



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110997795 A

(43)申请公布日 2020.04.10

(21)申请号 201880052499.7

(22)申请日 2018.04.11

(30)优先权数据

62/525,347 2017.06.27 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.02.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/027088 2018.04.11

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/005261 EN 2019.01.03

(71)申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72)发明人 C·G·保肖 T·S·爱德华兹

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 张博媛

(51)Int.Cl.

C08L 23/12(2006.01)

C08F 2/00(2006.01)

C08F 4/654(2006.01)

权利要求书2页 说明书28页

(54)发明名称

高劲度聚丙烯抗冲共聚物

(57)摘要

公开一种聚丙烯,其MFR是至少20g/10min,其包含均聚丙烯和任选的2wt%-30wt%的丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物,基于该聚丙烯的重量;其中所述均聚丙烯的MFR是30g/10min-200g/10min,Mw/Mn是7-16,并且包含1.1wt%或者更少的无规立构聚丙烯,基于所述均聚丙烯和无规立构聚丙烯的总重量,其中所述丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物具有30wt%-50wt%的 $\alpha$ -烯烃衍生单元,基于该丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的重量,和特性粘度是4-8dL/g。抗冲共聚物可以如下来获得:将具有至少两种不同的内给电子体的齐格勒-纳塔催化剂与丙烯在串联反应器中合并来生产所述均聚丙烯,随后通过气相反应器来生产丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物。

1. 一种均聚丙烯,其熔体流动速率是至少20g/10min, Mw/Mn是7-16, Mz/Mw是7-16,并且包含1.1wt%或者更少的无规立构聚丙烯,基于所述均聚丙烯和无规立构聚丙烯的总重量。

2. 权利要求1的均聚丙烯,其中所述均聚丙烯的挠曲模量是至少1800MPa,优选在不具有成核剂的情况下。

3. 权利要求1或者2的均聚丙烯,其中所述均聚丙烯的重均分子量(Mw)是150000g/mol-400000g/mol。

4. 前述任一项权利要求的均聚丙烯,其中所述均聚丙烯的z均分子量(Mz)是至少1100kg/mol。

5. 前述任一项权利要求的均聚丙烯,其中所述均聚丙烯的Mz/Mn值是70-160。

6. 前述任一项权利要求的均聚丙烯,其中所述均聚丙烯包含至少第一和第二均聚丙烯,二者的MFR值相差至少50或者100g/10min。

7. 权利要求6的均聚丙烯,其包含MFR小于5g/10min的第一均聚丙烯,和MFR大于100g/10min的第二均聚丙烯。

8. 一种抗冲共聚物,其包含前述任一项权利要求的均聚丙烯,和2wt%-30wt%的丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物,基于所述抗冲共聚物的重量。

9. 权利要求8的抗冲共聚物,其中所述丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物包含30wt%-50wt%的 $\alpha$ -烯烃衍生单元,基于所述抗冲共聚物的重量。

10. 权利要求8或者9的抗冲共聚物,其中所述丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的特性粘度是4-8dL/g。

11. 权利要求8-10任一项的抗冲共聚物,其中所述 $\alpha$ -烯烃衍生单元选自乙烯和C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> $\alpha$ -烯烃衍生单元及其组合。

12. 权利要求8-11任一项的抗冲共聚物,其中所述丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的结晶部分是3wt%或者更低,相对于丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的总量。

13. 权利要求8-12任一项的抗冲共聚物,其挠曲模量是至少1500MPa。

14. 权利要求8-13任一项的抗冲共聚物,其艾佐德冲击(23°C)是至少4kJ/m<sup>2</sup>。

15. 权利要求8-14任一项的抗冲共聚物,其是如下获得的:将齐格勒-纳塔催化剂与丙烯在两个串联淤浆聚合反应器中合并来生产均聚丙烯,随后将该均聚丙烯和齐格勒-纳塔催化剂与丙烯和 $\alpha$ -烯烃在气相反应器中合并来生产与所述均聚丙烯共混的丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物。

16. 权利要求15任一项的抗冲共聚物,其中所述齐格勒-纳塔催化剂具有至少两种不同的内给电子体。

17. 权利要求15或者16的抗冲共聚物,其中所述齐格勒-纳塔催化剂包含平均粒度是5 $\mu$ m-120 $\mu$ m的二烷基-和/或二烷氧基镁载体。

18. 一种汽车部件,其包含权利要求1-7任一项的聚丙烯,或者权利要求8-17任一项的抗冲共聚物。

19. 一种抗冲共聚物,其MFR是60g/10min-140g/10min,其基本上由均聚丙烯和4wt%-10wt%的乙烯-丙烯共聚物(EPR)组成,基于该抗冲共聚物的重量;其中

所述均聚丙烯的MFR是80g/10min-200g/10min, Mw/Mn是8-15, Mz/Mw是7-16,并且包含1.1wt%或者更少的无规立构聚丙烯,基于所述均聚丙烯和无规立构聚丙烯的总重量;和

所述EPR具有30wt%-50wt%的乙烯衍生单元,基于该EPR的重量,并且特性粘度是4-7dL/g;和

所述聚丙烯是如下来获得的:将齐格勒-纳塔催化剂与丙烯在两个串联淤浆聚合反应器中合并来生产均聚丙烯,随后将该均聚丙烯和齐格勒-纳塔催化剂与丙烯和乙烯在气相反应器中合并来生产与所述均聚丙烯共混的EPR,其中所述齐格勒-纳塔催化剂包含两种不同的内给电子体。

## 高劲度聚丙烯抗冲共聚物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2017年6月27日提交的美国临时申请No.62/525347的优先权和权益，该申请通过引用并入本文。

### 发明领域

[0003] 本发明涉及均聚丙烯和丙烯- $\alpha$ -烯烃的共混物，其用于形成改进的基于丙烯的抗冲共聚物，其具有高熔体流动速率(至少20g/10min)和高劲度。

[0004] 背景

[0005] 基于丙烯的抗冲共聚物(“ICP”)，有时候称作“嵌段共聚物”，是均聚丙烯和丙烯- $\alpha$ -烯烃(例如乙烯-丙烯橡胶“EPR”)的紧密共混物，并且可用于许多的商业产品例如汽车和器具部件。所述均聚丙烯据称形成了共混物的连续相，而丙烯- $\alpha$ -烯烃形成了连续相中的结构域，因此形成了多相共混物。经常用于制造ICP的催化剂包含固体催化剂组分，其包括镁，钛，至少一种内给电子体，和至少一种外给电子体作为组分，通常称作“齐格勒-纳塔”催化剂。ICP的性能可以通过确定所述固体催化剂和聚合条件来至少部分地调节。从它的许多组分，存在着许多方式，在其中齐格勒-纳塔催化剂可以改变来控制由其生产的聚合物的性能。

[0006] 例如聚丙烯劲度(即，挠曲模量)是与它的全同立构规整度高度相关的。通常，高度全同立构聚丙烯表现出高挠曲模量，并且已知的是某些催化剂实现这种性能。另一方面，其他催化剂生产了含有一些二甲苯可溶性部分的聚丙烯(无规立构聚丙烯)，其对于汽车应用来说是不理想的，这归因于不足的挠曲模量。因此，期望的是改进ICP的挠曲模量，同时保持或者改进它们的其他性能例如抗冲击性和加工性。

[0007] 本发明的一个目标是提供改进的ICP和生产这样的ICP的方法。这样改进的ICP将优选表现出高挠曲模量和存在高分子量部分来改进注塑加工。本发明人已经发现这些目标可以如下来实现：使用这样的催化剂来进行烯烃(共)聚合，该催化剂是通过将镁化合物，卤化钛化合物，和邻苯二甲酸酯和丙二酸烷叉基酯化合物合并来形成活性齐格勒-纳塔催化剂而获得的，和供选择地(或者另外地)通过改变用于生产至少ICP的均聚丙烯部分的聚合反应器(一个或多个)中的氢气浓度。

[0008] 相关公开文献包括US6147152;US6403708;US6759475;US6818583;US7081493;US7208435;US7217768;US7445827;US8445598;US8618220;US8653198;US9206265;US9416238;EP0942021A1;EP2738214B1;US2014/0107274;US2015/166693;US2015/240011;和US2016/0326355。

[0009] 概述

[0010] 公开了均聚丙烯，其熔体流动速率(“MFR”，ASTM D1238, 230°C, 2.16kg)是至少20或者40或者60g/10min，或者在30或者50或者80g/10min-160或者180或者200g/10min的范围内，Mw/Mn是7-16，Mz/Mw是7-16，并且包含1.1或者1.0或者0.9wt%或者更少的无规立构聚丙烯，基于该均聚丙烯和无规立构聚丙烯的总重量。该均聚丙烯可以是抗冲共聚物的连

续相,其包括丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物。

[0011] 还公开了抗冲共聚物,其MFR是至少20g/10min,或者在20或者40或者60g/10min-140或者160g/10min的范围内,其包含(或者由以下组成,或者基本上由以下组成)均聚丙烯和在2或者4wt%-8或者10或者12或者18或者20或者30wt%范围内的丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物,基于该抗冲共聚物的重量;其中所述均聚丙烯的MFR在30或者50或者80g/10min-160或者180或者200g/10min的范围内, $M_w/M_n$ 是7-16, $M_z/M_w$ 是7-16,并且包含1.1或者1.0或者0.9wt%或者更少的无规立构聚丙烯,基于该均聚丙烯和无规立构聚丙烯的总重量;和该丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物具有在30或者35wt%-45或者50wt%范围内的 $\alpha$ -烯烃衍生单元,基于丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的重量,和特性粘度(“IV”)是4-8dL/g。

[0012] 在任何实施方案中,所述聚丙烯和/或ICP是如下来获得的,将齐格勒-纳塔催化剂与丙烯在两个串联淤浆聚合反应器中合并来生产均聚丙烯,随后在ICP的情况中,将该均聚丙烯和齐格勒-纳塔催化剂与丙烯和 $\alpha$ -烯烃在气相反应器中合并来生产嵌入在所述均聚丙烯的孔中和/或与所述均聚丙烯共混的丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物。在任何实施方案中,所述聚合反应器具有不同的氢气浓度,因此生产了具有不同分子量的均聚丙烯。

[0013] 此外在任何实施方案中,所述聚丙烯是通过将具有至少两种不同的内给电子体的齐格勒-纳塔催化剂合并来获得的。

[0014] 详述

[0015] 已经发现改进的ICP可以通过使用这样的催化剂进行烯烃(共)聚合来获得,该催化剂是通过将至少一种镁化合物,卤化钛化合物,邻苯二甲酸酯和丙二酸烷叉基酯化合物彼此接触来获得的。具体地,本文公开了生产均聚丙烯和包括该均聚丙烯的抗冲共聚物的方法,其使用用于烯烃(共)聚合的齐格勒-纳塔类型固体催化剂,其包括将镁化合物,四价卤化钛化合物,下面的通式(1)所示的有机化合物:

[0016]  $R^1_k(C_6H_{4-k})(COOR^2)(COOR^3)$ , (1)

[0017] 和下面的通式(2)所示的有机化合物(接触):

[0018]  $R^4R^5C=C(COOR^6)(COOR^7)$ , (2)

[0019] • 其中 $R^1$ 是卤素原子或者具有1-8个碳原子的烷基, $R^2$ 和 $R^3$ 是具有1-6个碳原子的线性烷基,条件是 $R^2$ 和 $R^3$ 是相同或者不同的,和“k”是整数0-4,条件是当“k”是整数2-4时,多个 $R^1$ 是相同或者不同的;

[0020] • 其中 $R^4$ 和 $R^5$ 独立地是选自氢原子,卤素,具有1-20个碳原子的线性烷基,具有3-20个碳原子的支化烷基,乙烯基,具有3-20原子的线性或者支化烯基,具有3-20个碳原子的环烯基,具有6-20个碳原子的芳烃基团的原子或者基团,条件是 $R^4$ 和 $R^5$ 任选地彼此结合来形成环,并且当 $R^4$ 是氢原子或者甲基时, $R^5$ 的碳原子数是2或者更大;和

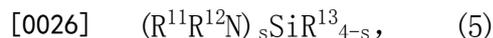
[0021] • 其中 $R^6$ 和 $R^7$ 独立地是具有1-20个碳原子的线性烷基,具有3-20个碳原子的支化烷基,乙烯基,具有3-20个碳原子的线性或者支化烯基,具有3-20个碳原子的环烷基,具有3-20个碳原子的环烯基,或者具有6-20原子的芳烃基团。

[0022] 本文还描述了烯烃聚合催化剂,其包括(I)通过本文所述方法获得的用于烯烃聚合的固体催化剂组分,(II)下面的通式(3)所示的有机铝化合物:

[0023]  $R^8_pAlQ_{3-p}$ , (3)

[0024] 和(III)下面的通式(4)所示的外给体化合物和下面的通式(5)所示的外给体化合

物彼此接触:



[0027] • 其中 $R^8$ 是具有1-6个碳原子的烷基;“q”是氢原子或者卤素原子;和“p”是整数0-3;

[0028] • 其中 $R^9$ 是具有1-12个碳原子的烷基,具有3-12个碳原子的环烷基,苯基,乙烯基,烯丙基,或者芳基烷基,条件是当存在多个 $R^9$ 时,多个 $R^9$ 是相同或者不同的;

[0029] •  $R^{10}$ 是具有1-4个碳原子的烷基,具有3-6个碳原子的环烷基,苯基,乙烯基,烯丙基,或者芳基烷基,条件是当存在多个 $R^{10}$ 时,多个 $R^{10}$ 是相同或者不同的;和“q”是整数0-3;

[0030] •  $R^{11}$ 和 $R^{12}$ 独立地是氢原子,具有1-20个碳原子的线性烷基,具有3-20个碳原子的支化烷基,乙烯基,烯丙基,或者芳基烷基,具有3-20个碳原子的环烷基,或者芳基,条件是 $R^{11}$ 和 $R^{12}$ 是相同或者不同的,和任选地彼此结合来形成环;和

[0031] •  $R^{13}$ 是具有1-20个碳原子的线性烷基,具有3-20个碳原子的支化烷基,乙烯基,烯丙基或者芳基烷基,具有1-20个碳原子的线性或者支化烷氧基,乙烯氧基,烯丙氧基,具有3-20个碳原子的环烷基,芳基,或者芳氧基,条件是当存在多个 $R^{13}$ 时,多个 $R^{13}$ 是相同或者不同的;和“s”是整数0-3。

[0032] 当本文所述的用于烯烃聚合的固体催化剂组分用于生产丙烯聚合物或者基于丙烯的ICP时,这些聚合物具有高的全同立构规整度和宽的分子量分布(Mw/Mn)。所以所形成的(共)聚合物的挠曲模量与使用已知的固体催化剂组分的均聚丙烯和ICP相比得以改进。

[0033] 本文所述的生产用于烯烃(共)聚合的固体催化剂(下文可以称作固体催化剂组分(I)”)的方法包括将镁化合物,四价卤化钛化合物,通式(1)所示的给电子体化合物和通式(2)所示的给电子体化合物彼此接触,将镁化合物,四价卤化钛化合物,通式(1)所示的给电子体化合物和通式(2)所示的给电子体化合物反应来获得固体组分。

[0034] 镁化合物(a)(下文可以称作“组分(a)”或者“镁化合物(a)”)可以是选自下面的一种或多种化合物:二卤化镁,二烷基镁,烷基卤化镁,二烷氧基镁,二芳氧基镁,烷氧基卤化镁,脂肪酸镁盐等。在它们中,二卤化镁,二烷氧基镁和二烷氧基镁的混合物,和二烷氧基镁是优选的,和二烷氧基镁是特别优选的。

[0035] 二烷氧基镁的例子包括二甲氧基镁,二乙氧基镁,二丙氧基镁,二丁氧基镁,乙氧基甲氧基镁,乙氧基丙氧基镁,丁氧基乙氧基镁等。这些二烷氧基镁可以通过镁金属与醇在卤素,含卤素的金属化合物等存在下反应来生产。这些二烷氧基镁可以单独或者组合使用。

[0036] 当生产如本文所述所用的固体催化剂组分时,优选的是使用丸粒状或者粉末状二烷氧基镁。该二烷氧基镁可以具有不定形状或者球形形状。例如当使用球形二烷氧基镁时,通过聚合所获得的聚合物粉末具有更好的颗粒形状和窄粒度分布。这改进了聚合物粉末在聚合过程中的处理(handling)能力,和消除了问题例如聚合物粉末中所包括的细粉末引起的堵塞。

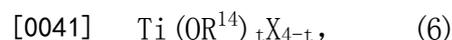
[0037] 球形二烷氧基镁无需具有完美的球形形状,而是可以具有椭圆形状。球形二烷氧基镁的长轴直径l与短轴直径“w”的“球度”比(l/w)是3或者2或者1.5或者1.3或者1.25或者1.2或者更低,优选1-2,和更优选1-1.5。

[0038] 二烷氧基镁的平均粒度 $D_{50}$ (即,在累积体积粒度分布中50%处的粒度)是使用激光

衍射/散射粒度分布分析仪测量的。球形二烷氧基镁的平均粒度是在1或者5或者10或者20或者40 $\mu\text{m}$ -50或者60或者80或者100或者120或者150或者200 $\mu\text{m}$ 范围内的平均粒度。优选的是该球形二烷氧基镁具有窄的粒度分布,和具有低的细粉末含量和低的粗粉末含量。更具体地,优选的是该球形二烷氧基镁的粒度(使用激光衍射/散射粒度分布分析仪测量)等于或者小于5 $\mu\text{m}$ 的颗粒含量是20%或者更低,和更优选10%或者更低。优选的是该球形二烷氧基镁的粒度等于或者大于100 $\mu\text{m}$ 的颗粒含量是10%或者更低,和更优选5%或者更低。

[0039] 所述球形二烷氧基镁的粒度分布 $1n(D_{90}/D_{10})$ (其中 $D_{90}$ 是在累积体积粒度分布中90%处的粒度,和 $D_{10}$ 是在累积体积粒度分布中10%处的粒度)优选是3或者更低,和更优选2或者更低。该球形二烷氧基镁可以使用JP-A-58-41832,JP-A-62-51633,JP-A-3-74341,JP-A-4-368391,JP-A-8-73388等公开的方法来生产。

[0040] 钛化合物(b)(下文可以称作“组分(b)”或者“卤化钛化合物(b)”)的例子包括下面的通式(6)所示的四价钛化合物:



[0042] 其中 $\text{R}^{14}$ 是具有1-10个碳原子的烃基,条件是当存在多个 $\text{OR}^{14}$ 时,多个 $\text{R}^{14}$ 是相同或者不同的,“X”是卤素基团,条件是当存在多个“X”时,多个“X”是相同或者不同的,和“t”是整数0-4。

[0043] 通式(6)所示的四价钛化合物是选自烷氧基钛、卤化钛和烷氧基卤化钛的一种化合物,或者两种或更多种化合物。四价钛化合物的具体例子包括四卤化钛例如四氯化钛,四溴化钛,四碘化钛和四氟化钛,烷氧基三卤化钛例如甲氧基三氯化钛,乙氧基三氯化钛,丙氧基三氯化钛,和正丁氧基三氯化钛,二烷氧基二卤化钛例如二甲氧基二氯化钛,二乙氧基二氯化钛,二丙氧基二氯化钛,和二正丁氧基二氯化钛,和三烷氧基卤化钛例如三甲氧基氯化钛,三乙氧基氯化钛,三丙氧基氯化钛,和三正丁氧基氯化钛。在它们中,含卤素的钛化合物是优选的,四卤化钛例如四氯化钛,四溴化钛和四碘化钛是更优选的,和四氯化钛是特别优选的。这些钛化合物可以单独使用或者组合使用。通式(6)所示的四价钛化合物可以以这样的状态使用,其中四价钛化合物是用烃化合物,卤化烃化合物等稀释的。

[0044] 通式(1)所示的给电子体化合物(下文可以称作“化合物(c)”或者“给电子体化合物(c)”)包括邻苯二甲酸二酯,取代的邻苯二甲酸二酯,卤素取代的邻苯二甲酸二酯,烷基取代的邻苯二甲酸二酯和卤代烷氧基取代的邻苯二甲酸二酯。

[0045] 通式(1)中 $\text{R}^1$ 所示的具有1-8个碳原子的烷基包括甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,叔丁基,正戊基,异戊基,新戊基,正己基,异己基,2,2-二甲基丁基,2,2-二甲基戊基,异辛基和2,2-二甲基己基。 $\text{R}^1$ 所示的卤素原子的例子包括氟原子,氯原子,溴原子和碘原子。 $\text{R}^1$ 优选是甲基,溴原子或者氟原子,和更优选甲基或者溴原子。

[0046]  $\text{R}^2$ 和 $\text{R}^3$ 所示的具有1-6个碳原子的烷基的例子包括甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,叔丁基,正戊基,异戊基,新戊基,正己基和异己基。在它们中,乙基,正丙基,正丁基和异丁基是优选的。此外,取代基 $\text{R}^1$ 的数目“k”是0,1或者2,其中当“k”是2时 $\text{R}^1$ 是相同或者不同的。在这种情况下,优选的是 $\text{R}^1$ 取代了式(1)中的苯环的4和5位置的氢原子。当“k”是1时,优选的是 $\text{R}^1$ 取代了通式(1)中的苯环的3,4或者5位置的氢原子。

[0047] 邻苯二甲酸二酯的具体例子包括邻苯二甲酸二甲酯,邻苯二甲酸二乙酯,邻苯二甲酸二正丙酯,邻苯二甲酸二异丙酯,邻苯二甲酸二正丁酯,邻苯二甲酸乙基甲基酯,邻苯

二甲酸甲基(异丙基)酯,邻苯二甲酸乙基(正丙基)酯,邻苯二甲酸乙基(正丁基)酯,邻苯二甲酸乙基(异丁基)酯,邻苯二甲酸二正戊基酯,邻苯二甲酸二异戊基酯,邻苯二甲酸二新戊基酯,和邻苯二甲酸二正己基酯。这些化合物可以单独使用或者组合使用。

[0048] 取代的邻苯二甲酸二酯的具体例子包括4-甲基邻苯二甲酸二乙基酯,4-甲基邻苯二甲酸二正丁基酯,4-甲基邻苯二甲酸二异丁基酯,4-溴邻苯二甲酸二新戊基酯,4-溴邻苯二甲酸二乙基酯,4-溴邻苯二甲酸二正丁基酯,4-溴邻苯二甲酸二异丁基酯,4-甲基邻苯二甲酸二新戊基酯,4,5-二甲基邻苯二甲酸二新戊基酯,4-甲基邻苯二甲酸二新戊基酯,4-乙基邻苯二甲酸二新戊基酯,4-甲基邻苯二甲酸叔丁基新戊基酯,4-乙基邻苯二甲酸叔丁基新戊基酯,4,5-二乙基邻苯二甲酸二新戊基酯,4,5-二甲基邻苯二甲酸叔丁基新戊基酯,4,5-二乙基邻苯二甲酸叔丁基新戊基酯,3-氟邻苯二甲酸二新戊基酯,3-氯邻苯二甲酸二新戊基酯,和3-氟邻苯二甲酸二新戊基酯,4-溴邻苯二甲酸二新戊基酯。

[0049] 上述酯优选可以组合使用。在这种情况下,所述酯优选组合,以使得一种酯的烷基(一个或多个)上的碳原子总数与另一种酯相差4个或者更多个。

[0050] 通式(2)所示的给电子体化合物(下文可以称作“化合物(d)”或者“给电子体化合物(d)”)是式(2)所示的丙二酸烷叉基酯化合物:



[0052] 其中 $R^4$ 和 $R^5$ 独立地是选自氢原子,卤素,具有1-20个碳原子的线性烷基,具有3-20个碳原子的支化烷基,乙烯基,具有3-20个碳原子的线性或者支化烯基,具有2-20个碳原子的线性或者支化卤素取代的烷基,具有3-20个碳原子的环烷基,具有3-20个碳原子的环烯基,具有6-20个碳原子的芳烃基团,含氮基团,含氧基团,含磷基团和含硅基团的原子或者基团,条件是 $R^4$ 和 $R^5$ 是相同或者不同的,和任选地彼此结合来形成环,和当 $R^4$ 是氢原子或者甲基时, $R^5$ 具有2个或者更多个碳原子,和 $R^6$ 和 $R^7$ 独立地是具有1-20个碳原子的线性烷基,具有3-20个碳原子的支化烷基,乙烯基,具有3-20个碳原子的线性或者支化烯基,具有3-20个碳原子的环烷基,具有3-20个碳原子的环烯基,或者具有6-20个碳原子的芳烃基团,条件是 $R^6$ 和 $R^7$ 是相同或者不同的。

[0053] 通式(2)中的卤素的例子包括氟,氯,溴和碘。在它们中,氯,溴和碘是优选的,和氯和溴是特别优选的。具有1-20个碳原子的线性烷基的例子包括甲基,乙基,正丙基,正丁基,正戊基,正己基,正庚基,正辛基,正壬基,正癸基等。

[0054] 通式(2)中具有3-20个碳原子的支化烷基的例子包括这样的烷基,其包括仲碳原子或者叔碳原子(例如异丙基,异丁基,叔丁基,异戊基和新戊基)。通式(2)中具有3-20个碳原子的线性烯基的例子包括正丙烯基,正丁烯基,正戊烯基,正己烯基,正庚烯基,正辛烯基,正壬烯基,正癸烯基等。具有3-20个碳原子的支化烯基的例子包括这样的烯基,其包括仲碳原子或者叔碳原子(例如异丙烯基,异丁烯基,叔丁烯基,异戊烯基和新戊烯基)

[0055] 具有2-20个碳原子的线性或者支化的卤素取代的烷基的例子包括卤化甲基,卤化乙基,卤化正丙基,卤化异丙基,卤化正丁基,卤化异丁基,卤化正戊基,卤化正己基,卤化正庚基,卤化正辛基,卤化壬基和卤化癸基。卤素的例子包括氟,氯,溴和碘。

[0056] 通式(2)中具有3-20个碳原子的环烷基的例子包括环丙基,环丁基,环戊基,环己基,环庚基,环辛基,环壬基,环癸基等。具有3-20个碳原子的环烯基的例子包括环丙烯基,环丁烯基,环戊烯基,环己烯基,环庚烯基,环辛烯基,环壬烯基,环癸烯基等。

[0057] 通式(2)中具有6-20个碳原子的芳烃基团的例子包括苯基,甲基苯基,二甲苯基,乙基苯基,苄基,1-苯基乙基,2-苯基乙基,2-苯基丙基,1-苯基丁基,4-苯基丁基,2-苯基庚基,甲苯基,二甲苯基,萘基等。

[0058] 当 $R^4$ 是氢原子或者甲基时, $R^5$ 的碳原子数是2个或者更多个。通式(2)中 $R^4$ 和 $R^5$ 任选地彼此结合来形成环。通过 $R^4$ , $R^5$ 和结合到 $R^4$ 和 $R^5$ 上的碳原子形成的环的例子包括环烷基环,苄基环,茛基环,咪唑环,哌啶基环等。

[0059] 优选的是通式(2)中的 $R^4$ 和 $R^5$ 是氢原子,具有1-6个碳原子的线性烷基,具有3-6个碳原子的支化烷基,乙烯基,具有3-6个碳原子的线性或者支化烯基,具有5或者6个碳原子的环烷基,具有5或者6个碳原子的环烯基,或者具有6-10个碳原子的芳烃基团。特别优选 $R^4$ 是氢原子或者具有1-6个碳原子的线性烷基,和 $R^5$ 是具有1-6个碳原子的线性烷基,具有3-6个碳原子的支化烷基,具有5或者6个碳原子的环烷基,或者具有6-10个碳原子的芳烃基团。优选 $R^6$ 和 $R^7$ 是具有1-10个碳原子的线性烷基或者具有3-8个碳原子的支化烷基。特别优选 $R^6$ 和 $R^7$ 是具有1-4个碳原子的线性烷基或者具有3或者4个碳原子的支化烷基。

[0060] 通式(1)所示的优选酯化合物(d)的例子包括二甲基丙叉基丙二酸酯,二乙基丙叉基丙二酸酯,二正丙基丙叉基丙二酸酯,二异丁基丙叉基丙二酸酯,和二正丁基丙叉基丙二酸酯;二甲基丁叉基丙二酸酯,二乙基丁叉基丙二酸酯,二正丙基丁叉基丙二酸酯,二异丁基丁叉基丙二酸酯和二正丁基丁叉基丙二酸酯;二甲基戊叉基丙二酸酯,二乙基戊叉基丙二酸酯,二正丙基戊叉基丙二酸酯,二异丁基戊叉基丙二酸酯,和二正丁基戊叉基丙二酸酯;二甲基己叉基丙二酸酯,二乙基己叉基丙二酸酯,二正丙基己叉基丙二酸酯,二异丁基己叉基丙二酸酯,和二正丁基己叉基丙二酸酯;二甲基(2-甲基丙叉基)丙二酸酯,二乙基(2-甲基丙叉基)丙二酸酯,二正丙基(2-甲基丙叉基)丙二酸酯,二异丁基(2-甲基丙叉基)丙二酸酯,二正丁基(2-甲基丙叉基)丙二酸酯,和二乙基(2,2-二甲基丙叉基)丙二酸酯;二甲基(2-甲基丁叉基)丙二酸酯,二乙基(2-甲基丁叉基)丙二酸酯,二正丙基(2-甲基丁叉基)丙二酸酯,二异丁基(2-甲基丁叉基)丙二酸酯,和二正丁基(2-甲基丁叉基)丙二酸酯;二甲基(2-乙基丁叉基)丙二酸酯,二乙基(2-乙基丁叉基)丙二酸酯,二正丙基(2-乙基丁叉基)丙二酸酯,二异丁基(2-乙基丁叉基)丙二酸酯,和二正丁基(2-乙基丁叉基)丙二酸酯;二甲基(2-乙基戊叉基)丙二酸酯,二乙基(2-乙基戊叉基)丙二酸酯,二正丙基(2-乙基戊叉基)丙二酸酯,二异丁基(2-乙基戊叉基)丙二酸酯,和二正丁基(2-乙基戊叉基)丙二酸酯;二甲基(2-异丙基丁叉基)丙二酸酯,二乙基(2-异丙基丁叉基)丙二酸酯,二正丙基(2-异丙基丁叉基)丙二酸酯,二异丁基(2-异丙基丁叉基)丙二酸酯,和二正丁基(2-异丙基丁叉基)丙二酸酯;二甲基(3-甲基丁叉基)丙二酸酯,二乙基(3-甲基丁叉基)丙二酸酯,二正丙基(3-甲基丁叉基)丙二酸酯,二异丁基(3-甲基丁叉基)丙二酸酯,和二正丁基(3-甲基丁叉基)丙二酸酯;二甲基(2,3-二甲基丁叉基)丙二酸酯,二乙基(2,3-二甲基丁叉基)丙二酸酯,二正丙基(2,3-二甲基丁叉基)丙二酸酯,二异丁基(2,3-二甲基丁叉基)丙二酸酯,和二正丁基(2,3-二甲基丁叉基)丙二酸酯;二甲基(2-正丙基丁叉基)丙二酸酯,二乙基(2-正丙基丁叉基)丙二酸酯,二正丙基(2-正丙基丁叉基)丙二酸酯,二异丁基(2-正丙基丁叉基)丙二酸酯,和二正丁基(2-正丙基丁叉基)丙二酸酯;二甲基(2-异丁基-3-甲基丁叉基)丙二酸酯,二乙基(2-异丁基-3-甲基丁叉基)丙二酸酯,二正丙基(2-异丁基-3-甲基丁叉基)丙二酸酯,二异丁基(2-异丁基-3-甲基丁叉基)丙二酸酯,和二正丁基(2-异丁基-3-甲基丁叉

基)丙二酸酯;二甲基(2-正丁基戊叉基)丙二酸酯,二乙基(2-正丁基戊叉基)丙二酸酯,二正丙基(2-正丁基戊叉基)丙二酸酯,二异丁基(2-正丁基戊叉基)丙二酸酯,和二正丁基(2-正丁基戊叉基)丙二酸酯;二甲基(2-正戊基己叉基)丙二酸酯,二乙基(2-正戊基己叉基)丙二酸酯,二正丙基(2-正戊基己叉基)丙二酸酯,二异丁基(2-正戊基己叉基)丙二酸酯,和二正丁基(2-正戊基己叉基)丙二酸酯;二甲基(环己基亚甲基)丙二酸酯,二乙基(环己基亚甲基)丙二酸酯,二正丙基(环己基亚甲基)丙二酸酯,二异丁基(环己基亚甲基)丙二酸酯,和二正丁基(环己基亚甲基)丙二酸酯;二甲基(环戊基亚甲基)丙二酸酯,二乙基(环戊基亚甲基)丙二酸酯,二正丙基(环戊基亚甲基)丙二酸酯,二异丁基(环戊基亚甲基)丙二酸酯,和二正丁基(环戊基亚甲基)丙二酸酯;二甲基(1-甲基丙叉基)丙二酸酯,二乙基(1-甲基丙叉基)丙二酸酯,二正丙基(1-甲基丙叉基)丙二酸酯,二异丁基(1-甲基丙叉基)丙二酸酯,和二正丁基(1-甲基丙叉基)丙二酸酯;二甲基(二叔丁基亚甲基)丙二酸酯,二乙基(二叔丁基亚甲基)丙二酸酯,二正丙基(二叔丁基亚甲基)丙二酸酯,二异丁基(二叔丁基亚甲基)丙二酸酯,和二正丁基(二叔丁基亚甲基)丙二酸酯;二甲基(二异丁基亚甲基)丙二酸酯,二乙基(二异丁基亚甲基)丙二酸酯,二正丙基(二异丁基亚甲基)丙二酸酯,二异丁基(二异丁基亚甲基)丙二酸酯,和二正丁基(二异丁基亚甲基)丙二酸酯;二甲基(二异丙基亚甲基)丙二酸酯,二乙基(二异丙基亚甲基)丙二酸酯,二正丙基(二异丙基亚甲基)丙二酸酯,二异丁基(二异丙基亚甲基)丙二酸酯,和二正丁基(二异丙基亚甲基)丙二酸酯;二甲基(二环戊基亚甲基)丙二酸酯,二乙基(二环戊基亚甲基)丙二酸酯,二正丙基(二环戊基亚甲基)丙二酸酯,二异丁基(二环戊基亚甲基)丙二酸酯,和二正丁基(二环戊基亚甲基)丙二酸酯;二甲基(二环己基亚甲基)丙二酸酯,二乙基(二环己基亚甲基)丙二酸酯,二正丙基(二环己基亚甲基)丙二酸酯,二异丁基(二环己基亚甲基)丙二酸酯,和二正丁基(二环己基亚甲基)丙二酸酯;二甲基苄叉基丙二酸酯,二乙基苄叉基丙二酸酯,二正丙基苄叉基丙二酸酯,二异丁基苄叉基丙二酸酯,和二正丁基苄叉基丙二酸酯;二甲基(1-甲基苄叉基)丙二酸酯,二乙基(1-甲基苄叉基)丙二酸酯,二正丙基(1-甲基苄叉基)丙二酸酯,二异丁基(1-甲基苄叉基)丙二酸酯,和二正丁基(1-甲基苄叉基)丙二酸酯;二甲基(1-乙基苄叉基)丙二酸酯,二乙基(1-乙基苄叉基)丙二酸酯,二正丙基(1-乙基苄叉基)丙二酸酯,二异丁基(1-乙基苄叉基)丙二酸酯,和二正丁基(1-乙基苄叉基)丙二酸酯;二甲基(1-正丙基苄叉基)丙二酸酯,二乙基(1-正丙基苄叉基)丙二酸酯,二正丙基(1-正丙基苄叉基)丙二酸酯,二异丁基(1-正丙基苄叉基)丙二酸酯,和二正丁基(1-正丙基苄叉基)丙二酸酯;二甲基(1-异丙基苄叉基)丙二酸酯,二乙基(1-异丙基苄叉基)丙二酸酯,二正丙基(1-异丙基苄叉基)丙二酸酯,二异丁基(1-异丙基苄叉基)丙二酸酯,和二正丁基(1-异丙基苄叉基)丙二酸酯;二甲基(1-正丁基苄叉基)丙二酸酯,二乙基(1-正丁基苄叉基)丙二酸酯,二正丙基(1-正丁基苄叉基)丙二酸酯,二异丁基(1-正丁基苄叉基)丙二酸酯,和二正丁基(1-正丁基苄叉基)丙二酸酯;二甲基(1-异丁基苄叉基)丙二酸酯,二乙基(1-异丁基苄叉基)丙二酸酯,二正丙基(1-异丁基苄叉基)丙二酸酯,二异丁基(1-异丁基苄叉基)丙二酸酯,和二正丁基(1-异丁基苄叉基)丙二酸酯;二甲基(1-叔丁基苄叉基)丙二酸酯,二乙基(1-叔丁基苄叉基)丙二酸酯,二正丙基(1-叔丁基苄叉基)丙二酸酯,二异丁基(1-叔丁基苄叉基)丙二酸酯,和二正丁基(1-叔丁基苄叉基)丙二酸酯;二甲基(1-正戊基苄叉基)丙二酸酯,二乙基(1-正戊基苄叉基)丙二酸酯,二正丙基(1-正戊基苄叉基)丙二酸酯,二异丁基(1-正戊基苄叉基)丙二酸酯,和二正丁基

(1-正戊基苄叉基)丙二酸酯;二甲基(2-甲基苯基亚甲基)丙二酸酯,二乙基(2-甲基苯基亚甲基)丙二酸酯,二正丙基(2-甲基苯基亚甲基)丙二酸酯,二异丁基(2-甲基苯基亚甲基)丙二酸酯,和二正丁基(2-甲基苯基亚甲基)丙二酸酯;二甲基(2,6-二甲基苯基亚甲基)丙二酸酯,二乙基(2,6-二甲基苯基亚甲基)丙二酸酯,二正丙基(2,6-二甲基苯基亚甲基)丙二酸酯,二异丁基(2,6-二甲基苯基亚甲基)丙二酸酯,和二正丁基(2,6-二甲基苯基亚甲基)丙二酸酯;二甲基(1-甲基-1-(2-甲基苯基)亚甲基)丙二酸酯,二乙基(1-甲基-1-(2-甲基苯基)亚甲基)丙二酸酯,二正丙基(1-甲基-1-(2-甲基苯基)亚甲基)丙二酸酯,二异丁基(1-甲基-1-(2-甲基苯基)亚甲基)丙二酸酯,和二正丁基(1-甲基-1-(2-甲基苯基)亚甲基)丙二酸酯;二甲基(2-甲基环己基亚甲基)丙二酸酯,二乙基(2-甲基环己基亚甲基)丙二酸酯,二正丙基(2-甲基环己基亚甲基)丙二酸酯,二异丁基(2-甲基环己基亚甲基)丙二酸酯,和二正丁基(2-甲基环己基亚甲基)丙二酸酯;二甲基(2,6-二甲基环己基亚甲基)丙二酸酯,二乙基(2,6-二甲基环己基亚甲基)丙二酸酯,二正丙基(2,6-二甲基环己基亚甲基)丙二酸酯,二异丁基(2,6-二甲基环己基亚甲基)丙二酸酯,和二正丁基(2,6-二甲基环己基亚甲基)丙二酸酯;二甲基(1-甲基-1-(2-甲基环己基)亚甲基)丙二酸酯,二乙基(1-甲基-1-(2-甲基环己基)亚甲基)丙二酸酯,二正丙基(1-甲基-1-(2-甲基环己基)亚甲基)丙二酸酯,二异丁基(1-甲基-1-(2-甲基环己基)亚甲基)丙二酸酯,和二正丁基(1-甲基-1-(2-甲基环己基)亚甲基)丙二酸酯;二甲基(萘基亚甲基)丙二酸酯,二乙基(萘基亚甲基)丙二酸酯,二正丙基(萘基亚甲基)丙二酸酯,二异丁基(萘基亚甲基)丙二酸酯,和二正丁基(萘基亚甲基)丙二酸酯;二甲基(1-正己基苄叉基)丙二酸酯,二乙基(1-正己基苄叉基)丙二酸酯,二正丙基(1-正己基苄叉基)丙二酸酯,二异丁基(1-正己基苄叉基)丙二酸酯,和二正丁基(1-正己基苄叉基)丙二酸酯。这些化合物可以单独使用或者组合使用。

[0061] 理想地,在镁化合物(a)和卤化钛化合物(b)反应过程中同时或者逐步供给两类给电子体化合物:给电子体化合物(c)和给电子体化合物(d)。如果镁化合物(a)和卤化钛化合物(b)之间的反应步骤是多个的,则给电子体化合物(c)和给电子体化合物(d)是在同一反应步骤或者不同步骤逐个(each by each)供给的。如果它们在不同的步骤供给,则对于给电子体化合物(c)和给电子体化合物(d)的次序没有限制。优选给电子体化合物(c)是在第一步骤供给的,和化合物(d)是与第一步骤同时供给的,或者在随后的步骤供给的。更优选给电子体化合物(c)和给电子体化合物(d)二者是至少在第一步骤同时或者逐步供给的。给电子体化合物(c)和给电子体化合物(d)不仅可以一次使用,而且可以多次和在几个步骤使用。

[0062] 对于钛,镁,卤素(卤素原子),组分(c)和组分(d)在固体催化剂组分(I)中的含量没有特别限制。钛在固体催化剂组分(I)中的含量是0.1-10wt%,优选0.5-8.0wt%,和更优选1.0-5.0wt%。镁在固体催化剂组分(I)中的含量是10-40wt%,优选10-30wt%,和更优选13-25wt%。卤素(卤素原子)在固体催化剂组分(I)中的含量是20-89wt%,优选30-85wt%,和更优选40-75wt%。给电子体组分(c)在固体催化剂组分(I)中的含量是0.5-40wt%,优选1-30wt%,和更优选2-25wt%。给电子体组分(d)在固体催化剂组分(I)中的含量是0.5-20wt%,优选1-15wt%和更优选2-10wt%。如本文使用的,“wt%”是给定组分相对于组分的组合的总重量的重量百分比。

[0063] 包括Si-O-C连接基的有机硅化合物和包括Si-N-C连接基的有机硅化合物的例子

和具体例子包括后面涉及通式(4)所示的有机硅化合物和通式(5)所示的有机硅化合物所述的那些。有机铝化合物的例子包括后面涉及通式(3)所示的有机铝化合物所述的那些。这些试剂可以单独使用或者组合使用。

[0064] 术语“不饱和烷基”指的是乙烯基或者烯基。有机硅化合物的例子包括含乙烯基的烷基硅烷,含乙烯基的烷氧基硅烷,含乙烯基的环烷基硅烷,含乙烯基的苯基硅烷,含乙烯基的卤化硅烷,含乙烯基的卤化烷基硅烷,含烯基的乙烯基硅烷,含烯基的烷基硅烷,含烯基的烷氧基硅烷,含烯基的环烷基硅烷,含烯基的苯基硅烷,含烯基的卤化硅烷,和含烯基的卤化烷基硅烷。乙烯基是 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 所示的,和烯基是 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-$ 所示的。在它们中,乙烯基三烷基硅烷,烯丙基三烷基硅烷,二乙烯基二烷基硅烷,二烯丙基二烷基硅烷,三乙烯基烷基硅烷,和三烯丙基烷基硅烷是优选的,和烯丙基二甲基乙烯基硅烷,二烯丙基二甲基硅烷,三烯丙基甲基硅烷,二-3-丁烯基二甲基硅烷,二烯丙基二氯硅烷和烯丙基三乙基硅烷是特别优选的。

[0065] 这些有机硅化合物(其包括不饱和烷基)可以单独使用或者组合使用。

[0066] 生产用于共聚的固体催化剂组分(I)的方法

[0067] 固体催化剂组分(I)是通过将镁化合物(a),四价卤化钛化合物(b),任选的卤素化合物(不同于所述钛化合物),通式(1)所示的化合物(c)和通式(2)所示的化合物(d)彼此接触来生产的。

[0068] 在任何实施方案中,所述方法包括:(i)第一步骤,其将镁化合物和四价卤化钛化合物彼此接触来进行反应,随后除去反应介质和任选地洗涤;(ii)第二步骤,其将四价卤化钛化合物与第一步骤所获得的产物接触来进行反应,随后除去反应介质和任选地洗涤;(iii)其中分别选自下面的通式(1)所示的有机化合物和下面的通式(2)所示的有机化合物的化合物进一步在第一步骤和第二步骤中的任一者加入。

[0069] 此外在任何实施方案中,所述方法进一步包括第三步骤,其将下面的通式(1)所示的有机化合物和下面的通式(2)所示的有机化合物与上述第二步骤所获得的产物接触来进行反应,随后除去反应介质和任选地洗涤。

[0070] 将不溶解镁化合物的饱和烃溶剂或者不饱和烃溶剂用作介质,其不能够溶解组分(a)。

[0071] 所述饱和烃溶剂或者不饱和烃溶剂是安全的,并且具有高的工业多功能性。饱和烃溶剂或者不饱和烃溶剂的例子包括沸点是 $50-200^\circ\text{C}$ 的线性或者支化脂肪族烃化合物,例如己烷,庚烷,癸烷和甲基庚烷,沸点是 $50-200^\circ\text{C}$ 的脂环族烃化合物,例如环己烷,乙基环己烷和十氢化萘,和沸点是 $50-200^\circ\text{C}$ 的芳烃化合物,例如甲苯,二甲苯和乙基苯。在它们中,沸点是 $50-200^\circ\text{C}$ 的线性脂肪族烃化合物(例如己烷,庚烷和癸烷),和沸点是 $50-200^\circ\text{C}$ 的芳烃化合物(例如甲苯,二甲苯和乙基苯)是优选的。这些溶剂可以单独使用或者组合使用。

[0072] 用于生产固体催化剂组分(I)的组分(a)是与固体催化剂组分(I)中所包括的组分(a)相同的,省略了对其的描述。用于生产固体催化剂组分(I)的钛组分(b)是与固体催化剂组分(I)中所包括的钛组分(b)相同的,省略了对其的描述。非钛组分(b)的卤化物化合物(其任选地用于生产固体催化剂组分(I))是与任选地包括在固体催化剂组分(I)中的卤化物化合物相同的,省略了对其的描述。用于生产固体催化剂组分(I)的给电子体组分(c)和给电子体组分(d)是与固体催化剂组分(I)中包括的给电子体组分(c)和给电子体组分(d)

相同的,省略了对其的描述。

[0073] 任选地用于生产固体催化剂组分(I)的给电子体组分是与后面所讨论的外给电子体化合物(f)相同的,省略了对其的描述。示例性方法的汇总如下:

[0074] (1) 将二烷氧基镁悬浮在烃溶剂中,并且使其与四氯化钛接触。将该混合物加热,并且使其与组分(a)和组分(b)(任选的)(同时或者相继地)接触来获得固体产物。将该固体产物用烃溶剂洗涤,并且使其与四氯化钛在烃溶剂存在下接触来生产固体催化剂组分(I)。在这种情况下,所述固体组分可以在烃溶剂存在或者不存在下加热。可以任选地添加用组分(b)的处理。

[0075] (2) 将二烷氧基镁悬浮在烃溶剂中,并且使其与卤化钛、组分(a)和组分(b)(任选的)接触(反应)来获得固体产物。将该固体产物用惰性有机溶剂洗涤,并且使其在烃溶剂存在下与卤化钛接触(反应)来生产固体催化剂组分(I)。在这种情况下,所述固体组分和卤化钛可以彼此接触两次或者更多次。

[0076] (3) 将二烷氧基镁和组分(a)悬浮在烃溶剂中,并且使其与卤化钛接触(反应)来获得固体产物。将该固体产物用烃溶剂洗涤,并且使其与卤化钛在烃溶剂存在下接触来生产固体催化剂组分(I)。

[0077] 为了进一步改进烯烃聚合活性和所形成的聚合物的立构规整度,可以使卤化钛和烃溶剂与固体催化剂组分(I)(其已经洗涤)在20-100°C接触,和可以加热所述混合物来进行反应(二级反应),和当实施方法(1)-(3)时,用惰性有机溶剂(其在室温(23°C)是液体)洗涤。上述操作可以重复1-10次。

[0078] 组分(I)可以合适地使用方法(1)-(3)中的任一种来生产。优选如下来生产固体催化剂组分(I):将二烷氧基镁和组分(a)(或者组分(b))悬浮在选自线性烃,支化脂肪族烃,脂环族烃和芳烃的烃溶剂中,将该悬浮液加入卤化钛中来进行反应从而获得固体产物,用烃溶剂洗涤该固体产物,和将组分(b)(或者组分(a))与所述固体产物在烃溶剂存在下接触。

[0079] 还优选的是将通过上述方法获得的固体催化剂组分(I)与包括Si-O-C连接基的有机硅化合物,包括Si-N-C连接基的有机硅化合物,和/或有机铝化合物(任选的)接触,来改进该固体催化剂组分的聚合活性,和改进氢响应。将该固体催化剂组分(I)与这些化合物在烃溶剂存在下接触。在将该固体催化剂组分(I)与每个组分接触后,将所述混合物用烃溶剂充分洗涤,来除去不需要的组分。可以将该固体催化剂组分(I)与每种化合物重复接触。

[0080] 将所述组分彼此在-10到100°C,优选0-90°C和特别优选20-80°C接触。接触时间是1分钟-10小时,优选10分钟-5小时,和特别优选30分钟-2小时。所述组分可以以任意比例使用,只要不对本文所述的ICP的有利效应产生不利影响。包括Si-O-C连接基的有机硅化合物或者包括Si-N-C连接基的有机硅化合物通常的用量是0.2-20mol,优选0.5-10mol,和特别优选1-5mol,基于固体催化剂组分(I)中所包括的每摩尔钛原子。该有机铝化合物通常的用量是0.5-50mol,优选1-20mol,和特别优选1.5-10mol,基于固体催化剂组分(I)中所包括的每摩尔的钛原子。

[0081] 优选从所形成的固体催化剂组分(I)中除去溶剂,以使得溶剂相对于固体组分的重量比是1/3或者更低,和优选1/6-1/20,来获得粉末状固体组分。

[0082] 当生产固体催化剂组分(I)时,所用组分的比率是考虑生产方法而确定的。例如四

价卤化钛化合物 (b) 的用量是 0.5-100mol, 优选 0.5-50mol, 和更优选 1-10mol, 基于 1mol 的镁化合物 (a)。溶剂用量是 0.001-500mol, 优选 0.001-100mol, 和更优选 0.005-10mol, 基于 1mol 的镁化合物 (a)。

[0083] 基于丙烯的共聚催化剂

[0084] 如本文所述使用的基于丙烯的 ICP 共聚催化剂 (下文可以称作“共聚催化剂”) 包括 (I) 固体催化剂组分 (见上面), (II) 有机铝化合物 (下文可以称作“组分 (e)”或者“有机铝化合物 (e)”), 和 (III) 外给电子体化合物 (下文可以称作“组分 (f)”或者“外给电子体化合物 (f)”)。要注意的是当固体催化剂组分 (I) 包括: 包括 Si-O-C 连接基的有机硅化合物, 包括 Si-N-C 连接基的有机硅化合物, 或者有机铝化合物 (反应物) 时可以不使用组分 (f)。具体地, 包括所述固体催化剂组分和有机铝化合物的催化剂表现出优异的聚合活性, 和确保了优异的氢响应, 甚至当不使用组分 (f) 时也是如此。

[0085] 对于有机铝化合物 (II) 没有特别限制, 只要该有机铝化合物 (II) 是通式 (3) 所示的化合物就行:

[0086]  $R^8_p Al Q_{3-p}$ , (3)

[0087] 其中  $R^8$  是具有 1-6 个碳原子的烷基; “q” 是氢原子或者卤素原子; 和 “p” 是整数 0-3。要注意的是  $R^8$  优选是乙基或者异丁基, “q” 优选是氢原子, 氯原子或者溴原子, 和 “p” 优选是 2, 2.5 或者 3, 和特别优选 3。

[0088] 有机铝化合物的具体例子包括三烷基铝例如三乙基铝, 三异丙基铝, 三正丁基铝, 三正己基铝, 和三异丁基铝, 烷基卤化铝例如二乙基氯化铝和二乙基溴化铝, 二乙基氢化铝等。在它们中, 烷基卤化铝例如二乙基氯化铝, 和三烷基铝例如三乙基铝, 三正丁基铝, 和三异丁基铝是优选的, 和三乙基铝和三异丁基铝是特别优选的。这些有机铝化合物可以单独使用或者组合使用。

[0089] 用于生产如本文所述使用的共聚催化剂的外给电子体化合物 (III) 的例子包括有机化合物, 其包括氧原子或者氮原子。包括氧原子或者氮原子的有机化合物的例子包括醇, 酚, 醚, 酯, 酮, 酰基卤, 醛, 胺, 酰胺, 腈, 异氰酸酯和有机硅化合物。外给电子体化合物 (III) 可以是包括 Si-O-C 连接基的有机硅化合物, 包括 Si-N-C 连接基的氨基硅烷化合物等。

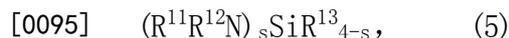
[0090] 在它们中, 优选的是酯例如苯甲酸乙酯, 对甲氧基苯甲酸乙酯, 对乙氧基苯甲酸乙酯, 对甲苯甲酸甲酯, 对甲苯甲酸乙酯, 茴香酸甲酯和茴香酸乙酯, 1,3-二醚, 包括 Si-O-C 连接基的有机硅化合物和包括 Si-N-C 连接基的氨基硅烷化合物, 和特别优选是包括 Si-O-C 连接基的有机硅化合物, 包括 Si-N-C 连接基的氨基硅烷化合物和 2 取代的 1,3-二醚。

[0091] 可以用作外给电子体化合物 (III) 的包括 Si-O-C 连接基的有机硅化合物的例子包括下面的通式 (4) 所示的有机硅化合物:

[0092]  $R^9_q Si (OR^{10})_{4-q}$ , (4)

[0093] 其中  $R^9$  是具有 1-12 个碳原子的烷基, 乙烯基, 具有 3-12 个碳原子的烯基, 具有 3-12 个碳原子的环烷基, 具有 3-12 个碳原子的环烯基, 具有 6-15 个碳原子的芳烃基团, 或者取代的芳烃基团, 条件是当存在多个  $R^9$  时, 多个  $R^9$  是相同或者不同的,  $R^{10}$  是具有 1-4 个碳原子的烷基, 乙烯基, 具有 3-12 个碳原子的烯基, 具有 3-6 个碳原子的环烷基, 具有 6-12 个碳原子的芳烃基团, 或者具有 7-12 个碳原子的取代的芳烃基团, 条件是当存在多个  $R^{10}$  时, 多个  $R^{10}$  是相同或者不同的, 和 “q” 是整数 0-3。

[0094] 可以用作外给电子体化合物(III)的包括Si-N-C连接基的氨基硅烷化合物的例子包括下面的通式(5)所示的氨基硅烷化合物:



[0096] 其中 $R^{11}$ 和 $R^{12}$ 是氢原子,具有1-20个碳原子的烷基,乙烯基,具有3-20个碳原子的烯基,具有3-20个碳原子的环烷基,具有3-20个碳原子的环烯基,或者具有6-20个碳原子的芳基,条件是 $R^{11}$ 和 $R^{12}$ 是相同或者不同的,和任选地彼此结合来形成环, $R^{13}$ 是具有1-20个碳原子的烷基,乙烯基,具有3-12个碳原子的烯基,具有1-20个碳原子的烷氧基,乙烯氧基,具有3-20个碳原子的烯氧基,具有3-20个碳原子的环烷基,具有3-20个碳原子的环烷氧基,具有6-20个碳原子的芳基,或者具有6-20个碳原子的芳氧基,条件是当存在多个 $R^{13}$ 时,多个 $R^{13}$ 是相同或者不同的,和“s”是整数1-3。

[0097] 通式(4)或者(5)所示的有机硅化合物的例子包括苯基烷氧基硅烷,烷基烷氧基硅烷,苯基烷基烷氧基硅烷,环烷基烷氧基硅烷,烷基(环烷基)烷氧基硅烷,(烷基氨基)烷氧基硅烷,烷基(烷基氨基)烷氧基硅烷,环烷基(烷基氨基)烷氧基硅烷,四烷氧基硅烷,四(烷基氨基)硅烷,烷基三(烷基氨基)硅烷,二烷基双(烷基氨基)硅烷,三烷基(烷基氨基)硅烷等。通式(4)或者(5)所示的有机硅化合物的具体例子包括正丙基三乙氧基硅烷,环戊基三乙氧基硅烷,苯基三甲氧基硅烷,苯基三乙氧基硅烷,叔丁基三甲氧基硅烷,二异丙基二甲氧基硅烷,异丙基异丁基二甲氧基硅烷,二异戊基二甲氧基硅烷,(2-乙基己基)二甲氧基硅烷,叔丁基甲基二甲氧基硅烷,叔丁基乙基二甲氧基硅烷,二环戊基二甲氧基硅烷,二环己基二甲氧基硅烷,环己基环戊基二甲氧基硅烷,环己基甲基二甲氧基硅烷,四乙氧基硅烷,四丁氧基硅烷,双(乙基氨基)甲基乙基硅烷,双(乙基氨基)-叔丁基甲基硅烷,双(乙基氨基)二环己基硅烷,二环戊基双(乙基氨基)硅烷,双(甲基氨基)(甲基环戊基氨基)甲基硅烷,二乙基氨基三乙氧基硅烷,双(环己基氨基)二甲氧基硅烷,双(全氢异喹啉基)二甲氧基硅烷,双(全氢喹啉基)二甲氧基硅烷,乙基(异喹啉基)二甲氧基硅烷等。外给电子体化合物(III)可以是选自下面的一种或多种化合物:正丙基三乙氧基硅烷,苯基三甲氧基硅烷,叔丁基甲基二甲氧基硅烷,叔丁基乙基二甲氧基硅烷,二异丙基二甲氧基硅烷,异丙基异丁基二甲氧基硅烷,二异戊基二甲氧基硅烷,二苯基二甲氧基硅烷,二环戊基二甲氧基硅烷,环己基甲基二甲氧基硅烷,四甲氧基硅烷,四乙氧基硅烷,叔丁基甲基双(乙基氨基)硅烷,双(乙基氨基)二环己基硅烷,二环戊基双(乙基氨基)硅烷,双(全氢异喹啉基)二甲氧基硅烷,二乙基氨基三乙氧基硅烷等。

[0098] 共聚丙烯和 $\alpha$ -烯烃的方法

[0099] 在任何实施方案中,将丙烯和 $\alpha$ -烯烃在共聚催化剂存在下共聚来生产基于丙烯的ICP。该 $\alpha$ -烯烃可以是选自具有2-20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃(不包括具有3个碳原子的丙烯)的至少一种烯烃。 $\alpha$ -烯烃的例子包括乙烯,1-丁烯,1-戊烯,4-甲基-1-戊烯,乙烯基环己烷等。这些 $\alpha$ -烯烃可以单独使用或者组合使用。在它们中,乙烯和1-丁烯是优选的,并且乙烯是特别优选的。

[0100] 涉及本文所述的ICP使用的共聚方法的例子是淤浆聚合方法(其使用惰性烃溶剂例如环己烷或者庚烷),本体聚合方法(其使用溶剂例如液化的丙烯),和气相聚合方法(其基本上不使用溶剂)。ICP可以通过在多个步骤中重复实施这样的聚合方法来获得。本体聚合方法和气相聚合方法的组合,或者多步气相聚合方法优选作为所述共聚方法。

[0101] 优选的是在第一步骤中将丙烯均聚,或者将丙烯和少量 $\alpha$ -烯烃(特别是乙烯)共聚,和在第二步骤中将丙烯和 $\alpha$ -烯烃(特别是乙烯)共聚,或者将丙烯,乙烯和1-丁烯共聚。要注意的是该第一步骤和第二步骤可以分别进行多次。

[0102] 优选的是在第一步骤中进行聚合,同时调节聚合温度和聚合时间,来获得20-90wt%的基于丙烯的ICP。优选的是在第二步骤中引入丙烯和乙烯或者另一 $\alpha$ -烯烃,并且聚合所述组分,以使得丙烯- $\alpha$ -烯烃部分例如乙烯-丙烯橡胶或者乙烯-丙烯-1-丁烯三元共聚物的比率是10-80wt%。

[0103] 第一步骤和第二步骤中的聚合温度是200°C或者更低,和优选100°C或者更低。第一步骤和第二步骤中的聚合压力是10MPa或者更低,和优选5MPa或者更低。每个步骤的聚合时间(当实施连续聚合时的停留时间)通常是1分钟-5小时。涉及本文所述的方法所用的共聚方法可以使用连续聚合方法或者间歇聚合方法来实施。第一步骤聚合反应和第二步骤聚合反应中的每个可以在单个步骤或者多个步骤中实施。当该第一步骤聚合反应或者第二步骤聚合反应是在多个步骤中实施时,每个步骤可以在相同条件或者不同条件下实施。优选的是该第二步骤聚合反应是气相聚合反应,因为可以抑制从聚丙烯颗粒中洗脱EPR。

[0104] 所述催化剂组分可以以任意比率用于共聚,只要不损害本文所述的有利效果就行。有机铝化合物(e)通常的用量是1-2000mol和优选50-1000mol,基于固体催化剂组分(I)中所包括的每摩尔钛原子。外给电子体化合物(f)通常的用量是0.002-10mol,优选0.01-2mol,和特别优选0.01-0.5mol,基于每摩尔组分(e)。所述组分可以以任意次序彼此接触。令人期望的是将有机铝化合物(e)加入聚合体系中,和将组分(I)与有机铝化合物(e)接触。

[0105] 当使用包括所述固体催化剂组分,有机铝化合物和外给电子体化合物的催化剂来共聚烯烃时(下文可以称作“主聚合”),令人期望的是在主聚合之前进行初步聚合来进一步改进催化活性,所形成的聚合物的立构规整度,颗粒性能等。进行主聚合的烯烃,或者单体例如苯乙烯可以用于该初步聚合。

[0106] 当进行初步聚合时,所述组分和单体可以以任意次序来彼此接触。要注意的是优选将组分(e)加入到含有惰性气氛或者烯烃气氛的初步聚合体系中,将所述固体催化剂组分(I)与组分(e)接触,和然后将烯烃(例如丙烯)或者丙烯和一种或多种另外的烯烃的混合物与上述混合物接触。

[0107] 当使用组分(f)进行初步聚合时,令人期望的是将组分(e)加入到含有惰性气氛或者烯烃气氛的初步聚合体系中,将组分(f)与组分(e)接触,将固体催化剂组分(I)与上述混合物接触,和然后将烯烃(例如丙烯)或者丙烯和一种或多种另外的烯烃的混合物与上述混合物接触。

[0108] 大量的丙烯- $\alpha$ -烯烃可以在相同条件下通过使用本文所述的生产方法(其使用了上述的催化剂)并入所形成的ICP中,和所形成的ICP可以应用于宽范围的产物。还可以实现丙烯- $\alpha$ -烯烃部分聚合的高持续性,和通过多步聚合控制丙烯- $\alpha$ -烯烃部分的性能。

[0109] 在商业操作中,本文所述的ICP优选在连续的串联反应器中生产,其中首先在一个或多个淤浆反应器(优选串联)中,通过将催化剂和单体(优选丙烯)例如在本领域公知的淤浆环路反应器中接触来生产聚丙烯均聚物,随后将相同的催化剂和所形成的均聚物在单个气相反应器中与单体,优选丙烯和乙烯和/或C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> $\alpha$ -烯烃合并,来生产所述丙烯共聚物,以使得该共聚物本身作为离散结构域嵌入所述均聚物中,并且该均聚物作为基质或者“连

续”相。单个组分的熔体流动速率可以例如通过向反应器加入和从反应器除去氢气来控制。最优选所述均聚物是在两个串联的环路-淤浆反应器中生产的,并且每个反应器由于类似或者相同量的氢气,而生产几乎相同或者相同MFR的均聚物。气相反应器中的氢气的量可以与环路淤浆反应器相同或者不同,这样的水平是通过从进入气相反应器的均聚物料流中除去氢气或者在一些其他阶段来控制的。合适的方法和设备描述在US9000106和US8076419的相关部分中。其中公开的体系和方法可以用于“平衡的”反应器方案,其中形成所述聚丙烯均聚物的两个或者更多个串联淤浆环路反应器处于相同或者类似条件下,随后将结晶聚合物(聚丙烯均聚物)转移到单个气相反应器来形成半结晶聚合物(丙烯共聚物)。

[0110] 在任何实施方案中,两个或者更多个环路反应器可以以“非平衡的”操作模式来操作,这意味着每个反应器是在不同的温度,压力和/或氢气浓度的条件下操作的。最优选所述两个或更多个反应器中氢气浓度是不同的,因此生产具有不同分子量和因此不同熔体流动速率的均聚丙烯。氢气的水平是通过本领域公知的手段来控制的,并且在进入气相反应器之前,如果期望,可以通过机械和/或化学手段来减少。

[0111] 丙烯和 $\alpha$ -烯烃的共聚物

[0112] 使用本文所述方法获得的基于丙烯的ICP的特征在于通过多步聚合生产了单体组成不同的聚合物。具体地,所述基于丙烯的ICP的主要部分具有这样的结构,其中两种或者更多种单体组成不同的聚合物是以混合态存在于每个聚合物颗粒中(一些聚合物是通过聚合物链来连接的)。

[0113] 使用本文所述方法获得的基于丙烯的ICP表现出中等刚度,这归因于存在结晶聚丙烯,或者基于结晶聚丙烯的丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物(其包括结晶聚丙烯和少量 $\alpha$ -烯烃(例如乙烯)),和表现出优异的抗冲击性,这归因于存在通过第二步聚合所获得的丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物(例如乙烯-丙烯橡胶)。刚度和抗冲击性之间的平衡是根据均聚丙烯和丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物(或者EPR)部分的比率而变化的。如本文使用的,“均聚丙烯”指的是这样的聚合物,其包含丙烯衍生的单元和小于0.5或者0.4或者0.3或者0.2wt%的乙烯或者其他非C3 $\alpha$ -烯烃单元,基于均聚丙烯的重量。如本文使用的,“丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物”指的是这样的聚合物,其包含丙烯衍生的单元和包含30wt%-50wt%的 $\alpha$ -烯烃衍生单元,基于丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的重量,优选是无规地。

[0114] 通过本文所述的方法获得的基于丙烯的ICP包括少量的丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物,但是在共聚物部分中包括相对高量的共聚单体,这是因为通过第二步聚合获得的丙烯- $\alpha$ -烯烃部分的聚合活性是高的。因为大量 $\alpha$ -烯烃(例如乙烯)被引入丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物中,因此所述共聚物表现出相对高的刚度,相对于丙烯- $\alpha$ -烯烃部分的量和结晶部分中的乙烯含量。所述共聚物表现出高冲击强度,相对于包括相同丙烯- $\alpha$ -烯烃部分的聚合物。

[0115] 更具体地,本文描述了均聚丙烯,其熔体流动速率(ASTM D1238230°C, 2.16kg)是至少20或者40或者60g/10min,或者在30或者50或者80g/10min-160或者180或者200g/10min的范围内,Mw/Mn在7或者8或者10-12或者14或者16的范围内,Mz/Mw在7或者8-12或者14或者16的范围内。在任何实施方案中,该均聚丙烯进一步包含(或者由以下组成,或者基本上由以下组成)在2或者4wt%-8或者10或者12或者18或者20或者30wt%范围内的丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物,基于所述组合物的重量,由此形成ICP。

[0116] 所述丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物部分,优选乙烯-丙烯橡胶具有许多令人期望的特征。在

任何实施方案中,所述丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物包含30wt%-50wt%的 $\alpha$ -烯烃衍生单元,基于该共聚物的重量,和在任何实施方案中特性粘度在4-6或者7或者8dL/g的范围内。在任何实施方案中,所述 $\alpha$ -烯烃衍生单元选自乙烯,和C4-C8 $\alpha$ -烯烃衍生单元及其组合。在任何实施方案中,所述丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的结晶部分是3或者2.4或者2或者1.8或者1.5或者1.4wt%或者更低,相对于丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的总量。

[0117] 所述均聚丙烯,单独或者作为ICP的一部分,具有许多令人期望的特征。在任何实施方案中,所述均聚丙烯的重均分子量(Mw)是150000g/mol-400000g/mol。在任何实施方案中,所述均聚丙烯的z均分子量(Mz)是至少1100,或者1400,或者1600,或者2000kg/mol。在任何实施方案中,所述均聚丙烯的Mz/Mn值在70或者80或者100-140或者160的范围内。在任何实施方案中,所述均聚丙烯包含至少第一和第二均聚丙烯,其MFR值相差至少50或者100g/10min。在任何实施方案中,所述均聚丙烯的挠曲模量是至少1800或者1900或者2000MPa,优选在没有成核剂的情况下;优选是在1800或者1900或者2000MPa-2200或者2400或者2600MPa的范围内。

[0118] 在任何实施方案中,所述均聚丙烯,单独或者作为ICP的一部分,包含第一均聚丙烯,其MFR小于5或者2或者1或者0.5g/10min,和第二均聚丙烯,其MFR大于100或者200或者300g/10min。最优选所述第一均聚丙烯的MFR在0.1-0.5或者1或者2或者5g/10min的范围内。最优选所述第二均聚丙烯的MFR在100或者200或者300g/10min-400或者500或者800或者1000g/10min的范围内。这可以例如使用本文所述的催化剂,和/或使用非平衡反应器来完成。

[0119] 本文所述的ICP具有许多令人期望的特征。在任何实施方案中,所述ICP的挠曲模量是至少1500或者1550或者1600MPa;优选在没有成核剂的情况下。在任何实施方案中,所述ICP的艾佐德冲击(23°C)是至少4或者4.2或者4.4kJ/m<sup>2</sup>。

[0120] 在任何实施方案中,所述均聚丙烯和当存在时的丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物是如下获得的:将齐格勒-纳塔催化剂与丙烯在两个串联淤浆聚合反应器中合并来生产均聚丙烯,随后将所述均聚丙烯和齐格勒-纳塔催化剂与丙烯和 $\alpha$ -烯烃在气相反应器中合并来生产与所述均聚丙烯共混的丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物。在任何实施方案中,这种方法包括将具有至少两种不同的内给电子体(最优选邻苯二甲酸酯和丙二酸烷叉基酯化合物)的齐格勒-纳塔催化剂合并。在任何实施方案中,该齐格勒-纳塔催化剂包含二烷基和/或二烷氧基镁载体,其平均粒度在5或者10或者20 $\mu$ m-60或者80或者100或者120 $\mu$ m的范围内,和3.0或者2.0,或者1.5,或者1.3,或者1.25,或者1.2或者更低的球度。

[0121] 本文所述的聚丙烯或者ICP可以用于任何数目的应用,例如汽车部件或者器具部件。例如本发明的ICP可用于洗涤机部件,冰箱部件,电子制品(例如立体声系统,无线电装置,膝上型电脑,台式机,手持装置等),混合装置,和其他工具和家用器具(domestic wear)。所述ICP更具体的应用包括洗涤机盖子,控制面板,真空清洁器部件,水分配器面板,窗式空调盒,和冰箱门存储段和存储柜。本发明的ICP还适于应用例如内饰汽车部件(以纯形式或者作为配混基础)来制造用于汽车工业例如仪表盘,保险杠,手套箱柜等的热塑性烯烃配制剂。

[0122] 在一种具体实施方案是ICP,其MFR是60g/10min-140g/10min,其基本上由均聚丙烯和4wt%-10wt%的乙烯-丙烯共聚物组成;其中所述均聚丙烯的MFR是80g/10min-200g/

10min, Mw/Mn是8-15, Mz/Mw是7-16, 和具有1.1wt%或者更低的无规立构聚丙烯, 基于该均聚丙烯和无规立构聚丙烯的总重量; 和所述EPR具有30wt%-50wt%的乙烯衍生单元, 基于该EPR的重量, 和特性粘度是4-7dL/g; 和所述聚丙烯是如下获得的: 将齐格勒-纳塔催化剂与丙烯在两个串联淤浆聚合反应器中合并来生产均聚丙烯, 随后将该均聚丙烯和齐格勒-纳塔催化剂与丙烯和乙烯在气相反应器中合并来生产与所述均聚丙烯共混的EPR, 其中所述齐格勒-纳塔催化剂包含两种不同的内给电子体。

[0123] 本文公开的用于本发明的聚丙烯组合物和获得它们的方法的各种描述性要素和数值范围可以与其他描述性要素和数值范围进行组合来描述本发明(一种或多种); 此外, 对于给定要素, 任何数值上限可以与此处所述的任何数值下限相组合, 包括在允许这样的组合的辖区中的实施例。

## 实施例

[0124] 在下面通过实施例来进一步描述本发明。要注意的是下面的实施例仅仅用于说明目的, 和本文所述的均聚丙烯或者ICP不限于下面的实施例。在实施例和对比例中, 固体催化剂组分中的镁原子, 钛原子, 卤素原子和内给电子体化合物的含量是如下所述测量的。在下面的实施例中, 乙烯-丙烯无规共聚物是丙烯- $\alpha$ -烯烃。

[0125] 固体催化剂组分中镁原子的含量

[0126] 将所述固体催化剂组分(已经通过在减压下加热(干燥)从其中完全除去溶剂组分)称重, 和溶解在盐酸溶液中。在加入甲基橙(指示剂)和饱和氯化铵溶液之后, 将该混合物用氨水中和, 加热, 冷却和过滤来除去沉淀物(氢氧化钛)。将给定量的滤液进行制备分离和加热。在加入缓冲剂和EBT混合的指示剂之后, 将镁原子使用EDTA溶液滴定来测定固体催化剂组分中镁原子的含量(EDTA滴定方法)。

[0127] 固体催化剂组分中钛原子的含量

[0128] 固体催化剂组分中钛原子的含量是根据JIS M 8311-1997(“用于测定钛矿石中的钛的方法”)中规定的方法(氧化还原滴定)测定的。

[0129] 固体催化剂组分中卤素原子的含量

[0130] 将所述固体催化剂组分(已经通过在减压下加热(干燥)从其中完全除去溶剂组分)称重, 和用硫酸和纯化水的混合物处理来获得水溶液。将给定量的水溶液进行制备性分离, 并且将卤素原子用硝酸银标准溶液使用自动滴定装置(“COM-1500”, 由Hiranuma Sangyo Co., Ltd. 制造)滴定来测定该固体催化剂组分中卤素原子的含量(硝酸银滴定方法)。

[0131] 固体催化剂组分中内给电子体化合物的含量

[0132] 固体催化剂组分中内给电子体化合物(第一内给电子体化合物, 第二内给电子体化合物和第三内给电子体化合物)的含量是使用气相色谱(“GC-14B”, 由Shimadzu Corporation制造)在下面的条件下测定的。每个组分(每种内给电子体化合物)的摩尔数是由气相色谱法测量结果使用校正曲线来计算的, 该校正曲线是使用在已知浓度的测量结果预先绘制的。测量条件如下:

[0133] • 柱: 填充柱(2.6(直径)x2.1m, Silicone SE-30 10%, Chromosorb™ WAW DMCS80/100, 由GL Sciences Ltd. 制造)

[0134] • 检测器:火焰电离检测器(FID)

[0135] • 载气:氦气,流速:40ml/min

[0136] • 测量温度:汽化室:280℃,柱:225℃,检测器:280℃,或者汽化室:265℃,柱:180℃,检测器:265℃

[0137] 实施例1

[0138] 合成固体催化剂组分(A1)

[0139] (1) 第一步骤

[0140] 向装备有搅拌器的500ml圆底烧瓶(其中内部气氛已经用氮气充分替换)中加入40ml(364mmol)的四氯化钛和60ml(565mmol)的甲苯来制备溶液。

[0141] 将使用20g(175mmol)的球形二乙氧基镁(直径=43 $\mu$ m),80ml(753mmol)甲苯和4.0ml(17.3mmol)的邻苯二甲酸二正丙基酯制备的悬浮液加入所述溶液。将该混合物在-5℃搅拌1小时,并且加热到110℃。将4.0ml(17.2mmol)的二乙基苄叉基丙二酸酯逐步加入所述混合物,同时加热该混合物。在所述混合物在搅拌下在90℃反应3小时之后,使得该反应混合物静置,并且除去上清液来获得反应产物淤浆。

[0142] 在将187ml甲苯(100℃)加入所述反应产物淤浆之后,将该混合物搅拌和使其静置,并且除去上清液。将这个操作重复四次来洗涤所述反应产物以获得包括固体组分(I)的反应产物淤浆。

[0143] (2) 第二步骤

[0144] 将170ml甲苯和30ml(273mmol)四氯化钛加入该包括固体组分(I)的反应产物淤浆中。将该混合物加热到110℃,和在搅拌下反应2小时。在所述反应完成后,除去上清液。在加入180ml甲苯和20ml(182mmol)四氯化钛之后,将所述混合物加热到80℃。在加入0.5ml(2.2mmol)的邻苯二甲酸二正丙基酯之后,将该混合物加热到110℃,和在搅拌下反应2小时。将所形成的反应混合物静置,并且除去上清液来获得反应产物淤浆。

[0145] 在所述反应完成后,将187ml甲苯(100℃)加入所述反应产物淤浆,将该混合物搅拌和使其静置,并且除去上清液。将这个操作重复两次来洗涤所述反应产物以获得包括固体组分(II)的反应产物淤浆。

[0146] (3) 第三步骤

[0147] 将170ml(1600mmol)量的甲苯加入所述的包括固体组分(II)的反应产物淤浆,来将反应混合物中四氯化钛的浓度调节到0.2wt%,和将该混合物加热到80℃。在加入0.5ml(2.2mmol)的邻苯二甲酸二正丙基酯之后,将该混合物在搅拌下在100℃反应1小时。使得所形成的反应混合物静置,和除去上清液来获得反应产物淤浆。

[0148] 在将150ml的正庚烷(60℃)加入所述反应产物淤浆之后,将该混合物搅拌和使其静置,并且除去上清液。将这个操作重复7次来洗涤所述反应产物,以获得用于烯烃聚合的固体催化剂组分(A1)。

[0149] 固体催化剂组分(A1)的钛原子含量是1.7wt%,总邻苯二甲酸二酯含量是14.6wt%和二乙基苄叉基丙二酸酯含量是2.9wt%。

[0150] 制备丙烯聚合催化剂和聚合丙烯

[0151] 向装备有搅拌器的高压釜(内体积:2.0升,其中内部气氛已经用氮气完全替代)中加入1.3mmol的三乙基铝,0.22mmol的二乙基氨基三乙氧基硅烷,和所述固体催化剂组分

(A1) (2.6 $\mu$ mol, 基于钛原子) 来制备丙烯聚合催化剂 (B1)。

[0152] 向该高压釜中加入丙烯聚合催化剂, 和进一步加入液化丙烯 (17mol)。将该液化丙烯在20°C在1.1MPa压力下进行初步聚合5分钟, 加热, 和在70°C在3.2MPa下聚合15分钟。随后加入5.5L氢气, 将该液化丙烯在70°C在3.2MPa下聚合45分钟来获得聚丙烯。

[0153] 丙烯聚合活性/克固体催化剂组分, 聚合物的熔体流动速率 (MFR) 和聚合物中的对二甲苯可溶物含量 (XS) 是如下所述测量的。结果显示在表1中。

[0154] 丙烯聚合活性

[0155] 丙烯聚合活性/克固体催化剂组分是使用下面的表达式计算的: 丙烯聚合活性 (g-PP/g-催化剂) = 聚丙烯的质量 (g) / 包括在烯烃聚合催化剂中的固体催化剂组分的质量 (g)。

[0156] 聚合物的熔体流动速率 (MFR)

[0157] 均聚丙烯和ICP的熔体流动速率 (MFR) (熔体流动指数) (g/10min) 是根据ASTM D1238 (JIS K7210), 使用2.16kg在230°C测量的。

[0158] 聚合物中二甲苯可溶物含量 (XS)

[0159] 向装备有搅拌器的烧瓶中加入4.0g聚合物 (聚丙烯) 和200ml对二甲苯。将外部温度增加到等于二甲苯的沸点 (大约150°C), 并将聚合物在2小时内溶解, 同时将烧瓶中所含的对二甲苯保持在沸点条件下的温度 (137-138°C)。将所述溶液在1小时内冷却到23°C, 并且通过过滤来分离不溶性组分和可溶性组分。收集可溶性组分的溶液, 并且通过在减压下加热 (干燥) 来蒸发对二甲苯。计算残留物的重量, 并且计算相对于聚合物 (聚丙烯) 的相对比率 (wt%) 来确定二甲苯可溶物含量 (XS)。

[0160] 挠曲模量 (FM) 的评价

[0161] 将聚合物 (聚丙烯) 注塑来制备性能测量试样。将该试样在保持于23°C的温控室中调节144小时或者更长时间, 并且根据JIS K7171, 挠曲模量 (FM) (MPa) 是使用所述试样测量的, 条件是在其表面没有观察到液体/粉末渗出物。要注意的是该性能测量试样是如下所述制备的。将0.10wt%的Irganox™ 1010 (由BASF制造) 和0.10wt%的Irgafos™ 168 (由BASF制造) 和0.08wt%的硬脂酸钙加入所述聚合物, 并将该混合物使用单螺杆挤出机捏合和粒化来获得聚合物粒料。将所述聚合物 (聚丙烯) 粒料引入注塑机 (模具温度: 60°C, 料筒温度: 230°C), 和注塑来制备性能测量试样。

[0162] 聚合物的分子量和分子量分布

[0163] 聚合物的分子量和分子量分布 (Mw/Mn) 是通过凝胶渗透色谱法 (GPC) (GPC HLC-8321GPC/HT, 由Toso制造) 在下面的条件下测量的。聚合物的分子量分布是通过重均分子量 (Mw) 与数均分子量 (Mn) 的比率 “Mw/Mn” 来评价的。其他条件如下:

[0164] • 溶剂: 邻二氯苯 (ODCB) + BHT 0.1%

[0165] • 温度: 140°C (SEC)

[0166] • 柱: GMHHR-H (20) x1 和 GMHHR-H (S) HT2 x1

[0167] • 样品浓度: 0.5mg/ml (ODCB)

[0168] • 样品量: 0.5ml

[0169] • 载体溶剂流速: 1.0ml/min

[0170] 实施例2

[0171] 合成固体催化剂组分(A2)

[0172] 固体催化剂组分(A2)是以与实施例1相同的方式制备的,除了加入0.6ml (2.2mmol)的二正丁基苄叉基丙二酸酯到烧瓶中,代替第二步骤和第三步骤的邻苯二甲酸二正丙基酯。固体催化剂组分(A2)的钛原子含量是1.8wt%,总邻苯二甲酸二酯含量是14.0wt%和二正丁基苄叉基丙二酸酯含量是2.8wt%。

[0173] 制备丙烯聚合催化剂和聚合丙烯

[0174] 聚合催化剂(B2)是以与实施例1相同的方式制备和评价的,除了使用固体催化剂组分(A2)代替固体催化剂(A1)之外。该聚合结果显示在表1中。

[0175] 实施例3

[0176] 合成固体催化剂组分(A3)

[0177] 固体催化剂组分(A3)是以与实施例1相同方式制备的,除了将0.5ml (2.2mmol)的二乙基苄叉基丙二酸酯加入烧瓶来代替第二步骤和第三步骤的邻苯二甲酸二正丙基酯。固体催化剂组分(A3)的钛原子含量是1.7wt%,总邻苯二甲酸二酯含量是18.5wt%,和二乙基苄叉基丙二酸酯含量是8.0wt%。

[0178] 制备丙烯聚合催化剂和聚合丙烯

[0179] 聚合催化剂(B3)是以与实施例1相同方式制备和评价的,除了使用固体催化剂组分(A3)代替固体催化剂(A1)之外。聚合结果显示在表1中。

[0180] 实施例4

[0181] 合成固体催化剂组分(A4)

[0182] 固体催化剂组分(A4)是以与实施例1相同方式制备的,除了将4.4ml (17.2mmol)的二正丙基苄叉基丙二酸酯逐步加入所述混合物中,同时加热该混合物,来代替在加热程序第一步骤的二正乙基苄叉基丙二酸酯。固体催化剂组分(A4)的钛原子含量是1.7wt%,总邻苯二甲酸二酯含量是15.3wt%,和二正丙基苄叉基丙二酸酯含量是2.2wt%。

[0183] 制备丙烯聚合催化剂和聚合丙烯

[0184] 聚合催化剂(B4)是以与实施例1相同的方式制备和评估的,除了使用固体催化剂组分(A4)代替固体催化剂(A1)之外。聚合结果显示在表1中。

[0185] 实施例5

[0186] 合成固体催化剂组分(A5)

[0187] (1) 第一步骤

[0188] 向装备有搅拌器的75L圆底反应器(其中内部气氛已经用氮气充分代替)中加入6.6L (60mol)的四氯化钛和13.2L (12.4mol)的甲苯来制备溶液。

[0189] 将使用3.3kg (28.9mol)的球形二乙氧基镁(直径=43 $\mu$ m),13.2L (12.4mol)的甲苯和660ml (2.9mol)的邻苯二甲酸二正丙基酯制备的悬浮液加入所述溶液。将该混合物在-5 $^{\circ}$ C搅拌1小时,并且加热到110 $^{\circ}$ C。将660ml (2.9mol)的二乙基苄叉基丙二酸酯逐步加入所述混合物,同时加热所述混合物。在该混合物在搅拌下在90 $^{\circ}$ C反应3小时后,使得该反应混合物静置,和除去上清液来获得反应产物淤浆。

[0190] 在将30.9L的甲苯(100 $^{\circ}$ C)加入该反应产物淤浆之后,将该混合物搅拌和使其静置,并且除去上清液。将这个操作重复四次来洗涤反应产物以获得包括固体组分(I)的反应产物淤浆。

[0191] (2) 第二步骤

[0192] 将28.1L甲苯和5.0L (46mol) 的四氯化钛加入所述包括固体组分(I) 的反应产物淤浆中。将该混合物加热到110℃, 和在搅拌下反应2小时。在该反应完成后, 除去上清液。在加入29.7L甲苯和3.3L (30mol) 的四氯化钛之后, 将该混合物加热到80℃。在加入83ml (365mmol) 的邻苯二甲酸二正丙基酯之后, 将该混合物加热到110℃, 和在搅拌下反应1小时。将所形成的反应混合物静置, 和除去上清液来获得反应产物淤浆。

[0193] 在该反应完成后, 将30.9L的甲苯(100℃) 加入所述反应产物淤浆, 将该混合物搅拌和使其静置, 并且除去上清液。将这个操作重复两次来洗涤所述反应产物以获得包括固体组分(II) 的反应产物淤浆。

[0194] (3) 第三步骤

[0195] 将30.9L (290mol) 量的甲苯加入所述包括固体组分(II) 的反应产物淤浆中, 来将该反应混合物中四氯化钛的浓度调节到0.2wt%, 和将该混合物加热到80℃。在加入83ml (365mmol) 的邻苯二甲酸二正丙基酯之后, 将该混合物在搅拌下在100℃反应1小时。使得所形成的反应混合物静置, 和除去上清液来获得反应产物淤浆。

[0196] 在加入24.9L的正庚烷(60℃) 到所述反应产物淤浆之后, 将该混合物搅拌和使其静置, 和除去上清液。将这个操作重复7次来洗涤所述反应产物以获得用于烯烃聚合的固体催化剂组分(A5)。

[0197] 该固体催化剂组分(A5) 的钛原子含量是1.5wt%, 总邻苯二甲酸二酯含量是14.5wt%, 和二乙基苄叉基丙二酸酯含量是2.2wt%。

[0198] 制备丙烯聚合催化剂和聚合丙烯

[0199] 聚合催化剂(B5) 是以与实施例1相同的方式制备和评价的, 除了使用固体催化剂组分(A5) 来代替固体催化剂(A1)。聚合结果显示在表1中。

[0200] 制备乙烯-丙烯共聚催化剂和生产抗冲共聚物

[0201] 向装备有搅拌器的高压釜(内体积:2.0L, 其中内部气氛已经用氮气完全替代) 中加入2.2mmol的三乙基铝, 0.22mmol的二乙基氨基三乙氧基硅烷, 和所述固体催化剂组分(A1) (0.37 $\mu$ mol, 基于钛原子) 来制备乙烯-丙烯共聚催化剂。

[0202] 向装备有搅拌器的高压釜中加入乙烯-丙烯共聚催化剂, 和进一步加入液化丙烯(15mol) 和氢气(分压:0.20MPa)。将该液化丙烯在20℃进行初步聚合5分钟, 和在70℃进行第一步骤均聚丙烯聚合(均聚) 60分钟。该高压釜内的压力然后返回常压。

[0203] 在开始共聚步骤之前, 将0.70MPa的丙烯, 0.49MPa的乙烯和0.010MPa的氢气加入所述高压釜。将该混合物加热到70℃, 和在70℃在1.2MPa的压力下反应15分钟, 同时以1.6/2.4/0.015 (L/min) 的比率供给乙烯, 丙烯和氢气来获得乙烯-丙烯共聚物。聚合结果显示在表2中。

[0204] 基于丙烯的嵌段共聚活性(ICP(抗冲共聚物) 活性) (g-ICP/(g-cat)) 是如下所述来测量的, 以评价聚合活性的可持续性。还测量了所述均聚物的MFR, ICP的MFR, 基于丙烯的嵌段共聚物中的EPR含量(丙烯- $\alpha$ -烯烃含量) (wt%), EPR中的乙烯含量(wt%), 二甲苯不溶性组分中的乙烯含量(wt%), 挠曲模量(FM) (MPa), 和艾佐德冲击强度(KJ/m<sup>2</sup>)。结果显示在表2中。

[0205] ICP聚合活性

[0206] 基于丙烯的嵌段共聚活性/克固体催化剂组分是通过下面的表达式计算的:基于丙烯的嵌段共聚活性(g-ICP/g-催化剂) =  $(I(g) - F(g) + J(g)) \div [ \{ \text{烯烃聚合催化剂中固体催化剂组分的质量}(g) \times ((G(g) - F(g) - J(g))) \} \div (G(g) - F(g)) ]$ 。要注意的是“I”是共聚完成后高压釜的质量(g)，“F”是高压釜的质量(g)，“G”是在丙烯均聚完成后除去未反应单体之后高压釜的质量(g)，和“J”是均聚后除去的聚合物的量(g)。

[0207] 均聚活性

[0208] 均聚活性/克固体催化剂组分是通过下面的表达式计算的:均聚活性(g-PP/g-催化剂) =  $(G(g) - F(g)) \div (\text{烯烃聚合催化剂中固体催化剂组分的质量}(g))$ 。所述变量的含义与上面的相同。

[0209] EPR含量(ICP聚合物中二甲苯可溶物含量)

[0210] 向装备有搅拌器的烧瓶中加入5.0g的共聚物(ICP丙烯聚合物)和250ml的对二甲苯。将外部温度增加到等于或者高于二甲苯的沸点(大约150°C)，并将所述聚合物在2小时内溶解，同时将烧瓶中所含的对二甲苯保持在沸点(137-138°C)。将所述溶液在1小时内冷却到23°C，和通过过滤来分离不溶性组分和可溶性组分。收集可溶性组分的溶液，和通过在减压下加热(干燥)来蒸发对二甲苯。计算残留物的重量，和计算相对于聚合物(基于丙烯的嵌段共聚物)的相对比率(wt%)来测定EPR含量。

[0211] 测定EPR中的乙烯含量

[0212] 当测定EPR含量(ICP聚合物中二甲苯可溶物含量)时取样少量的EPR(二甲苯可溶性组分，其是用二甲苯萃取的)，并且热压成膜的形状。EPR中乙烯含量是由使用傅里叶变换红外分光计(FT-IR) (“Avatar”，由Thermo Nicolet制造)，基于使用具有已知的乙烯含量的多个样品绘制的校正曲线所测量的吸光度来计算的。其他参数如下：

[0213] • 测量波长:  $720\text{cm}^{-1}$ 和 $1150\text{cm}^{-1}$

[0214] • 膜厚: 0.1-0.2mm

[0215] 二甲苯不溶性(XI)组分中的乙烯含量

[0216] 取样少量的二甲苯不溶性组分(其通过用二甲苯萃取来获得)，并且热压成膜的形状，和该二甲苯不溶性组分中的乙烯含量是以与EPR中的乙烯含量相同方式计算的。

[0217] EPR的特性粘度(IV-EPR)

[0218] EPR的特性粘度(IV-EPR)是使用下式(Huggins等式)，由在十氢化萘中在135°C依靠Ubbelohde类型粘度计测量的比浓粘度( $\eta_{SP}/c$ )来计算的：

[0219]  $\eta_{SP}/c = [\eta] + K[\eta]^2c$

[0220] 其中， $\eta_{SP}/c$  (dL/g) 是比浓粘度， $[\eta]$  (dL/g) 是特性粘度，“c” (g/dL) 是聚合物浓度，和“K”是0.35 (Huggins常数)。

[0221] 艾佐德冲击强度

[0222] 将一定量的0.10wt%的Irganox<sup>TM</sup> 1010 (由BASF制造)和0.10wt%的Irgafos<sup>TM</sup> 168 (由BASF制造)加入所述乙烯-丙烯共聚物中，并将该混合物使用单螺杆挤出机捏合和粒化来获得乙烯-丙烯共聚物的粒料。将该乙烯-丙烯共聚物粒料引入注塑机(模具温度: 60°C，料筒温度: 230°C)，和注塑来制备性能测量试样。将该试样在保持于23°C的温控室中调节144小时或者更长时间，并且试样的艾佐德冲击强度是根据JIS K 7110 (“用于硬质塑料的艾佐德冲击测试的方法”)，使用艾佐德测试仪(型号A-121804405，由Toyo Seiki

Seisaku-Sho, Ltd. 制造) 测量的。其他条件如下:

[0223] • 试样形状: ISO 180/4A, 厚度: 3.2mm, 宽度: 12.7mm, 长度: 63.5mm

[0224] • 缺口形状: A型缺口 (半径: 0.25mm), 其是使用具有缺口的模口形成的

[0225] • 温度: 23°C 和 -30°C

[0226] • 冲击速度: 3.5m/s

[0227] • 标称摆锤能量: 0.5J (23°C) 和 0.5J (-30°C)

[0228] 实施例6

[0229] 制备丙烯聚合催化剂和聚合丙烯

[0230] 聚合催化剂 (B6) 是以与实施例5相同的方式制备和评价的, 除了使用 0.22mmol 的二异丙基二甲氧基硅烷代替 0.22mmol 的二乙基氨基三乙氧基硅烷和加入 7.0L 的氢气来代替 5.5L 氢气。聚合结果显示在表1中。

[0231] 实施例7

[0232] 制备丙烯聚合催化剂和聚合丙烯

[0233] 聚合催化剂 (B5) 是以与实施例5相同的方式制备和评价的, 除了聚合是在 65°C 下进行的, 以代替 70°C, 和加入 9.0L 氢气来代替 5.5L 氢气。聚合结果显示在表1中。

[0234] 实施例8

[0235] 挠曲模量 (FM) 的评价

[0236] 使用与实施例7中所获得相同的聚合物, 以与实施例1相同的方式进行了挠曲模量评价, 除了在聚合物挤出加工之前将 1000ppm 的苯甲酸钠加入作为成核剂, 来代替 800ppm 硬脂酸钙。结果显示在表1中。

[0237] 对比例1

[0238] 合成固体催化剂组分 (a1)

[0239] (1) 第一步骤

[0240] 向装备有搅拌器的 500ml 圆底烧瓶 (其中内部气氛已经用氮气充分替代) 中加入 40ml (364mmol) 的四氯化钛和 60ml (565mmol) 的甲苯来制备溶液。

[0241] 将使用 20g (175mmol) 的球形二乙氧基镁 (直径 = 43 $\mu$ m), 80ml (753mmol) 的甲苯和 4.0ml (17.3mmol) 的邻苯二甲酸二正丙基酯制备的悬浮液加入所述溶液。将该混合物在 -5°C 搅拌 1 小时, 和加热到 110°C。将 4.0ml (17.2mmol) 的邻苯二甲酸二正丙基酯逐步加入所述混合物, 同时加热该混合物。在该混合物在搅拌下在 90°C 反应 3 小时后, 使得该反应混合物静置, 和除去上清液来获得反应产物淤浆。

[0242] 在加入 187ml 甲苯 (100°C) 到所述反应产物淤浆之后, 将该混合物搅拌和使其静置, 并且除去上清液。将这个操作重复四次来洗涤所述反应产物以获得包括固体组分 (I) 的反应产物淤浆。

[0243] (2) 第二步骤

[0244] 将 170ml 甲苯和 30ml (273mmol) 四氯化钛加入所述包括固体组分 (I) 的反应产物淤浆。将该混合物加热到 110°C, 和在搅拌下反应 2 小时。在所述反应完成后, 除去上清液。在加入 180ml 的甲苯和 20ml (182mmol) 的四氯化钛之后, 将该混合物加热到 80°C。在加入 0.5ml (2.2mmol) 二乙基苄叉基丙二酸酯之后, 将该混合物加热到 110°C, 和在搅拌下反应 2 小时。将所形成的反应混合物静置, 和除去上清液来获得反应产物淤浆。

[0245] 在所述反应完成后,将187ml的甲苯(100℃)加入所述反应产物淤浆,搅拌该混合物和使其静置,并且除去上清液。将这个操作重复两次来洗涤所述反应产物以获得包括固体组分(II)的反应产物淤浆。

[0246] (3) 第三步骤

[0247] 将170ml (1600mmol) 量的甲苯加入所述包括固体组分(II)的反应产物淤浆中,来调节该反应混合物中四氯化钛的浓度为0.2wt%,和将该混合物加热到80℃。在加入0.5ml (2.2mmol)的二乙基苄叉基丙二酸酯之后,该混合物在100℃在搅拌下反应1小时。使得所形成的反应混合物静置,和除去上清液来获得反应产物淤浆。

[0248] 在将150ml正庚烷(60℃)加入所述反应产物淤浆之后,将该混合物搅拌和使其静置,并且除去上清液。将这个操作重复7次来洗涤所述反应产物以获得用于烯烃聚合的固体催化剂组分(a1)。该固体催化剂组分(a1)的钛原子含量是1.7wt%,总邻苯二甲酸二酯含量是15.4wt%,和二乙基苄叉基丙二酸酯含量是4.0wt%。

[0249] 制备丙烯聚合催化剂和聚合丙烯

[0250] 聚合催化剂(b1)是以与实施例1相同的方式制备和评价的,除了使用固体催化剂组分(a1)来代替固体催化剂(A1)。聚合结果显示在表1中。

[0251] 对比例2

[0252] 合成固体催化剂组分(a2)

[0253] 向装备有搅拌器的500ml圆底烧瓶(其中内部气氛已经用氮气充分替代)中加入20g的二乙氧基镁(直径=43μm),110ml甲苯,40ml四氯化钛。将该混合物加热到60℃。在加入8.2ml (30.6mmol)的二乙基二异丙基琥珀酸酯之后,将该混合物加热到100℃,并且在搅拌下反应2小时。使得所形成的反应混合物静置,并且除去上清液来获得反应产物淤浆。

[0254] 在所述反应完成后,将90ml甲苯(100℃)加入所述反应产物淤浆中,搅拌该混合物和使其静置,并且除去上清液。将这个操作重复6次来洗涤所述反应产物以获得包括固体组分的反应产物淤浆。

[0255] 将量为100ml甲苯和20ml四氯化钛加入所述包括固体组分的反应产物淤浆中。将该混合物加热到100℃,和在搅拌下反应15分钟。在所述反应完成后,除去上清液。将这个操作重复3次,随后加入150ml正庚烷(40℃)到所述反应产物淤浆,将该混合物搅拌和使其静置,并且除去上清液。将这个操作重复6次来洗涤所述反应产物以获得用于烯烃聚合的固体催化剂组分(a2)。该固体催化剂组分(a2)的钛原子含量是2.2wt%,和二乙基二异丙基琥珀酸酯含量是21.3wt%。

[0256] 制备丙烯聚合催化剂和聚合丙烯

[0257] 聚合催化剂(b2)是以与实施例1相同方式制备和评价的,除了使用固体催化剂组分(a2)来代替固体催化剂(A1)之外。聚合结果显示在表1中。

[0258] 对比例3

[0259] 合成固体催化剂组分(a3)

[0260] (1) 第一步骤

[0261] 向装备有搅拌器的75L圆底反应器(其中内部气氛已经用氮气充分替代)中加入6.6L (60mol)四氯化钛和13.2L (12.4mol)甲苯来制备溶液。

[0262] 将使用3.3kg (28.9mol)的球形二乙氧基镁(直径=61μm),13.2L (12.4mol)甲苯和

930ml (4mol) 的邻苯二甲酸二正丙基酯所制备的悬浮液加入所述溶液。将该混合物在-5℃搅拌1小时,和加热到110℃。将138ml (480mmol) 的二甲基二异丁基丙二酸酯逐步加入所述混合物,同时加热该混合物。在该混合物在110℃在搅拌下反应3小时后,将该反应混合物静置,和除去上清液来获得反应产物淤浆。

[0263] 在加入30.9L的甲苯(100℃)到所述反应产物淤浆之后,将该混合物搅拌和使其静置,并且除去上清液。将这个操作重复四次来洗涤所述反应产物以获得包括固体组分(I)的反应产物淤浆。

[0264] (2) 第二步骤

[0265] 将量为28.1L甲苯和5.0L (46mol) 四氯化钛加入所述包括固体组分(I)的反应产物淤浆。将该混合物加热到110℃,并且在搅拌下反应2小时。在该反应完成后,除去上清液。在加入29.7L甲苯和3.3L (30mol) 四氯化钛之后,将该混合物加热到80℃。在加入83ml (365mmol) 的邻苯二甲酸二正丙基酯之后,将该混合物加热到110℃,和在搅拌下反应1小时。将所形成的反应混合物静置,并且除去上清液来获得反应产物淤浆。

[0266] 在所述反应完成后,将30.9L甲苯(100℃)加入所述反应产物淤浆,将该混合物和使其静置,并且除去上清液。将这个操作重复两次来洗涤所述反应产物以获得包括固体组分(II)的反应产物淤浆。

[0267] (3) 第三步骤

[0268] 将30.9L (290mol) 量的甲苯加入所述包括固体组分(II)的反应产物淤浆中,来将该反应混合物中四氯化钛的浓度调节到0.2wt%,和将该混合物加热到80℃。在加入83ml (365mmol) 的邻苯二甲酸二正丙基酯之后,将该混合物在100℃在搅拌下反应1小时。将所形成的反应混合物静置,和除去上清液来获得反应产物淤浆。

[0269] 在加入24.9L正庚烷(60℃)到所述反应产物淤浆之后,将该混合物搅拌和使其静置,并且除去上清液。将这个操作重复7次来洗涤所述反应产物以获得用于烯烃聚合的固体催化剂组分(a3)。该固体催化剂组分(a3)的钛原子含量是1.9wt%,总邻苯二甲酸二酯含量是18.7wt%和二甲基二异丁基丙二酸酯含量是1.2wt%。

[0270] 制备丙烯聚合催化剂和聚合丙烯

[0271] 聚合催化剂(b3)是以与实施例1相同方式制备和评价的,除了使用固体催化剂组分(a3)代替固体催化剂(A1)之外。聚合结果显示在表1中。

[0272] 对比例4

[0273] 合成固体催化剂组分(a4)

[0274] (1) 第一步骤

[0275] 向装备有搅拌器的75L圆底反应器(其中内部气氛已经用氮气充分替代)中加入6.6L (60mol) 四氯化钛和13.2L (12.4mol) 甲苯来制备溶液。

[0276] 将使用3.3kg (28.9mol) 的球形二乙氧基镁(直径=43μm), 13.2L (12.4mol) 甲苯和660ml (2.9mol) 的二正丁基邻苯二甲酸酯所制备的悬浮液加入所述溶液。将该混合物在-5℃搅拌1小时,和加热到110℃。将660ml (2.9mol) 的二正丁基邻苯二甲酸酯逐步加入所述混合物,同时加热该混合物。在该混合物在90℃在搅拌下反应3小时后,将该反应混合物静置,和除去上清液来获得反应产物淤浆。

[0277] 在加入30.9L甲苯(100℃)到所述反应产物淤浆之后,将该混合物搅拌和使其静

置,并且除去上清液。将这个操作重复四次来洗涤所述反应产物以获得包括固体组分(I)的反应产物淤浆。

[0278] (2) 第二步骤

[0279] 将量为28.1L甲苯和5.0L(46mol)四氯化钛加入所述包括固体组分(I)的反应产物淤浆。将该混合物加热到110℃,和在搅拌下反应2小时。在所述反应完成后,除去上清液。

[0280] 在加入24.9L正庚烷(60℃)到所述反应产物淤浆之后,将该混合物搅拌和使其静置,并且除去上清液。将这个操作重复7次来洗涤所述反应产物以获得用于烯烃聚合的固体催化剂组分(a4)。该固体催化剂组分(a4)的钛原子含量是2.8wt%和总邻苯二甲酸二酯含量是17.3wt%。

[0281] 制备丙烯聚合催化剂和聚合丙烯

[0282] 聚合催化剂(b4)是以与实施例1相同的方式制备和评价的,除了使用固体催化剂组分(a4)代替固体催化剂(A1)。聚合结果显示在表1中。

[0283] 制备乙烯-丙烯共聚催化剂和生产抗冲共聚物

[0284] 聚合催化剂(b4)是以与实施例1相同的方式制备和评价的,除了使用固体催化剂组分(a4)代替固体催化剂(A1)之外。聚合结果显示在表2中。

[0285] 本发明的抗冲共聚物实施例9

[0286] 向装备有搅拌器的高压釜(内体积:2.0L,其中内部气氛已经用氮气充分替换)中加入2.2mmol的三乙基铝,0.22mmol的二乙基氨基三乙氧基硅烷,和所述固体催化剂组分(A1)(0.37μmol,基于钛原子)来制备乙烯-丙烯共聚催化剂。

[0287] 向装备有搅拌器的高压釜中加入乙烯-丙烯共聚催化剂,和另外加入液化丙烯(15mol)和氢气(分压:0.20MPa)。将该液化丙烯在20℃进行初步聚合5分钟,和在70℃进行第一步骤均聚丙烯聚合(均聚)60分钟。该高压釜内的压力然后返回常压。

[0288] 在开始共聚步骤之前,将0.70MPa的丙烯,0.49MPa的乙烯和0.010MPa的氢气加入所述高压釜。将该混合物加热到70℃,和在70℃在1.2MPa压力下反应15分钟,同时以1.6/2.4/0.015(L/min)的比率供给乙烯,丙烯和氢气来获得乙烯-丙烯共聚物。聚合结果显示在表3中。

[0289] 对比抗冲共聚物实施例5

[0290] 聚合催化剂(b4)是以与实施例1相同的方式制备和评价的,除了使用固体催化剂组分(a4)代替固体催化剂(A1)之外。聚合结果显示在表1中。

[0291] 聚合催化剂(b4)是以与实施例1相同的方式制备和评价的,除了使用固体催化剂组分(a4)代替固体催化剂(A1)之外。聚合结果显示在表3中。

[0292]

表 1. 本发明的丙烯均聚

试样	活性, g-pp/g-cat	MFR, g/10min	二甲苯可溶物, %	挠曲模量, MPa	Mn, g/mol	Mw, g/mol	Mz, g/mol	Mw/Mn	Mz/Mw	Mz/Mn
1	24900	150	1.1	1910	19869	178281	1830807	9.0	10.3	92.1
2	17200	130	1.0	1930	22668	205371	2515820	9.1	12.3	111.0
3	16100	160	0.9	1920	20361	205377	2623564	10.1	12.8	128.9
4	20500	150	1.1	1930	17036	145993	1255413	8.6	8.6	73.7
5	23700	88	0.7	1940	25084	237064	2968164	9.5	12.5	118.3
6	28100	33	0.7	1930	22369	297974	3070934	13.3	10.3	137.3
7	19400	260	1	2020	14793	178210	2436394	12.0	13.7	164.7
(8)				2470 (w/成核剂)						

[0293]

表 2. 对比丙烯的均聚

实验样	活性, g-pp/g- cat	MFR, g/10min	二甲苯可 溶物, %	挠曲模 量, MPa	Mn, g/mol	Mw, g/mol	Mz, g/mol	Mw/Mn	Mz/Mw	Mz/Mn
对比例 1	18500	170	1.0	1880	22143	193724	1765352	8.7	9.1	79.7
对比例 2	14800	31	1.2	1840	20673	374306	4085509	18.1	10.9	197.6
对比例 3	15300	180	1.1	1900	23231	168634	1899428	7.3	11.3	81.8
对比例 4	39000	110	1.2	1830	21414	193465	2201669	9.0	11.4	102.8

[0294] 表3. ICP生产

例 号	活性		MFR g/10min	EPR	乙烯含量		IV- EPR dL/g	挠曲模 量, MPa	艾佐德 (23℃) kJ/m <sup>2</sup>
	本体均 聚 g/g-cat	气相- ICP g/g-cat		wt%	EPR 中 %	XI 中 %			
[0295] 9	35300	1500	170(均聚)	5	42.5	1.1	5.5	1660	4.4
		(15min)	120(ICP)						
对比例 5	43900	3000	180(均聚)	5.6	40.3	1.6	5.6	1600	4.5
		(15min)	110(ICP)						

[0296] 如本文使用的,“基本上由……组成表示要求保护的ICP仅仅包括所述组分,并且没有这样另外的组分,其将ICP的所测量的性能改变了任何大于10或者20%;和最优选表示所述另外的组分或者“添加剂”的存在水平小于所述组合物重量的5或者4或者3或者2重量%。这样的添加剂可以包括例如填料,着色剂,抗氧化剂,烷基淬灭剂,抗UV添加剂,除酸剂,增滑剂,固化剂和交联剂,含脂肪族和/或环状的低聚物或者聚合物(有时候称作“烃树脂”),和本领域公知的其他添加剂。

[0297] 当它涉及方法时,措词“基本上由……组成”表示不存在其他这样的方法特征,其将所述聚合物,聚合物共混物或者由其生产的制品的要求保护的性性能改变了任何大于10或者20%。

[0298] 对于其中适用“通过引用并入”的全部辖区来说,全部的测试方法,专利公开,专利和参考文章由此通过引用以它们的全部或者以引用它们的相关部分并入。