



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104053682 B

(45)授权公告日 2017. 05. 31

(21)申请号 201180076271.X

(22)申请日 2011.11.21

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104053682 A

(43)申请公布日 2014.09.17

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.07.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/061650 2011.11.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/077837 EN 2013.05.30

(73)专利权人 格雷斯公司

地址 美国马里兰州

(72)发明人 M·昌

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 彭飞 林柏楠

(51)Int.Cl.

C08F 4/654(2006.01)

C08F 4/6592(2006.01)

C08F 10/00(2006.01)

C08F 210/00(2006.01)

(56)对比文件

US 2011/0207901 A1,2011.08.25,

US 2011/0213106 A1,2011.09.01,

审查员 刘翠

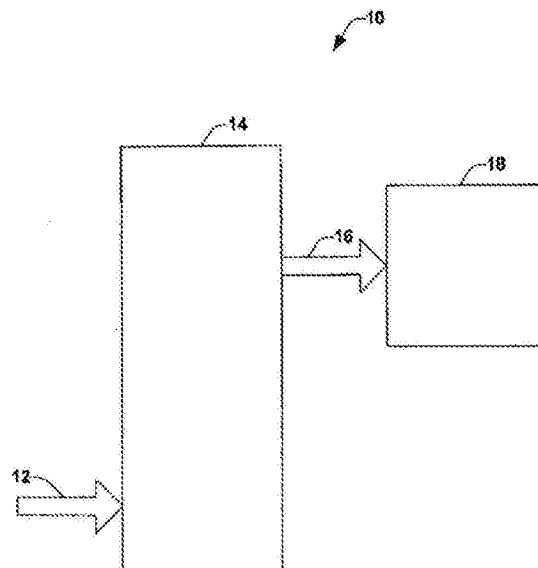
权利要求书6页 说明书26页 附图3页

(54)发明名称

用于烯烃聚合的高活性催化剂组分及其使用方法

(57)摘要

本发明公开了一种催化剂体系,其含有(a)固体催化剂组分,其含有卤化钛、卤化镁、第一内给电子体化合物,和第二内给电子体化合物,(b)有机铝化合物,和(c)外给电子体化合物。第一内给电子体化合物含有至少一个醚基团和至少一个酮基团。第二内给电子体化合物是1,8-萘基二酯化合物。公开了使用该催化剂体系使 α -烯烃聚合或共聚的方法。



基)-1-甲氧基甲基环戊烷、1-(新戊基羰基)-1-甲氧基甲基环戊烷、1-(己基羰基)-1-甲氧基甲基环戊烷、1-(2-乙基己基羰基)-1-甲氧基甲基环戊烷、1-(辛基羰基)-1-甲氧基甲基环戊烷、1-(异辛基羰基)-1-甲氧基甲基环戊烷、1-(壬基羰基)-1-甲氧基甲基环戊烷、1-(异壬基羰基)-1-甲氧基甲基环戊烷、1-(乙基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(异丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(异丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(异戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(新戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(己基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(2-乙基己基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(异辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(异壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(乙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(异丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(异丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(异戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(新戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(己基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(2-乙基己基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(异辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(异壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(乙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(异丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(异丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(异戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(新戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(己基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(2-乙基己基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(异辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(异壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(乙基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2-乙基-2,4-环戊二烯、1-(异丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(异丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(异戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(新戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(己基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(2-乙基己基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(异辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(异壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(乙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(异丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(异丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-

(异戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(新戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(己基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(2-乙基己基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(异辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(异壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(乙基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(丙基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(异丙基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(丁基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(异丁基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(戊基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(异戊基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(新戊基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(己基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(2-乙基己基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(辛基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(异辛基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(异壬基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(乙基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(异丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(异丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(异戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(新戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(己基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(2-乙基己基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(异辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(异壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(乙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、1-(丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、1-(异丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、1-(丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、1-(异丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、1-(戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、1-(异戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、1-(新戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、1-(己基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、1-(2-乙基己基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、1-(辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、1-(异辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、1-(异壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、2-甲基-3-乙基羰基-3-甲氧基甲基己烷、2-甲基-3-丙基羰基-3-甲氧基甲基己烷、2-甲基-3-丁基羰基-3-甲氧基甲基己烷、2,5-二甲基-3-异丁基羰基-1-甲氧基甲基环己烷、1-(乙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-环己二烯、1-(丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-环己二烯、1-(异丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-环己二烯、1-(丁基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(异丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-环己二烯、1-(戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-环己二烯、1-(异戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-环己二烯、1-(新戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-环己二烯、1-(己基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-环己二烯、1-(2-乙基己基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-环己二烯、1-(辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-环己二烯、1-(异辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-环己二烯、1-(异壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-环己二烯、1-(乙基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(异丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(异丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(异戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(新戊基羰基)-1-甲氧基

基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(己基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(2-乙基己基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(异辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(异壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(乙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、1-(丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、1-(异丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、1-(丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、1-(异丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、1-(戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、1-(异戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、1-(新戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、1-(己基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、1-(2-乙基己基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、1-(辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、1-(异辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、1-(异壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、2-甲基-3-异丙基羰基-3-甲氧基甲基己烷、4-异丙基-4-(甲氧基甲基)-7-甲基辛-3-酮、5-异丙基-5-(甲氧基甲基)-2,8-二甲基壬-4-酮、5-异丙基-5-(甲氧基甲基)-8-甲基壬-4-酮、6-异丙基-6-(甲氧基甲基)-9-甲基癸-5-酮、5-异丙基-5-(甲氧基甲基)-2-甲基十一烷-6-酮、5-异丙基-5-(甲氧基甲基)-2-甲基十二烷-6-酮、5-异丙基-5-(甲氧基甲基)-2-甲基十三烷-6-酮、4-异戊基-4-(甲氧基甲基)-7-甲基辛-3-酮、5-异戊基-5-(甲氧基甲基)-8-甲基壬-4-酮、6-异戊基-6-(甲氧基甲基)-9-甲基癸-5-酮、5-异戊基-5-(甲氧基甲基)-2-甲基十一烷-6-酮、5-异戊基-5-(甲氧基甲基)-2-甲基十二烷-6-酮、5-异戊基-5-(甲氧基甲基)-2-甲基十三烷-6-酮、4-异丁基-4-(甲氧基甲基)-6-甲基庚-3-酮、5-异丁基-5-(甲氧基甲基)-7-甲基辛-4-酮、4-异丁基-4-(甲氧基甲基)-2-甲基壬-5-酮、4-异丁基-4-(甲氧基甲基)-2-甲基癸-5-酮和4-异丁基-4-(甲氧基甲基)-2-甲基十一烷-5-酮及其混合物。

7. 权利要求1的催化剂体系,其中第一内给电子体选自由下述化合物组成的组:9-(甲基羰基)-9-甲氧基甲基苄、9-(甲基羰基)-9-乙氧基甲基苄、9-(甲基羰基)-9-丙氧基甲基苄、9-(甲基羰基)-9-丁氧基甲基苄、9-(甲基羰基)-9-戊氧基甲基苄、9-(乙基羰基)-9-甲氧基甲基苄、9-(乙基羰基)-9-乙氧基甲基苄、9-(乙基羰基)-9-丙氧基甲基苄、9-(乙基羰基)-9-丁氧基甲基苄、9-(乙基羰基)-9-戊氧基甲基苄、9-(丙基羰基)-9-甲氧基甲基苄、9-(丙基羰基)-9-乙氧基甲基苄、9-(丙基羰基)-9-丙氧基甲基苄、9-(丙基羰基)-9-丁氧基甲基苄、9-(丙基羰基)-9-戊氧基甲基苄、9-(丁基羰基)-9-甲氧基甲基苄、9-(丁基羰基)-9-乙氧基甲基苄、9-(丁基羰基)-9-丙氧基甲基苄、9-(丁基羰基)-9-丁氧基甲基苄、9-(丁基羰基)-9-戊氧基甲基苄、9-(异丁基羰基)-9-甲氧基甲基苄、9-(异丁基羰基)-9-乙氧基甲基苄、9-(异丁基羰基)-9-丙氧基甲基苄、9-(异丁基羰基)-9-丁氧基甲基苄、9-(异丁基羰基)-9-戊氧基甲基苄、9-(戊基羰基)-9-甲氧基甲基苄、9-(戊基羰基)-9-乙氧基甲基苄、9-(戊基羰基)-9-丙氧基甲基苄、9-(戊基羰基)-9-丁氧基甲基苄、9-(戊基羰基)-9-戊氧基甲基苄、9-(己基羰基)-9-甲氧基甲基苄、9-(己基羰基)-9-乙氧基甲基苄、9-(己基羰基)-9-丙氧基甲基苄、9-(己基羰基)-9-丁氧基甲基苄、9-(己基羰基)-9-戊氧基甲基苄、9-(辛基羰基)-9-甲氧基甲基苄、9-(辛基羰基)-9-乙氧基甲基苄、9-(辛基羰基)-9-丙氧基甲基苄、9-(辛基羰基)-9-丁氧基甲基苄、9-(辛基羰基)-9-戊氧基甲基苄;9-(异辛基羰基)-9-甲氧

基甲基苄、9-(异辛基羰基)-9-乙氧基甲基苄、9-(异辛基羰基)-9-丙氧基甲基苄、9-(异辛基羰基)-9-丁氧基甲基苄、9-(异辛基羰基)-9-戊氧基甲基苄、9-(壬基羰基)-9-甲氧基甲基苄、9-(壬基羰基)-9-乙氧基甲基苄、9-(壬基羰基)-9-丙氧基甲基苄、9-(壬基羰基)-9-丁氧基甲基苄、9-(壬基羰基)-9-戊氧基甲基苄；9-(异壬基羰基)-9-甲氧基甲基苄、9-(异壬基羰基)-9-乙氧基甲基苄、9-(异壬基羰基)-9-丙氧基甲基苄、9-(异壬基羰基)-9-丁氧基甲基苄、9-(异壬基羰基)-9-戊氧基甲基苄、9-(2-乙基-己基羰基)-9-甲氧基甲基苄、9-(2-乙基-己基羰基)-9-乙氧基甲基苄、9-(2-乙基-己基羰基)-9-丙氧基甲基苄、9-(2-乙基-己基羰基)-9-丁氧基甲基苄、9-(2-乙基-己基羰基)-9-戊氧基甲基苄、9-(苯基酮)-9-甲氧基甲基苄、9-(苯基酮)-9-乙氧基甲基苄、9-(苯基酮)-9-丙氧基甲基苄、9-(苯基酮)-9-丁氧基甲基苄、9-(苯基酮)-9-戊氧基甲基苄、9-(4-甲基苯基酮)-9-甲氧基甲基苄、9-(3-甲基苯基酮)-9-甲氧基甲基苄,和9-(2-甲基苯基酮)-9-甲氧基甲基苄。

8. 权利要求1的催化剂体系,其中所述固体催化剂组分进一步包含一种或多种附加内给电子体化合物。

9. 权利要求1的催化剂体系,其中第一内给电子体化合物和第二内给电子体化合物负载在卤化镁晶格上。

10. 权利要求1的催化剂体系,其中所述卤化钛是 TiCl_4 或 TiCl_3 。

11. 权利要求1的催化剂体系,其中所述卤化钛具有通式 $\text{TiX}_n(\text{OR})_{4-n}$,其中R是具有1至20个碳原子的烃基,X是卤素,且n是1至4。

12. 权利要求1的催化剂体系,其中所述外给电子体化合物包含苯甲酸烷基酯、有机硅化合物、或者苯甲酸烷基酯和有机硅化合物。

13. 权利要求1的催化剂体系,其中所述有机铝化合物是烷基铝化合物。

14. 权利要求13的催化剂体系,其中所述有机铝化合物是三烷基铝化合物。

15. 权利要求14的催化剂体系,其中所述三烷基铝化合物选自由三乙基铝、三异丁基铝、三正辛基铝及其混合物组成的组。

16. 用于烯烃聚合的固体催化剂组分,其包含:

(i) 卤化钛;

(ii) 卤化镁;

(iii) 包含至少一个醚基团和至少一个酮基团的第一内给电子体化合物;和

(iv) 第二内给电子体化合物;

其中第二内给电子体选自由下述化合物组成的组:二苯甲酸1,8-萘酯;二(4-甲基苯甲酸)1,8-萘酯;二(3-甲基苯甲酸)1,8-萘酯;二(2-甲基苯甲酸)1,8-萘酯;二(4-乙基苯甲酸)1,8-萘酯;二(4-正丙基苯甲酸)1,8-萘酯;二(4-异丙基苯甲酸)1,8-萘酯;二(4-正丁基苯甲酸)1,8-萘酯;二(4-异丁基苯甲酸)1,8-萘酯;二(4-叔丁基苯甲酸)1,8-萘酯;二(4-苯基苯甲酸)1,8-萘酯;二(4-氟苯甲酸)1,8-萘酯;二(3-氟苯甲酸)1,8-萘酯;二(2-氟苯甲酸)1,8-萘酯;二(4-氯苯甲酸)1,8-萘酯;二(3-氯苯甲酸)1,8-萘酯;二(2-氯苯甲酸)1,8-萘酯;二(4-溴苯甲酸)1,8-萘酯;二(3-溴苯甲酸)1,8-萘酯;二(2-溴苯甲酸)1,8-萘酯;二(4-环己基苯甲酸)1,8-萘酯;二(2,3-二甲基苯甲酸)1,8-萘酯;二(2,4-二甲基苯甲酸)1,8-萘酯;二(2,5-二甲基苯甲酸)1,8-萘酯;二(2,6-二甲基苯甲酸)1,8-萘酯;二(3,4-二甲基苯甲酸)1,8-萘酯;二(3,5-二甲基苯甲酸)1,8-萘酯;二(2,3-二氯苯甲酸)1,8-萘酯;二

(2,4-二氯苯甲酸)1,8-萘酯;二(2,5-二氯苯甲酸)1,8-萘酯;二(2,6-二氯苯甲酸)1,8-萘酯;二(3,4-二氯苯甲酸)1,8-萘酯;二(3,5-二氯苯甲酸)1,8-萘酯;二(3,5-二叔丁基苯甲酸)1,8-萘酯;及其混合物;

其中利用所述固体催化剂组分由丙烯的聚合产生的聚丙烯的二甲苯可溶物为2-4%,多分散指数为4-6。

17. 使烯烃聚合的方法,其包括:

(i) 提供权利要求1的催化剂体系;

(ii) 在所述催化剂体系存在下使烯烃聚合,以形成聚合物;和

(iii) 回收所述聚合物。

18. 权利要求17的方法,其中所述烯烃选自由乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯及其混合物组成的组。

19. 权利要求17或18的方法,其中所述烯烃聚合是烯烃共聚,所述聚合物是共聚物。

用于烯烃聚合的高活性催化剂组分及其使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及烯烃聚合催化剂体系。本发明特别涉及催化剂体系,其包含(a)固体催化剂组分,其包含卤化钛、卤化镁、具有至少一个醚基团和至少一个酮基团的第一内给电子体化合物,和具有1,8-萘基二酯结构的第二内给电子体化合物;(b)有机铝化合物;和(c)外给电子体化合物。本发明还涉及制造该催化剂体系的方法和使用该催化剂体系使 α -烯烃聚合或共聚的方法。

背景技术

[0002] 聚烯烃是由简单烯烃制成的一类聚合物。制备聚烯烃的方法使用齐格勒纳塔聚合催化剂,其使用过渡金属卤化物使乙烯基单体聚合并提供具有全同立构的立体化学构造的聚合物。

[0003] 在烯烃的聚合或共聚中通常使用两种类型的齐格勒纳塔催化剂体系。第一种,在其最广泛的定义中,包含通过 TiCl_4 的还原获得的 TiCl_3 基催化剂组分,以及烷基铝化合物,例如二乙基氯化铝(DEAC)。这些催化剂提供具有高全同立构规整度的聚合物,但它们具有低活性,导致在聚合物中存在大量催化剂残留物。

[0004] 第二种类型的齐格勒纳塔催化剂体系包含固体催化剂组分,其中二卤化镁负载钛化合物和内给电子体化合物。在催化剂合成过程中加入各种内给电子体化合物以保持对全同立构的聚合物产物的高选择性。传统上,当需要高聚合物结晶度时,在聚合反应的过程中还加入外给电子体化合物。

[0005] 内给电子体是丙烯聚合催化剂中的重要组分。其控制催化剂活性和氢响应,以及所得聚合物的组成。不同的内给电子体产生具有大相径庭的性能特征的催化剂。高性能内给电子体的发现是主要丙烯催化剂生产商中最积极的研究活动之一。

[0006] 目前,使用三类内给电子体制造聚丙烯(PP)催化剂:

[0007] (a) 邻苯二甲酸二烷基酯,其中最广泛使用的化合物是邻苯二甲酸二叔丁酯和邻苯二甲酸二正丁酯。含邻苯二甲酸酯的催化剂具有高活性并产生具有高全同立构规整度指数和中等分子量分布的PP;

[0008] (b) 琥珀酸二烷基酯。含琥珀酸酯的催化剂具有高活性并产生具有高全同立构规整度指数和宽分子量分布的PP;和

[0009] (c) 1,3-二醚。含二醚的催化剂具有超高活性并产生具有高全同立构规整度的PP。

[0010] 为了提高催化剂性能,聚烯烃工业已经为发现新型高性能内给电子体化合物而作出大量研究工作,但成功性有限。能够生产具有所需性质的聚烯烃的高性能内给电子体的发现仍是聚丙烯工业最重要的研究目标之一。

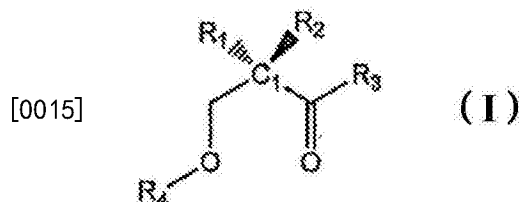
[0011] 发明概述

[0012] 本发明涉及含有固体催化剂组分的烯烃聚合催化剂体系、制造该催化剂体系的方法、和使用该催化剂体系使烯烃聚合和共聚的方法。该固体催化剂组分包含(a)卤化钛、卤化镁、包含至少一个醚基团和至少一个酮基团的第一内给电子体化合物(内给电子体A),和

具有1,8-萘基二酯结构的第二内给电子体化合物(内给电子体B)。本催化剂体系除固体催化剂组分外还包含有机铝化合物和外给电子体化合物。

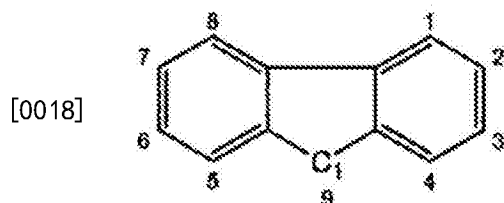
[0013] 该固体催化剂组分可通过使镁化合物和钛化合物与内给电子体A、内给电子体B或内给电子体A和内给电子体B接触而制备。使烯烃聚合或共聚的方法包括使烯烃与本催化剂体系接触。

[0014] 在本发明的一个方面中,内给电子体A具有结构(I):



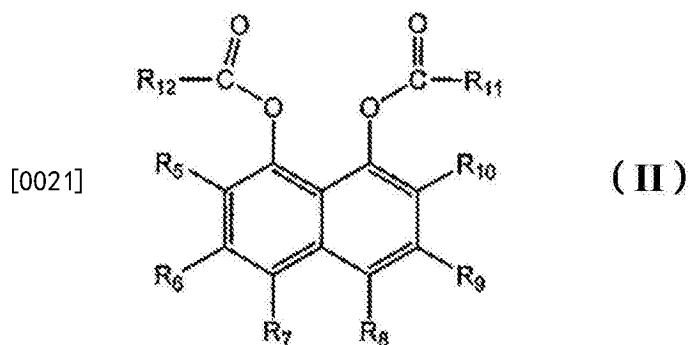
[0016] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地代表含有1至大约30个原子的取代或未取代的烃基。

[0017] 在一个实施方案中, R_1 和 R_2 与 C_1 一起形成5元或6元烃环。在另一实施方案中, R_1 、 R_2 和 C_1 一起形成茚基环结构,即



[0019] 在再一实施方案中,结构(I)的 $R_1-C_1-R_2$ 是戊烷、环戊烷、环戊二烯、环己烷或环己二烯衍生物。

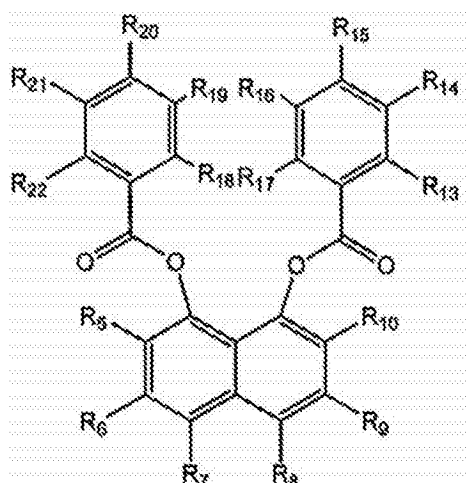
[0020] 另一方面,内给电子体B具有结构(II):



[0022] 其中 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 独立地为氢、卤素、 C_1 - C_6 直链或支链烷基、芳基、 C_6 - C_{10} 环烷基、 C_1 - C_3 亚烷基芳基或亚芳基 C_1 - C_{10} 烷基;且 R_{11} 和 R_{12} 独立地为 C_1 - C_{20} 直链或支链烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、 C_5 - C_{10} 环烯基、 C_5 - C_{10} 环二烯基、 C_1 - C_3 亚烷基芳基或亚芳基 C_1 - C_{10} 烷基。

[0023] 在另一实施方案中,内给电子体B是具有结构(III)的1,8-萘基二芳甲酸酯(diaryloate):

[0024]



(III)

[0025] 其中R₅至R₁₀如上定义,且R₁₃至R₂₂独立地为氢、卤素、C₁-C₆直链或支链烷基、C₅-C₁₀环烷基、C₁-C₆直链或支链烷氧基、芳基、C₁-C₆亚烷基芳基或亚芳基C₁-C₆烷基。

[0026] 本发明的再一方面是提供使用含有内给电子体A和内给电子体B的催化剂体系使烯烃聚合或共聚的方法,其中所得聚合物或共聚物具有通过多分散指数测得的宽分子量分布。

[0027] 联系附图考虑时,从优选实施方案的下列详述中可以看出本发明的这些和其它方面、优点和新颖特征。

[0028] 附图简述

[0029] 图1是根据本发明的一个方面的烯烃聚合系统的示意图。

[0030] 图2是根据本发明的另一方面的烯烃聚合反应器的示意图。

[0031] 图3是根据本发明的一个方面制造抗冲共聚物的系统的示意图。

[0032] 优选实施方案详述

[0033] 本发明涉及固体催化剂组分,其含有卤化钛、卤化镁、含有至少一个醚基团和至少一个酮基团的第一内给电子体化合物和具有1,8-萘基二酯结构的第二内给电子体化合物。该固体催化剂组分用于进一步包含有机铝化合物和外给电子体化合物的烯烃聚合催化剂体系中。本发明还涉及制造该固体催化剂组分和该催化剂体系的方法,和使用该催化剂体系使烯烃聚合和共聚的方法。

[0034] 本发明的一个重要方面是提供含有卤化钛、卤化镁和两种内给电子体化合物的固体催化剂组分。第一内给电子体化合物含有至少一个醚基团和至少一个酮基团(给体A)。第二内给电子体化合物是1,8-萘基二酯(给体B)。该固体催化剂组分特别包含具有至少一个钛-卤素键的钛化合物、给体A和给体B,这些都负载在卤化镁晶格上。该钛化合物可以是TiCl₄或TiCl₃。在一个实施方案中,该卤化镁晶格是二氯化镁晶格。

[0035] 含有给体A和给体B的固体催化剂组分有助于改进所得催化剂的性能特征,例如高催化剂活性、高氢响应和制造具有通过二甲苯可溶值测得的所需结晶度、通过PI测得的所需/可控分子量分布等的聚烯烃的能力。含有给体A和给体B的固体催化剂组分特别提供可控分子量分布,其可通过给体A和给体B和各给体的量的明智选择控制。

[0036] 聚烯烃的分子量分布反映在聚烯烃的多分散指数(PI)中。获得PI所需的流变学信息是储能模量G'(ω)和损耗模量G''(ω),从末端区延伸至平台区。根据经此引用并入本文的G.Couarraze等人,Rheol Acta.,25(1986),第494页中的程序测量PI。

[0037] 本发明的固体催化剂组分是卤化钛、卤化镁、内给电子体A和内给电子体B的高活性催化剂组分。用于制备该固体催化剂组分的钛化合物包括例如下列化学式所示的四价钛化合物：



[0039] 其中R代表烷基,优选是具有1至大约20个碳原子的烷基,X代表卤素原子,且 $0 \leq g \leq 4$ 。

[0040] 钛化合物的实例包括,但不限于,四卤化钛,例如 TiCl_4 、 TiBr_4 和 TiI_4 ;烷氧基三卤化钛,如 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$ 和 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$;二烷氧基二卤化钛,如 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$;三烷氧基单卤化钛,如 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$;和四烷氧基钛,如 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 和 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ 。在一些实施方案中,四卤化钛是优选的。钛化合物可以独立使用或作为在烃化合物或卤代烃中的溶液使用。

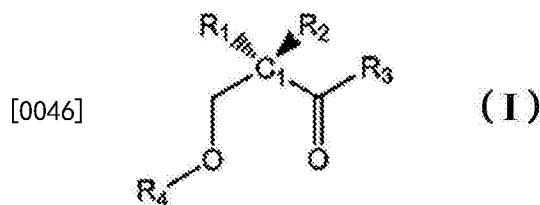
[0041] 用于制备该固体催化剂组分的镁化合物包括例如没有还原性的镁化合物。在一个实施方案中,没有还原性的镁化合物是卤化镁。没有还原性的镁化合物的具体实例包括,但不限于,卤化镁,如氯化镁、溴化镁、碘化镁和氟化镁;烷氧基卤化镁,如甲氧基氯化镁、乙氧基氯化镁、异丙氧基氯化镁、丁氧基氯化镁和辛氧基氯化镁;芳氧基卤化镁,如苯氧基氯化镁和甲基苯氧基氯化镁;烷氧基镁,如乙氧基镁、异丙氧基镁、丁氧基镁、正辛氧基镁和2-乙基己氧基镁;芳氧基镁,如苯氧基镁和二甲基苯氧基镁;和镁的羧酸盐,如月桂酸镁和硬脂酸镁。该镁化合物可以在液态或固态中。

[0042] 在一些实施方案中,含卤素的镁化合物,如氯化镁、烷氧基氯化镁和芳氧基氯化镁,是优选的。

[0043] 可以通过使镁化合物和钛化合物与内给电子体A和B接触制备固体催化剂组分。在一个实施方案中,通过使镁化合物和钛化合物在内给电子体A和B存在下接触制造该固体催化剂组分。在另一实施方案中,通过形成任选含有钛化合物并任选含有内给电子体A和B的镁基催化剂载体并使该镁基催化剂载体与钛化合物和内给电子体A和B接触,制造该固体催化剂组分。

[0044] 本发明的一个重要方面是提供用于使烯烃聚合或共聚的催化剂体系,其含有至少内给电子体A和内给电子体B。内给电子体A和B优选存在于一种固体催化剂组分中。但是,据设想,内给电子体A和B之一可存在于第一固体催化剂组分中,内给电子体A和B中的另一种可存在于第二固体催化剂组分中,并在最终催化剂体系中一起使用第一和第二催化剂组分。在再一实施方案中,第一固体催化剂组分可含有内给电子体A和B,且第二固体催化剂组分可含有内给电子体A或内给电子体B,并在最终催化剂体系中一起使用第一和第二催化剂组分。

[0045] 在本发明的一个重要方面中,内给电子体A在其结构中含有至少一个醚基团和至少一个酮基团。更特别地,内给电子体A具有结构式(I):



[0047] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地代表取代或未取代的烃基。在一个实施方案中,该取代或未取代的烃基包括1至大约30个碳原子。在一个实施方案中, R_1 、 C_1 和 R_2 一起形成含有大约5至大约20个碳原子的取代或未取代环状或多环结构。

[0048] 在一个实施方案中, R_1 、 C_1 和 R_2 一起形成5元或6元烃环。在另一实施方案中, R_1 、 C_1 和

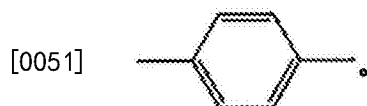
R_2 一起形成茚基环结构,即

。在另一实施方案中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 相同或不

同并各自代表含有1至大约18个碳原子的直链或支链烷基、含有3至大约10个碳原子的脂环族基团、含有大约6至大约10个碳原子的芳基、 C_1 - C_3 亚烷基芳基或亚芳基 C_1 - C_6 烷基。

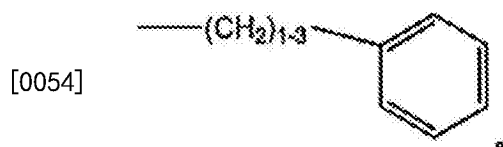
[0049] 本文所用的术语“亚烷基”是指具有两个取代基的链烷,例如亚甲基($-\text{CH}_2-$)。

[0050] 本文所用的术语“亚芳基”是指具有两个取代基的芳烃,例如



[0052] 本文所用的术语“芳烃”是指在环系中含有6至10个碳的芳烃,并任选独立地被1至3个 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_3 亚烷基芳基或亚芳基 C_1 - C_6 烷基取代。苯是芳烃的一个实例。

[0053] 术语“ C_1 - C_3 亚烷基芳基”是指具有芳基取代基的 C_1 - C_3 亚烷基,例如



[0055] 术语“亚芳基 C_1 - C_3 烷基”是指具有 C_1 - C_3 烷基取代基的亚芳基,例如



[0057] 本文所用的术语“ C_x ”是指碳原子数。

[0058] 在结构式(I)的一些优选实施方案中, R_3 是直链或支链 C_1 - C_9 烷基或 C_4 - C_8 烷基苯基。在另一些优选实施方案中, $O-R_4$ 是 C_1 - C_6 烷氧基。在另一些优选实施方案中, R_1 - C_1 - R_2 一起形成茚、环戊烷、环戊二烯、环己烷、环己二烯或 C_5 - C_{15} 直链或支链烷基。

[0059] 内给电子体A的具体实例包括,但不限于,9-(烷基羰基)-9-烷氧基甲基茚,例如9-(甲基羰基)-9-甲氧基甲基茚、9-(甲基羰基)-9-乙氧基甲基茚、9-(甲基羰基)-9-丙氧基甲基茚、9-(甲基羰基)-9-丁氧基甲基茚、9-(甲基羰基)-9-戊氧基甲基茚、9-(乙基羰基)-9-甲氧基甲基茚、9-(乙基羰基)-9-乙氧基甲基茚、9-(乙基羰基)-9-丙氧基甲基茚、9-(乙基羰基)-9-丁氧基甲基茚、9-(乙基羰基)-9-戊氧基甲基茚、9-(丙基羰基)-9-甲氧基甲基茚、

9-(丙基羰基)-9-乙氧基甲基苄、9-(丙基羰基)-9-丙氧基甲基苄、9-(丙基羰基)-9-丁氧基甲基苄、9-(丙基羰基)-9-戊氧基甲基苄、9-(丁基羰基)-9-甲氧基甲基苄、9-(丁基羰基)-9-乙氧基甲基苄、9-(丁基羰基)-9-丙氧基甲基苄、9-(丁基羰基)-9-丁氧基甲基苄、9-(丁基羰基)-9-戊氧基甲基苄、9-(异丁基羰基)-9-甲氧基甲基苄、9-(异丁基羰基)-9-乙氧基甲基苄、9-(异丁基羰基)-9-丙氧基甲基苄、9-(异丁基羰基)-9-丁氧基甲基苄、9-(异丁基羰基)-9-戊氧基甲基苄、9-(戊基羰基)-9-甲氧基甲基苄、9-(戊基羰基)-9-乙氧基甲基苄、9-(戊基羰基)-9-丙氧基甲基苄、9-(戊基羰基)-9-丁氧基甲基苄、9-(戊基羰基)-9-戊氧基甲基苄、9-(己基羰基)-9-甲氧基甲基苄、9-(己基羰基)-9-乙氧基甲基苄、9-(己基羰基)-9-丙氧基甲基苄、9-(己基羰基)-9-丁氧基甲基苄、9-(己基羰基)-9-戊氧基甲基苄、9-(辛基羰基)-9-甲氧基甲基苄、9-(辛基羰基)-9-乙氧基甲基苄、9-(辛基羰基)-9-丙氧基甲基苄、9-(辛基羰基)-9-丁氧基甲基苄、9-(辛基羰基)-9-戊氧基甲基苄、9-(异辛基羰基)-9-甲氧基甲基苄、9-(异辛基羰基)-9-乙氧基甲基苄、9-(异辛基羰基)-9-丙氧基甲基苄、9-(异辛基羰基)-9-丁氧基甲基苄、9-(异辛基羰基)-9-戊氧基甲基苄、9-(壬基羰基)-9-甲氧基甲基苄、9-(壬基羰基)-9-乙氧基甲基苄、9-(壬基羰基)-9-丙氧基甲基苄、9-(壬基羰基)-9-丁氧基甲基苄、9-(壬基羰基)-9-戊氧基甲基苄、9-(异壬基羰基)-9-甲氧基甲基苄、9-(异壬基羰基)-9-乙氧基甲基苄、9-(异壬基羰基)-9-丙氧基甲基苄、9-(异壬基羰基)-9-丁氧基甲基苄、9-(异壬基羰基)-9-戊氧基甲基苄、9-(2-乙基-己基羰基)-9-甲氧基甲基苄、9-(2-乙基-己基羰基)-9-乙氧基甲基苄、9-(2-乙基-己基羰基)-9-丙氧基甲基苄、9-(2-乙基-己基羰基)-9-丁氧基甲基苄、9-(2-乙基-己基羰基)-9-戊氧基甲基苄、9-(苯基酮)-9-甲氧基甲基苄、9-(苯基酮)-9-乙氧基甲基苄、9-(苯基酮)-9-丙氧基甲基苄、9-(苯基酮)-9-丁氧基甲基苄、9-(苯基酮)-9-戊氧基甲基苄、9-(4-甲基苯基酮)-9-甲氧基甲基苄、9-(3-甲基苯基酮)-9-甲氧基甲基苄和9-(2-甲基苯基酮)-9-甲氧基甲基苄或其混合物。

[0060] 内给电子体A的另一些非限制性实例包括1-(乙基羰基)-1-甲氧基甲基环戊烷、1-(丙基羰基)-1-甲氧基甲基环戊烷、1-(异丙基羰基)-1-甲氧基甲基环戊烷、1-(丁基羰基)-1-甲氧基甲基环戊烷、1-(异丁基羰基)-1-甲氧基甲基环戊烷、1-(戊基羰基)-1-甲氧基甲基环戊烷、1-(异戊基羰基)-1-甲氧基甲基环戊烷、1-(新戊基羰基)-1-甲氧基甲基环戊烷、1-(己基羰基)-1-甲氧基甲基环戊烷、1-(2-乙基己基羰基)-1-甲氧基甲基环戊烷、1-(辛基羰基)-1-甲氧基甲基环戊烷、1-(异辛基羰基)-1-甲氧基甲基环戊烷、1-(壬基羰基)-1-甲氧基甲基环戊烷、1-(异壬基羰基)-1-甲氧基甲基环戊烷、1-(乙基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(异丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(异丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(异戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(新戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(己基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(2-乙基己基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(异辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(异壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环戊烷、1-(乙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(异丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(丁基羰基)-1-

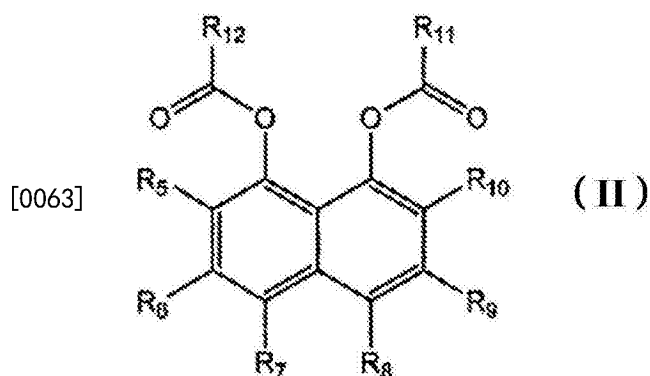
甲氧基甲基-2,5-二环戊烷、1-(异丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(异戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(新戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(己基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(2-乙基己基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(异辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(异壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基环戊烷、1-(乙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(异丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(异丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(异戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(新戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(己基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(2-乙基己基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(异辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(异壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2,4-环戊二烯、1-(乙基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(异丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(异丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(异戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(新戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(己基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(2-乙基己基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(异辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(异壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,4-环戊二烯、1-(乙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(异丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(异丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(异戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(新戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(己基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(2-乙基己基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(异辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(异壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-二甲基-2,4-环戊二烯、1-(乙基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(丙基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(异丙基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(丁基羰基)-1-甲氧基甲基环己基、1-(异丁基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(戊基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(异戊基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(新戊基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(己基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(2-乙基己基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(辛基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(异辛基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(异壬基羰基)-1-甲氧基甲基环己烷、1-(乙基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(异丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(丁基羰基)

基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(异丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(异戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(新戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(己基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(2-乙基己基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(异辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(异壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基环己烷、1-(乙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、1-(丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、1-(异丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、1-(丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、1-(异丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、1-(戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、1-(异戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、1-(新戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、1-(己基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、1-(2-乙基己基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、1-(辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、1-(异辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、1-(异壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基环己烷、2,5-二甲基-3-乙基羰基-3'-甲氧基甲基戊烷、2,5-二甲基-3-丙基羰基-3'-甲氧基甲基戊烷、2,5-二甲基-3-丙基羰基-3'-甲氧基甲基戊烷、2,5-二甲基-3-丁基羰基-3'-甲氧基甲基戊烷、2,5-二甲基-3-异丁基羰基-1-甲氧基甲基环己基、1-(乙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-环己二烯、1-(丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-环己二烯、1-(异丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-环己二烯、1-(丁基羰基)-1-甲氧基甲基环己基、1-(异丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-环己二烯、1-(戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-环己二烯、1-(异戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-环己二烯、1-(新戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-环己二烯、1-(己基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-环己二烯、1-(2-乙基己基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-环己二烯、1-(辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-环己二烯、1-(异辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-环己二烯、1-(异壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2,5-环己二烯、1-(乙基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(异丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(异丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(异戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(新戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(己基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(2-乙基己基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(异辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(异壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2-甲基-2,5-环己二烯、1-(乙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、1-(丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、1-(异丙基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、1-(丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、1-(异丁基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、1-(戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、1-(异戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、1-(新戊基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、1-(己基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、1-(2-乙基己基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、1-(辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、1-(异辛基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-2,5-环己二烯、1-(异壬基羰基)-1-甲氧基甲基-2,6-二甲基-

2,5-环己二烯、2,5-二甲基-3-乙基羰基-3'-甲氧基甲基戊烷、2,5-二甲基-3-丙基羰基-3'-甲氧基甲基戊烷、2,5-二甲基-3-异丙基羰基-3'-甲氧基甲基戊烷、2,5-二甲基-3-丁基羰基-3'-甲氧基甲基戊烷、2,5-二甲基-3-异丁基羰基-1-甲氧基甲基环己基、4-异丙基-4-(甲氧基甲基)-7-甲基辛-3-酮、5-异丙基-5-(甲氧基甲基)-2,8-二甲基壬-4-酮、5-异丙基-5-(甲氧基甲基)-8-甲基壬-4-酮、6-异丙基-6-(甲氧基甲基)-9-甲基癸-5-酮、5-异丙基-5-(甲氧基甲基)-2-甲基十一烷-6-酮、5-异丙基-5-(甲氧基甲基)-2-甲基十二烷-6-酮、5-异丙基-5-(甲氧基甲基)-2-甲基十三烷-6-酮、4-异戊基-4-(甲氧基甲基)-7-甲基辛-3-酮、5-异戊基-5-(甲氧基甲基)-8-甲基壬-4-酮、6-异戊基-6-(甲氧基甲基)-9-甲基癸-5-酮、5-异戊基-5-(甲氧基甲基)-2-甲基十一烷-6-酮、5-异戊基-5-(甲氧基甲基)-2-甲基十二烷-6-酮、5-异戊基-5-(甲氧基甲基)-2-甲基十三烷-6-酮、4-异丁基-4-(甲氧基甲基)-6-甲基庚-3-酮、5-异丁基-5-(甲氧基甲基)-7-甲基辛-4-酮、4-异丁基-4-(甲氧基甲基)-2-甲基壬-5-酮、4-异丁基-4-(甲氧基甲基)-2-甲基癸-5-酮和4-异丁基-4-(甲氧基甲基)-2-甲基十一烷-5-酮或其混合物。

[0061] 在本固体催化剂组分中可以使用单一内给电子体化合物A,或可以使用两种或更多种内给电子体A的混合物。

[0062] 内给电子体B是具有结构式(II)的1,8-萘基二酯化合物:



[0064] 其中R₅至R₁₀独立地为氢、卤素、C₁-C₆直链或支链烷基、C₆-C₁₀环烷基、苯基、C₁-C₃亚烷基芳基、亚芳基C₁-C₆烷基;且R₁₁和R₁₂独立地为C₁-C₂₀直链或支链烷基、C₅-C₁₀环烷基、C₅-C₁₀环烯基、C₅-C₁₀环二烯基、苯基、C₁-C₃亚烷基芳基或亚芳基C₁-C₆烷基。

[0065] 该1,8-萘基二酯化合物可以是萘-1,8-二基二环烷羧酸酯衍生物、萘-1,8-二基二环烯羧酸酯衍生物、8-(环烷羰氧基)萘-1-基苯甲酸酯衍生物、8-(环烯羰氧基)萘-1-基苯甲酸酯衍生物、1,8-萘基二芳甲酸酯(diaryloate)衍生物中的一种或多种、及其混合物。

[0066] 萘-1,8-二基二环烷羧酸酯衍生物的实例包括,但不限于,萘-1,8-二基二环己烷甲酸酯、萘-1,8-二基二-2-甲基环己烷甲酸酯、萘-1,8-二基二-3-甲基环己烷甲酸酯和萘-1,8-二基二-4-甲基环己烷甲酸酯。

[0067] 萘-1,8-二基二环烯羧酸酯衍生物的实例包括,但不限于,萘-1,8-二基二环己-1-烯甲酸酯、萘-1,8-二基二环己-2-烯甲酸酯和萘-1,8-二基二环己-3-烯甲酸酯。

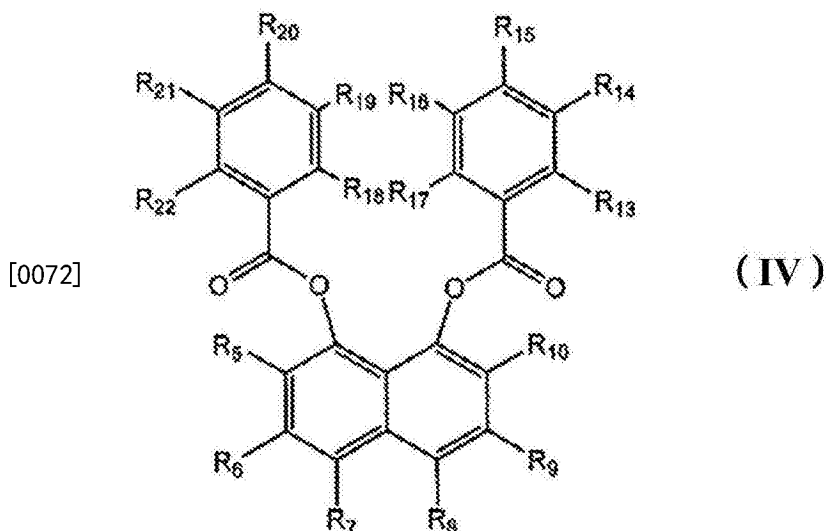
[0068] 8-(环烷羰氧基)萘-1-基苯甲酸酯衍生物的实例包括,但不限于,8-(环己烷羰氧基)萘-1-基苯甲酸酯、8-(2-甲基环己烷羰氧基)萘-1-基苯甲酸酯、8-(3-甲基环己烷羰氧基)萘-1-基苯甲酸酯、8-(4-甲基环己烷羰氧基)萘-1-基苯甲酸酯、8-(2-甲基环己烷羰氧基)萘-1-基2-甲基苯甲酸酯、8-(3-甲基环己烷羰氧基)萘-1-基2-甲基苯甲酸酯、8-(4-甲

基环己烷羰氧基)萘-1-基2-甲基苯甲酸酯、8-(2-甲基环己烷羰氧基)萘-1-基3-甲基苯甲酸酯、8-(3-甲基环己烷羰氧基)萘-1-基3-甲基苯甲酸酯、8-(4-甲基环己烷羰氧基)萘-1-基3-甲基苯甲酸酯、8-(2-甲基环己烷羰氧基)萘-1-基4-甲基苯甲酸酯、8-(3-甲基环己烷羰氧基)萘-1-基4-甲基苯甲酸酯和8-(4-甲基环己烷羰氧基)萘-1-基4-甲基苯甲酸酯。

[0069] 8-(环烯羰氧基)萘-1-基苯甲酸酯衍生物的实例包括,但不限于,8-(环己-1-烯羰氧基)萘-1-基苯甲酸酯、8-(环己-2-烯羰氧基)萘-1-基苯甲酸酯、8-(环己-3-烯羰氧基)萘-1-基苯甲酸酯、8-(环己-1-烯羰氧基)萘-1-基2-甲基苯甲酸酯、8-(环己-2-烯羰氧基)萘-1-基2-甲基苯甲酸酯、8-(环己-3-烯羰氧基)萘-1-基2-甲基苯甲酸酯、8-(环己-1-烯羰氧基)萘-1-基3-甲基苯甲酸酯、8-(环己-2-烯羰氧基)萘-1-基3-甲基苯甲酸酯、8-(环己-3-烯羰氧基)萘-1-基3-甲基苯甲酸酯、8-(环己-1-烯羰氧基)萘-1-基4-甲基苯甲酸酯、8-(环己-2-烯羰氧基)萘-1-基4-甲基苯甲酸酯、8-(环己-3-烯羰氧基)萘-1-基4-甲基苯甲酸酯、8-(2-甲基环己-1-烯羰氧基)萘-1-基苯甲酸酯、8-(2-甲基环己-2-烯羰氧基)萘-1-基苯甲酸酯、8-(2-甲基环己-3-烯羰氧基)萘-1-基苯甲酸酯、8-(2-甲基环己-1-烯羰氧基)萘-1-基2-甲基苯甲酸酯、8-(2-甲基环己-2-烯羰氧基)萘-1-基2-甲基苯甲酸酯、8-(2-甲基环己-3-烯羰氧基)萘-1-基2-甲基苯甲酸酯、8-(2-甲基环己-1-烯羰氧基)萘-1-基3-甲基苯甲酸酯、8-(2-甲基环己-2-烯羰氧基)萘-1-基3-甲基苯甲酸酯、8-(2-甲基环己-3-烯羰氧基)萘-1-基3-甲基苯甲酸酯、8-(2-甲基环己-1-烯羰氧基)萘-1-基4-甲基苯甲酸酯、8-(2-甲基环己-2-烯羰氧基)萘-1-基4-甲基苯甲酸酯、8-(2-甲基环己-3-烯羰氧基)萘-1-基4-甲基苯甲酸酯、8-(3-甲基环己-1-烯羰氧基)萘-1-基苯甲酸酯、8-(3-甲基环己-2-烯羰氧基)萘-1-基苯甲酸酯、8-(3-甲基环己-3-烯羰氧基)萘-1-基苯甲酸酯、8-(3-甲基环己-1-烯羰氧基)萘-1-基2-甲基苯甲酸酯、8-(3-甲基环己-2-烯羰氧基)萘-1-基2-甲基苯甲酸酯、8-(3-甲基环己-3-烯羰氧基)萘-1-基2-甲基苯甲酸酯、8-(3-甲基环己-1-烯羰氧基)萘-1-基3-甲基苯甲酸酯、8-(3-甲基环己-2-烯羰氧基)萘-1-基3-甲基苯甲酸酯、8-(3-甲基环己-3-烯羰氧基)萘-1-基3-甲基苯甲酸酯、8-(3-甲基环己-1-烯羰氧基)萘-1-基4-甲基苯甲酸酯、8-(3-甲基环己-2-烯羰氧基)萘-1-基4-甲基苯甲酸酯、8-(3-甲基环己-3-烯羰氧基)萘-1-基4-甲基苯甲酸酯、8-(4-甲基环己-1-烯羰氧基)萘-1-基苯甲酸酯、8-(4-甲基环己-2-烯羰氧基)萘-1-基苯甲酸酯、8-(4-甲基环己-3-烯羰氧基)萘-1-基苯甲酸酯、8-(4-甲基环己-1-烯羰氧基)萘-1-基2-甲基苯甲酸酯、8-(4-甲基环己-2-烯羰氧基)萘-1-基2-甲基苯甲酸酯、8-(4-甲基环己-3-烯羰氧基)萘-1-基2-甲基苯甲酸酯、8-(4-甲基环己-1-烯羰氧基)萘-1-基3-甲基苯甲酸酯、8-(4-甲基环己-2-烯羰氧基)萘-1-基3-甲基苯甲酸酯、8-(4-甲基环己-3-烯羰氧基)萘-1-基3-甲基苯甲酸酯、8-(4-甲基环己-1-烯羰氧基)萘-1-基4-甲基苯甲酸酯、8-(4-甲基环己-2-烯羰氧基)萘-1-基4-甲基苯甲酸酯和8-(4-甲基环己-3-烯羰氧基)萘-1-基4-甲基苯甲酸酯。

[0070] 在一个优选实施方案中,内给电子体B是1,8-萘基二芳甲酸酯(diaryloate)化合物。不希望受制于任何理论,但相信1,8-萘基二芳甲酸酯(diaryloate)具有能够键合到本烯烃聚合催化剂体系的固体催化剂组分上的化学结构。

[0071] 该1,8-萘基二芳甲酸酯(diaryloate)化合物由结构式(III)表示:



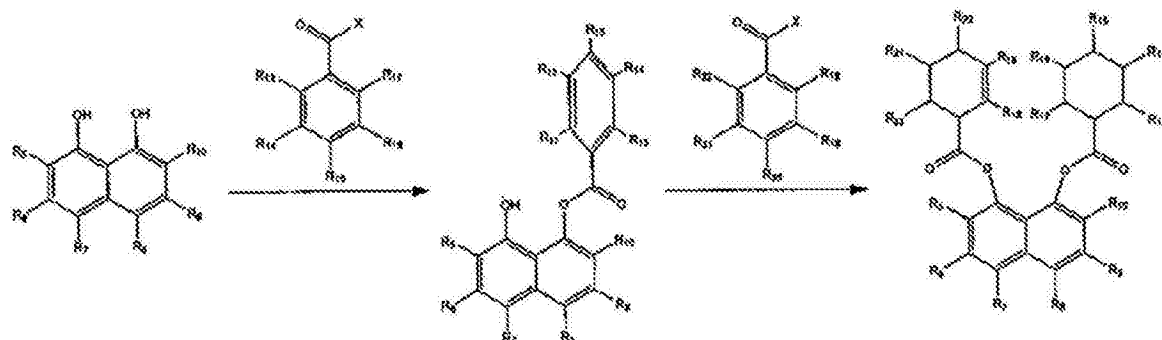
[0073] 其中R₅至R₁₀如上定义,且R₁₃至R₂₂独立地为氢、卤素、C₁-C₆直链或支链烷基、C₅-C₁₀环烷基、C₁-C₆直链或支链烷氧基、芳基、C₇-C₁₀芳基烷基、C₁-C₆亚烷基芳基或亚芳基C₁-C₆烷基。

[0074] 1,8-萘基二芳甲酸酯(diaryloate)化合物的实例包括,但不限于1,8-萘基二(烷基苯甲酸酯);1,8-萘基二(二烷基苯甲酸酯);1,8-萘基二(三烷基苯甲酸酯);1,8-萘基二(芳基苯甲酸酯);1,8-萘基二(卤代苯甲酸酯);1,8-萘基二(二卤代苯甲酸酯);1,8-萘基二(烷基卤代苯甲酸酯);等及其混合物。

[0075] 1,8-萘基二芳甲酸酯(diaryloate)化合物的实例包括,但不限于二苯甲酸1,8-萘酯;二-4-甲基苯甲酸1,8-萘酯;二-3-甲基苯甲酸1,8-萘酯;二-2-甲基苯甲酸1,8-萘酯;二-4-乙基苯甲酸1,8-萘酯;二-4-正丙基苯甲酸1,8-萘酯;二-4-异丙基苯甲酸1,8-萘酯;二-4-正丁基苯甲酸1,8-萘酯;二-4-异丁基苯甲酸1,8-萘酯;二-4-叔丁基苯甲酸1,8-萘酯;二-4-苯基苯甲酸1,8-萘酯;二-4-氟苯甲酸1,8-萘酯;二-3-氟苯甲酸1,8-萘酯;二-2-氟苯甲酸1,8-萘酯;二-4-氯苯甲酸1,8-萘酯;二-3-氯苯甲酸1,8-萘酯;二-2-氯苯甲酸1,8-萘酯;二-4-溴苯甲酸1,8-萘酯;二-3-溴苯甲酸1,8-萘酯;二-2-溴苯甲酸1,8-萘酯;二-4-环己基苯甲酸1,8-萘酯;二-2,3-二甲基苯甲酸1,8-萘酯;二-2,4-二甲基苯甲酸1,8-萘酯;二-2,5-二甲基苯甲酸1,8-萘酯;二-2,6-二甲基苯甲酸1,8-萘酯;二-3,4-二甲基苯甲酸1,8-萘酯;二-3,5-二甲基苯甲酸1,8-萘酯;二-2,3-二氯苯甲酸1,8-萘酯;二-2,4-二氯苯甲酸1,8-萘酯;二-2,5-二氯苯甲酸1,8-萘酯;二-2,6-二氯苯甲酸1,8-萘酯;二-3,4-二氯苯甲酸1,8-萘酯;二-3,5-二氯苯甲酸1,8-萘酯;二-3,5-二叔丁基苯甲酸1,8-萘酯;等及其混合物。

[0076] 给体B化合物可以以任何合适的方式制造,例如如下所示使1,8-二羟基萘与芳基酰基卤反应:

[0077]



[0078] 其中R₅至R₂₂如上定义,且X是Cl、Br或I。

[0079] 在本固体催化剂组分中可以使用单一内给电子体化合物B,或可以使用两种或更多种内给电子体B的混合物。

[0080] 在一个实施方案中,该固体催化剂组分包含内给电子体化合物A和内给电子体B,但不包括任何附加内给电子体。在另一实施方案中,该固体催化剂组分包括内给电子体A和B和一种或多种附加内给电子体。例如,在制备该固体催化剂组分时,除内给电子体A和B外还可加入一种或多种附加内给电子体。

[0081] 附加内给电子体的实例包括含氧给电子体,例如有机酸酯和二醚化合物。附加有机酸酯内给电子体化合物的实例包括,但不限于,乙基丙二酸二乙酯、丙基丙二酸二乙酯、异丙基丙二酸二乙酯、丁基丙二酸二乙酯、1,2-环己烷二甲酸二乙酯、1,2-环己烷二甲酸二-2-乙基己酯、1,2-环己烷二甲酸二-2-异壬酯、琥珀酸二乙酯、琥珀酸二丙酯、琥珀酸二异丙酯、琥珀酸二丁酯、琥珀酸二异丁酯、琥珀酸二辛酯和琥珀酸二异壬酯。二醚内给电子体化合物可以是例如9,9-双(甲氧基甲基)氟、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异戊基-1,3-二甲氧基丙烷和2-异丙基-2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷。

[0082] 除了将内给电子体A和B直接掺入固体催化剂组分中,还认为可以使用可在制备固体催化剂组分的过程中转化成给电子体A和/或B的前体化合物。

[0083] 可通过使镁化合物和钛化合物与内给电子体A和B接触制造固体催化剂组分。在一个实施方案中,通过使镁化合物和钛化合物在内给电子体A和B存在下接触制造该固体催化剂组分。在另一实施方案中,通过形成任选地含有钛化合物并任选地含有内给电子体A和B的镁基催化剂载体/催化剂晶格并使该镁基催化剂载体/催化剂晶格与钛化合物和内给电子体A和B接触,制造该固体催化剂组分。在再一实施方案中,通过使镁基催化剂载体/催化剂晶格与钛化合物接触形成混合物、然后使该混合物与内给电子体A和B接触,制造该固体催化剂组分。在再一实施方案中,通过使镁基催化剂载体/催化剂晶格与钛化合物接触形成混合物、然后使该混合物与内给电子体A和B接触、然后使该混合物再与给体A和B接触,制造该固体催化剂组分。与内给电子体A和B的这种反复接触可以进行两次、三次、四次或更多次,连续进行或在与追加剂量的给体A和B接触之间进行其它工艺步骤。

[0084] 一般而言,通过将镁化合物溶解在包含有机环氧化合物、有机磷化合物和任选惰性稀释剂的溶剂混合物中以形成均匀溶液,制造镁基催化剂载体/催化剂晶格

[0085] 可用于本发明的有机环氧化合物包括单体、二聚物、低聚物和或聚合物形式的具

有至少一个环氧基的化合物。环氧化合物的实例包括,但不限于,脂族环氧化合物、脂环族环氧化合物、芳族环氧化合物等。脂族环氧化合物的实例包括,但不限于,卤化脂族环氧化合物、具有酮基的脂族环氧化合物、具有醚键的脂族环氧化合物、具有酯键的脂族环氧化合物、具有叔氨基的脂族环氧化合物、具有氰基的脂族环氧化合物等。脂环族环氧化合物的实例包括,但不限于,卤化脂环族环氧化合物、具有酮基的脂环族环氧化合物、具有醚键的脂环族环氧化合物、具有酯键的脂环族环氧化合物、具有叔氨基的脂环族环氧化合物、具有氰基的脂环族环氧化合物等。芳族环氧化合物的实例包括,但不限于,卤化芳族环氧化合物、具有酮基的芳族环氧化合物、具有醚键的芳族环氧化合物、具有酯键的芳族环氧化合物、具有叔氨基的芳族环氧化合物、具有氰基的芳族环氧化合物等。

[0086] 环氧化合物的实例包括,但不限于,环氧氟丙烷、表氯醇、表溴醇、六氟环氧丙烷、1,2-环氧基-4-氟丁烷、1-(2,3-环氧丙基)-4-氟苯、1-(3,4-环氧丁基)-2-氟苯、1-(2,3-环氧丙基)-4-氯苯、1-(3,4-环氧丁基)-3-氯苯等。卤化脂环族环氧化合物的非限制性实例包括4-氟-1,2-环氧环己烷、6-氯-2,3-环氧双环[2,2,1]庚烷等。卤化芳族环氧化合物的非限制性实例包括氧化4-氟苯乙烯、1-(1,2-环氧丙基)-3-三氟苯等。

[0087] 可用于本发明的有机磷化合物包括,但不限于,正磷酸和亚磷酸的烃基酯和卤代烃基酯。具体实例包括,但不限于,磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯和亚磷酸三苯酯。

[0088] 任选的惰性稀释剂促进溶解镁化合物。该惰性稀释剂可以是任何芳烃或烷烃,只要其促进镁化合物的溶解。芳烃的实例包括,但不限于,苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、三氯苯、氯甲苯及其衍生物。烷烃的实例包括具有大约3至大约30个碳的直链、支链或环状烷烃,如丁烷、戊烷、己烷、环己烷、庚烷等。这些惰性稀释剂可以独自或结合使用。

[0089] 在根据实施例的制造固体催化剂组分的实施方案中,在辅助沉淀剂的任选存在下,将镁基催化剂载体/催化剂晶格与钛化合物(例如液体四卤化钛)混合,以形成固体沉淀物。该辅助沉淀剂可以在固体沉淀之前、之中或之后加入并负载在固体上。

[0090] 用于本发明的辅助沉淀剂包括羧酸、羧酸酐、醚、酮或其混合物。实例包括,但不限于,乙酸酐、邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐、1,2,4,5-苯四甲酸二酐、乙酸、丙酸、丁酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙酮、甲乙酮、二苯甲酮、二甲醚、二乙醚、二丙醚、二丁醚、二戊醚及其混合物。

[0091] 可以通过至少三种方法之一实现固体沉淀过程。一种方法涉及在大约-40℃至大约0℃的温度下将钛化合物、例如液体四卤化钛与含镁溶液混合并在将温度缓慢升至大约30℃至大约120℃、例如大约60℃至大约100℃的同时使固体沉淀。第二种方法涉及在低温或室温下将钛化合物逐滴添加到含镁溶液中以立即沉淀出固体。第三种方法涉及将第一种钛化合物逐滴添加到含镁溶液中并将第二种钛化合物与镁基催化剂载体/催化剂晶格混合。在这些方法中,内给电子体A和B合意地存在于该反应系统中。可以在获得镁基催化剂载体/催化剂晶格后添加内给电子体A和B。

[0092] 在一个实施方案中,在形成固体催化剂组分时使用表面活性剂。表面活性剂有助于该固体催化剂组分和该催化剂体系的有益性质。表面活性剂的一般实例包括聚合物表面活性剂,如聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸烷基酯等。聚甲基丙烯酸烷基酯是含有一种或多种甲基丙烯酸酯单体,如至少两种不同的甲基丙烯酸酯单体、至少三种不同

的甲基丙烯酸酯单体等的聚合物。该丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯聚合物可含有除丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体外的单体,只要该聚合物表面活性剂含有至少大约40重量%的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体。

[0093] 在一个实施方案中,可以使用非离子表面活性剂和/或阴离子表面活性剂。非离子表面活性剂和/或阴离子表面活性剂的实例包括,但不限于,磷酸酯、烷基磺酸酯、芳基磺酸酯、烷基芳基磺酸酯、直链烷基苯磺酸酯、烷基酚、乙氧基化醇、羧酸酯、脂肪醇、脂肪酯、脂肪醛、脂肪酮、脂肪酸腈、苯、萘、蒽、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、松香、萜烯、酚等。在一些情况下,酐表面活性剂是有效的。不存在酐表面活性剂会导致形成极小的催化剂载体粒子,而使用过量的酐表面活性剂会产生针形材料。

[0094] 可以如下形成固体催化剂前体。在溶剂例如甲苯中,通过在相对较冷的温度,例如大约-25℃至大约0℃下将卤化剂,例如TiCl₄添加到镁基溶液中,产生含镁和钛的溶液。然后形成油相,其可以分散到烃相中并稳定至约40℃。所得镁材料变成半固体,并测定粒子形态。半固体在约40℃至大约80℃转化成固体。

[0095] 为了有利于获得均匀的固体粒子,缓慢进行沉淀过程。在采用在低温或室温下逐滴添加卤化钛的第二种方法时,该过程可以经过大约1小时至大约6小时。在采用缓慢提高温度的第一种方法时,升温速率可以为每小时大约4℃至大约12.5℃。

[0096] 首先从该混合物中分离固体沉淀物。各种络合物和副产物可能夹带在所得固体沉淀物中,以致必须进一步处理。在一个实施方案中,用钛化合物处理该固体沉淀物以从该固体沉淀物中基本除去副产物。

[0097] 该固体沉淀物可以用惰性稀释剂洗涤,然后用钛化合物或钛化合物和惰性稀释剂的混合物处理。用于这种处理的钛化合物与用于形成固体沉淀物的钛化合物可以相同或不同。对于载体中的每摩尔镁化合物,所用钛化合物的量为大约1至大约20摩尔,如大约2至大约15摩尔。处理温度为大约50℃至大约150℃,如大约60℃至大约100℃。如果使用四卤化钛和惰性稀释剂的混合物处理该固体沉淀物,处理溶液中的四卤化钛的体积%为大约10%至大约100%,余量为惰性稀释剂。

[0098] 处理过的固体可以进一步用惰性稀释剂洗涤以除去无效的钛化合物和其它副产物。该惰性稀释剂可以是己烷、庚烷、辛烷、1,2-二氯乙烷、苯、甲苯、乙基苯、二甲苯和其它烃。

[0099] 通过用钛化合物和任选用惰性稀释剂处理该固体沉淀物,可以从该固体沉淀物中除去该固体沉淀物中的副产物。在一个实施方案中,该固体沉淀物用钛化合物和任选用惰性稀释剂处理2次至大约5次。

[0100] 通过用惰性稀释剂处理该固体沉淀物,可以从该固体沉淀物中除去该固体沉淀物中的可溶钛化合物。所得固体沉淀物因此基本不含可溶钛化合物。在一个实施方案中,用惰性稀释剂反复处理该固体沉淀物直至滤液含有大约100ppm或更少的钛。在另一实施方案中,用惰性稀释剂反复处理该固体沉淀物直至滤液含有大约50ppm或更少的钛。在再一实施方案中,用惰性稀释剂处理该固体沉淀物直至滤液含有大约10ppm或更少的钛。在一个实施方案中,该固体沉淀物用惰性稀释剂处理大约3次至7次。

[0101] 在一个实施方案中,该固体催化剂组分含有大约0.5至大约6重量%钛;大约10至大约25重量%镁;大约40至大约70重量%卤素;总共大约1至大约50重量%的内给电子体A

和B;和任选地0至大约15重量%的惰性稀释剂。在另一实施方案中,该固体催化剂组分含有总共大约2至大约25重量%的内给电子体A和B。在再一实施方案中,该固体催化剂组分含有总共大约5至大约20重量%的内给电子体A和B。

[0102] 该固体催化剂组分中给体A与给体B的相对量可以为固体催化剂组分中的内给电子体总量的大约5%至大约95%的给体A和大约5%至约95%的给体B不等。

[0103] 用于制备该固体催化剂组分的成分的量可以随制备方法而变。在一个实施方案中,用于制造该固体催化剂组分的每摩尔镁化合物使用总共大约0.01至大约5摩尔内给电子体化合物(包括给体A和B和任何附加内给电子体)和大约0.01至大约500摩尔钛化合物。在另一实施方案中,用于制造该固体催化剂组分的每摩尔镁化合物使用总共大约0.05至大约2摩尔内给电子体化合物和大约0.05至大约300摩尔钛化合物。

[0104] 在一个实施方案中,在该固体催化剂组分中,卤素/钛的原子比为大约4至大约200;内给电子体总量/钛摩尔比为大约0.01至大约10;且镁/钛原子比为大约1至大约100。在另一实施方案中,在该固体催化剂组分,卤素/钛的原子比为大约5至大约100;内给电子体总量/钛摩尔比为大约0.2 至大约6;且镁/钛原子比为大约2至大约50。

[0105] 所得固体催化剂组分通常含有晶体尺寸小于商业卤化镁的卤化镁并通常具有至少大约5平方米/克,如大约10至大约1,000平方米/克,或大约100至大约800平方米/克的比表面积。由于上述成分结合形成该固体催化剂组分的整体结构,例如用己烷洗涤基本不会改变该固体催化剂组分的组成。

[0106] 该固体催化剂组分可以在与无机或有机化合物,如硅化合物、铝化合物等混合后使用。

[0107] 制备固体催化剂组分的方法还描述在美国专利和美国专利公开Nos:4,771,023;4,784,983;4,829,038;4,861,847;4,990,479;5,177,043;5,194,531;5,244,989;5,438,110;5,489,634;5,576,259;5,767,215;5,773,537;5,905,050;6,323,152;6,437,061;6,469,112;6,962,889;7,135,531;7,153,803;7,271,119;2004/242406;2004/0242407;和2007/0021573中,各自全文经此引用并入本文。

[0108] 该催化剂体系除固体催化剂组分外还可含有至少一种有机铝化合物。在分子中具有至少一个铝-碳键的化合物可用作该有机铝化合物。有机铝化合物的实例包括下列化学式的化合物:

[0109] AlR_nX_{3-n}

[0110] 其中R代表通常具有1至大约20个碳原子的烷基,X代表卤素原子,且 $0 < n \leq 3$ 。

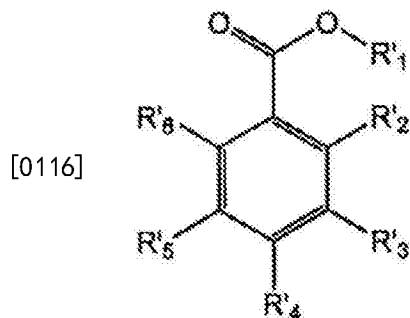
[0111] 有机铝化合物的实例包括,但不限于,三烷基铝,如三乙基铝、三丁基铝和三己基铝;三链烯基铝,如三异戊二烯基铝;二烷基卤化铝,如二乙基氯化铝、二丁基氯化铝和二乙基溴化铝;烷基倍半卤化铝,如乙基倍半氯化铝、丁基倍半氯化铝和乙基倍半溴化铝;烷基二卤化铝,如乙基二氯化铝、丙基二氯化铝和丁基二溴化铝;二烷基氢化铝,如二乙基氢化铝和二丁基氢化铝;和其它部分氢化的烷基铝,如乙基二氢化铝和丙基二氢化铝。

[0112] 有机铝化合物以使得铝与钛(来自固体催化剂组分)的摩尔比为大约 5至大约1,000的量用在本发明的催化剂体系中。在另一实施方案中,该催化剂体系中铝与钛的摩尔比为大约10至大约700。在再一实施方案中,该催化剂体系中铝与钛的摩尔比为大约25至大约400。

[0113] 该催化剂体系除内给电子体A和B外还包括外给电子体。外给电子体是用于烯烃聚合的催化剂体系的一种组分,并有助于控制聚烯烃的分子量分布和结晶度,同时在催化活性方面保持高性能。

[0114] 该催化剂体系除固体催化剂组分外还可含有至少一种苯甲酸烷基酯衍生物作为外给电子体化合物。苯甲酸烷基酯衍生物以使得有机铝化合物与苯甲酸烷基酯衍生物的摩尔比为大约2至大约80的量存在于该催化剂体系中。在另一实施方案中,有机铝化合物与苯甲酸烷基酯衍生物的摩尔比为大约5至大约70。在再一实施方案中,有机铝化合物与苯甲酸烷基酯衍生物的摩尔比为大约7至大约50。

[0115] 该苯甲酸烷基酯衍生物由下列化学式表示:



[0117] 其中R'1是C1-C6直链或支链烷基;且R'2至R'6独立地为氢、卤素、C1-C6直链或支链烷基或C1-C6直链或支链烷氧基。

[0118] 烷基苯甲酸酯衍生物的实例包括,但不限于,苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸甲基-3-甲酯、苯甲酸乙基-3-甲酯、苯甲酸丙基-3-甲酯、苯甲酸丁基-3-甲酯、苯甲酸甲基-4-甲酯、苯甲酸乙基-4-甲酯、苯甲酸丙基-4-甲酯、苯甲酸丁基-4-甲酯、苯甲酸甲基-3-乙酯、苯甲酸乙基-3-乙酯、苯甲酸丙基-3-乙酯、苯甲酸丁基-3-乙酯、苯甲酸甲基-4-乙酯、苯甲酸乙基-4-乙酯、苯甲酸丙基-4-乙酯、苯甲酸丁基-4-乙酯、苯甲酸甲基-3-丙酯、苯甲酸乙基-3-丙酯、苯甲酸丙基-3-丙酯、苯甲酸丁基-3-丙酯、苯甲酸甲基-4-丙酯、苯甲酸乙基-4-丙酯、苯甲酸丙基-4-丙酯、苯甲酸丁基-4-丙酯、苯甲酸甲基-3-甲氧基酯、苯甲酸乙基-3-甲氧基酯、苯甲酸丙基-3-甲氧基酯、苯甲酸丁基-3-甲氧基酯、苯甲酸甲基-4-甲氧基酯、苯甲酸乙基-4-甲氧基酯、苯甲酸丙基-4-甲氧基酯、苯甲酸丁基-4-甲氧基酯、苯甲酸甲基-3-乙氧基酯、苯甲酸乙基-3-乙氧基酯、苯甲酸丙基-3-乙氧基酯、苯甲酸丁基-3-乙氧基酯、苯甲酸甲基-4-乙氧基酯、苯甲酸乙基-4-乙氧基酯、苯甲酸丙基-4-乙氧基酯、苯甲酸丁基-4-乙氧基酯、苯甲酸甲基-3-丙氧基酯、苯甲酸乙基-3-丙氧基酯、苯甲酸丙基-3-丙氧基酯、苯甲酸丁基-3-丙氧基酯、苯甲酸甲基-4-丙氧基酯、苯甲酸乙基-4-丙氧基酯、苯甲酸丙基-4-丙氧基酯、苯甲酸丁基-4-丙氧基酯、甲基-3-氯苯甲酸酯、乙基-3-氯苯甲酸酯、丙基-3-氯苯甲酸酯、丁基-3-氯苯甲酸酯、甲基-4-氯苯甲酸酯、乙基-4-氯苯甲酸酯、丙基-4-氯苯甲酸酯、丁基-4-氯苯甲酸酯、甲基-3-溴苯甲酸酯、乙基-3-溴苯甲酸酯、丙基-3-溴苯甲酸酯、丁基-3-溴苯甲酸酯、甲基-4-溴苯甲酸酯、乙基-4-溴苯甲酸酯、丙基-4-溴苯甲酸酯和丁基-4-溴苯甲酸酯。

[0119] 该催化剂体系还可含有有机硅化合物作为外给电子体。该有机硅化合物含有键合到至少一个烃基上的硅。烃基的一般实例包括烷基、环烷基、(环烷基)亚甲基、烯基、芳基等。

[0120] 有机硅化合物以使得有机铝化合物与有机硅化合物的摩尔比为大约2至大约90的量用在该催化剂体系中。在另一实施方案中,有机铝化合物与有机硅化合物的摩尔比为大约5至大约70。在再一实施方案中,有机铝化合物与有机硅化合物的摩尔比为大约7至大约35。

[0121] 在一个实施方案中,该有机硅化合物由下列化学式表示:



[0123] 其中各R和R'独立地代表烷基,且 n 是 $0 \leq n < 4$ 。

[0124] 有机硅化合物的实例包括,但不限于,三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、叔丁基甲基二甲氧基硅烷、叔丁基甲基二乙氧基硅烷、叔戊基甲基二乙氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、双-邻甲苯基二甲氧基硅烷、双-间甲苯基二甲氧基硅烷、双-对甲苯基二甲氧基硅烷、双-对甲苯基二乙氧基硅烷、双乙基苯基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、环己基甲基二乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、癸基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、 γ -氯丙基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、叔丁基三乙氧基硅烷、正丁基三乙氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、氯三乙氧基硅烷、乙基三异丙氧基硅烷、乙烯基三丁氧基硅烷、环己基三甲氧基硅烷、环己基三乙氧基硅烷、2-降冰片烷三甲氧基硅烷、2-降冰片烷三乙氧基硅烷、2-降冰片烷甲基二甲氧基硅烷、硅酸乙酯、硅酸丁酯、三甲基苯氧基硅烷和甲基三烯丙氧基硅烷。

[0125] 在另一实施方案中,该有机硅化合物由下列化学式表示:



[0127] 其中 $0 \leq m < 3$,如 $0 \leq m \leq 2$;R代表环烃或取代环烃基团;且R'和R''相同或不同,代表烃。

[0128] 基团R的实例包括,但不限于,环丙基;环丁基;环戊基;2-甲基环戊基;3-甲基环戊基;2-乙基环戊基;3-丙基环戊基;3-异丙基环戊基;3-丁基环戊基;3-叔丁基环戊基;2,2-二甲基环戊基;2,3-二甲基环戊基;2,5-二甲基环戊基;2,2,5-三甲基环戊基;2,3,4,5-四甲基环戊基;2,2,5,5-四甲基环戊基;1-环戊基丙基;1-甲基-1-环戊基乙基;环戊烯基;2-环戊烯基;3-环戊烯基;2-甲基-1-环戊烯基;2-甲基-3-环戊烯基;3-甲基-3-环戊烯基;2-乙基-3-环戊烯基;2,2-二甲基-3-环戊烯基;2,5-二甲基-3-环戊烯基;2,3,4,5-四甲基-3-环戊烯基;2,2,5,5-四甲基-3-环戊烯基;1,3-环戊二烯基;2,4-环戊二烯基;1,4-环戊二烯基;2-甲基-1,3-环戊二烯基;2-甲基-2,4-环戊二烯基;3-甲基-2,4-环戊二烯基;2-乙基-2,4-环戊二烯基;2,2-二甲基-2,4-环戊二烯基;2,3-二甲基-2,4-环戊二烯基;2,5-二甲基-2,4-环戊二烯基;2,3,4,5-四甲基-2,4-环戊二烯基;茚基;2-甲基茚基;2-乙基茚基;2-茚基;1-甲基-2-茚基;1,3-二甲基-2-茚基;茚满基;2-甲基茚满基;2-茚满基;1,3-二甲基-2-茚满基;4,5,6,7-四氢茚基;4,5,6,7-四氢-2-茚基;4,5,6,7-四氢-1-甲基-2-茚基;4,5,6,7-四氢-1,3-二甲基-2-茚基;苊基;环己基;甲基环己基;乙基环己基;丙基环己基;异丙基环己基;正丁基环己基;叔丁基环己基;二甲基环己基;和三甲基环己基。

[0129] R'和R''的实例是具有3个或更多碳原子的烷基、环烷基、芳基、亚烷基芳基和亚芳基烷基。此外,R和R'可通过亚烷基等桥连。此类有机硅化合物的一般实例是其中R是环戊基,R'是烷基,如甲基或环戊基,且R''是烷基,特别是甲基或乙基的那些。

[0130] 此类有机硅化合物的实例包括,但不限于,三烷氧基硅烷,如环丙基三甲氧基硅烷、环丁基三甲氧基硅烷、环戊基三甲氧基硅烷、2-甲基环戊基三甲氧基硅烷、2,3-二甲基环戊基三甲氧基硅烷、2,5-二甲基环戊基三甲氧基硅烷、环戊基三乙氧基硅烷、环戊烯基三甲氧基硅烷、3-环戊烯基三甲氧基硅烷、2,4-环戊二烯基三甲氧基硅烷、茚基三甲氧基硅烷和茱基三甲氧基硅烷;二烷氧基硅烷,如二环戊基二甲氧基硅烷、双(2-甲基环戊基)二甲氧基硅烷、双(3-叔丁基环戊基)二甲氧基硅烷、双(2,3-二甲基环戊基)二甲氧基硅烷、双(2,5-二甲基环戊基)二甲氧基硅烷、二环戊基二乙氧基硅烷、二环丁基二乙氧基硅烷、环丙基环丁基二乙氧基硅烷、二环戊烯基二甲氧基硅烷、二(3-环戊烯基)二甲氧基硅烷、双(2,5-二甲基-3-环戊烯基)二甲氧基硅烷、二(2,4-环戊二烯基)二甲氧基硅烷、双(2,5-二甲基-2,4-环戊二烯基)二甲氧基硅烷、双(1-甲基-1-环戊基乙基)二甲氧基硅烷、环戊基环戊烯基二甲氧基硅烷、环戊基环戊二烯基二甲氧基硅烷、二茚基二甲氧基硅烷、双(1,3-二甲基-2-茚基)二甲氧基硅烷、环戊二烯基茚基二甲氧基硅烷、二茱基二甲氧基硅烷、环戊基茱基二甲氧基硅烷和茱基茱基二甲氧基硅烷;单烷氧基硅烷,如三环戊基甲氧基硅烷、三环戊烯基甲氧基硅烷、三环戊二烯基甲氧基硅烷、三环戊基乙氧基硅烷、二环戊基甲基甲氧基硅烷、二环戊基乙基甲氧基硅烷、二环戊基甲基乙氧基硅烷、环戊基二甲基甲氧基硅烷、环戊基二乙基甲氧基硅烷、环戊基二甲基乙氧基硅烷、双(2,5-二甲基环戊基)环戊基甲氧基硅烷、二环戊基环戊烯基甲氧基硅烷、二环戊基环戊二烯基甲氧基硅烷和二茚基环戊基甲氧基硅烷;和亚乙基双-环戊基二甲氧基硅烷。

[0131] 在上述催化剂体系存在下进行根据本发明的烯烃聚合。一般而言,使烯烃在合适的条件下与上述催化剂体系接触以形成所需聚合物产物。在一个实施方案中,在主聚合之前进行下述预聚合。在另一实施方案中,在没有预聚合的情况下进行聚合。在再一实施方案中,使用至少两个聚合区进行共聚物的形成。

[0132] 在预聚合中,固体催化剂组分通常与至少一部分有机铝化合物结合使用。这可以在一部分或全部苯甲酸烷基酯衍生物和/或有机硅化合物(外给电子体化合物)存在下进行。预聚合中所用的催化剂体系的浓度可以比主聚合的反应系统中所用的浓度高得多。

[0133] 在预聚合中,作为每升下述惰性烃介质的钛原子数计算,预聚合中该固体催化剂组分的浓度通常为大约0.01至大约200毫摩尔,优选大约0.05至大约100毫摩尔。在一个实施方案中,通过将烯烃和上述催化剂体系成分添加到惰性烃介质中并在温和条件下使烯烃聚合,进行预聚合。

[0134] 惰性烃介质的实例包括,但不限于,脂族烃,如丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷和煤油;脂环族烃,如环戊烷、环己烷和甲基环戊烷;芳烃,如苯、甲苯和二甲苯;及其混合物。在本发明中,可以使用液体烯烃代替一部分或全部的惰性烃介质。

[0135] 预聚合中所用的烯烃可以与主聚合中所用的烯烃相同或不同。

[0136] 用于预聚合的反应温度足以使所得预聚合物基本不溶解在惰性烃介质中。在一个实施方案中,该温度为大约-20℃至大约100℃。在另一实施方案中,该温度为大约-10℃至大约80℃。在再一实施方案中,该温度为大约0℃至大约40℃。

[0137] 任选地,在预聚合中可以使用分子量控制剂,例如氢。分子量控制剂以使得通过预聚合获得的聚合物具有至少大约0.2dl/g,优选大约0.5至大约10dl/g的在135℃下在十氢化萘中测得的特性粘度的量使用。

[0138] 在一个实施方案中,合意地进行预聚合以使催化剂体系的每克固体催化剂组分形成大约0.1克至大约1,000克聚合物。在另一实施方案中,合意地进行预聚合以使每克固体催化剂组分形成大约0.3克至大约500克聚合物。如果通过预聚合形成的聚合物的量太大,在主聚合中制造烯烃聚合物的效率可能降低,并且在将所得烯烃聚合物模制成薄膜或另一制品时,在模制品中倾向于出现鱼眼。预聚合可以分批或连续进行。

[0139] 在预聚合后或在不进行任何预聚合时,在由固体催化剂组分、有机铝化合物和外给电子体化合物形成的本烯烃聚合催化剂体系存在下进行烯烃的主聚合。

[0140] 主聚合中可用的烯烃的实例是具有2至20个碳原子的 α -烯烃,如乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-戊烯、1-辛烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-癸烯、1-十四烯、1-二十烯和乙烯基环己烷。在本发明的方法中, α -烯烃可以独立地使用或以任何组合使用。

[0141] 在一个实施方案中,使丙烯或1-丁烯均聚,或使含有丙烯或1-丁烯作为主要组分的混合烯烃共聚。当使用混合烯烃时,作为主要组分的丙烯或1-丁烯的比例通常为至少大约50摩尔%,优选至少大约70摩尔%。

[0142] 通过进行预聚合,可以调节主聚合中的催化剂体系的活性程度。这种调节倾向于产生具有高堆积密度的粉状聚合物。此外,当进行预聚合时,所得聚合物的粒子形状变球形,并在淤浆聚合的情况下,淤浆获得优异的特征,而在气相聚合的情况下,聚合物晶种床获得优异的特征。此外,在这些实施方案中,通过使具有至少3个碳原子的 α -烯烃聚合,可以以高催化效率制造具有高立构规整度指数的聚合物。相应地,当制造丙烯共聚物时,所得共聚物粉末或共聚物容易操作。

[0143] 在这些烯烃的聚合中,可以使用多不饱和化合物,例如共轭二烯或非共轭二烯,作为共聚单体。在一个实施方案中,该共聚单体包括热塑性和弹性体单体。共聚单体的实例包括苯乙烯、丁二烯、丙烯腈、丙烯酰胺、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、邻苯二甲酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烷基酯和丙烯酸烷基酯。

[0144] 烯烃的主聚合在气相或液相中进行。在一个实施方案中,主聚合使用含有大约0.001至大约0.75毫摩尔(作为每升聚合区体积的Ti原子数计算)的量的固体催化剂组分和该固体催化剂组分中的每摩尔钛原子1至大约2,000摩尔的量的有机铝化合物和大约0.001至大约10摩尔的量的外给电子体的催化剂体系。在另一实施方案中,主聚合使用含有0.005至大约0.5毫摩尔(作为每升聚合区体积的Ti原子数计算)的量的固体催化剂组分和该固体催化剂组分中的每摩尔钛原子大约5至大约500摩尔的量的有机铝化合物和大约0.01至大约2摩尔的量的外给电子体的催化剂体系。在再一实施方案中,主聚合使用含有大约0.005至大约1摩尔/该固体催化剂组分中的每摩尔钛原子的量的外给电子体的催化剂体系。当在预聚合中部分使用有机铝化合物和外给电子体时,经过预聚合的催化剂体系与其余催化剂体系组分一起使用。经过预聚合的催化剂体系可能含有预聚合产物。

[0145] 氢在聚合过程中的使用促进并有助于控制所得聚合物的分子量,且所得聚合物具有高熔体流动速率。在这种情况下,根据本发明的方法提高所得聚合物的立构规整度指数

和该催化剂体系的活性。

[0146] 在一个实施方案中,聚合温度为大约20℃至大约200℃。在另一实施方案中,聚合温度为大约50℃至大约180℃。在一个实施方案中,聚合压力通常为大气压至大约100kg/cm²。在另一实施方案中,聚合压力通常为大约2kg/cm²至大约50kg/cm²。主聚合可以分批、半连续或连续进行。该聚合也可以在两个或更多个阶段中在不同反应条件下进行。

[0147] 由此获得的烯烃聚合物可以是均聚物、无规共聚物、嵌段共聚物或抗冲共聚物。抗冲共聚物含有聚烯烃均聚物和聚烯烃橡胶的密切混合物。聚烯烃橡胶的实例包括乙烯丙烯橡胶(EPR),如乙烯丙烯亚甲基共聚物橡胶(EPM)和乙烯丙烯二烯亚甲基三元共聚物橡胶(EPDM)。

[0148] 使用该催化剂体系获得的烯烃聚合物具有极少量的非晶聚合物组分和因此少量的熔溶性组分。相应地,由所得聚合物模制成的薄膜具有低表面粘性。

[0149] 通过该聚合法获得的聚烯烃具有优异的粒度分布、粒径和堆积密度,所得共聚烯烃具有宽分子量分布。在抗冲共聚物中,可以获得优异的流度、耐低温性以及刚性与弹性之间的所需平衡。

[0150] 在一个实施方案中,丙烯和具有2或4至大约20个碳原子的 α -烯烃在上述催化剂体系存在下共聚。该催化剂体系可以是经过上述预聚合的催化剂体系。在另一实施方案中,在串联的两个反应器中形成丙烯和乙烯橡胶以形成抗冲聚合物。

[0151] 具有2个碳原子的 α -烯烃是乙烯,具有大约4至20个碳原子的 α -烯烃的实例是1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-癸烯、乙烯基环己烷、1-十四烯等。

[0152] 在主聚合中,可以使丙烯与两种或更多种这样的 α -烯烃共聚。例如,可以使丙烯与乙烯和1-丁烯共聚。在一个实施方案中,使丙烯与乙烯、1-丁烯或乙烯和1-丁烯共聚。

[0153] 丙烯和另一 α -烯烃的嵌段共聚可以在两个阶段中进行。第一阶段中的聚合可以是丙烯的均聚或丙烯与其它 α -烯烃的共聚。在一个实施方案中,在第一阶段中聚合的单体量为大约50至大约95重量%。在另一实施方案中,在第一阶段中聚合的单体量为大约60至大约90重量%。在本发明中,这种第一阶段聚合可以按需要在两个或更多个阶段中在相同或不同的聚合条件下进行。

[0154] 在一个实施方案中,合意地进行第二阶段中的聚合以使丙烯与其它 α -烯烃的摩尔比为大约10/90至大约90/10。在另一实施方案中,合意地进行第二阶段中的聚合以使丙烯与其它 α -烯烃的摩尔比为大约20/80至大约80/20。在再一实施方案中,合意地进行第二阶段中的聚合以使丙烯与其它 α -烯烃的摩尔比为大约30/70至大约70/30。在第二聚合阶段中可以制造另一 α -烯烃的结晶聚合物或共聚物。

[0155] 由此获得的丙烯共聚物可以是无规共聚物或上述嵌段共聚物。这种丙烯共聚物通常含有大约7至大约50摩尔%衍生自具有2或4至大约20个碳原子的 α -烯烃的单元。在一个实施方案中,丙烯无规共聚物含有大约7至大约20摩尔%衍生自具有2或4至大约20个碳原子的 α -烯烃的单元。在另一实施方案中,丙烯嵌段共聚物含有大约10至大约50摩尔%衍生自具有2或4-20个碳原子的 α -烯烃的单元。

[0156] 在另一实施方案中,用该催化剂体系制成的共聚物含有大约50重量%至大约99重量%聚 α -烯烃和大约1重量%至大约50重量%共聚单体(如热塑性或弹性体单体)。在另一

实施方案中,用该催化剂体系制成的共聚物含有大约75重量%至大约98重量%聚- α -烯烃和大约2重量%至大约25重量%共聚单体。

[0157] 应该理解的是,如果没有提到可用的多不饱和化合物、聚合方法、催化剂体系的量和聚合条件,适用与上述实施方案相同的描述。

[0158] 本公开的催化剂/方法在一些情况下导致制成具有大约0.5%至约5%的二甲苯可溶物(XS)的聚- α -烯烃。在另一实施方案中,根据本发明制成具有大约1.5%至大约5%的二甲苯可溶物(XS)的聚- α -烯烃。通常,该聚- α -烯烃具有大约2%至大约4%的XS。XS是指溶解到二甲苯中的固体聚合物的百分比。低XS%值通常相当于高全同立构聚合物(即较高结晶度),而高XS%值通常相当于低全同立构聚合物。

[0159] 在一个实施方案中,本发明的催化剂体系的催化剂效率或CE(作为每克催化剂制成的聚合物千克数测得)为至少大约30。在另一实施方案中,本发明的催化剂体系的催化剂效率为至少大约60。

[0160] 本发明的催化剂/方法在一些情况下导致制成具有大约0.1至大约300dg/min的熔体流动速率(MFR)的聚- α -烯烃。根据ASTM标准D1238测量MFR。在另一实施方案中,根据本发明制成具有大约0.5至大约50的MFR的聚- α -烯烃。在一个实施方案中,抗冲聚丙烯-乙烯丙烯橡胶产物具有大约0.75至大约20的MFR。在另一实施方案中,抗冲聚丙烯-乙烯丙烯橡胶产物具有大约0.80至大约10的MFR。在一些情况下,相对较高的MFR意味着可获得相对较高的催化剂效率。

[0161] 本发明的催化剂/方法在一些情况下导致制成具有至少大约0.3cc/g的堆积密度(BD)的聚- α -烯烃。在另一实施方案中,根据本发明制成具有至少大约0.4cc/g的BD的聚- α -烯烃。

[0162] 在一个实施方案中,根据本发明制成具有至少大约0.3cc/g的BD的抗冲聚丙烯-乙烯丙烯橡胶产物。在另一实施方案中,根据本发明制成具有至少大约0.4cc/g的BD的抗冲聚丙烯-乙烯丙烯橡胶产物。

[0163] 本发明的催化剂/方法导致制成具有相对较宽的分子量分布的聚- α -烯烃。在一个实施方案中,用该催化剂体系制成的聚丙烯聚合物的 M_w/M_n (PI)为大约4至大约6。在另一实施方案中,用该催化剂体系制成的聚丙烯聚合物的 M_w/M_n 为大约5至大约6。

[0164] 本发明可导致制成具有一种或多种优异的熔体流动性、可模制性、刚性与弹性之间的合意平衡、良好的立体定向控制、良好的对聚合物粒度、形状、粒度分布和宽分子量分布的控制和冲击强度以及高催化效率和/或良好可操作性的丙烯嵌段共聚物和抗冲共聚物,包括聚丙烯基抗冲共聚物。使用含有本发明的固体催化剂组分的催化剂体系产生同时具有高催化效率以及优异的熔体流动性、可挤出性、可模制性、刚性-弹性和冲击强度中的一种或多种的催化剂。

[0165] 现在描述用于烯烃聚合的系统的实例。参照图1,显示用于烯烃聚合的系统10的高级示意图。使用入口12将催化剂体系组分、烯烃、任选共聚单体、氢气、流体介质、pH调节剂、表面活性剂和任何其它添加剂引入反应器14。尽管仅显示一个入口,但通常使用许多入口。反应器14是可使烯烃聚合的任何合适的容器。反应器14的实例包括单反应器、一系列两个或更多个反应器、淤浆反应器、固定床反应器、气相反应器、流化气体反应器、环管反应器、多区循环反应器等。一旦聚合完成或在制成聚烯烃时,经由导向收集器18的出口16从反应

器14中取出聚合物产物。收集器18可包括下游加工,如加热、挤出、模制等。

[0166] 参照图2,显示可用作图1中的反应器14或图3中的反应器44的用于制造聚烯烃的多区循环反应器20的示意图。多区循环反应器20用由于使用液体屏障而能在两侧建立不同气相聚合条件的单反应器回路取代一系列分开的反应器。在多区循环反应器20中,第一区一开始富含烯烃单体和 任选一种或多种共聚单体。第二区富含氢气,高速气流使生长的树脂粒子松散分开。这两个区产生具有不同分子量和/或单体组成的树脂。聚合物颗粒在围绕该回路循环时生长,以像洋葱一样的方式形成各聚合物级分(fraction)的交替层。各聚合物粒子构成两种聚合物级分的密切组合。

[0167] 在运行中,聚合物粒子在该回路的上行侧24中向上经过流化气体并在下行侧26上向下经过液体单体。可以在这两个反应器分支中加入相同或不同的单体(和任选一种或多种共聚单体)。在该反应器中使用上述催化剂体系。

[0168] 在液体/气体分离区30中,移除氢气以冷却和再循环。然后将聚合物颗粒装入下行侧26的顶部,它们随后下行。在这一区段中作为液体引入单体。下行侧26顶部的条件可以随相继通过的单体的不同组合和/或比例而变。

[0169] 参照图3,显示用于烯烃聚合的另一系统40的高级示意图。这种系统理想地适用于制造抗冲共聚物。反应器44,如单反应器、一系列反应器或多区循环反应器与含有上述催化剂体系的下游气相或流化床反应器48配对以制造具有合意的抗冲/刚性平衡或比用传统催化剂体系制成的高的柔软度的抗冲共聚物。使用入口42将催化剂体系组分、烯烃、任选共聚单体、氢气、流体介质、pH调节剂、表面活性剂和任何其它添加剂引入反应器44。尽管仅显示一个入口,但通常使用许多入口。经由传输工具46,将第一反应器44中制成的聚烯烃送往第二反应器48。使用进料50引入催化剂体系组分、烯烃、任选共聚单体、流体介质和任何其它添加剂。第二反应器48可含有或不含催化剂体系组分。

[0170] 尽管仅显示一个入口,但通常仍使用许多入口。一旦二次聚合完成或在制成抗冲共聚物时,经由导向收集器54的出口52从第二反应器48中取出聚合物产物。收集器54可包括下游加工,如加热、挤出、模制等。第一反应器44和第二反应器48的至少一个含有本发明的催化剂体系。

[0171] 当制造抗冲共聚物时,可以在第一反应器中形成聚丙烯,同时在第二反应器中形成乙烯丙烯橡胶。在这种聚合中,用第一反应器中形成的聚丙烯基质(特别是在其孔隙内)形成第二反应器中的乙烯丙烯橡胶。因此,形成抗冲共聚物的密切混合物,其中该聚合物产物看起来像单一聚合物产物。通过简单混合聚丙烯产物与乙烯丙烯橡胶产物,无法制造这种密切混合物。

[0172] 尽管未显示在任何附图中,但可以使用配有任选存储器和控制器的处理器、任选基于连续或间断测试的反馈控制该系统 and 反应器。例如,可以将处理器连接到反应器、入口、出口、与反应器耦合的测试/测量系统等的一个或多个上以基于与反应相关的预设数据和/或基于在反应过程中生成的测试/测量数据监测和/或控制聚合过程。该控制器可以按处理器的指示控制阀、流速、进入该系统的材料量、反应条件(例如温度、反应时间、pH)等。该处理器可含有或耦合到含有关于该聚合过程的各种方面的数据的存储器上。

[0173] 就针对给定特征的任何数值或数值范围而言,来自一个范围的数值或参数可以与来自相同特征的不同范围的另一数值或参数结合以产生数值范围。

[0174] 除在实施例中或另行指明之处外,说明书和权利要求中所用的涉及分量、反应条件的所有数值、值和/或表达式应被理解为在所有情况下都被术语“大约”修饰。

[0175] 下列实施例例示本发明。除非在下列实施例中以及在说明书和权利要求书中的其它地方另行指明,所有份数和百分比按重量计,所有温度按℃计,且压力处于或接近大气压。

[0176] 在下列实施例中提供催化剂合成和测试程序以及催化剂性能数据。在下列实施例中,在流变仪上测得的多分散指数(PI)值指示由使用内给电子体A和内给电子体B的催化体系提供的分子量分布的宽度。

[0177] 实施例1

[0178] 在N₂下向250毫升Buchi反应器中加入3.3克MgCl₂、0.8克邻苯二甲酸酐、50.92克甲苯、6.41克表氯醇和6.70克磷酸三丁酯的混合物。将该混合物在400rpm下搅拌的同时在60℃下加热2小时。然后将反应混合物冷却至-30℃,并在使反应器温度保持低于-26℃的同时缓慢加入37.75毫升TiCl₄。在该添加后,将搅拌速率降至200rpm,并在1小时内将温度从-26℃升至0℃,然后在1小时内从0℃升至85℃。

[0179] 该混合物在85℃下保持30分钟,然后加入0.4克二苯甲酸1,8-萘酯(母液添加)。将该混合物在85℃下搅拌1小时,然后过滤。将固体再悬浮在38毫升甲苯中并将0.15克1-(9-(甲氧基甲基)-9H-芴-9基)-丙-1-酮添加到反应器中(甲苯添加)。该混合物在85℃和200rpm下搅拌1小时。在过滤和用65毫升甲苯洗涤两次后,使该混合物在甲苯中在N₂下保持整夜。

[0180] 在滤出甲苯后,加入66.25毫升在甲苯中的10体积%TiCl₄,然后在400rpm搅拌下加热至并保持在95℃下1小时(一次活化)。过滤固体,然后再悬浮在66.25毫升在甲苯中的10体积%TiCl₄中。该混合物在110℃下保持30分钟,此后再过滤固体(二次活化)。最终催化剂用65毫升己烷洗涤四次,然后在己烷中从反应器中排出。

[0181] 在3.4升高压釜中进行丙烯聚合。高压釜在氮气下在100℃下吹扫1小时。在室温下,将1.5毫升在己烷中的25重量%三乙基铝作为庚烷中的氧清除剂添加到高压釜中。然后,将1.0毫升0.0768M环己基甲基二甲氧基硅烷溶液,接着1毫升1重量%催化剂浆料添加到高压釜中。高压釜用H₂作为链转移剂加压至3.5psig,然后装入1500毫升丙烯。将高压釜加热至70℃,然后在70℃下保持1小时。在保持结束时,将高压釜排气,并回收聚合物。

[0182] 产量:703克聚丙烯。催化剂活性:70.3kg/g。二甲苯可溶物(XS):3.2%。MFR:0.8dg/min,多分散指数:4.90。

[0183] 实施例2

[0184] 在与实施例1相同的条件下合成催化剂,不同的是二次活化再重复一次。

[0185] 丙烯聚合与实施例1中相同。产量:692克聚丙烯。催化剂活性:69.2kg/g。二甲苯可溶物:3.11%。MFR:1.1dg/min,多分散指数:5.05。

[0186] 实施例3

[0187] 在与实施例1相同的条件下合成催化剂,不同的是在母液添加中加入0.5克二苯甲酸1,8-萘酯并在甲苯添加中加入0.20克1-(9-(甲氧基甲基)-9H-芴-9基)-丙-1-酮。

[0188] 丙烯聚合与实施例1中相同。产量:652克聚丙烯。催化剂活性:65.2kg/g。二甲苯可溶物:3.17%。MFR:0.9dg/min,多分散指数:4.94。

[0189] 实施例4

[0190] 在与实施例3相同的条件下合成催化剂,不同的是二次活化再重复一次。

[0191] 丙烯聚合与实施例1中相同。产量:688克聚丙烯。催化剂活性:68.8kg/g。二甲苯可溶物:3.07%。MFR:0.9dg/min,多分散指数:4.83。

[0192] 实施例5

[0193] 在与实施例1相同的条件下合成催化剂,不同的是在母液添加中加入0.43克二-4-甲基苯甲酸1,8-萘酯并在甲苯添加中加入0.40克1-(9-(甲氧基甲基)-9H-芴-9基)-丙-1-酮。

[0194] 丙烯聚合与实施例1中相同。产量:601克聚丙烯。催化剂活性:60.1kg/g。二甲苯可溶物:2.87%。MFR:0.9dg/min,多分散指数:5.15。

[0195] 实施例6

[0196] 在与实施例5相同的条件下合成催化剂,不同的是二次活化再重复一次。

[0197] 丙烯聚合与实施例1中相同。产量:597克聚丙烯。催化剂活性:59.7kg/g。二甲苯可溶物:2.81%,MFR:0.9dg/min,多分散指数:5.17。

[0198] 实施例7

[0199] 在与实施例1相同的条件下合成催化剂,不同的是在甲苯添加中加入0.40克1-(9-(甲氧基甲基)-9H-芴-9基)-8-甲基壬-1-酮。

[0200] 丙烯聚合与实施例1中相同。产量:611克聚丙烯。催化剂活性:61.1kg/g。二甲苯可溶物:2.84%。MFR:1.6dg/min,多分散指数:4.83。

[0201] 实施例8

[0202] 在与实施例7相同的条件下合成催化剂,不同的是二次活化再重复一次。

[0203] 丙烯聚合与实施例1中相同。产量:621克聚丙烯。催化剂活性:62.1kg/g。二甲苯可溶物:2.64%。MFR:2.0dg/min,多分散指数:4.67。

[0204] 实施例9

[0205] 在与实施例3相同的条件下合成催化剂,不同的是在甲苯添加中加入0.50克1-(9-(甲氧基甲基)-9H-芴-9基)-8-甲基壬-1-酮。

[0206] 丙烯聚合与实施例1中相同。产量:615克聚丙烯。催化剂活性:61.5kg/g。二甲苯可溶物:2.74%。MFR:3.4dg/min,多分散指数:4.75。

[0207] 实施例10

[0208] 在与实施例9相同的条件下合成催化剂,不同的是二次活化再重复一次。

[0209] 丙烯聚合与实施例1中相同。产量:631克聚丙烯。催化剂活性:63.1kg/g。二甲苯可溶物:2.59%。MFR:1.4dg/min,多分散指数:4.60。

[0210] 实施例11

[0211] 在与实施例10相同的条件下合成催化剂,不同的是在母液添加中加入0.5克二苯甲酸1,8-萘酯并在甲苯添加中加入0.5克1-((9-甲氧基甲基)-9H-芴-9基)己-1-酮。

[0212] 丙烯聚合与实施例1中相同,不同的是加入1.0毫升二异丁基二甲氧基硅烷的0.0768M己烷溶液和1.9psig H₂。产量:609克聚丙烯。催化剂活性:60.9kg/g。二甲苯可溶物:2.60%。MFR:0.5dg/min,多分散指数:4.49。

[0213] 实施例12

[0214] 丙烯聚合与实施例11中相同,不同的是加入11.0psig H₂。产量:669克聚丙烯。催化剂活性:66.9kg/g。二甲苯可溶物:2.76%。MFR:0.8dg/min,多分散指数:4.85。

[0215] 实施例13

[0216] 丙烯聚合与实施例11中相同,不同的是加入19.8psig H₂。产量:694克聚丙烯。催化剂活性:69.4kg/g。二甲苯可溶物:3.36%。MFR:2.0dg/min,多分散指数:5.25。

[0217] 实施例14

[0218] 丙烯聚合与实施例11中相同,不同的是加入44.0psig H₂。产量:750克聚丙烯。催化剂活性:75.0kg/g。二甲苯可溶物:3.72%。MFR:20.8g/min,多分散指数:5.62。

[0219] 实施例15

[0220] 丙烯聚合与实施例11中相同,不同的是加入1.0毫升环己基甲基二甲氧基硅烷的0.0768M己烷溶液。产量:561克聚丙烯。催化剂活性:56.1kg/g。二甲苯可溶物:2.54%。MFR:1.2dg/min,多分散指数:4.54。

[0221] 实施例16

[0222] 丙烯聚合与实施例15中相同,不同的是加入11.0psig H₂。产量:567克聚丙烯。催化剂活性:56.7kg/g。二甲苯可溶物:2.66%。MFR:2.3dg/min,多分散指数:4.85。

[0223] 实施例17

[0224] 丙烯聚合与实施例15中相同,不同的是加入19.8psig H₂。产量:694克聚丙烯。催化剂活性:69.4kg/g。二甲苯可溶物:3.36%。MFR:2.0dg/min,多分散指数:5.25。

[0225] 实施例18

[0226] 丙烯聚合与实施例15中相同,不同的是加入44.0psig H₂。产量:709克聚丙烯。催化剂活性:70.9kg/g。二甲苯可溶物:3.03%。MFR:27.6g/min,多分散指数:5.65。

[0227] 实施例19

[0228] 丙烯聚合与实施例11中相同,不同的是加入1.0毫升二环戊基二甲氧基硅烷的0.0768M己烷溶液。产量:599克聚丙烯。催化剂活性:59.9kg/g。二甲苯可溶物:2.17%。MFR:0.7dg/min,多分散指数:4.49。

[0229] 实施例20

[0230] 丙烯聚合与实施例19中相同,不同的是加入11.0psig H₂。产量:631克聚丙烯。催化剂活性:63.1kg/g。二甲苯可溶物:2.39%。MFR1.6dg/min,多分散指数:5.20。

[0231] 实施例21

[0232] 丙烯聚合与实施例19中相同,不同的是加入19.8psig H₂。产量:709克聚丙烯。催化剂活性:70.9kg/g。二甲苯可溶物:2.44%。MFR:3.0dg/min,多分散指数:5.25。

[0233] 实施例22

[0234] 丙烯聚合与实施例19中相同,不同的是加入44.0psig H₂。产量:714克聚丙烯。催化剂活性:71.4kg/g。二甲苯可溶物:2.76%。MFR;19.6g/min,多分散指数:5.66。

[0235] 实施例23

[0236] 丙烯聚合与实施例11中相同,不同的是加入1.0毫升二异丙基二甲氧基硅烷的0.0768M己烷溶液。产量:613克聚丙烯。催化剂活性:61.3kg/g。二甲苯可溶物:2.42%。MFR:0.9dg/min,多分散指数:4.71。

[0237] 实施例24

[0238] 丙烯聚合与实施例23中相同,不同的是加入11.0psig H₂。产量:619克聚丙烯。催化剂活性:61.9kg/g。二甲苯可溶物:2.84%。MFR:2.3dg/min,多分散指数:5.09。

[0239] 实施例25

[0240] 丙烯聚合与实施例23中相同,不同的是加入19.8psig H₂。产量:720克聚丙烯。催化剂活性:72.0kg/g。二甲苯可溶物:3.02%。MFR:5.7dg/min,多分散指数:5.32。

[0241] 实施例26

[0242] 丙烯聚合与实施例23中相同,不同的是加入44.0psig H₂。产量:756克聚丙烯。催化剂活性:75.6kg/g。二甲苯可溶物:2.89%。MFR:29.3g/min,多分散指数:5.75。

[0243] 实施例27

[0244] 丙烯聚合与实施例11中相同,不同的是加入1.0毫升二乙基氨基三乙氧基硅烷的0.0768M己烷溶液。产量:549克聚丙烯。催化剂活性:54.9kg/g。二甲苯可溶物:2.69%。MFR:0.6dg/min,多分散指数:4.70。

[0245] 实施例28

[0246] 丙烯聚合与实施例27中相同,不同的是加入11.0psig H₂。产量:620克聚丙烯。催化剂活性:62.0kg/g。二甲苯可溶物:2.77%。MFR:2.0dg/min,多分散指数:5.04。

[0247] 实施例29

[0248] 丙烯聚合与实施例27中相同,不同的是加入19.8psig H₂。产量:640克聚丙烯。催化剂活性:64.0kg/g。二甲苯可溶物:3.12%。MFR:4.1dg/min,多分散指数:5.38。

[0249] 实施例30

[0250] 丙烯聚合与实施例27中相同,不同的是加入44.0psig H₂。产量:732克聚丙烯。催化剂活性:73.2kg/g。二甲苯可溶物:3.58%。MFR:75.3g/min。

[0251] 所公开的信息意在涵盖落在所附权利要求的精神和范围内的所有这样的替换、修改和变动。此外,如果在详述或权利要求中使用术语“包括”、“具有”、“涉及”或其变体,此类术语以与在权利要求中用作过渡词时解释术语“包含”类似的方式意为包容性的。

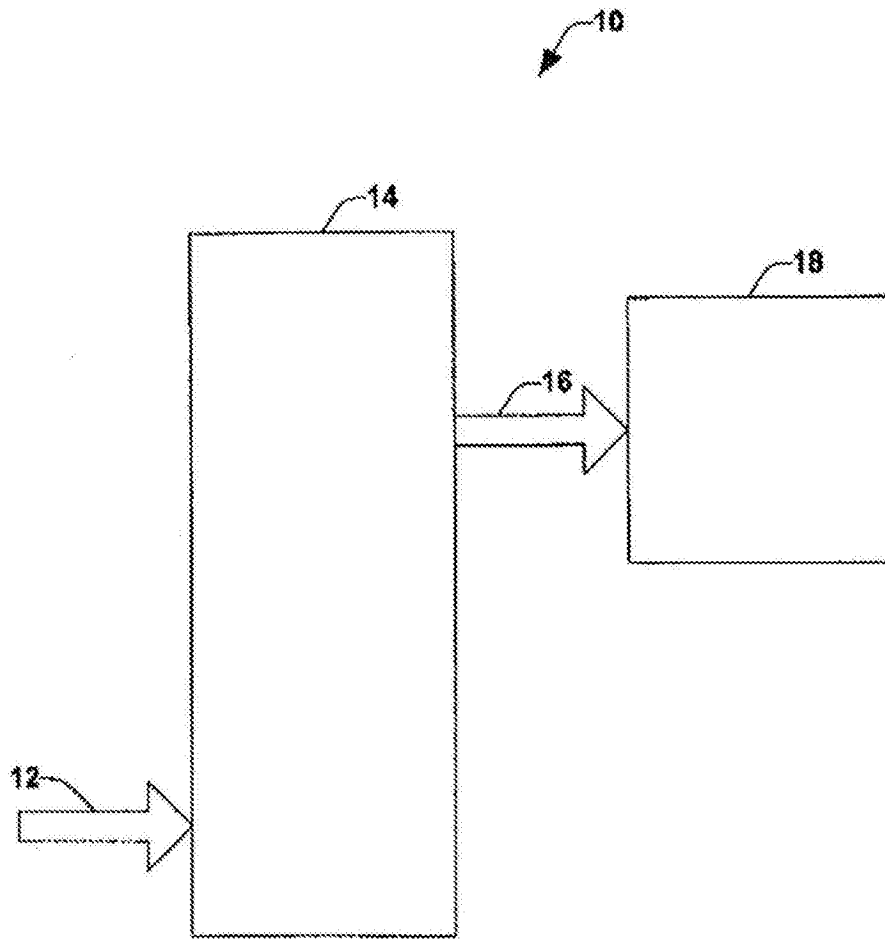


图1

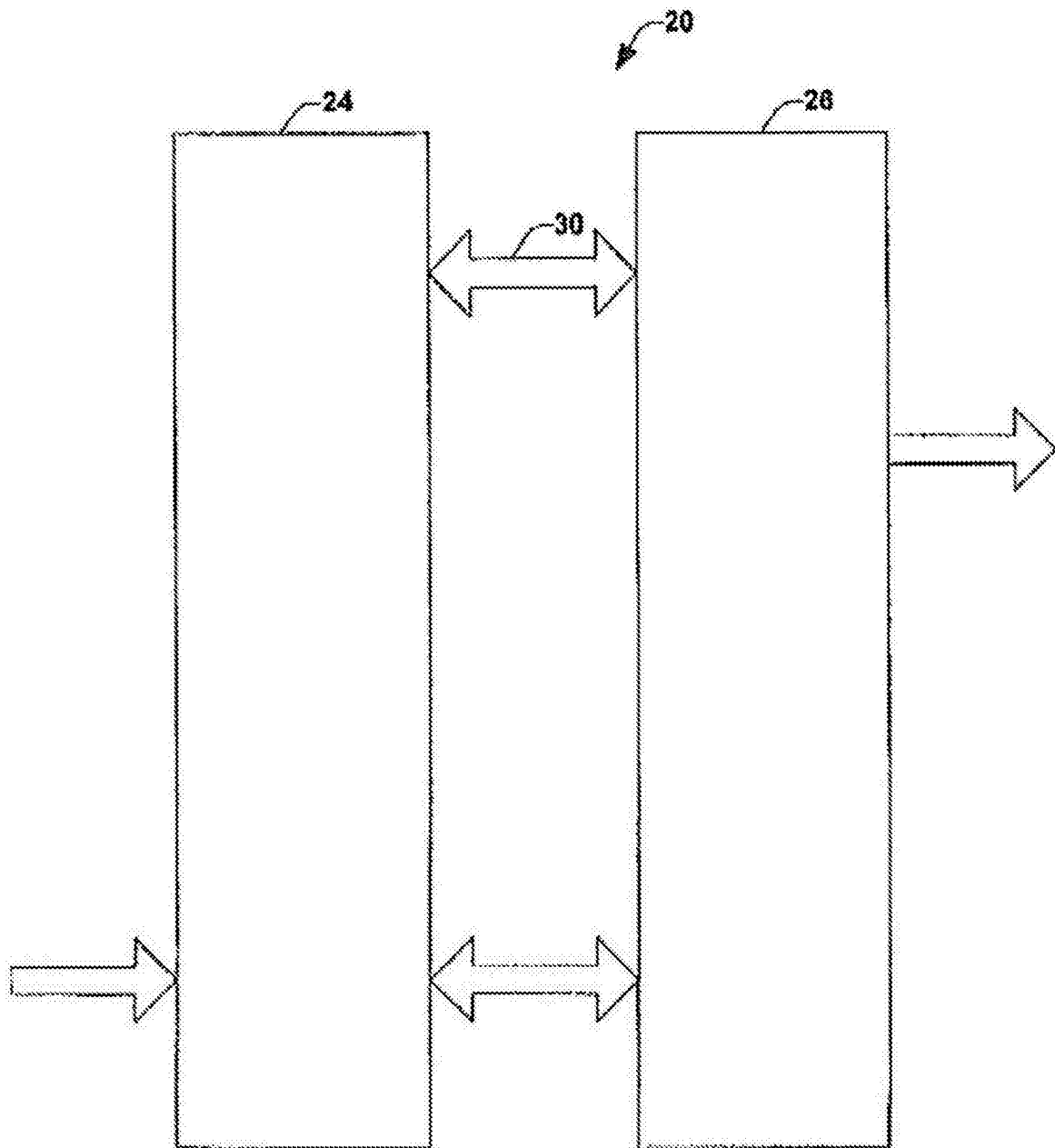


图2

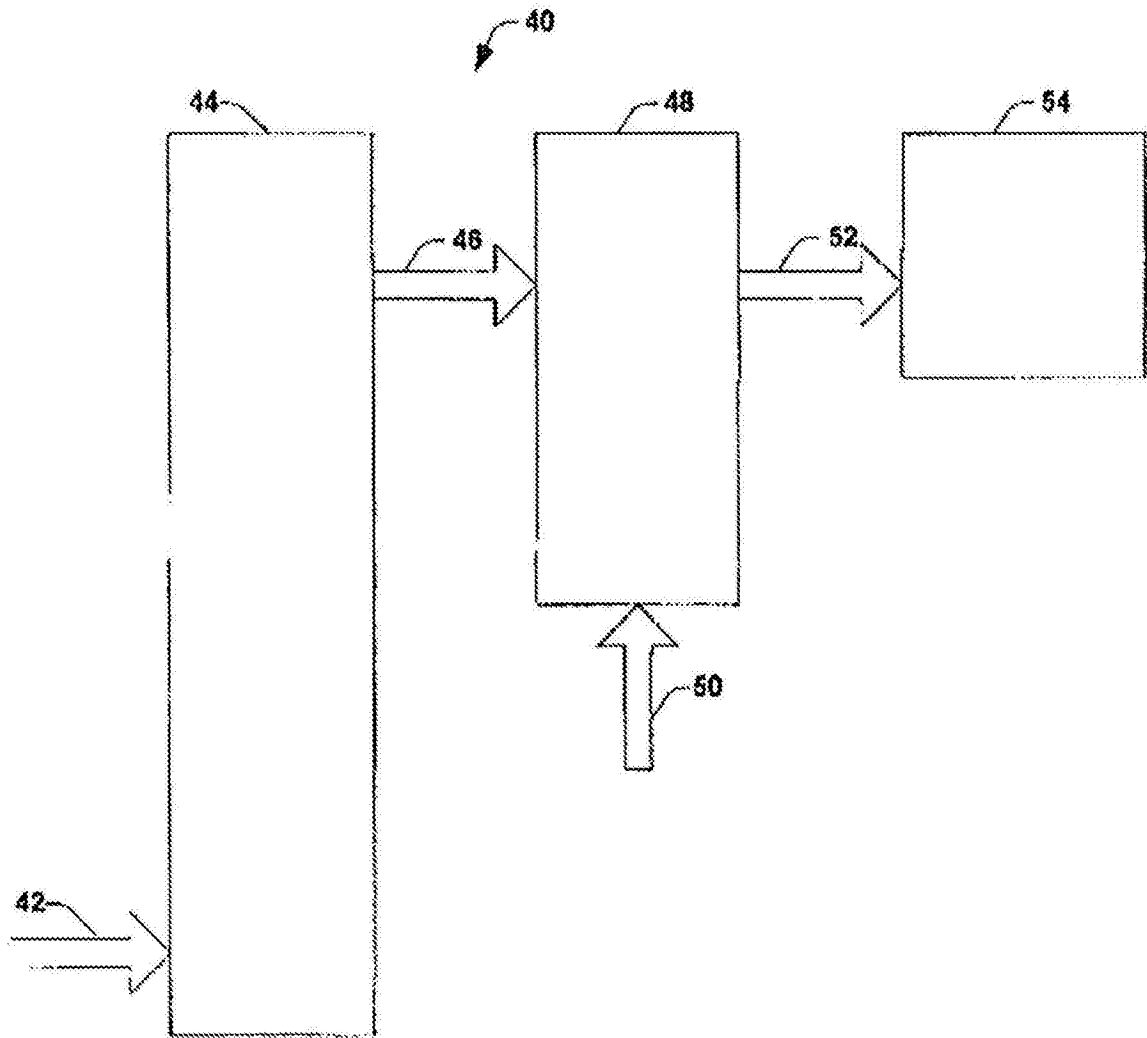


图3