

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03801832.2

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1290874C

[22] 申请日 2003.7.4 [21] 申请号 03801832.2

[30] 优先权

[32] 2002. 7. 23 [33] EP [31] 02078049.0

[32] 2002. 9. 17 [33] US [31] 60/411,394

[86] 国际申请 PCT/EP2003/007227 2003.7.4

[87] 国际公布 WO2004/009658 英 2004.1.29

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.23

[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 M·萨切蒂 D·埃文格利斯蒂

D·布里塔 G·科利纳

审查员 顾笑璐

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 谭明胜

权利要求书 3 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

氯化镁-醇加合物及由其获得的催化剂组分

[57] 摘要

本发明涉及一种含有 $MgCl_2$ 、醇 (ROH) 以及一种含选自元素周期表(IUPAC 的新版本) 中 3-11 族或镧系、锕系的过渡金属 M 的化合物的加合物, 其中 R 是 C_1-C_{10} 的烃基, 含过渡金属 M 的化合物的量要满足使 M 原子的重量低于以加合物总重计的 10%。通过将所述加合物与卤化剂反应而获得的催化剂组分显示很高的比活性。

1. 一种加合物，含有 MgCl_2 ，与 MgCl_2 的摩尔比满足式 $\text{MgCl}_2 \cdot m(\text{ROH})$ 的醇 ROH ，其中 m 是一个 0.5-6 的数， R 是 C_1 - C_{10} 烷基，还含有一种含过渡金属 M 的化合物，该过渡金属 M 选自元素周期表第 3-11 族或镧族或铜族，该化合物的含量要使 M 原子的重量小于加合物总重的 10%。

2. 根据权利要求 1 所述的加合物，其化学式为 $\text{MgCl}_2 \cdot m(\text{ROH})_n[(\text{Cp})_p(\text{ZR}^1)_r(\text{A})_s\text{ML}_t]$ ，其中 R 、 M 和 m 含义与上面相同， $(\text{ZR}^1)_r$ 是桥接 Cp 和 A 的二价基团； Z 为 C 、 Si 、 Ge 、 N 或 P ，且 R^1 基团彼此相同或不同，为氢或直链或支链的、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷基芳基或 C_7 - C_{20} 芳基烷基基团，或者两个 R^1 可以形成一个 C_4 - C_7 的脂环或芳环； Cp 是取代或未被取代的环戊二烯基，任选地稠合成一个或多个取代或未被取代的饱和、不饱和的环或芳环，包含 4 到 6 个碳原子，任选地包含一个或多个杂原子； A 为 O 、 S 、 NR^2 或 PR^2 ，其中 R^2 是氢，直链或支链的、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷基芳基或 C_7 - C_{20} 芳基烷基，或者 A 与 Cp 含义相同；取代基 L 彼此相同或不同，是选自氢、卤素、 R^3 、 OR^3 、 OCOR^3 、 SR^3 、 NR^3_2 和 PR^3_2 的单阴离子 δ -配体，其中 R^3 是直链或支链的、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷基芳基或 C_7 - C_{20} 芳基烷基，任选地包含一个或多个 Si 或 Ge 原子；

n 是使 M 原子的重量低于加合物总重的 10% 的数；

p 为 0 或 1；

q 为 1 或 2，其中当 Z 为 N 或 P 时， q 为 1，当 Z 为 C 、 Si 或 Ge 时， q 为 2；

r 为 0-4 的整数；

s 为 0、1 或 2；当 s 为 0 时， r 为 0；

t 为对应于式 $v-(p+s)$ 的整数，式中 v 是金属 M 的氧化态。

3. 根据权利要求 2 所述的加合物，其中取代基 L 相同。

4. 根据权利要求 2 所述的加合物，其中 s 为 0 或 1。

5. 根据权利要求 2 所述的加合物，其中 n 是使 M 原子的重量低于 7% 的数。

6. 根据权利要求5所述的加合物, 其中 n 是使 M 原子的重量低于5%的数。

7. 根据权利要求6所述的加合物, 其中 n 是使 M 原子的重量低于2%的数。

8. 根据权利要求2所述的加合物, 其中 p 和 s 是0, 且加合物化学式为 $MgCl_2 \cdot m(ROH)_n[M(OR^3)_aX_{b-a}]$, 其中 m 、 n 、 R 和 R^3 的含义同上, M 为 Ti 、 Zr 或 V , a 介于 $0-b$ 之间; b 为 M 的化合价, X 为卤素。

9. 根据权利要求8所述的加合物, 其中 a 是使 M 原子的重量低于2%的数, M 为 Ti , X 为氯, R^3 选自直链或支链的 C_1-C_{10} 烷基。

10. 根据权利要求9所述的加合物, 其中所述钛化合物为 $Ti(OBu)_4$ 、 $Ti(OBu)Cl_3$ 、 $Ti(OBu)_2Cl_2$ 或 $Ti(OBu)_3Cl$ 。

11. 根据权利要求1-10中任一项所述的加合物, 特征还在于其 X 射线衍射谱中在 $5^\circ-50^\circ$ 的 2θ 衍射角范围内不存在 $\alpha-MgCl_2$ 的特征衍射线。

12. 根据权利要求11所述的加合物, 特征在于其 X 射线衍射谱中在 $5^\circ-15^\circ$ 的 2θ 衍射角范围内三条主衍射线位于 2θ 衍射角为 $8.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $9.4 \pm 0.2^\circ$ 和 $9.8 \pm 0.2^\circ$ 处, $2\theta = 8.8 \pm 0.2^\circ$ 处的衍射线最强, 另两条衍射线的强度为最强的衍射线的强度的至少0.2倍。

13. 根据权利要求1所述的加合物, 其为球形颗粒的形式。

14. 根据权利要求1所述的加合物, 特征在于在 DSC 曲线中最高熔点 T_m 的峰低于 $107^\circ C$, 且缔合熔化焓 ΔH 低于 $103 J/g$ 。

15. 根据权利要求1所述的加合物, 其含有选自酯、醚、胺、硅烷和酮的电子给体化合物。

16. 一种用于烯烃聚合的催化剂组分, 含有卤化剂与根据权利要求1-15所述的加合物的反应产物。

17. 根据权利要求16所述的催化剂组分, 其中所述加合物中醇 ROH 与 $MgCl_2$ 的摩尔比满足化学式 $MgCl_2 \cdot m(ROH)$, 其中 m 是 $0.5-1.5$ 的数。

18. 根据权利要求17所述的催化剂组分, 其中所述加合物与还具有还原性的卤化剂反应。

19. 根据权利要求17所述的催化剂组分, 其中所述的还具有还原性的卤化剂是化学式为 $AlR_{3-z}X_z$ 的铝化合物, 其中 R 是 C_1-C_{15} 烷基, X 是卤素, z 是 $0 < z < 3$ 的数。

20. 一种用于烯烃聚合的催化剂，含有根据权利要求 16-19 中任何一项所述的催化剂组分与烷基铝化合物的反应产物。

21. 根据权利要求 20 所述的用于烯烃聚合的催化剂，其中所述的烷基铝化合物化学式为 $AlR_{3-z}X_z$ ，其中 R 是 C_1-C_{15} 烃烷基，X 是卤素，z 是 $0 \leq z < 3$ 的数。

22. 根据权利要求 21 所述的用于烯烃聚合的催化剂，其中所述的铝化合物是三烷基铝化合物。

23. 式为 $CH_2=CHR$ 的烯烃的聚合方法，其中 R 是氢或含有 1-12 个碳原子的烃基，该方法在存在根据权利要求 20-22 中任何一项所述的催化剂的条件下进行。

氯化镁-醇加合物及其获得的催化剂组分

本发明涉及包含特定量过渡金属化合物的氯化镁/乙醇加合物。本发明的加合物特别可用作烯烃聚合用催化剂组分或催化剂组分前体。

在本技术领域， $\text{MgCl}_2 \cdot \text{醇加合物}$ 及其在制备烯烃聚合时用的催化剂组分中的应用是公知的。

例如在 US4,399,054 中记述了通过使 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ 加合物与卤化的过渡金属化合物反应而获得的烯烃聚合用催化剂组分。该加合物的制备，是通过将熔融的加合物在一种不混溶的分散介质中乳化，并使乳化液在冷却液中骤冷以收集球形颗粒形式的加合物。

在 W098/44009 中公开了具有改进的特性且以特定 X 射线衍射谱为特征的 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{醇加合物}$ ，其中在 $5-15^\circ$ 之间的 2θ 衍射角的范围内，三条主衍射线存在于 2θ 衍射角为 $8.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $9.4 \pm 0.2^\circ$ 和 $9.8 \pm 0.2^\circ$ 处，最强的是 $2\theta = 8.8 \pm 0.2^\circ$ 处的衍射线，另两条衍射线的强度是最强的衍射线的强度的至少 0.2 倍。上述加合物可以写成结构式： $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{EtOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，其中 m 在 2.2-3.8 之间， n 在 0.01-0.6 之间。这些加合物是通过包括 MgCl_2 和乙醇在特定条件下（如长反应时间、无惰性稀释剂或使用挥发性醇）的反应的特定制备方法而获得的。在任何情况下，要制备一种催化组分，必须将一种过渡金属化合物固定在载体上。这是通过使载体与大量钛化合物特别是 TiCl_4 接触，从而引起醇的脱除和对 Ti 原子的承载而获得的。通常重复此处理两或三遍，尽管从这些加合物中获得的催化剂组分具有高活性，但在其制备方法中需要处理大量的 TiCl_4 以除去副产品，还要回收它。

在 EP522650 中记述了一种催化剂组分的制备方法，包括 (i) 将由喷雾干燥技术获得的 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{乙醇加合物}$ 与乙四醇钛在液态烃溶剂存在的条件下反应，(ii) 加热悬浮液直到得到均匀的溶液，然后将该溶液冷却沉淀出固体，(iii) 使沉淀出的固体与烷基铝卤化物反应。在全部最终催化剂中 Ti 的含量总大于 10 重量%。催化剂的最大比活性 ($\text{Kgpol/gTi} \cdot \text{h} \cdot \text{atmC}_2$) 约为 12。

由此看来，获得既具有高活性又能使用少量的过渡金属化合物制备的催化剂组分是非常重要的。

申请人现在已经发现了能满足上述要求的具有特殊的化学及物理特性的新加合物。

因此本发明涉及一种加合物，它含有 MgCl_2 ，以及与 MgCl_2 的摩尔比满足式 $\text{MgCl}_2 \cdot m(\text{ROH})$ 的醇 ROH ，其中 m 是一个 0.5-6 的数， R 是 C_1 - C_{10} 烃基，还含有一种含选自元素周期表（IUPAC 新版）的 3-11 族或镧族或铜族的过渡金属 M 的化合物，这种化合物的含量要使 M 原子的重量小于加合物总重的 10%。

优选本发明的加合物满足式 $\text{MgCl}_2 \cdot m(\text{ROH})_n[(\text{Cp})_p(\text{ZR}^1)_q]_r(\text{A})_s\text{ML}_t$ ，其中 R 、 M 和 m 含义与上面相同， $(\text{ZR}^1)_q$ 是桥接 Cp 和 A 的二价基团； Z 为 C 、 Si 、 Ge 、 N 或 P ， R^1 基团（彼此相同或不同）为氢或直链或支链的、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷基芳基或 C_7 - C_{20} 芳基烷基基团，或者两个 R^1 可以形成一个 C_4 - C_7 的脂环或芳环； Cp 是取代或未被取代的环戊二烯基，任选地稠合成一个或多个取代或未被取代的饱和、不饱和的环或芳环，包含 4 到 6 个碳原子，任选包含一个或多个杂原子； A 为 O 、 S 、 NR^2 、 PR^2 ，其中 R^2 是氢，直链或支链的、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷基芳基或 C_7 - C_{20} 芳基烷基，或者 A 与 Cp 含义相同；取代基 L 彼此相同或不同，是选自氢、卤素、 R^3 、 OR^3 、 OCOR^3 、 SR^3 、 NR^3_2 、和 PR^3_2 的单阴离子 δ -配体，其中 R^3 是直链或支链的、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷基芳基或 C_7 - C_{20} 芳基烷基，任选包含一个或多个 Si 或 Ge 原子；优选取代基 L 相同；

n 是可以使 M 原子的重量低于加合物总重的 10% 的数；

p 为 0 或 1；

q 为 1 或 2，更具体地当 Z 为 N 或 P 时， q 为 1，当 Z 为 C 、 Si 或 Ge ，时 q 为 2；

r 为 0-4 的整数；

s 为 0、1 或 2；优选 0 或 1；当 s 为 0 时， r 为 0；

t 为对应于式 $v-(p+s)$ 的整数，式中 p 是金属 M 的氧化态。

优选地， n 是可以使 M 原子的重量低于 7%、更优选低于 5% 且更优选低于 2% 的数。优选 m 在 1-5 的范围，且更优选为 1.5-4。

本发明的一个具体实施方式中，在具有上式的加合物中 p 和 s 为

0。此时，本发明的加合物优选选自式为 $\text{MgCl}_2 \cdot m(\text{ROH})_n [\text{M}(\text{OR}^3)_a \text{X}_{b-a}]$ 的加合物，其中 m 、 n 、 R 和 R^3 的含义同上， M 为 Ti 、 Zr 或 V ， a 包含在 0 - b 之间， b 为 M 的化合价， X 为卤素。优选 M 是 Ti ， X 是氯， R^3 选自直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基。更优选 R^3 选自 C_1 - C_7 烷基如乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基，和 C_6 - C_9 芳基或烷基芳基如苯基或甲苯基。优选的过渡金属化合物为 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ti}(\text{OBu})_3\text{Cl}$ 。

本发明的加合物可以按照不同的方法制备。一般方法包括使适量的氯化镁、过渡金属化合物和醇相接触，将该体系加热直到形成熔融的加合物，然后快速冷却该体系以使颗粒固化，优选是以球形固化。

氯化镁、过渡金属化合物和醇之间的接触可以在存在或不存在与熔融加合物不混溶且对熔融加合物呈化学惰性的惰性液体的情况下进行。如果惰性液体存在，优选所述适量的醇是以蒸汽相添加的。这样可以确保形成的加合物更加均匀。其中分散有加合物的液体可以是与熔融加合物不混溶且对熔融加合物呈化学惰性的任何液体。例如不仅可以使使用硅油，还可以使用脂族、芳族、或环脂族的烃类。特别优选脂族烃，如凡士林油。在 MgCl_2 颗粒、醇、和过渡金属化合物分散在液相中后，将混合物在加合物达到熔融状态的温度下进行加热。此温度取决于加合物的组成，通常在 80 - 150°C 的范围。如上所述，该温度保持在可以使加合物完全熔融的值。优选加合物在搅拌条件下维持熔融状态的时间等于或大于 10 小时，优选 10 - 150 小时，更优选 20 - 100 小时。

为获得具有适当形态的加合物固体离散微粒，可以以不同的方式操作。一种可能是加合物在一种与其不混溶且对其呈化学惰性的液体介质中乳化，然后通过将该乳化液与一种惰性冷却液接触进行骤冷，从而得到球形的固化加合物微粒。

一种优选的获得固化加合物的方法在于采用喷雾冷却法。采用这种方法时，优选第一步中在无惰性液体分散剂存在的条件下使氯化镁、过渡金属化合物和醇彼此接触，熔融后，利用适当的可商购的设备在低到使颗粒迅速凝固的温度环境下喷洒加合物。优选加合物是在寒冷液体环境下喷洒的，更优选是在寒冷液态烃中喷洒的。

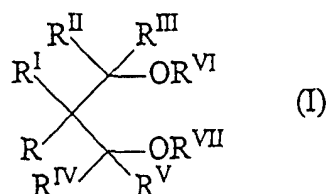
优选按照上述一般方法获得的加合物含有以加合物总重计最高达

1%wt 的水,特征还在于在 DSC 曲线中最高熔化温度(T_m)峰低于 115° ,且其缔合熔化焓(ΔH)低于 103J/g ,优选在 $70\text{--}100\text{J/g}$ 的范围。

也可能,但并非严格要求,本发明的加合物特征也在于其 X 射线衍射谱中在 $5^\circ\text{--}15^\circ$ 的 2θ 衍射角范围内三条主衍射线位于 2θ 衍射角为 $8.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $9.4 \pm 0.2^\circ$ 和 $9.8 \pm 0.2^\circ$ 处, $2\theta = 8.8 \pm 0.2^\circ$ 处的衍射线最强,另两条衍射线的强度为最强的衍射线的强度的至少 0.2 倍。此外,上述加合物的 X 射线衍射谱显示,在 $5^\circ\text{--}50^\circ$ 的 2θ 衍射角范围内不存在 $\alpha\text{-MgCl}_2$ 的特征衍射线。

为获得这些加合物,应该小心地控制水的含量。应该特别注意反应物的水含量。事实上 MgCl_2 和 EtOH 都非常易吸水并倾向于在其结构中结合水。因而,如果反应物的水含量较高,即使不把水作为一个独立组分添加,最终的 $\text{MgCl}_2\text{-EtOH}$ 加合物也可能会水含量过高。控制或降低固体或液体中的水含量的方法在本领域中是已知的。 MgCl_2 中的水含量例如可以通过将其在烘箱中高温干燥或通过使其与一种可以和水反应的化合物反应来降低。例如, HCl 流可用于从 MgCl_2 中除去水。液体中的水可以通过各种方法去除,如通过蒸馏或使液体与能除掉水的物质如分子筛相接触。一旦注意了此点,就可以按照前面所述的方法进行氯化镁、乙醇和过渡金属化合物之间的反应以制备本发明的加合物。

除上述组分之外,本发明的加合物还可以包含一种电子给体化合物。上述电子给体化合物可以选自酯,醚,胺,硅烷和酮。特别是优选一元或多元羧酸的烷基和芳基酯如安息香酸、邻苯二甲酸、丙二酸和琥珀酸的酯。这些酯的具体例有邻苯二甲酸正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正辛酯、2,2-二异丙基琥珀酸二乙酯、2,2-二环己基琥珀酸二乙酯、苯甲酸乙酯和苯甲酸对乙氧基乙酯。此外,可以使用的醚有环醚如四氢呋喃以及下式的 1,3 二醚:



其中 R 、 R^{I} 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 和 R^{V} 彼此相同或不同,为氢或具有 1-18 个碳

原子的烃基， R^{VI} 和 R^{VII} 彼此相同或不同，除了不能为氢外，具有与 $R-R^V$ 相同的含义；一个或多个 $R-R^{VII}$ 基团可以连接成环。特别优选其中 R^{VI} 和 R^{VII} 选自 C_1-C_4 烷基的1,3-二醚。

通常电子给体化合物与镁的摩尔比在1:4-1:20之间。

本发明所述的加合物已经具有在被适当的辅助催化剂活化时使烯烃聚合的能力，尤其是如果加合物预先经过脱醇处理（可以通过化学或物理的方式进行），其聚合活性会更高。优选，脱醇是通过热氮流（80-130℃）进行的。优选脱醇的程度为使醇的含量降低到使 m 在0.5-1.5的范围的水平。通过使脱醇的加合物与一种任选还具有还原性的卤化物优选氯化物反应，获得了更高的活性。这种卤化物的具体例包括有机酰卤 $RCOX$ （其中 X 是卤素，优选为氯， R 是脂族基或芳基）；卤化氢如 HCl 、 $SOCl_2$ 、 $COCl_2$ 、 $TiCl_4$ 和 BCl_3 等。

特别是使用含卤素的硅化合物或含卤素和氢的硅化合物获得了令人满意的结果。后者既充当还原剂又充当卤化剂。所述硅化合物的具体例包括：

- 式为 $SiX_{4-n}Y_n$ 的卤化硅，其中 X 和 Y 代表卤原子如 Cl 和 Br ， n 为从0到3变化的数（包括0和3），例如 $SiCl_4$ ；
- 式为 $Si_nO_{n-1}Cl_{2n+2}$ 的氯硅烷，其中 n 是从2到7变化的数（包括2和7），例如 Si_2OCl_6 ；
- 式为 Si_nX_{2n+2} 的卤代聚硅烷，其中 X 是卤素， n 是从2到6变化的数（包括2和6），例如 Si_4Cl_{10} ；
- 式为 $SiH_{4-n}X_n$ 的卤代硅烷，其中 X 是卤素， n 是从1到3变化的数（包括1和3），例如 $SiHCl_3$ ；
- 式为 $R_nSiH_xX_y$ 的烷基卤代硅烷，其中 R 是脂族基或芳基， X 是卤素， n 是从1到3变化的数（包括1和3）， x 为0-2（包括0和2）， y 为1-3（包括1和3），例如 $C_2H_5SiCl_3$ ； CH_3SiCl_2H ； $(CH_3)_2SiCl_2$ ；
- 式为 $Si(OR)_{4-n}X_n$ 的烷氧基-卤代硅烷，其中 X 是卤素， R 是具有1到20个碳原子的烷基或芳基， n 是从1到3的数（包括1和3），例如 $Si(OC_2H_5)Cl_3$ 。

既具有卤化性又具有还原性的化合物的例子有式为 $AlR_{3-z}X_z$ 的铝化合物，其中 R 是 C_1-C_{15} 的烃烷基， X 是卤素且优选氯， z 是大于0且小于3的数。优选的化合物为 $AlMe_2Cl$ 、 $AlEt_2Cl$ 和 $Al_2Et_3Cl_3$ 。

尽管如此获得的催化剂已经具有高聚合活性，但如果需要的话，它们可以进一步与过渡金属化合物接触以增加催化剂中 M 的含量。上述附加的过渡金属化合物与加合物中已经存在的可以相同也可以不同。

本发明的催化剂组分通过与烷基铝化合物反应形成 α -烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 聚合用的催化剂，其中 R 是氢或具有 1-12 个碳原子的烷基。所述烷基铝化合物可以具有上式 $\text{AlR}_{3-z}\text{X}_z$ ，其中 R 是 C_1 - C_{15} 的烃烷基，X 是卤素且优选氯，z 是大于等于 0 小于 3 的数。所述烷基铝化合物优选选自三烷基铝化合物如三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝和三正辛基铝。也可以使用烷基铝卤化物、烷基铝氢化物或烷基铝倍半氯化物如 AlEt_2Cl 和 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ ，任选与上述三烷基铝化合物混合使用。

Al/Ti 比值大于 1 且通常在 20-800 之间。

在聚合反应中可以使用电子给体化合物（外给体），它和上述用作内给体的化合物可以相同也可以不同。当内给体为多元羧酸酯特别是邻苯二甲酸酯时，外给体优选选自包含至少一个 Si-OR 键、式为 $\text{R}_a^1\text{R}_b^2\text{Si}(\text{OR}^3)_c$ 的硅烷化合物，其中 a 和 b 是 0-2 的整数，c 是 1-3 的整数，且 $(a+b+c)$ 的和为 4； R^1 、 R^2 和 R^3 是具有 1-18 个碳原子的烷基、环烷基或芳基。特别优选的硅化合物中 a 为 1，b 为 1，c 为 2， R^1 和 R^2 中至少有一个选自具有 3-10 个碳原子的支链烷基、环烷基或芳基，且 R^3 是 C_1 - C_{10} 的烷基特别是甲基。上述优选的硅化合物的例子是甲基环己基二甲氧基硅、二苯基二甲氧基硅、甲基叔丁基二甲氧基硅和二环戊基二甲氧基硅。此外，还优选满足 a 为 0，c 为 3， R^2 为支链烷基或环烷基和 R^3 为甲基的硅化合物。这种优选的硅化合物的例子是环己基三甲氧基硅、叔丁基三甲氧基硅和乙基三甲氧基硅。

同样，环醚如四氢呋喃和具有前面所述结构式的 1,3 二醚也可用作外给体。

如上所述，本发明的组分以及从中获得的催化剂可用于结构式为 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的烯烃的（共）聚合工艺，在上式中，R 为 H 或具有 1-12 个碳原子的烷基。

本发明的催化剂可用于本领域中已知的任何烯烃聚合工艺。例如它们可以用于使用惰性烃溶剂作稀释剂的淤浆聚合或使用液态单体

(如丙烯)作反应介质的本体聚合中。此外,它们还可以用于在一个或多个流化床反应器或机械搅拌床反应器中以气相进行的聚合过程中。

聚合通常在 20-120℃ 的温度下进行,优选 40-80℃。当聚合以气相进行时,操作压力通常在 0.1-10MPa,优选 1-5MPa。在本体聚合中,操作压力通常在 1-6MPa,优选 1.5-4MPa。

本发明的催化剂可用于制备宽范围的聚烯烃产品。可制备的烯烃聚合物的具体例是:含有乙烯均聚物和乙烯与具有 3-12 个碳原子的 α -烯烃的共聚物的高密度聚乙烯(HDPE,密度大于 0.940g/cc);线性低密度聚乙烯(LLDPE,密度小于 0.940g/cc)以及由乙烯与一种或多种具有 3-12 个碳原子的 α -烯烃的共聚物组成且乙烯衍生的单元的摩尔含量大于 80%的极低密度聚乙烯和超低密度聚乙烯(VLDPE 和 ULDPE,密度低于 0.920g/cc-0.880g/cc);全同聚丙烯以及丙烯与乙烯和/或其它 α -烯烃的、衍生自丙烯的单元含量大于 85wt%的结晶共聚物;衍生自 1-丁烯的单元的含量为 1-40wt%的丙烯与 1-丁烯的共聚物;包含一种结晶聚丙烯基质和一种含丙烯与乙烯与/或其它 α -烯烃的共聚物的无定形相的多相共聚物。

下列实施例仅用于进一步解释本发明,对本发明本身不构成任何限制。

表征鉴定

下述性能根据以下方法测定:

溶于二甲苯的部分。(XS) 25℃下在二甲苯中的溶解度根据以下方法测定:将约 2.5 g 的聚合物和 250 ml 的邻二甲苯放入配有致冷装置和回流冷凝器的圆底烧瓶中,并保持在氮气之下。将获得的混合物加热到 135℃ 并保持搅拌约 60 分钟。最终溶液在连续搅拌下冷却到 25℃,然后过滤。将滤液在 140℃ 于氮气流中蒸发到恒重。上述可溶于二甲苯的部分的含量用最初始的 2.5 克的百分数来表示。

共聚单体含量

1-丁烯通过红外光谱法测定。高于 1-丁烯的 α -烯烃通过红外线分析测定。

有效密度:根据 ASTM - D 1505 使用梯度柱测定。测定是在为熔融指数测定而挤出的聚合物的一部分上进行的。

实施例

HDPE 聚合测试的一般步骤

在 70℃ 的 N₂ 流脱气下, 向 4.5 升的不锈钢高压釜中加入 1.6 升无水己烷、一定量的催化剂组分和 0.5g 三乙基铝 (TEAL)。将全部物质搅拌, 加热到 75℃, 然后加入 4bar 的 H₂ 和 7bar 的乙烯。聚合持续 2 小时, 期间供应乙烯以保持压力恒定。最后, 反应器降压并通过注入 CO 停止聚合。将获得的聚合物在 60℃ 真空干燥。

LLDPE 聚合测试程序 (1)

使用一个装有螺旋磁力搅拌器、温度和压力指示器、用于输入乙烯、丙烷、氢气、1-丁烯的进料管和一个用于注入催化剂的小钢瓶的 4.5L 不锈钢高压釜, 将其在 80℃ 用乙烯冲洗并用丙烷洗涤而进行净化。按以下顺序, 向处于丙烷流中的空反应器中加入 0.96g 的 TEAL 和 50mg 发酵了 5 分钟的固体催化剂。然后关闭高压釜并加入 1.6L 丙烷, 之后将温度升高到 75℃ (10 分钟) 且同时加入 7bar 分压的乙烯和表 1 所示量的 1-丁烯。最后, 加入 1bar (分压) 的氢气。连续搅拌, 在 75℃ 下通过供应乙烯/1-丁烯混合物 (摩尔比 9:1) 保持总压力 120 分钟。最后, 反应器降压并通过注入 CO 停止聚合。将获得的聚合物在 60℃ 真空干燥。

LLDPE 聚合测试程序 (2)

同一般程序 (1) 中所述, 不过与固体催化剂一起使用的是 0.6g TMA (而不是 TEAL) 和 0.12g THF。

实施例 1

1.1 加合物的制备

在室温下向配有 IKA RE 166 搅拌器并装有 136.71g 无水 EtOH 的反应容器中加入 4.65g 的 Ti(OBu)₄ (相对于 MgCl₂ 为 5 重量%)。然后将上述混合物冷却到 -12.3℃, 在搅拌下加入 93.02g 的 MgCl₂ (含 0.3% 水)。MgCl₂ 一旦添加完毕, 将温度升高到 125.8℃ 并保持在此值约 3 小时。之后, 加入 1600cm³ 的 OB55 凡士林油, 并且在保持温度为 125℃ 的同时将搅拌速度调整到 1500rpm 并保持在此值 2 分钟。此后将混合物注入装有保持搅拌和冷却 (从而使得最终温度不超过 12℃) 的己烷的容器中。12 小时后, 将获得的加合物固体颗粒用己烷洗涤并在 40℃ 下真空干燥。组成分析表明最终得到的球形载体 (217 克) 中含有 56.5%

的 EtOH、1.6%的 BuOH、0.44%的 H₂O 和 0.3%的 Ti (重量%)。

1.2 脱醇

在旋转式蒸发器的玻璃烧瓶中 (图 1)，加入 100g 按上面 1.1 所述而制备的球形加合物。然后，在低真空下将加合物小心地加热，在约 15 分钟内将温度从 50℃ 升高到 105℃。最终，获得产品，EtOH 含量为 38wt%。

1.3 活化

在一个 1 升的玻璃反应器中与 500cc 无水己烷一起加入 25 克按上面 1.2 所述而制备的球形加合物。

在 0℃ 下，非常小心地加入 23g DEAC (以 100g/l 的比例稀释在己烷中的 DEAC)，然后升温到 50℃。搅拌该混合物约 1 小时。液相用虹吸吸出，室温下将产品用新鲜己烷洗涤三次。将获得的产品在 40℃ 下真空干燥。组成分析表明它们含有 15.1wt% 的 Mg、51.9% 的 Cl、5.4% 的 Al、15.5% 的 EtOH 和 0.5% 的 Ti。

将如此获得的催化剂按上面所述的步骤应用于 HDPE 和 LLDPE 聚合。结果如表 1 所示。

实施例 2

在一个 1 升的玻璃反应器中与 500cc 无水己烷一起加入 25 克按实施例 1.2 所述而制备的球形载体。

在 0℃ 下，非常小心地加入 11.5g DEAC (以 100g/l 的比例稀释在己烷中的 DEAC)，然后升温到 50℃。搅拌该混合物约 1 小时。液相用虹吸吸出，然后重复 DEAC 处理。最后，室温下将产品用新鲜己烷洗涤三次。将获得的产品在 40℃ 下真空干燥。组成分析表明它们包含 15.9wt% 的 Mg、54.3% 的 Cl、5.5% 的 Al、14.1% 的 EtOH 和 0.5% 的 Ti。

将如此获得的催化剂按上面所述的步骤应用于 HDPE 和 LLDPE 聚合。结果如表 1 所示。

实施例 3

3.1 加合物的制备

按实施例 1.1 所述制备加合物，但相对于 MgCl₂ 加入 8wt% 的 Ti (OBut)₄。

3.2 脱醇

同实施例 1.2 所述，区别在于在约 20 分钟内达到最高温度。最终

产品中 EtOH 含量为 24.5wt%。

3.3 活化

在一个 2 升的玻璃反应器中与 700cc 无水己烷一起加入 35 克按上面 3.2 所述而制备的球形加合物。

在 0℃ 下，非常小心地加入 54.4g EASC (以 100g/l 的比例稀释在己烷中的 EASC)，然后升温到 50℃。搅拌该混合物约 1 小时。液相用虹吸吸出，室温下将产品用新鲜己烷洗涤三次。将获得的产品在 40℃ 下真空干燥。

组成分析表明它们含有 20.2 重量%的 Mg、66.7%的 Cl、2.5%的 Al、1.8%的 EtOH 和 0.9%的 Ti。

将如此获得的催化剂按上面所述的步骤应用于 HDPE 聚合。结果如表 1 所示。

实施例 4

1.1 加合物的制备

在室温下向配有 IKA RE 166 搅拌器并装有 85.87g 无水 EtOH 的反应容器中加入 35g 的 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ (相对于 MgCl_2 为 40.8wt%)。然后将上述混合物冷却到 -11.4℃，在搅拌下加入 85.75g 的 MgCl_2 (含 0.3% 水)。 MgCl_2 一旦添加完毕，将温度升高到 130℃ 并保持在此值约 3 小时。之后，加入 1600cm³ 的 OB55 凡士林油，并且在保持温度为 130℃ 的同时将搅拌速度调整到 1500rpm 并保持此值两分钟。之后将混合物注入装有保持搅拌和冷却 (从而使得最终温度不超过 12℃) 的己烷的容器中。12 小时后，将获得的加合物固体颗粒用己烷洗涤并在 40℃ 下真空干燥。组成分析表明最终得到的球形载体中含有 19.4% 的 EtOH、13.3% 的 BuOH、0.14% 的 H₂O、10.5% 的 Mg 和 1.7% 的 Ti (重量%)。

实施例 5

1.1 加合物的制备

在室温下向配有 IKA RE 166 搅拌器并装有 124.59g 无水 EtOH 的反应容器中加入 6.8g 的 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ (相对于 MgCl_2 为 8wt%)。然后将上述混合物冷却到 -7.8℃，在搅拌下加入 85.04g 的 MgCl_2 (含 0.3% 水)。 MgCl_2 一旦添加完毕，将温度升高到 125℃ 并保持在此值约 3 小时。之后，加入 1600cm³ 的 OB55 凡士林油，并且在保持温度为 125℃ 的同时将搅拌速度调整到 1500rpm 并保持此值两分钟。之后将混合物注入装

有保持搅拌和冷却(从而使得最终温度不超过 12℃)的己烷的容器中。12 小时后, 将获得的加合物固体颗粒用己烷洗涤并在 40℃下真空干燥。组成分析表明最终得到的球形载体(200 克)中含有 55.5%的 EtOH、0.2%的 H₂O 和 0.7%的 Ti (wt%)。

实施例 6

1.1 加合物的制备

将 126.32g 无水 EtCH 装入配有 IKA RE 166 搅拌器的反应容器中, 然后冷却到-8.2℃。然后在搅拌下加入 85.08 克 MgCl₂和 6.8g 的 TiCl₃(OEt)(相对于 MgCl₂为 8wt%)的混合物。MgCl₂一旦添加完毕, 将温度升高到 127℃并保持在此值约 3 小时。之后, 加入 1600cm³的 OB55 凡士林油, 并且在保持温度为 127℃的同时将搅拌速度调整到 1500rpm 并保持此值两分钟。之后将混合物注入装有保持搅拌和冷却(从而使得最终温度不超过 12℃)的己烷的容器中。12 小时后, 将获得的加合物固体颗粒用己烷洗涤并在 40℃下真空干燥。组成分析表明最终得到的球形载体(198.5 克)中含有 53%的 EtOH、1.5%的 H₂O、10.1%的 Mg 和 0.45%的 Ti (重量%)。

实施例 7

1.1 加合物的制备

将 125.66g 无水 EtCH 装入配有 IKA RE 166 搅拌器的反应容器中, 然后冷却到-6.7℃。然后在搅拌下加入 85.54 克 MgCl₂和 6.8gTiCl₃(OBu)(钛为 Ti^{III})(相对于 MgCl₂为 8wt%)的混合物。MgCl₂一旦添加完毕, 将温度升高到 125.3℃并保持在此值 3 小时。之后, 加入 1600cm³的 OB55 凡士林油, 并且在保持温度为 125,3℃的同时将搅拌速度调整到 1500rpm 并保持此值两分钟。之后将混合物注入装有保持搅拌和冷却(从而使得最终温度不超过 12℃)的己烷的容器中。12 小时后, 将获得的加合物固体颗粒用己烷洗涤并在 40℃下真空干燥。组成分析表明最终得到的球形载体(193.45 克)中含有 52.8%的 EtOH、0.8%的 BuOH、1.35%的 H₂O、10.5%的 Mg、30.8%的 Cl 和 0.6%的 Ti (重量%)。

表 1

实施例	聚合条件				聚合物特征		
	程序 (类型)	催化剂 (mg)	C ₄ -浴 (g)	活性 KgPol/ gTi/h	C ₄ -聚合 物(%)	XS (%)	密度 (g/ml)
1	HDPE	80	—	190	—	—	—
	LLDPE (1)	50	150	380	4.6	3.4	0.928
	LLDPE (1)	50	180	290	6.1	6.6	0.925
	LLDPE (2)	50	200	140	6.3	2.1	0.9236
2	HDPE	60	—	220	—	—	—
	LLDPE	50	180	250	6.8	7.7	0.922
	LLDPE	51	200	240	7.9	11.6	0.919
3	HDPE	70	—	190	—	—	—