

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510082524.0

[51] Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 8 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 100410281C

[22] 申请日 2002.6.24

[21] 申请号 200510082524.0

分案原申请号 02812637.8

[30] 优先权

[32] 2001.6.26 [33] EP [31] 01202451.9

[73] 专利权人 巴塞尔聚烯烃意大利有限公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 G·科利纳 O·福斯科

D·布里塔

[56] 参考文献

EP0360453A2 1990.3.28

审查员 宋 泳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 王景朝

权利要求书 1 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

烯烃聚合用组分和催化剂

[57] 摘要

用于烯烃聚合的催化剂组分，其可通过将以下物质接触而获得：(i) 卤化镁或适合的前体；(ii) 选自醚、酯、胺或酮的单官能团给电子化合物(MD)，其使用量使得 Mg/MD 的摩尔比为至少 50；(iii) 式 $Ti(OR^1)_{n-y}X_y$ 的钛化合物，其中 n 是钛的化合价，y 是 1 和 n 之间的数，X 是卤素，而 R^1 是 $C_1 - C_{15}$ 烷基，和任选的(iv) 给电子化合物(ED)。所述催化剂组分在烯烃聚合中显示出改善的活性。

1. 烯烃聚合用催化剂组分，其含有式 $\text{Ti}(\text{OR}^1)_{n-y}\text{X}_y$ 的钛化合物，其中 n 是钛的化合价， y 是 1 和 n 之间的数， X 是卤素，而 R^1 是 $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ 烷基， Mg -二卤化物，选自二酯、二酮、二胺和二醚的双官能团给电子化合物，以及选自醚、酯、胺或酮的单官能团给电子化合物，其特征在于双官能团给电子化合物/单官能团给电子化合物的摩尔比大于 30。

2. 权利要求 1 的催化剂组分，其中所述 Mg -二卤化物是活化形式的 MgCl_2 。

3. 权利要求 1 的催化剂组分，其中相对于无溶剂的固体催化剂组分的总重，所述单官能团给电子化合物的存在量低于 1 重量%。

4. 权利要求 3 的催化剂组分，其中所述单官能团给电子化合物的存在量低于 0.5 重量%。

烯烃聚合用组分和催化剂

本申请是基于申请日为 2002 年 6 月 24 日申请号为 02812637.8 的申请所提交的分案申请。

技术领域和背景技术

本发明涉及烯烃聚合用催化剂组分、从中获得的催化剂以及所述催化剂在烯烃 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ (共) 聚合中的用途, 其中 R 是氢或带有 1-12 个碳原子的烷基。特别是, 本发明涉及适用于烯烃 (共) 聚合的催化剂组分, 其含有 Mg、Ti、卤素以及任选的给电子化合物, 这可通过使用特定方法获得。当用于丙烯或高级 α -烯烃的 (共) 聚合时, 所述催化剂组分具有高活性和立体定向性。在聚烯烃领域, 通常使用 Ziegler - Natta 载体催化剂来制备烯烃如乙烯、丙烯、丁烯-1 等的均聚物或共聚物。对于用来制备丙烯聚合物的载体催化剂的一个关键要求是: 其能够伴随着高立体定向性得到高产率。在制备含有在含镁载体上的钛化合物的 Ziegler/Natta 催化剂时使用给电子化合物是众所周知的。使用这种给电子化合物经常是为了增强催化剂的立体定向性, 特别是进行前手性烯烃的聚合时。通常, 为了获得预期的效果, 给电子化合物的使用量要使其在制备过程结束时仍有可感知并且有效的量留在催化剂组分上。为了获得所述的效果, 通常, 公开在本领域中的给电子化合物是单或多官能团的醚、酯和胺。有时, 如 W0 99/57160 中的公开, 使用两种或更多种给电子化合物的组合物, 以获得具有特定性能的催化剂。然而在这种情况下, 还要这样选择给体的量和制备条件, 即两种给体在最终的催化剂上都具有相当的数量。我们现在已经意外地发现, 可通过特定制备方法获得的某些载体催化剂组分能够比先有技术的催化剂产生增高的产率。所述特定方法包括使用少量的某些给电子化合物, 使得它也可以在制备过程结束时不存在于最终的催化剂组分上。然而, 本发明的催化剂组分会使不与这类给电子化合物接触的催化剂得到大大改善。

发明内容

因此, 本发明的一个目的是一种用于烯烃聚合的催化剂组分, 其

含有 Ti、Mg 和卤素，它可通过将以下物质接触而获得：

- (i) 卤化镁或适合的前体；
- (ii) 选自醚、酯、胺或酮的单官能团给电子化合物 (MD)，其使用量使得 Mg/MD 的摩尔比为至少 50；
- (iii) 式 $\text{Ti}(\text{OR}^1)_{n-y}\text{X}_y$ 的钛化合物，其中 n 是钛的化合价， y 是 1 和 n 之间的数， X 是卤素，而 R^1 是 $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ 烷基，和任选的
- (iv) 给电子化合物 (ED)。

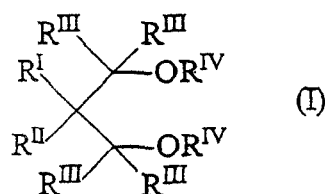
具体实施方式

优选可通过以下方法获得催化剂组分：包括将卤化镁或适合的前体与式 $\text{Ti}(\text{OR}^1)_{n-y}\text{X}_y$ 的钛化合物在单官能团给电子化合物 (MD) 存在下接触，其使用量使得 Mg/MD 的摩尔比为至少 50，其中 n 是钛的化合价， y 是 1 和 n 之间的数， X 是卤素，而 R^1 是 $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ 烷基，所述给电子化合物选自醚、酯、胺或酮。优选所述单官能团给电子化合物 (MD) 选自酯或醚，特别是选自单羧基芳族酸或脂族酸的酯。特别优选单羧基芳香酸的酯，如苯甲酸乙酯、苯甲酸正丁酯、对甲氧基苯甲酸乙酯、对乙氧基苯甲酸乙酯、苯甲酸异丁酯、对甲苯酸乙酯。在单醚中特别优选脂族醚，特别是环醚，如四氢呋喃和四氢吡喃。

如上所述，这类单官能团给电子化合物的使用量使得 Mg/MD 的摩尔比为至少 50。优选，这一比例高于 60，更优选高于 70。优选用于本发明的催化剂组分的钛化合物是 TiCl_4 和 TiCl_3 ；此外，也可使用式 $\text{Ti}(\text{OR})_{n-y}\text{X}_y$ 的 Ti 卤代醇化物，其中 n 是钛的化合价， y 是 1 和 $n-1$ 之间的数， X 是卤素，而 R 是 1-10 个碳原子的烷基。可以按原样或以适当前体的形式使用镁二卤化物。特别优选以活化形式或其适当前体的形式使用镁二卤化物。活化形式的卤化镁优选是 MgCl_2 ，它在专利文献中被普遍认作 Ziegler-Natta 催化剂的载体。专利 USP 4,298,718 和 USP 4,495,338 最先描述了在 Ziegler-Natta 催化作用中使用这些化合物。从这些专利已知，用作烯烃聚合用催化剂组分中的载体或共载体的活化形式镁二卤化物的特征在于 X 射线光谱，其中出现在未活化卤化物光谱的 ASTM 卡片参照物中的最强衍射线的强度减弱并且变宽。在优选的活化形式镁二卤化物的 X 射线光谱中，所述最强谱线的强度减弱并且被光环代替，光环的最大强度相对于最强谱线向较小角度迁移。一种获得活化形式氯化镁的方法包括，例如镁二烷基化合物

或格氏化合物与适当氯化剂如氯化氢或卤代烷基铝，例如氯化二乙基铝进行反应。然后使这样获得的氯化镁与钛化合物（优选在约 80-135℃ 的温度下使用过量的 TiCl_4 ）以及给电子化合物 MD 起反应，以获得本发明的催化剂组分。这构成一个优选实施方案，用以制备催化剂组分，其中使用了卤化镁前体，它随后在与钛化合物的反应过程中变为镁二卤化物。根据一个优选的方法，可以通过式 $\text{Ti}(\text{OR}^I)_{4-y}\text{X}_y$ 的钛化合物（优选 TiCl_4 ）与衍生自式 $\text{MgCl}_2 \cdot p\text{R}^{II}\text{OH}$ 的加合物的氯化镁发生反应来制备固体催化剂组分，其中 y 是 1 和 4 之间的数， X 和 R^I 定义如前， p 是 0.1 和 6 之间的数，优选 2-3.5， R^{II} 是具有 1-18 个碳原子的烃基。可以如下适当地制备球形的所述加合物：在与该加合物不混溶的惰性烃存在下混合醇和氯化镁，这是在该加合物的熔融温度（100-130℃）和搅拌条件下操作的。然后，将乳液快速冷却，因而使该加合物凝结成球状颗粒。依据这种方法制备球形加合物的实施例描述在 USP 4,399,054 和 USP 4,469,648 中。这样获得的加合物可以直接与 Ti 化合物起反应，或者可以对它先进行热控脱醇（80-130℃），以便获得其中醇的摩尔数一般低于 3（优选 0.1-2.5）的加合物。可以通过将加合物（脱醇后的或其本身）悬浮在冷的 TiCl_4 中，将混合物加热至 80-130℃ 并在此温度保持 0.5-2 小时进行与 Ti 化合物的反应。可以用 TiCl_4 处理一次或多次。可以将给电子化合物 MD 独立地加入 MgCl_2 -醇加合物，或者优选在用 TiCl_4 处理（优选第一次处理）的过程中加入。在这一实施方案中，优选在 -15-15℃、优选 -10-10℃ 的温度范围中将 MD 加入 TiCl_4 和 MgCl_2 -醇加合物的混合物中。如上所述，然后将该体系的温度升到 80-130℃，并且在这一温度下保持 0.5-2 小时。然后，分离出浆液，并且再用 TiCl_4 处理固相。要制备立体选择性催化剂时，也许必需在催化剂组分上引入不同于 MD 的其它给电子化合物（ED）。ED 化合物可以在制备过程的任何阶段加入，但是优选至少其总量的第一等分部分是在 TiCl_4 、 MgCl_2 -醇加合物和 MD 化合物的第一次接触处理过程中加入。特别优选，当混合物正在加热时，ED 化合物在 TiCl_4 、 MgCl_2 -醇加合物和 MD 加入后加入。特别优选，在混合物的温度为 20-100℃，优选 30-90℃ 时进行所述加入操作。优选 ED 化合物选自双官能团的给电子化合物，如二酯、二酮、二胺和二醚。优选它选自二醚和二羧酸的二酯。特别优选属于 1,3-二醚类型的化合

物。特别是，优选式(I)的那些1,3-二醚：



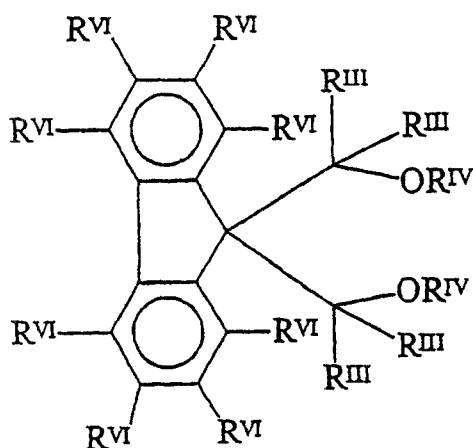
其中 R^{I} 和 R^{II} 相同或不同，是氢或者直链或支链的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基，其还可以形成一个或多个环状结构； R^{III} 基团彼此相同或不同，是氢或 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基； R^{IV} 基团彼此相同或不同，具有与 R^{III} 相同的含义，除了它们不能是氢； $\text{R}^{\text{I}}\text{-R}^{\text{IV}}$ 中的每一个基团都可以含选自卤素、N、O、S 和 Si 的杂原子。

优选， R^{IV} 是 1-6 个碳原子的烷基，更特别是甲基，而 R^{III} 基团优选是氢。另外，当 R^{I} 是甲基、乙基、丙基或异丙基时， R^{II} 可以是乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、异戊基、2-乙基己基、环戊基、环己基、甲基环己基、苯基或苯甲基；当 R^{I} 是氢时， R^{II} 可以是乙基、丁基、仲丁基、叔丁基、2-乙基己基、环己基乙基、二苯甲基、对氯苯基、1-萘基、1-十氢萘基； R^{I} 和 R^{II} 还可以相同，可以是乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、新戊基、苯基、苯甲基、环己基、环戊基。

可以方便地使用的醚的具体例子包括：2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-叔丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-苯乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(二苯甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(1-萘基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(1-十氢萘基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对叔丁基苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二乙氧基丙烷、2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丙基-

1,3-二乙氧基丙烷、2,2-二丁基-1,3-二乙氧基丙烷、2-甲基-2-乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苯甲基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-甲基环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二(对氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二(2-苯乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二(对甲基苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二(环己基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二乙氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二丁氧基丙烷、2-异丁基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二叔丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二新戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-2-苯甲基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-环己基甲基-1,3-二甲氧基丙烷。

此外, 特别优选式(II)的1,3-二醚:



(II)

其中 R^{VI} 基团相同或不同, 是氢; 卤素, 优选 Cl 和 F; C_1-C_{20} 烷基, 直链或支链的; C_3-C_{20} 环烷基, C_6-C_{20} 芳基, C_7-C_{20} 烷基芳基和 C_7-C_{20} 芳烷基, 它们任选含一个或多个选自 N、O、S、P、Si 和卤素 (特别

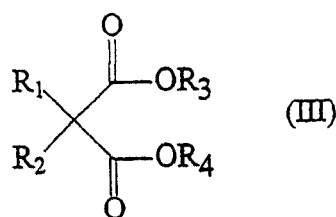
是 C1 和 F) 的杂原子作为碳或氢原子 (或者两者) 的取代基; R^{III} 和 R^{IV} 如以上式 (I) 中的定义。

包含在式 (II) 和 (III) 中的化合物的具体例子是:

- 1,1-二(甲氧基甲基)-环戊二烯;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四甲基环戊二烯;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四苯基环戊二烯;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四氟环戊二烯;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-3,4-二环戊基环戊二烯;
- 1,1-二(甲氧基甲基)茚;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-2,3-二甲基茚;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-4,5,6,7-四氢化茚;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-2,3,6,7-四氟茚;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-4,7-二甲基茚;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-3,6-二甲基茚;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-4-苯基茚;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-4-苯基-2-甲基茚;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-4-环己基茚;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-7-(3,3,3-三氟丙基)茚;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-7-三甲基甲硅烷基茚;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-7-三氟甲基茚;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-4,7-二甲基-4,5,6,7-四氢化茚;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-7-甲基茚;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-7-环戊基茚;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-7-异丙基茚;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-7-环己基茚;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-7-叔丁基茚;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-7-叔丁基-2-甲基茚;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-7-苯基茚;
- 1,1-二(甲氧基苯基)-2-苯基茚;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-1H-苯基[e]茚;
- 1,1-二(甲氧基甲基)-1H-2-甲基苯基[e]茚;
- 9,9-二(甲氧基甲基)芴;

9,9-二(甲氧基甲基)-2,3,6,7-四甲基芴;
 9,9-二(甲氧基甲基)-2,3,4,5,6,7-六氟代芴;
 9,9-二(甲氧基甲基)-2,3-苯并芴;
 9,9-二(甲氧基甲基)-2,3,6,7-二苯并芴;
 9,9-二(甲氧基甲基)-2,7-二异丙基芴;
 9,9-二(甲氧基甲基)-1,8-二氟代芴;
 9,9-二(甲氧基甲基)-2,7-二环戊基芴;
 9,9-二(甲氧基甲基)-1,8-二氟代芴;
 9,9-二(甲氧基甲基)-1,2,3,4-四氢化芴;
 9,9-二(甲氧基甲基)-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢化芴;
 9,9-二(甲氧基甲基)-4-叔丁基芴。

这些二酯可以是脂族或芳族二羧酸的酯。脂族二羧酸的酯中，特别优选丙二酸酯、戊二酸酯和琥珀酸酯。丙二酸酯中，特别优选式(III)的那些：



其中 R_1 是 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 直链或支链烷基、烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基， R_2 是 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 直链或支链烷基、烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基， R_3 和 R_4 彼此相同或不同，是 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 直链或支链烷基或者 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 环烷基。优选， R_3 和 R_4 是伯、直链或者支链 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基，更优选它们是伯支链 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 烷基，如异丁基或新戊基。

R_2 优选是（特别当 R_1 是 H 时）H、直链或支链 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 烷基、环烷基或芳基烷基；更优选 R_2 是 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 仲烷基、环烷基或芳基烷基。优选的单取代的丙二酸酯化合物的具体例子是：二新戊基 2-异丙基丙二酸酯、二异丁基 2-异丙基丙二酸酯、二正丁基 2-异丙基丙二酸酯、二乙基 2-十二烷基丙二酸酯、二乙基 2-叔丁基丙二酸酯、二乙基 2-(2-戊基)丙二酸酯、二乙基 2-环己基丙二酸酯、二新戊基 2-叔丁基丙二酸酯、二新戊基 2-异丁基丙二酸酯、二乙基 2-环己基甲基丙二酸

酯、二甲基 2-环己基甲基丙二酸酯。优选的二取代的丙二酸酯化合物的具体例子是：二乙基 2,2-二苄基丙二酸酯、二乙基 2-异丁基-2-环己基丙二酸酯、二甲基 2-正丁基-2-异丁基丙二酸酯、二乙基 2-正丁基-2-异丁基丙二酸酯、二乙基-2-异丙基-2-正丁基丙二酸酯、二乙基 2-甲基-2-异丙基丙二酸酯、二乙基 2-异丙基-2-异丁基丙二酸酯、二乙基 2-甲基-2-异丁基丙二酸酯、二乙基 2-异丁基-2-苄基丙二酸酯。优选的芳族二羧酸的酯选自邻苯二甲酸的 C1-C20 烷基或芳基酯，其可能被取代。优选所述酸的烷基酯。特别优选 C_1-C_6 直链或支链烷基酯。具体的例子是邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二正戊酯、邻苯二甲酸二异戊酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸乙基异丁基酯、邻苯二甲酸乙基正丁基酯、邻苯二甲酸二正己酯、邻苯二甲酸二异丁酯。

通常，给电子化合物 ED 的存在量使得 Ti/ED 的摩尔比大于 1，优选大于 1.5。如上所述，就 MD 化合物的含量而言，它在催化剂组分中的存在量相对于无溶剂的固体催化剂组分的总重一般低于 1 重量%，优选低于 0.5 重量%。在有些情况下，MD 化合物还可以不存在于固体催化剂组分上。当 MD 存在时，ED/MD 的摩尔比大于 10，优选大于 15，更优选大于 30。当用上述优选的方法制备时，本发明的催化剂组分显示出的表面积（用 B. E. T. 法测定）一般为 $20-500\text{ m}^2/\text{g}$ ，优选 $50-400\text{ m}^2/\text{g}$ ，并且其总孔隙度（用 B. E. T. 法测定）大于 $0.2\text{ cm}^3/\text{g}$ ，优选 $0.2-0.6\text{ cm}^3/\text{g}$ 。半径高达 $10.000\text{ \AA}$ 的孔隙产生的孔隙度（Hg 法测定）一般为 $0.3-1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ ，优选 $0.45-1\text{ cm}^3/\text{g}$ 。通过与适当的共催化剂起反应而将本发明的固体催化剂组分变为烯烃聚合用催化剂。在它们中优选有机铝化合物。特别是，本发明的一个目的是烯烃 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 聚合用催化剂，其中 R 是氢或含 1-12 个碳原子的烷基，其包含以下物质间的反应产物：

(i) 烯烃聚合用催化剂组分，其含有 Ti、Mg、卤素和任选的给电子化合物 (ED)，通过以下方法获得所述催化剂组分：包括将卤化镁或适合的前体与式 $\text{Ti}(\text{OR}^1)_{n-y}\text{X}_y$ 的钛化合物在单官能团给电子化合物 (MD) 存在下接触，其中 n 是钛的化合价，y 是 1 和 n 之间的数，X 是卤素，而 R^1 是 C_1-C_{15} 烷基，所述的单官能团给电子化合物选自醚、酯、胺或酮，其使用量使得 Mg/MD 的摩尔比为至少 50；

(ii) 烷基铝化合物和任选的

(iii) 一种或多种给电子化合物(外部给体)。

烷基铝化合物(b)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。也能够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 AlEt_2Cl 和 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$) 的混合物。

外部给体(c)可以选自硅化合物、醚、酯如乙基 4-乙氧基苯甲酸酯、胺、杂环化合物特别是 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶以及酮。具体的一类优选外部给体化合物是式 $\text{R}_a^5\text{R}_b^6\text{Si}(\text{OR}^7)_c$ 的硅化合物, 其中 a 和 b 是 0-2 的整数, c 是 1-3 的整数, (a+b+c) 的和是 4; R^5 、 R^6 和 R^7 是任选含杂原子的含 1-18 个碳原子的烷基、环烷基或芳基。特别优选的硅化合物中 a 是 1, b 是 1, c 是 2, R^5 和 R^6 的至少一个选自任选含杂原子且含 3-10 个碳原子的支链烷基、环烷基或芳基, 并且 R^7 是 C_1 - C_{10} 烷基, 特别是甲基。此类优选的硅化合物的例子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、2-乙基哌啶二基-2-叔丁基二甲氧基硅烷、1,1,1-三氟丙基-metil-二甲氧基硅烷和 1,1,1-三氟丙基-2-乙基哌啶二基-二甲氧基硅烷。另外, 也优选的硅化合物中 a 是 0, c 是 3, R^6 是任选含杂原子的支链烷基或环烷基, R^7 是甲基。此类优选硅化合物的例子是环己基三甲氧基硅烷、叔丁基三甲氧基硅烷和 thexyl 三甲氧基硅烷。给电子化合物(c)的使用量使得有机铝化合物和所述给电子化合物(c)之间的摩尔比为 0.1-500, 优选 1-300, 更优选 3-100。如前所述, 所述催化剂适合于制备多种聚烯烃产物。特别是, 它们适合于制备全同聚丙烯以及丙烯和乙烯和/或其它含有多于 85 重量%的丙烯衍生单元的 α 烯烃的结晶共聚物。然而, 它们还可以用来制备例如高密度聚乙烯聚合物(HDPE, 密度高于 0.940 g/cm^3), 其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; 乙烯和丙烯的弹性共聚物, 以及乙烯和丙烯以及较小比例的二烯的弹性三元共聚物, 所述二烯含有乙烯衍生单元的量约为 30-70 重量%; 丙烯的耐冲击聚合物, 其通过丙烯与丙烯和乙烯的混合物顺序聚合而获得, 其含高达 30 重量%的乙烯; 丙烯和 1-丁烯的共聚物, 其具有的 1-丁烯衍生单元的量约为 10-40 重量%。由上述内容看来, 使烯烃 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 在上

述催化剂存在下进行(共)聚合的方法构成了本发明的另一个目的,其中 R 是氢或含 1-12 个碳原子的烷基。烯烃可以特别选自乙烯、丙烯、丁烯-1、4-甲基-1-戊烯、己烯-1、辛烯-1。可以如下使用本发明的催化剂进行聚合过程:根据已知的工艺,在液相或气相中,使用例如已知的流化床工艺或者在其中机械搅拌聚合物的条件下进行聚合。可以通过将其直接引入反应器而在聚合过程中直接使用本发明的催化剂。然而,催化剂与烯烃预聚合构成了优选的实施方案。特别是,特别优选乙烯或丙烯或其混合物与一种或多种 α -烯烃预聚合,所述混合物含高达 20 摩尔%的 α -烯烃,形成的聚合物量为约 0.1 克/克固体组分直至约 1000 克/克固体催化剂组分。预聚合步骤可以在 0-80℃,优选 5-50℃ 的温度下在液相或气相中进行。预聚合步骤可以作为连续聚合过程的一部分在线进行,或作为间歇法独立进行。特别优选本发明的催化剂与乙烯分批预聚合,以生产 0.5-20 克/克催化剂组分量的聚合物。可以如下在从本发明的催化剂组分获得的催化剂存在下进行主聚合过程:根据已知的工艺,在液相或气相中,使用例如已知的流化床工艺或者在其中机械搅拌聚合物的条件下进行聚合。优选该过程在气相中进行。其中可能使用本发明的球形组分的气相过程的例子描述在 W092/21706、USP 5,733,987 和 W093/03078 中。在这些过程中包括:催化剂组分的预接触步骤、预聚合步骤和气相聚聚合步骤,它们在一个或多个反应器中、在一系列流化搅拌床或机械搅拌床中进行。因此,当聚合在气相中进行时,本发明的方法适合按如下步骤进行:

(a) 使催化剂组分在没有可聚合的烯烃存在下或者任选在所述烯烃的量不大于 20 克/克固体组分(A)的条件下接触;

(b) 使乙烯或其与一种或多种 α -烯烃的混合物预聚合,所述混合物含高达 20 摩尔%的 α -烯烃,形成的聚合物的量为约 0.1 克/克固体组分(A)直至约 1000 克/克固体组分(A);

(c) 使一种或多种烯烃 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 进行气相聚聚合,其中 R 是氢或具有 1-10 个碳原子的烷基,这是在一个或多个流化或机械搅拌床反应器中使用来自(b)的预聚合催化剂体系进行的。

如上所述,预聚合步骤可以独立地分批进行。在这种情况下,预聚合催化剂根据步骤(a)与烷基铝预接触,然后直接被送入气相聚聚合步骤(c)。

通常使用氢或者能够调节分子量的其它试剂来控制聚合物的分子量。如果需要,本发明的聚合过程可以在两个或更多个在不同条件下运行的反应器中进行,并且任选通过再循环(至少部分再循环)在第一个反应器中形成的聚合物到第二个反应器中。举例来说,两个或更多个反应器可以利用不同浓度的分子量调节剂来工作,或者在不同的聚合温度下工作,或者同时在这两种条件下工作。举出以下实施例是为了以非限定方式来进一步描述本发明。

表征

X. I. 的测定

在 135℃ 搅拌 30 分钟将 2.5 g 聚合物溶于 250 ml 邻二甲苯中,然后将溶液冷却至 25℃, 30 分钟后滤出不溶解的聚合物。在氮气流中蒸发所得的溶液,将残余物干燥并称重,以确定可溶性聚合物的百分比,然后通过求差确定 X. I. %。

MIE: 根据 ASTM D-1238“E”条件测量 190℃ 时的熔体指数。

MIL: 根据 ASTM D-1238“L”条件测量 190℃ 时的熔体指数。

实施例

一般的丙烯聚合方法

在一个已经用氮气流在 70℃ 吹扫了两个小时的 4 升高压釜中,在 30℃ 下将含 760mg AlEt₃、63mg 环己烷甲基二甲氧基硅烷和 10mg 固体催化剂组分的 75ml 无水己烷引入丙烯流。关闭高压釜。加入 1.5 Nl 氢,然后在搅拌下进料 1.2 Kg 液体丙烯。在五分钟内将温度升到 70℃,在此温度下进行两小时聚合。除去未反应的丙烯,回收聚合物并在 70℃ 的真空下干燥三小时,然后称重并分析,以测定用来计算催化剂活性的 Mg 残余物。

一般的乙烯聚合方法

将一个 4 升的不锈钢高压釜在 70℃ 下用 N₂ 气流排气一小时,在室温下向其中加入 0.02 g 球形催化剂组分、13.7 mg 环己基甲基二甲氧基硅烷和 0.5 g AlEt₃。

密闭该高压釜,然后在将温度保持在 30℃ 下加入 250 ml 丙烷和

20 g 丙烯。45 分钟后终止聚合步骤，完全排出丙烷和丙烯。引入 1.6 升丙烷后，将温度升到 75℃，并且在反应器中注入 3 巴的 H₂ 和 7 巴的乙烯。在聚合过程中注入乙烯以保持压力恒定。3 小时后中断聚合，收集球形聚合物并在 70℃和氮气流下干燥。

实施例 1

制备球形载体 (MgCl₂/EtOH 加合物)

根据美国专利 4, 399, 054 的实施例 2 中描述的方法制备氯化镁和醇的加合物，但是在 2000 rpm 而不是 10, 000 rpm 的条件下操作。这样获得的加合物含大约 3 摩尔醇。

制备固体组分

在装备了机械搅拌器和温度计并用氮气吹扫过的 2 升四颈玻璃反应器中引入 1500 毫升 TiCl₄，并且在 -5℃下冷却。搅拌着加入 45 g 微球状的 MgCl₂*2.9C₂H₅OH 和 2.8 mmol 苯甲酸乙酯，以致 Mg/EB 的摩尔比为 70。将该悬浮液加热至 40℃并加入 17.3 mmol 邻苯二甲酸二异丁酯，以致 Mg/DIBP 的摩尔比为 8.5。将温度升到 100℃并保持 60 分钟。然后中断搅拌，在 100℃下使固态产物沉降 15 分钟并将上清液虹吸出去。

然后在该固态产物上添加 1500 mL 新制的 TiCl₄。该混合物在 120℃反应 30 分钟，然后停止搅拌并将反应器冷却至 100℃；在 100℃下使固态产物沉降 15 分钟并将上清液虹吸出去。再次在该固态产物上添加 1500 mL 新制的 TiCl₄。该混合物在 120℃反应 30 分钟，然后停止搅拌并将反应器冷却至 100℃；在 100℃下使固态产物沉降 15 分钟并将上清液虹吸出去。用 6 X 600 mL 的无水己烷在 60℃下冲洗该固体三次然后在室温下冲洗三次。最后，真空干燥该固体，分析并试验。对催化剂组分的分析以及其根据上述方法在丙烯聚合中的效果显示在表 1 中。

实施例 2

重复实施例 1 中公开的同样步骤，差别在于：使用的 EB 量使得 Mg/苯甲酸乙酯的摩尔比为 90。对催化剂组分的分析以及其根据上述方法

在丙烯聚合中的效果显示在表 1 中。

对比实施例 1

重复实施例 1 中公开的同样步骤，差别在于：不使用 EB。对催化剂组分的分析以及其根据上述方法在丙烯聚合中的效果显示在表 1 中。

实施例 3

制备 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 加合物

根据实施例 1 中公开的同样步骤制备含大约 3 摩尔醇的 $\text{MgCl}_2/\text{EtOH}$ 加合物，将其在氮气流中逐渐从 50℃ 升温到 100℃，直到醇含量减少到 2.2 摩尔/摩尔 MgCl_2 。

制备固体组分

在装备了机械搅拌器和温度计并用氮气吹扫过的 1L 四颈玻璃反应器中引入 800 毫升 TiCl_4 ，并且在 -5℃ 下冷却。搅拌着加入 32 g 所述微球状的 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 3.3 mmol 苯甲酸乙酯，以致 Mg/EB 的摩尔比为 50。将该悬浮液加热至 80℃ 并加入 18.8 mmol 邻苯二甲酸二异丁酯，以致 Mg/DIBP 的摩尔比为 8.5。将温度升到 100℃ 并保持 120 分钟。然后中断搅拌，在 100℃ 下使固态产物沉降 15 分钟并将上清液虹吸出去。然后，在该固态产物上添加 800 mL 新制的 TiCl_4 。该混合物在 120℃ 反应 30 分钟，然后停止搅拌并将反应器冷却至 100℃；在 100℃ 下使固态产物沉降 15 分钟并将上清液虹吸出去。再次，在该固态产物上添加 800 mL 新制的 TiCl_4 。该混合物在 120℃ 反应 30 分钟，然后停止搅拌并将反应器冷却至 100℃；在 100℃ 下使固态产物沉降 15 分钟并将上清液虹吸出去。用 6 X 600 mL 的无水己烷在 60℃ 下冲洗该固体三次然后在室温下冲洗三次。最后，真空干燥该固体，分析并试验。

实施例 4

重复实施例 3 中公开的同样步骤，差别在于：使用的 EB 量使得 $\text{Mg}/$ 苯甲酸乙酯的摩尔比为 90。对催化剂组分的分析以及其根据上述方法

在丙烯聚合中的效果显示在表 1 中。

对比实施例 2

重复实施例 3 中公开的同样步骤，差别在于：不使用 EB。对催化剂组分的分析以及其根据上述方法在丙烯聚合中的效果显示在表 1 中。

实施例 5

重复实施例 3 中公开的同样步骤，差别在于：按 Mg/THF 的摩尔比为 60 的量使用四氢呋喃 (THF) 代替 EB。另外，当混合物的温度为 40℃ 时加入 DIBF (Mg/DIBF 的摩尔比为 8)。对催化剂组分的分析以及其根据上述方法在丙烯聚合中的效果显示在表 1 中。

实施例 6

重复实施例 5 中公开的同样步骤，差别在于：使用的 THF 量使得 Mg/THF 的摩尔比为 90。对催化剂组分的分析以及其根据上述方法在丙烯聚合中的效果显示在表 1 中。

实施例 7

重复实施例 1 中公开的同样步骤，差别在于：在氮气流中将含大约 3 摩尔醇的 $\text{MgCl}_2/\text{EtOH}$ 加合物的温度逐渐从 50℃ 升高到 100℃，直到醇含量减少到约 1.1 摩尔/摩尔 MgCl_2 。另外，使用的 EB 量使得 Mg/苯甲酸乙酯的摩尔比为 60，并且加入的 DIBF 的量使得 Mg/DIBF 的摩尔比为 16。对催化剂组分的分析以及其根据上述方法在乙烯聚合中的效果显示在表 1 中。

对比实施例 3

重复实施例 7 中公开的同样步骤，差别在于：不使用 EB。对催化剂组分的分析以及其根据上述方法在乙烯聚合中的效果显示在表 1 中。

表 1

实施例	组成							C3 ⁺ 聚合		
	Ti (%wt)	Mg (%wt)	Cl (%wt)	MD (%wt)	ED (%wt)	溶剂 (%wt)	ED/MD m.r.	活性 Kg/g	XI (%)	MIL
1	3.3	15.7	52	0.1	11	17.2	59.4	82.4	97.9	8.9
2	2.8	15.4	51	-	9.5	20.5	-	84.2	98.2	7.2
对比实施例1	3.2	15.1	54	-	13.3	11	-	60.6	98.1	4.7
3	2.5	15.9	52.5	0.15	6.55	19.5	23.6	70.5	98	4.8
4	3.3	17.3	58.2	0.15	7.85	9.75	28.2	76.7	97.8	10
对比实施例2	2.6	16.7	60	-	9.3	13	-	54.8	97.9	16
5	3.51	18.1	63.5	0.23	10.1	13.1		64.6	97.9	5.6
6	3.76	18.7	66.2	-	8.7	21.4	11.35	66.8	97.8	7.8
	组成							C2 ⁺ 聚合		
	Ti (%wt)	Mg (%wt)	Cl (%wt)	MD (%wt)	ED (%wt)	溶剂	ED/MD m.r.	活性 Kg/g		MIE
7	4.4	16.2	60.4	0.8	2.1	8	3.17	38		0.1
对比实施例3	4.4	16	56.5	-	5.5	12.1	-	29		0.13