

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98801606.0

[43]公开日 2000年1月26日

[11]公开号 CN 1242780A

[22]申请日 1998.8.14 [21]申请号 98801606.0

[30]优先权

[32]1997.9.3 [33]EP [31]97202707.2

[86]国际申请 PCT/EP98/05160 1998.8.14

[87]国际公布 WO99/11677 英 1999.3.11

[85]进入国家阶段日期 1999.6.28

[71]申请人 蒙特尔技术有限公司

地址 荷兰胡夫多普

[72]发明人 G·莫里尼 Y·V·古勒维希

G·巴尔邦廷

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

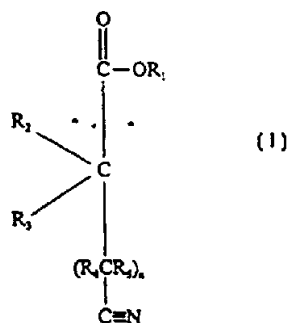
代理人 谭明胜

权利要求书 4 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

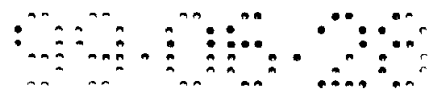
[54]发明名称 用于烯烃聚合的组分和催化剂

[57]摘要

本发明涉及用于烯烃 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ (其中 R 是氢或者是一个具 1—12 个碳原子的烃基) 聚合的固体催化剂组分, 所述组分包含 Ti、Mg、卤素和一种选自式 (I) 的氰基酯的电子给体化合物: 式中 R_1 是 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 线性或支链烷基、链烯基、环烷基、环烷基烷基、烷基环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基; n 是 0、1、2 或 3; R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各独立选自氢或 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 线性或支链烷基、链烯基、环烷基、环烷基烷基、烷基环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基; R_2 和 R_3 及 R_4 和 R_5 的两个或多个可结合形成一个环。当用于烯烃的聚合时, 所述催化剂组分的特征在于对氢的优良响应和能生产具宽的分子量分布的聚合物。



ISSN 1008-4274



丙基-氰基乙酸乙酯、2-(1,2-二甲基丙基)-氰基乙酸乙酯、2-叔丁基-氰基乙酸乙酯。

5 6. 按照权利要求3的一种固体催化剂组分,其中 R_2 和 R_3 均选自 C_1-C_{20} 线性或支链烷基、链烯基、环烷基、环烷基烷基、烷基环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基,其中 R_2 和 R_3 也可形成一个环。

7. 按照权利要求6的一种固体催化剂组分,其中 R_2 和 R_3 彼此相等或不同,选自 C_1-C_8 线性或支链烷基或芳基。

10 8. 按照权利要求7的一种固体催化剂组分,其中所述式(I)的化合物选自2,2-二正丁基-氰基乙酸乙酯、2-异丁基-2-正丁基-氰基乙酸乙酯、2,2-二异丁基氰基乙酸乙酯、2-异丁基-2-异丙基-氰基乙酸乙酯、2,2-二异丙基-氰基乙酸乙酯、2,2-二苄基乙基氰基乙酸乙酯。

15 9. 按照权利要求1的一种固体催化剂组分,包含以活性形式载于卤化镁上的一种具有至少一个Ti-卤素键的钛化合物和式(I)的电子给体化合物。

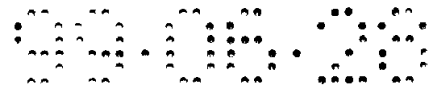
10. 按照权利要求1的一种固体催化剂组分,其中所述钛化合物是 $TiCl_4$ 或 $TiCl_3$ 。

20 11. 具有球体形式的按照权利要求1的一种固体催化剂组分,具有 $20-400\text{ m}^2/\text{g}$ 之间并优选在 $50-300\text{ m}^2/\text{g}$ 之间的表面积(通过B. E. T方法)和高于 $0.2\text{ cm}^3/\text{g}$ 并优选 $0.2-0.6\text{ cm}^3/\text{g}$ 的总孔隙率(通过B. E. T方法)。

12. 一种用于烯烃 $CH_2=CHR$ (其中R是氢或一个具1-12个碳原子的烷基)聚合的催化剂,包含下列物质间的反应产物:

- 25 (i) 一种按照权利要求1-12的任一项的固体催化剂组分;
(ii) 一种烷基铝化合物和, 任选
(iii) 一种电子给体化合物(外给体)。

13. 按照权利要求12的催化剂,其中所述烷基铝化合物(ii)是一种三烷基铝化合物。



14. 按照权利要求 13 的催化剂, 其中所述三烷基铝化合物选自三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝和三正辛基铝。

15. 按照权利要求 12 的催化剂, 其中所述外给体(iii)是式 $R_a^6R_b^7Si(OR^8)_c$ 的硅化合物, 式中 a 和 b 是 0 到 2 的整数, c 是一个 1 到 3 的整数并且 (a+b+c) 的和为 4, R^6 、 R^7 和 R^8 是任选含杂原子的具 1-18 个碳原子的烷基、环烷基或芳基。

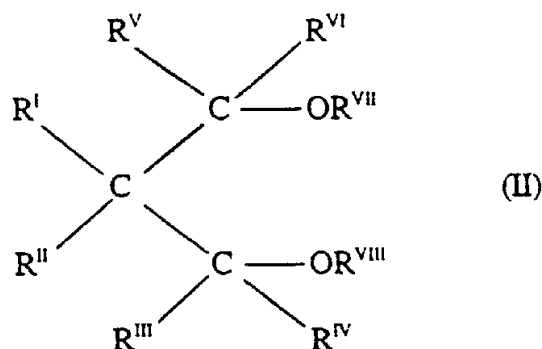
16. 按照权利要求 15 的催化剂, 其中 a 为 1、b 为 1、c 为 2, 至少 R^6 和 R^7 之一选自任选含杂原子的具 3-10 个碳原子的支链烷基、环烷基或芳基以及 R^8 是 C_1 - C_{10} 烷基并优选甲基。

17. 按照权利要求 15 的催化剂, 其中 a 为 0、c 为 3、 R^7 为任选含杂原子的支链烷基或环烷基并且 R^8 为甲基。

18. 按照权利要求 16 的催化剂, 其中所述硅化合物选自甲基环己基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基叔丁基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、2-乙基哌啶基-2-叔丁基二甲氧基硅烷和 1,1,1-三氟丙基-2-乙基哌啶基二甲氧基硅烷。

19. 按照权利要求 17 的催化剂, 其中所述硅化合物选自环己基三甲氧基硅烷、叔丁基三甲氧基硅烷和叔己基三甲氧基硅烷。

20. 按照权利要求 12 的催化剂, 其中所述外给体(iii)选自通式 (II) 的 1,3-二醚:



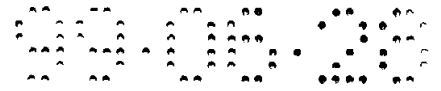
式中 R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^V 和 R^{VI} 彼此相同或不同, 为氢或具有 1-18 个碳原子的烃基, R^{VII} 和 R^{VIII} 彼此相同或不同, 除了它们不可能为氢

外具有与 R^I-R^{VI} 相同的意义; R^I-R^{VIII} 的一个或多个可连接形成一个环。

21. 烯烃 $CH_2=CHR$ (共) 聚合的方法, 式中 R 是氢或一个具有 1-12 个碳原子的烃基, 所述方法在按照权利要求 12-20 中的任一项的
5 催化剂的存在下进行。

22. 按照权利要求 1 的式 (I) 化合物在一种用于烯烃聚合的催化剂中用作电子给体的用途。

23. 按照权利要求 1 的式 (I) 化合物在一种用于烯烃聚合的催化剂组分中用作内电子给体的用途。



说明书

用于烯烃聚合的组分和催化剂

5 本发明涉及用于烯烃聚合的催化剂组分，涉及由此获得的催化剂和涉及所述催化剂在烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (其中 R 为氢或一个具 1-12 个碳原子的烷基) 聚合中的用途。具体地说，本发明涉及适用于烯烃的立体有择聚合的催化剂组分，包括钛、镁、卤素和一种选自具有一具体分子式的氨基酯的电子给体化合物。当用于烯烃特别是丙烯的聚合时，所述催化剂组分的特征在于对氢的优良反应以及能产生具非常

10 宽的分子量分布的聚合物。

在所谓的高收率聚合催化剂领域特别是在用于丙烯聚合的催化剂方面已经提出了许多专利申请。一般来说，所述催化剂包含一种固体催化剂组分，由载有一种钛化合物和一种内电子给体化合物(通常为一种邻苯二甲酸的酯)、一种 Al-烷基化合物和一种外给体(通常为

15 一种硅化合物)的氯化镁构成。上述催化剂系统尽管能以高度有规立构性和高收率提供丙烯聚合物，但是也具有对氢响应能力差的特点。换句话说，为了获得具有低分子量的聚合物，需要将非常高浓度的氢气用作分子量调节剂。在需要熔融状态下高流动性和良好机械性能的应用中需要低分子量聚合物。通过熔喷法或纺粘法进行的用于非织造织物的织物生产是这种应用的一个例子。在某些情况下，丙烯聚合物所需的分子量是如此之低以致先有技术催化剂系统要进行其生产需要大大高于常规本体聚合设备的操作限的氢气压力。在

20 这种情况下，这种低分子量聚合物通过在高温(200-300℃)和自由基发生剂诸如有机过氧化物的存在下高分子量聚合物的减粘裂化获得。

25

此外，与例如通过使用包含一种三氯化钛基催化剂组分的常规催化剂制备的聚烯烃相比，用上述催化剂系统获得的丙烯聚合物通常



的两个或多个可结合形成一个环。

优选 R_1 是 C_1-C_4 线性烷基。具体地说, R_1 优选甲基或乙基。

在式 (I) 的化合物中, 特别优选的是那些 n 为 0 的化合物。在这种情况下, 一种特别优选的类型是其中 R_2 或 R_3 中的一个为氢并且另一个选自 C_1-C_{20} 线性或支链烷基、链烯基、环烷基、环烷基烷基、烷基环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基并且特别是选自 C_1-C_8 支链烷基。这后一类型的优选化合物的具体例子有 2-异丁基-氰基乙酸甲酯、2-异丁基-氰基乙酸乙酯、2-异丙基-氰基乙酸乙酯、2-(1,2-二甲基丙基)-氰基乙酸乙酯、2-叔丁基-氰基乙酸乙酯。

在 n 为 0 的化合物中, 特别优选的是 R_2 和 R_3 两者均选自 C_1-C_{20} 线性或支链烷基、链烯基、环烷基、环烷基烷基、烷基环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基, 其中 R_2 和 R_3 也可形成一个环的类型。特别优选的是 R_2 和 R_3 两者彼此相同或不同并选自 C_1-C_8 线性或支链烷基或芳基的化合物。这种类型的优选化合物的具体例子有 2,2-二正丁基-氰基乙酸乙酯、2-异丁基-2-正丁基-氰基乙酸乙酯、2,2-二异丁基-氰基乙酸乙酯、2-异丁基-2-异丙基-氰基乙酸乙酯、2,2-二异丙基-氰基乙酸乙酯、2,2-二苄基乙基-氰基乙酸乙酯。

正如上面所述, 所述催化剂组分除了上面的电子给体外还包含 Ti、Mg 和卤素。具体地说, 所述催化剂组分包含一种具有至少一个 Ti-卤素键的钛化合物和载于卤化镁上的上述的电子给体化合物。所述卤化镁优选活性形式的 $MgCl_2$, 它作为一种齐格勒-纳塔催化剂的载体从专利文献上广泛为人所熟知。美国专利 4298718 和 4495338 首先描述了这些化合物在齐格勒-纳塔催化剂中的用途。从这些专利知道在用于烯烃聚合的催化剂组分中用作载体或共载体的活性形式的二卤化镁通过 X-射线光谱鉴定, 其中在非活性卤化物的光谱中显示的最强衍射线在强度上被降低并且被一个卤根代替, 卤根的最大强度相对于更强线来说朝着较低角度转移。

用于本发明的催化剂组分中的优选钛化合物是 $TiCl_4$ 和 $TiCl_3$,



此外,也可使用式 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ 的 Ti-卤代醇化物,式中 n 是钛的价态, y 是在 1 和 n 间的一个数。

所述固体催化剂组分的制备可按照几种方法进行。

按照其中一种方法,无水状态的二氯化镁和式(I)的电子给体化合物在将二氯化镁活化的条件下一同研磨。所获得的产物可用过量 $TiCl_4$ 在 $80-135^\circ C$ 的温度下处理一次或多次。处理后用烃类溶剂洗涤直到没有氯化物离子。按照又一种方法,将通过无水状态的氯化镁、钛化合物和式(I)的电子给体化合物的共研磨获得的产物用卤化烃类如 1,2-二氯乙烷、氯苯、二氯甲烷等处理。该处理进行 1-4 小时并且温度从 $40^\circ C$ 到卤化烃的沸点。然后一般将获得的产物用惰性烃溶剂诸如己烷洗涤。

按照另一种方法,二氯化镁按照为人们熟知的方法预活化,然后在约 $80-135^\circ C$ 的温度下用过量 $TiCl_4$ (其溶液中包含一种式(I)的电子给体化合物)处理。重复用 $TiCl_4$ 处理并且用己烷洗涤该固体以便去除任何未反应的 $TiCl_4$ 。

还有一种方法包括醇化镁或氯代醇化镁(具体的氯代醇化物按照美国专利 4220554 制备)和溶液形式的含式(I)电子给体化合物的过量 $TiCl_4$ 在约 $80-120^\circ C$ 的温度下反应。

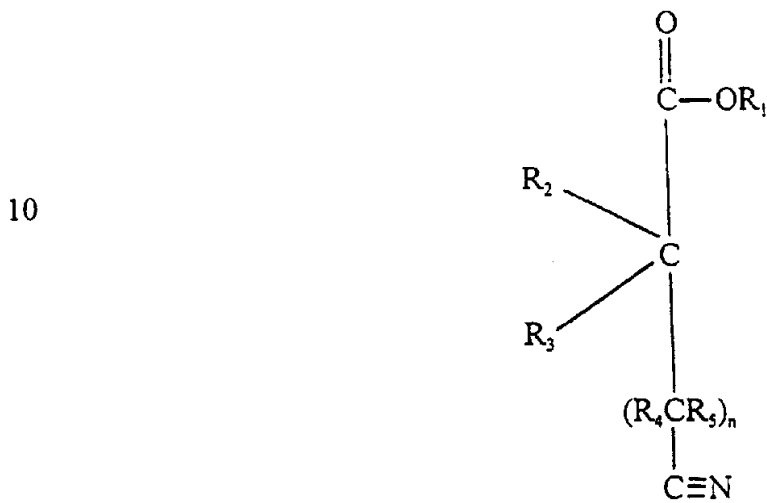
按照一种优选的方法,所述固体催化剂组份可通过式 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ 的钛化合物(式中 n 为钛的价态, y 是 1 和 n 之间的一个数),优选 $TiCl_4$ 与源于式 $MgCl_2 \cdot pROH$ (式中 p 为 0.1 和 6 之间,优选 2 到 4 的一个数, R 是一个具有 1-18 个碳原子的烷基)加合物的氯化镁反应。所述加合物可通过在一种与所述加合物不溶混的惰性烃的存在下将醇和氯化镁在加合物的熔融温度($100-130^\circ C$)、在搅拌条件下混合来适当地制备成球形。然后将乳液快速骤冷使球形颗粒形式的加合物固化。按照这种方法制备的球形加合物的例子描述于美国专利 4399054 中。这样获得的加合物可直接与 Ti 化合物反应或者先进行热控脱醇($80-130^\circ C$)而获得一种醇的摩尔数一般低于 2.8 并优选在 0.1 和 2.5 之



体指数“L”的高值表示)和MWD(由多分散指数“PI”的值表示)。

所以, 烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的(共)聚合的方法构成了本发明的另一个目标, 式中 R 是氢或一个具有 1-12 个碳原子的烃基, 所述方法在一种包含下列物质之间的反应产物的催化剂的存在下进行:

- 5 (i) 一种固体催化剂组分, 包含 Ti、Mg、卤素和一种选自式(I) 氰基酯的电子给体化合物:



15

20 式中 R_1 是 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 线性或支链烷基、链烯基、环烷基、环烷基烷基、烷基环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基; n 是 0、1、2 或 3; R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各独立选自氢或 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 线性或支链烷基、链烯基、环烷基、环烷基烷基、烷基环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基; R_2 和 R_3 及 R_4 和 R_5 的两个或多个可结合形成一个环;

(ii) 一种烷基铝化合物和,

(iii) 一种电子给体化合物(外给体)。

25 所述聚合方法可按照已知的技术例如使用惰性烃溶剂作为稀释剂的淤浆聚合或使用液体单体(例如丙烯)作为一种反应介质的本体聚合来进行。此外, 也可以将所述聚合过程在一个或多个流化床反应器或机械搅拌床反应器操作下在气相中进行。

所述聚合一般在 $20\text{-}150^\circ\text{C}$ 的温度下进行, 优选在 $40\text{-}80^\circ\text{C}$ 的温度



下进行。在所述聚合反应在气相中进行时，操作压力一般为 0.5-5 MPa 之间，优选在 1-4 MPa 之间。在本体聚合中，操作压力一般在 1-8 MPa 之间，优选在 1.5-5 MPa 之间。

5 下面实施例用于更好地说明本发明的情况，但并不构成对本发明的限制。

表征鉴定

10 用于本发明的按照式(I)的氟基乙酸酯可例如通过氟基乙酸乙酯与烷基卤化物在一种碱如乙醇钠的存在下反应来制备。按照另一种合成途径，单取代的氟基乙酸酯通过氟基乙酸乙酯与一种酮或与一种醛反应(诺文葛尔缩合反应)得到可在 Pd 或 Pt 基催化剂的存在下用 H₂ 还原的不饱和氟基乙酸酯的途径来获得。或者，所述不饱和氟基乙酸酯可在 CuCl 的存在下与格利雅试剂反应。

15 丙烯一般聚合程序

在一个 4 升高压釜中，在 70℃ 用氩气流清洗一小时，在 30℃ 将 80 ml 含 10 mg 固体催化剂组分的无水己烷、7 mmol AlEt₃ 和 0.35 mmol 二环戊基二甲氧基硅烷在丙烯流中导入。关闭高压釜，加入 3 NL 氢气后在搅拌下导入 1.2 kg 液体丙烯。用 5 分钟将温度升到 70℃ 并在这个温度下聚合两小时。除去未反应的丙烯，回收聚合物并在真空下在 70℃ 干燥三小时，然后称重并用邻二甲苯分级测定在 25℃ 下二甲苯不溶物(X. I.)的量。

20

二甲苯不溶物(X. I.)的测定

25 用 30 分钟在 135℃ 下将 2.5 g 聚合物在搅拌下溶解于 250 ml 邻二甲苯中，然后将溶液冷却到 25℃ 并在 30 分钟后将不溶的聚合物过滤。将得到的溶液在氩气流中蒸发并将残留物干燥和称重以测定溶解聚合物的百分比，然后通过相减得到 X. I. %。



多分散性指数“P. I.”的测定

该性质和所测定的聚合物的分子量分布紧密相连。具体地说，它与熔融态聚合物的抗蠕变性成反比。称为在低模量值(500 Pa)下的模量分离的所述抗蠕变性在 200°C 的温度下通过使用一台

5 RHEOMETRICS(美国)出售的 RMS-800 型平行板式流变仪测定，流变仪在从 0.1 rad/sec 提高到 100 rad/sec 的振动频率下操作。从模量分离值，人们可通过下式得到 P. I. 值：

$$P. I. = 54.6 \times (\text{模量分离值})^{-1.76}$$

其中模量分离值被定义为：

10 模量分离值 = 在 $G' = 500\text{Pa}$ 时的频率 / 在 $G'' = 500\text{Pa}$ 时的频率
式中 G' 是储能模量， G'' 是损耗模量。

熔体指数的测定

ASTM D 1238 条件“L”

15 实施例

实施例 1-12

固体催化剂组分的制备

20 将一个 500 ml 四颈圆底烧瓶用氮气清洗，在 0°C 导入 225 ml TiCl_4 。在搅拌下加入 10.3 g 粉球 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.1\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (通过按美国专利 4399054 的实施例 2 中所述，但是以 3000 rpm 代替 10000 rpm 制备的加合物的部分热脱醇获得)。将烧瓶加热到 40°C 并随即加入 9 mmol 氟基酯。将温度升到 100°C 并维持两小时，然后停止搅拌让固体产物沉降并虹吸掉上清液。

25 加入 200 ml 新的 TiCl_4 ，在 120°C 让混合物反应一小时，然后虹吸掉上清液。在 60°C 用无水己烷 (6 × 100 ml) 将所述固体物洗涤六次后在真空下干燥；所用的氟基酯、在固体催化剂组分中所含的 Ti 的量(重量%)和氟基酯的量(重量%)报告于表 1 中。聚合结果报告于表 2 中。

对比例 1-2

固体催化剂组分的制备

除了使用与式(I)的氟基酯不同的给体外, 按照实施例 1-12 的同样步骤制备催化剂组分。所用的给体、在固体催化剂组分中所含的 Ti 的量(重量%)和给体的量(重量%)报告于表 1 中。聚合结果报告于表 2 中。

实施例 13

使用与实施例 7 同样的固体催化剂组分和聚合步骤, 唯一的不同是用 2.3 mmol 苯甲酸 4-乙氧基乙基酯代替二环戊基二甲氧基硅烷作为外给体。

对比例 3

进行按照实施例 13 的同样的聚合程序, 但是使用对比例 2 的催化剂组分。

20

25

表 1

固体催化剂组分的制备		固体催化剂组分的组成	
实施例	给体类型	Ti(重量%)	给体(重量%)
1	2-异丁基氧基乙酸甲酯	4.7	3.6
2	2-异丁基氧基乙酸乙酯	3.7	10.6
3	2-异丙基氧基乙酸乙酯	4.5	12.5
4	2-叔丁基氧基乙酸乙酯	2.8	10.4
5	2,2-二正丁基氧基乙酸乙酯	5.5	9.9
6	2-异丁基-2-正丁基氧基乙酸乙酯	5.1	9.1
7	2,2-二异丁基氧基乙酸乙酯	4.7	6.4
8	2-异丙基-2-正丁基氧基乙酸乙酯	5.0	9.8
9	2-异丁基-2-异丙基氧基乙酸乙酯	4.1	7.9
10	2,2-二异丙基氧基乙酸乙酯	3.9	9.0
11	2,2-二苄基氧基乙酸乙酯	4.8	10.9
12	3,3-二甲基-4-氧基丁酸乙酯	3.4	3
对比例 1	邻苯二甲酸二叔丁酯	2.5	7.4
对比例 2	苯甲酸乙酯	3.5	9.1
13	2,2-二叔丁基氧基乙酸乙酯	4.7	6.4
对比例 3	苯甲酸乙酯	3.5	9.1



5

表 2

实施例	MFR(g/10')	P. I.	收率(Kg 聚丙烯/g 催化剂)	X. I. (%)
1	22	未测	12	95.2
2	12	5.5	11	95.4
3	11.4	未测	13.5	93.2
4	12.5	5.4	15	93
5	12.7	未测	26.6	93.2
6	11	5	27.5	92.1
7	12	未测	23	93.2
8	12.3	4.9	26	93
9	34.6	未测	30.2	94.1
10	11	4.9	33	93.7
11	17.8	未测	24.3	94
12	16	5	14	95.4
对比例 1	5	4.3	50	98
对比例 2	6	4.4	25	92
13	34	6.5	15	93
对比例 3	2.0	5.3	20	94

10