(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101163722 B
(45)授权公告日 2011.03.09

(21)申请号 200680009423.3

(22)申请日 2006.03.15

(30)优先权数据
05102482.6 2005.03.30 EP
60/667,253 2005.04.01 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2007.09.24

(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2006/060737 2006.03.15

(87)PCT申请的公布数据
WO2006/103170 EN 2006.10.05

(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 G·莫里尼 I·M·V·卡穆拉蒂
T·达尔奥科 D·利古奥里
G·维塔尔

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 曹雯 李连涛

(51)Int.Cl.
C08F 4/654(2006.01)
C08F 10/00(2006.01)
C08F 4/656(2006.01)

(56)对比文件
US 5726261 A,1998.03.10, 实施例 1,3.
EP 0397122 A2,1990.11.14, 实施例 1.

审查员 石浩

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54)发明名称

用于烯烃聚合的催化剂组分

(57)摘要

用于乙烯聚合的催化剂组分,其含有Ti、Mg、卤素、OR^I基团,其中R^I为任选含有杂原子的C1～C12烃基,OR^I/Ti摩尔比与Mg/Ti摩尔比间具有特定关系,其表征为特定的SS-NMR图形,特别适用于制备狭窄MWD结晶乙烯聚合物。

CN 101163722 B

1. 用于烯烃聚合的催化剂组分，其包含含有 Ti、Mg、卤素、OR^I 基团的固体催化剂组分，其中 R^I 为 C1 ～ C12 烃基，OR^I/Ti 的摩尔比高于 2，以所述固体催化剂组分的总重量计，钛的含量高于 4%，限制条件是当 OR^I/Ti 的摩尔比等于或低于 3 时，Mg/Ti 的摩尔比低于 4，当 OR^I/Ti 的摩尔比高于 4 时，Mg/Ti 的摩尔比等于或高于 4，当 Mg/Ti 的摩尔比以及 OR^I/Ti 的摩尔比均位于 3 ～ 4 的范围内时，满足至少一项下列方程式：

1) $(Mg/Ti)-(OR^I/Ti) \geqslant 0.5$

2) $(Mg/Ti)+(OR^I/Ti) \geqslant 7$

所述固体催化剂组分还表征为如下事实：在 SS-NMR（固体 NMR）图形中显示出一种或多种信号 (A)，其在 60 ～ 75ppm 区域中具有最大值，一种或多种信号 (B)，其在 78 ～ 108ppm 区域中具有最大值，以使 I^A/I^B 的比值高于 0.8，其中 I^A 是在 60 ～ 75ppm 区域中具有最大值的信号的积分，I^B 是在 78 ～ 108ppm 区域中具有最大值的信号的积分。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂组分，其中 I^A/I^B 的比值高于 1。

3. 根据权利要求 1 所述的催化剂组分，其中 R^I 为选自烷基的 C1 ～ C8 烃基。

4. 根据权利要求 1 所述的催化剂组分，其进一步表征为如下事实：所述催化剂组分由具有至少一个 Ti-Cl 键的钛化合物与式 $MgCl_n(OR^I)_{2-n}$ 的催化剂前体反应得到，其中 n 为 0.5 ～ 1.5，R^I 具有上述含义。

5. 根据权利要求 4 所述的催化剂组分，其中所述钛化合物为具有式 $Ti(OR^I)_{p-y}Cl_y$ 结构的化合物，其中 R^I 具有上述含义，p 为钛的化合价，y 为 1 至 p 的数值。

6. 根据权利要求 4 所述的催化剂组分，它由催化剂前体与钛化合物反应得到，其中钛化合物与催化剂前体的 OR^I 基团间的摩尔比低于 4。

7. 根据权利要求 6 所述的催化剂组分，其中所述反应在惰性介质中进行，所述介质至少在反应温度下为液体。

8. 用于烯烃 $CH_2 = CHR$ 聚合的催化剂，其中 R 为氢或具有 1 ～ 12 个碳原子的烃基，所述催化剂包含下列物质间的反应产物：

(a) 根据前述权利要求中任一项所述的固体催化剂组分；

(b) 烷基铝化合物，以及任选的

(c) 外给电子体化合物。

用于烯烃聚合的催化剂组分

[0001] 本发明涉及用于乙烯聚合以及乙烯与烯烃 CH_2 = CHR 的混合物聚合的催化剂组分，其中 R 为具有 1 ～ 12 个碳原子的烷基、环烷基或芳基，该催化剂组分含有特定比例的 Ti、Mg、卤素、OR^I 基团，可通过使具有至少一个 Ti-Cl 键的钛化合物与特定的前体在特定的条件下反应获得。本发明的催化剂组分适用于乙烯的（共）聚合过程以高产率制备尤其是具有中等－狭窄分子量分布 (MWD) 的结晶聚合物。MWD 是乙烯聚合物的一个重要特性，因为它既影响流变特性（从而影响加工性能），又影响最终的机械性能。特别地，就 LLDPE 而言，具有狭窄 MWD 的聚合物因使制品的形变及收缩问题最小化而适用于薄膜并适于注射成型。乙烯聚合物的分子量分布宽度通常表示为熔体流动比 F/E，这是 21.6Kg 负荷下测得的熔体指数（熔体指数 F）和 2.16Kg 负荷下测得的熔体指数（熔体指数 E）之间的比值。按照 ASTM D-1238，在 190℃下测定熔体指数。欧洲专利申请 EP-A-553805 记载了用于制备具有狭窄 MWD 的乙烯（共）聚合物的催化剂组分。该催化剂含有 Ti、Mg、卤素、OR^I 基团，其表征为 OR/Ti 的比值至少为 0.5，孔隙度为 0.35 ～ 0.7（用水银孔隙度计测定），而且其具有特定的孔分布。通过相当长的过程得到所述催化剂，所述过程包括制备含有约 3 摩尔醇的 $MgCl_2$－醇加合物，首先将该加合物热脱醇直至中等醇含量，然后进行化学脱醇直至达到几乎全脱醇的程度。然后在卤化剂的存在下，并任选在还原剂的存在下，使所生成的多孔前体与烷氧基钛化合物 (titanium alkoxy compound) 反应。所得到的催化剂能制备具有狭窄 MWD 的乙烯（共）聚合物，但聚合活性低。USP4,220,554 记载了稍微简单的方法所得到的催化剂。通过在内给电子体化合物的存在下，使大幅过量的 $TiCl_4$ 与通式 $MgCl_n(OR)_{2-n}$ 的催化剂前体在高温 (120℃) 下反应得到所述催化剂。但是最终的催化剂组分的氢调敏感性 (hydrogen response) 和活性不尽如人意。

[0002] 在 EP301894 中，将含有 Ti、Mg、卤素、OR 基团 (R 为脂族烃基、芳族烃基或环脂族烃基)，其中 Mg/Ti 的摩尔比为 0.5 ～ 50，OR/Ti 的摩尔比为 1.5 ～ 5 的催化剂用于制备无定形乙烯共聚物。所有的实施例均涉及无定形共聚物和三元共聚物的制备，没有对制备具有中等～狭窄分子量分布的结晶乙烯聚合物的合适性进行说明。

[0003] 因此，仍然对适于形成催化剂体系的催化剂组分存在需求，所述催化剂体系在聚合活性、具有狭窄 MWD 的乙烯聚合物的形成能力以及良好的氢调敏感性之间显示出良好的平衡。

[0004] 申请人现已发现用表征为一定的化学特征以及特定的固体 NMR(SS-NMR) 分析图形的催化剂组分来满足以上需求。具体地，所述固体催化剂组分含有 Ti、Mg、卤素、OR^I 基团，其中 R^I 为任选含有杂原子的 C1 ～ C12 烃基，OR^I/Ti 的摩尔比高于 1.5，限制条件是当 OR^I/Ti 的摩尔比等于或低于 3 时，Mg/Ti 的摩尔比低于 4，当 OR^I/Ti 的摩尔比高于 4 时，Mg/Ti 的摩尔比等于或高于 4，当 Mg/Ti 的摩尔比以及 OR^I/Ti 的摩尔比均位于 3 ～ 4 的范围内时，满足至少一项下列方程式：

[0005] (1) $(Mg/Ti)-(OR^I/Ti) \geq 0.5$

[0006] (2) $(Mg/Ti)+(OR^I/Ti) \geq 7$

[0007] 所述固体催化剂组分还表征为以下特征：在下文设定的条件下记录的 SS-NMR 图

形中显示出一种或多种信号 (A) 在 60 ～ 75(ppm) 区域中具有最大值，一种或多种信号 (B) 在 78 ～ 108(ppm) 区域中具有最大值，以使 I^A/I^B 的比值高于 0.8，其中 I^A 是在 60 ～ 75ppm 区域中具有最大值的信号的积分，I^B 是在 78 ～ 108ppm 区域中具有最大值的信号的积分。

[0008] I^A/I^B 的比值优选高于 1，更优选为 1 ～ 5。

[0009] 一个优选方面中，以所述固体催化剂组分的总重量计，钛的含量高于 4 重量%，优选高于 5 重量%。

[0010] OR^I/Ti 的摩尔比优选高于 2。

[0011] 申请人还发现，具有所述化学特征的上述催化剂组分可用另一种方式表征为由具有至少一个 Ti-Cl 键的钛化合物与式 $MgCl_n(OR^I)_{2-n}$ 的催化剂前体反应得到的产物，其中 n 为 0.5 ～ 1.5，R^I 具有上述含义。

[0012] 本发明的优选实施方案中，R^I 为选自烷基的 C1 ～ C8 烃基。其中，特别优选甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基和叔丁基。

[0013] 含有至少一个 Ti- 卤素键的钛化合物中，优选具有式 $Ti(OR^I)_{p-y}Cl_y$ 结构的那些化合物，其中 R^I 具有上述含义，p 为钛的化合价，y 为 1 至 p 的数值。特别优选其中 y 为 1 ～ 4(特别优选 2 ～ 4) 的钛化合物，尤其优选 $TiCl_4$。

[0014] 在催化剂前体中，特别优选其中 R^I 选自 C1 ～ C8 烃基 (优选为乙基)，n 为 0.6 ～ 1.4(优选为 0.7 ～ 1.3，特别为 0.8 ～ 1.2) 的那些前体。可通过式 Cl_mMgR_{2-m} 的有机金属化合物与适当的 OR^I 基团来源之间的交换反应生成所述催化剂前体，其中 m 为 0 ～ 1.5，R 为烃基。OR^I 来源的例子为 R^IOH 醇类，或者优选式 $(R^IO)_rSiR_{4-r}$ 的硅化合物，其中 r 为 1 ～ 4，R^I 具有上述含义。如本领域所公知的，在适当助催化剂的任选存在下，通过 Mg 金属与有机氯化物 RCl 之间的反应可得到式 Cl_mMgR_{2-m} 的有机金属化合物，其中 R 如上述定义。优选地，在同一步骤中生成 Cl_mMgR_{2-m} 并进行与 OR^I 来源的进一步交换。所述反应可以在液体惰性介质中进行，所述介质例如为室温下呈液体的烃。通常，在与 OR 来源发生大量交换时，催化剂前体会发生沉淀，容易分离。

[0015] 如上所述，具有至少一个 Ti-Cl 键的钛化合物与催化剂前体之间的反应应该在不同的条件下进行。在本领域技术人员的常识范围内，获得同样结果的方法有数种。

[0016] 在钛化合物对于前体起卤化剂作用的条件下，通过使用有限摩尔量的钛化合物或者保持抑制卤化活性的条件，原则上可能得到希望的最终比例。

[0017] 根据一种优选的实施方案，由催化剂前体与钛化合物 (优选 $TiCl_4$) 反应得到催化剂组分，其中钛化合物和催化剂前体的 OR^I 基团间的摩尔比为 4 或更低。该比值优选低于 3，更优选为 0.1 ～ 2.5。在这种实施方案中，反应温度不是特别关键的，可以为室温～ 150℃，优选为 40 ～ 120℃。鉴于钛化合物 (优选 $TiCl_4$) 的有限用量，优选在惰性介质中进行反应，所述介质至少在反应温度下为液体。优选的惰性介质为任选氯化的液态脂族烃或芳香烃，其中包括具有 3 ～ 20 个碳原子的那些烃。特别优选丙烷、正丁烷、正戊烷、正己烷、正庚烷、苯、甲苯及其异构体。可使用两种或更多种所述烃的混合物。假设保持高于 1.5 的 OR^I/Ti 最终摩尔比，反应介质还可以包括氯化能力次于 $TiCl_4$ 的氯化化合物，例如 $SiCl_4$、$SnCl_4$ 等。

[0018] 由于钛化合物的卤化能力，在与催化剂前体反应时会生成一定量的氯化镁。

[0019] 按照已知方法，通过使之与有机铝化合物反应，将根据本发明的固体催化剂组分转化成用于烯烃聚合的催化剂。

[0020] 特别地，本发明的一个目的是提供一种用于烯烃 CH_2 ＝ CHR 聚合的催化剂，其中 R 为氢或具有 1 ～ 12 个碳原子的烃基，其包含下列物质间的反应产物：

[0021] (a) 如上所述的固体催化剂组分；

[0022] (b) 烷基铝化合物，以及任选的

[0023] (c) 外给电子体化合物。

[0024] 烷基铝化合物可优选自三烷基铝化合物，例如三甲基铝 (TMA)、三乙基铝 (TEA)、三异丁基铝 (TIBA)、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝。还可以使用卤化烷基铝，特别是氯化烷基铝，例如氯化二乙基铝 (DEAC)、氯化二异丁基铝、倍半氯化铝和氯化二甲基铝 (DMAC)。在某些优选情况下，还可能使用三烷基铝和卤化烷基铝的混合物。其中特别优选 TEA 和 DEAC 的混合物。

[0025] 上述组分 (a) ～ (c) 可分别加到反应器中，在该反应器中，在聚合条件下可以发挥所述组分的活性的。

[0026] 所形成的催化剂体系可直接用于主聚合过程中，或者可事先对其进行预聚合。当主聚合过程在气相中进行时，通常优选预聚合步骤。可与任何烯烃 CH_2 ＝ CHR 进行预聚合，其中 R 为 H 或 C1 ～ C10 烃基。具体地，特别优选对乙烯或其与一种或多种 α－烯烃的混合物进行预聚合，所述混合物含有至多 20 摩尔％的 α－烯烃，聚合物的形成量为约 0.1g/g 固体催化剂组分～约 1000g/g 固体催化剂组分。预聚合步骤可以在 0 ～ 80℃（优选 5 ～ 70℃）的温度下，在液相或气相中进行。预聚合步骤可以作为连续聚合过程的一部分而在线进行，或者在间歇操作中单独进行。为了生成 0.5 ～ 20g/g 催化剂组分量的聚合物，特别优选本发明催化剂与乙烯的间歇预聚合。在 WO92/21706、USP5,733,987 和 WO93/03078 中记载的气相过程实施例有可能使用本发明催化剂。这些过程包括催化剂组分的预接触步骤，预聚合步骤以及在一连串流化床或机械搅拌床的一个或多个反应器中进行的气相聚合步骤。一种具体实施方案中，气相过程可根据以下步骤适当进行：

[0027] (i) 与一种或多种式 CH_2 ＝ CHR 的烯烃预聚合，直至聚合物的生成量为约 0.1 ～约 1000g/ 克固体催化剂组分 (a)，其中 R 为 H 或 C1 ～ C10 烃基；以及

[0028] (ii) 在一个或多个流化床反应器或机械搅拌床反应器中，在得自 (i) 的产物存在下，对乙烯或其与 α－烯烃 CH_2 ＝ CHR 的混合物进行气相聚合，其中 R 为具有 1 ～ 10 个碳原子的烃基。

[0029] 然而，本发明催化剂特别适用于在诸如丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷及其混合物等惰性介质中进行的淤浆聚合。

[0030] 如已提及的，本发明催化剂适于制备乙烯聚合物，其在催化剂活性、氢调敏感性和合适 MWD 方面达到预期平衡。特别是有可能得到非常狭窄的分子量分布，所述分子量分布表征为 F/E 的比值低于 40，优选低于 35，有时低于 30。当乙烯与少量作为共聚单体的 α－烯烃（选自丙烯、丁烯－1、己烯－1 和辛烯－1）一起聚合时，得到密度低于 0.940g/cm^3 的优质线性低密度聚乙烯，其用二甲苯可溶级分与链中共聚单体的低重量比来指示。另外，本发明催化剂还显示出十分良好的氢调敏感性，即，聚合体系中低分子量聚合物的生成能力依赖于给定用量的分子量调节剂（通常为氢）。在序列聚合步骤中制备具有双峰型分子量分布的聚合物时，该特征特别有用。在这种情况下，采用具有良好氢调敏感性的催化剂是合适的，因为用少量 Mw 调节剂得到低分子量聚合物，从而具有较高的活性。

[0031] 可用本发明催化剂制备的其它聚合物的非限制性例子为极低密度聚乙烯和超低密度聚乙烯(VLDPE和ULDPE,密度低于0.920g/cm^3,至0.880g/cm^3),其由乙烯与一种或多种具有3～12个碳原子的α-烯烃的共聚物组成,其中乙烯衍生单元的摩尔含量高于80%;高密度乙烯聚合物(HDPE,密度高于0.940g/cm^3),其包含乙烯均聚物以及乙烯与具有3～12个碳原子的α-烯烃的共聚物;乙烯与丙烯的弹性共聚物;以及乙烯和丙烯与较少比例的二烯烃的弹性三元共聚物,其中乙烯衍生单元的含量为30～70重量%。给出下列实施例,对本发明进一步进行非限制性描述。

[0032] 特征描述

[0033] 按照以下方法测定特性:

[0034] 熔体指数:根据ASTM D-1238条件"E"(2.16Kg负荷)、"P"(5.0Kg负荷)和"F"(21.6Kg负荷),在190℃下测量;

[0035] 二甲苯可溶级分:按照以下方法测定25℃下在二甲苯中的溶解度:将约2.5g聚合物和250cm^{3}邻二甲苯置于带有冷却器和回流冷凝器的圆底烧瓶中,并在氮气下保存。将所得的混合物加热至135℃,并保持搅拌约60分钟。在连续搅拌下,将终溶液冷却至25℃,然后进行过滤。然后在140℃下,使滤液在氮气流中蒸发直至恒重。用占初始2.5克的百分比来表示所述二甲苯可溶级分的含量。

[0036] 共聚单体含量

[0037] 利用红外光谱法测定1-丁烯或α-烯烃。

[0038] 有效密度:ASTM-D 1505

[0039] 热分析:用差示扫描量热计DSC Perkin-Elmer进行量热测定。仪器用铟和锡标准品来校准。将得自熔体指数测定的称重样品(5～10mg)密封入铝盘中,在5℃下恒温3分钟,以20℃/分钟的速度加热至200℃,并在该温度下保持足以使所有晶体完全熔融的时间(5分钟)。以20℃/分钟的速度逐步冷却至-20℃后,将峰值温度假设为结晶温度(Tc)。在0℃静置5分钟后,以20℃/分钟的速度加热样品至200℃。在此第二次加热运行中,假设峰值温度为熔融温度(Tm),面积为球形熔融焓(global melting hentaly)(ΔH)。

[0040] Mg、Ti的测定:用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP)测定。

[0041] Cl的测定:用电势滴定法测定。

[0042] 醇盐(为ROH)的测定:水解催化剂后通过气相色谱分析。

[0043] 固体NMR分析:在Bruker DPX-200波谱仪(50.32MHz下操作,傅立叶变换模式)上记录固体^{13}C-NMR波谱。室温下,在自旋速度为4KHz的7mm ZrO_2转子中测定样品。用交叉极化魔角自旋技术(CP-MAS,循环延迟5秒,接触时间为1毫秒)进行瞬态累加。为保证整个谱宽上的完全去偶合,所有NMR试验均使用足够强度的质子去偶合场。

[0044] 在氮气氛下制备转子。

[0045] 用斜方晶相的结晶聚乙烯(32.85ppm,自四甲基硅烷(TMS))作为外参比物。

[0046] I_A定义为在60～75ppm区域中具有最大值的信号的积分。

[0047] I_B定义为在78～108ppm区域中具有最大值的信号的积分。

[0048] 乙烯聚合:通用方法

[0049] 使用带有搅拌器,温度及压力显示器,己烷、乙烯和氢气进料管的4.5升不锈钢高压釜,在70℃下用纯氮气流净化60分钟。然后在30℃温度、氮气流下加入1550cm^{3}己烷(含

有 4.9cm^3 10％（重量／体积）的 TEA/ 己烷溶液）。在单独的 200cm^3 圆底玻璃瓶中依次加入 50cm^3 无水己烷、1cm^3 10％（重量／体积）的 TEA/ 己烷溶液和约 0.010÷0.025g 表 1 的固体催化剂。室温下将它们混合在一起，老化 10 分钟，并在氮气流下加到反应器中。关闭高压釜，然后升温至 85℃，加入氢气（如表 2 所示分压）和乙烯（7.0 巴分压）。

[0050] 连续搅拌下，加入乙烯使得总压力在 85℃下保持 120 分钟。最后，对反应器进行减压，并将温度降低至 30℃。在 70℃，氮气流下对回收的聚合物进行干燥。

[0051] 实施例

[0052] 所有溶剂在使用前经过脱氧、$LiAlH_4$ 干燥和氮气氛下蒸馏。

[0053] TEA 为三乙基铝

[0054] TiBA 为三异丁基铝

[0055] 前体的一般制备

[0056] 按照 USP4,220,554 实施例 1 所描述的方法合成前体。所得到的载体的组成如下：

[0057] Mg 20.2 重量％

[0058] Cl 29.8 重量％

[0059] EtO 基团 41.5 重量％

[0060] 实施例 1：

[0061] 25℃下，在经氮气吹洗的 500cm^3 四颈圆底烧瓶中加入 280cm^3 庚烷和 17.7g 预先制备的载体（147mg.at. 镁）。然后在相同温度下，搅拌加入 $TiCl_4$(17cm^3,0.154mol)。1 小时内使温度升高至 50℃，并保持 2 小时。然后停止搅拌，使固体产物沉降 30 分钟，虹吸抽出上清液。

[0062] 固体用无水庚烷（2×100cm^3）在 50℃下洗涤两次，并在 25℃下洗涤三次。最后对固体进行真空干燥和分析。结果记录于表 1 中。

[0063] 实施例 2-7

[0064] 重复实施例 1 描述的步骤，按照表 1 的记载改变溶剂、$TiCl_4$ 的用量以及处理温度／时间。

[0065] 实施例 8

[0066] 0℃搅拌下，在含有 220cm^3 纯 $SiCl_4$ 和 6.9cm^3 纯 $TiCl_4$(62.5mmol) 的经氮气吹洗的 500cm^3 反应器中倾入 15.5g 载体（129mg.at. 镁）。使温度缓慢升高至 40℃，然后使该温度保持恒定 4 小时。停止搅拌，40℃下使之出现沉降并去除液相。残渣用无水庚烷（150cm^3）在 40℃下洗涤两次，然后用无水庚烷在室温下洗涤三次（每次 150cm^3）。50℃下真空干燥残留的固体组分并进行分析。催化剂特性记录于表 1 中。

[0067] 实施例 9-14

[0068] 它们涉及在表 2 所记载的特定条件下，用表 2 所述的催化剂组分按照通用的聚合步骤进行乙烯聚合。

[0069] 实施例 15-18

[0070] 乙烯／α－烯烃共聚合：通用方法

[0071] 在 70℃下用纯氮气流净化 4.5 升不锈钢高压釜 60 分钟，该高压釜带有搅拌器，温度及压力显示器，乙烯、丙烷、1-丁烯、氢气的进料管以及催化剂注射用管形钢瓶。然后用丙烷洗涤，加热至 75℃，最后载入 800g 丙烷、1- 丁烯（用量记载于表 3 中）、乙烯（7.0 巴分

压）和氢气（如表 3 所示）。

[0072] 按下列次序在 100cm^3 三颈玻璃烧瓶中加入 50cm^3 无水己烷、烷基铝 / 己烷溶液（如表 3 所示），外给电子体化合物（任选，表 3）和 0.005-0.015g 固体催化剂（记载于表 3 中）。将它们混合在一起，室温下搅拌 5 分钟，然后利用氮气过压，通过管形钢瓶引入反应器中。

[0073] 连续搅拌下，加入乙烯使得总压力在 75℃下保持恒定 60 分钟。最后，对反应器进行减压，并将温度降低至 30℃。在 70℃，氮气流下干燥回收的聚合物并进行称重。然后将聚合物的特性记录于表 3 中。

[0074] 实施例 19

[0075] 在实施例 3 的条件下，按照实施例 1 的操作步骤得到具有以下特性的固体催化剂：

[0076] Mg 15.5 重量％；Ti 7.8 重量％；EtOH 22.9 重量％ (EtO/Ti ＝ 3.1 摩尔比）；I_A/I_B(SS-NMR) ＝ 1.34

[0077] 如下所述，在流化床气相反应器中将固体催化剂用于乙烯 /1- 丁烯的共聚合中。

[0078] 在 15.0 升不锈钢流化床反应器上配备气体循环系统、旋风分离器、热交换器、温度及压力显示器、乙烯、丙烷、1- 丁烯、氢气进料管，和催化剂预活化（需要时进行预聚合）及注射用的 1L 钢反应器。在 40℃下用纯氮气流净化气相装置 12 小时，然后用含有 1.5g 烷基铝（与聚合中使用的相同）的丙烷 (10 巴分压）混合物在 80℃下循环 30 分钟，之后对装置进行减压，并用纯丙烷洗涤反应器，加热至 75℃，最后载入丙烷 (14.3 巴分压）、1- 丁烯 (1.4 巴分压）、乙烯 (3.8 巴分压）和氢气 (0.5 巴分压）。

[0079] 按下列次序在 100cm^3 三颈玻璃烧瓶中加入 20cm^3 无水己烷、8.4mmol TiBA 的己烷溶液和 0.072g 上述固体催化剂组分。将它们混合在一起，室温下搅拌 5 分钟，然后引入维持于丙烷气流中的预活化反应器中。

[0080] 关闭高压釜，在 40℃下引入 100g 丙烷。50℃下搅拌混合物 30 分钟。然后利用丙烷过压（在气相反应器中升高 1 巴），将活化催化剂注射到气相反应器中。通过加入 7 重量％ 1- 丁烯 / 乙烯混合物使流化床反应器的最终压力在 80℃下保持恒定 120 分钟。

[0081] 最后，对反应器进行减压，并将温度降低至 30℃。回收的聚合物在 70℃和氮气流下进行干燥，并进行称重。得到 1170g 产物，其周转量 (mileage) 为 16.2kg/g 催化剂，产品特性如下：

[0082] MIE 0.7dg/min

[0083] MFR(MIF/MIE)32.3

[0084] 1- 丁烯含量 7.2 重量％

[0085] 二甲苯可溶物含量 3.7 重量％

[0086] Tm 120.5℃

[0087] 表 1

[0088]

实施例	催化剂的制备				催化剂的组成				SS-NMR
	溶剂	Ti/Mg 摩尔比	温度 ℃	时间 小时	镁 wt.%	钛 wt.%	乙醇 wt.%	EtO/Ti 摩尔比	I_A/I_B
1	庚烷	1.0	50	2	14.7	8.2	22.3	3.0	-
2	庚烷	0.45	70	2	15.0	7.4	33.1	4.7	1.32
3	庚烷	0.7	70	2	15.0	8.0	21.6	2.9	1.25
4	庚烷	2	70	2	15.1	8.4	15.9	2	1.21
5	庚烷	1	90	2	14.8	8.7	17.5	2.3	1.28
6	甲苯	0.7	40	4	16.0	7.2	22.2	3.3	1.62
7	甲苯	7.8	40	4	15.9	8.8	18.9	2.3	1.19
8	$SiCl_4$	0.5	40	4	16.8	4.6	25.9	6.0	2.60

[0089] 表 2

[0090]

实施例	聚合条件			聚合物特性			
	固体催化剂组分	H_2 巴	聚合物 g	产率 Kg/g 催化剂	MIE g/10'	MIF/MIP	MIF/MIE
9	1	4.00	630	36.8	17.8	–	–
10	2	3.0	480	25.7	3.60	9.9	28.9
11	4	3.00	605	27.5	14.6	–	28.8
12	5	4.00	580	48.3	16.5	11.4	35.2
13	7	3.00	510	26.0	11.10	10.2	31.8
14	8	3.00	610	29.8	4.40	9.8	27.3

[0091] 表 3

[0092]

实施例		聚合条件		聚合物特性

	固体催化剂组分	催化剂类型	α-烯烃 C_4 g	H_2 巴	时间 min	聚合物 g	产率 kg/g*h	MIE g/10'	C_4 wt.%	X.S wt.%	Tm ℃
15	3	TEA(1)	180	1.00	61	180	33.4	4.3	8.1	6.7	123.5
16	5	TEA/DEAC/THF(2)	150.0	1.00	21	202	38.5	2.8	7.8	5.6	121.6
17	6	TEA/DEAC/THF(2)	180.0	1.50	88	190	14.7	2.4	6.8	4.7	-
18	8	TEA(1)	180.0	0.50	120	168	16.8	0.5	4.8	3.0	124.8

[0093] 聚合条件(1):丙烷800g;TEA 6.1mmol;C_2H_4 7巴;温度75℃;

[0094] 聚合条件(2):丙烷800g;TEA 5.7mmol;DEAC 2.7mmol;THF 1.7mmol;C_2H_4 7巴;温度75℃。