



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105246923 B

(45)授权公告日 2017.12.19

(21)申请号 201480016812.3

(22)申请日 2014.04.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105246923 A

(43)申请公布日 2016.01.13

(30)优先权数据
13162413.2 2013.04.05 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.18

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/056625 2014.04.02

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/161905 EN 2014.10.09

(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 S·圭多蒂 D·利果里
G·莫里尼 F·皮艾默恩忒斯

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
代理人 马蔚钧 万雪松

(51)Int.Cl.
C08F 4/657(2006.01)
C08F 10/06(2006.01)

审查员 周雯菁

权利要求书1页 说明书12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 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的(共)聚合的固体催化剂组分,其中R是具有1-12个碳原子的烃基,该固体催化剂组分与乙烯任选混合,其包括Ti、Mg、Cu、Cl和电子给体化合物,其特征在于Cu/Ti重量比低于0.5。

1. 一种用于烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 与任选的乙烯(共)聚合的固体催化剂组分,其中R是具有1-12个碳原子的烃基,所述固体催化剂组分包括Ti、Mg、Cu、Cl和电子给体化合物,其特征在于Cu/Ti重量比为0.1至低于0.5,并且基于固体催化剂组分的总重量计,Cu的量低于2w%。

2. 如权利要求1所述的固体催化剂组分,其中所述Cu/Ti重量比的范围是0.1-0.45。

3. 如权利要求1所述的固体催化剂组分,其中Cu/Mg摩尔比的范围为0.001-0.05。

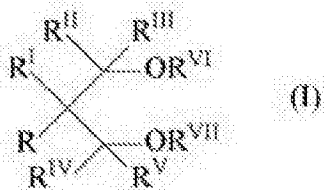
4. 如权利要求1所述的固体催化剂组分,其中Cu原子源自一种或多种不具有Cu-碳键的Cu化合物。

5. 如权利要求4所述的固体催化剂组分,其中所述Cu化合物能够选自Cu卤化物、Cu醋酸盐、Cu氧化物。

6. 如权利要求1所述的固体催化剂组分,其中Cu原子具有+2价。

7. 如权利要求1所述的固体催化剂组分,其中电子给体化合物选自酯、醚、胺、硅烷和酮,或它们的混合物。

8. 如权利要求1所述的固体催化剂组分,其中电子给体化合物选自以下组成的组:任取代的芳族一元羧酸的烷基酯、任取代的芳族多元羧酸的烷基酯、任取代的芳族一元羧酸的芳基酯、任取代的芳族多元羧酸的芳基酯、丙二酸的酯、戊二酸的酯和马来酸的酯及下式的1,3-二醚:



其中R、R^I、R^{II}、R^{III}、R^{IV}和R^V彼此相同或不同,为氢或具有1至18个碳原子的烃基,且R^{VI}和R^{VII}彼此相同或不同,除了不能为氢外它们具有与R-R^V相同的含义;所述R-R^{VII}基团中的多个能够链接以形成环。

9. 一种用于烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 与任选的乙烯聚合的催化剂,其中R是具有1-12个碳原子的烃基,所述催化剂包括通过使以下物质接触获得的产物:

(i) 根据权利要求1所述的固体催化剂组分;

(ii) 烷基铝化合物,以及

(iii) 任选的外电子给体化合物。

10. 如权利要求9所述的催化剂,其中所述烷基铝化合物(ii)选自三烷基铝化合物。

11. 如权利要求9所述的催化剂,其中所述外电子给体化合物选自式 $(\text{R}_6)_a(\text{R}_7)_b\text{Si}(\text{OR}_8)_c$ 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,且总和(a+b+c)为4;R₆、R₇和R₈是具有1-18个碳原子的任选含有杂原子的烷基、环烷基或芳基。

12. 一种用于烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的(共)聚合的方法,其中R是氢或具有1-12个碳原子的烃基,所述方法在根据权利要求9-11中任一项所述的催化剂的存在下进行。

13. 如权利要求12所述的方法,其中使丙烯和少量的乙烯和/或其它烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 共聚以制备含有至多10w%的乙烯和/或不同于丙烯的所述 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 烯烃的丙烯共聚物。

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(尤其是丙烯)的(共)聚合的催化剂组分,该催化剂组分包括Mg、Cu、Ti和卤元素以及至少一种电子给体化合物。本发明进一步涉及由所述组分得到的催化剂及其在烯烃(尤其是丙烯)的(共)聚合过程中的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 用于烯烃(如丙烯)的立体定向聚合的催化剂组分在本领域中是公知的,并且它们属于齐格勒-纳塔类型。第一种在工业中广泛使用的此类型的催化剂是基于使用以烷基铝还原TiCl₄获得的固体TiCl₃。该催化剂的活性和立体定向性不是很高,以致聚合物必须经历脱灰处理以除去催化剂残留物并经历洗涤步骤以除去所产生的无规立构的聚合物。目前,传播最广的工业用催化剂家族包括固体催化剂组分,由其上负载了钛化合物的二卤化镁和内给电子体构成,该固体催化剂组分与Al-烷基化合物结合使用。这些催化剂通常是和有助于获得更高的全同立构规整度的外给电子体(例如烷氧基硅烷)一起使用的。内给体的优选类型中的一种是由邻苯二甲酸酯构成,使用最多的是邻苯二甲酸二异丁酯。邻苯二甲酸酯作为内给体与作为外给体的烷基烷氧基硅烷结合使用。这种催化剂体系在活性方面具有良好的表现,并且丙烯聚合物具有高的全同立构规整度和二甲苯不溶性。然而普遍关注的是增加固体催化剂组分(尤其是基于不同于邻苯二甲酸酯的给体的那些)的本身特性以产生有规立构聚合物的可能性。实际上,本身更具立体定向性的催化剂组分将使得用较少量的立体定向性外给体能达到聚合物二甲苯不溶性的目地,相应地将被转化为获得更高工厂生产力的可能性。

[0004] 基于此,找到一种改善固体催化剂组分的立体定向性的方法将会是非常方便的,并且尤其该方法具有广泛的适用性将会是方便的。

[0005] 自从基于氯化镁的载体发现以来,已经进行了大量的尝试来将额外的化合物包含到载体中,其目的是赋予最终催化剂新的或改进的性能。

[0006] 在US 4,613,655中,大量(按重量计30%或更高)的不同的无机化合物(其中有Cu₂Cl₂(表VII))与MgCl₂混合,然后在TiCl₄的存在下研磨,从而制得催化剂。除了MgCl₂的稀释影响外,该催化剂在乙烯聚合反应中使用,该催化剂没有显示因Cu₂Cl₂的存在而出现的任何改进。

[0007] JP2010-155949公开了根据几种技术制备的固体催化剂组分,这些技术的共同之处在于在制备的不同阶段均使用了含铜化合物。催化剂中Cu的最终量(表1和2)和其与Ti的相对比值可以在Cu/Ti重量比为1.91(实施例1,最高)和0.55(实施例7,最低)之间变化,取决于制备技术和具体成分。

[0008] 根据该参考,含有Cu的催化剂组分使得催化剂活性获得提高,而其立体定向性保持在对比催化剂(不含Cu)的相同水平或略有增加。通过对表1中实施例1-3和对比实施例1(所有催化剂均采用相同技术制备)进行考查得到证实,其表明相对于不含Cu催化剂(对比实施例1,CXS 2.3),立体定向性的增加仅仅在Cu/Ti重量比高于1的催化剂(1-2)上得到,并且特别的,该趋势清楚地显示了立体定向性(由CXS值的增加来表达,即低结晶度可溶物的

量)从Cu/Ti重量比为1.91(实施例1CXS 1.1)到Cu/Ti重量比为0.77(实施例3,CXS 2.3,与对比实施例1一样)的线性降低。必须报告的是,当催化剂是根据不同技术(实施例4)制备时,相对于不含Cu催化剂(对比实施例2),完全没有观察到立体定向性的增加。此外,当催化剂是根据另一不同技术制备并且Cu/Ti重量比是0.55时,相对于不含Cu的相同催化剂(对比实施例5),立体定向性甚至稍稍变差了。

[0009] 上述的相同教导在JP2010-155948和JP2010-155950中也有报道。

[0010] 现今,本申请人已惊讶地发现,通过使用特定量的Cu化合物将催化剂组分进行改进,可以提高基于含Mg载体的催化剂组分的立体专一性,所述含Mg载体搭载钛原子以及给体。

发明内容

[0011] 因此,本发明的目的是一种固体催化剂组分,所述固体催化剂组分包含Ti、Mg、Cu、Cl和电子给体化合物,其特征在于Cu/Ti重量比小于0.5。

[0012] 发明详述

[0013] 优选地,在本发明的催化剂组分中,所述Cu/Ti重量比的范围是0.1-0.45。

[0014] 优选地,基于所述固体催化剂组分的总重量,Cu的量低于2%,更优选地等于或低于1.8%,且尤其是低于1.5%。所述Cu/Mg的摩尔比优选的范围是0.001-0.05。

[0015] 优选地,超过60%且更优选地超过70%的所述钛原子处于+4价态。相对于所述固体催化剂组分的总重量,Ti的总量通常等于或高于0.5w%且优选地高于0.8w%。在特定的实施例中,其范围为0.5-3%,更优选地从大于0.8-2.5%,且尤其是在1.1-2.5w%范围内。该后者的范围特别优选地是与源自于CuCl₂的Cu原子和任选被取代的芳香的一元或多元羧酸的酯作为内给体结合使用。

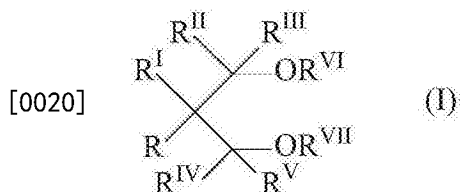
[0016] 固体组分的所述颗粒具有基本球形形态,且其平均直径包含在为5-150μm之间,优选地为20-100μm且更优选地为30-90μm。作为具有基本球形形态的颗粒,这意味着其中所述长轴和所述短轴之间的比率等于或小于1.5且优选地小于1.3。

[0017] Mg原子优选地源自氯化镁,优选地源自二氯化镁且更优选地源自活性形式的二氯化镁,这意味着其特征在于X-射线谱,其中在非活性氯化物(晶格距离为2.56Å)的光谱中出现的最强衍射线的强度降低且变宽,以至于达到与晶格距离(d)为2.95Å的反射线全部或部分融合的程度。当融合完成时,所产生的单个宽峰具有最大的强度,所述单个宽峰被移向比最强线更低的角度。

[0018] 所述钛原子优选地源自通式为Ti(OR)_nX_{4-n}钛化合物,其中n包含在为0-4之间;X是卤素,且R是烷基、优选地是具有1-10个碳原子的烷基,或COR基团。在它们中,特别优选的是具有至少一个Ti-卤素键的钛化合物,如四卤化钛或钛卤素醇盐。优选的具体钛化合物是TiCl₄和Ti(OEt)Cl₃。

[0019] 本发明的组分还包括选自酯、醚、胺、硅烷和酮或其混合物的电子给体化合物(内给体)。特别优选的类别是烷基和任选被取代的芳香族一元或多元羧酸的芳基酯,例如诸如苯甲酸酯和邻苯二甲酸酯、选自丙二酸、戊二酸和马来酸的脂族酸酯。这些酯的特定实例是邻苯二甲酸正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正辛酯、苯甲酸乙酯和对-乙氧基苯甲酸乙酯。此外,可以使用公开于W098/2010/078494和US7,388,061的二酯。此类中,特别

优选的是2,4-戊二醇二苯甲酸酯的衍生物。此外,还可以有利地使用下通式的1,3-二醚:



[0021] 其中R、R^I、R^{II}、R^{III}、R^{IV}和R^V彼此相同或不同,为氢或具有1-18个碳原子的烃基,且R^{VI}与R^{VII}彼此相同或不同,除了它们不能是氢外具有与R-R^V相同的含义;一个或多个所述R-R^{VII}基团可连接以形成环。特别优选的是其中R^{VI}和R^{VII}选自C₁-C₄烷基的1,3-二醚。

[0022] 优选地,所述固体催化剂组分中的电子给体化合物的最终量为1-25w%,优选的范围是3-20w%。

[0023] 所述Cu原子优选地源自一个或多个不含Cu-碳键的Cu化合物。特别地,所述Cu化合物可以选自Cu卤化物、Cu碳酸盐、Cu醋酸盐、Cu硝酸盐、Cu氧化物、Cu硫酸盐、Cu硫化物。优选地是其中的Cu具有+2价态的化合物。在铜的卤化物中,优选地是Cu二氯化物和Cu二溴化物。最优选的Cu化合物是CuO、CuCl₂和Cu二乙酸盐。尤其优选地是使用其中的Cu具有+2价态的化合物,这样的用量使得在最终的固体催化剂组分中留下小于1.5w%的Cu。

[0024] 所述固体催化剂组分的制备可以根据几种方法进行。

[0025] 根据这些方法中的一种,将无水状态的二氯化镁、钛化合物、Cu化合物和电子给体化合物在发生二氯化镁活化的条件下一起研磨。如此获得的产物可在80℃至135℃的温度下用过量TiCl₄处理一次或多次。在该处理之后,利用烃类溶剂洗涤,直到氯离子消失为止。根据另一种方法,通过将无水状态的氯化镁、钛化合物、Cu化合物和电子给体化合物共研磨获得的产物利用卤化烃如1,2-二氯乙烷、氯苯、二氯甲烷等处理。该处理在40℃至卤化烃的沸点的温度下每次进行1至4小时。本发明的任何Cu化合物可用于共研磨技术,并且CuO和CuCl₂是最优选的。当使用研磨技术来制备催化剂组分时,Cu的最终量优选为0.1w%至1.5w%,以及优选的内给电子体为邻苯二甲酸的烷基酯。

[0026] 根据另一种优选方法,固体催化剂组分可通过使式Ti(OR)_{q-y}X_y,的钛化合物(其中q是钛的化合价以及y是1至q的数),优选TiCl₄与源自式MgCl₂·pROH的加合物的氯化镁(其中p是0.1至6,优选地2至3.5,以及R是具有1-18个碳原子的烃基)反应来制备。在搅拌条件及加合物的熔融温度(100-130℃)下操作,可通过将醇和氯化镁混合,适合以球形形式制备该加合物。然后,使该加合物与不融合于该加合物的惰性烃混合,从而产生快速淬冷的乳液,导致加合物以球形颗粒的形式固化。根据该步骤制备的球形加合物的实例描述在USP 4,399,054和USP 4,469,648中。如此获得的加合物可通过使加合物(脱醇或原样)悬浮在冷TiCl₄(通常0℃)中直接与Ti化合物反应;将混合物加热到80-130℃并在该温度下保持0.5-2小时。利用TiCl₄的处理可进行一次或多次。在用TiCl₄处理期间,电子给体化合物以所需比例添加。可利用多种方法添加Cu化合物。根据优选选项,在其制备期间,直接将Cu化合物并入MgCl₂·pROH加合物中。特别地,Cu化合物可在加合物制备的初期阶段通过使其与MgCl₂和醇混合在一起来添加。或者,可在乳化步骤前将其加入熔融加合物中。直接并入MgCl₂·pROH加合物中的优选Cu化合物为CuCl₂、CuO和Cu(AcO)₂。当使用CuO时,优选但并非严格必要地使用其非常小的粒径并且特别是以纳米颗粒的形式,例如,在纳米范围内的至少一个尺寸的颗粒。

[0027] 球形形式的催化剂组分的制备描述于例如欧洲专利申请EP-A-395083、EP-A-553805、EP-A-553806、EPA601525和W098/44001中。

[0028] 该固体催化剂组分具有5至120 μm 以及更优选地10至100 μm 的平均粒径。

[0029] 如上所述,在任意这些制备方法中,所需电子给体化合物可以原样添加,或,以另一种方式,可通过使用能够例如通过比如醚化、烷基化、酯化、酯交换等的已知化学反应转化成所需电子给体化合物的合适前体原位获得。

[0030] 无论采用何种制备方法,电子给体化合物的最终量是使其相对于 TiCl_4 的摩尔比为0.01至2,优选为0.05至1.2。

[0031] 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按照已知方法反应转化成用于烯烃聚合的催化剂。

[0032] 特别地,本发明的目的是一种用于烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的聚合的催化剂,其中R是具有1-12个碳原子的烃基,所述催化剂与乙烯任选混合,其包括通过接触以下物质获得产物:

[0033] (i) 如上所公开的所述固体催化剂组分和

[0034] (ii) 烷基铝化合物和,

[0035] (iii) 外电子给体化合物。

[0036] 烷基-Al化合物(ii)优选地选自三烷基铝化合物,比如例如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝。还可使用烷基铝卤化物、烷基铝氢化物或烷基铝倍半氯化物,例如 AlEt_2Cl 和 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$,可以与上述三烷基铝混合。

[0037] 合适的外电子给体化合物包括硅化合物、醚、酯、胺、杂环化合物以及特别是2,2,6,6-四甲基哌啶和酮。

[0038] 另一类优选的外给体化合物是具有式 $(\text{R}_6)_a(\text{R}_7)_b\text{Si}(\text{OR}_8)_c$ 的硅化合物,其中a和b是0至2的整数,c是1至4的整数并且总和 $(a+b+c)$ 为4; R_6 、 R_7 和 R_8 为具有1-18个碳原子的任选含有杂原子的烷基、环烷基或芳基。特别优选的是这样的硅化合物,其中a为1,b为1,c为2, R_6 和 R_7 中至少一个选自具有3-10个碳原子的任选含有杂原子的支链烷基、环烷基或芳基,并且 R_8 是 C_1 - C_{10} 烷基,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,所述硅化合物其中a为0,c为3, R_7 为支链烷基或环烷基,任选含有杂原子,且还优选 R_8 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。

[0039] 电子给体化合物(iii)以给出0.1至500、优选1至300且更优选3至100的有机铝化合物与所述电子给体化合物(iii)之间的摩尔比这样的量使用。

[0040] 因此,其构成本发明的另一个目的,一种用于烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (共)聚合的方法,其中R是氢或具有1-12个碳原子的烃基,其在包含以下之间的反应产物的催化剂的存在下进行:

[0041] (i) 本发明的固体催化剂组分;

[0042] (ii) 烷基铝化合物和,

[0043] (iii) 任选电子给体化合物(外给体)。

[0044] 可根据已知技术进行聚合方法,例如将惰性烃溶剂用作稀释剂的淤浆聚合,或将

液体单体(例如丙烯)用作反应介质的本体聚合。此外,可在气相中在一个或多个流化或机械搅拌床反应器中操作进行聚合方法。

[0045] 聚合通常在20至120℃、优选40至80℃的温度下进行。当在气相中进行聚合时,操作压力通常在0.5MPa与5MPa之间,优选在1MPa与4MPa之间。在本体聚合中,操作压力通常在1MPa与8MPa之间,优选在1.5MPa与5MPa之间。

[0046] 正如已经解释的,本发明的催化剂在丙烯均聚反应中显示出,与不含有Cu原子或含有过大量Cu的现有技术催化剂相比,活性/立体特异性平衡得到提高,特别是由于立体特异性提高。还已经观察到,本发明的催化剂还在丙烯与少量乙烯和/或其它烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 共聚以制备含有高达10w%的乙烯和/或不同于丙烯的所述 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 烯烃的丙烯共聚物中表现出特别有意思的行为。

[0047] 给出以下实施例以便更好地说明本发明而不是限制本发明。

实施例

[0048] 表征

[0049] Mg、Ti (TOT) 和Cu的测定

[0050] 已经通过“I.C.P SpectrometerARLAccuris”的电感耦合等离子体发射光谱法进行固体催化剂组分中的Mg、Ti (TOT) 和Cu含量的测定。

[0051] 通过在“Fluxy”铂坩埚”中分析性称出0.1÷0.3克催化剂和2克偏硼酸锂/四硼酸锂1/1混合物来制备样品。在添加数滴KI溶液后,将坩埚插入特殊设备“Claisse Fluxy”中以进行完全燃烧。用5%v/v HNO_3 溶液收集残留物,然后通过ICP在以下波长下进行分析:镁,279.08nm;钛,368.52nm;铜,327.40nm。

[0052] 内给电子体含量的测定

[0053] 通过气相色谱法进行固体催化化合物中内给体的含量的测定。将固体组分溶于丙酮,添加内标,并在气相色谱仪中分析有机相的样品以确定起始催化化合物中存在的给体量。

[0054] X.I.的测定

[0055] 将2.5g聚合物和250ml邻二甲苯置于配备有冷却器和回流冷凝器的圆底烧瓶中并保持在氮气下。将得到的混合物加热至135℃并在搅拌下保持约60分钟。使最终溶液在连续搅拌下冷却到25℃,然后过滤不溶性聚合物。然后使滤液在氮气流中在140℃下蒸发以达到恒重。提供所述二甲苯可溶性级分的含量为初始2.5克的百分比,并然后通过差确定X.I.%。

[0056] 实施例

[0057] 制备基于邻苯二甲酸酯的研磨固体催化剂组分的步骤

[0058] 将无水二氯化镁、邻苯二甲酸二异丁酯按使Mg/DIBP摩尔比为17的量连同表1中所示类型及量的铜化合物一起引入到四个球磨机里。将各组分一起在室温下研磨6小时。将所得到的固体催化剂前体用过量的 TiCl_4 进行处理:将温度升到100℃并保持2小时。此后,停止搅拌,使固体产物沉降并在100℃下用虹吸管吸出上层液体。在移除上清液后,再加入新鲜的 TiCl_4 以再次达到初始液体体积。然后在120℃下加热混合物并在该温度下保持1小时。再次停止搅拌,使固体沉降并用虹吸管吸出上层液体。在温度降低至60℃的梯度中,将固体

用无水己烷洗涤六次并在室温下洗涤一次。然后将所获得的固体真空干燥并进行分析。

[0059] 制备基于二醚的研磨固体催化剂组分的步骤

[0060] 将无水氯化镁、9,9-双(甲氧基甲基)芴按使镁/二醚摩尔比为17的量连同表2中所示类型及量的铜化合物一起引入到四个球磨机里。将各组分一起在室温下研磨6小时。将所得到的固体催化剂前体用过量的 $TiCl_4$ 进行处理：将温度升到 $100^\circ C$ 并保持2小时。此后，停止搅拌，使固体产物沉降并在 $100^\circ C$ 下用虹吸管吸出上层液体。在移除上清液后，再加入新鲜的 $TiCl_4$ 以再次达到初始液体体积。然后在 $110^\circ C$ 下加热混合物并在该温度下保持1小时。再次停止搅拌，使固体沉降并用虹吸管吸出上层液体。在温度降低至 $60^\circ C$ 的梯度中，将固体用无水己烷洗涤六次并在室温下洗涤一次。然后将所获得的固体真空干燥并进行分析。

[0061] 制备球形加合物的步骤

[0062] 根据W098/44009的实施例2中描述的方法制备微球形 $MgCl_2 \cdot pC_2H_5OH$ 加合物，但操作规模更大，并且任选地添加表3和4中所示种类及量的铜化合物。

[0063] 由球形加合物制备基于邻苯二甲酸酯的固体催化剂组分的步骤

[0064] 在室温及氮气气氛下向配有机械搅拌器、冷却器和温度计的500ml圆底烧瓶里引入300ml的 $TiCl_4$ 。在冷却到 $0^\circ C$ 后，在搅拌的同时，将邻苯二甲酸二异丁酯和9.0g球形加合物(如上所述制备的)顺序地加入到烧瓶里。使内给体的装填量满足了Mg/给体摩尔比为8。将温度升到 $100^\circ C$ 并保持2小时。此后，停止搅拌，使固体产物沉降并在 $100^\circ C$ 下用虹吸管吸出上层液体。在移除上清液后，再加入新鲜的 $TiCl_4$ 以再次达到初始液体体积。然后在 $120^\circ C$ 下加热混合物并在该温度下保持1小时。再次停止搅拌，使固体沉降并用虹吸管吸出上层液体。在温度降低至 $60^\circ C$ 的梯度中，将固体用无水己烷洗涤六次并在室温下洗涤一次。然后将所获得的固体真空干燥并进行分析。

[0065] 由球形加合物制备基于二醚的固体催化剂组分的步骤

[0066] 在室温及氮气气氛下向配有机械搅拌器、冷却器和温度计的500ml圆底烧瓶里引入300ml的 $TiCl_4$ 。在冷却到 $0^\circ C$ 后，在搅拌的同时，将9,9-双(甲氧基甲基)芴和9.0g球形加合物(如上所述制备的)顺序地加入到烧瓶里。使内给体的装填量满足了Mg/给体摩尔比为6。将温度升到 $100^\circ C$ 并保持2小时。此后，停止搅拌，使固体产物沉降并在 $100^\circ C$ 下用虹吸管吸出上层液体。在移除上清液后，再加入新鲜的 $TiCl_4$ 以再次达到初始液体体积。然后在 $110^\circ C$ 的温度范围加热混合物并在该温度下保持1小时。再次停止搅拌，使固体沉降并用虹吸管吸出上层液体。在温度降低至 $60^\circ C$ 的梯度中，将固体用无水己烷洗涤六次并在室温下洗涤一次。然后将所获得的固体真空干燥并进行分析。

[0067] 用于丙烯的聚合的常规步骤

[0068] 在 $70^\circ C$ 下用氮气流吹净化配有搅拌器、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公升容量的钢制高压灭菌锅1小时。装入预接触5分钟的含有75ml无水己烷、0.76g的 $AlEt_3$ (6.66mmol)、0.33mmol外给体和 $0.006 \div 0.010$ g固体催化剂组分的悬浮液。如表1和2中所指明的，将二环戊基二甲氧基硅烷(D给体)或环己基甲基二甲氧基硅烷(C给体)用作外给体。表3中报告的所有测试均用C给体进行，而表2和4中所描述的一些测试不用任何外给体进行。关闭高压灭菌锅并加入所需量的氢(特别地，在D给体测试中使用2NL、在C给体测试中使用1.5NL以及在不用外给体的测试中使用1.25NL)。然后，在搅拌下，

给料1.2kg液体丙烯。在约10分钟内将温度升至70℃,并在该温度下进行聚合2小时。在聚合反应结束时,移除未反应的丙烯;回收聚合物并在70℃下真空干燥3小时。然后对聚合物进行称重和表征。

[0069] 实施例1-2和对比实施例C1-C4

[0070] 采用上述的一般方法来制备基于邻苯二甲酸酯的研磨固体催化剂组分。它们的组成及相关的丙烯聚合性能示于表1。

[0071] 实施例3-5和对比实施例C5-C10

[0072] 采用上述的常规方法来制备基于二醚的研磨固体催化剂组分。它们的组成及相关的丙烯聚合性能示于表2。

[0073] 实施例6-15和对比实施例C11-C13

[0074] 采用上述的常规方法由球形加合物 $MgCl_2 \cdot pC_2H_5OH$ 来制备基于邻苯二甲酸酯的固体催化剂组分。唯一不同是在实施例14中,其中使10.0g球形载体(而不是9.0)与初始量 $250cm^3$ 的 $TiCl_4$ (而不是 $300cm^3$)反应。它们的组成及相关的丙烯聚合性能示于表3。

[0075] 实施例16-23和对比实施例C14-C17

[0076] 采用上述的常规方法由球形加合物 $MgCl_2 \cdot pC_2H_5OH$ 来制备基于二醚的固体催化剂组分。它们的组成及相关的丙烯聚合性能示于表4。

[0077] 表1:基于邻苯二甲酸酯的研磨固体催化剂组分

[0078]

	研磨条件		固体催化剂组分					聚合		
	Cu	Cu/Mg	Mg	Ti	Cu	DIBP	Cu/Ti	ED	消耗量 (mileage)	XI
	化合物	%mol	%wt.	%wt.	%wt.	%wt.	wt./wt.	类型	Kg/g	%wt.
实施例 1	CuCl ₂	1.2	21.4	1.9	0.51	6.5	0.26	D	54	98.2
实施例 2								C	43	97.3
C1	CuCl ₂	3.8	20.4	1.7	2.00	6.7	1.18	D	24	97.7
C2								C	21	96.9
C3	无	-	20.6	2.1	-	6.8	-	D	39	97.6
C4								C	32	96.8

[0079] DIBP=邻苯二甲酸二异丁酯

[0080] 表2:基于二醚的研磨固体催化剂组分

[0081]

	研磨条件		固体催化剂组分					聚合		
	Cu 化合物	Cu/Mg %mol	Mg %wt.	Ti %wt.	Cu %wt.	二醚 %wt.	Cu/Ti wt./wt.	ED 类型	消耗量 Kg/g	XI %wt.
实施例 3	CuCl ₂	1.8	20.9	1.7	0.56	5.3	0.32	D	35	97.4
实施例 4								C	35	97.6
实施例 5								无	48	96.1
C5	CuCl ₂	3.5	20.3	1.5	1.33	5.3	0.87	D	32	97.9
C6								C	32	97.5
C7								无	40	95.0
C8	无	-	22.3	1.2	-	5.2	-	D	21	97.7
C9								C	20	97.3
C10								无	34	95.0

[0082] 二醚=9,9-双(甲氧基甲基)芴

[0083] 表3:源自于球形加合物的基于邻苯二甲酸酯的固体催化剂组分

[0084]

	载体合成		载体组成			固体催化剂组分					聚合	
	Cu 化合物	Cu/ Mg % mol	Mg % wt.	Cu %wt.	EtOH/ Mg 摩尔比 (m.r.)	Mg % wt.	Ti % wt.	Cu % wt.	DIBP % wt.	Cu/Ti wt./wt.	消耗 量 Kg/g	XI %wt.
实施 例 6	CuO	2.0	10.2	0.45	2.9	18. 3	2.6	0.73	11.6	0.28	74	97.9
实施 例 7		3.0	9.7	0.70	3.3	18. 6	2.6	1.15	11.7	0.45	65	98.1
实施 例 8	Cu(Oac) ₂	1.0	10.3	0.20	2.9	19. 0	2.2	0.36	10.6	0.16	74	98.3
实施 例 9		2.0	10.2	0.50	3.0	18. 5	2.5	0.68	12.2	0.27	73	97.9
实施 例 10		3.0	10.3	0.75	3.0	17. 8	2.6	1.26	11.3	0.48	74	97.9
实施 例 11	CuCl ₂	1.0	10.6	0.30	2.9	18. 3	2.6	0.45	10.9	0.17	67	98.0
实施 例 12		2.0	10.3	0.55	3.0	18. 4	3.0	0.93	8.8	0.31	65	98.0
实施 例 13		3.0	10.0	0.70	3.1	18. 3	2.7	1.30	10.3	0.48	62	98.2
实施 例 14		2.0	10.5	0.5	2.8	18. 4	2.4	0.92	12.3	0.39	83	98.5
C11	无	—	10.3	—	2.9	18. 8	2.9	—	13.6	—	83	97.6

[0085]

	载体合成		载体组成			固体催化剂组分					聚合	
	Cu 化合物	Cu/ Mg % mol	Mg % wt	Cu %wt	EtOH/ Mg 摩尔 比	Mg %wt.	Ti % wt	Cu % wt	DIB P % wt	Cu/Ti wt./wt	消 耗 量 Kg/g	XI %wt.
实施 例 15	Cu(Oac) ₂	2.0	12.0	0.60	2.2	18.4	2.3	0.82	11.3	0.36	66	98.2
C12	Cu(Oac) ₂	3.0	12.1	0.90	2.0	18.9	2.0	1.28	8.1	0.63	62	97.6
C13	无	-	12.2	-	2.1	19.6	2.8	-	10.3	-	67	97.6

[0086] DIBP=邻苯二甲酸二异丁酯.外给体=环己基甲基二甲氧基硅烷(C给体)

[0087] 表4:源自于球形加合物的基于二醚的固体催化剂组分

[0088]

	载体合成		载体组成			固体催化剂组分					聚合		
	Cu 化合物	Cu/ Mg % mol	Mg % wt.	Cu %wt.	EtO H/M g 摩尔 比	Mg %wt.	Ti %wt.	Cu % wt.	二醚 %wt.	Cu/ Ti wt/ wt.	ED 类型	消 耗 量 Kg/g	XI %wt.
实施例 16	Cu(Oac) ₂	1.0	10.3	0.20	2.9	15.5	4.2	0.2 1	12.8	0.05	D	93	98.7
实施例 17											无	135	97.0
实施例 18		3.0	10.3	0.75	3.0	15.1	3.7	0.7 7	15.8	0.21	D	108	98.4
实施例 19											无	140	97.5
实施例 20	CuCl ₂	2.0	10.3	0.55	3.0	15.2	4.1	0.5 2	17.5	0.13	D	107	98.9
实施例 21											无	145	97.9
C14	无	—	10.2	—	3.0	14.3	5.5	—	16.4	—	D	84	98.2
C15											无	143	96.0

[0089]

	载体合成		载体组成			固体催化剂组分					聚合		
	Cu 化合物	Cu/ Mg % mol	Mg % wt.	Cu %wt.	EtO H/ Mg 摩尔 比	Mg %wt.	Ti % wt.	Cu % wt.	二醚 % wt.	Cu/Ti wt./wt.	ED 类型	消耗 量 Kg/g	XI %wt.
实施 例 22	Cu(Oac) ₂	3.0	12.1	0.90	2.0	15.7	3.6	0.7 3	11.5	0.21	D	74	98.6
实施 例 23											无	120	96.2
C16	无	—	12.8	—	2.0	15.0	5.5	—	10.8	—	D	60	97.8
C17											无	97	94.0

[0090] 二醚=9,9-双(甲氧基甲基)芴。