



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 111094362 B

(45) 授权公告日 2021.04.16

(21) 申请号 201880058344.4

(22) 申请日 2018.09.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111094362 A

(43) 申请公布日 2020.05.01

(30) 优先权数据
17191417.9 2017.09.15 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.03.09

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/074086 2018.09.07

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/052900 EN 2019.03.21

(73) 专利权人 巴塞尔聚烯烃意大利有限公司
地址 意大利米兰

(72) 发明人 D·布丽塔 N·阿里什德菲尼蒂
O·富斯科 B·加迪

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
代理人 杨思捷

(51) Int.Cl.
C08F 4/654 (2006.01)
C08F 110/06 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101189272 A, 2008.05.28
EP 2251361 A1, 2010.11.17
CN 1060476 A, 1992.04.22
CN 101134790 A, 2008.03.05
审查员 李亚坤

权利要求书2页 说明书21页

(54) 发明名称

用于烯烃聚合的催化剂组分的制备方法

(57) 摘要

公开了一种用于 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 烯烃(共)聚合的固体催化剂组分的制备方法,其中R是氢或具有1-12个碳原子的烃基,所述固体催化剂组分包含Ti化合物和任选的在氯化镁基载体上的电子给体,所述方法包括一个或多个步骤(a),所述步骤(a)在0至150℃的温度下进行,其中式 $(\text{MgCl}_m\text{X}_{2-m}) \cdot n\text{LB}$ 的Mg基化合物,其中m为0至2,n为0至6,X独立地为 R^1 、 OR^1 、 $-\text{OCOR}^1$ 或 $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}^1$ 基团,其中 R^1 为 C_1 - C_{20} 烃基,并且LB为路易斯碱,与包含Ti化合物的液体介质反应,具有至少Ti-Cl键,其量使得Ti/Mg摩尔比大于3,以及至少一个步骤(b),其中来自(a)的固体颗粒在10-100℃的温度下悬浮在包含烃的液体介质中,所述方法的特征在于,所述步骤(a)和/或(b)中的至少一个是在相对于Mg化合物的量0.2重量%至20.0重量%的固体化合物颗粒的存在下进行的,该固体化合物颗粒含有大于50重量% SiO_2 单元。

1. 一种用于 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 烯烃(共)聚合的固体催化剂组分的制备方法,其中R是氢或具有1-12个碳原子的烷基,所述固体催化剂组分包含在氯化镁基载体上的Ti化合物和任选的电子给体,所述方法包括一个或多个步骤(a),所述步骤(a)在0至150℃的温度下进行,其中式 $(\text{MgCl}_m\text{X}_{2-m}) \cdot n\text{LB}$ 的Mg基化合物,其中m为0至2,n为0至6,X独立地为卤素、 R^1 、 OR^1 、 $-\text{OCOR}^1$ 或 $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}^1$ 基团,其中 R^1 为 C_1-C_{20} 烷基,并且LB为路易斯碱,与液体介质反应,所述液体介质包含具有至少Ti-Cl键的Ti化合物,其量使得Ti/Mg摩尔比大于3,以及至少一个步骤(b),其中来自(a)的固体颗粒在10-100℃的温度下悬浮在包含烃的液体介质中,所述方法的特征在于,所述步骤(a)和/或(b)中的至少一个是在相对于Mg化合物的量0.2重量%至20.0重量%的固体化合物颗粒的存在下进行的,该固体化合物颗粒含有大于50重量% SiO_2 单元并且具有在1至100 μm 的平均粒度以及在于Mg的量相对于固体催化剂组分的总重量为8至30重量%。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含有大于50重量% SiO_2 单元的固体化合物具有1至30 μm 的平均粒度。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中含有大于50重量% SiO_2 单元的固体化合物选自二氧化硅、硅酸盐和硅藻土。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含有大于50重量% SiO_2 单元的固体化合物选自硅藻土。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含有大于50重量% SiO_2 单元的固体化合物是滑石。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中相对于步骤(a)中使用的Mg化合物的量,含有大于50重量% SiO_2 单元的固体化合物的量为0.5-10重量%。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述一个或多个步骤(a)中的所述Mg基化合物选自通式 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{R}^1\text{OH}$ 的加合物,其中n是0.1与6之间的数,并且 R^1 是具有1-18个碳原子的烷基。

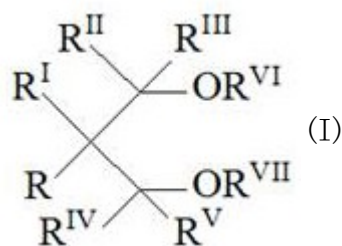
8. 根据权利要求7所述的方法,其中n为1-5,且 R^1 为乙基。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤(a)的反应温度为60-140℃。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤(a)的数目为1-4。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中在步骤(a)中存在含有大于50重量% SiO_2 单元的固体化合物。

12. 根据权利要求1所述的方法,进一步包括在步骤(a)中使用电子给体化合物,所述电子给体化合物选自包括以下各项组成的组:任取代的芳族多元羧酸的烷基酯和芳基酯、丙二酸酯、戊二酸酯、马来酸酯、琥珀酸酯、选自二氨基甲酸酯、单酯单氨基甲酸酯和单酯单碳酸酯的二醇衍生物,以及下式的1,3-二醚:



其中 R 、 R^{I} 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 和 R^{V} 彼此相同或不同,并且是氢或具有1至18个碳原子的烷基,并且 R^{VI} 和 R^{VII} 彼此相同或不同,并且除了 R^{VI} 和 R^{VII} 不能是氢之外,具有与 $\text{R}-\text{R}^{\text{V}}$ 相同的含义;并且

一个或多个 $R-R^{VII}$ 基团可以连接形成环。

13. 根据权利要求11所述的方法, 其中至少在第一步骤(a)中使用内部给体。

14. 根据权利要求1所述的方法, 其中在步骤(b)中加入含有大于50重量% SiO_2 单元的固体化合物。

15. 根据权利要求14所述的方法, 其中所述含有大于50重量% SiO_2 单元的固体化合物选自硅藻土。

用于烯烃聚合的催化剂组分的制备方法

技术领域

[0001] 本公开涉及一种用于烯烃(特别是丙烯)的(共)聚合的齐格勒-纳塔催化剂组分的制备方法,所述烯烃包含Mg、Ti和卤素元素以及任选地至少一种电子给体化合物。

背景技术

[0002] 工业上使用的用于烯烃聚合的齐格勒-纳塔催化剂可以包含固体催化剂组分,该固体催化剂组分由其上负载有钛化合物的二卤化镁和任选的通过与可以是液体形式的烷基铝化合物接触而活化的内电子给体化合物构成。

[0003] 固体催化剂组分的制备可以包括一个或多个步骤,其中Mg化合物(可以是二氯化镁或其前体)与钛化合物在任选存在电子给体化合物的情况下反应。最后,用液态烃洗涤催化固体,然后干燥。

[0004] 反应和洗涤阶段都可以在通过将固体悬浮在过量液相中获得的浆液中进行,所述液相可以由液体钛化合物或液态烃或两者组成。然后,在浆液阶段中,在每个连续步骤中从所得固体催化剂前体中分离液体是重要的方面。缩短去除时间可以提高生产率并使所需产物和副产物之间的接触最小化。

[0005] 当浆液步骤在相对高的温度下进行,一些成分,例如电子给体,可能受到降解问题的影响。在这些情况下,快速除去液相将使降解过程最小化并产生更可靠的催化剂。

[0006] WO 03/076480公开了通过一系列浆液阶段制备齐格勒-纳塔催化剂,其中通过过滤除去液相。尽管这种技术在某些情况下可能是有效的,但是它还涉及额外的程序,例如更换过滤装置,因为它们可能被堵塞或者因为它们需要基于待生产的催化剂等级的粒度而改变。

[0007] 虹吸是除去浆液液相的另一种方法。为了在固体回收方面是有效的,虹吸应该在固体颗粒沉降完成之后进行。因此,该方法的效率和生产率严格取决于固体沉降步骤的沉降时间。

[0008] 因此,找到一种缩短催化剂颗粒在浆液中的沉降时间同时保持催化剂性能不变的方法是有益的。

[0009] 令人惊讶地发现,当与Ti化合物的反应步骤和/或烃洗涤在特定化合物的存在下进行,获得上述结果。

发明内容

[0010] 因此,本公开的目的是提供一种用于 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 烯烃(共)聚合的固体催化剂组分的制备方法,其中R是氢或具有1-12个碳原子的烷基,所述固体催化剂组分包含Ti化合物和任选的在氯化镁基载体上的电子给体,所述方法包括一个或多个步骤(a),所述步骤(a)在0至150°C的温度下进行,其中式 $(\text{MgCl}_m\text{X}_{2-m}) \cdot n\text{LB}$ 的Mg基化合物,其中m为0至2,n为0至6,X独立地为卤素、 R^1 、 OR^1 、 $-\text{OCOR}^1$ 或 $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}^1$ 基团,其中 R^1 为 C_1 - C_{20} 烷基,并且LB为路易斯碱,与包含Ti化合物的液体介质反应,具有至少Ti-Cl键,其量使得Ti/Mg摩尔比大于3,以及至少一

个步骤(b),其中来自(a)的固体颗粒在10-100℃的温度下悬浮在包含烃的液体介质中,所述方法的特征在于,所述步骤(a)和/或(b)中的至少一个是在相对于Mg化合物的量0.2重量%至20.0重量%的固体化合物颗粒的存在下进行的,该固体化合物颗粒含有大于50重量%SiO₂单元并且具有在1至100μm,优选1至30μm的平均粒度。

具体实施方式

[0011] 优选地,含有大于50重量%SiO₂单元的固体化合物选自二氧化硅、硅酸盐和硅藻土。在硅酸盐中,特别优选页硅酸盐如滑石。优选的二氧化硅类型是亲水性二氧化硅,即未改性以使其疏水的二氧化硅。此外,优选使用硅藻土。特别优选使用以名称**Celite®**销售的硅藻土。

[0012] 相对于步骤(a)中Mg化合物的量,含有大于50重量%SiO₂单元的固体化合物的量优选为0.5-10重量%,更优选为0.5-5重量%。

[0013] 在一个具体实施方案中,在步骤(a)中存在含有大于50重量%SiO₂单元的固体化合物。

[0014] 平均粒度定义为从根据实验部分中阐述的程序进行的测定获得的P50值。特别地,对通过预先对粉末进行超声处理而获得的不合聚集体的粉末样品进行测定。

[0015] 优选地,步骤(a)通过将含有大于50重量%SiO₂单元的固体化合物和Mg化合物悬浮在液体介质中进行,液体介质包含式Ti(OR)¹_{q-y}Cl_y的钛化合物,其中q是钛的化合价,y是1和q之间的数,并且R¹是C₁-C₂₀烷基。

[0016] 其中,特别优选的是多卤化钛化合物如四卤化钛或卤代醇化钛。优选的具体钛化合物是TiCl₄和Ti(OEt)Cl₃。

[0017] 包含Ti化合物的液体介质可以是Ti化合物在另一种液体稀释剂中的混合物。优选的稀释剂是在室温下为液体的任选氯化的烃。在一个非常优选的实施方案中,液体介质由液体钛化合物组成。

[0018] 在一个或多个步骤(a)的第一个中用作起始化合物的镁基化合物优选选自通式MgCl₂·nR¹OH的加合物,其中n是0.1与6之间的数,并且R¹是具有1-18个碳原子的烷基。优选地,n为1-5,更优选1.5-4.5。在优选的实施方案中,R¹是乙基。

[0019] 加合物可适当地通过混合醇和氯化镁制备,在搅拌条件下在加合物的熔融温度(100-130℃)下操作。然后,将加合物与不与加合物混溶的惰性烃混合,从而产生快速骤冷的乳液,导致加合物以球形颗粒的形式固化。根据该程序制备的球形加合物的实例描述于US 4,399,054和US 4,469,648中。

[0020] 用于球化工艺的另一种可用方法是例如在US 5,100,849和US 4,829,034中描述的喷雾冷却方法。具有所需最终醇含量的加合物可以通过在加合物制备过程中直接使用选定量的醇来获得。

[0021] 上述加合物可以直接与Ti化合物反应,或者可以预先进行热控制脱醇(80-130℃)以获得其中醇的摩尔数降低并且其孔隙率增加的加合物。当进行脱醇时,每摩尔Mg的醇摩尔数可以减少到小于3,优选0.1-2.5。

[0022] Mg基化合物,特别是MgCl₂-醇加合物和Ti化合物之间的反应可以通过将Mg基化合物和含有大于50重量%SiO₂单元的固体化合物悬浮在大大过量的冷TiCl₄(例如0℃)中来进

行。将混合物加热至60-140℃的温度并在该温度下保持0.1-4小时,优选0.5-2小时。

[0023] 反应时间结束后,停止步骤(a)中的搅拌并使固体颗粒沉降。沉降完成后,除去液相。完全沉降的指示可以是观察到固相上方的液相变得澄清的结果。而且,更精确的指示可以通过使用适当的光检测器在规则的时间检测通过液相的光量而得到。当通过液相的光量不再增加时,可以推断沉降过程完成。在非常暗的悬浮液的情况下,可以使用另一种方法,该方法基于通过在距反应器底部相同高度处始终如一地虹吸液相而形成学习曲线,但是在增加的时间之后,然后检测与液体一起除去的固体颗粒的量。当实际上可以忽略该量时,认为沉降完成。使用含有大于50重量%SiO₂单元的固体化合物有助于在较短时间内达到与液体一起除去的最低量的固体颗粒。

[0024] 反应步骤(a)可以在相同或不同的条件下重复一次或多次。例如,可以改变处理的温度和持续时间。在优选的实施方案中,步骤(a)的数目为1-3。

[0025] 在重复步骤(a)中,可以加入含有大于50重量%SiO₂单元的新鲜固体化合物。然而,优选的实施方案包括在一系列步骤(a)的第一个步骤中加入所述化合物,优选在步骤(b)中不加入所述化合物。

[0026] 如果使用,可以在一个或多个反应步骤(a)期间在Mg基化合物和液体Ti化合物之间以所需比例加入电子给体化合物。

[0027] 优选地,至少在Mg基化合物和Ti化合物之间的反应的第一步骤(a)期间加入电子给体化合物。在一些情况下,这种治疗可以再重复一次或两次。

[0028] 在另一个实施方案中,如W02004/106388中所述的电子给体化合物可以作为新鲜反应物加入到通过加合物和Ti化合物之间的上述反应获得的固体中间催化剂组分中。

[0029] 在最后步骤(a)结束时,使固体催化剂组分经历步骤(b),根据该步骤,优选用烃溶剂洗涤直至氯离子不再可通过电位滴定检测到

[0030] 将所得固体悬浮在烃溶剂中并在10-100℃的温度下搅拌1分钟-1小时。如果不在步骤(a)中加入,可以在步骤(b)中以相同的方法和量加入含有大于50重量%SiO₂单元的固体化合物。

[0031] 最终固体催化剂组分的颗粒可以具有球形形态和5-150μm,优选20-100μm和更优选30-90μm的平均直径。作为具有球形形态的颗粒,较大轴和较小轴之间的比例等于或低于1.5,优选低于1.3。

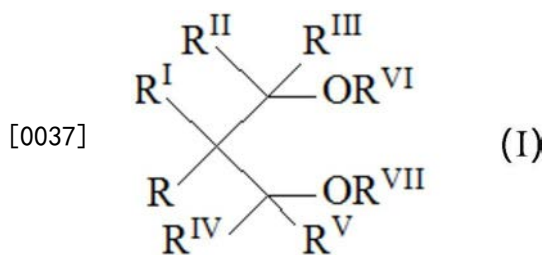
[0032] 通常,相对于固体催化剂组分的总重量,Mg的量优选为8-30重量%,更优选10-25重量%。

[0033] 相对于固体催化剂组分的总重量,Ti的量可以为0.5-5重量%,更优选0.7-3重量%。

[0034] 当使用时,内电子给体选自包括以下各项组成的组:醚、胺、硅烷、氨基甲酸酯、酮、脂族酸的酯、任选取代的芳族单或多羧酸的烷基和芳基酯、选自单酯单氨基甲酸酯和单酯单碳酸酯的二醇衍生物,或其混合物。

[0035] 当内部给体选自任选取代的芳族多元羧酸的烷基酯和芳基酯时,优选的给体是邻苯二甲酸的酯。优选的脂族酸的酯选自丙二酸、戊二酸、马来酸和琥珀酸。这些酯的具体实例是邻苯二甲酸正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯和邻苯二甲酸二正辛酯。

[0036] 优选地,醚可以选自式(I)的1,3二醚:



[0038] 其中R、R^I、R^{II}、R^{III}、R^{IV}和R^V彼此相同或不同，并且是氢或具有1至18个碳原子的烷基；R^{VI}和R^{VII}彼此相同或不同，除了R^{VI}和R^{VII}不能是氢之外，具有与R-R^V相同的含义；一个或多个R-R^{VII}基团可以连接形成环。特别优选其中R^{VI}和R^{VII}选自C₁-C₄烷基的1,3-二醚。

[0039] 也可以使用上述给体的混合物。具体的混合物是由琥珀酸酯和1,3-二醚构成的那些，如W02011/061134中所公开的。

[0040] 通常，相对于固体催化剂组分的总重量，固体催化剂组分中电子给体化合物的最终量可以为0.5-40wt%，优选1-25wt%。

[0041] 根据本公开获得的固体催化剂组分可以显示20-500m²/g，优选50-400m²/g的表面积(通过Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) 方法测定)以及大于0.2cm³/g，优选0.3-0.6cm³/g的总孔隙率(通过B.E.T方法测定)。由于半径高达1μm的孔，孔隙率(Hg法)可以在0.3至1.5cm³/g，优选0.45至1cm³/g的。

[0042] 固体催化剂组分优选具有5至120μm，更优选10至100μm的平均粒度。

[0043] 本公开的方法将含有大于50重量%SiO₂单元的固体化合物掺入固体催化剂组分中，而不影响催化剂性能。因此，有利地不需要将其从催化剂粉末中除去。

[0044] 通过使根据本公开的方法制备的固体催化剂组分与有机铝化合物反应，将其转化为用于烯烃聚合的催化剂。

[0045] 有机铝化合物优选选自三烷基铝化合物，例如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝和三正辛基铝。还可以使用烷基铝卤化物、烷基铝氢化物或烷基铝倍半氯化物，例如AlEt₂Cl和Al₂Et₃Cl₃，任选与上述三烷基铝混合。

[0046] Al/Ti比大于1，可以为50-2000，优选50-500。

[0047] 任选地，可以使用外电子给体化合物。它优选选自硅化合物、醚、酯、胺、杂环化合物和2,2,6,6-四甲基哌啶和酮。另一类优选的外部给体化合物是通式(R⁶)_a(R⁷)_bSi(OR⁸)_c的硅化合物，其中a和b是0-2的整数，c是1-4的整数，(a+b+c)之和是4；R⁶、R⁷和R⁸是任选地含有杂原子的具有1-18个碳原子的烷基、环烷基或芳基。特别优选的是这样的硅化合物，其中a是1，b是1，并且c是2，R⁶和R⁷中的至少一个选自任选地含有杂原子的具有3-10个碳原子的支链烷基、环烷基或芳基，并且R⁸是C₁-C₁₀烷基，特别是甲基。这种优选的硅化合物的实例是甲基环己基二甲氧基硅烷(C给体)、二苯基二甲氧基硅烷、甲基叔丁基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷(D给体)、二异丙基二甲氧基硅烷、(2-乙基哌啶基)叔丁基二甲氧基硅烷、(2-乙基哌啶基)叔己基二甲氧基硅烷、(3,3,3-三氟-正丙基)(2-乙基哌啶基)二甲氧基硅烷和甲基(3,3,3-三氟-正丙基)二甲氧基硅烷。此外，还优选其中a为0且c为3，R⁷为支链烷基或环烷基，任选含有杂原子且R⁸为甲基的硅化合物。这种优选的硅化合物的实例是环己基三甲氧基硅烷、叔丁基三甲氧基硅烷和叔己基三甲氧基硅烷。

[0048] 外电子给体化合物的用量使得有机铝化合物和所述外电子给体化合物之间的摩

尔比为0.1-500,优选1-300,更优选3-100。

[0049] 根据本公开制备的催化剂可以用于 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 烯烃的(共)聚合方法中,其中R是氢或具有1-12个碳原子的烷基。

[0050] 聚合方法可以根据可用的技术进行,例如使用惰性烃溶剂作为稀释剂的浆液聚合,或使用液体单体(例如丙烯)作为反应介质的本体聚合。此外,可以在一个或多个流化床或机械搅拌床反应器中以气相操作进行聚合方法。

[0051] 聚合在20-120℃,优选40-80℃的温度下进行。当聚合在气相中进行时,操作压力可以为0.5-5MPa,优选1-4MPa。在本体聚合中,操作压力可以为1-8MPa,优选1.5-5MPa。

[0052] 给出以下实施例是为了更好地说明本发明而不是限制本发明。

[0053] 实施例

[0054] Mg、Ti的测定

[0055] 在“I.C.P Spectrometer ARL Accuris”上通过电感耦合等离子体(ICP)发射光谱法测定固体催化剂组分中的Mg和Ti含量。

[0056] 通过在“Fluxy”铂坩埚中分析称重0.1-0.3克催化剂和2克偏硼酸锂/四硼酸锂(1/1混合物)制备样品。在加入几滴碘化钾(KI)溶液后,将坩埚插入“Claisse Fluxy”装置中以完全燃烧。用5%v/v HNO_3 溶液收集残余物,然后通过ICP在以下波长下分析:镁,279.08nm;钛,368.52nm。

[0057] 内电子给体含量的测定

[0058] 通过气相色谱法测定固体催化化合物中内部给体的含量。将固体组分溶解在丙酮中,加入内标物,并在气相色谱中分析有机相的样品,以确定起始催化剂化合物处存在的给体的量。

[0059] X.I.的测定

[0060] 将2.5g聚合物和250ml邻二甲苯置于装备有冷却器和回流冷凝器的圆底烧瓶中并保持在氮气下。将所得混合物加热至135℃,并在搅拌下保持约60分钟。使最终溶液在连续搅拌下冷却至25℃,然后过滤不溶聚合物。然后将滤液在氮气流中在140℃下蒸发以达到恒重。所述二甲苯可溶性级分的含量表示为原始2.5克的百分比,然后通过差值表示为二甲苯不溶性百分比(X.I.%)。

[0061] 堆积密度(BDP)的测定

[0062] 使用DIN-53194测定。

[0063] 熔体流动速率(MIL)

[0064] 根据ISO1133(230℃,2.16Kg)测定聚合物的熔体流动速率(MIL)。

[0065] 平均粒度

[0066] 通过基于单色激光的光学衍射原理的方法用“Malvern Instruments 2000”装置测定。平均尺寸为P50。P10和P90也用该方法测定。

[0067] Malvern Mastersizer 2000粒度分析仪分为三个单元:

[0068] 1) 光学单元;用于测量尺寸在0.02至2000 μ 的固体的光学单元,配备有两个激光束源:红色He/Ne激光器,功率5mw,波长633nm.,蓝色(二极管)激光器,波长450nm。

[0069] 2) 采样单元;体积50-120ml的Hidro 2000S自动取样装置,内部容积操作,离心泵,搅拌器和功率输出40W的超声探头。

[0070] 3) PC控制台;便携式LG奔腾系列,使用Windows 2000或NT的Malvern专业软件。使用Mie光学理论对数据进行阐述的方法(样品的折射率=1.596;正庚烷的折射率=1.39)。

[0071] 方法说明

[0072] 对于本文所述的测量,正庚烷(加上2g/l抗静电Span 80)用作分散剂。

[0073] 在将泵/搅拌器速度设定为2205RPM的同时,向测量池中装入分散剂。然后进行背景测量。然后通过使用用于固体或浆液的专用加载装置加载样品。在这一点上,在进行PS测定之前,样品经历30秒的超声处理。此后,进行测量。

[0074] 用于含9,9-双(甲氧基甲基)芴的催化剂的丙烯聚合的一般程序

[0075] 将配备有搅拌器、压力计、温度计、催化剂进料系统、单体进料管线和恒温夹套的4升钢高压釜用70℃的氮气流℃吹扫1小时。加入预先与总 AlEt_3 的10wt%预接触5分钟的含有75ml无水己烷、0.6g三乙基铝(AlEt_3 , 5.3mmol)和0.006-0.010g固体催化剂组分的悬浮液。关闭高压釜并加入所需量的氢气(1250cc)。然后,在搅拌下,加入1.2kg液体丙烯。在约10分钟内将温度升至70℃,并在该温度下进行聚合2小时。在聚合结束时,除去未反应的丙烯;回收聚合物并在70℃下真空干燥3小时。将所得聚合物称重并表征。

[0076] 用于含有邻苯二甲酸二异丁酯的催化剂的丙烯聚合的一般程序

[0077] 将配备有搅拌器、压力计、温度计、催化剂进料系统、单体进料管线和恒温夹套的4升钢高压釜用70℃的氮气流℃吹扫1小时。加入预先预接触5分钟的含有75ml无水己烷、0.76g AlEt_3 (6.66mmol)、0.33mmol环己基甲基二甲氧基硅烷作为外电子给体和0.006-0.010g固体催化剂组分的悬浮液。关闭高压釜并加入所需量的氢气(2000 cm^3)。然后,在搅拌下,引入1.2kg液体丙烯。在约10分钟内将温度升至70℃,并在该温度下进行聚合2小时。在聚合结束时,除去未反应的丙烯;回收聚合物并在70℃下真空干燥3小时。将所得聚合物称重并表征。

[0078] 用于制备 $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{EtOH})_m$ 加合物的一般程序。

[0079] 根据US 4,399,054的实施例2中所述的方法制备初始量的微球 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。所得加合物具有25 μm 的平均粒度。

[0080] 实施例1

[0081] 含9,9-双(甲氧基甲基)芴的固体催化剂组分的制备:

[0082] 在氮气气氛下,在室温下,向配备有机械搅拌器、冷却器和温度计的2.0L圆底玻璃反应器中引入1.0L TiCl_4 。在冷却至-5℃后,在搅拌下,引入50g MgCl_2 和EtOH的微球络合物(如一般程序中所公开制备)。之后,还将0.5g的P50为22.4 μm 的Celite577细粉(来自Sigma Aldrich的商品)添加到反应器中。然后将温度从-5℃升至40℃,当达到该温度时,以产生Mg/9,9-双(甲氧基甲基)芴摩尔比为20的量引入用作内电子给体的9,9-双(甲氧基甲基)芴。

[0083] 在添加结束时,将温度升高至100℃并在该值下保持30分钟。此后,停止搅拌,使固体产物沉降7分钟的固定时间。然后虹吸掉上清液,在反应器中留下300 cm^3 的固定残余体积,同时保持温度在75℃。除去上清液后,加入新鲜 TiCl_4 和9,9-双(甲氧基甲基)芴以恢复1L的总体积并保持Mg/9,9-双(甲氧基甲基)芴摩尔比为5。然后将整个浆液混合物在109℃下加热并在该温度下保持30分钟。再次中断搅拌;使固体产物沉降并虹吸掉上清液,同时保持温度在109℃。同样在这种情况下,如在第一处理阶段(7分钟和300 cm^3)一样固定沉降时

间和浆液悬浮液剩余体积。重复在新鲜 TiCl_4 (1L的总体积) 中的第三次处理, 将混合物在 109°C 搅拌下保持15分钟, 然后虹吸掉上清液。如在第一处理阶段 (7分钟和 300cm^3) 固定沉降时间和浆液悬浮液剩余体积。

[0084] 将固体用无水异己烷在 50°C 下洗涤5次 ($5 \times 1.0\text{L}$) 并在室温下洗涤1次 (1.0l)。同样, 在异己烷洗涤期间, 沉降时间是固定的, 在每个步骤中虹吸出的液体的体积也是固定的。

[0085] 最后将固体在真空下干燥, 称重并分析。

[0086] 催化剂组成: $\text{Mg}=12.5\text{wt}\%$; $\text{Ti}=3.7\text{wt}\%$; $\text{I.D.}=20.7\text{wt}\%$; $\text{P50}=30\mu\text{m}$ 。

[0087] 从质量平衡可以计算出回收了93wt%的初始镁。

[0088] 实施例2

[0089] 进行与实施例1相同的程序, 不同之处在于将0.3g Celite577细粉加入到反应器中。

[0090] 催化剂组成: $\text{Mg}=11.9\text{wt}\%$; $\text{Ti}=3.7\text{wt}\%$; $\text{I.D.}=19.5\text{wt}\%$; $\text{P50}=28\mu\text{m}$ 。

[0091] 从质量平衡可以计算出回收了84wt%的初始镁。

[0092] 比较例3

[0093] 进行与实施例1相同的程序, 不同之处在于不将Celite577细粉加入到反应器中。

[0094] 催化剂组成: $\text{Mg}=12.8\text{wt}\%$; $\text{Ti}=3.8\text{wt}\%$; $\text{I.D.}=20.4\text{wt}\%$; $\text{P50}=33\mu\text{m}$ 。

[0095] 从质量平衡可以计算出回收了59wt%的初始镁。

[0096] 实施例4

[0097] 在实施例1和2以及比较例3中获得的含有9,9-双(甲氧基甲基) 芴作为内电子给体的催化剂根据说明书中报道的一般程序在本体聚合中进行测试。结果报告于表1中。

[0098] 表1

	实施例	活性	XI	MIL	BDP(g/cm^3)
		Kg/g	(%)	g/10'	
[0099]	1	86	97.6	5.1	0.486
	2	86	97.7	5.0	0.432
	比较例 3	85	97.9	4.9	0.460

[0100] 实施例5

[0101] 在氮气气氛下, 在室温下, 向配备有机械搅拌器、冷却回路和温度计的0.5L圆底夹套玻璃反应器中引入 250cm^3 TiCl_4 。冷却至 -0°C 后, 在搅拌下, 如一般程序中所公开制备13.5g微球 MgCl_2 -EtOH加合物, 其中通过在氮气流中脱醇将EtOH含量降低至约45wt%。

[0102] 之后, 将0.135g Celite577细粉 (来自Sigma Aldrich的商品) 加入到浆液中。然后在约20分钟内将温度从 -0°C 升至 40°C 。当温度达到 40°C 时, 引入9,9-双(甲氧基甲基) 芴作为内电子给体, 其引入量使得 $\text{Mg}/9,9$ -双(甲氧基甲基) 芴摩尔比为5。

[0103] 在添加结束时,在约60分钟内将温度升高至100℃,并在搅拌下在该值下保持30分钟。

[0104] 在该实验条件下,整个浆液完全是暗的。

[0105] 灯位于玻璃反应器的中间。在这些条件下,从反应器前面看,观察者看不到光。

[0106] 此后,停止搅拌,并观察记录的视频,估计固体产物沉降时间,观察穿过暗浆液相的背光的外观随时间变得透明。为了产生可靠的统计基础,将试验重复几次。最后,在上述条件下的固体沉降在3分钟内完成。

[0107] 实施例6

[0108] 进行与实施例5相同的程序,但使用0.13g购自PQ公司的Gasil AB735二氧化硅(P5024μm)代替Celite577细粉。沉降时间(根据实施例5测量)为3分钟。

[0109] 实施例7

[0110] 进行与实施例5相同的程序,但使用P50为9μm的0.13g滑石(Sigma Aldrich产品#243604)代替Celite577细粉。沉降时间(根据实施例5测量)为3分钟15秒。

[0111] 实施例8

[0112] 重复与实施例5相同的程序,但使用0.13克P50为8μm的二氧化硅Silica Gasil AB200DF二氧化硅(购自PQ公司)代替Celite577。得到了持续2分钟15秒的更快的完全沉降(根据实施例5测量)。

[0113] 比较例9

[0114] 进行与实施例5相同的程序,但是使用由Supelco Analytical-Sigma Aldrich销售的0.14g Carboxen 1000(特种碳吸附剂)代替Celite577细粉。需要更长的时间(4分钟50秒)以实现根据实施例5的方法检测的所需产物沉降。

[0115] 比较例10

[0116] 进行与实施例5相同的程序,但在引入内部给体后不加入其它添加剂。沉降时间(根据实施例5测量)为4分钟20秒。

[0117] 实施例11:烃浆液中的沉降

[0118] 在氮气气氛下,在室温下,向配备有机械搅拌器的2.0L圆底校准玻璃反应器中引入1.9L异己烷。之后,为了在搅拌下具有41g/L的固体浓度,引入如比较例3中公开制备的催化剂。在室温下,将烃中的催化剂浆液以350rpm搅拌10分钟。然后停止搅拌器,黑色固体缓慢并逐渐开始沉降,在上部留下澄清溶剂。

[0119] 固体的前部移向反应器的底部,观察者通过测量球形催化剂随时间覆盖的距离来估计沉降速率。然后,将如此量的Celite577(Sigma Aldrich; Celite577/催化剂=1wt%)引入到反应器中,并将浆液进一步搅拌10分钟。然后停止搅拌,观察者测量沉降速率。将催化剂浆液再搅拌50分钟,并测量沉降速率。

[0120] 依次重复该方法以评价Celite577的量和混合时间对沉降速率的影响。结果报告于表2中,其中混合时间是指在特定量的沉降助剂下的总混合时间。

[0121] 实施例12

[0122] 重复与实施例11相同的程序,但是使用滑石(Sigma Aldrich产品#2436040)代替Celite577(相同重量百分比)。结果报告于表2中

[0123] 实施例13

[0124] 重复与实施例11相同的程序,但是使用P50为23 μm 的HDK®T30亲水性热解二氧化硅(Wacker Silicones)代替Celite577(相同重量百分比)。结果报告于表2中。

[0125] 实施例14

[0126] 重复与实施例11相同的程序,但是使用P50为4 μm 的二氧化硅Fluka (Sigma Aldrich产品#S5631)代替Celite577(相同重量百分比)。结果报告于表2中。

[0127] 实施例15

[0128] 重复与实施例11相同的程序,但是使用Gasil AB735二氧化硅(PQ公司)代替Celite577(相同重量百分比)。结果报告于表2中。

[0129] 实施例16

[0130] 重复与实施例11相同的程序,但是使用Gasil AB200DF二氧化硅(PQ公司)代替Celite577(相同重量百分比)。结果报告于表2中。

[0131] 比较例17

[0132] 重复与实施例11相同的程序,但是使用石墨(Sigma Aldrich产品#282863)代替Celite577(相同重量百分比)。结果报告于表2中。

[0133] 比较例18

[0134] 重复与实施例11相同的程序,但是使用 CaF_2 (Sigma Aldrich产品#449717)样品代替Celite577(相同重量百分比)。结果报告于表2中。

[0135] 比较例19

[0136] 重复与实施例11相同的程序,但是使用Cu-酞菁(Sigma Aldrich产品#546682)样品代替Celite577(相同重量百分比)。结果报告于表2中。

[0137] 比较例20

[0138] 重复与实施例11相同的程序,但是使用磷酸氢锆(绵竹耀隆化工有限公司)样品代替Celite577(相同重量百分比)。结果报告于表2中。

[0139] 比较例21

[0140] 重复与实施例11相同的程序,但是在不加入任何其它化合物的情况下记录沉降速率。结果报告于表2中。

[0141] 表2

[0142]

实施例	添加剂(wt%)	混合时间(min)	沉 降 速 率 (cm/min)
11	无	10	10
11	Celite577 (1%)	10	30
11	Celite577 (1%)	60	35
11	Celite577 (2%)	10	40
12	无	10	10
12	滑石(1%)	10	10
12	滑石(1%)	60	26
12	滑石(2%)	10	44
13	无	10	9
13	二氧化硅 T30 (0.5%)	10	18
13	二氧化硅 T30 (0.5%)	60	22
13	二氧化硅 T30 (1%)	10	20
13	二氧化硅 T30 (1%)	60	22
13	二氧化硅 T30 (1.5%)	10	22
13	二氧化硅 T30 (1.5%)	60	37

[0143]

13	二氧化硅 T30 (2%)	10	55
13	二氧化硅 T30 (2%)	60	55
14	无	10	9
14	二氧化硅 Fluka (0.5%)	10	29
14	二氧化硅 Fluka (0.5%)	60	36
14	二氧化硅 Fluka (1%)	10	48
14	二氧化硅 Fluka (1%)	60	47
14	二氧化硅 Fluka (1.5%)	10	50
14	二氧化硅 Fluka (1.5%)	60	47

[0144] 表2内容

[0145]

15	无	10	10
15	二氧化硅 AB735 (0.5%)	10	16
15	二氧化硅 AB735 (0.5%)	60	48
15	二氧化硅 AB735 (1%)	10	51
15	二氧化硅 AB735 (1%)	60	48
15	二氧化硅 AB735 (1.5%)	10	48
15	二氧化硅 AB735 (1.5%)	60	43

[0146]

15	二氧化硅 AB735 (2%)	10	39
16	无	10	10
16	二氧化硅 AB200DF (0.5%)	10	10
16	二氧化硅 AB200DF (0.5%)	60	15
16	二氧化硅 AB200DF (1%)	10	29
16	二氧化硅 AB200DF (1%)	60	44
16	二氧化硅 AB200DF (1.5%)	10	50
16	二氧化硅 AB200DF (1.5%)	60	50
16	二氧化硅 AB200DF (2%)	10	55
16	二氧化硅 AB200DF (2%)	60	55
比较例 17	无	10	9
比较例 17	石墨(0.5%)	10	18
比较例 17	石墨(0.5%)	60	18
比较例 17	石墨(1%)	10	20
比较例 17	石墨(1%)	60	16
比较例 17	石墨(1.5%)	10	12
比较例 17	石墨(1.5%)	60	15
比较例 17	石墨(2%)	10	15
比较例 17	石墨(2%)	60	13

[0147]

比较例 18	无	10	10
--------	---	----	----

[0148] 表2内容

[0149]

比较例 18	CaF ₂ (0.5%)	10	12
比较例 18	CaF ₂ (0.5%)	60	21
比较例 18	CaF ₂ (1%)	10	18
比较例 18	CaF ₂ (1%)	60	19
比较例 18	CaF ₂ (1.5%)	10	15
比较例 18	CaF ₂ (1.5%)	60	14
比较例 18	CaF ₂ (2%)	10	15
比较例 18	CaF ₂ (2%)	60	12
比较例 19	无	10	9
比较例 19	Cu-酞菁(0.5%)	10	12
比较例 19	Cu-酞菁(0.5%)	60	21
比较例 19	Cu-酞菁(1%)	10	21
比较例 19	Cu-酞菁(1%)	60	21
比较例 19	Cu-酞菁(1.5%)	10	21

[0150]

比较例 19	Cu-酞菁(1.5%)	60	20
比较例 19	Cu-酞菁(2%)	10	20
比较例 19	Cu-酞菁(2%)	60	21
比较例 20	无	10	9
比较例 20	Zr(HPO ₄) ₂ (0.5%)	10	11
比较例 20	Zr(HPO ₄) ₂ (0.5%)	60	15
比较例 20	Zr(HPO ₄) ₂ (1%)	10	13
比较例 20	Zr(HPO ₄) ₂ (1%)	60	18
比较例 20	Zr(HPO ₄) ₂ (1.5%)	10	21
比较例 20	Zr(HPO ₄) ₂ (1.5%)	60	25
比较例 20	Zr(HPO ₄) ₂ (2%)	10	26
比较例 20	Zr(HPO ₄) ₂ (2%)	60	26

[0151] 表2内容

[0152]

比较例 21	无	10	9
比较例 21	无	20	11
比较例 21	无	80	25
比较例 21	无	90	25

[0153]

比较例 21	无	150	24
比较例 21	无	210	21
比较例 21	无	220	23
比较例 21	无	280	21

[0154] 实施例22

[0155] 在实施例11至16和比较例17至21中获得的包含9,9-双(甲氧基甲基)芴作为内电子给体的催化剂根据说明书中报道的一般程序在本体聚合中进行测试。结果报告于表3中。

[0156] 表3

[0157]

实施例	添加剂(wt%)	活性 Kg/g	XI (%)	MIL	BDP (g/cc)
11	无	99	96.5	6.0	0.488
11	Celite577 (2%)	92	96.6	4.1	0.503
12	滑石(2%)	87	96.9	5.4	0.487
13	二氧化硅 T30 (2%)	99	96.3	4.9	0.502
14	二氧化硅 Fluka (1.5%)	99	96.2	5.2	0.493
15	二氧化硅 AB735 (2%)	87	96.9	6.8	0.512
16	二氧化硅 AB200DF (2%)	82	97.0	3.6	0.505
比较例 19	Cu-酞菁(2%)	90	96.9	6	0.499
比较例 20	Zr(HPO ₄) ₂ (2%)	95	96.8	5.8	0.503
比较例 21	无	95	97.0	6.4	0.493

[0158] 实施例23

[0159] 在氮气气氛下,在室温下,向配备有机械搅拌器、冷却回路和温度计的0.5L圆底夹套玻璃反应器中引入250cm³ TiCl₄。在-0℃下冷却后,在搅拌下,引入16g如一般程序中所公开制备的微球MgCl₂-EtOH加合物。

[0160] 之后,将0.175g Celite577细粉(Sigma Aldrich)加入到浆液中。在搅拌下保持相同的温度,引入2.5g用作内电子给体的邻苯二甲酸二异丁酯(Mg/邻苯二甲酸二异丁酯=8.0摩尔)。

[0161] 在添加结束时,在约60分钟内将温度升高至100℃,并在搅拌下在该值下保持60分钟。

[0162] 在该实验条件下的整个浆液是均匀的,淡黄色的。

[0163] 灯位于玻璃反应器的中间背面以更好地观察进入玻璃反应器的固体运动。

[0164] 此后,停止搅拌,并观察记录的视频,估计固体产物沉降时间,观察反应器底部的固体水平增加以及液相的出现,其随着时间逐渐变得不太混浊。在该步骤中,固体沉降在2分钟15秒内完成。然后,使用平板过滤器将液体从玻璃反应器的底部排出。然后,加入新鲜TiCl₄以恢复初始浓度。然后将整个浆液混合物加热至120℃,并在该温度下保持60分钟。再次中断搅拌,通过液体过滤悬浮液分离固体产物,同时将温度保持在120℃。使用新鲜TiCl₄的第三次处理,将混合物在120℃搅拌下保持30分钟,然后滤出液体。固体用无水异己烷在50℃下洗涤5次(5×0.250L),在室温下洗涤1次。

[0165] 最后将固体在真空下干燥,称重并分析。

[0166] 催化剂组成:Mg=17.3wt%;Ti=3.3wt%;I.D.=12.3wt%;P50=28μm。

[0167] 实施例24

[0168] 进行与实施例23相同的程序,但是使用Fluka二氧化硅(Sigma Aldrich产品#S5631)代替Celite577细粉。在这种情况下,关于完成固体颗粒沉降步骤所需的时间,测量为2分钟45秒。

[0169] 比较例25

[0170] 重复与实施例23相同的程序,但是在不加入任何其它化合物的情况下记录在此期间的沉降速率。在这种情况下下的测量显示需要大于4分钟来完成固体颗粒沉降步骤。

[0171] 实施例26

[0172] 在实施例23、24和比较例25中获得的基于邻苯二甲酸二异丁酯作为内电子给体的催化剂根据说明书中报道的一般程序在本体聚合中进行测试。结果报告于表4中。

[0173] 表4

	实施例	活性	XI	MIL
		Kg/g	(%)	
[0174]	23	74	96.8	10.4
	24	76	96.6	14.7
	比较例 25	77	96.9	11.5

[0175] 实施例27: 烃浆液中的沉降

[0176] 重复与实施例11相同的程序,但是根据US 6,127,304的实施例2制备实验中使用的齐格勒-纳塔催化剂。结果报告于表5中。

[0177] 实施例28

[0178] 重复与实施例11相同的程序,但是使用滑石 (Sigma Aldrich产品#2436040) 代替 Celite577 (相同重量百分比)。结果报告于表5中。

[0179] 实施例29

[0180] 重复与实施例11相同的程序,但是使用Gasil AB200DF二氧化硅 (PQ公司) 代替 Celite577 (相同重量百分比)。结果报告于表5中。

[0181] 实施例30

[0182] 重复与实施例11相同的程序,但是使用Gasil AB735二氧化硅 (PQ公司) 代替 Celite577 (相同重量百分比)。结果报告于表5中。

[0183] 实施例31

[0184] 重复与实施例11相同的程序,但是使用Fluka二氧化硅 (Sigma Aldrich产品# S5631) 代替 Celite577 (相同重量百分比)。结果报告于表5中。

[0185] 表5

[0186]

实施例(#)	添加剂(wt%)	混合时间 (min)	沉降速率 (cm/min)
27	无	10	20
27	Celite577 (1%)	10	30
27	Celite577 (1%)	60	33
27	Celite577 (1.5%)	10	30
27	Celite577 (1.5%)	60	34
27	Celite577 (2%)	10	35
27	Celite577 (2%)	60	35
28	无	10	19
28	滑石(1%)	10	25

[0187]

28	滑石(1%)	60	30
28	滑石(1.5%)	10	30
28	滑石(1.5%)	60	32
28	滑石(2%)	10	32
28	滑石(2%)	60	33
29	无	10	16
29	二氧化硅 AB200DF (1%)	10	33
29	二氧化硅 AB200DF (1%)	60	36
29	二氧化硅 AB200DF (1.5%)	10	36
29	二氧化硅 AB200DF (1.5%)	60	36
29	二氧化硅 AB200DF (2%)	10	36
29	二氧化硅 AB200DF (2%)	60	36
30	无	10	18
30	二氧化硅 AB735 (1%)	10	29

[0188] 表5内容

[0189]

实施例(#)	添加剂(wt%)	混合时间 (min)	沉降速率 (cm/min)
30	二氧化硅 AB735 (1%)	60	29
30	二氧化硅 AB735 (1.5%)	10	29
30	二氧化硅 AB735 (1.5%)	60	26
30	二氧化硅 AB735 (2%)	10	25
30	二氧化硅 AB735 (2%)	60	25
31	无	10	17
31	二氧化硅 Fluka (1%)	10	30
31	二氧化硅 Fluka (1%)	60	35
31	二氧化硅 Fluka (1.5%)	10	32
31	二氧化硅 Fluka (1.5%)	60	36
31	二氧化硅 Fluka (2%)	10	36
31	二氧化硅 Fluka (2%)	60	38

[0190] 实施例32

[0191] 在实施例27-31中获得的基于邻苯二甲酸二异丁酯作为内电子给体的催化剂在根据说明书中报道的一般程序在本体聚合中进行测试。结果报告于表6中,并与未在异己烷中进行任何处理的纯催化剂进行比较。

[0192] 表6

[0193]

实施例	添加剂(wt%)	活性 Kg/g	XI (%)	MIL
27	Celite577 (2%)	63	97.9	6.5
29	二 氧 化 硅 AB200DF (2%)	61	97.9	6.6
30	二氧化硅 AB735 (2%)	48	97.7	7.5
31	二氧化硅 Fluka (2%)	65	97.7	9.5
32	无	68	97.8	7.0