



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101910208 B

(45) 授权公告日 2012.09.19

(21) 申请号 200880123305.4

(22) 申请日 2008.12.22

(30) 优先权数据

07150461.7 2007.12.28 EP

61/010535 2008.01.09 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.06.28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/068132 2008.12.22

(87) PCT申请的公布数据

W02009/083522 EN 2009.07.09

(73) 专利权人 巴塞尔聚烯烃意大利有限责任公司

地址 意大利米兰

(72) 发明人 G·科利纳 O·富斯科

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 徐厚才 李连涛

(51) Int. Cl.

C08F 4/649 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1287560 A, 2001.03.14, 权利要求 1-29、  
实施例 1-7.

US 4399054, 1983.08.16, 实施例 1-8, 表 1.

CN 1268957 A, 2000.10.04, 权利要求 1-25.

审查员 郑凯

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

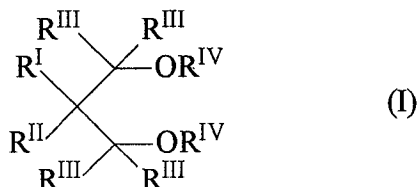
用于烯烃聚合的催化剂组分

(57) 摘要

具有等于或低于 30 μm 的平均粒度的用于烯烃 CH<sub>2</sub>=CHR, 其中 R 是氢或具有 1-12 个碳原子的烷基的聚合的经预聚的催化剂组分, 其包含固体催化剂组分, 该固体催化剂组分包含卤化镁、具有至少 Ti- 卤素键的钛化合物和至少两种电子给体化合物, 其中一种选自 1,3- 二醚并且另一种选自芳族单或二羧酸酯, 所述固体催化剂组分与具有 2-10 个碳原子的烯烃预聚至使得烯烃预聚物的量等于或低于 50g/g 固体催化剂组分的程度。

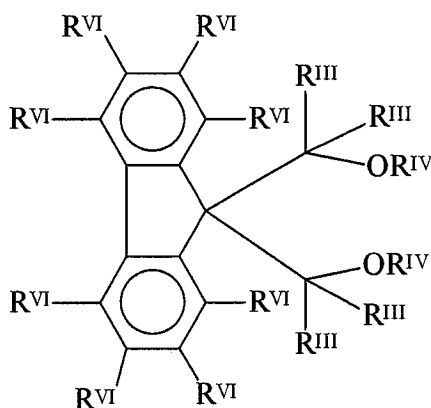
1. 具有等于或低于  $30\ \mu\text{m}$  的平均粒度的用于烯烃  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$  聚合的经预聚的催化剂组分, 其中 R 是氢或具有 1-12 个碳原子的烷基, 该经预聚的催化剂组分包含固体催化剂组分, 该固体催化剂组分包含卤化镁、具有至少 Ti- 卤素键的钛化合物和至少两种电子给体化合物, 所述电子给体化合物中的一种选自 1,3- 二醚并且另一种选自芳族单或二羧酸酯, 所述固体催化剂组分与具有 2-10 个碳原子的烯烃预聚至使得因此获得的烯烃聚合物的量等于或低于  $50\text{g/g}$  固体催化剂组分的程度。

2. 根据权利要求 1 的催化剂组分, 其中所述 1,3- 二醚选自式 (I) 的那些



其中  $\text{R}^{\text{I}}$  和  $\text{R}^{\text{II}}$  相同或不同并且是氢或者直链或支链的  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烷基, 其也可以形成一个或多个环状结构;  $\text{R}^{\text{III}}$  基团, 彼此相同或不同, 是氢或  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烷基;  $\text{R}^{\text{IV}}$  基团, 彼此相同或不同, 具有与  $\text{R}^{\text{III}}$  相同的含义, 但是它们不能是氢;  $\text{R}^{\text{I}}\text{-R}^{\text{IV}}$  基团的每一个都能够含有选自卤素、N、O、S 和 Si 的杂原子。

3. 根据权利要求 2 的催化剂组分, 其中所述 1,3- 二醚选自式 (III) 的化合物:



(III)

其中  $\text{R}^{\text{VI}}$  基团相同或不同, 是氢; 卤素; 直链或支链的  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基;  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$  环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  烷芳基和  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  芳烷基, 任选地含有一个或多个选自 N、O、S、P、Si 和卤素的杂原子作为碳或氢原子或者这两者的替代者; 基团  $\text{R}^{\text{III}}$  彼此相同或不同, 选自氢; 卤素; 直链或支链的  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基;  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$  环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  烷芳基和  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  芳烷基, 任选地被选自卤素; 直链或支链的  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基;  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$  环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  烷芳基和  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  芳烷基的  $\text{R}^{\text{VI}}$  基团取代, 和  $\text{R}^{\text{IV}}$  彼此相同或不同, 是  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烷基。

4. 根据权利要求 3 的催化剂组分, 其中所述卤素选自 Cl 和 F。

5. 根据权利要求 1 的催化剂组分, 其中所述芳族单或二羧酸酯化合物选自邻苯二甲酸酯。

6. 根据权利要求 5 的催化剂组分, 其中所述邻苯二甲酸酯是邻苯二甲酸的  $\text{C}_1\text{-C}_6$  直链

或支链烷基酯。

7. 前述权利要求任一项的催化剂组分,其中所述 1,3- 二醚与酯给体之间的摩尔比包含在 0.02-50 的范围内。

8. 用于烯烃  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$  聚合的催化剂,其中 R 是氢或具有 1-12 个碳原子的烃基,该催化剂包含以下组分之间的反应产物:

- (i) 根据前述权利要求任一项的经预聚的固体催化剂组分,和
- (ii) 烷基铝化合物。

9. 根据权利要求 8 的催化剂,其进一步包含外电子给体化合物。

10. 根据权利要求 9 的催化剂,其中所述外电子给体化合物选自式  $\text{R}_a^5\text{R}_b^6\text{Si}(\text{OR}^7)_c$  的硅化合物,其中 a 和 b 为 0-2 的整数,c 为 1-4 的整数并且 (a+b+c) 的总和为 4; $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  和  $\text{R}^7$  是任选含有杂原子的具有 1-18 个碳原子的烷基、环烷基或芳基。

11. 根据权利要求 10 的催化剂,其中 a 为 1, b 为 1 并且 c 为 2。

12. 用于烯烃  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$  聚合或共聚合的气相方法,其中 R 是氢或具有 1-12 个碳原子的烃基,其在包含以下组分之间的反应产物的催化剂的存在下进行:

- (i) 根据权利要求 1-7 任一项的经预聚的固体催化剂组分;
- (ii) 烷基铝化合物,和
- (iii) 任选的外给体化合物。

## 用于烯烃聚合的催化剂组分

[0001] 本发明涉及用于烯烃、特别是丙烯聚合的经预聚的催化剂，该经预聚的催化剂具有特定平均组分粒度并且包含二卤化镁基载体，该载体上沉积有具有至少一个 Ti- 卤素键 (Ti-halogen bond) 的 Ti 化合物和至少两种选自特定类型的电子给体化合物。本发明进一步涉及在包含所述催化剂组分的催化剂体系存在下进行的烯烃聚合用气相方法。

[0002] 气相反应器的性能是本领域公知的。当正确操作时这类聚合技术能够以相对低的投资成本得到被赋予良好性能的聚合物。在气相反应器中，反应器产量与可从流化床去除的聚合热的量成比例。热量借助于再循环气体交换并且在一些工艺中发生部分冷凝并且将得到的液体注入聚合物床中。在该情形下可以说所述工艺以冷凝模式运行。

[0003] 通过将气体质量流动速率增至极限流化气体速度 (limit fluidization gas velocity) 允许的值，通常将反应器产量推至其最大值。超过该极限，显著比例的聚合物颗粒被再循环气体夹带；因此，发生气体再循环管和风扇成片 (sheeting)，热交换器管和分配格栅变得被堵塞。进而，维护成本变得更高，生产时间更长并且还涉及生产损失。

[0004] 夹带速度是粒度和密度的直接函数 (direct function)。较大和 / 或较致密的颗粒允许较高的流化气体速度并且因此为了优化气体速度，应该将聚合物密度保持在最终应用等级允许的最大值，同时避免小聚合物级分。

[0005] 小聚合物级分 (所谓的细粒 (fines)) 的一个来源归因于在聚合初始阶段期间的高反应性，这造成催化剂变得不规则地分段 (fragmented)。根据公知常识，如 EP-B-713888 中所述，使用具有小平均粒径，例如特别地低于  $30\ \mu\text{m}$  与宽粒度分布的组的催化剂前体，可以提供小颗粒的另一个来源。

[0006] 本领域技术人员已知并且在许多公开物例如 EP-B-541760 中描述，为了解决这些问题，建议使用具有高于  $30\ \mu\text{m}$  的平均粒度的催化剂前体，其需要在受控的条件下预聚以获得具有受控的形态的经预聚的催化剂。预聚后，催化剂颗粒变得更大并且还以使得在聚合条件下破碎趋势降低的方式增加了它们的抗性。因此，该催化剂能够制得较大的聚合物颗粒并且还减少了细粒的形成。然而，由于预聚作用，催化剂活性通常变得降低并且这部分阻碍了使用较大的经预聚的催化剂颗粒获得较高产率的努力。

[0007] 出人意料地发现，经预聚的催化剂，其具有低于  $30\ \mu\text{m}$  的平均粒度并且包含其中芳族二羧酸的酯和特定的 1,3- 二醚负载在氯化镁上的催化剂前体，展现出非常高的活性以及增强的形态稳定性。

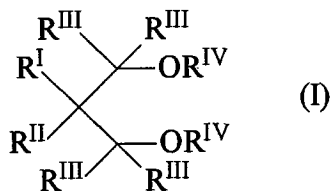
[0008] 包含其上沉积有钛化合物以及选自二羧酸酯和二醚的特定电子给体化合物对的由氯化镁制成的载体的催化剂组分披露于 W099/057160 中。根据该文献，如此获得的催化剂使得能够获得具有高二甲苯不溶性值与宽全同立构规整度范围的组合的丙烯聚合物。仅仅概述性地提及了在气相聚合中使用所述催化剂的可能性。没有任何地方论述或提及了催化剂的平均尺寸、预聚步骤并且尤其是没有任何地方论述或解决了与在气相聚合中使用所述催化剂相关的技术问题。

[0009] 因此，本发明的一个目的是具有等于或低于  $30\ \mu\text{m}$  的平均粒度的经预聚的催化剂组分，其包含固体催化剂组分，该固体催化剂组分包含卤化镁、具有至少一个 Ti- 卤素键的

钛化合物和至少两种电子给体化合物,其中一种选自 1,3-二醚并且另一种选自芳族单或二羧酸的酯,所述固体催化剂组分与具有 2-10 个碳原子的烯烃预聚至使得因此获得的烯烃聚合物的量等于或低于 50g/g 固体催化剂组分的程度。

[0010] 在上面提及的 1,3-二醚当中,特别优选式 (I) 的化合物

[0011]



[0012] 其中  $R^I$  和  $R^{II}$  相同或不同并且是氢或者直链或支链的  $C_1-C_{18}$  烷基,其也能够形成一个或多个环状结构; $R^{III}$  基团,彼此相同或不同,是氢或  $C_1-C_{18}$  烷基; $R^{IV}$  基团,彼此相同或不同,具有  $R^{III}$  的相同含义,但它们不能是氢; $R^I-R^{IV}$  基团的每一个可以含有选自卤素、N、O、S 和 Si 的杂原子。

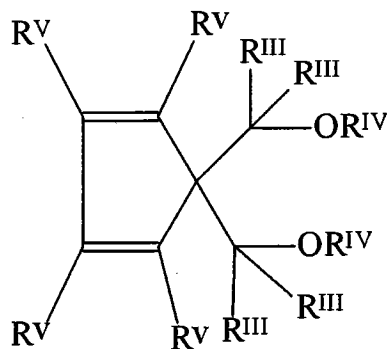
[0013] 优选地,  $R^{IV}$  是 1-6 个碳原子的烷基并且更特别为甲基,而  $R^{III}$  基团优选为氢。此外,当  $R^I$  是甲基、乙基、丙基或异丙基时,  $R^{II}$  可以是乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、异戊基、2-乙基己基、环戊基、环己基、甲基环己基、苯基或苄基;当  $R^I$  是氢时,  $R^{II}$  可以是乙基、丁基、仲丁基、叔丁基、2-乙基己基、环己基乙基、二苯基甲基、对-氯苯基、1-萘基、1-十氢萘基; $R^I$  和  $R^{II}$  也可以相同并且可以是乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、新戊基、苯基、苄基、环己基、环戊基。

[0014] 可以有利地使用的醚的具体例子包括:2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-叔丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-苯基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对-氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(二苯基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2(1-萘基)-1,3-二甲氧基丙烷、2(对-氟苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2(1-十氢萘基)-1,3-二甲氧基丙烷、2(对-叔丁基苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二乙氧基丙烷、2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丙基-1,3-二乙氧基丙烷、2,2-二丁基-1,3-二乙氧基丙烷、2-甲基-2-乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-甲基环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(对-氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(2-苯基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(对-甲基苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(环己基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二乙氧

基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二丁氧基丙烷、2-异丁基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二叔丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二新戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-环己基甲基-1,3-二甲氧基丙烷。

[0015] 此外,特别优选的是式 (II) 的 1,3-二醚

[0016]

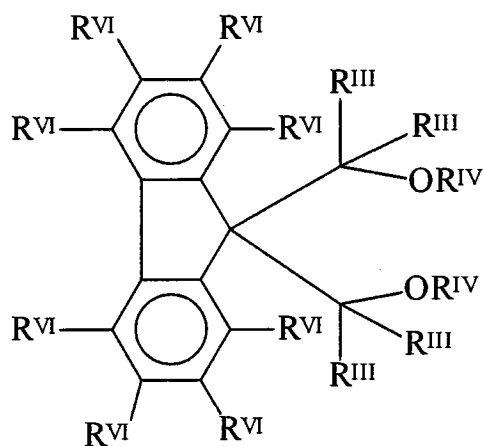


(II)

[0017] 其中基团 R<sup>IV</sup> 具有与以上所述相同的含义,并且基团 R<sup>III</sup> 和 R<sup>V</sup>,彼此相同或不同,选自氢;卤素,优选 Cl 和 F;直链或支链的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基;C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 烷芳基和 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 芳烷基,并且两个或更多个 R<sup>V</sup> 基团可以彼此键接而形成饱和或不饱和的稠合环状结构,任选地被选自卤素,优选 Cl 和 F;直链或支链的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基;C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 烷芳基和 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 芳烷基的 R<sup>VI</sup> 基团取代;所述基团 R<sup>V</sup> 和 R<sup>VI</sup> 任选地含有一个或多个杂原子作为碳或氢原子或者这两者的替代者。

[0018] 优选地,在式 (I) 和 (II) 的 1,3-二醚中,所有 R<sup>III</sup> 基团都是氢,并且所有 R<sup>IV</sup> 基团都是甲基。此外,特别优选其中两个或更多个 R<sup>V</sup> 基团彼此键接形成一个或多个任选被 R<sup>VI</sup> 基团取代的稠合环状结构、优选苯环状结构 (benzenic) 的式 (II) 的 1,3-二醚。特别优选的是式 (III) 的化合物:

[0019]



## (III)

[0020] 其中 R<sup>VI</sup> 基团相同或不同, 是氢; 卤素, 优选 Cl 和 F; 直链或支链的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基; C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 烷芳基和 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 芳烷基, 任选地含有一个或多个选自 N、O、S、P、Si 和卤素, 特别是 Cl 和 F 的杂原子作为碳或氢原子或者这两者的替代者; 基团 R<sup>III</sup> 和 R<sup>IV</sup> 如上面式 (II) 的定义。

[0021] 包含在式 (II) 和 (III) 中的化合物的具体例子是:

[0022] 1,1-双(甲氧基甲基)-环戊二烯;

[0023] 1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四甲基环戊二烯;

[0024] 1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四苯基环戊二烯;

[0025] 1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四氟环戊二烯;

[0026] 1,1-双(甲氧基甲基)-3,4-二环戊基环戊二烯;

[0027] 1,1-双(甲氧基甲基)茚; 1,1-双(甲氧基甲基)-2,3-二甲基茚;

[0028] 1,1-双(甲氧基甲基)-4,5,6,7-四氢茚;

[0029] 1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,6,7-四氟茚;

[0030] 1,1-双(甲氧基甲基)-4,7-二甲基茚;

[0031] 1,1-双(甲氧基甲基)-3,6-二甲基茚;

[0032] 1,1-双(甲氧基甲基)-4-苯基茚;

[0033] 1,1-双(甲氧基甲基)-4-苯基-2-甲基茚;

[0034] 1,1-双(甲氧基甲基)-4-环己基茚;

[0035] 1,1-双(甲氧基甲基)-7-(3,3,3-三氟丙基)茚;

[0036] 1,1-双(甲氧基甲基)-7-三甲基甲硅烷基茚;

[0037] 1,1-双(甲氧基甲基)-7-三氟甲基茚;

[0038] 1,1-双(甲氧基甲基)-4,7-二甲基-4,5,6,7-四氢茚;

[0039] 1,1-双(甲氧基甲基)-7-甲基茚;

[0040] 1,1-双(甲氧基甲基)-7-环戊基茚;

[0041] 1,1-双(甲氧基甲基)-7-异丙基茚;

[0042] 1,1-双(甲氧基甲基)-7-环己基茚;

- [0043] 1,1-双(甲氧基甲基)-7-叔丁基茛；  
[0044] 1,1-双(甲氧基甲基)-7-叔丁基-2-甲基茛；  
[0045] 1,1-双(甲氧基甲基)-7-苯基茛；  
[0046] 1,1-双(甲氧基甲基)-2-苯基茛；  
[0047] 1,1-双(甲氧基甲基)-1H-苯[并]茛(benz[e]indene)；  
[0048] 1,1-双(甲氧基甲基)-1H-2-甲基苯[并]茛；  
[0049] 9,9-双(甲氧基甲基)茛；  
[0050] 9,9-双(甲氧基甲基)-2,3,6,7-四甲基茛；  
[0051] 9,9-双(甲氧基甲基)-2,3,4,5,6,7-六氟茛；  
[0052] 9,9-双(甲氧基甲基)-2,3-苯并茛；  
[0053] 9,9-双(甲氧基甲基)-2,3,6,7-二苯并茛；  
[0054] 9,9-双(甲氧基甲基)-2,7-二异丙基茛；  
[0055] 9,9-双(甲氧基甲基)-1,8-二氯茛；  
[0056] 9,9-双(甲氧基甲基)-2,7-二环戊基茛；  
[0057] 9,9-双(甲氧基甲基)-1,8-二氟茛；  
[0058] 9,9-双(甲氧基甲基)-1,2,3,4-四氢茛；  
[0059] 9,9-双(甲氧基甲基)-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢茛；  
[0060] 9,9-双(甲氧基甲基)-4-叔丁基茛。

[0061] 必须存在于本发明的固体催化剂组分中的另一种电子给体化合物必须选自芳族单或多羧酸的酯。

[0062] 优选的芳族羧酸酯选自可被取代的苯甲酸和邻苯二甲酸的 $C_1$ - $C_{20}$ 烷基或芳基酯。优选所述酸的烷基酯。特别优选的是 $C_1$ - $C_6$ 直链或支链烷基酯。具体例子是苯甲酸乙酯、苯甲酸正丁酯、对-甲氧基苯甲酸乙酯、对-乙氧基苯甲酸乙酯、苯甲酸异丁酯、对-甲基苯甲酸乙酯(ethyl-p-toluate)、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二正戊酯、邻苯二甲酸二异戊酯、邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸乙基异丁基酯(ethyl-isobutyl phthalate)、邻苯二甲酸乙基正丁基酯、邻苯二甲酸二正己酯、邻苯二甲酸二异丁酯。

[0063] 如上所述,除了上述电子给体,包括在本发明的经预聚的催化剂组分中的固体催化剂组分还包含具有至少Ti-卤素键的钛化合物和Mg卤化物。卤化镁优选为活性形式的 $MgCl_2$ ,其作为用于Ziegler-Natta催化剂的载体从专利文献中广泛已知。专利USP 4,298,718和USP4,495,338首次描述了这些化合物在Ziegler-Natta催化中的应用。从这些专利已知在烯烃聚合用的催化剂组分中用作载体或共载体(co-support)的活性形式的二卤化镁的特征在于这样的X-射线谱:其中出现在非-活性卤化物谱中的最强的衍射线的强度减小,并且被其最大强度相对于更强线的角度而言朝着较低角度移位的晕(halo)代替。

[0064] 用于本发明的催化剂组分中的优选钛化合物是 $TiCl_4$ 和 $TiCl_3$ ;另外,还可以使用式 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ 的Ti-卤代醇化物,其中n为钛的价态,y为1至n-1的数,X是卤素并且R是具有1-10个碳原子的烃基。

[0065] 可以根据几种方法来实施所述固体催化剂组分的制备。



[0066] 根据一种优选方法,可以通过使式  $Ti(OR)_{n-y}X_y$  的钛化合物,其中  $n$  为钛的价态并且  $y$  为 1 至  $n$  的数,优选  $TiCl_4$  与源自具有式  $MgCl_2pROH$  的合适小粒度加合物的氯化镁反应制备所述固体催化剂组分,其中  $p$  为 0.1-6,优选 2-3.5 的数,和  $R$  是具有 1-18 个碳原子的烷基。可以通过以下方式将所述加合物制备为合适的球形和小粒度:在加合物的熔融温度(100-130°C)在搅拌条件下操作,在不与所述加合物混溶的惰性烃存在下混合醇和氯化镁。然后,使乳液快速骤冷,由此造成加合物以小的球形颗粒的形式固化。通过借助于保持混合机中条件为例如具有 10,000-80,000,优选 30,000-80,000 的雷诺( $Re_m$ )数,向系统提供高能量剪切应力,获得合适的小平均粒度。混合机内液体的流动类型由上面提及的修正雷诺数( $Re_m$ )描述,该修正雷诺数由式  $Re = NL^2 \cdot d / \eta$  定义,其中  $N$  是每单位时间搅拌机的转数, $L$  是搅拌机的特征长度,而  $d$  是乳液的密度和  $\eta$  是动态粘度。由于以上所述,导致减小所述加合物粒度的一种方法是增加提供给系统的剪切应力。这通常可以通过增加搅拌机的转数,或者如 W005/039745 中所述(其描述通过引用包含进来),通过使用用于制备分散相颗粒处于合适小尺寸的乳液的特定设备,来进行。

[0067] 根据 W002/051544(其描述通过引用包含进来),当在骤冷阶段在乳液转移期间并且以及在骤冷期间同样保持高雷诺数时,获得了特别好的结果。

[0068] 当提供给系统足够的能量时,能够获得所述加合物的球形颗粒,其已经具有这样的平均直径:足够小,并且能够产生合适尺寸的固体催化剂组分以当预聚时获得具有等于或低于 30  $\mu m$  的平均粒度的经预聚的催化剂组分。

[0069] 如此获得的加合物颗粒具有用在下面的表征部分中所述的方法测量的 5-25  $\mu m$ , 优选 5-20  $\mu m$  的平均粒度,和优选地具有用式  $\frac{P90 - P10}{P50}$  计算的低于 1.2 的粒度分布 (SPAN),其中在根据相同方法测量的粒度分布曲线中,其中 P90 是这样的直径值,其使得总体积 90% 的颗粒的直径低于该值;P10 是这样的直径值,其使得总体积 10% 的颗粒的直径低于该值,和 P50 是这样的直径值,其使得总体积 50% 的颗粒的直径低于该值。

[0070] 通过遵从 W005/039745 和 W002/051544 的教导,粒度分布可以内在是窄的。然而,作为该方法的替代或者为进一步使 SPAN 变窄,可以通过合适的方式例如机械筛分和/或在流体流中的淘析除去最大和/或最细的级分。

[0071] 所述加合物颗粒可以直接与 Ti 化合物反应,或者其可以预先进行热控制的脱醇化(80-130°C)以获得其中醇的摩尔数通常低于 3,优选为 0.1-2.5 的加合物。与 Ti 化合物的反应可以通过 ([0066]) 所述的方式进行:使加合物颗粒(脱醇的或者原样的)悬浮在冷  $TiCl_4$ (通常 0°C)中;将混合物加热至 80-130°C 并且保持在该温度 0.5-2 小时。采用  $TiCl_4$  的处理可以进行一次或多次。在用  $TiCl_4$  处理期间可以加入电子给体化合物。它们可以在采用  $TiCl_4$  的相同处理中一起加入或者在两个或更多个处理中单独加入。

[0072] 根据上述方法得到的固体催化剂组分表现出通常为 20-500  $m^2/g$  并且优选为 50-400  $m^2/g$  的表面积(通过 B. E. T. 方法)和高于 0.2  $cm^3/g$ ,优选为 0.2-0.6  $cm^3/g$  的总孔隙率(通过 B. E. T. 方法)。

[0073] 在上述制备方法中,芳族羧酸的酯可以原样加入,或者作为可选择的方式,其可以通过使用能够借助于例如已知的化学反应如酯化、酯交换等转变成希望的电子给体化合物的合适前体原位获得。

[0074] 与使用的制备方法无关,所述两种或更多种电子给体化合物的最终量为使得相对于  $MgCl_2$  的摩尔比为 0.01-1, 优选 0.05-0.5, 而 1,3-二醚与芳族羧酸酯之间的摩尔比包含在 50-0.02, 优选 30-0.1 并且更优选 20-0.2 的范围内。

[0075] 如上所述,可以通过使所述固体催化剂组分与具有 2-10 个碳原子的烯烃一起预聚获得经预聚的催化剂组分。所述烯烃优选选自乙烯、丙烯、丁烯-1、己烯、4-甲基-1-戊烯和辛烯-1。特别优选使用乙烯。

[0076] 所述预聚通常在 Al-烷基化合物存在下进行。所述烷基-Al 化合物 (B) 优选在三烷基铝化合物例如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝中选择。还可以使用三烷基铝与烷基铝卤化物、烷基铝氢化物或烷基铝倍半氯化物例如  $AlEt_2Cl$  和  $Al_2Et_3Cl_3$  的混合物。

[0077] 已经发现使用低数量的烷基-Al 化合物进行所述预聚特别有利。特别地,所述量可以为例如使得具有 0.001-50, 优选 0.01-10 并且更优选 0.05-2.5 的 Al/Ti 摩尔比。还可以使用选自硅化合物、醚、酯、胺、杂环化合物、酮和前面描述的通式 (I) 的 1,3-二醚的外给体。然而,已经发现为了较长时间保持催化剂活性,有利的是不使用外给体进行所述预聚。

[0078] 所述预聚可以在液相(淤浆或溶液)中或气相中在通常低于  $50^\circ C$ , 优选  $-20$  至  $30^\circ C$  并且更优选  $-10$  至  $20^\circ C$  的温度进行。此外,优选在液体稀释剂(特别地选自液体烃)中进行。在它们当中,优选戊烷、己烷和庚烷。

[0079] 根据已经描述的内容,显然术语预聚是指进行实施以相对于固体催化剂组分的初始重量获得相对低的聚合物产率的聚合。特别地,当烯烃聚合物的量等于或低于 50 克/克固体催化剂组分时,根据本发明可以使用术语预聚和预聚物。由于平均固体催化剂尺寸通常随着预聚增加,因此必须避免使用使得平均尺寸超过  $30 \mu m$  的预聚程度。预聚程度可以容易地通过监控正被聚合的单体量来控制。本领域技术人员容易理解关于  $30 \mu m$  的最终尺寸界限,与起始固体催化剂组分的较小平均粒度相一致,可以制得相对较高量的预聚物。相反,对于具有较大平均尺寸的起始固体催化剂组分,可以制得相对较低量的预聚物。因此根据本发明,优选使固体催化剂组分与烯烃预聚至使得每克所述固体催化剂组分烯烃预聚物的量为 0.1-10 克并且更优选 0.5-5 克聚合物的程度。

[0080] 因此,经预聚的催化剂的最终平均粒度优选为  $15-30 \mu m$ , 优选  $20-30 \mu m$ 。这种优选的预聚程度和最终平均尺寸值优选与前面描述的起始固体催化剂组分的平均粒度的优选值相关联。

[0081] 通过根据已知方法使它们与有机铝化合物反应,根据本发明的经预聚的固体催化剂组分被用于烯烃聚合。

[0082] 特别地,本发明的一个目的是用于烯烃  $CH_2 = CHR$  聚合的催化剂,其中 R 是氢或具有 1-12 个碳原子的烃基,该催化剂包含以下组分之间的反应产物:

[0083] (i) 如上所述的经预聚的固体催化剂组分,和

[0084] (ii) 烷基铝化合物。

[0085] 所述烷基-Al 化合物 (ii) 优选在三烷基铝化合物例如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝中选择。还可以使用烷基铝卤化物、烷基铝氢化物或烷基铝倍半氯化物例如  $AlEt_2Cl$  和  $Al_2Et_3Cl_3$ , 可以与上述三烷基铝混合。

[0086] 当用于丙烯聚合中时,为了获得高的全同立构规整度和二甲苯不溶性值,可以将

上述催化剂体系与外给体 (iii) 组合使用。

[0087] 合适的外电子给体化合物包括硅化合物、醚、酯、胺、杂环化合物并且特别是 2,2,6,6-四甲基哌啶、酮和前面描述的通式 (I) 的 1,3-二醚。

[0088] 优选的外给体化合物类型是式  $R_a^5 R_b^6 Si(OR^7)_c$  的硅化合物, 其中 a 和 b 为 0-2 的整数, c 为 1-3 的整数并且 (a+b+c) 总和为 4;  $R^5$ 、 $R^6$  和  $R^7$  是任选含有杂原子的具有 1-18 个碳原子的烷基、环烷基或芳基。特别优选的是其中 a 为 1、b 为 1、c 为 2,  $R^5$  和  $R^6$  的至少一个选自任选含有杂原子的具有 3-10 个碳原子的支链烷基、环烷基或芳基, 并且  $R^7$  是  $C_1$ - $C_{10}$  烷基, 特别是甲基的硅化合物。这类优选的硅化合物的例子是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) 叔丁基二甲氧基硅烷、(2-乙基哌啶基)(2,3-二甲基-2-丁基)二甲氧基硅烷、(3,3,3-三氟正丙基)(2-乙基哌啶基)二甲氧基硅烷、甲基(3,3,3-三氟正丙基)二甲氧基硅烷。此外, 还优选的是其中 a 为 0, c 为 3,  $R^6$  是任选含有杂原子的支链烷基或环烷基, 并且  $R^7$  是甲基的硅化合物。这类优选的硅化合物的例子是环己基三甲氧基硅烷、叔丁基三甲氧基硅烷和 (2,3-二甲基-2-丁基)三甲氧基硅烷 (hexyltrimethoxysilane)。

[0089] 电子给体化合物 (iii) 以使得产生 0.1-500, 优选 1-300 并且更优选 3-100 的有机铝化合物和所述电子给体化合物 (iii) 之间的摩尔比的量使用。

[0090] 因此, 在包含以下组分之间的反应产物的催化剂存在下进行的用于烯烃  $CH_2 = CHR$ , 其中 R 是氢或具有 1-12 个碳原子的烷基的 (共) 聚合的方法构成本发明的另一个目的:

[0091] (i) 上述经预聚的固体催化剂组分;

[0092] (ii) 烷基铝化合物, 和

[0093] (iii) 任选的电子给体化合物 (外给体)。

[0094] 所述聚合方法可以根据已知技术进行, 例如使用惰性烃溶剂作为稀释剂的淤浆聚合, 或者使用液体单体 (例如丙烯) 作为反应介质的本体聚合。然而, 如上所述, 已经发现将这种催化剂体系用于气相聚合方法中特别有利, 其中它们使得能够获得高产率连同由高堆积密度值表示的有价值的形态性能。

[0095] 所述方法可以在一个或多个流化床或机械搅拌床反应器中操作而实施。典型地, 在流化床反应器中, 通过流化气体流 (其速度不高于运送速度) 而获得流化。因此, 可以在反应器的或多或少受限的区域中发现流化颗粒床。

[0096] 如前所述, 本发明的经预聚的催化剂可用于没有预聚段的流化床反应器中。其使得能够获得具有约  $0.35$ - $0.42 \text{g/cm}^3$  的堆积密度的聚合物、特别是丙烯聚合物以及高于  $20 \text{Kg/g}$  催化剂的活性。

[0097] 聚合通常在  $40$ - $120^\circ\text{C}$ , 优选  $40$ - $100^\circ\text{C}$  并且更优选  $50$ - $90^\circ\text{C}$  的温度进行。聚合在气相中进行, 操作压力通常为  $0.5$ - $5 \text{MPa}$ , 优选  $1$ - $4 \text{MPa}$ 。在本体聚合中, 操作压力通常为  $1$ - $8 \text{MPa}$ , 优选  $1.5$ - $5 \text{MPa}$ 。

[0098] 给出以下实施例以更好地解释本发明, 但不限制本发明。

[0099] 表征

[0100] X. I. 的测定

[0101] 在搅拌下在  $135^\circ\text{C}$  将  $2.5 \text{g}$  聚合物溶于  $250 \text{ml}$  邻-二甲苯 30 分钟, 然后将溶液冷却

至 25℃并且在 30 分钟后将不溶聚合物滤出。将所得溶液在氮气流中蒸发,将残余物干燥并且称重以确定可溶聚合物的百分比,然后通过差值确定 X. I. %。

[0102] 加合物和催化剂的平均粒度

[0103] 通过基于单色激光的光学衍射原理的方法采用“Malvern MasterSizer 2000”设备测量。平均尺寸作为 P50 给出。

[0104] 聚合物的平均粒度

[0105] 根据 ASTM E-11-87,通过使用可从 Combustion EngineeringEndecott 获得的装配有一组 6 个编号分别为 5、7、10、18、35 和 200 的筛的 Tyler Testing Sieve Shaker RX-29Model B 测量。

[0106] 2.6

## 实施例

[0107] 实施例 1

[0108] 固体前体颗粒的制备

[0109] 根据描述于 W005/039745 的实施例 2 中的过程制备固体加合物颗粒,不同在于转盘的圆周速度设置为 52.0m/s。它们的平均粒度为 16.7 μm 并且醇含量约为 57wt%。

[0110] 固体催化剂组分的制备

[0111] 向用氮气吹扫的 60L 不锈钢反应器中引入 38L TiCl<sub>4</sub> 并且在 0℃冷却。在搅拌的同时,引入 172g 邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)、111g 9,9-双(甲氧基甲基)芴 (b-MMF) 和 2280g 如上所述制备的微球形前体。这样, Mg/DIBP 和 Mg/b-MMF 摩尔比分别为 15 和 23。将温度升至 100℃并且保持 60 分钟。然后将温度降至 75℃,中断搅拌并且使固体产物沉降。在 60 分钟后将上清液虹吸抽出。然后将 38L 新鲜 TiCl<sub>4</sub> 加在固体产物上。使混合物在 110℃反应 30 分钟,然后将反应器冷却至 75℃并且中断搅拌器;使固体产物沉降 30 分钟并且将上清液虹吸抽出。再次将 38L 新鲜 TiCl<sub>4</sub> 加在固体产物上。使混合物在 110℃反应 30 分钟,然后将反应器冷却至 75℃并且中断搅拌器;使固体产物沉降 30 分钟并且将上清液虹吸抽出。将固体用 6×38L 无水己烷在 60℃洗涤 6 次并且在室温洗涤一次。最后,将固体排出、在真空下干燥、分析并且测试。其使得具有 15.6 μm 的平均粒度和 1.6 的 SPAN。最终组成为 Mg 13.3wt%, Ti 3.1wt%, DIBP 8.1wt% 和 bMMF 3.8wt%。

[0112] 经预聚的催化剂的制备

[0113] 在 20℃的温度向 60 升不锈钢反应器中引入 35 升己烷和在搅拌的同时引入 1680g 如上所述制备的球形催化剂。将内部温度保持恒定,在室温将 84g 在己烷中的三正辛基铝 (TNOA) (缓慢) 引入反应器。然后在相同温度以 220g/h 的恒定流量将乙烯小心引入反应器。当认为达到 1g 聚合物/g 催化剂的理论转化率时中断聚合。在 T = 20℃在 3 次己烷洗涤 (50g/l) 后,将所得的经预聚的催化剂干燥并且进行分析。其含有 1.3g 聚乙烯/g 催化剂并且具有 27.7 μm 的平均粒度。

[0114] 气相丙烯聚合

[0115] 用于丙烯均聚物制备的聚合过程

[0116] 通过以连续并且恒定的流量将在丙烷流中的催化剂组分、三乙基铝 (TEAL)、作为外给体的二环戊基二甲氧基硅烷 (DCPMS)、氢气 (用作分子量调节剂) 和气态丙烯以表 1

中报导的量分开送入气相聚合反应器而制备了聚丙烯。聚合温度为 75℃ 并且总压力为 24barg。

[0117] 将排出反应器的聚合物颗粒进行蒸汽 (steam) 处理以除去反应性单体和挥发性物质, 然后干燥。

[0118] 比较例 1

[0119] 固体前体颗粒的制备

[0120] 如实施例 1 中所述进行制备, 不同在于采用较低的搅拌速度。结果, 平均粒度为 26.1 μm, 而醇含量约为 57wt%。

[0121] 固体催化剂组分的制备

[0122] 如实施例 1 中所述进行制备。导致因此获得的固体催化剂具有 26.6 μm 的平均粒度。最终组成为 Mg 16.5%、Ti 3.4%、DIBP 10.6% 和 bMMF 4.3%。

[0123] 经预聚的催化剂的制备

[0124] 如实施例 1 中所述进行制备。所得的经预聚的催化剂含有 1.15g 聚乙烯 /g 催化剂并且具有 32.1 μm 的平均粒度。

[0125] 表 1

[0126]

实施例号		1	比较例 1
TEAL/DCPMS	重量比	10	9
TEAL/ 催化剂 (净)	重量比	10	10.5
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	Mol.	0.029	0.030
产率 (mileage)	Kg/g	22.7	19.4
二甲苯不溶物	Wt% /	97	97.2
堆积密度	g/cm <sup>3</sup>	0.389	0.304
MFR	g/10'	34.5	34.7