

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F110/02

C08F 4/654

C07F 3/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03816816.2

[43] 公开日 2005 年 9 月 14 日

[11] 公开号 CN 1668657A

[22] 申请日 2003.7.15 [21] 申请号 03816816.2

[30] 优先权

[32] 2002.7.15 [33] US [31] 10/196,704

[86] 国际申请 PCT/US2003/021913 2003.7.15

[87] 国际公布 WO2004/007561 英 2004.1.22

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.14

[71] 申请人 尤尼威蒂恩技术有限责任公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 B·E·瓦格纳 R·J·乔根森

C·A·赫伯恩

[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 邓 毅

权利要求书 3 页 说明书 23 页 附图 4 页

[54] 发明名称 溶解度提高的卤化镁以及使用它们的
催化剂和聚合方法

[57] 摘要

本发明涉及提高卤化镁的溶解度的方法，包括提供电子给体溶剂，让卤化镁与该溶剂接触；和提供电子给体化合物，从而形成卤化镁组合物。该组合物特征在于在电子给体溶剂的沸点以内不降低的在溶剂中的溶解度。聚合催化剂前体组合物包括卤化镁组合物与过渡金属化合物混合的产物。还公开了由此类前体制备的活性催化剂和使用此类催化剂的聚合方法。

ISSN 1008-4274

1、提高卤化镁的溶解度的方法，包括：

- a) 提供电子给体溶剂；
- b) 让卤化镁与电子给体溶剂接触；和
- c) 提供电子给体化合物，从而形成卤化镁组合物；

其中该组合物特征在于在电子给体溶剂的沸点以内不随温度变化而降低的在电子给体溶剂中的卤化镁的溶解度。

2、含镁的组合物，包括：

- a) 卤化镁；
- b) 电子给体溶剂；和
- c) 电子给体化合物，

其中该组合物特征在于在电子给体溶剂的沸点以内不随温度变化而降低的在电子给体溶剂中的溶解度。

3、制备催化剂的方法，包括：

- a) 形成含镁的组合物，包括：
 - i) 卤化镁；
 - ii) 电子给体溶剂；和
 - iii) 电子给体化合物；和

其中该含镁的组合物特征在于在电子给体溶剂的沸点以内不随温度变化而降低的在电子给体溶剂中的溶解度；和

b) 让该含镁的组合物与过渡金属化合物接触，从而形成催化剂前体；以及

- c) 让该催化剂前体与助催化剂接触。

4、制备聚合物的方法，包括让至少一种烯烃单体在催化剂的存在下反应，该催化剂包括下列组分的反应产物：

- a) 含镁的组合物，包括：
 - i) 卤化镁；
 - ii) 电子给体溶剂；

iii) 电子给体化合物;

其中该含镁的组合物特征在于在电子给体溶剂的沸点以内不随温度变化而降低的在电子给体溶剂中的溶解度; 和

b) 过渡金属化合物, 其中过渡金属选自钛, 锆, 铪, 钒, 铌, 钽, 和它们的混合物; 以及

c) 助催化剂组合物。

5、权利要求 2 的组合物, 其中该组合物基本不含其它电子给体化合物和其中电子给体化合物与卤化镁的摩尔比小于或等于 1.9。

6、权利要求 2 的组合物, 其中电子给体化合物与卤化镁的比率小于大约 1.75。

7、权利要求 2 的组合物, 其中电子给体化合物与卤化镁的比率为大约 0.1 到小于大约 0.5。

8、权利要求 2 的组合物, 其中电子给体包括具有 1 到大约 25 个碳原子的取代或未取代的脂族或芳族醇。

9、权利要求 2 的组合物, 其中 (i) 卤化镁是氯化镁, 溴化镁, 碘化镁, 或它们的混合物, (ii) 电子给体化合物包括具有 1 到大约 25 个碳原子的线性或支化醇, (iii) 电子给体溶剂选自脂族和芳族羧酸的烷基酯, 脂族醚, 环醚和脂族酮, 和 (iv) 该醇与卤化镁的比率是 0.1 到小于大约 1.9。

10、权利要求 9 的组合物, 其中该醇选自甲醇, 乙醇, 丙醇, 异丙醇, 丁醇, 2-乙基己醇, 1-十二烷醇, 环己醇, 和二叔丁基苯酚。

11、权利要求 2 的组合物, 其中电子给体溶剂选自脂族和芳族羧酸的烷基酯, 醚和脂族酮。

12、权利要求 11 的组合物, 其中烷基酯选自乙酸甲酯, 乙酸乙酯, 丙酸乙酯, 丙酸甲酯, 苯甲酸乙酯和它们的混合物。

13、权利要求 11 的组合物, 其中醚选自二乙醚, 二异丙基醚, 和二正丁基醚, 乙基·异丙基醚, 甲基·丁基醚, 甲基·烯丙基醚, 乙基·乙烯基醚, 四氢呋喃, 2-甲基四氢呋喃和它们的混合物。

14、权利要求 11 的组合物, 其中酮选自丙酮, 甲基·乙基酮, 环

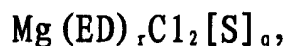
己酮，环戊基·甲基酮，3-溴-4-庚酮，2-氯环戊酮，烯丙基·甲基酮，和它们的混合物。

15、权利要求 9 的组合物，其中该混合物进一步包括选自脂族或芳族羧酸的烷基酯，脂族醚，环醚和脂族酮中的第二电子给体溶剂。

16、权利要求 2 的组合物，其中卤化镁在电子给体溶剂中的溶解度大于大约 0.7mol/L。

17、权利要求 9 的组合物，其中卤化镁是氯化镁，醇是乙醇或异丙醇，醇与镁的摩尔比是大约 0.1 到大约 1.1，以及卤化镁在电子给体溶剂中的溶解度是大约 0.8 到 2.5mol MgCl₂/L。

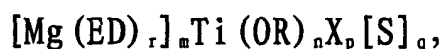
18、权利要求 2 的组合物，其中该催化剂组分包括下式的组合物：



其中 r 大于 0 和小于 1.9，以及 q 大于 0 和小于 4。

19、包括权利要求 2 的组分和含有选自钛、锆、铪、钒、铌、钽和它们的混合物中的过渡金属的第二组分的反应产物或混合物的组合物。

20、权利要求 19 的组合物，其中该组合物包括下式的组合物：



其中

ED 包括具有 1 到大约 25 个碳原子的线性或支化醇；

X 独立是 Cl, Br 或 I；

S 选自脂族和芳族羧酸的烷基酯，脂族醚，环醚，和脂族酮；

m 是 0.5-56；

n 是 0, 1 或 2；

p 是 4-116；

q 是 2-85，和

r 是 0.1-1.9。

21、权利要求 19 的组合物和助催化剂的反应产物。

22、权利要求 2 的组合物，其中含镁的组合物包括 MgCl₂(ROH)₂THF₂。

溶解度提高的卤化镁以及使用它们的催化剂和聚合方法

发明领域

本发明涉及卤化镁组合物，由此制备的催化剂，提高卤化镁的溶解度的方法，制备卤化镁组合物和催化剂的方法，以及聚合方法。

背景技术

MgCl_2 在各种电子给体溶剂中的溶液已经在工业上用于制备烯烃聚合催化剂。通常，这些溶液使用醚类，酮类和酯类来形成在烯烃聚合的催化中被广泛接受的 Mg-Ti 催化剂前体。已知的前体通过将氯化镁和氯化钛在溶剂中溶解，随后蒸发或蒸馏出过量溶剂来得到。已经证明四氢呋喃（THF）是特别有用的溶剂，由于它的与 MgCl_2 和 TiCl_4 的配位性能以及相对低的沸点，这有利于蒸发和溶剂回收。所得干燥的催化剂前体用助催化剂，通常烷基铝化合物处理，从而产生具有烯烃聚合活性的组合物。

此类催化剂前体在工业聚合方法中的应用利用了 MgCl_2 在溶剂中的溶解性。碱土金属卤化物通常不溶于烃类溶剂。然而，对于工业应用来说，在某些配位电子给体溶剂中的溶解度适宜是高的。例如， MgCl_2 在四氢呋喃（THF）中的溶解度从 -25°C 的大约 0.2M 提高到 30°C 的大约 0.7M。前体的每批制备可获得的前体的量受 MgCl_2 的溶解度的限制。

然而，有趣的是，在更高的温度下， MgCl_2 在这种给体溶剂中的溶解度降低。例如，在 THF 的沸点（ 65°C ）下， MgCl_2 的溶解度在大气压下仅仅是大约 0.4M。这种溶解度的降低使前体干燥过程复杂化，因为通过加热去除溶剂一般在接近溶剂的沸点的温度下进行最有效。为了避免使 MgCl_2 在前体溶液中的浓度降低到不希望的程度，干燥过程在减低的温度和压力下进行。遗憾的是，在这些条件下的溶剂去除需要更多的时间，并且效率是低的，从而降低了每批通过量。

MgCl₂ 在较高温度下的溶解度降低还引起了沉淀的 MgCl₂ 的厚的结皮在反应器壁和管道上的形成，当超过在这些温度下的溶解度极限时。

因为这些原因，具有改进溶解度的催化剂前体体系可在聚合方法中获得应用。还有，提高溶解度和改变随温度而变的 MgCl₂ 的溶解度分布的方法将是有用的。因此，具有较高溶解度或溶解度不随温度降低的卤化镁催化剂组分和使用这些催化剂组分的方法和由此制备的催化剂也将是有用的。

本发明的概述

在一些实施方案中，提供了提高卤化镁的溶解度的方法，包括 1) 提供电子给体溶剂；让卤化镁与电子给体溶剂接触；和 2) 提供电子给体化合物，形成卤化镁组合物，其中该组合物特征在于在溶剂的沸点以内不随温度变化而降低的卤化镁在溶剂中的溶解度。

在其它实施方案中，提供了包括卤化镁、电子给体溶剂和电子给体化合物的聚合催化剂组分，其中该组合物特征在于提供了在电子给体溶剂的沸点以内不随温度变化而降低的在电子给体溶剂中的溶解度。

在另一些实施方案中，公开了制备催化剂的方法。在这些实施方案中，该方法包括形成含镁的组合物，让含镁的组合物与过渡金属化合物接触，形成催化剂前体，以及让该催化剂前体与助催化剂接触。含镁的组合物包括卤化镁，电子给体溶剂，和电子给体化合物，并且特征在于在电子给体溶剂的沸点以内不随温度变化而降低的在电子给体溶剂中的溶解度。

又一些实施方案提供了制备聚合物的方法，包括让至少一种烯烃单体在催化剂的存在下反应，该催化剂包括：含有卤化镁、电子给体溶剂和电子给体化合物的含镁的组合物反应产物。该含镁的组合物特征在于在电子给体溶剂的沸点以内不随温度变化而降低的在电子给体溶剂中的溶解度。该催化剂组合物还包括过渡金属化合物，其中过渡金属选自钛，锆，铪，钒，铌，钽，和它们的结合物，以及助催化剂组合物。

在上述一些实施方案中，组合物基本不含其它电子给体化合物，以

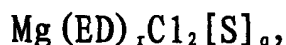
及电子给体化合物与卤化镁的摩尔比低于或等于 1.9。在一些实施方案中,电子给体化合物与卤化镁的比率低于约 1.75,而在其它实施方案中,电子给体化合物与卤化镁的比率是大约 0.1 到低于大约 0.5。

在这里所述的一些方法,催化剂前体,催化剂组分和催化剂中,卤化镁是氯化镁,溴化镁,碘化镁或它们的混合物。电子给体化合物可以是具有 1 到大约 25 个碳原子的线性、支化、取代或未取代的脂族或芳族醇。醇的实例包括甲醇,乙醇,丙醇,异丙醇,丁醇,2-乙基己醇,1-十二烷醇,环己醇,和二叔丁基苯酚。

溶剂可以选自脂族和芳族羧酸的烷基酯,脂族醚,环醚,和脂族酮。在一些实施方案中,该溶剂选自脂族和芳族羧酸的烷基酯,醚类,和脂族酮。适合作为溶剂的烷基酯的实例包括乙酸甲酯,乙酸乙酯,丙酸乙酯,丙酸甲酯,苯甲酸乙酯,和它们的结合物。适合用作溶剂的醚包括、但不限于二乙醚,二异丙基醚,二正丁基醚,乙基·异丙基醚,甲基·丁基醚,甲基·烯丙基醚,乙基·乙烯基醚,四氢呋喃,2-甲基四氢呋喃和它们的混合物。适合的酮包括丙酮,甲基·乙基酮,环己酮,环戊基·甲基酮,3-溴-4-庚酮,2-氯环戊酮,烯丙基·甲基酮,和它们的混合物。当然,在一些实施方案中可以使用含有属于脂族或芳族羧酸的烷基酯,脂族或环醚或脂族酮的第二电子给体溶剂的混合溶剂。在本文所述的一些实施方案中,卤化镁组合物在溶剂中的溶解度高于大约 0.7mol/L。

在特定实施方案中,卤化镁是氯化镁,该醇是乙醇或异丙醇,醇与镁的摩尔比是大约 0.1 到大约 1.1,卤化镁或卤化镁组合物在溶剂中的溶解度是大约 0.8 到 2.5mol MgCl₂/L。

一些实施方案提供了包括下式的组合物的催化剂组分:

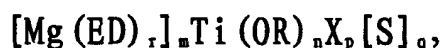


其中 r 大于 0 和小于 1.9, 以及 q 大于 0 和小于 4。

本文所述的一些催化剂前体包括含有在溶剂的沸点以内在溶剂中的溶解度不随温度变化而降低的含镁的催化剂组分和包含选自钛、锆、铪、钒、铌、钽和它们的混合物中的过渡金属的第二组分的反应产物或混合物的组合物。此类第二组分的一些实例包括具有 $\text{Ti (OR)}_4\text{X}_6$ 的化学

式的至少一种钛化合物, 其中 R 是 R' 或 COR', 其中 R' 独立是 C1-C14 脂族烃基或 C6-C14 芳族烃基; 各 X 独立是 Cl, Br, 或 I; a 是 0 或 1; b 是 2-4 (包括端值); 和 a+b=3 或 4。在一些实施方案中, 该至少一种钛化合物包括卤化钛, 比如, 但不限于 TiCl₄, TiCl₃, 或铝还原的 TiCl₃。

在一些实施方案中, 催化剂前体组合物包括下式的组合物:



其中 ED 包括具有 1 到大约 25 个碳原子的线性或支化醇; X 独立是 Cl, Br 或 I; S 选自脂族和芳族羧酸的烷基酯, 脂族醚, 环醚, 和脂族酮; m 是 0.5-56; n 是 0, 1 或 2; p 是 4-116; q 是 2-85, 和 r 是 0.1-1.9。

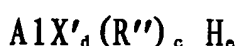
一些实施方案提供了属于催化剂前体和助催化剂的反应产物的催化剂。其它实施方案进一步包括用路易斯酸改性催化剂。一些路易斯酸具有下列化学式:



其中 R* 是 R¹ 或 OR¹; 其中 R¹ 是具有 1-14 个碳原子的脂族烃或含有 6-14 个碳原子的芳族烃基; M 是 Al 或 B; X 是 Cl, Br 或 I; 和 g 是 0-3。氯化物类路易斯酸的实例包括三正己基铝, 三乙基铝, 氯化二乙基铝, 二氯化乙基铝, 三甲基铝, 氯化二甲基铝, 二氯化甲基铝, 三异丁基铝, 三正丁基铝, 氯化二异丁基铝, 二氯化异丁基铝, 二氯化乙氧基铝, 二氯化苯基铝, 和二氯化苯氧基铝。含溴的路易斯酸的实例包括溴化二乙基铝, 二溴化乙基铝, 溴化二甲基铝, 二溴化甲基铝, 溴化二异丁基铝, 二溴化异丁基铝, 二溴化乙氧基铝, 二溴化苯基铝, 和二溴化苯氧基铝。碘化物类路易斯酸包括碘化二乙基铝, 二碘化乙基铝, 碘化三甲基铝, 二碘化甲基铝, 碘化二异丁基铝, 二碘化异丁基铝, 二碘化乙氧基铝, 二碘化苯基铝, 和二碘化苯氧基铝。

其它适合的路易斯酸包括三氯化硼, 三溴化硼, 二氯化乙基硼, 二氯化乙氧基硼, 氯化二乙氧基硼, 二氯化苯基硼, 二氯化苯氧基硼, 氯化二苯氧基硼, (C₆H₁₃)BCl₂, 或 (C₆H₁₃O)BCl₂。

另一些适合的路易斯酸或助催化剂符合以下化学式:



其中 X' 是 $C1$ 或 OR''' ; R'' 和 R''' 独立是 $C1 - C14$ 饱和烃基; d 是 $0 - 1.5$; e 是 0 或 1 ; 和 $c+d+e=3$ 。此类活化剂的实例包括 $Al(CH_3)_3$, $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al(i-C_4H_9)_3$, $Al(C_2H_5)_{1.5}Cl_{1.5}$, $Al(i-C_4H_9)_2H$, $Al(C_6H_{13})_3$, $Al(C_8H_{17})_3$, $Al(C_2H_5)_2H$, $Al(C_2H_5)_2(OC_2H_5)$ 。在一些实施方案中, 一种或多种活化剂以大约 1 到大约 400mol 的活化剂/ mol 的过渡金属化合物的活化剂与过渡金属化合物比率存在。在一些实施方案中, 活化剂与过渡金属比率是大约 4 , 大约 10 , 大约 15 或大约 60mol 的活化剂/ mol 的过渡金属化合物。

本文所述的一些聚合方法提供了具有大约 0.88 到大约 $0.98\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度的聚合物。一些聚合物具有大于或等于大约 $90\text{mol}\%$ 的乙烯和小于或等于大约 $10\text{mol}\%$ 的一种或多种共聚单体。

附图简述

图 1 说明了在 THF 中的本发明的三个实施方案的 $MgCl_2$ 溶液随醇含量和溶液温度而变的溶解度特性。

图 2 说明了本发明的几个实施方案的随温度、 $MgCl_2$ 浓度和醇:Mg 比率而变的在 THF 中的溶解度分布。

图 3 说明了示例性含卤化镁的催化剂组分的结构。

图 4 说明了本发明催化剂组分的实施方案的热重分析 (TGA) 特性。

本发明的实施方案的描述

本发明的实施方案提供了提高卤化镁的溶解度的方法, 包括提供电子给体溶剂, 让卤化镁与溶剂接触, 和提供电子给体化合物, 形成卤化镁组合物, 其中该组合物特征在于在溶剂的沸点以内不随温度变化而降低的在溶剂中的溶解度。提供了溶解度不随温度升高而降低的催化剂组分。公开了提供引入了这种催化剂组分的催化剂前体的本发明的实施方案。还公开了制备此类化合物的方法, 以及聚合催化剂和使用这种催化剂的聚合方法。

在以下描述中, 本文所公开的所有数值是近似值, 不管就此是否使

用词语“大约”或“大致”。它们可以是至多 1%，2%，5%，或有时 10–20%。只要公开了具有下限 R_L 和上限 R_U 的数值范围，那么明确地公开了落入该范围内的任何数值 R 。尤其，明确地公开了在该范围内的下列数值 R ： $R = R_L + k * (R_U - R_L)$ ，其中 k 是具有 1% 增量的从 1% 到 100% 的变量，即 k 是 1%，2%，3%，4%，5%，...，50%，51%，52%，... 95%，96%，97%，98%，99%，或 100%。而且，还明确地公开了由如以上定义的两个值 R 所规定的任何数值范围。

本文所提到的任何“电子给体化合物”是指改进卤化镁在电子给体溶剂中的溶解度，使得该溶解度在电子给体溶剂的沸点以内的任何温度间隔内不降低的化合物。如同它们在下文中被定义的那样，本文所使用的“电子给体化合物”不包括“溶剂”，即使当此类溶剂具有电子给体性质时。示例性的电子给体化合物包括醇类、硫醇类、弱给予胺类和腈类。本文所使用的术语“基本不含其它电子给体化合物”是指如本文所定义的其它“电子给体化合物”不以高于在此类化合物的溶剂等级的供应品中正常作为杂质出现的水平的浓度存在。因此，含有具有电子给体特性的溶剂和“电子给体化合物”的组合物被认为是“基本不含其它电子给体化合物”。在一些实施方案中，“基本不含”是指少于 1wt%，0.1wt%，0.01wt%，或 0.001wt%。

有用的溶剂包括任何醚，酮，或酯化合物。虽然此类溶剂具有电子给体特性，但本文提到的任何“溶剂”不包括以上被定义为“电子给体化合物”的那些化合物。因此，“基本不含其它电子给体化合物”的组合物可以包括一种或多种“溶剂”。

本文所使用的术语“醚”被定义为通式 $R-O-R'$ 的任何化合物，其中 R 和 R' 是取代或未取代的烃基。在一些情况下， R 和 R' 是相同的。示例性、但不构成限制的对称醚是二乙醚，二异丙基醚，和二正丁基醚。示例性不对称醚包括乙基·异丙基醚和甲基·丁基醚。适合的取代醚的实例包括例如甲基·烯丙基醚和乙基·乙烯基醚。在另一些实施方案中， R 和 R' 可以形成稠环，该环可以是饱和或不饱和的。此类化合物的一个实例是四氢呋喃。另一此类适合的环醚是 2-甲基四氢呋喃。再次，具体

列举的化合物仅仅被当作是适合的化合物类型的例子；然而，可以设想具有醚 $R-O-R'$ 官能团的任何化合物。

这里使用的术语“酮”用来表示具有化学式 $R(C=O)R'$ 的任何化合物。如以上对于醚所述， R 和 R' 可以独立是取代或未取代的烃基。酮的实例是丙酮，甲基·乙基酮，环己酮，和环戊基·甲基酮。卤化酮，比如 3-溴-4-庚酮或 2-氯环戊酮也可以是适合的。其它适合的酮可以包括其它官能团比如不饱和键，如烯丙基·甲基酮。这些化合物各自符合通式 $R(C=O)R'$ ，其中该分子的羰基的碳原子与两个其它碳原子形成了键。

有用的酯包括通式 $R(C=O)OR'$ 的任何化合物。在此类化合物中，羰基的碳原子与碳原子形成了一个键和与氧原子形成了另一个键。 R 和 R' 独立选自取代或未取代的烃基，并且可以是相同或不同的。在一些实施方案中，酯包括脂族和芳族羧酸的烷基酯。环酯，饱和酯和卤化酯也包括在该组内。示例性，但不构成限制的酯包括乙酸甲酯，乙酸乙酯，丙酸乙酯，丙酸甲酯，和苯甲酸乙酯。再次，具体列举的化合物仅仅用作适合的化合物类型的例子。可以设想满足通式 $R(C=O)OR'$ 官能团的任何化合物。

通常，相对于镁的一级 (first) 配位环境，溶剂以大的过量提供。在一些实施方案中，溶剂与镁的比率是大约 100 比 1；在其它实施方案中，该比率甚至可以更大。在另一些实施方案中，溶剂以至少大约 1.0，至少大约 2.0，至少大约 5.0，至少大约 10，或至少大约 20 的溶剂/mol 的镁的比率存在。在一些实施方案中，可以使用两种或多种溶剂。

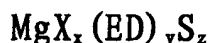
让卤化镁与任何适合的溶剂接触通过将卤化镁和溶剂直接混合来完成。在一些实施方案中，卤化镁是氯化镁；然而，还可以使用溴化镁和碘化镁。卤化物的有用来源是卤化镁，比如 $MgCl_2$ ， $MgBr_2$ ， MgI_2 ，或混合卤化镁比如 $MgClI$ ， $MgClBr$ ，和 $MgBrI$ 。在一些实施方案中，卤化镁以无水形式加入到溶剂中。在其它实施方案中，卤化镁以水合形式添加。

可以通过任何适合的方式将电子给体化合物加入到溶剂和卤化镁的混合物中。优选地，将电子给体化合物直接加入到混合物中。在一些

实施方案中，电子给体化合物是醇，硫醇，弱给体胺，或弱给体膦。该醇可以是具有通式 ROH 的任何一种化合物。R 可以是取代或未取代的烃基。在一些实施方案中，该醇是具有大约 1 到大约 25 个碳原子的脂族醇。在一些实施方案中，该醇是单齿醇。本文所使用的术语“单齿醇”是指其中 R 以使得取代不会导致具有一个以上的配位于溶液中的镁原子的羟基 (OH) 官能团的分子的方式提供的那些。此类醇的实例可以包括甲醇，乙醇，丙醇，异丙醇，和丁醇。含有更长的链的脂族基团，比如 2-乙基己醇或 1-十二烷醇的醇也形成了溶液，其中卤化镁的溶解度随温度而升高。具有更多碳原子的醇也是有用的。该醇还可以是环状醇，比如环己醇，或芳族醇，比如苯酚。

在一些实施方案中，电子给体化合物与卤化镁的比率低于或等于 1.9。在一些实施方案中，醇与镁的摩尔比低于大约 1.75，低于 1.5，低于 1.0，低于 0.75，低于 0.5，低于大约 0.4，或低于大约 0.25。在另一些实施方案中，电子给体与镁的摩尔比是大约 0.1。在其它实施方案中，该摩尔比可以高于 1.9，比如大约 2.0，大约 2.1，大约 2.2，大约 2.5 和大约 3.0。

将除了溶剂以外的少量的一种电子给体化合物加入到含有溶剂和卤化镁的混合物中产生了含镁的组合物，其溶解度随温度而增高和其在溶剂的沸点下的溶解度相对高于其中不存在电子给体化合物的卤化镁/电子给体加合物的溶解度。该溶解度还高于具有其它类型的电子给体化合物的可比卤化镁/电子给体加合物的溶解度。据信，在卤化镁的存在下将少量的一种电子给体加入到溶剂中抑制了可溶性物质转化为聚合加合物。在一些实施方案中，可溶性物质符合下列化学式：



其中 x 一般是 2，满足镁的氧化态和 y 小于 4，以及 x+y+z 小于或等于 6。在一些实施方案中，y 是大约 0.5，0.75，1，1.5，1.75，1.9 或更小。在另外一些实施方案中，y 是大约 0.1，0.25，0.3 或 0.4。此类物质一般具有在溶剂的沸点以内随温度而增高的在溶剂中的溶解度。如果溶剂是 THF，卤化镁在溶液中的浓度可以比在缺乏电子给体化合物

的可比溶液中的浓度高多达5倍,尤其在电子给体化合物是醇的情况下。

图1举例说明了在四氢呋喃和醇中的随温度而变的氯化镁溶液的溶解度分布。如图1所示,不含醇的组合物通常具有从大约0.5mol 镁/L增加到在大约30℃下低于大约0.65mol 镁/L的最大值的氯化镁的溶解度。在30℃以上,溶解度逐渐降低,直到达到溶剂的沸点。相反,添加了醇,比如乙醇的混合物具有当温度升高到溶剂的沸点时不降低的氯化镁的溶解度。例如,具有大约0.5的乙醇与镁的比率的混合物显示,在15℃下的镁的溶解度是大约0.75mol/L。当温度升高到高达大约30℃时,氯化镁的溶解度增高,其中在溶液中的镁浓度是大约1.75mol/L。当温度升高到30℃以上时,溶解度保持基本恒定,直至达到沸点。

图1还举例说明了具有大约1的醇与镁的比率的混合物的溶解度特性。在25℃下,存在于溶液中的镁的浓度是大约0.5mol/L。然而,到温度达到大约55℃的时候浓度增加到大约2mol/L,并且保持基本恒定直至溶剂沸点。具有2mol的醇与镁的比率的样品也显示了镁的溶解度随温度直至沸点而增高,其中该值是大约1.75mol的镁/L。

图2举例说明了含有不同添加量的醇的几种混合物的溶解度分布图。通过添加当所有氯化镁溶解在THF中时获得期望浓度所需量的氯化镁来产生在图2中的各数据点。然后添加一部分的醇,以获得所需的醇:镁比率,以及加热该混合物,直到组合物溶解为止。然后缓慢冷却溶液,直到沉淀开始形成为止。沉淀开始形成的温度作为图2中的y轴记录。因此,图2显示了在醇的存在下制备不同浓度的氯化镁溶液所需的温度。例如,数据集210说明了在不同浓度的乙醇的存在下获得其中溶剂是THF的大约0.75M氯化镁溶液所需的温度。在用0.25的醇与镁比率制备的混合物中,在仅5℃下,镁在溶液中的浓度是大约0.75M。用0.5的醇与氯化镁的比率制备的混合物在大约15℃下达到了0.75M的镁浓度,而具有1.0的比率的混合物在大约33℃下达到了0.75M。如果要制备具有1.5或2.0mol的醇与氯化镁的比率的混合物,该溶液分别在大约47℃和53℃下获得了大约0.75M的镁浓度。因此,数据集210显示,具有较高醇:镁比率的混合物往往溶解度较低。

因此,图2说明较小的醇与氯化镁的比率产生了具有较高浓度的溶解镁的溶液。溶解度随 ROH/MgCl₂ 比率的增高而降低表明,少量的添加 ROH 防止了聚合 MgCl₂(THF)₂ 加合物的形成,以及较大量的 ROH 或附加醇的添加驱使溶液向含有更多 ROH 的低溶性加合物发展。所使用的 ROH/Mg 比率决定了能够达到的最大溶解度和所需温度。图2的数据集 220-260 指示,对于既定醇:镁比率,提高温度增加了可溶性镁的量。例如,具有 0.5 的醇:镁摩尔比的溶液在大约 15℃ 下具有大约 0.75M 的镁在溶液中的浓度,而在大约 20℃ 下,可获得 1.0M 的镁在溶液中的浓度。线条 230 显示,在大约 23℃ 下,相同的溶液能够溶解大约 1.25mol/L 的氯化镁。图2还显示,对于超过 30℃ 的温度,氯化镁在这些溶液中的溶解度还增高。例如,具有 1 的醇与镁的摩尔比的溶液显示,在大约 35℃ 的温度下,氯化镁的溶解度是大约 0.75M,而在大约 41℃ 下,溶解度增高到大约 1M。线条 230-260 的数据显示,溶解度持续增高,直到达到 THF 的沸点。具有更高醇:镁比率的溶液显示了类似的特性。

物质在溶液中的性质已经通过各种表征方法来阐明。NMR 研究显示,配位于在 THF 溶液中的 MgCl₂ 的电子给体处于快速平衡,并且不存在单独的长寿物质。在含有 MgCl₂ 和 2 当量的乙醇 (EtOH)/Mg 的 THF 溶液上方的气相比不含 MgCl₂ 的相同 EtOH/THF 溶液上方的气相含有明显更少的醇。这表明,乙醇被溶液中的 MgCl₂ 分子所螯合。显然,醇官能团配位于溶液相中的 MgCl₂ 中心。在中间的醇:MgCl₂ 比率下的最大溶解度表明几种物质处于溶液中,其浓度取决于醇的身份,具体的醇:Mg 比率,以及溶液的温度。

图3说明了作为固体分离的示例性催化剂组分的 X 射线单晶结构。如图3所示,该组分包括以镁为中心分子。在该实施方案中,该前体具有键接于镁的两个 THF 溶剂分子,以及氯形式的两个卤素和两个醇配体。因此,该组分具有化学式 MgCl₂ROH₂THF₂, 其中 ROH 是异丙醇。还能够分离其中 ROH 是乙醇的类似化合物。在该特定实施方案中,所述结构一般被称为反八面体以镁为中心的结构,因为相同类型的配体通过镁原子上的对称中心相关。然而,对于催化剂组分的任何实施方案来说,这

种结构不是必需的。在其它实施方案中，该前体可以是两种或多种单独化合物的混合物。例如，在一个实施方案中，该组分可以包括 $\text{MgCl}_2\text{ROH}_1\text{THF}_3$ 和 $\text{MgCl}_2\text{ROH}_2\text{THF}_2$ 的混合物。可以设想任何数目的各个化合物，只要该混合物总体上满足通式 $\text{MgX}_x(\text{ED})_y\text{S}_z$ ，其中 y 小于或等于 1.9。

在其它实施方案中，卤化镁催化剂组分具有根据 $\text{MgX}_2(\text{ED})_y\text{S}_z$ 的化学式，其中 $y+z$ 小于或等于 4 和 y 小于或等于 1.9。在其中 $y+z$ 小于 4 的那些实施方案中，该催化剂组分可以被认为溶剂不足。这些组合物还可以被称为非化学计量组合物。这些组合物可以以固体形式通过加热、施加减压、或二者的结合由完全配位的 $\text{MgCl}_2(\text{ROH})_2(\text{THF})_2$ 或其它 $\text{MgX}_x(\text{ED})_y\text{S}_z$ 组合物获得。

图 4 说明了显示 $\text{MgCl}_2(\text{ROH})_2(\text{THF})_2$ 的特性的热重分析 (TGA) 测量结果。TGA 测量在没有测得重量损失的期间以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速度进行。在样品没有损失质量的期间，消除温度上升，直到没有测到进一步的重量损失为止。如图 4 所示，通过将组合物加热至 $50-200^\circ\text{C}$ 能够脱除大多数的溶剂和醇，其中一个 THF 分子首先失去，随后 ROH 和 THF 失去。这样能够形成适于形成多孔催化剂组分的各种多孔含 MgCl_2 的组合物。因此在一些实施方案中，该催化剂组分可以具有配位不饱和的和聚合的结构，而非单体结构。

在另一方面，公开了制备上述催化剂组分的方法。制备催化剂组分的方法包括提供溶剂，让卤化镁与该溶剂接触，以及添加电子给体化合物，从而形成聚合催化剂组分。在一些实施方案中，电子给体化合物与镁的摩尔比小于或等于 1.9。在其它实施方案中，尤其如果电子给体化合物是醇，醇与镁的比率可以大于 1.9，比如大约 2.0，大约 2.1，大约 2.2，大约 2.5 或大约 3.0。在一些实施方案中，该方法还可以包括分离聚合催化剂组分。该方法的实施方案还可以包括从分离的聚合催化剂组分中去除一部分的溶剂或醇。在一些实施方案中，溶剂或醇的去除可以通过施加热、真空或二者的结合来完成。

让卤化镁与溶剂接触一般通过物理混合卤化镁固体与电子给体化合物或其溶液来完成。该接触可以包括搅动，或其它机械搅拌。在一些

实施方案中，混合通过将超声频率施加于所得混合物来促进。卤化镁可以是以上列举的卤化镁化合物的任何一种，并且可以作为固体或淤浆来制备。

在一些实施方案中，添加电子给体化合物通过直接添加来完成。在其它实施方案中，电子给体作为溶液供给。适合用作电子给体化合物的醇包括具有如以上所定义的通式 ROH 的任何醇。加到溶液中的醇的总量由镁的量来决定。在一些实施方案中，醇与镁的摩尔比是大于 0 到小于或等于 1.9。在其它实施方案中，该比率可以大于 1.9。在另一些实施方案中，该比率是大约 0.1 到大约 1.75。在其它实施方案中，该比率是大约 0.25, 0.3, 0.4 或大约 0.5-1。

合并各组分形成聚合催化剂前体可以用任何方式来进行。在一些实施方案中，将各组分在大约 -10°C 到大约 200°C 的温度下合并。在其它实施方案中，它们可以在 0°C 到大约 160°C 下接触。优选地，该温度应该是在溶剂的沸点以下。在一些实施方案中，可以使溶剂、卤化镁和醇反应大约 5 分钟到大约 3 天。在其它实施方案中，30 分钟到 5 小时足以获得期望的镁在溶液中的浓度。

在一些实施方案中，低浓度的醇使得可以形成具有以前不能获得的存在于溶液中的卤化镁浓度的溶液。增高的溶解卤化镁的浓度使得可以制备更理想的聚合催化剂，因为更多的卤化镁可以引入到催化剂中。

有用的催化剂前体通过让催化剂组分与过渡金属化合物反应来形成。适合的过渡金属化合物包括 III-VI 族金属的化合物。在一些实施方案中，该过渡金属是钛，锆或铪。在其它实施方案中，该金属是钒，铌，或钽。在一些实施方案中，其它过渡金属，比如后过渡金属 (later transition metal) 和镧系元素可以是适合的。

该过渡金属化合物可以各种组合物供给。一些实施方案使用具有其中钛为 +4 形式氧化态的通式的钛化合物。可用于制备催化剂组分的钛 (IV) 化合物是卤化钛和按照通式 $\text{Ti}(\text{OR})_4\text{X}_{4-n}$ 的卤代醇盐，其中 R 独立是具有 1 到大约 25 个碳原子的取代或未取代的烷基，比如甲氧基，乙氧基，丁氧基，己氧基，苯氧基，癸氧基，萘氧基，或十二烷氧基；X

是任何卤素；和 a 可以是 0 - 4。如果需要，能够使用钛化合物的混合物。

在一些实施方案中，过渡金属化合物选自钛化合物，卤化物，和具有 1 到大约 8 个碳原子/醇根基团的卤代醇盐。此类化合物的实例包括 TiCl_4 , TiBr_4 , TiI_4 , $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})\text{Br}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Br}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{Br}_2$, $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Br}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_3\text{Br}$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_3\text{Cl}$ 。

在其它实施方案中，钛化合物是还原卤化钛。有用的还原卤化钛符合化学式 TiCl_x ，其中 x 是大于 0 到小于 4。在一些实施方案中，还原钛化合物是 TiCl_3 , TiBr_3 , 或 TiI_3 。

用于制备催化剂前体的过渡金属化合物或过渡金属化合物的混合物的量可以根据所需催化剂类型而大幅度变化。在一些实施方案中，镁与过渡金属化合物的摩尔比可以高达大约 56，优选大约 20 到大约 30。在其它实施方案中，镁与过渡金属化合物的摩尔比低至大约 0.5。一般，大约 3 到大约 6 的镁与过渡金属化合物的摩尔比（其中过渡金属是钛）是优选的。

在一些实施方案中，催化剂前体通过物理混合卤化镁组分和过渡金属组分来形成。一种此类技术是球磨。在一些实施方案中，卤化镁组分的溶液与过渡金属化合物合并。在其它实施方案中，该两种组分通过物理混合技术，比如但不限于球磨来合并。在一些实施方案中，卤化镁组分和过渡金属组分的合并形成了可以含有多种物质，包括卤化镁组分和过渡金属化合物在内的反应产物。卤化镁组分与过渡金属化合物的反应可以在任何适合的温度下进行。在一些实施方案中，该温度可以是大约 -70°C 到大约 100°C 。在其它实施方案中，该温度可以是大约 -50°C 到大约 50°C 。在引发反应之后，温度可以升高并使反应在 25 到大约 150°C 下进行 30 分钟到大约 5 小时的时间。当然，应该避免引起任何一种组分分解的温度。

在一些实施方案中，该催化剂前体包括下式的组合物：



其中 ROH 包括具有 1 到大约 25 个碳原子的单官能线性或支化醇；R 是 R' 或 COR'，其中各 R' 独立是具有 1 到大约 14 个碳原子的脂族烃基或具有 1 到大约 14 个碳原子的芳族烃基；X 独立是 Cl, Br 或 I；S 选自脂族和芳族羧酸的烷基酯，脂族醚，环醚，和脂族酮；m 是 0.5-56；n 是 0, 1 或 2；p 是 4-116；q 是 2-85，和 r 是 0.1-1.9。

在一些实施方案中，该催化剂前体可以用路易斯酸处理。一般，有用的路易斯酸化合物具有结构式 R_gAlX_{3-g} 和 R_gBX_{3-g} ，其中 R 是 R', OR', 或 NR'_2，其中 R' 是含有 1-14 个碳原子的脂族烃基，或含有 6-14 个碳原子的芳族烃基；X 选自 Cl, Br, I，以及它们的混合物；g 在各种情况下是 0-3。

适合的路易斯酸化合物包括，但不限于三正己基铝，三乙基铝，氯化二乙基铝，三甲基铝，氯化二甲基铝，二氯化甲基铝，三异丁基铝，三正丁基铝，氯化二异丁基铝，二氯化异丁基铝， $(C_2H_5)_3AlCl_2$ ， $(C_2H_5O)_3AlCl_2$ ， $(C_6H_5)_3AlCl_2$ ， $(C_6H_5O)_3AlCl_2$ ， $(C_6H_{13}O)_3AlCl_2$ ，以及相应的溴和碘化合物。

适合的卤化硼化合物包括，但不限于 BCl_3 ， BBr_3 ， $B(C_2H_5)_2Cl$ ， $B(OC_2H_5)_2Cl$ ， $B(OC_2H_5)_3$ ， $B(C_6H_5)_2Cl$ ， $B(OC_6H_5)_2Cl$ ， $B(C_6H_{13})_2Cl$ ， $B(OC_6H_{13})_2Cl$ 和 $B(OC_6H_5)_3$ 。还可以使用以上列举的化合物的含溴和碘的同类物。路易斯酸能够单独或结合使用。

与适用于该目的的路易斯酸有关的其它细节能够在 US 专利 Nos. 4,354,009 和 4,379,758 中找到，二者在本文全面引入供参考。

在一些实施方案中，该催化剂可以用助催化剂处理。可以使用一种或多种烷基铝化合物。在一些实施方案中，该催化剂被部分活化。在这些实施方案中，应该使用足够的活化剂来提供具有 10:1, 8:1 或 4:1 的活化剂化合物/Ti 摩尔比的催化剂。该部分活化反应能够在烃溶剂淤浆中进行，随后在 20-80℃ 的温度下干燥所得混合物，以除去溶剂。在一些实施方案中，该部分活化可以在大约 50℃ 到 70℃ 下进行。另外，催化剂的矿物油淤浆能够用活化剂化合物处理，以及能够将所得淤浆进给到反应器中。另一可供选择的活化工序描述在 US 专利

No. 6, 187, 866 中, 该专利在本文全面引入供参考, 其中部分活化工序以连续方式进行。所得产物是自由流动的固体颗粒组合物或油淤浆, 它们能够容易进给到聚合反应器中, 其中活化用能够是相同或不同化合物的附加活化剂化合物来完成。

改性催化剂的活化通常在聚合反应器中进行; 虽然, 在一些实施方案中, 该活化可以在聚合反应器的外部进行。当活化在聚合反应器中进行时, 通过独立的进料管道将活化剂化合物和催化剂进给到反应器中。还可以使用进给到反应器中的其它液体或气体进料来分散反应器中的附加活化剂化合物。可以使用化合物比如乙烯, 氮, 和共聚单体料流。该溶液可以含有大约 2、5、15、20、25 或 30wt% 的活化剂化合物。

在其它实施方案中, 该催化剂进一步通过用活化剂处理来活化, 并且可以在有或无溶剂的存在下添加。以使得提供大约 10 到大约 400 的总 Al/Ti 摩尔比的这种量将附加活化剂化合物加入到未活化或部分活化的催化剂中。在一些实施方案中, 在活化催化剂中的 Al:Ti 比率是大约 15 到大约 60, 或大约 30 到大约 100, 或大约 70 到大约 200。

活化剂化合物能够单独或结合使用, 包括诸如 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$, $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$, $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$, $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ 和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 之类的化合物。

本文所述的卤化镁组分, 催化剂前体, 或催化剂具有特征尺寸分布。本文所使用的术语“ D_{10} ”, “ D_{50} ”和“ D_{90} ”是指使用庚烷作为制浆剂用 Malvern 2600[®] 粒度分析仪测定的对数正态粒度分布的各百分位。因此, 具有 $12\mu\text{m}$ 的 D_{50} 的颗粒具有 $12\mu\text{m}$ 的中值粒度。 $18\mu\text{m}$ 的 D_{90} 表示 90% 的颗粒具有小于 $18\mu\text{m}$ 的粒度, 以及 $8\mu\text{m}$ 的 D_{10} 表示 10% 的颗粒具有小于 $8\mu\text{m}$ 的粒度。粒度分布的宽度或窄度能够通过其跨度来给出。跨度被定义为 $(D_{90}-D_{10})/(D_{50})$ 。

在一些实施方案中, 颗粒具有大约 $30\mu\text{m}$ 到大约 $5\mu\text{m}$ 的中值粒度。在一些实施方案中, 中值粒度可以是大约 $7\mu\text{m}$, 大约 $8\mu\text{m}$, 大约 $9\mu\text{m}$, 或大约 $10\mu\text{m}$ 。在其它实施方案中, 中值粒度是大约 $11\mu\text{m}$, 大约 $12\mu\text{m}$, 或大约 $13\mu\text{m}$ 。在另一些实施方案中, 中值粒度可以是大约 $15\mu\text{m}$, 大约

18 μm ，大约 20 μm ，或大约 25 μm 。在一些实施方案中，中值粒度可以在用粒度分析仪的测量过程中减小。本文所公开的前体的一些实施方案具有大约 1.5 到大约 4.0 的跨度。在一些实施方案中，该跨度可以大于或小于这些值。一些颗粒具有大约 1.6，大约 1.8 或大约 2.0 的跨度。其它实施方案具有大约 2.2，大约 2.4，大约 2.6，大约 2.8，或大约 3.0 的跨度。在其它实施方案中，颗粒具有大约 3.1，大约 3.2，大约 3.3，大约 3.4，大约 3.5，或大约 3.75 的跨度。

还有一些实施方案提供了用上述催化剂制备聚合物的方法。在这些实施方案中，至少一种烯烃单体在含有镁、卤化物、溶剂、醇和钛的催化剂的存在下聚合；其中该催化剂基本不含其它醇和其中醇与镁的摩尔比是小于或等于 1.9。所使用的催化剂的量根据聚合技术、反应器尺寸、所要聚合的单体和本领域技术人员已知的其它因素的选择来变化，并且能够根据下文出现的实施例来测定。

聚合方法应该在高得足以确保适当的聚合速率和避免过长的反应器停留时间，但不至于由于过高温度而导致粘性聚合物的形成的温度下进行。一般，温度是大约 0 $^{\circ}\text{C}$ 到大约 120 $^{\circ}\text{C}$ 或 20 $^{\circ}\text{C}$ 到大约 110 $^{\circ}\text{C}$ 。在一些实施方案中，聚合反应在大约 50 $^{\circ}\text{C}$ 到大约 110 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

α -烯烃聚合在大约大气压或更高的单体压力下进行。一般，单体压力是大约 20 到大约 600psi。

催化剂停留时间在间歇方法中一般是大约几分钟到几小时。在高压釜类反应中，大约 1 到大约 4 小时的聚合时间是典型的。在淤浆方法中，聚合时间能够根据需要来调节。在连续淤浆方法中，大约几分钟到几小时的聚合时间一般是足够的。气相停留时间通常等于淤浆反应。

适合用于淤浆聚合方法的稀释剂包括链烷烃和环烷烃，比如戊烷，己烷，庚烷，正辛烷，异辛烷，环己烷，和甲基环己烷；烷基芳族化合物，比如甲苯，二甲苯，乙基苯，异丙基苯，乙基甲苯，正丙基苯，二乙基苯，以及单和二烷基萘；卤化和氢化芳族化合物比如氯苯，氯萘，邻二氯苯，四氢化萘，和十氢化萘；高分子量液体石蜡或它们的混合物；和其它公知的稀释剂。通常需要在使用之前比如通过蒸馏、分子筛渗透；

与化合物比如能够去除痕量杂质的烷基铝化合物接触；或通过其它适合方式来提纯聚合介质。其中能够使用根据本发明的实施方案的催化剂的气相聚合方法的实例描述在 US 专利 Nos. 3,957,448; 3,965,083; 3,971,768; 3,972,611; 4,129,701; 4,101,289; 3,652,527; 和 4,003,712 中。

聚合在排除氧、水和起催化剂毒物作用的其它化合物的条件下进行。在一些实施方案中，聚合能够在控制聚合物分子量的添加剂的存在下进行。典型地以任何适合方式使用氢来用于该目的。

在聚合结束时，或者当需要终止聚合或钝化催化剂时，该催化剂能够与水、醇、丙酮或其它适合的催化剂钝化剂以任何适合方式接触。

聚合物的分子量方便地使用熔体流速测量值来表示。一种此类衡量标准是熔体指数 (MI)，根据 ASTM D-1238，条件 E，在 190℃ 下用 2.16 千克 (kg) 的施加负荷测量来获得，按 g/10min 报告。使用本文所述的一些催化剂制备的聚合物具有大约 0.01 到大约 10,000g/10min 的 MI 值。熔体流动速率是表征聚合物的另一方法，根据 ASTM D-1238，条件 F，使用在以上熔体指数试验中所用的重量的 10 倍来测量。熔体流动速率与聚合物的分子量成反比。因此，分子量越高，熔体流动速率越低，虽然该关系不是线性的。熔体流动速率 (MFR) 是熔体流动速率与熔体指数的比率。这与产物聚合物的分子量分布相关。较低的 MFR 表示较窄的分子量分布。使用本文所述的一些催化剂制备的聚合物具有大约 20 到大约 40 的 MFR 值。

聚合物还可以通过它们的密度来表征。这里的聚合物可以具有大约 0.85 到大约 0.98g/cm³ 的密度，根据 ASTM D-792 测量，其中制备板，在 100℃ 下调节 1 小时以达到平衡结晶度。然后在密度梯度柱中进行密度的测量。

在一些实施方案中，相对于催化剂的用量，聚合物产量是充分高的，使得能够不用分离催化剂残留物而获得了有用的产物。在本发明催化剂的存在下生产的聚合产物能够通过挤出、注塑和其它普通技术被制成有用的制品。

实施例

给出以下实施例来举例说明这里所述的本发明的各种实施方案。它们不应被认为限制另外如本文所描述和作为权利来要求的本发明。所有数值是近似值。

溶解度研究

在 N_2 下, 向装有磁力旋转棒的 6 个 100ml 侧臂的烧瓶的每一个添加 5.09g (25mmol) 的固体 $[MgCl_2 \cdot 1.5THF]$ 。将提供 0.5-2.0M 的镁的期望溶液浓度所需的不同量的 THF 加入到各烧瓶内, 再将淤浆搅拌 5 分钟。然后添加 12.5mmol (1.45ml) 的乙醇, 以提供 0.5 EtOH:Mg 比率。将混合物在 60℃ 油浴中加热和在该温度下保持 2 小时以溶解所有 $MgCl_2$, 如果可行的话。然后将样品冷却到室温。沉淀的化合物重新制浆, 并逐步再加热。记录在加热过程中组合物溶解的温度。将该溶液或淤浆冷却到室温, 添加第二增量的乙醇。然后在更高的 EtOH:Mg 比率下重复该过程。这些实验同样用其它醇进行。

$MgCl_2(EtOH)_1(THF)_x$ 研究

在装有磁力搅拌棒的 100cc Schlenk 烧瓶内, 将 8.14g 的固体 $MgCl_2(THF)_{1.5}$ (40mmol Mg) 在氮气下在 20cc THF 中在 22℃ 下在水浴上方制浆。获得易搅拌的淤浆。向该淤浆添加 2.3cc (40mmol) 的无水乙醇以提供 1:1 EtOH:Mg 比率。淤浆变稠, 但悬浮的固体不溶解。在将淤浆加热到 60℃ 时, 所有固体溶解, 获得了在溶液中具有 1:1 的醇:Mg 比率的 $MgCl_2$ 的 2M 溶液。将该溶液缓慢冷却。在 45℃ 下, 溶液变浑浊, 但没有发现沉淀。在不用搅拌的情况下将烧瓶及其内容物冷却到环境温度, 让晶体生长 2.5 天。获得了在溶液沉淀池内的许多白色固体。该淤浆通过介质多孔玻璃过滤, 用 10cc 的冰冷却的 THF 快速冲洗 3 次, 留下了细针状体和颗粒状材料。该固体在室温下用 N_2 吹扫干燥过夜。产量: 1.55g。分析: 9.2% Mg, 25.2% THF, 26.75% 乙醇。由分析获得的 FW: 231.8。由热重分析获得的 FW (重量损失至纯 $MgCl_2$): 220。总组成: $MgCl_2(EtOH)_{1.53}(THF)_{0.92}$ 。

分离的物料是溶剂化 MgCl_2/THF 材料的混合物。高分辨 TGA 扫描显示了在 $50 - 250^\circ\text{C}$ 温度范围内的六个主要阶段的重量损失，这似乎是 MgCl_2/THF 和可信的 $\text{MgCl}_2(\text{EtOH})_2(\text{THF})_2$ 的 TGA 的重叠。同样，材料的 x 射线粉末图案含有 $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2$ ， $\text{MgCl}_2(\text{THF})_{1.5}$ ，和 $\text{MgCl}_2(\text{EtOH})_2(\text{THF})_2$ 的峰。没有具有 1:1 ROH/ MgCl_2 的纯材料从溶液中沉淀出来；相反，因此获得了具有总体高于预期的 1:1 化学计量 ROH/ MgCl_2 的固体的混合物。

$\text{MgCl}_2(\text{EtOH})_2(\text{THF})_2$ 的制备

$\text{MgCl}_2(\text{EtOH})_2(\text{THF})_2$ —在装有桨式搅拌器和温度计的 500ml 三颈烧瓶内，将 45g (225mmol) 的 $[\text{MgCl}_2 \cdot 1.5\text{THF}]$ 在氮气氛围下在 27°C 下与 130ml THF 在水浴上方制浆。然后，经 10 分钟添加 225mmol 的 EtOH (13.2ml)。该淤浆由晶体变成不透明泥浆，内部温度增高 10°C 。在将淤浆加热到 60°C 时，所有固体溶解。此时的溶液被计算出具有 1.75M Mg，在 1:1 EtOH/Mg 摩尔比下。在添加另外 225mmol 的 EtOH (13.2ml) 的过程中，浓稠的白色软泥开始沉淀。此时，EtOH/Mg 比率是 2:1。将该混合物冷却到 25°C ，再搅拌 30 分钟。使用粗多孔玻璃滤出第一批固体，再在室温和氮气流下干燥。回收了 36g 的产物。该产物通过 TGA 和湿法分析鉴别。分析：化学式在量 (TGA)：Req: 331.2，实测值：344.9。

Req: Mg: 7.34%，实测值 7.89%；Req. THF: 43.48%，实测值 46.3%；Req. EtOH 27.78%，实测值 23.8%。

$\text{MgCl}_2(\text{EtOH})_2(\text{THF})_2$ 的热老化

将一批未干燥的固体在缓和的氮气吹扫下在 70°C 下加热。干燥组合物的金属和配体分析获得了 30.1% THF，30.8% EtOH 的总组成；样品的进一步干燥获得了具有 20.5% THF，16.0% EtOH 的组合物。TGA 显示分子量对应于化合物的重量损失。

$\text{MgCl}_2(\text{IPA})_2(\text{THF})_2$

该化合物使用异丙醇作为醇代替乙醇与上述含乙醇的化合物类似地制备。该产物通过 TGA 和湿法分析鉴别。分析：化学式重量 (TGA)：Req: 359.2，实测值：362.7。Req: Mg: 6.77%，实测值 5.5%；Req.: Cl: 19.74%，实测值 20.0%；Req. THF: 40.99%，实测值 39.8%。

MgCl₂与十二烷醇或 2-乙基己醇的反应

在 60℃ 下用这些醇将 MgCl₂ 在 THF 中的溶解度提高到 1-2M 范围。然而，冷却没有获得结晶化合物。THF 的蒸发获得了油状残留物，它含有与 MgCl₂ 络合的 THF 和这些醇。

MgCl₂与 1,4-环己二醇的反应

在 60℃ 下用该二醇处理 MgCl₂ 在 THF 中的 0.4M 溶液时，在添加前几滴二醇之后立即形成了白色沉淀。该沉淀含有比溶液中的醇/Mg 比率更高的醇/Mg 摩尔比。在添加 0.25mol 二醇/mol 镁之后，获得了具有 0.5 二醇/Mg 的近似组成的沉淀。当添加更多的二醇时，沉淀持续。在添加了总共 0.5mol 二醇/mol Mg (或 1:1 醇:Mg) 之后，形成了近似组成 (MgCl₂)₂(1,4-环己二醇)₁(THF)₂ 的富集化合物。Req.: Mg 6.84%, Cl 19.95%, THF 40.5%; 实测值 Mg 6.19%, Cl 20.0%, THF 39.3%。

MgCl₂与 1,10-癸二醇的反应

在 60℃ 下用二醇处理 MgCl₂ 在 THF 中的 0.4M 溶液时，在添加了前几滴之后形成了白色沉淀。该沉淀仅含有少量的 THF。

5:1 MgCl₂:TiCl₃:EtOH/THF 溶液性能

在氮气下，向 40L 不锈钢混合容器添加 10.2L THF, 10.7mol 无水乙醇 (492g, 625ml)，和 4.86mol MgCl₂ (463g)。将该淤浆加热到 55℃，并搅拌过夜。然后，添加 0.85mol (168.9g) TiCl₃AA，再将混合物搅拌 4 小时。获得了由具有 2.2:1 EtOH/MgCl₂ 比率的 5:1 MgCl₂/TiCl₃ 组成的溶液。在冷却到室温时，白色晶体沉淀下来，它由 MgCl₂/THF/EtOH 加合物组成，仅具有少量的来自钛的污染物。溶液的全部蒸发获得了由单独的白色和绿黑色颗粒和单独的 MgCl₂ 和 TiCl₃ 溶剂化物组成的粉状固体。在 TiCl₃ 和 MgCl₂ 组分之间没有形成配合物。

5:1 MgCl₂(EtOH)₂(THF)₂/TiCl₃ 催化剂前体的球磨

为了促进各组分的相互作用，通过在瓷罐内球磨以 5:1 Mg/Ti 比率将各固体 MgCl₂(EtOH)₂(THF)₂ (31.0g, 93.6mmol) 和铝还原的 TiCl₃ (3.724g, 18.72mmol) 在氮气下混合 24 小时。获得了在显微镜下折射光的粉红色固体。球磨颗粒的粒度分布在粒度分析仪中在搅拌 5 分钟之后

基本没有变化。平均粒度是 $27\mu\text{m}$ ，跨度等于 1.6。将所得粉状 Mg/Ti 组合物在矿物油中制浆，以便后续聚合（0.025mmol Ti/g 淤浆）。

5:1 $\text{MgCl}_2(\text{THF})_{1.5}/\text{TiCl}_3$ 催化剂前体的球磨

为了促进各组分的相互作用，以 5:1 Mg/Ti 摩尔比将 $\text{MgCl}_2(\text{THF})_{1.5}$ (30.5g, 150mmol) 和铝还原的 TiCl_3 (6.033g, 30mmol) 的单独固体混合。该混合物在瓷罐内在氮气下球磨 24 小时。获得了砖色的无定形粉末。所得颗粒的粒度分布在粒度分析仪中在 5 分钟的搅拌过程中显著减小。平均粒度从 $20\mu\text{m}$ 减小到 $12\mu\text{m}$ ，而跨度从 3.1 增加到 3.8，反映了宽粒度分布和表明是弱连接的附聚物。将所得粉状 Mg/Ti 组合物在矿物油中制浆，以便后续聚合测试（0.025mmol Ti/g 淤浆）。

在淤浆反应器中的乙烯聚合方法

各实验室规模聚合试验如下进行。在氮气下向 1:1 淤浆聚合高压釜内的 500ml 己烷添加 1.25mmol 的三乙基铝 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ ，随后添加含有 0.0075mmol 的 Ti 的催化剂前体的矿物油淤浆。反应器用氢气加压到 40psig，然后用乙烯进一步加压到总共 200psig。聚合在 85°C 的温度下进行半小时。

表 I

使用球磨的齐格勒催化剂的 HDPE 聚合的数据

样品编号	mmol Ti	产量(g)	活性 ^a	MI (dg/min)	MFR
对照 ^a	0.0075	84.5	14,500	1.9	28
1 ^b	0.0075	78.1	13,400	1.6	28

a) 前体 5:1 $\text{MgCl}_2(\text{THF})_{1.5}/\text{TiCl}_3$

b) 前体 5:1 $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2(\text{EtOH})_2/\text{TiCl}_3$

c) 按 g PE/mol Ti-hr-100psi 乙烯计。

因此，表 I 的数据显示，含有卤化镁的催化剂组分可用于形成活性催化物质。而且，该数据证明了一些卤化镁组分的较高溶解度的益处没有不利影响所得催化剂的聚合性能。

如以上所证明的那样，本发明的实施方案提供了提高卤化镁在溶液中的溶解度的方法。实施方案还提供了新型催化剂前体和制备此类前体

的方法。其它实施方案提供了催化剂，制备催化剂的方法，以及制备聚合物的方法。本发明的实施方案可以具有下列一个或多个优点。首先，提高卤化镁的溶解度可以在降低由于镁化合物在反应器中的沉淀造成的结垢和堵塞的情况下制备此类催化剂和催化剂前体。较高的镁在溶液中的溶解度还可以制备具有比先前更高的镁含量的催化剂前体和催化剂。因此，每反应容器可以有更多的催化剂，这降低了与催化剂制备和小批量规模有关的成本。当用于聚合反应时，这些催化剂显示了可接受的高活性值。因此，这些催化剂提供了现有的镁-钛催化剂的经济上合算的替代物。而且，一些催化剂具有比得上目前使用的催化剂的活性的活性。因此，本文所述的一些催化剂可用于现有工业方法，不需要高成本的对目前工艺参数的重建。本文所述的卤化镁组分还可以用来形成如在本文引入供参考的在2002年7月15日申报的标题为“担载聚合催化剂”的共同待审申请（Burkhard E. Wagner 等人）中公开的担载聚合催化剂。该前体和催化剂还可以用来形成如在本文引入供参考的在2002年7月15日申报的“喷雾干燥的聚合催化剂及使用该催化剂的聚合方法”中公开的喷雾干燥的催化剂；以及引入本文供参考的在2002年7月15日申报的“喷雾干燥的聚合催化剂和使用该催化剂的聚合方法”中。这些优点部分通过更宽范围的可利用的组合物和更均匀的镁在颗粒中的分布来提供。其它优点和性能对于本领域的那些技术人员来说是显而易见的。

虽然用有限数目的实施方案描述了本发明，但这些具体的实施方案不用来限制另外在本文描述和作为权利来要求的本发明的范围。而且，存在由此获得的变动和改进。例如，还可以使用本文没有列举的各种其它添加剂来进一步提高催化剂和催化剂前体组合物及由此制备的聚合物的一种或多种性能。不用说，聚合方法的参数可以改变，例如温度、压力、单体浓度、聚合物浓度、氢分压等可以改变。因此，在一组反应条件下不满足选择标准的催化剂然而可以用于在另一组反应条件下的本发明的实施方案。虽然根据单一催化剂描述了所有的实施方案，但决不排除在具有类似或不同的分子量和/或共聚单体引入能力的情况下在

单一反应器中同时使用两种、三种、四种、五种或更多种催化剂。在一些实施方案中，该催化剂也可包括非特别列举的其它添加剂或改性剂。在其它实施方案中，该催化剂不包括或基本不含本文没有列举的任何化合物。应该认识到，本文所述方法可以用来制备还引入了一种或多种其它共聚单体的聚合物。其它共聚单体的引入可以获得均聚物或共聚物不能得到的有益性能。虽然这些方法被描述为包括一个或多个步骤，但不用说，这些步骤可以以任何次序或顺序实施，除非另有规定。这些步骤可以合并或分开。最后，本文所公开的任何数值应该被认为是指近似值，不管在描述该数值中是否使用了词语“大约”或“大致”。最后但并非最不重要，作为权利来要求的组合物不限于本文所述的方法。它们能够通过任何适合的方法来制备。所附权利要求书意图覆盖落入本发明范围内的所有这些变化和改进。

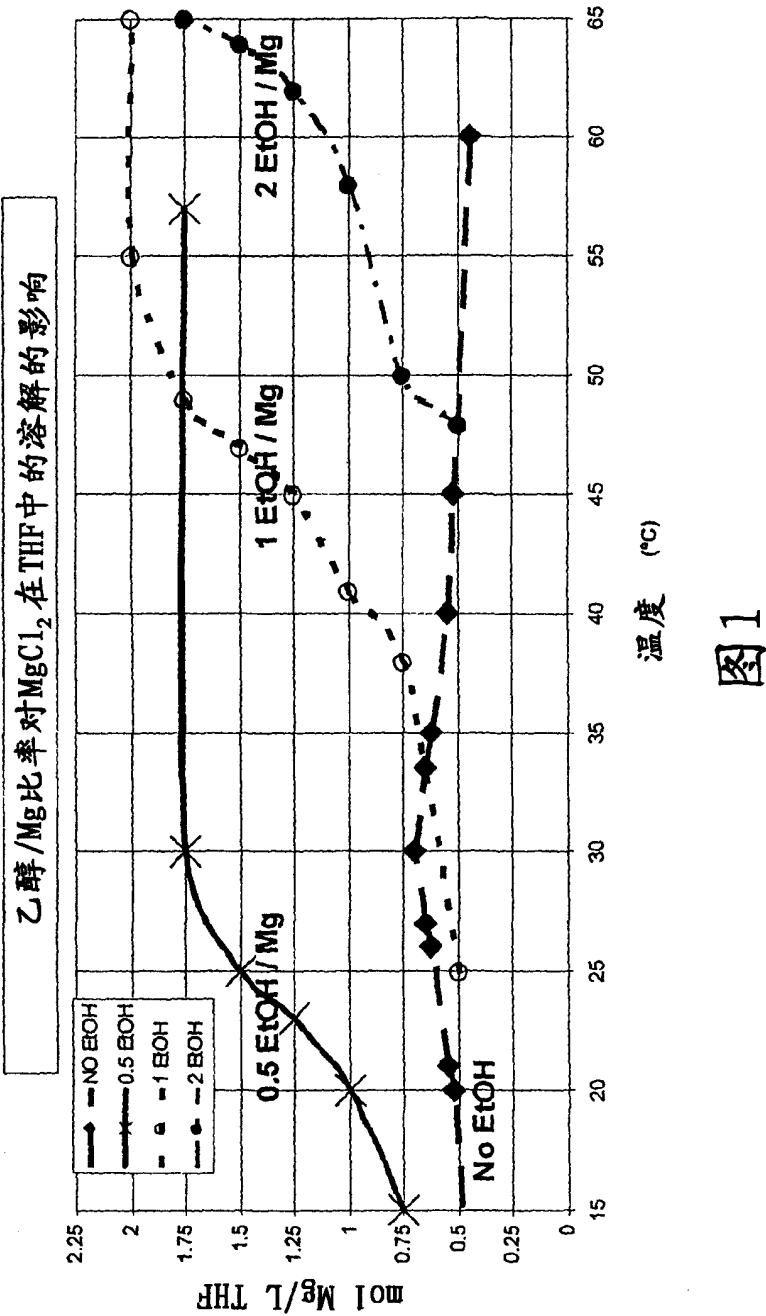


图1

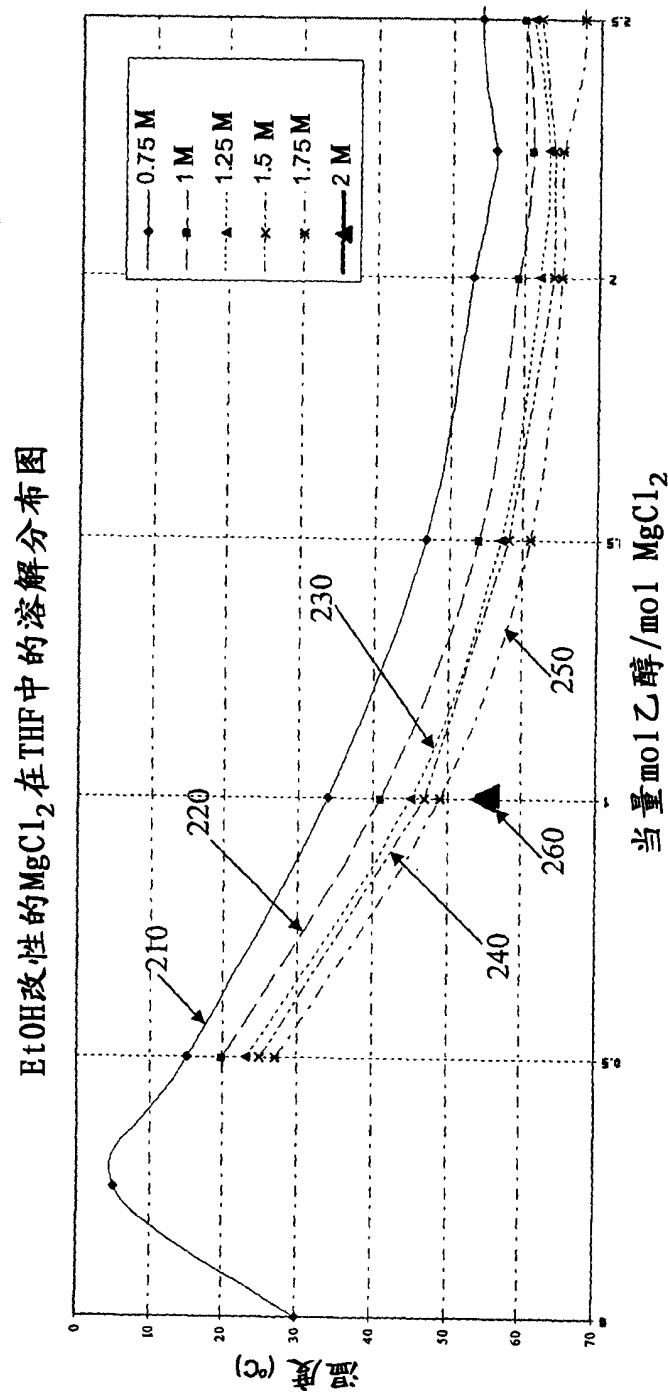
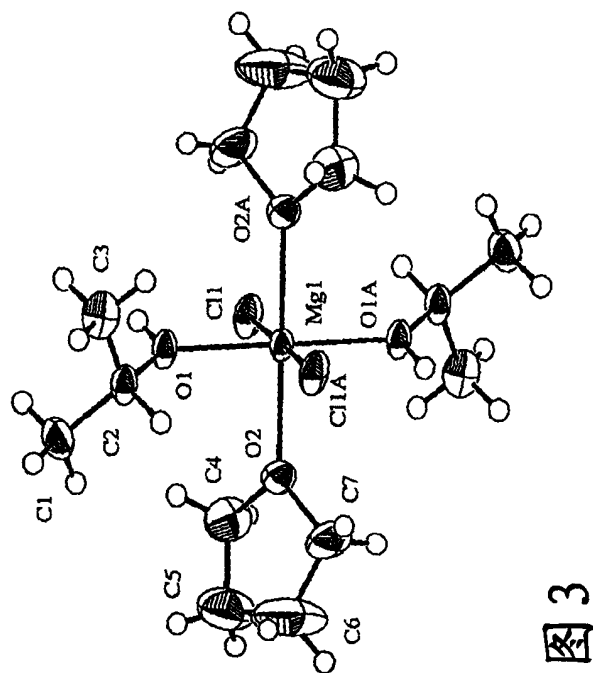


图2



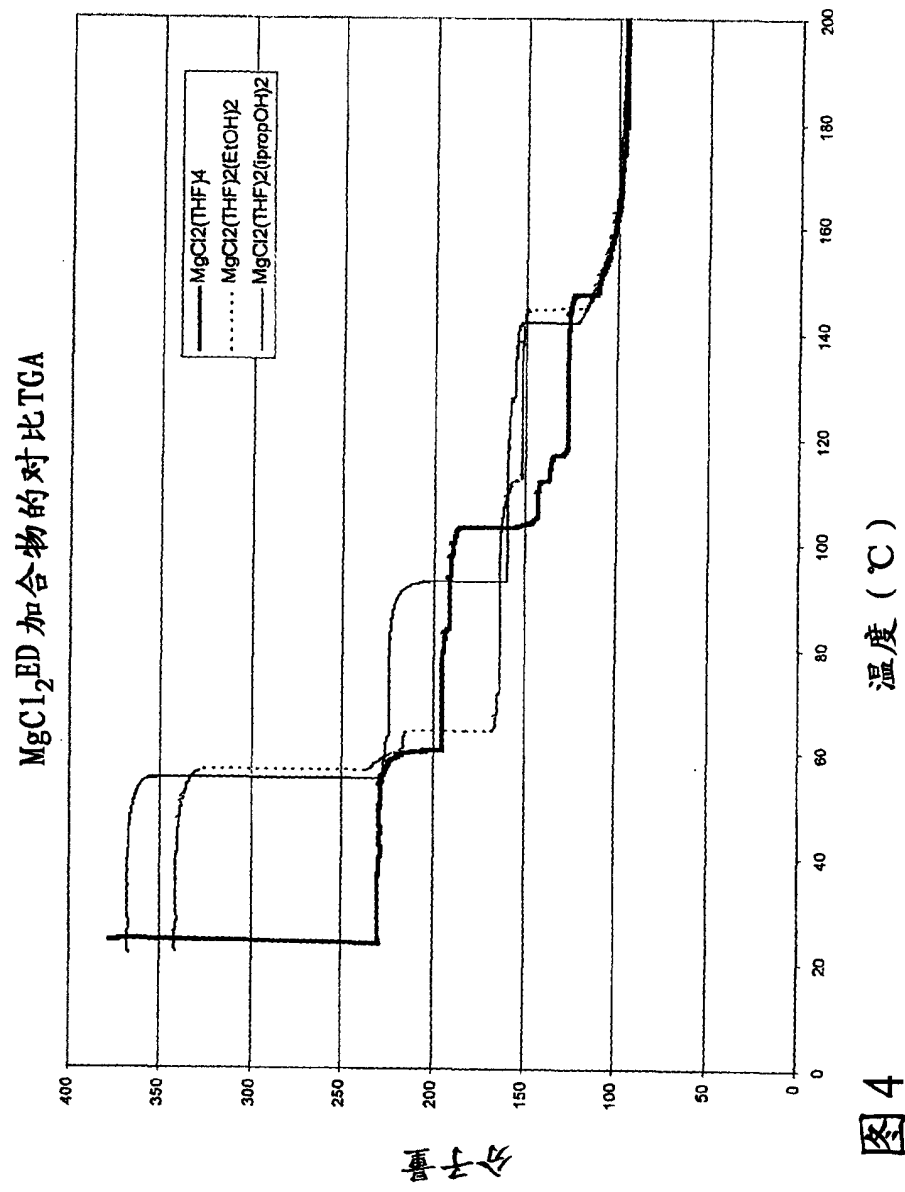


图4