

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 10/00

C08F 4/02

C08F 4/68

C08F 4/685



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02804439.8

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1220709C

[22] 申请日 2002.1.30 [21] 申请号 02804439.8

[30] 优先权

[32] 2001.2.7 [33] EP [31] 01102730.7

[86] 国际申请 PCT/EP2002/000932 2002.1.30

[87] 国际公布 WO2002/064647 英 2002.8.22

[85] 进入国家阶段日期 2003.8.1

[71] 专利权人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅德

[72] 发明人 A·A·莫曼 K·阿尔-巴赫利

A·阿布-拉克巴哈 J·莱弗德

O·M·哈密德 R·拉格哈万

S·里斯卡拉

审查员 石腾飞

[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 陈季壮

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图 1 页

[54] 发明名称 烯烃聚合方法

[57] 摘要

通过乙烯或乙烯和 α -烯烃与催化剂组合物的接触, 本发明涉及乙烯的均聚方法或乙烯与 α -烯烃的共聚方法, 所述组合物包含: (a) 包含至少一种钒化合物, 至少一种镁化合物和聚合物的固体催化剂前体, 或包含至少一种钒化合物, 至少一种另外的过渡金属化合物和/或至少一种醇, 至少一种镁化合物和聚合物的固体催化剂前体; 和 (b) 包含至少一种铝化合物的助催化剂。

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

1. 一种通过乙烯或乙烯和 α -烯烃与催化剂组合物的接触而进行乙烯均聚或乙烯与 α -烯烃共聚的方法，所述组合物包含：(i) 包含至少一种钒化合物，至少一种钛化合物和/或至少一种醇，至少一种镁化合物和聚合物的固体催化剂前体，所述聚合物选自聚氯乙烯，聚酮，水解聚酮或乙烯-乙烯基醇共聚物；和(ii) 包含铝化合物的助催化剂，其中镁化合物的用量为 0.05-20 毫摩尔/克聚合物，

在催化剂前体中钒与镁的摩尔比为 0.01-50，

在催化剂前体中钒与钛化合物的摩尔比为 0.01-50，且

当使用醇时，在催化剂前体中钒与 OH 基团的摩尔比为 0.01-50。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中 α -烯烃具有 4-10 个碳原子。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中钒化合物由通式 $V(OR^1)_nX_{4-n}$ ， $V(R^2)_nX_{4-n}$ ， VX_3 或 VOX_3 表示，式中， R^1 和 R^2 表示具有 1-20 个碳原子的烷基，芳基或环烷基，X 表示卤素并且 n 表示满足 $0 \leq n \leq 4$ 的数。

4. 根据权利要求 3 的方法，其中钒化合物选自：四乙氧基化钒，四丙氧基化钒，四丁氧基化钒，三氯化钒，四氯化钒，三氯化钒，或二氯二乙氧基化钒。

5. 根据权利要求 4 的方法，其中钒化合物是四氯化钒和/或三氯化钒。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中钛化合物由通式 $Tm(OR^3)_mX_{4-m}$ ， $TmOX_3$ 或 $Tm(R^4)_mX_{4-m}$ 表示，式中，Tm 是钛， R^3 和 R^4 表示具有 1-20 个碳原子的烷基，芳基或环烷基，X 表示卤素并且 m 表示满足 $0 \leq m \leq 4$ 的数。

7. 根据权利要求 6 的方法，其中钛化合物选自：三氯甲氧基钛，二氯甲氧基钛，四甲氧基钛，三氯乙氧基钛，二氯二乙氧基钛，四乙氧基钛，三氯丙氧基钛，二氯二丙氧基钛，氯三丙氧基钛，四丙氧基钛，三氯丁氧基钛，二氯二丁氧基钛或四丁氧基钛。

8. 根据权利要求 7 的方法, 其中钛化合物是四乙氧基钛, 四丙氧基钛和/或四丁氧基钛。

9. 根据权利要求 1 的方法, 其中醇由通式 R^5OH 表示, 式中 R^5 是具有 1-20 个碳原子的烷基, 芳基或环烷基。

10. 根据权利要求 9 的方法, 其中醇选自甲醇, 乙醇, 正-丙醇, 异丙醇, 正-丁醇, 异丁醇, 叔-丁醇, 环己醇, 苯酚, 甲酚, 乙基苯酚和/或其混合物。

11. 根据权利要求 1 的方法, 其中镁化合物是由通式 R^6MgX 表示的格利雅化合物, 式中 R^6 是具有 1-20 个碳原子的烃基, 并且 X 是卤原子, 和/或由通式 R^7R^8Mg 表示的二烷基镁化合物, 式中, R^7 和 R^8 各自为具有 1-20 个碳原子的烃基。

12. 根据权利要求 11 的方法, 其中镁化合物是二乙基镁, 二-正丙基镁, 二-异丙基镁, 二-正丁基镁, 二-异丁基镁, 丁基乙基镁, 二己基镁, 二辛基镁, 丁基辛基镁; 乙基氯化镁, 丁基氯化镁, 己基氯化镁和/或其混合物。

13. 根据权利要求 1 的方法, 其中聚合物呈颗粒状, 其平均粒径为 5-1000 微米, 孔体积至少为 0.05 立方厘米/克, 孔径为 2×10^{-6} - 1×10^{-3} 毫米, 且表面积为 0.1-100 平方米/克。

14. 根据权利要求 13 的方法, 其中孔径从 5×10^{-5} - 1×10^{-3} 毫米, 表面积为 0.2-30 平方米/克。

15. 根据权利要求 1 的方法, 其中聚合物是聚氯乙烯。

16. 根据权利要求 15 的方法, 其中聚氯乙烯的分子量在 5000-500000 克/摩尔的范围内。

17. 根据权利要求 1 的方法, 其中铝化合物由通式 R^9AlX_{3-o} 表示, 式中 R^9 表示具有 1-10 个碳原子的烃基; X 表示卤素, 且 o 表示满足 $0 \leq o \leq 3$ 的数。

18. 根据权利要求 17 的方法, 其中铝化合物是三甲基铝, 三乙基铝, 三异丁基铝或三正乙基铝。

19. 根据权利要求 1 的方法, 其中铝化合物由通式 $R^{10}R^{11}Al-O-$

$AlR^{12}R^{13}$ 表示，式中 R^{10} , R^{11} , R^{12} 和 R^{13} 是相同或不同的、具有 1-12 个碳原子的线性、支链或环状的烷基。

20. 根据权利要求 19 的方法，其中铝化合物是甲基铝氧烷或改性的甲基铝氧烷。

21. 根据权利要求 1 的方法，其中铝化合物是烷基铝和铝氧烷的混合物。

22. 根据权利要求 1 的方法，其中根据助催化剂中铝的摩尔与催化剂前体中钒化合物和钛化合物的摩尔之比，助催化剂的用量 10-5000。

23. 根据权利要求 1 的方法，其中在气相，淤浆相或溶液相中进行聚合。

24. 根据权利要求 1 的方法，其中聚合的聚合物产物的分子量在 500-900000 克/摩尔的范围内。

25. 根据权利要求 1 的方法，其中聚合物产物的密度在 0.88-0.98 克/立方厘米的范围内。

烯烃聚合方法

发明领域

本发明涉及烯烃的聚合方法。

现有技术说明

在本申请中参考若干出版物。这些参考文献描述了与本发明有关的现有技术的水平，并且在此将其引入作为参考。

钒基齐格勒纳塔催化剂应用于工业用途一直限于：生产乙烯-丙烯共聚物的溶液聚合中作为同质催化剂的三氯化钒和三氯化钒。为获得合适的聚合活性，这些催化剂需要利用卤化的有机分子如氯仿和三氯氟甲烷作为助催化剂。在没有助催化剂时，催化剂活性很低。此外，在聚合期间，这些催化剂的动力学特性显示出了高的起始聚合速率，然后随时间、衰减型速率-时间动力学而急剧减速，因此，将产生形态差的树脂。

对于乙烯聚合，高密度和线型低密度聚乙烯生产，钒基催化剂的应用一直是比较有限的。业已进行了种种尝试，以便将钒基催化剂载在二氧化硅或氯化镁上，从而生产出用于乙烯聚合的催化剂。US4,508,842 描述了催化剂的制备，其中，用二氧化硅处理 $VC1_3$ 和四氢呋喃 (THF) 的配合物，然后通过蒸馏从固相中除去溶剂，并将三卤化硼或烷基铝卤化物改性剂添加至所述固相中。此外，氯仿作为助催化剂与用于乙烯聚合的催化剂一起使用。然而，该催化剂体系的生产能力和稳定性相对较差。

US 5,534,472 和 5,670,439 描述了二氧化硅支承的钒催化剂，

它是通过二氧化硅与有机镁化合物和三烷基铝化合物的在先接触而制备的。该催化剂适于生产乙烯-己烯共聚物。然而，聚合是利用三氯氟甲烷或二溴甲烷助催化剂而进行的。

此外，通常用于制备合适的氯化镁和二氧化硅载体的方法如喷雾干燥法或再结晶法既复杂又昂贵。另外，无机载体留在产品中，这将影响产品性能，如光学性能，或影响加工。

因此，本发明的目的在于提供一种烯烃聚合方法，该方法克服了现有技术的缺点，尤其是提供如下的方法，它能够低成本地实施，并且在不用卤化有机分子作为助催化剂的情况下，以改善的生产率和活性生产聚合物。

发明概述

本发明提供一种乙烯的均聚方法或乙烯与 α -烯烃的共聚方法，即：使乙烯或乙烯和 α -烯烃与催化剂组合物进行接触，所述组合物包含：(a)包含至少一种钒化合物、至少一种镁化合物和聚合物的固体催化剂前体；和(b)包含至少一种铝化合物的助催化剂。

最优选的是，用于本发明方法的催化剂组合物中使用的组分(a)另外还包含至少一种过渡金属化合物和/或至少一种醇。

作为本发明结果，提供了聚烯烃，尤其是提供了聚乙烯和乙烯与 α -烯烃的共聚物，其密度约0.88-0.98克/立方厘米，重均分子量约500-900000克/摩尔，并且分子量分布范围约2-30。产品具有均匀的球状颗粒形态，极低的碎屑和催化剂残余量，改善的热稳定性，优异的光学性能和改善的耐环境应力开裂性(ESCR)。

具体地说，本发明公开了以下内容：

1. 一种通过乙烯或乙烯和 α -烯烃与催化剂组合物的接触而进行乙烯均聚或乙烯与 α -烯烃共聚的方法, 所述组合物包含: (i) 包含至少一种钒化合物, 至少一种钛化合物和/或至少一种醇, 至少一种镁化合物和聚合物的固体催化剂前体, 所述聚合物选自聚氯乙烯, 聚酮, 水解聚酮或乙烯-乙烯基醇共聚物; 和 (ii) 包含铝化合物的助催化剂, 其中镁化合物的用量为 0.05-20 毫摩尔/克聚合物,

在催化剂前体中钒与镁的摩尔比为 0.01-50,

在催化剂前体中钒与钛化合物的摩尔比为 0.01-50, 且

当使用醇时, 在催化剂前体中钒与 OH 基团的摩尔比为 0.01-50。

2. 根据前款 1 的方法, 其中 α -烯烃具有 4-10 个碳原子。

3. 根据前款 1 或 2 的方法, 其中钒化合物由通式 $V(OR^1)_nX_{4-n}$, $V(R^2)_nX_{4-n}$, VX_3 或 VOX_3 表示, 式中, R^1 和 R^2 表示具有 1-20 个碳原子的烷基, 芳基或环烷基, X 表示卤素并且 n 表示满足 $0 \leq n \leq 4$ 的数。

4. 根据前款 3 的方法, 其中钒化合物选自: 四乙氧基化钒, 四丙氧基化钒, 四丁氧基化钒, 三氯化钒, 四氯化钒, 三氟氧化钒, 或二氟二乙氧基化钒。

5. 根据前款 4 的方法, 其中钒化合物是四氯化钒和/或三氟氧化钒。

6. 根据前款 1 的方法, 其中钛化合物由通式 $Tm(OR^3)_mX_{4-m}$, $TmOX_3$ 或 $Tm(R^4)_mX_{4-m}$ 表示, 式中, Tm 是钛, R^3 和 R^4 表示具有 1-20 个碳原子的烷基, 芳基或环烷基, X 表示卤素并且 m 表示满足 $0 \leq m \leq 4$ 的数。

7. 根据前款 6 的方法, 其中钛化合物选自: 三氟甲氧基钛, 二氟甲氧基钛, 四甲氧基钛, 三氟乙氧基钛, 二氟二乙氧基钛, 四乙氧基钛, 三氟丙氧基钛, 二氟二丙氧基钛, 氟三丙氧基钛, 四丙氧基钛, 三氟丁氧基钛, 二氟二丁氧基钛或四丁氧基钛。

8. 根据前款 7 的方法, 其中钛化合物是四乙氧基钛, 四丙氧基钛和/或四丁氧基钛。

9. 根据前款 1 的方法, 其中醇由通式 R^5OH 表示, 式中 R^5 是具有

1-20 个碳原子的烷基，芳基或环烷基。

10. 根据前款 9 的方法，其中醇选自甲醇，乙醇，正-丙醇，异丙醇，正-丁醇，异丁醇，叔-丁醇，环己醇，苯酚，甲酚，乙基苯酚和/或其混合物。

11. 根据前款 1 的方法，其中镁化合物是由通式 R^6MgX 表示的格利雅化合物，式中 R^6 是具有 1-20 个碳原子的烃基，并且 X 是卤原子，和/或由通式 R^7R^8Mg 表示的二烷基镁化合物，式中， R^7 和 R^8 各自为具有 1-20 个碳原子的烃基。

12. 根据前款 11 的方法，其中镁化合物是二乙基镁，二-正丙基镁，二-异丙基镁，二-正丁基镁，二-异丁基镁，丁基乙基镁，二己基镁，二辛基镁，丁基辛基镁；乙基氯化镁，丁基氯化镁，己基氯化镁和/或其混合物。

13. 根据前款 1 的方法，其中聚合物呈颗粒状，其平均粒径为 5-1000 微米，孔体积至少为 0.05 立方厘米/克，孔径为 2×10^{-6} - 1×10^{-3} 毫米，且表面积为 0.1-100 平方米/克。

14. 根据前款 13 的方法，其中孔径从 5×10^{-5} - 1×10^{-3} 毫米，表面积为 0.2-30 平方米/克。

15. 根据前款 1 的方法，其中聚合物是聚氯乙烯。

16. 根据前款 15 的方法，其中聚氯乙烯的分子量在 5000-500000 克/摩尔的范围内。

17. 根据前款 1 的方法，其中铝化合物由通式 $R^9_oAlX_{3-o}$ 表示，式中 R^9 表示具有 1-10 个碳原子的烃基； X 表示卤素，且 o 表示满足 $0 \leq o \leq 3$ 的数。

18. 根据前款 17 的方法，其中铝化合物是三甲基铝，三乙基铝，三异丁基铝或三正己基铝。

19. 根据前款 1 的方法，其中铝化合物由通式 $R^{10}R^{11}Al-O-AlR^{12}R^{13}$ 表示，式中 R^{10} , R^{11} , R^{12} 和 R^{13} 是相同或不同的、具有 1-12 个碳原子的线性、支链或环状的烷基。

20. 根据前款 19 的方法，其中铝化合物是甲基铝氧烷或改性的甲

基铝氧烷。

21. 根据前款 1 的方法, 其中铝化合物是烷基铝和铝氧烷的混合物。

22. 根据前款 1 的方法, 其中根据助催化剂中铝的摩尔与催化剂前体中钒化合物和钛化合物的摩尔之比, 助催化剂的用量 10-5000。

23. 根据前款 1 的方法, 其中在气相, 淤浆相或溶液相中进行聚合。

24. 根据前款 1 的方法, 其中聚合的聚合物产物的分子量在 500-900000 克/摩尔的范围内。

25. 根据前款 1 的方法, 其中聚合物产物的密度在 0.88-0.98 克/立方厘米的范围内。

发明详细说明

此外，通过结合附图的下列详细说明，本发明的优点和特征将变得显而易见。

在附图中，该图是利用实施例 1 中描述的本发明的催化剂组合物和实施例 5 中描述的本发明的方法，用于乙烯聚合的聚合动力学速率-时间分布图。

该分布图示出了速率的增大，后面是稳定的速率-时间分布图，这将生产出球形形态和均匀粒度分布的产品聚合物。

可以由本发明的方法制得的乙烯均聚物和共聚物可具有约 0.88-0.98 克/立方厘米的宽的密度范围。本发明的方法将提供聚烯烃，优选是高密度聚乙烯和线型低密度聚乙烯。在给定熔体指数时聚合物的密度可通过 α -烯烃共聚单体用量加以调整。取得相同密度所需的 α -烯烃共聚单体的量根据所用共聚单体的种类将有所改变。这些 α -烯烃具有 4-10 个碳原子并且包括 1-丁烯，1-戊烯，4-甲基-1-戊烯，1-己烯，1-庚烯，1-辛烯和/或其混合物。

通过本发明的方法生产的聚合物的重均分子量 (M_w) 在约 500-900000 克/摩尔或更高的范围内，优选的是从约 10000-750000 克/摩尔；这取决于氢的用量，聚合温度和所获得的聚合物密度。本发明的均聚物和共聚物的熔体指数 (MI) 范围为大于 0 和至多 100，优选的是在 0.3-50。上述宽范围 MI 的聚合物能够用于薄膜和模塑应用。

以重均分子量/数均分子量 (M_w/M_n) 表示的、由本发明方法生产的聚合物的分子量分布 (MWD) 在约 2-30 的范围内。

由本发明的方法生产的聚合物是颗粒状材料，平均粒度约 0.1-4 毫米的均匀且球状的颗粒并且包含极少的碎屑。

用于本发明中的固体催化剂前体包含颗粒状聚合物，其平均粒径约 5 至 1000 微米并且孔体积至少约 0.05 立方厘米/克，孔径约 20-10000 埃，优选从约 500-10000 埃，并且表面积约 0.1-100 平方米/克，优选从约 0.2-30 平方米/克。

用于本发明方法的催化剂组合物的钒化合物由下面通式表示： $V(OR^1)_nX_{4-n}$ ， $V(R^2)_nX_{4-n}$ ， VX_3 和 VOX_3 ，式中， R^1 和 R^2 表示具有 1-20 个碳原子的烷基，芳基或环烷基， X 表示卤素并且 n 表示满足 $0 \leq n \leq 4$ 的数。 R^1 和 R^2 的例子包括烷基如甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，异丁基，叔丁基等等。

上述钒化合物的优选例子选自：四乙氧基化钒，四丙氧基化钒，四丁氧基化钒，三氯化钒，四氯化钒，三氯氧化钒，二氯二乙氧基化钒等等。四氯化钒和/或三氯氧化钒是最优选的。

可以用于本发明方法的催化剂组合物的过渡金属化合物由下面通式表示： $Tm(OR^3)_nX_{4-n}$ ， $TmOX_3$ 和 $Tm(R^4)_nX_{4-n}$ ，式中 Tm 表示第 IVB，VB 或 VIB 族的过渡金属，其中 R^3 和 R^4 表示具有 1-20 个碳原子的烷基，芳基或环烷基， X 表示卤素和 n 满足 $0 \leq n \leq 4$ 的数。过渡金属的非-限定性例子是钛和钒， R^3 和 R^4 的例子包括烷基如甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，异丁基，叔-丁基等等。

上述的过渡金属化合物优选的例子选自：三氯甲氧基钛，二氯甲氧基钛，四甲氧基钛，三氯乙氧基钛，二氯二乙氧基钛，四乙氧基钛，三氯丙氧基钛，二氯二丙氧基钛，氯三丙氧基钛，四丙氧基钛，三氯丁氧基钛，二氯二丁氧基钛，四丁氧基钛，四氯化钒，四乙氧基

钒, 四丙氧基钒, 四丁氧基钒, 三氯氧化钒, 二氯二乙氧基钒等等。四乙氧基钛, 四丙氧基钛和/或四丁氧基钛是最优选的。

可以用于本发明方法的催化剂组合物的醇化合物包括由通式 R^5OH 表示的化合物, 式中 R^5 是具有 1-20 个碳原子的烷基, 芳基或环烷基。 R^5 的例子包括这样的基团如甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 叔-丁基, 环己基, 苯基, 甲苯基, 乙苯基等等。

上述醇优选的例子选自甲醇, 乙醇, 正-丙醇, 异丙醇, 正-丁醇, 异丁醇, 叔-丁醇, 环己醇, 苯酚, 甲酚, 乙基苯酚和/或其混合物。

可以用于本发明方法的催化剂组合物的镁化合物包括由通式 R^6MgX 表示的格利雅化合物, 式中 R^6 是具有 1-20 个碳原子的烃基, X 是卤素, 优选为氯。其他优选的镁化合物由通式 R^7R^8Mg 表示, 式中, R^7 和 R^8 各自为 1-20 个碳原子的烃基。

上述镁化合物优选的例子包括二烷基镁, 如二乙基镁, 二-正丙基镁, 二-异丙基镁, 二-正丁基镁, 二-异丁基镁, 丁基乙基镁, 二己基镁, 二辛基镁, 丁基辛基镁; 烷基氯化镁如乙基氯化镁, 丁基氯化镁, 己基氯化镁和/或其混合物。

用于本发明方法的催化剂组合物的聚合物颗粒是球形的, 其平均粒径约 5 至 1000 微米并且孔体积至少约 0.05 立方厘米/克, 孔径约 20-10000 埃, 优选从约 500-10000 埃, 并且表面积约 0.1-100 平方米/克, 优选从约 0.2-30 平方米/克。

用于本发明方法的催化剂组合物的上述聚合物载体的例子选自: 聚氯乙烯, 聚乙烯醇, 聚酮, 水解聚酮, 乙烯-乙烯基醇共聚物, 聚

碳酸酯等等的聚合物颗粒。在这些聚合物之中，更为优选的是聚氯乙烯，而非-交联的聚氯乙烯颗粒是最为优选的。最优选的是分子量在5000-500000克/摩尔范围内的聚氯乙烯。

在催化剂制备中，使用本发明中提及的聚合物颗粒将提供明显优于利用如二氧化硅或氯化镁这样的载体的传统烯烃聚合催化剂的优点。与二氧化硅承载的催化剂相比，本发明催化剂制备中描述的聚合物颗粒在其用于催化剂合成之前不需要高温和长时间的脱水步骤，因此，使合成方法简单化并因此减少了催化剂制备的总成本。此外，在本发明中使用的聚合物载体的成本要比二氧化硅或氯化镁载体便宜得多。此外，与二氧化硅或氯化镁承载的催化剂相比，本发明催化剂使用了明显更少量的用于催化剂制备的催化剂组分。另外，与常规二氧化硅或氯化镁承载的催化剂相比，本发明的方法显示出了更高的活性。

根据本发明的一个实施方案，在所述方法中使用聚氯乙烯载体。本发明的固体催化剂前体的合成涉及将上述聚合物引入容器中，然后添加稀释剂。合适的稀释剂包括异戊烷，己烷，环己烷，庚烷，异辛烷和五甲基庚烷。然后，在约10-130℃的温度下，用上述镁化合物对聚合物进行处理。镁化合物与聚合物载体的比可以在约0.05-20毫摩尔/克聚合物的范围内，优选从0.1-10毫摩尔/克聚合物。然后，在约20-100℃的温度下，利用压缩氮气吹洗而使溶剂汽化。

然后，使得到的自由流动的固体产物成浆。合适的用于成浆的溶剂包括异戊烷，己烷，环己烷，庚烷，异辛烷和五甲基庚烷。然后，在约10-130℃的温度下，用上述过渡金属化合物和/或醇对镁改性的聚合物进行处理。根据本发明，四甲氧基钛，四乙氧基钛，四丙氧基钛，四丁氧基钛是优选的过渡金属化合物，而甲醇，乙醇，正-丙醇，异丙醇，正-丁醇是优选的醇。然后，在约10-130℃的温度下，

用上述钒化合物对得到的材料进行处理。根据本发明，四氯化钒和/或三氯化钒是最优选的钒化合物。

然后，用合适的溶剂如异戊烷己烷环己烷庚烷或异辛烷，对生产出的固体催化剂前体洗涤若干次。再在约 20-100℃ 的温度下，利用压缩氮气吹洗而使固体催化剂前体干燥。在最终干燥的固体催化剂前体中，钒与镁的摩尔比在约 0.01-50 的范围之内。在催化剂制备中使用过渡金属化合物的情况下，在催化剂前体中钒与过渡金属的摩尔比在约 0.01-50 的范围内，而在催化剂制备中使用醇的情况下，在催化剂前体中钒与羟基基团的摩尔比在约 0.01-50 的范围内。

用于本发明方法的催化剂组合物不经受卤化处理，例如氯化处理。如此形成的本发明的催化剂前体通过称之为助催化剂的铝化合物进行适当激活。激活过程可以是其中催化剂在反应器中被完全激活的一步法，或者是在反应器外面部分地使催化剂激活并在反应器内部完全激活的两步法。与现有技术中描述的催化剂组合物不同，本发明的催化剂组合物在聚合期间不需要助催化剂如氯仿，三氯甲烷或二溴甲烷。

在本发明方法中使用的、也称为助催化剂的铝化合物由通式 R^nAlX_{3-n} 表示，式中， R^n 表示具有 1-10 个碳原子的烷基，X 表示卤素，并且 n 表示满足 $0 \leq n \leq 3$ 的数。说明性的而不是限定性的例子包括：三烷基铝，如三甲基铝三乙基铝，三-异丁基铝或三-正-己基铝；二烷基氯化铝如二甲基氯化铝，氯化二乙基铝。上述通式优选的活化剂是三甲基铝，三乙基铝，三-异丁基铝和三-正-己基铝。

本发明其他的铝 (suialuminum) 化合物由通式 $R^{10}R^{11}Al-O-AlR^{12}R^{13}$ 表示，式中， R^{10} ， R^{11} ， R^{12} 和 R^{13} 是相同或不同的、具有有 1-12 碳原子的线性、支链或环状的烷基基团，如甲基，乙基，丙基或异丁基。优

选的例子是甲基铝氧烷(MAO)和改性的甲基铝氧烷(MMAO)。此外,上述烷基铝化合物和铝氧烷化合物的混合物也可以方便地用于本发明。

本发明的助催化剂可以在聚合反应之前和/或期间添加至催化剂前体中。根据助催化剂中铝的摩尔数与催化剂前体中过渡金属的摩尔数比,在本发明中助催化剂的用量约 10-5000,优选在 20-3000 范围内。

本发明的方法能在淤浆,溶液和气相条件下进行。气相聚合可在搅动床反应器和流化床反应器中进行。合适的乙烯压力在约 3-40 巴,更优选从 5-30 巴的范围内,合适的聚合温度在约 30-110℃,优选从 50-95℃。除聚乙烯均聚物之外,通过本发明还能够容易地制备乙烯与 4-10 个碳原子的 α -烯烃的乙烯共聚物。特定的例子包括:乙烯/1-丁烯,乙烯/1-戊烯,乙烯/1-庚烯,乙烯/1-己烯,乙烯/1-辛烯和乙烯/4-甲基-1-戊烯。在给定熔体指数时聚合物的密度可通过 α -烯烃共聚单体的用量和性质加以调整。在利用本发明所述催化剂的聚合期间,可方便地用氢来调节聚合物产物的分子量。

在现有技术中描述的催化剂显示出不希望的衰减型聚合速率-时间分布图,而本发明中描述的催化剂显示出增加,后面是稳定的聚合速率-时间分布图,如图所示,所述分布图在气体,淤浆和溶液相聚合方法中是十分稳定的,并提供良好形态和高树脂松密度的聚合物。

实施例

下面的实施例用来说明本发明。当然,无论如何它们也不是对本发明范围的限定。相对于本发明,还能作出许多改变和改进。

测试方法

在下面实施例中生产的聚合物的性能通过下面测试法进行测定：

利用混合型柱并将三氯苯用作溶剂，通过凝胶渗透色谱法(GPC)在 135℃测量 M_w ， M_n ，和 MWD。通过差示扫描量热法(DSC)测量熔点(Mp)。

实施例 1

固体催化剂前体的合成(A)

将 10.0 克平均粒度 36 微米的聚氯乙烯球加至装备有冷凝器和磁性搅拌器的三-颈圆底烧瓶中。利用油浴将包含聚氯乙烯的烧瓶加热至 70℃，然后在 30mmHg 的压力下进行 30 分钟的抽真空。再用无水氮气对烧瓶及其内含物进行清洗，并利用 30 立方厘米异戊烷使聚氯乙烯成浆。然后，将 1.5 立方厘米丁基氯化镁(于二乙醚中，2.0 摩尔)添加至淤浆中，并在回流条件下，在 35℃的油浴温度下对得到的混合物搅拌 60 分钟。然后，通过在 35℃的压缩氮气吹洗而蒸发掉异戊烷，从而获得自由流动的粉末。

然后，利用 30 立方厘米异戊烷使镁-改性的聚氯乙烯成浆，并将 2.0 立方厘米四乙氧基钛(于正-己烷中，1.0 摩尔)添加至淤浆中，再在 35℃对得到的混合物搅拌 40 分钟。结果生产出深绿/褐色的固体。然后，将 8.0 立方厘米的四氯化钒(于正-己烷中，1.0 摩尔)添加至烧瓶的内含物中，并在 35℃对得到的混合物搅拌 20 分钟。离心出上清液，并通过用 80 立方厘米异戊烷的搅拌而对得到的固体产物进行洗涤，然后除去异戊烷，接着再用每次 80 立方厘米的异戊烷洗涤两次。最后，利用在 35℃的压缩氮气吹洗对固体催化剂进行干燥，从而得到自由流动的褐色固体产物。通过原子吸附光谱学对固体

催化剂前体进行分析，结果发现，其包含 0.57%重量的镁，0.54%重量的钛和 1.77%重量的钒。

实施例 2

乙烯聚合

在 130℃，利用氮气对体积为 3 升的高压釜清洗 30 分钟。在高压釜冷却至 85℃之后，用氢清洗该反应器，然后向反应器中引入 1.5 升正己烷。然后，将反应器加压至 3 巴氢压。再将 5.0 立方厘米的三-异丁基铝(TIBAL，于正己烷中，1.0 摩尔)注入该反应器中。将乙烯引入反应器中，以致使反应器压力升高至 15 巴。接着，在 20 立方厘米正己烷溶剂中成浆之后，注入 0.1 克实施例 1 中描述的固体催化剂前体“A”。进行 1 小时的聚合；其中根据需要提供乙烯，以便将总的反应器压力保持在 15 巴。回收到 390 克的聚乙烯，其催化剂生产能力为 3900 克 PE/克催化剂，树脂松密度为 0.290 克/立方厘米，重均分子量为 94050 克/摩尔，数均分子量为 28350，分子量分布为 3.32，而熔点为 135℃。

实施例 3, 4

乙烯聚合

在 130℃，利用氮气对体积为 3 升的高压釜清洗 30 分钟。在高压釜冷却至 85℃之后，用氢清洗该反应器，然后向反应器中引入 1.5 升正己烷。然后，将反应器加压至 3 巴氢压。再将下表 1 中描述的希望量的三乙基铝(TEAL，于正己烷中，1.0 摩尔)注入该反应器中。将乙烯引入反应器中，以致使反应器压力升高至 15 巴。接着，在 20 立方厘米正己烷溶剂中成浆之后，注入 0.1 克实施例 1 中描述的固体催

化剂前体“A”。进行1小时的聚合；其中根据需要提供乙烯，以便将总的反应器压力保持在15巴。催化剂性能和产品聚合物性能描述于表1中。

表1: TEAL浓度的影响

实施 例	TEAL/ (mmol)	收率/ (g PE)	产率/ (g PE/g 催化剂)	松密度/ (g/cm ³)	Mw/ (1000g/mol)	Mn/ (1000)	MWD	DSC/ (Mp/°C)
3	4	500	5000	0.310	135	36.4	3.71	138
4	6	455	4550	0.303	109	35.2	3.10	137

实施例 5, 6

乙烯聚合

在130°C，利用氮气对体积为3升的高压釜清洗30分钟。在高压釜冷却至85°C之后，用氢清洗该反应器，然后向反应器中引入1.5升正己烷。然后，将反应器加压至下表2中描述的希望的氢压。再将4.0立方厘米的三乙基铝(TEAL，于正己烷中，1.0摩尔)注入该反应器中。将乙烯引入反应器中，以致使反应器压力升高至15巴。接着，在20立方厘米正己烷溶剂中成浆之后，注入0.1克实施例1中描述的固体催化剂前体“A”。进行1小时的聚合；其中根据需要提供乙烯，以便将总的反应器压力保持在15巴。催化剂性能和产品聚合物性能描述于表2中。

表2: 氢压的影响

实施 例	氢压/(barg)	收率 /(g PE)	产率/ (g PE/g 催化剂)	松密度 /(g/cm ³)	Mw/ (1000g/mol)	Mn/ (1000)	MWD	DSC/ (Mp/°C)
5	2	490	4900	0.290	151	43.3	3.48	139
3	3	500	5000	0.310	135	36.4	3.71	13
6	4	305	3050	0.260	114	33.7	3.37	137

实施例 7

乙烯-丁烯共聚

在 130℃，利用氮气对体积为 3 升的高压釜清洗 30 分钟。在高压釜冷却至 85℃之后，用氢清洗该反应器，然后向反应器中引入 1.5 升正己烷。然后，将描述于下表 3 中的希望量的丁烯加至反应器中。然后，将反应器加压至 3 巴氢压。再将 4.0 立方厘米的三乙基铝 (TEAL，于正己烷中，1.0 摩尔) 注入该反应器中。将乙烯引入反应器中，以致使反应器压力升高至 15 巴。接着，在 20 立方厘米正己烷溶剂中成浆之后，注入 0.1 克实施例 1 中描述的固体催化剂前体 “A”。进行 1 小时的聚合；其中根据需要提供乙烯，以便将总的反应器压力保持在 15 巴。催化剂性能和产品聚合物性能描述于表 3 中。

表 3: 丁烯的影响

实施 例	丁烯/ (cm ³)	收率/ (g PE)	产率/ (g PE/g 催化剂)	松密度/ (g/cm ³)	Mw/ (1000g/mol)	Mn/ (1000)	MWD	DSC/ (Mp/℃)
3	0	500	5000	0.310	135	36.4	3.71	138
7	10	502	5020	0.300	135	35.7	3.77	138

实施例 8

乙烯-己烯共聚

在 130℃，利用氮气对体积为 3 升的高压釜清洗 30 分钟。在高压釜冷却至 85℃之后，用氢清洗该反应器，然后向反应器中引入 1.5 升正己烷。然后，将描述于下表 4 中的希望量的己烯加至反应器中。然后，将反应器加压至 3 巴氢压。再将 4.0 立方厘米的三乙基铝

(TEAL, 于正己烷中, 1.0 摩尔) 注入该反应器中。将乙烯引入反应器中, 以致使反应器压力升高至 15 巴。接着, 在 20 立方厘米正己烷溶剂中成浆之后, 注入 0.1 克实施例 1 中描述的固体催化剂前体 “A”。进行 1 小时的聚合; 其中根据需要提供乙烯, 以便将总的反应器压力保持在 15 巴。催化剂性能和产品聚合物性能描述于表 4 中。

表 4: 己烯的影响

实施 例	己烯/ (mmol)	收率/ (g PE)	产率/ (g PE/g 催化剂)	松密度/ (g/cm ³)	Mw/ (1000g/mol)	Mn/ (1000)	MWD	DSC/ (Mp/°C)
3	0	500	5000	0.310	135	36.4	3.71	138
8	10	476	4760	0.302	134	41.8	3.21	137

实施例 9

固体催化剂前体的合成(B)

将 10.0 克平均粒度 36 微米的聚氯乙烯球加至装备有冷凝器和磁性搅拌器的三-颈圆底烧瓶中。利用油浴将包含聚氯乙烯的烧瓶加热至 70°C, 然后在 30mmHg 的压力下进行 30 分钟的抽真空。再用无水氮气对烧瓶及其内含物进行清洗, 并利用 30 立方厘米异戊烷使聚氯乙烯成浆。然后, 将 1.5 立方厘米丁基氯化镁(于二乙醚中, 2.0 摩尔)添加至淤浆中, 并在回流条件下, 在 35°C 的油浴温度下对得到的混合物搅拌 60 分钟。然后, 通过在 35°C 的压缩氮气吹洗而蒸发掉异戊烷, 从而获得不流动的粉末。

然后, 利用 30 立方厘米异戊烷使镁-改性的聚氯乙烯成浆, 并将 2.0 立方厘米四乙氧基钛(于正-己烷中, 1.0 摩尔)添加至淤浆中, 再

在 35℃对得到的混合物搅拌 40 分钟。结果生产出深绿/褐色的固体。然后，将 8.0 立方厘米的三氯化钒(于正-己烷中，1.0 摩尔)添加至烧瓶的内含物中，并在 35℃对得到的混合物搅拌 20 分钟。离心析出上清液，并通过用 80 立方厘米异戊烷的搅拌而对得到的固体产物进行洗涤，然后除去异戊烷，接着再用每次 80 立方厘米的异戊烷洗涤两次。最后，利用在 35℃的压缩氮气吹洗对固体催化剂进行干燥，从而得到自由流动的褐色固体产物。通过原子吸附光谱学对固体催化剂前体进行分析，结果发现，其包含 0.74%重量的镁，0.56%重量的钛和 1.50%重量的钒。

实施例 10

乙烯聚合

在 130℃，利用氮气对体积为 3 升的高压釜清洗 30 分钟。在高压釜冷却至 85℃之后，用氢清洗该反应器，然后向反应器中引入 1.5 升正己烷。然后，将反应器加压至 3 巴氢压。再将 4.0 立方厘米的三乙基铝 (TEAL，于正己烷中，1.0 摩尔)注入该反应器中。将乙烯引入反应器中，以致使反应器压力升高至 15 巴。接着，在 20 立方厘米正己烷溶剂中成浆之后，注入 0.1 克实施例 9 中描述的固体催化剂前体“B”。进行 1 小时的聚合；其中根据需要提供乙烯，以便将总的反应器压力保持在 15 巴。回收到 200 克的聚乙烯，其催化剂生产能力为 2000 克 PE/克催化剂，树脂松密度为 0.260 克/立方厘米，重均分子量为 157000 克/摩尔，数均分子量为 44950，分子量分布为 3.49，而熔点为 138℃。

在上述说明，在权利要求书和/或附图中披露的特征(不仅是独立的而且可以进行任意组合)可以是以其不同形式实现本发明的材料。

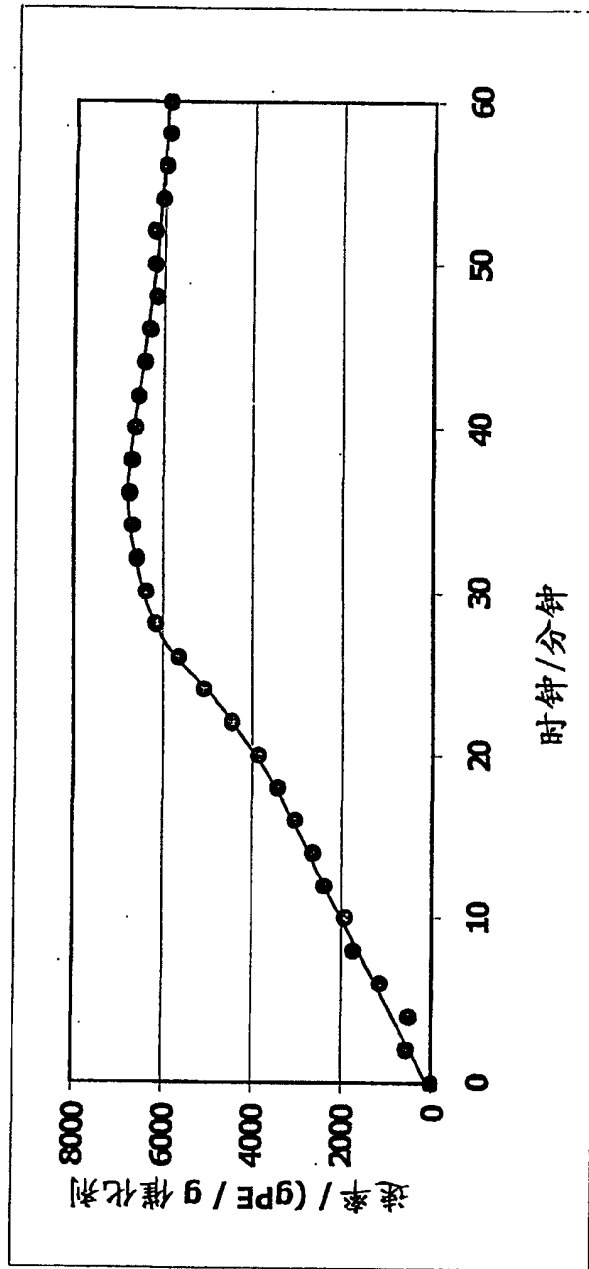


图1