



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103108890 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201180013227. 4

C08F 4/649(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 03. 01

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

10155773. 4 2010. 03. 08 EP

CN 101389663 A , 2009. 03. 18, 说明书第 1 页第 1 段至第 5 页第 2 段 .

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2012. 09. 10

CN 87103866 A , 1987. 12. 16, 说明书第 2 页第 4 段至第 6 页第 1 段 .

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/EP2011/052985 2011. 03. 01

WO 2009/027269 A1 , 2009. 03. 05, 说明书第 2 页第 2 段至第 6 页第 2 段 .

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02011/110444 EN 2011. 09. 15

审查员 翟燕燕

(73) 专利权人 巴塞尔聚烯烃意大利有限责任公司
地址 意大利米兰

(72) 发明人 D. 布里塔 G. 科利纳
D. 埃文格利斯蒂 B. 加迪
M. 卡博纳拉 P. 文岑齐

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公司
司 72001

代理人 刘健 万雪松

(51) Int. Cl.

C08F 4/654(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

用于烯烃聚合的催化剂组分

(57) 摘要

本发明涉及用于乙烯及其与烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的混合物的聚合的催化剂组分, 其中 R 是具有 1-12 个碳原子的烷基、环烷基或芳基, 其包含 Ti、Mg、卤素以及属于作为内部电子供体化合物的 1, 2- 二醚的电子供体。本发明的催化剂适合用于乙烯的 (共) 聚合方法中以制备具有窄分子量分布 (MWD) 和高堆积密度的 (共) 聚合物。

1. 基本上球形的催化剂组分,其包含 Mg、Ti 和卤素,具有 6-11 μm 的平均粒度和至少 0.3 cm^3/g 的孔隙率 (P_F),所述孔隙率是通过汞法测定的,并且是由于半径等于或小于 1 μm 的孔导致。

2. 权利要求 1 的催化剂组分,其中所述孔隙率 (P_F) 高于 0.4 cm^3/g 。

3. 权利要求 1 的催化剂组分,其中通过 BET 方法测定的表面积低于 100 m^2/g 。

4. 权利要求 1 的催化剂组分,其中平均粒度为 7-10 μm 。

5. 权利要求 1 的催化剂组分,其进一步包含式 (I) 的电子供体化合物



其中 R_a 是甲基或氢或与 R_4 缩合形成环, R_1 、 R_2 和 R_3 独立地是氢或 C1-C20 烷基,所述烷基可能包含杂原子, R_4 和 R_5 是 C1-C20 烷基,或 $\text{R}_6\text{CO}-$ 基团,其中 R_6 是 C1-C20 烷基;条件是当 R_a 是氢时, R_4 和 R_5 不同时是甲基,以及当 R_a 和 R_4 形成环时, R_5 是 C1- C20 烷基。

6. 权利要求 5 的催化剂组分,其中 R_4 和 R_5 是选自 C1-C5 烷基的烷基。

7. 权利要求 5 的催化剂组分,其中 R_1 - R_3 是氢。

8. 权利要求 5 的催化剂组分,其中 R_4 和 R_5 是甲基。

9. 权利要求 5 的催化剂组分,其中所述式 (I) 的电子供体化合物选自二乙酸乙二醇酯、1, 2- 二甲氧基丙烷、1, 2- 二乙氧基丙烷、甲基四氢糠基醚。

10. 权利要求 5 的催化剂组分,其特征在于所述 Ti 原子源自包含至少一个 Ti- 卤素键的钛化合物,所述 Mg 原子源自氯化镁。

11. 用于式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的烯烃的聚合的催化剂,其中 R 是氢或具有 1-12 个碳原子的烷基,所述催化剂包含下列物质之间反应的产物:

(a) 前述权利要求中任一项的固体催化剂组分,以及

(b) 烷基铝化合物。

12. 用于烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的聚合的方法,其中 R 是氢或具有 1-12 个碳原子的烷基,所述方法在存在权利要求 11 的催化剂的情况下进行。

用于烯烃聚合的催化剂组分

[0001] 本发明涉及用于乙烯及其与烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的混合物的聚合的催化剂组分,其中 R 是具有 1-12 个碳原子的烷基、环烷基或芳基,其包含 Ti、Mg、卤素,其特征为粒度和孔隙率的特定组合。本发明的催化剂组分特别适合用于乙烯的淤浆(共)聚合方法中从而以非常高的收率和堆积密度制备(共)聚合物。

[0002] 用于制备乙烯聚合物的淤浆聚合是已知的技术,其中将非可聚合的烃类稀释剂用作反应介质。这种聚合通常在湍流反应器中进行,如环管形式的连续管式反应器,或在连续搅拌的罐式反应器中。所谓的环管反应器是众所周知的,在化学技术百科全书,第三版,第 16 卷第 390 页 (Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition, vol. 16 page 390) 中描述。这在相同类型的设备中可以生产 LLDPE 和 HDPE 树脂。

[0003] 在这种类型的聚合中,以高收率和高堆积密度聚合的能力对于催化剂是关键特性。当涉及基于每个单一步骤中产生不同分子量的聚合物部分的多步骤方法时,这尤其重要。

[0004] 事实上在这种情况下,在存在氢的情况下实施的聚合步骤中制备的是低分子量部分,氢通常对催化剂的活性具有抑制作用;在这些条件下,如果催化剂没有足够的活性,整个过程的生产率变得很差。

[0005] 另一方面,为了得到高工厂生产率,需要聚合物的高堆积密度。根据 EP1611175 B1,当通过使用具有小于 $20\text{ }\mu\text{m}$ 和大于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的粒度分布 D50 的 Ziegler-Natta 催化剂在浆环管反应器技术中聚合乙烯时,可能产生更低量的大聚合物颗粒和增加的聚合物堆积密度,这也导致了更高的沉淀效率。除了其大小之外,在催化剂的特征方面,EP1611175 B1 中所述的实验根本没有包含任何信息。事实上,申请人的经历是,在所述文件中提出的技术方案对于获得高活性催化剂是不彻底的。

[0006] W02007/096255 公开了基本上球形的催化剂,其包含必需元素 Mg、Ti 和卤素并包含式 (I) 的电子供体化合物

[0007] $\text{R}_a\text{CR}_1(\text{OR}_4)-\text{CR}_2\text{R}_3(\text{OR}_5)$ (I)

[0008] 其中 R_a 是甲基或氢或与 R_4 缩合形成环, R_1 、 R_2 和 R_3 独立地是氢或 C1-C20 烷基,所述烷基可能包含杂原子, R_4 和 R_5 是 C1-C20 烷基,或 $\text{R}_6\text{CO}-$ 基团,其中 R_6 是 C1-C20 烷基,或者它们可以分别与 R 和 R_3 连接形成环;条件是当 R_a 是氢时, R_4 和 R_5 不同时是甲基,以及当 R_a 和 R_4 形成环时, R_5 是 C1-C20 烷基。这种催化剂据说对淤浆 PE 聚合是有用的。在实施例 1 中,使用 $12\text{ }\mu\text{m}$ 的粒度的催化剂。申请人重新生产了所述催化剂并在适当条件下对其进行了测试,发现其活性被改进了。

[0009] 申请人惊讶地发现,结合特定粒度和孔隙率的催化剂组分表现出改进的活性,适合用于淤浆 PE 聚合。

[0010] 因此,本发明的目标是基本上球形的催化剂组分,其包含基本元素 Mg、Ti 和卤素,具有 $6-11\text{ }\mu\text{m}$ 的粒度和至少 $0.3\text{ cm}^3/\text{g}$ 的孔隙率 (P_F) (用汞法测定的,并且是由于半径等于或小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的孔导致)。

[0011] 优选地,孔隙率 (P_F) 高于 $0.4\text{ cm}^3/\text{g}$,优选 $0.4-0.9\text{ cm}^3/\text{g}$,更优选 $0.4-0.7\text{ cm}^3/\text{g}$ 。

[0012] 优选地,所述固体催化剂组分(A)的特征在于通过 BET 方法测定的表面积低于 100,优选为 30-80 m^2/g 。通过 BET 方法测定的孔隙率通常为 0.1-0.7 m^2/g 。

[0013] 在优选的方面中,本发明的催化剂组分包含 Ti 化合物,其具有至少一个在氯化镁载体上的 Ti- 卤素键,所述氯化镁优选二氯化镁,更优选活化形式的二氯化镁。在本申请的上下文中,术语氯化镁是指具有至少一个氯化镁键的镁化合物。

[0014] 在本发明的催化剂组分中,对于由于高达 1 μm 的孔导致的孔隙率,平均孔半径值高于 0.06 μm ,优选高于 0.08 μm ,更优选在 0.085-0.18 μm 的范围内。

[0015] 优选地,固体催化剂组分具有在 7-10 μm 之间的平均直径。作为具有基本上球形形态的颗粒,它们是这样的含义,其中较大的轴与较小的轴之间的比例等于或者小于 1.5,优选小于 1.3。该值可以通过已知的方法,如光学或电子显微镜测量。

[0016] 尤其优选的是固体催化剂组分,其中 Ti 原子源自包含至少一个 Ti- 卤素键的钛化合物, Mg 原子源自氯化镁。优选地,在本发明的催化剂中,至少 70% 的钛原子、更优选至少 90% 的钛原子在 +4 价状。

[0017] 在具体实施方式中,二氯化镁是活化形式。在催化剂组分的 X- 射线光谱中不再存在出现在非活化的二氯化镁的光谱中的主要强度反射(通常具有小于 3 m^2/g 的表面积),但是在它的位置处存在最大强度的位置相对于主要强度反射的位置移动的光环这一事实,或者主要强度反射的半峰宽比非活化的二氯化镁的对应的反射的半峰宽大至少 30% 这一事实可以辨识本发明的催化剂组分中存在的二氯化镁的活化形式。活性最高的形式是其中光环出现在固体催化剂组分的 X- 射线光谱中的那些。

[0018] 在二氯化镁的活性最高的形式的情况下,光环出现于在非活化的二氯化镁的光谱中位于 2.56 Å 的晶面间距的反射处。

[0019] 优选的钛化合物是式 $\text{TiX}_n(\text{OR}^7)_4-n$ 的卤化物或化合物,其中 $1 \leq n \leq 3$, X 为卤素,优选氯, R^7 为 C_1 - C_{10} 烷基。尤其优选的钛化合物是四氯化钛和式 TiCl_3OR^7 的化合物,其中 R^7 具有上面给定的含义,尤其选自甲基、正丁基或异丙基。

[0020] 本发明的催化剂组分也可包含电子供体以控制分子量分布。尤其地,内部供体的存在通常使 MWD 变窄。

[0021] MWD 是乙烯聚合物的重要特征,因为它影响了流变特性并因此影响加工性能,最终影响机械性能。窄 MWD 的聚合物尤其适合用于铸制薄膜和注塑制模,因为这使制造的物品中的变形和收缩问题最小化。乙烯聚合物的分子量分布的宽度通常表示为熔体流动比 F/E,这是用 21.6 Kg 的载荷测量的熔融指数(熔融指数 F)和用 2.16 Kg 的载荷测量的熔融指数(熔融指数 E)之间的比例。根据 ASTM D-1238 在 190°C 进行熔融指数的测量。

[0022] 具有获得具有窄分子量分布的聚合物的能力的催化剂组分也用于制备具有宽分子量分布的聚合物组合物。事实上,制备宽 MWD 聚合物的最常用方法是多步骤方法,其基于在每个步骤中生产不同分子量的聚合物部分,随后在催化剂颗粒上形成具有不同长度的大分子。

[0023] 电子供体化合物(ED)可以选自醚类、酯类、胺类和酮类。其存在的量可以使最终的固体催化剂组分中 ED/Ti 摩尔比为 0.01-5,优选 0.05- 小于 1,尤其为 0.1-0.5。

[0024] 优选地,电子供体可以选自式(I)的那些

[0025] $\text{R}_a\text{CR}_1(\text{OR}_4)-\text{CR}_2\text{R}_3(\text{OR}_5)$ (I)

[0026] 其中 R_a 是甲基或氢或与 R_4 缩合形成环, R_1 、 R_2 和 R_3 独立地是氢或 C1-C20 烷基, 所述烷基可能包含杂原子, R_4 和 R_5 是 C1-C20 烷基, 或 R_6CO- 基团, 其中 R_6 是 C1-C20 烷基, 或者它们可以分别与 R 和 R_3 连接形成环; 条件是当 R_a 是氢时, R_4 和 R_5 不同时是甲基, 以及当 R_a 和 R_4 形成环时, R_5 是 C1-C20 烷基。

[0027] 优选地, 在式 (I) 的电子供体化合物中, R_a 是甲基。

[0028] 优选地, 在式 (I) 的电子供体化合物中, R_1 - R_3 是氢。当 R_4 和 R_5 是烷基时, 它们优选选自 C1-C5 烷基, 更优选选自甲基或乙基。优选地, 它们都是甲基。在 R_6CO 基团中, 优选乙酰基。

[0029] 式 (I) 的特定电子供体化合物是二乙酸乙二醇酯、1, 2-二甲氧基丙烷、1, 2-二乙氧基丙烷、甲基四氢糠基醚。最优选 1, 2-二甲氧基丙烷。

[0030] 制备基本上球形的催化剂组分的一种优选方式是通过将具有至少一个 Ti- 卤素键的钛化合物与具有足够小的大小的基本上球形颗粒形式的式 $MgCl_2 \cdot nROH$ 加合物进行反应, 其中 n 通常为 1-6, ROH 是任选地在式 (I) 的电子供体存在的情况下的醇。可以通过在液态烃中乳化加合物并随后通过快速淬火使它们凝固而从融化的加合物制备球形的 $MgCl_2 \cdot nROH$ 加合物。

[0031] 通过以维持在混合器条件 (如具有的雷诺数 (Reynolds number) (Re_M) 为 10,000-80,000, 优选 30,000-80,000) 的方式将高能量剪切应力提供给系统而获得适当小的平均粒度。通过上面提到的修改的雷诺数 (Re_M) 描述混合器内液体流体的类型, 所述修改的雷诺数通过式 $Re = NL^2 \cdot d / \eta$ 来定义, 其中 N 是每单位时间内的搅拌器的旋转次数, L 是搅拌器的特征长度, 而 d 是乳液的密度, η 是动力粘度。由于上面所述内容, 它的结果是, 降低加合物的粒度的方法之一是增加提供至系统的剪应力。通过可以通过增加搅拌器的旋转次数, 或者如 W005/039745 (其说明书被援引并入) 中所述, 通过使用用于制备具有适当小的大小的分散相的颗粒的乳液的特定设备而做到这一点。

[0032] 根据 W002/051544 (其说明书在此处被援引并入), 当在淬火阶段的乳液转移期间以及同样的淬火期间保持高雷诺数时, 可以获得尤其好的结果。

[0033] 当将足够的能量提供给系统时, 可以获得具有要求的小的大小的加合物的球形颗粒。

[0034] 如此获得的加合物颗粒的平均粒度 (用在下面的表征部分所述的方法测定) 为 6-11 μm , 优选 6-10 μm , 优选具有低于 1.2 的粒度分布 (SPAN), 所述粒度分布用式 $\frac{P90 - P10}{P50}$ 计算, 其中在根据同样的方法测定的粒度分布曲线中, 其中 P90 是使颗粒的总体积的 90% 的直径低于该值的直径值; P10 是使颗粒的总体积的 10% 的直径低于该值的直径值, 以及 P50 是使颗粒的总体积的 50% 的直径低于该值的直径值。

[0035] 可以通过根据 W005/039745 和 W002/051544 的教导使粒度分布固有地狭窄。然而, 在这种方法或进一步使 SPAN 变窄的替代方案中, 可以通过适当的方法如机械筛选和 / 或在流体流中淘析而去除最大和 / 或最精细的部分。

[0036] 尤其地, 任选地在烃溶剂存在的情况下使 $MgCl_2 \cdot nROH$ 与过量的包含式 (I) 的电子供体的液态 $TiCl_4$ 反应。反应温度最初为 0°-25°C, 然后增加至 80-135°C。然后, 固体可以再一次与 $TiCl_4$ 反应, 分离并用液态烃洗涤, 直到在洗涤液中不能检测到氯离子。如果使用,

优选将式 (I) 的电子供体化合物与钛化合物一起加入反应体系。然而,它也可以首先与单独的加合物接触,然后如此形成的产物与钛化合物反应。作为替代方法,可以在加合物和钛化合物之间的反应完成后加入电子供体化合物。

[0037] 可以通过在每个步骤后分离固体中间产物,或者通过在具有液体加料口和过滤装置的反应单元中的半连续模式(其中分批加入固体起始加合物,连续加入液态反应物)而分批进行反应。例如在 W002/48208(其相关部分被援引并入)中公开了这种技术。

[0038] 在本发明的优选方面中,在与钛化合物反应之前,在 50-150℃ 的温度时将球形化的加合物进行热脱醇,直到每 mol 氯化镁的醇含量减少至低于 2 的值,优选为 0.3-1.5 mol 的值。

[0039] 任选地,可以用能够与醇的 OH 基团反应并进一步使加合物脱醇直到含量降低至通常低于 0.5 mol 的值的化学试剂最终处理所述脱醇的加合物。

[0040] 可以通过根据已知方法将本发明的固体催化剂组分与有机铝化合物反应而将它们转化为用于烯烃聚合的催化剂。

[0041] 尤其地,本发明的目标是用于烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 聚合的催化剂,其中 R 是氢或具有 1-12 个碳原子的烃基,其包含下列物质之间反应的产物:

[0042] (a) 如上所述的固体催化剂组分,

[0043] (b) 烷基铝化合物,以及,任选的

[0044] (c) 外部电子供体化合物。

[0045] 烷基-Al 化合物可以优选选自三烷基铝化合物,如三甲基铝(TMA)、三乙基铝(TEAL)、三异丁基铝(TIBA)、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝。也可以使用烷基铝卤化物和尤其是烷基铝氯化物,如氯化二乙基铝(DEAC)、氯化二异丁基铝,三氯化二铝和氯化二甲基铝(DMAC)。也可能使用,在某些情况下优选,三烷基铝和烷基铝卤化物的混合物。它们之中,尤其优选 TEAL 和 DEAC 之间的混合物。还优选使用或单独或混合的 TEAL 和 TIBA。外部电子供体化合物可以选自醚类、酯类、胺类、酮类、腈类、硅烷类和上述物质的混合物。尤其地,它可以有利地选自 C2-C20 脂肪醚,尤其是优选具有 3-5 个碳原子环醚的环醚,如四氢呋喃、二氧杂环己烷。

[0046] 可以将上面提到的组分(a)-(c)分别进料到反应器中,其中在聚合条件下可以利用它们的活性。任选地在小量烯烃存在的情况下预先接触上述组分持续 0.1-120 分钟、优选 1-60 分钟的时间期间可能是有利的。可以在 0-90℃、优选 20-70℃ 的温度时在液体稀释剂中进行预先接触。

[0047] 如前所述,本发明的催化剂可用于任何类型的淤浆聚合过程中。他们尤其适合用于在惰性介质中的淤浆聚合,这可以在连续搅拌的罐式反应器中或在环管反应器中进行。在优选的实施方式中,所述具有小的平均粒度的固体催化剂组分尤其适合用于两个或更多个级联环管或搅拌的罐式反应器中使用,在每个反应器中生产具有不同的分子量和/或不同组成的聚合物。催化剂可以聚合任何烯烃,优选 α -烯烃,如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯等。然而,如前所述,本发明的催化剂尤其适合用于以非常高的收率制备具有高堆积密度和任选的窄分子量分布的乙烯聚合物。

[0048] 除了上面提到的乙烯均聚物和共聚物之外,本发明的催化剂也适合用于制备非常低密度和超低密度聚乙烯(密度低于 0.920 g/cm³,至 0.880 g/cm³的 VLDPE 和 ULDPE),其

由乙烯和一种或更多种具有 3-12 个碳原子的 α -烯烃的共聚物组成,其源自乙烯的单元的摩尔含量高于 80%;具有更小的二烯比例的乙烯和丙烯的弹性共聚物和乙烯和丙烯的弹性三元聚合物,其源自乙烯的单元的重量含量为约 30% -70%。

[0049] 给出下面的实施例来进一步以非限制性方式描述本发明。

[0050] 表征

[0051] 该特性是根据下面的方法测定的:

[0052] 加合物和催化剂的平均粒度

[0053] 用“Malvern Master Sizer 2000”装置通过基于单色激光的光学衍射原理的方法测定。平均大小表示为 P50。

[0054] 用氮测定孔隙率和表面积:根据 B. E. T. 方法(使用 Carlo Erba 的 SORPTOMATIC 1900 的装置)测定。

[0055] 用汞测定孔隙率和表面积:

[0056] 用 Carlo Erba 的“Porosimeter 2000 系列”进行测定。

[0057] 通过在压力下汞的吸收测定孔隙率。对于该测定,使用连接汞储存池和高真空泵($1 \cdot 10^{-2}$ 毫巴)的校准的膨胀计(直径 3 mm)CD₃ (Carlo Erba)。将称重的量的样品放置在膨胀计中。然后将该装置放置在高真空(<0.1 mm Hg)下并在这些条件下维持 20 分钟。然后将膨胀计连接到汞储存池,允许汞缓慢流入膨胀计,直到它到达在膨胀计上 10 cm 高度标记的水平。关闭将膨胀计连接至真空泵的阀门,然后用氮气将汞压力逐渐增高至 140 kg/cm²。在压力的作用下,汞进入孔,水平根据材料的孔隙率下降。

[0058] 从积分的孔分布曲线(这是汞的体积减少和应用的压力值的函数)直接计算孔隙率(cm³/g)(总的孔隙率和由于高达 1 μ m 的孔导致的孔隙率)、孔分布曲线和平均孔大小(所有这些数据由连接孔隙率计的计算机提供并详细计算的),这些数据为

[0059] 堆积密度:DIN-53194

[0060] Mg、Ti_(tot)的测定:已经在“I. C. P SPECTROMETER ARL Accuris”上,经由电感耦合等离子体发射光谱(ICP)来进行的。

[0061] 该样品是通过在“fluxy”铂金坩埚中分析称重 0.1 $\div$ 0.3g 的催化剂和 3g 的偏硼酸锂/四硼酸锂 1/1 的混合物来制备的。将该坩埚置于弱的本生灯火焰(Bunsen flame)上进行燃烧步骤,然后在加入几滴 KI 溶液之后,插入专用设备“Claisse Fluxy”用于完成燃烧。用 5%v/v HNO₃溶液收集残留物,然后在下面的波长处通过 ICP 分析:镁,279.08 nm;钛,368.52 nm;铝,394.40 nm。

[0062] Cl的测定:已经通过电势计滴定进行。

[0063] OR基团的测定:通过气相色谱分析进行。

[0064] 用氮测定孔隙率和表面积:根据 B. E. T. 方法(装置使用 Carlo Erba 的 SORPTOMATIC 1900)测定。

[0065] 熔融指数:

[0066] 根据 ASTM D-1238 在 190°C 以下列载荷测定熔融指数(M. I.):

[0067] 2.16 Kg, MI E = MI_{2.16}°

[0068] 21.6 Kg, MI F = MI_{21.6}°

[0069] 然后将比例:F/E = MI F/MI E = MI_{21.6}/MI_{2.16}定义为熔体流动比(MFR)

[0070] HDPE聚合测试的通用步骤

[0071] 将 1.6 升无水己烷、报告量的催化剂组分和 0.5 g 三乙基铝 (TEAL) 加入在 70℃ 用 N₂ 流脱气的 4.5 升的不锈钢高压反应釜中。将整个搅拌, 加热至 50℃, 此后加入 4 巴 H₂ 和 8 巴乙烯。将反应器温度升高至 75℃, 然后聚合持续 3 小时, 在此期间加入乙烯以保持压力恒定。结束时, 将该反应器减压并在 60℃ 真空下干燥回收的聚合物。

[0072] 比较实施例 1

[0073] 制备球形 MgCl₂/EtOH 加合物

[0074] 根据 EP1673157 的实施例 2 中所述的方法制备包含约 3 mol 醇的具有球形并且平均大小约为 12 μm 的氯化镁和醇加合物。

[0075] 固体组分的制备

[0076] 根据通用方法制备的球形载体在氮气流下和 50–150℃ 的温度下进行热处理, 直到获得残留乙醇含量约为 35% (对于每摩尔 MgCl₂ 的 1.1 摩尔的乙醇) 的球形颗粒。

[0077] 将 1L TiCl₄、70 g 如上所述制备的载体 (在 0℃ 温度时) 和 3.6 ml 1, 2-二甲氧基丙烷 (1, 2DMP) (Mg/DMP = 16 mol/mol) 加入配备搅拌器的 2L 玻璃反应器中。加热整个混合物并在搅拌条件下在 100℃ 保持 60 分钟。此后, 停止搅拌并吸出液体。在 60℃ 用新鲜己烷 (1 升) 进行两次洗涤, 然后在室温时再进行另外两次己烷洗涤。排出球形固体组分并在约 50℃ 及真空下干燥。

[0078] 固体的组成如下:

[0079] 总的钛 4.2 % (重量)

[0080] Mg 18.3% (重量)

[0081] 1, 2-DMP 2.4 % (重量)

[0082] 然后根据通用的聚合方法将如此制备的催化剂用于乙烯聚合中。结果如表 1 中所示。

[0083] 实施例 2

[0084] 制备球形 MgCl₂/EtOH 加合物

[0085] 根据 EP1673157 的实施例 3 中所述的方法使用 0.06 的熔融加合物 / 矿物油重量加料比例制备包含约 3 mol 醇的具有球形并且平均大小约为 9 μm 的氯化镁和醇加合物。

[0086] 用实施例 1 中已经公开的相同方法和配方进行醇含量的减少和催化剂的制备。

[0087] 最终的固体组成如下所示:

[0088] 总的钛 6% (重量)

[0089] Mg 17.7% (重量)

[0090] 1, 2-DMP 2.7% (重量)

[0091] 根据说明书中报告的方法测定的其孔隙率为 0.5 cm³/g。

[0092] 在表 1 中, 将聚合数据与实施例 1 的催化剂进行比较。

[0093] 实施例 3

[0094] 将 1.6 L TiCl₄ 加入配备搅拌器和过滤器的 2L 玻璃反应器中。使内部温度达到 0℃, 加入 320 g 如上所述制备的载体和 15.4 ml 1, 2-二甲氧基丙烷 (1, 2DMP) (Mg/DMP = 20 mol/mol)。加热整个混合物并在搅拌条件下在 100℃ 保持 120 分钟。在该时间期间, 以 1.6 L/h 的速率加入预热的 TiCl₄, 从反应器连续地抽出液体从而使悬浮液的初始体积保持

恒定。在 60℃用新鲜己烷 (1.6 L) 进行三次洗涤,然后在室温下再进行另外两次己烷洗涤。排出球形固体组分并在约 50℃及真空下干燥。

[0095] 固体的组成如下:

[0096]	总的钛	5.6%(重量)
[0097]	Mg	18.5%(重量)
[0098]	1, 2-DMP	2.8%(重量)

[0099] 聚合结果如表 1 中所示。

[0100] 比较实施例 4

[0101] 在通用步骤中所述的相同的条件下进行的聚合试验中采用平均大小约为 5 微米并且孔隙率低于 0.3 cm³/g 商售的催化剂,其区别在于仅仅进料了 7 巴的乙烯并且聚合时间持续 2 小时。聚合结果如表 1 中所示。

[0102] 实施例 5

[0103] 在比较实施例 4 中所述的相同条件下进行的聚合试验中采用了实施例 2 的催化剂。数据如表 1 中所示。

[0104] 表 1

[0105]

实施例	里程 (Mileage)	MIE	F/E	B. D. P.
	(KgPE/gctz)	(g/10')		g/cc
比较实施例 1	52	1. 0	30. 5	0. 39
2	72	1. 1	28. 5	0. 39
3	86	1. 5	28. 2	0. 40
比较实施例 4	26	0. 3	34	0. 288
5	31	0. 42	28. 6	0. 355