



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103270056 B

(45)授权公告日 2019.02.12

(21)申请号 201180062424.5

(22)申请日 2011.12.16

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103270056 A

(43)申请公布日 2013.08.28

(30)优先权数据
10196980.6 2010.12.24 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.06.24

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2011/073117 2011.12.16

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/084735 EN 2012.06.28

(73)专利权人 巴塞尔聚烯烃意大利有限责任公司
地址 意大利米兰

(72)发明人 G.科利纳 D.埃万格利斯蒂
O.富斯科 B.加迪

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 韦欣华 万雪松

(51)Int.Cl.
C08F 10/00(2006.01)
C08F 4/02(2006.01)
C08F 4/654(2006.01)

(56)对比文件
CN 1047302 A,1990.11.28,
CN 1551893 A,2004.12.01,
审查员 许喆

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

氯化镁-乙醇加合物和由其获得的催化剂组分

(57)摘要

一种固体加合物,其包括氯化镁和乙醇,其中每摩尔氯化镁中乙醇的摩尔数是2至5,且其中由水银孔隙度测定并以埃计量的所述加合物的平均孔半径与乙醇的摩尔数之间的比值高于500。

1. 一种固体加合物,其包含氯化镁和乙醇,其中每摩尔氯化镁中乙醇的摩尔数为2至5,且其中由水银孔隙度测定并以埃计量并且由于直到 $1\mu\text{m}$ 的小孔的所述加合物的平均孔半径与每摩尔氯化镁中乙醇的摩尔数之间的比值高于600,所述水银孔隙度通过在压力下侵入水银并利用由Carlo Erba提供的“Pascal 240”系列孔隙度仪进行测量。

2. 根据权利要求1的固体加合物,其中相应于2.2-4.5的乙醇的摩尔数,所述加合物的平均孔半径与乙醇的摩尔数之间的比值高于600。

3. 根据前述任一项权利要求的固体加合物,其较大轴和较小轴之间的比值等于或小于1.5且平均直径在 $5\text{--}150\mu\text{m}$ 之间。

4. 根据权利要求1或2的固体加合物,其具有 $0.05\text{--}0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 的水银孔隙度,且孔的平均孔半径为 $0.18\text{--}0.35\mu\text{m}$ 。

5. 通过对权利要求1的固体加合物部分脱醇获得的固体加合物,其特征在于每摩尔 MgCl_2 含0.1至3摩尔乙醇,且其通过Hg方法确定的孔隙度是 $0.2\text{至}1.5\text{ cm}^3/\text{g}$,孔的平均孔半径为 $0.14\text{至}0.3\mu\text{m}$,所述水银孔隙度通过在压力下侵入水银并利用由Carlo Erba提供的“Pascal 240”系列孔隙度仪进行测量。

6. 制备权利要求5的固体加合物的方法,其包括:

(a) 第一步,将 MgCl_2 和乙醇混合,在 MgCl_2 -醇加合物的熔融温度或更高加热该体系并保持所述条件以便获得完全熔融的加合物;所述步骤的特征在于添加额外量的水以便使其含量达到 MgCl_2 、乙醇和水混合物总重量的至少1%;

(b) 在随后的步骤中,将所述熔融加合物在液体介质中乳化,该液体介质与所述熔融加合物不混溶且对所述熔融加合物而言是化学惰性的;

(c) 通过使该熔融加合物与惰性冷却液接触来使其骤冷,由此获得该加合物的凝固;和

(d) 对固化的加合物执行脱醇处理,以将乙醇含量降至0.1-3摩尔/摩尔 MgCl_2 的范围。

7. 用于烯烃聚合反应的固体催化剂组分,其是通过使根据前述权利要求1-5中任一一项的固体加合物与一或多种过渡金属化合物反应而得到的。

8. 根据权利要求7的固体催化剂组分,其中所述过渡金属化合物选自具有通式 $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{X}_{y-n}$ 的钛化合物,其中n介于0和y之间;y是钛的化合价;X是氯且R是烷基。

9. 根据权利要求8的固体催化剂组分,其中所述过渡金属化合物与所述加合物之间的反应是在电子给体化合物的存在下进行的,该电子给体选自酯、醚、胺、硅烷和酮。

10. 用于烯烃聚合反应的催化剂,其包含根据权利要求7-9任一一项的催化剂组分与有机铝化合物之间的反应的产物。

11. 根据权利要求10的用于烯烃聚合反应的催化剂,其中所述有机铝化合物是三烷基铝化合物。

12. 根据权利要求10或11的用于烯烃聚合反应的催化剂,其进一步包含外部给体。

13. 一种通式为 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的烯烃的聚合方法,其中R是氢或具有1-12个碳原子的烷基,所述方法是在根据权利要求10-12任一一项的催化剂的存在下进行的。

氯化镁-乙醇加合物和由其获得的催化剂组分

[0001] 本发明涉及氯化镁/乙醇加合物,其特征在于特定的化学及物理特性。本发明的加合物尤其可用作烯烃聚合反应的催化剂组分的前体。

[0002] MgCl_2 ·醇加合物和他们在制备用于烯烃聚合反应的催化剂组分中的应用是本领域所熟知的。

[0003] 在WO 98/44009中公开了具有改善特性的 MgCl_2 ·醇加合物,其特征在于特定的X-射线衍射光谱,其中,在 5° - 15° 之间的 2θ 衍射角范围内存在三条主要的衍射线,相应的衍射角 2θ 为 $8.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $9.4 \pm 0.2^\circ$ 、和 $9.8 \pm 0.2^\circ$,最强的衍射线位于 $2\theta = 8.8 \pm 0.2^\circ$,其他两条衍射线的强度是最强烈衍射线强度的至少0.2倍。所述加合物可具有通式 $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{EtOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$,其中m在2.2-3.8之间,而n在0.01-0.6之间。由这些加合物获得的催化剂组分具有高的聚合活性。

[0004] 然而,该加合物和由其获得的催化剂可能遭受某些形态不稳定性,其在催化剂制备或聚合期间会造成催化剂或聚合物破碎。已经预见该破碎可能与颗粒的某些机械脆性相关。

[0005] 作为改善形态稳定性的尝试,使该加合物在与钛化合物反应之前经受脱醇处理以增加最终催化剂的孔隙度。这种处理可以改善该加合物和由此衍生的催化剂颗粒的稳定性,但还会大幅降低该催化剂活性。

[0006] 在WO 2004/026920中提出制备醇量增加的加合物,且其特征在于特定的X-射线衍射光谱。如果照此将其转换成催化剂组分,这些加合物能够产生具有增强活性的催化剂。另一方面,如果在与Ti化合物反应之前将该加合物部分脱醇,与由在制备过程中直接获得的具有相同数量醇且没有脱醇的加合物所产生的催化剂相比,其能够提供具有更高孔隙度的催化剂。然而,该加合物的形态稳定性仍不令人满意,当在大型设备中制备催化剂时,大量催化剂颗粒破碎。

[0007] 本申请人现已发现新的具有特定化学及物理特性的 $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{EtOH}$ 加合物,其能够产生具有高活性和形态稳定性的催化剂组分。

[0008] 尤其是,本发明加合物的特征在于,相对于具有相同醇含量的现有技术的加合物而言,其具有提高的机械抗性。这种提高的机械抗性可由在超声波作用下颗粒增加的抗破碎性来证明。

[0009] 而且,该加合物的局部脱醇允许制备催化剂组分,相对于现有技术的催化剂的聚合物而言,该催化剂组分产生具有更高孔隙度的聚合物。

[0010] 因此,本发明的目的是一种加合物,其包含氯化镁和乙醇,其中每摩尔氯化镁中乙醇的摩尔数为2至5,且其中由水银孔隙度测定并以埃计量的所述加合物的平均孔半径与乙醇的摩尔数之间的比值高于500。

[0011] 优选,相应于优选为2.2至4.5、更优选2.5至4.2的乙醇的摩尔数,所述比值高于540、更优选高于600。

[0012] 可根据以下方法获得具有上述特征的加合物。第一步,将 MgCl_2 、乙醇和适量的水接触,在 MgCl_2 -醇加合物的熔融温度或更高加热该体系,并保持所述条件以便获得完全熔

融的加合物。尤其是,在搅拌条件下将该加合物优选在等于或高于其熔融温度的温度下保持等于或大于2小时、2至50小时和更优选地5至40小时的时间。

[0013] 由于 MgCl_2 和 EtOH 极易吸水的事实,当采取标准步骤时最终加合物中存在一定量的水,通常为大约0.4-0.5wt。根据本方法,已经发现,通过引入额外量的水以使其含量为 MgCl_2 、乙醇和水混合物总重量的至少0.8%、优选至少1%、更优选至少1.5%和尤其是至少2%,能够获得所述加合物平均孔半径与乙醇摩尔数之间的上述比值。在特别优选的方面,水的用量范围是1%至5%,以该加合物的总重量计。相对于 MgCl_2 以摩尔计,水的摩尔数范围是0.1至0.5。

[0014] 然后将所述熔融加合物在液体介质中乳化,该液体介质与所述熔融加合物不混溶且对其是化学惰性的,最后通过使该加合物与惰性冷却液接触来使其骤冷,由此获得该加合物的凝固。还优选,在回收该固体颗粒之前,将他们在温度为-10至25℃范围的该冷却液中保留1至24小时的时间。由于该方法的特性,最终加合物的组成基本上与原料组合物相对应。

[0015] 该乳化液体介质可以是与该熔融加合物不混溶且对其呈化学惰性的任何液体。例如,可以使用脂肪族、芳香族或环脂族烃、以及硅油。脂肪族烃,如凡士林油,是特别优选的。

[0016] 骤冷液体优选选自在-30至30℃的温度范围内为液体的烃类。在这些之中,优选戊烷、己烷、庚烷或其混合物。

[0017] 在上述方法的一个变体中,将氯化镁的颗粒分散在与该熔融加合物不混溶且对其呈化学惰性的惰性液体中,在等于或高于形成加合物的熔融温度的温度下加热该体系,然后以蒸汽相添加期望量的乙醇/水混合物。将温度保持在完全熔融该加合物的值。一旦获得熔融态,则使该方法经受如上所述的相同步骤。

[0018] MgCl_2 在其中分散的液体是与上述相同类型的乳化液体。

[0019] 所有这些方法提供具有基本上球状的形态且平均直径在5-150 μm 之间的固体加合物,其非常适合制备用于烯烃聚合反应,尤其是气相聚合方法,的球状催化剂组分。术语“基本上球状的形态”是指较大轴和较小轴之间的比值等于或小于1.5且优选低于1.3的那些颗粒。

[0020] 如此获得的加合物的水银孔隙度是0.05至0.2 cm^3/g ,且孔的平均孔半径为0.18至0.35 μm 、优选0.2至0.3 μm 。如此获得的加合物能够比现有技术具有相同醇含量但是具有较低的孔半径/醇摩尔数之比的加合物更好地承受超声波处理。实际上,在根据下面指定的条件处理5分钟之后本发明的加合物的平均粒度(P50)的降低速率比现有技术的那些低得多。具体地,在处理后的本发明的加合物的P50是原始的约75%,而现有技术加合物的P50则下降到约50%。此外本发明的加合物的粒径分布(SPAN)比现有技术的加合物保持得更好。在超声波处理后现有技术的加合物的粒径比本发明的加合物的粒径更加离散。

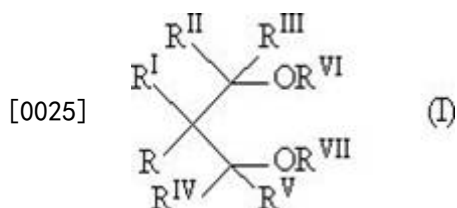
[0021] 当与过渡金属化合物反应时,本发明的加合物形成适用于烯烃聚合反应的催化剂组分。

[0022] 该加合物可以照原样(as such)与过渡金属化合物反应,或者,可以使该加合物经受脱醇的预备步骤。

[0023] 在过渡金属化合物之中,特别优选具有通式 $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{X}_{y-n}$ 的钛化合物,其中n介于0和y之间;y是钛的化合价;X是氯且R是具有1-10个碳原子的烃自由基、优选烷基,或COR基

团。在他们之中,特别优选具有至少一个Ti-Cl键的钛化合物,如四氯化钛或钛的氯醇盐(titanium chloroalcoholates)。优选的具体钛化合物是 TiCl_3 、 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_3\text{Cl}$ 。优选,通过将该加合物悬浮在冷的 TiCl_4 (通常 0°C)中来进行该反应;然后将如此获得的混合物加热,直到 80 – 130°C 并在该温度下保持 0.5 – 2 小时。然后去除过量的 TiCl_4 并回收固体组分。然后进行一或多次该用 TiCl_4 的处理。

[0024] 还可以在电子给体化合物(内部给体)的存在下进行过渡金属化合物与该加合物的反应,尤其是当要制备用于烯烃聚合反应的立体定向催化剂时。所述电子给体化合物可以选自酯、醚、胺、硅烷和酮。尤其是,优选单或多元羧酸的烷基和芳基酯,如例如苯甲酸、邻苯二甲酸、丙二酸和丁二酸的酯。这种酯的具体例是邻苯二甲酸正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正辛酯、二乙基2,2-二异丙基丁二酸酯、二乙基2,2-二环己基丁二酸酯、苯甲酸乙酯和苯甲酸对乙氧基乙酯。此外,还可以有利地使用具有下式的1,3-二醚:



其中 R 、 R^{I} 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 和 R^{V} 彼此相同或不同,他们是氢或具有 1 至 18 个碳原子的烷基; R^{VI} 和 R^{VII} 彼此相同或不同,且具有与 R – R^{V} 相同的含义只是他们不能是氢;一或多个 R – R^{VII} 基团可以连接形成环。特别优选其中 R^{VI} 和 R^{VII} 选自 C_1 – C_4 烷基的 $1,3$ -二醚。此外,还可使用在USP 7,388,061中公开的二醇酯给体。

[0026] 该电子给体化合物通常以相对于镁的摩尔比在 $1:4$ 和 $1:20$ 之间存在。

[0027] 优选,该固体催化剂组分的颗粒复制了如上说明的固体加合物的那些,因此显示出基本上球状的形态且平均直径在 5 – $150\mu\text{m}$ 之间。

[0028] 如上所述在与过渡金属化合物反应之前,还可使本发明的加合物经受脱醇处理,其目的是降低醇的含量和提高该加合物自身的孔隙度。可以根据已知的方法如在EP-A-395083中所述的那些方法来进行该脱醇处理。取决于该脱醇处理的程度,可以获得部分脱醇的加合物,其醇含量通常是每摩尔 MgCl_2 含 0.1 至 3 摩尔醇,且其孔隙度(用如下所述的Hg方法确定的)高于 $0.15\text{cm}^3/\text{g}$ 和优选 0.2 至 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$,孔的平均孔半径为 0.14 至 $0.3\mu\text{m}$ 、优选 0.15 至 $0.3\mu\text{m}$ 。

[0029] 在这类之中,特别关注的是含有 1 至 3 摩尔醇且孔隙度在 0.15 至 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 范围内的脱醇的加合物。在脱醇处理之后,根据如上所述的技术使该加合物与该过渡金属化合物反应,以便获得该固体催化剂组分。当进行热脱醇处理时,不会去除或仅仅在有限的程度去除水。因此,其在最终的部分脱醇的加合物中的相对量可能高于原始加合物。

[0030] 如前所述,本发明的固体催化剂组分显示出高于 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 和优选在 0.25 至 $2\text{cm}^3/\text{g}$ 之间的孔隙度(用Hg方法确定)。

[0031] 令人吃惊地,相对于由现有技术的脱醇加合物制备的催化剂组分,包含过渡金属化合物与 MgCl_2 –醇加合物(其是接着由本发明的加合物部分脱醇获得的)的反应产物的催化剂组分显示出改善的平衡性能如聚合活性、立体定向性、形态稳定性(较低的聚合物破碎)和聚合物孔隙度。特别关注的是通过使过渡金属化合物与含有 1 至 3 摩尔醇的脱醇加合物反应而获得的催化剂。如此获得的催化剂通常显示出比由在WO 2004/026920中所述的加

合物所产生的催化剂更高的活性和立体定向性以及改善的聚合物性能平衡如孔隙度和更低的破碎百分比(形态稳定性)。

[0032] 本发明的催化剂组分可通过与烷基Al化合物反应来形成用于 α -烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的聚合反应的催化剂,其中R是氢或具有1-12个碳原子的烃基。该烷基铝化合物优选选自三烷基铝化合物,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,如 AlEt_2Cl 和 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$,任选地以与前述三烷基铝化合物的混合物使用。

[0033] Al/Ti的比值高于1且通常在20-2000之间。

[0034] 在 α -烯烃,例如丙烯和1-丁烯,定向聚合的情况下,可以在制备如上所述催化剂的过程中使用电子给体化合物(外部给体),该电子给体化合物可以与用作内部给体的化合物相同或不同。在内部给体是多元羧酸的酯、尤其是邻苯二甲酸酯的情况下,该外部给体优选选自含有至少一个Si-OR键的硅化合物,其具有 $\text{R}_a^1\text{R}_b^2\text{Si}(\text{OR}^3)_c$ 的通式,其中a和b是0-2的整数,c是1至3的整数且(a+b+c)的总和为4; R^1 、 R^2 和 R^3 是含有1-18个碳原子的烷基、环烷基或芳基。特别优选的是这样的硅化合物,其中a是1,b是1,c是2, R^1 和 R^2 之中至少一个选自含有3-10个碳原子的支链烷基、环烷基或芳基且 R^3 是 C_1 - C_{10} 烷基、尤其是甲基。这种优选的硅化合物的实例是甲基环己基二甲氧基硅烷、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。此外,还优选这样的硅化合物,其中a是0,c是3, R^2 是支链烷基或环烷基且 R^3 是甲基。这种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叔己基三甲氧基硅烷。

[0035] 还可以使用具有如前所述通式的1,3-二醚作为外部给体。然而,在使用1,3-二醚作为内部给体的情况中,可以避免使用外部给体,因为催化剂的立体定向性已经足够高了。

[0036] 如前所示,已经发现,本发明的组分和由其获得的催化剂能够应用于通式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的烯烃的(共聚)聚合反应的方法中,其中R是氢或具有1-12个碳原子的烃基。

[0037] 本发明的催化剂可用于任何本领域已知的烯烃聚合方法。他们可被用于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,他们还可用于在一或多个流化或机械搅拌床反应器中以气相操作实施的聚合方法中。

[0038] 聚合通常在20至120°C的温度下、优选在40至80°C的温度下进行。当聚合在气相中进行时,工作压力通常在0.1-10MPa之间、优选在1-5MPa之间。在本体聚合中,工作压力通常在1-6MPa之间、优选在1.5-4MPa之间。

[0039] 本发明的催化剂对于制备大范围的聚烯烃产品来说是非常有用的。可制备的烯烃聚合物的具体例子是:高密度聚乙烯聚合物(HDPE,具有高于0.940g/cc的密度),包括乙烯均聚物和乙烯与具有3-12个碳原子的 α -烯烃的共聚物;线性低密度聚乙烯(LLDPE,具有低于0.940g/cc的密度)以及极低密度和超低密度(VLDPE和ULDPE,具有低于0.920g/cc至0.880g/cc的密度),由乙烯与一或多种含有3至12个碳原子的 α -烯烃的共聚物组成,其中由乙烯衍生的单元的摩尔含量高于80%;全同立构聚丙烯以及丙烯与乙烯和/或其它 α -烯烃的结晶共聚物,其中由丙烯衍生的单元的含量高于85%重量;丙烯与1-丁烯的共聚物,其中由1-丁烯衍生的单元的含量在1-40%重量之间;多相共聚物,其包含结晶聚丙烯基体和非晶相,该非晶相包含丙烯与乙烯和/或其它 α -烯烃的共聚物。

[0040] 给出以下实施例来说明本发明,而不是限制本发明本身。

[0041] 表征

[0042] 利用氮测定的孔隙度和表面积:是根据B. E. T. 方法测定的(使用由Carlo Erba提供的SORPTOMATIC 1900装置)。

[0043] 利用水银测定的孔隙度和表面积:

[0044] 利用由Carlo Erba提供的“Pascal 240”系列孔隙度仪进行测量。

[0045] 通过在压力下侵入水银来测量孔隙度。对于这个测量,使用连接到水银储存器和高真空泵的校准的膨胀计(毛细管直径3毫米)CD 3P(由Carlo Erba提供)。将称重数量的样品置于膨胀计内。然后将该装置置于高真空($<0.1\text{mm Hg}$)下并在这些条件下保持20分钟。然后将该膨胀计与水银储存器连接并使水银慢慢流入该膨胀计内直到其到达在膨胀计上于10cm高度处标记的水平。关闭连接该膨胀计至真空泵的阀,然后渐渐用氮气增加水银压力至 140kg/cm^2 。在该压力的作用下,水银进入孔内并且根据该材料的孔隙度该水平下降。

[0046] 直接由整体孔隙分布曲线计算孔隙度(cm^3/g) (对于载体和催化剂而言,由于直到 $1\mu\text{m}$ 的小孔;而对于聚合物而言,由于直到 $10\mu\text{m}$)和孔隙分布曲线,所述整体孔隙分布曲线是水银体积减小值和施加的压力值的函数(所有这些数据均是由与孔隙度仪连接的安装有专用Pascal软件(由C. Erba提供)的计算机提供并加工(elaborated))。

[0047] 由所有数值总和的孔隙分布曲线来以加权平均值确定平均孔尺寸,所述数值是通过在该曲线范围内的各个小孔部分的相对体积乘以所述部分的平均孔半径并除以100如此获得的总数。

[0048] 通过超声波测试机械稳定性

[0049] 为了用超声波评估载体和催化剂样品的形态,可以使用Malvern Mastersizer 2000仪器。Mastersizer 2000粒径分析仪通常被分成三个单元:

[0050] 1) 光学单元;适于测量尺寸在 $0.02\text{--}2000\mu\text{m}$ 的固体的光学核心单元,其配备有2个激光光源:红He/Ne激光器,功率5mw,波长633nm;蓝(二极管)激光器,波长450nm。

[0051] 2) 取样单元;用于50–120ml之间的体积的Hidro 2000S自动取样单元(以内部容积来操作)、离心泵、搅拌器和40W输出功率的超声波探针。

[0052] 3) PC操纵台;便携式LG Pentium系列,使用用于Windows 2000或NT的Malvern专业软件。利用Mie光学理论的数据加工方法(对于样品而言,折射率=1.596;对于n-庚烷而言,折射率=1.39)。

[0053] 方法说明

[0054] 为了测量,使用n-庚烷(加2g/l的抗静电Span 80)作为分散剂。测量池装有分散剂,同时将泵/拌搅器的速度设置为2205RPM。然后进行背景测量。然后使用固体或淤浆的专用装载装置装入样品,然后在监测器上检测遮蔽(obscuration)。一旦达到恒定的遮蔽,则通过使超声波探针的强度达到满刻度(调节器的100%)至10秒来使样品经受超声波;然后用Malvern仪器通过PSD测量法测量样品的稳定性。然后存储获得的数据并进行另一超声波处理,总共持续5分钟。在对同一样品施加超声波的同时,在不同的时间保存PSD数据,在期望的分析时间进行数据计算。在完成5分钟测试之后,收集淤浆样品并用于光学观察,还拍摄图片以显示超声波对样品形态稳定性的影响。

[0055] 该加合物和催化剂的平均粒径和粒径分布

[0056] 根据与机械稳定性测试所述相同的装置和方法来测量他们。唯一的不同在于在使样品经受PS测定之前使其经受30秒的超声波处理。

[0057] 平均粒径以P50给出。

[0058] 用公式 $\frac{P90 - P10}{P50}$ 计算粒径分布 (SPAN), 其中P90是这样的直径数值, 即90%总体积的颗粒的直径低于该数值; P10是这样的直径数值, 即10%总体积的颗粒的直径低于该数值; 以及P50是这样的直径数值, 即50%总体积的颗粒的直径低于该数值。

实施例

[0059] 制备催化剂组分的一般工序

[0060] 在0℃下向装备有搅拌器的1 L钢制反应釜内引入500cm³的TiCl₄;在室温且同时搅拌的条件下将30g的加合物与作为内部给体的适量邻苯二甲酸二异丁酯一起引入以使Mg/给体的摩尔比为8。将整个混合物在90分钟内加热至100℃并保持这些条件60分钟。停止搅拌并在15分钟之后在将温度保持在100℃的条件下从沉淀的固体中分离液相。实施对该固体的进一步处理, 即添加500cm³的TiCl₄, 将该混合物在110℃下加热10min并在搅拌条件下(500rpm)维持所述条件30min。然后中止搅拌并在30分钟之后在将温度保持在110℃的条件下从沉淀的固体中分离液相。对该固体实施另二个进一步处理, 即添加500cm³的TiCl₄, 将该混合物在120℃下加热10min并在搅拌条件下(500rpm)维持所述条件30min。然后中止搅拌并在30分钟之后在将温度保持在120℃的条件下从沉淀的固体中分离液相。然后, 在60℃下用500cm³的无水己烷冲洗3次并在室温下用500cm³的无水己烷冲洗3次。然后在40-45℃的温度下将获得的固体催化剂组分在氮环境下真空干燥。

[0061] 聚合试验的一般工序

[0062] 使用配备有搅拌器、压力计、温度计、催化剂加料系统、单体进料管线和恒温夹套的4升钢制高压釜。在反应器中装入0.01克的固体催化剂组分、0.76g的TEAL、0.06g的环己基甲基二甲氧基硅烷、3.2 l的丙烯、和2.0 l的氢气。将该体系在搅拌下于10min内加热至70℃并在这些条件保持120min。在聚合结束时, 通过去除任何未反应的单体来回收该聚合物并在真空下干燥。

[0063] 实施例1

[0064] 在配备有IKA RE 166搅拌器且含有1062g无水EtOH的容器反应器内在-8℃和搅拌的条件下引入547g的MgCl₂和11g的水。一旦添加完MgCl₂, 则将温度升高至108℃并在该温度保持20小时。然后, 当温度保持在108℃时, 向以2800rpm运转的乳化单元中, 使用设置为62ml/min的容积泵装入熔体同时使用设置为225ml/min的容积泵装入OB 55油, 并使熔体乳液形成油。当将熔体和油连续送料时, 将在约108℃下的混合物连续排入含有22升冷己烷的容器内, 将该容器保持在搅拌下并冷却以使最终温度不超过12℃。然后在24小时后, 用己烷洗涤回收的加合物固体颗粒并在40℃下真空干燥。组成分析显示, 该颗粒包含63%重量的EtOH、1.0%的水, 其余是MgCl₂。由于直到1μm的孔, 孔隙度是0.106cm³/g, 而平均孔半径是2204。其平均粒度 (P50) 是67.8μm。SPAN是1.6。

[0065] 然后, 根据一般工序, 使用所述加合物制备催化剂组分, 其性能记录在表1中。然后根据如上所述的工序使用该催化剂进行聚合试验, 其结果记录在表2中。

[0066] 另外,使如此获得的一部分加合物颗粒通过根据如上所述方法进行的超声波处理来经受机械稳定性试验。在5分钟的处理之后,P50变成52.5 μm ,而SPAN则未改变(1.6)。

[0067] 实施例2

[0068] 按照与实施例1所述的相同工序,不同的是引入20克的水。

[0069] 组成分析显示,该颗粒包含63.5%重量的EtOH、1.9%的水,其余是 MgCl_2 。由于直到1 μm 的孔,孔隙度是0.152 cm^3/g ,而平均孔半径是2610。其平均粒度(P50)是71.1 μm 。SPAN是1.8。然后根据一般工序,使用所述加合物制备催化剂组分,其性能记录在表1中。然后根据如上所述的工序使用该催化剂进行聚合试验,其结果记录在表2中。

[0070] 另外,使如此获得的一部分加合物颗粒通过根据如上所述方法进行的超声波处理来经受机械稳定性试验。在5分钟的处理之后,P50变成53.8 μm ,而SPAN则变成2.0。

[0071] 比较例3

[0072] 根据实施例1的工序制备 MgCl_2 -EtOH加合物,不同的是使用较低量的水。组成分析显示,该颗粒包含64.4%重量的EtOH、0.5%的水,其余是 MgCl_2 。由于直到1 μm 的孔,孔隙度是0.115 cm^3/g ,而平均孔半径是1640。其平均粒度(P50)是67.3 μm 。SPAN是1.6。然后,根据一般工序,使用所述加合物制备催化剂组分,其性能记录在表1中。然后根据如上所述的工序使用该催化剂进行聚合试验,其结果记录在表2中。

[0073] 另外,使如此获得的一部分加合物颗粒通过根据如上所述方法进行的超声波处理来经受机械稳定性试验。在5分钟的处理之后,P50变成33.8 μm ,而SPAN则变成2.6。

[0074] 实施例4

[0075] 将根据实施例2工序制备的加合物在氮流动下进行热脱醇,直到EtOH的含量达到54.3%b.w,而含水率是1.8%。如此脱醇的加合物显示出0.258 cm^3/g 的孔隙度和1774的平均孔半径。然后,根据一般工序,使用所述脱醇的加合物制备催化剂组分,其性能记录在表1中。然后根据如上所述的工序使用该催化剂进行聚合试验。结果记录在表2中。

[0076] 实施例5

[0077] 将根据实施例2工序制备的加合物在氮流动下进行热脱醇,直到EtOH的含量达到55.6%b.w,而含水率是1.8%。如此脱醇的加合物显示出0.237 cm^3/g 的孔隙度和1807的平均孔半径。然后,根据一般工序,使用所述脱醇的加合物制备催化剂组分,其性能记录在表1中。然后根据如上所述的工序使用该催化剂进行聚合试验。结果记录在表2中。

[0078] 实施例6

[0079] 将根据实施例2工序制备的加合物在氮流动下进行热脱醇,直到EtOH的含量达到57.5%b.w,而含水率是1.8%。如此脱醇的加合物显示出0.151 cm^3/g 的孔隙度和2065的平均孔半径。然后,根据一般工序,使用所述脱醇的加合物制备催化剂组分,其性能记录在表1中。然后根据如上所述的工序使用该催化剂进行聚合试验。结果记录在表2中。

[0080] 比较例7

[0081] 将根据比较例3工序制备的加合物在氮流动下进行热脱醇,直到EtOH的含量达到57.2%b.w,而含水率是0.4%b.w。如此脱醇的加合物显示出0.229 cm^3/g 的孔隙度和1069的平均孔半径。然后,根据一般工序,使用所述脱醇的加合物制备催化剂组分,其性能记录在表1中。然后根据如上所述的工序使用该催化剂进行聚合试验。结果记录在表2中。

[0082] 比较例8

[0083] 将根据比较例3工序制备的加合物在氮流动下进行热脱醇,直到EtOH的含量达到54%b.w,而含水率是0.4%b.w。如此脱醇的加合物显示出0.249cm³/g的孔隙度和1155的平均孔半径。然后,根据一般工序,使用所述脱醇的加合物制备催化剂组分,其性能记录在表1中。然后根据如上所述的工序使用该催化剂进行聚合试验。结果记录在表2中。

[0084] 表 1

[0085]

实施例	Ti %wt	Mg %wt	ID %wt
1	2.9	19.3	10.1
2	3.3	19.2	9.6
比较例3	2.7	19.4	10.8
4	3.1	19.4	8.9
5	3.0	19.5	8.9
6	2.8	19.2	10.2
比较例7	2.7	19.3	11.3
比较例8	3.1	18	13.4

[0086] 表2

[0087]

实施例	活性	I.I	聚合物孔隙度 (cm ³ /g)	聚合物破碎
1	66	96.9	nd	Nd
2	64	96.8	nd	Nd
比较例3	56.6	97.5	nd	nd
4	69.7	97.2	0.183	3.7
5	73	97.6	0.186	3.8
6	73.3	97.6	0.126	nd
比较例7	67.2	97.5	0.095	4.5
比较例8	60.4	93.8	nd	4.3