

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

C08F 4/654

C08F 10/02



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99816746.0

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1160377C

[22] 申请日 1999. 10. 23 [21] 申请号 99816746.0

[30] 优先权

[32] 1999. 5. 27 [33] KR [31] 1999/19193

[86] 国际申请 PCT/KR1999/000638 1999. 10. 23

[87] 国际公布 WO2000/073355 英 2000. 12. 7

[85] 进入国家阶段日期 2001. 11. 27

[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 金浩连 金恩遐

审查员 顾笑璐

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公  
司

代理人 胡交宇

权利要求书 1 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 乙烯均聚和共聚催化剂

[57] 摘要

本发明涉及用于乙烯均聚或共聚的催化剂，或更具体而言，涉及用于乙烯均聚或共聚的固体复合钛催化剂，所述催化剂的制备是通过下列步骤完成的：使卤代镁化合物与醇接触反应制备镁溶液，使所述溶液与具有至少一个羟基的酯化合物和具有烷氧基的硼化合物反应，然后使所述溶液与钛化合物和硅化合物的混合物反应。本发明的催化剂具有高的活性，并且用本发明催化剂制备的聚合物的优点在于：该聚合物具有高的堆积密度，具有窄的颗粒分布和低的细粉含量。

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

1. 一种用于乙烯均聚和共聚的固体钛催化剂，其中所述催化剂采用  
5 下列步骤制备：

(i) 通过卤化镁化合物与醇在烃溶剂存在下接触来制备一种镁化  
合物溶液；

(ii) 使所述溶液与含有一个羟基的酯化合物和含有烷氧基的硼  
化合物反应，其中所述含有烷氧基的硼化合物的通式为  $B(OR^2)_{3-n}$ ，其中  
10  $R^2$  为含有 1~20 个碳的烃基，并且  $n$  为 0；和

(iii) 使得自上述步骤 (ii) 的溶液与钛化合物和硅化合物的混  
合物反应，来制备固体催化剂，并且任选地，该固体催化剂进一步与钛  
化合物反应，其中所述钛化合物由通式  $Ti(OR)_aX_{4-a}$  表示，其中  $R$  代表含  
有 1~10 个碳的烷基， $X$  为卤原子，并且“ $a$ ”为 0~4 的整数；并且其  
15 中所述硅化合物由通式  $R_nSiCl_{4-n}$  表示，其中  $R$  代表 H，或含有 1~10 个  
碳的烷基，烷氧基，卤代烷基或芳基，或卤代硅基或含有 1~8 个碳的  
卤代硅基烷基， $n=0-4$  的整数。

2. 根据权利要求 1 的固体钛催化剂，其中所述含有一个羟基的酯化  
合物是具有一个羟基的不饱和脂肪酸酯，含有一个羟基的脂肪族单酯，  
20 含有一个羟基的脂肪族多酯，或具有一个羟基的脂环酯，并且其中所述  
含有烷氧基的硼化合物选自硼酸三甲酯，硼酸三乙酯，硼酸三丁酯和硼  
酸三苯酯。

3. 根据权利要求 1 的固体钛催化剂，其中所述钛化合物是四氯化钛，  
所述硅化合物是四氯化硅。

## 乙烯均聚和共聚催化剂

5

## 技术领域

本发明涉及用于乙烯均聚或共聚的催化剂，或更具体而言，涉及负载在含镁载体上的高活性钛固体复合物催化剂，所述催化剂可以制备具有窄的颗粒分布和低的细粉含量的高堆积密度的聚合物。

10

## 背景技术

已知用于乙烯聚合或共聚的含镁催化剂具有非常好的催化活性和具有高的堆积密度，其适合于液相或气相聚合。乙烯的液相聚合是指在如乙烯本体，异戊烷，或己烷这样的介质中进行的聚合工艺，至于用于该工艺的催化剂的重要特性，包括如下：高活性，堆积密度，溶解于一种

15

介质中的低分子量分子的量，聚合物的颗粒分布，细粉的量等。

许多用于烯烃聚合的含有镁的钛基催化剂及其制备方法已有报道。特别地，已知许多方法利用镁溶液来得到高堆积密度的烯烃聚合催化剂。一种获得镁溶液的方法是使镁化合物与电子给体，例如醇，胺，环醚，或有机羧酸，在烃溶剂存在下反应。关于使用醇的实例，公开于 USP

20

4,330,649 和 5,106,807 中。另外，通过使镁溶液与卤化物例如四氯化钛反应，制备含镁催化剂的方法是众所周知的。这样的催化剂提供高的堆积密度，但是在催化活性和堆积密度方面仍有待大大提高。同时，当聚合是通过采用这样的催化剂的方法进行时，得到的聚合物含有大量的

25

具有宽颗粒大小分布和低堆积密度的细粉。同样地，在加工时的生产率和操作性方面有严重的缺点。

为解决这些问题，USP 3,953,414 和 4,111,835 公开了通过二氯化镁水合物喷雾干燥方法制备催化剂的方法，该催化剂用于制备具有非常大的平均颗粒大小的球形聚合物。但是，这些方法要求许多催化剂的生产设备，例如喷雾干燥设备和其它设备，并且得到的催化剂具有活性低

30

的缺点。而且，由于在聚合物中存在非常大的颗粒，在熔融加工时可能出现

## 发明内容

5 如上所述，需要开发一种新的催化剂，用于乙烯均聚或共聚来制备聚合物，应具有下列条件：简单的制造工艺，高的聚合活性，通过控制催化剂颗粒的方法得到高的聚合物堆积密度，和具有很少细粉的特别窄的颗粒分布。因此在本发明中，其目的是提供一种由便宜的化合物、通过简单的工艺制备催化剂的方法，该催化剂具有优异的催化活性，能够

10 生产具有窄的颗粒分布和很少细粉的高堆积密度的聚合物。而且，本发明所公开的催化剂的特殊制备方法及其步骤在现有技术中从未有报道。

因此，本发明的目的是提供一种用于乙烯均聚或共聚的催化剂，所述催化剂具有高的催化剂活性，能够生产高堆积密度的、具有窄的颗粒分布和很少细粉的聚合物。

15 本发明的另一个目的是提供一种用于乙烯均聚或共聚的催化剂的简单制备方法。

参考后面的说明书和权利要求，可以了解本发明的其它目的和本发明的应用。

## 20 具体实施方式

如本发明提供的具有高的催化剂活性、能够生产具有窄的颗粒分布和具有很少细粉的高堆积密度的聚合物的催化剂，是采用一种简单而有效的制备方法生产的，该方法包括（i）通过卤化镁化合物与醇接触反应，制备一种镁溶液，（ii）使该镁溶液与含有至少一个羟基的酯化合物和含有烷氧基的硼化合物反应，和（iii）通过加入钛化合物和硅化合物来制备固体钛催化剂。

25

可用于本发明的卤化镁化合物的类型如下：二卤化镁，例如氯化镁，碘化镁，氟化镁，和溴化镁；烷基卤化镁，例如甲基卤化镁，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，戊基卤化

30 镁；烷氧基卤化镁，例如甲氧基卤化镁，乙氧基卤化镁，异丙氧基卤化

镁，丁氧基卤化镁，辛氧基卤化镁；和芳氧基卤化镁，例如苯氧基卤化镁，和甲基苯氧基卤化镁。在上述镁化合物中，两种或多种化合物可以混合使用。而且，上述镁化合物可以以与其它金属的复合物形式来有效地使用。

- 5 在上述列举的化合物中，某些可以用简单的化学式表示，但是其它的化合物不能根据镁化合物的制备方法来表示。在后者情况下，通常可以认为是一些所列举的化合物的混合物。例如，下列化合物可用于本发明中：通过镁化合物与聚硅氧烷化合物、含有卤素的硅烷化合物、酯、或醇反应得到的化合物；和通过镁金属与醇、苯酚、或醚，在卤硅烷、
- 10 五氯化磷、或亚硫酸氯存在下反应得到的化合物。但是，优选的镁化合物是卤化镁，特别是氯化镁，或烷基氯化镁，优选含有 1~10 个碳的烷基的烷基氯化镁；烷氧基氯化镁，优选含有 1~10 个碳的烷氧基氯化镁；和芳氧基氯化镁，优选含有 6~20 个碳的芳氧基氯化镁。本发明使用的镁溶液，是通过用醇作为溶剂，在烃溶剂存在或不存在下，将上述化合物溶解而制备的。
- 15

至于本发明使用的烃溶剂的类型，包括脂肪烃，例如戊烷，己烷，庚烷，辛烷，癸烷，和煤油；脂环烃，例如环戊烷，甲基环戊烷，环己烷，和甲基环己烷；芳香烃，例如苯，甲苯，二甲苯，乙苯，异丙基苯，和甲基异丙基苯；和卤代烃，例如二氯丙烷，二氯乙烯，三氯乙烯，四氯化碳，和氯苯。

20

在上述烃存在或不存在下，使用醇将一种镁化合物转变为镁溶液。醇的类型包括含有 1~20 个碳原子的醇，例如甲醇，乙醇，丙醇，丁醇，戊醇，己醇，辛醇，癸醇，十二烷醇，十八烷醇，苜醇，苯乙醇，异丙基苜醇，和对异丙基苜醇，尽管含有 1~12 个碳原子的醇是优选的。目标催化剂的平均大小及其颗粒分布，会因醇的种类、总含量、镁化合物的种类、和镁与醇的比例等改变。然而，为得到镁溶液所要求的醇的总量至少为 0.5 摩尔/摩尔镁化合物，优选约 1.0~20 摩尔，或更优选约 2.0~10 摩尔。

25

用镁化合物与醇来制备镁溶液的反应优选在烃存在下进行。反应温度取决于醇的种类和用量，至少为-25℃，优选为-10~200℃，或更优

30

选为约 0~150℃。优选该反应进行约 15 分钟~5h, 更优选约 30 分钟~4h。

本发明使用的电子给体中, 含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肪酸酯, 例如丙烯酸(2-羟基乙)酯, 甲基丙烯酸(2-羟基乙)酯, 丙烯酸(2-羟基丙)酯, 甲基丙烯酸(2-羟基丙)酯, 丙烯酸(4-羟基丁)酯, 季戊四醇三丙烯酸酯; 含有至少一个羟基的脂肪族单酯或多酯, 例如乙酸(2-羟基乙)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, 3-羟基-2-甲基丙酸甲酯, 2,2-二甲基-3-羟基丙酸酯, 6-羟基己酸乙酯, 2-羟基异丁酸叔丁酯, 3-羟基戊二酸二乙酯, 乳酸乙酯, 乳酸异丙酯, 乳酸丁基异丁基酯, 乳酸异丁酯, 扁桃酸乙酯, 酒石酸二甲基乙基酯, 酒石酸乙酯, 酒石酸二丁酯, 柠檬酸二乙酯, 柠檬酸三乙酯, 2-羟基-己酸乙酯, 双(羟甲基)丙二酸二乙酯; 具有至少一个羟基的芳香酯, 例如苯甲酸(2-羟基乙)酯, 水杨酸(2-羟基乙)酯, 4-(羟甲基)苯甲酸甲酯, 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-羟基萘酸苯酯, 单苯甲酸单乙二醇酯, 苯甲酸二乙二醇酯, 苯甲酸三乙二醇酯; 具有至少一个羟基的脂环酯, 例如内酯, 等等。含有至少一个羟基的酯化合物的用量应为 0.001~5 摩尔/摩尔镁, 或优选 0.01~2 摩尔/摩尔镁。

对于本发明的另一种电子给体—含有一个烷氧基的硼化合物, 优选通式为  $BR^1_n(OR^2)_{3-n}$  (其中  $R^1$  代表含有 1~20 个碳的烃或卤素,  $R^2$  为含有 1~20 个碳的烃, 并且  $n$  为 0~2 的整数) 的化合物。更具体而言, 它包括硼酸三甲酯, 硼酸三乙酯, 硼酸三丁酯, 硼酸三苯酯, 甲基硼二乙氧化物, 乙基硼二乙氧化物, 乙基硼二丁氧化物, 丁基硼二丁氧化物, 苯基硼苯氧化物, 二乙基硼乙氧化物, 二丁基硼乙氧化物, 二苯基硼苯氧化物, 氯化二乙氧基硼, 溴化二乙氧基硼, 氯化二苯氧基硼, 二氯化乙氧基硼, 二溴化乙氧基硼, 二氯化丁氧基硼, 二氯化苯氧基硼, 和氯化乙基乙氧基硼。这种化合物的用量应为 0.005~3 摩尔/摩尔镁, 或更优选 0.05~2 摩尔/摩尔镁。

对于镁溶液、含有至少一个羟基的酯化合物、和烷氧基硼化合物的

接触反应的温度，0~100℃的温度是合适的，或更优选为10~70℃。

在本方法中，使镁化合物溶液与一种混合物反应，再结晶出催化剂颗粒，所述混合物是一种通式为  $Ti(OR)_aX_{4-a}$  (R 代表含有 1~10 个碳的烷基；X 为卤原子；并且“a”为 0~4 的自然数) 的液态钛化合物和一种通式为  $R_nSiCl_{4-n}$  (其中 R 代表 H；或含有 1~10 个碳的烷基，烷氧基，卤代烷基或芳基；或卤代硅基或含有 1~8 个碳的卤代硅基烷基；n=0-3) 的硅化合物的混合物。满足通式  $Ti(OR)_aX_{4-a}$  的钛化合物的类型包括四卤化钛，例如  $TiCl_4$ ， $TiBr_4$  和  $TiI_4$ ；三卤化烷氧基钛，例如  $Ti(OCH_3)Cl_3$ ， $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ ， $Ti(OC_2H_5)Br_3$  和  $Ti(O(i-C_4H_9))Br_3$ ；二卤化烷氧基钛化合物，例如  $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ ， $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ ， $Ti(O(i-C_4H_9))_2Cl_2$ ，和  $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ ；和四烷氧基钛，例如  $Ti(OCH_3)_4$ ， $Ti(OC_2H_5)_4$ ，和  $Ti(OC_4H_9)_4$ 。上述钛化合物的混合物也可以用于本发明。但是，优选的钛化合物是含有卤素的钛化合物，更优选四氯化钛。

满足上述通式  $R_nSiCl_{4-n}$  的硅化合物的类型包括四氯化硅；三氯硅烷，例如甲基三氯硅烷，乙基三氯硅烷，苯基三氯硅烷；二氯硅烷，例如二甲基二氯硅烷，二乙基二氯硅烷，二苯基二氯硅烷，和甲基苯基二氯硅烷；一氯硅烷，例如三甲基氯硅烷；并且这些硅化合物的混合物也可以用于本发明，或更优选地使用四氯化硅。

在镁化合物溶液重新结晶过程中所使用的钛化合物和硅化合物的混合物的合适用量为 0.1~200 摩尔/摩尔卤化镁化合物，优选 0.1~100 摩尔，或更优选 0.2~80 摩尔。在混合物中，钛化合物与硅化合物的合适的摩尔比为 0.05~0.95，或更优选 0.1~0.8。当镁化合物溶液与钛化合物和硅化合物的混合物反应时，得到的重新结晶出来的固体组分的形状和大小，依反应条件而极大地改变。为得到如本发明所需要的催化剂目标大小及聚合物的目标大小和分布，保持所述钛化合物和硅化合物的上述混合物量及其混合比是有利的。如果超出上述范围，将很难得到需要的结果。镁化合物与钛化合物和硅化合物混合物的反应，优选在足够低的温度下进行，以形成固体组分。更优选地，该反应在-70~70℃接触进行，或更优选在-50~50℃进行。接触反应后，反应温度缓慢升高，在 50~150℃下充分反应 0.5~5 小时。

在上述过程中得到的固体催化剂颗粒，可以与钛化合物进一步反应。这些钛化合物是卤化钛，和带有含 1~20 个碳的烷氧官能团的卤化烷氧基钛。同时，也可以使用这些化合物的混合物。但是在这些化合物中，使用卤化钛和带有含 1~8 个碳的烷氧官能团的卤化烷氧基钛化合物是合适的，或更优选使用四卤化钛。

另外，本发明方法制备的固体复合钛催化剂可用于乙烯的均聚或共聚。特别地，该催化剂用于乙烯的均聚，和用于乙烯与具有三个或更多个碳的 $\alpha$ -烯烃的共聚，所述 $\alpha$ -烯烃是例如丙烯，1-丁烯，1-戊烯，4-甲基-1-戊烯，或 1-己烯。

10 在本发明催化剂存在下进行的聚合反应，使用 (i) 本发明的包括镁，钛，卤素，和电子给体的固体复合钛催化剂，和 (ii) 包括周期表第 II 和 III 族金属的有机金属化合物的助催化剂。

本发明的固体复合钛催化剂组分在用于前述的聚合反应前，可以用于乙烯或 $\alpha$ -烯烃的预聚合。预聚合可以在烃溶剂，例如己烷的存在下，在足够低的温度下，用一定压力的乙烯或 $\alpha$ -烯烃，在上述催化剂组分和如三乙基铝这样的有机铝化合物存在下来进行。预聚合通过在催化剂颗粒周围包裹聚合物而保持催化剂的形状，有助于得到高质量的后聚合聚合物形状。预聚合后聚合物与催化剂的重量比通常为 0.1: 1~20: 1。

20 本发明中的有机金属化合物可以用通式  $MR_n$  表示，其中 M 代表周期表的第 II 或第 IIIA 族的金属组分，例如镁，钙，锌，硼，铝，和镓，R 代表含有 1~20 个碳的烷基，例如甲基，乙基，丁基，己基，辛基，或癸基，n 表示金属组分的原子价。至于更优选的有机金属化合物，可以使用含有 1~6 个碳的烷基的三烷基铝，例如三乙基铝和三异丁基铝，或其混合物。有时也可以使用含有一个或多个卤素或氢基的有机铝化合物，例如二氯一乙基铝，一氯二乙基铝，倍半氯乙基铝，或二异丁基铝氢化物。

至于聚合反应，既可以在没有有机溶剂存在下进行气相聚合或本体聚合，也可以在有机溶剂存在下进行液相淤浆聚合。但是，这些聚合方法是在没有氧气，水，或其它可以使催化剂中毒的化合物存在进行的。

30 在液相淤浆聚合的情况下，以催化剂中的钛原子计，聚合系统中固

体复合钛化合物 (i) 的浓度为约 0.001~5mmol/升溶剂, 或更优选约 0.001~0.5mmol。至于溶剂, 可以使用下列化合物或其混合物: 烷烃或环烷烃, 例如戊烷, 己烷, 庚烷, 正辛烷, 异辛烷, 环己烷, 甲基环己烷; 烷基芳香化合物, 例如甲苯, 二甲苯, 乙苯, 异丙苯, 乙基甲苯, 5 正丙苯, 二乙苯; 和卤代芳香化合物, 例如氯苯, 氯萘, 邻-二氯苯。

在气相聚合的情况下, 以催化剂中的钛原子计, 固体复合钛化合物 (i) 的用量应为约 0.001~5mmol/升聚合反应物, 优选约 0.001~1.0mmol, 或更优选约 0.01~0.5mmol。

以铝原子计, 有机金属化合物(ii)的优选浓度为约 1~2,000mol/mol 10 催化剂 (i) 的钛原子, 或更优选约 5~500mol。

为了得到好的聚合反应速率, 无论采用什么聚合方法, 在此的聚合反应均在足够高的温度下进行。一般地, 合适的温度为约 20~200°C, 或更优选约 20~95°C。在聚合时的合适单体压力为  $1.013 \times 10^5$  帕斯卡~ $1.013 \times 10^7$  帕斯卡, 或更优选  $2.026 \times 10^5$ ~ $5.065 \times 10^6$  帕斯卡。

15 在本发明中, 分子量根据聚合时氢气的量而变化, 该变化由熔融指数 (ASTM D 1238) 来表示, 该指数是本领域中已知的。随着分子量的降低, 熔融指数的值通常变得更大。

通过本发明聚合方法得到的产品, 是具有优异堆积密度和流动性的固体乙烯均聚物, 或乙烯和 $\alpha$ -烯烃的共聚物。由于聚合物产率足够好, 20 不需要脱除残余催化剂。

下面的实施例和比较例进一步描述了本发明, 但是本发明不受限或局限于这些实施例。

## 实施例 1

### 25 制备催化剂

通过如下三步过程, 制备一种固体复合钛催化剂:

#### (i) 步: 制备镁溶液

一个装有机械搅拌的 1.0L 反应器, 用氮气置换, 向其中加入 9.5g 氯化镁和 400ml 癸烷。用 300rpm 的转速搅拌后, 加入 60ml 2-乙基己醇。30 将温度升至 120°C, 然后继续反应 3 小时。将反应后得到的均匀溶液冷

却到室温 (25°C)。

(ii) 步: 镁溶液、含有一个羟基的酯和烷氧基硼化合物的接触反应

向上述的冷却到室温的镁溶液中, 加入 1.2ml 甲基丙烯酸 (2-羟基乙) 酯和 5.1ml 硼酸三甲酯, 然后继续反应 1 小时。

(iii) 步: 钛化合物和硅化合物混合物的处理

向上述溶液中, 在室温 (25°C) 下, 用 1 小时, 滴加入 30ml 四氯化钛和 30ml 四氯化硅的溶液混合物。滴加过程结束后, 将反应器的温度在搅拌下升高到 80°C, 然后在该温度下维持 1 小时。停止搅拌后, 除去上层清液, 并向剩余的固体层中依次加入 300ml 癸烷和 100ml 四氯化钛。将温度升高到 100°C, 并在该温度维持 2 小时。反应结束后, 将反应器冷却到室温, 并用 400ml 己烷重复洗涤得到的固体产品, 直到除去未反应的游离的四氯化钛。这样制备的固体催化剂的钛含量为 3.8%。

聚合

将一个 2L 高压反应器在烘箱中干燥, 并趁热安装。为使反应器内部为氮气氛, 在反应器中充氮气和抽真空交替进行三次。向反应器中加入 1,000ml 正己烷, 然后向其中加入 2mmol 三乙基铝和 0.03mmol 钛原子的固体催化剂。然后, 加入 500ml 氢气。在 700rpm 的转速搅拌下, 将温度升高到 80°C。乙烯的压力调节到  $5.516 \times 10^5$  帕斯卡, 连续聚合 1 小时。聚合结束后, 反应器的温度降低到室温, 加入大量的乙醇以终止聚合反应。分离收集这样制备的聚合物, 并在 50°C 的烘箱中干燥至少 6 小时, 由此得到白色粉末状的聚乙烯。

以每单位量所使用的催化剂 (mmolTi) 生产的聚合物的重量 (kg) 比, 计算聚合活性 (kg 聚乙烯/mmolTi)。表 1 显示了聚合的结果, 及聚合物的堆积密度 (g/ml), 熔融指数 (g/10min), 和聚合物的颗粒大小分布。

实施例 2

在实施例 1 的步骤 (ii) 中, 使用 1.2ml 甲基丙烯酸 (2-羟基乙) 酯和 7.7ml 硼酸三甲酯来制备催化剂。这样制备的催化剂的钛含量为

3.4%。如实施例 1 进行聚合，其结果列于表 1。

### 实施例 3

在实施例 1 的步骤 (ii) 中，使用 1.2ml 甲基丙烯酸 (2-羟基乙) 酯和 7.6ml 硼酸三乙酯来制备催化剂。这样制备的催化剂的钛含量为 3.5%。如实施例 1 进行聚合，其结果列于表 1。

### 实施例 4

在实施例 1 的步骤 (ii) 中，使用 1.2ml 甲基丙烯酸 (2-羟基乙) 酯和 11.4ml 硼酸三乙酯来制备催化剂。这样制备的催化剂的钛含量为 3.4%。如实施例 1 进行聚合，其结果列于表 1。

### 实施例 5

在实施例 1 的步骤 (ii)，使用 1.2ml 甲基丙烯酸 (2-羟基乙) 酯和 12.1ml 硼酸三丁酯来制备催化剂。这样制备的催化剂的钛含量为 3.9%。如实施例 1 进行聚合，其结果列于表 1。

### 实施例 6

在实施例 1 的步骤 (ii) 中，使用 1.2ml 甲基丙烯酸 (2-羟基乙) 酯和 18.2ml 硼酸三丁酯来制备催化剂。这样制备的催化剂的钛含量为 3.5%。如实施例 1 进行聚合，其结果列于表 1。

### 实施例 7

在实施例 1 的步骤 (ii) 中，使用 1.2ml 甲基丙烯酸 (2-羟基乙) 酯和 11.4ml 硼酸三乙酯，并在步骤 (iii) 中，使用 40ml 四氯化钛和 20ml 四氯化硅来制备催化剂。这样制备的催化剂的钛含量为 4.0%。如实施例 1 进行聚合，其结果列于表 1。

### 实施例 8

在实施例 1 的步骤 (ii) 中，使用 1.2ml 甲基丙烯酸 (2-羟基乙)

酯和 11.4ml 硼酸三乙酯,并在步骤(iii)中,使用 20ml 四氯化钛和 40ml 四氯化硅来制备催化剂。这样制备的催化剂的钛含量为 3.3%。如实施例 1 进行聚合,其结果列于表 1。

5 比较例 1

在实施例 1 的步骤(ii),不使用甲基丙烯酸(2-羟基乙)酯或硼酸三甲酯来制备催化剂。这样制备的催化剂的钛含量为 3.9%。如实施例 1 进行聚合,其结果列于表 1。

10 比较例 2

在实施例 1 的步骤(ii),单独使用 1.2ml 甲基丙烯酸(2-羟基乙)酯,而不使用硼酸三甲酯来制备催化剂。这样制备的催化剂的钛含量为 3.3%。如实施例 1 进行聚合,其结果列于表 1。

15 比较例 3

在实施例 1 的步骤(ii)中,既不使用甲基丙烯酸(2-羟基乙)酯,也不使用硼酸三甲酯,在步骤(iii)中,使用 60ml 四氯化钛来制备催化剂。这样制备的催化剂的钛含量为 4.1%。如实施例 1 进行聚合,其结果列于表 1。

20

比较例 4

在实施例 1 的步骤(ii)中,使用 1.2ml 甲基丙烯酸(2-羟基乙)酯和 12.1ml 硼酸三丁酯,在步骤(iii)中,使用 60ml 四氯化钛来制备催化剂。这样制备的催化剂的钛含量为 3.7%。如实施例 1 进行聚合,其结果列于表 1。

25

表 1 聚合结果

实施 例	活性 (kgPE /mmol Ti)	堆积 密度 (g/ml )	熔融 指数 (g/10 min)	聚合物颗粒分布 (wt%)							
				>1100 $\mu\text{m}$	840 $\mu\text{m}$	500 $\mu\text{m}$	250 $\mu\text{m}$	177 $\mu\text{m}$	105 $\mu\text{m}$	74 $\mu\text{m}$	<44 $\mu\text{m}$
1	5.4	0.38	0.52	0.6	3.4	10.8	52.4	21.2	8.4	2.6	0.6
2	4.8	0.36	0.43	0.4	9.4	16.4	45.2	18.7	6.7	3.2	0
3	6.3	0.40	0.58	0.2	1.2	12.6	58.2	24.8	2.6	0.4	0
4	5.9	0.38	0.42	0.3	4.6	9.3	54.8	19.8	6.7	4.5	0
5	6.4	0.37	0.54	0.8	4.6	8.6	59.4	18.6	7.1	0.9	0
6	5.4	0.36	0.52	0.5	4.1	10.5	52.8	20.2	11.7	0.7	0
7	6.2	0.35	0.54	0.2	0.7	16.4	41.4	36.8	1.2	2.1	1.2
8	6.0	0.35	0.52	1.2	12.1	26.2	38.4	19.4	1.5	0.4	0.8
CE1	3.8	0.29	0.31	0	0.6	0.5	7.6	13.9	24.2	36.2	17.0
CE2	4.4	0.26	0.42	2.2	2.7	2.4	9.4	13.7	12.6	34.2	22.8
CE3	3.9	0.22	0.36	1.6	0.4	1.2	8.6	15.5	38.7	19.4	14.6
CE4	3.6	0.28	0.31	0.7	3.8	5.1	16.2	32.4	22.1	15.5	4.2

\*CE: 比较例

- 5 如上所示, 本发明的用于乙烯均聚和共聚的催化剂的制备方法简单, 同时催化剂具有优异的催化活性。另外, 如此制备的聚合物具有高的堆积密度和窄的颗粒分布, 还具有降低细粉含量的作用。