[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08F 10/00
C08F 4/68

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92113761.3

[45]授权公告日 2001 年 1 月 31 日

[11]授权公告号 CN 1061353C

[22]申请日 1992.11.4 [24]颁证日 2000.10.28
[21]申请号 92113761.3
[30]优先权
[32]1991.11.4 [33]IT [31]MI91A002913
[73]专利权人 蒙特尔北美公司
地址 美国特拉华州
共同专利权人 蒙特尔技术有限公司
[72]发明人 G·莫里尼 E·阿尔比扎蒂
U·詹尼尼 M·尼科利尼
审查员 曹宪鹏
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张元忠

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 烯烃 CH2 = CHR 的(共)聚合方法

[57]摘要

烯烃聚合催化剂组分,包括下列各成分反应的产物:(a)钒的卤化物与电子 给体化合物形成的通式为 $VX_3 \cdot nED$ 的配合物;(b)非卤化的、能够 与配合物中的电子给体化合物反应的还原化合物;(c)卤化物,选自饱和或 不饱和的、芳香族或脂肪族卤代烃,和卤代烃不饱和脂肪酸酯。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 烯烃 $CH_2=CHR$ 的(共)聚合方法，其中 R 为氢或 C_{1-8} 烷基，该方法的特征在于，(共)聚合反应在包括如下组分的催化剂存在下进行:

A)组分(a)，(b)和(c)的反应产物:

(a)通式为 VX_3nED 的钒的卤化物和电子给体化合物的配合物，

其中

X = 卤素，

ED = 电子给体化合物，和

$0.5 \leqslant n \leqslant 6$;

(b)烷基铝化合物；和

(c)选自饱和或不饱和、芳香族或脂肪族的卤代烃和卤代不饱和脂肪酸酯的卤化物;

B)烷基铝化合物。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于乙烯单独聚合或乙烯与其它烯烃 $CH_2=CHR$ 的混合物聚合，其中 R 为 C_{1-8} 烷基。

3. 根据权利要求 2 的方法，其特征在于烯烃 $CH_2=CHR$ 选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和 1-辛烯。

4. 根据权利要求 1，2 或 3 的方法，其特征在于(共)聚合反应在卤代烃存在下进行。

5. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于电子给体化合物选自醇类，硅烷醇类，醚类，胺类，酮类，羧酸酯类和膦类。

6. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于钒的卤化物是 VCl_3。

7. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于电子给体化合物选自:

含 1 至 12 个碳原子的脂族或脂环族醇；式为 $R_{4-n}Si(OH)_n$ 的硅烷醇，其中 R 基是相同的或不同的，为含有 1 至 12 个碳原子的烃基，n = 1 或 2；和含 2 至 20 个碳原子的烷基或环烷基醚。

8. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于配合物(a)选自三氯化钒·n 乙醇、三氯化钒·n 四氢呋喃和三氯化钒·4 异丙醇。

9. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于化合物(b)是式为 AlR_2Y 的铝衍生物，其中 Y = R，H，OR 或 $OAlR_2$。

10.根据权利要求 9 的方法，其特征在于铝衍生物选自：三乙基铝、三异丁基铝、丁基铝、乙氧基二乙基铝、二乙基氢化铝、二异丁基氢化铝、二乙基铝-O-铝二乙基和二异丁基铝-O-铝二异丁基。

11.根据权利要求 1 的方法，其特征在于化合物(c)是卤代饱和脂肪族烃。

12.根据权利要求 11 的方法，其特征在于卤代饱和脂肪族烃是 $CHCl_3$。

13.根据权利要求 1 的方法，其特征在于烷基铝化合物是三烷基铝。

14.根据权利要求 13 的方法，其特征在于三烷基铝选自：三乙基铝、三丁基铝和三异丁基铝。

说 明 书

烯烃 $CH_2=CHR$ 的(共)聚合方法

本发明关于烯烃$CH_2=CHR$聚合用的基于钒化合物的催化剂组份、其中R是氢或含有1—8个碳原子的烷基、由此制得的催化剂及其在烯烃(共)聚合工艺中的应用。

已知在制备聚烯烃的工艺中使用钒基催化剂具有某些优点，例如，对于聚乙烯的情况可获得相当宽的分子量分布及在由共聚合方法获得的产品中共聚单体的分布良好。

由专利EP78996，US4508842及专利申请EP312876可知乙烯聚合用的催化剂组份，通过使钒的卤化物(一般为VCl_3)和电子给体化合物所形成的加合物与卤化还原化合物进行反应而制得，所说的还原化合物通常为烷基卤化铝，特别是单卤化物衍生物(例如二乙基氯化铝：$AlEt_2Cl$)。

所说催化剂组份与烷基铝一起，形成了乙烯聚合催化剂，该催化剂通常在有作为活化剂的卤化烃的存在下使用。

为了获得足够高的产率、并且因此使聚合物中的钒含量低，在聚合过程中必需使用活化剂。

然而，卤化烃的存在会导致所生产的聚合物中可水解的卤化物含量高，这除了会导致对加工设备的腐蚀现象之外，还会对产品的质量产生不良影响。

因此，需要摸索一种在聚合中具有足够高的活性而不需使用卤代

烃的钒催化剂，以避免上述缺陷，并从而避免从聚合物中除去催化剂残余物。

惊奇地发现，采用钒的卤化物作为烯烃（共）聚合的催化剂组份可能是有利的，该钒的卤化物可通过使钒化合物和电子给体化合物的配合物与能与该电子给体化合物反应的试剂进行反应而制得，该反应可以在有卤化物（卤代烃）存在并用非卤化的还原化合物作为能与电子给体化合物反应的试剂的条件下进行。

反应完后，除去该卤化物，得到没有所说残余物的高活性催化剂组份。

由此制得的催化剂组份与有机金属铝化合物反应后形成在烯烃聚合中具有高活性的催化剂，该催化剂不需用卤代烃作活化剂；因此，该催化剂不会出现用现有技术催化剂所产生的上述缺陷。

本发明的催化剂组份包括下面各成份反应的产物：

（a）钒的卤化物与电子给体化合物形成的通式为$VX_3 \cdot nED$的配合物，其中：

X＝卤素；

ED＝电子给体化合物，特别是选自下面各类的化合物：醇类，硅烷醇类，醚类，胺类，酮类、羧酸酯类和膦类；和 $0.5 \leqslant n \leqslant 6$；

（b）非卤化的还原化合物，能够与配合物中的电子给体化合物反应；和

（c）卤化物，选自饱和或不饱和的、芳香族或脂肪族卤代烃，和卤代不饱和脂肪酸酯。

重要的是，能够与电子给体化合物反应的试剂是非卤化的还原化合物；事实上，当在有卤代烃存在下进行反应时，出乎意料地发现，在与钒—电子给体配合物反应中通常所用的卤化的还原化合物会产生活性不够高的催化剂。

本发明的催化剂组份与烷基铝化合物反应后，形成烯烃（共）聚合催化剂，特别是乙烯和其与α—烯烃如丙烯、1—丁烯、1—戊烯、4—甲基—1—戊烯、1—已烯和1—辛烯的混合物的聚合催化剂。

优选的烷基铝化合物是三烷基衍生物，特别是三乙基铝（$AlEt_3$），三异丁基铝（$Al\,i\,Bu_3$），三丁基铝（$Al\,Bu_3$）和三正已基铝（$Al\,nEs_3$）。其它用的烷基铝化合物是二烷基氢化铝，二烷基烷氧基铝和二烷基氯化铝。

用于制备催化剂的Al／V摩尔比大于1，通常在10至500之间。

优选的三卤化钒是VCl_3。

优选的电子给体化合物是：含1至12个碳原子的脂族或脂环族醇，特别是乙醇（EtOH）和异丙醇（i—propOH）；式为$R_{4-n}Si(OH)_n$的硅烷醇，其中R基可相同的或不同的、为含有1至12个碳原子的烃基，n＝1或2，特别是Et_3SiOH；和含2至20个碳原子的烷基或环烷基醚，特别是四氢呋喃（THF）。

典型的配合物是：$VCl_3 \cdot nEtOH$，$VCl_3 \cdot nTHF$和$VCl_3 \cdot 4i—propOH$，其中n为2至4。

能与配合物中电子给体反应的非卤化还原化合物的实例是式为$Al\,R_2\,Y$的铝的衍生物，其中Y＝R，H，OR或$OAl\,R_2$，如：$Al\,Et_3$，$Al\,i\,Bu_3$，$Al\,Bu_3$，$Al(OEt)Et_2$，

$AlEt_2H$，$AliBu_2H$，$Et_2Al-O-AlEt_2$和$iBu_2Al-O-AliBu_2$，其中特别优选的是$AlEt_3$，$AliBu_3$。

作为化合物（C）的典型的卤代烃为：

饱和脂肪族卤代烃：CCl_4，$CHCl_3$，CH_2Cl_2，$CFCl_3$，CBr_4，$CF_2ClCFCl_2$，CF_2ClCCl_3；

不饱和脂肪族卤代烃：$CH_2=CHCl$，$CH_2=CCl_2$，$CH_2=CHCH_2Cl$，$CCl_2=CClCCl_3$，$CH\equiv CCH_2Cl$；

芳香族卤代烃：α—氯甲苯，α，α—二氯甲苯，二苯基氯甲烷，二苯基二氯甲烷，三苯基氯甲烷；

卤代不饱和羧酸酯：2，3，4，4—四氯—2—丁烯酸的甲基或乙基或丁基酯，全氯巴豆酸甲酯，全氯巴豆酸乙酯，全氯巴豆酸丁酯。

其中优选的是饱和脂肪族卤代烃，特别是$CHCl_3$。

对于VX_3与醇或硅烷醇形成配合物的情况，最终的反应产物具有式$VX_m(OR)_{3-m}$，其中R是烃基或$-Si(R)_3$基，$1.5\leqslant m\leqslant 3$。

通常，钒配合物是通过在惰性气氛下、用过量电子给体化合物处理卤化钒、然后除去过量电子给体化合物而制得。

在随后的与还原化合物的反应中，配合物可以直接使用或制成溶液使用。该配合物与非卤化还原化合物（b）、如通式为AlR_2Y的化合物（其中R和Y如上述含义），和卤化物（c）的反应可以按照下述操作步骤进行：

i、在—10℃至+100℃之间，最好是在0℃至20℃之间的温

度下，将铝化合物(b)与卤化物(C)一起溶于脂肪族或芳香族溶剂中，在任何情况下，温度都要低于所用溶剂的沸点。

Ⅱ、在搅拌和－10℃至＋100℃、最好是0℃至20℃的温度下，将钒配合物（a）慢慢加入到该溶液中；然后，在0℃至＋100℃、最好在＋20℃至＋80℃的温度下，使反应进行10分钟至5小时，最好1至3小时。

Ⅲ、反应结束后，过滤回收所得固体产物，在0℃至＋100℃、最好在＋20℃至＋80℃温度下，用脂肪族和／或芳香族烃溶剂反复洗涤，最后进行真空干燥。

活化催化剂组份的另一个方法是将含有铝化合物和卤化物的溶液加入到钒配合物于脂肪烃和／或芳香烃溶剂中的悬浮液中，所得的活性催化剂的性能没有明显改进。也可以把铝化合物（纯的或其溶液）加入含有卤化物的钒配合物于脂肪烃和／或芳香烃溶剂中的悬浮液中。

铝化物与电子给体化合物ED的摩尔比至少为0.25，最好在0.5至3之间。

卤化物与铝化物之间的摩尔比为0.1至10，特别是0.5至5为宜。

在溶液中铝化物的摩尔浓度一般为0.001至10摩尔／升、最好为0.01至5摩尔／升的条件下进行反应。

可根据已知方法将本发明催化剂组份负载到载体上，如活化的卤化镁、二氧化硅、氧化铝或它们的混合物。负载的钒化合物量、以钒表示、大于5％（重量），特别是5至10％（重量）时，可获得最好结果。

由此制得的载体化的催化剂组份与烷基铝化合物反应后，所得的催化剂在乙醇烯和α－烯烃如丙烯、1－丁烯、4－甲基－1－戊烯、

1 －戊烯、1 －已烯、1 －辛烯及其混合物的聚合中呈现高活性，不需要在所述的聚合中使用卤代烃活化剂。

由本发明催化剂组份制得的催化剂的活性可以通过在聚合步骤中引入卤代烃作活化剂而得以增加，但是，应当记住这会导致上述的缺陷。

按照已知的方法：在气相或在液相（在溶剂中或液态单体中），将本发明催化剂用于烯烃$CH_2=CHR$的（共）聚合。

适用溶剂的实例有：丙烷、丁烷、已烷、庚烷和环已烷。操作温度为0 ℃至200 ℃，特别是50 ℃至90 ℃，操作压力可以等于或大于大气压力。

由含有最少量OR基的VX_3制得的催化剂特别适合制备具有宽的分子量分布的HDPE。由含有OR基的VX_3制得的催化剂特别适合制备具有窄分子量分布的LLDPE。

本发明催化剂有利用于制备乙烯与α －烯烃$CH_2=CHR$的饱和弹性共聚物，其中R是含有1 －8 个碳原子的烷基，和乙烯与所述烯烃$CH_2=CHR$以及少量二烯烃的不饱和弹性共聚物。

下面的实施例旨在于说明，而无限制意图。

根据ASTM D1238－85 方法，用下面的参数表征所制得的聚合物：

熔融指数，于190 ℃，2.16Kg 负荷（$MI_{2.16}$）

熔融指数，于190 ℃，21.6Kg 负荷（$MI_{21.6}$）

$MI_{21.6}/MI_{2.16}$比（MIR）

实施例1

$VCl_3 \cdot 4i$－prop OH配合物的合成

在惰性气氛下，将75 mli —prop OH和随后8.85g VCl_3 加入到250 ml 装有机械搅拌器和回流冷凝器的三颈园底烧瓶中。加热回流该混合物约2 小时，直至VCl_3 完全转化成配合物；该绿色的配合物几乎不溶于醇中，立即沉淀出，因此，当存在的固体化合物的颜色由紫色变为绿色时，反应被认为已进行完全。反应完后，将反应混合物冷至室温，然后过滤，用正庚烷洗涤回收固体产物，并于室温下真空干燥两小时。

元素分析（%重量）：V =12.6%，Cl =26.3%。

活化的催化剂组份的制备

在惰性气氛下，将1 升无水正庚烷、30.8ml的0.85M$AlEt_3$ 已烷溶液和 4.2ml $CHCl_3$ 加入到装有机械搅拌、温度计和氮气入口的2 升四颈圆底烧瓶中。将该溶液冷至0 ℃，然后，于15 分钟内边搅拌边加入 2.6克$VCl_3 \cdot 4$ i—prop OH配合物，同时维持温度在0 ℃至10 ℃。加完这些原料后，将该混合物加热至50 ℃，在该温度下使反应进行3 小时。最后，过滤该反应混合物，回收的固体产物经50 ℃的正庚烷反复洗涤，然后干燥3 小时。

元素分析：V =21 %， =38 %

乙烯聚合

方法A

在70 ℃、真空下，将700 ml 含有1.6 毫摩尔$AliBu_3$ 和16 mg 固体催化剂组份的悬浮的无水正庚烷加入到装有搅拌器的2 升不锈钢反应釜中。之后，通入2 巴的氢，随后用乙烯充至总压力为12 巴；开动搅拌，在70℃聚合4 小时，同时不断加入乙烯以使总压恒定。最后，除去未反应的乙烯，过滤回收所得的聚合物，在70℃，

氮气流下，烘箱干燥至产物的重量恒定。所得产量和聚合物特性列于表1 。

方法B ：

如方法A 所述步骤，只是向反应釜中加入7 0 0 ml 含有1.6 毫摩尔Al i Bu$_3$ 、3.2 毫摩尔CHCl$_3$ 和3 毫固体催化剂组份悬浮的无水正庚烷；所得产量和聚合物特性列于表1 。

实施例2

用5.5g VCl$_3$ ·4i —prop OH配合物、根据实施例1所述的步骤，制备活化的催化剂组份，只是使用5 0 0 ml 含55.8毫摩尔Al i Bu$_3$ 和 111.6毫摩尔CHCl$_3$ 的正庚烷，而且反应是在50℃进行1小时；固体催化剂组份含有21.7%(重量) 的V和39.2%(重量) 的Cl 。按照方法A 和方法B 聚合乙烯；所得产量和聚合物特性列于表1 。

实施例3

用20.4g $VCl_3$3 ·4i —prop OH配合物、 按实施例1所述的步骤制备活化的催化剂组份，只是使用4 4 0 ml 含2 0 5 毫摩尔Al iEt$_3$ 和4 1 0 毫摩尔CHCl$_3$ 的正庚烷，而且反应是在50℃进行3 小时；固体催化剂组份含有21.3%(重量) 的V 和42.4%(重量) 的Cl 。

按照方法A 和方法B 聚合乙烯；所得产量和聚合物特性列于表1 。

实施例4

将1 5 克VCl$_3$ ·4 i—prop OH配合物悬浮于2 0 0 ml 含有3 0 0 毫摩尔CHCl$_3$ 的正庚烷中，冷却至0 与1 0 ℃之间，于1 5 分钟内、滴加1 7 7 ml 0.85M的Al Et$_3$ 已烷溶液；然后将

反应混合物加热至50℃，反应进行3 小时。然后过滤该混合物，回收的固体产物经50℃的正庚烷反复洗涤后真空干燥3 小时。固体催化剂组份含有21 %(重量) 的V 和40.4%(重量) 的Cl 。

按方法A 和B 聚合乙烯；所得产量和聚合物特性列于表1 。

实施例5

$VCl_3 \cdot 3THF$ 配合物的合成

在惰性气氛下，将400 ml THF 及随后3 克的VCl_3 加入到装有机械搅拌器和回流冷凝器的1 升3 颈圆底烧瓶中。加热回流该混合物约3小时，直至VCl_3完全溶解，然后将过量的THF 蒸馏掉，得到如下重量组成的可流动的固体产物：V=13.5%，Cl=28.3%。

活化的催化剂组份的制备

按照实施例1 所述的步骤，只是使用500 ml 含有60 毫摩尔$Al Et_3$ 和120 毫摩尔$CHCl_3$ 的正庚烷，加入7.4克$VCl_3 \cdot 3THF$，反应在50℃进行3 小时。 固体催化剂组份含有 23.3%(重量) 的V 和44.6%(重量) 的Cl 。

按方法A 和B 聚合乙烯；所得产量列于表1 。

实施例6

乙烯的共聚合

在真空和室温下，将500 克液态丙烯加入到2 升装有锚式搅拌器并经过真空—氮气清洗三次的反应釜中。然后将混合物加热至50℃，充入12 巴过压的乙烯。开动搅拌，在氮气过压下，引入20 ml 含有4 毫摩尔$Al i Bu_3$ 和4.5 mg 固体催化剂组份(实施例3 中制得) 悬浮的无水正庚烷。在50℃聚合4 小时，同时不断加入乙烯以维持总压力恒定。最后，除去未反应的气体，将聚合物干燥至重量恒

定。

得到130克产物，产率为42200克共聚物／克催化剂。该共聚物含42%(重量)的丙烯，由X－射线分析确定其具有1%(重量)结晶度的聚乙烯。

比较例1

按实施例1的步骤，只是在没有$CHCl_3$存在的条件下制备催化剂组份；固体催化剂组份含有20.9%(重量)的V和28.9%(重量)的Cl。

按方法A和方法B聚合乙烯；所得产率和聚合物特性列于表1。

比较例2

按实施例1的步骤，只是在没有$CHCl_3$存在以及用等摩尔量的$AlEt_2Cl$代替$AlEt_3$的条件下制备催化剂组份；固体催化剂组份含有21.6%(重量)的V和39.8%(重量)的Cl。

按方法A和方法B聚合乙烯；所得产率和聚合物特性列于表1。

比较例3

按照实施例1的步骤，在有$CHCl_3$存在下制备催化剂组份；只是用等摩尔量的$AlEt_2Cl$代替$AlEt_3$；催化剂组份含有25.6%(重量)的V和49.3%(重量)的Cl。

按方法A和方法B聚合乙烯；所得产率和聚合物特性列于表1。

表 1

聚合结果和所得聚合物特性

实施例	聚合方法	产率 g_{PE}/g_{cat}	M.I.$_{2,16}$ g/10分	M.I.$_{21,6}$ g/10分	M.I.R.
1	A	19400	0.33	26.2	79
	B	91000	0.55	42.9	78
2	A	24700	0.67	51.6	77
	B	61500	0.23	19.3	84
3	A	22000	0.85	62.0	73
	B	70700	0.70	51.6	74
4	A	22600	0.43	35.7	83
	B	63800	0.52	40.6	78
5	A	21300	0.38	30.8	81
	B	60400	0.70	35.0	78
1 (比较例)	A	2200	0.38	29.1	77
	B	75000	0.70	49.7	71
2 (比较例)	A	14700	0.19	24.7	130
	B	49200	0.10	12.9	129
3 (比较例)	A	8000	0.15	16.3	109
	B	30000	0.10	11.5	115