



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101759817 B

(45) 授权公告日 2013.08.21

(21) 申请号 200910224061.5

CN 1208045 A, 1999.02.17,

(22) 申请日 2009.12.03

US 2003060581 A1, 2003.03.27,

(30) 优先权数据

US 6818583 B1, 2004.11.16,

08020971.1 2008.12.03 EP

CN 1721455 A, 2006.01.18,

审查员 刘伟

(73) 专利权人 SC 知识产权有限两合公司

地址 德国慕尼黑

(72) 发明人 朱博超 贾俊吉 赵旭涛

麦诺夫·克斯汀

克里斯蒂安·圭克凯尔 魏晨

埃里克·方

(74) 专利代理机构 北京金阙华进专利事务所

(普通合伙) 11224

代理人 陈建春

(51) Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

C08F 4/649 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101195668 A, 2008.06.11,

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

给电子体组合物、用于  $\alpha$ -烯烃聚合的固体  
催化剂组合物及制备聚合物的方法

(57) 摘要

本发明涉及包含二氢蒽衍生物和邻苯二甲酸酯的给电子体组合物。另外,本发明涉及用于  $\alpha$ -烯烃聚合反应的包含该给电子体组合物的固体催化剂组合物。本发明进一步涉及制备包含  $\alpha$ -烯烃单体单元的聚合物的方法。

1. 一种给电子体组合物,包含至少一化合物 A 和至少一化合物 B,其中所述化合物 A 选自:

9, 10- 二氢蒎 -9, 10- $\alpha$ ,  $\beta$ - 丁二酸二甲酯,  
9, 10- 二氢蒎 -9, 10- $\alpha$ ,  $\beta$ - 丁二酸二乙酯,  
9, 10- 二氢蒎 -9, 10- $\alpha$ ,  $\beta$ - 丁二酸二丙酯,  
9, 10- 二氢蒎 -9, 10- $\alpha$ ,  $\beta$ - 琥珀酸二异丙酯,  
9, 10- 二氢蒎 -9, 10- $\alpha$ ,  $\beta$ - 丁二酸二丁酯,  
9, 10- 二氢蒎 -9, 10- $\alpha$ ,  $\beta$ - 丁二酸二异丁酯,  
9, 10- 二氢蒎 -9, 10- $\alpha$ ,  $\beta$ - 丁二酸二环戊酯,  
9, 10- 二氢蒎 -9, 10- $\alpha$ ,  $\beta$ - 丁二酸二环己酯,和  
9, 10- 二氢蒎 -9, 10- $\alpha$ ,  $\beta$ - 丁二酸二苄酯;及

其中所述化合物 B 选自:

邻苯二甲酸二甲酯,  
邻苯二甲酸二乙酯,  
邻苯二甲酸二丙酯,  
邻苯二甲酸二异丙酯,  
邻苯二甲酸二丁酯,  
邻苯二甲酸二异丁酯,  
邻苯二甲酸二环戊酯,  
邻苯二甲酸二异辛酯,  
邻苯二甲酸二辛酯,和  
邻苯二甲酸二环己酯;及

其中 A 和 B 化合物的基于催化剂组合物总重量的重量百分比之间的比在 1:10-2:1 的范围内。

2. 一种固体催化剂组合物,所述固体催化剂组合物包含权利要求 1 的给电子体组合物。

3. 如权利要求 2 所述的固体催化剂组合物,进一步包含含镁化合物和含钛化合物。

4. 如权利要求 3 所述的固体催化剂组合物,其中所述含镁化合物包含  $MgHal_2$ , 其中 Hal 是 F、Cl、Br 或 I。

5. 如权利要求 3 或 4 所述的固体催化剂组合物,其中所述含钛化合物由通式 (III)  $Ti(OR^{13})_{m-x}Y_x$  表示,其中  $R^{13}$  是直链或支链  $C_{1-10}$ - 烷基, Y 是 Cl、Br 或 I, m 是 3 或 4, 且 x 是 1、2、3 或 4。

6. 如权利要求 3 所述的固体催化剂组合物,其中所述含镁化合物与给电子体组合物的基于催化剂组合物总重量的重量百分比之间的比在 0.1-50 的范围内。

7. 如权利要求 2-6 中任一项所述的固体催化剂组合物用于  $\alpha$ - 烯烃聚合反应的用途。

8. 如权利要求 7 所述的用途,其中所述  $\alpha$ - 烯烃包含至少一种由式 (V)  $H_2C=CHR^{15}$  表示的化合物,其中  $R^{15}$  是氢或具有 1-6 个碳原子的烷基。

9. 一种制备聚合物的方法,所述方法包括以下步骤:

(a) 提供如权利要求 2-6 中任一项所述的固体催化剂组合物,

(b) 使所述催化剂组合物与至少一种具有通式 (IV)  $AlR^{16}_nX_{3-n}$  的有机铝化合物反应, 其中 X 是卤素且  $1 < n \leq 3$ ,  $R^{16}$  是具有 1-6 个碳原子的烷基,

(c) 添加一种或多种  $\alpha$ -烯烃单体化合物, 和

(d) 使所述  $\alpha$ -烯烃单体聚合, 从而获得聚烯烃。

10. 如权利要求 9 所述的方法, 其中, 所述  $\alpha$ -烯烃包含至少一种由式  $H_2C=CHR^{15}$  表示的化合物, 其中  $R^{15}$  是氢或具有 1-6 个碳原子的烃基。

11. 如权利要求 9 或 10 所述的方法, 其中, 步骤 (b) 在外供体化合物存在的情况下进行。

## 给电子体组合物、用于 $\alpha$ -烯烃聚合的固体催化剂组合物 及制备聚合物的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及包含二氢蒽衍生物和邻苯二甲酸酯的给电子体组合物。另外,本发明涉及用于  $\alpha$ -烯烃聚合反应的包含所述给电子体组合物的固体催化剂组合物。本发明进一步涉及使用所述固体催化剂组合物制备由  $\alpha$ -烯烃单体单元构成的聚合物的方法。

### [0002] 背景技术

[0003] 用于  $\alpha$ -烯烃的聚合反应的催化剂组合物可以包含镁、钛、卤素和所谓的内给电子体是广泛已知的。普遍公认的是聚合物的立体专一性和由此产生的高全同立构规整度,与催化剂组合物中内给电子体的存在和性质相关联。为了引发和控制  $\alpha$ -烯烃的聚合反应,必需向催化剂组合物中添加用于激活钛化合物的助催化剂(如三烷基铝)和,如果需要的话,另外添加选自氧化的硅化合物的所谓外给电子体。

[0004] US 4336360 公开了一种制备全同立构聚合物的方法。该方法包含选自氧化的有机或无机酸的各种酯的内给电子体。这种内供体加入三烷基铝化合物和含有镁、钛、卤素和内给电子体(选自胺、酯、酮、醚和碳酸盐)的催化剂组合物中。用于加入三烷基铝化合物的最优的内给电子体是苯甲酸乙酯、对甲氧基苯甲酸乙酯和  $\alpha$ -萘甲酸乙酯。

[0005] EP 0045977 B2 公开了一种新型催化剂组合物,其与较早公开的催化剂组合物相比,表现出较高活性和立体专一性。该催化剂组合物包含内给电子体,其选自饱和多聚羧酸的单酯和聚酯、不饱和多聚羧酸的单酯和聚酯、芳香二羧酸的单酯和二酯、芳香羟基化合物的单酯和聚酯、芳香羟基酸的酯、饱和和不饱和羧酸的酯及碳酸的酯。优选的内给电子体是马来酸、三甲基乙酸、甲基丙烯酸、碳酸和邻苯二甲酸的酯。

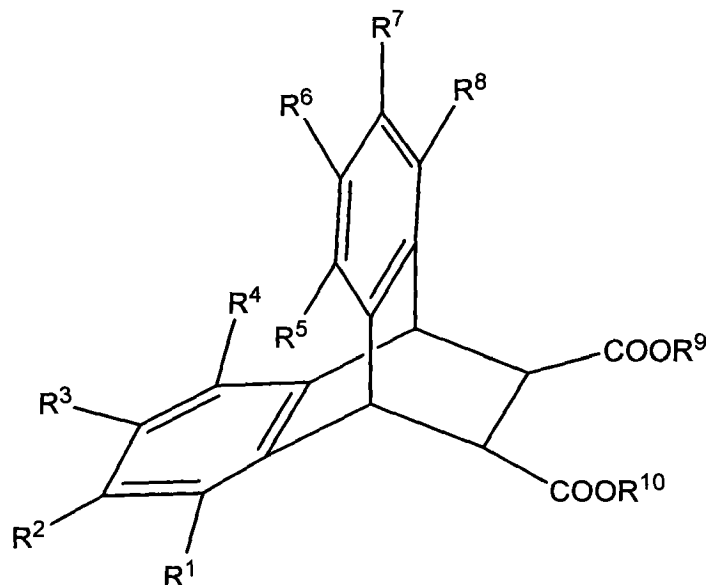
[0006] US 4971937 中公开了一组新的给电子体。该新的内供体选自具有两个或多个醚基团的醚。这些醚中最优选的是 1,3-二醚,如 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷或 2,2-双(环己基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷。

[0007] WO 00/63261 公开了新的组分和用于烯烃聚合反应的催化剂。该新的催化剂组分是选自取代的琥珀酸的酯的内给电子体。该发明人报告了,使用琥珀酸酯衍生物作为内给电子体的用途,其产生的催化剂组合物具有高活性和优良的立体专一性。另外,据发现所述的包含该新给电子体的催化剂组合物,甚至在不添加外供体例如,硅化合物、酯、胺、酮和 1,3-二醚的情况下,也能够制备具有高立体专一性的聚合物。琥珀酸酯衍生物的示例化合物是 1-(乙氧羰基)-1-(乙氧乙酰基)-2,6-二甲基环己烷、1-(乙氧羰基)-1-(乙氧乙酰基)-2,5-二甲基环己烷、1-(乙氧羰基)-1-(乙氧乙酰基甲基)-2-甲基环己烷、1-(乙氧羰基)-1-(乙氧基(环己基)乙酰基)环己烷。据述,琥珀酸酯衍生物可以单独用作内供体或作为与其它给电子体如 1,3-二醚的混合物使用。

[0008] WO 2004/024785 公开了一种新催化剂组分,该组分含有用于烯烃聚合反应的包含作为给电子体的琥珀酸酯衍生物。由于该催化剂的特定制备方法,与原先已知的基于琥珀酸酯衍生物的催化剂相比,可以达到更高的催化剂活性。CN 1681853、CN 1398270 和 CN 1313869 中也报告了用于烯烃聚合反应的催化剂的琥珀酸酯化合物。

[0009] CN 101195668 公开了一种用于烯烃聚合反应催化剂的新型给电子体化合物,其具有以下结构:

[0010]



[0011] 式 (I)

[0012] 在上式中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  和  $R^8$  可以具有相同或不同的选自氢、卤素、具有 1-20 个碳原子的直链或支链烷基、具有 6-20 个碳原子的芳基或具有 7-20 个碳原子的芳烷基。上述结构中的  $R^9$  和  $R^{10}$  可以具有相同或不同的选自具有 1-20 个碳原子的直链或支链烷基、具有 6-20 个碳原子的芳基或具有 7-20 个碳原子的芳烷基。据发现,使用包含该新型给电子体的催化剂,产生的聚合物比那些早先公布的聚合物具有较宽的分子量分布 (MWD)。具有较宽 MWD 的聚合物是有利的,因为它们为加工转化产业 (converting industry) 打开了工艺窗口 (processing window)。因此,一般希望扩展由  $\alpha$ -烯烃单体单元构成的聚合物的 MWD。与包含 CN 101195668 中所述的给电子体结构的催化剂组合物相关的一个缺点是这种催化剂组合物的活性非常低并因此无法与原先已知的包含其它给电子体类型的催化剂组合物竞争。

[0013] 除 CN 101195668 中公开的类型以外的已知内给电子体类型是如 US 4336360、EP 0045977 B2、US 4971937、WO 00/63261 和 WO2004/024785 中所描述的琥珀酸盐及其衍生物、任何种类羧酸的酯、酸酐、酮、单醚、聚醚、醇和酰胺。虽然具有这类化合物作为内给电子体的催化剂大部显示出可接受的活性,但要获得具有如使用该聚合物的加工转化产业所希望的宽 MWD 聚合物是不可能的。

## 发明内容

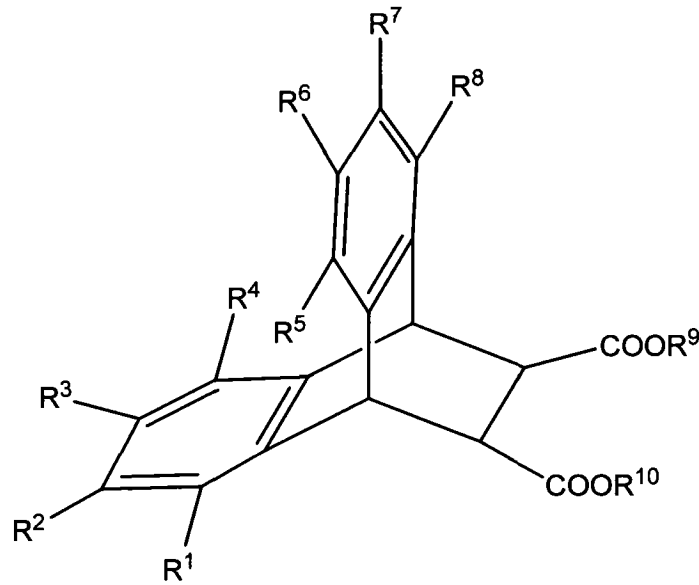
[0014] 因此,本发明的目的是提供一种用于制备由  $\alpha$ -烯烃单体单元构成的聚合物的催化剂组合物的给电子体组合物,其中,该聚合物具有比原先已知的催化剂组合物产生的聚合物更宽的 MWD 和可接受的活性,因而也不根本地破坏所述聚合物的希望的全同立构规整度。

[0015] 本发明人令人惊奇地发现,这一目的可以通过如下面所述的两种不同内供体的组合来实现。因此,上述目的通过本发明的下述实施方式实现:

[0016] 本发明的第一实施方式涉及一种给电子体组合物,其包含

[0017] (A) 至少一种由下式 (I) 表示的化合物:

[0018]

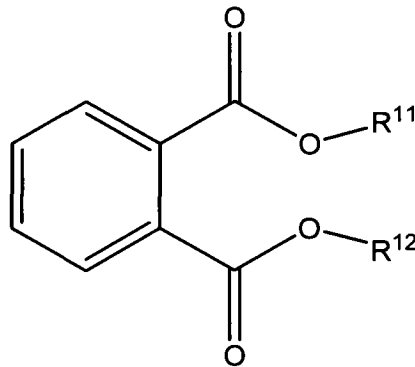


[0019] 式 (I)

[0020] 和

[0021] (B) 至少一种由下式 (II) 表示的化合物:

[0022]



[0023] 式 (II)

[0024] 其中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> 和 R<sup>8</sup> 具有相同或不同的选自氢、卤素、直链或支链 C<sub>1-20</sub>-烷基、C<sub>6-20</sub>-芳基、C<sub>7-20</sub>-芳烷基、4-至 7-元环基; R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 可以具有相同或不同的选自直链或支链 C<sub>1-20</sub>-烷基、C<sub>6-20</sub>-芳基、C<sub>7-20</sub>-芳烷基或 4-至 7-元环基; 且 R<sup>11</sup> 和 R<sup>12</sup> 具有相同或不同的选自 C<sub>1-10</sub>-烷基、4-至 7-元环基、C<sub>6-20</sub>-芳基和 C<sub>7-20</sub>-芳烷基。

[0025] 按照本发明的另一实施方式,优选的是式 (I) 的 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> 和 R<sup>8</sup> 具有相同或不同的选自氢、卤素和直链或支链 C<sub>1-6</sub>-烷基。

[0026] 按照本发明的再一实施方式,优选的是式 (I) 的 R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 具有相同或不同的选自直链或支链 C<sub>1-6</sub>-烷基、C<sub>6-10</sub>-芳基和 4-至 7-元环基。

[0027] 按照本发明的又一实施方式,优选的是式 (II) 的 R<sup>11</sup> 和 R<sup>12</sup> 具有相同或不同的选自 C<sub>1-6</sub>-烷基和 4-至 7-元环基。

[0028] 术语“C<sub>1-6</sub>-烷基”、“C<sub>1-10</sub>-烷基”和“C<sub>1-20</sub>-烷基”在本文中指的是分别具有 1-6 个、

1-10 个和 1-20 个碳原子的直链或支链烷基。这类烷基的例子是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基 (1-甲基丙基)、叔丁基、异戊基、正戊基、叔戊基 (1,1-二甲基丙基)、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基 (新戊基)、1-乙基丙基、2-甲基丁基、正己基、异己基、1,2-二甲基丁基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基丁基、1-甲基丁基、1,1-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基等等。

[0029] 术语“ $C_{6-10}$ -芳基”和“ $C_{6-18}$ -芳基”在本文中分别指的是具有 6-10 个和 6-18 个碳原子的芳香基团。这类芳香基团的优选例子是取代和非取代的苯基、萘基和蒽基。更优选的基团是苯基和萘基。

[0030] 短语“ $C_{7-20}$ -芳烷基”指的是其中上述“ $C_{1-10}$ -烷基”中的随机氢原子被上述“ $C_{6-10}$ -芳基”取代的基团,且特定的例子包括苄基、苯乙基和 3-苯基-1-丙基。

[0031] 短语“4-至 7-元环基”指的是具有 4-7 个原子的环状烃基,其中一个或多个亚甲基可以被 NH、O 或 S 取代。这类基团的典型例子是环丁烷、环戊烷、环己烷和环庚烷。

[0032] 本发明进一步的实施方式是按照上述实施方式的给电子体组合物,其中式 (I) 表示的化合物 (A) 与式 (II) 表示的化合物 (B) 的基于催化剂组合物总重量的重量百分比在 1 : 10-2 : 1 的范围内,更优选 1 : 8-1.5 : 1,尤其优选 1 : 6-1.2 : 1,且最优选 1 : 4-1 : 1。在低于 1 : 10 的范围内,聚合物的 MWD 较低,而高于 2 : 1 的范围,催化剂的活性降低。

[0033] 可以任意优选下面化合物中的任一种作为按照本发明的上式 (I) 表示的化合物 (A) :

[0034] 9,10-二氢蒽-9,10- $\alpha$ ,  $\beta$ -丁二酸二甲酯,

[0035] 9,10-二氢蒽-9,10- $\alpha$ ,  $\beta$ -丁二酸二乙酯,

[0036] 9,10-二氢蒽-9,10- $\alpha$ ,  $\beta$ -丁二酸二丙酯,

[0037] 9,10-二氢蒽-9,10- $\alpha$ ,  $\beta$ -琥珀酸二异丙酯,

[0038] 9,10-二氢蒽-9,10- $\alpha$ ,  $\beta$ -丁二酸二丁酯,

[0039] 9,10-二氢蒽-9,10- $\alpha$ ,  $\beta$ -丁二酸二异丁酯,

[0040] 9,10-二氢蒽-9,10- $\alpha$ ,  $\beta$ -丁二酸二环戊酯,

[0041] 9,10-二氢蒽-9,10- $\alpha$ ,  $\beta$ -丁二酸二环己酯,和

[0042] 9,10-二氢蒽-9,10- $\alpha$ ,  $\beta$ -丁二酸二苄酯。

[0043] 但是,本发明不限于这些化合物,且必须明白,式 (I) 包含的类似于这些化合物的每一种化合物也能够实现本发明的上述目的。

[0044] 同样地,式 (II) 表示的化合物 (B) 没有限制,但下面所述的化合物是更优选的例子:

[0045] 邻苯二甲酸二甲酯,

[0046] 邻苯二甲酸二乙酯,

[0047] 邻苯二甲酸二丙酯,

[0048] 邻苯二甲酸二异丙酯,

[0049] 邻苯二甲酸二丁酯,

[0050] 邻苯二甲酸二异丁酯,

[0051] 邻苯二甲酸二环基酯,和

[0052] 邻苯二甲酸二环己酯,

[0053] 邻苯二甲酸二异辛酯,

[0054] 邻苯二甲酸二辛酯。

[0055] 本发明的另一实施方式是包含前述实施方式的给电子体组合物的固体催化剂组合物。

[0056] 优选的是所述固体催化剂组合物进一步包含含镁化合物和含钛化合物。

[0057] 在进一步优选的实施方式中,所述含镁化合物包含  $MgHal_2$ , 其中 Hal 是 Cl、Br 或 I。再更优选的是所述含镁化合物包含  $MgCl_2$ 。

[0058] 所述含钛化合物可以是由通式  $(III)Ti(OR^{13})_{m-x}Y_x$  表示的化合物,其中  $R^{13}$  是具有如上定义的直链或支链  $C_{1-10}$ -烷基, Y 是 Cl、Br 或 I, m 是 3 或 4,且 x 是 1、2、3 或 4。更优选的含钛化合物的例子是  $TiCl_3$  和  $TiCl_4$ 。

[0059] 按照本发明固体催化剂组合物的优选实施方式,含镁化合物与由化合物 (A) 和 (B) 组成的给电子体组合物的基于催化剂组合物总重量的重量百分比在 0.1-50 的范围内,更优选 1-40,尤其优选 2-30。这一重量百分比范围,对于所获得的聚合物的高全同立构规整度是有利的。

[0060] 含镁化合物通常表示本发明固体催化剂组合物的载体。这种载体在下面称为含镁载体。具有这种含镁载体的催化剂是广泛已知的且已于几项申请中公开,例如 US 4298718、US 4495338、EP 0262935 B1 和 EP 0303704 B1。这些文献中提到的含镁载体,都可以作为载体用于本发明中。

[0061] 前述含镁化合物优选是  $MgHal_2$  (其中 Hal 是 Cl、Br 或 I, 优选为 Cl) 与醇的加合物。该加合物由式  $(IV)MgHal_2x qR^{14}OH$  表示,其中 q 是 0.3-5 之间的数字 (包括 0.3 和 5 的值), 优选 0.5-4 之间 (包括 0.5 和 4 的值), 且更优选 1-3.5 之间 (包括 1 和 3.5 的值), 且  $R^{14}$  是具有 1-8 个碳原子的烃基。术语“具有 1-8 个碳原子的烃基”, 在本文中指的是具有 1-8 个碳原子的直链或支链的烃残基, 优选 1-6 个碳原子, 或具有 3-8 个碳原子的环状烃残基。所述直链或支链的烃残基是“烷基”。

[0062] “烷基”的说明性的例子是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基或 2,2,2-三氟乙基。

[0063] 作为具有 1-8 个碳原子的烃基,更优选的是甲基和乙基,且乙基是特别优选的。环状烃残基是“环烷基”、“环链烯基”或“芳基”。“环烷基”的说明性的例子是单环的饱和环,如环丙基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基等等。“环链烯基”是具有一个或多个双键的烃环。环链烯基的说明性的例子是环戊烯基、环己烯基、环庚烯基和环辛烯基。“芳基”指的是芳香烃残基,包括苯基、萘基、蒽基等等。

[0064] 载体的形式不局限于任何种类,但球状或粒状形式是优选的。

[0065] 含镁载体 (优选是球状形式的) 的制备方法,包括至少两个步骤。在第一步骤中,通过在不与  $MgHal_2x qR^{14}OH$  加合物混溶的烃化合物 (例如矿物油,如石蜡油、环烷油和芳香油) 存在的情况下混合  $R^{14}OH$  化合物和  $MgHal_2$ , 制备  $MgHal_2$  加合物 (优选  $MgCl_2$ ) 的熔化

物。通常,在 100°C -170°C 之间,在  $MgHal_2 \cdot xR^{14}OH$  加合物熔点附近的高温下,在剧烈搅拌下进行混合。随后,乳液冷却到低于 0°C 的温度,从而引起加合物颗粒(优选为球状形式)的沉淀。类似的制备方法例如于 US4399054、US 4469648、US 6962889、EP 1251141 A 和 EP 1905783 A 中作了介绍。

[0066] 在本发明固体催化剂组合物的前述制备方法中,在用含钛化合物处理之前,球状载体可以在固化之后进行干燥和/或脱醇以获得上述醇  $R^{14}OH$  的优选摩尔含量。基于 1mol 含镁化合物,优选的摩尔含量为 0.3-5mol,更优选 0.5-4mol,尤其优选 1-3.5mol 的醇。干燥和脱醇可以在 50-130°C 的高温和/或减压下进行。然后,原始的或者部分干燥和/或脱醇的载体,可以悬浮于含钛化合物的冷溶液中,且把悬浮液加热到 70-150°C 的温度并保持在这一温度下 0.5-3 小时。这一过程可以进行一次或几次。给电子体化合物 (A) 和 (B) 在一个处理步骤中一同加入含钛溶液中,或者在两个或多个处理步骤中分别地加入。如果给电子体化合物 (A) 和 (B) 分别地加入,给电子体化合物 (A) 首先在一个或多个处理步骤中加入,之后给电子体化合物 (B) 在一个或多个处理步骤中加入。随后,所获得的产物用烃溶剂洗涤以除去不希望的副产物和过量的含钛化合物。这类制备方法已在例如 EP 395083 A、EP 553805 A、W098/44009 和 US 6962889 中公开。

[0067] 各种其它的制备方法也可以用于制备本发明的固体催化剂。

[0068] 在本发明固体催化剂的第一制备方法中,含镁载体用含钛化合物处理一次或几次,且给电子体组合物的两种化合物 (A) 和 (B) 或者同时加入,或者如果含钛化合物的处理分几个步骤完成,则顺序地加入,因而,给电子体化合物 (A) 在给电子体化合物 (B) 之前加之,或者相反。

[0069] 在本发明固体催化剂的另一制备方法中,含镁载体与化合物 (A) 和 (B) 的给电子体一起研磨,随后用含钛化合物的溶液进行处理。

[0070] 一般,通过最后提到的两种制备方法获得的产物用烃溶剂洗涤以除去不希望的副产物。

[0071] 烃类是戊烷、异戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十二烷等,以及芳香 HC,如甲苯、二甲苯、乙苯或其它脂族取代的苯等。

[0072] 按照本发明的固体催化剂的另一制备方法,包括在 50-150°C 的温度范围内,用含钛化合物和过量的给电子化合物 (A) 和 (B) 的溶液处理含镁载体。在这一处理后,所获得的产物用烃溶剂洗涤直到所有不希望的副产物被除去。

[0073] 在本发明固体催化剂的另一实施方式中,制备方法包括在高温下用过量的含钛化合物溶液对含镁化合物进行的处理,用过量的含钛化合物和给电子体化合物 (A) 的溶液对含镁载体进行处理的第二处理步骤和用过量的含钛化合物和给电子体化合物 (B) 的溶液对含镁载体进行处理的第三处理步骤。所有处理在 50-150°C 范围的高温下进行。在所述处理步骤之后,产物用烃溶剂洗涤直到所有不希望的副产物被除去。

[0074] 在本发明的再一实施方式中,制备方法包括同时研磨含镁化合物与本发明给电子体组合物的化合物和随后用含钛化合物的溶液对混合物进行处理。持续研磨直到含镁化合物转化成如 EP 0395083 中描述的活性形式。活化的组合物在高温下如 50-150°C,用过量的含钛化合物处理一次或几次。最后,所获得的催化剂组合物用惰性烃溶剂洗涤以除去不希望的副产物。

[0075] 在进一步的实施方式中,通过上述制备方法中任何一种获得的固体催化剂可以进一步用含氯代烃化合物如氯苯、氯甲烷、二氯甲烷和 1,2-二氯乙烷活化 1-10 小时,并随后用惰性烃溶剂洗涤。

[0076] 在最近公开的 WO 08/037630 中公开了上述催化剂的另一制备过程,该过程使用了含镁化合物作为载体制备的前体材料。所获得的含镁载体随后与含钛化合物和内供体反应,以产生用于  $\alpha$ -烯烃聚合反应的催化剂组分。在 US 5034361 A、US 5082907 A、US 5106806 A、US5247032 A 和 EP 0926165 A 中也报告了类似的制备过程。这些制备方法也可以用于本发明催化剂的制备。

[0077] 在另一制备方法中,按照本发明的固体催化剂组分,可以参照 CN85100997 中公开的钛基固体催化剂组分的制备方法进行制备。按照这一方法,含镁化合物溶解于由有机环氧化合物、有机磷化合物和惰性稀释剂组成的溶剂系统中,从而形成随后与含钛化合物混合的均一溶液。而且,希望固体物质在另外的沉淀剂(例如,有机酸酐、有机酸、醚和酮)存在下沉淀。然后,把所获得的固体催化剂组分通过  $\text{TiCl}_4$  和惰性稀释剂进行处理。

[0078] 本发明的另一实施方式是本发明的固体催化剂组合物用于  $\alpha$ -烯烃单体的聚合反应的用途。在本发明固体催化剂组合物存在的情况下,聚合的  $\alpha$ -烯烃单体优选由式 (V)  $\text{H}_2\text{C} = \text{CHR}^{15}$  表示的化合物,其中  $\text{R}^{15}$  是氢或具有 1-6 个碳原子的烷基。残基  $\text{R}^{15}$  的优选例子包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基和正己基。换句话说,本发明中用于聚合反应的优选  $\alpha$ -烯烃化合物包括乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和 1-辛烯。在本发明的优选实施方式中,固体催化剂组合物用于丙烯的聚合及丙烯和乙烯的共聚合。换句话说,一种或多种不同的  $\alpha$ -烯烃单体可以用于聚合反应。与现有技术中原先已知的催化剂组合物相比,本发明的催化剂组合物不仅适用于,且特别适用于制备具有较宽分子量分布、较高全同立构规整度和较高活性的聚烯烃如聚丙烯。

[0079] 特别有利的是具有大于 4 的 MWD、低于 5% 的二甲苯可溶性部分和大于或等于  $20\text{kg}_{\text{PP}}/\text{g}_{\text{cat}}$  的活性的聚合物。

[0080] 本发明的另一实施方式涉及制备聚合物的方法,包括以下步骤:

[0081] (a) 提供按照本发明的固体催化剂组合物,

[0082] (b) 使所述催化剂组合物与至少一种具有通式 (IV)  $\text{AlR}^{16}_n\text{X}_{3-n}$  的有机铝化合物反应,其中 R 是 H 或  $\text{C}_{1-20}$ -烷基, X 是卤素且  $1 < n \leq 3$ ,

[0083] (c) 添加一种或多种  $\alpha$ -烯烃单体化合物,和

[0084] (d) 使所述  $\alpha$ -烯烃单体聚合,从而获得聚烯烃。

[0085] 从增强催化剂组合物的立体专一性的角度考虑,本发明提供了另一个实施方式,其中,前述制备聚合物方法的步骤 (b),在存在外给电子体的情况下进行。

[0086] 上述制备聚合物的方法中使用的  $\alpha$ -烯烃单体化合物,与上述相同。在按照本发明的制备聚合物的方法中,本发明的催化剂组合物与式 (VI)  $\text{AlR}^{16}_n\text{X}_{3-n}$  的有机铝化合物反应,以活化用于烯烃聚合反应的本发明的固体催化剂组合物。X 是卤素,如 Cl、Br 和 I,优选是 Cl 和 Br,更优选是 Cl。 $\text{R}^{16}$  是具有 1-6 个碳原子的烷基。具有 1-6 个碳原子的烷基的例子包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基和正己基,其中更优选的是乙基和异丁基。

[0087] 式  $\text{AlR}^{16}_n\text{X}_{3-n}$  的有机铝化合物的例子包括三烷基铝化合物如三乙基铝、三丁基铝和

三异丁基铝, 卤化烷基铝如氯化二乙基铝, 或者氢化烷基铝, 其中三乙基铝是优选的。在本发明的另一实施方式中, 有机铝化合物选自烷基铝氧烷 (alkylaluminum oxane), 如甲基-或乙基铝氧烷。

[0088] 如果通过本发明的固体催化剂组合物聚合不对称  $\alpha$ - 烯烃单体化合物, 希望的是产生具有高全同立构规整度或全同指数的聚合物。为了获得具有高全同立构规整度的聚合物, 优选在聚合前向催化剂组合物添加外给电子体。使用这种外给电子体, 与没有外给电子体情况下进行的聚合反应相比, 通常提高了聚合物的全同立构规整度。

[0089] 作为外给电子体化合物, 可以使用含硅化合物或非含硅化合物。

[0090] 用于本发明的合适的含硅化合物是由通式 (VII)  $R^{17}_a R^{18}_b Si(OR^{19})_c$  表示的化合物, 其中  $R^{17}$  和  $R^{18}$  是具有 1-18 个碳原子的烃基, 如具有 1-18 个碳原子的烷基其中一个或多个碳原子可以被杂原子如 N、O 或 S 替换、具有 2-18 个碳原子的链烯基、具有 1-18 个碳原子的亚烷基或具有 6-18 个碳原子的芳基。术语“具有 1-18 个碳原子的烃基”在本文中指的是具有 1-18 个碳原子, 优选 1-8 个碳原子的直链或支链的烃残基或具有 3-8 个碳原子的环状烃残基。直链或支链烃残基是“烷基”。

[0091] “烷基”的说明性例子是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2- 甲基丁基、正戊基、仲戊基、正己基、正庚基、正辛基、2- 乙基己基、三氟甲基、五氟乙基或 2, 2, 2- 三氟乙基。

[0092] 作为具有 1-8 个碳原子的烃基更优选的是甲基和乙基, 且甲基是特别优选的。环状烃残基是“环烷基”、“环链烯基”或“芳基”。“环烷基”的说明性的例子是单环的饱和环, 如环丙基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基等等。“环链烯基”是具有一个或多个双键的烃环。环链烯基的说明性的例子是环戊烯基、环己烯基、环庚烯基和环辛烯基。“芳基”指的是芳香烃残基, 包括苯基、萘基、蒽基等等。

[0093]  $R^{19}$  表示含 1-18 个碳原子的烷基, 其中碳原子可以被杂原子如 N、O 或 S 替换。术语烷基的含义同上述; 优选的  $R^{19}$  基团是烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和异丁基, 其中甲基是特别优选的。a 和 b 独立地是 0-2 的整数 (包括 0 和 2), 优选的数值是 1。c 是 1-3 的整数 (包括 1 和 3), 其中优选的数值是 2。

[0094] 上述含硅化合物的优选的例子包括环己基甲基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二丁基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、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、异丁基异丙基二甲氧基硅烷、仲丁基异丙基二甲氧基硅烷、2-( 乙基 ) 吡啶基 -2- 叔丁基二甲氧基硅烷、1, 1, 1- 氟化 -2- 丙基 -2-( 乙基 ) 吡啶基 -2- 叔丁基二甲氧基硅烷以及 1, 1, 1- 氟化 -2- 丙基 - 甲基二甲氧基硅烷。另外, 优选所选择的含硅化合物是其中  $R^{17}$  为支链烷基 ( $a = 1, b = 0, c = 3$ ), 其可以包含杂原子, 和  $R^{19}$  是甲基的化合物。这类含硅化合物的例子包括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。

[0095] 如上所述, 非含硅化合物也可以用于本发明中。这类非含硅化合物的例子是 1, 3- 二醚如 9, 9- 双 ( 甲氧基甲基 ) 氟、酯如 4- 乙氧基苯甲酸酯、酮、胺和杂环化合物如 2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶。

[0096] 如上所述, 在  $\alpha$ - 烯烃特别是丙烯的 ( 共 ) 聚合反应过程中使用外给电子体, 产生分别具有高全同立构规整度和低二甲苯溶解度 ( 表示为 XS 量 ) 的聚合物。加入到聚合

反应系统中的外给电子体的量,通常表示为有机铝化合物和加入的外给电子体之间的摩尔比。为将XS值控制在希望的范围内,基于1mol的有机铝化合物,外供体通常以0.1-400,更优选1-350和最优选5-300的摩尔范围加入。

[0097] 在本发明的制备方法中,聚合反应可以在淤浆相中发生,其中惰性烃溶剂通常为庚烷,或在本体相中液体单体如丙烯用作反应介质。或者,可以采用所谓的气相过程,其中单体在搅拌或流化床反应器,或反应器环形结构中进行聚合。

[0098] 虽然上述各个聚合物制备方法是独特的,但工艺条件非常相似。聚合反应过程中的温度通常为20-120°C,优选为40-95°C,且压力通常保持在5-100巴,而且在气相聚合反应中优选在1-50巴,而对于淤浆本体聚合反应在1-60巴。除了 $\alpha$ -烯烃单体化合物外,氢可以供应到反应器中以控制聚合物的分子量。

### 具体实施方式

[0099] 试验方法:

[0100] 1. 核磁共振测量:

[0101] 把真空下130°C干燥2小时的大约5g聚合物置于玻璃管中,然后玻璃管转入40°C的水浴中放置30分钟。然后,把该管放入NMR仪(OXFORD MARAN Ultra)的样品室中。XS-值可以通过标准曲线获得。

[0102] 2. 催化剂组分的分析:

[0103] 用分光光度分析测定钛含量,且进行气相色谱分析以测定酯含量。

[0104] 3. 用于乙烯(液相单体)的本体聚合的一般评价程序:

[0105] 5L的不锈钢高压聚合器,通过以丙烯气替换空气进行清洁。该不锈钢高压聚合器配备有搅拌装置、压力计、温度计、催化剂进料系统、单体进料系统和恒温套。10-15mg固体催化剂组分、2.5mmol三乙基铝、0.1mmol环己基甲基二甲氧基硅烷、0.04mol H<sub>2</sub>和2.3L液相丙烯加入到聚合器中。该混合物在10分钟内加热到高达70°C并在70°C反应2小时。当反应完成时,除去未反应的单体并获得聚合的聚丙烯粉末。

[0106] 4. 聚合物的分子量分布通过凝胶渗透色谱法测定。

[0107] 5. 为测定熔融指数,3.5g聚丙烯粉末与抗氧化剂、加工稳定剂如磷酸盐化合物和氯清除剂如硬脂酯钙混合,且温度设定在230°C。在测量之前,混合物在这一温度下保持越过15分钟。然后,把聚丙烯粉末置于MODULAR MELT FLOW中。记录熔融聚丙烯样品的流动时间并称量样品。然后,从所获得的值计算熔融指数(g/10分钟)。

### 实施例

[0108] 实施例1-7涉及固体催化剂组分的制备。

[0109] 实施例1

[0110] 在已用高纯N<sub>2</sub>完全灌注的反应器中,添加250ml TiCl<sub>4</sub>并冷却到-20°C。然后,逐步加入10.0g球形MgCl<sub>2</sub>·2.6CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH载体。保持特定的速度升温,并在40°C下加入2.0g的9,10-二氢蒎-9,10- $\alpha$ , $\beta$ -丁二酸二乙酯和0.8ml邻苯二甲酸二异丁酯。该混合物以恒定的升温速度加热到100°C并在这一温度下保持1.5小时。然后,使混合物沉淀5分钟,并除去滤液。然后,加入120ml TiCl<sub>4</sub>,且将混合物加热到125°C并在这一温度下保持半小时。

在沉淀和过滤后,加入 60ml 己烷,把如此获得的球形催化剂在己烷的沸点进行洗涤。通过这一过程可以获得 7g 球形催化剂组分。

[0111] 实施例 2

[0112] 除了加入 2.5g 的 9,10-二氢蒎-9,10- $\alpha$ , $\beta$ -丁二酸二乙酯和 1.0ml 邻苯二甲酸二异丁酯外,采用如实施例 1 中相同的制备方法。获得 7.2g 球形催化剂组分。

[0113] 实施例 3

[0114] 除了加入 2.2g 的 9,10-二氢蒎-9,10- $\alpha$ , $\beta$ -丁二酸二乙酯和 1.2ml 邻苯二甲酸二异丁酯外,采用如实施例 1 中相同的制备方法。获得 7g 球形催化剂组分。

[0115] 实施例 4

[0116] 除了加入 2.7g 的 9,10-二氢蒎-9,10- $\alpha$ , $\beta$ -丁二酸二乙酯和 1.3ml 邻苯二甲酸二异丁酯外,采用如实施例 1 中相同的制备方法。获得 7.1g 球形催化剂组分。

[0117] 实施例 5

[0118] 除了加入 3.2g 的 9,10-二氢蒎-9,10- $\alpha$ , $\beta$ -丁二酸二乙酯和 1.8ml 邻苯二甲酸二异丁酯外,采用如实施例 1 中相同的制备方法。获得 7.3g 球形催化剂组分。

[0119] 实施例 6

[0120] 除了加入 3.7g 的 9,10-二氢蒎-9,10- $\alpha$ , $\beta$ -丁二酸二乙酯和 2.0ml 邻苯二甲酸二异丁酯外,采用如实施例 1 中相同的制备方法。获得 7.4g 球形催化剂组分。

[0121] 对比实施例 1-5

[0122] 除了用单一的多羧酸酯或琥珀酸酯替代加入的多个酯化合物外,对比实施例采用与上述实施例 1-7 相同的制备方法。

[0123] 对比实施例 1

[0124] 除了仅加入 1.5ml 邻苯二甲酸二异丁酯代替两种给电子体化合物外,采用如实施例 1 中相同的制备方法。获得 7g 球形催化剂组分。

[0125] 对比实施例 2

[0126] 除了仅加入 1.8ml 邻苯二甲酸二异丁酯代替两种给电子体化合物外,采用如实施例 1 中相同的制备方法。获得 7.2g 球形催化剂组分。

[0127] 对比实施例 3

[0128] 除了仅加入 2.1ml 邻苯二甲酸二异丁酯代替两种给电子体化合物外,采用如实施例 1 中相同的制备方法。获得 7.3g 球形催化剂组分。

[0129] 对比实施例 4

[0130] 除了仅加入 2.7g 的 9,10-二氢蒎-9,10- $\alpha$ , $\beta$ -丁二酸二乙酯代替两种给电子体化合物外,采用如实施例 1 中相同的制备方法。获得 7.2g 球形催化剂组分。

[0131] 对比实施例 5

[0132] 除了仅加入 3.2g 的 9,10-二氢蒎-9,10- $\alpha$ , $\beta$ -丁二酸二乙酯代替两种给电子体化合物外,采用如实施例 1 中相同的制备方法。获得 7.3g 球形催化剂组分。

[0133] 利用实施例 1-7 和对比实施例 1-5 的组分,按照丙烯(液体单体)本体聚合试验的上述过程进行丙烯聚合反应。实施例 1-7 和对比实施例 1-5 的所有催化剂组分的钛含量、酯含量和聚合反应结果列于表 1 中。

[0134] 表 1:

[0135]

	Ti	酯A	酯B	比率	活性	MI	二甲苯可溶部分	Mw	Mn	Mw/Mn
	[wt%]	[wt%]	[wt%]	A/B	KgPP/g 催化剂	g/10 分钟	[%]	$\times 10^4$	$\times 10^4$	
实施例 1	3.49	1.11	3.14	0.35	16.91	9.84	2.34	12.95	3.12	4.15
实施例 2	2.74	1.48	3.37	0.44	27.73	9.59	2.06	11.74	2.81	4.18
实施例 3	2.36	4.75	6.85	0.69	26.72	9.83	2.26	17.50	3.36	5.21
实施例 4	2.53	4.44	7.53	0.59	27.30	9.36	2.25	9.02	1.95	4.63
实施例 5	2.28	5.12	8.29	0.62	24.41	9.24	2.35	12.08	1.72	7.02
实施例 6	2.51	5.96	10.40	0.57	20.08	8.76	2.11	6.49	1.34	4.84
对比实施例 1	2.87	-	11.51		35.48	9.72	2.28	7.87	2.23	3.53
对比实施例 2	3.28	-	12.07		36.57	9.36	2.46	6.64	2.10	3.16
对比实施例 3	2.97	-	12.39		35.48	9.84	1.81	7.09	2.17	3.27
对比实施例 4	2.71	5.06	-		14.56	10.90	4.73	8.65	1.93	4.48
对比实施例 5	2.82	7.89	-		18.35	10.60	4.60	8.90	2.12	4.20