

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F110/06

C08F 4/651 C08F 4/654

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99810431.0

[43] 公开日 2001 年 10 月 3 日

[11] 公开号 CN 1315969A

[22] 申请日 1999.8.9 [21] 申请号 99810431.0

[30] 优先权

[32] 1998.8.7 [33] FI [31] 981718

[86] 国际申请 PCT/FI99/00658 1999.8.9

[87] 国际公布 WO00/08074 英 2000.2.17

[85] 进入国家阶段日期 2001.2.28

[71] 申请人 博里利斯技术有限公司

地址 芬兰波尔沃

[72] 发明人 T·加洛夫 T·雷诺南

S·阿拉·胡库

[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

代理人 陈季壮

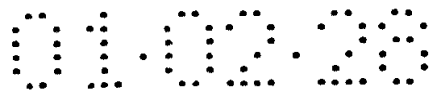
权利要求书 8 页 说明书 48 页 附图页数 9 页

[54] 发明名称 包括镁, 钛, 卤素和电子给体的催化剂组  
分, 它的制备和应用

[57] 摘要

本发明涉及烯烃聚合催化剂组分的制备方法, 以及  
该新聚合催化剂 组分和它的应用。在该方法中, 镁的二  
烷基化物或二卤化物或烷基烷氧 基化物与醇反应, 反应  
产物与不饱和二酰氯和四氯化钛反应。通过使用 多元  
醇如乙二醇获得了尤其良好的催化剂活性和形态。

ISSN 1008-4274

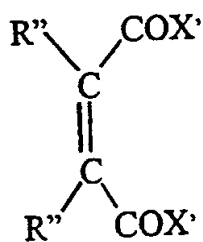


## 权利要求书

1. 包括二卤化镁，四卤化钛，和作为内电子给体ED的二羧酸二酯的烯烃聚合催化剂组分的制备方法，该方法的其特征在于以下步骤：

(i) 在溶液中让选自二烷基镁 $R_2Mg$ ，烷基镁烷氧基化物 $RMgOR$ ，其中各R是相同或不同的 $C_1-C_{20}$ 烷基，和二卤化镁 $MgX_2$ ，其中X是卤素，的至少一种镁化合物(a)与选自至少一种一元醇 $R'OH$ 和至少一种多元醇 $R'(OH)_m$ 的混合物，和至少一种多元醇 $R'(OH)_m$ ，其中各 $R'$ 是相同或不同的一价或各自 $m$ 价 $C_1-C_{20}$ 烃基和 $m$ 是选自2, 3, 4, 5和6的整数，的至少一种醇(b)进行反应，得到第一中间体(ab)，和

(ii) 在溶液中由该第一中间体(ab)与形成基本上全部该羧酸二酯并具有结构式(1)的至少一种二酰卤(c)反应：



(1)

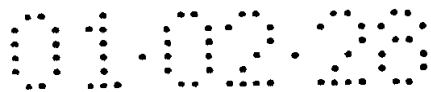
其中各 $R''$ 是相同或不同的 $C_1-C_{20}$ 烃基或两 $R''$ 与该通式的两个不饱和碳一起形成 $C_5-C_{20}$ 脂族或芳族环，和 $X'$ 是卤素，得到第二中间体(abc)，和

(iii) 让该第二中间体(abc)与至少一种四卤化钛 $TiX''_4$ (d)反应，其中 $X''$ 是卤素，

(iv) 通过沉淀回收粗产物形式的催化剂组分，或该催化剂组分的前体，和

(v) 任选洗涤该粗催化剂组分或前体，得到催化剂组分。

2. 根据权利要求1的方法，其特征在于步骤(i)到(iii)中的至少一个、优选全部步骤是在溶液中通过使用一种或几种烃溶剂和任选使用搅拌和/或加热来进行。



3. 根据权利要求1或2的方法, 其特征在于在步骤(iv)中, 由沉淀方法从烃溶液中回收催化剂组分。

4. 根据权利要求1, 2或3的方法, 其特征在于在步骤(i)的该多元醇 $R'(OH)_m$ 中 $R'$ 是二-, 三-或四价 $C_2-C_{16}$ 烷基和 $m$ 是选自2, 3和4的整数, 优选该多元醇选自乙二醇, 2-丁基-2-乙基-1, 3-丙二醇和甘油。

5. 根据任何前述权利要求的方法, 其特征在于: 在步骤(i)中, 镁化合物(a)与属于多元醇 $R'(OH)_m$ 的该醇(b)按照摩尔比率 $Mg/R'(OH)_m$ 在1:1和1:0.25之间, 优选在大约1:0.8和大约1:0.3之间进行反应。

6. 根据任何前述权利要求的方法, 其特征在于在步骤(i)中, 镁化合物(a)与至少两种该醇(b)反应, 其中一种是一元醇 $R'OH$ 和另一种是多元醇 $R'(OH)_m$ 。

7. 根据任何前述权利要求的方法, 其特征在于在步骤(i)中, 镁化合物(a)与至少一种醇(b)在至少一种下面条件下进行反应:

- 在升高的温度下, 优选在大约30°C到大约80°C之间,
- 大约10分钟到大约90分钟, 优选大约30分钟的时间,
- 在 $C_5-C_{10}$ 烃溶剂, 优选庚烷存在下。

8. 根据任何前述权利要求的方法, 其特征在于该一元醇是具有通式 $R'OH$ 的醇, 其中 $R'$ 是 $C_2-C_{16}$ 烷基, 优选 $C_4-C_{12}$ 烷基, 最优选该一元醇(b)是2-乙基-1-己醇。

9. 根据任何前述权利要求的方法, 其特征在于该镁化合物(a)在步骤(i)中与一元醇 $R'OH$ 按照摩尔比率 $Mg/R'OH$ 在1:4和1:1之间, 优选在大约1:2.5和大约1:1.5之间进行反应。

10. 根据任何前述权利要求的方法, 其特征在于: 按照任何顺序, 由二烷基镁 $R_2Mg$ 和二卤化镁 $MgX_2$ 与选自一元醇 $R'OH$ 和多元醇 $R'(OH)_m$ 的至少一种醇(b)反应, 其中 $R'$ 是1-价或分别 $m$ -价 $C_1-C_{20}$ 烃基和 $m$ 是选自2, 3, 4, 5和6的整数。

11. 根据任何前述权利要求的方法, 其特征在于该镁化合物(a)是二烷基镁 $R_2Mg$ , 其中各 $R$ 是相同或不同的 $C_4-C_{12}$ 烷基, 优选其中 $R$ 是丁基和另一 $R$ 是辛基。



12. 根据权利要求1到10中任何一项的方法，其特征在于该镁化合物(a)是二卤化镁 $MgX_2$ ，它是二氯化镁。

13. 根据任何前述权利要求的方法，其特征在于在通式(1)的二羧酸二卤(c)中，两 $R''$ 与该通式(1)的两个不饱和碳一起形成 $C_5-C_{20}$ 脂族或 $C_6-C_{20}$ 芳族环，和 $X'$ 是氯，优选该二羧酸二卤(c)是邻苯二甲酰二氯。

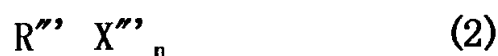
14. 根据任何前述权利要求的方法，其特征在于：在步骤(ii)中，第一中间体(ab)与二羧酰二卤(c)按照摩尔比 $Mg_{\text{总添加量}}/(c)$ 在1:1和1:0.1之间，优选在大约1:0.6和大约1:0.25之间进行反应。

15. 根据任何前述权利要求的方法，其特征在于在步骤(ii)中，第一中间体(ab)与二羧酰二卤(c)在至少一种下面条件下反应：

- 在室温下添加二羧酰二卤(c)和加热所获得的反应混合物，
- 将反应物保持在升高的温度下，优选在大约30℃到大约80℃之间，
- 将反应物一起保持大约10分钟到大约90分钟，优选大约30分钟的时间，
- 在 $C_5-C_{10}$ 烃溶剂，优选庚烷存在下让这些反应物反应。

16. 根据权利要求15的方法，其特征在于，在第一中间体(ab)已经与该二羧酰二卤(c)反应之后，通过蒸发，优选在大约100℃到大约110℃下，除去 $C_5-C_{10}$ 烃溶剂，优选庚烷。

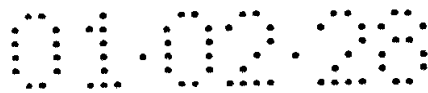
17. 根据任何前述权利要求的方法，其特征在于，在以上步骤(i)至(iii)的至少任何一个步骤之前、之中和之后添加以下通式(2)的至少一种反应活性卤代烃(e)



其中 $R''$ 是n价 $C_1-C_{20}$ 烃基， $X''$ 是卤素和n是选自1, 2, 3和4的整数。

18. 根据权利要求17的方法，其特征在于，在通式(2)的反应活性卤代烃(e)中， $R''$ 是一价或二价 $C_1-C_{10}$ 烃基， $X''$ 是氯和n是1或2，优选该烃基卤化物(e)是丁基氯或(1,4)-二氯丁烷，最优选它是叔丁基氯或(1,4)-二氯丁烷。

19. 根据权利要求17或18的方法，其特征在于，反应活性卤代烃(e)以对应于摩尔比率 $Mg_{\text{总添加量}}/(e)$ 在1:0.2和1:20之间，优选在大约1:1和大约1:4之间的量添加。



20. 根据权利要求17, 18或19的方法, 其特征在于该反应活性卤代烃(e)在步骤(ii)之前、之中或之后添加。

21. 根据权利要求15和20的方法, 其特征在于在通过蒸发除去C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>烃溶剂、优选庚烷之后, 该第二中间体(abc)与反应活性卤代烃(e)接触优选大约10分钟到大约90分钟, 更优选大约30分钟的时间。

22. 根据权利要求21的方法, 其特征在于向该第二中间体(abc)或它与反应活性卤代烃(e)的接触产物中, 添加溶解用C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>烃, 优选甲苯, 最优选按照摩尔比率Mg<sub>总添加量</sub>/甲苯在大约1:2和大约1:10之间。

23. 根据任何前述权利要求的方法, 其特征在于在步骤(iii)中, 该四卤化钛(d)是四氯化钛。

24. 根据任何前述权利要求的方法, 其特征在于在步骤(iii)中, 第二中间体(abc)与四卤化钛(d)按照摩尔比率Mg<sub>总添加量</sub>/(d)在 1:100和 1:1之间, 优选在大约1:50和大约1:5之间, 最优选大约1:10进行反应。

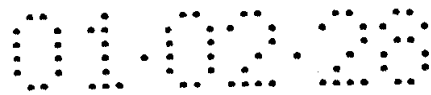
25. 根据任何前述权利要求的方法, 其特征在于在步骤(iii)中, 该第二中间体(abc), 优选它的溶液, 被缓慢加入到, 优选滴加到该四卤化钛(d)中, 该四卤化钛优选是热的(例如110℃), 以形成该催化剂组分的溶液。

26. 根据权利要求22和25的方法, 其特征在于该第二中间体(abc)的甲苯溶液, 或它与反应活性卤代烃(e)的接触产物, 在110℃下被滴加到四卤化钛(d)中。

27. 根据权利要求26的方法, 其特征在于该第二中间体(abc), 或它与反应活性卤代烃(e)的接触产物, 与四卤化钛(d)在110℃下接触大约5分钟至大约20分钟, 优选大约10分钟。

28. 根据任何前述权利要求的方法, 其特征在于在步骤(iv)中, 通过冷却该催化剂组分的溶液, 优选该催化剂组分的甲苯溶液, 以粗催化剂组分形式或以其前体形式沉淀和优选让其沉降, 来回收粗产物形式的催化剂组分或该催化剂组分的前体。

29. 根据权利要求28的方法, 其特征在于刚好在沉淀之前, 将C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>烃溶剂, 优选甲苯, 最优选甲苯, 按照摩尔比Mg<sub>总添加量</sub>/甲苯为大约1:10



到大约1:100，加入到该催化剂组分溶液中。

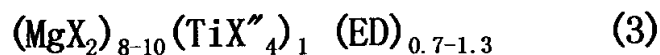
30. 根据权利要求28或29的方法，其特征在于在粗催化剂组分或其前体已经沉降后，例如通过滗析或虹吸来除去上层清液。

31. 根据任何前述权利要求的方法，其特征在于在步骤(v)中，回收的粗催化剂组分或其前体用甲苯，优选用热(例如90℃)甲苯洗涤。

32. 根据任何前述权利要求的方法，其特征在于在步骤(v)中，回收的粗催化剂组分或其前体用庚烷，优选用热(例如90℃)庚烷洗涤。

33. 根据任何前述权利要求的方法，其特征在于在步骤(v)中，回收的粗催化剂组分或其前体用戊烷洗涤。

34. 根据任何前述权利要求的方法，其特征在于在步骤(v)中，回收的粗催化剂组分或其前体被洗涤，直到获得二卤化镁，四卤化钛，和作为内电子给体ED的二羧酸二酯的以下比率(3)为止：

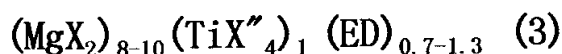


其中 $\text{MgX}_2$ 是二卤化镁， $\text{TiX}''_4$ 是四卤化钛，X和X''优选是Cl，和ED是作为内电子给体的二羧酸二酯，优选邻苯二甲酸二酯，所回收的催化剂组分优选首先用甲苯洗涤，更优选用热(例如90℃)甲苯洗涤，然后至少两次用热(90℃)庚烷洗涤，和最后用戊烷洗涤。

35. 根据任何前述权利要求的方法，其特征在于，洗涤过的催化剂组分被干燥，优选通过蒸发。

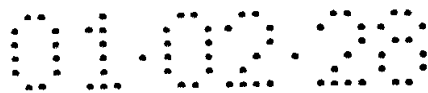
36. 包括二卤化镁、四卤化钛和作为内电子给体ED的二羧酸二酯的烯烃聚合催化剂组分，其特征在于它是根据任何前述权利要求的方法制备的。

37. 固体烯烃聚合催化剂组分，它包括二卤化镁，四卤化钛，和作为内电子给体ED的二羧酸二酯，其特征在于它基本上是均质的并具有二卤化镁、四卤化钛和作为内电子给体ED的二羧酸二酯的以下比率(3)：



其中 $\text{MgX}_2$ 是二卤化镁， $\text{TiX}''_4$ 是四卤化钛，X和/或X''优选是Cl，和ED是作为唯一内电子给体的二羧酸二酯，优选邻苯二甲酸二酯。

38. 根据权利要求36或37的催化剂组分，其特征在于，它可含有比



根据所存在镁和钛的量计算的卤素量多约10%到约60%的卤素，假设所有镁处于 $MgX_2$ 形式和所有钛处于 $TiX_4$ 形式。

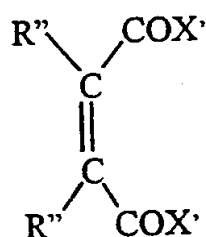
39. 根据权利要求36、37或38的催化剂组分，其特征在于它所显示出的X射线衍射图案具有表示晶片厚度的在 $17^\circ 2\theta$ 处的峰，与在 $15^\circ 2\theta$ 处有表示高度的峰的常规无定形 $MgCl_2$ 相比，前者有明显的位移。

40. 聚合烯烃的方法，其特征在于以下步骤：

(A) 通过以下过程在溶液中制备包括二卤化镁、四卤化钛和作为内电子给体ED的二羧酸二酯的烯烃聚合催化剂组分：

(i) 让选自二烷基镁 $R_2Mg$ ，其中各R是相同或不同的 $C_1-C_{20}$ 烷基，和二卤化镁 $MgX_2$ ，其中X是卤素，的至少一种镁化合物(a)与选自至少一种一元醇 $R'OH$ 和至少一种多元醇 $R'(OH)_m$ 的混合物，和至少一种多元醇 $R'(OH)_m$ ，其中 $R'$ 是一价或各自 $m$ 价 $C_1-C_{20}$ 烃基和 $m$ 是选自2, 3, 4, 5和6的整数，的至少一种醇(b)进行反应，得到第一中间体(ab)，和

(ii) 由该第一中间体(ab)与形成基本上全部该二羧酸二酯并具有结构式(1)的至少一种二羧酰二卤(c)反应：

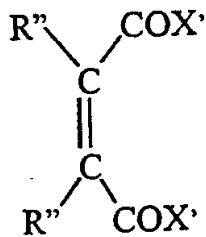


其中各 $R''$ 是相同或不同的 $C_1-C_{20}$ 烃基或两 $R''$ 与该通式的两个不饱和碳一起形成 $C_5-C_{20}$ 脂族或芳族环，和 $X'$ 是卤素，得到第二中间体(abc)，和

(iii) 让该第二中间体(abc)与至少一种四卤化钛 $TiX''_4$ (d)反应，其中 $X''$ 是卤素，或

(ii') 让该第一中间体(ab)与至少一种四卤化钛 $TiX''_4$ (d)反应，其中 $X''$ 是卤素，得到另外的第二中间体(abd)，和

(iii') 由该另外的第二中间体(abd)与形成基本上全部该二羧酸二酯并具有结构式(1)的至少一种二酰卤(c)反应：



(1)

其中各R''是相同或不同的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基或两R''与该通式的两个不饱和碳一起形成C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>脂族或芳族环, 和X'是卤素,

(iv) 通过沉淀回收粗产物形式的催化剂组分, 或该催化剂组分的前体, 和

(v) 任选洗涤该粗催化剂组分或前体, 得到催化剂组分,

(B) 向至少一个聚合反应器中加入该催化剂组分, 以及具有通式(4)的助催化剂:



其中R是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基, 优选C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基, 最优选乙基, X是卤素, 优选氯, p是1到(3r-1)的整数, 优选2或3, 最优选3, 和r是1或2, 优选1, 在该催化剂组分和该助催化剂之间的摩尔比(以Al/Ti表示), 优选是10-2000, 更优选50-1000, 最优选200-500,

任选的外电子给体, 它优选是硅烷, 更优选C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>烷基-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>烷氧基硅烷, 最优选环己基甲基二甲氧基硅烷,

任选的C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>烃溶剂, 优选戊烷, 己烷和/或庚烷,

优选链转移剂, 它是氢气, 和

至少一种烯烃单体, 它优选是丙烯,

(C) 在该至少一个聚合反应器中进行该烯烃单体的聚合反应, 得到烯烃聚合物(=均聚物或共聚物)和

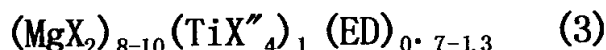


(D) 回收该烯烃聚合物。

41. 根据权利要求40的方法，其特征在于该催化剂组分是通过权利要求2-35的方法制备的。

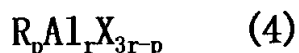
42. 烯烃聚合方法，其特征在于以下步骤：

(A) 提供固体烯烃聚合催化剂组分，它基本上是均质的和包括按以下比率(3)的二卤化镁，四卤化钛，和作为内电子给体ED的二羧酸二酯：



其中 $MgX_2$ 是二卤化镁， $TiX''_4$ 是四卤化钛，X和/或 $X''$ 优选是Cl，和ED是作为内电子给体的二羧酸二酯，优选邻苯二甲酸二酯。

(B) 向至少一个聚合反应器中加入该催化剂组分，以及具有通式(4)的助催化剂：



其中R是 $C_1-C_{10}$ 烷基，优选 $C_1-C_4$ 烷基，最优选乙基，X是卤素，优选氯，p是1到 $(3r-1)$ 的整数，优选2或3，最优选3，和r是1或2，优选1，在该催化剂组分和该助催化剂之间的摩尔比(以Al/Ti表示)，优选是10-2000，更优选50-1000，最优选200-500，

任选的外电子给体，它优选是硅烷，更优选 $C_1-C_{12}$ 烷基- $C_1-C_{12}$ 烷氧基硅烷，最优选环己基甲基二甲氧基硅烷，

任选的 $C_4-C_{10}$ 烃溶剂，优选戊烷，己烷和/或庚烷，

优选链转移剂，它是氢气，和

至少一种烯烃单体，它优选是丙烯，

(C) 在该至少一个聚合反应器中进行该烯烃单体的聚合反应，得到烯烃聚合物(=均聚物或共聚物)和

(D) 回收该烯烃聚合物。



## 说明书

包括镁，钛，卤素和电子给体的  
催化剂组分，它的制备和应用

本发明涉及包括二卤化镁，四卤化钛，和作为内电子给体的二羧酸二酯的烯烃聚合催化剂组分的制备方法。本发明还涉及此类催化剂组分和它在 $\alpha$ -烯烃如丙烯的聚合中的应用。

通常，以上类型的所谓齐格勒-纳塔催化剂组分是通过卤化镁-醇配合物载体与四卤化钛和电子给体(一般为邻苯二甲酸二酯)反应制备。该制备还涉及大量试剂和洗涤液的使用，这使得后处理变得困难。另外形成了副产物，它不易再生或破坏，但构成了环境问题。

例如，普通的聚丙烯催化剂组分的制备包括二氯化镁-醇配合物载体与四氯化钛反应得到作为中间体的反应活性 $\beta$ -二氯化镁表面和作为副产物的氯化氢和烷氧基三氯化钛。然后，反应活性 $\beta$ -二氯化镁表面用其它四氯化钛活化而得到该催化剂组分(用卤化钛如四氯化钛的处理在以后称作“钛化(titanation)”)。这得到覆盖了基于钛、氯和任选的内电子给体的活性部位的惰性氯化镁型载体。

在该“钛化反应”中形成的烷氧基三氯化钛副产物是催化剂毒物 and 必须使用大量的四氯化钛进行彻底洗涤而小心地除去。此外，烷氧基三氯化钛必须小心地与四氯化钛洗涤液分离，如果后者需要再利用，例如用于活化该反应活性 $\beta$ -二氯化镁的话。最后，该烷氧基三氯化钛是有害的废物材料，难以废弃处理。

因此，在牵涉到两次钛化和三次庚烷洗涤的典型丙烯聚合催化剂组分制备方法中，1 mol的所生产的催化剂组分(mol Mg)需要约40 mol的四氯化钛例如作为循环的洗涤液，和产生废料，大约3mol的烷氧基三氯化钛和大约3mol的氯化氢。

Sumitomo(住友财团)，EP 0 748 820A1(以下简称“Sumitomo”)曾经制备了二烷氧基镁，让它与四氯化钛反应形成中间体，然后让该中间

体与邻苯二甲酰二氯反应形成催化活性的丙烯聚合催化剂组分。该活性可通过反复钛化以及反复用甲苯和己烷洗涤而提高。参见该出版物的10页，14-37行。

Sumitomo的方法避免了固体二氯化镁-醇配合物和液体四氯化钛之间的反应，从而避免形成大量的毒害催化剂的烷氧基三氯化钛副产物。然而为了得到满意的催化活性仍然需要多达4次钛化和烃处理。

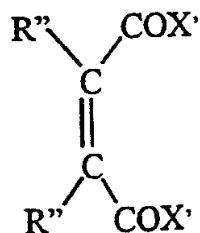
此外，基于三氯化钛和基于四氯化钛覆盖的二氯化镁的普通方法得到了尺寸不合适或粒度分布太宽的催化剂组分颗粒。由于催化剂组分颗粒的相对大小和粒径分布可在烯烃聚合物中再现(所谓“复制”-现象)，因此这在聚合物产物中反映为形态问题。此类问题是，例如，由于存在太多的微粒子，导致了聚合反应器的结垢和它的管道的堵塞。

本发明的目的是提供一种方法，该方法可生产出具有令人满意的活性的催化剂组分但不会产生有害的副产物如烷氧基三氯化钛或不会要求使用大量的钛化试剂和/或洗涤液。本发明的再一目的是获得合适粒度和粒度分布的催化剂组分，这样可获得合适的聚合物而不干扰聚合过程。

以上所述问题可通过以上类型的催化剂组分的新制备方法来解决，该方法的主要其特征在于以下步骤：

(i) 在溶液中让选自二烷基镁 $R_2Mg$ ，烷基镁烷氧基化物 $RMgOR$ ，其中各R是相同或不同的 $C_1-C_{20}$ 烷基，和二卤化镁 $MgX_2$ ，其中X是卤素，的至少一种镁化合物(a)与选自至少一种一元醇 $R'OH$ 和至少一种多元醇 $R'(OH)_m$ 的混合物，和至少一种多元醇 $R'(OH)_m$ ，其中 $R'$ 是一价或各自 $m$ 价 $C_1-C_{20}$ 烃基和 $m$ 是选自2, 3, 4, 5和6的整数，的至少一种醇(b)进行反应，得到第一中间体(ab)， 和

(ii) 在溶液中由该第一中间体(ab)与形成基本上全部该羧酸二酯并具有结构式(1)的至少一种二酰卤(c)反应：



(1)

其中各R''是相同或不同的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烃基或两R''与该通式的两个不饱和碳一起形成C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>脂族或芳族环，和X'是卤素，得到第二中间体(abc)，和

(iii) 让该第二中间体(abc)与至少一种四卤化钛TiX''<sub>4</sub>(d)反应，其中X''是卤素，

(iv) 通过沉淀回收粗产物形式的催化剂组分，或该催化剂组分的前体，和

(v) 任选洗涤该粗催化剂组分或前体，得到催化剂组分。

因此发现，通过让二烷基镁或卤化镁和多元醇与二羧酰卤和四卤化钛反应，能够制备出包括卤化镁，四卤化钛和作为内电子给体的二羧酸二酯的高活性烯烃聚合催化剂，但克服上述缺点。此外，利用该多元醇，催化剂组分的形态和聚合物的形态能够得到控制和改进。

在上述步骤(i)到(iii)，优选全部是在溶液中进行。如有必要，一种或几种烃溶剂，任选进行搅拌和/或加热，可用于溶解该反应物。在溶液中进行该方法是指所有试剂分子相容并能够相互反应，因此形成均匀的反应产物。通过由固体载体与钛化合物和电子给体反应来进行的早期方法不形成这一类型的均匀反应产物。参见以上关于早期技术的叙述。

催化剂组分在步骤(iv)中优选通过沉淀以固体形式回收。在本发明中的沉淀是指，在溶液中形成的反应产物作为粉末形式回收，它的颗粒物包括该反应产物的类似各种分子。它因此与包括首先进行载体的沉淀和然后由载体表面与催化活性组分反应的早期方法不同。根据本发明形成的颗粒因此是均质的，而早期方法的颗粒是或多或少非均匀的(惰性核+活性表面)。

如果第一和第二中间体以及所要求的方法的最终产物是具有基本上化学计量组成的单独化合物，则是优选的。通常，它们是配合物。根据 Rompps Chemie-Lexicon, 7. Edition, Franckh'sche Verlagshandlung, W. Keller & Co., Stuttgart, 1973, 1831页，配合物是更高序数的化合物的派生名称，它们是从分子的混合物衍生的，- 在原子所参与的分

子构建中，与第一序数的化合物不同。

根据本发明的方法是用步骤(i)开始的，其中二烷基镁或二卤化镁与多元醇R'(OH)<sub>m</sub>或它与一元醇R'OH的混合物反应。多元醇R'(OH)<sub>m</sub>的使用改进了催化剂组分的活性和形态，与单独使用一元醇时相比。还有可能让所有的镁化合物(a)单独与一元醇或多元醇，或它们的混合物反应。在该通式中，各R'能够相同或不同。

典型的多元醇是乙二醇，丙二醇，三亚甲基二醇，1,2-丁二醇，1,3-丁二醇，1,4-丁二醇，2,3-丁二醇，1,5-戊二醇，1,6-己二醇，1,8-辛二醇，四甲基乙二醇，二甘醇，三甘醇，甘油，三羟甲基丙烷和季戊四醇。根据所要获得的催化剂组分的活性和形态来选择多元醇。例如，乙二醇得到高活性催化剂组分，大的聚合物(PP)颗粒和宽的聚合物粒度分布。与乙二醇相比，2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇得到中等活性，小聚合物颗粒和很窄聚合物粒度分布。

根据本发明的一个实施方案，该多元醇具有通式R'(OH)<sub>m</sub>，其中R'是二-，三-或四价C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>烷基和m是选自2, 3, 4, 5和6的整数。优选地，R'是二价或三价C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>烷基和m是选自2和3的整数。最优选地，该多元醇选自乙二醇和2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇。价数被理解为原子形成的键的数目 (Stanley H. Pine, Organic Chemistry, 5. edition, McGraw-Hill, Inc., New York, 1987, 10页)。

取决于镁化合物(a)，二羧酐二卤(c)和以下所述的反应活性卤代烃(e)的用量，该多元醇的量变化较大。尽管该多元醇肯定与镁化合物反应，它同时还能与二羧酐二卤(c)，和/或甚至与下述反应活性卤代烃(e)反应。根据优选实施方案，镁化合物(a)在步骤(i)中与多元醇R'(OH)<sub>m</sub>按照Mg/R'(OH)<sub>m</sub>摩尔比在1:1和1:0.25之间，优选在约1:0.8和大约1:0.3之间



进行反应。

如果在步骤(i)中, 该镁化合物(a)与至少两种该醇类(b)反应, 则获得甚至更好的结果。优选的是使用至少一种一元醇 $R'OH$ 和至少一种多元醇 $R'(OH)_m$ 的混合物作为该至少一种醇(b)。

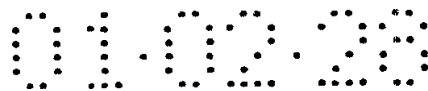
根据本发明的实施方案, 该镁化合物(a)分别单独与至少一种一元醇 $R'OH$ 和至少一种多元醇 $R'(OH)_m$ 反应。所获得的中间体溶液进一步与至少一种二羧酐二卤反应。这些溶液然后混合, 该混合物与至少一种四卤化钛反应。

典型的 $C_1-C_5$ 一元醇是甲醇, 乙醇, 正丙醇, 异丙醇, 正丁醇, 异丁醇, 仲丁醇, 叔丁醇, 正戊基醇, 异戊醇, 仲戊基醇, 叔戊基醇, 二乙基甲醇, akt. 戊基醇, 仲异戊醇, 叔丁基甲醇。典型的 $C_6-C_{10}$ 一元醇是己醇, 2-乙基-1-丁醇, 4-甲基-2-戊醇, 1-庚醇, 2-庚醇, 4-庚醇, 2,4-二甲基-3-戊醇, 1-辛醇, 2-辛醇, 2-乙基-1-己醇, 1-壬醇, 5-壬醇, 二异丁基甲醇, 1-癸醇和2,7-二甲基-2-辛醇。典型的 $>C_{10}$ 一元醇是正1-十一烷醇, 正1-十二烷醇, 正1-十三醇, 正1-十四烷醇, 正十五烷醇, 1-十六烷醇, 正1-十七烷醇和正1-十八烷醇。该一元醇可以是不饱和的, 只要它们不充当催化剂毒害物。

优选的一元醇是具有通式 $R'OH$ 的那些, 其中 $R'$ 是 $C_2-C_6$ 烷基, 最优选 $C_4-C_{12}$ 烷基, 象2-乙基-1-己醇。

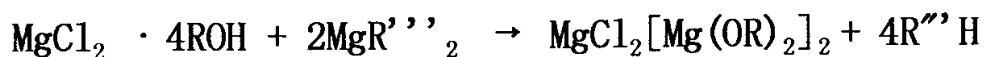
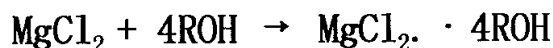
一元醇的量和质量相对于镁化合物(a)的量来说变化较大, 取决于多元醇、二羧酐二卤(c)和反应活性卤代烃(e)的用量和质量。摩尔比 $Mg/R'OH$ 优选是在大约1:5和大约1:1之间, 更优选在大约1:4和大约1:1之间, 最优选在大约1:2.5和大约1:1.5之间。

在步骤(i)中所使用的二烷基镁(a)具有通式 $R_2Mg$ 或 $RMgOR$ , 其中两个R中的每一个是相同或不同的 $C_1-C_{20}$ 烷基, 优选相同或不同的 $C_4-C_{12}$ 烷基。典型的烷基镁是乙基丁基镁, 二丁基镁, 二丙基镁, 丙基丁基镁, 二戊基镁, 丁基戊基镁, 丁基辛基镁和二辛基镁。典型的烷基烷氧基镁化合物是乙基镁丁氧基化物, 镁二丁氧基化物, 丁基镁戊氧基化物, 镁二戊氧基化物, 辛基镁丁氧基化物和辛基镁辛氧基化物。最优选地, 合适通



式 $R_2Mg$ 的一个R是丁基和另一R是辛基，即二烷基镁化合物是丁基辛基镁。当用作镁化合物(a)时，优选的二卤化镁是二氯化镁 $MgCl_2$ 。

还有可能同时使用二卤化镁和二烷基镁，例如如下这些：



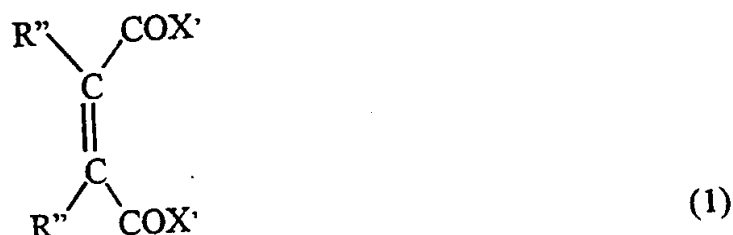
要求保护的方法的步骤(i)中所使用的反应条件可根据所使用的反应物和试剂来变化。应该调节这些条件，足以在镁化合物(a)和醇(b)之间形成反应产物(ab)。根据本发明的一个实施方案，该镁化合物(a)与至少一种醇(b)在至少一种下面条件下反应：

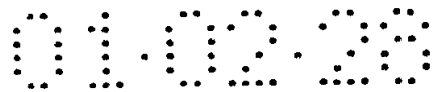
- 在升高的温度下，优选在大约 $30^\circ C$ 到大约 $80^\circ C$ 之间，
- 大约10分钟到大约90分钟，优选大约30分钟的时间，
- 在 $C_5-C_{10}$ 烃溶剂，优选庚烷存在下。

除了步骤(i)的上述步骤之外，其它变化和反应也可用于生产第一中间体(ab)，然而仍然在本发明的保护范围之内。因此，对于步骤(i)而言，保护范围应该以技术人员为获得该第一中间体(ab)所进行的工作为基础，用等同物的学说来解释。

根据本发明，步骤(i)的产物，或类似的组合物，即第一中间体(ab)，在随后的步骤(ii)中与通式(1)的二羧酐二卤(c)反应得到第二中间体(abc)，和该第二中间体(abc)在第三步骤(iii)与四卤化钛 $TiX''_4$ (d)反应，其中 $X''$ 是卤素。

该二羧酐二卤的通式(1)是：





其中各R'是相同或不同的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烃基或与该通式中的两个不饱和碳一起形成C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>脂族或芳族环，和X'是卤素，

在非环状二羧酰二卤当中，马来酰二卤，富马酰二卤和它们的R'取代衍生物如柠康酰二卤和中康酰二卤分别是最重要的。虽然本发明旨在将二羧酰二卤转化成它们的相应二酯和作为内电子给体的该二酯可与催化剂组分的二卤化镁和四卤化钛配合，但是顺式异构体马来酰二卤和其衍生物如柠康酰二卤是更理想的。

然而，为了获得具有特别高活性的催化剂，通式(1)的R应该与通式中存在的两个不饱和碳一起形成C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>脂族或芳族环。在环状二羧酰二卤当中，邻苯二甲酰二卤(1,2-苯二甲酰二卤)，它的氢化物1,2-环己烷二甲酰二卤，和它们的衍生物，是最重要的。最优选地，二羧酰二卤(c)是邻苯二甲酰二氯。

取决于在步骤(i)中醇(b)的量和在该第一中间体(ab)中存在的烷氧基化物的量，二羧酰二卤(c)的量可以变化较大。为使中间体与二羧酰二卤反应，在本发明的保护范围之内也包括调节这些用量。根据本发明的优选实施方案，在步骤(ii)中，第一中间体(ab)与二羧酰二卤(c)按照摩尔比Mg<sub>总添加量</sub>/(c)在1:1和1:0.1之间，优选在大约1:0.6和大约1:0.25之间进行反应。

在要求保护的方法的步骤(ii)中所使用的反应条件可根据所使用的组分和它们的量来变化。然而，应该调节这些条件，足以在中间体(ab)和二羧酰二卤(c)之间形成反应产物(abc)。根据本发明的实施方案，在步骤(ii)中，第一中间体(ab)与二羧酰二卤(c)在至少一种下面条件下反应：

- 在室温下添加所述二羧酰二卤(c)和加热所获得的反应混合物，
- 将反应物保持在升高的温度下，优选在大约30℃到大约80℃之间，
- 将反应物一起保持大约10分钟到大约90分钟，优选大约30分钟的时间，
- 在C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>烃溶剂，优选庚烷存在下让这些反应物反应。

通常，在步骤(ii)中使用C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>烃溶剂。然后，优选的是，在第一中间体(ab)已经与该二羧酰二卤(c)反应之后，通过蒸发除去C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>烃溶剂，



例如使用庚烷和在大约100℃到大约110℃下除去它。

在本发明中，人们发现在该方法中即在以上步骤(i)至(iii)的任一个步骤中至少一种反应活性卤代烃(e)的添加，导致进一步改进的催化活性。该反应活性卤代烃(e)具有以下通式(2)：



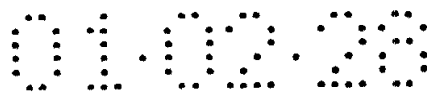
其中R''是n价C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基，X''是卤素和n是选自1, 2, 3和4的整数。

此类氯化烃的例子是一氯甲烷，二氯甲烷，三氯甲烷，四氯甲烷，一氯乙烷，1,1-二氯乙烷，1,2-二氯乙烷，1,1,1-三氯乙烷，1,1,2-三氯乙烷，1,1,1,2-四氯乙烷，1,1,2,2-四氯乙烷，五氯乙烷，六氯乙烷，1-氯丙烷，1-氯丙烷，1,2-二氯丙烷，1,3-二氯丙烷，1,2,3-三氯丙烷，1-氯丁烷，2-氯丁烷，异丁基氯，叔丁基氯，1,4-二氯丁烷，1-氯戊烷，1,5-二氯戊烷。氯化烃类也可以是不饱和的，只要该不饱和化合物不是最终催化剂组分的催化剂毒害物。

在具有以上通式(2)的反应活性卤代烃(e)中，R''优选是一价或二价C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基，独立地，X''优选是氯和，独立地，n优选是1或2。烷基氯化物(e)优选是丁酰氯(BuCl)或二氯代链烷烃如1,4-二氯丁烷，更优选叔丁基氯或二氯链烷烃如1,4-二氯丁烷，最优选二氯链烷烃如1,4-二氯丁烷。

还发现，如果该反应活性卤代烃(e)以对应于摩尔比率Mg<sub>总添加量</sub>/(e)在1:0.2和1:20之间，优选在大约1:1和大约1:4之间的量添加，则获得尤其良好的结果。

该反应活性卤代烃(e)能够在步骤(i)到(iii)的任何一个步骤中添加。优选它在步骤(ii)之前、之中、之后添加。这是指在该方法中，优选刚好在二羧酐二卤(c)之前，与它一起同时或紧接着在它之后添加。因为反应活性卤代烃(e)有可能干扰二羧酐二卤转化成二羧酸二酯给体的反应，最优选的是在添加二羧酐二卤(c)之后立即添加它。符号(ab)和(abc)可包括或不包括该添加的或反应的反应活性卤代烃(e)。这些符号不将可获得相应中间体的反应物限于(a)，(b)，(c)和(d)。



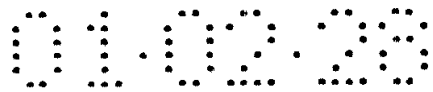
如以上所述, 优选的是, 在二羧酰二卤(c)之前、之中、之后和更优选在其之后, 即在步骤(ii)结束之后, 添加该反应活性卤代烃(e)。最优选地, 在该优选的 $C_5-C_{10}$ 烃溶剂如庚烷已经在步骤(ii)之后通过蒸发除去以后, 第二中间体(abc)与该反应活性卤代烃(e)接触。方便的接触时间是大约10分钟到大约90分钟, 优选大约30分钟,

在反应顺序(i) → (ii) → (iii)中, 在第二中间体(abc)已经与该反应活性卤代烃(e)接触之后, 优选在步骤(ii)中, 溶解用 $C_5-C_{10}$ 烃如甲苯是优选添加的。不想限制该专利保护范围, 烃据信可溶解反应产物和/或降低它的溶液的粘度, 因此使中间体(abc, 包括(e))更适合与四卤化钛 $TiX''_4$ (d)在随后的步骤(iii)中反应。最优选, 在该加料中使用在大约1:2和大约1:10之间的摩尔比 $Mg_{\text{总添加量}}/甲苯$ 。

在步骤(iii)中, 镁化合物/醇/二羧酰二卤反应产物(abc)与至少一种四卤化钛 $TiX''_4$ (d)反应, 其中 $X''$ 是卤素。该四卤化钛的等同物是烷氧基卤化钛和它的卤化试剂的混合物, 它们能够就地形成四卤化钛。然而, 最优选的四卤化钛(d)是四氯化钛。

四卤化钛的量可变化较大并取决于它与中间体(abc)接触的方式。如果将四卤化钛加入到该中间体中, 则不需要太大的化学计量过量的它。然而, 如果该中间体或它的溶液被加入(例如滴加)到四卤化钛中, 则较大的化学计量过量的最后提及物质是优选的。在所要求的该方法的范围内, 四卤化钛的量可以优化而获得合适的催化剂。最优选, 在步骤(iii)中, 第二中间体(abc)被加入四卤化钛(d)中并与后者按照摩尔比率 $Mg_{\text{总添加量}}/(d)$ 在 1:100和 1:1之间, 优选在大约1:50和大约1:5之间, 最优选大约1:10进行反应。

正如前面所述, 让该中间体(abc)和该四卤化钛接触的两顺序都得到令人满意的结果和适用于本发明。当使用反应程序(i) → (iii)时, 如果在步骤(iii)中, 该第二中间体(abc), 更优选它的溶液被缓慢加入(最优选滴加)到该四卤化钛(d)中形成该催化剂组分的溶液, 则是优选的。因此, 该四卤化钛优选是热的, 最优选在 $110^\circ C$ 下。如果在步骤(iii)中在 $110^\circ C$ 下将该第二中间体(abc)的甲苯溶液滴加到该四卤化钛(d)中, 则获得



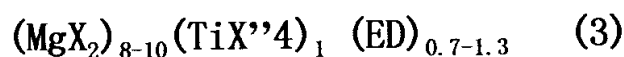
最佳结果。相应的反应时间优选是大约5分钟到大约20分钟，最优选大约10分钟。

在反应顺序(i)→(ii)→(iii)之后，该反应产物(它是该催化剂组分的前体或粗品)可在回收步骤(iv)中回收。优选通过连续加热该催化剂组分的溶液，最优选该催化剂组分的甲苯溶液使催化剂组分以粗产物形式或以前体形式沉淀和让其沉降，来回收反应产物。刚好在沉淀之前，将优选C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>烃溶剂，更优选甲苯，最优选甲苯，按照摩尔比Mg<sub>总添加量</sub>/甲苯为大约1:10到大约1:100，加入到该催化剂组分溶液中。在粗催化剂组分或前体已经沉降后，例如通过离心或虹吸来除去上层清液。

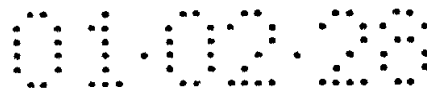
在回收步骤(iv)之后，粗产物或前体形式的该催化剂组分任选在洗涤步骤(v)中进行洗涤。前体是指反应产物，仍然不是最终的催化剂组分形式。这一情况归因于反应产物的性质，它可以是较大配合物(参见以上定义)或由一种或几种分子组成或含有一种或几种分子的混合物和/或较小的配合物。由于此类较大配合物或配合物混合物的松散结构，洗涤将会除去一些配合物和/或分子并基本上改变残余固体产物的组成。

如果在步骤(v)中粗产物形式的回收催化剂组分或催化剂组分前体用甲苯，优选热(例如90℃)甲苯洗涤，则是优选的。如果在步骤(v)中回收的粗催化剂组分，回收的前体或初步洗涤过的催化剂组分用庚烷，最优选热(例如90℃)庚烷洗涤，则是更优选的。此外，如果在步骤(v)中回收的粗催化剂组分，回收的前体或初步洗涤过的催化剂组分用戊烷洗涤，则也是优选的。洗涤步骤(v)典型地包括几个子步骤，它们逐渐提高催化剂前体的二卤化镁含量。这样的洗涤顺序是，例如，用90℃甲苯的一次洗涤，用90℃庚烷的两次洗涤，和用室温下的戊烷的一次洗涤。

根据本发明的洗涤能够加以优化以获得具有新颖和所需性能的催化剂。因此在步骤(v)中，回收的催化剂组分优选在经过洗涤后达到二卤化镁、四卤化钛和作为内电子给体ED的二羧酸二酯的下面比率(3)：



其中MgX<sub>2</sub>是二卤化镁，TiX''<sub>4</sub>是四卤化钛，和ED是作为内电子给体的二羧酸二酯，优选邻苯二甲酸二酯。X和X''优选是Cl。

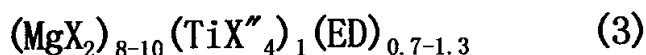


最后，洗涤过的催化剂组分通常被干燥的，优选通过蒸发。

在附录1和2中描述了本发明的八个(十六个)实施方案的历程；从二卤化镁 $MgX_2$ 开始有四个(八个)，从二烷基镁 $R_2Mg$ 开始有四个(八个)。

除了以上所述的方法外，本发明还涉及包括二卤化镁、四卤化钛和作为内电子给体ED的二羧酸酯的烯烃聚合催化剂组分，它是根据以上所述方法制备的。该催化剂组分是指所谓的前催化剂组分，即整个烯烃催化剂体系的过渡金属组分，该催化剂体系另外包括所谓的助催化剂即非过渡金属的有机化合物和任选的所谓外电子给体。

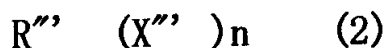
根据本发明的催化剂组分的理想实例包括二卤化镁，四卤化钛，和作为内电子给体的二羧酸酯并具有二卤化镁，四卤化钛，和作为内电子给体ED的二羧酸酯的以下比率 (3)：



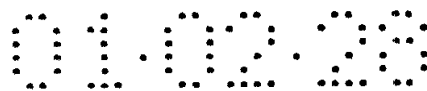
其中 $MgX_2$ 是二卤化镁， $TiX''_4$ 是四卤化钛，和ED是作为内电子给体的二羧酸酯，优选邻苯二甲酸二酯。尤其，这包括了 $X=X''=Cl$ 。这一组合物得到最高的活性。优选，该催化剂组分是具有通式(3)的配合物。

当使用多元醇 $R'(OH)_m$ 时，其中 $R'$ 是 $m$ 价 $C_1-C_{20}$ 烷基和 $m$ 是选自2, 3, 4, 5和6的整数，根据本发明，它的形态能够方便加以调节，以获得具有各种所需粒度和粒度分布(PSD)的烯烃聚合物。如以上所述，根据所要获得的催化剂组分的活性和形态来选择多元醇。因此乙二醇得到高活性催化剂组分，大聚合物(PP)颗粒和宽的聚合物粒度分布而2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇得到中等活性，小聚合物颗粒和很窄的粒度分布。

当在要求保护的催化剂组分的制备过程中添加通式(2)的反应活性卤代烃(e)时：



其中 $R''$ 是 $n$ -价 $C_1-C_{20}$ 烷基， $X''$ 是卤素和 $n$ 选自1, 2, 3和4的整数，该产物将含有更多卤素，超出以所存在的 $MgX_2$ 和 $TiX_4$ 为基础所预计的结果。优选地，当卤素是氯时，所要求的催化剂组分可含有比根据所存在镁和钛的量计算的氯量多约10%到约60%的氯，假设所有镁处于 $MgCl_2$ 形式和基本上所有钛处于 $TiCl_4$ 形式。



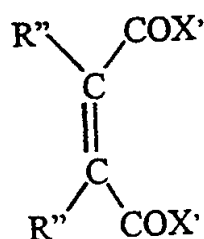
在要求保护的催化剂组分中，该卤化镁 (X=Cl) 结构具有与纯  $MgCl_2$  的 X 射线衍射图案不同的 X 射线衍射图案。它优选显示了在  $17^\circ 2\theta$  处具有表示层厚度的峰的 X 射线衍射图案，与正常无定形  $MgCl_2$  (在  $15^\circ 2\theta$  处有表示高度的峰) 相比显示出明显的位移。事实上，根据 J. Dorrepaal 等人 (J. Appl. Crystallography, 1984 17, 483 页)， $MgCl_2$  的晶体结构是由  $a=3,640$  埃和  $c=17,673$  埃表征。在 X 射线衍射图案中，在约  $15^\circ 2\theta$  处的峰处于  $c$ -轴的方向 (003) 上，即当使用  $Cu K\alpha$  辐射线时，将高度归属于六方形晶胞。

除了以上所述的方法和催化剂组分之外，本发明还涉及聚合烯烃的方法。该方法的其特征在于以下步骤

(A) 通过以下过程在溶液中制备烯烃催化剂组分

(i) 让选自二烷基镁  $R_2Mg$ ，其中各 R 是相同或不同的  $C_1-C_{20}$  烷基，和二卤化镁  $MgX_2$ ，其中 X 是卤素，的至少一种镁化合物 (a) 与选自至少一种一元醇  $R'OH$  和至少一种多元醇  $R'(OH)_m$  的混合物，和至少一种多元醇  $R'(OH)_m$ ，其中  $R'$  是一价或各自  $m$  价  $C_1-C_{20}$  烃基和  $m$  是选自 2, 3, 4, 5 和 6 的整数，的至少一种醇 (b) 进行反应，得到第一中间体 (ab)，和

(ii) 由该第一中间体 (ab) 与形成基本上全部该二羧酸二酯并具有结构式 (1) 的至少一种二酰卤 (c) 反应：

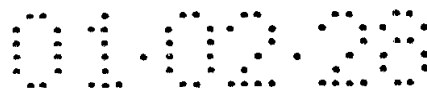


(1)

其中各  $R''$  是相同或不同的  $C_1-C_{20}$  烃基或两  $R''$  与该通式的两个不饱和碳一起形成  $C_5-C_{20}$  脂族或芳族环，和  $X'$  是卤素，得到第二中间体 (abc)，和

(iii) 让该第二中间体 (abc) 与至少一种四卤化钛  $TiX''_4$  (d) 反应，其中  $X''$  是卤素，或

(ii') 让该第一中间体 (ab) 与至少一种四卤化钛  $TiX''_4$  (d) 反应，其中  $X''$  是卤素，得到另外的第二中间体 (abd)，和



(iii') 由该另外的第二中间体(abd)与形成基本上全部该二羧酸二酯并具有结构式(1)的至少一种二酰卤(c)反应:



其中各R''是相同或不同的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烃基或两R''与该通式的两个不饱和碳一起形成C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>脂族或芳族环, 和X'是卤素,

(iv) 通过沉淀回收粗产物形式的催化剂组分, 或该催化剂组分的前体, 和

(v) 任选洗涤该粗催化剂组分或前体, 得到催化剂组分,

(B) 向至少一个聚合反应器中加入该催化剂组分, 以及具有通式(4)的助催化剂:



其中R是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基, 优选C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基, 最优选乙基, X是卤素, 优选氯, p是1到(3r-1)的整数, 优选2或3, 最优选3, 和r是1或2, 优选1, 在该催化剂组分和该助催化剂之间的摩尔比(以Al/Ti表示), 优选是10-2000, 更优选50-1000, 最优选200-500,

任选的外电子给体, 它优选是硅烷, 更优选C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>烷基-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>烷氧基硅烷, 最优选环己基甲基二甲氧基硅烷,

任选的C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>烃溶剂, 优选戊烷, 己烷和/或庚烷,

优选链转移剂, 它是氢气, 和

至少一种烯烃单体, 它优选是丙烯,

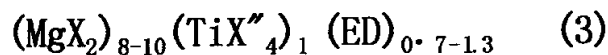
(C) 在该至少一个聚合反应器中进行该烯烃单体的聚合反应，得到烯烃聚合物 (= 均聚物或共聚物) 和

(D) 回收该烯烃聚合物。

在要求保护的烯烃聚合方法中，所用(过渡金属)催化剂组分能够根据催化剂组分制备方法的任何上述实例制备。

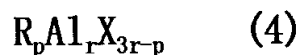
根据本发明的另一个实施方案，烯烃通过以下步骤聚合

(A) 提供固体烯烃聚合催化剂组分，它基本上是均质的和包括按以下比率(3)的二卤化镁，四卤化钛，和作为内电子给体ED的二羧酸二酯：



其中 $MgX_2$ 是二卤化镁， $TiX''_4$ 是四卤化钛，X和/或 $X''$ 优选是Cl，和ED是作为内电子给体的二羧酸二酯，优选邻苯二甲酸二酯。

(B) 向至少一个聚合反应器中加入该催化剂组分，以及具有通式(4)的助催化剂：



其中R是 $C_1-C_{10}$ 烷基，优选 $C_1-C_4$ 烷基，最优选乙基，X是卤素，优选氯，p是1到(3r-1)的整数，优选2或3，最优选3，和r是1或2，优选1，在该催化剂组分和该助催化剂之间的摩尔比(以Al/Ti表示)，优选是10-2000，更优选50-1000，最优选200-500，

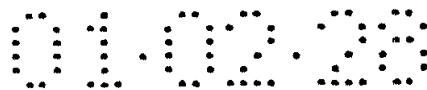
任选的外电子给体，它优选是硅烷，更优选 $C_1-C_{12}$ 烷基- $C_1-C_{12}$ 烷氧基硅烷，最优选环己基甲基二甲氧基硅烷，

任选的 $C_4-C_{10}$ 烃溶剂，优选戊烷，己烷和/或庚烷，

优选链转移剂，它是氢气，和

至少一种烯烃单体，它优选是丙烯，

(C) 在该至少一个聚合反应器中进行该烯烃单体的聚合反应，得到烯烃聚



合物( = 均聚物或共聚物)和

(D) 回收该烯烃聚合物。

本发明通过下面的实施例描述如下，这些实施例的目的是为了说明本发明。

### 实施例

下面的附图说明这些实施例：

图1显示了通过使用本发明的催化剂制得的聚合物的规则无定形  $MgCl_2$  X射线衍射图案的实例。

图2显示催化剂的IR谱图。

图3显示了PDC催化剂的活性作为它们的Mg/Ti摩尔比的函数。

图4显示了当从实施例6开始至实施例7、8和9时，在这些实施例中洗涤程序的简化。

图5显示了实施例7的催化剂的X射线衍射图案。

图6显示了实施例6中制得的催化剂的IR谱图。

图7显示了当在试验聚合反应中使用实施例7的催化剂时所获得的丙烯聚合物的粒度分布(PSD)。

图8显示了在本发明的一些催化剂中的Ti %。

图9显示了聚合物( =二，低聚或高聚酯)的百分数，按100 % - %已知物质计算，与所添加醇中-OH基团的数目相关。

图10显示了催化剂中Ti:Mg:给体的摩尔比例。

图11显示了催化剂的本体聚合活性，以kg PP/g cat单位计算。

图12a显示了用实施例9的催化剂获得的聚合物的粒度分布(PSD)数据(setup)。

图12b显示了用实施例10的催化剂获得的聚合物的粒度分布(PSD)数据。



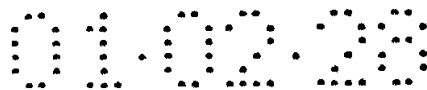


图12c显示了用实施例11的催化剂获得的聚合物的粒度分布(PSD)数据。

图12d显示了用实施例12的催化剂获得的聚合物的粒度分布(PSD)数据。

图13e显示了用实施例13的催化剂获得的聚合物的粒度分布(PSD)数据。

图13显示了根据本发明的催化剂的X射线衍射图案。

在所有实施例中使用下面化学药品, 催化剂组分的化学表征, 本体聚合条件和聚合物的表征。

#### 实施例中所使用的化学药品

所使用的烷基镁( $MgR_2$ )是Schering的BOMAG-A®, 它是丁基辛基镁( $(n-C_4H_9)_{1.5}(n-C_8H_{17})_{0.5}Mg$ )的20%庚烷溶液, 镁含量2.92%和密度 $\zeta = 0.729$  g/ml。干燥2-乙基-1-己醇(EHA) (>99%)用作一元醇。2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇(BEPD)用作第一种二元醇(99%)。乙二醇(EG)用作第二种二元醇。甘油(GLY)用作三元醇。1,2-邻苯二甲酰二氯(PDC)(>95%)被干燥和用作氯化剂。1-氯丁烷(丁基氯)(BuCl)被干燥和用作反应活性的卤代烃。四氯化钛用作钛化剂( $TiCl_4$ )。进一步, 使用甲苯, 庚烷( $C_7$ ), 戊烷( $C_5$ ), 氮气( $N_2$ )和硅油200/5。

三乙基铝(TEA)的100%溶液用作本体聚合的助催化剂。环己基甲基二甲氧基硅烷(CMDS)用作聚合中的外电子给体。

#### 催化剂组分的化学表征

该催化剂组分通过测量它们的Mg, Ti和Cl含量, 针对它们的化学组成来表征。通过将样品溶解在硝酸和氢氟酸的混合物中来开始Mg和Ti分析。由火焰原子吸收法, 用氧化亚氮/乙炔火焰测得金属。在溶解于稀硫酸中后用硝酸银标准溶液进行电位滴定来测定氯含量。

通过首先将样品溶解在丙酮中来进行邻苯二甲酸酯(邻苯二甲酸二乙酯DEP和邻苯二甲酸二辛酯DOP)和邻苯二甲酸酐(PA)的测定。过滤样品和通过液相色谱法(HPLC)进行分析。通过对比标准组分的各自停留时

间和紫外线( UV )谱图来鉴别每一组分。

为了检测在合成所添加的乙醇( EtOH ), 2-乙基-己醇( EHA ), 或其它醇的转化速率, 由气相色谱法( GC )测量催化剂的醇含量。有60m DB-1色谱柱的Hewlett Packard 5890 GC用于GC 分析。色谱柱具有0.25 mm直径, 膜厚度为1微米。使用FID检测器。

用Siemens D500仪器在  $2^\circ$  和  $70^\circ 2\Theta$  之间以反射模式记录WAXS X射线衍射图案。CuK $\alpha$  辐射波长是1.54 埃。

由具有  $2\text{ cm}^{-1}$  分辨率的Nicolet 510 FTIR设备获取IR谱图。

### 丙烯的自体聚合

在容积5l的搅拌反应槽中聚合丙烯。将作为助催化剂的TEA, 作为外电子给体的CMDS和30 ml 正戊烷混合并让其反应5分钟。将一半的混合物加入到聚合反应器中和另一半与该催化剂组分混合。在另外5分钟之后, 催化剂/TEA/CMDS/正戊烷混合物引入到反应器中。Al/Ti摩尔比是250和Al/CMDS 摩尔比是10 mol/mol。将70 mmol氢气和1400 g的丙烯引入到反应器中和温度在15-30分钟内提高到70 $^\circ\text{C}$ 。聚合时间是60分钟。

### 聚合物的表征

就聚合物的熔体流动速率(MFR<sub>2</sub>), 体积密度(BD)和在二甲苯中总可溶物的分数(XS)对聚合物进行表征。通过使用标准ISO 1133(2.16kg载荷, 230 $^\circ\text{C}$ )测量MFR( g/10 min)。从100 ml圆筒测量材料的体积密度( kg/m<sup>3</sup> )。通过将聚合物样品溶解在250 ml沸腾二甲苯中, 在25 $^\circ\text{C}$ 下沉淀全同立构聚合物材料和从可溶解的样品级分中蒸发出溶剂, 来测量总二甲苯可溶物的量(wt-%)。

### 实施例1-4

实施例的参数条件列于表1中。

表1 实施例1-4的实验参数

实施例	MgR <sub>2</sub> /ROH	二醇	BuCl	Mg/Ti	Mg/PDC
1	1:2	无	无	1:10	1:1
2	1:2	有	有	1:10	1:0, 5
3	1:3	无	有	1:2	1:0, 5
4	1:3	有	有	1:10	1:0, 5

在实施例1中，没有使用丁基氯。在实施例1和3中，没有使用二醇。通过在室温下将35 mmol MgR<sub>2</sub> (BOMAG-A®) 引入到100 ml玻璃反应器中来开始合成。在该溶液中摩尔比MgR<sub>2</sub>/C<sub>7</sub>是1:7。

在下一步骤中，取决于实验参数，将EHA按摩尔比率MgR<sub>2</sub>/EHA 1:2或1:3添加。在添加EHA之后，温度提高至60℃，反应物相互反应30分钟。在此之后将反应溶液冷却至室温。

取决于实验参数，将第二种醇即BEPD加入到该反应器中。MgR<sub>2</sub>/BEPD摩尔比率是1:0.5。再一次，温度提高至60℃，反应物在此温度下相互反应30分钟，在此之后将温度降低至室温。

下一种需要添加的试剂是邻苯二甲酰二氯 (PDC)。根据表1，这一氯化剂按照Mg/PDC摩尔比率1:1或1:0.5添加。温度提高至60℃和反应溶液在此温度下保持30分钟。在此之后，反应溶液的温度降低至室温。现在根据实验参数，将第二种氯化剂，丁基氯 (BuCl) 以Mg/BuCl摩尔比率1:1添加。再一次，温度提高至60℃和反应溶液在此温度下保持30分钟。

在实施例2和3中将硅油作为粒度改性剂加入。将它直接加入到热溶液中。所添加硅油与镁的摩尔比是5:1，按照mol二氧化硅/mol镁 (Si/Mg) 计算。

将一部分甲苯加入到热Mg溶液(实施例1和4)中或加入到该接收TiCl<sub>4</sub>溶液(实施例2和3)中以提高组分的溶解度。C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>/Mg摩尔比率是5:1。

在制备Mg-溶液的同时，将一部分TiCl<sub>4</sub>加入到250 ml恒温玻璃反应器中。TiCl<sub>4</sub>/Mg摩尔比率是2:1或10:1。将一部分TiCl<sub>3</sub>OEt加入到在实施例1, 2和3中的TiCl<sub>4</sub>溶液中。TiCl<sub>3</sub>OEt/Mg摩尔比是3:1。这一接收溶液的

温度提高至110℃。

然后将该Mg-溶液滴加到热TiCl<sub>4</sub>溶液中。整个加料过程需要花费20分钟。在此之后，让反应物相互反应5分钟(实施例2和4)或1小时(实施例1和3)。

在组分相互反应之后，将反应溶液冷却至90℃，然后将40mol庚烷(C<sub>7</sub>)加入以沉淀催化剂配合物。在此之后利用虹吸作用吸出上层清液。

催化剂组分用甲苯或甲苯和TiCl<sub>4</sub>的混合物洗涤。甲苯洗涤是在搅拌条件下在90℃下进行20分钟。然后，该催化剂组分用庚烷在90℃下两次洗涤10分钟。在这些洗涤液中C<sub>7</sub>/Mg摩尔比率是40:1。其后，该催化剂组分在室温下用戊烷(C<sub>5</sub>)洗涤10分钟。C<sub>5</sub>/Mg摩尔比率是50:1。最后，该催化剂组分在氮气流下干燥。按照以上所述方法对全部催化剂进行化学步骤，并按照以上所述用它们进行试验聚合。全部结果列于表2中，其中实施例4a和4b是平行实施例和EtOH代表乙醇。

表2

催化剂	实例1	实例2	实例3	实例4a	实例4b
Mg (wt-%)	8.0	14.1	16.4	11.9	11.9
Mg (mol/100 g催化剂)	0.33	0.58	0.68	0.49	0.49
Ti (wt-%)	5.8	1.8	2.5	3.1	3.1
Ti (mol/100 g催化剂)	0.12	0.04	0.05	0.07	0.07
BEPD (wt-%)		0.27		0.48	0.48
BEPD (mol/100 g催化剂)		0.002		0.003	0.003
EHA (wt-%)		0.21	0.001	0.13	0.13
EHA (mol/100 g催化剂)		0.002	0.001	0.001	0.001
EtOH (wt-%)		0.76	0.27		
DEP (wt-%)	8.54	1.42	1.27		
DEP (mol/100 g催化剂)	0.038	0.006	0.006		
DOP (wt-%)	28.4	16.8	11.1	33.6	33.6
DOP (mol/100 g催化剂)	0.073	0.043	0.028	0.086	0.086
PA (wt-%)	1.46	0.09		0.9	0.9
Mg (摩尔比)	2.7	15.4	12.9	7.6	7.6
Ti (摩尔比)	1	1	1	1	1
给体(摩尔比)	0.9	1.3	0.7	1.3	1.3
甲苯 (wt-%)		0.71	0.22	0.07	0.07
C5 (wt-%)		1.02	0.46	0.37	0.37
C7 (wt-%)		2.15	1.18	0.70	0.70
活性 (kg PP/g cat)	4.8	7.00	10.6	26.6	26.1
活性 (kg PP/g Ti)	83	389	424	858	842
BD (kg/m <sup>3</sup> )	400	350	450	430	470
MFR <sub>2</sub> (g/10 min)	10.3	8.3	10.4	6.2	6.7
XS (wt-%)	2.4	1.7	1.6		1.8

催化剂合成的结果说明:

1. BuCl很大程度地影响Mg/Ti摩尔比率。
2. 如果在给体化合物的合成中使用二醇和邻苯二甲酰二氯，则是低聚-或高聚酯的形成。
3. 在沉淀  $(MgCl_2)_xTiCl_4DOP$  配合物时DOP的存在有利于配合物  $MgCl_2$  的规则无定形晶体结构的演变。
4. 在  $(MgCl_2)_xTiCl_4DOP$  催化剂配合物中存在醚。
5. BuCl 大大改进催化剂活性。
6. 催化剂配合物的最佳组成是  $(MgCl_2)_xTiCl_4DOP$ ，其中X是约7-约10。
7. 达到了高达27 kg PP/g催化剂的活性。

从使用PDC的合成中形成的大多数催化剂显示出相当规则的无定形  $MgCl_2$  X射线衍射图案。作为这些图案的实例，实施例2的图案示于图1中。2  $\Theta$ -值以横坐标给出。属于后一组的唯一的一种催化剂显示出强烈干扰的X射线衍射图，而它们当中剩下的其它催化剂则有令人满意的上述特征。然而，一个图案（在图13中）在18° 和22° 2  $\Theta$ 之间显示了不一般的卤素特征区，反映了  $MgCl_2(Mg(OR)_2)_2$  配合物的明显的光晕形成 (haloformation)。

在从PDC制备的催化剂获得的全部IR谱图中，在1080  $cm^{-1}$ 处有一些表示醚存在的明显峰。在所有这些谱图中，在1860和1760 $cm^{-1}$ 处还有表示酸酐存在的明显峰。这些谱图的实例示于图2中，其中给出了实施例4的催化剂组分的IR谱图 波数以横坐标和% 透射率以纵座标表示。(1)峰表示醚和(2)峰表示酸酐。

据信，BuCl减少  $TiCl_4$  含量，相对于催化剂组分的  $MgCl_2$  含量。从图3中能够看出，其中PDC催化剂的活性作为它们的Mg/Ti摩尔比率的函数示出。这里能够看出，已由BuCl氯化的三种催化剂在该图的右上角形成了自身的集合 (group)，而没有与BuCl接触的催化剂在该图的左下角形成了一个集合。该曲线图表明有一个与Mg/Ti摩尔比率 7-10对应的最佳活性。这一发现可受到来自实施例1-4的另一结果 (表明催化剂的中等程度洗涤是最佳的) 的支持。

## 实施例5-8

实施例5-8的实验参数列于表3-6中。实施例4b是为了对比而进行。所使用的化学药品与在实施例1-4中所使用的那些相同，以及表征方法也相同。根据以上所述的聚合方法让催化剂参与聚合反应。

在实施例5中，BuCl的量翻了一番，与实施例4b相比。实施例6与实施例5等同，但没有将庚烷加入到TiCl<sub>4</sub>溶液中。在实施例6中催化剂洗涤的原理示于图4左列中。

实施例7等同于实施例6，但是很大一部分的一元醇被二元醇代替。实施例8是第三(实施例7)的重复，只是一元醇和二元醇被混合在一起并在合并的加料步骤中加入催化剂合成中。在实施例7-9中催化剂洗涤的原理示于图4右列中。

### 催化剂组分的制备

在下文中描述实施例6。按照同样的方式进行其它实施例。向250ml玻璃反应器中引入40ml的BOMAG-A®(35.01mmol)的20%庚烷溶液。在其中添加11.0ml(70.01mmol)的EHA。反应溶液的温度提高至60℃，反应物相互反应30分钟。然后，2.805g(17.50mmol)的BEPD首先与2ml庚烷一起在隔膜瓶(septum bottle)中加热至40℃，获得原料溶液。该溶液被虹吸到主反应器中。为了确保完全的转移，该隔膜瓶用另一份1.5 ml庚烷漂洗，也虹吸到主反应器中。再一次让反应物反应30分钟。加入2.52ml(17.50mmol)的PDC，让其反应30分钟。当制备Mg配合物溶液时，最后的试剂是4.000ml(76.570mmol)的BuCl，也进行反应30分钟。在制备Mg配合物溶液中作为最后一个步骤添加20ml(187.8mmol)的甲苯，为的是降低溶液粘度。

在催化剂合成中的后续步骤是Mg配合物加入到38.48ml(350.1mmol)TiCl<sub>4</sub>中。加料以滴加方式进行，TiCl<sub>4</sub>溶液具有110℃的温度。在该溶液中让催化剂成形5分钟，在此之后该TiCl<sub>4</sub>溶液冷却至90℃，然后添加110ml庚烷(在实施例5和6中)以改进催化剂的沉淀。该反应溶液在90℃下保持20分钟，在此之后让催化剂沉降和通过虹吸方法吸出液体。在此之后，该

催化剂在90℃下两次用130ml份的10% TiCl<sub>4</sub>甲苯溶液洗涤30分钟。最后，催化剂也在90℃下两次用180ml份的庚烷洗涤30分钟，然后在室温下用150ml份戊烷洗涤15分钟。该催化剂组分在氮气流下从烃中干燥。

在表3-6中，mol. ratio表示摩尔比，strrr. 表示搅拌时间(分钟)，settl. 表示沉降时间(分钟)和22→60是指温度从20℃提高至60℃。在干燥过程中不进行搅拌。

表3

实施例5	摩尔比	mmol	ml	℃
BOMAG-A® (20%/C7)	1	35.01	40.0	
EHA	2	70.01	11.0	
BEPD	0.5	17.50		
PDC	0.5	17.50	2.5	
BuCl	2.2	76.57	8.0	
甲苯			20.0	
TiCl <sub>4</sub> (110℃)	10	350.1	38.5	
在C7中沉淀	20	5		90
洗涤:	搅拌(分)	沉降(分)	ml	℃
甲苯 (+10% TiCl <sub>4</sub> )	30	5		
C7	26	2		90
C7	28	2		90
C5	19	2		22
干燥(N <sub>2</sub> ) 46 分				22→60



表4

实施例6	摩尔比	mmol	ml	
BOMAG-A (20%/o/C7)	1	35.01	40.0	
EHA	2	70.01	11.0	
BEPD	0.5	17.50		
PDC	0.5	17.50	2.5	
BuCl	2.2	76.57	8.0	
甲苯			20.0	
TiCl <sub>4</sub> (110℃)	10	350.1	38.5	
洗涤:	搅拌(分)	沉降(分)	ml	℃
甲苯 (+10% TiCl <sub>4</sub> )	30	4		90
C7	36	3		90
C7	32	6		90
C5	30	2		22
干燥(N <sub>2</sub> ) 45 分				22→60

表5

实施例7	摩尔比	mmol	ml	
BOMAG-A® (20 <sup>h</sup> / C7)	1	35.01	40.0	
EHA	1.5	52.51	8.3	
BEPD	0.75	26.25		
PDC	0,4	14,00	2,0	
BuCl	2,2	76,57	8,0	
甲苯			20,0	
TiCl <sub>4</sub> (110℃)	10	350,1	38,5	
洗涤:	搅拌(分)	沉降(分)	ml	℃
甲苯 (+10% TiCl <sub>4</sub> )	36	5	130	90
C7	30	3	150	90
C7	30	3	145	90
C5	30	3	150	22
干燥 (N <sub>2</sub> ) 45min				22 → 60

表6

实施例 8	摩尔比		mmol	ml	
BOMAG-A® (20%/C7)	1		35.01	40.0	
EHA	1.5		52.51	8.3	
BEPD	0.75		26.25		
PDC	0,4		14,00	2,0	
BuCl	2,2		76,57	8,0	
甲苯				20,0	
TiCl <sub>4</sub> (110℃)	10		350,1	38,48	
洗涤:	搅拌(分)		沉降(分)	ml	℃
Tol. (+10% TiCl <sub>4</sub> )	44		140	90	
C7	25	27	150	90	
C7	30	7	150	90	
C5	30	9	155	22	
干燥(N <sub>2</sub> ) 37 min				22→60	

所获得的催化剂和聚合物按照以上所述(例如实施例1-4)进行分析和表征。结果列于表7中。

表7

催化剂	实例4b	实例5	实例6	实例7	实例8
Mg (wt-%)	11.5	8.8	13.4	13.4	12.6
Mg (mol/100g催化剂)	0.473	0.362	0.551	0.551	0.519
Ti (wt-%)	2.9	4.5	2.1	3.2	2.4
Ti (mol/100g催化剂)	0.061	0.094	0.044	0.067	0.050
Cl (wt-%)	45.8	40.4	48.5	47.3	45.3
BEPD (wt-%)	0.01	0.96	0.65	1.66	1.24
BEPD (mol/100g催化剂)	0.000	0.006	0.004	0.010	0.008
EHA (wt-%)	0.24	0.45	0.44	0.33	0.33
EHA (mol/100g催化剂)	0.0018	0.0035	0.0034	0.0025	0.0025
DOP (wt-%)	35.5	41.8	34.7	21.9	21.1
DOP (mol/100g催化剂)	0.091	0.107	0.089	0.056	0.054
PA (wt-%)	1.0	0.8	1.7	1.2	1.0
Mg (mol Mg/mol Ti)	7.8	3.9	12.6	8.3	10.3
给体 (mol 给体/mol Ti)	1.5	1.1	2.0	0.8	1.1
甲苯 (wt-%)	0.09	0.17	0.04	0.32	0.37
C5 (wt-%)	0.6	0.17	0.06	0.39	0.45
C7 (wt-%)	0.15	0.40	0.15	1.90	8.73
挥发分总量 (wt-%)	0.84	0.74	0.25	2.61	9.55
活性 (kg PP/g 催化剂)	19.4	15.2	12.0	21.2	19.1
活性 (kg PP/g Ti)	669	339	569	472	795
BD (kg/m <sup>3</sup> )	470	400	290	310	300
MFR <sub>2</sub> (g/10 min)	6.5	7.2	10.5	8.0	8.9
XS (wt-%)			3.2	2.3	3.1

实施例5-8显示，如果从催化剂合成中省去催化剂的庚烷沉淀，则能够获得非常良好形态的聚合物材料。65%的聚合物颗粒具有在0.5-1.0mm之间的粒度。在催化剂合成中催化剂产率是相同的，即使不使用庚烷沉淀。

将更多量的低聚-或高聚酯成分加入到催化剂合成中将会将催化剂中有机材料的量从2%提高到10%。

从全部催化剂中获取X射线衍射图案。特征是在 $50^{\circ} 2\theta$ 处表述层状晶体的宽度的相当尖锐的峰，和在 $30^{\circ}$ 和 $35^{\circ} 2\theta$ 之间表述中间体反射层的光晕形成(halo formation)。然而有明显的差异。在晶体 $MgCl_2$ 中在 $15^{\circ} 2\theta$ 处有一个表示晶片厚度的强峰。该峰的位置也与无定形 $MgCl_2$ 的相同，纵使它比较低。结果表明，在来自本试验系列的全部X射线衍射图案中表示晶片厚度的峰有明显的位移。在表8中，列出了在本试验系列中催化剂的表示晶片厚度的峰的位置。在所有情况下峰向上位移到大约 $17^{\circ} 2\theta$ 的区域。这些结果表明，在这里所述类型的化学计量制备路径中所形成的材料中在晶片厚度方向上形成了新型的更致密堆积的 $MgCl_2$ 晶体(参见图5)。

实施例6的催化剂的IR谱图示于图6中，和实施例7的聚合物的PSD示于图7中，其中筛眼孔径(mm)是以横坐标给出和%的聚合物是以纵座标给出。

表8，在结晶 $MgCl_2$ 、无定形 $MgCl_2$ 和实施例5-8的催化剂的X射线衍射图案中表示晶片厚度的峰的位置。

材料	表示晶片厚度的峰的位置
结晶 $MgCl_2$	$15.0^{\circ} 2\theta$
无定形 $MgCl_2$	$15.0^{\circ} 2\theta$
实施例5	$17.1^{\circ} 2\theta$
实施例6	$17.0^{\circ} 2\theta$
实施例7	$16.5^{\circ} 2\theta$
实施例8	$16.1^{\circ} 2\theta$

图6显示了实施例6的催化剂的IR谱图。

聚合结果与聚合物形态的叙述一起列于表9中。

表9 聚合物和它们的体积密度

实施例	体积密度 kg/m <sup>3</sup>
4b	470
6	290
7	310
8	300

第一种聚合物(实施例4b)显示了宽的粒度分布(PSD)。在这一材料中见到了最高BD(470 kg/rn<sup>3</sup>)。当在沉淀步骤中省去庚烷添加时,形态得到很大程度的改进。当制备催化剂时早已发现了这一改进,因为获得了具有更好沉降性能的催化剂沉淀物。当试验性聚合中使用这一催化剂时,在所生产的聚合物的形态中见到了同样的改进。65%以上的实施例6的材料具有在0.5-1.0mm之间的粒度。细粒(定义为低于0.1mm的颗粒)的量低于1%。粒度高于2mm的颗粒的量也是低的,即在1%左右。

### 实施例9-13

实施例9-13的实验参数列于表10-14中和所获得的结果列于表15中。

#### 催化剂的制备

将40.0ml(35.01mmol)的MgR<sub>2</sub>加入到玻璃反应器中。将11.0ml(70.01mmol)的EHA加入到反应器中,并与MgR<sub>2</sub>反应。让反应物相互反应30分钟。在此之后,根据说明,添加17.50 mmol的第二种醇组分。为了确保充分的平衡,让反应物相互反应30分钟。添加2.52ml(17.50mmol)的PDC,让其反应30分钟。最后添加到Mg配合物中的组分是BuCl,添加4.00ml(38.28mmol)的这一物质,让其反应20分钟。全部反应阶段是在60℃的温度下进行。最后,MgR<sub>2</sub>的庚烷溶液在107℃蒸发并用10ml(94 mmol)的甲苯替换。所形成的Mg配合物现在在110℃下滴加到38.48ml(350.1mmol)

TiCl<sub>4</sub>中。在添加100ml (938mmol) 的甲苯之后，让这些组分反应5分钟。这些组分反应30分钟，在此之后停止混合，让催化剂沉降。记录沉降时间和沉淀物体积。在虹吸出反应溶液后，催化剂首先用10 V-% TiCl<sub>4</sub>甲苯溶液洗涤，两次用庚烷洗涤和最后用戊烷洗涤。按照在表10中所述进行洗涤。最后，在氮气流下干燥该催化剂。

表10

实施例 9	摩尔比	mmol		
BOMAG-A® (20%/C7)	1	35.01	40.00 ml	
EHA	2	70.01	11.00 ml	
BEPD	0.5	17.50	2.81 g	
PDC	0.5	17.50	2.52 ml	
BuCl	1.1	38.285	4.00 ml	
蒸发		冷凝	30.33 g	
甲苯			5ml	
TiCl <sub>4</sub> (110℃)	10	350.1	38.48 ml	
洗涤:	搅拌(分)	沉降(分)	ml	℃
沉降	0	15		90...70
甲苯	30	30	130	90
甲苯 (+10% TiCl <sub>4</sub> )	45	970	120	90
C7	35	10	180	90
C7	28	15	170	90
C5	20	1063	150	22
干燥(N <sub>2</sub> ) 75 分				22→60



表11

实施例10	摩尔比	mmol	ml	
BOMAG-A® (20%/C7)	1	35.01	40.00	
EHA	2	70.01	11.00	
EG	0.5	17.50	0.98	
PDC	0.5	17.50	2.52	
BuCl	1.1	38.28	4.00	
蒸发				
甲苯			5.0	
TiCl <sub>4</sub> (110℃)	10	350.1	38.48	
洗涤:	搅拌(分)	沉降(分)	ml	℃
甲苯	35	10	200	90
甲苯 (+10% TiCl <sub>4</sub> )	30	5	185	90
C7	16	4	170	90
C7	22	4	180	90
C5	25	5	210	22
干燥(N <sub>2</sub> ) 15 分				22→60

表12

实施例11	摩尔比	mmol	ml	
BOMAG-A® (20%/C7)	1	35.01	40.00	
EHA	2	70.01	11.00	
EG	0.5	17.50	0.98	
PDC	0.5	17.50	2.52	
BOMAG-A (20%/C7)	0.4	14.00	16.0	
BuCl	1.1	38.28	4.00	
蒸发			冷凝	
甲苯			15	
TiCl <sub>4</sub> (110℃)	10	350.1	38.48	
冷却				
洗涤:	搅拌(分)	沉降(分)	ml	℃
甲苯	30	15	120	90
甲苯(+10% TiCl <sub>4</sub> )	31	6	135	90
C7	05	970	150	90
C7	25	8	205	90
C5	18	4	210	22
干燥(N <sub>2</sub> ) 37 min				22→60

表13

实施例12	摩尔比	mmol	ml	
BOMAG-A® (20%/C7)	1	35.01	40.00	
EHA	2	70.01	11.00	
甘油	0.5	17.50	1.29	
PDC	0.5	17.50	2.52	
BuCl	1.1	38.29	4.00	
蒸发			冷凝	
甲苯			15.0	
TiCl <sub>4</sub> (110℃)	10	350.1	38.48	
洗涤:	搅拌(分)	沉降(分)	ml	℃
甲苯	28	12	120	107
甲苯 (+10% TiCl <sub>4</sub> )	20	21	140	90
C7	26	11	150	90
C7	24	22	165	90
C5	15	9	170	22
干燥(N <sub>2</sub> ) 36min				22→60

表14

实施例13	摩尔比	mmol	ml	
BOMAG-A® (20%/C7)	1	35.01	40.00	
EHA	2.5	87.52	13.75	
EtOH	0.1	3.50	0.20	
EG	0.05	1.75	0.10	
PDC	0.5	17.50	2.52	
BOMAG-A (20%/C7)	0.2	7.00	8.00	
i-PDC	0.05	1.75	0.36	
BuCl	1.1	38.28	4.00	
蒸发				
甲苯			10	
TiCl <sub>4</sub> (110℃)	10	350.06	38.48	
冷却				
洗涤:	搅拌(分)	沉降(分)	ml	℃
甲苯	27	25	80	90
甲苯 (+10% TiCl <sub>4</sub> )	23	20	140	90
C7	25	14	150	90
C7	30	968	190	90
C5	27	22	175	22
干燥(N <sub>2</sub> ) 40 min				22 → 60

表15

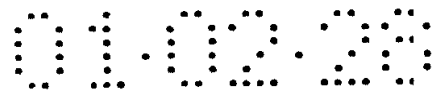
催化剂	实例9	实例10	实例11	实例12	实例13
Mg (wt-%)	16.3	14.1	14.1	13.7	13.9
Mg (mol/100g催化剂)	0.671	0.580	0.580	0.564	0.572
Ti (wt-%)	3.3	3.0	7.1	3.3	2.7
Ti (mol/100g催化剂)	0.069	0.063	0.148	0.069	0.056
BE PD (wt-%)	2.2				
BE PD (mol/100g催化剂)	0.014				
EHA (wt-%)	0.3	0.35	2.8	2.8	1.1
EHA (mol/100g催化剂)	0.0023	0.0027	0.0215	0.0215	0.0084
EtOH (wt-%)					
DOP (wt-%)	27.7	17.6	18.4	23.2	21.8
DOP (mol/100g催化剂)	0.071	0.045	0.047	0.059	0.056
DEP (wt-%)					
DEP (mol/100g催化剂)					
Mg (mol Mg/mol Ti)	9.7	9.3	3.9	8.2	10.1
给体 (mol 给体/mol Ti)	1.0	0.7	0.3	0.9	1.0
二醇	BE PD	EG	EG	甘油	EG+EtOH
活性 (kg PP/g 催化剂)	26.0	33.8	13.1	21.2	20.0
活性 (kg PP/g Ti)	788	1127	184	642	743
BB (kg/m <sup>3</sup> )	330	380	410	310	380
MFR <sub>2</sub> (g/10 min)	8.8	6.7	7.5	7.9	11.4
XS (wt-%)	4.1	2.75			

在催化剂合成中产率是高的。

在这些催化剂中Ti的量也示于图8中。

在实施例13的催化剂中没有见到附加量的DEP。这一实施例是唯一的一个可以预计发现DEP的实施例，因为已经添加了一些乙醇。

在图9中按照100%-%已知物质计算的%聚合物(=二-, 低聚-或高聚酯)



与所添加醇中-OH基团的数目相关连，其中(1)是指EHA，(2)是指乙二醇和(3)是指甘油。

Mg, Ti和给体之间的摩尔比示于图10中，其中Ti在第一列中给出，Mg在第二列中给出，和给体在第三列中给出。该图说明了该催化剂能够被分成两组，一组中Mg:Ti:给体比率接近9:1:1和第二组中存在较少的Mg。

催化剂的活性在图11中以kg PP/g. cat表示。该催化剂能够根据它们的活性被分成两个组，一组显示出高于20 kg PP/g cat的高活性和第二组显示出较低活性。

通过使用有5, 4, 2, 1, 0.5, 0.18, 0.1, 0.056, 0.036 mm筛孔+pan(上下左右移动)( $<0.036$ 毫米)的筛网附件的Fritsch Pulverisette设备测量聚合物样品的粒度分布(PSD)。

图12a - 12e显示了在这一实验系列的催化剂获得的五种聚合物的PSD(粒度分布)图解。这些结果表明，实施例10, 11和12的催化剂显示出明显更窄的PSD，与实施例9和13的催化剂相比。

更窄粒度分布(PSD)能够用乙二醇实现。主粒度(PS)则是1mm。

当在催化剂合成中使用乙二醇时获得了非常好的活性。获得了几乎34 kg PP/g cat的活性。

#### 实施例14 - 17

所有使用的化学药品与前面实施例中使用的化学药品相同。唯一的在前面没有定义但在本研究中使用的化学药品是用作反应活性卤代烃的Fluka(35570)的1,4-二氯丁烷(DCB)。

#### 催化剂的制备

通过将40.0ml(35.01mmol)的MgR<sub>2</sub>(BOMAG-A®)加入到250ml玻璃反应器中来开始催化剂的制备。向这一混合物中同时添加一元醇和二元醇，即11.0ml(70.01mmol)的EHA和17.50 mmol的BEPD或EQ。反应溶液的温度提高至60℃，反应组分相互反应30分钟。在此之后，在25℃下添加2.52ml(17.50mmol)的PDC。再一次，将温度提高至60℃和这些组分反应30

分钟。在105℃的温度下该庚烷从反应溶液中蒸发出来，这将改进氯化烃类的反应可能性。在庚烷蒸发后，添加45.67mmol (5.0ml)的BuCl或DCB。因此在两种情况下Mg和氯化剂的摩尔比是大约1:1.3。在30分钟反应时间之后，添加20.0ml (188mmol)的甲苯。这一Mg配合物溶液然后在110℃下滴加到38.48ml (350.1mmol) TiCl<sub>4</sub>中。这些组分相互反应10分钟，在此之后，溶液被冷却至105℃和添加150ml甲苯。在这之后，让所形成的沉淀物沉降。记录沉降时间和沉淀物体积。当沉降步骤结束后，虹吸出透明溶液，沉淀物首先用150 ml甲苯在90℃下洗涤一次30分钟，然后用150 ml庚烷在90℃下洗涤两次30分钟和最后用150 ml戊烷在室温下洗涤20分钟。最后，在氮气流下干燥该催化剂。实验参数，即当BEPD或EG或当ButCl或DCB用于这一实验系列中时，列于表16中。

表16 实施例14-17的实验参数

实施例	所用二元醇	所用氯代烃
14	BEPD	DCB
15	EG	DCB
16	BEPD	BuCl
17	EG	BuCl

根据多少量的Mg以MgR<sub>2</sub>形式 ( 0.8507 g )加入到合成中和然后将这一量与在所合成催化剂中测得的Mg量对比，来计算从催化剂合成中获得的催化剂物质的产率。结果列于表17中。在表18, 19和20中分别列出了催化剂分析的结果: Mg, Ti和DOP%, 摩尔比率Mg:Ti:DOP以及计算和测量的Cl含量。

表17 实施例14-17的催化剂的产率%

实施例	催化剂产量 (g)	计算的产率 <sup>1</sup>
14	6.0	91
15	3.4	69
16	5.7	99
17	6.8	98

1) 基于如下计算: 产率% = (催化剂产量(g) \* Mg %)/0.8507 (g)

表18 在实施例14-17的催化剂中的Mg, Ti和DOP

实施例	14	15	16	17
Mg (wt-%)	12.9	17.3	14.9	12.2
Mg (mol/100g催化剂)	0.53	0.71	0.61	0.50
Ti (wt-%)	3.6	3.7	2.2	4.1
Ti (mol/100g催化剂)	0.08	0.08	0.05	0.09
DOP (wt-%)	30.9	22.4	27.9	29.8
DOP (mol/100g催化剂)	0.08	0.06	0.07	0.08

表19 在实施例14-17的催化剂中Mg:Ti:DOP摩尔比

实施例	14	15	16	17
Mg	7.1	9.2	13.4	5.9
Ti	1	1	1	1
DOP	1.05	0.74	1.56	0.89

表20 在实施例14-17中Cl的计算量与实测量对比。

实施例	14	15	16	17
Cl (wt-%), 计算值	37.7	50.5	43.5	35.6
Cl (wt-%), 实测值	47.1	50.5	52.5	48.8

聚合结果与关于聚合物的MFR和BD的数据一起列于表21中。



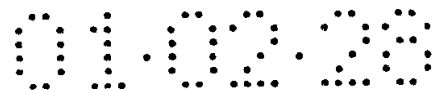


表21 实施例14-17的试验性本体聚合反应的试验聚合结果

实施例	14	15	16	17
活性(kg PP/g cat.)	24.1	28.0	21.8	23.0
活性(kg PP/g Ti)	669	758	989	562
MFR 2.16kg (g/10 min)	6.3	8.3	8.4	7.4
BD (kg/m <sup>3</sup> )	290	310	300	410

聚合结果表明, 如果BEPD二醇换成EG, 则这会对催化剂活性有积极影响。对于BuCl用作氯化烃的情况, 催化剂活性从21.8提高到23.0kg PP/g cat., 和如果DCB用作氯化烃, 则活性从21.8提高到28.0kg PP/g cat., 因此在最佳情况下提高了28%活性。

聚合结果还说明当使用DCB作为氯化烃时, 获得了比使用BuCl时更高的活性。这是当使用BEPD和当使用EG作为二元醇时的情况。在前一种情况下, 活性从21.8提高到24.1kg PP/g催化剂, 和在后一种情况, 活性从23.0提高到28.0kg PP/g催化剂, 即活性提高了22%。

在表22中, 催化剂的Mg/Ti摩尔比率与催化剂的活性比较。根据这些结果, 当活性稳步增长时, Mg/Ti摩尔比率更高。这里发现, 活性从23.0kg PP/g 催化剂(对于5.9的Mg/Ti比率)提高至28.0kg PP/g 催化剂(对于9.2的比率)。

表22 催化剂中Mg:Ti摩尔比和它们的活性

实施例	14	15	16	17
Mg/Ti	7.1	9.2	13.4	5.9
活性(kg PP/g cat.)	24.1	28.0	21.8	23.0
活性(kg PP/g Ti)	669	758	989	562

在表23中, DOP/Ti摩尔比率与催化剂的活性值一起列出。结果表明, DOP/Ti比率越低, 活性越高。在表23中, 当DOP/Ti的摩尔比率从1.6降低到0.7时, 观察到活性从21.8kg PP/g 催化剂提高到28.0kg PP/g 催化剂。

表23 DOP/Ti比率和催化剂活性之间的关系

实施例	DOP/Ti (mol/mol)	活性(kg PP/g cat)
14	0.7	24.1
15	0.9	28.0
16	1.0	21.8
17	1.6	23.0

在表24中列出了试验聚合物中的粒度分数。

表24 实施例14-17的试验聚合物中PS分数，按筛网上%聚合物计

实施例	14	15	16	17
筛孔尺寸/mm				
5.0	9.5	5.7	1.3	2.3
4.0	2.1	1.7	0.2	3.5
2.0	4.6	9.3	1.8	26.0
1.0	4.6	16.4	2.3	27.3
0.5	6.8	16.2	11.0	16.2
0.18	45.8	25.2	76.4	18.6
0.10	19.0	19.1	6.2	5.0
0.056	7.0	6.4	0.8	1.0
0.036	0.6	0.2	0.1	0.1
<0.036	0.0	0.0	0.0	0.0

结果表明，取决于所使用的二元醇，在PSD上有较大差异。如果使用BEPD，则主要PS分数保留在0.18 mm筛网上，如果使用EG，则主要PS分数保留在1-0.18mm筛网上。当使用BuCl作为氯化剂时，与DCB相比，这一效果甚至更突出。该结果也说明，如果使用BEPD，PSD是很尖锐的，在一个筛网上有多达75%的颗粒，0.18mm筛。再一次，如果使用EG，则PSD更宽和在主筛即1 mm筛上见到仅仅大约25%的材料。这能够从表25中清楚地看出，其中列出了代表聚合物中最大分数的%材料(即在0.18mm和1mm筛上

的分数)。

表25 在PSD的两个主要分数中聚合物材料的百分数

实施例	0.18 mm筛上物%	在1 mm筛上物%
14	45.8	4.6
15	25.2	16.4
16	76.4	2.3
17	18.6	27.3

为了对比, 在没有二醇的情况下制备了催化剂。当在聚合中使用这一类型的催化剂时, 聚合物颗粒倾向于形成团聚物, 使所获得的聚合物材料有宽的PSD。这在用该催化剂生产的聚合物PSD中显示出来。当在该配方中用二醇代替一部分的一元醇(EHA)时, 能够获得更窄的PSD。该配方在表26中列出和筛选操作的结果给出在表27中。

表26

对比实施例	摩尔比	mmol	ml
BOMAG-A® (20%/C7)	1	26.55	30.0
EHA	2	53.10	8.3
PDC	1	26.55	3.8
TiCl <sub>4</sub> (95 °C)	10	265.5	29.2
甲苯			80+60
洗涤:	时间 (min)	ml	°C
甲苯	50	148	90
甲苯	15	56	22 → 85
C7	32	68	22 → 85
C7	32	50	<35
C5	15	60	22
干燥(N <sub>2</sub> ) 42 min			22 → 55

表27

筛孔尺寸/mm	wt-%
5.0	11
4.0	3
2.0	9
1.0	14
0.5	22
0.18	30
0.10	8
0.056	2
0.036	0
<0.036	0

在表21中列出的聚合物的体积密度值(BD)表明在体积密度和在合成中所使用的二元醇之间有密切的关系。如果使用EG, BD更高。这显示了当从实施例14过渡到实施例17即从BEPD到EG时BD从290增加到310, 和当从实施例16过渡到实施例17即从BEPD到EG时BD从300增加到410。

### 结论

1. (1, 4)-丁基-二氯化物使催化剂提高了20%的活性, 与BuCl相比
2. EG得到提高了30%的催化剂活性, 与BEPD相比
3. EG得到粗糙和细颗粒状的催化剂沉淀物级分, BEPD仅得到细颗粒
4. EG对于催化剂沉淀物提供更快的沉降时间, BEPD提供较慢沉降时间
5. EG得到比BEPD更小的催化剂沉淀物体积
6. EG在1mm上得到PP的主要PS, 但BEPD在0.18mm上
7. BEPD在0.18mm得到PP的非常窄PSD, EG在1mm得到宽的
8. EG得到BD 400, BEPD得到BD 300
9. 最佳的Mg/Ti是大约9
10. 最佳的DOP/Ti是在0.7和1.3之间

### 实施例18和19

所有使用的化学药品与前面实施例中使用的化学药品相同，只是二氯化镁 $MgCl_2$ 除外。

#### 催化剂的制备

通过将 1,2g (12,6 mmol) 的  $MgCl_2$ ， 2,1g(13,1mmol) BEPD 和 8,2ml(52,5mmol) EHA 加入到装有磁力搅拌器的玻璃反应器中来开始催化剂的制备。混合物加热至 $145^{\circ}C$ 和进行混合，直到获得透明溶液为止。将溶液冷却，添加2 ml 甲苯。

将溶液的一半加入到装有搅拌器的50ml玻璃反应器中。在实施例18中添加 18.0ml(15.8mmol)  $MgR_2$  (BOMAG-A®) 和在实施例19中添加 16.0ml(14mmol)  $MgR_2$ ，同时保持温度在 $5-10^{\circ}C$ 之间。反应溶液的温度提高至 $60^{\circ}C$ 和添加1.0ml(7.0mmol)的PDC。在反应结束之后，添加1.5 ml(14.3mmol)  $BuCl$ 。在5分钟之后，温度提高至 $95-97^{\circ}C$ 和液体的大约一半利用氮气流蒸发。在蒸发之后添加4.0 ml的甲苯，该溶液然后被冷却至室温。

这一Mg配合物溶液然后在 $110^{\circ}C$ 下滴加到15.0ml(136mmol)  $TiCl_4$ 中。这些组分相互反应15分钟，在此之后，溶液被冷却至 $90^{\circ}C$ 和添加20ml 甲苯。在1小时后，让所形成的沉淀物沉降。当沉降步骤结束后，虹吸出透明溶液，沉淀物首先用 $90^{\circ}C$  甲苯洗涤一次，然后用 $90^{\circ}C$  庚烷洗涤两次。最后，在氮气流下干燥该催化剂。结果列于表28中。

表28

催化剂	实施例 18	实施例19
Mg (wt-%)	12.4	14.3
Ti (wt-%)	5.4	2.3
DOP (wt-%)	24.1	29.5
活性(kg PP/g cat)	23.4	16.4
BD (kg/m <sup>3</sup> )	430	420
MFR <sub>2</sub> (g/10 min)	5.6	5.9
XS (wt-%)	2.6	3.8

### 实施例20和21

全部所用化学药品与前面实施例中所用化学药品相同，只是使用2,2-二甲基-1,3-丙二醇代替BEPD。

#### 催化剂的制备

通过将0,5g(4,8mmol)的2,2-二甲基-1,3-丙二醇和在实施例20中3,0ml(19,1mmol)的2-乙基己醇和在实施例21中1,8ml(11,5mmol)的2-乙基己醇加入到装有磁力搅拌器的玻璃反应器中来开始催化剂的制备。混合物升温至60℃和添加11,0ml(9,6mmol)的BOMAG®。然后添加1.4ml(9,7mmol)的PDC。在反应结束之后，添加1.2ml(11.5mmol) BuCl。液体的大约一半利用氮气流蒸发。

这一Mg配合物溶液然后在110℃下滴加到10.6ml(96,5mmol) TiCl<sub>4</sub>中。这些组分相互反应10分钟，在此之后，溶液被冷却至90℃和添加40,7ml甲苯。在30分钟后，让所形成的沉淀物沉降。当沉降步骤结束后，虹吸出透明溶液，沉淀物首先用90℃甲苯洗涤一次，然后用90℃庚烷洗涤两次和在室温下用戊烷洗涤一次。最后，在氮气流下干燥该催化剂，根据以上所述方法进行聚合。结果列于表29中。

表29

催化剂	实施例20	实施例21
Mg (wt-%)	9,2	10,3
Ti (wt-%)	5,7	7,8
DOP (wt-%)	18,5	16,5
活性(kg PP/g cat)	2,3	0,7
BD (kg/m <sup>3</sup> )	310	
MFR <sub>2</sub> (g/10 min)	11,3	

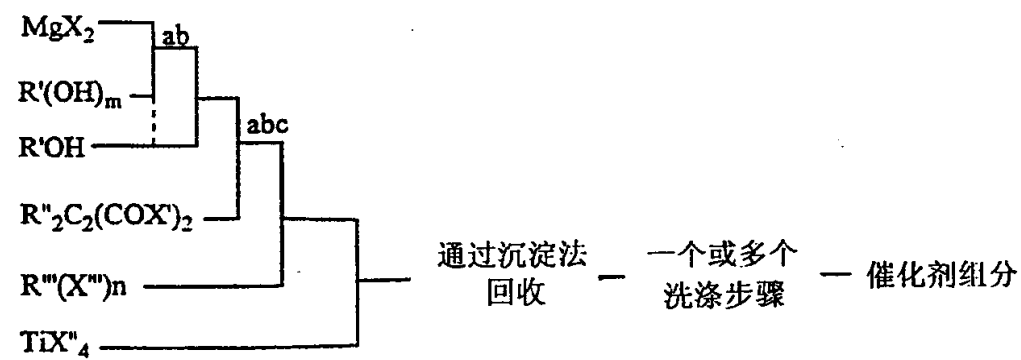
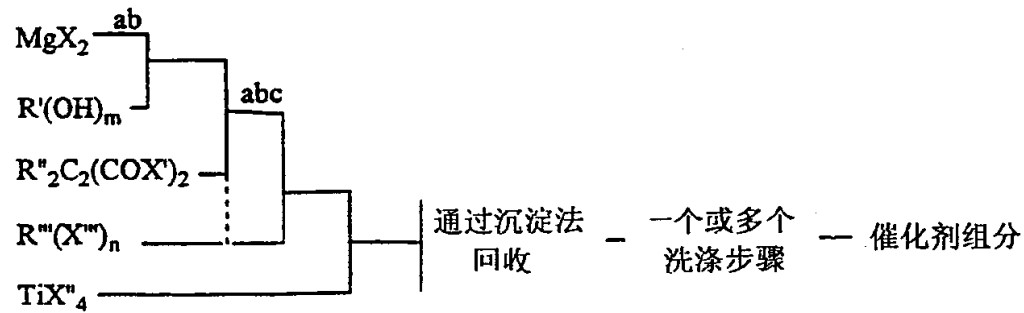
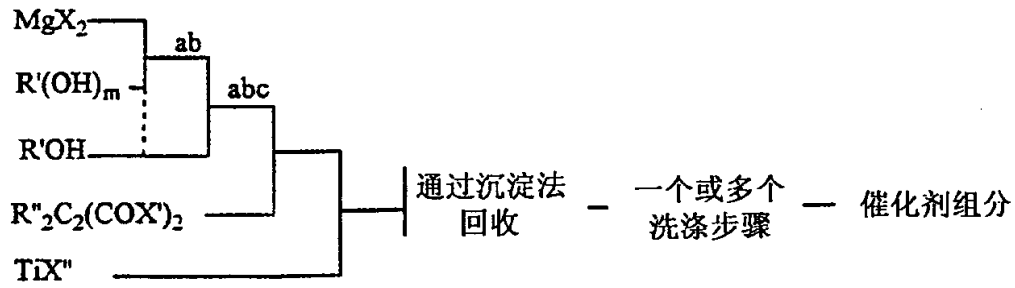
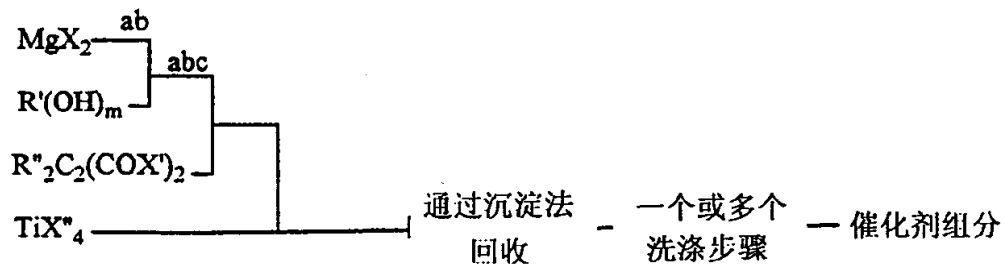
### 实施例22和23

所有使用的化学药品与前面实施例中使用的化学药品相同。

#### 催化剂的制备

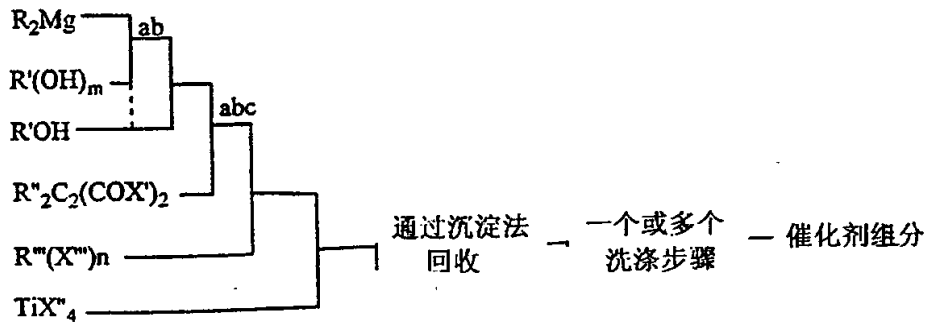
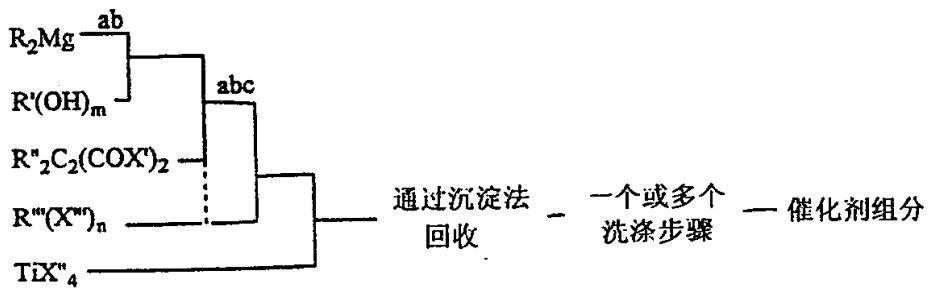
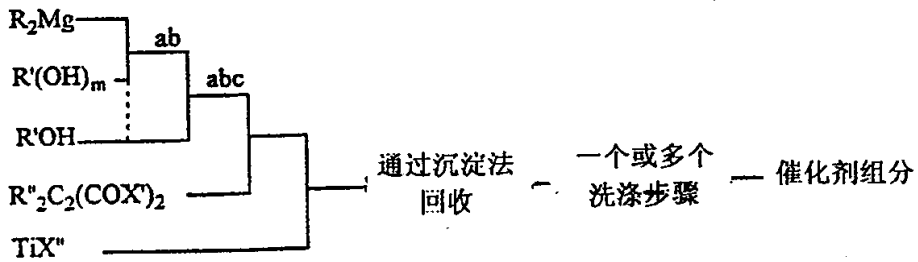
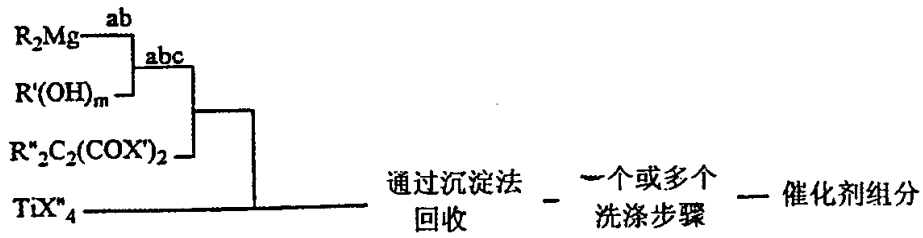
通过将9,0ml (57,4mmol)的2-乙基己醇加入到装有磁力搅拌器的玻璃反应器中来开始在实施例22中催化剂的制备。添加32,0ml (28,0mmol)的BOMAG®, 同时保持温度在10℃以下。温度提高至60℃和添加2,0ml (13,8mmol)的PDC。在反应结束后, 液体的大约一半利用氮气流蒸发, 然后添加8ml的甲苯。

通过将4,5g (28,3mmol)的BEPD加入到装有磁力搅拌器的玻璃反应器中来开始在实施例23中催化剂的制备。添加32,0ml (28,0mmol)的BOMAG®, 同时保持温度在10℃以下。温度提高至60℃和添加4,0ml (28,0mmol)的PDC。在反应结束后, 液体的大约一半利用氮气流蒸发, 产物用甲苯洗涤和然后干燥。



方案1. 从 $MgX_2$ 开始四个实例。当 $TiX''_4$ 与 $ab$ 而不是 $abc$ 进行反应时获得四个另外的实例以及产物最后与 $R''_2C_2(COX')_2$ 和任选的 $R'''(X''')_n$ 反应。





方案2. 从 $R_2Mg$ 开始四个实例。当 $TiX''_4$ 与 $ab$ 而不是 $abc$ 进行反应时获得四个另外实例以及产物最后与 $R''_2C_2(COX')_2$ 和任选的 $R'''(X''')_n$ 反应。

说明书附图

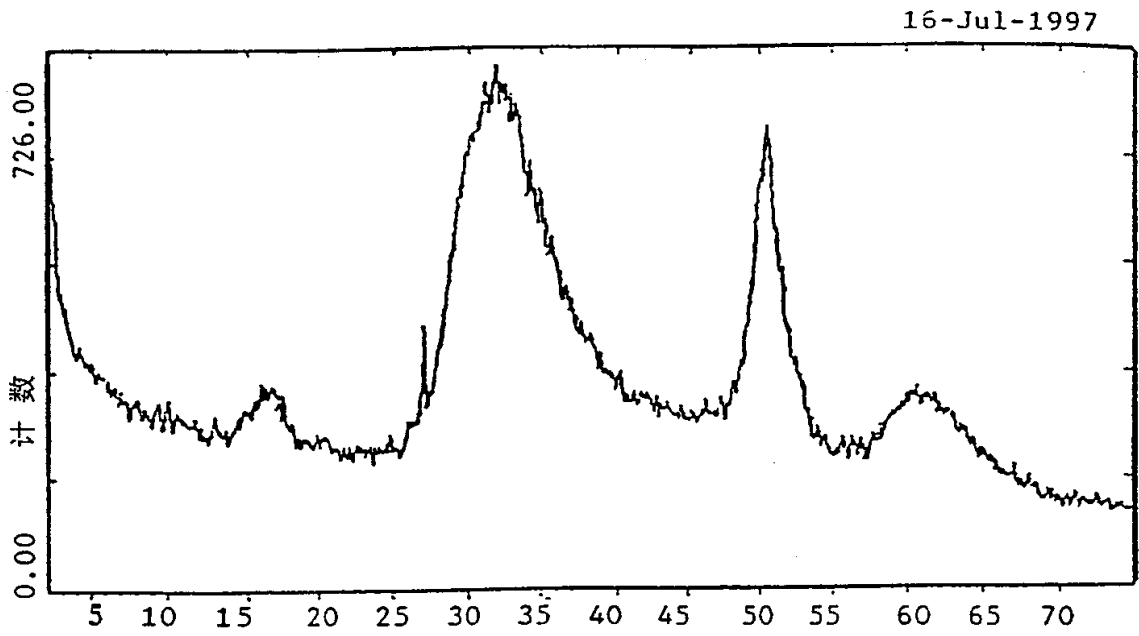


图 1

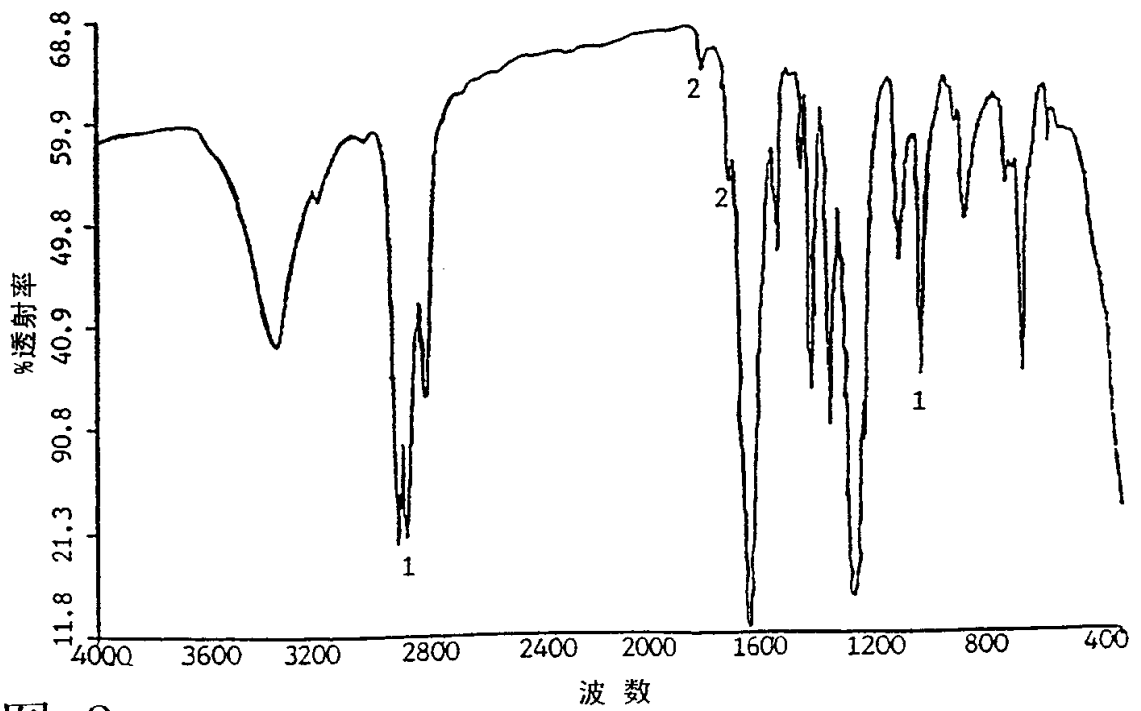


图 2

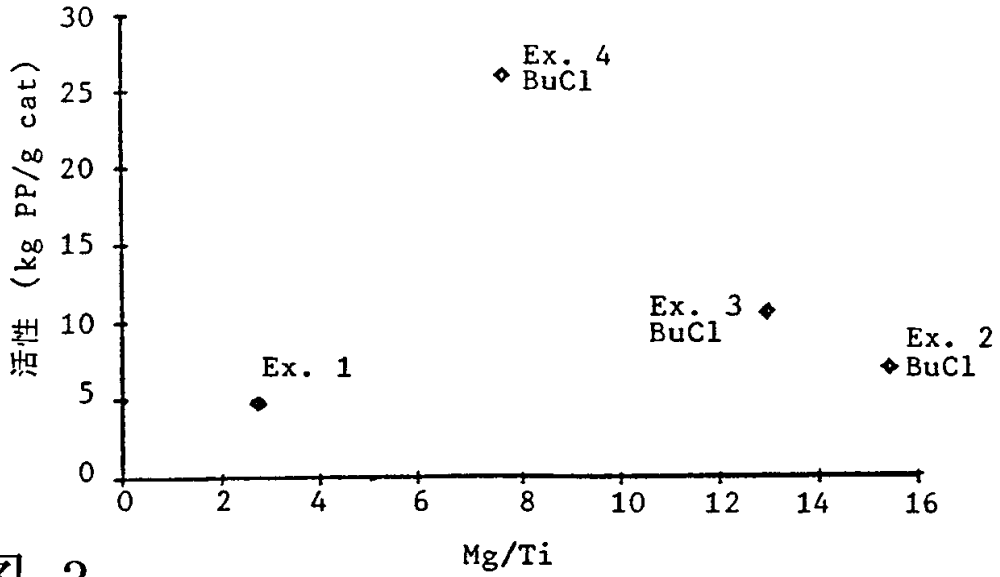


图 3

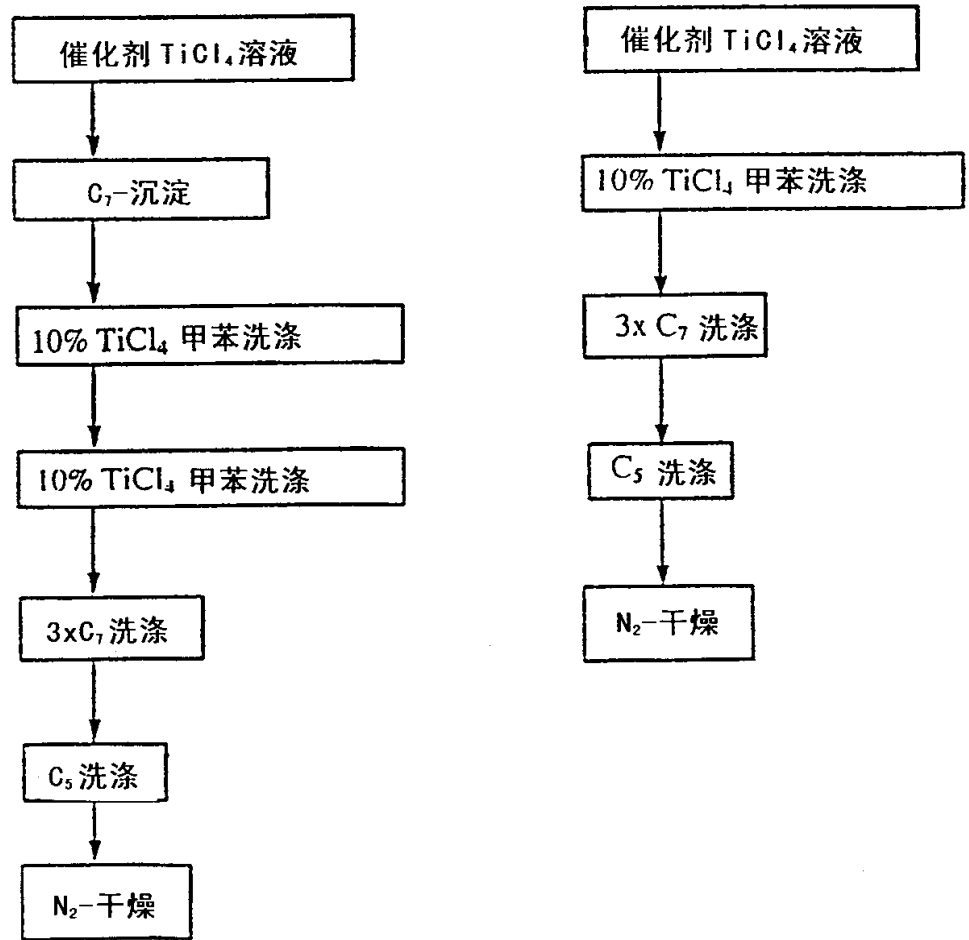


图 4

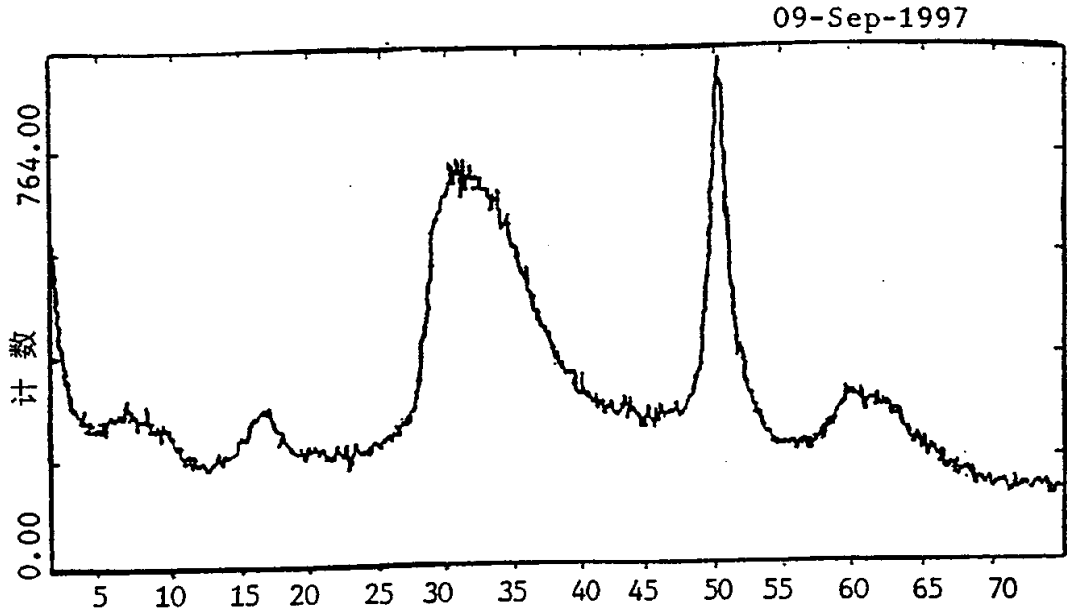


图 5

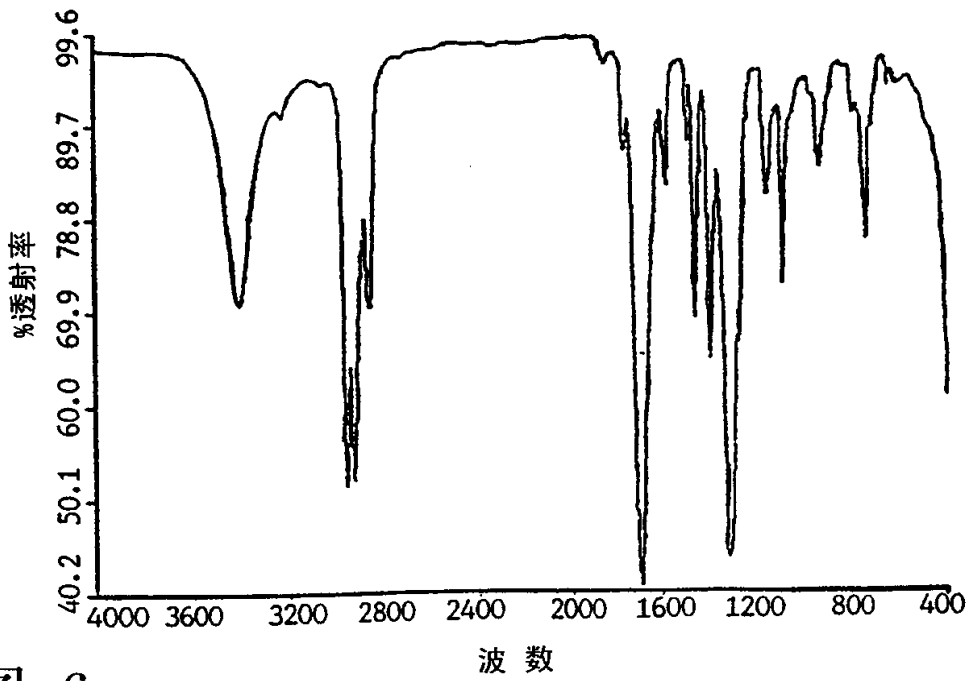


图 6

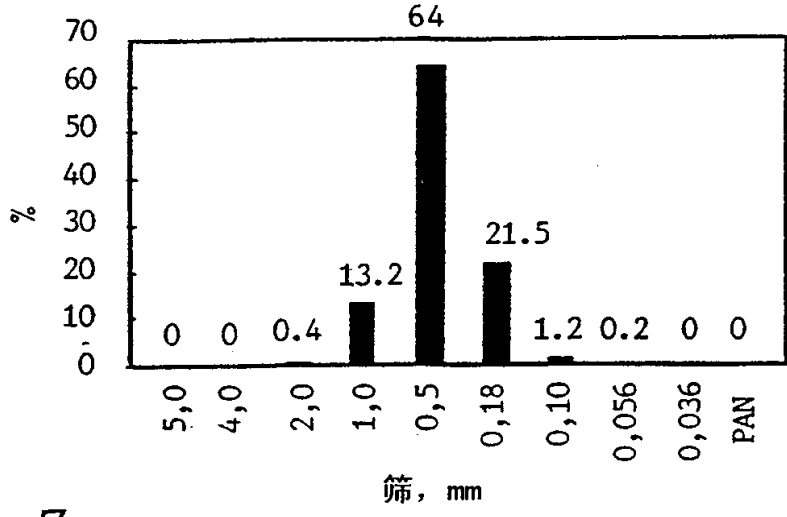


图 7

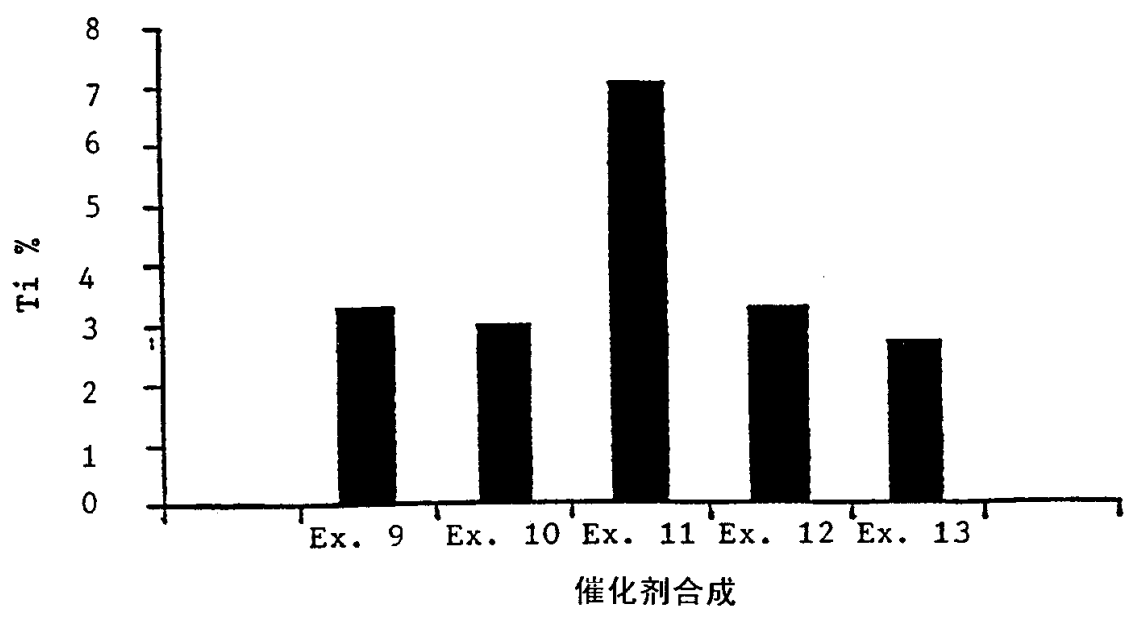


图 8

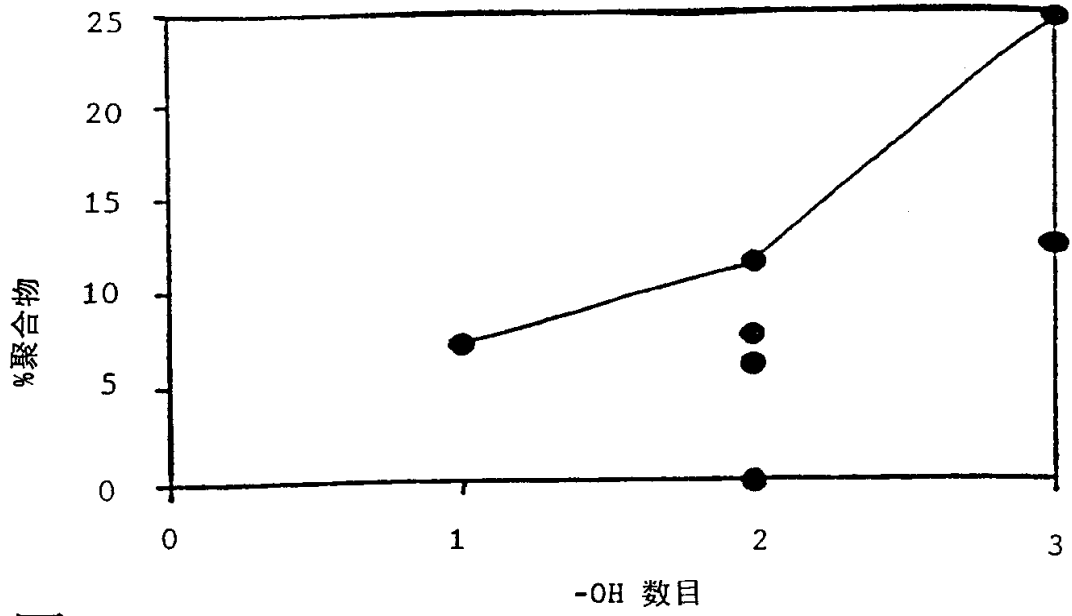


图 9

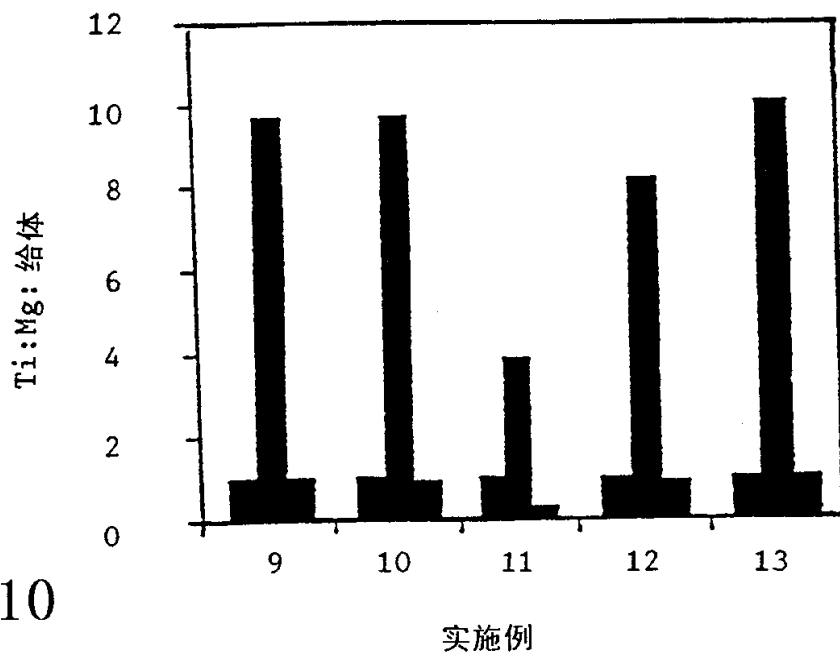


图 10

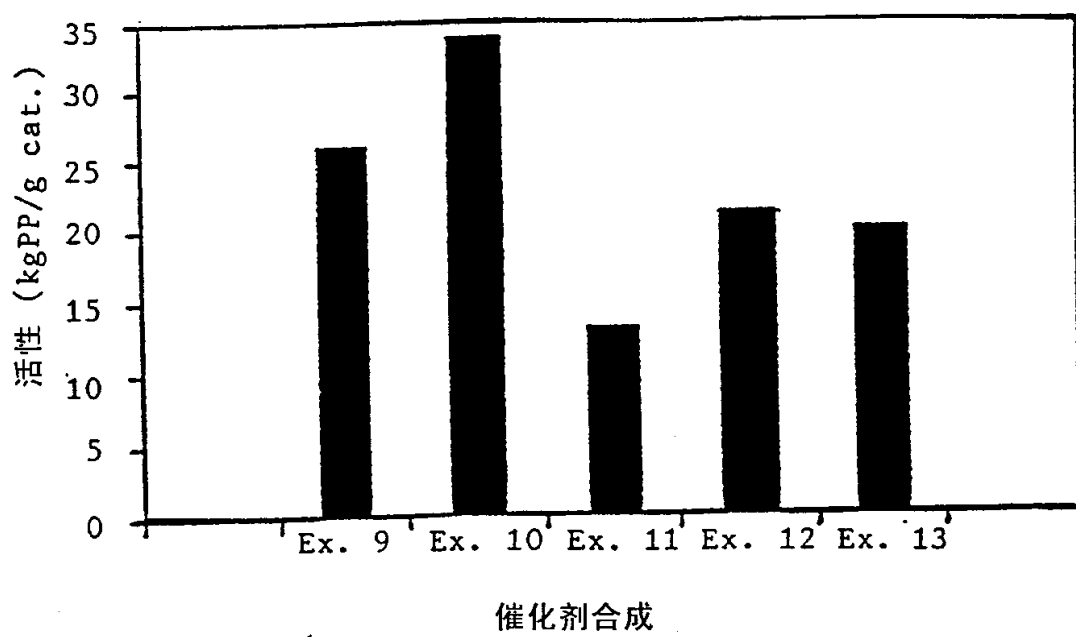


图 11

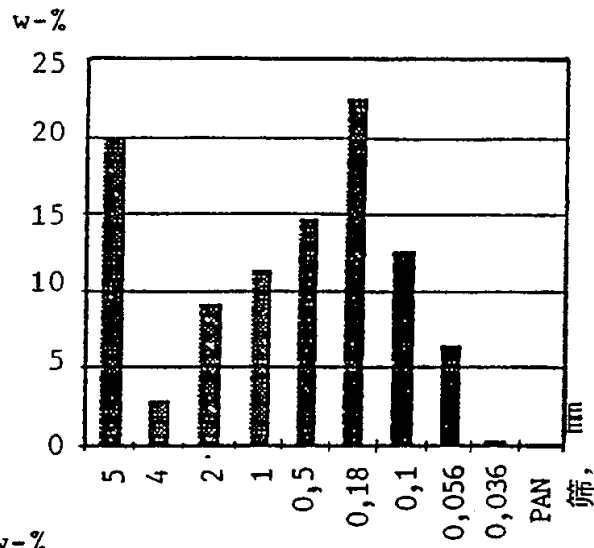


图 12a

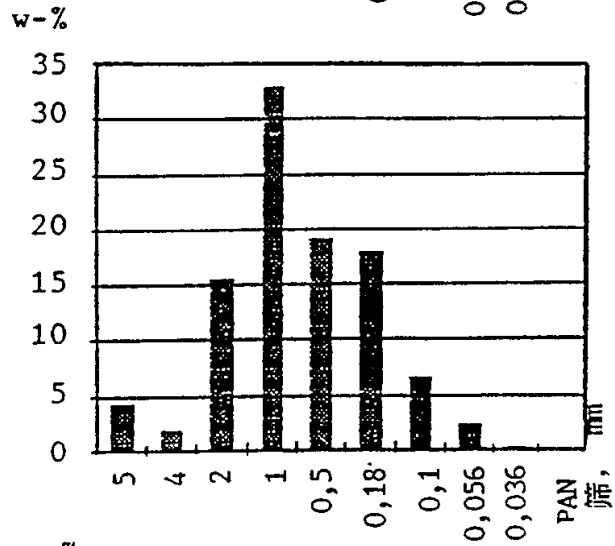


图 12b

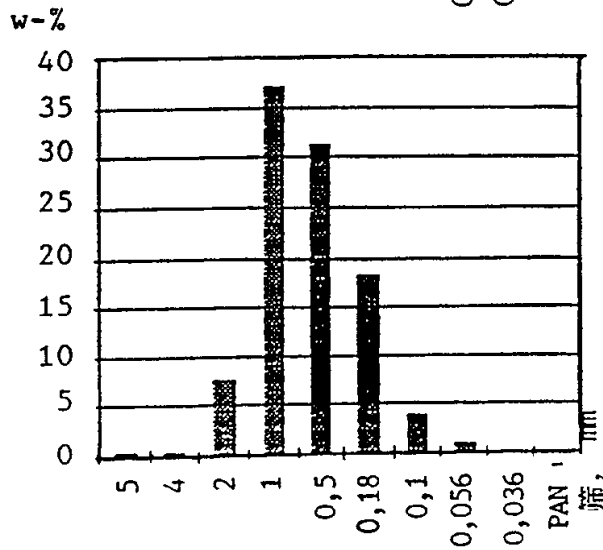


图 12c



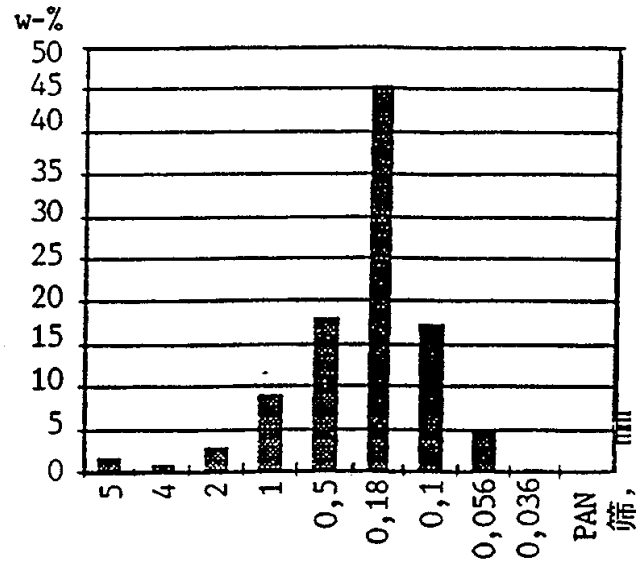


图 12d

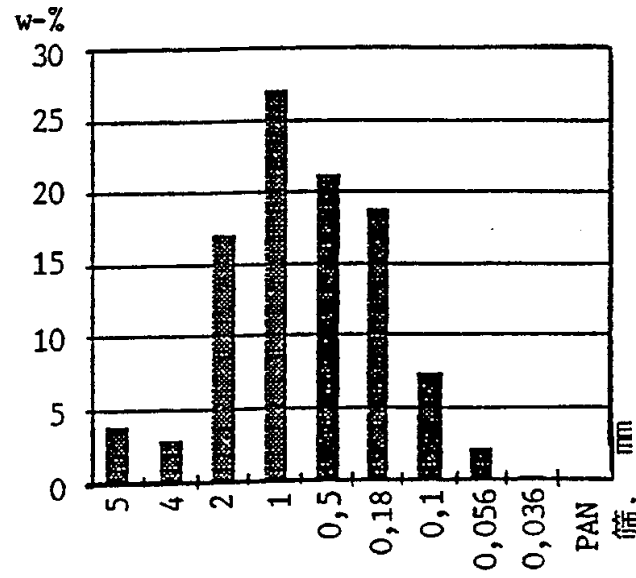


图 12e

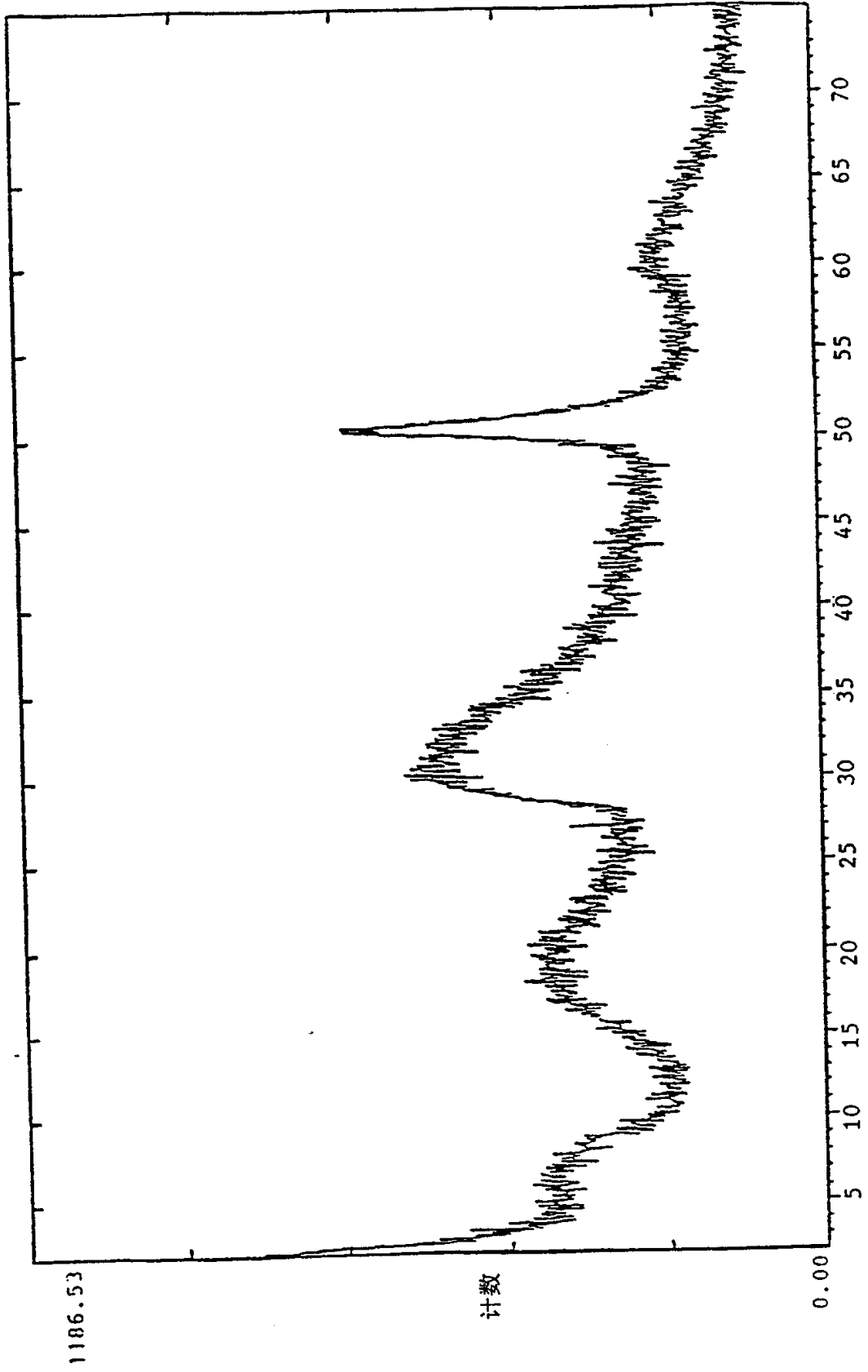


图 13