

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C08F 10/00 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580010517.8

[43] 公开日 2007年3月28日

[11] 公开号 CN 1938340A

[22] 申请日 2005.2.24

[21] 申请号 200580010517.8

[30] 优先权

[32] 2004.4.7 [33] US [31] 60/560,175

[86] 国际申请 PCT/US2005/005842 2005.2.24

[87] 国际公布 WO2005/103094 英 2005.11.3

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.29

[71] 申请人 联合碳化化学及塑料技术公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 K·A·冈萨雷斯 T·W·莱昂

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司  
代理人 程伟

权利要求书4页 说明书17页

[54] 发明名称

烯烃聚合前催化剂组合物及其制备方法

[57] 摘要

用于齐格勒-纳塔烯烃聚合催化剂组合物的固体前催化剂组合物的制备方法，获得的催化剂，和采用该催化剂的聚合方法，该方法包括：(a) 采用任何顺序，在合适的反应介质中在易位反应条件下接触包括镁化合物的固体前体组合物与卤化剂和内电子给体，并分离固体反应产物；(b) 在合适的反应介质中在易位反应条件下任选地接触来自步骤(a)的固体反应产物与卤化剂另外一次或多次并分离固体反应产物；(c) 在易位反应条件下在合适的反应介质接触步骤(a)或任选地步骤(b)的固体反应产物与卤化剂和液体稀释剂一次或多次，该稀释剂包括脂族醚、脂族聚醚或脂族(聚)二醇醚，并任选萃取获得的产物。

1. 用于齐格勒-纳塔烯烃聚合催化剂组合物的固体前催化剂组合物的制备方法，该方法包括：

(a)采用任何顺序，在合适的反应介质中在易位反应条件下接触包括镁化合物的固体前体组合物与卤化剂和内电子给体，并分离固体反应产物；

(b)在合适的反应介质中在易位反应条件下任选地接触来自步骤(a)的固体反应产物与卤化剂另外一次或多次并分离固体反应产物；

(c)在易位反应条件下在合适的反应介质中接触步骤(a)或任选步骤(b)的固体反应产物与卤化剂和液体稀释剂一次或多次，该稀释剂包括脂族醚、脂族聚醚或脂族(聚)二醇醚；和

(d)回收固体前催化剂组合物。

2. 根据权利要求1所述的方法，其中内电子给体是芳族单羧酸或二羧酸的 C<sub>1-4</sub> 烷基酯、或其 C<sub>1-4</sub> 烷基醚衍生物。

3. 根据权利要求2所述的方法，其中内电子给体是苯甲酸乙酯、对乙氧基苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸二(正丁酯)或邻苯二甲酸二(异丁酯)。

4. 根据权利要求1所述的方法，其中步骤(c)在 20°C 到 120°C 的温度下进行 10 分钟到 3 小时的时间。

5. 根据权利要求1所述的方法，其中步骤(c)在 70°C 到 115°C 的温度下进行 30 到 90 分钟的时间。

6. 根据权利要求1所述的方法，其中在步骤(c)中卤化剂包括四氯化钛和液体稀释剂包括单氯苯和(聚)亚烷基二醇单(C<sub>1-4</sub>)烷基醚或(聚)亚烷基二醇二(C<sub>1-4</sub>)烷基醚的混合物。

7. 根据权利要求1所述的方法，其中在步骤(c)中卤化剂包括四氯

化钛和液体稀释剂包括单氯苯和(聚)亚烷基二醇二(C<sub>1-4</sub>)烷基醚的混合物。

8. 根据权利要求6所述的方法,其中单氯苯:(聚)亚烷基二醇单烷基醚的摩尔比是3000:1到1:1。

9. 根据权利要求7所述的方法,其中单氯苯:(聚)亚烷基二醇二烷基醚的摩尔比是3000:1到1:1。

10. 根据权利要求6所述的方法,其中(聚)亚烷基二醇单烷基醚是三(丙二醇)单甲基醚。

11. 根据权利要求7所述的方法,其中(聚)亚烷基二醇二烷基醚是二(丙二醇)二甲基醚。

12. 根据权利要求1所述的方法制备的用于齐格勒-纳塔烯烃聚合的固体前催化剂组合物。

13. 齐格勒-纳塔烯烃聚合催化剂组合物,其包括根据权利要求12所述的固体前催化剂组合物、助催化剂和外部选择性控制剂。

14. 聚合烯烃单体的方法,其包括在聚合条件下接触烯烃单体与根据权利要求13所述的齐格勒-纳塔烯烃聚合催化剂组合物。

15. 由根据权利要求14所述的方法制备的烯烃聚合物。

16. 用于齐格勒-纳塔烯烃聚合催化剂组合物的固体前催化剂组合物的制备方法,该方法包括:

(a)采用任何顺序,在合适的反应介质中在易位反应条件下接触包括镁化合物的固体前体组合物与卤化剂和内电子给体,并分离固体反应产物;

(b)在合适的反应介质中在易位反应条件下任选地接触来自步骤(a)

的固体反应产物与卤化剂一次或多次并分离固体反应产物；

(c)在易位反应条件下在合适的反应介质中接触步骤(a)或任选步骤(b)的固体反应产物与卤化剂和液体稀释剂一次或多次，该稀释剂包括脂族醚、脂族聚醚或脂族(聚)二醇醚；

(d)从步骤(c)的反应介质分离固体前催化剂；

(e)通过在高温度下接触该固体前催化剂组合物与液体稀释剂一次或多次，时间足以制备与在该萃取之前固体前催化剂组合物的钛含量相比，钛含量降低的固体前催化剂组合物，从而萃取固体前催化剂组合物；和

(f)回收固体前催化剂组合物。

17. 根据权利要求 16 所述的方法，其中步骤(e)中的稀释剂选自甲苯、二甲苯、异戊烷、异辛烷、氯苯或二氯苯。

18. 根据权利要求 17 所述的方法，其中稀释剂是氯苯。

19. 根据权利要求 17 所述的方法，其中萃取在大于 45°C 的温度下进行。

20. 根据权利要求 17 所述的方法，其中萃取在 120°C 到 150°C 的温度下进行。

21. 根据权利要求 17 所述的方法，其中萃取进行 5 分钟到 24 h。

22. 根据权利要求 17 所述的方法，其中萃取重复至少一次。

23. 根据权利要求 16 所述的方法制备的用于齐格勒-纳塔烯烃聚合的固体前催化剂组合物。

24. 齐格勒-纳塔烯烃聚合催化剂组合物，其包括根据权利要求 23 所述的固体前催化剂组合物、助催化剂和选择性控制剂。

25. 聚合烯烃单体的方法，其包括在聚合条件下接触烯烃单体与根据权利要求 24 所述的齐格勒-纳塔烯烃聚合催化剂组合物。

26. 由根据权利要求 25 所述的方法制备的烯烃聚合物。

## 烯烃聚合前催化剂组合物及其制备方法

### 交叉参考陈述

本申请要求 2004 年 4 月 7 日提交的 U. S.临时申请 No. 60/560,175 的权益。

### 发明背景

本发明涉及齐格勒-纳塔类型的改进聚合催化剂组合物，用于形成这样催化剂组合物的前催化剂 (procatalyst)，制备这样催化剂组合物和前催化剂的方法，和涉及使用催化剂组合物以制备烯烃聚合物的方法。

齐格勒-纳塔烯烃聚合催化剂组合物典型地包括固体组分，该固体组分包含镁，钛和卤化物部分以及内电子给体 (internal electron donor) (该组合称为"前催化剂")，能够将前催化剂转化成活性聚合催化剂的物质("助催化剂")，和选择性控制剂(SCA)或外部给体。合适的内电子给体特别包括芳族单或二烷基酯或其醚衍生物，如苯甲酸烷基酯、邻苯二甲酸二烷基酯、和其 C<sub>1-4</sub> 烷基醚衍生物。常规助催化剂包括烷基铝化合物，特别是三烷基铝化合物，如三乙基铝或三异丁基铝。如需要，助催化剂可以与一些或所有内电子给体、选择性控制剂、或其两者结合或配合。尽管任何这些催化剂组分的变化影响获得的催化剂的性能，显现为提供最大改进可能性以产生更大催化剂活性的组分是前催化剂。

制备前催化剂的各种方法以前公开于专利文献。例子包括：U.S. 专利 5,247,032、5,247,031、5,229,342、5,153,158、5,151,399、5,146,028、5,124,298、5,106,806、5,082,907、5,077,357、5,066,738、5,066,737、5,034,361、5,028,671、4,990,479、4,927,797、4,829,037、4,816,433、4,728,705、4,548,915、4,547,476、4,540,679、4,535,068、4,472,521、4,460,701、4,442,276 和 4,330,649。来自以上公开内容的一种优选方法是从镁二醇盐和钛醇盐的混合物形成"前催化剂前体"和在醇、芳族氢氧

化物化合物和芳族溶剂，特别是氯苯存在下使该混合物与四氯化钛或相似氯化剂反应。采用此方式，在醇从溶液脱除时由选择性沉淀回收固体材料。此前体其后可以与内电子给体接触和采用  $TiCl_4$  在卤代烃溶剂中洗涤以形成所需的前催化剂。在上述公开文献中，U.S.专利 5,124,298、5,082,907 和 4,535,068 公开的是酰氯，如苯甲酰氯或邻苯二甲酰氯可以在卤化之前，与卤化一起或在卤化之后使用。在 U.S.专利 6,395,670 中，醚用作齐格勒-纳塔催化剂组合物中的电子给体。

## 发明概述

根据本发明，提供用于齐格勒-纳塔烯烃聚合催化剂组合物的固体前催化剂组合物的制备方法，该方法包括：

(a)采用任何顺序，在合适的反应介质中在易位反应条件下接触包括镁化合物的固体前体组合物与卤化剂和内电子给体，并分离固体反应产物；

(b)在合适的反应介质中在易位反应条件下任选地接触来自步骤(a)的固体反应产物与卤化剂另外一次或多次并分离固体反应产物；

(c)在易位反应条件下在合适的反应介质中接触步骤(a)或任选地(b)的固体反应产物与卤化剂和液体稀释剂一次或多次，该稀释剂包括脂族醚、脂族聚醚或脂族(聚)二醇醚；和

(d)回收固体前催化剂组合物。

在本发明中也包括从上述制备方法得到的固体前催化剂；包括一种或多种上述前催化剂组合物、助催化剂和任选的选择性控制剂的烯烃聚合催化剂；改进的烯烃聚合方法，该方法包括在烯烃聚合条件下在上述催化剂组合物存在下接触烯烃单体；以及根据上述聚合方法形成的聚烯烃聚合物。

本发明的催化剂组合物用于制备具有相对高堆密度和低无规立构聚合物含量(低二甲苯可溶物(XS)含量)的 $\alpha$ -烯烃聚合物。另外，它们能够制备聚丙烯抗冲共聚物，特别是由原位制备的乙烯/丙烯共聚物冲击改性的聚丙烯。

## 发明详述

在此对元素周期表的所有引用应当表示由 CRC Press, Inc., 2001 出版和版权所有的元素周期表。同样, 对族或多个族的任何引用应当是在此元素周期表中使用命名族的 IUPAC 系统反映的族或多个族。对于美国专利实施的目的, 任何专利、专利申请或在此引用的公开文献的内容由此全文引入作为参考(或其同等 US 版本如此引入作为参考), 特别关于合成技术, 定义(到不与在此提供的任何定义不一致的程度)和本领域的常识的公开内容。

术语"包括"当在此关于组合物、混合物或方法使用时, 不希望排除任何其它化合物, 组分或步骤的另外存在。术语"芳族"或"芳基"表示包含 $(4\delta+2)$ 个 $\pi$ -电子的多原子、环状共轭环体系, 其中 $\delta$ 是大于或等于 1 的整数。除非相反地说明, 从上下文暗示或本领域通常的, 所有份和百分比以重量计。

如上所述, 用于本发明的烯烃聚合前催化剂前体包括镁部分。这样镁部分的来源包括无水氯化镁、镁二醇盐或芳氧基化物(aryloxide)、或羧基化镁二醇盐或芳氧基化物。优选的镁部分来源是镁二( $C_{1-4}$ )醇盐, 特别是二乙氧基镁。另外, 前体最好包括钛部分。合适的钛部分来源包括钛醇盐、钛芳氧基化物、和/或卤化钛。优选的前体包括一种或多种镁二( $C_{1-4}$ )醇盐和一种或多种钛四( $C_{1-4}$ )醇盐。

制备前催化剂前体化合物的各种方法是本领域已知的。这些方法尤其描述于 US-A-5,034,361、5,082,907、5,151,399、5,229,342、5,106,806、5,146,028、5,066,737、5,077,357、4,442,276、4,540,679、4,547,476、4,460,701、4,816,433、4,829,037、4,927,797、4,990,479、5,066,738、5,028,671、5,153,158、5,247,031、5,247,032 等。在优选的方法中, 制备包括上述的混合镁和钛醇盐的氯化, 并可包括使用称为“修饰剂(clipping agent)”的一种或多种化合物, 它有助于通过固体/固体易位作用形成特定的组合物。合适修饰剂的例子包括三烷基硼酸酯, 特别是硼酸三乙酯; 酚类化合物, 特别是甲酚; 和硅烷。

在此使用的优选前催化剂前体是通式  $Mg_dTi(OR^e)_eX_f$  的混合镁/钛化合物, 其中  $R^e$  是含有 1 到 14 个碳原子的脂族或芳族烃基或  $COR'$ , 其中  $R'$  是含有 1 到 14 个碳原子的脂族或芳族烃基; 每个  $OR^e$  基团相同



或不同；X 独立地是氯、溴或碘；d 是 0.5 到 5，优选 2 到 4，最优选 3；e 是 2 到 12，优选 6 到 10，最优选 8；和 f 是 1 到 10，优选 1 到 3，最优选 2。前体理想地由受控沉淀通过醇从用于它们制备的反应混合物的脱除而制备。特别所需的反应介质包括芳族液体，特别是氯化芳族化合物，最特别是氯苯、链烷醇，特别是乙醇、和无机氯化剂的混合物。合适的无机氯化剂包括硅、铝和钛的氯衍生物，特别是四氯化钛或倍半氯化铝，最特别是四氯化钛。链烷醇从用于氯化的溶液的脱除导致固体前体的沉淀，该前体具有特别所需的形态和表面积。另外，获得的前体具有特别均匀的颗粒大小并且耐粒子破碎以及获得的前催化剂的降解。

在内电子给体存在下由与卤化剂，特别是无机卤化物化合物，优选卤化钛化合物的卤化将前体转化成固体前催化剂。如果不以足够的数量引入前体，电子给体可以在卤化之前，期间或之后单独加入。制备，回收和贮存固体前体的任何方法适用于本发明。

转化固体前催化剂前体成聚合前催化剂的一种合适方法是通过反应前体与四价卤化钛，任选的烃或卤代烃，和电子给体(如果不是已经存在)。优选的四价卤化钛是四氯化钛。

用于生产烯烃聚合前催化剂的任选的烃或卤代烃包含至多包括性的 12 个碳原子，更优选至多包括性的 9 个碳原子。例示的烃包括戊烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯和烷基苯。例示脂族卤代烃包括二氯甲烷、二溴甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二溴乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯环己烷、二氯氟甲烷和四氯辛烷。例示芳族卤代烃包括氯苯、溴苯、二氯苯和氯甲苯。在脂族卤代烃中，优选是包含至少两个氯根取代基的化合物，及最优选是四氯化碳和 1,1,2-三氯乙烷。在芳族卤代烃中，特别优选是氯苯。

合适的电子给体是没有活性氢的那些电子给体，它们通常用于形成基于钛的前催化剂。特别优选的电子给体包括(聚)醚、(聚)酯、胺、亚胺、腈、膦、铋化氢、和肼。然而最优选的电子给体是羧酸酯或其醚衍生物，特别是芳族单羧酸或二羧酸的 C<sub>1-4</sub> 烷基酯和其 C<sub>1-4</sub> 烷基醚衍生物。这样电子给体的例子是苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸异丙酯、苯甲酸异丁酯、对乙氧基苯甲酸乙酯、对甲氧基苯甲酸乙酯、

对乙氧基苯甲酸异丙酯、对乙氧基苯甲酸异丁酯、邻苯二甲酸二乙酯、萘二羧酸二甲酯、邻苯二甲酸二异丙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、对苯二甲酸二异丙酯和对苯二甲酸二异丁酯。电子给体可以是单一化合物或化合物的混合物，但优选电子给体是单一化合物。特别优选的内电子给体是：苯甲酸乙酯，对乙氧基苯甲酸乙酯，邻苯二甲酸二(正丁酯)，和邻苯二甲酸二(异丁酯)。

在本发明的一个实施方案中，电子给体可以原位，通过接触前催化剂前体与有机卤化剂，特别是苯甲酰氯或邻苯二甲酰二氯，同时采用上述前体形成步骤或使用无机卤化物化合物的卤化步骤而形成。通常提供或原位制备足够的电子给体，使得在此制备阶段电子给体对固体前催化剂中存在的镁的摩尔比为 0.01:1 到 3:1，优选 0.05 : 1 到 2:1。

其中前催化剂前体、任选的烃或卤代烃、电子给体和卤化剂的接触方式可以在宽极限内变化。在一个实施方案中，将四价卤化钛加入电子给体和前催化剂前体的混合物。然而更优选，首先将前催化剂前体与四价卤化钛和任选的卤代烃混合，在前体和卤化剂之间预接触持续 1 到 30 分钟之后，最后加入电子给体。理想地，控制接触时间和温度以获得具有所需粒子形态的固体产物。在从至少 25，优选至少 50，最优选至少 60°C 的温度到至多 125，优选至多 120，最优选至多 115°C 的温度下，前体与前催化剂组合物形成方法中剩余成分的优选接触时间是至少 10，优选至少 15 和更优选至少 20 分钟，至多 1 小时，优选至多 45 分钟，最优选至多 35 分钟。在更高温度或更长接触时间的组合下，不利地影响获得的固体前催化剂组合物和从其形成的催化剂的粒子形态，特别是粒度，尺寸分布和孔隙率。

在此使用的优选前催化剂是通式： $Mg_d \cdot Ti(OR^e)_e \cdot X_f(ED)_g$  的混合镁/钛化合物，其中  $R^e$  是含有 1 到 14 个碳原子的脂族或芳族烃基或  $COR'$ ，其中  $R'$  是含有 1 到 14 个碳原子的脂族或芳族烃基；每个  $OR^e$  基团相同或不同； $X$  独立地是氯、溴或碘； $ED$  是电子给体，特别是芳族单羧酸酯或芳族二羧酸二酯； $d$ ' 是 1 到 36，优选 6-18，最优选 10-14； $e$ ' 是 0-3，优选 0.01-2，最优选 0.01-1； $f$ ' 是 20-40，优选 25-35，最优选 27-29；和  $g$ ' 是 0.1-3，优选 0.5-2.5，最优选 1-2。

根据本发明的下一步骤包括来自步骤(a)的固体反应产物与卤化

剂, 优选氯化剂的易位或交换反应以转化固体前催化剂中的残余醇盐部分成氯化物部分。四氯化钛是优选的氯化剂。反应介质优选是氯化芳族物质, 最优选氯苯。由于如下事实也可以存在少量苯甲酰氯: 作为氯化副产物因此形成的苯甲酸烷基酯是有效的内部给体。

所需地, 获得的固体, 交换的前催化剂组合物的残余醇盐含量是 5wt%(重量%)或更小, 更优选 3wt%或更小, 最优选 1wt%或更小。如所需上述易位过程可以重复另外一次, 直到获得合适的前催化剂组合物。

在最终的交换方法, 步骤(c)中, 一种或多种脂族醚, 脂族聚醚或脂族(聚)二醇醚化合物("醚添加剂")在反应混合物中存在。醚添加剂的优选数量是 0.01 到 50 毫摩尔, 更优选 0.05 到 25 毫摩尔, 和最优选 0.1 到 10 毫摩尔每摩尔前催化剂中的镁化合物。过量的醚添加剂是不经济的或对催化剂活性有害, 而不足够数量的醚添加剂会不能达到本发明的益处。醚添加剂可替代一部分反应溶剂。优选, 氯化芳族化合物, 特别是单氯苯构成反应溶剂。醚添加剂相对于稀释剂存在的数量所需地足以提供 3000:1 到 1:1 的稀释剂 : 醚添加剂摩尔比。

醚添加剂最所需地是聚(亚烷基)二醇的单(C<sub>1-4</sub>)烷基醚-或二(C<sub>1-4</sub>)烷基醚-衍生物, 优选在每个二醇醚中包含 2 或 3 个亚烷基氧单元, 最优选 2 或 3 个亚丙基氧单元。最优选的烷基醚衍生物是单甲基-或二甲基-醚衍生物。合适醚添加剂的例子包括: 二(乙二醇)单甲基醚、二(乙二醇)二甲基醚、二(丙二醇)单甲基醚、二(丙二醇)二甲基醚、三(乙二醇)单甲基醚、三(乙二醇)二甲基醚、三(丙二醇)单甲基醚、三(丙二醇)二甲基醚、二(乙二醇)单丙基醚、二(乙二醇)二丙基醚、二(丙二醇)单丙基醚、二(丙二醇)二丙基醚、三(乙二醇)单丙基醚、三(乙二醇)二丙基醚、三(丙二醇)单丙基醚、三(丙二醇)二丙基醚、二(乙二醇)单丁基醚、二(乙二醇)二丁基醚、二(丙二醇)单丁基醚、二(丙二醇)二丁基醚、三(乙二醇)单丁基醚、三(乙二醇)二丁基醚、三(丙二醇)单丁基醚和三(丙二醇)二丁基醚。优选的醚添加剂是三(丙二醇)单甲基醚或二(丙二醇)二甲基醚。

本发明的益处独立地限于使用与电子给体结合的上述醚添加剂。将催化剂组合物中的醚添加剂替代电子给体并不达到显著的益处。根

据本发明，具有降低二甲苯可溶物含量的聚合物，特别是等规聚丙烯的制备是可能的，特别是当与前催化剂前体结合使用时，该前体包含镁、钛、醇盐和卤化物部分的混合物。

上述交换方法(步骤(a)、(b)和(c))所需地在 45 到 125°C，优选 70 到 120°C，最优选 85 到 115°C 的高温下，在 10 分钟到 3 小时，优选 30 分钟到 90 分钟，最优选 40 到 80 分钟的时间内进行。在每次上述交换之后，有利地通过过滤将固体，交换的前催化剂组合物从交换混合物分离，并且如需要可以采用烃、卤代烃或卤化碳溶剂清洗。这样的过滤步骤可以在 10 分钟到 2 小时，优选 30 分钟到 100 分钟的时间内进行。通常优选所有的上述氯化物和交换步骤，包括介入的过滤或其它形式回收，和任选的洗涤，发生而没有固体前催化剂组合物的基本冷却。基本冷却表示冷却超过 25°C。

在上述交换过程之后，将获得的固体，交换的前催化剂组合物从用于最终方法的反应介质，优选由过滤分离以生产湿滤饼。然后将湿滤饼采用液体稀释剂，优选脂族烃清洗或洗涤以脱除未反应的  $\text{TiCl}_4$  和如需要可以干燥以脱除残余液体。典型地将固体，交换的前催化剂组合物采用脂族烃如异戊烷、异辛烷、异己烷、己烷、戊烷、辛烷或这样烃的混合物洗涤一次或多次。然后将固体，交换的，和任选洗涤的，前催化剂组合物分离和干燥或在烃，特别是相对粘性的脂族烃如矿物油中淤浆化用于进一步的贮存或使用。

获得的固体，交换的前催化剂组合物有利地形式为对应于如下通式的多孔粒子： $\text{Mg}_{d''}\text{Ti}(\text{OR}^e)_{e''}\text{X}_{f''}(\text{ED})_{g''}(\text{醚})_{h''}$ ，其中  $\text{R}^e$  是含有 1 到 14 个碳原子的脂族或芳族烷基或  $\text{COR}'$ ，其中  $\text{R}'$  是含有 1 到 14 个碳原子的脂族或芳族烷基；每个  $\text{OR}^e$  基团相同或不同； $\text{X}$  独立地是氯、溴或碘； $\text{ED}$  是电子给体，特别是邻苯二甲酸二异丁酯；醚是脂族醚、脂族聚醚或脂族(聚)二醇醚； $d''$  是 1 到 36，优选 6 到 18，最优选 10 到 14； $e''$  是 0 到 2，优选 0 到 1，最优选 0 到 0.5； $f''$  是 20 到 40，优选 25 到 35，最优选 27 到 29；和  $g''$  是 0.1 到 3，优选 0.5 到 2.5，最优选 1 到 2； $h''$  是 0 到 5，优选 0.001 到 2，最优选 0.01 到 1。

有利地，获得的固体，交换的，前催化剂组合物具有由 BET，氮孔隙率法，和激光粒子分析仪测量的如下粒子物理性能：至少  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ，

优选至少  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  的平均表面积；至少  $0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，优选至少  $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$  的平均孔体积；20 到  $40 \mu\text{m}$ ，优选 24 到  $30 \mu\text{m}$  的平均粒度；和  $D_{10}$  为 3 到  $15 \mu\text{m}$ ， $D_{50}$  为 18 到  $30 \mu\text{m}$  和  $D_{90}$  为 35 到  $75 \mu\text{m}$  的粒度分布。

在结合之前或在根据本发明交换之后，前催化剂组合物可以根据一种或多种如下过程进一步处理。可以将固体前催化剂组合物采用与先前采用的不同卤化剂或配合物卤化；可以将它与溶剂，特别是卤化烃接触(萃取)；可以将它清洗或洗涤，热处理或老化。上述技术关于不同的前催化剂组合物在本领域是先前已知的。上述另外的过程可以采用任何顺序结合或单独采用，或一点也不采用。

在本发明的高度优选实施方案中，交换方法的所有步骤在卤化钛和卤代烃稀释剂，特别是  $\text{TiCl}_4$  和氯苯存在下进行。如果有有机卤化剂，如苯甲酰氯用于任何易位步骤，它正常地以镁计的摩尔比范围 10- 0.01 使用。

如需要，可以萃取固体前催化剂组合物通过曝露于合适液体稀释剂脱除非活性卤化钛物质，任选在高温下，并过滤获得的固体。作为例子，固体前催化剂可以与卤代烃在高温下，例如在至多  $150^\circ\text{C}$  的温度下接触一定时间。特别优选在大于  $45^\circ\text{C}$ ，优选大于  $85^\circ\text{C}$ ，更优选大于  $115^\circ\text{C}$ ，和最优选大于  $120^\circ\text{C}$  的温度到至多  $300^\circ\text{C}$ ，更优选至多  $200^\circ\text{C}$ ，和最优选至多  $150^\circ\text{C}$  的温度下进行萃取。

如果将固体和萃取剂在或靠近  $25^\circ\text{C}$  接触和然后加热到高温获得最好的结果。可以提供足够的四价卤化钛以在萃取的同时进一步将前催化剂的任何残余醇盐部分转化成卤化物基团。萃取方法在一个或多个接触操作中进行，每个操作在几分钟到几小时的时间内进行。

合适的萃取剂包括脂族、环脂族或芳族烃，其卤化衍生物、及其混合物。例示的脂族烃包括戊烷和辛烷。例示的环脂族烃包括环戊烷、环己烷和环辛烷。例示的芳族烃包括苯、烷基苯和二烷基苯。上述物质的例示卤化衍生物包括二氯甲烷、二溴甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二溴乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯环己烷、二氯氟甲烷、四氯辛烷、氯苯、溴苯、二氯苯和氯甲苯。特别优选的脂族烃包括戊烷、异戊烷、辛烷和异辛烷。特别优选的芳族烃包括苯、甲苯和二甲苯。特别优选的卤代烃包括四氯化碳、1,1,2-三氯乙烷、氯苯和氯甲苯。最优选

的萃取剂是芳族烃和卤代烃，特别是甲苯、二甲苯、乙苯、氯苯和二氯苯。有利地选择的萃取剂的沸点大于用于萃取的温度以避免使用高压设备。

固体，交换的前催化剂组合物与助催化剂和任意的选择性控制剂结合作为齐格勒-纳塔催化剂组合物的一种组分。用于齐格勒-纳塔催化剂体系的助催化剂组分可以选自采用卤化钛的烯烃聚合催化剂体系的任何已知活化剂，特别是有机铝化合物。例子包括三烷基铝化合物和卤化烷基铝化合物，其中每个烷基独立地含有 1 到 6 个碳原子。优选有机铝助催化剂是三乙基铝、三异丙基铝和三异丁基铝。助催化剂优选以铝对前催化剂的钛的如下摩尔比采用：1:1 到 150:1，但更优选采用 10:1 到 100:1 的摩尔比。

齐格勒-纳塔催化剂组合物(当用于聚合  $C_3$  和高级 $\alpha$ -烯烃时)的最终组分是选择性控制剂 (SCA)或外电子给体。典型的 SCA 是通常与基于钛的齐格勒-纳塔催化剂结合采用的那些。合适选择性控制剂的说明性例子是用于上述前催化剂生产的那些类别电子给体，以及包含至少一个硅-氧-碳键的有机硅烷或聚有机硅烷化合物。合适的硅化合物包括通式  $R^1_mSiY_nX_p$  的那些，或其低聚物或聚合物衍生物，其中  $R^1$  是包含 4 到 20 个碳原子的烃基，Y 是  $-OR^2$  或  $-OCOR^2$ ，其中  $R^2$  是含有 1 到 20 个碳原子的烃基，X 是氢或卤素，m 是数值为 0 到 3 的整数，n 是数值为 1 到 4 的整数，p 是数值为 0 到 1，和优选 0 的整数，和  $m+n+p=4$ 。非常优选  $R^1$  在至少一种情况下不是伯烷基，和其非伯碳直接连接到硅原子。 $R^1$  的例子包括环戊基、叔丁基、异丙基或环己基。 $R^2$  的例子包括甲基、乙基、丙基、丁基、异丙基、苯基、苄基和叔丁基。X 的例子是 Cl 和 H。每个  $R^1$  和  $R^2$  可以相同或不同，如果是多原子基团，由在聚合期间采用的反应条件下是惰性的任何取代基取代。也可以采用其中两个或多个硅原子彼此由氧原子连接的硅化合物，如硅氧烷或聚硅氧烷，条件是也存在必须的硅-氧-碳键。

优选的选择性控制剂是芳族羧酸和二羧酸的烷基酯，其环烷氧基取代的衍生物，特别是对甲氧基苯甲酸乙酯或对乙氧基苯甲酸乙酯 (PEEB)或硅氧烷化合物，如正丙基三甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷或二环戊基二甲氧基硅烷。在本发明的一个实施方案中，上述

选择性控制剂也可以形成在前催化剂生产期间加入的至少一部分内电子给体。在替代的改进中，选择性控制剂仅在前催化剂形成之后加入和可以加入催化剂形成混合物或与助催化剂的加入同时或不同时加入烯烃聚合混合物中。

将选择性控制剂优选以 0.01 摩尔到 100 摩尔每摩尔前催化剂中的钛的数量提供。选择性控制剂的优选数量是 0.5 摩尔到 50 摩尔每摩尔前催化剂中的钛。

烯烃聚合催化剂通过接触交换的固体前催化剂、助催化剂和任选的选择性控制剂的任何合适过程生产。接触方法不是关键的。催化剂组分或其结合可以在聚合之前预接触以形成预活化催化剂，或可以与烯烃单体的接触同时接触组分。在一个改进中，将催化剂组分简单地在合适的容器中混合和当需要引发聚合时将由此产生的预形成催化剂引入聚合反应器。在替代的改进中，将催化剂组分单独引入聚合反应器和原位形成催化剂。在最终的实施方案中，可以将催化剂组分引入一个聚合反应器并与一种或多种烯烃单体预聚和随后与另外的烯烃单体接触，它们可以与用于预聚的烯烃单体相同或不同。随后的聚合可以在相同或不同的聚合反应器中进行和可包括在该随后聚合期间单独加入一种或多种催化剂组分。

烯烃聚合催化剂可用于淤浆、液相、气相或本体、液体单体类型聚合方法，如聚合烯烃的领域已知的那样，或与这样的方法结合。聚合优选在流化床聚合反应器中，然而通过连续接触含有 3 到 8 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃与催化剂体系的三种组分，即固体前催化剂组分，助催化剂和 SCA 而进行。根据该方法，将离散部分的催化剂组分以催化有效数量与 $\alpha$ -烯烃和任何另外的组分一起连续或半连续送入反应器，同时将聚合物产物从其连续或半连续脱除。适于连续聚合 $\alpha$ -烯烃的流化床反应器先前描述过并且是本领域公知的。用于此目的合适流化床反应器描述于 US-A-4,302,565、4,302,566 和 4,303,771 等。

有时优选使用从流化床反应器的未反应单体循环流操作这样的流化床。在此上下文中，优选冷凝至少一部分循环流。另外，液体冷凝剂也可以包括在反应混合物中。上述过程称为“冷凝模式”。采用冷凝模式操作流化床通常是本领域已知的并描述于 US-A-4,543,399 和

4,588,790 等。当使用根据本发明制备的催化剂时，发现冷凝模式的使用特别有助于增加催化剂活性，降低等规聚丙烯中的二甲苯可溶物数量，和改进总体催化剂性能。

聚合的精确过程和条件是宽泛地常规的但烯烃聚合方法，由于其中使用从本发明的固体前催化剂形成的聚合催化剂，以反映烯烃聚合催化剂高生产率的数量提供具有相对高堆密度的聚烯烃产物和特别是聚丙烯产物。有利地，由重量分析测定的获得的聚合物的堆密度( $\rho_{bd}$ )为至少  $0.33\text{g/cm}^3$ ，更优选至少  $0.35\text{g/cm}^3$ 。堆密度的增加允许更高的反应器利用或操作效率，因此是所需的。

本发明的聚烯烃产物的二甲苯可溶物含量优选小于 2.5wt%，更优选小于 2.0wt%。此外，聚烯烃产物优选包含降低数量的催化剂残余物。优选，聚合物的钛含量小于  $1 \times 10^{-3}\text{wt}\%$ ，更优选小于  $1 \times 10^{-4}\text{wt}\%$ ，最优选小于  $5 \times 10^{-5}\text{wt}\%$ 。

本发明的聚合产物可以是任何产物，包括均聚物、共聚物、和三元共聚物。通常，聚合产物是均聚物如聚乙烯或聚丙烯，特别是聚丙烯。或者，当任选地在串联操作的多个反应器中将两种或多种烯烃单体提供到聚合方法时，本发明的催化剂和方法用于生产共聚物，该共聚物包括乙烯和丙烯的共聚物如 EPR 和聚丙烯抗冲共聚物，如 EPR 改性聚丙烯。

为完全公开内容的目的提供本发明的如下列举具体实施方案：

1. 用于齐格勒-纳塔烯烃聚合催化剂组合物的固体前催化剂组合物的制备方法，该方法包括：

(a) 采用任何顺序，在合适的反应介质中在易位反应条件下接触包括镁化合物的固体前体组合物与卤化剂和内电子给体，并分离固体反应产物；

(b) 在合适的反应介质中在易位反应条件下任选地接触来自步骤(a)的固体反应产物与卤化剂另外一次或多次并分离固体反应产物；

(c) 在易位反应条件下在合适的反应介质中接触步骤(a)或任选步骤(b)的固体反应产物与卤化剂和液体稀释剂一次或多次，该稀释剂包括脂族醚、脂族聚醚或脂族(聚)二醇醚；和

(d) 回收固体前催化剂组合物。



2. 实施方案 1 的方法, 其中内电子给体是芳族单羧酸或二羧酸的 C<sub>1-4</sub> 烷基酯、或其 C<sub>1-4</sub> 烷基醚衍生物。

3. 实施方案 2 的方法, 其中内电子给体是苯甲酸乙酯、对乙氧基苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸二(正丁酯)或邻苯二甲酸二(异丁酯)。

4. 实施方案 1 的方法, 其中步骤(c)在 20°C 到 120°C 的温度下进行 10 分钟到 3 小时的时间。

5. 实施方案 1 的方法, 其中步骤(c)在 70°C 到 115°C 的温度下进行 30 到 90 分钟的时间。

6. 实施方案 1 的方法, 其中在步骤(c)中卤化剂包括四氯化钛和液体稀释剂包括单氯苯和(聚)亚烷基二醇单(C<sub>1-4</sub>)烷基醚或(聚)亚烷基二醇二(C<sub>1-4</sub>)烷基醚的混合物。

7. 实施方案 1 的方法, 其中在步骤(c)中卤化剂包括四氯化钛和液体稀释剂包括单氯苯和(聚)亚烷基二醇二(C<sub>1-4</sub>)烷基醚的混合物。

8. 实施方案 6 的方法, 其中单氯苯:(聚)亚烷基二醇单烷基醚的摩尔比是 3000:1 到 1:1。

9. 实施方案 7 的方法, 其中单氯苯:(聚)亚烷基二醇二烷基醚的摩尔比是 3000:1 到 1:1。

10. 实施方案 6 的方法, 其中(聚)亚烷基二醇单烷基醚是三(丙二醇)单甲基醚。

11. 实施方案 7 的方法, 其中(聚)亚烷基二醇二烷基醚是二(丙二醇)二甲基醚。

12. 根据实施方案 1 的方法制备的用于齐格勒-纳塔烯烃聚合的固体前催化剂组合物。

13. 齐格勒-纳塔烯烃聚合催化剂组合物, 其包括根据实施方案 12 的固体前催化剂组合物、助催化剂和外部选择性控制剂。

14. 聚合烯烃单体的方法, 其包括在聚合条件下接触烯烃单体与根据实施方案 13 的齐格勒-纳塔烯烃聚合催化剂组合物。

15. 由实施方案 14 所述的方法制备的烯烃聚合物。

16. 用于齐格勒-纳塔烯烃聚合催化剂组合物的固体前催化剂组合物的制备方法, 该方法包括:

(a)采用任何顺序, 在合适的反应介质中在易位反应条件下接触包

括镁化合物的固体前体组合物与卤化剂和内电子给体，并分离固体反应产物；

(b)在合适的反应介质中在易位反应条件下任选地接触来自步骤(a)的固体反应产物与卤化剂一次或多次并分离固体反应产物；

(c)在易位反应条件下在合适的反应介质中接触步骤(a)或任选步骤(b)的固体反应产物与卤化剂和液体稀释剂一次或多次，该稀释剂包括脂族醚、脂族聚醚或脂族(聚)二醇醚；

(d)从步骤(c)的反应介质分离固体前催化剂；

(e)通过在高温度下接触该固体前催化剂组合物与液体稀释剂一次或多次，时间足以制备与在该萃取之前固体前催化剂组合物的钛含量相比，钛含量降低的固体前催化剂组合物，从而萃取固体前催化剂组合物；和

(f)回收固体前催化剂组合物。

17. 实施方案 16 的方法，其中步骤(e)中的稀释剂选自甲苯、二甲苯、异戊烷、异辛烷、氯苯或二氯苯。

18. 实施方案 17 的方法，其中稀释剂是氯苯。

19. 实施方案 17 的方法，其中萃取在大于 45°C 的温度下进行。

20. 实施方案 17 的方法，其中萃取在 120°C 到 150°C 的温度下进行。

21. 实施方案 17 的方法，其中萃取进行 5 分钟到 24 h。

22. 实施方案 17 的方法，其中萃取重复至少一次。

23. 根据实施方案 16 的方法制备的用于齐格勒-纳塔烯烃聚合的固体前催化剂组合物。

24. 齐格勒-纳塔烯烃聚合催化剂组合物，包括实施方案 23 的固体前催化剂组合物、助催化剂和选择性控制剂。

25. 聚合烯烃单体的方法，其包括在聚合条件下接触烯烃单体与根据实施方案 24 的齐格勒-纳塔烯烃聚合催化剂组合物。

26. 由实施方案 25 所述的方法制备的烯烃聚合物。

本发明进一步由如下实施例说明，这些实施例不应当认为是对本发明的限制。

## 实施例

在如下实施例中，如下测试方法用于测定表中报导的数值。在表中，空白单元指示对于试验的特定部分未取得数据。

Ti 百分比-通过使用 x 射线荧光光谱法分析催化剂测定百分比钛。

熔体流动根据 ASTM 1238，条件 230/2.12 测定；

堆密度是根据 ASTM D1895-96 测定的表观堆密度；

生产率-(kg 聚合物每克前催化剂)。通过将生产的聚合物总量称重并除以注入反应器的前催化剂总量而计算。

XS-二甲苯可溶物由  $^1\text{H}$  NMR 方法测量，如在 U.S.Pat. No.5,539,309 中所述。

弯曲模量- 1%割线弯曲模量，在聚合物样品的 3 周老化之后，根据 ASTM D790 对注塑样品测量。

## 前催化剂(A)

在邻甲酚、乙醇和氯苯的混合物中在 75°C 的温度下反应二乙醇镁，四乙醇钛、和四氯化钛 2 小时制备包括镁、钛、醇盐和卤化物部分的前催化剂前体。通过从溶液脱除乙醇(通过加热到 90°C)，采用异戊烷或异辛烷洗涤，并干燥沉淀固体反应产物。获得的干燥的，固体组合物主要包括经验式  $\text{Mg}_3\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_8\text{Cl}_2$  的化合物。

将大约 3.0 克前体加入 75 ml 烧瓶中。将  $\text{TiCl}_4$  和氯苯的 50/50 体积混合物(60 ml)加入烧瓶，随后加入 0.65 ml 邻苯二甲酸二异丁酯。将烧瓶在大约 15 分钟内加热到 115°C，并在该温度下在恒定搅拌下保持 60 分钟。将获得的淤浆乘热通过在烧瓶底部的烧结盘过滤。通过在  $\text{TiCl}_4$  在氯苯中的 60mL 的 50/50 体积混合物中淤浆化再次卤化回收的固体。将烧瓶在大约 15 分钟内加热到 115°C，并在该温度下在恒定搅拌下保持 30 分钟。再次通过乘热过滤收集固体。通过在  $\text{TiCl}_4$  在氯苯中的 60mL 的 50/50 体积混合物中淤浆化再次氯化回收的固体。任选地向此混合物中加入脂族醚、脂族聚醚或脂族(聚)二醇醚(化合物和量见下表)。将混合物在大约 15 分钟内加热到 115°C 和然后在该温度下在恒定搅拌下保持 30 分钟。将混合物乘热过滤和将获得的固体冷却到 25°C，采用 70 ml 异辛烷洗涤三次，然后在干燥氮气流中干燥至少两小时。

### 前催化剂(B)

基本重复用于制备前催化剂(A)的反应条件, 区别在于使用二乙醇镁代替  $\text{Mg}_3\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_8\text{Cl}_2$  作为前催化剂前体和使用 1.05 mL 邻苯二甲酸二异丁酯代替 0.65 mL。

### 前催化剂(C)

基本重复用于制备前催化剂(A)的反应条件, 区别在于使用氯化镁的乙醇溶剂化物,  $\text{MgCl}_2 \cdot 2.2 \text{ EtOH}$  代替  $\text{Mg}_3\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_8\text{Cl}_2$  作为前体和使用 0.60 mL 邻苯二甲酸二异丁酯代替 0.65 mL。

### 前催化剂(D)

基本重复用于制备前催化剂(A)的反应条件, 区别在于采用 1.0 ml 邻苯二甲酸二异丁酯电子给体。此外, 在最终氯化之后, 将混合物乘热过滤并将获得的固体采用 70 mL 异辛烷洗涤一次。然后通过 60 mL 氯苯中悬浮, 在大约 20 分钟内加热到  $130^\circ\text{C}$ , 和搅拌 60 分钟萃取固体。将混合物乘热过滤, 采用 70 ml 异辛烷洗涤两次, 在干燥氮气流中干燥至少 2 小时。

### 聚合过程

将液体丙烯(2.7 L)在  $20\text{-}25^\circ\text{C}$  下加入 1-加仑(3.8 L)高压釜反应器, 该反应器已经在氮气流下在大于  $90^\circ\text{C}$  下干燥。采用搅拌将反应器加热到  $62^\circ\text{C}$ , 加入氢(125 mmol)和二环戊基二甲氧基硅烷选择性控制剂(SCA)、庚烷中的 5.0wt%三乙基铝(TEAL)助催化剂溶液, 和作为 5wt% 矿物油淤浆的前催化剂的预混合(20 分钟)溶液。将温度提高到  $67^\circ\text{C}$  和在该温度下保持 1 h。在聚合反应器的排气和冷却之后, 将产物收集, 在空气中干燥, 并称重。

### 实施例 1

根据包含 0.5 mmol 三(丙二醇)单甲基醚或无醚添加剂的前催化剂(A)制备的前催化剂用于根据以上聚合方法聚合丙烯。获得的前催化剂

组合物包含 3.4%钛(对比前催化剂为 3.1%)和 14%邻苯二甲酸二异丁酯(对比前催化剂为 17%)。Al: Si:Ti 的摩尔比是 100:25:1。结果包含于表 1。

表 1

试验	三(丙二醇)单 甲基醚(mmol)	生产率 (kg PP/g cat/h)	堆密度 (g/cm <sup>3</sup> )	MF (dg/min)	XS (%)	弯曲模量 kpsi (MPa)
1-1*	0	29	0.395	10.2	2.3	266 (1834)
1-2*	0	28	0.389	3.7	2.3	260 (1793)
1-3	0.5	32	0.419	5.2	1.5	283 (1951)
1-4	0.5	29	0.391	3.0	1.6	279 (1924)

\*对比, 不是本发明的实施例

### 实施例 2

基本重复实施例 1 的聚合条件, 改变醚添加剂的量。结果包含于表 1。

表 2

试验	mmol 三(丙二醇)单 甲基醚	生产率 (kg PP/g cat/h)	堆密度 (g/cm <sup>3</sup> )	MF (dg/min)	XS (wt%)
2-1*	0	32	0.419	5.0	2.3
2-2	0.5	30	0.407	3.8	1.6
2-3	1.0	27	0.435	4.0	1.5
2-4	1.5	17	0.402	6.8	1.9

\*对比, 不是本发明的实施例

### 实施例 3

使用 0.5mmol 不同的醚化合物基本重复实施例 1 的反应条件。结果包含于表 3。

表 3

试验	醚	生产率 (kg PP/g cat/h)	堆密度 (g/cm <sup>3</sup> )	MF (dg/min)	XS (wt%)
3-1	乙二醇二甲基醚	33	0.422	9.0	2.2
3-2	二(乙二醇)二甲基醚	15	0.443	4.8	1.1
3-3	三(乙二醇)二甲基醚	17	0.432	12.3	1.3
3-4	四(乙二醇)二甲基醚	25	0.407	8.1	2.2

**实施例 4**

使用二(丙二醇)二甲基醚作为醚添加剂和各种前催化剂基本重复实施例 1 的聚合条件。结果包含于表 4。

表 4

试验	前催 化剂	毫摩尔 二醇醚	生产率 (kg PP/g cat/h)	堆密度 (g/cm <sup>3</sup> )	MF (dg/min)	XS (%)
4-1*	A	-	24.1	0.422	9.0	1.8
4-2	A	0.5	21.1	0.426	4.6	1.3
4-3*	B	-	25.2	0.355	5.1	2.0
4-4	B	0.5	18.1	0.351	4.6	1.3
4-5*	C	-	11.5	0.334	13.3	3.5
4-6	C	0.5	21.6	0.428	7.3	2.2

\*对比, 不是本发明的实施例

**实施例 5**

使用萃取的前催化剂(D)和 0.5mmol 醚添加剂基本重复实施例 1 的聚合条件。结果包含于表 5。

表 5

试验	醚	生产率 (kg PP/g cat/h)	堆密度 (g/cm <sup>3</sup> )	MF (dg/min)	XS (wt %)
5-1*	-	19.0	0.472	10.0	0.8
5-2	二(丙二醇)二甲基醚	12.1	0.453	7.9	0.6
5-3	三(丙二醇)二甲基醚	12.0	0.431	4.0	0.6

\*对比, 不是本发明的实施例