



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105358587 B

(45)授权公告日 2018.02.16

(21)申请号 201480031970.6

G·莫里尼

(22)申请日 2014.06.10

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105358587 A

代理人 杨思捷

(43)申请公布日 2016.02.24

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据
13172377.7 2013.06.18 EP

C08F 4/649(2006.01)

C08F 110/06(2006.01)

C08F 110/02(2006.01)

C08F 4/654(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.12.03

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/061958 2014.06.10

CN 101792550 A,2010.08.04,

CN 87107158 A,1988.08.17,

JP 2004182981 A,2004.07.02,

CN 101389663 A,2009.03.18,

CN 101035816 A,2007.09.12,

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/202420 EN 2014.12.24

(73)专利权人 巴塞尔聚烯烃意大利有限公司
地址 意大利米兰

审查员 翟晓晓

(72)发明人 D·布丽塔 G·科利纳

权利要求书2页 说明书15页

(54)发明名称

用于烯烃聚合的预聚合催化剂组分

(57)摘要

一种用于烯烃聚合的预聚合催化剂组分的特征在于包括非立体定向固体催化剂组分,所述非立体定向固体催化剂组分包括Ti、Mg和卤素以及其量以每g所述固体催化剂组分计为0.1g至500g的 α -烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$ 的(共)聚合物,其中,R是 C_1 - C_{12} 烷基,所述(共)聚合物的特征在于以术语全同立构五价物表示的高于60%摩尔的全同立构规整度以及在135°C下于四氢化萘中测定的至少为1.0dL/g的特性粘度。

1. 一种用于烯烃聚合的预聚合催化剂组分,其特征在于包括非立体定向固体催化剂组分以及其量以每g所述固体催化剂组分计为0.1g至500g的 α -烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$ 的聚合物,其中, R^1 是 C_1 - C_{12} 烷基,并且所述非立体定向固体催化剂组分包括Ti、Mg和卤素,所述聚合物的特征在于以术语全同立构五价物表示的60%摩尔至95%摩尔的全同立构规整度以及在 135°C 下于四氢化萘中测定的至少为1.0 dL/g的特性粘度,其中所述非立体定向固体催化剂组分是一种在实验部分所描述的标准聚合条件下产生 25°C 下二甲苯不溶性低于60%的丙烯均聚物的固体催化剂组分。

2. 根据权利要求1所述的预聚合催化剂组分,其中,所述全同立构规整度范围在65%至90%之间。

3. 根据权利要求1所述的预聚合催化剂组分,其中,所述全同立构规整度范围在60%至85%之间。

4. 根据权利要求1所述的预聚合催化剂组分,其中,所述特性粘度等于或高于1.3dL/g。

5. 根据权利要求4所述的预聚合催化剂组分,其中,所述特性粘度等于或高于1.5dL/g。

6. 根据权利要求5所述的预聚合催化剂组分,其中,所述特性粘度范围在1.5至2.5之间。

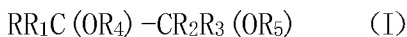
7. 根据权利要求6所述的预聚合催化剂组分,其中,所述全同立构规整度高于70%。

8. 根据权利要求1所述的预聚合催化剂组分,其中, α -烯烃聚合物的量为每g固体催化剂组分少于100g。

9. 根据权利要求8所述的预聚合催化剂组分,其中, α -烯烃聚合物的量为每g固体催化剂组分0.5 g至5 g。

10. 根据权利要求1所述的预聚合催化剂组分,其中,所述镁来源于二氯化镁,且所述钛原子来源于具有式 $\text{Ti}(\text{OR})_{n-y}\text{X}_y$ 的钛化合物,其中,R是 C_1 - C_{20} 烷基,X是卤素,n是钛的化合价,且y是1至n之间的数值。

11. 根据权利要求9所述的预聚合催化剂组分,其中,所述固体催化剂组分还包括电子给体化合物,其选自脂肪族或芳香族羧酸的酯、烷氧基苯、环烷基醚和具有下式(I)的电子给体化合物



其中,R、 R_1 、 R_2 和 R_3 独立地为氢或 C_1 - C_{20} 烷基,其也能够缩合而形成环, R_4 和 R_5 为 C_1 - C_{20} 烷基,或 R_6CO -基团,其中, R_6 是 C_1 - C_{20} 烷基或芳基,或者它们能够分别与R和 R_3 连接以形成环;所述R至 R_6 基团可能含有选自O、Si、卤素、S、N和P的杂原子。

12. 根据权利要求1、8、9中任一项所述的预聚合催化剂组分,其中,所述聚合物是共聚合物。

13. 一种用于烯烃聚合的催化剂体系,其包括通过使(A)根据前述权利要求中任一项所述的预聚合催化剂组分与(B)A1-烷基化合物接触所得到的产物。

14. 一种用于乙烯聚合的方法,其特征在于,所述方法在催化剂存在的情况下进行,所述催化剂包括(A)根据前述权利要求中任一项所述的预聚合催化剂组分;和(B)A1-烷基化合物。

15. 根据权利要求14的方法,其中所述聚合是共聚合。

16. 一种用于制备如权利要求1所限定的预聚合催化剂组分的方法,其包括接触如权利

要求1所限定的 α -烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$,包括Ti、Mg和卤素的非立体定向固体催化剂组分、作为助催化剂的烷基铝(B)以及外部电子给体化合物(C),且其用量使得摩尔比(B)/(C)小于100,其中所述非立体定向固体催化剂组分是一种在实验部分所描述的标准聚合条件下产生25℃下二甲苯不溶性低于60%的丙烯均聚物的固体催化剂组分。

用于烯烃聚合的预聚合催化剂组分

技术领域

[0001] 本发明涉及采用气相法、浆料法或本体(共)聚合法制备乙烯(共)聚合物的催化剂组分。

背景技术

[0002] 本领域中已知的是用于烯烃聚合(特别是乙烯)的高收率催化剂组分。它们一般是通过在二卤化镁上负载选自卤化钛、醇盐和卤醇化物的钛化合物而获得。所述催化剂组分随后在乙烯的聚合中与烷基铝化合物一起使用。这些催化剂组分以及由其获得的催化剂在设备中主要是用于在液相(浆料或本体)和气相中运行的乙烯(共)聚合。然而,照原样使用这些催化剂组分是无法完全令人满意的。事实上,由于乙烯的高反应性,聚合反应的动力是非常高的。因此,催化剂在聚合的初始阶段承受非常强的张力,这会导致催化剂本身出现不可控的破碎。这种事件是形成聚合物的细小颗粒的原因,而这反过来又导致了聚合物的低堆积密度以及操作过程中的困难。

[0003] 为了尝试解决这些问题,将催化剂在受控条件下进行预聚合,从而获得旨在保留较好形态的预聚合催化剂。事实上,所认为的是,在预聚合之后,催化剂增加其阻力,以使得在聚合条件下发生破碎的趋势减小。由此,细小颗粒的形成会减少,并且整体的堆积密度提高。催化剂通常与一种烯烃预聚合,这种烯烃通常与随后在主聚合步骤中进行聚合的烯烃相同。因此,用于乙烯聚合的非立体定向催化剂常常与乙烯预聚合。然而,使用用于乙烯聚合中的非立体定向催化剂的乙烯进行预聚合也并不能完全解决这个问题。实际上,如果存在的话,催化剂的形态特征和阻力仅在催化剂聚合活性发生不可接受的下降时才得到改善。例如美国专利USP 4325837对此给予了确定,其在表14A和表14B中公开了使用与乙烯预聚合的非立体定向催化剂,其中乙烯量基于总预聚合催化剂的重量低于50% b.w.。在某些情况下,采用预聚合催化剂制备的聚合物的活性和形态特征低于采用非预聚合催化剂所制备的聚合物。如在同一专利中所描述的(第37列,第57-60行),预聚合催化剂的使用相对于非预聚合催化剂而言是没有优势的。

[0004] W001/85803描述了通过非立体定向催化剂与前手性单体的预聚合,将有可能得到一种用于烯烃聚合的催化剂,其能够制备具有高堆积密度的聚合物并且其活性比原始的非预聚合催化剂的活性高。预聚合在烷基铝化合物和单体(丙烯)的存在下于室温下进行,从而得到低聚合转化率。所得到的预聚合催化剂提供了较高的活性,但是,当其进行于剧烈条件下实施的乙烯聚合时,仍然需要在形态稳定性方面加以改善。此外,预聚合催化剂颗粒呈现出缓慢的沉降速度,这使其产率较低,这是因为在用虹吸管抽取其中悬浮有这些颗粒的液体之前所需要的时间较长。

[0005] 申请人现已发现,当预聚合催化剂的预聚物在立构规整度和分子量方面表现出特定特性时,所述预聚合催化剂除了较高的活性之外,还具有高沉降速度和高形态稳定性。实际上,当用于乙烯聚合中时,这种催化剂即使是在剧烈的聚合条件下也能够产生形态规则的高收率聚合物。

发明内容

[0006] 因此,本发明的目的是提供一种用于烯烃聚合的预聚合催化剂组分,其特征在于包括非立体定向固体催化剂组分,所述非立体定向固体催化剂组分包括Ti、Mg和卤素,以及其量以每g所述固体催化剂组分计为0.1g至500g的 α -烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$ 的(共)聚合物,其中,R是 C_1 - C_{12} 烷基,所述(共)聚合物的特征在于以术语全同立构五价物表示的高于60%摩尔的全同立构规整度以及在135°C下于四氢化萘中测定的至少为1.0dL/g的特性粘度。

具体实施方式

[0007] 在一个具体实施方式中,全同立构规整度的范围是60%至95%,更优选是65%至90%,并且尤其是65%至85%。全同立构规整度特别优选的是在70%至85%的范围内。

[0008] 在另一个具体实施方式中,特性粘度等于或高于1.3,并且更优选地等于或高于1.5。特性粘度特别优选的是在1.5dL/g至2.5dL/g的范围内。在本发明的一个特定实施方式中,当特性粘度的范围是1.0至1.5时,全同立构规整度高于70%。

[0009] 在另一个优选实施方式中,全同立构规整度高于70%,并且特性粘度的范围是1.5dL/g至2.5dL/g。

[0010] 在整个发明中,术语“非立体定向固体催化剂组分”是指一种在实验部分所描述的标准聚合条件下产生25°C下二甲苯不溶性低于60%,优选地低于55%并且更优选地低于50%的丙烯均聚物的固体催化剂组分。

[0011] 优选地, α -烯烃选自 $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$ 的那些,其中, R^1 是 C_1 - C_6 直链烷基。优选地, α -烯烃选自丙烯、丁烯-1、己烯-1和辛烯-1。更优选地, α -烯烃是丙烯。

[0012] 在一个具体实施方式中, α -烯烃(共)聚合物的量为每g固体催化剂组分小于100g,更优选地小于50g,并且尤其小于10g。在一个特别优选的实施方式中,所述量为每g固体催化剂组分0.5g至5g。

[0013] 优选地,由于孔隙高达 $1\mu\text{m}$,预聚合催化剂组分的汞孔隙率的范围为 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0014] 优选地,非立体定向固体催化剂组分包括钛化合物和二卤化镁。用作齐格勒-纳塔催化剂的载体的活性形式的卤化镁(优选为 MgCl_2)通过专利文献是众所周知的。专利USP 4,298,718和USP 4,495,338首次描述了这些化合物在齐格勒-纳塔催化剂中的用途。从这些专利可知,用作烯烃聚合用催化剂的组分中的载体或辅助载体的活性形式的二卤化镁使用X射线图谱进行表征,其中非活性卤化物的光谱中出现的最强衍射线的强度降低,而且还变宽以形成晕圈。

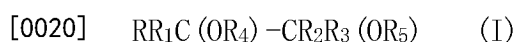
[0015] 用于本发明的非立体定向固体催化剂组分中的优选钛化合物为具有式 $\text{Ti}(\text{OR}^{\text{II}})_n\text{X}_y$ 的化合物,其中, R^{II} 是 C_1 - C_{20} 烷基,X是卤素,n是钛的化合价,并且y是1至n之间的数值。特别优选的化合物是 TiCl_4 、 TiCl_3 和Ti-四醇化物或者Ti-氯醇化物,其式为 $\text{Ti}(\text{OR}^{\text{III}})_a\text{Cl}_{n-a}$,其中,n是钛的化合价,a是1至n之间的数值,并且 R^{III} 为 C_1 - C_8 烷基或芳基。优选地, R^{III} 选自乙基、丙基、正丁基、异丁基、2-乙基己基、正辛基和苯基。

[0016] 钛化合物可以预先形成,或者,钛化合物是由四卤化钛(特别是 TiCl_4)与醇 $\text{R}^{\text{II}}\text{OH}$ 或具有式 $\text{Ti}(\text{OR}^{\text{II}})_4$ 的钛醇盐进行反应而原位生成,其中, R^{II} 具有如上定义的含义。

[0017] 优选地,50%以上,更优选地70%以上并且尤其是90%以上的钛原子都是4⁺价态。

[0018] 非立体定向固体催化剂组分可以包括选自醚类、酯类、胺类和酮类的电子给体化合物(内部给体)。然而,正如已经解释的那样,根据已经给出的定义,固体催化剂组分必须是非立体定向的,并且必须根据表征部分中所报道的测试进行确定。因此,如果存在的话,电子给体化合物要么是没有立体规整调节能力,要么是存在的量使其不会向催化剂提供足够的立体规整调节能力。一般认为的是,无立体规整调节能力的电子给体可以以大量存在,但是优选地是以使得它们和Ti的摩尔比小于10,优选地小于7且更优选地小于5的程度存在。优选地,具有立体规整调节能力或属于下式(I)的给体的存在量使得ED/Ti比小于0.5,优选地小于0.3且更优选地小于0.1。

[0019] 优选的电子给体化合物选自脂肪族或芳香族羧酸的酯,例如W02011/015553中描述的邻苯二甲酸酯、乙酸酯(特别是乙酸乙酯)、苯甲酸酯、烷氧基苯、四氢呋喃等环烷基醚以及具有下式(I)的电子给体化合物:



[0021] 其中,R、R₁、R₂和R₃独立地是氢或C₁-C₂₀烷基,其也能够缩合而形成环,R₄和R₅为C₁-C₂₀烷基,或R₆CO-基团,其中,R₆为C₁-C₂₀烷基或芳基,或者它们可以与R和R₃分别连接形成环;所述R至R₆基团可能含有选自O、Si、卤素、S、N和P的杂原子。

[0022] 优选地,当R和R₄形成环时,R₅为C₁-C₂₀烷基。优选地,在式(I)的电子给体化合物中,R、R₄和R₅是甲基。

[0023] 优选地,在式(I)的电子给体化合物中,R₁至R₃是氢。当R₄和R₅是直链、支链或环状烷基时,它们优选地选自C₁-C₅烷基,并且更优选地选自甲基或乙基。优选地,它们均为甲基。在R₆CO基团中,优选地是乙酰基和苄基。

[0024] 式(I)的具体电子给体化合物是乙二醇二乙酸酯、1,2-二甲氧基丙烷、1,2-二乙氧基丙烷、1,2-二乙氧基乙烷、甲基四氢呋喃醚,最优选地是1,2-二甲氧基丙烷。

[0025] 如上所述,这些给体要么是没有立体规整调节能力,要么是使用量使得它们不会提供足够的立体规整调节能力。

[0026] 除了上述特征之外,非立体定向固体催化剂组分(a)还可以呈现出用水银法测定的孔隙率P_F,其在0.2cm³/g至0.80cm³/g的范围内,更优选地在0.3cm³/g至0.70cm³/g的范围内,通常在0.35cm³/g至0.60cm³/g的范围内。

[0027] 通过BET法测定的表面积优选地小于80m²/g,并且特别地在10m²/g至70m²/g之间。通过BET法测得的孔隙率通常在0.10cm³/g至0.50cm³/g之间,优选地在0.10cm³/g至0.40cm³/g之间。

[0028] 固体组分的颗粒基本上为球形形态,并且平均直径在5μm至150μm之间,优选地在20μm至100μm之间,并且更优选地在30μm至80μm之间。由于颗粒具有基本上为球形的形态,这就意味着其中较大轴与较小轴的比等于或小于1.5,并且优选地小于1.3。

[0029] 一种适用于制备上述球形组分的方法包括步骤(a),其中,化合物MgCl₂·mR^{III}OH(其中,0.3≤m≤1.7,并且R^{III}是具有1-12个碳原子的烷基、环烷基或芳基)与具有式Ti(OR^I)_nX_{4-n}(其中,n、y、X和R^I具有已经定义的同含义)的所述钛化合物进行反应。

[0030] 在这种情况下,MgCl₂·mR^{III}OH代表了二卤化镁的前体。一般可以通过下述方法得到这类化合物:在存在有与加合物不混溶的惰性烃的情况下,将醇与氯化镁混合,然后在加

合物的熔融温度(100°C-130°C)下于搅拌条件下进行操作。然后,将乳液快速骤冷,从而使球形颗粒形式的加合物固化。例如,在专利USP 4,469,648、USP 4,399,054和WO 98/44009中报道了用于制备这些球形加合物的代表性方法。另外一种可用于球化的方法为例如在USP 5,100,849和4,829,034中进行描述的喷雾冷却法。在加合物制备过程中,通过直接使用选定量的乙醇能够得到具有理想的最终乙醇含量的加合物。然而,如果想得到孔隙率增大的加合物,则方便的是首先制备具有每摩尔MgCl₂大于1.7摩尔的乙醇的加合物,然后将它们进行热和/或化学脱醇过程。在氮气流中,于50°C-150°C之间的温度下进行热脱醇过程,直到乙醇含量降至0.3-1.7范围的值为止。专利EP395083中描述了这种类型的方法。

[0031] 一般情况下,这些脱醇的加合物还通过由于孔隙的半径高达0.1μm而为0.15-2.5cm³/g,优选为0.25-1.5cm³/g的孔隙率(由水银法进行测定)进行表征。

[0032] 在步骤(a)的反应中,Ti/Mg摩尔比是化学计量的或者更高;优选地,该比值高于3。还更优选地是使用大量过量的钛化合物。优选的钛化合物是四卤化钛,特别是TiCl₄。与Ti化合物的反应可以通过将加合物悬浮在冷的TiCl₄中(通常为0°C)来进行;将混合物加热到80°C-140°C并在该温度下保持0.5-8小时,优选为0.5-3小时。过量的钛化合物可以在高温下通过过滤或沉淀和虹吸作用进行分离。步骤(a)可以重复两次或多次。在包含电子给体化合物的催化剂的情况下,将后者与钛化合物一起加入与MgCl₂·mR^{III}OH加合物进行反应的反应体系中。然而,它也可以首先单独与加合物接触,然后将由此形成的产物与钛化合物发生反应。作为一种替代方法,在完成加合物与钛化合物之间的反应之后,在下一步可以单独地添加电子给体化合物。

[0033] 本发明的预聚合催化剂组分可以通过将非立体定向固体催化剂组分与α-烯烃CH₂=CHR¹预聚合来获得。特别地,本发明的预聚物可以通过接触烯烃、非立体定向固体催化剂组分、作为助催化剂的烷基铝(B)以及外部电子给体化合物(C)(其量使得摩尔比(B)/(C)小于100)来获得。

[0034] 优选地,电子给体化合物(C)的使用量使得摩尔比(B)/(C)在0.1至50的范围内,优选地在1至20的范围内并且更优选地在1至10的范围内。

[0035] 烷基铝化合物(B)优选地选自三烷基铝化合物,例如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝和三正辛基铝。特别优选的是使用三正辛基铝。也可以使用三烷基铝与烷基铝卤化物、烷基铝氢化物或烷基铝倍半氯化物(例如AlEt₂Cl和Al₂Et₃Cl₃)的混合物。

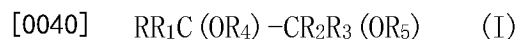
[0036] 已经发现的是,使用较低量的烷基铝化合物来进行所述预聚合是特别有利的。特别地,所述量可以是使得Al/Ti摩尔比为0.01至50,优选地为0.01至10,更优选地为0.05至3。

[0037] 外部电子给体化合物可以选自醇类、二醇类、酯类、酮类、胺类、酰胺类、腈类、烷氧基硅烷和醚类。

[0038] 在烷氧基硅烷中,优选的是具有式(R₇)_a(R₈)_bSi(OR₉)_c的化合物,其中,a和b是0至2的整数,c是1至4的整数,并且(a+b+c)的总和为4;R₇、R₈和R₉是具有1-18个碳原子的基团,任选地含有杂原子。特别优选的是硅化合物,其中,a是1,b是1,c是2,R₇和R₈中至少一个选自具有3-10个碳原子的支化烷基、环烷基或芳基,任选地含有杂原子,并且R₉是C₁-C₁₀烷基,特别是甲基。这类优选的硅化合物的示例是甲基环己基二甲氧基硅烷(给体C)、二苯基二甲氧基硅烷、甲基叔丁基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷(给体D)、二异丙基二甲氧基硅烷、

(2-乙基哌啶基)叔丁基二甲氧基硅烷、(2-乙基哌啶基)叔己基二甲氧基硅烷、(3,3,3-三氟正丙基)(2-乙基哌啶基)二甲氧基硅烷、甲基(3,3,3-三氟正丙基)二甲氧基硅烷、N,N-二乙基氨基三乙氧基硅烷。此外,还优选的是硅化合物,其中,a是0,c是3,R₈是支化烷基或环烷基,任选地含有杂原子,并且R₉是甲基。这种优选的硅化合物的示例是环己基三甲氧基硅烷、叔丁基三甲氧基硅烷和叔己基三甲氧基硅烷。还可采用的是EP-A-1538167中公开的氨基硅烷。

[0039] 在醚类中,优选的是W02011/015553中描述的烷氧基苯、如四氢呋喃的环烷基醚、1,3-二醚(例如EP362705和EP728769中公开的那些)以及具有下式(I)的电子给体化合物:



[0041] 其中,R、R₁、R₂和R₃独立地是氢或C₁-C₂₀烷基,其也能够缩合而形成环,R₄和R₅为C₁-C₂₀烷基,或R₆CO-基团,其中,R₆为C₁-C₂₀烷基或芳基,或者它们可以与R和R₃分别连接形成环,所述R至R₆基团可能含有选自O、Si、卤素、S、N和P的杂原子。

[0042] 优选地,当R和R₄形成环时,R₅为C₁-C₂₀烷基。优选地,在式(I)的电子给体化合物中,R、R₄和R₅是甲基。

[0043] 优选地,在式(I)的电子给体化合物中,R₁至R₃为氢。当R₄和R₅是直链、支链或环状烷基时,它们优选地选自C₁-C₅烷基且更优选地选自甲基或乙基。优选地,它们均为甲基。在R₆CO基团中,优选地是乙酰基和苄基。

[0044] 式(I)的具体电子给体化合物为乙二醇二乙酸酯、1,2-二甲氧基丙烷、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、甲基四氢化糠基醚,最优选地为1,2-二甲氧基丙烷。

[0045] 优选的酯类可选自芳香族羧酸的单酯(如苯甲酸酯,特别是苯甲酸的C₁-C₁₀烷基酯)以及脂肪族羧酸的单酯(如脂肪族单羧酸的C₁-C₈烷基酯),乙酸乙酯是其中一示例。

[0046] 另一类感兴趣的是芳香族二羧酸的C₁-C₁₀烷基酯(如邻苯二甲酸酯)以及脂肪族二羧酸的C₁-C₁₀烷基酯(如丙二酸酯、琥珀酸酯和戊二酸酯)。此外,还可以采用诸如在USP 7,388,061和W02010/078494中所公开的那些的二醇的二酯。

[0047] 优选的酯类是乙酸乙酯、二异丁基邻苯二甲酸酯、对乙氧基-乙基苯甲酸酯和二乙基2,3-二异丙基琥珀酸酯。

[0048] 优选的醇类为具有式R³OH的那些,其中,R³基团是C₁-C₂₀烷基。优选地,R³是C₁-C₁₀烷基。具体示例为甲醇、乙醇、异丙醇和丁醇。

[0049] 优选的胺类是具有式NR⁴₃的那些,其中,R⁴基团独立地为氢或C₁-C₂₀烷基,条件为它们不同时为氢。优选地,R⁴是C₁-C₁₀烷基。具体示例为二乙胺、二异丙胺和三乙胺。

[0050] 优选的酰胺为具有式R⁵CONR⁶₂的那些,其中,R⁵和R⁶独立地为氢或C₁-C₂₀烷基。具体示例为甲酰胺和乙酰胺。

[0051] 优选的腈类为具有式R³CN的那些,其中R³具有和上述相同的含义。具体示例是乙腈。

[0052] 优选的乙二醇是碳原子总数低于50的那些。在它们中,尤其优选的是碳原子总数低于25的1,2或1,3乙二醇。具体示例为乙烯乙二醇、1,2-丙烯乙二醇和1,3-丙烯乙二醇。

[0053] 预聚合可以在液相(浆料或溶液)或气相中于-10℃至100℃、优选地0℃至50℃及更优选地5℃至30℃的温度下进行。此外,优选地在液体稀释剂(尤其是选自液体烃类的液体稀释剂)中进行。在它们中,优选的是戊烷、己烷和庚烷。 α -烯烃的进料优选地保持在非常

温和的条件下(一般小于50g/h,优选地小于30g/h)。在催化剂中所使用的烷基铝的量为每摩尔Ti通常小于20摩尔的Al,优选地小于10摩尔,并且优选地在每摩尔Ti0.2摩尔至2摩尔的Al的范围内。

[0054] 如此获得的预聚合催化剂可以原样地用于聚合中,或可以对其进行进一步的处理。特别是当用于预聚合中的固体催化剂组分不含有内部电子给体时,其构成了包括预聚物上的电子给体的承载的预聚物处理的优选实施方式。电子给体可从已描述的内部给体中选择,并且其通常通过使预聚物与合适的液体烃介质中的电子给体相接触来进行,所述介质随后通过干燥去除。另外可行的处理为与包含至少一个Ti-卤素键的钛化合物的进一步反应、用卤化剂进行的处理以及用烷基铝进行的处理。

[0055] 如所说明的,如此获得的预聚合催化剂组分(其相对于现有技术的预聚物具有更低的沉降时间)可以使用在乙烯的(共)聚合中,从而允许以高产率获得具有规则形态(尤其是以高堆积密度方式所表示的形态)的聚合物。此外,催化剂在乙烯与 α -烯烃的共聚合中显示出了优异的性能,使得能够制备出就给出的聚合物密度而言具有较低含量的二甲苯可溶级分的LLDPE聚合物。

[0056] 特别地,所述乙烯(共)聚合过程可在催化剂的存在下进行,此催化剂包括(A)上述预聚合催化剂组分和(B)上述类型的烷基铝化合物。在主聚合反应过程中,Al的量要高于预聚合步骤中所使用的量。优选地,Al化合物所使用的量使得Al/Ti比大于1且通常在20至800之间。虽然不是必须的,但是,如上所述的外部电子给体化合物(C)可以在乙烯聚合步骤中使用。

[0057] 本发明的催化剂可以用于本领域已知的任何烯烃聚合过程。例如,它们可以用在采用惰性烃类溶剂作为稀释剂的浆料聚合中或者采用液态单体作为反应介质的本体聚合中。特别地,它们适合用在于气相中进行的聚合过程中。气相过程可以在流化床、搅动床或固定床反应器中进行,或在气相反应器中进行,上述气相反应器包括两个相互连接的聚合区域,其中一个区域在快速流化条件下工作,而在另一个区域中,聚合物在重力作用下流动。此外,可使用这两种类型的气相反应器的组合。在优选的实施方式中,催化剂用于在多级气相过程中聚合乙烯,在所述气相过程中,第一步骤在流化床气相反应器中进行,相继的步骤在第二气相反应器中进行,所述第二气相反应器包括两个相互连接的聚合区域,其中一个区域在快速流化条件下工作,而在另一个区域中,聚合物在重力作用下流动。

[0058] 可以在包括或不包括预聚合部分的聚合设备装置中使用它们。事实上,由于催化剂不具有老化问题,因此它们还可以以批量方式进行预聚合,然后在液相或气相烯烃聚合设备(其在无预聚合管线的情况下运转)中使用。

[0059] 特别地,所述乙烯(共)聚合过程可在催化剂的存在下进行,该催化剂包括(A)上述预聚合催化剂组分和(B)上述类型的烷基铝化合物。在主聚合过程中,Al的量高于在预聚合中所使用的量。优选地,Al化合物所使用的量使得Al/Ti比大于20且通常在50至800之间。

[0060] 上述聚合过程可以在本领域中所公知的聚合条件下进行。因此,聚合通常在20°C至120°C,优选地40°C至90°C的温度下进行。

[0061] 在所使用的聚合过程(液相或气相聚合)的任一过程中,可以在将催化剂形成组分(A)和(B)添加至聚合反应器之前使催化剂形成组分(A)和(B)进行预接触。所述预接触步骤可以在没有可聚合烯烃存在的情况下进行,或者任选地在所述烯烃(其量为每g固体催化剂

组分3g)的存在下进行。催化剂形成组分可以与液体惰性烃类溶剂(例如,丙烷、正己烷或正庚烷)在低于约60°C的温度下且优选地在0°C至30°C的温度下接触10秒至60分钟的时间段。

[0062] 以上过程适合于制备许多各种不同的聚乙烯产物。作为示例,可以制备以下产物:高密度聚乙烯聚合物(HDPE,具有高于0.940g/cm³的密度),其包括乙烯均聚物以及乙烯与具有3至12个碳原子的 α 烯烃的共聚物;线性低密度聚乙烯(LLDPE,具有低于0.940g/cm³的密度)以及极低密度和超低密度聚乙烯(VLDPE和ULPDE,具有低于0.920g/cm³且低至0.880g/cm³的密度),其由乙烯与具有3至12个碳原子的一种或多种 α 烯烃的共聚物组成,并且其衍生自乙烯的单元的摩尔含量高于80%;

[0063] 给出以下示例以便在没有限制本发明的情况下更好地说明本发明。

[0064] 实施例

[0065] 表征

[0066] 根据以下方法来测定性能:

[0067] MIE流动指数:ASTM-D 1238条件E

[0068] 五价物(mmmm%)的测定

[0069] 对二甲苯不可溶级分进行分析,约40mg的聚合物溶解于0.5ml的1,1,2,2-四氯乙烷-d₂中。在装配有冷冻探针BrukerAV-600光谱仪(其以傅里叶变换模式在150.91MHz下运行)上在120°C处获得了¹³C-NMR光谱。使用了90°脉冲,脉冲与复合脉冲去耦(CPD,bi_WALTZ_65_64p1序列)之间存在15秒的间隔,以去除¹H-¹³C耦合。使用9000Hz的频谱窗口将约512个瞬态存储在64K数据点中。在21.80ppm下的甲基区中mmmm五价物的峰值用作内标。聚丙烯(PP)预聚物的立构规整度使用在文献(“Studies of the stereospecific polymerization mechanism of propylene by a modified Ziegler-Natta catalyst based on 125MHz ¹³C n.m.r.spectra”Y.Inoue,Y.Itabashi,R.Chūjō Polymer,1984,25,1640以及“Two-site model analysis of ¹³C n.m.r.of polypropylene polymerized by Ziegler-Natta catalyst with external alkoxysilane donors”R.Chūjō,Y.Kogure,T.Väänänen Polymer,1994,35,339)中描述的微结构分析通过在PP甲基区中的五价物的积分来评价。在重叠的情形下,减去链端的信号。使用在第二参考文献(Polymer,1994)中描述的双位点模型来拟合试验的五价物分布。报道了从拟合获得的总的mmmm五价物。

[0070] 特性粘度:在135°C下在四氢化萘中测定。在135°C下将样品溶解在四氢化萘中之后,溶液倒入毛细管粘度计中。粘度计管(乌氏粘度计)被圆柱形玻璃夹套包围。这种设置允许采用循环恒温液体来控制温度。弯月面通过上部灯前面时启动具有石英晶体振荡器的计数器。当弯月面通过下部灯时,弯月面停止计数器,并且记录流出时间:在知晓相同试验条件(相同的粘度计和相同的温度)下纯溶剂的流动时间的情况下,将所述流出时间通过哈金斯方程转换成特性粘度的值。一种单一聚合物溶液用于测定[η]。

[0071] 标准丙烯聚合试验的一般程序

[0072] 使用了装配有搅拌器、压力计、温度计、催化剂进给系统、单体进给管线和恒温夹套的4升钢质高压釜。反应器中装入0.01g的固体催化剂组分和6.6毫摩尔的TEAL。此外,添加了1.6kg的丙烯和1.5NL的氢。系统在10分钟内在搅拌下加热至70°C,并且系统在这些条件下保持120分钟。在聚合结束时,通过去除任何没有反应的单体来回收聚合物,并且聚合

物在真空下进行干燥。

[0073] 2.5g的如此制备的聚合物和250ml的邻二甲苯置于设置有冷却器和回流冷凝器的圆底烧瓶中,并且在氮气下保持。所获得的混合物加热至135℃并且在搅拌下保持约60分钟。允许最终溶液在持续搅拌下冷却至0℃,并且随后在0℃下过滤出不可溶聚合物。然后将滤液在140℃下于氮气流中蒸发至达到恒重。所述二甲苯可溶级分的含量表示为原始2.5克的百分数,然后通过差X.I.%来表示。

[0074] 乙烯聚合(HDPE)的一般浆料程序

[0075] 将1600cc的无水己烷、0.025g的球形组分和0.5g的三乙基铝(TEA)加入在70℃下在N₂流下脱气的4升不锈钢高压釜中。对整个体系进行搅拌,加热至75℃,然后进给4巴的H₂和7巴的乙烯。聚合持续2小时,期间进给乙烯以保持压力恒定。

[0076] 气相乙烯聚合(HDPE)的一般程序

[0077] 15.0升的不锈钢流化反应器,其配备有:气体循环系统,旋风分离器,热交换器,温度和压力指示器,用于乙烯、丙烷、氢气的进料管线,并配备有用于催化剂预聚合和/或将催化体系注入流化床反应器中的1L钢制反应器。

[0078] 通过在40℃下通入纯氮气12小时来对气相装置进行净化,然后,在80℃下使含有0.2g的三异丁基铝(TIBA)的丙烷(10巴,分压)混合物循环30分钟。然后降压并用纯丙烷洗涤反应器,加热至80℃,最后加入总压力为24巴的丙烷(60mol%)、乙烯(10mol%)和氢气(30mol%)。

[0079] 将20mL的无水庚烷、1.1g的TIBA、0.16g的二乙基氯铝(DEAC)、0.014g的四氢呋喃(THF)和0.22g的催化剂组分依次引入100mL的三颈玻璃烧瓶中。将它们混合并在室温下搅拌5分钟,然后将它们引入至具有100g丙烷的1L反应器中。在此,在将催化体系引入至流化床反应器(聚合开始的地方)中之前,使其每1.5个小时保持在50℃。聚合试验持续2小时。

[0080] 实施例

[0081] 实施例1

[0082] 球形载体(MgCl₂/EtOH的加合物)的制备程序

[0083] 按照USP 4,399,054的实施例2中所述的方法制备了氯化镁和乙醇的加合物,但是在2000RPM下而不是10000RPM下操作。该加合物含有约3mol的醇和约2.5%wt的H₂O并具有约55μm的平均粒径。在50℃-150℃的温度范围内,在氮气流下对该加合物进行热处理,直至达到25%的乙醇重量含量。

[0084] 非立体定向催化剂组分的制备程序

[0085] 在0℃下将1L的TiCl₄引入至经氮气吹洗的2L反应容器中。然后,在同样的温度下,于搅拌下加入如上述所制备的含有25%wt的乙醇的70g的球形MgCl₂/EtOH加合物。

[0086] 在2小时内使温度升高至130℃并保持60分钟。然后,中止搅拌,使固体产物沉降(在1h内仍保持在130℃)并虹吸抽出上清液。将一定量的新鲜TiCl₄引入到反应器中,以便使总的浆料再次达到1L,并在搅拌下使温度升高至110℃。将该温度保持15',然后停止搅拌,使固体沉降(在1h内处于110℃),并虹吸抽出上清液。

[0087] 然后用己烷在50℃下洗涤固体残余物两次并在25℃下洗涤3次,并且在30℃下真空干燥并进行分析。

[0088] 该球形固体的镁含量为19.0%wt,且平均粒径(P50)为57微米。

[0089] 使用上述常规方法在丙烯聚合中对中间固体组分进行试验。从该试验获得的聚合物的二甲苯不溶级分为48.1%wt。

[0090] 丙烯-预聚合

[0091] 将20℃的0.8L的己烷加入带有搅拌器的1.5L玻璃反应器中,并且,搅拌的同时在10℃下向其加入如上所述制备的47g的催化剂组分。在内部温度保持恒定的情况下将己烷中的14g的三-正辛基铝(Tn0A) (约370g/l) 缓慢引入到反应器中,并使温度保持在10℃。搅拌3' 分钟后,以表1中所示的量将固定量的外部电子给体化合物(C) 引入到反应器中。10' 后,在相同的温度下将61g丙烯在6小时内小心地引入至反应器中,期间保持定量流动。监测反应器中丙烯的消耗,并在认为达到每g催化剂1.3g聚合物的理论转化率时中止聚合。使预聚物颗粒沉降并测定沉降速率。(表1中的数据)。在20℃的温度下用己烷洗涤产物四次(60g/L) 并在30℃下真空干燥。就立构规整度(%mmmm) 和平均分子量(特性粘度) 来分析预聚合催化剂。数据记载于在表1中。

[0092] 预聚合催化剂上的内部电子给体负载(supportation)

[0093] 将约42g的如前面实施例所述进行制备的固体预聚合催化剂装入经氮气吹洗的玻璃反应器中并在50℃下使用0.8L的己烷使其成浆。

[0094] 然后,小心地逐滴加入乙酸乙酯(在10' 内),加入的量使得预聚合催化剂的Mg与有机路易斯碱之间的摩尔比为1.7。

[0095] 将浆液在搅拌下保持2h,期间仍具有50℃的内部温度。

[0096] 在此之后,停止搅拌并使固体沉降。在对最终的催化剂进行回收及干燥之前,于室温下进行一次单一己烷洗涤。

[0097] 最终固体组成也示于表1中。

[0098] 如此获得的预聚合固体催化剂组分根据浆料和气相程序(其结果分别记载于表2和表3中) 在乙烯聚合中采用。

[0099] 比较实施例2

[0100] 根据实施例1中所述的程序制备了催化剂,但是,预聚合过程是在不加入任何外部电子给体化合物的情况下进行的。催化剂组成及表征也记载于表1中。如此获得的预聚合固体催化剂组分根据浆料和气相程序(其结果分别记载于表2和表3中) 在乙烯聚合中采用。

[0101] 表1-在预聚合中所使用的电子给体类型及相对量(相对于Tn0A) 以及之后获得的催化剂组成的列表。

[0102]

| 催化 剂实施 例 | 电子给体 (C) (类 型) | TnOA/(C) (mol/m ol) | %mmm m | IV dL/g | 沉降 速率 mm/s ec | Ti(wt %) | Mg (wt%) | EtOAc (wt%) |
|----------------|-------------------|-------------------------------|-----------|------------|------------------------|-------------|-------------|----------------|
| 1-a | 环己基甲基-二甲氧 基硅烷 | 50 | 76 | 1.0 | 0.29 | 1.6 | 9.0 | 14.8 |
| 1-b | 环己基甲基-二甲氧 基硅烷 | 12 | 73 | 1.5 | 0.42 | 1.4 | 8.5 | 13.9 |
| 1-c | 环己基甲基-二甲氧 基硅烷 | 6 | 81 | 1.9 | 0.36 | 1.4 | 8.3 | 13.8 |
| 1-d | 环己基甲基-二甲氧 | 3 | 83 | 2.1 | 0.38 | 1.4 | 8.2 | 12.6 |

[0103]

| | | | | | | | | |
|-------------|------------------------|---|----|-----|------|-----|-----|------|
| | 基硅烷 | | | | | | | |
| 1-e | 对乙氧基乙基苯甲 酸酯 | 6 | 73 | 1.5 | 0.36 | 1.4 | 8.1 | 12.2 |
| 1-f | 3,3,3 氟丙基-甲基二 甲氧基硅烷 | 6 | 74 | 1.9 | 0.34 | 1.5 | 8.6 | 12.7 |
| 1-g | 1,2 二甲氧基丙烷 | 6 | 66 | 2.4 | ND | 1.4 | 8.2 | 13.5 |
| 组成 实施例 2 | 没有 | — | 72 | 0.9 | 0.24 | 1.8 | 9.8 | 16.8 |

[0104] 表2-根据一般程序进行的己烷浆料HDPE聚合试验

[0105]

| 催化 剂实施 例# | 电子给体 (类型) | Mil. Kg/g | MIE (g/10 ³) | F/E | BDP (g/cc) | P50 (微米) |
|-----------------|-----------------------|--------------|-----------------------------|------|---------------|-------------|
| 1-a | 环己基甲基二甲氧 基硅烷 | 8.8 | 2.90 | 37.9 | 0.227 | 2253 |
| 1-b | 环己基甲基二甲氧 基硅烷 | 9.0 | 1.00 | 33.0 | 0.263 | 2298 |
| 1-c | 环己基甲基二甲氧 基硅烷 | 8.8 | 1.40 | 31.4 | 0.276 | 2203 |
| 1-d | 环己基甲基二甲氧 基硅烷 | 8.7 | 1.25 | 30.4 | 0.277 | 2246 |
| 1-e | 对乙氧基乙基苯甲 酸酯 | 8.9 | 1.24 | 30.6 | 0.246 | 2390 |
| 1-f | 3,3,3 氟丙基甲基二 甲氧基硅烷 | 8.7 | 1.32 | 34.8 | 0.276 | 2343 |
| 1-g | 1,2 二甲氧基丙烷 | 10.5 | 1.10 | 29.1 | 0.220 | 2246 |
| 组成 | 没有 | 7.6 | 0.89 | 30.7 | 0.208 | 2196 |

[0106]

| | | | | | | |
|-------|--|--|--|--|--|--|
| 实施例 2 | | | | | | |
|-------|--|--|--|--|--|--|

[0107] 表3-根据一般程序进行的气相聚合HDPE试验

[0108]

| 催化 剂实施 例 | 预聚物 | Mil. g/g | MIE (g/10 ³) | BDP (g/cc) | P50 (微 米) |
|----------------|-----------------------|-------------|-----------------------------|---------------|--------------|
| 1-a | 环己基甲基二甲氧 基硅烷 | 2230 | 64 | 0.272 | 1127 |
| 1-b | 环己基甲基二甲氧 基硅烷 | 1505 | 81 | 0.345 | 1072 |
| 1-c | 环己基甲基二甲氧 基硅烷 | 1952 | 73 | 0.343 | 1165 |
| 1-d | 环己基甲基二甲氧 基硅烷 | 2100 | 80 | 0.345 | 1072 |
| 1-e | 对乙氧基乙基苯甲 酸酯 | 1842 | 69 | 0.351 | 1134 |
| 1-f | 3,3,3 氟丙基甲基二 甲氧基硅烷 | 1910 | 93 | 0.326 | 1136 |
| 1-g | 1,2 二甲氧基丙烷 | 1357 | 65 | 0.308 | 1103 |
| 组成 实施例 2 | 没有 | 1900 | 60 | 0.259 | 1133 |

[0109] 实施例3

[0110] 根据实施例1中所述的程序制备催化剂,但是,预聚合过程是在加入了表4中记载的外部电子给体的情况下进行的(还包括催化剂组成及表征)。

[0111] 根据浆料法程序在乙烯聚合中对如此得到的预聚合固体催化剂进行试验,而结果记载于表5中。

[0112] 表4-对于实施例3在预聚合中所使用的电子给体类型及相对量(相对于TnOA)以及之后获得的催化剂组成的列表。

[0113]

| 催化 剂实 施例 | 电子给体 (C) (类型) | TnOA /(C) (mol/ mol) | %mm mm | IV dL/g | 沉降速 率 mm/sec | Ti (wt%) | Mg (wt%) | EtOAc (wt%) |
|----------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------|------------|--------------------|-------------|-------------|----------------|
| 3-a | 1-(叔丁基二 甲氧基甲硅烷 基)-4-甲基哌啶 | 6.0 | 80 | 2.4 | 0.35 | 1.3 | 8.0 | 10.3 |
| 3-b | 乙酸乙酯 | 6.0 | 73 | 1.7 | 0.30 | 1.5 | 8.6 | 13.6 |
| 3-c | 二乙基-2,3-二 异丙基琥珀酸 酯 | 6.0 | 72 | 1.8 | 0.52 | 1.5 | 8.6 | 13.3 |
| 3-d | 叔己基,三甲 氧基硅烷 | 6.0 | 83 | 1.9 | 0.44 | 1.4 | 8.2 | 13.3 |
| 3-e | 二环戊基二 甲氧基硅烷 | 6.0 | 82 | 2.1 | 0.38 | 1.2 | 7.7 | 12.0 |
| 3-f | 四乙氧基硅 烷 | 6.0 | 77 | 2.1 | 0.35 | 1.2 | 7.6 | 12.3 |

[0114] 表5-用实施例3的催化剂根据一般程序进行的己烷浆料HDPE聚合试验

[0115]

| 催化 剂实 施例# | 电子给体 (类型) | Mil. Kg/g | MIE (g/10') | F/E | BDP (g/cc) | P50 (微 米) |
|-----------------|----------------------------|--------------|----------------|------|---------------|--------------|
| 5-a | 1-(叔丁基二甲氧基甲 硅烷基)-4-甲基哌啶 | 3.2 | 1.44 | 31.9 | 0.365 | 644 |
| 5-b | 乙酸乙酯 | 6.1 | 0.8 | 34.5 | 0.242 | 1876 |
| 5-c | 二乙基-2,3-二异丙基 琥珀酸酯 | 6.3 | 0.37 | 32.5 | 0.230 | 1949 |

[0116]

| | | | | | | |
|-----|------------|-----|------|------|-------|------|
| 5-d | 叔己基三甲氧基硅烷 | 7.5 | 0.85 | 35.3 | 0.300 | 2065 |
| 5-e | 二环戊基二甲氧基硅烷 | 7.7 | 1.3 | 44.0 | 0.319 | 2073 |
| 5-f | 四乙氧基硅烷 | 9.1 | 0.66 | 34 | 0.275 | 2096 |

[0117] 实施例4

[0118] 根据实施例1中所述的程序制备催化剂,但是,预聚合过程是在加入了表6中记载的外部电子给体的情况下进行的,并且减少了丙烯进料,以便每g起始催化剂有0.66克的聚合物(还包括催化剂组成及表征)。

[0119] 根据浆料法程序在乙烯聚合中对如此得到的预聚合固体催化剂进行试验,而结果记载于表7中。

[0120] 表6-对于实施例4在预聚合中所使用的电子给体类型及相对量(相对于TnOA)以及之后获得的催化剂组成的列表。

[0121]

| 催化剂 实施例 | 电子给体 (C)(类 型) | TnOA/(C) (mol/mol) | %mm mm | IV dL/g | 沉降速 率 mm/sec | Ti (wt%) | Mg (wt%) | EtOAc (wt%) |
|------------|---------------------|-------------------------------|-----------|------------|--------------------|-------------|-------------|----------------|
| 4-a | 环己基甲 基二甲氧基 硅烷 | 6.0 | 76 | 1.8 | 0.75 | 1.8 | 10.5 | 17.6 |
| 4-b | 二环戊基 二甲氧基硅 烷 | 6.0 | 73 | 1.8 | 0.72 | 1.9 | 10.6 | 13.6 |

[0122] 表7-用实施例4的催化剂根据一般程序进行的己烷浆料HDPE聚合试验

[0123]

| 催化 剂实施 例# | 电子给体(类型) | Mil. Kg/g | MIE (g/10 ³) | F/E | BDP (g/cc) | P50 (微米) |
|-----------------|----------|--------------|-----------------------------|-----|---------------|-------------|
| | | | | | | |

[0124]

| | | | | | | |
|-----|-----------------|------|------|------|-------|------|
| 4-a | 环己基甲基二甲氧 基硅烷 | 10.5 | 0.63 | 27.8 | 0.264 | 2182 |
| 4-b | 二环戊基二甲氧基 硅烷 | 11.8 | 1.2 | 40.1 | 0.289 | 2251 |