



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104540855 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 22

(21) 申请号 201380010419. 9

G · 莫里尼 J · T · M · 帕特尔

(22) 申请日 2013. 03. 05

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(30) 优先权数据

12158334. 8 2012. 03. 07 EP

代理人 邹雪梅 徐厚才

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 08. 22

(51) Int. Cl.

C08F 4/651(2006. 01)

C08F 110/06(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/054399 2013. 03. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/131912 EN 2013. 09. 12

(71) 申请人 巴塞尔聚烯烃意大利有限公司

地址 意大利米兰

(72) 发明人 A · 米格诺吉纳 S · 圭多蒂

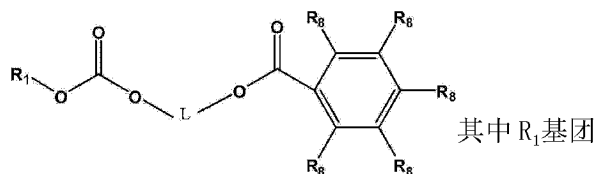
权利要求书3页 说明书15页

(54) 发明名称

用于烯烃聚合的催化剂组分

(57) 摘要

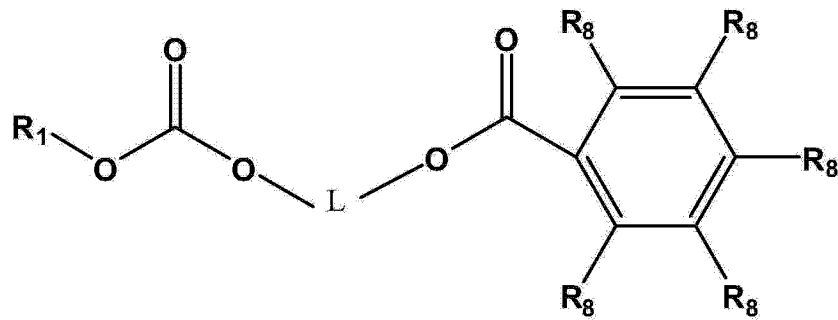
用于烯烃聚合的催化剂组分,所述催化剂组分包含 Mg、Ti 和下式 (I) 的给电子体化合物



(I)

选自 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 烷基基团,彼此相同或不同的 R<sub>8</sub> 基团选自氢、卤素和 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 烷基基团,任选地含有选自卤素、O、P、S、N 和 Si 的杂原子,且 L 是任选地含有选自卤素、O、P、S、N 和 Si 的杂原子的二价烷基基团。

1. 一种用于烯烃聚合的催化剂组分,所述催化剂组分包含 Mg、Ti 和下式 (I) 的给电子体化合物



(I)

其中  $R_1$  基团选自  $C_1-C_{15}$  烃基基团,彼此相同或不同的  $R_8$  基团选自氢、卤素和  $C_1-C_{15}$  烃基基团,任选地含有选自卤素、O、P、S、N 和 Si 的杂原子,且 L 是任选地含有选自卤素、O、P、S、N 和 Si 的杂原子的二价烃基基团。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂组分,其中  $R_1$  基团选自  $C_1-C_{10}$  烷基基团,并且至少一个  $R_8$  不同于氢且选自  $C_1-C_{15}$  烃基基团或者卤素。

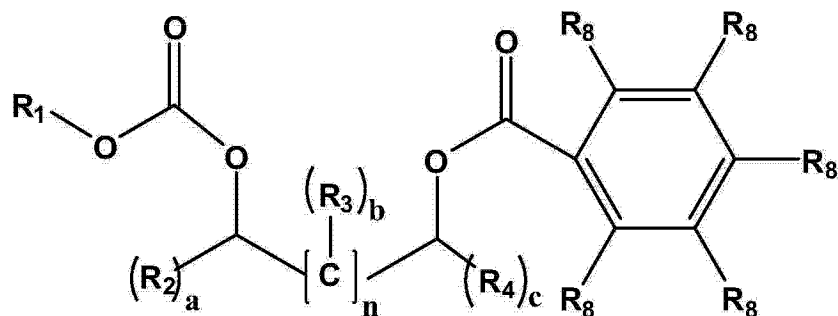
3. 根据权利要求 2 所述的催化剂组分,其中  $R_8$  选自  $C_1-C_{10}$  烷基基团或者卤素。

4. 根据权利要求 3 所述的催化剂组分,其中不同于氢的取代基  $R_8$  位于间位或对位。

5. 根据权利要求 1 所述的催化剂组分,其中 L 是二价烃基基团,在从 2-6 个碳原子连接到它的两个氧之间具有间隔链,且其中,独立地,所述碳原子可被选自卤素、O、P、S、N 和 Si 的杂原子取代,且所述二价烃基基团的氢原子可独立地被卤素或  $C_1-C_{15}$  烃基基团取代,任选地含有选自卤素、P、S、N 和 Si 的杂原子,其可以连接在一起和 / 或与所述二价基团的碳原子连接,以形成饱和或不饱和的单环或多环。

6. 根据权利要求 5 所述的催化剂组分,其中 L 是选自  $C_1-C_{20}$  亚烷基、 $C_3-C_{20}$  亚环烷基、 $C_6-C_{20}$  亚芳基、 $C_7-C_{20}$  烷基亚芳基,或任选地含有选自卤素、O、P、S、N 和 Si 的杂原子的  $C_7-C_{20}$  芳基亚烷基的二价桥连基。

7. 根据前述任一项权利要求所述的催化剂组分,其中供体属于下式 (II)



(II)

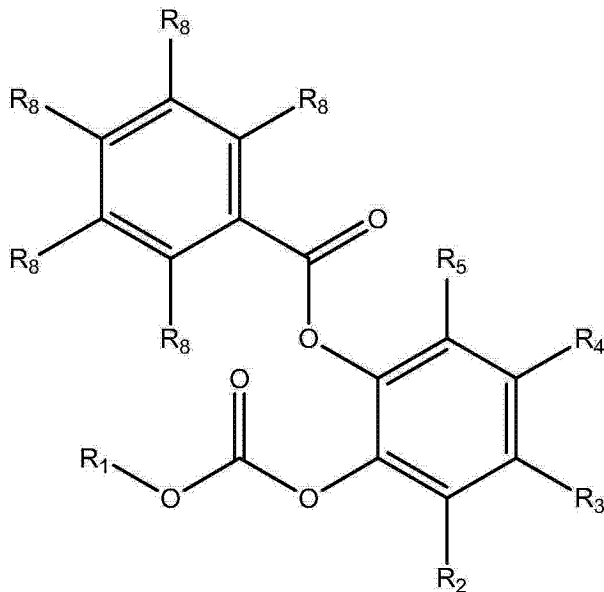
其中  $R_1$  基团和  $R_8$  基团具有与权利要求 1 定义相同的含义,彼此相同或不同的  $R_2-R_4$  基团为氢或  $C_1-C_{15}$  烃基基团,任选地含有选自卤素、P、S、N 和 Si 的杂原子;所述基团中的两个或多个可连接在一起以形成饱和或不饱和的单环或多环; $n$  为范围为 0 到 3 的整数,且下标

a, b 和 c 分别为 1 或 2。

8. 根据权利要求 7 所述的催化剂组分, 其中当 n 为 0 时, 下标 a 和 c 都为 2, 且基团  $R_2$  和  $R_4$  分别选自氢和  $C_1-C_{10}$  烷基基团。

9. 根据权利要求 8 所述的催化剂组分, 其中  $R_2$  和  $R_4$  都为甲基。

10. 根据权利要求 7 所述的催化剂组分, 其中所述供体具有下式 (IIa)



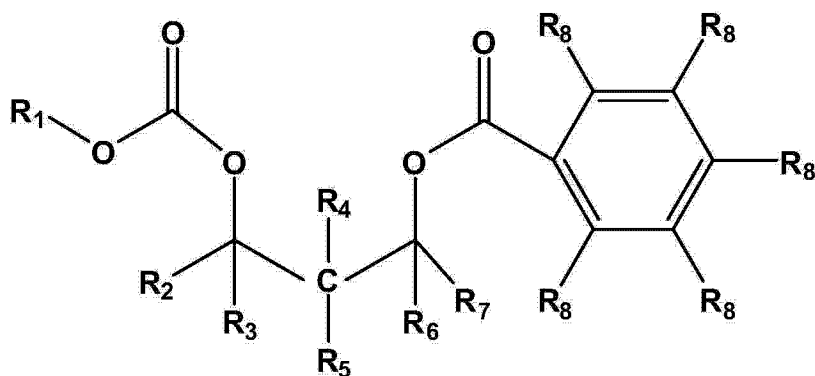
(IIa)

其中  $R_1$  和  $R_8$  具有与权利要求 1 所述相同的含义,  $R_2-R_5$  基团选自氢或  $C_1-C_{10}$  烃基基团。

11. 根据权利要求 10 所述的催化剂组分, 其中  $R_2-R_5$  基团中的两个为氢, 且其他两个选自或为  $C_1-C_{10}$  直链或为支链烷基基团。

12. 根据权利要求 11 所述的催化剂组分, 其中氢原子的取代发生的环位置是 3 位和 5 位。

13. 根据权利要求 7 所述的催化剂组分, 其中当 n 为 1 时, 下标 a, b 和 c 也为 1, 并且所述供体属于下式 (III)

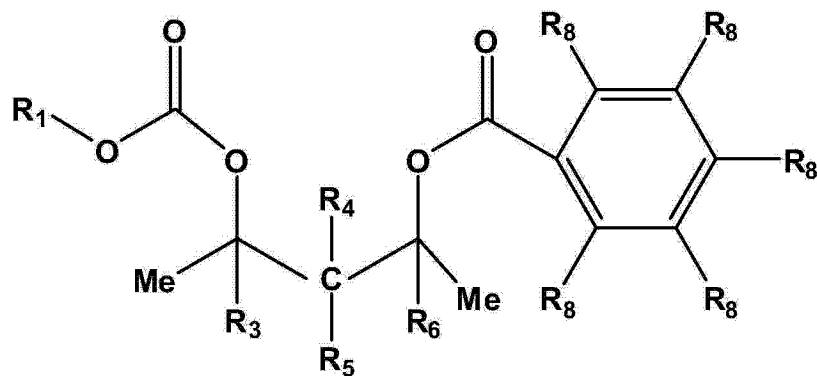


(III)

其中  $R_1$  和  $R_8$  基团具有与权利要求 1 定义相同的含义, 彼此相同或不同的  $R_2-R_7$  基团为氢或  $C_1-C_{15}$  烃基基团, 任选地含有选自卤素、P、S、N 和 Si 的杂原子, 所述基团中的两个或多个可连接在一起以形成饱和或不饱和的环。

14. 根据权利要求 13 所述的催化剂组分, 其中  $R_4$  和  $R_5$  分别为氢或  $C_1-C_{15}$  烷基基团。

15. 根据权利要求 13 所述的催化剂组分,其中所述供体具有下式 (IV)



(IV)

其中 R<sub>3</sub>-R<sub>6</sub>基团选自氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基基团。

16. 根据权利要求 15 所述的催化剂组分,其中 R<sub>3</sub>-R<sub>6</sub>为氢, R<sub>1</sub>选自 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基基团,且 R<sub>8</sub>基团中的一个不同于氢。

17. 根据前述任一项权利要求所述的催化剂组分,其中含有大于 50%的供体的总量具有顺式构型。

18. 一种用于烯烃 CH<sub>2</sub>=CHR(共)聚合的催化剂,其中 R 为氢或具有 1-12 个碳原子的烃基,所述催化剂包含通过接触以下物质得到的产物:

- 前述任一项权利要求所述的固体催化剂组分和
- 烷基铝化合物和,任选地,
- 外部供体化合物。

## 用于烯烃聚合的催化剂组分

[0001] 本发明涉及用于烯烃,特别是丙烯聚合的催化剂组分,所述催化剂组分包含承载 Ti 原子的基于二卤化 Mg 的载体和至少一种选自特殊类别的给电子体化合物的给电子体。本发明进一步涉及得自所述组分的催化剂及其在烯烃,特别是丙烯聚合的方法中的用途。

[0002] 用于烯烃的立体定向聚合的齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 型催化剂组分是本领域广泛已知的。最新开发的用于丙烯聚合的催化剂包含由其上承载有钛化合物的二卤化镁构成的固体催化剂组分和与 Al-烷基化合物并且通常与得到较高的全同立构规整度所需的外部供体组合使用的内部给电子体化合物。优选类别的内部供体之一由邻苯二甲酸的酯构成,邻苯二甲酸二异丁酯使用最多。邻苯二甲酸酯用作与作为外部供体的烷基烷氧基硅烷组合的内部供体。这种催化剂体系能够在活性,以及具有高的全同立构规整度的丙烯聚合物和具有中等分子量分布的二甲苯不溶性方面给出良好的性能。

[0003] 然而,最近已经提出一些邻苯二甲酸酯的使用涉及潜在的毒性问题,并且因此研究致力于寻找能够在产品的性能和质量两方面替代邻苯二甲酸酯的可供选择的类别的供体。

[0004] 最受关注的类别之一记载在 US7,388,061 中,其公开了属于式  $R_1-CO-O-CR_3R_4-A-CR_5R_6-O-CO-R_2$  的酯,其中可为相同或不同的  $R_1$  和  $R_2$  基团可为被取代或未取代的具有 1-20 个碳原子的烃基,可为相同或不同的  $R_3-R_6$  基团可选自自由氢、卤素或者被取代或未取代的具有 1-20 个碳原子的烃基组成的组, $R_1-R_6$  基团任选地含有一个或多个替代碳、氢原子或两者的杂原子,所述杂原子选自自由氮、氧、硫、硅、磷和卤素原子组成的组, $R_3-R_6$  基团中的两个或多个可连接形成饱和或不饱和的单环或多环;A 为链长在具有 1-10 个原子的两个自由基之间的单键或二价连接基团,其中所述二价连接基团选自自由脂肪族、脂环族和芳族二价基团组成的组,并可带有  $C_1-C_{20}$  直链或支链取代基;以上提及的二价连接基团和取代基上的碳原子和 / 或氢原子中的一个或多个可用选自自由氮、氧、硫、硅、磷和卤素原子组成的组的杂原子替代,并且连接基团以及以上提及的  $R_3-R_6$  基团上的两个或多个所述取代基可连接形成饱和或不饱和的单环或多环。

[0005] 得到广泛报道的公式包含有不同性质的几个结构。在这个通用类中,各种性能非常高,正如一些结构产生显示所关注的活性和立体特异性的催化剂组分,而其他结构产生不良催化剂。

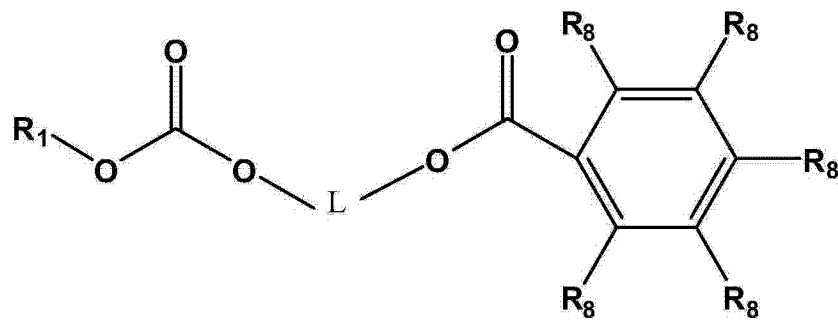
[0006] W02011/068775 中描述了三个和四个原子桥联二碳酸酯化合物作为丙烯聚合的内部供体。一些结构衍生自 US7,388,061 中公开的相同的二元醇,不同之处在于它们与氯甲酸酯衍生物,而不是芳香酸(苯甲酸)衍生物酯化。根据本专利的优选结构是其中的二元醇部分是芳族单(苯基)或多环(萘基)基团的一部分的那些结构。申请人对戊二醇二碳酸酯衍生物进行的测试显示结果较差,结果表明对于相同的基于二元醇的结构,用氯甲酸酯衍生物取代芳香酸衍生物使性能明显恶化,特别是立体特异性。

[0007] 基于这一事实,惊奇地发现,二元醇的混合酯 / 碳酸酯不仅没有显示有关类似的二酯的性能恶化,反而在一些情况下显示出相同性能的改进。

[0008] 因此,本发明的目的是用于包括 Mg、Ti 和下式 (I) 中的给电子体化合物的烯烃的

聚合的催化剂组分

[0009]



(I)

[0010] 其中  $R_1$  基团选自  $C_1$ - $C_{15}$  烃基基团, 彼此相同或不同的  $R_8$  基团选自氢、卤素和  $C_1$ - $C_{15}$  烃基基团, 任选地含有选自卤素、O、P、S、N 和 Si 的杂原子, 且  $L$  是可能含有选自卤素、O、P、S、N 和 Si 的杂原子的二价烃基基团。

[0011] 对于本申请中所描述的所有结构, 优选的  $R_1$  基团选自  $C_1$ - $C_{10}$  烃基基团, 更优选地选自  $C_1$ - $C_{10}$  烷基基团, 且尤其优选地选自  $C_1$ - $C_4$  直链烷基基团。乙基是尤其优选的  $R_1$  基团。此外, 它也具有普遍适用性的事实是优选实施例, 其中至少一个  $R_8$  基团不同于氢, 且优选地选自  $C_1$ - $C_{15}$  烃基基团或者卤素。在最优选的实施例中, 仅  $R_8$  基团中的一个不同于氢。在烃基基团中, 优选的取代基为  $C_1$ - $C_{10}$  烷基基团、 $C_6$ - $C_{14}$  芳基、 $C_3$ - $C_{15}$  环烷基, 和  $C_7$ - $C_{15}$  芳烷基或芳烷基基团。更优选地, 它们可以是  $C_1$ - $C_{10}$  烷基基团, 更优选为直链  $C_1$ - $C_5$  烷基基团。所述烃基取代基优选位于 4- 位上。

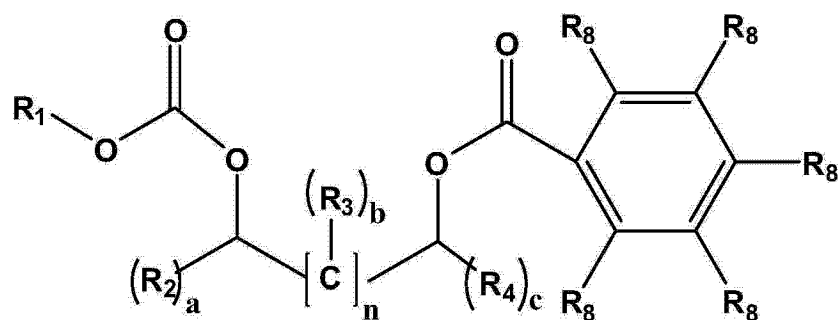
[0012] 卤素也是优选的取代基, 且其中 Cl、Br 和 F 是优选的卤素。最优选的为 Cl。优选位置是间位和 / 或对位。除了间位和 / 或对位, 其他位置也可被卤素和 / 或烃基基团取代。

[0013] 优选地, 在式 (I) 的结构中,  $L$  是二价烃基基团, 在从 2-6 个碳原子连接到它的两个氧之间具有间隔链, 且其中, 独立地, 所述碳原子可被选自卤素、O、P、S、N 和 Si 的杂原子替代, 且所述二价烃基基团的氢原子可独立地被卤素或  $C_1$ - $C_{15}$  烃基基团替代, 任选地含有选自卤素、P、S、N 和 Si 的杂原子, 其可以连接在一起和 / 或与所述二价基团的碳原子连接, 以形成饱和或不饱和的单环或多环。

[0014] 特别地,  $L$  是选自  $C_1$ - $C_{20}$  亚烷基、 $C_3$ - $C_{20}$  亚环烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  亚芳基、 $C_7$ - $C_{20}$  烷基亚芳基, 或任选地含有选自卤素、O、P、S、N 和 Si 的杂原子的  $C_7$ - $C_{20}$  芳基亚烷基的二价桥连基。

[0015] 特别优选的结构如下式 (II) 所示

[0016]

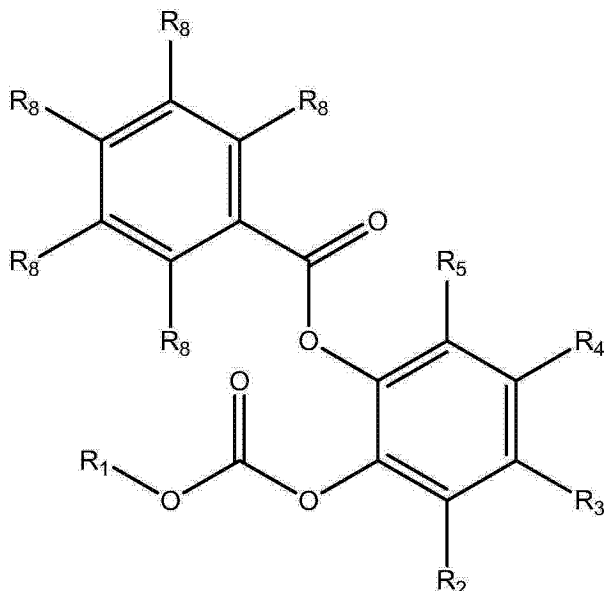


(II)

[0017] 其中  $R_1$  基团和  $R_8$  基团具有与上述相同的含义, 彼此相同或不同的  $R_2$ - $R_4$  基团为氢或  $C_1$ - $C_{15}$  烷基基团, 任选地含有选自卤素、P、S、N 和 Si 的杂原子, 所述基团中的两个或多个可连接在一起以形成饱和或不饱和的单环或多环的基团;  $n$  为范围为 0 到 3 的整数且下标  $a$ ,  $b$  和  $c$  分别为 1 或 2。

[0018] 在结构 (II) 中,  $n$  优选为 0 或 1。当  $n$  为 0 时, 根据优选的实施例, 两个下标  $a$  和  $c$  都为 1, 且基团  $R_2$  和  $R_4$  合并在一起以形成苯环, 苯环可以根据下式 IIa 被取代:

[0019]



(IIa)

[0020] 其中  $R_1$  和  $R_8$  具有与上述相同的含义,  $R_2$ - $R_5$  基团选自氢或  $C_1$ - $C_{10}$  烷基基团, 更优选地选自氢和  $C_1$ - $C_{10}$  烷基基团。在非常优选的实施例中, 两个  $R_2$ - $R_5$  基团为氢, 且其他两个选自或为  $C_1$ - $C_{10}$  直链或者支链烷基基团。氢原子的取代发生的特别优选的环位置是 3 位和 5 位。优选的烷基基团为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基-己基。其中甲基和叔丁基是最优选的。

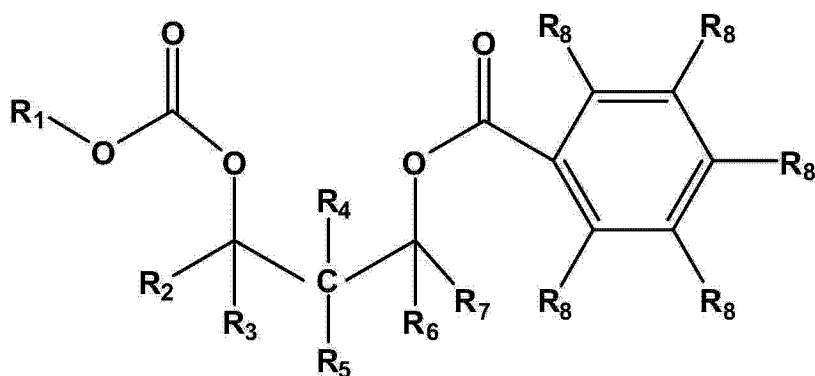
[0021] 根据另一实施例, 当  $n$  为 0 时, 下标  $a$  和  $c$  都为 2, 且基团  $R_2$  和  $R_4$  分别选自氢和  $C_1$ - $C_{10}$  烷基基团, 优选选自  $C_1$ - $C_5$  烷基基团, 且更优选选自直链  $C_1$ - $C_5$  烷基基团。在特别优选的实施例中,  $R_2$  和  $R_4$  都为甲基。

[0022] 当  $n$  为 1 时, 特定的一组结构是  $R_1$  和  $R_8$  具有和上文指定相同的含义,  $b$  为 0 且基团  $R_2$  和  $R_4$  合并在一起以形成萘基, 萘基可能被卤素和 / 或任选地含有选自卤素、P、S、N 和 Si 的杂原子的  $C_1$ - $C_{10}$  烷基基团取代。

[0023] 在另一实施例中,  $b$  为 1 且上述自由基  $R_2$  和  $R_3$  或  $R_3$  和  $R_4$  合并在一起以形成可能被取代的苯环。优选的取代是用  $C_1$ - $C_{10}$  直链或者支链烷基基团。氢原子的取代发生的特别优选的环位置是 3 位和 5 位。在这些位置用甲基和叔丁基分别取代是特别优选的。

[0024] 当  $n$  为 1, 且下标  $a$ ,  $b$  和  $c$  也为 1 时, 优选的结构是下式 (III) 所示

[0025]



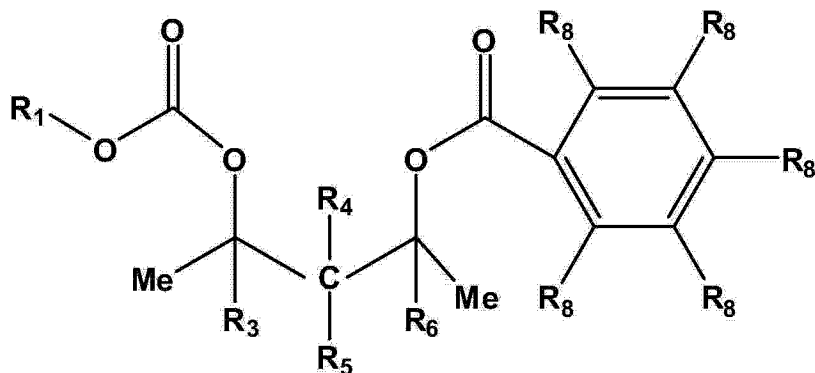
(III)

[0026] 其中  $R_1$  基团选自  $C_1-C_{15}$  烃基基团, 彼此相同或不同的  $R_2-R_7$  基团为氢或  $C_1-C_{15}$  烃基基团, 任选地含有选自卤素、P、S、N 和 Si 的杂原子, 所述基团中的两个或多个可连接在一起以形成饱和或不饱和的环; 彼此相同或不同的  $R_8$  基团选自氢、卤素和  $C_1-C_{15}$  烃基基团, 任选地含有选自卤素、P、S、N 和 Si 的杂原子。

[0027] 优选地, 在式 (III) 的结构中,  $R_4$  和  $R_5$  分别为氢或  $C_1-C_5$  烷基基团。更优选地, 它们都为氢。

[0028] 特别受关注的副族结构是由下式 (IV) 所示构成

[0029]



(IV)

[0030] 其中  $R_1-R_8$  具有与上述相同的含义。

[0031] 另外, 在这种情况下,  $R_3-R_6$  基团选自氢或  $C_1-C_{10}$  烃基基团, 更优选地选自氢和  $C_1-C_{10}$  烷基基团。在非常优选的实施例中,  $R_3-R_6$  为氢。

[0032] 已经发现, 在本发明所描述的催化剂中的上述新供体可存在于空间构型中, 所述空间构型比其他的相对于 (a) 被固定在催化剂组分中的性能和 (b) 催化剂性能更优选。

[0033] 具体参照式 (III) 和 (IV) 中的供体, 已经观察到, 其中二元醇链中的氧是顺式构型的化合物表现出对催化剂更高的亲和力和改良的性能。因此, 顺式构型是优选的。

[0034] 优选的催化剂组分含有大于 50%, 优选大于 70, 更优选为大于 90% 的具有顺式构型的供体的总量。

[0035] 以下为根据式 I-IV 的结构非限制性实例:

[0036] 4-(((4-氯苯氧基)羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-丁基苯甲酸,

- [0037] 4-(((4-氯苯氧基)羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-氯苯甲酸,
- [0038] 4-(((4-氯苯氧基)羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-乙基苯甲酸,
- [0039] 4-(((4-氯苯氧基)羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-甲基苯甲酸,
- [0040] 4-(((4-氯苯氧基)羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-丙基苯甲酸,
- [0041] 4-(((新戊氧基)羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-丁基苯甲酸,
- [0042] 4-(((新戊氧基)羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-氯苯甲酸,
- [0043] 4-(((新戊氧基)羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-乙基苯甲酸,
- [0044] 4-(((新戊氧基)羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-甲基苯甲酸,
- [0045] 4-(((新戊氧基)羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-丙基苯甲酸,
- [0046] 4-((丁氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-丁基苯甲酸,
- [0047] 4-((丁氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-氯苯甲酸,
- [0048] 4-((丁氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-乙基苯甲酸,
- [0049] 4-((丁氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-甲基苯甲酸,
- [0050] 4-((丁氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-丙基苯甲酸,
- [0051] 4-((乙氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-丁基苯甲酸,
- [0052] 4-((乙氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-氯苯甲酸,
- [0053] 4-((乙氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-乙基苯甲酸,
- [0054] 4-((乙氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-甲基苯甲酸,
- [0055] 4-((乙氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-丙基苯甲酸,
- [0056] 4-((异丁氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-丁基苯甲酸,
- [0057] 4-((异丁氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-氯苯甲酸,
- [0058] 4-((异丁氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-乙基苯甲酸,
- [0059] 4-((异丁氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-甲基苯甲酸,
- [0060] 4-((异丁氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-丙基苯甲酸,
- [0061] 4-((甲氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-丁基苯甲酸,
- [0062] 4-((甲氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-氯苯甲酸,
- [0063] 4-((甲氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-乙基苯甲酸,
- [0064] 4-((甲氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-甲基苯甲酸,
- [0065] 4-((甲氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-丙基苯甲酸,
- [0066] 4-((苯氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-丁基苯甲酸,
- [0067] 4-((苯氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-氯苯甲酸,
- [0068] 4-((苯氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-乙基苯甲酸,
- [0069] 4-((苯氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-甲基苯甲酸,
- [0070] 4-((苯氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-丙基苯甲酸,
- [0071] 4-(((4-氯苯氧基)羰基)氧基)戊基-2-基酯 3-氯苯甲酸,
- [0072] 4-(((新戊氧基)羰基)氧基)戊基-2-基酯 3-氯苯甲酸,
- [0073] 4-((丁氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 3-氯苯甲酸,
- [0074] 4-((乙氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 3-氯苯甲酸,
- [0075] 4-((异丁氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 3-氯苯甲酸,

- [0076] 4-((甲氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 3-氯苯甲酸,
- [0077] 4-((苯氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 3-氯苯甲酸,
- [0078] 3-(1-((乙氧基羰基)氧基)乙基)-5-甲基乙-2-基酯 4-丁基苯甲酸,
- [0079] 3-(1-((乙氧基羰基)氧基)乙基)-5-甲基乙-2-基酯 4-氯苯甲酸,
- [0080] 3-(1-((乙氧基羰基)氧基)乙基)-5-甲基乙-2-基酯 4-丙基苯甲酸,
- [0081] 3-苄基-4-((乙氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-丁基苯甲酸,
- [0082] 3-苄基-4-((乙氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-氯苯甲酸,
- [0083] 3-苄基-4-((乙氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-丙基苯甲酸,
- [0084] 4-((乙氧基羰基)氧基)-3-异丙基戊-2-基酯 4-丁基苯甲酸,
- [0085] 4-((乙氧基羰基)氧基)-3-异丙基戊-2-基酯 4-氯苯甲酸,
- [0086] 4-((乙氧基羰基)氧基)-3-异丙基戊-2-基酯 4-丙基苯甲酸,
- [0087] 4-((乙氧基羰基)氧基)-3-甲基戊-2-基酯 4-丁基苯甲酸,
- [0088] 4-((乙氧基羰基)氧基)-3-甲基戊-2-基酯 4-氯苯甲酸,
- [0089] 4-((乙氧基羰基)氧基)-3-甲基戊-2-基酯 4-丙基苯甲酸,
- [0090] 4-乙基-5-((苯氧基羰基)氧基)庚基-3-基酯 4-丁基苯甲酸,
- [0091] 4-乙基-5-((苯氧基羰基)氧基)庚基-3-基酯 4-氯苯甲酸,
- [0092] 4-乙基-5-((苯氧基羰基)氧基)庚基-3-基酯 4-丙基苯甲酸,
- [0093] 5-((丁氧基羰基)氧基)-4-乙基庚-3-基酯 4-丁基苯甲酸,
- [0094] 5-((丁氧基羰基)氧基)-4-乙基庚-3-基酯 4-氯苯甲酸,
- [0095] 5-((丁氧基羰基)氧基)-4-乙基庚-3-基酯 4-丙基苯甲酸,
- [0096] 5-((乙氧基羰基)氧基)-4-乙基庚-3-基酯 4-丁基苯甲酸,
- [0097] 5-((乙氧基羰基)氧基)-4-乙基庚-3-基酯 4-氯苯甲酸,
- [0098] 5-((乙氧基羰基)氧基)-4-乙基庚-3-基酯 4-丙基苯甲酸,
- [0099] (9-(((丁氧基羰基)氧基)甲基)-9H-芴基-9-基酯)甲基 4-丁基苯甲酸,
- [0100] (9-(((丁氧基羰基)氧基)甲基)-9H-芴基-9-基酯)甲基 4-氯苯甲酸,
- [0101] (9-(((丁氧基羰基)氧基)甲基)-9H-芴基-9-基酯)甲基 4-丙基苯甲酸,
- [0102] (9-(((乙氧基羰基)氧基)甲基)-9H-芴基-9-基酯)甲基 4-丁基苯甲酸,
- [0103] (9-(((乙氧基羰基)氧基)甲基)-9H-芴基-9-基酯)甲基 4-氯苯甲酸,
- [0104] (9-(((乙氧基羰基)氧基)甲基)-9H-芴基-9-基酯)甲基 4-丙基苯甲酸,
- [0105] (9-(((苯氧基羰基)氧基)甲基)-9H-芴基-9-基酯)甲基 4-丁基苯甲酸,
- [0106] (9-(((苯氧基羰基)氧基)甲基)-9H-芴基-9-基酯)甲基 4-氯苯甲酸,
- [0107] (9-(((苯氧基羰基)氧基)甲基)-9H-芴基-9-基酯)甲基 4-丙基苯甲酸,
- [0108] 2-(((丁氧基羰基)氧基)甲基)-2-异丁基-4-甲基戊 4-丁基苯甲酸,
- [0109] 2-(((丁氧基羰基)氧基)甲基)-2-异丁基-4-甲基戊 4-氯苯甲酸,
- [0110] 2-(((丁氧基羰基)氧基)甲基)-2-异丁基-4-甲基戊 4-丙基苯甲酸,
- [0111] 2-(((乙氧基羰基)氧基)甲基)-2-异丁基-4-甲基戊 4-丁基苯甲酸,
- [0112] 2-(((乙氧基羰基)氧基)甲基)-2-异丁基-4-甲基戊 4-氯苯甲酸,
- [0113] 2-(((乙氧基羰基)氧基)甲基)-2-异丁基-4-甲基戊 4-丙基苯甲酸,
- [0114] 2-异丁基-4-甲基-2-(((苯氧基羰基)氧基)甲基)戊基 4-丁基苯甲酸,

- [0115] 2 异丁基 -4- 甲基 -2-((( 苯氧基羰基 ) 氧基 ) 甲基 ) 戊基 4- 氯苯甲酸,
- [0116] 2 异丁基 -4- 甲基 -2-((( 苯氧基羰基 ) 氧基 ) 甲基 ) 戊基 4- 丙基苯甲酸,
- [0117] 2,2- 二甲基 -3-(( 苯氧基羰基 ) 氧基 ) 丙基 4- 丁基苯甲酸,
- [0118] 2,2- 二甲基 -3-(( 苯氧基羰基 ) 氧基 ) 丙基 4- 氯苯甲酸,
- [0119] 2,2- 二甲基 -3-(( 苯氧基羰基 ) 氧基 ) 丙基 4- 丙基苯甲酸,
- [0120] 3-(( 丁氧基羰基 ) 氧基 )-2,2- 二甲基丙 4- 丁基苯甲酸,
- [0121] 3-(( 丁氧基羰基 ) 氧基 )-2,2- 二甲基丙 4- 氯苯甲酸,
- [0122] 3-(( 丁氧基羰基 ) 氧基 )-2,2- 二甲基丙 4- 丙基苯甲酸,
- [0123] 3-(( 乙氧基羰基 ) 氧基 )-2,2- 二甲基丙 4- 丁基苯甲酸,
- [0124] 3-(( 乙氧基羰基 ) 氧基 )-2,2- 二甲基丙 4- 氯苯甲酸,
- [0125] 3-(( 乙氧基羰基 ) 氧基 )-2,2- 二甲基丙 4- 丙基苯甲酸,
- [0126] 2-((( 丁氧基羰基 ) 氧基 ) 甲基 )-2- 异丙基 -5- 甲基乙 4- 丁基苯甲酸,
- [0127] 2-((( 丁氧基羰基 ) 氧基 ) 甲基 )-2- 异丙基 -5- 甲基乙 4- 氯苯甲酸,
- [0128] 2-((( 丁氧基羰基 ) 氧基 ) 甲基 )-2- 异丙基 -5- 甲基乙 4- 丙基苯甲酸,
- [0129] 2-((( 乙氧基羰基 ) 氧基 ) 甲基 )-2- 异丙基 -5- 甲基乙 4- 丁基苯甲酸,
- [0130] 2-((( 乙氧基羰基 ) 氧基 ) 甲基 )-2- 异丙基 -5- 甲基乙 4- 氯苯甲酸,
- [0131] 2-((( 乙氧基羰基 ) 氧基 ) 甲基 )-2- 异丙基 -5- 甲基乙 4- 丙基苯甲酸,
- [0132] 2- 异丙基 -5- 甲基 -2-((( 苯氧基羰基 ) 氧基 ) 甲基 ) 己基 4- 丁基苯甲酸,
- [0133] 2- 异丙基 -5- 甲基 -2-((( 苯氧基羰基 ) 氧基 ) 甲基 ) 己基 4- 氯苯甲酸,
- [0134] 2- 异丙基 -5- 甲基 -2-((( 苯氧基羰基 ) 氧基 ) 甲基 ) 己基 4- 丙基苯甲酸,
- [0135] 8-(( 丁氧基羰基 ) 氧基 ) 萘基 -1- 基酯 4- 丁基苯甲酸,
- [0136] 8-(( 丁氧基羰基 ) 氧基 ) 萘基 -1- 基酯 4- 氯苯甲酸,
- [0137] 8-(( 丁氧基羰基 ) 氧基 ) 萘基 -1- 基酯 4- 丙基苯甲酸,
- [0138] 8-(( 乙氧基羰基 ) 氧基 ) 萘基 -1- 基酯 4- 丁基苯甲酸,
- [0139] 8-(( 乙氧基羰基 ) 氧基 ) 萘基 -1- 基酯 4- 氯苯甲酸,
- [0140] 8-(( 乙氧基羰基 ) 氧基 ) 萘基 -1- 基酯 4- 丙基苯甲酸,
- [0141] 8-(( 苯氧基羰基 ) 氧基 ) 萘基 -1- 基酯 4- 丁基苯甲酸,
- [0142] 8-(( 苯氧基羰基 ) 氧基 ) 萘基 -1- 基酯 4- 氯苯甲酸,
- [0143] 8-(( 苯氧基羰基 ) 氧基 ) 萘基 -1- 基酯 4- 丙基苯甲酸,
- [0144] 2-(( 丁氧基羰基 ) 氧基 )-5-( 叔 - 丁基 )-3- 甲基苯 4- 丁基苯甲酸,
- [0145] 2-(( 丁氧基羰基 ) 氧基 )-5-( 叔 - 丁基 )-3- 甲基苯 4- 氯苯甲酸,
- [0146] 2-(( 丁氧基羰基 ) 氧基 )-5-( 叔 - 丁基 )-3- 甲基苯 4- 丙基苯甲酸,
- [0147] 5-( 叔 - 丁基 )-2-(( 乙氧基羰基 ) 氧基 )-3- 甲基苯 4- 丁基苯甲酸,
- [0148] 5-( 叔 - 丁基 )-2-(( 乙氧基羰基 ) 氧基 )-3- 甲基苯 4- 氯苯甲酸,
- [0149] 5-( 叔 - 丁基 )-2-(( 乙氧基羰基 ) 氧基 )-3- 甲基苯 4- 丙基苯甲酸,
- [0150] 5-( 叔 - 丁基 )-3- 甲基 -2-(( 苯氧基羰基 ) 氧基 ) 苯基 4- 丁基苯甲酸,
- [0151] 5-( 叔 - 丁基 )-3- 甲基 -2-(( 苯氧基羰基 ) 氧基 ) 苯基 4- 氯苯甲酸,
- [0152] 5-( 叔 - 丁基 )-3- 甲基 -2-(( 苯氧基羰基 ) 氧基 ) 苯基 4- 丙基苯甲酸,
- [0153] 2-(( 丁氧基羰基 ) 氧基 )-4-( 叔 - 丁基 )-6- 甲基苯 4- 丁基苯甲酸,

- [0154] 2-((丁氧基羰基)氧基)-4-(叔-丁基)-6-甲基苯 4-氯苯甲酸,  
[0155] 2-((丁氧基羰基)氧基)-4-(叔-丁基)-6-甲基苯 4-丙基苯甲酸,  
[0156] 4-(叔-丁基)-2-((乙氧基羰基)氧基)-6-甲基苯 4-丁基苯甲酸,  
[0157] 4-(叔-丁基)-2-((乙氧基羰基)氧基)-6-甲基苯 4-氯苯甲酸,  
[0158] 4-(叔-丁基)-2-((乙氧基羰基)氧基)-6-甲基苯 4-丙基苯甲酸,  
[0159] 4-(叔-丁基)-2-甲基-6-((苯氧基羰基)氧基)苯基 4-丁基苯甲酸,  
[0160] 4-(叔-丁基)-2-甲基-6-((苯氧基羰基)氧基)苯基 4-氯苯甲酸,  
[0161] 4-(叔-丁基)-2-甲基-6-((苯氧基羰基)氧基)苯基 4-丙基苯甲酸,  
[0162] 2,4-二异丙基-6-((苯氧基羰基)氧基)苯基 4-丁基苯甲酸,  
[0163] 2,4-二异丙基-6-((苯氧基羰基)氧基)苯基 4-氯苯甲酸,  
[0164] 2,4-二异丙基-6-((苯氧基羰基)氧基)苯基 4-丙基苯甲酸,  
[0165] 2-((丁氧基羰基)氧基)-4,6-二异丙基苯 4-丁基苯甲酸,  
[0166] 2-((丁氧基羰基)氧基)-4,6-二异丙基苯 4-氯苯甲酸,  
[0167] 2-((丁氧基羰基)氧基)-4,6-二异丙基苯 4-丙基苯甲酸,  
[0168] 2-((乙氧基羰基)氧基)-4,6-二异丙基苯 4-丁基苯甲酸,  
[0169] 2-((乙氧基羰基)氧基)-4,6-二异丙基苯 4-氯苯甲酸,  
[0170] 2-((乙氧基羰基)氧基)-4,6-二异丙基苯 4-丙基苯甲酸,  
[0171] 2-((丁氧基羰基)氧基)-3,5-二异丙基苯 4-丁基苯甲酸,  
[0172] 2-((丁氧基羰基)氧基)-3,5-二异丙基苯 4-氯苯甲酸,  
[0173] 2-((丁氧基羰基)氧基)-3,5-二异丙基苯 4-丙基苯甲酸,  
[0174] 2-((乙氧基羰基)氧基)-3,5-二异丙基苯 4-丁基苯甲酸,  
[0175] 2-((乙氧基羰基)氧基)-3,5-二异丙基苯 4-氯苯甲酸,  
[0176] 2-((乙氧基羰基)氧基)-3,5-二异丙基苯 4-丙基苯甲酸,  
[0177] 3,5-二异丙基-2-((苯氧基羰基)氧基)苯基 4-丁基苯甲酸,  
[0178] 3,5-二异丙基-2-((苯氧基羰基)氧基)苯基 4-氯苯甲酸,  
[0179] 3,5-二异丙基-2-((苯氧基羰基)氧基)苯基 4-丙基苯甲酸,  
[0180] 3-((乙氧基羰基)氧基)-2-甲基丁 4-丁基苯甲酸,  
[0181] 3-((乙氧基羰基)氧基)-2-甲基丁 4-氯苯甲酸,  
[0182] 3-((乙氧基羰基)氧基)-2-甲基丁 4-丙基苯甲酸,  
[0183] 3-((乙氧基羰基)氧基)-2-甲基丁苯甲酸,  
[0184] 3-((乙氧基羰基)氧基)-2-甲基戊 4-丁基苯甲酸,  
[0185] 3-((乙氧基羰基)氧基)-2-甲基戊 4-氯苯甲酸,  
[0186] 3-((乙氧基羰基)氧基)-2-甲基戊 4-丙基苯甲酸,  
[0187] 3-((乙氧基羰基)氧基)-2-甲基戊苯甲酸,  
[0188] 3-((乙氧基羰基)氧基)丁基 4-丁基苯甲酸,  
[0189] 3-((乙氧基羰基)氧基)丁基 4-氯苯甲酸,  
[0190] 3-((乙氧基羰基)氧基)丁基 4-丙基苯甲酸,  
[0191] 3-((乙氧基羰基)氧基)丁基苯甲酸,  
[0192] 3-((乙氧基羰基)氧基)戊基 4-丁基苯甲酸,

- [0193] 3-((乙氧基羰基)氧基)戊基 4-氯苯甲酸,
- [0194] 3-((乙氧基羰基)氧基)戊基 4-丙基苯甲酸,
- [0195] 3-((乙氧基羰基)氧基)戊基苯甲酸,
- [0196] 1-((乙氧基羰基)氧基)-2-甲基戊-3-基酯 4-丁基苯甲酸,
- [0197] 1-((乙氧基羰基)氧基)-2-甲基戊-3-基酯 4-氯苯甲酸,
- [0198] 1-((乙氧基羰基)氧基)-2-甲基戊-3-基酯 4-丙基苯甲酸,
- [0199] 1-((乙氧基羰基)氧基)-2-甲基戊-3-基酯苯甲酸,
- [0200] 1-((乙氧基羰基)氧基)戊基-3-基酯 4-丁基苯甲酸,
- [0201] 1-((乙氧基羰基)氧基)戊基-3-基酯 4-氯苯甲酸,
- [0202] 1-((乙氧基羰基)氧基)戊基-3-基酯 4-丙基苯甲酸,
- [0203] 1-((乙氧基羰基)氧基)戊基-3-基酯苯甲酸,
- [0204] 4-((乙氧基羰基)氧基)-3-甲基丁-2-基酯 4-丁基苯甲酸,
- [0205] 4-((乙氧基羰基)氧基)-3-甲基丁-2-基酯 4-氯苯甲酸,
- [0206] 4-((乙氧基羰基)氧基)-3-甲基丁-2-基酯 4-丙基苯甲酸,
- [0207] 4-((乙氧基羰基)氧基)-3-甲基丁-2-基酯苯甲酸,
- [0208] 4-((乙氧基羰基)氧基)丁基-2-基酯 4-丁基苯甲酸,
- [0209] 4-((乙氧基羰基)氧基)丁基-2-基酯 4-氯苯甲酸,
- [0210] 4-((乙氧基羰基)氧基)丁基-2-基酯 4-丙基苯甲酸,
- [0211] 4-((乙氧基羰基)氧基)丁基-2-基酯苯甲酸,
- [0212] 4-((乙氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯苯甲酸,
- [0213] 4-((乙氧基羰基)氧基)-3-甲基戊-2-基酯苯甲酸,
- [0214] 3-苄基-4-((乙氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯苯甲酸,
- [0215] 5-((乙氧基羰基)氧基)-4-乙基庚-3-基酯苯甲酸,
- [0216] (9-(((乙氧基羰基)氧基)甲基)-9H-芴基-9-基酯)甲基苯甲酸,
- [0217] 2-(((乙氧基羰基)氧基)甲基)-2-异丁基-4-甲基戊苯甲酸,
- [0218] 2-(((乙氧基羰基)氧基)甲基)-2-异丙基-5-甲基乙苯甲酸,
- [0219] 3-((乙氧基羰基)氧基)-2,2-二甲基丙苯甲酸,
- [0220] 8-((乙氧基羰基)氧基)萘基-1-基酯苯甲酸,
- [0221] 5-(叔-丁基)-2-((乙氧基羰基)氧基)-3-甲基苯苯甲酸,
- [0222] 4-(叔-丁基)-2-((乙氧基羰基)氧基)-6-甲基苯苯甲酸,
- [0223] 2-((乙氧基羰基)氧基)-4,6-二异丙基苯苯甲酸,
- [0224] 2-((乙氧基羰基)氧基)-3,5-二异丙基苯苯甲酸。

[0225] 正如以上所解释的那样,本发明的催化剂组分除了以上的给电子体外,还包含 Ti、Mg 和卤素。具体地讲,催化剂组分包含具有至少一个 Ti-卤素键的钛化合物,和以上提及的承载在 Mg 卤化物上的给电子体化合物。卤化镁优选地为从专利文献广泛已知作为齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 催化剂的载体的活性形式的  $MgCl_2$ 。专利 USP 4, 298, 718 和 USP 4, 495, 338 首次描述了这些化合物在齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 催化剂方面的用途。从这些专利已知,以用作用于烯烃聚合的催化剂组分中的载体或共用载体 (co-support) 的活性形式存在的二卤化镁通过 X-射线光谱进行表征,其中出现在非活性卤化物光谱范

围的最强衍射线强度减弱,并且由其最大强度相对于更强的谱线移向较低的角度卤素替代。

[0226] 用于本发明的催化剂组分的优选的钛化合物为  $TiCl_4$  和  $TiCl_3$ ; 此外,也可使用式  $Ti(OR)_{q-y}X_y$  的 Ti- 卤代醇化物,其中  $q$  为钛的化合价, $y$  为 1 和  $q-1$  之间的数字, $X$  为卤素且  $R$  为具有 1-10 个碳原子的烃基。

[0227] 固体催化剂组分的制备可按照几种方法实施。

[0228] 按照这些方法中的一种,将以无水状态存在的二氯化镁、钛化合物和给电子体化合物在二氯化镁发生活化的条件下一同研磨。如此得到的产物可在 80-135°C 之间的温度下用过量的  $TiCl_4$  处理一次或多次。这种处理之后是用烃类溶剂洗涤,直到氯离子消失。依据另一种方法,通过共同研磨呈无水状态的氯化镁、钛化合物和给电子体化合物得到的产物,用卤代烃,比如 1,2-二氯乙烷、氯苯、二氯甲烷等处理。处理进行 1-4 小时,并在从 40°C 至卤代烃的沸点的温度下进行。另一种方法包括镁醇化物或氯代醇化物(具体地讲,按照 USP 4,220,554 制备的氯代醇化物)与过量的  $TiCl_4$  之间在给电子体化合物存在下,于约 80-120°C 之间的温度下发生反应。

[0229] 按照优选的方法,固体催化剂组分可通过使式  $Ti(OR)_{q-y}X_y$  的钛化合物(其中  $q$  为钛的化合价,且  $y$  为 1 和  $q$  之间的数字,优选地为  $TiCl_4$ )与源于式  $MgCl_2 \cdot pROH$  的加合物的氯化镁(其中  $p$  为 0.1-6,优选地为 2-3.5 之间的数字,且  $R$  为具有 1-18 个碳原子的烃基)反应进行制备。加合物可适当地通过在与加合物不可混溶的惰性烃存在下,在加合物的熔化温度(100-130°C)下,在搅拌条件下操作来混合醇与氯化镁,以球形形式制备。然后,快速猝灭乳化液,从而使以球形颗粒形式存在的加合物凝固。按照该程序制备的球形加合物的实例记载在 USP 4,399,054 和 USP 4,469,648 中。如此得到的加合物可与 Ti 化合物直接反应,或者其可先前经受热控脱醇(dealcoholation)(80-130°C),以得到其中醇的摩尔数目通常低于 3,优选地在 0.1-2.5 之间的加合物。与 Ti 化合物的反应可通过使加合物(脱醇的(dealcoholated)或依原样)悬浮于冷的  $TiCl_4$  中(通常为 0°C)进行;把混合物加热至高达 80-130°C,并在该温度下保持 0.5-2 小时。可用  $TiCl_4$  处理一次或多次。给电子体化合物可在用  $TiCl_4$  处理期间以所需的比率加入。呈球形形式的催化剂组分的制备记载于,例如,欧洲专利申请 EP-A-395083、EP-A-553805、EP-A-553806、EPA601525 和 W098/44001 中。

[0230] 按照以上方法得到的固体催化剂组分显示通常在 20-500 $m^2/g$  之间且优选地在 50-400 $m^2/g$  之间的表面积(根据 B. E. T. 方法),和高于 0.2 $cm^3/g$ ,优选地在 0.2-0.6 $cm^3/g$  之间的总孔隙度(根据 B. E. T. 方法)。由具有高达 10.000Å 的半径的孔隙产生的孔隙度(Hg 方法)通常在 0.3-1.5 $cm^3/g$ ,优选地在 0.45-1 $cm^3/g$  的范围内。

[0231] 固体催化剂组分具有在 5-120  $\mu m$ ,且更优选地在 10-100  $\mu m$  范围内的平均粒度。

[0232] 如所提及的那样,在这些制备方法中的任何一种中,所需的给电子体化合物可依原样加入,或者以备选方式,可通过使用能够例如通过已知的化学反应,比如,醚化、烷基化、酯化、酯交换等以所需的给电子体化合物转化的合适前体就地得到。

[0233] 不管所使用的是何种制备方法,式 (I) 的给电子体化合物的最终量都为其相对于  $TiCl_4$  的摩尔比在 0.01-1,优选地在 0.05-0.5。

[0234] 依据本发明的固体催化剂组分通过按照已知方法使其与有机铝化合物反应,转化为用于烯烃聚合的催化剂。

[0235] 具体地讲,本发明的目的是用于烯烃  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$  聚合的催化剂,其中 R 为氢或具有 1-12 个碳原子的烃基,所述催化剂包含通过接触以下物质得到的产物:

[0236] (i) 如以上公开的固体催化剂组分和

[0237] (ii) 烷基铝化合物。

[0238] 烷基-Al 化合物 (ii) 优选地选自三烷基铝化合物,比如,三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝。也可使用烷基铝卤化物、烷基铝氢化物或烷基铝倍半氯化物,比如,  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  和  $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ , 可能地以与以上列举的三烷基铝的混合物使用。

[0239] 合适的外部给电子体化合物包括硅化合物、醚、酯、胺、杂环化合物,并且特别是 2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶和酮。

[0240] 另一类优选的外部供体化合物为式  $(\text{R}_6)_a(\text{R}_7)_b\text{Si}(\text{OR}_8)_c$  的硅化合物类别,其中 a 和 b 为 0-2 的整数, c 为 1-4 的整数,且  $(a+b+c)$  的总和为 4;  $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$  和  $\text{R}_8$  为具有 1-18 个碳原子,任选地含有杂原子的烷基、环烷基或芳基。特别优选的是硅化合物,其中 a 为 1, b 为 1, c 为 2,  $\text{R}_6$  和  $\text{R}_7$  中的至少一个选自具有 3-10 个碳原子,任选地含有杂原子的支链烷基、环烷基或芳基,并且  $\text{R}_8$  为  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  烷基,特别是甲基。这样的优选的硅化合物的实例为甲基环己基二甲氧基硅烷 (C 供体)、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 (D 供体)、(2- 乙基哌啶基) 叔丁基二甲氧基硅烷、(2- 乙基哌啶基) 己基二甲氧基硅烷、(3, 3, 3- 三氟 - 正丙基) (2- 乙基哌啶基) 二甲氧基硅烷、甲基 (3, 3, 3- 三氟 - 正丙基) 二甲氧基硅烷。此外,其中 a 为 0, c 为 3,  $\text{R}_7$  为任选地含有杂原子的支链烷基或环烷基,并且  $\text{R}_8$  为甲基的硅化合物也是优选的。这样的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。

[0241] 给电子体化合物 (iii) 以在有机铝化合物与所述给电子体化合物 (iii) 之间给出 0. 1-500, 优选为 1-300, 并且更优选地为 3-100 的摩尔比的这样的量使用。

[0242] 因此,构成本发明的另一个目的的是一种用于烯烃  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$  (其中 R 为氢或具有 1-12 个碳原子的烃基) (共) 聚合 ((co) polymerization) 的方法,所述方法在包含以下化合物之间反应的产物的催化剂存在下实施:

[0243] (i) 本发明的固体催化剂组分;

[0244] (ii) 烷基铝化合物和,

[0245] (iii) 任选地给电子体化合物 (外部供体)。

[0246] 聚合方法可按照已知技术实施,例如使用惰性烃溶剂作为稀释剂的淤浆聚合,或使用液态单体 (例如,丙烯) 作为反应介质的本体聚合。此外,有可能在一个或多个流化或机械搅拌床反应器中操作,以气相实施聚合方法。

[0247] 聚合通常在 20-120°C, 优选地在 40-80°C 的温度下实施。当聚合以气相实施时,操作压力通常在 0. 5-5MPa 之间,优选地在 1-4MPa 之间。在本体聚合中,操作压力通常在 1-8MPa 之间,优选地在 1. 5-5MPa 之间。

[0248] 给出以下实施例以更好地说明本发明但不是限制它。

[0249] 表征

[0250] Ti 的测定

[0251] 经电感耦合等离子体发射光谱法,在“I. C. P 光谱仪 ARL Accuris”上实施固体催化剂组分中 Ti 含量的测定。

[0252] 通过在“fluxy”铂坩埚中分析称取 0.1÷0.3 克的催化剂和 3 克的偏硼酸锂 / 四硼酸锂 1/1 混合物制备样品。把坩埚置于弱的本生灯火焰上进行燃烧步骤,然后在加入几滴 KI 溶液后,插入特殊装置“Claisse Fluxy”中用于完全燃烧。用 5% v/v HNO<sub>3</sub> 溶液收集残余物,然后在 368.52nm 波长下经 ICP 分析钛。

[0253] 内部供体含量的测定

[0254] 固体催化化合物中的内部供体含量的测定通过气相色谱法进行。把固体组分溶于水。溶液用乙酸乙酯提取,加入内标物,并以气相色谱分析有机相的样品,以测定起始催化化合物中存在的供体的量。

[0255] X. I. 的测定

[0256] 把 2.5g 的聚合物和 250ml 的邻 - 二甲苯置于配备有冷却器和回流冷凝器的圆底烧瓶中,并保持在氮气下。把所得到的混合物加热至 135℃,并在搅拌下保持约 60 分钟。使最后的溶液在连续搅拌下冷却至 25℃,然后过滤不溶的聚合物。然后在 140℃下,于氮气流中蒸发滤液,以达到恒重。所述二甲苯可溶部分的含量表示为初始 2.5 克的百分数,然后表示为差异 X. I. %。

[0257] 熔体流动速率 (MFR)

[0258] 聚合物的熔体流动速率 MIL 按照 ISO1133 (230℃, 2.16Kg) 测定。

## 实施例

[0259] 用于制备球形加合物的程序

[0260] 按照在 W098/44009 的实施例 2 中描述的方法,但是以更大的量级 (scale) 操作,制备初始量的微球形 MgCl<sub>2</sub> · 2.8C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH。载体加合物具有约 25 微米的 P50 和约 56% wt 的乙醇含量。

[0261] 用于制备固体催化剂组分的一般程序

[0262] 在氮气氛、室温下,向配备有机械搅拌器、冷却器和温度计的 500ml 圆底烧瓶中加入 250ml 的 TiCl<sub>4</sub>。在冷却至 0℃后,伴随搅拌下,向烧瓶中依序加入内部供体和 10.0g 的球形加合物 (如以上描述的那样制备)。所加载的内部供体的量为加载 Mg/ 供体摩尔比为 6 的量。使温度升至 100℃并保持 2 小时。之后,停止搅拌,使固体产物沉降,并在 100℃下吸出上清液。在去除上清液后,加入另外的新鲜 TiCl<sub>4</sub>,以再次达到初始的液体体积。然后在 120℃下加热混合物,并在该温度下保持 1 小时。再次停止搅拌,使固体沉降,并吸走上清液。

[0263] 把固体以降至 60℃的温度梯度用无水己烷洗涤 6 次 (6x100ml),和在室温下洗涤 1 次 (100ml)。然后,将所得到的固体在真空下干燥并进行分析。

[0264] 用于丙烯聚合的一般程序

[0265] 把配备有搅拌器、压力计、温度计、催化剂进料系统、单体进料管线和恒温夹套的 4 升钢制高压釜在 70℃下用氮气流清洗 1 小时。然后,在 30℃下,于丙烯流下,依序加入 75ml 的无水己烷、0.76g 的 AlEt<sub>3</sub>、0.076g 的二环戊基二甲氧基硅烷 (D 供体) 和 0.006÷0.010g 的固体催化剂组分。关闭高压釜;随后加入 2.0Nl 的氢气。然后,在搅拌下,进料 1.2kg 的液态丙烯。把温度在 5 分钟内升至 70℃,并在该温度下实施聚合 2 小时。在聚合结束时,去除未反应的丙烯;回收聚合物,并在 70℃下真空干燥 3 小时。然后,把聚合物称重,并用

邻-二甲苯分馏,以测定二甲苯(X. I.)不溶部分的量。

[0266] 实施例 1-5,和比较实施例 C1 和 C2

[0267] 以下描述制备固体催化剂组分过程中使用的供体的合成。

[0268] 实施例 1

[0269] 4-((乙氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-丙基苯甲酸的制备

[0270] 第一步:在氮气环境下,将 7.9g 的 2,4-戊二醇 (75.8mmol) 和 2.9mL 的氯甲酸乙酯 (30mmol) 装入具有 100mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的圆底烧瓶中。将溶液冷却至  $-10^\circ\text{C}$ ,然后缓慢逐滴滴加 2.4mL 的吡啶 (30mmol)。然后将混合物升温至室温并用 HCl 水溶液淬灭。将有机层用水洗至中性 pH,然后用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  上脱水,并且将溶剂蒸出得到 4.1g 的乙基 (4-羟基戊-2-基酯) 碳酸酯,其用于在没有进一步纯化情况下的第二步骤。

[0271] 第二步:在氮气环境下,将 3.6g 的乙基 (4-羟基戊-2-基酯) 碳酸酯 (20.4mmol) 装入具有 4g 的 4-正-丙基苯甲酰氯 (21.9mmol),1.8mL 的吡啶 (22.8mmol) 和 40mL 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的圆底烧瓶中。将混合物加热至  $40^\circ\text{C}$  直至 GC 表明反应完全,然后用酸性水淬灭。将有机层用水洗至中性 pH,然后用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  上脱水,并且将溶剂蒸出得到 5.3g 的 4-((乙氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-丙基苯甲酸。

[0272] 实施例 2

[0273] 4-((乙氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 3-氯苯甲酸的制备

[0274] 程序与合成实施例 1 相同,不同之处在于用 3-氯苯甲酰氯来代替 4-正-丙基苯甲酰氯。

[0275] 实施例 3

[0276] 4-((乙氧基羰基)氧基)丁基-2-基酯苯甲酸的制备

[0277] 第一步:将 4-羟基-2-丁酮 (15g,0.17mol)、吡啶 (25mL) 和  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100mL) 冷却至  $0^\circ\text{C}$ 。然后缓慢逐滴滴加氯甲酸乙酯 (16.2mL,0.17mol) 超过 50 分钟,同时搅拌。在 4 小时后,将反应物用水淬灭并用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100mL) 稀释。将有机层依次用 HCl 水溶液、水洗,用  $\text{MgSO}_4$  干燥,蒸发并在真空下蒸馏得到 17.7g 的乙基 3-氧代丁基碳酸酯。

[0278] 第二步:将乙基 3-氧代丁基碳酸酯 (16.7g,0.104mol) 和 EtOH (150mL) 冷却至  $0^\circ\text{C}$ 。然后分批加入  $\text{NaBH}_4$  (1.1g,0.029mol) 超过 50 分钟,同时搅拌。在 4 小时后,将反应物倒入将 HCl (25mL) 稀释到水 (500mL) 中的 HCl 水溶液中。将混合物用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取。将有机层用水洗,用  $\text{MgSO}_4$  干燥,蒸发得到 11.8g 的乙基 3-羟基丁基碳酸酯,其用于在没有进一步纯化情况下的下一步骤。

[0279] 第三步:将乙基 3-羟基丁基碳酸酯 (0.1mol)、吡啶 (25mL) 和  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (170mL) 冷却至  $-20^\circ\text{C}$ 。逐滴滴加苯甲酰氯 (0.095mol) 超过 25 分钟,同时搅拌。在 4 小时后,将反应物用 5% 的 HCl 水溶液淬灭并用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (150mL) 稀释。将有机层依次用 5% 的 HCl 水溶液、水、5% 的 NaOH 水溶液、水、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  饱和溶液洗,用  $\text{MgSO}_4$  干燥,蒸发并在真空下蒸馏得到 8.9g 的 3-[(乙氧基羰基)氧基]-1-甲基丙基苯甲酸酯。

[0280] 实施例 4

[0281] 1 : 1 摩尔的 4-(叔-丁基)-2-((乙氧基羰基)氧基)苯基 苯甲酸和 5-(叔-丁基)-2-(((乙氧基羰基)氧基)苯基苯甲酸的混合物的制备

[0282] 第一步:将 30g 的 4-叔-丁基邻苯二酚 (180mmol) 装入具有 90mL 的 NaOH (2mol/

L) 和 1.7g 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (8.9mmol) 的圆底烧瓶中。将混合物冷却至  $0^\circ\text{C}$ , 且在 40mL 的甲苯中缓慢逐滴滴加 33.4g 的苯甲酰氯 (220mmol), 并且搅拌该混合物 4 小时。将反应混合物用水和二乙醚稀释。将有机层分离, 并用 10% 的  $\text{NaHCO}_3$  水溶液、水洗, 用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  上脱水, 并且除去溶剂。粗品在真空下蒸馏得到 19g 的 1 : 1 的 4-(叔-丁基)-2-羟基苯基 苯甲酸和 5-(叔-丁基)-2-羟基苯基 苯甲酸酯的混合物。

[0283] **第二步:**将 5.5g 的 1 : 1 摩尔的 4-(叔-丁基)-2-羟基苯基 苯甲酸和 5-(叔-丁基)-2-羟基苯基 苯甲酸酯 (20.3mmol) 的混合物装入具有 THF (30mL)、2.4g 的吡啶 (30.5mmol) 和 3.3g 的乙基 氯甲酸酯 (30.5mmol) 的烧瓶中。将反应混合物加热至  $50^\circ\text{C}$  直至 GC 表明反应完全。将混合物用 HCl 水溶液淬灭并且用二乙醚稀释。将有机层用水洗至中性 pH, 然后用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  上脱水, 并且将溶剂蒸出得到 9g 粗品, 其在真空下蒸馏得到 6g 的 1 : 1 的 4-(叔-丁基)-2-((乙氧基羰基)氧基)苯基 苯甲酸和 5-(叔-丁基)-2-(((乙氧基羰基)氧基)苯基)苯基苯甲酸的混合物。

[0284] 实施例 5

[0285] 1 : 1 摩尔的 4-(叔-丁基)-2-((乙氧基羰基)氧基)-6-甲基苯 苯甲酸和 5-(叔-丁基)-2-((乙氧基羰基)氧基)-3-甲基苯 苯甲酸的混合物的制备

[0286] **第一步:**在氮气环境下, 将 10g 的 5-(叔-丁基)-3-甲基邻苯二酚 (55.5mmol) 装入具有 110mL 的 THF 和 3.1 mL 三乙胺 (22.2mmol) 的圆底烧瓶中。将混合物冷却至  $0^\circ\text{C}$ , 并逐滴加入 2.6g 的苯甲酰氯 (18.5mmol)。将反应物保持在相同的温度下直至 GC 表明苯甲酰氯反应完全。然后将混合物用 HCl 水溶液淬灭并且用二乙醚稀释。将有机层用水洗至中性 pH, 然后用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  上脱水, 并且将溶剂蒸馏。得到的粗品含有未反应的 5-(叔-丁基)-3-甲基邻苯二酚, 在高真空下经受加热剥离, 得到 2g 的 1 : 1 的纯的 4-(叔-丁基)-2-羟基-6-甲基苯 苯甲酸和 5-(叔-丁基)-2-羟基-3-甲基苯 苯甲酸的混合物。

[0287] **第二步:**在氮气环境下, 将 2g 的 1 : 1 摩尔的 4-(叔-丁基)-2-羟基-6-甲基苯 苯甲酸和 5-(叔-丁基)-2-羟基-3-甲基苯 苯甲酸 (7mmol) 的混合物装入具有 10mL 的 THF 的圆底烧瓶中, 并且分批加入 0.2g 的 NaH (7.8mmol)。然后缓慢加入 1mL 的氯甲酸乙酯 (10.4mmol), 并使混合物回流直至 GC 表明反应完全。将混合物用 HCl 水溶液淬灭并且用二乙醚稀释。将有机层用水洗至中性 pH, 然后用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  上脱水, 并且将溶剂蒸出得到 2.3g 的 1 : 1 的纯的 4-(叔-丁基)-2-((乙氧基羰基)氧基)-6-甲基苯 苯甲酸和 5-(叔-丁基)-2-((乙氧基羰基)氧基)-3-甲基苯 苯甲酸的混合物。

[0288] 比较实施例 1

[0289] 二乙基戊烷-2,4-二基酯 二碳酸酯的制备

[0290] 在氮气环境下, 将 5g 的 2,4-戊二醇 (48mmol) 装入具有 70mL 的 THF 和 10.1mL 的氯甲酸乙酯 (0.106mmol) 的圆底烧瓶中。将混合物冷却至  $0^\circ\text{C}$ , 并逐滴加入 8.6mL 的吡啶 (0.106mmol)。移除冷却槽并且将混合物保持在室温下 2 小时。然后将混合物用 HCl 水溶液淬灭并且用二乙醚稀释。将有机层用水洗至中性 pH, 然后用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  上脱水, 并且将溶剂蒸出得到 10.7g 纯的二乙基戊烷-2,4-二基酯 二碳酸酯。

[0291] 合成比较实施例 2

[0292] 戊烷-2,4-二基酯 双(3-氯苯甲酸)的制备

[0293] 程序与合成比较实施例 1 相同, 不同之处在于用 3-氯苯甲酰氯来代替氯甲酸乙

酯。

[0294] 如此制备的供体也列于表 1 中。使用以上描述的方法,分析按照上述一般程序制备的固体催化剂组分的组成,并测试丙烯的聚合。固体催化剂组分的钛和内部供体含量及其聚合方面的性能也显示于表 1 中。

[0295] 表 1. 示例性催化剂的组成和性能

[0296]

Ex.	内部供体		Ti	消耗量	XI	MIL
	名称	%wt	wt%	kg/g	wt%	g/10 <sup>2</sup>
1	4-((乙氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 4-丙基苯甲酸	7.4 (97% 顺式, 3% 反式)	4.0	67	98.0	1.5
2	4-((乙氧基羰基)氧基)戊基-2-基酯 3-氯苯甲酸	14.0 (73% 顺式, 27% 反式)	5.3	60	96.1	3.1
3	4-((乙氧基羰基)氧基)丁基-2-基酯	7.1	3.3	32	96.5	3.8
4	1:1 摩尔的 4-(叔-丁基)-2-((乙氧基 羰基)氧基)苯基 苯甲酸 和 5-(叔-丁基)-2-(((乙氧基羰基)氧 基)苯基)苯甲酸的混合物	N.D.	3.7	64	97.5	1.1
5	1:1 摩尔的 4-(叔-丁基)-2-((乙氧基 羰基)氧基)-6-甲基苯 苯甲酸 和 5-(叔-丁基)-2-((乙氧基羰基)氧 基)-3-甲基苯 苯甲酸的混合物	17.2	3.9	54	98.4	1.2
C1	二乙基戊烷-2,4-二基酯 二碳酸酯	nd	7.4	46	93.6	4.3
C2	戊烷-2,4-二基酯 双(3-氯苯甲酸)	11.1 (96% 顺式, 4% 反式)	4.5	32	94.1	6.3

[0297] N. D. 无数据