

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 4/16

C08F 4/614



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00819734.2

[45] 授权公告日 2004 年 11 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1175002C

[22] 申请日 2000.12.30 [21] 申请号 00819734.2

[30] 优先权

[32] 2000. 6. 15 [33] KR [31] 2000/32864

[86] 国际申请 PCT/KR2000/001567 2000.12.30

[87] 国际公布 WO2001/096412 英 2001.12.20

[85] 进入国家阶段日期 2003.1.7

[71] 专利权人 三星阿托菲纳株式会社

地址 韩国忠清南道

[72] 发明人 杨春炳 金湘烈 李 源

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 郭建新

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 一种用于乙烯均聚和共聚反应的催化
剂

[57] 摘要

本发明涉及一种用于乙烯均聚和共聚反应的催化
剂，或更具体地涉及一种载带于含镁载体上的固
体钛催化剂，该催化剂具有高的催化活性和优良
的聚合反应性能，可以提供具有高的堆积密度的
聚合物，并可以减少聚合反应过程中可溶解于介
质中的聚合物的量。

ISSN 1008-4274

1.一种用于乙烯均聚或共聚反应的固体钛催化剂，其中所述催化剂通过以下方法来制备，该方法包括：

- (1)通过卤化镁化合物和醇的接触反应来制备镁溶液；
- (2)使所述镁溶液与磷化合物及含有至少一个羟基的酯化合物反应；和
- (3)向其中加入钛化合物和硅化合物的混合物。

2. 权利要求 1 的催化剂，其中所述的磷化合物包括由通式 $PX_aR^1_b(OR^2)_c$ 或 $POX_dR^3_e(OR^4)_f$ 表示的化合物，其中 X 为卤素原子； R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 分别为含有 1-20 个碳的烃、烷基、链烯基或芳基，它们之间可以相同也可以不同，并且 $a+b+c=3$ ， $0 < a < 3$ ， $0 < b < 3$ ， $0 < c < 3$ ，以及 $d+e+f=3$ ， $0 < d < 3$ ， $0 < e < 3$ ， $0 < f < 3$ 。

3. 权利要求 2 的催化剂，其中所述的磷化合物为三氯化磷、三溴化磷、二乙基氯亚磷酸酯、二苯基氯亚磷酸酯、二乙基溴亚磷酸酯、二苯基溴亚磷酸酯、二甲基氯亚磷酸酯、苯基氯亚磷酸酯、三甲基亚磷酸酯、三乙基亚磷酸酯、三-n-丁基亚磷酸酯、三辛基亚磷酸酯、三癸基亚磷酸酯、三苯基亚磷酸酯、三乙基磷酸酯，三-n-丁基磷酸酯或三苯基磷酸酯。

4. 权利要求 1 的催化剂，其中所述的含有至少一个羟基的酯化合物为含有至少一个羟基的不饱和脂肪酸酯，选自 2-羟基乙基丙烯酸酯、2-羟基乙基甲基丙烯酸酯、2-羟基丙基丙烯酸酯、2-羟基丙基甲基丙烯酸酯、4-羟基丁基丙烯酸酯或季戊四醇三-丙烯酸酯；含有至少一个羟基的脂族单酯或多酯，选自 2-羟基乙基乙酸酯、甲基 3-羟基丁酸酯、乙基 3-羟基丁酸酯、甲基 2-羟基异丁酸酯、乙基 2-羟基异丁酸酯、甲基 3-羟基-2-甲基丙酸酯、2,2-二甲基-3-羟基丙酸酯、乙基-6-羟基己酸酯、叔丁基-2-羟基异丁酸酯、二乙基-3-羟基戊二酸酯、乙基乳酸酯、异丙基乳酸酯、丁基-异丁基乳酸酯、异丁基乳酸酯、乙基扁桃酸酯、二甲基乙基酒石酸酯、乙基酒石酸酯、二丁基酒石酸酯、二乙基柠檬酸酯、三乙基柠檬酸酯、乙基-2-羟基-己酸酯或二乙基二-(羟甲基)丙二酸酯；含有至少一个羟基的芳香酯，选自 2-羟基乙基苯甲酸酯、2-羟基乙基水杨酸酯、甲基-4-(羟甲基)苯甲酸

酯、甲基-4-羟基苯甲酸酯、乙基-3-羟基苯甲酸酯、4-甲基水杨酸酯、乙基水杨酸酯、苯基水杨酸酯、丙基-4-羟基苯甲酸酯、苯基-3-羟基苯甲酸酯、单乙二醇单苯甲酸酯、二乙二醇苯甲酸酯或三乙二醇单苯甲酸酯；以及含有至少一个羟基的脂环族酯，选自羟基丁内酯。

5. 权利要求 1 的催化剂，其中所述的钛化合物由通式 $Ti(OR)_aX_{4-a}$ 表示，其中 R 为烷基，X 为卤素原子，a 为 0-4 的自然数；并且其中所述的硅化合物由通式 R_nSiCl_{4-n} 表示，其中 R 为氢、芳基、烷氧基、卤代烷基或含有 1-10 个碳原子的烷基、或含有 1-8 个碳原子的卤代甲硅烷基或卤代甲硅烷基，并且 n 为 0-3 的自然数。

6. 权利要求 5 的催化剂，其中所述的钛化合物为四卤化钛，选自 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 或 TiI_4 ；三卤代烷氧基钛，选自 $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 或 $Ti(O(i-C_4H_9))Br_3$ ；二卤代烷氧基钛，选自 $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(O(i-C_4H_9))_2Cl_2$ 或 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ ；以及四烷氧基钛，选自 $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 或 $Ti(OC_4H_9)_4$ ；并且其中所述的硅化合物为四氯化硅；三氯硅烷，选自三氯硅烷、甲基三氯硅烷、乙基三氯硅烷或苯基三氯硅烷；二氯硅烷，选自二甲基氯硅烷、二乙基二氯硅烷、二苯基二氯硅烷或甲基苯基二氯硅烷；以及单氯硅烷，选自三甲基氯硅烷。

7. 权利要求 5 的催化剂，其中所述的钛化合物为四氯化钛，所述的硅化合物为四氯化硅。

一种用于乙烯均聚和共聚反应的催化剂

发明领域

本发明涉及一种用于乙烯均聚或共聚反应的催化剂，或更具体地涉及一种载带于含镁载体上的固体钛催化剂，该催化剂具有高的催化活性和优良的聚合反应性能，能够提供具有高的堆积密度的聚合物，并能够减少在聚合过程中可溶于介质中的聚合物的量。

发明背景

已知用于制备乙烯聚合物或共聚物的含镁催化剂具有高的催化活性并且有助于制备具有高的堆积密度的聚合物。另外已知它们对于液相和气相聚合反应都一样适合。液相乙稀聚合反应意味着聚合反应以乙烯为主体或在如异戊烷和己烷介质中进行，而用于这类聚合反应的催化剂的重要特征为高的催化活性，所形成的聚合物高的堆积密度等。除此之外，决定催化剂质量，特别是其工业应用性的一个突出变量为有多少聚合物在介质中是可溶的。

已经报道了多种基于镁钛的催化剂以及它们的生产方法。亦可知应用镁溶液来获得用于生产具有高堆积密度的烯烃的聚合反应的催化剂。有多种方法可以得到镁溶液，其中通过在烃溶剂存在时，使镁化合物与电子供体如醇、胺、环状醚、有机羧酸等进行反应。其中在美国专利 US 4,330,649 和 US 5,106,807 中公开了使用醇的例子。通过使镁溶液与含卤素的化合物，如四氯化钛进行反应来制备载带镁的催化剂，这种方法也是众所周知的。曾经试图通过向其中加入酯化合物来调节催化活性及所得到的聚合物的分子量分布。这种催化剂可提供高的聚合物堆积密度，但是在其催化活性方面和所制备的聚合物的分子量分布方面还有许多有待改进之处。在美国专利 US 4,777,639 和 4,518,706 中，应用四氢呋喃，一种环状醚，作为镁化合物的溶剂。

美国专利 US 4,847,227、4,816,433、4,829,037、4,970,186 和

5, 130, 284 公开了通过氯化钛与电子供体, 如镁的烷氧化物、邻苯二甲酸二烷基酯、邻苯二酚二氯代物 (phthaloil chloride) 等反应, 制备用于具有高堆积密度的烯烃的聚合反应的、具有优良活性的催化剂的方法。

美国专利 US 5, 459, 116 报导了一种通过利用有至少有一个羟基的酯作为电子供体的镁溶液与钛化合物进行接触反应, 来制备载带钛的固体催化剂的方法。这种方法使得得到具有高催化活性、并确保所生产的聚合物具有高的堆积密度的催化剂成为可能, 但是在共聚反应方面还没有给予应有的注意。

发明概述

从以上可以看出, 希望开发出生产方法简单、但具有高的催化活性, 并且所生产的聚合物具有高的堆积密度, 并且减少了留在浆液聚合反应介质中可溶解的聚合物的用于乙烯均聚和共聚反应的催化剂。因此在本发明中, 已经可以通过简单的工业方法, 由低价材料来生产高活性的催化剂, 所述的催化剂有助于制备具有高的堆积密度的聚合物, 并且反应后介质中可溶的聚合组分更少。在本实施方案中公开的催化剂的生产方法和实际步骤以前从没有在任何现存的专利和文献中提到。

本实施方案提供了一种对乙烯均聚和共聚反应具有高催化活性的固体催化剂, 确保应用该催化剂生产的聚合物具有高的堆积密度, 该催化剂具有优良的聚合反应活性, 同时很大程度地减少了保留在介质中不能回收的聚合材料。

本实施方案还提供了一种简单但实用的用来生产用于乙烯均聚和共聚反应的催化剂固体组分的方法。

参照下文的描述及其权利要求, 本发明的其它目的和用途将会变得更清楚。

在这里所描述的用于乙烯均聚和共聚反应的、催化活性优良的、有助于生产具有高堆积密度聚合物的、并且使更少的聚合物可溶解于介质中的固体钛催化剂, 是应用简单有效的方法来生产的, 该方法包括步骤 (i) 通过卤化镁化合物与醇接触反应制备镁溶液, 步骤 (ii) 使溶液与磷化

合物和具有至少一个羟基的酯化合物反应，以及步骤(iii)向其中加入钛化合物和硅化合物的混合物。

可应用的卤化镁化合物的种类包括二卤化镁如氯化镁、碘化镁、氟化镁和溴化镁；烷基镁卤化物如甲基镁卤化物、乙基镁卤化物、丙基镁卤化物、丁基镁卤化物、异丁基镁卤化物、己基镁卤化物和戊基镁卤化物；烷氧基镁卤化物如甲氧基镁卤化物、乙氧基镁卤化物、异丙氧基镁卤化物、丁氧基镁卤化物和辛氧基镁卤化物；以及芳氧基镁卤化物如苯氧基镁卤化物或甲基苯氧基镁卤化物。也可以应用这些化合物中两种或多种的混合物。当这些镁化合物以与其它金属的复合物的形式应用时，也是有效的。

上面所列的卤化镁化合物可以用简单的化学通式来表示，但由于其制备方法的不同可能会产生例外情况。在这些例外情况中它们通常可以被认为是这些列出的镁化合物的混合物。例如，通过镁化合物与聚硅氧烷化合物、含卤素的硅烷化合物、酯或醇反应得到的化合物；在卤代硅烷、五氯化磷、或二氯化硫存在时，通过镁金属与醇、酚或醚反应得到的化合物也可以使用。优选的镁化合物为卤化镁，特别是氯化镁和烷基镁氯化物，优选那些带有 C_1-C_{10} 烷基的；烷氧基镁氯化物，优选那些带有 C_1-C_{10} 烷氧基的；以及芳氧基镁氯化物，优选那些带有 C_6-C_{20} 芳氧基的。

镁溶液可以在有或没有烃溶剂存在时，应用醇溶剂与上述的镁化合物来制备。

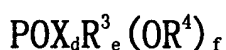
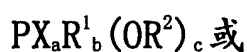
可应用于此目的的烃溶剂的种类包括如脂肪族烃如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷和煤油；脂环族烃如环苯(cyclohexane)、甲基环苯、环己烷、甲基环己烷；芳香烃如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、异丙基苯和甲基异丙基苯；卤代烃如二氯丙烷、二氯乙烯、三氯乙烯、四氯化碳和氯苯。

当镁化合物被转化为溶液时，在上面所列的任何烃存在时应用醇。应用于此目的的醇的种类包括如含有 1-20 个碳的醇，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、苯甲醇、苯基乙醇、异丙基苯甲醇、以及异丙苯基醇。在这些物质中，优选的

是含有 1-12 个碳的醇。所需催化剂颗粒的平均粒度和分布可能会随醇的种类和总量、镁化合物的种类、镁和醇的比率等而变化，但是为了获得镁溶液，对 1 摩尔镁化合物来说，醇的总量至少为 0.5 摩尔，优选为约 1.0-20 摩尔，更优选为约 2.0-10 摩尔。

在制备溶液的过程中，镁化合物与醇反应优选在烃介质中进行，其反应温度虽然依赖于醇的种类和量，但为约 -25°C ，优选为约 -10°C - 200°C ，更优选为约 0°C - 150°C 。反应优选持续约 30 分钟到 4 小时。

在制备催化剂的过程中，用作电子供体的磷化合物由以下通式表示：



其中“X”为卤原子或多个卤原子； R^1 ， R^2 ， R^3 和 R^4 为具有 1-20 个碳的独立的烃，如烷基、链烯基、芳基等，并且 $a+b+c=3$ ， $0 \leq a \leq 3$ ， $0 \leq b \leq 3$ ， $0 \leq c \leq 3$ ； $d+e+f=3$ ， $0 \leq d \leq 3$ ， $0 \leq e \leq 3$ ， $0 \leq f \leq 3$ 。

其中实际的例子包括三溴化磷、二乙基氯亚磷酸酯、二苯基氯亚磷酸酯、二乙基溴亚磷酸酯、二苯基溴亚磷酸酯、二甲基氯亚磷酸酯、苯基溴亚磷酸酯、三甲基亚磷酸酯、三乙基亚磷酸酯、三-n-丁基亚磷酸酯、三辛基亚磷酸酯、三癸基亚磷酸酯、三苯基亚磷酸酯、三乙基亚磷酸酯、三-n-丁基磷酸酯、三苯基磷酸酯等，并且除此之外，其它磷化合物如果满足以上通式，也可以应用。对 1 摩尔镁化合物来说，这些物质的适当应用量稍低于 0.25 摩尔，更优选为 0.2 摩尔。

在制备催化剂时用作另一电子供体的含有至少一个羟基的酯化合物可以包括：含有至少一个羟基的不饱和脂肪酸酯如 2-羟基乙基丙烯酸酯、2-羟基乙基甲基丙烯酸酯、2-羟基丙基丙烯酸酯、2-羟基丙基甲基丙烯酸酯、4-羟基丁基丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯；含有至少一个羟基的脂肪族单酯或多酯，如 2-羟基乙基乙酸酯、甲基 3-羟基丁酸酯、乙基 3-羟基丁酸酯、甲基 2-羟基异丁酸酯、乙基 2-羟基异丁酸酯、甲基-3-羟基-2-甲基丙酸酯、2,2-二-甲基-3-羟基丙酸酯、乙基-6-羟基己酸酯、叔丁基-2-羟基异丁酸酯、二乙基-3-羟基戊二酸酯、乙基乳酸酯、异丙基乳酸酯、丁基异丁基乳酸酯、异丁基乳酸酯、乙基扁桃酸酯、二甲基

乙基酒石酸酯、乙基酒石酸酯、二丁基酒石酸酯、二乙基柠檬酸酯、三乙基柠檬酸酯、乙基 2-羟基己酸酯和二乙基二-(羟甲基)丙二酸酯；含有至少一个羟基的芳香酯，如 2-羟基乙基苯甲酸酯、2-羟基乙基水杨酸酯、甲基 4-(羟甲基)苯甲酸酯、甲基 4-羟基苯甲酸酯、乙基 3-羟基苯甲酸酯、4-甲基水杨酸酯、乙基水杨酸酯、苯基水杨酸酯、丙基 4-羟基苯甲酸酯、苯基 3-羟基萘酸酯 (naphthanoate)、单乙二醇单苯甲酸酯、二乙二醇单苯甲酸酯和三乙二醇单苯甲酸酯；含有至少一个羟基的脂环族酯，如羟基丁基内酯。对 1 摩尔镁来说，这种含有至少一个羟基的酯化合物的量应该为 0.001 摩尔-5 摩尔，优选为 0.01 摩尔-2 摩尔。对 1 摩尔镁来说，这些物质的量优选为 0.05 摩尔-3 摩尔，更优选为 0.1 摩尔-2 摩尔。

镁化合物溶液与磷化合物及含有至少一个羟基的酯化合物接触反应的适当温度为 0℃ -100℃，更优选为 10℃ -70℃。

已经与含有至少一个羟基的酯化合物和磷化合物反应过的镁化合物与一种混合物反应来进行催化剂颗粒的结晶，该混合物包括由通式 $Ti(OR)_aX_{4-a}$ (“R”为烷基，“X”为卤原子，“a”为 0-4 的自然数) 表示的液体钛化合物和由通式 R_nSiCl_{4-n} (“R”为氢、烷基、烷氧基、卤代烷基、或含有 1-10 个碳的芳基、或含有 1-8 个碳的卤代甲硅烷基或卤代甲硅烷基烷基，“n”为 0-3 的自然数) 表示的硅化合物。

满足上述通式 $Ti(OR)_aX_{4-a}$ 的钛化合物的种类包括，例如四卤化钛如 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 和 TiI_4 ；三卤代烷氧基钛如 $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 和 $Ti(O(i-C_4H_9))Br_3$ ；二卤代烷氧基钛如 $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(O(i-C_4H_9))_2Cl_2$ 或 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ ；以及四烷氧基钛如 $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 和 $Ti(OC_4H_9)_4$ 。也可以应用上述钛化合物的混合物。优选的钛化合物为含卤素的化合物，更优选为四氯化钛。

满足上述通式 R_nSiCl_{4-n} 的硅化合物包括，例如四氯化硅、三氯硅烷如甲基三氯硅烷、乙基三氯硅烷和苯基三氯硅烷；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；单氯硅烷如三甲基氯硅烷。也可以应用这些硅化合物的混合物。优选的硅化合物为四氯化硅。

对 1 摩尔镁化合物来说，用于镁化合物溶液结晶过程的钛和硅化合物的混合物的足够量为 0.1 摩尔-200 摩尔，优选为 0.1 摩尔-100 摩尔，进一步优选为 0.2 摩尔-80 摩尔。钛化合物与硅化合物的摩尔比适当为 1:0.05-0.95，优选为 1:0.1-0.8。

通过镁化合物与钛和硅化合物组成的混合物反应而结晶形成的固体物质的形状和尺寸根据反应条件而变化很大。因此在足够低的温度下进行反应来形成固体组分是可取的。优选地，较好的是在 -70°C - 70°C 下进行接触反应，更优选为 -50°C - 50°C 。接触反应之后缓慢地升高温度，并在 50°C - 150°C 保持 0.5 小时到 5 小时进行充分反应。

通过上述反应得到的固体颗粒可以进一步与钛化合物反应。可以用于此用途的钛化合物为钛卤化物或在其烷氧基中带有 1-20 个碳的卤代烷氧基钛。在某些情况下它们的混合物也可以应用。其中，优选的为钛卤化物或在其烷氧基中带有 1-8 个碳的卤代烷氧基钛，更优选的为钛四卤化物。

通过这里提供的方法制备的固体钛催化剂很适于应用在乙烯的均聚和共聚反应中。该催化剂特别优选用于乙烯的聚合反应和乙烯与含有三或多个碳的 α -烯烃的共聚反应，这种 α -烯烃例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯和 1-己烯。

在催化剂存在下的聚合反应是利用以下催化剂进行的，该催化剂为 (a) 由镁、钛、卤素和电子供体组成的固体钛催化剂、以及 (b) 由元素周期表中第 II 和 III 族的有机金属化合物组成的催化剂系统。

在用作聚合反应的成分之前，固体复合物钛催化剂 (a) 也可以在乙烯或 α -烯烃中被预聚。预聚合反应可以在烃溶剂如己烷存在下，在足够低的温度下，在乙烯或 α -烯烃的低压条件下，在上述催化剂组分和有机铝化合物如三乙基铝存在的条件下进行。预聚合反应使得催化剂颗粒被包在聚合物中，从而保持催化剂形状，并且因此有助于聚合物在聚合反应后形状更好。预聚合反应后聚合物与催化剂的重量比通常为 0.1:1-20:1。

有机金属化合物 (b) 可以用通式 MR_n 表示。这里 “M” 为元素周期表

中第 2、12 或 13 族的金属，如镁、钙、锌、硼、铝或镓；“R”为含有 1-20 个碳的烷基，如甲基、乙基、丁基、己基，辛基或癸基；“n”为金属原子的化合价。更优选的有机金属化合物为其烷基含有 1-6 个碳的三烷基铝，如三乙基铝和三异丁基铝。它们的混合物也是可以的。在某些情况下也可以应用含有一个或多个卤原子或氢化物基团的有机铝化合物，如乙基二氯化铝、二乙基氯化铝、乙基三氯化二铝或二异丁基氢化铝。

聚合反应可以在以气相为主体没有有机溶剂的情况下进行，或者在存在有机溶剂的液体浆液中进行。但反应应该在无氧、水或任何可以作为催化剂毒物的化合物存在下进行。

在液体浆液聚合反应的情况下，固体复合物催化剂的浓度优选为约 0.001 毫摩尔-5 毫摩尔，更优选为 0.001 摩尔-0.5 毫摩尔，该浓度的基准为 1 升溶剂中所含的催化剂中的钛原子数。对于溶剂来说，可以应用烷烃或环烷烃，如戊烷、己烯、庚烷、n-辛烷、异辛烷、环己烯和甲基环己烯；烷基芳烃，如甲苯、二甲苯、乙苯、异丙苯、乙基甲苯、n-丙基苯和二乙苯；卤代芳烃，如氯苯、氯萘和邻二氯苯；以及它们的混合物。

在气相聚合反应的情况下，固体复合物钛催化剂(a)的量为约 0.001 毫摩尔-5 毫摩尔，优选为 0.001 毫摩尔-1.0 毫摩尔，更优选为约 0.01 毫摩尔-0.5 毫摩尔，其基准为 1 升聚合反应体积中的钛原子数。

优选的有机金属化合物(b)的浓度为约 1 摩尔-2,000 摩尔，更优选为约 5 摩尔-500 摩尔，其基准为对催化剂(a)中 1 摩尔钛原子来说，其中有机金属的原子数。

为了确保聚合反应的高反应速度，不管聚合的方法如何，反应都应在足够高的温度下进行。通常，约 20℃-200℃是足够的，更优选为 20℃-95℃。在聚合时适当的单体的压力为 1-100atm，更优选为 2-50 atm。

在本发明中，分子量用熔融指数(ASTM D1238)来表示，这通常为本领域所公知的。随着分子量的降低，MI 的值通常增大。乙烯共聚物的密度按照 ASTM D-1505 中的方法，即通过应用催化剂的共聚反应的间接测

量来进行测量，这通常也是本领域所公知的。换句话说，在相同的共聚单体和单体浓度比下，所得到的共聚物的密度越低，利用催化剂的共聚反应越好。在聚合反应后，将整个聚合反应器冷却至室温后，滤出聚合物，然后分离介质及其挥发组分。然后测量剩余其中的聚合物的重量。作为结果，溶于聚合反应介质中的聚合物量(wt%)用其与未熔化的聚合物的重量比来表示。当然，这种测量也是本领域所公知的。

应用催化剂所得到的产物是乙烯聚合物或乙烯与 α -烯烃的共聚物，这些物质具有优良的堆积密度和流动性。聚合物的产率足够高，因此不需要进一步脱除残余催化剂的处理过程。

本发明在下面通过实施例和对比例进一步详细描述。但本发明并不局限于这些实施例。

优选实施方案的详细描述

实施例 1

催化剂的制备

通过以下三个步骤制备一种固体复合物钛催化剂：

步骤(i) 制备镁溶液：

向一个配备有机械搅拌器并转换到氮气气氛下的 1.0 升反应器中，加入 9.5g $MgCl_2$ 和 500ml 癸烷。反应器在 300rpm 下搅拌，加入 72ml 2-乙基己醇。将温度升至 110℃，使反应持续三小时。然后将利用这种方法得到的均相溶液冷却至室温(25℃)。

步骤(ii) 镁溶液与磷化合物和含有羟基的酯化合物的接触反应

向上述冷却至室温的镁溶液中加入 5.1ml 三乙基磷酸酯和 2.4ml 2-羟基乙基甲基丙烯酸酯，并且使溶液反应 1 小时。

步骤(iii) 用钛化合物和硅化合物的混合物进行处理

将上述溶液调节至室温(25℃)，然后在两小时内向其中滴加入 70ml 四氯化钛和 70ml 四氯化硅的混合物的溶液。滴加完成后，在 1 小时内将反应器的温度升至 80℃，然后将反应器在此温度下再保持一小时。当搅拌停止后，在顶部分离溶液，并且向剩下的固体层中加入 300ml 癸烷和

100ml 四氯化钛。将温度升至 100℃，并在该温度下保持两小时。反应后将反应器冷却至室温，并用 400ml 己烷洗涤，直到未反应的四氯化钛被完全除去。这样制备的固体催化剂的钛含量为 5.1%。

乙烯的聚合反应

在烘箱中干燥一个 2 升的高压反应器，并趁热对其进行组装。交替进行用氮气处理和抽真空三次，使反应器内部转化为氮气气氛。向反应器中加入 1,000 ml n-己烷，并加入 2 毫摩尔三乙基铝和 0.03 毫摩尔固体催化剂，该量以所加入的钛原子数为基准，然后加入 1000 ml 氢。在 700rpm 下搅拌，同时将反应器的温度升至 80℃，并且在将乙烯压力调节为 80psi 后，进行聚合反应 1 小时。聚合反应后，将反应器冷却至室温，并向聚合后的物质中加入少量乙醇。然后将这样制备的聚合物通过分离法收集，并在真空烘箱中在 50℃ 下干燥至少 6 小时，最终得到为白色粉末状的聚乙烯。

乙烯与 1-己烯的共聚反应

在烘箱中干燥一个 2 升的高压反应器，并趁热对其进行组装。交替进行用氮气处理和抽真空三次，使反应器内部转化为氮气气氛。向反应器中倒入 1,000 ml n-己烷后，向其中加入 2 毫摩尔三乙基铝和 14.0ml 1-己烯，然后加入 200ml 氢。在搅拌器的转速为 700rpm 时，将反应器的温度升至 80℃，并通过将乙烯压力调节为 80psi，向反应器中加入 0.03 毫摩尔处于预先固定于反应器中的弹状容器 (bomb é) 中的催化剂。弹状容器中的剩余催化剂用与弹状容器相连的少量己烷冲洗入反应器中。使反应持续 20 分钟。反应完成后，使反应器降低至室温，并且将反应器内的物质分离成所制备的聚合物和己烷、聚合反应介质。将聚合物在真空烘箱中在 50℃ 下干燥 6 小时，得到白色粉末状的聚乙烯。

聚合反应活性(kg 聚乙烯/g 催化剂)按照单位重量(kg)如此制备的聚合物所应用的催化剂的量(g)来计算。在表 1 中给出了聚合反应的结果以及聚合物的堆积密度、流动指数(g/10 分钟)、浓度、可溶于介质中的聚

合物的量(wt%)等。

实施例 2

在实施例 1 的制备催化剂的方法的步骤 (ii) 中, 应用 7.2ml 三乙基磷酸酯和 2.4ml 2-羟基乙基甲基丙烯酸酯来制备催化剂。所制备的催化剂的钛含量为 4.9%。按实施例 1 进行乙烯的聚合反应及乙烯/1-己烯的共聚反应, 结果由下表 1 给出。

实施例 3

在实施例 1 的制备催化剂的方法的步骤 (ii) 中, 应用 8.1ml 三丁基磷酸酯和 2.4ml 2-羟基乙基甲基丙烯酸酯来制备催化剂。所制备的催化剂的钛含量为 4.7%。按实施例 1 进行乙烯的聚合反应及乙烯/1-己烯的共聚反应, 结果由下表 1 给出。

实施例 4

在实施例 1 的制备催化剂的方法的步骤 (ii) 中, 应用 8.1ml 三丁基亚磷酸酯和 2.4ml 2-羟基乙基甲基丙烯酸酯来制备催化剂。所制备的催化剂的钛含量为 5.2%。按实施例 1 进行乙烯的聚合反应及乙烯/1-己烯的共聚反应, 结果由下表 1 给出。

实施例 5

在实施例 1 的制备催化剂的方法的步骤 (ii) 中, 应用 4.3ml 二乙基氯亚磷酸酯和 2.4ml 2-羟基乙基甲基丙烯酸酯来制备催化剂。所制备的催化剂的钛含量为 5.0%。按实施例 1 进行乙烯的聚合反应及乙烯/1-己烯的共聚反应, 结果由下表 1 给出。

实施例 6

在实施例 1 的制备催化剂的方法的步骤 (ii) 中, 应用 2.6ml 四氯化磷和 2.6ml 2-羟基乙基甲基丙烯酸酯来制备催化剂。所制备的催化剂

的钛含量为 4.6%。按实施例 1 进行乙烯的聚合反应及乙烯/1-己烯的共聚反应，结果由下表 1 给出。

实施例 7

在实施例 1 的制备催化剂的方法的步骤 (ii) 中，应用 7.2ml 三乙基磷酸酯和相同摩尔数的 2-羟基乙基丙烯酸酯来代替 2-羟基乙基甲基丙烯酸酯来制备催化剂。所制备的催化剂的钛含量为 4.5%。按实施例 1 进行乙烯的聚合反应及乙烯/1-己烯的共聚反应，结果由下表 1 给出。

实施例 8

在实施例 1 的制备催化剂的方法的步骤 (ii) 中，应用 7.2ml 三乙基磷酸酯和相同摩尔数的二乙基-3-羟基戊二酸酯来代替 2-羟基乙基甲基丙烯酸酯来制备催化剂。所制备的催化剂的钛含量为 4.6%。按实施例 1 进行乙烯的聚合反应及乙烯/1-己烯的共聚反应，结果由下表 1 给出。

实施例 9

在实施例 1 的制备催化剂的方法的步骤 (ii) 中，应用 5.1ml 三乙基磷酸酯和 1.2ml 2-羟基乙基甲基丙烯酸酯来制备催化剂。所制备的催化剂的钛含量为 5.3%。按实施例 1 进行乙烯的聚合反应及乙烯/1-己烯的共聚反应，结果由下表 1 给出。

对比例 1

按上述实施例 1，在催化剂制备方法的步骤 (ii) 中仅用 5.1ml 三乙基磷酸酯而不用 2-羟基乙基甲基丙烯酸酯来制备催化剂。所制备的催化剂的钛含量为 5.7%。按实施例 1 进行乙烯的聚合反应及乙烯/1-己烯的共聚反应，结果由下表 1 给出。

对比例 2

按上述实施例 1，但在催化剂制备方法的步骤 (ii) 中仅用 2.4ml 2-

羟基乙基甲基丙烯酸酯而不用三乙基磷酸酯来制备催化剂。所制备的催化剂的钛含量为 5.1%。按实施例 1 进行乙烯的聚合反应及乙烯/1-己烯的共聚反应，结果由下表 1 给出。

对比例 3

按上述实施例 1，但在催化剂制备方法的步骤 (ii) 中不用三乙基磷酸酯，也不用 2-羟基乙基甲基丙烯酸酯来制备催化剂。所制备的催化剂的钛含量为 5.5%。按实施例 1 进行乙烯的聚合反应及乙烯/1-己烯的共聚反应，结果由下表 1 给出。

表 1

实施例		活性*	堆积密度 (g/ml)	熔融指数 (g/10 min)	密度 (g/ml)	溶解的聚合物量 (wt%)
1	聚合物	3.9	0.37	3.8	0.967	-
	共聚物	12.5	0.26	0.72	0.941	0.72
2	聚合物	3.7	0.36	4.1	0.966	-
	共聚物	11.7	0.27	0.65	0.939	0.69
3	聚合物	4.1	0.37	3.9	0.965	-
	共聚物	13.8	0.26	0.82	0.938	0.61
4	聚合物	3.6	0.36	3.5	0.966	-
	共聚物	11.6	0.25	0.94	0.941	0.81
5	聚合物	3.6	0.36	3.3	0.965	-
	共聚物	11.9	0.25	0.86	0.94	0.80
6	聚合物	3.9	0.37	3.5	0.966	-
	共聚物	12.1	0.27	0.88	0.941	0.74
7	聚合物	3.6	0.36	3.9	0.967	-
	共聚物	11.4	0.27	0.74	0.940	0.89
8	聚合物	3.6	0.36	3.3	0.966	-
	共聚物	11.2	0.26	0.69	0.938	0.89
9	聚合物	3.9	0.37	3.9	0.967	-
	共聚物	12.3	0.27	0.71	0.938	0.83
对比例 1	聚合物	3.2	0.30	2.2	0.967	-
	共聚物	9.3	0.12	0.31	0.951	1.81
对比例 2	聚合物	3.1	0.31	2.5	0.966	-
	共聚物	9.6	0.17	0.62	0.950	1.56
对比例 3	聚合物	3.0	0.29	1.8	0.966	-
	共聚物	8.7	0.11	0.21	0.954	2.94

* (Kg 聚乙烯/g 催化剂, 小时)

这里制备的用于制备乙烯聚合物和共聚物的催化剂，虽然其制备方法简单，但是其在催化活性和聚合反应活性方面均很好，并且用此催化剂处理得到的聚合物有高的堆积密度，并且有更少的聚合物在聚合反应介质中是可溶的。

按照该说明书，从本发明各方面的进一步改进和其它实施方案，对本领域的熟练技术人员来说是明显的。因此，该说明书只是描述性的，用来教给本领域的熟练技术人员实施本发明的通用方式。应该理解的是，这里所描述和给出的本发明的形式在目前被认为是优选的实施方案。元素和材料可以被替换为本文所列举和描述的那些物质，其中的各个部分和过程均可以被倒过来进行，并且本发明的某些特征可以独立应用，所有这些对本领域的熟练技术人员来说，在了解了本发明说明书的好处后，都是很明显的。在不偏离下列权利要求所述的本发明的主旨及范围的情况下，可以对这里所描述的元素方面进行改变。