



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1942488 B

(45) 授权公告日 2010.12.08

(21) 申请号 200580012092.4

C08F 4/651 (2006.01)

(22) 申请日 2005.03.08

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

04101385.5 2004.04.02 EP

60/560,107 2004.04.07 US

JP 特开平 10-195126 A, 1998.07.28, 说明书 0008-0095 段, 说明书实施例.

JP 昭 46-27182 A, 1971.08.06, 说明书表 1.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2006.10.08

US 5049533 A, 1991.09.17, 说明书 1 栏 30-6 栏 30 行, 说明书实施例.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/EP2005/002476 2005.03.08

审查员 高志纯

(87) PCT 申请的公布数据

W02005/097841 EN 2005.10.20

(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 Y·古勒维奇 G·巴尔邦廷
G·莫里尼 I·尼芳特夫

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘锴 范赤

(51) Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页

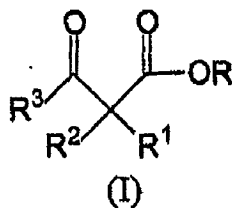
(54) 发明名称

用于烯烃聚合的组份和催化剂

(57) 摘要

本发明涉及一种烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 聚合的固体催化剂组份, 其中 R 为氢或具有 1~12 个碳原子的烷基, 该催化剂组份包含 Mg、Ti、卤素和选自于特定分子式的 β -酮-酯衍生物的电子给体。所述催化剂组份当用于烯烃、尤其是丙烯的聚合时, 其能够获得高产率和具有高全同立构指数(其表现为高的二甲苯不溶性)的聚合物。

1. 一种用于烯烃聚合的固体催化剂组份,其包含 Mg、Ti、卤素和选自于式 (I) β -酮-酯衍生物的电子给体:



其中,基团 R 和 R^3 相同或不同,且为任选含有杂原子的 C1 ~ C20 烃基, R^1 选自 C1 ~ C20 线性或支化的伯、仲或叔烷基,和 R^2 为 H 或 C1 ~ C20 烃基。

2. 依据权利要求 1 的催化剂组份,其中在式 (I) β -酮-酯衍生物中, R 为具有 1 ~ 15 个碳原子的伯烷基。

3. 依据权利要求 1 的催化剂组份,其中 $\text{R} \sim \text{R}^3$ 中的两个或者多个相连形成环。

4. 依据权利要求 2 的催化剂组份,其中 R^2 为氢。

5. 依据权利要求 2 的催化剂组份,其中 R^2 选自于氢或者线性或支化的伯、仲或叔烷基。

6. 依据权利要求 2 的催化剂组份,其中 R^3 选自于芳基或者线性或支化的伯、仲或叔烷基。

7. 依据权利要求 1 的催化剂组份,其包含具有至少一个 Ti-卤素键的钛化合物,和负载在活性形式的 Mg 卤化物之上的式 (I) β -酮-酯衍生物。

8. 依据权利要求 7 的固体催化剂组份,其中钛化合物为 TiCl_4 或 TiCl_3 。

9. 一种用于烯烃聚合的催化剂,其包含下列物质之间的反应产物:

- 依据权利要求 1 ~ 8 中任一项的固体催化剂组份;

- 烷基铝化合物,和任选地

- 一种或多种电子给体化合物。

10. 依据权利要求 9 的催化剂,其中烷基铝化合物为三烷基铝化合物。

11. 依据权利要求 9 的催化剂,其中电子给体化合物为式 $\text{R}_a^5 \text{R}_b^6 \text{Si}(\text{OR}^7)_c$ 的硅化合物,其中 a 和 b 为 0 ~ 2 的整数, c 为 1 ~ 4 的整数,且 $(a+b+c)$ 之和为 4; R^5 、 R^6 和 R^7 为具有 1 ~ 18 个碳原子的且任选含有杂原子的烷基、环烷基或芳基。

12. 用于烯烃聚合的方法,其在依据权利要求 9 ~ 11 中任一项的催化剂的存在下进行。

13. 用于烯烃共聚的方法,其在依据权利要求 9 ~ 11 中任一项的催化剂的存在下进行。

用于烯烃聚合的组份和催化剂

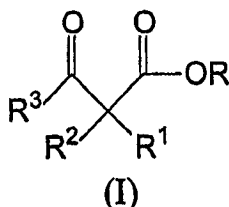
[0001] 本发明涉及用于烯烃聚合的催化剂组份,由其获得的催化剂和所述催化剂在烯烃聚合中的应用。特别地,本发明涉及适用于烯烃定向聚合的催化剂组份,其包含 Ti、Mg、卤素和选自于特定 β -酮-酯衍生物的电子给体化合物。所述催化剂当用于烯烃、尤其是丙烯的聚合时,其能够高产率和具有高全同立构指数(其表现为高的二甲苯不溶性)的聚合物。

[0002] 本领域中公知的是,使用一些酮-酯衍生物作为烯烃聚合催化剂制备的电子给体化合物。例如,US 5,049,533 描述了基于钛和镁的催化剂组份,其含有选自于式 $R^1-CO-Z-COOR^2$ 的酮酯,其中 R^1 、 R^2 和 Z 具有宽泛的定义。特别地,优选的酮酯为这样的化合物,其中 Z 为具有 6~20 个碳原子的二价芳族或多环烃。在所有实施例中,使用了 γ -酮-酯。所获聚丙烯的立构规整性(通过沸腾庚烷不溶性来测量)并不特别高,而且聚合活性并不完全令人满意。

[0003] 因此非常令人吃惊地发现,使用特定的 β -酮-酯衍生物(特别是取代的)获得了相对于含有现有技术 β -酮-酯衍生物的催化剂组份来说具有增强活性和立体定向性的催化剂组份。

[0004] 因此,本发明的目的是,提供一种用于烯烃 $CH_2=CHR$ 聚合的固体催化剂组份,其中 R 为氢或具有 1~12 个碳原子的烃基,该催化剂组份包 Mg、Ti、卤素和选自于特定的式 (I) β -酮-酯衍生物的电子给体:

[0005]



[0006] 其中,基团 R 和 R^3 相同或不同,且为任选含有杂原子的 C1~C20 烃基,基团 R^1 和 R^2 为 H 或任选含有杂原子的 C1~C20 烃基,前提是它们不能同时为氢,并且基团 R~ R^3 中的两个或多个可以相连形成环。

[0007] 使用落在上述式 (I) 的整个范围之内的化合物,可以在活性和立体定向性和/或它们的平衡方面获得良好结果。特别地,在 R^1 和 R^2 中之一为氢的情形或者 R^1 和 R^2 二者均为烃基的情形时,可以获得令人感兴趣的结果。

[0008] R 优选为具有 1~15 个碳原子且特别地 1~10 个碳原子的伯烷基。特别优选的基团为甲基、乙基、异丁基、异戊基、新戊基、2-甲基-丁基、2-乙基-丁基和 2-乙基-己基。基团 R^1 优选选自于线性或支化的伯、仲或叔烷基。基团 R^3 优选选自于芳基或者线性或支化的伯、仲或叔烷基。基团 R^2 优选选自于氢或者线性或支化的伯、仲或叔烷基。

[0009] 适用的 β -酮-酯衍生物的特定实例为:2-丙基-3-丁基-3-氧-丙酸乙酯,2-甲基-2-乙基-3-甲基-3-氧-丙酸乙酯,2,2-二乙基-3-甲基-3-氧-丙酸乙酯,2,2-二乙基-3-乙基-3-氧-丙酸乙酯,2-丙基-2-异丁基-3-丁基-3-氧-丙酸乙酯,2-丙基-2-环戊基-3-丁基-3-基-丙酸乙酯,2-丁基-2-环戊基-3-甲基-3-基-丙酸乙

酯, 2,2-二异丁基-3-甲基-3-氧-丙酸乙酯, 2-异丙基-3-异丁基-3-氧-丙酸乙酯, 2,2-二乙基-3-异丁基-3-氧-丙酸乙酯, 2-丁基-2-异丙基-3-异丁基-3-氧-丙酸乙酯, 2,2-二异丁基-3-异戊基-3-氧-丙酸乙酯, 2-异丁基-2-异丙基-3-异丁基-3-氧-丙酸乙酯, 2,2-二乙基-3-环己基-3-氧-丙酸乙酯, 3-苯基-3-氧-丙酸乙酯, 3-叔丁基-3-氧-丙酸乙酯, 2-甲基-3-叔丁基-3-氧-丙酸乙酯, 2-丁基-3-叔丁基-3-氧-丙酸乙酯, 2-(环己基-甲基)-3-叔-叔丁基-3-氧-丙酸乙酯, 2-(三甲基甲硅烷基-甲基)-3-叔丁基-3-氧-丙酸乙酯, 2-(三乙基甲硅烷基-甲基)-3-叔丁基-3-氧-丙酸乙酯, 2-异丙基-3-叔丁基-3-氧-丙酸乙酯, 2,2-二乙基-3-叔丁基-3-氧-丙酸乙酯, 2,2-二丙基-3-叔丁基-3-氧-丙酸乙酯, 2-丁基-2-异丁基-3-叔丁基-3-氧-丙酸乙酯, 2,2-二异丁基-3-叔丁基-3-氧-丙酸乙酯, 2,2-五亚甲基-3-甲基-3-氧-丙酸乙酯, 2,2-五亚甲基-3-叔-丁基-3-氧-丙酸乙酯, 1,3,3-三甲基-2-氧-环己酸乙酯, 和相应的甲酯、异丁酯和新戊酯。

[0010] 其中, 优选为 2,2-二乙基-3-甲基-3-氧-丙酸乙酯, 2-丁基-2-环戊基-3-甲基-3-氧-丙酸乙酯, 2,2-二异丁基-3-甲基-3-氧-丙酸乙酯, 2,2-二乙基-3-异丁基-3-氧-丙酸乙酯, 2-丁基-3-叔丁基-3-氧-丙酸乙酯, 2-异丙基-3-叔丁基-3-氧-丙酸乙酯, 和相应的甲酯、异丁酯和新戊酯。

[0011] 如上所述, 本发明的催化剂组份除了上述电子给体之外还包含 Ti、Mg 和卤素。特别地, 该催化剂组份包含具有至少一个钛-卤素键的钛化合物, 和负载在 Mg 卤化物之上的上述电子给体化合物。镁卤化物优选为活化形式的 $MgCl_2$, 其从广泛地公开于专利文献中, 用作 Ziegler-Natta 催化剂的载体。专利 US4,298,718 和 US4,495,338 首次描述了在 Ziegler-Natta 催化剂中使用这些化合物。这些专利中公知的是, 用作烯烃聚合催化剂组份中的载体或助载体的活化形式二卤化镁, 其特征在于其 X-射线光谱, 其中在非活化卤化物光谱中出现的最强衍射的强度减弱, 并且被晕圈代替, 该晕圈的最大强度朝向相对于更强线更低的角度移动。

[0012] 在本发明催化剂组份中使用的优选钛化合物为 $TiCl_4$ 或 $TiCl_3$; 此外, 也可以使用式 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ 的钛-卤代醇化物, 其中 n 为钛的化合价, 且 y 为 1 ~ n 之间的数字。

[0013] 固体催化剂组份的制备可以依据几种方法来进行。

[0014] 依据这些方法的第一种, 将无水二氯化镁和 β -酮-酯衍生物在二氯化镁发生活化的条件下一同研磨。可以使用过量的 $TiCl_4$ 在温度为 $80^\circ C \sim 135^\circ C$ 下处理所获得的产物一次或多次。该处理之后, 使用烃溶剂进行洗涤, 直到氯离子消失。依据另一方法, 使用卤代烃如 1,2-二氯乙烷、氯苯、二氯甲烷等来处理通过研磨无水氯化镁、钛化合物和 β -酮-酯衍生物而获得的产物。该处理在 $40^\circ C \sim$ 卤代烃沸点之间的温度下进行 1 ~ 4 小时。随后通常使用惰性烃溶剂如己烷来洗涤所获得的产物。

[0015] 依据另一方法, 依据众所周知的方法预先活化二氯化镁, 并且随后使用过量的 $TiCl_4$ (其溶液中含有 β -酮-酯衍生物) 在约 $80^\circ C \sim 135^\circ C$ 下进行处理。重复使用 $TiCl_4$ 的处理, 并使用己烷洗涤固体, 以除去任何未反应的 $TiCl_4$ 。

[0016] 另一方法包括镁醇化物或氯代醇化物 (尤其是依据 US 4,220,554 制备的氯化醇化物) 与过量 $TiCl_4$ 在温度为约 $80 \sim 120^\circ C$ 下反应。

[0017] 依据优选的方法, 可以通过将式 $Ti(OR)_{n-y}X_y$ 的钛化合物 (其中 n 为钛的化合价,

且 y 为 $1 \sim n$ 之间的数字, 优选 TiCl_4 与衍生自式 $\text{MgCl}_2 \cdot p\text{ROH}$ 加合物 (其中 p 为 $0.1 \sim 6$ 之间的数字, 优选为 $2 \sim 3.5$, 且 R 为具有 $1 \sim 18$ 个碳原子的烃基) 的氯化镁进行反应来制备该固体催化剂组份。适宜地可以通过在与加合物不互溶的惰性烃的存在下将醇与氯化镁混合 (在该加合物的熔融温度 ($100 \sim 130^\circ\text{C}$) 下于搅拌条件下进行操作) 来制备球形的该加合物。随后, 将乳液快速骤冷, 由此导致球状颗粒形式的加合物凝固。依据该工序制备的球状加合物实例描述于 US4, 399, 054 和 US 4, 469, 648 中。所获得的加合物可以直接与 Ti 化合物反应, 或者可以预先对其进行受控的热脱醇处理 ($80 \sim 130^\circ\text{C}$), 以获得其中醇的摩尔数通常小于 3、优选为 $0.1 \sim 2.5$ 之间的加合物。与 Ti 化合物的反应可以通过将该加合物 (脱醇的或者本身) 悬浮在冷的 TiCl_4 (通常为 0°C) 中进行; 将该混合物加热到 $80 \sim 130^\circ\text{C}$, 并且维持在该温度下 $0.5 \sim 2$ 小时。使用 TiCl_4 的处理可以进行一次或多次。可以在使用 TiCl_4 的处理期间添加 β -酮-酯衍生物。使用电子给体化合物的处理可以重复一次或多次。

[0018] 球形催化剂组份的制备例如描述于欧洲专利申请 EP-A-395083、EP-A-553805、EP-A-553806、EP-A-601525 和 W098/44001 中。

[0019] 依据上述方法获得的固体催化剂组份所具有的表面积 (通过 BET 方法测量) 通常为 $20 \sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 、且优选为 $50 \sim 400\text{m}^2/\text{g}$, 并且其总孔隙率 (通过 BET 方法测量) 大于 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 、优选为 $0.2 \sim 0.6\text{cm}^3/\text{g}$ 。由于半径高达 $10\ 000\text{\AA}$ 的孔隙, 孔隙率 (Hg 方法) 通常范围为 $0.3 \sim 1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 、优选为 $0.45 \sim 1\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0020] 用于制备本发明的固体催化剂组份的另一方法包括, 在温度为 $80 \sim 130^\circ\text{C}$ 下使用 TiCl_4 在芳族烃 (如甲苯、二甲苯等) 中的溶液来卤化二烷基氧化镁化合物 (如二烷氧基化或二芳氧基化镁)。使用 TiCl_4 芳族烃溶液的处理可以重复一次或多次, 并且可以在一个或多个这些处理期间添加 β -酮-酯衍生物。

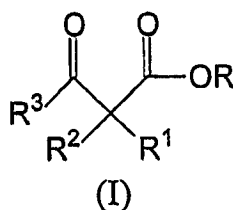
[0021] 在这些制备方法的任意一种中, 可以添加所期望的 β -酮-酯衍生物本身; 或者作为替换的方式, 其可以通过能够采用例如公知的化学反应 (如酯化、酯交换等) 在所期望的电子给体化合物中转化的适当前体而原位获得。通常, 用于制备催化剂组份的 β -酮-酯衍生物与 MgCl_2 的摩尔比为 $0.01 \sim 1$ 、优选为 $0.05 \sim 0.5$ 。

[0022] 依据本发明的固体催化剂组份可以依据公知方法将它们与有机铝化合物反应来转化为用于烯烃聚合的催化剂。

[0023] 特别地, 本发明的目的是一种用于烯烃 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 聚合的固体催化剂, 其中 R 为氢或具有 $1 \sim 12$ 个碳原子的烃基, 该催化剂包含下列物质之间的反应产物:

[0024] (a) 固体催化剂组份, 其包含 Mg 、 Ti 、卤素和选自于式 (I) β -酮-酯衍生物的电子给体:

[0025]



[0026] 其中, 基团 R 和 R^3 相同或不同, 且为任选含有杂原子的 $\text{C}1 \sim \text{C}20$ 烃基, R^1 和 R^2 为

H 或任选含有杂原子的 C1 ~ C20 烷基,前提是它们不能同时为氢,并且基团 R ~ R³ 中的两个或多个可以相连形成环;

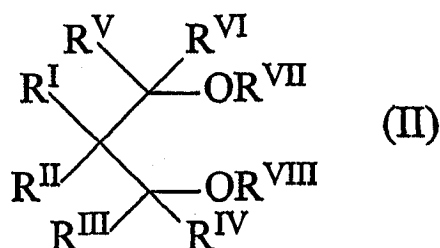
[0027] (b) 烷基铝化合物,和任选地

[0028] (c) 一种或多种电子给体化合物(外部给体)。

[0029] 烷基-Al 化合物(b) 优选选自于三烷基铝化合物,例如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝和三正辛基铝。也可以使用三烷基铝与烷基铝卤化物、烷基铝氢化物或烷基铝倍半氯化物(如 AlEt₂Cl 和 Al₂Et₃Cl₃) 的混合物。

[0030] 外部给体(c) 与 β-酮-酯衍生物的类型可以相同或者不同。合适的外部电子给体化合物包括硅化合物、醚、酯(如 4-乙氧基苯甲酸乙酯)、胺、杂化化合物,并且特别地为 2,2,6,6-四甲基哌啶、酮和通式(II)的 1,3-二醚:

[0031]



[0032] 其中, R^I、R^{II}、R^{III}、R^{IV}、R^V 和 R^{VI} 彼此相同或不同,且为氢或具有 1 ~ 18 个碳原子的烷基;并且 R^{VII} 和 R^{VIII} 彼此相同或不同,且具有 R^I ~ R^{VI} 的相同含义,但是它们不能为氢; R^I ~ R^{VIII} 基团中的一个或多个可以连接成环。特别优选的是其中 R^{VII} 和 R^{VIII} 选自于 C₁ ~ C₄ 烷基的 1,3-二醚。

[0033] 另一类优选的外部电子给体化合物为式 R_a⁵R_b⁶Si(OR⁷)_c 的硅化合物,其中 a 和 b 为 0 ~ 2 的整数, c 为 1 ~ 4 的整数,且 (a+b+c) 之和为 4; R⁵、R⁶ 和 R⁷ 为具有 1 ~ 18 个碳原子的且任选含有杂原子的烷基、环烷基或芳基。特别优选的是其中 a 为 1、b 为 1、c 为 2、R⁵ 和 R⁶ 中的至少一个选自于具有 3 ~ 10 个碳原子且任选含有杂原子的支化烷基、环烷基或芳基、且 R⁷ 为 C₁ ~ C₁₀ 烷基(尤其是甲基)的硅化合物。这种优选的硅化合物的实例为: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、2-乙基哌啶基-2-叔丁基二甲氧基硅烷和 1,1,1-三氟丙基-2-乙基哌啶基-二甲氧基硅烷。此外,也优选的是其中 a 为 0、c 为 3、R⁶ 为任选含有杂原子的支化烷基或环烷基、且 R⁷ 为甲基的硅化合物。这种优选的硅化合物的实例为: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。

[0034] 电子给体化合物(c) 的用量使得有机铝化物与上述电子给体化合物(c) 之间的摩尔比为 0.1 ~ 500、优选为 1 ~ 300 且更优选为 3 ~ 100。如前所述,当用于烯烃、尤其是丙烯的聚合(共聚)时,本发明的催化剂能够高产率地获得具有高全同立构指数(表现为高的二甲苯不溶性 X. I.) 的聚合物,由此显示了优异的性能平衡。考虑到下列事实(其可以从下面所提交的比较实施例中看出)时这点是特别令人吃惊的:现有技术中作为外部电子给体使用的 β-酮-酯衍生物导致在产率和/或二甲苯不溶性方面更坏的结果。此外,本发明的催化剂组份能够提供聚合物宽范围的分子量分布(MWD),其范围从窄-中(表现为 PI 值小于 4) ~ 中-宽(表现为 PI 值接近 5)。

[0035] 因此,本发明的另一目的是一种用于烯烃聚合(共聚)的方法,其在包含下列物质

之间的反应产物的催化剂的存在下进行：

[0036] (a) 上述固体催化剂组份；

[0037] (b) 烷基铝化合物,和任选地

[0038] (c) 一种或多种电子给体化合物(外部给体)。

[0039] 待聚合(共聚)的优选烯烃为具有 2~12 个碳原子的 α 烯烃。特别地为乙烯、丙烯、丁烯-1、己烯-1 和辛烯-1。其中,特别优选的是乙烯、丙烯、丁烯-1 和其混合物。可以依据公知的技术(例如使用作为稀释剂的惰性烃溶剂的淤浆聚合,或使用液态单体(例如丙烯)作为反应介质的本体聚合)来进行该聚合反应。此外,可以在一种或多种流化或机械搅拌床反应器中操作下于气相中进行该聚合反应。

[0040] 该聚合通常在温度为 20~120℃、优选为 40~80℃ 下进行。当该聚合在气相中进行时,操作压力通常为 0.5~10MPa、优选为 1~5MPa。在本体聚合中,操作压力通常为 1~6MPa、优选为 1.5~4MPa。可以使用能够起链转移剂作用的氢或其它化合物来控制聚合物分子量。

[0041] 给出下列实施例,以更好地阐述本发明,但是并不用于限定本发明。

[0042] 特征

[0043] β -酮-酯衍生物的制备

[0044] 可以依据下面阐述的方法来制备 β -酮-酯衍生物

[0045] 2-丙基-3-丁基-3-氧-丙酸乙酯

[0046] 在室温和氮气下,使用戊酸乙酯(50.0g)来逐滴处理氢化钠(16.2g 在矿物油中的 60%分散体)在 400mL 无水甲苯中的机械搅拌悬浮液。在添加完成之后,将反应混合物回流 5 小时,并且随后冷却到室温,通过倒入冰和 10% 盐酸水溶液的混合物中进行骤冷,并且使用氯仿进行萃取。使用碳酸氢钾水溶液洗涤混合的有机相,随后用水进行洗涤,在硫酸镁上干燥,过滤,在旋转蒸发器上浓缩,并且在真空中蒸馏,获得 32.0g(79%) 目标化合物。

[0047] 2-丁基-2-环戊基-3-甲基-3-氧-丙酸乙酯

[0048] 在室温和氮气下,使用 2-环戊基-3-甲基-3-氧-丙酸乙酯(17.7g)在 DMF(50.0mL) 中的溶液来逐滴处理氢化钠(4.00g 在矿物油中的 60%分散体)在无水 N,N-二甲基甲酰胺(DMF,100mL) 中的机械搅拌悬浮液。在该温度下连续搅拌反应混合物,直到氢的形成终止并且反应混合物变透明。在使用 1-碘丁烷(19.9g)在 DMF(50mL) 中的溶液逐滴处理该混合物并在室温下通宵搅拌之后,随后通过倒入冰和 10% 盐酸水溶液的混合物中来骤冷反应混合物。分离所形成的有机相,并且用己烷萃取水相。使用盐水洗涤混合的有机相,在硫酸镁上干燥,过滤,在旋转蒸发器上浓缩,并且在真空中蒸馏,获得 16.1g(70%) 目标化合物。

[0049] 2-丁基-3-叔丁基-3-氧-丙酸乙酯

[0050] 在 20℃ 和氮气下,使用丁基锂在己烷(100mL) 中的 1.6M 溶液来逐滴处理二异丙胺(22.5mL)在无水四氢呋喃(THF,100mL) 中的溶液,在该温度下另外搅拌 30 分钟,随后冷却到 -70℃,并且在 30 分钟内用 1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)-嘧啶酮(DMPU,18.6g)和己酸乙酯(21.1g)在 THF(100mL) 中的溶液来逐滴处理。在添加完成之后,在 -70℃ 下搅拌该反应混合物 45 分钟,并且之后在相同温度下使用 2,2-二甲基-丙酰氯(19.3g)在 THF(50mL) 中的溶液进行逐滴处理。缓慢将混合物加热到室温,并且在该温度下通宵搅拌。

最后通过倒入冰和 10% 盐酸水溶液的混合物中来骤冷反应混合物。分离所形成的有机相，并且用氯仿萃取水相。使用盐水彻底洗涤混合的有机相以除去 DMPU，在硫酸镁上干燥，过滤，在旋转蒸发器上浓缩，并且在真空中蒸馏，获得 21.0g (63%) 目标化合物。

[0051] 丙烯聚合：通用方法

[0052] 使用 70°C 的氮气流净化 4L 高压釜 1 小时，并且随后在 30°C 下于丙烯流下注入含有 800mg AlEt_3 、79.8mg 二环戊基二甲氧基硅烷和 10.0mg 固体催化剂组份的 75mL 无水己烷。关闭高压釜。之后，将 1.5NL 氢加入高压釜中，并且随后在搅拌下喂入 1.2Kg 液态丙烯。在 5 分钟内将温度升高到 70°C，并且该温度下进行该反应 2 小时。除去未反应的丙烯。回收所获得的聚合物，在 70°C 和真空下干燥 3 小时，称重，并且随后在 25°C 下使用邻-二甲苯进行分馏，以确定二甲苯不溶部分的数量 (X. I.)。

[0053] X. I. 的测量

[0054] 将 2.50g 聚合物在 135°C 下搅拌 30 分钟溶解于 250mL 邻-二甲苯中。随后将溶液冷却到 25°C，并且 30 分钟之后过滤出不溶的聚合物部分。在氮气流中蒸发所获得的溶液，并且干燥残余物，称重，以测定可溶聚合物的百分含量，并且通过差分来确定二甲苯不溶份数 (%)。

[0055] 多分散指数 (P. I.) 的测量

[0056] 该性能与考查中的聚合物的分子量分布密切相关。特别地，其与熔融状态下聚合物的抗蠕变性成反比。在温度为 200°C 下，通过使用型号 RMS-800 (由 RHEOMETRICS (USA) 销售) 的平行板流变仪，在从 0.1rad/sec 增大到 100rad/sec 的振荡频率下操作，测量所述抗蠕变性 (其被称为在低模量值 (500Pa) 下的模量分离)。

[0057] 通过下列等式，由该模量分离值导出 P. I.：

[0058]
$$\text{P. I.} = 54.6 * (\text{模量分离值})^{-1.76}$$

[0059] 其中，模量分离值定义为：

[0060] 模量分离值 = 在 $G' = 500\text{Pa}$ 下的频率 / 在 $G'' = 500\text{Pa}$ 下的频率

[0061] 其中 G' 为储能模量， G'' 为损耗模量。

[0062] 实施例

[0063] 实施例 1 ~ 10 和比较实施例 11

[0064] 固体催化剂组份的制备

[0065] 在 500mL 四颈圆形烧瓶中，用氮气进行净化，在 0°C 下引入 250mL TiCl_4 。搅拌的同时，添加 10.0g 微球 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (依据 US4,399,054 的实施例 2 中所述的方法来制备，但是在代替 10000rpm 的 3000rpm 下操作) 和 7.4 毫摩尔 β -酮-酯衍生物。将温度升高到 100°C，并且保持 120 分钟。随后停止搅拌，将固体产物沉降，并且用虹吸管吸出浮在表面的液体。

[0066] 添加 250mL 新鲜的 TiCl_4 。使混合物在 120°C 下反应 60 分钟，并且随后用虹吸管吸出浮在表面的液体。在 60°C 下使用无水己烷 (6×100mL) 洗涤固体 6 次。最后，在真空下干燥该固体，并且对其进行分析。固体催化剂组份中所含的 β -酮-酯衍生物的类型和含量 (wt%) 和 Ti 的含量 (wt%) 在表 1 中给出。聚合结果在表 2 中给出。

[0067] 表 1

实施例	β -酮-酯衍生物	Ti	
	类型	wt%	wt%
1	2, 2-二乙基-3-乙基-3-氧-丙酸乙酯	13.7	3.0
2	2-丁基-2-环戊基-3-甲基-3-氧-丙酸乙酯	15.0	2.5
3	2, 2-二异丁基-3-甲基-3-氧-丙酸乙酯	14.3	3.3
4	2, 2-二乙基-3-异丁基-3-氧-丙酸乙酯	10.7	3.0
5	2, 2-二乙基-3-环己基-3-氧-丙酸乙酯	10.8	3.0
6	2-丁基-3-叔丁基-3-氧-丙酸乙酯	6.1	3.2
7	2-(环己基-甲基)-3-叔丁基-3-氧-丙酸乙酯	7.1	3.2
8	2-异丙基-3-叔丁基-3-氧-丙酸乙酯	8.7	3.0
9	2, 2-五亚甲基-3-叔丁基-3-氧-丙酸乙酯	7.3	2.9
10	1, 3, 3-三甲基-2-氧-环己酸乙酯	6.7	4.8
比较实施例 11	2-甲基-4-甲基-4-氧-丁酸乙酯	2.9	3.1

[0068] 表 2

实施例	产率	X. I.	P. I.
	Kg PP/g Cat	wt%	
1	42.7	97.6	4.6
2	38.7	96.7	4.3
3	52.1	96.3	4.5
4	42.3	96.8	4.8
5	40.0	96.8	4.8
6	61.7	96.9	4.3

7	44.2	96.2	无数据
8	43.8	97.4	3.7
9	48.7	96.3	4.4
10	54.0	96.5	4.4
比较实 施例 11	8.0	90.9	无数据