



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104640887 B

(45)授权公告日 2017.08.29

(21)申请号 201480002387.2

(22)申请日 2014.02.13

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104640887 A

(43)申请公布日 2015.05.20

(30)优先权数据
2013-037833 2013.02.27 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.03.13

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/053330 2014.02.13

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/132805 JA 2014.09.04

(73)专利权人 东邦钛株式会社

地址 日本神奈川县

(72)发明人 保坂元基 中村纪明 山田新吾
菅野利彦

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003

代理人 吴小瑛

(51)Int.Cl.
C08F 4/658(2006.01)
C08F 10/00(2006.01)

(56)对比文件
JP 2007269996 A, 2007.10.18,
JP S54131589 A, 1979.10.12,

审查员 陈思源

权利要求书2页 说明书54页

(54)发明名称

用于聚合烯烃的固体催化剂组分的制造方法、用于聚合烯烃的催化剂和聚合烯烃的制造方法

(57)摘要

本发提供一种制造用于烯烃聚合的新型固体催化剂组分方法,该固体催化剂组分具有优异的烯烃聚合活性,且在聚合过程中对氢呈优异的活性,该方法能够制造表现出高MFR、高立构规则性和优异的刚性的烯烃聚合物。该制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法的特征在于:使镁化合物、四价钛卤化物化合物和一种或多种第一内给电子体化合物彼此接触以发生反应,并随后洗涤的第一步骤;使一种或多种第二内给电子化合物与第一步骤获得的产物接触以发生反应的第二步骤;和使四价钛卤化物化合物和一种或多种第三内给电子体化合物与第二步骤获得的产物接触以发生反应的第三步骤。

1. 一种制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法, 包括:

使选自二烷氧基镁、二卤化镁和烷氧基卤化镁的一种或多种镁化合物、四价钛卤化物化合物和一种或多种第一内给电子体化合物彼此接触以发生反应, 并随后洗涤的第一步骤;

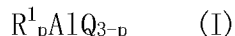
使一种或多种第二内给电子化合物在惰性有机溶剂中与第一步骤获得的产物接触, 而不添加四价钛卤化物化合物以满足关系“第一内给电子体化合物的摩尔量>第二内给电子体化合物的摩尔量”, 由此将四价钛卤化物化合物含量控制为0至5质量%以发生反应的第二步骤; 和

使四价钛卤化物化合物和一种或多种第三内给电子体化合物与第二步骤获得的产物接触以满足关系“第二内给电子体化合物的摩尔量 $\geq$ 第三内给电子体化合物的摩尔量”, 以发生反应的第三步骤。

2. 如权利要求1所述的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法, 其中使用第二内给电子体化合物以使比率“第二内给电子体化合物的摩尔量/镁化合物的摩尔量”为0.001至10。

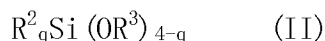
3. 如权利要求1所述的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法, 其中使用第三内给电子体化合物以使比率“第三内给电子体化合物的摩尔量/镁化合物的摩尔量”为0.001至10。

4. 一种烯烃聚合催化剂, 其通过使如权利要求1至3中任一项所述的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法所获得的用于烯烃聚合的固体催化剂组分、由如下通式(I)表示的有机铝化合物和外给电子体化合物彼此接触制得,

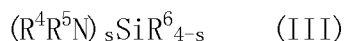


其中 R^1 是具有1至6个碳原子的烷基, Q 是氢原子或卤素原子, 并且 p 是满足 $0 < p \leq 3$ 的实数。

5. 如权利要求4所述的烯烃聚合催化剂, 其中该外给电子体化合物是选自由如下通式(II)表示的有机硅化合物和由如下通式(III)表示的有机硅化合物的一种或多种有机硅化合物,



其中 R^2 是具有1至12个碳原子的烷基、具有3至12个碳原子的环烷基、苯基、乙烯基、烯丙基或芳烷基, 条件是当存在多个 R^2 时, 所述多个 R^2 相同或不同, R^3 是具有1至4个碳原子的烷基、具有3至6个碳原子的环烷基、苯基、乙烯基、烯丙基或芳烷基, 条件是当存在多个 R^3 时, 所述多个 R^3 相同或不同, 并且 q 是0至3的整数,



其中 R^4 和 R^5 是氢原子、具有1至20个碳原子的直链烷基、具有3至20个碳原子的支链烷基、乙烯基、烯丙基、芳烷基、具有3至20个碳原子的环烷基、或芳基, 条件是 R^4 和 R^5 相同或不同, 并任选彼此连接以形成环, R^6 是具有1至20个碳原子的直链烷基、具有3至20个碳原子的支链烷基、乙烯基、烯丙基、芳烷基、具有1至20个碳原子的直链或支链烷氧基、乙烯氧基、烯丙氧基、具有3至20个碳原子的环烷基、芳基、或芳氧基, 条件是当存在多个 R^6 时, 所述多个 R^6 相同或不同, 并且 s 是1至3的整数。

6. 一种制造烯烃聚合物的方法, 包括在如权利要求4所述的烯烃聚合催化剂的存在下

聚合烯烃。

7. 一种制造烯烃聚合物的方法, 包括在如权利要求5所述的烯烃聚合催化剂的存在下聚合烯烃。

用于聚合烯烃的固体催化剂组分的制造方法、用于聚合烯烃的催化剂和聚合烯烃的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法、制造烯烃聚合催化剂的方法和制造烯烃聚合物的方法。

背景技术

[0002] 已经使用烯烃聚合催化剂聚合烯烃(例如丙烯)。所得烯烃聚合物可以熔融,用成型机、拉伸机等等模塑,并用于各种应用(例如汽车部件、家电部件、容器与薄膜)。

[0003] 包含镁、钛、给电子体化合物以及卤素原子作为主要成分的固体催化剂组分已知作为烯烃聚合催化剂的组分。已经提出了包含该固体催化剂组分、有机铝化合物和有机硅化合物的多种烯烃聚合催化剂。

[0004] 当使用成型机、拉伸机等等模塑时,需要表现出更高流动性(熔体流动速率(MFR))的烯烃聚合物。

[0005] 烯烃聚合物的MFR极大取决于该烯烃聚合物的分子量,具有低分子量的烯烃聚合物倾向于具有高MFR。因此,通常通过在聚合过程中加入大量氢来降低烯烃聚合物的分子量,以便获得具有高MFR的烯烃聚合物。

[0006] 近年来,需要具有高MFR、高立构规则性、降低的厚度和高物理强度(即优异的刚性)的烯烃聚合物用于制造大型家电部件和汽车部件(特别是保险杠)。

[0007] 考虑到上述情况,本申请的申请人提出了一种烯烃聚合催化剂和一种使用该烯烃聚合催化剂的烯烃聚合方法,该烯烃聚合催化剂包含固体催化剂组分、有机铝化合物和有机硅化合物,该固体催化剂组分通过使镁化合物、四价钛卤化物化合物、丙二酸二酯(内给电子体化合物)和邻苯二甲酸二酯(内给电子体化合物)彼此接触来获得(参见专利文献1(JP-A-2004-107462))。

[0008] 相关现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:JP-A-2004-107462

发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 专利文献1中公开的烯烃聚合催化剂与已知的聚合催化剂相比表现出对氢的极好活性,并且使用专利文献1中公开的固体催化剂组分获得的烯烃聚合物在熔融时表现出高流动性(MFR),并在通过注塑成型等方法制造大型模塑制品时特别有用。

[0013] 但是,根据本发明的发明人进行的进一步研究,发现为了获得具有所需内给电子体化合物含量的固体催化剂组分,必须通过使两种或更多种不同的内给电子体化合物与其它组分同时接触以发生反应来提高各内给电子体化合物的量。结果,容易形成过量的内给电子体化合物与四价钛卤化物化合物的复合物,并且当使用所得固体催化剂组分作为烯烃

聚合催化剂的组分时,聚合活性和所得烯烃的立构规则性容易降低。

[0014] 此外,需要能够制造具有更高刚性的烯烃聚合物的烯烃聚合催化剂。

[0015] 当通过注塑成型等方法制造大的模塑制品时,可能必须使用两种或更多种 α -烯烃(例如丙烯与乙烯)的共聚物代替单一烯烃(例如丙烯)的均聚物。

[0016] 因此,需要表现出优异的聚合活性持续性的用于烯烃聚合的固体催化剂组分和烯烃聚合催化剂,由此确保在聚合单一烯烃(例如丙烯)时聚合活性能够被长期保持,并且在对两种或更多种烯烃施以共聚合或多步骤聚合时也能长期保持。

[0017] 但是,当丙烯与另一种 α -烯烃使用已知催化剂通过多步骤聚合共聚时,例如,当通过第一步骤丙烯聚合(均聚合)制得具有高立构规则性的聚合物时,在第二步骤和随后的步骤中,该聚合活性在共聚合过程中显著降低。

[0018] 考虑到上述情况,本发明的一个目的是提供一种制造用于烯烃聚合的新型固体催化剂组分的方法,所述催化剂组分在均聚合或共聚合烯烃时具有优异的烯烃聚合活性,且在聚合过程中对氢呈优异的活性,并可以制造表现出高MFR、高立构规则性和极好的刚性的烯烃聚合物,同时实现高聚合活性持续性,还提供一种烯烃聚合催化剂和一种用于制造烯烃聚合物的方法。

[0019] 问题的解决方案

[0020] 本发明人为实现上述目的进行了深入的研究,并发现上述目的可以如下实现:通过使镁化合物、四价钛卤化物化合物和一种或多种第一内给电子体化合物彼此接触以发生反应并随后洗涤的第一步骤,使一种或多种第二内给电子化合物与第一步骤获得的产物接触以发生反应的第二步骤,和使四价钛卤化物化合物和第三内给电子体化合物与第二步骤获得的产物接触以发生反应的第三步骤制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分、使用该固体催化剂组分制备烯烃聚合催化剂,并使用该烯烃聚合催化剂使烯烃反应。这些发现导致完成了本发明。

[0021] 本发明的几个方面提供了下列内容。

[0022] (1) 一种制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法,包括:

[0023] 使镁化合物、四价钛卤化物化合物和一种或多种第一内给电子体化合物彼此接触以发生反应,并随后洗涤的第一步骤;

[0024] 使一种或多种第二内给电子化合物与第一步骤获得的产物接触以发生反应的第二步骤;和

[0025] 使四价钛卤化物化合物和一种或多种第三内给电子体化合物与第二步骤获得的产物接触以发生反应的第三步骤。

[0026] (2) 如(1)所述的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法,其中使用第二内给电子体化合物以使比率“第二内给电子体化合物的摩尔量/镁化合物的摩尔量”为0.001至10。

[0027] (3) 如(1)或(2)所述的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法,其中使用第三内给电子体化合物以使比率“第三内给电子体化合物的摩尔量/镁化合物的摩尔量”为0.001至10。

[0028] (4) 如(1)至(3)中任一项所述的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法,其中使用第一内给电子体化合物、第二内给电子体化合物和第三内给电子体化合物以满足关

系“第一内给电子体化合物的摩尔量>第二内给电子体化合物的摩尔量 $\geq$ 第三内给电子体化合物的摩尔量”。

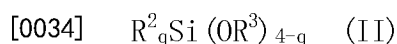
[0029] (5) 如(1)至(4)中任一项所述的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法,其中在惰性有机溶剂中使第二内给电子体化合物与第一步骤获得的产物接触,由此将四价钛卤化物化合物含量控制为0至5质量%。

[0030] (6) 一种烯烃聚合催化剂,其通过使如(1)至(5)中任一项所述的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法所获得的用于烯烃聚合的固体催化剂组分、由如下通式(I)表示的有机铝化合物和外给电子体化合物彼此接触制得,

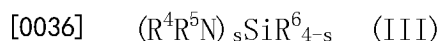


[0032] 其中 R^1 是具有1至6个碳原子的烷基,Q是氢原子或卤素原子,并且p是满足 $0 < p \leq 3$ 的实数。

[0033] (7) 如(6)所述的烯烃聚合催化剂,其中该外给电子体化合物是选自如下通式(II)表示的有机硅化合物和由如下通式(III)表示的有机硅化合物的一种或多种有机硅化合物,



[0035] 其中 R^2 是具有1至12个碳原子的烷基、具有3至12个碳原子的环烷基、苯基、乙烯基、烯丙基或芳烷基,条件是当存在多个 R^2 时,所述多个 R^2 相同或不同, R^3 是具有1至4个碳原子的烷基、具有3至6个碳原子的环烷基、苯基、乙烯基、烯丙基或芳烷基,条件是当存在多个 R^3 时,所述多个 R^3 相同或不同,并且q是0至3的整数,



[0037] 其中 R^4 和 R^5 是氢原子、具有1至20个碳原子的直链烷基、具有3至20个碳原子的支链烷基、乙烯基、烯丙基、芳烷基、具有3至20个碳原子的环烷基、或芳基,条件是 R^4 和 R^5 相同或不同,并任选彼此连接以形成环, R^6 是具有1至20个碳原子的直链烷基、具有3至20个碳原子的支链烷基、乙烯基、烯丙基、芳烷基、具有1至20个碳原子的直链或支链烷氧基、乙烯氧基、烯丙氧基、具有3至20个碳原子的环烷基、芳基、或芳氧基,条件是当存在多个 R^6 时,所述多个 R^6 相同或不同,并且s是1至3的整数。

[0038] (8) 一种制造烯烃聚合物的方法,包括在如(6)或(7)所述的烯烃聚合催化剂的存在下聚合烯烃。

[0039] 特别地,本发明的几个方面提供了下列内容。

[0040] (1)' 一种制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法,包括:

[0041] 使镁化合物、四价钛卤化物化合物和一种或多种第一内给电子体化合物彼此接触以发生反应,并随后洗涤的第一步骤;

[0042] 使一种或多种第二内给电子化合物与第一步骤获得的产物接触以发生反应的第二步骤;和

[0043] 使四价钛卤化物化合物和一种或多种第三内给电子体化合物与第二步骤获得的产物接触以发生反应的第三步骤。

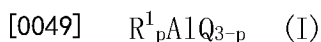
[0044] (2)' 如(1)' 所述的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法,其中使用第二内给电子体化合物以使比率“第二内给电子体化合物的摩尔量/镁化合物的摩尔量”为0.001至10。

[0045] (3)' 如(1)' 所述的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法, 其中使用第三内给电子体化合物以使比率“第三内给电子体化合物的摩尔量/镁化合物的摩尔量”为0.001至10。

[0046] (4)' 如(1)' 所述的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法, 其中使用第一内给电子体化合物、第二内给电子体化合物和第三内给电子体化合物以满足关系“第一内给电子体化合物的摩尔量>第二内给电子体化合物的摩尔量 $\geq$ 第三内给电子体化合物的摩尔量”。

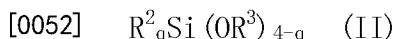
[0047] (5)' 如(1)' 所述的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法, 其中使第二内给电子体化合物在惰性有机溶剂中与第一步骤获得的产物接触, 由此将四价钛卤化物化合物含量控制为0至5质量%。

[0048] (6)' 一种烯烃聚合催化剂, 其通过使如(1)' 至(5)' 中任一项所述的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法所获得的用于烯烃聚合的固体催化剂组分、由如下通式(I)表示的有机铝化合物和外给电子体化合物彼此接触制得,

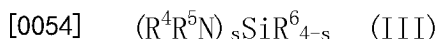


[0050] 其中 R^1 是具有1至6个碳原子的烷基, Q 是氢原子或卤素原子, 并且 p 是满足 $0 < p \leq 3$ 的实数。

[0051] (7)' 如(6)' 所述的烯烃聚合催化剂, 其中该外给电子体化合物是选自由如下通式(II)表示的有机硅化合物和由如下通式(III)表示的有机硅化合物的一种或多种有机硅化合物,



[0053] 其中 R^2 是具有1至12个碳原子的烷基、具有3至12个碳原子的环烷基、苯基、乙烯基、烯丙基或芳烷基, 条件是当存在多个 R^2 时, 所述多个 R^2 相同或不同, R^3 是具有1至4个碳原子的烷基、具有3至6个碳原子的环烷基、苯基、乙烯基、烯丙基或芳烷基, 条件是当存在多个 R^3 时, 所述多个 R^3 相同或不同, 并且 q 是0至3的整数,



[0055] 其中 R^4 和 R^5 是氢原子、具有1至20个碳原子的直链烷基、具有3至20个碳原子的支链烷基、乙烯基、烯丙基、芳烷基、具有3至20个碳原子的环烷基、或芳基, 条件是 R^4 和 R^5 相同或不同, 并任选彼此连接以形成环, R^6 是具有1至20个碳原子的直链烷基、具有3至20个碳原子的支链烷基、乙烯基、烯丙基、芳烷基、具有1至20个碳原子的直链或支链烷氧基、乙烯氧基、烯丙氧基、具有3至20个碳原子的环烷基、芳基、或芳氧基, 条件是当存在多个 R^6 时, 所述多个 R^6 相同或不同, 并且 s 是1至3的整数。

[0056] (8)' 一种制造烯烃聚合物的方法, 包括在如(6)' 所述的烯烃聚合催化剂的存在下聚合烯烃。

[0057] (9)' 一种制造烯烃聚合物的方法, 包括在如(7)' 所述的烯烃聚合催化剂的存在下聚合烯烃。

[0058] 本发明的有益效果

[0059] 本发明的各方面由此提供了一种用于烯烃聚合的新型固体催化剂组分, 其在均聚合或共聚合烯烃时可以实现优异的烯烃聚合活性和在聚合过程中对氢优异的活性, 并可以制造表现出高MFR、高立构规则性和极好的刚性的烯烃聚合物, 并同时实现高聚合活性持续

性,还提供了一种用于制造烯烃聚合催化剂的方法,以及一种用于制造烯烃聚合物的方法。

[0060] 实施方案描述

[0061] 下面描述本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法(下文中称为“制造方法”)。

[0062] 本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法包括:使镁化合物、四价钛卤化物化合物和一种或多种第一内给电子体化合物彼此接触以发生反应并随后洗涤的第一步骤;使一种或多种第二内给电子化合物与第一步骤获得的产物接触以发生反应的第二步骤;和使四价钛卤化物化合物和一种或多种第三内给电子体化合物与第二步骤获得的产物接触以发生反应的第三步骤。

[0063] 第一步骤

[0064] 与本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法结合使用的镁化合物可以是选自二烷氧基镁、二卤化镁、烷氧基卤化镁等等的一种或多种镁化合物。

[0065] 在这些镁化合物中,二烷氧基镁和二卤化镁是优选的。二烷氧基镁和二卤化镁的具体实例包括二甲氧基镁、二乙氧基镁、二丙氧基镁、二丁氧基镁、乙氧基甲氧基镁、乙氧基丙氧基镁、丁氧基乙氧基镁、二氯化镁、二溴化镁、二碘化镁等等。其中,二乙氧基镁和二氯化镁是特别优选的。

[0066] 该二烷氧基镁可以通过使镁金属与醇在卤素、含卤素的金属化合物等等的存在下反应而获得的二烷氧基镁。

[0067] 当实施本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法时,优选使用颗粒状或粉末状的二烷氧基镁。该二烷氧基镁可以具有不定形或球形形状。

[0068] 当使用球形二烷氧基镁时,所得聚合物粉末具有更好(更球形)的颗粒形状和更狭窄的粒度分布。这使得能够提高聚合过程中聚合物粉末的可操作性,并能够消除聚合物粉末中包含的微细颗粒所造成的问题(例如堵塞)。

[0069] 该球形二烷氧基镁不一定具有完美的球形形状,而是可以具有椭圆形或马铃薯状形状。该二烷氧基镁颗粒优选具有3或更小,更优选1至2,再更优选1至1.5的球形度。

[0070] 要注意的是,本文中二烷氧基镁颗粒结合使用的术语“球形度”指的是通过以下方法获得的值:用扫描电子显微镜拍摄500或更多个二烷氧基镁颗粒,用图像分析软件处理拍摄的颗粒以测定各二烷氧基镁颗粒的面积S和圆周长度L,使用下列方程计算各二烷氧基镁颗粒的球形度并计算其算术平均值。当颗粒形状接近真圆时,该球形度接近1。

[0071] 各二烷氧基镁颗粒的球形度 $=L^2 \div (4\pi \times S)$

[0072] 使用激光衍射/散射粒度分布分析仪测得的该二烷氧基镁的平均粒度D50(即累积体积粒度分布中50%处的粒度)优选为1至200 μm ,更优选5至150 μm 。

[0073] 该球形二烷氧基镁的平均粒度优选为1至100 μm ,更优选5至60 μm ,再更优选10至50 μm 。

[0074] 优选的是,该二烷氧基镁具有狭窄的粒度分布,并具有低微细颗粒含量和低粗大颗粒含量。

[0075] 具体而言,优选的是,在该二烷氧基镁中,粒度(使用激光衍射/散射粒度分布分析仪测得)等于或小于5微米的颗粒的含量为20%或更小,更优选10%或更小。优选的是,在该球形二烷氧基镁中,粒度(使用激光衍射/散射粒度分布分析仪测得)等于或大于100微米的

颗粒的含量为10%或更小,更优选5%或更小。

[0076] 该球形二烷氧基镁的粒度分布 $\ln(D_{90}/D_{10})$ (其中, D_{90} 是累积体积粒度分布中90%处的粒度, D_{10} 是累积体积粒度分布中10%处的粒度)优选为3或更小,更优选2或更小。

[0077] 该球形二烷氧基镁可以使用JP-A-58-41832、JP-A-62-51633、JP-A-3-74341、JP-A-4-368391、JP-A-8-73388等等中公开的方法制得。

[0078] 当实施本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法时,当进行该反应时优选以溶液或悬浮液形式使用该镁化合物。当以溶液或悬浮液形式使用该镁化合物时,该反应有利地进行。

[0079] 当该镁化合物为固体时,可将该镁化合物溶解在可以溶解该镁化合物的溶剂中以制备镁化合物溶液,或悬浮在不能溶解该镁化合物的溶剂中以制备镁化合物悬浮液。

[0080] 当该镁化合物为液体时,该镁化合物可以直接使用,或可以溶解在可以溶解该镁化合物的溶剂中以制备镁化合物溶液。

[0081] 可以溶解固体镁化合物的化合物的实例包括选自醇、醚和酯中的至少一种化合物。

[0082] 具有1至18个碳原子的醇如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、2-乙基己醇、辛醇、十二烷醇、十八烷醇、油醇、苧醇、苯乙醇、枯醇、异丙醇、异丙基苧醇和乙二醇,具有1至18个碳原子的含卤素醇如三氯甲醇、三氯乙醇和三氯己醇,具有2至20个碳原子的醚如甲醚、乙醚、异丙醚、丁醚、戊醚、四氢呋喃、乙基苧基醚、二丁醚、茴香醚和二苯醚,金属酸酯如四乙氧基钛、四正丙氧基钛、四异丙氧基钛、四丁氧基钛、四己氧基钛、四丁氧基锆和四乙氧基锆等等。其中,诸如乙醇、丙醇、丁醇和2-乙基己醇的醇类是优选的,且2-乙基己醇是特别优选的。

[0083] 不能溶解固体镁化合物的介质的实例包括选自不溶解镁化合物的饱和烃溶剂和不饱和烃溶剂的一种或多种溶剂。

[0084] 饱和烃溶剂和不饱和烃溶剂是安全的,并具有高度的工业通用性。饱和烃溶剂和不饱和烃溶剂的实例包括具有50至200℃的沸点的直链或支链的脂族烃化合物,如己烷、庚烷、癸烷和甲基庚烷,具有50至200℃的沸点的脂环族烃化合物,如环己烷、乙基环己烷和十氢化萘,以及具有50至200℃的沸点的芳族烃化合物,如甲苯、二甲苯和乙苯。其中,具有50至200℃的沸点的直链脂族烃化合物,如己烷、庚烷和癸烷,以及具有50至200℃的沸点的芳族烃化合物,如甲苯、二甲苯和乙苯,是优选的。

[0085] 对本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法中所包括的第一步骤中使用的四价钛卤化物化合物没有特殊限制,但优选为选自由如下通式(IV)表示的卤化钛和烷氧基卤化钛的一种或多种化合物。

[0086] $Ti(OR^7)_rX_{4-r}$ (IV)

[0087] 其中 R^7 是具有1至4个碳原子的烷基,X是卤素原子(例如氯原子、溴原子或碘原子),并且r是0至3的整数。

[0088] 卤化钛的实例包括四卤化钛如四氯化钛、四溴化钛和四碘化钛。

[0089] 烷氧基卤化钛的实例包括甲氧基三氯化钛、乙氧基三氯化钛、丙氧基三氯化钛、正丁氧基三氯化钛、二甲氧基二氯化钛、二乙氧基二氯化钛、二丙氧基二氯化钛、二正丁氧基二氯化钛、三甲氧基氯化钛、三乙氧基氯化钛、三丙氧基氯化钛、三正丁氧基氯化钛等等。

[0090] 其中,四卤化钛是优选的,四氯化钛是更优选的。

[0091] 这些钛化合物可以单独或组合使用。

[0092] 本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法中所包括的第一步骤使用一种或多种第一内给电子体化合物。

[0093] 该第一内给电子体化合物优选是包含氧原子或氮原子的有机化合物。该第一内给电子体化合物可以是选自醇、酚、醚、酯、酮、酰基卤、醛、胺、酰胺、腈、异氰酸酯、包含Si-O-C键或Si-N-C键的有机硅化合物等等的一种或多种化合物。

[0094] 醚化合物(例如单醚、二醚和醚碳酸酯)与酯(例如单羧酸酯和多羧酸酯)更优选作为该第一内给电子体化合物。该第一内给电子体化合物再更优选为选自芳族多羧酸酯(例如芳族二羧酸二酯)、脂族多羧酸酯、脂环族多羧酸酯、二醚和醚碳酸酯的一种或多种化合物。

[0095] 可以与本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法结合使用的芳族二羧酸二酯的实例包括由如下通式(V)表示的化合物:

[0096] $(R^8)_j C_6H_{4-j} (COOR^9) (COOR^{10})$ (V)

[0097] 其中 R^8 是具有1至8个碳原子的烷基或卤素原子, R^9 和 R^{10} 是具有1至12个碳原子的烷基,条件是 R^9 和 R^{10} 相同或不同,并且取代基 R^8 的数量j为0、1或2,条件是当j为2时 R^8 相同或不同。

[0098] 通式(V)中表示的芳族二羧酸二酯中的 R^8 是卤素原子或具有1至8个碳原子的烷基。

[0099] R^8 所表示的卤素原子的实例包括选自氟原子、氯原子、溴原子和碘原子的一种或多种原子。

[0100] R^8 所表示的具有1至8个碳原子的烷基的实例包括选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、异己基、2,2-二甲基丁基、2,2-二甲基戊基、异辛基和2,2-二甲基己基的一种或多种基团。

[0101] R^8 优选为甲基、溴原子或氟原子,更优选为甲基或溴原子。

[0102] 通式(V)表示的芳族二羧酸二酯中的 R^9 和 R^{10} 是具有1至12个碳原子的烷基,条件是 R^9 和 R^{10} 相同或不同。

[0103] 具有1至12个碳原子的烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、异己基、2,2-二甲基丁基、2,2-二甲基戊基、异辛基、2,2-二甲基己基、正壬基、异壬基、正癸基、异癸基和正十二烷基。其中,乙基、正丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、新戊基、异己基和异辛基(特别是乙基、正丙基、正丁基、异丁基和新戊基)是优选的。

[0104] 通式(V)表示的芳族二羧酸二酯中的j(即取代基 R^8 的数量)为0、1或2,条件是当j为2时 R^8 (两个 R^8)相同或不同。

[0105] 当通式(V)表示的化合物中j为0时,该化合物为邻苯二甲酸二酯,和当j为1或2时,该化合物为取代的邻苯二甲酸二酯。

[0106] 当j为1时,优选通式(V)表示的芳族二羧酸二酯中的 R^8 取代苯环3、4或5位置处的氢原子。

[0107] 当j为2时,优选的是通式(V)表示的芳族二羧酸二酯中的 R^8 取代苯环的4或5位置

处的氢原子。

[0108] 通式(V)表示的芳族二羧酸二酯的具体实例包括邻苯二甲酸二酯如邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丙酯、邻苯二甲酸二异丙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正戊酯、邻苯二甲酸二异戊酯、邻苯二甲酸二新戊酯、邻苯二甲酸二正己酯、邻苯二甲酸二叔己酯、邻苯二甲酸甲乙酯、邻苯二甲酸(乙基)正丙酯、邻苯二甲酸乙基异丙酯、邻苯二甲酸(乙基)正丁酯、邻苯二甲酸乙基异丁酯、邻苯二甲酸(乙基)正戊酯、邻苯二甲酸乙基异戊酯、邻苯二甲酸乙基新戊酯和邻苯二甲酸(乙基)正己酯;卤素取代的邻苯二甲酸二酯,如4-氯邻苯二甲酸二乙酯、4-氯邻苯二甲酸二正丙酯、4-氯邻苯二甲酸二异丙酯、4-氯邻苯二甲酸二正丁酯、4-氯邻苯二甲酸二异丁酯、4-溴邻苯二甲酸二乙酯、4-溴邻苯二甲酸二正丙酯、4-溴邻苯二甲酸二异丙酯、4-溴邻苯二甲酸二正丁酯和4-溴邻苯二甲酸二异丁酯;烷基取代的邻苯二甲酸二酯,如4-甲基邻苯二甲酸二乙酯、4-甲基邻苯二甲酸二正丙酯、4-甲基邻苯二甲酸二异丙酯、4-甲基邻苯二甲酸二正丁酯和4-甲基邻苯二甲酸二异丁酯等等。

[0109] 其中,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、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正戊酯、邻苯二甲酸二异戊酯、邻苯二甲酸二新戊酯、邻苯二甲酸二正己酯、邻苯二甲酸(乙基)正丙酯、邻苯二甲酸乙基异丙酯、邻苯二甲酸(乙基)正丁酯、邻苯二甲酸乙基异丁酯、4-甲基邻苯二甲酸二乙酯、4-甲基邻苯二甲酸二正丙酯、4-甲基邻苯二甲酸二异丁酯、4-溴邻苯二甲酸二异丁酯、4-溴邻苯二甲酸二异戊酯、4-溴邻苯二甲酸二新戊酯等等是优选的,并且邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸(乙基)正丙酯、邻苯二甲酸乙基异丙酯、邻苯二甲酸(乙基)正丁酯、邻苯二甲酸乙基异丁酯、4-甲基邻苯二甲酸二乙酯、4-甲基邻苯二甲酸二正丙酯、4-甲基邻苯二甲酸二异丁酯、4-溴邻苯二甲酸二异丁酯、4-溴邻苯二甲酸二异戊酯和4-溴邻苯二甲酸二新戊酯是更优选的。

[0110] 可以用作第一内给电子体化合物的脂族多羧酸酯的实例包括饱和的脂族多羧酸酯和不饱和的脂族多羧酸酯。

[0111] 饱和的脂族多羧酸酯的实例包括丙二酸二酯、琥珀酸二酯、富马酸二酯、己二酸二酯、戊二酸二酯等等。饱和的脂族多羧酸酯优选为选自丙二酸二酯、烷基取代的丙二酸二酯、亚烷基取代的丙二酸二酯、琥珀酸二酯的一种化合物,或两种或更多种的化合物。

[0112] 不饱和脂族多羧酸酯的实例包括马来酸二酯等等。不饱和脂族多羧酸酯优选为选自马来酸二酯和烷基取代的马来酸二酯的一种化合物,或两种或更多种的化合物。

[0113] 可以用作第一内给电子体化合物的琥珀酸二酯的实例包括琥珀酸二乙酯、琥珀酸二丁酯、甲基琥珀酸二乙酯、2,3-二异丙基琥珀酸二乙酯等等。其中,琥珀酸二乙酯和2,3-二异丙基琥珀酸二乙酯是优选的。

[0114] 可以用作第一内给电子体化合物的马来酸二酯的实例包括马来酸二乙酯、马来酸二正丙酯、马来酸二异丙酯、马来酸二正丁酯、马来酸二异丁酯、马来酸二正戊酯、马来酸二新戊酯、马来酸二己酯、马来酸二辛酯等等。其中,马来酸二乙酯、马来酸二正丁酯和马来酸二异丁酯是优选的。

[0115] 可以用作第一内给电子体化合物的烷基取代的马来酸二酯的实例包括异丙基溴代马来酸二乙酯、丁基溴代马来酸二乙酯、异丁基溴代马来酸二乙酯、二异丙基马来酸二乙

酯、二丁基马来酸二乙酯、二异丁基马来酸二乙酯、二异戊基马来酸二乙酯、异丙基异丁基马来酸二乙酯、异丙基异戊基马来酸二甲酯、(3-氯-正丙基)马来酸二乙酯、双(3-溴-正丙基)马来酸二乙酯、二甲基马来酸二丁酯、二乙基马来酸二丁酯等等。其中,二甲基马来酸二丁酯、二乙基马来酸二丁酯和二异丁基马来酸二乙酯是优选的。

[0116] 可以用作第一内给电子体化合物的丙二酸二酯的实例包括丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二正丙酯、丙二酸二异丙酯、丙二酸二正丁酯、丙二酸二异丁酯、丙二酸二新戊酯等等。其中,丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯和丙二酸二异丁酯是优选的。

[0117] 取代的丙二酸二酯优选作为该第一内给电子体化合物。

[0118] 可以用作第一内给电子体化合物的取代的丙二酸二酯的实例包括烷基取代的丙二酸二酯、卤素取代的丙二酸二酯、烷基卤取代的丙二酸二酯等等。其中,烷基取代的丙二酸二酯和卤素取代的丙二酸二酯是优选的,烷基取代的丙二酸二酯是更优选的。

[0119] 烷基取代的丙二酸二酯的实例包括选自以下的一种或多种化合物:单烷基丙二酸二酯,如甲基丙二酸二甲酯、甲基丙二酸二乙酯、甲基丙二酸二丙酯、甲基丙二酸二异丙酯、甲基丙二酸二丁酯、甲基丙二酸二异丁酯、甲基丙二酸二新戊酯、乙基丙二酸二甲酯、乙基丙二酸二乙酯、乙基丙二酸二丙酯、乙基丙二酸二异丙酯、乙基丙二酸二丁酯、乙基丙二酸二异丁酯、乙基丙二酸二新戊酯、丙基丙二酸二甲酯、异丙基丙二酸二乙酯、异丙基丙二酸二丙酯、异丙基丙二酸二异丙酯、异丙基丙二酸二丁酯、异丙基丙二酸二异丁酯、异丙基丙二酸二新戊酯、异丁基丙二酸二甲酯、异丁基丙二酸二乙酯、异丁基丙二酸二丙酯、异丁基丙二酸二异丙酯、异丁基丙二酸二丁酯、异丁基丙二酸二异丁酯、异丁基丙二酸二新戊酯、异戊基丙二酸二甲酯、异戊基丙二酸二乙酯、异戊基丙二酸二丙酯、异戊基丙二酸二异丙酯、异戊基丙二酸二丁酯、异戊基丙二酸二异丁酯和异戊基丙二酸二新戊酯;二烷基丙二酸二酯,如环戊基甲基丙二酸二甲酯、环戊基甲基丙二酸二乙酯、环戊基甲基丙二酸二丙酯、环戊基甲基丙二酸二异丙酯、环戊基甲基丙二酸二丁酯、环戊基甲基丙二酸二异丁酯、环戊基甲基丙二酸二新戊酯、环戊基乙基丙二酸二甲酯、环戊基乙基丙二酸二乙酯、环戊基乙基丙二酸二丙酯、环戊基乙基丙二酸二异丙酯、环戊基乙基丙二酸二丁酯、环戊基乙基丙二酸二异丁酯、环戊基乙基丙二酸二新戊酯、环戊基丙基丙二酸二甲酯、环戊基异丙基丙二酸二乙酯、环戊基异丙基丙二酸二丙酯、环戊基异丙基丙二酸二异丙酯、环戊基异丙基丙二酸二丁酯、环戊基异丙基丙二酸二异丁酯、环戊基异丙基丙二酸二新戊酯、环戊基异丁基丙二酸二甲酯、环戊基异丁基丙二酸二乙酯、环戊基异丁基丙二酸二丙酯、环戊基异丁基丙二酸二异丙酯、环戊基异丁基丙二酸二丁酯、环戊基异丁基丙二酸二异丁酯、环戊基异丁基丙二酸二新戊酯、环戊基异戊基丙二酸二甲酯、环戊基异戊基丙二酸二乙酯、环戊基异戊基丙二酸二丙酯、环戊基异戊基丙二酸二异丙酯、环戊基异戊基丙二酸二丁酯、环戊基异戊基丙二酸二异丁酯、环戊基异戊基丙二酸二新戊酯、环己基甲基丙二酸二甲酯、环己基甲基丙二酸二乙酯、环己基甲基丙二酸二丙酯、环己基甲基丙二酸二异丙酯、环己基甲基丙二酸二丁酯、环己基甲基丙二酸二异丁酯、环己基甲基丙二酸二新戊酯、环己基乙基丙二酸二甲酯、环己基乙基丙二酸二乙酯、环己基乙基丙二酸二丙酯、环己基乙基丙二酸二异丙酯、环己基乙基丙二酸二丁酯、环己基乙基丙二酸二异丁酯、环己基乙基丙二酸二新戊酯、环己基丙基丙二酸二甲酯、环己基异丙基丙二酸二乙酯、环己基异丙基丙二酸二丙酯、环己基异丙基丙二酸二异丙酯、环己基异丙基丙二酸二丁酯、环己基异丙基丙二酸二异丁酯、环己基异丙基

丙二酸二新戊酯、环己基异丁基丙二酸二甲酯、异丁基丙二酸二乙酯、环己基异丁基丙二酸二丙酯、环己基异丁基丙二酸二异丙酯、环己基异丁基丙二酸二丁酯、环己基异丁基丙二酸二异丁酯、环己基异丁基丙二酸二新戊酯、环己基异戊基丙二酸二甲酯、环己基异戊基丙二酸二乙酯、环己基异戊基丙二酸二丙酯、环己基异戊基丙二酸二异丙酯、环己基异戊基丙二酸二丁酯、环己基异戊基丙二酸二异丁酯、环己基异戊基丙二酸二新戊酯、苯基甲基丙二酸二甲酯、苯基甲基丙二酸二乙酯、苯基甲基丙二酸二丙酯、苯基甲基丙二酸二异丙酯、苯基甲基丙二酸二丁酯、苯基甲基丙二酸二异丁酯、苯基甲基丙二酸二新戊酯、苯乙基丙二酸二甲酯、苯乙基丙二酸二乙酯、苯乙基丙二酸二丙酯、苯乙基丙二酸二异丙酯、苯乙基丙二酸二丁酯、苯乙基丙二酸二异丁酯、苯乙基丙二酸二新戊酯、苯丙基丙二酸二甲酯、苯基异丙基丙二酸二乙酯、苯基异丙基丙二酸二丙酯、苯基异丙基丙二酸二异丙酯、苯基异丙基丙二酸二丁酯、苯基异丙基丙二酸二异丁酯、苯基异丙基丙二酸二新戊酯、苯基异丁基丙二酸二甲酯、苯基异丁基丙二酸二乙酯、苯基异丁基丙二酸二丙酯、苯基异丁基丙二酸二异丙酯、苯基异丁基丙二酸二丁酯、苯基异丁基丙二酸二异丁酯、苯基异丁基丙二酸二新戊酯、苯基异戊基丙二酸二甲酯、苯基异戊基丙二酸二乙酯、苯基异戊基丙二酸二丙酯、苯基异戊基丙二酸二异丙酯、苯基异戊基丙二酸二丁酯、苯基异戊基丙二酸二异丁酯、苯基异戊基丙二酸二新戊酯、二异丙基丙二酸二甲酯、二异丙基丙二酸二乙酯、二异丙基丙二酸二丙酯、二异丙基丙二酸二异丙酯、二异丙基丙二酸二丁酯、二异丙基丙二酸二异丁酯、二异丙基丙二酸二新戊酯、二异丁基丙二酸二甲酯、二异丁基丙二酸二乙酯、二异丁基丙二酸二丙酯、二异丁基丙二酸二异丙酯、二异丁基丙二酸二丁酯、二异丁基丙二酸二异丁酯、二异丁基丙二酸二新戊酯、二异戊基丙二酸二甲酯、二异戊基丙二酸二乙酯、二异戊基丙二酸二丙酯、二异戊基丙二酸二异丙酯、二异戊基丙二酸二丁酯、二异戊基丙二酸二异丁酯、二异戊基丙二酸二新戊酯、异丙基异丁基丙二酸二甲酯、异丙基异丁基丙二酸二乙酯、异丙基异丁基丙二酸二丙酯、异丙基异丁基丙二酸二异丙酯、异丙基异丁基丙二酸二丁酯、异丙基异丁基丙二酸二异丁酯、异丙基异丁基丙二酸二新戊酯、异丙基异戊基丙二酸二甲酯、异丙基异戊基丙二酸二乙酯、异丙基异戊基丙二酸二丙酯、异丙基异戊基丙二酸二异丙酯、异丙基异戊基丙二酸二丁酯、异丙基异戊基丙二酸二异丁酯和异丙基异戊基丙二酸二新戊酯；以及亚烷基丙二酸二酯，如亚丙基丙二酸二甲酯、亚丙基丙二酸二乙酯、亚丙基丙二酸二正丙酯、亚丙基丙二酸二异丁酯、亚丙基丙二酸二正丁酯、亚丁基丙二酸二甲酯、亚丁基丙二酸二乙酯、亚丁基丙二酸二正丙酯、亚丁基丙二酸二异丁酯、亚丁基丙二酸二正丁酯、亚戊基丙二酸二甲酯、亚戊基丙二酸二乙酯、亚戊基丙二酸二正丙酯、亚戊基丙二酸二异丁酯、亚戊基丙二酸二正丁酯、亚己基丙二酸二甲酯、亚己基丙二酸二乙酯、亚己基丙二酸二正丙酯、亚己基丙二酸二异丁酯、亚己基丙二酸二正丁酯、(2-甲基亚丙基)丙二酸二甲酯、(2-甲基亚丙基)丙二酸二乙酯、(2-甲基亚丙基)丙二酸二正丙酯、(2-甲基亚丙基)丙二酸二异丁酯、(2-甲基亚丙基)丙二酸二正丁酯、(2,2-二甲基亚丙基)丙二酸二乙酯、(2-甲基亚丁基)丙二酸二甲酯、(2-甲基亚丁基)丙二酸二乙酯、(2-甲基亚丁基)丙二酸二正丙酯、(2-甲基亚丁基)丙二酸二异丁酯、(2-甲基亚丁基)丙二酸二正丁酯、(2-乙基亚丁基)丙二酸二甲酯、(2-乙基亚丁基)丙二酸二乙酯、(2-乙基亚丁基)丙二酸二正丙酯、(2-乙基亚丁基)丙二酸二异丁酯、(2-乙基亚丁基)丙二酸二正丁酯、(2-乙基亚戊基)丙二酸二甲酯、(2-乙基亚戊基)丙二酸二乙酯、(2-乙基亚戊基)丙二酸二正丙酯、(2-乙基亚戊基)丙二酸二异丁酯、(2-乙基亚

戊基)丙二酸二正丁酯、(2-异丙基亚丁基)丙二酸二甲酯、(2-异丙基亚丁基)丙二酸二乙酯、(2-异丙基亚丁基)丙二酸二正丙酯、(2-异丙基亚丁基)丙二酸二异丁酯、(2-异丙基亚丁基)丙二酸二正丁酯、(3-甲基亚丁基)丙二酸二甲酯、(3-甲基亚丁基)丙二酸二乙酯、(3-甲基亚丁基)丙二酸二正丙酯、(3-甲基亚丁基)丙二酸二异丁酯、(3-甲基亚丁基)丙二酸二正丁酯、(2,3-二甲基亚丁基)丙二酸二甲酯、(2,3-二甲基亚丁基)丙二酸二乙酯、(2,3-二甲基亚丁基)丙二酸二正丙酯、(2,3-二甲基亚丁基)丙二酸二异丁酯、(2,3-二甲基亚丁基)丙二酸二正丁酯、(2-正丙基亚丁基)丙二酸二甲酯、(2-正丙基亚丁基)丙二酸二乙酯、(2-正丙基亚丁基)丙二酸二正丙酯、(2-正丙基亚丁基)丙二酸二异丁酯、(2-正丙基亚丁基)丙二酸二正丁酯、(2-异丁基-3-甲基亚丁基)丙二酸二甲酯、(2-异丁基-3-甲基亚丁基)丙二酸二乙酯、(2-异丁基-3-甲基亚丁基)丙二酸二正丙酯、(2-异丁基-3-甲基亚丁基)丙二酸二异丁酯、(2-异丁基-3-甲基亚丁基)丙二酸二正丁酯、(2-正丁基亚戊基)丙二酸二甲酯、(2-正丁基亚戊基)丙二酸二乙酯、(2-正丁基亚戊基)丙二酸二正丙酯、(2-正丁基亚戊基)丙二酸二异丁酯、(2-正丁基亚戊基)丙二酸二正丁酯、(2-正戊基亚己基)丙二酸二甲酯、(2-正戊基亚己基)丙二酸二乙酯、(2-正戊基亚己基)丙二酸二正丙酯、(2-正戊基亚己基)丙二酸二异丁酯、(2-正戊基亚己基)丙二酸二正丁酯、(环己基亚甲基)丙二酸二甲酯、(环己基亚甲基)丙二酸二乙酯、(环己基亚甲基)丙二酸二正丙酯、(环己基亚甲基)丙二酸二异丁酯、(环己基亚甲基)丙二酸二正丁酯、(环戊基亚甲基)丙二酸二甲酯、(环戊基亚甲基)丙二酸二乙酯、(环戊基亚甲基)丙二酸二正丙酯、(环戊基亚甲基)丙二酸二异丁酯、(环戊基亚甲基)丙二酸二正丁酯、(1-甲基亚丙基)丙二酸二甲酯、(1-甲基亚丙基)丙二酸二乙酯、(1-甲基亚丙基)丙二酸二正丙酯、(1-甲基亚丙基)丙二酸二异丁酯、(1-甲基亚丙基)丙二酸二正丁酯、(1-乙基亚丙基)丙二酸二甲酯、(二叔丁基亚甲基)丙二酸二甲酯、(二叔丁基亚甲基)丙二酸二乙酯、(二叔丁基亚甲基)丙二酸二正丙酯、(二叔丁基亚甲基)丙二酸二异丁酯、(二叔丁基亚甲基)丙二酸二正丁酯、(二异丁基亚甲基)丙二酸二甲酯、(二异丁基亚甲基)丙二酸二乙酯、(二异丁基亚甲基)丙二酸二正丙酯、(二异丁基亚甲基)丙二酸二异丁酯、(二异丁基亚甲基)丙二酸二正丁酯、(二异丙基亚甲基)丙二酸二甲酯、(二异丙基亚甲基)丙二酸二乙酯、(二异丙基亚甲基)丙二酸二正丙酯、(二异丙基亚甲基)丙二酸二异丁酯、(二异丙基亚甲基)丙二酸二正丁酯、(二环戊基亚甲基)丙二酸二甲酯、(二环戊基亚甲基)丙二酸二乙酯、(二环戊基亚甲基)丙二酸二正丙酯、(二环戊基亚甲基)丙二酸二异丁酯、(二环戊基亚甲基)丙二酸二正丁酯、(二环己基亚甲基)丙二酸二甲酯、(二环己基亚甲基)丙二酸二乙酯、(二环己基亚甲基)丙二酸二正丙酯、(二环己基亚甲基)丙二酸二异丁酯、(二环己基亚甲基)丙二酸二正丁酯、亚苕基丙二酸二甲酯、亚苕基丙二酸二乙酯、亚苕基丙二酸二正丙酯、亚苕基丙二酸二异丁酯、亚苕基丙二酸二正丁酯、(1-甲基亚苕基)丙二酸二甲酯、(1-甲基亚苕基)丙二酸二乙酯、(1-甲基亚苕基)丙二酸二正丙酯、(1-甲基亚苕基)丙二酸二异丁酯、(1-甲基亚苕基)丙二酸二正丁酯、(1-乙基亚苕基)丙二酸二甲酯、(1-乙基亚苕基)丙二酸二乙酯、(1-乙基亚苕基)丙二酸二正丙酯、(1-乙基亚苕基)丙二酸二异丁酯、(1-乙基亚苕基)丙二酸二正丁酯、(1-正丙基亚苕基)丙二酸二甲酯、(1-正丙基亚苕基)丙二酸二乙酯、(1-正丙基亚苕基)丙二酸二正丙酯、(1-正丙基亚苕基)丙二酸二异丁酯、(1-正丙基亚苕基)丙二酸二正丁酯、(1-异丙基亚苕基)丙二酸二甲酯、(1-异丙基亚苕基)丙二酸二乙酯、(1-异丙基亚苕基)丙二酸二正丙酯、(1-异丙基亚苕基)丙二酸二异丁

酯、(1-异丙基亚苄基)丙二酸二正丁酯、(1-正丁基亚苄基)丙二酸二甲酯、(1-正丁基亚苄基)丙二酸二乙酯、(1-正丁基亚苄基)丙二酸二正丙酯、(1-正丁基亚苄基)丙二酸二异丁酯、(1-正丁基亚苄基)丙二酸二正丁酯、(1-异丁基亚苄基)丙二酸二甲酯、(1-异丁基亚苄基)丙二酸二乙酯、(1-异丁基亚苄基)丙二酸二正丙酯、(1-异丁基亚苄基)丙二酸二异丁酯、(1-异丁基亚苄基)丙二酸二正丁酯、(1-叔丁基亚苄基)丙二酸二甲酯、(1-叔丁基亚苄基)丙二酸二乙酯、(1-叔丁基亚苄基)丙二酸二正丙酯、(1-叔丁基亚苄基)丙二酸二异丁酯、(1-叔丁基亚苄基)丙二酸二正丁酯、(1-正戊基亚苄基)丙二酸二甲酯、(1-正戊基亚苄基)丙二酸二乙酯、(1-正戊基亚苄基)丙二酸二正丙酯、(1-正戊基亚苄基)丙二酸二异丁酯、(1-正戊基亚苄基)丙二酸二正丁酯、(2-甲基苯基亚甲基)丙二酸二甲酯、(2-甲基苯基亚甲基)丙二酸二乙酯、(2-甲基苯基亚甲基)丙二酸二正丙酯、(2-甲基苯基亚甲基)丙二酸二异丁酯、(2-甲基苯基亚甲基)丙二酸二正丁酯、(4-甲基苯基亚甲基)丙二酸二甲酯、(2,6-二甲基苯基亚甲基)丙二酸二甲酯、(2,6-二甲基苯基亚甲基)丙二酸二乙酯、(2,6-二甲基苯基亚甲基)丙二酸二正丙酯、(2,6-二甲基苯基亚甲基)丙二酸二异丁酯、(2,6-二甲基苯基亚甲基)丙二酸二正丁酯、(1-甲基-1-(2-甲基苯基)亚甲基)丙二酸二甲酯、(1-甲基-1-(2-甲基苯基)亚甲基)丙二酸二乙酯、(1-甲基-1-(2-甲基苯基)亚甲基)丙二酸二正丙酯、(1-甲基-1-(2-甲基苯基)亚甲基)丙二酸二异丁酯、(1-甲基-1-(2-甲基苯基)亚甲基)丙二酸二正丁酯、(2-甲基环己基亚甲基)丙二酸二甲酯、(2-甲基环己基亚甲基)丙二酸二乙酯、(2-甲基环己基亚甲基)丙二酸二正丙酯、(2-甲基环己基亚甲基)丙二酸二异丁酯、(2-甲基环己基亚甲基)丙二酸二正丁酯、(2,6-二甲基环己基亚甲基)丙二酸二甲酯、(2,6-二甲基环己基亚甲基)丙二酸二乙酯、(2,6-二甲基环己基亚甲基)丙二酸二正丙酯、(2,6-二甲基环己基亚甲基)丙二酸二异丁酯、(2,6-二甲基环己基亚甲基)丙二酸二正丁酯、(1-甲基-1-(2-甲基环己基)亚甲基)丙二酸二甲酯、(1-甲基-1-(2-甲基环己基)亚甲基)丙二酸二乙酯、(1-甲基-1-(2-甲基环己基)亚甲基)丙二酸二正丙酯、(1-甲基-1-(2-甲基环己基)亚甲基)丙二酸二异丁酯、(1-甲基-1-(2-甲基环己基)亚甲基)丙二酸二正丁酯、(萘基亚甲基)丙二酸二甲酯、(萘基亚甲基)丙二酸二乙酯、(萘基亚甲基)丙二酸二正丙酯、(萘基亚甲基)丙二酸二异丁酯、(萘基亚甲基)丙二酸二正丁酯、(1-正己基亚苄基)丙二酸二甲酯、(1-正己基亚苄基)丙二酸二乙酯、(1-正己基亚苄基)丙二酸二正丙酯、(1-正己基亚苄基)丙二酸二异丁酯和(1-正己基亚苄基)丙二酸二正丁酯。

[0120] 其中,二烷基丙二酸二酯和亚烷基丙二酸二酯是优选的,且二烷基丙二酸二酯如乙基环戊基丙二酸二甲酯、乙基环戊基丙二酸二乙酯、二异丁基丙二酸二甲酯和二异丁基丙二酸二乙酯,以及亚烷基丙二酸二酯如亚苄基丙二酸二甲酯和亚苄基丙二酸二乙酯是更优选的。

[0121] 脂环族多羧酸酯的实例包括饱和的脂环族多羧酸酯和不饱和的脂环族多羧酸酯。脂环族多羧酸酯的具体实例包括环烷烃二羧酸二酯、环烯烃二羧酸二酯等等。

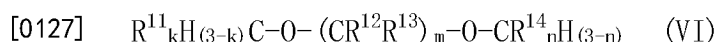
[0122] 可以用作第一内给电子体化合物的环烷烃二羧酸二酯的实例包括环戊烷-1,2-二羧酸二酯、环戊烷-1,3-二羧酸二酯、环己烷-1,2-二羧酸二酯、环己烷-1,3-二羧酸二酯、环庚烷-1,2-二羧酸二酯、环庚烷-1,2-二羧酸二酯、环辛烷-1,2-二羧酸二酯、环辛烷-1,3-二羧酸二酯、环壬烷-1,2-二羧酸二酯、环壬烷-1,3-二羧酸二酯、环癸烷-1,2-二羧酸二酯、环癸烷-1,3-二羧酸二酯等等。

[0123] 其中,具有环烷烃-1,2-二羧酸二酯结构的化合物,如环戊烷-1,2-二羧酸二乙酯、环戊烷-1,2-二羧酸二异丙酯、环戊烷-1,2-二羧酸二异丁酯、环戊烷-1,2-二羧酸二庚酯、环戊烷-1,2-二羧酸二癸酯、环戊烷-1,2-二羧酸二正丁酯、环己烷-1,2-二羧酸二乙酯、环己烷-1,2-二羧酸二正丙酯、环己烷-1,2-二羧酸二异丙酯、环己烷-1,2-二羧酸二正丁酯、环己烷-1,2-二羧酸二异丁酯、环己烷-1,2-二羧酸二己酯、环己烷-1,2-二羧酸二庚酯、环己烷-1,2-二羧酸二辛酯、环己烷-1,2-二羧酸二-2-乙基己酯、环己烷-1,2-二羧酸二癸酯、环庚烷-1,2-二羧酸二乙酯、环庚烷-1,2-二羧酸二异丙酯、环庚烷-1,2-二羧酸二异丁酯、环庚烷-1,2-二羧酸二庚酯、环辛烷-1,2-二羧酸二乙酯和环癸烷-1,2-二羧酸二乙酯是优选的。

[0124] 可以用作第一内给电子体化合物的取代的环烷烃二羧酸二酯(其中环烷基的一部分氢原子被烷基等取代)的实例包括3-甲基环己烷-1,2-二羧酸二乙酯、4-甲基环己烷-1,2-二羧酸二乙酯、5-甲基环己烷-1,2-二羧酸二乙酯、3,6-二甲基环己烷-1,2-二羧酸二乙酯、3,6-二甲基环己烷-1,2-二羧酸二正丁酯等等。

[0125] 可以用作第一内给电子体化合物的环烯烃二羧酸二酯包括环戊烯二羧酸二酯、环己烯二羧酸二酯、环庚烯二羧酸二酯、环辛烯二羧酸二酯、环癸烯二羧酸二酯、联苯二羧酸二酯等等。环烯烃二羧酸二酯的实例包括1-环己烯-1,2-二羧酸二酯,如1-环己烯-1,2-二羧酸二甲酯、1-环己烯-1,2-二羧酸二乙酯、1-环己烯-1,2-二羧酸二正丙酯、1-环己烯-1,2-二羧酸二异丙酯、1-环己烯-1,2-二羧酸二正丁酯、1-环己烯-1,2-二羧酸二异丁酯、1-环己烯-1,2-二羧酸二己酯、1-环己烯-1,2-二羧酸二庚酯、1-环己烯-1,2-二羧酸二辛酯、1-环己烯-1,2-二羧酸二癸酯、1-环己烯-1,3-二羧酸二乙酯和1-环己烯-1,3-二羧酸二异丁酯;4-环己烯-1,2-二羧酸二酯,如4-环己烯-1,2-二羧酸二甲酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二乙酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二正丙酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二异丙酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二正丁酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二异丁酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二己酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二庚酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二辛酯、4-环己烯-1,2-二羧酸二癸酯、4-环己烯-1,3-二羧酸二乙酯和4-环己烯-1,3-二羧酸二异丁酯;3-环戊烯-1,2-二羧酸二酯,如3-环戊烯-1,2-二羧酸二乙酯、3-环戊烯-1,2-二羧酸二异丙酯、3-环戊烯-1,2-二羧酸二异丁酯和3-环戊烯-1,2-二羧酸二庚酯;3-环戊烯-1,3-二羧酸二酯,如3-环戊烯-1,2-二羧酸二癸酯、3-环戊烯-1,3-二羧酸二乙酯和3-环戊烯-1,3-二羧酸二异丁酯;4-环庚烯-1,2-二羧酸二酯,如4-环庚烯-1,2-二羧酸二乙酯、4-环庚烯-1,2-二羧酸二异丙酯、4-环庚烯-1,2-二羧酸二异丁酯、4-环庚烯-1,2-二羧酸二庚酯和4-环庚烯-1,2-二羧酸二癸酯,4-环庚烯-1,3-二羧酸二乙酯、4-环庚烯-1,3-二羧酸二异丁酯、5-环辛烯-1,2-二羧酸二乙酯、6-环癸烯-1,2-二羧酸二乙酯等等。优选使用选自1-环己烯-1,2-二羧酸二酯和4-环己烯-1,2-二羧酸二酯的一种化合物,或两种或更多种的化合物。

[0126] 可以用作第一内给电子体化合物的二醚的实例包括由如下通式(VI)表示的化合物。



[0128] 其中 R^{11} 和 R^{14} 是卤素原子或具有1至20个碳原子的有机基团,条件是 R^{11} 和 R^{14} 相同或不同,并且 R^{12} 和 R^{13} 是氢原子、氧原子、硫原子、卤素原子或具有1至20个碳原子的有机基团,条件是 R^{12} 和 R^{13} 相同或不同。具有1至20个碳原子的有机基团可以包括选自氧原子、氟原子、

氯原子、溴原子、碘原子、氮原子、硫原子、磷原子和硼原子中的至少一种原子。当存在多个具有1至20个碳原子的有机基团时,所述多个有机基团可以彼此连接以形成环。 k 是0至3的整数。当 k 是等于或大于2的整数时,多个 R^{11} 相同或不同。 m 是1至10的整数。当 m 是等于或大于2的整数时,多个 R^{12} 相同或不同,且多个 R^{13} 相同或不同。 n 是0至3的整数。当 n 是等于或大于2的整数时,多个 R^{14} 相同或不同。

[0129] 当通式(VI)表示的化合物中的 R^{11} 或 R^{14} 是卤素原子时,该卤素原子可以是氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。该卤素原子优选为氟原子、氯原子或溴原子。

[0130] R^{11} 或 R^{14} 表示的具有1至20个碳原子的有机基团的实例包括甲基、乙基、异丙基、异丁基、正丙基、正丁基、叔丁基、己基、辛基、环戊基、环己基和苯基。其中,甲基和乙基是优选的。

[0131] 当通式(VI)表示的化合物包含多个具有1至20个碳原子的有机基团时,所述多个有机基团可以彼此连接以形成环。在这种情况下,(1) R^{11} 和 R^{11} (当 k 等于或大于2时),(2) R^{14} 和 R^{14} (当 n 等于或大于2时),(3) R^{12} 和 R^{12} (当 m 等于或大于2时),(4) R^{13} 和 R^{13} (当 m 等于或大于2时),(5) R^{11} 和 R^{12} , (6) R^{11} 和 R^{13} , (7) R^{11} 和 R^{14} , (8) R^{12} 和 R^{13} , (9) R^{12} 和 R^{14} , 或(10) R^{13} 和 R^{14} 可以彼此连接形成环。优选的是 R^{12} 和 R^{13} (参见(8))彼此连接以形成环。更优选的是 R^{12} 和 R^{13} 彼此连接以形成苄环等等。

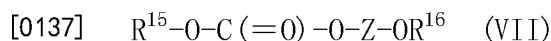
[0132] 通式(VI)表示的化合物的具体实例包括2-异丙基-2-异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(环己基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、9,9-双(甲氧基甲基)苄、9,9-双(乙氧基甲基)苄、9-甲氧基-9-乙氧基甲基苄、9,9-双(甲氧基甲基)-2,7-二甲基苄、9,9-双(甲氧基甲基)-2,6-二异丙基苄、9,9-双(甲氧基甲基)-3,6-二异丁基苄、9,9-双(甲氧基甲基)-2-异丁基-7-异丙基苄、9,9-双(甲氧基甲基)-2,7-二氯苄、9,9-双(甲氧基甲基)-2-氯-7-异丙基苄等等。其中,2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-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、3,3-双(甲氧基甲基)-2,6-二甲基庚烷、9,9-双(甲氧基甲基)苄等等是优选的,并且选自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、3,3-双(甲氧基甲基)-2,6-二甲基庚烷和9,9-双(甲氧基甲基)苄的一种化合物,或两种或多种化合物是更优选的。通式(VI)表示的化合物特别优选为2-异丙基-2-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9,9-双(甲氧基甲基)苄。

[0133] 通式(VI)表示的化合物中的 k 是0至3的整数,优选0至2的整数,更优选0或1。当 k 是等于或大于2的整数时,多个 R^{11} 相同或不同。

[0134] 通式(VI)表示的化合物中的 m 是1至10的整数,优选1至8的整数,更优选1至6的整数。当 m 是等于或大于2的整数时,多个 R^{12} 相同或不同,且多个 R^{13} 相同或不同。

[0135] 通式(VI)表示的化合物中的 n 是0至3的整数,优选0至2的整数,更优选0或1。当 n 是等于或大于2的整数时,多个 R^{14} 相同或不同。

[0136] 可以用作第一内给电子体化合物的醚碳酸酯的实例包括由如下通式(VII)表示的化合物。



[0138] 其中 R^{15} 和 R^{16} 是具有1至20个碳原子的直链烷基、具有3至20个碳原子的支链烷基、

乙烯基、具有3至20个碳原子的直链或支链链烯基、具有1至20个碳原子的卤素取代的直链烷基、具有3至20个碳原子的卤素取代的支链烷基、具有2至20个碳原子的卤素取代的直链链烯基、具有3至20个碳原子的卤素取代的支链链烯基、具有3至20个碳原子的环烷基、具有3至20个碳原子的环烯基、具有3至20个碳原子的卤素取代的环烷基、具有3至20个碳原子的卤素取代的环烯基、具有6至24个碳原子的芳族烃基团、具有6至24个碳原子的卤素取代的芳族烃基团、由碳原子封端的具有2至24个碳原子的含氮原子的烃基团(条件是排除由C=N基团封端的基团)、由碳原子封端的具有2至24个碳原子的含氧原子的烃基团(条件是排除由羰基封端的基团)或由碳原子封端的具有2至24个碳原子的含磷烃基团(条件是排除由C=P基团封端的基团),条件是 R^{15} 和 R^{16} 相同或不同,并且Z是通过碳原子或碳链连接氧原子的连接基团。

[0139] 可以由通式(VII)中 R^{15} 和 R^{16} 表示的具有1至20个碳原子的直链烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等。其中,具有1至12个碳原子的直链烷基是优选的。

[0140] 可以由 R^{15} 和 R^{16} 表示的具有3至20个碳原子的支链烷基的实例包括包含仲碳原子或叔碳原子的烷基基团(例如异丙基、异丁基、叔丁基、异戊基和新戊基)。其中,具有3至12个碳原子的支链烷基是优选的。

[0141] 可以由 R^{15} 和 R^{16} 表示的具有3至20个碳原子的直链链烯基的实例包括烯丙基、3-丁烯基、4-己烯基、5-己烯基、7-辛烯基、10-十二碳烯基等等。其中,具有3至12个碳原子的直链链烯基是优选的。

[0142] 可以由 R^{15} 和 R^{16} 表示的具有3至20个碳原子的支链链烯基的实例包括异丙烯基、异丁烯基、异戊烯基、2-乙基-3-己烯基等等。其中,具有3至12个碳原子的支链链烯基是优选的。

[0143] 可以由 R^{15} 和 R^{16} 表示的具有1至20个碳原子的卤素取代的直链烷基的实例包括卤代甲基、卤代乙基、卤代正丙基、卤代正丁基、卤代正戊基、卤代正己基、卤代正庚基、卤代正辛基、卤代壬基、卤代癸基、卤素取代的十一烷基、卤素取代的十二烷基等等。其中,具有1至12个碳原子的卤素取代的直链烷基是优选的。

[0144] 可以由 R^{15} 和 R^{16} 表示的具有3至20个碳原子的卤素取代的支链烷基的实例包括卤代异丙基、卤代异丁基、卤代2-乙基己基、卤代新戊基等等。其中,具有3至12个碳原子的卤素取代的支链烷基是优选的。

[0145] 可以由 R^{15} 和 R^{16} 表示的具有2至20个碳原子的卤素取代的直链链烯基的实例包括2-卤代乙烯基、3-卤代烯丙基、3-卤代2-丁烯基、4-卤代3-丁烯基、全卤代2-丁烯基、6-卤代4-己烯基、3-三卤代甲基-2-丙烯基等等。其中,具有2至12个碳原子的卤素取代的直链链烯基是优选的。

[0146] 可以由 R^{15} 和 R^{16} 表示的具有3至20个碳原子的卤素取代的支链链烯基的实例包括3-三卤代2-丁烯基、2-五卤代乙基-3-己烯基、6-卤代3-乙基-4-己烯基、3-卤代异丁烯基等等。其中,具有3至12个碳原子的卤素取代的支链链烯基是优选的。

[0147] 可以由 R^{15} 和 R^{16} 表示的具有3至20个碳原子的环烷基的实例包括环丙基、环丁基、环戊基、四甲基环戊基、环己基、甲基环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、丁基环戊基等等。其中,具有3至12个碳原子的环烷基是优选的。

[0148] 可以由 R^{15} 和 R^{16} 表示的具有3至20个碳原子的环烯基的实例包括环丙烯基、环戊烯基、环己烯基、环辛烯基、降冰片烯基等等。其中,具有3至12个碳原子的环烯基是优选的。

[0149] 可以由 R^{15} 和 R^{16} 表示的具有3至20个碳原子的卤素取代的环烷基的实例包括卤素取代的环丙基、卤素取代的环丁基、卤素取代的环戊基、卤素取代的三甲基环戊基、卤素取代的环己基、卤素取代的甲基环己基、卤素取代的环庚基、卤素取代的环辛基、卤素取代的环壬基、卤素取代的环癸基、卤素取代的丁基环戊基等等。其中,具有3至12个碳原子的卤素取代的环烷基是优选的。

[0150] 可以由 R^{15} 和 R^{16} 表示的具有3至20个碳原子的卤素取代环烯基的实例包括卤素取代的环丙烯基、卤素取代的环丁烯基、卤素取代的环戊烯基、卤素取代的三甲基环戊烯基、卤素取代的环己烯基、卤素取代的甲基环己烯基、卤素取代的环庚烯基、卤素取代的环辛烯基和卤素取代的环壬烯基、卤素取代的环癸烯基、卤素取代的丁基环戊烯基等等。其中,具有3至12个碳原子的卤素取代的环烯基是优选的。

[0151] 可以由 R^{15} 和 R^{16} 表示的具有6至24个碳原子的芳族烃基团的实例包括苯基、甲基苯基、二甲基苯基、乙基苯基、苄基、1-苯乙基、2-苯乙基、2-苯丙基、1-苯丁基、4-苯丁基、2-苯庚基、甲苯基、二甲苯基、萘基、1,8-二甲苯基萘基等等。其中,具有6至12个碳原子的芳族烃基团是优选的。

[0152] 可以由 R^{15} 和 R^{16} 表示的具有6至24个碳原子的卤素取代的芳族烃基团的实例包括卤代苯基、卤代甲基苯基、三卤代甲基苯基、全卤代苄基、全卤代苯基、2-苯基-2-卤代乙基、全卤代萘基、4-苯基-2,3-二卤代丁基等等。其中,具有6至12个碳原子的卤素取代的芳族烃基团是优选的。

[0153] 当通式(VII)表示的化合物中的 R^{15} 或 R^{16} 是包含卤素原子的基团时,该卤素原子可以是氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。该卤素原子优选为氟原子、氯原子或溴原子。

[0154] 可以由 R^{15} 和 R^{16} 表示的由碳原子封端的具有2至24个碳原子的含磷烃基团(条件是排除由C=P基团封端的基团)的实例包括二烷基膦基烷基,如二甲基膦基甲基、二丁基膦基甲基、二环己基膦基甲基、二甲基膦基乙基、二丁基膦基乙基和二环己基膦基乙基;二芳基膦基烷基,如二苯基膦基甲基和二甲苯基膦基甲基;膦基取代的芳基,如二甲基膦基苯基和二乙基膦基苯基,等等。其中,具有2至12个碳原子的含磷烃基团是优选的。

[0155] 应当注意,本文中 R^{15} 和 R^{16} 结合使用的术语“由……封端”指的是 R^{15} 或 R^{16} 经由使 R^{15} 或 R^{16} 封端的原子或基团与相邻的氧原子连接。

[0156] R^{15} 优选为具有1至12个碳原子的直链烷基、具有3至12个碳原子的支链烷基、乙烯基、具有3至12个碳原子的直链或支链链烯基、具有1至12个碳原子的卤素取代的直链烷基、具有3至12个碳原子的卤素取代的支链烷基、具有3至12个碳原子的卤素取代的直链或支链链烯基、具有3至12个碳原子的环烷基、具有3至12个碳原子的环烯基、具有3至12个碳原子的卤素取代的环烷基、具有3至12个碳原子的卤素取代的环烯基或具有6至12个碳原子的芳族烃基团,更优选具有1至12个碳原子的直链烷基、具有3至12个碳原子的支链烷基、乙烯基、具有3至12个碳原子的直链或支链链烯基、具有1至12个碳原子的卤素取代的直链烷基、具有3至12个碳原子的卤素取代的支链烷基、具有3至12个碳原子的环烷基、具有3至12个碳原子的环烯基或具有6至12个碳原子的芳族烃基团,再更优选具有1至12个碳原子的直链烷基、具有3至12个碳原子的支链烷基或具有6至12个碳原子的芳族烃基团。

[0157] R^{16} 优选为具有1至12个碳原子的直链烷基、由 $-CH_2-$ 封端的具有3至12个碳原子的支链烷基、乙烯基、具有3至12个碳原子的直链链烯基、由 $-CH_2-$ 封端的具有3至12个碳原子的支链链烯基、具有1至12个碳原子的卤素取代的直链烷基、由 $-CH_2-$ 封端的具有3至12个碳原子的卤素取代的支链烷基、具有3至12个碳原子的卤素取代的直链链烯基、由 $-CH_2-$ 封端的具有3至12个碳原子的卤素取代的支链链烯基、由 $-CH_2-$ 封端的具有4至12个碳原子的环烷基、由 $-CH_2-$ 封端的具有4至12个碳原子的环烯基、由 $-CH_2-$ 封端的具有4至12个碳原子的卤素取代的环烷基、由 $-CH_2-$ 封端的具有4至12个碳原子的卤素取代的环烯基或由 $-CH_2-$ 封端的具有7至12个碳原子的芳族烃基团,更优选具有1至12个碳原子的直链烷基、由 $-CH_2-$ 封端的具有3至12个碳原子的支链烷基、由 $-CH_2-$ 封端的具有3至12个碳原子的支链链烯基、由 $-CH_2-$ 封端的具有1至12个碳原子的卤素取代的直链烷基、由 $-CH_2-$ 封端的具有3至12个碳原子的卤素取代的支链烷基、由 $-CH_2-$ 封端的具有3至12个碳原子的卤素取代的支链链烯基、由 $-CH_2-$ 封端的具有4至12个碳原子的环烷基、由 $-CH_2-$ 封端的具有4至12个碳原子的环烯基、由 $-CH_2-$ 封端的具有4至12个碳原子的卤素取代的环烷基、由 $-CH_2-$ 封端的具有4至12个碳原子的卤素取代的环烯基或由 $-CH_2-$ 封端的具有7至12个碳原子的芳族烃基团,再更优选具有1至12个碳原子的直链烃基团、由 $-CH_2-$ 封端的具有3至12个碳原子的支链烷基或由 $-CH_2-$ 封端的具有7至12个碳原子的芳族烃基团。

[0158] 应当注意,本文中 R^{16} 结合使用的术语“由……封端”指的是 R^{16} 经由使 R^{16} 封端的原子或基团与通式(VII)表示的化合物中所包含的相邻的氧原子连接。

[0159] R^{15} 与 R^{16} 的组合的实例包括上文中作为优选基团提及的基团的组合。优选 R^{15} 与 R^{16} 是上文中作为更优选的基团提及的基团的组合。

[0160] 通式(VII)表示的化合物中的Z是通过碳原子或碳链键合连接碳酸酯基团与醚基团(OR^{16})的二价连接基团。Z可以通过例如碳链连接两个与Z连接的氧原子(即通过Z连接)的连接基团。优选的是Z是其中该碳链包含两个碳原子的连接基团。

[0161] Z优选为具有1至20个碳原子的直链亚烷基、具有3至20个碳原子的支链亚烷基、亚乙烯基、具有3至20个碳原子的直链或支链亚烯基、具有1至20个碳原子的卤素取代的直链亚烷基、具有3至20个碳原子的卤素取代的支链亚烷基、具有3至20个碳原子的卤素取代的直链或支链亚烯基、具有3至20个碳原子的亚环烷基、具有3至20个碳原子的亚环烯基、具有3至20个碳原子的卤素取代的亚环烷基、具有3至20个碳原子的卤素取代的亚环烯基、具有6至24个碳原子的芳族烃基团、具有6至24个碳原子的卤素取代的芳族烃基团、具有1至24个碳原子的含氮原子的烃基团、具有1至24个碳原子的含氧原子的烃基团或具有1至24个碳原子的含磷烃基团。

[0162] Z更优选是具有2个碳原子的亚乙基、具有3至12个碳原子的支链亚烷基、亚乙烯基、具有3至12个碳原子的直链或支链亚烯基、具有2至12个碳原子的卤素取代的直链亚烷基、具有3至12个碳原子的卤素取代的支链亚烷基、具有3至12个碳原子的卤素取代的直链或支链亚烯基、具有3至12个碳原子的亚环烷基、具有3至12个碳原子的亚环烯基、具有3至12个碳原子的卤素取代的亚环烷基、具有3至12个碳原子的卤素取代的亚环烯基、具有6至12个碳原子的芳族烃基团、具有6至12个碳原子的卤素取代的芳族烃基团、具有2至12个碳原子的含氮原子的烃基团、具有2至12个碳原子的含氧原子的烃基团或具有2至12个碳原子的含磷烃基团,再更优选选自具有2个碳原子的亚乙基和具有3至12个碳原子的支链亚烷基

的二齿连接基团。要注意的是,本文中使用的术语“二齿连接基团”指的是基团中与Z连接的两个氧原子经由碳链连接且该碳链包含两个碳原子的基团。

[0163] 可以由Z表示的具有1至20个碳原子的直链亚烷基的实例包括亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、九亚甲基、十亚甲基、十一亚甲基、十二亚甲基、十三亚甲基、十四亚甲基等等。其中,具有2至12个碳原子的直链亚烷基是优选的,亚乙基是更优选的。

[0164] 可以由Z表示的具有3至20个碳原子的支链亚烷基的实例包括1-甲基亚乙基、2-甲基三亚甲基、2-甲基四亚甲基、2-甲基五亚甲基、3-甲基六亚甲基、4-甲基七亚甲基、4-甲基八亚甲基、5-甲基九亚甲基、5-甲基十亚甲基、6-甲基十一亚甲基、7-甲基十二亚甲基、7-甲基十三亚甲基等等。其中,具有3至12个碳原子的支链亚烷基是优选的,并且1-甲基亚乙基、2-甲基亚乙基和1-乙基亚乙基是更优选的。

[0165] 可以由Z表示的具有3至20个碳原子的直链亚烯基的实例包括亚丙烯基、亚丁烯基、亚己烯基、亚辛烯基、亚十八碳烯基等等。其中,具有3至12个碳原子的直链亚烯基是优选的。

[0166] 可以由Z表示的具有3至20个碳原子的支链亚烯基的实例包括异亚丙烯基、1-乙基亚乙烯基、2-甲基亚丙烯基、2,2-二甲基亚丁烯基、3-甲基-2-亚丁烯基、3-乙基-2-亚丁烯基、2-甲基亚辛烯基、2,4-二甲基-2-亚丁烯基等等。其中,具有3至12个碳原子的支链亚烯基是优选的,并且异亚丙烯基和1-乙基亚乙烯基是更优选的。

[0167] 可以由Z表示的具有1至20个碳原子的卤素取代的直链亚烷基的实例包括二氯亚甲基、氯代亚甲基、二氯亚乙基、四氯亚乙基等等。其中,具有3至12个碳原子的卤素取代的直链亚烷基是优选的,并且氯代亚乙基、氟代亚乙基、二氯亚乙基、二氟亚乙基和四氟亚乙基是更优选的。

[0168] 可以由Z表示的具有1至20个碳原子的卤素取代的支链亚烷基的实例包括1,2-二氯甲基亚乙基、2,2-双(氯甲基)亚丙基、1,2-双二氯甲基亚乙基、1,2-双(三氯甲基)亚乙基、2,2-二氯亚丙基、1,1,2,2-四氯亚乙基、1-三氟甲基亚乙基、1-五氟苯基亚乙基等等。其中,具有3至12个碳原子的卤素取代的支链亚烷基是优选的,并且1-氯乙基亚乙基、1-三氟甲基亚乙基和1,2-双(氯甲基)亚乙基是更优选的。

[0169] 可以由Z表示的具有1至20个碳原子的卤素取代的直链亚烯基的实例包括二氯亚乙烯基、二氟亚乙烯基、3,3-二氯亚丙烯基、1,2-二氟亚丙烯基等等。其中,具有3至12个碳原子的卤素取代的直链亚烯基是优选的,并且二氯亚乙烯基和二氟亚乙烯基是更优选的。

[0170] 可以由Z表示的具有1至20个碳原子的卤素取代的支链亚烷基的实例包括3,4-二氯-1,2-亚丁基、2,2-二氯-1,3-亚丁基、1,2-二氟-1,2-亚丙基等等。其中,具有3至12个碳原子的卤素取代的支链亚烷基是优选的,并且氯甲基亚乙烯基、三氟甲基亚乙烯基、3,4-二氯-1,2-亚丁烯基是更优选的。

[0171] 可以由Z表示的具有3至20个碳原子的亚环烷基的实例包括亚环戊基、亚环己基、亚环丙基、2-甲基亚环丙基、亚环丁基、2,2-二甲基亚环丁基、2,3-二甲基亚环戊基、1,3,3-三甲基亚环己基、亚环辛基等等。其中,具有3至12个碳原子的亚环烷基是优选的,并且1,2-亚环烷基和烃基团取代的1,2-亚环烷基是更优选的。

[0172] 可以由Z表示的具有3至20个碳原子的亚环烯基的实例包括亚环戊烯基、2,4-亚环

戊二烯基、亚环己烯基、1,4-亚环己二烯基、亚环庚烯基、甲基亚环戊烯基、甲基亚环己烯基、甲基亚环庚烯基、二亚环癸烯基、三亚环癸烯基等等。其中,具有3至12个碳原子的亚环烯基是优选的,并且1,2-亚环烯基和烃基团取代的1,2-亚环烯基是更优选的。

[0173] 可以由Z表示的具有3至20个碳原子的卤素取代的亚环烷基的实例包括3-氯-1,2-亚环戊基、3,4,5,6-四氯-1,2-亚环己基、3,3-二氯-1,2-亚环丙基、2-氯甲基亚环丙基、3,4-二氯-1,2-亚环丁基、3,3-双(二氯甲基)-1,2-亚环丁基、2,3-双(二氯甲基)亚环戊基、1,3,3-三(氟甲基)-1,2-亚环己基、3-三氯甲基-1,2-亚环辛基等等。其中,具有3至12个碳原子的卤素取代的亚环烷基是优选的。

[0174] 可以由Z表示的具有3至20个碳原子的卤素取代的亚环烯基的实例包括5-氯-1,2-亚环-4-己烯基、3,3,4,4-四氟-1,2-亚环-6-辛烯基等等。其中,具有3至12个碳原子的卤素取代的亚环烯基是优选的。

[0175] 可以由Z表示的具有6至24个碳原子的芳族烃基团的实例包括1,2-亚苯基、3-甲基-1,2-亚苯基、3,6-二甲基-1,2-亚苯基、1,2-亚萘基、2,3-亚萘基、5-甲基-1,2-亚萘基、9,10-亚菲基、1,2-亚蒽基等等。其中,具有6至12个碳原子的芳族烃基团是优选的。

[0176] 可以由Z表示的具有6至24个碳原子的卤素取代的芳族烃基团的实例包括3-氯-1,2-亚苯基、3-氯甲基-1,2-亚苯基、3,6-二氯-1,2-亚苯基、3,6-二氯-4,5-二甲基-1,2-亚苯基、3-氯-1,2-亚萘基、3-氟-1,2-亚萘基、3,6-二氯-1,2-亚苯基、3,6-二氟-1,2-亚苯基、3,6-二溴-1,2-亚苯基、1-氯-2,3-亚萘基、5-氯-1,2-亚萘基、2,6-二氯-9,10-亚菲基、5,6-二氯-1,2-亚蒽基、5,6-二氟-1,2-亚蒽基等等。其中,具有6至12个碳原子的卤素取代的芳族烃基团是优选的。

[0177] 可以由Z表示的具有1至24个碳原子的含氮原子的烃基团的实例包括1-二甲基氨基亚乙基、1,2-双二甲基氨基亚乙基、1-二乙基氨基亚乙基、2-二乙基氨基-1,3-亚丙基、2-乙基氨基-1,3-亚丙基、4-二甲基氨基-1,2-亚苯基、4,5-双(二甲基氨基)亚苯基等等。其中,具有2至12个碳原子的含氮原子的烃基团是优选的。

[0178] 可以由Z表示的具有1至24个碳原子的含氧原子的烃基团的实例包括1-甲氧基亚乙基、2,2-二甲氧基-1,3-亚丙基、2-乙氧基-1,3-亚丙基、2-叔丁氧基-1,3-亚丙基、2,3-二甲氧基-2,3-亚丁基、4-甲氧基-1,2-亚苯基等等。其中,具有2至12个碳原子的含氧原子的烃基团是优选的。

[0179] 可以由Z表示的具有1至24个碳原子的含磷烃基团的实例包括1-二甲基膦基亚乙基、2,2-双(二甲基膦基)-1,3-亚丙基、2-二乙基膦基-1,3-亚丙基、2-叔丁氧基甲基膦基-1,3-亚丙基、2,3-双(二苯基膦基)-2,3-亚丁基、4-甲基磷酸酯基-1,2-亚苯基等等。其中,具有1至12个碳原子的含磷烃基团是优选的。

[0180] 当Z是环状基团(例如亚环烷基、亚环烯基、卤素取代的亚环烷基、卤素取代的亚环烯基、芳族烃基或卤素取代的芳族烃基)时,与Z连接的两个氧原子可以通过构成该环状基团的两个相邻碳原子来连接。

[0181] 通式(VII)表示的化合物的具体实例包括2-甲氧基乙基甲基碳酸酯、2-乙氧基乙基甲基碳酸酯、2-丙氧基乙基甲基碳酸酯、2-(2-乙氧基乙基氧基)乙基甲基碳酸酯、2-苄氧基乙基甲基碳酸酯、2-甲氧基丙酯甲基碳酸酯、2-乙氧基丙酯甲基碳酸酯、2-甲基(2-甲氧基)丁酯甲基碳酸酯、2-甲基(2-乙氧基)丁酯甲基碳酸酯、2-甲基(2-甲氧基)戊酯甲基碳酸酯

酯、2-甲基(2-乙氧基)戊酯甲基碳酸酯、1-苯基(2-甲氧基)丙酯甲基碳酸酯、1-苯基(2-乙氧基)丙酯甲基碳酸酯、1-苯基(2-苄氧基)丙酯甲基碳酸酯、1-苯基(2-甲氧基)乙基甲基碳酸酯、1-苯基(2-乙氧基)乙基甲基碳酸酯、1-甲基-1-苯基(2-甲氧基)乙基甲基碳酸酯、1-甲基-1-苯基(2-乙氧基)乙基甲基碳酸酯、1-甲基-1-苯基(2-苄氧基)乙基甲基碳酸酯、1-甲基-1-苯基(2-(2-乙氧基乙基氧基))乙基甲基碳酸酯、2-甲氧基乙基乙基碳酸酯、2-乙氧基乙基乙基碳酸酯、1-苯基(2-甲氧基)乙基乙基碳酸酯、1-苯基(2-乙氧基)乙基乙基碳酸酯、1-苯基(2-丙氧基)乙基乙基碳酸酯、1-苯基(2-丁氧基)乙基乙基碳酸酯、1-苯基(2-异丁氧基)乙基乙基碳酸酯、1-苯基(2-(2-乙氧基乙基氧基))乙基乙基碳酸酯、1-甲基-1-苯基(2-甲氧基)乙基乙基碳酸酯、1-甲基-1-苯基(2-乙氧基)乙基乙基碳酸酯、1-甲基-1-苯基(2-丙氧基)乙基乙基碳酸酯、1-甲基-1-苯基(2-丁氧基)乙基乙基碳酸酯、1-甲基-1-苯基(2-异丁氧基)乙基乙基碳酸酯、1-甲基-1-苯基(2-苄氧基)乙基乙基碳酸酯、1-甲基-1-苯基(2-(2-乙氧基乙基氧基))乙基乙基碳酸酯、2-甲氧基乙基苯基碳酸酯、2-乙氧基乙基苯基碳酸酯、2-丙氧基乙基苯基碳酸酯、2-丁氧基乙基苯基碳酸酯、2-异丁氧基乙基苯基碳酸酯、2-苄氧基乙基苯基碳酸酯、2-(2-乙氧基乙基氧基)乙基苯基碳酸酯、2-甲氧基乙基对甲基苯基碳酸酯、2-乙氧基乙基对甲基苯基碳酸酯、2-丙氧基乙基对甲基苯基碳酸酯、2-丁氧基乙基对甲基苯基碳酸酯、2-异丁氧基乙基对甲基苯基碳酸酯、2-苄氧基乙基对甲基苯基碳酸酯、2-(2-乙氧基乙基氧基)乙基对甲基苯基碳酸酯、2-甲氧基乙基邻甲基苯基碳酸酯、2-乙氧基乙基邻甲基苯基碳酸酯、2-丙氧基乙基邻甲基苯基碳酸酯、2-丁氧基乙基邻甲基苯基碳酸酯、2-异丁氧基乙基邻甲基苯基碳酸酯、2-苄氧基乙基邻甲基苯基碳酸酯、2-(2-乙氧基乙基氧基)乙基邻甲基苯基碳酸酯、2-甲氧基乙基o,p-二甲基苯基碳酸酯、2-乙氧基乙基o,p-二甲基苯基碳酸酯、2-丙氧基乙基o,p-二甲基苯基碳酸酯、2-丁氧基乙基o,p-二甲基苯基碳酸酯、2-异丁氧基乙基o,p-二甲基苯基碳酸酯、2-苄氧基乙基o,p-二甲基苯基碳酸酯、2-(2-乙氧基乙基氧基)乙基o,p-二甲基苯基碳酸酯、2-甲氧基丙酯苯基碳酸酯、2-乙氧基丙酯苯基碳酸酯、2-丙氧基丙酯苯基碳酸酯、2-丁氧基丙酯苯基碳酸酯、2-异丁氧基丙酯苯基碳酸酯、2-(2-乙氧基乙基氧基)丙酯苯基碳酸酯、2-苯基(2-甲氧基)乙基苯基碳酸酯、2-苯基(2-乙氧基)乙基苯基碳酸酯、2-苯基(2-丙氧基)乙基苯基碳酸酯、2-苯基(2-丁氧基)乙基苯基碳酸酯、2-苯基(2-异丁氧基)乙基苯基碳酸酯、2-苯基(2-(2-乙氧基乙基氧基))乙基苯基碳酸酯、1-苯基(2-甲氧基)丙酯苯基碳酸酯、1-苯基(2-乙氧基)丙酯苯基碳酸酯、1-苯基(2-丙氧基)丙酯苯基碳酸酯、1-苯基(2-异丁氧基)丙酯苯基碳酸酯、1-苯基(2-甲氧基)乙基苯基碳酸酯、1-苯基(2-乙氧基)乙基苯基碳酸酯、1-苯基(2-丙氧基)乙基苯基碳酸酯、1-苯基(2-丁氧基)乙基苯基碳酸酯、1-苯基(2-异丁氧基)乙基苯基碳酸酯、1-苯基(2-(2-乙氧基乙基氧基))乙基苯基碳酸酯、1-甲基-1-苯基(2-甲氧基)乙基苯基碳酸酯、1-甲基-1-苯基(2-乙氧基)乙基苯基碳酸酯、1-甲基-1-苯基(2-丙氧基)乙基苯基碳酸酯、1-甲基-1-苯基(2-丁氧基)乙基苯基碳酸酯、1-甲基-1-苯基(2-异丁氧基)乙基苯基碳酸酯、1-甲基-1-苯基(2-苄氧基)乙基苯基碳酸酯和1-甲基-1-苯基(2-(2-乙氧基乙基氧基))乙基苯基碳酸酯。其中,选自(2-乙氧基乙基)甲基碳酸酯、(2-乙氧基乙基)乙基碳酸酯、(2-丙氧基乙基)丙基碳酸酯、(2-丁氧基乙基)丁基碳酸酯、(2-丁氧基乙基)乙基碳酸酯、(2-乙氧基乙基)丙基碳酸酯、(2-乙氧基乙基)苯基碳酸酯和(2-乙氧基乙基)对甲基苯基碳酸酯的一种化合物,或两种或多种化合物是优选的。

[0182] 其中, (2-乙氧基乙基) 甲基碳酸酯、(2-乙氧基乙基) 乙基碳酸酯和 (2-乙氧基乙基) 苯基碳酸酯是特别优选的。

[0183] 该第一内给电子体化合物特别优选选自二异丁基丙二酸二甲酯、二异丁基丙二酸二乙酯、亚苄基丙二酸二甲酯和亚苄基丙二酸二乙酯的一种或多种化合物。

[0184] 在本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法中所包括的第一步骤中, 使该镁化合物、该四价钛卤化物化合物和一种或多种 第一内给电子体化合物彼此接触以发生反应并随后洗涤。

[0185] 在该第一步骤中, 优选的是在惰性有机溶剂的存在下使该镁化合物、该四价钛卤化物化合物和该第一内给电子体化合物彼此接触以发生反应。

[0186] 优选的是使用在室温 (20℃) 下为液体并具有 50 至 150℃ 的沸点的化合物作为该惰性有机溶剂。更优选使用在室温下为液体并具有 50 至 150℃ 的沸点的芳族烃化合物或饱和烃化合物作为该惰性有机溶剂。

[0187] 该惰性有机溶剂可以是选自如下化合物中的一种或的多种: 直链脂族烃化合物如己烷、庚烷和癸烷; 支链脂族烃化合物如甲基庚烷; 脂环族烃化合物如环己烷、甲基环己烷和乙基环己烷; 芳族烃化合物如甲苯、二甲苯和乙苯等等。

[0188] 其中, 在室温下为液体并具有 50 至 150℃ 的沸点的芳族烃化合物是优选的, 因为可以改善所得固体催化剂组分的活性和所得聚合物的立构规则性。

[0189] 在本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法中所包括的第一步骤中, 通过在该惰性有机溶剂的存在下适当地混合该镁化合物、该四价钛卤化物化合物和该第一内给电子体化合物以使该镁化合物、该四价钛卤化物化合物和该第一内给电子体化合物彼此接触。

[0190] 在该第一步骤中, 使该镁化合物、该四价钛卤化物化合物和该第一内给电子体化合物彼此接触以发生反应。

[0191] 该反应温度优选为 0 至 130℃, 更优选 30 至 130℃, 还更优选 40 至 120℃, 且再更优选 80 至 120℃。该反应时间优选为 1 分钟或更久, 更优选 10 分钟或更久, 还更优选 30 分钟至 6 小时, 还更优选 30 分钟至 5 小时, 且再更优选 1 至 4 小时。

[0192] 在该第一步骤中, 在发生反应前可以对该组分施以低温老化处理。

[0193] 该低温老化处理使该组分在低于反应温度的温度下彼此接触 (初步反应)。该低温老化温度优选为 -20 至 70℃, 更优选 -10 至 60℃, 再更优选 -10 至 30℃。该低温老化时间优选为 1 分钟至 6 小时, 更优选 5 分钟至 4 小时, 再更优选 30 分钟至 3 小时。

[0194] 当实施使该镁化合物、该四价钛卤化物化合物和该第一内给电子体化合物彼此接触以发生反应的第一步骤时, 该四价钛卤化物化合物优选以基于 1 摩尔该镁化合物为 0.5 至 100 摩尔, 更优选 1 至 50 摩尔, 再更优选 1 至 10 摩尔的量使用。

[0195] 当实施使该镁化合物、该四价钛卤化物化合物和该第一内给电子体化合物彼此接触以发生反应的第一步骤时, 该第一内给电子体化合物优选以基于 1 摩尔该镁化合物为 0.01 至 10 摩尔, 更优选 0.01 至 1 摩尔, 再更优选 0.02 至 0.6 摩尔的量使用。

[0196] 当在该第一步骤中使用惰性有机溶剂时, 该惰性有机溶剂优选以基于 1 摩尔该镁化合物为 0.001 至 500 摩尔, 更优选 0.5 至 100 摩尔, 再更优选 1.0 至 20 摩尔的量使用。

[0197] 在该第一步骤中, 优选的是在含有已经从中除去水等等的惰性气氛的装有搅拌器

的容器中进行搅拌下使该组分彼此接触。

[0198] 在反应完成后,优选的是在使反应混合物静置、适当地除去上清液以获得潮湿状态(浆料状态)并任选通过热空气干燥等等干燥该反应混合物后洗涤反应产物。

[0199] 在反应完成后,在使反应混合物静置并适当地除去上清液后洗涤反应产物。

[0200] 通常使用洗涤剂洗涤该反应产物。

[0201] 洗涤剂包括上文与适当地用于该第一步骤的惰性有机溶剂结合提及的那些。该洗涤剂优选是选自以下的一种或多种化合物:在室温下为液体并具有50至150℃的沸点的直链脂族烃化合物如己烷、庚烷和癸烷;在室温下为液体并具有50至150℃的沸点的脂环族烃化合物如甲基环己烷和乙基环己烷;在室温下为液体并具有50至150℃的沸点的芳族烃化合物,如甲苯、二甲苯、乙苯和邻二氯苯等等。

[0202] 通过使用该洗涤剂能够容易地从反应产物中除去(溶解)副产物与杂质。

[0203] 在本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法中所包括的第一步骤中,优选在0至120℃,更优选0至110℃,更优选30至110℃,还更优选50至110℃,且再更优选50至100℃下洗涤该反应产物。

[0204] 当实施本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法时,优选的是通过向反应产物中添加所需量的洗涤剂、搅拌该混合物并使用过滤法或渗析法除去液相来洗涤该反应产物。

[0205] 当多次(两次或更多次)洗涤该反应产物时(如下所述),在不除去最后 添加到反应产物中的洗涤剂的情况下能够进行后继反应(即在后继步骤中发生的反应)。

[0206] 优选的是在第一步骤中以每克反应产物1至500毫升,更优选3至200毫升,再更优选5至100毫升的量使用该洗涤剂。

[0207] 该反应产物可以洗涤多次。该反应产物优选洗涤1至20次,更优选2至15次,再更优选2至10次。

[0208] 当多次洗涤该反应产物时,优选的是每次洗涤反应产物时以上述范围内的量使用该洗涤剂。

[0209] 根据本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法,能够在使组分彼此接触以发生反应后在第一步骤中通过洗涤反应产物除去留在反应产物中的未反应的原材料组分、反应副产物(例如烷氧基卤化钛和四氯化钛-羧酸络合物)和杂质。

[0210] 在本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法中所包括的第一步骤中,在洗涤该反应产物后可以适当地进行后处理。

[0211] 例如,可以使四价钛卤化物化合物与该反应获得的反应产物或已经洗涤过的反应产物接触,或者在使四价钛卤化物化合物与反应产物接触后洗涤该反应产物。该反应产物可以在后处理过程中与上述相同方式洗涤。

[0212] 当实施本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法时,可以对在第一步骤中施以后处理的反应产物施以第二步骤(下述)。要注意的是,优选的是直接对该反应产物(已经洗涤过)施以该第二步骤而不对该反应产物施以后处理。

[0213] 第一步骤获得的产物通常为悬浮液形式,可以使悬浮液形式的产物静置,并可以除去上清液以获得潮湿状态(浆料状态)。该产物可以任选通过热空气干燥等等来干燥。悬浮液形式的产物可以直接施以第二步骤。当对悬浮液形式的产物直接施以第二步骤时,可

以省略干燥步骤,并且无需在第二步骤中添加惰性有机溶剂。

[0214] 第二步骤

[0215] 在本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法中所包括的第二步骤中,使一种或多种第二内给电子体化合物与第一步骤获得的产物接触以发生反应。

[0216] 在本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法中所包括的第二步骤中所使用的第二内给电子体化合物优选为选自包含两个或多个给电子体位点并且不包含硅的有机化合物的一种或多种化合物。给电子体位点的实例包括羟基(-OH)、羰基($>C=O$)、醚键(-OR)、氨基(-NH₂、-NHR或-NHRR')、氰基(-CN)、异氰酸酯基团(-N=C=O)和酰胺键(-C(=O)NH-或-C(=O)NR-)。羰基($>C=O$)可以是包括在醛基(-(C=O)H)、羧基(-(C=O)OH)、酮基(-(C=O)R)、碳酸酯基团(-O-(C=O)O)、酯键(-C(C=O)OR)、氨基甲酸酯键(-NH-(C=O)O-)等等中的那些。其中,酯如多羧酸酯和醚化合物如二醚和醚碳酸酯是优选的。这些内给电子体化合物可以单独或组合使用。

[0217] 可以在第二步骤中使用多羧酸酯的实例包括羧酸二酯和其中连接到构成分子骨架的碳原子上的一部分氢原子被取代基取代的取代的羧酸二酯。

[0218] 羧酸二酯的实例包括芳族二羧酸二酯如邻苯二甲酸二酯和间苯二甲酸二酯;脂族二羧酸二酯如琥珀酸二酯、马来酸二酯、丙二酸二酯和戊二酸二酯;脂环族二羧酸二酯如环烷烃二羧酸二酯和环烯烃二羧酸二酯等等。

[0219] 取代的羧酸二酯的实例包括其中氢原子被卤素原子如氟原子、氯原子、溴原子或碘原子取代的卤素取代的羧酸二酯,其中氢原子被具有1至8个碳原子的烷基取代的烷基取代的羧酸二酯,其中氢原子被卤素原子和具有1至8个碳原子的烷基取代的烷基卤化物取代的羧酸二酯。

[0220] 取代的羧酸二酯的具体实例包括其中环烷基的一部分氢原子被烷基基团等等取代的取代的环烷烃二羧酸二酯、取代的丙二酸二酯、烷基取代的马来酸二酯等等。

[0221] 可以用作第二内给电子体化合物的芳族二羧酸二酯的实例包括上文中与通式(V)表示的芳族二羧酸二酯结合提及的那些。

[0222] 可以用作第二内给电子体化合物的琥珀酸二酯、马来酸二酯、烷基取代的马来酸二酯、丙二酸二酯、取代的丙二酸二酯、亚烷基丙二酸二酯、环烷烃二羧酸二酯、取代的环烷烃二羧酸二酯(其中环烷基的一部分氢原子被烷基等取代)、二醚和醚碳酸酯的具体实例包括上文中与第一内给电子体化合物结合提及的那些。要注意的是,可以用作第二内给电子体化合物的二醚不包含硅原子。

[0223] 该第二内给电子体化合物特别优选是选自邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、二异丁基丙二酸二甲酯、二异丁基丙二酸二乙酯、亚苄基丙二酸二甲酯和亚苄基丙二酸二乙酯的一种或多种化合物。

[0224] 在本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法中所包括的第二步骤中,使该第二内给电子体化合物与通过第一步骤获得的反应产物接触以发生反应。

[0225] 在该第二步骤中,类似于上文中与第一步骤结合提及的那些,可以优选通过在惰性有机溶剂的存在下适当地混合该第二内给电子体化合物与通过第一步骤获得的反应产

物以使该第二内给电子体化合物与通过第一步骤获得的反应产物接触。

[0226] 在该第二步骤中,该组分可以在任意条件下彼此接触。可以使用类似于第一步骤中所用那些的接触-反应条件。

[0227] 当实施使第二内给电子体化合物与通过第一步骤获得的反应产物接触以发生反应的第二步骤时,该第二内给电子体化合物对镁化合物(在第一步骤中添加)的摩尔比(第二内给电子体化合物的摩尔量/镁化合物的摩尔量)优选为0.001至10,更优选0.002至1,再更优选0.003至0.6。

[0228] 当实施使第二内给电子体化合物与通过第一步骤获得的反应产物接触以发生反应的第二步骤时,该第二内给电子体化合物对第一内给电子体化合物(在第一步骤中添加)的摩尔比(第二内给电子体化合物的摩尔量/第一内给电子体化合物的摩尔量)优选为0.01至0.9,更优选0.01至0.6,再更优选0.02至0.4。

[0229] 当第二内给电子体化合物对第一内给电子体化合物的摩尔比(第二内给电子体化合物的摩尔量/第一内给电子体化合物的摩尔量)在上述范围内时,能够容易地抑制其中形成大量第二内给电子体化合物与四价钛卤化物化合物的络合化合物的情况,并在使用所得固体催化剂组分聚合烯烃时易于改善聚合活性和立构规则性。

[0230] 当在该第二步骤中使用惰性有机溶剂时,该惰性有机溶剂优选以基于1摩尔镁化合物(在第一步骤中添加)为0.001至500摩尔,更优选0.5至100 摩尔,再更优选1.0至20摩尔的量使用。

[0231] 当在该第二步骤中使用惰性有机溶剂时,通过减少惰性有机溶剂中四价钛卤化物化合物(未反应的四价钛卤化物化合物)的量能够抑制第三内给电子体化合物与四价钛卤化物化合物之间的相互作用并抑制固体催化剂组分中第三内给电子体化合物与四价钛卤化物化合物的络合化合物的沉淀。因此,优选的是将惰性有机溶剂中四价钛卤化物化合物的浓度控制为0至5质量%,更优选0至3质量%,再更优选0至1质量%。

[0232] 具体而言,当实施本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法时,合意的是在该第二步骤中不添加四价钛卤化物化合物。

[0233] 当实施本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法时,考虑到反应效率等等,优选的是在该第一步骤中向该反应体系中添加必要量的镁化合物,并在该第二步骤中不向该反应体系中添加镁化合物。

[0234] 在该第二步骤中,优选的是在含有已经从中除去水等等的惰性气氛的装有搅拌器的容器中进行搅拌下使组分彼此接触。

[0235] 在反应完成后,优选的是在使反应混合物静置、适当地除去上清液以获得潮湿状态(浆料状态)并任选通过热空气干燥等等干燥该反应混合物后洗涤反应产物。

[0236] 优选的是在反应完成后在第二步骤中洗涤所得反应产物。

[0237] 通常使用洗涤剂洗涤该反应产物。洗涤剂的实例包括上文中与该第一步骤结合提及的那些。

[0238] 第二步骤中采用的洗涤温度、洗涤方法、洗涤剂的量、洗涤操作的次数等等可以与上文中与第一步骤结合提及的那些相同。

[0239] 根据本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法,在使组分彼此接触以发生反应后能够在第二步骤中通过洗涤反应产物除去留在反应产物中的未

反应的原材料组分、反应副产物(例如烷氧基卤化钛和四氯化钛-羧酸络合物)和杂质。

[0240] 在本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法中所包括的第二步骤中,可以对通过该反应获得的反应产物或已经洗涤过的反应产物适当地实施后处理。

[0241] 例如,可以使四价钛卤化物化合物与该反应获得的反应产物或已经洗涤过的反应产物接触,或者在使四价钛卤化物化合物与反应产物接触后洗涤该反应产物。该反应产物可以在后处理过程中以与上述相同方式洗涤。

[0242] 当实施本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法时,可以对在第二步骤中施以后处理的反应产物施以第三步骤(下述)。要注意的是,优选的是不对该反应产物施以后处理而直接对通过该反应获得的反应产物或已经洗涤过的该反应产物施以该第三步骤。

[0243] 第二步骤获得的产物通常为悬浮液形式,可以使悬浮液形式的产物静置,并可以除去上清液以获得潮湿状态(浆料状态)。该产物可以任选通过热空气干燥等等来干燥。悬浮液形式的产物可以直接施以第三步骤。当对悬浮液形式的产物直接施以第三步骤时,可以省略干燥步骤,并且无需在第三步骤中添加惰性有机溶剂。

[0244] 第三步骤

[0245] 在本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法中所包括的第三步骤中,使四价钛卤化物化合物和一种或多种第三内给电子体化合物与通过第二步骤获得的产物接触以发生反应。

[0246] 在本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法中所包括的第三步骤中使用的四价钛卤化物化合物的实例包括上文中与第一步骤中使用的四价钛卤化物化合物结合提及的那些。

[0247] 与本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法结合使用的第三内给电子体化合物的实例包括上文中与第二内给电子体化合物结合提及的化合物。

[0248] 该第三内给电子体化合物可以与该第一内给电子体化合物相同或不同,并且可以与该第二内给电子体化合物相同或不同。

[0249] 在本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法中所包括的第三步骤中,使四价钛卤化物化合物和第三内给电子体化合物与通过第二步骤获得的反应产物接触以发生反应。

[0250] 在该第三步骤中,类似于上文中与第一步骤结合提及的那些,可以优选通过在惰性有机溶剂的存在下适当地混合该四价钛卤化物化合物、第三内给电子体化合物和通过第二步骤获得的反应产物以使该四价钛卤化物化合物和第三内给电子体化合物与通过第二步骤获得的反应产物接触。

[0251] 在该第三步骤中,该第三内给电子体化合物可以在任意条件下与通过第二步骤获得的反应产物接触。可以使用类似于第一步骤中所用的那些接触-反应条件。

[0252] 当实施使四价钛卤化物化合物和第三内给电子体化合物与通过第二步骤获得的反应产物接触以发生反应的第三步骤时,该四价钛卤化物化合物优选以基于1摩尔镁化合物(在第一步骤中添加)为0.1至50摩尔,更优选0.2至20摩尔,再更优选0.3至10摩尔的量使用。

[0253] 当实施使第三内给电子体化合物与通过第二步骤获得的反应产物接触以发生反应的第三步骤时,该第三内给电子体化合物对镁化合物(在第一步骤中添加)的摩尔比(第三内给电子体化合物的摩尔量/镁化合物的摩尔量)优选为0.001至10,更优选0.002至1,再更优选0.003至0.6。

[0254] 当实施使四价钛卤化物化合物和第三内给电子体化合物与通过第二步骤获得的反应产物接触以发生反应的第三步骤时,该第三内给电子体化合物对第一内给电子体化合物(在第一步骤中添加)的摩尔比(第三内给电子体化合物的摩尔量/第一内给电子体化合物的摩尔量)优选为0.01至0.9,更优选0.01至0.6,再更优选0.02至0.4。

[0255] 当第三内给电子体化合物对第一内给电子体化合物的摩尔比(第三内给电子体化合物的摩尔量/第一内给电子体化合物的摩尔量)在上述范围内时,能够容易地抑制其中形成大量第二内给电子体化合物与四价钛卤化物化合物的络合化合物的情况,并在使用所得固体催化剂组分聚合烯烃时易于改善聚合活性和立构规则性。

[0256] 优选的是在该第三步骤中使用的第三内给电子体化合物的摩尔量小于在该第一步骤中使用的第一内给电子体化合物的摩尔量,并且等于或小于在该第二步骤中使用的第二内给电子体化合物的摩尔量(即第一内给电子体化合物的摩尔量>第二内给电子体化合物的摩尔量 $\geq$ 第三内给电子体化合物的摩尔量)。

[0257] 优选的是在该第二步骤中使用的第二内给电子体化合物和在该第三步骤中使用的第三内给电子体化合物的总摩尔量小于在该第一步骤中使用的第一内给电子体化合物的摩尔量(即第一内给电子体化合物的摩尔量>(第二内给电子体化合物的摩尔量+第三内给电子体化合物的摩尔量))。

[0258] 在该第二步骤中使用的第二内给电子体化合物与在该第三步骤中使用的第三内给电子体化合物的总摩尔量对在该第一步骤中使用的第一内给电子体化合物的摩尔量的摩尔比(在该第二步骤中使用的第二内给电子体化合物和在该第三步骤中使用的第三内给电子体化合物的总摩尔量/在该第一步骤中使用的第一内给电子体化合物的摩尔量)优选为0.02至0.95,更优选0.02至0.9,再更优选0.02至0.8。

[0259] 当在该第一步骤中使用的第一内给电子体化合物是芳族二羧酸二酯、脂族多羧酸酯或脂环族多羧酸酯时,在该第二步骤中使用的第二内给电子体化合物是羧酸二酯,并且在该第三步骤中使用的第三内给电子体化合物是羧酸二酯,第一内给电子体化合物的酯残基的碳原子总数、第二内给电子体化合物的酯残基的碳原子总数和第三内给电子体化合物的酯残基的碳原子总数可以相同或不同。

[0260] 其中酯残基的碳原子数小的内给电子体化合物通常表现出对载体的高粘附力,并使得固体催化剂组分的颗粒易于团聚。但是,当使用仅负载其中酯残基碳原子数小的内给电子体化合物的固体催化剂组分时往往发生聚合活性的降低。

[0261] 另一方面,其中酯残基的碳原子数高的内给电子体化合物表现出对载体的低粘附力,但是改善聚合活性。因此,优选的是在固体催化剂组分中优先混入其中酯残基的碳原子数高并表现出对载体的低粘附力的内给电子体化合物,随后使少量其中酯残基碳原子数低并表现出对载体的高粘附力的内给电子体化合物与该固体催化剂组分(任选通过逐步添加)接触以发生反应,因为可以抑制催化剂颗粒的团聚和聚合活性的降低。

[0262] 当在该第三步骤中使用惰性有机溶剂时,该惰性有机溶剂优选以基于1摩尔镁化

合物(在第一步骤中添加)为0.001至500摩尔,更优选0.5至100摩尔,再更优选1.0至20摩尔的量使用。

[0263] 当实施本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法时,考虑到反应效率等等,优选的是在该第一步骤中向该反应体系中添加必要量的镁化合物,并在该第三步骤中不向该反应体系中添加镁化合物。

[0264] 在该第三步骤中,优选的是在含有已经从中除去水等等的惰性气氛的装有搅拌器的容器中在搅拌下使该组分彼此接触。

[0265] 在反应完成后,优选的是在使反应混合物静置、适当地除去上清液以获得潮湿状态(浆料状态)并任选通过热空气干燥等等干燥该反应混合物后洗涤反应产物。

[0266] 在第三步骤中,优选的是在反应完成后洗涤所得反应产物。

[0267] 通常使用洗涤剂洗涤该反应产物。洗涤剂的实例包括上文中与该第一步骤结合提及的那些。

[0268] 第三步骤中采用的洗涤温度、洗涤方法、洗涤剂的量、洗涤操作的次数等等可以与上文中与第一步骤结合提及的那些相同。

[0269] 根据本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法,能够在第三步骤中使组分彼此接触以发生反应后通过洗涤反应产物除去留在反应产物中的未反应的原材料组分、反应副产物(例如烷氧基卤化钛和四氯化钛-羧酸络合物)和杂质。

[0270] 在反应完成后,可以适当地使通过洗涤获得的悬浮液静置,可以除去上清液以获得潮湿状态(浆料状态),并且该反应混合物可以任选通过热空气干燥等等干燥。

[0271] 洗涤后获得的产物可以直接用作于烯烃聚合的固体催化剂组分。或者,可以使该产物与四价钛卤化物化合物接触,洗涤(后处理)并用作用于烯烃聚合的固体催化剂组分。该产物可以以与上述相同的方式洗涤。

[0272] 所得用于烯烃聚合的固体催化剂组分可以使用喷雾干燥法以颗粒形状成形,所述喷雾干燥法使用喷雾器喷射并干燥溶液或悬浮液。通过采用喷雾干燥法成形颗粒而不在第一步骤中使用球形镁化合物能够容易地获得具有尖锐的粒度分布的用于烯烃聚合的球形固体催化剂组分。

[0273] 优选的是在第二步骤和第三步骤中仅向该反应体系中加入少量铝化合物和硅化合物,或者在第二步骤和第三步骤中不向该反应体系中加入铝化合物和硅化合物。特别优选的是在第二步骤和第三步骤中不向该反应体系中加入有机铝化合物如烷基铝和有机硅化合物如烷氧基硅烷。

[0274] 如果在有机铝化合物(例如烷基铝化合物或烷基卤化铝)的存在下实施该第二步骤和第三步骤的话,容易地发生去除负载在该产物上的内给电子体化合物的反应。如果在硅化合物(例如烷氧基硅烷)的存在下实施该第二步骤和第三步骤的话,内给电子体化合物的吸附和硅化合物的吸附展开竞争,并且可能不会获得所需效果。

[0275] 本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法可以优选如下所述实施。

[0276] 在该第一步骤中,将球形镁化合物悬浮在惰性有机溶剂中以制备悬浮液,并使四价钛卤化物化合物与该悬浮液接触以发生反应。在使该四价钛卤化物化合物与该悬浮液接触之前或之后,在-20至130℃下使该第一内给电子体化合物与该悬浮液接触,并用惰性有

机溶剂洗涤该反应产物以获得固体反应产物(α)。优选的是在使该第一内给电子体化合物与该悬浮液接触之前或之后进行低温老化反应。

[0277] 在该第二步骤中,在20至130℃(优选30至120℃,更优选80至110℃)下使该第二内给电子体化合物与通过第一步骤获得的固体反应产物(α)接触以发生反应,并惰性有机溶剂洗涤该反应产物以获得固体反应产物(β)。

[0278] 在该第三步骤中,在20至130℃(优选30至120℃,更优选80至110℃)下在惰性有机溶剂的存在下使该四价钛卤化物化合物和该第三内给电子体化合物与通过第二步骤获得的固体反应产物(β)接触以发生反应,以获得用于烯烃聚合的目标固体催化剂组分。

[0279] 表1显示了当实施本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法时第一内给电子体化合物、第二内给电子体化合物和第三内给电子体化合物的优选组合。

[0280] 具体而言,(1)芳族二羧酸二酯、芳族二羧酸二酯和芳族二羧酸二酯的组合,(2)芳族二羧酸二酯、醚碳酸酯和芳族二羧酸二酯的组合,(3)芳族二羧酸二酯、烷基取代的丙二酸二酯和烷基取代的丙二酸二酯的组合,(4)烷基取代的丙二酸二酯、烷基取代的丙二酸二酯和烷基取代的丙二酸二酯的组合,(5)烷基取代的丙二酸二酯、烷基取代的丙二酸二酯和醚碳酸酯的组合,(6)烷基取代的丙二酸二酯、醚碳酸酯和烷基取代的丙二酸二酯的组合,和(7)烷基取代的丙二酸二酯、芳族羧酸二酯和芳族羧酸二酯的组合优选作为该第一内给电子体化合物、该第二内给电子体化合物和该第三内给电子体化合物的组合(参见表1)。

[0281] 表1

[0282]

	第一内给电子体化合物	第二内给电子体化合物	第三内给电子体化合物
(1)	芳族二羧酸二酯	芳族二羧酸二酯	芳族二羧酸二酯
(2)	芳族二羧酸二酯	醚碳酸酯	芳族二羧酸二酯
(3)	芳族二羧酸二酯	烷基取代的丙二酸二酯	烷基取代的丙二酸二酯
(4)	烷基取代的丙二酸二酯	烷基取代的丙二酸二酯	烷基取代的丙二酸二酯
(5)	烷基取代的丙二酸二酯	烷基取代的丙二酸二酯	醚碳酸酯
(6)	烷基取代的丙二酸二酯	醚碳酸酯	烷基取代的丙二酸二酯
(7)	烷基取代的丙二酸二酯	芳族二羧酸二酯	芳族二羧酸二酯

[0283] 当实施本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法,并使用任一上述组合(参见(1)至(7))用作该第一内给电子体化合物、该第二内给电子体化合物和该第三内给电子体化合物的组合时,能够容易地制造表现出高MFR和优异的立构规则性的烯烃均聚物或共聚物。

[0284] 当实施本发明一个实施方案的制造用于烯烃聚合的固体催化剂组分的方法时,可以在聚硅氧烷(即第三组分)的存在下实施第一步骤中的接触-反应操作。

[0285] 聚硅氧烷是在主链中包含硅氧烷键($-\text{Si}-\text{O}-$)的聚合物,也称为“硅酮油”。该聚硅氧烷可以是在室温下为液体或黏稠的链状的、部分氢化的、环状的、或改性的聚硅氧烷,且

在25℃下的粘度为0.02至100cm²/s (2至10,000cSt) 和优选0.03至5cm²/s (3至500cSt)。

[0286] 链状聚硅氧烷的实例包括二硅氧烷如六甲基二硅氧烷、六乙基二硅氧烷、六丙基二硅氧烷、六苯基二硅氧烷、1,3-二乙基四甲基二硅氧烷、1,3-二氯四甲基二硅氧烷、1,3-二溴四甲基二硅氧烷、氯甲基五甲基二硅氧烷、1,3-双(氯甲基)四甲基二硅氧烷、二甲基聚硅氧烷和甲基苯基聚硅氧烷。部分氢化的聚硅氧烷的实例包括具有10至80%氢化度的甲基氢聚硅氧烷。环状聚硅氧烷的实例包括六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、2,4,6-三甲基环三硅氧烷和2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷。改性聚硅氧烷的实例包括高级脂肪酸基团取代的二甲基硅氧烷、环氧基团取代的二甲基硅氧烷和聚氧化亚烷基取代的二甲基硅氧烷。其中,十甲基环五硅氧烷和二甲基聚硅氧烷是优选的,且十甲基环五硅氧烷是特别优选的。

[0287] 通过本发明一个实施方案的制造方法获得的用于烯烃聚合的固体催化剂组分中的镁原子含量优选为10至70质量%,更优选10至50质量%,更优选15至40质量%,特别优选15至25质量%。

[0288] 通过本发明一个实施方案的制造方法获得的用于烯烃聚合的固体催化剂组分中的钛原子含量优选为0.5至8.0质量%,更优选0.5至5.0质量%,再更优选0.5至3.0质量%。

[0289] 通过本发明一个实施方案的制造方法获得的用于烯烃聚合的固体催化剂组分中的卤素原子含量优选为20至88质量%,更优选30至85质量%,更优选40至80质量%,再更优选45至75质量%。

[0290] 通过本发明一个实施方案的制造方法获得的用于烯烃聚合的固体催化剂组分中的第一内给电子体化合物含量优选为0.1至30质量%,更优选0.3至25质量%,再更优选1.0至20质量%。

[0291] 通过本发明一个实施方案的制造方法获得的用于烯烃聚合的固体催化剂组分中的第二内给电子体化合物含量优选为0.1至30质量%,更优选0.3至20质量%,特别优选0.5至10质量%。

[0292] 通过本发明一个实施方案的制造方法获得的用于烯烃聚合的固体催化剂组分中的第三内给电子体化合物含量优选为0.1至30质量%,更优选0.3至20质量%,特别优选0.5至10质量%。

[0293] 通过本发明一个实施方案的制造方法获得的用于烯烃聚合的固体催化剂组分中的第一内给电子体化合物、第二内给电子体化合物和第三内给电子体化合物的总含量优选为1.5至30质量%,更优选3.0至25质量%,特别优选6.0至25质量%。

[0294] 例如当镁原子含量为15至25质量%,钛原子含量为0.5至3.0质量%,卤素原子含量为45至75质量%,第一内给电子体化合物含量为2至20质量%,第二内给电子体化合物含量为0.3至10质量%,第三内给电子体化合物含量为0.3至10质量%并且第一内给电子体化合物、第二内给电子体化合物和第三内给电子体化合物的总含量为6.0至25质量%时,通过本发明一个实施方案的制造方法获得的用于烯烃聚合的固体催化剂组分以充分平衡的方式表现其性能。

[0295] 要注意的是,固体催化剂组分中的镁原子含量指的是通过将该固体催化剂组分溶解在盐酸溶液中并采用使用EDTA溶液的EDTA滴定法测量该镁离子含量所获得的值。

[0296] 固体催化剂组分中的钛原子含量指的是按照JIS M 8311-1997 (“用于测定钛矿中

的钛的方法”)中规定的方法(氧化-还原滴定)测得的值。

[0297] 固体催化剂组分中卤素原子的含量指的是通过以下方法获得的值:用硫酸和纯化水的混合物处理该固体催化剂组分以获得水溶液,制备分离给定量的水溶液并用硝酸银标准溶液滴定卤素原子(硝酸银滴定法)。

[0298] 固体催化剂组分中第一内给电子体化合物的含量、第二内给电子体化合物的含量、第三内给电子体化合物的含量和第一内给电子体化合物、第二内给电子体化合物与第三内给电子体化合物的总含量指的是如下文所述测得的值。

[0299] 本发明的实施方案由此提供可以容易地制造用于烯烃聚合的新型固体催化剂组合的方法,该新型固体催化剂组分当均聚合或共聚烯烃时实现优异的烯烃聚合活性且在聚合过程中对氢呈优异的活性,并可以制得表现出高MFR、高立构规则性以及优异的刚性的烯烃聚合物并同时实现高聚合活性持续性。

[0300] 烯烃聚合催化剂

[0301] 下面描述本发明一个实施方案的烯烃聚合催化剂。

[0302] 本发明一个实施方案的烯烃聚合催化剂通过使通过本发明一个实施方案的制造方法获得的用于烯烃聚合的固体催化剂组分、由如下通式(I)表示的有机铝化合物和外给电子体化合物彼此接触而制得。

[0303] $R^1_pAlQ_{3-p}$ (I)

[0304] 其中 R^1 是具有1至6个碳原子的烷基,Q是氢原子或卤素原子,并且p是满足 $0 < p \leq 3$ 的实数。

[0305] 上文中已经描述了本发明一个实施方案的用于烯烃聚合的固体催化剂组分的细节。

[0306] 通式(I)表示的有机铝化合物中的 R^1 是具有1至6个碳原子的烷基。由 R^1 表示的具有1至6个碳原子的烷基的具体实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基等等。

[0307] 通式(I)表示的有机铝化合物中的Q是氢原子或卤素原子。由Q表示的卤素原子的具体实例包括氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。

[0308] 通式(I)表示的有机铝化合物的具体实例包括选自三乙基铝、二乙基氯化铝、三异丁基铝、二乙基溴化铝和二乙基氢化铝的一种或多种化合物。其中,三乙基铝和三异丁基铝是优选的。

[0309] 用于制造本发明一个实施方案的烯烃聚合催化剂的外给电子体化合物的实例包括包含氧原子或氮原子的有机化合物。包含氧原子或氮原子的有机化合物的实例包括醇、酚、醚、酯、酮、酰基卤、醛、胺、酰胺、腈、异氰酸酯和有机硅化合物。该外给电子体化合物可以是包含Si-O-C键的有机硅化合物、包含Si-N-C键的氨基硅烷化合物等等。

[0310] 其中,酯如苯甲酸乙酯、对甲氧基苯甲酸乙酯、对乙氧基苯甲酸乙酯、对甲苯甲酸甲酯、对甲苯甲酸乙酯、茴香酸甲酯和茴香酸乙酯、1,3-二醚、包含Si-O-C键的有机硅化合物和包含Si-N-C键的氨基硅烷化合物是优选的,并且包含Si-O-C键的有机硅化合物、包含Si-N-C键的氨基硅烷化合物是特别优选的。

[0311] 可以用作外给电子体化合物的包含Si-O-C键的有机硅化合物的实例包括由如下通式(II)表示的有机硅化合物。

[0312] $R^2_qSi(OR^3)_{4-q}$ (II)

[0313] 其中 R^2 是具有1至12个碳原子的烷基、具有3至12个碳原子的环烷基、苯基、乙烯基、烯丙基或芳烷基,条件是当存在多个 R^2 时,所述多个 R^2 相同或不同, R^3 是具有1至4个碳原子的烷基、具有3至6个碳原子的环烷基、苯基、乙烯基、烯丙基或芳烷基,条件是当存在多个 R^3 时,所述多个 R^3 相同或不同,并且 q 是0至3的整数。

[0314] 可以用作外给电子体化合物的包含Si-N-C键的氨基硅烷化合物的实例包括由如下通式(III)表示的有机硅化合物。

[0315] $(R^4R^5N)_sSiR^{6}_{4-s}$ (III)

[0316] 其中 R^4 和 R^5 是氢原子、具有1至20个碳原子的直链烷基、具有3至20个碳原子的支链烷基、乙烯基、烯丙基、芳烷基、具有3至20个碳原子的环烷基、或芳基,条件是 R^4 和 R^5 相同或不同,并任选彼此连接以形成环, R^6 是具有1至20个碳原子的直链烷基、具有3至20个碳原子的支链烷基、乙烯基、烯丙基、芳烷基、具有1至20个碳原子的直链或支链烷氧基、乙烯氧基、烯丙氧基、具有3至20个碳原子的环烷基、芳基、或芳氧基,条件是当存在多个 R^6 时,所述多个 R^6 相同或不同,并且 s 是1至3的整数。

[0317] 由通式(II)或(III)表示的有机硅化合物的实例包括苯基烷氧基硅烷、烷基烷氧基硅烷、苯基烷基烷氧基硅烷、环烷基烷氧基硅烷、烷基(环烷基)烷氧基硅烷、(烷基氨基)烷氧基硅烷、烷基(烷基氨基)烷氧基硅烷、环烷基(烷基氨基)烷氧基硅烷、四烷氧基硅烷、四(烷基氨基)硅烷、烷基三(烷基氨基)硅烷、二烷基双(烷基氨基)硅烷、三烷基(烷基氨基)硅烷等等。由通式(II)或(III)表示的有机硅化合物的具体实例包括正丙基三乙氧基硅烷、环戊基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、叔丁基三甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、异丙基异丁基二甲氧基硅烷、二异戊基二甲氧基硅烷、双(2-乙基己基)二甲氧基硅烷、叔丁基甲基二甲氧基硅烷、叔丁基乙基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、环己基环戊基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丁氧基硅烷、双(乙基氨基)甲基乙基硅烷、双(乙基氨基)-叔丁基甲基硅烷、双(乙基氨基)二环己基硅烷、二环戊基双(乙基氨基)硅烷、双(甲基氨基)(甲基环戊基氨基)甲基硅烷、二乙基氨基三乙氧基硅烷、双(环己基氨基)二甲氧基硅烷、双(全氢化异喹啉基)二甲氧基硅烷、双(全氢化喹啉基)二甲氧基硅烷、乙基(异喹啉基)二甲氧基硅烷等等。例如可以使用选自正丙基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、叔丁基甲基二甲氧基硅烷、叔丁基乙基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、异丙基异丁基二甲氧基硅烷、二异戊基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、叔丁基甲基双(乙基氨基)硅烷、双(乙基氨基)二环己基硅烷、二环戊基双(乙基氨基)硅烷、双(全氢化异喹啉基)二甲氧基硅烷、二乙基氨基三乙氧基硅烷等等的一种或多种化合物。

[0318] 通过本发明一个实施方案的制造方法获得的用于烯烃聚合的固体催化剂组分、该有机铝化合物和该外给电子体化合物可用于以任意比例制造本发明一个实施方案的烯烃聚合催化剂,只要能够实现本发明的有利效果。该有机铝化合物优选以每摩尔包含在通过本发明一个实施方案的制造方法获得的用于烯烃聚合的固体催化剂组分中的钛原子1至2000摩尔,更优选50至1000摩尔的量使用。该外给电子体化合物优选以每摩尔有机铝化合物0.002至10摩尔,更优选0.01至2摩尔,再更优选0.01至0.5摩尔的量使用。

[0319] 本发明一个实施方案的烯烃聚合催化剂可以通过使用已知方法使(a)通过本发明

一个实施方案的制造方法获得的用于烯烃聚合的固体催化剂组分、(B) 该有机铝化合物和 (γ) 该外给电子体化合物彼此接触来制得。

[0320] 该组分可以以任意次序彼此接触。例如, 该组分可以以如下次序中的任一种彼此接触。

[0321] (i) 固体催化剂组分 (α) → 外给电子体化合物 (γ) → 有机铝化合物 (β)

[0322] (ii) 有机铝化合物 (β) → 外给电子体化合物 (γ) → 固体催化剂组分 (α)

[0323] (iii) 外给电子体化合物 (γ) → 固体催化剂组分 (α) → 有机铝化合物 (β)

[0324] (iv) 外给电子体化合物 (γ) → 有机铝化合物 (β) → 固体催化剂组分 (α)

[0325] 优选的是根据接触次序 (ii) 使该组分彼此接触。

[0326] 要注意的是, 接触次序实施例 (i) 至 (iv) 中的符号“→”表示接触次序。例如, “固体催化剂组分 (α) → 有机铝化合物 (β) → 外给电子体化合物 (γ)”指的是使有机铝化合物 (β) 接触 (添加到) 固体催化剂组分 (α), 并使外给电子体 (γ) 接触该混合物。

[0327] 本发明一个实施方案的烯烃聚合催化剂可以通过在不存在烯烃的情况下使通过本发明一个实施方案的制造方法获得的用于烯烃聚合的固体催化剂组分、有机铝化合物和外给电子体化合物彼此接触来制造, 或可以通过在烯烃的存在下 (即在聚合体系中) 使通过本发明一个实施方案的制造方法获得的用于烯烃聚合的固体催化剂组分、有机铝化合物和外给电子体化合物彼此接触来制造。

[0328] 本发明的实施方案由此提供一种新型烯烃聚合催化剂, 该催化剂当均聚合或共聚合烯烃时实现优异的烯烃聚合活性且在聚合过程中对氢呈优异的活性, 并可以制造表现出高MFR、高立构规则性和优异的刚性的烯烃聚合物并同时实现高聚合活性持续性。

[0329] 下面描述本发明一个实施方案的制造烯烃聚合物的方法。

[0330] 本发明一个实施方案的制造烯烃聚合物的方法包括在本发明一个实施方案的烯烃聚合催化剂的存在下聚合烯烃。

[0331] 使用本发明一个实施方案的制造烯烃聚合物的方法聚合的烯烃可以是选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、乙烯基环己烷等等的一种或多种烯烃。其中, 乙烯、丙烯和1-丁烯是优选的, 丙烯是更优选的。

[0332] 丙烯可以与另一种烯烃共聚合。优选的是对丙烯和另一种α-烯烃施以嵌段共聚合。通过嵌段共聚合获得的嵌段共聚物是其中单体组成顺序改变的包含两个或更多个片段的聚合物。通过嵌段共聚合获得的嵌段共聚物具有其中两个或更多个聚合物初级结构 (例如单体类型、共单体类型、共单体组成、共单体含量、共单体排列和立构规则性) 不同的聚合物链 (片段) 连接在一个分子链中的结构。

[0333] 与丙烯共聚合的烯烃优选是具有2至20个碳原子的α-烯烃 (排除具有3个碳原子的丙烯)。该烯烃的具体实例包括乙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、乙烯基环己烷等等。这些烯烃可以单独或组合使用。特别地, 优选使用乙烯和1-丁烯。

[0334] 该烯烃可以使用本发明一个实施方案的制造烯烃聚合物的方法在存在或不存在有机溶剂的情况下聚合。

[0335] 该烯烃可以以气态或液态聚合。

[0336] 该烯烃例如在反应器 (例如高压釜) 中在本发明一个实施方案的烯烃聚合催化剂的存在下在加热和加压下聚合。

[0337] 当实施本发明一个实施方案的制造烯烃聚合物的方法时,聚合温度通常为200℃或更低,优选100℃或更低。考虑到改善活性和立构规则性,该聚合温度优选为60至100℃,更优选70至90℃。当实施本发明一个实施方案的制造烯烃聚合物的方法时,该聚合压力为10MPa或更低,更优选5MPa或更低。

[0338] 可以使用连续聚合法或间歇聚合法。该烯烃可以在单一步骤中聚合,或可以在两个或更多个步骤中聚合。

[0339] 当实施本发明一个实施方案的制造烯烃聚合物的方法时,通常通过在该第一步骤中聚合丙烯或共聚合丙烯与少量 α -烯烃(例如乙烯),并在本发明一个实施方案的烯烃聚合催化剂的存在下在该第二步骤中共聚合丙烯和 α -烯烃(例如乙烯)来进行丙烯与另一种烯烃的嵌段共聚合。要注意的是,第一步骤聚合反应可以重复实施多次,第二步骤聚合反应可以重复实施多次(即 多步骤反应)。

[0340] 更具体而言,可以通过进行第一步骤聚合并同时调节聚合温度与聚合时间以使得所得聚丙烯部分占最终共聚物的20至90重量%,在该第二步骤中引入丙烯和乙烯或另一种 α -烯烃并聚合该组分以使得橡胶部分(例如乙烯-丙烯橡胶(EPR))占最终共聚物的10至80重量%来进行丙烯与另一种烯烃的嵌段共聚合。

[0341] 第一步骤与第二步骤中的聚合温度优选为200℃或更低,更优选100℃或更低。第一步骤与第二步骤中的聚合压力优选为10MPa或更低,且更优选5MPa或更低。

[0342] 该共聚合反应可以使用连续聚合法或间歇聚合法进行。该聚合反应可以在一个步骤中实现,或可以在两个或更多个步骤中实现。

[0343] 各聚合步骤中的聚合时间(即在反应器中的停留时间)或使用连续聚合法时的聚合时间优选为1分钟至5小时。

[0344] 聚合方法的实例包括使用惰性烃化合物如环己烷或庚烷的淤浆聚合法、使用溶剂如液化丙烯的本体聚合法、和其中基本不使用溶剂的气相聚合法。其中,本体聚合法和气相聚合法是优选的。优选的是在第二步骤中使用气相聚合法以抑制EPR中包含的聚丙烯(PP)颗粒的洗脱。

[0345] 当实施本发明一个实施方案的制造烯烃聚合物的方法时,可以通过在聚合烯烃(下文中适当地称为“主要聚合”)之前使本发明一个实施方案的烯烃聚合催化剂的组分的一部分或全部与该烯烃接触来进行预聚合。

[0346] 当进行预聚合时,本发明一个实施方案的烯烃聚合催化剂的组分可以以任意次序与该烯烃接触。优选的是将有机铝化合物添加到含有惰性气体气氛或烯烃气体气氛的预聚合体系中,将本发明一个实施方案的用于烯烃聚合的固体催化剂组分添加到该预聚合体系中,并使一种或多种烯烃(例如丙烯)与该混合物接触。同样优选的是将有机铝化合物添加到含有惰性气体气氛或烯烃气体气氛的预聚合体系中,将外给电子体化合物添加到该预聚合体系中,将本发明一个实施方案的用于烯烃聚合的固体催化剂组分添加到该预聚合体系中,并使一种或多种烯烃(例如丙烯)与该混合物接触。

[0347] 施以主要聚合的烯烃或诸如苯乙烯的单体可用于该预聚合。该预聚合条件可以与上述聚合条件相同。

[0348] 通过进行预聚合,能够改善催化活性,并容易地改善所得聚合物的立构规则性、颗粒性质等等。

[0349] 本发明的实施方案由此提供可以制造烯烃聚合物的新方法,所述烯烃聚合物表现出高MFR、高立构规则性和优异的刚性,同时实现高聚合活性持续性。

[0350] 下面通过实施例进一步描述本发明。要注意的是下列实施例仅用于例示目的,本发明不限于下列实施例。

[0351] 在实施例和对比例中,如下所述测量该二烷氧基镁颗粒的球形度、以及固体催化剂组分中的镁原子、钛原子、卤素原子和内给电子体化合物的含量。

[0352] 二烷氧基镁颗粒的球形度

[0353] 二烷氧基镁颗粒的球形度通过以下方法测定:用扫描电子显微镜(由JEOL Ltd.制造的“JSM-7500F”)以在屏幕上显示500至1000个二烷氧基镁颗粒的放大倍数下拍摄照片,从拍摄的二烷氧基镁颗粒中随机取样500或更多个二烷氧基镁颗粒,用图像分析软件(由MOUNTECH Co.,Ltd.制造的“MacView Ver.4.0”)测定各二烷氧基镁颗粒的面积S和圆周长L,使用下列方程计算各二烷氧基镁颗粒的球形度并计算其算术平均值。

[0354] 各二烷氧基镁颗粒的球形度 $=L^2 \div (4\pi \times S)$

[0355] 固体催化剂组分中镁原子的含量

[0356] 将通过在减压下加热(干燥)从中完全除去溶剂组分的固体催化剂组分称重,并溶解在盐酸溶液中。在加入甲基橙(指示剂)和饱和氯化铵溶液后,混合物用氨水中和,加热,冷却并过滤以除去沉淀物(氢氧化钛)。制备性分离给定量的滤液并加热。在加入缓冲液和EBT混合指示剂后,用EDTA溶液滴定镁原子以测定该固体催化剂组分中镁原子的含量(EDTA滴定法)。

[0357] 固体催化剂组分中钛原子的含量

[0358] 按照JIS M 8311-1997(“用于测定钛矿中的钛的方法”)中规定的方法(氧化-还原滴定)测定固体催化剂组分中钛原子的含量。

[0359] 固体催化剂组分中卤素原子的含量

[0360] 将通过在减压下加热(干燥)从中完全除去了溶剂组分的固体催化剂组分称重,并用硫酸和纯化水的混合物处理以获得水溶液。制备性分离给定量的水溶液,使用自动滴定装置(由Hiranuma Sangyo Co.,Ltd.制造的“COM-1500”)用硝酸银标准溶液滴定卤素原子以测定固体催化剂组分中卤素原子的含量(硝酸银滴定法)。

[0361] 固体催化剂组分中内给电子体化合物的含量

[0362] 使用气相色谱仪(由Shimadzu Corporation制造的“GC-14B”)在下列条件下测定固体催化剂组分中内给电子体化合物(第一内给电子体化合物、第二内给电子体化合物和第三内给电子体化合物)的含量。由气相色谱法测量结果使用校准曲线计算各组分(各内给电子体化合物)的摩尔数,该校准曲线用已知浓度下的测量结果预先绘制。

[0363] 测量条件

[0364] 柱:填充柱(2.6(直径)×2.1米,Silicone SE-30 10%,Chromosorb WAW DMCS 80/100,由GL Sciences Ltd.制造)

[0365] 检测器:火焰离子化检测器(FID)

[0366] 载气:氦气,流速:40毫升/分钟

[0367] 测量温度:气化室:280℃,柱:225℃,检测器:280℃,或气化室:265℃,柱:180℃,检测器:265℃

[0368] 实施例1

[0369] 固体催化剂组分的制造

[0370] (1) 第一步骤

[0371] 向其中内部气氛已经用氮气充分置换的装有搅拌器的500毫升圆底烧瓶中装入40毫升(364毫摩尔)的四氯化钛和60毫升(565毫摩尔)的甲苯以制备溶液。

[0372] 将使用20克(175毫摩尔)的球形二乙氧基镁(球形度(1/w):1.10)、80毫升(753毫摩尔)的甲苯和1.8毫升(7.8毫摩尔)的邻苯二甲酸二正丙酯 制备的悬浮液加入到该溶液中。该混合物在-5℃下搅拌1小时,并加热至110℃。在加热该混合物的同时向该混合物中逐步加入5.4毫升(23.4毫摩尔)的邻苯二甲酸二正丙酯。在该混合物在搅拌下在110℃下反应2小时后,将所得反应混合物静置,除去上清液以获得反应产物浆料。

[0373] 在向反应产物浆料中加入187毫升的甲苯(100℃)后,搅拌该混合物并使其静置,除去上清液。该操作重复四次以洗涤反应产物。在加入170毫升(1600毫摩尔)的甲苯和30毫升(273毫摩尔)的四氯化钛后,将该混合物加热至110℃,并在搅拌下反应2小时。使所得反应混合物静置,并除去上清液以获得包含固体组分(I)的反应产物浆料。

[0374] (2) 第二步骤

[0375] 将甲苯添加到包含固体组分(I)的反应产物浆料中以便将反应混合物中的四氯化钛的浓度调节至0.2质量%,并加热该混合物,同时添加0.4毫升(2.5毫摩尔)的2-乙氧基乙基乙基碳酸酯。该混合物在100℃下在搅拌下反应1小时。使所得反应混合物静置,并除去上清液以获得包含固体组分(II)的反应产物浆料。

[0376] (3) 第三步骤

[0377] 将170毫升(1600毫摩尔)的甲苯和30毫升(273毫摩尔)的四氯化钛添加到包含固体组分(II)的反应产物浆料中。将该混合物加热至110℃,并在搅拌下反应1小时。在反应完成后,除去上清液(甲苯)。在添加180毫升的甲苯和20毫升(182毫摩尔)的四氯化钛后,将该混合物加热。在添加0.4毫升(2.5毫摩尔)的2-乙氧基乙基乙基碳酸酯后,该混合物在110℃下在搅拌下反应2小时。使所得反应混合物静置,并除去上清液以获得反应产物浆料。

[0378] 在向该反应产物浆料中加入187毫升的甲苯(100℃)后,搅拌该混合物并使其静置,除去上清液。该操作重复两次。在向所得反应产物浆料中加入150毫升的正庚烷(60℃)后,搅拌该混合物并使其静置,除去上清液。该操作重复五次以洗涤该反应产物,获得大约20克的用于烯烃聚合的固体催化剂组分(A1)。

[0379] 该固体催化剂组分(A1)具有20.3质量%的镁原子含量、1.3质量%的钛原子含量、61.2质量%的卤素原子含量、15.8质量%的内给电子体化合物 总含量和1.9质量%的2-乙氧基乙基乙基碳酸酯含量。

[0380] 丙烯聚合催化剂的制备和丙烯的聚合

[0381] 向其中内部气氛已经用氮气完全置换的装有搅拌器的高压釜(内部体积:2.0升)中装入1.32毫摩尔的三乙基铝、0.13毫摩尔的环己基甲基二甲氧基硅烷(CMDMS)和固体催化剂组分(A1)(基于钛原子为0.0013毫摩尔)以制备烯烃聚合催化剂。

[0382] 向该高压釜中装入9.0升氢气和1.4升液化丙烯。在20℃下在1.1MPa的压力下对该液化丙烯施以预聚合5分钟,加热,并在70℃下在3.5MPa的压力下聚合1小时以获得丙烯聚合物(聚丙烯)。

[0383] 如下所述测量每克固体催化剂组分的丙烯聚合活性、该聚合物的熔体流动速率(MFR)、聚合物中的对二甲苯可溶物含量(XS)以及该聚合物的全同立构五元组分数(NMR-mmmm)。结果显示在表2中。

[0384] 丙烯聚合活性

[0385] 每克固体催化剂组分的丙烯聚合活性使用下列公式计算。

[0386] 丙烯聚合活性(千克pp/克催化剂) = 聚丙烯质量(千克) / 烯烃聚合催化剂中包含的固体催化剂组分的质量(克)

[0387] 聚合物的熔体流动速率(MFR)

[0388] 按照ASTM D1238 (JIS K 7210) 测量聚合物的熔体流动速率(MFR) (熔体流动指数)(克/10分钟)。

[0389] 聚合物中的二甲苯可溶物含量(XS)

[0390] 向装有搅拌器的烧瓶中装入4.0克的聚合物(聚丙烯)和200毫升对二甲苯。将外部温度提高至等于或高于二甲苯的沸点(大约150℃),经2小时溶解该聚合物,同时将烧瓶中所含对二甲苯保持在沸点条件下的温度下(137至138℃)。经1小时将该溶液冷却至23℃,并过滤分离不溶性组分和可溶性组分。收集可溶性组分的溶液,在减压下加热(干燥)以蒸发对二甲苯。测定残余物的重量,并计算相对于聚合物(聚丙烯)的相对比(质量%)以确定二甲苯可溶物含量(XS)。

[0391] 聚合物的全同立构五元组分数(NMR-mmmm)

[0392] 术语“全同立构五元组分数(NMR-mmmm)”指的是通过A. Zambelli等人在Macromolecules, 6, 925 (1973)中描述的方法测得的位于聚丙烯分子链中五元组单元的全同立构链(即其中五个丙烯单体单元依次内消旋连接的链)中心的丙烯单体单元的分(%)。使用¹³C-NMR计算该全同立构五元组分数(NMR-mmmm)。计算在¹³C-NMR光谱的甲基-碳区域中相对于总吸收峰的mmmm峰的面积分数,并取做该全同立构五元组分数。

[0393] 通过在下列条件下使用NMR装置(由JEOL Ltd.制造的“JNM-ECA400”)进行¹³C-NMR测量来测定聚合物的全同立构五元组分数(NMR-mmmm)。

[0394] ¹³C-NMR测量条件

[0395] 测量模式:质子解耦方法

[0396] 脉冲宽度:7.25微秒

[0397] 脉冲重复时间:7.4秒

[0398] 积分数:10,000

[0399] 溶剂:四氯乙烷-d2

[0400] 样品浓度:200毫克/3.0毫升

[0401] 弯曲模量(FM)

[0402] 将该聚合物注塑成型以制备特性测量试样。将该试样在保持在23℃下的控温室中调节144小时或更久,并根据JIS K 7171使用试样(条件是在其表面上未观察到液体/粉末渗出物)测量弯曲模量(FM) (MPa)。

[0403] 共聚催化剂的制备和乙烯-丙烯嵌段共聚

[0404] 如下所述使用固体催化剂组分(A1)制备共聚催化剂,并通过如下所述的多步骤聚合制造共聚物。如下所述测量共聚合过程中的乙烯-丙烯嵌段共聚活性(ICP(耐冲击共聚

物)聚合活性)以评价聚合活性的持续性,并测量所得乙烯-丙烯嵌段共聚物的嵌段比、弯曲模量(FM)和悬臂梁冲击强度。

[0405] 向其中内部气氛已经用氮气完全置换的装有搅拌器的高压釜(内部体积:2.0升)中装入2.4毫摩尔的三乙基铝、0.24毫摩尔的环己基甲基二甲氧基硅烷(CMDMS)和固体催化剂组分(A1)(基于钛原子为0.003毫摩尔)以制备乙烯-丙烯共聚催化剂(B1)。

[0406] 向含有该乙烯-丙烯共聚催化剂(B1)的高压釜中装入液化丙烯(15摩尔)和氢气(分压:0.20MPa)。在20℃下对该液化丙烯施以预聚合5分钟,并在70℃下施以第一步骤丙烯聚合(均聚合)75分钟。高压釜内部的压力随后恢复为正常压力。在用氮气置换该高压釜的内部气氛后,将该高压釜称重。在以1.0/1.0/0.043的摩尔比向高压釜中进料乙烯、丙烯和氢之后,将混合物加热至70℃,并在1.2MPa的压力下在70℃下反应1小时,同时以2/2/0.086(升/分钟)的比进料乙烯、丙烯和氢以获得乙烯-丙烯共聚物。

[0407] 如下所述测量乙烯-丙烯共聚合活性(千克ICP/(克催化剂·小时)),并如上所述测量该乙烯-丙烯共聚物的弯曲模量(FM),并如下所述测量该乙烯-丙烯共聚物的嵌段比(质量%)和悬臂梁冲击强度。结果显示在表3中。

[0408] 乙烯-丙烯嵌段共聚合活性(ICP活性)(千克ICP/(克催化剂·小时))

[0409] 使用下列公式计算制造乙烯-丙烯嵌段共聚物时的乙烯-丙烯嵌段共聚合活性(ICP活性)。

[0410] 乙烯-丙烯嵌段共聚合活性(ICP活性)(千克ICP/(克催化剂·小时)) = ((I(千克) - G(千克)) / 烯烃聚合催化剂中包含的固体催化剂组分的质量(克) / 1.0(小时))

[0411] 要注意的是,I是共聚合完成后高压釜的质量(千克),G是在均聚PP聚合完成后已经除去了未反应单体后高压釜的质量(千克)。

[0412] 嵌段比(质量%)

[0413] 使用下列公式计算该共聚物的嵌段比。

[0414] 嵌段比(质量%) = {(I(千克) - G(千克)) / (I(千克) - F(千克))} × 100

[0415] 要注意的是,I是共聚合完成后高压釜的质量(千克),G是在均聚PP聚合完成后已经除去了未反应单体后高压釜的质量(千克),F是高压釜的质量(千克)。

[0416] 悬臂梁冲击强度

[0417] 将0.10重量%的IRGANOX 1010(由BASF制造)、0.10重量%的IRGAFOS 168(由BASF制造)和0.08重量%的硬脂酸钙添加到该乙烯-丙烯共聚物中,并使用单螺杆挤出机捏炼和造粒以获得乙烯-丙烯共聚物的丸粒。

[0418] 将该乙烯-丙烯共聚物的丸粒引入到注塑成型机(模具温度:60℃,汽缸温度:230℃),并注塑成型以制备特性测量试样。

[0419] 将该试样在保持在23℃下的控温室中调节144小时或更久,并根据JIS K7110(“刚性塑料的悬臂梁冲击试验的方法”)使用悬臂梁测试仪(由Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.制造的“Model A-121804405”)测量试样的悬臂梁冲击强度。

[0420] 试样形状:ISO 180/4A,厚度:3.2毫米,宽度:12.7毫米,长度:63.5毫米

[0421] 缺口形状:A型缺口(半径:0.25毫米),使用具有缺口的模头形成

[0422] 温度:23℃和-30℃

[0423] 冲击速度:3.5米/秒

[0424] 标称摆能量:5.5焦耳(23℃)和2.75焦耳(-30℃)

[0425] 实施例2

[0426] 以与实施例1中相同的方式制造大约20克的用于烯烃聚合的固体催化剂组分(A2),不同的是在该第三步骤中使用0.5毫升(2.2毫摩尔)的邻苯二甲酸二正丙酯替代0.4毫升(2.5毫摩尔)的2-乙氧基乙基乙基碳酸酯。

[0427] 该固体催化剂组分(A2)具有20.3质量%的镁原子含量、1.6质量%的钛原子含量、60.5质量%的卤素原子含量、16.1质量%的内给电子体化合物总含量和1.1质量%的2-乙氧基乙基乙基碳酸酯含量。

[0428] 以与实施例1中相同的方式制备丙烯聚合催化剂和乙烯-丙烯共聚催化剂,不同的是使用固体催化剂组分(A2)替代固体催化剂组分(A1),并以与实施例1中相同的方式制造聚丙烯和乙烯-丙烯嵌段共聚物。以与上述相同的方式评价丙烯聚合活性、乙烯-丙烯嵌段共聚活性(ICP活性)与所得聚合物。结果显示在表2和3中。

[0429] 实施例3

[0430] 使用实施例2中获得的固体催化剂组分(A2)以与实施例2中相同的方式制备丙烯聚合催化剂和乙烯-丙烯共聚催化剂,不同的是使用0.13毫摩尔或0.24毫摩尔的二环戊基双(乙基氨基)硅烷(DCPEAS)替代0.13毫摩尔或0.24毫摩尔的环己基甲基二甲氧基硅烷(CMDMS),并以与实施例2中相同的方式制造聚丙烯和乙烯-丙烯嵌段共聚物。以与上述相同的方式评价丙烯聚合活性、乙烯-丙烯嵌段共聚活性(ICP活性)与所得聚合物。结果显示在表2和3中。

[0431] 实施例4

[0432] 使用实施例2中获得的固体催化剂组分(A2)以与实施例2中相同的方式制备丙烯聚合催化剂和乙烯-丙烯共聚催化剂,不同的是使用0.13毫摩尔或0.24毫摩尔的二乙基氨基三乙氧基硅烷(DEATES)替代0.13毫摩尔或0.24毫摩尔的环己基甲基二甲氧基硅烷(CMDMS),并以与实施例2中相同的方式制造聚丙烯和乙烯-丙烯嵌段共聚物。以与上述相同的方式评价丙烯聚合活性、乙烯-丙烯嵌段共聚活性(ICP活性)与所得聚合物。结果显示在表2和3中。

[0433] 实施例5

[0434] 以与实施例2中相同的方式制造大约20克的用于烯烃聚合的固体催化剂组分(A3),不同的是将第二步骤中加入的2-乙氧基乙基乙基碳酸酯的量由0.4毫升(2.5毫摩尔)变为0.6毫升(3.7毫摩尔),并将第三步骤中加入的邻苯二甲酸二正丙酯的量由0.5毫升(2.2毫摩尔)变为0.6毫升(2.6毫摩尔)。

[0435] 该固体催化剂组分(A3)具有19.9质量%的镁原子含量、1.3质量%的钛原子含量、61.3质量%的卤素原子含量、15.7质量%的内给电子体化合物总含量和2.0质量%的2-乙氧基乙基乙基碳酸酯含量。

[0436] 以与实施例1中相同的方式制备丙烯聚合催化剂,并制造聚丙烯,不同的是使用固体催化剂组分(A3)替代固体催化剂组分(A1),并评价丙烯聚合活性与所得聚合物。结果显示在表2中。

[0437] 实施例6

[0438] 以与实施例2中相同的方式制造固体催化剂组分(A4),不同的是在该第二步骤中

使用3,3-双(甲氧基甲基)-2,6-二甲基庚烷(等摩尔量)替代0.4毫升(2.5毫摩尔)的2-乙氧基乙基乙基碳酸酯。

[0439] 该固体催化剂组分(A4)具有20.4质量%的镁原子含量、1.3质量%的钛原子含量、60.8质量%的卤素原子含量、14.6质量%的内给电子体化合物总含量和1.8质量%的3,3-双(甲氧基甲基)-2,6-二甲基庚烷含量。

[0440] 以与实施例1中相同的方式制备丙烯聚合催化剂,并制造聚丙烯,不同的是使用固体催化剂组分(A4)替代固体催化剂组分(A1),并评价丙烯聚合活性与所得聚合物。结果显示在表2中。

[0441] 实施例7

[0442] 以与实施例6中相同的方式制造固体催化剂组分(A5),不同的是在该第三步骤中使用3,3-双(甲氧基甲基)-2,6-二甲基庚烷(等摩尔量)替代0.5毫升(2.2毫摩尔)的邻苯二甲酸二正丙酯。该固体催化剂组分(A5)具有20.2质量%的镁原子含量、1.2质量%的钛原子含量、61.6质量%的卤素原子含量、15.3质量%的内给电子体化合物总含量和3.7质量%的3,3-双(甲氧基甲基)-2,6-二甲基庚烷含量。

[0443] 以与实施例1中相同的方式制备丙烯聚合催化剂,并制造聚丙烯,不同的是使用固体催化剂组分(A5)替代固体催化剂组分(A1),并评价丙烯聚合活性与所得聚合物。结果显示在表2中。

[0444] 实施例8

[0445] 固体催化剂组分的制造

[0446] (1) 第一步骤

[0447] 向其中内部气氛已经用氮气充分置换的装有搅拌器的500毫升圆底烧瓶中装入120毫升(819毫摩尔)的正庚烷。在加入15克(158毫摩尔)的无水氯化镁和106毫升(274毫摩尔)的四丁氧基钛后,该混合物在90℃下反应1.5小时以获得均匀溶液。在将该溶液冷却至40℃后,向该溶液中添加24毫升(88毫摩尔)的甲基氢聚硅氧烷(20cSt),同时将溶液温度保持在40℃下,并进行沉淀反应5小时。使所得反应混合物静置,除去上清液以获得反应产物浆料,并用正庚烷充分洗涤该反应产物。

[0448] 向其中内部气氛已经用氮气充分置换的装有搅拌器的500毫升圆底烧瓶中装入40克该反应产物,并向该烧瓶中加入正庚烷以使得反应产物浓度为200毫克/毫升。在添加12毫升(105毫摩尔)的SiCl₄后,该混合物在90℃下反应3小时。使所得反应混合物静置,除去上清液以获得反应产物浆料,该反应产物用正庚烷充分洗涤。

[0449] 在添加正庚烷以使得反应产物浓度为100毫克/毫升之后,向该混合物中加入20毫升(182毫摩尔)的TiCl₄。在添加7.2毫升(27.1毫摩尔)的邻苯二甲酸二丁酯后,该混合物在95℃下反应3小时。使所得反应混合物静置,并除去上清液以获得反应产物浆料。

[0450] 在向该反应产物浆料中加入120毫升正庚烷后,搅拌该混合物并使其静置,除去上清液。该操作重复七次以洗涤该反应产物,获得包含固体组分(I)的反应产物浆料。

[0451] (2) 第二步骤

[0452] 将100毫升(695毫摩尔)的正庚烷加入到包含固体组分(I)的反应产物浆料中。在加入0.6毫升(3.8毫摩尔)的2-乙氧基乙基乙基碳酸酯后,该混合物在95℃下反应3小时。使所得反应混合物静置,并除去上清液以获得包含固体组分(II)的反应产物浆料。

[0453] (3) 第三步骤

[0454] 将187毫升(1760毫摩尔)的甲苯和20毫升(182毫摩尔)的四氯化钛添加都包含固体组分(II)的反应产物浆料中,并将该混合物加热至80℃。在添加1.0毫升(5.0毫摩尔)的邻苯二甲酸二乙酯后,该混合物在回流下在搅拌下反应1小时。使所得反应混合物静置,并除去上清液以获得反应产物浆料。

[0455] 在向该反应产物浆料中加入187毫升的甲苯(100℃)后,搅拌该混合物并使其静置,除去上清液。该操作重复两次。在加入150毫升的正庚烷(60℃)后,搅拌该混合物并使其静置,除去上清液。该操作重复五次以洗涤该反应产物,获得大约20克的用于烯烃聚合的固体催化剂组分(A6)。

[0456] 该固体催化剂组分(A6)具有19.7质量%的镁原子含量、2.0质量%的钛原子含量、62.1质量%的卤素原子含量、12.6质量%的内给电子体化合物总含量和1.4质量%的2-乙氧基乙基乙基碳酸酯含量。

[0457] 丙烯聚合催化剂的制备和丙烯的聚合

[0458] 以与实施例1中相同的方式制备丙烯聚合催化剂,并制造聚丙烯,不同的是使用固体催化剂组分(A6)替代固体催化剂组分(A1),并评价丙烯聚合活性与所得聚合物。结果显示在表2中。

[0459] 对比例1

[0460] 合成固体催化剂组分

[0461] 如下所述制造固体催化剂组分而不进行第三步骤。

[0462] (1) 第一反应步骤

[0463] 向其中内部气氛已经用氮气充分置换的装有搅拌器的500毫升圆底烧瓶中装入20毫升(182毫摩尔)的四氯化钛和40毫升(376毫摩尔)的甲苯以制备溶液。

[0464] 向该溶液中添加使用10克(88毫摩尔)的球形二乙氧基镁(球形度(1/w):1.10)和47毫升(442毫摩尔)的甲苯制备的悬浮液。该混合物在4℃下搅拌1小时。在添加2.7毫升(10.2毫摩尔)的邻苯二甲酸二正丁酯后,将该混合物加热至105℃,并在搅拌下反应2小时。使所得反应混合物静置,并除去上清液以获得反应产物浆料。

[0465] 在向该反应产物浆料中添加87毫升的甲苯(100℃)后,搅拌该混合物并使其静置,除去上清液。该操作重复四次以洗涤该反应产物。在添加20毫升的四氯化钛和80毫升的甲苯后,该混合物在搅拌下反应2小时。使所得反应混合物静置,并除去上清液以获得反应产物浆料。

[0466] 在向该反应产物浆料中添加87毫升的甲苯(100℃)后,搅拌该混合物并使其静置,除去上清液。该操作重复四次以洗涤反应产物,获得包含固体组分(I)的反应产物浆料。

[0467] (2) 第二反应步骤

[0468] 将20毫升(182毫摩尔)的四氯化钛、47毫升(442毫摩尔)的甲苯和0.54毫升(2.0毫摩尔)的邻苯二甲酸二正丁酯添加到包含固体组分(I)的反应产物浆料中。将该混合物加热至100℃,并在搅拌下反应2小时。使所得反应混合物静置,并除去上清液以获得包含固体组分(II)的反应产物浆料。

[0469] 在向该反应产物浆料中添加87毫升甲苯(100℃)后,搅拌该混合物并使其静置,除去上清液。该操作重复四次。在添加67毫升的正庚烷(40℃)后,搅拌该混合物并使其静置,

除去上清液。该操作重复十次以洗涤该反应产物,获得浆料形式的固体催化剂组分(a1)。

[0470] 该固体催化剂组分(a1)具有18.8质量%的镁原子含量、1.9质量%的钛原子含量、64.0质量%的卤素原子含量和14.9质量%的邻苯二甲酸二酯总含量。

[0471] 烯烃聚合催化剂的制备和烯烃的聚合

[0472] 以与实施例1中相同的方式制备丙烯聚合催化剂和乙烯-丙烯共聚催化剂,不同的是使用固体催化剂组分(a1)替代固体催化剂组分(A1),并以与实施例1中相同的方式制造聚丙烯和乙烯-丙烯嵌段共聚物。以与上述相同的方式评价丙烯聚合活性、乙烯-丙烯嵌段共聚活性(ICP活性)与所得聚合物。结果显示在表2和3中。

[0473] 对比例2

[0474] 以与对比例1中相同的方式制备固体催化剂组分(a2),不同的是在该第二步骤中使用3.3毫升(13.4毫摩尔)的二异丁基丙二酸二甲酯(参见(2))替代0.54毫升(2.0毫摩尔)的邻苯二甲酸二正丁酯。

[0475] 该固体催化剂组分(a2)具有18.6质量%的镁原子含量、1.5质量%的钛原子含量、64.9质量%的卤素原子含量和13.8质量%的邻苯二甲酸二酯与二异丁基丙二酸二酯的总含量。

[0476] 以与实施例1中相同的方式制备丙烯聚合催化剂和乙烯-丙烯共聚催化剂,不同的是使用固体催化剂组分(a2)替代固体催化剂组分(A1),并以与实施例1中相同的方式制造聚丙烯和乙烯-丙烯嵌段共聚物。以与上述相同的方式评价丙烯聚合活性、乙烯-丙烯嵌段共聚活性(ICP活性)与所得聚合物。结果显示在表2和3中。

[0477] 实施例9

[0478] 以与实施例1中相同的方式制造大约20克的用于烯烃聚合的固体催化剂组分(A7),不同的是在该第二步骤中使用0.7毫升(3.0毫摩尔)的邻苯二甲酸二正丙酯替代0.4毫升(2.5毫摩尔)的2-乙氧基乙基乙基碳酸酯,并在该第三步骤中使用0.7毫升(3.0毫摩尔)的邻苯二甲酸二正丙酯替代0.4毫升(2.5毫摩尔)的2-乙氧基乙基乙基碳酸酯。

[0479] 该固体催化剂组分(A7)具有18.6质量%的镁原子含量、2.3质量%的钛原子含量、59.0质量%的卤素原子含量和20.0质量%的邻苯二甲酸二酯总含量。

[0480] 以与实施例1中相同的方式制备丙烯聚合催化剂和乙烯-丙烯共聚催化剂,不同的是使用固体催化剂组分(A7)替代固体催化剂组分(A1),并使用0.13毫摩尔或0.24毫摩尔的二环戊基二甲氧基硅烷(DCPDMS)替代0.13毫摩尔或0.24毫摩尔的环己基甲基二甲氧基硅烷(CMDMS),并以与实施例1中相同的方式制造聚丙烯和乙烯-丙烯嵌段共聚物。以与上述相同的方式评价丙烯聚合活性、乙烯-丙烯嵌段共聚活性(ICP活性)与所得聚合物。结果显示在表2和3中。

[0481] 实施例10

[0482] 以与实施例1中相同的方式制造大约20克的用于烯烃聚合的固体催化剂组分(A8),不同的是在该第二步骤中使用0.8毫升(3.2毫摩尔)的二异丁基丙二酸二甲酯替代0.4毫升(2.5毫摩尔)的2-乙氧基乙基乙基碳酸酯,并在该第三步骤中使用0.8毫升(3.2毫摩尔)的二异丁基丙二酸二甲酯替代0.4毫升(2.5毫摩尔)的2-乙氧基乙基乙基碳酸酯。

[0483] 该固体催化剂组分(A8)具有19.0质量%的镁原子含量、2.1质量%的钛原子含量、60.1质量%的卤素原子含量、18.8质量%的内给电子体化合物总含量和4.7质量%的二异

丁基丙二酸二甲酯含量。

[0484] 以与实施例9中相同的方式制备丙烯聚合催化剂和乙烯-丙烯共聚催化剂,不同的是使用固体催化剂组分(A8)替代固体催化剂组分(A7),并以与实施例9中相同的方式制造聚丙烯和乙烯-丙烯嵌段共聚物。以与上述相同的方式评价丙烯聚合活性、乙烯-丙烯嵌段共聚活性(ICP活性)与所得聚合物。结果显示在表2和3中。

[0485] 实施例11

[0486] 以与实施例1中相同的方式制造大约20克的用于烯烃聚合的固体催化剂组分(A9),不同的是在该第二步骤中使用0.4毫升(1.8毫摩尔)的亚苄基丙二酸二乙酯替代0.4毫升(2.5毫摩尔)的2-乙氧基乙基乙基碳酸酯,并在该第三步骤中使用0.4毫升(1.8毫摩尔)的亚苄基丙二酸二乙酯替代0.4毫升(2.5毫摩尔)的2-乙氧基乙基乙基碳酸酯。

[0487] 该固体催化剂组分(A9)具有19.4质量%的镁原子含量、1.7质量%的钛原子含量、61.3质量%的卤素原子含量、16.9质量%的内给电子体化合物总含量和6.0质量%的亚苄基丙二酸二乙酯含量。

[0488] 以与实施例1中相同的方式制备丙烯聚合催化剂,并制造聚丙烯,不同的是使用固体催化剂组分(A9)替代固体催化剂组分(A1),并评价丙烯聚合活性与所得聚合物。结果显示在表2中。

[0489] 实施例12

[0490] 固体催化剂组分的制造

[0491] (1) 第一步骤

[0492] 向其中内部气氛已经用氮气充分置换的装有搅拌器的500毫升圆底烧瓶中装入120毫升(819毫摩尔)的正庚烷。在加入15克(158毫摩尔)的无水氯化镁和106毫升(274毫摩尔)的四丁氧基钛后,该混合物在90℃下反应1.5小时以获得均匀溶液。在将该溶液冷却至40℃后,向该溶液中添加24毫升(88毫摩尔)的甲基氢聚硅氧烷(20cSt),并进行沉淀反应5小时。使所得反应混合物静置,除去上清液以获得反应产物浆料,并用正庚烷充分洗涤该反应产物。

[0493] 向其中内部气氛已经用氮气充分置换的装有搅拌器的500毫升圆底烧瓶中装入40克该反应产物,向该烧瓶中加入正庚烷以使得反应产物浓度为200毫克/毫升。在添加12毫升(105毫摩尔)的SiCl₄后,该混合物在90℃下反应3小时。使所得反应混合物静置,除去上清液以获得反应产物浆料。该反应产物用正庚烷充分洗涤。

[0494] 在添加正庚烷以使得反应产物浓度为100毫克/毫升之后,向该混合物中加入20毫升(182毫摩尔)的TiCl₄。在添加7.2毫升(27.1毫摩尔)的邻苯二甲酸二丁酯后,该混合物在95℃下反应3小时。使所得反应混合物静置,除去上清液以获得反应产物浆料。

[0495] 在向该反应产物浆料中加入120毫升正庚烷后,搅拌该混合物并使其静置,除去上清液。该操作重复七次以洗涤该反应产物,获得包含固体组分(I)的反应产物浆料。

[0496] (2) 第二步骤

[0497] 将100毫升(695毫摩尔)的正庚烷加入到包含固体组分(I)的反应产物浆料中。在添加1.0毫升(4.4毫摩尔)的邻苯二甲酸二正丙酯后,该混合物在95℃下反应3小时。使所得反应混合物静置,并除去上清液以获得包含固体组分(II)的反应产物浆料。

[0498] (3) 第三步骤

[0499] 将187毫升(1760毫摩尔)的甲苯和20毫升(182毫摩尔)的四氯化钛添加到包含固体组分(II)的反应产物浆料中,并将该混合物加热。在添加1.0毫升(5.0毫摩尔)的邻苯二甲酸二乙酯后,该混合物在回流下在搅拌下反应1小时。使所得反应混合物静置,并除去上清液以获得反应产物浆料。

[0500] 在向该反应产物浆料中加入187毫升的甲苯(100℃)后,搅拌该混合物并使其静置,除去上清液。该操作重复两次。在加入150毫升正庚烷(60℃)后,搅拌该混合物并使其静置,除去上清液。该操作重复五次以洗涤该反应产物,获得大约20克的用于烯烃聚合的固体催化剂组分(A10)。

[0501] 该固体催化剂组分(A10)具有18.9质量%的镁原子含量、1.8质量%的钛原子含量、63.6质量%的卤素原子含量、15.4质量%的羧酸二酯总含量和2.5质量%的邻苯二甲酸二乙酯含量。

[0502] 聚合催化剂的制备和丙烯的聚合

[0503] 以与实施例9中相同的方式制备丙烯聚合催化剂,并聚合丙烯,不同的是使用固体催化剂组分(A10)替代固体催化剂组分(A7),使用0.13毫摩尔的二乙基氨基三乙氧基硅烷(DEATES)替代0.13毫摩尔的二环戊基二甲氧基硅烷(DCPDMS),并且氢气的量由9.0升变为6.0升,并以与上述相同的方式评价聚合活性与所得聚合物。结果显示在表2中。

[0504] 实施例13

[0505] 使用实施例12中获得的固体催化剂组分(A10),以与实施例12中相同的方式制备聚合催化剂,并聚合丙烯,不同的是使用0.13毫摩尔的二环戊基双(乙基氨基)硅烷(DCPEAS)替代0.13毫摩尔的二乙基氨基三乙氧基硅烷(DEATES),并以与上述相同的方式评价聚合活性与所得聚合物。结果显示在表2中。

[0506] 表2

[0507]

	聚合活性(千 克聚丙烯/克 催化剂)	MFR (克/10 分钟)	XS (质量%)	NMR-mmmm (%)
实施例 1	42.2	4.0	0.6	99.1
实施例 2	56.9	4.4	0.9	98.9
实施例 3	53.5	33	0.9	99.0
实施例 4	50.7	28	1.0	98.9
实施例 5	45.5	4.9	0.7	-
实施例 6	55.0	5.1	0.6	99.0
实施例 7	48.4	7.3	0.6	99.0
实施例 8	41.6	6.6	0.9	-
实施例 9	64.3	2.6	0.5	98.8

[0508]

实施例 10	56.2	5.7	1.0	98.6
实施例 11	58.8	3.0	0.7	-
实施例 12	44.2	34	0.8	-
实施例 13	48.3	39	0.7	-
对比例 1	57.6	29	0.9	97.7
对比例 2	63.1	46	0.9	97.6

[0509] 表3

[0510]

	ICP 聚合活性 (千克 ICP/克催 化剂·小时)	MFR (克/10分 钟)	嵌段比 (质量%)	FM (MPa)	悬臂梁冲击 强度 (23°C)(J/m)	悬臂梁冲击 强度 (-30 °C)(J/m)
实施例 1	17.0	9.3	27	1200	未破坏	7.7
实施例 2	16.3	12	24	1250	16.5	6.7
实施例 3	18.6	20	28	1050	未破坏	9.2
实施例 4	12.5	24	22	1400	10.5	4.6
实施例 9	21.6	10	23	1300	12.0	4.8
实施例 10	18.3	15	23	1350	11.5	4.6
对比例 1	11.3	9.8	20	1050	8.5	4.9

[0511] 如从表2和3中表示的结果可知,分别使用实施例1至13中获得的固体催化剂组分制备的烯烃聚合催化剂实现了高烯烃聚合活性和高ICP聚合活性(即在共聚合过程中烯烃聚合的高持续性)。所得丙烯聚合物具有令人满意的熔体流动速率(MFR)(即表现出优异的可模塑性),并具有令人满意的二甲苯可溶物含量(XS)和全同立构五元组分数(NMR-mmmm)(即表现出优异的立构规则性)。所得共聚物具有令人满意的嵌段比(即实现了优异的抗冲击共聚物(ICP)共聚合性能)。还改善了刚性与耐冲击性之间的平衡。

[0512] 由于使用在没有进行该第二步骤或第三步骤的情况下制得的固体催化剂组分制备对比例1和2中获得的烯烃聚合催化剂,所得丙烯聚合物具有低的二甲苯可溶物含量(XS)和低的全同立构五元组分数(NMR-mmmm)(即表现出低劣的立构规则性)(参见表2和3)。对比例1和2中获得的烯烃聚合催化剂实现了低ICP聚合活性(即在共聚合过程中低劣的烯烃聚合持续性),并制造了具有低嵌段比的共聚物(即实现了低共聚合活性)。所得共聚物的弯曲模量(FM)与悬臂梁冲击强度之间的平衡不充分(即该聚合物具有不充分的刚性)。

[0513] 实施例14

[0514] 固体催化剂组分的制造

[0515] (1) 第一步骤

[0516] 向其中内部气氛已经用氮气充分置换的装有搅拌器的500毫升圆底烧瓶中装入40毫升(364毫摩尔)的四氯化钛和60毫升(565毫摩尔)的甲苯以制备溶液。

[0517] 将使用20克(175毫摩尔)的球形二乙氧基镁(球形度:1.10)、80毫升(753毫摩尔)的甲苯和2.2毫升(7.8毫摩尔)的二异丁基丙二酸二乙酯制备的悬浮液加入到该溶液中。该混合物在-5°C下搅拌1小时,并加热至110°C。在加热该混合物的同时向该混合物中逐步加入6.6毫升(23.4毫摩尔)的二异丁基丙二酸二乙酯。在该混合物在搅拌下在110°C下反应2小时后,将所得反应混合物静置,除去上清液以获得反应产物浆料。

[0518] 在向该反应产物浆料中加入187毫升的甲苯(100°C)后,搅拌该混合物并使其静

置,除去上清液。该操作重复四次以洗涤反应产物,获得包含固体组分(I)的反应产物浆料。

[0519] (2) 第二步骤

[0520] 将甲苯添加到包含固体组分(I)的反应产物浆料中以便将反应混合物中的四氯化钛浓度调节至0.2质量%,并加热该混合物。在80℃下加入0.8毫升(3.2毫摩尔)的二异丁基丙二酸二甲酯后,该混合物在80℃下在搅拌下加热1小时。使所得反应混合物静置,并除去上清液以获得包含固体组分(II)的反应产物浆料。

[0521] (3) 第三步骤

[0522] 将170毫升(1600毫摩尔)的甲苯和30毫升(273毫摩尔)的四氯化钛添加到包含固体组分(II)的反应产物浆料中。将该混合物加热至110℃,并在搅拌下反应2小时。在反应完成后,除去上清液(甲苯)。在添加180毫升的甲苯和20毫升(182毫摩尔)的四氯化钛后,将该混合物加热。在80℃下添加0.8毫升(3.2毫摩尔)的二异丁基丙二酸二甲酯后,将该混合物加热至110℃,并在搅拌下反应1小时。

[0523] 使所得反应混合物静置,并除去上清液以获得反应产物浆料。

[0524] 在向该反应产物浆料中加入187毫升的甲苯(100℃)后,搅拌该混合物并使其静置,除去上清液。该操作重复两次。在加入150毫升正庚烷(60℃)后,搅拌该混合物并使其静置,除去上清液。该操作重复五次以洗涤该反应产物,并通过在减压下干燥该混合物蒸发溶剂组分以获得大约20克的用于烯烃聚合的固体催化剂组分(C1)。

[0525] 该固体催化剂组分(C1)具有18.1质量%的镁原子含量、2.8质量%的钛原子含量、2.8质量%的卤素原子含量、18.0质量%的内给电子体化合物总含量和6.5质量%的二异丁基丙二酸二甲酯含量。

[0526] 丙烯聚合催化剂的制备和丙烯的聚合

[0527] 向其中内部气氛已经用氮气完全置换的装有搅拌器的高压釜(内部体积:2.0升)中装入1.32毫摩尔的三乙基铝、0.13毫摩尔的二环戊基二甲氧基硅烷(DCPDMS)和该固体催化剂组分(C1)(基于钛原子为0.0013毫摩尔)以制备烯烃聚合催化剂。

[0528] 向该高压釜中装入1.5升氢气和1.4升液化丙烯。在20℃下在1.1 MPa的压力下对该液化丙烯施以预聚合5分钟,加热,并在70℃下在3.5 MPa的压力下聚合1小时以获得丙烯聚合物(聚丙烯)。

[0529] 如上所述测量每克固体催化剂组分的聚合活性、该聚合物中的对二甲苯可溶物含量(XS)、该聚合物的熔体流动速率(MFR)、该聚合物的全同立构五元组分数(NMR-mmmm)以及该聚合物的弯曲模量(FM)。结果显示在表4中。

[0530] 共聚催化剂的制备和乙烯-丙烯嵌段共聚合

[0531] 如下所述使用该固体催化剂组分制备共聚催化剂,并通过如下所述的多步骤聚合制造共聚物。测量共聚合过程中的乙烯-丙烯嵌段共聚合活性(ICP(耐冲击共聚物)活性)以评价聚合活性的持续性,并测量所得乙烯-丙烯嵌段共聚物的熔体流动速率(MFR)、嵌段比、弯曲模量(FM)和悬臂梁冲击强度。

[0532] 向其中内部气氛已经用氮气完全置换的装有搅拌器的高压釜(内部体积:2.0升)中装入2.4毫摩尔的三乙基铝、0.24毫摩尔的二环戊基二甲氧基硅烷(DCPDMS)和该固体催化剂组分(C1)(基于钛原子为0.003毫摩尔)以制备乙烯-丙烯共聚催化剂(D1)。

[0533] 向含有该乙烯-丙烯共聚催化剂(D1)的高压釜中装入液化丙烯(15摩尔)和氢气

(分压:0.20MPa)。在20℃下对该液化丙烯施以预聚合5分钟,并在70℃下施以第一步骤丙烯聚合(均聚合)75分钟。高压釜内部的压力随后恢复为正常压力。

[0534] 在以1.0/1.0/0.043的摩尔比向高压釜中进料乙烯、丙烯和氢之后,将混合物加热至70℃,并在1.2MPa的压力下在70℃下反应1小时,同时以2/2/0.086(升/分钟)的比进料乙烯、丙烯和氢以获得乙烯-丙烯共聚物。

[0535] 如上所述测量乙烯-丙烯共聚合活性(ICP活性)(克ICP/(克催化剂·小时)),该乙烯-丙烯共聚物的熔体流动速率(MFR)、嵌段比(质量%)、弯曲模量(FM)和悬臂梁冲击强度。结果显示在表5中。

[0536] 实施例15

[0537] 以与实施例14中相同的方式制造大约20克的用于烯烃聚合的固体催化剂组分(C2),不同的是在第一步骤中逐步加入的二异丁基丙二酸二乙酯的量由6.6毫升(23.4毫摩尔)变为5.9毫升(21.1毫摩尔),在第二步骤中加入的二异丁基丙二酸二甲酯的量由0.8毫升(3.2毫摩尔)变为0.4毫升(1.6毫摩尔),并且在第三步骤中加入的二异丁基丙二酸二甲酯的量由0.8毫升(3.2毫摩尔)变为0.4毫升(1.6毫摩尔)。

[0538] 该固体催化剂组分(C2)具有18.3质量%的镁原子含量、2.9质量%的钛原子含量、61.1质量%的卤素原子含量、17.1质量%的内给电子体化合物总含量和3.1质量%的二异丁基丙二酸二甲酯含量。

[0539] 以与实施例14中相同的方式制备丙烯聚合催化剂,并制造聚丙烯,不同的是用固体催化剂组分(C2)替代固体催化剂组分(C1),并评价丙烯聚合活性与所得聚合物。

[0540] 结果显示在表4中。

[0541] 实施例16

[0542] 以与实施例14中相同的方式制造大约20克的用于烯烃聚合的固体催化剂组分(C3),不同的是在该第一步骤中使用亚苄基丙二酸二乙酯(等摩尔量)替代二异丁基丙二酸二乙酯,在该第二步骤中使用亚苄基丙二酸二乙酯(等摩尔量)替代二异丁基丙二酸二甲酯,并在该第三步骤中使用亚苄基丙二酸二乙酯(等摩尔量)替代二异丁基丙二酸二甲酯。

[0543] 该固体催化剂组分(C3)具有21.3质量%的镁原子含量、1.9质量%的钛原子含量、64.6质量%的卤素原子含量和10.5质量%的亚苄基丙二酸二乙酯总含量。

[0544] 以与实施例14中相同的方式制备丙烯聚合催化剂和乙烯-丙烯共聚催化剂,不同的是使用固体催化剂组分(C3)替代固体催化剂组分(C1),并以与实施例14中相同的方式制造聚丙烯和乙烯-丙烯嵌段共聚物。以与上述相同的方式评价丙烯聚合活性、乙烯-丙烯嵌段共聚活性(ICP活性)与所得聚合物。结果显示在表4和5中。

[0545] 实施例17

[0546] 固体催化剂组分的制造

[0547] 以与实施例14中相同的方式制造大约20克的用于烯烃聚合的固体催化剂组分(C4),不同的是在该第一步骤中使用1.1毫升(3.9毫摩尔)的二异丁基丙二酸二乙酯和0.9毫升(4.0毫摩尔)的亚苄基丙二酸二乙酯的混合物替代2.2毫升(7.8毫摩尔)的二异丁基丙二酸二乙酯,在该第二步骤中使用0.2毫升(0.7毫摩尔)的二异丁基丙二酸二乙酯和0.2毫升(0.9毫摩尔)的亚苄基丙二酸二乙酯的混合物替代0.8毫升(3.2毫摩尔)的二异丁基丙二酸二甲酯,以及在该第三步骤中使用0.2毫升(0.7毫摩尔)的二异丁基丙二酸二乙酯和0.2

毫升(0.9毫摩尔)的亚苄基丙二酸二乙酯的混合物替代0.8毫升(3.2毫摩尔)的二异丁基丙二酸二甲酯,制备悬浮液。

[0548] 该固体催化剂组分(C4)具有21.0质量%的镁原子含量、2.1质量%的钛原子含量、64.1质量%的卤素原子含量、11.9质量%的内给电子体化合物总含量和3.9质量%的亚苄基丙二酸二乙酯含量。

[0549] 以与实施例14中相同的方式制备丙烯聚合催化剂和乙烯-丙烯共聚催化剂,不同的是使用固体催化剂组分(C4)替代固体催化剂组分(C1),并以与实施例14中相同的方式制造聚丙烯和乙烯-丙烯嵌段共聚物。以与上述相同的方式评价丙烯聚合活性、乙烯-丙烯嵌段共聚活性(ICP活性)与所得聚合物。结果显示在表4和5中。

[0550] 实施例18

[0551] 以与实施例14中相同的方式制造大约20克的用于烯烃聚合的固体催化剂组分(C5),不同的是在该第一步骤中使用2-乙氧基乙基乙基碳酸酯(等摩尔量)替代二异丁基丙二酸二乙酯。

[0552] 该固体催化剂组分(C5)具有21.9质量%的镁原子含量、1.7质量%的钛原子含量、63.9质量%的卤素原子含量、11.5质量%的内给电子体化合物总含量和6.5质量%的二异丁基丙二酸二甲酯含量。

[0553] 以与实施例14中相同的方式制备丙烯聚合催化剂,并聚合丙烯,不同的是使用固体催化剂组分(C5)替代固体催化剂组分(C1),并评价聚合活性和所得聚合物。结果显示在表4中。

[0554] 实施例19

[0555] 以与实施例14中相同的方式制造大约20克的用于烯烃聚合的固体催化剂组分(C6),不同的是在第一步骤中加入的第一内给电子体化合物由8.8毫升(31.2毫摩尔)(总计)的二异丁基丙二酸二乙酯变为5.3毫升(20.8毫摩尔)(总计)的3,3-双(甲氧基甲基)-2,6-二甲基庚烷,并在该第二步骤和第三步骤中使用0.4毫升(1.8毫摩尔)的亚苄基丙二酸二乙酯替代0.8毫升(3.2毫摩尔)的二异丁基丙二酸二甲酯。

[0556] 该固体催化剂组分(C6)具有21.6质量%的镁原子含量、2.1质量%的钛原子含量、63.3质量%的卤素原子含量、12.6质量%的内给电子体化合物总含量和3.2质量%的亚苄基丙二酸二乙酯含量。

[0557] 以与实施例14中相同的方式制备丙烯聚合催化剂,并聚合丙烯,不同的是使用固体催化剂组分(C6)替代固体催化剂组分(C1),并评价聚合活性与所得聚合物。结果显示在表4中。

[0558] 对比例3

[0559] 以与实施例14中相同的方式制造大约20克的用于烯烃聚合的固体催化剂组分(c1),不同的是在该第二步骤中使用1.6毫升(6.5毫摩尔)的二异丁基丙二酸二甲酯替代0.8毫升(3.2毫摩尔)的二异丁基丙二酸二甲酯,并且不进行第三步骤。

[0560] 该固体催化剂组分(c1)具有16.4质量%的镁原子含量、4.2质量%的钛原子含量、59.0质量%的卤素原子含量、20.1质量%的内给电子体化合物总含量和7.4质量%的二异丁基丙二酸二甲酯含量。

[0561] 以与实施例14中相同的方式制备丙烯聚合催化剂和乙烯-丙烯共聚催化剂,不同

的是使用固体催化剂组分 (c1) 替代固体催化剂组分 (C1), 并以与实施例14中相同的方式制造聚丙烯和乙烯-丙烯嵌段共聚物。以与上述相同的方式评价丙烯聚合活性、乙烯-丙烯嵌段共聚活性 (ICP活性) 与所得聚合物。结果显示在表4和5中。

[0562] 对比例4

[0563] 以与实施例14中相同的方式制造大约20克的用于烯烃聚合的固体催化剂组分 (c2), 不同的是在该第三步骤中使用1.6毫升 (6.5毫摩尔) 的二异丁基丙二酸二甲酯替代0.8毫升 (3.2毫摩尔) 的二异丁基丙二酸二甲酯, 并且不进行第二步骤。

[0564] 该固体催化剂组分 (c2) 具有17.4质量%的镁原子含量、3.7质量%的钛原子含量、59.5质量%的卤素原子含量、19.2质量%的内给电子体化合物总含量和6.4质量%的二异丁基丙二酸二甲酯含量。

[0565] 以与实施例14中相同的方式制造聚丙烯和乙烯-丙烯嵌段共聚物, 不同的是使用固体催化剂组分 (c2) 替代固体催化剂组分 (C1), 并以与上述相同的方式评价丙烯聚合活性、乙烯-丙烯嵌段共聚活性 (ICP活性) 与所得 聚合物。结果显示在表4中。

[0566] 实施例20

[0567] 固体催化剂组分的制造

[0568] (1) 第一步骤

[0569] 向其中内部气氛已经用氮气充分置换的装有搅拌器的500毫升圆底烧瓶中装入40毫升 (364毫摩尔) 的四氯化钛和60毫升 (565毫摩尔) 的甲苯以制备溶液。

[0570] 将使用20克 (175毫摩尔) 的球形二乙氧基镁 (球形度 (1/w): 1.10)、80毫升 (753毫摩尔) 的甲苯和1.9毫升 (7.7毫摩尔) 的二异丁基丙二酸二甲酯制备的悬浮液加入到该溶液中。该混合物在-5℃下搅拌1小时, 并加热至110℃。在加热该混合物的同时向该混合物中逐步加入5.7毫升 (23.1毫摩尔) 的二异丁基丙二酸二甲酯。在该混合物在搅拌下在110℃下反应2小时后, 将所得反应混合物静置, 除去上清液以获得反应产物浆料。

[0571] 在向反应产物浆料中加入187毫升的甲苯 (100℃) 后, 搅拌该混合物并使其静置, 除去上清液。该操作重复四次以洗涤反应产物。在加入170毫升 (1600毫摩尔) 的甲苯和30毫升 (273毫摩尔) 的四氯化钛后, 将该混合物加热至110℃, 并在搅拌下反应2小时。使所得反应混合物静置, 并除去上清液以获得反应产物浆料。

[0572] 在向该反应产物浆料中加入187毫升的甲苯 (100℃) 后, 搅拌该混合物并使其静置, 除去上清液。该操作重复四次以洗涤反应产物, 获得包含固体组分 (I) 的反应产物浆料。

[0573] (2) 第二步骤

[0574] 将甲苯添加到包含固体组分 (I) 的反应产物浆料中以便将反应混合物中的四氯化钛浓度调节至0.2质量%, 并加热该混合物。在80℃下加入0.4毫升 (2.5毫摩尔) 的2-乙氧基乙基乙基碳酸酯后, 该混合物在100℃下在搅拌下反应1小时。使所得反应混合物静置, 并除去上清液以获得包含固体组分 (II) 的反应产物浆料。

[0575] (3) 第三步骤

[0576] 将170毫升 (1600毫摩尔) 的甲苯和30毫升 (273毫摩尔) 的四氯化钛 添加到包含固体组分 (II) 的反应产物浆料中。将该混合物加热至110℃, 并在搅拌下反应1小时。在反应完成后, 除去上清液 (甲苯)。在添加180毫升的甲苯和20毫升 (182毫摩尔) 的四氯化钛后, 将该混合物加热。在80℃下加入0.8毫升 (3.2毫摩尔) 的二异丁基丙二酸二甲酯后, 将该混合物

加热至110℃,并在搅拌下反应2小时。使所得反应混合物静置,并除去上清液以获得反应产物浆料。

[0577] 在向该反应产物浆料中加入187毫升的甲苯(100℃)后,搅拌该混合物并使其静置,除去上清液。该操作重复两次。在向所得反应产物浆料中加入150毫升的正庚烷(60℃)后,搅拌该混合物并使其静置,除去上清液。该操作重复五次以洗涤反应产物,获得大约20克的用于烯烃聚合的固体催化剂组分(C7)。

[0578] 该固体催化剂组分(C7)具有18.9质量%的镁原子含量、2.1质量%的钛原子含量、61.6质量%的卤素原子含量、16.1质量%的内给电子体化合物总含量和14.5质量%的二异丁基丙二酸二甲酯含量。

[0579] 烯烃聚合催化剂的制备和聚合评价

[0580] 以与实施例14中相同的方式制备丙烯聚合催化剂和乙烯-丙烯共聚催化剂,不同的是使用固体催化剂组分(C7)替代固体催化剂组分(C1),并以与实施例14中相同的方式制造聚丙烯和乙烯-丙烯嵌段共聚物。以与上述相同的方式评价丙烯聚合活性、乙烯-丙烯嵌段共聚活性(ICP活性)与所得聚合物。结果显示在表4和5中。

[0581] 实施例21

[0582] 以与实施例20中相同的方式制造大约20克的固体催化剂组分(C8),不同的是在该第一步骤中使用二异丁基丙二酸二乙酯(等摩尔量)替代二异丁基丙二酸二甲酯。

[0583] 该固体催化剂组分(C8)具有18.6质量%的镁原子含量、2.2质量%的钛原子含量、60.8质量%的卤素原子含量、16.3质量%的内给电子体化合物总含量、1.5质量%的二异丁基丙二酸二乙酯含量和1.1质量%的2-乙氧基乙基乙基碳酸酯含量。

[0584] 以与实施例14中相同的方式制备丙烯聚合催化剂,并聚合丙烯,不同的是使用固体催化剂组分(C8)替代固体催化剂组分(C1),并评价聚合活性与所得聚合物。结果显示在表4中。

[0585] 表4

[0586]

	聚合活性 (千克聚丙烯/克 催化剂)	MFR (克/10 分钟)	XS (质量%)	NMR-mmm m (%)	FM (MPa)
实施例 14	54.0	16	1.8	97.4	1510
实施例 15	59.6	13	1.9	-	-
实施例 16	49.7	1.8	1.2	97.7	1460
实施例 17	51.5	13	1.5	97.5	1500
实施例 18	44.2	4.3	0.6	-	-
实施例 19	50.4	4.9	0.7	-	-
实施例 20	46.6	25	1.3	97.7	1540
实施例 21	51.3	15	1.5	-	-
对比例 3	38.3	60	3.3	95.5	1420
对比例 4	18.4	58	3.5	95.3	1460

[0587] 表5

[0588]

	ICP 活性 (千克 ICP/克催 化剂·小时)	MFR (克/10 分钟)	嵌段比 (质量%)	FM (MPa)	悬臂梁冲击 强度 (23°C) (J/m)	悬臂梁冲击 强度 (-30°C) (J/m)
实施例 14	15.9	12	24	1050	16.9	6.3
实施例 16	11.1	8	22	1100	11.5	5.7
实施例 17	14.1	10	23	1050	12.8	5.9
实施例 20	13.8	26	26	1070	未破坏	7.5
对比例 3	7.9	24	18	1120	7.2	3.9
对比例 4	5.6	26	19	1090	8.0	4.1

[0589] 实施例22

[0590] 以与实施例14中相同的方式制造固体催化剂组分 (C9), 不同的是在第一步骤中添加二异丁基丙二酸二甲酯(等摩尔量)作为第一内给电子体化合物替代二异丁基丙二酸二乙酯, 在第二步骤中添加二乙基马来酸酯(等摩尔量)作为第二内给电子体化合物替代二异丁基丙二酸二甲酯, 并在第三步骤中添加二乙基马来酸酯(等摩尔量)作为第三内给电子体化合物替代二异丁基丙二酸二甲酯。

[0591] 该固体催化剂组分 (C9) 具有19.3质量%的镁原子含量、2.4质量%的钛原子含量、60.3质量%的卤素原子含量、14.9质量%的内给电子体化合物(羧酸二酯化合物)总含量和4.1质量%的二乙基马来酸酯含量。

[0592] 以与实施例9中相同的方式制备丙烯聚合催化剂和乙烯-丙烯共聚催化剂,不同的是使用固体催化剂组分 (C9) 替代固体催化剂组分 (A7),并以与实施例9中相同的方式制造聚丙烯和乙烯-丙烯嵌段共聚物。以与上述相同的方式评价丙烯聚合活性、乙烯-丙烯嵌段共聚活性(ICP活性)与所得聚合物。结果显示在表6和7中。

[0593] 实施例23

[0594] 以与实施例1中相同的方式制造固体催化剂组分 (C10),不同的是在第一步骤中添加环己烯-1,2-二羧酸二乙酯(等摩尔量)作为第一内给电子体化合物替代邻苯二甲酸二正丙酯,在第二步骤中添加环己烯-1,2-二羧酸二乙酯(等摩尔量)作为第二内给电子体化合物替代2-乙氧基碳酸乙酯乙酯,并在第三步骤中添加环己烯-1,2-二羧酸二乙酯(等摩尔量)作为第三内给电子体化合物替代2-乙氧基乙基乙基碳酸酯。

[0595] 该固体催化剂组分 (C10) 具有19.4质量%的镁原子含量、2.2质量%的钛原子含量、60.0质量%的卤素原子含量和13.3质量%的内给电子体化合物(羧酸二酯化合物)总含量。

[0596] 以与实施例9中相同的方式制备丙烯聚合催化剂和乙烯-丙烯共聚催化剂,不同的是使用固体催化剂组分 (C10) 替代固体催化剂组分 (A7),并以与实施例9中相同的方式制造聚丙烯和乙烯-丙烯嵌段共聚物。以与上述相同的方式评价丙烯聚合活性、乙烯-丙烯嵌段共聚活性(ICP活性)与所得聚合物。结果显示在表6和7中。

[0597] 实施例24

[0598] 以与实施例1中相同的方式制造固体催化剂组分 (C11),不同的是在第一步骤中添加环己烯-1,2-二羧酸二丙酯(等摩尔量)作为第一内给电子体化合物替代邻苯二甲酸二正丙酯,在第二步骤中添加环己烯-1,2-二羧酸二丙酯(等摩尔量)作为第二内给电子体化合物替代2-乙氧基乙基乙基碳酸酯,并在第三步骤中添加环己烯-1,2-二羧酸二丙酯(等摩尔量)作为第三内给电子体化合物替代2-乙氧基乙基乙基碳酸酯。

[0599] 该固体催化剂组分 (C11) 具有19.8质量%的镁原子含量、2.5质量%的钛原子含量、60.1质量%的卤素原子含量和11.9质量%的内给电子体化合物(羧酸二酯化合物)总含量。

[0600] 以与实施例9中相同的方式制备丙烯聚合催化剂和乙烯-丙烯共聚催化剂,不同的是使用固体催化剂组分 (C11) 替代固体催化剂组分 (A7),并以与实施例9中相同的方式制造聚丙烯和乙烯-丙烯嵌段共聚物。以与上述相同的方式评价丙烯聚合活性、乙烯-丙烯嵌段共聚活性(ICP活性)与所得聚合物。结果显示在表6和7中。

[0601] 实施例25

[0602] 以与实施例9中相同的方式制造固体催化剂组分 (C12),不同的是如下所述实施该第二步骤。具体而言,将甲苯添加到通过第一步骤获得的包含该固体组分的反应产物浆料中以便将该反应混合物中的四氯化钛浓度调节至0.2质量%,并加热该混合物,同时添加0.7毫升(3.0毫摩尔)的邻苯二甲酸二正丙酯。该混合物在100℃下在搅拌下反应1小时。使所得反应混合物静置,除去上清液。向该反应产物浆料中添加甲苯以便将该反应混合物中

的四氯化钛浓度调节至0.1质量%，获得包含固体组分的反应产物。

[0603] 该固体催化剂组分(C12)具有20.2质量%的镁原子含量、1.9质量%的钛原子含量、59.6质量%的卤素原子含量和18.9质量%的内给电子体化合物(羧酸二酯化合物)总含量。

[0604] 以与实施例9中相同的方式制备丙烯聚合催化剂和乙烯-丙烯共聚催化剂，不同的是使用固体催化剂组分(C12)替代固体催化剂组分(A7)，并以与实施例9中相同的方式制造聚丙烯和乙烯-丙烯嵌段共聚物。以与上述相同的方式评价丙烯聚合活性、乙烯-丙烯嵌段共聚合活性(ICP活性)与所得聚合物。结果显示在表6和7中。

[0605] 表6

[0606]

	聚合活性 (千克聚丙烯/克 催化剂)	MFR (克/10 分钟)	XS (质量%)	NMR- mmmm (%)	FM (MPa)
实施例 22	47.2	13	1.3	97.8	1550
实施例 23	51.2	2.5	0.9	98.1	1570
实施例 24	56.1	3.0	1.2	97.7	1550
实施例 25	66.4	2.4	0.4	98.9	1590

[0607] 表7

[0608]

	ICP 活性 (克聚丙烯/克催化剂)	嵌段比 (质量%)
实施例 22	13.9	25
实施例 23	17.3	27
实施例 24	15.7	26
实施例 25	22.6	25

[0609] 如从表4至7中表示的结果可知，分别使用在实施例14至25中获得的固体催化剂组分制备的烯烃聚合催化剂实现了高烯烃聚合活性和在聚合过程中的对氢的良好活性(响应性)，并实现了高ICP活性(即在共聚合过程中烯烃聚合的高持续性)。所得丙烯聚合物具有令人满意的熔体流动速率(MFR)(即表现出优异的可模塑性)，具有令人满意的二甲苯可溶物含量(XS)和全同立构五元组分数(NMR-mmmm)(即表现出优异的立构规则性)，并具有令人满意的弯曲模量(FM)(即表现出优异的物理强度如刚性)。所得共聚物具有令人满意的嵌段比(即实现了优异的抗冲击共聚物(ICP)共聚合性能)。

[0610] 由于使用在没有进行该第二步骤或第三步骤的情况下制得的固体催化剂组分制备对比例3和4中获得的烯烃聚合催化剂，该烯烃聚合活性较低，或者所得聚合物具有低劣

的全同立构五元组分数 (NMR-mmmm) (即表现出低立构规则性), 或该抗冲击共聚物 (ICP) 具有低悬臂梁冲击强度 (参见表4和5)。

[0611] 工业实用性

[0612] 本发明的实施方案由此提供一种用于制造用于烯烃聚合的新型固体催化剂组分的方法, 当均聚合或共聚合烯烃时, 该固体催化剂组分实现了优异的烯烃聚合活性且在聚合过程中对氢呈优异的活性, 并可以制造表现出高MFR和优异的立构规则性的烯烃均聚物或共聚物, 同时实现高聚合活性持续性, 还提供了新型烯烃聚合催化剂, 以及制造烯烃聚合物的方法。