



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02802745.0

[43] 公开日 2004 年 1 月 28 日

[11] 公开号 CN 1471542A

[22] 申请日 2002. 6. 20 [21] 申请号 02802745. 0

[30] 优先权

[32] 2001. 6. 21 [33] KR [31] 2001/35271

[86] 国际申请 PCT/KR02/01177 2002. 6. 20

[87] 国际公布 WO03/000746 英 2003. 1. 3

[85] 进入国家阶段日期 2003. 4. 24

[71] 申请人 三星综合化学株式会社

地址 韩国忠清南道

[72] 发明人 杨春炳 金原莹 朴智溶 李 源

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 用于乙烯聚合和共聚的催化剂

[57] 摘要

一种用于乙烯聚合和共聚的固体钛络合物催化剂通过包括以下步骤的方法制备：(1)使卤化镁化合物与醇反应制备镁溶液；(2)使所述镁溶液与磷化合物和有至少一个烷氧基的硅化合物反应产生镁组合物；和(3)使所述镁组合物溶液与钛化合物和卤代烷烃化合物的混合物反应经重结晶产生固体钛催化剂；和可选地使固体钛催化剂与附加的钛化合物反应。本发明用于乙烯聚合和共聚的固体钛络合物催化剂表现出高聚合活性，可有利地用于乙烯的聚合和共聚以生产高堆积密度和窄分子量分布的聚合物。

1. 一种用于乙烯聚合和共聚的催化剂，通过包括以下步骤的方法制备：

(1) 使卤化镁化合物与醇反应制备镁溶液；

(2) 使所述镁溶液与磷化合物和有至少一个烷氧基的硅化合物反应产生镁组合物溶液；和

(3) 使所述镁组合物溶液与钛化合物和卤代烷烃化合物的混合物反应产生固体钛催化剂。

2. 权利要求 1 的催化剂，其中所述方法还包括使所述固体钛催化剂与附加的钛化合物反应。

3. 权利要求 1 的催化剂，其中所述磷化合物为以下通式所示：



其中 X 为卤原子， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为有 1-20 个碳原子的烃，可相同或不同，a、b、c、d、e 和 f 为 0 和 3 之间的整数，满足条件 $a+b+c=3$ 和 $d+e+f=3$ 。

4. 权利要求 1 的催化剂，其中所述有烷氧基的硅化合物是以下通式所示化合物： $\text{R}^1_a\text{R}^2_b\text{R}^3_c\text{R}^4_d\text{Si}(\text{OR}^5)_e$ ，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 独立地为有约 1-12 个碳原子的烃基，a、b、c、d 和 e 为 0 和 4 之间的整数，其中 a、b、c、d 和 e 满足等式 $a+b+c+d+e=4$ 。

5. 权利要求 1 的催化剂，其中所述钛化合物由以下通式表示： $\text{Ti}(\text{OR})_a\text{X}_{4-a}$ ，其中 R 为有 1-10 个碳原子的烷基，X 为卤原子，a 为 0 和 4 之间的整数。

6. 权利要求 1 的催化剂，其中所述卤代烷烃化合物是含有至少一个卤素而且有 1-20 个碳原子的烃类化合物。

7. 权利要求 1 的催化剂，其中所述钛化合物和卤代烷烃化合物的混合物的用量为约 0.1-200mol/mol 镁化合物，所述卤代烷烃化合物与所述钛化合物的混合摩尔比为约 0.05-0.95。

8. 一种乙烯聚合和共聚催化剂的制备方法，包括：

- (1) 使卤化镁化合物与醇反应制备镁溶液;
- (2) 使所述镁溶液与磷化合物和有至少一个烷氧基的硅化合物反应产生镁组合物溶液; 和
- (3) 使所述镁组合物溶液与钛化合物和卤代烷烃化合物的混合物反应产生固体钛催化剂。

9. 权利要求 8 的方法, 其中所述方法还包括使所述固体钛催化剂与附加的钛化合物反应。

10. 权利要求 8 的方法, 其中所述磷化合物为以下通式所示:



其中 X 为卤原子, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为有 1-20 个碳原子的烃, 可相同或不同, a、b、c、d、e 和 f 为 0 和 3 之间的整数, 满足条件 $a+b+c=3$ 和 $d+e+f=3$ 。

11. 权利要求 8 的方法, 其中所述有烷氧基的硅化合物是以下通式所示化合物: $\text{R}^1_a\text{R}^2_b\text{R}^3_c\text{R}^4_d\text{Si}(\text{OR}^5)_e$, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 独立地为有约 1-12 个碳原子的烃基, a、b、c、d 和 e 为 0 和 4 之间的整数, 其中 a、b、c、d 和 e 满足等式 $a+b+c+d+e=4$ 。

12. 权利要求 8 的方法, 其中所述钛化合物由以下通式表示: $\text{Ti}(\text{OR})_a\text{X}_{4-a}$, 其中 R 为有 1-10 个碳原子的烷基, X 为卤原子, a 为 0 和 4 之间的整数。

13. 权利要求 8 的方法, 其中所述卤代烷烃化合物是含有至少一个卤素而且有 1-20 个碳原子的烃类化合物。

14. 权利要求 8 的方法, 其中所述钛化合物和卤代烷烃化合物的混合物的用量为约 0.1-200mol/mol 镁化合物, 所述卤代烷烃化合物与所述钛化合物的混合摩尔比为约 0.05-0.95。

用于乙烯聚合和共聚的催化剂

技术领域

本发明涉及用于乙烯聚合和共聚的催化剂。更具体地，本发明涉及用于乙烯聚合和共聚的固体钛络合物催化剂。所述催化剂体系的具体实施方案包括载负于含镁载体之上的固体钛络合物催化剂。所述催化剂显示出高催化活性，从而可生产高堆积密度和窄分子量分布的聚合物。

背景技术

乙烯聚合通常在液相在溶剂如异戊烷或己烷存在下或在气相进行。这些过程中影响聚合的重要因素是：催化剂的聚合活性和氢气反应性、所得聚合物的堆积密度、可溶于溶液的单体量、粒度分布、和所得聚合物中细粒的存在。尤其是所得聚合物的分子量分布是决定树脂物性的主要因素之一。因此，需要时，为改善树脂的物性使用可产生有窄分子量分布的乙烯聚合物或共聚物的催化剂是很有必要的。

近来，报道了许多用含镁的钛基催化剂作为烯烃聚合和共聚用催化剂的方法。这些催化剂可提供高催化活性，产生高堆积密度的聚合物，已知是适用于液相和气相聚合的。

例如，在用镁溶液获得可生产高堆积密度烯烃聚合物的催化剂中，使镁化合物与电子给体反应制备镁溶液。电子给体包括醇、胺、环醚、或有机羧酸。所述镁溶液在烃溶剂存在下制备。镁载负的催化剂可通过镁溶液与卤素化合物如四氯化钛反应制备。用醇制备镁溶液的方法公开在 US3 642 746、4 336 360、4 330 649、和 5 106 807 中。US4 477 639 和 4 518 706 也公开了用四氢呋喃或环酯作为溶解所述镁化合物的溶剂的方法。虽然这些催化剂可生产高堆积密度的聚合物，但仍需要在催化剂的催化活性和所得聚合物的分子量分布方面改进所述催化剂。

此外, US4 847 227、4 816 433、4 829 037、4 970 186 和 5 130 284 报道了有良好聚合活性并可提高所得聚合物堆积密度的烯烃聚合催化剂的制备。通过电子给体如醇镁、邻苯二甲酸二烷基酯或邻苯二甲酰氯与氯化钛化合物反应提高聚合活性。US5 459 116 报道了通过包含有至少一个羟基的酯作为电子给体的镁溶液与钛化合物接触制备钛固体催化剂的方法。通过此方法可获得有高聚合活性并使所得聚合物具有高堆积密度的催化剂, 但在所得聚合物的分子量分布方面仍需进一步改进。

因此, 需要可通过简单方法制备的、有高聚合活性和控制的粒度、而且可生产窄分子量分布的聚合物的用于乙烯聚合和共聚的催化剂。

发明内容

本发明的目的是要解决上述现有技术方法的问题, 提供一种用于乙烯聚合和共聚的催化剂。更具体地, 目的是要提供具有乙烯聚合和共聚中所要求的高催化活性、控制的催化剂粒度以使所得聚合物具有高堆积密度、而且(尤其是)可生产窄分子量分布的聚合物的催化剂。

具体实施方式

一实施方案中, 一种用于乙烯聚合和共聚的催化剂, 具有高催化活性而且可生产高堆积密度和窄分子量分布的聚合物, 可通过包括以下步骤的方法制备:

- (1) 使卤化镁化合物与醇接触制备镁溶液;
- (2) 使所述镁溶液与磷化合物和有至少一个烷氧基的硅化合物反应产生镁组合物溶液; 和
- (3) 使所述镁组合物溶液与钛化合物和卤代烷烃化合物的混合物反应产生固体钛催化剂。

所述乙烯聚合和共聚催化剂的制备方法可任选地还包括:

- (4) 使固体钛催化剂与附加的钛化合物反应产生钛催化剂。

下面更详细地描述所述乙烯聚合和共聚催化剂的制备方法。

使卤化镁化合物与醇接触制备镁溶液。

一实施方案中，所述镁化合物可以是卤化镁化合物。用于本发明的卤化镁化合物的类型可包括以下类型：二卤化镁化合物如氯化镁、碘化镁、氟化镁、和溴化镁；卤化烷基镁化合物如卤化甲基镁、卤化乙基镁、卤化丙基镁、卤化丁基镁、卤化异丁基镁、卤化己基镁、和卤化戊基镁；卤化烷氧基镁化合物如卤化甲氧基镁、卤化乙氧基镁、卤化异丙氧基镁、卤化丁氧基镁和卤化辛氧基镁；和卤化芳氧基镁如卤化苯氧基镁和卤化甲基苯氧基镁。这些镁化合物可以单一化合物或以两或多种化合物的混合物形式使用。此外，上述镁化合物可有效地与其它金属的配位化合物形式使用。

其它镁化合物包括由于可依赖于镁化合物生产方法而存在所以不能用分子式表示的化合物，一般可视为镁化合物的混合物。例如，可用以下化合物作为镁化合物：通过镁化合物与聚硅氧烷化合物、包含卤素的硅烷化合物、酯、或醇反应得到的化合物；和通过金属镁与醇、酚或醚在卤代硅烷、五氯化磷、或亚硫酸氯存在下反应得到的化合物。

某些实施方案中，所述镁化合物可以是卤化镁，尤其是氯化镁或有 1-10 个碳原子的烷基的氯化烷基镁；有 1-10 个碳原子的烷氧基的氯化烷氧基镁；和有 6-20 个碳原子的芳氧基的氯化芳氧基镁。

所用镁溶液可通过在存在或不存在烃类溶剂的情况下使所述镁化合物溶于醇制成溶液而制备。

用于本发明的烃类溶剂的类型可以是脂族烃如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、和煤油；脂环族烃如环苯、甲基环苯、环己烷、和甲基环己烷；芳族烃如苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、枯烯、和繖花烃；和卤代烃如二氯丙烷、二氯乙烯、三氯乙烯、四氯化碳、和氯苯。

由镁化合物制备镁溶液可用醇作溶剂在存在或不存在烃类溶剂(如前面所述)的情况下进行。醇的类型可包括含 1-20 个碳原子的醇如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、辛醇、癸醇、十二烷醇、十八烷醇、苜醇、苯乙醇、异丙基苜醇、和枯醇，优选的醇可选自含

1-12 个碳原子的醇。

所得催化剂的平均粒度和粒度分布可取决于所用醇的类型和量、镁化合物的类型、和镁化合物与醇之比。用于获得镁溶液的醇的用量为至少 0.5mol、或者可为约 1.0-20mol、或更特别地约 2.0-10mol/mol 镁化合物。

制备镁溶液的过程中，镁化合物与醇的反应可在烃存在下进行。反应温度虽然可根据所用醇的类型和量改变，但可为至少约-25℃、优选约-10 至 200℃、或更优选约 0 至 150℃。反应时间可为约 15 分钟至 5 小时、或优选约 30 分钟至 4 小时。

可使步骤(1)中制备的镁溶液与作为电子给体的磷化合物和有至少一个烷氧基的硅化合物反应形成镁组合物溶液。

所述电子给体中，所用磷化合物优选为以下通式所示：



其中 X 为卤原子， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为烃如有 1-20 个碳原子的烷基、链烯基或芳基，可相同或不同，a、b、c、d、e 和 f 为 0 和 3 之间的整数，满足条件 $a+b+c=3$ 和 $d+e+f=3$ 。这些磷化合物的类型包括三氯化磷、三溴化磷、氯代亚磷酸二乙酯、氯代亚磷酸二苯酯、溴代亚磷酸二乙酯、溴代亚磷酸二苯酯、氯代亚磷酸二甲酯、氯代亚磷酸苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三正丁酯、亚磷酸三辛酯、亚磷酸三癸酯、亚磷酸三苯酯、磷酸三乙酯、磷酸三正丁酯、和磷酸三苯酯。满足上式的其它磷化合物也可使用。

至于用量，0.25mol 或更低/mol 镁化合物、更优选 0.2mol 或更低/mol 镁化合物是适合的。

作为步骤(2)中可用作另一种电子给体的有至少一个烷氧基的硅化合物，在某些实施方案中可使用以下通式所示化合物： $\text{R}^1_a\text{R}^2_b\text{R}^3_c\text{R}^4_d\text{Si}(\text{OR}^5)_e$ ，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 均为有 1-12 个碳原子的烃，可相同或不同，a、b、c、d 和 e 为 0 和 4 之间的整数，满足条件 $a+b+c+d+e=4$ 。

例如，可使用以下化合物：二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧

基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基苯基甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、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、丁基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、乙基三异丙氧基硅烷、乙烯基三丁氧基硅烷、硅酸乙酯、硅酸丁酯或甲基三芳氧基硅烷。

这些化合物的用量可为约 0.05-3mol、或优选约 0.1-2mol/mol 镁。

适合于所述镁溶液、磷化合物和烷氧基硅化合物反应的温度为约 0 至 100℃、或更优选约 10 至 70℃。

可用通式 $Ti(OR)_aX_{4-a}$ 所示钛化合物(其中 R 为有 1-10 个碳原子的烷基, X 为卤原子, “a” 为 0 和 4 之间的整数)和卤代烷烃的液体混合物处理步骤(2)中制备的镁溶液使催化剂粒子重结晶。

满足以上通式的钛化合物的例子是: 四卤化钛如 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 和 TiI_4 ; 三卤化烷氧基钛如 $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 和 $Ti(O(i-C_4H_9))Br_3$; 二卤化烷氧基钛如 $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(O(i-C_4H_9))_2Cl_2$ 和 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$; 和四烷氧基钛如 $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 和 $Ti(OC_4H_9)_4$ 。也可使用上述钛化合物的混合物。优选的钛化合物是含有卤素的那些, 更优选四氯化钛。

所述卤代烷烃可以是有 1-20 碳原子的烃类化合物, 此化合物可单独使用或以两或多种上述化合物的混合物形式使用。

卤代烷烃化合物的例子包括: 一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷、一氯乙烷、1,2-二氯乙烷、一氯丙烷、一氯丁烷、一氯仲丁烷、一氯叔丁烷、一氯环己烷、氯苯、一溴甲烷、一溴丙烷、一溴丁烷和一碘甲烷。优选的卤代烷烃化合物是氯代烷烃化合物。

在镁溶液的重结晶中钛化合物和硅化合物的混合物的适合用量为约 0.1-200mol、优选约 0.1-100mol、更优选约 0.2-80mol/mol 镁化合物。钛化合物与硅化合物的混合摩尔比为约 1: 0.05-0.95、更优选约 1: 0.1-0.8。

所述镁化合物溶液与钛化合物和硅化合物的混合物反应时，重结晶的固体物质组分的形状和大小主要取决于反应条件。

因此，为控制粒子形状，可优选使所述镁化合物溶液与钛化合物和硅化合物的混合物在足够低的温度下反应产生固体物质组合物。所述反应温度可为约-70至70℃、更优选约-50至50℃。所述接触反应之后，使所述反应温度缓慢升高以进行在约50至150℃下持续约0.5-5小时的充分反应。

可使如上所述得到的固体催化剂粒子再与附加的钛化合物反应。所用钛化合物可以是卤化钛或卤化烷氧基钛，其中烷氧基官能团有1-20个碳原子。适当时也可使用这些化合物的混合物。这些化合物中，卤化钛或其中烷氧基官能团有1-8个碳原子的卤化烷氧基钛是适合的，更优选的化合物是四卤化钛。

按本文所述方法制备的催化剂可用于乙烯的聚合和共聚。特别地，所述催化剂可有利地用于乙烯的均聚，也可用于乙烯与有3或更多碳原子的 α -烯烃如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯或1-己烯的共聚。

使用本文所述催化剂的聚合反应可用催化剂体系进行，所述催化剂体系包括：(I) 本文所述包括镁、钛、卤素、和电子给体的固体钛络合物催化剂；和(II) 包括周期表第II或III族金属的有机金属化合物。

所述有机金属化合物(II)可用以下通式表示： MR_n ，其中M为周期表第II或IIIA族金属组分，如镁、钙、锌、镉、铝或镓，R为有1-20个碳原子的烷基，如甲基、乙基、丁基、己基、辛基或癸基，n为上述金属组分的原子化合价。某些实施方案中，所述有机金属化合物为有1-6个碳原子的烷基的三烷基铝，如三乙基铝和三异丁基铝、或其混合物。适当时，也可使用有一或多个卤素或氢根基团的有机铝化合物，如二氯化乙基铝、氯化二乙基铝、倍半氯化乙基铝、或氢化二异丁基铝。

用于聚合反应之前，可使本文所述固体钛络合物催化剂组分与乙

烯或 α -烯烃预聚。所述预聚可在烃类溶剂如己烷存在下、在足够低的温度下、在乙烯或 α -烯烃的压力下、和在上述催化剂组分和有机铝化合物如三乙基铝存在下进行。通过使催化剂粒子被聚合物包围保持催化剂的形状，所述预聚适用于增强聚合后聚合物的形状。预聚后聚合物与催化剂之重量比通常为约 0.1: 1 至 20: 1。

所述聚合反应可在不存在有机溶剂的情况下通过气相聚合或本体聚合、或在有机溶剂存在下通过液态淤浆聚合进行。但这些聚合方法可在不存在氧气、水、和可能起催化毒物作用的其它化合物的情况下进行。

某些实施方案中，聚合反应体系中固体钛络合物催化剂(I)的浓度在液相淤浆聚合中为约 0.001-5mmol 钛原子、更优选约 0.001-0.5mmol 钛原子/l 溶剂。作为溶剂，可使用以下化合物或其混合物：烷烃如戊烷、己烷、庚烷、正辛烷、异辛烷、环己烷和甲基环己烷；烷基芳烃化合物如甲苯、二甲苯、乙苯、异丙基苯、乙基甲苯、正丙基苯和二乙基苯；和卤代芳烃化合物如氯苯、氯萘和邻二氯苯。

在气相聚合的情况下，固体钛络合物催化剂(I)的量为约 0.001-5mmol 钛原子、优选约 0.001-1.0mmol 钛原子、更优选约 0.01-0.5mmol 钛原子/l 聚合反应物。有机金属化合物(II)的优选浓度为约 1-2000mol 铝原子、更优选约 5-500mol 铝原子/mol 催化剂(I)中的钛原子。

为确保高聚合反应速率，所述聚合反应可在足够高的温度下进行，不管聚合方法如何。一般地，适合的温度为约 20 至 200℃、更优选约 20 至 95℃。聚合过程中适合的单体压力为 1-100atm、更优选约 2-50atm。

实施例

提供以下实施例举例说明某些具体实施方案。本领域技术人员应理解以下实施例中所公开的技术代表已发现在实施本发明中很好地起作用的技术。但本领域技术人员应理解在不背离本发明精神和范围的情况下可根据本公开对所公开的具体实施方案进行许多改变而仍获得

类似或同样结果。

实施例 1

固体钛络合物催化剂的制备

按以下方式制备固体钛络合物催化剂组分。

(i): 镁溶液的制备

将 19.0g $MgCl_2$ 和 400ml 癸烷加至配有机械搅拌器并用氮气吹扫过的 1.0 升反应器中。以 700rpm 搅拌后，加入 120ml 2-乙基己醇，所述反应在 110℃ 的温度下进行 3 小时。使反应所得均相溶液冷却至室温 (25℃)。

(ii): 使所述镁溶液与磷化合物和烷氧基硅化合物接触

向冷却至 25℃ 的 (i) 中制备的镁化合物溶液中加入 5.1ml 磷酸三乙酯和 12.0ml 四乙氧基硅，反应进行 1 小时。

(iii) 和 (iv): 用钛化合物和卤代烷烃化合物的混合物处理，和用钛化合物处理

将步骤 (ii) 中制备的溶液温度调至 15℃ 后，用 1 小时的时间向其中滴加 40ml 四氯化钛和 40ml 四氯甲烷的混合物溶液。所述滴加过程结束后，用 1 小时的时间使反应器的温度升至 70℃，并在该温度下保持 1 小时。搅拌后，除去所述溶液的上层清液，向剩余的固体中顺序加入 300ml 癸烷和 100ml 四氯化钛。然后使温度升至 90℃，保持 2 小时。然后使反应器冷却至室温，用 400ml 己烷洗涤直至完全除去未反应的游离四氯化钛。所制备的固体催化剂的钛含量为 3.7%。

聚合

在烘箱中干燥后仍热的情况下装配一个 2 升的高压反应器。交替地用氮气吹扫反应器和抽空反应器三遍，使反应器调整至氮气气氛。然后加入 1000ml 正己烷，加入 1mmol 三乙基铝和 0.03mmol 钛原子的固体钛络合物催化剂之后，加入 1000ml 氢气。在用搅拌器以 700rpm 搅拌的同时使反应器温度升至 80℃，乙烯压力调至 80psi，使所述聚合进行 1 小时。聚合后，使反应器温度降至室温，向所述聚合的物质中加入过量的乙醇溶液。分离和收集所生产的聚合物，在真空烘箱中于

50℃干燥至少6小时，得到白色粉末形式的聚乙烯。

评价

以所生产聚合物(kg)与所用催化剂(g)之重量比计算催化剂的聚合活性，测量所生产聚合物的堆积密度(g/ml)，结果示于表1中。

而且，为通过评价聚合物的分子量评价氢气反应性，通过 ASTM D 1238 中所述方法测量熔体指数(g/10min)，通过通用凝胶渗透色谱法(GPC)测量聚合物的分子量分布，结果示于表1中。一般地，分子量小时熔体指数变大。

实施例 2

以与实施例1中相同的方式制备催化剂，但步骤(iii)中钛化合物和卤代烷烃化合物的混合物的处理用40ml四氯化钛和40ml三氯甲烷的混合物溶液进行。所制备催化剂的钛含量为3.7%。用此催化剂以与实施例1中相同的方式进行聚合，结果示于表1中。

实施例 3

以与实施例1中相同的方式制备催化剂，但步骤(iii)中钛化合物和卤代烷烃化合物的混合物的处理用40ml四氯化钛和40ml叔丁基氯的混合物溶液进行。所制备催化剂的钛含量为3.6%。用此催化剂以与实施例1中相同的方式进行聚合，结果示于表1中。

实施例 4

以与实施例1中相同的方式制备催化剂，但步骤(iii)中钛化合物和卤代烷烃化合物的混合物的处理用40ml四氯化钛和40ml1,2-二氯乙烷的混合物溶液进行。所制备催化剂的钛含量为3.9%。用此催化剂以与实施例1中相同的方式进行聚合，结果示于表1中。

实施例 5

以与实施例1中相同的方式制备催化剂，但步骤(iii)中钛化合物和卤代烷烃化合物的混合物的处理用40ml四氯化钛和40ml氯苯的混合物溶液进行。所制备催化剂的钛含量为4.3%。用此催化剂以与实施例1中相同的方式进行聚合，结果示于表1中。

实施例 6

以与实施例 1 中相同的方式制备催化剂，但步骤(iii)中钛化合物和卤代烷烃化合物的混合物的处理用 60ml 四氯化钛和 60ml 四氯甲烷的混合物溶液进行。所制备催化剂的钛含量为 4.3%。用此催化剂以与实施例 1 中相同的方式进行聚合，结果示于表 1 中。

实施例 7

以与实施例 1 中相同的方式制备催化剂，但步骤(iii)中钛化合物和卤代烷烃化合物的混合物的处理用 80ml 四氯化钛和 80ml 四氯甲烷的混合物溶液进行。所制备催化剂的钛含量为 4.2%。用此催化剂以与实施例 1 中相同的方式进行聚合，结果示于表 1 中。

实施例 8

以与实施例 1 中相同的方式制备催化剂，但步骤(iii)中钛化合物和卤代烷烃化合物的混合物的处理用 60ml 四氯化钛和 30ml 四氯甲烷的混合物溶液进行。所制备催化剂的钛含量为 4.2%。用此催化剂以与实施例 1 中相同的方式进行聚合，结果示于表 1 中。

实施例 9

以与实施例 1 中相同的方式制备催化剂，但步骤(iii)中钛化合物和卤代烷烃化合物的混合物的处理用 40ml 四氯化钛和 80ml 四氯甲烷的混合物溶液进行。所制备催化剂的钛含量为 3.5%。用此催化剂以与实施例 1 中相同的方式进行聚合，结果示于表 1 中。

实施例 10

以与实施例 1 中相同的方式制备催化剂，但步骤(iii)中钛化合物和卤代烷烃化合物的混合物的处理用 60ml 四氯化钛和 30ml 三氯甲烷的混合物溶液进行。所制备催化剂的钛含量为 4.2%。用此催化剂以与实施例 1 中相同的方式进行聚合，结果示于表 1 中。

实施例 11

以与实施例 1 中相同的方式制备催化剂，但步骤(iii)中钛化合物和卤代烷烃化合物的混合物的处理用 40ml 四氯化钛和 80ml 三氯甲烷的混合物溶液进行。所制备催化剂的钛含量为 3.7%。用此催化剂以与实施例 1 中相同的方式进行聚合，结果示于表 1 中。

实施例 12

以与实施例 1 中相同的方式制备催化剂，但步骤(iii)中钛化合物和卤代烷烃化合物的混合物的处理用 60ml 四氯化钛和 30ml 氯苯的混合物溶液进行。所制备催化剂的钛含量为 4.4%。用此催化剂以与实施例 1 中相同的方式进行聚合，结果示于表 1 中。

实施例 13

以与实施例 1 中相同的方式制备催化剂，但步骤(ii)中使用 5.4ml 磷酸三丁酯和 12.0ml 四乙氧基硅。所制备催化剂的钛含量为 4.3%。用此催化剂以与实施例 1 中相同的方式进行聚合，结果示于表 1 中。

实施例 14

以与实施例 1 中相同的方式制备催化剂，但步骤(ii)中使用 8.1ml 亚磷酸三丁酯和 12.0ml 四乙氧基硅。所制备催化剂的钛含量为 4.3%。用此催化剂以与实施例 1 中相同的方式进行聚合，结果示于表 1 中。

实施例 15

以与实施例 1 中相同的方式制备催化剂，但步骤(ii)中使用 4.3ml 氯代亚磷酸二乙酯和 12.0ml 四乙氧基硅。所制备催化剂的钛含量为 3.8%。用此催化剂以与实施例 1 中相同的方式进行聚合，结果示于表 1 中。

实施例 16

以与实施例 1 中相同的方式制备催化剂，但步骤(ii)中使用 2.6ml 三氯化磷和 12.0ml 四乙氧基硅。所制备催化剂的钛含量为 4.5%。用此催化剂以与实施例 1 中相同的方式进行聚合，结果示于表 1 中。

对比例 1

以与实施例 1 中相同的方式制备催化剂，但步骤(ii)中使用 12.0ml 四乙氧基硅而不使用磷酸三乙酯。所制备催化剂的钛含量为 4.0%。用此催化剂以与实施例 1 中相同的方式进行聚合，结果示于表

1 中。

对比例 2

以与实施例 1 中相同的方式制备催化剂，但步骤(ii)中使用 5.1ml 磷酸三乙酯而不使用四乙氧基硅。所制备催化剂的钛含量为 4.3%。用此催化剂以与实施例 1 中相同的方式进行聚合，结果示于表 1 中。

对比例 3

以与实施例 1 中相同的方式制备催化剂，但步骤(ii)中不使用磷酸三乙酯和四乙氧基硅。所制备催化剂的钛含量为 4.5%。用此催化剂以与实施例 1 中相同的方式进行聚合，结果示于表 1 中。

对比例 4

以与实施例 1 中相同的方式制备催化剂，但步骤(iii)中用 40ml 四氯化钛代替四氯化钛和四氯甲烷的混合物。所制备催化剂的钛含量为 4.2%。用此催化剂以与实施例 1 中相同的方式进行聚合，结果示于表 1 中。

对比例 5

以与实施例 1 中相同的方式制备催化剂，但步骤(iii)中用 40ml 四氯化硅代替四氯化钛和四氯甲烷的混合物。所制备催化剂的钛含量为 3.7%。用此催化剂以与实施例 1 中相同的方式进行聚合，结果示于表 1 中。

对比例 6

以与实施例 1 中相同的方式制备催化剂，但步骤(iii)中用 30ml 三乙基铝代替四氯化钛和四氯甲烷的混合物。所制备催化剂的钛含量为 4.3%。用此催化剂以与实施例 1 中相同的方式进行聚合，结果示于表 1 中。

表 1

	活性(kg PE/g 催化剂)	堆积密度(g/ml)	MI(g/10min)	分子量分布(Mw/Mn)
E1	2.3	0.36	31.9	5.6
E2	2.4	0.38	28.2	5.4
E3	2.5	0.37	28.4	6.0
E4	2.4	0.37	29.2	6.1
E5	2.7	0.36	31.1	6.2
E6	2.5	0.38	32.1	5.8
E7	2.7	0.38	27.1	6.3
E8	2.5	0.37	31.8	6.2
E9	2.8	0.37	29.8	6.2
E10	2.6	0.39	30.8	6.1
E11	2.3	0.38	32.4	5.7
E12	2.4	0.37	31.7	5.8
E13	2.3	0.36	28.8	6.0
E14	2.6	0.36	30.9	6.4
E15	2.4	0.37	29.8	6.3
E16	2.7	0.38	28.7	5.9
CE1	1.8	0.32	19.4	6.7
CE2	2.0	0.32	17.5	7.2
CE3	1.9	0.28	9.4	8.6
CE4	2.0	0.31	18.1	7.5
CE5	2.1	0.29	12.8	7.6
CE6	2.2	0.28	6.7	8.5

*E: 实施例, CE: 对比例

从表 1 中可见, 本文所述用于乙烯聚合和共聚的催化剂表现出比对比例高 20-30%的催化活性。此外, 用本文所述催化剂生产的聚合物有比对比例更高的堆积密度和熔体指数、和更窄的分子量分布。

工业实用性

如说明书中所述，在乙烯的聚合和乙烯与其它 α -烯烃的共聚中使用所述催化剂，因所述催化剂的高活性，可以高产率生产聚合物，而且可能不需要除去催化剂残余。用所述催化剂生产的聚合物可显示出极好的物性如高堆积密度和流动性、和窄分子量分布。总之，本文所述固体钛络合物催化剂非常适合作为乙烯聚合和共聚用催化剂。

鉴于此描述，本发明各方面的进一步修改和可选实施方案对于本领域技术人员来说是显而易见的。因此，此描述应解释为只是说明性的和用于教导本领域技术人员实施本发明的一般方法。应理解本文中示出和描述的本发明的形式视为目前优选的实施方案。本文中举例说明和描述的那些元素和物料可被替换，部分和工艺过程可颠倒，本发明的某些特征可独立利用，在得益于本发明的此描述之后所有这些对于本领域技术人员来说都是显而易见的。可在不背离以下权利要求书中所述发明精神和范围的情况下改变本文中所述元素。