷和对乙氧基苯甲酸乙酯。

12. 一种聚合方法,包括:

在聚合条件下使烯烃与催化剂组合物接触,该催化剂组合物包含齐格勒-纳塔原催化剂组分,含铝助催化剂,和由选择性确定剂和活性限制剂构成的外部电子供体;所述齐格勒-纳塔原催化剂组分具有过渡金属化合物和内部电子供体,该内部电子供体包括双齿化合物,所述双齿化合物不包括邻苯二甲酸酯且由二醇酯组成,所述选择性确定剂选自烷氧基硅烷和烷氧基硅烷的组合,所述活性限制剂选自芳香族单或多羧酸酯和脂肪酸酯;和形成聚烯烃组合物。

13. 根据权利要求12所述聚合方法,包括使丙烯与催化剂组合物接触,形成含丙烯的聚合物,所述聚合物具有约 0.5% 至约 10% 的二甲苯可溶解物。

14. 根据权利要求12所述聚合方法,包括将铝与全部外部电子供体比例控制为 0.5 : 1 至 4 : 1。

15. 根据权利要求12所述聚合方法,包括使丙烯、乙烯与所述催化剂组合物接触,形成丙烯和乙烯共聚物。

16. 根据权利要求12所述聚合方法,其中所述选择性确定剂选自正丙基三甲氧基硅

烷、二环戊基二甲氧基硅烷、甲基环己基二甲氧基硅烷, 及其组合。

具有双齿内部供体的自限制催化剂组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2007 年 12 月 21 日提交的美国专利申请系列号 61/015,978 的优先权，其中全部内容本申请并入作为参考。

背景技术

[0003] 本公开内容涉及立体选择性的齐格勒-纳塔催化剂组合物，其用于聚合反应，特别是丙烯聚合。

[0004] 已知将硅烷组分加入具有邻苯二甲酸酯内部电子供体的齐格勒-纳塔催化剂系统可以改善催化剂选择性。将硅烷组分与活性限制剂 (ALA) 例如芳族羧酸酯混合，进一步为齐格勒-纳塔催化剂体系提供自熄性。当前研究日益关注与邻苯二甲酸酯相关的健康风险。合乎需要的是发展其它具有选择性控制齐格勒-纳塔催化剂体系，该体系是自熄性的 (self-extinguishing) 并且不需要基于邻苯二甲酸酯的内部电子供体。

[0005] 发明概述

[0006] 本公开内容涉及具有高催化剂活性和高立体选择性的催化剂组合物，同时它也是自熄性的。本催化剂组合物不需要基于邻苯二甲酸酯的内部电子供体。

[0007] 一种实施方式中，提供了一种催化剂组合物。所述催化剂组合物包括一种或多种齐格勒-纳塔前催化剂组分，其包含一种或多种过渡金属化合物和内部电子供体。所述内部电子供体是双齿化合物。所述催化剂组合物还包括含铝助催化剂。所述催化剂组合物进一步包括外部电子供体。所述外部电子供体是选择性确定剂 (selectivity determining agent) 和活性限制剂 (activity limiting agent) 的混合物。

[0008] 所述双齿化合物包含至少两个含氧官能团，所述含氧官能团被至少一个可以任选包含杂原子（一个或多个）的饱和 C₂-C₁₀ 烃链隔开。所述双齿化合物不包括邻苯二甲酸酯。所述双齿化合物可以是二醚、琥珀酸酯、戊二酸酯、二烷氧基苯、双（烷氧基苯基）、二醇酯、烷氧基烷基酯和其任何组合。

[0009] 一种实施方式中，提供了一种催化剂组合物。所述催化剂组合物包括一种或多种齐格勒-纳塔前催化剂组分。所述前催化剂组分包括一种或多种过渡金属化合物和内部电子供体即二醚。所述前催化剂组分还包括一种或多种含铝助催化剂。所述催化剂组合物进一步包括外部电子供体。所述外部电子供体是选择性确定剂和活性限制剂的混合物。

[0010] 一种实施方式中，所述二醚可以是 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丁基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷或 9,9-双（甲氧基甲基）芴。所述选择性确定剂可以是烷氧基硅烷成分或二醚。所述烷氧基硅烷成分可以是正丙基三甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷或甲基环己基二甲氧基硅烷，或包括正丙基三甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷和 / 或甲基环己基二甲氧基硅烷的烷氧基硅烷混合物。所述选择性确定剂还可以是二醚，其可以与之前公开的内部电子供体二醚相同或不同，例如 2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷。所述活性限制剂可以是芳香族单或多羧酸酯例如对乙氧基苯甲酸乙酯、聚（烯烃二醇）、聚（烯烃二醇）酯或脂肪酸酯。二醚同时可以起

附加的活性限制剂作用。

[0011] 另一实施方式中,提供了另一种催化剂组合物。所述催化剂组合物包括一种或多种齐格勒-纳塔前催化剂组分。所述前催化剂组分包括一种或多种过渡金属化合物和内部电子供体即琥珀酸酯。所述前催化剂组分进一步包括一种或多种含铝助催化剂。所述催化剂组合物进一步包括外部电子供体。所述外部电子供体是选择性确定剂和活性限制剂的混合物。

[0012] 一种实施方式中,所述琥珀酸酯是 2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯。所述选择性确定剂可以是烷氧基硅烷成分或二醚。所述烷氧基硅烷成分可以是正丙基三甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷甲基环己基二甲氧基硅烷,或包括正丙基三甲氧基丙烷、二环戊基二甲氧基硅烷和 / 或甲基环己基二甲氧基硅烷的烷氧基硅烷混合物。所述选择性确定剂还可以是二醚,其可以与之前公开的内部电子供体二醚相同或不同,例如 2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷。所述活性限制剂可以是芳香族单或多羧酸酯,例如对乙氧基苯甲酸乙酯、聚(烯烃二醇)、聚(烯烃二醇)酯或脂肪酸酯。二醚同时可以起附加的活性限制剂作用。

[0013] 一种实施方式中,所述选择性确定剂是二醚,所述活性限制剂是羧酸酯。例如,所述选择性确定剂可以是 2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷,所述活性限制剂可以是脂肪酸酯。二醚同时可以起附加的活性限制剂作用。

[0014] 另一种实施方式中,提供了另一种催化剂组合物。所述催化剂组合物包括一种或多种齐格勒-纳塔前催化剂组分。所述前催化剂组分包括一种或多种过渡金属化合物和内部电子供体即二烷氧基苯。所述前催化剂组分进一步包括一种或多种含铝助催化剂。所述催化剂组合物还包括外部电子供体。所述外部电子供体是选择性确定剂和活性限制剂的混合物。

[0015] 一种实施方式中,所述二烷氧基苯是 1-乙氧基-2-正戊氧基苯。所述选择性确定剂可以是烷氧基硅烷成分或胺成分。所述活性限制剂可以是芳族羧酸酯或二醚。所述二醚还可以起附加的选择性确定剂作用。

[0016] 一种实施方式中,所述选择性确定剂是烷氧基硅烷成分,例如甲基环己基二甲氧基硅烷,所述活性限制剂是羧酸酯例如对乙氧基苯甲酸乙酯。

[0017] 一种实施方式中,所述选择性确定剂是胺成分,所述活性限制剂可以是芳族羧酸酯和 / 或二醚。例如,所述选择性确定剂可以是胺组合物例如 2,2,6,6-四甲基哌啶,所述活性限制剂可以是芳族羧酸酯例如对乙氧基苯甲酸乙酯。替代地,所述选择性确定剂可以是 2,2,6,6-四甲基哌啶,所述活性限制剂可以是二醚例如 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷。所述二醚同时可以起附加的选择性确定剂作用。

[0018] 另一种实施方式中,提供了另一种催化剂组合物。所述催化剂组合物包括一种或多种齐格勒-纳塔前催化剂组分。所述前催化剂组分包括一种或多种过渡金属化合物和内部电子供体即二醇酯。所述前催化剂还包括一种或多种含铝助催化剂。所述催化剂组合物进一步包括外部电子供体。所述外部电子供体是选择性确定剂和活性限制剂的混合物。

[0019] 一种实施方式中,所述二醇酯是 2,4-戊二醇二(对正丁基)苯甲酸酯。所述选择性确定剂可以是烷氧基硅烷成分,所述活性限制剂可以是芳香族羧酸酯。例如,所述选择性确定剂可以是甲基环己基二甲氧基硅烷,所述活性限制剂可以是对乙氧基苯甲酸乙酯。

[0020] 本申请公开的催化剂组合物中存在外部电子供体使得本发明催化剂组合物是自

熄性的。本申请公开的任何催化剂组合物可以包含 0.5 : 1 至 4 : 1 的铝与全部外部电子供体摩尔比率。对于聚合物或低聚物活性限制剂,所述催化剂组合物可以包括 1.0 : 1 至 50 : 1 摩尔比率的铝和外部电子供体。

[0021] 一种实施方式中,提供了一种聚合方法。所述聚合方法包括在聚合条件下接触烯烃与催化剂组合物。所述催化剂组合物包括齐格勒-纳塔前催化 剂组分,其具有过渡金属化合物和内部电子供体。所述内部电子供体是双齿化合物,不包括邻苯二甲酸酯。所述催化剂组合物还包括含铝助催化剂和外部电子供体。所述外部电子供体是选择性确定剂和活性限制剂的混合物。所述方法进一步包括形成聚烯烃组合物。

[0022] 一种实施方式中,所述聚合方法包括接触丙烯与催化剂组合物,并形成含丙烯聚合物,其中所述聚合物具有约 0.5% 至约 10% 的二甲苯可溶物含量。另一种实施方式中,所述聚合方法包括接触丙烯、乙烯与所述催化剂组合物,并形成丙烯和乙烯共聚物。

[0023] 一种实施方式中,所述聚合方法包括在聚合反应期间控制铝与全部外部电子供体比例为 0.5 : 1 至 4 : 1。对于聚合物或低聚物活性限制剂,所述催化剂组合物可以包括 1.0 : 1 至 50 : 1 摩尔比率的铝和外部电子供体。

[0024] 本公开内容的优点是用于生产聚烯烃的不含邻苯二甲酸酯的催化剂组合物。

[0025] 本公开内容的一个优点是提供了改进的催化剂组合物。

[0026] 本公开内容的一个优点是一种催化剂组合物,其产生不含邻苯二甲酸酯的聚烯烃,特别是不含邻苯二甲酸酯的聚丙烯组合物。

[0027] 本公开内容的一个优点是提供了自熄性的催化剂组合物,它不包含邻苯二甲酸酯内部电子供体。

[0028] 本公开内容的一个优点是提供了一种聚合方法,它具有降低的反应器积垢和降低的聚合物团聚。

[0029] 本公开内容的一个优点是生产不含邻苯二甲酸酯的含丙烯聚合物,具有高全同立构规整度和低二甲苯可溶物含量。

[0030] 详细说明

[0031] 本申请列举的任何数值范围包括以一个单位增量从下限值到上限值的全部数值,只要在任何较低值和任何较高值之间存在至少两个单独的单位。例如,如果组成、物理性质或其它性质例如分子量熔融指数等为 100 至 1,000,则意味着该说明书明确列举了全部个体数值,例如 100, 101, 102 等,和子区间例如 100 至 144, 155 至 170, 197 至 200 等。对于包含小于 1 的数值或大于 1 的分数(例如 1.1, 1.5 等)的范围,根据需要,一个单位被认为是 0.0001, 0.001, 0.01 或 0.1。对于包含小于 10 的个位数值的范围(例如 1 至 5),一个单位通常被认为是 0.1。这些仅是具体说明,列举的最低数值和 最高数值之间的数值的全部可能组合被认为是在本申请中已经明确说明。例如,本申请列举的任何数值范围包括“大于”或“大于或等于”下限值的数值。类似地,本申请列举的数值范围包括“小于”或“小于或等于”上限值的数值。如本申请讨论的,对于密度、组分重量%、分子量和其它性质,已经列举了数值范围。

[0032] 本申请使用的术语“组合物”包括构成该组合物的物质的混合物,以及由组合物的物质形成的反应产物和分解产物。

[0033] 术语“聚合物”是通过聚合相同或不同类型单体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”是指通过聚合至少两种类型单体或共聚单体制备的聚合物。它包括但是不局限于共聚物（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（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（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。

[0034] 正如以上的讨论，本申请使用的术语“互聚物”是指通过聚合至少两种不同类型单体制备的聚合物。因此一般性术语互聚物包括通常用于描述由两种不同类型单体制备的聚合物的共聚物，以及多于两种不同类型单体制备的聚合物。

[0035] 本申请使用的术语“共混物”或“聚合物共混物”是指两种或更多种聚合物的组合物。该共混物可以是可混溶的或不可混溶的。该共混物可以是相分离的或相不分离的。根据透射电子光谱法，该共混物可以包含或没有一种或多种区域结构，

[0036] 本催化剂组合物包含齐格勒-纳塔前催化剂组分、内部电子供体、助催化剂和外部电子供体，以下详细讨论每个成分。本催化剂组合物中可以使用本领域公知的任何常规齐格勒-纳塔前催化剂。一种实施方式中，所述齐格勒-纳塔前催化剂组分包含过渡金属化合物和第2族金属化合物。过渡金属化合物可以是得自过渡金属化合物的固体络合物，过渡金属化合物例如为钛-、锆-、铪-或钒-烷基氧化物、烷基化物、卤化物，或它们的混合物。

[0037] 过渡金属化合物具有通式 TrX_x ，其中 Tr 是过渡金属，X 是卤素或 C_{1-10} 烷氧基 (hydrocarboxyl) 或烷基，x 是与第2族金属化合物结合的化合物中 X 基团的数量。Tr 可以是第4、第5或第6族金属。一种实施方式中，Tr 是第4族金属，例如钛。X 可以是氯化物、溴化物、 C_{1-4} 醇盐或酚盐或其混合物。一种实施方式中，X 是氯化物。

[0038] 可以用于形成齐格勒-纳塔前催化剂组分的合适过渡金属化合物的非限定实例是 TiCl_4 ， ZrCl_4 ， TiBr_4 ， TiCl_3 ， $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ ， $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ ， $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ ， $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$ ， $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ ， $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 。同样可以使用该过渡金属化合物的混合物。对过渡金属化合物的数量没有限制，只要存在至少一种过渡金属化合物。一种实施方式中，过渡金属化合物是钛化合物。

[0039] 合适的第2族金属化合物的非限定实例包括卤化镁、二烷氧基镁、烷氧基镁卤化物、镁卤氧化物、二烷基镁和镁的羧酸盐。一种实施方式中，所述第2族金属化合物是二氯化镁。

[0040] 另一种实施方式中，齐格勒-纳塔前催化剂组分是担载在镁化合物上或源自镁化合物的钛部分的混合物。合适的镁化合物包括无水氯化镁、氯化镁加合物、二烷氧基镁或芳氧基镁，或羧酸镁二烷氧化物或芳氧化物。一种实施方式中，所述镁化合物是镁二(C_{1-4})醇盐，例如二乙氧基镁。

[0041] 合适的钛部分的非限定实例包括钛醇盐、钛芳氧化物和/或卤化钛。用于制备齐格勒-纳塔前催化剂组分的化合物包括一种或多种镁二(C_{1-4})醇盐、二卤化镁、镁烷氧基卤化物或其混合物，以及一种或多种钛四(C_{1-4})醇盐、四卤化钛、钛(C_{1-4})烷氧基卤化物或其混合物。

[0042] 如本领域公知的，前体组分可以用于制备齐格勒-纳塔前催化剂组分。可以通过使上述混合镁化合物、钛化合物或其混合物氯化来制备所述前体组分，并且可以包括使用

一种或多种称为“修剪剂 (clipping agent)”的化合物,它通过固体 / 固体置换帮助形成或溶解特定的组成。合适的修剪剂的非限定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,以及烷氧基硅烷。

[0043] 一种实施方式中,所述前体组分是通式 $Mg_dTi(OR^e)_fX_g$ 的混合镁 / 钛化合物,其中 R^e 是具有 1 至 14 个碳原子的脂肪族或芳族烃基,或 COR' ,其中 R' 是具有 1 至 14 个碳原子的脂肪族或芳族烃基;每个 OR^e 基相同或不同; X 单独是氯、溴或碘; d 是 0.5 至 56,或 2-4,或 3; f 是 2 至 116,或 5 至 15; g 是 0.5 至 116,或 1 至 3。可以从制备用反应混合物中除去醇,通过控制沉淀来制备所述前体。一种实施方式中,所述反应介质包括芳香族液体特别是氯化芳族化合物例如氯苯或氯化甲苯与链烷醇特别是乙醇以及无机氯化剂的混合物。合适的无机氯化剂包括硅、铝和钛的氯衍生物,例如四氯化钛或三氯化钛,特别是四氯化钛。从氯化使用的溶液除去链烷醇,产生所述固体前体沉淀,具有合乎需要的形态和表面积。另外,得到的前体粒度特别均匀,并且得到的前催化剂耐颗粒粉碎和裂解。

[0044] 然后,通过与无机卤化物优选卤化钛化合物反应(卤化)和引入内部电子供体,将前体转换成固体前催化剂。如果内部电子供体先前没有以足够的量引入前体中,卤化之前、期间或之后可以单独将前体加入内部电子供体。该过程可以重复一次或多次,任选在另外的添加剂或助剂存在下,并用脂肪族溶剂洗涤最终固态产物。本公开中适合使用任何制备、回收和储存固体前催化剂的方法。

[0045] 一种合适的卤化前体方法是任选在烃或卤代烃稀释剂的存在下,在高温使前体与四价钛卤化物反应。优选四价钛卤化物是四氯化钛。任选的用于生产烯烃聚合前催化剂的烃或卤代烃溶剂优选包含至多 12 个碳原子(包括端点),或至多 9 个碳原子(包括端点)。示例性烃包括戊烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯、烷基苯和十氢化萘。示例性脂肪族卤代烃包括二氯甲烷、二溴甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二溴乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯环己烷、二氯氟甲烷和四氯辛烷。示例性芳香族卤代烃包括氯苯(MCB)、溴苯、二氯苯和氯甲苯。脂肪族卤代烃可以是包含至少两个氯取代基的化合物例如四氯化碳或 1,1,2-三氯乙烷。所述芳香族卤代烃可以是氯苯或邻氯甲苯。

[0046] 可以重复卤化一次或多次,任选同时用惰性液体例如脂肪族或芳族烃或卤代烃在卤化和后继卤化之间进行洗涤。此外任选可以进行一次或多次萃取,包括接触惰性液体稀释剂,特别是脂肪族烃或芳族烃,特别是在大于 100°C 的高温,或大于 110°C,以除去不稳定的物类特别是 $TiCl_4$ 。

[0047] 一种实施方式中,齐格勒-纳塔前催化剂组分包括固体催化剂成分,其如下得到(i) 在常温为液体的芳烃中悬浮二烷氧基镁,(ii) 二烷氧基镁与卤化钛接触,此外(iii) 第二次使得到的组合物与卤化钛接触,和在(ii) 用卤化钛处理期间的某些时间点,接触二烷氧基镁与一种下列内部给体(以下讨论)。

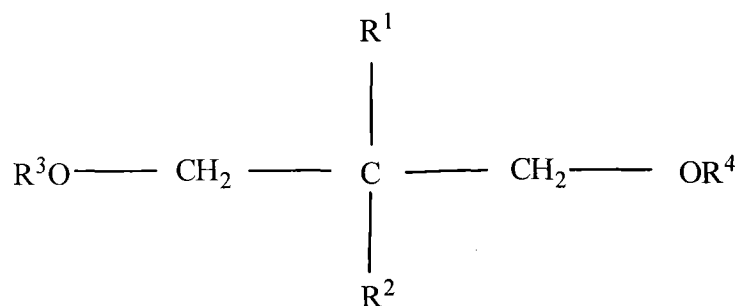
[0048] 齐格勒-纳塔前催化剂组分包括内部电子供体。内部电子供体提供了立构规整度控制和催化剂微晶分级(catalyst crystallite sizing)。一种实施方式中,所述内部电子供体是双齿化合物;本申请使用的“双齿化合物”是包含至少两个含氧的官能团(相同或不同的含氧官能团)的分子或化合物,其中含氧官能团被至少一个饱和 C_2-C_{10} 烃链隔开,所述双齿化合物不包括邻苯二甲酸酯。所述双齿化合物合适的含氧官能团的非限定实例包括氧、羧酸酯、羰基、酮、醚、酰胺、亚砷、砷、磺酸酯、亚磷酸酯、亚膦酸酯、磷酸酯、膦酸酯和

氧化磷。可以用第 14、15 和 16 族杂原子取代 C_2-C_{10} 链中的一个或多个碳原子。可以用烷基、环烷基、烯基、环烯基、芳基、烷芳基、芳烷基、卤素或包含第 14、15 或 16 族杂原子的官能团取代 C_2-C_{10} 链中一个或多个 H 原子。

[0049] 适合作为内部电子供体的双齿组分的非限定实例包括二醚、琥珀酸酯、戊二酸酯、二烷氧基苯、双(烷氧基苯基)、二醇酯、烷氧基烷基酯和其任何组合。

[0050] 一种实施方式中,所述内部电子供体是 1,3-二醚。所述二醚可以是由下列通式表示的二烷基二醚化合物

[0051]

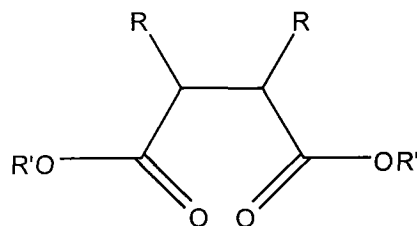


[0052] 其中 R^1 至 R^4 相互独立是具有至多 20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基,其可以任选包含第 14、15、16 或 17 族杂原子,条件是 R^1 和 R^2 可以是氢原子。 R^1 和 R^2 还可以连接形成环状结构,例如环戊二烯或茚。所述二烷基醚可以是线性或支化的,可以包括一个或多个下列基团:具有 1-18 个碳原子的烷基、脂环族基团、芳基、烷芳基或芳烷基,和氢。合适的二烷基二醚化合物的非限定实例包括二甲基二醚、二乙基二醚、二丁基二醚、甲基乙基二醚、甲基丁基二醚、甲基环己基二醚、2,2-二甲基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双正丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-乙基-2-正丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-正丙基-2-环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二甲基-1,3-二乙氧基丙烷、2-正丙基-2-环己基-1,3-二乙氧基丙烷、2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-正丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-1,3-二乙氧基丙烷、2-异丙苯基-1,3-二乙氧基丙烷、2-(2-苯基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(二苯基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(1-萘基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(氟苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(1-十氢萘基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对叔丁基苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双正丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-正丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苯甲基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(对氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(环己基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-双正丁氧基丙烷、2-异丁基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双叔丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双新戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-2-苯甲基-1,3-二甲氧基

丙烷、2-环己基-2-环己基甲基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-(3,7-二甲基辛基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-环己基甲基-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、2-异丙基-2-环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-正庚基-2-正戊基-1,3-二甲氧基丙烷和9,9-双(甲氧基甲基)芴。一种实施方式中,所述内部电子供体是2,2-双异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丁基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷或9,9-双(甲氧基甲基)芴。

[0053] 一种实施方式中,所述内部电子给体是具有下列通式的琥珀酸酯成分:

[0054]

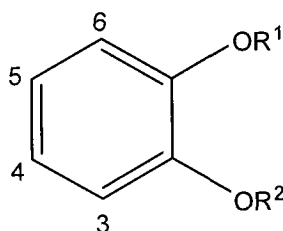


[0055] 其中 R 和 R' 可以是相同或不同的, R 和 / 或 R' 包括一种或多种下列基团:线性或支链烷基、烯基、环烷基、芳基、芳烷基或烷基芳基,任选包含杂原子。可以通过 2- 和 3- 位碳原子中的一个或两个形成一个或多个环结构。合适的琥珀酸酯的非限定实例包括 2,3- 双(三甲基甲硅烷基)琥珀酸二乙基酯、2-仲丁基-3-甲基琥珀酸二乙基酯、2-(3,3,3-三氟丙基)-3-甲基琥珀酸二乙基酯、2,3-双(2-乙基丁基)琥珀酸二乙基酯、2,3-二乙基-2-异丙基琥珀酸二乙基酯、2,3-二异丙基-2-甲基琥珀酸二乙基酯、2,3-二环己基-2-甲基琥珀酸二乙基酯、2,3-二苯基琥珀酸二乙基酯、2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯、2,3-双(环己基甲基)琥珀酸二乙基酯、2,3-双叔丁基琥珀酸二乙基酯、2,3-二异丁基琥珀酸二乙基酯、2,3-二新戊基琥珀酸二乙基酯、2,3-二异戊基琥珀酸二乙基酯、2,3-(1-三氟甲基-乙基)琥珀酸二乙基酯、2-(9-芴基)琥珀酸二乙基酯、2-异丙基-3-异丁基琥珀酸二乙基酯、2-叔丁基-3-异丙基琥珀酸二乙基酯、2-异丙基-3-环己基琥珀酸二乙基酯、2-异戊基-3-环己基琥珀酸二乙基酯、2-环己基-3-环戊基琥珀酸二乙基酯、2,2,3,3-四甲基琥珀酸二乙基酯、2,2,3,3-四乙基琥珀酸二乙基酯、2,2,3,3-四正丙基琥珀酸二乙基酯、2,3-二乙基-2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯、2,3-双(三甲基甲硅烷基)琥珀酸二异丁基酯、2-仲丁基-3-甲基琥珀酸二异丁基酯、2-(3,3,3-三氟丙基)-3-甲基琥珀酸二异丁基酯、2,3-双(2-乙基丁基)琥珀酸二异丁基酯、2,3-二乙基-2-异丙基琥珀酸二异丁基酯、2,3-二异丙基-2-甲基琥珀酸二异丁基酯、2,3-二环己基-2-甲基琥珀酸二异丁基酯、2,3-二苯基琥珀酸二异丁基酯、2,3-二异丙基琥珀酸二异丁基酯、2,3-双(环己基甲基)琥珀酸二异丁基酯、2,3-双叔丁基琥珀酸二异丁基酯、2,3-二异丁基琥珀酸二异丁基酯、2,3-二新戊基琥珀酸二异丁基酯、2,3-二异戊基琥珀酸二异丁基酯、2,3-双(3,3,3-三氟丙基)琥珀酸二异丁基酯、2,3-双正丙基琥珀酸二异丁基酯、2-(9-芴基)琥珀酸二异丁基酯、2-异丙基-3-异丁基琥珀酸二异丁基酯、2-叔丁基-3-异丙基琥珀酸二异丁基酯、2-异丙基-3-环己基琥珀酸二异丁基酯、2-异戊基-3-环己基琥珀酸二异丁基酯、2-正丙基-3-(环己基甲基)琥珀酸二异丁基酯、2-环己基-3-环戊基琥珀酸二异丁基酯、2,2,3,3-四甲基琥珀酸二异丁基酯、2,2,3,3-四乙基琥珀酸二异丁基酯、2,2,3,3-四正丙基

基琥珀酸二异丁基酯、2,3-二乙基-2,3-二异丙基琥珀酸二异丁基酯、2,3-双(三甲基甲硅烷基)琥珀酸二新戊基酯、2,2-双仲丁基-3-甲基琥珀酸二新戊基酯、2-(3,3,3-三氟丙基)-3-甲基琥珀酸二新戊基酯、2,3-双(2-乙基丁基)琥珀酸二新戊基酯、2,3-二乙基-2-异丙基琥珀酸二新戊基酯、2,3-二异丙基-2-甲基琥珀酸二新戊基酯、2,3-二环己基-2-甲基琥珀酸二新戊基酯、2,3-二苄基琥珀酸二新戊基酯、2,3-二异丙基琥珀酸二新戊基酯、2,3-双(环己基甲基)琥珀酸二新戊基酯、2,3-双叔丁基琥珀酸二新戊基酯、2,3-二异丁基琥珀酸二新戊基酯、2,3-二新戊基琥珀酸二新戊基酯、2,3-二异戊基琥珀酸二新戊基酯、2,3-双(3,3,3-三氟丙基)琥珀酸二新戊基酯、2,3-正丙基琥珀酸二新戊基酯、2-(9-芴基)琥珀酸二新戊基酯、2-异丙基-3-异丁基琥珀酸二新戊基酯、2-叔丁基-3-异丙基琥珀酸二新戊基酯、2-异丙基-3-环己基琥珀酸二新戊基酯、2-异戊基-3-环己基琥珀酸二新戊基酯、2-正丙基-3-(环己基甲基)琥珀酸二新戊基酯、2-环己基-3-环戊基琥珀酸二新戊基酯、2,2,3,3-四甲基琥珀酸二新戊基酯、2,2,3,3-四乙基琥珀酸二新戊基酯、2,2,3,3-四正丙基琥珀酸二新戊基酯、2,3-二乙基-2,3-二异丙基琥珀酸二新戊基酯、1,2-环己烷二羧酸二乙基酯和降冰片烯-2,3-二羧酸二乙基酯,包括每个上述琥珀酸酯的立体异构体(一种或多种)和/或所述异构体的混合物。一种实施方式中,所述内部电子供体是2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯。

[0056] 一种实施方式中,所述内部电子供体是二烷氧基苯。所述二烷氧基苯可以是下列通式表示的1,2-二烷氧基苯:

[0057]



[0058] 其中 R^1 和 R^2 是 C_1 - C_{10} 或 C_2 - C_6 的烷基,其可以是线性、支化或环状的,数字 3-6 为苯环上任选可以取代的位置。

[0059] R^1 和 R^2 可以是相互相同或不同的。当 R^1 和 R^2 的分支在连接至氧原子的碳时,供体不良地连接至催化剂,因此支化产生的任何体积位阻(steric bulk)位于离氧原子的至少一个碳的位置上(例如异戊氧基)。合适的烷氧基的非限定实例包括丙氧基、正丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、正己氧基、正辛氧基、3-环己基丙氧基和 4-环戊基丁氧基。一种实施方式中,至少一个烷氧基是乙氧基。

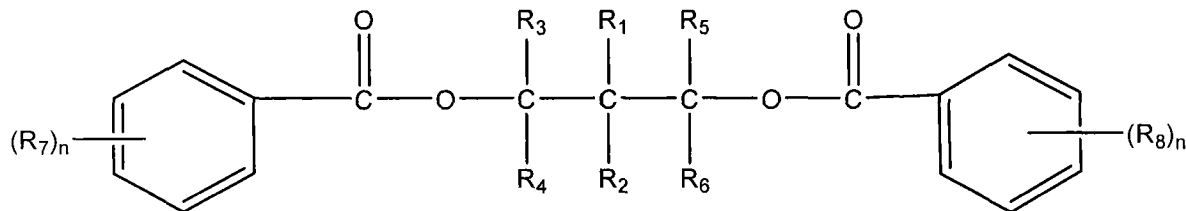
[0060] 苯环上 3-6 位可以存在取代基,例如小于 10 个碳原子的烃基(包括烷基[例如,甲基或叔丁基]、芳基[例如萘基]、环脂基[例如环戊基]或烷芳基)、小于 10 个碳原子的烃氧基(例如,烷氧基,芳氧基或烷芳氧基)、甲硅烷基(例如,甲硅烷基或三甲基甲硅烷基)或卤素(例如 Cl 或 F)。一种实施方式中,苯环上仅存在一个取代基或没有取代基。另一种实施方式中,在 4-位存在单个取代基。

[0061] 合适的 1,2-二烷氧基苯的非限定实例包括 1-乙氧基-2-甲氧基-3-甲基苯;1,2-二乙氧基苯、1,2-二乙氧基-3-氟苯;1,2-二乙氧基-3-甲基苯;1,2-二乙氧基-4-叔丁基苯;1,2-二乙氧基-3-三甲基甲硅烷基苯;1-乙氧基-2-正丙氧基苯;1,2-双正丙氧基

基苯；1-乙氧基-2-正戊氧基苯；1,2-二异戊氧基苯；1,2-二乙氧基萘；2,3-二乙氧基-5,6,7,8-四氢萘；1,2-双正丁氧基苯；1-异戊氧基-2-乙氧基-3-氟-5-叔丁基苯；和1-乙氧基-2-正己氧基苯。一种实施方式中，所述二烷氧基苯是1-乙氧基-2-正戊氧基苯。

[0062] 一种实施方式中，所述内部电子供体是由下列通式代表的二醇酯：

[0063]



[0064] 其中 n 可以为整数 1 至 5。 R_1 和 R_2 可以是相同或不同的，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。 R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 和 R_8 可以是相同或不同的，各自可以选自氢、卤素、具有 1 至 20 个碳原子的取代或未取代烷基。 R_1-R_6 基可以任选包含一个或多个杂原子取代碳、氢或两者，所述杂原子选自氮、氧、硫、硅、磷和卤素。 R_1-R_6 基可以连接形成环状结构。 R_7 和 R_8 可以是相同或不同的，可以键连至苯环的 2、3、4、5 和 6 位的任何碳原子。

[0065] 本申请使用的“烷基”是直链或支链脂族基团，例如烷基、烯基、和炔基；脂环族基团例如环烷基、环烯基；芳族基，例如单环或多环芳族基，以及其组合，例如烷芳基和芳烷基。

[0066] 一种实施方式中， R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 和 R_6 不同时都是氢。 R_3, R_4, R_5 和 R_6 中的至少一个基团可以是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、苯基或卤代苯基。另一种实施方式中， R_3 和 R_4 中的一个， R_5 和 R_6 中的一个分别是氢，另一个是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、苯基或卤代苯基。

[0067] 合适的二醇酯的非限定实例包括 1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-甲基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯；2-乙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯；2-丙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯；2-丁基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯；2,2-二甲基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯；(R)-1-苯基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯；(S)-1-苯基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯；1,3-二苯基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯；2-甲基-1,3-二苯基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯；2,2-二甲基-1,3-二苯基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯；2-乙基-1,3-二(叔丁基)-1,3-丙二醇二苯甲酸酯；2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯；2,2-二乙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯；2-二甲氧基甲基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯；2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯；2-异戊基-2-异丙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯；2-异戊基-2-异丙基-1,3-丙二醇二(对氯苯甲酸酯)；2-异戊基-2-异丙基-1,3-丙二醇二(间氯苯甲酸酯)；2-异戊基-2-异丙基-1,3-丙二醇二(对甲氧基苯甲酸酯)；2-异戊基-2-异丙基-1,3-丙二醇二(对甲基苯甲酸酯)；2,2-二异丁基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯；1,3-二异丙基-1,3-丙二醇二(4-丁基苯甲酸酯)；2-乙基-2-甲基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯；2-氨基-1-苯基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯；2,4-戊二醇二苯甲酸酯；3-甲基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯；3-乙基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯；3-正丙基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯；3-正丁基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯；3,3-二甲基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯；(2S,4S)-(+)-2,4-戊二醇二苯甲酸酯；(2R,4R)-(+)-2,4-戊二醇二苯甲酸酯；2,4-戊二醇二(对氯苯甲酸酯)；2,4-戊二醇二(对溴代苯甲酸酯)；2,4-戊二醇二(对甲

基苯甲酸酯);2,4-戊二醇二(对叔丁基苯甲酸酯);2,4-戊二醇二(对丁基苯甲酸酯);2-甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯;2-甲基-1,3-戊二醇二(对氯苯甲酸酯);2-甲基-1,3-戊二醇二(对甲基苯甲酸酯);2-丁基-1,3-戊二醇二(对甲基苯甲酸酯);2-甲基-1,3-戊二醇二(对叔丁基苯甲酸酯);2,2-二甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯;2-乙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯;2-丁基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯;2-烯丙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯;2-甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯;2-乙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯;2-正丙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯;2-正丁基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯;1,3-戊二醇二(对氯苯甲酸酯);1,3-戊二醇二(对溴代苯甲酸酯);1,3-戊二醇二(对甲基苯甲酸酯);1,3-戊二醇二(对叔丁基苯甲酸酯);1,3-戊二醇二(对丁基苯甲酸酯);2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯;和3-甲基-1-三氟甲基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯;2,4-戊二醇二(对氟甲基苯甲酸酯);和3-丁基-3-甲基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯。一种实施方式中,所述二醇酯是2,4-戊二醇二(对正丁基)苯甲酸酯。

[0068] 所述齐格勒-纳塔前催化剂组分还可以包括惰性载体材料。所述载体材料可以是惰性固体,其没有不利改变过渡金属化合物的催化性能。非限制实例包括金属氧化物,例如氧化铝,以及非金属氧化物,例如二氧化硅。

[0069] 上述齐格勒-纳塔前催化剂组分使用的助催化剂是含铝组分。合适的含铝组分的非限定实例包括有机铝化合物,例如三烷基铝、二烷基铝氢化物、烷基铝二氢化物、二烷基铝卤化物、烷基铝二卤化物、二烷基铝醇盐以及每个烷基或烷氧基包含1-10或1-6个碳原子的烷基铝二烷氧化物。一种实施方式中,所述助催化剂是 C_{1-4} 三烷基铝化合物,例如三乙基铝(TEAL)。铝与钛的摩尔比率是10:1至100:1,或25:1至70:1,或30:1至60:1,或35:1至50:1(或其任何数值或子区域)。一种实施方式中,铝与钛的摩尔比率为45:1。

[0070] 所述催化剂组合物还包括外部电子供体。本申请使用的“外部电子供体”是独立于前催化剂形成而加入的化合物,并包含至少一个能够贡献出一对电子给金属原子的官能团。所述外部电子供体是以下物质的混合物(i)一种或多种选择性确定剂(SDA)和(ii)一种或多种活性限制剂(ALA)。本申请使用的“选择性确定剂”是一种增强催化剂立体选择性的成分(即降低共振峰聚合物(formant polymer)中二甲苯可溶物质)。本申请使用的“活性限制剂”是当聚合反应温度升高到高于阈值温度(即大于约85°C或100°C的温度)时降低催化剂活性的成分。选择性确定剂和/或所述活性限制剂可以使所述催化剂组合物具有增强的立体选择性和自熄性的性质。

[0071] 所述选择性确定剂可以是烷氧基硅烷成分、胺成分或二醚成分。所述烷氧基硅烷成分具有通式: $SiR_m(OR')_{4-m}$ (I) 其中R各自独立是烃基或氨基,任选被包含一个或多个第14、15、16或17族杂原子的一个或多个取代基取代。R包含至多20个原子(氢和卤素不计算在内), R' 是 C_{1-20} 烷基,m是0,1,2或3。一种实施方式中,R是 C_{6-12} 芳基或芳烷基、 C_{1-20} 烷基、 C_{3-12} 环烷基、 C_{3-12} 支链烷基、或 C_{3-12} 环氨基, R' 是 C_{1-4} 烷基,m是1或2。合适的硅烷成分的非限定实例包括二环戊基二甲氧基硅烷、双叔丁基二甲氧基硅烷、甲基环己基二甲氧基硅烷、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、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 (cyclopentylpyrrolidinodimethoxysilane)、双(吡咯烷基)二甲氧基硅烷、双(全氢异喹啉基)二甲氧基硅烷 (bis(perhydroisoquinolino)dimethoxysilane) 和二甲基二甲氧基硅烷。一种实施方式中,硅烷成分可以是二环戊基二甲氧基硅烷、甲基环己基二甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷或其任何组合。另一种实施方式中,烷氧基硅烷成分包括两种或更多种上述硅烷成分。

[0072] 一种实施方式中,所述选择性确定剂是胺成分。合适胺成分的非限定实例包括 2,6-取代哌啶例如 2,6-二甲基哌啶和 2,2,6,6-四甲基哌啶,以及 2,5-取代哌啶。另一种实施方式中,所述哌啶化合物是 2,2,6,6-四甲基哌啶。

[0073] 一种实施方式中,所述选择性确定剂是二醚。所述二醚可以是本申请之前公开的任何二醚。一种实施方式中,所述二醚是 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丁基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷或 2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷。因此,所述内部电子供体可以是第一二醚,所述选择性确定剂可以是第二二醚。另一种实施方式中,所述内部电子供体和选择性确定剂是相同成分,即相同二醚。所述 SDA 二醚还可以作为另外的活性限制剂。

[0074] 另一种实施方式中,所述选择性确定剂可以包括本申请公开的至少一种烷氧基硅烷和选自本申请公开的胺和/或二醚的一种成分。另一种实施方式中,所述选择性确定剂是二环戊基二甲氧基硅烷和二醚的混合物。

[0075] 所述催化剂组合物还包括活性限制剂。所述活性限制剂可以是羧酸酯,或二醚、聚(烯烃二醇)、聚(烯烃二醇)酯,或包含一个以上醚基的聚合或低聚化合物。所述羧酸酯可以是芳香族单或多羧酸酯,或脂肪族酸酯。合适的芳香族羧酸酯的非限定实例包括芳香族一元羧酸的 C_{1-10} 烷基或环烷基酯。其合适的取代衍生物包括在芳环(一个或多个)或酯基上取代有一个或多个取代基的化合物,其中所述取代基包含一个或多个第 14、15、16 或 17 族杂原子特别是氧。该取代基的实例包括(多)烷基醚、环烷基醚、芳基醚、芳烷基醚、烷基硫醚、芳基硫醚、二氨基胺、二芳基胺、二芳烷基胺和三烷基硅烷基团。所述芳香族羧酸酯可以是苯甲酸的 C_{1-20} 烷基酯,其中所述烷基为未取代或被一个或多个含第 14、15、16 或 17 族杂原子取代基取代,以及其 C_{1-20} (聚)烷基醚衍生物,或苯甲酸 C_{1-4} 烷基酯和其 C_{1-4} 环烷基化的衍生物,或苯甲酸甲基酯、苯甲酸乙基酯、苯甲酸正丙基酯、对甲氧基苯甲酸甲基酯、对乙氧基苯甲酸甲基酯、对甲氧基苯甲酸乙基酯和对乙氧基苯甲酸乙酯。一种实施方式中,芳香族单羧酸对乙氧基苯甲酸乙酯。

[0076] 一种实施方式中,所述活性限制剂是脂族酸酯。所述脂族酸酯可以是脂肪酸酯,可以是 C_4-C_{30} 脂族酸酯,可以是单或多(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以及其任何组合。所述 C_4-C_{30} 脂族酸酯还可以被一个或多个含第 14、15、16 或 17 族杂原子的取代基取代。合适的 C_4-C_{30} 脂族酸酯的非限定实例包括脂肪族 C_{4-30} 单羧酸的 C_{1-20} 烷基酯、脂肪族 C_{8-20} 单羧酸的 C_{1-20} 烷基酯、脂肪族 C_{4-20} 单羧酸的 C_{1-4} 烯丙基单和二酯、脂肪族 C_{8-20} 单羧酸和二羧酸的 C_{1-4} 烷基酯,以及 C_{2-100} (多)二醇或 C_{2-100} (聚)二醇醚的 C_{4-20} 烷基单或多羧酸酯衍生物。另一种实施方式中,所述 C_4-C_{30} 脂族酯可以是肉豆蔻酸异丙基酯、癸二酸二正丁基酯、(聚)(亚烷基二醇)单或双乙酸酯、(聚)(亚烷基二醇)单或二肉豆蔻酸酯、(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、(聚)(亚烷基二醇)单或二硬脂酸酯、甘油基三(乙酸酯)、 C_{2-40} 脂族羧酸的甘油基三酯和其混合物。

[0077] 一种实施方式中,所述脂族酸酯是脂肪酸酯。一种实施方式中,所述脂肪酸酯是聚(乙二醇)酯的混合物。另一种实施方式中,所述脂肪酸酯是可从 Chem Service, Inc., West Chester, PA 以 S-191 商购的聚(乙二醇)酯混合物。

[0078] 一种实施方式中,所述活性限制剂是二醚。本申请之前讨论的任何二醚可以用作活性限制剂。一种实施方式中,所述活性限制剂是 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丁基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷或其混合物。所述二醚还可以起附加的选择性确定剂作用。

[0079] 所述催化剂组合物可以包括任何上述内部电子供体(双齿化合物)与本申请公开的任何外部电子供体。一种实施方式中,本公开提供了一种催化剂组合物,其具有一种或多种齐格勒-纳塔前催化剂组分与一种或多种过渡金属化合物。所述催化剂组合物还包括内部电子供体即二醚。所述催化剂组合物还包括一种或多种含铝助催化剂。所述催化剂组合物进一步包括外部电子供体,即选择性确定剂(SDA)和活性限制剂(ALA)的混合物。

[0080] 所述内部电子供体可以是之前讨论的任何二醚。一种实施方式中,所述二醚是 2,2-双异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丁基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷或 9,9-双(甲氧基甲基)芴。所述内部电子供体可以是这些二醚中的一种或任何组合。

[0081] 所述外部电子供体可以是本申请公开的任何选择性确定剂和任何活性限制剂的混合物。一种实施方式中,所述选择性确定剂是以上讨论的烷氧基硅烷成分或二醚。另一种实施方式中,所述选择性确定剂是二环戊基二甲氧基硅烷或甲基环己基二甲氧基硅烷。另一种实施方式中,所述选择性确定剂是 2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷。另一种实施方式中,所述外部电子供体可以是任何烷氧基硅烷成分或二醚与芳香族单或多羧酸酯,例如对乙氧基苯甲酸乙酯。

[0082] 本公开提供了另一种催化剂组合物。一种实施方式中,所述催化剂组合物包括一种或多种齐格勒-纳塔前催化剂组分与一种或多种过渡金属化合物。所述催化剂组合物还包括内部电子供体即琥珀酸酯。此外催化剂组合物中还包括一种或多种含铝助催化剂。所述催化剂组合物进一步包括外部电子供体,即选择性确定剂(SDA)和活性限制剂(ALA)的混合物。

[0083] 所述内部电子供体可以是本申请公开的任何琥珀酸酯。合适的琥珀酸酯的非限定实例是 2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯。

[0084] 所述外部电子供体可以是本申请公开的任何选择性确定剂和任何活性限制剂的混合物。一种实施方式中,所述选择性确定剂是以上讨论的烷氧基硅烷成分或二醚。另一种实施方式中,所述选择性确定剂是正丙基三甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷或甲基环己基二甲氧基硅烷。另一种实施方式中,所述选择性确定剂是甲基环己基二甲氧基硅烷,所述活性限制剂是对乙氧基苯甲酸乙酯。

[0085] 一种实施方式中,所述选择性确定剂是二醚,所述活性限制剂是羧酸酯。例如,所述选择性确定剂可以是 2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷,所述活性限制剂可以是脂肪酸酯,例如可从 Chem Sendee, Inc., West Chester, PA. 商购的 S-191。

[0086] 本公开提供了另一种催化剂组合物。一种实施方式中,所述催化剂组合物包括一种或多种齐格勒-纳塔前催化剂组分与一种或多种过渡金属化合物。所述催化剂组合物还包括内部电子供体即二烷氧基苯。此外催化剂组合物中包括一种或多种含铝助催化剂。所述催化剂组合物进一步包括外部电子供体,即选择性确定剂(SDA)和活性限制剂(ALA)的混合物。

[0087] 所述二烷氧基苯可以是本申请公开的任何二烷氧基苯。用于内部电子供体的合适二烷氧基苯的非限定实例是1-乙氧基-2-正戊氧基苯。

[0088] 所述外部电子供体可以是本申请公开的任何选择性确定剂和任何活性限制剂的混合物。一种实施方式中,所述选择性确定剂可以是以上讨论的烷氧基硅烷成分或胺成分。所述活性限制剂是以上讨论的羧酸酯或二醚。

[0089] 一种实施方式中,所述外部电子供体包括烷氧基硅烷成分和羧酸酯。另一种实施方式中,所述选择性确定剂是二环戊基二甲氧基硅烷或甲基环己基二甲氧基硅烷。另一种实施方式中,所述选择性确定剂是甲基环己基二甲氧基硅烷,所述活性限制剂是对乙氧基苯甲酸乙酯。

[0090] 一种实施方式中,所述选择性确定剂是胺成分,所述活性限制剂是芳族羧酸或二醚。例如,所述选择性确定剂可以是2,2,6,6-四甲基哌啶,所述活性限制剂可以是例如2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷。所述二醚同时可以起附加的选择性确定剂作用。替代地,所述选择性确定剂是2,2,6,6-四甲基哌啶,所述活性限制剂是对乙氧基苯甲酸乙酯。

[0091] 本公开提供了另一种催化剂组合物。一种实施方式中,所述催化剂组合物包括一种或多种齐格勒-纳塔前催化剂组分与一种或多种过渡金属化合物。所述催化剂组合物还包括内部电子供体即二醇酯。此外催化剂组合物中包括一种或多种含铝助催化剂。所述催化剂组合物进一步包括外部电子供体,即选择性确定剂(SDA)和活性限制剂(ALA)的混合物。

[0092] 所述二醇酯可以是本申请公开的任何二醇酯。用于内部电子供体的合适二醇酯的非限定实例是2,4-戊二醇二(对正丁基)苯甲酸酯。

[0093] 所述外部电子供体可以是本申请公开的任何选择性确定剂和任何活性限制剂的混合物。一种实施方式中,所述选择性确定剂是烷氧基硅烷成分。所述活性限制剂是羧酸酯。

[0094] 一种实施方式中,所述选择性确定剂是二环戊基二甲氧基硅烷或甲基环己基二甲氧基硅烷。另一种实施方式中,所述选择性确定剂是甲基环己基二甲氧基硅烷,所述活性限制剂是对乙氧基苯甲酸乙酯。

[0095] 任何上述催化剂组合物中,铝与全部外部电子供体的摩尔比率可以是0.25 : 1至20 : 1(或其间任何数值或子区域),或0.5 : 1至4 : 1或1 : 1至3 : 1,或2 : 1至3 : 1或小于或等于2.5 : 1。本申请使用的“全部外部电子供体”是外部电子供体成分中选择性确定剂和活性限制剂的总量。对于聚合物或低聚物活性限制剂,所述催化剂组合物可以包括的铝与外部电子供体摩尔比率为1.0 : 1至50 : 1(或其间任何数值或子区域)。一种实施方式中,铝与全部外部电子供体的摩尔比率是3 : 1。

[0096] 申请人令人惊讶并且出人意料地发现,可以利用任何前述外部电子供体,将具有

双齿内部电子供体例如二醚、琥珀酸酯、烷氧基苯和 / 或二醇 酯的非自熄性催化剂体系转变成自熄性催化剂组合物。此外, 申请人令人惊讶地发现, 控制铝与外部电子供体总量的摩尔比率为 0.5 : 1 至 4 : 1 有利地产生这样的催化剂体系, 它表现出高生产率、优异的可操作性且是自熄性的。本申请使用的“自熄性”催化剂是在以下条件下表现出降低活性的催化剂: (1) 在大于约 100°C 温度与普通聚合条件下观察的活性相比, 或 (2) 在大于 85°C 温度与用相同摩尔量选择性确定剂 (SDA) 取代活性限制剂 (ALA) 观察到的活性相比。此外, 作为实用标准, 如果能够中断以正常处理条件运行的聚合过程特别是流化床、气相聚合, 并且产生的床溃陷 (collapse of the bed) 对于聚合物颗粒团聚无不利后果, 该催化剂组合物被认为是“自熄性”的。

[0097] 根据本申请使用的高温聚合活性标准化测量, 调节催化剂活性以补偿由于温度不同的单体浓度。例如, 如果使用液相 (淤浆或溶液) 聚合条件, 包括校正系数, 以解决在高温下丙烯在反应混合物中溶解度减低的问题。即“归一化 (normalized)”催化剂活性以补偿与较低温度特别是 67°C 标准相比低的溶解度。温度 T 的“归一化”活性或 AT 定义为在温度 T 测量的活性或 (聚合物重量 / 催化剂重量 / 小时) 活性 (T), 乘以浓度校正系数, $[P(67)]/[P(T)]$, 其中 $[P(67)]$ 是在 67°C 的丙烯浓度, $[P(T)]$ 是在温度 T 的丙烯浓度。以下提供了归一化活性的公式。

[0098]

$$\text{归一化活性 } (A_T) = \frac{[P(67)]}{[P(T)]} \times \text{活性}(T)$$

[0099] 公式中, 温度 T 的活性乘以 67°C 时丙烯浓度与温度 T 时丙烯浓度的比例。调整随着温度升高的丙烯浓度降低得到的归一化活性 (A) 可以用于比较不同温度条件下的催化剂活性。测量校正系数, 并对于液相聚合中使用的条件列出以下值。

[0100] 67°C 85°C 100°C 115°C 130°C 145°C

[0101] 1.00 1.42 1.93 2.39 2.98 3.70

[0102] 所述校正系数假定聚合活性在使用条件下随着丙烯浓度线性增加。所述校正系数是使用的溶剂或稀释剂的函数。例如, 上述列出的校正系数是普通 C₆₋₁₀ 脂族烃混合物 (Isopar™E, 可以从 Exxon Chemical Company 获得)。在气相聚合条件下, 单体溶解度通常不是因素, 并且活性通常对于温度差异是未校正的。即活性和归一化活性是相同的。

[0103] 所述“归一化活性比例”定义为 A_T/A_{67} , 其中 A_T 是在温度 T 的活性和 A_{67} 是 67°C 的活性。该数值可以用作活性作为温度函数变化的指标。例如, A_{100}/A_{67} 等于 0.30 表明在 100°C 催化剂活性仅是在 67°C 催化剂活性的 30%。已经发现在 100°C, 35% 或更小的 A/A_{67} 比例通常产生是自熄性体系的催化剂体系。

[0104] 任何上述实施方式中, 所述外部电子供体可以包括约 50mol% 至约 99mol% (或其间任何数值或子区域) ALA 和约 1mol% 至约 50mol% (其间任何数值或子区域) SDA。对于聚合物或低聚物活性限制剂 (例如聚 (亚烷基二醇) 和 / 或聚 (亚烷基二醇酯)), 所述外部电子供体可以包括约 5mol% 至约 90mol% (或其间任何数值或子区域) ALA 和约 10mol% 至约 95mol% (或其间任何数值或子区域) SDA。

[0105] 铝与 SDA 的摩尔比率可以是 750 : 1 至 1.25 : 1 (或其间任何数值) 或 150 : 1 至 1.25 : 1, 或 80 : 1 至 1.5 : 1, 或 40 : 1 至 1.67 : 1, 或 20 : 1 至 2.5 : 1, 或 13 : 1

至 5 : 1。

[0106] 所述铝与 ALA 的摩尔比率可以是 20 : 1 至 0.5 : 1 (或其间任何数值), 或 6.7 : 1 至 0.5 : 1, 或 5.7 : 1 至 0.52 : 1, 或 5 : 1 至 0.62 : 1, 或 4.4 : 1 至 0.71 : 1, 或 5.3 : 1 至 0.5 : 1。全部外部电子供体与钛的摩尔比率可以是约 5 : 1 至约 100 : 1。一种实施方式中, 全部外部电子供体与钛的摩尔比率是 30 : 1。当包含聚合物或低聚物活性限制剂 (例如聚亚烷基二醇) 和 / 或聚 (亚烷基二醇酯) 时, 铝与 ALA 的摩尔比率可以是 200 : 1 至 1 : 1 (或其间任何数值), 或 70 : 1 至 1 : 1, 或 50 : 1 至 1.5 : 1, 或 30 : 1 至 2 : 1, 或 20 : 1 至 2.5 : 1, 或 17 : 1 至 3 : 1。全部外部电子供体与钛的摩尔比率可以为约 2 : 1 至约 100 : 1。

[0107] 本催化剂组合物产生具有高刚性和高全同立构规整度 (即低二甲苯可溶物含量) 的聚丙烯组合物。不希望受任何特定理论限定, 据相信铝与外部电子供体的摩尔比率产生这样的催化剂组合物, 在没有把苯甲酸酯的强烈气味赋予得到的聚合物的情况下, 该催化剂组合物重现利用苯甲酸酯作为电子供体的第三代催化剂的自熄性质。此外, 本催化剂组合物满足或超过常规第四代催化剂的活性, 而没有使用基于邻苯二甲酸酯的内部电子供体。因此, 本催化剂组合物表现出第三代催化剂的自熄特性, 同时满足或超过第四代催化剂的活性。

[0108] 一种实施方式中, 提供了一种聚合方法。所述聚合方法包括在聚合条件下接触烯烃与催化剂组合物。所述催化剂组合物可以为本申请公开的任何催化剂组合物, 包括齐格勒-纳塔前催化剂组分, 该前催化剂组分具有过渡金属化合物和内部电子供体。所述内部电子供体可以是本申请公开的双齿化合物。所述催化剂组合物还包括含铝助催化剂和外部电子供体。所述外部电子供体是选择性确定剂和活性限制剂的混合物。该方法进一步包括形成聚烯烃组合物。

[0109] 本申请使用的“聚合条件”为聚合反应器内温度与压力参数, 它适于促进一种或多种烯烃和催化剂组合物之间聚合和 / 或共聚合, 以形成所需聚合物。可以任何方式进行聚合方法, 包括气相、淤浆或本体聚合方法, 在一个或多个反应器中进行聚合。该烯烃可以为 $C_1-C_4 \alpha$ -烯烃, 包括非限定实例乙烯、丙烯、丁烯和这些烯烃的混合物。可以气态或液态使用所述烯烃。

[0110] 一种实施方式中, 提供了一种聚合方法。所述聚合方法包括在聚合反应器中接触丙烯与催化剂组合物。所述催化剂组合物可以为任何上述催化剂组合物。所述内部电子供体为本申请讨论的任何双齿化合物。

[0111] 一种实施方式中, 所述聚合方法可以包括预聚合步骤。预聚合包括接触前催化剂组分与助催化剂、选择性确定剂和 / 或活性限制剂之后, 使少量烯烃与前催化剂组分接触。然后, 将得到的预活化催化剂流引入聚合反应区域, 并接触其余要聚合的烯烃单体, 以及任选的一种或多种外部电子供体组分。预聚合导致前催化剂组分与助催化剂和选择性确定剂和 / 或活性限制剂结合, 所述组分分散在共振峰聚合物的基体中。任选地, 可以加入附加量的选择性确定剂和 / 或活性限制剂。

[0112] 一种实施方式中, 所述聚合方法可以包括预活化步骤。预活化包括使前催化剂组分同助催化剂和选择性确定剂和 / 或活性限制剂接触。随后将得到的预活化催化剂流引入聚合反应区域, 并接触要聚合的烯烃单体和任选的一种或多种外部电子供体组分。预活化

导致前催化剂组分与助催化剂、选择性确定剂和 / 或活性限制剂结合。任选地,可以加入附加量的选择性确定剂和 / 或活性限制剂。

[0113] 一种实施方式中,所述方法包括保持或控制铝与全部外部电子供体的摩尔比率为约 0.5 : 1 至约 4 : 1。换言之,在整个聚合过程中调节铝与全部外部电子供体比例,保持或控制该比例为 0.5 : 1 至 4 : 1,或 1 : 1 至 3 : 1,或 3 : 1。所述聚合方法进一步包括形成含丙烯聚合物。因此,通过调节引入反应的外部电子供体组分量同时保持铝为恒定量,或通过调节铝量同时保持外部给体的量,或通过使用两种方法的组合,来控制铝与外部电子供体的比例。对于聚合物或低聚物活性限制剂,所述催化剂组合物可以包括 1.0 : 1 至 50 : 1 的铝与外部电子供体摩尔比率。

[0114] 一种实施方式中,所述聚合方法还可以包括保持,调节或控制铝与钛比例为约 45 : 1。

[0115] 一种实施方式中,所述聚合方法包括接触丙烯与催化剂组合物,并形成含丙烯聚合物。所述聚合方法形成的含丙烯聚合物可以是聚丙烯均聚物或丙烯和一种或多种共聚单体的共聚物。所述共聚单体可以是具有 2-12 个碳原子的 α -烯烃。合适的共聚单体的非限制实例包括乙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基戊烯、1-庚烯和 1-辛烯。因此,所述聚丙烯成分可以是聚丙烯均聚物或丙烯单体和一种或多种共聚单体的聚合物。一种实施方式中,含丙烯聚合物具有约 0.5 重量%至约 10.0 重量%或约 2.0 重量%至约 5.0 重量%的二甲苯溶解物含量。

[0116] 一种实施方式中,所述聚合方法包括在聚合反应器中温度大于约 100°C 时,用催化剂组合物熄灭所述聚合方法或反应。

[0117] 一种实施方式中,所述聚合方法是气相聚合方法,在一个或多个反应器中进行。合适的气相聚合方法包括使用冷凝模式 (condensing mode) 以及超冷凝模式 (supercondensing mode),其中将包括加入惰性低沸点化合物的气体成分以液态注入反应器,以便散热。当采用多个反应器时,期望的是它们串联操作,即将第一反应器流出物装入第二反应器,并加入另外的单体或不同的单体,以继续聚合。可以加入另外的催化剂或催化剂组分 (即前催化剂或助催化剂),以及附加量的外部电子供体混合物,另一种外部电子供体混合物,或单独的烷氧基硅烷和 / 或一种或多种活性限制剂。

[0118] 所述聚合方法可以包括接触丙烯、乙烯与催化剂组合物,并形成丙烯和乙烯共聚物。一种实施方式中,在两个反应器中进行所述聚合方法,其中接触两种烯烃例如丙烯和乙烯,以制备共聚物。在第一反应器中制备聚丙烯,并在第二反应器中在来自第一反应器的聚丙烯的存在下,制备乙烯和丙烯的共聚物。不管采用的聚合技术,可以理解的是,可以在没有其它聚合组分特别是单体的情况下,接触外部电子供体、前催化剂和 / 或助催化剂,然后加入至反应器。一种实施方式中,上述二元聚合方法是溶液聚合。

[0119] 聚合反应器的温度是 40 至 130°C 或 60 至 100°C,或 65°C 至 80°C。上述温度是在反应器壁测量的反应混合物的平均温度。反应器的独立区域可以经历超出上述限制的局部温度。

[0120] 举例并且没有限定,现在给出本公开实施例。

实施例

[0121] (1) 催化剂制备

[0122] 催化剂 A : 在氮气下根据下列过程生产催化剂 : (1) 接触 12.00g MagTi (按照 US6,825,146 实施例 1 描述生产) 和 175 毫升 TiCl_4 的 MCB 溶液 (1 : 1 体积 / 体积), 然后接触 4.80 毫升 1-乙氧基-2-正戊氧基苯 (EPB)。加热所述混合物至 100°C, 并保持在该温度 60 分钟, 随后过滤除去所述溶剂。重复该过程两次。(2) 用 200 毫升异辛烷在 25°C 洗涤得到的固体 3 次, 随后过滤。然后用氮气流干燥所述固体。X 射线荧光分析表明固体催化剂包含 4.45wt% Ti。

[0123] 催化剂 B : (1) 在氮气下将 12.00g MagTi 前体和 2.46g 9,9-双(甲氧基甲基)芴 (BMFI) 装入烧瓶。加入 175 毫升 TiCl_4 的 MCB 溶液 (1 : 1 体积 : 体积)。加热所述混合物至 115°C, 并在该温度保持 60 分钟, 随后过滤除去溶剂。(2) 将 175 毫升 TiCl_4 的 MCB 溶液 (1 : 1 体积 : 体积) 加入所述固体, 在 115°C 保持混合物 30 分钟, 然后过滤。重复该过程一次。(3) 用 200 毫升异辛烷在 25°C 洗涤得到的固体 3 次, 随后过滤。然后用氮气流干燥所述固体。X 射线荧光分析表明固体催化剂包含 4.32wt% Ti。

[0124] 催化剂 C : (1) 接触 12.00g MagTi 前体与 175 毫升 TiCl_4 的 MCB 溶液 (1 : 1 体积 : 体积), 然后接触 2.40 毫升 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷 (DiBMP)。加热所述混合物至 115°C, 并在该温度保持 60 分钟, 随后过滤除去所述溶剂。(2) 将 175 毫升 TiCl_4 的 MCB 溶液 (1 : 1 体积 : 体积) 加入至所述固体, 在 115°C 保持所述混合物 30 分钟, 然后过滤。重复该过程一次。(3) 用 200 毫升异辛烷在 25°C 洗涤得到的固体 3 次, 随后过滤。然后用氮气流干燥所述固体。X 射线荧光分析表明固体催化剂包含 3.59wt% Ti。

[0125] 催化剂 D : 与催化剂 C 相同, 不同之处在于使用 2.48 毫升 2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯来代替 2.40 毫升 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷。Ti 含量是 3.75wt%。

[0126] 催化剂 E : 与催化剂 C 相同, 不同之处在于 (1) 使用 2.88 毫升 2,4-戊二醇二(对正丁基)苯甲酸酯来代替 2.40 毫升 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷, (2) 每次 TiCl_4 接触中使用 200 毫升 TiCl_4 溶液来代替 175 毫升。Ti 含量是 3.92wt%。

[0127] 催化剂 F : (1) 接触 3.00 克 MagTi 前体与 60 毫升 TiCl_4 的 MCB 溶液 (1 : 1 体积 : 体积), 然后接触 0.42 毫升 2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷。加热所述混合物至 115°C, 并保持在该温度 60 分钟, 随后过滤除去所述溶剂。(2) 将 60 毫升 TiCl_4 的 MCB 溶液 (1 : 1 体积 : 体积) 加入至所述固体, 在 115°C 保持所述混合物 30 分钟, 然后过滤。重复该过程一次。(3) 用 70 毫升异辛烷在 25°C 洗涤得到的固体 3 次, 随后过滤。然后用氮气流干燥所述固体。X 射线荧光分析表明固体催化剂包含 4.79wt% Ti。

[0128] 催化剂 G : 与催化剂 F 相同, 不同之处在于在第二次 TiCl_4 接触中, 还将 0.42 毫升 2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷加入至反应混合物。所述固体催化剂的 Ti 含量是 2.81wt%。

[0129] (2) 聚合

[0130] 通过用搅拌棒搅拌催化剂固体 30-45 分钟, 降低所述催化剂粉末的粒径。然后在甲苯中制备催化剂淤浆。以下列出每种催化剂的淤浆浓度和载荷。

[0131] 催化剂	Ti	淤浆浓度	载荷
[0132]	(wt%)	($\mu\text{g/mL}$)	($\mu\text{g/反应器}$)
[0133] A	4.45	144	39.5

[0134]	B	4.32	148	40.7
[0135]	C	3.59	178	49.0
[0136]	D	3.75	170	46.9
[0137]	E	3.92	163	44.8
[0138]	F	4.79	213	58.6
[0139]	G	2.81	232	63.9

[0140] 在注入并联聚合反应器 (Parallel Polymerization Reactors, PPRs, 来自 Symyx Technologies, Inc.) 之前,除了在甲苯中溶解 S-191 之外,在 Isopar E™ 中将全部 SDA 和 ALA 稀释至 0.005M。制备 TEAl (三乙基铝) 用于 Isopar E™,并以 0.02 或 0.1M 溶液使用。

[0141] 加热吹扫过的 PPR 反应器至 50℃,将 TEAl 和 Isopar E™ 补充溶剂 (make-up solvent) 加入每个反应器,随后加入氢气至 5psig 的稳定压力。加热反应器至给定温度 (67,100 或 115℃)。加入聚丙烯至 100psig,并稳定 10 分钟。向每个反应器加入 SCA,或者 SDA 和 ALA 的混合物,以及 500 μl Isopar E™ 示踪剂 (chaser),随后立即加入催化剂 (275 μl) 和 500 μl Isopar E™ 示踪剂。60 分钟后或最大相对转化率达到 100 时,用二氧化碳熄灭反应。

[0142] (3)XS 测量

[0143] 聚丙烯 (PP) 中二甲苯溶解物百分率 (% XS) 是许多产品说明上列出的材料性能,并用 ASTM 方法 D5492-98 中说明的测量方法。所述方法确定了可在 25℃ 溶于间二甲苯的 PP 样品的分率。该可溶物分率与 PP 中无定形分率的百分数具有良好的关联。无定形分率含量与最终产物的性能特征密切相关,对于工艺控制是关键的。使用工具测量可溶于三氯苯中的聚丙烯 (PP) 溶解物 % (% TCBs),基于 PP 标样使该值与二甲苯溶解物 % 相关联。系统设计基于 Cavo 液体控制器轨迹 (liquid manipulator footprint),并置于定制的外设,以处置、封住、过滤并分析热聚物溶液。Cavo 机器人系统和确定聚合物溶液浓度的 Polymer Char IR4 基于过滤器的红外探测器连接至个人电脑。该装置的多功能性允许它用于稀释聚合物样品,并以独立模式产生重复样品。可以在 10 小时中处理 48 个样品,其与使用仅仅 30 毫克的类似人工 ASTM 制备方法 (与标准 2gm 样品对比) 相比增加 ~ 10X。通常,加热稀释样品并在分析期间保持为 160℃,然后将单个样品转移至取样段,加热样品至 175℃,并通过 IR4 红外探测器分析。已经分析全部样品后,在 1 小时内冷却样品段至 40℃,过滤,加热至 60℃,以保持溶液中剩余聚丙烯,然后在 175℃ 用 IR4 再分析。读数前后的差值是最终 % TCB (% XS) 值的基础。仅对于产生足量聚合物的池 (cell),测量 TCB 可溶物。

[0144] 表 1

[0145] 表 1 催化剂性能

[0146]

催化剂	SDA	ALA	Al/(SDA + ALA) (mol/mol)	SDA/ALA/Ti (mol/mol/mol)	SDA/ALA (mol%)	温度 (°C)	活性 (kg/g/hr)				平均活性 (kg/g/hr)	归一化 活性 (kg/g/hr)	A ₇ /A ₆₇ (%)	平均 XS (%)
B	DCPDMS		3.0	30/0/1	100/0	67	12.31	10.34	10.40		11.02	11.02	100	3.19
						100	2.79	3.08	2.72		2.86	5.53	50	3.99
						115	1.02	1.08	0.82		0.97	2.33	21	
						67	13.34	14.04	12.14		13.17	13.17	100	2.63
						100	0.75	0.83	0.94		0.84	1.62	12	
						115	0.22	0.22	0.21		0.22	0.52	4	
	MChDMS		3.0	30/0/1	100/0	67	15.30	13.61	14.57		14.49	14.49	100	3.02
						100	2.59	2.96	2.84		2.80	5.40	37	3.54
						115	1.25	1.26	1.11		1.21	2.88	20	4.77
						67	13.95	16.77	14.25		14.99	14.99	100	4.87
						100	0.61	0.85	0.67	0.85	0.75	1.44	10	
						115	0.19	0.21	0.14	0.24	0.20	0.47	3	
C	MChDMS		3.0	30/0/1	100/0	67	8.09	7.05	5.10		6.75	6.75	100	2.53
						100	0.88	0.83	1.04		0.92	1.77	26	6.03
						115	0.32	0.26	0.27		0.28	0.68	10	
						67	7.65	6.14	6.87		6.89	6.89	100	2.85
						100	0.48	0.33	0.41		0.41	0.78	11	
						115	0.05	0.04	0.08		0.06	0.14	2	
	MChDMS	PEEB	3.0	1.5/28.5/1	5/95	67	9.86	10.40	8.66		9.64	9.64	100	3.48
						100	1.85	1.54	1.63		1.67	3.23	34	5.29
						115	0.50	0.44	0.52		0.49	1.16	12	
						67	15.73	14.75	12.77		14.42	14.42	100	4.17
						100	1.63	1.41	1.59		1.54	2.98	21	7.23
						115	0.72	0.74	0.90		0.79	1.88	13	
G	DCPDMS		3.0	30/0/1	100/0	67	5.05	4.38	5.03		4.82	4.82	100	1.32
						100	0.80	0.96	0.66		0.81	1.56	32	2.61
						115	0.33	0.26	0.25		0.28	0.67	14	
						67	6.95	5.40	5.66		6.00	6.00	100	1.20
						100	0.23	0.97	0.60		0.60	1.16	19	2.85
						115	0.28	0.38	0.28		0.31	0.75	12	
	DCPDMP	PEEB	3.0	1.5/28.5/1	5/95	67	13.78	10.29			12.04	12.04	100	14.23
						100	5.67	5.35	4.35		5.12	9.89	82	13.20
						115	2.38	2.68	2.45		2.50	5.98	50	23.18
						67	8.45	8.50			8.48	8.48	100	8.01
						100	0.60	0.56	0.69		0.62	1.19	14	
						115	0.31	0.19	0.23		0.24	0.58	7	
A	TMPY		3.0	30/0/1	100/0	67	6.17	6.51	8.66	7.11	7.11	7.11	100	5.93
						100	1.10	0.93	1.09		1.04	2.01	28	
						115	0.48	0.46	0.52		0.49	1.16	16	
						67	4.51	5.59	7.04		5.71	5.71	100	6.75
						100	1.71	1.39	1.43		1.51	2.91	51	7.78
						115	0.55	0.64	0.60		0.60	1.43	25	
	MChDMS	PEEB	3.0	1.5/28.5/1	5/95	67	3.67	5.52	4.42		4.54	4.54	100	7.68
						100	0.21	0.31	0.25		0.26	0.50	11	
						115	0.09	0.08	0.04		0.07	0.17	4	
						67	5.95	4.96	5.43		5.45	5.45	100	1.96
						100	2.83	1.19	0.96		1.66	3.20	59	3.78
						115	0.24	0.31	0.61		0.39	0.92	17	
D	DCPDMS		3.0	30/0/1	100/0	67	7.20	7.52	7.17	8.27	7.54	7.54	100	2.90
						100	0.08	0.08	0.09	0.07	0.08	0.15	2	
						115	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.20	3	
						67	7.65	8.48	7.50		7.88	7.88	100	2.77
						100	2.26	1.49	1.25		1.67	3.22	41	4.45
						115	0.46	0.43	0.49		0.46	1.10	14	
	MChDMS	PEEB	3.0	1.5/28.5/1	5/95	67	7.90	9.10	9.67		8.89	8.89	100	3.28
						100	0.66	0.49	0.62	0.50	0.57	1.10	12	
						115	0.11	0.12	0.09	0.12	0.11	0.26	3	
						67	8.54	8.64	7.97		8.38	8.38	100	3.09
						100	2.38	1.97	1.62		1.99	3.84	46	1.36
						115	0.66	0.81	0.66		0.71	1.70	20	2.70
E	MChDMS	PEEB	3.0	1.5/28.5/1	5/95	67	14.89	5.38	7.30		9.19	9.19	100	4.38
						100	0.70	0.57	0.42	1.18	0.72	1.38	15	4.34
						115	0.09	0.22	0.11	0.14	0.14	0.33	4	

[0147] DCPDMP 2,2- 二环戊基 -1,3- 二甲氧基丙烷

[0148] DCPDMS 二环戊基二甲氧基硅烷

[0149] DiBDMP 2,2- 二异丁基 -1,3- 二甲氧基丙烷

[0150] MChDMS 甲基环己基二甲氧基硅烷

[0151] PEEB 对乙氧基苯甲酸乙酯

[0152] S-191 聚氯乙烯 (15) 椰油酸酯

[0153] TMPY 2,2,6,6- 四甲基哌啶

[0154] 表 1 数据表明,在高温例如 100°C 和 115°C 的催化剂活性在部分 SDA 被 ALA 代替时显著降低,同时保持了高催化剂活性和立体选择性。

[0155] 为了美国专利实践,本申请提及的任何专利、专利申请或公开的内容由此将它们

全部内容并入本申请作为参考,特别是公开涉及本领域的结构、合成技术和常识。应该理解的是,对于本申请描述的优选实施方式的各种改变和改进对于本领域熟练技术人员是显而易见的。在不脱离本公开的精神和范围并且不减弱其预定优点的情况下可以作出该改变和改进。因此该改变和改进在附加权利要求范围内。