



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89104370.5

[51]Int.Cl⁵

C08F 4 / 645

[45]授权公告日 1994 年 5 月 11 日

[24]颁证日 93.10.10

[21]申请号 89104370.5

[22]申请日 89.6.23

[30]优先权

[32]88.6.23 [33]FR[31]88 / 08447

[73]专利权人 诺索拉公司

地址 法国巴黎

[72]发明人 让·米歇尔·布鲁逊

卡雷尔·布扎杜 让·马克·福克斯

C08F110 / 02

弗朗西斯·珀蒂 安德烈·莫特卢

[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

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 烯烃聚合催化组合物及其制备方法

[57]摘要

烯烃聚合催化组合物的制法, 包括在卤代溶剂中铝的电化学氧化和钛(Ⅲ)化合物的电化学还原。该方法可在惰性溶剂和/或 $C_4-C_6\alpha$ -烯烃存在下进行。反应介质中可加入钒(Ⅳ)或钒(Ⅴ)化合物及至少一种卤化镁。通过反应介质的电量为每摩尔钛 1-12 法拉第。同时氧化/还原后在反应介质中加入有机镁衍生物和/或钒(Ⅲ)、(Ⅳ)或(Ⅴ)化合物催化组合物包括钛化物、卤代有机铝化物和无机镁化物, 是于 α , ω -二卤代烷中的悬浮体系。

权 利 要 求 书

1. 一种烯烃聚合催化组合物, 该组合物包括悬浮在至少一种二卤代甲烷或 α , ω -二卤代烷烃中的至少一种钛化合物和至少一种卤化有机铝化合物, 其特征在于该钛化合物主要是钛(III)化合物, 钛(II)和钛(IV)的总含量小于或等于钛的总含量的15%, 在此悬浮液中还有至少一种无机镁化合物。

2. 根据权利要求1的催化组合物, 其特征在于该催化组合物还包括至少一种钒化合物, V/Ti 原子比为0-6。

3. 根据权利要求1的催化组合物, 其特征在于其Cl/Ti 原子比为10-180, Al/Ti 原子比为0.5-12, Mg/Ti 原子比为1-15。

4. 一种烯烃聚合催化组合物的制备方法, 该方法包括在二卤代甲烷或 α , ω -二卤代烷烃类型的卤代溶剂中将铝至少部分地电化学氧化, 其特征在于它同时包括一种钛(IV)化合物的电化学还原。

5. 根据权利要求4的方法, 其特征在于该方法还可在包括至少一种含6-14个碳原子的饱和脂族或环状脂肪烃惰性溶剂存在下进行。

6. 根据权利要求4或5的方法, 其特征在于该方法还可在至少一种含4-16个碳原子的 α -烯烃存在下进行。

7. 根据权利要求4或5的方法, 其特征在于其中的钛(IV)化合物的通式为 $Ti(OR)_nX_{4-n}$, 其中X为卤素, $0 < n < 4$, R为1-10个碳原子的烷基。

8. 根据权利要求4或5的方法, 其特征在于该钛(IV)化合物在反应介质中的浓度为每升20-600毫摩尔。

9. 根据权利要求4或5的方法, 其特征在于在进行同时电化学氧化和电化学还原时, 在反应介质中加入一种钒(IV)或钒(V)化合物,

该化合物选自通式为 $\text{VO}(\text{OR})_m\text{X}_{3-m}$ 和 VX_4 的化合物；式中X为卤素，R为1-6个碳原子的烷基， $0 < m < 3$ 。

10. 根据权利要求4或5的方法，其特征在于所述同时电化学氧化和电化学还原是将每摩尔钛1-12法拉第的电量通过反应介质而实现的。

11. 根据权利要求4或5的方法，其特征在于该方法是在-0.5至-1伏的给定阴极电势下进行的。

12. 根据权利要求4或5的方法，其特征在于该方法是在20至200伏的调节阴极电势下进行的。

13. 根据权利要求4或5的方法，其特征在于所述同时电化学氧化和电化学还原是在至少一种卤化镁的存在下进行的。

14. 根据权利要求4或5的方法，其特征在于在所述同时电化学氧化和电化学还原后，在反应介质中加入至少一种卤化镁或至少一种式 $\text{R-Mg-R}'$ 的有机镁衍生物，式中的R和R'为1-12个碳原子的相同或不相同的烷基。

15. 根据权利要求14的方法，其特征在于所用的卤化镁或有机镁衍生物要使所达到的 Mg/Ti 原子比小于或等于15。

16. 根据权利要求4或5的方法，其特征在于在所述同时电化学氧化和电化学还原后，在反应介质中加入至少一种钒(III)、钒(IV)或钒(V)化合物。

17. 根据权利要求16的方法，其特征在于所加的钒(III)、钒(IV)或钒(V)化合物要使 V/Ti 原子比可达6。

18. 权利要求1-3中任一项所述催化组合物的用途，用于在20-350℃温度进行烯烃聚合反应。

19. 根据权利要求18所述的用途，其特征在于进行聚合的烯烃为乙烯本身或其与至少一种 α -烯烃的混合物，并且聚合是在20-250℃的温度和可达 200×10^5 帕的压力下在含至少6个碳原子的惰性烃的溶液或

悬浮液中进行的。

20.根据权利要求19所述的用途, 其特征在于所用催化组合物中的钛衍生物的浓度为每升100-400 毫摩尔。

21. 根据权利要求19所述的用途, 所述聚合反应是在反应器中以连续方式进行, 催化组合物的平均停留时间为1-150 秒, 其特征在于聚合反应是在160-350 °C的温度和 $400-3,000 \times 10^5$ 帕的压力下进行的。

说明书

烯烃聚合催化组合物及其制备方法

本发明涉及烯烃聚合催化组合物的电化学制备方法，此聚合方法的催化组合物以及该催化组合物对烯烃聚合的应用，特别涉及乙烯的聚合和乙烯与至少一种 α - 烯烃的共聚合。

含有至少一种过渡金属衍生物的催化剂（也称齐格勒- 纳塔（Ziegler-Natta）催化剂）以及它们在烯烃聚合上的应用已经早已为人们所知。本领域的技术人员也在不停歇地寻找改进这类催化剂的方法，以便能提高它们的催化活性和/ 或影响所得到的聚合物的性能。

在高温条件下使用Ziegler-Natta 催化剂、减少欲聚合的烯烃与催化剂的接触时间、提高设备的生产能力的工作也已进行。所使用的催化剂必须具有适合这些苛性聚合条件的高稳定性和高活性以及高的初始聚合速率。

提高齐格勒- 纳塔催化剂的活性是一经常性的任务，其目的是使用小量的催化剂以降低聚合物的生产成本和使所得到的聚合物中的催化剂残渣的含量尽可能降低。后一目的主要是要避免聚合物的纯化步骤和使转变成最终产物时或转变成最终产物后得到的聚合物不因机械和/ 或热的作用而有性能变坏的倾向。

我们得知，二价的钛化合物在齐格勒- 纳塔催化中是活性很差的，许多钛的化合物是最高价（IV）钛化合物，它们在还原后生成钛（III）化合物和钛（II）化合物的混合物，由于钛（II）化合物的增加而变得较不活泼。因此，改进齐格勒- 纳塔催化剂的一个问题是令钛（IV）化

合物还原时主要得到钛(Ⅲ)化合物而不是钛(Ⅱ)化合物。

申请人发现,用一新的方法还原钛(Ⅳ)化合物可以解决这一问题。用此方法得到的催化剂组合物具有非常高的活性,不管聚合条件如何。

用电化学的过程制备齐格勒-纳塔催化剂的方法是已知的。文献US-A-3,787,383叙述了制备某些双(卤化金属)甲烷如双(二氯化铝)甲烷- $\text{Cl}_2\text{AlCH}_2\text{AlCl}_2$ 的电解过程,是将式 HOAlCl_2 电解质在二卤甲烷(如 CH_2Cl_2 或偕二卤化物)存在下在铝阳极和相同金属或惰性材料(铂或碳)阴极之间进行电解。将过渡金属的衍生物加入所得到的活化剂以得到催化剂体系,此过渡金属衍生物是没有被还原的。

以过渡金属与铝构成的阳极和金属或石墨构成的在电解时不消耗的阴极电解含二卤甲烷和电解质(如 HOAlCl_2)的介质同时制备催化体系的两个组分(催化剂和活化剂)的方法,已由专利文献US-A-3,546,083中得知,其过渡金属化合物是由金属阳极的氧化而制备的,没有指明所形成的化合物中的过渡金属的价态。

申请人现在发现,以含铝的阳极(制备活化剂)和一阴极(同时还原钛(Ⅳ)化合物制备催化剂)电解二卤化的化合物可以同时制备催化体系中的两个组分。

因此,本发明的第一个目的是提供一种制备烯烃聚合催化组合物的方法,包括在 α, ω -二卤代烷型的卤代溶剂中将铝至少部分氧化,其特征是同时进行钛(Ⅳ)化合物的电化学还原。

α, ω -二卤代烷的通式为 $\text{X}-(\text{CH}_2)_n\text{X}'$,式中X和X'为相同或不不同的卤原子,如氯、溴或氟原子;n为1至10的整数,最好是1至6的整数。卤原子的性质和n的值应使在常温和常压下 α, ω -二卤代烷烃为液体。在这些符合上述通式的化合物中,优先选择的是二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,4-二氯丁烷或它们的混合物。

为了减少卤代溶剂的用量同时保持钛(Ⅳ)化合物的相等浓度,在

有补加的情性溶剂存在下同时进行电化学氧化和还原反应是理想的。这种溶剂最好选择6-14个碳原子的、常压下沸点低于60℃的饱和脂肪烃或环状脂肪烃和其混合物，例如，可以是C₆-C₁₂的饱和脂肪烃。情性溶剂的用量可达每100重量份卤代溶剂100重量份。

同时进行电化学氧化和电化学还原是在电解槽中在阳极和阴极之间通以电流，阳极和阴极浸渍在含卤代溶剂和钛(IV)化合物(需要时加入情性溶剂)的电解质中，由于这一组成，此电解质成为不良导体。然而，如向其中加入至少一种较高级的烯烃，其量可达钛(IV)化合物量(以摩尔表示)的10倍，就可以增加其导电性。为此可使用具有例如4-16个碳原子的 α -烯烃，最好是己-1-烯。

本发明的方法是在0℃至溶剂(卤代化合物或情性溶剂(需要时))或 α -烯烃的沸点的温度范围内实施的。因电解是放热反应，需要时可给能在稍微加压(可达 2×10^5 帕)下工作的电解槽配备一个用以冷却反应介质的装置。进行电化学还原的钛(IV)化合物选自通式为Ti(OR)_nX_{4-n}的化合物，式中的X为选自氟、氯、溴和碘的卤原子，R为1-10个碳原子的烷基， $0 \leq n \leq 4$ 。优先选择的钛(IV)化合物为四氯化钛、二氯化二乙氧钛或二氯化二正丁氧钛。反应介质中钛(IV)化合物的浓度最好为每升20-600毫摩尔。虽然高浓度可导致导电率和离子在增加了粘度的介质中的扩散发生问题，但另一方面确使所得到的催化剂中的卤代溶剂/钛的摩尔比减小，因而避免了在聚合中大量卤代化合物存在的弊端。

按照本发明的另一方法，可在电解时的反应介质中加入选自通式为VO(OR)_mX_{5-m}(式中X为卤原子，R为1-6个碳原子的烷基， $0 \leq m \leq 3$)和VX₄(式中X为卤原子)的钒(IV)或钒(V)化合物。这种化合物之例是VCl₄和VOCl₃。钒化合物在反应介质中的浓度最好是每升0-100毫摩尔。

在各种条件下进行电化学氧化-还原后对反应混合物进行的分析显示，不管通过反应介质的电量大小如何，钛(IV)衍生物的还原不超过

氧化态(Ⅲ)的程度,由此发现有可能通过必须的电量使能产生卤代有机铝化合物而不改变所得到的钛(Ⅲ)氧化态。因此,同时电化学氧化和电化学还原最好是在反应介质中通以每摩尔钛1-12法拉第的电量,特别是每摩尔钛1-8 法拉第的电量。

本发明方法可按电化学家所熟知的三种方式进行:加一定的阴极电势,使用调节阴极电势,使用恒定电流。

加一定阴极电势的电化学氧化-还原所用的装置包括一参比电极(例如Ag/AgCl/Cl)、一工作电极(阴极)和一可溶性铝辅助电极(阳极)。在参比电极和阴极之间加一恒定电势,将电压调节器连接于阴极和阳极之间,然后输入工作电压,所加的恒定电势为-0.5至-1.0伏。

调节阴极电势的方式包括在阴极和阳极之间建立给定的工作电压,而不使用参比电极。已经确定所设想的反应(铝阴极的溶解和与卤代溶剂的反应,阴极上钛(Ⅳ)衍生物的还原)是可能的,而所得到的钛(Ⅲ)衍生物不会在阴极上进一步被还原。因此,此方法可在20-200伏的调节阴极电势范围内进行。通以一初始电流量(每摩尔钛)将钛(Ⅳ)衍生物还原成钛(Ⅲ)衍生物,得到每克原子钛1 克当量的卤代有机铝形式的铝。其后所通过的电流量使卤代有机铝的量增加而所形成的钛(Ⅲ)化合物不被还原。

恒定电流的氧化-还原方式包括预先决定通过电解质的电流值,用一调节仪器立即推导出施于阳极和阴极间的电势差值以便将电流保持在选定的值上。按照此方式,本发明的电解最好是在100mA 至100A的电流下进行。

本发明的方法是在以金属(一般为金属篮)构成的阴极的电解槽中进行的,而这种金属又特别选自铂、铁、铝和它们各自的合金。阴极可以是由金属制成的电解槽本身。铝或铝基合金的阳极置于电解槽内壁邻近。如果阳极和阴极都是用铝或铝基合金制成,则电解可以用交流电进

行。

电解后所得到的反应介质即可用作烯烃聚合的催化剂，也可在至少有一种有机铝活化剂的存在下使用，这种活化剂如三烷基铝、铝氧烷、硅氧烷。所观察到的催化产率是令人满意的。

还可以加入一种载体（例如一种卤化镁）以改进催化组合物的性能。加入载体的方法有两种，包括在有所说的卤化镁存在下进行同时电化学氧化和电化学还原，或最好是在电解后的反应介质中加入卤化镁。两种情况下的Mg/Ti 原子比最好要小于或等于15。

另外，虽然二烷基镁化合物是强有力的还原剂，但已惊异地发现将它们加入电解后的反应介质时会形成新生态卤化镁而观察不到有形成的钛（Ⅲ）化合物被还原。按照此第三种方法，在电解后至少将式R-Mg-R' 的一种有机镁衍生物（式中R 和R'是1-12个碳原子的相同或不不同的烷基）加入反应介质，以便使Mg/Ti 的原子比最多可达到15。这种有机镁衍生物选自例如正丁基乙基镁、正丁基仲丁基镁、二正己基镁和正丁基正辛基镁。

在电解后的反应介质中加入相应于上述通式的至少一种钒（Ⅲ）、钒（Ⅳ）或钒（Ⅴ）化合物，其V/Ti摩尔比可达6,则本发明催化组合物的活性也可以得到改进。也可在反应介质中加入诸如6-12个碳原子的饱和烃（例如加入10-12 个碳原子的饱和脂肪烃）于惰性溶剂中的溶液。

本发明的又一目的是提供一种由至少一种钛化合物和至少一种卤代有机铝化合物于至少一种 α , ω - 卤代烷烃中的悬浮液构成的烯烃聚合催化组合物，其特征在于其中的钛化合物主要是钛（Ⅲ）化合物，钛（Ⅲ）和钛（Ⅳ）的总含量低于或等于总钛含量的15%,还在悬浮液中含有至少一种无机镁化合物。

卤代有机铝化物的通式为 $X_2Al(CH_2)_nAlX_2$ ，式中的X 为卤素，最好是氯，n为1-10的整数。

此时催化组合物也可含有惰性溶剂。 α ， ω -二卤代烷烃和惰性溶剂的定义已如上述。

钛化物的氧化态是在三个步骤中进行氧化还原滴定测定的：第一步骤计算 $Ti^{2+} + Ti^{3+}$ ，第二步骤计算 $2Ti^{2+} + Ti^{3+}$ ，其差值即为钛(II)化物的含量；第三部分计算 $Ti^{2+} + Ti^{3+} + Ti^{4+}$ （钛的总含量，由此可推算 Ti^{4+} 化合物含量）。详细方法述于下文。一般说来，钛(IV)衍生物含量很低，甚至检测不到，钛(II)衍生物含量一般也是低的（低于2摩尔%）。

无机镁化合物应该理解为无机酸的镁盐，如卤化物，较好的是氯化镁，最好是其无水形式。无机镁化合物可在制备催化剂组合物时就地形成，例如在电解质中存在的卤代衍生物与镁衍生物进行反应。

催化组合物也可含有至少一种钒化合物，较好的是III价的钒化合物，例如氯化物 VCl_3 。

在本发明的催化组合物中应选择以下的原子比：

Cl/Ti : 10-180, 最好是20-60。

Al/Ti : 0.5 - 12, 最好是3-6。

Mg/Ti : 1-15, 最好是3-8。

V/Ti : 0-6, 最好是0-3。

本发明的催化组合物还可含有至少一种例如具有4-16个碳原子的 α -烯烃，可以是至少部分聚合状态。

催化组合物的制备可以是，例如将各组分进行混合（可按文献US-A-3,787,383所述方法制备卤代有机铝化合物）。较好的是按上述方法进行制备，包括在电解前或电解后加入卤化镁或在电解后加入有机镁衍生物就地形成卤化镁这一补充步骤。

上述催化组合物可以就这样用于聚合，也可以加入至少一种活化剂，包括元素周期系中第I至III族的有机金属衍生物。所用的有机金属衍生物最好是有机铝衍生物，其加入量应使 Al （加入）/ $Ti(+V)$ 的原子比最高

可达100。

活化剂最好选自三烷基铝化合物 AlR_3 、四烷基铝氧烷 $\text{RR}'\text{Al-O-AlR}''\text{R}'''$ 、烷基二烷基铝氧基甲硅烷 $\text{R-SiH}_2\text{-O-AlR}'\text{R}''$ 以及它们的混合物， R 、 R' 、 R'' 、 R''' 是具有1-12个碳原子的相同或不不同的烷基，可以举出的例子有三乙基铝、三正丁基铝、三辛基铝、四异丁基铝氧烷和甲基二异丁基铝氧甲硅烷。

本发明的进一步的目的是提供在20至约350 °C的温度范围在如上述的催化组合物的存在下的烯烃聚合方法。可用此方法聚合的烯烃特别包括乙烯和3-6个碳原子的 α -烯烃，如丙烯、丁-1-烯和4-甲基戊-1-烯。乙烯也可与3-12个碳原子的 α -烯烃共聚合，如己-1-烯和辛-1-烯以及已经列举过的那些 α -烯烃。

聚合或共聚合可在高压反应器或管式反应器中按连续或间歇法进行。

乙烯本身的聚合或与至少一种 α -烯烃的共聚合是在温度为20-250 °C、压力为 200×10^5 帕条件下，以在至少含6个碳原子的惰性烃（如 C_{10} - C_{12} 饱和脂肪烃）中的溶液或悬浮液进行的。齐格勒型催化组合物中钛衍生物的浓度最好是每升100-400毫摩尔。

聚合也可以在反应器中按连续方式进行，其催化组合物在反应器中的平均停留时间为1-150秒，反应温度为160-350 °C，压力为400- $3,000 \times 10^5$ 帕。

所得到的聚合物的分子量可在进行聚合时加入不超过2(摩尔)%的链转移剂（如氢）加以调节。

下面以实例对本发明进行说明，但并非限于这些实例。

实例1-17催化组合物的制备

催化组合物是在以附图表示的电解槽中制备的。槽体(1)配有夹套(2)，用以控制温度，阳极(3)和阴极(4)是筒形共轴的，反应介质用棒(5)进行磁性搅拌。催化组合物的制备是在惰性气氛中进行的。

用施加一定阴极电势的方法制备催化组合物时，电解是借助于电压调节器供给电压 E 而进行的， $E = V_A - V_c + RI$ （ V_A 为阳极电势， V_c 为借助于电压调节器而施加的阴极电势， RI 为代表大部分所加的电压 E 的电压降）。此时仪器因而包括三个电极：

- $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ 参比电极，其氯离子是由每升溶液中0.02摩尔的氯化四丁基铵提供的，

- 阴极（铂篮），维持与参比电极间的电压 V_c ，
- 阳极（铝筒形）。

参比电极是置于阴极附近的。在电解前、后称量阳极重量，用差重法计算铝消耗量，所消耗的铝与氯代溶剂形成氯代有机铝化物。

通过电解质的电流强度是用串联于阳极电路或阴极电路中的积分仪来测量的。

按调节阴极电势方式制备催化组合物时，电解的进行是在

- 铝阳极和
- 阴极（一般为铂篮）

之间加一恒定电压 $V_A - V_c$ （以伏特表示），并在阳极和阴极之间产生

- 电势差。

现将实验所用条件列于表 I。在所有实验中：

- 卤代溶剂的量为35ml，
- 阳极为铝筒，
- 参比电极（以给定阴极电势方式进行的实验）为 $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ 电极，
- 与参比电极之间的阴极电压（以给定阴极电势方式进行的实验）为-0.5伏，
- 温度为35℃，
- 惰性气氛使用氮。

以下为缩写形式:

-SX : 所用卤代溶剂的性质,

DCM 为二氯甲烷 ClCH_2Cl

DCE 为 1,2-二氯乙烷 $\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Cl}$

- $[\text{TiCl}_4]$: 卤代溶剂中 TiCl_4 的浓度 (毫摩尔/升)

-CA: 导电添加剂 (括号内数字为导电添加剂/ TiCl_4 的摩尔比)

- V_A - V_C : 阳极和阴极间的电压 (用调节阴极电势方式进行的实验)

-t : 电解时间 (分钟)

-F : 制备结束时通过电解质的每摩尔钛的法拉第数

表 I 使用给定阴极电势的电解

实例	SX	[TiCl ₄]	CA	t	F
1	DCM	28.6		300	1
2	DCM	28.6	己烯-1(8)	70	1
3	DCE	28.6	己烯-1(8)	55	1
4	DCE*	28.6	己烯-1(8)	300	1
5	DCE	28.6	己烯-1(8)	135	3
6	DCE	143	己烯-1(1.6)	750	1
7	DCE	286	己烯-1(0.8)	1200	3
8	DCM	28.6 + VOCl ₃ , 28.6	己烯-1(8)	130	1

*: DCE: 17.5 ml + C₁₀-C₁₂ 饱和烃

(惰性溶剂): 17.5 ml.

调节电压电解 (卤代溶剂: DCE)

实例	[TiCl ₄]	CA (己烯-1)	Cathode 阴极	V _A -V _C	F
9	286	(0.8)	Pt	20	3
10	28.6	(8)	Pt	50	3
11	572	(0.4)	Pt	50	3
12	286	(0.8)	Pt	50	5
13	286	(0.8)	Pt	50	6
14	286	(0.8)	Pt	50	8
15	286	(0.8)	Pt	70	3
16	28.6	(8)	Al	50	3
17	28.6	(8)	钢	50	3

实例18-43

催化组合物的变性

实例18

在实例1 所得到的催化组合物中加入一定量三氯氧钒 VOCl_3 ,使变性催化组合物中的 V/Ti 原子比等于1 。

实例19

在实例3 所得到的催化组合物中加入一定量 VOCl_3 ,使变性催化组合物中的 V/Ti 原子比等于1 。

实例20

在实例2 所得到的催化组合物中加入一定量磨细的 MgCl_2 ,使变性催化组合物中的 Mg/Ti 原子比等于6 。

实例21

在实例2 所得到的催化组合物中加入一定量正丁基乙基镁,使变性催化组合物中的 Mg/Ti 原子比等于7 。

实例22

使用实例3 中所得到的催化组合物作起始原料,重复实例21的方法,使 Mg/Ti 原子比等于6.5 。

实例23

在实例18所得到的催化组合物中加入一定量的正丁基乙基镁,使 Mg/Ti 原子比等于6 。

实例24

在实例3 所得到的催化剂组合物中加入一定量 VOCl_3 ,使 V/Ti 原子比等于1,然后加入一定量正丁基乙基镁,使 Mg/Ti 原子比等于6.5 。

实例25

完全按实例24的方法处理实例4 所得到的催化组合物。

实例26

完全按实例24的方法处理实例5 所得到的催化组合物。

实例27

在实例5 所得到的催化组合物中首先加入一定量的正丁基乙基镁，使 Mg/Ti 原子比等于6,然后再加入一定量的 VOCl_3 ,使 V/Ti 原子比等于1 。

实例28-39

完全按实例27的方法分别处理实例4,6,7,11,10,16,17,9,12,13,14和15所得到的催化组合物。

实例40

在实例10所得到的催化组合物中相继加入足够的三异丁醇氧钒 $\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)$, 使 V/Ti 原子比等于1,然后加入足够的正丁基乙基镁，使 Mg/Ti 原子比等于6 。

实例41

重复实例10的操作方法，并以 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 代替 TiCl_4 。

实例42

在实例41所得到的催化剂组合物中加入正丁基乙基镁，其量应使 Mg/Ti 原子比等于6 。

实例43

使用钢电解槽重复实例13的操作方法，其槽沟用作阴极，阳极由铝板构成，位于距电解槽内壁很小距离处。在 $V_A - V_C$ 为50伏的电压下通过每摩尔钛3 法拉第的电流，然后在所得到的催化组合物中加入正丁基乙基镁，直至 Mg/Ti 原子比等于6 时为止，再向其中加入 VOCl_3 ,直至 V/Ti 原子比等于1 。

实例44-63

在 80°C 下乙烯的均聚合

在搅拌的反应器中加入催化剂组合物，再加入 $\text{C}_{10} - \text{C}_{12}$ 饱和脂肪烃，然后加入一定量的三乙基铝使 Al/Ti 原子比等于100,用水浴将温度保持

在80℃，用氮冲洗仪器，然后用乙烯饱和至压力为 1.1×10^5 帕，注入要求量的催化组合物。1小时后，加入20毫升乙醇终止聚合反应。收集得到的聚乙烯，然后分离、洗涤、干燥并且称量。催化产率 R_c 以每小时每毫摩尔（每毫摩尔钛+钒）所形成的聚乙烯的克数表示。

结果示于表Ⅱ

表Ⅱ

实例	催化组合物 所属实例	R_c	实例	催化组合物 所属实例	R_c
44	1	125	54	22	1335
45	2	150	55	23	1035
46	5	290	56	24	1710
47	8	215	57	26	2185
48	10	300	58	32	1165
49	41	266	59	33	1260
50	18	790	60	34	1240
51	19	460	61	40	1383
52	20	205	62	42	2080
53	21	520	63	43	1280

实例64-81

在200 °C下乙烯的均聚合

将600ml $C_{10}-C_{12}$ 饱和烃加入容量为1 升的高压釜中，高压釜备有搅拌和温度调节装置，用氮冲洗仪器，同时将温度提高至200 °C。加入0.1 毫摩尔（以Ti+V 表示）催化组合物，接着加活化剂和乙烯至 6×10^5 帕压力，将此压力保持1 分钟。

取出反应产物，分出聚合物，洗涤，干燥，称量。所得量Q 以每分钟每毫克原子过渡金属每摩尔/升乙烯所得到的克数表示。

所用的催化组合物（以制备催化组合物的实例号表示）、活化剂的性质、Al（活化剂中）/Ti（或Ti+V）（催化组合物中）原子比，以及所得到的聚乙烯量Q 示于表Ⅲ。所用的活化剂以缩写形式表示：

TEA: 三乙基铝

TiBAO: 四异丁基铝氧烷

Siloxal H₂: 甲基二异丁基铝氧基甲硅烷，括号中的活化剂比为摩尔比。

表 II

实例	催化剂 (制备实例)	活化剂	Al/Ti (或 Al/Ti+V)	Q
64	24	TEA	10	290
65	25	TEA	10	355
66	28	TEA	10	435
67	28	TiBAO	10	585
68	28	TiBAO	20	575
69	28	SILOXAL H ₂	20	570
70	28	TiBAO/SILOXAL H ₂ (0.5 / 0.5)	20	810
71	27	ibid	20	925
72	29	ibid	20	890
73	29	TEA/SILOXAL H ₂ (0.35 / 0.65)	20	960
74	30	TiBAO/SILOXAL H ₂ (0.5 / 0.5)	20	1220
75	30	TEA/SILOXAL H ₂ (0.25 / 0.75)	20	1310
76	31	ibid	20	1395
77	35	ibid	20	1060
78	36	ibid	20	1250
79	37	ibid	20	1120
80	38	ibid	20	1170
81	39	ibid	20	1505

实例82-89

在200-260 °C下乙烯与至少一种 α - 烯烃的共聚合

聚合装置为连续式，包括备有搅拌器及温度控制器的高压釜，以两个串联安置的压缩机加入乙烯和 α - 烯烃的混合物，第二压缩机除接受

未反应的单体外亦接受来自分离器的单体，分离器中有来自反应器的产品不断流入。分离器置于反应器出口处的膨胀阀的下游邻近处，具有约 250×10^5 帕压力，由分离器的底部收集聚合物并通过膨胀阀导入进料斗，在 10×10^5 帕压力分离出来的聚合物从此外流入挤压机。从进料斗上升的气体被再循环至第一压缩机的入口。

乙烯和 α - 烯烃的混合物被连续导入反应器，同时也加入催化组合物。在各实例（除实例86外）中均使用TEA(25摩尔%)-SILOXAL H₂(75摩尔%)活化剂，实例86使用15%TEA和85% SILOXAL H₂的混合物。Al/Ti(+V)原子比等于20。将温度调至所需值，同时将压力保持在 800×10^5 帕(实例82-85 和87-89)或 1200×10^5 帕(实例86)。称量经挤压和成粒后的共聚物。催化产率R_c以每毫克压制钛（或需要时钛+ 钒）所得到的共聚物公斤数表示。

下述各项是测定的共聚物性能：

- 融体指数MI： 按ASTM D-1238 Condition E 测定，以dg/min表示
- 密度d： 按照ASTM D-792 测定

所用条件及所得结果均示于表Ⅳ中，表中F 指气体流组成（各单体以重量% 表示），E 代表乙烯，P代表丙烯，B代表丁 -1-烯，M代表4-甲基戊 -1- 烯。催化组合物是以叙述其制备的实例表示的。聚合温度以℃表示。H 代表氢（链转移剂）量，以体积% 表示。

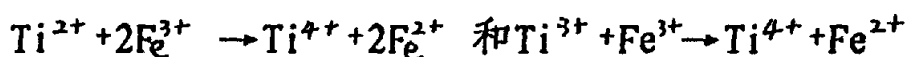
表 IV

实例	F (% by wt.)				H	T	催化剂	R _c	MI :	d
	E	P	B	M						
82	65	-	35	-	0.1	240	Ex. 30	25	3.7	0.928
83	50	-	50	-	0.1	240	Ex. 30	22	5.7	0.925
84	50	-	50	-	0.1	260	Ex. 30	12	16.4	0.923
85	50	-	50	-	0.1	220	Ex. 31	29	1.3	0.927
86	39	-	-	61	0.03	240	Ex. 37	11	2.2	0.926
87	50	25	25	-	-	250	Ex. 39	10.5	8.9	0.905
88	35	40	25	-	-	225	Ex. 39	12.5	8.8	0.882
89	30	35	35	-	0.02	200	Ex. 37	14.6	1	0.891

实例90

电化学还原得到的钛化物中钛价的测定

电化学氧化还原反应后得到的反应介质，其中含有过剩的卤代溶剂、需要时所加的情性溶剂、经氧化形成的有机铝化合物和经还原形成的钛(Ⅲ)化合物，用下述方法进行分析。钛的价态是用三步氧化还原法测定的，在第一步计算($\text{Ti}^{2+} + \text{Ti}^{3+}$)含量，包括将 Ti^{2+} 氧化成 Ti^{3+} ，其法是在脱气的蒸馏水制取的2N HCl溶液中加入质子。然后，所形成的 Ti^{3+} 与原有的 Ti^{3+} 一起用过量的0.2N的 Fe^{3+} 溶液氧化成 Ti^{4+} ， Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} ，用重铬酸钾在硫-磷酸中在0.2%的二苯胺磺酸存在下进行滴定。所测定的 Fe^{2+} 量相应于原来存在于催化组合物中的 $\text{Ti}^{2+} + \text{Ti}^{3+}$ 。由第二步计算 $2\text{Ti}^{2+} + \text{Ti}^{3+}$ 的含量，包括用过剩的 Fe^{3+} 离子溶液在无质子存在的情况下氧化 Ti^{2+} 和 Ti^{3+} ，以避免将 Ti^{2+} 氧化成 Ti^{3+} ，其过程是按下述反应进行的：



然后用重铬酸钾按上述方法进行滴定，所得值相应于催化组合物中的 $2\text{Ti}^{2+} + \text{Ti}^{3+}$ 之和。第三步是测定 Ti^{4+} 的含量，其法是用三乙基铝（其量与Al/Ti原子比等于6相符合）将存在的钛(Ⅳ)还原成钛(Ⅲ)和钛(Ⅱ)。然后按与第一步相同的方法进行滴定。所得到的 $\text{Ti}^{2+} + \text{Ti}^{3+}$ 值相应于存在于所分析的催化组合组中的 $\text{Ti}^{2+} + \text{Ti}^{3+} + \text{Ti}^{4+}$ 离子总和，最后相应于总钛含量。各价钛离子的部分含量可由下列方程式算出：

$$\text{Ti}^{2+} + \text{Ti}^{3+} = A$$

$$2\text{Ti}^{2+} + \text{Ti}^{3+} = B$$

$$\text{Ti}^{2+} + \text{Ti}^{3+} + \text{Ti}^{4+} = C$$

由此可求得实例12中的催化剂含有97.1% Ti(Ⅲ)、1.8%钛(Ⅱ)和1.1%钛(Ⅳ)。在室温下避光贮存2月后，含量分别变为85.5%、6.5%和7.9%。将丁基乙基镁加入新制取的催化剂未能显著改变Ti(Ⅲ)的含量，测定值为96.6%。