



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01819934.8

[43] 公开日 2004 年 6 月 9 日

[11] 公开号 CN 1503810A

[22] 申请日 2001.11.9 [21] 申请号 01819934.8

[30] 优先权

[32] 2000.11.9 [33] KR [31] 2000/0066411

[86] 国际申请 PCT/KR2001/001904 2001.11.9

[87] 国际公布 WO02/038619 英 2002.5.16

[85] 进入国家阶段日期 2003.6.2

[71] 申请人 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 金原莹 李 源

[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 刘明海

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 乙烯均聚或共聚用催化剂的生产方
法

[57] 摘要

本发明提供一种用于乙烯均聚或共聚的高聚合活性的新催化剂的生产方法，更具体地提供一种负载于含镁载体之上的固体钛络合物催化剂的生产方法，其中所述催化剂能生产高堆积密度和几乎没有细粒的窄粒度分布的聚合物。

1. 一种乙烯均聚或共聚用催化剂的生产方法，包括以下步骤：

(i) 通过使卤化镁化合物与醇接触反应制备镁溶液，然后向其中加入矿物油；

(ii) 使所述溶液与有至少一个羟基的酯类化合物和有至少一个烷氧基的硅化合物反应；和

(iii) 使所述溶液与钛化合物和硅化合物的混合物反应。

2. 权利要求 1 的乙烯均聚或共聚用催化剂的生产方法，其中所述矿物油为白油、链烷烃油、或硅油。

3. 权利要求 1 的乙烯均聚或共聚用催化剂的生产方法，其中所述有至少一个羟基的酯类化合物是有至少一个羟基的不饱和脂族酸酯，选自丙烯酸 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、和三丙烯酸季戊四醇酯；含有至少一个羟基的脂族单酯或多酯，选自己酸 2-羟乙酯、3-羟丁酸甲酯、3-羟丁酸乙酯、2-羟异丁酸甲酯、2-羟异丁酸乙酯、3-羟基-2-甲基丙酸甲酯、2,2-二甲基-3-羟基丙酸酯、6-羟己酸乙酯、2-羟异丁酸叔丁酯、3-羟戊二酸二乙酯、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、柠檬酸二乙酯、柠檬酸三乙酯、2-羟己酸乙酯、和二(羟甲基)丙二酸二乙酯；有至少一个羟基的芳族酯，选自苯甲酸 2-羟乙酯、水杨酸 2-羟乙酯、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-羟基蔡烷酸苯酯、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；或有至少一个羟基的脂环族酯如羟丁内酯；其中所述有至少一个烷氧基的硅化合物选自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、和甲基三芳氧基硅烷。

4. 权利要求 1 的乙烯均聚或共聚用催化剂的生产方法，其中所述钛化合物用以下通式表示： $Ti(OR)_aX_{4-a}$ ，其中 R 代表烃基，X 代表卤原子，a 代表 0 至 4 的自然数；其中所述硅化合物用以下通式表示： R_nSiCl_{4-n} ，其中 R 代表氢，有 1~10 个碳的烷基、烷氧基、卤代烷基或芳基，或卤代甲硅烷基，或有 1~8 个碳的卤代甲硅烷基烷基，n 代表 0 至 3 的自然数。

5. 权利要求 4 的乙烯均聚或共聚用催化剂的生产方法，其中所述钛化合物为 4-卤化钛，选自 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、和 TiI_4 ；3-卤化烷氧基钛，选自 $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 、和 $Ti(O(i-C_4H_9))Br_3$ ；2-卤化烷氧基钛，选自 $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(O(i-C_4H_9))_2Cl_2$ 、和 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ ；和四烷氧基钛，选自 $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、和 $Ti(OC_4H_9)_4$ ；或其混合物；其中所述硅化合物为四氯化硅；三氯硅烷，选自甲基三氯硅烷、乙基三氯硅烷、和苯基三氯硅烷；二氯硅烷，选自二甲基二氯硅烷、二乙基二氯硅烷、二苯基二氯硅烷、和甲基苯基二氯硅烷；或一氯硅烷如三甲基氯硅烷；或其混合物。

6. 权利要求 1 的乙烯均聚或共聚用催化剂的生产方法，其中所述钛化合物为四氯化钛，所述硅化合物为四氯化硅。

乙烯均聚或共聚用催化剂的生产方法

技术领域

本发明提供一种乙烯均聚或共聚用催化剂的生产方法，更具体地提供一种负载于含镁载体之上的高活性固体钛络合物催化剂的生产方法，其中所述催化剂能生产高堆积密度和细粒含量低的窄粒度分布的聚合物。

发明背景

已知用于乙烯聚合或共聚的含镁催化剂有极高的催化活性并产生高堆积密度的聚合物，它们适合于液相或气相聚合。乙烯的液相聚合指在例如本体乙烯、异戊烷或己烷等介质中进行的聚合过程，该方法中所用催化剂有以下重要特性：高催化活性、所得聚合物的堆积密度、可溶于介质的所得聚合物的低分子量分子的含量、所得聚合物的粒子分布、和所得聚合物内细粒的存在。

已报导许多用于烯烃聚合的含镁的钛基催化剂及其制造方法。特别地，已知许多利用镁溶液获得可产生高堆积密度的烯烃聚合物的催化剂的方法。有一种方法是通过使镁化合物与醇、胺、环醚、或有机羧酸等电子给体在烃类溶剂存在下反应获得镁溶液。关于使用醇的情况公开在 US3,642,746、4,336,360、4,330,649 和 5,106,807 中。此外，通过使所述液相镁溶液与卤代化合物如四氯化钛反应生产含镁催化剂的方法是公知的。此催化剂使所得聚合物具有高堆积密度，但在其催化活性或氢反应性方面还有待改进。此外，US4,477,639 和 4,518,706 中用四氢呋喃(环酯)作为镁化合物的溶剂。

同时，US4,847,227、4,816,433、4,829,037、4,970,186、和 5,130,284 报导用诸如邻苯二甲酸二烷基酯、邻苯二甲酰氯等电子给体与氯化钛化合物反应生产聚合活性优异的烯烃聚合催化剂，其能提高所得聚合物的堆积密度。

US5, 459, 116 报导了通过使包含有至少一个羟基的酯作为电子给体的镁溶液与钛化合物接触反应生产固体钛催化剂的方法。用此方法可获得高聚合活性的催化剂，使所述聚合物具有高堆积密度，但仍有进一步改进的余地。

如上所述，需要开发新的有以下特征的用于生产聚合物的乙烯均聚或共聚催化剂：生产方法简单、聚合活性高、通过控制催化剂粒子使聚合物具有高堆积密度、尤其是几乎没有细粒的窄粒度分布。因此，本发明是要提供通过简单方法由廉价化合物生产有极好催化活性、能生产高堆积密度和几乎没有细粒的窄粒度分布的聚合物的催化剂的方法。此外，本发明所公开催化剂的特殊生产方法及其步骤在现有技术中从未报导。

发明概述

因此，本发明的目的是提供一种乙烯均聚或共聚用催化剂的新生产方法，其中所述催化剂有高催化活性，能生产高堆积密度和几乎没有细粒的窄粒度分布的聚合物。

本发明的另一目的是提供一种乙烯均聚或共聚用催化剂的简单生产方法。

参考以下描述和权利要求书，本发明的其它目的和实用性将是显而易见的。

优选实施方案详述

本发明乙烯均聚或共聚用催化剂通过一种简单有效的生产方法生产，所述方法包括：(i) 通过使卤化镁化合物与醇接触反应制备镁溶液，并加入矿物油调节所述镁溶液的粘度；(ii) 使所述溶液与有至少一个羟基的酯类化合物和有至少一个烷氧基的硅化合物反应；和(iii) 通过加入钛化合物和硅化合物的混合物生产固体钛催化剂。

本发明所用卤化镁化合物的类型如下：二卤化镁如氯化镁、碘化镁、氟化镁和溴化镁；卤化烷基镁如卤化甲基镁、卤化乙基镁、卤化丙基镁、卤化丁基镁、卤化异丁基镁、卤化己基镁、和卤化戊基镁；卤化烷氧基镁如卤化甲氧基镁、卤化乙氧基镁、卤化异丙氧基镁、卤

化丁氧基镁、卤化辛氧基镁；和卤化芳氧基镁如卤化苯氧基镁和卤化甲基-苯氧基镁。上述镁化合物中，两或多种化合物可以混合物形式使用。此外，上述镁化合物可有效地以与其它金属的配位化合物形式使用。

以上所列举的化合物中，某些可用简式表示，但有些不能如此表示，取决于镁化合物的生产方法。在后一情况下，一般可视为一些所列化合物的混合物。例如，以下化合物可用于本发明：通过使镁化合物与聚硅氧烷化合物、含卤素的硅烷化合物、酯或醇反应得到的此类化合物；和通过使镁金属与醇、酚或醚在卤代硅烷、五氯化磷或亚硫酰氯存在下反应得到的此类化合物。但优选的镁化合物是卤化镁、特别是氯化镁或氯化烷基镁、优选分别有1~10个碳的烷基的那些；氯化烷氧基镁、优选分别有1~10个碳的那些；和氯化芳氧基镁、优选分别有6~20个碳的那些。本发明所用镁溶液可用上述镁化合物在烃类溶剂存在下、或者在不存在烃类溶剂的情况下在醇类溶剂中以溶液形式生产。

本发明所用烃类溶剂的类型包括脂族烃如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、和煤油；脂环烃如环戊烷(cyclobenzene)、甲基环戊烷(methylcyclobenzene)、环己烷、和甲基环己烷；芳烃如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、枯烯、和繖花烃；和卤代烃如二氯丙烷、二氯乙烯、三氯乙烯、四氯化碳、和氯苯。

使镁化合物转化成镁溶液时，在上述烃存在下或不存在下使用醇。醇的类型包括含1~20个碳原子的那些，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、苯乙醇、异丙基苯醇、和枯醇，但优选含1~12个碳原子的醇。目标催化剂的平均尺寸及其粒子分布可随醇的类型、总含量、镁化合物的类型、和镁与醇之比等改变。不过，获得所述镁溶液所需醇的总量为至少0.5mol/mol镁化合物、优选约1.0~20mol、更优选约2.0~10mol。

生产镁溶液的过程中，镁化合物与醇的反应优选在烃类介质存在

下进行。所述反应温度虽然可随醇的类型和量而改变，但至少为约-25℃、优选-10~200℃、更优选约0~150℃。所述反应优选进行约15分钟~5小时、更优选约30分钟~4小时。

用矿物油调节按本发明生产的镁溶液的粘度。通过调节所述镁溶液的粘度，可更容易控制催化剂的形状、粒度和分布。因此，发现用所述催化剂将改善所得聚合物的堆积密度和粒子分布。

关于矿物油的类型，可使用白油、链烷烃(parafinic hydrocarbon)油(例如Nujol)、或硅油。本发明所用矿物油的粘度在40℃下为5~85厘泡、优选60~75厘泡。

本发明所用电子给体中，所述分别含有至少一个羟基的酯类化合物包括分别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、三丙烯酸季戊四醇酯；分别含有至少一个羟基的脂族单酯或多酯，如乙酸2-羟乙酯、3-羟丁酸甲酯、3-羟丁酸乙酯、2-羟异丁酸甲酯、2-羟异丁酸乙酯、3-羟基-2-甲基丙酸甲酯、2,2-二甲基-3-羟基丙酸酯、6-羟己酸乙酯、2-羟异丁酸叔丁酯、3-羟戊二酸二乙酯、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、柠檬酸二乙酯、柠檬酸三乙酯、2-羟己酸乙酯、二(羟甲基)丙二酸二乙酯；分别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、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-羟基萘烷酸苯酯(phenyl 3-hydroxy naphthoate)、单乙二醇单苯甲酸酯、二甘醇单苯甲酸酯、三甘醇单苯甲酸酯；分别有至少一个羟基的脂环族酯，如羟丁内酯等。含有至少一个羟基的酯类化合物的量应为0.001~5mol/mol镁、或优选0.01~2mol/mol镁。

关于可在本发明用作另一种电子给体的有至少一个烷氧基的硅化合物，优选以下通式所示化合物： $R_nSi(OR')_{4-n}$ ，其中R为有1~12个

碳的烃，n为0至3的自然数。特别地，可使用以下化合物：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、甲基三芳氧基硅烷等。所述化合物的量优选为0.05~3mol/mol镁、或更优选0.1~2mol。

关于所述镁溶液、有至少一个羟基的酯类化合物和烷氧基硅化合物的接触反应的温度，0~100℃的温度是适合的、更优选10~70℃。

为使催化剂粒子重结晶，使如此所得镁化合物溶液与通式 $Ti(OR)_aX_{4-a}$ (其中R为烃基，X为卤原子，“a”为0至4的自然数)所示液体钛化合物和通式 R_nSiCl_{4-n} (其中R为氢，有1~10个碳的烷基、烷氧基、卤代烷基或芳基，或卤代甲硅烷基，或有1~8个碳的卤代甲硅烷基烷基，“n”为0至3的自然数)所示化合物的混合物反应。该通式中，R为有1~10个碳原子的烷基。

满足该通式的钛化合物的类型包括4-卤化钛如 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、和 TiI_4 ；3-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 $Ti(O(i-C_4H_9))Br_3$ ；2-卤化烷氧基钛化合物如 $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(O(i-C_4H_9))_2Cl_2$ 、和 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ ；和四烷氧基钛如 $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、和 $Ti(OC_4H_9)_4$ 。本发明中也可使用上述钛化合物的混合物。但优选的钛化合物是分别含有卤素的那些、更优选四氯化钛。

满足以上通式 R_nSiCl_{4-n} (其中R为氢，有1~10个碳的烷基、烷氧基、卤代烷基或芳基，或卤代甲硅烷基，或有1~8个碳的卤代甲硅烷基烷基，“n”为0至3的自然数)的硅化合物的类型包括四氯化硅；三氯硅烷如甲基三氯硅烷、乙基三氯硅烷、苯基三氯硅烷；二氯硅烷如二甲基二氯硅烷、二乙基二氯硅烷、二苯基二氯硅烷、和甲基

苯基二氯硅烷；一氯硅烷如三甲基氯硅烷；这些硅化合物的混合物也可用于本发明，更优选使用四氯化硅。

镁化合物溶液重结晶过程中钛化合物和硅化合物的混合物的用量适合为 0.1 ~ 200mol/mol 镁化合物、优选 0.1 ~ 100mol、更优选 0.2 ~ 80mol。混合物中钛化合物与硅化合物之摩尔比适合为 1: 0.05 ~ 0.95、更优选 1: 0.1 ~ 0.8。

所述镁化合物溶液与钛化合物和硅化合物的混合物反应时，所得重结晶固体组分的形态和大小很大程度地随反应条件而改变。因而，所述镁化合物溶液与钛化合物和硅化合物的混合物的反应优选在足以导致形成固体组分的低温下进行。更优选所述反应通过在 -70 ~ 70 °C、最优选 -50 ~ 50 °C 下的接触反应而进行。所述接触反应之后，使所述反应温度缓慢地升高以在 50 ~ 150 °C 下充分反应 0.5 ~ 5 小时。

可使如上方法所得固体催化剂颗粒进一步与钛化合物反应。这些钛化合物是卤化钛或有 1 ~ 20 个碳的烷氧基官能团的卤化烷氧基钛。有时也可使用这些化合物的混合物。但这些化合物中，适合使用卤化钛或有 1 ~ 8 个碳的烷氧基官能团的卤化烷氧基钛化合物，更优选使用四卤化钛。

按本发明方法生产的催化剂可用于乙烯的均聚或共聚。特别地，所述催化剂用于乙烯的均聚，也用于乙烯与有三或更多碳的 α -烯烃如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、或 1-己烯的共聚。

在本发明催化剂存在下的聚合反应利用以下物质进行：(i) 包含镁、钛、卤素、和电子给体的本发明固体钛络合物催化剂，和(ii) 包含周期表中第 II 或 III 族有机金属化合物的催化剂体系。

本发明中，所述固体钛络合物催化剂组分可在与乙烯或 α -烯烃预聚后在所述聚合反应中用作一种组分。所述预聚可在烃类溶剂如己烷存在下、在足够低的温度下、用加压的乙烯或 α -烯烃、在上述催化剂组分和诸如三乙基铝等有机铝化合物存在下进行。所述预聚通过使催化剂粒子被聚合物包围以保持催化剂的形状而有助于生产良好质量的后聚合形状的聚合物。聚合物与预聚后催化剂的重量比通常为 0.1:

1 ~ 20: 1。

本发明中所述有机金属化合物可用以下通式表示: MR_n , 其中 M 代表周期表中第 II 或 IIIA 族金属组分, 如镁、钙、锌、硼、铝、和镓, R 代表有 1 ~ 20 个碳的烷基, 如甲基、乙基、丁基、己基、辛基、或癸基, n 代表所述金属组分的原子价。至于更优选的有机金属化合物, 可使用有 1 ~ 6 个碳的烷基的三烷基铝, 如三乙基铝和三异丁基铝、或其混合物。有时, 也可使用有一或多个卤素或氢化物基的有机铝化合物, 如二氯化乙基铝、氯化二乙基铝、倍半氯化乙基铝、或氯化二异丁基铝。

关于所述聚合反应, 可在不存在有机溶剂的情况下进行气相或本体聚合, 或在有机溶剂存在下进行液相淤浆聚合。但这些聚合方法都在不存在氧、水、或可起催化毒物作用的其它化合物的情况下进行。

在液相淤浆聚合的情况下, 所述固体钛络合物催化剂(i)相对于聚合反应体系的浓度为每升溶剂约 0.001 ~ 5mmol(按催化剂中的钛原子计)、更优选约 0.001 ~ 0.5mmol。关于所述溶剂, 可使用以下化合物或其混合物: 烷烃如戊烷、己烷、庚烷、正辛烷、异辛烷、环己烷、甲基环己烷; 烷基芳烃如甲苯、二甲苯、乙苯、异丙基苯、乙基甲苯、正丙基苯、二乙基苯; 卤代芳烃如氯苯、氯萘、邻二氯苯; 及其混合物。在气相聚合的情况下, 所述固体钛络合物催化剂(i)的量应为每升聚合反应器约 0.001 ~ 5mmol(按催化剂中的钛原子计)、优选约 0.001 ~ 1.0mmol、更优选约 0.01 ~ 0.5mmol。所述有机金属化合物(ii)的优选浓度(按有机金属原子计)为约 1 ~ 2,000mol/mol 催化剂(i)中的钛原子、更优选约 5 ~ 500mol。

为确保高聚合反应速率, 不管聚合方法如何, 本文所述聚合都在足够高的温度下进行。一般地, 约 20 ~ 200℃ 的温度是适合的, 更优选约 20 ~ 95℃。聚合时单体的压力适合为常压至 100atm、更优选 2 ~ 50atm。

本发明中, 分子量随聚合时耗氢量的变化以本领域公知的熔体指数(ASTM D 1238)形式表示。所述熔体指数值一般随分子量减小而变

大。

通过本发明聚合方法所得产品是固态乙烯均聚物或乙烯与 α -烯烃的共聚物，它有极好的堆积密度和流动性。由于聚合物的产率足够高，所以不需除去催化剂残渣。

通过以下实施例和对比例进一步描述本发明，但本发明不限于这些实施例。

实施例 1

通过以下三个步骤生产固体钛络合物催化剂：

步骤(i): 镁溶液的生产

在配有机械搅拌器的用氮气氮置换的 1.0L 反应器中，放入 9.5g MgCl₂ 和 200ml 癸烷。以 300rpm 的速度搅拌后，加入 70ml 2-乙基己醇。使温度升至 120℃，然后使反应持续 3 小时。使反应后所得均匀溶液冷却至室温，然后向其中加入 100ml 矿物油 (Witco, Inc. (US) 生产的 Kaydol；白色矿物油，在 40℃ 下粘度为 63-70 厘泡)，然后搅拌 1 小时。

步骤(ii): 使镁溶液、含有羟基的酯和烷氧基硅烷化合物接触反应

向上述冷却至室温 (25℃) 的镁溶液中，加入 1.4ml 甲基丙烯酸 2-羟乙酯和 14.0ml 四乙氧基硅，然后使所述反应持续 1 小时。

步骤(iii): 用钛化合物和硅化合物的混合物处理

在室温下用 1 小时的时间向上述溶液中滴加 50ml 四氯化钛和 50ml 四氯化硅的混合溶液。所述滴加过程结束后，在搅拌的过程中使反应器的温度升至 70℃，然后在此温度保持 1 小时。然后使反应器的温度降至室温，停止搅拌后，除去所述溶液的上层清液，剩余的固体层用 300ml 癸烷和 300ml 四氯化钛连续地滴注。使温度升至 100℃ 并在此温度保持 2 小时。所述反应之后，使反应器冷却至室温，用 400ml 己烷滴注洗涤直至脱除游离的未反应四氯化钛。如此生产的催化剂的钛含量为 5.6wt%。

聚合

在烘箱内使一个 2 升高压反应器干燥并在热时组装。为使反应器内部处于氮气氛下，交替地使反应器内充氮气和抽空三遍。然后用 1000ml 正己烷滴注，然后向其中加入 1mmol 三乙基铝和 0.03mmol (按钛原子计) 上述固体催化剂。然后加入 2000ml 氢气。使反应器温度升至 80℃，同时以 700rpm 的速度搅拌。将乙烯压力调至 100psi，使所述聚合持续 1 小时。聚合后，使反应器温度降至室温，向所述聚合物中加入过量的乙醇溶液。分离收集所生产的聚合物，在烘箱内于 50℃ 下干燥至少 6 小时，从而得到白色粉末形式的聚乙烯。

以所生产聚合物重量(kg)/所用催化剂用量(g)之比的形式计算聚合活性(kg 聚乙烯/g 催化剂)。聚合结果与聚合物的堆积密度(g/ml)和熔体指数(g/10min)一起示于表 1 中。

实施例 2

如实施例 1 的步骤(i)，用 100ml 癸烷在相同条件下生产镁溶液。然后向其中加入 200ml 矿物油调节其粘度，如实施例 1 中生产催化剂。如此生产的催化剂的钛含量为 5.2wt%。如实施例 1 中进行聚合，结果示于表 1 中。

实施例 3

如实施例 1 的步骤(i)，用 150ml 癸烷在相同条件下生产镁溶液。然后向其中加入 150ml 矿物油调节其粘度，如实施例 1 中生产催化剂。如此生产的催化剂的钛含量为 4.8wt%。如实施例 1 中进行聚合，结果示于表 1 中。

实施例 4

如实施例 1 的步骤(i)，用 200ml 癸烷与 100ml 矿物油在相同条件下生产镁溶液，如实施例 1 中生产催化剂。如此生产的催化剂的钛含量为 5.1wt%。如实施例 1 中进行聚合，结果示于表 1 中。

对比例 1

如实施例 1 的步骤(i)，用 300ml 癸烷在相同条件下生产镁溶液，在不加矿物油的情况下如实施例 1 中生产催化剂。如此生产的催化剂的钛含量为 4.8wt%。如实施例 1 中进行聚合，结果示于表 1 中。

表 1 聚合结果

实施例	活性 (kgPE/g 催化剂)	堆积密度 (g/ml)	熔体指数 (g/10min)	聚合物粒子的分布 (wt%)						
				840μm	500μm	250μm	177μm	105μm	74μm	<44μm
1	4.1	0.40	3.52	0.0	0.2	3.4	21.2	63.8	10.8	0.6
2	4.2	0.39	3.73	0.0	0.4	4.8	27.2	51.0	15.4	1.2
3	4.0	0.41	3.67	0.0	0.0	7.2	24.8	49.2	17.2	0.8
4	4.0	0.39	3.83	0.0	0.3	6.9	22.9	54.3	14.9	0.7
CE*1	3.8	0.36	3.21	1.2	8.6	12.4	17.8	44.8	12.8	2.4

CE: 对比例

如上所示，用本发明生产方法可生产用于乙烯均聚和共聚的高聚合活性的新催化剂，可生产几乎没有细粒的高堆积密度的聚合物。