

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 10/00

C08F 4/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03802371.7

[43] 公开日 2005 年 5 月 18 日

[11] 公开号 CN 1617893A

[22] 申请日 2003.8.21 [21] 申请号 03802371.7

[30] 优先权

[32] 2002.9.17 [33] EP [31] 02078875.8

[32] 2002.9.26 [33] US [31] 60/413,690

[86] 国际申请 PCT/EP2003/009282 2003.8.21

[87] 国际公布 WO2004/026920 英 2004.4.1

[85] 进入国家阶段日期 2004.7.16

[71] 申请人 巴塞尔聚烯烃意大利有限公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 D·埃文格利斯蒂 G·科利纳

O·福斯科 M·萨切蒂

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 段晓玲

权利要求书 3 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 二氯化镁 - 乙醇加合物和由此获得的催化剂组分

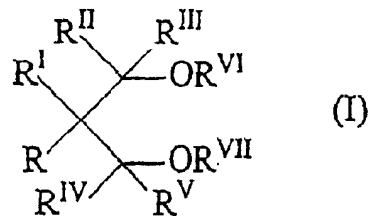
[57] 摘要

$\text{MgCl}_2 \cdot m\text{EtOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 加合物, 其中 $3.4 < m \leq 4.4$, $0 \leq n \leq 0.7$, 特征在于在上述条件下获取的 X 射线衍射谱中, 在 $5 - 10^\circ$ 的 2θ 衍射角的范围内, 在 $9.3 \pm 0.2^\circ$ 和 $9.9 \pm 0.2^\circ$ 的衍射角 2θ 下存在至少两条衍射线, 最强衍射线是在 $9.3 \pm 0.2^\circ$ 的 2θ 下的衍射线, 另一衍射线的强度低于最强衍射线的强度的 0.4 倍。由本发明的加合物获得的催化剂组分能够提供特征在于与由现有技术加合物制备的催化剂相比活性和/或孔隙率提高的烯烃聚合用催化剂。

ISSN 1008-4274

1. $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{EtOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 加合物, 其中 $3.4 < m \leq 4.4$, $0 \leq n \leq 0.7$, 特征在于在说明书中规定的条件下获取的 X 射线衍射谱中, 在 $5 - 10^\circ$ 的 2θ 衍射角的范围内, 在 $9.3 \pm 0.2^\circ$ 和 $9.9 \pm 0.2^\circ$ 的衍射角 2θ 下存在至少两条衍射线, 最强衍射线是在 $9.3 \pm 0.2^\circ$ 的 2θ 下的衍射线, 另一衍射线的强度低于最强衍射线的强度的 0.4 倍。
2. 根据权利要求 1 的加合物, 其中 $3.8 < m \leq 4.2$ 和 $0 \leq n \leq 0.4$ 。
3. 根据权利要求 2 的加合物, 其中在 $9.9 \pm 0.2^\circ$ 的衍射角 2θ 下的峰的强度小于最强衍射线的强度的 0.3 倍。
4. 根据权利要求 1 的加合物, 在 X 射线谱中, 显示了在 $8.1 \pm 0.2^\circ$ 的衍射角 2θ 下的其它衍射线, 其强度低于在 $9.9 \pm 0.2^\circ$ 的衍射角 2θ 下的衍射线的强度的 0.7 倍。
5. 根据权利要求 1 的加合物, 其在 DSC 曲线中显示了仅一个在 $90 - 105^\circ\text{C}$ 范围内的熔融峰。
6. 根据权利要求 5 的加合物, 其中熔融峰具有低于 125J/g 的缔合熔化焓。
7. 根据权利要求 6 的加合物, 其中与该峰相关的熔化焓低于 110J/g 。
8. 球形颗粒形式的根据权利要求 1 的加合物。
9. 包括过渡金属化合物和根据前述权利要求任一项的加合物的反应产物的烯烃聚合用催化剂组分。
10. 根据权利要求 10 的催化剂组分, 其中过渡金属选自通式 $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{X}_{y-n}$ 的钛化合物, 其中 n 为 $0 - y$, y 是钛的化合价; X 是卤素, R 是具有 1 - 8 个碳原子的烷基或 COR 基团。
11. 根据权利要求 11 的催化剂组分, 其中钛化合物选自 TiCl_3 , TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, $\text{Ti}(\text{OBu})\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OBu})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OBu})_3\text{Cl}$ 。
12. 根据权利要求 10 的催化剂组分, 其中在过渡金属化合物和加合物之间的反应在电子给体化合物的存在下进行。
13. 根据权利要求 12 的催化剂组分, 其中电子给体选自酯类, 醚类, 胺类和酮类。
14. 根据权利要求 13 的催化剂组分, 其中电子给体选自单羧酸或多羧酸的烷基酯或芳基酯。

15. 根据权利要求 13 的催化剂组分, 其中电子给体选自以下通式的 1,3-二醚:



5 其中 R、R^I、R^{II}、R^{III}、R^{IV} 和 R^V 彼此是相同或不同的, 是氢或具有 1-18 个碳原子的烷基, 以及 R^{VI} 和 R^{VII} 彼此是相同或不同的, 具有 R-R^V 的相同含义, 只是它们不能是氢; R-R^{VII} 基团中的一个或多个能够连接成环。

10 16. 烯烃聚合用催化剂组分, 包括过渡金属化合物与通过根据权利要求 1 的加合物的部分脱醇所获得的部分脱醇的 MgCl₂-乙醇加合物的反应产物。

17. 根据权利要求 16 的催化剂组分, 其中部分脱醇的 MgCl₂-乙醇加合物含有 0.1-3mol 乙醇/mol MgCl₂。

15 18. 根据权利要求 17 的催化剂组分, 其中部分脱醇的加合物具有 0.05-2cc/g 的孔隙率。

19. 根据权利要求 17 的催化剂组分, 其中部分脱醇的加合物含有 1-3mol 的醇/mol 的 MgCl₂ 和 0.15-1.5cc/g 的孔隙率。

20. 烯烃聚合用催化剂, 包括根据权利要求 9-19 的任一项的催化剂组分和有机铝化合物之间的反应产物。

20 21. 根据权利要求 20 的烯烃聚合用催化剂, 其中有机铝化合物是三烷基铝化合物。

22. 根据权利要求 21 的烯烃聚合用催化剂, 进一步包括外给体。

23. 根据权利要求 22 的烯烃聚合用催化剂, 其中外给体选自具有通式 R_a¹R_b²Si(OR³)_c 的含有至少一个 Si-OR 键的硅烷化合物, 其中 a 和 b 是 0-2 的整数, c 是 1-3 的整数, (a+b+c) 总和是 4; R¹、R² 和 R³ 是具有 1-18 个碳原子的烷基、环烷基或芳基。

24. 在根据权利要求 20-23 的任一项的催化剂的存在下进行的

通式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的烯烃的聚合方法，其中 R 是氢或具有 1-12 个碳原子的烃基。

二氯化镁-乙醇加合物
和由此获得的催化剂组分

5 本发明涉及特征在于具有特定化学和物理性能的二氯化镁/乙醇加合物。本发明的加合物尤其可用作烯烃聚合用的催化剂组分的前体。

MgCl₂·醇加合物及其在制备烯烃聚合用催化剂组分中的用途在本领域中是众所周知的。

10 通过让 MgCl₂·n EtOH 加合物与卤化过渡金属化合物反应所获得的烯烃聚合用催化剂组分描述在 USP 4,399,054 中。加合物通过在不混溶分散介质中乳化熔融加合物和将该乳液在冷却流体中骤冷，以收集球形颗粒形式的加合物来制备。每 mol MgCl₂ 的醇的摩尔数一般是 3。为了使该催化剂适于生产不易碎的聚合物颗粒，在与钛化合物反
15 应之前，要将加合物的醇含量降低到 2-2.5mol 的值。然而，作为负面效应，催化剂的活性变得太低。

WO 99/44009 公开了具有改进特性的 MgCl₂·醇加合物，以特定 X 射线衍射谱为特征，其中在 5-15°的 2θ衍射角的范围内，三条主衍射线存在于 8.8±0.2°，9.4±0.2°和 9.8±0.2°的衍射角 2θ下，最强的衍射线是一条在 2θ = 8.8±0.2°下的衍射线，另外两条衍射线的强度是最强
20 衍射线的强度的至少 0.2 倍。所述加合物能够具有通式 MgCl₂·mEtOH·nH₂O，其中 m 是 2.2-3.8 和 n 是 0.01-0.6。由这些加合物获得的催化剂组分比由 USP 4,399,054 的加合物获得的那些具有增高的活性。还有，在这种情况下，在与钛化合物反应之前的加合物的脱醇（实施例 6）增加了最终催化剂的孔隙率，但使其活性变得
25 更低。

EP-A-700936 描述了生产用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法，该方法包括(A)利用喷雾冷却 MgCl₂ 和乙醇混合物制备 MgCl₂·4EtOH 固体加合物；(B)部分从上述固体加合物中脱除醇，从而获得含有
30 0.4-2.8mol 醇/mol MgCl₂ 的加合物。所述欧洲专利申请的图 2 显示了在(A)中制备的加合物的典型 X 射线衍射谱。最高的峰出现在 2θ = 8.8°；两个强度较弱的峰分别出现在 2θ = 9.5-10°和 2θ = 13°。与在(A)中

获得的加合物的衍射谱相比，在(B)中获得的加合物以其中在衍射角 $2\theta = 7 - 8^\circ$ 下没有出现新的峰的 X 射线衍射谱为特征，或即使它出现，该新的峰的强度为存在于在(B)中获得的加合物的衍射谱的衍射角 $2\theta = 8.5 - 9^\circ$ 下的最高峰强度的 ≤ 2.0 倍。图 3 显示了在(B)中制备并因此含有大约 1.7mol 乙醇的加合物的典型 X 射线衍射谱。最高峰出现在 $2\theta = 8.8^\circ$ ；其它峰出现在 $2\theta = 6.0 - 6.5^\circ$ ， $2\theta = 9.5 - 10^\circ$ 和 $2\theta = 11 - 11.5^\circ$ 。

申请人现已发现了具有特定化学和物理性能的新型 $MgCl_2 \cdot mEtOH$ 。本发明的加合物能够通过让它们与过渡金属化合物反应来制备用于烯烃聚合的催化剂组分。直接由本发明的加合物获得的催化剂组分能够提供特征在于与由非脱醇加合物衍生的现有技术的催化剂相比活性提高的烯烃聚合用催化剂。其它优点可通过加合物的脱醇来获得，这使得可以制备比现有技术具有更高孔隙率的催化剂。因此，用本发明的加合物，可以调节最终催化剂的性能，以便获得与现有技术催化剂相比的更高孔隙率和相同的活性，或更高的活性与相同的孔隙率。

本发明因此涉及 $MgCl_2 \cdot mEtOH \cdot nH_2O$ 加合物，其中 $3.4 < m \leq 4.4$ ， $0 \leq n \leq 0.7$ ，特征在于在下述条件下获取的 X 射线衍射谱中，在 $5 - 10^\circ$ 的 2θ 衍射角的范围内，在 $9.3 \pm 0.2^\circ$ 和 $9.9 \pm 0.2^\circ$ 的衍射角 2θ 下存在至少两条衍射线，最强衍射线是在 $9.3 \pm 0.2^\circ$ 的 2θ 下的衍射线，另一衍射线的强度低于最强衍射线的强度的 0.4 倍。

优选地， $3.8 < m \leq 4.2$ ，更优选 $3.9 < m \leq 4.1$ 和 $0 \leq n \leq 0.4$ 。优选，在 $9.9 \pm 0.2^\circ$ 的衍射角 2θ 下的峰的强度小于最强衍射线的强度的 0.3 倍。优选，在 $8.1 \pm 0.2^\circ$ 的衍射角 2θ 下存在其它衍射线，其强度低于在 $9.9 \pm 0.2^\circ$ 的衍射角 2θ 下的衍射线的强度的 0.7 倍。而且，在某些情况下，在 $9.1 \pm 0.2^\circ$ 的衍射角 2θ 下存在其它衍射线。该后一条衍射线的强度为在 $5 - 10^\circ$ 的 2θ 衍射角范围内的最强衍射线的强度的 0.6-0.9 倍，优选 0.6-0.8 倍。

尤其令人感兴趣的是，本发明的加合物在取自下述条件的 DSC 曲线中显示仅一个在 $90 - 105^\circ C$ 范围内的熔融峰 (T_m)，具有一般低于 $125 J/g$ 和优选低于 $110 J/g$ 的缔合熔化焓 (associated fusion enthalpy)。如果在 $80^\circ C$ 以下范围内存在其它峰，与它们有关的熔化

焓低于总熔化焓的 30%，优选低于 20%，更优选低于 10%。DSC 分析使用在下文所述的装置和方法进行。

5 用于制备本发明的加合物的优选方法之一包括将二氯化镁的颗粒分散在与熔融加合物不混溶并且对熔融加合物呈化学惰性的惰性液体中，在等于或高于 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{乙醇}$ 加合物的熔融温度的温度下加热该体系，然后在汽相中添加所需量的醇。温度保持在使得该加合物完全熔化的温度下。熔融加合物然后在与其不混溶并且对其呈化学惰性的液体介质中乳化，然后通过让该加合物与惰性冷却液体接触来骤冷，从而获得加合物的固化。

10 MgCl_2 在其中分散的液体可以是与熔融加合物不混溶并且对熔融加合物呈化学惰性的任何液体。例如，可以使用脂族、芳族或环脂族烃类以及硅油。脂族烃类如凡士林油是特别优选的。在 MgCl_2 颗粒分散在惰性液体中之后，该混合物在优选高于 95℃ 和更优选在 100-130℃ 的范围内的温度下加热。适宜的是，在等于或低于该混合物的温度下添加汽化醇。

15 根据另一种方法，本发明的加合物通过让 MgCl_2 和醇在没有惰性液体分散剂的情况下接触，在等于或高于 MgCl_2 -醇加合物的熔化温度下加热该体系，以及保持所述条件，使得获得完全熔融加合物来制备。尤其是，该加合物优选在等于或高于其熔化温度的温度下在搅拌条件下保持等于或超过 2 小时，优选 2-15 小时，更优选 5-10 小时的时间。所述熔融加合物然后在与其不混溶并且对其呈化学惰性的液体介质中乳化，最后通过让该加合物与惰性冷却液体接触来骤冷，从而获得加合物的固化。还优选的是，在回收该固体颗粒之前，让它们在冷却液体中在 -10 到 25℃ 的温度下保持 1-24 小时的时间。尤其是，在
20 该方法中，加合物固化成球形颗粒能够通过温度低得足以使颗粒快速固化的环境中喷雾未乳化的 MgCl_2 -醇加合物来获得。

25 所有这些方法提供了具有基本球形形态并且平均直径为 5-150 μm 的固体加合物，它们非常适于制备用于烯烃聚合和尤其气相聚合方法的球形催化剂组分。术语“基本球形形态”是指，大轴和小轴之间的比率等于或低于 1.5 和优选低于 1.3 的那些颗粒。

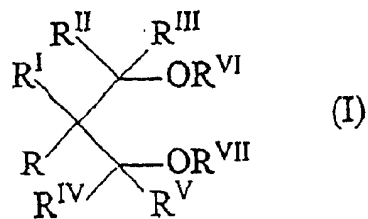
30 为了不超过由以上通式所规定的 n 的最大值，应该特别注意反应剂的水含量。 MgCl_2 和 EtOH 事实上是高度吸湿的，往往在其结构中引

入了水。结果，如果反应剂的水含量是相对高的，最终 $\text{MgCl}_2\text{-EtOH}$ 加合物可以含有过高的水含量，即使水没有作为单独组分添加。控制或降低固体或流体中的水含量的方式在本领域中是众所周知的。 MgCl_2 中的水含量例如能够通过高温烘箱中干燥或通过让其与可跟水反应的化合物反应来降低。例如， HCl 的料流能够用来从 MgCl_2 中去除水。来自流体中的水能够通过各种技术如蒸馏或通过让该流体与能够减少水的物质如分子筛接触来去除。一旦采取该预防措施，能够根据各种方法来进行氯化镁和乙醇之间的反应以生产本发明的加合物。在与过渡金属化合物反应时，本发明的加合物形成了适合的烯烃聚合用催化剂组分。

该加合物能够原样与过渡金属化合物反应，或作为选择，它们能够进行预先的脱醇步骤。

在过渡金属化合物中，尤其优选的是通式 $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{X}_{y-n}$ 的钛化合物，其中 n 为 $0-y$ ， y 是钛的化合价； X 是卤素和 R 是烷基，优选烷基，具有 $1-10$ 个碳原子的基团或 COR 基团。在它们当中，尤其优选的是具有至少一个 Ti-卤素 键的钛化合物如四卤化钛或钛卤素醇盐。优选的具体钛化合物是 TiCl_3 ， TiCl_4 ， $\text{Ti}(\text{OBu})\text{Cl}_3$ ， $\text{Ti}(\text{OBu})_2\text{Cl}_2$ ， $\text{Ti}(\text{OBu})_3\text{Cl}$ 。优选地，该反应通过将加合物悬浮在冷 TiCl_4 （一般 0°C ）中；然后将这样获得的混合物加热到 $80-130^\circ\text{C}$ 和在该温度下保持 $0.5-2$ 小时来进行。之后，除去过量的 TiCl_4 和回收固体组分。用 TiCl_4 的处理能够进行一次或多次。

在过渡金属化合物和加合物之间的反应还能够在电子给体化合物（内给体）的存在下进行，尤其当要制备烯烃聚合用立体有择催化剂时。所述电子给体化合物能够选自酯类，醚类，胺类，硅烷类和酮类。尤其是，单或多羧酸的烷基酯和芳基酯例如苯甲酸、邻苯二甲酸、丙二酸和丁二酸的酯是优选的。这些酯的特定例子是邻苯二甲酸正丁酯，邻苯二甲酸二异丁酯，邻苯二甲酸二正辛酯，2,2-二异丙基丁二酸二乙酯，2,2-二环己基丁二酸二乙酯，苯甲酸乙酯和苯甲酸对乙氧基乙酯。而且，还能够有利地使用以下通式的 1,3-二醚类：



其中 R、R^I、R^{II}、R^{III}、R^{IV} 和 R^V 彼此是相同或不同的，是氢或具有 1-18 个碳原子的烃基，以及 R^{VI} 和 R^{VII} 彼此是相同或不同的，具有 R-R^V 的相同含义，只是它们不能是氢；R-R^{VII} 基团中的一个或多个能够连接成环。其中 R^{VI} 和 R^{VII} 选自 C₁-C₄ 烷基的 1,3-二醚是尤其优选的。

电子给体化合物一般以与镁的摩尔比为 1:4-1:20 的比例存在。

优选地，固体催化剂组分的颗粒与上述固体加合物的那些相同，因此显示了基本球形形态和 5-150μm 的平均直径。

如上所述在与过渡金属化合物反应之前，本发明的加合物还能够进行目的在于降低醇含量和增加加合物本身的孔隙率的脱醇处理。脱醇能够根据已知方法如在 EP-A-395083 中所述那些来进行。取决于脱醇处理的程度，能够获得一般具有 0.1-3mol 的醇/mol MgCl₂ 的醇含量和 0.05-2cc/g 的孔隙率（用下述 Hg 方法测定）的部分脱醇加合物。在该类中，尤其有意义的是含有 1-3mol 的醇和 0.15-1.5cc/g 的孔隙率的脱醇加合物。在脱醇处理之后，加合物与过渡金属化合物根据上述技术反应，以便获得固体催化剂组分。如前面所述，根据本发明的固体催化剂组分显示了高于 0.2cm³/g，优选 0.25-2cm³/g 的孔隙率（根据 Hg 方法测定）。

令人惊奇的是，与由现有技术的脱醇加合物制备的催化剂组分相比，包括进而通过将本发明的加合物部分脱醇所获得的过渡金属化合物与 MgCl₂-醇加合物的反应产物的催化剂组分显示了改进性能，尤其是活性和孔隙率。尤其有意义的是通过使过渡金属化合物与含有 1-3mol 的醇的脱醇加合物反应获得的催化剂。与具有相应醇含量的通过现有技术如 WO 98/44009 的加合物获得的催化剂相比，这样获得的催化剂具有更高的孔隙率。另一方面，对于相同的孔隙率，本发明的催

化剂比现有技术的那些活性更高。

本发明的催化剂组分通过与 Al-烷基化合物反应形成了用于 α -烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的聚合的催化剂，其中 R 是氢或含有 1-12 个碳原子的烷基。烷基-Al 化合物优先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，三正辛基铝。还可以使用卤化烷基铝，氢化烷基铝或倍半氯化烷基铝，如 AlEt_2Cl 和 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ ，任选地是与所述三烷基铝化合物的混合物。

Al/Ti 比率高于 1，一般为 20-800。

在 α -烯烃如丙烯和 1-丁烯的有规立构聚合的情况下，能够与用作内给体的化合物相同或不同的电子给体化合物（外给体）能够用来制备以上公开的催化剂。在内给体是多羧酸的酯，尤其邻苯二甲酸酯的情况下，外给体优先选自具有通式 $\text{R}_a^1\text{R}_b^2\text{Si}(\text{OR}^3)_c$ 的含有至少一个 Si-OR 键的硅烷化合物，其中 a 和 b 是 0-2 的整数，c 是 1-3 的整数和 (a+b+c) 总和是 4； R^1 、 R^2 和 R^3 是具有 1-18 个碳原子的烷基、环烷基或芳基。尤其优选的是硅化合物，其中 a 是 1，b 是 1，c 是 2， R^1 和 R^2 的至少一个选自具有 3-10 个碳原子的支化烷基，环烷基或芳基， R^3 是 C_1-C_{10} 烷基，尤其甲基。这种优选的硅化合物的实例是甲基环己基二甲氧基硅烷，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。而且，还优选的是其中 a 是 0，c 是 3， R^2 是支化烷基或环烷基和 R^3 是甲基的硅化合物。这些优选的硅化合物的实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。

还有，具有前述通式的 1,3-二醚能够用作外给体。然而，在使用 1,3-二醚作为内给体的情况下，能够不使用外给体，因为该催化剂的有规立构性已经是足够高了。

如前面所述，本发明的组分和由此获得的催化剂可用于通式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的烯烃的聚合（共聚）的方法，其中 R 是氢或具有 1-12 个碳原子的烷基。

本发明的催化剂能够用于本领域已知的烯烃聚合方法的任何一种。它们例如能够用于使用惰性烃溶剂作为稀释剂的淤浆聚合或使用液体单体（例如丙烯）作为反应介质的本体聚合。而且，它们还能够用于在一个或多个流化床或机械搅拌床反应器中操作的在气相中进行

的聚合方法。

聚合一般在 20 - 120℃, 优选 40 - 80℃ 的温度下进行。当聚合在气相中进行时, 操作压力一般是 0.1 - 10MPa, 优选 1 - 5MPa。在本体聚合中, 操作压力一般是 1 - 6MPa, 优选 1.5 - 4MPa。

- 5 本发明的催化剂对于制备各种聚烯烃产物是非常有效的。能够制备的烯烃聚合物的具体例子是: 高密度聚乙烯聚合物 (HDPE, 具有高于 0.94g/cc 的密度), 包括乙烯均聚物和乙烯与具有 3 - 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/cc 的密度) 以及极低密度和超低密度聚乙烯 (VLDPE 和 ULDPE, 具有
- 10 0.880g/cc 到 0.920g/cc 的密度), 由乙烯与具有 3 - 12 个碳原子的一种或多种 α -烯烃的共聚物组成, 由乙烯衍生的单元的摩尔含量高于 80 %; 全同立构聚丙烯和由丙烯衍生的单元的含量超过 85wt% 的丙烯和乙烯和/或其它 α -烯烃的结晶共聚物; 由 1-丁烯衍生的单元的含量为 1 - 40wt% 的丙烯和 1-丁烯的共聚物; 包括结晶聚丙烯基质和含有丙烯
- 15 与乙烯和/或其它 α -烯烃的共聚物的无定形相的多相共聚物。

给出以下实施例以便举例说明, 不限制本发明本身。

表征

以下报道的性能根据以下方法来测定:

- 20 X 射线衍射谱用使用 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) 射线和装有单色仪, 40Kv 张力产生仪, 30mA 电流产生器, 自动发散狭缝和 0.2mm 的接收狭缝的 Philips PW 1710 仪器进行。用 0.02° $2\theta/18\text{sec}$ 的扫描速度在 $2\theta = 5^\circ$ 到 $2\theta = 15^\circ$ 的范围内记录 X 射线衍射图。该仪器使用用于硅的 ASTM 27-1402 标准校准。所要分析的样品在干燥箱内操作的 $50\mu\text{m}$ 厚的聚乙烯袋中密封。
- 25

DSC 测量用 Perkin Elmer 仪器以 $5^\circ/\text{min}$ 的扫描速度在 5 - 125 $^\circ\text{C}$ 的范围内进行。在干燥箱中使用装有样品的具有 $40\mu\text{l}$ 体积的铝胶囊, 以便避免样品的水合。

- 30 氮气法孔隙率和表面积: 根据 B. E. T. 方法 (装置使用 Carlo Erba 的 SORPTOMATIC 1900) 测定。

汞法孔隙率和表面积:

该测量使用 Carlo Erba 的 "Porosimeter 2000 series" 进行。

孔隙率通过汞在压力下的吸收来测定。对于该测定，使用连接于汞储器和高真空泵 (1×10^{-2} 毫巴) 的校准膨胀计 (直径 3mm) CD₃ (Carlo Erba)。将称重量的样品投入到该膨胀计内。然后将该装置置于高度真空下 (<0.1mm Hg)，并在这些条件下保持 20 分钟。该膨胀计然后连接于汞储器和让汞缓慢流入，直到它达到在膨胀计上标记的在 10cm 高度的水平为止。关闭连接膨胀计与真空泵的阀门，然后用氮气将汞压力逐渐增加到 $140\text{kg}/\text{cm}^2$ 。在压力的作用下，汞进入孔内及其水平根据材料的孔隙率下降。

由是汞体积减少量和施加压力值的函数的积分孔分布曲线 (所有这些数据由装有 C. Erba 的 “MILESTONE 200/2.04” 程序的孔度计连接的计算机提供和制作) 直接计算孔隙率 (cm^3/g) (归属于至多 0.1nm 的孔)，孔分布曲线，和平均孔径。

DSC 测量用 METTLER DSC30 仪器以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的扫描速度在 $5 - 125^\circ\text{C}$ 的范围内进行。在干燥箱中使用装有样品的具有 $40\mu\text{l}$ 体积的铝胶囊，以便避免样品的水合。

实施例

制备催化剂组分的一般工序

在 0°C 下，向配备搅拌器的 1L 钢制反应器中加入 800cm^3 的 TiCl_4 ；在室温下和在搅拌的同时，将 16g 的加合物与一定量的作为内给体的邻苯二甲酸二异丁基酯一起引入，以使给体/Mg 的摩尔比为 10。经 90 分钟将整个体系加热到 100°C ，并将这些条件保持 120 分钟。停止搅拌，在 30 分钟之后，将液相与温度保持在 100°C 的沉积固体分离。添加 750cm^3 的 TiCl_4 ，将混合物在 120°C 下加热 10 分钟并在搅拌条件下 (500rpm) 保持所述条件 60 分钟，来进行固体的进一步处理。然后中断搅拌，在 30 分钟之后，将液相与保持在 120°C 的温度的沉积固体分离。此后，用 500cm^3 的 60°C 无水己烷洗涤 3 次，再用 500cm^3 的室温下的无水己烷洗涤 3 次。所得固体催化剂组分在真空下在氮气环境中在 $40 - 45^\circ\text{C}$ 的温度下干燥。

聚合试验的一般工序

使用装有搅拌器、压力计、温度计、催化剂给料系统、单体给料管道和恒温夹套的 4L 钢制高压釜。在反应器中加入 0.01g 的固体催

化剂组分 0.76g 的 TEAL, 0.076g 的二环戊基二甲氧基硅烷, 3.2L 的丙烯和 1.5L 的氢。在搅拌下经 10 分钟将系统加热到 70℃, 并在这些条件下保持 120 分钟。在聚合结束时, 通过去除未反应单体来回收聚合物, 并在真空下干燥。

5

实施例 1

在搅拌下, 在含有 181.64g 的 -8℃ 无水 EtOH 的装有 IKA RE 166 搅拌器的反应器内引入 93.26g 的含有 0.3% 水的 MgCl₂。一旦添加完 MgCl₂, 将温度升高到 108℃ 和在该温度下保持 3 小时。此后, 引入 1600cm³ 的 OB55 凡士林油, 在保持 108℃ 的温度的同时, 使搅拌速度达到 1500rpm 和在该值下保持 2 分钟。在该时间之后, 将混合物排放到含有己烷的容器内, 保持搅拌并冷却, 使得最终温度不超过 12℃。在 12 小时之后, 所回收的 MgCl₂ · EtOH 加合物的固体颗粒用己烷洗涤和在 40℃ 下在真空下干燥。组成分析显示, 它们含有 64wt% 的 EtOH 和 0.4% 水。

15

加合物的 X 射线谱在 5 - 10° 的 2θ 衍射角的范围内显示了存在于 9.34° (100) 的衍射角 2θ 下的一条主衍射线, 和在大约 9.87 (10) 的一个副峰; 在括号内的数值表示相对于最强衍射线的强度 I/I₀。

DSC 曲线显示了在 95.8℃ 下的峰, 具有 102.3J/g 的缔合熔化焓。然后, 根据一般工序, 使用加合物来制备催化剂组分, 其性能在表 1 中报道。然后根据上述一般聚合工序测试该催化剂, 获得了在表 2 中报道的结果。

20

实施例 2

在搅拌下, 在含有 181g 的 -6.5℃ 温度下的无水 EtOH 的装有 IKA RE 166 搅拌器的反应器内引入 93.14g 的含有 0.3% 水的 MgCl₂。一旦添加完 MgCl₂, 将温度升高到 108℃ 和在该值下保持 3 小时。此后, 引入 1600cm³ 的 OB55 凡士林油, 在保持 105.5℃ 的温度的同时, 使搅拌速度达到 1500rpm 和在该值下保持 2 分钟。在该时间之后, 将混合物排放到含有己烷的容器内, 保持搅拌并冷却, 使得最终温度不超过 12℃。在 12 小时之后, 所回收的 MgCl₂ · EtOH 加合物的固体颗粒用己烷洗涤和在 40℃ 下在真空下干燥。组成分析显示, 它们含有 64.4wt% 的 EtOH

30

和 0.4% 水。

加合物的 X 射线谱在 $5-10^\circ$ 的 2θ 衍射角的范围内显示了存在于 8.11° (10), 9.41° (100), 9.11° (76) 和 9.9° (16) 的衍射角 2θ 下的 4 条衍射线; 在括号内的数值表示相对于最强衍射线的强度 I/I_0 。

- 5 DSC 曲线显示了在 98°C 下的峰, 具有 104.4J/g 的缔合熔化焓。然后, 根据一般工序, 使用加合物来制备催化剂组分, 其性能在表 1 中报道。然后根据上述一般聚合工序测试该催化剂, 获得了在表 2 中报道的结果。

10 实施例 3

- 根据实施例 1 的工序制备的 $\text{MgCl}_2\text{-EtOH}$ 加合物在氮气流下热脱醇, 直到 EtOH 的含量达到 40% b. w. 为止。这样脱醇的加合物显示了 $0.617\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔隙率。然后, 根据一般工序, 所述脱醇加合物用来制备催化剂组分, 其性能在表 1 中报道。该催化剂然后在根据上述工序进行的聚合试验中使用。结果在表 2 中报道。

对比实施例 1

- 在搅拌下, 在含有 139.16g 的室温下的无水 EtOH 的装有 IKA RB 166 搅拌器的反应器内引入 94.64g 的含有 0.3% 水的 MgCl_2 。一旦添加完 MgCl_2 , 将温度升高到 125°C 和在该值下保持 3 小时。此后, 引入 1600cm^3 的 OB55 凡士林油, 在保持 125°C 的温度的同时, 使搅拌速度达到 1500rpm 和在该值下保持 2 分钟。在该时间之后, 将混合物排放到含有己烷的容器内, 保持搅拌并冷却, 使得最终温度不超过 12°C 。在 12 小时之后, 所回收的 $\text{MgCl}_2\cdot\text{EtOH}$ 加合物的固体颗粒用己烷洗涤和在 40°C 下在真空下干燥。组成分析显示, 它们含有 58.5wt% 的 EtOH 和 0.3% 水。

然后, 根据一般工序, 使用该加合物来制备催化剂组分, 其性能在表 1 中报道。然后根据上述一般聚合工序测试催化剂, 获得了在表 2 中报道的结果。

30

对比实施例 2

根据实施例 1 的工序制备的 $\text{MgCl}_2\text{-EtOH}$ 加合物在氮气流下热脱

醇，直到 EtOH 的含量达到 40% b. w. 为止。这样脱醇的加合物显示了 0.3cm³/g 的孔隙率。

表 1

实施例	Ti, wt%	Mg, wt%	ID wt%	孔隙率 cm ³ /g
1	2.9	18.1	12.8	n. d.
2	3	18.5	12.5	n. d.
3	2.6	17.9	6.7	0.821
对比实施例 1	3	14.5	19.4	n. d.
对比实施例 2	2.8	19.2	6	0.562

5

表 2

实施例	活性	I. I:	浇注堆密度 (poured bulk density)
1	75	97.6	0.435
2	72	97.5	0.42
3	21	96.5	0.32
对比实施例 1	58	97.7	0.445
对比实施例 2	17.5	96.5	0.325