



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103073661 B

(45)授权公告日 2018.06.12

(21)申请号 201210479271.0

(22)申请日 2003.11.25

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103073661 A

(43)申请公布日 2013.05.01

(30)优先权数据

02080616.2 2002.12.18 EP

03101357.6 2003.05.14 EP

60/435195 2002.12.20 US

60/482697 2003.06.26 US

(62)分案原申请数据

200380106191.X 2003.11.25

(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·布里塔 A·卡萨利尼

D·埃文格利斯蒂 O·福斯科

G·科利纳

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 李炳爱

(51)Int.Cl.

C08F 10/00(2006.01)

C08F 4/649(2006.01)

C08F 4/645(2006.01)

审查员 姜海燕

(54)发明名称

氯化镁基加合物及其制备的催化剂组分

(57)摘要

包含氯化镁,醚、酯、酮、硅烷或者胺类路易斯碱(LB)和醇ROH的固体路易斯加合物,其中R为任选被含杂原子基团取代的C1-C15烷基,所述各化合物之间的摩尔比由式 $MgCl_2(ROH)_m(LB)_n$ 确定,其中m的值为0.05到6,n的值为0.08到6。这些加合物可以用于制备具有良好形态稳定性和高聚合活性的催化剂。

权利要求书2页 说明书10页

1. 一种包含氯化镁, C3-C5脂肪环醚的路易斯碱LB和醇ROH的固体路易斯加合物, 其中R为未取代的或者被含杂原子基团取代的C1-C15烷基, 其中氯化镁、路易斯碱LB和醇ROH的摩尔比由下式 $MgCl_2 (ROH)_m (LB)_n$ 确定, 其中m的值为0.5到2.5, n的值为0.08到2。

2. 权利要求1的固体路易斯加合物, 其中所述醚是四氢呋喃。

3. 权利要求1的固体路易斯加合物, 其中所述R基团是C1-C10饱和烃基团。

4. 权利要求3的固体路易斯加合物, 其中所述R基团是甲基、乙基和C3-C8烷基。

5. 权利要求1的固体路易斯加合物, 其中所述ROH醇是乙醇。

6. 权利要求1的固体路易斯加合物, 其中所述n的值介于0.1到2之间。

7. 权利要求1的固体路易斯加合物, 所述固体路易斯加合物还含水, 其摩尔比由式 $MgCl_2 (ROH)_m (LB)_n (H_2O)_p$ 定义, 其中所述下标p的值介于0.01到0.6之间。

8. 一种制备权利要求1的固体路易斯加合物的方法, 所述方法包括 (i) 在有或者没有惰性液体稀释剂存在下, 混合 $MgCl_2$ 、ROH和LB, (ii) 将体系加热升温到混合物的熔化温度并维持所述条件以制得完全熔化的加合物, 并且 (iii) 将熔化的加合物迅速冷却由此制得其固化物。

9. 一种制备权利要求1的固体路易斯加合物的方法, 所述方法包括将LB化合物与预先制备的固体 $MgCl_2 (ROH)_m$ 加合物混合, 其中所述R和m与权利要求1给出的含义相同。

10. 权利要求9的方法, 其中所述LB化合物是气态。

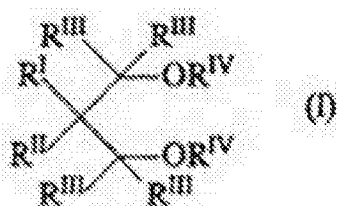
11. 一种催化剂组分, 所述催化剂组分通过将权利要求1-7中任一项的固体路易斯加合物与新标记法元素周期表4到6族之一的过渡金属化合物混合而制备。

12. 权利要求11的催化剂组分, 其中所述过渡金属化合物选自式 $Ti (OR)_n X_{y-n}$ 的钛化合物, 其中n的值介于0和y之间; y是钛的化合价; X是卤素, R是具有1-10个碳原子的烷基。

13. 权利要求11的催化剂组分, 其中所述过渡金属化合物选自 $TiCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $Ti (OBu)_4$ 、 $Ti (OBu) Cl_3$ 、 $Ti (OBu)_2 Cl_2$ 和 $Ti (OBu)_3 Cl$ 。

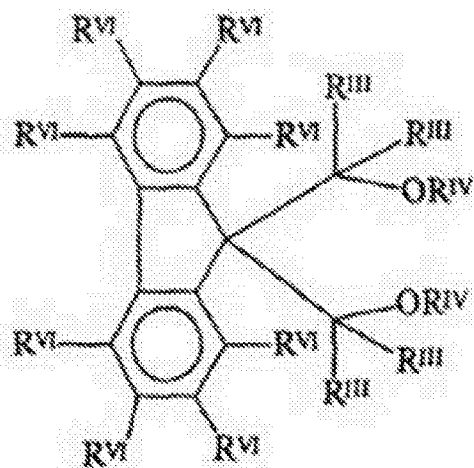
14. 权利要求11的催化剂组分, 所述催化剂组分还含有选自酯、醚、胺和酮的电子给体。

15. 权利要求14的催化剂组分, 其中所述电子给体选自式(I)的1, 3-二醚:



其中 R^I 和 R^{II} 相同或者不同, 为氢或线性或者支化 C_1 - C_{18} 烷基, 所述 C_1 - C_{18} 烷基形成或者不形成一个或者多个环结构; R^{III} 基团彼此相同或者不同, 为氢或者 C_1 - C_{18} 烷基; R^{IV} 基团彼此相同或者不同, 除不为氢外其余与 R^{III} 基团定义相同; R^I 到 R^{IV} 基团中的每一个都含有或者不含有选自卤素、N、O、S和Si的杂原子。

16. 权利要求14的催化剂组分, 其中所述电子给体选自式(III)的1, 3-二醚:



(III)

其中 R^{VI} 基团相同或者不同,为氢,卤素,线性或者支化 C_1-C_{20} 烷基, C_3-C_{20} 环烷基, C_6-C_{20} 芳基, C_7-C_{20} 烷芳基和 C_7-C_{20} 芳烷基,含有或者不含有一个或者多个选自N、O、S、P、Si和卤素的杂原子,作为碳原子或者氢原子或者二者的取代基;基团 R^{III} 和 R^{IV} 与权利要求15中的定义一致。

17. 一种用于 α -烯烃 $CH_2=CHR$ 聚合的催化剂体系,其中R为氢或者具有1-12个碳原子的烷基,所述催化剂体系通过将权利要求11-16中任一项的催化剂组分与一种或者多种有机铝化合物混合而制得。

18. 权利要求17的催化剂体系,其中所述有机铝化合物为烷基铝化合物。

19. 权利要求18的催化剂体系,所述催化剂体系还含有外部电子给体化合物。

20. 一种烯烃聚合方法,所述聚合方法在权利要求17-19中任一项的催化剂体系存在下进行。

氯化镁基加合物及其制备的催化剂组分

[0001] 本申请是申请日为2003年11月25日、发明名称为“氯化镁基加合物及其制备的催化剂组分”的PCT/EP2003/013818的发明专利申请的分案申请,原申请的中国专利申请号为200380106191.X。

[0002] 本发明涉及包含特定用量的氯化镁、醇和另一种路易斯碱的路易斯加合物。本发明加合物可特别用于烯烃聚合的齐格勒-纳塔催化剂组分的前体。

[0003] 包括承载于卤化镁上的钛化合物的现代齐格勒-纳塔催化剂在本领域中是众所周知的。美国专利4,298,718号对此类催化剂进行了介绍。上述催化剂包含卤化镁载体上的四卤化钛。尽管这种催化剂在 α 烯烃如丙烯的聚合中表现出很高的活性,但不是非常立体有择。通过向固体催化剂组分中添加电子给体化合物的方法改善其立体专一性。

[0004] 具有实质意义的改善是通过将除固体组分中存在的电子给体之外的电子给体(外部电子给体)加入到烷基铝助催化剂组分或者聚合反应物中得以实现。

[0005] 通过这种方式加以改性的催化剂尽管立体专一性很高(全同立构指数约94-95%),但是仍然没有表现出足够高的活性水平。

[0006] 对活性和立体专一性同时产生重大改善通过依据美国专利4,226,741号中所描述的技术制备的固体催化剂组分而得以实现。欧洲专利045977号所描述的催化剂具有高水平的催化活性和立体专一性。所述催化剂包含作为其固体催化剂组分的卤化镁载体上的卤化钛(优选 TiCl_4)和选自特殊类型的羧酸酯的电子给体化合物以及作为其助催化剂的由三烷基铝化合物和包含至少一个 Si-OR 键(R烷基)的硅化合物组成的体系。

[0007] 尽管已有以上结果,以改性和/或改善所述催化剂性能为目标的研究活动一直在持续进行。

[0008] 欧洲专利0361494号和欧洲专利728769号描述了烯烃聚合用高活性固体催化剂组分,所述组分包含作为内部电子给体化合物的1,3-二醚,其特征在于具有特殊结构和/或对无水氯化镁和 TiCl_4 具有特殊反应活性。

[0009] 由上述催化剂组分和烷基铝化合物反应中所得到的催化剂在烯烃聚合中表现出如此之高的活性和立体专一性,以至于无需使用外部电子给体。

[0010] 还需要具有良好形态稳定性的催化剂以避免或者限制微小颗粒的形成,这些颗粒会对聚合反应设备运行带来问题。这方面的改善已经通过采用欧洲专利395083所描述的齐格勒-纳塔催化剂得以实现,该催化剂是通过将钛化合物、任选的电子给体化合物(邻苯二甲酸酯)和 $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{EtOH})_m$ 相混合而得到,化合物 $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{EtOH})_m$ 中m的值为0.15到1.7,通过将醇含量更高的加合物依次进行部分脱醇而制备。这种方法尽管通常有效,但却不是特别适于包含1,3-二醚作为内部电子给体的催化剂,因为催化剂的性能受到损害以至于在某些情况下采用1,3-二醚作为内部电子给体不再有效。因此找到一种生成即便采用1,3-二醚作为内部给体也能具有良好的形态稳定性和高活性的催化剂的方法显得尤为重要。申请人现在已经发现上述问题可以通过使用催化剂的特殊前体而加以解决。

[0011] 因此本发明涉及固体路易斯加合物,所述加合物包含氯化镁,醚、酯、酮、硅烷或者胺类路易斯碱(LB)和醇 ROH ,其中R是一个 $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ 的烷基,任选被含杂原子基团取代,各化合

物之间的摩尔比率是由以下化学式 $\text{MgCl}_2(\text{ROH})_m(\text{LB})_n$ 确定,其中 m 的值为0.05到6, n 的值为0.08到6。

[0012] LB优选选自醚、酯和酮,更优选选自醚和酯,最优选选自醚。

[0013] 优选的醚是C2-C20脂肪醚,特别优选具有3-5个碳原子的环醚,例如四氢呋喃,二氧六环。具有两个或更多醚基团的线性或者环状脂肪醚也是合适的。优选的酯是C1-C10脂族羧酸烷基酯,特别是脂族单羧酸C1-C4烷基酯,例如乙酸乙酯和甲酸甲酯。

[0014] 优选的R基团是C1-C10饱和烃基团,特别是甲基、乙基和C3-C8烷基。本发明的ROH醇的具体实例是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、异丙醇(i-propanol)、仲丁醇、叔丁醇、戊醇,2-甲基-1-戊醇,2-乙基-1-己醇、苯酚、4-甲基-1-苯酚、2,6-二甲基-1-苯酚、环己醇、环戊醇。优选甲醇,正丁醇,仲丁醇,异丙醇(i-propanol)和2-甲基-1-戊醇。特别优选乙醇。

[0015] m 的值优选为0.1到4.5,更优选为0.5到4,最优选为0.5到2.5。

[0016] n 的值优选为0.07到3,更优选为0.1到2.5,最优选为0.5到2。

[0017] (m/n) 的比值通常大于0.4,优选大于0.5。

[0018] 本发明路易斯加合物也可以含一些水,其摩尔比由式 $\text{MgCl}_2(\text{ROH})_m(\text{LB})_n(\text{H}_2\text{O})_p$ 确定,其中指数 p 的值为0.01到6,尤其是0.01和0.4之间。

[0019] 本发明加合物可以依照几种方法加以制备。根据其中一种方法,可以通过将所需量的 MgCl_2 、ROH和LB以及任选的惰性液体稀释剂混合,将体系加热到混合物的熔点并维持上述条件以得到完全熔化的加合物。

[0020] 上述熔化加合物可在液体介质中乳化,该介质不与加合物混溶并对其具有化学惰性。最后将所述加合物与惰性冷却液混合而将其猝灭,由此得到基本为球形的固体加合物颗粒。乳化该熔化加合物所用的液体可以是任何不与加合物相混溶且对其具有化学惰性的液体。例如,可以采用脂族,芳族或者脂环族烃以及硅油。尤其优选脂肪烃如凡士林油。

[0021] 本发明加合物的另一种制备方法是上述熔化加合物通过喷雾冷却方法而得到固体产物。如果采用这种方法,优选第一步将氯化镁、醇和电子给体化合物在没有惰性液体稀释剂存在下相互混合。在熔化后,在足以使颗粒快速固化的低温环境中,通过合适的装置(此装置已商品化)将加合物进行喷雾。这个低温环境可包括低温液体或者气体。优选加合物在低温液体环境中喷雾,更优选在低温液体烃中进行喷雾。

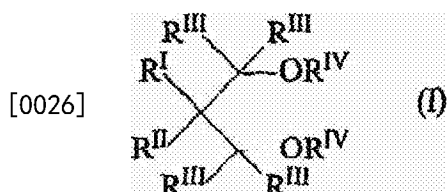
[0022] 制备本发明固体加合物的另一种优选方法是将LB或者ROH化合物分别与预先制备固体 $\text{MgCl}_2(\text{ROH})_m$ 或者 $\text{MgCl}_2(\text{LB})_n$ 加合物混合。优选通过将LB化合物与所需量的 $\text{MgCl}_2(\text{ROH})_m$ 加合物混合而制备该加合物。上述混合过程可以在液体烃介质中通过搅拌而实现。也可以在汽相中添加LB化合物,尤其是在如W098/44009中所述循环反应器中添加。这种方法已被证明很有效,在某些情况下还优选用来混合LB化合物和 $\text{MgCl}_2(\text{ROH})_m$ 加合物,尤其是 $\text{MgCl}_2(\text{EtOH})_m$,此物质衍生自在物理(例如在热氮气流中)或者化学脱醇作用下部分醇被脱除的起始加合物。这些脱醇加合物及其制备方法见述于如欧洲专利395083,该专利的相关部分通过引用而结合至本文中。

[0023] 所有这些方法都提供了具有基本球形形态的固体加合物,该形态特别适合于制备烯烃聚合尤其是气相聚合用的球形催化剂组分。基本为球形形态意味着这些颗粒长轴和短轴之间的比率等于或者小于1.5而且优选是小于1.3。

[0024] 如上所述,尽管水可以作为加合物的组分之一,但是优选避免其含量过高。为此,

控制反应物的水分含量是很有用的。事实上, MgCl_2 和某些 ROH 醇具强吸湿性, 其结构中往往含有水份。结果, 如果反应物的水份含量相对较高, 最终加合物可能含有非所需量的水份, 即使水并未作为一个独立组分而添加的情况下也是如此。控制或者降低固体或者流体的水份含量的方法在本领域是众所周知的。 MgCl_2 中的水份可以通过例如在高温烘箱中干燥或者与和水起反应的化合物作用的方法得以降低。例如, HCl 气流可以用于脱除 MgCl_2 中的水份。流体中的水份可以通过多种方法脱除, 例如蒸馏法或者是使流体与能够吸附水份的物质如分子筛接触的方法脱除。

[0025] 如上所述, 这些加合物可以方便地用于制备烯烃聚合所用催化剂组分。上述催化剂组分可以通过将本发明中的加合物与过渡金属化合物混合而制备, 该过渡金属化合物属于元素周期表(新标记法) 4到6族之一的一种化合物。在过渡金属化合物中特别优选钛化合物, 其化学式为 $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{X}_{y-n}$, 其中 n 的值介于 0 和 y ; y 是钛的化合价; X 是卤素, R 是具有 1-10 个碳原子的烷基或者 COR 基团。其中, 特别优选具有至少一个 Ti-卤素键的钛化合物, 例如四卤化钛或者卤代醇钛。优选的具体钛化合物是 TiCl_3 , TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, $\text{Ti}(\text{OBu})\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OBu})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OBu})_3\text{Cl}$ 。优选混合过程采用将加合物悬浮于冷 TiCl_4 中(通常为 0°C); 然后得到的此混合物加热升温到 $80-130^\circ\text{C}$ 并且在这个温度下保持 0.5-2 小时。此后, 除去剩余的 TiCl_4 , 回收固体组分。 TiCl_4 处理过程可以进行一次或者多次。如上所述, 可以在固体催化剂组分中加入一种立体修饰的电子给体化合物以使其具有立体专一性。电子给体的引入可以和过渡金属化合物与加合物的反应同时进行。这样混合的结果是电子给体化合物通常沉积在催化剂组分上。所述电子给体化合物可以与上述 LB 化合物相同, 也可以不同, 且通常选自酯、醚、胺和酮。特别是如上所述, 采用如式 (I) 所示 1,3-二醚得到了极好的结果。



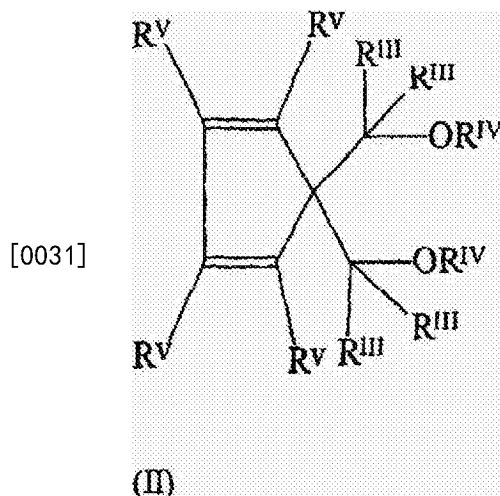
[0027] 其中 R^I 和 R^{II} 相同或者不同, 为氧、线性或者支化 C_1-C_{18} 烷基, 此烷基也可以形成一个或者多个环结构; 各 R^{III} 基团彼此相同或者不同, 为氢或者 C_1-C_{18} 烷基; 各 R^{IV} 基团彼此相同或者不同, 除不为氢外其余与 R^{III} 基团的定义相同; R^I 到 R^{IV} 基团中的每一个都可以含有选自卤素、N、O、S 和 Si 的杂原子。

[0028] 优选 R^{IV} 基团为 1-6 个碳原子烷基, 更优选甲基, 而 R^{III} 基团优选为氢。此外, 当 R^I 是甲基、乙基、丙基或者异丙基时, R^{II} 可以是乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、异戊基、2-乙基己基、环戊基、环己基、甲基环己基、苯基或者苯甲基; 当 R^I 是氢时, R^{II} 可以是乙基、丁基、仲丁基、叔丁基、2-乙基己基、环己基乙基、二苯甲基、对氯苯基、1-萘基、1-十氢萘基; R^I 和 R^{II} 也可以相同, 且可以是乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、新戊基、苯基、苯甲基、环己基和环戊基。

[0029] 可以有利地采用的醚的具体实例包括: 2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧丙烷、2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-叔丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-苯乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(二苯甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(1-萘

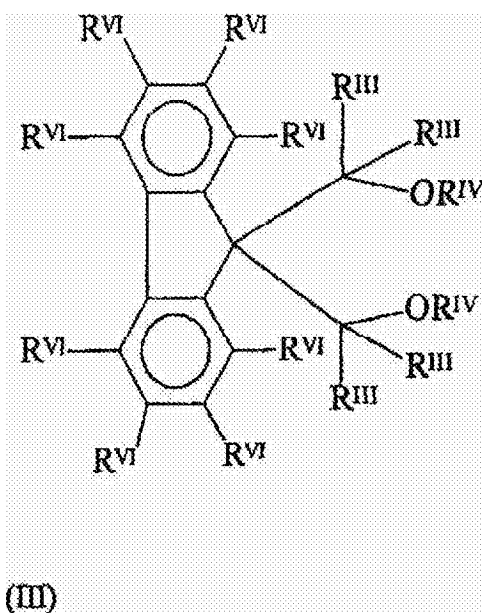
基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对氟苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(1-十氢萘基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对叔丁基苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二乙氧基丙烷、2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丙基-1,3-二乙氧基丙烷、2,2-二丁基-1,3-二乙氧基丙烷、2-甲基-2-乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苯甲基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-甲基环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(对氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(2-苯乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(对甲基苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苯甲基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(环己基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二丁氧基丙烷、2-异丁基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷(dimetoxyp propane)、2,2-二仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷(dimetoxyp propane)、2,2-二叔丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二新戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-2-苯甲基-1,3-二甲氧基丙烷(dimetoxyp propane)、2-环己基-2-环己基甲基-1,3-二甲氧基丙烷。

[0030] 此外,特别优选式(II)所示的1,3-二醚,



[0032] 其中基团R^{IV}与上面阐述的含义相同。基团R^{III}和R^V基团彼此相同或者不同,选自氢,卤素,优选氯和氟,线性或者支化C₁-C₂₀烷基,C₃-C₂₀环烷基,C₆-C₂₀芳基,C₇-C₂₀烷芳基和C₇-C₂₀芳烷基。两个或者更多的R^V基团可以相互成键以形成饱和或者不饱和的稠环结构,任选被R^{VI}基团取代,R^{VI}基团选自卤素,优选Cl和F,线性或者支化C₁-C₂₀烷基,C₃-C₂₀环烷基,C₆-C₂₀芳基,C₇-C₂₀烷芳基和C₇-C₂₀芳烷基。上述R^V和R^{VI}基团任选含有一个或者多个杂原子作为碳原子或者氢原子或者两者的取代基。在式(I)和(II)所示1,3-二醚中,优选所有的R^{III}基团都是氢,所有的R^{IV}基团都是甲基。此外,更优选式(II)所示1,3-二醚中两个或者多个R^V基团相互成键以形成一个或者多个稠环结构,优选苯环,任选被R^{VI}基团取代。特别优选式(III)所示化合物。

[0033]



[0034] 其中R^{VI}基团相同或者不同,为氢,卤素,最好是Cl和F,线性或者支化C₁-C₂₀烷基,C₃-C₂₀环烷基,C₆-C₂₀芳基,C₇-C₂₀烷芳基和C₇-C₂₀芳烷基,任选含一个或者多个选自N、O、S、P、Si和卤素,尤其是Cl和F的杂原子,作为碳原子或者氢原子或者二者的取代基。基团R^{III}和R^{IV}与式(II)的定义一致。式(II)和(III)所示化合物的具体实例是:1,1-双(甲氧基甲基)-环戊二烯、1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四甲基环戊二烯、1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四苯基环戊二烯、1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四氟环戊二烯、1,1-双(甲氧基甲基)-3,4-二环戊基环戊二烯、1,1-双(甲氧基甲基)茚、1,1-双(甲氧基甲基)-2,3-二甲基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-4,5,6,7-四氢化茚、1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,6,7-四氟化茚、1,1-双(甲氧基甲基)-4,7-二甲基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-3,6-二甲基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-4-苯茚、1,1-双(甲氧基甲基)-4-苯基-2-甲基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-4-环己基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-7-(3,3,3-三氟丙基)茚、1,1-双(甲氧基甲基)-7-三甲基甲硅烷基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-7-三氟甲基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-4,7-二甲基-4,5,6,7-四氢化茚、1,1-双(甲氧基甲基)-7-甲基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-7-环戊基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-7-异丙基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-7-环己基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-7-叔丁基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-7-叔丁基-2-甲基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-7-苯基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-2-苯基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-1H-苯并[e]茚、1,1-双(甲氧基甲基)-1H-2-甲基苯并[e]茚、9,9-双(甲氧基甲基)芴、9,9-双(甲氧基甲基)-2,3,6,7-四甲基芴、9,9-双(甲氧基甲基)-2,3,4,5,6,7-六氟化芴、9,9-双(甲氧基甲基)-2,3-苯并芴、9,9-双(甲氧基甲基)-2,3,6,7-二苯并芴、9,9-双(甲氧基甲基)-2,7-二异丙基芴、9,9-双(甲氧基甲基)-1,8-二氯化芴、9,9-双(甲氧基甲基)-2,7-二环戊基芴、9,9-双(甲氧基甲基)-1,8-二氟化芴、9,9-双(甲氧基甲基)-1,2,3,4-四氢化芴、9,9-双(甲氧基甲基)-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢化芴、9,9-双(甲氧基甲基)-4-叔丁基芴。

[0035] 利用这些二醚所制备的催化剂组分事实上在聚合活性、立体专一性和形态稳定性方面表现出了卓越的性质,即便这些催化剂组合物是通过将钛化合物和1,3-二醚与路易斯加合物相混合而制得也是如此,其中路易斯加合物来源于初始的MgCl₂(EtOH)_m加合物,其中m为0.15到1.7,由具有更高醇含量的加合物依次部分脱醇而制备。尽管我们并不束缚于任

何理论解释,可以确信的是本发明加合物中可能部分脱醇的LB化合物的存在,可以使电子给体化合物与催化剂组合物中其它组分之间的相互作用更为有效。

[0036] 适宜的电子给体也是一元或者多元羧酸的烷基和芳基酯,例如优选苯甲酸、邻苯二甲酸、丙二酸、戊二酸和丁二酸的酯。此类酯的具体实例是邻苯二甲酸正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正辛酯、2,2-二异丙基丁二酸二乙酯、2,2-二环己基丁二酸二乙酯、苯甲酸乙酯和对乙氧基苯甲酸乙酯。

[0037] 电子给体化合物通常与组分中的镁的摩尔比介于1:4和1:20之间。

[0038] 优选固体催化剂组分颗粒具有基本球形的形态且平均直径介于5和150 μm 之间。基本球形形态是指这些颗粒的长轴和短轴之间的比率等于或者小于1.5而且优选小于1.3。

[0039] 本发明固体催化剂组分的表面积(采用B.E.T法测定)通常介于10和500 m^2/g 之间而且优选介于20和350 m^2/g 之间,其总孔隙率(采用B.E.T法测定)高于0.15 cm^3/g ,优选介于0.2和0.6 cm^3/g 之间。

[0040] 本发明催化剂组分通过与有机铝化合物,尤其是烷基铝化合物反应或者混合而构成用于 α 烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 聚合的催化剂,其中R是氢或者具有1-12个碳原子的烃基。烷基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、三正辛基铝。也可以使用烷基铝卤化物、烷基铝氢化物或者烷基铝倍半氯化物如 AlEt_2Cl 和 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$,任选与所述三烷基铝化合物混合。

[0041] Al/Ti比率高于1且通常介于20和800之间。

[0042] 在 α 烯烃(如丙烯和1-丁烯)的有规立构聚合情况下,可以采用由电子给体化合物(外部给体)制备上述催化剂,这种电子给体化合物可以与用作内部给体的化合物相同或者不同。如果内部给体是多元羧酸酯,特别是邻苯二甲酸酯,则外部给体优选选自含至少一个Si-OR键的式 $\text{R}_a^1\text{R}_b^2\text{Si}(\text{OR}^3)_c$ 的硅烷化合物,其中a和b是介于0和2之间的整数,c是介于1和3之间的整数且(a+b+c)之和是4; R^1 、 R^2 、 R^3 是具有1-18个碳原子的烷基、环烷基或者芳基基团。特别优选硅化合物,其中a是1,b是1,c是2, R^1 和 R^2 中至少一个选自含3-10个碳原子的支链烷基、环烷基或者芳基,且 R^3 是 C_1 - C_{10} 烷基,尤其是甲基。此类优选硅化合物的实例有甲基环己基二甲氧基硅烷、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。此外,还优选的是其中a是0,c是3, R^2 是支链烷基或者环烷基且 R^3 是甲基的硅化合物。此类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。

[0043] 也可以采用具有前述式的1,3-二醚作为外部给体。

[0044] 然而,如果1,3-二醚用作内部给体,则可以不使用外部给体,因为催化剂的立体专一性已经足够高了。

[0045] 如前所述,本发明组分和由其所制备催化剂可用于式 $\text{CII}_2=\text{CIIR}$ 的烯烃的(共)聚合,其中R是氢或者具有1-12个碳原子的烃基。

[0046] 本发明催化剂可以用于本领域已知的任何烯烃聚合。例如它们可以用于采用惰性烃类溶剂作为稀释剂的淤浆聚合或者采用液态单体(例如丙烯)作为反应介质的本体聚合中。此外,它们还可以用在单级或者多级流化床或者机械搅拌床反应器中进行的气相聚合。

[0047] 聚合反应通常在20到120 $^\circ\text{C}$,优选40到80 $^\circ\text{C}$ 的温度下进行。当聚合反应为气相时,工作压力通常介于0.1到10MPa之间,优选压力是1到5MPa。在本体聚合中,工作压力通常介

于1和6MPa,优选介于1.5和4MPa之间。

[0048] 本发明催化剂在制备多种聚烯烃产品中极为有用。可以用其制备的烯烃聚合物具体实例有:高密度聚乙烯(HDPE,密度高于0.940g/cc),包括均聚乙烯和乙烯与具有3-12个碳原子的 α 烯烃的共聚物;线性低密度聚乙烯(LLDPE,密度低于0.940g/cc)和极低密度和超低密度聚乙烯(VLDPE和ULDPE,密度低于0.920g/cc到0.880g/cc),由乙烯与一种或者多种具有3-12个碳原子的 α 烯烃的共聚物组成,其中乙烯基衍生单元的摩尔分数高于80%;全同立构聚丙烯和丙烯与乙烯和/或其它 α 烯烃的晶状共聚物,其中的丙烯衍生单元含量高于85%重量;丙烯与1-丁烯的共聚物,其中的1-丁烯衍生单元含量介于1和40%重量之间;各相异性共聚物,包含晶状聚丙烯基体和含丙烯与乙烯和/或其它 α 烯烃的共聚物的无定形相。

[0049] 下述实例是用于阐述而非限制发明本身。

[0050] 表征

[0051] 醇含量测定

[0052] 乙醇和ROH含量通过气相色谱分析进行测定。

[0053] X.I.(二甲苯不溶物)的测定

[0054] 将2.5g聚合物溶解于250ml邻二甲苯中,在135℃下搅拌30分钟,然后将溶液冷却到25℃并在30分钟后过滤未溶解的聚合物。将所得溶液在氮气流中蒸发,干燥残渣并称重以测定可溶性聚合物的含量,然后用差值得出二甲苯不溶物的分数(%)。

[0055] 实施例

[0056] 制备 $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{EtOH})_m$ 加合物的通用方法

[0057] 依据美国专利4,399,054的实施例2中所述方法制备初始量的微球体 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,但是采用3,000rpm而不是10,000。

[0058] 随后将初始微球状 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 加合物等份试样进行热脱醇制备表1所示用于制备本发明加合物的每一种具体 $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{EtOH})_m$ 加合物。热脱醇法是在30到130℃不断升温条件下在氮气流下进行,直到获得表1所示具体的“m”值。

[0059] 制备 $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{EtOH})_m(\text{LB})_n$ 的通用方法

[0060] 将3600ml无水己烷在室温下加入到一个装有机械搅拌器和温度计并用氮气吹洗的5L玻璃反应器中。在搅拌条件下,加入180g依据上述一般方法制备的微球状 $\text{MgCl}_2(\text{ROH})_m$ 加合物。将溶解于300cc己烷的一定量的所选路易斯碱(未用于比较实例13-16中)在室温和搅拌下,在30分钟内缓慢加入到淤浆中。路易斯碱的量见表1所示Mg/LB摩尔比。将悬浮液在30分钟内加热到一个具体温度(见表1)并在搅拌条件下反应3小时。反应时间结束后,沉降固体加合物并将上层液体用虹吸的方法去除。最后将 $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{ROH})_m(\text{LB})_n$ 加合物用己烯洗涤两次并在40℃下真空干燥。

[0061] 制备固体催化剂组分的通用方法A

[0062] 将1500ml TiCl_4 加入一个装有机械搅拌器和温度计并用氮气吹洗的2L四颈玻璃反应器中,并在0℃下冷却。在搅拌条件下,加入60g用上述方法制备的微球状加合物。随后按每摩尔镁0.125摩尔的量将邻苯二甲酸二异丁酯加入到悬浮液中。将温度升高到100℃并维持120分钟。然后停止搅拌,在100℃下沉降固体产物15分钟并将上层液体用虹吸的方法去除。

[0063] 再将1500ml新鲜TiCl₄加入固体产物中,混合物在120℃下反应60分钟然后停止搅拌。在120℃下沉降固体产物15分钟并将上层液体用虹吸的方法去除。固体在50℃下用己烯洗涤三次,再于室温下洗涤三次,最后在40℃下真空干燥。

[0064] 制备固体催化剂组分的通用方法B

[0065] 将1500ml TiCl₄加入一个装有机械搅拌器和温度计并用氮气吹洗的2L四颈玻璃反应器中,并在0℃下冷却。在搅拌条件下,加入75g用上述方法制备的微球状加合物。随后按每摩尔镁0.200摩尔的量将9,9-双(甲氧基甲基)芴加入到悬浮液中。将温度升高到100℃并维持60分钟。然后停止搅拌,在65℃下沉降固体产物15分钟并将上层液体用虹吸的方法去除。

[0066] 然后将1500ml新鲜TiCl₄加入固体产物中,混合物在110℃下反应30分钟然后停止搅拌并将反应器冷却到65℃。在65℃下沉降固体产物15分钟并将上层液体用虹吸的方法去除。再次将1500ml新鲜TiCl₄加入固体产物中,混合物在110℃下反应30分钟然后停止搅拌并将反应器冷却到65℃。在65℃下沉降固体产物15分钟并将上层液体用虹吸的方法去除。固体在50℃下用己烯洗涤三次,再于室温下洗涤三次,最后在40℃下真空干燥。适用于用通用方法A所制备固体催化剂组分的丙烯的通用聚合方法

[0067] 将75ml含有760mg AlEt₃、63mg环己基甲基二甲氧基硅烷和10mg固体催化剂组分的无水己烷在30℃下在丙烯流中加入一个在70℃下用氮气流吹洗两个小时的4L高压釜中。关闭高压釜。加入1.5N₁氢气,然后在搅拌条件下加入1.2Kg液体丙烯。在五分钟内将温度升高到70℃,聚合反应在此温度下进行两个小时。移除未反应的丙烯,回收聚合物并在70℃下真空干燥三个小时,称重,分析测定Mg的残留量,由此计算催化剂的活性。

[0068] 适用于用通用方法B所制备固体催化剂组分的丙烯的通用聚合方法

[0069] 将75ml含有600mg AlEt₃和6mg固体催化剂组分的无水己烷在30℃下在丙烯流中加入一个在70℃下用氮气流吹洗两个小时的4L高压釜中。关闭高压釜。加入1.0N₁氢气,然后在搅拌条件下加入1.2Kg液体丙烯。在五分钟内将温度升高到70℃,聚合反应在此温度下进行两个小时。移除未反应的丙烯,回收聚合物并在70℃下真空干燥三个小时,称重,分析测定Mg的残留量,由此计算催化剂的活性。

[0070] 实施例1-12和比较实施例13-16

[0071] MgCl₂ · (EtOH)_m (LB)_n加合物的制备

[0072] 所有的加合物均通过上述通用制备方法来制备。

[0073] 实施例17-31和比较实施例32-38

[0074] 催化剂制备

[0075] 如表2所示,每种催化剂均是遵循通用方法A或者B来制备。

[0076] 聚合

[0077] 取决于所采用的相关催化剂制备方法,每种催化剂采用上述聚合试验A或者B进行测试。结果见表2。

[0078] 表1

[0079]

实施例	$\text{MgCl}_2 \cdot (\text{ROH})_m (\text{H}_2\text{O})_p$		合成条件			载体分析				
	<i>m</i>	<i>p</i>	LB	Mg/LB (mol/mol)	<i>T</i> (°C)	Mg (Wt%)	LB (Wt%)	EtOH (Wt%)	LB/Mg (mol/mol)	EtOH/Mg (mol/mol)
1	1,2	0,15	DIPS	1,25	58	14,0	8,3	30,9	0,1	1,2
2	1,2	0,15	EA	1,25	58	15,3	5,8	33,4	0,1	1,1
3	1,2	0,15	EA	0,90	25	15,4	5,7	33,8	0,1	1,1
4	1,2	0,15	丙酮	2,50	25	15,2	4,4	31,5	0,1	1,1
5	0,7	0,16	THF	0,77	58	12,7	37,1	14,9	1,0	0,6
6	0,7	0,16	THF	2,50	50	16,9	15,7	21,0	0,3	0,6
7	0,7	0,16	THF	1,25	58	13,6	29,5	17,3	0,7	0,7
8	1,2	0,15	THF	1,25	58	13,1	22,9	27,7	0,6	1,1
9	1,8	0,14	THF	1,25	58	12,0	16,4	41,0	0,5	1,8
10	1,2	0,15	THF	1,25	50	13,8	17,8	29,2	0,4	1,1
11	1,8	0,14	THF	2,50	58	12,9	4,3	43,9	0,1	1,8
12	2,2	0,15	THF	1,25	58	10,9	17,3	45,9	0,5	2,2
13*	0,7	0,16	-	-	-	18,8	-	24,0	-	0,7
14*	1,2	0,15	-	-	-	16,0	-	35,5	-	1,2
15*	1,8	0,14	-	-	-	13,6	-	45,2	-	1,8
16*	2,2	0,15	-	-	-	12,3	-	50,6	-	2,2

[0080] (*) = 比较实施例

[0081] DIPS = 2,3-二异丙基丁二酸二乙酯

[0082] EA = 乙酸乙酯

[0083] THF = 四氢呋喃

[0084] 表2

实施 例	催化剂合成		催化剂组成				催化剂性能		
	实施例 加合物	制备 方法	Ti (wt%)	Mg (wt%)	Cl (wt%)	I.D. (wt%)	产率 (Kg/mol/2h)	X.I. (wt%)	BDP (g/cm ³)
17	1	A	3,6	17,8	61,4	5,0	23,0	97,2	0,432
18	2	B	3,8	16,8	60,0	8,4	32,0	84,8	0,409
19	3	A	2,8	19,5	65,0	8,4	37,0	96,9	0,420
20	4	A	2,8	19,9	67,7	7,6	38,0	97	0,392
21	5	A	2,6	18,9	64,3	10,3	59,1	97,8	0,431
22	6	A	4,3	17,8	64,2	2,7	17,3	97,0	0,409
23	7	A	2,7	15,7	54,0	15,1	32,0	97,4	0,451
24	8	A	3,2	19,6	65,0	6,7	65,3	98,4	0,348
25	9	A	2,9	16,8	56,8	12,6	56,1	97,9	0,450
26	6	B	1,6	16,4	53,0	7,3	9,3	94,3	-
27	7	B	2,4	19,3	63,6	7,4	55,2	96,9	0,442
28	10	B	3,7	15,8	55,2	10,6	49,5	92,7	0,410
29	8	B	3,8	15,2	54,4	11,7	66,1	95,6	0,379
30	9	B	4,1	15,0	53,3	16,1	107,2	97,8	0,445
31	12	B	4,3	14,4	52,7	18,1	107,6	97,6	0,382
32*	13	A	3,3	56,7	55,1	14,8	10,3	93,2	-
33*	14	A	2,4	20,6	66,1	5,3	25,1	95,8	0,357
34*	15	A	3,2	18,7	63,9	9,9	41,6	97,5	0,436
35*	13	R	2,2	18,9	61,5	3,8	6,4	75,3	-
36*	14	B	6,0	16,4	61,7	11,7	24,1	73,0	-
37*	15	B	5,3	15,6	58,2	7,2	62,3	92,5	0,408
38*	16	B	4,9	15,4	59,2	10,6	88,9	96,0	0,403

[0085]

[0086] (*) = 比较实施例。