[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08F 4/654
C08F 10/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97198071.3

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1154667C

[22] 申请日 1997.9.19 [21] 申请号 97198071.3
[30] 优先权
[32] 1996. 9.19 [33] FI [31] 963707
[86] 国际申请 PCT/FI1997/000562 1997.9.19
[87] 国际公布 WO1998/012234 英 1998.3.26
[85] 进入国家阶段日期 1999.3.19
[71] 专利权人 博里利斯技术有限公司
地址 芬兰波尔沃
[72] 发明人 T·加洛夫 T·雷诺恩
S·阿拉-惠库
审查员 裴少平

[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 黄泽雄

权利要求书 6 页 说明书 22 页

[54] 发明名称 α-烯烃的聚合方法,用于该聚合的催化剂及其制备

[57] 摘要

通过一种新方法以受控的方式调节并改进 $C_3-C_{12}-\alpha$-烯烃聚合中的催化剂活性，聚合物产品的全同立构规整度和分子量，其中 A)如下制备催化剂体系，即通过将包括氯化镁、其衍生物或一种形成它的试剂的载体，与至少四氯化钛或一种形成它的试剂接触，以制得钛酸化处理的载体，将钛酸化处理的载体与至少一种第 1、2 或 13 族金属的、含 C_1-C_{10}烷基并使四氯化钛活化为催化活性的钛基团的化合物进行接触，以制得一活化的载体，将一种选自所述载体、钛酸化处理的载体和活化载体的物质，与至少一种给体或形成它的试剂相接触，以制得催化剂体系，B)通过将催化剂体系与至少一种 $C_3-C_{12}-\alpha$-烯烃相接触而进行聚合，其中聚 $C_3-C_{12}-\alpha$-烯烃链是在具有催化活性的钛基团上形成的，并且优选将所述催化剂体系、所述 $C_3-C_{12}-\alpha$-烯烃和所述聚 $C_3-C_{12}-\alpha$-烯烃链与氢或其它类似的链转移剂接触，由此形成氢或类似物封端的聚 $C_3-C_{12}-\alpha$-烯烃。 在该方法中获得了以下改进，使得在步骤 A)中 i)在所述载体、钛酸化处理的载体或活化载体的表面上，提供第一受控量的溶解度较小的内给体，和第二受控量的溶解度较大的内给体，以生成一种内给体化产物，和 ii)使内给体化产物与至少一种洗脱溶解度较大的内给体的洗脱液，以及至少一种外给体或形成它的试剂接触，以生成一种外给体化产物，由此形成催化剂体系，它至少含有催化活性的钛基团，所述第一受控量的溶解度较小的内给体，和含外给体的所述第二受控量。

ISSN1008-4274

1. 一种 C_3-C_{12}-α-烯烃的聚合方法，其中

A) 如下制备催化剂体系，即通过将包括根据通式 I 的二氯化镁-醇配合物的载体，与至少四氯化钛或一种形成它的试剂接触，以制得钛酸化处理的载体，

$MgCl_2 \cdot nROH$ (I)

其中 ROH 是脂族 C_1～C_4 醇或这类醇的混合物，n 为 1 至 6，

将钛酸化处理的载体与至少一种含 C_1-C_{10} 烷基并使四氯化钛活化为催化活性的钛基团的铝化合物进行接触，以制得一活化的载体，将一种选自所述载体、钛酸化处理的载体和活化载体的物质，与至少一种给体或形成它的试剂相接触，以制得催化剂体系，

B) 通过将催化剂体系与至少一种 C_3-C_{12}-α-烯烃相接触而进行聚合，其中聚 C_3-C_{12}-α-烯烃链是在具有催化活性的钛基团上形成的，

其特征在于在步骤 A) 中：

i) 在所述载体、钛酸化处理的载体或活化载体的表面上，提供第一受控量的溶解度较小的内给体，和第二受控量的溶解度较大的内给体，以生成一种内给体化产物，其中所述溶解度较小的内给体是邻苯二甲酸二 C_1-C_6 烷基酯和所述溶解度较大的内给体是邻苯二甲酸二 C_7-C_{20} 烷基酯；和

ii) 使内给体化产物与至少一种洗脱溶解度较大的内给体的洗脱液，以及至少一种外给体或形成它的试剂接触，以生成一种外给体化产物，

由此形成催化剂体系，它至少含有催化活性的钛基团，所述第一受控量的溶解度较小的内给体，和含外给体的所述第二受控量。

2. 权利要求 1 的方法，其特征在于，在步骤 ii) 中，将内给体化的产物与至少一种洗脱液接触，该洗脱液的类型和量仅是部分地除去溶解度较大的内给体，由此形成的催化剂至少具有催化活性的钛基团，所述第一受控量的溶解度较小的内给体和处于平衡的溶解度较大的内给体和外给体形式的所述第二受控量，所述洗脱液维持该平衡。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，在步骤 A)中:

i′) 将包括所述二氯化镁－醇配合物（I）的载体，与至少下述物质进行接触:

- 四氯化钛或形成它的试剂;
- 第一单独量的溶解度较小的内给体或形成它的试剂；和
- 第二单独量的溶解度较大的内给体或形成它的试剂，以制得含第一受控量的溶解度较小的内给体和第二受控量的溶解度较大的内给体的、内给体化和钛酸化处理的载体，和

ii′) 将内给体化和钛酸化处理的载体与至少一种含 C_1-C_{10}-烷基并使四氯化钛活化成为催化活性的钛基团的铝化合物，以及至少一种含所述 C_1-C_{10}-烷基的铝化合物的洗脱液和至少一种外给体或形成它的试剂进行接触，以制得至少含催化活性的钛基团，所述第一受控量的溶解度较小的内给体，以及含所述外给体的所述第二受控量的催化剂体系。

4. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，在步骤 B）中将所述催化剂体系、所述 C_3-C_{12}-α-烯烃和所述聚 C_3-C_{12}-α-烯烃链与氢或其它链转移剂接触，由此形成氢封端的聚 C_3-C_{12}-α-烯烃。

5. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，纯的全同立构的较大分子的材料在含有它，和全同立构规整度较小和较小分子的材料的步骤 B)的聚 C_3-C_{12}-α-烯烃产物中的比例，通过步骤 i)的溶解度较小的内给体与溶解度较大的内给体的比例调整，因此，溶解度较小的内给体的比例较大时，得到的纯的全同立构和较大分子的材料的比例较大，反之亦然。

6. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，在步骤 B)的聚 C_3-C_{12}-α-烯烃产物的全同立构规整度较小和较小分子的材料中，以链序列形式的全同立构材料的比例，通过步骤 ii)的外给体量与洗脱液量的比例调整，因此，外给体相对于洗脱液的量较大时，得到的序列形式的全同立构和较大分子

的材料的比例较大，反之亦然。

7.权利要求1或2的方法，其特征在于，在步骤B)中通过氢和/或温度来调节步骤 B)的聚 C_3-C_{12}-α-烯烃的全同立构规整度较小和较小分子的材料的链序列和/或链的长度和分子量，从而使用较少量的氢和较低的温度，得到的分子量较高，反之亦然。

8. 权利要求1的方法，其特征在于，溶解度较小的内给体为邻苯二甲酸二 C_1～C_4烷基酯，它是通过所述二氯化镁-醇配合物（I），和作为形成溶解度较小的内给体的试剂的邻苯二甲酸二 C_7～C_{20}烷基酯的酯基转移作用得到的，其结果是形成溶解度较小的、与氯化镁配位的邻苯二甲酸二 C_1～C_4烷基酯内给体，以及 C_7～C_{20}醇。

9. 权利要求1的方法，其特征在于，步骤A）的溶解度较小的所述内给体是邻苯二甲酸二乙酯。

10. 权利要求1的方法，其特征在于，邻苯二甲酸的 C_7～C_{20}烷基酯是邻苯二甲酸二辛酯，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，邻苯二甲酸二月桂酯，邻苯二甲酸二(十三烷基)酯或邻苯二甲酸二(十四烷基)酯。

11.权利要求8的方法，其特征在于，仅仅部分地进行所述的酯基转移化作用，制得所述受控量的溶解度较小和溶解度较大的内给体，在这种情况下，未反应量的邻苯二甲酸二 C_7～C_{20}烷基酯将形成所述量的溶解度较大的给体。

12. 权利要求11的方法，其特征在于，通过调节配合物与邻苯二甲酸二 C_7～C_{20}烷基酯的比例、反应温度和/或压力来进行部分的酯基转移化作用。

13. 任何权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，步骤 A)中溶解度较小的内给体加上溶解度较大的内给体与镁的摩尔比为 0.10～0.50。

14. 任何权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，所述步骤 A)的 ii)中的至少一种洗脱液为一种洗脱溶解度较大的内给体而不洗脱溶解度较小的内给体的有机物质，而且它仅洗脱掉外给体的一部分。

15. 权利要求 14 的方法，其特征在于，步骤 ii）的洗脱液为一种含 C_1～C_{10}烷基的铝化合物。

16. 权利要求 15 的方法，其特征在于，一种过量的含 C_1～C_{10}烷基的铝化合物用作为所述的洗脱剂，它用在步骤 A)中以活化四氯化钛。

17. 权利要求 15 或 16 的方法，其特征在于，洗脱液为三 C_1～C_6烷基铝。

18.权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，所述的外给体为部分溶解于烃中的路易斯碱。

19. 权利要求 18 的方法，其特征在于，所述路易斯碱是二烷基-二烷氧基硅烷。

20.权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，包括在步骤 A)的载体中的氯化镁为 β-氯化镁。

21. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，步骤 A)中使用过量的四氯化钛或形成它的试剂，摩尔比 Ti/Mg 为 5～40，目的是漂洗掉配合物与四氯化钛或形成它的试剂的反应副产物。

22.权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，在步骤 A)中通常至少进行三个

步骤，第一个步骤是载体与四氯化钛或形成它的试剂，以及溶解度较小的内给体或形成它的试剂进行接触，第二个步骤是从第一步中得到的固体与四氯化钛或形成它的试剂，以及溶解度较大的内给体或形成它的试剂进行接触，第三个或最后一步是从第二步中得到的固体材料与四氯化钛或相应的洗涤溶剂进行接触。

23.权利要求22的方法，其特征在于，在第一步中，加入的溶解度较小的内给体或形成它的试剂与镁的摩尔比为0.05～0.30。

24.权利要求22的方法，其特征在于，在上述的第二步中，加入的溶解度较大的内给体或形成它的试剂与镁的摩尔比为0.05～0.30。

25.权利要求1或2的方法，其特征在于，在步骤i)中引入的溶解度较小和溶解度较大的内给体的摩尔比为0. 5～2. 0。

26.权利要求1或2的方法，其特征在于，在步骤A)中使用了一种所述含C_1～C_{10}烷基的铝化合物，该化合物使存在于氯化镁中的四氯化钛还原并C_1～C_{10}烷基化至催化活性的钛基团。

27. 权利要求26的方法，其特征在于，所述的铝化合物是三C_1～C_4烷基铝。

28. 一种用于C_3-C_{12}-α-烯烃聚合的催化剂体系的制备方法，其特征在于，如下制备催化剂体系，即通过将包括根据通式Ⅰ的二氯化镁－醇配合物的载体，与至少四氯化钛或一种形成它的试剂接触，以制得钛酸化处理的载体，

$MgCl_2 \cdot nROH$ (I)

其中ROH是脂族C_1～C_4醇或这类醇的混合物，n为1至6，

将钛酸化处理的载体与至少一种含C_1-C_{10}烷基并使四氯化钛活化为催化活

性的钛基团的铝化合物进行接触，以制得一活化的载体，将一种选自所述载体、钛酸化处理的载体和活化载体的物质，与至少一种给体或形成它的试剂相接触，以制得催化剂体系，其中，

i) 在所述载体、钛酸化处理的载体或活化载体的表面上，提供第一受控量的溶解度较小的内给体，和第二受控量的溶解度较大的内给体，以生成一种内给体化产物，其中所述溶解度较小的内给体是邻苯二甲酸二 C_1-C_6 烷基酯和所述溶解度较大的内给体是邻苯二甲酸二 C_7-C_{20} 烷基酯；和

ii) 使内给体化产物与至少一种洗脱溶解度较大的内给体的洗脱液，以及至少一种外给体或形成它的试剂接触，以生成一种外给体化产物，

由此形成催化剂体系，它至少含有催化活性的钛基团，所述第一受控量的溶解度较小的内给体，和含外给体的所述第二受控量。

α-烯烃的聚合方法，用于该聚合的催化剂及其制备

发明内容

本发明涉及 C_3-C_{12}-α-烯烃的聚合方法，其中

A) 如下制备催化剂体系，即通过将包括氯化镁、其衍生物或一种形成它的试剂的载体，与至少四氯化钛或一种形成它的试剂接触，以制得钛酸化处理的载体，将钛酸化处理的载体与至少一种元素周期表(IUPAC 1990)的第 1、2 或 13 族金属的、含 C_1-C_{10} 烷基并使四氯化钛活化为催化活性的钛基团的化合物进行接触，以制得一活化的载体，将一种选自所述载体、钛酸化处理的载体和活化载体的物质，与至少一种给体或形成它的试剂相接触，以制得催化剂体系；

B) 通过将催化剂体系与至少一种 C_3-C_{12}-α-烯烃相接触而进行聚合，其中聚 C_3-C_{12}-α-烯烃链是在具有催化活性的钛基团上形成的，并且优选将所述催化剂体系、所述 C_3-C_{12}-α-烯烃和所述聚 C_3-C_{12}-α-烯烃链与氢或其它类似的链转移剂接触，由此形成氢或类似物封端的聚 C_3-C_{12}-α-烯烃。

本发明还涉及一种用于 C_3-C_{12}-α-烯烃聚合的催化剂体系的制备方法，在该方法中为形成钛酸化处理的载体，将包括氯化镁、其衍生物或一种形成它的试剂的载体，与至少四氯化钛或一种形成它的试剂接触；为制得一活化的载体，将钛酸化处理的载体与至少一种所述第 1、2 或 13 族的金属的、含 C_1-C_{10} 烷基并使四氯化钛活化为催化活性的钛基团的化合物进行接触；并将一种选自所述载体、钛酸化处理的载体和活化载体的物质，与至少一种给体或形成它的试剂相接触，由此形成所述的催化剂体系。

钛酸化处理的载体是指载体与四氯化钛或形成它的试剂的接触产物。活化的载体是指首先与四氯化钛或形成它的试剂接触，然后再与含 C_1-C_{10} 烷基并活化四氯化钛的化合物相接触的载体。

最后本发明还涉及用于 C_3-C_{12}-α-烯烃聚合的催化剂体系，该催化剂体系由上述的制备催化剂体系的方法制得。

通常的聚 C_3-C_{12}-α-烯烃的聚合方法的缺点是，所有用于其中的给体

均进入无规平衡体系。因此受平衡影响的聚C_3-C_{12}-α-烯烃的各级分的数量和质量不可控制。这将导致例如，当通过使用更大的给体量而提高产物的全同立构规整度时，催化剂体系的氢敏感性降低了，并且其活性也下降了。

在所述聚合方法的步骤 A)中，当包括氯化镁、其衍生物或形成它的试剂的载体，与四氯化钛或形成它的试剂接触时，形成了一种具有至少与其氯化镁配位的四氯化钛的、钛酸化处理的载体。

因此，当所述的钛酸化处理的载体与含有C_1-C_{10}烷基的金属化合物接触时，便形成了具有与其氯化镁配位的催化活性的钛基团的活化的载体。

最后，当选自所述载体、钛酸化处理的载体和活化载体的物质，与至少一种给体或形成它的试剂相接触时，便形成了催化剂体系，其中的活化载体具有与其氯化镁配位的催化活性的钛基团和至少一种类型的给体。

本发明的一个目的是提供一种尽量为全同立构的聚C_3-C_{12}-α-烯烃，而不降低氢敏感性或催化剂体系的活性。

本发明的上述目的现已通过C_3-C_{12}-α-烯烃聚合的新方法而实现，该方法的主要特征是在步骤 A)中：

i) 在所述载体、钛酸化处理的载体或活化载体的表面上，提供第一受控量的溶解度较小的内给体，和第二受控量的溶解度较大的内给体，以生成一种内给体化（donoration）产物，和

ii) 使内给体化产物与至少一种洗脱溶解度较大的内给体的洗脱液，以及至少一种外给体或形成它的试剂接触，以生成一种外给体化产物，

由此形成至少含有催化活性的钛基团，所述第一受控量的溶解度较小的内给体以及含外给体的所述第二受控量的催化剂体系。

具体实施方式

按照一种实施方案，使用了两种洗脱液。

在这种情况下，为生成在载体、处理的载体或进一步处理的载体的表面上含有至少所述受控量的溶解度较小的内给体的第一洗脱产物，将内给体化的产物与第一洗脱液接触，该第一洗脱液主要仅除去配位的溶解度更大的内给体。然后将第一洗脱产物与至少外给体或形成它的试剂接触，以生成外给体化产物，该产物在载体、处理的载体或进一步处理的载体的表

面上含有至少所述受控量的溶解度较小的内给体和外给体，即外给体已经替代了溶解度更大的内给体。

为生成在载体、处理的载体或进一步处理的载体的表面上含有至少所述受控量的溶解度较小的内给体和在热力学平衡中的其它外给体的第二洗脱产物，最后将外给体化产物与第二洗脱液接触，该第二洗脱液从相关类型的载体表面上除去外给体，并形成背对相关表面的外给体。

在所得的催化剂体系中，在外给体化产物或任选地第二洗脱产物的载体的表面上，该产物具有配位的至少催化活性的钛基团，所述受控量的溶解度较小的内给体和外给体处于平衡中，该第二洗脱液维持所述的平衡。

在本发明中，尽管可以在步骤 ii)中从相关载体的表面上洗脱基本上所有的溶解度更大的内给体，但是按照一种实施方案也可以在步骤 ii)中使用这样一种量或类型的洗脱液，它仅除去一部分溶解度更大的内给体，在这种情况下所得的催化剂体系含有配位的催化活性的钛基团，以及以受控比例存在的溶解度较小的内给体、溶解度更大的内给体和外给体。

因此本发明是基于这样的认识，即用两种内给体或形成它们的试剂代替一种内给体或形成它的试剂，其中一种给体为溶解度较小的内给体或形成它的试剂，另一种给体为溶解度较大的内给体或形成它的试剂。通过以受控的比例，将一种选自载体、钛酸化处理的载体和活化载体的物质，与溶解度较小的内给体或一种形成它的试剂，以及溶解度更大的给体或形成它的试剂相接触，并且通过用外给体替代溶解度更大的内给体，在内给体和外给体之间总是得到给定情形下的所

需比例。

正如在本发明内已经注意到，聚 C_3-C_{12}-α-烯烃的不同级分是可以调节的，并且可以更大的氢敏感性和较以前更大的产率制备全同立构的材料，但在最宽的范围本发明仅涉及前述和下述的方法。

按照本发明，可用于聚合方法的典型的 C_3-C_{12}-α-烯烃包括丙烯，1-丁烯，4-甲基-1-戊烯，3-甲基-1-丁烯，4,4-二甲基-1-戊烯等。它们也可以相互共聚和与其它单体，优选乙烯进行共聚合。最优选的 C_3-C_{12}-α-烯烃为丙烯。

按照本发明的一个优选实施方案，在聚合步骤 B)中，使所述的催化剂体系，所述的 C_3-C_{12}-α-烯烃和所述的聚 C_3-C_{12}-α-烯烃链与氢或其它这类的链转移剂接触，在其上形成氢封端的聚 C_3-C_{12}-α-烯烃。

在按照本发明的一个实施方案的聚合方法中，有两种类型的内给体，第一种是在三烷基铝中溶解性较差的，第二种是在三烷基铝中溶解性较大的，它既起到活化 C_1-C_{10}-烷基金属化合物的作用，又作为洗脱液用。因此聚合体系是受控的，并且被烷基铝洗脱的内给体的量不再是无规的，而是受控的。在本说明书中还应注意的是，上述体系还可使洗脱液而不是三烷基铝被利用，这一事实反过来又提高了聚合过程的受控性。上述中还描述了使用至少两种洗脱液的一个实施方案。因此本发明涉及一种控制方法，通过该方法可以得到各种所需的聚α-烯烃，而不是涉及某一套参数值，而利用这些参数值仅得到一种特定的聚α-烯烃。

对于氯化镁或其衍生物的配位位置，给体或形成它们的试剂并不与四氯化钛或形成它的试剂产生竞争。而且，由于按照本发明可以使用不一定是含 C_1-C_{10}-烷基并活化四氯化钛的金属化合物的洗脱液，因此上述的按照本发明的给体化和洗脱步骤，可以完全不依赖于钛酸化处理和活化过程而进行。因此，原则上给体化过程/洗脱过程可在载体、钛酸化处理的载体或活化载体上进行。而且，在所述的聚合步骤 B)中也可以顺利地进行或继续给体化过程和洗脱过程。

按照本发明的一个优选实施方案，步骤 A)的钛酸化处理和活化过

程以如下的方式与一个或多个按照本发明的步骤 i)和 ii)的给体化和洗脱过程相结合，即在步骤 A)中

i′) 将包括氯化镁、其衍生物或形成它的试剂的载体，与至少四氯化钛或形成它的试剂、第一单独量的溶解度较小的内给体或形成它的试剂以及第二单独量的溶解度较大的内给体或形成它的试剂进行接触，以制得含第一受控量的溶解度较小的内给体和第二受控量的溶解度较大的内给体的、内给体化和钛酸化处理的载体。在这种情形下，载体的氯化镁含有至少配位的四氯化钛和上述溶解度较小的内给体以及溶解度较大的内给体。然后

ii′) 将内给体化和钛酸化处理的载体与至少一种第 1、2 或 13 族金属的、含 C_1-C_{10}-烷基并使四氯化钛活化成为催化活性的钛基团的化合物，以及至少一种可以是所述金属的化合物的洗脱液和至少一种外给体或形成它的试剂进行接触，以制得至少含催化活性的钛基团，和受控比例的溶解度较小的内给体和外给体的催化剂体系。

上述的术语“第一单独量的溶解度较小的内给体或形成它的试剂”和“第二单独量的溶解度较大的内给体或形成它的试剂”是指，以混合物形式或单独地使用两种不同的内给体或形成内给体的两种不同的试剂，或者是分别使用相同的物质作为形成一种内给体的试剂(以下参见酯基转移作用)和第二内给体。在本说明书中的“量”是指加入的量，而不是结合有载体的量。

按照一种实施方案，将溶解度较大的内给体除去，并可借助一种洗脱液达到平衡，以及借助另一种洗脱液使外给体达到平衡，该情形下在上述的步骤 ii′中，将内给体化和钛酸化处理的载体与至少一种第 1、2 或 13 族的金属化合物，以及主要仅除去溶解度较大的内给体的第一洗脱液进行接触，其中该金属化合物含 C_1-C_{10}-烷基并使四氯化钛活化成为催化活性的钛基团，以制得内给体化、洗脱的和活化的载体，该载体具有催化活性的钛基团和溶解性较差的内给体，以及由除掉的溶解度较大的内给体留下的未配位的配位点。此后将所述的内给体化、洗脱的和活化的载体，与至少一种可与所述的配位点配位的外给

体或形成它的试剂接触，并与从所述的配位点上除去外给体并重新形成它的第二洗脱液接触，以制得这样的催化剂体系，该体系在两次给体化并洗脱并且活化的载体的氯化镁中，至少具有配位的催化活性的钛基团，以及受控比例的处于平衡中的溶解度较小的内给体和外给体，所述第二洗脱液维持该平衡。

在步骤 B)中当将所述的催化剂体系与一种 C_3-C_{12}-α-烯烃接触时，在与配位的溶解度较小的内给体相邻的催化活性的钛基团上，形成长的、完全是全同立构的聚 C_3-C_{12}-α-烯烃链，在与处于平衡中的配位的外给体和配位点相邻的催化活性的钛基团上，根据外给体是否分别与配位点相连或与其相分离，形成聚 C_3-C_{12}-α-烯烃的全同链序列，或短的无规立构链或链序列。

在步骤 B)中当将所述的催化剂体系、所述的 C_3-C_{12}-α-烯烃和所述的聚 C_3-C_{12}-α-烯烃链与氢或其它这类链转移剂接触时，便发生氢的第一个原子与和配位点相邻的催化活性的钛基团的键连，以及氢的第二个原子与所述组中的无规立构聚 C_3-C_{12}-α-烯烃链和序列的键连，由此形成氢封端的聚 C_3-C_{12}-α-烯烃。

按照本发明通过使用至少两种溶解度明显不同的内给体，由此可更好地控制聚合过程。按照一种实施方案，纯的全同立构和在聚 C_3-C_{12}-α-烯烃中含有它的较大分子的材料，与全同立构规整度较小和较小分子的材料的比例，受溶解度较小的内给体与溶解度较大的内给体的比例控制，因此，溶解度较小的内给体的比例较大时，得到的纯的全同立构和较大分子的材料的比例较大。分别地，溶解度较小的内给体的比例较小时，得到的纯的全同立构和较大分子的材料的比例较小。

在聚合过程中，基于参与平衡的外给体是否附着在载体上，形成交替的全同和无规立构序列。由于通过氢的链转移仅发生在无规序列的增长阶段，因此全同立构序列通常比无规立构序列长。按照本发明的一种实施方案，在聚 C_3-C_{12}-α-烯烃的全同立构规整度较小和较小分子(因此不是纯的全同立构体)的材料中，以链序列形式的全同立构材料的比例，受外给体与第二洗脱液的比例控制，因此，外给体相对

于第二洗脱液的量较大时，得到的序列形式的全同立构和较大分子的材料的比例较大。因此形成了全同立构的、但同时与使用大量的溶解度较小的内给体时相比，氢敏感性较大的材料。分别地，当使用的洗脱液较少和外给体较多时，得到的序列形式的无规立构和较小分子的材料的比例较大。因此也可以形成大量的这种溶于二甲苯的、分子尺寸非常小的完全无规立构的材料。

以上已经按照本发明描述了通过给体和洗脱液对聚 C_3-C_{12}-α-烯烃的不同级分的控制。所述级分也可受其它参数，如反应时间、反应温度和链转移剂如氢的量的影响。因此优选通过氢和/或温度来调节聚 C_3-C_{12}-α-烯烃的全同立构规整度较小和较小分子的材料的链序列和/或链的长度和分子量，即使用较少量的氢和较低的温度，得到较高的分子量，反之亦然。通常分子量是用熔融指数，MFR 来测定的，较高的分子量则得到的 MFR 较低。

宽的分子量分布例如可通过使用大约相等量的溶解度较小的内给体和外给体，来获得，上述的后者在平衡态下分裂开来，这样可以形成大约相等量的较大分子的全同立构材料和较小分子的无规立构材料。而且，还可进一步通过使用大量的氢来降低无规材料的分子量。由此通过本发明的控制方法，可以获得适于不同用途的聚 C_3-C_{12}-α-烯烃。

在步骤 i)和 i′)中，所述的溶解度较小的内给体优选为在烃中溶解性较小的路易斯碱。内给体在本领域是熟知的，其例子已广泛地公开在专利文献和科技文献中。因此本领域技术人员将会领会到内给体是什么意思。内给体是一种路易斯碱，路易斯碱是指其分子中具有一个或多个给电子的杂原子，如氧、氮、磷和硫原子。聚 C_3-C_{12}-α-烯烃的聚合中通常使用二齿体(=两个给电子的杂原子)路易斯碱，因此使用难溶于烃中的二齿体路易斯碱是有利的。分别地，溶解度较大的内给体优选更易溶于烃中的路易斯碱，最优选更易溶于烃中的二齿体路易斯碱。在本发明最宽的范围内，“溶解度较小”和“溶解度较大”是指在所用的洗脱液中较另一个的溶解度较小些或较大些。显然，当按

照本发明加入一种洗脱液时，通常其目的是除去溶解度较大的内给体，而尽可能在固体催化剂中留下(优选全部)溶解度较小的内给体。

按照本发明的一个优选实施方案，溶解度较小的内给体为有机羧酸的 C_1～C_6烷基酯，优选有机二羧酸的 C_1～C_4烷基酯，最优选邻苯二甲酸二乙酯。附着在固体催化剂上的低级烷基邻苯二甲酸二乙酯很难被洗脱掉，这是公知的。这可归结于这样的事实，即较小的烷基基团，即乙基，不象邻苯二甲酸酯的较大烷基那样，被烃溶剂或含烃的溶剂，即洗脱液，所强烈地溶剂化。当使用邻苯二甲酸酯时，在溶解度较小和溶解度较大的内给体间，优选其在烷基上的差别至少是 3 个碳原子，优选至少 6 个碳原子。

由于直接在载体、钛酸化处理的载体或活化载体上附着邻苯二甲酸二 C_1～C_4烷基酯，优选邻苯二甲酸二乙基酯是困难的，因此可有利地通过在步骤 i)或 i')中使用作为氯化镁衍生物的、如通式 I 的配合物来形成它：

$$MgCl_2 \cdot nROH \qquad (I)$$

其中 ROH 为脂族 C_1～C_4醇，优选乙醇或这类醇的混合物，n 为 1 至 6，优选大约 3。使用邻苯二甲酸二 C_7～C_{20}烷基酯，优选邻苯二甲酸二辛酯，作为形成溶解度较小的内给体的试剂。之后它们将被酯基转移化形成与氯化镁配位的邻苯二甲酸二 C_1～C_4烷基酯，优选邻苯二甲酸二乙酯，以及可除去的 C_7～C_{20}醇副产物，优选辛醇。酯基转移化作用不仅可通过上述的试剂选择来影响，而且还可通过高温，即约 128～200℃，优选约 130～150℃的温度来影响。

按照一种优选的实施方案，步骤 i)和 i')中溶解度较大的、即可洗脱掉的内给体为有机羧酸的 C_7～C_{20}烷基酯，优选有机二羧酸的二 C_8～C_{16}烷基酯，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，邻苯二甲酸二月桂酯，邻苯二甲酸二(十三烷基)酯或邻苯二甲酸二(十四烷基)酯。最优选的是邻

苯二甲酸二辛酯。由于溶解度较小的内给体的低溶解性可能是由邻苯二甲酸酯的短烷基基团所致，因此溶解度较大的内给体的较高溶解性最有可能是由邻苯二甲酸酯的较长烷基基团所致，这种较高的溶解性可使给体被烃溶剂化并被除去。

由于形成溶解度较小的内给体的物质可以是溶解度较大的内给体，因此有利地，首先提及的内给体可通过部分酯基转移化作用而制备。在该情形下，所述受控量的溶解度较小和较大的内给体，可通过以有限度的方式进行所述的酯基转移化作用而得到，在该情形下，未反应的邻苯二甲酸二 C_7～C_{20}烷基酯即构成所述的溶解度较大的内给体的量。优选通过调节配合物与邻苯二甲酸二 C_7～C_{20}烷基酯的比、反应温度和/或压力来进行有限度的酯基转移化作用。

在步骤 i)和 i′)中，溶解度较小的内给体＋溶解度较大的内给体与镁的摩尔比优选为 0.10～0.50，更优选为 0.10～0.40，最优选为 0.15～0.30。

如上所指出的，步骤 ii)和 ii′)中的一种或多种洗脱液可以是不同的，也可以是相同的金属化合物，该化合物含有 C_1～C_{10}烷基并使配位的四氯化钛活化成为催化活性的钛基团。因此洗脱液为溶解溶解度较大的内给体，但不能溶解溶解度较小的内给体的一种有机物质。因此溶解度较大的内给体和溶解度较小的内给体与洗脱液一起形成一溶解体系，该体系洗脱掉了载体、钛酸化处理的载体或活化载体上的大部分或全部的溶解度较大的内给体，而留下了大部分的溶解度较小的内给体。在本说明书中有机物是指纯的有机物和有机金属物质。

按照一种优选的实施方案，洗脱液是一种含 C_1～C_{10}烷基的第 1、2 或 13 族金属的化合物，优选这种过量的含 C_1～C_{10}烷基的金属化合物，它用在步骤 A)中起到活化目的，但它并不参与将配位的四氯化钛活化成为催化活性的钛基团的活化过程。优选的洗脱液是三 C_1～C_{10}烷基铝，更优选的洗脱液为三 C_1～C_6烷基铝，最优选的是三 C_1～C_4烷基铝，如三乙基铝。Al/Ti 摩尔比优选为 1～2000，更优选为 50～500，最优选为 100～200。

在步骤 ii)和 ii')中，用外给体和洗脱液进行处理。按照本发明的一个优选实施方案，所述的外给体为可部分溶解于烃中的路易斯碱，优选部分溶解于烃中的二齿体路易斯碱。“部分溶解”是指外给体部分地附着在固体催化剂上，并且在溶液中被洗脱液部分地洗脱，即外给体与催化剂和洗脱液一起形成一平衡体系。外给体为本领域所用的典型的外给体。外给体的例子可在本领域的文献中找到，本领域的技术人员将能够从中选出溶解度与上述标准一致的适合的外给体。典型的外给体为二烷基-二烷氧基硅烷，如环己基-甲基-二甲氧基硅烷。

如已指出的，在本发明的 C_3-C_{12}-α-烯烃如丙烯的聚合方法中，使用包括氯化镁、其衍生物或形成它的试剂的载体。载体本身可以是氯化镁、其衍生物或形成它的试剂，或者载体可以是例如，涂敷有氯化镁、其衍生物或形成它的试剂的一种惰性物质，如无机氧化物。典型的惰性载体为二氧化硅，氧化铝，它们的混合物或它们相互之间或与其它氧化物的混合氧化物。优选的氯化镁为与四氯化钛配位良好的β-氯化镁。β-氯化镁例如可通过研磨或化学反应形成。氯化镁衍生物的例子包括其与醇的配合物，形成氯化镁的试剂的例子包括烷基镁化合物和镁烷氧基化合物，它们与氯化作用的物质形成β-氯化镁。按照一优选的实施方案，包含在载体中的氯化镁衍生物为通式(I)的配合物，

$$MgCl_2 \cdot nROH \qquad (I)$$

其中 ROH 为脂族 C_1-C_4 醇或这类醇的混合物，n 为 1～6，优选大约 3，在该情形下，在步骤 A)中，该配合物与四氯化钛或形成它的试剂反应。优选地，R 为甲醇和/或乙醇，最优选乙醇。

通式(I)的试剂与四氯化钛的典型反应按照下述反应方程进行:

$$MgCl_2*EtOH + 3TiCl_4 = MgCl_2*3TiCl_3OEt + 3HCl$$

其中 Et 为乙基 C_2H_5。应当指出的是，有时在文献中称为电子给体的醇

不是一种内电子给体，因为与钛作用的过程中它离开了催化剂体系。当然这同样也涉及到所有以这种方式反应的化合物。

在该反应中，对于每摩尔 $MgCl_2$，形成 3 摩尔的 $TiCl_3OEt$。形成的 $TiCl_3OEt$ 必须通过洗涤尽可能完全地除去，因为在丙烯或任何其它的 C_3-C_{12}-α-烯烃的聚合中，这种副产物是一种催化剂毒物。因此反应在大量过量的 $TiCl_4$ 存在下进行，热的 $TiCl_4$ 可洗去 $TiCl_3OEt$ 副产物。按照一优选的实施方案，所用的四氯化钛或形成它的试剂的过量程度为，Ti/Mg 摩尔比为 1～100，优选 5～40，最优选 10～25。

在四氯化钛洗涤中，配位形式的氯化镁，即 β-型氯化镁，按照下述反应方程被释放出：

$$MgCl_2*3TiCl_3OEt \ - 3TiCl_4 = \beta\text{-}MgCl_2 + 3TiCl_4 - - - TiCl_3OEt$$

一部分四氯化钛与 β-$MgCl_2$ 配位并在活化过程中形成活性中心。为使四氯化钛的洗涤更加有效，优选至少进行两次，最优选进行三次四氯化钛的处理。

与钛酸化过程中所用的形成四氯化钛的试剂是指，例如钛的烷氧化物或钛的烷氧基氯化物，它们与氯化作用的试剂一起形成可被活化的四氯化钛。

按照本发明的一个优选实施方案，在步骤 A)中至少进行三个步骤，第一个是载体与四氯化钛或形成它的试剂，以及溶解度较小的内给体或形成它的试剂进行接触；第二个是从第一步中得到的固体与四氯化钛或形成它的试剂，以及溶解度较大的内给体或形成它的试剂进行接触；第三个是从第二步中得到的固体与四氯化钛或相应的洗涤溶剂进行接触。

最优选地，在第一步中，使用氯化镁和醇的配合物(参考上述通式(I))作为氯化镁衍生物，使用邻苯二甲酸二 C_7～C_{20} 烷基酯作为形成溶解度较小的内给体的试剂，所用的条件是这样的，在第一步中，形成并就地连接溶解度较小的内给体(参考上述的酯基转移化作用)，在该

情形下，在第二步中，第二种、溶解度较大的内给体通过正常的配位连接到固体催化剂中间体上。优选将所述的步骤结合起来，即进行溶解度较小的 C_1～C_4烷基酯和溶解度较大的 C_7～C_{20}烷基酯的酯基转移化作用。

在按照本发明的方法的步骤 A)中，优选的溶解度较小的内给体与镁的摩尔比为 0.05～0.30，最优选 0.10～0.20。当以三个步骤进行步骤 A)时，在第一步中优选使用的溶解度较小的内给体与镁的摩尔比为 0.05～0.30，更优选 0.10～0.20。分别地，通常并且优选在所述的第二步中这样进行是有利的，即溶解度较大的内给体与镁的摩尔比为 0.05～0.30，最优选 0.10～0.20。最优选地，使用基本上相等量的溶解度较小的内给体和溶解度较大的内给体，即溶解度较小的内给体与溶解度较大的内给体的摩尔比优选为 0.5～2.0，更优选 0.7～1.3，最优选大约 1.0。

在配位的四氯化钛通过第 1、2 或 13 族的含 C_1～C_{10}烷基的化合物进行活化的步骤中，优选使用还原并且将配位的四氯化钛 C_1～C_{10}烷基化至催化活性的钛基团的化合物。由此使四氯化钛还原，并且所述金属化合物的 C_1～C_{10}烷基连接到其上；在聚合过程中，C_3-C_{12}-α-烯烃单体连接到 C_1～C_{10}烷基上。

称为共催化剂的这些可使四氯化钛还原并烷基化至催化剂活性钛基团的化合物在本领域是公知的。典型的含 C_1～C_{10}烷基的金属化合物为三 C_1～C_{10}烷基铝，优选三 C_1～C_6烷基铝，最优选三 C_1～C_4烷基铝，如三乙基铝。当使用氯化形成氯化镁和/或氯化钛的试剂时，可以使用 C_1～C_{10}烷基氯化铝，它既可以活化又可以氯化所述的试剂。优选的 Al/Ti 摩尔比为 1～2000，更优选 50～500，最优选 100～200。

如在一开始所提到的，本发明不仅涉及上述的聚合方法，而且涉及用于聚合中的催化剂体系的制备方法和该催化剂体系。若考虑聚合方法中的步骤 A)、i)、i')和 ii')，则由上述的聚合方法，按照本发明的催化剂体系及其制备是显而易见的。

下面说明进行了21个实施例的实验部分。该部分说明是针对本发明的实验内容，实施例 1~4、A 和 J 为参考实施例，而实施例 5、6 和 B~O 使用了两种内给体 D_1 说明本发明。

实施例

在研究中，在一个和相同的钛酸化处理步骤中(参照例如实施例 1 和 2)使用了大量的给体，并在两个连续的钛酸化处理步骤中使用不同的给体。因此研究不仅涉及在一个和相同的钛酸化处理步骤中增加给体量的影响，而且还涉及在不同的钛酸化处理步骤中它们的分配。

在初步实验系列的参考实施例 1 和 2 中，进行了是否可以与酯基转移化作用一起使用大量的给体，以提高全同立构指数 II 而不降低氢敏感性(MFR)或催化剂活性的研究。在这些实验中进行了两种通常的钛酸化处理操作，第一个是向其中加入一种给体，第二个是以洗涤步骤进行而不用给体。内给体 D_1 与所用 Mg 的比例为 $D_1/Mg = 0.15$ 和 0.3(实施例 1 和 2)。

在初步实验系列的参考实施例 3 中，以三个钛酸化处理步骤进行实验；仅在它们的第一个中加入了一种类型的内给体，以研究是否可以洗掉催化剂制备中的有毒副产物，而不会由于多次的四氯化钛洗涤，降低全同立构指数 II。

在参考实施例 4 中，在钛酸化处理的第一个步骤中，与实施例 3 相比实验中增加了给体的量，以确定是否这种方法会对全同立构规整度－氢敏感性－活性平衡带来任何有利之处。在该实施例中，所用的 D_1/Mg 比为 0.3。

在实施方案实施例 5 中，在两个不同的步骤即第一钛酸化处理步骤和第二钛酸化处理步骤中加入了两种内给体，而在第三钛酸化处理步骤即漂洗钛的步骤中，是没加内给体而使用四氯化钛进行的。在这些实施例中贯彻了按照本发明的使用两种内给体的思想。在第一步中溶解度较小的内给体的加入是这样进行的，即进行 $MgCl_2 \cdot nROH$ 的醇和加入的形成第一内给体的物质的酯基转移化作用，该物质为邻苯二甲

酸二辛酯(DOP)，而得到的是强烈附着在催化剂上的邻苯二甲酸二乙酯(DEP)。在第二钛酸化处理步骤中加入溶解度较大的内给体(DOP)，而不发生酯基转移化作用，因此 DOP 可被洗脱掉。以这种方式，形成了按照本发明的二给体体系，它们中的一个很容易被洗脱掉，而另一个紧密地连接在固体催化剂组分上，在该情形下更有可能控制催化剂的氢敏感性、全同立构规整度和聚合物的分子量及分子量分布。

在实施方案实施例 6 中，所用的溶解度较大的内给体为具有较大烃基的化合物(在酯的情形下，即醇剩余部分的烷基)。在该实施例中，目的还是确定是否这些较大的分子可以用于第二给体的添加中，以制得溶解度较大的活化副产物 $TiCl_3$-OR。因此在实施例 2 中，用邻苯二甲酸二辛酯(DOP)作为形成溶解度较小的内给体(DEP)的试剂，用邻苯二甲酸二(十一烷基)酯(DUP)作为溶解度较大的内给体。

催化剂前体的制备

除非另加说明，以下述的配方制备催化剂前体:

将 45g $MgCl_2$·3EtOH 载体和 150ml 庚烷加入到合成反应器中。使浆液冷却至-10℃(搅拌速度为 200rpm)。将 300ml 冷(-12℃)的四氯化钛 $TiCl_4$ 加入到反应器中。摩尔比 $TiCl_4$/EtOH 为 4.8。3 小时内将温度升至 20℃。然后加入形成内给体的化合物邻苯二甲酸二辛酯(DOP)。在第一步钛酸化处理过程中加入的邻苯二甲酸二辛酯的量列于表 1 中。然后将该混合物的温度升至 130℃。1.5 小时后将液体移出并将温度降至 120℃。加入新鲜的四氯化钛($TiCl_4$)(300ml)后，将温度保持在 120℃1 小时。在实施例 7～10 中，在所述第二步的四氯化钛的量已经加入后，再加入第二内给体。在实施例 4～10 中，在所述第二步四氯化钛处理后，进行第三步四氯化钛处理。最后用 300ml 热的庚烷(>90℃)将催化剂洗涤 3 次，并经催化剂床通过吹氮气的方法使之干燥，直至催化剂转变为可以自由流动的粉末。

丙烯的本体均聚合

在容积为5升的搅拌罐反应器中聚合丙烯。将0.6ml三乙基铝共催化剂(TEA)、约0.2ml 25重量%的环己基-甲基-二甲氧基硅烷(外给体)的正庚烷溶液和30ml正庚烷混合在一起，并反应5分钟。将该混合物的一半加入到聚合反应器中，另一半与约20mg上述催化剂前体混合。再过5分钟，将催化剂前体/TEA/外给体/正庚烷混合物加入到聚合反应器中。Al/Ti摩尔比为500，Al/外给体比为20mol/mol。向反应器中加入70mmol氢气和1400g丙烯，并在15~30分钟内将温度升至聚合所需的温度70℃。聚合时间为60分钟，之后将形成的聚合物从反应器中取出。测定聚合物的全同立构指数II和熔融指数MFR_2(g/10min，载荷为2.16Kg)。

结果

下面是描述合成的不同之处的6个催化剂合成实验的说明，这些差异是由以下变动带来的：2~3次钛酸化处理，D_i/Mg加入比0.15~0.30，1~2次给体加料。

表1

钛酸化处理(四氯化钛处理)的次数为2或3次，D_i/Mg=0.15和0.3，给体加料1或2次时的丙烯的本体均聚合的结果。

量	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	实施例5	实施例6
钛酸化处理次数	2	2	3	3	3	3
给体	DOP	DOP	DOP	DOP	2*DOP	DOP+DUP
D_i, D_i/Mg, mol/mol	0.15	0.3	0.15	0.3	0.15+0.15	0.15+0.15
活性 kg/g催化剂	24.1	24.6	44.9	34.3	38.5	45.3
II %	96.8	98.3	96.2	98.0	97.3	98.2
MFR_2, g/10min	6.4	4.4	7.3	4.7	7.3	8.2

结果检验

参考实施例1. 在代表经典合成的该实施例中，使用了两次钛酸

化处理，D_1/Mg 比为 0.15。由于洗涤效率低，活性仅在 25kg PP/g 催化剂的数量级上，由于给体浓度低，全同立构指数 II% 低于 97%。(可以设想，由于相应的全同立构规整度，MFR 稍高。)

参考实施例 2. 当试图通过提高给体的量至 0.3 而修正实施例 1 中有关全同立构规整度的状况时，全同立构规整度提高至一较好的值 98.3，当同时氢敏感性降低(分子量并未降低，即 MFR 没有升高)，这是由于大量的附着良好的 DEP 占据了催化剂中的给体位置，仅有较少数目的活性点包含在外给体的对氢敏感的平衡中。这反映在熔融指数较低(MFR=4.4)。大量的 DEP 还有使活性保持较低的效果。

参考实施例 3. 当在合成种加入第三步钛酸化处理时，洗涤效率提高了。由于洗涤效率提高，催化剂前体的副产物 $TiCl_3OEt$ 被更有效地洗涤掉，由此该副产物对催化剂的毒性影响降低了。这反映在活性有相当的提高(A=44.9)。有效的洗涤还反映在给体在催化剂中的浓度较低，这将导致低全同立构规整度。给体部分的量较少，反映在氢敏感性较高，这是因为这时大量的活性点包含在外给体的平衡中(MFR=7.3)。

参考实施例 4. 若通过加入大量的给体(0.3DOP)修正实施例 3 中的情形，则催化剂中 DEP 的浓度明显升高(DEP=10.9)，即获得了更完全的酯基转移作用。由于 DEP 浓度高，与实施例 3 相比，这将导致活性的略微降低。高的 DEP 浓度还反映在全同立构规整度高(98.0%)，以及熔融指数低。可以设想，由于大量的内给体仍附着在催化剂上，氢敏感性降低。由于这个原因在该实验得到的 MFR 较低。

实施例 5. 在第 5 个实验中，研究了是否可以通过在两个步骤中添加 DOP 给体来改变给体的组成。这是可能的，因为对于洗涤还可有第三步钛酸化处理。所加的 DOP 的量与实施例 4 的相同，但是以两个相等的批量加入到第一和第二钛酸化处理步骤中。结果显示，通过酯基转移作用得到的 DEP 的量减半至 4.3，通过配位得到的 DOP 的量增加至 8.8%。这与期望是相一致的。由于钛浓度降低 1.9%，洗涤变得更加有效。有效的 $TiCl_3OEt$ 洗涤和微小的 DEP 的量，使活性增加至

38.5kg PP/g 催化剂。通过这一合成改进得到的 DEP + DOP 混合物，证明在提高全同立构规整度和氢敏感性上是有效的，II% 为 97.3，MFR 为 7.3。该实验显示，用这一结合获得了足够的全同立构规整度，而且在聚合过程中这些条件对于内给体的洗脱是良好的，因此在脱离的给体和自由位置之间获得了平衡的相互作用，由此使得氢封端成为可能。

实施例 6. 最后一个实验是参照实施例 5 进行的，不同的是用 DUP 代替了在第二给体添加中使用的 DOP。该实验的结果使实施例 5 中所获得的结果显得更加突出。Ti% 进一步降低至 1.5%，说明由该方法提供的洗涤效率是有利的。同时 DEP 的量降至 3.6%，剩余的 DUP 的浓度为 6.5%。因此在该催化剂中给体的总量明显变少。这反映在高活性上(45.3kg PP/g 催化剂)。此外，DEP-DUP 给体对还提供了非常好的全同立构规整度维持性，并且在聚合过程中使有效的给体平衡成为可能，因此产生了高的氢敏感性。全同立构规整度提高至 98.2%，MFR 为 8.2。

实验性操作系列

在实验室规模的实验 1～6 进行后，再进行 3 个实际规模的实验性操作系列(分别为实施例 A～D，F～H 和 J～O)。在实验室中制备了 3 个系列的催化剂，其中从一种给体添加到第一步钛酸化处理(钛酸化处理 I)中，逐渐变化至一种给体添加到第二步钛酸化处理(钛酸化处理 II)中。所有的催化剂均是在完全惰性的条件下制备的。首先将 300ml $TiCl_4$ 加入到一反应器中并冷却至-20℃。在另一反应器中加入 150ml 庚烷，然后再加入 25g $MgCl_2$*3EtOH 载体。将该浆液也冷却至-20℃。通过将上述两种冷却的液体放置在一起并使它们相互反应而引发第一步钛酸化处理。

之后将温度升至 20℃并加入第一给体。然后将温度升至 130℃，在此温度下使第一步钛酸化处理(酯基转移化作用)进行 1.5 小时。之后将该钛酸化处理溶液用 200ml 新鲜的 $TiCl_4$ 替换。向该新的混合物

中加入第二给体。使第二步钛酸化处理(仅是配位)在120℃下进行0.5小时。

以相同的方式进行第三步钛酸化处理，不同之处是不加入给体。

$TiCl_4$处理后，将催化剂前体在15分钟内用400ml 90℃的庚烷洗涤4次。在氮气流中使催化剂前体干燥。以与初步实验系列相同的方式进行聚合。

在第一实验性系列中(B～D; A为参考实施例)，第一步钛酸化处理步骤中使用邻苯二甲酸二-2-乙基-己酯(DOP)给体和酯基转移化作用的条件。在第二步钛酸化处理中，以配位条件加入邻苯二甲酸二(十一烷基)酯(DUP)。在所有的实验中，总的给体量，即第一和第二步钛酸化处理中给体量的总和是相同的。以摩尔计，给体量与镁的比例为0.3，即给体/Mg摩尔比为0.3。由于高温，在第一步钛酸化处理中加入的DOP被酯基转移化为邻苯二甲酸二乙酯(DEP)。由于在第二步钛酸化处理中的温度较第一步钛酸化处理中的低，因此在第二步钛酸化处理中加入的DUP不发生酯基转移化作用。表1列出了在第一实验性系列中的给体添加比例。表2列出了合成后催化剂的给体组成，表3列出了通过测试考察中的催化剂的聚合得到的聚合物的熔融指数(MFR_2，g/10min，载荷为2.16kg)。

表1

在第一实验性系列中添加的给体量

催化剂	DOP/Mg 钛酸化处理I	DUP/Mg 钛酸化处理II
参考实施例A	0.3	0.0
B	0.25	0.05
C	0.10	0.20
D	0.05	0.25

表2

合成后催化剂中的给体组成

催化剂	DEP 重量%	DEP 摩尔%	DUP 重量%	DUP 摩尔%
参考实施例 A	10.9	0.049	0	0
B	8.5	0.038	3.0	0.006
C	2.1	0.009	8.0	0.017
D	1.2	0.005	13.6	0.029

表 3

聚合物的熔融指数(MFR)

催化剂	MFR
参考实施例 A	4.7
B	5.0
C	6.7
D	8.0

结果显示，当由仅发生酯基转移作用的、良好附着的内给体变为同样含有更容易脱离的内给体的内给体混合物时，在催化剂中即获得了明显提高的氢敏感性(MFR)。在几乎所有的催化剂中，活性均保持在令人满意的水平，约 30kg/g 催化剂左右。在邻苯二甲酸二(十一烷基)酯加入到第二钛酸化处理步骤中的实施例中(表中未显示)，观察到的活性保持在较低的水平。全同立构规整度也略有降低，从 98% 降至略低于 97%。然而，全同立构规整度的这种降低幅度在工业方法中是不明显的。

在第二实验性系列中,在两步给体添加中(酯基转移化作用和配位)均使用 DOP。表 4 列出了给体添加量，表 5 列出了合成后催化剂中的给体组成，表 6 中列出了聚合物的熔融指数(MFR)。

表 4

在第二实验性系列中添加的给体量

催化剂	DOP/Mg 活化处理 I	DOP/Mg 活化处理 II
参考实施例 A	0.3	0.0
F	0.2	0.1
G	0.15	0.15
H	0.05	0.25

表 5

催化剂中的给体组成

催化剂	DEP 重量%	DEP 摩尔%	DOP 重量%	DOP 摩尔%
参考实施例 A	10.9	0.049	1.3	0.003
F	7.5	0.034	6.9	0.018
G	4.3	0.019	8.8	0.023
H	1.1	0.005	10.4	0.027

表 6

聚合物的熔融指数(MFR)

催化剂	MFR
参考实施例 A	4.7
F	4.5
G	7.3
H	6.8

结果显示，当良好附着的内给体(DEP)部分地被容易脱离的内给体(DOP)代替时，即在催化剂系列中获得了提高的氢敏感性。所有聚合物中的全同立构规整度值均非常好，全部在 98% 左右。活性为通常的水平，约 30kg/g 催化剂左右。在 DOP 仅在第二钛酸化处理步骤中加入

的实施例中，活性有所降低(该实施例未在表中显示)。

在第三实验性系列中，第一步给体添加维持恒定；在这一步添加中 DOP(DEP)/Mg 比为 0.15。第二活化步骤中的给体添加量逐渐由 0.0 增加至 0.3。表 7 列出了合成中的给体添加量，表 8 列出了合成后催化剂的给体组成，表 9 列出了该系列的催化剂在测试聚合时得到的聚合物的熔融指数。

表 7

在第三实验性系列中添加的给体量

催化剂	DOP/Mg 活化处理 I	DOP/Mg 活化处理 II
J(参考实施例)	0.15	0.0
K	0.15	0.05
L	0.15	0.10
G	0.15	0.15
M	0.15	0.20
N	0.15	0.25
O	0.15	0.30

表 8

第三实验性系列中催化剂的给体组成

催化剂	DEP 重量%	DEP 摩尔%	DOP 重量%	DOP 摩尔%
J	5.3	0.024	1.3	0.003
K	5.0	0.023	4.2	0.011
L	4.7	0.021	4.8	0.012
G	4.3	0.019	8.8	0.023
M	3.9	0.018	9.5	0.024
N	5.1	0.023	16.6	0.043
O	3.8	0.017	17.2	0.044

表 9

第三实验性系列中聚合物的熔融指数

催化剂	熔融指数(MFR)
J	7.3
K	6.6
L	6.7
G	7.3
M	8.0
N	8.4
O	9.9

结果显示，尽管由于添加至第一活化步骤中的 DOP 量恒定，变化没有头两个实验性系列那么大，但在第三实验性系列中催化剂也获得了提高的氢敏感性。在该系列的多数情况下，全同立构规整度保持在 97％左右；仅在极端点处(J,O)得到稍低的全同立构规整度(96％)。在该系列中活性均保持在令人满意的水平，其均在约 30kg PP/g 催化剂左右。

由上述实验清楚地看出，按照提供一种催化剂体系的本发明，得到了两种内给体的催化剂合成，该催化剂体系可得到高全同立构规整度值，同时保持了高的活性和氢敏感性(→分子量低，MFR 高)。