

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08F 10/02

C08F 4/68

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93117841.X

[45]授权公告日 1999年7月21日

[11]授权公告号 CN 1044252C

[22]申请日 93.8.18 [24]颁证日 99.4.8

[21]申请号 93117841.X

[30]优先权

[32]92.8.18 [33]IT [31]MI92A001996

[73]专利权人 蒙特尔技术有限公司

地址 荷兰胡夫多普

[72]发明人 U·祖钦尼 T·达罗科

A·安吉林尼

[56]参考文献

EP291361 1988.11.17 CO1G31/04

EP436325 1991.7.17 CO8F4/68

审查员 曹亮鹏

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐曾度

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于烯烃聚合的钒基组分和催化剂以及利用它们的聚合方法

[57]摘要

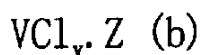
用于 α -烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (其中 R 是 H 或含 1—8 个碳原子的烷基) (共)聚合的 催化剂组分, 包含有下述组分的产物。

$\text{VCL}_Y \cdot \text{Z}(b)$

式中(b)代表选自烷基、芳基、酰基卤化物的有机化合物, Y 是大于 2 小于 4 的数值, 最好是在 2.5—3.5 之间, Z 是大于 0 小于或等于 2 的数值, 最好是在 0.002—1 之间。可以在温度高于 10℃、作为 VCl_4 和化合物(b)之间进行反应的产物而得到该组分。在化合物(b)中更可取的是苯甲酰氯、对甲氧基苯甲酰氯和对氯苯甲酰氯。由本发明的催化剂组分(有载体的或 是无载体的)可制备具有高活性的特别适用于生产宽分子量分布的乙烯聚合物 的催化剂。

权 利 要 求 书

1. 用于 α -烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 聚合或共聚合的催化剂组分, 其中R是氢或含1至8个碳原子的烷基, 它包括下述组分的产物:



式中(b)代表选自烷基、芳基、酰基卤化物的有机化合物, y是大于2小于4的数值, Z是大于0小于或等于2的数值。

2. 根据权利要求1的催化剂组分, 包括在温度为70至130°C时。

(a) VCl_4 和

(b) 选自烷基、酰基和芳基卤化物的有机化合物之间进行反应所得到的产物。

3. 根据权利要求1所述的催化剂组分, 其中Z的数值范围为0.002~1, y的数值范围为2.5~3.5。

4. 根据权利要求1或2所述的催化剂组分, 其中(b)是单-或多羧基芳香酸的酰基卤化物。

5. 根据权利要求1或2所述的催化剂组分, 其中(b)是单-或多羧基脂族酸的酰基卤化物。

6. 根据权利要求1或2所述的催化剂组分, 其中(b)是选自: 苯甲酰氯、对氯苯甲酰氯、对甲氧基苯甲酰氯、邻苯二甲酰氯、新戊酰氯、正丁基全氯代巴豆酸酯和氯仿。

7. 根据权利要求2所述的催化剂组分, 其中反应是在反应时间为3~10小时的条件下进行的。

8. 根据权利要求2所述的催化剂组分, 其中反应中所使用的(b)和(a)之间的摩尔比为0.01~100。

9. 根据权利要求8所述的催化剂组分, 其中(b)和(a)之间的摩尔比为0.1~30。

10. 根据权利要求 8 所述的催化剂组分, 其中 (b) 和 (a) 之间的摩尔比为 0.3~10.

11. 根据权利要求 1 的催化剂组分, 该组分被载带在球形氯化镁上.

12. 根据权利要求 11 所述的催化剂组分, 其中氯化镁是由镁-醇加合物经脱醇直至醇含量低于 10 (重量) % 而制得的.

13. 用于 α -烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 聚合或共聚合的催化剂, 其中 R 是 H 或含 1 至 8 个碳原子的烷基, 该催化剂包括权利要求 1 或 2 中的催化剂组分与烷基铝化合物之间的反应产物.

14. 根据权利要求 13 所述的催化剂, 其中烷基铝化合物是三烷基铝.

15. 根据权利要求 13 所述的催化剂, 其中烷基铝化合物是三异丁基铝或三正己基铝.

16. 根据权利要求 13 的催化剂, 该催化剂包括权利要求 11 或 12 中的催化剂组分与烷基铝化合物之间的反应产物.

17. α -烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 聚合或共聚合的方法, 其中 R 是 H 或含 1~8 个碳原子的烷基, 该方法是在权利要求 13 所述催化剂存在的条件下进行的.

18. 根据权利要求 17 的方法, 该方法是在权利要求 16 所述催化剂存在的下进行的.

19. 根据权利要求 17 的方法, 所述方法为在有或没有少量二烯存在时, 乙烯或丙烯与一种或多种 α -烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}'$ 混合物聚合, 其中 R' 是含 1~8 个碳原子的烷基, 该过程是在有权利要求 13 所述催化剂存在的情况下进行的.

20. 根据权利要求 17 的方法, 所述方法为在有或没有少量二烯存在时, 乙烯或丙烯与一种或多种 α -烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}'$ 混合物聚合,

其中 R' 是含 1~8 个碳原子的烷基，该过程是在有权利要求 16 所述催化剂存在的情况下进行的。

21. 根据权利要求 19 或 20 的方法，其中 α -烯烃是选自丙烯、丁烯-1、戊烯-1、4-甲基-戊烯-1、己烯-1 和辛烯-1。

22. 根据权利要求 17 或 18 的方法，该方法是在卤代烃存在下进行的。

23. 根据权利要求 22 的方法，其中卤代烃是氯仿。

说 明 书

用于烯烃聚合的钒基组分和催 化剂以及利用它们的聚合方法

本发明是有关用于 α 烯烃 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ (其中 R 是氢或含 1-8 个碳原子的烷基) 聚合的, 以钒化合物为主的催化剂组分、由此制得的催化剂以及它们在烯烃 (共) 聚合中的应用。

已知在制备烯烃聚合物过程中使用含钒化合物的催化剂显示有某些优点, 例如, 聚乙烯具有相当宽的分子量分布以及在由共聚合过程得到的产物中的共聚单体具有良好的分布。在可使用的钒化合物中, 最常用的是 VCl_3 。

已知 VCl_3 可通过 VCl_4 的热分解得到。事实上, 四氯化钒不是很稳定的并往往会按照反应: $\text{VCl}_4 \rightarrow \text{VCl}_3 + 1/2\text{Cl}_2$ 进行分解。

由于这个原因, 特别是当 VCl_4 被用于制备作为烯烃聚合的催化剂时, VCl_4 需经稳定化处理, 例如通过氯化烃处理 (U.S.P. 3, 494, 728)。对于 VCl_4 有稳定化作用的其它化合物是单或双官能的酰基卤, 特别是苯甲酰氯和邻苯二甲酰氯 (EP - 291, 361)。

为了使 VCl_4 充分地转换为 VCl_3 , 反应必须是在高温下并经长时间才能完成; 通常, 分解反应是在 $160 \sim 170^\circ\text{C}$ 、经过大约 50 小时完成的 (INORGANIC SYNTHESIS, Vol. 4, Page 128,

McGRAW-HILL Publ. Ltd., 1953)。

由于需要苛刻的条件， VC l_4 的还原通常是通过化学作用完成的。

在专利申请 EP - A - 1 5 5 7 7 0 中描述了通过将 VC l_4 沉淀在主要由含有 $\text{Mg} - \text{C}$ 键的 MgCl_2 组成的载体上而制得钒催化剂。载体是在醚存在下，通过二烷基镁卤化作用制备；卤化是通过保留一些剩余 $\text{Mg} - \text{C}$ 键的方法完成的。通过在 $20 \sim 50^\circ\text{C}$ 加热和 $\text{Mg} - \text{C}$ 键的还原作用， VC l_4 部分被还原并沉淀在载体上。在这些条件下，仅有使用的一部分 VC l_4 被还原、残余物固定在 MgCl_2 上。

从钒化合物制备催化剂的包括化学还原 VC l_4 的另一种方法在 I. W. Parsons (Polymer, 1989, Vol. 30, 1336页) 中有所描述。通过 VC l_4 与 MgR_2 或 BrMgR 反应进行还原，由此得到在 MgCl_2 上负载的 VC l_3 。据报道的其乙烯聚合产率很低。

已发现通过在有适当的有机化合物存在时，分解 VC l_4 ，有可能得到在 α -烯烃聚合过程中具有高活性的催化剂组分。

出乎预料地发现促进 VC l_4 还原特别有效的有机化合物是卤代有机化合物，尤其是以前被说成是 VC l_4 稳定剂的有机酸卤化物。

本发明的催化剂组分包括下述 (a) 和 (b) 间的反应产物，即：

(a) VC l_4 和

(b) 选自烷基、芳基和酰基卤化物 (芳族的或脂族的) 的有机化合物，之间的反应产物。

由此得到的组分与铝的有机金属衍生物 (助催化剂) 反应可生成在 α -烯烃 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ (其中 R 是氢或含有 1 ~ 8 个碳原子的烷

基)的聚合和共聚合过程中具有高活性的催化剂。这种催化剂对于乙烯及其混合物与 α -烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}'$ (其中 R' 是含有1~8个碳原子的烷基)特别是与丙烯、丁烯-1、戊烯-1、4-甲基戊烯-1、乙烯-1和辛烯-1的聚合作用是特别适宜的。

本发明的催化剂也可方便地用于制备乙烯和 α 烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}'$ 的饱和弹性共聚物,以及乙烯与上述 α 烯烃和与少量二烯的不饱和弹性共聚物。

可取的有机化合物(b)是芳族单或多羧酸的酰基卤,例如苯甲酰氯(BC)和取代的苯甲酰氯,例如对氯苯甲酰氯(P-Chloro-BC),对甲氧基苯甲酰氯(P-Methoxy-BC)和邻苯二甲酰氯。特别可取的是BC和P-Methoxy-BC。

可以方便使用的还有脂族的单或多羧酸的酰基卤,例如,三甲基乙酰氯(新戊酰氯)。其它可使用化合物的实例是烷基卤和芳基卤,例如正丁基全氯(代)巴豆酸酯(nBPCC),氯仿,三氯乙酸乙酯(ETA)和 α,α,α -三氯甲苯。

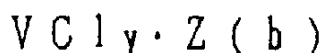
化合物(a)和(b)之间的反应可以直接地在化合物(b)中进行,也可在脂族或芳族烃溶剂中进行,最好溶剂的沸腾温度高于 50°C ,例如庚烷、癸烷或甲苯。反应中所使用的(b)和(a)间的摩尔比0.01-100。

反应可在高于 10°C 的温度下进行,可取的是在高于 50°C ,特别是在 $70\sim 130^\circ\text{C}$ 之间进行。为得到本发明的催化组分反应时间必须大于1小时,最好是 $3\sim 10$ 小时。

在有烃溶剂(例如,己烷、庚烷或甲苯)存在的情况下以相当于化合物(b)/V的摩尔比低于100,更可取的范围为 $0.1\sim 30$,特别是 $0.3\sim 10$ 使化合物(a)和(b)进行反应。反应混合物

中 VCl_4 的浓度是 $0.01 \sim 3 \text{ mols/l}$ 。

反应得到的产物的组成，通常可用下述化学式定义：



式中 (b) 表示化合物 (b)；y 是大于 2 和小于 4 的数、最好是在 $2.5 \sim 3.5$ 范围内；Z 是大于 0、小于或等于 2 的数、最好是在 $0.002 \sim 1$ 范围内。

如上所述，由此制得的催化剂组分，通过与铝的有机金属衍生物（助催化剂）反应，可产生出在 α -烯烃 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 的聚合和共聚过程中具有高活性的催化剂。

可用作助催化剂的铝的有机金属衍生物，例如可以是：三烷基铝、烷基铝-氢化物、Al—二烷基-烷氧化物，Al—二烷基-氯化物和 Al—烷基倍半卤化物。典型的例子是：三乙基铝 (AlEt_3 或 TEAL)，三异丁基铝 (TIBAL)，三正丁基铝，三正己基铝 (TNHA)，三正辛基铝， $\text{Al}(\text{OEt})\text{Et}_2$ ， AlEt_2Cl (DEAC) 和 AlEt_3Cl_3 。更可取的烷基铝化合物是三烷基铝，特别是 TIBAL，TNHA 和 TEAL。

在铝和钒化合物的有机金属衍生物之间的摩尔比通常是 $5 \sim 500$ ，更可取的是 $10 \sim 100$ 。

利用从卤代有机化合物，例如，饱和或不饱和的脂族卤代烃，以及饱和和不饱和卤代羧酸的酯中选出来的已知促进剂可以进一步提高由本发明催化组分得到的催化剂的活性。使用的典型促进剂例如可以是： CHCl_3 ， CH_2Cl_2 ， CCl_4 ， CFCl_3 ， $\text{CF}_2\text{ClCCl}_3$ ，氯乙酸乙酯和正丁基全氯（代）巴豆酸酯。最好的促进剂是 CHCl_3 。

促进剂的用量是按促进剂/钒的摩尔比为 $1 \sim 150$ 确定，最好

是 5 ~ 6 0 。

(共)聚合可在液相(溶剂或液态单体)或气相中进行。例如可使用的溶剂是脂族烃,如己烷、庚烷和癸烷。操作通常可在 0~200℃,最好是 50~95℃,并在常压或真空计压力条件下进行。

(共)聚合物的平均分子量可在聚合过程中利用适量的氢来控制。由本发明的催化组分制得的催化剂对于氢浓度是相当灵敏的,以致氢分压很小的变化通常都会引起平均分子量的很大变化。

得到的(共)聚合物显示有相当宽的分子量分布,通常由相对于 E 值等于或大于 0.1, F/E 之比大于 90 来表征。比值 F/E 是在熔体指数 F (ASTM D-1238 - Condition F) 和熔体指数 E (ASTM D-1238 - Condition E) 之间分子量分布宽度的度量而且 E 值表示平均分子量。

另外,本发明还涉及载体化的催化剂组分的制备,该组分可使催化剂在 α -烯烃聚合过程中具有高活性。这种制备可在有载体存在情况下通过在化合物(a)和(b)之间发生反应来完成。

载体可以具有规则形态也可以不具有规则形态。

有规则形态的载体例如在 U.S.P. 4,469,648 和专利申请 EP-A₁-0449673 和 EP-A₁-0,488,856 中有所描述。

可取的载体是球形的 $MgCl_2$, 即表征颗粒形状的较长轴和较短轴之比小于 1.5, 最好是小于或等于 1.3。

由本发明载体上的球形组分制得的催化剂可有效的控制聚合过程,因此,这种催化剂特别适用于现代的、在悬浮液(用溶剂或单体作为液相)或是在气相进行的聚合过程。此外,由此得到的(共)聚合物

在进行模塑工序之前不需要预先造粒。

球形载体可以由水合氯化镁、特别是 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 来制备，按照U.S.P. 3, 953, 414中描述的方法制成球形。另外的制备方法，可根据U.S.P. 4 469 648和4 399 054（此处引入作为参照）中描述的方法由 $MgCl_2$ —给电子化合物的加合物制备球形载体，或是按已知技术，用 $MgCl_2$ 溶液经过喷雾干燥制备球形载体。

特别可取的是从 $MgCl_2$ 与含活性氢原子的给电子化合物（例如醇、酚或水）的加合物开始制备球形载体，例如可按专利申请EP-A-0, 395, 082中描述的方法进行。可取的给电子化合物是醇，特别是乙醇。

可取的是，在化合物（a）和（b）反应之前， $MgCl_2$ 与醇的球形加合物被部分脱醇直到得到的剩余醇含量低于40（重量）%，最好是低于10（重量）%。脱醇可以用物理方法进行（例如，在氮气流下在流化床中加热），或是用化学方法，通过与适宜的有机金属铝化合物（例如 $AlEt_3$ ）反应来进行。加合物也可以通过组合上述两种方法进行脱醇。

为了制备本发明的催化剂组分，将由此得到的、分散于脂族烃（己烷、庚烷等）中的部分脱醇载体用 $VC l_4$ 溶液处理、接着再用有机化合物（b）溶液处理。

用 $VC l_4$ 处理是在温度低于50℃、最好在15~30℃进行，处理时间通常大于30分钟。

化合物（a）和（b）之间的反应是在温度高于10℃，最好是在50~130℃进行。反应时间通常大于1小时，最好是3~10

小时。化合物 (b) / V 的摩尔比按前面的规定。

在所得到的催化剂组分中钒的百分含量可以在 0.5 ~ 15 % (按重量计算) 范围内变化, 最好是在 2 ~ 7 % (按重量计算) 内变化。

如前所述, 在聚合过程中烷基铝化合物通常被用作助催化剂, 最好是三烷基铝, 例如: T I B A L 或 T N H A。所使用的 A l / V 之比值可以从 5 ~ 500 变化, 最好是在 100 ~ 400 之间变化。

使用的已知类型的促进剂, 如前述已指出的那些, 可增加聚合作用中催化剂的活性。使用的促进剂的量通常相当于促进剂 / V 之比为 1.5 ~ 150, 最好是在 30 ~ 120 之间。

实施例

下面用实例进一步说明本发明但并不限制本发明。

在实施例中, 被使用物质的所有合成操作和转送 (转移、过滤、干燥) 都是在无水氮的条件下进行的。通常用作分散剂的溶剂 (己烷、庚烷、甲苯) 在氢化铝锂或无水 $MgCl_2$ 上被蒸馏并被保存在活化分子筛 (4 Å) 中。

用下述已知方法测定了被示范的催化剂组分:

—V, Mg 和 Al: 溶于含水硫酸之后进行原子吸收测定。

—Cl: 溶于含水硫酸之后, 用硝酸银进行电位滴定。

—化合物 (b) 和溶剂: 用甲醇和 NH_4OH 处理, 接着进行气相色谱分析。

就聚合产物而论, 熔体指数 E、F 和 P 的测定是在 190 °C, 分别按照 ASTM-D-1238, 条件 E (2.16Kg), F (21.6Kg)

和 P (5 K g) 进行的。特性粘度是在 1 3 5 °C, 在四氢化萘 (THN) 中测定的。

实施例 1

在一个装配有机械搅拌器、回流冷凝器和温度计的 5 0 0 m l 四颈烧瓶中, 经过无水氮排气之后, 始终使该装置保持在无水氮的条件下, 在室温下引入 3 7 m l 蒸馏过的庚烷, 此后, 边搅拌边加入 15ml (0 . 1 3 7 摩尔) 四氯化钒 (9 7 % V C l ₄) 。

在 2 0 分钟期间加入被蒸馏的苯甲酰氯 (80ml, 0.689mols), 然后用 1 小时将温度升高至 9 0 °C, 并维持该温度 5 小时。将得到的暗深色悬浮液在 4 0 °C 温度下放置到沉降、然后滤出。固体残余物用无水己烷洗涤六次并在 3 0 °C、在真空条件下 (2.67×10^3 Pa) 进行干燥。

得到了含有 3 0 . 8 (重量) % 钒, 6 6 . 6 (重量) % 氯, 0 . 8 (重量) % 苯甲酰氯和溶剂量 = 1 . 7 (重量) % 的棕色粉末 1 6 克 (表 1) 。

实施例 2 - 1 3

采用实施例 1 中描述的制备方法。试剂的型号和数量以及组成催化剂的组分在表 1 中示出。

实施例 C 1 (对照例)

在一个装配有机械搅拌器、回流冷凝器和温度计的 2 5 0 m l 四颈烧瓶中, 经过无水氮排气之后, 始终使该装置保持在无水氮的条件

下，在室温引入 75.8 ml 被蒸馏的庚烷，此后，边搅拌边加入 15 ml (0.137 mols) 四氯化钒 (97% VCl_4)。

经 1 小时将温度升高至 90 °C，并维持该温度 5 小时。将得到的暗色悬浮液在 40 °C 放置到沉降、然后滤出。固体残余物用无水己烷洗涤六次并在 30 °C 在真空 ($2.67 \times 10^3 \text{Pa}$) 下进行干燥。

得到了含有 (按重量计算) 28.1% 钒，65.7% 氯和 1% 溶剂的深紫色粉末 6.8 克 (表 1)。

实施例 14 ~ 45

乙烯在己烷悬浮液中的聚合

采用一个装配有磁性搅拌器 (700 转/分)、气压计、温度指示计、催化剂进料槽、乙烯和氢的进料输送管和强制循环恒温套管的 2.5 升不锈钢高压釜。

高压釜用 75 ~ 80 °C 的氮气流排气 1 小时，此后，让乙烯流动约 30 分钟并用氢洗涤 3 - 4 次。催化体系，分别在 100 ml 小的带尾烧瓶 (带有滴液漏斗) 中，通过将 50 ml 无水己烷与表 2 和表 3 中示出的适量的催化组分相混合，还可以用氯仿作为促进剂来制备。进而，用放入滴液漏斗中的 50 ml 无水己烷洗涤烧瓶。在高压釜冷却至 40 °C 之后，在氢气氛下，将无水己烷 (900 ml) 与选定类型和数量的烷基铝一起送入。将温度升至聚合条件。添加氢直至所要求的压力 (P_h)，添加乙烯直至聚合压力的 80%。将催化体系送入催化剂进料槽并在乙烯压力下送入高压釜，由此达到所选用的乙烯压力 (P_E)。

通过用水和蒸汽恒温保持温度 (T) 不变来进行试验；在连续搅

拌的同时通过连续供料保持乙烯压力不变。经过预先指定的时间（此处实例中为120分钟）之后，乙烯流被中断，冷却反应器，剩余压力放空；打开高压釜，卸下的聚合物被过滤并在氮气流下在60℃的干燥箱中干燥。

表2和表3中报道了催化剂系统的特性，聚合条件、产量以及制得产物的特性。

实施例46

载体的制备

将按照U.S.P. 4,399,054中描述方法制备的且每摩尔 $MgCl_2$ 约含3摩尔醇的氯化镁-醇加合物进行热处理直至其乙醇含量约等于37%（按重量计算）。

将300g该载体与3.1升无水己烷形成的悬浮液送入5升的反应器中。在室温边搅拌边送入120g $AlEt_3$ 的己烷溶液。混合物在69℃进行加热并在搅拌条件下维持60分钟；然后停止搅拌，放置混合物至产生沉降并分离液相。在同样的条件下再重复用 $AlEt_3$ 处理二次。然后用己烷洗涤载体并在50℃干燥；残余醇的含量为7.6%。

催化剂组分的制备

在室温，将50ml蒸馏过的庚烷和10.7g载体引入到500ml具有套层的反应器中，该反应器装配有机械搅拌器、回流冷凝器和温度计和恒温器，在无水氮条件下排气并保持在无水氮的气氛下。30分钟之后，加入由1.4ml（12.8mmols） VCl_4 （9.7%）和蒸馏过的12ml庚烷组成的溶液。该体系在室温有搅拌的条件下

保持 30 分钟，然后该悬浮液被放置沉降并过滤。将固体残余物悬浮在蒸馏过的庚烷 (30 ml) 中，并用 20 分钟滴加由蒸馏过的苯甲酰氯 (3.72 ml、32 mmols) 和蒸馏过的庚烷 (15 ml) 组成的溶液。在 1 小时内将温度升至 90 °C，并在该温度下保持 5 小时。将得到的暗色悬浮液在 40 °C 放置沉降并滤出。用无水己烷将固体残余物洗涤六次并在 30 °C 在真空 ($2.67 \times 10^3 \text{Pa}$) 下干燥。

得到棕色粉末 14.43 g，按重量计算，该粉末含有 4.75 % 钒、52.2 % 氯，12.75 % 镁、2.35 % 铝、0.4 % 乙醇、9.36 % 苯甲酰氯和 7 % 溶剂 (表 4)。

实施例 4 7

按实施例 4 6 中描述的方法制备催化剂组分，用对甲氧基苯甲酰氯代替苯甲酰氯，其用量相对于钒的摩尔比等于 1 (表 4)。

实施例 4 8

从按实施例 4 6 中描述方法得到的约含 37 % 醇的 MgCl_2 - 乙醇加合物开始制备载体。在制备催化剂组分之前，通过热处理使加合物进一步脱醇，热处理是在氮气流下的流化床中在温度为 50~150 °C 之间进行，直到残余 EtOH 含量为 6 %。

催化剂组分的制备方法类似于实施例 4 6 中的方法；试剂的类型和用量以及制得的催化剂组分的构成在表 4 中给出。

实施例 4 9 - 6 3

在由载体化的催化组分制备的催化剂存在的条件下，通过类似于

实施例 1 4 ~ 4 5 (聚合时间为 2 小时) 中描述的方法进行乙烯的聚合。聚合条件、产量以及制得产物的特性在表 5 中给出。

表 1 无载体的催化剂组分的制备

实施例	(b)	(b)/V mols/mol	浓 度 wVCl ₄ /l	组 成 (重 量 %)			
				V	Cl	(b)	溶 剂
1	BC	5	200	30.8	66.6	0.8	1.7
2	BC	2.5	153	22.2	53.1	19.1	<0.1
3	BC	1.0	200	33.2	64.5	0.1	0.5
4	BC	0.5	200	32.3	67.3	<0.1	<0.1
5	p-chloro-BC	5	200	31.0	66.5	0.8	0.1
6	p-methoxy-BC	5	127	17.3	48.5	28.6	0.3
7	p-methoxy-BC	1	200	29.5	61.5	4.8	0.3
8	三甲基乙氧基	5	200	29.3	61.7	0.7	0.7
9	邻苯二甲酰基	5	193	29.7	62.0	5.4	0.4
10	α, α, α - 三氯甲苯	5	200	27.9	38.6	0.6	0.2
11	n-BPCC	1	200	29.8	61.2	1.9	0.6
12	氯仿	1	200	24.5	52.7	0.1	4.9
13	ETA	1	200	30.6	60.5	0.2	0.1
Cl	---	---	291	28.1	65.7	---	1.0

表 2 在由实施例 1 中的催化剂组分得到的
无载体催化剂存在下进行的乙烯聚合

实施例	聚 合 数 据						产 物 的 特 性						
	烷基铝	Al/V	CHCl ₃ /Al mol/L/mol	P _E	P _H	T °C	产 率		IV dl/g	E g/10 min	F	F/E	F/P
							g/g _{al}	g/g _{hr}					
14	TIBAL	14	----	7.2	0.5	85	4550	7386	3.31	----	3.2	---	39
15	TIBAL	28	----	7.2	0.5	85	5030	8166	3.75	----	1.4	---	51
16	TIBAL	28	----	7.2	2.0	85	3480	5649	2.06	0.22	59	---	40
17	TIBAL	28	0.25	7.2	2.0	85	6660	10812	1.81	0.54	91	---	23
18	TIBAL	27	0.3	7.5	2.0	90	10000	16234	1.57	1.26	183	---	27
19	TNHA	13	----	7.2	1.0	85	5700	9253	2.60	0.06	15	---	35
20	TNHA	13	----	7.5	1.0	90	7180	11656	2.54	0.06	15	---	33
21	TNHA	28	----	7.5	1.0	90	7400	12013	2.67	----	15	---	33

表 3 在无载体催化剂存在下进行的乙烯聚合(助催化剂 = TIBAL)

实施例	催化剂成份所属的实施例	聚 合 数 据						产 物 的 特 性			
		Al/V	CHCl ₃ /Al	P _E	P _H	T	产 率	E	F	P/E	F/P
		mole/mol		10 ⁵ pa		°C					
22	C1	14	---	7.2	0.5	85	g/g _{cat}	g/10 min	3.1	---	44
23	C1	13	2.0	7.2	1	85	3648	0.12	24	200	33
24	2	35	---	7.5	1	90	3381	0.38	46	122	
25	2	55	0.3	7.5	1	90	11174	0.58	54	93	
26	3	38	---	7.5	1	90	28894	---	15	---	36
27	3	33	0.2	7.5	1	90	7994	0.14	24	171	32
28	4	39	---	7.5	1	90	13040	---	11	---	38
29	4	42	0.2	7.5	1	90	5170	---	8	---	31
30	5	29	---	7.5	1	90	23721	---	7	---	29
31	5	34	0.2	7.5	1	90	5484	---	14	---	26
32	6	48	---	7.5	1	90	13065	0.7	48	69	17
33	6	98	0.2	7.5	1	90	21449	0.9	64	71	23
34	7	26	---	7.5	1	90	41739	---	12	---	31
35	7	48	0.2	7.5	1	90	10357	0.14	18	127	25
36	9	20	---	7.5	1	90	22886	---	7	---	29
37	9	25	0.2	7.5	1	90	6587	0.2	23	128	28
38	10	31	---	7.5	1	90	8829	---	25	---	43
39	10	56	0.2	7.5	1	90	5745	0.37	65	177	27
40	11	26	---	7.5	1	90	12926	---	7	---	23
41	11	37	0.2	7.5	1	90	7215	0.2	20	116	27
42	12	34	---	7.5	1	90	10067	---	10	---	32
43	12	50	0.2	7.5	1	90	9796	---	13	---	34
44	13	29	---	7.5	1	90	17959	0.15	21	141	26
45	13	76	0.2	7.5	1	90	6046	0.43	47	110	24

表 4 载体催化催化剂组分的制备

实施例	EtOH 于 $MgCl_2$ 中		(b)	(b)/V mols/mol	组 合 物 (% 重 量)						溶 剂
	% 重 量				V	Cl	Mg	(b)	Al	EtOH	
46	7.6		BC	2.5	4.75	52.2	12.8	9.36	2.35	0.36	7
47	7.6		p-Methoxy BC	1	4.95	55	14.5	9.1	2.85	4.6	1.6
48	6		BC	5	4.25	54.8	14.7	6.5	----	0.3	0.8

表 5 在载体化催化剂存在下进行的乙烯悬浮聚合

实施例	催化剂成份所属的实施例	聚 合 数 据										产 物 的 特 性				
		Al-alkyl	Al/V	CHCl ₃ /V	P _E	P _H	T	产 率		IV	E	F	F/E	F/P		
			mol/mol		10 ⁵ pa		°C	g/g _{cat}	g/g _{vh}							
49	46	TIBAL	233	---	7.5	1	90	2500	26316	1.52	2.8	157	56			
50	46	TIBAL	230	0.2	7.5	1	90	9000	94737	1.79	0.87	57	66			
51	47	TIBAL	271	---	7.5	1	90	3000	30303	1.69	1.73	104	60			
52	47	TIBAL	271	0.2	7.5	1	90	11000	111110	1.73	1.23	92	75			
53	47	TNHA	245	---	7.5	1	90	3800	38383	1.53	2.71	169	62			
54	47	TNHA	214	0.2	7.5	1	90	8255	83384	1.81	0.88	72	81	19		
55	47	DEAC	257	---	7.5	1	90	1200	12121	2.97	----	6	---	21		
56	47	DEAC	257	0.2	7.5	1	90	1450	14646	3.16	----	5	---	20		
57	48	TIBAL	175	---	7.5	1	85	1200	14458	1.39	4.80	337	70	16		
58	48	TIBAL	168	0.3	7.5	1	85	3480	41928	1.52	2.40	169	70	17		
59	48	TIBAL	170	0.3	7.5	1	90	5900	71084	1.49	1.90	139	73	19		
60	48	TNHA	90	---	7.5	1	85	1912	23036	1.90	0.92	67	73	17		
61	48	TNHA	82	0.3	7.5	1	85	2720	32771	1.66	1.60	122	76	18		
62	48	TNHA	183	---	7.5	1	90	2119	25530	1.55	2.20	158	72	17		
63	48	TNHA	173	0.3	7.5	1	90	6000	72289	1.42	2.40	142	59	14		