

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 4/646 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01816087.5

[45] 授权公告日 2006 年 6 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1261461C

[22] 申请日 2001.8.20 [21] 申请号 01816087.5

[30] 优先权

[32] 2000. 8. 22 [33] US [31] 60/227,001

[32] 2001. 8. 15 [33] US [31] 09/930,520

[86] 国际申请 PCT/US2001/025931 2001.8.20

[87] 国际公布 WO2002/016444 英 2002.2.28

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.21

[71] 专利权人 恩格哈德公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 M·D·斯潘塞 C-P·程

审查员 谢志赞

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 11 页 说明书 32 页

[54] 发明名称

作为聚烯烃催化剂的外部给体的(环烷基)甲基硅烷

[57] 摘要

本发明一方面涉及一种用于烯烃聚合的催化剂体系,该体系包括一种固体钛催化剂组分、一种至少带有一个铝-碳键的有机铝化合物和一种包含一个(环烷基)甲基基团的有机硅化合物。本发明的另一个方面涉及一种制造用于烯烃聚合的催化剂的方法,该方法所包括的步骤有使带有一个(环烷基)甲基基团的格氏试剂和一种正硅酸酯反应从而得到带有(环烷基)甲基残基的有机硅化合物,以及将该有机硅化合物与一种至少带有一个铝-碳键的有机铝化合物和一种固体钛催化剂组分结合从而形成催化剂。

1. 一种用于烯烃聚合的催化剂体系，其中包括：

一种固体钛催化剂组分；

一种带有至少一个铝-碳键的有机铝化合物；和

一种带有至少一个（环烷基）甲基基团的有机硅化合物。

2. 根据权利要求1的催化剂体系，其中固体钛催化剂组分是由钛化合物和镁化合物在至少一种内部电子给体、一种有机环氧化物和一种有机磷化合物的存在下接触而得到的。

3. 根据权利要求1的催化剂体系，其中有机铝化合物包括以下化合物中的至少一种：三乙基铝、三丁基铝、三异丙基铝、乙氧化二乙基铝、丁氧化二丁基铝、倍半乙氧化乙基铝、倍半丁氧化丁基铝、二乙基氯化铝、二丁基氯化铝、二乙基溴化铝、乙基倍半氯化铝、丁基倍半氯化铝、乙基倍半溴化铝、乙基二氯化铝、丙基二氯化铝、丁基二溴化铝、二乙基氢化铝、二丁基氢化铝、乙基二氢化铝、丙基二氢化铝、乙氧基乙基氯化铝、丁氧基丁基氯化铝、乙氧基乙基溴化铝、 $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ 、 $(C_4H_9)_2AlOAl(C_4H_9)_2$ 、甲基铝氧烷、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 和 $LiAl(C_7H_{15})_4$ 。

4. 根据权利要求1的催化剂体系，其中催化剂体系含有0.001至0.75毫摩尔的固体钛催化剂组分、对应于每摩尔固体钛催化剂组分中的钛原子1至2,000摩尔有机铝化合物组分以及0.001至10摩尔有机硅化合物。

5. 根据权利要求1的催化剂体系，其中有机硅化合物包含选自以下物质所组成的组中的至少一者：双{（环丁基）甲基}二甲氧基硅烷、双{（环丙基）甲基}二甲氧基硅烷、双{（环戊基）甲基}二甲氧基硅烷、双{（环己基）甲基}二甲氧基硅烷、双{（环庚基）甲基}二甲氧基硅烷、（环丁基）甲基（环丙基）甲基二甲氧基硅烷、（环戊基）甲基（环丙基）甲基二甲氧基硅烷、（环己基）甲基（环丙基）甲基二甲氧基硅烷、（环庚基）甲基（环丙基）甲基二甲氧基硅烷、（环丁基）甲基（环戊基）甲基二甲氧基硅烷、（环丁基）甲基（环己基）甲基二甲氧基硅烷、（环丁基）甲基（环庚基）甲基二甲氧基硅烷、（环戊基）甲基（环己基）甲基二甲氧基硅烷、（环戊基）甲基（环庚基）甲基二甲氧基硅烷、（环己基）甲

基（环庚基）甲基二甲氧基硅烷、（环丁基）甲基环丁基二甲氧基硅烷、（环丁基）甲基甲基二甲氧基硅烷、（环丙基）甲基甲基二甲氧基硅烷、（环丙基）甲基异丙基二甲氧基硅烷、（环丙基）甲基丁基二甲氧基硅烷、（环丙基）甲基环戊基二甲氧基硅烷、（环丙基）甲基环己基二甲氧基硅烷、（环丙基）甲基 2-乙基己基二甲氧基硅烷、（环丁基）甲基甲基二甲氧基硅烷、（环丁基）甲基异丙基二甲氧基硅烷、（环丁基）甲基丁基二甲氧基硅烷、（环丁基）甲基环戊基二甲氧基硅烷、（环丁基）甲基环己基二甲氧基硅烷、（环丁基）甲基 2-乙基己基二甲氧基硅烷、（环戊基）甲基环丁基二甲氧基硅烷、（环戊基）甲基甲基二甲氧基硅烷、（环己基）甲基甲基二甲氧基硅烷、（环己基）甲基异丙基二甲氧基硅烷、（环己基）甲基丁基二甲氧基硅烷、（环己基）甲基环戊基二甲氧基硅烷、（环己基）甲基环己基二甲氧基硅烷、（环己基）甲基 2-乙基己基二甲氧基硅烷、（环戊基）甲基甲基二甲氧基硅烷、（环戊基）甲基异丙基二甲氧基硅烷、（环戊基）甲基丁基二甲氧基硅烷、（环戊基）甲基环戊基二甲氧基硅烷、（环戊基）甲基环己基二甲氧基硅烷、（环戊基）甲基 2-乙基己基二甲氧基硅烷、（环庚基）甲基环丁基二甲氧基硅烷、（环庚基）甲基甲基二甲氧基硅烷、（环庚基）甲基甲基二甲氧基硅烷、（环庚基）甲基异丙基二甲氧基硅烷、（环庚基）甲基丁基二甲氧基硅烷、（环庚基）甲基环戊基二甲氧基硅烷、（环庚基）甲基环己基二甲氧基硅烷、（环庚基）甲基 2-乙基己基二甲氧基硅烷、（环丙基）甲基三甲氧基硅烷、（环丁基）甲基三甲氧基硅烷、（环戊基）甲基三甲氧基硅烷、（环己基）甲基三甲氧基硅烷、（环庚基）甲基三甲氧基硅烷、双 {（环丁基）甲基} 二乙氧基硅烷、双 {（环丙基）甲基} 二乙氧基硅烷、双 {（环戊基）甲基} 二乙氧基硅烷、双 {（环己基）甲基} 二乙氧基硅烷、双 {（环庚基）甲基} 二乙氧基硅烷、（环丁基）甲基（环丙基）甲基二乙氧基硅烷、（环戊基）甲基（环丙基）甲基二乙氧基硅烷、（环己基）甲基（环丙基）甲基二乙氧基硅烷、（环庚基）甲基（环丙基）甲基二乙氧基硅烷、（环丁基）甲基（环戊基）甲基二乙氧基硅烷、（环丁基）甲基（环己基）甲基二乙氧基硅烷、（环丁基）甲基（环庚基）甲基二乙氧基硅烷、（环戊基）甲基（环己基）甲

基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基(环庚基)甲基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基(环庚基)甲基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基环丁基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基异丙基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基异丙基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基环丁基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基异丙基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基异丙基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基环丁基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基异丙基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基三乙氧基硅烷、(环丁基)甲基三乙氧基硅烷、(环戊基)甲基三乙氧基硅烷、(环己基)甲基三乙氧基硅烷和(环庚基)甲基三乙氧基硅烷。

6. 一种用于烯烃聚合的催化剂体系，包括：

一种由将钛化合物和镁化合物相接触而得到的固体钛催化剂组分，在该固体钛催化剂组分中，对应于每摩尔镁化合物包含 0.01 至 500 摩尔的钛化合物；

一种带有至少一个铝-碳键的有机铝化合物，其中，催化剂体系的铝与钛之摩尔比为 5 至 1,000；和

一种带有至少一个(环烷基)甲基基团的有机硅化合物,其中,催化剂体系的有机铝化合物与有机硅化合物的摩尔比为2至90。

7. 根据权利要求6的催化剂体系,其中有机硅化合物包含选自以下物质所组成的组中的至少一者:双{(环丁基)甲基}二甲氧基硅烷、双{(环丙基)甲基}二甲氧基硅烷、双{(环戊基)甲基}二甲氧基硅烷、双{(环己基)甲基}二甲氧基硅烷、双{(环庚基)甲基}二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基(环丙基)甲基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基(环丙基)甲基二甲氧基硅烷、(环己基)甲基(环丙基)甲基二甲氧基硅烷、(环庚基)甲基(环丙基)甲基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基(环戊基)甲基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基(环己基)甲基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基(环庚基)甲基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基(环己基)甲基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基(环庚基)甲基二甲氧基硅烷、(环己基)甲基(环庚基)甲基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基环丁基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基甲基二甲氧基硅烷、(环丙基)甲基甲基二甲氧基硅烷、(环丙基)甲基异丙基二甲氧基硅烷、(环丙基)甲基丁基二甲氧基硅烷、(环丙基)甲基环戊基二甲氧基硅烷、(环丙基)甲基环己基二甲氧基硅烷、(环丙基)甲基2-乙基己基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基甲基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基异丙基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基丁基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基环戊基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基环己基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基2-乙基己基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基环丁基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基甲基二甲氧基硅烷、(环己基)甲基甲基二甲氧基硅烷、(环己基)甲基异丙基二甲氧基硅烷、(环己基)甲基丁基二甲氧基硅烷、(环己基)甲基环戊基二甲氧基硅烷、(环己基)甲基环己基二甲氧基硅烷、(环己基)甲基2-乙基己基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基甲基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基异丙基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基丁基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基环戊基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基环己基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基2-乙基己基二甲氧基硅烷、(环庚基)甲基环丁基二甲氧基硅烷、(环庚基)甲基甲基二甲氧基硅烷、(环庚基)甲基异丙基二甲氧基

基硅烷、(环庚基)甲基丁基二甲氧基硅烷、(环庚基)甲基环戊基二甲氧基硅烷、(环庚基)甲基环己基二甲氧基硅烷、(环庚基)甲基2-乙基己基二甲氧基硅烷、(环丙基)甲基三甲氧基硅烷、(环丁基)甲基三甲氧基硅烷、(环戊基)甲基三甲氧基硅烷、(环己基)甲基三甲氧基硅烷、(环庚基)甲基三甲氧基硅烷、双{(环丁基)甲基}二乙氧基硅烷、双{(环丙基)甲基}二乙氧基硅烷、双{(环戊基)甲基}二乙氧基硅烷、双{(环己基)甲基}二乙氧基硅烷、双{(环庚基)甲基}二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基(环丙基)甲基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基(环丙基)甲基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基(环丙基)甲基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基(环丙基)甲基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基(环戊基)甲基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基(环己基)甲基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基(环庚基)甲基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基(环己基)甲基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基(环庚基)甲基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基(环庚基)甲基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基环丁基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基异丙基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基异丙基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基环丁基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基异丙基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基异丙基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基环丁基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基

甲基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基异丙基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基三乙氧基硅烷、(环丁基)甲基三乙氧基硅烷、(环戊基)甲基三乙氧基硅烷、(环己基)甲基三乙氧基硅烷和(环庚基)甲基三乙氧基硅烷。

8. 一种制造用于烯烃聚合的催化剂的方法, 包括:

将一种带有(环烷基)甲基基团的格氏试剂与一种正硅酸酯反应, 从而得到带有(环烷基)甲基残基的有机硅化合物; 和

将该有机硅化合物与一种带有至少一个铝-碳键的有机铝化合物和一种固体钛催化剂组分相结合, 从而形成催化剂。

9. 根据权利要求8的方法, 其中格氏试剂包含一个由式 (XXIII) 代表的化合物



(XXIII)

其中 X 是一个卤素原子, 且 R^{13} 是一个带有选自以下基团所构成的组中的一者或多者的有机基团: (环丙基)甲基基团、(环丁基)甲基基团、(环戊基)甲基基团、(环己基)甲基基团和(环庚基)甲基基团。

10. 根据权利要求8的方法, 其中有机硅化合物包括选自以下物质所组成的组中的至少一者: 双{(环丁基)甲基}二甲氧基硅烷、双{(环丙基)甲基}二甲氧基硅烷、双{(环戊基)甲基}二甲氧基硅烷、双{(环己基)甲基}二甲氧基硅烷、双{(环庚基)甲基}二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基(环丙基)甲基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基(环丙基)甲基二甲氧基硅烷、(环己基)甲基(环丙基)甲基二甲氧基硅烷、(环庚基)甲基(环丙基)甲基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基(环戊基)甲基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基(环己基)甲基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基(环庚基)甲基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基(环己基)甲基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基(环庚基)甲基二甲氧基硅烷、(环己基)甲

基（环庚基）甲基二甲氧基硅烷、（环丁基）甲基环丁基二甲氧基硅烷、（环丁基）甲基甲基二甲氧基硅烷、（环丙基）甲基甲基二甲氧基硅烷、（环丙基）甲基异丙基二甲氧基硅烷、（环丙基）甲基丁基二甲氧基硅烷、（环丙基）甲基环戊基二甲氧基硅烷、（环丙基）甲基环己基二甲氧基硅烷、（环丙基）甲基2-乙基己基二甲氧基硅烷、（环丁基）甲基甲基二甲氧基硅烷、（环丁基）甲基异丙基二甲氧基硅烷、（环丁基）甲基丁基二甲氧基硅烷、（环丁基）甲基环戊基二甲氧基硅烷、（环丁基）甲基环己基二甲氧基硅烷、（环丁基）甲基2-乙基己基二甲氧基硅烷、（环戊基）甲基环丁基二甲氧基硅烷、（环戊基）甲基甲基二甲氧基硅烷、（环己基）甲基甲基二甲氧基硅烷、（环己基）甲基异丙基二甲氧基硅烷、（环己基）甲基丁基二甲氧基硅烷、（环己基）甲基环戊基二甲氧基硅烷、（环己基）甲基环己基二甲氧基硅烷、（环己基）甲基2-乙基己基二甲氧基硅烷、（环戊基）甲基甲基二甲氧基硅烷、（环戊基）甲基异丙基二甲氧基硅烷、（环戊基）甲基丁基二甲氧基硅烷、（环戊基）甲基环戊基二甲氧基硅烷、（环戊基）甲基环己基二甲氧基硅烷、（环戊基）甲基2-乙基己基二甲氧基硅烷、（环庚基）甲基环丁基二甲氧基硅烷、（环庚基）甲基甲基二甲氧基硅烷、（环庚基）甲基甲基二甲氧基硅烷、（环庚基）甲基异丙基二甲氧基硅烷、（环庚基）甲基丁基二甲氧基硅烷、（环庚基）甲基环戊基二甲氧基硅烷、（环庚基）甲基环己基二甲氧基硅烷、（环庚基）甲基2-乙基己基二甲氧基硅烷、（环丙基）甲基三甲氧基硅烷、（环丁基）甲基三甲氧基硅烷、（环戊基）甲基三甲氧基硅烷、（环己基）甲基三甲氧基硅烷、（环庚基）甲基三甲氧基硅烷、双{（环丁基）甲基}二乙氧基硅烷、双{（环丙基）甲基}二乙氧基硅烷、双{（环戊基）甲基}二乙氧基硅烷、双{（环己基）甲基}二乙氧基硅烷、双{（环庚基）甲基}二乙氧基硅烷、（环丁基）甲基（环丙基）甲基二乙氧基硅烷、（环戊基）甲基（环丙基）甲基二乙氧基硅烷、（环己基）甲基（环丙基）甲基二乙氧基硅烷、（环庚基）甲基（环丙基）甲基二乙氧基硅烷、（环丁基）甲基（环戊基）甲基二乙氧基硅烷、（环丁基）甲基（环己基）甲基二乙氧基硅烷、（环丁基）甲基（环庚基）甲基二乙氧基硅烷、（环戊基）甲基（环己基）甲

基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基(环庚基)甲基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基(环庚基)甲基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基环丁基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基异丙基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基异丙基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基环丁基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基异丙基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基异丙基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基环丁基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基异丙基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基三乙氧基硅烷、(环丁基)甲基三乙氧基硅烷、(环戊基)甲基三乙氧基硅烷、(环己基)甲基三乙氧基硅烷和(环庚基)甲基三乙氧基硅烷。

11. 一种聚合方法, 包括:

在催化剂体系的存在下聚合或共聚合 α -烯烃, 其中催化剂体系包括:
一种固体钛催化剂组分;
一种带有至少一个铝-碳键的有机铝化合物; 和
一种带有至少一个(环烷基)甲基基团的有机硅化合物。

12. 根据权利要求11的聚合方法, 其中, 在聚合过程中, 温度维持在

20℃至 200℃之间，压强维持在大气压强至 100kg/cm²。

13. 根据权利要求 11 的聚合方法，其中有机硅化合物包括选自以下物质所组成的组中的至少一者：双{(环丁基)甲基}二甲氧基硅烷、双{(环丙基)甲基}二甲氧基硅烷、双{(环戊基)甲基}二甲氧基硅烷、双{(环己基)甲基}二甲氧基硅烷、双{(环庚基)甲基}二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基(环丙基)甲基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基(环丙基)甲基二甲氧基硅烷、(环己基)甲基(环丙基)甲基二甲氧基硅烷、(环庚基)甲基(环丙基)甲基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基(环戊基)甲基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基(环己基)甲基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基(环庚基)甲基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基(环己基)甲基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基(环庚基)甲基二甲氧基硅烷、(环己基)甲基(环庚基)甲基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基环丁基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基甲基二甲氧基硅烷、(环丙基)甲基甲基二甲氧基硅烷、(环丙基)甲基异丙基二甲氧基硅烷、(环丙基)甲基丁基二甲氧基硅烷、(环丙基)甲基环戊基二甲氧基硅烷、(环丙基)甲基环己基二甲氧基硅烷、(环丙基)甲基 2-乙基己基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基甲基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基异丙基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基丁基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基环戊基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基环己基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基 2-乙基己基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基环丁基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基甲基二甲氧基硅烷、(环己基)甲基甲基二甲氧基硅烷、(环己基)甲基异丙基二甲氧基硅烷、(环己基)甲基丁基二甲氧基硅烷、(环己基)甲基环戊基二甲氧基硅烷、(环己基)甲基环己基二甲氧基硅烷、(环己基)甲基 2-乙基己基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基甲基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基异丙基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基丁基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基环戊基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基环己基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基 2-乙基己基二甲氧基硅烷、(环庚基)甲基环丁基二甲氧基硅烷、(环庚基)甲基甲基二甲氧基硅烷、(环庚基)甲基异丙基二甲氧基硅烷、(环庚基)甲基丁基二甲氧基硅烷、(环庚基)甲基环戊基二甲

氧基硅烷、(环庚基)甲基环己基二甲氧基硅烷、(环庚基)甲基2-乙基己基二甲氧基硅烷、(环丙基)甲基三甲氧基硅烷、(环丁基)甲基三甲氧基硅烷、(环戊基)甲基三甲氧基硅烷、(环己基)甲基三甲氧基硅烷、(环庚基)甲基三甲氧基硅烷、双{(环丁基)甲基}二乙氧基硅烷、双{(环丙基)甲基}二乙氧基硅烷、双{(环戊基)甲基}二乙氧基硅烷、双{(环己基)甲基}二乙氧基硅烷、双{(环庚基)甲基}二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基(环丙基)甲基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基(环丙基)甲基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基(环丙基)甲基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基(环丙基)甲基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基(环戊基)甲基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基(环己基)甲基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基(环庚基)甲基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基(环己基)甲基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基(环庚基)甲基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基(环庚基)甲基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基环丁基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基异丙基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基异丙基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基环丁基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基异丙基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基异丙基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基环丁基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基

异丙基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基三乙氧基硅烷、(环丁基)甲基三乙氧基硅烷、(环戊基)甲基三乙氧基硅烷、(环己基)甲基三乙氧基硅烷和(环庚基)甲基三乙氧基硅烷。

14. 根据权利要求 11 的聚合方法, 其中催化剂体系的催化剂效率为每 g 催化剂至少产生 25kg 聚合物。

15. 根据权利要求 11 的聚合方法, 其中 α -烯烃包括以下物质中的至少一者: 乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、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、1-二十碳烯和乙烯基环己烷。

16. 根据权利要求 11 的聚合方法, 并且进一步包括回收可溶于二甲苯的物质的含量为 2%至 10%的聚合物。

17. 根据权利要求 11 的聚合方法, 并且进一步包括回收熔体流动指数为 5 至 9 的聚合物。

作为聚烯烃催化剂的外部给体的（环烷基）甲基硅烷

发明领域

概括而言，本发明涉及烯烃聚合催化剂体系。具体而言，本发明涉及用于制造烯烃聚合物和共聚物的催化剂体系，以及制造催化剂体系和 α -烯烃聚合物和共聚物的方法。

发明背景

聚烯烃是由简单烯烃得到的一类聚合物，其中包括聚丙烯和聚丁烯。已知的制造聚烯烃的方法中包括了 Ziegler-Natta 催化剂的使用。这些催化剂使用过渡金属卤化物聚合乙烯基单体，从而提供立构规整的聚合物。

Ziegler-Natta 聚合催化剂的种类很多。这些催化剂具有不同的性质和/或产生具有不同性质的聚烯烃。例如，有些催化剂活性高而其他催化剂活性低。类似地，有些催化剂寿命长而其他催化剂寿命短。此外，用 Ziegler-Natta 聚合催化剂制得的聚烯烃在具有不同的立构有规性、分子量分布、冲击强度、熔体流动性、刚性、热密封能力、全同规整度以及诸如此类的性质。

在 α -烯烃的聚合，特别是带有 3 个或更多个碳原子的 α -烯烃的聚合中，为了促进立构专一性的加强，在 Ziegler-Natta 聚合催化剂中加入一种电子给体。但是，在 Ziegler-Natta 聚合方案中，使用电子给体促进聚 α -烯烃的立构专一性的加强有引起催化活性大幅度丧失的倾向。尽管 Ziegler-Natta 聚合催化剂的许多性能的低水平是可以被容忍的，但是，催化活性方面的妥协则是难以接受的。因此，对除其他希望得到的特性外还具有高催化剂活性的 Ziegler-Natta 聚合催化剂（以及与此有关的方法）的需求没有得到满足。

美国专利 4,784,983 和美国专利 4,861,847 涉及用于烯烃聚合和共聚中的催化剂体系。该体系包括以下成分：（A）一种基本由钛、镁、卤素、多

羧酸酯和有机含磷化合物构成的固体制品, (B)一种有机铝化合物, 和(C)一种有机硅化合物。

美国专利 4,829,038 是涉及一种烯烃聚合催化剂体系, 该体系包括一种固体的、不溶于烃的、含镁、含钛、含电子给体的组分; 一种烷基铝化合物; 和一种选自二异丁基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、叔丁基三甲氧基硅烷和二叔丁基二甲氧基硅烷及其混合物的有机硅烷化合物。

美国专利 4,990,479 和美国专利 5,438,110 涉及烯烃聚合催化剂。该催化剂从 (A) 一种含有镁、钛和卤素等基本成分的固体钛催化剂组分, (B) 一种有机铝化合物, (C) 一种含有一个环戊基基团、环戊烯基基团、环戊二烯基基团或上述基团中的任何基团衍生而得的衍生物的有机硅化合物。

美国专利 5,244,989 涉及一种在含有一种过渡金属化合物和一种有机金属化合物的催化剂的存在下制备一种立构定向的聚烯烃的方法, 其中使用的催化剂体系包含: (A) 一种固体催化剂组分, (B) 至少一种从元素周期表上第 IA、IIA、IIB、IIIB 和 IVB 族的有机金属化合物组成的组中选择的物质, 和 (C) 一种给电子化合物; 其中固体催化剂组分 (A) 由以下物质的反应而得到: 由 (i) 一种均相溶液与 (ii) 至少一种卤化铝化合物反应得到一种固体产物, 由 (iii) 一种给电子化合物和 (iv) 一种卤化钛化合物与上述固体产物反应得到另一种固体组分, 该固体组分进一步与 (v) 四氯化硅和/或四氯化硅的烷基取代物反应即可得到固体催化剂组分 (A); 而其中均相溶液 (i) 由 (i-1) 镁和一种羟基化有机化合物, (i-2) 一种含氧的钛的有机化合物, 和/或 (i-3) 一种含氧的硅的有机化合物于含氧的铝的有机化合物或硼的化合物的反应得到。

美国专利 5,773,537 涉及 Ziegler-Natta 型的催化剂体系, 作为活性组分, 该催化剂体系含有 a) 一种含钛的固体组分, 在其制备中使用了一种钛化合物、一种镁化合物、一种卤化剂和一种电子给体组分, b) 一种铝化合物, c) 一种作为另一种电子给体组分的有机硅化合物, 其分子式为 $R^1R^2Si(OR^3)_2$, 其中 R^1 是 C_1 - C_{10} 烷基或 C_3 - C_8 环烷基, 其中不包括仲丁基, R^2 是仲丁基, R^3 是 C_1 - C_8 烷基。

本发明的概述

本发明提供了一种 α -烯烃聚合催化剂体系，制备该 α -烯烃聚合催化剂体系的方法，以及使用了含有（环烷基）甲基残基的外部电子给体的 α -烯烃的聚合（和共聚）的方法。在维持催化剂的高催化效率的同时， α -烯烃聚合催化剂体系中的含有（环烷基）甲基残基的外部电子给体对生产高度可溶于二甲苯的聚- α -烯烃做出贡献。含有（环烷基）甲基残基的外部电子给体的使用使得外部电子给体使用量的较大偏差得到容忍，而不会影响催化剂体系和产生的聚合物的性质。

本发明一方面涉及用于烯烃聚合的催化剂体系，该体系含有一种固体钛催化剂组分、一种含有至少一个铝-碳键的有机铝化合物，以及一种带有（环烷基）甲基基团的有机硅化合物。

本发明的另一个方面涉及用于烯烃聚合的催化剂体系，该体系含有一种固体钛催化剂组分、一种带有至少一个铝-碳键的有机铝化合物和一种含（环烷基）甲基基团的有机硅化合物。在该体系中，该固体钛催化剂组分由使一种钛化合物和一种镁化合物相接触而制备，其中，对应于每摩尔镁化合物，含有约 0.01 至约 500mol 钛化合物。催化剂体系中铝和钛的 mol 比为约 5 至约 1,000；有机铝化合物与有机硅化合物的摩尔比为约 2 至约 90。

本发明的再一个方面涉及用于烯烃聚合的催化剂的一种制造方法，其中使用的步骤包括：用带有（环烷基）甲基基团的格氏试剂与正硅酸酯反应得到带有（环烷基）甲基残基的有机硅化合物；将该有机硅化合物与带有至少一个铝-碳键的有机铝化合物和固体钛催化剂组分相结合，从而得到催化剂。

本发明的再一个方面涉及一种聚合方法，其中包括在一种催化剂体系的存在下聚合或共聚 α -烯烃。该催化剂体系包括一种固体钛催化剂组分、一种带有至少一个铝-碳键的有机铝化合物和一种包含（环烷基）甲基基团的有机硅化合物。

本发明的详细描述

本发明涉及催化剂体系和制造聚 α -烯烃（例如聚丙烯）的方法，其中，制造聚 α -烯烃的方法中使用的催化剂体系包括一种包含一个（环烷基）甲基基团的有机硅化合物，特别是包含一个（环庚烷基）甲基基团、（环己烷基）甲基基团、（环戊烷基）甲基基团、（环丁烷基）甲基基团和/或（环丙烷基）甲基基团的有机硅化合物。此处的环烷基可以被取代（例如低级烷基取代（环烷基）甲基）或不被取代。低级烷基基团含有约4个或更少的碳。聚 α -烯烃包括由 α -烯烃得到的均聚物和共聚物。

一般而言，本发明涉及一种烯烃聚合催化剂体系和一个聚合方法，其中，烯烃聚合催化剂体系由以下物质得到：（A）一种含有镁、钛、卤素和非必需的含磷有机化合物和/或多羧酸酯的固体钛催化剂组分；（B）一种有机铝化合物；和（C）一种含有至少一个（环烷基）甲基基团或其中任一者衍生而得的衍生物的有机硅化合物；而聚合方法则包含在上述催化剂体系的存在下烯烃的聚合或共聚。

本发明中使用的固体钛催化剂组分（A）是一种高度活性的催化组分，其中至少含有镁、钛和卤素。在一个实施方案中，使用了含有镁、钛、卤素和内部电子给体的固体钛催化剂组分，其原因在于活性有时可以得到加强且得到的是具有高立构有规性的聚合物。

固体钛催化剂组分（A）可以通过将一种镁化合物与一种钛化合物相接触而得到。例如，本发明中的固体钛催化剂组分（A）的制备中所用到的钛化合物是式（I）所代表的四价钛化合物



其中R代表烃基团，优选带有1至4个碳原子的烷基基团，X代表卤素原子，且 $0 \leq g \leq 4$ 。钛化合物的具体的例子包括四卤化钛、烷氧基三卤化钛、二烷氧基二卤化钛、三烷氧基单卤化钛和四烷氧基钛，其中，四卤化钛的例子包括 TiCl_4 、 TiBr_4 和 TiI_4 ，烷氧基三卤化钛的例子包括 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$ 和 $\text{Ti}(\text{O}i\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$ ；二烷氧基二卤化钛的例子包括 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{O}n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 和

$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$; 三烷氧基单卤化钛的例子包括 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{O n-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$; 四烷氧基钛的例子包括 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 和 $\text{Ti}(\text{O n-C}_4\text{H}_9)_4$ 。

上述物质中,以含卤素的钛化合物,特别是四卤化钛为适宜。这些钛化合物可以单独使用,也可以两个或更多个结合使用。他们可以以烃化合物或卤代烃中的稀释物的形式使用。

制备固体钛催化剂组分时所使用的镁化合物例如为具有可还原性的镁化合物和不具有可还原性的镁化合物。具有可还原性的镁化合物例如为带有镁-碳键或镁-氢键的镁化合物。具有可还原性的镁化合物的具体例子包括二烷基镁、单烷基单卤化镁、丁基乙氧基镁和丁基卤化镁,其中二烷基镁的例子包括二甲基镁、二乙基镁、二丙基镁、二丁基镁、乙基丁基镁、二戊基镁、二己基镁和二癸基镁;单烷基单卤化镁的例子包括乙基氯化镁、丙基氯化镁、丁基氯化镁、己基氯化镁和戊基氯化镁。这些镁化合物可以以其本身的形式使用,也可以与以下面将要描述的有机铝化合物形成的络合物的形式使用。这些镁化合物可以处于液态或固态。

不具有还原性的镁化合物的具体例子包括卤化镁、烷氧基卤化镁、芳氧基卤化镁、烷氧基镁、芳氧基镁和镁的羧酸盐,其中卤化镁的例子包括氯化镁、溴化镁、碘化镁和氟化镁;烷氧基卤化镁的例子包括甲氧基氯化镁、乙氧基氯化镁、异丙氧基氯化镁、丁氧基氯化镁和辛氧基氯化镁;芳氧基卤化镁的例子包括苯氧基氯化镁和甲苯氧基氯化镁;烷氧基镁的例子包括乙氧基镁、异丙氧基镁、丁氧基镁、正辛氧基镁和 2-乙基己氧基镁;芳氧基镁的例子包括苯氧基镁、二甲苯氧基镁;镁的羧酸盐的例子包括月桂酸镁和硬脂酸镁。

不具有还原性的镁化合物可以是本身即具有还原性或在制备催化剂组分时具有还原性的镁化合物经衍生而得到的。例如,这是通过将具有还原性的镁化合物与另一化合物接触而得到的,后者的例子包括聚硅氧烷化合物、含卤素的硅烷化合物、含卤素的铝化合物、酯或醇。除上述具有还原性的镁化合物和那些不具有还原性的镁化合物外,本发明中使用的镁化合物也可以是配位化合物、与另一金属的复合物或与另一金属化合物的混

合物。

从本发明的一个侧面来讲，优选不具有还原性的镁化合物。从本发明的另一个侧面来讲，优选含卤素的镁化合物，例如氯化镁、烷氧基氯化镁和芳氧基氯化镁。

在固体钛催化剂组分(A)的制备的一个实现方案中，优选使用一种内部电子给体，例如含氧的电子给体和含氮的电子给体。含氧的电子给体的例子包括醇、某些有机硅化合物、酚、酮、醛、羧酸、有机或无机酸酯、醚、酰胺和酸酐。含氮的电子给体的例子包括氨、胺、腈和异氰酸酯。具体的例子包括带有1至约18个碳原子的可以含有烷基的醇、带有6至约25个碳原子的酚、带有约3个至约15个碳原子的酮、带有2至约15个碳原子的醛、带有2至约30个碳原子的有机酸酯、无机酸酯、带有2至约15个碳原子的酰基卤、带有2至约20个碳原子的醚、酰胺、酸酐、胺和腈。其中，可以含有烷基的醇的例子包括甲醇、乙醇、丙醇、戊醇、己醇、辛醇、2-乙基己醇、十二烷醇、十八烷醇、苄醇、苯乙醇、枯基醇和异丙基苄醇；带有6至约25个碳原子的酚的例子包括苯酚、甲苯酚、二甲苯酚、乙基苯酚、丙基苯酚、枯基苯酚、壬基苯酚和萘酚；带有约3个至约15个碳原子的酮的例子包括丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、苯乙酮、苯甲酮；带有2至约15个碳原子的醛的例子包括乙醛、丙醛、辛醛、苯甲醛、甲苯甲醛和萘甲醛；带有2至约30个碳原子的有机酸酯的例子包括甲酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸乙烯酯、乙酸丙酯、乙酸辛酯、乙酸环己酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、戊酸乙酯、硬脂酸乙酯、氯乙酸甲酯、二氯乙酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、巴豆酸乙酯、马来酸二丁酯、丁基丙二酸二乙酯、二丁基丙二酸二乙酯、环己烷羧酸乙酯、1,2-环己烷二羧酸二乙酯、1,2-环己烷二羧酸二-2-乙基己酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸辛酯、苯甲酸环己酯、苯甲酸苯酯、苯甲酸苯甲酯、甲苯甲酸甲酯、甲苯甲酸乙酯、甲苯甲酸戊酯、乙基苯甲酸乙酯、茴香酸甲酯、茴香酸乙酯、乙氧基苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、 γ -丁内酯、 δ -戊内酯、香豆素、2-苯并-[c]呋喃酮和碳酸亚乙酯；无机酸酯的例子包括硅酸乙酯、硅酸丁

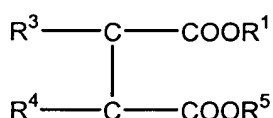
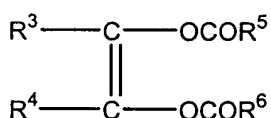
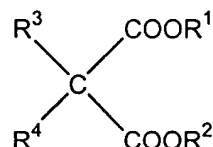
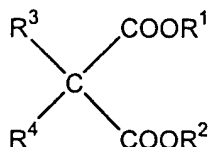
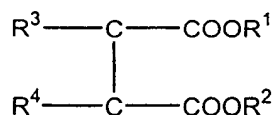
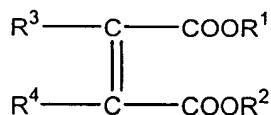
酯、乙烯基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷和二苯基二乙氧基硅烷；带有 2 至约 15 个碳原子的酰基卤的例子包括乙酰氯、苯甲酰氯、甲苯甲酰氯、茴香酰氯、邻苯二甲酰二氯；带有 2 至约 20 个碳原子的醚的例子包括甲醚、乙醚、异丙醚、丁醚、戊醚、四氢呋喃、茴香醚和二苯醚；酰胺的例子包括乙酰胺、苯甲酰胺和甲苯甲酰胺；酸酐的例子包括苯甲酸酐和邻苯二甲酸酐；胺的例子包括甲胺、乙胺、二乙胺、三丁胺、吡啶、三苯胺、苯胺、吡啶、甲基吡啶和四甲基乙二胺；腈的例子包括乙腈、苯基腈和甲基腈。

式 (II) 所代表的有机硅化合物也可用作内部电子给体，



其中，R 和 R' 代表烃基团，且 $0 < n < 4$ 。式 (II) 所代表的有机硅化合物的具体例子包括三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、叔丁基甲基二甲氧基硅烷、叔丁基甲基二乙氧基硅烷、叔戊基甲基二乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、双(邻甲苯基)二甲氧基硅烷、双(间甲苯基)二甲氧基硅烷、双(对甲苯基)二甲氧基硅烷、双(对甲苯基)二乙氧基硅烷、双乙苯基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、环己基甲基二乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、癸基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、 γ -氯丙基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、叔丁基三乙氧基硅烷、正丁基三乙氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、 γ -氯丙基三乙氧基硅烷、三乙氧基氯硅烷、乙基三异丙氧基硅烷、乙烯基三丁氧基硅烷、环己基三甲氧基硅烷、环己基三乙氧基硅烷、2-降冰片烷基三甲氧基硅烷、2-降冰片烷基三乙氧基硅烷、2-降冰片烷基甲基二甲氧基硅烷、硅酸乙酯、硅酸丁酯、三甲基苯氧基硅烷、甲基三烯丙氧基硅烷、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基硅烷)、乙烯基三乙酸基硅烷和二甲基四乙氧基二硅氧烷。

酯也可以用作内部电子给体与钛催化剂组分一起使用。这些酯的例子是以下分子式所代表的化合物：



其中， R^1 代表一个被取代的或未被取代的烃基团， R^2 、 R^5 、 R^6 代表一个氢原子或被取代的或未被取代的烃基团， R^3 、 R^4 代表一个氢原子或被取代的或未被取代的烃基团，其中至少一个优选被取代的或未被取代的烃基团，且 R^3 和 R^4 可以互相连接在一起。在一个实现方案中，被取代的或未被取代的烃基团含有 1 至约 30 个碳原子。

R^1 至 R^5 的被取代的烃基团的例子是带有含杂原子（例如 N、O 和 S）的基团的烃基团，例如 C-O-C、COOR、COOH、OH、SO₃H、-C-N-C 和 NH₂。特别优选 R^1 和 R^2 中至少一者为带有至少 2 个碳原子的烷基的二羧酸的二酯。

多羧酸酯的具体例子包括脂肪族多羧酸酯、脂环族多羧酸酯、芳香族多羧酸酯和杂环多羧酸酯。其中，脂肪族多羧酸酯的例子包括例如丁二酸二乙酯、丁二酸二丁酯、甲基丁二酸二乙酯、 α -甲基戊二酸二异丁酯、丙二酸二丁酯、甲基丙二酸二乙酯、乙基丙二酸二乙酯、异丙基丙二酸二乙酯、丁基丙二酸二乙酯、苯基丙二酸二乙酯、二乙基丙二酸二乙酯、烯丙基丙二酸二乙酯、二异丁基丙二酸二乙酯、二正丁基丙二酸二乙酯、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸单辛酯、顺丁烯二酸二辛酯、顺丁烯二酸二丁酯、丁基顺丁烯二酸二丁酯、丁基顺丁烯二酸二乙酯、 β -甲基戊二酸二异丁酯、

乙基丁二酸二烯丙酯、反丁烯二酸二(2-乙基己基)酯、甲叉丁二酸二乙酯、甲叉丁二酸二丁酯、甲基顺丁烯二酸二辛酯和甲基顺丁烯二酸二甲酯；脂环族多羧酸酯的例子包括1,2-环己烷羧酸二乙酯、1,2-环己烷羧酸二异丁酯、四氢邻苯二甲酸二乙酯和3,6-内亚甲基1,2,3,6-四氢化邻苯二甲酸二乙酯；芳香族多羧酸酯的例子包括邻苯二甲酸单乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸甲乙酯、邻苯二甲酸单异丁酯、邻苯二甲酸单正丁酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸乙醇异丁醇酯、邻苯二甲酸乙醇正丁醇酯、邻苯二甲酸二正丙酯、邻苯二甲酸二异丙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正庚酯、邻苯二甲酸二(乙基己醇)酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二新戊酯、邻苯二甲酸二癸酯、邻苯二甲酸苄醇丁醇酯、邻苯二甲酸二苯酯、萘二甲酸二乙酯、萘二甲酸二丁酯、偏苯三酸三乙酯和偏苯三酸二丁酯；杂环多羧酸酯的例子包括3,4-呋喃二羧酸酯。多羟基化合物酯的具体例子可以包括1,2-二乙酸基苯、1-甲基-2,3-二乙酸基苯、2-甲基-2,3-二乙酸基苯、2,8-二乙酸基萘、新戊酸乙二醇酯和新戊酸丁二醇酯。羟基取代羧酸酯的具体例子是邻羟基苯甲酸苯甲酰乙醇酯、邻羟基苯甲酸乙酰基异丁醇酯和邻羟基苯甲酸乙酰基甲醇二酯。

长链二羧酸酯也可以用作可以被包括在钛催化剂组分中的多羧酸酯，其中，长链二羧酸酯的例子包括己二酸二乙酯、己二酸二异丁酯、癸二酸二异丙酯、癸二酸二正丁酯、癸二酸二正辛酯和癸二酸2-乙基己醇酯。在这些多官能团酯中，优选带有以上结构式所给出的骨架的化合物。优选的化合物还有邻苯二甲酸、顺丁烯二酸或取代丙二酸与至少含约2个碳原子的醇形成的酯，特别优选邻苯二甲酸与至少含约2个碳原子的醇形成的二酯。

另一组可以包括在钛催化剂组分中的内部电子给体是可以表示为 RCOOR' 的单羧酸酯，其中R和R'是可以带有取代基的烃基团，且其中至少一个是带有支链(含脂环)或环的脂肪族基团。具体地，R和R'中至少一者为 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2-$ 、 $(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、环己基、甲苄基、对甲苄基、丙烯酸基和碳酰基苄基。如果R或R'中一者是上述基团中的任一者，则另一个可以是上述基团或其他基团(例如线性

或环状基团)。具体的单羧酸酯的例子包括二甲基乙酸、三甲基乙酸、 α -甲基丁酸、 β -甲基丁酸、甲基丙烯酸和苯甲酰乙酸的单酯,以及与例如异丙醇、异丁醇和叔丁醇生成的单羧酸酯。

碳酸酯也可被用作内部电子给体。具体的例子是碳酸二乙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二异丙酯、碳酸苯乙酯和碳酸二苯酯。

非必需的内部电子给体可以单独或联合使用。在内部电子给体的使用中,并非必须将其以起始原料的形式加以使用。在钛催化剂组分的制备过程中可以转化为电子给体的化合物也可以作为起始原料使用。

在本发明中,固体钛催化剂组分(A)可以通过将镁化合物(或金属镁)和钛化合物以及非必需的内部电子给体通过已知的、用于由镁化合物、钛化合物和非必需的电子给体制备高活性钛催化剂组分的方法相接触而得到。以上化合物可以在另一种反应物(例如硅、磷或铝)的存在下相接触。

制备固体钛催化剂组分(A)的方法的几个例子简述如下。

(1) 镁化合物或镁化合物非必需地与内部电子给体形成的络合物,与钛化合物在液相中反应。该反应可以在一种研磨剂的存在下进行。固体化合物可以在反应前研磨。

(2) 二者均为液态的不具有还原性的镁化合物和钛化合物,在一个非必需的内部电子给体的存在下反应,沉淀出固体钛络合物。

(3) (2)中得到的反应产物进一步与钛化合物反应。

(4) (1)或(2)中得到的反应产物进一步与内部电子给体和钛化合物反应。

(5) 镁化合物或镁化合物与非必需的内部电子给体的络合物,在钛化合物的存在下研磨,得到的固体用卤素、卤素化合物或芳香烃处理。在这个方法中,镁化合物或与其与内部电子给体的络合物可以在研磨剂等的存在下研磨。另一个方法是,镁化合物或镁化合物与非必需的内部电子给体的络合物,在钛化合物的存在下研磨,用一反应助剂初步处理,然后用卤素等处理。反应助剂可以是有机铝化合物或含卤素的硅化合物。

(6) (1)至(4)中得到的产物用卤素、卤化物或芳香烃处理。

(7) 金属氧化物、二烷基镁和含卤素的醇相接触得到的产物,与非必需

的内部电子给体和钛化合物相接触。

(8) 一种镁化合物（例如有机酸的镁盐、烷氧基镁或芳氧基镁）与一种非必需的内部电子给体、钛化合物和/或含有卤素的烃反应。

在按照例子(2)、(3)、(4)和(6)制备催化剂组分(A)的实现方案中，卤化镁溶液与液体四卤化钛相混合，在一个辅助沉淀剂得存在下形成固体沉淀。在固体沉淀之前、之后或正当固体沉淀时，可以加入一种多羧酸酯并将其加载在固体上。

固体的沉淀可以用一种或两种方法进行。在第一种方法中，将液体四卤化钛和卤化镁在温度为约 -40°C 至约 0°C 时混合，将温度缓慢升至约 30°C 至 120°C （优选 60°C 至 100°C ）的同时沉淀固体。在另一种方法中，将液体四卤化钛在室温下滴加入均匀的卤化镁溶液中，从而立即产生沉淀。两种方法中都以有一种内部电子给体为好。非必需的内部电子给体可以在得到卤化镁溶液后直接加入，也可以与在第一步中随卤化镁一起加入。另一种方法是，将两种或更多种辅助沉淀剂同时加入。

在沉淀处理后，通过向体系内加入多羧酸酯处理固体。另一种方法是，将多羧酸酯在沉淀处理的过程中加入。可以使用两种或多种多羧酸酯。

为了得到均一的固体颗粒，可以将沉淀过程缓慢进行。在使用第二种方法，即在室温下滴加卤化钛时，该过程进行的时间优选约1至约6小时。在使用第一种方法，即将温度缓慢升高时，温度升高的速度优选每小时约 4°C 至约 100°C 。

固体沉淀首先被从混合物中分离出来。在这样得到的混合物中可能带有多种络合物和杂质，因此，在有些情况下，有必要进行进一步处理。

固体沉淀用惰性稀释剂洗涤，然后用四卤化钛或四卤化钛和一种惰性稀释剂的混合物处理。这一步中用到的四卤化钛可以是与第2步用到的四卤化钛相同或不同，最优选四氯化钛。每摩尔卤化镁对应的四卤化钛的用量为约1至约20摩尔，优选约2至约15摩尔。处理温度为 50°C 至约 150°C ，优选约 60°C 至约 100°C 。如果处理固体沉淀所用的是四卤化钛和惰性稀释剂的混合物，四卤化钛在处理溶液中的体积%为约10%至约100%，其他的是惰性稀释剂。

处理后的固体进一步用惰性稀释剂洗涤以除去不发生作用的钛化合物和其他杂质。这里使用的惰性稀释剂可以是己烷、庚烷、辛烷、1,2-二氯乙烷、苯、甲苯和其他烃。最后一步洗涤所用的稀释剂的优选物之一是1,2-二氯乙烷。

在一个实施方案，特别是按照上述例子(2)进行的实施方案中，固体催化剂组分(A)具有以下化学组成：钛，约1.5至约6.0重量%；镁，约10至约20重量%；卤素，约40至约70重量%；多羧酸酯，约5至约25重量%；非必需的有机磷化合物，约1.0至约2.5重量%；非必需的惰性稀释剂，约0至约15重量%。

用于制备固体钛催化剂组分(A)的材料量可以随制备方法的不同而改变。在一个实施方案中，对应于每摩尔镁化合物，使用了约0.01至约5摩尔内部电子给体和约0.01至500摩尔钛化合物。在另一个实施方案中，对应于每摩尔镁化合物，使用了约0.05至约2摩尔内部电子给体和约0.05至约300摩尔钛化合物。

在一个实施方案中，在固体钛催化剂组分(A)中，卤素/钛的原子比为约4至约200；内部电子给体/钛的摩尔比为约0.01至约10；且镁/钛的原子比为约1至约100。在另一个实施方案中，在固体钛催化剂组分(A)中，卤素/钛的原子比为约5至约100；内部电子给体/钛的摩尔比为约0.2至约6；且镁/钛的原子比为约2至约50。

得到的固体钛催化剂组分(A)一般含有结晶尺寸比商品卤化镁小的卤化镁，且其比表面积通常至少为 $50\text{m}^2/\text{g}$ ，优选60至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选100至 $800\text{m}^2/\text{g}$ 。这样，上述成分结合在一起，形成了固体钛催化剂(A)的完整结构，固体钛催化剂(A)的组成在用己烷洗涤时基本没有变化。

固体钛催化剂(A)结构可以被单独使用。如果希望，它可以再由无机或有机化合物(例如硅化合物、铝化合物和聚烯烃)稀释后使用。在有些使用这些稀释剂的情况下，即使其比表面积比上面描述的小，催化剂组分(A)仍可以表现出高催化活性。

可用于本发明的制备活性催化剂组分的方法在以下文献中得到了描述，并在这一点上通过引用而结合进本文中：美国专利4,771,023、4,784,983、

4,829,038、4,861,847、4,990,479、5,177,043、5,194,531、5,244,989、5,438,110、5,489,634、5,576,259 和 5,773,537。

分子中含有至少一个铝-碳键的化合物可以用作作为催化剂组分(B)的有机铝化合物。有机铝化合物的例子包括以下式(III)和(IV)所示的化合物。



式(III)中 R^{11} 和 R^{12} 可以相同或不同,并各自代表一个通常带有 1 至约 15 个碳原子的烃基团,优选带有 1 至约 4 个碳原子的烃基团; X^1 代表卤素原子, $0 < m < 3$, $0 \leq p < 3$, $0 \leq n < 3$ 且 $m + n + p + q = 3$ 。

此外,有机铝化合物还包括铝和第 I 族金属间形成的、由式 IV 代表的复合烷基化化合物



其中 M^1 代表 Li、Na 或 K, R^{11} 如以上定义。

式 III 的有机铝化合物的例子如下:

符合通式 $R^{11}_m Al (OR^{12})_{3-m}$ 的化合物,其中 R^{11} 和 R^{12} 如以上定义,且 m 优选符合 $1.5 \leq m \leq 3$ 的数。

符合通式 $R^{11}_m Al X_{3-m}^1$ 的化合物,其中 R^{11} 如以上定义, X^1 为卤素,且 m 优选符合 $0 < m < 3$ 的数。

符合通式 $R^{11}_m Al H_{3-m}$ 的化合物,其中 R^{11} 如以上定义,且 m 优选符合 $2 \leq m < 3$ 的数。

符合通式 $R^{11}_m Al (OR^{12})_n X_q^1$ 的化合物,其中 R^{11} 和 R^{12} 如以上定义, X^1 为卤素, $0 < m < 3$, $0 \leq n < 3$, $m + n + q = 3$ 。

式 III 代表的有机铝化合物的具体例子包括三烷基铝(例如三乙基铝和三丁基铝)、三链烯基铝(例如三异丙戊二烯基铝)、烷氧化二烷基铝(例如乙氧化二乙基铝、丁氧化二丁基铝)、倍半烷氧化烷基铝(例如倍半乙

氧化乙基铝和倍半丁氧化丁基铝)、具有平均组成为 $R_{2.5}^{11}Al(OR^{12})_{0.5}$ 所代表的部分烷氧化烷基铝、卤化二烷基铝(例如氯化二乙基铝、氯化二丁基铝、溴化二乙基铝、)倍半卤化烷基铝(例如倍半氯化乙基铝、倍半氯化丁基铝、倍半溴化乙基铝)、部分卤化烷基铝(例如以乙基二氯化铝、丙基二氯化铝、丁基二溴化铝为例的烷基二卤化铝)、二烷基氢化铝(例如二乙基氢化铝和二丁基氢化铝)、其他部分氢化烷基铝(例如以乙基二氢化铝和丙基二氢化铝为例的烷基二氢化铝)和部分烷氧基化和卤化的烷基铝(例如乙氧基乙基氯化铝、丁氧基丁基氯化铝和乙氧基乙基溴化铝)。

此外,有机铝化合物还包括与式 III 相似的化合物,其中两个或更多个铝原子通过一个氧原子或氮原子连接在一起。其例子是 $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ 、 $(C_4H_9)_2AlOAl(C_4H_9)_2$ 、



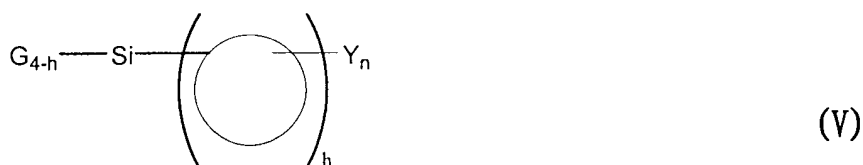
和甲基铝氧烷。

式 IV 代表的有机铝化合物的例子包括 $LiAl(C_2H_5)_4$ 和 $LiAl(C_7H_{15})_4$ 。

在本发明的催化剂体系中,有机铝催化剂组分(B)的用量使铝和来自催化剂组分(A)的钛的摩尔比为约 5 至约 1,000。在另一个实现方案中,催化剂体系中铝和钛的摩尔比为约 10 至约 700。在再一个实现方案中,催化剂体系中铝和钛的摩尔比为约 25 至约 400。

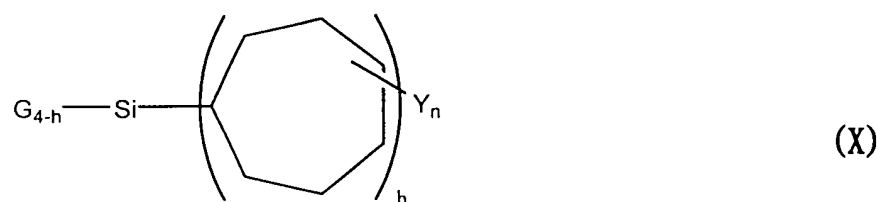
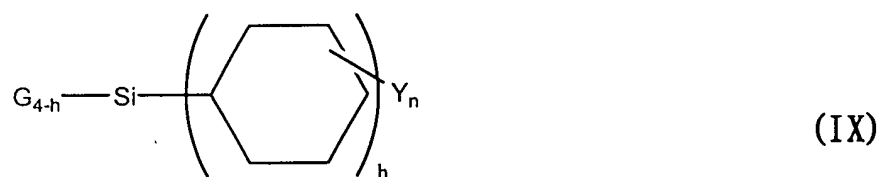
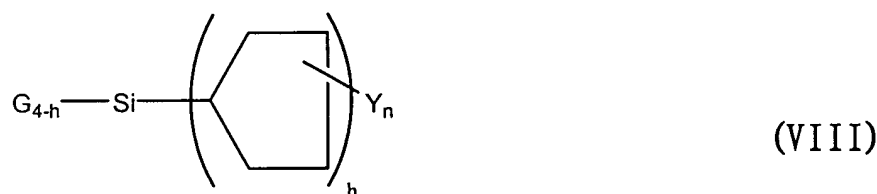
催化剂组分(C)是结构中含有(环烷基)甲基基团或这些可以使用的基团中任一者的衍生物(例如降蒎烷和蒎烷)的有机硅化合物。在一个实现方案中,有机硅化合物含有一个(环烷基)甲基残基。在另一个实现方案中,有机硅化合物含有两个相同或不同的(环烷基)甲基残基。

至少含有一个(环烷基)甲基残基的有机硅化合物可以用式(V)表示:



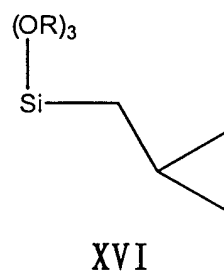
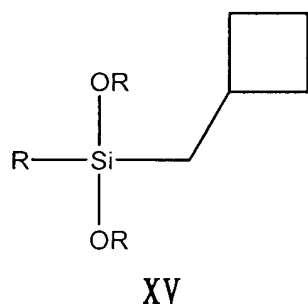
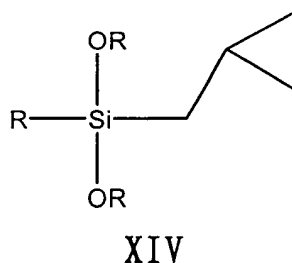
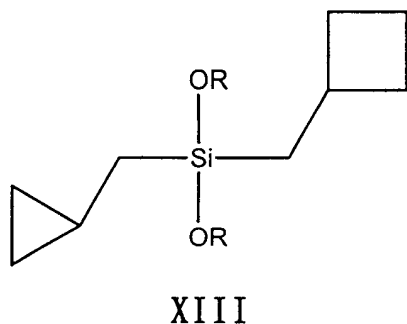
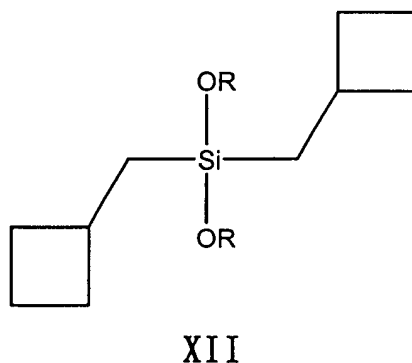
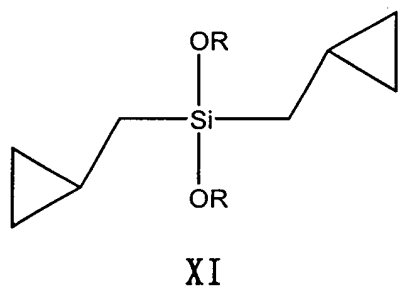
其中，环表示一个或多个环烷烃残基，每一个G均为相互独立的烷氧基（包括甲氧基和乙氧基基团）或一个包括烷基基团的烃基基团（例如甲基、乙基、丙基、丁基、环丙基、环戊基、环己基和2-乙基己基）；h为1至4或1至2；每一个Y均为相互独立的烃基基团（包括上述基团）、羟基或卤素；且n为0至3、0至2或1至2。典型的烷氧基、烷基和烃基基团含有1至8个碳原子。

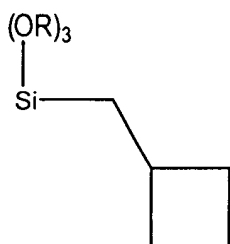
至少含有一个（环烷基）甲基残基的有机硅化合物可以用以下式（VI）、（VII）、（VIII）、（IX）和（X）中的一个或多个表示：



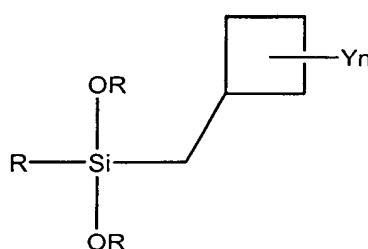
其中，每一个G均为相互独立的烷氧基（包括甲氧基和乙氧基基团）或一个包括烷基基团的烃基基团（例如甲基、乙基、丙基、丁基、环丙基、环戊基、环己基和2-乙基己基）；h为1至4或1至2；每一个Y均为相互独立的烃基基团（包括上述基团）、羟基或卤素；且n为0至3、0至2、或1至2。

除此以外，有机硅化合物的例子还包括以下式(XI)、(XII)、(XIII)、(XIV)、(XV)、(XVI)、(XVII)、(XVIII)、(XIX)、(XX)、(XXI)和(XXII)所表示的化合物。

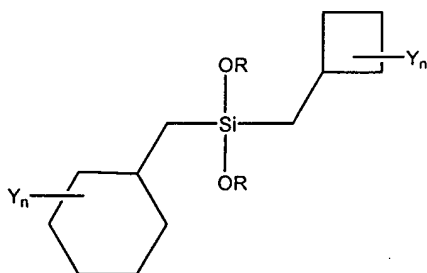




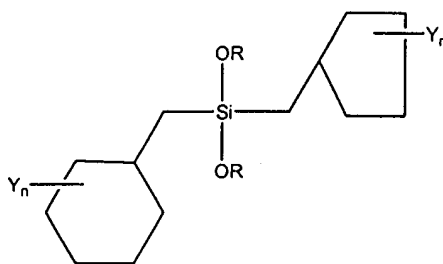
XVII



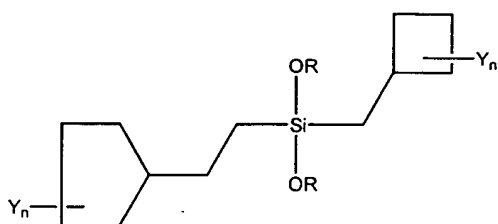
XVIII



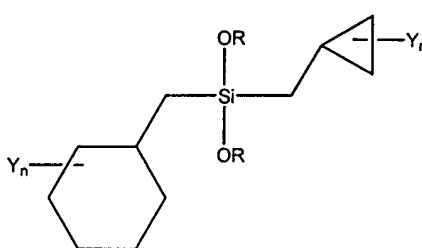
XIX



XX



XXI



XXII

其中，每一个 R 均为相互独立的包括烷基基团的烃基基团（例如甲基、乙基、丙基、丁基、环丙基、环戊基、环己基和 2-乙基己基），每一个 Y 均为相互独立的烃基基团（包括上述基团）、羟基或卤素，且 n 为 0 至 3、0 至 2 或 1 至 2。

尽管没有在式 (XI) 至 (XVII) 中显示，取代基 Y 可以（但不必须）在上式中的任一（环烷基）甲基基团中出现。例如，一个或更多个 Y 基团可以在式 (XVI) 的（环丙基）甲基基团中出现。

结构中包括（环烷基）甲基基团或这些基团中任一者的衍生物的有机硅化合物的例子包括双{（环丁基）甲基}二甲氧基硅烷、双{（环丙基）甲基}二甲氧基硅烷、双{（环戊基）甲基}二甲氧基硅烷、双{（环己基）甲基}二甲氧基硅烷、双{（环庚基）甲基}二甲氧基硅烷、（环丁基）甲基（环丙基）甲基二甲氧基硅烷、（环戊基）甲基（环丙基）甲基

二甲氧基硅烷、(环己基)甲基(环丙基)甲基二甲氧基硅烷、(环庚基)甲基(环丙基)甲基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基(环戊基)甲基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基(环己基)甲基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基(环庚基)甲基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基(环己基)甲基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基(环庚基)甲基二甲氧基硅烷、(环己基)甲基(环庚基)甲基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基环丁基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基甲基二甲氧基硅烷、(环丙基)甲基甲基二甲氧基硅烷、(环丙基)甲基异丙基二甲氧基硅烷、(环丙基)甲基丁基二甲氧基硅烷、(环丙基)甲基环戊基二甲氧基硅烷、(环丙基)甲基环己基二甲氧基硅烷、(环丙基)甲基 2-乙基己基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基甲基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基异丙基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基丁基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基环戊基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基环己基二甲氧基硅烷、(环丁基)甲基 2-乙基己基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基环丁基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基甲基二甲氧基硅烷、(环己基)甲基甲基二甲氧基硅烷、(环己基)甲基异丙基二甲氧基硅烷、(环己基)甲基丁基二甲氧基硅烷、(环己基)甲基环戊基二甲氧基硅烷、(环己基)甲基环己基二甲氧基硅烷、(环己基)甲基 2-乙基己基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基甲基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基异丙基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基丁基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基环戊基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基环己基二甲氧基硅烷、(环戊基)甲基 2-乙基己基二甲氧基硅烷、(环庚基)甲基环丁基二甲氧基硅烷、(环庚基)甲基甲基二甲氧基硅烷、(环庚基)甲基异丙基二甲氧基硅烷、(环庚基)甲基丁基二甲氧基硅烷、(环庚基)甲基环戊基二甲氧基硅烷、(环庚基)甲基环己基二甲氧基硅烷、(环庚基)甲基 2-乙基己基二甲氧基硅烷、(环丙基)甲基三甲氧基硅烷、(环丁基)甲基三甲氧基硅烷、(环戊基)甲基三甲氧基硅烷、(环己基)甲基三甲氧基硅烷、(环庚基)甲基三甲氧基硅烷、双{(环丁基)甲基}二乙氧基硅烷、双{(环丙基)甲基}二乙氧基硅烷、双{(环戊基)甲基}二乙氧基硅烷、双{(环己基)甲基}二乙氧基硅烷、双{(环庚基)甲基}二乙氧基硅

烷、(环丁基)甲基(环丙基)甲基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基(环丙基)甲基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基(环丙基)甲基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基(环丙基)甲基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基(环戊基)甲基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基(环己基)甲基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基(环庚基)甲基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基(环己基)甲基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基(环庚基)甲基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基(环庚基)甲基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基环丁基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基异丙基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基异丙基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环丁基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基环丁基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基异丙基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环己基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基异丙基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环戊基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基环丁基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基甲基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基异丙基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基丁基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基环戊基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基环己基二乙氧基硅烷、(环庚基)甲基2-乙基己基二乙氧基硅烷、(环丙基)甲基三乙氧基硅烷、(环丁基)甲基三乙氧基硅烷、(环戊基)甲基三乙氧基硅烷、(环己基)甲基三乙氧基硅烷和(环庚基)甲基三乙氧基硅烷。

本发明中的有机硅化合物可以用多种方法来制备。在一种方法中，一或

两当量环丙基/环丁基格氏试剂（即分别带有（环丙基）甲基基团或（环丁基）甲基基团的格氏试剂）与正硅酸酯（例如四甲基正硅酸酯或四乙基正硅酸酯）反应。如果适当的话，反应体由真空蒸馏提纯。四甲基正硅酸酯和四乙基正硅酸酯由四氯化硅和四当量的甲醇或乙醇反应得到。

带有（环烷基）甲基基团的格氏试剂的例子包括可以用式（XXIII）表示的化合物。



(XXIII)

其中 X 是卤素原子（例如氯或溴），且 R^{13} 是含有（环烷基）甲基基团的有机基团。有机基团的例子包括被取代或未被取代的（环丙基）甲基基团、被取代或未被取代的（环丁基）甲基基团、被取代或未被取代的（环戊基）甲基基团、被取代或未被取代的（环己基）甲基基团和被取代或未被取代的（环庚基）甲基基团。

在另一种方法中，有机硅催化剂体系组分（C）通过单环烷基三烷氧基硅烷（即单（环丙基）甲基-、单（环丁基）甲基-、单（环戊基）甲基-、单（环己基）甲基-、单（环庚基）甲基-三烷氧基硅烷）与（环烷基）甲基格氏试剂反应得到。例如，（环丙基）氯甲烷首先与镁在一种溶剂的存在下反应，生成（环丙基）甲基格氏试剂（（环丙基）甲基氯化镁），其中溶剂的例子包括醚，例如四氢呋喃、乙醚和正丁醚。该反应可以在室温到约 60°C 的温度下进行。（环丙基）甲基格氏试剂随后与（环丙基）甲基三甲氧基硅烷反应，得到双{（环丙基）甲基}二甲氧基硅烷；该反应可以在一种醚（例如四氢呋喃、二乙醚和二正丁基醚）、脂肪烃溶剂（例如己烷和庚烷）或芳香烃溶剂（例如甲苯、苯和二甲苯）的存在下进行。该反应进行的温度可以为约 50°C 至约 200°C，优选约 100°C 至约 200°C，或在约 100°C 至约 200°C 之间、在溶剂沸腾或回流的温度下进行。

尽管上述反应中使用的单（环烷基）甲基三烷氧基硅烷可以是商业产品，它可以由多种已知的方法制得。在一种方法中，希望得到的化合物由（环烷基）甲基三氯硅烷和甲醇之间的硅烷化合物的烷氧基化反应得到，同时

释放出氯化氢。尽管该反应中所用的(环烷基)甲基三氯硅烷可以是商业产品,它可以通过(环烷基)甲烷与三氯硅烷(H_3SiCl_3)的氢化硅烷化反应而得到。

由此生成的(环烷基)甲基有机硅化合物可以由核磁共振谱($^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$)、红外吸收光谱、气相色谱-质谱中之一者或更多者进行鉴定。

当本发明中的有机硅化合物被作为烯烃聚合的 Ziegler-Natta 催化剂体系的一个组分的电子给体使用时,该化合物使得在保持在催化活性和产生高度立构规整的聚合物的方面的高性能的同时,得到具有一种宽分子量分布和可控制的结晶度的聚合物(或其中至少一部分为聚烯烃)成为可能。

用于本发明催化剂体系的有机硅化合物(C)的用量使有机铝化合物(B)与(环烷基)甲基有机硅化合物的摩尔比为约2至约90之间。在另一个实现方案中,有机铝化合物与(环烷基)甲基有机硅化合物的摩尔比为约5至约70之间。在再一个实现方案中,有机铝化合物与(环烷基)甲基有机硅化合物的摩尔比为约7至约35之间。

除上述有机硅化合物以外,催化剂体系或催化剂组分(C)还可以包括一种或多种非必需的补充有机硅化合物。例如,在本发明的一种方案中,补充有机硅化合物可以由式(XXIV)代表:



其中 R^{14} 和 R^{15} 代表烃基团,且 n 满足 $0 < n < 4$ 。

式(XXIV)中的补充有机硅化合物的具体例子包括三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、叔丁基甲基二甲氧基硅烷、叔丁基甲基二乙氧基硅烷、叔戊基甲基二乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、双-邻甲苯基二甲氧基硅烷、双-间甲苯基二甲氧基硅烷、双-对甲苯基二甲氧基硅烷、双-对甲苯基二乙氧基硅烷、双乙苯基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、环己基甲基二乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三

甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、癸基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、 γ -氯丙基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、叔丁基三乙氧基硅烷、正丁基三乙氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、 γ -胺丙基三乙氧基硅烷、三乙氧基氯硅烷、乙基三异丙氧基硅烷、乙烯基三丁氧基硅烷、环己基三甲氧基硅烷、环己基三乙氧基硅烷、2-降冰片烷基三甲氧基硅烷、2-降冰片烷基三乙氧基硅烷、2-降冰片烷基甲基二甲氧基硅烷、硅酸乙酯、硅酸丁酯、三甲基苯氧基硅烷、甲基三烯丙氧基硅烷、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基硅烷)、乙烯基三乙酸基硅烷和二甲基四乙氧基二硅烷。

在本发明的另一个方案中，补充有机硅化合物可以由式 (XXV) 代表：



在以上式 (XXV) 中， $0 < m < 3$ ，优选 $0 < m < 2$ ；且 R^{21} 代表环戊基基团、环戊烯基基团、环戊二烯基基团或其中任一者的衍生物。优选的衍生物可以是，例如，被 1 至约 4 个有 1 至约 4 个碳原子的烷基取代的环戊基基团、被环戊基取代的 2 至约 4 个碳原子的烷基基团（其中环戊基可以被 1 至约 4 个有 1 至约 4 个碳原子的烷基取代）、被 1 至约 4 个有 1 至约 4 个碳原子的烷基取代的环戊烯基基团、被 1 至约 4 个有 1 至约 4 个碳原子的烷基取代的环戊二烯基基团或被 1 至约 4 个有 1 至约 4 个碳原子的烷基取代的茚基、茚满基、四氢化茚基或芴基。

R^{21} 的具体例子包括环戊基、2-甲基环戊基、3-甲基环戊基、2-乙基环戊基、3-丙基环戊基、3-异丙基环戊基、3-丁基环戊基、3-叔丁基环戊基、2,2-二甲基环戊基、2,3-二甲基环戊基、2,5-二甲基环戊基、2,2,5-三甲基环戊基、2,3,4,5-四甲基环戊基、2,2,5,5-四甲基环戊基、1-环戊基丙基、1-甲基-1-环戊基乙基、环戊烯基、2-环戊烯基、3-环戊烯基、2-甲基-1-环戊烯基、2-甲基-3-环戊烯基、3-甲基-3-环戊烯基、2-乙基-3-环戊烯基、2,2-二甲基-3-环戊烯基、2,5-二甲基-3-环戊烯基、2,3,4,5-四甲

基-3-环戊烯基、2,2,5,5-四甲基-3-环戊烯基、1,3-环戊二烯基、2,4-环戊二烯基、1,4-环戊二烯基、2-甲基-1,3-环戊二烯基、2-甲基-2,4-环戊二烯基、3-甲基-2,4-环戊二烯基、2-乙基-2,4-环戊二烯基、2-二甲基-2,4-环戊二烯基、2,3-二甲基-2,4-环戊二烯基、2,5-二甲基-2,4-环戊二烯基、2,3,4,5-四甲基-2,4-环戊二烯基、茛基、2-甲基茛基、2-乙基茛基、2-茛基、1-甲基-2-茛基、1,3-二甲基-2-茛基、茛满基、2-甲基茛满基、2-茛满基、1,3-二甲基-2-茛满基、4,5,6,7-四氢化茛基、4,5,6,7-四氢化-2-茛基、4,5,6,7-四氢化-1-甲基-2-茛基、4,5,6,7-四氢化-1,3-二甲基-2-茛基和茛基基团。

式 (XXV) 中的 R^{22} 和 R^{23} 可以相同或不同, 并且各自代表一个烃。 R^{22} 和 R^{23} 的例子是带有 5 个或更多碳原子的芳烷基基团、烷基、环烷基和芳香基。此外, R^{21} 和 R^{22} 可以由一个烷基等相连接。补充有机硅化合物优选符合式 (XXV) 的化合物, 其中 R^{21} 为环戊基基团, R^{22} 为烷基基团或环戊基基团, 且 R^{23} 为烷基基团, 特别是甲基或乙基基团。

式 (XXV) 中的补充有机硅化合物的具体例子包括三烷氧基硅烷、二烷氧基硅烷、单烷氧化硅烷和亚乙基双环戊基二甲氧基硅烷; 其中, 三烷氧基硅烷的例子包括环戊基三甲氧基硅烷、2-甲基环戊基三甲氧基硅烷、2,3-二甲基环戊基三甲氧基硅烷、2,5-二甲基环戊基三甲氧基硅烷、环戊基三乙氧基硅烷、环戊烯基三甲氧基硅烷、3-环戊烯基三甲氧基硅烷、2,4-环戊二烯基三甲氧基硅烷、茛基三甲氧基硅烷和茛基三甲氧基硅烷; 二烷氧基硅烷的例子包括二环戊基二甲氧基硅烷、双(2-甲基环戊基)二甲氧基硅烷、双(3-叔丁基环戊基)二甲氧基硅烷、双(2,3-二甲基环戊基)二甲氧基硅烷、双(2,5-二甲基环戊基)二甲氧基硅烷、二环戊基二乙氧基硅烷、二环戊烯基二甲氧基硅烷、二(3-环戊烯基)二甲氧基硅烷、双(2,5-二甲基-3-环戊烯基)二甲氧基硅烷、二-2,4-环戊二烯基二甲氧基硅烷、双(2,5-二甲基-2,4-环戊二烯基)二甲氧基硅烷、双(1-甲基-1-环戊基乙基)二甲氧基硅烷、环戊基环戊烯基二甲氧基硅烷、环戊基环戊二烯基二甲氧基硅烷、二茛基二甲氧基硅烷、双(1,3-二甲基-2-茛基)二甲氧基硅烷、环戊二烯基茛基二甲氧基硅烷、二茛基二甲氧基硅烷、环戊

基苄基二甲氧基硅烷和茚基苄基二甲氧基硅烷；单烷氧化硅烷的例子包括三环戊基甲氧基硅烷、三环戊烯基甲氧基硅烷、三环戊二烯基甲氧基硅烷、三环戊基乙氧基硅烷、二环戊基甲基甲氧基硅烷、二环戊基乙基甲氧基硅烷、二环戊基甲基乙氧基硅烷、环戊基二甲基甲氧基硅烷、环戊基二乙基甲氧基硅烷、环戊基二甲基乙氧基硅烷、双(2,5-二甲基环戊基)环戊基甲氧基硅烷、二环戊基环戊烯基甲氧基硅烷、二环戊基环戊二烯基甲氧基硅烷和二茚基环戊基甲氧基硅烷。

符合本发明的烯烃聚合在上述催化剂体系的存在下进行。在一个实现方案中，在主聚合进行前，首先进行如下所述的预聚合。在另一个实现方案中，聚合在没有预聚合的情况下进行。

在预聚合中，固体钛催化剂组分(A)通常与至少一部分有机铝化合物(B)一起使用。反应可以在部分或全部有机硅化合物(C)和非必需的补充有机硅化合物的存在下进行。预聚合中使用的催化剂体系的浓度可以比其在主聚合的反应体系中的浓度高得多。

在预聚合中，固体钛催化剂组分(A)的浓度，按每升下述惰性烃介质中的钛原子数计算，通常为约0.01至约200毫摩尔，优选约0.05至100毫摩尔。预聚合以通过将烯烃和上述催化剂体系的组分加入惰性烃介质而进行，且烃的反应在温和的条件下进行为宜。

惰性烃介质的具体例子包括脂肪烃、脂环烃、芳香烃、卤代烃及其混合物；其中脂肪烃的例子包括丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷和煤油；脂环烃的例子包括环戊烷、环己烷和甲基环戊烷；芳香烃的例子包括苯、甲苯和二甲苯；卤代烃的例子包括氯乙烯和氯苯。在本发明中，液体烯烃可以被作为惰性烃介质的部分或全部。

预聚合中使用的烯烃可以与主聚合中使用的烯烃相同或不同。

预聚合的反应温度足以使产生的预聚物在惰性烃介质中基本不能溶解。在一个实现方案中，该温度为约20°C至约100°C。在另一个实现方案中，该温度为约-10°C至约80°C。在再一个实现方案中，该温度为约0°C至约40°C。

在预聚合中可以(但不必须)加入一种分子量控制剂，例如氢。分子量

控制剂的用量使预聚合中得到的聚合物在 135°C 时、在十氢化萘中的特性粘度为至少 0.2dl/g, 优选约 0.5 至 10dl/g。

在一个实现方案中, 在预聚合中, 以每克催化剂体系中的钛催化剂组分 (A) 产生约 0.1g 至约 1,000g 聚合物为宜。在另一个实现方案中, 在预聚合中, 以每克催化剂体系中的钛催化剂组分 (A) 产生约 0.3g 至约 500g 聚合物为宜。如果预聚合产生的聚合物的量太大, 主聚合中产生聚烯烃的效率有时可能下降, 且当产生的烯烃聚合物被成型为膜或其他物品时, 在被成型的物品上有形成鱼眼的倾向。预聚合可以分批进行, 也可以连续进行。

在按上述方法进行预聚合后, 或在不进行预聚合时, 烯烃的主聚合在上述由固体钛催化剂组分 (A)、有机铝化合物 (B) 和有机硅化合物 (C) 形成的烯烃聚合催化剂体系的存在下进行。

可以用于主聚合中的烯烃的例子是有 2 至 20 个碳原子的 α -烯烃, 例如乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、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、1-二十碳烯和乙烯基环己烷。在本发明的方法中, 这些 α -烯烃可以单独或以任何组合使用。

在一个实现方案中, 丙烯或 1-丁烯被均聚, 或以丙烯或 1-丁烯为主要成分的混合烯烃被共聚。当时用混合烯烃时, 作为主要成分的丙烯或 1-丁烯的比例通常是至少约 50 摩尔%, 优选至少约 70 摩尔%。

通过进行预聚合, 主聚合中的催化剂体系的活性可以调整。这种调整倾向于生成高体积密度的粉状聚合物。此外, 当进行预聚合时, 生成的聚合物的颗粒形状变成球形, 并且, 对于淤浆聚合, 淤浆具有极好的性质。并且, 在该实现方案中, 通过聚合带有至少有约 3 个碳原子的 α -烯烃, 可以以高催化效率产生具有高立构有规性指数的聚合物。

在这些烯烃的均聚或共聚中, 可以使用一种多不饱和化合物 (例如共轭双烯或非共轭双烯) 作为共聚单体。共聚单体的例子包括苯乙烯、丁二烯、丙烯腈、丙烯酰胺、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、邻苯二甲酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烷基酯和丙烯酸烷基酯。在一个实现方案中, 共聚单体包括热塑性和弹性单体。

在本发明的方法中，烯烃的主聚合通常在气相或液相中进行。

在一个实施方案中，当主聚合以淤浆聚合的方式进行时，上述惰性烃可以用作反应溶剂。在另一个实施方案中，在反应温度下为液体的烯烃也可以被用作反应溶剂。在第三个实施方案中，惰性烃和在反应温度下为液体的烯烃可以被用作反应溶剂。

在一个实施方案中，在本发明中的聚合（主聚合）所使用的催化剂体系中，钛催化剂组分（A）的量对于每升聚合段体积中含钛原子约 0.001 至约 0.75 毫摩尔，有机铝化合物（B）的量为对应于每摩尔钛催化剂组分（A）中钛原子约 1 至约 2,000 摩尔，且有机硅化合物（C）的量为每摩尔有机铝化合物（B）中的金属原子约 0.001 至约 10 摩尔有机硅化合物（C）（按硅原子计）。在另一个实施方案中，在聚合所使用的催化剂体系中，钛催化剂组分（A）的量对于每升聚合段体积中含钛原子约 0.005 至约 0.5 毫摩尔，有机铝化合物（B）的量为每摩尔钛催化剂组分（A）中钛原子约 5 至约 500 摩尔，且有机硅化合物（C）的量为每摩尔有机铝化合物（B）中的金属原子约 0.01 至约 2 摩尔有机硅化合物（C）（按硅原子计）。在再一个实施方案中，在聚合所使用的催化剂体系中，有机硅化合物（C）的量为每摩尔有机铝化合物（B）中的金属原子约 0.05 至约 1 摩尔有机硅化合物（C）（按硅原子计）。

催化剂组分（A）、（B）和（C）可以在主聚合时或主聚合前的预聚合时接触。在主聚合前接触时，可以选择任何两个组分并互相接触，然后再与第三者相接触。另一种方法是，两个或三个组分的一部分可以相互接触。催化剂体系的组分可以在聚合前在惰性气体气氛或烯烃气氛中相接触，

当有机铝化合物（B）和有机硅化合物（C）部分用于预聚合时，用于预聚合的催化剂体系与剩下的催化剂体系组分一同使用。用于预聚合的催化剂体系可以含有预聚合产物。

在聚合时，氢的使用促进并有助于对产生的聚合物的分子量的控制，并且得到的聚合物可以具有高熔体流动速率。在此情况下，按照本发明的方法，产生的聚合物的立构有规性指数和催化剂体系的活性不会减少。

在一个实施方案中，本发明中的聚合温度为约 20℃ 至约 200℃。在另一

个实现方案中，本发明中的聚合温度为约 50℃至约 180℃。在一个实现方案中，典型的聚合压强为约大气压强至约 100kg/cm²。在另一个实现方案中，典型的聚合压强为约 2kg/cm²至约 50kg/cm²。主聚合可以分批进行、半连续进行或连续进行。聚合也可以分两个或更多阶段，在不同的反应条件下进行。

如此得到的烯烃聚合物可以是均聚物、无规共聚物或嵌段共聚物。

由于本发明中每单位量固体钛催化剂组分得到的立构规整的聚合物的产率高，聚合物中的催化剂残余物（特别是其卤素含量）可以被相对减少。因此，从产生的聚合物中除去催化剂的操作可以被省略，并且，在将烯烃聚合物成型成为物品时，可以有效地防止对模具的腐蚀。

此外，使用本发明中的催化剂体系而得到的烯烃聚合物含有非常少量的无定形聚合物成分，故含有非常少量的可溶于烃的成分。因此，由该聚合物产物成型得到的膜具有低表面粘着性。

由本发明中的方法得到的烯烃聚合物具有极好的颗粒度分布、颗粒直径和体积密度，得到的共聚烯烃具有窄组成分布。

在本发明的另一个优选的实现方案中，丙烯和一种带有 2 或约 4 至约 20 个碳原子的 α -烯烃在上述催化剂体系的存在下被共聚。催化剂体系可以是上述用于预聚合的催化剂体系。

通过进行预聚合，主聚合中的催化剂体系的活性可以调整。这种调整倾向于生成高体积密度的粉状聚合物。此外，当进行预聚合时，生成的聚合物的颗粒形状变成球形，并且，对于淤浆聚合，淤浆具有极好的性质。因此，按照这个生产丙烯共聚物的实现方案，产生的共聚物粉或共聚物淤浆变得易于处理。

带有两个碳原子的 α -烯烃是乙烯，带有约 4 至约 20 个碳原子的 α -烯烃的例子是 1-丁烯、1-戊烯、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、乙烯基环己烷、1-十四碳烯和类似的物质。

在主聚合中，丙烯可以与两个或多个此类 α -烯烃共聚。例如，可以将丙烯与乙烯和 1-丁烯共聚。在实现方案中，丙烯与乙烯、1-丁烯或与丙烯和 1-丁烯共聚。

丙烯和其它 α -烯烃的嵌段共聚可以分两个阶段进行。聚合的第一个阶段可以是丙烯的均聚或丙烯与另一种 α -烯烃的共聚。优选丙烯与乙烯或丙烯、乙烯和 1-丁烯的共聚。在一个实现方案中，第一阶段中所聚合的单体的量为约 50 至约 95 重量%。在另一个实现方案中，第一阶段中所聚合的单体的量为约 60 至约 90 重量%。在本发明中，第一阶段的聚合可以按要求分两个或更多在相同或不同条件下进行的阶段。

在一个实现方案中，第二阶段的聚合以在丙烯与另一种 α -烯烃的摩尔比为约 10/90 至约 90/10 时进行为宜。在另一个实现方案中，第二阶段的聚合适宜以在丙烯与另一个 α -烯烃的摩尔比为约 20/80 至约 80/20 时进行为宜。在再一个实现方案中，第二阶段的聚合适宜以在丙烯与另一个 α -烯烃的摩尔比为约 30/70 至约 70/30 时进行为宜。产生结晶的聚合物或与另一 α -烯烃的共聚物的步骤可以在聚合的第二阶段中进行。

如此得到的丙烯共聚物可以是无规共聚物或上述的嵌段共聚物。典型的此类丙烯共聚物含有约 7 至约 50 摩尔%的由带有 2 个或约 4 至约 20 个碳原子的 α -烯烃衍生得到的单元，在一个实现方案中，丙烯无规共聚物含有约 7 至约 20 摩尔%的由带有 2 个或约 4 至约 20 个碳原子的 α -烯烃衍生得到的单元。在另一个实现方案中，丙烯无规共聚物含有约 8 至约 18 摩尔%的由带有 2 个或约 4 至约 20 个碳原子的 α -烯烃衍生得到的单元。在一个实现方案中，丙烯嵌段共聚物含有约 10 至约 50 摩尔%的由带有 2 或 4 - 20 个碳原子的 α -烯烃衍生得到的单元。在另一个实现方案中，丙烯嵌段共聚物含有约 20 至约 40 摩尔%的由带有 2 或 4 - 20 个碳原子的 α -烯烃衍生得到的单元。

在另一个实现方案中，由本发明的催化剂体系而制得的共聚物含有约 50%至约 99 重量%的聚 α -烯烃和约 1%至约 50 重量%的共聚单体（例如热塑性或弹性单体）。在另一个实现方案中，由本发明的催化剂体系制得的共聚物含有约 75%至约 98 重量%的聚 α -烯烃和约 2%至约 25 重量%的共聚单体。

在没有提及可使用的多不饱和化合物、聚合的方法、催化剂体系的用量和聚合条件时，应当将其理解与以上实现方案相同的过程也可以使用。

本发明中的催化剂/方法可以产生含有 2%至 10%可溶于二甲苯的物质

(XS)的聚 α -烯烃,其含量随着具体所使用的(环烷基)甲基有机硅化合物的不同而改变。在另一个实现方案中,按照本发明产生了含有3%至6%可溶于二甲苯的物质(XS)的聚 α -烯烃,其中可溶于二甲苯的物质(XS)的含量随着具体所使用的(环烷基)甲基有机硅化合物的不同而改变。XS指固体聚合物中可溶于二甲苯的百分比。低XS%值通常对应于高全同立构的聚合物(即高结晶度),而高XS%值通常对应于低全同立构规整的聚合物。

例如,在一个实现方案中,当将双{(环丁基)甲基}二甲氧基硅烷作为催化剂中的(环烷基)甲基有机硅化合物时,由此得到的聚丙烯聚合物所具有的XS为约2%至4%之间。在另一个实现方案中,当将双{(环丙基)甲基}二甲氧基硅烷作为催化剂中的(环烷基)甲基有机硅化合物时,由此得到的聚丙烯聚合物所具有XS为4%至6%之间。

在一个实现方案中,本发明中的催化剂体系的催化剂效率(用每克催化剂产生的聚合物的千克数衡量)至少为约25。在另一个实现方案中,本发明中的催化剂体系的催化剂效率至少为约30。在再一个实现方案中,本发明中的催化剂体系的催化剂效率至少为约32。

本发明中的催化剂/方法可以产生熔体流动指数(MFI)为约5至约9的聚 α -烯烃,其值随着具体所使用的(环烷基)甲基有机硅化合物的不同而改变。例如,在一个实现方案中,当将双{(环丁基)甲基}二甲氧基硅烷作为催化剂中的(环烷基)甲基有机硅化合物时,由此得到的聚丙烯聚合物所具有MFI为约7至约8之间。在另一个实现方案中,当将双{(环丙基)甲基}二甲氧基硅烷作为催化剂中的(环烷基)甲基有机硅化合物时,由此得到的丙烯聚合物所具有MFI为约6至约7之间。在某些情况下,相对高的MFI代表了可以得到相对高的催化剂效率。MFI(流动速率)按照ASTM标准D 1238测量。

本发明的催化剂/方法可以产生具有相对窄分子量分布的聚 α -烯烃。在一个实现方案中,由含有(环烷基)甲基有机硅化合物的催化剂体系而得到的聚丙烯聚合物的 M_w/M_n 为约3至约5.5之间。在另一个实现方案中,由含有(环烷基)甲基有机硅化合物的催化剂体系而得到的聚丙烯聚合物

的 M_w/M_n 为约 3.5 至约 5 之间。

按照本发明，聚丙烯共聚物（例如具有低熔点的聚丙烯无规共聚物）可以大量地、以高产率得到。此外，副产物溶于烃的共聚物的量可得到降低。即使在悬浊液中，聚合也可以毫无困难地进行。由于每单位量钛得到的共聚物的量大，可以省略聚合后除去催化剂的操作。

本发明中得到的丙烯无规共聚物具有极好的可热封性、热封赋予性、透明度和抗结块性质，且含有少量可溶于烃的部分。

本发明可以产生以下性质中一种或几种非常好的丙烯嵌段共聚物：熔体流动性、模压加工性、刚性冲击强度和冲击强度，并同时具有高催化效率和可操作性。此外，通过选择（环烷基）甲基有机硅化合物，产生的聚 α -烯烃的全同立构指数可以被调整至要求的值。使用本发明中的（环烷基）甲基有机硅化合物可以产生同时具有高催化剂活性和以下几种性质中一种或几种非常好的催化剂体系：熔体流动性、模压加工性、刚性、冲击强度和冲击强度。

本发明的另一个优点是可以容忍在有机硅化合物的加入（至催化剂体系）的量上具有相对大的误差范围而全同规整度和催化活性的变化很小。在许多情况下，当使用不含（环烷基）甲基残基的有机硅化合物时，加入烯烃聚合催化剂体系的有机硅化合物的量的变化显著地影响催化活性和产生的聚合物的全同规整度中的一者或两者。

以下例子对本发明进行举例说明。除非在以下例子中或在说明书和权利要求书中的其它地方指明，所有的份数或百分比都是基于重量的，所有的温度都是按摄氏度的，压强为大气压强或接近大气压强。

实施例 1

1. 固体钛催化剂组分（A）的制备

无水氯化镁（0.05mol）、甲苯（75ml）、环氧氯丙烷（0.1mol）和磷酸三丁酯（0.03mol）被加入一个被高纯氮彻底冲洗后的反应器中。温度在搅拌下被升至 50℃，混合物的温度被维持在此温度下 2 小时，在此期间固体完全溶解。向溶液中加入邻苯二甲酸酐（0.008mol），然后维持溶液的

温度在 50℃ 下 1 小时。溶液被冷却至 -25℃。滴加四氯化钛 (55ml)，其过程持续 1 小时。加热溶液到 80℃，其过程持续 3 小时，在此期间一种固体产物沉淀下来。加入邻苯二甲酸二异丁酯 (0.0125mol)，维持混合物的温度在 80℃ 下 1 小时。

固体部分通过过滤收集，并用甲苯 (2 x 100ml) 洗涤。得到的是棕黄色固体沉淀。该固体接着用甲苯 (60ml) 和四氯化钛 (40ml) 的混合物在 90℃ 下处理 2 小时。除去滤液后，重复处理步骤。固体用二氯乙烷 (100ml) 洗涤后，再用己烷 (4 x 100ml) 洗涤。

由以上过程得到的固体催化剂组分 (A) 含 1.92 重量%钛、17.5 重量%镁、56.5 重量%氯、13.2 重量%邻苯二甲酸二丁酯、0.32 重量%磷酸三丁酯。其比表面积约为 290m²/g。

2. 溶液聚合

将工业级己烷 (800ml)、作为组分 (B) 的三乙基铝 (0.0025mol)、作为组分 (C) 的双{(环丁基)甲基}二甲氧基硅烷 (0.000125mol) 和按钛原子重量计算为 0.5mg 的按上述方法制备的固体催化剂组分 (A) 加入一个用丙烯彻底冲洗过的 2 升不锈钢高压釜。加入 0.41L (标准体积) 氢气后，温度被升高到 70℃。将丙烯加入高压釜，维持压强在 7kg/cm²。维持温度在 70℃。聚合丙烯 2 小时。产生的聚合物的量为 435g。

实施例 2

1. 固体钛催化剂组分 (A) 的制备

无水氯化镁 (0.05mol)、甲苯 (75ml)、环氧氯丙烷 (0.1mol) 和磷酸三丁酯 (0.03mol) 被加入一个被高纯氮彻底冲洗后的反应器中。温度在搅拌下被升至 50℃，混合物的温度被维持在此温度下 2 小时，在此期间固体完全溶解。向溶液中加入邻苯二甲酸酐 (0.008mol)，然后溶液的温度又被维持在 50℃ 下 1 小时。冷却溶液至 -25℃。滴加四氯化钛 (55ml)，其过程持续 1 小时。加热溶液到 80℃，其过程持续 3 小时，在此期间一种固体产物沉淀下来。向混合物内加入邻苯二甲酸二异丁酯 (0.0125mol)，维持混合物温度在 80℃ 下 1 小时。

固体部分通过过滤收集，并用甲苯（2 x 100ml）洗涤。得到的是棕黄色固体沉淀。该固体接着用甲苯（60ml）和四氯化钛（40ml）的混合物在 90℃下处理 2 小时。除去滤液后，重复处理步骤。固体用二氯乙烷（100ml）洗涤后，再用己烷（4 x 100ml）洗涤。

由以上过程得到的固体催化剂组分(A)含 1.92 重量%钛、17.5 重量%镁、56.5 重量%氯、13.2 重量%邻苯二甲酸二丁酯、0.32 重量%磷酸三丁酯。其比表面积约为 290m²/g。

2. 溶液聚合

工业级己烷（800ml）、作为组分(B)的三乙基铝（0.0025mol）、作为组分(C)的双{(环丙基)甲基}二甲氧基硅烷（0.000125mol）和按钛原子的重量计算为 0.5mg 的按上述方法制备的固体催化剂组分(A)被加入一个用丙烯彻底冲洗过的 2 升不锈钢高压釜。加入 0.41L（标准体积）氢气后，温度被升高到 70℃。将丙烯加入高压釜，压强被维持在 7kg/cm²。温度被维持在 70℃。使丙烯聚合 2 小时。产生的聚合物的量为 435g。

尽管本发明的解释是与某些实现方案相关的，应当理解的是，在阅读说明书时，对于熟悉有关技术的人员，各种调整是显而易见的。因此，此处所公开的发明应当被理解为是包括这些属于所附带的权利要求书的范围之内的调整方案的。