



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103476806 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 25

(21) 申请号 201280017884. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 03. 29

*C08F 10/06* (2006. 01)

(30) 优先权数据

*C08F 4/651* (2006. 01)

11162016. 7 2011. 04. 12 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 10. 11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2012/055593 2012. 03. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02012/139897 EN 2012. 10. 18

(71) 申请人 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 S. 贵多蒂 G. 莫里尼

S. 埃斯波斯托 A. 米格诺格纳

J. T. M. 帕特 F. 皮伊蒙特斯

D. 布里塔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 邹雪梅 杨思捷

权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称

用于烯烃聚合的催化剂组分

(57) 摘要

多孔固体催化剂组分,其包含卤化镁、具有至少 Ti- 卤键的钛化合物和至少两种电子给体化合物,其中之一选自 1, 3- 二醚,另一种选自琥珀酸酯,所述催化剂组分由以下事实表征:ID/Ti 的摩尔比为 0. 30 至 0. 90,其中 ID 是琥珀酸酯与 1, 3- 二醚的总摩尔量,1, 3- 二醚给体与琥珀酸酯给体之间的摩尔比高于或等于 0. 60。

1. 固体催化剂组分,其包含卤化镁、具有至少 Ti- 卤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的一种选自 1,3- 二醚,另一种选自琥珀酸酯,所述催化剂组分由以下事实表征:ID/Ti 的摩尔比为 0.30 至 0.90,其中 ID 是琥珀酸酯与 1,3- 二醚的总摩尔量,1,3- 二醚给体对琥珀酸酯给体的摩尔比高于或等于 0.60,并且通过汞法测定的所述固体催化剂组分的归因于半径等于或小于 1 微米的孔隙的孔隙率为至少 0.30 cm<sup>3</sup>/g。

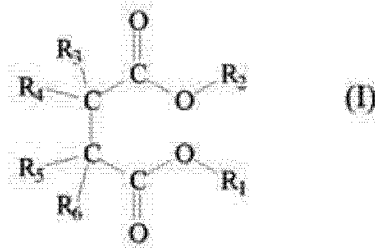
2. 根据权利要求 1 所述的固体催化剂组分,其中 ID/Ti 摩尔比为 0.45 至 0.75。

3. 根据前述权利要求任一项所述的固体催化剂组分,其中 1,3- 二醚给体对琥珀酸酯给体的摩尔比为 0.80 至 2。

4. 根据权利要求 3 所述的固体催化剂组分,其中 1,3- 二醚给体对琥珀酸酯给体的摩尔比为 1 至 1.80。

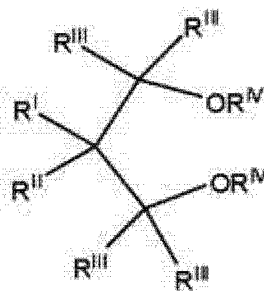
5. 根据前述权利要求任一项所述的固体催化剂组分,其中该孔隙率高于 0.35 cm<sup>3</sup>/g。

6. 根据前述权利要求任一项所述的固体催化剂组分,其中该琥珀酸酯选自下式(I)的琥珀酸酯:



其中基团 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub>,彼此相同或不同,是 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 直链或支链烷基、烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基,任选含有杂原子;基团 R<sub>3</sub> 至 R<sub>6</sub>,彼此相同或不同,是氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 直链或支链烷基、烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基,任选含有杂原子,并且连接到琥珀酸酯链的相同碳原子上的基团 R<sub>3</sub> 至 R<sub>6</sub> 可以连接在一起形成环。

7. 根据前述权利要求任一项所述的固体催化剂组分,其中上述 1,3- 二醚特别优选地是式(III)的化合物



其中 R<sup>I</sup> 和 R<sup>II</sup> 相同或不同,并且是氢或直链或支链 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烃基,其还可以形成一种或多种环结构;R<sup>III</sup> 基团,彼此相同或不同,是氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烃基;R<sup>IV</sup> 基团,彼此相同或不同,具有与 R<sup>III</sup> 相同的含义,除了它们不能为氢;R<sup>I</sup> 至 R<sup>IV</sup> 基团各自可以含有选自卤素、N、O、S 和 Si 的杂原子。

8. 根据前述权利要求任一项所述的固体催化剂组分,其包含具有至少 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不同的电子给体化合物。

9. 根据权利要求 8 所述的催化剂组分,其中该钛化合物选自  $\text{TiCl}_4$  和  $\text{TiCl}_3$ 。

10. 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,其包含下列成分之间的反应的产物:

根据前述权利要求任一项所述的固体催化剂组分,和  
烷基铝化合物。

11. 根据权利要求 10 所述的催化剂,其进一步包含外部电子给体化合物。

12. 根据权利要求 11 所述的催化剂,其中该外部电子给体化合物选自式  $\text{R}_a^5\text{R}_b^6\text{Si}(\text{OR}^7)$  的硅化合物,其中 a 和 b 是 0 至 2 的整数, c 是 1 至 4 的整数, (a+b+c) 的和为 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,任选含有杂原子。

13. 烯烃  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  的(共)聚合方法,其中 R 是氢或具有 1-12 个碳原子的烃基,在包含以下成分之间反应的产物的催化剂的存在下进行:

(i) 本发明的固体催化剂组分;

(ii) 烷基铝化合物,和

(iii) 任选的电子给体化合物(外部给体)。

## 用于烯烃聚合的催化剂组分

[0001] 本发明涉及用于烯烃,特别是丙烯的聚合的催化剂组分,包含二卤化 Mg、具有至少一种 Ti- 卤键的 Ti 化合物和至少两种选自特定类别的电子给体化合物。

[0002] 包含负载在卤化镁上的钛化合物的现代 ZN 催化剂在本领域是公知的。这种类型的催化剂描述在 USP 4, 298, 718 中。所述催化剂包含负载在镁的卤化物上的四卤化钛。尽管该催化剂在例如丙烯的  $\alpha$  烯烃的聚合中具有高活性,它们并不是非常立体有择性的。已经通过向固体催化剂组分中添加电子给体化合物获得了对立体有择性的改进。

[0003] 采用欧洲专利号 045977 中描述的催化剂已经获得了在催化剂活性与立体有择性方面的高性能水平。所述催化剂具有卤化钛(优选  $\text{TiCl}_4$ ) 负载于其上的作为固体催化剂组分的卤化镁,和选自特定类别的羧酸酯的电子给体化合物,以及作为助催化剂组分的由三烷基 Al 化合物与含有至少一个 Si-OR 键(其中 R 是烷基)的硅化合物形成的体系。

[0004] 大部分目前使用的聚丙烯催化剂基于与作为选择性控制剂(外部给体)的烷基铝助催化剂和烷基烷氧基硅烷结合使用的作为内部给体的邻苯二甲酸二酯。这些催化剂的一种特殊类型——具有相对高孔隙率的那些还用于制备高抗冲击性多相共聚物,所述多相共聚物包含结晶丙烯均聚物或共聚物基体和大量(在某些应用中超过 50 重量%)的极低结晶性的、在二甲苯中高度可溶的乙烯基共聚物。

[0005] 对最后的特定应用,该催化剂还必须表现出良好的形态稳定性以制造大量的低结晶度共聚物,而不表现出堵塞、形成大块以及粒子聚集或粘结到反应器壁上的现象。

[0006] 高孔隙率邻苯二甲酸酯基催化剂通常具有 EP-A-395083 所显示的这个特征,其公开了通过使钛化合物、电子给体化合物(邻苯二甲酸酯)与  $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{EtOH})_m$  (其中 m 为 0.15 至 1.7) 接触所获得的催化剂,该  $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{EtOH})_m$  又是通过具有更高醇含量的加合物的部分脱醇化获得的。

[0007] 但是,有时用此类催化剂制得的高抗冲击性组合物表现出不利地影响其性质的过高的低聚物含量和可能与使用邻苯二甲酸酯相关的毒性问题的事实导致对替代它们的备选方案进行评估。

[0008] 欧洲专利号 EP 0361494、EP728769 和国际专利申请 W099/57160 描述了用于烯烃聚合的高活性固体催化剂组分,包含作为内部电子给体化合物的 1, 3- 二醚,所述 1, 3- 二醚由特定结构和 / 或对无水氯化镁与  $\text{TiCl}_4$  的特定反应性特性来表征。在 W099/57160 中,可以存在选自羧酸的酯且特别为丙二酸酯的附加给体。

[0009] 由所述催化剂组分与 Al- 烷基化合物的反应获得的催化剂在烯烃的聚合中表现出如此高的活性和立体有择性,使得可以避免使用外部电子给体。必须注意,在上述文献中 1, 3- 二醚基催化剂总是由不产生高孔隙率催化剂的载体起始制备。当尝试应用 EP 395083 中描述的方法使用 1, 3- 二醚作为内部给体时,观察到在该催化剂中二醚的掺入率要低得多,并且获得的催化剂表现出在活性 / 立体有择性平衡方面劣化至不可接受的水平的性能。因此重要的是找到一种方法,即甚至当使用 1, 3- 二醚作为内部给体时也能产生具有良好的形态稳定性和高活性的不含邻苯二甲酸酯的催化剂。

[0010] 申请人现在已经发现,具有特定孔隙率和特定化学组成的固体催化剂组分能够产

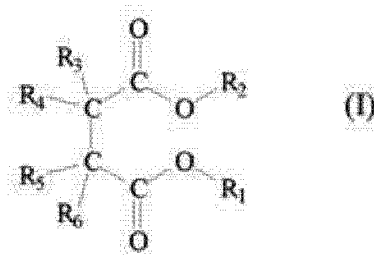
生高抗冲击级别聚合物组合物,还无需使用邻苯二甲酸酯基给体。

[0011] 本发明因此涉及固体催化剂组分,其包含卤化镁、具有至少 Ti- 卤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的一种选自 1,3- 二醚,另一种选自琥珀酸酯,所述催化剂组分由以下事实表征:ID/Ti 的摩尔比为 0.30 至 0.90,其中 ID 是琥珀酸酯与 1,3- 二醚的总摩尔量,1,3- 二醚给体与琥珀酸酯给体之间的摩尔比高于或等于 0.60,并且归因于半径等于或小于 1 微米的孔隙的该固体催化剂组分通过汞法测定的孔隙率为至少  $0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

[0012] 优选地,该 ID/Ti 比为 0.45 至 0.75,更优选为 0.50 至 0.80。优选地,1,3- 二醚给体与琥珀酸酯给体的摩尔比为 0.80 至 2,更优选为 1 至 1.80。

[0013] 该孔隙率优选高于 0.35,更优选高于 0.40 且尤其高于  $0.42 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

[0014] 优选的琥珀酸酯是属于式(I)的那些:



其中基团  $R_1$  和  $R_2$ ,彼此相同或不同,是  $C_1$ - $C_{20}$  直链或支链烷基、烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基,任选含有杂原子;基团  $R_3$  至  $R_6$ ,彼此相同或不同,是氢或  $C_1$ - $C_{20}$  直链或支链烷基、烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基,任选含有杂原子,并且连接到琥珀酸酯链的相同碳原子上的基团  $R_3$  至  $R_6$  连接在一起形成环。

[0015]  $R_1$  和  $R_2$  优选是  $C_1$ - $C_8$  烷基、环烷基、芳基、芳基烷基和烷基芳基。特别优选的是其中  $R_1$  和  $R_2$  选自伯烷基且特别为支链伯烷基的化合物。合适的  $R_1$  与  $R_2$  基团的实例是甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基、新戊基、2- 乙基己基。特别优选的是乙基、异丁基和新戊基。

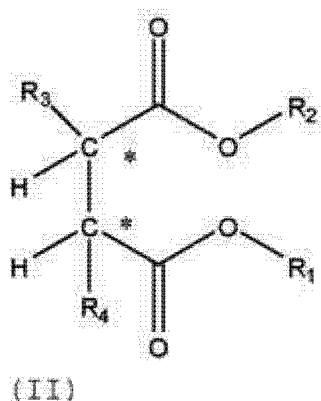
[0016] 式(II)所述的一组优选化合物是其中  $R_3$  至  $R_5$  是氢且  $R_6$  是具有 3 至 10 个碳原子的支链烷基、环烷基、芳基、芳基烷基和烷基芳基的化合物。合适的单取代琥珀酸酯化合物的具体实例是仲丁基琥珀酸二乙酯、叔己基琥珀酸二乙酯、环丙基琥珀酸二乙酯、降冰片基(norbornyl) 琥珀酸二乙酯、三甲基甲硅烷基琥珀酸二乙酯、甲氧基琥珀酸二乙酯、对甲氧基苯基琥珀酸二乙酯、对氯苯基琥珀酸二乙酯、苯基琥珀酸二乙酯、环己基琥珀酸二乙酯、苄基琥珀酸二乙酯、环己基甲基琥珀酸二乙酯、叔丁基琥珀酸二乙酯、异丁基琥珀酸二乙酯、异丙基琥珀酸二乙酯、新戊基琥珀酸二乙酯、异戊基琥珀酸二乙酯、(1- 三氟甲基乙基) 琥珀酸二乙酯、苄基琥珀酸二乙酯、仲丁基琥珀酸二异丁酯、叔己基琥珀酸二异丁酯、环丙基琥珀酸二异丁酯、降冰片基琥珀酸二异丁酯、全氢(perihydro) 琥珀酸二异丁酯、三甲基甲硅烷基琥珀酸二异丁酯、甲氧基琥珀酸二异丁酯、对甲氧基苯基琥珀酸二异丁酯、对氯苯基琥珀酸二异丁酯、环己基琥珀酸二异丁酯、苄基琥珀酸二异丁酯、环己基甲基琥珀酸二异丁酯、叔丁基琥珀酸二异丁酯、异丁基琥珀酸二异丁酯、异丙基琥珀酸二异丁酯、新戊基琥珀酸二异丁酯、异戊基琥珀酸二异丁酯、(1- 三氟甲基乙基) 琥珀酸二异丁酯、苯基琥珀酸二异丁酯、苄基琥珀酸二异丁酯、仲丁基琥珀酸二新戊酯、叔己基琥珀酸二新戊酯、环丙基琥珀酸二新戊酯、降冰片基琥珀酸二新戊酯、三甲基甲硅烷基琥珀酸二新戊酯、甲氧基琥珀

酸二新戊酯、对甲氧基苯基琥珀酸二新戊酯、对氯苯基琥珀酸二新戊酯、苯基琥珀酸二新戊酯、环己基琥珀酸二新戊酯、苄基琥珀酸二新戊酯、环己基甲基琥珀酸二新戊酯、叔丁基琥珀酸二新戊酯、异丁基琥珀酸二新戊酯、异丙基琥珀酸二新戊酯、新戊基琥珀酸二新戊酯、异戊基琥珀酸二新戊酯、(1-三氟甲基乙基)琥珀酸二新戊酯、苈基琥珀酸二新戊酯。在式(I)中的另一组优选化合物是其中来自 $R_3$ 至 $R_6$ 的至少两个基团不同于氢并选自 $C_1$ - $C_{20}$ 直链或支链烷基、烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基,任选含有杂原子的化合物。特别优选的是其中两个不同于氢的基团连接到相同碳原子上的化合物。此外,其中至少两个不同于氢的基团(即 $R_3$ 与 $R_5$ 或 $R_4$ 与 $R_6$ )连接到琥珀酸酯链的不同碳原子上的化合物是特别优选的。合适的二取代琥珀酸酯的具体实例是:2,2-二甲基琥珀酸二乙酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二乙酯、2-苄基-2-异丙基琥珀酸二乙酯、2-环己基甲基-2-异丁基琥珀酸二乙酯、2-环戊基-2-正丁基琥珀酸二乙酯、2,2-二异丁基琥珀酸二乙酯、2-环己基-2-乙基琥珀酸二乙酯、2-异丙基-2-甲基琥珀酸二乙酯、2-十四烷基-2-乙基琥珀酸二乙酯、2-异丁基-2-乙基琥珀酸二乙酯、2-(1-三氟甲基-乙基)-2-甲基琥珀酸二乙酯、2-异戊基-2-异丁基琥珀酸二乙酯、2-苄基-2-正丁基琥珀酸二乙酯、2,2-二甲基琥珀酸二异丁酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二异丁酯、2-苄基-2-异丙基琥珀酸二异丁酯、2-环己基甲基-2-异丁基琥珀酸二异丁酯、2-环戊基-2-正丁基琥珀酸二异丁酯、2,2-二异丁基琥珀酸二异丁酯、2-环己基-2-乙基琥珀酸二异丁酯、2-异丙基-2-甲基琥珀酸二异丁酯、2-十四烷基-2-乙基琥珀酸二异丁酯、2-异丁基-2-乙基琥珀酸二异丁酯、2-(1-三氟甲基-乙基)-2-甲基琥珀酸二异丁酯、2-异戊基-2-异丁基琥珀酸二异丁酯、2-苄基-2-正丁基-琥珀酸二异丁酯、2,2-二甲基琥珀酸二新戊酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二新戊酯、2-苄基-2-异丙基琥珀酸二新戊酯、2-环己基甲基-2-异丁基琥珀酸二新戊酯、2-环戊基-2-正丁基琥珀酸二新戊酯、2,2-二异丁基琥珀酸二新戊酯、2-环己基-2-乙基琥珀酸二新戊酯、2-异丙基-2-甲基琥珀酸二新戊酯、2-十四烷基-2-乙基琥珀酸二新戊酯、2-异丁基-2-乙基琥珀酸二新戊酯、2-(1-三氟甲基-乙基)-2-甲基琥珀酸二新戊酯、2-异戊基-2-异丁基琥珀酸二新戊酯、2-苄基-2-正丁基琥珀酸二新戊酯。

[0017] 此外,其中至少两个不同于氢的基团(即 $R_3$ 与 $R_5$ 或 $R_4$ 与 $R_6$ )连接到不同碳原子上的化合物是特别优选的。合适的化合物的具体实例是2,3-双(三甲基甲硅烷基)琥珀酸二乙酯、2,2-仲丁基-3-甲基琥珀酸二乙酯、2-(3,3,3-三氟丙基)-3-甲基琥珀酸二乙酯、2,3-双(2-乙基-丁基)琥珀酸二乙酯、2,3-二乙基-2-异丙基琥珀酸二乙酯、2,3-二异丙基-2-甲基琥珀酸二乙酯、2,3-二环己基-2-甲基琥珀酸二乙酯、2,3-二苄基琥珀酸二乙酯、2,3-二异丙基琥珀酸二乙酯、2,3-双(环己基甲基)琥珀酸二乙酯、2,3-二-叔丁基琥珀酸二乙酯、2,3-二异丁基琥珀酸二乙酯、2,3-二新戊基琥珀酸二乙酯、2,3-二异戊基琥珀酸二乙酯、2,3-(1-三氟甲基-乙基)琥珀酸二乙酯、2,3-十四烷基琥珀酸二乙酯、2,3-苈基琥珀酸二乙酯、2-异丙基-3-异丁基琥珀酸二乙酯、2-叔丁基-3-异丙基琥珀酸二乙酯、2-异丙基-3-环己基琥珀酸二乙酯、2-异戊基-3-环己基琥珀酸二乙酯、2-十四烷基-3-环己基甲基琥珀酸二乙酯、2-环己基-3-环戊基琥珀酸二乙酯、2,3-二乙基-2-异丙基琥珀酸二异丁酯、2,3-二异丙基-2-甲基琥珀酸二异丁酯、2,3-二环己基-2-甲基琥珀酸二异丁酯、2,3-二苄基琥珀酸二异丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二异丁酯、2,3-双(环己基甲基)琥珀酸二异丁酯、2,3-二叔丁基琥珀酸二异丁酯、2,3-二异丁基琥珀酸二异丁

酯、2, 3-二新戊基琥珀酸二异丁酯、2, 3-二异戊基琥珀酸二异丁酯、2, 3-(1-三氟甲基-乙基)琥珀酸二异丁酯、2, 3-十四烷基琥珀酸二异丁酯、2, 3-苄基琥珀酸二异丁酯、2-异丙基-3-异丁基琥珀酸二异丁酯、2-叔丁基-3-异丙基琥珀酸二异丁酯、2-异丙基-3-环己基琥珀酸二异丁酯、2-异戊基-3-环己基琥珀酸二异丁酯、2-十四烷基-3-环己基甲基琥珀酸二异丁酯、2-环己基-3-环戊基琥珀酸二异丁酯、2, 3-双(三甲基甲硅烷基)琥珀酸二新戊酯、2, 2-仲丁基-3-甲基琥珀酸二新戊酯、2-(3, 3, 3-三氟丙基)-3-甲基琥珀酸二新戊酯、2, 3-双(2-乙基-丁基)琥珀酸二新戊酯、2, 3-二乙基-2-异丙基琥珀酸二新戊酯、2, 3-二异丙基-2-甲基琥珀酸二新戊酯、2, 3-二环己基-2-甲基琥珀酸二新戊酯、2, 3-二苄基琥珀酸二新戊酯、2, 3-二异丙基琥珀酸二新戊酯、2, 3-双(环己基甲基)琥珀酸二新戊酯、2, 3-二叔丁基琥珀酸二新戊酯、2, 3-二异丁基琥珀酸二新戊酯、2, 3-二新戊基琥珀酸二新戊酯、2, 3-二异戊基琥珀酸二新戊酯、2, 3-(1-三氟甲基-乙基)琥珀酸二新戊酯、2, 3-十四烷基琥珀酸二新戊酯、2, 3-苄基琥珀酸二新戊酯、2-异丙基-3-异丁基琥珀酸二新戊酯、2-叔丁基-3-异丙基琥珀酸二新戊酯、2-异丙基-3-环己基琥珀酸二新戊酯、2-异戊基-3-环己基琥珀酸二新戊酯、2-十四烷基-3-环己基甲基琥珀酸二新戊酯、2-环己基-3-环戊基琥珀酸二新戊酯。

[0018] 琥珀酸酯的优选亚类可以选自下式(II)的那些：



其中基团  $R_1$  和  $R_2$ , 彼此相同或不同, 是  $C_1$ - $C_{20}$  直链或支链烷基、烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基, 任选含有杂原子; 并且基团  $R_3$  和  $R_4$ , 彼此相同或不同, 是  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_3$ - $C_{20}$  环烷基、 $C_5$ - $C_{20}$  芳基、芳基烷基或烷基芳基, 条件是它们的至少一个是支链烷基; 所述化合物相对于式(I)的结构中确定的两个不对称碳原子为(S, R)或(R, S)类型的立体异构体。

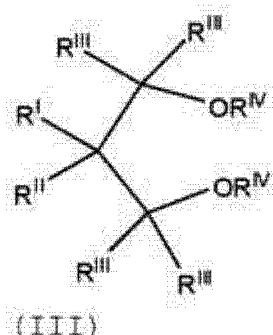
[0019]  $R_1$  和  $R_2$  优选是  $C_1$ - $C_8$  烷基、环烷基、芳基、芳基烷基和烷基芳基。特别优选的是其中  $R_1$  和  $R_2$  选自伯烷基且特别为支链伯烷基的化合物。合适的  $R_1$  与  $R_2$  基团的实例是甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基、新戊基、2-乙基己基。特别优选的是乙基、异丁基和新戊基。

[0020] 特别优选的是其中  $R_3$  和 / 或  $R_4$  基团是仲烷基, 例如异丙基、仲丁基、2-戊基、3-戊基, 或环烷基, 例如环己基、环戊基、环己基甲基的化合物。

[0021] 上述化合物的实例是(S, R)、(S, R)形式的纯的或混合形式的、任选为外消旋体形式的2, 3-双(三甲基甲硅烷基)琥珀酸二乙酯、2, 3-双(2-乙基丁基)琥珀酸二乙酯、2, 3-二苄基琥珀酸二乙酯、2, 3-二异丙基琥珀酸二乙酯、2, 3-二异丙基琥珀酸二异丁酯、2, 3-双(环己基甲基)琥珀酸二乙酯、2, 3-二异丁基琥珀酸二乙酯、2, 3-二新戊基琥珀酸

二乙酯、2, 3-二环戊基琥珀酸二乙酯、2, 3-二环己基琥珀酸二乙酯。

[0022] 在上述 1, 3-二醚中, 特别优选的是式(III)的化合物:



其中  $R^I$  和  $R^{II}$  相同或不同, 并且是氢或直链或支链  $C_1-C_{18}$  烃基, 其还可以形成一种或多种环结构;  $R^{III}$  基团, 彼此相同或不同, 是氢或  $C_1-C_{18}$  烃基;  $R^{IV}$  基团, 彼此相同或不同, 具有与  $R^{III}$  相同的含义, 除了它们不能为氢;  $R^I$  至  $R^{IV}$  基团各自可以含有选自卤素、N、O、S 和 Si 的杂原子。

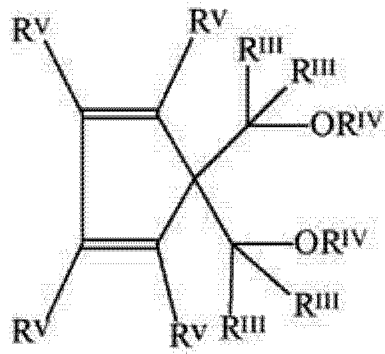
[0023] 优选地,  $R^{IV}$  是 1-6 个碳原子的烷基, 更尤其为甲基, 而  $R^{III}$  基团优选是氢。此外, 当  $R^I$  是甲基、乙基、丙基或异丙基时,  $R^{II}$  可以是乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、异戊基、2-乙基己基、环戊基、环己基、甲基环己基、苯基或苄基; 当  $R^I$  是氢时,  $R^{II}$  可以是乙基、丁基、仲丁基、叔丁基、2-乙基己基、环己基乙基、二苯基甲基、对氯苯基、1-萘基、1-十氢化萘基;  $R^I$  和  $R^{II}$  还可以是相同的, 并且可以是乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、新戊基、苯基、苄基、环己基、环戊基。

[0024] 可以有利地使用的醚的具体实例包括: 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-(1-十氢化萘基)-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, 2-二异丙基-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。

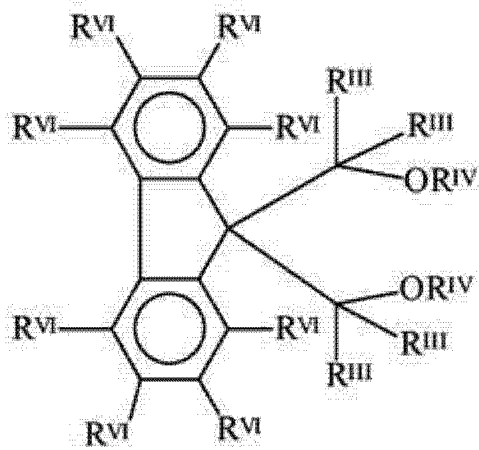
[0025] 此外,特别优选的是式(IV)的1,3-二醚:



(IV)

其中基团 R<sup>IV</sup> 具有与上文解释相同的含义,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> 烷基芳基和 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 芳基烷基,并且两个或多个 R<sup>V</sup> 基团可以彼此键合形成饱和或不饱和的稠合环结构,其任选被 R<sup>VI</sup> 基团取代,所述 R<sup>VI</sup> 基团选自卤素,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> 烷基芳基和 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> 任选含有一种或多种杂原子替代碳和/或氢原子。

[0026] 优选地,在式(III)和(IV)的1,3-二醚中,所有 R<sup>III</sup> 基团均为氢,且所有 R<sup>IV</sup> 基团均为甲基。此外,特别优选的是其中两个或多个 R<sup>V</sup> 基团彼此键合形成一种或多种稠合环结构的式(II)的1,3-二醚,优选为苯的,任选被 R<sup>VI</sup> 基团取代。尤其优选的是式(V)的化合物:



(V)

其中该 $R^{VI}$ 基团,相同或不同,是氢;卤素,优选Cl和F;直链或支链的 $C_1-C_{20}$ 烷基; $C_3-C_{20}$ 环烷基; $C_6-C_{20}$ 芳基; $C_7-C_{20}$ 烷基芳基和 $C_7-C_{20}$ 芳基烷基,任选含有一个或多个选自N、O、S、P、Si和卤素,特别是Cl和F的杂原子替代碳和/或氢原子;基团 $R^{III}$ 和 $R^{IV}$ 如上文对式(V)所定义。

[0027] 包含在式(IV)和(V)中的化合物的具体实例是:

- 1, 1- 双(甲氧基甲基)-环戊二烯;
- 1, 1- 双(甲氧基甲基)-2, 3, 4, 5- 四甲基环戊二烯;
- 1, 1- 双(甲氧基甲基)-2, 3, 4, 5- 四苯基环戊二烯;
- 1, 1- 双(甲氧基甲基)-2, 3, 4, 5- 四氟环戊二烯;
- 1, 1- 双(甲氧基甲基)-3, 4- 二环戊基环戊二烯;
- 1, 1- 双(甲氧基甲基)茛; 1, 1- 双(甲氧基甲基)-2, 3- 二甲基茛;
- 1, 1- 双(甲氧基甲基)-4, 5, 6, 7- 四氢化茛;
- 1, 1- 双(甲氧基甲基)-2, 3, 6, 7- 四氟代茛;
- 1, 1- 双(甲氧基甲基)-4, 7- 二甲基茛;
- 1, 1- 双(甲氧基甲基)-3, 6- 二甲基茛;
- 1, 1- 双(甲氧基甲基)-4- 苯基茛;
- 1, 1- 双(甲氧基甲基)-4- 苯基-2- 甲基茛;
- 1, 1- 双(甲氧基甲基)-4- 环己基茛;
- 1, 1- 双(甲氧基甲基)-7-(3, 3, 3- 三氟丙基)茛;
- 1, 1- 双(甲氧基甲基)-7- 三甲基甲硅烷基茛;
- 1, 1- 双(甲氧基甲基)-7- 三氟甲基茛;
- 1, 1- 双(甲氧基甲基)-4, 7- 二甲基-4, 5, 6, 7- 四氢化茛;
- 1, 1- 双(甲氧基甲基)-7- 甲基茛;
- 1, 1- 双(甲氧基甲基)-7- 环戊基茛;

- 1, 1- 双 ( 甲氧基甲基 )-7- 异丙基茛 ;
- 1, 1- 双 ( 甲氧基甲基 )-7- 环己基茛 ;
- 1, 1- 双 ( 甲氧基甲基 )-7- 叔丁基茛 ;
- 1, 1- 双 ( 甲氧基甲基 )-7- 叔丁基 -2- 甲基茛 ;
- 1, 1- 双 ( 甲氧基甲基 )-7- 苯基茛 ;
- 1, 1- 双 ( 甲氧基甲基 )-2- 苯基茛 ;
- 1, 1- 双 ( 甲氧基甲基 )-1H- 苯并 [e] 茛 ;
- 1, 1- 双 ( 甲氧基甲基 )-1H-2- 甲基苯并 [e] 茛 ;
- 9, 9- 双 ( 甲氧基甲基 ) 茛 ;
- 9, 9- 双 ( 甲氧基甲基 )-2, 3, 6, 7- 四甲基茛 ;
- 9, 9- 双 ( 甲氧基甲基 )-2, 3, 4, 5, 6, 7- 六氟代茛 ;
- 9, 9- 双 ( 甲氧基甲基 )-2, 3- 苯并茛 ;
- 9, 9- 双 ( 甲氧基甲基 )-2, 3, 6, 7- 二苯并茛 ;
- 9, 9- 双 ( 甲氧基甲基 )-2, 7- 二异丙基茛 ;
- 9, 9- 双 ( 甲氧基甲基 )-1, 8- 二氯代茛 ;
- 9, 9- 双 ( 甲氧基甲基 )-2, 7- 二环戊基茛 ;
- 9, 9- 双 ( 甲氧基甲基 )-1, 8- 二氟代茛 ;
- 9, 9- 双 ( 甲氧基甲基 )-1, 2, 3, 4- 四氢化茛 ;
- 9, 9- 双 ( 甲氧基甲基 )-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8- 八氢化茛 ;
- 9, 9- 双 ( 甲氧基甲基 )-4- 叔丁基茛。

[0028] 如上文解释的那样,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。该卤化镁优选是由专利文献广泛已知作为齐格勒-纳塔催化剂载体的活性形式的  $MgCl_2$ 。专利 USP 4, 298, 718 和 USP 4, 495, 338 首先描述了在齐格勒-纳塔催化剂中使用这些化合物。由这些专利已知,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二卤化镁可以通过 X 射线光谱来表征,其中,在非活性卤化物的光谱中出现的最强衍射线的强度减弱并被其最大强度向着相对于更强衍射线的更低角度移动的卤素替代。

[0029] 用于本发明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- 卤代醇盐,其中 n 是钛的价态, y 是 1 至 n-1 的数, X 是卤素, R 是具有 1 至 10 个碳原子的烃基。

[0030] 优选地,所述催化剂组分具有 20 至  $150\mu m$  和更优选 40 至  $100\mu m$  的平均粒度。

[0031] 该固体催化剂组分的制备可以根据几种方法进行。根据优选的方法,该固体催化剂组分可以通过令式  $Ti(OR)_{n-y}X_y$  的钛化合物(其中 n 是钛的价态, y 是 1 至 n 的数),优选  $TiCl_4$  与衍生自式  $MgCl_2pROH$  的加合物(其中 p 是 0.1 至 2 的数, R 是具有 1-18 个碳原子的烃基)的氯化镁反应来制备,其中,所述反应在可以同时或依次添加的两种电子给体的存在下进行。该加合物可以通过在不与该加合物混溶的惰性烃的存在下混合醇与氯化镁合适地以球形制备,所述反应在搅拌条件下在该加合物的熔融温度( $100-130^\circ C$ )下进行。随后,将该乳状液快速猝冷,由此使该加合物以球形粒子形式固化。根据该程序制备的球形加合物的实例描述在 USP 4, 399, 054 和 USP 4, 469, 648 中。随即对由此获得的加合物施以热控制

的脱醇化(80-130℃)以获得其中醇的摩尔数通常低于2,优选为0.1至1.5的加合物。

[0032] 在制造本发明的催化剂的优选方法中,与Ti化合物的反应可以通过将该加合物(脱醇化的或原样的)悬浮于通常在0℃下的冷TiCl<sub>4</sub>中进行。优选以使得具有20至100g/l、优选30至90g/l的浓度的量使用该加合物。温度随后逐渐升高,直到达到90-130℃的温度,并保持在该温度下0.5-3小时。根据一个优选实施方案,琥珀酸酯在反应的第一阶段中并优选当混合物温度为0℃-40℃时添加。采用的摩尔比取决于催化剂中酯的所需最终量,但是通常Mg/琥珀酸酯摩尔比为3至25且优选为5至20。在反应时间结束后,停止搅拌,令浆料沉降并除去液相。进行用TiCl<sub>4</sub>处理的第二阶段,优选在70至110℃的温度下进行。已经发现优选的是在该过程的这一阶段且更优选当混合物温度仍为40-80℃时添加1,3-二醚。同样在此情况下,根据催化剂上的所需最终量选择给体的量,但是通常Mg/二醚摩尔比可以为1至15且优选为3至10。

[0033] 在反应时间结束后,停止搅拌,令浆料沉降并除去液相。优选地,该步骤后获得的固体催化剂组分与钛化合物和优选与TiCl<sub>4</sub>在与前面步骤所述相同条件下再接触一次,差别是不使用给体。由此获得的固体随后用液体烃在温和条件下洗涤并随后干燥。

[0034] 本发明的固体催化剂组分通过使它们根据已知方法与有机铝化合物反应转化为用于烯烃聚合的催化剂。

[0035] 特别地,本发明的目的是用于烯烃CH<sub>2</sub>=CHR聚合的催化剂,其中R是氢或具有1-12个碳原子的烷基,包含通过将下列成分接触获得的产物:

- (i) 如上公开的固体催化剂组分和
- (ii) 烷基铝化合物,和任选地
- (iii) 外部电子给体化合物。

[0036] 该烷基-Al化合物(ii)优选选自三烷基铝化合物,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。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,如AlEt<sub>2</sub>Cl和Al<sub>2</sub>Et<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>,可以与上述三烷基铝混合。

[0037] 合适的外部电子给体化合物(iii)包括硅化合物、醚、酯、胺、杂环化合物,特别是2,2,6,6-四甲基哌啶和酮。

[0038] 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是0至2的整数,c是1至4的整数,且(a+b+c)的和为4;R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>和R<sub>9</sub>是具有1-18个碳原子并任选含有杂原子的烷基、环烷基或芳基。特别优选的是其中a为1、b为1、c为2、R<sub>7</sub>与R<sub>8</sub>的至少一个选自具有3-10个碳原子并任选含有杂原子的支链烷基、环烷基或芳基,且R<sub>9</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,特别是甲基的硅化合物。此类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,同样优选的是其中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>为甲基的硅化合物。此类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。

[0039] 外部电子给体化合物(iii)以使得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至500、优选1至300和更优选3至100的量使用。

[0040] 因此,其构成本发明的另一目的,烯烃  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  的(共)聚合方法,其中 R 是氢或具有 1-12 个碳原子的烃基,在包含以下成分之间反应的产物的催化剂的存在下进行:

- (i) 本发明的固体催化剂组分;
- (ii) 烷基铝化合物,和
- (iii) 任选的电子给体化合物(外部给体)。

[0041] 该聚合物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,或使用液体单体(例如丙烯)作为反应介质的本体聚合。此外,可以以气相进行在一个或多个流化或机械搅拌床反应器中运行的聚合方法。

[0042] 本发明的催化剂可以通过将其直接引入反应器来以原样用于所述聚合方法中。在替代方案中,催化剂可以在引入到第一聚合反应器中之前预聚合。本领域中所用术语预聚合是指已经在低转化程度下施以聚合步骤的催化剂。根据本发明,当制得的聚合物的量为每克固体催化剂组分大约 0.1 至最多大约 1000 克时,催化剂被认为是预聚合的。

[0043] 该预聚合可以用选自与前面公开的相同烯烃组的  $\alpha$ -烯烃进行。特别地,尤其优选预聚合乙烯或丙烯与一种或多种其量最多为 20 摩尔%的  $\alpha$ -烯烃的混合物。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大约 0.2 克至最多大约 500 克。

[0044] 预聚合步骤可以在  $0^\circ\text{C}$  至  $80^\circ\text{C}$ 、优选  $5^\circ\text{C}$  至  $50^\circ\text{C}$  的温度下在液相或气相中进行。该预聚合步骤可以作为连续聚合法的一部分在线进行,或以分批法单独地进行。本发明的催化剂与乙烯分批预聚合以产生每克催化剂组分 0.5 至 20 克的聚合物的量是特别优选的。

[0045] 该聚合通常在  $20$  至  $120^\circ\text{C}$ 、优选  $40$  至  $80^\circ\text{C}$  的温度下进行。当聚合在气相中进行时,运行压力通常为  $0.5$  至  $5$  MPa、优选  $1$  至  $4$  MPa。在本体聚合中,运行压力通常为  $1$  至  $8$  MPa、优选  $1.5$  至  $5$  MPa。

[0046] 待(共)聚合的优选的  $\alpha$ -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品。例如可以制备下列产品:高密度聚乙烯(HDPE,密度高于  $0.940$  g/cm<sup>3</sup>),包含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  $0.940$  g/cm<sup>3</sup>)和极低密度与超低密度(VLDPE 和 ULDPPE,密度低于  $0.920$  g/cm<sup>3</sup> 至  $0.880$  g/cm<sup>3</sup>),由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,具有高于 80% 的衍生自乙烯的单元的摩尔含量;具有大约 30 至 70% 的衍生自乙烯的单元的重量含量的乙烯与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聚物。

[0047] 如上所述,这些催化剂特别适于制造包含结晶丙烯均聚物或共聚物基体与大量(在某些应用中超过 50 重量%)的极低结晶性的、在二甲苯中高度可溶的乙烯基共聚物的高抗冲击性聚合物组合物。

[0048] 此类聚合物组合物优选在包含至少两个在不同反应器中进行的不同聚合阶段的多步骤方法中制备。通常,其中制备结晶丙烯均聚物或共聚物的第一步骤可以在气相或在液相中进行。气相聚合可以在流化床反应器或搅拌固定床反应器中或在包含两个互连的聚合区(其一在快速流化条件下运行,在另一区中聚合物在重力作用下流动)的气相反应器中进行。液相法可以为淤浆、溶液或本体法(液体单体)。后一种技术是最优选的,并可以在多种类型的反应器中进行,如连续搅拌釜反应器、环管反应器或塞流反应器。优选地,第一步骤在气相中进行。在该阶段中和/或在该连续阶段中,氢可以用作分子量调节物。该阶段

中获得的丙烯聚合物具有优选高于 90% 和更优选高于 95% 的二甲苯不溶性, 高于 93% 的根据全同立构五元组含量计算的全同立构指数(采用  $C^{13}$ -NMR 对整个聚合物测定)。

[0049] 在该聚合方法的第二阶段, 优选在常规流化床气相反应器中在聚合材料和来自前面的聚合步骤的催化剂体系的存在下制造乙烯共聚物(B)。

[0050] 该阶段中制得的聚合物是含有 15 至 75 重量 % 的  $C_3$ - $C_{10}$   $\alpha$ -烯烃并任选含有小比例的二烯的乙烯共聚物, 其在室温下至少 60% 可溶于二甲苯。该  $\alpha$ -烯烃优选选自丙烯或丁烯-1, 其含量优选为 20 至 70 重量 %。

[0051] 给出下列实施例以用于示例而非限制本发明本身。

[0052] 表征

孔隙率测定

使用汞的孔隙率与表面积: 使用 Carlo Erba 的 Pascal 140-240 系列孔隙率计进行测量。

[0053] 通过在压力下的汞浸入测定孔隙率。为了该测定, 使用校准的膨胀计(毛细管直径 3 毫米)CD<sub>3</sub>P(来自 Carlo Erba), 其连接到汞储器和高真空泵上。将称重量的样品放置在膨胀计中。该设备随后放置在高真空中, 并在这些条件下保持大约 20 分钟。膨胀计随后连接到汞储器上, 并使汞缓慢地填充该膨胀计, 直到其达到该膨胀计上标记在 10 厘米高度处的水平。关闭将膨胀计连接到真空泵上的阀, 随后用氮气使汞压力逐渐升高至最高 100 kPa。随后, 将校准的膨胀计转移到具有用于高压的油的高压釜中以达到最高 200 MPa 的压力值。在压力的作用下, 汞进入粒子的孔隙中, 汞液面因此降低。

[0054] 由积分孔隙分布曲线直接计算孔隙率( $cm^3/g$ )、孔隙分布曲线和平均孔径, 所述积分孔隙分布曲线是汞体积减少与施加的压力值两者的函数。由装有 Carlo Erba 提供的专用软件的与孔隙率计相连的计算机提供和加工所有这些数据。在计算后, 作为各孔隙率区间中的单一平均孔隙半径份额的加权平均值给出该平均孔隙半径。

[0055] X. I. 的测定

将大约 2.5 克的聚合物与 250 毫升的邻二甲苯放置在装有冷却器与回流冷凝器的圆底烧瓶中并保持在氮气下。将获得的混合物加热至 135°C 并在搅拌下保持大约 60 分钟。在持续搅拌下令最终的溶液冷却至 25°C, 随后过滤不溶的聚合物。滤液随后在氮气流中在 140°C 下蒸发以达到恒定重量。所述可溶于二甲苯部分的含量表示为起始的 2.5 克的百分比, 然后相减, X. I. %。

[0056] 可溶于二乙醚的聚合物的测定

在装有冷凝器的 1 升烧瓶中加入 500 毫升二乙醚(DEE)和 25 克聚合物。将烧瓶升温至 40°C, 随后二乙醚开始在冷凝器上回流, 持续提取 4 小时。

[0057] 在这 4 小时后, 滤除残余聚合物并干燥至恒重。蒸发溶剂并回收可溶部分用于分析(GPC 和 NMR)。可溶于二乙醚(DEE-S)的聚合物的量确定为:

$$DEE-S = 100 \cdot (\text{可溶性聚合物的克数}) / (\text{初始聚合物的克数})。$$

[0058] 给体的测定

已经通过气相色谱法测定了电子给体的含量。

[0059] 熔体流动速率(MFR)的测定

根据 ISO 1133 (230°C, 2.16 千克)测定该聚合物的熔体流动速率。

## 实施例

### [0060] 制备 $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{EtOH})_m$ 加合物的一般程序

根据 USP 4,399,054 的实施例 2 中描述的方法制备初始量的微类球状  $\text{MgCl}_2 \cdot 2.8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 但是在 3,000 rpm 而不是 10,000 rpm 下运行。由此获得的具有 87 微米平均粒度的加合物随后在由 30 至 130°C 的渐增温度下施以在氮气流中操作的热脱醇化, 直到每摩尔 Mg 的摩尔醇含量为 1.16。

### [0061] 制备固体催化剂组分—一般程序

在 0°C 下向用氮气吹扫过的 1000 毫升四颈圆底烧瓶中引入 500 毫升  $\text{TiCl}_4$ 。在搅拌的同时加入 30 克的微类球状  $\text{MgCl}_2 \cdot 1.16\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  加合物(如上所述制备)。温度升高至 120°C 并保持在该值下 60 分钟。在温度升高的过程中, 加入一定量的 2,3-二异丙基琥珀酸二乙酯, 使得具有表 1 中报道的 Mg/琥珀酸酯摩尔比。在表 1 中所示的温度下加入给体。在提到的 60 分钟后, 停止搅拌, 用虹吸管吸掉液体并在使得具有表 1 中报道的 Mg/给体摩尔比的量的 9,9-双(甲氧基甲基)芴的存在下在 100°C 下重复用  $\text{TiCl}_4$  的处理 1 小时。随后停止搅拌, 用虹吸管吸掉液体, 并在 100°C 下重复用  $\text{TiCl}_4$  的处理 30 分钟。在 85°C 下沉降和用呼吸管吸掉液体后, 固体在 60°C 下用无水己烷洗涤六次(6×100 毫升)。由此获得的固体催化组分的表征报道在表 1 中。

### [0062] 丙烯以本体方式均聚合的一般程序

将装有搅拌器、压力计、温度计、催化剂进料系统、单体进料管线和恒温夹套的 4 升钢高压釜在 70°C 下用氮气吹扫一小时。随后, 在 30°C 下在丙烯流下顺序装载以下组分: 75 毫升的无水己烷, 0.76 克的  $\text{AlEt}_3$ , Al/给体 = 4 摩尔比的外部电子给体(二环戊基二甲氧基硅烷(D 给体)或二异丙基二甲氧基硅烷(P-给体)), 和大约 10 毫克的固体催化剂组分。将高压釜封闭并随后加入所示量的氢。随后, 在搅拌下进料 1.2 千克的液体丙烯。温度在五分钟内升高至 70°C 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; 将聚合物回收并在 80°C 下在炉中干燥。

### [0063] 乙烯与丙烯的无规共聚合的一般程序

大约 30-40 毫克的固体催化剂前体与 0.76 克的 TEA 和 380 毫克的二环戊基二甲氧基硅烷(Al/ED = 4 摩尔/摩尔)在大约 10 毫升异己烷中反应。将活化的催化剂在室温下转移到 4.5 升不锈钢高压釜中, 在关闭反应器后, 加入 700 克的丙烷、38 克的丙烯和所需量的  $\text{H}_2$  (调节至达到 MIL = 25 g/10, 参见表 5)。将该高压釜在大约 10 分钟内升温至 68°C, 并将 500 毫升丙烯与 5 克乙烯一起快速添加到反应器中。聚合在 70°C 下进行 1 小时, 在此期间过程中以 240 克/小时的恒定进料和等于  $\text{C}_2/\text{C}_2+\text{C}_3 = 0.03$  重量/重量的进料组成连续加入丙烯和乙烯。在结束时, 排出单体与丙烷。在完全排出单体后, 将聚合物回收并在 80°C 下在炉中在真空下干燥。

### [0064] 制备丙烯与乙烯的多相共聚物的一般程序

大约 30-40 毫克的固体催化剂前体与 0.76 克的 TEA 和 380 毫克的二环戊基二甲氧基硅烷(Al/ED = 4 摩尔/摩尔)在大约 10 毫升异己烷中反应。将活化的催化剂在室温下转移到 4.5 升不锈钢高压釜中, 在关闭反应器后, 加入 700 克的丙烷、38 克的丙烯和所需量的  $\text{H}_2$  (调节至达到 MIL = 25 g/10, 参见表 6)。将该高压釜在大约 10 分钟内升温至 70°C, 并

将 500 毫升丙烯快速添加到反应器中。聚合在 70°C 下进行 1 小时。在该时间结束时, 排出单体与丙烷, 温度在没有控制的情况下降低至大约 35-40°C。在完全排出液相后, 开始用于气相反应的程序: 加入所需量的氢, 在将高压釜升温至 60°C 的同时, 进料 16 克的乙烯和 124 克的丙烯。选择该条件以同时达到 60°C 的高压釜内部温度和单体进料的终点。该时刻定义为气相共聚合的起始时间。该过渡步骤时间为大约 11 分钟。通过进料 30/70 重量 / 重量比的乙烯和丙烯混合物以保持压力恒定且等于 18 barg 来进行共聚合。当达到估计的 30 重量 % 共聚物的分割 (split) 时停止聚合。该分割值由气相聚合过程中进料的单体量和液相聚合中制得的均聚物的量约计。后者在独立的均聚物作业中测定。

[0065] 在结束时, 排出单体。在完全排出单体后, 将聚合物回收并在 80°C 下在炉中在真空下干燥。

#### [0066] 乙烯的一般聚合程序

在室温下向在 70°C 下用 N<sub>2</sub> 流脱气一小时的 4 升不锈钢高压釜中引入 0.02 克的催化剂组分、13.7 毫克的环己基甲基二甲氧基硅烷和 0.5 克的 AlEt<sub>3</sub>。

[0067] 关闭高压釜并随后加入 250 毫升的丙烷和 20 克的丙烯, 保持温度在 30°C。在 45 分钟后停止该聚合步骤, 彻底排出丙烷与丙烯。在引入 1.6 升的丙烷后, 将温度升高至 75°C, 并向反应器中进料 3 巴的 H<sub>2</sub> 和 7 巴的乙烯。在聚合过程中将乙烯进料以保持压力恒定。在 3 小时后中断聚合, 收集球形聚合物并在氮气流下在 70°C 下干燥。

#### [0068] 本发明的固体催化剂组分实施例

根据表 1 中显示的条件, 采用上述一般程序制备八种固体催化剂组分(根据本发明)。在实施例 2 中, 在各钛化步骤中使用短的沉降时间。在实施例 8 中, 在第一次钛化中以 Mg/ID=7.5 摩尔装载部分二醚给体。第二部分在第二次钛化中以 Mg/ID=15 摩尔装载。全部量的琥珀酸酯在第一次钛化中装载。

[0069] 表 1. 固体催化剂组分实施例(本发明)

例	1 <sup>st</sup> 钛化		2 <sup>nd</sup> 钛化	催化剂表征			
	Mg/succ	T <sub>给体</sub>	Mg/二醚	Ti	ID/Ti	二醚/ 琥珀酸酯	孔隙率
	摩尔比	°C	摩尔	wt%	摩尔	摩尔	cm <sup>3</sup> /g
1	15	70	5	3.0	0.50	1.39	0.439
2	15	70	5	3.2	0.59	1.71	0.402
3	15	40	5	2.9	0.70	1.21	0.442
4	11	0	7	3.0	0.69	0.79	0.498
5	11	40	7	3.2	0.59	1.06	0.480
6	11	70	7	2.8	0.63	1.09	n.d.
7	7.5	0	7.5	2.8	0.57	0.72	n.d.
8	15	40	7.5 + 15	3.2	0.45	1.49	n.d.

n. d. = 未测定。

#### [0070] 固体催化剂组分对比例

根据表 2 中显示的条件, 采用上述一般程序制备三种固体催化剂组分(对比例)。在所有情况下, 内部给体仅在第一次钛化阶段以表 2 中所示的量在表 2 中所示温度下装载。在同一表中所述的温度和持续时间下进行三个钛化步骤。



[0071] 用于实施例 C1、C2 和 C3 的内部给体分别是邻苯二甲酸二异丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二乙酯和 9,9-双(甲氧基甲基)芴。表 2 中给出了所得固体的组成和测得的孔隙率。

[0072] 表 2. 固体催化剂组分实施例(对比)

例	制备条件				表征		
	给体	Mg/ID	T_ID °C	T/t 钛化 °C/小时	Ti wt%	ID/Ti 摩尔	孔隙率 cm <sup>3</sup> /g
C1	DIBP	8	0	100/2-120/1-120/0.5	2.3	0.43	0.709
C2	succ	7.5	40	120/2-100/1-100/0.5	2.9	0.53	n.d.
C3	二醚	6	0	100/2-110/1-110/1	6.0	0.08	n.d.

n. d. = 未测定。

[0073] 丙烯的本体聚合

上面列举的固体催化剂组分用于采用上述一般方法的本体相中的丙烯均聚合。下表 3 中给出了该聚合进行的结果。

[0074] 表 3. 丙烯本体均聚合的结果

例	固体组分	外部给体	H <sub>2</sub>	Mileage	XI	MIL	BDP
			NL	kg/g	%wt	g/10'	kg/L
9	1	D	2	24	97.5	7.5	0.36
10	2	D	2	20	97.8	7.2	0.37
11	3	D	2	21	97.9	6.3	0.34
12	4	D	2	25	98.2	3.4	0.34
13	5	D	2	26	98.0	2.9	0.33
14	6	D	2	28	98.1	5.5	0.36
15	7	D	2	31	98.2	3.2	0.35
16	4	D	5	27	98.1	37	0.37
17	4	D	8	24	97.6	66	0.36
18	4	D	10	21	98.4	107	0.36
19	4	P	2	26	98.0	9	0.34
20	4	P	5	27	97.8	43	0.36
21	4	P	10	24	98.1	100	0.37
C4	C1	D	2	37	97.7	4.2	0.33
C5	C2	D	2	28	97.7	2.7	0.31
C6	C3	D	2	24	90.7	20	0.37

外部给体 :D - 二环戊基二甲氧基硅烷

P - 二异丙基二甲氧基硅烷。

[0075] 丙烯的本体聚合与随后的醚提取

上面列举的固体催化剂组分的选择用于采用上述一般方法的本体相中的丙烯均聚合。表征产生的聚合物,包括按照上述一般程序测定在醚中的溶解度。下表 4 中给出了聚合和表征的结果。

[0076] 表 4. 均聚物样品的合成与表征

例	固体组分	H <sub>2</sub>	Mileage	MIL	XI	DEE-S	DEE 可溶物分析		
							Mw (GPC)	Mw/Mn (GPC)	mmmm ( <sup>13</sup> C NMR)
							g/mole		%
		NL	kg/g	g/10'	%wt	%wt			
C7	C1	7	29	28.5	97.7	1.1	5540	5.3	36.4
22	8	4.2	24	26.5	97.1	1.9	9830	4.2	34.0
23	7	4.5	27	22.0	98.0	1.2	9340	4.5	33.0

[0077] 乙烯与丙烯的无规共聚合

上述固体催化剂组分的选择用于采用上述无规共聚合的一般方法的乙烯与丙烯的无规共聚合。表 5 中列举了所用的催化剂和获得的表征结果。

[0078] 表 5. 乙烯与丙烯的无规共聚合的结果

例	固体组分	H <sub>2</sub>	Mileage	XI	MIL	C2 ( <sup>13</sup> C NMR)	r <sub>1</sub> r <sub>2</sub> ( <sup>13</sup> C NMR)
		NL	kg/g	%wt	g/10'	%wt	
C8	C1	7.5	5.7	94.0	27	3.3	2.6
24	3	5.0	5.9	93.4	26	2.8	2.6
25	5	4.7	6.5	93.4	24	3.0	2.4

[0079] 乙烯与丙烯的多相共聚合

上述固体催化剂组分的选择用于采用上述多相共聚合的一般方法的乙烯与丙烯的多相共聚物的制备。下表 6 中列举了所用的催化剂和获得的表征结果。

[0080] 表 6. HECO 样品的合成与表征

固体组分	第一步骤 液相				第二步骤 气相			多相共聚物的表征					
	H <sub>2</sub>	Mileage	MIL	XI	T <sub>GP</sub>	H <sub>2</sub>	tGP	Mileage	MIL	XI	C2 (NMR)	Bipol 分割	Bipol 中的 C2
	NL	kg/g	g/10'	%	°C	NL	min	kg/g	g/10'	%	%wt	%	%wt
C1	4.0	3.5	23	98.1	60	1	70	11.8	1.1	40.8	21.1	27.0	28.9
3	2.3	3.2	22	98.0	60	0.75	63	12.5	1.1	41.0	19.7	25.4	26.4
5	2.6	3.5	22	98.0	60	0.9	70	12.0	1.1	41.1	20.6	29.0	29.0

[0081] 乙烯的淤浆聚合

根据实施例 7 和 8 制备的固体催化剂组分用于采用上述一般方法制备乙烯聚合物。所用催化剂和获得的表征结果列举在下表 7 中。

[0082] 表 7

催化剂实例	聚合试验						
	Mil. Kg/g	MIE g/10 <sup>3</sup>	MIF g/10 <sup>3</sup>	F/E	BDP g/cc	APS mic	
7	20.4	0.22	6.1	27.7	0.356	3328	
8	20.5	0.19	5.1	26.8	0.331	3171	