

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 4/645

C08F 10/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01137496.9

[43] 公开日 2003 年 5 月 28 日

[11] 公开号 CN 1420130A

[22] 申请日 2001.11.20 [21] 申请号 01137496.9

[71] 申请人 弗纳技术股份有限公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 S·D·格雷 T·J·科菲

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 沙永生

权利要求书 7 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 聚烯烃催化剂、其制造方法、使用方法、及由其制得的聚合物

[57] 摘要

具有改进的氢响应的齐格勒—纳塔型催化剂，能使由该催化剂聚合的产物聚烯烃的分子量分布窄，这种催化剂的通常制造方法是：a)用卤化剂与通式为 $Mg(OR')_2$ 的可溶性二烷氧基镁化合物接触，该卤化剂能用一个卤素置换一个烷氧基，形成反应产物 A，其中 R' 是含有 1—20 个碳原子的烷基或取代的烷基；b)用第一卤化/钛化剂与反应产物 A 接触，形成反应产物 B；c)用第二卤化/钛化剂与反应产物 B 接触，形成催化剂成分；其中步骤 b) 和 c) 中至少有一步中的卤化/钛化剂是 $Ti(OPr)_4$ 和 $TiCl_4$ 的掺混物。本发明披露该了催化剂成分、催化剂、催化剂体系、聚烯烃聚合物和前面每种物质的制造方法。

ISSN 1008-4274

1. 催化剂成分，其特征在于它由包括下列步骤的方法制得：
 - a)用卤化剂与通式为 $Mg(OR'')_2$ 的可溶性二烷氧基镁化合物接触，该卤化剂能用一个卤素置换一个烷氧基，形成反应产物 A，其中 R''是含有 1-20 个碳原子的烷基或取代的烷基；
 - b)用第一卤化/钛化剂与反应产物 A 接触，形成反应产物 B；
 - c)用第二卤化/钛化剂与反应产物 B 接触，形成催化剂成分，其中第一卤化/钛化剂是 $Ti(OPr)_4/TiCl_4$ 的掺混物。
2. 如权利要求 1 所述的催化剂成分，其特征在于所述的可溶性二烷氧基镁化合物是由包含通式为 $MgRR'$ 的烷基镁和通式为 $R''OH$ 的醇的反应得到的反应产物，其中烷基镁的 R 和 R'是含有 1-10 个碳原子的烷基，可以相同，也可以不同，醇是直链醇或支链醇，其中 R''是含有 4-20 个碳原子的烷基。
 3. 如权利要求 2 所述的催化剂成分，其特征在于所述的可溶性镁化合物是二(2-乙基己氧基)镁。
 4. 如权利要求 2 所述的催化剂成分，其特征在于所述的烷基镁化合物是二乙基镁、二丙基镁、二丁基镁或丁基乙基镁。
 5. 如权利要求 2 所述的催化剂成分，其特征在于所述的醇是乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇或 2-乙基己醇。
6. 如权利要求 2 所述的催化剂成分，其特征在于所述的反应还包含烷基铝。
 7. 如权利要求 6 所述的催化剂成分，其特征在于所述的烷基铝是三乙基铝。
 8. 如权利要求 1 所述的催化剂成分，其特征在于所述的第一卤化/钛化剂是 $Ti(OPr)_4/TiCl_4$ 的掺混物， $TiCl_4$ 与 $Ti(OPr)_4$ 之比为 0.5:1-6:1。
 9. 如权利要求 1 所述的催化剂成分，其特征在于所述的反应还包含供电子体。
10. 如权利要求 9 所述的催化剂成分，其特征在于所述的供电子体与镁之比为 0:1-10:1。
 11. 如权利要求 10 所述的催化剂成分，其特征在于所述的供电子体是醚。
 12. 如权利要求 1 所述的催化剂成分，其特征在于所述的卤化剂通式为 $ClAR''_x$ ，其中 A 是非还原性亲氧化合物， R''_x 是含有 2-6 个碳原子的烷基部分，x 是 A 的化合价减 1。
 13. 催化剂，其特征在于它由包括下列步骤的方法制得：

a) 用有机铝预活化剂与催化剂成分接触, 其中催化剂成分由包括下列步骤的方法制得:

i) 用卤化剂与通式为 $Mg(OR'')_2$ 的可溶性二烷氧基镁化合物接触, 该卤化剂能用一个卤素置换一个烷氧基, 形成反应产物 A, 其中 R'' 是含有 1-20 个碳原子的烷基或取代的烷基;

ii) 用第一卤化/钛化剂与反应产物 A 接触, 形成反应产物 B;

iii) 用第二卤化/钛化剂与反应产物 B 接触, 形成催化剂成分,

其中第一卤化/钛化剂是 $Ti(OPr)_4/TiCl_4$ 的掺混物。

14. 如权利要求 13 所述的催化剂, 其特征在于所述的可溶性二烷氧基镁化合物是由包含通式为 $MgRR'$ 的烷基镁和通式为 $R''OH$ 的醇的反应得到的反应产物, 其中烷基镁的 R 和 R' 是含有 1-10 个碳原子的烷基, 可以相同, 也可以不同, 醇是直链醇或支链醇, 其中 R'' 是含有 4-20 个碳原子的烷基。

15. 如权利要求 14 所述的催化剂, 其特征在于所述的可溶性镁化合物是二(2-乙基氧基)镁。

16. 如权利要求 14 所述的催化剂, 其特征在于所述的烷基镁化合物是二乙基镁、二丙基镁、二丁基镁或丁基乙基镁。

17. 如权利要求 14 所述的催化剂, 其特征在于所述的醇是乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇或 2-乙基己醇。

18. 如权利要求 14 所述的催化剂, 其特征在于所述的反应还包含烷基铝。

19. 如权利要求 18 所述的催化剂, 其特征在于所述的烷基铝是三乙基铝。

20. 如权利要求 13 所述的催化剂, 其特征在于所述的第一卤化/钛化剂是 $Ti(OPr)_4/TiCl_4$ 的掺混物, $TiCl_4$ 与 $Ti(OPr)_4$ 之比为 0.5:1-6:1。

21. 如权利要求 14 所述的催化剂, 其特征在于所述的反应还包含供电子体。

22. 如权利要求 21 所述的催化剂, 其特征在于所述的供电子体与镁之比为 0:1-10:1。

23. 如权利要求 22 所述的催化剂, 其特征在于所述的供电子体是醚。

24. 如权利要求 13 所述的催化剂, 其特征在于所述的卤化剂通式为 $ClAR''_x$, 其中 A 是非还原性亲氧化合物, R''_x 是含有 2-6 个碳原子的烃基部分, x 是 A 的化合价减 1。

25. 如权利要求 13 所述的催化剂, 其特征在于所述的第二氯化/钛化剂是卤化钛。

26. 如权利要求 25 所述的催化剂, 其特征在于所述的第二氯化/钛化剂是四氯化钛, 其中钛与镁之比为 0:1-2:1。
27. 如权利要求 13 所述的催化剂, 其特征在于所述的有机铝预活化剂是通式为 AlR^{\wedge}_3 的烷基铝, 其中 R^{\wedge} 是含有 1-8 个碳原子的烷基或卤离子, R^{\wedge} 可以相同, 也可以不同, 并且至少有一个 R^{\wedge} 是烷基。
28. 如权利要求 25 所述的催化剂, 其特征在于所述的有机铝预活化剂是三烷基铝。
29. 如权利要求 13 所述的催化剂, 其特征在于所述的铝与钛之比的范围是 0.1:1-2:1。
30. 如权利要求 13 所述的催化剂, 其特征在于所述的催化剂具有适合于聚合生产方法的绒毛形态, 它能制出分子量分布约小于 7.0 的聚乙烯, 活性至少为 6,000 克聚乙烯/克催化剂, 并提供均一粒度分布和少量粒度小于 125 微米的颗粒。
31. 聚合物, 其特征在于它由包括下列步骤方法制得:
- a) 在聚合条件下将一种或多种 α -烯烃单体在所述的催化剂存在下互相接触, 其中催化剂的由包括下列步骤方法制得:
- i) 用卤化剂与通式为 $Mg(OR'')_2$ 的可溶性二烷氧基镁化合物接触, 该卤化剂能用一个卤素置换一个烷氧基, 形成反应产物 A, 其中 R'' 是含有 1-20 个碳原子的烷基或取代的烷基;
- ii) 用第一卤化/钛化剂与反应产物 A 接触, 形成反应产物 B;
- iii) 用第二卤化/钛化剂与反应产物 B 接触, 形成催化剂成分, 其中第一卤化/钛化剂是 $Ti(OPr)_4/TiCl_4$ 的掺混物。
32. 如权利要求 31 所述的聚合物, 其特征在于所述的催化剂由还包括下列步骤的方法制得:
- iv) 用有机铝预活化剂与催化剂成分接触。
33. 如权利要求 31 所述的聚合物, 其特征在于所述的单体是乙烯单体。
34. 如权利要求 31 所述的聚合物, 其特征在于所述的聚合物是聚乙烯。
35. 如权利要求 31 所述的聚合物, 其特征在于所述的可溶性二烷氧基镁化合物是由包含通式为 $MgRR'$ 的烷基镁和通式为 $R''OH$ 的醇的反应得到的反应产物, 其中烷基镁的 R 、 R' 是含有 1-10 个碳原子的烷基, 可以相同, 也可以不同, 醇是直链醇或支链醇, 其中的 R'' 是含有 4-20 个碳原子的烷基。
36. 如权利要求 35 所述的聚合物, 其特征在于所述的可溶性镁化合物是二(2-

乙基己氧基)镁。

37. 如权利要求 35 所述的聚合物, 其特征在于所述的烷基镁化合物是二乙基镁、二丙基镁、二丁基镁或丁基乙基镁。

38. 如权利要求 35 所述的聚合物, 其特征在于所述的醇是乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇或 2-乙基己醇。

39. 如权利要求 35 所述的聚合物, 其特征在于所述的反应还包含烷基铝。

40. 如权利要求 39 所述的聚合物, 其特征在于所述的烷基铝是三乙基铝。

41. 如权利要求 31 所述的聚合物, 其特征在于所述的第一卤化/钛化剂是 $\text{Ti}(\text{OPr})_4/\text{TiCl}_4$ 的掺混物, TiCl_4 与 $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ 之比为 0.5:1-6:1。

42. 如权利要求 35 所述的聚合物, 其特征在于所述的反应还包含供电子体。

43. 权利要求 42 所述的聚合物, 其特征在于所述的供电子体与镁之比为 0:1-10:1。

44. 如权利要求 43 所述的聚合物, 其特征在于所述的供电子体是醚。

45. 如权利要求 31 的聚合物, 其特征在于所述的卤化剂通式为 ClAR^m_x , 其中 A 是非还原性亲氧化合物, R^m_x 是含有 2-6 个碳原子的烃基部分, x 是 A 的化合价减 1。

46. 如权利要求 31 所述的聚合物, 其特征在于所述的第二氯化/钛化剂是卤化钛。

47. 如权利要求 48 所述的聚合物, 其特征在于所述的第二氯化/钛化剂是四氯化钛, 钛与镁之比为 0:1-2:1。

48. 如权利要求 32 所述的聚合物, 其特征在于所述的有机铝预活化剂是通式为 AlR^n_3 的烷基铝, 其中 R^n 是含有 1-8 个碳原子的烷基或卤离子, R^n 可以相同, 也可以不同, 并且至少有一个 R^n 是烷基。

49. 如权利要求 46 所述的聚合物, 其特征在于所述的有机铝预活化剂是三烷基铝。

50. 如权利要求 47 所述的聚合物, 其特征在于所述的铝与钛之比的范围是 0.1:1-2:1。

51. 催化剂成分的形成方法, 其特征在于该方法包括:

a) 用卤化剂与通式为 $\text{Mg}(\text{OR}^n)_2$ 的可溶性二烷氧基镁化合物接触, 该卤化剂能
用一个卤素置换一个烷氧基, 形成反应产物 A, 其中 R^n 是含有 1-20 个碳原子的烃基或取代的烃基;

b)用第一卤化/钛化剂与反应产物 A 接触, 形成反应产物 B;

c)用第二卤化/钛化剂与反应产物 B 接触, 形成催化剂成分,

其中第一卤化/钛化剂是 $\text{Ti}(\text{OPr})_4/\text{TiCl}_4$ 掺混物。

52. 如权利要求 51 所述的方法, 其特征在于所述的可溶性二烷氧基镁化合物
5 是由包含通式为 MgRR' 的烷基镁和通式为 $\text{R}''\text{OH}$ 的醇的反应得到的反应产物, 其中烷基镁的 R 和 R' 是含有 1-10 个碳原子的烷基, 可以相同, 也可以不同, 醇是直链醇或支链醇, 其中 R'' 是含有 4-20 个碳原子的烷基。

53. 如权利要求 52 所述的方法, 其特征在于所述的可溶性镁化合物是二(2-乙基己氧基)镁。

10 54. 如权利要求 52 所述的方法, 其特征在于所述的烷基镁化合物是二乙基镁、二丙基镁、二丁基镁或丁基乙基镁。

55. 如权利要求 52 所述的方法, 其特征在于所述的醇是乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇或 2-乙基己醇。

56. 如权利要求 52 所述的方法, 其特征在于所述的反应还包含烷基铝。

15 57. 如权利要求 56 所述的方法, 其特征在于所述的烷基铝是三乙基铝。

58. 如权利要求 51 所述的方法, 其特征在于所述的第一卤化/钛化剂是 $\text{Ti}(\text{OPr})_4/\text{TiCl}_4$ 的掺混物, TiCl_4 与 $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ 之比为 0.5:1-6:1。

59. 如权利要求 51 所述的方法, 其特征在于所述的第二氯化/钛化剂是卤化钛。

20 60. 如权利要求 59 所述的方法, 其特征在于所述的第二氯化/钛化剂是四氯化钛, 其中钛与镁之比为 0:1-2:1。

61. 催化剂的制造方法, 其特征在于它包括:

a) 用有机铝预活化剂与催化剂成分接触, 其中催化剂成分由包括下列步骤的方法制得:

25 i) 用卤化剂与通式为 $\text{Mg}(\text{OR}'')_2$ 的可溶性二烷氧基镁化合物接触, 该卤化剂能
用一个卤素置换一个烷氧基, 形成反应产物 A, 其中 R'' 是含有 1-20 个碳原子的烃基或取代的烃基;

ii) 用第一卤化/钛化剂与反应产物 A 接触, 形成反应产物 B;

iii) 用第二卤化/钛化剂与反应产物 B 接触, 形成催化剂成分,

其中第一卤化/钛化剂是 $\text{Ti}(\text{OPr})_4/\text{TiCl}_4$ 掺混物。

30 62. 如权利要求 61 所述的方法, 其特征在于所述的第一卤化/钛化剂是 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4/\text{TiCl}_4$ 的掺混物, TiCl_4 与 $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ 之比为 0.5:1-6:1。

63. 如权利要求 62 所述的方法, 其特征在于所述的 TiCl_4 与 $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ 之比约为 2:1。

64. 如权利要求 61 所述的方法, 其特征在于所述的可溶性二烷氧基镁化合物是由包含通式为 MgRR' 的烷基镁和通式为 $\text{R}''\text{OH}$ 的醇的反应得到的反应产物, 其中烷基镁的 R 和 R' 是含有 1-10 个碳原子的烷基, 可以相同, 也可以不同, 醇是直链醇或支链醇, 其中 R'' 是含有 4-20 个碳原子的烷基。

65. 如权利要求 61 所述的方法, 其特征在于所述的可溶性镁化合物是二(2-乙基己氧基)镁。

66. 如权利要求 61 所述的方法, 其特征在于所述的烷基镁化合物是二乙基镁、二丙基镁、二丁基镁或丁基乙基镁。

67. 如权利要求 61 所述的方法, 其特征在于所述的醇是乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇或 2-乙基己醇。

68. 如权利要求 61 所述的方法, 其特征在于所述的反应还包含烷基铝。

69. 如权利要求 68 所述的方法, 其特征在于所述的烷基铝是三乙基铝。

70. 如权利要求 61 所述的方法, 其特征在于所述的反应还包含供电子体。

71. 如权利要求 70 所述的方法, 其特征在于所述的供电子体与镁之比为 0:1-10:1。

72. 如权利要求 71 所述的方法, 其特征在于所述的供电子体是醚。

73. 如权利要求 61 所述的方法, 其特征在于所述的卤化剂通式为 ClAR''''_x , 其中 A 是非还原性亲氧化合物, R''''_x 是含有 2-6 个碳原子的烃基部分。

74. 如权利要求 61 所述的方法, 其特征在于所述的卤化剂是 $\text{TiCl}/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ 的掺混物。

75. 如权利要求 61 所述的方法, 其特征在于所述的第二氯化/钛化剂是氯化钛。

76. 如权利要求 61 所述的方法, 其特征在于所述的第二氯化/钛化剂是四氯化钛, 钛与镁之比为 0:1-2:1。

77. 如权利要求 61 所述的方法, 其特征在于所述的有机铝预活化剂是烷基铝。

78. 如权利要求 61 所述的方法, 其特征在于所述的供电子体存在于步骤 a)、i)、ii)、或iii)中的任何一步, 其中的供电子体与金属之比为 0:1-10:1。

79. α -烯烃的聚合方法, 其特征在于它包括:

a) 在聚合反应条件下使一种或多种 α -烯烃单体在催化剂的存在下相互接触, 其中催化剂由包括下列步骤方法制得:

i)用卤化剂与通式为 $Mg(OR'')_2$ 的可溶性二烷氧基镁化合物接触,该卤化剂能用一个卤素置换一个烷氧基,形成反应产物 A,其中 R'' 是含有 1-20 个碳原子的烃基或取代的烃基;

ii)用第一卤化/钛化剂与反应产物 A 接触,形成反应产物 B;

5 iii)用第二卤化/钛化剂与反应产物 B 接触,形成反应产物 C,其中第一卤化/钛化剂是 $Ti(OPr)_4/TiCl_4$ 掺混物。

80. 如权利要求 79 所述的方法,其特征在于它还包括:

b) 排出聚烯烃聚合物。

81. 如权利要求 80 所述的方法,其特征在于所述的聚合物的分子量分布约小
10 于 7.0。

82. 如权利要求 80 所述的方法,其特征在于所述的聚合物是聚乙烯。

83. 如权利要求 79 所述的方法,其特征在于所述的催化剂由还包括下列步骤的方法制得:

iv)用有机铝预活化剂与产物 C 接触。

15 84. 如权利要求 79 所述的方法,其特征在于所述的第一卤化/钛化剂是 $Ti(OPr)_4/TiCl_4$ 的掺混物, $TiCl_4$ 与 $Ti(OPr)_4$ 为 0.5:1-6:1。

85. 如权利要求 84 所述的方法,其特征在于所述的 $TiCl_4$ 与 $Ti(OPr)_4$ 之比约为 2:1。

20 86. 如权利要求 79 所述的方法,其特征在于所述步骤 i) 的卤化剂通式为 $ClAR''''_x$, 其中 A 是非还原性亲氧化合物, R''''_x 是含有 2-6 个碳原子的烃基部分。

87. 如权利要求 86 所述的方法,其特征在于所述的卤化剂是 $ClTi(O^iPr)_3$ 。

88. 如权利要求 86 所述的方法,其特征在于所述的第二氯化/钛化剂是卤化钛。

89. 如权利要求 88 所述的方法,其特征在于所述的第二氯化/钛化剂是四氯化钛,其中钛与镁之比为 0:1-2:1。

25 90. 如权利要求 79 所述的方法,其特征在于所述的有机铝预活化剂是三乙基铝。

91. 如权利要求 79 所述的方法,其特征在于所述的供电子体存在于步骤 i)-iv)中的任何一步,并且其中的供电子体与金属之比为 0:1-10:1。

聚烯烃催化剂、其制造方法、使用方法、及由其制得的聚合物

5

参见有关申请

本申请是提交于 1997 年 1 月 28 日，序列号为 09/789,862，题为“用于烯烃聚合反应的齐格勒-纳塔催化剂”的美国专利申请的继续部分申请，本文引入该申请作为参考。

10

技术领域

本发明涉及催化剂、该催化剂的制造方法、该催化剂的使用方法、聚合方法以及由该催化剂制得的聚合物。另一方面，本发明涉及聚烯烃催化剂、该催化剂的制造方法、该催化剂的使用方法、聚烯烃的聚合反应以及聚烯烃。在还有一个方面，
15 本发明还涉及齐格勒-纳塔催化剂、该催化剂的制造方法、该催化剂的使用方法、聚烯烃的聚合反应以及聚烯烃。

背景技术

20 约从 20 世纪 50 年代初期以来，齐格勒型的聚烯烃催化剂、它们通常的制造方法以及之后的使用方法，已在聚合领域中广为人知了。

但是，虽然对齐格勒型催化剂已经知之不少，但人们仍不断寻求改进它们的聚合物产率、催化剂寿命、催化剂活性以及它们制造具有某些性能的聚烯烃的能力的方法。

25 发表于 1981 年 3 月 10 日，Kimura 等的美国专利 4,255,544 披露了一种使用包括下列成分的催化剂来进行聚合反应的方法：(A)镁化合物与钛卤化物的反应产物，(B)有机铝化合物，其中成分 A 由二烷氧基镁和含卤素的硅化合物以及醇制得固体物质，然后固体物质与钛卤化物在含有烷氧基的硅化合物存在下反应制得的。

30 发表于 1990 年 4 月 3 日，Job 等的美国专利 4,914,069 披露了具有改进的活性和选择性的烯烃聚合物催化剂成分的制备方法，该制备方法是：(a)将含有至少一种芳氧基、烷基、或碳酸盐或烷氧基的镁化合物用四价钛的第一卤化物和第一供电子体进行卤化；(b)将所得产物与四价钛的第二卤化物接触；(c)用惰性烃液洗涤制

得的经处理的卤化产物。在该方法中，第二供电子体用于步骤(a)或(b)，并且步骤(b)的产物在步骤(b2)中于 40-140°C 的温度与四价钛的第三卤化物接触，随后在步骤(c)中洗涤经处理的产物。

发表于 1992 年 10 月 13 日, Shelly 的美国专利 5,155,187 披露了一种使用由下列物质反应制得的催化剂的聚合方法: 含硅化合物、二烷基镁、醇、含卤化物的金属化合物、铝烷氧化物和含第二卤化物的金属化合物。

发表于 1997 年 3 月 11 日, Buehler 等的美国专利 5,610,246 披露了一种使用以二氧化硅为载体的催化剂来进行丙烯聚合的方法。该催化剂包含由二氧化硅以任意次序与下列物质接触所得的产物: (1)至少一种可溶于烃的含镁化合物; (2)选自下列的第一改良化合物: 硅卤化物、硼卤化物、铝卤化物和它们的混合物, 然后是专门改良的第二化合物。

发表于 1997 年 5 月 20 日, Zandona 的美国专利 5,631,334 披露了一种用于至少一种烯烃(共)聚合的催化剂固体的制造方法, 该方法包括使镁和至少一种过渡金属一起沉淀。

但是, 尽管已有技术有进步, 但是这些已有技术没有披露或提出过, $TiCl_4/Ti(O^iR)_4$ 混合物中 R 的性质会使催化剂具有改进的氢响应, 从而制出较窄分子量分布(“MWD”)的聚烯烃。

因此, 本领域需要聚烯烃催化剂。

本领域还需要制造聚烯烃催化剂的方法。

本领域还需要烯烃的聚合方法。

本领域还需要分子量分布较窄的聚烯烃。

本领域还需要具有改进的氢响应的催化剂。

本领域还需要能制出窄分子量分布聚合物的聚烯烃催化剂的制造方法, 该方法包括使用 $TiCl_4/Ti(O^iPr)_4$ 混合物。

本领域还需要较窄分子量分布聚烯烃的制造方法。

在阅读了本说明书、包括其附图和权利要求书之后, 本领域的这些和其它需要对于本领域中的技术人员是显而易见的。

发明内容

本发明的一个目的是提供聚烯烃催化剂。

本发明的另一个目的是提供该聚烯烃催化剂的制造方法。

本发明的另一个目的是提供烯烃的聚合方法。

本发明的另一个目的是提供分子量分布较窄的聚烯烃。

本发明的另一个目的是提供具有改进的氢响应的催化剂。

5 本发明的另一个目的是提供能制出窄分子量分布的聚合物的聚烯烃催化剂的制造方法，该方法包括使用 $\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 混合物。

本发明的还有一个目的是提供分子量分布较窄的聚烯烃的制造方法。

10 本发明的一个实施方式提供了一种催化剂成分，它由包括下列步骤的方法制得：a)用通式为 $\text{Mg}(\text{OR}^{\prime\prime})_2$ 的可溶性二烷氧基镁化合物与卤化剂接触，该卤化剂能用一个卤素置换一个烷氧基，形成反应产物 A，其中 $\text{R}^{\prime\prime}$ 是含有 1-20 个碳原子的烷基或取代的烷基；b)用第一卤化/钛化剂与反应产物 A 接触，形成反应产物 B；c)用第二卤化/钛化剂与反应产物 B 接触，形成催化剂成分。第一卤化/钛化剂优选是 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{TiCl}_4$ 掺混物。可溶性二烷氧基镁化合物是由通式为 MgRR' 的烷基镁化合物与通式为 $\text{R}^{\prime\prime}\text{OH}$ 的醇反应得到的产物，其中 R 和 R' 是含有 1-10 个碳原子的烷基，可以相同，也可以不同，醇可以是直链醇或支链醇，其中 $\text{R}^{\prime\prime}$ 是含有 4-20 个碳原子的烷基。

15 本发明的另一个实施方式提供了一种催化剂。该催化剂的通常是由包括本发明的催化剂成分与有机铝预活化剂接触的方法制得的。该催化剂成分通常由包括下列步骤的方法制得：i)用通式为 $\text{Mg}(\text{OR}^{\prime\prime})_2$ 的可溶性二烷氧基镁化合物与卤化剂接触，该卤化剂能用一个卤素置换一个烷氧基，形成反应产物 A，其中 $\text{R}^{\prime\prime}$ 是含有 1-20 个碳原子的烷基或取代的烷基；ii)用第一卤化/钛化剂与反应产物 A 接触，形成反应产物 B；iii)用第二卤化/钛化剂与反应产物 B 接触，形成催化剂接触。第一卤化/钛化剂优选是 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{TiCl}_4$ 掺混物。本发明的催化剂具有改进的氢响应，用于制造分子量分布合乎需要的聚合物。

25 本发明的另一个实施方式是提供了一种聚合物，它由包括下列步骤的方法制得：a)在聚合反应条件下使一种或多种 α -烯烃在本发明催化剂的存在下相互接触，催化剂优选用于使聚乙烯单体聚合，以产生聚乙烯聚合物；催化剂通常由包括下列步骤的方法制得：i)用通式为 $\text{Mg}(\text{OR})_2$ 的可溶性二烷氧基镁化合物与卤化剂接触，该卤化剂能用一个卤素置换一个烷氧基，形成反应产物 A，其中 R 是含有 1-20 个碳原子的烷基或取代的烷基；ii)用第一卤化/钛化剂与反应产物 A 接触，形成反应产物 B；iii)用第二卤化/钛化剂与反应产物 B 反应，形成催化剂成分。优选地，步骤 b)和 c)中至少有一步的卤化/钛化剂是 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{TiCl}_4$ 。催化剂的制造方法

还可以包括将催化剂成分与有机铝试剂接触。

本发明的另一个实施方式提供了一种包含本发明催化剂和惰性载体的催化剂体系。惰性载体优选是镁化合物。

5 本发明的另一个实施方式提供了催化剂成分的制造方法。该方法通常包括：a) 用通式为 $Mg(OR'')_2$ 的二烷氧基镁与卤化剂接触，该卤化剂能用一个卤素置换一个烷氧基，形成反应产物 A，其中 R'' 是含有 1-20 个碳原子的烷基或取代的烷基。该方法还包括：b) 用第一卤化/钛化剂与反应产物 A 接触，形成反应产物 B；c) 用第二卤化/钛化剂与反应产物 B 接触，形成催化剂成分，即反应产物 C。优选步骤 b) 和 c) 中至少有一步的卤化/钛化剂是 $Ti(O^iPr)_4/TiCl_4$ 。

10 本发明另一实施方式提供了催化剂的制造方法，该方法包括将本发明的催化剂成分与有机铝预活化剂接触。

15 本发明还有一个实施方式提供了 α -烯烃的聚合方法。该方法通常包括：a) 在聚合反应条件下使一种或多种 α -烯烃在本发明催化剂的存在下相互接触；b) 排出聚烯烃聚合物。该聚合方法用于制造分子量分布约小于 7.0 的聚合物，优选聚乙烯聚合物。

根据本说明书，包括它的附图和权利要求书，本领域的这些和其它目的对于本领域中的技术人员是显而易见的。

具体实施方式

20 本发明催化剂成分的制造方法通常包括下列步骤：由二烷基金属和醇反应形成金属二烷氧化物，对金属二烷氧化物进行卤化，在一个或多个步骤中卤化/钛化，形成催化剂，其中至少有一步使用了 $TiCl_4/Ti(O^iPr)_4$ 混合物，然后用预活化剂如有机铝处理该催化剂，形成预活化的催化剂。

本发明方法提出的机理通常如下：

- 25
1. $MRR'+2R''OH \rightarrow M(OR'')_2$;
 2. $M(OR'')_2 + ClAR'''_x \rightarrow "A"$;
 3. $"A" + TiCl_4/Ti(O^iPr)_4 \rightarrow "B"$;
 4. $"B" + TiCl_4 \rightarrow "C"$;
 5. $"C" + TEAl \rightarrow$ 催化剂;

30 在上式中，M 可以是任何适用的金属，优选是 IIA 族金属，最优选是 Mg。在上式中，R、R'、R'' 和 R''' 各自是烷基或取代的烷基部分，R 和 R' 含有 1-20 个碳原

子, 优选含有 1-10 个碳原子, 更优选含有 2-6 个碳原子, 还要优选的是含有 2-4 个碳原子。R"通常含有 3-20 个碳原子, R'"通常含有 2-6 个碳原子。R、R'、R"和 R'"中的两个或更多个的任何组合可以相同, 或者 R 基团可以互相不同。

在上式的 $ClAR''''_x$ 中, A 是非还原性亲氧化合物, 它能用一个氯离子置换一个
5 烷氧基, R'"是烃基或取代的烃基, x 是 A 的化合价减 1。A 的例子包括钛、硅、铝、碳、锡和锆, 其中最优选的是钛和硅, x 是 3。R'"的例子包括甲基、乙基、丙基、异丙基和含有 2-6 个碳原子的相似物。R'"通常是丙基。

当产物“A”的精确组成未知时, 认为它含有部分氯化的金属化合物, 其一个
例子可能是 $ClMg(OR''')$ 。第一氯化/钛化产生的产物“B”可能是氯化和部分氯化
10 金属与钛化合物的配合物, 例如, 可能是由 $(MCl_2)_y \cdot (TiCl_x(OR''')_{4-x})_z$ 表示的配合物。第二氯化/钛化制得产物“C”, 它也可能是氯化和部分氯化金属与钛化合物的配合物, 但不同于产物“B”, 可能是由 $(MCl_2)_y \cdot (TiCl_x(OR''')_{4-x})_z$ 表示的配合物。预计“产物 C”的氯化程度会大于“产物 B”。较大的氯化程度能制出不同化合物的不同配合物。虽然现在这些对反应产物的描述提供了最有可能的化学解释, 但如权利要求
15 书中所述的本发明并未受到这些理论机理的限制。

适用于本发明的二烷基金属和产物金属烷氧化物包括任何在用于本发明时能
制出合适聚烯烃催化剂的二烷基金属和金属烷氧化物。优选的金属二烷氧化物和二
烷基金属包括 IIA 族金属的金属二烷氧化物和二烷基金属。更优选的金属二烷氧化
物或二烷基金属是二烷氧基镁或二烷基镁。

在本发明的实施方式中, 二烷基镁 $[MgRR']$ 可以是其中的 R 和 R' 如上所述的任
20 何二烷基镁。当然, R 和 R' 可以相同, 也可以不同。适用的二烷基镁的非限制性例子包括二乙基镁、二丙基镁、二丁基镁、丁基乙基镁等。丁基乙基镁(BEM)是优选的二烷基镁。

在本发明的实施方式中, 金属二烷氧化物优选是通式为 $Mg(OR''')_2$ 的镁化合物,
25 其中 R"是含有 1-20 个碳原子的烃基或取代的烃基。

金属二烷氧化物最优选是可溶并且非还原性的。非还原性化合物的优点是它
形成 $MgCl_2$, 而不是由化合物(如 $MgRR'$)还原形成的不溶性的 Ti^{+3} 类, 后者往往形
成具有宽粒度分布的催化剂。另外, $Mg(OR''')_2$ 的反应性比 $MgRR'$ 小, 并且它用弱
氯化剂氯化、然后同时用弱试剂进行氯化/钛化和用较强试剂进行第二氯化/钛化是
30 逐步和依次的较强反应, 会产生更为均一的产物, 即粒度和粒度分布控制更佳的催
化剂。

适用的优选类型金属二烷氧化物的非限制性例子包括二丁氧基镁、二戊氧基镁、二己氧基镁、二(2-乙基己氧基)镁、和任何适于使体系可溶的烷氧化物。最优选的金属烷氧化物类型是二(2-乙基己氧基)镁。

作为非限制性的例子，二烷氧基镁如二(2-乙基己氧基)镁，可以由烷基镁化合物(MgRR')如丁基乙基镁(BEM)和醇(R''OH)如 2-乙基己醇反应制得：



在 BEM 情况下，RH 和 R'H 是分别是丁烷和乙烷。反应在室温下进行，并且反应物形成溶液。

在本发明的实施方式中，任何能产生所需的金属二烷氧化物的醇都可用。作为非限制性例子，醇可以是通式为 R''OH 的任何醇，其中 R''是含有 4-20 个碳原子的烷基。虽然认为几乎任何醇都能使用，但优选使用较高级的支链醇。醇可以是直链醇，也可以是支链醇。醇的非限制性例子包括丁醇、异丁醇、2-乙基-1-己醇等。醇优选是 2-乙基己醇。通常，所用的醇至少含有 3 个碳原子，优选至少含有 4 个碳原子，更优选至少含有 5 个碳原子，最优选至少含有 6 个碳原子。

加入浆液的醇量通常约在 0.5-4 当量(相对于镁或金属化合物总量的当量)，优选约 1-3 当量。

烷基金属化合物由于缺电子键合，所以是高度缔合的，这导致在溶液中产生粘度很高的高分子量类型。可通过加入烷基铝如三乙基铝来降低这种高粘度。烷基铝能破坏各烷基金属分子之间的缔合。烷基铝与金属之比优选为 0.001:1-1:1，更优选为 0.01-0.1:1，最优选为 0.03:1-0.05:1。另外，像醚这样的供电子体，例如二异戊醚(DIAE)可用来进一步降低烷基金属的粘度。供电子体与金属之比的优选范围是 0:1-10:1，更优选是 0.1:1-1:1。

在对金属烷氧化物进行卤化的卤化步骤中使用的试剂包括任何在用于本发明时能产生合适聚烯烃催化剂的卤化剂。卤化步骤优选是氯化步骤，并且优选的卤化剂是氯化物。

优选地，氯化卤化剂(“氯化剂”)是只对镁烷氧化物进行部分氯化的一元氯化物。优选的氯化剂的通式为 ClAR''_x 或 ClAOR''_x，其中 A 是非还原性亲氧原子，它能用一个氯离子置换烷氧基，R''是烷基，而 x 是 A 的化合价减 1。A 的例子是钛、硅、铝、碳、锡和锆，其中最优选的是钛和硅，x 是 3。R''的例子是甲基、乙基、丙基、异丙基和含有 2-6 个碳原子的相似物。对本发明有效的氯化剂例子是 ClTi(O'Pr)₃ 和 ClSi(Me)₃。

金属烷氧化物化合物的卤化通常在惰性气氛下于烃溶剂中进行。适用溶剂的非限制性例子包括甲苯、庚烷、己烷、辛烷等。优选的溶剂是己烷。

卤化步骤通常约在 0-100°C 的温度范围进行，反应时间约为 0.5-24 小时。卤化步骤优选在约 20-90°C 的温度范围进行，反应时间优选约为 1-4 小时。

- 5 一旦进行卤化步骤，并且金属烷氧化物被卤化，可溶性产物“A”受到一步或多步卤化/钛化处理，其中至少有一步必须使用 $\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ 混合物。优选在第一卤化/钛化步骤使用 $\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ 混合物。

卤化/钛化剂通常是四取代的钛化合物，所有四个取代基都是相同的，并且取代基为卤离子、或烷氧基、或含有 2-10 个碳原子的苯氧基，例如 TiCl_4 、或 $\text{Ti}(\text{OR}^m)_4$ 。

- 10 卤化/钛化剂优选是氯化/钛化剂。

优选的氯化/钛化剂可以是单一化合物，也可以是化合物的混合物。本发明的方法在第一氯化/钛化步骤之后提供了活性催化剂；但是，优选进行两步氯化/钛化，每步都使用不同的化合物或化合物的组合，并且随着每步依次氯化/钛化处理使用更强的氯化/钛化剂。

- 15 第一氯化/钛化剂优选是弱钛化剂，卤化钛与有机钛酸酯的掺混物是优选的。认为卤化钛和有机钛酸酯的掺混物反应，形成卤化烷氧基钛(titanium alkoxyhalide)、 $\text{Ti}(\text{OR})_a\text{X}_b$ ，其中 OR 和 X 分别是烷氧基和卤离子， $a+b$ 是钛的化合价，一般为 4，并且 a 和 b 都可以为分数，例如 $a=2.5$ ， $b=1.5$ 。

- 20 第一氯化/钛化剂更优选是 TiCl_4 和 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ 的掺混物或 TiCl_4 和 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 的掺混物。氯化/钛化步骤中至少有一步必须使用 TiCl_4 和 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 的掺混物，第一氯化/钛化剂优选是 TiCl_4 和 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 的掺混物。

无论是 $\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ 还是 $\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ， TiCl_4 对 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ 或 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (无论使用哪一个)之比都为 0.5:1-6:1，更优选为 1:1-4:1，最优选为 2:1-3:1。

- 25 第一卤化/钛化步骤通常在烃溶剂中进行。适用的烃溶剂的非限制性例子包括庚烷、己烷、甲苯、辛烷等。产物“A”可溶于烃溶剂。

室温下在可溶性产物“A”中加入第一卤化/钛化剂之后，沉淀出固体产物“B”。

卤化/钛化剂的用量必须足以从溶液中沉淀出固体产物。通常，卤化/钛化剂的用量取决于钛与金属之比，通常范围约为 0.5-5，优选范围约为 1-4，最优选的范围约 1.5-2.5。

- 30 然后用任何适用的回收技术对第一钛化步骤中沉淀出的固体产物“B”进行回收，并用烃溶剂洗涤。

适于用作第二卤化/钛化剂的化合物包括那些适于用作第一卤化/钛化剂的试剂，不同的是，第二卤化/钛化剂优选是较强的试剂。较强的第二卤化/钛化剂优选是卤化钛，更优选是四氯化钛[TiCl₄]。

第二卤化/钛化步骤的通常进行方式是：使固体产物“B”在烃溶剂中形成浆液，制成反应产物即催化剂成分“C”。所列举的适于第一卤化/钛化步骤的烃溶剂都是可用的。一般四氯化钛的用量通常约为 0.1-5 当量，优选约为 0.15-4 当量，最优选约为 0.175-2.5 当量。

催化剂成分“C”可以与有机铝助催化剂成分(“预活化剂”)混合，形成适于烯烃聚合的预活化催化剂。一般，与含有催化剂成分“C”的过渡金属一起使用的助催化剂是 Ia、IIa、IIIa 族金属的有机金属化合物，如烷基铝、氢化烷基铝(aluminum alkyl hydrides)、烷基锂铝、烷基锌、烷基镁等。

预活化剂优选是有机铝化合物，更优选是结构式为 AlR'_3 的烷基铝，其中 R' 是含有 1-8 个碳原子的烷基或卤离子。有机铝预活化剂更优选包括三烷基铝，例如三甲基铝(TMA)、三乙基铝(TEAl)和三异丁基铝(TiBAI)。优选的预活化剂是 TEAl。Al 与钛之比是 0.01:1-2:1，优选是 0.25:1-1.2:1。随后，回收催化剂并用烃溶剂洗涤之。

任选地，供电子体可以与卤化剂、弱的第一卤化/钛化剂、或较强的第二卤化/钛化剂一起加入。最优选的是在第二卤化/钛化步骤中使用供电子体。用于制备聚烯烃的供电子体是众所周知的，并且任何能提供合适催化剂的适用供电子体都可以用于本发明。

供电子体，也称作路易斯碱，是氧、氮、磷、或硫的有机化合物，它能为催化剂提供一电子对。

供电子体可以是单官能团或多官能团的化合物，最好选自脂肪族羧酸或芳香族羧酸和它们的烷酯、脂肪族醚或环醚、酮、乙烯酯、丙烯酰基衍生物，特别是丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯和硅烷。适用的供电子体的优选例子是邻苯二甲酸二正丁酯。适用的供电子体的更优选例子是通式为 $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ 的烷基甲硅烷基三烷氧化物，例如甲基三乙氧基甲硅烷 $[\text{MeSi}(\text{OEt})_3]$ ，其中 R 和 R' 是含有 1-5 个碳原子的烷基，可以相同，也可以不同。

本发明催化剂体系的载体应是在化学上与任何传统齐格勒-纳塔催化剂成分都不反应的惰性固体。该载体优选是镁化合物。用于为催化剂成分提供载体的镁化合物例子是卤化镁、二烷氧基镁、卤化烷氧基镁和羧酸镁。优选的镁化合物是氯化镁

(MgCl₂)。

任选地，齐格勒-纳塔催化剂可以经过预聚合。预聚合的通常方法是，在催化剂与助催化剂接触后，用少量单体与催化剂接触。预聚合方法的说明参见美国专利 5,106,804；5,135,158；和 5,594,071，本文引入作为参考。

5 催化剂可用于任何类型 α -烯烃的均聚或共聚反应的任何已知方法中。例如，本发明的催化剂可用于催化乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、4-甲基戊烯和其它至少含有 2 个碳原子的 α -烯烃、以及它们的混合物。本发明的催化剂优选用于乙烯聚合，产生聚乙烯。

本发明催化剂的活性至少部分取决于聚合反应的方法和条件。催化剂的活性
10 通常为至少 6,000 克聚乙烯/克催化剂(gPE/g)，但也可能大于 100,000 克聚乙烯/克催化剂。

另外，本发明制得的催化剂提供了具有优良绒毛形态的聚合物。因此，本发明的催化剂提供了具有均一粒度分布的聚合物大颗粒，其中小的、极细的颗粒(约
15 小于 125 微米)只以低浓度存在。本发明的催化剂包括容易转化的大粉末，它具有高粉末堆积密度，适合于聚合制造方法。

聚合方法可以是本体、淤浆或气相法。优选在淤浆聚合反应中使用上述合成的催化剂。聚合反应条件(如温度和压力)取决于所用的装置类型和所用的聚合方法
20 类型，并且是本领域中公知的。温度范围通常约为 50-200℃，压力范围通常约为 10-800 磅/英寸²。

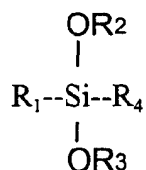
可以将烯烃单体加入稀释剂中的聚合反应区，该稀释剂是在反应条件下为液体的非反应性载热剂。这种稀释剂的例子是己烷和异丁烷。对于乙烯和另一 α -烯烃(例如丁烯或己烯)的共聚反应，第二种 α -烯烃的含量可以是 0.01-20 摩尔%，
25 优选 0.02-10 摩尔%。

对于聚合过程，优选包含在催化剂合成中的内部供电子体和外部供电子体、
25 或立体选择性控制剂(SCA)，从而在聚合反应时活化催化剂。内部供电子体可在氯化或氯化/钛化步骤中用于催化剂的形成反应。适于作为内部供电子体来制备传统载体型齐格勒-纳塔催化剂成分的化合物包括醚类、二醚类、酮类、内酯类、含有 N、P 和/或 S 原子的供电子体和特殊类别的酯。特别适用的是邻苯二甲酸酯，例如
30 邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二苯酯和邻苯二甲酸苄丁酯；丙二酸酯，例如丙二酸二异丁酯和丙二酸二乙酯；新戊酸烷酯和芳酯；马来酸烷酯、环烷酯和芳酯；碳酸烷酯和芳酯，例如碳酸二异丁酯、碳酸乙苯酯和碳酸二苯酯；

琥珀酸酯，例如琥珀酸单乙酯和琥珀酸二乙酯。

可用于制备本发明催化剂的外部供电子体包括有机硅烷化合物。例如通式为 $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{4-m}$ 的烷氧基硅烷，其中 R 选自烷基、环烷基、芳基和乙烯基；R' 是烷基；m 为 0-3，其中 R 可以与 R' 相同；当 m 是 0、1 或 2 时，R' 基可以相同，也可以不同；当 m 是 2 或 3 时，R 基可以相同，也可以不同。

本发明的外部供电子体优选自由下式表示的硅烷化合物：



其中 R1 和 R4 都是含有伯碳、仲碳或叔碳原子连到硅上的烷基或环烷基，R1 和 R4 可以相同，也可以不同；R2 和 R3 是烷基或芳基。R1 可以是甲基、异丙基、环戊基、环己基或叔丁基；R2 和 R3 可以是甲基、乙基、丙基或丁基，并且无需相同；R4 也可以是甲基、异丙基、环戊基、环己基或叔丁基。具体的外部供电子体是环己基甲基二甲氧基硅烷(CMDS)、二异丙基二甲氧基硅烷(DIDS)、环己基异丙基二甲氧基硅烷(CIDS)、二环戊基二甲氧基硅烷(CPDS)或二叔丁基二甲氧基硅烷(DTDS)。

用上述催化剂制得的聚乙烯的分子量分布约小于 7.0，优选约小于 6.0，更优选约小于 5.5，还要优选的是小于 5.0。

本发明大致如上所述，下述实施例是为了说明本发明的实施和优点，作为本发明的具体实施方式给出的。应该了解，这些实施例是以举例说明的方式给出的，绝不是用来限制说明书或前附的权利要求书。

20

实施例

下述实施例只是为了举例说明本发明的某些实施方式，而不是为了限制权利要求的范围。

催化剂的制备

本实施例提供了一种便于制出分子量分布(MWD)更窄的聚合物的形态可控的聚乙烯催化剂示例。利用催化剂的固有窄分子量分布，可制出适用于注射成型的树脂。

以下就是形态可控的催化剂合成方法。表 1 给出了关于在标准实验室规模反

反应器条件下由该催化剂得到的聚合物分子量分布的明显数据。该表列出剪切响应(SRS)和多分散指数(Mw/Mn)值测量值,从这些数据可见,聚合物分子量分布相当窄。

催化剂的制造方法如下:

5 步骤 1

用 BuEtMg/DIAE/TEAl (1:0.6:0.03)+2-乙基己醇(2.09)制出可溶性中间体 A。

步骤 2

用中间体+1.0 ClTi(OPr)₃ 制得可溶性中间体 B。

步骤 3

10 用中间体 B+Ti(OPr)₄/TiCl₄(2.0:1.0)制得固体预催化剂。

步骤 4

用预催化剂+TiCl₄(0.25)+TEAl 制得最终催化剂。

聚合反应

15 用于聚合乙烯的反应器(设计高压釜)有 4 升的容量,并装有四片混合挡板和两片逆向螺距的混合螺旋桨。通过 Teledyne-Hastings 相位比较仪(Raydist)质量流量控制器将乙烯和氢通入反应容器中,同时用装有背压调节器的圆盖保持内部的反应压力不变。利用连到 Barber-Coleman 控制器的 Kammer 阀用蒸汽和冷却水,来保持反应温度(反应器夹套中)。

己烷作为稀释剂使用。

20 实验变量:

温度	80°C
反应时间	60 分钟
压力	125 磅/英寸 ²
催化剂	0.2 毫升浆液(约 10 毫克催化剂)
助催化剂	TEAl @ 0.25 毫摩尔/升
流速	H ₂ /C ₂ @ 0.25

表 1: 形态可控的催化剂的分子量分布数据

催化剂	ppt.试剂	M15(分克/ 分钟)	HLMI(分克/ 分钟)	SR5	Mw/Mn
标准	TiCl ₄ (OBu) ₄	1.86	19.5	10.4	5.4
改良	TiCl ₄ (OPr) ₄	9.07	85.2	9.4	4.9

虽然特别描述了本发明的说明性实施方式，但应该知道，显而易见的是本发明可进行各种其它的改进，并且可由本领域的技术人员在不违背本发明精神和范围的情况下容易地进行。因此，不希望所附的权利要求范围受到本文前述实施例和描述的限制，而是将权利要求书视作对本发明中所有可授予专利的新颖性的特征的归纳，包括那些能被与本发明有关领域的技术人员视为等同于本发明所属内容的所有特征。