



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93118601.3

[51]Int.Cl⁵

C08F110/02

[43]公开日 1994年4月20日

[22]申请日 93.10.5

[30]优先权

[32]92.10.5 [33]JP[31]266068/92

[71]申请人 三井石油化学工业株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 木冈护 屋敷恒雄

[74]专利代理机构 上海专利事务所

代理人 吴惠中

C08F 4/645 C08F 4/65

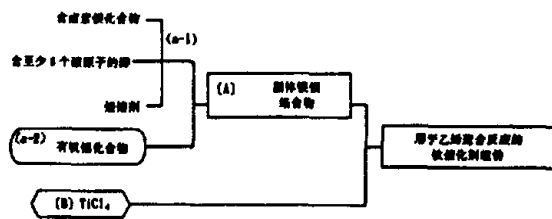
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 用于乙烯聚合反应的钛催化剂组分, 乙烯聚合反应催化剂, 及其用在乙烯聚合反应中的方法

[57]摘要

揭示了用于乙烯聚合反应的催化剂组分是通过[A]含镁、卤素、铝和烷氧基和/或含至少6个碳原子的醇的固体镁铝络合物, 与[B]四价钛化合物反应制得。固体镁铝化合物[A]是由(a-1)由含卤素镁化合物, 含至少6个碳原子的醇和烃溶剂组成的镁溶液, 与(a-2)有机铝化合物反应得到。还揭示了用于乙烯聚合反应的方法包括聚合乙烯或与具有3到20碳原子 α -烯烃与乙烯共聚合, 并在用于乙烯聚合反应的包括: [I]上述用于乙烯聚合反应的钛催化剂组分和[II]有机铝化合物催化剂组分的催化剂的存在下进行。



权 利 要 求 书

1. 用于乙烯聚合反应的钛催化剂系通过下列反应制备：

[A]含有镁，卤素，铝和烷氧基和/或含至少6个碳原子醇的固体镁铝铬合物，所述铬合物通过下列反应得到：

(a-1) 从含有卤素镁化合物，含至少6个碳原子的醇和烃溶剂所形成的镁溶液，与

(a-2) 有机铝化合物反应；再与

[B]四价钛化合物，

其中钛催化剂组份中所含的钛原子基本上为四价以及烷氧基和/或醇比钛的摩尔比为0.26到6.0。

2. 如权利要求1所述的用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份，其中钛催化剂组份是通过固体镁铝铬合物[A]与四价钛化合物[B]在烃溶剂中反应得到。

3. 如权利要求1所述的用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份，其中钛催化剂组份通过固体镁铝铬合物[A]与四价钛化合物[B]在50到120℃间，在烃溶剂中反应制得。

4. 用于乙烯聚合反应的预聚合钛催化剂组份系通过烯烃与含下列的催化剂预聚合而制备：

[I]用于乙烯聚合反应的钛催化剂系由下列反应得到：

[A]含有镁，卤素，铝和烷氧基和/或含至少6个碳原子醇的固体镁铝铬合物，所述铬合物通过下列反应得到：

(a-1) 从含有卤素的镁化合物，含至少6个碳原子的醇和烃溶剂所形成的镁溶液，与

(a-2) 有机铝化合物反应；再与

[B]四价钛化合物，

其中钛催化剂组份中所含的钛原子基本上为四价以及烷氧基和/或醇比钛的摩尔比为 0.26 到 6.0。

[II]有机铝化合物。

5. 用于乙烯聚合反应的催化剂包括：

如权利要求 1 所述的用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份，和
[II]有机铝化合物。

6. 用于乙烯聚合反应的催化剂包括：

如权利要求 4 所述的用于乙烯聚合反应的烯烃预聚合钛催化剂组份，和

[II]有机铝化合物。

7. 用于乙烯聚合反应的方法，包括聚合乙烯与含 3 到 20 碳原子的 α -烯烃共聚合乙烯，并在用于乙烯聚合反应中包括有一列的催化剂存在下：

[I]如权利要求 1 所述的用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份，
和

[II]有机铝化合物。

8. 用于乙烯聚合反应的方法包括聚合乙烯或与含 3—20 碳原子的 α -烯烃，与乙烯共聚合，并在用于乙烯聚合反应中包括有下列的催化剂的存在下：

[I]'如权利要求 4 所述的用于乙烯聚合反应的预聚合钛催化剂组份，和

[II]有机铝化合物。

说明书

用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份，
乙烯聚合反应催化剂，及其用
在乙烯聚合反应中的方法

本发明涉及用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份，通过使用可以制得具有狭窄的颗粒大小分布范围的乙烯聚合物且具有高的聚合活性，还涉及以钛催化剂成份所组成的乙烯聚合催化剂，以及涉及在乙烯聚合反应中应用这种乙烯聚合催化剂的方法。

对于制备这类乙烯聚合物，已有技术已知的一般是乙烯与 α -烯炔或聚合的乙烯在齐格勒催化剂存在下进行聚烯合或共聚的方法。在该方法中，广泛选用了一种高温溶液聚合，其中聚合反应在一种碳氢溶剂中进行，温度高于所得聚合物的熔点。但是如果含高分子重量的聚合物被得到时，那么在聚合物溶液中的聚合物浓度会被降低，因为聚合物溶液的粘度会随分子重量增加而变高。结果产生了聚合物低产问题。

另一方面，在按照淤浆聚合方法进行聚合反应时，会存在其它问题。即，所得聚合物极易溶胀于聚合溶剂中，结果是淤浆浓度几乎不能增加且难以进行长期连续的聚合反应。

本发明者研究了上述已有技术中所得到的这些问，是并建议一种用于乙烯聚合的钛催化剂组份和在下列中，例如日本专利 Laid-Open 公开 NO. 195108/1985 中所述的用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份。该钛催化剂组份作为一种淤浆有极好的处理性能，且可在高浓度淤浆中进行聚合反应操作，在钛催化剂中，高于 70% 重量比的钛原子被还原成三价态。通过使用这类钛催化剂组份，可以制备

高聚合反应活性的具有极好组合物(共聚物)配比乙烯聚合物。

如上所述,在日本专利 Laid—Open 公开 NO. 195108/1985 中揭示了将催化剂组份用于乙烯聚合反应,乙烯能具有高聚合活性地聚合,更甚至,可以得到具有狭窄组份配比和极好的形态的乙烯共聚物,但是现在迫切地希望有一种钛催化剂组份用以乙烯聚合,可以得到高聚合活性的乙烯聚合物。

此外,日本专利公开 NO. 45404/1988 揭示了一种制备固体钛催化剂组份的方法,在该方法中,固体钛催化剂组份是通过与镁铝络合物反应,它是通过含卤素镁的醇溶液与有机铝化合物得到的,具有无活性氢的电子给体和四氯化钛相互反应。该方法得到的固体钛催化剂组具有良好的颗粒大小分布,和通过使用这种含固体钛催化剂组份的催化剂而得到的聚烯烃也具有良好的颗粒大小分布。而且还描述了具有更好的催化剂组份本身的颗粒大小的固体钛催化剂组份,当用于乙烯聚合时具有良好的催化活性。

此外,日本专利 Laid—Open 公开 NO. 159806/1982 揭示了:

固体钛催化剂组份是通过反应一个反应产物(a_1)为含卤素镁和一种含有机铝化合物的相接触以得到产物,并再与含卤素的钛化合物的反应。所述的固体钛催化剂组份具有烷氧基和/或醇比钛的摩尔比不大于 0.25;

固体钛催化剂组份的制备是通过将含卤素镁与含有机铝化合物的醇反应产物(a_1)再和含卤素钛化合物反应,并进一步将所得产物反应成含有机铝卤化物(卤化剂),所述固体钛催化剂含有烷氧基和/或醇与钛的摩尔比不大于 0.9;以及

固体钛催化组份是通过含卤素镁和含有机铝化合物的反应产物(a_1)与有机铝卤化物(卤化剂)反应的产物,然后将所得产物与含卤素钛化合物反应,再将所得产物与有机铝卤化物(卤化物)反应,所述的固体钛催化剂组份具有烷氧基和/或醇比钛的摩尔比为不大于

0.9。

在这种固体钛催化剂组份中， Ti^{3+}/Ti^{4+} 摩尔比为 2.0 到 10，以及绝大多数四价钛原子还原成三价态。通过使用这类催化剂组份，乙烯可具有高聚合活性地聚合。然而进一步所希望的是用以乙烯聚合反应的固体钛催化剂组份具有狭窄颗粒大小范围，且通过使用，乙烯可以更高聚合活性进行聚合。

此外，日本专利 Laid-Open 公开 NO. 91106/1992 揭示了通过下列互相反应所得的固体钛催化剂组份：

通过与含卤素铝、醇和含有机铝的烯溶剂反应形成的溶液接触得到的固体镁铝络合物，

液态的四价化合物，以及

矾化合物，锆化合物或钪化合物。

在上述日本专利公开 NO. 91106/1992 的对照实施例中，揭示了实验其中 2-乙基己氧钛三氯化物用作为四价钛化合物和未显示含矾化合物。

在上述所得的这种固体钛催化剂组份，绝大多数钛原子还原成三价态，且催化剂组份用于乙烯聚合反应中活性很低。因此，现在需要一种固体催化剂组份使用于乙烯聚合反应中的具有更高活性。

因此，本发明目的是提供一种用在乙烯聚合反应中的钛催化剂组份，通过使用，可以制得含狭窄颗粒大小分布范围的乙烯聚合物，它具有高聚合活性，还提供一种含钛催化剂组份的乙烯聚合反应催化剂以及提供一种在聚合乙烯中应用这种钛催化剂组份的方法。

本发明的用以乙烯聚合反应的钛催化剂组份是用于乙烯聚合的钛催化剂组份，它系通过下列反应物制得：

[A] 含有镁、卤素、铝和烷氧基和/或含至少 6 个碳原子醇的固体镁铝络合物，所述络合物通过下列反应得到：

(a-1)含有卤素镁化合物，含至少 6 个碳原子的醇和烃溶剂形成的镁溶液，与

(a-2)有机铝化合物反应；再与

[B]四价钛化合物，

其中钛催化剂组份中所含的钛原子基本上为四价以及烷氧基和/或醇比钛的摩尔比为 0.26 到 6.0。

这种用以乙烯聚合反应的钛催化剂组份含有，作为必要组份的镁，卤素，铝，烷氧基和/或含有至少 6 个碳原子的醇以及钛。

本发明的预聚合钛催化剂组份[1]是通过将烯烃预聚合到上述钛催化剂组[I]中而得到的。

本发明的第一乙烯聚合反应催化剂含有钛催化剂组份[I]和有机铝化合物[II]。

本发明的第二乙烯聚合反应催化剂含有预聚合钛催化剂组份[I]以及有机铝化合物[II]。

本发明的乙烯聚合反应法是在乙烯聚合催化剂存在下包括乙烯聚合和含 3 到 20 碳原子 α -烯烃与乙烯共聚。

图 1 表示本发明的用于乙烯聚合反应的钛催化组份的制备方法步骤。

下文将详述本发明的用以乙烯聚合反应的钛催化剂组份，含有钛催化剂组份的用以乙烯聚合反应的催化剂以及用钛催化剂组份(共)聚乙烯的方法。

本文中术语“聚合反应”含义不限于“均聚反应”而可包含为“共聚反应”。同样，术语“聚合物”的含义也不局限于“均聚物”，也可包含“共聚物”。

图 1 为本发明的用以乙烯聚合反应的钛催化剂组份的制备方法的实施例的说明图。

本发明的乙烯聚合反应的钛催化剂组份通过下列反应制得：

[A]含有镁、卤素、铝和烷氧基和/或含至少6个碳原子醇的固体镁铝络合物，所述络合物通过下列反应得到：

(a-1)含有卤素镁化合物，含至少6个碳原子的醇和烃溶剂形成的镁溶液，与

(a-2)有机铝化合物反应；再与

[B]四价钛化合物，

首先，下面将叙述固体镁铝络合物[A]它包含镁，卤，铝和烷氧基和/或具有至少6个碳原子的醇。

固体镁铝络合物[A]是通过下列反应制得：

(a-1)由含卤素镁化合物，含至少6个碳原子的醇和烃溶剂形成的镁溶液，和

(a-2)有机铝化合物反应。

在固体镁铝络合物[A]中，Al/Mg原子比(Al:铝, Mg 镁)一般为0.05到1, 较佳为0.08到0.7, 更佳为0.12到0.6。含有烷氧基和/或含至少6个碳原子的醇的量以1份重量镁为基准一般为0.5到15份重量比, 较佳为2到13份重量比, 更好为5到10份重量比, X¹/Mg的原子比率(X¹; 卤素)为一般1到3, 较佳为1.5到2.5。

固体镁铝络合物[A]所需的是颗粒, 及固体镁铝络合物颗粒的直径较佳为1到200 μm, 更佳为2到100 μm。考虑到络合物[A]的颗粒大小分配, 几何标准偏差较佳为1.0到2.0, 尤其佳为1.0到1.8。

本发明中用以制备镁溶液(a-1)中所用的含卤素镁化合物的具体实施例包括：

镁卤化物, 如氯化镁, 溴化镁, 碘化镁和氟化镁；

烷氧基镁卤化物, 如氯化甲氧基镁, 氯化乙氧基镁, 氯化异丙氧基镁, 氯化丁氧基镁和氯化辛氧基镁；

芳氧基镁卤化物, 如氯化苯氧基镁和氧化甲苯氧基镁；

烷氧基镁，如二乙氧基镁，二异丙氧基镁，二丁氧基镁和二辛氧基镁；

芳氧基镁，如二苯氧基镁和二甲苯氧基镁；和
羧酸镁，如月桂酸镁和硬脂酸镁。

这类化合物可用作为络合物或其他金属的复盐，或用作为与其他金属化合物的混和物。

其中，较佳的是镁卤化物和烷氧镁卤化物；更佳的是氯化镁和氯化烷氧基镁；及最好是氯化镁。

这些化合物可单独或混和使用。

镁化合物溶液(a-1)在本发明中以液态使用，是由含卤镁化合物，和具有6个碳原子的醇和烃溶剂制成。

本发明所用具有至少6个碳原子的醇的具体实施例包括：

脂族醇，如2-甲基戊醇，2-乙基戊醇，2-乙基丁醇，正庚醇，正辛醇，2-乙基己醇，癸醇，十二碳醇，十四碳醇，十一碳醇，油醇和硬脂醇；

脂环醇，如环己醇和甲基环己醇；

芳族醇，如苄醇，甲基苄醇，异丙基苄醇， α -甲基苄醇和 α ， α -二甲基苄醇；和

含脂族醇的烷氧基，如正丁基溶纤剂和1-丁氧-2-丙醇。

较好的是含至少7个碳原子的醇。

其中，尤其好的2-乙基己醇。

这些醇可单独或混和使用。

当含卤素镁化合物，含至少6个碳原子的醇和烃溶剂相互反应，将含卤镁化合物溶解在烃溶剂中，得到镁溶液。

烃溶剂的具体实施例包括：

脂族烃，如丙烷，丁烷，正戊烷，异戊烷，正己烷，异己烷，正庚烷，正辛烷，异辛烷，正癸烷，正十二烷和煤油；

脂环烃，如环庚烷，甲基环庚烷，环己烷和甲基己烷；

芳族烃，如苯，甲苯和二甲苯；及

卤代烃，如二氯甲烷，乙基氯，二氯乙烯和氯苯。

其中，较好地是运用脂族烃，尤其是 3 到 10 个碳原子的脂肪烃。

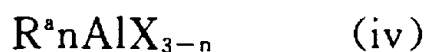
这些烃溶剂可单独或混和使用。

含卤素镁化合物，含至少 6 个碳原子的醇和烃溶剂互相反应是在通常不低于室温，较佳不低于 65°C，更佳约 80—300°C，最佳约 100 到约 200 °C 间进行 15 分钟到 5 小时，较佳 30 分钟到 3 小时，但这些条件随所用化合物及醇而改变等等。

所用醇的量一般不低于 1mol，较佳约 1.5 到约 20mol，更佳约 2.0 到约 12 摩尔，对每 1 摩尔的含卤素镁化合物，但该含量随所用镁化合和溶剂而改变，等。

通过镁溶液(a-1)与有机铝化合物(a-2)反应，得到固体镁铝络合物[A]。

本发明中较好的用作为有机铝化合物(a-2)是，例如，下式(iv)所表示的有机铝化合物：



其中 Rⁿ 为 1 到 12 个碳原子的烃基，X 是卤原子或氢，以及 n 为 1 到 3。

1 到 12 碳原子的烃基包括烷基，环烷基和芳基。这类基团的实施例包括甲基，乙基，正丙基，异丙基，异丁基，戊基，己基，辛基，环戊基，环己基，苯基和甲苯基。

有机铝化合物(a-2)的具体实施例包括：

三烷基铝，如三甲铝，三乙铝，三异丙基铝，三异丁基铝，三辛基铝和三-2-乙基己基铝；

链烯基铝，如异戊二烯铝；

二烷基铝卤化物，如氯化二甲铝，氯化二乙基铝，氯化二异丙基铝，氯化二异丁基铝和溴化三甲基铝；

烷基铝倍半卤化物，如倍半氯化甲基铝，倍半氯化乙基铝，倍半氯化异丙基铝，倍半氯化丁基铝和倍半氯化乙基铝；

烷基铝二卤化物，如二氯化甲基铝，二氯化乙基铝，二氯异丙基铝和二溴乙基铝；和

烷基铝氢化物，如氢化二乙基铝和氢化二异丁基铝。

所用作为有机铝化合物为下式(V)代表的化合物：



R^n 与上式(iv)中 R^n 相同； n 为 1 或 2；和 Y 是 $-OR^b$ ， $-OSiR^c_3$ ， $-OAlR^d_2$ ， $-NR^e_2$ ， $-SiR^f_3$ 或 $-N(R^g)AlR^h_2$ (其中 R^b ， R^c ， R^d 和 R^h 分别为甲基，乙基，异丙基，异丁基，环己基或苯基； R^e 是氢，甲基，乙基，异丙基，苯基或三甲基甲硅；以及 R^f 和 R^g 分别为甲基或乙基)。

这类有机铝化合物的具体实施例包括：

(1) 式 $R^n Al(OR^b)_{3-n}$ 化合物，如二甲基铝甲氧化物，二乙基铝乙氧化物和二异丁基铝甲氧化物；

(2) 式 $R^n Al(OSiR^c_3)_{3-n}$ 化合物，如

$Et_2Al(OSiMe_3)$ ， $(iso-Bu)_2Al(OSiMe_3)$ 和 $(iso-Bu)_2Al(OSEt_3)$ ；

(3) 式 $R^n Al(OAlR^d_2)_{3-n}$ 化合物，如 $Et_2AlOAlEt_2$ 和 $(iso-Bu)_2AlOAl(iso-Bu)_2$ ；

(4) 式 $R^n Al(NR^e_2)_{3-n}$ 化合物，如 Me_2AlNEt_2 ， $Et_2AlNHMe$ ， $Me_2AlNHEt$ ， $Et_2AlN(Me_3Si)_2$ 和 $(iso-Bu)_2AlN(M_3Si)_2$ ；

(5) 式 $R^n Al(SiR^f_3)_{3-n}$ 化合物，如 $(iso-Bu)_2AlSiMe_3$ ；和

(6) 式 $R^n Al[N(R^g)AlR^h_2]_{3-n}$ 化合物，如 $Et_2AlN(Me)AlEt_2$

和 $(\text{iso-Bu})_2\text{AlN}(\text{Et})\text{Al}(\text{iso-Bu})_2$ 。

另外，用作为有机铝化合物(a-2)为烷基络合物，是由周期表中 I 族金属和铝形成，所述烷基络合物由下式代表：



其中 M' 为 Li, Na 或 K, 及 R' 是 1 到 15 碳原子的烃基。

这类烷基络合物具体实施例包括：



上述所列举的有机铝化合物中，使用较好的是三烷基铝，二烷基铝卤化物，二烷基铝氢化物和二烷基铝烷氧化物。在这些中，较好是三烷基铝，尤其是三乙基铝，因为用了它后可得到有极好外形的催化剂。

这些有机铝化合物可单独或混和使用。

为了形成固体镁铝络合物[A]，有机铝化合物(a-2)所需用量为含至少 6 个碳原子的用于制备镁溶液(a-1)的醇(ROH)比有机铝化合物(a-2)中含有的铝原子(Al)的摩尔比(ROH/Al)为 0.5 到 7, 较好为 1 到 5。

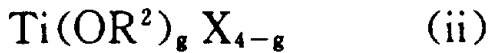
镁溶液(a-1)与有机铝化合物(a-2)的反应通过将有机铝化合物(a-2)缓慢滴加入含镁浓度(较佳为 0.005 到 2mol/l, 更好为 0.05 到 1mol/l)的镁溶液(a-1)中，同时搅拌镁溶液而完成的。在该方法中，能得到具有极好的颗粒性能(极好形状)的固体镁铝络合物[A]。

镁溶液(a-1)与有机铝化合物(a-2)反应的温度为一般 -50 到 150 °C, 较好为 -30 到 100 °C。

所得固体镁铝络合物[A]不含还原性的有机基团，和因此其显示了不还原性。

本发明的用于乙烯聚合反应[I]的钛催化剂组份是通过上述固体镁铝络合物[A]与四价化合物[B]反应制得。

较好的四价钛化合物[B]是如下式(ii), 所示的化合物:

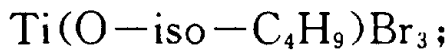
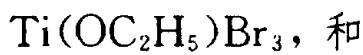
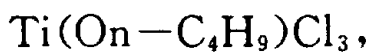
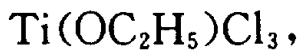


其中 R 为烃基, X 为卤素原子, 及 $0 \leq g \leq 3$ 。

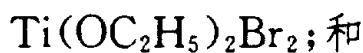
这种钛四价化合物[B]的具体实施例包括:

钛四价卤化物, 如 TiCl_4 , TiBr_4 和 TiI_4 ;

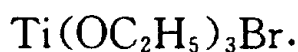
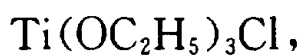
烷氧基钛三卤化物, 如:



二烷氧基钛二卤化物, 如,



三烷氧基钛卤化物, 如



在这些中, 较好用的是钛四卤化物和尤其好的具四氯化钛。

这些化合物可单独或混和使用。

四价钛化合物[B]的用量为化合物[B]中所含的(Ti)比镁与固体镁铝络合物[A]中所含的铝的原子比率即 $(\text{Ti}/(\text{Mg} + \text{Al}))$, 为 0.005 到 18, 较好为 0.01 到 15。

固体镁铝络合物[A]与四价钛化合物[B]的反应在烃溶剂中进

行。作为烃溶剂，可用与下文所述的烃类。

在反应中，反应在通常 0 到 150 °C 下，较好为 50 到 130 °C，更好为 50 到 120 °C 间进行。

本发明的用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份按上述相同方法制得，且含有必要组份，镁卤素，铝，烷氧基和/或含有至少 6 个碳原子的醇和钛。这种钛催化剂组份中所含的钛基本上为四价态，正常地大于 90%，更好地为大于 95%，更好为 100% 钛原子为四价态。

钛催化剂组份的原子比 Ti/Mg 一般为 0.01 到 1.5，较好为 0.05 到 1.0。

钛催化剂组份的原子比 Al/Mg 一般为 0.1 到 2.0，较好为 0.13 到 1.5，最好为 0.15 到 1.20。

钛催化剂组份的烷氧基和/或醇比钛 (OR)/Ti 的摩尔比率为 0.26 到 6.0，较好为 0.26 到 5.0，最好为 0.26 到 4.0。

烷氧基和/或具有至少 6 个碳原子的醇的量一般为 0.1 到 15 份重量，较好为 0.3 到 10 份重量，最好为 0.5 到 6 份重量，以 1 份重量镁为基准。

钛催化剂组份最好为颗粒态中其颗粒直径为 1 到 200 μm ，更好为 2 到 100 μm 。钛催化剂组份颗粒在颗粒大小中的分配几何标准偏差为 1.0 到 2.0，较佳为 1.0 到 1.8。

本发明的用于乙烯聚合反应的预聚合钛催化剂组份 [I]' 是通过将烯烃预聚合到含 [T] 上述钛催化剂组份和 [II] 上述有机铝化合物的催化剂中而得到。

被聚合到钛催化剂组份 [I] 的烯烃包括乙烯和前述的含 3—20 碳原子的 α - 烯烃。

其中，较好是乙烯或乙烯与含 3—20 碳原子的 α - 烯烃预聚合或乙烯预聚合。

本发明用于乙烯聚合反应的催化剂包括：

[I]上述用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份,和

[II]上述有机铝化合物

本发明的乙烯聚合物的其他催化剂包括

[I]'上述预聚合的钛催化剂,和

[II]上述有机铝化合物。

根据本发明的乙烯聚合反应方法,乙烯与含有3到20碳原子的 α -烯烃聚合或共聚,且在用于乙烯聚合反应的催化剂存在下,该催化剂是于[I]用于乙烯聚合反应的上述钛催化剂和[II]有机铝化合物催化剂组份形成的。

用来与乙烯共聚的含3到20碳原子的 α -烯烃的实施例包括丙烯,2-甲基丙烯,1-丁烯,1-己烯,1-戊烯,4-甲基-1-戊烯,3-甲基-1-戊烯,1-辛烯,1-壬烯,1-癸烯,1-十一烯和11-十二烯。 α -烯烃可与多烯类共聚。这类多烯的实施例包括丁二烯,异戊二烯,1,4-己二烯,二环戊二烯和5-亚乙基-2-降冰片烯。

所得的乙烯与 α -烯烃的共聚物含有乙烯组份衍生单元的量较好的至少为90%摩尔。

用于聚合反应的有机铝化合物[I]。前述用于制备乙烯聚合反应[I]中的钛催化剂组份的制备中的有机铝化合物(a-2)都可应用。

在聚合反应中,用于乙烯聚合反应[I]的钛催化剂组份的用量一般为约0.00001到1mmol,较佳约0.0001到约0.1mmol,以Ti原子计对,每1升聚合反应时的体积。

有机铝化合物[II]的用量为1到1,000mol,较好为2到500mol,对每1g原子用以乙烯聚合反应的钛催化剂组份中所含的钛,按需要而定。

用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份可载在载体上。这种载体的

实施例包括 Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , MgO , CaO , TiO_2 , ZnO , Zn_2O , SnO_2 , BaO , ThO 以及树脂如苯乙烯/二乙烯苯共聚物。

此外,上述用于乙烯聚合物的催化剂可与乙烯进行预聚合。

在聚合反应步骤中可使用氢,这样所得的聚合物的分子量可得到调节。

在本发明中,乙烯的聚合反应可在液相聚合反应如溶液聚合反应,和悬浮液聚合反应中,或气相聚合反应中进行。进一步地,聚合反应可用间歇、半连续或连续方式进行。

当进行淤浆聚合反应时,某些聚合反应温度下的液态惰性溶剂和在聚合温度下为液体的乙烯可用作为反应溶剂。

惰性溶剂的实施例包括脂肪烃,如丙烷,丁烷,正戊烷,异戊烷,正己烷,异己烷,正庚烷,正辛烷,异辛烷,正癸烷,正十二烷和煤油;脂环烃,如环庚烷,甲基环庚烷,环己烷和甲基环己烷;以及芳族烃,如苯,甲苯,二甲苯和乙基苯。这种惰性溶剂可单独或混和使用。

聚合反应温度一般为 20 到 150 $^{\circ}\text{C}$, 较佳为 50 到 120 $^{\circ}\text{C}$, 更佳为 70 到 110 $^{\circ}\text{C}$; 及聚合反应压力一般为 1 到 1,000 kg/cm^2 , 较佳为 2 到 40 kg/cm^2 。

共聚反应可在多步反应中进行。

上面所得的乙烯聚合物可为乙烯的均聚物, 乙烯/ α - 烯烃无规共聚物或嵌段共聚物, 且较好的是乙烯均聚物和乙烯与 α - 烯烃的无规共聚物。

特别好的, 本发明的乙烯均聚物或乙烯/ α - 烯烃共聚物, 具有 0.900 到 0.970 g/cm^3 密度, 较好为 0.910 到 0.970 g/cm^3 , 本文所用密度按照 ASTM DC505 测定。

根据上述本发明内容, 乙烯可以以高聚合活性地进行(共)聚合, 更甚至于, 当乙烯能与 3 到 20 碳原子的 α - 烯烃共聚, 可得到

具有狭窄组合配比的乙烯共聚物。

在本发明中，得到乙烯(共)聚物是颗粒形式，颗粒直径范围一般为 10 到 1,500 μm ，较佳为 10 到 1,000 μm 。

颗粒的几何标准偏差范围为 1.0 到 2.0，较佳为 1.0 到 1.8。

根据本发明的上述乙烯(共)聚合物具有狭窄的颗粒大小分配。

在本发明的粉末状共聚物中，需要具有直径不小于 850 μm 的颗粒的含量不超过 10% 重量，较好地不大于 0.80 重量，特别好地不大于 0.5% 重量；含有不大于 100 μm 直径的颗粒的量不大于 7.0% 重量，较好不大于 5.0% 重量，特别好地不大于 3.0% 重量；以及含有直径在 100 到 500 μm 之间的颗粒量不少于 85% 重量，更佳地不少于 90% 重量；分别以颗粒总量为基准。

本发明所得乙烯(共)聚物可含有各种添加物，如热稳定剂，风化稳定剂，抗静电剂，抗结块剂，润滑剂，成核剂，颜料，染料，无机填料和有机填料。

根据本发明的用于乙烯聚合反应中的钛催化剂组份中，含卤素钛化合物被载在固体镁铝铬合物上，这种催化剂组份中所含的钛为四价态，因而，使用了钛催化剂组份能使之具有高聚合活性地聚合乙烯。更甚至于，当乙烯与 3 到 20 碳原子的 α - 烯烃共聚时，可制得含有狭窄微粒尺寸的分布和极佳形态的乙烯共聚物。

特别地，通过在乙烯聚合反应中应用钛催化剂组份，可得到具有狭窄颗粒大小分布的乙烯(共)聚物颗粒，并且产生的大小尺寸中极小的颗粒的含量只是极少一部分。

本发明用于乙烯(共)聚合反应的方法如上所述在乙烯聚合反应中使用这类钛催化剂组份，以提供具有狭窄颗粒大小配比和极好形态的乙烯(共)聚合物，具有高聚合活性。当聚合反应是在淤浆聚合反应中进行时，淤浆的可掌握性也极好。

实施例

本发明将在下文中通过实施例更详细地描述，但并不将本发明局限于这些实施例。

用于乙烯聚合反应的催化剂分析和颗粒大小分配的测定以及更进一步地几何标准偏差的测定按下述方法进行。

1. Mg, Al, Ti

Mg, Al 和 Ti 的成份测定是按 ICP 分析法, 用分析仪 (ICPF10000TR, Shimazu Seisakusho K.K 出产) 而进行。

2. Cl

Cl 的成份测量按照硝酸银滴定法进行。

3. OR 基团

OR 基团(或醇)的成份测量如下进行。

将很好干燥的催化剂加入到含有 10% 重量水的丙酮溶液中以水解得到 ROH, 用气相色谱法测定 ROH。

4. 颗粒大小分配和几何标准偏差

颗粒大小分配和几何标准偏差是通过振荡器(低规范(low-tap-type)型, Iida Seisakusho K.K 公司出产)和筛(JTS-Z-8801, Iroda lasting 筛, 内径:200mm)。

实施例 1

(催化剂组份的制备)

将 4.8g 商业上可购置的无水氯化镁, 19.5g 2-乙基己醇和 200ml 癸烷在 140 °C 下加热 3 小时, 得到含氯化镁的均匀溶液。在溶液中, 在 20 °C 下 30 分钟时间内, 边搅拌边滴加入由 60mmol 三乙基铝和 52ml 癸烷所组成的混和溶液。然后, 将所得混和物的温度在 2 小时内升高到 80 °C 并在同一温度下加热 2 小时。加热下反应完成后, 过滤分离出固体部分, 并用 200ml 癸烷一次洗涤, 得到固体镁铝铬合物。

将这样所得的固体镁铝铬合物再悬浮于 200ml 癸烷中, 在所得

悬浮液中加入 400mmol 四氯化钛，反应在 80℃ 下进行 2 小时。然后，反应产物用己烷洗涤，得到固体催化剂的己烷悬浮液，固体催化剂的组成列于表 2。

移出部分(相当于 5g 固体催化剂)固体催化剂的己烷悬浮液，将这部分加入到带聚四氟乙烯搅拌器的 300ml 反应器中，在反应器中再加入 0.5g 液态石蜡搅拌反应器内的级份。然后，将反应器移到 40℃ 热浴中，同时让氮气以 80Nl/Hr 的速率通过反应器，以蒸去己烷。蒸发后，得到含约 10% 的液态石蜡的粉末 Ti 催化剂组份。

[聚合反应]

在 2 升高压釜中于氮气气氛下加入 1 升纯化己烷，然后，将上面所得的 1.0mmol 三乙基铝和粉末状 Ti 催化剂组份悬浮于己烷中，将 0.1mmol(Ti 原子)的所得悬浮液加入到聚合物中。体系温度升到 80℃ 在聚合物中通入 4.0kg/cm²(表压)的氢气，然而再在 2 小时内连续通入乙烯，使得总压力保持在 8.0kg/cm²。聚合反应期间温度保持在 80℃。

聚合反应完成后，从己烷溶剂中分离出乙烯聚合物并干燥。

乙烯聚合物的性能测定结果列于表 3。

所得粉末聚合物产量为 227g，及聚合物具有 2.7g/10 分钟的 MF R 及表观堆积密度，0.33g/cc

粉末状聚合物的颗粒大小分配列于表 1

表 1

>850μm	850 μm ~ 500 μm	500μm ~ 250 μm	250μm ~ 180 μm	180 μm ~ 100 μm	100 μm ~ 45μm	<45 μm
0	0.4 重量%	93.1 重量%	4.1 重量%	1.8 重量%	0.6 重量%	0

实施例 2

催化剂组份的制备和聚合反应按照实施例 1 的相同方法进行，除了 2-乙基己醇的用量从 19.5g 改为 16.3g 及三乙铝的用量从 60mmol 改为 46mmol。

所得聚合物的测定结果列于表 3

实施例 3

催化剂组份的制备和聚合反应按照实施例 1 的相同方法进行，除了加入 400mol 四氯化钛后，温度条件从 80℃ 改变到 100℃。

所得聚合物的性能测试列于表 3。

实施例 4

催化剂组份的制备和聚合反应按照实施例 1 中相同方法进行，除了 2-乙基己醇的量从 19.5g 变为 16.3g 和三乙基铝从 600mmol 变为 43mmol。

所得聚合物的性能测试列于表 3。

实施例 5

催化剂组份的制备和聚合反应按照实施例 1 中相同方法进行，除了 2-乙基己醇的量从 19.5g 变为 15.3g 和三乙铝从 60mmol 变为 41mmol。

所得聚合物的性能测试结果列于表 3。

对照实施例 1

将 4.8g 商业上可购得的无水氯化镁，19.5g 2-乙基己醇和 200ml 癸烷在 140℃ 下加 3 小时，得到含氯化镁的均匀溶液。在溶液中，在 20℃ 下 30 分钟时间内，边搅拌边滴加入由 52mmol 三乙铝和 45ml 癸烷组成的混和溶液。然后，将所得混和物的温度在 2.5 小时内升高到 80℃，并在 80℃ 温度下加热 1 小时。加热下反应完成后，放置该反应淤浆，然后除去上层清液，在含有上述生成的固体部分的保留淤浆中加入 200ml 癸烷和 50mmol 氯化三乙基铝，反应

再在 80℃ 下进行 1 小时，随后，过滤分出固体部分并用 100ml 癸烷一次洗涤，制得含有具有还原性的有机基团的固体组份。

所得固体组份再悬浮于 200ml 癸烷中，然后在所得悬浮液中加入 25mmol 四氯化钛，反应在 80℃ 下进行 2 小时。随后，过滤悬浮液所得固体产物并用己烷洗涤 5 次，得到钛催化剂组份。

运用所得的钛催化剂组份，按实施例 1 中相同方法聚合乙烯。

所得聚合物的性能测试结果列于表 3。

表 2

	固体催化剂组份 (Wt, %)						摩尔比 OR/Ti
	Ti ⁴	Ti ³⁺ /Ti ⁴⁺	Mg	Al	Cl	OR	
Ex. 1	7.3	0	8.8	5.0	53	10.5	0.53
Ex. 2	7.0	0	10.2	4.7	50	12.8	0.67
Ex. 3	7.0	0	8.6	4.0	60	5.3	0.28
Ex. 4	6.7	0	9.2	4.4	53	11.4	0.63
Ex. 5	6.7	0	9.8	4.6	50	12.9	0.71
Comp. Ex. 1		5.7	12.0	0.7	43	34	2.20

注：

OR：烷氧基和/或醇

表 3

	活性 催化剂 g/PE/g	MFR g/10min	堆积密度 g/cc	颗粒大小分配 (Wt. %)			几何水 平偏差
				>500 μ m	100 μ m— 500 μ m	\leq 100 μ m	
Ex. 1	34,600	2.7	0.33	0.4	99.0	0.6	1.56
Ex. 2	36,900	4.4	0.32	0	98.9	1.1	1.51
Ex. 3	33,000	4.9	0.31	0.7	98.0	1.5	1.60
Ex. 4	31,200	5.7	0.30	0.3	98.8	0.8	1.64
Ex. 5	33,900	4.5	0.30	0.2	98.2	1.6	1.54
Comp. Ex. 1	10,600	2.8	0.30	1.1	98.1	0.9	1.54

对照实施例 2

[催化剂]

将 30mmol 商业上可购得的无水氯化镁悬浮于 150ml 正癸烷中，在所得悬浮液中在 1 小时内滴加入 120mmol 正丁醇，并同时搅拌悬浮液，反应在 80℃ 下进行 3 小时。然后在悬浮液中在室温下进一步滴加 240mmol 一氯化二基铝，反应在 90℃ 下进行 3 小时。洗涤反应中得到的固体部分，然后悬浮于正癸烷中，得到正癸烷悬浮液。在悬浮液中滴加 3mmol 四氯化钛，为应在 250℃ 下进行 10 分钟。

所得催化剂的组份列于表 4。

[聚合反应]

在体积为 2 升的不锈钢高压釜内充份地用氮气冲洗，然后加入

1 升正己烷并加热到 50℃。然后，在高压釜内加入 1.0mmol 三异丁基铝，0.5mmol 二氯乙烯和 0.02mmol(按照 Ti 原子)上述所得催化剂。将高压釜封闭，在高压釜内通入氢气使表压力为 4.5kg/cm³，再通入乙烯使表压力为 8kg/cm³。反应体系保持在 80℃下 2 小时同时连续加入乙烯使高压釜总压力保持在 8kg/cm³。

所得聚乙烯产量为 316g。该量相应于 16,800g—PE/g— 催化剂的聚合反应活性。 表 4

	固体催化剂的组份 (Wt. %)							OR/Ti 的摩尔比
	Ti ³⁺	Ti ⁴⁺	Ti ³⁺ /Ti ⁴⁺	Mg	Al	Cl—	OR	
Comp. Ex. 2	3.6	1.5	2.4	17	4.2	7.0	1.4	0.10

实施例 6

[预聚合反应]

在 400ml 装有搅拌器的圆筒式烧瓶中加入 200ml 纯己烷，6mmol 三乙基铝和 2mmol(按照 Ti 原子)实施例 1 所得粉末状钛催化剂组份的己烷悬浮液。然后，在烧瓶中以 1.74Nl/小时的加料速度在 3 小时内，20℃下通入乙烯，进行催化剂组份与乙烯的预聚合反应。所生成的聚乙烯量为 5g，以 1g 催化剂为基准。

[聚合反应]

在 2 升高压釜内氮气气氛下加入 1 升纯己烷。然后在高压釜中加入 1.0mmol 三乙基铝和 0.01mmol(按照 Ti 原子)的上述步骤中预聚合反应中的催化剂组份，将体系温度升高到 80℃。随后，在高压釜内加入氢气使体系压力为 4.0kg/cm²—G，再进一步连续加入乙烯 2 小时使总压力为 8.0kg/cm²—G，聚合反应阶段期间的温度

保持在 80℃。聚合反应完成后，将所生成的乙烯聚合物从己烷溶剂中分离出来并干燥。

聚合物性能的测试结果列于表 5。

表 5

	活性 g-PE/g- 催化剂	MFR g/10min	堆积密度 g/cc	颗粒大小分配		
				>500 μm	100 μm — 500 μm	\leq 100 μm
Ex. 6	32,800	2.3	0.34	0.6	98.5	0.9

对照实施例 3

在 400ml 四口烧中，将 30mmol(无水氯化镁悬浮液的同时滴加入 180mmol 乙醇，反应在室温下进行 1 小时。通过反应，从溶胀的氯化镁中得到白色粉末。然后，在反应体系中于室温下滴加入 84mmol 一氯代二乙基，反应在 30℃下进行 1 小时。然后，在反应体系中加入 300mmol 四氯化钛，将体系温度升到 80℃，反应进行 3 小时同时搅拌反应溶液。反应结束后，将固体部分从溶液中分离出来，并用 2 升正癸烷洗涤固体部分。

[聚合反应]

在 2 升不锈钢高压釜中通入氮气进行透彻的清洗，然后在高压釜内加入 1 升正己烷并加热到 50℃。在高压釜中加入 1.0mmol 三异丁基铝，0.5mmol 二氯乙烯和 0.02mmol(按照 Ti 原子)上述所得催化剂，封闭高压釜。然后，在高压釜内通入氢气直到表压为 4.5kg/cm²，再进一步通入乙烯直到表压变为 8kg/cm²。然后在高压釜内在 80℃下连续加入乙烯 2 小时使得总压力保持在 8kg/cm²—G。

所得聚合物性能测试列于表 6。

表 6

	活性 g-PE/g- 催化剂	MFR g/10min	堆积密度 g/cc	颗粒大小分配 (Wt. %)			几何标 准偏差
				>500 μ m	100 μ m— 500 μ m	\leq 100 μ m	
Comp. Ex. 3	36,600	3.0	0.31	17.6	65.8	16.5	2.29

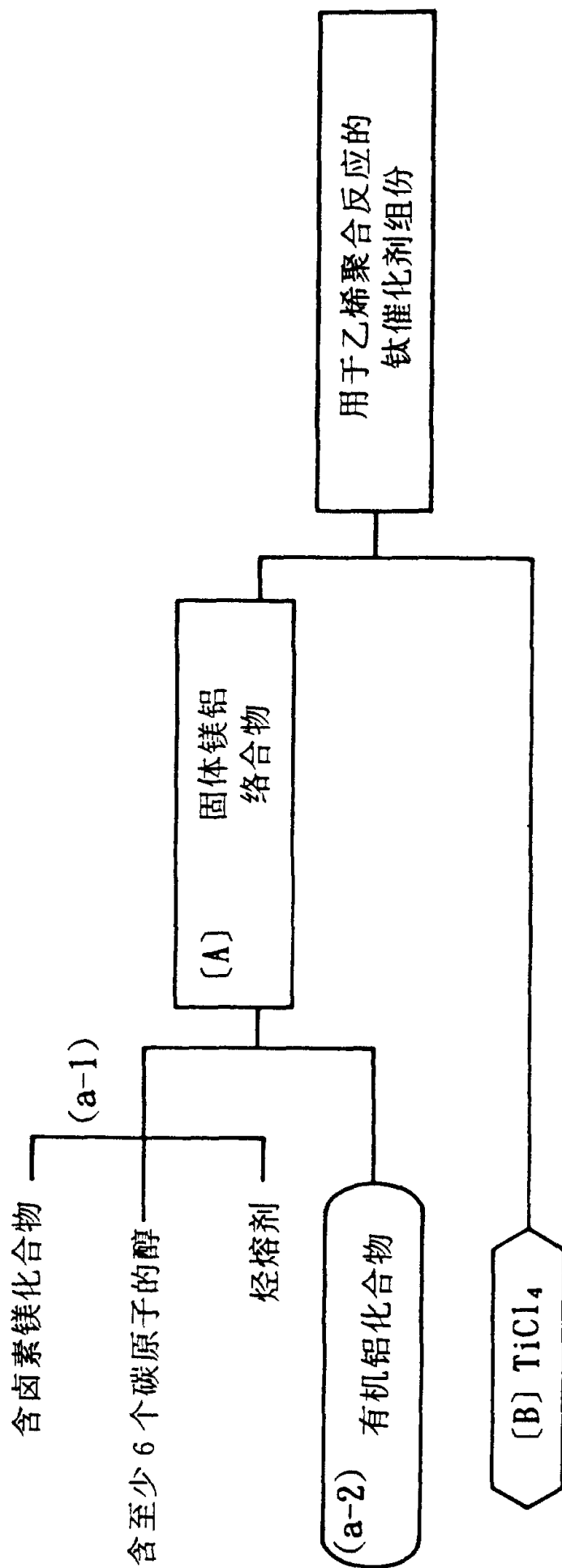


图 1