



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92108764.0

[51]Int.Cl⁶

C08F 4/65

[45]授权公告日 1996年7月10日

[24]颁证日 96.3.30

[21]申请号 92108764.0

[22]申请日 92.7.25

[30]优先权

[32]91.7.25 [33]IT[31]MI91A002057

[73]专利权人 ECP埃尼化学有限公司

地址 意大利米兰

[72]发明人 L·卢西尼 F·米兰尼

R·英弗尼兹 I·博古

C08F 4/02

A·拉比安科

C08F 10/00

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 董嘉扬

权利要求书 4 页 说明书 29 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 催化剂组分及其制备方法和催化剂

[57]摘要

丙烯和其它 α -烯烃立体定向聚合用的一种载体上的催化剂固体组分的制备方法, 该方法包括使非活化的硅石与下列各物料接连进行反应: (i) 二烷基镁或烷基卤化镁; (ii) 选自卤化硅, 卤化锡和卤化镁的卤化剂; (iii) 四卤化钛; (iv) 路易斯碱。丙烯和其它 α -烯烃立体定向聚合用的催化剂由下列各组分组成: (A) 催化剂固体组分; (B) 三烷基铝或烷基卤化铝; (C) 能与组分 (B) 形成络合物的电子给体化合物。

权 利 要 求 书

1. 对丙烯和其它 α -烯烃聚合成有规立构聚合物具有活性的催化剂固体组分的制备方法, 其中包含一种硅石载体和含有镁、卤素、钛和一种路易斯碱在内的催化活性部分, 该方法包括:

(i) 通过使未活化硅石与溶于惰性烃溶剂中的二烷基镁溶液接触来处理未活化硅石载体, 操作条件是: 镁化合物对硅石的重量比为 0.1/1—10/1, 温度范围为 20°C 到液相的沸点, 处理的时间是 10 分钟—2 小时, 使镁化合物足以完全或近于完全地沉积在硅石上, 所述未活化硅石由微球状多孔硅石组成, 其粒径为 20—100 μm , 表面积 150—400 m^2/g , 孔体积 1.3—1.8 ml/g , 平均孔径 20—30A(埃), 含有的羟基与水的总量为 1—5% 重量;

(ii) 通过使该活化载体与溶于惰性烃溶剂中的卤化剂溶液接触来卤化在工序(i)中处理后的载体, 该卤化剂选自硅、锡或锑的卤化物, 操作条件是: 卤化剂对工序(i)中沉积的镁化合物的摩尔比为 0.1/1—100/1, 温度为 -20°C—100°C, 接触的时间为 0.5—5.0 小时;

(iii) 通过使该卤化后的载体过量的液体或者是溶于惰性烃溶剂中的四氯化钛溶液接触来“钛酸化”在工序(ii)中卤化后的载体, 操作温度是 80—120°C, 经过的时间是 0.5—5.0 小时。

(iv) 通过使工序(iii)中被钛酸化的载体与液体或在一种惰性烃溶剂中的路易斯碱溶液接触来形成固体催化剂组分, 操作条

件是：该路易斯碱对在工序(i)中吸附的镁化合物的摩尔比为 0.05/1—0.5/1, 温度为 80—120°C, 接触的时间为 0.5—5.0 小时；

(v) 从工序(iv)的反应产物中回收该催化剂固体组分。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中在工序(i)使用二烷基镁或烷基卤化镁, 该镁化合物可用式



表示, 式中 R, R' 和 R'' 各自分别代表一种含 1—12 个碳原子的直链或支链的烷基, X 代表一个卤原子。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其中, 所述镁化合物选自二乙基镁, 乙基丁基镁, 二己基镁, 丁基辛基镁和二辛基镁和相应的氯化衍生物。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中工序(i)是在惰性烃溶剂中进行的, 该惰性烃溶剂选自戊烷, 异戊烷, 己烷, 庚烷和辛烷, 其温度是 50—70°C, 镁化合物对硅石的重量比是 0.2/1—1.5/1, 经过的时间是 10 分钟—2 小时。

5. 根据权利要求 1 的方法, 其中工序(i)是用卤化剂进行的, 该卤化剂选自氯化硅和溴化硅, 氯硅烷和溴硅烷, 以及锡和锑的氯化物和溴化物。

6. 根据权利要求 5 的方法, 其中该卤化剂选自四氯化硅和四氯化锡。

7. 根据权利要求 1 的方法, 其中工序(ii)是在 70—95°C 下进行 1—2 小时, 卤化剂对镁化合物的摩尔比为 10/1。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其中工序(iii)在 95°C 温度下进

行 1 小时。

9. 根据权利要求 1 的方法, 其中工序(iv)是用路易斯碱来进行的, 该路易斯碱选自醚、胺、酯、醇化物、硅烷化合物、酮和磷酰胺。

10. 根据权利要求 9 的方法, 其中路易斯碱选自芳族酯、脂肪族酯、烷基芳基硅烷和烷氧基硅烷。

11. 根据权利要求 10 的方法, 其中, 所述芳族酯选自邻苯二甲酸二异丁酯, 苯甲酸、对甲氧基苯甲酸和对甲苯甲酸的烷基酯, 所述脂肪族酯选自碳酸二乙酯、新戊酸乙酯、乙酸乙酯和马来酸二甲酯。

12. 根据权利要求 1 的方法, 其中工序(v)回收的固体催化剂组分用四卤化钛处理一次或几次, 或者在有液态脂族烃的存在下加热该催化剂组分。

13. 根据权利要求 1—11 的方法制得的烯烃立体定向聚合用的催化剂组分, 其中含有硅石载体 10—90%(重量)和催化活性部分, 该部分含有 4—8%(重量)的镁、20—35%(重量)的氯、3—7%(重量)的钛和 1—15%(重量)的路易斯碱, 其中部分钛处于三价, 部分钛处于四价状态, $Ti(III)/Ti(IV)$ 的摩尔比为 0.05/1—1/1。

14. 丙烯和其它 α -烯烃立体定向聚合用的催化剂, 该催化剂含有(A)按照权利要求 13 的催化剂固体组分, (B)三烷基铝或烷基卤化铝, (C)能与组分(B)形成络合物的电子给体化合物。

15. 按照权利要求 14 的催化剂, 其中该组分(B)选自三烷基铝和烷基卤化铝, 其中烷基部分含有 1—6 个碳原子。

16. 按照权利要求 14 的催化剂, 其中该组分(C)选自可用式



代表的烷氧基硅烷,式中 R^1 、 R^2 是苯基, R^3 、 R^4 是 C_1-C_4 烷基。

17. 按照权利要求 14—16 的催化剂,其中存在于组分(B)中的铝与存在于组分(A)中的钛的原子比为 10/1—1,000/1,组分(B)对组分(C)的摩尔比为 5/1—20/1。

说 明 书

催化剂组分及其制备方法和催化剂

本发明涉及一种制备 α -烯烃聚合用的催化剂组分的方法,由此制得的含该组分的催化剂和用 这种催化剂使 α -烯烃聚合的方法。

诸如乙烯,丙烯和高级 α -烯烃之类的烯烃单体可以用齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂使之聚合,该型催化系统由周期表中一种第IA—III A族元素的有机金属化合物同一种周期表中第IVA—VIA族元素的过渡金属化合物混合制得(Boor Jr., "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization", Academic, New York, 1979)。

当这类催化剂用来聚合丙烯和高级 α -烯烃时就有全同立构和无规聚合物的混合物生成,而全同立构聚合物是更有价值的商品材料,所以第一个问题是使烯烃聚合能定向主要或全部地生成全同立构聚合物。另一个问题是使聚合物中的催化剂残余物的含量减少到低于对其后的加工和相转变能造成有害影响的水平。

为了提高催化系统的立体定向性和催化活性,业已提出了种种建

议,这些建议通常是以改变催化剂系统的组分为基础的。办法有:进一步添加组分,一般是路易斯碱;使用一种过渡金属用的载体,该过渡金属通常是一种二价金属的卤化物。

按照 US. 4,252,670,烯烃聚合用的催化剂组分的制法是,用一种卤化剂来处理有机镁的化合物,并向所得的反应产物中添加一种路易斯碱和四氯化钛。按照 US5,006,620,烯烃聚合用的催化剂组分的制法是,接连用一种有机镁的化合物,一种气态氯化剂,一种苯二甲酸的衍生物,一种 C₁₋₈ 链烷醇和四氯化钛来处理硅石。该氯化剂选自氟气和氢氟酸。

按照本发明现已发现,一种非活化硅石能与镁的有机化合物反应,产生一种易于用硅,锡或铋的卤化物卤化的活性载体。也已发现,这种卤化的活性载体能与四氯化钛和特定的路易斯碱反应,简单而经济地产生一种固体催化剂组分,该催化剂在将 α -烯烃聚合成有规立构聚合物方面具有高活性。

按照以上所述,本发明涉及一种在丙烯和其它 α -烯烃聚合成有规立构聚合物方面具有活性的催化剂固体组分的制备方法,该催化剂包含一种硅石载体和含有镁、卤素、钛和一种路易斯碱在内的催化活性部分,该方法包括:

(i)通过使该硅石与二烷基镁或烷基卤化镁(溶于惰性烃溶剂中)的溶液接触来处理非活性硅石载体,操作条件是:镁化合物对硅石的重量比为 0.1/1—10/1,温度范围为 20°C 至液相的沸点,处理的

时间是使镁化合物足以完全或近于完全地沉积在硅石上；

(ii)通过使该活性载体与卤化剂(溶于惰性烃溶剂中)的溶液接触来卤化在工序(i)中处理后的载体,该卤化剂选自硅,锡或锑的卤化物,操作条件是:卤化剂对在工序(i)中沉积的镁化合物的摩尔比为0.1/1—100/1,温度为 -20°C — 100°C ,接触的时间为0.5—5.0小时;

(iii)通过使该卤化后的载体与过量的四氯化钛(或者是液体,或者是溶于惰性烃溶剂中的溶液)接触来“钛酸化”(titanation)在工序(ii)中卤化后的载体,操作温度是 80 — 120°C ,经过的时间是0.5—5.0小时。

(iv)通过使在工序(iii)中被钛酸化的载体与路易斯碱(液体本身,或其在一中惰性烃溶剂中的溶液)接触来形成催化剂固体组分,操作条件是:该路易斯碱对在工序(i)中吸附的镁化合物的摩尔比为0.05/1—0.5/1,温度为 80 — 120°C ,接触的时间为0.5—5.0小时;

(v)从工序(iv)的反应产物中回收该催化剂固体组分。

适于用作本发明催化剂载体的硅石最好是微球状多孔的硅石,粒径为 20 — $100\mu\text{m}$,表面积 150 — $400\text{m}^2/\text{g}$,孔体积 1.3 — $1.8\text{ml}/\text{g}$,平均孔径 20 — 30A (埃)。这种硅石未经过预先活化,从而所含的羟基与水的总量一般高于1%(重量),其最大值为5%(重量)。

在本发明方法的工序(i)中,使硅石载体悬浮于溶解在一种惰性

有机溶剂里的二烷基镁或烷基卤化镁的溶液中。

适合于这一目的的镁化合物是可用



表示的化合物，式中 R, R' 和 R'' 各自分别代表一种含 1—12 个碳原子的直链或支链的烷基， X 代表一个卤原子，最好是氯。具体实例是二乙基镁，乙基丁基镁，二己基镁，丁基辛基镁和二辛基镁，相应的氯化衍生物和它们的混合物。

适合于这一目的的惰性烃溶剂的实例是诸如戊烷，异戊烷，己烷，庚烷和辛烷之类的脂族烃溶剂。

在实施中把载体加到镁化合物溶液中的，或者最好把载体悬浮于一种选自上面提到的那些惰性有机溶剂中，然后向制得的悬浮液中缓缓添加溶于同样的或者其它惰性烃溶剂的镁化合物溶液。

所得悬浮液的保存温度是从 20°C 至液相的沸点，最好是在 $50-70^{\circ}\text{C}$ 。

在本工序中使镁化合物沉积在硅石载体上，为了保证工序(ii)的成功，重要的是镁化合物的用量不应大于载体能够吸附的量，为此，镁化合物对硅石的重量比可以是 $0.1/1-10/1$ ，优选的是 $0.2/1-1.5/1$ ，而最好是约 $1/1$ 。

在上述情况下，使镁化合物完全或近似于完全吸附所需的时间为 10 分钟—2 小时，这取决于所选的温度，在优选的方法中为约 0.

5—1.0 小时，

处理结尾，用例如沉积法，过滤法或离心分离法从悬浮液中分离出固体，然后用一种诸如液态脂族烃之类的情性溶剂洗涤，并尽可能干燥。

在本发明方法的工序(ii)中，将如上述那样处理过的载体与一种选自硅，锡和锑的卤化物的卤化剂接触并反应。

适合于这一目的的卤化硅是氯化硅和溴化硅和氯硅烷和溴硅烷。这类化合物的具体实例是四氯化硅，四溴化硅，三氯硅烷，乙烯基三氯硅烷，三氯乙氧基硅烷和氯乙基三氯硅烷，其中优选的是四氯化硅。

其它合适的卤化剂是锡和锑的氯化物和溴化物，诸如五氯化锑和优选的四氯化锡。

在工序(ii)中，将处理过的载体悬浮在一种情性有机溶剂中，一般说来脂族烃溶剂，诸如戊烷、异戊烷、己烷，庚烷和辛烷中，把卤化剂加到这样制得的悬浮液中，把所得的悬浮液加热到 -20°C — 100°C ，时间为0.5—5小时。最好在 70°C — 95°C 加热1—2小时。

如前面指出的那样，在工序(ii)中，卤化剂对镁化合物的摩尔比为0.1/1—100/1，该比值为约10/1时，能获得最好的结果。

卤化处理结尾，用例如沉积法，过滤法或离心分离法从悬浮液中分离出固体，然后用一种诸如液态脂肪族烃之类的情性溶剂洗涤，并尽可能干燥。

在本发明的工序(iii)中,通过与四卤化钛,最好是四氯化钛反应使工序(ii)的已卤化的载体钛酸化。

更具体地说,本工序通过已卤化载体悬浮于液体四卤化钛或其一种上述惰性烃溶剂的溶液中,用过量的四卤化钛来完成。操作温度从 80℃到 120℃不等,经过的时间取决于所选定的温度,可从 0.5—5.0 小时不等,在优选的实施方案中,温度为约 95℃,经过的时间约为 1 小时。

在上述情况下,有约 3—7%(重量)的钛被固定到经氟化的载体上。

在本发明制备过程的工序(iv)中,使在工序(iii)中已钛酸化的载体与一种路易斯碱接触,可用的路易斯碱(或内部电子给体)是醚,胺,酯,醇化物,硅烷化合物,酮和磷酰胺。所用的酯可以是有机型或无机型的。芳族酯诸如邻苯二甲酸二异丁酯,苯甲酸,对甲氧基苯甲酸和对甲苯甲酸的烷基酯;脂族酯诸如碳酸二乙酯,新戊酸乙酯,乙酸乙酯和马来酸二甲酯特别适合于这一目的。可用于此目的其它化合物是烷基芳基硅烷和烷氧基硅烷。

在优选的实施方案中,把路易斯碱添加到钛酸化工序(iii)结尾得到的反应混合物中,该路易斯碱对在工序(i)中吸附的镁化合物的摩尔比从 0.05/1—0.5/1,操作温度为 80—120℃,经过时间为 0.5—5.0 小时,在优选的实施方案中,摩尔比为 0.1/1—0.3/1,温度为约 95℃,经过约 1 小时。

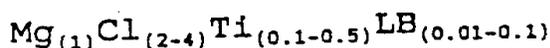
按照这种方法制得固体催化剂组分，并在制备过程的工序(V)进行回收，用一种烃溶剂洗涤并尽可能干燥。

使这样制得的固体催化剂组分在上述操作条件下受到一次或几次四卤化钛的处理，来提纯催化剂，以使全部催化剂络合物结构均匀，以便在聚合相中有同一种类的立体定向活化中心。

在另一个实施方案中，把固体催化剂组分在有一种液态脂族烃的情况下加热，以溶解和除去任何可能存在的吸附在活性表面或钛络合物上的四氯化钛。

就一切情况而论，通过如上操作制得了催化剂固体组分，其中含有硅石载体(10—90%(重量))和含镁，卤素和钛的催化活性部分，以及选择的路易斯碱。按照本发明的固体催化剂的催化活性组分通常含有：4—8%(重量)的镁，20—35%(重量)的氯，3—7%(重量)的钛，和1—15%(重量)的路易斯碱，其中部分钛处于三价，部分钛处于四价状态， $Ti(III)/Ti(IV)$ 之比通常从0.05/1—1/1。

用摩尔比来表示，该活性部分的组成在下列范围之内：



式中 LB = 路易斯碱。

现已用实验方法发现，二烷基镁同四氯化硅以0.5/1—20/1的摩尔比，在没有硅石载体的情况下进行反应，用X射线衍射分析发

现产生了一种混有或多或少份量的未知产物的氯化镁固体。更具体地说,这样生成的氯化镁是以 α 和 γ 晶型存在(被认为几乎没有活性),只含有限量的 δ 型(活性型)。当二烷基镁同一定含量的水和/或羟基一起沉积在硅石上(本发明的工序(i))时,用四氯化硅处理(按照工序(ii))就生成一种完全无序的氯化镁分散相,实际上在X射线谱中 15°C 处几乎没有峰,呈无规取向薄片状态。这种最大无序状态的氯化镁,从催化观点来看是高度活性的。

现已发现,按照本发明,首先把四氯化硅沉积在含水和/或羟基的硅石上,然后用二烷基镁象对照实例描述的那样进行处理,则得不到合用的产物。这看来表明,在本发明的工序(i)中沉积的二烷基镁被接枝到硅石上(可能通过 $\text{Mg}-\text{O}-\text{Si}$ 型键),还表明这种接枝形态对与四氯化钛形成氯化工序(ii)的高分散的氯化镁是必不可少的,这看来已被下列事实进一步证实:通过使用一种已基本上除去水和羟基的预先活化的硅石得不到合用的产物。如另一个对照实例所示,在用二烷基镁处理前,通过把氯化镁沉积在硅石上也得不到合用的产物,而这进一步证实按照本发明的工序(i)和工序(ii)是多么重要。当本发明的工序(ii)中使用四氯化锡时,这种卤化剂和二烷基镁之间的反应看起来既导致生成了锡的烷基化合物,又导致生成了状态未加规定的聚合物聚集体。而这已被证明在制备高活性和立体定向烯烃聚合催化剂组分过程中是有效的。也已注意到,当没有二烷基镁时使五氯化锑与含水和/或羟基的硅石接触,导致还原成金属

梯。另一方面,在有二烷基镁的情况下,本发明的工序(ii)中的卤化剂从五价还原到三价,而这又一次证明本发明的工序(i)和工序(ii)是多么重要。

本发明还涉及一种丙烯和其它 α -烯烃立体定向聚合用的催化剂,该催化剂含有(A)上述催化剂固体组分;(B)三烷基铝或烷基卤化铝;(C)能与组分(B)形成络合物的电子给体化合物。

催化剂的组分(B)一般选自三烷基铝和烷基卤化铝(尤其是烷基氯化铝),其中烷基部分含有1-6个碳原子。其中优选的是三烷基铝诸如三己基铝,三丁基铝,三异丁基铝和三己基铝。

催化剂的组分(C)一般选自可用式



代表的烷氧基硅烷,式中 R^1, R^2 是苯基, R^3, R^4 是 C_1-C_4 烷基。组分(C)的具体例子是二甲氧基二苯基硅烷。

在本发明的催化剂中,铝(在组分(B)中)对钛(在组分(A)中)的原子比率通常从10/1-1,000/1,最好为50/1-150/1。此外,组分(B)和组分(C)的摩尔比通常可为5/1-20/1,最好为约10/1。

本发明的催化剂在丙烯和其它 α -烯烃聚合成高立体定向聚合物的生产过程中是高度活性的,尤其在丙烯聚合中,能够制得全同立构指数等于或大于95%的聚丙烯。使用本发明催化剂能够聚合的其它 α -烯烃的实例是丁烯-1,4-甲基戊烯-1和己烯-1。

聚合反应可以用下列方法实施:在惰性稀释剂中悬浮法,无溶剂

或稀释剂的环路反应器法,或者气相法。聚合反应温度通常为室温到120℃的范围,压力为0.1—10.1MPa

就一切情况而论,用本发明的催化剂操作制得的烯烃聚合物的粒径同所用的固体组分一模一样,因而只要选定了载体的粒度和粒度分布,就能够制成具有想要粒度的聚合物颗粒。

下列根据实验的实施例为本发明提供一种更好的具体说明。

实施例 1

向一个安装着回流冷却器,机械搅拌器和温度计的500ml烧瓶中在氮气氛下装填20g微球状硅石(粒度20—60 μ m,表面积320m²/g,孔体积1.6ml/g,水和羟基含量3%(重量)),100ml无水正庚烷和140ml丁基辛基镁(20.4g,122.5mmol;Mg₁But₁₅Oct₀₅)
在正庚烷中的20%(重量)溶液。使混合物在室温下反应1小时。过滤分出该固体,用正己烷充分洗涤,通过蒸发溶剂使之干燥。向所得固体中添加100ml正庚烷和280ml四氯化硅(2450mmol)。使混合物在65—70℃反应1小时,冷却到30℃,虹吸掉液体。用正己烷在—20℃充分洗涤固体,蒸发溶剂使之干燥。常温下向所得固体中添加466ml四氯化钛,将所得的悬浮液缓缓加热到90℃。当达到此温度时,就逐滴添加3.9ml的邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)。在反应中应保持下列试剂间的比率:Mg:Ti:DIBP=1:34.5:0.12。使悬浮

液在 90℃ 下保持 2 小时。然后在 80℃ 虹吸掉液体，混合物冷却到室温，用正戊烷充分洗涤并干燥。

制得 42.2g 颗粒状略带紫色的固体组分，其表观密度为 0.35g/ml，含 6.64% (重量)，含氯 31.06% (重量)，含钛 5.50% (重量)，其中的 20.5% 是呈三价状态。

如上制备的固体催化剂组分用于丙烯聚合的实验。

更具体地说，聚合反应是在一个安装着磁性搅拌器和电加热的 5 升高压釜中进行的。

在 115℃ 下用氮气流净化 2 小时后，将高压釜冷却到室温，进给 2l 正己烷，在搅拌下加热到 40℃。

在这一阶段，要采用的催化剂按如下操作进行制备：

把预先称好的固体组分在惰性气氛下和占总量 5% 的溶剂一起输送到一个 200ml 烧瓶中；

把含有溶剂，三乙基铝和二甲氧基二苯基硅烷的溶液装进连接到烧瓶顶部的分液漏斗中；

把分液漏斗所装溶液总量的 20% 向下进给到烧瓶中；

此时把催化剂，然后把三乙基铝和二甲氧基二苯基硅烷溶液进给到高压釜中。

然后将氢气和丙烯按确定的量进给到高压釜中。使高压釜加热到聚合温度。聚合结尾把所得的聚合悬浮体在丙酮—乙醇 (体积比 2 : 1) 混合物中凝聚。聚合物经过过滤，在烘箱中 60℃ 下烘干。

更具体地说,在本实施例中如上所述制备 150mg 固体催化剂组分,使用 17mmole 三乙基铝和 1.14mmole 二甲氧基二苯基硅烷,聚合反应进行如下:温度 70℃,总压力 1.5MPa,反应时间 1.5 小时,使用 0.5%(体积)的氢气作为分子量调节剂。

每克固体催化剂组分制得收率为 2.1Kg 的聚丙烯,这样制得的聚丙烯具有下列特性;

MFI(5Kg; 230℃) : 3.4g/10^分

(熔融流动指数—ASTMD1238L)

表观密度: 0.38g/ml

II: 95.3%

(全同立构指数,在正庚烷回流温度下提取无规部分 24 小时测得),

此外,聚丙烯具有下列粒度分布(μm)的颗粒形态(重量百分,以下同):

>2000	5.4%
2000 < >1000	9.2%
1000 < >500	64.1%
500 < >250	20.0%
250 < >125	1.1%
125 < >63	0.2%
<63	0.0%

实施例 2

把按实施例 1 制得的固体催化剂组分 10g 悬浮在 200ml 正庚烷中,把所得的悬浮液在 90℃下加热 1 小时,然后在加热下虹吸抽出过量的正庚烷。在 60℃下添加另外 200ml 正庚烷,把所得的悬浮液在 90℃下加热 1 小时,然后在加热下虹吸抽出过量的正庚烷。后一操作再重复二次,在操作的结尾,得到 8.7g 略带紫色的固体组分,它含有 7.1%(重量)的镁,28.0%(重量)的氯,4.1%(重量)的钛,其中 19%的钛呈三价状态。

将如上制备的固体催化剂组分用于丙烯聚合的试验。更具体地说,方法与实施例 1 类似。聚合反应进行如下:温度 70℃,总压力 1.5 MPa,反应时间 3 小时,使用 0.5%(体积)的氢气作为分子量调节剂。

每克固体催化剂组分制得收率为 1.62Kg 的聚丙烯,这样制得的聚丙烯具有下列特性:

MFI(5Kg; 230℃): 6.1g/10^分

表观密度: 0.40g/ml

II:

95%

此外,聚丙烯具有下列粒度分布(μm)的颗粒形态:

>2000	2.3%
2000< >1000	5.3%
1000< >500	63.8%
500< >250	26.7%
250< >125	1.9%
125< >63	0.0%
<63	0.0%

实施例 3

把按实施例 1 中制得的固体催化剂组分 10g 悬浮在 200ml 四氯化钛中。把所得的悬浮液在 90°C 下加热 1 小时,然后在加热 90°C 的操作下虹吸抽出过量的四氯化钛。然后添加 200ml 正庚烷,把所得的悬浮液在 90°C 下加热 1 小时。然后在同一温度下过滤,把固体冷却到室温,用正庚烷洗涤并使之干燥。得到 9.4g 略带紫色的

固体组分,它含 7.0%(重量)的镁,30.7%(重量)的氯,4.7%(重量)的钛,其中 16.5%的钛呈三价状态。

将如上制备的固体催化剂组分用于试验丙烯的聚合。更具体地说,方法与实施例 1 类似。聚合反应进行如下:温度 70°C,总压力 1.5MPa,反应时间 3 小时,使用氢气作为分子量调节剂。

每克固体催化剂组分制得收率为 3.8Kg 的聚丙烯,这样制得的聚丙烯具有下列特性:

MFI(5Kg;230°C): 3.6g/10^分

表观密度: 0.41g/ml

II: 95%

此外,聚丙烯具有下列粒度分布(μm)的颗粒形态:

>2000	0.0%
2000 < >1000	15.9%
1000 < >500	69.7%
500 < >250	14.2%
250 < >125	0.2%
125 < >63	0.0%
<63	0.0%

在一个相同,但反应时间是 4 小时的聚合试验中,每克固体催化
剂组分制得收率为 4.7Kg 的聚丙烯。这样制得的聚丙烯具有下列特

性: MFI(5Kg;230°C): 1.5g/10分

表观密度: 0.41g/ml

II: 95%

此外,聚丙烯具有下列粒度分布(μm)的颗粒形态:

>2000	0.0%
2000< >1000	20.5%
1000< >500	62.2%
500< >250	16.6%
250< >125	0.7%
125< >63	0.0%
<63	0.0%

实施例 4

用象实施例 1 中所述的同样的方法,按硅石和丁基辛基镁之间的反应和按随后与四氯化硅的反应制备固体催化剂组分。

室温下向这样制得的 20g 固体中添加 645ml 的四氯化钛,把所得的悬浮液缓缓加热到 110℃并在此温度下保持 30 分钟,然后逐滴添加 3.9ml 的邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)。在反应中保持各反应物间的下列比值: $Mg : Ti : DIBP = 1 : 34.5 : 0.12$ (如同在实施例 1 中那样),悬浮液在 90℃下保持 2 小时,然后在搅拌下加热到 110℃达 1.5 小时。在加热到 95℃下过滤,添加 400ml 新鲜的四氯化钛,使温度在 90℃下保持 1 小时。液体在加热(温度 $\geq 80^\circ\text{C}$)中虹吸抽出,混合物用正庚烷在 $\geq 90^\circ\text{C}$ 下洗涤四次(每次 200ml 正庚烷),用正庚烷在室温下洗涤两次,然后干燥。

得到一种颗粒状略带紫褐色的固体,其表观密度为 0.36g/ml,该固体含有 6.9%(重量)的镁,22.3%(重量)的氯,4.5%(重量)的钛,其中 22.3%的钛呈三价状态。

将这样制得的固体催化剂组分用于试验丙烯的聚合,在这一试验中使用 150mg 固体组分,14mmole 三乙基铝和 1.14mmole 二甲氧基二苯基硅烷。操作温度为 70℃,总压力 1.5MPa,反应时间 3 小时,用 0.5%(体积)的氢气作为分子量调节剂。

每克固体催化剂组分制得收率为 3.5Kg 的聚丙烯,这样制得的聚丙烯具有下列特性:

MFI(5Kg; 230°C): 2.0g/10分

表观密度: 0.39g/ml

II: 94%

此外,聚丙烯具有下列粒度分布(μm)的颗粒形态:

>2000	0.0%
2000 < > 1000	9.2%
1000 < > 500	71.2%
500 < > 250	19.1%
250 < > 125	0.5%
125 < > 63	0.0%
<63	0.0%

实施例 5

用象实施例 1 中所述的同样的方法,按硅石和丁基辛基镁之间的反应和按随后与四氯化硅的反应制备固体催化剂组分。

室温下向这样制得的 20g 固体中添加 645ml 的四氯化钛,把所得的悬浮液缓缓加热到 90℃,然后逐滴添加 7.8ml 的邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)。在反应中保持各反应物间的下列比值:Mg:Ti:DIBP 1:34.5:0.24,使悬浮液在 90℃下保持 2 小时,在加热到 95℃下虹吸抽出液体,添加 400ml 新鲜的四氯化钛,使温度在 90℃下保持 1 小时。在加热(温度 $\geq 80^{\circ}\text{C}$)中虹吸抽出液体,混合物用正庚烷在 $\geq 90^{\circ}\text{C}$ 下洗涤四次(每次 200ml 正庚烷),用正庚烷在室温下洗涤两次,然后干燥。

得到一种颗粒状略带紫褐色的固体,其表观密度为 0.35g/ml,该固体含有 5.7%(重量)的镁,30.8%(重量)的氯,5.7%(重量)的钛,其中 12%的钛呈三价状态。

将这样制得的固体催化剂组分用于试验丙烯的聚合,在这一试验中使用 150mg 固体组分,18mmole 三乙基铝和 1,14mmole 二甲氧基二苯基硅烷。操作温度为 70℃,总压力 1.5MPa,反应时间 3 小时,用 0.5%(体积)的氢气作为分子量调节剂。

每克固体催化剂组分制得收率为 2.7Kg 的聚丙烯,这样制得的聚丙烯具有下列特性:

MFI(5Kg; 230℃): 3.6g/10分

表观密度:

0.40g/ml

II:

90%

此外,聚丙烯具有下列粒度分布(μm)的颗粒形态:

>2000	0.2%
2000 < >1000	10.2%
1000 < >500	73.6%
500 < >250	15.2%
250 < >125	0.5%
125 < >63	0.3%
<63	0.0%

实施例 6

向一个安装着回流冷却器,机械搅拌器和温度计的 500ml 烧瓶中在氮气氛下加入 20g 硅石(其特性在实施例 1 中指出),100ml 无水正庚烷和 140ml 丁基辛基镁 (20.4g, 122.5mmole;

$Mg_1But_{15}Oct_{05}$)在正庚烷中的 20%(重量)溶液。使混合物在室温下反应 1 小时。过滤分出该固体,用正己烷充分洗涤,通过蒸发溶剂使之干燥。向所得固体中添加 100ml 正庚烷,在搅拌下使温度降至 $-20^{\circ}C$ 。当达到这一温度时,添加 14.4ml (122.5mmole) 的四氯化锡。将温度在 30 分钟内调到上述确定值,使混合物在上述条件下保持 1 小时。然后加热到 $70^{\circ}C$,在此温度下保持 1 小时,冷却到室温,然后虹吸抽出液体。用另外的 14.4ml 的四氯化锡重复这一处理。在第二次氯化处理的结尾,于室温下虹吸抽出液体,用正己烷在 $-20^{\circ}C$ 下洗涤固体五次,每次 300ml,用正戊烷在 $0^{\circ}C$ 下洗涤固体两次。在大气压下温度低于 $40^{\circ}C$ 的氮气流中使固体干燥。

向这样制得的固体中于室温下添加 466ml 的四氯化钛,把所得的悬浮液缓缓加热到 $90^{\circ}C$ 。当达到这一温度时,逐滴添加 3.9ml 的邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)。在反应中保持各反应物的下列比值:
 $Mg : Ti : DIBP$ 1 : 34.5 : 0.12。使悬浮液在 $90^{\circ}C$ 下保持 2 小时,然后在 $90^{\circ}C$ 下虹吸抽出液体,添加另外的 466ml 的四氯化钛,混合物在 $90^{\circ}C$ 下再保持 1 小时。然后在加热中虹吸抽出液体,并用 400ml 正庚烷在 $90^{\circ}C$ 下洗涤二次。在加热中虹吸抽出液体,用正戊烷于室温下洗涤四次每次 300ml,并在大气压下温度低于 $40^{\circ}C$ 的氮气流中使固体干燥。

这样就制得 22.9g 浅桃红色颗粒状固体组分,其表观密度为 0.29g/ml,该固体含 7.14%(重量)的镁,30.27%(重量)的氯,4.49%

(重量)的钛,其中 9.2%的钛呈三价状态。

将上面制备的固体催化剂组分用于试验丙烯的聚合,更具体地说,这一试验象在实施例 1 中那样进行,温度为 70°C,总压力 1.5 MPa,反应时间 3 小时,用氢气作为分子量调节剂。

每克固体催化剂组分制得收率为 4.84Kg 的聚丙烯,这样制得的聚丙烯具有下列特性:

MFI(5Kg; 230°C): 5.4g/10分

表观密度: 0.41g/ml

II: 95%

此外,聚丙烯具有下列粒度分布(μm)的颗粒形态:

>2000	2.1%
2000 < >1000	15.8%
1000 < >500	59.7%
500 < >250	14.5%
250 < >125	4.9%
125 < >63	3.0%
<63	0.0%

实施例 7

在本实施例中使用一种如同实施例 1 中所述制得的固体组分,不同之处在于该组分含有 7.3%(重量)的镁,31.8%(重量)的氯,3.6%(重量)的钛,其中 7%的钛呈三价状态。

将这种固体催化剂组分用于试验丙烯的聚合,更具体地说,使用 74mg 固体组分,5.7mmole 的三乙基铝和 0.53mmole 二甲氧基二苯基硅烷。试验在 70℃ 温度,3.0MPa 的总压力下进行,反应时间 4 小时,用 0.5%(体积)的氢气作为分子量调节剂。

每克固体催化剂组分制得收率为 5.3Kg 的聚丙烯,这样制得的聚丙烯具有下列特性:

MFI(5Kg; 230℃): 3.2g/10^分

表观密度: 0.46g/ml

II: 95.5%

此外,聚丙烯具有下列粒度分布(μm)的颗粒形态:

>2000	0.9%
2000 < > 1000	34.1%
1000 < > 500	56.3%
500 < > 250	8.5%
250 < > 125	0.2%
125 < > 63	0.0%
<63	0.0%

实施例 8

使用象实施例 1 中所述制备的固体催化剂组分来试验液态丙烯的聚合。更具体地说,聚合反应是在一个安装着磁搅拌器和电加热的 2.8 升高压釜中进行的,在 115°C 下用氮气流将它净化 2 小时后,使其冷却到室温,进给 2000ml 丙烯,在搅拌下加热到 40°C。

在这一阶段,要采用的催化剂按如下操作进行制备:

把预先称好的固体组分在惰性气氛下同 50ml 的正己烷一起输送到一个 200ml 烧瓶中;

把含有正己烷,三乙基铝和二甲氧基二苯基硅烷的 200ml 溶液装进连接到烧瓶顶部的分液漏斗中;

把分液漏斗所装溶液总量的 20% 向下进给到烧瓶中;

此时把催化剂,然后把三乙基铝和二甲氧基二苯基硅烷溶液进

给到高压釜中。

把与预定的分子量相当的氢气量进给到高压釜中。使其加热到聚合温度。聚合结尾,加以脱气,将聚合物在烘箱中于 60℃ 下干燥。

更具体地说,在本实施例中使用 100mg 实施例 1 的催化剂固体组分,8.5mmole 三乙基铝和 0.57mmole 的二甲氧基二苯基硅烷,聚合反应在 70℃ 的温度,3.0MPa 的总压力下进行,反应时间 3 小时,用氢气作为分子量调节剂。

每克固体催化剂组分制得收率为 5.5Kg 的聚丙烯,这样制得的聚丙烯具有下列特性:

MFI(5Kg; 230℃): 0.65g/10^分

表观密度: 0.48g/ml

II: 97.3%

此外,聚丙烯具有下列粒度分布(μm)的颗粒形态:

>2000	0.0%
2000 < >1000	24.7%
1000 < >500	61.6%
500 < >250	12.0%

250 < > 125	1.0%
125 < > 63	0.5%
< 63	0.2%

实施例 9(对照用)

将 10.5mmole 无水氯化镁溶解于 250ml 乙酸乙酯中, 向一个安装着回流冷却器, 机械搅拌器和温度计的 500ml 烧瓶中在氮气氛下加入 20g 硅石(其特征在上面的说明书中已经指明)和上面制备的氯化镁的乙酸乙酯溶液。将混合物加热到回流温度经过 1 小时, 在低于 40°C 时虹吸抽出液体。在此阶段添加 60ml 的 20% (重量) 丁基辛基镁 (87g, 52.5mmole ; $Mg_1But_{15}Oct_{05}$) 的正庚烷溶液。使混合物在室温下反应 1 小时。用过滤法分离出固体, 用正己烷充分洗涤并借助蒸发残留溶剂使之干燥。向这样制得的固体中添加 144ml (1257mmole) 的四氯化硅。使混合物在回流温度 (60—70°C) 下反应 1 小时, 冷却到 30°C, 虹吸抽出液体。用正己烷在 -20°C 下充分洗涤固体, 借助蒸发溶剂使之干燥。

向这样制得的固体于室温下添加 207ml 的四氯化钛, 将所得的悬浮液缓缓加热到 90°C。当达到这一温度时, 逐滴添加 1.73ml 的邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)。在反应中保持各反应物间的下列比

值: $Mg : Ti : DIBP = 1 : 34.5 : 0.12$ 。使悬液在 $90^{\circ}C$ 下保持 2 小时, 然后在 $90^{\circ}C$ 下虹吸抽出液体, 再添加入另外 207ml 的四氯化钛, 使混合物在 $90^{\circ}C$ 下再保持 1 小时。然后在加热中虹吸抽出液体, 用正庚烷在 $90^{\circ}C$ 洗涤两次, 每次 400ml。然后在加热中虹吸抽出液体, 用正戊烷在室温下洗涤四次, 每次 300ml, 在常压和温度低于 $40^{\circ}C$ 的氮气流中使固体干燥。

由此制得了 26g 浅桃红色颗粒状固体组分, 其表观密度为 0.28g/ml, 该组分含 6.87% (重量) 的镁, 29.65% (重量) 的氯, 2.13% (重量) 的钛, 其中 9.6% 的钛呈三价状态。

将这样制得的固体催化剂组分用于试验丙烯的聚合, 更具体地说, 聚合按实施例 1 所述的进行, 温度为 $70^{\circ}C$ 温度, 总压力 1.5MPa, 反应 3 小时, 使用氢气作为分子量调节剂。

每克固体催化剂组分制得收率为 0.18Kg 的聚丙烯, 这样制得的聚丙烯具有的全同立构指数小于 75%。

实施例 10(对照用)

在氮气氛下向一个安装着回流冷却器, 机械搅拌器和温度计的 500ml 烧瓶中加入 20g 硅石(其特征在上面的说明书中已经指出) 和 100ml 无水正庚烷, 在室温和搅拌下逐滴缓慢添加 140ml 的四氯化硅(1222mmole)。将混合物加热到回流温度($65-70^{\circ}C$)达 1 小时。

然后将混合物用虹吸抽出液体并在低于 40℃ 的温度下保存,在添加 100ml 无水正庚烷之后,把 140ml 的丁基辛基镁($Mg_1But_{15}Oct_{05}$; 20.4g, 122.5mmole) 20% (重量) 的正庚烷溶液逐滴缓缓加入。使混合物在室温下反应 1 小时。用过滤法分离出固体并用正己烷充分洗涤。在此阶段添加 100ml 的正庚烷和逐滴缓慢添加 140ml 的四氯化硅 (1222mmole)。使混合物在 65—70℃ 下反应 1 小时,冷却到 30℃ 并虹吸抽出液体,用正己烷在 -20℃ 下充分洗涤固体,并借助蒸发残留溶剂使之干燥。

室温下向这样制得的固体添加 466ml 的四氯化钛,所得的悬浮液缓缓加热到 90℃,当达到这一温度时,逐滴添加 3.9ml (14.7mmole) 的邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)。在反应中保持各反应物间的下列比值: $Mg : Ti : DIBP = 1 : 34.5 : 0.12$,使悬浮液在 90℃ 下保持 2 小时,然后在 90℃ 下虹吸抽出液体,添加另外 466ml 的四氯化钛,全部混合物在 90℃ 下再保持 1 小时。然后在加热 (90℃) 中虹吸抽出液体,用 400ml 正庚烷在 90℃ 下洗涤两次,在加热中虹吸抽出液体并用正戊烷在室温下洗涤四次,每次 300ml。然后在大气压下低于 40℃ 的氮气流中使固体干燥。

这样制得 28g 浅桃红色的颗粒状固体催化组分,其表观密度为 0.28g/ml,该组分含 4.48% (重量) 的镁,17.97% (重量) 的氯,1.89% (重量) 的钛,其中 12% 的钛呈三价状态。

将这样制得的固体催化剂组分用于试验丙烯的聚合,更具体地

说,使用象实施例1中所述的同样方法,温度为70℃,总压力1.5MPa,反应时间3小时,使用氢气作为分子量调节剂。

每克固体催化剂组分制得收率为1.39Kg的聚丙烯,这样制得的聚丙烯具有下列特性:

MFI(5Kg;230℃): 5.7g/10分

表观密度: 0.39g/ml

II: 78%

此外,聚丙烯具有下列粒度分布(μm)的颗粒形态:

>2000	0.0%
2000 < >1000	1.0%
1000 < >500	75.0%
500 < >250	24.3%
250 < >125	1.7%
125 < >63	0.0%
<63	0.0%