



(10) 授权公告号 CN 114269794 B

(45) 授权公告日 2023.03.28

(21) 申请号 202080057969.6

(22) 申请日 2020.08.27

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114269794 A

(43) 申请公布日 2022.04.01

(30) 优先权数据  
19197698.4 2019.09.17 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2022.02.16

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2020/073984 2020.08.27

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02021/052733 EN 2021.03.25

(73) 专利权人 巴塞尔聚烯烃意大利有限公司  
地址 意大利米兰

(72) 发明人 F·皮艾默恩忒斯 A·米格诺吉纳  
D·利果里 G·莫里尼  
T·道奥沃康 G·维塔勒

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

专利代理师 杨思捷

(51) Int.Cl.  
C08F 10/00 (2006.01)  
C08F 110/06 (2006.01)  
C08F 210/16 (2006.01)  
C08F 210/06 (2006.01)  
C08F 4/649 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 103476806 A, 2013.12.25  
CN 103476806 A, 2013.12.25  
CN 1268957 A, 2000.10.04  
CN 103476806 A, 2013.12.25  
CN 101910208 A, 2010.12.08  
CN 104995221 A, 2015.10.21  
US 2012302709 A1, 2012.11.29  
US 2015266981 A1, 2015.09.24  
CN 106170500 A, 2016.11.30  
CN 107949587 A, 2018.04.20

审查员 皋锋

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

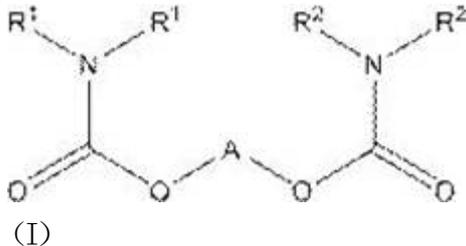
用于烯烃聚合的催化剂组分

(57) 摘要

一种用于烯烃聚合的固体催化剂组分,其包含卤化镁,具有至少一个Ti-卤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(DE),另一种选自二氨基甲酸酯(DC),所述催化剂组分的特征在于以下事实:所述电子给体化合物以摩尔比DE:DC范围从4.5:1到20:1存在。

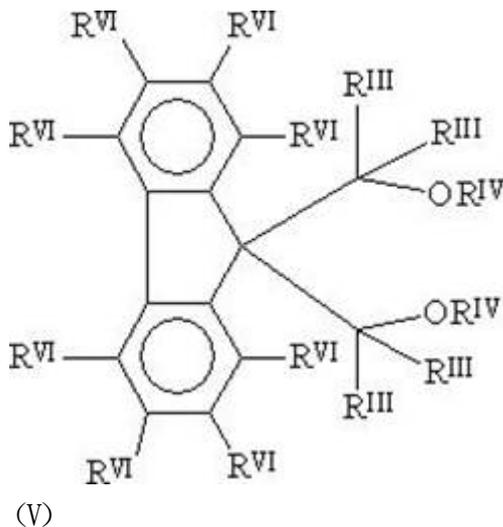
1. 一种用于烯烃聚合的固体催化剂组分,其包含卤化镁,具有至少一个Ti-卤键的钛化合物和负载在活性形式的卤化镁上的至少两种内部电子给体化合物,其中一种选自1,3-二醚(DE),另一种选自二氨基甲酸酯(DC),所述催化剂组分的特征在于以下事实:所述内部电子给体化合物以摩尔比DE:DC范围从4.5:1到20:1存在并且给体DE+DC的总量与Ti原子的摩尔比(DE+DC):Ti比率的范围为0.3:1至1:1,

其中所述二氨基甲酸酯具有下式(I):



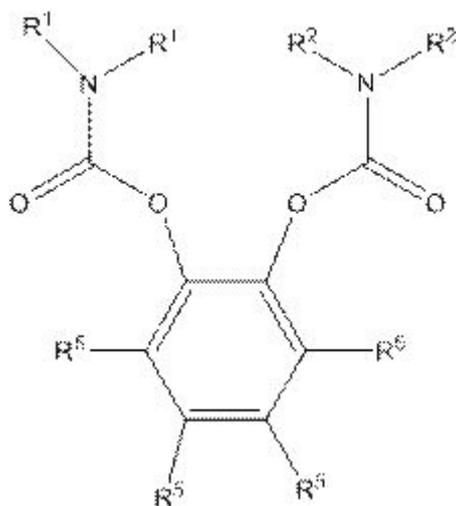
其中 $R^1$ 和 $R^2$ 独立地选自氢和 $C_1-C_{15}$ 烷基,任选包含选自卤素、P、S、N、O和Si的杂原子,它们可以稠合在一起形成一个或多个环并且A是二价桥接基团,两个桥键之间的链长为1-10个原子;

所述1,3-二醚具有下式(V)



其中所述 $R^{VI}$ 基团相同或不同的是氢;卤素;直链或支链 $C_1-C_{20}$ 烷基; $C_3-C_{20}$ 环烷基、 $C_6-C_{20}$ 芳基、 $C_7-C_{20}$ 烷芳基和 $C_7-C_{20}$ 芳烷基,任选含有一个或多个选自由N、O、S、P、Si和卤素组成的组的杂原子,作为碳或氢原子或两者的替代物; $R^{III}$ 基团相同或不同的是氢或 $C_1-C_{18}$ 烷基; $R^{IV}$ 基团彼此相同或不同具有与 $R^{III}$ 相同的含义,除了 $R^{IV}$ 基团不能是氢。

2. 根据权利要求1所述的固体催化剂组分,其中卤素是Cl或F。
3. 根据权利要求1所述的固体催化剂组分,其中所述DE:DC摩尔比为5:1至15:1。
4. 根据权利要求1所述的固体催化剂组分,其中所述DE:DC摩尔比为7:1至10:1。
5. 根据权利要求1所述的固体催化剂组分,其具有至少 $0.150\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔隙率,其中所述孔隙率是根据基于具有半径等于或小于 $1\mu\text{m}$ 的孔的所述固体催化剂组分的汞方法测量的。
6. 根据权利要求1所述的固体催化剂组分,其中所述二氨基甲酸酯具有下式(II)



(II);

其中 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 具有与前述相同的含义,并且 $\text{R}^5$ 独立地选自氢、卤素或任选被选自卤素、P、S、N、O和Si的杂原子取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ 烃基,条件是 $\text{R}^5$ 中至少有一个与氢不同。

7. 一种用于烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 聚合的催化剂,其中R是氢或具有1-12个碳原子的烃基,所述催化剂包含通过使以下反应而获得的产物:

- (i) 根据前述权利要求中任一项所述的固体催化剂组分,以及
- (ii) 烷基铝化合物。

8. 根据权利要求7所述的催化剂,进一步包含外部电子给体化合物。

9. 根据权利要求8所述的催化剂,其中所述外部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至2的整数,c为1至4的整数,且总和(a + b + c)为4; $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 和 $\text{R}^7$ 是具有1-18个碳原子的烷基、环烷基或芳基,任选地含有杂原子。

10. 一种用于烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的(共)聚合的工艺,其中R是氢或具有1-12个碳原子的烃基,所述工艺在催化剂的存在下进行,所述催化剂包含以下之间的反应产物:

- (i) 前述权利要求所述的固体催化剂组分;
  - (ii) 烷基铝化合物和,
- 任选地电子给体化合物(外部给体)。

## 用于烯烃聚合的催化剂组分

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于烯烃、特别是丙烯聚合的齐格勒-纳塔非均相催化剂组分,其包含二卤化镁,具有至少一个Ti-卤键的Ti化合物和选自特定类别的至少两种电子给体化合物。催化剂组分特别适于制备多相丙烯共聚物。

### 背景技术

[0002] 目前使用的大多数齐格勒-纳塔聚丙烯催化剂基于作为内给体的邻苯二甲酸二酯,其与烷基铝助催化剂和作为选择性控制剂(外给体)的烷基烷氧基硅烷组合使用,确保高水平的活性和立体专一性。这些催化剂的特定类型(具有相对高孔隙率的那些)也用于制备抗冲击丙烯。抗冲击丙烯聚合物组合物包含在25°C下不溶于二甲苯的相对高结晶度丙烯聚合物级分,和在25°C下可溶于二甲苯的相对低结晶度共聚物级分。包含两种不同结晶度的不同聚合物的丙烯聚合物组合物也称为多相共聚物。相对高结晶度级分可以包括丙烯均聚物,或具有相对低量的烯烃共聚单体的无规丙烯共聚物,其特征在于高全同立构规整度。相对低结晶度级分可以包括丙烯共聚物,特别是乙烯含量为15至75wt%的丙烯-乙烯共聚物。组合物可以通过几种方法制备,包括两种组分的机械共混。然而,优选的方法是通过在一个或两个反应器中进行的一系列聚合步骤在反应器中制备。在第一步骤中,丙烯共聚或与少量其它烯烃共聚以产生高结晶度级分,而在第二步骤中,在不同的聚合条件下,特别是在包含较高量的烯烃共聚单体的反应混合物中进行,产生二甲苯可溶级分。

[0003] 该方法被大量使用,并且其优选在两个不同的反应器中进行操作,所述反应器可以具有相同或不同的聚合技术。特别地,第一阶段可以在液相反应器或气相反应器中进行,而第二阶段通常在气相中进行,以避免低结晶度级分在反应浴中溶解。

[0004] 在这种类型的工艺中,催化剂起关键作用。催化剂体系应该能够在第一步中生产非常全同立构的丙烯(共)聚合物,而在第二步中应该能够生产其中烯烃共聚单元沿着聚合物链和在聚合物链之间充分分布的共聚物,以便具有赋予组合物抗冲击性的低结晶度的共聚物。原则上,低结晶度共聚物的质量越好,获得给定值抗冲击性所需的这种共聚物的量越低。这意味着对于组合物中相同量的低结晶度共聚物,质量越好,抗冲击性越高。

[0005] 基于邻苯二甲酸酯的催化剂产生在抗冲击性方面不完全令人满意的抗冲击丙烯聚合物组合物。此外,可能与使用邻苯二甲酸酯相关的毒性问题需要评价它们的替代物。

[0006] 欧洲专利申请EP361494A2和EP728769A1描述了用于烯烃聚合的非常活泼的固体催化剂组分,其包含特征在于特定结构的1,3-二醚作为内部电子给体化合物。尽管上述催化剂能够提供具有高立构规整度的丙烯聚合物,但似乎它们不能有效地生产具有改进的冲击强度的抗冲击组合物。

[0007] 因此,令人感兴趣的是找到能够同时生产高度有规立构丙烯聚合物和高质量丙烯共聚物以产生具有高冲击强度的丙烯聚合物组合物的催化剂。

[0008] 申请人已经令人惊讶地发现,特定类型和量的内部电子给体的适当混合物能够得到生产具有高冲击强度的丙烯聚合物组合物的催化剂组分。

## 发明内容

[0009] 因此,本专利申请的一个目的是用于烯烃聚合的固体催化剂组分,其包含卤化镁,具有至少一个Ti-卤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(DE),另一种选自二氨基甲酸酯(DC),其中所述催化剂组分包含摩尔比DE:DC范围从4.5:1到20:1的电子给体化合物。

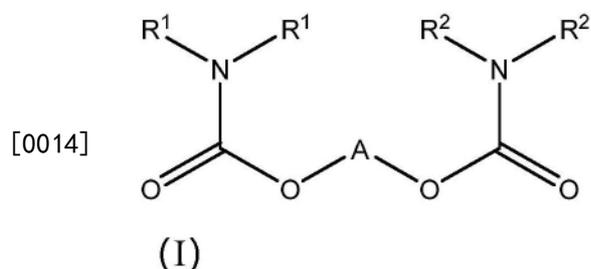
## 具体实施方式

[0010] 优选地,所述DE:DC摩尔比为5:1-15:1,更优选7:1-10:1。

[0011] 优选地,给体DE+DC的总量与Ti原子之间的摩尔比(DE+DC):Ti比率范围为0.3:1-1:1,更优选0.4:1-1:1。

[0012] 优选地,固体催化剂组分具有至少 $0.150\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔隙率,其中孔隙率是根据基于具有半径等于或小于 $1\mu\text{m}$ 的孔的所述固体催化剂组分的汞方法测量的。更优选地,孔隙率范围为 $0.20$ 至 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0013] 优选的二氨基甲酸酯是属于式(I)的那些:



[0015] 其中 $R^1$ 和 $R^2$ 独立地选自氢和 $C_1-C_{15}$ 烷基,任选包含选自卤素、P、S、N、O和Si的杂原子,它们可以稠合在一起形成一个或多个环并且A是二价桥接基团。

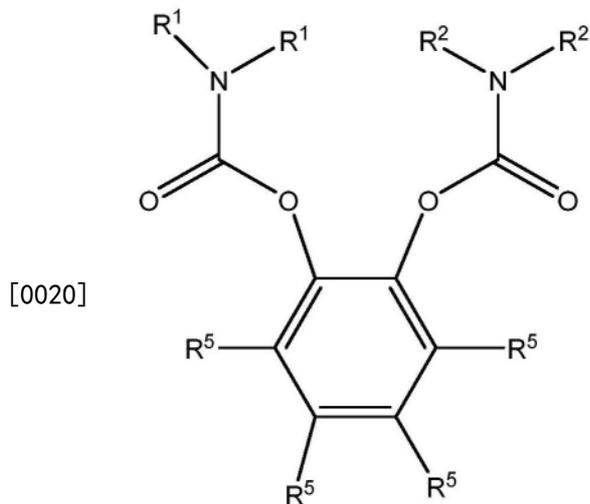
[0016] 优选地,A是二价桥接基团,两个桥键之间的链长为1-10个原子。在环状结构充当桥接基团的情况下,术语“链长”是指桥接式(I)的氧原子的原子的最短序列。在优选的一般实施方案中,桥接基团具有式 $-(ZR^3)_m-$ ,其中Z独立地选自C、Si、Ge、O、N、S或P, $R^3$ 基团彼此相同或不同是氢或 $C_1-C_{20}$ 烷基,任选地包含选自卤素、P、S、N、O和Si的杂原子,它们可以稠合在一起形成一个或多个环,m是满足Z的化合价的数,n为1到10的整数。优选地,在具有式 $-(ZR^3)_m-$ 的桥接基团中,原子O、S和N不直接连接到式(I)的氧,即它们不是桥接基团的末端原子。优选地,Z选自C和Si。在更优选的实施方案中,Z是碳。

[0017] 在具体的实施方案中,所述二价桥连基选自由以下组成的组:脂族、脂环族和芳族二价基团,其任选被 $C_1-C_{15}$ 烷基和/或被选自卤素、P、S、N、O和Si的杂原子取代,并具有1-6个原子、尤其是1-4个原子的桥接链长。

[0018] 在特别优选的实施方案中,桥接基团是具有2-3个碳原子的桥接链长的脂族或脂环族桥接基团。在此类中,特别优选的桥接基团是式 $-(CR^4)_s-$ 的那些,其中 $R^4$ 独立地是氢或 $C_1-C_{20}$ 烷基,任选地被选自卤素、P、S、N、O和Si的杂原子取代,可以融合在一起形成一个或多个环,p是满足碳的可用化合价的数,s是1至6优选1至4的数。桥接基团的示例是亚甲基、4-乙烷-1,2-二基、丁烷-2,3-二基、戊烷-2,4-二基、2,2-二异丁基丙烷-1,3-二基、环己烷-1,2-二基、环戊烷-1,2-二基。

[0019] 另一类优选的桥接基团是基于环状芳族基团的桥接基团,其通过碳环原子可以连

接式(I)的两个氧。其中,特别优选的是苯基,其任选被卤素或 $C_1-C_{20}$ 烷基取代,桥接1,2或1,3或1,4位的氧原子,和萘基,其任选被取代,桥接1,2或2,3或1,8位的氧原子。在它们之中,特别优选的是下式(II)的结构:



[0021] 其中 $R^1$ 和 $R^2$ 具有与前述相同的含义,并且 $R^5$ 独立地选自氢、卤素或任选被选自卤素、P、S、N、O和Si的杂原子取代的 $C_1-C_{15}$ 烷基,条件是 $R^5$ 中至少有一个与氢不同。

[0022] 式(II)的优选结构是其中3,5和/或6位的 $R^5$ 基团是 $C_1-C_5$ 烷基的那些。特别优选在3位被伯烷基、特别是甲基取代,在5位被叔烷基、特别是叔丁基取代。

[0023] 具体示例为1,2-亚苯基、3-甲基-1,2-亚苯基、4-氯-1,2-亚苯基、4-(叔丁基)-1,2-亚苯基、3,6-二甲基-1,2-亚苯基、3,5-二甲基-1,2-亚苯基、5-(叔丁基)-3-甲基-1,2-亚苯基、3,5-二异丙基-1,2-亚苯基、萘-1,8-二基、萘-1,2-二基、萘-2,3-二基基团。

[0024] 优选地,在式(I)和(II)中, $R^1-R^2$ 基团独立地选自氢、 $C_1-C_{15}$ 烷基、 $C_6-C_{14}$ 芳基、 $C_3-C_{15}$ 环烷基和 $C_7-C_{15}$ 芳烷基或烷芳基。更优选地, $R^1$ 和 $R^2$ 选自氢或 $C_1-C_{10}$ 烷基,甚至更优选氢或 $C_1-C_5$ 烷基,特别是乙基。在一个优选的实施方案中,优选氢和乙基。在一个特别优选的实施方案中, $R^1$ 和 $R^2$ 都是乙基。

[0025] 优选地,固体催化剂组分中的电子给体化合物的最终量范围按重量计为1至25%、优选按重量计3至20%。

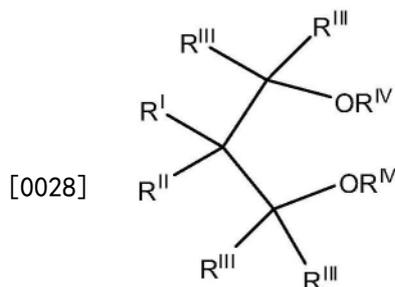
[0026] 式(I)和(II)的结构非限制性示例如下:1,2-二苯基乙烷-1,2-二基二氨基甲酸二酯、1-苯基丁烷-1,2-二基二氨基甲酸二酯、1-苯基乙烷-1,2-二基二氨基甲酸二酯、1-苯基丙烷-1,2-二氨基甲酸二酯、2,5-二甲基己烷-3,4-二基二氨基甲酸二酯、2-甲基己烷-3,4-二基二氨基甲酸二酯、3-甲基-1-苯基丁烷-1,2-二基二氨基甲酸二酯、3-甲基丁烷-1,2-二基二氨基甲酸二酯、4-甲基戊烷-2,3-二基二氨基甲酸酯、丁烷-1,2-二基二氨基甲酸酯、丁烷-2,3-二基二氨基甲酸酯、乙烷-1,2-二基二氨基甲酸酯、己烷-3,4-二基二氨基甲酸酯、戊烷-2,3-二基二氨基甲酸酯、丙烷-1,2-二基二氨基甲酸酯、2,5-二甲基己烷-3,4-二基双(二甲基氨基甲酸酯)、2-甲基己烷-3,4-二基双(二甲基氨基甲酸酯)、3-甲基丁烷-1,2-二基双(二甲基氨基甲酸酯)、4-甲基戊烷-2,3-二基双(二甲基氨基甲酸酯)、丁烷-1,2-二基双(二甲基氨基甲酸酯)、丁烷-2,3-二基双(二甲基氨基甲酸酯)、乙烷-1,2-二基双(二

甲基氨基甲酸酯)、己烷-3,4-二基二(二甲基氨基甲酸酯)、戊烷-2,3-二基双(二甲基氨基甲酸酯)、丙烷-1,2-二基双(二甲基氨基甲酸酯)、2,5-二甲基己烷-3,4-二基双(二乙基氨基甲酸酯)、2-甲基己烷-3,4-二基双(二乙基氨基甲酸酯)、3-甲基丁烷-1,2-二基双(二乙基氨基甲酸酯)、4-甲基戊烷-2,3-二基双(二乙基氨基甲酸酯)、丁烷-1,2-二基双(二乙基氨基甲酸酯)、丁烷-2,3-二基双(二乙基氨基甲酸酯)、乙烷-1,2-二基双(二乙基氨基甲酸酯)、己烷-3,4-二基双(二乙基氨基甲酸酯)、戊烷-2,3-二基双(二乙基氨基甲酸酯)、丙烷-1,2-二基双(二乙基氨基甲酸酯)、2,5-二甲基己烷-3,4-二基双(二异丙基氨基甲酸酯)、2-甲基己烷-3,4-二基双(二异丙基氨基甲酸酯)、3-甲基丁烷-1,2-二基双(二异丙基氨基甲酸酯)、4-甲基戊烷-2,3-二基双(二异丙基氨基甲酸酯)、丁烷-1,2-二基双(二异丙基氨基甲酸酯)、丁烷-2,3-二基双(二异丙基氨基甲酸酯)、乙烷-1,2-二基双(二异丙基氨基甲酸酯)、己烷-3,4-二基双(二异丙基氨基甲酸酯)、戊烷-2,3-二基双(二异丙基氨基甲酸酯)、丙烷-1,2-二基双(二异丙基氨基甲酸酯)、2,5-二甲基己烷-3,4-二基双(吡咯烷-1-羧酸盐)、2-甲基己烷-3,4-二基双(吡咯烷-1-羧酸盐)、3-甲基丁烷-1,2-二基双(吡咯烷-1-羧酸盐)、4-甲基戊烷-2,3-二基双(吡咯烷-1-羧酸盐)、丁烷-1,2-二基双(吡咯烷-1-羧酸盐)、丁烷-2,3-二基双(吡咯烷-1-羧酸盐)、乙烷-1,2-二基双(吡咯烷-1-羧酸盐)、己烷-3,4-二基双(吡咯烷-1-羧酸盐)、戊烷-2,3-二基双(吡咯烷-1-羧酸盐)、丙烷-1,2-二基双(吡咯烷-1-羧酸盐)、2,5-二甲基己烷-3,4-二基双(二苯基氨基甲酸酯)、2-甲基己烷-3,4-二基双(二苯基氨基甲酸酯)、3-甲基丁烷-1,2-二基双(二苯基氨基甲酸酯)、4-甲基戊烷-2,3-二基双(二苯基氨基甲酸酯)、丁烷-1,2-二基双(二苯基氨基甲酸酯)、丁烷-2,3-二基双(二苯基氨基甲酸酯)、乙烷-1,2-二基双(二苯基氨基甲酸酯)、己烷-3,4-二基双(二苯基氨基甲酸酯)、戊烷-2,3-二基双(二苯基氨基甲酸酯)、丙烷-1,2-二基双(二苯基氨基甲酸酯)、环己烷-1,2-二基双(吡咯烷-1-羧酸酯)、环己烷-1,2-二基双(二乙基氨基甲酸酯)、环己烷-1,2-二基双(二异丙基氨基甲酸酯)、环己烷-1,2-二基双(二甲基氨基甲酸酯)、环己烷-1,2-二基双(二苯基氨基甲酸酯)、环己烷-1,2-二基二氨基甲酸酯、2,3-二甲基丁烷-2,3-二基双(吡咯烷-1-羧酸酯)、2,3-二甲基丁烷-2,3-二基双(二乙基氨基甲酸酯)、2,3-二甲基丁烷-2,3-二基双(二异丙基氨基甲酸酯)、2,3-二甲基丁烷-2,3-二基双(二甲基氨基甲酸酯)、2,3-二甲基丁烷-2,3-二基双(二苯基氨基甲酸酯)、2,3-二甲基丁烷-2,3-二基二氨基甲酸酯、戊烷-2,4-二基双(吡咯烷-1-羧酸)、戊烷-2,4-二基双(二乙基氨基甲酸酯)、戊烷-2,4-二基双(二异丙基氨基甲酸酯)、戊烷-2,4-二基双(二甲基氨基甲酸酯)、戊烷-2,4-二基双(二苯基氨基甲酸酯)、戊烷-2,4-二基二氨基甲酸酯、丙烷-1,3-二基双(吡咯烷-1-羧酸酯)、戊烷-2,4-二基双(二甲基氨基甲酸酯)、戊烷-2,4-二基二氨基甲酸酯、丙烷-1,3-二基双(二乙基氨基甲酸酯)、丙烷-1,3-二基双(二异丙基氨基甲酸酯)、丙烷-1,3-二基双(二苯基氨基甲酸酯)、2,2-二甲基丙烷-1,3-二基双(吡咯烷-1-羧酸酯)、2,2-二甲基丙烷-1,3-二基双(二乙基氨基甲酸酯)、2,2-二甲基丙烷-1,3-二基双(二异丙基氨基甲酸酯)、2,2-二甲基丙烷-1,3-二基双(二甲基氨基甲酸酯)、2,2-二甲基丙烷-1,3-二基双(二苯基氨基甲酸酯)、2,2-二甲基丙烷-1,3-二基二氨基甲酸酯、2,2-二异丙基丙烷-1,3-二基双(吡咯烷-1-羧酸酯)、2,2-二异丙基丙烷-1,3-二基双(二乙基氨基甲酸酯)、2,2-二异丙基丙烷-1,3-二基双(二异丙基氨基甲酸酯)、2,2-二异丙基丙烷-1,3-二基双(二甲基氨基甲酸酯)、2,2-二异丙基丙烷-1,3-二基双(二苯基氨基甲酸酯)、2,2-二异丙基丙烷-1,3-二基二氨基

甲酸酯、2,2-二异丁基丙烷-1,3-二基双(吡咯烷-1-羧酸酯)、2,2-二异丁基丙烷-1,3-二基双(二乙基氨基甲酸酯)、2,2-二异丁基丙烷-1,3-二基双(二异丙基氨基甲酸酯)、2,2-二异丁基丙烷-1,3-二基双(二甲基氨基甲酸酯)、2,2-二异丁基丙烷-1,3-二基双(二苯基氨基甲酸酯)、2,2-二异丁基丙烷-1,3-二基二氨基甲酸酯、(9H-芴-9,9-二基)双(亚甲基)双(吡咯烷-1-羧酸酯)、(9H-芴-9,9-二基)双(亚甲基)双(二乙基氨基甲酸酯)、(9H-芴-9,9-二基)双(亚甲基)双(二异丙基氨基甲酸酯)、(9H-芴-9,9-二基)双(亚甲基)双(二苯基氨基甲酸酯)、戊烷-2,4-二基双(二甲基氨基甲酸酯)、戊烷-2,4-二基二氨基甲酸酯、(二乙基硅烷二基)双(亚甲基)双(二乙基氨基甲酸酯)、(二甲基硅烷二基)双(亚甲基)双(二乙基氨基甲酸酯)、(乙基(甲基)硅烷二基)双(亚甲基)双(二乙基氨基甲酸酯)、(异丁基(甲基)硅烷二基)双(亚甲基)双(二乙基氨基甲酸酯)、2-(羟甲基)苯酚双(吡咯烷-1-羧酸酯)、2-(羟甲基)苯酚双(二乙基氨基甲酸酯)、2-(羟甲基)苯酚双(二异丙基氨基甲酸酯)、2-(羟甲基)苯酚双(二甲基氨基甲酸酯)、2-(羟甲基)苯酚双(二苯基氨基甲酸酯)、2-(羟甲基)苯酚二氨基甲酸酯、2,3-二异丙基丁烷-1,4-二基双(吡咯烷-1-羧酸酯)、2,3-二异丙基丁烷-1,4-二基双(二乙基氨基甲酸酯)、2,3-二异丙基丁烷-1,4-二基双(二异丙基氨基甲酸酯)、2,3-二异丙基丁烷-1,4-二基双(二甲基氨基甲酸酯)、2,3-二异丙基丁烷-1,4-二基双(二苯基氨基甲酸酯)、2,3-二异丙基丁烷-1,4-二基二氨基甲酸二酯、[1,1'-联苯]-2,2'-二基双(吡咯烷-1-羧酸酯)、[1,1'-联苯]-2,2'-二基双(二乙基氨基甲酸酯)、[1,1'-联苯]-2,2'-二基双(二异丙基氨基甲酸酯)、[1,1'-联苯]-2,2'-二基双(二甲基氨基甲酸酯)、[1,1'-联苯]-2,2'-二基双(二苯基氨基甲酸酯)、[1,1'-联苯]-2,2'-二基二氨基甲酸酯、1,2-亚苯基双(亚甲基)双(吡咯烷-1-羧酸酯)、1,2-亚苯基双(亚甲基)双(二乙基氨基甲酸酯)、1,2-亚苯基双(亚甲基)双(二异丙基氨基甲酸酯)、1,2-亚苯基双(亚甲基)双(二甲基氨基甲酸酯)、1,2-亚苯基双(亚甲基)双(二苯基氨基甲酸酯)、1,2-亚苯基双(亚甲基)二氨基甲酸酯、1,2-亚苯基双(吡咯烷-1-羧酸酯)、1,2-亚苯基双(二乙基氨基甲酸酯)、1,2-亚苯基双(二异丙基氨基甲酸酯)、1,2-亚苯基双(二甲基氨基甲酸酯)、1,2-亚苯基双(二苯基氨基甲酸酯)、1,2-亚苯基二氨基甲酸酯、3-甲基-1,2-亚苯基双(吡咯烷-1-羧酸酯)、3-甲基-1,2-亚苯基双(二乙基氨基甲酸酯)、3-甲基-1,2-亚苯基双(二异丙基氨基甲酸酯)、3-甲基-1,2-亚苯基双(二甲基氨基甲酸酯)、3-甲基-1,2-亚苯基双(二苯基氨基甲酸酯)、3-甲基-1,2-亚苯基二氨基甲酸酯、3,5-二甲基-1,2-亚苯基双(吡咯烷-1-羧酸盐)、3,5-二甲基-1,2-亚苯基双(二乙基氨基甲酸酯)、3,5-二甲基-1,2-亚苯基双(二异丙基氨基甲酸酯)、3,5-二甲基-1,2-亚苯基双(二甲基氨基甲酸酯)、3,5-二甲基-1,2-亚苯基双(二苯基氨基甲酸酯)、3,5-二甲基-1,2-亚苯基二氨基甲酸酯、3,6-二甲基-1,2-亚苯基双(吡咯烷-1-羧酸酯)、3,6-二甲基-1,2-亚苯基双(二乙基氨基甲酸酯)、3,6-二甲基-1,2-亚苯基双(二异丙基氨基甲酸酯)、3,6-二甲基-1,2-亚苯基双(二甲基氨基甲酸酯)、3,6-二甲基-1,2-亚苯基双(二苯基氨基甲酸酯)、3,6-1,2-亚苯基二氨基甲酸酯、5-(叔丁基)-3-甲基-1,2-亚苯基双(吡咯烷-1-羧酸酯)、5-(叔丁基)-3-甲基-1,2-亚苯基双(二乙基氨基甲酸酯)、5-(叔丁基)-3-甲基-1,2-亚苯基双(二异丙基氨基甲酸酯)、5-(叔丁基)-3-甲基-1,2-亚苯基双(二甲基氨基甲酸酯)、5-(叔丁基)-3-甲基-1,2-亚苯基双(二苯基氨基甲酸酯)、5-(叔丁基)-3-甲基-1,2-亚苯基二氨基甲酸酯、3,5-二叔丁基-1,2-亚苯基双(吡咯烷-1-羧酸酯)、3,5-二叔丁基-1,2-亚苯基双(二乙基氨基甲酸酯)、3,5-二叔丁基-1,2-亚苯基双(二异丙基氨基甲酸酯)、

3,5-二叔丁基-1,2-亚苯基双(二甲基氨基甲酸酯)、3,5-二叔丁基-1,2-亚苯基双(二苯基氨基甲酸酯)、3,5-二叔丁基-1,2-亚苯基二氨基甲酸酯、4-(叔丁基)-1,2-亚苯基双(吡咯烷-1-羧酸酯)、4-(叔丁基)-1,2-亚苯基双(二乙基氨基甲酸酯)、4-(叔丁基)-1,2-亚苯基双(二异丙基氨基甲酸酯)、4-(叔丁基)-1,2-亚苯基双(二甲基氨基甲酸酯)、4-(叔丁基)-1,2-亚苯基双(二苯基氨基甲酸酯)、4-(叔丁基)-1,2-亚苯基二氨基甲酸酯、3-异丙基-6-甲基-1,2-亚苯基双(吡咯烷-1-羧酸酯)、3-异丙基-6-甲基-1,2-亚苯基双(二乙基氨基甲酸酯)、3-异丙基-6-甲基-1,2-亚苯基双(二异丙基氨基甲酸酯)、3-异丙基-6-甲基-1,2-亚苯基双(二甲基氨基甲酸酯)、3-异丙基-6-甲基-1,2-亚苯基双(二苯基氨基甲酸酯)、3-异丙基-6-甲基-1,2-亚苯基二氨基甲酸酯、4-氯-1,2-亚苯基双(吡咯烷-1-羧酸酯)、4-氯-1,2-亚苯基双(二乙基氨基甲酸酯)、4-氯-1,2-亚苯基双(二异丙基氨基甲酸酯)、4-氯-1,2-亚苯基双(二甲基氨基甲酸酯)、4-氯-1,2-亚苯基双(二苯基氨基甲酸酯)、4-氯-1,2-亚苯基二氨基甲酸酯、萘-2,3-二基双(二乙基氨基甲酸酯)、萘-2,3-二基双(二异丙基氨基甲酸酯)、萘-2,3-二基双(二甲基氨基甲酸酯)、萘-2,3-二基二氨基甲酸酯、萘-1,2-二基双(二乙基氨基甲酸酯)、萘-1,2-二基双(二异丙基氨基甲酸酯)、萘-1,2-二基双(二甲基氨基甲酸酯)、萘-1,2-二基二氨基甲酸酯、萘-1,8-二基双(二乙基氨基甲酸酯)、萘-1,8-二基双(二异丙基氨基甲酸酯)、萘-1,8-二基双(二甲基氨基甲酸酯)、萘-1,8-二基二氨基甲酸酯。

[0027] 在上述1,3-二醚(DE)中,特别优选的是式(III)的化合物



(III)

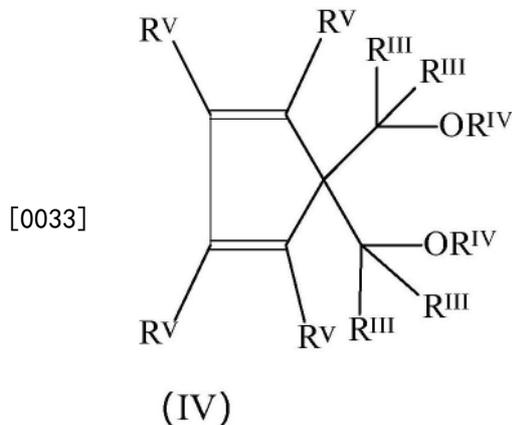
[0029] 其中 $R^I$ 和 $R^{II}$ 相同或不同并且为氢或为直链或支链 $C_1-C_{18}$ 烃基,所述烃基也可形成一或多个环状结构; $R^{III}$ 基团彼此相同或不同为氢或 $C_1-C_{18}$ 烃基; $R^{IV}$ 基团彼此相同或不同具有与 $R^{III}$ 相同的含义,只是 $R^{IV}$ 基团不能为氢; $R^I$ 至 $R^{IV}$ 基团中的每一个可含有选自卤素、N、O、S以及Si的杂原子。

[0030] 优选地, $R^{IV}$ 为1-6个碳原子烷基,更具体地是甲基,而 $R^{III}$ 基团优选为氢。此外,当 $R^I$ 为甲基、乙基、丙基或异丙基时, $R^{II}$ 可为乙基、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 $R^I$ 为氢时, $R^{II}$ 可为乙基、丁基、仲丁基、叔丁基、2-乙基己基、环己基乙基、二苯甲基、对氯苯基、1-萘基、1-十氢萘基; $R^I$ 和 $R^{II}$ 也可为相同且可为乙基、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。

[0031] 可以使用的醚的具体示例包括: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-枯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-苯乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、

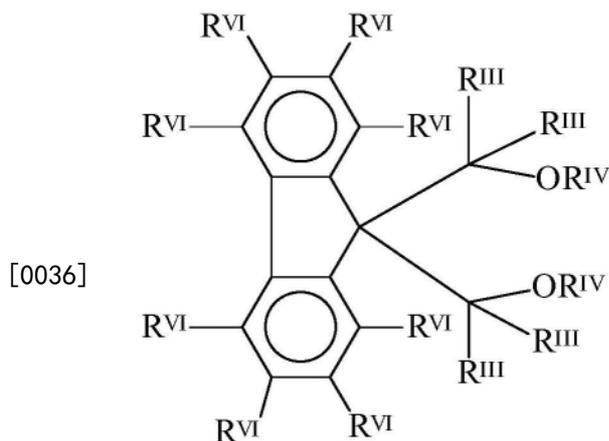
2-(对氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(二苯基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2(1-萘基)-1,3-二甲氧基丙烷、2(对氟苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2(1-十氢萘基)-1,3-二甲氧基丙烷、2(对叔丁基苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二正丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二乙氧基丙烷、2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丙基-1,3-二乙氧基丙烷、2,2-二正丁基-1,3-二乙氧基丙烷、2-甲基-2-乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-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。

[0032] 此外,特别优选的是式(IV)的1,3-二醚



[0034] 其中基团R<sup>IV</sup>具有上述相同的含义,并且基团R<sup>III</sup>和R<sup>V</sup>基团,彼此相同或不同,选自由以下组成的组:氢;卤素,优选Cl和F;直链或支链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>芳基烷基,两个或更多个R<sup>V</sup>基团可以相互键合以形成饱和或不饱和稠合环状结构,任选被R<sup>VI</sup>取代,R<sup>VI</sup>选自由以下组成的组:卤素,优选Cl和F;直链或支链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>芳基烷基;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两者的取代物。

[0035] 优选地,在式(III)和(IV)的1,3-二醚中,所有R<sup>III</sup>基团为氢,且所有R<sup>IV</sup>基团为甲基。此外,特别优选的是式(II)的1,3-二醚,其中R<sup>V</sup>基团中的两个或多个相互结合,以形成一个或多个稠环结构,优选地为苯型,任选地被R<sup>VI</sup>基团取代。特别优选的是式(V)的化合物:



## (V)

[0037] 其中R<sup>VI</sup>基团相同或不同的为氢;卤素,优选为Cl和F;C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,直链或支链;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>烷芳基以及C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>芳烷基基团,任选地含有选自由N、O、S、P、Si以及卤素(具体而言,Cl和F)组成的群组的一个或多个杂原子,作为碳或氢原子或者两者的取代基;基团R<sup>III</sup>和R<sup>IV</sup>同上文针对式(V)所定义的。

[0038] 包含在式(IV)和(V)中的化合物的具体示例是:

[0039] 1,1-双(甲氧基甲基)-环戊二烯;

[0040] 1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四甲基环戊二烯;

[0041] 1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四苯基环戊二烯;

[0042] 1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四氟环戊二烯;

[0043] 1,1-双(甲氧基甲基)-3,4-二环戊基环戊二烯;

[0044] 1,1-双(甲氧基甲基)茛;1,1-双(甲氧基甲基)-2,3-二甲基茛;

[0045] 1,1-双(甲氧基甲基)-4,5,6,7-四氢茛;

[0046] 1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,6,7-四氟茛;

[0047] 1,1-双(甲氧基甲基)-4,7-二甲基茛;

[0048] 1,1-双(甲氧基甲基)-3,6-二甲基茛;

[0049] 1,1-双(甲氧基甲基)-4-苯基茛;

[0050] 1,1-双(甲氧基甲基)-4-苯基-2-甲基茛;

[0051] 1,1-双(甲氧基甲基)-4-环己基茛;

[0052] 1,1-双(甲氧基甲基)-7-(3,3,3-三氟丙基)茛;

[0053] 1,1-双(甲氧基甲基)-7-三甲基甲硅烷基茛;

[0054] 1,1-双(甲氧基甲基)-7-三氟甲基茛;

[0055] 1,1-双(甲氧基甲基)-4,7-二甲基-4,5,6,7-四氢茛;

[0056] 1,1-双(甲氧基甲基)-7-甲基茛;

[0057] 1,1-双(甲氧基甲基)-7-环戊基茛;

[0058] 1,1-双(甲氧基甲基)-7-异丙基茛;

[0059] 1,1-双(甲氧基甲基)-7-环己基茛;

[0060] 1,1-双(甲氧基甲基)-7-叔丁基茛;

- [0061] 1,1-双(甲氧基甲基)-7-叔丁基-2-甲基茛;
- [0062] 1,1-双(甲氧基甲基)-7-苯基茛;
- [0063] 1,1-双(甲氧基甲基)-2-苯基茛;
- [0064] 1,1-双(甲氧基甲基)-1H-苯并[e]茛;
- [0065] 1,1-双(甲氧基甲基)-1H-2-甲基苯并[e]茛;
- [0066] 9,9-双(甲氧基甲基)茛;
- [0067] 9,9-双(甲氧基甲基)-2,3,6,7-四甲基茛;
- [0068] 9,9-双(甲氧基甲基)-2,3,4,5,6,7-六氟茛;
- [0069] 9,9-双(甲氧基甲基)-2,3-苯并茛;
- [0070] 9,9-双(甲氧基甲基)-2,3,6,7-二苯并茛;
- [0071] 9,9-双(甲氧基甲基)-2,7-二异丙基茛;
- [0072] 9,9-双(甲氧基甲基)-1,8-二氯茛;
- [0073] 9,9-双(甲氧基甲基)-2,7-二环戊基茛;
- [0074] 9,9-双(甲氧基甲基)-1,8-二氟茛;
- [0075] 9,9-双(甲氧基甲基)-1,2,3,4-四氢茛;
- [0076] 9,9-双(甲氧基甲基)-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢茛;
- [0077] 9,9-双(甲氧基甲基)-4-叔丁基茛。

[0078] 如上所述,本发明的催化剂组分除了上述电子给体之外还包含具有至少Ti-卤键的钛化合物和卤化镁。用于制备本文公开的催化剂组分的优选钛化合物是 $TiCl_4$ 和 $TiCl_3$ ;此外,还可以使用式 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ 的Ti-卤代醇化物,其中n为钛的化合价,y为1至n-1的数,X为卤素,并且R为具有1至10个碳原子的烃基。

[0079] Ti原子的最终量相对于催化剂组分的总量可以为1至10wt%,优选1.2至7wt%。

[0080] 优选地,固体催化剂组分具有范围为20至150 $\mu m$ 并且更优选地40至100 $\mu m$ 的平均粒度。

[0081] 固体催化剂组分的制备可以根据几种方法进行。根据优选方法之一,固体催化剂组分可通过将式 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ 的钛化合物与自式 $MgCl_2pROH$ 的加合物衍生的氯化镁进行反应来制备,在式 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ 中,n为钛的化合价,且y是介于1至n之间的数值,优选是 $TiCl_4$ ,在式 $MgCl_2pROH$ 中,p是0.1至2之间的数值,且R是具有1-18个碳原子的烃基,所述反应在可以同时或顺序添加的两种电子给体的存在下进行。通过在与加合物不混溶的惰性烃的存在下混合醇和氯化镁,在搅拌条件下在加合物的熔融温度(100-130 $^{\circ}C$ )下操作,可以适当地以球形形式制备加合物。然后,将乳液快速骤冷,从而引起加合物以球形颗粒形式固化。根据该程序制备的球形加合物的示例描述于USP 4,399,054和USP 4,469,648中。然后将如此获得的加合物进行热控脱醇(80-130 $^{\circ}C$ ),以便获得其中醇的摩尔数优选低于2、优选在0.1至1.5之间的加合物。

[0082] 在生产本发明的催化剂的优选方法中,与Ti化合物的反应可通过将加合物(脱醇的或原样的)悬浮在冷 $TiCl_4$ (通常在0 $^{\circ}C$ )中进行。优选地,该加合物以诸如使具有20至100g/l、且优选地30至90g/l的浓度的量使用。根据优选的实施方案,1,3-二醚和二氨基甲酸酯在该反应阶段开始时并且优选地当混合物的温度在-10 $^{\circ}C$ 至20 $^{\circ}C$ 的范围内时添加到体系中。在一个优选的实施方案中,首先加入1,3-二醚。考虑到固定在催化剂上的各自效率,

电子给体的用量要满足最终催化剂中期望的DE:DC摩尔比。在实施方案中,Mg/二醚(Mg/DE)摩尔比范围可以为3:1至10:1,优选4:1至9:1,而Mg/二氨基甲酸酯(Mg/DE)摩尔比可以为25:1至200:1,优选30:1至180:1。在催化剂制备中使用的组合的DE/DC摩尔比可以优选为1.5:1至20:1。

[0083] 然后逐渐升高温度直至达到90-130°C的温度并在该温度下保持0.5-3小时。

[0084] 在反应时间完成之后,停止搅拌,使浆料沉降并去除液相。进行用TiCl<sub>4</sub>处理的第二阶段,优选在70至110°C的温度下进行。在反应时间完成之后,停止搅拌,使浆料沉降并去除液相。尽管不是必需的,但可以在上述相同条件下和在不存在电子给体的情况下用钛化合物,优选TiCl<sub>4</sub>进行另外的反应阶段。然后可以采用液体烃在温和条件下洗涤如此获得的固体并然后进行干燥。

[0085] 优选地,固体催化剂组分中总给体(DE+DC)的最终量为5至30wt%,优选7至25wt%。

[0086] 根据本发明的固体催化剂组分通过使它们与有机铝化合物反应而转化成用于烯烃聚合的催化剂。

[0087] 特别地,本发明的目的是一种用于烯烃CH<sub>2</sub>=CHR聚合的催化剂,其中R是氢或具有1-12个碳原子的烃基,所述催化剂包含通过使以下接触而获得的产物:

[0088] (i) 和上述固体催化剂组分和

[0089] (ii) 烷基铝化合物和任选地,

[0090] (iii) 外部电子给体化合物。

[0091] 烷基铝化合物(ii)优选选自三烷基铝化合物,诸如例如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝。也可能使用烷基铝卤化物、烷基铝氢化物或烷基铝倍半氯化物,诸如AlEt<sub>2</sub>Cl和Al<sub>2</sub>Et<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>,可能与上述三烷基铝化合物混合。

[0092] 合适的外部电子给体化合物(iii)包括硅化合物、醚、酯、胺类,杂环化合物且特别是2,2,6,6-四甲基哌啶和酮。

[0093] 另一类优选的外部给体化合物是式(R<sub>7</sub>)<sub>a</sub>(R<sub>8</sub>)<sub>b</sub>Si(OR<sub>9</sub>)<sub>c</sub>的硅化合物,其中a和b为0至2的整数,c为1至4的整数,且总和(a+b+c)为4;R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>和R<sub>9</sub>是具有1-18个碳原子的基团的烷基、环烷基或芳基,任选地含有杂原子。特别优选的是这样的硅化合物,其中a是1,b是1,c是2,R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>中的至少一个选自具有3-10个碳原子、任选地含有杂原子的支链烷基、环烷基或芳基基团,并且R<sub>9</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基基团,特别是甲基。这种优选的硅化合物的实例是甲基环己基二甲氧基硅烷(C给体)、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(D给体)、二异丙基二甲氧基硅烷、(2-乙基哌啶基)叔丁基二甲氧基硅烷、(2-乙基哌啶基)叔己基二甲氧基硅烷、(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,还优选如下硅化合物,其中a为0,c为3,R<sub>8</sub>为任选含有杂原子的支链烷基或环烷基,且R<sub>9</sub>为甲基。这种优选的硅化合物的实例是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。

[0094] 外部电子给体化合物(iii)的用量使得所述有机铝化合物与上述电子给体化合物(iii)之间的摩尔比为0.1:1至500:1,优选1:1至300:1,更优选3:1至100:1。

[0095] 因此,用于烯烃CH<sub>2</sub>=CHR的(共)聚合的方法构成了本发明的另一个目的,其中R是氢或具有1-12个碳原子的烃基,该方法在催化剂的存在下进行,该催化剂包括以下物质之

间反应的产物：

[0096] (i) 如前所述的固体催化剂组分；

[0097] (ii) 烷基铝化合物和，

[0098] (iii) 任选的电子给体化合物(外部给体)。

[0099] 可进行聚合工艺，例如使用惰性烃溶剂作为稀释剂的浆体聚合，或使用液体单体(例如丙烯)作为反应介质的本体聚合。此外，还可以在一个或多个流化或机械搅拌的床式反应器中操作的气相中进行该聚合工艺。

[0100] 本发明的催化剂可以通过将其直接引入反应器而原样用于聚合工艺中。在优选的实施方案中，催化剂可以在引入第一聚合反应器之前预聚合。本领域中使用的术语“预聚合”是指已经在低转化度下经历聚合步骤的催化剂。根据本发明，当产生的聚合物的量为每克固体催化剂组分约0.1至约1000g时，认为催化剂是预聚合的。

[0101] 预聚合可以用选自前面公开的相同烯烃组的 $\alpha$ -烯烃进行。特别地，特别优选使乙烯或其混合物与至多20摩尔%的量的一种或多种 $\alpha$ -烯烃预聚合。优选地，预聚合催化剂组分的转化率为每克固体催化剂组分约0.2g至约500g。

[0102] 预聚合步骤可以在液相或气相中在0至80°C、优选5至50°C的温度下进行。预聚合步骤可以在作为连续聚合方法的一部分的管线内进行或者单独地在间歇方法中进行。特别优选使本发明的催化剂与乙烯发生间歇预聚合以生产每g催化剂组分0.5至20g的聚合物的量。

[0103] 聚合可在20至120°C、优选40至80°C的温度下进行。当聚合在气相中进行时，操作压力可以为0.5至5MPa，优选在1和4MPa之间。在本体聚合中，操作压力可以为1和8MPa之间，优选1.5和5MPa之间。

[0104] 待(共)聚合的优选 $\alpha$ -烯烃是乙烯、丙烯、丁烯-1、4-甲基-1-戊烯和己烯-1。特别地，上述催化剂已经用于丙烯和乙烯的(共)聚合以制备不同种类的产物。例如，可以制备以下产品：高密度聚乙烯聚合物(HDPE，密度高于0.940g/cm<sup>3</sup>)，包括乙烯均聚物和乙烯与具有3-12个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物；线性低密度聚乙烯(LLDPE，密度低于0.940g/cm<sup>3</sup>)和极低密度和超低密度(VLDPE和ULDPE，密度低于0.920g/cm<sup>3</sup>至0.880g/cm<sup>3</sup>)，由以下组成：乙烯与一种或多种具有3至12个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物组成，其衍生自乙烯的单元的摩尔含量高于80%；乙烯和丙烯的弹性体共聚物；以及乙烯和丙烯与较小比例的二烯的弹性体三元共聚物，其衍生自乙烯的单元的重量含量为约介于30和70%之间。

[0105] 特别地，当用于制备丙烯均聚物时，本发明的催化剂提供改进的活性和立体规整性的平衡。

[0106] 此外，当用于制备无规丙烯共聚物时，能够产生具有突出的长时间蠕变行为的无规丙烯/乙烯共聚物。

[0107] 如上所述，这些催化剂可产生高抗冲击聚合物组合物，其包含(A)结晶丙烯均聚物或共聚物基质和在某些应用中大于50wt%的(B)低结晶度高度可溶于二甲苯的基于丙烯-乙烯的共聚物。

[0108] 此类聚合物组合物可以优选地在包括在不同反应器中进行的至少两个不同聚合阶段的多步方法中制备。在制备结晶丙烯均聚物或共聚物的第一步中，可以在气相或液相中进行。气相聚合可以在流化或搅拌的固定床反应器中或在包含两个互连聚合区的气相

反应器中进行,其中一个聚合区在快速流化条件下工作,另一个聚合区在重力作用下流动。液相方法可以是淤浆、溶液或本体(液体单体)。后一种技术是最优选的并且可以在各种类型的反应器中进行,例如连续搅拌釜式反应器、回路反应器或活塞流式反应器。优选地,第一步在气相中进行。在该阶段和/或连续阶段中,氢可用作分子量调节剂。在该阶段中获得的丙烯聚合物的二甲苯不溶性优选高于90%、更优选高于95%,全同立构五单元组含量的全同立构指数(在整个聚合物上用 $C^{13}$ -NMR测定)高于93%。

[0109] 在聚合方法的第二阶段中,丙烯-乙烯共聚物(B)优选在常规流化床气相反应器中在来自前述聚合步骤的聚合材料和催化剂体系的存在下制备。

[0110] 在该阶段中生产的聚合物可以含有15至75wt%的乙烯,任选地含有小比例的二烯,并且在室温下至少60wt%可溶于二甲苯。如实施例中所报道的,相对于使用不同催化剂获得的组合物,对于相同量的共聚物B,本发明的催化剂B具有较高冲击性能的抗冲共聚物组合物,所述较高冲击性能由较高的夏比(Charpy)指数值证明。

[0111] 给出以下实施例以说明而非限制本发明本身的范围。

[0112] 表征

[0113] X.I.的测定

[0114] 将约2.5g的聚合物和250ml的邻二甲苯置于配备有冷凝器和回流冷凝器的圆底烧瓶中,并保持在氮气下。将所得混合物加热至135°C并在搅拌下保持约60分钟。在连续搅拌下使最终的溶液冷却至25°C,然后过滤不溶性聚合物。然后将滤液在氮气流中于140°C下蒸发以达到恒重。所述二甲苯可溶级分(XS)的含量表示为最初的2.5克的百分比,然后X.I.(二甲苯不溶级分)%由与100%的差值计算得出。

[0115]  $^{13}C$ 丙烯/乙烯共聚物的NMR

[0116] 无规和多相共聚物的 $^{13}C$  NMR光谱在配备有冷冻探针的BrukerAV-600光谱仪上获得,在120°C下以傅里叶变换模式在160.91 MHz下操作。

[0117]  $S_{\beta\beta}$ 碳的峰(根据"Monomer Sequence Distribution in Ethylene-Propylene Rubber Measured by  $^{13}C$  NMR.3.Use of Reaction Probability Mode(单体序列分布在乙烯-丙烯橡胶中通过 $^{13}C$  NMR测量3.反应概率模式的使用)"C.J.Carman,R.A.Harrington and C.E.Wilkes,Macromolecules,1977,10,536"的命名法)是用作29.9ppm的内部参考。将样品在120°C以8%wt/v浓度溶解在1,1,2,2-四氯乙烷- $d_2$ 中。用90°脉冲获得每个光谱,脉冲和CPD之间延迟15秒以除去1H- $^{13}C$ 偶联。使用9000Hz的光谱窗口将512个瞬态存储在32K数据点中。

[0118] 光谱的分配、三元组分布的评估和组成是根据Kakugo("Carbon-13 NMR determination of monomer sequence distribution in ethylene-propylene copolymers prepared with  $\delta$ -titanium trichloride-diethylaluminum chloride(用 $\delta$ -三氯化钛-二乙基氯化铝制备的乙烯-丙烯共聚物中单体序列分布的碳13NMR测定)"M.Kakugo,Y.Naito,K.Mizunuma and T.Miyatake,Macromolecules,1982,15,1150)使用以下等式进行的:

[0119]  $PPP = 100T_{\beta\beta}/SPPE = 100T_{\beta\beta}/SEPE = 100T_{\delta\delta}/S$

[0120]  $PEP = 100S_{\beta\beta}/SPPE = 100S_{\beta\beta}/SEEE = 100(0.25S_{\gamma\delta} + 0.5S_{\delta\delta})/S$

[0121] 其中 $S = T_{\beta\beta} + T_{\beta\delta} + T_{\delta\delta} + S_{\beta\beta} + S_{\beta\delta} + 0.25S_{\gamma\delta} + 0.5S_{\delta\delta}$

[0122] 乙烯含量的摩尔百分比评估为:

[0123]  $E\%mol = 100 \times [PEP+PEE+EEE]$

[0124] 乙烯含量的重量百分比评估为:

[0125]  $E\%wt = 100 \times MW_E \times E\%mol / (MW_E \times E\%mol + MW_P \times P\%mol)$

[0126] 其中P%mol是丙烯含量的摩尔百分比,而 $MW_E$ 和 $MW_P$ 分别是乙烯和丙烯的分子量。

[0127] 固有粘度(I.V.)的测定

[0128] 将样品在135℃下溶解在四氢化萘(THN)中,然后将其倾注入毛细管粘度计中。粘度计管(厄布洛德型)被圆柱形玻璃外罩包围。所述设置允许使用循环恒温液体进行温度控制。弯液面的向下通过由光电设备计时。

[0129] 在上部灯前面的弯液面的通过启动具有石英晶体振荡器的计数器。弯液面在通过下部灯时停止计数器并且记录排出时间:这通过哈金(Huggins, M.L., J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 2716)方程转换成固有粘度值,前提是在相同的试验条件(相同的粘度计和相同的温度)下已知纯溶剂的流动时间。使用一种单聚合物溶液来确定 $[\eta]$ 。

[0130] HECO样品的无定形部分中I.V.和乙烯含量的测定

[0131] 使用配备有IR4红外检测器和毛细管粘度计的CRYSTEX QC装置(PolymerChar)测定HECO(异相丙烯共聚物)样品的无定形部分的固有粘度(I.V.)和乙烯含量。

[0132] 该自动分级分离方法可用于分析HECO样品,因为它快速提供结晶和无定形级分的相对量以及级分和整个样品的固有粘度和乙烯含量的量度。技术描述见:B. Monrabal, P. del Hierro "Soluble Fraction Analysis in Polypropylene for Quality Control Laboratories (用于质量控制实验室的聚丙烯中的可溶性分数分析)", The Application Notebook (December 02, 2013) p. 709-710.

[0133] 在分析之前,使用具有已知乙烯含量和使用上述方法测定的固有粘度值的样品校准Crystex QC装置的IR4红外检测器(用于测定可溶性和不溶性级分的相对量及其乙烯含量)和毛细管粘度计(用于测定级分和整个样品的固有粘度)。

[0134] 将约1.3g聚合物转移到与机器连接的小瓶中。采用PolymerChar提供的标准分析方法,使用100mL的1,2,4-三氯苯(TCB)作为分馏溶剂。所述分析周期包括以下步骤:

[0135] (1) 样品溶解,溶液浓度、固有粘度和样品乙烯含量分析;

[0136] (2) 在40℃下结晶,分离可溶性级分并分析浓度、固有粘度和乙烯含量;

[0137] (3) 结晶级分的溶解及其浓度、固有粘度和乙烯含量的分析。

[0138] 当在三氯苯中测定从分析获得的固有粘度值时,使用以下关系式计算THN中更常见的固有粘度值:

[0139] 固有粘度(I.V.) (THN) = 0.87 x I.V. (TCB)

[0140] 还测定了TCB溶性无定形部分(C2 TCB-So1)的乙烯含量。

[0141] 给体测定

[0142] 经由气相色谱进行了电子给体的含量测定。

[0143] 熔体流动速率(MFR)的测定

[0144] 根据ISO 1133 (230℃, 2.16Kg)测定聚合物的熔体流动速率MIL。

[0145] 冲击强度的测定

[0146] 根据ISO 179-1eA和ISO 1873-2的夏比(Charpy)冲击试验

[0147] 挠曲模量的测定

[0148] 根据ISO 178的挠曲模量和根据ISO 1873-2的补充条件。

[0149] 长时间蠕变行为的测定

[0150] 根据内部方法,通过测量在恒温下作为所施加应力的函数的弯曲蠕变应变来评价长时间蠕变行为。对矩形试样(12.7×120×3.1mm)进行弯曲三点弯曲测试,所述矩形试样通过横向于注射流切割注射模制板(250×150×3.1mm)获得。支撑跨度为60mm宽。

[0151] 在23℃下调节1小时后,通过在试样上施加恒定负载来进行所有测试长度的测试,并记录负载施加点对时间的曲线。

[0152] 根据弹性梁的理论,由测量的位移和施加的力的标称应力评估试样外表面上的标称应变,得到应变-时间曲线。

[0153] 标称应力的值在12-15MPa的范围内,并且对于每个标称应力,达到4%标称应变所需的时间取自每个样品的应变-时间曲线。

[0154] 这些值用于获得应力-时间图,实验点用对数曲线拟合,拟合方程用于外推达到4%应变(标称应力为10MPa)所需的时间。这些时间值列于表3中。

[0155] 实施例

[0156] 制备MgCl<sub>2</sub>·(EtOH)<sub>m</sub>加合物的一般程序

[0157] 根据USP 4,399,054的实施例2中所述的方法制备了初始量的微球状MgCl<sub>2</sub>·2.8C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH,但以3,000rpm而不是10,000rpm运行。然后将如此获得的具有60μm的平均粒度的加合物在从30至130℃的升高的温度下在氮气流中进行热脱醇,直到每摩尔Mg的摩尔醇含量为2.0。

[0158] 固体催化剂组分的制备-一般程序

[0159] 在0℃下,将500mL TiCl<sub>4</sub>引入用氮气吹扫的1000mL四颈圆瓶中。在搅拌的同时,加入30克微球状MgCl<sub>2</sub>·2.0C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH加合物(如上所述制备)。然后,加入一定量的9,9-双(甲氧基甲基)芴和依次加入一定量的5-(叔丁基)-3-甲基-1,2-亚苯基双(二乙基氨基甲酸酯),使得具有表1中报告的Mg/DE和Mg/DC摩尔比。

[0160] 将温度升高至100℃并在此值下保持60min。上述60分钟后,停止搅拌,虹吸出液体,并在110℃重复用TiCl<sub>4</sub>处理30分钟。此后,停止搅拌,虹吸出液体,并在110℃下重复用TiCl<sub>4</sub>处理15min。在液相沉降和虹吸之后,将固体在90℃下用无水庚烷(6×100ml)洗涤四次并在室温下用己烷洗涤两次。如此获得的固体催化剂组分的表征报告在表1中。

[0161] 丙烯本体均聚的一般程序

[0162] 在配备有搅拌器、压力计、温度计、催化剂供料体系、单体供料管线和恒温夹套的4升钢高压釜中采用氮气流在70℃下吹扫一小时。然后,在30℃下在丙烯流下,装入含有75ml无水己烷、0.76g AlEt<sub>3</sub>、76mg二环戊基二甲氧基硅烷(D给体)和约6mg固体催化剂组分的悬浮液。关闭高压釜并加入2NL氢气。然后,在搅拌下,进料1.2kg的液体丙烯。在十分钟内将温度升高至70℃,并在该温度下进行聚合两小时。在聚合结束时,除去未反应的丙烯;回收聚合物并在80℃的烘箱中干燥。

[0163] 乙烯和丙烯的无规共聚的一般程序

[0164] 在配备有搅拌器、压力计、温度计、催化剂供料体系、单体供料管线和恒温夹套的4升钢高压釜中采用氮气流在70℃下吹扫一小时。然后,在30℃下在丙烯流下,装入含有75ml

无水己烷、0.76g  $\text{AlEt}_3$ 、76mg 二环戊基二甲氧基硅烷 (D给体) 和约3-4mg 固体催化剂组分的悬浮液。关闭高压釜;加入0.9NL  $\text{H}_2$ 。启动搅拌器并在约2分钟内将丙烯(1.2kg)在30°C下进料到高压釜中。在约10分钟内将高压釜升温至68°C,同时以固定的进料速率加入10g 乙烯,以便一旦达到目标聚合温度就完成进料。聚合在70°C下进行1小时,并且在此期间连续添加乙烯以保持内部高压釜压力恒定。最后,将单体排出。在单体完全排出后,回收聚合物并在80°C的烘箱中真空干燥。

[0165] 制备丙烯和乙烯的多相共聚物的一般程序

[0166] 在配备有搅拌器、压力计、温度计、催化剂供料体系、单体供料管线和恒温夹套的4升钢高压釜中采用氮气流在70°C下吹扫一小时。然后,在30°C下在丙烯流下,装入含有75ml 无水己烷、0.76g  $\text{AlEt}_3$ 、76mg 二环戊基二甲氧基硅烷 (D给体) 和约5-16mg 固体催化剂组分(取决于催化剂的类型)的悬浮液。关闭高压釜,然后加入一定量的氢气(值收集在表4a和5a中)。最后,在连续搅拌下在2分钟内加入1.2kg 液态丙烯。在10-11分钟内将温度升高至70°C,并在该温度下进行聚合达到所需分裂所需的时间(参见表4a或5a)。在该聚合步骤结束时,在约3分钟内除去未反应的丙烯:在排气期间,通过将夹套温度设定在70°C将内部温度保持在55-65°C。

[0167] 然后开始气相反应的程序:将高压釜的内容物加热至所报道的温度(表4a或5a),并且同时进料乙烯、丙烯和氢气(在4a或5a中收集的组合物)。选择进料条件以同时达到设定的内部高压釜温度和单体进料的终点。此时定义为气相共聚的起始时间。过渡步骤时间为约10分钟。通过以等于50wt%的wt/wt比率进料乙烯和丙烯混合物来进行共聚,以保持压力恒定在温度升高结束时测量的值。

[0168] 当获得目标共聚物分裂(最终HECO样品中共聚物的量)时,停止聚合。使用在气相聚合(实验)期间进料的单体的量和由在液相聚合中制备的均聚物的量(由在单独的均聚物试验中测定的催化剂里程数和加入到高压釜中的固体催化剂组分的量估算)估算该值。

[0169] 最后,排出单体,同时将高压釜冷却至30°C。在单体完全排出后,回收聚合物并在烘箱中在80°C下真空干燥过夜。均聚物试验以及最终共聚物的表征数据报告于表4b或5b中。

[0170] 实施例1-3、对比例1-4

[0171] 根据上述一般程序制备实施例1-3(本发明)的固体催化剂前体。对于使用不同量的给体的对比例1的固体催化剂前体采用相同的程序。在对比例2中,仅使用二醚。在对比例3中,内部给体是邻苯二甲酸二异丁酯,而在对比例4中,使用2,3-二异丙基琥珀酸二乙酯代替二氨基甲酸酯给体。催化剂表征报告于表1中。

[0172] 表1

实 施 例	催化剂合成		催化剂表征		
	Mg/DC	Mg/DE	Ti	ID 总	DE/DC
	摩尔比	摩尔比	wt%	wt%	摩尔
1	36	7.2	4.7	15.0	4.7:1
2	59	6.7	4.8	16.9	8.1:1
3	94	6.2	4.8	14.9	14:1
C1	32	7.1	4.5	16.0	4.2:1
C2	-	6.0	4.7	13.6	-
C3	Mg/DIBP = 10		2.7	11.3	-
C4	Mg/琥珀酸盐=13 Mg/DE =26		3.1	10.4	-

[0174] n.d. = 未测定

[0175] 丙烯本体聚合

[0176] 使用上述通用方法,将上述固体催化剂组分用于丙烯在本体相中的均聚。聚合的结果在下表2中给出。

[0177] 表2. 本体丙烯均聚结果

实 施 例	里程	XI	MIL
	kg/g	%wt	g/10'
1	88.1	99.0	2.3
2	101.5	98.7	3.5
3	106.5	98.7	5.2
C1	80.2	98.7	2.8
C2	88.5	98.3	7.5
C3	63.0	98.5	2.0
C4	70.0	98.5	4.5

[0179] 外部给体:D-二环戊基二甲氧基硅烷

[0180] 乙烯丙烯无规共聚

[0181] 使用上述无规共聚的一般方法,选择上述固体催化剂组分用于乙烯和丙烯的无规共聚。

[0182] 所使用的催化剂和所获得的表征结果列于表3中。

[0183] 表3. 无规丙烯/乙烯共聚物表征

[0184]	实施例的催化剂	聚合物类型	XI	MIL	乙烯	长时间蠕变行为 (1)
			%wt	g/10'	%wt	天
	2		91.5	0.29	4.3	2833
	C1		91.3	0.30	4.4	1375
	-	Hostalen 聚丙烯纤维 H5416	90.6	1.1	4.4	1113

[0185] (1) 在10MPa挠曲标称应力下达到4%应变的时间(外推值)

[0186] 高流动性多相聚合物组合物

[0187] 术语“高流动性”是指最终MFR为约20或更高的聚合物组合物。组合物已经根据上述用于多相共聚物的一般方法制备。所使用的催化剂和所获得的表征结果列于下表4中。

[0188] 表4a 高流动性多相聚合物合成

[0189]	第一步骤 (丙烯聚合)			第二步骤 (气相共聚)								
	固 体 对 比 例	时 间	里 程 估 计	温 度	时 间	乙 烯	丙 烯	氢	压 力	里 程	分 裂 均 聚 / 共 聚	
		min	Kg/g	°C	min	g	g	NL	巴	Kg/g	%wt	
	1	30	10.5	58.1	70	74	58	106	3.0	24.7	89.3	65 / 35
	2	30	10.0	62.7	70	56	50	115	2.5	23.3	96.5	65 / 35
	3	30	9.5	54.2	70	123	50	115	5.0	25.1	79.7	68 / 32
	C1	30	11.5	19.1	70	35	66	106	2.0	22.9	47.0	62 / 38
	C3	60	22.0	43.7	80	57	60	105	2.0	22.3	71.6	61 / 39

[0190] 表4b 高流动性多相聚物表征

[0191]	均聚物运行的表征		最终组合物的表征						
	MIL	XI	乙烯	MIL	XS	乙烯	IV-TH N	Charpy 强度 23°C	挠曲模 量
	g/10'	%wt	%wt	g/10'	%	%wt	g/dL	kJ/mm2	N/mm2
1	85	98.3	19.2	23.1	27.2	46.0	2.97	50.8	870
2	99	98.1	17.9	21.7	28.0	41.3	2.58	40.4	830
3	80	97.8	16.5	30.3	25.1	45.1	2.54	20.4	820
C1	110	98.1	18.0	29.2	30.9	44.8	2.38	12.3	890

[0192]	C3	106	98.2	20.1	21.0	28.0	46.1	2.56	15.7	800
--------	----	-----	------	------	------	------	------	------	------	-----

[0193] 低流动性多相聚合物组合物

[0194] 术语“低流动性”表示最终MFR小于20g/10'的聚合物组合物。根据上述用于多相共聚物的一般方法制备聚合物组合物。所使用的催化剂和所获得的表征结果列于下表5中。

[0195] 表5a 低流动性多相组合物的合成

[0196]	第一步骤 (丙烯聚合)			第二步骤 (气相共聚)							
	固体 对比 例	时 间	里程 估计	温度	时间	乙烯	丙烯	氢	压力	里程	分裂 均聚/共 聚
	min	H <sub>2</sub> NL	Kg/g	°C	min	g	g	NL	巴	Kg/g	%wt
1	60	5.8	66.0	80	200	66	106	1.60	20.8	95.7	31
2	90	5.3	55.4	80	150	66	95	1.10	19.4	76.9	28
3	30	9.5	53.4	70	70	50	115	1.75	22.8	83.5	36
C1	30	11.5	19.6	70	32	66	106	0.30	22.4	47.8	38
C2	90	4.0	44.1	80	51	66	106	0.50	18.0	60.4	27
C3	90	8.5	46.9	80	28	60	105	2.30	22.5	65.1	28

[0197] 表5b 低流动性多相组合物的表征

		均聚物运 行的表征		最终组合物的表征						
[0198]	固体 对比例	MIL	XI	乙烯	MIL	XS	Crystex QC 可 溶性级分		Charpy 强 度 23°C	挠曲模量
							乙烯	IV-TH N		
		g/10'	%wt	%wt	g/10'	%	%wt	g/dL	kJ/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>
	1	21.3	98.7	15.2	11.6	24.0	40.0	2.22	46.0	900
	2	22.5	98.4	11.8	11.1	21.8	36.4	2.16	45.7	940
	3	80.1	97.8	17.2	16.0	30.8	44.9	2.88	68.0	720
	C1	110	98.1	19.2	11.8	29.7	45.9	4.74	13.0	880
[0199]	C2	22.7	97.9	11.5	11.1	23.0	39.7	2.26	20.9	760
	C3	20.2	98.4	12.9	10.7	22.9	41.9	2.18	30.0	890