

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F 4/654
C07F 7/28



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97193527.0

[45] 授权公告日 2003 年 8 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1118483C

[22] 申请日 1997.3.26 [21] 申请号 97193527.0
[30] 优先权
[32] 1996. 3.29 [33] FI [31] 961457
[86] 国际申请 PCT/FI97/00192 1997. 3. 26
[87] 国际公布 WO97/36939 英 1997.10.9
[85] 进入国家阶段日期 1998.9.29
[71] 专利权人 博里利斯股份公司
地址 丹麦灵比
[72] 发明人 T·加洛夫 T·雷诺南
S·阿拉－胡库
[56] 参考文献
EP0488537A2 1992.06.03 C08F10/00
审查员 曹玉荣

[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 李 勇

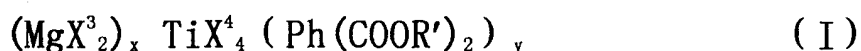
权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图 2 页

[54] 发明名称 新型组合物及其制备方法和应用
[57] 摘要

本发明公开一种含有镁、钛、卤素和羧酸酯的新型可溶性组合物。组合物主要有式(I)的组成： $(MgX_2)_x TiX_4 (R(COOR')_n)_y$ (I) 式中， X^3 为卤素， X^4 为卤素， $R(COOR')_n$ 为含有至少 $8 \times n$ 个碳原子的羧酸高级烷基酯，其中 R 为 n 价的取代或未取代的 $C_1 - C_{34}$ 烷基，R' 为 $C_1 - C_{20}$ 烷基，以及 n 为 1 - 4 中的一个数，X 为 0.5 - 4.0，y 为 $0.8/n$ 至 $2.4/n$ 。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种含有镁、钛、卤素和羧酸酯的组合物，其特征在于，它至少可溶于液体四卤化钛和/或芳烃中，并且它有以下化学组成式 (I)：



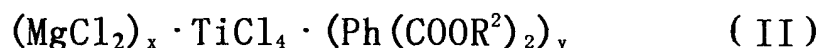
式中， X^3 为卤素， X^4 为卤素，Ph 为亚苯基和 R' 为 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ 烷基； x 为 0.5 - 4.0， y 为 0.4 - 1.2。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于， X^3 为氯。

3. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于， X^4 为氯。

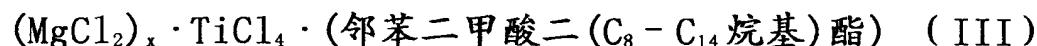
4. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于， x 为 0.7 至 3.0。

5. 根据权利要求 3 的组合物，其特征在于，它具有式 (II) 的组成：



式中， x 为 0.5 - 3.0， y 为 0.5 - 1.2；Ph 表示邻亚苯基； R^2 表示 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ 烷基。

6. 根据权利要求 5 的组合物，其特征在于，它具有式 (III) 的组成：



式中， $x = 0.5 - 3.0$ 。

7. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于，所述的液体四卤化钛为四氯化钛。

8. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于，所述的芳烃为甲苯。

9. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于，它溶于热的四卤化钛和/或热的芳烃中。

10. 根据权利要求 6 的组合物，其特征在于，它的 X 射线衍射图在 2θ 为 15° 和 22° 之间有一个次峰。

11. 一种制备含有镁、钛、卤素和羧酸酯的组合物的方法，在所述的方法中，使其中 X^1 为卤素、 R^1 为 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基和 c 为 2.0 - 6.4 中的一个数的配合物 $\text{MgX}^1_2 \cdot c\text{R}^1\text{OH}$ ，其中 X^2 为卤素的卤化钛 TiX^2_4 和羧酸酯在某一温度下接触并反应，其特征在于，所述组合物用以下条件以液体形式制备：

(a) 如 (V) 的羧酸酯用作所述的羧酸酯



式中, Ph 为亚苯基和 R' 为 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ 烷基;

(b) $\text{Ph}(\text{COOR}')_2/\text{MgX}^1_2 \cdot \text{cR}^1\text{OH}$ 摩尔比大于或等于 0.4;

(c) $\text{TiX}^2_4/\text{MgX}^1_2 \cdot \text{cR}^1\text{OH}$ 摩尔比大于或等于 c;

(d) 非必要的溶解用的芳烃化合物; 以及

(e) $40 - 200^\circ\text{C}$ 之间的温度值作为所述的某一温度。

12. 根据权利要求 11 的方法, 其特征在于, X^1 为氯。

13. 根据权利要求 11 的方法, 其特征在于, X^2 为氯。

14. 根据权利要求 11 的方法, 其特征在于, 在配合物 $\text{MgX}^1_2 \cdot \text{cR}^1\text{OH}$ 中, R^1 为 $\text{C}_2 - \text{C}_8$ 烷基, c 在配合物中为 2 - 6。

15. 根据权利要求 11 的方法, 其特征在于, $\text{Ph}(\text{COOR}')_2/\text{MgX}^1_2 \cdot \text{cR}^1\text{OH}$ 摩尔比为 0.5-10。

16. 根据权利要求 11 的方法, 其特征在于, 在式 (V) $\text{Ph}(\text{COOR}')_2$ 中, Ph 表示邻亚苯基, R' 表示 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ 烷基, $\text{Ph}(\text{COOR}')_2/\text{MgX}^1_2 \cdot \text{cR}^1\text{OH}$ 摩尔比为 0.5-10。

17. 根据权利要求 11 的方法, 其特征在于, $\text{TiX}^2_4/\text{MgX}^1_2 \cdot \text{cR}^1\text{OH}$ 摩尔比为 20 - 50。

18. 根据权利要求 11 的方法, 其特征在于, 使用的温度为 $60 - 140^\circ\text{C}$ 。

19. 根据权利要求 11 的方法, 其特征在于, 所述的配合物 $\text{MgX}^1_2 \cdot \text{cR}^1\text{OH}$ 、所述的四卤化钛 TiX^2_4 和所述的羧酸酯 $\text{Ph}(\text{COOR}')_2$ 与溶解所述的反应产物的芳烃接触。

20. 根据权利要求 19 的方法, 其特征在于, $\text{TiX}^2_4/\text{芳烃}$ 摩尔比为 1 - 6。

21. 根据权利要求 11 的方法, 其特征在于,

(a) 使配合物 $\text{MgX}^1_2 \cdot \text{cR}^1\text{OH}$ 、卤化钛 TiX^2_4 和非必要的芳烃接触, 生成第一种接触产物;

(b) 使所述的第一种接触产物与所述的羧酸酯 $\text{Ph}(\text{COOR}')_2$ 接触, 从而生成第二种接触产物。

22. 根据权利要求 21 的方法, 其特征在于, 在步骤(b)中, 将羧酸酯 $\text{Ph}(\text{COOR}')_2$ 在 10 - 60 分钟内逐步加到第一种接触产物中。

23. 根据权利要求 22 的方法, 其特征在于, 在步骤(b)中, 在加入羧酸酯 $\text{Ph}(\text{COOR}')_2$ 过程中, 将生成的第二种接触产物逐步从 20℃ 加热到至少 50℃。

24. 根据权利要求 11 的方法, 其特征在于, 在所述的接触步骤以后, 它还包括这样一个步骤, 在这一步骤中所述的组合物用沉淀法分离。

25. 根据权利要求 24 的方法, 其特征在于, 通过将反应溶液冷却的方法来进行组合物的沉淀分离, 其中该组合物在卤化钛 TiX_4 过量的溶液中, 此后将沉淀的组合物从剩余的反应溶液中分离出来。

26. 根据权利要求 24 的方法, 其特征在于, 通过将沉淀用 $\text{C}_5 - \text{C}_{10}$ 烷烃加到反应溶液中的方法来进行组合物的沉淀分离, 其中该组合物在卤化钛 TiX_4 过量的溶液中, 随后将沉淀的组合物从剩余的反应溶液中分离出来。

27. 权利要求 1 的组合物作为乙烯和 α - 烯烃聚合, 即均聚和共聚的催化剂的应用。

28. 根据权利要求 27 的应用, 其中元素周期表第 1、2、12 或 13 族中任一族的金属的有机金属化合物用作助催化剂。

新型组合物及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及一种含有镁、钛、卤素和羧酸酯的组合物、它的制备方法、应用以及使用它制得的产品。

背景技术

聚合催化剂，特别是齐格勒-纳塔型聚合催化剂通常含有惰性载体，有效的活性催化剂组分或由催化活性化合物组成的混合物或配合物沉积在该惰性载体上。对于催化剂的活性以及对于用这种催化剂制得的聚合物的性质来说，这种多相催化剂体系的化学组成、表面结构、形态、粒度和粒度分布是很重要的。通过使用高活性的催化剂，有可能生产这样一种聚合物，由于这种聚合物有高纯度，因此不需除去催化剂残留物。

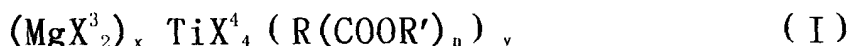
上述多相催化剂体系通常由这样一种含镁载体制成，它已用卤化钛类型的过渡金属化合物处理，并且同时也用电子给体化合物处理。同时也已知，可通过使载体结晶成它与某些晶体溶剂的配合物形式，可以得到具有有利化学组成、表面结构、形态、粒度和粒度分布的载体。

在欧洲专利 65700 和美国专利 4421674 描述的方法中，卤化钛与微球形式的氯化镁催化剂反应，随后用物理方法回收反应产物颗粒，再与有机金属助催化剂化合物混合在一起。芬兰专利申请 852459 公开了一种制备载体的方法，其中将由载体和晶体溶剂组成的载体配合物熔融制成一种透明的液体。当该液体通过喷嘴和雾化室进入用冷氮气冷却的结晶室时，载体配合物结晶成小的球形颗粒。当用这种方式预处理的载体与卤化钛接触时，随着晶体溶剂被除去，在载体表面上形成大量催化活性的 MgCl_2 和卤化钛的配合物。

发明内容

现在，已发明这样一种例如在乙烯、丙烯和其他 α -烯烃的聚合中有活性的新型组合物，该组合物含有镁、钛、卤素和羧酸酯，它以可溶形式出现。所谓组合物的溶解性在本申请书中是指至少在用于合成的合成混合物中、在用于合成的四卤化钛中和/或在用于合成的有机溶解用物质如甲苯中的溶解性。本发明的可溶性组合物的主要特征在于，它至少可溶于液

体的四卤化钛和/或有机溶解用物质中, 并且它有下列式(I)的化学组成:



式中, X^3 为卤素, X^4 为卤素, $\text{R}(\text{COOR}')_n$ 为含有至少 $8 \times n$ 个碳原子的羧酸高级烷基酯, 其中 R 为 n 价的取代或未取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{34}$ 烃基, R' 为 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基, 以及 n 为 1-4 中的一个数, X 为 0.5-4 中的一个数, y 为 $0.8/n$ 至 $2.4/n$ 之间的一个数, 在式(I)中, TiX^4 的摩尔量基本上为约 1。

具体而言, 本发明涉及一种含有镁、钛、卤素和羧酸酯的组合物, 其特征在于, 它至少可溶于液体四卤化钛和/或芳烃中, 并且它有以下化学组成式(I): $(\text{MgX}^3)_x \text{TiX}^4 (\text{Ph}(\text{COOR}')_2)_y$ (I), 式中, X^3 为卤素, X^4 为卤素, Ph 为亚苯基和 R' 为 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ 烷基; x 为 0.5-4.0, y 为 0.4-1.2。

因此已认识到, 与现有技术不同, 可以制备由卤化镁、卤化钛和羧酸酯组成的可溶性组合物。以前, 这样的产物从未制备、分离、分析或测试过。

根据一优选的实施方案, 羧酸酯 $\text{R}(\text{COOR}')_n$ 为至少有 12 个碳原子的羧酸烷基酯, 更优选 α, β -不饱和羧酸 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ 烷基酯。甚至更优选的是, 该羧酸酯是芳族羧酸 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ 烷基酯, 最优选邻苯二甲酸二($\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ 烷基)酯、特别是邻苯二甲酸二($\text{C}_8 - \text{C}_{14}$ 烷基)酯, 例如邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二壬酯、邻苯二甲酸二癸酯、邻苯二甲酸二(十一烷基)酯、邻苯二甲酸二(十二烷基)酯、邻苯二甲酸二(十三烷基)酯、邻苯二甲酸二(十四烷基)酯。

如上所述, 本发明的新型可溶性组合物至少部分地基于这样的分子, 它们以前的组合是不溶的, 因此形成多相催化剂或多相催化剂组分。

在本发明的组合物中, 第一种分子是二卤化镁 MgX^1_2 。 X^1 为氯是优选的, 即在组合物中的卤化镁优选是二氯化镁。

此外, 在组合物中的卤化钛 TiX^2_4 中, 卤素 X^2 为氯是优选的, 即优选卤化钛为四氯化钛。

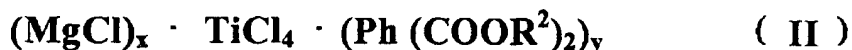
因此, 本发明提供一种基于二氯化镁和四氯化钛的可溶性组合物。

此外, 本发明组合物可以是这样的组合物, 即每一分子卤化钛可有 0.6-4.0 个卤化镁分子。参考上述式(I), 其中 X 为 0.6-4.0。在本发明的组合物中, 卤化镁分子的优选数(X)为 0.7-3.0。

本发明组合物的溶解性看来是由于给电子体的种类和数量使组合物的溶剂化或溶解变得容易。如上所述, 在式(I)中, 组合物中羧酸烷基

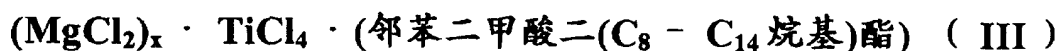
酯的分子数 y 在 $0.8/n$ 至 $2.4/n$ 之间, 其中 n 为羧基的数目。 y 优选在 $1.0/n$ 至 $2.4/n$ 之间。 最优选 $n = 2$, 在这种情况下 $y = 0.5-1.2$ 。

优选的式 (I) 可溶性组合物为式 (II) 的组合物。



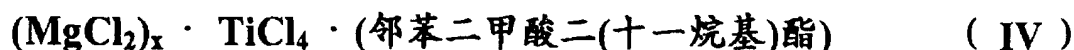
式中, X 为 $0.5-3.0$, y 为 $0.5-1.2$; Ph 表示邻亚苯基; R^2 表示 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ 烷基、优选 $\text{C}_8 - \text{C}_{14}$ 烷基。

更优选的是有近似式 (III) 的可溶性配合物:



式中, $X = 0.5-3.0$ 。

例如, 在制备通式 (IV) 的化合物中得到了很好的结果:



式中, $X = 0.5-3.0$ 。

本发明的组合物可为分子的混合物、分子和配合物的混合物、单一配合物或配合物的混合物。在这里所谓的配合物是指, 与由原子组成的第一序数化合物不同, 它是由分子组成的更高序数的化合物, 参见 Römpps Chemie-Lexicon, 7. Auflage, 1972, Teil 3, S. 1831。本发明的组合物由三类分子 MgX^1_2 、 TiX^2_4 和 $\text{R}(\text{COOR}')_n$ 组成。在分子式中的小数表示, 所述的是分子和/或配合物的混合物, 它有小数表示的平均分子组成。

本发明还涉及一种制备含镁、钛、卤素和羧酸酯的组合物的方法, 其中使配合物 $\text{MgX}^1_2 \cdot c\text{R}^1\text{OH}$ (其中 X^1 为卤素, R^1 为 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基和 c 为 $2.0-6.4$)、卤化钛 TiX^2_4 (其中 X^2 为卤素) 和羧酸酯在某一温度下接触并反应。该方法的主要特征在于, 用以下条件以液体形式制备所述的组合物:

(a) 用下式 (V) 表示的、有至少 $8 \times n$ 个碳原子的羧酸烷基酯作为所述的羧酸酯



式中, R 为 n 价取代或未取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{34}$ 烃基, R' 为 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基, n 为 $1 - 4$ 中的一个数;

- (b) 摩尔比 $R(\text{COOR}')_n/\text{MgX}^1_2 \cdot c\text{R}^1\text{OH}$ 大于或等于约 $0.8/n$;
- (c) 摩尔比 $\text{TiX}^2_4/\text{MgX}^1_2 \cdot c\text{R}^1\text{OH}$ 大于或等于约 c ;
- (d) 任选的有机溶解用物质 S; 以及
- (e) $40 - 200^\circ\text{C}$ 的温度值作为所述的某一温度。

在此方面, 同样优选的是, 所述的羧酸酯 $R(\text{COOR}')_n$ 为具有至少 12 个碳原子的羧酸酯, 更优选羧酸 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ 烷基酯。所述的羧酸酯 $R(\text{COOR}')_n$ 甚至更优选为 α, β - 不饱和羧酸 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ 烷基酯, 更优选芳族羧酸 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ 烷基酯, 最优选邻苯二甲酸 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ 烷基酯, 特别是邻苯二甲酸 $\text{C}_8 - \text{C}_{14}$ 烷基酯。

配合物 $\text{MgX}^1_2 \cdot c\text{R}^1\text{OH}$ 中的卤素 X^1 优选为氯, 独立地, 配合物中醇 R^1OH 中的 R^1 基团优选为 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 醇、更优选 $\text{C}_2 - \text{C}_8$ 醇, 例如乙醇。在本方法中使用的配合物 $\text{MgX}^1_2 \cdot c\text{R}^1\text{OH}$ 最优选为配合物 $\text{MgCl}_2 \cdot c\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 其中 c 为 $2 - 6$ 、优选为约 3。因此可以看出, 根据本发明, 适用的可溶性组合物可由多相催化领域已知的氯化镁和乙醇的配合物制备。

优选的是, 在卤化钛中的卤素即 X^2 为氯, 在这种情况下, 在组合物中有四氯化钛分子。在配合物 $\text{MgX}^1_2 \cdot c\text{R}^1\text{OH}$ 和卤化钛之间的反应中, 有可能生成少量三氯化钛烷氧化物, 其中一部分可能保留下来作为最终组合物的一小部分组成。本专利的保护范围也包括含有少量(小于或等于钛总量的 10 % (摩尔)) 这种组分的组合物以及制备这种组合物的方法。

当 c 为 2.0-6.4 时, $\text{TiX}^2_4/\text{MgX}^1_2 \cdot c\text{R}^1\text{OH}$ 比优选大于或等于约 $1.7 \times c$ 、更优选为 $10 - 100$ 、最优选为 $20 - 50$ 。操作温度优选为 $60 - 140^\circ\text{C}$ 、最优选 $80 - 120^\circ\text{C}$ 。

从上述可以看出, 羧酸酯与卤化镁的摩尔比可在宽范围内变化。该比值还与其他一些因素有密切关系, 例如在组合物制备中所用的电子给体、所用的溶剂、所用的溶剂量以及所用的温度。所有这些参数都可按试验调节, 以致在组合物中有足够的、适合于制成可溶性组合物的酯含量。

在本发明的方法中，优选使用式 $\text{Ph}(\text{COOR}^2)_2$ 的化合物作为羧酸酯，其中 Ph 表示邻亚苯基， R^2 表示 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ 烷基、优选 $\text{C}_8 - \text{C}_{14}$ 烷基，以及优选摩尔比 $\text{R}(\text{COOR}')_n/\text{Mg}$ 大于或等于约 $1/n$ 、最优选为 $1/n$ 至 $20/n$ 。

根据一实施方案，所述的配合物 $\text{MgX}^1_2 \cdot n\text{R}'\text{OH}$ 、所述的四卤化钛 TiX^2_4 和所述的羧酸酯 $\text{R}(\text{COOR}')_n$ 与一种有机化合物 S 接触，S 优选为氯化烃类和/或芳烃，最优选芳烃如甲苯，它使所述的反应产物溶解。在这种情况下，摩尔比 TiX^2_4/S 优选为 0.5-20、最优选 1 - 6。

根据一实施方案，本方法中在接触步骤之后进行加热步骤。根据本发明的一实施方案：

(a) 配合物 $\text{MgX}^1_2 \cdot c\text{R}^1\text{OH}$ 、卤化钛 TiX^2_4 和优选的溶解用物质 S 首先接触，从而生成第一种接触产物；

(b) 将步骤(a)的第一种接触产物与所述的羧酸酯 $\text{R}(\text{COOR}')_n$ 接触，从而生成第二种接触产物。

在步骤 (b) 中，优选将羧酸酯 $\text{R}(\text{COOR}')_n$ 逐步加到接触产物中，优选在 10 - 60 分钟内加入。在这种情况下，可在所述的步骤(b) 中在加入羧酸酯的过程中加热生成的第二种接触产物，例如在开始加入羧酸酯时的温度为室温（约 20°C ），而在加入结束时温度至少达到约 50°C 。

如在本申请说明书中实施例 1 和 2 的实施方案所述的步骤，组合物可留在溶液中，如果需要，可用作均相催化剂或作为制备其它催化剂的均相原料。但是，根据一实施方案，本发明的方法包括另一步骤，其中用沉淀的方法将溶解的组合物分离出来。在这种情况下，可用以下方法进行沉淀：将有大量过量卤化钛 TiX^2_4 的组合物反应溶液例如冷却到室温，随后从剩余的反应溶液中分离出沉淀的组合物；或者一次或逐步或分批将沉淀用烃类（优选 $\text{C}_5 - \text{C}_{10}$ 烷烃，如庚烷）加到有大量过量卤化钛 TiX^2_4 的组合物反应溶液中，随后从剩余的反应溶液中分离出沉淀的组合物。

以上描述了含有镁、钛、卤化物和羧酸酯的新型可溶性组合物及其

制备方法。本发明还涉及所述组合物或用所述的方法制备的组合物在烯属不饱和单体（优选乙烯、丙烯和其他 α -烯烃）的聚合（即均聚或共聚）中用作催化剂的应用。如果需要，所述的组合物可与用作助催化剂的元素周期表第 1、2、12 或 13 族（IUPAC 1990）的金属的有机金属化合物一起用作催化剂。

本发明组合物应用的另一方面涉及制备聚合催化剂。例如，本发明的组合物可用于制备烯属不饱和单体（例如乙烯和其他 α -烯烃）聚合（即均聚或共聚）的催化剂或催化剂组分的原料或中间体。最后，本发明涉及聚合产物、即使用本发明的组合物催化制备的聚合物，以及涉及由本发明组合物制备的催化剂或催化剂组分。

因此，本申请描述了一种有催化聚合活性的新型可溶性卤化镁-卤化钛-酯组合物。用以下实施例来说明本发明，其中前两个实施例涉及在溶液中均相（催化剂）组合物的制备，第三个实施例描述了将（催化剂）组合物变成固体形式，第四个实施例涉及（催化剂）组合物的制备，将它变成固体形式以及它在气相共聚合中的应用。在实施例 5-8 中，制备、分析和测试了含不同羧酸酯的组合物。以下实施例仅作为对本发明的举例说明。

实施例

实施例 1 可溶性组合物的制备

将 150ml 甲苯加入在惰性条件下、在室温下的 1 升夹套反应器中。将 25.0g $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$ 原料加到反应器中。反应器的搅拌速度为 150 rpm。然后将 300ml TiCl_4 加入。

制成浆液后，开始逐步加入电子给体，即邻苯二甲酸二（十一烷基）酯（DUP），同时将反应温度以 $+1.5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速率升温。加入的 DUP 量和相应加入时的温度列入表 1。

表 1 DUP 加到反应混合物中的量和相应的温度
加入的 DUP 总量为 20ml (0.04mol)

距开始加料时的时间 (分钟)	混合物的温度 ($^{\circ}\text{C}$)	DUP 加入量 (ml)
0	21.8	5.0
6	22.9	5.0
14	24.3	5.0
20	28.5	5.0

当混合物的温度进一步升高时, 液体的颜色变深, 为浅褐红色。当温度达到 129.0°C 时, 将反应混合物在这一温度下保持 1 小时。此后, 过滤反应混合物, 以确定是否存在任何不溶组分。但是, 溶解基本上是完全的。

最后, 加入 300ml TiCl_4 , 得到的溶液是完全透明的, 未见到固体物质。

实施例 2 另一可溶性组合物的制备

将 150ml 甲苯加入在惰性条件下、在室温下的 1 升夹套反应器中。将 25.0g $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$ 原料加到反应器中。搅拌速度为 150 rpm。此后, 再加入 300ml TiCl_4 。混合物中的液体变成暗红色。制成分散液后, 开始加入电子给体, 即邻苯二甲酸二(十一烷基)酯 (DUP), 同时以 $+1.5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速率升高反应温度。DUP 的加入量 and 对应加入时的温度列入表 2。总计加入 25ml DUP。

表 2 DUP 加到反应混合物中的量 and 对应的温度

DUP 加入的总量为 25ml (0.05mol)

距开始加料时的时间 (分钟)	混合物的温度 ($^{\circ}\text{C}$)	DUP 加入量 (ml)
0	23.3	5.0
8	25.2	5.0
16	29.9	5.0
22	35.1	5.0
30	43.1	5.0

DUP 加入后, 反应混合物尚未立刻溶解。搅拌速度为 160 rpm。当温度进一步升高时, 混合物中的液体颜色变深, 呈微红褐色。当温度为 129.3°C 时, 反应混合物的颜色很深。注意到催化剂组分已溶解。这表明, 所有不溶于四氯化钛和甲苯中的固体氯化镁已消失, 生成可溶性组合物。

实施例 3 组合物的制备、分离和分析

将 75ml 甲苯加入在惰性条件中、在室温下的 1 升夹套反应器中。将 $12.5\text{g MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$ 加到反应器中。搅拌速度为 150 rpm。将温度降到 0°C 。此后加入 150 ml TiCl_4 , 此时混合物变成深红色。此后以 $+0.25^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速率将混合物的温度升高。当温度为 22.6°C 时, 加入 12.5ml 电子给体, 即邻苯二甲酸二(十一烷基)酯 (DUP)。此后, 以 $+1.5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速率使反应温度升高。

刚加入电子给体时, 混合物仍含有不溶物质。搅拌速度为 200rpm。当温度进一步升高时, 混合物颜色变深, 变成微砖红色。当温度为 94.7°C 时, 反应混合物颜色变得很深。所有催化剂组分已溶解。这表明已生成可溶性组合物。

将溶液转移到 1 升容器中, 并冷却到室温, 此时组合物进行沉淀, 沉积在容器的底部。此后, 将液体尽可能准确地吸出。

用 150ml 庚烷在室温下洗涤沉淀的组合物两次, 此后在氮气流中干燥组合物, 一直到它完全干燥为止。分析产物的化学组成。分析结果列入

表 3.

表 3 固化的组合物的组成

组分	% (重量)	% (摩尔)	摩尔/摩尔 Ti
Mg	4.4	40.61	1.55
Ti	5.6	26.17	1
EtO-(以 EtOH 计)	1.6	7.96	0.30
DEP	0.17	0.171	0.006
DUP	43.6	25.07	0.96

在组合物中几乎没有邻苯二甲酸二乙酯。而组合物含有少量乙氧基化物 EtO-，它是由 TiCl_4 和第一种配合物 $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$ 之间反应产生的。按乙醇 EtOH 计算，EtOH 的浓度为 1.6%，即 7.96% (摩尔)。但是，结果表明在邻苯二甲酸二(十一烷基)酯和乙醇之间几乎未发生酯交换反应。虽然组合物含有比准确组合物所要求的要稍少的镁，但它的近似分子式如下：



同时还得到固体组合物的 X 射线衍射图。衍射图在 $50^\circ 2\theta$ 处有典型的峰，而在 30° 和 $35^\circ 2\theta$ 之间有次峰。此外，在 15° 和 $22^\circ 2\theta$ 之间有一相当大的次峰。这一次峰在相应含 MgCl_2 的齐格勒-纳塔多相催化剂的 X 射线衍射图中不出现。所谓含 MgCl_2 的齐格勒-纳塔多相催化剂在这里是指 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ /内电子给体催化剂。

结果表明，制备的组合物有可清楚证明的化学组成和特征的 X 射线衍射图。

实施例 4 组合物作为聚合催化剂的应用

将 200ml 甲苯加入在惰性条件中的 1 升夹套反应器中。将 25.0g $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$ 原料加入反应器中。此后，将 25.0ml 邻苯二甲酸二(十一烷基)酯 (DUP) 加到反应混合物中。将反应溶液在室温 (22°C) 下搅拌 30 分钟。搅拌速度为 150 rpm。

反应悬浮液稳定 30 分钟后，加入 300ml TiCl_4 。此后，将温度迅速升到 100°C 。在 86°C 下，所有的组分已溶解，即已反应生成可溶性组合

物。

当反应器中的混合物即溶液完全透明时，通过将庚烷加到溶液中，使组合物从溶液中沉淀出来。加入的庚烷量和反应溶液的温度一起列入表 4。为了避免剧烈冷却的影响，庚烷在加入以前预热到 90 ℃。

表 4 庚烷用量和所用的反应溶液温度

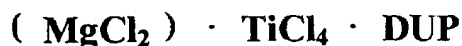
加入时间 (分钟)	反应溶液温度 (℃)	庚烷用量 (ml)
0	105	150
15	93	50
20	85	50

加入庚烷后，将反应溶液冷却到 65 ℃，使组合物沉降到底部。此后，过滤出溶液，用 400ml 庚烷将催化剂组合物洗涤 4 次。最后，将催化剂组合物在氮气流中干燥。测定催化剂组合物的化学组成。分析结果列入表 5。

表 5 催化剂的化学组成

组分	% (重量)	% (摩尔)	摩尔/摩尔 Ti
Ti	6.1	22.4	1
Mg	8.5	62.0	2.77
DUP	40.8	15.2	0.68
邻苯二甲酸酐	0.2	0.35	0.015

在催化剂组合物中未发现酯转移形成的邻苯二甲酸二乙酯。因此，催化剂组合物化学组成很接近于下式：



回收催化剂组合物用于聚合试验。称重 20.2g 所述的催化剂组合物用于丙烯和乙烯的共聚合。三异丁基铝 (TIBA) 用作助催化剂。Al/Ti 摩尔比为 200。环己基甲基二甲氧基甲硅烷 (CMMS) 用作外电子给体。通过加入 4mmol H_2 来调节分子量。在使用前，将助催化剂和外电子给体在 30ml 戊烷中预先接触，此后将一半溶液直接送入气相反应器中，而另一半在加入催化剂以前与催化剂组合物预先接触。丙烯单体进料中含有

4.7 % 乙烯共聚单体。聚合反应在 70 °C 和总压 7.4 巴下进行 2 小时。

结果得到 25g 共聚物。相应的活性为 1.23kg EP/克催化剂和 20.2kg EP/克 Ti。根据红外光谱，聚合物含有乙烯单元 7.8%，其中 4.7 % 以无规形式分布，从而得到 60 % 无规分布。

这一聚合试验的结果清楚地表明，本发明组合物具有催化聚合活性。

实施例 5 - 8 可溶性 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot \text{D}_1$ 组合物的制备，其中 D_1 表示邻苯二甲酸高级烷基酯

这些实施例描述了用不同的邻苯二甲酸长链烷基酯来制备 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot \text{D}_1$ 催化剂。4 种邻苯二甲酸酯 (D_1) 用于这些实施例中，即邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DOP)、邻苯二甲酸二异癸酯 (DIEP)、邻苯二甲酸二(十一烷基)酯 (DUP) 和邻苯二甲酸二(十三烷基)酯 (DTDP)。分析了聚合活性配合物，并研究了它们在丙烯本体均聚中的效率。在本文中，“配合物”一词可用于本发明的组合物，而不限其保护范围，因为本发明产物的分子组成是很均匀的。

实验部分

$\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot \text{D}_1$ 组合物的合成

将 12.5g (131.4mmol) $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$ 配合物加入恒温控制的玻璃反应器中。 $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$ 配合物用喷雾结晶法制备。加入 100ml (0.94mol) 甲苯，随后加入 150ml (1.37mol) 四氯化钛 TiCl_4 。所有的加料步骤都在室温下进行。 TiCl_4 /甲苯的摩尔比为 3: 2。最后，加入 65.7mmol 邻苯二甲酸酯。酯与镁的摩尔比为 0.5。在 1 小时内将温度升至 100 °C，并将反应混合物在这一温度下保持 30 分钟，以便得到不再含有任何固体物质的透明溶液。从而生成可溶性 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot \text{DUP}$ 组合物。四氯化钛 TiCl_4 与组合物的摩尔比为约 20。此后，将溶液冷却到约 90 °C，加入 550ml 冷庚烷。因此温度降到约 70 °C，组合物以黄色物质的形式沉淀出来。用倾析法除去由甲苯、四氯化钛 TiCl_4 和三氯化钛乙氧基化物 $\text{TiCl}_3 \cdot \text{OR}$ 组成的溶液后，用 650ml 庚烷洗涤固体组合物 3 次。产物用氮气流干燥。

分析产物的 Ti、Mg、Cl、邻苯二甲酸酯和任何邻苯二甲酸混合酯

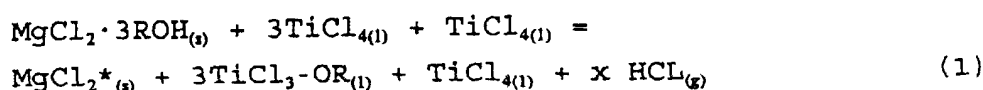
以及苯酐的量。也分析产物的乙醇含量，它被认为是由残留在产物中的三氯化钛乙氧基化物 $\text{TiCl}_3 \cdot \text{OEt}$ 产生的。此外，将组合物再次溶解在 500ml (4.7mol) 甲苯中，以便得到更好的形态。为了提高溶解性，将温度升到 90 °C。当生成透明的溶液时，在半小时内将溶液冷却到约 30 至 40 °C。此后加入 330ml 庚烷，使组合物再次沉淀。最后，用 500ml 庚烷将组合物洗涤 3 次。干燥后，用上述相同的方法分析组合物。

本体聚合

将丙烯在 5 升搅拌釜反应器中聚合。将约 0.9ml 三乙基铝助催化剂、约 0.5ml 浓度为 25 % (体积) 的环己基甲基二甲氧基甲硅烷的正庚烷溶液 (外电子给体) 和 30ml 正戊烷混合在一起，并反应 5 分钟。将得到的混合物的一半加入聚合反应器中，而另一半与约 20mg 由所述组合物组成的催化剂混合。再过 5 分钟后，将催化剂/TEA/外电子给体/正庚烷混合物加入反应器中。Al/Ti 的摩尔比为 250，Al/外电子给体的摩尔比为 10。将 70mmol 氢气和 1400g 丙烯加到反应器中，在 15 - 30 分钟内将温度升至 70 °C。聚合反应时间为 60 分钟，此后从反应器中取出生成的聚合物。测定聚合物的熔体流动速率 (MFR₂)、堆积密度 (BD) 和二甲苯可溶物的总分数 (TS)。

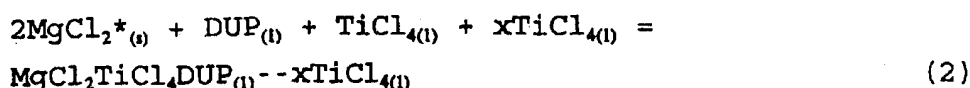
结果

在组合物的制备中，在四氯化钛 (TiCl_4) - 甲苯溶液中可能发生以下反应：

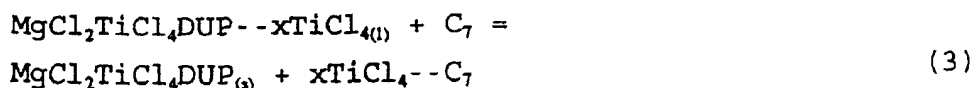


当四氯化钛 TiCl_4 与配合物 $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{ROH}$ 中的醇 ROH 反应时，生成氯化氢，它以气体形式逸出。三氯化钛乙氧基化物首先部分为固体、部分在过量四氯化钛的溶液中，但随着温度升高，绝大部分三氯化钛乙氧基化物溶解。从其醇配合物中释放出的 MgCl_2^* 处于无定形状态。一些四氯化钛 TiCl_4 和一些三氯化钛乙氧基化物与无定形的氯化镁 MgCl_2^* 反应。

加入邻苯二甲酸的长链烷基酯如 DUP 后，发生溶解在未反应的四氯化钛 TiCl_4 中的反应：



在这一步骤，生成透明的溶液。当加入庚烷（ C_7 ）时，溶解的 TiCl_4 从配合物中析出，配合物沉淀：



还有少量的三氯化钛乙氧基化物与配合物一起沉淀出来。本发明涉及两种配合物：一种配合物不含有三氯化钛乙氧基化物，而另一种配合物含有一些三氯化钛乙氧基化物。在用烃洗涤过程中，一些四氯化钛 TiCl_4 和一些邻苯二甲酸高级烷基酯 DUP 从配合物中除去， TiCl_4/DUP 的摩尔比 = 1: 1。

上述解释的目的仅仅是为了说明本发明，而不是用来限制本发明的专利保护范围。对于本发明的现象可能还有另外的解释。

催化剂组合物的制备

沉淀的组合物的制备没有什么困难。将 15ml 液体 TiCl_4 加到甲苯和配合物 $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$ 的浆液中以后，浆液的颜色变红。再加入 15ml TiCl_4 以后，浆液的颜色为深红色。在加入邻苯二甲酸酯后，生成深红色的溶液，当加热到 100 °C 后，它变得完全透明。当加入庚烷时，生成黄色沉淀。干燥时，沉淀变成焦油状。

所有的沉淀都能很好地溶于热甲苯中。在绝大多数情况下，通过再沉淀可以使形态得到改进。只有当使用邻苯二甲酸二（十一烷基）酯 DUP 时，再沉淀不能改进形态。当使用邻苯二甲酸二（十三烷基）酯时，当用庚烷处理甲苯溶液时，得到两种沉淀：一种为深色粗粒沉淀（参见实施例 8b），另一种为较浅色和较细的颗粒沉淀（参见实施例 8c）。实施例编号、其中使用的邻苯二甲酸酯以及沉淀的外观和形态列入表 6。

组合物的化学组成

表 7 列出了组合物的化学组成。在表 8 中，组成以摩尔比率表示，表 9 列出 这些摩尔比率与钛的摩尔数的比较。结果表明，所有产物的组成都接近 1: 1: 1 组成，其中数字指四氯化钛 TiCl_4 、氯化镁 MgCl_2 和邻

苯二甲酸高级烷基酯 D_1 。只有在实施例 8b 的深色粗粒再次沉淀物中有较高的 Mg 含量。其他的 Mg/Ti 原子比为 0.7-0.8。邻苯二甲酸酯的量更接近钛的量，在绝大多数情况下 D_1 /Ti 摩尔比为 0.8-0.9。

醇，即乙醇的量反映了三氯化钛乙氧基化物形式的钛的量，因为分析得出的醇量反映了所述的三氯化钛乙氧基化物的量。在这些实施例中，醇的量是很低的，它意味着钛总量的 10 % 以下处于三氯化钛乙氧基化物的形式。该量在钛总量的 5 - 8 % (摩尔) 之间变化。组合物还含有少量酯转移形成的邻苯二甲酸酯，它的百分含量为约 10 %。

没有随邻苯二甲酸酯的烷基链长度变化的系统趋势。相反，不管在组合物合成中使用的邻苯二甲酸酯的烷基如何变化，结果看来是不变的。

组合物的聚合试验

所有的组合物都按实验部分描述的进行聚合试验。聚合试验的结果列入表 10。这些结果还示于图 1 和 2 中。从反应器中得到的聚合物材料是羊毛状的，它有低的堆积密度。

活性

所有的活性都是低的，为 1 - 3kg PP/克催化剂组合物。相对钛的活性为 20 - 40kg PP/g Ti。相对镁来说，观测到随镁浓度增加而活性略有增加的趋势。

氢敏感性

反映催化剂对氢的敏感性的熔体流动速率 MFR_2 只有很小的变化，即在 5 - 7 之间变化。没有观察到系统趋势。

堆积密度

如上所述，聚合物产物有较差的形态。这一点是可预期的，因为催化剂的形态通常决定了聚合物的形态。如果催化剂的形态不确定，那么聚合物的形态也不确定。在一实验中，堆积密度仅为 70kg/m^3 。

二甲苯可溶物总分数 TS

同样，未观测到 TS 值与所用的邻苯二甲酸酯的烷基链长之间有系统趋势。但是，用新沉淀的组合物生产的聚合物的 TS 值与用再次溶解的或用甲苯洗涤的组合物生产的聚合物的 TS 值之间有明显的差别。用甲苯洗

漆的组合物生产的那些聚合物,其TS值明显下降1%以上(参见图2)。

小结

实施例5-8描述了一种用邻苯二甲酸长链烷基酯(D_1)制备可溶性催化剂组合物或制备催化剂配合物 $MgCl_2 \cdot TiCl_4 \cdot D_1$ 的方法。这些实施例说明,本发明的组合物在所述的条件下具有类似的组成 $MgCl_2 \cdot TiCl_4 \cdot D_1$ 。通过 $MgCl_2 \cdot 3EtOH$ 与四氯化钛 $TiCl_4$ 在甲苯溶液中反应来制备催化剂配合物。在邻苯二甲酸长链烷基酯如邻苯二甲酸二(十一烷基)酯(DUP)按 Mg/DUP 摩尔比=0.5加入后,生成可溶性催化剂配合物。这种催化剂配合物 $MgCl_2 \cdot TiCl_4 \cdot D_1$ 不仅在四氯化钛 $TiCl_4$ 中是可溶的,而且在甲苯中也是可溶的。使用了四种不同的邻苯二甲酸酯,即邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DOP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸二(十一烷基)酯(DUP)和邻苯二甲酸二(十三烷基)酯(DTDP)。这些实施例表明,生成的催化剂配合物的溶解性是良好的。在丙烯聚合的标准试验中,配合物的活性为1-3kg PP/克催化剂配合物,聚合物产物的 MFR_2 为6-7。二甲苯可溶物总分数(TS)为2-3%,当催化剂配合物用甲苯洗涤后TS下降到2%以下。

表 6 合成中使用的电子给体、电子给体烷基的碳数和甲苯洗涤情况。DOP = 邻苯二甲酸二(乙基己基)酯, DIPP = 邻苯二甲酸二异癸酯, DUP = 邻苯二甲酸二(十一烷基)酯, DTDP = 邻苯二甲酸二(十三烷基)酯

实施例	加入的电子给体	电子给体烷基的碳原子数	甲苯洗涤	注
5a	DOP	8	否	焦油
5b	DOP	8	是	粒状焦油
6a	DIDP	10	否	焦油
6b	DIDP	10	是	粒状焦油
7a	DUP	11	否	焦油
7b	DUP	11	是	焦油
8a	DTDP	13	否	焦油
8b	DTDP	13	是	红色粗粒状部分
8c	DTDP	13	是	黄色细粒状部分

表 7

组合物的化学组成。 EOP = 邻苯二甲酸乙基辛基酯, DEP = 邻苯二甲酸二乙酯, EIDP = 邻苯二甲酸乙基癸基酯, EUP = 邻苯二甲酸乙基(十一烷基)酯, ETDP = 邻苯二甲酸乙基(十三烷基)酯, PSA = 邻苯二甲酸酐。

实施例	Mg %(重量)	Ti %(重量)	Cl %(重量)	EtOH %(重量)	DEP %(重量)	DOP %(重量)	EOP %(重量)	DIDP %(重量)	EIDP %(重量)	DUP %(重量)	EUP %(重量)	DTDP %(重量)	ETDP %(重量)	PSA %(重量)
5a	2.7	7.4	30.7	0.50	1.3	45.3	0.8							0.1
5b	2.6	7.1	31.6	0.50	1.3	42.0	0.8							0.1
6a	2.5	7.1	27.6	0.46	0.6			52.1	2.0					
6b	2.8	7.2	30.1	0.33	0.7			57.1	2.5					0.1
7a	2.3	6.2	25.5	0.48	0.2					45.4	0.4			
7b	2.1	5.3	22.4	0.54	0.2					43.7	0.4			
8a	3.0	6.1	25.1	0.53	0.4							56.4	1.6	
8b	4.8	5.8	30.0	0.44	0.5							50.3	1.6	
8c	3.4	5.7	27.0	0.34	0.4							50.7	1.6	

表 8

组合物中的摩尔百分数

实施例 ¹	Mg % (摩尔)	Ti % (摩尔)	Cl	EtOH % (摩尔)	DEP % (摩尔)	DOP % (摩尔)	EOP % (摩尔)	DIDP % (摩尔)	EIDP % (摩尔)	DUP % (摩尔)	EUP % (摩尔)	LTDP % (摩尔)	ETDP % (摩尔)	PSA % (摩尔)
5a	0.111	0.155	0.866	0.011	0.0058	0.116	0.003							0.001
5b	0.107	0.148	0.891	0.011	0.0058	0.108	0.003							0.001
6a	0.103	0.148	0.778	0.010	0.0027			0.117	0.006					
6b	0.115	0.15	0.849	0.007	0.0031			0.128	0.007					0.001
7a	0.095	0.129	0.719	0.010	0.009					0.096	0.001			
7b	0.086	0.111	0.632	0.012	0.009					0.092	0.001			
8a	0.123	0.127	0.708	0.012	0.0018							0.106	0.004	
8b	0.197	0.121	0.846	0.010	0.0022							0.095	0.004	
8c	0.140	0.119	0.762	0.007	0.0018							0.096	0.004	

表 9
组合物中相对钛的摩尔比

实施例	Mg 摩尔比	Ti 摩尔比	Cl 摩尔比	EtOH 摩尔比	DEP 摩尔比	DOP 摩尔比	EOP 摩尔比	DIDP 摩尔比	EIDP 摩尔比	DUP 摩尔比	EUP 摩尔比	DTDP 摩尔比	ETDP 摩尔比	PSA 摩尔比	电子给体总量, 摩尔比
5a	0.72	1	5.6	0.07	0.038	0.75	0.017							0.0044	0.810
5b	0.72	1	6.0	0.07	0.039	0.72	0.018							0.0045	0.786
6a	0.69	1	5.2	0.07	0.018			0.8	0.04						0.845
6b	0.77	1	5.6	0.05	0.021			0.9	0.05					0.0045	0.925
7a	0.73	1	5.6	0.08	0.007					0.74	0.01				0.754
7b	0.78	1	5.7	0.11	0.008					0.83	0.01				0.853
8a	0.97	1	5.6	0.09	0.014							0.83	0.033		0.882
8b	1.63	1	7.0	0.08	0.019							0.78	0.035		0.836
8c	0.18	1	6.4	0.06	0.015							0.80	0.036		0.853

表 10

组合物的聚合试验

实施例	活性		MFR ₂ g/10 min	BD kg/m ³	TS
	kg PP/g*cat*h	kg PP/g*ti*h			
5b	1.5	20	6.1	200	1.81
6a	1.7	24	6.3	170	3.04
6b	1.3	18	5.0	350	1.39
7a	1.3	21	6.8	120	3.39
7b	0.6	12	6.3	70	1.46
8a	2.0	32	6.1	110	2.49
8b	2.5	42	7.0	340	1.74
8c	2.1	37	7.3	330	2.39

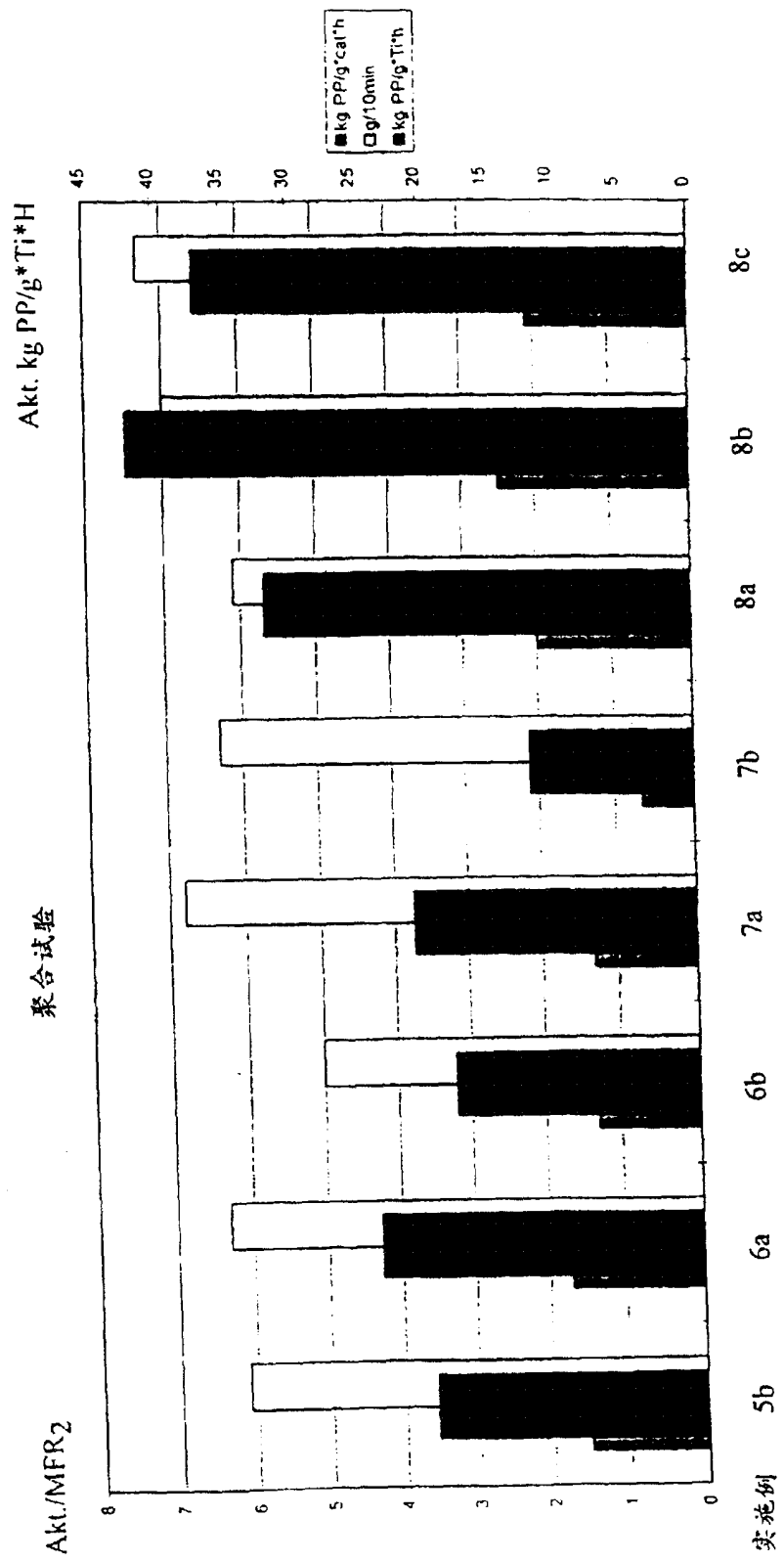
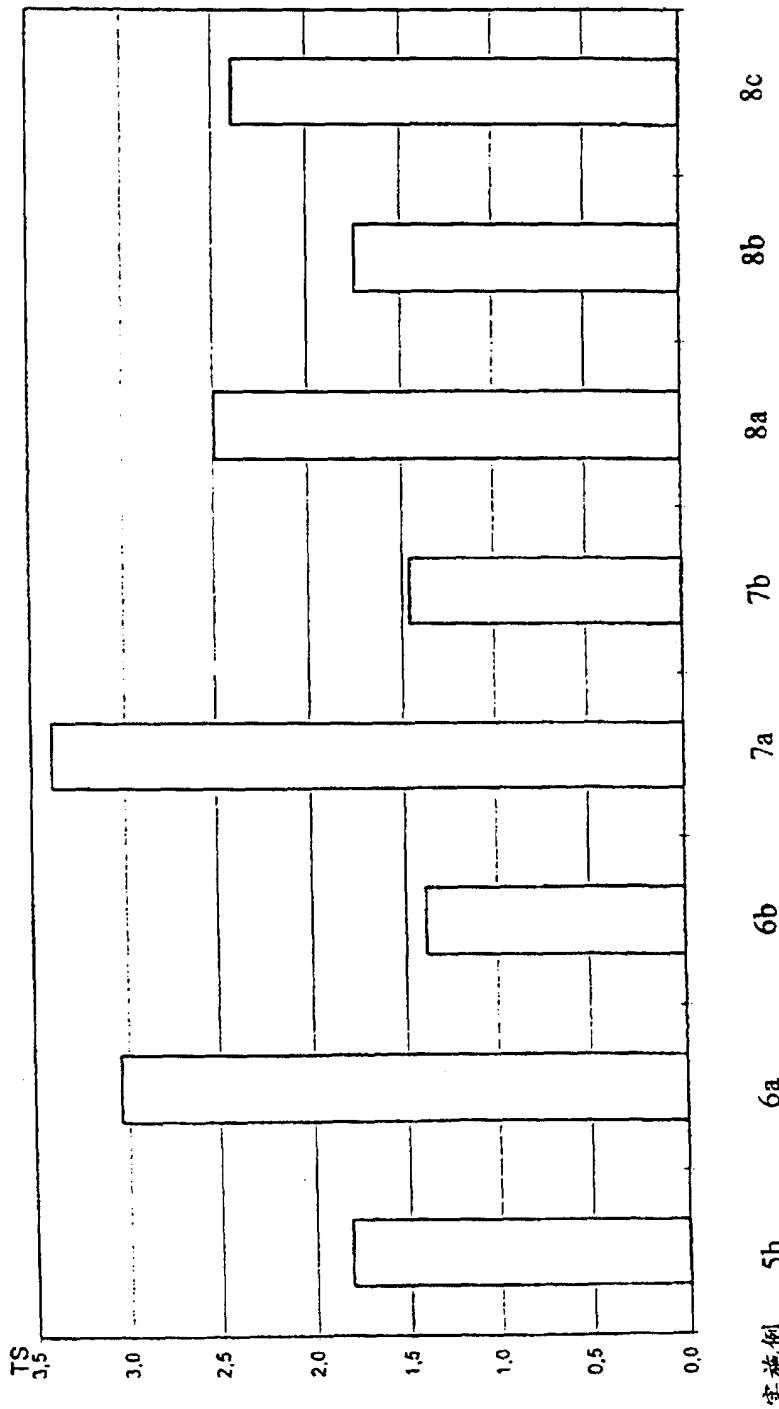


图 1 各实施例的 MFR₂ 值和活性值



各实施例的 TS 值

图 2