

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98813309.1

[45] 授权公告日 2006年5月10日

[11] 授权公告号 CN 1255436C

[22] 申请日 1998.12.21 [21] 申请号 98813309.1

[30] 优先权

[32] 1997.12.23 [33] FI [31] 974621

[32] 1997.12.23 [33] FI [31] 974622

[86] 国际申请 PCT/FI1998/001003 1998.12.21

[87] 国际公布 WO1999/033883 英 1999.7.8

[85] 进入国家阶段日期 2000.7.25

[71] 专利权人 博里利斯技术有限公司

地址 芬兰博尔戈

[72] 发明人 T·加罗夫 T·莱诺南

S·阿拉-慧库

审查员 艾变开

[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 孙爱

权利要求书5页 说明书31页 附图9页

[54] 发明名称

包括镁、钛、卤素和给电子体的催化剂组分、它的制备方法及其用途

[57] 摘要

本发明涉及一种制备含镁、钛、卤素和给电子体的烯烃聚合催化剂组分的方法。本方法包括如下步骤：(i)将一种包含烃氧基部分的无钛型镁化合物(a)与一种能够通过所述的烃氧基部分置换其中卤原子的方法形成给电子体的含卤化合物(b)进行反应，得到中间体(ab)，其中的无钛型镁化合物(a)选自含与镁键连的卤原子和烃氧化物的化合物或配合物、含二卤化镁和醇的配合物和非配位型二烃氧基镁，和(ii)将所述的中间体(ab)与卤化钛(c)反应；或者(i)'将一种包含烃氧基部分的无钛型镁化合物(a)与卤化钛(c)反应得到中间体(ac)，其中的无钛型镁化合物(a)选自含与镁键连的卤原子和烃氧化物的化合物或配合物及含二卤化镁和醇的配合物，和(ii)'将所述的中间体(ac)与一种能够通

过所述的烃氧基部分置换其中卤原子的方法形成给电子体的含卤化合物(b)进行反应。

1. 一种制备含镁、钛、卤素和给电子体的烯烃聚合催化剂组分的方法，其特征在于包括如下步骤：

(i) 将一种包含烃氧基部分的无钛型镁化合物(a)与一种能够通过所述的烃氧基部分置换其中卤原子的方法形成给电子体的含卤化合物(b)进行反应，得到中间体(ab)，其中的无钛型镁化合物(a)选自含与镁键连的卤原子和烃氧化物的化合物或配合物、含二卤化镁和醇的配合物和非配位型二烃氧基镁，和

(ii) 将所述的中间体(ab)与卤化钛(c)反应；

或者

(i)' 将一种包含烃氧基部分的无钛型镁化合物(a)与卤化钛(c)反应得到中间体(ac)，其中的无钛型镁化合物(a)选自含与镁键连的卤原子和烃氧化物的化合物或配合物及含二卤化镁和醇的配合物，和

(ii)' 将所述的中间体(ac)与一种能够通过所述的烃氧基部分置换其中卤原子的方法形成给电子体的含卤化合物(b)进行反应，步骤(i)和(ii)至少一个或步骤(i)'和(ii)''至少一个在溶液中进行。

2. 按权利要求1的方法，其特征在于步骤(i)、(ii)、(i)'和(ii)'全部在溶液中进行。

3. 按权利要求1或2的方法，其特征在于步骤(ii)或(ii)''的反应产物通过沉淀法回收。

4. 按权利要求1或2的方法，其特征在于所述的化合物(a)、(b)和(c)基本是按化学计量的量接触，或者所述的卤化钛(c)的用量比所述的镁化合物(a)化学计量过量。

5. 按权利要求4的方法，其特征在于所述的卤化钛(c)的用量比所述的镁化合物(a)化学计量过量5-20倍。

6. 按权利要求1的方法，其特征在于所述二卤化镁为二氯化镁 $MgCl_2$ 。

7. 按权利要求1的方法，其特征在于所述含卤化合物(b)是一种

有机酰卤，相应地，由其形成的给电子体是有机酸酯。

8. 按权利要求 7 的方法，其特征在于所述有机酰卤是邻苯二甲酰氯  $\text{Ph}(\text{COCl})_2$ ，式中 Ph 是邻亚苯基，所述有机酸酯是邻苯二甲酸二酯  $\text{Ph}(\text{COOR})_2$ ，式中 R 是  $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$  烷基或  $\text{C}_7 - \text{C}_{27}$  芳烷基。

9. 按权利要求 8 的方法，其特征在于所述邻苯二甲酸二酯是邻苯二甲酸二 ( $\text{C}_1 - \text{C}_{16}$  烷基) 酯。

10. 按权利要求 9 的方法，其特征在于所述邻苯二甲酸二酯是邻苯二甲酸二辛酯。

11. 按权利要求 1 的方法，其特征在于所述卤化钛 (c) 是四卤化钛。

12. 按权利要求 11 的方法，其特征在于四卤化钛为四氯化钛  $\text{TiCl}_4$ 。

13. 按权利要求 1 的方法，其特征在于包括如下步骤：

(i) 将所述的含与镁键连的卤原子和烃氧化物的配合物作为无钛型镁化合物 (a) 与所述含卤化合物 (b) 进行反应，得到中间体 (ab)，然后

(ii) 将所述中间体 (ab) 与所述卤化钛 (c) 反应；

或者

(i)' 将所述的二卤化镁与所述二烃氧基镁形成的所述配合物作为无钛型镁化合物 (a) 与所述的卤化钛 (c) 反应，得到中间体 (ac)，然后

(ii)' 将所述的中间体 (ac) 与所述的含卤化合物 (b) 进行反应。

14. 按权利要求 13 的方法，其特征在于作为所述的无钛型镁化合物 (a) 的所述含与镁键连的卤原子和烃氧化物的化合物或配合物是二卤化镁与二烃氧基镁的配合物。

15. 按权利要求 14 的方法，其特征在于二卤化镁与二烃氧基镁的配合物是式  $\text{MgCl}_2 \cdot [\text{Mg}(\text{OR})_2]_2$  的二氯化镁与烃氧基镁的配合物，式中 R 是  $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$  烷基或  $\text{C}_7 - \text{C}_{27}$  芳烷基。

16. 按权利要求 15 的方法，其特征在于所述配合物通过二氯化镁与醇 ROH 进行反应，形成的中间体再与二烷基镁  $\text{MgR}'''_2$ ，其中 R''' 的定义同 R，反应的方法制备。

17. 按权利要求 15 或 16 的方法，其特征在于 R 和 R''' 是  $\text{C}_6 - \text{C}_{16}$

烷基。

18. 按权利要求 15 的方法，其特征在于：

(i)' 将所述的二氯化镁与烃氧基镁的配合物  $MgCl_2 \cdot [Mg(OR)_2]_2$  (a) 式中 R 是  $C_1-C_{20}$  烷基或  $C_7-C_{27}$  芳烷基与所述的卤化钛 (c)，它为四氯化钛  $TiCl_4$  反应，得到中间体 (ac)，然后

(ii)' 将所述的中间体 (ac) 与所述的含卤化合物 (b) 进行反应，所述含卤化合物为邻苯二甲酰氯  $Ph(COCl)_2$ ，式中 Ph 是邻亚苯基。

19. 按权利要求 18 的方法，其特征在于 R 是  $C_6-C_{16}$  烷基。

20. 按权利要求 1 的方法，其特征在于包括如下步骤

(i) 将所述无钛型镁化合物 (a) 与所述含卤化合物 (b) 进行反应，得到中间体 (ab)，所述中间体为二卤化镁与所述给电子体形成的配合物，所述无钛型镁化合物选自所述二卤化镁与所述醇形成的所述配合物和所述非配位型二烃氧基镁；和

(ii) 将所述的中间体 (ab) 与所述卤化钛 (c) 反应，所述中间体为所述二卤化镁与所述给电子体形成的配合物。

21. 按权利要求 20 的方法，其特征在于所述二卤化镁与所述醇形成的所述配合物独立地是二氯化镁-醇配合物  $MgCl_2 \cdot (ROH)_m$ ，式中 R 是  $C_1-C_{20}$  烷基或  $C_7-C_{27}$  芳烷基，且 m 为 1-6，并且所述的非配位型烃氧基镁是二烃氧基镁  $Mg(OR)_2$ ，其中的 R 为  $C_1-C_{20}$  烷基或  $C_7-C_{27}$  芳烷基。

22. 按权利要求 21 的方法，其特征在于 R 是  $C_6-C_{16}$  烷基。

23. 按权利要求 21 或 22 的方法，其特征在于所述配合物通过将二烷基镁与醇 ROH 反应的方法来制备。

24. 按权利要求 1 的方法，其特征在于包括如下步骤：

(i)' 将所述无钛型镁化合物 (a)，它为所述二卤化镁与醇形成的配合物与所述卤化钛 (c) 反应，得到中间体 (ac)；和

(ii)' 将所述的中间体 (ac) 与所述的含卤化合物 (b) 进行反应。

25. 按权利要求 24 的方法，其特征在于所述二卤化镁与所述醇化合物形成的所述配合物是二氯化镁-醇配合物  $MgCl_2 \cdot (ROH)_m$ ，式中 R

是  $C_1-C_{20}$  烷基或  $C_7-C_{27}$  芳烷基, 且  $m$  为 1-6。

26. 按权利要求 25 的方法, 其特征在于  $R$  为  $C_6-C_{16}$  烷基。

27. 按权利要求 25 的方法, 其特征在于包括如下步骤:

(i)' 将所述无钛型镁化合物 (a), 它为所述二氯化镁-醇配合物  $MgCl_2 \cdot (ROH)_m$ , 式中  $R$  为  $C_1-C_{20}$  烷基或  $C_7-C_{27}$  芳烷基, 且  $m$  为 1-6 与所述卤化钛 (c), 它为四氯化钛  $TiCl_4$  反应, 得到中间体 (ac); 和

(ii)' 将所述的中间体(ac)与所述含卤化合物(b), 所述含卤化合物 (b) 为邻苯二甲酰氯  $Ph(COCl)_2$ , 式中  $Ph$  为邻亚苯基进行反应。

28. 按权利要求 27 的方法, 其特征在于  $R$  为  $C_6-C_{16}$  烷基。

29. 按权利要求 13 的方法, 其特征在于步骤(ii)中所述中间体(ab)加入液态卤化钛中。

30. 按权利要求 29 的方法, 其特征在于所述中间体(ab)逐步滴加到热的液态卤化钛中。

31. 按权利要求 30 的方法, 其特征在于所述热的液态卤化钛为  $75-150^\circ C$ 。

32. 按权利要求 13 的方法, 其特征在于:

(iii) 将步骤(ii)或(ii)'得到的产物进一步用所述卤化钛(c)处理和/或用芳烃或是溶解度参数与所述芳烃相同的有机液体洗涤。

33. 一种含镁、钛、卤素和给电子体的催化剂组分, 其特征在于它是用权利要求 1 到 32 任一项所述方法制备的。

34. 按权利要求 33 的催化剂组分, 其特征在于它是一种由二卤化镁, 通过用烃氧基置换含卤化合物的卤原子得到的给电子体, 和卤化钛形成的独立配合物。

35. 按权利要求 34 的催化剂组分, 其特征在于二卤化镁为二氯化镁, 给电子体为邻苯二甲酸二酯和卤化钛为四氯化钛。

36. 按权利要求 34 的催化剂组分, 其特征在于所述配合物的 X 射线衍射图在  $16^\circ$  和  $18^\circ 2\theta$  之间包括一个结晶高度指示峰, 用西门子 D500 型仪器,  $CuK\alpha$  靶射线波长  $1.541\text{\AA}$ ,  $40\text{ kV}$  和  $35\text{ mA}$  下测得的。

37. 按权利要求 33 的催化剂组分, 其特征在于所述配合物是通过将

所述组分 (a)、(b) 和 (c) 按化学计量进行接触来制备的。

38. 按权利要求 33 的催化剂组分, 其特征在于所述配合物的 X 射线衍射图在  $5^{\circ}$  到  $10^{\circ}$   $2\theta$  之间包括一个峰, 用西门子 D500 型仪器,  $\text{CuK}\alpha$  靶射线波长  $1.541\text{\AA}$ , 40 kV 和 35 mA 下测得的。

39. 按权利要求 33 的催化剂组分, 其特征在于催化剂合成过程中不生成  $\text{TiCl}_3\text{OR}$  废料。

40. 按权利要求 18 的催化剂在  $\alpha$ -烯烃聚合反应中的用途。

41. 按权利要求 40 的用途, 其特征在于  $\alpha$ -烯烃为丙烯。

42. 按权利要求 40 或 41 的用途, 其中外加使用一种包括属于元素周期表 (IUPAC 1990) 1、2 或 13 族金属的有机金属化合物的催化剂组分。

43. 按权利要求 42 的用途, 其特征在于有机金属化合物为烷基铝化合物。

## 包括镁、钛、卤素和给电子体的催化剂

### 组分、它的制备方法及其用途

本发明涉及一种制备含镁、钛、卤素和给电子体的烯烃聚合催化剂组分的方法。本发明还涉及该催化剂组分及其在 $\alpha$ -烯烃如丙烯聚合反应中的用途。

#### 发明背景

一般来说，通过卤化镁-醇配合物与四氯化钛和给电子体（通常为邻苯二甲酸二酯）进行反应的方法已制备出上述类型的所谓齐格勒-纳塔催化剂组分。该制备方法需要使用大量很难处理的反应试剂和洗涤液。此外，会生成不易再生和销毁的副产物，造成环境污染问题。

例如，传统聚丙烯催化剂组分的制备方法是将二氯化镁-醇配合物与四氯化钛反应，得到作为中间体的活性 $\beta$ -二氯化镁和作为副产物的氯化氢和三氯烃氧基钛。然后将活性 $\beta$ -二氯化镁中间体进一步用四氯化钛活化，得到所述的催化剂组分（用卤化钛如四氯化钛进行处理的过程在下文中将称为钛化过程）。

钛化过程中形成的三氯烃氧基钛副产物是一种催化剂毒物，必须使用大量四氯化钛彻底洗涤，仔细将其除去。此外，要想再生使用四氯化钛洗涤液，例如用于活性 $\beta$ -二氯化镁的活化反应，则必须仔细将三氯烃氧基钛从四氯化钛洗涤液分离出来。最后一点，三氯烃氧基钛是一种很难处置的废料。

因此，在典型的丙烯聚合过程中，催化剂组分的制备过程包括两个钛化过程和三个废液洗涤过程，每生产1摩尔催化剂组分需要约40摩尔四氯化钛，例如，作为循环使用的洗涤液（参见下表15），并生成约3摩尔难处置的废料三氯烃氧基钛以及3摩尔氯化氢。

EP 0 748 820 A1, Sumitomo (以下称为 Sumitomo 方法) 制备出二烃氧基镁, 将其与四氯化钛反应形成中间体, 然后中间体与邻苯二甲酰氯反应形成具有催化活性的丙烯聚合催化剂组分。通过反复钛化及用甲苯和己烷反复洗涤的方法使活性得到提高, 参见所述专利申请第 10 页 14 到 37 行。

所述的 Sumitomo 方法避免了二氯化镁-醇配合物与四氯化钛间的反应, 因而消除了形成催化毒物三氯烃氧基钛副产物的可能性。但是需要多达四次的钛化和烃处理过程才能得到满意的催化活性。

### 发明详述

本发明的目的是提供一种具有满意催化活性同时又不会产生有害副产物如所述的三氯烃氧基钛或不需要使用大量钛化试剂和/或洗涤液的催化剂组分。

采用新方法来制备上述类型的催化剂组分能解决上面所提及的问题, 该新方法的主要特征是包括如下步骤:

(i) 将一种包含烃氧基部分的无钛型镁化合物 (a) 与一种能够通过所述的烃氧基部分置换其中卤原子的方法形成给电子体的含卤化合物 (b) 进行反应, 得到中间体 (ab), 其中的无钛型镁化合物 (a) 选自含与镁键连的卤原子和烃氧化物的化合物或配合物、含二卤化镁和醇的配合物和非配位型二烃氧基镁; 和

(ii) 将所述的中间体 (ab) 与卤化钛 (c) 反应;

或者

(i)' 将一种包含烃氧基部分的无钛型镁化合物 (a) 与卤化钛 (c) 反应得到中间体 (ac), 其中的无钛型镁化合物 (a) 选自含与镁键连的卤原子和烃氧化物的化合物或配合物及含二卤化镁和醇的配合物; 和

(ii)' 将所述的中间体 (ac) 与一种能够通过所述的烃氧基部分置换其中卤原子的方法形成给电子体的含卤化合物 (b) 进行反应, 上述步骤至少一个在溶液中进行。



本申请人发现，二卤化镁的含量越多，含二卤化镁、四氯化钛和给电子体的化学计量催化剂组分的活性越高。因此，相信像 Sumitomo 方法中用甲苯反复洗涤的目的是要从催化剂组分前体中部分移出四氯化钛和给电子体，以提高二氯化镁的含量，从而提高催化活性。本发明采用另一途径来解决这个问题。在本申请方法中，在进行任何钛化反应前，二卤化镁被包括或作为反应物料的一部分来合成，这样就使钛化和洗涤过程反复循环的需求显著降低。

优选步骤 (i)、(ii)、(i)' 和 (ii)' 全部在溶液中进行。然后步骤 (ii) 或 (ii)' 的反应产物优选通过沉淀法回收。

按照本发明的一个具体方案，本申请方法中所述的化合物 (a)、(b) 和 (c) 基本是按化学计量的量接触。按照另一具体方案，所述的卤化钛 (c) 比所述的镁化合物 (a) 化学计量过量，优选过量 5-20 倍，能得到更好的结果。

本申请方法采用的上述含卤化合物 (b) 是一种给电子体前体，即能够通过烃氧基置换其中卤原子的方法形成催化剂组分的给电子体。这里所说的给电子体的意思是一种能形成一部分本申请方法生产的三价钛催化剂组分的给电子体，在本专业领域又称作内给电子体。这类含卤化合物 (b) 例如是  $C_1-C_{20}$  烷基卤、 $C_7-C_{27}$  芳烷基卤和  $C_2-C_{22}$  酰卤，它们能与烃氧基化合物反应，用烃氧基化合物中的烃氧基置换其卤原子，例如形成相应的醚或酯作为内给电子体。

所述含卤化合物 (b) 优选是一种式  $R''(COX')_n$  的有机酰卤，式中  $R''$  是 1-20 个碳原子的  $n$  价有机基，优选为  $n$  价苯环， $X'$  是卤原子，优选氯，且  $n$  是  $R''$  的价数，为 1 到 6 的整数，优选为 1、2、3 或 4，更优选为 2。所述的含卤化合物更优选是邻苯二甲酰氯  $Ph(COCl)_2$ ，式中  $Ph$  是邻亚苯基。相应地，由其形成的给电子体优选是式  $R''(COOR)_n$  的有机酸酯，式中  $R$  是  $n$  价  $C_1-C_{20}$  脂族基团或  $C_7-C_{27}$  芳脂族基团， $R''$  和  $n$  的定义同上，且更优选是邻苯二甲酸二酯  $Ph(COOR)_2$ ，式中  $R$  是  $C_1-C_{20}$  烷基或  $C_7-C_{27}$  芳烷基，更优选是  $C_1-C_{16}$  烷基。所述给电子体最优选是邻苯二甲酸二辛酯。

本申请方法所用卤化钛 (c) 优选是式  $(OR')_kTiX_{4-k}$  的卤化钛, 式中 R' 是 1 到 10 个碳原子的烷基或 7 到 16 个碳原子的芳烷基, X 是卤原子, 且 K 为 0 到 3。所述卤化钛 (c) 更优选是四卤化钛  $TiX_4$ , 式中 X 的定义同上, 最优选为四氯化钛。

若所述无钛型镁化合物 (a) 不是固体卤化镁的一部分, 例如不是以配位分子形式负载于卤化镁载体表面上, 则优选与基本按化学计量组成形成一个独立化合物。所述无钛型镁化合物通常是一种配合物。按照 Römpps Chemie-Lexicon (第 7 版, Fanck'sche Verlagshandlung, W.Keller & Co., 斯图加特, 1973 年) 1831 页的定义, 配合物是“高级化合物的衍生名称, 它是由分子配位化合形成的, 共用原子的形成与一级化合物不同”。

按照本发明的一个具体实施方案, 本申请方法所用的无钛型镁化合物 (a) 是式  $[MgX_2]_x[K(OR)_m]_y$  的无钛型配合物, 式中 X 是卤原子; K 是氢, 元素周期表中 1、2 或 13 族金属; R 是 1 到 20 个碳原子的烷基, 7 到 27 个碳原子的芳烷基或 2 到 22 个碳原子的酰基; x 为 0 到 20, m 为 K 的价数且为 1 到 6 的整数; y 为 1 到 20。

所述无钛型配合物 (a) 中的二卤化镁  $MgX_2$  可选自二氯化镁、二溴化镁和二碘化镁, 优选为二氯化镁。

烃氧基化合物  $K(OR)_m$  是按最常用的形式定义为所述无钛型配合物 (a) 的一个组分, 配合物 (a) 与所述的含卤化合物 (b) 和所述的卤化钛 (c) 或者与所述的卤化钛 (c) 和所述的含卤化合物 (b) 进一步反应。但是, 烃氧基化合物的更确切的定义是按照本申请方法的下面三个主要实施方案的描述。

本发明的关键是要选择好反应试剂和反应顺序, 以使卤化钛 (c) 反应时存在二卤化镁。

### 第一主要实施方案

按照本发明的第一主要实施方案, 所述无钛型镁化合物 (a) 是一种含与镁键连的卤原子和烃氧化物的化合物或配合物。它可以是一种如式

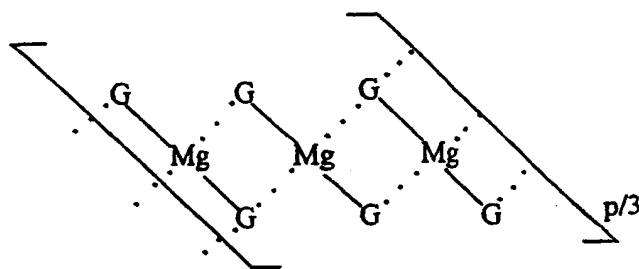
$MgXOR \cdot nR'OH$  所代表的卤烃氧基镁的化合物，式中 X 是卤原子，优选是氯，R 和 R' 是  $C_1-C_{12}$  烃基且 n 为 0-6。一般来说，它是一种含镁、卤素和烃氧基的配合产物，基本特点在于具有如下结构式：



式中 X 是卤原子，优选是氯，R 是 1 到 20 个碳原子的烷基，p 为从 2 到 20 且  $q < p$ ，优选  $< 0.66p$ 。若配合产物中有几个卤原子 X 和烃氧基 OR，则它们可以相同或不同。

根据各元素和基团的性质和量，本发明所用的含镁、卤素和烃氧基的配合物优选可溶于非极性有机溶剂中。这样，该可溶性配合物优选用作具有催化活性的化学计量催化剂配合物前体的起始原料。另外，含镁、卤素和烃氧基的配合物的还原性总是比烷基镁  $MgR_2$  和  $RMgX$  的要低，因而更适合用于活化过渡金属。

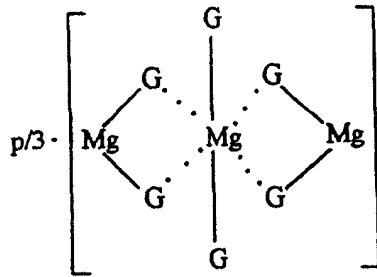
按照第一主要实施方案的无钛型镁化合物的化学结构是基于镁的二价成桥能力，相信  $p > 3$  的配合物的化学结构式是 (a) (并非限定本发明的范围)：



(a)

式中每个 G 可以相同或不同，且选自所述的 X 和所述的 OR，形成 q 单元 X 和  $2p-q$  单元 OR，p 从 3 到 20。若  $p/3$  大于 1，则式 (a) 中有一个从下一单元最远的 Mg-G 到最近的 Mg-G 的...桥。

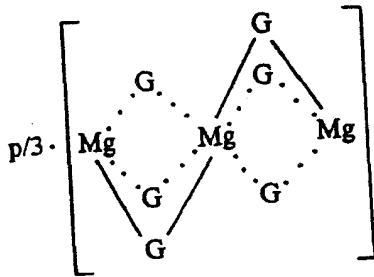
化学结构式也可以是 (b)：



(b)

式中每个 G 可以相同或不同且选自所述的 X 和所述的 OR，形成 q 单元 X 和 2p-q 单元 OR，p 从 3 到 20；

或是 (c)



(c)

式中每个 G 可以相同或不同且选自所述的 X 和所述的 OR，形成 q 单元 X 和 2p-q 单元 OR，p 从 3 到 20。

当无钛型镁化合物 (a) 具有按第一主要实施方案的组成和结构时，本申请方法按如下步骤实施：

(i) 将所述的含与镁键连的卤原子和烷氧化物的配合物作为无钛型镁化合物 (a) 与所述含卤化合物 (b) 进行反应，得到中间体 (ab)，然后

(ii) 将所述中间体 (ab) 与所述卤化钛 (c) 反应，即 [(a) + (b)] + (c)；

或者

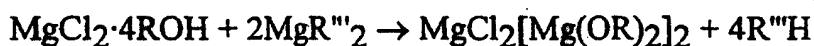
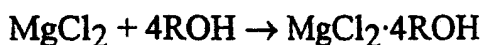
(i)' 将所述的含与镁键连的卤原子和烷氧化物的配合物作为无钛型镁

化合物 (a) 与所述的卤化钛 (c) 反应, 得到中间体 (ac), 然后 (ii)' 将所述的中间体 (ac) 与所述的含卤化合物 (b) 进行反应, 即 [(a) + (c)] + (b)。

在两种反应顺序中, 含与镁键连的卤原子的无钛型化合物是与卤化钛反应, 这一点与 Sumitomo 方法相反。重复 Sumitomo 方法时, 所得结果要比本发明差。

所述的第一主要实施方案中, 所述配合物优选是二氯化镁与二烃氧基镁的配合物作为所述的镁化合物 (a)。更优选是式  $\text{MgCl}_2 \cdot [\text{Mg}(\text{OR})_2]_t$  的二氯化镁与烃氧基镁的配合物, 式中 R 是  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基或  $\text{C}_7\text{-C}_{27}$  芳烷基, 优选为  $\text{C}_6\text{-C}_{16}$  烷基, 且 t 为 1-6, 优选约 2。该配合物例如可通过二氯化镁与醇 ROH 反应形成中间体 (二氯化镁-醇配合物  $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{ROH})_{2t}$ ), 再将二氯化镁-醇配合物与 t mol 二烷基镁  $\text{MgR}''_2$  反应的方法制备, 其中 R'' 是 1 到 20 个碳原子的烃基。

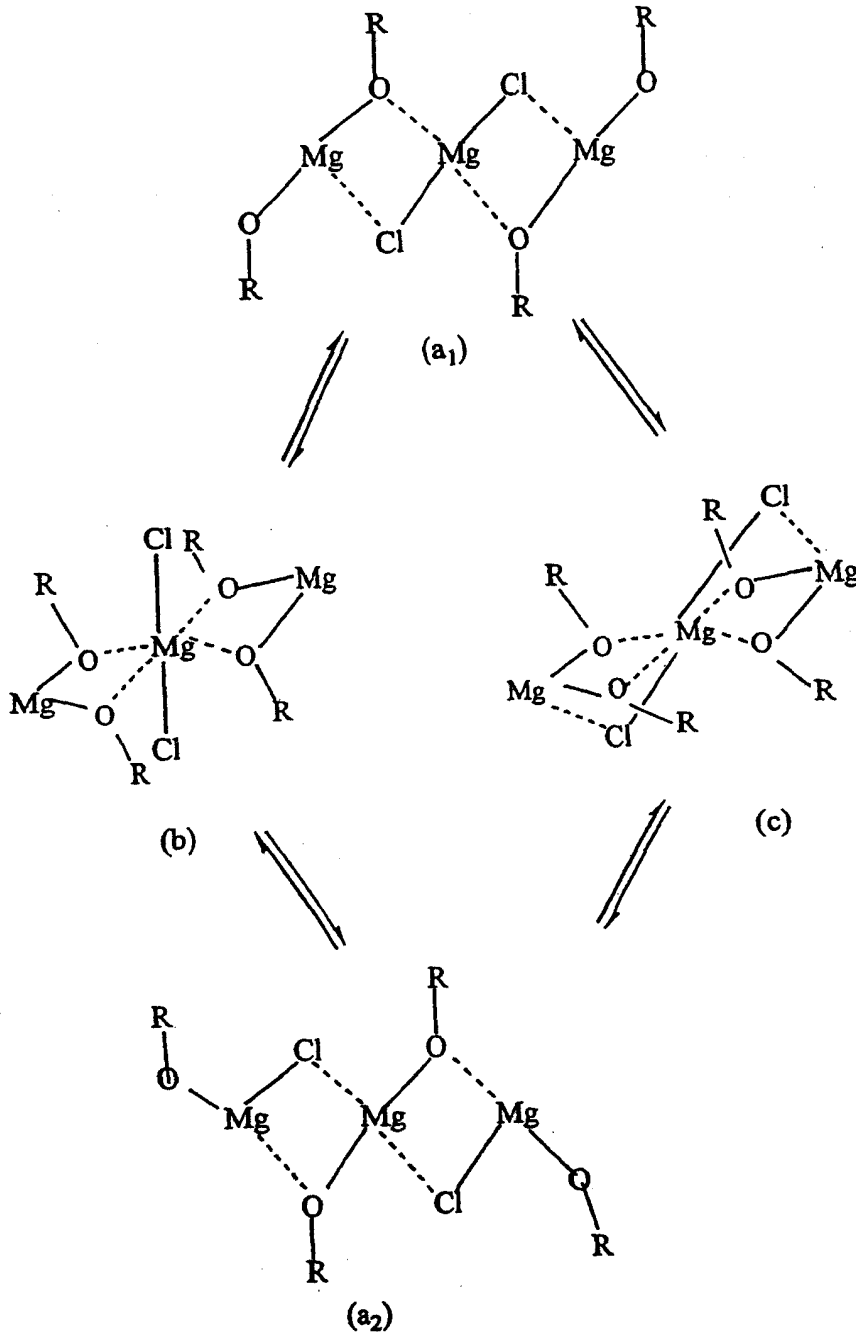
所述二氯化镁与作为所述烃氧基化合物的二烃氧基镁的配合物最优选是式  $\text{MgCl}_2 \cdot [\text{Mg}(\text{OR})_2]_2$  的二氯化镁与烃氧基镁的配合物, 式中 R 是  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基或  $\text{C}_7\text{-C}_{27}$  芳烷基, 优选为  $\text{C}_6\text{-C}_{16}$  烷基。该配合物例如可基本按如下化学反应式, 通过二氯化镁与醇 ROH 进行反应, 形成的中间体再与二烷基镁  $\text{R}''_2\text{Mg}$  反应的方法制备:



在二卤化镁、醇和二烷基镁之间的反应中,  $\text{MgCl}_2 : \text{ROH}$  的摩尔比优选为 1: 1 到 1: 8, 最优选为 1: 2 到 1: 5。  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{ROH} : \text{MgR}''_2$  的摩尔比优选为 1: 1 到 1: 4, 最优选约 1: 2。反应温度优选为  $100^\circ\text{C}$  到  $200^\circ\text{C}$ , 反应时间优选为约 2 小时到 8 小时。反应过程中可存在烃类溶剂如甲苯。

配合物最优选具有如下  $\text{MgCl}_2 \cdot [\text{Mg}(\text{OR})_2]_2$  配合物的三聚体平衡

式所示（非限定性示例）的 (a<sub>1</sub>)、(a<sub>2</sub>)、(b) 和 (c) 的平衡结构：



上式 (a<sub>1</sub>)、(a<sub>2</sub>)、(b) 和 (c) 中，Cl 可用任意卤原子如氟、氯、溴和碘替换，但氯最能满足本发明目的。

烃氧基中的烷基 R 可以是任何适合本发明目的的烷基。与任选溶剂的结构和溶解度参数类似的则得到可溶性配合物，用于化学计量配比制

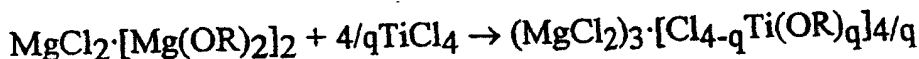
备活性催化剂配合物前体。结构和溶解度参数不同的则得到不溶性配合物，用作活化载体。当使用 5-10 个碳原子的溶剂如甲苯时，R 优选是有从 1 到 16 个碳原子的烷基，更优选有从 4 到 12 个碳原子，最优选有从 6 到 10 个碳原子。

按照所述第一主要实施方案的最优选变通方案：

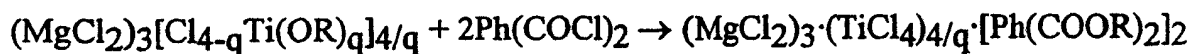
- (i)' 将所述的二氯化镁与烷氧基镁的配合物  $\text{MgCl}_2 \cdot [\text{Mg}(\text{OR})_2]_2$  (a) (式中 R 是  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基或  $\text{C}_7\text{-C}_{27}$  芳烷基，优选为  $\text{C}_6\text{-C}_{16}$  烷基) 与所述的卤化钛 (c) (它为四氯化钛  $\text{TiCl}_4$ ) 反应，得到中间体 (ac)，然后
- (ii)' 将所述的中间体 (ac) 与所述的含卤化合物 (b) (它为邻苯二甲酰氯  $\text{Ph}(\text{COCl})_2$ ，式中 Ph 是邻亚苯基) 进行反应。

此变通方案的反应例如可用如下反应式描述 (并非限定所保护的范  
围)：

步骤 (1')：



步骤 (2')：



通常 q 为 1 或 2。从上式可以看出，有害的  $\text{Cl}_3\text{TiOR}$  (当  $q=1$  时) 形成后仍然是配位形式，且最终转化为催化活性的  $\text{TiCl}_4$ 。不会出现因形成  $\text{Cl}_3\text{TiOR}$  而带来的提纯和废料问题。

所述第一主要实施方案的步骤 (ii) 中，优选将所述中间体 (ab) 和/或作为所述镁化合物 (a) 的所述二氯化镁与烷氧基镁的配合物各自加入到卤化钛 (c) 中，反之则不可。更优选是将它们逐步滴加入卤化钛 (c) 中。卤化钛 (c) 优选为液态，更优选为热的，如  $70\text{-}140^\circ\text{C}$  的卤化钛。

所述第一主要实施方案中，反应试剂 (a)、(b) 和 (c) 间的摩尔比优选为接近化学计量比，但步骤 (ii) 中的卤化钛 (c) 例外，其用量优选比卤化镁过量 5 到 20 倍。优选采用升温条件下反应，从而使所述含卤化合物 (b) 优选在 50℃ 到 75℃ 下反应，步骤 (ii) 中所述卤化钛 (c) 在 70℃ 到 110℃ 下反应。

尽管所述第一主要实施方案降低了对反复钛化和洗涤过程的需求，但是若重复钛化和烃洗涤过程 1 到 3 次还能获得更高的活性和纯度。

第一主要实施方案的实例列于附图，参见图 1。

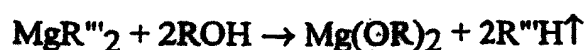
## 第二主要实施方案

按照本发明的第二主要实施方案，所述无钛型镁化合物 (a) 是一种由所述二卤化镁与带有所述烃氧基部分的醇形成的配合物，或者是一种非配位型二烃氧基镁。

那么本申请方法按如下步骤实施：

- (i) 将所述无钛型镁化合物 (a) (它选自所述二卤化镁与所述醇形成的所述配合物和所述非配位型二烃氧基镁) 与所述含卤化合物 (b) 进行反应，得到中间体 (ab) (它为二卤化镁与所述给电子体形成的配合物)；和
- (ii) 将所述的中间体 (ab) (它为所述二卤化镁与所述给电子体形成的配合物) 与所述卤化钛 (c) 反应。

所述第二主要实施方案的第一种变通方案中，非配位型二烃氧基镁用作步骤 (i) 的起始原料 (a)。优选的二烃氧基镁  $Mg(OR)_2$  是其中的 R 为  $C_1-C_{20}$  烷基或  $C_7-C_{27}$  芳烷基，优选为  $C_6-C_{16}$  烷基。它可以通过任何适当方法制备，例如参见 Sumitomo 专利第 9 栏 56 行到第 10 栏 13 行所描述的方法。但是本发明中，优选通过将二烷基镁与醇 ROH 进行反应的方法来制备。该反应例如可用如下反应式描述：





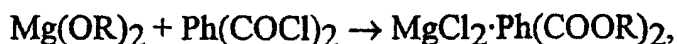
式中 R 和 R' 的定义同上。

所述第二主要实施方案的第一种变通方案中，最优选的方法包括如下步骤：

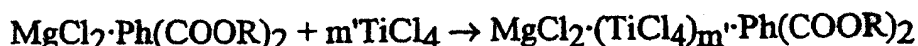
- (i) 将所述无钛型镁化合物 (a) (它为所述二烃氧基镁  $Mg(OR)_2$ ，式中 R 为  $C_1-C_{20}$  烷基或  $C_7-C_{27}$  芳烷基，优选为  $C_6-C_{16}$  烷基) 与所述含卤化合物 (b) (它为邻苯二甲酰氯  $Ph(COCl)_2$ ，式中 Ph 为邻亚苯基) 进行反应，得到中间体 (ab) (它为所述二氯化镁与所述邻苯二甲酸二酯  $Ph(COOR)_2$  形成的配合物)；和
- (ii) 将所述的中间体 (ab) (它为所述二氯化镁与所述邻苯二甲酸二酯  $Ph(COOR)_2$  形成的所述配合物) 与所述卤化钛 (c) (它为四氯化钛  $TiCl_4$ ) 反应。

此反应例如可用如下反应式描述 (并非限定所保护的范围)：

步骤 (i)：

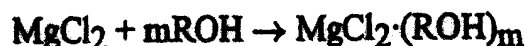


步骤 (ii)：



式中  $m'$  约为 1 到 2。

第二主要实施方案的第二种变通方案中，将所述二卤化镁与醇形成的配合物用作步骤 (i) 所述的无钛型镁化合物 (a)，优选二氯化镁-醇配合物  $MgCl_2 \cdot (ROH)_m$ ，式中 R 是  $C_1-C_{20}$  烷基或  $C_7-C_{27}$  芳烷基，优选为  $C_6-C_{16}$  烷基，且  $m$  为 1-6。该配合物优选通过将二氯化镁与醇反应的方法来制备，例如下列反应式所示方法：

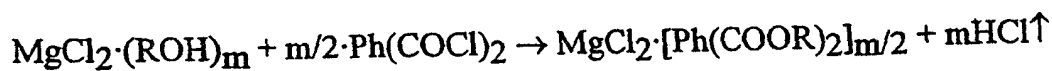


所述第二主要实施方案的第二种变通方案中，最优选的方法包括如下步骤：

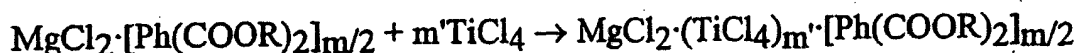
- (i) 将所述无钛型镁化合物 (a) (它为所述二氯化镁-醇配合物  $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{ROH})_m$ ，式中 R 为  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基或  $\text{C}_7\text{-C}_{27}$  芳烷基，优选为  $\text{C}_6\text{-C}_{16}$  烷基，且 m 为 1-6) 与所述含卤化合物 (b) (它为所述邻苯二甲酰氯  $\text{Ph}(\text{COCl})_2$ ，式中 Ph 为邻亚苯基) 进行反应，得到中间体 (ab) (它为所述二氯化镁与所述邻苯二甲酸二酯  $\text{Ph}(\text{COOR})_2$  形成的配合物，式中 R 的定义同上)；和
- (ii) 将所述的中间体 (ab) (它为所述二氯化镁与所述邻苯二甲酸二酯  $\text{Ph}(\text{COOR})_2$  形成的所述配合物) 与所述卤化钛 (c) (它为四氯化钛  $\text{TiCl}_4$ ) 反应。

此反应例如可用如下反应式描述 (并非限定所保护范围)：

步骤 (i)：



步骤 (ii)：



式中 m 为 1-6 且 m' 从 0.5 到 m。

所述第二主要实施方案的步骤 (ii) 中，优选将所述二氯化镁与所述给电子体形成的所述配合物加入到卤化钛 (c) 中，反之则不可。更优选是将它逐步滴加入卤化钛 (c) 中。卤化钛 (c) 优选为液态，更优选为热的，如 70-140℃ 的卤化钛。

所述第二主要实施方案中，反应试剂 (a)、(b) 和 (c) 间的摩尔比接近化学计量比，优选卤化钛 (c) 用量例外，更优选其用量比卤化镁过量 5 到 20 倍。优选采用升温条件下反应，从而使所述含卤化合物 (b)

优选在 50℃ 到 75℃ 下反应，步骤 (ii) 中所述卤化钛 (c) 在 70℃ 到 110℃ 下反应。

尽管所述第二主要实施方案降低了对反复钛化和洗涤过程的需求，但是若重复钛化和烃洗涤过程 1 到 3 次还能获得更高的活性和纯度。

第二主要实施方案的实例列于附图，参见图 2。

### 第三主要实施方案

按照本发明的第三主要实施方案，所述无钛型镁化合物 (a) 是一种由所述二卤化镁与带有所述烃氧基部分的醇形成的配合物。

在此情况下：

- (i)' 将所述无钛型镁化合物 (a) (它为所述二卤化镁与醇形成的配合物) 与所述卤化钛 (c) 反应，得到中间体 (ac)；和
- (ii)' 将所述的中间体 (ac) 与所述含卤化合物 (b) 进行反应。

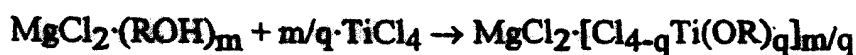
第三主要实施方案中，所述二卤化镁与醇形成的配合物优选是二氯化镁-醇配合物  $MgCl_2 \cdot (ROH)_m$ ，式中 R 是  $C_1$ - $C_{20}$  烷基或  $C_7$ - $C_{27}$  芳烷基，优选为  $C_6$ - $C_{16}$  烷基，且 m 为 1-6。该配合物可通过上述方法制备。

按照所述第三实施方案的最优选变通方案，制备方法包括如下步骤：

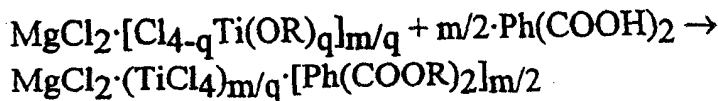
- (i)' 将所述无钛型镁化合物 (a) (它为所述二氯化镁-醇配合物  $MgCl_2 \cdot (ROH)_m$ ，式中 R 为  $C_1$ - $C_{20}$  烷基或  $C_7$ - $C_{27}$  芳烷基，优选为  $C_6$ - $C_{16}$  烷基，且 m 为 1-6) 与所述卤化钛 (c) (它为四氯化钛  $TiCl_4$ ) 反应，得到中间体 (ac)；和
- (ii)' 将所述的中间体 (ac) 与所述含卤化合物 (b) (它为邻苯二甲酰氯  $Ph(COCl)_2$ ，式中 Ph 为邻亚苯基) 进行反应。

此反应例如可用如下反应式描述 (并非限定所保护的范围)：

步骤 (i) '：



步骤 (ii) ':



式中  $m$  约从 1 到 6, 优选约 2,  $q$  为 1-4, 优选约 2, 且  $R$  的定义同上。

所述第三主要实施方案的步骤 (i) ' 中, 优选将所述卤化钛 (c) 加入到用作所述无钛型镁化合物 (a) 的所述二氯化镁与醇形成的配合物中, 反之则不可。更优选是将它逐步滴加入所述无钛型镁化合物 (a) 中。卤化钛 (c) 优选为液态。

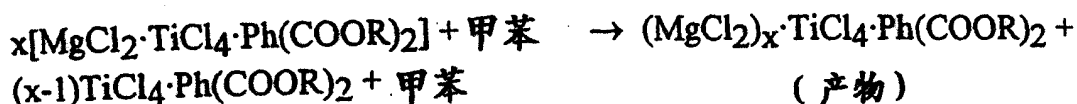
尽管所述第三主要实施方案降低了对反复钛化和洗涤过程的需求, 但是若重复钛化和烃 (如甲苯) 洗涤过程 1 到 3 次还能获得更高的活性和纯度。

第三主要实施方案的实例列于附图, 参见图 3。

如上所述, 第一和第二主要实施方案的步骤 (ii) 中, 都是优选将所述中间体 (ab) 加入到卤化钛 (c) 中, 更优选是将其逐步滴加入卤化钛 (c) 中, 卤化钛 (c) 优选为液态, 更优选为热的, 如 75-150°C 的卤化钛。而且, 所有实施方案都可进一步包括如下步骤:

(iii) 将步骤 (ii) 或 (ii) ' 得到的产物进一步用所述卤化钛 (c) 处理和/或洗涤, 优选用芳烃如甲苯, 或是溶解度参数与所述芳烃相同的有机液体反复洗涤。

洗涤过程可用如下反应式说明 (并非限定所保护的范围):



$x$  为大于 1 的数。

从上面的反应式可以看出,  $\text{MgCl}_2$  于催化剂组分中浓化, 这使其具有

更高活性。

## 产品及应用

除上述方法外，本发明还涉及含镁、钛、卤素和给电子体的催化剂组分。该催化剂组分的特征在于它是用权利要求 1 到 15 的任一项或前文所述的方法制备。本申请的催化剂组分优选是一种由二卤化镁（优选二氯化镁）、通过用炔氧基置换含卤化合物的卤原子得到的给电子体（优选邻苯二甲酸二酯）和卤化钛（优选四氯化钛）形成的独立配合物。所述配合物优选通过将化学计量比的组分（a）、（b）和（c）进行接触的方法来制备。所述配合物的 X 射线衍射图优选在  $5^{\circ}$  到  $10^{\circ}$   $2\theta$  之间包括一个峰（西门子 D500 型仪器，CuK $\alpha$  靶射线波长 1.541Å，40 kV 和 35 mA 下操作）。所述配合物的 X 射线衍射图最优选在  $16^{\circ}$  到  $18^{\circ}$   $2\theta$  之间包括一个结晶高度指示峰。

本发明还涉及所述催化剂组分在  $\alpha$ -烯烃优选丙烯聚合中的应用。在这类聚合过程中，所述催化剂组分优选与另外一种包括属于元素周期表 1、2 或 13 族金属（IUPAC 1990）的有机金属化合物优选烷基铝化合物的催化剂组分一起使用。本专业领域称有机金属化合物为助催化剂。此外，另外一种给电子体可与所述催化剂组分和助催化剂组分一起使用，本专业领域称这类给电子体为外给电子体。

## 实施例 1 到 4（第一主要实施方案）

### 制备催化剂组分配合物

惰性条件下，将 1.69g（17.70 mmol）无水  $MgCl_2$  加入到 100ml 隔离瓶中。11.12ml（9.27 g，70.80 mmol）2-乙基-己醇（EHA）加到  $MgCl_2$  上，然后将温度升到 125 到 128 $^{\circ}C$ ，使各反应组分相互进行反应。反应后，待反应溶液冷却到 110 $^{\circ}C$  时，加入 8.81ml（7.67 g，83.19mmol）甲苯。加完甲苯后，将反应溶液冷却到 21 $^{\circ}C$ 。然后加入 40ml（29.16 g，35.4mmol）20 w-% 丁基-辛基-镁（BOMAG）的庚烷溶液。此后，将 5.10ml（7.19g，35.4mmol）邻苯二甲酰氯（PDC）加入，生成  $MgCl_2$  给电子体配合物溶液。

现在, 将  $\text{MgCl}_2$  给电子体配合物溶液逐步滴加入 38.91ml (67.16g, 354mmol)  $\text{TiCl}_4$  中, 在 95℃ 的温度下使其与该试剂反应。使反应试剂相互反应 30 分钟。

$\text{TiCl}_4$  处理后, 将配合物静置沉淀, 虹吸出液体。然后将 100ml (86.6g, 0.94mol) 甲苯加入到配合物上, 配合物在 90℃ 的该溶液中洗涤 20 分钟。根据合成研究项目, 该洗涤步骤进行一次 (实施例 1)、两次 (实施例 2)、三次 (实施例 3) 或四次 (实施例 4)。最后, 将催化剂配合物用每份 65ml (44.44g, 0.44mol) 的庚烷于 80℃ 下洗涤 20 分钟两次, 随后再于室温下用 1 份 55ml (34.44g, 0.48mol) 的戊烷洗涤配合物 20 分钟来改善干燥条件。催化剂在氮气流中干燥 1 小时。

#### 配合物的化学表征

通过测定催化剂配合物的 Ti 和 Cl 含量对其化学组成进行表征。先将样品溶解于硝酸和氢氟酸混合物中进行 Ti 分析, 采用火焰原子吸收光谱法, 以亚硝气/乙炔火焰测定金属含量。将样品溶解于稀释剂硫酸后用标准硝酸银溶液电位滴定的方法确定氯化物含量。

#### 给电子体和邻苯二甲酸酐的测定

测定邻苯二甲酸酯和邻苯二甲酸酐的方法是首先将样品溶于丙酮, 通过将丙酮淤浆液放置在超声浴中 5 分钟来改善溶解效果。然后, 过滤样品, 并用液相色谱法进行测定。水和乙腈以 4/96 的比例组成的溶液用作洗脱液。洗脱液流速为 1.5ml/min。光电二极管系统用作检测器。通过与相应标准组分的保留时间和 UV 谱图进行对比鉴别每一组分。

#### GC 研究测定醇含量

为检查合成过程中所加乙醇 (EtOH)、2-乙基-己醇 (EHA) 或其它醇的转化率, 通过气相色谱法测定催化剂的醇含量。该步骤首先是将 100mg 催化剂样品溶于 1ml 正戊醇。根据所要测定的醇选择内标醇, 若要测定乙醇, 则含正丙醇的正戊醇溶液作为内标醇。为改善催化剂在溶液中的溶解度, 样品放置在超声浴中。为了从有机溶液中除去无机物, 用 1ml 水进行萃取, 为确保完全溶解, 另加入 mL 的正戊醇溶液。为确

保有机层和水层之间反复平衡条件，将样品静置过夜。用于 GC 研究的样品取自有机层。配有 60 m DB-1 色谱柱的 Hewlett Packard 5890 型 GC 仪用来进行 GC 分析。色谱柱的直径为 0.25mm 膜厚为 1 $\mu$ m。使用 FID 检测器。

### 本体聚合

在带搅拌的 5L 釜式反应器中进行丙烯聚合实验。将约 0.9ml 作为助催化剂的三乙基铝 (TEA)、约 0.12ml 作为内给电子体的环己基甲基二甲氧基硅烷的 100% 溶液和 30ml 正戊烷混合，并反应 5 分钟。混合物的一半加入到聚合反应器内，另一半与约 20mg 催化剂配合物混合。过 5 分钟后将催化剂/TEA/给电子体/正戊烷混合物加入到反应器内。Al/Ti 摩尔比为 250, Al/外给电子体摩尔比为 10 mol/mol。将 70mmol 氢气和 1400g 丙烯加入到反应器内，15-30 分钟内升温至 70 $^{\circ}$ C。聚合时间为 60 分钟，然后将形成的聚合物从反应器中取出。聚合物用其熔体流动速率 (MFR<sub>2</sub>)、堆积密度 (BD) 和二甲苯中总可溶物分数 (TS) 表征。

### 结果

#### 配合物制备

此项研究中所得到的催化剂配合物列于表 1

表 1 所制备的催化剂配合物

实施例	甲苯洗涤次数	催化剂颜色	催化剂形态
1	1	黑酒红色	自由流动
2	2	黑酒红色	自由流动
3	3	黑酒红色	自由流动
4	4	黑酒红色	自由流动

#### 催化剂的化学组成

按实验部分所述方法测定催化剂的化学组成。表 2 所列的催化剂化学组成以 w-% 为单位。表 3 所列组成以 mol-% 为单位。表 4 中，比较了

**Mg、Ti 和 DOP 的摩尔比。**

三次洗涤后得到的配合物组成为  $(\text{MgCl}_2)_6\text{TiCl}_4\text{DOP}$ 。在洗涤过程中，最后的催化剂里洗出的  $\text{TiCl}_4$  量要比 DOP 量略高。游离醇 (EHA) 的量也很低，在化学组成中所占比例很小 (为 0.004-到 0.006 mol-%)，即约为  $\text{TiCl}_4$  或 DOP 摩尔量的 5%。邻苯二甲酸酐约为 DOP 量的 50%。总结所测定的化学组成结果，可以说催化剂合成过程中使用浓化  $\text{Mg}(\text{OR}')_2$  的  $\text{MgCl}_2$  作为反应试剂时，催化剂配合物的化学组成为  $(\text{MgCl}_2)_3\text{TiCl}_4\text{DOP}(\text{PA})_{0.5}$ 。

表 2 以 w-% 为单位的催化剂组成

实施例	Mg w - %	Ti w - %	DOP w - %	EHA w - %	PA w - %
1	7.8	4.7	33.6	0.72	6.7
2	8.1	4.7	32.0	0.54	7.4
3	10.2	3.2	28.5	0.58	6.5
4	12.9	1.6	21.6	0.51	6.1

表 3 以 mol-% 为单位的催化剂组成

实施例	Mg mol-%	Ti mol-%	DOP mol-%	EHA mol-%	PA mol-%
1	0.321	0.098	0.086	0.0055	0.045
2	0.333	0.098	0.082	0.0041	0.050
3	0.420	0.067	0.073	0.0045	0.044
4	0.531	0.033	0.056	0.0039	0.041



表4 Mg、Ti和DOP间的摩尔比

实施例	Mg	Ti	DOP
1	3.3	1	0.9
2	3.4	1	0.8
3	6.3	1	1.1
4	15.9	1	1.7

### 氯含量的计算值和实测值

根据 Mg 和 Ti 含量计算催化剂中氯含量，是依据催化剂中 Mg 为  $MgCl_2$  和 Ti 为  $TiCl_4$  的假定而计算的。然后，将这些计算结果与实测结果进行比较，结果列于表 5。比较结果表明二者具有很好的一致性，说明催化剂配合物中存在的 Mg 和 Ti 都是全氯化形式。

表5 催化剂中氯含量的计算值和实测值

实施例	Cl w-%计算值	Cl w-%实测值
1	36.7	36.9
2	37.6	38.0
3	39.3	39.7
4	42.4	43.8

### 洗出的 $TiCl_4 \cdot DOP$

化学组成测定的全部结果都支持同样的结论：因甲苯洗涤使  $TiCl_4$  和 DOP 按 1: 1 的摩尔比从催化剂中洗出。这一点表现为  $TiCl_4$  mol-%和 DOP mol-%恒量减少，而 Mg mol-%和 Cl mol-%恒量增加。

### 催化剂活性

按照实验部分所述对所有催化剂配合物进行聚合试验，结果列于表6。试验结果表明所有催化剂配合物的活性近似，均在1.0到1.5kg PP/g 催化剂。

表6 聚合试验结果

实施例	活性 kg PP/g 催化剂	活性 kg PP/g Ti
1	1.1	23
2	1.2	26
3	1.5	45
4.	1.3	81

### 聚合物的 MFR

由聚合试验结果得到的 MFR 值列于表7。试验结果显示随甲苯洗涤次数的增加，MFR 依次变大，MFR 值从一次洗涤处理所得聚合物的 2.0 增加到三次洗涤处理所得聚合物的 13.7。

表7 聚合物的 MFR 值

实施例	MFR
1	2.0
2	4.9
3	13.7
4	12.4

### 实施例 5 到 9 (第二主要实施方案)

#### 制备催化剂组分配合物

所有物料都在严格惰性条件下处置且所有的反应也都在氮气氛下在严格惰性条件下进行。

将 8.85mmol 丁基-辛基-镁加入到 150ml 玻璃反应器中。用 20% 庚烷 (BOMAG-A) 溶液使进料体积达到 10ml (7.29g)。然后, 于室温下加入 17.7mmol (2.78ml, 2.32g) 2-乙基-己醇 (EHA)。将温度升到 60℃, 使各反应组分在此温度下相互反应 30 分钟。此后, 加入 8.85mmol (1.28ml, 1.80g) 邻苯二甲酰氯 (PDC), 使各反应组分在 60℃ 下再相互反应 30 分钟。将得到的溶液滴加入 88.5mmol (9.73ml, 16.79g) 预热到 95℃ 的  $\text{TiCl}_4$  中。在这种情况下反应试剂在 95℃ 下相互反应 30 分钟。然后加入 60ml 甲苯。沉淀物沉降后, 虹吸出母液。按上述描述要实施 5 组不同的实施例。然后, 催化剂配合物用每份 30ml 的甲苯洗涤。实施例 5 中, 配合物用甲苯洗涤 1 次, 实施例 6 中洗涤 2 次, 实施例 7 中洗涤 3 次, 实施例 8 中洗涤 4 次, 实施例 9 中洗涤 6 次, 每次用 30ml 甲苯。甲苯洗涤过程在 90℃ 下实施。最后, 用每份 30ml 的戊烷洗涤配合物 3 次。配合物在氮气流条件下进行最后的干燥。催化剂的收率约为 2g, 相当于理论值的 75%。

### 催化剂组分的表征

对催化剂组分的 Mg、Cl 和 Ti 含量进行分析。除此之外, 对催化剂中由合成过程形成的给电子体邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 的量进行了测定。为示出所形成的给电子体化合物 (DOP) 在合成过程中的分解程度, 还测定了催化剂中邻苯二甲酸酐 (PA) 的量

### 未洗涤的 Mg: Ti: DOP 配合物的 IR 和 X-射线衍射试验

化学计量配合物  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot \text{DOP}$  的制备方法是将 6.37mmol (7.19ml, 5.24g) BOMAG 与 12.729mmol (2.0ml, 1.67g) EHA 在 50ml 玻璃反应器内反应, 然后加入 6.37mmol (0.92ml, 1.29g) 邻苯二甲酰氯, 最后加入 6.37mmol (0.70ml, 1.21g)  $\text{TiCl}_4$ 。用戊烷洗涤固体产物, 样品最后在氮气流中干燥。样品通过 IR 光谱和 X-射线衍射图来表征。

### IR 研究

采用分辨率为  $2\text{cm}^{-1}$  的 Nicolet 510 型 FTIR 仪获得 IR 谱图。扫描次数为 128。所有试样都是制成表面张力膜夹在两片 KBr 之间进行研究的。

纯 EHA 是在非惰性条件下处理，而  $MgCl_2$  试样则是在惰性氮气环境的手套式操作箱内处理，以使试样隔绝空气和湿气。

### X-射线衍射图

使用 SiemensD500 型 X-射线衍射仪，光学布置为反射式，转角在  $2^\circ$  到  $70^\circ 2\theta$  之间接受 WAXS 图案。衍射仪配有 Cu 阳极靶和石墨单色器接收反射的光束。CuK $\alpha$  射线辐射波长为  $1.541\text{\AA}$ 。所用操作条件为 40kV 和 35mA。在手套箱内将试样装入覆盖聚酯膜的样品架中。

### 本体聚合

按上文所述方法进行聚合试验。

### 结果

#### 配合物的制备

烷基镁和醇之间相互反应的结果是生成一个粘度略高的澄清溶液。将反应物混合时，反应放出热量，使溶液变热，温度由室温升到  $50^\circ\text{C}$ 。加入邻苯二甲酰氯后，呈现浅黄色。此反应也是一个会略微放出热量的反应。反应溶液又变为易流动的低粘度液体。

将  $TiCl_4$  加入到 150ml 的玻璃反应器内，加热到  $95^\circ\text{C}$ 。然后将 Mg 溶液滴加入热  $TiCl_4$  溶液中。滴加的同时开始有浅褐色沉淀出现。滴加过程中，溶液变得混浊。形成较多的似焦油状沉淀的同时还形成一部分自由漂浮的沉淀，开始聚结在反应器壁上。为改善沉降条件，要在反应溶液中加入甲苯，就能获得令人满意的产物沉降效果，使反应溶液可以虹吸出来。根据甲苯的洗涤次数，所得产物就变得更易自由流动。若只用甲苯洗涤 1 次，则产物仍为聚结物，用甲苯洗涤两次后，就已经能得到似粉末状自由流动的产物。

在实施例 5、6 和 7 的催化剂组分情况下，要获得一个结合的  $MgCl_2$ -DOP 配合物并再结合上  $TiCl_4$  溶液。第一次甲苯洗涤后，分出 1/3 淤浆液。然后将分出的部分用脂族烃洗涤并干燥，得到实施例 5 的产物。其余部分淤浆液用甲苯进行第二次洗涤，然后再将此淤浆液从反应器内

取出一半，用与实施例 5 相同方法用烃处理，得到实施例 6 的产物。留在反应器内的其余催化剂淤浆用甲苯洗涤两次，然后用与前两个实施例相同的方式用脂族烃洗涤。该样品即为实施例 7 的产物。各催化剂的形态列于表 8。

表 8 催化剂的形态

实施例	甲苯洗涤次数	催化剂形态
5	1	黑色聚结物
6	2	黑色粉末
7	4	黑色粉末

#### 催化剂的化学组成

测定催化剂中 Mg、Ti、Cl、DOP、EHA 和邻苯二甲酸酐 (PA) 的含量。以 w-% 为单位的的结果列于表 9，以 mol-% 为单位的化学组成列于表 10，表 11 为以摩尔量为基准将 Mg 和 DOP 的量与 Ti 的量进行比较。表 12 示出催化剂的 Cl 含量。

表 9 以 w-% 为单位的催化剂化学组成

实施例	Mg w-%	Ti w-%	DOP w-%	EHA w-%	PA w-%
5	5.7	6.8	47.7	0.26	3.4
6	11.3	3.1	32.2	0.18	2.5
7	13.4	1.4	21.3	0.25	1.7

表 10 以 mol-% 为单位的催化剂化学组成

实施例	Mg mol-%	Ti mol-%	DOP mol-%	EHA mol-%	PA mol-%
5	0.235	0.142	0.122	0.002	0.023
6	0.465	0.065	0.083	0.001	0.017
7	0.551	0.029	0.055	0.002	0.012

表 11 Mg 与 Ti 之间的摩尔比和 DOP 与 Ti 之间的摩尔比

实施例	Mg	Ti	DOP
5	1.7	1	0.86
6	7.2	1	1.28
7	18.9	1	1.87

表 12 催化剂中 Cl 含量的计算值与实测值比较

实施例	Cl 计算值 w-%	Cl 实测值 w-%
5	36.8	36.4
6	42.2	45.0
7	43.3	44.5

### 催化剂活性

所有催化剂均按上文所述进行聚合试验。聚合结果同时以 kgPP/g 催化剂和 kgPP/g Ti 为单位列于表 13。图 4 和图 5 也示出了催化剂活性情况。催化剂活性几乎达到了 8kgPP/g 催化剂。实施例 5、6 和 7 获得了很好的聚合结果，用甲苯洗涤两次的催化剂的活性达到了最高。对于实施例 5、6 和 7 来说，以 kgPP/g Ti 为单位表示的活性随甲苯洗涤次数增加呈线性提高（图 5），活性达到 500 kgPP/g Ti 以上。

### 聚合物表征

所有聚合物都用其熔体流动速率（MFR）和堆积密度（BD）表征。所有聚合物示出的 MFR<sub>2</sub> 介于 11-12g/10 分钟，说明氢调性相当好。堆积

密度介于 0.35-0.39g/ml 之间。总可溶物介于 2 到 3%之间，要好于更高活性催化剂催化得到的聚合物。

表 13 聚合结果

实施例	活性 kgPP/g 催化剂	活性 kgPP/g Ti
5	2.6	38
6	7.9	254
7	7.3	524

表 14 聚合物的物性

实施例	MFR 0.16kg, 10min	TS %	BD g/ml
5	11.0	3.1	0.360
6	12.4	2.1	0.350
7	11.0	2.1	0.390

### 催化剂的 IR 研究

取出实施例 6 所得催化剂的 IR 谱图中  $1500-1950\text{cm}^{-1}$  (图 6) 和  $1000-1450\text{cm}^{-1}$  (图 7) 的相应区域, 与从  $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{EtOH})_3$  载体材料开始合成的典型活性催化剂配合物的 IR 谱图比较。谱图有本质差异, 与单独的  $\text{TiCl}_4/\text{DOP}$  和  $\text{MgCl}_2/\text{DOP}$  配合物也不同。

### 催化剂的 X-射线衍射研究

由所得催化剂获取 X-射线衍射图, 并与从非活性催化剂配合物以及从  $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$  载体材料开始制备的典型活性催化剂配合物的 X-射线衍射图比较。

图 8 中示出了  $Mg(OR)_2$  (A)、从  $MgCl_2 \cdot 3EtOH$  开始合成的  $MgCl_2 \cdot TiCl_4 \cdot DOP$  (B) 和通过将 1mol  $MgCl_2 \cdot DOP$  加入 10mol  $TiCl_4$  中制备的  $(MgCl_2)_{1.7} \cdot TiCl_4 \cdot DOP$  (C) 的 X-射线衍射图。在所有情况下,  $5^\circ$  到  $9^\circ 2\theta$  之间的某一位置均出现一个强峰。此外,  $17^\circ$  到  $23^\circ 2\theta$  之间似乎有一个弥散隆峰。衍射图左角的强峰显示有一个大有机基团将金属面层隔开 9 到  $17\text{\AA}$  距离。该距离的大小取决于有机化合物 (DOP 或邻苯二甲酸二(十一烷醇)酯 DUP) 的尺寸。因此, 可以说由本申请方法得到的催化剂配合物的 X-射线衍射图全都示出了来源于起始化合物  $Mg(OR)_2$  和  $MgCl_2 \cdot DOP$  的特点。这些衍射图几乎都没有示出非晶或结晶  $MgCl_2$  的信号。

### 化学计量性的比较

为更清楚地了解本申请方法较传统齐格勒-纳塔型 PP 催化剂具有多大的化学计量性, 表 15 列出了废料量和要循环的化学品体积。以采用两次钛化然后三次戊烷洗涤过程 (如 EP 0 491 566 中的方法) 合成的经典齐格勒-纳塔 PP 催化剂组分为参比。实施例 6 选做最佳的代表性催化剂组分, 用甲苯洗涤两次来纯化催化剂。从表中可以看出, 两条合成路线最本质的不同是新方法中没有三氯羟氧基钛  $ORTiCl_3$  废物料。不存在 Ti 废物料就能使循环  $TiCl_4$  的操作更为容易。另一显著变动是  $TiCl_4$  总用量减少, 降低到经典方法所用  $TiCl_4$  的四分之一。经典方法中用脂族烃洗涤改为新方法中的用甲苯洗涤。

表 15 经典齐格勒-纳塔 PP 催化剂合成法与本申请 (实施例 6) 的催化剂合成法之间的化学计量性比较。(表中数值是指 mol/mol Mg)

物料种类	经典齐格勒-纳塔 PP 催化剂合成法	实施例 6
要中和的 $Cl_3TiOR$ 废料	3	0
循环的 $TiCl_4$	40	10
过量的给电子体	0.1	0.8
循环的烃	40	7
循环的甲苯	0	60



### 实施例 8 (第二主要实施方案)、9 和 10 (第三主要实施方案)

使用如下反应试剂:  $\text{MgCl}_2$  或  $\text{MgR}_2$ 、2-乙基-己醇 (EHA)、邻苯二甲酰氯 (PDC) 和  $\text{TiCl}_4$ , 将它们按 1: 2: 1: 1 的摩尔比加入。在第一组合成实验 (实施例 8) 中,  $\text{Mg}$ -烷基与醇反应, 然后加入邻苯二甲酰氯 (PDC), 最后加入  $\text{TiCl}_4$ 。在后两组实验 (实施例 9 和 10) 中,  $\text{Mg}$ -烷基换成  $\text{MgCl}_2$ , 下一步加入  $\text{TiCl}_4$  或邻苯二甲酰氯之一, 然后加入剩下的一个试剂。合成方案列于表 16。

表 16 催化剂合成过程中各组分的加料顺序

反应组分/实施例	8	9	10
$\text{MgR}_2$	1		
$\text{MgCl}_2$		1	1
R'OH	2	2	2
PDC	3	3	4
$\text{TiCl}_4$	4	4	3

### 配合物的制备

各反应试剂在所有试验中使用的体积量相同, 不考虑它们的加料顺序。这样, 在实验 (8) 中, 加入 22.22mmol (25.1ml, 18.3g) 20% 丁基-辛基- $\text{Mg}$  (BOMAG) 的庚烷溶液, 实验 (9) 和 (10) 中,  $\text{MgCl}_2$  的加入量为 22.60mmol (2.15g)。在其中加入 45.19mmol (7.10ml, 5.92g) 2-乙基-1-己醇 EHA。所加  $\text{TiCl}_4$  摩尔量等于  $\text{MgCl}_2$  的量, 为 22.60mmol (2.48ml, 4.29g), 所加 PDC 的摩尔量也等于 22.60mmol (3.26ml, 4.59g)。在每种催化剂的合成中各反应组分的加料顺序列于表 16。所有配合物均用每份 100ml 的庚烷于 95℃ 下洗涤 15 分钟三次, 接着于室温下用 100ml 的戊烷洗涤一次。最后将催化剂在氮气流条件下干燥。

### 催化剂表征

通过测定所有催化剂的 Mg、Ti、Cl 和邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 含量对其化学组成进行表征。先将含 Ti 和 Mg 的催化剂样品溶解于硝酸和氢氟酸混合物中, 采用火焰原子吸收光谱法, 以亚硝气/乙炔火焰测定金属含量。将样品溶解于稀释剂硫酸后用标准硝酸银溶液电位滴定的方法确定氯化物含量。

测定邻苯二甲酸酯和邻苯二甲酸酐的方法是首先将样品溶于丙酮, 通过将丙酮淤浆液放置在超声浴中 5 分钟来改善溶解效果。然后, 过滤样品, 并用液相色谱法进行测定。水和乙腈以 4/96 的比例组成的溶液用作洗脱液。洗脱液流速为 1.5ml/min。光电二极管系统用作检测器。通过与相应标准组分的保留时间和 UV 谱图进行对比鉴别每一组分。

### 本体聚合

按上文所述进行聚合试验。

### 结果

#### 催化剂的化学组成

按实验部分所述方法表征催化剂的化学组成。表 17 中, 所列的催化剂 Mg、Ti、邻苯二甲酸二(2-乙基-1-己基)酯 (DOP)、2-乙基-1-己醇 (EHA) 和邻苯二甲酸酐 (PA) 含量的化学组成以 w-% 为单位, 表 18 所列组成以 mol-% 为单位。表 19 中, 比较了 Mg、Ti 和 DOP 的摩尔比。实施例 8 和 10 用两种催化剂代表, 分别为 8a 和 8b 及 10a 和 10b., 氯含量列于表 20。

表 17 以 w-% 表示的催化剂 Mg、Ti、EHA、DOP 和 PA 含量

实施例	Mg w-%	Ti w-%	DOP w-%	EHA w-%	PA w-%
8a	3.6	5.6	35.6	6.8	4.16
8b	9.9	3.5	34.0	-	-
9	3.9	7.0	35.7	5.3	1.27
10a	4.5	7.0	43.6	5.15	1.6
10b	11.1	3.7	33.0	1.00	0.3

表 18 以 mol-%表示的催化剂 Mg、Ti、EHA、DOP 和 PA 含量

实施例	Mg mol-%	Ti mol-%	DOP mol-%	EHA mol-%	PA mol-%
8a	0.148	0.117	0.091	0.052	0.028
8b	0.407	0.073	0.087	-	-
9	0.161	0.146	0.091	0.041	0.009
10a	0.185	0.146	0.112	0.040	0.011
10b	0.457	0.077	0.085	0.008	0.002

表 19 Mg、Ti 和 DOP 间的摩尔比

实施例	Mg/Ti	Ti	DOP/Ti
8a	1.3	1	0.8
8b	5.6	1	1.2
19	1.1	1	0.6
10a	1.3	1	0.8
10b	5.6	1	1.1

表 20 催化剂中氯含量的计算值和实测值比较

实施例	计算值	实测值
8a	27.1	26.0
8b	39	-
9	32.1	30.9
10a	33.5	32.4
10b	43.4	44.0

## IR 结果

图 9 示出了实施例 9 和 10a 的催化剂组分的 IR 谱图。从图中可以很清楚地看出由  $MgR_2$  制备的催化剂（实施例 8a）中存在邻苯二甲酸酐，而由  $MgCl_2$  制备的样品中几乎完全不见邻苯二甲酸酐。这一结果证实了化学分析结果。经甲苯洗涤的样品 10b 催化剂的 IR 谱图（未示出）表明未发现邻苯二甲酸酐，但在  $C=O \dots Ti$  峰的左侧出现一个肩峰，显示存在一些羧酸基团（ $-COOH$ ）。

## X-射线衍射图

图 10、11 和 12 示出各催化剂的 X-射线衍射图。结果表明  $TiCl_4$  在 PDC 之前加入将能得到更好的结晶材料，这一点可从图 11 看出。实施例 9 在  $7^\circ 2\theta$  处显示一有机物隔离峰，在  $18^\circ$  到  $22^\circ 2\theta$  之间有一个弥散峰，但实施例 10a 的谱图中只略微保留一个弥散峰。所有谱图中约  $32^\circ-33^\circ 2\theta$  处有一叠加峰，该峰与结晶  $MgCl_2$  无关。在实施例 10a 的催化剂组分中似乎存在一些未反应的  $MgCl_2$ ，当催化剂用甲苯洗涤后，开始处于优势地位（图 12）。

## 聚合结果

除一个催化剂（实施例 8a）外，其它所有催化剂均按实验部分所述进行聚合试验。聚合结果同时以  $kg\ PP/g$  催化剂和  $kg\ PP/g\ Ti$  为单位列于表 21。图 13 以绘图方式示出结果。活性几乎呈对数线性提高。

总体而言，可以得到如下结论：

1.  $TiCl_4$  在 PDC 之前加入将获得更好的活性（对比实施例 9 和 10）。
2. 将从  $MgR_2$  开始合成改为从  $MgCl_2$  开始可获得更高的活性（将实施例 8 与实施例 9 和 10 比较）。
3. 甲苯洗涤能改善活性（对比实施例 10a 和 10b）。

表 21 聚合结果

---

实施例	活性 kg PP/g 催化剂	活性 kg PP/g Ti
8b	0.06	1.3
9	0.4	6.0
10a	1.2	18
10b	2.5	67

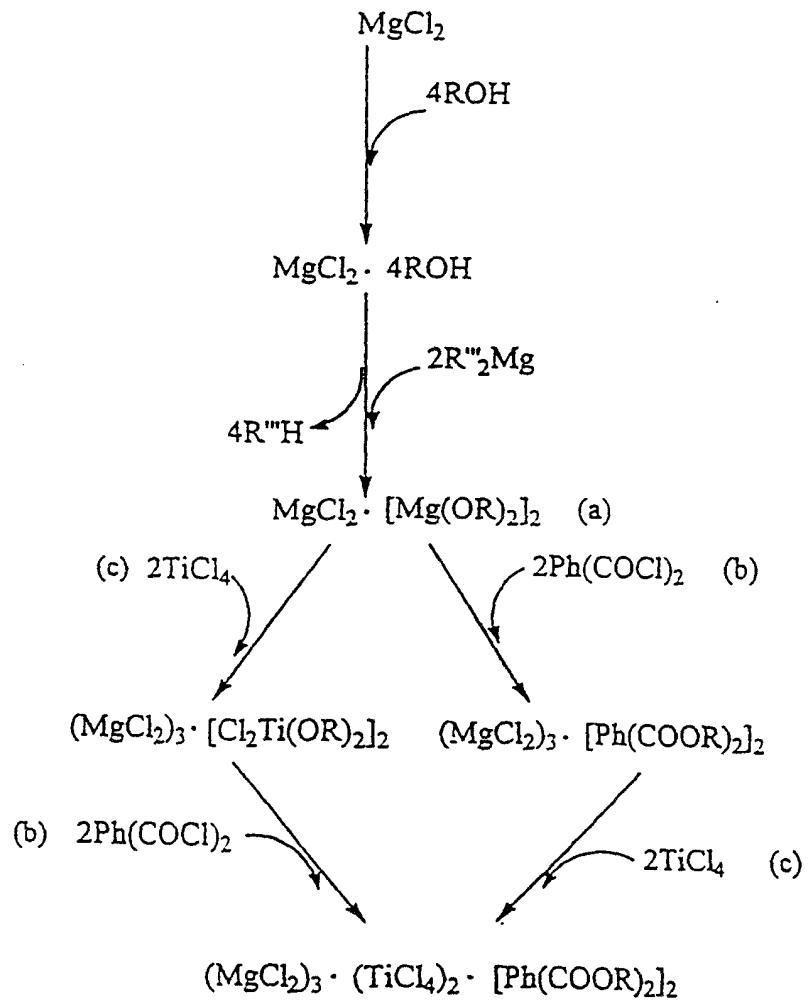


图1 第一主要实施方案的实例

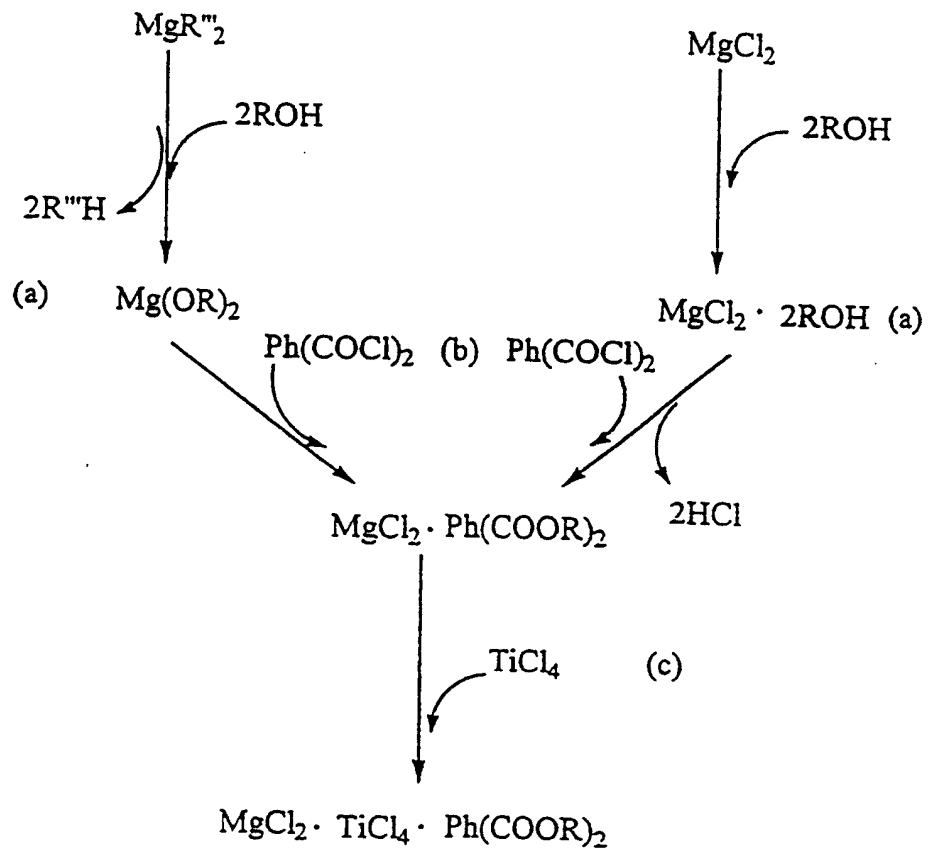


图 2 第二主要实施方案的实例

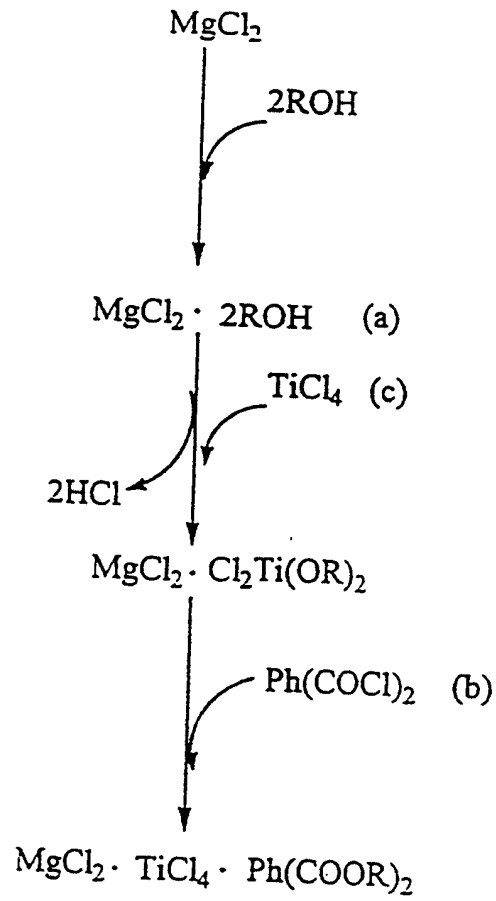


图 3 第三主要实施方案的实例



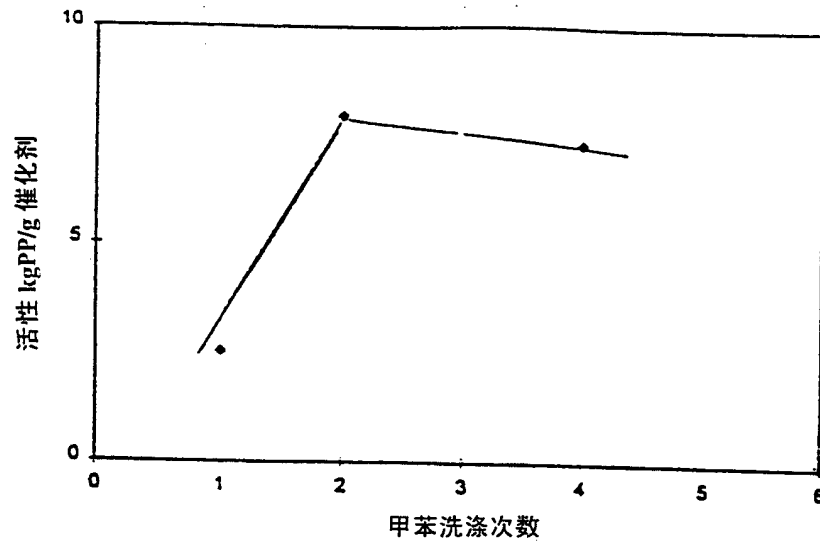


图 4

活性（用 kg PP/g 催化剂表示）和催化剂合成中甲苯洗涤次数的关系

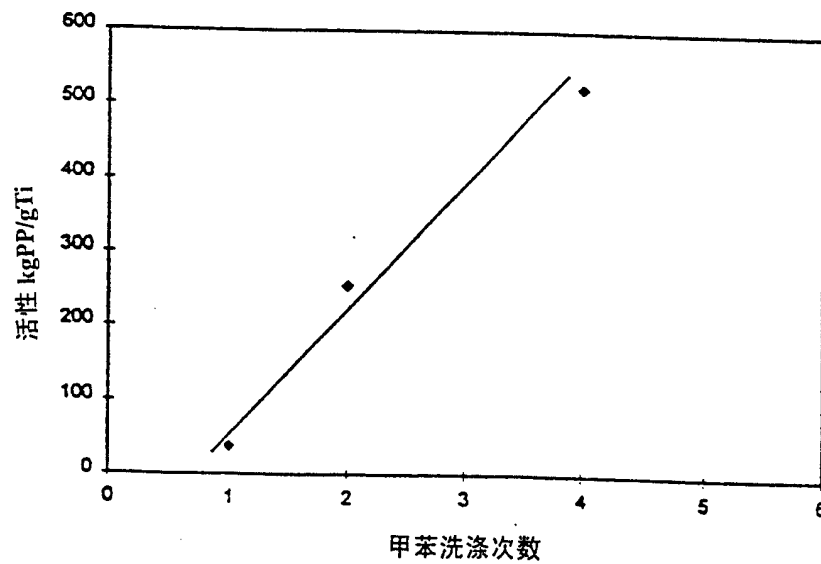


图 5

活性（用 kg PP/g Ti 表示）和催化剂合成中甲苯洗涤次数的关系

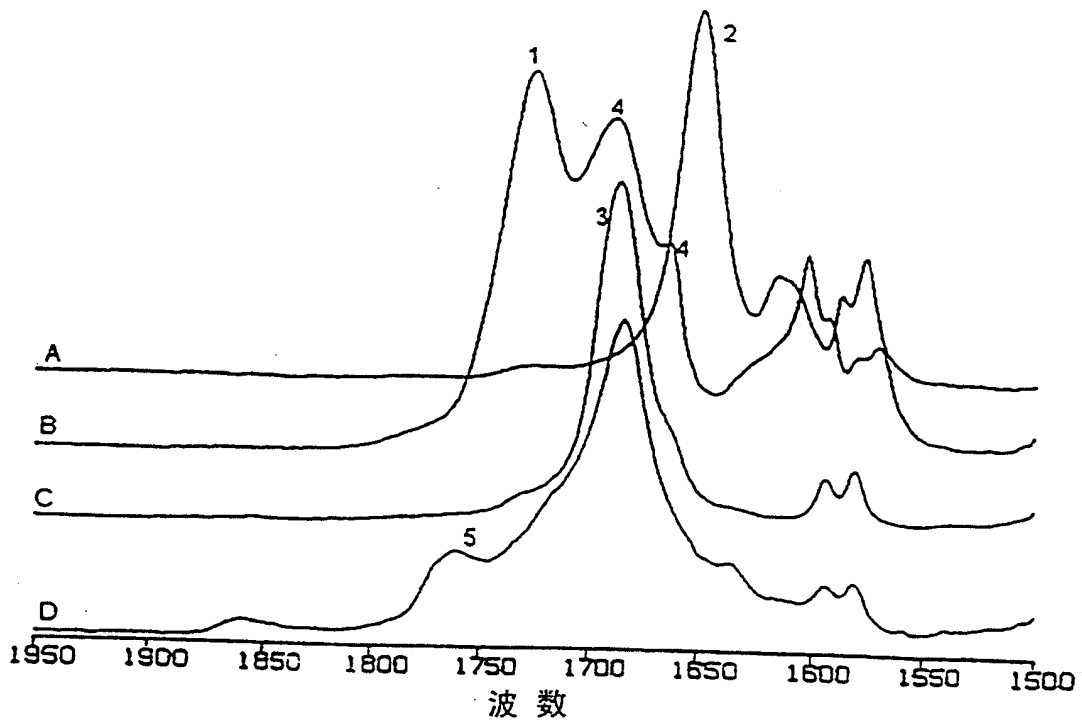


图 6

$\text{TiCl}_4 \cdot \text{DUP}$ (A),  $(\text{MgCl}_2)_{1.5} \cdot \text{DOP}$ (B), 由  $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{ROH}$  制备的  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot \text{D}_1$ (C)和由  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{DOP}$  在  $10\text{mol TiCl}_4$  中制备的  $(\text{MgCl}_2)_7 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot \text{DOP}$ (D=实施例 6)的  $\text{C}=\text{O}$ …金属配合物的 IR 谱图的细节

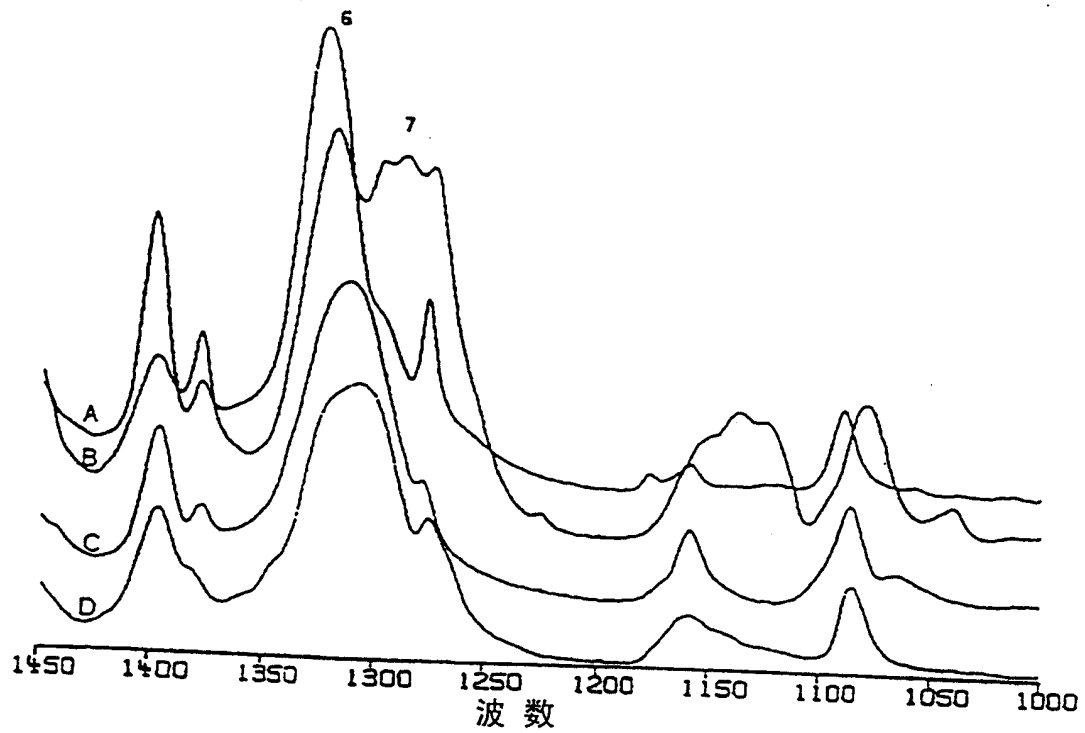


图 7

$\text{TiCl}_4 \cdot \text{DUP}$ (A),  $(\text{MgCl}_2)_{1.5} \cdot \text{DOP}$ (B), 由  $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{ROH}$  制备的  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot \text{D}_1$ (C)和由  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{DOP}$  在  $10\text{mol TiCl}_4$  中制备的  $(\text{MgCl}_2)_7 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot \text{DOP}$ (D=实施例 6)的  $\text{C}=\text{O} \cdots$ 金属配合物的 IR 谱图的细节

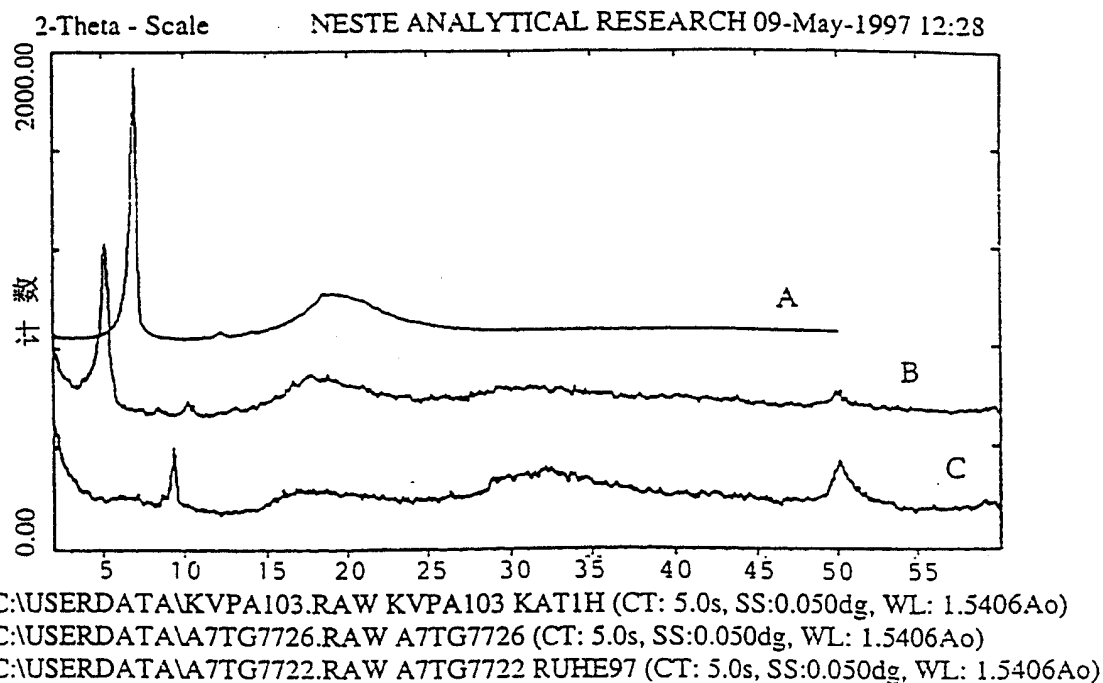


图 8

Mg(OR)<sub>2</sub>(A),由 MgCl<sub>2</sub> · 3EtOH 制备的 MgCl<sub>2</sub> · TiCl<sub>4</sub> · DOP(B)和由 MgCl<sub>2</sub> · DOP 和 10 TiCl<sub>4</sub> 制备的(MgCl<sub>2</sub>)<sub>1.7</sub> · TiCl<sub>4</sub> · DOP(C)X-射线衍射图

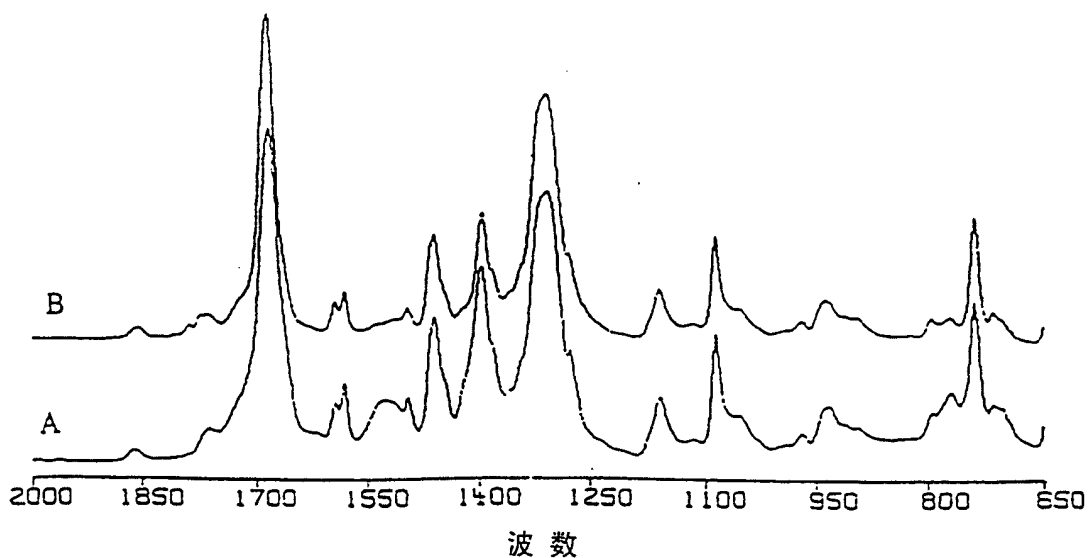
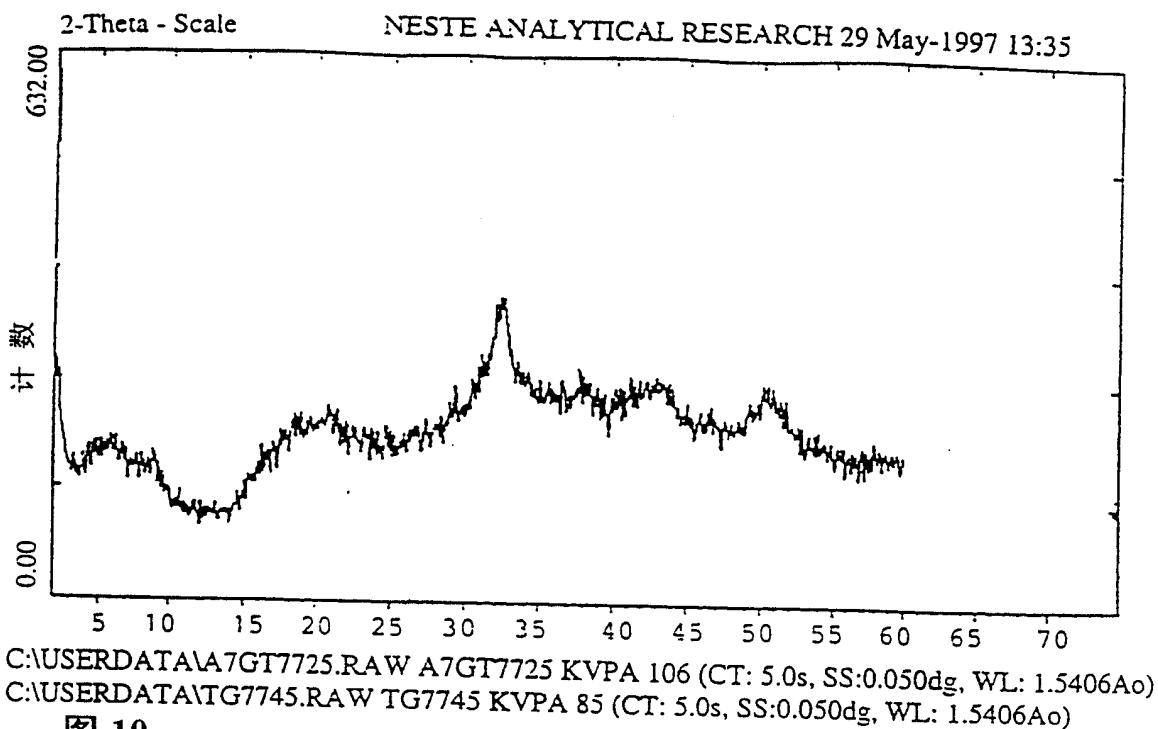
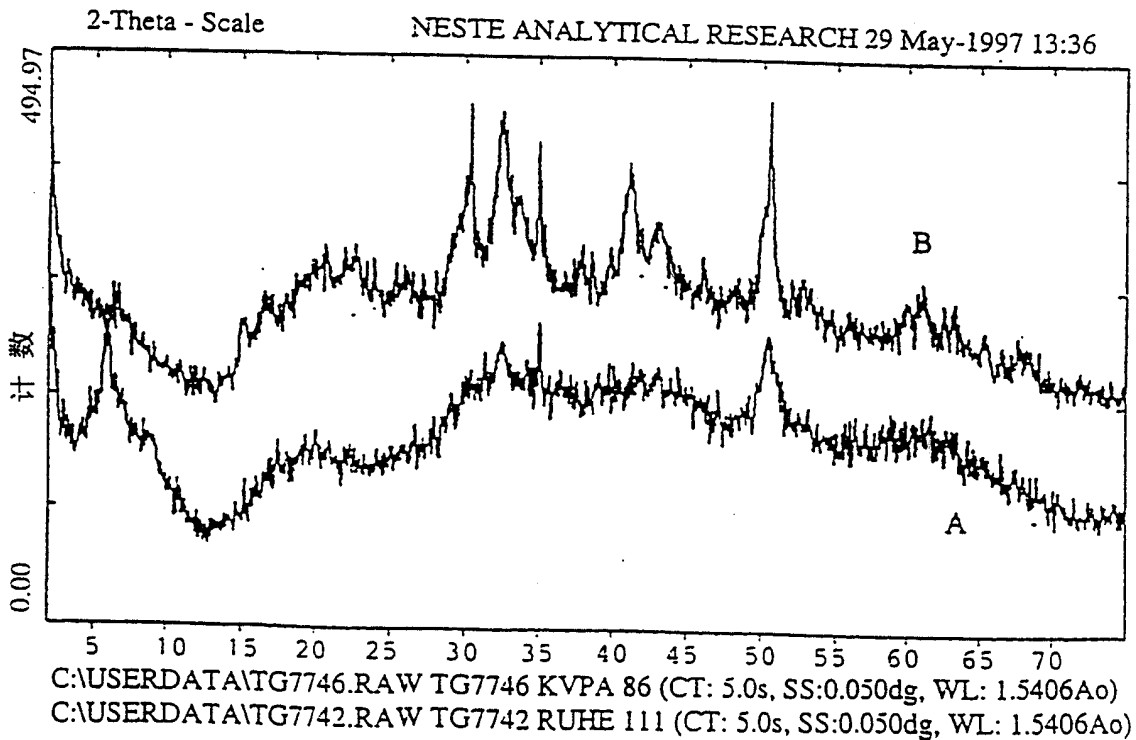


图 9

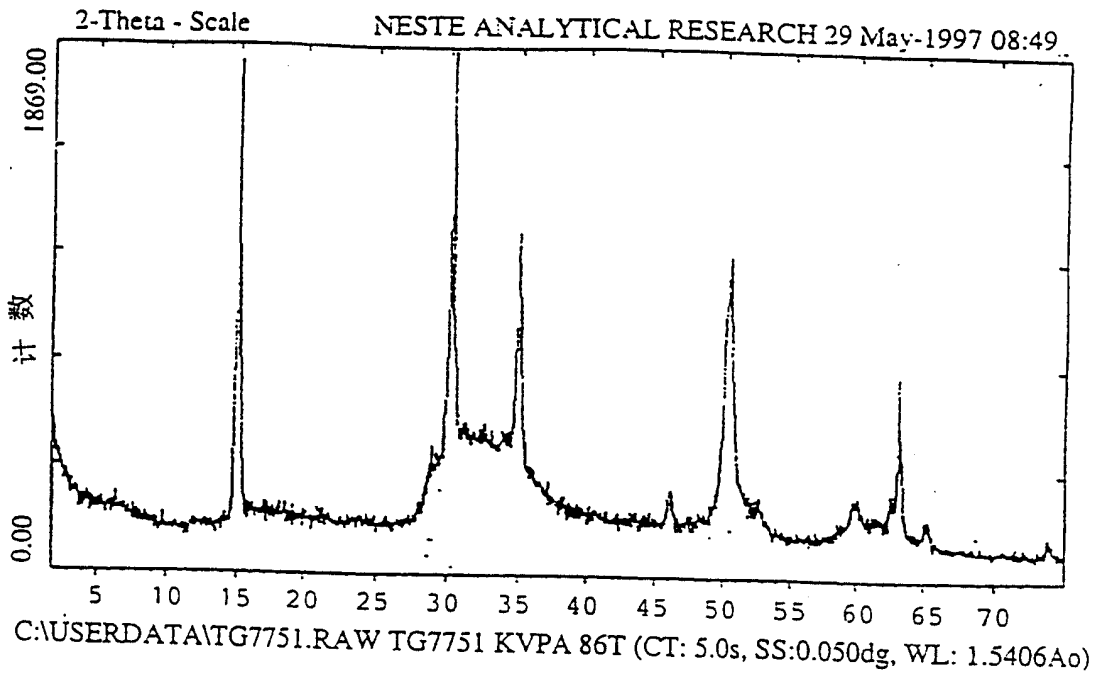
实施例 9(A)和 10a(B)的 IR 谱图



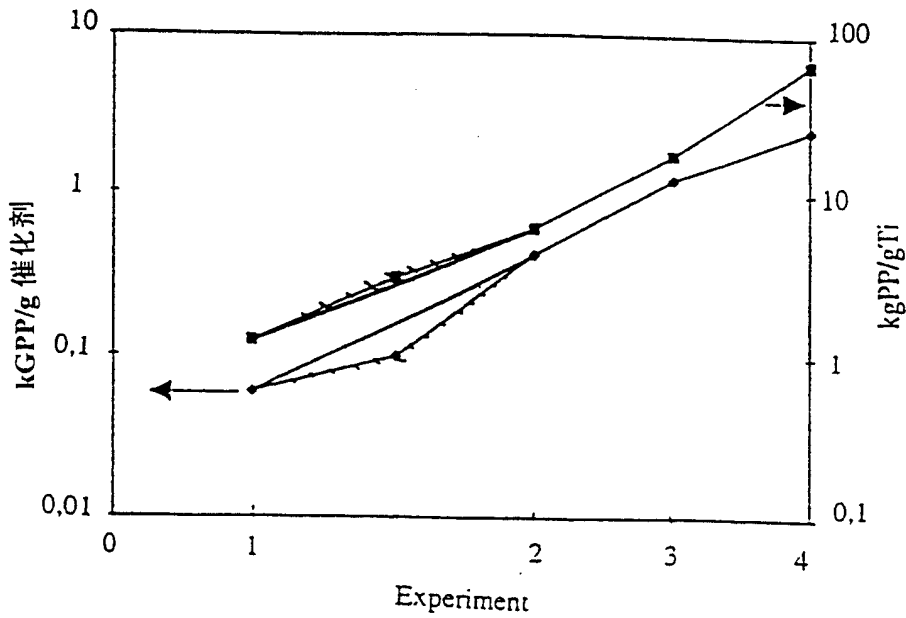
**图 10**  
实施例 8a 催化剂的 X-射线衍射图



**图 11**  
实施例 9(A)和 10a(B)的 X-射线衍射图



**图 12**  
 实施例 10b 即甲苯洗涤的实施例 10a 的 X-射线衍射图



**图 13**  
 实验 8b-10b 催化剂的活性,  
 1) 实施例 8b, 2) 实施例 9, 3) 实施例 10a 和 4) 实施例 10b。  
 ◆用 kg PP/g 催化剂单位表示和 ■用 kg PP/g Ti 单位表示