

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>



[12] 发明专利说明书

C08F 4/654

C08F 4/02

C08F 10/00

[21] ZL 专利号 94103454.2

[45]授权公告日 1997年4月30日

[11] 授权公告号 CN 1034736C

[22]申请日 94.4.8 [24]颁证日 97.3.20

[21]申请号 94103454.2

[73]专利权人 中国科学院化学研究所

地址 100080北京市海淀区中关村北1街2号

[72]发明人 肖士镜 谢光华 王惠芳

周利蓉 贺大为

审查员 赵 洪

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 烯烃聚合载体催化剂体系及制备法

[57]摘要

一种由组分(A)、组分(B)、组分(C),组成的催化剂体系,用于烯烃聚合和共聚合,固体催化剂组分(A)由熔融的卤化镁醇合物经过金属细管压喷到冷却介质中固化成颗粒,再经过卤化钛和羧酸酯处理制备,其颗粒大小和分布可以控制,组分(B)在X-射线衍射谱中有特征反射峰出现,组分(B)为周期表I-III族金属有机铝化合物;组分(C)为有机硅烷化合物,此催化剂体系具有高活性和高定向能力,得到的聚合物形态好,粒度分布窄,堆密度高,流动性好等特点。

# 权 利 要 求 书

1、一种烯烃聚合用催化剂体系，其特征在于包括固体催化剂、烷基铝化合物和有机硅化合物，所述的固体催化剂中含有通式为： $Ti(OR)_nX_{4-n}$ ，式中X为卤素， $n=1-4$ ，R为烷基的钛化合物以及羧酸酯和卤化镁，所述的固体催化剂为球形微粒，粒度大小为 $44-250\mu$ ，比表面积为 $150-230M^2/g$ ，X射线衍射图中反射特征峰位于 $2\theta=4.62^\circ$ ， $28.72^\circ-32.5^\circ$ ， $41.04^\circ$ 和 $42.94^\circ$ ，在固体催化剂中按重量百分数主要含有钛=1.7-3.9%，镁=14.7-19.8%，氯=46.1~55.4%，羧酸酯=6.5-13.1%，所述的烷基铝化合物中烷基铝与固体催化剂中Ti原子摩尔比为10-1500，所述的有机硅化合物中硅原子与烷基铝化合物中铝原子比为0.1-0.4。

2、根据权利1一种烯烃聚合用催化剂体系，其特征在于所述的卤化镁为氯化镁、溴化镁、碘化镁及氟化镁。

3、根据权利要求1一种烯烃聚合用催化剂体系，其特征在于所述的钛化合物为 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $TiI_4$ 、 $Ti(OEt)_2Cl_2$ 、 $Ti(OEt)Cl_3$ 、 $Ti(Obu)_4$ 。

4、根据权利要求1所述的一种烯烃聚合用催化剂体系，其特征在于羧酸酯为脂肪族或芳香族单元或多元羧酸酯。

5、根据权利要求4所述的一种烯烃聚合用催化剂体系，其特征在于所述的羧酸酯为丁二酸二乙酯、丁二酸二丁酯、己二酸二丁酯、邻苯二甲酸二异辛酯。

6、根据权利要求1所述的一种烯烃聚合用催化剂体系，其特征在于所述的烷基铝化合物为 $Al(CH_3)_3$ 、 $Al(C_2H_5)_3$ 、 $Al(iC_4H_9)_3$ 、 $Al(C_4H_9)_3$ 。

7、根据权利要求1所述的一种烯烃聚合用催化剂体系，其特征在于有机硅化合物的通式为 $R_nSi(OR')_n$ ， $n=1-3$ ，R和R'为相同的或不不同的烷基、环烷基、芳基。

8、根据权利要求1所述的一种烯烃聚合用催化剂体系，其特征在于所述的硅原子与铝原子比为0.1-0.4。

9、一种烯烃聚合用的催化剂体系的制法，其特征在于所述的固体催化剂是按下述步骤顺序进行：

a. 卤化镁醇合物载体的制备，

将卤化镁、惰性分散剂、添加剂和醇加入到高压釜中，加热搅拌得到均匀溶液，醇与卤化镁的摩尔比为2.5~5。熔融反应温度为 $80-150^\circ C$ ，反应时间为1-8小时，卤化镁在分散剂中浓度为 $10-100g/L$ ，将熔融醇合物在搅拌下通过直径为0.5-3mm和长度为0.5-10米的细管喷至 $0^\circ C$ 以下的惰性冷液中固化成颗粒，得

到醇含量为1.5-3.0摩尔的卤化镁醇合物载体。

b. 将上述醇合物悬浮于冷却的四卤化钛，其浓度为20-100g/l，然后升温至80-130℃，加入羧酸酯，搅拌处理0.5小时，过滤得到固体催化剂。

10、根据权利要求9所述的一种烯烃聚合用催化剂的制法，其特征在于所述的卤化镁为氯化镁、溴化镁、碘化镁或氟化镁。

11、根据权利要求9所述的一种烯烃聚合用催化剂的制法，其特征在于所述的情性分散剂为煤油、凡士林油。

12、根据权利要求9所述的一种烯烃聚合用催化剂的制法，其特征在于所述的醇为C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>直链或异构醇。

13、根据权利要求9所述的一种烯烃聚合用催化剂的制法，其特征在于所述的添加剂为硅油或山梨糖醇酯。

# 说 明 书

---

## 烯烃聚合载体催化剂体系及制备法

当前用于烯烃聚合的高效载体催化剂有两种常用的制备方法。一种方法是使氯化镁溶于醇 (GB211066或特开昭5883006) 或有机磷化合物 (特开昭58—19307, CN8510097A) 生成均匀溶液, 然后将均匀溶液与低温的四氯化钛和给电子体作用,  $MgCl_2$ 析出, 同时得到含钛的 $MgCl_2$ 载体催化剂, 此种催化剂对烯烃聚合虽有较高活性和定向能力, 但按此方法制备的催化剂其形态和大小难以控制。

另一种方法是先将作为载体的 $MgCl_2$ 活化并形成一定形状 (如球形) 的颗粒, 然后将已成形的载体与四氯化钛和内给电子体进一步作用, 得到含钛载体催化剂。使镁化合物形成球形载体的方法有喷雾干燥, 高速搅抖或通过细管高速喷出等方法, 例如: 蒙埃公司专利 US·3953414 US411835, 是将 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 喷雾干燥成球形载体经脱水处理后, 再用 $TiCl_4$ 处理得到球形催化剂用于丙烯聚合, 其催化剂效率和定向能力都很低。Neste oy公司专利W087107620或GB2199763将 $MgCl_2$ 与乙醇的加合物的熔体喷到冷室固化成球形颗粒, 载钛后得到的催化剂对丙烯聚合虽有较高催化活性, 较高定向能力和堆密度, 但催化剂和聚合物的颗粒不易控制。蒙埃公司专利US4399054用 $MgCl_2$ 与乙醇, 硅油和矿物油一起加热, 熔化后用高压喷出或高速搅拌于冷却介质中固化成微颗粒, 但经载钛等处理得到的催化剂, 其丙烯聚合活性和定向能力都比较低, 而且得到的聚合物颗粒很小, 大部分在0.1-0.7mm。

近年来，外国公司在中国申请有关制备烯烃聚合球形催化剂技术的专利有ATO公司CN87102324A的反应法，壳牌公司CN86105015A的喷雾干燥法，得到的催化剂活性定向能力和聚合物堆密度等性能都相当差。还有用于烯烃聚合的希蒙特公司CN1047302A的高速搅拌法，这篇专利没有报导催化剂的活性、定向度等数据，专利权利要求未申请该催化剂的制备方法，而申请权利更宽的催化剂结构。

本发明的目的是提供一种烯烃聚合催化剂，用这种催化剂于烯烃聚合，不但有很高的催化活性，而且得到的聚合物有良好的颗粒形态，粒径分布窄，表观密度高，用于碳数在3或3以上的烯烃聚合可得到立体规正性很高的聚合物，本发明又一个目的是通过改变制备卤化镁载体条件来控制催化剂和聚合物的颗粒大小及其分布。

本发明的烯烃聚合高效催化剂体系，是由固体催化剂(A)，周期表I—III族金属有机化合物组份(B)及有机硅化合物组份(C)组成。(A)是含有卤化镁和羧酸酯的含钛固体催化剂，组份(B)和组份(C)是用于烯烃聚合反应中的催化剂体系组份。

本发明采用的卤化镁是氯化镁、溴化镁、碘化镁和氟化镁。使用的醇为 $C_1-C_5$ 的直链或异构醇，如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、异戊醇等，最好是乙醇。载体制备过程中使用的分散剂和冷剂是与卤化镁醇合物不混溶的惰性脂肪烃，如煤油、凡士林油、白油等，最好是煤油。分散剂和冷剂可以是相同或不同的烃。添加剂是硅油和非亲水性的表面活性剂，如司班（山梨糖醇酯）。

制备固体催化剂组份(A)，所用的四卤化钛或烷氧基卤化钛的

通式为  $Ti(OR)_nX_{4-n}$ ,  $n=1-4$ , X为卤素, R为烷基(相同或不同), 具体如  $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $TiI_4$ 、 $Ti(OEt)_3Cl_2$ 、 $Ti(OEt)Cl_3$ 、 $Ti(OBu)_4$ 等, 最好是  $TiCl_4$ 。所用的羧酸酯为脂肪族或芳香族单元或多元羧酸酯, 具体为丁二酸二乙酯、丁二酸二丁酯、己二酸二丁酯、邻苯二甲酸二异辛酯、苯甲酸乙酯、对甲氧基苯甲酸乙酯, 对甲氧基苯甲酸甲酯、对乙氧基苯甲酸乙酯等, 最好是邻苯二甲酸二异丁酯和邻苯二甲酸二丁酯。

本发明方法所得的固体催化剂组份(A)为具有良好形态的球形微粒, 平均为  $110\mu$ , 颗粒大小为  $44-250\mu$  可以通过改变卤化镁载体的制备条件来加以控制。比表面在  $150-230M^2/g$ 。组份(A)中卤化镁在  $2\theta = 4.62^\circ$  出现强反射,  $2\theta = 28.72^\circ - 32.50^\circ$  之间出现较强反射以及在  $2\theta$  为  $41.04^\circ$  和  $42.94^\circ$  出现特征反射峰。在固体催化剂中按重量百分数主要含有钛 =  $1.7-3.9\%$ , 镁 =  $14.7-19.8\%$ , 氯 =  $46.1-55.4\%$ , 羧酸酯 =  $6.5-13.1\%$ 。

本发明用于烯烃聚合的(B)组份为周期表 I—III 族金属有机化合物, 其通式为  $R_nAlX_{3-n}$ , 式中 R 为  $H, C_1-C_3$  的烃基, 主要是烷基, X 代表卤素, 主要是氯,  $n=1-3$ , 具体化合物如  $Al(CH_3)_3$ 、 $Al(C_2H_5)_3$ 、 $Al(iC_4H_9)_3$ 、 $Al(C_6H_5)_3$  等, 其中  $AlEt_3$  较好。烯烃聚合时, 烷基铝的用量是烷基铝与固体催化剂组份(A)中的钛摩尔比为  $10-1500$ , 最好是  $40-1000$ 。

本发明用于烯烃聚合的组份(C)为有机硅化物, 其通式为  $R_{4-n}Si(OR')_n$ ,  $n=1-3$ , R 和 R' 为相同或不不同的烷基、环烷基、芳基, 具体如二甲基二甲氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、

苯基三甲氧基硅烷、甲基环己烯二甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷等。

有机硅化合物的用量是组份(C)中的硅原子与组份(B)中的铝原子的摩尔比为0.04-1;以0.1-0.4最好。

采用本发明的催化剂体系可用于烯烃气相聚合,溶剂聚合和液相本体聚合,也可以用于烯烃共聚合,可用于间歇式聚合和连续式聚合。聚合可先进行或不进行予聚合。采用氢气作聚合物分子量调节剂。聚合温度:室温-150℃,以60℃-90℃为最好。

采用本发明的高效催化剂体系用于烯烃聚合和共聚合,除具有高活性、高定向能力、聚合物的高表观密度外,还有以下特点:

- 1、颗粒形态好(球形)粒度分布窄。
- 2、颗粒粒径大小及其粒径分布可调
- 3、与高速搅拌法等方法比较,氯化镁醇合物载体可以不脱醇,直接与 $TiCl_4$ 反应。
- 4、氯化镁醇合物可用乙醇等低碳醇,价格比较便宜。

本发明固体催化剂组份(A)的制备分二步工序:

1、卤化镁醇合物载体的制备:将卤化镁、惰性分散剂和醇加入高压釜中,加热搅拌得到均匀溶液,然后加或不加添加剂。醇与卤化镁的摩尔比是2.5-5,最好为2.5-3.5。熔融反应温度为80-150℃最好为100-132℃。反应时间1-8小时,以2-4小时为最好。卤化镁在分散剂中的浓度为10-100g/l,最好50-80g/l。

将高压釜中熔融醇合物在搅拌下通过适当长度的细管压至惰性

冷剂中，冷剂的温度在 $0^{\circ}\text{C}$ 以下，醇合物在冷液中固化成颗粒，过滤后用庚烷或己烷洗涤，在室温下干燥，得到一定粒度分布的卤化镁醇合物载体。干燥后的卤化镁醇合物含醇1.5-3.0摩尔。

细管直径为0.5-3mm，最好为1-2mm，长度为0.5-10米，最好为1.5-5米，长与直径比在500-5000之间。

## 2、固体催化剂的制备：

将上述卤化镁醇合物悬浮于冷却的四卤化钛中，其浓度为20-100g/l，最好是40-60g/l。然后升温至 $80^{\circ}\text{C}$ - $130^{\circ}\text{C}$ 加入羧酸酯，在该温度下搅拌处理0.5-3小时，然后过滤，再用四卤化钛重复处理一次，过滤后用己烷洗3-5次，便得到固体催化剂组份(A)。

本发明聚合反应条件和操作方法：用于烯烃聚合反应的本发明催化剂体系的组份(B)和组份(C)是分别使用国产的已有产品，其用量为组分(B)与组份(A)中钛的摩尔比为20-1500，最好为40-1000，组份(C)与组份(A)中钛的摩尔比为10-100，最好为25-60。

本发明催化剂体系用于烯烃液相本体聚合的条件和方法，先将高压釜用氮气充分清洗置换，然后依次加入液体丙烯、组份(B)如烷基铝、组份(C)有机硅烷化合物。搅拌10分钟，再加入上述固体催化剂组份(A)，再加入同量丙烯，加一定量的氢气。聚合温度为室温至 $150^{\circ}\text{C}$ ，最好为 $60^{\circ}\text{C}$ - $80^{\circ}\text{C}$ 。聚合时间为1-4小时，最好为2小时将多余的丙烯放掉，自然冷却至室温，打开釜盖，收集聚合物。

## 实施例1、

### 固体催化剂组分(A)的制备



### (1) $\text{MgCl}_2$ 醇合物载体的制备

取无水 $\text{MgCl}_2$  24g (25.2毫克分子)、390ml白凡士林油、乙醇50ml (850mM)、硅油10ml和司班2ml, 置于高压反应釜中, 搅拌加热至 $130^\circ\text{C}$ , 在此温度下维持3小时, 使固体完全溶解。然后通氮气使釜中压力升至1.0MPa, 开出料阀, 使釜中混合物通过直径1.2mm, 长3.5米的细管, 喷入搅拌下的2.5升和 $-40^\circ\text{C}$ 的煤油中。将收集到的全部混合物过滤, 用己烷洗5次。在室温下干燥。干燥后的 $\text{MgCl}_2$ 醇合物颗粒为球形颗粒, 每摩尔 $\text{MgCl}_2$ 含醇1.7摩尔。

### (2) 固体催化剂组分(A)的制备

取8克上述醇合物加入到 $-10^\circ\text{C}$ 的160ml  $\text{TiCl}_4$ 中, 在搅拌下2.5小时升温至 $110^\circ\text{C}$ , 加入1.4ml的邻苯二甲酸二丁酯。在此温度下继续反应2小时, 过滤后, 再加160ml  $\text{TiCl}_4$ , 在 $110^\circ\text{C}$ 处理1.5小时, 过滤、用己烷洗4次, 负压干燥得固体催化剂组分(A): Ti=3.2%、Mg18.4%、Cl50.3%、酯13.1%、比表面积 $230\text{M}^2/\text{g}$ 的催化剂。其中氯化镁在 $2\theta=4.62^\circ$ 出现强反射,  $2\theta=28.72^\circ-32.50^\circ$ 之间出现较强反射以及在 $2\theta$ 为 $41.04^\circ$ 和 $42.94^\circ$ 出现反射峰。

### 液相本体聚合反应:

将容积为3升高压釜, 用 $\text{N}_2$ 气或丙烯充分置换后, 依次加1升液体丙烯、三乙基铝10毫摩尔和二苯基二甲氧基硅烷0.5毫摩尔, 搅拌15分钟后加上述固体催化剂组分(A) 15mg, 再加液体丙烯1升, 加氢(0.07升)升温至 $70^\circ\text{C}$ 。聚合2小时, 得聚合物405克, 其结果列于表1, 聚合物颗粒分布列于表2。

## 实施例2

在催化剂体系组分(A)制备中，将实例1MgCl<sub>2</sub>醇合物颗粒制备中的反应釜中的压力改为1.2Mpa，其余条件和方法均与实例1相同。MgCl<sub>2</sub>醇合物含醇46.1%(1.77摩尔)、催化剂(A)组份Ti2.8%、Mg19.8% Cl 54.3%、酯8.5%。液相丙烯本体聚合同实例1。其结果列于表1。聚合物颗粒分布列于表2。

## 实例3

在催化剂体系组份(A)制备中，将实例1MgCl<sub>2</sub>醇合物颗粒制备中的反应器的压力改为1.5Mpa，其余条件和方法均与实例1相同。MgCl<sub>2</sub>醇合物含醇45.8%(1.75摩尔)，此催化剂(A)组份Ti2.9%，Mg19.5%、Cl 55.4%、酯9.0%。聚合条件同实例1。其结果列于表1。聚合物粒度分布列于表2。

## 实施例4、

在催化剂的制备中，不加硅油和司班，其他加料量 and 操作条件都与实例2相同。聚合条件与实例1相同。MgCl<sub>2</sub>醇合物含醇41.5%(1.47摩尔)，催化剂(A)：Ti2.3%、Mg17.6%、Cl52.4%、酯8.2%。聚合结果如表1。聚丙烯粒度分布示于表2。

表1、催化剂的催化聚合反应结果

实 例	MgCl <sub>2</sub> 醇合物 添加剂	MgCl <sub>2</sub> 醇合物 制备压力 (Mpa)	催化剂 效率 (万gpp/gCat)	聚 丙 烯		
				等规度 (%)	堆密度 (g/ml)	熔融指数 (g/10min)
实例1	硅油、司班	1.0	2.7	99.1	0.45	1.7
实例2	硅油、司班	1.2	2.4	99.3	0.45	1.5
实例3	硅油、司班	1.5	2.4	99.2	0.46	1.3
实例4	无	1.2	2.3	98.3	0.43	1.9

表2、聚合物粒度分布

实 例	喷压 MPa	>5600 μ	>4000 μ	>2000 μ	>840 μ	>350 μ	>250 μ	>150 μ
实例1	1.0	7.0%	20.7%	41.2%	23.1%	7.6%	0.4%	
实例2	1.2	4.3%	23.0%	32.2%	30.9%	8.9 %	0.7%	
实例3	1.5		11.6%	23.0%	52.5%	11.9%	1.0%	
实例4	1.2			2.1%	23.9%	71.2%	2.4%	0.4%

## 实例5

### I MgCl<sub>2</sub>醇合物的制备

取无水MgCl<sub>2</sub>22g、煤油400ml、乙醇46ml、置于高压釜中,在搅拌下加热至125℃,在此温度下维持2小时,待固体完全溶解后再通N<sub>2</sub>气,使釜压升至0.8Mpa,开出料阀、釜中物通过直径0.8mm、长2.8米的细管,喷入3.0升煤油中,收集全部混合物过滤。用已烷洗4次,在室温下干燥,即得MgCl<sub>2</sub>醇合物,醇含量46.5%(W/W)。

II. 催化剂组分(A)的制备和丙烯聚合条件与实例1相同。催化剂组份(A):Ti1.7%、Mg15.3%、Cl46.3%、酯9.7%。

III. 液相丙烯聚合结果列于表3

### 实例6

#### 1、MgCl<sub>2</sub>醇合物的制备

取无水MgCl<sub>2</sub>24g、白油400ml、乙醇50ml,置于高压釜中,搅拌加热至120℃,在此温度下保持2小时,通N<sub>2</sub>气使釜内压力为0.8Mpa 开出料阀使釜中混合物通过直径1.2mm,长3.5米的细管,喷入搅拌下的3升煤油中,待固体析出后过滤,用已烷洗5次,在室温下干燥。

2、催化剂组分(A)的制备条件同实例1,得到的固体催化剂的组份:Ti2.0%、Mg14.7%、Cl.46.1%、酯8.8%。

3、液相丙烯本体聚合条件同实例1,其结果列于表3。

### 实例7

在制备MgCl<sub>2</sub>醇合物中,加料量同实例6,冷剂由煤油改为200#矿物油,其他条件同实例1。所得催化剂的组分:Ti 2.9%、Mg19.1%、Cl 54.5%、酯7.1%。丙烯本体聚合同实例1,其结果见表3。

### 实例8

1、在制备 $MgCl_2$ 醇合物时，加料量同实例6，冷剂由煤油改为庚烷，其他条件同实例1。所得 $MgCl_2$ 醇合物为每摩尔 $MgCl_2$ 含醇1.5摩尔。

2、催化剂的制备同实例1，所得催化剂的组份：Ti3.9%、Mg15.5%、Cl 52.9%、酯7.5%。其聚合结果见表3。聚合物粒度分布见表4。

### 实例9、10

在制备 $MgCl_2$ 醇合物加料量同实例6，只是由白油改为白凡士林油，冷剂同实例7、8，其结果见表3。聚合物的粒度分布见表4。

表3 催化剂的聚合反应结果

实例	催化剂效率 (万gpp/g. Cat)	聚 合 物		
		等规度 (%)	堆密度 (g/ml)	熔融指数 (g/10min)
实例5	1.6	98.9	0.45	1.4
实例6	1.9	98.8	0.45	1.6
实例7	2.4	98.9	0.43	1.3
实例8	2.3	99.0	0.39	1.7
实例9	1.8	98.5	0.41	1.2
实例10	1.9	98.4	0.39	1.3

表4 聚合物的粒度分布

粒度 实例	>200 μ %	>840 μ %	>350 μ %	>250 μ %	>180 μ %	>150 μ %	>120 μ %
实例7	20.1	53.1	20.4	5.0	0.6	0.6	0.2
实例8	22.3	38.6	35.2	2.4	0.6	0.5	0.4
实例9	19.7	50.1	23.6	5.0	0.8	0.5	0.3
实例10	17.8	39.9	38.2	2.9	0.6	0.4	0.2

实例11

1、Mgcl<sub>2</sub>醇合物的制备

取无水Mgcl<sub>2</sub> 24g、白凡士林油300ml、硅油10ml，乙醇50ml，其他条件同实例1。其结果列于表5。

实例12、13、14

Mgcl<sub>2</sub>醇合物的制备，改变硅油的加入量，其他条件同实例1，其结果列于表5。

表5 添加剂对催化剂性能的影响

实例	添加剂 (ml)	催化剂效率 (万gpp/gCat)	聚 丙 烯	
			等规度 %	堆密度 (g/ml)
实例11	10	1.5	98.1	0.45
实例12	20	1.4	97.3	0.43
实例13	50	1.9	96.7	0.40
实例14	100	1.6	96.1	0.39

### 实例15、16、17

在催化剂的制备中，将实例1中的邻苯二甲酸二丁酯改为邻苯二甲酸二异丁酯，或对氧基苯甲酸乙酯、己二酸二丁酯，其加入量和制备条件与实例1相同，聚合条件也与实例1相同，结果见表6。

表6 羧酸酯处理剂对催化剂性能的影响

实例	催化剂酯含量	催化剂效率 (万gpp/gat)	聚合物等规度	聚合物堆密度(g/ml)	加入的酯
实例1	11.5%	2.7	98.9%	0.45	邻苯二甲酸二丁酯
实例15	10.1%	2.6	98.8%	0.45	邻苯二甲酸二异丁酯
实例16	8.2%	1.8	96.1%	0.42	对甲氧基苯甲酸乙酯
实例17	6.5%	1.4	94.2%	0.40	己二酸二丁酯

### 实例18、19、20

在制备催化剂时，加酯的温度不同，加酯量和其他条件与实例1相同，其结果列于表7。

表7 加酯的温度对催化剂性能的影响

实例	加酯温度(°C)	催化剂效率 (万gpp/gcat)	聚合物等规度 (%)	聚合物准密度 (g/ml)
实例18	40	3.4	98.7	0.45
实例19	60	3.2	97.5	0.46
实例20	80	3.2	97.5	0.43

实例21、22、23、24

用实例1制备的催化剂(A)，改变聚合加氢量，其他条件与实例1相同。其结果列于表8。

表8、加氢量对聚合物的影响

实例	加氢气量 (l)	催化剂效率 (万gpp/gcat)	聚 合 物		
			等规度 (%)	堆密度 (g/ml)	熔融指数 (g/10min)
实例21	0.12	3.2	98.7	0.45	2.5
实例22	0.18	3.2	98.6	0.45	3.8
实例23	0.6	3.5	97.0	0.45	28.0
实例24	1.1	3.6	95.0	0.45	60.1

实例25、26、27、28

采用实例1制备的催化剂，改变聚合温度，聚合条件与实例1相同，其结果列于表9。

表9、聚合温度对催化剂性能的影响

实例	聚合温度 (°C)	催化剂效率 万gpp/gCat	聚 合 物		
			等规度 (%)	堆密度 (g/ml)	熔融指数 (g/10min)
实例25	60	2.7	95.3	0.42	6.1
实例26	70	3.5	99.7	0.47	2.2
实例27	80	3.1	99.4	0.45	2.3
实例28	90	2.4	94.9	0.42	5.1



## 实例29、30、31、32

采用实例1制备的催化剂，改变聚合时间，聚合条件与实例1相同。其结果列于表10。粒度分布列于表11。

表10、聚合反应时间对催化剂性能的影响

实例	聚合时间 (hr)	催化剂效率 (万gpp/gCat)	聚 合 物		
			等规度 (%)	堆密度 (g/ml)	熔融指数 (g/10min)
实例29	1	1.8	98.6	0.43	4.0
实例30	2	2.8	98.7	0.45	3.5
实例31	3	3.2	98.5	0.46	2.1
实例32	4	3.8	98.3	0.48	2.0

表11、聚合物粒度分布

实例	聚合时间 (hr)	聚 合 物 粒 度					
		>4000 $\mu$	>2800 $\mu$	>2000 $\mu$	>840 $\mu$	>350 $\mu$	>180 $\mu$
实例29	1	6.0%	10.2%	30.1%	32.2%	20.2%	1.3%
实例30	2	10%	15.1%	45%	21.9%	8.0%	/
实例31	3	10.2%	20.1%	46.9%	17.0%	5.8%	/
实例32	4	12%	24.5%	48.7%	12.8%	2.0%	/