

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F 10/00

C08F 4/645

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92114634.5

[45] 授权公告日 2001 年 1 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1061354C

[22] 申请日 1992. 11. 21 [24] 颁证日 2000. 10. 28

[21] 申请号 92114634.5

[30] 优先权

[32] 1991. 11. 22 [33] IT [31] MI91A003131

[73] 专利权人 蒙特尔北美公司

地址 美国特拉华州

共同专利权人 蒙特尔技术有限公司

[72] 发明人 G·莫里尼 E·阿尔比扎蒂

U·詹尼尼 M·尼科林尼

审查员 曹宪鹏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠

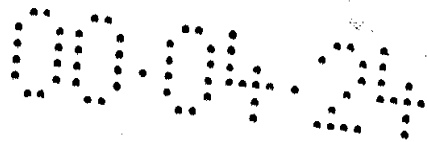
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 烯烃聚合用球形催化剂组分及由其获得的催化剂及其用途

[57] 摘要

烯烃聚合用催化剂的球形组分含有:(a)选自化学式为  $VOX_2Y$  或  $VX_n Y_{4-n}$  化合物的一种钒化合物,式中 X 是 Cl 或 Br, Y 是 Cl、Br、OR 或  $NR_2^1$ ; (b)球形  $MgCl_2$ 。该化合物组成平均直径大于  $1\mu m$ , 表面积至少为  $10 m^2/g$ , 孔隙率至少为  $0.1 cm^3/g$ , X 射线谱具有特定特征。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



## 权 利 要 求 书

1. 烯烃聚合用球形催化剂组分, 其特征在于, 含有化学式为  $\text{VOX}_2\text{Y}$  或  $\text{VX}_n\text{Y}_{4-n}$  的钒化合物, 式中:

X 是 Cl 或 Br;

Y 是 Cl、Br、OR 或  $\text{NR}_2^1$ , 其中:

R 是  $\text{C}_1\sim\text{C}_{18}$  脂族或环脂族或芳族烃基;

$\text{R}^1$  是  $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$  脂族或环脂族烃基; 和

$2\leq n\leq 4$ ;

将钒化合物载带在球形  $\text{MgCl}_2$  载体上, 该组分的平均直径大于  $1\mu\text{m}$ , 表面积至少为  $10\text{m}^2/\text{g}$ , 孔隙率至少  $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ , X 射线谱的特征为:

(a) 在角  $2\theta$  为  $35^\circ$  和  $14.95^\circ$  处有反射, 或

(b) 在  $2\theta=35^\circ$  处的反射被在角  $2\theta$  为  $33^\circ\sim 35^\circ$  之间处呈最大强度的光晕代替。

2. 按权利要求 1 的催化剂组份, 其特征在于, 钒化合物选自  $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{VCl}_4$ 、 $\text{VO}(\text{O}-\text{Me})\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{O}-\text{Et})\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{O}-n\text{Bu})\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{O}-i\text{Bu})\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VCl}_3(\text{O}-\text{Me})$ 、 $\text{VCl}_3(\text{O}-\text{Et})$ 、 $\text{VCl}_3(\text{O}-n\text{Bu})$ 、 $\text{VCl}_3(\text{O}-i\text{Bu})$ 、 $\text{VCl}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{VCl}_2(\text{O}-\text{Me})_2$ 、 $\text{VCl}_2(\text{O}-\text{Et})_2$ 、 $\text{VCl}_2(\text{O}-n\text{Bu})_2$ 、 $\text{VCl}_2(\text{O}-i\text{Bu})_2$ 、 $\text{VO}(\text{N}-\text{Me}_2)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{N}-\text{Et}_2)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{N}-n\text{Bu}_2)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VCl}_3(\text{N}-\text{Me}_2)$ 、 $\text{VCl}_3(\text{N}-\text{Et}_2)$  和  $\text{VCl}_3(\text{N}-n\text{Bu}_2)$ 。

3. 按权利要求 2 的催化剂组分, 其特征在于, 其表面积大于  $50\text{m}^2/\text{g}$ , 孔隙率为  $0.1\sim 0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 。

4. 按权利要求 3 的催化剂组分, 其特征在于, 表面积为 50



~400m<sup>2</sup>/g.

5. 按权利要求 1 或 4 的催化剂组份,其特征在于,X 射线谱是(b)型,在角  $2\theta$  为  $33.5^\circ-35^\circ$  之间光晕具有最大强度,在  $2\theta=14.95^\circ$  处没有反射。

6. 按权利要求 1 的催化剂组分,其特征在于,载体是由有电子给体化合物的  $MgCl_2$  加合物作原料而制得的。

7. 按权利要求 6 的催化剂组分,其特征在于,电子给体化合物选自醇和酚。

8. 烯烃(共)聚合用催化剂,其特征在于,它含有权利要求 1 催化剂组分和烷基铝化合物之间的反应产物。

9. 按权利要求 8 的催化剂,其特征在于,烷基铝化合物是三烷基铝。

10. 按权利要求 8 的催化剂,其特征在于,烷基铝化合物选自三乙基铝、

11. 权利要求 8 的催化剂的用途,它用于烯烃  $CH_2=CHR$  的(共)聚合,式中 R 是氢或有 1~8 个碳原子的烷基。

12. 权利要求 8 的催化剂的用途,它用于乙烯或乙烯与其它烯烃  $CH_2=CHR$  的混合物的聚合, $CH_2=CHR$  中的 R 是一个有 1~8 个碳原子的烷基,可选择性地含有少量二烯烃。

13. 按权利要求 12 的用途,其中烯烃  $CH_2=CHR$  选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯,1-己烯和 1-辛烯。



## 说 明 书

---

### 烯烃聚合用球形催化剂组分及其获得的催化剂及其用途

本发明涉及钒化合物基的催化剂组分,由此得到的催化剂及其在烯烃  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  聚合中的应用,式中 R 是氢或含 1~8 个碳原子的烷基。

已知在制备聚烯烃工艺中采用钒基催化剂具有某些优点,例如,在聚乙烯情况下,有助于得到很宽的分子量分布,在由共聚法制得的产品中,有助于得到良好的共聚用单体分布。

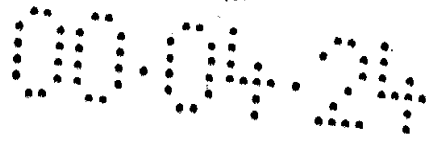
当以非载体形式使用时,这些催化剂呈现不规则形态特性,以使聚合产物中重现类似特性。

将钒化合物载在本身具有确定形态的、有机或无机的多孔惰性载体上,可得到具有确定形态的催化剂和有关的聚合产物。一般,载体包括二氧化硅。然而载带方法通常具有导致催化剂活性差的缺点。

因此,有必要制得具有球状形态的钒催化剂,从而使它们适用于液相(在溶剂或单体中)和气相的现代聚合工艺中,同时在聚合步骤中具有足够的活性。

现已发现,将钒化合物载带在球形  $\text{MgCl}_2$  上,有可能得到具有球状形态的钒催化剂,该催化剂在烯烃(共)聚合中具有高活性。本发明催化剂组分的形态特征及由此得到的催化剂能更有效地控制聚合工序,而且无需造粒步骤就能制得聚合产物。

鉴于将钒化合物载带在活性氯化镁上所得的催化剂不具有高活性(参见美国专利 4495338,实例 13),本发明催化剂具有



高活性是完全意想不到的。

本发明催化剂组分含有化学式为  $VOX_2Y$  或  $VX_nY_{4-n}$  的钒化合物,其中:

X 是 Cl 或 Br;

Y 是 Cl、Br、OR 或  $NR_1^1$ , 其中:

R 是  $C_1-C_{18}$  脂族或环脂族或芳族烃基;

$R^1$  是  $C_1-C_{10}$  脂族或环脂族烃基;和

$2 \leq n \leq 4$ ;

将钒化合物载带在呈球形的  $MgCl_2$  载体上,该组分的平均直径大于  $1\mu m$ ,表面积至少为  $10m^2/g$ ,孔隙率至少为  $0.1cm^3/g$ ,其 x 射线谱特征为:

(a) 在  $35^\circ$  和  $14.95^\circ$  的  $2\theta$  角处有反射(氯化镁特征);或

(b) 在  $2\theta=35^\circ$  处的反射可由在  $2\theta$  角为  $33^\circ-35^\circ$  之间呈最大强度的光晕代替。

当催化剂组分呈 (b) 所示类型 x 射线谱时,光晕通常在  $33.5^\circ$  和  $35^\circ 2\theta$  角之间有最大强度,而且在  $2\theta=14.95^\circ$  没有反射。

关于氯化镁 x 射线谱的说明,参考了标准 ASTM D-3854。谱是用 Cu 对阴极和  $K\alpha$  射线得到的。

最好催化剂组分的表面积大于  $50m^2/g$ ,尤其为  $50-400m^2/g$ ,孔隙率为  $0.1-0.5cm^3/g$ ,平均直径为  $10-50\mu m$ 。

对于球形催化剂组分而言,想要的产品是用呈球形粒状的  $MgCl_2$  制得的,该  $MgCl_2$  球形粒的长轴和短轴之比小于 1.5,最好小于或等于 1.3。

所述催化剂组分,可与烷基铝形成烯烃(共)聚合用催化剂,所述烯烃尤其是乙烯及其与  $\alpha$  烯烃的混合物, $\alpha$  烯烃如丙烯,1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯。优选的

烷基铝化合物是三烷基衍生物,尤其是三乙基铝( $\text{AlEt}_3$ )、三异丁基铝( $\text{Al}i\text{Bu}_3$ )、三丁基铝( $\text{AlBu}_3$ )、三正己基铝( $\text{AlnEs}_3$ )。其它可用的烷基铝化合物是二烷基铝一氢化物,二烷基铝一醇盐和二烷基铝一氯化物。

用于制备该催化剂的 Al/V 摩尔比大于 1,通常为 10~500。

球形载体可用水合二氯化镁制备,尤其是用按美国专利 3953414(列入本文作参改)中所述方法制得的球形  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

按另一种方法,即按美国专利 4469648 和 4399054(二者都列入本文作参改)中所述方法,用有电子给体化合物的  $\text{MgCl}_2$  加合物作原料,可制备球形载体。

特别优选的是用有电子给体化合物的  $\text{MgCl}_2$  加合物作原料而制备载体,最好含有活性氢原子,例如醇类、酚类或水。最好的制备方法描述于 EP-A-395083 专利申请中,列入本文作参考。

优选的钒化合物是  $\text{X}=\text{Cl}$  的那些化合物,特别是  $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{VCl}_4$ 、 $\text{VO}(\text{O}-\text{Me})\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{O}-\text{Et})\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{O}-n\text{Bu})\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{O}-i\text{Bu})\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VCl}_3(\text{O}-\text{Me})$ 、 $\text{VCl}_3(\text{O}-\text{Et})$ 、 $\text{VCl}_3(\text{O}-n\text{Bu})$ 、 $\text{VCl}_3(\text{O}-i\text{Bu})$ 、 $\text{VCl}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{VCl}_2(\text{O}-\text{Me})_2$ 、 $\text{VCl}_2(\text{O}-\text{Et})_2$ 、 $\text{VCl}_2(\text{O}-n\text{Bu})_2$ 、 $\text{VCl}_2(\text{O}-i\text{Bu})_2$ 、 $\text{VO}(\text{N}-\text{Me}_2)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{N}-\text{Et}_2)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{N}-n\text{Bu}_2)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VCl}_3(\text{N}-\text{Me}_2)$ 、 $\text{VCl}_3(\text{N}-\text{Et}_2)$ 、 $\text{VCl}_3(\text{N}-n\text{Bu}_2)$ 。

用有电子给体化合物的球形  $\text{MgCl}_2$  加合物作原料制备催化剂组分可以一步完成,通过  $\text{MgCl}_2$  加合物与钒化合物(纯的或在合适的溶剂中稀释)一次或多次反应,操作温度为 20~126℃,最好为 80~126℃,反应时间为 10 分钟至 8 小时,最好为 1~5

小时。在每次后续反应中钒化合物的用量相对于与  $MgCl_2$  络合的电子给体化合物是过量的。

按另一种方法,  $MgCl_2$  载体的制备和钒化合物的载带步骤分开进行。在此情况下,  $MgCl_2$  载体的制备可通过  $MgCl_2$  和电子给体化合物之间的加合物与卤代硅化合物反应而实施的。卤代硅化合物, 如  $R_aSiCl_{4-a}$ , 其中 R 是含有 1~12 个碳原子的烷基, a 是 0~3, 所述硅化合物采用纯的或在合适溶剂中稀释的, 其量相对于电子给体化合物是过量的。通常, 在反应介质的沸腾温度下进行反应。

$MgCl_2$  载体的制备也可以通过  $MgCl_2$  和电子给体化合物之间的加合物与卤代铝化合物或  $BCl_3$  反应而完成的, 卤代铝化合物如  $AlR_bX_c$ , 其中  $X=Cl, Br$  或  $I$ , R 分别为至多含 14 个碳原子的烷基,  $b=0, 1$  或  $1.5$ , 所用的铝化合物或  $BCl_3$  均为在合适溶剂中的溶液。铝或硼化合物和与  $MgCl_2$  络合的电子给体化合物之间的摩尔比为 0.3~10, 最好为 0.5~5。在  $-10-100^\circ C$ , 最好在  $0-60^\circ C$  温度下进行反应, 反应时间为 10 分钟至 8 小时, 最好为 1~5 小时。

钒化合物的载带工序可通过上面所述的, 用过量纯的所述化合物处理氯化镁而完成, 或在卤化的或非卤化的脂族或芳族烃溶剂中处理, 其中钒化合物与  $MgCl_2$  的摩尔比为 0.05~10, 最好为 0.1~5, 操作温度为  $20-126^\circ C$ , 最好为  $50-100^\circ C$ , 总之不大于所用溶剂的沸腾温度。

制备  $MgCl_2$  载体及载带钒化合物的反应完成后, 固体产物用脂族和/或芳族烃溶剂反复洗涤, 洗涤温度为  $0-100^\circ C$ , 最好为  $20-80^\circ C$ , 最后真空干燥该产物。

在固体催化剂组分中钒含量变化范围为 0.1% 至 15% (以

重量计),最好为 0.5%~8%。

本发明催化剂的目的是按已知方法用于气相或液相(在溶剂中或液体单体中)烯烃  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  的(共)聚合。

可用溶剂的实例是:丙烷、丁烷、己烷、庚烷和环己烷。操作温度可为 0—200℃,尤其是 50—90℃,操作压力可等于或大于大气压。

在聚合过程中加入用作活化剂的卤代烃,可增加由本发明催化剂组分制得的催化剂的活性。优选的卤代烃是饱和脂族卤代烃,尤其是  $\text{CHCl}_3$  和 2,2-二氟四氯乙烷。

由  $\text{VCl}_4$  或  $\text{VOCl}_3$  制得的催化剂特别适用于制备具有宽分子量分布的 HDPE,由含 OR 基或  $\text{NR}_2$  基钒化合物制得的催化剂特别适于制备具有窄分子量分布的 LLDPE。

本发明催化剂可有利地用于制备乙烯和  $\alpha$ -烯烃  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (其中 R 是含有 1~8 个碳原子的烷基)的饱和弹性共聚物,乙烯与上述烯烃  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  及少量二烯烃的不饱和弹性共聚物。

本文和实例中所报导的孔隙率和表面积数值是按 B. E. T 方法,使用 SORPTOMATIC 1800-C. Erba 仪器测得。

下列实施例目的是为了说明而不是限制本发明。

在实施例中的聚合按下列之一的方法进行:

#### 方法 A:

在 90℃和真空下,将含有 1.6 毫摩尔三异丁基铝 ( $\text{Al}(\text{tBu})_3$ ) 的 700ml 无水 n-庚烷和 20mg 固体催化剂组分的悬浮液加入 2 升不锈钢蒸压釜中,该蒸压釜装有锚式搅拌器,且予先用真空-氮清洗三次。然后引入 1.5 巴氢,接着加入乙烯直至总压力为 12 巴,同时继续加入乙烯,以使总压力保持恒定,开始搅拌,并

在 90℃ 进行聚合, 聚合时间为 4 小时, 最后去除未反应的乙烯, 过滤得到的聚合物, 在 70℃ 在氮气流中烘干至恒重, 称重以测定得到的聚合产率。

#### 方法 B

用方法 A 所述的相同蒸压釜和相同步骤, 在 70℃ 和真空下, 将 700ml 含 1.6 毫摩尔  $\text{Al}(\text{Bu})_3$  的无水 n-庚烷, 3.2 毫摩尔  $\text{CHCl}_3$  和 15mg 固体催化剂组分的悬浮液加入蒸压釜中。然后加入 2 巴氢, 接着加入乙烯, 直至总压力为 12 巴, 同时继续加入乙烯, 以使总压力保持恒定, 开始搅拌, 在 70℃ 聚合 4 小时。按方法 A 所述测定聚合产率。

#### 方法 C:

操作步骤如方法 B 所述, 只是用 3.2 毫摩尔 2,2-二氟四氯乙烷代替  $\text{CHCl}_3$ 。

按 ASTM D1238-85 方法, 用下列参数说明生成的聚合物的特征:

——用 2.16Kg 重量, 在 190℃ 的熔融指数 ( $\text{MI}_{2.16}$ )

——用 21.6Kg 重量, 在 190℃ 的熔融指数 ( $\text{MI}_{21.6}$ )

—— $\text{MI}_{21.6}/\text{MI}_{2.16}$  比率 (MIR)

#### 实施例 1

在 0℃ 和在惰性气氛下, 将 125ml  $\text{VOCl}_3$  加入 250ml 装有过滤档板的反应器中。在 15 分钟内, 边搅拌边加入 6.3g 微球形  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 该  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  是由按美国专利 4399054 实施例 2 方法 (但在 3000RPM, 而不是 10000RPM 下操作) 所制得的  $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  加合物经部分脱醇而制得的。

当加入完成时, 将温度升至 120℃, 在该温度下, 使反应进行 2 小时, 然后过滤, 并加入另外的 125ml  $\text{VOCl}_3$ , 仍在 120℃ 反

应 2 小时,最后过滤,用无水 n-庚烷反复洗涤,直到滤液中所有氯离子消失为止。最后使固体催化剂组分真空干燥。得到具有如下性能的产品:

$Mg = 20.8\%$ (以重量计);

$V = 4.2\%$ (以重量计);

孔隙率  $= 0.25\text{cm}^3/\text{g}$ ;

表面积  $= 240\text{m}^2/\text{g}$ 。

用方法 A 聚合乙烯,得到的产率和聚合物性能列于表 1。

### 实施例 2

#### 通过 $MgCl_2 \cdot 2C_2H_5OH$ 和 $SiCl_4$ 反应制备 $MgCl_2$

在室温下和在惰性气氛中,将 100ml  $SiCl_4$  加到 250ml 装有机械搅拌器的三颈圆底烧瓶中。在 15 分钟内,边搅拌边加入 5.1 g 微球形  $MgCl_2 \cdot 2C_2H_5OH$ ,回流加热 48 小时,最后冷至室温,过滤得到的固体产物,用无水 n-庚烷反复洗涤,直到滤液中所有氯离子都消失,并真空干燥。这样制得的  $MgCl_2$  含有 22.5% (以重量计)的 Mg 和 67.4% 的 Cl。

#### 将 $VOCl_3$ 载带在 $MgCl_2$ 上的方法

在室温下和在惰性气氛中,将 50ml 1,2-二氯乙烷(1,2-DCE)和 2.2ml  $VOCl_3$  加入 100ml 装有机械搅拌器的三颈圆底烧瓶中,然后,在 10 分钟内边搅拌边加入上述方法制得的 2.2 g  $MgCl_2$ 。

将温度升至  $80^\circ\text{C}$ ,在该温度下反应 2 小时,然后过滤得到的固体产物,用无水 n-庚烷反复洗涤,直到滤液中所有氯离子都消失,并真空干燥。得到具有如下性能的产品:

$Mg = 21.3\%$ (以重量计);

$V = 2.2\%$ (以重量计);

孔隙率 =  $0.21\text{cm}^3/\text{g}$ ;

表面积 =  $215\text{m}^2/\text{g}$ 。

用方法 B 聚合乙烯, 所得的产率和聚合物性能示于表 1。

### 实施例 3

通过  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  和  $\text{AlEt}_3$  反应制备  $\text{MgCl}_2$

在  $0^\circ\text{C}$  和在惰性气氛下, 将 1 升无水 n-庚烷和 1 升含 0.85 摩尔  $\text{AlEt}_3$  的)己烷溶液加入装有机械搅拌器的三颈圆底烧瓶内, 然后将温度保持在  $0-10^\circ\text{C}$  之间, 在 1 小时内, 边搅拌边加入 66g 微球形  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。当添加完成时, 在室温下反应 2 小时, 直到不再观察到有气体放出。最后过滤得到的固体产物, 用无水 n-庚烷反复洗涤, 并真空干燥。

这样得到的  $\text{MgCl}_2$  含有 24.1% (重量) 的 Mg 和 71.2% (重量) 的 Cl。

将  $\text{VOCl}_3$  载带在  $\text{MgCl}_2$  上的方法。

按实施例 2 所述方法, 只是所用的  $\text{MgCl}_2$  是由与  $\text{AlEt}_3$  反应而制得的。得到的产物具有如下性能:

$\text{Mg} = 17.1\%$  (以重量计);

$\text{V} = 5.8\%$  (以重量计);

孔隙率 =  $0.17\text{cm}^3/\text{g}$ ;

表面积 =  $368\text{m}^2/\text{g}$ 。

该产品的 X-射线谱表明, 在角  $2\theta = 33.7^\circ$  处光晕具有最大强度。

用方法 B 和方法 C 聚合乙烯, 得到的产率和聚合物性能列于表 1。

### 实施例 4

将  $\text{VOCl}_3$  载带在  $\text{MgCl}_2$  上的方法



方法按实施例 2 所述,只是采用由  $\text{AlEt}_3$  反应而制得的  $\text{MgCl}_2$  和 4.4ml  $\text{VOCl}_3$ 。得到具有如下性能的产品:

$\text{Mg} = 16.9\%$  (以重量计);

$\text{V} = 6.1\%$  (以重量计);

孔隙率  $= 0.15\text{cm}^3/\text{g}$ ;

表面积  $= 350\text{m}^2/\text{g}$ 。

该产品的 X 射线谱表明,在角  $2\theta = 33.8^\circ$  处光晕具有最大强度。

用方法 B 聚合乙烯;得到的产率和聚合物性能示于表 1。

#### 实施例 5

将  $\text{VOCl}_3$  载带在  $\text{MgCl}_2$  上的方法

方法是按实施例 2 所述,只是采用由与  $\text{AlEt}_3$  反应而制得的  $\text{MgCl}_2$  和 1.1ml  $\text{VOCl}_3$ 。得到具有如下性能的产品:

$\text{Mg} = 17.9\%$  (以重量计);

$\text{V} = 4.0\%$  (以重量计);

孔隙率  $= 0.20\text{cm}^3/\text{g}$ ;

表面积  $= 384\text{m}^2/\text{g}$ 。

产品的 X 射线谱表明,在角  $2\theta = 33.6^\circ$  处,光晕具有最大强度。

用方法 B 聚合乙烯;得到的产率和聚合物性能列于表 1。

#### 实施例 6

方法按实施例 2 中所述,只是用 6.2g 由与  $\text{AlEt}_3$  反应制得的  $\text{MgCl}_2$  代替微球形  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。得到具有如下性能的产品:

$\text{Mg} = 16.5\%$  (以重量计);

$\text{V} = 7.8\%$  (以重量计);



孔隙率 =  $0.14\text{cm}^3/\text{g}$ ;

表面积 =  $315\text{m}^2/\text{g}$ 。

产品的 X 射线谱表明,在角  $2\theta = 33.7^\circ$  处光晕具有最大的强度。

用方法 B 聚合乙烯,得到的产率和聚合物性能列于表 1。

#### 比较实例 1

在  $0^\circ\text{C}$ ,在 15 分钟内,边搅拌边将 5g 在真空下,在  $250^\circ\text{C}$  煅烧 6 小时的  $\text{SiO}_2$  (Grace 952),加到 250ml 三颈圆底烧瓶中,该烧瓶含有 100ml  $0.4\text{M AlEt}_3$  的庚烷溶液。反应在室温下进行,直到观察到不再有气体放出为止。然后过滤固体,用 n-庚烷反复洗涤,并真空干燥。载带  $\text{VOCl}_3$  的方法按实施例 2 中所述,只是采用 2.2g 按上述方法处理的  $\text{SiO}_2$ 。

元素分析(以重量%计),  $\text{V} = 6.7\%$ 。

用方法 B 聚合乙烯,得到的产率和聚合物性能列于表 1。

表 1

## 聚合结果和得到的聚合物性能

实例	聚合方法	产率	MI <sub>2.16</sub>	MI <sub>21.6</sub>	MTR
		$\frac{g_{PE}}{g_{Cat}}$	g/10分	g/10分	
1	A	4200	0.36	28.7	80
2	B	7000	0.31	21.6	70
3	B	7900	0.40	35.1	88
	C	6300	0.16	14.4	90
4	B	6200	0.11	11.6	105
5	B	11400	0.29	22.0	76
6	B	8600	0.44	31.2	71
1 比较例	B	4000	0.10	7.3	73

$\frac{g_{PE}}{g_{Cat}}$  = 聚合产率 (以克聚乙烯/克催化剂表示)