



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106459269 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201580031465.6

(22)申请日 2015.06.09

(30)优先权数据

14174692.5 2014.06.27 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.12.12

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/062782 2015.06.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/197354 EN 2015.12.30

(71)申请人 北欧化工公司

地址 奥地利维也纳

(72)发明人 托瓦尔德·韦斯特贝里

(74)专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

代理人 汤国华

(51)Int.Cl.

C08F 110/06(2006.01)

C08F 4/649(2006.01)

C08F 4/654(2006.01)

C08F 4/646(2006.01)

C08F 4/651(2006.01)

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

用于制备成核聚烯烃的催化剂组分

(57)摘要

一种催化剂组合物,其包含无邻苯二甲酸酯的电子供体及其用途和用于其制备的方法,该无邻苯二甲酸酯的电子供体在聚合成核剂的存在下,在聚合期间是高效的。

1. 催化剂组合物,其含有通过包括以下步骤的方法获得的催化剂组分:

a1) 提供至少第2族金属烷氧基化合物Ax的溶液,所述第2族金属烷氧基化合物Ax是可选地在有机液体反应介质中,第2族金属化合物MC和一元醇A的反应产物,所述一元醇A除包含羟基部分之外还包含至少一种醚部分;或者

a2) 提供至少第2族金属烷氧基化合物Ax'的溶液,所述第2族金属烷氧基化合物Ax'是可选地在有机液体反应介质中,第2族金属化合物MC、与一元醇A和通式ROH的一元醇B的醇混合物的反应产物;或者

a3) 提供第2族金属烷氧基化合物Ax和第2族金属烷氧基化合物Bx的混合物的溶液,所述第2族金属烷氧基化合物Bx是可选地在有机液体反应介质中,第2族金属化合物MC和一元醇B的反应产物;或者

a4) 提供式 $M(OR1)_n(OR2)_mX_{2-n-m}$ 的第2族金属烷氧基化合物的溶液、或者第2族醇盐 $M(OR1)_nX_{2-n}$ 和 $M(OR2)_mX_{2-m}$ 的混合物的溶液,其中,M是第2族金属,X是卤素,R1和R2是不同的C2~C16碳原子的烷基,以及 $0 \leq n < 2$, $0 \leq m < 2$ 和 $n+m+(2-n-m) = 2$,条件是: n 和 m 均 $\neq 0$, $0 < n' \leq 2$,和 $0 < m' \leq 2$;

以及

b) 将来自步骤a)的所述溶液添加到至少一种第4~6族的过渡金属的化合物TC中,以及

c) 获得固体催化剂组分颗粒,

d) 洗涤所述固体颗粒,

e) 回收烯烃聚合催化剂组分的固体颗粒,其中,在步骤c)之前的任何步骤中添加电子供体,并且所述电子供体是非邻苯二甲酸内部电子供体,

以及,其中,催化剂组分进一步由包含乙烯基化合物单元的聚合成核剂进行改性。

2. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中,所述聚合成核剂选自下组:乙烯基烷烃;或者乙烯基环烷烃,特别是乙烯基环己烷(VCH)、乙烯基环戊烷和乙烯基-2-甲基环己烷;3-甲基-1-丁烯;3-乙基-1-己烯;3-甲基-1-戊烯;4-甲基-1-戊烯;或者它们的混合物。

3. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中,在所述催化剂组分制备中使用的内部供体ID选自于非邻苯二甲酸羧(二)酸的(二)酯、1,3-二醚、它们的衍生物及它们的混合物。

4. 根据权利要求3所述的催化剂组合物,其中,用于所述催化剂组分的电子供体选自于单不饱和二羧酸的二酯,所述单不饱和二羧酸的二酯属于包括以下物质的组:丙二酸酯、马来酸酯、琥珀酸酯、柠康酸酯、戊二酸酯、环己烯-1,2-二羧酸酯和苯甲酸酯、以及它们的任何衍生物和/或混合物。

5. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中,所述催化剂组分在步骤d)中洗涤至少三次,包括至少一次甲苯洗涤步骤、至少一次 $TiCl_4$ 洗涤步骤、和1~3次进一步的使用选自于甲苯、庚烷或者戊烷的芳香族烃和/或脂肪族烃的洗涤步骤洗涤。

6. 根据权利要求5所述的催化剂组合物,其中,将内部供体添加入甲苯洗涤步骤和/或 $TiCl_4$ 洗涤步骤中,从而添加入洗涤步骤中的供体的量为催化剂制备步骤a)~d)中使用的供体总量的10~60wt%。

7. 如上述权利要求中任一项所述的催化剂组合物的用途,用于丙烯与可选的选自于C2单体或C4~C12单体的共聚单体的聚合,所述催化剂组合物包含改性催化剂组分以及助催化剂和外部供体。

8. 用于制备成核的聚丙烯组合物的方法,其包括在齐格勒-纳塔催化剂体系的存在下,使丙烯与可选的选自于C₂单体或C₄~C₁₂单体的共聚单体进行聚合,其中,所述齐格勒-纳塔催化剂体系包括如权利要求1~6中任一项所述的催化剂组合物。

用于制备成核聚烯烃的催化剂组分

技术领域

[0001] 本发明涉及无邻苯二甲酸酯的催化剂组合物,特别是涉及包含第2族金属的无邻苯二甲酸酯的催化剂组合物。

[0002] 本发明还涉及这种包含成核剂的催化剂组合物的用途,该催化剂组合物可以进一步用于 α -烯烃(比如聚乙烯和聚丙烯)的聚合。

[0003] 本发明进一步涉及用于制备基于上述无邻苯二甲酸酯的催化剂组合物的成核聚丙烯的方法。

背景技术

[0004] 齐格勒-纳塔(ZN)型聚烯烃催化剂在聚合物的领域中是公知的,通常地,它们至少包括(a)由周期表(IUPAC,无机化学命名,1989)中第4~6族的过渡金属化合物、周期表(IUPAC)中第1~3族的金属化合物、以及可选的周期表(IUPAC)中第13族的化合物和/或内部供体化合物形成的催化剂组分。ZN催化剂还可以包含(b)另一催化剂组分,比如助催化剂和/或外部供体。

[0005] 用于制备ZN催化剂的各种方法如现有技术所公知。在一种已知的方法中,负载的ZN催化剂体系通过将催化剂组分浸渍在颗粒载体材料上进行制备。在WO-A-0155230中,催化剂组分被负载在多孔的无机或有机颗粒载体材料比如二氧化硅上。

[0006] 在另一已知的方法中,载体材料基于催化剂组分中的一种,例如镁化合物,比如 $MgCl_2$ 。这类载体材料也可以各种方式形成。日本聚烯烃株式会社(JapanOlefins)的EP-A-713886描述了由醇形成 $MgCl_2$ 加合物,其然后被乳化,并且最后将所制得的混合物骤冷以使得液滴固化。替换地,英国石油公司(BP)的EP-A-856013公开了固体Mg系载体的形成,其中,含有Mg组分的相被分散于连续相,然后将两相混合物加入液态烃来固化经分散的Mg相。形成的固体载体颗粒通常使用过渡金属化合物进行处理,并且可选地使用其它化合物进行处理,以形成活性催化剂。

[0007] 因此,在其某些例子是如上所述的外部载体的情况下,载体的形态是用于最终催化剂的形态的定义参数之一。

[0008] WO-A-00 08073和WO-A-00 08074描述了用于制造固体ZN催化剂的另一方法,其中,形成Mg系化合物和一种以上另一催化剂化合物的溶液,并且通过加热该体系将其反应产物由溶液中沉淀出来。进一步地,EP-A-926165公开了另一种沉淀方法,其中,将 $MgCl_2$ 和烷氧基镁的混合物连同Ti化合物沉淀,以提供ZN催化剂。

[0009] 蒙特爱迪生公司(Montedison)的EP-A-83 074和EP-A-83 073公开了用于制造ZN催化剂或者其前体的方法,其中,在惰性液体介质或者惰性气体相中形成Mg和/或Ti化合物的乳液或者分散体,并将所述体系与烷基铝(Al)-化合物反应以沉淀固体催化剂。根据实施例,然后将所述乳液添加入较大体积的己烷中的铝(Al)化合物中,并且进行预聚合,以产生沉淀。

[0010] 在聚合工艺中,这将反过来导致不期望的有害干扰,比如在反应器壁上和(在)管

线内和在另一设备(比如挤出机)内聚合物层的堵塞、形成、以及聚合物粉末的流动性降低和其它聚合物处理问题。

[0011] EP 1403292 A1、EP 0949280 A1、US-A-4294948、US-A-5413979和US-A-5409875以及EP 1273595 A1描述了用于制备烯烃聚合催化剂组分或者烯烃催化剂的方法以及用于制备烯烃聚合物或共聚物的方法

[0012] 因此,虽然已在齐格勒-纳塔催化剂的领域中做了大量的研究工作,但是仍需要替换的或者经改良的制造具有期望性质的Zn催化剂的方法。关于这一点的一个具体方面是希望尽可能避免使用被认为是潜在的对于健康以及环境状况有害的化合物的物质。已被认为是潜在的有害化合物的一类物质是邻苯二甲酸酯,该邻苯二甲酸酯通常在齐格勒-纳塔型催化剂中被用作内部电子供体。

[0013] 虽然这些在催化剂中用作内部供体的邻苯二甲酸酯化合物的量在成品聚合物中是微少的,但是仍希望找出替换的化合物以替换邻苯二甲酸酯化合物,并且仍希望获得具有良好的活性、优异的形态和其它预期的性能的催化剂。

[0014] WO-1999024478-A1公开将聚合成核剂混入聚合物中以改变机械性能的聚合方法。这个方法基于如上所述的齐格勒-纳塔催化剂,该齐格勒-纳塔催化剂包括基于邻苯二甲酸酯组合物的内部供体。

[0015] 然而,这种邻苯二甲酸酯组合物中的一些被怀疑产生了消极的HSE效果。进一步地,对于针对适用于各种应用(例如在包装和医药应用以及个人护理或者个人卫生领域中)的“无邻苯二甲酸酯聚丙烯”的市场的需求增大。

[0016] 通过参照被纳入本文的W02012007430还是有限的专利申请中的一个例子,其描述基于作为内部供体的柠康酸酯的无邻苯二甲酸酯的催化剂。

[0017] 然而,迄今为止,使用具有柠康酸酯组合物作为内部供体的催化剂制得的聚丙烯的机械性能并未满足所有期望要求,尤其是在刚性/冲击平衡方面。迄今为止,在无邻苯二甲酸酯的催化剂制备中,使用显著更高量的内部供体以获得期望的聚合物性能。

[0018] 虽然W02012007430的发明人考虑到了添加TiCl₄和溶解在有机溶剂中的供体以形成洗涤液,但是就活性(低)或者二甲苯可溶物(高)来说,这种催化剂的反应性并不令人满意。

发明内容

[0019] 因此,本发明涉及催化剂组合物,其特别适用于制造成核聚丙烯组合物。

[0020] 在特定的实施方式中,本发明还涉及上述催化剂组合物在聚合工艺中的用途,该催化剂组合物适用于制造包含聚合成核剂的成核聚丙烯。

[0021] 在另一实施方式中,本发明涉及一种在聚合成核剂和无邻苯二甲酸酯的催化剂组分的存在下制造成核聚丙烯的方法。

[0022] 当期望具有经改良的刚性-冲击性能的聚烯烃(特别是聚丙烯)时,在聚丙烯中具有成核作用的催化剂是最重要的,这是由于良好的成核在最终产品的性能上具有决定性作用。

[0023] 令人意外地,本申请发明人现已确定解决上述问题的催化剂组合物。

[0024] 因此,本发明提供催化剂组合物,其含有通过包括以下步骤的方法获得的催化剂

组分:

[0025] a1) 提供至少第2族金属烷氧基化合物(Ax)的溶液,该第2族金属烷氧基化合物(Ax)是可选地在有机液体反应介质中,第2族金属化合物(MC)和一元醇(A)的反应产物,该一元醇(A)除包含羟基部分之外还包含至少一种醚部分;或者

[0026] a2) 提供至少第2族金属烷氧基化合物(Ax')的溶液,该第2族金属烷氧基化合物(Ax')是可选地在有机液体反应介质中,第2族金属化合物(MC)、与一元醇(A)和通式ROH的一元醇(B)的醇混合物的反应产物;或者

[0027] a3) 提供第2族金属烷氧基化合物(Ax)和第2族金属烷氧基化合物(Bx)的混合物的溶液,该第2族金属烷氧基化合物(Bx)是可选地在有机液体反应介质中,第2族金属化合物(MC)和一元醇(B)的反应产物;或者

[0028] a4) 提供式 $M(OR1)_n(OR2)_{mX^{2-n-m}}$ 的第2族金属烷氧基化合物的溶液、或者第2族醇盐 $M(OR1)_{n'X^{2-n'}}$ 和 $M(OR2)_{m'X^{2-m'}}$ 的混合物的溶液,其中,M是第2族金属,X是卤素,R1和R2是不同的C2~C16碳原子的烷基,以及 $0 \leq n < 2, 0 \leq m < 2$ 和 $n+m+(2-n-m)=2$,条件是: n 和 m 均 $\neq 0, 0 < n' \leq 2$ 和 $0 < m' \leq 2$;

[0029] 以及

[0030] b) 将来自步骤a)的所述溶液添加到至少一种第4~6族的过渡金属的化合物(TC)中,以及

[0031] c) 获得固体催化剂组分颗粒,

[0032] d) 洗涤所述固体颗粒,

[0033] e) 回收烯烃聚合催化剂组分的固体颗粒,其中,在步骤c)之前的任何步骤中添加电子供体,并且所述电子供体是非邻苯二甲酸内部电子供体,

[0034] 以及,其中,催化剂组分进一步由包含乙烯基化合物单元的聚合成核剂进行改性。

[0035] 由于本发明的催化剂具有高成核效率,因而本发明进一步涉及上述改性催化剂组分与助催化剂和可选的外部供体共同的用途,用于制备聚烯烃(比如如聚乙烯和聚丙烯以及它们的共聚物),特别是用于制备成核聚丙烯;并且,本发明还涉及用于制备成核聚丙烯的方法。

[0036] 根据本发明制备的催化剂组合物还对聚合成核剂具有很高的反应性,并且显示出较高的聚合成核剂的转化,也就是说,比现有技术的催化剂更低的未反应的VCH的水平。

[0037] 此外,这对最终产品的性能具有决定性作用。

[0038] 本发明的催化剂组合物还满足关于无邻苯二甲酸酯的催化剂体系的期望的未来法律上的要求和HSE要求。

[0039] 本申请聚合方法的优点尤其可以在制得的聚丙烯的结晶度增大(即结晶温度 T_{cr} 的增大)中观察到。

[0040] 此外,还可观察到在使用该催化剂组合物制备的成核聚丙烯的熔融温度(T_m)的增加。

[0041] 本申请聚合方法提供了包含聚合成核剂(比如选自下组的乙烯基化合物:乙烯基烷烃、乙烯基环烷烃(比如乙烯基环己烷、乙烯基环戊烷、乙烯基-2-甲基环己烷、和乙烯基降冰片烷)、3-甲基-1-丁烯、苯乙烯、对甲基-苯乙烯、3-乙基-1-己烯、及其混合物)的成核聚丙烯产品,其中,特别优选乙烯基烷烃或者乙烯基环烷烃。

[0042] 所述聚丙烯产品具有增大的结晶度,从而具有改良的刚性/冲击性能。

具体实施方式

[0043] 催化剂说明

[0044] 现在对齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)进行更详细地描述。

[0045] 本发明中使用的催化剂为固体齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C),其包含:IUPAC中第4~6族的过渡金属的化合物(TC),比如钛;第2族金属化合物(MC),比如镁;以及内部供体(ID),其是非邻苯二甲酸化合物,优选是非邻苯二甲酸酯,还更优选是如下详述的非邻苯二甲酸二羧酸的二酯。因此,催化剂完全不含不期望的邻苯二甲酸化合物。进一步地,固体催化剂不含任何的外部载体材料,比如二氧化硅或者 $MgCl_2$,但是催化剂是自负载的。

[0046] 齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)可以进一步通过所获得的方式进行限定。因此,齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)优选通过包括以下步骤的方法来获得:

[0047] a)

[0048] a₁) 提供至少第2族金属烷氧基化合物(A_x)的溶液,该第2族金属烷氧基化合物(A_x)是可选地在有机液体反应介质中,第2族金属化合物(MC)和一元醇(A)的反应产物,该一元醇(A)除包含羟基部分之外还包含至少一种醚部分;或者

[0049] a₂) 提供至少第2族金属烷氧基化合物(A_x')的溶液,该第2族金属烷氧基化合物(A_x')是可选地在有机液体反应介质中,第2族金属化合物(MC)、与一元醇(A)和通式ROH的一元醇(B)的醇混合物的反应产物;或者

[0050] a₃) 提供第2族金属烷氧基化合物(A_x)和第2族金属烷氧基化合物(B_x)的混合物的溶液,该第2族金属烷氧基化合物(B_x)是可选地在有机液体反应介质中,第2族金属化合物(MC)和一元醇(B)的反应产物;或者

[0051] a₄) 提供式 $M(OR_1)_n(OR_2)_mX_{2-n-m}$ 的第2族金属烷氧基化合物的溶液、或者第2族醇盐 $M(OR_1)_{n'}X_{2-n'}$ 和 $M(OR_2)_{m'}X_{2-m'}$ 的混合物的溶液,其中,M是第2族金属,X是卤素, R_1 和 R_2 是不同的 $C_2\sim C_{16}$ 碳原子的烷基,以及 $0\leq n<2,0\leq m<2$ 和 $n+m+(2-n-m)=2$,条件是: n 和 m 均 $\neq 0,0<n'\leq 2$ 和 $0<m'\leq 2$;以及

[0052] b) 将来自步骤a)的所述溶液添加到至少一种第4~6族的过渡金属的化合物(TC)中,以及

[0053] c) 获得固体催化剂组分颗粒,

[0054] 以及,在步骤c)之前的任何步骤中添加非邻苯二甲酸内部电子供体(ID)。

[0055] 因此,优选地,在添加步骤a)的溶液之前,将内部供体(ID)或者其前体添加入步骤a)的溶液或者添加入过渡金属化合物。

[0056] 根据上述方法,齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)可以经由沉淀法或者经由依赖于物理条件(特别是步骤b)和步骤c)中使用的温度)的乳化-固化方法获得。在本申请中,乳化也被称为液态/液态两相体系。

[0057] 在两种方法(沉淀或者乳化-固化)中,催化剂化学是相同的。

[0058] 在沉淀法中,进行步骤a)的溶液与步骤b)中的至少一种过渡金属化合物(TC)的组合,并且将全部反应混合物至少保持在 $50^\circ C$,更优选保持在 $55\sim 110^\circ C$ 的温度范围,更优选保持在 $70\sim 100^\circ C$ 的范围,以确保以固体颗粒的形式完全沉淀催化剂组分(步骤c)。

[0059] 在步骤b)中的乳化-固化方法中,通常在较低的温度下,比如在 -10°C 至小于 50°C 的温度下,优选在 $-5\sim 30^{\circ}\text{C}$ 的温度下,将步骤a)的溶液添加入至少一种过渡金属化合物(TC)中。在乳液的搅拌期间,温度通常保持在 -10°C 至小于 40°C ,优选保持在 $-5\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。乳液的分散相的液滴形成活性催化剂组合物。液滴的固化(步骤c)适宜通过将乳液加热至 $70\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的温度、优选加热至 $80\sim 110^{\circ}\text{C}$ 的温度来进行。

[0060] 优选在本发明中使用通过乳化-固化方法而制得的催化剂。

[0061] 在步骤a)中的优选的实施方式中,使用a2)或a3)的溶液,即(Ax')的溶液、或者(Ax)和(Bx)的混合物的溶液,特别是a2)的溶液。

[0062] 优选地,第2族金属(MC)是镁。

[0063] 通过使镁化合物与如上所述的醇反应,可以在催化剂制备方法的第一步骤(步骤a))中原位制备如上所述的镁烷氧基化合物,或者所述镁烷氧基化合物可以单独地进行制备,镁烷氧基化合物或者它们甚至可以现成的镁烷氧基化合物市售获得并且这种可以在本发明的催化剂制备方法中使用。

[0064] 醇(A)的示例性例子是乙二醇单醚(glycol monoethers)。优选的醇(A)是 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 的乙二醇单醚,其中,醚部分包含 $2\sim 18$ 个碳原子,优选 $4\sim 12$ 个碳原子。优选的实施例是2-(2-乙基己氧基)乙醇、2-丁氧基乙醇、2-己氧基乙醇和1,3-亚丙基-乙二醇-单丁基醚、3-丁氧基-2-丙醇,其中,特别优选2-(2-乙基己氧基)乙醇和1,3-亚丙基-乙二醇-单丁基醚、3-丁氧基-2-丙醇。

[0065] 示例的一元醇(B)是如通式ROH所示,其中,R是直链的或者支链的 $\text{C}_2\sim\text{C}_{16}$ 烷基残基,优选 $\text{C}_4\sim\text{C}_{10}$ 烷基残基,更优选 $\text{C}_6\sim\text{C}_8$ 烷基残基。最优选的一元醇是2-乙基-1-己醇或者辛醇。

[0066] 优选地,分别使用Mg烷氧基化合物(Ax)和Mg烷氧基化合物(Bx)的混合物、或者醇(A)和醇(B)的混合物,并采用 $10:1\sim 1:10$ 、更优选 $6:1\sim 1:6$ 、最优选 $4:1\sim 1:4$ 的Bx:Ax或B:A的摩尔比。

[0067] 镁烷氧基化合物可以是如上所述的醇和镁化合物(选自二烷基镁、烷基镁的醇盐、镁的二醇盐、烷氧基卤化镁、以及烷基镁卤化物)的反应产物。进一步地,可使用镁的二醇盐、镁的二芳基氧化物、镁的芳氧基卤化物、镁的芳基氧化物、镁的烷基芳基氧化物。烷基可以是相似的或者不同的 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 烷基、优选 $\text{C}_2\sim\text{C}_{10}$ 烷基。通常,当使用烷基-烷氧基镁化合物时,烷基-烷氧基镁化合物是乙基镁四氧化物、丁基镁五氧化物、辛基镁四氧化物、以及辛基镁八氧化物。优选地,使用二烷基镁。最优选的二烷基镁是丁基辛基镁或者丁基乙基镁。

[0068] 镁化合物除了可以与醇(A)和醇(B)反应之外,还可以与通式 $\text{R}''(\text{OH})_m$ 的多元醇(C)反应,以获得所述烷氧基镁化合物。如果使用该多元醇,则优选的多元醇是醇,其中, R'' 是直链的、环状的或者支链的 $\text{C}_2\sim\text{C}_{10}$ 烃基残基, m 是 $2\sim 6$ 的整数。

[0069] 因此,步骤a)的镁烷氧基化合物选自于由以下物质构成的组:镁的二醇盐、二芳氧基镁、烷氧基卤化镁、芳氧基卤化镁、烷基镁的醇盐、芳香基镁的醇盐、烷基镁的芳基氧化物。此外,还可使用镁的二卤化物和镁的二醇盐的混合物。

[0070] 针对制造本申请催化剂所采用的溶剂可以选择具有 $5\sim 20$ 个碳原子(更优选 $5\sim 12$ 个碳原子)的芳香族的和脂肪族的直链烃、支链烃、环烃、或者其混合物。适宜的溶剂包括苯、甲苯、异丙基苯、二甲苯、戊烷、己烷、庚烷、辛烷和壬烷。特别优选己烷和戊烷。

[0071] 用于制备镁烷氧基化合物的反应可以在 $40^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 的温度下实施。最适宜的温度

根据所使用的Mg化合物和醇进行选择。

[0072] 第4~6族的过渡金属化合物优选为钛化合物,最优选卤化钛,比如TiCl₄。

[0073] 在制备本发明中使用的催化剂中使用的内部供体(ID)优选选自于非邻苯二甲酸羧(二)酸的(二)酯、1,3-二醚、它们的衍生物及它们的混合物。特别优选的供体是单不饱和二羧酸的二酯,特别是属于下组的酯,该组包含:丙二酸酯、马来酸酯、琥珀酸酯、柠康酸酯、戊二酸酯、环己烯-1,2-二羧酸酯和苯甲酸酯、以及它们的任何衍生物和/或混合物。优选的例子为例如被取代的马来酸酯和柠康酸酯,最优选柠康酸酯。

[0074] 在乳化方法中,两相液态-液态体系可以通过简单搅拌和可选地添加(另一)溶剂和添加剂(比如湍流最小化剂(turbulence minimizing agent (TMA))和/或乳化剂和/或乳化稳定剂,比如表面活性剂)而形成,这些以本领域已知的方式使用,以便于乳液的形成和/或稳定乳液。优选地,表面活性剂是丙烯酸聚合物或者甲基丙烯酸聚合物。特别优选的是无支链的C₁₂~C₂₀(甲基)丙烯酸酯,比如聚(十六烷基)-甲基丙烯酸酯和聚(十八烷基)-甲基丙烯酸酯及其混合物。如果使用湍流最小化剂(TMA),则湍流最小化剂(TMA)优选选自具有6~20个碳原子的 α -烯烃单体的 α -烯烃聚合物,比如聚辛烯、聚壬烯、聚癸烯、聚十一碳烯或者聚十二碳烯或者其混合物。最优选地,其为聚癸烯。

[0075] 通过沉淀或者乳化-固化方法获得的固体颗粒产品可以用芳香族烃和/或脂肪族烃(优选用甲苯、庚烷或者戊烷)或者用TiCl₄进行洗涤至少一次,优选洗涤至少两次,最优选至少三次。洗涤液也可以含有第13族的供体和/或化合物,比如三烷基铝、卤代烷基铝化合物或者烷氧基铝化合物。

[0076] 铝化合物可以在催化剂合成期间添加。当通过蒸发或者使用氮气进行冲洗时,催化剂可以进一步地进行干燥,或者在不存在任何干燥步骤的情况下,其可以被浆化为油状液体。

[0077] 优选地,催化剂组分被洗涤至少三次,包括至少一次甲苯洗涤步骤、至少一次TiCl₄洗涤步骤、和1~3次进一步的使用选自于甲苯、庚烷或戊烷的芳香族烃和/或脂肪族烃的洗涤步骤洗涤。

[0078] 在更进一步优选的实施方式中,将供体添加入甲苯洗涤步骤中和/或添加入TiCl₄洗涤步骤中。

[0079] 添加入洗涤步骤中的供体的量是在催化剂制备步骤a)~d)中使用的供体的总量的10~60wt%的范围内。

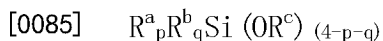
[0080] 在其中添加供体的洗涤步骤大于一次的情况下,在各相应的洗涤步骤中供体的量可以为催化剂制备步骤a)~d)中使用的供体总量的至少5~55wt%,其中,添加入洗涤步骤中的供体的量为催化剂制备步骤a)~d)中使用的供体总量的10~60wt%。

[0081] 期望最终获得的齐格勒-纳塔催化剂组分呈颗粒的形式,该颗粒通常具有的平均粒径范围为5~200 μ m,优选10~100 μ m。颗粒是紧密的,具有低孔隙度,并且具有的表面积小于20g/m²,更优选小于10g/m²。通常,Ti的量为催化剂组合物的1~6wt%,Mg的量为催化剂组合物的8~20wt%,供体的量为催化剂组合物的10~40wt%。

[0082] 制备催化剂的详细说明公开在WO 2012/007430、EP 2610271、EP 2610270和EP2610272中,它们作为参考被引用于本文。

[0083] 齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)优选与烷基铝助催化剂和外部供体联合使用。

[0084] 适宜的外部供体 (ED) 包括某些硅烷、醚、酯、胺、酮、杂环化合物以及这些的共混物。其特别优选使用硅烷。其最优选使用下述通式的硅烷：



[0086] 其中, R^a 、 R^b 和 R^c 表示烃基, 特别是烷基或者环烷基, 以及其中, p 和 q 是 0~3 的数值, 其中它们的总和 $p+q$ 等于或小于 3。 R^a 、 R^b 和 R^c 可以彼此独立地进行选择, 并且可以相同或不同。这种硅烷的具体例子是 (叔丁基)₂Si (OCH₃)₂、(环己基) (甲基) Si (OCH₃)₂、(苯基)₂Si (OCH₃)₂ 和 (环戊基)₂Si (OCH₃)₂、或者下述通式的硅烷：



[0088] 其中, R^3 和 R^4 可以相同或者不同, 且表示具有 1~12 个碳原子的烃基。

[0089] R^3 和 R^4 独立地选自以下物质构成的组: 具有 1~12 个碳原子的直链脂肪族烃基、具有 1~12 个碳原子的支链脂肪族烃基和具有 1~12 个碳原子的环状脂肪族烃基。特别优选地, R^3 和 R^4 独立地选自以下物质构成的组: 甲基、乙基、正丙基、正丁基、辛基、癸基、异丙基、异丁基、异戊基、叔丁基、叔戊基、新戊基、环戊基、环己基、甲基环戊基和环庚基。

[0090] 更优选地, R^1 和 R^2 二者相同, 还更优选 R^3 和 R^4 两者均是乙基。

[0091] 特别优选的外部供体 (ED) 是二环戊基-二甲氧基硅烷供体 (D-供体) 或者环己基甲基二甲氧基硅烷供体 (C-供体)。

[0092] 除齐格勒-纳塔催化剂 (ZN-C) 和可选的外部供体 (ED) 之外, 还可使用助催化剂。助催化剂优选为周期表 (IUPAC) 中第 13 族的化合物, 例如有机铝, 比如铝化合物, 比如烷基铝、卤化铝或者烷基铝卤化物。因此, 在一特定的实施方式中, 助催化剂 (Co) 为三烷基铝, 比如三乙基铝 (TEAL)、二烷基氯化铝或者烷基铝二氯化物或者其混合物。在一特定的实施方式中, 助催化剂 (Co) 为三乙基铝 (TEAL)。

[0093] 有利地, 就三乙基铝 (TEAL) 来说, 三乙基铝 (TEAL) 的氢化物含量 (表示为 AlH₃) 小于 1.0wt%。更优选地, 氢化物含量小于 0.5wt%, 最优选地, 氢化物含量小于 0.1wt%。

[0094] 优选地, 助催化剂 (Co) 和外部供体 (ED) 之间的比率 [Co/ED] 和/或助催化剂 (Co) 和过渡金属 (TM) 之间的比率 [Co/TM] 应认真选择。

[0095] 因此,

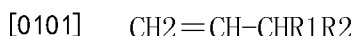
[0096] (a) 助催化剂 (Co) 相对外部供体 (ED) 的摩尔比 [Co/ED] 必须在 5~45 的范围内, 优选在 5~35 的范围内, 更优选在 5~25 的范围内; 以及可选地

[0097] (b) 助催化剂 (Co) 相对钛化合物 (TC) 的摩尔比 [Co/TC] 必须在高于 80 至 500 的范围内, 优选在 100~350 的范围内, 还更优选在 120~300 的范围内。

[0098] 根据本发明, 催化剂组分使用聚合成核剂进行改性。

[0099] 可以采用任意已知的聚合成核剂, 包括乙烯基烷烃和乙烯基环烷烃的聚合物。

[0100] 这种聚合成核剂的优选例子是乙烯基聚合物, 比如源自以下通式的单体的乙烯基聚合物:



[0102] 其中, R_1 和 R_2 与它们所连接的碳原子共同形成了可选被取代的饱和的或不饱和的或芳香族的环或者稠环体系, 其中, 环或稠环部分含有 4~20 个碳原子、优选 5~12 元饱和的或不饱和的或芳香族的环或稠环体系, 或者独立地表示直链的或支链的 C₄-C₃₀ 烷烃、C₄-C₂₀ 环烷烃或者 C₄-C₂₀ 芳香族环。优选地, R_1 和 R_2 与它们所连接的 C 原子共同形成五元或六

元饱和的或不饱和的或芳香族的环,或者独立地表示包含1~4个碳原子的低级烷基。优选的用于制备根据本发明所使用的聚合成核剂的乙烯基化合物特别是乙烯基环烷烃(特别是乙烯基环己烷(VCH)、乙烯基环戊烷和乙烯基-2-甲基环己烷)、3-甲基-1-丁烯、3-乙基-1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯或者其混合物。VCH是特别优选的单体。

[0103] 聚合成核剂通过下述所谓的BNT-技术混入催化剂组分中。

[0104] 关于BNT技术,参考国际申请WO 99/24478、WO 99/24479,特别是WO 00/68315。根据该技术,催化剂组分通过在催化剂体系(特别是包含特定的催化剂组分、外部供体和助催化剂)的存在下聚合乙烯基化合物来改性。

[0105] 用于改性催化剂的通常条件,比如液体介质和工艺参数还公开在WO 99/24478、WO 99/24479中,特别是公开在WO 00/68315中,通过引用,将其关于聚合催化剂的改性的内容纳入本文。

[0106] 在聚合催化剂的改性步骤中,乙烯基化合物相对聚合催化剂的重量比优选为0.3~至多40,比如0.4~20,或者更优选0.5~15,比如0.5~2.0。

[0107] 适宜用于改性步骤的介质除油之外,还包括具有低粘度的脂肪族的惰性有机溶剂,比如戊烷和庚烷。进一步地,在改性期间可使用少量的氢。

[0108] 通常,聚合成核剂以大于10ppm、通常大于15ppm(以聚丙烯组合物的重量为基准)的量存在于最终产品中。优选地,该试剂以10~1000ppm、更优选大于15ppm至500ppm比如20~100ppm的范围存在于聚丙烯组合物中。

[0109] 进行使用所述乙烯基化合物来聚合催化剂,直到未反应的乙烯基化合物的浓度小于约0.5wt%、优选小于0.1wt%为止。

[0110] 该聚合步骤通常在用于制造聚烯烃(特别是用于制造成核聚烯烃)的聚合工艺之前的预聚合步骤中进行。

[0111] 预聚合详情:

[0112] 聚烯烃聚合物的制备,特别是成核丙烯聚合物的制备,除了包含丙烯聚合物的(主)聚合之外,还包括之前在预聚合反应器(PR)(在第一聚合反应器(R1)的上游)中的预聚合。

[0113] 在预聚合反应器(PR)中,制备聚丙烯(Pre-PP)。该预聚合在改性齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)的存在下进行。根据该实施方式,改性齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)、助催化剂(Co)和外部供体(ED)均被引入预聚合步骤中。然而,这不排除下述选项:在后续阶段例如进一步添加助催化剂(Co)和/或外部供体(ED)至聚合工艺中,例如第一反应器(R1)中。在一个实施方式中,改性齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)、助催化剂(Co)和外部供体(ED)仅被添加入预聚合反应器(PR)中。

[0114] 通常地,预聚合反应在0~60°C、优选15~50°C、更优选20~45°C的温度下进行。

[0115] 预聚合反应器中的压力并不是关键的,但是必须足够高,以将反应混合物保持为液相。因此,压力可以为20~100bar,比如30~70bar。

[0116] 在优选的实施方式中,在液体丙烯(即液相主要包含丙烯,以及可选的溶解于其内的惰性组分)中,以本体浆料聚合进行预聚合。进一步地,根据本发明,在如上所述的预聚合期间可以采用乙烯给料。

[0117] 还可以添加其它成分至预聚合阶段。因此,如本技术领域已知,可以将氢加入到预

聚合阶段,以控制聚丙烯(Pre-PP)的分子量。进一步地,可以使用抗静电剂来防止颗粒互相粘结或粘结在反应器的壁上。

[0118] 预聚合条件和反应参数的精确控制是本领域公知技术。

[0119] 通过预聚合中的上述限定的工艺条件,获得了改性齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)和在预聚合反应器(PR)中制备的聚丙烯(Pre-PP)的混合物(MI)。优选地,改性齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)(细)分散于聚丙烯(Pre-PP)中。换言之,改性齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)颗粒被引入预聚合反应器(PR)中,被分为较小的碎块,这些碎块均匀分布在生成的聚丙烯(Pre-PP)之中。引入的改性齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)颗粒的尺寸以及所获得的碎块的尺寸相对本发明而言并不必要相关,并且在本领域的技术知识范围内。

[0120] 因此,优选地,在上述条件下,丙烯聚合物通过包含下述步骤的方法进行制备。

[0121] 在预聚合中,获得改性齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)和在预聚合反应器(PR)中制备的聚丙烯(Pre-PP)的混合物(MI)。优选地,改性齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)(细)分散于聚丙烯(Pre-PP)中。在预聚合之后,将改性齐格勒-纳塔催化剂(ZN-C)和在预聚合反应器(PR)中制备的聚丙烯(Pre-PP)的混合物(MI)转移至第一反应器(R1)。通常,最终丙烯共聚物(R-PP)中的聚丙烯(Pre-PP)的总量是相当低的,且一般不大于5.0wt%,更优选不大于4.0wt%,还更优选在0.5~4.0wt%的范围内,例如在1.0~3.0wt%的范围内。

[0122] 其中使用了本发明的催化剂组分的聚合工艺包括至少一个聚合阶段,其中,聚合通常在溶液、浆料、本体或者气相中进行。一般地,聚合工艺包括另外的聚合阶段或者反应器。

[0123] 在一个具体的实施方式中,该方法含有至少一个本体反应器区域和至少一个气相反应器区域,各区域包含至少一个反应器,并且所有的反应器串联排列。

[0124] 在一个特别优选的实施方式中,用于聚合烯烃(特别是丙烯)与可选的共聚单体比如乙烯或者其它的 α -烯烃的聚合方法包含至少一个本体反应器和至少一个气相反应器(以此顺序排列)。在一些优选的方法中,该方法包括一个本体反应器和至少两个(例如两个或三个)气相反应器。

[0125] 该方法可以更进一步包含预反应器和后反应器。

[0126] 通常,预反应器包括如上所述的预聚合反应器。在这些种类的方法中,优选在阶式反应器的一些或者所有的反应器中使用较高的聚合温度(70°C以上,优选80°C以上,甚至85°C以上),以使聚合物获得一些特定性能。新的本发明方法可以容易地扩大规模,以避免在现有技术中通常的扩大规模问题,该问题导致不令人满意的催化剂形态和粒径分布以及在较高温度下降低的活性。

[0127] 根据本发明的催化剂组分在聚丙烯中具有高成核作用,当期望具有经改良的刚性-冲击性能的聚丙烯时,其是重要的。

[0128] 于是,使用用于制备成核聚丙烯的上述改性催化剂组分,提供了包含聚合成核剂(比如聚乙烯基化合物)的成核聚丙烯产品,该成核聚丙烯产品因制得的聚丙烯增大的结晶度(即结晶温度 T_{cr} 的增大),而具有经改良的刚性-冲击平衡/性能。

[0129] 此外,也可观察到使用该催化剂组合物制备的成核聚丙烯的熔融温度(T_m)增加。

[0130] 下面,通过实施例进一步地说明本发明。

[0131] 实验部分

[0132] 试验方法

[0133] A. 测量方法

[0134] 除非另有说明,下列术语和测定方法的定义适用于含权利要求的本发明的上述一般描述以及以下实施例。

[0135] 通过NMR谱(核磁共振光谱)定量微观结构

[0136] 定量的核磁共振(NMR)谱用于定量丙烯均聚物的全同立构规整度和区域规整度(regio-regularity)。

[0137] 针对¹H和¹³C分别使用在400.15MHz和100.62MHz下运行的Bruker Advance III400NMR分光计记录溶液状态的定量的¹³C {¹H} NMR光谱。在125℃处,在对于所有气氛使用氮气的情况下,通过使用¹³C最佳10mm延伸温度探头来记录所有光谱。

[0138] 对于丙烯均聚物,将约200mg的材料溶于1,2-四氯乙烷-d₂(TCE-d₂)中。为了确保均一溶液,在热区进行初始试样制备之后,将NMR试管在旋转炉中进一步加热至少1小时。在插入磁铁时,将该试管在10Hz处旋转。选择该设置主要是为了立构规整度分布量化所需的高分辨率(Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, AL., Macromolecules. 30 (1997) 6251)。标准的单脉冲激发利用NOE和双水平WALTZ16解耦系统来进行(Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289)。对每个光谱均获得合计8192(8k)个瞬态。

[0139] 对定量的¹³C {¹H} NMR光谱进行处理、积分(integrated),并通过专有计算机程序由积分来确定相关的量化性能。

[0140] 针对丙烯均聚物,所有的化学位移均内部地参照在21.85ppm处的甲基全同立构五元组(mmmm)。

[0141] 观察到对应于位置缺陷(regio defect)(Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules. 33 (2000), 1157; Cheng, H.N., Macromolecules. 17 (1984), 1950)或共聚单体的特征信号。

[0142] 对与感兴趣的立构序列无关的任意位点校准,通过23.6-19.7ppm之间的甲基区的积分,定量立构规整度分布(Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules. 30 (1997) 6251)。

[0143] 具体地说,位置缺陷和共聚单体对立构规整度分布的定量的影响按如下方式进行校正:从立构序列的特定积分区中减去代表性位置缺陷和共聚单体的积分。

[0144] 全同立构规整度在五价基水平处被确定,并且被定义为全同立构的五价基(mmmm)序列相对于所有五价基序列的百分比:

[0145] $[mmmm] \% = 100 \times (\text{mmmm} / \text{所有五价基的合计})$

[0146] 2,1赤型位置缺陷的存在通过在17.7ppm和17.2ppm处的两个甲基位点的存在显示,并且通过其它的特征位点进行确认。未观察到对应于其它类型的位置缺陷的特征信号(Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253)。

[0147] 2,1赤型位置缺陷的量使用在17.7ppm和17.2ppm处的两个特征甲基位点的平均积

分进行定量：

$$[0148] \quad P_{21e} = (I_{e6} + I_{e8}) / 2$$

[0149] 1,2主要插入丙烯的含量基于甲基区被量化,其中,对该甲基区中与主要插入无关的位点进行校正和对不包含在该甲基区中的主要插入位点进行校正：

$$[0150] \quad P_{12} = I_{CH3} + P_{12e}$$

[0151] 丙烯的总量被量化为主要插入丙烯和存在的全部其它位置缺陷的总和：

$$[0152] \quad P_{\text{总}} = P_{12} + P_{21e}$$

[0153] 2,1赤型位置缺陷的摩尔百分比相对于全部丙烯进行量化：

$$[0154] \quad [21e] \text{ mol}\% = 100 \times (P_{21e} / P_{\text{总}})$$

[0155] MFR₂ (230℃) 根据ISO1133 (230℃, 2.16kg负荷) 测定。

[0156] 在室温下的二甲苯可溶级分(XS, wt%) : 根据ISO 16152 (第5版; 2005-07-01), 在25℃下, 测定可溶于二甲苯中的聚合物的量。

[0157] DSC分析、熔融温度(T_m)和熔化热(H_f)、结晶温度(T_c)和结晶热(H_c) : 在5~7mg的样品上, 使用TA装置Q200差示扫描量热仪(DSC)进行测量。根据ISO11357/第3部分/方法C2, 在-30℃~+225℃的温度范围内, 在以10℃/min的扫描速率的加热/冷却/加热循环中, 运行DSC。结晶温度和结晶热(H_c)由冷却步骤测定, 而熔融温度(T_m)和熔化热(H_f)则由第二加热步骤测定。

[0158] ICP分析(Al、Mg、Ti)

[0159] 催化剂的元素分析通过采用质量为M的固体样品、在干冰上冷却而进行。通过溶解于硝酸(65% HNO_3 , 5%的体积V)和新鲜的去离子(DI)水(5%的体积V)中, 而将样品稀释至已知体积。进一步地, 使用DI水将该溶液稀释至最终容积V, 并将其留置稳定两小时。

[0160] 使用Thermo Elemental的iCAP 6300电感耦合等离子体-发射光谱仪(ICP-OES), 在室温下进行该分析, 该光谱仪使用空白样(5% HNO_3 的溶液)和在5% HNO_3 的溶液中的0.5ppm、1ppm、10ppm、50ppm、100ppm和300ppm的Al、Mg和Ti的标准样来进行校准。

[0161] 在分析开始之前, 立即使用空白样和100ppm标准样对该校准进行‘重较斜率(resloped)’, 运行质控试样(在DI水中的5% HNO_3 的溶液中的20ppm Al、Mg和Ti)以确认重较斜率。在每第5个试样之后并在规定的分析组结束时也运行该质控试样(QC试样)。

[0162] 使用285.213nm线监控Mg的含量, 并且使用336.121nm线监控Ti含量。当ICP样品中的Al浓度在0-10ppm之间(仅校准至100ppm), 铝含量通过167.079nm线进行监控, 并且对于高于10ppm的Al浓度, 则通过396.152nm线进行监控。

[0163] 所记录的数值是取自同一样品的三个连续的等分部分的平均值, 且通过将样品的原始质量和稀释体积输入到软件而关联回原始催化剂。

[0164] 催化剂/油混合物中残留的VCH的量通过气相色谱法进行分析。甲苯用作内标。

[0165] 实施例中使用的化学品：

[0166] 2-乙基-己醇-CAS号: 104-76-7

[0167] 丙二醇单丁基醚-CAS号: 5131-66-8, 由Sigma-Aldrich提供

[0168] 双(2-乙基己基) 柠康酸酯-CAS号: 1354569-12-2

[0169] Necadd 447-由M-I SWACO提供

[0170] Viscoplex 1-254-由RohMax Additives GmbH提供

[0171] 二乙基氯化铝-CAS号:96-10-6,由Witco提供

[0172] 实施例

[0173] 实施例1

[0174] 1a) 催化剂制备

[0175] 将3.4L的2-乙基己醇和810mL的丙二醇单丁基醚(以4/1的摩尔比)添加入20L反应器中。然后,将7.8L的由CromptonGmbH提供的20%BEM(丁基乙基镁)的甲苯溶液缓慢添加入经充分搅拌的醇混合物中。在添加过程中,温度保持在10℃。在添加之后,将反应混合物的温度升至60℃,然后在该温度下继续混合30分钟。最后,在冷却至室温之后,将所获得的烷氧基镁转移至存储容器。

[0176] 将21.2g的上述制得的烷氧基镁与4.0mL双(2-乙基己基)柠康酸酯进行混合5min。在混合之后,立即在制备催化剂组分中使用所获得的Mg络合物。

[0177] 在25℃下,将19.5mL四氯化钛置于配备有机械搅拌器的300mL反应器中。搅拌速度被调节为170rpm。在将温度保持在25℃的情况下,将26.0的上述制得的Mg络合物在30分钟内添加。添加3.0mL的Viscoplex1-254和1.0mL的具有2mgNecadd447的甲苯溶液。然后,添加24.0mL的庚烷以形成乳液。继续在25℃下混合30分钟。然后,在30分钟之内将反应器温度升至90℃。在90℃下,将反应混合物进一步搅拌30分钟。然后停止搅拌,并且使得反应混合物在90℃下沉降15分钟。

[0178] 洗涤固体材料5次:在以170rpm搅拌30min下,在80℃下进行洗涤。在停止搅拌之后,使得反应混合物沉降20-30分钟,随后虹吸。

[0179] 洗涤1:使用100mL的甲苯和1mL的供体的混合物进行洗涤。

[0180] 洗涤2:使用30mL的TiCl₄和1mL的供体的混合物进行洗涤。

[0181] 洗涤3:使用100mL甲苯进行洗涤。

[0182] 洗涤4:使用60mL的庚烷进行洗涤。

[0183] 洗涤5:在10分钟搅拌之下,使用60mL的庚烷,进行洗涤。

[0184] 然后停止搅拌,使得反应混合物沉降10分钟,将温度降至70℃(其中,随后进行虹吸),并且随后通过N₂鼓泡20分钟以产生空气敏感性粉体。

[0185] 1b) 催化剂的VCH改性

[0186] -在室温下,在惰性条件下,将35mL的矿物油(矿脂PL68)添加入125mL不锈钢反应器中,随后添加0.82g的三乙基铝(TEAL)和0.33g的二环戊基二甲氧基硅烷(供体D)。在10分钟之后,添加5.0g的在1a)中制得的催化剂(Ti含量:1.4wt%),然后在另一20分钟之后,添加5.0g的乙烯基环己烷(VCH)。温度在30分钟期间被升至60℃,并且保持在该温度下20小时。最后,将温度降至20℃,分析油/催化剂混合物中未反应的VCH的浓度,结果为120ppm重量。

[0187] 1c) 聚合-本发明实施例1

[0188] 将41mg的供体D(TEAL/供体比率:10mol/mol)和206mg的TEAL(TEAL/Ti比率:250mol/mol)与30mL的戊烷进行混合。供体相对钛为25mol/mol。将一半的该混合物添加入5L搅拌反应器中,将另一半添加入209mg的油/催化剂混合物(=124.7mg的干催化剂)中。在10分钟之后,在室温下,将戊烷/催化剂/TEAL/供体D混合物添加入反应器中,随后添加300mmol的H₂和1.4kg的丙烯。将温度在16分钟之内升至80℃,并保持在该温度下1小时。通过打开排气阀,将未反应的丙烯闪蒸排出(flashed out)。打开反应器,然后收集并称量聚

合物粉末。

[0189] 聚合物的MFR、全同立构规整度、结晶性能和刚性如表2所示。

[0190] 比较例1

[0191] 在该实施例中,使用与实施例1相同的催化剂,但是催化剂原样使用而没有催化剂的VCH改性。使用43mg的催化剂,并且氢量为170mmol,但聚合条件与实施例1相同。

[0192] 由表2可知,VCH改性的催化剂(本发明实施例1)的结晶温度比未经VCH改性的催化剂(比较例Comp.Ex 1)高大约10°C。

[0193] 比较例2

[0194] C2a) 比较催化剂制备

[0195] 首先,在大气压下,在反应器中,将0.1mol的 $MgCl_2 \times 3EtOH$ 在惰性条件下悬浮在250mL的癸烷中。将该溶液冷却至-15°C的温度,在将所述温度保持在所述水平的同时添加300mL的冷 $TiCl_4$ 。然后,将该浆料的温度缓慢地升至20°C。在该温度下,将0.02mol的邻苯二甲酸二辛基酯(DOP)添加入该浆料中。在添加了邻苯二甲酸酯之后,在90分钟内将温度升至135°C,并且将浆料静置60分钟。然后,加入另一300mL的 $TiCl_4$,并且将温度保持在135°C下120分钟。此后,将催化剂从液体中过滤出来,并且在80°C下用300mL庚烷洗涤6次。然后,过滤并干燥固体催化剂组分。

[0196] 催化剂及其制备的原理例如在专利公开EP 491566、EP 591224和EP 586390中被概述。

[0197] C2b) 催化剂的VCH改性

[0198] 该实施例依照实施例1b进行,但是根据实施例C2a制备的含有邻苯二甲酸酯的催化剂被用作催化剂(Ti含量1.8wt%)。

[0199] 使用52mL的油、1.17gTEAL、0.73g供体D。在使用该催化剂的情况下,反应温度为65°C。最终的催化剂中未反应的VCH的浓度为200ppm重量。尽管反应温度较高,但是使用该含有邻苯二甲酸酯的催化剂的情况下,未反应的VCH的浓度几乎为实施例1b中所述的无邻苯二甲酸酯的催化剂的两倍高。

[0200] C2c) 聚合

[0201] 聚合根据实施例1进行,但是使用这个比较例中制备的催化剂。使用22mg的供体D、176mg的TEAL和84.4mg的油/催化剂混合物,以提供25mol/mol的供体相对钛的比率。使用620mmol的氢。

[0202] 在表1中,比较本发明实施例1和比较例2的VCH转化。

[0203] 在表2中,比较本发明实施例1和比较例1的催化剂和制得的聚合物。

[0204] 表1-VCH转化

[0205]

		本发明实施例1	比较例2
残留VCH	[ppm]	120	200
活性	[kgPP/gcath]	31	69
MFR	[g/10min]	16	20

[0206] 表2-聚合物性能

		本发明 实施例 1	比较例 1
[0207] 活性	[kgPP/gcath]	31	18
MFR	[g/10min]	16	7.5
mmm	[%]	97.5	97.8
Tc	[°C]	128.2	117.4
Tm	[°C]	167.3	164.5
结晶度	[%]	52.2	51.9
挠曲模量	[Mpa]	1990	1680

[0208] 由表1可知,实施例1中使用的在反应器中成核的无邻苯二甲酸酯的催化剂提供了非常高的转化率,特别可以看出较低的残留VCH的量。

[0209] 由表2可知,由于成核剂的存在,无邻苯二甲酸酯的催化剂的活性显著提高了约70%。