



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106471018 B

(45)授权公告日 2019.09.17

(21)申请号 201580029060.9

(22)申请日 2015.06.01

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106471018 A

(43)申请公布日 2017.03.01

(30)优先权数据
14170831.3 2014.06.02 EP
15161408.8 2015.03.27 EP
62/057,260 2014.09.30 US
62/163,744 2015.05.19 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.12.01

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2015/062117 2015.06.01

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/185489 EN 2015.12.10

(73)专利权人 SABIC环球技术有限责任公司
地址 荷兰贝亨奥普佐姆

(72)发明人 K·A·阿勒-巴希利
J·B·塞纳尼
A·谢瑞什施里坎特
G·D·布卡托弗
M·A·祖德维尔德 M·塔夫塔夫
A·A·巴缇纳斯-格尔茨
O·阿勒胡迈丹 V·A·扎卡罗夫
S·A·瑟基弗

(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 王翊钧

(51)Int.Cl.
C08F 110/06(2006.01)
C08F 4/651(2006.01)
C08F 4/656(2006.01)

(56)对比文件
EP 2712875 A1,2014.04.02,
WO 2014/001257 A1,2014.01.03,

审查员 蔡腾腾

权利要求书3页 说明书39页

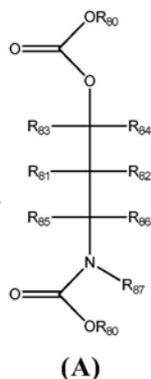
(54)发明名称

用于烯烃的聚合的原催化剂

(57)摘要

本发明涉及原催化剂,其包括作为内部电子

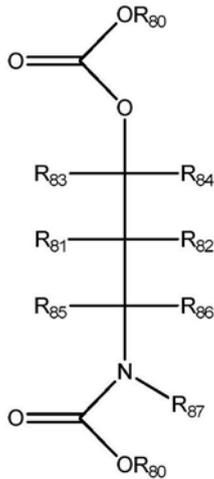
给体的由式A表示的化合物, 其中:



R⁸¹、R⁸²、R⁸³、R⁸⁴、R⁸⁵和R⁸⁶相同或不同且独立地选自氢,直链、支链或环状烷基,和被取代的和未取代的芳族烃基,其具有1至20个碳原子;R⁸⁷为氢

或直链、支链或环状烃基,其选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧羰基或烷基芳基及其一种或多种组合,优选具有1至20个碳原子;和每个R⁸⁰基团独立地为直链、支链或环状烃基,其选自烷基、烯基、芳基、芳烷基或烷基芳基及其一种或多种组合,优选具有1至30个碳原子;N为氮原子;O为氧原子;和C为碳原子。本发明还涉及用于制备所述聚合原催化剂的方法和包括所述原催化剂、助催化剂和任选的外部电子给体的聚合催化剂体系。此外,本发明涉及通过根据本发明的方法可获得的聚烯烃和式A的化合物作为原催化剂中内部电子给体用于烯烃的聚合的用途。

1. 用于烯烃的聚合的原催化剂,其包括作为内部电子给体的由式A表示的化合物,



式 A

其中: R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 和 R^{86} 相同或不同且独立地选自氢或直链、支链或环状烷基,其为烷基、烯基、芳基或芳烷基及其一种或多种组合;

R^{87} 为氢或直链、支链或环状烷基,其选自烷基、烯基、芳基、芳烷基或烷氧羰基及其一种或多种组合;

每个 R^{80} 基团独立地为直链、支链或环状烷基,其选自烷基、烯基、芳基或芳烷基及其一种或多种组合;

N为氮原子;O为氧原子;和C为碳原子。

2. 根据权利要求1所述的原催化剂,其中 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 和 R^{86} 独立地选自氢、 C_1 - C_{10} 直链和支链烷基; C_3 - C_{10} 环烷基; C_6 - C_{10} 芳基;和 C_7 - C_{10} 芳烷基。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的原催化剂,其中 R^{81} 和 R^{82} 各自为氢原子和 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 和 R^{86} 独立地选自 C_1 - C_{10} 直链和支链烷基; C_3 - C_{10} 环烷基; C_6 - C_{10} 芳基;和 C_7 - C_{10} 芳烷基。

4. 根据权利要求1或2所述的原催化剂,其中 R^{81} 和 R^{82} 各自为氢原子和 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 和 R^{86} 独立地选自甲基、乙基、丙基、丁基、苯基。

5. 根据权利要求4所述的原催化剂,其中 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 和 R^{86} 独立地为异丙基。

6. 根据权利要求4所述的原催化剂,其中 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 和 R^{86} 独立地为叔丁基。

7. 根据权利要求1或2所述的原催化剂,其中当 R^{83} 与 R^{84} 之一和 R^{85} 与 R^{86} 之一具有至少一个碳原子时,则 R^{83} 与 R^{84} 的另一个和 R^{85} 与 R^{86} 的另一个各自为氢原子。

8. 根据权利要求1或2所述的原催化剂,其中 R^{87} 选自甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、苄基、被取代的苄基和卤代苯基。

9. 根据权利要求1或2所述的原催化剂,其中 R^{87} 为异丙基。

10. 根据权利要求1或2所述的原催化剂,其中 R^{87} 为叔丁基。

11. 根据权利要求1或2所述的原催化剂,其中 R^{80} 选自具有1至30个碳原子的烷基。

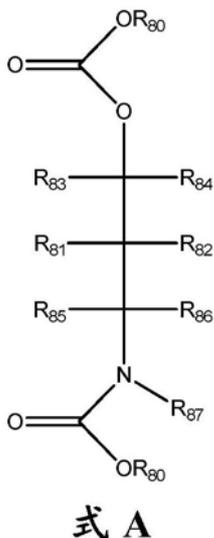
12. 根据权利要求1或2所述的原催化剂,其中 R^{80} 选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-丁基、叔丁基、戊基或己基。

13. 根据权利要求1或2所述的原催化剂,其中 R^{80} 为乙基。

14. 根据权利要求1或2所述的原催化剂,其中所述内部电子给体选自(4-((乙氧羰基)

氧基)戊-2-基)(甲基)氨基甲酸乙酯和(4-((苯氧羰基)氧基)戊-2-基)(甲基)氨基甲酸苯酯。

15. 用于制备根据权利要求1至14中任一项所述的原催化剂的方法,包括使含镁的载体与含卤素的钛化合物和内部电子给体接触,其中所述内部电子给体由式A表示



其中: R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 和 R^{86} 相同或不同且独立地选自氢或直链、支链或环状烷基,其为烷基、烯基、芳基或芳烷基及其一种或多种组合;

R^{87} 为氢或直链、支链或环状烷基,其选自烷基、烯基、芳基、芳烷基或烷氧羰基及其一种或多种组合;

每个 R^{80} 基团独立地为直链、支链或环状烷基,其选自烷基、烯基、芳基或芳烷基及其一种或多种组合;

N为氮原子;O为氧原子;和C为碳原子。

16. 根据权利要求15所述的方法,所述方法包括以下步骤:

i) 使化合物 $R^4_zMgX^{1}_{2-z}$ 与含烷氧基或芳氧基的硅烷化合物接触,以产生第一中间反应产物,即固体 $Mg(OR^1)_xX^{1}_{2-x}$,其中: R^4 与 R^1 相同且为直链、支链或环状烷基,独立地选自烷基、烯基、芳基、芳烷基或烷氧羰基及其一种或多种组合;其中所述烷基可以为被取代的或未取代的,可以包含一个或多个杂原子; X^4 和 X^1 各自独立地选自氟离子(F^-)、氯离子(Cl^-)、溴离子(Br^-)或碘离子(I^-); z 在大于0和小于2范围内,为 $0 < z < 2$;

ii) 任选地使在步骤i)中获得的固体 $Mg(OR^1)_xX^{1}_{2-x}$ 与选自通过活化性电子给体和式 $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ 或 $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$ 的金属烷氧化合物形成的至少一种活化性化合物接触,以获得第二中间产物,其中: M^1 为选自Ti、Zr、Hf、Al或Si的金属; v 为 M^1 的化合价; M^2 为金属Si; v 为 M^2 的化合价; w 小于 v ; x 在大于0和小于2范围内; R^2 和 R^3 各自为直链、支链或环状烷基,独立地选自烷基、烯基、芳基、芳烷基或烷氧羰基及其一种或多种组合;其中所述烷基可以为被取代的或未取代的,可以包含一个或多个杂原子; v 为3或4和 w 小于 v ;和

iii) 使分别在步骤i)或ii)中获得的第一或第二中间反应产物与含卤素的Ti化合物和由式A表示的所述内部电子接触。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中使所述第一中间反应产物与醇和四烷氧基钛在步骤ii)中接触。

18. 根据权利要求15或16所述的方法,其中使用选自苯甲酰胺类和单酯类的活化剂。

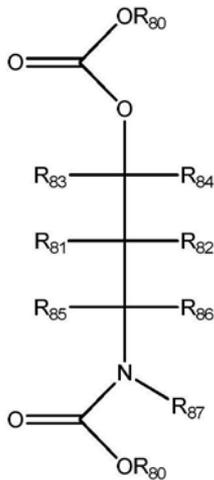
19. 根据权利要求18所述的方法,其中所述活化剂选自乙酸乙酯、乙酸戊酯、乙酸丁酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸异丁酯、苯甲酰胺、甲基苯甲酰胺、二甲基苯甲酰胺、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸正丙酯、苯甲酸异丙酯、苯甲酸正丁酯、苯甲酸2-丁酯和苯甲酸叔丁酯。

20. 聚合催化剂体系,其包括根据权利要求1至14中任一项所述的原催化剂、助催化剂和任选的外部电子给体。

21. 通过使烯烃与根据权利要求20所述的催化剂体系接触制备聚烯烃的方法。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中所述聚烯烃为聚丙烯。

23. 由式A表示的化合物作为原催化剂中内部电子给体用于烯烃的聚合的用途,



式 A

其中: R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 和 R^{86} 相同或不同且独立地选自氢或直链、支链或环状烃基,其为烷基、烯基、芳基或芳烷基及其一种或多种组合;

R^{87} 为氢或直链、支链或环状烃基,其选自烷基、烯基、芳基、芳烷基或烷氧羰基及其一种或多种组合;

每个 R^{80} 基团独立地为直链、支链或环状烃基,其选自烷基、烯基、芳基或芳烷基及其一种或多种组合;

N为氮原子;O为氧原子;和C为碳原子。

用于烯烃的聚合的原催化剂

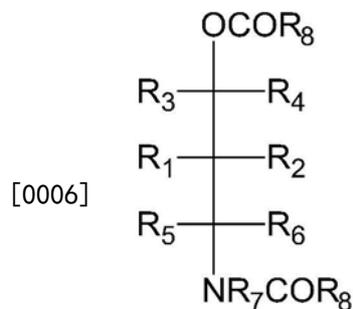
[0001] 本发明涉及用于烯烃的聚合的原催化剂。本发明还涉及用于制备所述原催化剂的方法和经由所述方法获得的原催化剂。此外,本发明涉及包括所述原催化剂、助催化剂和任选的外部电子给体的用于烯烃的聚合的催化剂体系;通过使至少一种烯烃与所述催化剂体系接触制备聚烯烃的方法和通过所述方法可获得的聚烯烃。本发明还涉及所述原催化剂在烯烃的聚合中的用途。此外,本发明涉及通过使用所述原催化剂的聚合获得的聚合物和所述聚合物的成型的制品和所述聚合物的用途。此外,本发明涉及下文描述的式A的化合物。

[0002] 适合于制备聚烯烃的催化剂体系和它们的组分通常是已知的。这样的催化剂的一种类型通常被称为齐格勒纳塔(Ziegler-Natta)催化剂。术语“齐格勒纳塔”在本领域中是已知的并且其典型地是指包括含过渡金属的固体催化剂化合物(典型地也被称为原催化剂);有机金属化合物(典型地也被称为助催化剂)和任选的一种或多种电子给体化合物(例如外部电子给体)的催化剂体系。

[0003] 所述含过渡金属的固体催化剂化合物包括负载在金属或类金属化合物(例如镁化合物或二氧化硅化合物)上的过渡金属卤化物(例如钛卤化物、铬卤化物、钨卤化物、钼卤化物、钒卤化物)。这样的催化剂类型的综述例如由T.Pullukat和R.Hoff在Catal.Rev.-Sci.Eng.41,vol.3and 4,389-438,1999给出。这样的原催化剂的制备例如公开于W096/32427 A1中。

[0004] 工业中存在对用于制备聚合物的不含邻苯二甲酸酯/盐催化剂的持续需求。

[0005] 由本发明人的W02014001257已知以下不含邻苯二甲酸酯/盐的化合物(I)作为内部电子给体以提供酰氨基苯甲酸酯/盐给体的用途,

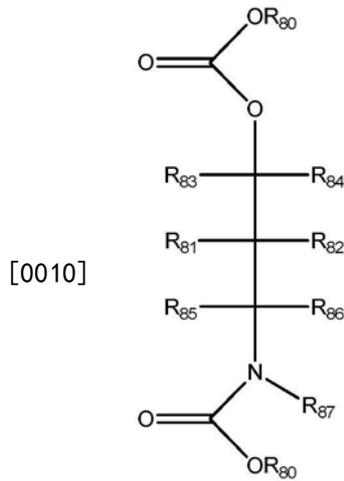


式(I)

[0007] 其中, R_8 为芳族基团。

[0008] 本发明的目的在于提供不含邻苯二甲酸酯/盐的用于烯烃的聚合的原催化剂。本发明的另一目的在于提供原催化剂,其显示出良好的性能,特别是改进的氢气敏感性。

[0009] 本发明的前述目的的至少一个用本发明的第一方面,即用于烯烃的聚合的原催化剂实现,所述原催化剂包括作为内部电子给体的由式(A)表示的化合物,



式 A

[0011] 每个 R^{80} 基团独立地为直链、支链或环状烃基,选自烷基、烯基、芳基、芳烷基或烷基芳基及其一种或多种组合,优选具有1至30个碳原子;

[0012] R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 和 R^{86} 各自独立地选自氢或直链、支链或环状烃基,选自烷基、烯基、芳基、芳烷基或烷基芳基及其一种或多种组合,优选具有1至20个碳原子;

[0013] R^{87} 为氢或直链、支链或环状烃基,选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧羰基或烷基芳基及其一种或多种组合,优选具有1至20个碳原子;

[0014] N为氮原子;O为氧原子;和C为碳原子。

[0015] 式A为所谓的碳酸酯-氨基甲酸酯化合物。

[0016] 在所述第一方面的一个实施方案中, R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 和 R^{86} 独立地选自氢、 C_1 - C_{10} 直链和支链烷基; C_3 - C_{10} 环烷基; C_6 - C_{10} 芳基;和 C_7 - C_{10} 烷芳基和芳烷基。

[0017] 在所述第一方面的另一实施方案中, R^{81} 和 R^{82} 各自为氢原子和 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 和 R^{86} 独立地选自 C_1 - C_{10} 直链和支链烷基; C_3 - C_{10} 环烷基; C_6 - C_{10} 芳基;和 C_7 - C_{10} 烷芳基和芳烷基,优选 C_1 - C_{10} 直链和支链烷基且更优选选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、苯基。

[0018] 在所述第一方面的另一实施方案中,当 R^{83} 与 R^{84} 之一和 R^{85} 与 R^{86} 之一具有至少一个碳原子时,则 R^{83} 与 R^{84} 的另一个和 R^{85} 与 R^{86} 的另一个各自为氢原子。

[0019] 在所述第一方面的另一实施方案中, R^{87} 选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、苯基、苄基、被取代的苄基和卤代苯基。

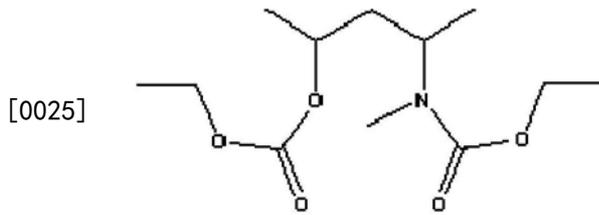
[0020] 在所述第一方面的另一实施方案中, R^{80} 为脂族烃基或芳族烃基。 R^{80} 可以为被取代的或未取代的。

[0021] 在 R^{80} 为脂族烃基的情况下,其可以选自具有1至30个碳原子,优选1至20个碳原子,更优选1至6个碳原子的被取代的和未取代的脂族烃基。

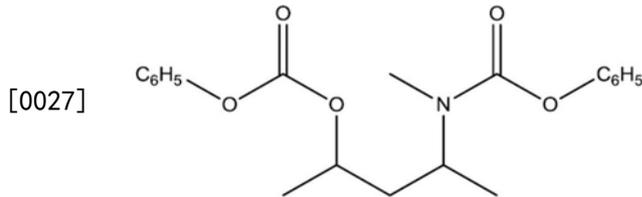
[0022] 更优选地, R^{80} 选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-丁基、叔丁基、戊基或己基。最优选地, R^{80} 为乙基。

[0023] 在 R^{80} 为芳族烃基的情况下,其可以为苯基或被取代的苯基或具有6至20个碳原子的任意其它芳族基团。

[0024] 优选的内部给体的实例为:

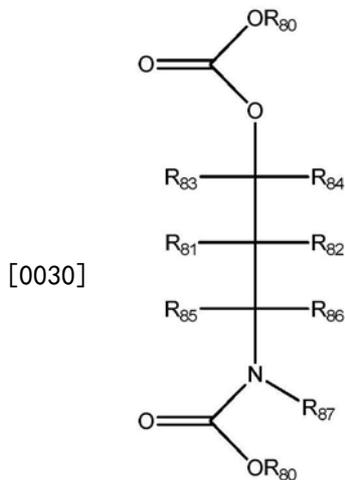


[0026] (4-((乙氧羰基)氧基)戊-2-基)(甲基)氨基甲酸乙酯



[0028] (4-((苯氧羰基)氧基)戊-2-基)(甲基)氨基甲酸苯酯

[0029] 在第二方面中,本发明涉及用于制备根据本发明的原催化剂的方法,包括使含镁的载体与含卤素的钛化合物和内部电子给体接触,其中所述内部电子给体由式A表示,



式 A

[0031] 其中每个 R^{80} 基团独立地为直链、支链或环状烷基,选自烷基、烯基、芳基、芳烷基或烷基芳基及其一种或多种组合,优选具有1至30个碳原子;

[0032] R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 和 R^{86} 各自独立地选自氢或直链、支链或环状烷基,选自烷基、烯基、芳基、芳烷基或烷基芳基及其一种或多种组合,优选具有1至20个碳原子;

[0033] R^{87} 为氢或直链、支链或环状烷基,选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧羰基或烷基芳基及其一种或多种组合,优选具有1至20个碳原子; N 为氮原子; O 为氧原子;和 C 为碳原子。

[0034] 优选地, R^{87} 为氢或直链、支链或环状烷基,选自烷基、烯基、芳基、芳烷基或烷基芳基及其一种或多种组合,优选具有1至20个碳原子。

[0035] 在所述第二方面的实施方案中,所述方法包括以下步骤:

[0036] i) 使化合物 $R^4_zMgX^{4-2-z}$ 与含烷氧基或芳氧基的硅烷化合物接触,以产生第一中间反应产物,即固体 $Mg(OR^1)_xX^{1-2-x}$,其中: R^4 与 R^1 相同,为直链、支链或环状烷基,其独立地选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧羰基或烷基芳基及其一种或多种组合;其中所述烷基可以为被取代的或未取代的,可以包含一个或多个杂原子且优选具有1至20个碳原子; X^4 和 X^1 各自独立地选自氟离子(F^-)、氯离子(Cl^-)、溴离子(Br^-)或碘离子(I^-),优选氯离子; z 在大于0和

小于2范围内,即 $0 < z < 2$;

[0037] ii) 任选地使在步骤ii)中获得的固体 $Mg(OR^1)_xX^{1-2-x}$ 与选自通过活化性电子给体和式 $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ 或 $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$ 的金属烷氧化合物形成的至少一种活化性化合物接触,以获得第二中间产物;其中: M^1 为选自Ti、Zr、Hf、Al或Si的金属; v 为 M^1 的化合价; M^2 为金属Si; v 为 M^2 的化合价; R^2 和 R^3 各自为直链、支链或环状烷基,独立地选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧羰基或烷基芳基及其一种或多种组合;其中所述烷基可以为被取代的或未取代的,可以包含一个或多个杂原子并且优选具有1至20个碳原子; v 为3或4;和 w 小于 v ;和

[0038] iii) 使分别在步骤i)或ii)中获得的第一或第二中间反应产物与含卤素的Ti化合物和由式A表示的所述内部电子接触。

[0039] 换言之,方法包括以下步骤:i)使化合物 $R^4_zMgX^{4-2-z}$ 与含烷氧基或芳氧基的硅烷化合物接触,以产生第一中间反应产物,其中 R^4 为包含1至20个碳原子的芳族、脂族或环脂族基团, X^4 为卤离子和 z 在大于0和小于2范围内;ii)使固体 $Mg(OR^1)_xX^{2-x}$ 与选自通过电子给体和式 $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ 和 $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$ 的化合物形成的至少一种活化性化合物接触,其中M为Ti、Zr、Hf、Al或Si,其中 M^2 为Si, R^2 和 R^3 的每一个独立地表示烷基、烯基或芳基, v 为M的化合价, v 为3或4和 w 小于 v ;和iii)使第二中间反应产物与含卤素的Ti化合物,由式A表示的内部电子给体接触,其中 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 和 R^{86} 相同或不同且独立地选自氢、直链、支链和环状烷基和被取代的和未取代的芳族烷基,其具有1至20个碳原子; R^{87} 为氢或直链、支链或环状烷基,选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧羰基或烷基芳基及其一种或多种组合,优选具有1至20个碳原子;每个 R^{80} 基团独立地为直链、支链或环状烷基,其选自烷基、烯基、芳基、芳烷基或烷基芳基及其一种或多种组合,优选具有1至30个碳原子; N 为氮原子;和 O 为氧原子;优选其中使所述第一中间反应产物与醇和四烷氧基钛在步骤ii)中接触。

[0040] 在所述第二方面的另一实施方案中,在步骤ii)期间作为活化性化合物,将醇用作活化性电子给体并将四烷氧基钛用作金属烷氧化合物。

[0041] 在另一实施方案中,使用活化剂,优选在步骤iii)中使用。

[0042] 在另一实施方案中,所述活化剂选自苯甲酰胺类、苯甲酸烷基酯类和单酯类。

[0043] 在另一实施方案中,所述活化剂选自乙酸乙酯、乙酸戊酯、乙酸丁酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸异丁酯、苯甲酰胺、甲基苯甲酰胺、二甲基苯甲酰胺、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸正丙酯、苯甲酸异丙酯、苯甲酸正丁酯、苯甲酸2-丁酯和苯甲酸叔丁酯。

[0044] 在优选的实施方案中,将乙酸乙酯用作活化剂。

[0045] 在优选的实施方案中,所述原催化剂包括作为内部电子给体的由式(A)表示的化合物和作为活化剂的乙酸乙酯。

[0046] 在优选的实施方案中,所述原催化剂包括作为内部电子给体的由式(A)表示的化合物和作为活化剂的苯甲酸乙酯。

[0047] 在优选的实施方案中,所述原催化剂包括作为内部电子给体的由式(A)表示的化合物且所述原催化剂使用丁基Grignard,优选 $n\text{-BuMgCl}$ 作为步骤i)中的Grignard化合物制备。

[0048] 在优选的实施方案中,所述原催化剂包括作为内部电子给体的由式(A)表示的化合物且所述原催化剂使用苯基Grignard,优选 PhMgCl 作为步骤i)中的Grignard化合物制

备。

[0049] 在优选的实施方案中,所述原催化剂包括作为内部电子给体的由式(A)表示的化合物和作为可以用于步骤iii)中的活化剂的乙酸乙酯,且所述原催化剂使用丁基Grignard,优选n-BuMgCl作为步骤i)中的Grignard化合物制备。

[0050] 在优选的实施方案中,所述原催化剂包括作为内部电子给体的由式(A)表示的化合物和作为可以用于步骤iii)中的活化剂的乙酸乙酯,且所述原催化剂使用苯基Grignard,优选PhMgCl作为步骤i)中的Grignard化合物制备。

[0051] 在优选的实施方案中,所述原催化剂包括作为内部电子给体的由式(A)表示的化合物和作为可以用于步骤iii)中的活化剂的苯甲酸乙酯,且所述原催化剂使用丁基Grignard,优选n-BuMgCl作为步骤i)中的Grignard化合物制备。

[0052] 在优选的实施方案中,所述原催化剂包括作为内部电子给体的由式(A)表示的化合物和作为可以用于步骤iii)中的活化剂的苯甲酸乙酯,且所述原催化剂使用苯基Grignard,优选PhMgCl作为步骤i)中的Grignard化合物制备。

[0053] 在优选的实施方案中,所述原催化剂已通过使用第13族金属或过渡金属改性剂改性,并且此外包括作为内部电子给体的由式(A)表示的化合物和作为活化剂的乙酸乙酯。

[0054] 在优选的实施方案中,所述原催化剂已通过使用第13族金属或过渡金属改性剂改性,并且此外包括作为内部电子给体的由式(A)表示的化合物和作为活化剂的苯甲酸乙酯。

[0055] 在优选的实施方案中,所述原催化剂已通过使用第13族金属或过渡金属改性剂改性,并且此外包括作为内部电子给体的由式(A)表示的化合物且所述原催化剂使用丁基Grignard,优选n-BuMgCl作为步骤i)中的Grignard化合物制备。

[0056] 在优选的实施方案中,所述原催化剂已通过使用第13族金属或过渡金属改性剂改性,并且此外包括作为内部电子给体的由式(A)表示的化合物且所述原催化剂使用苯基Grignard,优选PhMgCl作为步骤i)中的Grignard化合物制备。

[0057] 在优选的实施方案中,所述原催化剂已通过使用第13族金属或过渡金属改性剂改性,并且此外包括作为内部电子给体的由式(A)表示的化合物和作为可以用于步骤iii)中的活化剂的乙酸乙酯,且所述原催化剂使用丁基Grignard,优选n-BuMgCl作为步骤i)中的Grignard化合物制备。

[0058] 在优选的实施方案中,所述原催化剂已通过使用第13族金属或过渡金属改性剂改性,并且此外包括作为内部电子给体的由式(A)表示的化合物和作为可以用于步骤iii)中的活化剂的乙酸乙酯,且所述原催化剂使用苯基Grignard,优选PhMgCl作为步骤i)中的Grignard化合物制备。

[0059] 在优选的实施方案中,所述原催化剂已通过使用第13族金属或过渡金属改性剂改性,并且此外包括作为内部电子给体的由式(A)表示的化合物和作为可以用于步骤iii)中的活化剂的苯甲酸乙酯,且所述原催化剂使用丁基Grignard,优选n-BuMgCl作为步骤i)中的Grignard化合物制备。

[0060] 在优选的实施方案中,所述原催化剂已通过使用第13族金属或过渡金属改性剂改性,并且此外包括作为内部电子给体的由式(A)表示的化合物和作为可以用于步骤iii)中的活化剂的苯甲酸乙酯,且所述原催化剂使用苯基Grignard,优选PhMgCl作为步骤i)中的Grignard化合物制备。

[0061] 在另一方面,将丁基Grignard (优选BuMgCl) 用于制备原催化剂组合物。优选地,在制备原催化剂期间添加活化剂,更优选乙酸乙酯。

[0062] 在另一方面,本发明涉及聚合催化剂体系,其包括根据本发明的原催化剂、助催化剂和任选的外部电子给体。

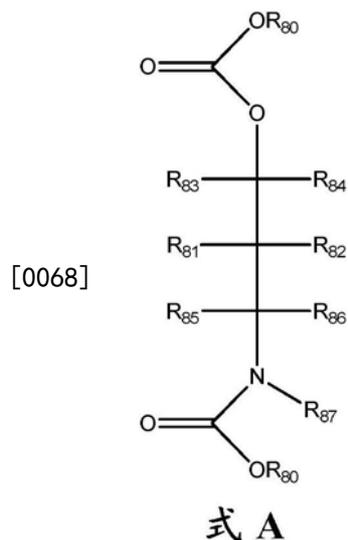
[0063] 在另一方面,本发明涉及通过使至少一种烯烃与根据本发明的催化剂体系接触而制备烯烃,优选聚丙烯的方法。

[0064] 在该方面的实施方案中,将丙烯用作所述烯烃以获得聚丙烯。

[0065] 在另一方面,本发明涉及通过根据本发明的制备聚烯烃的方法可获得的聚烯烃,优选聚丙烯。

[0066] 在另一方面,本发明涉及成型的制品,其包括根据本发明的上述方面的聚烯烃,优选聚丙烯。

[0067] 在另一方面,本发明涉及由式A表示的化合物作为原催化剂中内部电子给体用于聚合至少一种烯烃的用途,



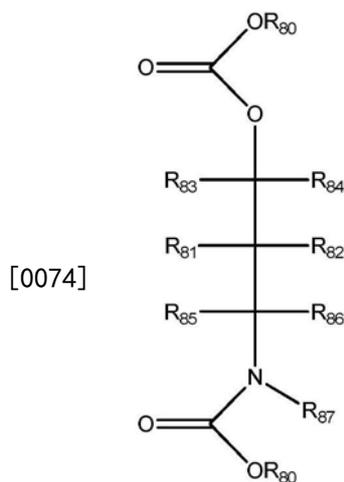
[0069] 其中,每个 R^{80} 基团独立地为直链、支链或环状烷基,优选具有1至30个碳原子;

[0070] R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 和 R^{86} 各自独立地选自氢或直链、支链或环状烷基,其选自烷基、烯基、芳基、芳烷基或烷基芳基及其一种或多种组合,优选具有1至20个碳原子;

[0071] R^{87} 为氢或直链、支链或环状烷基,其选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧羰基或烷基芳基及其一种或多种组合,优选具有1至20个碳原子;

[0072] N为氮原子;O为氧原子;和C为碳原子。

[0073] 在另一方面,本发明涉及根据式A的化合物:



式 A

[0075] 其中每个 R^{80} 基团独立地为直链、支链或环状烃基,优选具有1至30个碳原子;

[0076] R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 和 R^{86} 各自独立地选自氢或直链、支链或环状烃基,其选自烷基、烯基、芳基、芳烷基或烷基芳基及其一种或多种组合,优选具有1至20个碳原子;

[0077] R^{87} 为氢或直链、支链或环状烃基,其选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧羰基或烷基芳基及其一种或多种组合,优选具有1至20个碳原子;

[0078] N为氮原子;O为氧原子;和C为碳原子。

[0079] 这些方面和实施方案将在下文中更详细地描述。

[0080] 将以下定义用于本说明书和权利要求书,以定义所陈述的主题。以下未引用的其它术语意在具有本领域中通常接受的含义。

[0081] 对于本发明的所有方面,观察到以下情形:

[0082] 本说明书中所使用的“齐格勒纳塔催化剂”意指:含过渡金属的固体催化剂化合物,其包括负载在金属或类金属化合物(例如镁化合物或二氧化硅化合物)上的选自钛卤化物、铬卤化物、钨卤化物、钼卤化物和钒卤化物的过渡金属卤化物。

[0083] 本说明书中所使用的“齐格勒纳塔催化物质”或“催化物质”意指:含过渡金属的物质,其包括选自钛卤化物、铬卤化物、钨卤化物、钼卤化物和钒卤化物的过渡金属卤化物。

[0084] 本说明书中所使用的“内部给体”或“内部电子给体”或“ID”意指:包含一个或多个氧(O)和/或氮(N)原子的给电子化合物。在固体原催化剂的制备中将该ID用作反应物。在现有技术中通常将内部给体描述来用于制备用于烯烃聚合的经固体负载的齐格勒纳塔催化剂体系;即通过使含镁的载体与含卤素的Ti化合物和内部给体接触。

[0085] 本说明书中所使用的“外部给体”或“外部电子给体”或“ED”意指:用作烯烃的聚合中的反应物的给电子化合物。ED是独立于原催化剂添加的化合物。其并非在原催化剂形成期间添加。其包含至少一个能够将至少一对电子供给金属原子的官能团。ED可以影响催化剂性质,其非限制性实例为影响催化剂体系在具有3个或多个碳原子的烯烃的聚合中的立体选择性、氢气敏感性、乙烯敏感性、共聚单体引入的无规性和催化剂生产率。

[0086] 本说明书中所使用的“活化剂”意指:包含一个或多个氧(O)和/或氮(N)原子的给电子化合物,其在合成原催化剂期间在添加内部给体之前或同时使用。

[0087] 本说明书中所使用的“活化性化合物”意指:在固体载体与催化物质接触之前用于

活化固体载体的化合物。

[0088] 本说明书中所使用的“改性剂”或“第13族金属或过渡金属改性剂”意指：包括选自IUPAC元素周期表的第13族的金属和过渡金属的金属改性剂。当在说明书中使用术语“金属改性剂”或“金属基改性剂”时，意指第13族金属或过渡金属改性剂。

[0089] 本说明书中所使用的“原催化剂”和“催化剂组分”具有相同含义：通常包括固体载体、含过渡金属的催化物质和任选的一种或多种内部给体的催化剂组合物的组分。

[0090] 本说明书中所使用的“卤根”或“卤离子”或“卤素”或“卤原子”意指：选自氟离子(F⁻)、氯离子(Cl⁻)、溴离子(Br⁻)或碘离子(I⁻)的离子。

[0091] 本说明书中所使用的“杂原子”意指：不是碳或氢的原子。然而，如本文中所使用，除非另有指明(如下文)，当使用“一个或多个杂原子”时意指以下的一个或多个：F、Cl、Br、I、N、O、P、B、S或Si。因此，杂原子也包括卤离子。

[0092] 本说明书中所使用的“选自IUPAC元素周期表第13、14、15、16或17族的杂原子”意指：选自以下的杂原子：B、Al、Ga、In、Tl[第13族]，Si、Ge、Sn、Pb[第14族]，N、P、As、Sb、Bi[第15族]，O、S、Se、Te、Po[第16族]，F、Cl、Br、I、At[第17族]。更优选地，“选自IUPAC元素周期表第13、14、15、16或17族的杂原子”包括N、O、P、B、S或Si。

[0093] 本说明书中所使用的“烷基”意指：为包含氢和碳原子的取代基，或直链、支链或环状饱和的或不饱和的脂族基团，如烷基、烯基、二烯基和炔基；脂环族基团如环烷基、环二烯基、环烯基；芳族基团如单环或多环芳族基团以及其组合如烷芳基和芳烷基。

[0094] 本说明书中所使用的“被取代的烷基”意指：为被一个或多个非烷基取代基取代的烷基。非烷基取代基的非限制性实例为杂原子。实例是烷氧羰基(也就是羧酸酯)基团。当在本说明书中使用“烷基”时，除非另有指明，其也可以为“被取代的烷基”。

[0095] 本说明书中所使用的“烷基”意指：仅具有单键的由碳和氢原子组成的官能团或侧链的烷基基团。烷基可以为直链或支链的并且可以为未取代的或被取代的。

[0096] 本说明书中所使用的“芳基”意指：衍生自芳环的官能团或侧链的芳基基团。芳基可以为未取代的或被直链或支链烷基取代。芳基也包括烷芳基，其中芳环上的一个或多个氢原子已被烷基替代。

[0097] 本说明书中所使用的“芳烷基”意指：为烷基基团的芳基烷基，其中一个或多个氢原子已被芳基替代。

[0098] 本说明书中所使用的“烷氧阴离子”或“烷氧基”意指：由烷基醇获得的官能团或侧链。其由键合至带负电的氧原子的烷基组成。

[0099] 本说明书中所使用的“芳氧阴离子”或“芳氧基”或“苯氧阴离子”意指：由芳醇获得的官能团或侧链。其由键合至带负电的氧原子的芳基组成。

[0100] 本说明书中所使用的“Grignard试剂”或“Grignard化合物”意指：式R⁴_zMgX^{4-2-z}(R⁴、z和X⁴如下文所定义)的化合物或化合物的混合物或其可以为具有多个Mg簇的络合物，例如R₄Mg₃Cl₂。

[0101] 本说明书中所使用的“聚合物”意指：包括重复结构单元的化合物，其中所述结构单元为单体。

[0102] 本说明书中所使用的“烯烃(olefin)”意指：烯烃(alkene)。

[0103] 本说明书中所使用的“基于烯烃的聚合物”或“聚烯烃”意指：一种或多种烯烃的聚

合物。

[0104] 本说明书中所使用的“基于丙烯的聚合物”意指：丙烯和任选的共聚单体的聚合物。

[0105] 本说明书中所使用的“聚丙烯”意指：丙烯的聚合物。

[0106] 本说明书中所使用的“共聚物”意指：由两种或多种不同的单体制备的聚合物。

[0107] 本说明书中所使用的“单体”意指：可以经历聚合的化合物。

[0108] 本说明书中所使用的“热塑性”意指：能够在加热时软化或熔化并且在冷却时再次硬化。

[0109] 本说明书中所使用的“聚合物组合物”意指：两种或多种聚合物的混合物或一种或多种聚合物与一种或多种添加剂的混合物。

[0110] 本说明书中所使用的“MWD”或“分子量分布”意指：与“PDI”或“多分散性指数”相同。其为重均分子量 (M_w) 比数均分子量 (M_n) 的比例, 也就是 M_w/M_n , 并且被用作聚合物的分子量分布的宽度的量度。 M_w 和 M_n 通过GPC使用以下测定: i) Waters 150°C凝胶渗透色谱组合Viscotek 100差示粘度计; 在140°C使用1,2,4-三氯苯作为溶剂运行色谱; 将折射率检测器用于收集分子量的信号; 或ii) Polymer Laboratories PL-GPC220组合Polymer Laboratories PL BV-400粘度计, 和折射率检测器和Polymer Char IR5红外检测; 在150°C使用1,2,4-三氯苯作为溶剂运行色谱; 将折射率检测器用于收集分子量的信号。两种方法的值是相同的, 因为它们二者使用相对标样的校准。

[0111] 本说明书中所使用的“XS”或“二甲苯可溶性级分”或“CXS”或“冷可溶性二甲苯级分”意指：根据ASTM D 5492-10测量的在分离的聚合物中的可溶性二甲苯的重量百分比(重量%)。

[0112] 本说明书中所使用的“聚合条件”意指：适合于促进原催化剂与烯烃之间的聚合以形成期望的聚合物的在聚合反应器之内的温度和压力参数。这些条件取决于所使用的聚合类型。

[0113] 本说明书中所使用的“生产率”或“产率”意指：除非另有指明, 相对于每小时在聚合反应器中每克消耗的原催化剂所产生的聚合物的千克量。

[0114] 本说明书中所使用的“APP重量%”或“无规聚丙烯的重量百分比”意指：保留在溶剂中的在淤浆聚合中获得的聚丙烯的级分。可以通过提取100ml从淤浆聚合之后的聚丙烯粉末(“x”, 以克计) 分离期间获得的滤出物(“y”, 以毫升计) 测定APP。将溶剂在蒸汽浴上, 然后在真空下于60°C干燥。这产生APP(“z”, 以克计)。APP的总量(“q”以克计) 为 $(y/100) * z$ 。APP的重量百分比为 $(q/(q+x)) * 100\%$ 。

[0115] 本说明书中所使用的“MFR”或“熔体流动速率”在230°C的温度用2.16kg负荷测量并且根据ISO 1133:2005测量。

[0116] 除非另有指明, 当指出任意R基团为“独立地选自”时, 这意指当若干相同的R存在于分子中时, 它们可以具有相同含义或它们可以不具有相同的含义。例如, 对于化合物 R_2M , 其中R独立地选自乙基或甲基, 则两个R基团均可以为乙基, 两个R基团均可以为甲基, 或一个R基团可以为乙基且另一个R基团可以为甲基。

[0117] 下文更详细地描述本发明。除非另有指明, 关于本发明的一个方面所描述的所有实施方案也可适用于本发明的其它方面。

[0118] 已令人惊讶地发现,包括作为内部电子给体的式A的化合物的原催化剂显示出对立体化学的良好控制并且显示出良好的氢气敏感性。

[0119] 具有中值分子量分布的聚烯烃在本文中为可以具有在5.0和6.5之间,例如在5.5和6.0之间的 M_w/M_n 的聚烯烃。

[0120] 高等规度指示在获得的产物中的少量的无定形无规聚合物,例如聚合物总量的低于3重量%,低于2重量%或甚至低于1重量%。

[0121] 采用根据本发明的原催化剂获得的聚烯烃的二甲苯可溶物含量为中等至低,例如低于12重量%或低于10重量%,低于8重量%和/或低于4重量%。

[0122] 本发明中用于测定分子量分布、无规聚合物的量、二甲苯可溶物含量和熔体流动范围的方法描述于本发明的实验部分。

[0123] 本发明的另一有利之处在于,形成相当低的量的蜡,即在聚合反应期间的低分子量聚合物,这导致减少或没有在聚合反应器的内壁上和反应器内的“粘着”。此外,根据本发明的原催化剂可以为不含邻苯二甲酸酯的并且因此允许获得显示对人类健康没有有害影响并且因此可以用于例如食品和医药工业的无毒的聚烯烃。

[0124] 优选地,根据本发明的原催化剂包括具有式A的化合物作为齐格勒纳塔催化剂组合物中的仅有的内部电子给体。

[0125] 在下文公开内部给体的实施方案。

[0126] 在一个实施方案中, R^{80} 为脂族基团,选自被取代的或未取代的烷基。所述烷基可以包含一个或多个杂原子。优选地,所述烷基具有1至20个碳原子,优选1-6个碳原子。应注意的是,两个 R^{80} 基团可以相同但也可以不同。 R^{80} 可以与 R^{81} - R^{87} 的任一个相同或不同。

[0127] 更优选地, R^{80} 选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、2-丁基、叔丁基、戊基或己基,更优选乙基。

[0128] R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 和 R^{86} 各自独立地选自氢或烃基,其选自烷基、烯基、芳基、芳烷基或烷基芳基及其一种或多种组合。所述烃基可以为直链、支链或环状的。所述烃基可以为被取代的或未取代的。所述烃基可以包含一个或多个杂原子。优选地,所述烃基具有1至20个碳原子。

[0129] 更优选地, R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 和 R^{86} 独立地选自氢、 C_1 - C_{10} 直链和支链烷基; C_3 - C_{10} 环烷基; C_6 - C_{10} 芳基;和 C_7 - C_{10} 烷芳基和芳烷基。

[0130] 甚至更优选地, R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 和 R^{86} 独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、苯基、三氟甲基和卤代苯基。

[0131] 最优选地, R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 和 R^{86} 各自为氢、甲基、乙基、丙基、叔丁基、苯基或三氟甲基。

[0132] 优选地, R^{81} 和 R^{82} 各自为氢原子。

[0133] 更优选地, R^{81} 和 R^{82} 各自为氢原子且 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 和 R^{86} 的每一个选自氢、 C_1 - C_{10} 直链和支链烷基; C_3 - C_{10} 环烷基; C_6 - C_{10} 芳基和 C_7 - C_{10} 烷芳基和芳烷基。

[0134] 优选地, R^{83} 与 R^{84} 的至少一个和 R^{85} 与 R^{86} 的至少一个为烃基。

[0135] 更优选地,当 R^{83} 与 R^{84} 的至少一个和 R^{85} 与 R^{86} 之一为具有至少一个碳原子的烃基时,则 R_3 与 R_4 的另一个和 R^{85} 与 R^{86} 的另一个各自为氢原子。 R^{84} 和 R^{86} 可以选自 C_1 - C_{10} 烷基,如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、苯基、三氟甲基和卤代苯基;且最优选甲基。

[0136] 最优选地,当 R^{83} 与 R^{84} 之一和 R^{85} 与 R^{86} 之一为具有至少一个碳原子的烃基(优选甲基)时,则 R^{83} 与 R^{84} 的另一个和 R^{85} 与 R^{86} 的另一个各自为氢原子,且 R^{81} 和 R^{82} 各自为氢原子。例如, $R^{81}=R^{82}=R^{83}=R^{85}=H$ 且 $R^{84}=R^{86}$ =甲基。

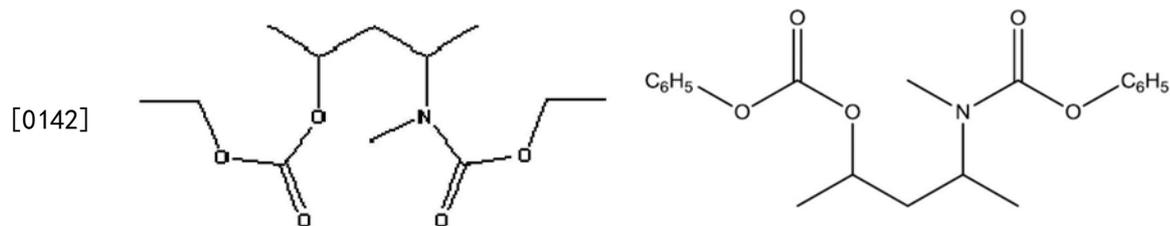
[0137] R^{87} 为氢或烃基,其选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧羰基或烷基芳基及其一种或多种组合。所述烃基可以为直链、支链或环状的。所述烃基可以为被取代的或未取代的。所述烃基可以包含一个或多个杂原子。优选地,所述烃基具有1至20个碳原子,更优选1至10个碳原子。 R^{87} 可以与 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 和 R^{86} 中的任一个相同或不同,条件是 R^{87} 不是氢原子。

[0138] 更优选地, R^{87} 选自 C_1 - C_{10} 直链和支链烷基; C_3 - C_{10} 环烷基; C_6 - C_{10} 芳基;和 C_7 - C_{10} 烷芳基和芳烷基。

[0139] 甚至更优选地, R^{87} 选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、苯基、苄基和被取代的苄基和卤代苯基。

[0140] 最优选地, R^{87} 为甲基、乙基、丙基、异丙基、苄基或苯基;且甚至最优选地, R^{87} 为甲基、乙基或丙基。

[0141] 不限于此,式A化合物的具体实例为以下所示的结构



[0143] 根据式A的化合物可以通过本领域已知的任意方法制得。在该方面,参见J.Chem.Soc.Perkin trans.I 1994,537-543和参见Org.Synth.1967,47,44。这些文献公开了步骤a)使被取代的2,4-二酮与被取代的胺在溶剂存在下接触,以产生 β -烯氨基酮;之后是步骤b)使 β -烯氨基酮与还原剂在溶剂存在下接触,以产生 γ -氨基醇。被取代的2,4-二酮和被取代的胺可以在步骤a)以0.5至2.0摩尔,优选1.0至1.2摩尔的量施加。步骤a)和b)中的溶剂可以以5至15体积的量添加,基于二酮的总量计,优选3至6体积。步骤b)中的 β -烯氨基酮比二酮的摩尔比可以为0.5至6,优选1至3。步骤b)中的还原剂比 β -烯氨基酮摩尔比可以为3至8,优选4至6;所述还原剂可以选自金属钠、乙酸中的 $NaBH_4$ 、Ni-Al合金。优选地,所述还原剂为金属钠,因为其为便宜的试剂。

[0144] 可以用于制备化合物A的 γ -氨基醇可以如文献中所描述合成并在本文中提及或该化合物可以直接通过商业途径购买并且用作反应中的起始化合物,以获得由式A表示的化合物。尤其是,可以使所述 γ -氨基醇与被取代的或未取代的氯甲酸烷基酯在碱存在下反应,以获得由式A表示的化合物(本文中也称为步骤c),而不管所述 γ -氨基醇是如文献中所描述合成的还是商业途径购买的)。被取代的或未取代的氯甲酸烷基酯与所述 γ -氨基醇之间的摩尔比可以在2至4,优选2至3的范围。所述碱可以为能够使所述 γ -氨基醇脱质子的任意碱性化合物。所述可以具有至少5;或至少10或优选5至40的 pK_a ,其中 pK_a 为以酸离解常数 k_a 的负对数而对本领域技术人员已知的常数。优选地,所述碱为吡啶;三烷基胺,例如三乙胺;或金属氢氧化物,例如 $NaOH$ 、 KOH 。优选地,所述碱为吡啶。所述碱与所述 γ -氨基醇之间的摩尔比可以在3至10,优选4至6的范围。

[0145] 用于步骤a)、b)和c)的任一个的溶剂可以选自任意有机溶剂,如甲苯、二氯甲烷、

2-丙醇、环己烷或任意有机溶剂的混合物。优选地,将甲苯用于步骤a)、b)和c)的任一个。更优选地,将甲苯与2-丙醇的混合物用于步骤b)。步骤c)中的溶剂可以以3至15体积,优选5至10体积的量添加,基于所述 γ -氨基醇计。

[0146] 步骤a)、b)和c)的任一个中的反应混合物可以通过使用任意类型的常规搅拌器搅拌大于约1小时,优选大于约3小时,且最优选大于约10小时,但少于约24小时。步骤a)和b)的任一个的反应温度可以为室温,即约15至约30°C,优选约20至约25°C。步骤c)中的反应温度可以在0至10°C,优选5至10°C的范围。可以将步骤a)、b)和c)的任一个的反应混合物回流大于约10小时,优选大于约20小时,但小于约40小时或直到完成反应(可以通过气相色谱法,GC测量反应完成)。然后可以使步骤a)和b)的反应混合物冷却至室温,即在约15至约30°C,优选约20至约25°C的温度。可以在步骤a)、b)和c)的任一个中通过本领域已知的任何方法,如蒸发、洗涤除去溶剂和任意过量的组分。可以通过本领域已知的任意方法,如通过经金属盐(例如硫酸钠)提取,将在步骤b)和c)的任一个中获得的产物与反应混合物分离。

[0147] 式A的内部给体相对于镁的摩尔比可以为0.02至0.5。优选地,该摩尔比为0.05至0.2。

[0148] 用于制备根据本发明的原催化剂的方法包括使含镁的载体与含卤素的钛化合物和内部给体接触,其中内部电子给体为由式A表示的化合物。

[0149] 本发明涉及齐格勒纳塔型催化剂。齐格勒纳塔型原催化剂通常包括固体载体、含过渡金属的催化物质和内部给体。本发明此外涉及包括齐格勒纳塔型原催化剂、助催化剂和任选的外部电子给体的催化剂体系。

[0150] 含过渡金属的固体催化剂化合物包括负载在金属或类金属化合物(例如镁化合物或二氧化硅化合物)上的过渡金属卤化物(例如钛卤化物、铬卤化物、钪卤化物、锆卤化物、钒卤化物)。

[0151] 下文公开了若干类型的齐格勒纳塔催化剂的具体实例。

[0152] 优选地,本发明涉及所谓的TiNo催化剂。其为任选包括内部给体的镁基负载的钛卤化物催化剂。

[0153] 用于根据本发明的方法中的含镁的载体和含卤素的钛化合物在本领域中已知作为齐格勒纳塔催化剂组合物的典型组分。可以将本领域已知的任意所述齐格勒纳塔催化物质用于根据本发明的方法。例如,用不同的含镁的载体-前体(如镁卤化物、烷基镁和芳基镁以及烷氧基镁和芳氧基镁化合物)合成这样的钛-镁基催化剂组合物用于聚烯烃生产,特别是聚丙烯生产描述于例如US4978648、W096/32427A1、W001/23441A1、EP1283222A1、EP1222214B1;US5077357;US5556820;US4414132;US5106806和US5077357中,但是本方法并不限于这些文献中的公开。

[0154] Borealis Technology的EP1273595公开了用于生产呈具有预定尺寸范围的颗粒形式的烯烃聚合原催化剂的方法,所述方法包括:通过使第IIa族金属的化合物与电子给体或其前体在有机液体反应介质中反应制备所述金属和所述电子给体的络合物的溶液;使所述络合物在溶液中与至少一种过渡金属的化合物反应,以产生乳液,所述乳液的分散相包含大于50mol%的在所述络合物中的第IIa族金属;通过在乳化稳定剂存在下搅拌将所述分散相的颗粒保持在10至200 μ m的平均尺寸范围以内并使所述颗粒固化;并且回收、洗涤和干燥所述颗粒以获得所述原催化剂。

[0155] Dow的EP0019330公开了齐格勒纳塔型催化剂组合物。所述烯烃聚合催化剂组合物包括:a)有机铝化合物与电子给体的反应产物,和b)已通过在卤代烃存在下用四价钛的卤化物卤化具有式 MgR^1R^2 的镁化合物并使经卤化的产物与四价钛化合物接触获得的固体组分,其中 R^1 为烷基、芳基、烷氧阴离子或芳氧阴离子和 R^2 为烷基、芳基、烷氧阴离子或芳氧阴离子或卤素。

[0156] 可以使用根据式A的内部电子给体通过任意本领域已知的方法制备所述原催化剂。

[0157] 也可以如W096/32426A中公开那样制备所述原催化剂;该文献公开了使用包括原催化剂的催化剂聚合丙烯的方法,所述原催化剂通过这样的方法获得:其中将具有有式 $Mg(OAlk)_xCl_y$ 的化合物与四烷氧基钛和/或醇在惰性分散剂存在下接触以产生中间反应产物,其中 x 大于0且小于2, y 等于 $2-x$ 且每个Alk独立地表示烷基,和其中使所述中间反应产物与四氯化钛在内部给体(其为邻苯二甲酸二正丁酯)存在下接触。

[0158] 优选地,根据本发明的催化剂体系中的齐格勒纳塔型原催化剂通过W0 2007/134851 A1中所描述的方法获得。在实施例I中更详细地公开了所述方法。将包括所有子实施例(IA-IE)的实施例I引入本说明书。第3页第29行至第14页第29行公开了关于不同的实施方案的更多细节。将这些实施方案通过引用并入本说明书。

[0159] 在说明书的以下部分将讨论用于制备根据本发明的原催化剂的方法的不同步骤和时期。

[0160] 用于制备根据本发明的原催化剂的方法包括以下时期:

[0161] 时期A):制备用于原催化剂的固体载体;

[0162] 时期B):任选地使用一种或多种活化性化合物活化在时期A)中获得的所述固体载体,以获得经活化的固体载体;

[0163] 时期C):使在时期A)中获得的所述固体载体或在时期B)中获得的所述经活化的固体载体与催化物质接触,其中时期C)包括以下之一:

[0164] o使在时期A)中获得的所述固体载体或在时期B)中获得的所述经活化的固体载体与催化物质和一种或多种内部给体接触,以获得所述原催化剂;或

[0165] o使在时期A)中获得的所述固体载体或在时期B)中获得的所述经活化的固体载体与催化物质和一种或多种内部给体接触,以获得中间产物;或

[0166] o使在时期A)中获得的所述固体载体或在时期B)中获得的所述经活化的固体载体与催化物质和活化剂接触,以获得中间产物;

[0167] 任选的时期D):将在时期C)中获得的所述中间产物改性,其中时期D)包括以下之一:

[0168] o在时期C)期间使用内部给体的情况下,将在时期C)中获得的所述中间产物用第13族金属或过渡金属改性剂改性,从而获得原催化剂;

[0169] o在时期C)期间使用内部给体的情况下,将在时期C)中获得的所述中间产物用第13族金属或过渡金属改性剂和内部给体改性,从而获得原催化剂。

[0170] 可以将由此制备的原催化剂用于使用外部给体和助催化剂的烯烃的聚合。

[0171] 因此要注意的是,根据本发明的方法由于使用不同的内部给体而不同于现有技术的方法。

- [0172] 在下文更详细地描述用于制备根据本发明(和现有技术)的原催化剂的各个步骤。
- [0173] 时期A:制备用于催化剂的固体载体。
- [0174] 在本发明的方法中优选使用含镁的载体。所述含镁的载体在本领域被称为齐格勒纳塔原催化剂的典型组分。制备用于催化剂的固体载体的该步骤与现有技术方法中相同。以下描述解释了制备镁基载体的方法。可以使用其它载体。
- [0175] 用于聚烯烃生产,特别是聚丙烯生产的含镁的载体如镁卤化物、烷基镁和芳基镁以及镁烷氧化物和镁芳氧化物的合成描述于例如US4978648、W096/32427A1、W001/23441A1、EP1283222A1、EP122214B1;US5077357;US5556820;US4414132;US5106806和US5077357中,但本方法并不限于这些文献中的公开。
- [0176] 优选地,用于制备用于根据本发明的原催化剂的固体载体的方法包括以下步骤:任意的步骤o)和步骤i)。步骤o)制备Grignard试剂(任意的)和步骤i)使Grignard化合物与硅烷化合物反应。
- [0177] 步骤o)制备Grignard试剂(任意的)。
- [0178] 用于步骤i)中的Grignard试剂 $R^4_zMgX^{4}_{2-z}$ 可以通过使金属镁与有机卤化物 R^4X^4 接触而制备,如W0 96/32427 A1和W001/23441 A1中所描述。可以使用所有形式的金属镁,但优选使用细分的金属镁,例如镁粉。为了获得快速的反应,优选的是在使用前在氮气下加热所述镁。
- [0179] R^4 为烃基,独立地选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷基芳基或烷氧羰基,其中所述烃基可以为直链、支链或环状的,并且可以为被取代的或未取代的;所述烃基优选具有1至20个碳原子,或其组合。
- [0180] R^4 基团可以包含一个或多个杂原子。
- [0181] X^4 选自氟离子(F⁻)、氯离子(Cl⁻)、溴离子(Br⁻)或碘离子(I⁻)。 z 的值在大于0和小于2范围内: $0 < z < 2$
- [0182] 也可以使用两种或多种有机卤化物 R^4X^4 的组合。
- [0183] 所述镁和所述有机卤化物 R^4X^4 可以彼此反应而不使用单独的分散剂;然后过量使用所述有机卤化物 R^4X^4 。
- [0184] 还可以使有机卤化物 R^4X^4 和镁彼此接触和接触惰性分散剂。这些分散剂的实例为:包含4至20个碳原子的脂族、脂环族或芳族分散剂。
- [0185] 优选地,在制备 $R^4_zMgX^{4}_{2-z}$ 的该步骤o)中,还将醚添加至反应混合物。醚的实例为:乙醚、异丙醚、丁醚、异丁醚、异戊醚、烯丙醚、四氢呋喃和苯甲醚。优选使用丁醚和/或异戊醚。优选地,将过量氯苯用作有机卤化物 R^4X^4 。因此,氯苯充当分散剂以及有机卤化物 R^4X^4 。
- [0186] 有机卤化物/醚比例对原催化剂的活性起作用。氯苯/丁醚体积比可以例如在75:25至35:65,优选70:30至50:50变化。
- [0187] 可以添加少量碘和/或烷基卤化物以引起金属镁与有机卤化物 R^4X^4 之间的反应,从而以较高速率进行。烷基卤化物的实例为丁基氯、丁基溴和1,2-二溴乙烷。当有机卤化物 R^4X^4 为烷基卤化物时,优选使用碘和1,2-二溴乙烷。
- [0188] 制备 $R^4_zMgX^{4}_{2-z}$ 的步骤o)的反应温度通常为20至150°C;反应时间通常为0.5至20小时。在用于制备 $R^4_zMgX^{4}_{2-z}$ 的反应完成之后,可以将溶解的反应产物与固体残余产物分离。可以将反应混合。搅拌速率可以由本领域技术人员确定并且应当足以搅动反应物。

[0189] 步骤i)使Grignard化合物与硅烷化合物反应。

[0190] 步骤i):使化合物 $R^4_zMgX^{4}_{2-z}$ (其中 R^4 、 X^4 和 z 如本文中讨论)与含烷氧基或芳氧基的硅烷化合物接触以产生第一中间反应产物。所述第一中间反应产物为固体含镁的载体。

[0191] 在步骤i)中,通过使以下反应物接触而因此制备第一中间反应产物:*Grignard试剂-为式 $R^4_zMgX^{4}_{2-z}$ 的化合物或化合物的混合物和*含烷氧基或芳氧基的硅烷化合物。这些反应物的实例例如公开于W0 96/32427 A1和W001/23441 A1。

[0192] 用作起始产品的化合物 $R^4_zMgX^{4}_{2-z}$ 也被称为Grignard化合物。在 $R^4_zMgX^{4}_{2-z}$ 中, X^4 优选为氯或溴,更优选氯。

[0193] R^4 可以为烷基、芳基、芳烷基、烷氧阴离子、苯氧阴离子等或其混合物。基团 R^4 的合适的实例为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、己基、环己基、辛基、苯基、甲苯基、二甲苯基、均三甲苯基、苄基、苯基、萘基、噻吩基、吡啶基。在本发明的优选实施方案中, R^4 表示芳族基团,例如苯基。

[0194] 在式 $R^4_zMgX^{4}_{2-z}$ 的Grignard化合物中, z 优选为约0.5至1.5。

[0195] 化合物 $R^4_zMgX^{4}_{2-z}$ 可以在步骤i)之前,在如上文所讨论的任意的步骤(步骤o)中制备或可以由不同的方法获得。

[0196] 要明确指出的是,可能的是用于步骤i)中的Grignard化合物可以选择性地具有不同的结构,例如可以为络合物。这样的络合物是本领域技术人员已知的;这样的络合物的具体实例为(苯基) $_4Mg_3Cl_2$ 。

[0197] 用于步骤i)中的含烷氧基或芳氧基的硅烷优选为具有通式 $Si(OR^5)_{4-n}R^6_n$ 的化合物或化合物的混合物,其中:

[0198] 应注意的是, R^5 基团与 R^1 基团相同。在合成第一中间反应产物期间, R^1 基团源自 R^5 基团。

[0199] R^5 为烃基,其独立地选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧羰基或烷基芳基及其一种或多种组合。所述烃基可以为直链、支链或环状的。所述烃基可以为被取代的或未取代的。所述烃基可以包含一个或多个杂原子。优选地,所述烃基具有1至20个碳原子,更优选1至12个碳原子,甚至更优选1至6个碳原子。优选地,所述烃基为烷基,优选具有1至20个碳原子,更优选1至12个碳原子,甚至更优选1至6个碳原子,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基或己基;最优选地,选自乙基和甲基。

[0200] R^6 为烃基,独立地选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧羰基或烷基芳基及其一种或多种组合。所述烃基可以为直链、支链或环状的。所述烃基可以为被取代的或未取代的。所述烃基可以包含一个或多个杂原子。优选地,所述烃基具有1至20个碳原子,更优选1至12个碳原子,甚至更优选1至6个碳原子。优选地,所述烃基为烷基,优选具有1至20个碳原子,更优选1至12个碳原子,甚至更优选1至6个碳原子,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基或环戊基。

[0201] n 的值在0直至3的范围,优选 n 为0直至且包括1。

[0202] 合适的硅烷化合物的实例包括四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三丁氧基硅烷、苯基三乙氧基-硅烷、二乙基二苯氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、环己基-甲基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基-硅烷、异丁基异丙基二甲氧基-硅烷、苯基-三甲氧基硅烷、二苯

基-二甲氧基硅烷、三氟丙基甲基-二甲氧基硅烷、双(全氢异喹啉基)-二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基-硅烷、二降冰片基-二甲氧基硅烷、二(正丙基)二甲氧基硅烷、二(异丙基)-二甲氧基硅烷、二(正丁基)二甲氧基硅烷和/或二(异丁基)二甲氧基硅烷。

[0203] 优选地,将四乙氧基硅烷用作在根据本发明的方法中的步骤i)期间制备固体含Mg化合物中的硅烷化合物。

[0204] 优选地,在步骤i)中,将硅烷化合物和Grignard化合物同时引入混合装置以产生具有有利的形态的第一中间反应产物的颗粒。这例如描述于WO 01/23441 A1中。因此,“形态”不仅是指固体Mg化合物的颗粒和由其制得的催化剂的形状,而且是指催化剂颗粒的粒度分布(也表征为跨度)、其细粉含量、粉末流动性和体积密度。此外,公知的是在使用基于这样的原催化剂的催化剂体系的聚合方法中生产的聚烯烃粉末具有与原催化剂类似的形态(所谓的“复制品效应”,例如参见S.van der Ven, Polypropylene and other Polyolefins, Elsevier 1990, p.8-10)。因此,获得具有小于2的长/径比(I/D)且具有良好粉末流动性的几乎圆形的聚合物颗粒。

[0205] 如上文所讨论,优选同时引入反应物。“同时引入”意指以这样的方式完成Grignard化合物和硅烷化合物的引入,使得摩尔比Mg/Si在将这些化合物引入混合装置期间基本上不变化,如WO 01/23441 A1中所描述。

[0206] 可以将硅烷化合物和Grignard化合物连续或间歇地引入混合装置。优选地,将两种化合物连续引入混合装置。

[0207] 混合装置可以具有各种形式,其可以为其中将硅烷化合物与Grignard化合物预混合的混合装置,混合装置还可以为搅拌反应器,其中进行化合物之间的反应。可以借助蠕动泵将单独的组分计量添加至混合装置。

[0208] 优选地,在将混合物引入反应器用于步骤i)之前预混合化合物。以该方式,以导致具有最佳形态(高的体积密度、窄的粒度分布、(几乎)没有细粉、优异的流动性)的聚合物颗粒的形态形成原催化剂。

[0209] 在步骤i)期间的Si/Mg摩尔比可以在0.2至20的范围。优选地, Si/Mg摩尔比为0.4至1.0。

[0210] 在上述反应步骤中预混合反应物的时间可以在宽的界限例如0.1至300秒之间变化。优选地,预混合在1至50秒期间进行。

[0211] 在反应物的预混合步骤期间的温度并不特别关键,并且可以例如在0至80°C的范围;优选地,温度为10°C至50°C。

[0212] 所述反应物之间的反应可以例如在-20°C至100°C的温度;例如在0°C至80°C的温度进行。反应时间例如为1至5小时。

[0213] 反应期间的混合速率取决于所使用的反应器的类型和所使用的反应器的规模。混合速率可以由本领域技术人员确定。作为非限制性实例,混合可以在250至300rpm的混合速率进行。在一个实施方案中,当使用叶片式搅拌器时,混合速率为220至280rpm,和当使用螺旋桨式搅拌器时,混合速率为270至330rpm。在反应期间可以增加搅拌器速率。例如,在计量添加期间,搅拌的速率可以每小时增加20-30rpm。

[0214] 优选地,PhMgCl或n-BuMgCl是用于步骤i)的Grignard试剂。

[0215] 优选地,作为用于步骤i)中的Grignard化合物 $R^4_zMgX^{4-2-z}$,使用苯基Grignard或丁

基Grignard。对于苯基Grignard或丁基Grignard的选择取决于需要。

[0216] 当使用Grignard化合物时,意指根据式 $R^4_zMgX^{4-2-z}$ 的化合物。当使用苯基Grignard时,意指根据式 $R^4_zMgX^{4-2-z}$ 的化合物,其中 R^4 为苯基,例如PhMgCl。当使用丁基Grignard时,意指根据式 $R^4_zMgX^{4-2-z}$ 的化合物,其中 R^4 为丁基,例如BuMgCl或n-BuMgCl。

[0217] 使用苯基Grignard的有利之处在于,它比丁基Grignard更具有活性。优选地,当使用丁基Grignard时,进行使用脂族醇如甲醇的活化步骤,从而增加活性。这样的活化步骤在使用苯基Grignard时可能并不需要。使用苯基Grignard的不利之处在于可能存在苯残留产物,并且更昂贵和因此在商业上更不令人感兴趣。

[0218] 使用丁基Grignard的有利之处在于,其为无苯的并且由于较低成本而是商业上更令人感兴趣的。使用丁基Grignard的不利之处在于,为了具有高活性,需要活化步骤。

[0219] 可以使用任意Grignard化合物进行制备根据本发明的原催化剂的方法,但是上文提出的两种是最优选的两种。

[0220] 通常通过倾析或过滤,然后通过用惰性溶剂冲洗纯化由硅烷化合物与Grignard化合物之间的反应获得的第一中间反应产物,所述溶剂例如为具有例如1-20个碳原子的烃溶剂,如戊烷、异戊烷、己烷或庚烷。可以将固体产物储存在所述惰性溶剂中并进一步作为所述惰性溶剂中的悬浮液使用。替代性地,可以将产物干燥,优选部分干燥并且优选在温和的条件下,例如在环境温度和压力。

[0221] 通过该步骤i)获得的第一中间反应产物可以包括式 $Mg(OR^1)_xX^{1-2-x}$ 的化合物,其中:

[0222] R^1 为烷基,其独立地选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧羰基或烷基芳基及其一种或多种组合。所述烷基可以为直链、支链或环状的。所述烷基可以为被取代的或未取代的。所述烷基可以包含一个或多个杂原子。优选地,所述烷基具有1至20个碳原子,更优选1至12个碳原子,甚至更优选1至6个碳原子。优选地,所述烷基为烷基,优选具有1至20个碳原子,更优选1至12个碳原子,甚至更优选1至6个碳原子。最优选选自乙基和甲基。

[0223] X^1 选自氟离子(F⁻)、氯离子(Cl⁻)、溴离子(Br⁻)或碘离子(I⁻)。优选地, X^1 为氯离子或溴离子且更优选地, X^1 为氯离子。

[0224] x 的值在大于0且小于2的范围内: $0 < x < 2$ 。 x 的值优选为0.5至1.5。

[0225] 时期B:活化用于催化剂的所述固体载体。

[0226] 在本发明中,活化用于催化剂的所述固体载体的该步骤是并非必需、但优选的任意的步骤。如果进行该活化的步骤,则优选地,用于活化所述固体载体的方法包括以下步骤ii)。该时期可以包括一个或多个阶段。

[0227] 步骤ii) 活化固体镁化合物

[0228] 步骤ii):使固体 $Mg(OR^1)_xX^{1-2-x}$ 与至少一种活化性化合物接触,所述活化性化合物选自活化性电子给体和式 $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ 或 $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$ 的金属烷氧化合物,其中:

[0229] R^2 为烷基,独立地选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧羰基或烷基芳基及其一种或多种组合。所述烷基可以为直链、支链或环状的。所述烷基可以为被取代的或未取代的。所述烷基可以包含一个或多个杂原子。优选地,所述烷基具有1至20个碳原子,更优选1至12个碳原子,甚至更优选1至6个碳原子。优选地,所述烷基为烷基,优选具有1至20个碳原子,更优选1至12个碳原子,甚至更优选1至6个碳原子,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基或己基;最优选选自乙基和甲基。

[0230] R^3 为烃基,独立地选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧羰基或烷基芳基及其一种或多种组合。所述烃基可以为直链、支链或环状的。所述烃基可以为被取代的或未取代的。所述烃基可以包含一个或多个杂原子。优选地,所述烃基具有1至20个碳原子,更优选1至12个碳原子,甚至更优选1至6个碳原子。优选地,所述烃基为烷基,优选具有1至20个碳原子,更优选1至12个碳原子,甚至更优选1至6个碳原子;最优选选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基和环戊基。

[0231] M^1 为选自Ti、Zr、Hf、Al或Si的金属; v 为 M^1 的化合价; M^2 为金属Si; v 为 M^2 的化合价和 w 小于 v 。

[0232] 电子给体和式 $M(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ 和 $M(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$ 的化合物在本文中也可被称为活化性化合物。

[0233] 在该步骤中,可以使用一种或两种类型的活化性化合物(也就是活化性电子给体或金属烷氧化物)。

[0234] 在使固体载体与含卤素的钛化合物接触(方法时期C)之前使用该活化步骤的有利之处在于每克原催化剂获得聚烯烃的较高的产率。此外,催化剂体系在丙烯和乙烯的共聚中的乙烯敏感性也因为该活化步骤而增加。该活化步骤详细公开于本申请人的W02007/134851中。

[0235] 可用于步骤ii)中的合适的活化性电子给体的实例是本领域技术人员已知的并且在本文中在下文描述,即包括羧酸、羧酸酐、羧酸酯、羧酸酰卤、醇、醚、酮、胺、酰胺、腈、醛、烷氧化物、磺酰胺、硫醚、硫代酯和包含一个或多个杂原子(如氮、氧、硫和/或磷)的其它有机化合物。

[0236] 优选地,将醇用作步骤ii)中的活化性电子给体。更优选地,所述醇为具有1-12个碳原子的直链或支链脂族或芳族醇。甚至更优选地,所述醇选自甲醇、乙醇、丁醇、异丁醇、己醇、二甲酚和苄醇。最优选地,所述醇为乙醇或甲醇,优选乙醇。

[0237] 作为活化性电子给体的合适的羧酸可以为脂族或(部分)芳族的。实例包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、酒石酸、环己烷单甲酸、顺式-1,2-环己烷二甲酸、苯甲酸、甲苯甲酸、萘甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸和/或偏苯三酸。

[0238] 可以提到前述羧酸的酸酐作为羧酸酸酐的实例,例如乙酸酐、丁酸酐和甲基丙烯酸酐。

[0239] 前述羧酸的酯的合适的实例为甲酸酯,例如甲酸丁酯;乙酸酯,例如乙酸乙酯和乙酸丁酯;丙烯酸酯,例如丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸异丁酯;苯甲酸酯,例如苯甲酸甲酯和苯甲酸乙酯;对甲苯甲酸甲酯;乙基-萘甲酸酯和邻苯二甲酸酯,例如邻苯二甲酸单甲酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二烯丙酯和/或邻苯二甲酸二苯酯。

[0240] 作为活化性电子给体的合适的羧酸酰卤的实例为上述羧酸的卤化物例如乙酰氯、乙酰溴、丙酰氯、丁酰氯、丁酰碘、苯甲酰溴、对甲苯甲酰氯和或邻苯二甲酰二氯。

[0241] 合适的醇为具有1-12个C原子的直链或支链脂族醇或芳族醇。实例包括甲醇、乙醇、丁醇、异丁醇、己醇、二甲酚和苄醇。所述醇可以单独或组合使用。优选地,所述醇为乙醇或己醇。

[0242] 合适的醚的实例为二醚,例如2-乙基-2-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷和/或9,9-双(甲氧基甲基)芴。同样可以使用环醚如四氢呋喃(THF)或三醚。

[0243] 作为活化性电子给体的包含杂原子的其它有机化合物的合适的实例包括2,2,6,6-四甲基哌啶、2,6-二甲基哌啶、吡啶、2-甲基吡啶、4-甲基吡啶、咪唑、苯甲腈、苯胺、二乙胺、二丁胺、二甲基乙酰胺、苯硫酚、2-甲基噻吩、异丙硫醇、二乙基硫醚、二苯基硫醚、四氢呋喃、二氧六环、甲醚、乙醚、苯甲醚、丙酮、三苯基膦、亚磷酸三苯酯、磷酸二乙酯和/或磷酸二苯酯。

[0244] 用于步骤ii)中的合适的金属烷氧化物的实例为式 $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ 和 $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$ 的金属烷氧化物,其中 M^1 、 M^2 、 R^2 、 R^3 、 v 和 w 如本文中所定义。 R^2 和 R^3 也可以为芳族烃基,其任选地被例如烷基取代并且可以包含例如6至20个碳原子。 R^2 和 R^3 优选包括1-12个或1-8个碳原子。在优选的实施方案中, R^2 和 R^3 为乙基、丙基或丁基;更优选全部基团为乙基。

[0245] 优选地,所述活化性化合物中 M^1 的为Ti或Si。适合作为活化性化合物的含Si的化合物与上文对于步骤i)所列出的相同。

[0246] w 的值优选为0,活化性化合物例如为四个烷氧基中总共包含4-32个碳原子的四烷氧基钛。所述化合物中的四个烷氧基团可以相同或可以独立地不同。优选地,所述化合物中的至少一个烷氧基为乙氧基。更优选地,所述化合物为四烷氧化物,如四乙氧基钛。

[0247] 在制备原催化剂的优选的方法中,可以使用一种活化性化合物,但也可以使用两种或多种化合物的混合物。

[0248] 化合物 $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ 或 $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$ 与电子给体的组合优选作为活化性化合物,以获得例如显示出高活性的催化剂体系,并且其乙烯敏感性可以通过选择内部给体来影响;其在制备例如丙烯和乙烯的共聚物方面是特别有利的。

[0249] 优选地,将Ti基化合物例如四乙氧基钛与醇如乙醇或己醇,或与酯化合物如乙酸乙酯、苯甲酸乙酯或邻苯二甲酸酯,或与吡啶一起使用。

[0250] 如果将两种或多种活化性化合物用于步骤ii),则它们的添加顺序并非关键,但可以根据所使用的化合物影响催化剂性能。本领域技术人员可以基于一些实验使它们的添加顺序最优化。可以一起或顺序添加步骤ii)的化合物。

[0251] 优选地,首先将电子给体化合物添加至具有式 $Mg(OR^1)_xX^{1-2-x}$ 的化合物,之后添加如本文中所定义的式 $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ 或 $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$ 的化合物。优选缓慢添加活化性化合物,例如每种在0.1-6小时期间,优选在0.5-4小时期间,最优选在1-2.5小时期间的的时间。

[0252] 在步骤i)中获得的第一中间反应产物在使用多于一种活化性化合物时可以以任意顺序与活化性化合物接触。在一个实施方案中,首先将活化性电子给体添加至第一中间反应产物,然后添加化合物 $M^1(OR^2)_{v-w}(OR^3)_w$ 或 $M^2(OR^2)_{v-w}(R^3)_w$;以该顺序观察不到固体颗粒的聚集。优选缓慢添加步骤ii)中的化合物,例如每种在0.1-6小时时间期间,优选在0.5-4小时期间,最优选在1-2.5小时期间。

[0253] 活化性化合物比 $Mg(OR^1)_xX^{1-2-x}$ 的摩尔比可以在宽的界限范围内并且例如为0.02至1.0。优选地,所述摩尔比为0.05至0.5,更优选0.06至0.4,或甚至0.07至0.2。

[0254] 步骤ii)中的温度可以在-20℃至70℃范围内,优选-10℃至50℃,更优选在-5℃至40℃范围内,且最优选在0℃至30℃范围内。

[0255] 优选地,及时计量添加至少一种反应组分,例如在0.1至6小时期间,优选在0.5至4小时期间,更优选在1-2.5小时期间。

[0256] 在已添加活化性化合物之后的反应时间优选为0至3小时。

[0257] 反应期间的混合速率取决于所使用的反应器的类型和所使用的反应器的规模。混合速率可以由本领域技术人员确定并且应当足以搅动反应物。

[0258] 用于步骤ii)的惰性分散剂优选为烃溶剂。所述分散剂可以例如为具有1-20个碳原子的脂族或芳族烃。优选地,分散剂为脂族烃,更优选戊烷、异戊烷、己烷或庚烷,最优选的是庚烷。

[0259] 从在步骤i)中获得的受控形态的固体含Mg产物出发,在步骤ii)期间在用活化性化合物处理期间并不负面地影响所述形态。在步骤ii)中获得的固体第二中间反应产物被认为是含Mg化合物与步骤ii)中所定义的至少一种活化性化合物的加合物,并且具有仍然受控的形态。

[0260] 在步骤ii)之后获得的第二中间反应产物可以为固体并且可以进一步洗涤,优选用也被用作惰性分散剂的溶剂洗涤;然后储存并进一步作为在所述惰性溶剂中的悬浮液使用。替代性地,可以将产物干燥,优选部分干燥,优选缓慢地并在温和条件下干燥;例如在环境温度和压力下干燥。

[0261] 时期C:使所述固体载体与催化物质和一种或多种内部给体或活化剂接触。

[0262] 时期C:使固体载体与催化物质接触。该步骤可以采取不同的形式,如i)使所述固体载体与催化物质和一种或多种内部给体接触,以获得所述原催化剂;ii)使所述固体载体与催化物质和一种或多种内部给体接触,以获得中间产物;iii)使所述固体载体与催化物质和活化剂接触,以获得中间产物。

[0263] 时期C可以包括若干阶段。在这些连续阶段的每一个期间,使固体载体与所述催化物质接触。换言之,所述催化物质的添加或反应可以重复一次或多次。

[0264] 例如,在时期C的阶段I期间,使所述固体载体(第一中间体)或经活化的固体载体(第二中间体)首先与所述催化物质接触并且任选地随后与内部给体接触。当存在第二阶段时,在阶段II期间将使由阶段I获得的中间产物与另外的催化物质和任选的内部给体接触,所述另外的催化物质可以与在第一阶段期间添加的催化物质相同或不同。在存在三个阶段的情况下,阶段III优选为重复阶段II或可以包括使由阶段II获得的产物与催化物质(其可以与上述相同或不同)和内部给体二者接触。换言之,可以在这些阶段的每一个期间或在这些阶段的两个或多个期间添加内部给体。当在多于一个阶段期间添加内部给体时,其可以为相同或不同的内部给体。在时期C的至少一个阶段期间添加根据式A的内部给体。

[0265] 如果使用的话,可以在阶段I或阶段II或阶段III期间添加根据本发明的活化剂。也可以在多于一个阶段期间添加活化剂。

[0266] 优选地,使所述固体载体与催化物质和内部给体接触的方法包括以下步骤iii)。

[0267] 步骤iii)使固体载体与过渡金属卤化物反应

[0268] 步骤iii)使固体载体与过渡金属(例如钛、铬、钨、钼、钒)卤化物,但优选钛卤化物反应。在下文讨论中,仅公开了用于钛基齐格勒纳塔原催化剂的方法,然而所述应用也适用于其它类型的齐格勒纳塔原催化剂。

[0269] 步骤iii):使分别在步骤i)或ii)中获得的第一或第二中间反应产物与含卤素的

Ti化合物和任选的内部电子给体或活化剂接触,以获得第三中间产物。

[0270] 步骤iii)可以在步骤i)之后对第一中间产物进行或在步骤ii)之后对第二中间产物进行。

[0271] 在步骤iii)中的过渡金属比镁的摩尔比优选为10至100,最优选10至50。

[0272] 优选地,在步骤iii)期间也存在内部电子给体。也可以使用内部电子给体的混合物。下文公开了内部电子给体的实例。

[0273] 内部电子给体相对于镁的摩尔比可以在宽的界限之间变化,例如0.01至0.75。优选地,该摩尔比为0.02至0.4;更优选0.03至0.2;且最优选0.04至0.08。

[0274] 在使第二中间产物和含卤素的钛化合物接触期间,优选使用惰性分散剂。优选选择分散剂,使得几乎全部所形成的副产物溶于分散剂。合适的分散剂包括例如脂族和芳族烃和卤化的芳族溶剂,其具有例如4-20个碳原子。实例包括甲苯、二甲苯、苯、庚烷、邻氯甲苯和氯苯。

[0275] 在步骤iii)期间的反应温度优选为0°C至150°C,更优选50°C至150°C,且更优选100°C至140°C。最优选地,反应温度为110°C至125°C。

[0276] 在步骤iii)期间的反应时间优选为10分钟至10小时。在存在若干阶段的情况下,每个阶段可以具有10分钟至10小时的反应时间。反应时间可以由本领域技术人员基于反应器和原催化剂确定。

[0277] 反应期间的混合速率取决于所使用的反应器的类型和所使用的反应器的规模。混合速率可以由本领域技术人员确定并且应当足以搅动反应物。

[0278] 可以将获得的反应产物洗涤,通常采用惰性脂族或芳族烃或卤化芳族化合物,以获得本发明的原催化剂。如果需要的话,可以将反应和随后的纯化步骤重复一次或多次。最终洗涤优选采用脂族烃进行,以产生悬浮的或至少部分干燥的原催化剂,如上文对其它步骤所描述。

[0279] 任选地,在时期C的步骤iii)期间存在活化剂而不是内部给体,下文在活化剂部分中更详细地对此进行解释。

[0280] 活化剂相对于镁的摩尔比可以在宽的界限之间变化,例如0.02至0.5。优选地,该摩尔比为0.05至0.4;更优选0.1至0.3;且最优选0.1至0.2。

[0281] 时期D:用金属基改性剂改性所述中间产物。

[0282] 该时期D在本发明中是任选的。在用于改性经负载的催化剂的优选方法中,该时期由以下步骤组成:步骤iv)用金属改性剂改性第三中间产物,以生成改性的中间产物;步骤v)使所述改性的中间产物与钛卤化物和任选的一种或多种内部给体接触,以获得本发明的原催化剂。

[0283] 添加顺序,也就是第一步骤iv)和随后的步骤v)的顺序被认为对于形成经改性且更具有活性的催化中心的第13族金属或过渡金属和钛的恰当的簇的形成是非常重要的。

[0284] 下文更详细地公开了这些步骤的每一个。

[0285] 应注意的是,步骤iii)、iv)和v)(也就是时期C和D)优选在相同的反应器中进行,也就是在相同的混合物中直接彼此相继地进行。

[0286] 优选地,步骤iv)直接在步骤iii)之后在相同的反应器中进行。优选地,步骤v)直接在步骤iv)之后在相同的反应器中进行。

[0287] 步骤iv):第13族金属或过渡金属改性

[0288] 采用第13族金属或过渡金属,优选铝改性确保了除了镁(来自固体载体)和钛(来自钛化处理)以外,第13族金属或过渡金属存在于原催化剂中。

[0289] 不希望受制于任何具体理论,发明人相信一种可能的解释在于第13族金属或过渡金属的存在增加了活性位点的反应性并且因此增加了聚合物的产率。

[0290] 步骤iv)包括将在步骤iii)中获得的第三中间产物用具有式MX₃的改性剂改性以生成改性的中间产物,其中M为选自IUPAC元素周期表第13族金属和过渡金属的金属,且其中X为卤素。

[0291] 步骤iv)优选直接在步骤iii)之后进行,更优选在相同的反应器中进行且优选在相同的反应混合物中进行。在一个实施方案中,在已进行步骤iii)之后,将三氯化铝和溶剂例如氯苯的混合物添加至反应器。在完成反应之后,使固体沉降,所述固体可以通过倾析或过滤和任选的纯化而获得,或可以将所述固体在溶剂中的悬浮液用于在后的步骤,也就是步骤v)。

[0292] 金属改性剂优选选自铝改性剂(例如铝卤化物)、硼改性剂(例如硼卤化物)、镓改性剂(例如镓卤化物)、锌改性剂(例如锌卤化物)、铜改性剂(例如铜卤化物)、铊改性剂(例如铊卤化物)、铟改性剂(例如铟卤化物)、钒改性剂(例如钒卤化物)、铬改性剂(例如铬卤化物)、铁改性剂(例如铁卤化物)。

[0293] 合适的改性剂的实例为三氯化铝、三溴化铝、三碘化铝、三氟化铝、三氯化硼、三溴化硼、三碘化硼、三氟化硼、三氯化镓、三溴化镓、三碘化镓、三氟化镓、二氯化锌、二溴化锌、二碘化锌、二氟化锌、二氯化铜、二溴化铜、二碘化铜、二氟化铜、氯化铜、溴化铜、碘化铜、氟化铜、三氯化铊、三溴化铊、三碘化铊、三氟化铊、氯化铊、溴化铊、碘化铊、氟化铊、三氯化铟、三溴化铟、三碘化铟、三氟化铟、三氯化钒、三溴化钒、三碘化钒、三氟化钒、三氯化铬、二氯化铬、三溴化铬、二溴化铬、二氯化铁、三氯化铁、三溴化铁、二氯化铁、三碘化铁、二碘化铁、三氟化铁、二氟化铁。

[0294] 在步骤iv)期间添加的金属卤化物的量可以根据存在于原催化剂中的金属的期望的量而变化。其可以例如在0.01至5重量%范围内,基于载体的总重量计,优选0.1至0.5重量%,直接在步骤iii)之后在相同的反应器中进行。

[0295] 优选将金属卤化物与溶剂混合,然后添加至反应混合物。用于该步骤的溶剂可以选自例如脂族和芳族烃和卤化的芳族溶剂,其具有例如4-20个碳原子。实例包括甲苯、二甲苯、苯、癸烷、邻氯甲苯和氯苯。所述溶剂也可以为其两种或多种的混合物。

[0296] 改性步骤的持续时间可以在1分钟至120分钟,优选40至80分钟,更优选50至70分钟变化。该时间取决于改性剂的浓度、温度、所使用的溶剂的类型等。

[0297] 改性步骤优选在升高的温度(例如50至120°C,优选90至110°C)进行。

[0298] 可以在搅拌的同时进行改性步骤。反应期间的混合速率取决于所使用的反应器的类型和所使用的反应器的规模。混合速率可以由本领域技术人员确定并且应当足以搅动反应物。作为非限制性实例,可以在100至400rpm,优选150至300rpm,更优选约200rpm的搅拌速率进行混合。

[0299] 步骤iv)中的金属卤化物与溶剂的重量/体积比为0.01克-0.1克:5.0-100ml。

[0300] 改性的中间产物存在于溶剂中。可以将其保留在所述溶剂中,之后直接进行在后

的步骤v)。然而,也可以将其分离和/或纯化。可以通过停止搅拌使固体沉降。然后通过倾析除去上清液。另外,过滤悬浮液也是可能的。可以将固体产物用与在反应期间所使用的相同溶剂或选自上文描述的相同的组的另一溶剂洗涤一次或若干次。可以将固体再悬浮或可以干燥或部分干燥用于储存。

[0301] 在该步骤之后,进行步骤v)以产生根据本发明的原催化剂。

[0302] 步骤v):另外处理中间产物。

[0303] 该步骤非常类似于步骤iii)。其包含改性的中间产物的另外的处理。

[0304] 步骤v)使在步骤iv)中获得的所述改性的中间产物与含卤素的钛化合物接触,以获得根据本发明的原催化剂。当在步骤iii)期间使用活化剂时,在该步骤期间使用内部给体。

[0305] 步骤v)优选直接在步骤iv)之后进行,更优选在相同的反应器中且优选在相同的反应混合物中进行。

[0306] 在一个实施方案中,在步骤iv)结束时或在步骤v)开始时,通过过滤或通过倾析从在步骤iv)中获得的固体改性的中间产物中除去上清液。可以向剩余的固体添加钛卤化物(例如四氯化物)和溶剂(例如氯苯)的混合物。随后将反应混合物保持在升高的温度(例如100至130°C,如115°C)达某段时间(例如10至120分钟,如20至60分钟,例如30分钟)。这之后,通过停止搅拌使固体物质沉降。

[0307] 过渡金属比镁的摩尔比优选为10至100,最优选10至50。

[0308] 任选地,在该步骤期间也可以存在另外的内部电子给体。也可以使用内部电子给体的混合物。内部电子给体相对于镁的摩尔比可以在宽的界限之间变化,例如0.02至0.75。优选地,该摩尔比为0.05至0.4;更优选0.1至0.4;且最优选0.1至0.3。

[0309] 用于该步骤的溶剂可以选自例如脂族和芳族烃和卤化的芳族溶剂,其具有例如4-20个碳原子。所述溶剂也可以为其两种或多种的混合物。

[0310] 根据本发明的优选实施方案,重复该步骤v),换言之,如上文所述除去上清液并添加钛卤化物(例如四氯化物)和溶剂(例如氯苯)的混合物。在升高的温度在某段时间期间继续反应,所述时间可以与进行步骤v)的第一个时间相同或不同。

[0311] 可以在搅拌的同时进行所述步骤。反应期间的混合速率取决于所使用的反应器的类型和所使用的反应器的规模。混合速率可以由本领域技术人员确定。这可以与上文对步骤iii)所讨论的相同。

[0312] 因此,在该实施方案中,步骤v)可以被认为由至少两个子步骤组成,即:

[0313] v-a)使在步骤iv)中获得的所述改性的中间产物与四氯化钛接触,任选地使用内部给体,以获得部分钛酸盐化的原催化剂;

[0314] v-b)使在步骤v-a)中获得的所述部分钛酸盐化的原催化剂与四氯化钛接触,以获得原催化剂。

[0315] 可以存在另外的子步骤,以将钛化步骤的数量增加至四个或多个。

[0316] 将获得的固体物质(原催化剂)用溶剂(例如庚烷),优选在升高的温度,例如40至100°C,取决于所使用的溶剂的沸点,优选50至70°C洗涤若干次。此后获得悬浮在溶剂中的原催化剂。可以通过过滤或倾析除去溶剂。可以以本身通过溶剂润湿或悬浮在溶剂中的形式使用原催化剂或者可以将其首先干燥,优选部分干燥,用于储存。干燥可以例如通过低压

氮气流进行若干小时。

[0317] 因此,在该实施方案中,总的钛化处理包括添加钛卤化物的三个时期。其中添加的第一时期与添加的第二和第三时期通过用金属卤化物改性而分开。

[0318] 可以这样说,现有技术与本发明的区别在于根据本发明的钛化步骤(也就是与钛卤化物接触的步骤)被分为两个部分并且在钛化的两个部分或阶段之间引入第13族金属或过渡金属改性步骤。优选地,钛化的第一部分包括一个单个的钛化步骤和钛化的第二部分包括两个随后的钛化步骤。当在钛化步骤之前进行该改性时,发明人观察到活性方面的增加较高。当在钛化步骤之后进行该改性时,发明人观察到活性方面的增加较少。

[0319] 简而言之,本发明的实施方案包括以下步骤:i)制备第一中间反应产物;ii)活化固体载体以生成第二中间反应产物;iii)第一钛化或阶段I以生成第三中间反应产物;iv)改性以生成经改性的中间产物;v)第二钛化或阶段II/III以生成原催化剂。

[0320] 原催化剂可以具有约0.1重量%至约6.0重量%,或约1.0重量%至约4.5重量%,或约1.5重量%至约3.5重量%的钛、钪、锆、铬或钒(优选钛)含量,基于总固体重量计。

[0321] 固体原催化剂中的钛、钪、锆、铬或钒(优选钛)比镁的重量比可以为约1:3至约1:160,或约1:4至约1:50,或约1:6至1:30。重量百分比基于原催化剂的总重量计。

[0322] 根据本发明的该方法导致具有高的氢气敏感性的原催化剂,其允许获得具有中值分子量分布的聚烯烃,优选聚丙烯。

[0323] 根据本发明的含过渡金属的固体催化剂化合物包括负载在金属或类金属化合物(例如镁化合物或二氧化硅化合物)上的过渡金属卤化物(例如钛卤化物、铬卤化物、钪卤化物、锆卤化物、钒卤化物)。

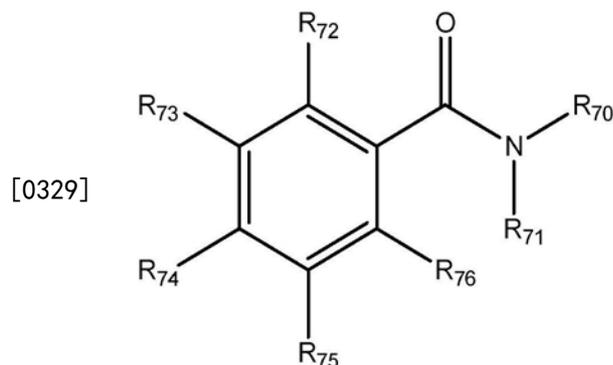
[0324] 优选地,将镁基或含镁的载体用于本发明。这样的载体由含镁的载体前体如镁卤化物、烷基镁和芳基镁以及烷氧基镁和芳氧基镁化合物制备。

[0325] 可以使用如上文时期B中更详细地描述的活化化合物活化载体。

[0326] 可以如上文对所述方法讨论那样在时期C期间进一步活化中间产物。该活化增加了所产生的原催化剂在烯烃聚合中的产率。

[0327] 可以使用若干种活化剂,如苯甲酰胺、苯甲酸烷基酯和单酯。将在下文讨论这些的每一个。

[0328] 苯甲酰胺活化剂具有根据式X的结构:



[0330] R^{70} 和 R^{71} 各自独立地选自氢或烷基。优选地,所述烷基具有1至6个碳原子,更优选1至3个碳原子。更优选地, R^{70} 和 R^{71} 各自独立地选自氢或甲基。

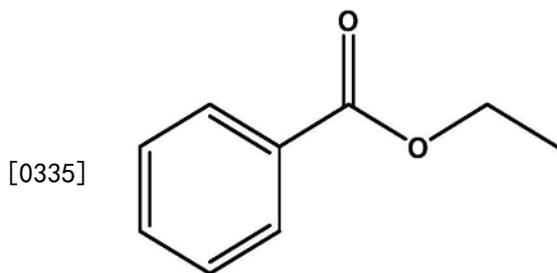
[0331] R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} 各自独立地选自氢、杂原子(优选卤素)或烃基,其选自烷基、烯

基、芳基、芳烷基、烷氧羰基或烷基芳基及其一种或多种组合。所述烃基可以为直链、支链或环状的。所述烃基可以为被取代的或未取代的。所述烃基可以包含一个或多个杂原子。优选地,所述烃基具有1至10个碳原子,更优选1至8个碳原子,甚至更优选1至6个碳原子。

[0332] “苯甲酰胺类”的合适的非限制性实例包括也表示为BA-2H的苯甲酰胺(R^{70} 和 R^{71} 均为氢且 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} 的每一个为氢)或也表示为BA-HMe的甲基苯甲酰胺(R^{70} 为氢; R^{71} 为甲基且 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} 的每一个为氢)或也表示为BA-2Me的二甲基苯甲酰胺(R^{70} 和 R^{71} 为甲基且 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} 的每一个为氢)。其它实例包括单乙基苯甲酰胺、二乙基苯甲酰胺、甲基乙基苯甲酰胺、2-(三氟甲基)苯甲酰胺、N,N-二甲基-2-(三氟甲基)苯甲酰胺、3-(三氟甲基)-苯甲酰胺、N,N-二甲基-3-(三氟甲基)苯甲酰胺、2,4-二羟基-N-(2-羟乙基)-苯甲酰胺、N-(1H-苯并三唑-1-基甲基)苯甲酰胺、1-(4-乙基苯甲酰基)哌嗪、1-苯甲酰基哌啶。

[0333] 不希望受制于具体理论,发明人相信当在阶段I期间添加苯甲酰胺活化剂时获得最有效的活化的事实具有以下原因。相信所述苯甲酰胺活化剂将会结合催化物质并且稍后在添加内部给体时被内部给体取代。

[0334] 可以将苯甲酸烷基酯用作活化剂。活化剂因此可以选自具有1至10,优选1至6个碳原子的烷基的苯甲酸烷基酯。合适的苯甲酸烷基酯的实例为苯甲酸甲酯、根据式II的苯甲酸乙酯、苯甲酸正丙酯、苯甲酸异丙酯、苯甲酸正丁酯、苯甲酸2-丁酯、苯甲酸叔丁酯。



式 II

[0336] 更优选地,所述活化剂为苯甲酸乙酯。

[0337] 可以将单酯用作活化剂。根据本发明的单酯可以为本领域已知的单羧酸的任意酯。根据式V的结构也是单酯类,但并未在该部分进行解释(参见式V的部分)。单酯可以具有式XXIII:

[0338] $R^{94}-CO-OR^{95}$ 式XXIII

[0339] R^{94} 和 R^{95} 各自独立地选自氢或烃基,其选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧羰基或烷基芳基及其一种或多种组合。所述烃基可以为直链、支链或环状的。所述烃基可以为被取代的或未取代的。所述烃基可以包含一个或多个杂原子。优选地,所述烃基具有1至10个碳原子,更优选1至8个碳原子,甚至更优选1至6个碳原子。当 R^{94} 为芳基时,该结构类似于式V。芳族单酯类的实例参考式V进行讨论。

[0340] 优选地,所述单酯为脂族单酯。单酯类的合适的实例包括甲酸酯,例如甲酸丁酯;乙酸酯,例如乙酸乙酯、乙酸戊酯和乙酸丁酯;丙烯酸酯,例如丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸异丁酯。更优选地,脂族单酯为乙酸酯。最优选地,脂族单酯为乙酸乙酯。

[0341] 在一个实施方案中,用于步骤iii)的单酯为具有1至10个碳原子的脂族单羧酸的酯。其中 R^{94} 为脂族烃基。

[0342] 步骤iii)中的单酯与Mg之间的摩尔比可以在0.05至0.5,优选0.1至0.4,且最优选0.15至0.25的范围。

[0343] 在一个实施方案中,不使用单酯。

[0344] 所述单酯并非如通常的内部给体在现有技术中已知那样用作立体定向性试剂。将所述单酯用作活化剂。

[0345] 不欲受制于任何理论,发明人相信用于根据本发明的方法的单酯在含Mg的载体与钛卤化物(例如TiCl₄)相互作用期间参与镁卤化物(例如MgCl₂)微晶的形成。单酯可以与Ti和Mg卤化物化合物(例如TiCl₄、TiCl₃(OR)、MgCl₂、MgCl(OEt)等)形成中间络合物,助于将钛产物从固体颗粒移除至母液并影响最终催化剂的活性。因此,根据本发明的单酯也可以被称为活化剂。

[0346] 根据本发明的催化剂体系包括助催化剂。如本文中所使用的“助催化剂”是在齐格勒纳塔催化剂领域中现有技术公知的术语并且被认为是能够将原催化剂转化成活性聚合催化剂的物质。通常,助催化剂为包含来自元素周期表第1、2、12或13族的金属的有机金属化合物(Handbook of Chemistry and Physics,70th Edition,CRC Press,1989-1990)。

[0347] 助催化剂可以包括现有技术中已知被用作“助催化剂”的任意化合物,如铝、锂、锌、锡、镉、铍、镁的氢化物、烷基化物、芳基化物,及其组合。助催化剂可以为由R²⁰₃Al表示的烃基铝助催化剂。

[0348] R²⁰独立地选自氢或烃基,其选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧羰基或烷基芳基及其一种或多种组合。所述烃基可以为直链、支链或环状的。所述烃基可以为被取代的或未取代的。所述烃基可以包含一个或多个杂原子。优选地,所述烃基具有1至20个碳原子,更优选1至12个碳原子,甚至更优选1至6个碳原子。条件是至少一个R²⁰为烃基。任选地,两个或三个R²⁰基团以环状基团形式连接,形成杂环结构。

[0349] 合适的R²⁰基团的非限制性实例为:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、2-甲基戊基、庚基、辛基、异辛基、2-乙基己基、5,5-二甲基己基、壬基、癸基、异癸基、十一烷基、十二烷基、苯基、苯乙基、甲氧基苯基、苄基、甲苯基、二甲苯基、萘基、甲基萘基、环己基、环庚基和环辛基。

[0350] 作为助催化剂的烃基铝化合物的合适的实例包括三异丁基铝、三己基铝、二异丁基氢化铝、二己基氢化铝、异丁基二氢化铝、己基二氢化铝、二异丁基己基铝、异丁基二己基铝、三甲基铝、三乙基铝、三丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三辛基铝、三癸基铝、三(十二烷基)铝、三苄基铝、三苯基铝、三萘基铝和三甲苯基铝。在一个实施方案中,助催化剂选自三乙基铝、三异丁基铝、三己基铝、二异丁基氢化铝和二己基氢化铝。更优选地,三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝和/或三辛基铝。最优选地,三乙基铝(缩写为TEAL)。

[0351] 优选地,助催化剂为三乙基铝。铝比钛的摩尔比可以为约5:1至约500:1或约10:1至约200:1或约15:1至约150:1或约20:1至约100:1。铝比钛的摩尔比优选为约45:1。

[0352] 外部给体化合物的功能之一在于影响催化剂体系在具有三个或多个碳原子的烯烃的聚合中的立体选择性。因此,也可以将其称为选择性控制剂。

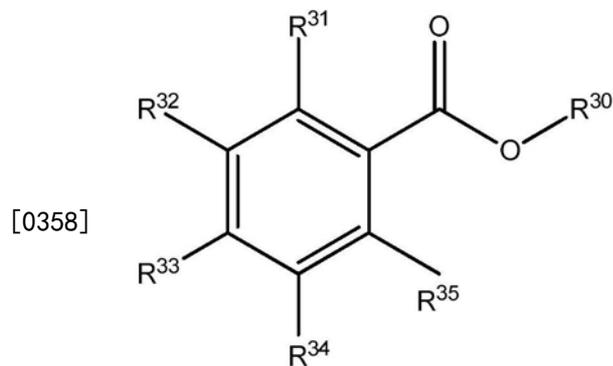
[0353] 适合用于本发明的外部给体的实例是苯甲酸酯类、1,3-二醚类、烷基氨基-烷氧基硅烷类、烷基-烷氧基硅烷、酰亚氨基硅烷类和烷基酰亚氨基硅烷类。

[0354] 聚合催化剂体系中的铝/外部给体摩尔比优选为0.1至200;更优选1至100。

[0355] 可以存在外部给体的混合物并且可以包括约0.1mol%至约99.9%mol%的第一外部给体和约99.9mol%至约0.1mol%的如下文所述的第二或另外的烷氧基硅烷外部给体。

[0356] 当使用硅烷外部给体时,催化剂体系中的Si/Ti摩尔比可以在0.1至40,优选0.1至20,甚至更优选1至20,且最优选2至10的范围内。

[0357] 可以将苯甲酸酯用作内部给体。其为如式V中所示的单羧酸酯。



(式 V)

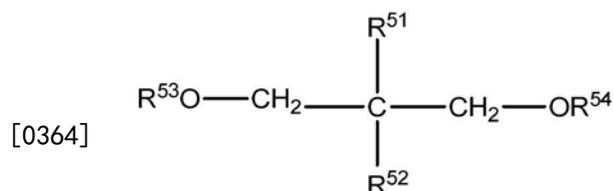
[0359] R³⁰选自烷基,其独立地选自烷基、烯基、芳基、芳烷基或烷基芳基及其一种或多种组合。所述烷基可以为直链、支链或环状的。所述烷基可以为被取代的或未取代的。所述烷基可以包含一个或多个杂原子。优选地,所述烷基具有1至10个碳原子,更优选1至8个碳原子,甚至更优选1至6个碳原子。烷基的合适的实例包括烷基、环烷基、烯基、二烯基、环烯基、环二烯基、芳基、芳烷基、烷基芳基和炔基。

[0360] R³¹、R³²、R³³、R³⁴、R³⁵各自独立地选自氢、杂原子(优选卤素)或烷基,其选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧羰基或烷基芳基及其一种或多种组合。所述烷基可以为直链、支链或环状的。所述烷基可以为被取代的或未取代的。所述烷基可以包含一个或多个杂原子。优选地,所述烷基具有1至10个碳原子,更优选1至8个碳原子,甚至更优选1至6个碳原子。

[0361] “苯甲酸酯类”的合适的非限制性实例包括对烷氧基苯甲酸烷基酯(如对甲氧基苯甲酸乙酯、对乙氧基苯甲酸甲酯、对乙氧基苯甲酸乙酯),苯甲酸烷基酯(如苯甲酸乙酯、苯甲酸甲酯),对卤代苯甲酸烷基酯(对氯苯甲酸乙酯、对溴苯甲酸乙酯)和苯甲酸酐。苯甲酸酯优选选自苯甲酸乙酯、苯甲酰氯、对溴苯甲酸乙酯、苯甲酸正丙酯和苯甲酸酐。苯甲酸酯更优选为苯甲酸乙酯。

[0362] 在一个实施方案中,所使用的外部给体为苯甲酸乙酯。在另一实施方案中,所使用的外部给体为对乙氧基苯甲酸乙酯。

[0363] 如本文中所使用的“二醚”可以为1,3-二(烷氧基)丙烷化合物,任选地在2-位被取代,其由式VII表示,



(式 VII)

[0365] R⁵¹和R⁵²各自独立地选自氢或烷基,其选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧羰基或

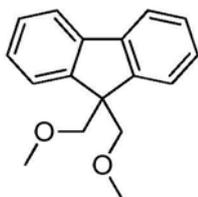
烷基芳基及其一种或多种组合。所述烃基可以为直链、支链或环状的。所述烃基可以为被取代的或未取代的。所述烃基可以包含一个或多个杂原子。优选地,所述烃基具有1至10个碳原子,更优选1至8个碳原子,甚至更优选1至6个碳原子。烃基的合适的实例包括烷基、环烷基、烯基、二烯基、环烯基、环二烯基、芳基、芳烷基、烷基芳基和炔基。

[0366] R^{53} 和 R^{54} 各自独立地选自氢、卤素或烃基,其选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧羰基或烷基芳基及其一种或多种组合。所述烃基可以为直链、支链或环状的。所述烃基可以为被取代的或未取代的。所述烃基可以包含一个或多个杂原子。优选地,所述烃基具有1至10个碳原子,更优选1至8个碳原子,甚至更优选1至6个碳原子。

[0367] 二烷基二醚化合物的合适的实例包括1,3-二甲氧基丙烷、1,3-二乙氧基丙烷、1,3-二丁氧基丙烷、1-甲氧基-3-乙氧基丙烷、1-甲氧基-3-丁氧基丙烷、1-甲氧基-3-环己氧基丙烷、2,2-二甲基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二正丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-乙基-2-正丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-正丙基-2-环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二甲基-1,3-二乙氧基丙烷、2-正丙基-2-环己基-1,3-二乙氧基丙烷、2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-正丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-1,3-二乙氧基丙烷、2-异丙苯基-1,3-二乙氧基丙烷、2-(2-苯基1乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(二苯基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(1-萘基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(氟苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(1-十氢萘基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对叔丁基苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二正丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-正丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(对氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(环己基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二乙氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二正丁氧基丙烷、2-异丁基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二叔丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二新戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-环己基甲基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-(3,7-二甲基辛基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-环己基甲基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-正庚基-2-正戊基-1,3-二甲氧基丙烷、9,9-双(甲氧基甲基)芴、1,3-二环己基-2,2-双(甲氧基甲基)丙烷、3,3-双(甲氧基甲基)-2,5-二甲基己烷或前述的任意组合。在一个实施方案中,内部电子给体为1,3-二环己基-2,2-双(甲氧基甲基)丙烷、3,3-双(甲氧基甲基)-2,5-二甲基己烷、2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷及其组合。

[0368] 优选的醚的实例为乙醚,如2-乙基-2-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷和9,9-双(甲氧基甲基)芴:

[0369]



[0370] 文件EP1538167和EP1783145公开了齐格勒纳塔催化剂类型,其包括用作外部电子给体的由式 $\text{Si}(\text{OR}^c)_3(\text{NR}^d\text{R}^e)$ 表示的作为外部给体的有机硅化合物,其中 R^c 为具有1至6个碳原子的烷基, R^d 为具有1至12个碳原子的烷基或氢原子和 R^e 为具有1至12个碳原子的烷基。

[0371] 根据本发明的合适的外部给体的另一实例为根据式III的化合物:

[0372] $(\text{R}^{90})_2\text{N}-\text{A}-\text{Si}(\text{OR}^{91})_3$

[0373] R^{90} 和 R^{91} 基团各自独立地为具有的1至10个碳原子烷基。所述烷基可以为直链、支链或环状的。所述烷基可以为被取代的或未取代的。优选地,所述烷基具有1至8个碳原子,甚至更优选1至6个碳原子,甚至更优选2至4个碳原子。优选地,每个 R^{90} 为乙基。优选地,每个 R^{91} 为乙基。A为氮原子与硅原子之间的直接键或选自具有1-10个碳原子的烷基的连接基,优选直接键。

[0374] 这样的外部给体的实例为二乙基-氨基-三乙氧基硅烷(DEATES),其中A为直接键,每个 R^{90} 为乙基且每个 R^{91} 为乙基。

[0375] 可以使用根据式IV的烷基-烷氧基硅烷:

[0376] $(\text{R}^{92})\text{Si}(\text{OR}^{93})_3$ 式IV

[0377] R^{92} 和 R^{93} 基团各自独立地为具有1至10个碳原子的烷基。所述烷基可以为直链、支链或环状的。所述烷基可以为被取代的或未取代的。优选地,所述烷基具有1至8个碳原子,甚至更优选1至6个碳原子,甚至更优选2至4个碳原子。优选地,所有三个 R^{93} 集团相同。优选地, R^{93} 为甲基或乙基。优选地, R^{92} 为乙基或丙基,更优选正丙基。

[0378] 本领域已知的典型外部给体(例如如文件W02006/056338A1、EP1838741B1、US6395670B1、EP398698A1、W096/32426A中所公开)为具有通式 $\text{Si}(\text{OR}^a)_{4-n}\text{R}^b_n$ 的有机硅化合物,其中n可以为0直至2,且每个 R^a 和 R^b 独立地表示烷基或芳基,其任选地包含一个或多个杂原子(例如O、N、S或P),具有例如1-20个碳原子;如正丙基三甲氧基硅烷(nPTMS)、正丙基三乙氧基硅烷(nPEMS)、二异丁基二甲氧基硅烷(DiBDMS)、叔丁基异丙基二甲氧基硅烷(tBiPDMS)、环己基甲基二甲氧基硅烷(CHMDMS)、二环戊基二甲氧基硅烷(DCPDMS)或二(异丙基)二甲氧基硅烷(DiPDMS)。

[0379] 可以将根据式I的酰亚氨基硅烷用作外部给体。

[0380] $\text{Si}(\text{L})_n(\text{OR}^{11})_{4-n}$,

[0381] 式I

[0382] 其中,

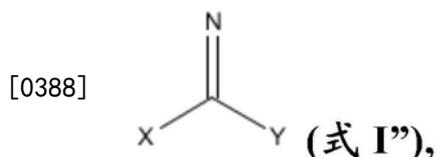
[0383] Si为具有4+化合价的硅原子;

[0384] O为具有2-化合价的氧原子且O经由硅-氧键键合至Si;

[0385] n为1、2、3或4;

[0386] R^{11} 选自具有至多20个碳原子的直链、支链和环状烷基和具有6至20个碳原子的被取代的和未取代的芳族烃基;可以连接两个 R^{11} 基团并且在一起可以形成环状结构;和

[0387] L为式I'表示的基团



[0389] 其中,

[0390] L经由氮-硅键键合至硅原子;

[0391] L具有在氮原子上的单个取代基,其中该单个取代基为亚胺碳原子;和

[0392] X和Y各自独立地选自:

[0393] a) 氢原子;

[0394] b) 包括选自IUPAC元素周期表第13、14、15、16或17族的杂原子的基团,通过所述基团,X和Y各自独立地键合至式II的亚胺碳原子,其中所述杂原子被由具有至多20个碳原子的直链、支链和环状烷基,任选地包含选自IUPAC元素周期表第13、14、15、16或17族的杂原子组成的基团取代;和/或被任选地包含选自IUPAC元素周期表第13、14、15、16或17族的杂原子的具有6至20个碳原子的被取代的或未取代的芳族烃基取代;

[0395] c) 具有至多20个碳原子的直链、支链和环状烷基,任选地包含选自IUPAC元素周期表第13、14、15、16或17族的杂原子;和

[0396] d) 具有6至20个碳原子的被取代的或未取代的芳族烃基,任选地包含选自IUPAC元素周期表第13、14、15、16或17族的杂原子。

[0397] R^{11} 选自具有至多20个碳原子的直链、支链和环状烷基。

[0398] 优选地, R^{11} 选自具有至多20个碳原子,优选1至10个碳原子或3至10个碳原子,更优选1至6个碳原子的直链、支链和环状烷基。

[0399] R^{11} 的合适的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基、异丁基、正戊基、异戊基、环戊基、正己基和环己基。更优选地, R^{11} 为具有1至10个,甚至更优选1至6个碳原子直链烷基。最优选地, R^{11} 为甲基或乙基。

[0400] R^{12} 选自直链、支链和环状烃基,其独立地选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧羰基或烷基芳基及其一种或多种组合。所述烃基可以为被取代的或未取代的。所述烃基可以包含一个或多个杂原子。优选地,所述烃基具有1至20个碳原子。

[0401] R^{12} 的合适的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基、异丁基、正戊基、异戊基、环戊基、正己基、环己基、未取代的或被取代的苯基。

[0402] 具体实例为以下化合物:1,1,1-三乙氧基-N-(2,2,4,4-四甲基戊烷-3-亚基)硅烷胺(全部 R^{11} 基团=乙基且X和Y均为叔丁基);1,1,1-三甲氧基-N-(2,2,4,4-四甲基戊烷-3-亚基)硅烷胺(全部 R^{11} 基团为甲基且X和Y为叔丁基)、N,N,N',N'-四甲基胍三乙氧基硅烷(全部 R^{11} 基团为乙基,X和Y均为二甲氨基)。

[0403] 可以将根据式I'的烷基酰亚氨基硅烷用作外部给体。

[0404] $Si(L)_n(OR^{11})_{4-n-m}(R^{12})_m$

[0405] 式I'

[0406] 其中,

[0407] Si为具有4+化合价的硅原子;

[0408] 0为具有2-化合价的氧原子且0经由硅-氧键键合至Si；

[0409] n为1、2、3或4；

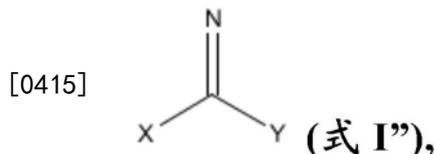
[0410] m为0、1或2

[0411] $n+m \leq 4$

[0412] R^{11} 选自具有至多20个碳原子的直链、支链和环状烷基和具有6至20个碳原子的被取代的和未取代的芳族烃基；和

[0413] R^{12} 选自具有至多20个碳原子的直链、支链和环状烷基和具有6至20个碳原子的被取代的和未取代的芳族烃基；

[0414] L为由式I'表示的基团



[0416] 其中

[0417] L经由氮-硅键键合至硅原子；

[0418] L具有在氮原子上的单个取代基，其中该单个取代基为亚胺碳原子；和

[0419] X和Y各自独立地选自：

[0420] a) 氢原子；

[0421] b) 包括选自IUPAC元素周期表第13、14、15、16或17族的杂原子的基团，通过所述基团，X和Y各自独立地键合至式II的亚胺碳原子，其中所述杂原子被由具有至多20个碳原子的直链、支链和环状烷基，任选地包含选自IUPAC元素周期表第13、14、15、16或17族的杂原子组成的基团取代；和/或被任选地包含选自IUPAC元素周期表第13、14、15、16或17族的杂原子的具有6至20个碳原子的被取代的或未取代的芳族烃基取代；

[0422] c) 具有至多20个碳原子的直链、支链和环状烷基，任选地包含选自IUPAC元素周期表第13、14、15、16或17族的杂原子；和

[0423] d) 具有6至20个碳原子的被取代的或未取代的芳族烃基，任选地包含选自IUPAC元素周期表第13、14、15、16或17族的杂原子。

[0424] R^{11} 和 R^{12} 如上文所讨论。

[0425] 在第一具体实例中，外部给体可以具有相应于式I'的结构，其中 $n=1$ ， $m=2$ ， $X=Y$ = 苯基，两个 R^{12} 基团为甲基和 R^{11} 为丁基。

[0426] 在第二具体实例中，外部给体可以具有相应于式I'的结构，其中 $n=4$ ， $m=0$ ， X = 甲基和 Y = 乙基。

[0427] 在第三具体实例中，外部给体可以具有相应于式I'的结构，其中 $n=1$ ， $m=1$ ， X = 苯基， $Y = -CH_2-Si(CH_3)_3$ 和 $R^{12} = R^{11} =$ 甲基。

[0428] 在第四具体实例中，外部给体可以具有相应于式I'的结构，其中 $n=1$ ， $m=1$ ， $X = -NH-C(=NH)(NH_2)-$ ， $Y = -NH-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ 和 $R^{12} = -(CH_2)_3-NH_2$ ； $R^{11} =$ 乙基。

[0429] 在根据本发明的外部给体中的另外的一种或多种化合物可以为一种或多种烷氧基硅烷。烷氧基硅烷化合物可以具有本文中所公开的任意结构。烷氧基硅烷通过式IX描述

[0430] $SiR_r^7(OR^8)_{4-r}$ (式IX)

[0431] R^7 独立地为烃基,其选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧羰基或烷基芳基及其一种或多种组合。所述烃基可以为直链、支链或环状的。所述烃基可以为被取代的或未取代的。所述烃基可以包含一个或多个杂原子。优选地,所述烃基具有1至20个碳原子,更优选6至12个碳原子,甚至更优选3至12个碳原子。例如 R^7 可以为C6-12芳基、烷基或芳烷基、C3-12环烷基、C3-12支链烷基或C3-12环状或非环氨基。 r 的值选自1或2。

[0432] 对于式 $SiNR^7_r(OR^8)_{4-r}$ 而言, R^7 也可以为氢。

[0433] R^8 独立地选自氢或烃基,其选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧羰基或烷基芳基及其一种或多种组合。所述烃基可以为直链、支链或环状的。所述烃基可以为被取代的或未取代的。所述烃基可以包含一个或多个杂原子。优选地,所述烃基具有1至20个碳原子,更优选1至12个碳原子,甚至更优选1至6个碳原子。例如 R^8 可以为C1-4烷基,优选甲基或乙基。

[0434] 合适的硅烷化合物的非限制性实例包括四甲氧基硅烷(TMOS或正硅酸四甲酯)、四乙氧基硅烷(TEOS或正硅酸四乙酯)、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、甲基三丁氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三丙氧基硅烷、乙基三丁氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、正丙基三丙氧基硅烷、正丙基三丁氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、异丙基三乙氧基硅烷、异丙基三丙氧基硅烷、异丙基三丁氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三丙氧基硅烷、苯基三丁氧基硅烷、环戊基三甲氧基硅烷、环戊基三乙氧基硅烷、二乙氨基三乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二甲基二丙氧基硅烷、二甲基二丁氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二乙基二乙氧基硅烷、二乙基二丙氧基硅烷、二乙基二丁氧基硅烷、二正丙基二甲氧基硅烷、二正丙基二乙氧基硅烷、二正丙基二丙氧基硅烷、二正丙基二丁氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丙基二乙氧基硅烷、二异丙基二丙氧基硅烷、二异丙基二丁氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、二苯基二丙氧基硅烷、二苯基二丁氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、二环戊基二乙氧基硅烷、二乙基二苯氧基硅烷、二叔丁基二甲氧基硅烷、甲基环己基二甲氧基硅烷、乙基环己基二甲氧基硅烷、异丁基异丙基二甲氧基硅烷、叔丁基异丙基二甲氧基硅烷、三氟丙基甲基二甲氧基硅烷、双(全氢异喹啉基)二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、二降冰片基二甲氧基硅烷、环戊基吡咯烷基二甲氧基硅烷和双(吡咯烷基)二甲氧基硅烷。

[0435] 在一个实施方案中,在一个实施方案中,另外的外部给体的硅烷化合物为二环戊基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、甲基环己基二甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、二甲氨基三乙氧基硅烷及其一种或多种组合。

[0436] 本发明还涉及通过使齐格勒纳塔型原催化剂、助催化剂和外部电子给体接触制造催化剂体系的方法。可以以本领域技术人员已知的任意方法,以及还如本文中所描述,更特别是如实施例中那样使原催化剂、助催化剂和外部给体接触。

[0437] 本发明进一步涉及用于通过使烯烃与根据本发明的催化剂体系接触制造聚烯烃的方法。可以以本领域技术人员已知的任意方法,以及还如本文中所描述那样使原催化剂、助催化剂、外部给体和烯烃接触。

[0438] 例如,可以使根据本发明的催化剂体系中的外部给体与助催化剂络合并于原催化剂混合(预混合),然后使原催化剂和烯烃接触。也可以将外部给体独立地添加至聚合反应

器。可以将原催化剂、助催化剂和外部给体混合或另外合并,然后添加至聚合反应器。

[0439] 使烯烃与根据本发明的催化剂体系接触可以在本领域技术人员已知的标准聚合条件完成。例如参见Pasquini,N.(编辑)“Polypropylene handbook”,第二版,Carl Hanser Verlag Munich,2005.,第6.2章以及其中引用的参考文献。

[0440] 聚合方法可以为气相聚合、淤浆聚合或本体聚合方法,在一个或多个反应器中操作。可以将一种或多种烯烃单体引入聚合反应器以与原催化剂反应和形成基于烯烃的聚合物(或聚合物颗粒的流化床)。

[0441] 以淤浆(液相)聚合的情况下,存在分散试剂。合适的分散试剂包括例如丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、(例如异或正)己烷、(例如异或正)庚烷、辛烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯、液态丙烯和/或其混合物。聚合,例如聚合温度和时间、单体压力、避免催化剂的污染、淤浆方法中的聚合介质的选择、使用另外的成分(如氢气)以控制聚合物摩尔质量和其它条件是本领域技术人员公知的。聚合温度可以在宽界限内变化并且例如对于丙烯聚合而言为0℃至120℃,优选40℃至100℃。在(丙烯)(共)聚合期间的压力例如为0.1至6MPa,优选1至4MPa。

[0442] 制备若干类型的聚烯烃如均聚烯烃、无规共聚物和异相聚烯烃。对于后者且特别是异相聚丙烯而言,观察到以下。

[0443] 通常在一个或多个反应器中,通过在催化剂存在下聚合丙烯和任选的一种或多种其它烯烃(例如乙烯)并且随后聚合丙烯- α -烯烃混合物而制备异相丙烯共聚物。产生的聚合材料可以显示出多个相(取决于单体比例),但是具体形态通常取决于制备方法和单体比例。根据本发明的方法中所使用的异相丙烯共聚物可以使用本领域技术人员已知的任意常规技术,例如多阶段方法聚合,如本体聚合、气相聚合、淤浆聚合、溶液聚合或其任意组合而生产。可以使用任意常规催化剂体系,例如齐格勒纳塔或茂金属。这样的技术和催化剂例如描述于W006/010414;Ser van der Ven的Polypropylene and other Polyolefins, Studies in Polymer Science 7,Elsevier 1990;W006/010414、US4399054和US4472524中。

[0444] 在聚合期间获得的聚烯烃的摩尔质量可以通过添加氢或已知适合于在聚合期间的目的的任意其它试剂进行控制。可以以连续模式或间歇地进行聚合。本文中考虑了淤浆聚合、本体聚合和气相聚合方法,这些类型的聚合方法的每一种的多阶段方法或在多阶段方法中的不同类型的聚合方法的组合。优选地,聚合方法为单阶段气相方法或多阶段(例如两阶段)气相方法,例如其中在每个阶段中使用气相方法或包括单独的(小的)预聚合反应器。

[0445] 气相聚合方法的实例包括搅拌床反应器和流化床反应器系统二者;这样的方法是本领域公知的。典型的气相烯烃聚合反应器系统典型地包括反应器容器,可以向其中添加一种或多种烯烃单体和催化剂体系并且其包含生长的聚合物颗粒的搅拌床。优选地,聚合方法为单阶段气相方法或多阶段(例如2阶段)气相方法,其中在每个阶段中使用气相方法。

[0446] 如本文中所使用的“气相聚合”为在穿过通过流化介质任选由机械搅拌辅助而保持在流化状态的聚合物颗粒的流化床的催化剂存在下使流化介质(所述流化介质包含一种或多种单体)上升的方式。气相聚合的实例为流化床、卧式搅拌床和立式搅拌床。

[0447] “流化床”、“流化的”或“流化”为气体-固体接触方法,其中细分的聚合物颗粒的床

通过气体的上升料流任选通过机械搅拌辅助而升高和搅拌。在“搅拌床”中，向上气体速率低于流化阈值。

[0448] 典型的气相聚合反应器(或气相反应器)包括容器(即反应器)、流化床、产物排出系统,并且可以包括机械搅拌器、分配板、入口和出口管线、压缩机、循环气体冷却器或热交换器。所述容器可以包括反应区域并且可以包括速率降低区域,其位于反应区域(也就是床)之上。硫化介质可以包括丙烯气体和至少一种其它的气体如烯烃和/或载体气体如氢气或氮气。可以经由将原催化剂进料至聚合反应器中并将烯烃引入聚合反应器而发生接触。在一个实施方案中,所述方法包括使烯烃与助催化剂接触。可以将助催化剂与原催化剂混合(预混合),然后将原催化剂引入聚合反应器。也可以将助催化剂添加至独立于原催化剂的聚合反应器。将助催化剂独立引入聚合反应器可以与原催化剂进料(基本上)同时发生。在聚合方法期间也可以存在外部给体。

[0449] 根据本发明的烯烃可以选自包含2至40个碳原子的单烯烃或二烯烃。合适的烯烃单体包括 α -烯烃,如乙烯、丙烯、具有4至20个碳原子(也就是C4-20)的 α -烯烃,如1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯等;C4-C20二烯烃,如1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、降冰片二烯、5-乙基-2-降冰片烯(VNB)、1,4-己二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)和二环戊二烯;具有8至40个碳原子(也就是C8-C40)的乙烯基芳族化合物,包括苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯和对甲基苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基联苯、乙烯基萘;和经卤素取代的C8-C40乙烯基芳族化合物如氯苯乙烯和氟苯乙烯。

[0450] 优选地,所述烯烃为丙烯或丙烯与乙烯的混合物,以产生基于丙烯的聚合物,如丙烯均聚物或丙烯-烯烃共聚物。所述烯烃可以为具有至多10个碳原子的 α -烯烃,如乙烯、丁烷、己烷、庚烷、辛烯。丙烯共聚物在本文中意指包括所谓的无规共聚物(其典型地具有相对低的共聚单体含量,例如至多10mol%)以及所谓的PP冲击共聚物或异相PP共聚物(其包括较高的共聚单体含量,例如5至80mol%,更典型地10至60mol%)二者。所述PP冲击共聚物事实上是不同丙烯聚合物的共混物;这样的共聚物可以在一个或两个反应器中制得并且可以为低共聚单体含量和高结晶度的第一组分和具有低结晶度或甚至橡胶性质的高共聚单体含量的第二组分。这样的无规和冲击共聚物使本领域技术人员已知的。可以在一个反应器中生产丙烯-乙烯无规共聚物。可以在两个反应其中生产PP冲击共聚物:可以在第一反应器中生产聚丙烯均聚物;然后将第一反应器的内容物转移至第二反应器,向所述第二反应器中引入乙烯(和任选的丙烯)。这导致在第二反应器中产生丙烯-乙烯共聚物(即冲击共聚物)。

[0451] 本发明还涉及通过包括以下的方法获得的或可获得的聚烯烃,优选聚丙烯:使烯烃,优选丙烯或丙烯和乙烯的混合物与根据本发明的原催化剂接触。术语“聚丙烯”和“基于丙烯的聚合物”在本文中可互换地使用。聚丙烯可以为丙烯均聚物或丙烯和乙烯的混合物,如基于丙烯的共聚物,例如异相丙烯-烯烃共聚物;无规丙烯-烯烃共聚物,优选呈基于丙烯的共聚物形式的烯烃(C2或C4-C6烯烃,如乙烯、丁烯、戊烯或己烯)。这样的基于丙烯的共聚物/聚合物是本领域技术人员已知的;也在本文中在上文描述它们。

[0452] 本发明还涉及通过本文中在上文描述的方法获得的或可获得的聚烯烃,优选基于丙烯的聚合物,所述方法包括使丙烯或丙烯和乙烯的混合物与根据本发明的催化体系接触。

[0453] 在一个实施方案中,本发明涉及制备聚丙烯的均聚物。

[0454] 在此讨论若干聚合物性质。

[0455] 二甲苯可溶性级分(XS)优选为约0.5重量%至约10重量%,或约1重量%至约8重量%,或2至6重量%,或约1重量%至约5重量%。优选地,二甲苯量(XS)低于7重量%,优选低于6重量%,更优选低于5重量%或甚至低于4重量%且最优选低于3重量%。

[0456] 生产率优选为约1kg/g/hr至约100kg/g/hr,或约5kg/g/hr至约20kg/g/hr。

[0457] MFR优选为约0.01g/10min至约2000g/10min,或约0.01g/10min至约1000g/10min;或约0.1g/10min至约500g/10min,或约0.5g/10min至约150g/10min,或约1g/10min至约100g/10min。

[0458] 本发明中所获得的烯烃聚合物被认为是热塑性聚合物。根据本发明的热塑性聚合物组合物还可以包含一种或多种通常的添加剂,如上文提及的那些,包括稳定剂,例如热稳定剂、抗氧化剂、UV稳定剂;着色剂如颜料和染料;澄清剂;表面张力改性剂;润滑剂;阻燃剂;脱模剂;流动改进剂;增塑剂;抗静电剂;冲击改性剂;发泡剂;填料和增强剂和/或增强聚合物与填料之间的界面粘接的组分如在热塑性聚合物为聚丙烯组合物的情况下的马来酸化的聚丙烯。本领域技术人员容易选自添加剂的任意合适的组合和添加剂量,而无过度试验。

[0459] 添加剂的量取决于它们的类型和功能;典型地为0至约30重量%;优选0至约20重量%;更优选0至约10重量%且最优选0至约5重量%,基于总组合物计。添加至方法中以形成聚烯烃,优选基于丙烯的聚合物或其组合的所有组分的总和应当加至100重量%。

[0460] 可以通过使用任意合适的手段混合一种或多种热塑性聚合物与一种或多种添加剂获得本发明的热塑性聚合物组合物。优选地,以容易在随后的步骤中加工成成型的制品的形式,如丸粒或粒料形式制得本发明的热塑性聚合物组合物。所述组合物可以为不同颗粒或丸粒的混合物;如热塑性聚合物和成核剂组合物母料的共混物,或包括两种成核剂之一的热塑性聚合物和包括另一种成核剂的颗粒物的丸粒、可能的包括所述另一种成核剂的热塑性聚合物的丸粒的共混物。优选地,本发明的热塑性聚合物组合物呈如通过在设备如挤出机中混合全部组分获得的丸粒或粒料形式;有利之处在于具有均质和良好限定的浓度的成核剂(和其它组分)的组合物。

[0461] 本发明还涉及根据本发明的聚烯烃,优选基于丙烯的聚合物(也被称为聚丙烯)在注塑成型、吹塑成型、挤出成型、压缩成型、浇注、薄壁注塑成型等,例如在食品接触应用中的用途。

[0462] 此外,本发明涉及成型的制品,其包括根据本发明的聚烯烃,优选基于丙烯的聚合物。

[0463] 可以使用各种加工技术将根据本发明的聚烯烃,优选基于丙烯的聚合物转变成成型的(半)成品制品。合适的加工技术的实例包括注射成型、注射压缩成型、薄壁注射成型、挤出和挤出压缩成型。注射成型广泛地用于生产制品例如盖和封闭物、电池、桶、容器、汽车外部部件如保险杠、汽车内部部件如仪表板或发动机罩之下的汽车部件。挤出例如广泛地用于生产制品,如棒材、片材、膜和管。薄壁注塑成型可以例如用于制造用于食品和非食品环节二者的薄壁包装应用。这包括桶和容器和黄色油脂/人造黄油桶和奶杯。

[0464] 要注意的是,本发明涉及权利要求中所记载的特征的全部可能组合。可以另外组

合说明书中所描述的特征。

[0465] 尽管出于阐释的目的已详细地描述了本发明,但要理解的是这样的细节仅出于该目的并且可以由本领域技术人员在其中进行变型而不脱离权利要求中所定义的发明的精神和范围。

[0466] 要进一步注意的是,本发明涉及本文中所描述的特征的全部可能组合,优选尤其是存在于权利要求书中的那些特征的那些组合。

[0467] 要进一步注意的是,术语“包括”并不排除其它要素的存在。然而,还要理解的是,对包括某些组成部分的产品的描述也公开了由这些组成部分组成的产品。类似地,还要理解的是对包括某些步骤的方法的描述也公开了由这些步骤组成的方法。

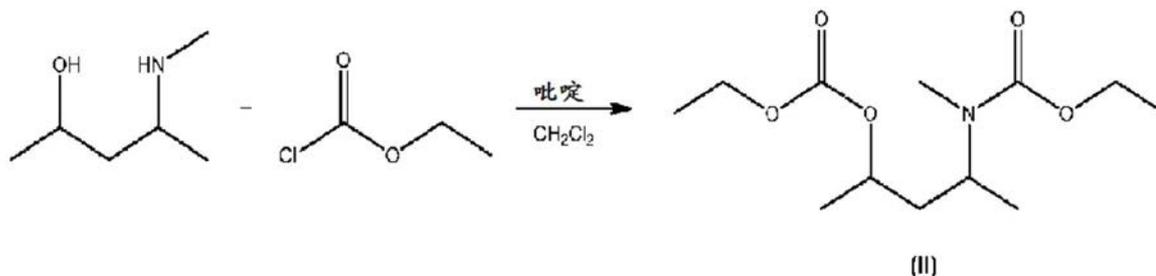
[0468] 本发明将用以下实施例进一步阐明而不限于此。

实施例

[0469] 实施例A:

[0470] 制备 4-((乙氧羰基)氧基)戊-2-基(甲基)氨基甲酸乙酯

[0471]



[0472] 将4-(甲氨基)-戊-2-醇(10gm)添加至吡啶(20gm)和二氯甲烷(200ml)的混合物。将物料冷却至10℃并滴加氯甲酸乙酯(25ml)。将混合物在25℃搅拌过夜。在反应完成时将氯化铵溶液添加至反应物料。分离有机层,用水洗涤,在无水硫酸钠上干燥并蒸馏,以产生18.7(85%) 4-((乙氧羰基)氧基)戊-2-基(甲基)氨基甲酸乙酯(II)。产物表征为:¹H NMR (300MHz CDCl₃) δ=0.9(d,6H);1.32-1.37(m,6H);1.4(m,2H);1.6(m,2H);1.8(m,2H);2.06(m,2H);2.65(m,2H);3.9(m,3H);4.3(m,1H);4.5(m,1H)(异构体混合物)。¹³C NMR:δ=14.17,14.45,14.59,17.97,18.30,18.58,19.60,20.18,26.97,27.20,27.44,27.66,39.47,39.63,39.76,39.89,47.32,47.5,47.68,61.02,63.43,71.59,71.81,72.60,72.79(异构体混合物)。m/z 262.4(m+1)。

[0473] 对比实施例B

[0474] 制备4-[苯甲酰基(甲基)氨基]戊-2-基苯甲酸酯

[0475] 该化合物如W02014001257中所公开而制备。

[0476] 实施例1

[0477] 步骤A) Grignard形成步骤

[0478] 该步骤如EP 1 222 214 B1的实施例XVI所描述地进行。在91体积的不锈钢反应器中填充360克镁粉。使反应器处于氮气气氛下。将镁在80℃加热1小时,之后添加丁醚(1升)和氯苯(200ml)的混合物。然后将碘(0.5g)和正氯丁烷(50ml)连续添加至反应混合物。在碘的颜色消失之后,将温度升高至94℃。然后1小时时间内缓慢添加丁醚(1.6升)和氯苯

(400ml)的混合物。然后在2小时的时间内缓慢添加4升氯苯。将反应混合物的温度间歇保持在98-105℃。将反应混合物在介于97和102℃之间的温度搅拌另外6小时。然后停止搅拌和加热并使固体物质沉降48小时。通过倾析沉淀物之上的溶液,获得浓度为1.3mol Mg/l的苯基氯化镁反应产物A的溶液。该溶液用于进一步的催化剂制备。

[0479] 步骤B) 制备第一中间反应产物

[0480] 该步骤如EP 1 222 214 B1的实施例XX所描述地进行,不同之处在于反应器的计量添加温度为35℃,计量添加时间为360min和使用螺旋桨式搅拌器。将250ml丁醚引入1升反应器。所述反应器安装有螺旋桨式搅拌器和两个挡板。使反应器在35℃恒温。

[0481] 将步骤A的反应产物的溶液(360ml, 0.468mol Mg)和180ml的四乙氧基硅烷(TES)在丁醚(DBE)中的溶液(55ml的TES和125ml的DBE)冷却至10℃,然后同时计量添加至提供有搅拌器和夹套的0.45ml体积的混合装置。计量添加时间为360min。其后将预混合的反应产物A和TES溶液引入反应器。借助于在微型混合器的夹套中循环的冷水将混合装置(微型混合器)冷却至10℃。微型混合器中的搅拌速率为1000rpm。反应器中的搅拌速率在计量添加开始时为350rpm并且逐步增加至在计量阶段添加结束时的最高600rpm。在计量添加完成时将反应混合物加热至最高60℃并在该温度保持1小时。然后停止搅拌并使固体物质沉降。通过倾析除去上清液。使用500ml庚烷将固体物质洗涤三次。结果获得悬浮在200ml庚烷中的淡黄色固体物质反应产物B(固体第一中间反应产物;载体)。载体的平均粒度为22μm且跨度值 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=0.5$ 。

[0482] 步骤C) 制备第二中间反应产物

[0483] 载体活化如W0/2007/134851的实施例IV中所描述地进行,以获得第二中间反应产物。

[0484] 在惰性氮气气氛中于20℃向配备有机械搅拌器的250ml玻璃烧瓶装入5g步骤B的反应产物分散在60ml庚烷中的浆料。随后在搅拌下在1小时期间计量添加0.22ml乙醇(EtOH/Mg=0.1)在20ml庚烷中的溶液。在将反应混合物在20℃保持30分钟之后,在1小时内添加0.79ml四乙氧基钛(TET/Mg=0.1)在20ml庚烷中的溶液。在90min内使浆料缓慢升温至30℃并在该温度保持另外2小时。最后将上清液液体从固体反应产物(第二中间反应产物;经活化的载体)倾析,将所述固体反应产物用90ml庚烷在30℃洗涤一次。

[0485] 步骤D) 制备原催化剂

[0486] 使反应器在氮气下并向其添加125ml四氯化钛。将反应器加热至100℃并在搅拌下向其添加包含15ml庚烷中的约5.5g经活化的载体(步骤C)的悬浮液。然后在10min内将反应混合物的温度升高至110℃并将在3ml氯苯中的1.53g在实施例A中制备的AEC/Mg摩尔比为0.15的内部给体(也就是(4-((乙氧羰基)氧基)戊-2-基)(甲基)氨基甲酸乙酯或AEC)添加至反应器并将反应混合物在115℃保持105min。然后停止搅拌并使固体物质沉降。通过倾析除去上清液,之后将固体产物用氯苯(125ml)在100℃洗涤20min。然后通过倾析除去洗涤溶液,之后添加四氯化钛(62.5ml)与氯苯(62.5ml)的混合物。将反应混合物在115℃保持30min,之后使固体物质沉降。通过倾析除去上清液并且再一次重复最后的处理。使用150ml庚烷在60℃将获得固体物质洗涤五次,之后获得悬浮在庚烷中的催化剂组分。

[0487] 步骤E) 丙烯的聚合

[0488] 丙烯的聚合在不锈钢反应器(体积为0.7l)中在庚烷(300ml)中于70℃的温度、

0.7MPa的总压力和氢气存在下(55ml)在包括根据步骤D的催化剂组分、作为助催化剂的三乙基铝和作为外部给体的正丙基三甲氧基硅烷的催化剂体系存在下进行1小时。原催化剂的浓度为0.033g/l;三乙基铝的浓度为4.0mmol/l;正丙基三甲氧基硅烷的浓度为0.2mmol/l。

[0489] 对于丙烯聚合的催化剂性能的数据示于表1中。

[0490] 实施例2

[0491] 实施例2以与实施例1相同的方式进行,但是如下进行步骤D中的原催化剂的制备。

[0492] 步骤D) 制备原催化剂

[0493] 使反应器在氮气下并向其添加125ml四氯化钛。将反应器加热至90℃并在搅拌下向其添加包含15ml庚烷中的约5.5g经活化的载体的悬浮液。将反应混合物在90℃保持10min。然后添加0.866g乙酸乙酯(EA/Mg=0.25mol)。将反应混合物保持60min(原催化剂制备的阶段I)。然后停止搅拌并使固体物质沉降。通过倾析除去上清液,之后将固体产物用氯苯(125ml)在100℃洗涤20min。然后通过倾析除去洗涤溶液,之后添加四氯化钛(62.5ml)和氯苯(62.5ml)的混合物。将反应混合物的温度升高至115℃并将在2ml氯苯中的0.51g在实施例A中获得的内部给体(4-((乙氧羰基)氧基)戊-2-基)(甲基)氨基甲酸乙酯,(AEC/Mg=0.05mol)添加至反应器。

[0494] 然后将反应混合物在115℃保持30min(原催化剂制备的阶段II)。之后停止搅拌并使固体物质沉降。通过倾析除去上清液,之后添加四氯化钛(62.5ml)和氯苯(62.5ml)的混合物。将反应混合物在115℃保持30min(原催化剂制备的阶段III),之后使固体物质沉降。通过倾析除去上清液并将固体使用150ml庚烷在60℃洗涤五次,之后获得悬浮在庚烷中的原催化剂。对于丙烯聚合的催化剂性能的数据示于表1中。单酯(ME)是指乙酸乙酯(EA)。

[0495] 实施例3

[0496] 实施例3以与实施例2相同的方式进行,但是使用0.886g苯甲酸乙酯替代乙酸乙酯。对于丙烯聚合的催化剂性能的数据示于表1中。单酯(ME)是指苯甲酸乙酯(EB)。

[0497] 对比实施例4

[0498] 对比实施例4以与实施例1中所公开相同的方式进行,其中使用在对比实施例B中获得的给体作为内部给体。对于丙烯聚合的催化剂性能的数据示于表1中。

[0499] 表1

[0500]

| 实施例 | ID | ID/Mg | ME | ME/Mg | ID重量% | Ti重量% | PP产率 | APP重量% | XS% | MFR g/10 min | Mw/Mn |
|-----|------|-------|----|-------|-------|-------|------|--------|-----|--------------|-------|
| 1 | 实施例A | 0.15 | - | - | 4.0 | 3.7 | 6.0 | 1.4 | 7.0 | 6.1 | 6.5 |
| 2 | 实施例A | 0.05 | EA | 0.25 | 5.4 | 3.8 | 10.0 | 1.0 | 3.2 | 6.8 | 6.0 |
| 3 | 实施例A | 0.05 | EB | 0.15 | 3.0 | 3.2 | 8.5 | 1.3 | 4.3 | 5.9 | 5.3 |
| 4 | 对比B | 0.15 | - | - | 17.9 | 2.4 | 4.4 | 0.9 | 2.5 | 0.6 | 7.7 |

[0501] 缩写和测量方法:

- [0502] -ID/Mg为内部给体(ID)对镁的摩尔比
- [0503] -ME/Mg为单酯(ID)对镁的摩尔比
- [0504] -ID重量%为以基于原催化剂组合物的总量的以重量%计的内部给体的量
- [0505] -Ti重量%为以基于原催化剂组合物的总量的以重量%计的钛的量
- [0506] -PP产率,以kg/g催化剂计,为每克原催化剂获得的聚丙烯的量。
- [0507] -APP,重量%为无规聚丙烯的重量百分比。无规PP为在聚合期间可溶于庚烷的PP级分。如下测定APP:将100ml在分离聚丙烯粉末(x g)和庚烷中获得的滤液(y ml)在蒸汽浴上干燥,然后在真空下于60°C干燥。由此生成z g无规PP。无规PP的总量(q g)为:(y/100)*z。无规PP的重量百分比为:(q/(q+x))*100%。
- [0508] -XS,重量%为二甲苯可溶物,根据ASTM D 5492-10测量。
- [0509] -MFR为熔体流动速率,在230°C用2.16kg负荷根据ISO 1133:2005测量。
- [0510] -Mw/Mn:聚合物分子量及其分布(MWD)通过Waters 150°C凝胶渗透色谱组合Viscotek 100差示粘度计测定。在140°C使用1,2,4-三氯苯作为溶剂采用1ml/min的流速运行色谱图。将折射率检测器用于收集分子量的信号。
- [0511] -¹H-NMR和¹³C-NMR光谱在Varian Mercury-300MHz NMR光谱仪上记录,使用氘代氯仿作为溶剂。
- [0512] 应当注意的是,对于根据本发明的内部给体(实施例A)而言,内部给体的量为3.0重量%(实施例3),而对于使用非根据本发明的内部给体(对比实施例B)的对比实施例4而言,内部给体的量高得多(17.9重量%)。对此的原因在于以下。内部给体比载体的比例(Id/MG)在实施例中保持相同,也就是对于实施例1和4均为0.15。根据本发明的给体对载体结合得没那么强并且在合成条件时可能部分降解,导致在最终催化剂中较少的量。然而,这些试验的结果可以进行比较。
- [0513] 由上述实施例显而易见的是,使用根据式A的脂族碳酸酯-氨基甲酸酯(实施例1、2、3)与非根据本发明而是根据式I的氨基苯甲酸酯(对比实施例4)相比显示出更佳的结果。
- [0514] 因此,通过使用根据式A的内部给体获得了本发明的一个或多个目的。