



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93118601.3

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

[45]授权公告日 1996 年 8 月 14 日

C08F 4 / 645

[24]颁证日 96.3.23

[21]申请号 93118601.3

[22]申请日 93.10.5

[30]优先权

[32]92.10.5 [33]JP[31]266068 / 92

[73]专利权人 三井石油化学工业株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 木冈护 屋敷恒雄

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

C08F 4 / 65

代理人 吴惠中

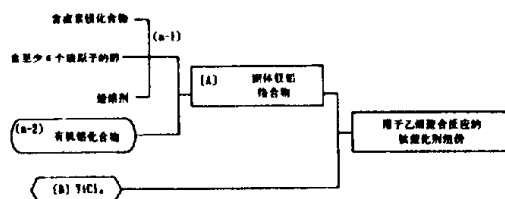
C08F110 / 02

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份以及  
乙烯聚合反应催化剂

[57]摘要

提示了用于乙烯聚合反应的催化剂组份，它是通过[A]含镁，卤素，铝和含至少 6 个碳原子的烷氧基和 / 或醇的固体镁铝配合物，与[B]四价钛化合物反应制得。固体镁铝化合物[A]是由 (a-1) 由含卤素的镁化合物，含至少 6 个碳原子的醇和烃溶剂组成的镁溶液，与 (a-2) 有机铝化合物反应得到。还揭示了用于乙烯聚合反应的方法，包括在用于乙烯聚合的催化剂存在下将乙烯聚合或将乙烯与具有 3 到 20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃共聚合，该所述用于乙烯聚合反应的催化剂包括：[I]上述用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份和[II]有机铝化合物催化剂组份



# 权 利 要 求 书

---

1. 一种用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份,它是通过下列物质的接触而制得的:

[A]一种含有镁,卤素,铝和含至少6个碳原子的烷氧基和/或醇的不含还原性有机基团的固体镁铝配合物,所述配合物通过下列物质的接触而得:

(a-1) 一种由含有卤素的镁化合物,含至少6个碳原子的醇和烃溶剂所形成的镁溶液,与

(a-2) 一种有机铝化合物;

[B]一种四价钛化合物;

其特征在于钛催化剂组份中所含的钛原子为四价以及烷氧基和/或醇比钛的摩尔比为0.26到6.0。

2. 如权利要求1所述的用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份,其中钛催化剂组份是通过固体镁铝配合物[A]与四价钛化合物[B]在烃溶剂中反应得到的。

3. 如权利要求1所述的用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份,其中钛催化剂组份通过固体镁铝配合物[A]与四价钛化合物[B]在50到120℃间,在烃溶剂中反应制得。

4. 一种用于乙烯聚合反应的预聚合过的钛催化剂组份,它是通过烯烃与一种催化剂预聚合而得到的,所述催化剂包括:

[I]一种用于乙烯聚合反应的钛催化剂,它由下列物质接触而得到:

[A]一种含有镁,卤素,铝和含至少6个碳原子的烷氧基和/或醇的不含还原性的有机基团的固体镁铝配合物,所述配合物通过下列物质接触而得:

(a-1) 一种由含有卤素的镁化合物，含至少 6 个碳原子的醇和烃溶剂所形成的镁溶液，与

(a-2) 一种有机铝化合物；

[B] 一种四价钛化合物；

其特征在于钛催化剂组份中所含的钛原子为四价以及烷氧基和/或醇比钛的摩尔比为 0.26 到 6.0，以及

[II] 一种有机铝化合物。

5. 用于乙烯聚合反应的催化剂，它包括：

如权利要求 1 所述的用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份，和 [II] 有机铝化合物。

6. 用于乙烯聚合反应的催化剂，它包括：

如权利要求 4 所述的用于乙烯聚合反应的烯烃预聚合过的钛催化剂组份，和

[II] 有机铝化合物。

# 说明书

## 用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份 以及乙烯聚合反应催化剂

本发明涉及用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份,用它可以制得具有狭窄的颗粒大小分布范围的乙烯聚合物且它具有高的聚合活性,又涉及包括钛催化剂组份的乙烯聚合催化剂,还涉及使用这种乙烯聚合催化剂的乙烯聚合方法。

对于制备这类乙烯聚合物,已有技术中通常已知的是在齐格勒催化剂存在下乙烯与 $\alpha$ -烯烃的共聚或乙烯的聚合方法。在该方法中,广泛选用一种高温溶液聚合,其中聚合反应在一种烃溶剂中进行,温度高于所得聚合物的熔点。但是如果要得到高分子量的聚合物,则必须降低聚合物溶液中的聚合物浓度,因为聚合物溶液的粘度会随分子量增加而变高。结果发生聚合物生产能力低的问题。

另一方面,在用淤浆聚合法进行聚合反应时,会存在其它问题。即,所得聚合物极易溶胀于聚合溶剂中,结果,淤浆浓度很难增加而且难以进行长期连续的聚合反应。

本发明者研究了上述已有技术中所遇到的这些问题,并建议了一种用于乙烯聚合的钛催化剂组份,例如在日本专利公开公布号195108/1985中所述的。该钛催化剂组份作为一种淤浆有极好的处理性能,且可在高浓度淤浆中进行聚合反应操作。在钛催化剂中,高于70%(重量)的钛原子被还原成三价态。通过使用这类钛催化剂组份,可以在高聚合反应活性的情况下制得具有极好组成(共聚物)分布的乙烯聚合物。

如上所述,通过使用在日本专利公开公布号195108/1985中揭

示的用于乙烯聚合反应的催化剂组份，乙烯能在高聚合活性的情况下进行聚合，并且，可以得到具有狭窄组成分布和极好的形态的乙烯共聚物。但是现在迫切希望有一种用于乙烯聚合的钛催化剂组份，使用这种催化剂可以在高聚合活性的情况下制得乙烯聚合物。

此外，日本专利公开公布号 45404/1988 揭示了一种制备固体钛催化剂组份的方法。在该方法中，固体钛催化剂组份是通过镁铝配合物反应，由含卤素镁的醇溶液与有机铝化合物得到的，具有无活性氢的电子给体和四氯化钛相互反应。该方法得到的固体钛催化剂组份具有良好的颗粒大小分布，因此通过使用含这种固体钛催化剂组份的催化剂而得到的聚烯烃也具有良好的颗粒大小分布。然而，一直迫切希望有一种用于乙烯聚合的具有优越催化活性的固体钛催化剂的出现。

此外，日本专利公开公布号 159806/1982 揭示了：

一种固体钛催化剂组份，它是通过将由含卤素的镁和一种含有机铝化合物的醇反应而得到的一个反应产物( $a_1$ )，与含卤素的钛化合物相接触而制得的。所述的固体钛催化剂组份具有烷氧基和/或醇比钛的摩尔比不大于 0.25；

一种固体钛催化剂组份，它是通过将含卤素的镁与含有机铝化合物的醇反应而得的产物( $a_1$ )和含卤素的钛化合物接触，并进一步将所得产物与有机铝卤化物(卤化剂)反应而制得的。所述固体钛催化剂具有烷氧基和/或醇比钛的摩尔比不大于 0.9；以及

一种固体钛催化剂组份，它是通过将含卤素的镁和含有机铝化合物的醇反应而得的产物( $a_1$ )与有机铝卤化物(卤化剂)接触，并进一步将所得产物与含卤素的钛化合物接触，再将所得产物与有机铝卤化物(卤化剂)反应而制得的。所述的固体钛催化剂组份具有烷氧基和/或醇比钛的摩尔比为不大于 0.9。

在这种固体钛催化剂组份中， $Ti^{3+}/Ti^{4+}$ 摩尔比为 2.0 到 10，绝

大多数四价钛原子被还原成三价态。通过使用这类催化剂组份，乙烯可具有高聚合活性地聚合。然而进一步所希望的是用于乙烯聚合反应的固体钛催化剂组份的出现，它具有狭窄的颗粒大小范围，且通过使用它，乙烯可以更高聚合活性进行聚合。

此外，日本专利公开公布号 91106/1992 揭示了一种通过下列各物相互反应所得的固体钛催化剂组份：

由含卤素的铝、醇和烃溶剂形成的溶液与有机铝反应所得的固体镁铝配合物，

液态的四价钛化合物，以及

矾化合物，锆化合物或铪化合物。

在上述日本专利公开公布号 91106/1992 的对照例中，揭示了一个实验，在其中 2-乙基己氧钛三氯化物用作四价钛化合物，未表明使用矾化合物。

在上述所得的这种固体钛催化剂组份中，绝大多数钛原子被还原成三价态，且催化剂组份用于乙烯聚合反应中时活性很低。因此，现在需要一种用于乙烯聚合反应中的具有更高活性的固体催化剂组份。

因此，本发明的目的是提供一种用在乙烯聚合反应中的钛催化剂组份，通过使用它，可以制得颗粒大小分布范围窄的乙烯聚合物，并具有高聚合活性；提供一种含钛催化剂组份的乙烯聚合反应催化剂以及提供一种应用这种钛催化剂组份的乙烯聚合方法。

本发明的用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份是通过下列各物反应而得的用于乙烯聚合的钛催化剂组份：

[A] 含有镁、卤素、铝和含至少 6 个碳原子的烷氧基和/或醇的固体镁铝配合物，所述配合物系由下列各物反应而得：

(a-1) 由含有卤素的镁化合物、含至少 6 个碳原子的醇和烃溶剂形成的镁溶液，与

(a-2) 有机铝化合物；

[B] 四价钛化合物，

其中钛催化剂组份中所含的钛原子基本上为四价以及烷氧基和/或醇比钛(OR/Ti)的摩尔比为 0.26 到 6.0。

这种用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份含有，作为必要组份，镁，卤素，铝，含有至少 6 个碳原子的烷氧基和/或醇以及钛。

本发明的用于乙烯聚合的预聚合过的钛催化剂组份[I]'是通过将一种烯烃预聚合到上述钛催化剂组份[I]而得到的。

本发明的第一乙烯聚合反应催化剂包含钛催化剂组份[I]和有机铝化合物[II]。

本发明的第二乙烯聚合反应催化剂包含预聚合过的钛催化剂组份[I]'和有机铝化合物[II]。

本发明的乙烯聚合法包括在乙烯聚合催化剂存在下使乙烯聚合或使乙烯与含 3 到 20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃共聚。

图 1 表示本发明的用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份的制备方法的步骤。

下文将详述本发明的用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份，含有钛催化剂组份的用于乙烯聚合反应的催化剂以及用钛催化剂组份使乙烯(共)聚合的方法。

本文所用的术语“聚合反应”含义不限于“均聚反应”，也包括“共聚反应”。同样，文中所用术语“聚合物”的含义也不局限于“均聚物”，还可包括“共聚物”。

图 1 为本发明的用于乙烯聚合反应的钛催化剂组分的制备方法的一个例子的说明图。

本发明的用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份系通过下列各物反应而得：

[A] 含镁、卤素、铝和含至少 6 个碳原子的烷氧基和/或醇的

固体镁铝配合物，所述配合物系通过下列各物反应而得：

(a-1) 由含卤素的镁化合物，含至少 6 个碳原子的醇和烃溶剂形成的镁溶液，

(a-2) 有机铝化合物反应；与

[B] 四价钛化合物。

首先，下面将叙述含镁，卤，铝和具有至少 6 个碳原子的烷氧基和/或醇的固体镁铝配合物[A]。

固体镁铝配合物[A]是通过下列各物反应而制得的：

(a-1) 由含卤素的镁化合物，含至少 6 个碳原子的醇和烃溶剂形成的镁溶液，

(a-2) 有机铝化合物。

在固体镁铝配合物[A]中，Al/Mg 的原子比(Al:铝, Mg:镁)一般为 0.05 到 1, 较佳的为 0.08 到 0.7, 更佳的为 0.12 到 0.6。烷氧基和/或含至少 6 个碳原子的醇的量，以 1 重量份镁为基准，一般为 0.5 到 15 重量份，较佳的为 2 到 13 重量份，更好的为 5 到 10 重量份， $X^1/Mg$  的原子比( $X^1$ :卤素)一般为 1 到 3, 较佳的为 1.5 到 2.5。

固体镁铝配合物[A]须是颗粒状的，固体镁铝配合物颗粒的直径较佳的为 1 到  $200\mu m$ , 更佳的为 2 到  $100\mu m$ 。关于配合物[A]的颗粒大小分配，则几何标准偏差较好的为 1.0 到 2.0, 尤其好的为 1.0 到 1.8。

本发明中用于制备镁溶液(a-1)中所用的含卤素的镁化合物的具体实例包括：

卤化镁，如氯化镁，溴化镁，碘化镁和氟化镁；

烷氧基卤化镁，如氯化甲氧基镁，氯化乙氧基镁，氯化异丙氧基镁，氯化丁氧基镁和氯化辛氧基镁；以及

芳氧基卤化镁，如氯化苯氧基镁和氯化甲苯氧基镁。

这类化合物可以配合物或以与另一金属的复盐形式被使用，或



以与另一金属化合物的混和物形式被使用。

其中，较佳的是卤化镁和烷氧基卤化镁；更佳的是氯化镁和氯化烷氧基镁；最好的是氯化镁。

这些化合物可单独或混和使用。

镁化合物溶液(a-1)在本发明中以液态使用，是由含卤的镁化合物，和具有6个碳原子的醇和烃溶剂制成的。

本发明所用的具有至少6个碳原子的醇的具体实例包括：

脂族醇，如2-甲基戊醇，2-乙基戊醇，2-乙基丁醇，正庚醇，正辛醇，2-乙基己醇，癸醇，十二烷醇，十四烷醇，十一烷醇，油醇和硬脂醇；

脂环醇，如环己醇和甲基环己醇；

芳族醇，如苄醇，甲基苄醇，异丙基苄醇， $\alpha$ -甲基苄醇和 $\alpha$ ， $\alpha$ -二甲基苄醇；和

含烷氧基的脂族醇，如正丁基溶纤剂和1-丁氧基-2-丙醇。

较好的是含至少7个碳原子的醇。

其中，尤其好的是2-乙基己醇。

这些醇可单独或混和使用。

当将含卤素的镁化合物，含至少6个碳原子的醇和烃溶剂相互反应时，含卤的镁化合物是溶解在烃溶剂中使成为镁溶液的。

烃溶剂的具体实例包括：

脂族烃，如丙烷，丁烷，正戊烷，异戊烷，正己烷，异己烷，正庚烷，正辛烷，异辛烷，正癸烷，正十二烷和煤油；

脂环烃，如环戊烷，甲基环戊烷，环己烷和甲基环己烷；

芳族烃，如苯，甲苯和二甲苯；及

卤代烃，如二氯甲烷，乙基氯，二氯乙烷和氯苯。

其中，较好的是使用脂族烃，尤其是3到10个碳原子的脂族烃。

这些烃溶剂可单独或混和使用。

含卤素的镁化合物，含至少 6 个碳原子的醇和烃溶剂的互相反应通常是在不低于室温，较佳的是不低于 65°C，更佳的是约 80—300°C，最佳的是约 100 到约 200°C 间进行 15 分钟到 5 小时，较佳的是 30 分钟到 3 小时，但这些条件随所用化合物及醇等而改变。

所用醇的量，对每 1 摩尔的含卤素的镁化合物而言，一般不低于 1mol，较佳的是约 1.5 到约 20mol，更佳的是约 2.0 到约 12 摩尔，但该含量随所用镁化合物和所用的溶剂等而改变。

通过镁溶液(a-1)与有机铝化合物(a-2)的反应，得到固体镁铝配合物[A]。

本发明中，较好地被用作有机铝化合物(a-2)的是，例如，下式(iv)所表示的有机铝化合物：



其中 R<sup>n</sup> 为 1 到 12 个碳原子的烃基，X 是卤原子或氢，以及 n 为 1 到 3。

1 到 12 个碳原子的烃基包括烷基，环烷基和芳基。这类基团的实例包括甲基，乙基，正丙基，异丙基，异丁基，戊基，己基，辛基，环戊基，环己基，苯基和甲苯基。

有机铝化合物(a-2)的具体实例包括：

三烷基铝，如三甲基铝，三乙基铝，三异丙基铝，三异丁基铝，三辛基铝和三-2-乙基己基铝；

链烯基铝，如异戊二烯基铝；

二烷基铝卤化物，如氯化二甲基铝，氯化二乙基铝，氯化二异丙基铝，氯化二异丁基铝和溴化三甲基铝；

烷基铝倍半卤化物，如倍半氯化甲基铝，倍半氯化乙基铝，倍半氯化异丙基铝，倍半氯化丁基铝和倍半溴化乙基铝；

烷基铝二卤化物，如二氯化甲基铝，二氯化乙基铝，二氯化异

丙基铝和二溴化乙基铝；和

烷基铝氢化物，如氢化二乙基铝和氢化二异丁基铝。

下式(V)代表的化合物也可用作有机铝化合物：



式中  $R^n$  与上式(iv)中的  $R^n$  相同； $n$  为 1 或 2； $Y$  是  $-OR^b$ ， $-OSiR^c_3$ ， $-OAlR^d_2$ ， $-NR^e_2$ ， $-SiR^f_3$  或  $-N(R^g)AlR^h_2$  (其中  $R^b$ ， $R^c$ ， $R^d$  和  $R^h$  各为甲基，乙基，异丙基，异丁基，环己基或苯基； $R^e$  是氢，甲基，乙基，异丙基，苯基或三甲基甲硅烷基；以及  $R^f$  和  $R^g$  各为甲基或乙基)。

这类有机铝化合物的具体实例包括：

(1) 式  $R^n Al(OR^b)_{3-n}$  化合物，如二甲基铝甲氧化物，二乙基铝乙氧化物和二异丁基铝甲氧化物；

(2) 式  $R^n Al(OSiR^c_3)_{3-n}$  化合物，如  $Et_2Al(OSiMe_3)$ ， $(iso-Bu)_2Al(OSiMe_3)$  和  $(iso-Bu)_2Al(OSiEt_3)$ ；

(3) 式  $R^n Al(OAlR^d_2)_{3-n}$  化合物，如  $Et_2AlOAlEt_2$  和  $(iso-Bu)_2AlOAl(iso-Bu)_2$ ；

(4) 式  $R^n Al(NR^e_2)_{3-n}$  化合物，如  $Me_2AlNEt_2$ ， $Et_2AlNHMe$ ， $Me_2AlNHEt$ ， $Et_2AlN(Me_3Si)_2$  和  $(iso-Bu)_2AlN(Me_3Si)_2$ ；

(5) 式  $R^n Al(SiR^f_3)_{3-n}$  化合物，如  $(iso-Bu)_2AlSiMe_3$ ；和

(6) 式  $R^n Al[N(R^g)AlR^h_2]_{3-n}$  化合物，如  $Et_2AlN(Me)AlEt_2$  和  $(iso-Bu)_2AlN(Et)Al(iso-Bu)_2$ 。

另外，也可用作有机铝化合物(a-2)的有烷基化的配合物，它是由周期表中 I 族金属和铝形成的，所述烷基化的配合物由下式代表：



其中  $M'$  为 Li, Na 或 K,  $R^j$  是 1 到 15 个碳原子的烃基。

这类烷基化的配合物的具体实例包括： $LiAl(C_2H_5)_4$  和  $LiAl$

$(C_7H_{15})_4$ 。

上述所列举的有机铝化合物中，较好地被使用的是三烷基铝，二烷基铝卤化物，二烷基铝氢化物和二烷基铝烷氧化物。在这些中，较好的是三烷基铝，尤其是三乙基铝，因为用了它后可得到有极好外形的催化剂。

这些有机铝化合物可单独或混合使用。

为了形成固体镁铝配合物[A]，所需有机铝化合物(a-2)的用量为：含至少6个碳原子的用于制备镁溶液(a-1)的醇(ROH)比有机铝化合物(a-2)中含有的铝原子(Al)的摩尔比(ROH/Al)为0.5到7，较好的为1到5。

镁溶液(a-1)与有机铝化合物(a-2)的反应是通过将有机铝化合物(a-2)缓慢滴加入含镁浓度较佳的为0.005到2mol/l，更好的为0.05到1mol/l的镁溶液(a-1)中，同时搅拌镁溶液而完成的。在该方法中，能得到具有极好的颗粒性能(极好形状)的固体镁铝配合物[A]。

镁溶液(a-1)与有机铝化合物(a-2)反应的温度一般为-50到150℃，较好的为-30到100℃。

所得固体镁铝配合物[A]不含还原性的有机基团，因此它不显示还原性。

本发明的用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份[I]是通过上述固体镁铝配合物[A]与四价钛化合物[B]的反应而制得的。

所用的较好的四价钛化合物[B]是下式(ii)所示的化合物：

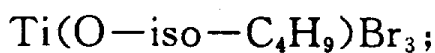
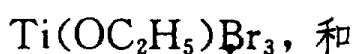
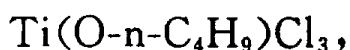
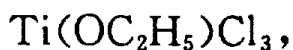


其中R为烃基，X为卤原子，及 $0 \leq g \leq 3$ 。

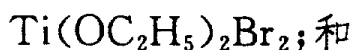
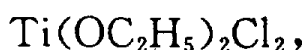
这种四价钛化合物[B]的具体实例包括：

四卤化钛，如 $TiCl_4$ ， $TiBr_4$ 和 $TiI_4$ ；

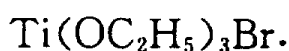
烷氧基三卤化钛，如：



二烷氧基二卤化钛, 如,



三烷氧基卤化钛, 如



在这些中, 较好地被使用的是四卤化钛, 尤其好的是四氯化钛。

这些化合物可单独或混合使用。

四价钛化合物[B]的用量为: 化合物[B]中所含的(Ti)比固体镁铝配合物[A]中所含的镁与铝的原子比即( $\text{Ti}/(\text{Mg} + \text{Al})$ ), 为 0.005 到 18, 较好的为 0.01 到 15。

固体镁铝配合物[A]与四价钛化合物[B]的反应最好在烃溶剂中进行。作为烃溶剂, 可用与上所述相似的烃类。

在本发明的上述反应中, 反应通常在 0 到 150°C, 较好的为 50 到 130°C, 更好的为 50 到 120 °C 间进行。

本发明的用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份按上述方法制得, 且含有必要的组份, 即镁, 卤素, 铝, 含至少 6 个碳原子的烷氧基和/或醇和钛。这种钛催化剂组份中所含的钛基本上为四价态, 即大于

90%，较好的为大于 95%，更好的为 100% 钛原子为四价态。

钛催化剂组份的 Ti/Mg 原子比一般为 0.01 到 1.5，较好的为 0.05 到 1.0。

钛催化剂组份的 Al/Mg 原子比一般为 0.1 到 2.0，较好的为 0.13 到 1.5，最好为 0.15 到 1.2。

钛催化剂组份的烷氧基和/或醇比钛，(OR)/Ti，的摩尔比为 0.26 到 6.0，较好的为 0.26 到 5.0，最好为 0.26 到 4.0。

具有至少 6 个碳原子的烷氧基和/或醇的量，以 1 重量份镁为基准，一般为 0.1 到 15 重量份，较好的为 0.3 到 10 重量份，最好为 0.5 到 6 重量份，

钛催化剂组份最好为颗粒状态，其颗粒直径较好的为 1 到 200  $\mu\text{m}$ ，更好的为 2 到 100  $\mu\text{m}$ 。钛催化剂组份颗粒在颗粒大小分配中的几何标准偏差为 1.0 到 2.0，较佳的为 1.0 到 1.8 的范围内。

本发明的用于乙烯聚合反应的预聚合过的钛催化剂组份 [I]' 是通过将烯烃预聚合到含 [I] 上述钛催化剂组份和 [II] 上述有机铝化合物的催化剂中而得到的。

被聚合到钛催化剂组份 [I] 的烯烃包括乙烯和前述的含 3—20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃。

其中，较好的是乙烯被预聚合或乙烯与含 3—20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃或乙烯被预聚合。

本发明的用于乙烯聚合反应的催化剂包括：

[I] 上述用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份，和

[II] 上述有机铝化合物

本发明的乙烯聚合物的另一催化剂包括：

[I]' 上述预聚合过的钛催化剂，和

[II] 上述有机铝化合物。

根据本发明的乙烯聚合方法，在用于乙烯聚合反应的催化剂存

在下，乙烯被聚合或与含有 3 到 20 碳原子的  $\alpha$ -烯烃共聚合，所述催化剂是从 [I] 用于乙烯聚合反应的上述钛催化剂和 [II] 有机铝化合物催化剂组份形成的。

用来与乙烯共聚的含 3 到 20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃的实例包括丙烯，2-甲基丙烯，1-丁烯，1-己烯，1-戊烯，4-甲基-1-戊烯，3-甲基-1-戊烯，1-辛烯，1-壬烯，1-癸烯，1-十一烯和 1-十二烯。 $\alpha$ -烯烃可与多烯类共聚。这类多烯的实例包括丁二烯，异戊二烯，1,4-己二烯，二环戊二烯和 5-亚乙基-2-降冰片烯。

如此所得的乙烯与  $\alpha$ -烯烃的共聚物所含由乙烯衍生的组成单元的量较好的至少为 90% (摩尔)。

作为用于聚合反应的有机铝化合物 [II]，可用前述用于制备乙烯聚合反应用的钛催化剂组份 [I] 的有机铝化合物 (a-2)。

在聚合反应中，用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份 [I] 的用量一般为每 1 升聚合反应体积约 0.00001 到 1mmol，较佳的为约 0.0001 到约 0.1mmol，以 Ti 原子计。

有机铝化合物 [II] 的用量，对每 1g 原子用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份中所含的钛而言，为 1 到 1,000mol，较好的为 2 到 500mol，按需要而定。

用于乙烯聚合反应的钛催化剂组份可载在载体上。这种载体的实例包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{SiO}_2$ ， $\text{B}_2\text{O}_3$ ， $\text{MgO}$ ， $\text{CaO}$ ， $\text{TiO}_2$ ， $\text{ZnO}$ ， $\text{Zn}_2\text{O}$ ， $\text{SnO}_2$ ， $\text{BaO}$ ， $\text{ThO}$  以及树脂如苯乙烯/二乙烯基苯共聚物。

此外，上述用于乙烯聚合的催化剂可与乙烯进行预聚合。

在聚合反应步骤中可使用氢，这样所得的聚合物的分子量可得到调节。

在本发明中，乙烯的聚合反应可在液相聚合反应如溶液聚合反应和悬浮液聚合反应中，或气相聚合反应中进行。此外，聚合反应可以间歇、半连续或连续方式进行。

当进行淤浆聚合反应时，任何惰性溶剂和在聚合温度下为液体的乙烯可用作反应溶剂。

惰性溶剂的实例包括脂肪烃，如丙烷，丁烷，正戊烷，异戊烷，正己烷，异己烷，正庚烷，正辛烷，异辛烷，正癸烷，正十二烷和煤油；脂环烃，如环戊烷，甲基环戊烷，环己烷和甲基环己烷；以及芳族烃，如苯，甲苯，二甲苯和乙基苯。这种惰性溶剂可单独或混合使用。

聚合反应温度一般为 20 到 150 °C，较佳的为 50 到 120 °C，更佳的为 70 到 110 °C；聚合反应压力一般为 0.1 到 100MPa，较佳的为 0.2 到 4MPa。

共聚反应可分多步进行。

如上所得的乙烯聚合物可为乙烯的均聚物，乙烯/ $\alpha$ -烯烃无规共聚物或嵌段共聚物，但较好的是乙烯均聚物和乙烯与  $\alpha$ -烯烃的无规共聚物。

特别好的是在本发明中制得的所具密度为 0.900 到 0.970g/cm<sup>3</sup>，较好的为 0.910 到 0.970g/cm<sup>3</sup> 的乙烯均聚物或乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物。本文所用密度是按照 ASTM DC1505 测定的密度。

根据上述的本发明，乙烯可以高聚合活性被(共)聚合，更甚至于，乙烯能与 3 到 20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃共聚。

在本发明中，所得乙烯(共)聚合物是颗粒形式的，颗粒直径范围一般为 10 到 1,500  $\mu\text{m}$ ，较佳的为 10 到 1,000  $\mu\text{m}$ 。

颗粒的几何标准偏差范围为 1.0 到 2.0，较佳的为 1.0 到 1.8。

根据本发明，如上所得的乙烯(共)聚合物具有狭窄的颗粒大小分配。

在本发明的粉末状(共)聚合物中，需要具有直径不小于 850  $\mu\text{m}$  的颗粒的含量不超过 1.0%(重量)，较好的是不大于 0.80%(重量)，特别好的是不大于 0.5%(重量)；含有直径不大于 100 $\mu\text{m}$  的



颗粒的量不大于 7.0%(重量),较好的是不大于 5.0%(重量),特别好的是不大于 3.0%(重量);以及含有直径在 100 到 500  $\mu\text{m}$  之间的颗粒量不少于 85%(重量),较佳的是不少于 90%(重量);每项分别以颗粒总重量为基准。

本发明所得的乙烯(共)聚合物可含有各种添加剂,如热稳定剂,风蚀稳定剂,抗静电剂,抗结块剂,润滑剂,成核剂,颜料,染料,无机填料和有机填料。

根据本发明的用于乙烯聚合反应中的钛催化剂组份中,含卤素的钛化合物被载在固体镁铝配合物上,这种催化剂组份中所含的钛为四价态,因而,使用钛催化剂组份能使之在高聚合活性的情况下聚合乙烯。更甚至于,当乙烯与有 3 到 20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃共聚时,可制得含有狭窄微粒尺寸分布和极佳形态的乙烯共聚物。

特别地,通过在乙烯聚合反应中应用钛催化剂组份,可得到具有狭窄颗粒大小分布的乙烯(共)聚合物颗粒,并且所生成的尺寸极小的颗粒的含量只是极少一部分。

本发明的用于乙烯(共)聚合反应的方法如上所述是在乙烯聚合反应中使用这类钛催化剂组份,以便在高聚合活性情况下提供具有狭窄颗粒大小分布和极好形态的乙烯(共)聚合物。当聚合反应是在淤浆聚合反应中进行时,淤浆的可操作性也极好。

### 实施例

本发明将在下文中通过实施例更详细地被描述,但应理解,本发明并不局限于这些实施例。

用于乙烯聚合反应的催化剂分析和颗粒大小分布的测定以及进一步的几何标准偏差的测定按下述方法进行。

#### 1. Mg, Al, Ti

Mg, Al 和 Ti 的成份测定是按 ICP 分析法,用分析仪(ICPF1000TR, Shimazu Seisakusho K. K 出产)而进行的。

## 2. Cl

Cl 的含量测定按照硝酸银滴定法进行。

## 3. OR 基团

OR 基团(或醇)的含量测定进行如下:

将充分干燥的催化剂加入到含有 10%(重量)水的丙酮溶液中进行水解以得到 ROH,用气相色谱法测定 ROH。

## 4. 颗粒大小分布和几何标准偏差

颗粒大小分布和几何标准偏差是用 low-tap 型振动器(Iida Seisakusho K. K 公司生产)和筛(JIS-Z-8801, Iida lasting 筛, 内径:200mm)测定的。

### 实施例 1

[催化剂组份的制备]

将 4.8g 商业上可购置的无水氯化镁, 19.5g 2-乙基己醇和 200ml 癸烷在 140 °C 加热 3 小时, 得到含氯化镁的均匀溶液。向该溶液中, 在 20 °C 于 30 分钟时间内, 边搅拌边滴加入由 60mmol 三乙基铝和 52ml 癸烷所组成的混合溶液。然后, 将所得混合物的温度在 2 小时内升高到 80 °C 并在同一温度下加热 2 小时。在加热下完成反应后, 过滤分离出固体部分, 并用 200ml 癸烷洗涤一次, 得到固体镁铝配合物。

将这样所得的固体镁铝配合物再悬浮于 200ml 癸烷中, 在所得悬浮液中加入 400mmol 四氯化钛, 使在 80 °C 下反应 2 小时。然后, 反应产物用己烷充分洗涤, 得到固体催化剂的己烷悬浮液, 该固体催化剂的组成列于表 2。

移出部分(相当于 5g 固体催化剂)固体催化剂的己烷悬浮液, 将这部分加入到带聚四氟乙烯搅拌器的 300ml 反应器中, 在反应器中再加入 0.5g 液态石蜡, 搅拌反应器内的成份。然后, 将反应器移到 40 °C 的浴中, 同时让氮气以 80Nl/hr 的速率通过反应器, 以蒸去

己烷。蒸发后，得到含约 10% 液态石蜡的粉末状 Ti 催化剂组份。

### [聚合反应]

在 2 升高压釜中于氮气气氛下加入 1 升纯化过的己烷，然后，将 1.0mmol 三乙基铝和上面所得的粉末状 Ti 催化剂组份悬浮于己烷中，将 0.1mmol(以 Ti 原子计)的所得悬浮液加入到聚合器中。将体系温度升到 80℃，在聚合器中通入 5MPa 的氢气，然后在 2 小时内再连续通入乙烯，使总压力保持在 9MPa。聚合反应期间温度保持在 80℃。

聚合反应完成后，从己烷溶剂中分离出生成的乙烯聚合物并加以干燥。

乙烯聚合物的性能测定结果列于表 3。

所得粉末聚合物产量为 227g，该聚合物具有 2.7g/10 分钟的 MF R 及表观堆积密度 0.33g/cc。

粉末状聚合物的颗粒大小分布列于表 1

表 1

>850 $\mu\text{m}$	850 $\mu\text{m}$ ~ 500 $\mu\text{m}$	500 $\mu\text{m}$ ~ 250 $\mu\text{m}$	250 $\mu\text{m}$ ~ 180 $\mu\text{m}$	180 $\mu\text{m}$ ~ 100 $\mu\text{m}$	100 $\mu\text{m}$ ~ 45 $\mu\text{m}$	<45 $\mu\text{m}$
0	0.4 重量%	93.1 重量%	4.1 重量%	1.8 重量%	0.6 重量%	0

### 实施例 2

催化剂组份的制备和聚合反应按照实施例 1 的相同方法进行，除了 2-乙基己醇的用量从 19.5g 改为 16.3g 及三乙基铝的用量从 60mmol 改为 46mmol。

所得聚合物的性能测定结果列于表 3

### 实施例 3

催化剂组份的制备和聚合反应按照实施例 2 的相同方法进行，除了加入 400mmol 四氯化钛后，温度条件从 80℃ 改变到 100℃。

所得聚合物的性能测定结果列于表 3。

#### 实施例 4

催化剂组份的制备和聚合反应按照实施例 1 中相同方法进行，除了 2-乙基己醇的量从 19.5g 改为 16.3g 和三乙基铝的量从 60mmol 改为 43mmol。

所得聚合物的性能测定结果列于表 3。

#### 实施例 5

催化剂组份的制备和聚合反应按照实施例 1 中相同方法进行，除了 2-乙基己醇的量从 19.5g 改为 15.3g 和三乙基铝的量从 60mmol 改为 41mmol。

所得聚合物的性能测定结果列于表 3。

#### 对照例 1

将 4.8g 商业上可购得的无水氯化镁，19.5g 2-乙基己醇和 200ml 癸烷在 140℃ 加热 3 小时，得到含氯化镁的均匀溶液。向溶液中，在 20℃ 于 30 分钟时间内，边搅拌边滴加入由 52mmol 三乙基铝和 45ml 癸烷组成的混合溶液。然后，将所得混合物的温度在 2.5 小时内升高到 80℃，并在 80℃ 加热 1 小时。加热下完成反应后，放置该反应淤浆，然后除去上层清液，在含有上述生成的固体部分的残留淤浆中加入 200ml 癸烷和 50mmol 氯化二乙基铝，使在 80℃ 再反应 1 小时。随后，过滤分出固体部分并用 100ml 癸烷洗涤一次，制得含有具有还原性的有机基团的固体组份。

所得固体组份再悬浮于 200ml 癸烷中，然后在所得悬浮液中加入 25mmol 四氯化钛，在 80℃ 反应 2 小时。随后，过滤反应所得固体产物并用己烷洗涤 5 次，得到钛催化剂组份。

用所得的钛催化剂组份，按实施例 1 相同的方法聚合乙烯。

所得聚合物的性能测试结果列于表 3。

表 2

	固体催化剂组份 (重量%)						OR/Ti 的 摩尔比
	Ti <sup>4</sup>	Ti <sup>3+</sup> /Ti <sup>4+</sup>	Mg	Al	Cl	OR	
实施例 1	7.3	0	8.8	5.0	53	10.5	0.53
实施例 2	7.0	0	10.2	4.7	50	12.8	0.67
实施例 3	7.0	0	8.6	4.0	60	5.3	0.28
实施例 4	6.7	0	9.2	4.4	53	11.4	0.63
实施例 5	6.7	0	9.8	4.6	50	12.9	0.71
对照例 1		5.7	12.0	0.7	43	34	2.20

注：

OR：烷氧基和/或醇

表 3

	活性 g/PE/g 催化剂	MFR g/10min	堆积密度 g/cc	颗粒大小分布 (重量%)			几何标 准偏差
				>500 $\mu$ m	100 $\mu$ m— 500 $\mu$ m	$\leq$ 100 $\mu$ m	
实施例 1	34,600	2.7	0.33	0.4	99.0	0.6	1.56
实施例 2	36,900	4.4	0.32	0	98.9	1.1	1.51
实施例 3	33,000	4.9	0.31	0.7	98.0	1.5	1.60
实施例 4	31,200	5.7	0.30	0.3	98.8	0.8	1.64
实施例 5	33,900	4.5	0.30	0.2	98.2	1.6	1.54
对照例 1	10,600	2.8	0.30	1.1	98.1	0.9	1.54

对照例 2

### [催化剂]

将 30mmol 商业上可购得的无水氯化镁悬浮于 150ml 正癸烷中, 在所得悬浮液中在 1 小时内滴加入 120mmol 正丁醇, 并同时搅拌悬浮液, 使反应在 80°C 下进行 3 小时。然后在悬浮液中在室温下进一步滴加 240mmol 一氯化二乙基铝, 使反应在 90°C 下进行 3 小时。洗涤反应中得到的固体部分, 然后悬浮于正癸烷中, 得到正癸烷悬浮液。在悬浮液中滴加 3mmol 四氯化钛, 使反应在 25°C 下进行 10 分钟。

所得催化剂的组份列于表 4。

### [聚合反应]

在体积为 2 升的不锈钢高压釜内充份地用氮气冲洗, 然后加入 1 升正己烷并加热到 50°C。然后, 在高压釜内加入 1.0mmol 三异丁基铝, 0.5mmol 二氯乙烷和 0.02mmol (按 Ti 原子计) 上述所得催化剂。将高压釜封闭后, 在高压釜内通入氢气使压力为 5.5MPa, 再通入乙烯使压力为 9MPa。反应体系保持在 80°C 下 2 小时同时连续加入乙烯使高压釜总压力保持在 9MPa。

所得聚乙烯产量为 316g。该量相应于 16,800g-PE/g- 催化剂的聚合反应活性。

表 4

	固体催化剂的组份 (重量%)							OR/Ti 的摩尔比
	Ti <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Ti <sup>3+</sup> /Ti <sup>4+</sup>	Mg	Al	Cl	OR	
对照例 2	3.6	1.5	2.4	17	4.2	70	1.4	0.10

### 实施例 6

### [预聚合反应]

在 400ml 装有搅拌器的圆筒式烧瓶中加入 200ml 纯化过的己烷, 6mmol 三乙基铝和 2mmol(按 Ti 原子计)实施例 1 所得粉末状钛催化剂组份的己烷悬浮液。然后, 在烧瓶中以 1.74NI/小时的加料速度在 3 小时内, 20℃下通入乙烯, 进行催化剂组份与乙烯的预聚合反应。所生成的聚乙烯量为 5g, 以 1g 催化剂为基准。

### [聚合反应]

在 2 升高压釜内氮气气氛下加入 1 升纯化过的己烷。然后在高压釜中加入 1.0mmol 三乙基铝和 0.01mmol(按 Ti 原子计)的上述步骤中预聚合反应中的催化剂组份, 将体系温度升高到 80℃。随后, 在高压釜内加入氢气使体系压力为 5MPa, 再进一步连续加入乙烯 2 小时使总压力为 9MPa, 聚合反应阶段期间的温度保持在 80℃。聚合反应完成后, 将所生成的乙烯聚合物从己烷溶剂中分离出来并干燥。

聚合物性能的测试结果列于表 5。

表 5

	活性 g-PE/g- 催化剂	MFR g/10min	堆积密度 g/cc	颗粒大小分布		
				>500 $\mu$ m	100 $\mu$ m- 500 $\mu$ m	$\leq$ 100 $\mu$ m
实施例 6	32,800	2.3	0.34	0.6	98.5	0.9

### 对照例 3

在 400ml 四口烧瓶中, 将 30mmol 无水氯化镁悬浮于 150ml 正癸烷中。在搅拌下, 向此悬浮液中于 1 小时内滴加入 180mmol 乙醇, 让反应在室温下进行 1 小时。通过反应, 从溶胀的氯化镁中得到白

色粉末。然后，在反应体系中于室温下滴加入 84mmol 二乙基一氯化铝，反应在 30℃ 下进行 1 小时。然后，在反应体系中加入 300mmol 四氯化钛，将体系温度升到 80℃，反应进行 3 小时同时搅拌反应溶液。反应结束后，将固体部分从溶液中分离出来，并用 2 升正癸烷洗涤固体部分。

[聚合反应]

在 2 升不锈钢高压釜中通入氮气进行透彻的清洗，然后在高压釜内加入 1 升正己烷并加热到 50℃。在高压釜中加入 1.0mmol 三异丁基铝，0.5mmol 二氯乙烷和 0.02mmol(按 Ti 原子计)上述所得催化剂，封闭高压釜。然后，在高压釜内压入氢气直到压力为 5.5MPa，再进一步压入乙烯直到压力变为 9MPa。然后在高压釜内在 80℃ 下连续加入乙烯 2 小时使得总压力保持在 9MPa。

所得聚合物性能的测试结果列于表 6。

表 6

	活性 g-PE/g- 催化剂	MFR g/10min	堆积密度 g/cc	颗粒大小分布 (重量%)			几何标 准偏差
				>500μm	100μm— 500μm	≤100μm	
对照 例 3	36,600	3.0	0.31	17.6	65.8	16.5	2.29



说明书附图

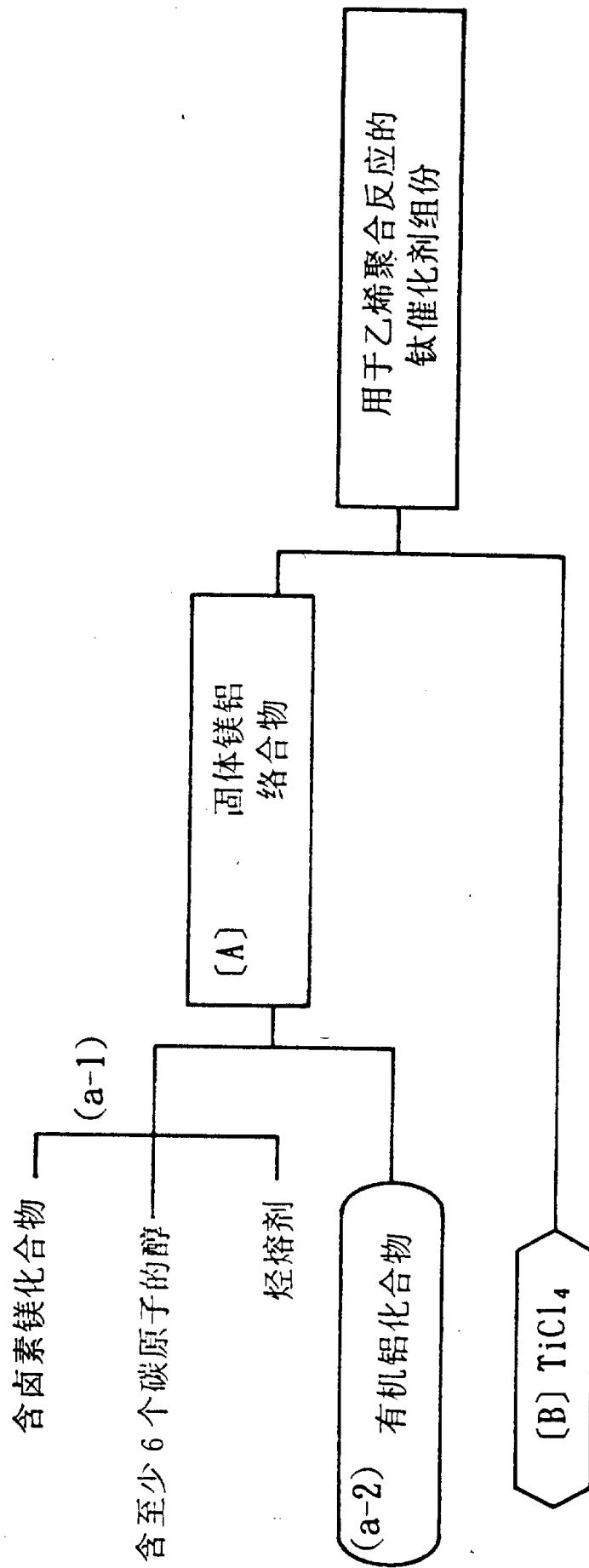


图 1