

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07F 7/18

C08F 6/10

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96122575.0

[45]授权公告日 2001 年 7 月 4 日

[11]授权公告号 CN 1068006C

[22]申请日 1996.9.20 [24]颁证日 2001.3.8

[21]申请号 96122575.0

[30]优先权

[32]1995.9.20 [33]FR [31]9511025

[73]专利权人 埃勒夫阿托化学有限公司

地址 法国普托

[72]发明人 C·格里森 C·布伦 V·巴特尔

C·梅纳德 P·库特罗特

J·M·布卢森

[56]参考文献

US3468922 1969. 9. 23 C07F7/02

US3509194 1970. 4. 28 C07D103/02

US3509194 1970. 4. 28 C07D103/02

审查员 张轶东

[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

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 烷氧基硅杂环烷烃,其制备方法及其在烯
烃聚合方面的用途

[57]摘要

本发明涉及烷氧基硅杂环烷烃,其制备方法及其在
烯烃聚合过程中的用途。

将这些烷氧基硅杂环烷烃引入烯烃聚合介质中可提
高最终制成的聚合物的庚烷 不溶性指数。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 烷氧基硅杂环烷烃制备方法, 其步骤包括将式 Br-Mg-A-Mg-Br 的亚烷基二镁二溴化物与式 $(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)(\text{OR}^4)\text{Si}$ 的四烷氧基硅烷反应, 其中 A 是二价亚烷基, 该亚烷基含有 4-7 个碳原子, 但任选的取代基除外, 而 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 为含有 1-6 个碳原子的烷基。

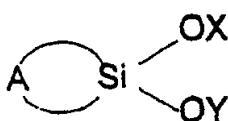
2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于反应在具有 Lewis 碱性质的溶剂存在下进行。

3. 权利要求 2 的方法, 其特征在于溶剂是醚。

4. 权利要求 3 的方法, 其特征在于醚是乙醚。

5. 权利要求 1-4 中任何一项的方法, 其特征在于反应在 $0-50^\circ\text{C}$ 下进行。

6. 下式的烷氧基硅杂环烷烃:



其中 X 和 Y 是含有 1-6 个碳原子的烷基, A 是含有至少一个含有 1-6 个碳原子的烷基取代基的二价亚烷基, 该二价基团含有 4-7 个碳原子, 但不包括取代基。

7. 权利要求 6 的烷氧基硅杂环烷烃, 其特征在于至少一个烷基取代基位于硅原子的 α 位。

8. 权利要求 6 的烷氧基硅杂环烷烃, 其特征在于至少一个烷基取代基含有至少两个碳原子。

9. 权利要求 8 的烷氧基硅杂环烷烃, 其特征在于至少一个烷基取代基含有两个或三个碳原子。

10. 权利要求 6 的烷氧基硅杂环烷烃, 其特征在于至少一个烷基取代基位于硅原子的 α 位且含有两个碳原子。

11. 权利要求 6 的烷氧基硅杂环烷烃, 其特征在于 X 和 Y 是甲基。

12. 1.1-二甲氧基-2-乙基硅杂环戊烷。

13. 1.1-二甲氧基-2-正丙基硅杂环戊烷。

14. 1.1-二甲氧基-2-异丙基硅杂环戊烷。

5 15. 1.1-二甲氧基-2-乙基硅杂环己烷。

16. 1.1-二甲氧基-2-正丙基硅杂环己烷。

17. 1.1-二甲氧基-2-异丙基硅杂环己烷。

18. 至少一种烯烃聚合或共聚方法, 其特征在于权利要求 6-17 中任何一项所述的烷氧基硅杂环烷烃作为电子供体。

10 19. 权利要求 18 的方法, 其特征在于烷氧基硅杂环烷烃作为外部电子供体。

20. 权利要求 18 或 19 的方法, 其特征在于聚合或共聚环境中包括含有过渡金属的固体催化组分。

15 21. 权利要求 20 的方法, 其特征在于固体催化组分基于镁, 氯和钛并且聚合或共聚环境中包括有机铝衍生物。

22. 权利要求 18-19 或 21 中任何一项的方法, 其特征在于所述烯烃含有至少三个碳原子

22. 权利要求 22 的方法, 其特征在于所述烯烃是丙烯。

说明书

烷氧基硅杂环烷烃，其制备方法及其在烯烃聚合方面的用途

5 本发明涉及烷氧基硅杂环烷烃，其制备方法及其在烯烃如丙烯或
乙烯聚合或共聚工艺中作为电子供体的用途。

具有过高的在庚烷中可溶的物质或称为庚烷可溶物的聚烯烃易
粘附并且难于运输，因此不适宜于工业应用。此外，在食品领域，在
10 与食品接触的聚烯烃中存在可溶物被认为是不合格的。为此，例如全
同立构聚丙烯优选具有 80wt%(重量百分比，下同)的庚烷不溶物含量
或称在庚烷中的不溶指数(表示为 HI，意指庚烷不溶性)。

专利申请 EP250229 提出在聚合过程中应用某些硅烷就可减少所
得聚烯烃的己烷可溶物含量。

15 R. West 在 Journal of the American Chemical Society (1954) 76, 6012
中发表的论文提出了 1,1-二甲氧基硅杂环己烷的制备方法。该制备
方法包括多个步骤并且会中间形成氯代硅杂环烷烃，该物质特别难于
处理且易于降解。

本发明方法特别简单，其中包括采用易于获得并且相当稳定的原
料，而且不会涉及到任何氯代硅杂环烷烃。所用物质的稳定性可降低
20 副反应的危险性，因此有利于到达更高的最终产品纯度。

在至少一种烯烃的聚合或共聚环境中存在烷氧基硅杂环烷烃反
映出聚烯烃收率提高且该聚烯烃的 HI 也高。另外，烷氧基硅杂环烷烃
在悬浮或气相聚合或共聚工艺中作为形态保护剂。这意味着在这些所
谓的多相工艺情况下，若将烷氧基硅杂环烷烃作为外部电子供体引入
25 聚合或共聚环境中，则形成的聚合物或共聚物就具有更好的初始催化
组分的形态复制性。

本发明方法包括将式 Br-Mg-A-Mg-Br 的亚烷基二镁二溴化物与式

(OR¹)(OR²)(OR³)(OR⁴)Si 的四烷氧基硅烷反应, 其中 A 是任选由含有例如 1-6 个碳原子的烷基取代的二价亚烷基, 该亚烷基含有 4-7 个碳原子, 而任选的取代基除外, R¹, R², R³ 和 R⁴ 相同或不同, 代表直链或支链饱和或不饱和烃基, 其中还可能包括环。

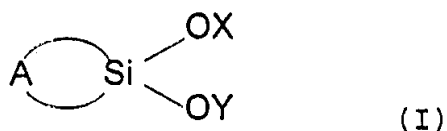
5 基团 R¹, R², R³ 和 R⁴ 优选为含有 1-6 个碳原子的烷基。

反应在优选具有 Lewis 碱性质的溶剂中进行, 这同于醚的情况。溶剂例如可为二乙醚。

可用的惰性溶剂量例如为: 假定反应收率等于 100%, 则使形成的烷氧基硅杂环烷烃浓度达到 0.05-2mol/l。

10 反应可在例如 0-50°C 下进行 10 分钟-12 小时, 必要时在所用的物料在所选温度下的挥发性需要的情况下可加压。由于该反应一般是放热的, 所以优选逐渐将二溴化物和四烷氧基硅烷接触并且进行搅拌以对介质温度保持控制。该反应可形成至少一种下式的烷氧基硅杂环烷烃:

15



20

其中 X 和 Y 为构成 R¹, R², R³ 和 R⁴ 基团组的一部分的基团, 而 A 同上述。因此, 烷氧基硅杂环烷烃含有硅原子, 而其碳原子的数量为亚烷基所含的碳原子数量, 其中排除该亚烷基中任选的取代基。

A 是含有至少一个烷基取代基的亚烷基的情况下的烷氧基硅杂环烷烃也是本发明的主题。

25

作为举例, 表 1 列出了按照本发明方法获得的某些烷氧基硅杂环烷烃, 本发明方法中将四甲氧基硅烷与亚烷基二镁二溴化物反应, 其中根据亚烷基二镁二溴化物中的二价亚烷基 A 的性质列表。

表 1

A 的性质	形成的烷氧基硅杂环烷烃
四亚甲基	1,1-二甲氧基硅杂环戊烷
1-甲基四亚甲基	1,1-二甲氧基-2-甲基硅杂环戊烷
1-乙基四亚甲基	1,1-二甲氧基-2-乙基硅杂环戊烷
1-正丙基四亚甲基	1,1-二甲氧基-2-正丙基硅杂环戊烷
1-异丙基四亚甲基	1,1-二甲氧基-2-异丙基硅杂环戊烷
1-正丁基四亚甲基	1,1-二甲氧基-2-正丁基硅杂环戊烷
五亚甲基	1,1-二甲氧基硅杂环己烷
1-甲基五亚甲基	1,1-二甲氧基-2-甲基硅杂环己烷
1-乙基五亚甲基	1,1-二甲氧基-2-乙基硅杂环己烷
1-正丙基五亚甲基	1,1-二甲氧基-2-正丙基硅杂环己烷
1-异丙基五亚甲基	1,1-二甲氧基-2-异丙基硅杂环己烷
1-正丁基五亚甲基	1,1-二甲氧基-2-正丁基硅杂环己烷
2,3-二甲基四亚甲基	1,1-二甲氧基-3,4-二甲基硅杂环戊烷
1,4-二甲基四亚甲基	1,1-二甲氧基-2,5-二甲基硅杂环戊烷
六亚甲基	1,1-二甲氧基硅杂环庚烷

该反应还可形成 BrMgOZ ，式中 Z 是构成 R^1 ， R^2 ， R^3 和 R^4 基团组的一部分的基团。该 BrMgOZ 在本发明中被认为是副产物，一般为固体并且在这种情况下可通过例如过滤除去。在任选应用的溶剂和任何过量反应物蒸发后，烷氧基硅杂环烷烃可在例如 $1 - 1 \times 10^3$ 毫巴减压下蒸馏提纯。

式 Br-Mg-A-Mg-Br 的亚烷基二镁二溴化物例如可在溶剂例如醚如二乙醚存在下与例如 $0-50^\circ\text{C}$ 下将式 Br-A-Br 的烷烃与镁反应而得到，必要时在所用的物料在所选温度下的挥发性需要的情况下可加压。

可按照本发明方法获得的烷氧基硅杂环烷烃可在至少一种烯烃聚合或共聚过程中用作为电子供体。例如，硅杂环烷烃可引入

Ziegler-Natta 类型的固体催化组分中而作为内部电子供体。

也可在至少一种烯烃聚合或共聚环境中用其作为外部电子供体，以减少最后制成的聚合物或共聚物中的己烷可溶物的含量。

在这后一种应用（作为外部电子供体）情况下，优选式（I）中
5 X 和 Y 是甲基的烷氧基硅杂环烷烃。

烷氧基硅杂环烷烃优选含有至少一个位于硅原子 α 位的烷基取代基。在烷基取代基含有至少两个碳原子时可获得特别高的 HI 值。在烷基取代基含有 2 或 3 个碳原子时如在用 1,1-二甲氧基-2-乙基硅杂环戊烷，1,1-二甲氧基-2-正丙基硅杂环戊烷，1,1-二甲氧基-2-异丙基硅杂环
10 戊烷，1,1-二甲氧基-2-乙基硅杂环己烷，1,1-二甲氧基-2-正丙基硅杂环己烷和 1,1-二甲氧基-2-异丙基硅杂环己烷的情况下，可达到特别好的性能平衡（极高的 HI 和一般高的收率）。

烷氧基硅杂环烷烃一般以 1×10^{-4} - 0.2mmol/mol 待聚合或共聚的烯烃的比例引入。若烷氧基硅杂环烷烃在 Lewis 碱性质的溶剂存在
15 下制成，则建议去除该溶剂后再进行聚合，因为该溶剂对形成的聚合物结构有不利的影晌。另一方面，烷氧基硅杂环烷烃可在例如脂族，脂环族或芳族烃溶剂如己烷，环己烷或甲苯存在下引入，事实上这些溶剂显然不是 Lewis 碱性质的溶剂。

一般将含有过渡金属的固体催化组分引入聚合或共聚环境或介
20 质中。

过渡金属可选自元素周期表中 III B，IV B，V B，VI B，VII B 或 VIII 族，铜系或钼系元素，这在 1980-1981 年第 61 版的 Handbook of Chemistry and Physics 中已作了定义。这些过渡金属优先选自钛，钒，钽，铪或铪。

该固体催化组分可以是 Ziegler-Natta 类型的催化组分，例如可以
25 呈至少含有元素 Mg, Ti 和 Cl 的配合物形式，其中钛为含氯的 Ti^{IV} 或 Ti^{III} 形式。该固体组分还可包含电子供体或受体。

Ziegler-Natta 类型的催化组分一般为至少一种钛化合物，镁化合

物，氯和任选的铝化合物和/或电子供体或受体，以及这类组分中可用的任何其他化合物组合的结果。

5 钛化合物一般选自式 $\text{Ti}(\text{OR}')_x\text{Cl}_{4-x}$ 的含氯的钛化合物，其中 R' 为含有 1-14 个碳原子的脂族或芳族烃基或 COR^5 ，而 R^5 为含有 1-14 个碳原子的脂族或芳族烃基， x 为 0-3 的整数。

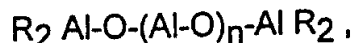
镁化合物一般选自式 $\text{Mg}(\text{OR}^6)_n\text{Cl}_{2-n}$ 的化合物，其中 R^6 为氢或直链或环状烃基， n 为 0-2 的整数。

Ziegler-Natta 类型的组分中存在的氯可直接来自卤化钛和/或卤化镁，也可来自单独的氯化剂如盐酸或有机卤化物如丁基氯。

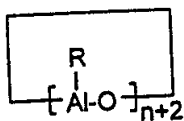
10 根据该固体催化组分包含的过渡金属的性质，可能需要向聚合环境或介质中加入可使该固体组分中的过渡金属活化的助催化剂。若过渡金属是钛，则助催化剂可选自有机铝衍生物。

15 该有机铝衍生物可以是式 $\text{R}^7\text{R}^8\text{R}^9\text{Al}$ 的衍生物，式中 R^7 ， R^8 和 R^9 相同或不同，分别代表氢原子或卤原子或含有 1-20 个碳原子的烷基， R^7 ， R^8 和 R^9 中至少一个是烷基。作为适当的化合物例子，可举出乙基二氯化铝或乙基二溴化铝或乙基二氢化铝，异丁基二氯化铝或异丁基二溴化铝或异丁基二氢化铝，二乙基氯化铝或二乙基溴化铝或二乙基氢化铝，二正丙基氯化铝或二正丙基溴化铝或二正丙基氢化铝，以及二异丁基氯化铝或二异丁基溴化铝或二异丁基氢化铝。上述化合物
20 中，优选三烷基铝如三正己基铝，三异丁基铝，三甲基铝和三乙基铝。

该助催化剂也可作为铝氧烷。该铝氧烷可为下式的直链铝氧烷：



25 或下式的环状铝氧烷：



R 为包括 1-6 个碳原子的烷基, n 是 2-40, 优选 10-20 的整数。该铝氧烷可含有不同性质的 R 基团。所有基团 R 优选是甲基。而且, 助催化剂也可意味着上述化合物的混合物。

5 所用助催化剂量必须足以使过渡金属活化。一般来说, 在有机铝衍生物用作助催化剂时, 其量是使助催化剂提供的铝与需要进行活化的过渡金属之原子比为 0.5-10000, 优选 1-1000。

聚合或共聚工艺可按照悬浮, 溶液, 气相或本体聚合方法进行。

本体聚合方法是在至少一种保持为液态或超临界状态的待聚合烯烃中进行聚合。

10 溶液或悬浮聚合方法是在惰性介质, 尤其是在脂族烃中以溶液或悬浮态进行聚合。

在溶液聚合方法情况下, 可采用例如含有 8-12 个碳原子的烃或这些烃的混合物。在悬浮聚合方法情况下, 可采用例如正庚烷, 正己烷, 异己烷, 异戊烷或异丁烷。

15 这类本体, 溶液, 悬浮或气相聚合方法的操作条件是采用常见加载体或不加载体的 Ziegler-Natta 类型催化系统的类似情况下常用的操作条件。

20 例如, 在悬浮或溶液聚合方法情况下, 可在最高 250°C 温度和大气压至 250 巴压力下操作。在液态丙烯介质中进行聚合的情况下, 温度可高达临界温度, 而压力可为大气压和临界压力之间。在制成聚乙烯或乙烯占多数的共聚物的本体聚合方法情况下, 可在 130-350°C 温度和 200-3500 巴压力下操作。

气相聚合工艺可用能够进行气相聚合的任何反应器, 尤其是在包括搅拌床和/或流化床的反应器中进行。

25 进行气相聚合的条件, 尤其是温度, 压力, 向包括搅拌床和/或流化床的反应器中注入一或多种烯烃的条件, 以及对聚合温度和压力的控制均与现有技术中进行烯烃气相聚合的条件类似。操作一般在低于待合成的聚合物的熔点 T_f , 尤其是在 +20°C 至 ($T_f - 5^\circ\text{C}$) 的温度以及在

使一或多种烯烃基本上呈气相的压力下进行。

溶液，悬浮，本体或气相聚合工艺可能涉及到链转移剂的应用，从而可控制待生产的聚合物的熔体指数。优选的链转移剂可以是氢，其用量为转入反应器的烯烃和氢的总 mol 数的 90%，优选为 0.01-60%。

聚合或共聚可用的烯烃为例如含有 2-20 个碳原子的烯烃，尤其是其中的 α -烯烃。可举出的烯烃为乙烯，丙烯，1-丁烯，4-甲基-1-戊烯，1-辛烯，1-己烯，3-甲基-1-戊烯，3-甲基-1-丁烯，1-癸烯，1-十四碳烯，或其混合物。

本发明聚合或共聚方法尤其适宜于在聚合环境或介质中包括含有至少 3 个碳原子的烯烃的情况下减少聚合物或共聚物中的庚烷不溶物含量。该方法因而特别适用于丙烯聚合或共聚。

在下述实施例中，庚烷不溶物含量（示为 HI）是在 Kumagawa 类型的装置中两小时内用沸腾的庚烷从聚合物中萃取可溶的组分而进行测定的。

实施例 1-15

a) 制备亚烷基二镁二溴化物

在装有水冷凝器，温度计和机械搅拌系统并已用氩气吹扫的 500ml 玻璃圆底烧瓶中将在 200ml 无水乙醚中的溶液形式的 0.2mol 式 Br-A-Br 的二溴化物加入 0.46mol 镁中，该制备过程中室温下保持搅拌 6 小时。然后将该制成品转入加料漏斗中。

b) 制备二甲氧基硅杂环烷烃

在装有机机械搅拌系统，水冷凝器和含有 a) 中制成品的加料漏斗并已用氩气吹扫的 1.5l 玻璃圆底烧瓶中，室温下 2 小时内将 a) 中的制成品加入在 400ml 乙醚中的溶液形式的 0.18mol 二甲氧基硅烷中。释放热量后出现沉淀。在加料结束时，混合物再搅拌 30 分钟后加热回流 4 小时。然后将混合物冷却到室温，仍在氩气中固体滤出后用醚或乙醚洗涤。在旋转蒸发器中约 25°C 和 30 毫巴下除去醚或乙醚。剩余物

含有下式的二甲氧基硅杂环烷烃:

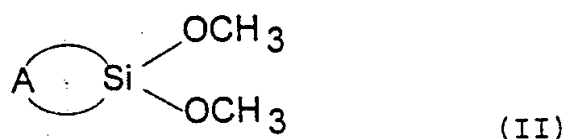


表 2 中按照所用的二价基团 A 的性质给出了所得化合物在压力 P 下的沸点 (Eb.) .

c) 在液态丙烯中进行聚合

按照所述顺序将下列物料引入装有搅拌系统和温度控制装置并已用氮气吹扫的 8l 不锈钢反应器中: 2.5Nl 氢气, 6l 液态丙烯, 在己烷中浓度为 1.5mol/l 的 30mmol 三乙基铝的溶液, 然后引入 b) 中制成的己烷中浓度为 0.2mol/l 的二甲氧基硅杂环烷烃溶液, 从而达到表 2 所示的 Al/Si 之 mol 比. 室温下搅拌 10 分钟后加入 40g US 5212132 中实施例 12 制成的固体催化组分. 持续搅拌并在 10 分钟内将反应器的温度再升到 70°C, 在该温度下保持 1 小时后将反应器冷却并减压. 结果列在表 2 中.

实施例 16(比较例)

丙烯在等同于上述实施例的 c) 所述的条件下进行聚合, 只是没有将烷氧基硅杂环烷烃引入聚合环境中. 结果列在表 2 中.

表 2

实施例 No.	A 的性质	制备烷氧基硅杂环烷			聚合		
		所得二甲氧基硅杂环烷性质	Eb. (°C)	P (毫巴)	Al/Si	收率 (g/g)	HI (wt%)
1	四亚甲基	1,1-二甲氧基硅杂环戊烷	63	40	10	8 100	61.7
2	1-甲基四亚甲基	1,1-二甲氧基-2-甲基硅杂环戊烷	80	33	10	20 640	91.3
3	1-乙基四亚甲基	1,1-二甲氧基-2-乙基硅杂环戊烷	92	40	10	30 240	96.2
4	1-正丙基四亚甲基	1,1-二甲氧基-2-正丙基硅杂环戊烷	104	40	10	24 300	95.1
5	1-异丙基四亚甲基	1,1-二甲氧基-2-异丙基硅杂环戊烷	95-100	1.3	23	36 800	94.1
6	1-正丁基四亚甲基	1,1-二甲氧基-2-正丁基硅杂环戊烷	49-51	5.3	10	27 600	94.5
7	五亚甲基	1,1-二甲氧基硅杂环己烷	171	1013	10	10 400	82.3
8	1-甲基五亚甲基	1,1-二甲氧基-2-甲基硅杂环己烷	75-78	40	20	35 100	96.4
9	1-乙基五亚甲基	1,1-二甲氧基-2-乙基硅杂环己烷	102-105	40	20	42 780	97.9

10	1-正丙基五亚甲基	1,1-二甲氧基-2-正丙基硅杂环己烷	88-90	10.7	20	34 200	96.8
11	1-异丙基五亚甲基	1,1-二甲氧基-2-异丙基硅杂环己烷	110-115	40	20	29 800	96.5
12	1-正丁基五亚甲基	1,1-二甲氧基-2-正丁基硅杂环己烷	60-62	4			
13	2,3-二甲基四亚甲基	1,1-二甲氧基-3,4-二甲基硅杂环戊烷	68-71	40	10	17 600	89.3
14	1,4-二甲基四亚甲基	1,1-二甲氧基-2,5-二甲基硅杂环戊烷	70	40	10	27 700	96
15	六亚甲基	1,1-二甲氧基硅杂环庚烷	80	40			
16(比较)	-	-				7 400	60