



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01812731.2

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1230451C

[22] 申请日 2001.6.14 [21] 申请号 01812731.2

[30] 优先权

[32] 2000.6.17 [33] KR [31] 33429/00

[86] 国际申请 PCT/KR2001/001021 2001.6.14

[87] 国际公布 WO2001/098375 英 2001.12.27

[85] 进入国家阶段日期 2003.1.13

[71] 专利权人 三星阿托菲纳株式会社

地址 韩国忠清南道

[72] 发明人 高永洙 鲁基洙 李暎准 全 勇

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈季壮

权利要求书 1 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 用于烯炔聚合反应的催化剂和使用
它的烯炔聚合反应方法

[57] 摘要

本发明涉及一种通过将烯炔单体和二烯化合物
加成到用于烯炔聚合反应的固体配合物钛上并随后
聚合而制成的包封有大分子单体的预聚合催化剂，
且另外涉及一种通过使用所述催化剂聚合烯炔而能
够制备具有高熔体强度的聚烯炔的聚合反应或共聚
反应方法。

1. 一种由以下方法得到的用于烯烃聚合反应的催化剂，

用分别具有两个或多个乙烯基的硅烷化合物处理用于烯烃聚合反应的固体钛催化剂的表面，其中具有两个或多个乙烯基基团的所述硅烷化合物选自二乙烯基二甲基硅烷，二乙烯基二苯基硅烷，二乙烯基二乙基硅烷，二乙烯基二异丁基硅烷或二乙烯基二氢硅烷，以及

用一种或多种烯烃单体和一种或多种二烯化合物预聚所述表面处理的固体钛催化剂，所述烯烃单体选自乙烯，丙烯，1-丁烯，1-己烯，或1-辛烯，和所述二烯化合物选自1,3-丁二烯，1,5-己二烯，1,7-辛二烯，1,9-癸二烯或1,13-十四碳二烯。

2. 权利要求1的催化剂，其中所述固体钛催化剂通过以下步骤制成：(i) 通过将没有还原性的镁化合物溶解到电子给体中而制备镁化合物溶液，(ii) 将该镁溶液与过渡金属化合物，硅氧烷化合物，锡化合物或其混合物反应并沉淀出固体颗粒，并随后(iii)，将沉淀的所述颗粒与钛化合物和电子给体反应。

3. 权利要求1的催化剂，其中具有两个或多个乙烯基基团的所述硅烷化合物的量是2-200摩尔/每摩尔镁化合物。

4. 一种通过使用催化剂体系而进行的烯烃聚合方法，所述催化剂体系包括；

(a) 根据权利要求1-3中任一项的烯烃聚合反应的催化剂，

(b) 有机铝化合物，选自三烷基铝、三链烯基铝、部分烷氧基化烷基铝、烷基铝卤化物、部分卤化铝、氢化铝、二乙基氢化铝和部分烷氧基化卤代烷基铝，和

(c) 外电子给体，选自有机酸、有机酸酐、有机酸酯、醇、醚、醛、酮、硅烷、胺、氧化胺、酰胺、二醇、磷酸酯以及它们的混合物。

5. 权利要求4的方法，其中(b)组分的所述有机铝化合物是三烷基铝。

6. 权利要求4的方法，其中(c)组分的所述外电子给体是烷氧基硅烷化合物。

用于烯烃聚合反应的催化剂和 使用它的烯烃聚合反应方法

技术领域

本发明涉及一种用于高熔体强度的 α -烯烃聚合物的催化剂和一种使用该催化剂的烯烃聚合反应方法。更尤其,它涉及一种其中大分子单体被包围在最适用于 α -烯烃聚合反应的催化剂周围的预聚合催化剂,和一种使用该催化剂聚合具有高熔体强度的聚烯烃的方法。

背景技术

聚丙烯的常规线性形式与聚乙烯相比由于其低熔体强度而不适用于在熔体状态下进行的工艺(例如,发泡,热模塑,挤塑涂布)。但如果引入长链,它表现出高熔体强度,因为它在加工过程中通过降低大分子链之间的吸引力而具有易流动性能,并能够在模塑工艺(尤其,在要求值稳定性的用途,如以下的大规模中)过程中通过相邻长链之间的交联而增加。作为一种通过引入这些长链支链而用于生产高熔体强度聚烯烃的方法,一般使用包括以下步骤的方法:通过电子辐射或反应挤塑方法形成来自聚合反应容器的聚烯烃的自由基,使这些自由基反应,这样在链型聚烯烃中形成长链支链。因此,如果能够开发出一种能够在聚合反应步骤过程中直接聚合可用作模塑材料并具有高熔体强度的聚烯烃的聚合反应方法,预期可扩大聚烯烃作为模塑材料的用途。

本发明的公开内容

本发明的目的是提供一种能够在聚合反应过程中通过将长支链引入聚合物而生产具有高熔体强度的聚烯烃的烯烃聚合方法,包括合成出包含其中可引入长链支链的官能活性位和大分子单体的聚合反应催化剂,这样在聚烯烃聚合反应工艺中使用这些催化剂。

实现本发明的最佳方式

本发明涉及在其周围包封有大分子单体并能够形成烯烃聚合物的

支链的催化剂(本文称作'预聚合催化剂'),其中所述催化剂是通过用于烯烃聚合反应的固体钛催化剂与烯烃/多官能化合物的预聚反应而制成,且还涉及一种使用所述预聚合催化剂聚合高熔体强度聚烯烃的方法。

本文术语“聚合”的含义包括烯烃与其它 α -烯烃的共聚反应制备以及烯烃的单聚合物的制备。

按照本发明的预聚催化剂具有良好的催化剂活性并能够聚合具有宽分子量分布和高立构规整度的聚合物而且还能够形成聚烯烃的长链支链。

本发明预聚催化剂这样制备:用具有两个或多个双键的硅烷化合物表面处理用于烯烃聚合反应的固体钛催化剂,并随后混合所述表面处理的催化剂与二烯化合物而进行预聚反应,并因此通过大单体聚合而包封该催化剂。

作为用于制备本发明所述预聚合催化剂的固体钛催化剂,可以使用用于聚烯烃聚合反应的任何常规固体钛催化剂,且它可通过各种方法制成。例如,它可通过直接将没有还原性的镁化合物与钛化合物在液体状态下在不具有活性氢的电子给体的存在下接触,即,直接将每种所述反应物在液体状态下接触而制成,或它可通过在不存在没有活性氢的电子给体的情况下,用镁化合物和钛催化剂形成固体催化剂,并随后将如此得到的催化剂与电子给体进行接触反应而制成。

在用于制备本发明预聚合催化剂的固体钛催化剂的制备方法中,最常见的方法例如包括以下步骤:将镁化合物与具有至少一种或多种卤素原子的钛化合物接触,且如果需要,用电子给体处理如此得到的产物。以上的一些方法描述于德国专利延迟公开Nos. 2, 230, 672; 2, 504, 036; 2, 553, 104; 和2, 605, 922和日本专利延迟公开Nos. 51-28189; 51-136625; 和52-87486。另外,日本专利延迟公开No. 79-40293描述了一种在衍生自液态镁的液体状态下由钛化合物制备包含电子给体的固体钛化合物的方法。

另外,作为用于制备本发明预聚催化剂的固体钛催化剂,可以使用

描述于U.S专利Nos. 4,482,687;4,277,372;3,642,746;3,642,772;4,158,642;4,148,756;4,477,639;4,518,706;4,946,816;4,866,022;5,013,702;5,124,297;4,330,649;欧洲专利No.131,832;日本专利延迟公开Shou 63-54004等的常规奇格勒纳塔催化剂。

在用于制备固体钛催化剂的方法中,一个优选的例子如下,而且在本发明的实施例中,镁承载的固体配合物钛催化剂通过这些方法制成并随后使用,即,

(i)通过将没有还原性的镁化合物溶解到电子给体中而制备镁化合物溶液,(ii)将该镁溶液与过渡金属化合物,硅氧烷化合物,锡化合物或其混合物反应并因此沉淀出固体颗粒,(iii)然后,将沉淀的所述颗粒与钛化合物和电子给体反应,随后用烃洗涤并因此制备出具有受控颗粒类型的固体催化剂颗粒。

用于制备上述固体钛催化剂的没有还原性的镁化合物包括卤化镁如氯化镁,溴化镁,碘化镁和氟化镁,烷氧基卤化镁如甲氧基氯化镁,乙氧基氯化镁,异丙氧基氯化镁,丁氧基氯化镁和辛氧基氯化镁,芳基氧基卤化镁如苯氧基氯化镁和甲基苯氧基氯化镁,烷氧基镁如乙氧基镁,异丙氧基镁,丁氧基镁和辛氧基镁,芳基氧基镁如苯氧基镁和二甲基镁以及羧酸的镁盐如月桂基镁和硬脂酸镁。

这些镁化合物可以其它金属或与其它金属的混合物的复合化合物,或两种或多种镁化合物的混合物的形式使用。优选,这些镁化合物是包含氢的镁化合物,氯化镁,烷氧基氯化镁,优选具有C₁-C₁₄烷氧基基团的烷氧基氯化镁和芳基氧基氯化镁,优选具有C₅-C₂₀芳基氧基基团的芳基氧基氯化镁。

一般,上述化合物可表示为简单的化学式,但根据其制备方法它有时不能如此表示。这些化合物一般被认为是上述化合物的混合物。例如,通过将镁化合物与醇或苯酚在卤代硅烷,五氯化磷或硫酰氯的存在下反应并热解格林雅试剂的方法或通过使用化合物的羟基基团,羰基酯键,醚键或类似键的方法而得到的化合物可被认为是各种化合物的混合物,这取决于试剂或反应程度。而且这些化合物也可用于本发明。

将镁化合物与一种或多种选自醇,有机羧酸,醛,胺和其混合物的电子给体反应,这样生产出镁化合物的溶液。镁化合物的溶液可通过将烃溶剂与电子给体混合并随后加热而制成。用于这些用途的烃溶剂的例子包括脂族烃如戊烷,己烷,庚烷,辛烷,癸烷,十二烷和煤油,环状烃如环戊烷,甲基环戊烷,环己烷和甲基环己烷,芳族烃如苯,甲苯,二甲苯,乙基苯,枯烯和斯烯(simene)和卤代烃如二氯乙烷,二氯丙烷,二氯乙烯,三氯乙烯,四氯碳和氯苯。

在制备镁化合物溶液的步骤(i)中,如果醇用作电子给体以将具有氢的镁化合物溶解在烃溶剂,合适的醇/镁化合物摩尔比是至少0.5,优选约1.0-20,更优选约2.0-约10。

如果脂族烃或环状烃用作烃溶剂,醇以上述量使用,但如果在这类醇中使用具有6个或更多碳原子的醇且醇/镁化合物摩尔比是至少0.5,优选1或更多,具有卤素的镁化合物可溶解且可通过使用少量醇而得到具有高性能的催化剂组分。但如果使用具有5个或更低碳原子的醇,醇的总量应该至少为约15摩尔/每摩尔具有卤素的镁化合物,且如此得到的催化剂组分的催化活性低于通过使用前述方法的醇而得到的。另一方面,如果芳族烃用作烃溶剂,具有氢的镁化合物可通过使用约20摩尔,优选约1.5-12摩尔/每摩尔具有氢的镁化合物,与醇的种类无关。

镁化合物与电子给体醇的接触反应在烃介质中进行。这些接触反应在室温或高温,例如,约30°C-200°C,优选约60°C-150°C下进行约15分钟-约5小时,优选约30分钟-约3小时。

在步骤(i)中用作电子给体的醇的例子包括具有至少6个碳原子,优选6-20个碳原子的脂族醇如2-甲基戊醇,2-乙基丁醇,n-庚醇,n-辛醇,2-乙基己醇,癸醇,十二烷醇,十四烷基醇,十一碳烯醇,油基醇和硬脂基醇,环状醇如环己醇和甲基环己醇和芳族醇如苄基醇,甲基苄基醇,异亚丙基苄基醇,甲基苄基醇和 α,α -二甲基苄基醇。具有5个或更低碳原子的醇的例子包括甲醇,乙醇,丙醇,丁醇,乙二醇和甲基卡必醇。

将如此得到的镁化合物溶液与过渡金属化合物如钛化合物,硅化合物,锡化合物或其混合物反应并随后结晶成球形固体材料(步骤

(ii)。此时,过渡金属等的用量可适当变化。例如,每1摩尔镁化合物的过渡金属化合物,硅化合物,锡化合物或其混合物的合适的量是0.1摩尔-20摩尔,优选0.1摩尔-10摩尔,更优选0.2摩尔-2摩尔。

在步骤(ii)中,如果将液态的镁化合物结晶,镁载体的形状和尺寸根据反应条件而变化,优选,接触反应的温度是约-70℃至200℃。但优选的是,这些反应在约20℃-150℃下进行,由于一般优选在混合工艺过程中避免高温以得到颗粒或球形沉淀物或在接触温度太高时不出现固体产物的沉淀物。

固体配合物钛催化剂是通过将如此得到的固体颗粒态的镁化合物与钛化合物和电子给体(步骤(iii))反应而制成。用于该步骤的电子给体的例子一般包括具有氧原子的电子给体如水,醇,苯酚,酮,醛,羧酸,酯和酸酰胺,电子给体具有氮原子如氨,胺,脒和异氰酸酯,更尤其具有1-18个碳原子的醇如甲醇,乙醇,丙醇,戊醇,己醇,辛醇,十二烷醇,十八烷基醇,苄基醇,苯基乙基醇,枯基醇和异丙基苄基醇,能够具有低级苯基基团如苯酚,甲酚,二甲苯,乙基苯酚,丙基苯酚,枯基苯基和萘基的具有6-15个碳原子的酮,具有2-15个碳原子的醛如乙醛,丙酰基醛,辛基醛,苯甲醛,甲苯醛和萘醛,具有2-18个碳原子的有机酸酯如甲酸甲基酯,乙酸甲基酯,乙酸乙烯基酯,乙酸丙基酯,乙酸辛基酯,乙酸环己基酯,丙酸乙基酯,丁酸甲基酯,戊酸乙基酯,氯乙酸甲基酯,二氯乙酸乙基酯,甲基丙烯酸甲酯,巴豆酸乙基酯,环己基羧酸乙基酯,水杨酸苯基酯,甲酸甲基酯,甲酸乙基酯,甲酸戊基酯,乙基水杨酸乙基酯,茴香酸甲酸,茴香酸乙酯,乙氧基水杨酸乙基酯, γ -丁内酯, δ -丁内酯,香豆素,邻苯二甲酸酯,乙酸环己基酯,戊酸甲基酯,柠檬酸乙酯,苯甲酸苯酯,苯甲酸丙基酯,苯甲酸丁基酯,苯甲酸环己基酯和碳酸亚乙基酯,具有2-15个碳原子的酸卤化物如乙酰氯,苄基氯,甲苯氯和茴香氯,醚如甲基醚,乙基醚,异丙基醚,丁基醚,戊基醚,四氢呋喃,茴香醚和二苯基醚,胺如甲基胺,乙基胺,二乙基胺,三丁基胺,吡啶,三苄基胺,苯胺,吡啶,吡诺啉(pynoline)和四甲基亚乙基二胺,脒如乙脒,苄脒和甲苯脒以及在分子内具有上述官能团的铝,硅和锡等的化合物。另外,

一甘醇(MEG),二甘醇(DEG),三甘醇(TEG),聚乙二醇(PEG),一亚丙基二醇(MPG)和二亚丙基二醇(DPG)的酯衍生物如乙酸酯,丙酸酯,n-和异-丁酸酯,苯甲酸酯,甲苯酸酯等可优选使用。这些苯甲酸酯衍生物的例子包括单乙二醇单苯甲酸酯,单乙二醇二苯甲酸酯,二甘醇单苯甲酸酯,二甘醇二苯甲酸酯,三甘醇单苯甲酸酯,三甘醇二苯甲酸酯,单亚丙基二醇单苯甲酸酯,二亚丙基二醇单苯甲酸酯,二亚丙基二醇二苯甲酸酯,三亚丙基二醇单苯甲酸酯等。这些电子给体可用作两种或多种的混合物,优选,芳族化合物的酯是合适的。但这些电子给体无需总是起始原料且它们可用作其它化合物的加成物或复合化合物。这些电子给体的量可相应改变,且其用量可以是约0.001摩尔-约10摩尔,更优选,0.01摩尔-5摩尔,最优选,0.05-约1,每摩尔镁化合物。

在步骤(iii)中与固体颗粒态镁化合物反应的液态钛化合物的例子优选为下式的四价钛化合物: $Ti(OR)_mX_{4-m}$ (其中R表示具有1-10个碳原子的烃基团,X表示卤素原子和m是表示为 $0 \leq m \leq 4$ 的数)。这些钛化合物的例子是四卤化钛如 $TiCl_4$, $TiBr_4$ 和 TiI_4 ,三卤钛化物如 $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 和 $Ti(O(i-C_2H_5))Br_3$,烷氧基二卤化钛如 $Ti(OCH_3)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(OC_4H_9)_2Cl_2$ 和 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$,烷氧基一卤化钛如 $Ti(OCH_3)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$ 和 $Ti(OC_2H_5)_3Br$,四烷氧基钛如 $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$ 和其混合物。在这些含卤素的钛化合物中,尤其四卤化钛,更尤其四氯化钛是优选的。

这些钛化合物的用量至少是1摩尔,通常3摩尔-约200摩尔,优选约5摩尔-100摩尔/每摩尔镁化合物。如果镁化合物与钛化合物在液体状态下接触,优选的是,反应温度在混合过程中保持低温,并随后逐渐增加。例如,这两种化合物的接触反应在 $-70^\circ C$ 至约 $50^\circ C$ 下进行以使反应不迅速进行,并随后将反应温度逐渐增加并在 $50^\circ C$ - $150^\circ C$ 下保持足够时间,并随后将产物用聚合反应所用的烃洗涤,直至没有监测出游离钛。根据这些用于催化剂的制备方法,可制备出具有高性能的固体钛催化剂。

优选的是，用于本发明的固体钛催化剂具有超过约4的卤素/钛摩尔比，并通过在室温下用己烷洗涤而基本上不释放游离钛化合物。

固体钛催化剂的优选例子是其中卤素/钛摩尔比是约4或更多，更优选约5或更多，最优选约8或更多，镁/钛摩尔比是约3或更多，更优选约5-50且电子给体/钛摩尔比是约0.2-约6，更优选约0.4-约3，进一步更优选约0.8-约2的催化剂。另外，固体的比表面是 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 或更多，更优选 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 或更多，最优选 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 或更多。优选的是，固体钛催化剂的X-射线光谱表现出与起始镁化合物无关的无定形性能，或与商品等级的普通二卤化镁相比更加无定形态。

为了制备按照本发明的预聚催化剂，首先将固体配合物钛催化剂的表面如上所述用具有两个或多个乙烯基基团的硅烷化合物处理。在该阶段使用的二乙烯基型硅烷化合物的例子是二乙烯基二甲基硅烷，二乙烯基二苯基硅烷，二乙烯基二乙基硅烷，二乙烯基二异丁基硅烷，二乙烯基硅烷二氢化物。如果它们用于表面处理，这些化合物的用量是2摩尔-200摩尔/每摩尔镁化合物。固体钛催化剂和用于表面处理的这些化合物之间的反应通过将这两种化合物在 -70°C 至 50°C 下接触而进行，而且此时可以使用或不使用溶剂。

为了制备按照本发明的预聚催化剂，预聚反应针对如此表面处理的固体钛催化剂进行。预聚反应工艺通过将烯烃单体与二烯化合物在温度 -50°C 至 50°C 下在以上表面处理的固体钛催化剂，铝烷基和电子给体的存在下进行，这样通过将具有双键并在催化剂表面上处理的化合物，烯烃单体和二烯化合物同时反应而在催化剂表面上预聚大单体。大单体由烯烃，具有双键的硅烷化合物和二烯组成并包封催化剂表面。烯烃，二烯和硅烷化合物在如此得到的大单体中的组成是1-99% 烯烃，0.01-10% 重量二烯，0.001-1% 重量硅烷化合物。其中，优选该化合物的组成是70-95% 烯烃，0.1-5% 重量二烯，0.01-1% 重量硅烷化合物。在该阶段使用的烯烃单体的例子是一种或多种选自乙烯，丙烯，1-丁烯，1-己烯和1-辛烯的化合物，且二烯化合物是1,3-丁二烯，1,5-己二烯，1,7-辛二烯，1,9-癸二烯或1,13-十四碳二烯等。

将在催化剂周围聚合的大单体与丙烯单体在主聚合反应中反应，这样形成长链支链或网状结构。这些大单体的分子量优选为500-100,000，其中，在主聚合反应中具有优异的聚合反应活性的化合物是分子量1000-10,000的分子。

按照本发明如此制成的预聚合催化剂可用于烯烃如乙烯，丙烯，1-丁烯，3-甲基-1-丁烯，4-甲基-1-丁烯，乙烯基环烷烃或环烷烃的聚合反应。

尤其，这些催化剂可用于的具有3个或更多碳原子的 α -烯烃的聚合反应，这些化合物之间的共聚反应，具有20摩尔%或更低的乙烯的这些化合物之间的共聚反应和多不饱和化合物如共轭或非共轭二烯之间的共聚反应。

按照本发明的用于烯烃聚合反应的方法包括，在由组分(a)，(b)和(c)组成的催化剂体系的存在下聚合或共聚合烯烃：

(a)通过上述方法制成的预聚合催化剂，即，大单体包封的预聚合催化剂，通过将烯烃和二烯化合物与基本上由镁化合物，钛化合物，电子给体和具有两个或多个双键的硅烷化合物组成的固体钛化合物进行预聚而得到。

(b)周期表族I或III金属的有机金属化合物。

(c)外电子给体。

在本发明聚合反应方法中用作助催化剂的有机金属化合物的例子是三烷基铝如三乙基铝和三丁基铝，三链烯基铝如三异戊烯基铝，部分烷氧基化烷基铝(例如，二烷基醇铝如二乙基乙醇铝和二丁基铝但氧化物，烷基倍半醇铝如乙基倍半乙醇铝和丁基倍半乙醇铝)，烷基铝卤化物如乙基二氯化铝，丙基铝二氯化物和丁基二溴化铝，部分卤化铝，氢化铝，和二乙基氢化铝和部分烷氧基化卤化烷基铝如丁基铝丁氧基氯化物和乙基铝乙氧基溴化物。

用于本发明聚合反应方法的外电子给体(c)可以是常用于烯烃聚合反应的外电子给体材料。这种外电子给体一般用于优化烯烃聚合反应中的催化活性和立构规整度。可用于本发明的外电子给体的例子是

包含氧,硅,氮,硫和磷原子的有机化合物如有机酸,有机酸酐,有机酸酯,醇,醚,醛,酮,硅烷,胺,氧化胺,酰胺,二醇,磷酸酯和其混合物。尤其优选的外电子给体是具有烷氧基基团的有机硅化合物,即,烷氧基硅烷,且这些化合物的例子包括芳族硅烷如二苯基二甲氧基硅烷,苯基三甲氧基硅烷,苯基乙基二甲氧基硅烷和苯基甲基二甲氧基硅烷,脂族硅烷如异丁基三甲氧基硅烷,二异丁基二甲氧基硅烷,二异丙基二甲氧基硅烷,二-t-丁基二甲氧基硅烷,t-丁基三甲氧基硅烷,环己基甲基二甲氧基硅烷,二环戊基二甲基二甲氧基硅烷,二环己基二甲氧基硅烷,和乙烯基三乙氧基硅烷和其混合物,在这些化合物中,尤其支化烷基二烷氧基硅烷如二异丁基二甲氧基硅烷和环烷基二烷氧基硅烷如二环戊基二甲氧基硅烷是有效的。以上化合物可单个或作为其混合物使用。

如果本发明的聚合反应方法应用于液态聚合反应,可以使用非活性溶剂如己烷,庚烷或煤油作为反应介质,而且也可使用烯烃本身作为反应介质。在液态聚合反应工艺的情况下,预聚合催化剂(a)在聚合反应体系中的优选浓度是约0.001-约5 mmol,更优选约0.001-约0.5mmol,以1升溶剂中的钛原子计算。在气态聚合反应的情况下,预聚合催化剂(a)的优选量是约0.001-约5 mmol,更优选约0.001-约1.0mmol,进一步优选0.01-约0.5mmol,以1升聚合反应区中的钛原子计算。另外,有机金属原子在组分(b)中的比率是约1-2,000mol,优选约5-500mol/每摩尔钛原子在催化剂(a)和比率外电子给体(组分(c))是约0.001-10mol,优选约0.01-2mol,更优选约0.05-1 mol/每摩尔组分(b)中的有机金属原子,以氮或硅原子为基准计算。

在本发明催化剂体系存在下的烯烃聚合反应或共聚反应按照与使用常规Ziegler-型催化剂的烯烃聚合反应工艺的相同方式进行。尤其,聚合反应或共聚反应基本上在不存在下氧或水的情况下进行。烯烃的聚合反应可优选在温度约20℃-200℃,更优选约50℃-180℃和在大气压至100 atms,更优选约2-50 atms的压力下进行。这些聚合反应可间歇,半间歇或连续进行,或可在具有不同的反应条件的2个以上的步骤

中进行。

以下实施例和对比例更具体地说明本发明。但本发明不限于此。

实施例1

预聚合催化剂(a)的制备

步骤1: 镁化合物溶液的制备

将 $MgCl_2$ 15g, $AlCl_3$ 4.2g和甲苯550毫升的混合物加入用氮气置换并配有机械搅拌器的1.01反应容器,然后将反应容器在400rpm下搅拌,并随后在将四氢呋喃30毫升,丁醇28毫升,乙醇1.4毫升,四乙醇硅1.5毫升和磷酸三丁基酯3.0毫升加入反应容器并将温度升至105℃之后,反应在该温度进行4小时。将反应完成之后的均匀溶液冷却至室温。

步骤2: 固体载体材料的制备

将在步骤1中制成的镁溶液转移至温度保持在13℃的1.61反应容器。搅拌速度控制在350rpm,并随后加入 $TiCl_4$ 15.5毫升并将反应温度升至90℃。在该工艺过程中,固体载体材料沉淀。反应在90℃下继续1小时并随后停止搅拌,这样沉淀出所得的固体载体材料。在完成沉淀工艺之后,将从上层清液分离的固体载体材料用75毫升甲苯洗涤两次。

步骤3: 固体钛催化剂的制备

在将甲苯100毫升和 $TiCl_4$ 100毫升加入固体载体材料之后,将反应容器的温度升至110℃并在该温度下保持1小时。在停止搅拌之后,固体载体材料沉淀并随后分离上层清液,然后加入甲苯100毫升和 $TiCl_4$ 100毫升并随后加入间苯二甲酸氢酯2.9毫升。将反应容器的温度再次升至120℃并将反应容器搅拌1小时。停止搅拌,分离上层清液,并随后加入甲苯100毫升,反应容器温度冷却至70℃并将反应容器搅拌30分钟。停止对反应容器的搅拌并分离上层清液,随后通过加入 $TiCl_4$ 100毫升和在70℃下搅拌30分钟而制成固体钛催化剂。

步骤4: 固体钛催化剂的表面处理

将如此制成的固体钛催化剂用纯化己烷75毫升洗涤5次,并随后加入己烷500毫升和二乙烯基二甲基硅烷50毫升并在室温下进行反应1小

时。将如此制成的催化剂在氮气氛下干燥并随后储存。该表面处理的固体钛催化剂包含2.5%重量钛原子。

步骤5:预聚反应

将用于高压反应的0.51反应容器用丙烯洗涤,随后向该反应容器中加入在以上步骤4中得到的2g催化剂,己烷300毫升,三乙基铝6mmol,己二烯20毫升,用乙烯将压力控制至0.9 atm,并随后在20℃下进行聚合反应5小时。对于如此得到的预聚合催化剂,在催化剂周围聚合的大单体的量是31.0g/每1g催化剂。

步骤6:聚合反应

将用于高压反应的21反应容器用丙烯洗涤,随后将20mg如此制成并包含在玻璃瓶内的预聚合催化剂放置在该反应容器内,在将反应容器的内部3次交替地变成氮态/真空态之后,随后变成大气压状态。将三以及铝7mmol,二环戊基二甲氧基硅烷0.5mmol,二异丙基二甲氧基硅烷0.5mmol加入反应容器。另外,加入氢300Nm1,随后加入液态丙烯1,200毫升,然后在搅拌下将温度升至65℃,聚合反应在该温度下进行1小时。在完成聚合反应之后,排出未反应的气体,在反应容器冷却至室温之后,将其拆除。收集如此得到的聚合物并在真空炉中在50℃下干燥6小时以上。结果,得到一种白色聚合物。

步骤7:熔体强度的测量

根据以上聚合反应方法制成的聚合物的熔体强度通过使用Reotense(QötFerster,德国)测量在220℃下来自挤出机(Blabender)模头的束料的熔体强度而测定,结果在下表I中给出。测量时,模头的直径是2mm,模头入口至Reotense辊的距离是10cm。

实施例2

本实施例与实施例1相同,只是在大单体的预聚反应过程中加入0.1mmol二环戊基二甲氧基硅烷,然后测定如此制成的聚合物的熔体强度,结果在下表I中给出。

实施例3

本实施例与实施例1相同,只是在大单体的预聚反应过程中加入

0.5mmol二环戊基二甲氧基硅烷,然后测定如此制成的聚合物的熔体强度,结果在下表I中给出。

实施例4

本实施例与实施例1相同,只是在大单体的预聚反应过程中加入1.0mmol二环戊基二甲氧基硅烷,然后测定如此制成的聚合物的熔体强度,结果在下表I中给出。

实施例5

本实施例与实施例1相同,只是在聚合反应过程中氢的量是1,000Nm1,然后测定如此制成的聚合物的熔体强度,结果在下表I中给出。

实施例6

本实施例与实施例1相同,只是加入4mmol三乙基铝,4mmol三异丁基铝并在聚合反应中聚合,然后测定如此制成的聚合物的熔体强度,结果在下表I中给出。

实施例7

本实施例与实施例1相同,只是在大单体的预聚反应过程中加入10Nm1,结果在下表I中给出。

实施例8

本实施例与实施例1相同,只是在大单体的预聚反应过程中使用丙烯单体替代乙烯单体,且结果在下表I中给出。

对比例1

本实施例与实施例1相同,只是大单体没有进行预聚反应,然后测定如此制成的聚合物的熔体强度,结果在下表I中给出。

表1

	聚合反应活度	MI (g-PP/10min)	熔体强度 (mN)
实施例1	31	0.5	115
实施例2	30	0.6	154
实施例3	28	0.6	167
实施例4	29	0.7	160
实施例5	33	1.7	104
实施例6	28	1.3	121
实施例7	30	0.7	115
实施例8	31	1.0	97
对比例1	36	1.5	40

如以上实施例和对比例所示,与使用常规催化剂的聚合反应方法相比,根据本发明的使用预聚合催化剂的聚合反应方法可以增加聚合物的熔体强度而不造成聚合反应活性的大的变化。

结果,通过使用本发明用于烯烃聚合反应的催化剂和及其方法,可有效地提供其熔体强度适用于在熔体状态如发泡,热成型和挤塑涂布下进行的工艺的聚合物。