

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 4/44

C08F 10/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00803679.9

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1188432C

[22] 申请日 2000.2.11 [21] 申请号 00803679.9

[30] 优先权

[32] 1999.2.12 [33] FI [31] 990282

[86] 国际申请 PCT/FI2000/000097 2000.2.11

[87] 国际公布 WO2000/047637 英 2000.8.17

[85] 进入国家阶段日期 2001.8.10

[71] 专利权人 博里利斯技术有限公司

地址 芬兰波尔沃

[72] 发明人 P·霍维南 P·莱斯吉南

T·加罗夫

审查员 刘立勇

[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 黄淑辉

权利要求书 4 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 制备具有受控立构规整度的 α -烯烃聚合物的多步方法以及由此制成的产品

[57] 摘要

本发明涉及一种制备具有受控立构规整度的 α -烯烃聚合物的方法，包括以下的顺序步骤：(i) 在聚合反应条件下将 α -烯烃单体与包含过渡金属化合物、第一有机金属化合物和立构调节外电子给体的聚合反应催化剂体系接触，生产出第一聚合反应产物；(ii) 将另外的 α -烯烃单体接触第一聚合反应混合物，生产出第二聚合反应产物。受控立构规整度这样实现：在步骤(ii)中，第二聚合反应产物在立构规整度控制剂的存在下而制成。该立构规整度控制剂，如以原子为基包含比第一有机金属化合物更多的卤素/金属的第二有机金属化合物、和/或 0.01-1.2% 的不是所述 α -烯烃单体的烯烃，以所述烯烃和所述 α -烯烃单体的总摩尔数计算。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

1. 一种制备具有受控立构规整度的 C_3 - C_8 α -烯烃聚合物的方法, 包括以下的顺序步骤: (i) 在温度为 40 - 120°C 及压力为 2×10^6 至 $8 \times 10^6 \text{Pa}$ 的聚合反应条件下将 C_3 - C_8 α -烯烃单体与聚合反应催化剂体系接触形成第一聚合反应混合物, 生产出第一聚合反应产物; (ii) 在温度为 50 - 130°C 及压力为 1×10^6 至 $6 \times 10^6 \text{Pa}$ 下将另外的 C_3 - C_8 α -烯烃单体与第一聚合反应混合物接触, 生产出第二聚合反应产物; 特征在于:

在步骤(i)中, 所述聚合反应催化剂体系是包含镁、钛、卤素和内电子给体的中间体与第一有机铝化合物和立构调节外电子给体的反应产物, 通过将二氯化镁或其具有结构式(4)的配位物、四氯化钛和作为内电子给体的邻苯二甲酸二- C_4 - C_{14} 烷基酯接触形成固体中间体, 然后将该固体中间体接触第一有机铝化合物和立构调节外电子给体而制成高活性聚合反应催化剂体系,



其中 n 是 1 - 6 , R''' 是 C_1 - C_{10} 烷基;

所述第一有机铝化合物具有结构式(1):



其中 R 是 C_1 - C_{12} 烷基, X 是卤素, m 为 1 或 2 且 n 为整数, 并且 $0 \leq n \leq 3m-1$;

所述立构调节外电子给体选自具有结构式(3)的烃基烷氧基硅烷化合物:



其中 R'' 和 R''' 独立地为 C_1 - C_{12} 烷基且 n'' 为整数 1 - 3 ;

其中以铝 Al_1 表示的第一有机铝化合物和立构调节外电子给体 D 的用量使得摩尔加料比 Al_1/D 为 10 - 200 , 而 Al_1 和以 Ti 表示的四氯化钛的用量使得摩尔加料比 Al_1/Ti 为 50 - 500 ;

在步骤(ii)中, 第二聚合反应产物在立构规整度控制剂的存在下而制成, 该立构规整度控制剂选自第二有机铝化合物和乙烯, 其中第二有机

铝化合物以原子为基础计包含比第一有机铝化合物更高的卤素/铝比, 该第二有机铝化合物具有结构式(2):



其中 R' 是 C_1 - C_{12} 烷基, X' 是卤素, m' 为 1 或 2 且 n' 为整数, 并且 $n'/m' > n/m$, 其中 n 和 m 与结构式(1)的相同, 且 $n' < 3m'$;

其中以铝 Al_2 表示的所述第二有机铝化合物和立构调节外电子给体 D 的用量使得摩尔加料比 Al_2/D 为 0.1-30;

并且以所述乙烯和所述 α -烯烃单体的总摩尔数计算乙烯的量为 0.001-1.2%。

2. 根据权利要求 1 的方法, 特征在于, 将第二聚合反应产物的立构规整度调节至与所述第一聚合反应产物相同的水平。

3. 根据权利要求 1 的方法, 特征在于, 所述第一有机铝化合物为三- C_1 - C_{12} 烷基铝。

4. 根据权利要求 3 的方法, 特征在于, 所述第一有机铝化合物为三乙基铝。

5. 根据权利要求 1 的方法, 特征在于, 所述第二有机铝化合物为 C_1 - C_4 烷基铝二卤化物、二- C_1 - C_4 烷基铝卤化物、或 C_1 - C_4 烷基铝倍半卤化物、及其混合物。

6. 根据权利要求 1 的方法, 特征在于, 具有结构式(2)的所述第二有机铝化合物选自乙基铝二氯化物 EADC 和二乙基铝氯化物 DEAC。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 特征在于, 在步骤(ii)中, 第二聚合反应产物在 0.08-0.8% 的乙烯存在下制成。

8. 根据权利要求 7 的方法, 特征在于, 在步骤(ii)中, 第二聚合反应产物在 0.1-0.4% 的乙烯存在下制成。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 特征在于, 所述立构调节外电子给体选自二- C_4 - C_{12} 烷基-二- C_1 - C_3 烷氧基硅烷或 C_4 - C_{12} 烷基 C_1 - C_3 烷基 C_1 - C_3 烷氧基硅烷。

10. 根据权利要求 9 的方法, 特征在于, 所述立构调节外电子给体选自二环戊基二甲氧基硅烷或环己基甲基二甲氧基硅烷。

11. 根据权利要求1的方法, 特征在于, 以铝 Al_2 表示的所述第二有机铝化合物和立构调节外电子给体 D 的用量使得摩尔加料比 Al_2/D 为 0.1-10.

12. 根据权利要求11的方法, 特征在于, 以铝 Al_2 表示的所述第二有机铝化合物和立构调节外电子给体 D 的用量使得摩尔加料比 Al_2/D 为 0.5-1.5.

13. 根据权利要求12的方法, 特征在于, 以铝 Al_2 表示的所述第二有机铝化合物和立构调节外电子给体 D 的用量使得摩尔加料比 Al_2/D 为 0.6-1.4.

14. 根据权利要求1或2的方法, 特征在于, 步骤(i)和(ii)的聚合反应产物通过接触作为 C_3-C_8 α -烯烃单体的丙烯而制成.

15. 根据权利要求1或2的方法, 特征在于, 在步骤(i)中还存在另一种 C_3-C_8 α -烯烃或乙烯作为共聚单体与所述 C_3-C_8 α -烯烃单体一起形成所述第一聚合反应产物.

16. 根据权利要求14的方法, 特征在于, (i)第一聚合反应产物在能够得到聚丙烯的条件下制成, 该聚丙烯的 XS 值小于或等于 8.0%重量并大于或等于 1.5%重量.

17. 根据权利要求16的方法, 特征在于, 所述聚丙烯的 XS 值小于或等于 5.0%重量并大于或等于 2.0%重量.

18. 根据权利要求1或2的方法, 特征在于, (i)第一聚合反应产物在本体反应器中制成.

19. 根据权利要求18的方法, 特征在于, (i)第一聚合反应产物在环流反应器中制成.

20. 根据权利要求1或2的方法, 特征在于, (ii)第二聚合反应产物在气相反应器中制成.

21. 根据权利要求1或2的方法, 特征在于, 在(ii)中生产第二聚合反应产物之前将所述第二有机铝化合物加入高活性聚合反应催化剂体系中.

22. 根据权利要求21的方法, 特征在于, 在(i)中生产第一聚合反应

产物和(ii)中生产第二聚合反应产物之间将所述第二有机铝化合物加入高活性聚合反应催化剂体系中。

23. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 特征在于, (i)第一聚合反应产物的生产和(ii)第二聚合反应产物的生产在顺序连接的聚合反应器中进行。

24. 根据权利要求 23 的方法, 特征在于, 将所述 0.001-1.2% 乙烯加入两个顺序连接的聚合反应器中的后者。

25. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 特征在于, 它在能够得到 0.03-2000 克/10 分钟熔体流速的聚合反应条件下来进行。

26. 一种通过权利要求 1 的方法来制备的 C_3-C_8 α -烯烃聚合物产物。

27. 根据权利要求 26 的 C_3-C_8 α -烯烃聚合物产物的应用, 其用于制备纤维、膜和模塑品。

28. 根据权利要求 27 的应用, 其中用于制备纤维。

制备具有受控立构规整度的 α -烯烃聚合物的 多步方法以及由此制成的产品

技术领域

本发明涉及一种制备具有受控立构规整度的 α -烯烃聚合物,尤其是聚丙烯的方法,包括以下的顺序步骤:(i)在聚合反应条件下将 α -烯烃单体与包含过渡金属化合物、第一有机金属化合物和立构调节外电子给体的聚合反应催化剂体系接触,生产出第一聚合反应产物;(ii)将 α -烯烃单体接触至少第一聚合反应混合物,生产出第二聚合反应产物。

背景技术

术语“包含”是指,必须包括随后列举的主题,但也可包括其它的主题。参见 Grubb, P. W., 化学和生物技术中的专利, Clarendon Press, Oxford, 1986, 220 页。

第一和第二聚合反应产物可具有相同或不同的熔体流速(MFR)值。在此公开的 MFR 值按照标准 ISO 1133, 在 230℃ 下, 使用 2.16 千克负荷来测定。

此处的 α -烯烃单体是指一种能够利用插入(Ziegler-Natta)机理进行聚合反应的 α -烯烃。 α -烯烃是一种具有结构 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的化合物, 其中 R 是直链或环状烷基。本发明的 α -烯烃通常是丙烯($\text{R}=-\text{CH}_3$)、丁烯-1($\text{R}=-\text{CH}_2\text{CH}_3$)、4-甲基戊烯-1($\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、己烯-1($\text{R}=-\text{(CH}_2)_3\text{CH}_3$)和辛烯-1($\text{R}=-\text{(CH}_2)_5\text{CH}_3$)。 α -烯烃聚合物是指 α -烯烃均聚物或共聚物。除了上述种类的 α -烯烃单体, 也可使用乙烯作为待共聚的单体。此处的过渡金属化合物是指一种能够有助于所述聚合反应催化剂体系的聚合反应能力的过渡金属化合物。过渡金属化合物是 Ziegler-Natta 体系的所谓“催化剂”或“前催化剂(procatalyst)”的基础。此处的第一有机金属化合物是指一种能够有助于所述聚合反应催化剂体系的聚合反应能力的有机金属化合物。有机金属化合物也称作 Ziegler-Natta 体系的“助催化剂”。

立构调节电子给体在 α -烯烃聚合反应催化剂中的存在可得到一种有规立构聚合物。这种聚合物通常具有高的全同立构规整度，即，在大分子链中高比例的在沿着该链的共同方向上具有相同构型的 α -烯烃链节。对于丙烯聚合物，全同立构指数 I. I. 是对聚合物的全同立构规整度的一种度量，测定为不溶于沸腾正己烷的聚丙烯样品或其二甲苯可溶性级分 XS 的百分数。全同立构大分子通过缔合和结晶而降低其可溶性。即， α -烯烃聚合物的 XS 越低，其全同立构规整度越高。全同立构规整度也可通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 来测定。

C_3-C_{10} - α -烯烃，如丙烯的高度立构规整聚合物的多步制备是已知的，例如日本专利申请 91048、EP 专利申请 339804 和 FI 专利申请 961722。

按照最后所述文件的实施例，丙烯在第一步骤中在 $MgCl_2/TiCl_4/Et_3Al/D$ (D =立构调节外电子给体， Et =乙基) 型催化剤体系的存在下进行聚合且没有或很少的氢作为分子量限制终止剂进入具有低 MFR 的立构规整丙烯聚合物中，然后在第二步骤中在相同催化剤体系的存在下进行聚合且大量氢终止剂进入具有高 MFR 的立构规整丙烯聚合物中。得到一种具有宽分子量分布的立构规整丙烯聚合物产物，其形式为低 MFR 级分(高分子量)和高 MFR(低分子量)级分。

认为，总的高立构规整度和低 MFR 聚合物级分的存在可赋予聚合物产物以良好的强度和刚性以及低蠕变。另一方面，高 MFR 聚合物级分的存在可赋予聚合物产物以良好的熔体加工性和柔韧性。

在制备 α -烯烃聚合物的上述种类的多阶段或多步工艺中，全同立构规整度往往由于不同的条件和给体浓度而在该工艺的阶段或步骤之间变化，因此有时难以控制全同立构规整度。例如，如果在先步骤中的产物的平均 XS 为 3-3.5%，在随后的步骤中，它可能降至仅 2-2.5%。实际上这意味着，在随后一个或多个步骤中生产的聚合物级分的 XS 低于 1.5%。在某些场合中例如在膜和纤维产品中，丙烯聚合物的全同立构规整度需要控制以得到约 3.5-4% 的 XS 值。为了在一种未受控的丙烯聚合反应工艺中使最终产物达到这种 XS 值，第一反应器中的 XS

必须超过 5%，因为第二反应器所得的 XS 为约 2-3%。但这种在第一和第二步骤材料之间的全同立构规整度和结晶度差异带来匀质性问题，这对膜和纤维产品有害。

发明内容

涉及 α -烯烃聚合物产物多步生产的上述问题和发现现在主要通过以下方式来解决。

如上所述，本发明涉及一种聚合具有受控立构规整度的 α -烯烃聚合物的方法。在该方法中，第一和第二聚合反应产物通过在两个步骤(i)和(ii)中将 α -烯烃接触一种包含第一有机金属化合物的高活性聚合反应催化剂体系而制成。

现在已认识到，如果在该方法中，第二聚合反应产物在步骤(ii)中在立构规整度控制剂的存在下制成，那么可以实现对上述问题的解决。该立构规整度控制剂选自第二有机金属化合物，以原子为基，它比第一有机金属化合物包含更高的卤素金属比；或 0.01 - 1.2 % 的不是所述采用的 α -烯烃单体的烯烃，以该烯烃和 α -烯烃单体的总摩尔数计算。

还已发现，考虑到某些最终产物的质量，比反应器体系所得聚合物的 XS 值更重要的是，XS 值在该工艺的每个阶段或步骤中基本上处于相同水平。在多阶段或步骤的工艺中，如果全同立构规整度即 XS 值在每个阶段或步骤中控制在基本上相同的水平上，那么所得聚合物可实现非常优质的纤维和膜以及不同的模塑用途。

按照本发明的一个优选实施方案，控制立构规整度意味着尤其将立构规整度在该工艺的每个阶段或步骤中控制在基本上相同的水平上，即全同立构规整度或 XS 值在该工艺的每个阶段或步骤中被平衡。

在生产第二聚合物级分时使用更多卤化的有机金属化合物和/或少量烯烃所取得的改进由实施例证实。

按照本发明工艺制成的聚合物产物可以是具有窄或者或多或少更宽的分子量分布的单模态聚合物或双模态聚合物。MFR 值可在 0.03-2000 克/10 分钟的宽范围内变化。单模态聚合物即在每个阶段具有相同 MFR 值的聚合物尤其适用于例如纤维场合。

α -烯烃单体已定义如上。优选地，它是 C_3 - $C_8\alpha$ -烯烃。最优选的 α -烯烃单体是丙烯。在步骤(i)和(ii)之一或两者中，可以使用一种或多种共聚单体。它们可以是定义如上的 α -烯烃单体。但如果使用共聚单体，乙烯是最有利的共聚单体。在步骤(ii)中，共聚单体的量优选低于基于单体总量的10%。

按照本发明的一个实施方案，第一有机金属化合物是一种常规的所谓助催化剂，优选第一有机铝化合物。更优选，第一有机铝化合物具有结构式(1)：



其中 R 是 C_1 - C_{12} 烷基，X 是卤素，m 为 1 或 2 且 n 为整数，并且 $0 \leq n \leq 3m-1$ 。有利地，具有结构式(1)的第一有机铝化合物是三- C_1 - C_{12} 烷基铝，最优选三乙基铝 TEA。

按照本发明的一个实施方案，第二有机金属化合物是第二有机铝化合物。通常，它选自更多卤化的所谓烯烃聚合反应助催化剂。参见以上。优选地，该第二有机铝化合物具有结构式(2)：



其中 R' 是 C_1 - C_{12} 烷基， X' 是卤素， m' 为 1 或 2 且 n' 为整数，并且 $n'/m' > n/m$ ，其中 n 和 m 与结构式(1)的相同，且 $n' < 3m'$ 。有利地，具有结构式(2)的第二有机铝化合物选自 C_1 - C_4 烷基铝二卤化物如乙基铝二氯化物(EASC)、二- C_1 - C_4 烷基铝卤化物如二乙基铝氯化物(DEAC)和 C_1 - C_4 烷基铝倍半卤化物如乙基铝倍半氯化物(EADC)、及其混合物。最优选的具有结构式(2)的第二有机铝化合物是 EADC。DEAC 也优选，因为它包含比例如 EADC 明显较少的氯(约 EADC 氯量的一般)，因此可用于范围广泛的低氯场合如食品包装。

应该注意，上述第一和第二有机金属化合物不是独立地选择，但总是使得该第二有机金属化合物具有比第一有机金属化合物更多的卤素/金属比。通常，本发明的第一有机金属化合物/第二有机金属化合物对是三烷基铝/二烷基铝卤化物、三烷基铝/烷基铝倍半卤化物、三烷基铝/烷基铝二卤化物、二烷基铝卤化物/烷基铝倍半卤化物、二烷基

铝卤化物/烷基铝二卤化物、烷基铝倍半卤化物/烷基铝二卤化物。优选的本发明第一有机金属化合物/第二有机金属化合物对是三乙基铝/二乙基铝氯化物、三乙基铝/乙基铝倍半氯化物、三乙基铝/乙基铝二氯化物、二乙基铝氯化物/乙基铝倍半氯化物、二乙基铝氯化物/乙基铝二氯化物和乙基铝倍半氯化物/乙基铝二氯化物。最优选的第一有机金属化合物/第二有机金属化合物对是三乙基铝/乙基铝二氯化物。

如上所述，全同立构规整度通过在制备第二聚合反应产物时使用一种含卤有机金属化合物来控制。按照本发明的另一实施方案，全同立构规整度可通过在制备第二聚合反应产物时使用少量的不是 α -烯烃单体的烯烃，如乙烯来控制。在步骤(ii)中少量使用的烯烃选自与用于本发明的 α -烯烃不同的烯烃(乙烯和 α -烯烃)。少量用于步骤(ii)的最优选烯烃是乙烯。该烯烃在使用时可以有或没有含卤有机金属化合物。烯烃的量为基于烯烃和 α -烯烃单体的总摩尔数的0.001-1.2%。该值优选为0.08-0.8%，最优选0.1-0.4%。

根据与催化体系的立构调节外电子给体相互作用的设定能力，选择有机金属化合物并使用少量的烯烃。因此，选择合适的立构调节外电子给体也是本发明的一个非常重要的部分。通常，本发明的有机金属化合物选自常用于本领域的较少和较多卤化的助催化剂。因此，立构调节外电子给体也通常选自本领域相应的常规电子给体。

立构调节外给体优选自烷氧基硅烷化合物和烷氧基烷烃化合物。更优选，立构调节外给体选自具有结构式(3)的烷氧基硅烷化合物：



其中 R'' 和 R''' 独立地为 C_1 - C_{12} 烷基且 n 为整数 1-3。

有用的烷氧基硅烷化合物的具体例子是三环戊基甲氧基硅烷、三环戊基乙氧基硅烷、三苯基甲氧基硅烷、三苯基乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、二环戊基二乙氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、甲基苯基二乙氧基硅烷、乙基苯基二甲氧基硅烷、乙基苯基二乙氧基硅烷、环戊基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、环戊基三乙氧基硅烷、和苯基三乙氧基硅烷。

更优选，具有结构式(3)的烷氧基硅烷化合物是二-(α 或 β)-支链 C_4-C_{12} 烷基-二- C_1-C_3 烷氧基硅烷或单-(α 或 β)-支链 C_4-C_{12} 烷基- C_1-C_3 三烷氧基硅烷，它最优选是二环戊基二甲氧基硅烷或环己基甲基二甲氧基硅烷。

可以设想，第二有机金属化合物通过与立构调节电子给体的更强配位而影响给体平衡。参见上述。因此，有助于无规立构聚合反应。尽管至少量的第二有机金属化合物会向生成更高 XS 物质的方向移动该平衡，但重要的是根据给体的用量来确定第二有机金属化合物的用量。如果使用有机铝化合物作为第二有机金属化合物，以铝 Al_2 表示的其量和立构调节外电子给体 D 的量优选使得 Al_2/D 的摩尔加料比为约 0.1-30，更优选约 0.5-10。

如果目标是受控的较高量的高 XS 聚合物级分，第二有机金属化合物的量必须是功能性的，但不要高至去除基本上所有的立构调节电子给体，因为那样，全同立构聚合物不会首先得到。在那种情况下，如果使用有机铝化合物作为第二有机金属化合物，最佳加料比 Al_2/D 为约 0.5-1.5，优选约 0.6-1.4。如果聚合反应在环流-环流反应器体系中进行，为了平衡不同反应器中的 XS 值，需要将更多的给体加入第二环流反应器。

以下根据用于所述工艺的过渡金属化合物来更精确地限定其它试剂和/或组分的量。

如上所述，本发明涉及一种制备具有受控立构规整度的 α -烯烃聚合物产品的方法，包括以下的顺序步骤：(i)在聚合反应条件下将 α -烯烃单体与聚合反应催化剂体系接触以得到第一聚合反应混合物，生产出第一聚合反应产物；(ii)将 α -烯烃接触所述高活性聚合反应催化剂体系，生产出第二聚合反应产物。

按照本发明的一个实施方案，第一聚合反应产物通过将所述 α -烯烃，优选丙烯和作为共聚单体的其它 α -烯烃或，优选乙烯接触而制成。优选的丙烯单体和乙烯共聚单体提高了某些丙烯聚合物等级的性能。然后，通常使用大于或等于 90% 重量的丙烯作为 α -烯烃单体并使用小

于或等于 10% 重量的乙烯作为共聚单体。应该注意，作为共聚单体的乙烯的用量明显大于能够按照本发明调节步骤(ii)XS 的乙烯。例如比较 EP339804。

在 Ziegler-Natta 催化领域中，有机金属化合物的使用是重要的。该化合物一般称作助催化剂。立构调节电子给体的使用也是常见的。它一般称作外电子给体。按照一个实施方案，本发明基于外给体与两种不同有机金属化合物的相互作用。因此，所述第三催化剂即过渡金属组分的种类并不关键，只要它具有高聚合反应活性。参见起始对各组分的含义和作用的讨论。

在所述工艺中，高度活性和有规立构的催化剂体系是优选的。有利地，该高活性聚合反应催化剂体系是包含镁、钛、卤素和可有可无的内给体的承载中间体与第一有机金属化合物和立构调节外电子给体的反应产物。所述反应产物优选通过将氯化镁或其配位物、四氯化钛和内电子给体接触形成固体中间体并将固体中间体接触第一有机金属化合物和立构调节外电子给体而得到。

为了用作固体中间体中四氯化钛和内电子给体的载体，氯化镁必须为化学活性形式。这意味着，氯化镁必须具有比常规市售氯化镁较低的结晶度和较高的比表面积。

氯化镁可以机械活化。在该工艺中，它与内电子给体一起干共磨。然后，将该共磨产物与过量四氯化钛热处理，随后用四氯化钛和/或烃重复洗涤，得到固体中间体。通常，这种固体中间体具有高比表面积(50-300 米²/克)且包含 0.5-3% 重量的钛。

优选地，该氯化镁化学活化。这可通过将氯化镁的配位物接触四氯化钛和内电子给体而实现，这样该配位物转化成承载了四氯化钛和内电子给体的活化氯化镁。

按照本发明的一个优选实施方案，所述氯化镁配位物是具有结构式(4)的氯化镁与醇的一种固体加成物：



其中 n 是 1-6，优选 2-4 且 R''' 是 C₁-C₁₀ 烷基，优选 C₁-C₃ 烷基。n

优选为 2-4。最优选，具有结构式(4)的氯化镁与醇的固体加成物是具有结构式 $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的配位物。

具有结构式(4)的氯化镁与醇的固体加成物通常这样制备：将氯化镁和醇一起加热和熔化，将该熔体分散或喷雾成小液滴，然后将液滴接触冷却介质而凝固。通常将熔体在搅拌下倒入热的硅油中，形成熔融液滴在硅油中的热分散体，这样将熔体分散成小液滴。然后，将热分散体倒入冷烃中以进行凝固。

另外，将氯化镁和醇的熔体利用加压惰性气体由一个模头喷雾到包含冷惰性气体的空间中，这样几乎立即形成小液滴并凝固。该过程也称作喷雾结晶。

最后，将已作为粉末形式得到的所述固体二氯化镁/醇加成物接触四氯化钛和内电子给体。四氯化钛既去除醇以暴露氯化镁上的配位位，又与所形成的部分配位位配位。内电子给体与另一部分配位位配位。醇和内电子给体之间可能存在化学反应。无论如何，得到一种固体中间体，它包含承载了四氯化钛和内电子给体或其反应产物的氯化镁。

用于制备固体中间体的内电子给体是任何的包含电子给予原子如 N、P、O 和 S，具有催化活性并能够有规立构聚合反应的有机化合物。Ziegler-Natta 催化领域已知许多适用于此的合适电子给体。优选地，内电子给体是羧酸的 $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ 烷基酯。这些酯通常是脂族二羧酸如马来酸、丙二酸和环己烷二羧酸的 $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ 烷基酯、芳族单羧酸如取代和未取代苯甲酸的 $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ 烷基酯、和芳族二羧酸如邻苯二甲酸的 $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ 烷基酯。

按照本发明的一个优选实施方案，内电子给体是芳族羧酸的 $\text{C}_4\text{-C}_{14}$ 烷基酯。更优选，内电子给体是二羧酸的二- $\text{C}_4\text{-C}_{14}$ 烷基酯。最优选，内电子给体是芳族二羧酸的二- $\text{C}_4\text{-C}_{14}$ 烷基酯，如邻苯二甲酸二- $\text{C}_4\text{-C}_{14}$ 烷基酯。

优选地，上述固体中间体通过将二氯化镁与 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 醇的所述固体加成物作为氯化镁配位物接触作为内电子给体的羧酸 $\text{C}_4\text{-C}_{14}$ 烷基酯而制

成, 其中所述配位物、所述四氯化钛和所述酯最优选在高温下接触以得到酯基转移反应产物形式的固体中间体。这样, 所述加成物、所述四氯化钛和所述酯最优选在 110-200℃, 优选 120-150℃ 的温度下接触, 在该温度下发生酯基转移反应。

如果制备上述固体中间体, 氯化镁或其配位物和四氯化钛的用量使得在所述催化剂体系中, 摩尔比 Mg/Ti 优选约 1-200, 最优选约 5-50。所述内给体(ID)的用量优选使得在所述中间体中, 摩尔比 ID/Ti 为约 0.1-10, 最优选约 0.3-3。

如果将固体中间体接触第一有机金属化合物和立构调节外电子给体以得到所述高活性聚合反应催化剂体系, 所述接触可在一个、两个或多个步骤中进行。按照本发明的一个实施方案, 所述固体中间体首先用包含第一有机铝化合物的两部分之一进行预活化, 然后接触另一部分。在预活化中, Al/Ti 比率优选为 0.1-10, 更优选 1-5, 最优选 2-3。通常, 立构调节外给体和第一有机铝化合物以 C_5-C_8 烃溶液的形式接触。

正如对于这种聚合反应催化剂体系是常见的, 活性催化剂体系前体也可在用于实际聚合反应之前包以少量的聚合物。这称作预聚合反应。在预聚合反应中, 所述固体中间体通常在聚合反应条件下接触立构调节外给体和第一有机铝化合物以及少部分的烯烃(无需与用于实际聚合反应的那种相同), 这样得到包有聚烯烃的所述第一高活性聚合反应催化剂体系的颗粒。这种预聚合的催化剂体系容易使用并具有所需的形态。

在用于所述工艺的高活性聚合反应催化剂体系中, 以铝 Al_1 表示的第一有机铝化合物和以钛 Ti 表示的所述固体中间体的所述四氯化钛的用量优选使得, 导致高活性聚合反应催化剂体系的摩尔加料比 Al_1/Ti 为约 1-1000, 更优选约 50-500, 最优选约 100-300。

因此, 以铝 Al_1 表示的第一有机铝化合物和立构调节外电子给体 D 的用量优选使得, 导致第一高活性聚合反应催化剂体系的原子与摩尔加料比 Al_1/D 为约 10-200, 最优选约 30-100。立构调节外电子给体 D

和以钛 Ti 表示的所述四氯化钛的用量优选使得, 导致第一高活性聚合反应催化剂体系的摩尔加料比 D/Ti 为约 1-20, 最优选约 2-10。

本发明还包括实施例之外的实施方案。利用本文件所提供的基础信息, 可以优化参数、反应物等以生产出具有受限和/或受控 XS 值的聚烯烃。即, (i) 第一聚合反应产物优选在能够得到聚丙烯的条件下制成, 该聚丙烯的以 XS(二甲苯可溶级分)表示的全同立构规整度选自小于或等于 8.0% 重量并大于或等于 1.5% 重量的 XS 值, 更优选小于或等于 5.0% 重量并大于或等于 2.0% 重量的 XS 值。

该工艺的步骤或方法可在具有一个或多个反应器的任何常规的装置中进行。该工艺可以是间歇或连续工艺。优选地, 该工艺在包括本体反应器 (bulk reactor) 如环流反应器的两个或多个反应器, 优选两个或多个环流反应器或一个或多个本体反应器和一个或多个气相反应器中进行。

按照本发明的一个实施方案, 第一聚合反应产物 (i) 在本体反应器, 优选在环流反应器中制成。最优选, 它在选自以下的聚合反应条件下制成:

- 温度选自大于或等于 40℃ 且小于或等于 120℃ 的温度, 优选温度大于或等于 60℃ 且小于或等于 100℃,

- 压力选自大于或等于 20 巴且小于或等于 80 巴的压力, 优选压力大于或等于 30 巴且小于或等于 60 巴,

- 以本身已知的方式加入氢气以控制分子量。

按照本发明的方法包括第二聚合反应产物的生产。参见以上的步骤 (ii)。第二聚合反应产物优选通过接触作为所述 α -烯烃单体的丙烯而制成。

第二聚合反应产物优选在气相反应器 (GPR) 中制成。有利地, 该气相聚合反应条件选自:

- 温度选自大于或等于 50℃ 且小于或等于 130℃ 的温度, 优选温度大于或等于 70℃ 且小于或等于 100℃,

- 压力选自大于或等于 10 巴且小于或等于 60 巴的压力, 优选压力

大于或等于 20 巴且小于或等于 40 巴,

-以本身已知的方式加入氢气以控制分子量。

所述工艺的产物是所述第一聚合反应产物和所述第二聚合反应产物的一种整体混合物。它们通过在 (i) 第一聚合反应产物的存在下生产第二聚合反应产物 (ii) 而成为一体。第一聚合反应产物例如是指由第一聚合反应得到的整个反应混合物或仅为包括所得聚合物的那部分。优选地, 第二聚合反应在第一聚合物和其催化剂体系, 即所述聚合反应催化剂体系的存在下进行。

有利地, 所述第二有机金属化合物在 (ii) 生产第二聚合反应产物之前, 优选在 (i) 生产第一聚合反应产物和 (ii) 生产第二聚合反应产物之间加入聚合反应催化剂体系。这例如通过向第二聚合反应器加入或优选向连接第一和第二聚合反应器 (例如, 分别为环流反应器和气相反应器) 的管线加入第二有机金属化合物而容易实现。少量的烯烃, 优选乙烯可加入管线或加入第二反应器。优选地, 它单独加入第二反应器。

另外, 该工艺可优选在聚合反应条件下进行, 生成 (i) 第一聚合反应产物和 (ii) 第二聚合反应产物, 两者的质量比大于或等于 20:80 且小于或等于 70:30, 优选大于或等于 30:70 且小于或等于 60:40, 最优选大于或等于 35:65 且小于或等于 65:35。

优选地, 本发明工艺在能够得到丙烯聚合物的条件下制成, 该丙烯聚合物的以 XS (二甲苯可溶级分) 表示的全同立构规整度选自小于或等于 8% 重量, 更优选小于或等于 6% 重量, 最优选小于或等于 5% 重量的 XS 值。优选地, XS 值大于或等于 1.5% 重量, 最优选大于或等于 2.0% 重量。

如果使用少量的乙烯或其它立构规整度控制剂来控制全同立构规整度, 可以实现以下优点:

给体配位剂如 EADC 的加入可使催化剂得到非常好的氢敏感度。

向步骤 (ii) 中加入少量乙烯产生较高的催化剂活性。

如果步骤 (ii) 中存在给体配位剂 EADC 和少量的乙烯, 聚合物的形态明显较好。

为了得到非常高的全同立构规整度模塑品等级以及为了得到膜和纤维等级, 可以使用相同的给体(二环戊基二甲氧基硅烷)。工业上等级之间转换反应体系的过渡时间得到降低, 因此该工艺更加经济。在常规体系中, 膜和纤维等级使用一种给体(环己基甲基二甲氧基硅烷), 而模塑品等级使用另一给体(二环戊基二甲氧基硅烷)。

从工艺角度上, 全同立构规整度非常容易通过乙烯和/或 EADC 加料来控制。可以使用恒定的给体加料($Al/Ti=250$ 且 $Al/D=20$)且全同立构规整度的最终控制通过乙烯加料和/或通过使用 EADC 或 DEAC 来进行。

膜等级需要较低的 XS 值, 因此使用少量的乙烯或氯化有机金属化合物来平衡全同立构规整度。

应用试验表明, 较好的纤维等级通过使用新体系而制成。

具体实施方式

实施例

工作实施例 1

催化剂

使用按照芬兰专利 88047 制成的 ZN 型高活性丙烯聚合反应催化剂。该催化剂在用于聚合反应之前用少量的 TEA(Al/Ti 摩尔比=2.5)进行预活化。在催化剂预活化时, 首先将干催化剂在 $30^{\circ}C$ 下加料到油中。将油/催化剂混合物冷却至 $10^{\circ}C$ 并混入 TEA(催化剂的钛含量为 2.0 % 重量)。在混合 1 小时之后, 将温度升高并在 $40^{\circ}C$ 下加入油脂以保持粘度适中。将该混合物在用于聚合反应之前冷却至室温。油-油脂混合物的催化剂浓度为 $10g/dm^3$ 。

聚合反应

按照芬兰专利 94164, 将催化剂和粘性介质的所述混合物用非阀活塞泵加料。将催化剂在管线中接触三乙基铝(TEA)和二环戊基二甲氧基硅烷(给体 D)。 Al/Ti 摩尔比为约 250 摩尔/摩尔且 Al/D 摩尔比为 20。催化剂、助催化剂和给体之间的活化时间为 15 秒, 然后将这些化学品加料到聚合反应体系中。

将催化剂用丙烯冲洗至预聚合反应器(CCSTR=分室连续搅拌罐反应

器), 其中还加料有 TEA 和 D 给体。该 CCSTR 反应器已公开于芬兰专利申请 961152。

预聚合反应在 30℃ 和 50-54 巴压力下进行。颗粒的停留时间为 8-10 分钟。加料到预聚合反应器的氢气为 0.1-0.2 摩尔%。将预聚合的催化剂组分用于串联连接的环流反应器 and 气相反应器。

环流反应器中的操作温度为 80℃ 且压力为 50-54 巴。环流反应器中的停留时间为 35 分钟。

气相反应器在 85℃ 和 25-29 巴压力下操作。环流和气相反应器之间的生产分裂比为约 60/40。在 GPR 中的停留时间为 0.7-1.3 小时。

这种压实纺丝纤维产品的 MFR(ISO 1133 2.16 千克/230℃)在两个反应器中利用氢气加料控制为约 18。

环流产物的全同立构规整度和气相产物的全同立构规整度通过向环流反应器中加入 0.5% 摩尔乙烯(直接由丙烯加料计算)和通过向气相反应器中加入 0.4% 摩尔的乙烯而平衡。

二甲苯可溶级分(XS)测定和计算如下:

将 2.0 克聚合物在 135℃ 下在氮气下溶解在 250 毫升二甲苯中。在 30±2 分钟之后, 将该溶液在室温下冷却 15 分钟, 然后在 25±0.5℃ 下放置 30 分钟。用滤纸过滤该溶液至两个 100 毫升烧瓶。

将来自第一 100 毫升容器的溶液在氮气流下蒸发, 然后将残余物在 90℃ 下真空干燥, 直到达到恒重。

$$XS \% = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1)$$

m_0 =起始聚合物量(克)

m_1 =残余物的重量(克)

v_0 =起始体积(毫升)

v_1 =分析样品的体积(毫升)

聚合反应条件在表 1 中给出。产物特性在表 2 中给出。应用试验在表 3 中给出。

工作实施例 2

步骤与工作实施例 1 的相同, 只是使用 EADC(乙基铝二氯化物)作

为给体配位剂以平衡来自环流和气相反应器的产物的全同立构规整度。将 EADC 加料到环流和气相反应器之间的直接加料管线。EADC 加料的量为 1 摩尔/摩尔外给体。外给体量在该试验中比实施例 1 低 ($A1/D=72$ 摩尔/摩尔)。

聚合反应条件在表 1 中给出。产物特性在表 2 中给出。应用试验在表 3 中给出。

对比例 3

步骤与工作实施例 1 的相同,只是没有使用任何种类的给体配位剂或乙烯以平衡全同立构规整度。使用给体 C(环己基甲基二甲氧基硅烷)作为外给体。外给体量在该试验中比实施例 1 低 ($A1/D=68$ 摩尔/摩尔)。

聚合反应条件在表 1 中给出。产物特性在表 2 中给出。应用试验在表 3 中给出。

表 1 聚合反应条件

操作条件	工作实施例 1	工作实施例 2	对比例 3
催化剂种类 ($Ti=2.0\%$ 重量)	ZN	ZN	ZN
给体种类	D	D	C
$A1/Ti$ (摩尔/摩尔)	250	240	256
$A1/D$ (摩尔/摩尔)	20	72	68
D/Ti (摩尔/摩尔)	12.5	3.3	3.8
$*H_2$ 加料, 环流 (% 摩尔)	0.2	0.19	0.1
C_2 加料, 环流 (% 摩尔)	0.5	—	—
温度, 预聚 ($^{\circ}C$)	30	30	30
温度, 环流 ($^{\circ}C$)	80	80	80
停留时间, 环流 (小时)	0.6	0.6	0.6
淤浆密度, 环流 (千克/厘米 ³)	440	432	436
EADC 加料 (摩尔/摩尔给体)	—	1	—
100% 重量 EADC 加料 (g/t C ³)	—	1.65	—
温度 GPR ($^{\circ}C$)	85	85	85
压力 GPR (巴)	28	28	29
停留时间, GPR (小时)	0.8	1.2	0.8
C_3 浓度, GPR (% 摩尔)	76	60	76
C_2 浓度, GPR (% 摩尔)	0.4	—	—
H_2/C_3 (摩尔/摩尔)	0.16	0.15	0.02
床面 (%)	60	85	51
生产分裂比, 环流/GPR (% 重量/% 重量)	60/40	59/41	60/40

*直接由丙烯加料计算。

表 2 产物特性

实施例	分裂比 L/G	MFR ₂ 环流	MFR ₂ 产物	XS, % 环流	XS, % 产物	C ₂ , % 环流	C ₂ , % 产物
工作实施例 1	60/40	27	17	2.2	2.1	0.2	0.2
工作实施例 2	59/41	16	18	3.4	3.6	—	—
对比例 3	60/40	20	18	3.9	3.5	—	—

表 3 应用试验

应用试验通过使用 Barmag 纺丝条件来进行：40000 孔/0.25 毫米。

材料	纺丝		纤维 (2.5dtex) 性能					评价
	温度	速度	韧性	V	伸长率	V	MFR	
	℃	m/min	cN/dtex	%	%	%		
工作实施例 1	250	50	1.53	14.5	336	24	19	可纺丝性非常好
	260	60	1.56	9.3	352	17	21	
	270	65	1.48	10.8	332	26	20	
	280	60	1.60	3.7	396	14	20	
工作实施例 2	250	65	1.37	11	301	26	21	可纺丝性好
	260	65	1.25	12.5	245	29	23	
	270	65	1.45	14.2	267	28	23	
	280	—	—	—	—	—	—	
对比例 3	250	—	—	—	—	—	—	可纺丝性非常差
	260	45	1.45	15.8	295	27	24	
	270	45	1.60	16.8	365	27	21	
	280	55	1.45	12.7	283	32	22	