

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F 4/651

C08F 4/654 C08F 10/00



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99800695.5

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1162451C

[22] 申请日 1999.4.29 [21] 申请号 99800695.5

[30] 优先权

[32] 1998.5.6 [33] EP [31] 98201467.2

[86] 国际申请 PCT/EP1999/002914 1999.4.29

[87] 国际公布 WO1999/057160 英 1999.11.11

[85] 进入国家阶段日期 2000.1.5

[71] 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 G·莫里尼 G·巴尔邦廷

G·维塔勒

审查员 艾变开

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 谭明胜

权利要求书 4 页 说明书 20 页

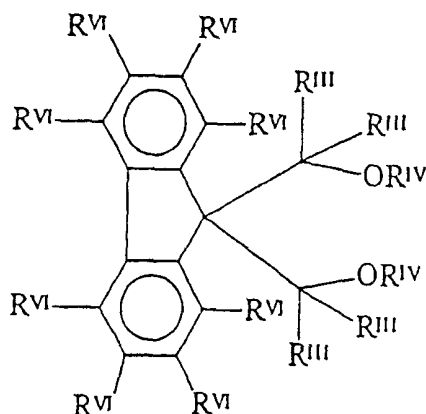
[54] 发明名称 烯烃聚合用催化剂组分

[57] 摘要

本发明涉及烯烃聚合用的催化剂组分，其中包含含有至少 1 个 Ti-卤键的钛化合物，和至少 2 种载于卤化镁上的电子给体化合物，所述催化剂的特征是至少一种电子给体化合物是选自含有 2 个或多个醚基的醚类化合物，而它们的特征则是能与无水氯化镁形成配合物，其量为每 100g MgCl<sub>2</sub> 小于 60 毫摩尔，而且不能与 TiCl<sub>4</sub> 发生取代反应，或以这种方式反应少于 50% (摩尔)，而且至少另一种电子给体化合物是选自单羧酸或多羧酸的醚类；所述催化剂组分能生产出既具有宽范围的全同立构规整度又具有高二甲苯不溶性数值的丙烯聚合物。

ISSN 1008-4274

1. 一种通式为  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$  的烯烃聚合用的催化剂组分，式中 R 是氢或含 1-12 个碳原子的烷基，该催化剂组分包含 Mg、Ti、卤素和至少 2 种电子给体化合物，所述催化剂组分的特征在于至少一种电子给体化合物是选自通式 (III) 的 1,3-二醚：

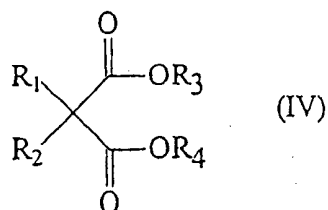


(III)

式中各个  $\text{R}^{\text{VI}}$  基团可以相同或不同，是氢；卤素；直链或支化的  $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$  烷基； $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$  环烷基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$  芳基、 $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$  烷芳基或  $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$  芳烷基； $\text{R}^{\text{IV}}$  彼此可以相同或不同，是  $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$  烷基，而基团  $\text{R}^{\text{III}}$  彼此可以相同或不同，选自氢；卤素；直链或支化的  $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$  烷基； $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$  环烷基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$  芳基、 $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$  烷芳基和  $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$  芳烷基，而且至少另一种电子给体化合物是选自单羧酸或多羧酸的酯类。

2. 按照权利要求 1 的催化剂组分，其中所述卤素是 Cl 或 F。
3. 按照权利要求 1 的催化剂组分，其中所述  $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$  环烷基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$  芳基、 $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$  烷芳基或  $\text{C}_7 - \text{C}_{20}$  芳烷基含有一个或几个选自 N、O、S、P、Si 和卤素的杂原子作为取代碳原子或氢原子，或二者的取代基。
4. 按照权利要求 3 的催化剂组分，其中所述卤素是 Cl 或 F。
5. 按照权利要求 1 的催化剂组分，其中所述  $\text{R}^{\text{III}}$  基团是氢，而所有  $\text{R}^{\text{IV}}$  基团都是甲基。
6. 按照权利要求 1 的催化剂组分，其中酯类电子给体化合物选自脂族二羧酸的酯类。
7. 按照权利要求 6 的催化剂组分，其中所述酯类是通式 (IV) 所示

的丙二酸的酯类:



5

式中  $R_1$  是 H 或  $C_1 - C_{20}$  的直链或支化的烷基、链烯基、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基,  $R_2$  是  $C_1 - C_{20}$  的直链或支化的烷基、链烯基、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基,  $R_3$  和  $R_4$  彼此可以相同或不同, 是  $C_1 - C_{20}$  的直链或支化的烷基或  $C_3 - C_{20}$  的环烷基。

10

8. 按照权利要求 1 的催化剂组分, 其中所述酯类电子给体化合物选自芳族羧酸的酯类。

9. 按照权利要求 8 的催化剂组分, 其中所述芳族羧酸的酯类选自苯甲酸和邻苯二甲酸的  $C_1 - C_{20}$  烷基酯或芳基酯。

15

10. 按照权利要求 8 的催化剂组分, 其中所述芳族羧酸的酯类选自取代的苯甲酸和邻苯二甲酸的  $C_1 - C_{20}$  烷基酯或芳基酯。

11. 按照权利要求 9 或 10 的催化剂组分, 其中所述苯甲酸和邻苯二甲酸的  $C_1 - C_{20}$  烷基酯是  $C_1 - C_6$  的直链或支化的烷基酯。

12. 按照权利要求 1-10 中任何一项的催化剂组分, 其中二醚或多醚类给体与酯类给体的摩尔比为 0.02 ~ 50。

20

13. 按照权利要求 12 的催化剂组分, 其中二醚或多醚类给体与酯类给体的摩尔比为 0.1 ~ 30。

14. 按照权利要求 1-10 中任何一项的催化剂组分, 其中包含含有至少 1 个 Ti-卤键的钛化合物和载于活性卤化镁上的至少 2 种不同的电子给体化合物。

25

15. 按照权利要求 14 的催化剂组分, 其中所述钛化合物选自  $TiCl_4$  和  $TiCl_3$ 。

16. 按照权利要求 1 的催化剂组分, 其形状为球形, 按 B. E. T. 法的表面积为  $20 - 500 m^2/g$ , 总孔隙度高于  $0.2 cm^3/g$ 。

30

17. 一种通式为  $CH_2 = CHR$  的烯烃聚合用催化剂, 式中 R 是氢或含 1-12 个碳原子的烃基, 该催化剂包含下列组分的反应产物:

(i) 按照权利要求 1 的固体催化剂组分和



(ii) 一种烷基铝化合物。

18. 按照权利要求 17 的催化剂，其中还包含一种外加电子给体化合物。

19. 按照权利要求 18 的催化剂，其中所述外加电子给体化合物选自  
5 醚类、酯类、胺类和杂环化合物。

20. 按照权利要求 18 的催化剂，其中所述电子给体化合物选自通式  
为  $R_a^5R_b^6Si(OR^7)_c$  的硅化合物，式中 a 和 b 是 0-2 的整数，c 是 1-4 的  
整数，(a+b+c) 之和是 4； $R^5$ 、 $R^6$  和  $R^7$  是含有 1-18 个碳原子的烷基、  
环烷基或芳基。

10 21. 按照权利要求 18 的催化剂，其中所述电子给体化合物选自通式  
为  $R_a^5R_b^6Si(OR^7)_c$  的硅化合物，式中 a 和 b 是 0-2 的整数，c 是 1-4 的  
整数，(a+b+c) 之和是 4；其中  $R^5$ 、 $R^6$  和  $R^7$  是含有 1-18 个碳原子的  
含有杂原子的烷基、环烷基或芳基。

15 22. 按照权利要求 20 或 21 的催化剂，其中 a 是 1，b 是 1，以及 c  
是 2。

23. 按照权利要求 22 的催化剂，其中  $R^5$  和/或  $R^6$  是含有 3-10 个碳  
原子的支化烷基、环烷基或芳基， $R^7$  是  $C_1-C_{10}$  烷基。

24. 按照权利要求 22 的催化剂，其中  $R^5$  和/或  $R^6$  是含有 3-10 个碳  
原子的含有杂原子的支化烷基、环烷基或芳基， $R^7$  是  $C_1-C_{10}$  烷基。

20 25. 按照权利要求 23 的催化剂，其中  $R^7$  是甲基。

26. 按照权利要求 20 的催化剂，其中 a 是 0，c 是 3， $R^6$  是支化烷  
基或环烷基， $R^7$  是甲基。

25 27. 按照权利要求 22 的催化剂，其中所述硅化合物选自甲基环己基  
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、(2-乙基哌啶基)叔丁基二甲氧基硅烷、(2-乙  
基哌啶基)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。

30 28. 通式为  $CH_2=CHR$  的烯烃的(共)聚合方法，式中 R 是氢或含  
1-12 个碳原子的烃基，该方法在含有下列组分的反应产物的催化剂的  
存在下进行：

(i) 按照权利要求 1 的固体催化剂组分；和

(ii) 一种烷基铝化合物。

29. 权利要求 28 的方法，该方法在含有下列组分的反应产物的催化剂的存在下进行：

(i) 按照权利要求 1 的固体催化剂组分；

(ii) 一种烷基铝化合物；和

5 (iii) 一种外加电子给体化合物。

## 说 明 书

## 烯烃聚合用催化剂组分

本发明涉及烯烃，尤其丙烯，聚合用催化剂组分，该催化剂组分包含其上沉积了含有至少一个 Ti-卤键的一种 Ti 化合物和选自特定类型的至少两种电子给体化合物的二卤化镁基载体。本发明还涉及由所述催化剂组分得到的催化剂，并涉及该催化剂在烯烃聚合工艺中的用途。本发明的催化剂能以高收率制得具有高二甲苯不溶性、宽范围全同立构规整度以及氢响应与全同规整度之间良好平衡的聚合物。

10 烯烃立体有择聚合用的催化剂组分在本技术中是众所周知的。烯烃（共）聚合的一般工艺中主要使用两种类型的催化剂体系。第一种催化剂体系，从广义上讲，包含  $TiCl_3$  基催化剂组分，可通过例如用烷基铝结合使用 Al 化合物如氯化二乙基铝（DEAC）使  $TiCl_4$  还原来制备。尽管所制得的聚合物从全同规整度意义上看具有良好的性能，但是所述催化剂的特点是活性非常低，这就导致聚合物中存在大量的催化剂残留物。其结果是需要一个进一步的除灰步骤，以便得到残余催化剂含量符合大多数应用要求的聚合物。第二种类型的催化剂体系包含固体催化剂组分，该组分由其上载带有钛化合物和一种内电子给体化合物的二卤化镁构成，并结合使用烷基铝化合物。然而，通常当需要较高结晶度的聚合物时，还需要一种外加电子给体（例如烷氧基硅烷）以便获得较高的全同规整度。一类优选的内电子给体是由邻苯二甲酸的酯类构成的，最常用的是邻苯二甲酸二异丁酯。这种催化剂体系只要使用了外加电子给体化合物就能给出就其活性、全同规整度和二甲苯不溶性方面而言的非常良好的性能。在不使用外加电子给体化合物时，就会得到低收率、低二甲苯不溶性和低的全同立构规整度。另一方面，当使用外加电子给体时，高二甲苯不溶性只能与高全同规整度同时获得。这在某些应用中是不希望的，例如在生产双轴取向聚丙烯膜（BOPP）时，在这种情况下要求聚丙烯具有较低的挠曲模量（可通过降低聚合物的结晶度而获得），同时又保持高的二甲苯不溶性。因此，希望催化剂体系中既含有仍具有改善的性能尤其活性和全同规整度的催化剂组分，又含有能生产出兼具高二甲苯不溶性与适用于制造 BOPP 的较低结晶度的聚合物的催化剂组分。

在上述催化剂体系中，当用电子给体化合物代替邻苯二甲酸酯时就获得某些改善，例如可参见美国专利 4,971,937。在这种情况下，所得到的催化剂组分即使不存在外加电子给体也能给出较好的结果。具体地说，立体规整度变得可以接受，而同时二甲苯不溶性也仍能得到改善。在这种情况下，如果该催化剂与外加电子给体一起使用，则高

二甲苯不溶性仍然只能与高全同规整度一起得到。因此需要一种通用的催化剂组分，为获得高的二甲苯不溶性数值，该催化剂组分应能生产出具有宽范围全同规整度的聚合物。此外，含有仍然具有改善的活性和全同规整性特征的催化剂组分也是有利的。

10 现已意想不到地发现了一种具有上述优点的催化剂组分，它包含 Mg、Ti、卤素和选自特定类型的两种电子给体化合物。

因此，本发明的一个目的是提供一种通式为  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$  的烯烃聚合用的催化剂组分，式中 R 是氢或含 1-12 个碳原子的烃基，该催化剂组分包含 Mg、Ti、卤素和至少 2 种电子给体化合物，所述催化剂组分的特征在于至少一种电子给体化合物是选自含有 2 个或更多个醚基的醚类化合物，而它们的特征则是能与无水二氯化镁形成配合物，其量为每 100g  $\text{MgCl}_2$  小于 60 毫摩尔，而且不能与  $\text{TiCl}_4$  发生取代反应，或以这种方式反应少于 50%（摩尔），而且至少另一种电子给体化合物是选自单羧酸或多羧酸的酯类。

20 测试朝向四氯化钛的反应性和二醚或多醚的位配活性的条件报告如下。

非常惊奇地发现，上述公开的催化剂的性能并非只不过介于含有单一电子给体的催化剂组分的性能之间。尽管我们不希望被任何理论解释所束缚，但可以认为，催化剂组分中各元素之间的协同相互作用，以及也许特别是上述电子给体之间的协同作用是解释本发明催化剂组分的意想不到的性能的基础。

在上述的二醚或多醚化合物中特别优选的是属于 1,3-二醚这一类的化合物。具体说，优选的 1,3-二醚是下面式 (I) 所示的化合物：



式中  $R^I$  和  $R^{II}$  可以相同或不同，是氢或直链或支化的  $C_1-C_{18}$  烃基，它们也可形成 1 个或多个环式结构；各个  $R^{III}$  基彼此可以相同或不同，是氢或  $C_1-C_{18}$  烃基；各个  $R^{IV}$  基团彼此可以相同或不同，具有与  $R^{III}$  相同的含义，但它们不能是氢； $R^I \sim R^{IV}$  中各个基团可以含有选自卤素、

5 N、O、S 和 Si 的杂原子。

$R^{IV}$  较好是含 1-6 个碳原子的烷基，更好是甲基，而  $R^{III}$  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、二苯甲基、对氯苯基、1-萘基、1-十氢萘基； $R^I$  和  $R^{II}$  也可以相同，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、环己基或环戊基。

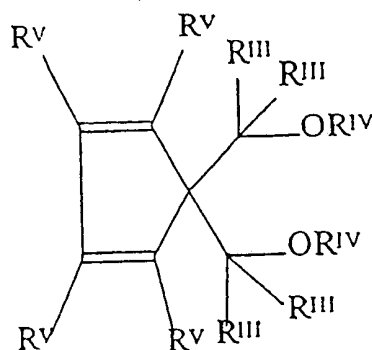
可优选使用的醚的具体例子包括：2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、二异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-叔丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-枯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-苯乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(二苯甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2(1-萘基)-1,3-二甲氧基丙烷、2(对氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2(1-十氢萘基)-1,3-二甲氧基丙烷、2(对叔丁基苯基)-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、2,2-二(对氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二(2-苯乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二(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、2,2-二(2-乙  
 基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二(对甲苯基)-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-  
 5 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、  
 2,2-二(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、  
 10 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。

此外，特别优选的是下面式 (II) 代表的 1,3-二醚类化合物：

15

20



(II)

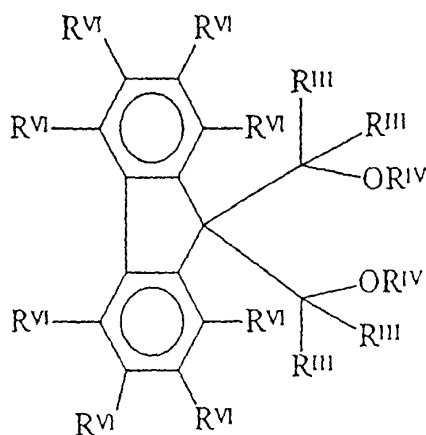
25

式中基团 R<sup>IV</sup> 具有上述含义，而基团 R<sup>III</sup> 和 R<sup>V</sup> 彼此可以相同或不同，  
 选自氢；卤素，优选 Cl 和 F；直链或支化的 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> 烷芳基或 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 芳烷基，且 2 个或多个  
 30 R<sup>V</sup> 基团可互相键合在一起形成稠合的饱和或不饱和的环式结构，任选  
 地被选自卤素，优选 Cl 和 F；直链或支化的 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> 烷芳基或 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 芳烷基的 R<sup>VI</sup> 基团取代；

所述基团  $R^V$  和  $R^{VI}$  任选地含有 1 个或多个杂原子作为取代碳原子或氢原子，或二者的取代基。

在式 (I) 和式 (II) 的 1,3-二醚中，所有  $R^{III}$  基团优选是氢，而所有  $R^{IV}$  基团优选是甲基。此外，特别优选的式 (II) 的 1,3-二醚是其中 2 个或多个  $R^V$  基团互相键合在一起形成一个或几个稠合环式结构，优选苯并结构的那些二醚，任选地被  $R^{VI}$  基取代。特别优选的是式 (III) 的化合物：

10



15

(III)

20 式中各个  $R^{VI}$  基团可以相同或不同，是氢；卤素，优选 Cl 和 F；直链或支化的  $C_1 - C_{20}$  烷基； $C_3 - C_{20}$  环烷基、 $C_6 - C_{20}$  芳基、 $C_7 - C_{20}$  烷芳基或  $C_7 - C_{20}$  芳烷基，任选地含有 1 个或多个选自 N、O、S、P、Si 和卤素的杂原子，尤其是 Cl 和 F，作为取代碳原子或氢原子，或二者的取代基；基团  $R^{III}$  和  $R^{IV}$  的定义与上述式 (II) 中的定义相同。

25 包含在式 (II) 和式 (III) 中的化合物的具体例子是：

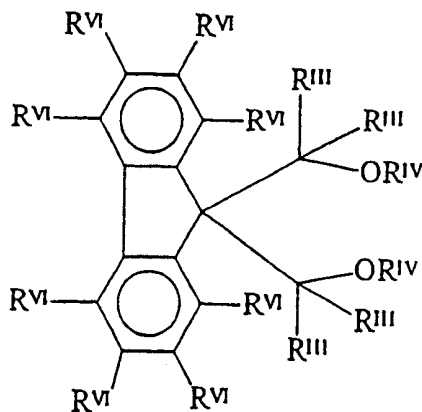
- 1,1-二(甲氧基甲基)-环戊二烯；
- 1,1-二(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四甲基环戊二烯；
- 1,1-二(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四苯基环戊二烯；
- 1,1-二(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四氟环戊二烯；
- 30 1,1-二(甲氧基甲基)-3,4-二环戊基环戊二烯；
- 1,1-二(甲氧基甲基)-茚；
- 1,1-二(甲氧基甲基)-2,3-二甲基茚；

- 1,1-二(甲氧基甲基) - 4,5,6,7-四氢茚;  
 1,1-二(甲氧基甲基) - 2,3,6,7-四氟茚;  
 1,1-二(甲氧基甲基) - 4,7-二甲基茚;  
 1,1-二(甲氧基甲基) - 3,6-二甲基茚;  
 5 1,1-二(甲氧基甲基) - 4-苯基茚;  
 1,1-二(甲氧基甲基) - 4-苯基-2-甲基茚;  
 1,1-二(甲氧基甲基) - 4-环己基茚;  
 1,1-二(甲氧基甲基) - 7-(3,3,3-三氟丙基)茚;  
 1,1-二(甲氧基甲基) - 7-三甲基甲硅烷基茚;  
 10 1,1-二(甲氧基甲基) - 7-三氟甲基茚;  
 1,1-二(甲氧基甲基) - 4,7-二甲基-4,5,6,7-四氢茚;  
 1,1-二(甲氧基甲基) - 7-甲基茚;  
 1,1-二(甲氧基甲基) - 7-异丙基茚;  
 1,1-二(甲氧基甲基) - 7-环己基茚;  
 15 1,1-二(甲氧基甲基) - 7-叔丁基茚;  
 1,1-二(甲氧基甲基) - 7-叔丁基-2-甲基茚;  
 1,1-二(甲氧基甲基) - 7-苯基茚;  
 1,1-二(甲氧基甲基) - 2-苯基茚;  
 1,1-二(甲氧基甲基) - 1H-苯并[e]茚;  
 20 1,1-二(甲氧基甲基) - 1H-2-甲基苯并[e]茚;  
 9,9-二(甲氧基甲基) 芴;  
 9,9-二(甲氧基甲基) - 2,3,6,7-四甲基芴;  
 9,9-二(甲氧基甲基) - 2,3,4,5,6,7-六氟芴;  
 9,9-二(甲氧基甲基) - 2,3-苯并芴;  
 25 9,9-二(甲氧基甲基) - 2,3,6,7-二苯并芴;  
 9,9-二(甲氧基甲基) - 2,7-二异丙基芴;  
 9,9-二(甲氧基甲基) - 1,8-二氟芴;  
 9,9-二(甲氧基甲基) - 2,7-二环戊基芴;  
 9,9-二(甲氧基甲基) - 1,8-二氟芴;  
 30 9,9-二(甲氧基甲基) - 1,2,3,4-四氢芴;  
 9,9-二(甲氧基甲基) - 1,2,3,4,5,6,7,8-八氢芴;  
 9,9-二(甲氧基甲基) - 4-叔丁基芴。

因此，本发明的目的为一种通式为  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$  的烯烃聚合用的催化剂组分，式中 R 是氢或含 1-12 个碳原子的烃基，该催化剂组分包含 Mg、Ti、卤素和至少 2 种电子给体化合物，所述催化剂组分的特征在于至少一种电子给体化合物是选自通式 (III) 的 1,3-二醚：

5

10



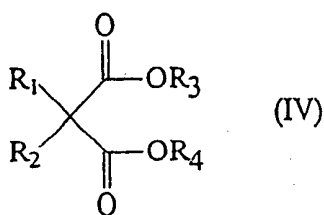
15

(III)

式中各个 R<sup>VI</sup> 基团可以相同或不同，是氢；卤素，优选 Cl 和 F；直链或支化的 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> 烷芳基或 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 芳烷基，任选地含有 1 个或几个选自 N、O、S、P、Si 和卤素的杂原子，尤其是 Cl 和 F，作为取代碳原子或氢原子，或二者的取代基；R<sup>IV</sup> 彼此可以相同或不同，是 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烃基，而基团 R<sup>III</sup> 彼此可以相同或不同，选自氢；卤素，优选 Cl 和 F；直链或支化的 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> 烷芳基和 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 芳烷基，而且至少另一种电子给体化合物是选自单羧酸或多羧酸的酯类。

正如上面所解释的，本发明催化剂组分中必须存在的其它电子给体化合物必须从单羧酸或多羧酸的酯类中选择。所述酸可以既是脂族酸又是芳族酸。

脂族酸的酯类中，特别优选的是二羧酸的酯类，尤其丙二酸的酯类。特别优选的是通式 (IV) 的丙二酸的酯类：



5

式中  $\text{R}_1$  是 H 或  $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$  的直链或支化的烷基、链烯基、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基， $\text{R}_2$  是  $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$  的直链或支化的烷基、链烯基、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基， $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  彼此可以相同或不同，是  $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$  的直链或支化的烷基或  $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$  的环烷基。

10  $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  优选是  $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$  的直链或支化的伯烷基，更优选是  $\text{C}_4 - \text{C}_{20}$  的支化伯烷基，例如异丁基或新戊基。

特别当  $\text{R}_1$  是 H 时， $\text{R}_2$  优选直链或支化的  $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$  烷基、环烷基或芳烷基；更优选是  $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$  的仲烷基、环烷基或芳烷基。

15 优选的一取代丙二酸酯化化合物的具体例子是：2-异丙基丙二酸二新戊酯、2-异丙基丙二酸二异丁酯、2-异丙基丙二酸二正丁酯、2-十二烷基丙二酸二乙酯、2-叔丁基丙二酸二乙酯、2-(2-戊基)丙二酸二乙酯、2-环己基丙二酸二乙酯、2-叔丁基丙二酸二新戊酯、2-异丁基丙二酸二新戊酯、2-环己基甲基丙二酸二乙酯、2-环己基甲基丙二酸二甲酯。

20 优选的二取代丙二酸酯化化合物的具体例子是：2,2-二苄基丙二酸二乙基、2-异丁基-2-环己基丙二酸二乙酯、2-正丁基-2-异丁基丙二酸二甲基、2-正丁基-2-异丙基丙二酸二乙酯、2-异丙基-2-正丁基丙二酸二乙酯、2-甲基-2-异丙基丙二酸二乙酯、2-异丙基-2-异丁基丙二酸二乙酯、2-甲基-2-异丁基丙二酸二乙酯、2-异丁基-2-苄基马来酸二乙酯。

25 芳族羧酸的优选醚类选自苯甲酸和邻苯二甲酸，尽可能是取代的这些酸的  $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$  烷基酯或芳基酯。所述酸的烷基酯是优选的。更优选

的是  $C_1 - C_6$  直链或支化的烷基酯。具体的例子是苯甲酸乙酯、苯甲酸正丁酯、对甲氧基苯甲酸乙酯、对乙氧基苯甲酸乙酯、苯甲酸异丁酯、对甲基苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二正戊酯、邻苯二甲酸二异戊酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸乙酯异丁酯、邻苯二甲酸乙酯正丁酯、邻苯二甲酸二正己酯和邻苯二甲酸二异丁酯。

正如上面所解释的，本发明的催化剂组分除包含上述的电子给体外，还包含 Ti, Mg 和卤素。该催化剂组分尤其包含一种钛化合物，它含有至少 1 个 Ti-卤键和载带在卤化镁上的上述电子给体化合物。卤化镁优选是活性形式的  $MgCl_2$ ，这是众所周知的齐格勒-纳塔催化剂的载体，在许多专利文献中有介绍。美国专利 4,298,718 和 4,495,338 首先公开了这类化合物用于齐格勒-纳塔催化剂中的用途。从这些专利可知在烯烃聚合催化剂组分中用作载体或助载体的活性二卤化镁的特性可用 X-射线光谱来表征：在该光谱中出现在非活性卤化物光谱中的大多数强衍射谱线的强度减弱并被最大强度移向比那些较强的谱线低的角度度的卤素所代替。

本发明的催化剂组分中所用的优选的钛化合物是  $TiCl_4$  和  $TiCl_3$ ；此外，也可使用钛-卤醇化物，其通式为  $Ti(OR)_{n-y}X_y$ ，式中 n 是钛的价数，y 是 1~n-1 的数，X 是卤素，R 是含 1~10 个碳原子的烃基。

这种固体催化剂组分的制备可按若干种方法进行。其中的一种方法是，将无水二氯化镁、钛化合物和电子给体化合物在能使二氯化镁活化的条件下一起进行研磨。所得产物在 80~135℃ 的温度下用过量的  $TiCl_3$  处理 1 次或几次。然后用烃类溶剂洗涤直至氯离子消失为止。另一种方法是，将无水氯化镁，钛化合物和电子给体化合物的共研磨产物用卤代烃如 1,2-二氯乙烷、氯苯、二氯甲烷等进行处理。处理时间为 1~4 小时，处理温度为 40℃ 至卤代烃的沸点。然后通常用惰性烃类溶剂如己烷洗涤所得产物。

再一种方法是，按照熟知的方法将二氯化镁进行预活化，然后在约 80~135℃ 的温度下在电子给体的存在下用过量的  $TiCl_4$  进行处理。重复用  $TiCl_4$  进行的处理，所得固体物用己烷洗涤，以便除去任何未反应的  $TiCl_4$ 。还有一种方法是在电子给体化合物存在下，在约 80~120℃ 的温度下使镁的醇化物或氯醇化物（尤其按美国专利 4,220,554

制备的氯醇化物) 与过量的  $TiCl_4$  反应。

按照一种优选的方法，该固体催化剂组分可以通过使一种钛化合物，优选  $TiCl_4$  与一种镁的氯化物反应来制，其中所述钛化合物的通式为  $Ti(OR)_{n-y}X_y$ ，式中  $n$  是钛的价数， $y$  是  $1\sim n$  的数，而镁的氯化物是由通式为  $MgCl_2pROH$  的一种加合物衍生而来的，式中  $p$  是  $0.1\sim 6$ ，优选  $2\sim 3.5$  的数， $R$  是含  $1\sim 18$  个碳原子的烃基。该加合物可通过将醇与氯化镁在一种与该加合物不混溶的惰性烃类化合物存在下进行混合而方便地制成球型，混合操作在搅拌条件下以及在加合物的熔融温度 ( $100 - 130^\circ C$ ) 下进行。然后迅速将该乳液骤冷，从而使该加合物凝固成球形颗粒形式。按照该方法制备的球形加合物的例子可参见美国专利 4,399,054 和美国专利 4,469,648。这样制得的加合物可直接与 Ti 化合物反应，或可事先进行受控热脱醇反应 ( $80 - 130^\circ C$ )，以便得到一种其中醇的摩尔数通常低于 3，优选  $0.1\sim 2.5$  的加合物。与钛化合物的反应可以按下述方法进行：将该加合物（脱醇的或原样）悬浮于冷  $TiCl_4$ （一般为  $0^\circ C$ ）中；然后将该混合物加热至  $80 - 130^\circ C$ ，并在此温度下保持  $0.5\sim 2$  小时。用  $TiCl_4$  处理可以进行 1 次或几次。电子给体化合物可以在用  $TiCl_4$  处理过程中加入。这些电子给体化合物可以在同一次用  $TiCl_4$  处理时一起加入，或者也可以在 2 次或多次处理时分别加入。

有关球形催化剂组分的制备可参见例如欧洲专利申请 EP - A - 395083、EP - A - 553805、EP - A - 553806、EP - A - 601526 和 WO 98/44001。

按照上述方法制得的固体催化剂组分的表面积 (B. E. T. 法) 一般为  $20\sim 500m^2/g$ ，优选为  $50\sim 400m^2/g$ ，总孔隙度 (B. E. T. 法) 高于  $0.2cm^3/g$ ，优选  $0.2\sim 0.6cm^3/g$ 。由半径不大于  $10.000\text{\AA}$  的孔造成的孔隙度 (Hg 法) 一般为  $0.3\sim 1.5cm^3/g$ ，优选为  $0.45\sim 1cm^3/g$ 。

制备本发明固体催化剂组分的另一种方法包括在  $80\sim 130^\circ C$  的温度下用  $TiCl_4$  的芳烃（如甲苯、二甲苯等）溶液对镁的二烃氧基化合物如镁的二烷氧化物或二芳氧化物进行卤化。在芳烃溶液中用  $TiCl_4$  进行的处理可以重复 1 次或几次，电子给体化合物可在 1 次或几次这样的处理中加入。

在这些制备中的任何一种方法中，所述的电子给体化合物，以及

尤其选自羧酸的酯类的那些电子给体化合物可以照原样加入，或者以另一种方式，可用一种适当的前体物原位制备这些化合物，而所述前体物则可通过例如已知的化学反应如酯化、酯基转移等方法转变成所需的电子给体化合物。

- 5 不管采用哪种制备方法，最终的一种或几种电子给体化合物的量，相对于  $MgCl_2$  的摩尔比都应为 0.01~1，优选 0.05~0.5，而二醚或多醚给体与酯给体的摩尔比例应为 50~0.02，优选 30~0.1，更优选 20~0.2。

10 按照本发明的固体催化剂组分可按照已知方法与有机铝化合物反应从而转化为烯烃聚合用催化剂。

具体地说，本发明的一个目的是提供一种通式为  $CH_2=CHR$  的烯烃聚合用催化剂，式中 R 是氢或含 1-12 个碳原子的烷基，该催化剂包含下列组分的反应产物：

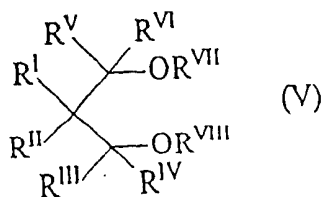
- 15 (i) 如上述的固体催化剂组分和  
(ii) 一种烷基铝化合物。

烷基铝化合物 (ii) 较好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、三正己基铝和三正辛基铝。也可以使用烷基铝的卤化物、烷基铝的氢化物或烷基铝的倍半氯化物，例如  $AlEt_2Cl$  和  $Al_2Et_3Cl_3$ ，可以与上述的三烷基铝化合物混合使用。

- 20 正如上面所解释的，本发明的催化剂组分，当用于丙烯聚合时在没有外加电子给体存在的情况下能生产出具有可控宽范围的全同规整度（以 mmmm 五单元组百分数表示），同时又能保持高二甲苯不溶性水平的聚合物。

25 此外，本发明的催化剂组分也可以与外部给体 (iii) 组合使用，从而得到很高的二甲苯不溶性和全同规整度数值。具体说，所述数值，单个的或综合平衡的，都高于使用含一种电子给体的催化剂时所得到的数值。

- 30 适用的外加电子给体化合物包括硅化合物、醚类、酯类、胺类、杂环化合物，以及尤其 2,2,6,6-四甲基哌啶，酮类和通式 (V) 所示的 1,3-二醚类化合物：



5

其中  $R^I$ 、 $R^{II}$ 、 $R^{III}$ 、 $R^{IV}$ 、 $R^V$  和  $R^{VI}$  彼此可以相同或不同，是氢或含 1-18 个碳原子的烃基， $R^{VII}$  和  $R^{VIII}$  彼此可以相同或不同，具有与  $R^I \sim R^{VI}$  相同的含义，但不能是氢； $R^I \sim R^{VIII}$  基团中的 1 个或几个可以连接起来形成一个环。特别优选的是其中  $R^{VII}$  和  $R^{VIII}$  选自  $C_1 - C_4$  烷基的 1,3-二醚类化合物。

10

另一类优选的外部电子给体化合物是通式为  $R_a^5 R_b^6 Si(OR^7)_c$  的硅化合物，式中  $a$  和  $b$  是 0-2 的整数， $c$  是 1-3 的整数， $(a+b+c)$  之和是 4； $R^5$ 、 $R^6$  和  $R^7$  是含有 1-18 个碳原子的烷基、环烷基或芳基，可任选地含有杂原子。特别优选的是如下定义的硅化合物，其中  $a$  是 1， $b$  是 1， $c$  是 2， $R^5$  和  $R^6$  中至少有一个是选自含 3-10 个碳原子的支化烷基、环烷基或芳基，可任选地含有杂原子，而  $R^7$  是  $C_1 - C_{10}$  烷基，尤其甲基。这类优选的硅化合物的例子是：甲基环己基二甲氧基硅烷、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、(2-乙基哌啶基)叔丁基二甲氧基硅烷、(2-乙基哌啶基)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，其中  $a$  是 0， $c$  是 3， $R^6$  是支化烷基或环烷基，任选地含有杂原子，以及  $R^7$  是甲基的硅化合物也是优选的。这类优选的硅化合物的例子是环己基三甲氧基硅烷、叔丁基三甲氧基硅烷和己基三甲氧基硅烷。

15

20

25

电子给体化合物 (iii) 的用量应使得有机硅化合物和所述电子给体化合物 (iii) 的摩尔比为 0.1~500，优选为 1~300，更优选为 3~100。

因此，本发明的另一个目的是提供一种通式为  $CH_2 = CHR$  的烯烃的 (共) 聚合方法，式中  $R$  是氢或含 1-12 个碳原子的烃基，该方法在含有下列组分的反应产物的催化剂的存在下进行：

30

(i) 一种固体催化剂组分，其中包含含有至少 1 个 Ti-卤键的钛化合物，和至少 2 种载于卤化镁上的电子给体化合物，所述催化剂的特征是至少一种电子给体化合物是选自含有 2 个或更多个醚基的醚类

化合物，而它们的特征则是能与无水二氯化镁形成配合物，其量为每 100g  $MgCl_2$  小于 60 毫摩尔，而且不能与  $TiCl_4$  发生取代反应，或以这种方式反应少于 50%（摩尔），而且至少另一种电子给体化合物是选自单羧酸或多羧酸的醚类；

- 5 (ii) 一种烷基铝化合物，和
- (iii) 任选地一种电子给体化合物（外加给体）。

聚合工艺可按已知技术进行，例如用惰性烃类溶剂作为稀释剂的淤浆聚合，或用液态单体（例如丙烯）作为反应介质的本体聚合。此外，也可以在 1 个或多个流化床或机械搅拌床反应器中进行操作的气相中实施该聚合工艺。

10 聚合反应通常在 20~120℃，优选 40~80℃ 的温度下进行。当聚合反应在气相中进行时，操作压力一般为 0.5~5MPa，优选 1~4MPa。在本体聚合中，操作压力一般在 1~8MPa 之间，优选在 1.5~5MPa 之间。

15 为了更好地说明本发明，下面列举一些实施例，但本发明不受这些实施例的限制。

### 性能描述

#### 醚与 $MgCl_2$ 的配位试验

20 在氮气保护下在装有固定叶片机械搅拌器的 100ml 玻璃烧瓶中依次加入。

- 70ml 无水正庚烷
- 12 毫摩尔按下述方法活化的无水  $MgCl_2$
- 2 毫摩尔醚。

25 让内含物在 60℃ 反应 4 小时（搅拌速度：400 转/分）。然后过滤，在室温下用 100ml 正庚烷洗涤，最后用机械泵进行干燥。

固体物用 100ml 乙醇处理后，用气相色谱定量分析法测定被结合的醚的量，用以表征该固体物。

30 在与醚的配位试验中所用二氯化镁按如下方法制备。在氮气氛围下往装有 1.8 千克直径为 16mm 的钢球的一个 1 升振动式磨瓶（购自 Siebtechnik 公司的 Vibratow）中加入 50g 无水  $MgCl_2$  和 6.8ml 1,2-二氯乙烷（DCE）。

将该内含物在室温下研磨 96 小时，然后将所回收的固体物在机械

泵的 50℃ 真空下保持 16 小时。

固体物性能描述：

存在卤素，在  $2\theta = 32.1^\circ$  处具有最大强度。

表面积 (B. E. T. 法) =  $125\text{m}^2/\text{g}$

5 残留 DCE = 2.5% (重量)。

#### 与 $\text{TiCl}_4$ 反应的试验

在氮气氛围下往装有磁搅拌子的一个 25ml 试管中加入：10ml 无水正庚烷、5 毫摩尔  $\text{TiCl}_4$  和 1 毫摩尔电子给体。让内含物在 70℃ 反应 30 分钟，然后将其冷却至 25℃ 后用 90ml 乙醇分解。

10 所得溶液用气相色谱法进行分析。

#### 聚合物微结构分析

15 将 50mg 各二甲苯不溶级分溶解在 0.5ml  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  中。在一台 Bruker DPX-400 型仪器 (100.61 MHz, 90° 脉冲, 12 秒脉冲延迟) 上测得  $^{13}\text{C}$  NMR 谱。每个谱图贮存约 3000 个瞬变状态；用 mmmm 五价物峰 (21.8ppm) 作为参照。

微结构分析按照下述文献所述方法进行：Polymer (聚合物), 1984, 25, 1640 页, Inoue Y. 等人, 和 Polymer, 1994, 35, 339 页, Chujo R. 等人。

#### X. I. (二甲苯不溶物含量) 的测定

20 在搅拌下将 2.5g 聚合物置于 250ml 邻二甲苯中在 135℃ 进行溶解 30 分钟，然后使该溶液冷却到 25℃，30 分钟后滤出不溶的聚合物。所得溶液在氮气流中蒸发，将残留物干燥、称重，以测定聚合物可溶部分的百分数，然后，求出差额，即 X. I. %。

实施例

25 实施例 1-7 和对比例 C1-C4

固体催化剂组分的制备

30 在 0℃ 往 1000ml 用氮气冲洗过的五颈烧瓶中加入 800ml  $\text{TiCl}_4$ 。在搅拌下加入 40.0g 微球状  $\text{MgCl}_2 \cdot 2.1 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (由按照美国专利 4,399,054 实施例 2 中所述方法，但在 3,000 rpm 而不是在 10,000 rpm 操作条件下制备的一种加合物进行部分热脱醇而制得)。也加入二醚和酯和混合物，或一种二醚，或一种酯作为内电子给体。内给体化合物的类型和用量列于表 1。

将温度升至 110℃，并保持 60 分钟。然后中止搅拌，让固体产物沉降下来，然后将上清液虹吸出来。

5 加入 800ml 新鲜  $TiCl_4$  和二醚与酯的混合物，或二醚，或酯，其类型和用量见表 1 所列，然后在搅拌下在 110℃ 反应 30 分钟，上清液通过虹吸取出。

再加入 800ml 新鲜  $TiCl_4$ ，混合物在 110℃ 搅拌 30 分钟，然后虹吸出上清液。固体物用无水己烷在 60℃ 洗 5 次 ( $5 \times 300ml$ )，在室温洗 3 次 ( $3 \times 300ml$ )。最后将固体物进行真空干燥，然后进行分析。该固体催化剂组分中 Ti、内电子给体和二醚/酯的摩尔比列于表 1 中。

10 聚合实施例 8-12 和对比例 C5-C6

用实施例 1-4, 7 和 C1-C2 的固体催化剂组分进行丙烯的聚合反应。

15 用 70℃ 的氮气流将 4 升的高压釜冲洗 1 小时，然后在 30℃ 将 75ml 含有 600mg  $AlEt_3$  和 6mg 固体催化剂组分的无水己烷在丙烯流中加入到该高压釜中。将高压釜密封，加入 1.0 NI 氢，然后在搅拌下加入 1.2 千克液态丙烯。在 5 分钟内将温度升至 70℃，进行 2 小时的聚合反应。除去未反应的丙烯，回收聚合物，在 70℃ 真空下干燥 3 小时，然后称重，并用邻二甲苯分级，测定二甲苯不溶 (X. I.) 级分的含量。该二甲苯不溶级分再用  $^{13}C$ -NMR 分析鉴定，以测定 mmmm% 的值。结果列于表 2。

20 对比例 C7

用对比例 C2 的固体催化剂组分，按照实施例 8-12 和 C5-C6 中所述程序使丙烯聚合，但在该例子中加入 0.0026 毫摩尔的 9,9-二(甲氧基甲基)芴作为外加电子给体。结果列于表 2。

25 聚合实施例 13-19 和对比例 C8-C11

用实施例 1-7 和 C1-C4 的固体催化剂组分，按照实施例 8-12 和 C5-C6 中所述程序使丙烯聚合，但在这种情况下加入 0.27 毫摩尔二环戊基二甲氧基硅烷作为外加电子给体，并使用 1.5 NI 氢。结果列于表 2。

30 实施例 20-21 和对比例 C12-C13

固体催化剂组分的制备

在 0℃ 往 1000ml 用氮气流冲洗过的五颈烧瓶中加入 800ml  $TiCl_4$ 。

在搅拌下加入 32.0g 微球状  $\text{MgCl}_2 \cdot 2.8 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (按照美国专利 4,399,054 实施例 2 中所述方法, 但在 3,000 rpm 而不是在 10,000 rpm 操作条件下制得)。也加入二醚和酯和混合物, 或一种二醚, 或一种酯作为内电子给体。内给体化合物的类型和用量列于表 3。

- 5 将温度升至  $110^\circ\text{C}$ , 并保持 60 分钟。然后中止搅拌, 让固体产物沉降下来, 然后将上清液虹吸出来。

加入 800ml 新鲜  $\text{TiCl}_4$  和二醚与酯的混合物, 或二醚, 或酯, 其类型和用量见表 1 所列, 然后在搅拌下在  $110^\circ\text{C}$  反应 30 分钟, 上清液通过虹吸取出。

- 10 再加入 800ml 新鲜  $\text{TiCl}_4$ , 混合物在  $110^\circ\text{C}$  搅拌 30 分钟, 然后虹吸出上清液。固体物用无水己烷在  $60^\circ\text{C}$  洗 5 次 ( $5 \times 300\text{ml}$ ), 在室温洗 3 次 ( $3 \times 300\text{ml}$ )。最后将固体物进行真空干燥, 然后进行分析。该固体催化剂组分中 Ti、内电子给体和二醚/酯的摩尔比列于表 3 中。

#### 实施例 22-23 和对比例 C14-C15

- 15 用实施例 20-21 和 C12-C13 的固体催化剂组分, 按照实施例 8-12 和 C5-C6 中所述同样程序进行聚合反应。结果列于表 4。

#### 实施例 24-25 和对比例 C16-C17

用实施例 20-21 和 C12-C13 的固体催化剂组分, 按照实施例 13-19 和 C8-C11 中所述同样程序使丙烯聚合。结果列于表 4。

- 20 实施例 26-27 和对比例 C18-C19

用实施例 20-21 和 C12-C13 的固体催化剂组分进行聚合反应。

- 25 用  $70^\circ\text{C}$  的氮气流将 4 升的高压釜冲洗 1 小时, 然后在  $30^\circ\text{C}$  将 75ml 含有 830mg  $\text{AlEt}_3$ 、330mg  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 、560mg 对乙氧基苯甲酸乙酯和 6mg 固体催化剂组分的无水己烷在丙烯流中加入到该高压釜中。将高压釜密封, 加入 1.5 NI 氢, 然后在搅拌下加入 1.2 千克液态丙烯。在 5 分钟内将温度升至  $70^\circ\text{C}$ , 进行 2 小时的聚合反应。除去未反应的丙烯, 回收聚合物, 在  $70^\circ\text{C}$  真空下干燥 3 小时, 然后称重, 并用邻二甲苯分级, 测定二甲苯不溶 (X. I.) 级分的含量。该二甲苯不溶级分再用  $^{13}\text{C}$ -NMR 分析鉴定, 以测定 mmmm% 的值。结果列于表 4。

表 1

实施例号	制备条件						组 成					
	第一次钛处理			第二次钛处理			Ti wt%	二醚		酯		二醚/酯 摩尔比
	二醚类型	mmols	酯类型	mmols	二醚类型	mmols		酯类型	mmols	wt%	wt%	
1	A	26.1	DIBP	2.1	A	26.1	DIBP	DIBP	2.1	13.7	1.1	13.6
2	"	23.2	"	8.7	"	11.6	"	"	4.4	15.3	5.3	3.2
3	"	23.2	"	17.4	"	11.6	"	"	8.7	7.6	7.6	1.1
4	"	17.4	"	26.1	"	8.7	"	"	13.1	9.3	13.7	0.7
5	"	2.6	"	17.4	"	2.6	"	"	8.7	2.6	10.7	0.3
6	B	23.2	DIBP	17.4	B	11.6	DIBP	DIBP	8.7	7.6	7.2	1.5
7	A	23.2	DTBM	17.4	A	11.6	DTBM	DTBM	8.7	12.0	10.4	1.0
C1	A	23.2	-----	---	A	11.6	--	--	---	13.9	---	---
C2	-----	---	DIBP	17.4	--	---	DIBP	DIBP	8.7	---	8.8	---
C3	B	23.2	-----	---	B	11.6	--	--	---	11.8	---	---
C4	-----	---	DTBM	23.2	--	---	DTBM	DTBM	11.6	---	12.1	---

A = 9,9-二(甲氧基甲基)芴

B = 2-异丁基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷

DIBP = 邻苯二甲酸二异丁酯

DTBM = 2-叔丁基丙二酸二乙酯

27

表 2

聚合实例号	催化剂实例号	产率 Kg/g	二甲苯不溶级分 %	mmmm %
8	1	118	97.2	97.6
9	2	96	96.6	96.6
10	3	54	97.0	96.4
11	4	57	95.6	96.1
12	7	60	97.2	97.1
C.5	C.1	90	95.3	96.1
C.6	C.2	24	63.0	82.9
C.7	C.2	38	82.6	92.5
13	1	86	98.8	98.4
14	2	70	98.8	98.1
15	3	52	98.6	98.7
16	4	57	98.2	98.3
17	5	52	98.8	97.8
18	6	38	98.8	97.7
19	7	51	99.0	98.3
C.8	C.1	70	98.4	97.7
C.9	C.2	50	98.0	98.9
C.10	C.3	40	98.5	n.d.
C.11	C.4	27	97.0	97.3

表 3

实施例号	制备条件						组分					
	第一次钛处理			第二次钛处理			Ti	二醚	酯	二醚/酯		
	二醚类型	mmols	酯类型	mmols	二醚类型	mmols					酯类型	mmols
20	A	15.9	EB	35.8	A	7.9	EB	15.9	3	22.4	4.0	3.3
21	"	15.9	"	95.3	"	7.9	--	--	3.7	10.7	7.0	0.9
C12	"	15.9	--	--	"	7.9	--	--	5.2	17.7	--	--
C13	---	--	EB	95.3	--	--	--	--	3.9	--	15.7	--

EB = 苯甲酸乙酯

28

29

表 4

聚合实例号	催化剂实例号	产率	二甲苯不溶级分	mmmm
		Kg/g	%	%
22	20	130	97.1	96.5
23	21	121	96.5	95.9
C14	C12	130	95.1	96.2
C15	C13	58	41.5	80.3
24	20	95	99	98.3
25	21	94	98.8	97.9
C16	C12	100	98.2	97.7
C17	C13	51	91.2	n.d.
26	20	41	99.3	98.2
27	21	64	98.8	98.1
C18	C12	39	98.5	n.d.
C19	C13	25	95.5	95.5