

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 10/06 (2006.01)
C08F 4/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610163257.4

[43] 公开日 2007年6月6日

[11] 公开号 CN 1974612A

[22] 申请日 2006.12.15

[21] 申请号 200610163257.4

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 张春雨 蔡洪光 陈 斌 原宇平

张巧风 董为民 张学全

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

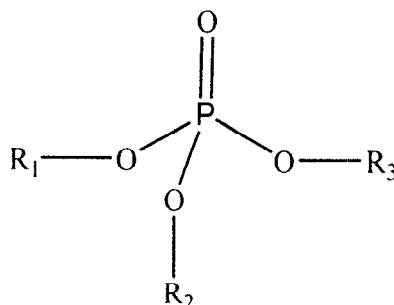
磷酸酯类化合物的应用

[57] 摘要

本发明涉及磷酸酯类化合物的应用，其特征在于，其作为给电子体用于制备聚丙烯催化剂。以该化合物作为给电子体的聚丙烯催化剂可生产宽分子量分布 ($M_w/M_n \geq 6.9$) 的聚丙烯均聚或共聚产品。

1、磷酸酯类化合物的应用，其特征在于，其作为给电子体用于制备聚丙烯催化剂；

所述的磷酸酯类化合物的结构通式为：



通式 1 中：R1，R2，R3 可同时为烷基或芳香基，也可以任意两个为烷基另外一个为芳基；或者任意两个为芳基另外一个为烷基；

R1，R2，R3 同时为烷基，其为 1—4 个碳原子的直链或支链烷基；

R1，R2，R3 同时为芳基，其为苯基；邻位取代的甲基苯基或异丙苯基；间位取代的甲苯基、异丙苯基间或叔丁基苯基对位取代的甲基苯基，或者，为对位取代的甲基苯基、异丙基苯基、叔丁基苯基或甲氧基苯基。

2、如权利要求1所述的磷酸酯类化合物的应用，其特征在于，所述的磷酸酯类化合物优选为：磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、磷酸三对甲苯酯、磷酸三邻甲苯酯、磷酸三间甲苯酯、磷酸三对异丙基苯酯、磷酸三对叔丁基苯酯、磷酸三对甲氧基苯酯、磷酸苯基二甲基酯、磷酸苯基二乙基酯、磷酸苯基二丁基酯、磷酸二苯基甲基酯、磷酸二苯基乙基酯、磷酸二苯基丁基酯、磷酸对甲苯基二甲酯、磷酸对甲苯基二乙酯、磷酸对甲苯基二丁酯、磷酸邻甲苯基二甲酯、磷酸邻甲苯基二乙酯、磷酸邻甲苯基二丁酯、磷酸间甲苯基二甲酯、磷酸间甲苯基二乙酯、磷酸间甲苯基二丁酯、磷酸二对甲苯基甲酯、磷酸二对甲苯基乙酯、磷酸二对甲苯基丁酯、磷酸二邻甲苯基甲酯、磷酸二邻甲苯基乙酯、磷酸二邻甲苯基丁酯、磷酸二间甲苯基甲酯、磷酸二间

甲基乙酯、磷酸二间甲基丁酯、磷酸二对异丙苯基甲酯、磷酸二对异丙苯基乙酯、磷酸二对异丙苯基丁酯、磷酸对异丙苯基二甲酯、磷酸对异丙苯基二乙酯、磷酸对异丙苯基二丁酯、磷酸对叔丁基苯基二甲酯、磷酸对叔丁基苯基二乙酯、磷酸对叔丁基苯基二丁酯、磷酸二对叔丁基苯基甲酯、磷酸二对叔丁基苯基乙酯、磷酸二对叔丁基苯基丁酯、磷酸苯基二对甲苯酯、磷酸苯基二对异丙苯酯、磷酸苯基二对叔丁苯酯、磷酸对甲苯基二苯酯、磷酸对甲苯基对二异丙苯基酯、磷酸对甲苯基对二叔丁苯基酯、磷酸邻甲苯基对二异丙苯基酯、磷酸邻甲苯基对二叔丁苯基酯、磷酸间甲苯基对二异丙苯基酯、磷酸间甲苯基对二叔丁苯基酯、磷酸对异丙苯二对甲苯基酯、磷酸对异丙苯二邻甲苯基酯、磷酸对异丙苯二间甲苯基酯、磷酸对异丙苯二对苯基酯或磷酸对异丙苯二对叔丁基苯基酯。

磷酸酯类化合物的应用

技术领域：

本发明属于磷酸酯类化合物的应用。

背景技术：

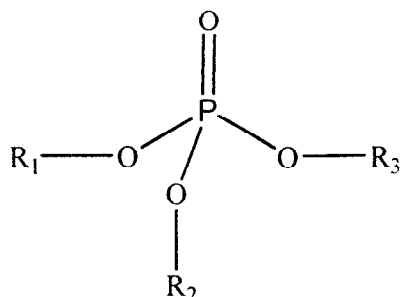
给电子体化合物作为聚丙烯高效催化剂的重要组分，对聚合活性、聚合物等规度、分子量和分子量分布等重要指标起着决定性作用。调整催化剂中给电子体化合物组分的组成和结构是改善以钛、镁为主体的Ziegler-Natta聚丙烯催化剂的催化性能及其聚丙烯产品性能的有效手段之一。邻苯二甲酸二酯类是目前最常用的聚丙烯催化剂给电子体，如中国专利 CN 85100097 所公开的制备方法。该类催化剂所制备的聚丙烯分子量分布较窄，韧性和加工性能均不十分令人满意，限制了其应用范围。美国专利US 2002/0137860公开了以1, 3-二醚为给电子体的聚丙烯催化剂。该催化剂以高活性和不需要外给电子体为主要特征，但所制备的聚丙烯树脂分子量分布仍较窄 $M_w/M_n=5-6$ ，在性能上无特殊优点。

已知聚丙烯产品的性能除取决于其等规度和分子量外，聚丙烯的分子量分布对其性能起决定作用。宽分子量分布产品其高分子量级分提供良好的冲击强度、模量、融体强度和热性能，低分子量级分提供加工流动性。因而，对于相同熔融指数的聚丙烯树脂，宽分子量分布的聚丙烯具有更好的刚性、韧性和加工行为，在用于生产挤出、注塑制品方面具有明显的优势。

发明内容：

本发明的目的是提供磷酸酯类化合物的应用。涉及磷酸酯类化合物在制备聚丙烯催化剂给电子体的应用。磷酸酯类化合物作为给电子体用于制备高效聚丙烯均聚，共聚催化剂；该化合物作为给电子体的聚丙烯催化剂可生产宽分子量分布的聚丙烯均聚或共聚产物。

本发明的用于制备聚丙烯催化剂给电子体的磷酸酯类化合物结构通式为：



通式 1 中：R₁，R₂，R₃ 可同时为烷基或芳香基，也可以任意两个为烷基另外一个为芳基；或者任意两个为芳基另外一个为烷基。

R₁，R₂，R₃ 同时为烷基，其为 1—4 个碳原子的直链或支链烷基。

R₁，R₂，R₃ 同时为芳基，其为苯基；邻位取代的甲基苯基或异丙苯基；间位取代的甲苯基、异丙苯基间或叔丁基苯基对位取代的甲基苯基，或者，为对位取代的甲基苯基、异丙基苯基、叔丁基苯基或甲氧基苯基。

磷酸酯类化合物优选为：磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、磷酸三对甲苯酯、磷酸三邻甲苯酯、磷酸三间甲苯酯、磷酸三对异丙基苯酯、磷酸三对叔丁基苯酯、磷酸三对甲氧基苯酯、磷酸苯基二甲基酯、磷酸苯基二乙基酯、磷酸苯基二丁基酯、磷酸二苯基甲基酯、磷酸二苯基乙基酯、磷酸二苯基丁基酯、磷酸对甲苯基二甲酯、磷酸对甲苯基二乙酯、磷酸对甲苯基二丁酯、磷酸邻甲苯基二甲酯、磷酸邻甲苯基二乙酯、磷酸邻甲苯基二丁酯、磷酸间甲苯基二甲酯、磷酸间甲苯基二乙酯、磷酸间甲苯基二丁酯、磷酸二对甲苯基甲酯、磷酸二对甲苯基乙酯、磷酸二对甲苯基丁酯、磷酸二邻甲苯基甲酯、磷酸二邻甲苯基乙酯、磷酸二邻甲苯基丁酯、磷酸二间甲苯基甲酯、磷酸二间甲苯基乙酯、磷酸二间甲苯基丁酯、磷酸二对异丙苯基甲酯、磷酸二对异丙苯基乙酯、磷酸二对异丙苯基丁酯、磷酸对异丙苯基二甲酯、磷酸对异丙苯基二乙酯、磷酸对异丙苯基二丁酯、磷酸对叔丁基苯基二甲酯、磷酸对叔丁基苯基二乙酯、磷酸对叔丁基苯基二丁酯、磷酸二对叔丁基苯基甲酯、磷酸二对叔丁基苯基乙酯、磷酸二对叔丁基苯基丁酯、磷酸苯基二对甲苯酯、磷酸苯基二对异丙苯酯、磷酸苯基二对叔丁苯酯、磷酸对甲苯基二苯酯、磷酸对甲

苯基对二异丙苯基酯、磷酸对甲苯基对二叔丁苯基酯、磷酸邻甲苯基对二异丙苯基酯、磷酸邻甲苯基对二叔丁苯基酯、磷酸间甲苯基对二异丙苯基酯、磷酸间甲苯基对二叔丁苯基酯、磷酸对异丙苯二对甲苯基酯、磷酸对异丙苯二邻甲苯基酯、磷酸对异丙苯二间甲苯基酯、磷酸对异丙苯二对苯基酯或磷酸对异丙苯二对叔丁基苯基酯。

用磷酸酯类化合物作为给电子体用于制备聚丙烯催化剂的方法，由下面的实施例给出。

本发明的有益效果：

以该化合物作为给电子体的聚丙烯催化剂可生产宽分子量分布 ($M_w/M_n \geq 6.9$) 的聚丙烯均聚或共聚产品。

具体实施方式：

下面的实施例给出用磷酸酯类化合物作为给电子体用于制备聚丙烯催化剂。

实施例1

在经过高纯氮充分置换的反应器中，依次加入无水氯化镁 ($MgCl_2$) 0.1 mol，甲苯190 ml，环氧氯丙烷 (ECP) 0.1mol和磷酸三丁酯0.09mol，搅拌下升温至50℃，并维持2.5小时，形成均匀透明溶液，然后加入邻苯二甲酸酐0.02mol，再维持1小时，将溶液冷却至-25℃，在1小时内滴加四氯化钛 ($TiCl_4$) 110ml，缓慢升温至80℃，在升温过程中，逐渐出现沉淀。加入磷酸三苯酯0.0074mol，在80℃下维持1小时。过滤后用甲苯200ml洗涤两次，得到棕黄色沉淀。然后加入甲苯120ml， $TiCl_4$ 80ml，在90℃下处理两小时，过滤后再重复处理1次。加入甲苯洗涤3次，己烷洗涤2次，得到以磷酸三苯酯为内给电子体的聚丙烯催化剂。催化剂含钛量为2.4wt%。

在氮气保护下，向2升干燥除氧，配有机械搅拌的高压反应器中依次加入丙烯1000ml，三乙基铝($Al(C_2H_5)_3$)，4mmol，外给电子体二苯基二甲氧基硅烷0.008mol，和10mg上述的催化剂。反应釜夹套中通入70℃循环水，聚合反应开始。聚合结果和聚合物性能见表1。

得聚丙烯粉料 334g, 活性为 33.4kg/g-催化剂; 堆积密度为 0.45g/cm³。经沸腾庚烷萃取 6 小时, 不溶物含量为 98.2wt%, 经 Waters 150C GPC (135℃, 邻二氯苯) 测试: Mw=448,780 g/mol, Mn=48,256 g/mol, Mw/Mn=9.3。

实施例2

在经过高纯氮充分置换的反应器中, 依次加入无水氯化镁 (MgCl₂) 0.1 mol, 异丁醇0.3 mol, 搅拌下升温至50℃, 并维持2.5小时, 形成均匀透明溶液, 再维持1小时, 将溶液冷却至-25℃, 在1小时内滴加四氯化钛 (TiCl₄) 110ml, 缓慢升温至80℃, 在升温过程中, 逐渐出现沉淀。加入磷酸三苯酯 0.0074mol, 在80℃下维持1小时。过滤后用甲苯200ml洗涤两次, 得到棕黄色沉淀。然后加入甲苯120ml, TiCl₄ 80ml, 在90℃下处理两小时, 过滤后再重复处理1次。加入甲苯洗涤3次, 己烷洗涤2次, 得到以磷酸三苯酯为内给电子体的聚丙烯催化剂。催化剂含钛量为2.3wt%。

聚合条件如实施例1, 结果及产物性能见表1。

比较例1

将实施例 1 中的磷酸三苯酯替换为邻苯二甲酸二丁酯, 催化剂制备条件和丙烯聚合条件同实施例 1。催化剂活性为 42kg/g-催化剂; 堆积密度为 0.45g/cm³。经沸腾庚烷萃取 6 小时, 不溶物含量为 98.3wt%, 经 Waters 150C GPC (135℃, 邻二氯苯) 测试: Mw=480,000g/mol, Mn=105,000g/mol, Mw/Mn=4.8。

实施例3-31

在与实施例2同样的催化剂制备条件和聚合条件下, 如表1所示, 依次置换不同的磷酸酯类给电子体, 聚合结果列于表1。

表1 磷酸酯类给电子体聚丙烯催化剂聚合结果

实施例	给电子体	分子量分布 Mw/Mn	活性 kgPP/g·cat	等规度 I.I%	表观密度 g/cm ³
实施例3	磷酸三甲酯	7.2	31.2	95.6	0.42

实施例4	磷酸三乙酯		30.5	95.9	0.42
实施例5	磷酸三丁酯		30.0	96.1	0.43
实施例6	磷酸三苯酯	9.3	33.42	98.2	0.45
实施例7	磷酸三对甲苯酯	9.0	31.2	97.9	0.46
实施例8	磷酸三邻甲苯酯		25.5	98.2	0.45
实施例9	磷酸三间甲苯酯		28.3	97.5	0.43
实施例10	磷酸三对异丙基苯酯	8.6	29.8	98.0	0.42
实施例11	磷酸三对叔丁基苯酯	7.4	28.6	98.2	0.43
实施例12	磷酸三对甲氧基苯酯	7.9	22.4	94.1	0.39
实施例13	磷酸苯基二甲基酯		30.5	98.2	0.43
实施例14	磷酸苯基二乙基酯		30.0	98.3	0.44
实施例15	磷酸苯基二丁基酯	8.2	29.8	98.3	0.43
实施例16	磷酸二苯基甲基酯		32.5	97.2	0.43
实施例17	磷酸二苯基乙基酯		31.9	98.0	0.45
实施例18	磷酸二苯基丁基酯	8.9	30.7	98.2	0.46
实施例19	磷酸对甲苯基二甲酯		31.2	98.5	0.44
实施例20	磷酸对甲苯基二乙酯	8.3	31.0	98.6	0.43
实施例21	磷酸对甲苯基二丁酯	8.5	30.8	98.8	0.43
实施例22	磷酸邻甲苯基二甲酯		26.8	97.9	0.43
实施例23	磷酸邻甲苯基二乙酯	7.1	26.5	98.2	0.44
实施例24	磷酸邻甲苯基二丁酯		26.0	97.5	0.43
实施例25	磷酸间甲苯基二甲酯		28.5	98.5	0.42
实施例26	磷酸间甲苯基二乙酯	7.4	28.3	98.6	0.42
实施例27	磷酸间甲苯基二丁酯	7.8	28.0	98.8	0.44
实施例28	磷酸二对甲苯基甲酯		33.0	97.2	0.44
实施例29	磷酸二对甲苯基乙酯		32.5	98.0	0.43
实施例30	磷酸二对甲苯基丁酯	7.5	32.2	98.4	0.44
实施例31	磷酸二邻甲苯基甲酯		31.2	96.5	0.42
实施例32	磷酸二邻甲苯基乙酯		30.1	97.0	0.45

实施例33	磷酸二邻甲苯基丁酯		29.4	97.5	0.44
实施例34	磷酸二间甲苯基甲酯	6.9	30.1	95.2	0.42
实施例35	磷酸二间甲苯基乙酯		29.4	96.5	0.43
实施例36	磷酸二间甲苯基丁酯		28.1	97.0	0.43
实施例37	磷酸对异丙苯基二甲酯		32.5	99.0	0.43
实施例38	磷酸对异丙苯基二乙酯	7.3	32.2	98.9	0.42
实施例39	磷酸对异丙苯基二丁酯	6.9	31.9	98.7	0.43
实施例40	磷酸二对异丙苯基甲酯		32.8	97.5	0.45
实施例41	磷酸二对异丙苯基乙酯	8.2	31.2	98.1	0.44
实施例42	磷酸二对异丙苯基丁酯		30.9	98.3	0.45
实施例43	磷酸对叔丁基苯基二甲酯	7.0	33.6	99.1	0.42
实施例44	磷酸对叔丁基苯基二乙酯		33.3	99.0	0.42
实施例45	磷酸对叔丁基苯基二丁酯	7.3	33.0	99.0	0.43
实施例46	磷酸苯基二对甲苯酯		30.4	97.5	0.41
实施例47	磷酸苯基二对异丙苯酯	7.4	28.4	97.6	0.42
实施例48	磷酸苯基二对叔丁苯酯	7.6	27.6	97.8	0.42
实施例49	磷酸对甲苯基二苯酯	7.3	29.8	96.8	0.44
实施例50	磷酸对甲苯基对二异丙苯基酯		26.4	97.0	0.43
实施例51	磷酸对甲苯基对二叔丁苯基酯		25.0	97.3	0.43
实施例52	磷酸邻甲苯基对二异丙苯基酯		25.5	98.6	0.43
实施例53	磷酸邻甲苯基对二叔丁苯基酯		28.3	98.8	0.41
实施例54	磷酸间甲苯基对二异丙苯基酯		29.8	99.0	0.43
实施例55	磷酸间甲苯基对二叔丁苯基酯	7.3	28.6	98.9	0.44
实施例56	磷酸对异丙苯二对甲苯基酯	7.6	27.2	98.0	0.42
实施例57	磷酸对异丙苯二邻甲苯基酯		26.0	97.4	0.43
实施例58	磷酸对异丙苯二间甲苯基酯		27.0	97.3	0.45
实施例59	磷酸对异丙苯二对苯基酯	7.0	27.2	98.1	0.42
实施例60	磷酸对异丙苯二对叔丁苯基酯		26.1	98.7	0.43
比较例1	邻苯二甲酸二丁酯	4.8	42.0	98.3	0.45