

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03812334.7

[51] Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/60 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100503660C

[22] 申请日 2003.5.22 [21] 申请号 03812334.7
[30] 优先权

[32] 2002. 5. 29 [33] DE [31] 10223798.0

[32] 2002. 6. 17 [33] US [31] 60/389,683

[86] 国际申请 PCT/EP2003/005345 2003.5.22

[87] 国际公布 WO2003/099882 英 2003.12.4

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.29

[73] 专利权人 巴塞尔聚烯烃有限公司

地址 德国韦瑟灵

[72] 发明人 L·伯姆 J·贝特霍尔德

[56] 参考文献

WO0138405A 2001.5.31

WO9118934A 1991.12.12

审查员 谢志赞

[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 3 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

在齐格勒催化剂存在下制备聚-1-烯烃的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备聚-1-烯烃的方法，是通过分子式为 $R^4CH=CH_2$ 的 1-烯烃其中 R^4 是氢原子或含 1 到 10 个碳原子的烷基，聚在悬浮液、溶液或气相中，在从 20 到 200℃ 的温度范围内和压力在 0.5 到 50 巴范围内，在催化剂存在下进行聚合反应，催化剂由醇镁与过渡金属化合物的反应产物(组分 a)和一种有机金属化合物(组分 b)组成，其组分(a)通过钛、锆、钒或铬的过渡金属化合物与在惰性烃中的醇镁胶凝状分散体反应生成。根据本发明，胶凝状醇镁分散体通过使用搅拌元件进行强烈搅拌或使用高性能剪切工具进行剪切在一种醇镁粒子不溶解于其中的脂肪烃中的醇镁粉末悬浮体而得到，该醇镁粉末的平均粒径以 d_{50} 值表示在 50 到 1000 μm 范围内。该悬浮体在转变成分散体前，已

在 40 到 150℃ 的温度范围内进行热处理 10 到 100 小时。

1、一种制备聚 1- 烯烃的方法，是通过分子式为 $R^4CH=CH_2$ 的 1- 烯烃，其中 R^4 是氢原子或含 1 到 10 个碳原子的烷基，在悬浮液、溶液或气相中，在从 20 到 200℃ 的温度范围内和在 0.05 到 5.0MPa 范围内的压力下，在催化剂存在下进行聚合反应，催化剂由醇镁与钛或锆的化合物的反应产物作为组分 a) 和一种有机金属化合物作为组分 b) 组成，其组分 a) 通过钛或锆的化合物与一种在惰性烃中的醇镁胶凝状分散体反应生成，其特征为醇镁胶凝状分散体通过使用搅拌元件强烈搅拌或使用高性能剪切工具剪切在一种醇镁粒子不溶解于其中的惰性烃中的醇镁粉末悬浮体而得到，该醇镁粉末的平均粒径以 d_{50} 值表示在 50 到 1000 μm 范围内，其特征还有醇镁粉末悬浮体在转变成分散体前，已在 40 到 150℃ 温度范围内进行热处理 10 到 100 小时。

2、根据权利要求 1 的方法，其特征在于所述醇镁粉末使用搅拌元件进行的搅拌或使用高性能剪切工具进行的剪切是在一种惰性烃中在 10 到 150℃ 的温度范围内经过 1 到 24 小时的时间完成的。

3、根据权利要求 1 的方法，其特征在于醇镁粉末悬浮体在转变成分散体前，已在 60 到 120℃ 温度范围内进行热处理 10 到 100 小时。

4、根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于使用的惰性烃是一种脂肪烃或脂环烃，或者是一种芳香烃，或者是已仔细去除氧、硫化合物和水分的氢化柴油或汽油馏分。

5、根据权利要求 4 的方法，其特征在于所述脂肪烃或脂环烃是丁烷、戊烷、己烷、庚烷、异辛烷、环己烷或甲基环己烷，和所述芳香烃是甲苯或二甲苯。

6、根据权利要求 1 到 3 中任一项的方法，其特征在于醇镁胶凝状分散体是以一步或多步与钛或锆的化合物进行反应的。

7、根据权利要求 6 的方法，其特征在于所述钛化合物为 $TiCl_4$ 或 $Ti(OR)_4$ ，所述锆化合物为 $ZrCl_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 或 $ZrCl_2(OCOC_6H_5)_2$ 。

8、根据权利要求 1 到 3 中任一项的方法，其特征在于将醇镁与钛或锆的化合物在从 20 到 100℃ 的温度下，在惰性烃存在下搅拌进行反

应,其中每摩尔醇镁使用 0.05 到 5 摩尔钛或锆的化合物。

9、根据权利要求 8 的方法,其特征在于将醇镁与钛或锆的化合物在从 60 到 90℃ 的温度下,在惰性烃存在下搅拌进行反应,每摩尔醇镁使用 0.1 到 3.5 摩尔钛或锆的化合物。

10、根据权利要求 8 的方法,其特征在于反应持续时间为 0.5 到 8 小时。

11、根据权利要求 10 的方法,其特征在于反应持续时间为 2 到 6 小时。

12、根据权利要求 1 到 3 中任一项的方法,其特征在于醇镁与钛或锆的化合物的反应产物随后与含氯的有机铝化合物进行反应,所述有机铝化合物为分子式为 R^3_2AlCl 的一氯化二烷基铝或分子式为 $R^3_3Al_2Cl_3$ 的倍半氯化烷基铝,其中 R^3 是含 1 到 16 个碳原子的烷基,或与这些化合物的混合物反应,生成催化剂。

13、根据权利要求 12 的方法,其特征在于所述有机铝化合物为 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $(iC_4H_9)_2AlCl$ 或 $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 。

14、根据权利要求 1 到 3 中任一项的方法,其特征在于在聚合反应前,将由组分 a) 和组分 b) 反应生成的催化剂与一种助催化剂在一搅拌釜反应器中在温度 -30 到 150℃ 结合起来,或者直接在聚合反应器中在温度 20 到 200℃ 下结合,或者助催化剂的加入以两步完成,其中在聚合反应前催化剂先以第一部分助催化剂在 -30 到 150℃ 的温度下预活化,和在聚合反应器中在从 20 到 200℃ 的温度下完成其余部分相同的或另一种助催化剂的进一步加入。

15、根据权利要求 14 的方法,其特征在于在聚合反应前,将由组分 a) 和组分 b) 反应生成的催化剂与一种助催化剂在一搅拌釜反应器中在温度 -10 到 120℃ 结合起来。

16、根据权利要求 1 到 3 中任一项的方法,其特征在于催化剂是以预聚合状态加入到聚合反应中的。

17、根据权利要求 1 到 3 中任一项的方法,其特征在于它用于分子式为 $R^4-CH=CH_2$ 的 1-烯烃的聚合反应,其中 R^4 是氢原子或含 1 到 10 个碳原子的烷基,和聚合物的分子量用氢调节。

18、根据权利要求 17 的方法,其特征在于它用于乙烯、丙烯、1

- 丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯或1-辛烯的聚合反应。

19、根据权利要求17的方法，其特征在于它用于乙烯单独聚合或以至少50%重量的乙烯和最高50%重量的另一种上述分子式的1-烯烃的混合物聚合。

20、根据权利要求1到3中任一项的方法，其特征在于聚合反应是在溶液、悬浮液或气相中，连续或不连续地，以一步或多步在20到200℃的温度下完成，且压力为0.05到5.0MPa。

21、根据权利要求20的方法，其特征在于所述温度为50到150℃和所述压力为0.15到3.0MPa。

22、根据权利要求1到3中任一项的方法，其特征在于组分a)或组分a)与组分b)的反应产物的使用浓度为每 dm^3 分散介质中0.0001到1mmol，该浓度以钛或锆为基础计，其特征还在于聚合反应是在选自脂肪烃或脂环烃；已经仔细地去除了氧、硫化物及水分的汽油或氢化柴油馏分的惰性介质中完成的。

23、根据权利要求22的方法，其特征在于组分a)或组分a)与组分b)的反应产物的使用浓度为每 dm^3 分散介质中0.001到0.5mmol，该浓度以钛或锆为基础计，和所述脂肪烃或脂环烃为丁烷、戊烷、己烷、庚烷、异辛烷、环己烷或甲基环己烷。

在齐格勒催化剂 存在下制备聚-1-烯烃的方法

本发明涉及一种在由胶凝状的醇镁分散体生产的齐格勒 (Ziegler) 催化剂存在下制备聚-1-烯烃的方法。

醇镁 $\text{Mg}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)$ 或“络合”醇镁与钛、锆、钒或铬的化合物的反应能够生成固体，该固体与得自周期表中第 1、2 或 13 族（这些族例如在化学物理手册，第 76 版（1995-1996）的印刷本被引用）的有机金属化合物一起可为烯烃的聚合反应提供优秀的催化剂。

已知一种在混合催化剂的存在下 1-烯烃的聚合反应方法，混合催化剂的组分 (a) 已由醇镁和四价含卤素的钛化合物反应制备（见 US-A3,644,318）。醇镁以其可得的市售形式使用。以此方法得到的聚合物具有较窄的分子量分布。

进一步公知的是一种制备齐格勒催化剂的方法，其中溶解的醇镁与含卤素的 Ti 或 V 化合物及一种过渡金属醇盐反应（见 EP-A0 319 173）。以此方法形成的催化剂粒子是球形的，平均粒子尺寸为 10 到 $70\mu\text{m}$ 。

最后，还公知的是使用的过渡金属组分是一种由四价的含卤素的钛化合物与醇镁反应的产物，该醇镁包含至少 40% 重量的直径小于 $63\mu\text{m}$ 的粒子（见 EP-A0 223 011）。具有该粒子尺寸的醇镁尤其是通过在球磨机中研磨市售产品而得到的。该醇镁在一种惰性烃中以悬浮体使用。

EP-A0 532 551 同样描述了如果醇镁以胶凝状的分散体形式使用的话，会得到具有高至很高活性以及可控制聚合物粒子尺寸分布的齐格勒催化剂。该胶凝状分散体是通过将市售的醇镁悬浮在一种惰性烃中，并在保护气体（Ar 或 N_2 ）条件下，在具有高性能剪切工具的分散单元（例如®Ultra-Turrax 或®Dispax, IKA-Maschinenbau Janke &

Kunkel GmbH, ®Supraton, Krupp-Buckau, 德国) 中将此悬浮体强冷分散数小时或数天得到的。

然而, 公知的催化剂仍不另人满意, 因为在催化剂中并因之在聚合物粉末中仍会有少量粗颗粒出现。这将导致产品中的不匀一性, 它被称作鱼眼, 应采用合适的措施减少此情况。

因此本发明目的是寻找一种在齐格勒催化剂存在下制备聚烯烃的方法, 该齐格勒催化剂的第一组分是胶凝状醇镁分散体与一种过渡金属化合物的反应产物, 其中醇镁分散体的制备应使得应用该催化剂制备的聚烯烃比根据现有技术制备的具有明显少量的粗级分。

本目的可通过一种用于制备聚-1-烯烃的方法实现, 该方法是由分子式为 $R^1CH=CH_2$ 的 1-烯烃, 其中 R^1 是氢或含 1 到 10 个碳原子的烷基, 在悬浮体、溶液或气相中, 在 20 到 200°C 的温度及 0.5 到 50 巴的压力下, 在一种催化剂存在下进行聚合反应完成的, 该催化剂由醇镁与该过渡金属化合物的反应产物 (组分 a) 和一种有机金属化合物 (组分 b) 组成, 其组分 (a) 已由钛、锆、钒或铬的过渡金属化合物与该醇镁在一种惰性烃中的胶凝状分散体反应制备, 此催化剂特征可被认为是: 醇镁的胶凝状分散体是通过使用搅拌元件搅拌或使用高性能剪切工具剪切醇镁粉末在一种醇镁不溶于其中的惰性烃中的悬浮体得到的, 此醇镁粉末的平均颗粒尺寸以 d_{50} 值表示在 50 到 1000 μm 范围内, 优选 200 到 600 μm ; 并且此醇镁粉末悬浮体在转化成分散体前已在 40 到 150°C, 优选 60 到 120°C 温度范围内进行热处理 10 到 100 小时。

根据本发明通过使用搅拌元件搅拌或使用高性能剪切工具剪切磨碎的 (ground) 醇镁粉末在一种醇镁不溶解于其中的惰性烃中的悬浮体制备的胶凝状醇镁分散体呈现出较慢的固体级分沉降及在固体级分完全沉降后在分散体中较高的以体积百分数表示的固体级分空间比率, 相比于在相同惰性烃中使用的磨碎的醇镁粉末悬浮体, 具有相同的以重量百分数表示的初始固体级分与烃级分的比率以及在相同温度下。

根据本发明的该种胶凝状分散体是通过在一惰性化 (inertized) 容器中使用搅拌元件搅拌或使用高性能剪切工具剪切磨碎的醇镁粉末在一种醇镁不溶于其中的惰性烃中的悬浮体制备的, 其中相同的平均粒子数存在于混合物的每一个体积增量中。使用搅拌元件的搅拌或高性能剪切工具进行的剪切根据本发明优选在 10 到 150℃, 更优选 20 到 100℃, 在 1 到 24 小时, 优选 2 到 20 小时内一种磨碎的醇镁粒子不溶于其中的惰性烃中完成。

本发明而且涉及本方法所用的催化剂。

组分 (a) 是用市售的醇镁制备的。此醇镁可以是分子式为 $Mg(OR^1)(OR^2)$ 的“简单”醇镁, 其中 R^1 和 R^2 是相同或不同的含有 1 到 6 个碳原子的烷基。例子有 $Mg(OCH_3)_2$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ 、 $Mg(OiC_3H_7)_2$ 、 $Mg(OnC_4H_9)_2$ 、 $Mg(OCH_3)(OC_2H_5)$ 和 $Mg(OC_2H_5)(OnC_3H_7)$ 。也可能使用分子式为 $Mg(OR)_nX_m$ 的“简单”醇镁, 其中 $X = \text{卤素}、(SO_4)_{1/2}、OH、(CO_3)_{1/2}、(PO_4)_{1/3}$ 或 Cl , R 与上述 R^1 或 R^2 意义相同, $n + m = 2$ 。

但是, 也可能使用一种“络合”的醇镁。术语“络合”醇镁表示除镁以外还包含选自周期表中第 1、2、13 或 14 族中的至少一种金属的醇镁。该种络合醇镁的例子有: $[Mg(OiC_3H_7)_4]Li_2$; $[Al_2(OiC_3H_7)_8]Mg$; $[Si(OC_2H_5)_6]Mg$; $[Mg(OC_2H_5)_3]Na$; $[Al_2(OiC_4H_9)_8]Mg$; $[Al_2(O-secC_4H_9)_6(OC_2H_5)_2]Mg$ 。

络合醇镁 (烷氧代盐) 由公知的方法制备。

优选使用简单醇镁, 尤其是 $Mg(OC_2H_5)_2$ 、 $Mg(OnC_3H_7)_2$ 或 $Mg(OiC_3H_7)_2$ 。醇镁以纯形式使用。

市售的 $Mg(OC_2H_5)_2$ 通常有如下规定:

Mg 含量 21 - 22 % 重量

$MgCO_3$ < 1 % 重量

C_2H_5OH 含量 < 0.3 % 重量

平均粒径是 400 μm , 其中至少 90% 的粒子具有从 200 到 1200 μm 范围内的粒径。

根据本发明, 将市售的具有平均粒径约为 400 μm 的醇镁在一惰性

化的容器中悬浮于一种有机悬浮介质中，优选一种惰性烃中，然后进行热处理。热处理尤其优选在 80 到 110℃ 的温度及 20 到 75 小时的时间段内进行，这有利于热处理过程中利用搅拌器使悬浮体保持运动。

为了本发明的目的，如果在整个容器内部空间内在悬浮及随后的热处理过程中与醇镁接触的大气环境中的气体分数通过惰性气体置换已减少到小于 1% 体积，容器可被看做是惰性的。为了本发明的目的，尤其应将惰性气体看作氮气和氩气。

根据本发明的合适的惰性烃是脂族烃或脂环烃如丁烷、戊烷、己烷、庚烷、异辛烷、环己烷和甲基环己烷，和芳香烃如甲苯和二甲苯；已仔细去除氧、硫化物及水分的氢化柴油或汽油馏分也可以使用。

为制备齐格勒催化剂组分 (a)，将胶凝状分散体接着在一步或多步中与钛化合物 (尤其是 TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OR})_4$)、锆化合物 (尤其是 $\text{Zr}(\text{OR})_4$, $\text{ZrCl}_2(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$)、钒化合物 (尤其是 VCl_4 , VOCl_3) 或铬化合物 (尤其是 CrO_2Cl_2) 进行反应。

这里，胶凝状醇镁分散体与过渡金属化合物在 20 到 100℃，优选 60 到 90℃ 的温度范围内，在惰性烃的存在下，在按照要求的搅拌器速度搅拌下进行反应。每摩尔醇镁使用 0.05 到 5 摩尔，优选 0.1 到 3.5 摩尔过渡金属化合物。反应持续时间从 0.5 到 8 小时，优选 2 到 6 小时。

得到了一种含镁和过渡金属的固体，它不溶于烃并按照本发明目的作为组合 (a)。组分 (a) 与惰性烃形成了一种悬浮体 (固/液悬浮体)。

根据本发明要使用的聚合反应催化剂通过将组分 (a) 与一种选自周期表中第 1、2 或 13 族的金属的有机金属化合物 (组分 b) 组合而成。作为悬浮体的组分 (a) 可直接与组分 (b) 反应。

使用的组分 (b) 优选有机铝化合物。合适的有机铝化合物是含氯的有机铝化合物，分子式为 R^3AlCl 的一氯化二烷基铝或分子式为 $\text{R}^3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 的倍半氯化烷基铝，其中 R^3 是含 1 到 16 个碳原子的烷基。可以提到的例子有 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, $(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ 和 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 。也可能使

用这些化合物的混合物。

然后将组分(a)和组分(b)的反应产物转化成一种具有有机铝化合物作为所谓的助催化剂的活性体系。适于此目的是没有氯的有机铝化合物,例如三烷基铝 AlR^3_3 或分子式为 AlR^3_2H 的二烷基铝氢化物,其中 R^3 是含 1 到 16 个碳原子的烷基。例子有 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ 、 $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{H}$ 、 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ 、 $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2$ 和 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2$ 。

使用的助催化剂也可以是选自周期表的第 1、2 或 13 族中金属的有机金属化合物的混合物,尤其是不同有机铝化合物的混合物。

下列混合物可当作例子举出:

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 和 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 和 $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 和 $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ 和 $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ 、 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ 和 $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 和 $\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$ 、 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ 和 $\text{Al}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 和 $\text{Al}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 和 $\text{Al}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2(\text{iC}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 和 异戊二烯基铝 (= 异戊二烯与 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ 或 $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ 的反应产物)。

可将催化剂和助催化剂在聚合反应前在搅拌釜反应器中在 -30 到 150°C , 优选 -10 到 $+120^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行混合。但是,也可以将催化剂和助催化剂在 20 到 200 的温度范围内直接在聚合反应器中结合起来。但是,助催化剂的加入也可以通过两步完成: 在聚合反应前在从 -30 到 150°C 的温度范围内,以助催化剂的第一部分预活化包括组分(a)和组分(b)的催化剂,再在聚合反应器中在 20 到 200°C 范围内的温度下完成其余部分相同的或另一种助催化剂的加入。

根据本发明要使用的聚合反应催化剂(齐格勒催化剂)用于分子式为 $\text{R}^4-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的 1-烯烃的聚合反应,其中 R^4 是氢原子或含 1 到 10 个碳原子的烷基,例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯或 1-辛烯。

乙烯优选单独或以至少 50% 重量的乙烯和最多 50% 重量的另一种上述分子式的 1-烯烃的混合物进行聚合。尤其优选乙烯单独或以至少 90% 重量的乙烯和最多 10% 重量的另一种上述分子式的 1-烯烃

的混合物进行聚合。

聚合反应以公知的方式，在溶液、悬浮液或气相中连续或不连续地以一步或多步进行，温度从 20 到 200℃，优选 50 到 150℃。压力从 0.5 到 50 巴。聚合反应优选在 1.5 到 30 巴的压力范围内进行，这在工业上尤其重要。

在此组分 (a) 或组分 (a) 与组分 (b) 的反应产物以每 dm^3 分散介质 0.0001 到 1 毫摩尔，优选 0.001 到 0.5 毫摩尔过渡金属的浓度使用，该浓度以过渡金属为基础。但是原则上，较高的浓度也是可以的。

悬浮聚合反应在惰性分散介质中进行，它通常用于齐格勒低压法，例如在脂族烃或脂环烃中；可以举出的其例子有，例如丁烷、戊烷、己烷、庚烷、异辛烷、环己烷和甲基环己烷。进一步可以使用已仔细去除氧、硫化合物及水分的汽油或氢化柴油馏分。

与气相聚合反应相似，悬浮聚合反应可直接或在催化剂预聚合后进行，其中预聚合有利地以悬浮方法进行。

聚合物的分子量以公知的方式调节，优选氢气用于本目的。

作为使用的催化剂的高活性的结果，根据本发明的方法赋予了聚合物非常低的过渡金属和卤素含量并因此在色彩稳定性和腐蚀试验方面具有极好的值。

而且，根据本发明的方法能够使催化剂以这种方式生产，使得其粒径分布和形成的聚合物粉末的粒子形状以及令人意外地，催化剂的氢气敏感性也达到最佳，因此由于少量的极其不希望的鱼眼而取得少部分的粗粒子及由此改进的聚合物的匀一性。

根据本发明，得到了改进的粒子形态，尤其根据 DIN66 144 以 S 值表示的粒径分布意外地很窄，没有粗和细级分，具有高催化剂产率。堆积密度与根据现有技术得到的相当。

这样，当使用根据本发明通过事先热处理及随后使用搅拌元件强烈搅拌或使用高性能剪切工具剪切磨碎的醇镁在一种醇镁粒子不溶解于其中的惰性烃中的悬浮体制备的胶凝状醇镁分散体时，会直接影响到聚合物粉末的形态特性。这意味着对工业工艺是有价值的优势，除

此之外还应尤其强调聚合物粉末在装置中的运输要简便, 聚合物粉末的流动性要好, 由粗级分引起的杂质(鱼眼)要减少, 干燥需要较少的能量以及挤出机能以较高的物料通过量进行工作。高催化剂产率导致产品中较低的催化剂残留含量。

在下述的工作实施例上下文中, 通过这些例子将更清楚的向熟练的技术人员解释本发明, 用于表征催化剂的 Mg: Ti: Cl 比率根据常规分析方法确定。粉末粒径及粒径分布通过根据 DIN66 144 的筛析法确定。

实施例 1 (根据本发明)

使用通过搅拌在惰性烃中的预处理的 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 悬浮体得到的胶凝状 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 分散体生产催化剂组分(a)。

将在 1.0dm^3 的沸程为 140 到 170°C 的柴油(氢化汽油馏分)中的 57 克市售 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 的悬浮体置于 2dm^3 带回流冷凝器、双叶搅拌器及惰性气体保护套(Ar)的搅拌釜中加热至 100°C 并以 50rpm (转数/分钟) 的搅拌速度下搅拌 48 小时。然后在室温下继续搅拌 20 小时, 搅拌速度为 300ppm。

当停止搅拌后, 由此在室温下得到的胶凝状 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 分散体的沉降时间大约是 30 分钟。

将该 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 分散体在 150rpm 的搅拌速度加热至 85°C , 在 4 小时内将 0.15mol 浓缩的 TiCl_4 计量加入。然后将得到的组分(a)的悬浮体在 110°C 加热 1 小时。在 200cm^3 的柴油(沸程为 140 到 170°C 的氢化汽油馏分)中的 0.35mol $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ 作为组分(b)以 250rpm 的搅拌速度, 在 2 小时内计量加入。然后温度保持在 110°C 2 小时。

这样就完成了由组分(a)和组分(b)进行的催化剂生产。将固体悬浮体冷却至室温。摩尔比是: Mg: Ti: Cl $\approx$ 1: 0.3: 2.4。

实施例 2 (根据本发明)

使用通过搅拌在惰性烃中的 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 悬浮体得到的胶凝状 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 分散体生产催化剂组分(a)是通过如实施例 1 所述的方法完成的, 区别是将已经在 95°C 热处理 50 小时的、在沸程为 140 到 170°C 的柴油(氢化汽油馏分)中的市售的 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 在 85°C 搅拌 20 小时,

搅拌速度为 400rpm。

当停止搅拌后，由此得到的胶凝状 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 分散体在室温下的沉降时间大约为 60 分钟。

组分 (b) 的加入如实施例 1 完成。以此方法生产的催化剂的摩尔比为： $\text{Mg}:\text{Ti}:\text{Cl} \approx 1:0.3:2.3$ 。

比较例 1

使用在惰性烃中的 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 悬浮体不经事先的热处理进行的催化剂组分 (a) 的生产。

将在 1.0dm^3 的沸程为 140 到 170°C 的柴油（氢化汽油馏分）中的 57 克市售的 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 在室温下在 2dm^3 带回流冷凝器、双叶搅拌器及惰性气体保护层 (Ar) 的搅拌釜中，搅拌 10 分钟，搅拌速度为 100rpm。

停止搅拌后，悬浮体在室温下的沉降时间约为 10 分钟。

将该悬浮体在 150rpm 的搅拌速度下，加热到 85°C ，在 4 小时内将 0.15mol 浓缩的 TiCl_4 计量加入。然后将得到的组分 (a) 的悬浮体在 110°C 加热 1 小时。将在 200cm^3 柴油（沸程为 140 到 170°C 的氢化汽油馏分）中的 0.35mol $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ 作为组分 (b)，在 250rpm 搅拌速度下 2 小时内计量加入。然后将温度保持在 110°C 持续 2 小时。

这样就完成了由组分 (a) 和组分 (b) 进行的催化剂的生产。

将固体悬浮体冷却到室温。摩尔比是： $\text{Mg}:\text{Ti}:\text{Cl} \approx 1:0.3:2.5$ 。

比较例 2

应用胶凝状 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 分散体生产催化剂组分 (a)，该胶凝状分散体通过应用高性能剪切工具对在一种惰性烃中的市售 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 悬浮体分散而得到。

将 137 克市售的 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 悬浮在柴油（沸程为 140 到 170°C 的氢化汽油馏分）（总体积为 1.0dm^3 ）中。该悬浮体在圆筒形玻璃容器中在惰性气体 (Ar) 以排除水分和空气 (O_2) 的保护下，使用冰浴外部冷却（持续时间约 8 小时），用高速分散混合器 (®Ultra-Turrax) 转变为分散体，该分散体具有胶凝状的稠度。

将 0.42dm^3 （含 57 克 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ）的胶凝状分散体转移到 2dm^3 的

带回流冷凝器、双叶搅拌器及惰性气体保护层 (Ar) 的搅拌釜中, 与 0.58dm^3 的沸程为 140 到 170°C 的柴油 (氢化汽油馏分) 混合并在室温下搅拌 10 分钟, 搅拌速度为 100rpm 。

停止搅拌后, 胶凝状分散体在室温下的沉降时间约为 60 分钟。

将该胶凝状分散体在 150rpm 的搅拌速度下, 加热至 85°C , 在 4 小时内计量加入 0.15mol 浓缩 TiCl_4 。然后将得到的组分 (a) 的悬浮体在 110°C 加热 1 小时。在 250rpm 的搅拌速度下, 将在 200cm^3 柴油 (沸程为 140 到 170°C 的氢化汽油馏分) 中的 0.35mol $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ 作为组分 (b), 在 2 小时内计量加入。然后将温度在 110°C 继续保持 2 小时。

这样就完成了由组分 (a) 和组分 (b) 进行的催化剂的生产。

将该固体悬浮体冷却到室温。摩尔比为: $\text{Mg}:\text{Ti}:\text{Cl} \approx 1:0.3:2.5$ 。

实施例 3

用由实施例 1 和 2 及两个比较例得到的催化剂进行聚合反应实验。

聚合反应实验在 200dm^3 反应器中间歇地进行。该反应器安装有叶轮搅拌器和折流板。测量反应器内温度并自动保持恒温。聚合反应温度为 $85 \pm 1\text{K}$ 。

聚合反应以下列方式进行:

将 100dm^3 柴油加入到 N_2 保护下的反应器中并加热至 85°C 。在惰性气体 (N_2) 保护下加入助催化剂 ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$), 使得反应器中助催化剂的浓度为 $0.50\text{mmol}/\text{dm}^3$ 。然后将由组分 (a) 和组分 (b) 生成的催化剂以相当于 2.0mmol 钛的量加入到反应器中, 作为用柴油稀释的悬浮体。

将反应器以 H_2 (氢气) 加压至 8bar , 再降压, 重复数次该操作, 以便完全去除反应器中的氮气 (该操作可以通过测量反应器中气体空间中的氢气的浓度进行监控, 其最终指到 95% 体积)。聚合反应通过打开乙烯入口而引发。在整个聚合反应时间内, 随着反应器内压力的缓慢增加, 乙烯以 $8.0\text{kg}/\text{h}$ 的量供给。不断测量反应器内气体空间中的氢气含量, 相应地通过计量加入氢气保持体积百分数恒定不变 (氢气的体积百分数 = 40)。

225 分钟后（输入 30 千克乙烯气体）终止聚合反应，并读取总压力。将反应器中物料卸到一滤片上。在氮气流下将粘有柴油的聚合物干燥数小时。聚合反应的结果概述于下表 1。

表 1: 聚合反应实验条件: 200dm³ 反应器, 50mmol 三乙烯基铝, 2.0mmolTi (催化剂), 100dm³ 柴油, 8.0kg/h 乙烯, 聚合反应温度 85 °C, 聚合反应持续时间 225 分钟, 气体空间中 40% 体积百分比的氢气

聚合反应实验					
催化剂组分(a)得自	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2	测量方法
最终压力 [bar]	5.156	5.376	6.426	4.528	
聚乙烯产量 [kg]	29.7	29.2	30.0	30.0	
MFR190/5 [dg/min]	6.53	5.77	6.98	8.56	ISO1133
堆积密度 [g/l]	344	330	345	325	
D ₅₀ [μm]	344	299	310	300	
S 值 { ln(d ₅₀ /d ₁₀) }	0.24	0.34	0.39	0.39	DIN66 144
> 400μm 的粗颗粒 的分数 [% 重量百 分比]	0.5	0.7	4.5	5.1	筛析 DIN66 144

由表中数值可以清楚的发现，根据 DIN66 144 以其 S 值表示的聚合物的粒子尺寸分布，在根据本发明的方法中比依据比较例的方法有利地更窄。这意味着聚合物粉末中细成分的减少，它具有工业上的优点，即不再排出细粉尘，缩短了干燥时间，粉末优良的运输特性导致了较高的挤出机输入量。而且，显然在实施例 2 中随着醇镁悬浮体的热处理的进行，粗颗粒含量显著下降。