



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104829756 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 12

(21) 申请号 201510242435. 1

C08F 4/649(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 05. 13

C08F 4/646(2006. 01)

(71) 申请人 中国科学院化学研究所

地址 100190 北京市海淀区中关村北一街 2 号

(72) 发明人 李化毅 周倩 李倩 张辽云 胡友良

(74) 专利代理机构 北京庆峰财智知识产权代理 事务所(普通合伙) 11417

代理人 谢蓉

(51) Int. Cl.

C08F 10/00(2006. 01)

C08F 110/06(2006. 01)

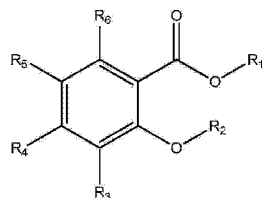
权利要求书5页 说明书14页

(54) 发明名称

一种烯烃聚合用固体催化剂组分及其制备方法和应用

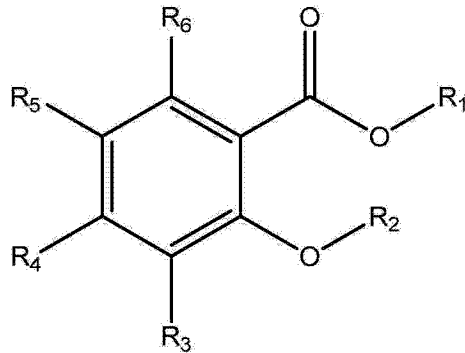
(57) 摘要

本发明公开了一种烯烃聚合用固体催化剂组分,其中包含(1)卤化镁,(2)钛活性组分,(3)结构通式如式1所示的2-烷氧基苯甲酸酯类化合物,式1中的R₁、R₂相同或不同,各自独立地选自1-12个碳原子的烷基,3-8个碳原子的环烷基,芳基或芳烷基;R₃、R₄、R₅、R₆相同或不同,各自独立地选自氢,1-8个碳原子的烷基,3-8个碳原子的环烷基,芳基或芳烷基。该固体催化剂组分和烷基铝、硅烷化合物组成催化剂可用于烯烃聚合(共聚合)得到高活性高等规度的聚合物。



式 1

1. 一种烯烃聚合用固体催化剂组分,其包含 (1) 卤化镁, (2) 钛活性组分和 (3) 如式 1 所示的 2- 烷氧基苯甲酸酯类化合物:



式 1

其中 R_1 、 R_2 相同或不同,各自独立地选自 1-12 个碳原子的烷基,3-8 个碳原子的环烷基,芳基或芳烷基;

R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 相同或不同,各自独立地选自氢,1-8 个碳原子的烷基,3-8 个碳原子的环烷基,芳基或芳烷基。

优选 R_1 、 R_2 相同或不同,各自独立地选自 1-6 个碳原子的烷基,3-8 个碳原子的环烷基,芳基或芳烷基,更优选 R_1 、 R_2 相同或不同,各自独立地选自 1-4 个碳原子的烷基,3-8 个碳原子的环烷基,芳基或芳烷基。

优选 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 相同或不同,各自独立地选自氢,1-6 个碳原子的烷基和 3-8 个碳原子的环烷基;更优选 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 相同或不同,各自独立地选自氢,1-4 个碳原子的烷基。

优选地, R_1 、 R_2 各自独立地选自甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,叔丁基,正戊基,异戊基,正己基,环己基,环戊基,环丁基,环丙基,苯基,苄基,2-甲基苄基,3-甲基苄基,2-乙基苄基,2,3-二甲基苄基等。更优选地,如甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,叔丁基。

优选地, R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 各自独立地选自氢,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,正己基,异己基,环己基,环戊基。更优选地,如氢,甲基,乙基,正丙基,异丙基,异丁基,叔丁基,正丁基。

优选地,所述环烷基可以为环庚基,环己基,环戊基,环丁基,环丙基。

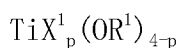
优选地,所述芳基为 6-14 个碳原子的芳基,例如苯基或萘基。

优选地,所述芳烷基中的芳基如上所述,所述烷基为 1-8 个碳原子的烷基,优选为 1-6 个碳原子,更优选为 1-4 个碳原子,例如甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,叔丁基,正戊基,异戊基,正己基,异己基等。

2. 根据权利要求 1 所述的烯烃聚合用固体催化剂组分,其特征在于,固体催化剂组分所含式 1 所示的 2- 烷氧基苯甲酸酯类化合物可以是单一化合物,也可以是它们的混合物。

优选地,其中卤化镁选自氯化镁,溴化镁和碘化镁,优选氯化镁。

优选地,其中形成所述钛活性组分的原料为钛化合物,具有如式 2 所示结构:



式 2

其中, p 表示为 0-4 的整数;

X^1 表示卤原子, 优选氯或溴; 更优选氯;

R^1 为烷基, 可以为饱和或不饱和的烷基, 可以为直链、支链或环状的烷基, 可以含有杂原子, 例如 S、N、O、Si 等, 优选为烷基 (更优选含有 1-10 个碳原子的直链或支链的烷基)、烯基、炔基、环烷基 (更优选含有 3-8 个碳原子的环烷基)、芳基、芳烷基等。当存在两个或更多个 R^1 时, 它们可以相同或不同。作为 R^1 的实例有甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正癸基、烯丙基、丁烯基、环戊基、环己基、环己烯基、苯基、苄基、甲苯基、苯乙基等。

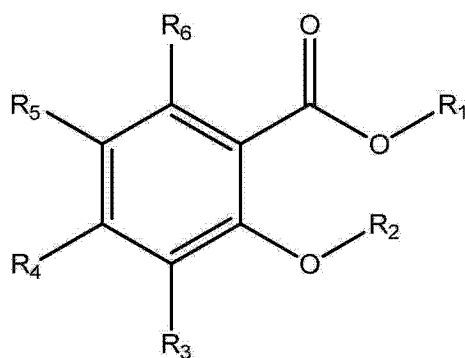
作为上述式 2 所示化合物的实例可以是四烷氧基钛, 所述烷基为直链、支链或环状的烷基, 如四甲氧基钛、四乙氧基钛、四正丙氧基钛、四异丙氧基钛、四正丁氧基钛、四异丁氧基钛、四环己氧基钛等; 四芳氧基钛, 如四苯氧基钛; 四卤化钛, 如四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛; 烷氧基三卤化钛, 如甲氧基三氯化钛, 乙氧基三氯化钛、正丙氧基三氯化钛、正丁氧基三氯化钛、乙氧基三溴化钛等; 二烷氧基二卤化钛, 如二甲氧基二氯化钛、二乙氧基二氯化钛、二异丙氧基二氯化钛、二丙氧基二氯化钛、二乙氧基二溴化钛等; 三烷氧基卤化钛, 如三甲氧基氯化钛、三乙氧基氯化钛、三异丙氧基氯化钛、三正丙氧基氯化钛、三正丁氧基氯化钛等。其中, 优选高含卤素的钛化合物, 尤其是四氯化钛。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的烯烃聚合用固体催化剂组分, 其特征在于, 所述烯烃聚合用固体催化剂组分中钛含量为 0.5-4.5%, 优选为 1.5%-4%, 更优选为 2.0-3.5%; 式 1 所示的 2- 烷氧基苯甲酸酯类化合物 (内给电子体) 的重量含量 (酯含量) 为 1-15%, 优选为 1.5-6%, 更优选为 2-4%。

4. 一种烯烃聚合用固体催化剂组分的制备方法, 所述方法包括如下步骤:

(1) 卤化镁醇合物溶液的制备

在氮气气氛下将卤化镁 (优选无水卤化镁) 和醇类化合物在烷烃溶剂中搅拌至分散均匀, 然后加入钛酸酯化合物和部分的如式 1 所示的 2- 烷氧基苯甲酸酯类化合物的混合液, 反应得卤化镁醇合物溶液;



式 1

其中各取代基的定义同权利要求 1 中的限定;

(2) 固体催化剂组分的制备

在反应器中加入一部分钛化合物, 将步骤 (1) 制备的卤化镁醇合物溶液加入, 待充分反应后, 加入剩余的如式 1 所示的 2- 烷氧基苯甲酸酯类化合物, 反应后滤出液体, 再次加入剩余的钛化合物, 继续反应后滤出液体, 用溶剂洗涤, 干燥, 制得所述的固体催化剂组分。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,醇类化合物与卤化镁的摩尔比为 1-10:1,优选 2-8:1,更优选 3-6:1;优选地,2-烷氧基苯甲酸酯类化合物和卤化镁的摩尔比为 0.01-0.2:1,优选 0.05-0.15:1,更优选 0.08-0.1:1;优选地,钛酸酯用量和 2-烷氧基苯甲酸酯类化合物的摩尔量相等;优选地,烷烃溶剂和卤化镁的比例为 0.5-20mL:1g,优选 1-15mL:1g,更优选 3-10mL:1g,还更优选为 5-7mL:1g;反应的温度优选为 40-200℃,优选 60-180℃,更优选 80-150℃;反应的总时间优选为 1-6h;制得的卤化镁醇合物溶液为稳定均匀的。

优选地,步骤(1)中,所述卤化镁为氯化镁,溴化镁和碘化镁;优选无水氯化镁。

优选地,步骤(1)中,所述钛酸酯化合物为通式 $Ti(OR)_4$ 所示的化合物,其中 R 为 1-8 个碳原子的烷基和 3-8 个碳原子的环烷基,优选钛酸四丁酯。

优选地,步骤(1)中,所述烷烃溶剂优选为 C_6-C_{12} 的烷烃溶剂。

优选地,步骤(1)中,所述醇类化合物选自 1-10 个碳原子的一元醇,优选乙醇、丙醇、丁醇、2-乙基-己醇。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,具体的反应是:在氮气充分置换的反应器中加入钛化合物,降温至 $-25-40^{\circ}C$,将步骤(1)制备的卤化镁醇合物溶液加入其中保持低温搅拌,待充分反应后逐步升温;当温度升至 $80-135^{\circ}C$ 时,加入与卤化镁摩尔比为 0.01-0.2:1 的如式 1 所示的 2-烷氧基苯甲酸酯类化合物,并在该温度下反应 1-4 小时,反应结束后,滤出液体,再次加入钛化合物,在 $80-135^{\circ}C$ 温度下继续反应 1-4 小时,然后滤出液体,用溶剂洗涤,干燥,制得所述的固体催化剂组分。

优选地,步骤(2)中,第一次加入的钛化合物和所述卤化镁醇合物溶液的体积比 (mL:mL) 为 1-4:1,第二次加入的钛化合物的量与第一次相同。两次加入的如式 1 所示的 2-烷氧基苯甲酸酯类化合物的总量与卤化镁摩尔比为 0.05-0.25:1。

7. 一种烯烃聚合用固体催化剂组分的制备方法,所述方法包括如下步骤:

(1) 制备卤化镁醇合物的球形颗粒(优选按照中国专利 CN94103454.2 的方法预制)或烷氧基镁球形颗粒;优选地,所述卤化镁醇合物的球形颗粒中的卤化镁为氯化镁、醇为乙醇;优选地,所述烷氧基镁球形颗粒是乙氧基镁球形颗粒;

(2) 将步骤(1)的卤化镁醇合物的球形颗粒或烷氧基镁球形颗粒加到装有钛化合物的反应器中,升温,加入部分的如权利要求 1 或 2 中的式 1 所示的 2-烷氧基苯甲酸酯类化合物,继续升温,再加入剩余的如式 1 所示的 2-烷氧基苯甲酸酯类化合物,反应后滤出液体,再加入钛化合物,继续反应后,过滤出液体,用溶剂洗涤,干燥,制得所述的固体催化剂组分。

优选地,步骤(2)中,具体的反应是:将步骤(1)的卤化镁醇合物的球形颗粒或烷氧基镁球形颗粒加到 $-25-40^{\circ}C$ 、经氮气充分置换、装有钛化合物的反应器中,充分搅拌接触后,开始升温,当温度升至 $40-80^{\circ}C$ 时加入与卤化镁摩尔比为 0.01-0.2:1 的如式 1 所示的 2-烷氧基苯甲酸酯类化合物,继续升温,当温度升至 $80-135^{\circ}C$ 时,继续加入与卤化镁摩尔比为 0.01-0.2:1 的如式 1 所示的 2-烷氧基苯甲酸酯类化合物,并在该温度下反应 1-4 小时,反应结束后,滤出液体,再加入钛化合物,在 $80-135^{\circ}C$ 温度下继续反应 1-4 小时,过滤出液体,用溶剂洗涤,干燥,制得所述的固体催化剂组分。

优选地,步骤(2)中,最初反应器中装有的钛化合物和所述球形颗粒的质量比为

10-30 :1。

优选地,步骤(2)中,两次加入的如式1所示的2-烷氧基苯甲酸酯类化合物的总量与卤化镁摩尔比为0.05-0.25 :1。

优选地,步骤(2)中,当使用烷氧基镁球形颗粒时,具体的反应是:将烷氧基镁球形颗粒加到装有芳烃溶剂的反应器中,再加入钛化合物和部分的如式1所示的2-烷氧基苯甲酸酯类化合物,升温,再次加入剩余的如式1所示的2-烷氧基苯甲酸酯类化合物,反应后滤出液体,再加入芳烃溶剂和钛化合物,继续反应后,过滤出液体,用溶剂洗涤,干燥,制得所述的固体催化剂组分。优选的,所述反应是:将烷氧基镁球形颗粒加到-25-40℃、经氮气充分置换、装有芳烃溶剂的反应器中,再依次加入钛化合物和与卤化镁摩尔比为0.01-0.1 :1的如式1所示的2-烷氧基苯甲酸酯类化合物充分搅拌接触后,开始升温,当温度升至40-80℃时加入与卤化镁摩尔比为0.01-0.1 :1的如式1所示的2-烷氧基苯甲酸酯类化合物,继续升温,当温度升至80-135℃时停止加热,在该温度下反应1-4小时,反应结束后,滤出液体,再加入芳烃溶剂和钛化合物,在80-135℃温度下继续反应1-4小时,过滤出液体,用溶剂洗涤,干燥,制得所述的固体催化剂组分。

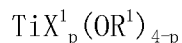
优选地,上述步骤(2)中,最初每次加入的钛化合物和所述烷氧基镁球形颗粒的质量比为10-30 :1。

优选地,上述步骤(2)中,两次加入的如式1所示的2-烷氧基苯甲酸酯类化合物的总量与卤化镁摩尔比为0.05-0.20 :1。

优选地,上述步骤(2)中,芳烃溶剂选自6-12个原子的单环烷基取代芳烃,含有1-6个卤代原子的卤代芳烃;优选甲苯,乙苯,异丙苯等。

优选地,上述步骤(2)中,第二次加入时,钛化合物和所述烷氧基镁球形颗粒的质量比为1-6 :1,优选1-4 :1;芳烃溶剂和钛化合物的体积比为0 ~ 3 :1,优选0 ~ 1 :1。

8. 根据权利要求4-7任一项所述的方法,其特征在于,上述方法中的钛化合物具有如式2所示通式,



式2

各取代基定义如前所述。

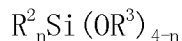
9. 一种催化剂体系,包括权利要求1-3任一项所述的固体催化剂组分。

优选地,其催化剂体系包括如下组分:

- (1) 权利要求1-3任一项所述的固体催化剂组分;
- (2) 一种烷基铝化合物;和
- (3) 一种硅烷化合物。

优选地,所述烷基铝化合物,尽管没有特别限制,但优选含有烷基、卤素、烷氧基及其混合物。具体的是,三烷基铝,如三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝和三辛基铝;二烷基单氯化铝,如二乙基单氯化铝、二异丙基单氯化铝、二异丁基单氯化铝和二辛基单氯化铝;二烷基倍半氯化铝,如二乙基倍半氯化铝;链状铝氧烷,如甲基铝氧烷等。在这些烷基铝化合物中,特别优选具有1-5个碳原子的低级烷基的三烷基铝,特别优选三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝和三异丁基铝,最优选三乙基铝、三异丁基铝或者两者的混合物。这些烷基铝化合物可单独使用,也可以两种或更多种结合使用。

优选地,所述的硅烷化合物具有如下通式:



其中 R^2 和 R^3 可以为饱和或不饱和基团,可以为直链、支链或环状基团,或可含有杂原子,例如卤素、S、N、O 等;当存在两个或更多个 R^2 时,它们可以相同或不同。当存在两个或更多个 R^3 时,它们可以相同或不同。优选 R^2 和 R^3 彼此独立地为 1-10 个碳原子的烷基、烯基、3-8 个碳原子的环烷基、芳基、芳烷基等,优选 1-10 个碳原子的烷基、3-8 个碳原子的环烷基或芳基。作为 R^2 的实例有苯基、环戊基、环己基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基等。作为 R^3 的实例有甲基、乙基、正丙基、异丙基等。 n 为 0-4 的整数,优选 1 或 2。

优选地,上述硅烷化合物的实例有:二苯基二甲氧基硅烷,双环戊基二甲氧基硅烷,环己基甲基二甲氧基硅烷,双异丙基二甲氧基硅烷,双异丁基二甲氧基硅烷,正丙基三甲氧基硅烷,四乙氧基硅烷,正丙基三乙氧基硅烷。这些硅化合物可单独使用,也可以两种或多种混合。

10. 一种烯烃聚合的方法,其采用权利要求 9 所述的催化剂体系。

优选地,所述烯烃可以选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯等 α -烯烃中的一种或多种。优选丙烯或丙烯与其他 α -烯烃的共混物。

优选地,所述聚合包括均聚或共聚。

一种烯烃聚合用固体催化剂组分及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种烯烃聚合用固体催化剂组分及其制备方法和应用,尤其涉及一种含有 2- 烷氧基苯甲酸酯类化合物的固体催化剂组分及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 聚丙烯作为一种通用塑料,在注塑、挤管、吹膜、涂覆、喷丝、改性工程塑料等各种工业和民用塑料制品领域具有广泛的应用,已成为五大通用树脂中发展速度最快的产品。促使聚丙烯工业迅速发展的根本原因在于催化剂和聚合工艺不断推陈出新,使聚丙烯新产品不断涌现,大大拓展了聚丙烯的应用领域。现如今工业应用最为广泛的丙烯聚合催化剂是 Ziegler-Natta 催化剂。常用的 Ziegler-Natta 催化剂的组份是将镁化合物、钛化合物、卤化物及给电子体接触以形成烯烃聚合催化剂。通常,在催化剂制备过程中加入的给电子体是二酯化合物,如中国专利 CN85100997A 和 CN1172966C。在对产品有特殊要求的情况下,也需要加入外给电子体化合物。

[0003] 上述传统的催化剂中,内给电子体是催化剂组分必不可少的成分之一,内给电子体的加入可以提高催化剂的催化活性、聚丙烯的等规度甚至赋予聚丙烯特殊的优良性能。目前,已大量公开了多种类型的内给电子化合物,例如,多元羧酸、一元羧酸酯或多元羧酸酯、酸酐、酮、单醚或多醚、醇、胺等及其衍生物,参见专利 EP361494, CN1092670, CN1539857, CN1670043, CN1236374, CN1306544, CN1313869, CN1714105, CN1552741, CN1580034, CN1580035, CN1580033。其中,以二醚化合物作为内给电子体制备的催化剂普遍具有较高的催化活性,参见专利 CN1092670, CN1463274, CN1553921, CN1539857, EP361494,但是这类催化剂存在的一个较大的缺点是所得 PP 分子链的缺陷较多,不利于生产高性能聚合物。

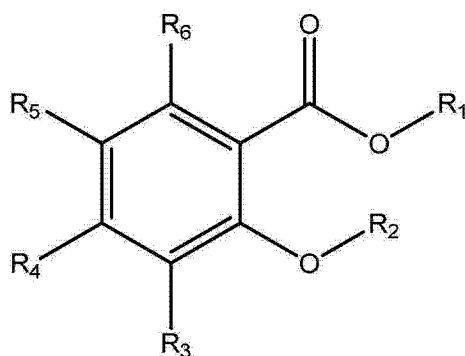
发明内容

[0004] 为了结合二酯类内给电子体和二醚类内给电子体的优点,本专利设计合成了一系列 2- 烷氧基苯甲酸酯类化合物作为烯烃聚合用催化剂的内给电子体,这种化合物中含有一个醚键和酯基的结构。将含有上述内给电子体的催化剂用于烯烃聚合(特别是丙烯聚合)时,得到了较高催化活性,并制备出具有较高等规度的聚烯烃(特别是聚丙烯)。

[0005] 本发明的技术方案通过如下方式实现:

[0006] 一种烯烃聚合用固体催化剂组分,其包含 (1) 卤化镁, (2) 钛活性组分和 (3) 如式 1 所示的 2- 烷氧基苯甲酸酯类化合物:

[0007]



式 1

[0008] 其中 R_1 、 R_2 相同或不同,各自独立地选自 1-12 个碳原子的烷基,3-8 个碳原子的环烷基,芳基或芳烷基;

[0009] R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 相同或不同,各自独立地选自氢,1-8 个碳原子的烷基,3-8 个碳原子的环烷基,芳基或芳烷基。

[0010] 根据本发明,优选 R_1 、 R_2 相同或不同,各自独立地选自 1-6 个碳原子的烷基,3-8 个碳原子的环烷基,芳基或芳烷基,更优选 R_1 、 R_2 相同或不同,各自独立地选自 1-4 个碳原子的烷基,3-8 个碳原子的环烷基,芳基或芳烷基。

[0011] 根据本发明,优选 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 相同或不同,各自独立地选自氢,1-6 个碳原子的烷基和 3-8 个碳原子的环烷基;更优选 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 相同或不同,各自独立地选自氢,1-4 个碳原子的烷基。

[0012] 具体地, R_1 、 R_2 各自独立地选自甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,叔丁基,正戊基,异戊基,正己基,环己基,环戊基,环丁基,环丙基,苯基,苄基,2-甲基苄基,3-甲基苄基,2-乙基苄基,2,3-二甲基苄基等。更优选地,如甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,叔丁基。

[0013] R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 各自独立地选自氢,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,正己基,异己基,环己基,环戊基。更优选地,如氢,甲基,乙基,正丙基,异丙基,异丁基,叔丁基,正丁基。

[0014] 根据本发明,所述环烷基可以为环庚基,环己基,环戊基,环丁基,环丙基。

[0015] 根据本发明,所述芳基为 6-14 个碳原子的芳基,例如苯基或萘基。

[0016] 根据本发明,所述芳烷基中的芳基如上所述,所述烷基为 1-8 个碳原子的烷基,优选为 1-6 个碳原子,更优选为 1-4 个碳原子,例如甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,叔丁基,正戊基,异戊基,正己基,异己基等。

[0017] 根据本发明,固体催化剂组分所含式 1 所示的 2-烷氧基苯甲酸酯类化合物可以是单一化合物,也可以是它们的混合物。

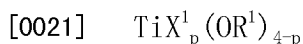
[0018] 根据本发明,式 1 的优选化合物选自 2-甲氧基苯甲酸甲酯,2-甲氧基苯甲酸乙酯,2-甲氧基苯甲酸丙酯,2-甲氧基苯甲酸异丙酯,2-甲氧基苯甲酸丁酯,2-甲氧基苯甲酸异丁酯,2-甲氧基苯甲酸叔丁酯,2-乙氧基苯甲酸甲酯,2-乙氧基苯甲酸乙酯,2-乙氧基苯甲酸丙酯,2-乙氧基苯甲酸异丙酯,2-乙氧基苯甲酸丁酯,2-乙氧基苯甲酸异丁酯,2-乙氧基苯甲酸叔丁酯,2-丙氧基苯甲酸甲酯,2-丙氧基苯甲酸乙酯,2-丙氧基苯甲酸丙酯,2-丙氧基苯甲酸异丙酯,2-丙氧基苯甲酸丁酯,2-丙氧基苯甲酸异丁酯,2-丙氧基苯甲酸叔丁酯,

基苯甲酸乙酯,2-甲氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸丙酯,2-甲氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸异丙酯,2-甲氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸丁酯,2-甲氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸异丁酯,2-甲氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸叔丁酯,2-乙氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸甲酯,2-乙氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸乙酯,2-乙氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸丙酯,2-乙氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸异丙酯,2-乙氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸丁酯,2-乙氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸异丁酯,2-乙氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸叔丁酯,2-丙氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸甲酯,2-丙氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸乙酯,2-丙氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸丙酯,2-丙氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸异丙酯,2-丙氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸丁酯,2-丙氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸异丁酯,2-丙氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸叔丁酯,2-异丙氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸甲酯,2-异丙氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸乙酯,2-异丙氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸丙酯,2-异丙氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸异丙酯,2-异丙氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸丁酯,2-异丙氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸叔丁酯,2-异丁氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸甲酯,2-异丁氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸乙酯,2-异丁氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸丙酯,2-异丁氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸异丙酯,2-异丁氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸丁酯,2-异丁氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸叔丁酯,2-丁氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸甲酯,2-丁氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸乙酯,2-丁氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸丙酯,2-丁氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸异丙酯,2-丁氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸丁酯,2-丁氧基-3,4,5,6-甲基苯甲酸叔丁酯,2-甲氧基-3,5-异丙基苯甲酸甲酯,2-甲氧基-3,5-异丙基苯甲酸乙酯,2-甲氧基-3,5-异丙基苯甲酸丙酯,2-甲氧基-3,5-异丙基苯甲酸异丙酯,2-甲氧基-3,5-异丙基苯甲酸丁酯,2-甲氧基-3,5-异丙基苯甲酸叔丁酯,2-乙氧基-3,5-异丙基苯甲酸甲酯,2-乙氧基-3,5-异丙基苯甲酸乙酯,2-乙氧基-3,5-甲基苯甲酸丙酯,2-乙氧基-3,5-异丙基苯甲酸异丙酯,2-乙氧基-3,5-异丙基苯甲酸丁酯,2-乙氧基-3,5-异丙基苯甲酸叔丁酯,2-丙氧基-3,5-异丙基苯甲酸甲酯,2-丙氧基-3,5-异丙基苯甲酸乙酯,2-丙氧基-3,5-异丙基苯甲酸丙酯,2-丙氧基-3,5-异丙基苯甲酸异丙酯,2-丙氧基-3,5-异丙基苯甲酸丁酯,2-丙氧基-3,5-异丙基苯甲酸叔丁酯,2-异丙氧基-3,5-异丙基苯甲酸甲酯,2-异丙氧基-3,5-异丙基苯甲酸乙酯,2-异丙氧基-3,5-异丙基苯甲酸丙酯,2-异丙氧基-3,5-异丙基苯甲酸异丙酯,2-异丙氧基-3,5-异丙基苯甲酸丁酯,2-异丙氧基-3,5-异丙基苯甲酸叔丁酯,2-异丁氧基-3,5-异丙基苯甲酸甲酯,2-异丁氧基-3,5-异丙基苯甲酸乙酯,2-异丁氧基-3,5-异丙基苯甲酸丙酯,2-异丁氧基-3,5-异丙基苯甲酸异丙酯,2-异丁氧基-3,5-异丙基苯甲酸丁酯,2-异丁氧基-3,5-异丙基苯甲酸叔丁酯,2-丁氧基-3,5-异丙基苯甲酸甲酯,2-丁氧基-3,5-异丙基苯甲酸乙酯,2-丁氧基-3,5-异丙基苯甲酸丙酯,2-丁氧基-3,5-异丙基苯甲酸异丙酯,2-丁氧基-3,5-异丙基苯甲酸丁酯,2-丁氧基-3,5-异丙基苯甲酸叔丁酯,2-甲氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸甲酯,2-甲氧基-3,4,5,6-乙

基苯甲酸乙酯,2-甲氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸丙酯,2-甲氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸异丙酯,2-甲氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸丁酯,2-甲氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸异丁酯,2-甲氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸叔丁酯,2-乙氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸甲酯,2-乙氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸乙酯,2-乙氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸丙酯,2-乙氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸异丙酯,2-乙氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸丁酯,2-乙氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸异丁酯,2-乙氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸叔丁酯,2-丙氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸甲酯,2-丙氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸乙酯,2-丙氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸丙酯,2-丙氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸异丙酯,2-丙氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸丁酯,2-丙氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸异丁酯,2-丙氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸叔丁酯,2-异丙氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸甲酯,2-异丙氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸乙酯,2-异丙氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸丙酯,2-异丙氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸异丙酯,2-异丙氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸丁酯,2-异丙氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸异丁酯,2-异丙氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸叔丁酯,2-异丁氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸甲酯,2-异丁氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸乙酯,2-异丁氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸丙酯,2-异丁氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸异丙酯,2-异丁氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸丁酯,2-异丁氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸异丁酯,2-异丁氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸叔丁酯,2-丁氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸甲酯,2-丁氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸乙酯,2-丁氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸丙酯,2-丁氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸异丙酯,2-丁氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸丁酯,2-丁氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸异丁酯,2-丁氧基-3,4,5,6-乙基苯甲酸叔丁酯。

[0019] 根据本发明,其中卤化镁选自氯化镁,溴化镁和碘化镁,优选氯化镁。

[0020] 根据本发明,其中形成所述钛活性组分的原料为钛化合物,具有如式 2 所示结构:



[0022] 式 2

[0023] 其中, p 表示为 0-4 的整数;

[0024] X^1 表示卤原子, 优选氯或溴; 更优选氯;

[0025] R^1 为烃基, 可以为饱和或不饱和的烃基, 可以为直链、支链或环状的烃基, 可以含有杂原子, 例如 S、N、O、Si 等, 优选为烷基 (更优选含有 1-10 个碳原子的直链或支链的烷基)、烯基、炔基、环烷基 (更优选含有 3-8 个碳原子的环烷基)、芳基、芳烷基等。当存在两个或更多个 R^1 时, 它们可以相同或不同。作为 R^1 的实例有甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正癸基、烯丙基、丁烯基、环戊基、环己基、环己烯基、苯基、苄基、甲苯基、苯乙基等。

[0026] 作为上述式 2 所示化合物的实例可以是四烷氧基钛, 所述烷基为直链、支链或环状的烷基, 如四甲氧基钛、四乙氧基钛、四正丙氧基钛、四异丙氧基钛、四正丁氧基钛、四异丁氧基钛、四环己氧基钛等; 四芳氧基钛, 如四苯氧基钛; 四卤化钛, 如四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛; 烷氧基三卤化钛, 如甲氧基三氯化钛, 乙氧基三氯化钛、正丙氧基三氯化钛、正丁氧基三氯化钛、乙氧基三溴化钛等; 二烷氧基二卤化钛, 如二甲氧基二氯化钛、二乙氧基二氯化钛、二异丙氧基二氯化钛、二丙氧基二氯化钛、二乙氧基二溴化钛等; 三烷氧基卤化钛, 如三甲氧基氯化钛、三乙氧基氯化钛、三异丙氧基氯化钛、三正丙氧基氯化钛、三正丁

氧基氯化钛等。其中,优选高含卤素的钛化合物,尤其是四氯化钛。

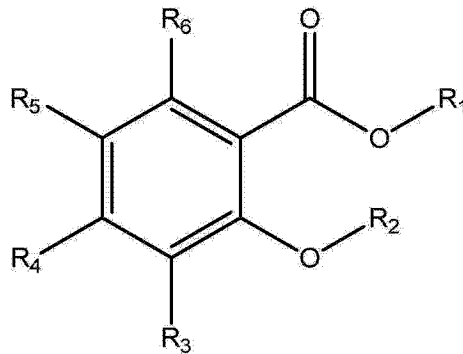
[0027] 根据本发明,所述烯烃聚合用固体催化剂组分中钛含量为 0.5-4.5%,优选为 1.5%-4%,更优选为 2.0-3.5%;式 1 所示的 2-烷氧基苯甲酸酯类化合物(内给电子体)的重量含量(酯含量)为 1-15%,优选为 1.5-6%,更优选为 2-4%。

[0028] 本发明还提供一种烯烃聚合用固体催化剂组分的制备方法(第一种方法),所述方法包括如下步骤:

[0029] (1) 卤化镁醇合物溶液的制备

[0030] 在氮气气氛下将卤化镁(优选无水卤化镁)和醇类化合物在烷烃溶剂中搅拌至分散均匀,然后加入钛酸酯化合物和部分的如式 1 所示的 2-烷氧基苯甲酸酯类化合物的混合液,反应得卤化镁醇合物溶液;

[0031]



式 1

[0032] 其中各取代基的定义如前所述;

[0033] (2) 固体催化剂组分的制备

[0034] 在反应器中加入一部分钛化合物,将步骤(1)制备的卤化镁醇合物溶液加入,待充分反应后,加入剩余的如式 1 所示的 2-烷氧基苯甲酸酯类化合物,反应后滤出液体,再次加入剩余的钛化合物,继续反应后滤出液体,用溶剂洗涤,干燥,制得所述的固体催化剂组分。

[0035] 其中,步骤(1)中,醇类化合物与卤化镁的摩尔比为 1-10:1,优选 2-8:1,更优选 3-6:1;优选地,2-烷氧基苯甲酸酯类化合物和卤化镁的摩尔比为 0.01-0.2:1,优选 0.05-0.15:1,更优选 0.08-0.1:1;优选地,钛酸酯用量和 2-烷氧基苯甲酸酯类化合物的摩尔量相等;优选地,烷烃溶剂和卤化镁的比例为 0.5-20mL:1g,优选 1-15mL:1g,更优选 3-10mL:1g,还更优选为 5-7mL:1g;反应的温度优选为 40-200℃,优选 60-180℃,更优选 80-150℃;反应的总时间优选为 1-6h;制得的卤化镁醇合物溶液为稳定均匀的。

[0036] 步骤(1)中,所述卤化镁为氯化镁,溴化镁和碘化镁;优选无水氯化镁。

[0037] 步骤(1)中,所述钛酸酯化合物为通式 $Ti(OR)_4$ 所示的化合物,其中 R 为 1-8 个碳原子的烷基和 3-8 个碳原子的环烷基,优选钛酸四丁酯。

[0038] 步骤(1)中,所述烷烃溶剂优选为 C_8-C_{12} 的烷烃溶剂。

[0039] 步骤(1)中,所述醇类化合物选自 1-10 个碳原子的一元醇,优选乙醇、丙醇、丁醇、2-乙基-己醇。

[0040] 其中,步骤(2)中,具体的反应是:在氮气充分置换的反应器中加入钛化合物,降

温至 $-25\sim 40^{\circ}\text{C}$ ，将步骤 (1) 制备的卤化镁醇合物溶液加入其中保持低温搅拌，待充分反应后逐步升温；当温度升至 $80\sim 135^{\circ}\text{C}$ 时，加入与卤化镁摩尔比为 $0.01\sim 0.2:1$ 的如式 1 所示的 2- 烷氧基苯甲酸酯类化合物，并在该温度下反应 1-4 小时，反应结束后，滤出液体，再次加入钛化合物，在 $80\sim 135^{\circ}\text{C}$ 温度下继续反应 1-4 小时，然后滤出液体，用溶剂洗涤，干燥，制得所述的固体催化剂组分。

[0041] 步骤 (2) 中，第一次加入的钛化合物和所述卤化镁醇合物溶液的体积比 (ml:ml) 为 $1\sim 4:1$ ，第二次加入的钛化合物的量与第一次相同。两次加入的如式 1 所示的 2- 烷氧基苯甲酸酯类化合物的总量与卤化镁摩尔比为 $0.05\sim 0.25:1$ 。

[0042] 本发明还提供一种烯烃聚合用固体催化剂组分的制备方法 (第二种方法)，所述方法包括如下步骤：

[0043] (1) 制备卤化镁醇合物的球形颗粒 (优选按照中国专利 CN94103454.2 的方法预制) 或烷氧基镁球形颗粒；优选地，所述卤化镁醇合物的球形颗粒中的卤化镁为氯化镁、醇为乙醇；优选地，所述烷氧基镁球形颗粒是乙氧基镁球形颗粒；

[0044] (2) 将步骤 (1) 的卤化镁醇合物的球形颗粒或烷氧基镁球形颗粒加到装有钛化合物的反应器中，升温，加入部分的如式 1 所示的 2- 烷氧基苯甲酸酯类化合物，继续升温，再加入剩余的如式 1 所示的 2- 烷氧基苯甲酸酯类化合物，反应后滤出液体，再加入钛化合物，继续反应后，过滤出液体，用溶剂洗涤，干燥，制得所述的固体催化剂组分。

[0045] 步骤 (2) 中，具体的反应是：将步骤 (1) 的卤化镁醇合物的球形颗粒或烷氧基镁球形颗粒加到 $-25\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、经氮气充分置换、装有钛化合物的反应器中，充分搅拌接触后，开始升温，当温度升至 $40\sim 80^{\circ}\text{C}$ 时加入与卤化镁摩尔比为 $0.01\sim 0.2:1$ 的如式 1 所示的 2- 烷氧基苯甲酸酯类化合物，继续升温，当温度升至 $80\sim 135^{\circ}\text{C}$ 时，继续加入与卤化镁摩尔比为 $0.01\sim 0.2:1$ 的如式 1 所示的 2- 烷氧基苯甲酸酯类化合物，并在该温度下反应 1-4 小时，反应结束后，滤出液体，再加入钛化合物，在 $80\sim 135^{\circ}\text{C}$ 温度下继续反应 1-4 小时，过滤出液体，用溶剂洗涤，干燥，制得所述的固体催化剂组分。

[0046] 步骤 (2) 中，最初反应器中装有的钛化合物和所述球形颗粒的质量比为 $10\sim 30:1$ 。

[0047] 步骤 (2) 中，两次加入的如式 1 所示的 2- 烷氧基苯甲酸酯类化合物的总量与卤化镁摩尔比为 $0.05\sim 0.25:1$ 。

[0048] 步骤 (2) 中，当使用烷氧基镁球形颗粒时，具体的反应是：将烷氧基镁球形颗粒加到装有芳烃溶剂的反应器中，再加入钛化合物和部分的如式 1 所示的 2- 烷氧基苯甲酸酯类化合物，升温，再次加入剩余的如式 1 所示的 2- 烷氧基苯甲酸酯类化合物，反应后滤出液体，再加入芳烃溶剂和钛化合物，继续反应后，过滤出液体，用溶剂洗涤，干燥，制得所述的固体催化剂组分。

[0049] 优选的，所述反应是：将烷氧基镁球形颗粒加到 $-25\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、经氮气充分置换、装有芳烃溶剂的反应器中，再依次加入钛化合物和与卤化镁摩尔比为 $0.01\sim 0.1:1$ 的如式 1 所示的 2- 烷氧基苯甲酸酯类化合物充分搅拌接触后，开始升温，当温度升至 $40\sim 80^{\circ}\text{C}$ 时加入与卤化镁摩尔比为 $0.01\sim 0.1:1$ 的如式 1 所示的 2- 烷氧基苯甲酸酯类化合物，继续升温，当温度升至 $80\sim 135^{\circ}\text{C}$ 时停止加热，在该温度下反应 1-4 小时，反应结束后，滤出液体，再加入芳烃溶剂和钛化合物，在 $80\sim 135^{\circ}\text{C}$ 温度下继续反应 1-4 小时，过滤出液体，用溶剂洗涤，干燥，制得所述的固体催化剂组分。

[0050] 上述步骤(2)中,最初每次加入的钛化合物和所述烷氧基镁球形颗粒的质量比为10-30:1。

[0051] 上述步骤(2)中,两次加入的如式1所示的2-烷氧基苯甲酸酯类化合物的总量与卤化镁摩尔比为0.05-0.20:1。

[0052] 上述步骤(2)中,芳烃溶剂选自6-12个原子的单环烷基取代芳烃,含有1-6个卤代原子的卤代芳烃;优选甲苯,乙苯,异丙苯等。

[0053] 上述步骤(2)中,第二次加入时,钛化合物和所述烷氧基镁球形颗粒的质量比为1-6:1,优选1-4:1;芳烃溶剂和钛化合物的体积比为0~3:1,优选0~1:1。

[0054] 根据本发明,上述两种方法中的钛化合物具有如式2所示通式,



[0056] 式2

[0057] 各取代基定义如前所述。

[0058] 本发明还提供如下技术方案:

[0059] 一种催化剂体系,包括本发明的上述的固体催化剂组分。该催化剂体系可用于烯烃聚合,优选地用于丙烯聚合。

[0060] 根据本发明的优选技术方案,其催化剂体系包括如下组分:

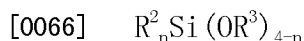
[0061] (1) 本发明的上述的固体催化剂组分;

[0062] (2) 一种烷基铝化合物;和

[0063] (3) 一种硅烷化合物。

[0064] 用于本发明的烷基铝化合物,尽管没有特别限制,但优选含有烷基、卤素、烷氧基及其混合物。具体的是,三烷基铝,如三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝和三辛基铝;二烷基单氯化铝,如二乙基单氯化铝、二异丙基单氯化铝、二异丁基单氯化铝和二辛基单氯化铝;二烷基倍半氯化铝,如二乙基倍半氯化铝;链状铝氧烷,如甲基铝氧烷等。在这些烷基铝化合物中,特别优选具有1-5个碳原子的低级烷基的三烷基铝,特别优选三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝和三异丁基铝,最优选三乙基铝、三异丁基铝或者两者的混合物。这些烷基铝化合物可单独使用,也可以两种或更多种结合使用。

[0065] 所述的硅烷化合物具有如下通式:



[0067] 其中 R^2 和 R^3 可以为饱和或不饱和基团,可以为直链、支链或环状基团,或可含有杂原子,例如卤素、S、N、O等;当存在两个或更多个 R^2 时,它们可以相同或不同。当存在两个或更多个 R^3 时,它们可以相同或不同。优选 R^2 和 R^3 彼此独立地为1-10个碳原子的烷基、烯基、3-8个碳原子的环烷基、芳基、芳烷基等,优选1-10个碳原子的烷基、3-8个碳原子的环烷基或芳基。作为 R^2 的实例有苯基、环戊基、环己基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基等。作为 R^3 的实例有甲基、乙基、正丙基、异丙基等。 n 为0-4的整数,优选1或2。

[0068] 上述硅烷化合物的实例有:二苯基二甲氧基硅烷,双环戊基二甲氧基硅烷,环己基甲基二甲氧基硅烷,双异丙基二甲氧基硅烷,双异丁基二甲氧基硅烷,正丙基三甲氧基硅烷,四乙氧基硅烷,正丙基三乙氧基硅烷。这些硅化合物可单独使用,也可以两种或多种混合。

[0069] 本发明还提供以下技术方案:

[0070] 一种烯烃聚合的方法,其采用本发明的催化剂体系。

[0071] 根据本发明的优选技术方案,所述烯烃可以选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯等 α -烯烃中的一种或多种。优选丙烯或丙烯与其他 α -烯烃的共混物。

[0072] 根据本发明的另一优选技术方案,所述聚合包括均聚或共聚。

具体实施方式

[0073] 以下结合实施例对本发明做进一步描述,需要说明的是,下述实施例不能作为对本发明保护范围的限制,任何在本发明基础上作出的改进都在本发明的保护范围之内。

[0074] 聚丙烯等规度(II.)测试方法:使用沸腾庚烷抽提6h,干燥后测定不溶物占总重量的百分含量。

[0075] 实施例1

[0076] (1) 将带支管烧瓶用氮气充分置换后,加入4.94g无水氯化镁、18.9g已干燥异辛醇、30mL干燥的癸烷,边搅拌边升温至130℃,在此温度下反应2小时,得到均一的混合物。预先将2.65g钛酸四丁酯和1.6g2-甲氧基苯甲酸异丁酯加到5mL甲苯中,在室温搅拌反应0.5h得到均一溶液。将上述均一溶液转移至前述混合物中,在130℃继续反应1小时。反应结束,冷却至室温形成稳定均匀的醇合物溶液。用封口膜将所有接口处密封,将其放置于保干器中过夜。

[0077] (2) 将上述制备的均匀的醇合物溶液,在1h内滴加到经氮气充分置换且装有-20℃250mL四氯化钛的反应器中,滴加完毕,经过3.5h升温至110℃,加入含有1.8g2-甲氧基苯甲酸异丁酯的甲苯溶液,在此温度下反应2h。反应结束后过滤出液体,重新加入250mL四氯化钛,在110℃反应2h。反应结束后滤出反应液,用干燥过的己烷洗涤6次,真空干燥后得到固体催化剂组分。

[0078] 上述固体催化剂组分的组成分析结果:

[0079] 钛含量:2.55%(wt)

[0080] 镁含量:16.1%(wt)

[0081] 酯含量:2.5%(wt)。

[0082] (3) 聚合反应。装有搅拌器的5升不锈钢反应釜经氮气充分置换后,加入1.2kg精制丙烯及2.7mL三乙基铝(浓度为1mol/L)和0.08mL双环戊基二甲氧基硅烷二甲氧基硅烷,加入上述制备的固体催化剂组分15mg,加入2g氢气,然后升温至70℃,在此温度下聚合反应1h。反应结束后排出未反应气体,得到白色聚丙烯。聚合结果见表1。

[0083] 实施例2

[0084] 带支管反应瓶用氮气充分置换,加入100mL四氯化钛降温至-20℃,然后在1h时间内加入氯化镁醇合物的球形颗粒,搅拌待充分接触后开始升温,当温度升至60℃时加入与氯化镁摩尔比为0.125:1的2-甲氧基苯甲酸异丁酯,继续升温,当温度升至110℃时,继续加入与氯化镁摩尔比为0.125:1的2-甲氧基苯甲酸异丁酯,并在该温度下反应2h,反应结束后,滤出液体,再加入100mL四氯化钛,在110℃温度下继续反应2小时,过滤出液体,用干燥己烷洗涤,真空干燥,制得固体催化剂组分。其中四氯化钛和醇合物摩尔比为2.8:1。两次加入2-甲氧基苯甲酸异丁酯的总量与氯化镁摩尔比为0.25:1。固体催化剂组分的组成分析结果:

[0085] 钛含量 :2.60% (wt)

[0086] 镁含量 :18.5% (wt)

[0087] 酯含量 :2.7% (wt)。

[0088] 采用与实施例 1 相同的条件进行丙烯的聚合,聚合结果见表 1。

[0089] 实施例 3

[0090] 带支管反应瓶用氮气充分置换,加入 100ml 甲苯溶剂降温至 0℃,然后在 1h 时间内加入乙氧基镁球形颗粒,再依次加入 50ml 四氯化钛和与乙氧基镁摩尔比为 0.125 :1 的 2-甲氧基苯甲酸异丁酯,搅拌待充分接触后开始升温,当温度升至 60℃时加入与乙氧基镁摩尔比为 0.125 :1 的 2-甲氧基苯甲酸异丁酯,继续升温,当温度升至 110℃时停止加热,在该温度下反应 2h,反应结束后,滤出液体,再加入 50ml 四氯化钛和 100ml 甲苯溶剂,在 110℃温度下继续反应 2 小时,过滤出液体,用干燥己烷洗涤,真空干燥,制得固体催化剂组分。其中四氯化钛和乙氧基镁摩尔比为 2.8 :1。两次加入 2-甲氧基苯甲酸异丁酯的总量与乙氧基镁摩尔比为 0.25 :1。固体催化剂组分的组成分析结果 :

[0091] 钛含量 :2.70% (wt)

[0092] 镁含量 :17.5% (wt)

[0093] 酯含量 :2.8% (wt)。

[0094] 采用与实施例 1 相同的条件进行丙烯的聚合,聚合结果见表 1。

[0095] 实施例 4

[0096] 将 2-甲氧基苯甲酸异丁酯替换为 2-甲氧基-3-甲基苯甲酸异丁酯,2-甲氧基-3-甲基苯甲酸异丁酯的两次加入量分别为 1.9g 和 2.1g,其它同实施例 1。固体催化剂组分的组成分析结果 :

[0097] 钛含量 :2.36% (wt)

[0098] 镁含量 :17.8% (wt)

[0099] 酯含量 :2.5% (wt)。

[0100] 采用与实施例 1 相同的条件进行丙烯的聚合,聚合结果见表 1。

[0101] 实施例 5

[0102] 将 2-甲氧基苯甲酸异丁酯替换为 2-甲氧基 3-甲基苯甲酸异丁酯,2-甲氧基 3-甲基苯甲酸异丁酯的两次加入总量与氯化镁摩尔比为 0.27 :1,分别是 0.135:1 和 0.135:1,其它同实施例 2。固体催化剂组分的组成分析结果 :

[0103] 钛含量 :2.46% (wt)

[0104] 镁含量 :16.5% (wt)

[0105] 酯含量 :2.9% (wt)。

[0106] 采用与实施例 1 相同的条件进行丙烯的聚合,聚合结果见表 1。

[0107] 实施例 6

[0108] 将 2-甲氧基苯甲酸异丁酯替换为 2-甲氧基 3-甲基苯甲酸异丁酯,2-甲氧基 3-甲基苯甲酸异丁酯的两次加入总量与氯化镁摩尔比为 0.26 :1,分别是 0.13:1 和 0.13:1,其它同实施例 3。固体催化剂组分的组成分析结果 :

[0109] 钛含量 :2.36% (wt)

[0110] 镁含量 :17.5% (wt)

- [0111] 酯含量 :3.1% (wt)。
- [0112] 采用与实施例 1 相同的条件进行丙烯的聚合,聚合结果见表 1。
- [0113] 实施例 7
- [0114] 将 2-甲氧基苯甲酸异丁酯替换为 2-甲氧基 -3,5-甲基苯甲酸异丁酯,两次加入量分别为 1.9g 和 2.1g,其它同实施例 1。固体催化剂组分的组成分析结果:
- [0115] 钛含量 :2.44% (wt)
- [0116] 镁含量 :16.5% (wt)
- [0117] 酯含量 :2.9% (wt)。
- [0118] 采用与实施例 1 相同的条件进行丙烯的聚合,聚合结果见表 1。
- [0119] 实施例 8
- [0120] 将 2-甲氧基苯甲酸异丁酯替换为 2-甲氧基 -3,5-甲基苯甲酸异丁酯,2-甲氧基 -3,5-甲基苯甲酸异丁酯的两次加入总量与氯化镁摩尔比为 0.23 :1,分别是 0.115:1 和 0.115:1,其它同实施例 2。固体催化剂组分的组成分析结果:
- [0121] 钛含量 :2.46% (wt)
- [0122] 镁含量 :17.8% (wt)
- [0123] 酯含量 :2.6% (wt)。
- [0124] 采用与实施例 1 相同的条件进行丙烯的聚合,聚合结果见表 1。
- [0125] 实施例 9
- [0126] 将 2-甲氧基苯甲酸异丁酯替换为 2-甲氧基 -3,5-甲基苯甲酸异丁酯,2-甲氧基 -3,5-甲基苯甲酸异丁酯的两次加入总量与氯化镁摩尔比为 0.23 :1,分别是 0.115:1 和 0.115:1,其它同实施例 3。固体催化剂组分的组成分析结果:
- [0127] 钛含量 :2.26% (wt)
- [0128] 镁含量 :16.8% (wt)
- [0129] 酯含量 :2.2% (wt)。
- [0130] 采用与实施例 1 相同的条件进行丙烯的聚合,聚合结果见表 1。
- [0131] 实施例 10
- [0132] 将 2-甲氧基苯甲酸异丁酯替换为 2-甲氧基 -3,5-异丙基苯甲酸异丁酯,2-甲氧基 -3,5-异丙基苯甲酸异丁酯的两次加入量分别为 1.5g 和 1.8g,其它同实施例 1。固体催化剂组分的组成分析结果:
- [0133] 钛含量 :2.46% (wt)
- [0134] 镁含量 :16.8% (wt)
- [0135] 酯含量 :2.5% (wt)。
- [0136] 采用与实施例 1 相同的条件进行丙烯的聚合,聚合结果见表 1。
- [0137] 实施例 11
- [0138] 将 2-甲氧基苯甲酸异丁酯替换为 2-甲氧基 -3,5-异丙基苯甲酸异丁酯,其它同实施例 2。固体催化剂组分的组成分析结果:
- [0139] 钛含量 :2.67% (wt)
- [0140] 镁含量 :15.4% (wt)
- [0141] 酯含量 :2.9% (wt)。

- [0142] 采用与实施例 1 相同的条件进行丙烯的聚合, 聚合结果见表 1。
- [0143] 实施例 12
- [0144] 将 2-甲氧基苯甲酸异丁酯替换为 2-甲氧基-3,5-异丙基苯甲酸异丁酯, 其它同实施例 3。固体催化剂组分的组成分析结果:
- [0145] 钛含量:2.37% (wt)
- [0146] 镁含量:16.4% (wt)
- [0147] 酯含量:2.7% (wt)。
- [0148] 采用与实施例 1 相同的条件进行丙烯的聚合, 聚合结果见表 1。
- [0149] 实施例 13
- [0150] 将 2-甲氧基苯甲酸异丁酯替换为 2-甲氧基-3,5-叔丁基苯甲酸异丁酯, 其它同实施例 1。固体催化剂组分的组成分析结果:
- [0151] 钛含量:2.67% (wt)
- [0152] 镁含量:15.4% (wt)
- [0153] 酯含量:2.9% (wt)。
- [0154] 采用与实施例 1 相同的条件进行丙烯的聚合, 聚合结果见表 1。
- [0155] 实施例 14
- [0156] 将 2-甲氧基苯甲酸异丁酯替换为 2-甲氧基-3,5-叔丁基苯甲酸异丁酯, 其它同实施例 2。固体催化剂组分的组成分析结果:
- [0157] 钛含量:2.57% (wt)
- [0158] 镁含量:15.9% (wt)
- [0159] 酯含量:2.2% (wt)。
- [0160] 采用与实施例 1 相同的条件进行丙烯的聚合, 聚合结果见表 1。
- [0161] 实施例 15
- [0162] 将 2-甲氧基苯甲酸异丁酯替换为 2-甲氧基-3,5-叔丁基苯甲酸异丁酯, 其它同实施例 3。固体催化剂组分的组成分析结果:
- [0163] 钛含量:2.47% (wt)
- [0164] 镁含量:16.9% (wt)
- [0165] 酯含量:2.6% (wt)。
- [0166] 采用与实施例 1 相同的条件进行丙烯的聚合, 聚合结果见表 1。
- [0167] 对比实施例 1:
- [0168] 将内给电子体换为传统所用的 DIBP(邻苯二甲酸二异丁酯), 其它操作与实施例 1 相同。固体催化剂组分的组成分析结果:
- [0169] 钛含量:2.60% (wt)
- [0170] 镁含量:16.7% (wt)
- [0171] 酯含量:2.2% (wt)。
- [0172] 采用与实施例 1 相同的条件进行丙烯的聚合, 聚合结果见表 1。
- [0173] 对比实施例 2:
- [0174] 将内给电子体换为传统所用的 DIBP(邻苯二甲酸二异丁酯), 其它同实施例 2。固体催化剂组分的组成分析结果:

[0175] 钛含量 :2.35% (wt)

[0176] 镁含量 :17.5% (wt)

[0177] 酯含量 :2.8% (wt)。

[0178] 采用与实施例 1 相同的条件进行丙烯的聚合, 聚合结果见表 1。

[0179] 对比实施例 3 :

[0180] 将内给电子体换为传统所用的 DIBP (邻苯二甲酸二异丁酯), 其它同实施例 3。固体催化剂组分的组成分析结果 :

[0181] 钛含量 :2.25% (wt)

[0182] 镁含量 :17.6% (wt)

[0183] 酯含量 :2.9% (wt)。

[0184] 采用与实施例 1 相同的条件进行丙烯的聚合, 聚合结果见表 1。

[0185] 表 1 实施例 1-15 和对比实施例 1-3 的聚合结果

[0186]

	催化活性 gPP/gCat	聚合物表面 密度 g/cm ³	等规度
实施例 1	27,800	0.45	97.2%
实施例 2	27,600	0.46	97.9%
实施例 3	26,600	0.45	96.9%
实施例 4 ^a	28,500	0.43	98.3%
实施例 5 ^b	29,500	0.45	98.5%
实施例 6 ^c	28,500	0.43	98.1%
实施例 7 ^a	28,300	0.43	98.6%
实施例 8 ^b	29,100	0.44	96.3%
实施例 9 ^c	28,100	0.42	97.3%
实施例 10 ^a	29,700	0.43	98.9%
实施例 11 ^b	29,800	0.43	98.2%
实施例 12 ^c	28,800	0.46	98.5%
实施例 13 ^a	29,600	0.43	96.7%

[0187]

实施例 14 ^b	28,400	0.43	97.1%
实施例 15 ^c	27,600	0.47	96.1%
对比实施例 1 ^a	25,700	0.44	98.2%
对比实施例 2 ^b	24,700	0.44	98.3%
对比实施例 3 ^c	23,700	0.41	97.3%
注: a 表示与实施例 1 的方法相同; b 表示与实施例 2 的方法相同; c 表示与实施例 3 的方法相同			

[0188] 通过比较可看出以 2- 烷氧基苯甲酸异丁酯类化合物为内给电子体制备的催化剂的催化活性高于以传统邻苯二甲酸二异丁酯为内给电子体制备的催化剂, 且由两种内给电子体制备的聚丙烯均具有较高的等规度。