

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

*C08F 10/06 (2006.01)*

*C08F 4/654 (2006.01)*

*C08F 4/651 (2006.01)*

专利号 ZL 02812549.5

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1318458C

[22] 申请日 2002.6.18 [21] 申请号 02812549.5

[30] 优先权

[32] 2001. 6. 20 [33] EP [31] 01115001.8

[86] 国际申请 PCT/EP2002/006717 2002. 6. 18

[87] 国际公布 WO2003/000756 英 2003. 1. 3

[85] 进入国家阶段日期 2003. 12. 22

[73] 专利权人 玻利阿黎斯聚合物有限公司

地址 芬兰波尔沃

[72] 发明人 P·丹尼弗尔 T·雷诺能

[56] 参考文献

EP0083074A 1983. 7. 6

EP0536840A 1993. 4. 14

CN1268521A 2000. 10. 4

审查员 孙卓奇

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 3 页

[54] 发明名称

烯烃聚合催化剂组分的制备

[57] 摘要

制备第 2 族/过渡金属的烯烃聚合催化剂组分的方法, 在该方法中, 第 2 族配合物与过渡金属化合物反应, 生成油包油乳液, 分散相含选择性吸附在载体上的较大数量第 2 族金属, 形成优良形态的催化剂组分。也揭示了使用含有此催化剂组分的催化剂的烯烃聚合反应。

1. 一种制备具有预定粒度范围的颗粒状烯烃聚合催化剂组分的方法，该方法包括：

使第 2 族金属化合物与电子给体或其前体在有机液体反应介质中反应，制备该金属和电子给体的配合物溶液；

在溶液中，使该配合物与至少一种第 4 族过渡金属化合物反应，制备一稠密油相和与该稠密油相不混溶的油相，所述稠密油相包括大于 50 摩尔%的第 2 族金属，该第 2 族金属包含在所述配合物中；

将所述稠密油相吸附在一载体上，所述载体的平均粒度在 10-200 微米范围，其孔体积为 0.5-4ml/g；

固化包含在所述载体中的所述吸附的油；

回收、洗涤、干燥所述载体，获得所述催化剂组分。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述第 2 族金属是镁。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述有机液体反应介质包括  $C_6-C_{10}$  芳烃、或  $C_6-C_{10}$  芳烃和  $C_5-C_9$  脂族烃的混合物。

4. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述有机液体反应介质包括  $C_6-C_{10}$  芳烃、或  $C_6-C_{10}$  芳烃和  $C_5-C_9$  脂族烃的混合物。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述稠密油不溶于  $TiCl_4$ /甲苯溶液，其中第 4 族金属/Mg 的摩尔比大于 0.1 但小于 10，所述与该稠密油相不混溶的油中的第 4 族金属/Mg 的摩尔比为 10-100。

6. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述稠密油不溶于  $TiCl_4$ /甲苯溶液，其中第 4 族金属/Mg 的摩尔比大于 0.1 但小于 10，所述与之不混溶的油中的第 4 族金属/Mg 的摩尔比为 10-100。

7. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述稠密油不溶于  $TiCl_4$ /甲苯溶液，其中第 4 族金属/Mg 的摩尔比大于 0.1 但小于 10，所述与该稠密油相不混溶的油中的第 4 族金属/Mg 的摩尔比为 10-100。

8. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述稠密油不溶于  $TiCl_4$ /甲苯溶液，其中第 4 族金属/Mg 的摩尔比大于 0.1 但小于 10，所述与之不混溶的油中的第 4 族金属/Mg 的摩尔比为 10-100。

9. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述不混溶油中第 4 族金属/Mg

摩尔比为 20-80。

10. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述不混溶油中第 4 族金属/Mg 摩尔比为 20-80。

11. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述不混溶油中第 4 族金属/Mg 摩尔比为 20-80。

12. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述不混溶油中第 4 族金属/Mg 摩尔比为 20-80。

13. 如权利要求 9-12 中任一项所述的方法，其特征在于，所述不混溶油中第 4 族金属/Mg 摩尔比为 45-75。

14. 如权利要求 1-12 中任一项所述的方法，其特征在于，所述配合物与所述过渡金属化合物在 10-60℃温度下反应。

15. 如权利要求 1-12 中任一项所述的方法，其特征在于，所述颗粒通过加热固化。

16. 如权利要求 1-12 中任一项所述的方法，其特征在于，所述电子给体是芳族羧酸酯。

17. 如权利要求 16 所述的方法，其特征在于，所述电子给体是邻苯二甲酸二辛酯。

18. 如权利要求 1-12 中任一项所述的方法，其特征在于，所述电子给体通过芳族羧酸酰氯前体与 C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub> 烷醇和/或二元醇反应原位生成。

19. 如权利要求 1-12 中任一项所述的方法，其特征在于，所述液体反应介质包括甲苯。

20. 如权利要求 1-12 中任一项所述的方法，其特征在于，所述过渡金属是钛。

21. 如要求 1-12 中任一项所述的方法，其特征在于，所述过渡金属化合物是卤化物。

22. 如权利要求 1-12 中任一项所述的方法，其特征在于，所述镁配合物和过渡金属化合物在高于 20℃但低于 50℃温度下反应。

23. 如权利要求 1-12 中任一项所述的方法，其特征在于，所述载体包括难熔无机氧化物、盐、软化点高于 150℃的有机聚合物。

24. 如权利要求 23 所述的方法，其特征在于，所述载体包括二氧化硅、氯化镁或交联的聚苯乙烯树脂。

25. 如权利要求 1-12 中任一项所述的方法，其特征在于，所述稠密油中第 4

族金属/镁摩尔比为 2-4，不混溶油中的该比值为 55-65。

26. 如权利要求 1-12 中任一项所述的方法，其特征在于，将所述载体加入到所述 Mg 配合物与所述第 4 族金属化合物的反应产物中。

27. 如权利要求 1-12 中任一项所述的方法，其特征在于，将所述载体在所述第 4 族金属化合物与所述 Mg 配合物反应之前加入到该金属化合物中。

28. 如权利要求 1-12 中任一项所述的方法，其特征在于，所述稠密油中的 Mg 与和其不混溶的油中的 Mg 的摩尔比 $<0.1$ 。

29. 如权利要求 1-12 中任一项所述的方法，其特征在于，将含吸附油的载体加热至 70-150℃，固化吸附的油。

30. 如权利要求 1-12 中任一项所述的方法，其特征在于载体的加热温度为 90-110℃。

31. 如权利要求 1-12 中任一项所述的方法，其特征在于，在 20-80℃制备镁的配合物。

32. 如权利要求 31 所述的方法，其特征在于，在 50-70℃制备镁的配合物。

33. 如权利要求 1-12 中任一项所述的方法，其特征在于，所述制备的催化剂为颗粒状，其平均粒度在 10-200 微米范围。

34. 如权利要求 1-12 中任一项所述的方法，其特征在于，所述颗粒的平均粒度范围为 20-50 微米。

35. 如权利要求 1-12 中任一项所述的方法，其特征在于，在与第 4 族化合物反应之前，在镁配合物溶液中加入表面活性剂。

36. 如权利要求 1-12 中任一项所述的方法，其特征在于，在与第 4 族化合物反应之前，在镁配合物溶液中加入表面活性剂，所述表面活性剂是脱水山梨糖醇三硬脂酸酯。

37. 如权利要求 1-12 中任一项所述的方法，其特征在于，在与第 4 族化合物反应之前，在镁配合物溶液中加入表面活性剂，镁配合物与第 4 族金属的四价化合物在另外的电子给体存在下反应。

38. 如权利要求 1-12 中任一项所述的方法，其特征在于，在与第 4 族化合物反应之前，在镁配合物溶液中加入表面活性剂，镁配合物与第 4 族金属的四价化合物在另外的电子给体存在下反应，所述表面活性剂是脱水山梨糖醇三硬脂酸酯。

## 烯烃聚合催化剂组分的制备

### 技术领域

本发明涉及制备烯烃聚合的颗粒催化剂组分，特别是包含镁、过渡金属化合物和电子给体的催化剂组分的方法。本发明还涉及这类催化剂组分在烯烃聚合中的应用。

### 发明背景

制备上述催化剂组分的方法，例如在 WO 00/08073 和 00/08074 中揭示的，通常包括：使溶液与大量脂族烃接触，使镁-第 4 族金属-电子给体组分从该溶液沉淀回收的步骤。然而，沉淀得到催化活性低的焦油状反应产物，需要洗涤数次，以减少非活性的第 4 族金属配合物量。芳烃也可用于沉淀，但产生极细沉淀物而难以沉降。更糟的是，这种沉淀难以以控制和再现的方式进行，得到的产物形态令人不满意。而且，由于预沉淀蒸发除去脂族溶剂的结果，可能得到易变的低浓度的催化剂组分，比如丁基氯。

### 发明内容

我们发明了一种从溶液中回收这种组分的新方法，这种方法避免了过去不能实施令人满意理想的沉淀，并得到改善的产物形态和一致的产物组成。

根据本发明，制备预定粒度范围的颗粒状烯烃聚合催化剂组分的方法包括：使元素周期表(IUPAC, Nomenclature of Inorganic Chemistry, 1989)第 2 族金属化合物与电子给体或其前体在有机液体反应介质中反应，制备该金属与所述电子给体的配合物的溶液；在溶液中，该配合物与过渡金属化合物反应，制得一稠密油相和与其不混溶的油相，该稠密油相包含在所述配合物中的大于 50 摩尔%的第 2 族金属；优选将所述稠密油相吸附在平均粒度为 10-200 微米且孔体积为 0.5-4ml/g 的载体上；加热该包含所述吸附的油的载体，固化所述吸附的油；回收、洗涤和干燥该加热的载体，获得所述催化剂组分。

过渡金属化合物较好是第 4 族金属的化合物。第 4 族金属较好是钛，并且其与第 2 族金属配合物反应的化合物较好为卤化物。本发明一个实施方案中，该方法中使用的过渡金属化合物也可含有有机配体，已知其通常在本领域用作单活性中心

(single site)催化剂。在本发明另一个实施方案中,过渡金属化合物还可选自第 5 族金属、第 6 族金属, Cu、Fe、Co、Ni 和/或 Pd。第 2 族金属配合物较好为镁配合物。下面,就该方法的较好实施方案描述本发明,即制备齐格勒-纳塔型催化剂的方法。

本发明的这一较好实施方案是制备具有预定粒度范围的颗粒状齐格勒-纳塔型催化剂的方法,该方法包括:通过使烷氧基镁化合物与电子给体或其前体在 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳族液体反应介质中反应,制备镁配合物溶液;使所述镁配合物与至少一种 4 价第 4 族金属化合物在高于 10°C 但低于 60°C 的下反应,制备一稠密的不溶于 TiCl<sub>4</sub>/甲苯溶液的油分散相,该相中,第 4 族金属/Mg 摩尔比为 0.1-10,和不混溶的油相,在该不混溶的油相中,第 4 族金属/Mg 的摩尔比为 10-100;所述较浓油相吸附到一载体上,载体的平均粒度为 10-200 微米,孔体积为 0.5-4ml/g,加热含有所述吸附油的载体,使所述吸附的油固化;回收、洗涤和干燥该载体,获得所述催化剂组分。

在本发明的一个较好实例中,所述有机液体反应介质包括 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳烃、或 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 芳烃和 C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> 脂族烃的混合物。

在本发明的一个较好实例中,所述不混溶的油相中第 4 族金属/Mg 摩尔比为 20-80,较好为 45-75。

在本发明的一个较好实例中,所述颗粒通过加热固化。

如果稠密油相与四氯化钛的甲苯溶液接触,由于稠密油相不溶解于四氯化钛的溶液, Mg 配合物/第 4 族金属组分反应产生的两个油相彼此可不同。符合这种标准的合适溶液的 Ti: 甲苯的摩尔比为 0.1-0.3。比较第 4 族金属/镁的各种摩尔比值可以看出,对与第 4 族金属化合物反应的镁(以配合物)的数量在稠密油相较较大,也说明它们是不同的。

因此,实际上最终镁配合物与第 4 族金属的反应产物,即最终催化剂组分前体 全部成为稠密油相,并通过进一步加工步骤得到最终干燥颗粒形式。不混溶的较轻相中还含有有用量的第 4 族金属,可对该相进行再处理回收该金属。

镁配合物/第 4 族金属化合物在低温下反应,具体是高于 10°C 但低于 60°C,较好在高于 20°C 但低于 50°C,更好是高于 30°C 但低于 50°C,有利于制备两相反应产物而不是单相反应产物(如过去实施的)。

反应期间,可存在载体,载体可单独加入到反应混合物,也可以一种试剂溶液中的悬浮体加入。或者,可以在完成反应后加入。当反应期间存在载体时,由于稠密油在形成时被载体吸附而观察不到相分离。

由于 Mg 配合物/第 4 族金属化合物的反应产物占据了载体的内部孔体积,最终获得的催化剂组分的形态与载体本身形态相同。因此,通过适当选择载体就能容

易地预定催化剂组分的形态。在加热固化吸附油期间、以及整个洗涤和干燥步骤过程中保持这一形态。与之相反的是，由于沉淀过程中的成核、生长以及对其有影响的其他可变因素的不可控性，要在沉淀过程中保持形态是很困难，甚至是不可能的。

电子给体较好是芳族羧酸酯，最好是邻苯二甲酸二辛酯。可以通过芳族羧酸酰氯前体与 C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub> 烷醇和/或二元醇反应原位形成。液体反应介质较好包括甲苯。

第 4 族金属通常是钛，并宜使用卤化物。与镁配合物的反应宜在 20-30℃ 进行。载体可包含难熔的无机氧化物、盐或软化点高于 150℃ 的有机聚合物。较好的材料的例子包括二氧化硅、氯化镁和交联的聚苯乙烯树脂。

在稠密油中第 4 族金属/Mg 的摩尔比为 2-4，与之不混溶的油中该摩尔比为 55-65 下进行该过程有利。载体可加入到所述 Mg 配合物与所述第 4 族金属化合物的反应产物中，尽管，将载体加到与 Mg 配合物反应前的第 4 族金属化合物中也同样有利。通常，在稠密油中的 Mg 与和其不混溶的油中的 Mg 的摩尔比 ≤ 0.1。

将含吸附油的载体加热到 70-150℃，较好为 90-110℃，以固化所述的油。镁配合物制备适合在 20-80℃，较好在 50-70℃ 进行。

获得催化剂组分和载体一样，为颗粒形式，其平均粒度为 10-200 微米。较好的，至少 50 体积%的颗粒的粒度在 20-50 微米范围。

与第 4 族化合物反应之前，可以在镁配合物的溶液中加入表面活性剂，以有利于产物的相分离、脱水山梨糖醇三硬脂酸酯为合适的表面活性剂。镁配合物和第 4 族金属的四价化合物还可以在另外的电子给体存在下反应。

本发明还包括一种烯烃聚合催化剂，该催化剂包含按上述制备的催化剂组分以及烷基铝助催化剂；本发明还包括将这类催化剂用于 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 的 α-烯烃聚合。

反应试剂可以任意顺序添加到芳族反应介质中。但优选，在第一步，烷氧基镁化合物与电子给体的羧酸酰卤前体反应形成中间体，该中间体再与二元醇反应；在第二步，获得的产物进一步与第 4 族金属反应。镁化合物较好在每个烷氧基基团中含有 1-20 个碳原子，羧酸应含有至少 8 个碳原子。

镁化合物、羧酸酰卤和多元醇的反应，宜在 20-80℃，更好在 50-70℃ 温度范围内进行。然而，与过去的实践相反，反应产物“镁配合物”与第 4 族金属化合物在较低温度下反应，以生成两相产物。

制备镁配合物中使用芳族介质有利于达到一致的产物形态和较高的堆积密度。催化剂堆积密度和形态与产物堆积密度和形态相关，所谓的“复制效应”。

而且，在本发明新颖之处所采用的技术较之过去采用的技术本质更准确，因

此也对产物的一致性以及显著减少需处理的溶剂量做出贡献，因此提高了方法的经济性。

用作反应溶剂的液体芳族反应介质较好选自烃如取代和未取代苯，较好选自烷基化苯，更好选自甲苯和二甲苯，但最好是甲苯。反应介质还可以是所述芳烃和脂族烃的混合物，脂族烃较好含 5-9 个碳原子，5-7 个碳原子更好。

回收的颗粒产物用烃至少洗涤一次，较好至少两次，最好至少三次，烃较好选自芳烃和脂族烃，较好是甲苯，最好是热甲苯(例如，90℃)。较好的还用庚烷，最好是热庚烷(如 90℃)进一步洗涤，再用戊烷洗涤。洗涤步骤通常包括数个小步骤。例如，较好的洗涤顺序是，例如用 90℃甲苯洗涤一次，90℃庚烷洗涤两次，然后室温下戊烷洗涤一次或两次。

可优化洗涤，以得到新的以及要求性质的催化剂。最后，洗过的催化剂组分如通过蒸发或用氮气吹扫进行干燥。

所述芳族介质与镁的摩尔比小于 10 为佳，例如为 4-10，较好的 5-9，最好是 6-8。

该方法的中间产物和最终产物最好是具有基本上化学计量组成的独特化合物。通常，它们是配合物。根据 Römpps Chemie-Lexicon,第 7 版, Franckh'sche Verlagshandlung, W.Keller & Co.,Stuttgart, 1973, 第 1831 页, “a derived name of compounds of higher order, which originate from the combination of molecules, - unlike compounds of first order, in the creation of which atoms participate” 所述。

烷氧基镁化合物较好的有：二烷氧基镁、二卤化镁和醇的配合物、二卤化镁和二烷氧基镁配合物。可以是醇和选自下列的镁化合物的反应产物：二烷基镁、烷氧基烷基镁、卤化烷基镁、二卤化镁。其还可以选自二烷氧基镁、二芳氧基镁、卤化烷氧基镁、卤化芳氧基镁、烷氧基烷基镁、烷氧基芳基镁和芳氧基烷基镁。

二烷氧基镁可以是二卤化镁如二氯化镁或式  $R_2Mg$  的二烷基镁的反应产物， $R_2Mg$  中，两个 R 可以是相同或不同的  $C_1-C_{20}$  烷基，较好是相同或不同的  $C_4-C_{10}$  烷基。典型的烷基镁有：乙基丁基镁、二丁基镁、二丙基镁、丙基丁基镁、二戊基镁、丁基戊基镁、丁基辛基镁和二辛基镁。最好是式  $R_2Mg$  中一个 R 是丁基，另一个 R 是辛基，即二烷基镁化合物是丁基辛基镁。

使用时，典型的烷基-烷氧基镁化合物  $RMgOR$  有，丁氧基乙基镁、戊氧基丁基镁、丁氧基辛基镁和辛氧基辛基镁。

二烷基镁、烷氧基烷基镁或二卤化镁可以与多元醇  $R'(OH)_m$  或其与一元醇

R'OH 的混合物反应。与仅使用一元醇相比，使用多元醇  $R'(OH)_m$  改善了催化剂组分的形态。

典型的  $C_2$ - $C_{16}$  多元醇可以是直链的或支链的，包括乙二醇、丙三醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、频哪醇、二甘醇、三甘醇，以及三元醇如甘油、三羟甲基丙烷和季戊四醇。多元醇可根据其给予催化剂组分的活性和形态来选择。如，使用乙二醇可获得较大粒度和较宽的粒度分布。

芳族反应介质还可含有直链或支链的一元醇。典型的  $C_1$ - $C_{20}$  一元醇有：甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正戊醇、异戊醇、仲戊醇、叔戊醇、二乙基甲醇、akt.戊醇、仲异戊醇、叔丁基甲醇等。典型的  $C_6$ - $C_{10}$  一元醇有：己醇、2-乙基-1-丁醇、4-甲基-2-戊醇、1-庚醇、2-庚醇、4-庚醇、2,4-二甲基-3-戊醇、1-辛醇、2-辛醇、2-乙基-1-己醇、1-壬醇、5-壬醇、二异丁基甲醇、1-癸醇和 2,7-二甲基-2-辛醇。典型的  $>C_{10}$  一元醇有：正 1-十一烷醇、正 1-十二烷醇、正 1-十三烷醇、正 1-十四烷醇、正 1-十五烷醇、正 1-十六烷醇、正 1-十七烷醇和正 1-十八烷醇等。只要它们不是催化剂毒物，一元醇可以是不饱和的。

较好的一元醇为式  $R'OH$  代表的醇，其中  $R'$  为  $C_2$ - $C_{16}$  烷基，较好是  $C_4$ - $C_{12}$  烷基，最好是 2-乙基-1-己醇。

较好的，基本上所有的芳族羧酸酯都是羧酸酰卤与一元醇的反应产物，较好是二羧酸二酰卤，更好是不饱和  $\alpha,\beta$ -二羧酸二酰卤，最好是邻苯二甲酸二酰氯与一元醇的反应产物。

含卤素的第 4 族金属的四价化合物较好是四卤化钛。等价于四卤化钛的是卤化烷氧基钛和卤化剂的混合物，它们可以原位形成四卤化钛。最好的卤化物是锆、铪和钛的氯化物。

可根据所用的反应物和试剂改变要求保护的方法中采用的反应条件。

已知，在该方法过程中添加至少一种卤化烃，可进一步提高催化活性。较好的活性卤化烃为式  $R'^nX^n$  代表的卤化烃，其中  $R'^n$  为  $n$  价  $C_1$ - $C_{20}$  烃基，特别是  $C_1$ - $C_{10}$  链烷烃， $X'^n$  为卤素， $n$  为 1-4 的整数。

这类氯化烃包括：一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷(氯仿)、四氯甲烷、一氯乙烷、(1,1)-二氯乙烷、(1,2)-二氯乙烷、(1,1,1)-三氯乙烷、(1,1,2)-三氯乙烷、(1,1,1,2)-四氯乙烷、(1,1,2,2)-四氯乙烷、五氯乙烷、六氯乙烷、(1)-一氯丙烷、(2)-氯丙烷、(1,2)-二氯丙烷、(1,3)-二氯丙烷、(1,2,3)-三氯丙烷、(1)-氯丁烷、(2)-氯丁烷、异丁

基氯、叔丁基氯、(1,4)-二氯丁烷、(1)-氯戊烷、(1,5)-二氯戊烷等。氯化烃也可以是不饱和的，只要不饱和的氯化烃在最后的催化剂组分中不是催化剂毒物。

上式中，R' "较好是一价或二价的 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基基团，而 X' "较好是氯，n 较好为 1 或 2。优选的化合物有，丁基氯(BuCl)、二氯烷如(1,4)-二氯丁烷以及叔丁基氯。

在下面实施例中，以说明的方式描述本发明的较好实施方式。

### 实施例 1

在 300 毫升玻璃反应器中，在 40 分钟内，搅拌下，将 110 毫升 20% BOMAG A(商品名称)的甲苯溶液加到 38.9 毫升已冷却到 5℃的 2-乙基己醇中，制备镁配合物溶液。加料过程中，反应器内物质保持在 15℃以下。然后，温度升到 60℃，保持该温度下搅拌 30 分钟，完成反应。之后，在 11 分钟内加入 6.4 毫升邻苯二甲酰氯。反应器内物质于 60℃搅拌 20 分钟，加入 12.9 毫升 1-氯丁烷，在 60℃下再搅拌 15 分钟。制得的稳定的黄色镁配合物溶液冷却至室温。

19.5 毫升 TiCl<sub>4</sub>、10 毫升正戊烷和 32.0 克上面制备的镁配合物溶液在 300 毫升玻璃反应器中搅拌下于 25℃反应。5 分钟后反应完成，生成深红色乳液。搅拌下，在该乳液中加入在 2.0 毫升的 TiCl<sub>4</sub>中的 2.0 克粒度为 40 微米的二氧化硅颗粒(二氧化硅 SYLOPOL 55SJ, Grace)，该混合物温度在 30 分钟内升到 90℃，再在搅拌下保持该温度 30 分钟。沉降和虹吸出固体后，进行下面的洗涤：

1.100 毫升甲苯+5 毫升 TiCl<sub>4</sub>，90℃下 30 分钟；

2.60 毫升庚烷，90℃下 10 分钟；

3.60 毫升庚烷，90℃下 10 分钟；

4.60 毫升戊烷，室温下 5 分钟；

5.60 毫升戊烷，室温下 5 分钟。

通过氮气吹扫，固体在 60℃下干燥，制得黄色空气敏感的粉末。该粉末的粒度分布示于图 1。

### 实施例 2

在 300 毫升玻璃反应器中，在 60 分钟内，搅拌下，将 90 毫升 20% BOMAG-A(商品名称)的甲苯溶液加到 31.8 毫升已冷却到 5℃的 2-乙基己醇中，制备镁配合物溶液。加料过程中，反应器内物质保持在 15℃以下。然后，温度升到 60℃，保

持该温度下搅拌 30 分钟，完成反应。之后，在 4 分钟内加入 4.0 毫升 1,2-苯二甲酰氯。反应器内物质于 60℃搅拌 90 分钟。制得的稳定的黄色 Mg 配合物溶液冷却至室温。

300 毫升玻璃反应器中，25℃，1 分钟内，将 32.0 克上面制备的镁配合物溶液加到 2.0 克粒度为 20 微米的二氧化硅颗粒(Crosfield, ES747 JR)在 19.5 毫升  $\text{TiCl}_4$  中的很好搅拌的悬浮液中。温度在 30 分钟内升到 90℃，并保持该温度 30 分钟，继续搅拌。

按照实施例 1 回收、洗涤和干燥固体，制得黄色空气敏感的粉末。该粉末的粒度分布示于图 2。

### 实施例 3

重复实施例 2，但在 50℃，在  $\text{TiCl}_4$  悬浮液中加入 Mg 配合物，之后温度上升至 110℃。产物的粒度分布示于图 3。

实施例 1-3 的产物组成列于下表 1。

表 1

| 实施例 | Ti% | Mg%  | DOP%* |
|-----|-----|------|-------|
| 1   | 2.7 | 7.3  | 8.04  |
| 2   | 4.1 | 6.4  | 15.0  |
| 3   | 5.2 | 10.4 | 15.2  |

\* 邻苯二甲酸二(2-乙基己酯)(内电子给体)

### 实施例 4、5 和 6

按照下面方式，以丙烯聚合反应的催化剂组分评价实施例 1-3 的产物。

0.9 毫升三乙基铝(TEA)(助催化剂)、0.12 毫升作为外电子给体的环己基甲基二甲氧基硅烷(CMMS)和 30 毫升正戊烷混合并反应 5 分钟。将一半该混合物加到聚合反应器中，另外一半与 20 毫克实施例 1-3 中制备的组分混合。再混合 5 分钟后，把组分 TEA/给体/正戊烷的混合物加到反应器中。制得的聚合催化剂中 Al/Ti 摩尔比为 250 摩尔/摩尔，Al/CMMS 摩尔比为 10 摩尔/摩尔。

在一个 5 升罐式反应器中搅拌下进行标准的丙烯本体聚合反应。

在该反应器中通入 70 毫摩尔氢和 1400 克丙烯，温度在 15 分钟内升到聚合反

应温度 70℃。在 70℃下的聚合反应时间为 60 分钟，反应后，从反应器中取出形成的聚合物。实施例 4 使用含实施例 1 制备的组分的催化剂，实施例 5 使用含实施例 2 制备的组分的催化剂，实施例 6 使用含实施例 3 制备的组分的催化剂。

聚合反应评价结果列于下表 2，还列出分析结果。

表 2

| 实施<br>例 | 活性<br>千克 PP/克催化剂 | MFR <sup>1</sup><br>克/10 分钟 | XS <sup>2</sup><br>% | BD <sup>3</sup><br>克/毫升 | % 颗粒<br><0.1 毫米 |
|---------|------------------|-----------------------------|----------------------|-------------------------|-----------------|
| 4       | 26.7             | 5.1                         | 2.2                  | 0.41                    | 0.3             |
| 5       | 26.5             | 4.4                         | 2.0                  | 0.45                    | 0.2             |
| 6       | 23.2             | 5.0                         | 2.0                  | 0.42                    | 0.4             |

<sup>1</sup> ISO 1133, 230℃下, 2.16 千克负荷

<sup>2</sup> 25℃下产物的二甲苯溶解物部份

<sup>3</sup> 聚合物堆积密度(ASTM D 1895)

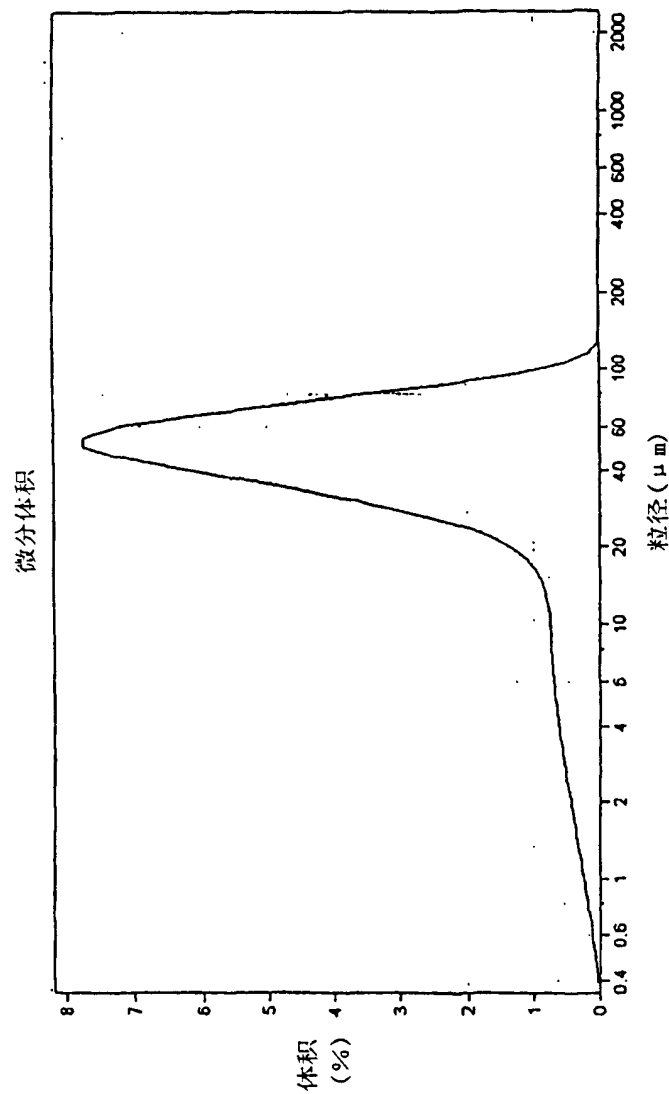
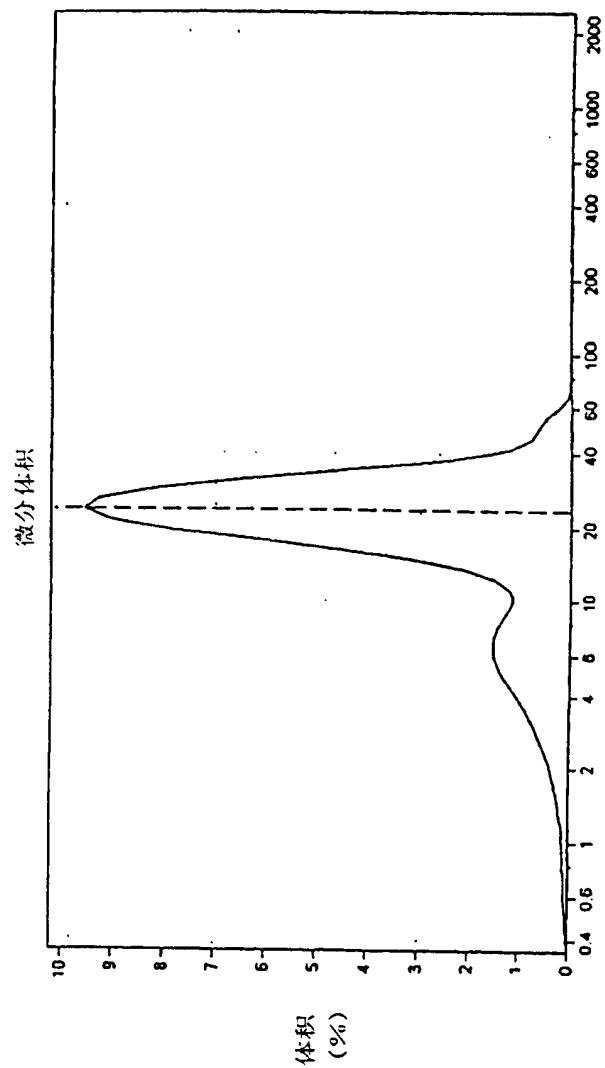
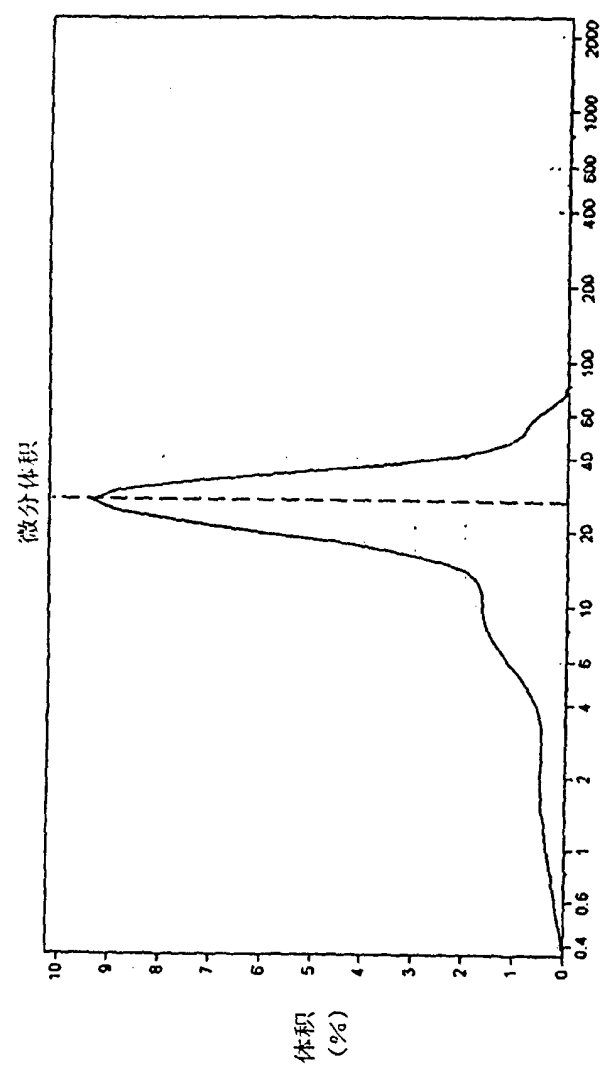


图 1



在23.81微米粒径下，为9.584体积%

图 2



在26.14微米粒径下，为9.380体积%

图 3