



(10) 授权公告号 CN 113166317 B

(45) 授权公告日 2023.06.13

(21) 申请号 201980077226.2

(22) 申请日 2019.12.02

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113166317 A

(43) 申请公布日 2021.07.23

(30) 优先权数据  
18210161.8 2018.12.04 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.05.24

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2019/083311 2019.12.02

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02020/114967 EN 2020.06.11

(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 D·布丽塔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001  
专利代理师 杨思捷

(51) Int.Cl.  
C08F 110/06 (2006.01)  
C08F 4/654 (2006.01)  
C08F 4/651 (2006.01)  
C08F 4/646 (2006.01)

审查员 陈双刚

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

ZN催化剂组分及其制备方法

(57) 摘要

一种制备固体催化剂组分的方法,该固体催化剂组分包括Ti化合物、着色剂、以及任选地在基于氯化镁的载体上的电子供体,所述方法包括一个或多个步骤(a),其在0°C至150°C范围内的温度下进行,其中式  $(MgCl_m X_{2-m}) \cdot nLB$  的基于Mg的化合物,其中m在0至2的范围内,n在0至6的范围内,X独立地是R<sup>1</sup>、OR<sup>1</sup>、-OCOR<sup>1</sup>或O-C(O)-OR<sup>1</sup>基团,其中R<sup>1</sup>是C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基,并且LB是路易斯碱,该基于Mg的化合物与包括Ti化合物的液体介质反应,该Ti化合物至少具有的Ti-Cl键的量应使Ti/Mg摩尔比大于3;所述方法的特征在于,在至少一个所述步骤(a)中,有机着色剂与Mg化合物缔合或分散在包括钛化合物的所述液体介质中。

1. 一种用于 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 烯烃聚合的固体催化剂组分的制备方法,其中R是氢或具有1至12个碳原子的烃基,所述固体催化组分包括Ti化合物、有机着色剂、以及任选地在基于氯化镁的载体上的电子供体,所述方法包括一个或多个步骤(a),其在 $0^\circ\text{C}$ 至 $150^\circ\text{C}$ 的温度范围进行,其包括式 $(\text{MgCl}_m\text{X}_{2-m}) \cdot n\text{LB}$ 的基于Mg的化合物,其中m在0至2的范围内,n在0至6的范围内,X独立地是卤素、 $\text{R}^1$ 、 $\text{OR}^1$ 、 $-\text{OCOR}^1$ 或 $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}^1$ 基团,其中 $\text{R}^1$ 是 $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ 烃基,并且LB是路易斯碱,所述基于Mg的化合物与包括Ti化合物的液体介质反应,所述Ti化合物至少具有Ti-Cl键,其量使得Ti/Mg摩尔比大于3;所述方法的特征在于,在至少一个所述步骤(a)中,有机着色剂与所述Mg化合物缔合或分散在包括所述Ti化合物的所述液体介质中。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中将所述有机着色剂化合物溶解或分散在包括式 $\text{Ti}(\text{OR}^1)_{q-y}\text{Cl}_y$ 的Ti化合物的液体介质中,其中q是钛的化合价,y是1和q之间的数,并且 $\text{R}^1$ 是 $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ 烃基。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述基于Mg的化合物选自式 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{R}^1\text{OH}$ 的加合物,其中n是0.1至6之间的数,并且 $\text{R}^1$ 是 $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ 烃基。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述液体介质由液体Ti化合物组成。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中反应温度为 $60^\circ\text{C}$ 至 $140^\circ\text{C}$ 。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述有机着色剂是选自偶氮、酞菁和喹吡啶酮结构的衍生物的有机颜料。

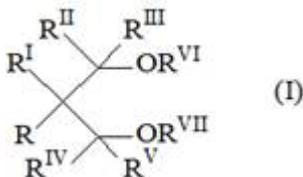
7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述有机着色剂是酞菁金属衍生物。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的方法,其中分散或溶解在所述Ti化合物中的所述有机着色剂的量相对于在第一个步骤(a)中使用的每摩尔Mg化合物为0.001至0.1摩尔。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中仅在所述步骤(a)之一中使用所述有机着色剂。

10. 根据权利要求9所述的方法,包括至少两个步骤(a),并且其中在第一个步骤(a)中使用所述有机着色剂。

11. 根据权利要求1所述的方法,在步骤(a)中进一步包括使用电子供体化合物,所述电子供体化合物选自由以下组成的群组:任取代的芳族多元羧酸的烷基和芳基酯、丙二酸的酯、戊二酸的酯、马来酸的酯、琥珀酸的酯、选自二氨基甲酸酯或单酯单氨基甲酸酯或单酯单碳酸酯的二醇衍生物,以及下式的1,3二酯:



其中R、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^{\text{II}}$ 、 $\text{R}^{\text{III}}$ 、 $\text{R}^{\text{IV}}$ 和 $\text{R}^{\text{V}}$ 彼此相同或不同,并且是氢或具有1至18个碳原子的烃基;并且 $\text{R}^{\text{VI}}$ 和 $\text{R}^{\text{VII}}$ 彼此相同或不同,并除了 $\text{R}^{\text{VI}}$ 和 $\text{R}^{\text{VII}}$ 不能是氢之外,具有与R至 $\text{R}^{\text{V}}$ 相同的含义;以及可以将一个或多个R至 $\text{R}^{\text{VII}}$ 基团连接形成环。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中至少在第一个步骤(a)中使用所述电子供体。

13. 根据权利要求1-12任一项所述的方法制备的用于烯烃聚合的固体催化剂组分,其包括Mg、Ti卤素和有机着色剂,所述有机着色剂选自基于偶氮和喹吡啶酮的颜料,其中着色剂与Ti原子的摩尔比为0.01:1至0.3:1。

## ZN催化剂组分及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制备含有颜料的固体催化剂组分的方法。如此获得的催化剂组分可以与合适的活化助催化剂一起使用以产生具有优异视觉外观的聚合物。

### 背景技术

[0002] 可以将诸如聚丙烯的聚烯烃制备成制品，该制品可以通过使用添加剂包装而具有吸引力。除了常规的稳定剂之外，这些包装还可包括澄清剂用于增加透明度以及着色剂用于赋予或多或少强烈的颜色。

[0003] 通常以“添加剂包装”预混物的形式添加上述添加剂，该预混物通常含有抗氧化剂；除酸剂、增滑剂、光稳定剂、荧光增白剂和紫外线吸收剂。

[0004] 有时在形成过程中或形成过程之前添加着色剂(其可以是与聚合物预混合的色母粒的形式)。可以混合相对较高的着色剂负载量(百万分之500至1000(ppm))，并以这种方式将其充分分散到塑料中。常规方法适合于施加高度的颜色以制备用于日常使用的颜色鲜艳的塑料制品。

[0005] 以极低的添加剂浓度水平将添加剂充分分散到塑料或聚合物中更加困难。例如，以非常低的负载水平将添加剂分散到聚合物中通常需要连续稀释的几个步骤。因此，必须在不连续的步骤中在仅几ppm的范围内施加添加剂，这在大多数聚合物制造应用中必定是耗时的。

[0006] 另一方面，已经发现，向聚烯烃(特别是向丙烯聚合物)中添加少量的着色剂可以改善视觉外观。EP1989252描述了一种用于将少量的着色剂分散到聚合物(优选聚丙烯)中的方法，该方法包括在所述着色剂和澄清剂之间形成第一共混物。然后将如此获得的第一共混物(可能与另外的稳定剂一起)添加至熔融聚合物中，然后挤出。

[0007] 尽管分散结果可能很好，但是该方法存在以下问题：需要另外的混合阶段，并且即使不改变光学性质，也必须使用澄清剂。

[0008] US10030121描述了一种用于制备UHMWPE的方法，其中将预先分散在淤浆中的颜料与ZN催化剂混合，并将如此获得的混合物与乙烯接触以使其聚合。颜料的使用量应使其在聚合物中的最终含量为50ppm至5000ppm范围内。通过使用着色剂，使最终聚合物的体积密度显著降低。

[0009] 需要一种方法，该方法以不增加聚合物处理负担并且不使催化剂性能和聚合物性质劣化的方式有效地将少量着色剂分散到丙烯聚合物中。

### 发明内容

[0010] 申请人惊奇地发现，当着色剂通过特定方法成为ZN固体催化剂组分的组成时，通过使用如此获得的催化剂组分获得的聚合物显示出优异的视觉外观。

[0011] 本发明涉及用于 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 烯烃的(共)聚合的固体催化剂组分的制备方法，其中R是氢或具有1至12个碳原子的烷基，其包括Ti化合物、有机着色剂、以及任选地在基于镁氯

化物的载体上的电子供体,所述方法包括一个或多个步骤(a),其在0℃至150℃范围内的温度下进行,其中式 $(\text{MgCl}_m\text{X}_{2-m}) \cdot n\text{LB}$ 的基于Mg的化合物,其中m在0至2的范围内,n在0至6的范围内,X独立地是卤素、 $\text{R}^1$ 、 $\text{OR}^1$ 、 $-\text{OCOR}^1$ 或 $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}^1$ 基团,其中 $\text{R}^1$ 是 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基,并且LB是路易斯碱,该基于Mg的化合物与包括Ti化合物的液体介质反应,该Ti化合物至少具有Ti-Cl键的量应使Ti/Mg摩尔比大于3;所述方法的特征在于,在至少一个所述步骤(a)中,有机着色剂与Mg化合物缔合或分散在包括钛化合物的所述液体介质中。

### 具体实施方式

[0012] 根据本发明,有机着色剂是不同于属于元素周期表(Iupac版本)的1至12族的金属的盐的有色物质,其结构中至少含有C-H键。

[0013] 在一个特别的实施方案中,将有机着色剂溶解或分散在液体介质中,该液体介质包括式 $\text{Ti}(\text{OR}^1)_{q-y}\text{Cl}_y$ 的钛化合物,其中q是钛的化合价,y是1和q之间的数,并且 $\text{R}^1$ 是 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ 烷基。

[0014] 其中,特别优选的是多卤化钛化合物,诸如四卤化钛或卤代醇盐。优选的特定钛化合物是 $\text{TiCl}_4$ 和 $\text{Ti}(\text{OEt})\text{Cl}_3$ 。

[0015] 包括Ti化合物的液体介质可以是Ti化合物在另一种液体稀释剂中的混合物。优选的稀释剂是在室温下为液体的烃,任选地被氯化。在一个非常优选的实施方案中,液体介质由液体钛化合物组成。

[0016] 在一个或多个步骤(a)的第一步中用作起始化合物的基于镁的化合物优选选自式 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{R}^1\text{OH}$ 的加合物,其中n是0.1和6之间的数, $\text{R}^1$ 是具有1至18个碳原子的烷基。n优选在1至5的范围内,更优选1.5至4.5。

[0017] 可以通过在搅拌条件下在加合物的熔融温度(100℃-130℃)下操作,将醇和镁氯化物混合来适当地制备加合物。然后,将加合物与惰性烃混合,该惰性烃与加合物不混溶,从而形成乳液,该乳液被快速骤冷,从而引起球形颗粒形式的加合物的固化。根据该方法制备的球形加合物的实例描述于US 4,399,054和US 4,469,648中。

[0018] 用于球化的另一种有用的方法是例如在US 5,100,849和US 4,829,034中描述的喷雾冷却。可以通过在加合物制备过程中直接使用选定量的醇来获得具有期望的最终醇含量的加合物。

[0019] 上述加合物可以与Ti化合物直接反应,或者可以预先进行热控制的脱醇(80℃至130℃),从而获得其中醇的摩尔数降低并且其孔隙率增加的加合物。当进行脱醇时,通常使每摩尔Mg的醇摩尔数小于3,优选在0.1和2.5之间。

[0020] 可以通过将基于Mg的化合物悬浮在大量过量的冷 $\text{TiCl}_4$ (通常为0℃)中,来进行基于Mg的化合物(特别是 $\text{MgCl}_2$ -醇加合物)与Ti化合物之间的反应;将混合物加热到60℃至140℃的温度,并在该温度下保持0.1至4小时,优选0.5至2小时。在那之后,停止搅拌,并且在固体颗粒沉降之后,除去液相。

[0021] 该反应步骤(a)可以在相同或不同条件下进行一次或多次。例如,可以改变处理的温度和持续时间。在一个优选的实施方案中,步骤(a)的次数在1至3之间。

[0022] 如果使用电子供体化合物,则可以在基于Mg的化合物和液体Ti化合物之间的一个或多个反应步骤(a)中以所需的量添加电子供体化合物。

[0023] 优选地,至少在基于Mg的化合物和Ti化合物之间的第一反应步骤(a)期间添加电子供体化合物。在一些情况下,此类处理可以再重复一两次。

[0024] 在另一个实施方案中,可以将如W02004/106388中所述的电子供体化合物作为新鲜反应物添加至固体中间催化剂组分中,该固体中间催化剂组分通过上述加合物和Ti化合物之间的反应来获得。

[0025] 在一个特别的实施方案中,通过在设备中和在W002/48208中描述的条件下连续进料液体Ti化合物,优选 $TiCl_4$ ,进行反应步骤(a)。在该实施方案中,分批进料基于Mg的化合物,同时进料具有所需温度曲线的连续的液体Ti化合物料流,并且连续取出含有溶解的反应产物的液相。在这些基本条件下,可以在Ti化合物的进料过程中的任何时间加入有机着色剂和任选的电子供体。

[0026] 如上所述,在一个或多个反应步骤(a)中,有机着色剂与Mg化合物缔合或分散在包括钛化合物的所述液体介质中。

[0027] 优选地,将有机着色剂分散在包括钛化合物的所述液体介质中。

[0028] 优选地,有机着色剂选自有机颜料,该有机颜料选自偶氮、酞菁和喹吡啶酮结构的衍生物。

[0029] 优选的颜料是酞菁金属衍生物,如铜酞菁。

[0030] 分散或溶解在钛化合物中的着色剂的量相对于在第一个步骤中使用的每摩尔Mg化合物为0.001至0.1摩尔,优选每摩尔Mg化合物为0.010至0.080摩尔。

[0031] 尽管可以在包括Ti化合物的液体介质中将着色剂添加到已经包括基于Mg的化合物的反应体系中,但是它构成了优选的实施方案,液体混合物的制备包括将着色剂溶解或分散在包括Ti化合物的液体介质中,然后使所述混合物与基于Mg的化合物反应。对于上述反应步骤(a)所述的反应条件也适用于此。

[0032] 着色剂可用于包括本发明内容的方法的一个或多个反应步骤(a)的任何一个中。然而,优选仅在步骤(a)之一中使用它。

[0033] 在最后步骤(a)结束时,优选用烃溶剂洗涤固体催化剂组分,直到用常规技术不再能检测到氯离子为止。

[0034] 根据本发明的用于制备(共)聚合的固体催化剂组分的方法允许获得具有着色剂含量的催化剂组分,使得着色剂与Ti原子的摩尔比在0.01:1和0.3:1之间,优选在0.02:1和0.2:1之间。

[0035] 固体催化剂组分的颗粒具有基本上球形的形态,并且平均直径在 $5\mu m$ 和 $150\mu m$ 之间的范围内,优选 $20\mu m$ 至 $100\mu m$ ,更优选 $30\mu m$ 至 $90\mu m$ 。作为具有基本上球形形态的颗粒,是指长轴和短轴之间的比率等于或小于1.5,并且优选小于1.3。

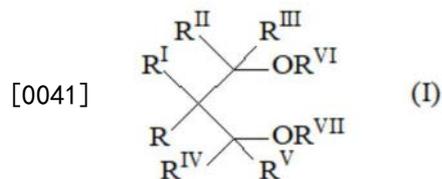
[0036] 通常,相对于固体催化剂组分的总重量,Mg的量优选在8重量%至30重量%的范围内,更优选10重量%至25重量%。

[0037] 相对于固体催化剂组分的总重量,Ti的量可以在0.5重量%至5重量%的范围内,更优选0.7重量%至3重量%。

[0038] 当使用时,内部电子供体选自由以下组成的群组:醚、胺、硅烷、氨基甲酸酯、酮、脂族酸的酯、任选取代的芳族多元羧酸的烷基和芳基酯、选自单酯单氨基甲酸酯和单酯单碳酸酯的二醇衍生物或其混合物。

[0039] 当内部供体选自任选取代的芳族多元羧酸的烷基和芳基酯时,优选的供体是邻苯二甲酸的酯。脂族酸的优选酯选自丙二酸、戊二酸、马来酸和琥珀酸。此类酯的具体实例是邻苯二甲酸正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯和邻苯二甲酸二正辛酯。

[0040] 优选地,醚可以选自式(I)的1,3二醚:



[0042] 其中R、R<sup>I</sup>、R<sup>II</sup>、R<sup>III</sup>、R<sup>IV</sup>和R<sup>V</sup>彼此相同或不同,并且是氢或具有1至18个碳原子的烷基;R<sup>VI</sup>和R<sup>VII</sup>彼此相同或不同,除了R<sup>VI</sup>和R<sup>VII</sup>不能为氢之外,具有与R至R<sup>V</sup>相同的含义;可以将一个或多个R至R<sup>VII</sup>基团连接形成环。其中R<sup>VI</sup>和R<sup>VII</sup>选自C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基的1,3-二醚是特别优选的。也可以使用上述供体的混合物。具体的混合物是如W02011/061134中公开的由琥珀酸和1,3二醚的酯构成的那些。

[0043] 当需要提高催化剂在聚合物链内分配烯烃共聚单体的能力时,诸如在生产乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的情况下,优选在单官能供体中选择电子供体、在脂族单羧酸的醚和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基酯中选择。优选的醚是C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>脂族醚,特别是优选具有3至5个碳原子的环状醚,诸如四氢呋喃、二恶烷。优选的酯是乙酸乙酯和甲酸甲酯。其中最优选四氢呋喃和乙酸乙酯。

[0044] 通常,相对于固体催化剂组分的总重量,电子供体化合物在固体催化剂组分中的最终量可以在0.5重量%至40重量%的范围内,优选1重量%至35重量%。

[0045] 根据本发明获得的固体催化剂组分优选表面积(通过BET方法)通常在20至500m<sup>2</sup>/g之间,优选在50至400m<sup>2</sup>/g之间,并且总孔隙率(通过BET方法)大于0.2cm<sup>3</sup>/g,优选在0.3和0.6cm<sup>3</sup>/g之间。半径高达10.000Å的孔所致的孔隙率(汞法)通常在0.3至1.5cm<sup>3</sup>/g的范围内,优选0.45至1cm<sup>3</sup>/g。

[0046] 固体催化剂成分的平均粒径优选在5μm至120μm的范围内,更优选10μm至100μm。

[0047] 通过根据已知方法使根据本发明的方法制备的固体催化剂组分与有机铝化合物反应,将其转化为用于烯烃聚合的催化剂。

[0048] 有机铝化合物优选选自三烷基铝化合物,诸如,例如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝。还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,诸如AlEt<sub>2</sub>Cl和Al<sub>2</sub>Et<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>,可与上述三烷基铝混合使用。

[0049] Al/Ti摩尔比使得存在过量的Al。特别地,Al/Ti摩尔比可以在50:1和2000:1之间的范围内,优选在50:1和500:1之间。

[0050] 任选地,可以使用外部电子供体化合物。它优选选自硅化合物、醚、酯、胺、杂环化合物和2,2,6,6-四甲基哌啶和酮。另一类优选的外部供体化合物是式(R<sub>6</sub>)<sub>a</sub>(R<sub>7</sub>)<sub>b</sub>Si(OR<sub>8</sub>)<sub>c</sub>的硅化合物,其中a和b是0至2的整数,c是1至4的整数,和(a+b+c)是4;R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>是具有1至18个碳原子的烷基、环烷基或芳基,其任选地含有杂原子。特别优选的硅化合物是其中a为1,b为1且c为2,R<sub>6</sub>和R<sub>7</sub>中的至少一个选自具有3至10个碳原子的支链烷基、环烷基或芳基,并且任选地含有杂原子,以及R<sub>8</sub>是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,特别是甲基。此类优选的硅化合物的实例是甲基环己基二甲氧基硅烷(C供体)、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(D供体)、二异丙基二甲氧基硅烷、(2-乙基哌啶基)叔丁基二甲氧基硅烷、(2-乙基哌啶基)丁基二甲氧基硅烷、(3,3,3-三氟-正丙基)(2-乙基哌啶基)二甲氧基硅烷、甲基(3,3,3-三氟-正丙基)二甲氧基硅烷。此外,还优选其中a为0且c为3、 $R_7$ 为支链烷基或环烷基的硅化合物,其任选地含有杂原子,并且 $R_8$ 为甲基。此类优选的硅化合物的实例是环己基三甲氧基硅烷、叔丁基三甲氧基硅烷和己基三甲氧基硅烷。

[0051] 外部电子供体化合物的用量应使有机铝化合物与上述外部电子供体化合物的摩尔比为0.1:1至500:1,优选1:1至300:1,更优选3:1至100:1。

[0052] 根据本发明制备的催化剂可以用于 $CH_2=CHR$ 烯烃的(共)聚合的方法中,其中R是氢或具有1至12个碳原子的烃基。

[0053] 可以根据可获得的技术进行聚合过程,例如使用惰性烃溶剂作为稀释剂的淤浆聚合,或使用液体单体(例如丙烯)作为反应介质的本体聚合。此外,有可能在一个或多个流化床或机械搅拌床反应器中以气相操作进行聚合过程。

[0054] 在20°C至120°C、优选40°C至80°C的温度下进行聚合。当聚合反应在气相中进行时,操作压力可以在0.5MPa和5MPa之间的范围内,优选在1MPa和4MPa之间。在本体聚合中,操作压力可以在1MPa和8MPa之间的范围内,优选在1.5MPa和5MPa之间。

[0055] 通过使用本发明的催化剂获得的烯烃聚合物可以含有着色剂的量相对于聚合物的重量为0.2ppm至30ppm的范围内,优选0.3ppm至28ppm,尤其是0.3ppm至25ppm。

[0056] 如此获得的聚合物具有改善的视觉外观。这通过以下事实表明:相对于不含有着色剂的聚合物,聚合物的黄度指数降低。此外,此类黄色指数的降低是与不变的聚合物性质如立构规整度(通过二甲苯不溶性测量)组合获得的,这证实了催化剂性能没有劣化。

[0057] 给出以下实施例以更好地说明本发明而非限制本发明。

[0058] 实施例

[0059] 特性

[0060] Mg、Ti的测定

[0061] 通过“I.C.P光谱仪ARL Accuris”上的电感耦合等离子体发射光谱法进行固体催化剂组分中Mg和Ti含量的测定。

[0062] 通过分析称量0.1÷0.3克催化剂和2克偏硼酸锂/四硼酸锂1/1混合物来制备样品。加入几滴KI溶液后,样品完全燃烧。用5%v/v  $HNO_3$ 溶液收集残留物,然后通过ICP在以下波长下分析:镁,279.08nm;钛,368.52nm。

[0063] 内部供体含量的测定

[0064] 通过气相色谱法测定固体催化化合物中内部供体的含量。将固体组分溶解在丙酮中,加入内标,并在气相色谱仪中分析有机相的样品,以测定起始催化剂化合物处存在的供体的量。

[0065] 着色剂的测定。根据着色剂的性质,可以通过气相色谱法来实现,或对于金属基着色剂,通过测定催化剂上的残留金属来实现。

[0066] X.I.的测定

[0067] 将2.5g聚合物和250ml邻二甲苯置于装有冷却器和回流冷凝器的圆底烧瓶中,并保持在氮气下。将获得的混合物加热至135°C,并在搅拌下保持约60分钟。在连续搅拌下使最终溶液冷却至25°C,然后过滤不溶的聚合物。然后将滤液在140°C、在氮气流中蒸发至恒

重。所述二甲苯可溶级分的含量表示为最初2.5克的百分比,然后差是X.I.%。

[0068] 熔体流动速率(MIL)

[0069] 根据ISO 1133 (230°C, 2.16Kg) 测定聚合物的熔体流动速率(MIL)。

[0070] 黄度指数

[0071] 通过使用三色源色度计直接测量颗粒上的X、Y和Z三色坐标来获得黄度指数(YI)的测定,该三色源色度计能够评估对象颜色从预设标准白色向主要波长范围在570至580nm之间的黄色的偏向。仪器的几何性质应允许垂直观察由两条光线反射的光,这些光线以45°角(彼此成90°角)入射到样品上,这些光线来自根据CIE标准的“光源C”。校准后,在玻璃容器中装入要测试的颗粒,并获得X、Y、Z坐标以根据以下方程式计算黄度指数:

[0072]  $YI = 100 * (1.274976795 * X - 1.058398178 * Z) / Y$

[0073] 丙烯聚合的一般程序

[0074] 将装有搅拌器、压力表、温度计、催化剂进料系统、单体进料管线和恒温夹套的4升钢高压釜用70°C的氮气流吹扫一小时。加入含有75ml无水己烷、0.6g三乙基铝( $AlEt_3$ , 5.3mmol)和0.006至0.010g固体催化剂组分的悬浮液,预先与10重量%的总 $AlEt_3$ 和一定量的二环戊基二甲氧基硅烷预接触5分钟以使得玻璃罐中Al/二环戊基二甲氧基硅烷之间的摩尔比为20。关闭高压釜,并加入所需量的氢气(4500cc)。然后,在搅拌下,加入1.2kg液体丙烯。在约10分钟内将温度升至70°C,并在该温度下进行聚合2小时。聚合结束时,除去未反应的丙烯;回收聚合物,并在70°C下真空干燥3小时。称重所得聚合物并进行表征。

[0075] 制备 $MgCl_2 \cdot (EtOH)_m$ 加合物的一般程序。

[0076] 根据美国专利4,399,054的实施例2中所述的方法制备微球形 $MgCl_2 \cdot 2.8C_2H_5OH$ 。所得的加合物的平均粒径为25 $\mu m$ 。

[0077] 实施例1(比较)

[0078] 含9,9-双(甲氧基甲基)芴的固体催化剂组分的制备。

[0079] 在室温、氮气气氛下,向反应器底部装有机械搅拌器、冷却器、温度计和过滤装置的0.5L圆底玻璃反应器中引入250cc  $TiCl_4$ 。冷却至-5°C后,边搅拌边引入13.6g  $MgCl_2$ 和乙醇的微球状络合物(按一般程序制备)。然后将温度从-5°C升高到40°C,当达到该温度时,引入9,9-双(甲氧基甲基)芴(用作内部电子供体)的量应产生Mg/9,9-双(甲氧基甲基)芴的摩尔比为5。

[0080] 在添加结束时,将温度升高至100°C,并在该温度下保持30分钟。之后,在搅拌下,除去液体,过滤钛黑淤浆。然后,加入新鲜的 $TiCl_4$ ,而不加入任何附加量的供体。然后将全部淤浆混合物在109°C下加热并在该温度下保持30分钟。再一次重复过滤步骤,以便使固体产物和液体分离,并且在109°C下进行第三次 $TiCl_4$ 处理持续15分钟。

[0081] 将固体用无水异己烷在50°C洗涤五次( $5 \times 250cc$ ),在室温下洗涤一次(250cc)

[0082] 最终将固体在真空下干燥、称重并分析。

[0083] 催化剂组成:Mg=13.2重量%;Ti=5.1重量%;I.D.=15.0重量%。

[0084] 如此获得的催化剂根据上述一般程序用于丙烯的聚合中。结果示于表1中。

[0085] 实施例2

[0086] 重复实施例1中所述的程序,不同之处在于将0.3g的铜酞菁溶解在第一反应步骤中使用的 $TiCl_4$ 中。催化剂组成:Mg=13.4重量%;Ti=5.0重量%;I.D.=15.8重量%,Cu=

0.2%。

[0087] 如此获得的催化剂根据上述一般程序用于丙烯的聚合中。结果示于表1中。

[0088] 实施例3(比较)

[0089] 重复实施例1中所述的程序,不同之处在于将0.3g群青(无机颜料)溶解在第一反应步骤中使用的 $TiCl_4$ 中。催化剂组成:Mg=13.8重量%;Ti=4.6重量%;I.D.=16.7重量%,Na=0.25%。

[0090] 如此获得的催化剂根据上述一般程序用于丙烯的聚合中。结果示于表1中。

[0091] 表1

[0092]

实施例	颜料的ppm	性质	
		XI	黄度指数
	在最终PP上		
		%重量	-
<b>C1</b>	<b>no</b>	<b>98.6</b>	<b>+1.4</b>
<b>2</b>	<b>0.9</b>	<b>98.4</b>	<b>-7.7</b>
<b>C3</b>	<b>0.1</b>	<b>97.6</b>	<b>+0.5</b>