

PCT

世界知识产权组织
国际局



按照专利合作条约(PCT)所公布的国际申请

(51) 国际专利分类号⁶: C08F 4/65, 10/02	A1	(11) 国际公布号: WO99/47568 (43) 国际公布日: 1999年9月23日(23.09.1999)
(21) 国际申请号: PCT/CN99/00037 (22) 国际申请日: 1999年3月16日(16.03.1999) (30) 优先权: 98101108.X 1998年3月17日(17.03.1998) CN (71) 申请人: 中国石油化工集团公司(CHINA PETRO-CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区惠新东街甲6号, 邮政编码:100029, Beijing (CN)。中国石油化工集团公司北京化工研究院(CHINA PETROCHEMICAL CORPORATION BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号北京1442信箱, 邮政编码:100013, Beijing (CN)。 (72) 发明人: 金茂筑(JIN, Maozhu); 孙怡菁(SUN, Yijing); 王毅(WANG, Yi); 彭人琪(PENG, Renqi); 朱宝兰(ZHU, Baolan); 马兆文(MA, Zhaowen); 中国北京市朝阳区北三环东路14号, 邮政编码:100013, Beijing (CN)。 (74) 代理人: 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所(CCPIT PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国北京市阜成门外大街2号8层, 邮政编码:100037, Beijing (CN)。		(81) 指定国: BR, JP, KR, 欧洲专利(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 本国际公布: 包括国际检索报告。
(54) Title: CATALYST SYSTEM FOR USE IN ETHYLENE POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME (54) 发明名称: 用于乙烯聚合或共聚合的催化剂及其制法 (57) Abstract The present invention provides a catalyst system for use in ethylene polymerization and copolymerization and process for preparing the same, wherein the catalyst system is obtained by dissolving an electron donor activator and optionally, a metal halide adjusting agent, into a solution of magnesium halide in a solvent system consisting essentially of organic epoxy compounds and organic phosphorous compounds to form a homogeneous solution and then mixing with at least one coprecipitators and a transition metal titanium halide or its derivative to form a solid component, followed by incorporating with an organic aluminum component prior to use in polymerizations. When used in ethylene polymerization, the catalyst system exhibits very high polymerization activity, and the resultant polymer particles exhibit better particle morphology and higher apparent density.		

(57) 摘要

本发明提出了一种用于乙烯聚合或共聚合的催化剂以及该催化剂的制备方法，其中催化剂是通过卤化镁溶解于有机环氧化合物、有机磷化合物再加入给电子激活剂形成均匀溶液，再与至少一种助析出剂以及过渡金属钛的卤化物及其衍生物作用而获得含钛固体催化剂组分，聚合使用时再与有机铝化合物组份结合而得到。其中还可加入金属卤化物调节剂。该催化剂用于乙烯聚合显示了很高的活性，同时所得聚合物的颗粒形态较好，表观密度较高。

以下内容仅供参考

在按照PCT所公布的国际申请小册子首页上所采用的PCT成员国国家代码如下：

AE 阿拉伯联合酋长国	DK 丹麦	KP 朝鲜民主主义人民共和国	PT 葡萄牙
AL 阿尔巴尼亚	DM 多米尼加	KR 韩国	RO 罗马尼亚
AM 亚美尼亚	EE 爱沙尼亚	KZ 哈萨克斯坦	RU 俄罗斯联邦
AT 奥地利	ES 西班牙	LC 圣卢西亚	SD 苏丹
AU 澳大利亚	FI 芬兰	LI 列支敦士登	SE 瑞典
AZ 阿塞拜疆	FR 法国	LK 斯里兰卡	SG 新加坡
BA 波斯尼亚-黑塞哥维那	GA 加蓬	LR 利比里亚	SI 斯洛文尼亚
BB 巴巴多斯	GB 英国	LS 莱索托	SK 斯洛伐克
BE 比利时	GD 格拉纳达	LT 立陶宛	SL 塞拉利昂
BF 布基纳法索	GE 格鲁吉亚	LU 卢森堡	SN 塞内加尔
BG 保加利亚	GH 加纳	LV 拉托维亚	SZ 斯威士兰
BJ 贝宁	GM 冈比亚	MC 摩纳哥	TD 乍得
BR 巴西	GN 几内亚	MD 摩尔多瓦共和国	TG 多哥
BY 白俄罗斯	GR 希腊	MG 马达加斯加	TJ 塔吉克斯坦
CA 加拿大	GW 几内亚比绍	MK 前南斯拉夫马其顿共和国	TM 土库曼斯坦
CF 中非共和国	HR 克罗地亚	ML 马里	TR 土耳其
CG 刚果	HU 匈牙利	MN 蒙古	TT 特立尼达和多巴哥
CH 瑞士	ID 印度尼西亚	MR 毛里塔尼亚	UA 乌克兰
CI 科特迪瓦	IE 爱尔兰	MW 马拉维	UG 乌干达
CM 喀麦隆	IL 以色列	MX 墨西哥	US 美国
CN 中国	IN 印度	NE 尼日尔	UZ 乌兹别克斯坦
CR 哥斯达黎加	IS 冰岛	NL 荷兰	VN 越南
CU 古巴	IT 意大利	NO 挪威	YU 南斯拉夫
CY 塞浦路斯	JP 日本	NZ 新西兰	ZA 南非
CZ 捷克共和国	KE 肯尼亚	PL 波兰	ZW 津巴布韦
DE 德国	KG 吉尔吉斯斯坦		

用于乙烯聚合或共聚合的催化剂及其制法

发明领域

本发明涉及一种用于乙烯聚合或共聚合的催化剂及其制法和在乙烯聚合和共聚合中的应用。

发明背景

为提高用于乙烯聚合的催化剂的活性，便于聚合工艺的控制，并改善聚合物的性能，人们做出了许多努力。例如，七十年代以来，日本三井石油化学工业株式会社等公司开发成功多种以氯化镁为载体的 Ti-Mg 高效载体催化剂，使世界淤浆法生产聚烯烃工业得到了快速的发展。比较有代表性的技术是日本三井油化在日本专利 JP49 - 51378 中公开的乙烯聚合和共聚合的方法，该催化剂的具体制备方法为：在灯油介质中经研磨粉碎的二氯化镁与乙醇反应生成 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 醇合物浆液，再与一氯二乙基铝发生酯化反应脱去大部分乙醇，最后用四氯化钛进行载钛反应，得到 Ti/Mg 高效载体催化剂。该催化剂制备工艺简单，反应条件不苛刻，操作较容易，但是，该催化剂有几点明显的不足在其后的实践中逐渐暴露出来：首先是该催化剂采用极性差别较大的醇类和烷烃类溶剂来溶解卤化镁，这是一个很困难的过程，因为在这种情况下，即使加热到比较高的温度（例如 100℃ 以上），卤化镁也不能完全被溶解而生成均相溶液，仅是生成一种细粒胶体悬浮液或溶胀的卤化镁浆液。这样就给所制备的催化剂带来一些与卤化镁层状结晶特性有关的缺点，如：所制备的聚合物表观密度较低，颗粒形态及粒径分布不好等。

中国专利 8510097.2 公开了一种用于烯烃聚合和共聚合的催化剂体系，该催化剂体系包括：（甲）含 Ti 的固体催化剂组分，（乙）烷基铝化合物，（丙）有机硅，其中（甲）组分是由卤化镁溶于有机环氧化合物和有机磷化合物形成均匀溶液，该溶液与四卤化钛或

其衍生物混合，在助析出剂如有机酸酐、有机酸、醚、酮等化合物存在下，析出固体物；此固体物用多元羧酸酯处理，使其载附于固体物上，再用四卤化钛和惰性稀释剂处理而得到。该催化剂采用含氯的环氧化物和有机磷化合物与甲苯组成一个混合的溶剂体系来取代醇类-烷烃溶剂体系溶解卤化镁。由于上述这些组份的极性相近。因此能够使卤化镁在较低的温度下（例如 50℃）即可完全溶解，形成均相溶液。这就使得催化剂中与卤化镁层状结晶特征有关的缺点得到了改进。特别是在表观密度、规整性以及颗粒形态等方面改进明显，而且该催化剂体系用于丙烯聚合时，催化剂活性较高，所得聚合物的等规度较高，表观密度大。但该催化剂在用于乙烯聚合时，存在的缺点是催化剂活性较低，例如在实施例 24 中公开的在 85℃、氢气压力 0.25MPa、乙烯压力 0.75MPa 的条件下，乙烯聚合 2 小时，聚合活性 537Kg 聚乙烯/gTi（10.7kg 聚乙烯/克催化剂），而且氢调不够敏感。由于存在的上述缺点，使该催化剂在工业化应用时存在一定困难。

发明概述

本发明为了克服上述现有技术中存在的缺陷，提出了一种用于乙烯聚合或共聚合的催化剂以及该催化剂的制备方法，其中催化剂是通过卤化镁溶解于有机环氧化合物、有机磷化合物再加入给电子激活剂形成均匀溶液，再与至少一种助析出剂以及过渡金属钛的卤化物或其衍生物作用而获得含钛固体催化剂组分，聚合使用时再与有机铝化合物组分结合而得到。该催化剂制备工艺简单，用于乙烯聚合显示了很高的活性，同时所得聚合物的颗粒形态较好，表观密度较高，而且低分子物生成量少。

本发明用于乙烯聚合或共聚合的催化剂，包括如下组份：

A、含钛的固体催化剂组份，其是通过卤化镁溶解于有机环氧化合物、有机磷化合物再加入给电子激活剂形成均匀溶液，再与至少一种助析出剂以及过渡金属钛的卤化物或其衍生物作用而得

到，其中给电子激活剂为有机醇、有机醚和/或它们的混合物中至少一种；助析出剂为有机酸酐、有机酸、醚、酮中的一种，

B、有机铝化合物，

组份 B 与组份 A 之间的比例，以铝与钛的摩尔比计为 5 ~ 1000。

本发明还提供了这种催化剂，特别是其中的组份（A）的制备方法。

本发明还提供了这种催化剂体系在乙烯聚合中的使用方法。

本发明的用于乙烯聚合的催化剂体系是由组分（A）、（B）及可以加入或不加入的金属卤化物调节剂组分所组成。

（A）组份是通过下述方法制得的一种固体：

首先将卤化镁溶于有机环氧化合物和有机磷化合物的溶液中加入给电子激活剂混合而成均匀透明溶液，然后加入助析出剂如有机酸酐、有机酸、醚、酮等化合物后与过渡金属钛卤化合物或其衍生物混合，析出固体物。过滤固体，用甲苯和己烷洗涤，得到含有钛的固体催化剂组份（A）。

（B）组份为有机铝化合物。

制备组分（A）时还可加或不加金属卤化物调节剂，为选自铍、锌、铅、钙、汞、钒、铁、钴、镍的卤化物中的一种或它们的混合物。

本发明详细说明：

1. 卤化镁溶液的制备

卤化镁溶液是卤化镁溶解于有机环氧化合物和有机磷化合物组成的溶剂体系并将给电子激活剂加入卤化镁溶液中所得到的均匀溶液，这里所指的溶剂体系包括使用或不使用惰性稀释剂。

本发明催化剂组分 A 所述卤化镁包括二卤化镁、二卤化镁的水、醇等络合物、二卤化镁分子式中其中一个卤原子被羟氧基或卤羟氧基所置换的衍生物，上述二卤化镁具体为氯化镁、溴化

镁、二碘化镁。其中，以二氯化镁为最好。

使用的卤化镁颗粒度要以搅拌下容易溶解为好，溶解温度为 0℃ ~ 100℃，以 3 ~ 80℃ 为好。溶解时可以加或不加惰性稀释剂如：己烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯、1, 2-二氯乙烷、氯苯以及其它烃类或卤代烃类化合物。其中，苯、甲苯、二甲苯是较好的，甲苯为最好。

有机环氧化合物包括碳原子数在 2 ~ 8 的脂肪族烯烃、二烯烃卤代脂肪族烯烃或二烯烃的氧化物、缩水甘油醚、内醚等化合物。具体化合物如：环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、丁二烯氧化物，丁二烯双氧化物、环氧氯丙烷、甲基缩水甘油醚、二缩水甘油醚、四氢呋喃等等。其中，较好的是环氧乙烷、环氧丙烷、环氧氯丙烷，环氧氯丙烷为最好。

有机磷化合物包括正磷酸或亚磷酸的烷基酯或卤代烷基酯。具体如：正磷酸三甲酯、正磷酸三乙酯、正磷酸三丁酯、正磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸苯甲酯等。其中，较好的是正磷酸三甲酯、正磷酸三乙酯和正磷酸三丁酯，正磷酸三丁酯为最好。

本发明催化剂组分 A 所述的给电子体激活剂，如有机醇包括 C₁ ~ C₈ 的直链醇或异构醇，例如：甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、2-乙基己醇、正辛醇、丙三醇，以乙醇、丁醇、2-乙基己醇、丙三醇为最佳。所述的给电子体激活剂也可有机醚包括低级脂肪醚，例如：甲醚、乙醚、丙醚、丁醚、戊醚。

本发明催化剂组分 A 所述的卤化镁在溶解形成均匀溶液的过程中，还可以加入金属卤化物调节剂，其中金属卤化物选择铋、锌、铅、钙、汞、钒、铁、钴、镍的卤化物中的一种或它们的混合物。加入金属卤化物的作用是使催化剂在用于乙烯聚合过程中，用氢气来调节聚合物分子量的效果更加明显。

本发明催化剂组分 A 所述各组分之间的摩尔比例以每摩尔卤

化镁计，有机环氧化合物 0.01~10 摩尔，以 0.02~4 摩尔为好；有机磷化合物 0.01 ~ 10 摩尔，以 0.02~4 摩尔为好；给电子激活剂 0.005~15 摩尔，以 0.05 ~ 10 摩尔为好；金属卤化物 0 ~ 0.2 摩尔，以 0.02~0.08 摩尔为好；助析出剂 0.02~0.8 摩尔，以 0.03~0.5 摩尔为好；过渡金属 Ti 的卤化物 0.2~20 摩尔，以 1 ~ 15 摩尔为好；

2. 固体物析出

将上述步骤得到的卤化镁溶液与钛化合物混合，在助析出剂的存在下和升温条件下搅拌一定时间以析出固体。

本发明催化剂组分 A 所述的助析出剂选自有机酸、有机酸酐、有机醚、有机酮中的一种，或它们的混合物。具体如：乙酸酐、邻苯二甲酸酐、丁二酸酐、顺丁烯二酸酐、均苯四甲酸二酐、醋酸、丙酸、丁酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙酮、甲乙酮、二苯酮、甲醚、乙醚、丙醚、丁醚、戊醚等。其中，有机酸酐为最好。最好为有机酸酐中的邻苯二甲酸酐。

固体物析出操作可有两种方法。一种方法是在 - 35 ~ 60 °C 温度下，将钛化合物滴加入卤化镁溶液混合，在缓慢升温的过程中析出固体物。温度可升到 30 ~ 120 °C，以 60 ~ 100 °C 为好。另一种是在同样条件下将卤化镁均匀溶液滴加入钛化合物中析出固体物。在上述两种情况下，反应体系中必须有助析出剂存在。助析出剂可在制得卤化镁均匀溶液后加入体系，也可在步骤 1 中与卤化镁一起加入。同时加入两种或两种以上助析出剂也是可以的。

为了得到颗粒度均匀的固体物，析出过程须缓慢进行。当采用滴加卤化钛时，滴加时间以 10 分钟 ~ 6 小时为好，当采用逐渐升温的方法时，升温速度以每小时升温 4 ~ 100 °C 为好。

在此步骤中，液态钛化合物或其衍生物可以是液态纯物质，也可以是含惰性稀释剂的溶液。其通式为 $\text{TiX}_n (\text{OR})_{4-n}$ ，其中，X 为卤素，R 为各种相同或不同的烃基，n 为 0 ~ 4 的整数。具体化合物为：四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、四丁氧基钛、四乙

氧基钛、一氯三乙氧基钛、二氯二乙氧基钛、三氯一乙氧基钛等。其中，以四氯化钛为最好。

固体析出物经与溶液体系分离后用惰性稀释剂进一步洗涤上述处理过的固体，以除去无效的钛化合物及其它杂质。所用的惰性稀释剂可以是己烷、庚烷、辛烷、1, 2-二氯乙烷、苯、甲苯以及其它烃类化合物。

固体组份 (A) 的特征与化学成分

经过上述步骤，制得了本发明催化剂体系的 (A) 组份，此组份可以固体物或悬浮液的形式使用。

本发明所得固体组份 (A) 为粉末状固体微粒，平均粒径约在 2 ~ 25 微米，颗粒大小通过改变制备条件来控制。具有很高的比表面，一般在 50 米²/克以上，以 200 米²/克以上为好。其化学成份主要含钛 1.5~7.0 重量%，镁 10 ~ 30 重量%、卤素 30 ~ 75 重量%。

组份 (B) 为有机铝化合物，其通式为 $AlR_{n'}X_{3-n'}$ ，式中 R 为氢，碳原子数为 1 ~ 20 的烃基，特别是烷基、芳烷基、芳基等；X 为卤素，特别是氯和溴； n' 为 $0 < n' \leq 3$ 的整数。具体化合物如：三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝等三烷基铝；一氢二乙基铝、一氢二异丁基铝等氢化烷基铝；一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、倍半乙基氯化铝、二氯乙基铝等烷基铝氯化物，其中以三乙基铝和三异丁基铝为好。

在本发明的催化剂体系中，组份 (B) 中铝与组分 (A) 中钛的摩尔比为 5 ~ 1000，以 100 ~ 800 为好。

本发明催化剂的组分 A 的制备方法为：在搅拌下将卤化镁溶解在有机环氧、有机磷化合物中再加入给电子激活剂，也可以加入金属卤化物调节剂，形成均匀透明溶液，在助析出剂存在下，在 -35 ~ 60 °C 温度下，最好 -30 ~ 5 °C，将钛化合物滴入卤化镁均匀溶液或将卤化镁溶液滴入钛化合物中，再将反应混合物升温至

60 ~ 110 °C, 将悬浮液在此温度下搅拌 10 分钟 ~ 10 小时, 停止搅拌后固体物从混合物溶液中析出, 过滤、除去母液, 用甲苯和己烷洗涤固体物, 制得含钛的固体催化剂组份。

本发明催化剂 A、B 组分可直接应用于聚合体系, 也可先络合后应用于聚合体系。

本发明的催化剂用于乙烯的均聚合, 也可用于乙烯与其它烯烃的共聚合, 共聚单体可采用丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯、4-甲基戊烯-1。

聚合时可采用液相聚合, 也可采用气相聚合。在进行液相聚合时, 可以使用己烷、庚烷、环己烷、石脑油、抽余油、加氢汽油、煤油、苯、甲苯、二甲苯等饱和脂肪烃或芳香烃等惰性溶剂作反应介质, 聚合前可以先进行预聚合。聚合方式可以采用间歇式、半连续式或连续式。

聚合温度为室温 ~ 150 °C, 以 50 °C ~ 100 °C 为好。为了调节聚合物的分子量, 采用氢气作分子量调节剂。

下面的实施例和参考例将对本发明作进一步描述。但本发明并不受这些实施例的限制。

实施例

实施例 1:

(1) 催化剂合成: 在经高纯 N_2 充分置换的反应器中, 依次加入 0.042mol 无水 $MgCl_2$ 、60ml 甲苯、0.032mol 环氧氯丙烷、0.022mol 磷酸三丁酯、0.017mol 乙醇, 搅拌下升温至 80 °C, 并维持 15 分钟固体完全溶解, 形成均匀溶液, 然后加入邻苯二甲酸酐 0.0074mol, 再维持 1 小时, 将该溶液冷却至 -25 °C, 再将 0.5mol 四氯化钛滴入其内, 然后缓慢升温至 80 °C, 反应 3 小时, 过滤后分别用甲苯和己烷洗涤 6 次, 真空干燥, 得到固体催化剂。

(2) 乙烯聚合: 容积为 2 升的不锈钢釜经 N_2 充分置换后, 在其中加入己烷 1000ml, 三乙基铝 2.5mol/l 己烷, 上述所制备的

固体催化剂组分 2.4 毫克（以钛计为 0.0025mol），升温至 70℃，再通入乙烯使釜内达 0.6MPa（表压），在 70℃下，聚合 2 小时，聚合结果见表 1。

实施例 2

（1）催化剂合成：同实施例 1

（2）乙烯聚合：容积为 2 升的不锈钢釜经 N₂ 充分置换后，在其中加入己烷 1000ml，三乙基铝 2.5mol/l 己烷，上述所制备的固体催化剂组分 5.2 毫克（以钛计为 0.00508mmol），升温至 75℃，通入氢气使釜内压力达 0.25MPa（表压），停止加氢，再通入乙烯使釜内达 1.0MPa（表压），在 80℃下，聚合 2 小时，聚合结果见表 1，聚合物的颗粒形态分布见表 2。

实施例 3

（1）催化剂合成：仅将实施例 1 中的乙醇改为混合醇，其中乙醇 0.054mol，丁醇 0.03mol，其余条件同实施例 1。

（2）乙烯聚合：条件同实施例 2，聚合结果见表 1。

比较例 1：

（1）催化剂合成：按中国专利 85100997.2 实施例 1 所述方法制备。具体为：在经过高纯氮气充分置换的反应器中，依次加入无水氯化镁 0.05 摩尔，甲苯 75 毫升，环氧氯丙烷 0.1 摩尔和磷酸三丁酯 0.03 摩尔，搅拌下升温至 50℃，并维持 2 小时，固体完全溶解，然后加入邻苯二甲酸酐 0.008 摩尔，再维持 1 小时。将溶液冷却至 -25℃，在 1 小时内滴加四氯化钛 55 毫升，在 3 小时内缓慢升温至 80℃，在升温过程中逐步析出固体物。在此温度下，加入 0.0125 摩尔邻苯二甲酸二异丁酯，并在此温度下维持 1 小时。过滤分离后用 100 毫升甲苯洗涤固体 2 次，得到棕黄色固体沉淀物。然后加入甲苯 60 毫升，四氯化钛 40 毫升，在 90℃下处理 2 小时，排去滤液后，再重复处理一次。加入二氯乙烷 100 毫升洗涤一次，己烷 100 毫升洗涤四次后，得到固体物[(A)组份]6.5 克，

固体物含钛(重量%) 1.92, 镁 17.5, 氯 56.5, 邻苯二甲酸二异丁酯 13.2, 磷酸三丁酸 0.32, 比表面 290 米²/克。

(2) 乙烯聚合: 条件同实施例 2, 聚合结果见表 1。

比较例 2:

(1) 催化剂合成: 按日本专利 JP49 - 51378 说明书所公开的方法制备, 具体为: 将市售的无水氯化镁 10mol, 悬浮在 10L 的己烷中, 在室温下, 滴入 60mol 乙醇, 再搅拌 30 分钟, 维持体系的温度不超过 40 °C 滴入 31mol AlEt₂Cl, 搅拌 30 分钟, 加入 5mol TiCl₄, 体系维持在 60 °C, 搅拌下反应 6 小时, 经过滤、己烷洗涤后得到催化剂。

(2) 乙烯聚合: 条件同实施例 2, 聚合结果见表 1, 聚合物的颗粒形态分布见表 2。

表 1

	P _{C₂} MPa	P _{H₂} MPa	催化剂活性 kg/gcat	聚合物表观 密度 g/ml	聚合物熔融指 数 g/10min
实施例 1	0.6	0	103	0.34	
实施例 2	0.75	0.25	39.6	0.33	0.11
实施例 3	0.75	0.25	30.7	0.37	0.50
比较例 1	0.75	0.25	7.1	0.34	0.08
比较例 2	0.75	0.25	27.6	0.30	0.11

表 2 不同催化剂聚合物颗粒形态分布

	<105μm wt%	105~180 μmwt%	180~280 μmwt%	280~450 μmwt%	450~900 μmwt%	>900μm wt%
实施例 2	1.5	8.8	25.6	59.0	3.7	1.1
比较例 2	9.2	16.4	14.3	16.4	22.5	21.5

从表 1 所列的实施例 2、实施例 3、比较例 1、比较例 2 的

数据比较可以看出, 本发明催化剂用于乙烯聚合的活性较高, 从表 2 所列的实施例 2 与比较例 2 的数据比较可以看出, 本发明催化剂用于乙烯聚合后所得聚合物的颗粒分布较窄, 形态较好。

实施例 4:

(1) 催化剂合成: 仅将实施例 1 中乙醇改为丁醇, 加入量为 0.07mol, 其它条件同实施例 1。

(2) 乙烯聚合: 条件同实施例 1, 聚合结果见表 3。

实施例 5:

(1) 催化剂合成: 仅将实施例 1 中乙醇改为甲醇, 加入量为 0.16mol, 其它条件同实施例 1。

(2) 乙烯聚合: 条件同实施例 1, 聚合结果见表 3。

表 3

	醇类	$P_{C_2=}$ MPa	P_{H_2} MPa	催化剂活性 kg/gcat	聚合物表 观密度 g/ml
实施例 1	乙醇	0.6	0	103	0.34
实施例 4	丁醇	0.6	0	82.3	0.38
实施例 5	甲醇	0.6	0	22.0	0.27

实施例 6:

(1) 催化剂合成: 仅将乙醇的加入量由 0.017mol(1ml)改为 0.051(3ml), 其它条件同实施例 1。

(2) 乙烯聚合: 条件同实施例 1, 聚合结果见表 4。

实施例 7:

催化剂合成: 仅将乙醇的加入量由 0.017mol(1ml)改为 0.102(6ml), 其它条件同实施例 1。

(2) 乙烯聚合: 条件同实施例 1, 聚合结果见表 4。

实施例 8:

(1) 催化剂合成: 仅将乙醇的加入量由 0.017mol(1ml) 改为 0.204(12ml), 其它条件同实施例 1。

(2) 乙烯聚合: 条件同实施例 1, 聚合结果见表 4。

实施例 9:

(1) 催化剂合成: 仅在加入乙醇 1ml 的同时加入乙醚 1ml, 其它条件同实施例 1。

(2) 乙烯聚合: 条件同实施例 1, 聚合结果见表 4。

实施例 10:

(1) 催化剂合成: 只是将 0.032mol 环氧氯丙烷用量改为 0.07mol 和将 0.022mol 磷酸三丁酯改为 0.028mol 以及将加入乙醇换为加入乙醚 0.01mol(1ml), 其它条件同实施例 1。

(2) 乙烯聚合: 条件同实施例 1, 聚合结果见表 4。

表 4

	醇和醚的加入量	催化剂活性 Kg/gcat	聚合物表观密 度 g/ml
实施例 1	0.017mol	103	0.34
实施例 6	0.051mol	60.5	0.33
实施例 7	0.102mol	26.0	0.33
实施例 8	0.204mol	47.0	0.30
实施例 9	0.017mol+0.01mol 乙醚	15.0	0.30
实施例 10	0.01mol 乙醚	17.0	0.30

实施例 11:

(1) 催化剂合成: 仅在实施例 1 氯化镁的溶解过程中加入氯化锌 0.5 克, 其它条件同实施例 1。

(2) 乙烯聚合: 条件同实施例 1, 聚合结果见表 5。

实施例 12:

(1) 催化剂合成: 同实施例 11。

(2) 乙烯聚合: 条件同实施例 1, 仅将乙烯与氢气的压力

各改变为 0.5MPa，聚合结果见表 5。

实施例 13：

(1) 催化剂合成：同实施例 11。

(2) 乙烯聚合：条件同实施例 1，仅将乙烯与氢气的压力分别改变为 0.2MPa 和 0.4MPa，聚合结果见表 5。

实施例 14：

(1) 催化剂合成：条件同实施例 1。

(2) 乙烯聚合：条件同实施例 1，仅将乙烯与氢气的压力分别改变为 0.5MPa 和 0.5MPa，聚合结果见表 5。

实施例 15：

(1) 催化剂合成：条件同实施例 1。

(2) 乙烯聚合：条件同实施例 1，仅将乙烯与氢气的压力分别改变为 0.2MPa 和 0.4MPa，聚合结果见表 5。

表 5

	氯化锌的 加入量	P_{C_2} MPa	P_{H_2} MPa	聚合物熔 融指数 g/10min	聚合物表 观密度 g/ml
实施例 11	0.5g	0.75	0.25	0.14	0.34
实施例 12	0.5g	0.5	0.5	2.19	0.38
实施例 13	0.5g	0.2	0.4	7.76	0.27
实施例 2	0	0.75	0.25	0.11	
实施例 14	0	0.5	0.5	2.14	
实施例 15	0	0.2	0.4	6.47	
比较例 1	0	0.75	0.25	0.08	
比较例 1*	0	0.5	0.5	1.8	

*注：重复比较例 1 的试验，但如表 5 所列条件做适当改变。

从表 5 的数据比较可以看出，本发明中加入金属卤化物后，使催化剂在用于乙烯聚合过程中，用氢气来调节聚合物分子量的效

果更加明显。同时，也可看出本发明催化剂相对于中国专利 85100997.2 所述的催化剂，用于乙烯聚合时对于氢调的敏感性更强。

实施例 16

(1) 催化剂合成：同实施例 1

(2) 乙烯共聚合：在玻璃反应瓶中加入己烷 300ml，己烯 144ml，搅拌下加入三乙基铝 7.4ml，上述所制备的固体催化剂组分 14.7 毫克（以钛计为 0.01467mmol），升温至 55℃，再通入乙烯至 0.04MPa，在 55℃下，聚合 2 小时，聚合结果见表 6。

实施例 17

(1) 催化剂合成：同实施例 1

(2) 乙烯共聚合：容积为 2 升的不锈钢釜经 N₂ 充分置换后，在其中加入己烷 1000ml，三乙基铝 2.5mmol/l 己烷，己烯 30ml，上述实施例 1 所制备的固体催化剂组分 5.2 毫克（以钛计为 0.00508mmol），升温至 65℃，通入氢气使釜内压力达 0.1MPa（表压），停止加氢，再通入乙烯使釜内达 0.5MPa（表压），在 70℃下，聚合 2 小时，聚合结果见表 6。

比较例 3

(1) 催化剂合成：同比较例 2

(2) 乙烯共聚合：同实施例 17，聚合结果见表 6。

表 6

	P _{C₂} MPa	P _{H₂} MPa	己烯 ml	聚合物支化度 CH ₃ /1000C	聚合物密度 g/cm ³
实施例 16	0.04	0	44	16.9	0.908
实施例 17	0.4	0.1	30	4.9	0.923
比较例 3	0.4	0.1	30	2.7	0.944

本发明的催化剂用于乙烯的聚合或共聚合与现有技术相比具

有以下明显优点:

1. 由于本发明催化剂的含钛的固体催化剂组份 (A) 与中国专利 85100997.2 所公开的含钛的固体催化剂组份相比加入了给电子激活调节剂, 例如: 有机醇、有机醚等, 因此本发明催化剂用于乙烯聚合显示了很高的活性, 这一点从以下的数据比较便可以看出:

a. 本发明催化剂在 80 °C、氢气压力 0.25MPa、乙烯压力 0.75MPa 的条件下, 用于乙烯聚合 2 小时, 活性达 39.6kgPE/gcat,

b. 而中国专利 85100997.2 所述的催化剂在其说明书实施例 24 中公开的为在 85 °C、氢气压力 0.25MPa、乙烯压力 0.75MPa 的条件下, 乙烯聚合 2 小时, 聚合活性为 537KgPE/gTi(~10.7KgPE)gcat, 本发明人按中国专利 85100997.2 实施例 1 所述方法制备的催化剂在 80 °C、氢气压力 0.25MPa、乙烯压力 0.75MPa 的条件下, 乙烯聚合 2 小时, 所得的活性为 7.1KgPE/gcat。

2. 本发明催化剂每克催化剂的含钛量为 4 ~ 7 %, 而中国专利 85100997.2 所述的催化剂的含钛量仅为 ~ 2 %, 因此本发明催化剂提高了活性成分的利用率, 降低了催化剂的成本。

3. 本发明催化剂在制备过程中, 催化剂的粒子是一个溶解后再析出的过程, 最终得到的催化剂颗粒粗细较均匀, 因此在用于乙烯聚合后得所聚合物的颗粒形状较好, 表观密度较高, 一般为 0.33 ~ 0.39g/ml, 与日本 JP 49 - 51378 相比可提高 15 % 以上, 并且聚合物颗粒分布较窄, 与 JP 49 - 51378 相比 180 - 450 μ m 的颗粒比例由 30.7wt % 提高到 84wt %。

4. 本发明催化剂在制备过程中, 催化剂的固体颗粒形成之后, 不需要中国专利 85100997.2 所述的再用钛化合物活化, 因此合成工艺大大简化, 钛化合物的用量也大幅度减少, 减少了污染, 催化剂成本明显降低。

权 利 要 求

1. 用于乙烯聚合或共聚合的催化剂，其特征在于，包含如下组份：

A、含钛的固体催化剂组份，是通过卤化镁溶解于有机环氧化合物、有机磷化合物再加入给电子激活调节剂形成均匀溶液，再与至少一种助析出剂以及过渡金属钛的卤化物或其衍生物作用而得到，其中给电子激活剂选自有机醇、有机醚和/或它们的混合物，助析出剂为有机酸酐、有机酸、醚、酮的一种，

B、有机铝化合物，

组份 B 与组份 A 之间的比例，以铝与钛的摩尔比计为 5 ~ 1000。

2. 根据权利要求 1 所述的用于乙烯聚合或共聚合的催化剂，其特征在于，组分 A 所述的卤化镁在溶解形成均匀溶液的过程中，加入金属卤化物调节剂，其中金属卤化物选择铍、锌、铅、钙、汞、钒、铁、钴、镍的卤化物中的一种或它们的混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的用于乙烯聚合或共聚合的催化剂，其特征在于，组分 A 所述的卤化镁为二卤化镁、二卤化镁的水或醇的络合物、二卤化镁分子式中其中一个卤原子被烃基或卤烃氧基所置换的衍生物中的一种，或它们的混合物。

4. 根据权利要求 1 所述的用于乙烯聚合或共聚合的催化剂，其特征在于，所述的组分 A 所述的有机环氧化合物为环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、丁二烯氧化物、丁二烯双氧化物、环氧氯丙烷、甲基缩水甘油醚、二缩水甘油醚、四氢呋喃中的一种，或它们的混合物。

5. 根据权利要求 1 所述的用于乙烯聚合或共聚合的催化剂，其特征在于，所述的组分 A 所述的有机磷化合物为正磷酸三甲酯、正磷酸三乙酯、正磷酸三丁酯、正磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸苯甲酯中的一种，或它们的混

合物。

6. 根据权利要求1所述的用于乙烯聚合或共聚合的催化剂，其特征在于，所述的组分A所述的给电子体激活剂中的有机醇包括C₁ - C₈的直链醇或异构醇。

7. 根据权利要求1所述的用于乙烯聚合或共聚合的催化剂，其特征在于，所述的组分A所述的给电子体激活剂中的有机醚为低级脂肪醚。

8. 根据权利要求1所述的用于乙烯聚合或共聚合的催化剂，其特征在于，所述的组分A所述的给电子体激活剂中的有机醇为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、2-乙基己醇、正辛醇、丙三醇中的一种，或它们的混合物。

9. 根据权利要求1所述的用于乙烯聚合或共聚合的催化剂，其特征在于，所述的组分A所述的助析出剂为乙醇酐、邻苯二甲酸酐、丁二酸酐、顺丁烯二酸酐、均苯四甲酸二酐、醋酸、丙酸、丁酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙酮、甲乙酮、二苯酮、甲醚、乙醚、丙醚、丁醚、戊醚中的一种，或它们的混合物。

10. 根据权利要求1所述的用于乙烯聚合或共聚合的催化剂，其特征在于，所述的组分A所述的过渡金属Ti的卤化物或其衍生物为四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、四丁氧基钛、四乙氧基钛、一氯三乙氧基钛、二氯二乙氧基钛、三氯一乙氧基钛中的一种，或它们的混合物。

11. 根据权利要求1所述的用于乙烯聚合或共聚合的催化剂，其特征在于，所述的组分A中卤化镁与给电子激活剂的摩尔比为1: 0.005 ~ 15。

12. 根据权利要求1所述的用于乙烯聚合或共聚合的催化剂，其特征在于，所述的组分A中卤化镁与金属卤化物的摩尔比为1: 0 ~ 0.2。

13. 权利要求1 ~ 12任一项所述催化剂的制备方法，包括固体

催化剂组分 A 的制备步骤, 包括在搅拌下将卤化镁溶解在有机环氧化合物、有机磷化合物再加入给电子激活剂, 也可以加入金属卤化物、形成均匀透明溶液, 在助析出剂存在下, 在 $-35 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 温度下, 最好为 $-30 \sim 5^{\circ}\text{C}$, 将钛化合物滴入卤化镁均匀溶液或将卤化镁溶液滴入钛化合物中, 再将反应混合物升温至 $60 \sim 110^{\circ}\text{C}$, 将悬浮液在此温度下搅拌 10 分钟 ~ 10 小时, 停止搅拌后固体物从混合物溶液中析出, 过滤, 除去母液, 用甲苯和己烷洗涤固体物, 制得含钛的固体催化剂组份。

14. 权利要求 1 - 12 任一项所述催化剂在乙烯淤浆聚合中的应用。

15. 权利要求 1 - 12 任一项所述催化剂在乙烯气相聚合中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN99/00037

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08F4/65,10/02

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched(classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08F4/60,4/62,4/64,10/00,110/00,210/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the field searched

Electronic data base consulted during the international search(name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI,EPODOC,PAJ,EPPAT,USPAT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant claim No.
A	EP,A,752431 (FINA TECHNOLOGY,INC) 08.January 1997 (08.01.97) ,the whole document .	1-15
A	CN,A,85100997 (BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY) 10.January 1987(10.01.87),claims.	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason(as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

16.June 1999(16.06.99)

Date of mailing of the international search report

17 JUN 1999 (17.06.99)

Name and mailing address of the ISA/

The Chinese Patent Office
6, Xitucheng Road, Haidian District,
Beijing, 100088, China

Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Cao Xianpeng

Telephone No. (86 - 10) 62093057

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN99/00037

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
EP-A-752431	08-01-97	JP-A-9100313	15-04--97
CN-A-85100997	10-01-87	EP-AB-0258485	09-03-88
		JP-A-63075006	05-04-88
		JP-B-7080945	30-08-95
		US-A-4784983	15-11-88
		US-A-4861847	29-08-89

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN99/00037

A. 主题的分类

Int. Cl⁶ C08F4/65,10/02

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

Int. Cl⁶ C08F4/60,4/62,4/64,10/00,110/00,210/00

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

WPI,EPODOC,PAJ,EPPAT,USPAT

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 包括相关段落的说明	相关的权利要求编号
A	EP,A,752431 (FINA TECHNOLOGY,INC) 1997 年 1 月 8 日 (08.01.97),全文。	1 — 15
A	CN,A,85100997 (化工部北京化工研究院) 1987 年 1 月 10 日 (10.01.87),权利要求书。	1 — 15

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

“A” 明确表示了一般现有技术、不认为是特别相关的文件

“E” 在先文件, 但是在国际申请日的同一日或之后公布的

“L” 对优先权要求可能产生怀疑或者用来确定另一篇引用文件的公布日期或其它特殊理由而引用的文件(如详细说明)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他手段的文件

“P” 在国际申请日之前但迟于所要求的优先权日公布的文件

“T” 在国际申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

“X” 特别相关的文件; 当该文件被单独使用时, 要求保护的发明不能认为是新颖的或不能认为具有创造性

“Y” 特别相关的文件; 当该文件与其他一篇或多篇这类文件结合在一起, 这种结合对本领域技术人员是显而易见的, 要求保护的发明不能认为具有创造性

“&” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

16.6 月.1999(16.06.99)

国际检索报告邮寄日期

17.6 月 1999 (17.06.99)

国际检索单位名称和邮寄地址

国家知识产权局专利局

中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号:

86-10-62019451

受权官员

曹宪鹏

电话号码: (86 — 10) 62093057

国际检索报告
同族专利成员的情报

国际申请号

PCT/CN99/00037

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
EP-A-752431	08-01-97	JP-A-9100313	15-04--97
CN-A-85100997	10-01-87	EP-AB-0258485	09-03-88
		JP-A-63075006	05-04-88
		JP-B-7080945	30-08-95
		US-A-4784983	15-11-88
		US-A-4861847	29-08-89