

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00801123.0

[51] Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 4/649 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 2 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1240729C

[22] 申请日 2000.4.12 [21] 申请号 00801123.0

[30] 优先权

[32] 1999.4.15 [33] EP [31] 99201172.6

[86] 国际申请 PCT/EP2000/003333 2000.4.12

[87] 国际公布 WO2000/063261 英 2000.10.26

[85] 进入国家阶段日期 2001.2.15

[71] 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 G·莫里尼 G·巴尔邦廷

Y·V·古列维奇 R·T·克尔德

H·P·B·杜伊格惠森

P·A·A·克鲁瑟纳

F·M·科恩多菲尔

审查员 郑 君

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建 王其灏

权利要求书 5 页 说明书 26 页

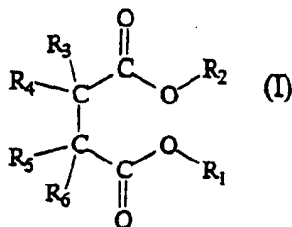
[54] 发明名称

用于烯烃聚合的组分和催化剂

[57] 摘要

本发明涉及一种用于烯烃 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 聚合的固体催化剂组分, 其中, R 为氢或具有 1 - 12 个碳原子的烷基, 该催化剂组分包含 Mg、Ti、卤素和一种电子给体, 该电子给体选自特定式的取代琥珀酸酯。所述催化剂组分用于烯烃尤其是丙烯聚合的时候, 能够得到高产量的聚合物, 并且使聚合物具有以高二甲苯不溶性表示的很高的全同指数。

1. 一种用于烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 聚合的固体催化剂组分，其中 R 为氢或具有 1-12 个碳原子的烷基基团，其包含 Mg、Ti、卤素和一种电子给体，该电子给体选自式 (I) 的琥珀酸酯：



5

其中，基团 R_1 和 R_2 彼此相同或不同，是 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的线型或支化的烷基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基基团，任选含有杂原子；基团 R_3 至 R_6 彼此相同或不同，为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的线型或支化的烷基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基基团，任选含有杂原子，并且连在同一个碳原子上的基团 R_3 至 R_6 连接在一起成环或不连接成环；条件是，当 R_3 至 R_5 同时都为氢时， R_6 为一种基团，其选自具有 3 至 20 个碳原子的伯位支化的、仲或叔烷基基团、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基基团。

2. 权利要求 1 的催化剂组分，其中式 (I) 的电子给体化合物选自那些其中 R_1 和 R_2 为 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基、环烷基、芳基、芳基烷基和烷基芳基基团的化合物。

3. 权利要求 2 的催化剂组分，其中 R_1 和 R_2 选自伯烷基。

4. 权利要求 1 的催化剂组分，其中式 (I) 的电子给体化合物选自那些其中 R_3 至 R_5 为氢且 R_6 选自具有 3~10 个碳原子的支化烷基、环烷基、芳基、芳基烷基和烷基芳基基团的化合物。

5. 权利要求 4 的催化剂组分，其中 R_6 为具有 3~10 个碳原子的支化的伯烷基基团或环烷基基团。

6. 权利要求 1 的催化剂组分，其中式 (I) 的电子给体化合物选自那些化合物，其中 R_3 至 R_6 中至少两个基团不同于氢，且选自 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的线型或支化的烷基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基的基团，任选含有杂原子。

7. 权利要求 6 的催化剂组分，其中两个不同于氢的基团连接在同

一个碳原子上。

8. 权利要求 6 的催化剂组分, 其中两个不同于氢的基团连接在不同的碳原子上。

9. 权利要求 8 的催化剂组分, 其中式 (I) 的琥珀酸酯选自 2, 3-二异丙基琥珀酸二乙基酯, 2, 3-二异丙基琥珀酸二异丁基酯, 2, 3-二异丙基琥珀酸二正丁基酯, 2, 3-二环己基-2-甲基琥珀酸二乙基酯, 2, 3-二环己基-2-甲基琥珀酸二异丁基酯, 2, 2-二甲基琥珀酸二异丁基酯, 2, 2-二甲基琥珀酸二乙基酯, 2-乙基-2-甲基琥珀酸二乙基酯, 2-乙基-2-甲基琥珀酸二异丁基酯, 2-(环己基甲基)-3-乙基-3-甲基琥珀酸二乙基酯, 2-(环己基甲基)-3-乙基-3-甲基琥珀酸二异丁基酯。

10. 权利要求 1 的固体催化剂组分, 其中以纯的立体异构体的形式来使用琥珀酸酯。

11. 权利要求 1 的固体催化剂组分, 其中琥珀酸酯以对映异构体的混合物或非对映异构体和对映异构体的混合物的形式来使用。

12. 权利要求 11 的固体催化剂组分, 其中 2, 3-二异丙基琥珀酸二乙基酯、2, 3-二异丙基琥珀酸二异丁基酯和 2, 3-二异丙基琥珀酸二正丁基酯以纯的外消旋或内消旋形式或者以其混合物来使用。

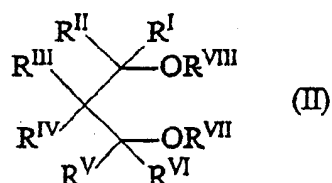
13. 权利要求 1 的固体催化剂组分, 包含一种具有至少一个 Ti-卤素键的钛化合物和以活性形式负载于二氯化镁上的通式 (I) 的琥珀酸酯。

14. 权利要求 10 的固体催化剂组分, 其中钛化合物为 TiCl_4 或 TiCl_3 。

15. 权利要求 1 的固体催化剂组分, 除通式 (I) 的琥珀酸酯之外还包含另一种电子给体化合物。

16. 权利要求 15 的固体催化剂组分, 其中另外的电子给体化合物选自醚类, 有机单或二羧酸的酯类, 以及胺类。

17. 权利要求 16 的固体催化剂组分, 其中另外的电子给体化合物选自通式 (II) 的 1, 3-丙二醚类以及有机单或二羧酸的酯类



其中 R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^V 和 R^{VI} 相同或互不相同，为氢或具有 1 至 18 个碳原子的烃基基团，而 R^{VII} 和 R^{VIII} 可以相同或互不相同，除了它们不能为氢以外，具有与 R^I - R^{VI} 相同的含义； R^I - R^{VIII} 的基团中的一个或多个连接起来成环或不连接成环。

- 5 18. 权利要求 17 的固体催化剂组分，其中另外的电子给体化合物选自邻苯二甲酸酯或 1, 3-二醚，其中 R^{VII} 和 R^{VIII} 选自 C_1 - C_4 的烷基基团， R^{III} 和 R^{IV} 形成不饱和的稠环并且 R^I 、 R^{II} 、 R^V 和 R^{VI} 为氢。

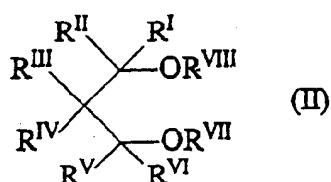
19. 一种用于烯烃 $CH_2=CHR$ 聚合的催化剂，其中 R 为氢或含 1~12 个碳原子的烃基基团，包括以下物质反应的产物：

- 10 - (a) 权利要求 1~18 中任一项所述的固体催化剂组分；
- (b) 一种烷基铝化合物和，任选地，
- (c) 一种或多种作为外部给体的电子给体化合物。

20. 权利要求 19 的催化剂，其中烷基铝化合物 (b) 为一种三烷基铝化合物。

- 15 21. 权利要求 20 的催化剂，其中三烷基铝化合物选自三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝。

22. 权利要求 19 的催化剂，其中外部给体 (c) 选自通式 (II) 的 1, 3-二醚类：



- 20 其中 R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^V 和 R^{VI} 相同或互不相同，为氢或具有 1 至 18 个碳原子的烃基基团，而 R^{VII} 和 R^{VIII} 可以相同或互不相同，除了它们不能为氢以外，具有与 R^I - R^{VI} 相同的含义； R^I - R^{VIII} 的基团中的一个或多个连接起来成环或不连接成环。

23. 权利要求 22 的催化剂，其中 1, 3-二醚类选自那些物质，即
25 其中的 R^{VII} 和 R^{VIII} 是选自 C_1 - C_4 烷基基团， R^{III} 和 R^{IV} 形成不饱和的稠环并且 R^I 、 R^{II} 、 R^V 和 R^{VI} 为氢。

24. 权利要求 23 的催化剂，其中式 (II) 的二醚为 9, 9-双 (甲氧

基甲基) 芴。

25. 权利要求 19 的催化剂, 其中外部给体 (c) 化合物是一种式为 $R^7_a R^8_b Si(OR^9)_c$ 的硅化合物, 其中 a 和 b 为 0 至 2 的整数, c 为 1-4 的整数且 (a+b+c) 的和为 4; R^7 、 R^8 和 R^9 是 C_1 - C_{18} 的烃基, 任选地含有杂原子。

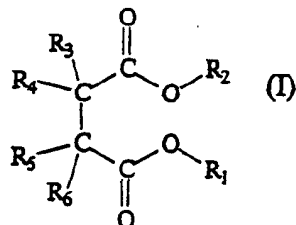
26. 权利要求 25 的催化剂, 其中 a 为 1, b 为 1, c 为 2。

27. 权利要求 25 或 26 的催化剂, 其中 R^7 和/或 R^8 是具有 3-10 个碳原子的支化烷基、环烷基或芳基基团, 任选含有杂原子, 并且 R^9 为 C_1 - C_{10} 的烷基基团。

28. 权利要求 25 的催化剂, 其中 a 为 0, c 为 3, R^8 是一种支化烷基或环烷基基团并且 R^9 为甲基。

29. 一种用于烯烃 $CH_2=CHR$ 聚合的催化剂, 其中 R 是氢或具有 1-12 个碳原子的烃基基团, 该催化剂包括以下物质之间反应的产物:

- (i) 一种含 Mg、Ti、卤素以及不同于式 (I) 的电子给体 (d) 的固体催化剂组分;
- (ii) 一种烷基铝化合物以及;
- (iii) 一种式 (I) 的琥珀酸酯



- 其中, 基团 R_1 和 R_2 彼此相同或不同, 是 C_1 - C_{20} 的线型或支化的烷基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基基团, 任选含有杂原子; 基团 R_3 至 R_6 彼此相同或不同, 为氢或 C_1 - C_{20} 的线型或支化的烷基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基基团, 任选含有杂原子, 并且连在同一个碳原子上的基团 R_3 至 R_6 连接在一起成环或不连接成环; 条件是, 当 R_3 至 R_5 同时都为氢时, R_6 为一种基团, 其选自具有 3 至 20 个碳原子的伯位支化的、仲或叔烷基基团、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基基团。

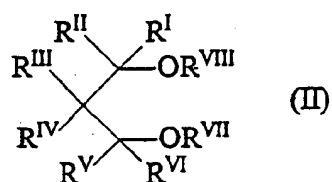
30. 权利要求 29 的催化剂, 其中式 (I) 的琥珀酸酯选自那些化合物, 即其中 R_3 至 R_6 中至少两个基团不同于氢, 且选自 C_1 - C_{20} 线型或支化的烷基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基基团, 任选地含

有杂原子。

31. 权利要求 30 的催化剂组分, 其中不同于氢的两个基团连接在不同的碳原子上。

5 32. 权利要求 29 的催化剂, 其中内部给体(d)选自醚类, 有机单或二羧酸的酯类, 以及胺类。

33. 权利要求 32 的催化剂, 其中内部给体(d)选自通式(II)的 1, 3-丙二醚类以及有机单或二羧酸的酯类



10 其中 R^{I} 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^{V} 和 R^{VI} 相同或互不相同, 为氢或具有 1 至 18 个碳原子的烃基基团, 而 R^{VII} 和 R^{VIII} 可以相同或互不相同, 除了它们不能为氢以外, 具有与 $\text{R}^{\text{I}}-\text{R}^{\text{VI}}$ 相同的含义; $\text{R}^{\text{I}}-\text{R}^{\text{VIII}}$ 的基团中的一个或多个连接起来成环或不连接成环。

15 34. 权利要求 33 的催化剂, 其中内部给体(d)选自邻苯二甲酸酯或 1, 3-二醚类, 其中 R^{VII} 和 R^{VIII} 选自 C_1-C_4 烷基基团, R^{III} 和 R^{IV} 形成不饱和的稠环并且 R^{I} 、 R^{II} 、 R^{V} 和 R^{VI} 为氢。

35. 一种用于烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 聚合的预聚合的催化剂组分, 其中 R 为氢或 C_1-C_{12} 的烷基基团, 其特征在于包括一种按照权利要求 1-10 任一项所述的固体催化剂组分, 其与烯烃进行预聚合到使得烯烃预聚合物的量为 $0.2 \sim 500\text{g/g}$ 固体催化剂组分的程度。

20 36. 权利要求 35 的预聚合的催化剂, 其中固体催化剂组分已经与乙烯或丙烯进行了预聚合。

37. 用于烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 聚合或共聚的方法, 其中 R 为氢或 1-12 个碳原子的烃基基团, 在权利要求 19-36 中任一项所述的催化剂存在下进行。

25 38. 权利要求 37 的方法, 其中要聚合或共聚的烯烃选自乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯和 1-己烯。

用于烯烃聚合的组分和催化剂

本发明涉及用于烯烃聚合的催化剂组分，涉及由此得到的催化剂
5 并且涉及所述催化剂在烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 聚合中的应用，其中 R 为氢或具有 1-12 个碳原子的烃基。本发明尤其涉及适用于烯烃定向聚合的催化剂组分，其包含 Ti、Mg、卤素和一种选自取代琥珀酸的酯类（取代琥珀酸酯）的电子给体化合物。所述催化剂组分在用于烯烃，尤其是丙烯的聚合的时候，能够得到很高产量的聚合物并且使聚合物具有以高
10 二甲苯不溶性表示的很高的全同指数。

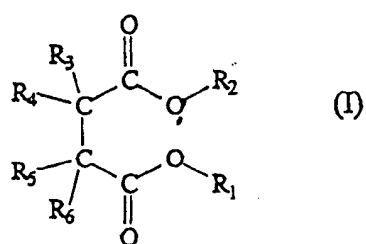
琥珀酸酯的化学种类为现有技术所公知。但是，本发明的特定的琥珀酸酯还从未作为内部电子给体用于烯烃聚合的催化剂中。

EP-A-86473 提及了未取代的琥珀酸酯作为用于烯烃聚合的催化剂组分中的内部给体的应用。还例举了琥珀酸二异丁基酯和琥珀酸二正
15 丁基酯的应用。然而由全同指数和产量来看，得到的结果是很差的。

包括琥珀酸酯的多元羧酸酯作为烯烃聚合的催化剂组分的内部给体的应用，从种属上说也公开于 EP 125911 中。虽然没有例举甲基琥珀酸二乙基酯和乙基琥珀酸二烯丙基酯，但在说明书中提及了它们。而且，EP263718 提及了但没有例举甲基琥珀酸二乙基酯和乙基琥珀酸
20 二正丁基酯作为内部给体的应用。为了核实这些琥珀酸酯的性能，按照现有技术的教导，本申请人进行了一些聚合试验，这些试验分别采用包含甲基琥珀酸二乙基酯和乙基琥珀酸二异丁基酯作为内部给体的催化剂组分。如实验部分所示，如此得到的两种催化剂的活性/立构有规性的平衡并不令人满意，这与采用含有未取代琥珀酸酯的催化剂所
25 得的十分相似。

因此，非常令人意外的是发现在本发明的琥珀酸酯中进行特定取代而生成的化合物在用作内部给体时，能使催化剂组分具有优良的活性和立构有规性。

因此，本发明的一个目的是提供一种用于烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 聚合的固
30 体催化剂组分，其中，R 为氢或具有 1-12 个碳原子的烃基，该催化剂组分包含 Mg、Ti、卤素和一种电子给体，该电子给体选自式 (I) 的琥珀酸酯：



其中，基团 R_1 和 R_2 彼此相同或不同，是 C_1 - C_{20} 的线型或支化的烷基、链烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基基团，任选含有杂原子；

- 5 基团 R_3 至 R_6 彼此相同或不同，为氢或 C_1 - C_{20} 的线型或支化的烷基、链烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基基团，任选含有杂原子，并且连在同一个碳原子上的基团 R_3 至 R_6 可以连接在一起从而成环；条件是，当 R_3 至 R_5 同时都为氢时， R_6 为一种基团，其选自具有 3 至 20 个碳原子的伯位支化的、仲或叔烷基基团，环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基基团。
- 10

R_1 和 R_2 优选为 C_1 - C_8 的烷基、环烷基、芳基、芳基烷基和烷基芳基基团。特别优选的是其中 R_1 和 R_2 选自伯烷基特别是支化的伯烷基的化合物。适宜的 R_1 和 R_2 基团的例子为甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基、新戊基、2-乙基己基。特别优选的是乙基、异丁基和新戊基。

- 15 用式 (I) 描述的化合物的优选组之一是其中 R_3 至 R_5 为氢而 R_6 为具有 3 至 10 个碳原子的支化烷基、环烷基、芳基、芳基烷基和烷基芳基的基团。特别优选的是其中 R_6 为具有 3 至 10 个碳原子的支化的伯烷基基团或环烷基基团的化合物。

适宜的单取代琥珀酸酯化合物的具体例子有仲丁基琥珀酸二乙基酯，叔己基 (thexyl) 琥珀酸二乙基酯，环丙基琥珀酸二乙基酯，降冰片基琥珀酸二乙基酯，(10-) 全氢化萘基琥珀酸二乙基酯，三甲基甲硅烷基琥珀酸二乙基酯，甲氧基琥珀酸二乙基酯，对甲氧基苯基琥珀酸二乙基酯，对氯苯基琥珀酸二乙基酯，苯基琥珀酸二乙基酯，环己基琥珀酸二乙基酯，苄基琥珀酸二乙基酯，(环己基甲基) 琥珀酸二乙基酯，叔丁基琥珀酸二乙基酯，异丁基琥珀酸二乙基酯，异丙基琥珀酸二乙基酯，新戊基琥珀酸二乙基酯，异戊基琥珀酸二乙基酯，(1,1,1-三氟-2-丙基) 琥珀酸二乙基酯，(9-芴基) 琥珀酸二乙基

25

- 酯, 苯基琥珀酸二异丁基酯, 仲丁基琥珀酸二异丁基酯, 叔己基 (thexyl) 琥珀酸二异丁基酯, 环丙基琥珀酸二异丁基酯, (2-降冰片基) 琥珀酸二异丁基酯, (10-) 全氢化萘基琥珀酸二异丁基酯, 三甲基甲硅烷基琥珀酸二异丁基酯, 甲氧基琥珀酸二异丁基酯, 对甲氧基苯基琥珀酸二异丁基酯, 对氯苯基琥珀酸二异丁基酯, 环己基琥珀酸二异丁基酯, 苄基琥珀酸二异丁基酯, (环己基甲基) 琥珀酸二异丁基酯, 叔丁基琥珀酸二异丁基酯, 异丁基琥珀酸二异丁基酯, 异丙基琥珀酸二异丁基酯, 新戊基琥珀酸二异丁基酯, 异戊基琥珀酸二异丁基酯, (1, 1, 1-三氟-2-丙基) 琥珀酸二异丁基酯, (9-芴基) 琥珀酸二异丁基酯, 仲丁基琥珀酸二新戊基酯, 叔己基 (thexyl) 琥珀酸二新戊基酯, 环丙基琥珀酸二新戊基酯, (2-降冰片基) 琥珀酸二新戊基酯, (10-) 全氢化萘基琥珀酸二新戊基酯, 三甲基甲硅烷基琥珀酸二新戊基酯, 甲氧基琥珀酸二新戊基酯, 对甲氧基苯基琥珀酸二新戊基酯, 对氯苯基琥珀酸二新戊基酯, 苯基琥珀酸二新戊基酯, 环己基琥珀酸二新戊基酯, 苄基琥珀酸二新戊基酯, (环己基甲基) 琥珀酸二新戊基酯, 叔丁基琥珀酸二新戊基酯, 异丁基琥珀酸二新戊基酯, 异丙基琥珀酸二新戊基酯, 新戊基琥珀酸二新戊基酯, 异戊基琥珀酸二新戊基酯, (1, 1, 1-三氟-2-丙基) 琥珀酸二新戊基酯, (9-芴基) 琥珀酸二新戊基酯。
- 式 (I) 所示范围内的化合物的另一个优选的组是, 其中 R_3 至 R_6 中的至少两个基团不同于氢且为选自 C_1 - C_{20} 的线型或支化的烷基、链烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基基团, 任选含有杂原子。特别优选的是其中两个不同于氢的基团连在同一个碳原子上的化合物。适宜的 2, 2-二取代的琥珀酸酯的具体例子有: 2, 2-二甲基琥珀酸二乙基酯, 2-乙基-2-甲基琥珀酸二乙基酯, 2-苄基-2-异丙基琥珀酸二乙基酯, 2-(环己基甲基)-2-异丁基琥珀酸二乙基酯, 2-环戊基-2-正丙基琥珀酸二乙基酯, 2, 2-二异丁基琥珀酸二乙基酯, 2-环己基-2-乙基琥珀酸二乙基酯, 2-异丙基-2-甲基琥珀酸二乙基酯, 二乙基 2, 2-二异丙基 2-异丁基-2-乙基琥珀酸二乙基酯, 2-(1, 1, 1-三氟-2-丙基)-2-甲基琥珀酸二乙基酯, 2-异戊基-2-异丁基琥珀酸二乙基酯, 2-苯基-2-正丁基琥珀酸二乙基酯, 2, 2-二甲基琥珀酸二异丁基酯, 2-乙基-2-甲基琥珀酸二异丁基酯, 2-苄基-2-异丙基琥珀酸二异丁基酯,

- 2-(环己基甲基)-2-异丁基琥珀酸二异丁基酯, 2-环戊基-2-正丙基琥珀酸二异丁基酯, 2,2-二异丁基琥珀酸二异丁基酯, 2-环己基-2-乙基琥珀酸二异丁基酯, 2-异丙基-2-甲基琥珀酸二异丁基酯, 2-异丁基-2-乙基琥珀酸二异丁基酯, 2-(1,1,1-三氟-2-丙基)-2-甲基琥珀酸二异丁基酯, 2-异戊基-2-异丁基琥珀酸二异丁基酯, 2,2-二异丙基琥珀酸二异丁基酯, 2-苄基-2-正丙基琥珀酸二异丁基酯, 2,2-二甲基琥珀酸二新戊基酯, 2-乙基-2-甲基琥珀酸二新戊基酯, 2-苄基-2-异丙基琥珀酸二新戊基酯, 2-(环己基甲基)-2-异丁基琥珀酸二新戊基酯, 2-环戊基-2-正丙基琥珀酸二新戊基酯, 2,2-二异丁基琥珀酸二新戊基酯, 2-环己基-2-乙基琥珀酸二新戊基酯, 2-异丙基-2-甲基琥珀酸二新戊基酯, 2-异丁基-2-乙基琥珀酸二新戊基酯, 2-(1,1,1-三氟-2-丙基)-2-甲基琥珀酸二新戊基酯, 2,2-二异丙基琥珀酸二新戊基酯, 2-异戊基-2-异丁基琥珀酸二新戊基酯, 2-苄基-2-正丁基琥珀酸二新戊基酯。
- 15 此外, 其中至少两个不同于氢的基团(即 R_3 和 R_5 或者 R_4 和 R_6) 连在不同的碳原子上的化合物是特别优选的。适合的化合物的具体例子有: 2,3-双(三甲基甲硅烷基)琥珀酸二乙基酯, 2,2-仲丁基-3-甲基琥珀酸二乙基酯, 2-(3,3,3-三氟丙基)-3-甲基琥珀酸二乙基酯, 2,3-双(2-乙基丁基)琥珀酸二乙基酯, 2,3-二乙基-2-异丙基琥珀酸二乙基酯, 2,3-二异丙基-2-甲基琥珀酸二乙基酯, 2,3-二环己基-2-甲基琥珀酸二乙基酯, 2,3-二苄基琥珀酸二乙基酯, 2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯, 2,3-双(环己基甲基)琥珀酸二乙基酯, 2,3-二叔丁基琥珀酸二乙基酯, 2,3-二异丁基琥珀酸二乙基酯, 2,3-二新戊基琥珀酸二乙基酯, 2,3-二异戊基琥珀酸二乙基酯, 2,3-(1-三氟甲基-乙基)琥珀酸二乙基酯, 2,3-(9-芴基)琥珀酸二乙基酯, 2-异丙基-3-异丁基琥珀酸二乙基酯, 2-叔丁基-3-异丙基琥珀酸二乙基酯, 2-异丙基-3-环己基琥珀酸二乙基酯, 2-异戊基-3-环己基琥珀酸二乙基酯, 2-环己基-3-环戊基琥珀酸二乙基酯, 2,2,3,3-四甲基琥珀酸二乙基酯, 2,2,3,3-四乙基琥珀酸二乙基酯, 2,2,3,3-四丙基琥珀酸二乙基酯, 2,3-二乙基-2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯, 2,3-双(三甲基甲硅烷基)琥珀酸二异丁基酯, 2,2-仲丁基-3-甲基琥珀酸二异丁基酯, 2-(3,3,3-三氟丙基)-3-甲基琥珀酸二异丁基酯, 2,3-

- 双(2-乙基丁基)琥珀酸二异丁基酯, 2,3-二乙基-2-异丙基琥珀酸二异丁基酯, 2,3-二异丙基-2-甲基琥珀酸二异丁基酯, 2,3-二环己基-2-甲基琥珀酸二异丁基酯, 2,3-二苄基琥珀酸二异丁基酯, 2,3-二异丙基琥珀酸二异丁基酯, 2,3-双(环己基甲基)琥珀酸二异丁基酯, 2,3-二叔丁基琥珀酸二异丁基酯, 2,3-二异丁基琥珀酸二异丁基酯, 2,3-二新戊基琥珀酸二异丁基酯, 2,3-二异戊基琥珀酸二异丁基酯, 2,3-(1,1,1-三氟-2-丙基)琥珀酸二异丁基酯, 2,3-正丙基琥珀酸二异丁基酯, 2,3-(9-苄基)琥珀酸二异丁基酯, 2-异丙基-3-异丁基琥珀酸二异丁基酯, 2-叔丁基-3-异丙基琥珀酸二异丁基酯, 2-异丙基-3-环己基琥珀酸二异丁基酯, 2-异戊基-3-环己基琥珀酸二异丁基酯, 2-正丙基-3-(环己基甲基)琥珀酸二异丁基酯, 2-环己基-3-环戊基琥珀酸二异丁基酯, 2,2,3,3-四甲基琥珀酸二异丁基酯, 2,2,3,3-四乙基琥珀酸二异丁基酯, 2,2,3,3-四丙基琥珀酸二异丁基酯, 2,3-二乙基-2,3-二异丙基琥珀酸二异丁基酯, 2,3-双(三甲基甲硅烷基)琥珀酸二新戊基酯, 2,2-二仲丁基-3-甲基琥珀酸二新戊基酯, 2-(3,3,3-三氟丙基)-3-甲基琥珀酸二新戊基酯, 2,3-双(2-乙基丁基)琥珀酸二新戊基酯, 2,3-二乙基-2-异丙基琥珀酸二新戊基酯, 2,3-二异丙基-2-甲基琥珀酸二新戊基酯, 2,3-二环己基-2-甲基琥珀酸二新戊基酯, 2,3-二苄基琥珀酸二新戊基酯, 2,3-二异丙基琥珀酸二新戊基酯, 2,3-双(环己基甲基)琥珀酸二新戊基酯, 2,3-二叔丁基琥珀酸二新戊基酯, 2,3-二异丁基琥珀酸二新戊基酯, 2,3-二新戊基琥珀酸二新戊基酯, 2,3-二异戊基琥珀酸二新戊基酯, 2,3-(1,1,1-三氟-2-丙基)琥珀酸二新戊基酯, 2,3-正丙基琥珀酸二新戊基酯, 2,3-(9-苄基)琥珀酸二新戊基酯, 2-异丙基-3-异丁基琥珀酸二新戊基酯, 2-叔丁基-3-异丙基琥珀酸二新戊基酯, 2-异丙基-3-环己基琥珀酸二新戊基酯, 2-异戊基-3-环己基琥珀酸二新戊基酯, 2-正丙基-3-(环己基甲基)琥珀酸二新戊基酯, 2-环己基-3-环戊基琥珀酸二新戊基酯, 2,2,3,3-四甲基琥珀酸二新戊基酯, 2,2,3,3-四乙基琥珀酸二新戊基酯, 2,2,3,3-四丙基琥珀酸二新戊基酯, 2,3-二乙基-2,3-二异丙基琥珀酸二新戊基酯。

如上所述, 符合式(I), 并且其中连在同一碳原子上的基团 R_3 至 R_6 中的两个或四个连接在一起从而成环, 这样的化合物也是优选的。

适合的化合物的具体例子有：1-(乙氧基羰基)-1-(乙氧基乙酰基)-2,6-二甲基环己烷, 1-(乙氧基羰基)-1-(乙氧基乙酰基)-2,5-二甲基环戊烷, 1-(乙氧基羰基)-1-(乙氧基乙酰基甲基)-2-甲基环己烷, 1-(乙氧基羰基)-1-(乙氧基(环己基)乙酰基)环己烷。

对于本领域技术人员来说, 可以容易地推论出, 所有上述化合物既可以以纯的立体异构体形式来使用, 也可以以对映异构体的混合物或者非对映异构体和对映异构体的混合物的形式来使用。当使用一种纯的异构体时, 通常采用本领域已知的普通技术工艺来使它分离。特别是一部分本发明的琥珀酸酯可以分别以纯的外消旋或内消旋的形式, 或者它们的混合物的形式来使用。

如上所说, 除了上述电子给体以外, 本发明的催化剂组分还包含 Ti、Mg 和卤素。特别是, 该催化剂组分包含一种具有至少一个 Ti-卤素键的钛化合物和负载于一种 Mg 的卤化物上的上述电子给体化合物。卤化镁优选活化状态的 $MgCl_2$, 其作为 Ziegler-Natta 催化剂的载体, 在专利文献中广为人知。专利 USP 4,298,718 和 USP 4,495,338 最先描述了这些化合物在 Ziegler-Natta 催化中的应用。从这些专利中可知, 作为用于烯烃聚合的催化剂组分中的载体或助载体的活化状态的二卤化镁, 其特征在于, 在 X 射线光谱中, 出现在非活性卤化物的光谱中的最强烈衍射谱线的强度减小且扩大成一个光环。

用于本发明催化剂组分中的优选钛化合物是 $TiCl_4$ 和 $TiCl_3$; 而且还可以使用通式为 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ 的卤代醇化钛, 其中 n 为钛的化合价, X 为卤素, y 为 1 到 n 之间的数值。

固体催化剂组分的制备可以按照几种方法来进行。按照其中一种方法, 将无水状态的二氯化镁和式 (I) 的琥珀酸酯在二氯化镁发生活化的条件下碾磨在一起。如此得到的产物可以在 80 至 135℃ 的温度下用过量的 $TiCl_4$ 处理一次或多次。处理以后用烃类溶剂洗涤直至不含氯离子。按照进一步的方法, 将通过对无水状态的氯化镁、钛化合物和 β -取代的琥珀酸酯进行共碾磨而得到的产物用诸如 1,2-二氯乙烷、氯苯、二氯甲烷之类的卤代烃进行处理。该处理在 40℃ 至卤代烃沸点之间的温度下进行 1 至 4 个小时。然后通常用己烷之类的惰性烃类溶剂来洗涤得到的产物。

按照另一种方法, 将二氯化镁按熟知的方法进行预活化, 然后在约 80 至 135℃ 的温度下用过量的 TiCl_4 进行处理, 其中在溶液中含有式 (I) 的琥珀酸酯. 用 TiCl_4 进行重复处理并用己烷对固体进行清洗以除去任何未反应的 TiCl_4 .

- 5 进一步的方法包括, 镁的醇化物或氯代醇化物 (chloroalcoholates) (尤其是按照 U.S. 4, 220, 554 制备的氯代醇化物) 和在溶液中含有式 (I) 的琥珀酸酯的过量 TiCl_4 在约 80 至 120℃ 的温度下反应. 按照优选的方法, 可以通过式为 $\text{Ti}(\text{OR})_{n-y}\text{X}_y$ 的钛化合物与从通式为 $\text{MgCl}_2 \cdot p\text{ROH}$ 的加合物衍生的氯化镁的反应而制备
- 10 固体催化剂组分, 在 $\text{Ti}(\text{OR})_{n-y}\text{X}_y$ 中, n 是钛的化合价且 y 是 1 至 n 的数, 优选是 TiCl_4 , 在 $\text{MgCl}_2 \cdot p\text{ROH}$ 中, p 是 0.1 至 6 的数, 优选 2 至 3.5, 且 R 是具有 1-18 个碳原子的烷基. 加合物可以通过以下方法适宜地制成球状: 在不与加合物混溶的惰性烃存在下, 将醇和氯化镁混合, 在搅拌条件下于加合物的熔融温度 (100-130℃) 下进行操作.
- 15 然后, 使该乳液迅速急冷, 从而使加合物以球形颗粒的形式固化. 按照该过程制备的球形加合物的例子描述于 USP 4, 399, 054 和 USP 4, 469, 648 中. 如此得到的加合物可以直接与钛化合物反应, 或者其可以预先经过热控制的脱醇作用 (80-130℃) 以得到一种加合物, 其中醇的摩尔数一般低于 3, 优选在 0.1 和 2.5 之间. 可以通过将加
- 20 合物 (脱醇的或其本身) 悬浮在冷的 TiCl_4 (一般 0℃) 中来与钛化合物的反应; 将混合物加热至 80-130℃ 并在此温度下保持 0.5-2 小时. 用 TiCl_4 进行的处理可以进行一次或者多次. 在用 TiCl_4 处理期间可以加入式 (I) 的琥珀酸酯. 用电子给体化合物进行的处理可以重复一次或者多次.

- 25 球形催化剂组分的制备例如描述于欧洲专利申请 EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EPA-601525 和 WO 98/44009 中. 按照上述方法得到的固体催化剂组分通常显示出在 20 至 500 m^2/g 之间的表面积 (用 B.E.T. 法), 优选 50 至 400 m^2/g , 并且总孔隙率 (用 B.E.T. 法) 高于 0.2 cm^3/g , 优选介于 0.2 和 0.6 cm^3/g 之间. 由于孔的半径最
- 30 高达到 10000Å, 使得孔隙率 (Hg 方法) 通常在 0.3~1.5 cm^3/g 范围内, 优选 0.45~1 cm^3/g .

制备本发明固体催化剂组分的另一种方法包括, 用 TiCl_4 的芳烃

(例如甲苯、二甲苯等)溶液,在80至130℃对诸如二烷氧基镁或二芳氧基镁之类的二烃氧基镁(magnesium dihydrocarbyloxiide)化合物进行卤化。用 TiCl_4 的芳烃溶液进行的处理可以重复一次或多次,且在一次或多次这样的处理中加入 β -取代的琥珀酸酯。

- 5 在任何这些制备方法中,式(I)的理想的琥珀酸酯可以以其本身直接加入或通过可选的方式,通过采用适当前体来原位制得,该适当前体能在理想的电子给体化合物中例如依靠诸如酯化、酯交换等之类的已知化学反应来完成转换。通常,相对于 MgCl_2 而言,以0.01至1,优选0.05至0.5的摩尔比来使用式(I)的琥珀酸酯。而且,这成为
- 10 本发明的另一个目的,已经发现,当其它的内部电子给体化合物与式(I)的琥珀酸酯一起使用时,能得到很有意义的结果。附加的电子给体化合物可以与下面公开的电子给体(d)相同。尤其是当下式(II)的1,3-二醚作为内部给体与式(I)的琥珀酸酯一起使用的时候得到了非常好的结果。

- 15 本发明的固体催化剂组分通过按已知方法与有机铝化合物的反应来转化成用于烯烃聚合的催化剂。

特别地,本发明的一个目的在于一种用于烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 聚合的催化剂,其中R是氢或具有1-12个碳原子的烃基基团,该催化剂包括下列物质间的反应产物:

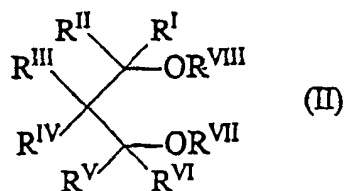
- 20 (a)一种含有Mg、Ti和卤素以及选自式(I)琥珀酸酯的电子给体的固体催化剂组分;
- (b)一种烷基铝化合物,以及任选地,
- (c)一种或多种电子给体化合物(外部给体)。

- 优选地,烷基铝化合物(b)选自诸如三乙基铝、三异丁基铝、三
- 25 正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝之类的三烷基铝化合物。还有可能使用三烷基铝与烷基铝卤化物、烷基铝氢化物或诸如 AlEt_2Cl 和 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 之类的烷基铝倍半氯化物的混合物。还可以使用烷基铝氧烷。

- 本发明的一个特别有意义的方面是,即使聚合在不存在外部给体(c)的条件下进行,上述催化剂也能使聚合物具有高的全同指数。特别地,例如按照下述研究的实施例来操作,在没有使用外部给体化合物的条件下得到了全同指数约为96%的丙烯聚合物。此类产物在应用中有一个很有意义的地方,即其中聚合物的结晶度不应处于其最大水
- 30

平。现有技术已知二羧酸的酯类，当用作内部给体时，如果聚合在没有外部电子给体化合物的条件下进行，则会使聚合物具有较差的全同指数，考虑到这样一个事实，因此这种特殊的性能是很令人意外的。

- 对于需要很高的全同指数的应用，使用外部给体化合物通常是可取的。外部给体(c)可以为同一种类型或不同于式(I)的琥珀酸酯。优选的外部电子给体化合物包括硅化合物、醚类、诸如4-乙氧基苯甲酸乙酯之类的酯类、胺类、杂环化合物，尤其是2,2,6,6-四甲基哌啶，酮类以及通式为(II)的1,3-二醚：



10

- 其中 R^{I} , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^{V} 和 R^{VI} 可以相同或互不相同，可以为氢或具有1至18个碳原子的烃基基团，而 R^{VII} 和 R^{VIII} 可以相同或互不相同，除了它们不能为氢以外，其余都与 $\text{R}^{\text{I}}-\text{R}^{\text{VI}}$ 的含义相同； $\text{R}^{\text{I}}-\text{R}^{\text{VIII}}$ 的基团中的一个或多个可以连起来成环。特别优选的是1,3-二醚，其中的 R^{VII} 和 R^{VIII} 是选自 C_1-C_4 的烷基基团， R^{III} 和 R^{IV} 形成不饱和的稠环并且 R^{I} , R^{II} , R^{V} 和 R^{VI} 为氢。使用9,9-双(甲氧基甲基)芴是特别优选的。

- 另一类优选的外部给体化合物是式为 $\text{R}^7_a \text{R}^8_b \text{Si}(\text{OR}^9)_c$ 的硅化合物，其中 a 和 b 为0至2的整数， c 为1-3的整数且 $(a+b+c)$ 的和为4； R^7 , R^8 和 R^9 是 C_1-C_{18} 的烃基，任选地含有杂原子。特别优选的硅化合物，其中 a 为1， b 为1， c 为2， R^7 和 R^8 中至少有一个是选自具有3-10个碳原子的支化烷基、链烯基、亚烷基、环烷基或芳基基团，任选含有杂原子，并且 R^9 为 C_1-C_{10} 的烷基基团，特别是甲基。这样优选的硅化合物的例子有环己基甲基二甲氧基硅烷，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，2-乙基哌啶基-2-叔丁基二甲氧基硅烷和(1,1,1-三氟-2-丙基)-2-乙基哌啶基二甲氧基硅烷和(1,1,1-三氟-2-丙基)-甲基二甲氧基硅烷。此外，优选的

硅化合物还有其中 a 为 0, c 为 3, R^8 为支化烷基或环烷基基团, 任选含有杂原子, 且 R^9 为甲基。这样优选的硅化合物的例子有环己基三甲氧基硅烷, 叔丁基三甲氧基硅烷和叔己基 (thexyl) 三甲氧基硅烷。

5 电子给体化合物 (c) 按如此的量来使用, 即使得有机铝化合物和所述电子给体化合物 (c) 的摩尔比为 0.1 至 500, 优选 1 至 300, 更优选 3 至 100。如前面所述, 当用于烯烃尤其是丙烯的 (共) 聚合时, 本发明的催化剂能够得到高产率的, 具有很高的全同指数 (通过很高的二甲苯不溶性 X.I. 表示) 的聚合物, 从而表现出良好的性能平衡。鉴于以下事实, 尤其意外的是, 正如从以下记载的对比实施例中可以看到的, 使用 α -取代或未取代的琥珀酸酯化合物作为内部电子给体, 从产量和/或二甲苯不溶性方面来看, 结果是较差的。

15 如上所述, 式 (I) 的琥珀酸酯也可以作为外部给体使用, 效果良好。尤其已发现, 即使它们作为外部电子给体与含有一种不同于式 (I) 琥珀酸酯的内部给体的催化剂组分结合使用, 也能得到很好的结果。这是很意外的。因为现有技术已知的二羧酸的酯类在用作外部给体的时候通常不能得到令人满意的结果。相反, 式 (I) 的琥珀酸酯能够生产在全同指数和产率之间仍具有良好平衡的聚合物。因此本发明的另一个目的是一种用于烯烃 $CH_2=CHR$ 聚合的催化剂体系, 其中 R 是氢或具有 1-12 个碳原子的烃基基团, 其包括以下物质之间的反应的产物:

- 20 (i) 一种含 Mg、Ti 和卤素以及电子给体 (d) 的固体催化剂组分;
(ii) 一种烷基铝化合物, 以及
(iii) 一种式 (I) 的琥珀酸酯。

25 烷基铝化合物 (ii) 与上面给出的铝化合物 (b) 具有相同含义。电子给体化合物 (d) 可以选自醚类, 诸如邻苯二甲酸酯、苯甲酸酯、戊二酸酯、结构与式 (I) 不同的琥珀酸酯之类的有机单或二羧酸的酯类, 胺类。优选地, 它选自式 (II) 的 1, 3-丙二醚以及有机单或二羧酸的酯类, 尤其是邻苯二甲酸酯。

30 如上所述, 这些催化剂可以用在烯烃 $CH_2=CHR$ 的聚合过程中, 其中 R 为氢或具有 1-12 个碳原子的烃基基团。优选的用于 (共) 聚合的 α -烯烃是乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和 1-辛烯。特别地, 上述的催化剂已被用于丙烯和乙烯的 (共) 聚合中以制备不同种类的产物。例如可以制备以下产物: 高密度乙烯聚合物 (HDPE, 具

有高于 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度), 其包含乙烯均聚物以及乙烯与具有 3-12 个碳原子的 α -烯烃的共聚物; 线型低密度聚乙烯 (LLDPE, 具有低于 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度), 以及很低密度和超低密度 (VLDPE 和 ULDPE, 具有低于 $0.920\text{g}/\text{cm}^3$, 低至 $0.880\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度), 由乙烯与一种或多
5 种具有 3-12 个碳原子的 α -烯烃的共聚物组成, 来自乙烯的单元的摩尔含量高于 80%; 乙烯和丙烯的弹性共聚物以及乙烯和丙烯与较小比例的二烯烃的弹性三元共聚物, 其来自乙烯的单元的重量含量在约 30 至 70% 之间; 全同聚丙烯和丙烯和乙烯和/或其它 α -烯烃的结晶共聚物, 其来自丙烯的单元的含量高于 85wt% (无规共聚物); 抗冲丙烯
10 聚合物, 其通过丙烯以及丙烯与乙烯的混合物的序列聚合而制得, 乙烯的含量最高达 30% 重量; 丙烯和 1-丁烯的共聚物, 其含有大量来自 1-丁烯的单元, 含量为 10 至 40wt%。尤其有意义的是, 用本发明的催化剂制得的丙烯聚合物显示出很宽的 MWD, 同时伴随着很高的全同指数和很高的模量。事实上, 所述的聚合物具有高于 5 的多分散指数,
15 由五元组 (Pentads) 计的全同单元的含量高于 97%, 且弯曲模量至少为 2000MPa。优选地, 多分散指数高于 5.1, 弯曲模量高于 2100, 且五元组的丙烯单元的百分比高于 97.5%。

任何类型的聚合过程都可使用本发明的催化剂, 其是非常通用的。聚合可以在例如淤浆中用惰性烃类溶剂作为稀释剂, 或在本体中用液
20 态单体 (例如丙烯) 作为反应介质来进行。此外, 聚合过程还可能在气相中进行, 在一个和多个流化床或机械搅拌床反应器中操作。

本发明的催化剂可以通过以其本身直接加入反应器中用于聚合过程中。或者, 催化剂可以在加入第一个聚合反应器之前进行预聚合。术语“预聚合的”, 用在本领域, 意指以较低转化程度经过聚合步骤
25 的催化剂。根据本发明, 当所得聚合物的量为约 0.1 至约 1000 克/克固体催化剂组分时, 可以考虑使催化剂进行预聚合。

可以采用选自与前述烯烃相同的 α -烯烃来进行预聚合。具体地说, 特别优选的是, 乙烯或其与量最高为 20mol% 的一种或多种 α -烯烃的混合物进行预聚合。优选地, 预聚合的催化剂组分的转化程度为
30 约 0.2 克至约 500 克/克固体催化剂组分。

预聚合工序可以在 0 至 80°C , 优选 5 至 50°C 的温度下, 在液体中或气相中进行。预聚合步骤可以作为连续聚合工艺中的一部分在线进

行,或在间歇操作中独立地进行。为制备量为 0.5~20g/g 催化剂组分的聚合物,特别优选本发明催化剂与乙烯的间歇预聚合。

聚合通常在 20 至 120℃ 温度下进行,优选 40 至 80℃ 温度。当聚合在气相中进行时,操作压力通常在 0.5~10MPa 之间,优选在 1~5 MPa 之间。在本体聚合中操作压力通常在 1~6 MPa 之间,优选 1.5~4 MPa 之间。能够起链转移剂作用的氢或其他化合物可以用来控制聚合物的分子量。

给出以下实施例以更好地说明本发明而不是限制本发明。

常用步骤和特性

10 琥珀酸酯的制备: 常用步骤

按照描述于文献中的已知方法可以制备琥珀酸酯。以下给出表 1 所列举的琥珀酸酯的合成的通常步骤的描述实施例。

烷基化

对于文献例如参见: N. R. Long 和 M. W. Rathke, Synth. Commun., 11(1981)687; W.G. Kofron 和 L.G. Wideman, J. Org. Chem., 37(1972)555.

2,3-二乙基-2-异丙基琥珀酸二乙基酯(实施例 23)

-20℃ 下向 250mL 四氢呋喃(THF)中的 10mL(72mmol)二异丙胺的混合物中加入 28.6mL(72mmol)BuLi(2.5 摩尔于环己烷中)。搅拌 20 分钟后,于-40℃ 下加入 9.2 克(83%纯度)(28.3mmol)2,3-二乙基琥珀酸二乙基酯,并且在加入后于室温下将混合物搅拌 2 小时。然后使该混合物冷却至-70℃,加入 4.3mL(43mmol)2-碘丙烷和 7.4mL(43mmol)六甲基磷酰胺(HMPA)的混合物。加入后移去冷却并且将混合物搅拌 4 天。除去挥发物后加入 250mL 醚。采用 100mL 水洗涤有机层两次。分离出有机层,用 MgSO₄ 来干燥,过滤并在真空内浓缩从而产生一种橙色油。在二氧化硅上采用 CH₂Cl₂ 对该油进行色谱分离,得到 2.3g(30%)96%纯度的产物。由气体色谱法(GC)可知仅存在一种异构体。

氧化偶合

对于文献例如参见: T. J. Brocksom, N. Petragnani, R. Rodrigues 和 H. La Scala Teixeira, Synthesis, (1975) 396; E. N. Jacobsen, G. E. Totten, G. Wenke, A. C. Karydas, Y. E. Rhodes, Synth. Commun., (1985) 301.

2, 3-二丙基琥珀酸二乙基酯(实施例 18)

-20℃下向 250mL THF 中的 46mL(0.33mol)二异丙胺的混合物中加入 132mL(0.33mol)BuLi(2.5 摩尔于环己烷中)。搅拌 20 分钟后, 于 -70℃下加入 39 克(0.3mol)戊酸乙酯, 并且在加入后于该温度下将混合物搅拌 1 小时。然后于 -70℃下将该混合物加入到 33mL(0.3mol)TiCl₄和 200mL CH₂Cl₂的混合物中, 保持温度低于-55℃。完成加入后搅拌 1 小时, 用 10mL 水使反应混合物骤冷, 然后将温度缓慢升至室温。除去挥发物后加入 250mL 醚。采用 100mL 水将有机层洗涤两次。分离出有机层, 用 MgSO₄ 来干燥, 过滤并在真空内浓缩从而产生一种橙色油(所含产率为 77%)。蒸馏该油从而得到两部分。所得的最好的部分为 13.5g(35%)且纯度 98%。第二部分为 7.5g 且纯度 74%。

还原

内消旋 2, 3-二环己基琥珀酸二乙基酯(实施例 22)

将 6.7g(0.02mol)内消旋 2, 3-二苯基琥珀酸二乙基酯、180mL 异丙醇和 0.23g 5wt%Rh/C 催化剂的混合物充入一个不锈钢高压釜中。于 70℃下在 20bar 的氢气压力下使混合物氢化 18 小时。用 Celite 过滤该混合物并且进行减压浓缩, 产生 6.8g(产率 97%)纯度 99%的产物。

酯化

对于文献例如参见: “Vogel 的实用有机化学课本 (Vogel's textbook of practical organic chemistry)”, 第 5 版 (1989), 695-707 页。

2-苯基琥珀酸二乙基酯(实施例 1)

将 50g DL-苯基琥珀酸(0.257mol)、90mL(1.59mol)乙醇、46mL 甲苯和 0.39g 浓 H₂SO₄ 的混合物加热至 115℃。在 10cm 的柱上蒸馏乙醇、甲苯和水的恒沸混合物。当停止蒸馏时加入相同量的乙醇和甲苯。为达到完全转化, 将此步骤重复两次。于 114℃(2·10⁻²mbar)蒸馏所得的油; 产量 60.82g(95%), 纯度 100%。

S_N2 偶合

对于文献例如参见: N. Petragnani 和 M. Yonashiro, Synthesis, (1980) 710; J.L. Belletire, E.G. Spletzer, 和 A.R. Pinhas, Tetrahedron Lett., 25(1984)5969。

2, 2, 3-三甲基琥珀酸二异丁基酯(实施例 14)

于 0℃下将异丁酸(14.6mL, 157mmol)加入到新鲜制备的锂二异丙基酰胺(LDA)溶液(参见实施例 23 琥珀酸酯的合成, 41mL, 314mmol 二异丙胺和 126mL 的 BuLi(2.5M 于己烷中; 314mmol)和 1L 的 THF)中。在 0℃下搅拌混合物 15 分钟随后在 45℃下搅拌 4 小时。同时在一个单独的反应器内, 在 0℃下将 14.1mL(157mmol)2-溴丙酸和 28g(157mmol)HMPA 的混合物加入到 3.8g(157mmol)NaH 于 500mL THF 中的悬浮液中, 同时控制气体的形成。加入后在 0℃下将混合物搅拌 15 分钟。然后在 0℃下将该混合物加入到异丁酸(如上所述)锂盐的混合物中。加入后在 35℃下将混合物搅拌 2 小时。0℃下用 150mL NaCl 饱和的 1N HCl 溶液使该混合物骤冷。用 100mL 二乙基醚萃取该混合物两次并且用 50mL 饱和 NaCl 溶液萃取组合的乙醚层。用 MgSO₄ 干燥有机层并且在真空中浓缩从而产生一种黄色的油。将该油溶于 150mL 异丁醇、100mL 甲苯和 2mL 浓 H₂SO₄ 中。采用迪安斯达克装置(Dean Stark set-up)加热该混合物至回流状态以除去水分。两天后完成转化。真空浓缩反应混合物并且于 155℃(75mbar)下蒸馏所得的油; 产量 5.1g(12%), 纯度 98%。

组合的方法

通过将上述方法结合来制备大部分琥珀酸酯。表 A 进一步说明表 1 所列举的用于琥珀酸酯合成的不同方法。所用方法的次序按字母顺序 a、b 和 c 来表示。

表A

琥珀酸酯 (类型见表1)	合成方法				
	酯化	烷基化	还原	氧化偶合	S _N 2 偶合
1	A				
2	A		b		
3	A	;	b		
4		A			
5		A	b		
12		A			
13		A	b		
14					a
15	a	B			
16	a	B	c		
18				a	
22	a		b		
23		B		a	
24		B		a	
25		B		a	
26	a	C	b		
27				a	
30					a

聚合

丙烯聚合：通常步骤

- 在一个 4 升高压釜中，采用氮气流在 70℃ 下吹扫 1 小时，向 30℃ 的丙烯物流中加入 75 毫升含 800 毫克 AlEt_3 的无水己烷，79.8 毫克 5 二环戊基二甲氧基硅烷和 10 毫克固体催化剂组分。关闭高压釜。加入 1.5NL 氢气，然后在搅拌条件下加入 1.2 千克液态丙烯。在 5 分钟内将温度升到 70℃，在此温度下进行聚合，时间为 2 小时。除去未反应的丙烯，收集聚合物，在 70℃ 下真空干燥 3 小时，称重，以邻-二甲苯分级以测定 25℃ 下的二甲苯不溶物 (X. I.) 分数的量。

10 乙烯/1-丁烯聚合：通常步骤

- 在 70℃ 下采用纯稀释氮气对一个装有磁力搅拌、温度及压力指示器，配有用于乙烯、丙烷、1-丁烯、氢气的进料线和一个用于注入催化剂的钢制小瓶的 4 升不锈钢高压釜纯化 60 分钟。然后用丙烷洗涤，加热到 75℃，最终装入 800 克丙烷、1-丁烯(见表 4)、乙烯(7.0bar, 15 分压)和氢气(2.0bar, 分压)。

在一个 100 毫升三颈玻璃烧瓶中按如下顺序加入 50 毫升无水己烷、9.6 毫升 10% wt/vol TEAL/己烷溶液、任选的一种外部给体 (E. D., 见表 4) 和固体催化剂。将这些物质混合，在室温下搅拌 20 分钟，然后采用氮气过压通过钢制小瓶加入到反应器中。

- 20 在连续搅拌情况下，通过加入乙烯维持总压在 75℃ 下恒定 120 分钟。最后将反应器降压，将温度降到 30℃。在氮气流和 70℃ 条件下干燥收集到的聚合物，称重。

测定二甲苯不溶物 (X. I.)

- 25 在搅拌和 135℃ 条件下，30 分钟内将 2.5 克聚合物溶于 250 毫升邻-二甲苯，然后将溶液冷却到 25℃，再经过 30 分钟过滤不溶的聚合物。在氮气流中蒸发得到的溶液，将残渣干燥，称重以测定溶解聚合物的百分数，然后求差值得到二甲苯不溶物分数 (%)。

测定共聚物中的共聚单体含量

通过红外光谱测定 1-丁烯

30 热分析

采用差示扫描量热计 DSC Mettler 进行量热测定。采用钢和锡标准标定该仪器。将从熔体指数测定获得的称重样品 (5-10 毫克) 密封入

- 铝盘中，加热到 200℃，在此温度下保持足够长的时间(5 分钟)使得所有的微晶完全熔融。随后以 20℃/分钟的速率冷却到-20℃，假定峰值温度为结晶温度(T_c)。在 0℃下静置 5 分钟后，将样品以 10℃/分钟的速率加热到 200℃。在第二次加热过程中，假定峰值温度为熔融温度(T_m)，面积为总的熔融焓(ΔH)。

测定熔体指数(M. I.)

在 190℃按照 ASTM D-1238 以如下负荷测定熔体指数：

2.16kg, MI E=MI2.16

21.6kg, MI F=MI21.6

- 10 F/E=MI F/MI E=MI21.6/MI2.16 的比例定义为熔体流动比(MFR)

测定密度

采用梯度管按照 ASTM D-1505 方法测定均化聚合物(来自 M. I. 测定)的密度。

测定多分散指数(P. I.)

- 15 该性能与待检验聚合物的分子量分布严格相关。特别是它和熔融状态聚合物的蠕变阻力成反比。该蠕变阻力称作低模量值(500Pa)的模量分离，采用 RHEOMETRICS 公司(美国)生产的 RMS-800 型平行板流变仪在 200℃下测定，在振动频率从 0.1 弧度/秒增加到 100 弧度/秒的情况下操作。从模量分离值，可以通过下式得到 P. I..

- 20 $P. I. = 54.6 * (\text{模量分离})^{-1.76}$

其中，模量分离定义为：

模量分离= G' 为 500Pa 的频率 / G'' 为 500Pa 的频率

其中， G' 为储能模量， G'' 为损耗模量。

实施例

- 25 实施例 1-27 和对比例 28-30

制备固体催化剂组分

- 30 在一个 500 毫升四颈圆烧瓶中，以氮气吹扫，在 0℃下加入 250 毫升 $TiCl_4$ 。在搅拌条件下，加入 10.0 克微球 $MgCl_2 \cdot 2.8C_2H_5OH$ (按照 USP4399054 中实施例 2 的方法制备，但操作在 3000rpm 而不是 10000rpm)和 7.4 毫摩尔琥珀酸酯。将温度升到 100℃，保持 120 分钟。然后，停止搅拌，使固体产品沉降，虹吸掉清液层。然后加入 250 毫升新鲜 $TiCl_4$ 。混合物在 120℃下反应 60 分钟，然后虹吸掉清液层。以 60℃

无水己烷(6×100 毫升)洗涤固体 6 次。最后将固体真空干燥并分析。固体催化剂组分中包含的琥珀酸酯的类型和量(wt%)和 Ti 的量(wt%)见表 1。聚合结果见表 2。表征实施例 10 中获得的聚合物,该聚合物的多分散指数为 6,以五元组表示的等规单元含量为 98%,弯曲模量 5 2150MPa.

表 1

实施例	琥珀酸酯		钛
序号	类型	Wt%	Wt%
1	苯基琥珀酸二乙基酯	15.3	4.0
2	环己基琥珀酸二乙基酯	16.4	3.3
3	环己基琥珀酸二异丁基酯	11.9	3.1
4	苄基琥珀酸二乙基酯	12.8	2.1
5	环己基甲基琥珀酸二乙基酯	15.3	3.2
6	2,2-二甲基琥珀酸二乙基酯	13.0	2.6
7	2,2-二甲基琥珀酸二异丁基酯	12.1	3.2
8	2-乙基-2-甲基琥珀酸二乙基酯	13.3	1.9
9	2-乙基-2-甲基琥珀酸二异丁基酯	15.2	3.3
10	2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯	18.9	4.2
11	2,3-二异丙基琥珀酸二异丁基酯	17.2	4.2
12	2,3-二苄基琥珀酸二乙基酯	24.1	3.2
13	2,3-双(环己基甲基)琥珀酸二乙基酯	21.5	4.7
14	2,2,3-三甲基琥珀酸二异丁基酯	8.0	4.4
15	2-苄基-3-乙基-3-甲基琥珀酸二乙基酯	14.9	3.2
16	2-(环己基甲基)-3-乙基-3-甲基琥珀酸二乙基酯	17.9	2.9

表 1 (续)

实施例	琥珀酸酯		钛
序号	类型	Wt%	Wt%
17	叔丁基琥珀酸二乙基酯	14.0	2.9
18	2,3-二-正丙基琥珀酸二乙基酯	13.1	3.9
19	2,3-二异丙基琥珀酸二甲基酯	17.7	4.1
20	2,3-二异丙基琥珀酸二异丙基酯	13.7	4.3
21	2,3-二异丙基琥珀酸二正丁基酯	17.4	4.6
22	内消旋 2,3-二环己基琥珀酸二乙基酯	12.5	4.3
23	2,3-二乙基-2-异丙基琥珀酸二乙基酯	17.0	4.4
24	2,3-二异丙基-2-甲基琥珀酸二乙基酯	17.2	5.1
25	2,3-二异丙基-2-乙基琥珀酸二乙基酯	12.0	5.4
26	2,3-环己基-2-甲基琥珀酸二乙基酯	20.0	5.3
27	2,2,3,3-四甲基琥珀酸二乙基酯	9.0	4.0
对比例 28	琥珀酸二正丁基酯	7.4	2.1
对比例 29	甲基琥珀酸二乙基酯	10.9	3.4
对比例 30	乙基琥珀酸二异丁基酯	7.7	3.0

表2

实施例	产量	X.I.
序号	kgPP/gCat	Wt %
1	20	98.3
2	35	97.4
3	28	97.3
4	22	96.6
5	33	97.8
6	37	97.2
7	44	97.0
8	44	98.6
9	42	97.3
10	61	98.4
11	69	98.8
12	42	96.1
13	39	97.0
14	29	96.6
15	36	96.0
16	42	96.8

表2 (续)

实施例	产量	X.I.
序号	kgPP/gCat	Wt %
17	25	97.0
18	41	96.7
19	37	98.4
20	40	97.4
21	62	98.5
22	58	95.0
23	43	96.2
24	50	94.9
25	40	95.0
26	50	96.0
27	36	95.5
对比例28	9	96.0
对比例29	11	95.8
对比例30	12	96.0

实施例 31

采用实施例 1-27 和对比例 28-30 的步骤，但以外消旋(rac) 2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯作为琥珀酸酯加入来制备固体催化剂组分。获得的固体催化剂组分包含：Ti=4.8%重量，外消旋 2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯 16.8%重量。

按照通常聚合步骤使上述的固体催化剂组分聚合，但不采用二环戊基二甲氧基硅烷。聚合物产率为 65 千克聚丙烯/克固体催化剂组分，X. I.=96.1%。

实施例 32-38

按照通常聚合步骤使实施例 10 的固体催化剂组分聚合，但不采用二环戊基二甲氧基硅烷，而采用表 3 中的电子给体。电子给体的量和类型以及聚合结果见表 3。

对比例 39

采用实施例 1-27 和对比例 28-30 的步骤，但在制备固体催化剂组分过程中，加入 14 毫摩尔苯甲酸乙酯代替琥珀酸酯化合物。获得的固体催化剂组分包含：Ti=3.5%重量，苯甲酸乙酯 9.1%重量。

上述固体催化剂组分以与实施例 38 相同的步骤进行聚合。

聚合结果见表 3。

表 3

实施例	外部给体		产量	X. I.
序号	类型	mmol	kg/g	%
32	环己基甲基二甲氧基硅烷	0.35	61	97.9
33	3,3,3-三氟丙基甲基二甲氧基硅烷	0.35	58	96.8
34	3,3,3-三氟丙基(2-乙基哌啶基)二甲氧基硅烷	0.35	70	98.2
35	二异丙基二甲氧基硅烷	0.35	62	97.6
36	9,9-双(甲氧基甲基)芴	0.35	70	98.0
37	2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯	0.35	59	96.4
38	对乙氧基苯甲酸乙酯	3.00	20	98.1
对比例 39	对乙氧基苯甲酸乙酯	3.00	23	96.1

实施例 40

采用实施例 1-27 和对比例 28-30 的步骤，但在制备固体催化剂组分过程中，加入 7.4 毫摩尔 2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯和 7.4 毫摩尔 9,9-二(甲氧基甲基)芴。

获得的固体催化剂组分包含：Ti=3.5%重量，2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯=11.5%重量，9,9-双(甲氧基甲基)芴=6.9%重量。

按照通常聚合步骤使上述的固体催化剂组分聚合。聚合物产率为 74 千克聚丙烯/克固体催化剂组分，X.I.=99.3%。

10 实施例 41

按照通常聚合步骤使实施例 40 中的固体催化剂组分聚合，但不采用二环戊基二甲氧基硅烷。聚合物产率为 100 千克聚丙烯/克固体催化剂组分，X.I.=98.6%。

实施例 42

15 采用实施例 1-27 和对比例 28-30 的步骤，但在制备固体催化剂组分过程中，加入 7.4 毫摩尔 9,9-双(甲氧基甲基)芴代替琥珀酸酯化合物。获得的固体催化剂组分包含：Ti=3.5%重量，9,9-双(甲氧基甲基)芴=18.1%重量。

20 按照通常聚合步骤使上述的固体催化剂组分聚合，但不采用二环戊基二甲氧基硅烷，而采用 0.35 毫摩尔 2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯。聚合物产率为 84 千克聚丙烯/克固体催化剂组分，X.I.=98.6%。

实施例 43

制备固体催化剂组分

25 按照 USP4399054 中实施例 2 的方法制备(但操作在 3000rpm 而不是 10000rpm)的球形载体在氮气流下进行热处理，处理温度为 50-150℃，直到获得具有约 35 wt.%(1.1 摩尔醇/摩尔 $MgCl_2$)残余醇含量的球形颗粒。

30 将 16 克该载体在 0℃，搅拌条件下加入到含有 320 毫升纯 $TiCl_4$ 的 750 毫升反应器中。缓慢加入 3.1 毫升 2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯，然后在 90 分钟内将温度升到 100℃，保持温度恒定 120 分钟。停止搅拌，沉降，在 80℃下除去液相。再加入 320 毫升新鲜 $TiCl_4$ ，将温度升到 120℃，保持温度恒定 60 分钟。经过 10 分钟沉降后，在 100

℃下除去液相。先以无水庚烷(70℃下 300 毫升, 然后三次, (每次 250mL), 然后以 60℃无水己烷洗涤残余物。球形组分在 50℃下真空干燥。

催化剂组合物如下:

5	Ti	2.9wt%
	2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯	3.8wt%
	溶剂	13.5wt%

乙烯聚合

10 在 70℃下采用纯氮气流对一个装有磁力搅拌器、温度及压力指示器, 配有用于乙烯、丙烷、氢气的进料线和一个用于注入催化剂的钢制小瓶的 4 升不锈钢高压釜净化 60 分钟, 然后用丙烷洗涤。

在室温下在丙烷流下按如下顺序将 50 毫升无水己烷、5 毫升 10% wt/vol TEAL/己烷溶液、0.019 克固体催化剂混合, 老化 20 分钟, 加入到空反应器中。关闭高压釜, 加入 800 克丙烷, 将温度升到 75℃, 15 加入乙烯(7.0bar, 分压)和氢气(3.0bar, 分压)。

在连续搅拌情况下, 通过加入乙烯维持总压在 75℃下恒定 180 分钟。最后将反应器降压, 将温度降到 30℃。在氮气流和 70℃条件下干燥收集到的聚合物。收集到聚乙烯 375 克。聚合物性能见表 5。

实施例 44

20 采用通常步骤将实施例 43 中的固体催化剂用于乙烯/1-丁烯共聚反应, 但不采用任何外部给体。

其它聚合条件见表 4, 聚合物性能见表 5。

实施例 45

25 采用通常步骤将实施例 43 中的固体催化剂用于乙烯/1-丁烯共聚反应, 但采用 0.56 毫摩尔环己基甲基二甲氧基硅烷作为外部给体。

其它聚合条件见表 4, 聚合物性能见表 5。

实施例 46

30 采用通常步骤将实施例 43 中的固体催化剂用于乙烯/1-丁烯共聚反应, 但采用 0.56 毫摩尔 2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯作为外部给体。

其它聚合条件见表 4, 聚合物性能见表 5。

实施例 47

采用如下述的流化态气相反应器将实施例 43 中的催化剂用于乙烯/1-丁烯共聚反应中。

5 一个 15.0 升不锈钢流化反应器装有气体循环系统、旋风分离器、换热器、温度及压力指示器，用于乙烯、丙烷、1-丁烯、氢气的进料线和一个用于催化剂预聚合和预聚物注入的 1 升钢制反应器。在 40℃ 下采用纯氮气流对气相设备净化 12 小时，然后在 80℃ 下以一种含有 1.5 克 TEAL 的丙烷(10bar, 分压)混合物循环 30 分钟。然后将反应器降压，用纯丙烷洗涤，加热到 75℃，最终装入丙烷(2 bar, 分压)、1-丁烯(见表 4)、乙烯(7.1bar, 分压)和氢气(2.1bar, 分压)。

10 在一个 100 毫升三颈玻璃烧瓶中按如下顺序加入 20 毫升无水己烷、9.6 毫升 10% wt/vol TEAL/己烷溶液、实施例 43 中的固体催化剂(加入量见表 4)。将这些物质混合，在室温下搅拌 5 分钟，然后加入到保持在丙烷物流中的预聚合反应器中。

15 关闭高压釜，在 40℃ 下加入 80 克丙烷和 90 克丙烯。在 40℃ 下搅拌混合物 30 分钟。然后将反应器降压，除去未反应的过量丙烯，通过过压丙烷将获得的预聚物注入到气相反应器中(在气相反应器中增加 1bar 的压力)。在 75℃ 下通过加入 10wt% 1-丁烯/乙烯混合物将流化反应器中的最终压力保持恒定 180 分钟。

20 最后将反应器降压，将温度降到 30℃。在氮气流和 70℃ 条件下干燥收集到的聚合物，称重。

聚合物性能见表 5。

实施例 48

制备固体催化剂组分

25 重复实施例 43 中的步骤，但用邻苯二甲酸二异丁酯(11.8 毫摩尔)代替 2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯。干燥的催化剂的性能如下：

Ti	2.3wt%
邻苯二甲酸二异丁酯	4.4wt%
溶剂	5.5wt%

30 然后采用通常步骤将该催化剂用于乙烯/1-丁烯共聚反应，但采用 2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯作为 E.D.。

其它聚合条件见表 4，聚合物性能见表 5。

表4 乙烯(共)聚合

实施例	催化剂 Mg	E.D.		Al/E.D.	1-丁烯 G	时间 min	聚合物产量	
		类型	毫摩尔				g	kg/gCat
43	19.0	—	—	—	—	180	375	19.7
44	21.0	—	—	—	170	120	300	14.3
45	38.8	CHMMS	0.56	15	200	120	470	12.1
46	22.0	2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯	0.56	15	200	120	255	11.6
47	46.0	—	—	—	330*	180	815	17.7
48	39.5	2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯	0.56	15	200	120	290	7.3

CHMMS = 环己基-甲基-二甲氧基硅烷

表5 共聚物特性

聚合物 实施例	熔体指数			1-C4- (I.R.) Wt. %	密度 g/mL	D. S. C.			X.S. wt. %
	E dg/min	F dg/min	F/E			Tc °C	Tm °C	DH J/g	
43	0.44	13.9	31.6	—	—	—	—	—	—
44	0.86	26.7	31.5	10.1	0.9174	105	124.8	126	14.9
45	1.0	28.1	28.1	9.8	0.9170	105	123.7	125	14.8
46	0.79	25.8	32.6	8.4	0.9199	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
47	2.3	77.1	33.5	10.5	0.9136	106	123.9	118	n.d.
48	0.84	29.5	35.1	12.8	0.9165	107	126.0	116	n.d.

n.d.=不能测定