



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02802892.9

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1231500C

[22] 申请日 2002. 6. 17 [21] 申请号 02802892.9

[30] 优先权

[32] 2001. 6. 21 [33] KR [31] 2001/35270

[86] 国际申请 PCT/KR2002/001140 2002. 6. 17

[87] 国际公布 WO2003/000745 英 2003. 1. 3

[85] 进入国家阶段日期 2003. 5. 14

[71] 专利权人 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 金湘烈 李 源

审查员 石腾飞

[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 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 乙烯的聚合与共聚用催化剂

[57] 摘要

通过含下述步骤的工艺，制备乙烯的聚合与共聚用的固体钛配合物催化剂：(1)通过使卤化镁化合物与醇反应，制备镁溶液；(2)使该镁溶液与具有至少一个羟基的酯化合物和具有至少一个烷氧基的硅化合物反应，生产含镁成分的溶液；和(3)通过使含镁成分的溶液与钛化合物和卤代烷烃化合物的混合物反应，生产固体钛催化剂。本发明的乙烯聚合与共聚用的固体钛配合物催化剂显示出高的催化活性、高的氢气反应性和控制的粒径，和在乙烯的聚合与共聚中可有利地使用该催化剂生产高堆积密度的聚合物。

1. 一种通过含下述步骤的方法制备的乙烯聚合与共聚用催化剂:

(1)通过使卤化镁化合物与醇反应, 制备镁溶液;

(2)使该镁溶液与具有至少一个羟基的酯化合物和具有至少一个烷氧基的硅化合物反应, 生产含镁成分的溶液; 和

(3)通过使含镁成分的溶液与钛化合物和卤代烷烃化合物的混合物反应, 生产固体钛催化剂, 其中钛化合物用通式  $Ti(OR)_aX_{4-a}$  表示, 其中 R 是具有 1-10 个碳原子的烷基, X 是卤原子, a 是 0 至 4 之间的整数。

2. 权利要求 1 的催化剂, 其中该方法进一步包括使固体钛催化剂与额外的钛化合物反应。

3. 权利要求 1 的催化剂, 其中具有至少一个羟基的酯化合物是具有至少一个羟基的不饱和脂族酸酯、具有至少一个羟基的脂族单酯或聚酯、具有至少一个羟基的芳族酯或具有至少一个羟基的脂环族酯。

4. 权利要求 1 的催化剂, 其中具有一个烷氧基的硅化合物是通式  $R^1_aR^2_bR^3_cR^4_dSi(OR^5)_e$  表示的化合物, 其中  $R^1, R^2, R^3, R^4,$  和  $R^5$  各自独立地为具有 1-12 个碳原子的烃基, 和其中 a,b,c,d 和 e 是 0 至 4 的整数, 和其中 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, 其中卤代烷烃化合物是含有至少一个卤素和具有 1-20 个碳原子的烃化合物。

6. 权利要求 1 的催化剂, 其中钛化合物与卤代烷烃化合物的混合物的用量为 0.1-200mol/mol 卤化镁化合物, 和其中卤代烷烃化合物与钛化合物的混合摩尔比为 0.05-0.95。

7. 一种制备乙烯的聚合与共聚用催化剂的方法, 其包括:

(1)通过使卤化镁化合物与醇反应, 制备镁溶液;

(2)使该镁溶液与具有至少一个羟基的酯化合物和具有至少一个烷氧基的硅化合物反应, 生产含镁成分的溶液; 和

(3)通过使含镁成分的溶液与钛化合物和卤代烷烃化合物的混合

物反应，生产固体钛催化剂，其中钛化合物用通式  $Ti(OR)_aX_{4-a}$  表示，和其中 R 是具有 1-10 个碳原子的烷基，X 是卤原子，a 是 0 至 4 之间的整数。

8. 权利要求 7 的方法，其中该方法进一步包括使固体钛催化剂与额外的钛化合物反应。

9. 权利要求 7 的方法，其中具有至少一个羟基的酯化合物是具有至少一个羟基的不饱和脂族酸酯；具有至少一个羟基的脂族单酯或聚酯；具有至少一个羟基的芳族酯；或具有至少一个羟基的脂环族酯。

10. 权利要求 7 的方法，其中具有一个烷氧基的硅化合物是通式  $R^1_aR^2_bR^3_cR^4_dSi(OR^5)_e$  表示的化合物，其中  $R^1, R^2, R^3, R^4$  和  $R^5$  各自独立地为具有 1-12 个碳原子的烃基，和其中 a, b, c, d 和 e 是 0 至 4 的整数，和其中 a, b, c, d 和 e 满足等式  $a+b+c+d+e=4$ 。

11. 权利要求 7 的方法，其中卤代烷烃化合物是含有至少一个卤素和具有 1-20 个碳原子的烃化合物。

12. 权利要求 7 的方法，其中钛化合物与卤代烷烃化合物的混合物的用量为 0.1-200mol/mol 卤化镁化合物，和其中卤代烷烃化合物与钛化合物的混合摩尔比为 0.05-0.95。

## 乙烯的聚合与共聚用催化剂

### 技术领域

本发明涉及乙烯的聚合与共聚用催化剂。更特别地，本发明涉及乙烯的聚合与共聚用固体钛配合物催化剂。催化剂体系的实施方案包括承载在含镁载体上的固体钛配合物催化剂。该催化剂显示出高的催化活性、共聚过程中优良的氢气反应性和控制的粒度，从而可生产高堆积密度的聚合物。

### 背景技术

通常在溶剂如异戊烷或己烷存在下在液相中或在气相中进行乙烯的聚合。在这些工艺中，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、可溶于溶液中的单体量、粒径分布和在所得聚合物中细粒的存在。氢气反应性可通常定义为在乙烯的聚合与共聚过程中，所生产的聚合物的分子量随所使用的氢气量的变化程度，以便控制聚合物的分子量。通过使用具有高氢气反应性的催化剂，在采用小量氢气的情况下，可有效地控制聚合物的分子量，从而在聚合工艺的操作中提供灵活性。

最近，已报道过许多方法，其使用含镁的钛-基催化剂作为烯烃聚合与共聚用催化剂。这些催化剂可提供高的催化活性和产生高堆积密度的聚合物，和已知它们适于液相和气相聚合。

例如，在使用镁溶液，获得催化剂时(该催化剂可产生高堆积密度的烯烃聚合物)，通过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。在烃类溶剂存在下制备镁溶液。可通过使镁溶液与含卤素化合物如四氯化钛反应，制备镁承载的催化剂。在美国专利 Nos3642746、4336360、4330649 和 5106807 中公开了使用醇制备镁溶液的方法。此外，美国专利 Nos.4477639 和 4518706 公开了使用四氢呋喃或环醚作为溶解镁化合物用溶剂的方法。尽管这

些催化剂可产生高堆积密度的聚合物，但在催化活性和氢气反应性方面需要改进催化剂。

另外，美国专利 Nos.4847227、4816433、4829037、4970186 和 5130284 已报道过烯烃聚合催化剂的制备，该催化剂具有良好的聚合活性和能提高所得聚合物的堆积密度。通过使供电子体例如烷氧基镁、邻苯二甲酸二烷基酯（盐）或邻苯二甲酰氯与氯化钛化合物反应可以实现聚合活性的提高。美国专利 5459116 记载了一种制备钛固体催化剂的方法，即：使含有至少一个羟基作为供电子体的镁溶液与钛化合物接触。采用这种方法，可以得到具有高聚合活性的催化剂并在所得聚合物中提供高堆积密度；尽管如此，对于氢活性来说，仍需要大大改进。

最后，美国专利 No.5869418 公开了在丙烯的聚合过程中，通过使用外电子给体，提高催化剂的氢气反应性的方法，并阐述了其优点。然而，除了固体催化剂之外，还使用外电子给体的这种方法的应用限制于丙烯的聚合与共聚。

因此，需要用于乙烯聚合与共聚的催化剂，该催化剂可通过简单的工艺来制备，具有高的聚合活性和氢气反应性。另外，对可以生产窄的粒径分布和小量细粒的聚合物的催化剂存在需求。

#### 发明公开

本发明的目的是解决上述现有技术中的问题，和提供乙烯的聚合与共聚用催化剂。更特别地，本发明的目的是提供一种催化剂，其具有在乙烯的聚合与共聚中所要求的高催化活性、控制的催化剂粒度，以便提供所得聚合物高的堆积密度，和高的氢气反应性，从而容易地控制聚合工艺。

#### 优选实施方案的详细说明

在一个实施方案中，可通过包括下述步骤的工艺制备乙烯的聚合与共聚用催化剂，该催化剂具有高的催化活性和氢气反应性，且可生产高堆积密度的聚合物：

(1)通过使卤化镁化合物与醇接触来制备镁溶液；

(2)使该镁溶液与具有至少一个羟基的酯化合物和具有至少一个烷氧基的硅化合物反应来生产含镁成分的溶液；和

(3)通过使含镁成分的溶液与钛化合物和卤代烷烃化合物的混合物反应来生产固体钛催化剂。

制备乙烯的聚合与共聚用催化剂的方法任选地包括进一步的步骤：

(4)使固体钛催化剂与额外的钛化合物反应。

以下将更详细地描述制备乙烯的聚合与共聚用催化剂的方法。

通过使卤化镁化合物与醇接触制备镁溶液。

在一个实施方案中，镁化合物可以是卤化镁化合物。本发明所使用的卤化镁化合物的类型可包括以下的二卤化镁化合物如氯化镁、碘化镁和氟化镁；烷基卤化镁化合物如甲基卤化镁、乙基卤化镁、丙基卤化镁、丁基卤化镁、异丁基卤化镁、己基卤化镁和戊基卤化镁；烷氧基卤化镁化合物如甲氧基卤化镁、乙氧基卤化镁、异丙氧基卤化镁、丁氧基卤化镁和辛氧基卤化镁；芳氧基卤化镁如苯氧基卤化镁和甲基苯氧基卤化镁。可以以单一化合物形式或以两种或更多种化合物的混合物形式使用镁化合物。此外，可有效地以与其它金属的配合物化合物形式使用上述镁化合物。

其它镁化合物包括取决于镁化合物的生产方法可能会出现的不可能用分子式表示的化合物，这种化合物可通常认为是镁化合物的混合物。例如，下述化合物可用作镁化合物：通过使镁化合物与聚硅氧烷化合物、含卤素、酯或醇的硅烷化合物反应获得的这种化合物；和在卤代硅烷、五氯化磷或亚硫酸氯存在下，通过使金属镁与醇、酚或醚反应获得的这种化合物。

在一些实施方案中，镁化合物可以是卤化镁，特别是氯化镁或具有1-10个碳原子的烷基的烷基氯化镁、具有1-10个碳原子的烷氧基的烷氧基氯化镁和具有6-20个碳原子的芳氧基的芳氧基氯化镁。

在存在或不存在烃类溶剂下，通过使镁化合物溶解在醇中，可制备所使用的镁溶液。

本发明所使用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；脂环族烃如苯环、甲基环苯、环己烷和甲基环己烷；芳族烃如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、枯烯和甲基·异丙基苯；和卤化烃如二氯丙烷、二氯乙烷、三氯乙烷、四氯化碳和氯苯。

在存在或不存在烃类溶剂(如以上所述的)下，使用醇作为溶剂，可由镁化合物制备镁溶液。醇的类型可包括含有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、苯甲醇、苯乙醇、异丙基苄醇和枯基醇，和优选的醇可选自含1-12个碳原子的醇。

所得催化剂的平均尺寸和粒径分布可取决于所使用的醇的类型和用量、镁化合物的类型和镁化合物与醇之比。获得镁溶液所使用的醇的用量为至少0.5mol，或可以是约1.0-20mol，或更优选约2.0-10mol/mol镁化合物。

在镁溶液的制备过程中，可在烃存在下，进行镁化合物与醇的反应。反应温度尽管可随所使用的醇的类型与用量的变化而变化，和可以是至少约-25℃，优选-10-200℃，或更优选约0-150℃，反应时间可以是约15分钟-5小时，或优选约30分钟-4小时。

步骤(1)制备的镁溶液可与作为电子给体的具有至少一个羟基的酯化合物，和具有至少一个烷氧基的硅化合物反应，形成含镁的成分。

在电子给体当中，具有至少一个羟基的酯化合物包括具有至少一个羟基的不饱和脂族酸酯，如丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-羟丙酯、甲基丙烯酸2-羟丙酯、丙烯酸4-羟丁酯、季戊四醇三丙烯酸酯；各自具有至少一个羟基的脂族单酯或聚酯如乙酸2-羟乙酯、3-羟基丁酸甲酯、3-羟基丁酸乙酯、2-羟基异丁酸甲酯、2-羟基异丁酸乙酯、丙酸甲基-3-羟基-2-甲酯、2,2-二甲基-3-羟基丙酸酯、6-羟基己酸乙酯、叔丁基-2-羟基异丁酸酯、3-羟基戊二酸二乙酯、乳酸乙酯、乳酸异丙酯、乳酸丁基异丁酯、乳酸异丁酯、扁桃酸乙酯、酒石酸二甲基乙酯、酒石酸乙酯、酒石酸二丁酯、柠檬二乙酯、柠檬酸三乙酯、2-羟基己酸乙酯和双(羟甲基)丙二酸二乙酯；具有至少一个羟基

的芳族酯如苯甲酸 2-羟乙酯、水杨酸 2-羟乙酯、苯甲酸甲基-4-(羟基甲酯)、4-羟基苯甲酸甲酯、3-羟基苯甲酸乙酯、4-甲基水杨酸酯、水杨酸乙酯、水杨酸苯酯、4-羟基苯甲酸丙酯、3-羟基苯二甲酸苯酯、单乙二醇单苯甲酸酯、二甘醇单苯甲酸酯和三甘醇单苯甲酸酯；和具有至少一个羟基的脂环族酯如羟基丁内酯。

具有至少一个羟基的酯化合物的用量为 0.001-5mol/mol 镁，或优选 0.01-2mol/mol 镁。

作为具有至少一个烷氧基的硅化合物，其在步骤(2)中用作另一种电子给体，可在一些实施方案中使用通式  $R^1_a R^2_b R^3_c R^4_d Si(OR^5)_e$  表示的化合物，其中  $R^1, R^2, R^3, R^4$  和  $R^5$  各自为具有 1-12 个碳原子的烃，它们各自可彼此相同或不同，和  $a, b, c, d$  和  $e$  是 0 至 4 的整数，且满足式  $a+b+c+d+e=4$ 。

例如，可使用下述化合物：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以是约 0.05-3mol，或优选 0.1-2mol/mol 镁。

镁溶液、具有至少一个羟基的酯化合物和烷氧基硅化合物的反应的合适温度是 0-100℃，或更优选 10-70℃。

用通式  $Ti(OR)_a X_{4-a}$  (其中 R 是具有 1-10 个碳原子的烷基，X 是卤原子，a 是 0 至 4 之间的整数)表示的钛化合物的液体混合物处理步骤(2)中制备的镁溶液，可重结晶催化剂颗粒。

在上述通式的钛化合物的实例是四卤化钛如  $TiCl_4, TiBr_4$  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  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  和  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 。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钛化合物, 或更优选四氯化钛。

卤代烷烃化合物是具有 1-20 个碳原子的烃化合物, 和可单独或以两种或更多种上述化合物的混合物形式使用该化合物。

卤代烷烃的实例是: 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、一溴丁烷或一碘甲烷。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使用的钛化合物与卤代烷烃化合物的混合物的合适用量为约 0.1-200mol, 或优选 0.1-100mol, 或更优选 0.2-80mol/mol 镁化合物。钛化合物与卤代烷烃化合物的混合摩尔比为约 1:0.05-0.95, 或更优选 1:0.1-0.8。

当镁化合物溶液与钛化合物和卤代烷烃化合物的混合物反应时, 所得重结晶的固体组分的形态和尺寸大大地依赖于反应条件。

因此, 为了控制粒子形状, 可优选在足够低的温度下, 通过使镁化合物溶液与钛化合物和卤代烷烃化合物的混合物反应, 生产固体物质组合物。反应温度可以是约 -70 - 70°C, 或更优选约 -50 - 50°C。在接触-反应之后, 缓慢升高反应温度, 以便在 50 - 150°C 下, 经约 0.5 - 5 小时的持续时间进行充分的反应。

通过上述说明获得的固体催化剂颗粒可进一步与额外的钛化合物反应。所使用的钛化合物可以是卤化钛或带有 1-20 个碳原子的烷氧基官能团的卤化烷氧基钛。也可视需要使用这些化合物的混合物。在这些化合物当中, 卤化钛或带有 1-8 个碳的烷氧基官能团的卤化烷氧基钛化合物是合适的, 和更优选四氯化钛。

根据此处所述的方法制备制备的催化剂可用于乙烯的聚合与共聚。特别地, 在乙烯的均聚中, 以及在乙烯与具有三个或更多个碳原子的  $\alpha$ -烯烃如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯或 1-己烯的共聚中可有利地使用该催化剂。

通过使用含下述的催化剂体系，可进行使用此处所述的催化剂的聚合反应，该催化剂体系包括：(I)包括镁、钛、卤素和电子给体的此处所述的固体钛配合物催化剂；和(II)包括周期表中第 II 或 III 族的金属的有机金属化合物。

可用通式  $MR_n$  表示有机金属化合物(II)，其中 M 是周期表中第 II 或 IIIA 族的金属组分，如镁、钙、锌、硼、铝或镓，R 是具有 1-20 个碳原子的烷基，如甲基、乙基、丁基、己基、辛基或癸基，和 n 是上述金属组分的原子价。在一些实施方案中，有机金属化合物是具有 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。视需要，也可使用具有一个或更多个卤素或杂化基团的有机铝化合物，如二氯化乙基铝、氯化二乙基铝、乙基铝倍半氯化物或氢化二异丁基铝。

此处所述的固体钛配合物催化剂组分在聚合反应中使用之前，可与乙烯或  $\alpha$ -烯烃预聚。可在烃类溶剂如己烷下，在足够低的温度下，在乙烯或  $\alpha$ -烯烃的压力下，和在所述催化剂组分与有机铝化合物如三乙基铝存在下进行预聚。通过用聚合物包围催化剂颗粒而维持催化剂的形态所进行的预聚有助于提高聚合之后的聚合物形状。在预聚之后，聚合物与催化剂的重量比为通常约 0.1:1-20:1。

可在不存在有机溶剂下，通过气相聚合或本体聚合，或在存在有机溶剂下通过液相淤浆聚合进行聚合反应。然而，可在不存在氧气、水或可能起到催化毒物作用的其它化合物下进行这些聚合方法。

在一些实施方案中，在液相淤浆聚合中，在聚合反应体系中的固体钛配合物催化剂的浓度，在 1L 溶剂中为约 0.001-5mmol 的钛原子，或更优选约 0.001-0.5mmol 的钛原子。作为溶剂，可使用下述化合物或其混合物：烷烃如戊烷、己烷、庚烷、正辛烷、异辛烷、环己烷和甲基环己烷；烷基芳族化合物如甲苯、二甲苯、乙苯、异丙基苯、乙基甲苯、正丙基苯和二乙基苯；和卤化的芳族化合物如氯苯、氯萘和邻二氯苯。

在气相聚合的情况下，固体钛配合物催化剂(I)的量为约

0.001-5mmol 的钛原子, 优选约 0.001-1.0mmol 的钛原子, 或更优选约 0.01-0.5mmol 的钛原子/L 聚合反应物。有机金属化合物(II)的优选浓度为约 1-2000mol 的铝原子, 或更优选约 5-500mol 的铝原子/mol 催化剂(I)中的钛原子。

为了确保高的聚合反应速度, 可在足够高的温度下进行聚合反应, 而不管聚合工艺。一般地, 合适的温度为约 20 - 200℃, 或更优选约 20 - 95℃。在聚合过程中单体的合适压力为 1 - 100atm, 或更优选 2 - 50atm。

### 实施例

包括下述实施例, 以示范一些实施方案。本领域的那些技术人员应当理解, 在以下实施例中公开的技术表示所发现的技术, 其在此处公开的实践中运作良好。然而, 本领域的那些技术人员应当理解, 按照本发明所公开的内容, 可在所公开的具体实施方案内作出许多变化, 且仍然获得同样或类似的结果, 而没有脱离本发明的精神和范围。

#### 实施例 1

##### 固体钛配合物催化剂的制备

按照下述方式制备固体钛配合物催化剂组分:

##### (i) 镁溶液的制备

向配有机械搅拌器且用氮气氛围吹扫的 1.0L 反应器中引入 19.0g 氯化镁和 400ml 癸烷, 在 700rpm 下搅拌之后, 加入 120ml 2-乙基己醇, 和在 120℃ 的温度下进行反应 3 小时。将通过反应获得的均相溶液冷却到室温(25℃)。

##### (ii) 镁溶液与含羟基的酯和烷氧基硅化化合物的接触

向冷却到 25℃ 的(i)中制备的镁化合物溶液中加入 1.2ml 甲基丙烯酸 2-羟乙酯和 12.0ml 四乙氧化硅, 和使反应进行 1 小时。

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

在将通过步骤(ii)制备的溶液温度调整到 15℃ 之后, 经 1 小时向其中滴入 40ml 四氯化钛和 40ml 四氯甲烷的混合物溶液。在完成滴加工

艺之后，将反应器的温度经 1 小时升高到 70℃，和在此温度下维持 1 小时。在搅拌之后，除去溶液的上层清液，和向残留的固体上按序加入 300ml 癸烷和 100ml 四氯化钛。然后，将温度升高到 90℃，且维持 2 小时。在反应器冷却到室温之后，和用 400ml 己烷洗涤，直到完全除去残留未反应的游离四氯化钛。所制备的固体催化剂中的钛含量为 3.8%。

### · 聚合

在烘箱中干燥之后，趁热组装 2l 高压反应器。通过交替三次用氮气吹扫反应器和使反应器抽真空，使反应器调整为氮气氛围，然后引入 1000ml 正己烷，和在引入 1mmol 三乙基铝和 0.03mmol 钛原子的固体钛配合物催化剂之后，加入 1000ml 氢气。在用搅拌器，以 700rpm 搅拌的同时将反应器温度升高到 80℃，和调整乙烯的压力为 80psi，和进行聚合 1 小时。在聚合之后，将反应器的温度降低到室温，和向聚合的物质中加入过量乙醇溶液。分离并收集所生产的聚合物，和在 50℃ 下在真空烘箱中干燥至少 6 小时，获得白色粉末形式的聚乙烯。

### 评价

以所生产的聚合物(kg)与所使用的催化剂量(g)之重量比计算催化剂的聚合活性，并测量所生产的聚合物的堆积密度(g/ml)，和结果见表 1。

此外，为了评价氢气反应性(它是所生产的聚合物的分子量随所使用的氢气量的变化程度)，根据 ASTM D 1238 中所述的方法测量熔体指数(g/10min)，和结果见表 1。一般地，当分子量变小时，熔体指数变大。

### 实施例 2

以与实施例 1 相同的方式制备催化剂，所不同的是通过使用 40ml 四氯化钛和 40ml 三氯甲烷的混合物溶液进行步骤(iii)中钛化合物与卤代烷烃化合物的混合物的处理。所制备的催化剂的钛含量为 3.9%。以与实施例 1 相同的方式，通过使用这一催化剂进行聚合，和结果见表 1。

### 实施例 3

以与实施例 1 相同的方式制备催化剂，所不同的是通过使用 40ml 四氯化钛和 40ml 叔丁基氯的混合物溶液进行步骤(iii)中钛化合物与卤代烷烃化合物的混合物的处理。所制备的催化剂的钛含量为 3.5%。以与实施例 1 相同的方式，通过使用这一催化剂进行聚合，和结果见表 1。

### 实施例 4

以与实施例 1 相同的方式制备催化剂，所不同的是通过使用 40ml 四氯化钛和 40ml 1,2-二氯乙烷的混合物溶液进行步骤(iii)中钛化合物与卤代烷烃化合物的混合物的处理。所制备的催化剂的钛含量为 4.1%。以与实施例 1 相同的方式，通过使用这一催化剂进行聚合，和结果见表 1。

### 实施例 5

以与实施例 1 相同的方式制备催化剂，所不同的是通过使用 40ml 四氯化钛和 40ml 氯苯的混合物溶液进行步骤(iii)中钛化合物与卤代烷烃化合物的混合物的处理。所制备的催化剂的钛含量为 4.2%。以与实施例 1 相同的方式，通过使用这一催化剂进行聚合，和结果见表 1。

### 实施例 6

以与实施例 1 相同的方式制备催化剂，所不同的是通过使用 60ml 四氯化钛和 60ml 四氯甲烷的混合物溶液进行步骤(iii)中钛化合物与卤代烷烃化合物的混合物的处理。所制备的催化剂的钛含量为 4.1%。以与实施例 1 相同的方式，通过使用这一催化剂进行聚合，和结果见表 1。

### 实施例 7

以与实施例 1 相同的方式制备催化剂，所不同的是通过使用 80ml 四氯化钛和 80ml 四氯甲烷的混合物溶液进行步骤(iii)中钛化合物与卤代烷烃化合物的混合物的处理。所制备的催化剂的钛含量为 4.5%。以与实施例 1 相同的方式，通过使用这一催化剂进行聚合，和结果见表 1。

### 实施例 8

以与实施例 1 相同的方式制备催化剂，所不同的是通过使用 60ml 四氯化钛和 30ml 四氯甲烷的混合物溶液进行步骤(iii)中钛化合物与卤代烷烃化合物的混合物的处理。所制备的催化剂的钛含量为 4.5%。以与实施例 1 相同的方式，通过使用这一催化剂进行聚合，和结果见表 1。

### 实施例 9

以与实施例 1 相同的方式制备催化剂，所不同的是通过使用 40ml 四氯化钛和 80ml 四氯甲烷的混合物溶液进行步骤(iii)中钛化合物与卤代烷烃化合物的混合物的处理。所制备的催化剂的钛含量为 3.7%。以与实施例 1 相同的方式，通过使用这一催化剂进行聚合，和结果见表 1。

### 实施例 10

以与实施例 1 相同的方式制备催化剂，所不同的是通过使用 60ml 四氯化钛和 30ml 三氯甲烷的混合物溶液进行步骤(iii)中钛化合物与卤代烷烃化合物的混合物的处理。所制备的催化剂的钛含量为 4.4%。以与实施例 1 相同的方式，通过使用这一催化剂进行聚合，和结果见表 1。

### 实施例 11

以与实施例 1 相同的方式制备催化剂，所不同的是通过使用 40ml 四氯化钛和 80ml 三氯甲烷的混合物溶液进行步骤(iii)中钛化合物与卤代烷烃化合物的混合物的处理。所制备的催化剂的钛含量为 3.5%。以与实施例 1 相同的方式，通过使用这一催化剂进行聚合，和结果见表 1。

### 实施例 12

以与实施例 1 相同的方式制备催化剂，所不同的是通过使用 60ml 四氯化钛和 30ml 氯苯的混合物溶液进行步骤(iii)中钛化合物与卤代烷烃化合物的混合物的处理。所制备的催化剂的钛含量为 4.6%。以与实施例 1 相同的方式，通过使用这一催化剂进行聚合，和结果见表 1。

### 实施例 13

以与实施例 1 相同的方式制备催化剂，所不同的是通过使用 40ml 四氯化钛和 80ml 氯苯的混合物溶液进行步骤(iii)中钛化合物与卤代烷烃化合物的混合物的处理。所制备的催化剂的钛含量为 4.1%。以与实施例 1 相同的方式，通过使用这一催化剂进行聚合，和结果见表 1。

### 实施例 14

以与实施例 1 相同的方式制备催化剂，所不同的是如下进行步骤(iii)中钛化合物与卤代烷烃化合物的混合物的处理：将 1 小时滴加 40ml 四氯化钛和 40ml 四氯甲烷的混合物，然后使该溶液静置 1 小时；接着加入 100ml 四氯化钛，和在升温到 90℃之后，将溶液在此温度下维持 2 小时。所制备的催化剂的钛含量为 3.9%。以与实施例 1 相同的方式，通过使用这一催化剂进行聚合，和结果见表 1。

### 对比例 1

以与实施例 1 相同的方式制备催化剂，所不同的是在步骤(ii)中，使用 10.0ml 四乙氧化硅，但不使用甲基丙烯酸 2-羟乙酯。所制备的催化剂的钛含量为 4.1%。以与实施例 1 相同的方式，通过使用这一催化剂进行聚合，和结果见表 1。

### 对比例 2

以与实施例 1 相同的方式制备催化剂，所不同的是在步骤(ii)中，使用 1.2ml 甲基丙烯酸 2-羟乙酯，但不使用四乙氧化硅。所制备的催化剂的钛含量为 3.7%。以与实施例 1 相同的方式，通过使用这一催化剂进行聚合，和结果见表 1。

### 对比例 3

以与实施例 1 相同的方式制备催化剂，所不同的是在步骤(ii)中，不使用甲基丙烯酸 2-羟乙酯和四乙氧化硅。所制备的催化剂的钛含量为 4.5%。以与实施例 1 相同的方式，通过使用这一催化剂进行聚合，和结果见表 1。

### 对比例 4

以与实施例 1 相同的方式制备催化剂，所不同的是在步骤(iii)中，

使用 40ml 四氯化钛，而不是四氯化钛与四氯甲烷的混合物。所制备的催化剂的钛含量为 4.6%。以与实施例 1 相同的方式，通过使用这一催化剂进行聚合，和结果见表 1。

#### 对比例 5

以与实施例 1 相同的方式制备催化剂，所不同的是在步骤(iii)中，使用 40ml 四氯化硅，而不是四氯化钛与四氯甲烷的混合物。所制备的催化剂的钛含量为 3.4%。以与实施例 1 相同的方式，通过使用这一催化剂进行聚合，和结果见表 1。

#### 对比例 6

以与实施例 1 相同的方式制备催化剂，所不同的是在步骤(iii)中，使用 30ml 三乙基铝，而不是四氯化钛与四氯甲烷的混合物。所制备的催化剂的钛含量为 4.4%。以与实施例 1 相同的方式，通过使用这一催化剂进行聚合，和结果见表 1。

表 1

	活性(kg PE/g 催化剂)	堆积密度(g/ml)	MI(g/10min)
E1	4.2	0.41	2.6
E2	4.3	0.39	2.5
E3	3.8	0.40	2.5
E4	3.7	0.38	2.2
E5	4.4	0.39	2.4
E6	4.3	0.37	2.7
E7	4.1	0.35	2.2
E8	4.4	0.37	2.8
E9	4.2	0.41	2.9
E10	4.4	0.37	2.4
E11	4.1	0.38	2.5
E12	4.5	0.37	2.6
E13	4.3	0.39	2.4
E14	4.4	0.34	2.7
CE1	3.2	0.30	1.6
CE2	3.4	0.31	1.5
CE3	3.3	0.24	0.8
CE4	3.1	0.29	1.6
CE5	3.2	0.24	1.5
CE6	3.5	0.23	1.1

\*E: 实施例, CE: 对比例

从表 1 可看出, 此处所述的乙烯聚合与共聚用催化剂显示出比比例高 30% 的催化活性。另外, 通过此处所述的催化剂生产的聚合物具有高的堆积密度, 以及具有高的熔体指数, 从而表明催化剂的氢气反应性高。

工业实用性

正如说明书中所述，通过在乙烯的聚合中以及在乙烯和其它 $\alpha$ -烯烃的共聚中使用该催化剂，由于催化剂的高活性，因此可高产率地生产聚合物，且可不需除去催化剂残渣。通过使用该催化剂生产的聚合物可显示出优良的物理性能如高堆积密度和流动性，和催化剂的高氢气反应性使得更容易地操作该工艺。总之，此处所述的固体钛配合物催化剂作为乙烯的聚合与共聚用催化剂是非常有用的。

考虑到该说明书，本发明各方面的进一步改性和替代实施方案对本领域的那些技术人员来说是显然的。因此，认为该说明书仅仅是例举和为了教导本发明的那些技术人员实施本发明的一般方式。应当理解此处所示和所述的本发明形式看作是目前的首选实施方案。各种元素和材料可替代此处所例举和所述的那些，可颠倒各部分与工艺，和可独立地利用本发明的一些特征，所有这些对本领域的技术人员来说，在受益于本发明的该说明书之后是显然的。可对此处所述的元素作出许多变化，而没有脱离以下权利要求所述的本发明的精神和范围。