



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110240668 A

(43)申请公布日 2019.09.17

(21)申请号 201910547870.3

(22)申请日 2019.06.24

(71)申请人 天津科技大学

地址 300457 天津市滨海新区经济技术开
发区第十三大街9号

(72)发明人 姜涛 姜增鸿 李健 邵怀启
陈延辉 闫冰

(74)专利代理机构 天津盛理知识产权代理有限
公司 12209

代理人 陈娟

(51)Int.Cl.

C08F 110/02(2006.01)

C08F 4/649(2006.01)

C08F 4/02(2006.01)

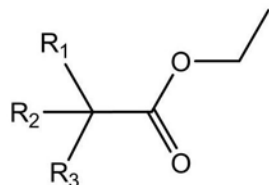
权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

Ziegler-Natta催化剂的内给电子体、催化
剂组分、制备方法及其应用

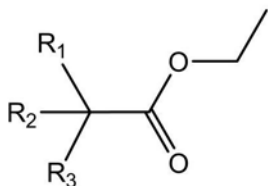
(57)摘要

本发明涉及一种用于乙烯聚合Ziegler-Natta催化剂的内给电子体、催化剂组分、制备方法及其应用。其中所述的内给电子体结构如(I)所示,催化剂组分包含一种镁络合物,一种钛化合物,一种如通式(I)所述的内给电子体。该催化剂用于乙烯聚合或共聚合时表现出较高的催化活性、较好的氢调敏感性和较好的共聚性能,尤其适用于乙烯淤浆聚合和乙烯气相聚合以生产高堆积密度、窄粒度分布、细粒含量少、蜡含量低和分子量分布宽的聚合物。



(I)

1. 一种乙烯聚合Ziegler-Natta催化剂的内给电子体,其特征在于:为取代乙酸乙酯化合物,其具有如通式(I)所述的结构:



(I)

式中:R₁、R₂和R₃相同或不同,分别选自氢、甲基、乙基、C₃~C₁₀的烷基、环烷基、芳香基、卤素、烷基膦酰基、烷氧基或卤代烷氧基。

2. 根据权利要求1所述的乙烯聚合Ziegler-Natta催化剂的内给电子体,其特征在于:所述取代乙酸乙酯化合物为氯乙酸乙酯、溴乙酸乙酯、碘乙酸乙酯、二氯乙酸乙酯、二溴乙酸乙酯、二碘乙酸乙酯、三氯乙酸乙酯、三溴乙酸乙酯、三碘乙酸乙酯、三甲基乙酸乙酯、氰基乙酸乙酯、二甲基膦酰基乙酸乙酯、二乙酰乙酸乙酯、对甲苯乙酸乙酯、2-(氯甲氧基)乙酸乙酯。

3. 一种包含权利要求1或2所述的内给电子体的催化剂组分,其特征在于:该催化剂组分包括:

①镁络合物;②钛化合物;③取代乙酸乙酯化合物;

组分①中所述的镁络合物是将卤化镁溶解于含有有机醇化合物的溶剂体系中所得到的产物;所述的有机醇化合物是碳原子数为1~10的直链、支链的烷基醇、碳原子数为3~10的环烷醇和碳原子数为7~20的芳醇,以及上述有机醇的卤代物;上述醇是单一的一种,或两种以上醇的混合物;

组分②中所述的钛化合物通式为Ti(OR)_aX_b,式中R为C₁~C₁₀的脂肪烃基或芳基,X为卤素,a是0、1、2或3,b是1至4的整数,a+b=3或4。

4. 根据权利要求3所述的催化剂组分,其特征在于:以每摩尔卤化镁计,有机醇化合物含量为:0.1~10.0摩尔,取代乙酸乙酯化合物含量为0.05~1.0摩尔,钛化合物含量为1.0~15.0摩尔。

5. 一种权利要求3所述的催化剂组分的制备方法,步骤如下:

(1)将卤化镁溶解于含有有机醇化合物的溶剂体系中,加入惰性稀释剂,溶解温度为50~125℃,得到组分①,向组分①中加入组分③,得到反应液;

(2)在-24℃~10℃,将反应液与组分②进行接触反应,将混合物缓慢升温至80~125℃,固体物逐渐析出并形成颗粒,反应一定的时间后,除去未反应物和溶剂,并采用惰性稀释剂洗涤,得到颗粒形固体钛催化剂组分。

6. 一种权利要求3所述的催化剂组分的制备方法,步骤如下:

(1)将卤化镁溶解于含有有机醇化合物的溶剂体系中,加入惰性稀释剂,溶解温度为50~125℃,得到组分①;

(2)在-24℃~10℃,将组分①与组分②先进行接触反应,再加入组分③,将混合物缓慢升温至80~125℃,固体物逐渐析出并形成颗粒,反应一定的时间后,除去未反应物和溶剂,并采用惰性稀释剂洗涤,得到颗粒形固体钛催化剂组分。

7. 一种包含权利要求3所述催化剂组分的催化剂,包含:
- (1)权利要求3所述的催化剂组分;
 - (2)通式为 AlR_nX_{3-n} 的有机铝化合物,式中R为氢或碳原子数为1~20的烃基,X为卤素, $0 < n \leq 3$ 。
8. 根据权利要求7所述的催化剂,其特征在于:组份(2)中铝与组分(1)中钛的摩尔比为10~1000。
9. 一种权利要求1或2所述的给电子体在乙烯聚合或共聚合反应中的应用。
10. 一种权利要求3所述的催化剂组分或权利要求7所述的催化剂在乙烯聚合或共聚合反应中的应用。

Ziegler-Natta催化剂的内给电子体、催化剂组分、制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于乙烯聚合催化剂领域,涉及一种Ziegler-Natta催化剂,尤其是一种用于乙烯聚合的Ziegler-Natta催化剂的给电子体、催化剂组分及其在乙烯聚合反应中的应用。

技术背景

[0002] 近年来,高端牌号聚烯烃专用料的开发和应用一直是该领域内的重点,相应催化剂的研究开发也是聚烯烃树脂研究领域中的难点,催化剂的组成和结构对聚烯烃树脂的结构和性能有着重要的影响。钛系Ziegler-Natta催化剂目前仍然是工业上生产聚烯烃树脂的主要催化剂,开发出高催化活性、氢调敏感性好、共聚性能好、得到聚合物粒度分布均匀、细粉少、蜡含量低、生产平稳可控的聚烯烃催化剂是科研人员和工程技术人员追求的目标。有很多文献和专利报道了许多制备氯化镁负载的钛系Ziegler-Natta催化剂作为烯烃聚合和共聚合用催化剂的方法。根据聚合工艺的不同,要求所对应的催化剂的性能也各有不同,因此对应的催化剂的生产方法也略有不同。如用于乙烯气相流化床聚合工艺的Ziegler-Natta催化剂,要求催化剂颗粒形态好、细粉少,这样用于乙烯气相流化床聚合时产生的聚乙烯细粉少,可以避免因静电而引起的反应器结片。用于乙烯气相聚合的催化剂一般是将活性组分直接负载于大表面的惰性载体如硅胶等上,由于硅胶的颗粒直径容易控制,而且颗粒形态较好,因此可得到颗粒均匀的催化剂粒子。但由于载体上活性组分的负载量受到限制,因此这种方法制得的催化剂中钛含量较低,聚合活性不高。例如,在专利CN99103280中,以 $MgCl_2$ 、 SiO_2 为载体, $TiCl_4$ 为活性组分,催化剂的制备方法如下:将 $MgCl_2$ 在THF中与 $TiCl_4$ 反应形成催化剂母液,再与经烷基铝活化处理过的载体 SiO_2 混合,除去部分四氢呋喃后制得催化剂前体组分。在用于乙烯聚合时,由于催化剂中的钛含量较低,从而聚合活性较低。因此,这种催化剂体系虽然可用于乙烯的气相流化床聚合工艺,但由于较低的催化活性很难适用于乙烯的淤浆聚合工艺中。

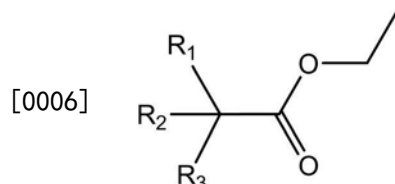
[0003] 用于乙烯淤浆聚合工艺的Ziegler-Natta催化剂,要求催化剂活性高、氢调敏感性能好,同时要求聚合产物细粉少、蜡含量少,这样可以保证生产装置的连续长周期运行。对于这种催化剂的制备方法是氯化镁等镁化合物溶解在溶剂中得到均匀溶液,然后再将该溶液与钛化合物和给电子体混合,通过沉淀的方法得到含镁、钛和给电子体的固体物,并将该固体物用过量的液态钛化合物进行处理后得到催化剂颗粒。如中国专利CN1099041A、CN1229092、CN1958620A、CN100513433、CN100532406、CN102344514B、CN102344515B、CN101274967B、CN102453172A、CN102432726A、CN102344506A、CN102344507、CN102286119A、CN102286120A等公开了制备这种催化剂的方法。这种催化剂的制备一般是通过氯化镁的结晶析出过程控制催化剂的颗粒大小和颗粒形态,在析出过程中加入给电子体化合物改善催化剂性能。加入的给电子体化合物既影响催化剂的颗粒形态、又影响催化剂的氢调敏感性和共聚性能,因此给电子体的选择是该类催化剂开发的一个关键。如中国专利CN1958620A

采用四乙氧基硅烷为给电子体、CN2010102089331采用带有机官能团的一类硅氧烷化合物(POSS)为给电子体,但这种硅氧烷化合物的价格非常昂贵,限制了它在催化剂中的应用。

发明内容

[0004] 本发明是针对上述现有技术方法的不足,提供一种乙烯聚合Ziegler-Natta催化剂的给电子体、包含该给电子体的催化剂组分,包含该催化剂组分的催化剂,及其在乙烯聚合、共聚合反应中的应用。

[0005] 一种Ziegler-Natta催化剂的给电子体,为取代乙酸乙酯化合物,具有如下结构:



[0007] 式中:R₁、R₂和R₃可以相同或不同,分别选自氢、甲基、乙基、C₃~C₁₀的烷基、环烷基、芳香基、卤素、烷基磷酰基、烷氧基及卤代烷氧基等;

[0008] 优选的,取代乙酸乙酯化合物为:氯乙酸乙酯、溴乙酸乙酯、碘乙酸乙酯、二氯乙酸乙酯、二溴乙酸乙酯、二碘乙酸乙酯、三氯乙酸乙酯、三溴乙酸乙酯、三碘乙酸乙酯、三甲基乙酸乙酯、氰基乙酸乙酯、二甲基磷酰基乙酸乙酯、二乙酰乙酸乙酯、对甲苯乙酸乙酯、2-(氯甲氧基)乙酸乙酯等。

[0009] 一种包含所述的内给电子体的催化剂组分,该催化剂组分包括:

[0010] ①镁络合物;②钛化合物;③取代乙酸乙酯化合物;

[0011] 组分①中所述的镁络合物是将卤化镁溶解于含有有机醇化合物的溶剂体系中所得到的产物;所述的有机醇化合物是碳原子数为1~10的直链、支链的烷基醇、碳原子数为3~10的环烷醇和碳原子数为7~20的芳醇,以及上述有机醇的卤代物;上述醇是单一的一种,或两种以上醇的混合物。

[0012] 组分②中所述的钛化合物通式为Ti(OR)_aX_b,式中R为C₁~C₁₀的脂肪烃基或芳基,X为卤素,a是0、1、2或3,b是1至4的整数,a+b=3或4。

[0013] 以每摩尔卤化镁计,有机醇化合物含量为:0.1~10.0摩尔,取代乙酸乙酯化合物含量为0.05~1.0摩尔,钛化合物含量为1.0~15.0摩尔。

[0014] 取代乙酸乙酯化合物的加入有两种方式,分别为:

[0015] 一种所述的催化剂组分的制备方法,步骤如下:

[0016] (1)将卤化镁溶解于含有有机醇化合物的溶剂体系中,加入惰性稀释剂,溶解温度为50~125℃,得到组分①,向组分①中加入组分③,得到反应液;

[0017] (2)在-24℃~10℃,将反应液与组分②进行接触反应,将混合物缓慢升温至80~125℃,固体物逐渐析出并形成颗粒,反应一定的时间后,除去未反应物和溶剂,并采用惰性稀释剂洗涤,得到颗粒形固体钛催化剂组分。

[0018] 一种所述的催化剂组分的制备方法,步骤如下:

[0019] (1)将卤化镁溶解于含有有机醇化合物的溶剂体系中,加入惰性稀释剂,溶解温度为50~125℃,得到组分①;

[0020] (2)在-24℃~10℃,将组分①与组分②先进行接触反应,再加入组分③,将混合物

缓慢升温至80~125℃,固体物逐渐析出并形成颗粒,反应一定的时间后,除去未反应物和溶剂,并采用惰性稀释剂洗涤,得到颗粒形固体钛催化剂组分。

[0021] 一种包含所述催化剂组分的催化剂,包含:

[0022] (1)权利要求3所述的催化剂组分;

[0023] (2)通式为 AlR_nX_{3-n} 的有机铝化合物,式中R为氢原子或碳原子数为1~20的烷基,X为卤素, $0 < n \leq 3$ 。

[0024] 组份(2)中铝与组分(1)中钛的摩尔比为10~1000。

[0025] 一种所述的给电子体在乙烯聚合反应中的应用。

[0026] 一种所述的催化剂组分或催化剂在乙烯聚合反应中的应用。

[0027] 本发明的催化剂通过以下步骤制备:(1)使卤化镁化合物溶解在有机醇化合物中制备均相镁溶液;(2)使所述均相镁溶液与至少一种取代乙酸乙酯化合物反应产生镁组合物溶液;(3)使所述镁组合物溶液与钛化合物反应产生固体钛催化剂,与钛化合物的反应可以进行一次,也可以进行多次。所述镁化合物可以是卤化镁化合物。用于本发明的卤化镁化合物的类型可包括以下类型:二卤化镁化合物如氯化镁、碘化镁、氟化镁、和溴化镁;卤化烷基镁化合物如卤化甲基镁、卤化乙基镁、卤化丙基镁、卤化丁基镁、卤化异丁基镁、卤化己基镁、和卤化戊基镁;卤化烷氧基镁化合物如卤化甲氧基镁、卤化乙氧基镁、卤化异丙氧基镁、卤化丁氧基镁和卤化辛氧基镁;卤化芳氧基镁如卤化苯氧基镁和卤化甲基苯氧基镁。这些镁化合物可以单一化合物或以两或多种化合物的混合物形式使用。此外,上述镁化合物可有效地与其它金属的配位化合物形式使用。其它镁化合物包括由可依赖于镁化合物制备方法而存在但不能用分子式表示的化合物,一般可视为镁化合物的混合物。例如,可用以下化合物作为镁化合物:通过镁化合物与取代乙酸乙酯化合物、包含卤素的硅烷化合物、酯、或醇反应得到的化合物;通过金属镁与醇、酚或醚在卤代硅烷、五氯化磷、或亚硫酸氯存在下反应得到的化合物。所述镁化合物可以是卤化镁,尤其是氯化镁或有1~10个碳原子的烷基的氯化烷基镁;有1~10个碳原子的烷氧基的氯化烷氧基镁;有6~20个碳原子的芳氧基的氯化芳氧基镁。所用镁溶液可通过在存在或不存在烃类溶剂的情况下使所述镁化合物溶于醇制成溶液而制备。用于本发明的烃类溶剂的类型可以是脂族烃如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷和煤油;脂环族烃如环苯、甲基环苯、环己烷、和甲基环己烷;芳族烃如苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等;卤代烃如二氯丙烷、二氯乙烯、三氯乙烯、四氯化碳和氯苯等。由镁化合物制备镁溶液可用醇做溶剂在加或不加烃类溶剂的情况下进行。醇的类型可包括含1~20个碳原子的醇如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、辛醇、癸醇、十二烷醇、十四烷醇、十六烷醇、十八烷醇、苄醇、苯乙醇、异丙基苄醇、和枯醇,优选的醇可来自含1~12个碳原子的醇。所得催化剂的平均粒度和粒度分布可取决于所用醇的类型、醇的用量、镁化合物的类型和镁化合物与醇之比。制备镁溶液的过程中,镁化合物与醇的反应可在烃溶剂的存在下进行。反应温度虽然可根据所用醇的类型和用量改变,但可为至少约-25℃、优选约-20至150℃、或更优选约-10至110℃。反应时间可为约15分钟至10小时、或优选约30分钟至4小时。

[0028] 所述的镁组合物溶液与钛化合物反应时,析出的固体钛催化剂组分的形状和大小主要取决于反应的条件。为了控制粒子形状,可能优选使所述镁化合物溶液与钛化合物、取代乙酸乙酯化合物的混合物在足够低的温度下反应产生固体物质组合物。所述的取代乙酸乙酯化合物可以在镁化合物溶液与钛化合物接触前加入体系,也可在镁化合物溶液与钛化

合物接触后加入体系。所述反应温度可为约-70至70℃、更优选约-50至50℃。所述接触反应之后,使所述反应温度缓慢升高以约50至150℃下持续约0.5~5小时的充分反应。可使如上所述得到的固体催化剂粒子再与附加的钛化合物反应。所用钛化合物可以是卤化钛或卤化烷氧基钛,其中烷氧基官能团有1~20个碳原子。适当时也可使用这些化合物的混合物。这些化合物中,卤化钛或其中烷氧基官能团有1~8个碳原子的卤化烷氧基钛是适合的,更优选的化合物是四卤化钛。按本发明所述方法制备的催化剂可用于乙烯的聚合和共聚合。特别地,所述催化剂可用于乙烯的均聚,也可用于乙烯与有3或更多碳原子的 α -烯烃如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯或1-己烯的共聚。使用本发明所述催化剂的聚合反应可用催化剂体系进行,所述催化剂体系包括:(1) 本文所述包括镁、钛和给电子化合物的固体钛络合物催化剂;(2) 烷基金属化合物或铝氧类金属化合物。所述有机金属化合物为有1~6个碳原子的烷基的三烷基铝,如三乙基铝和三异丁基铝、或其混合物。适当时,也可使用有一或多个卤素或氢根基团的有机铝化合物,如二氯化乙基铝、氯化二乙基铝、倍半氯化乙基铝、或氢化二异丁基铝。用于聚合反应之前,可使本文所述固体钛络合物催化剂组分与乙烯或 α -烯烃预聚。所述的预聚可在烃类溶剂如己烷存在下、在足够低的温度下、在乙烯或 α -烯烃的压力下和在上述催化剂组分和有机铝化合物如三乙基铝存在下进行。聚合反应体系中有有机铝化合物与固体钛络合物催化剂中钛的摩尔比为1~1000,优选20~200。为确保高聚合反应速率,所述聚合反应需在足够高的温度下进行,一般地,适合的温度为约20至200℃、更优选约60至95℃。聚合过程中适合的单体压力为0.1~10.0MPa、更优选约0.2~5.0MPa。

[0029] 本发明的优点和积极效果

[0030] 1、本发明发现,采用取代乙酸乙酯化合物为给电子体加入到氯化镁负载的钛系Ziegler-Natta催化剂中,可以使得到的催化剂颗粒形态规则、呈颗粒形,粒径分布好、聚合产物细粉少、堆积密度高,同时得到的催化剂具有较好的氢调敏感性性能及共聚性能。

[0031] 2、本发明所用的取代乙酸乙酯化合物的分子结构中含有卤素、磷、氰基等电负性较大的基团或原子,这些富电子基团参与镁、钛之间的配位,影响钛活性中心的化学环境,因此达到调控催化剂氢调敏感性和共聚性能的目的。

[0032] 3、本发明所用的取代乙酸乙酯化合物属于常用化学品,生产成本较低,可应用到催化剂的工业制备中。

具体实施方式

[0033] 下面通过具体实施例对本发明作进一步详述,以下实施例只是描述性的,不是限定性的,不能以此限定本发明的保护范围。

[0034] 实施例1

[0035] 把4.76克(50mmol)无水MgCl₂、75毫升癸烷和16.3克(125mmol)异辛醇加热至125℃,恒温反应3小时得到均相透明的溶液。向该溶液中加入15mmol的三甲基乙酸乙酯并在50℃下搅拌2小时以使三甲基乙酸乙酯溶解于该溶液。将上述得到的均相溶液冷却至室温,然后在1小时内边搅拌边将其滴加到温度保持为-10℃的150mL TiCl₄中。滴完后使混合物温度在-10℃下保持1小时,然后在搅拌下在按照一定的升温速率把温度提至120℃,并将此温度保持2小时。反应结束后,对生成的固体进行热过滤分离。分别用癸烷和己烷对固体催化剂进行充分洗涤,直至在清洗液中检测不出析出的钛,经干燥后得到一种固体钛催化剂组

分。

[0036] 乙烯聚合

[0037] 2L的不锈钢聚合反应釜,经高纯氮气充分置换后,加入己烷1.0L和浓度为1.0M的三乙基铝1.0mL,用注射器加入准确称量上述制备的催化剂,升温至75℃,通入氢气使釜内压力达到0.28MPa,再通入乙烯使釜内总压达到0.73MPa(表压),在80℃条件下聚合2小时,聚合结果见表1。

[0038] 实施例2

[0039] 把4.76克(50mmol)无水MgCl₂、75毫升癸烷和16.3克(125mmol)异辛醇加热至125℃,恒温反应3小时,得到一种均相溶液。向该溶液中加入15mmol的氯乙酸乙酯并在50℃下搅拌2小时以使氯乙酸乙酯溶解于该溶液。将上述得到的所有均相溶液冷却至室温,然后在1小时内边搅拌边将其滴加到温度保持为-15℃的200mL TiCl₄中。滴完后使混合物温度在-15℃下保持1小时,然后在搅拌下在4小时内把温度提至120℃,并将此温度保持2小时。当2小时反应结束后,对生成的固体进行热过滤分离。分别用癸烷和己烷对固体催化剂进行充分洗涤,直至在清洗液中检测不出析出的钛化合物,经干燥后得到一种固体钛催化剂组分。

[0040] 乙烯聚合

[0041] 容积为2L的不锈钢反应釜,经高纯氮气充分置换后,加入己烷1L和浓度1M的三乙基铝1.0mL,用注射器加入准确称量上述制备的催化剂,升温至75℃,通入氢气使釜内压力达到0.28MPa,再通入乙烯使釜内总压达到0.73MPa(表压),在80℃条件下聚合2小时,聚合结果见表1。

[0042] 实施例3

[0043] 把4.76克(50mmol)无水氯化镁、75毫升癸烷和16.3克(125mmol)异辛醇加热至125℃,恒温反应3小时,得到一种均相溶液。向该溶液中加入15mmol的三氯乙酸乙酯并在50℃下搅拌2小时以使三氯乙酸乙酯溶解于该溶液。将上述得到的所有均相溶液冷却至室温,然后在1小时内边搅拌边将其滴加到温度保持为0℃的150mL TiCl₄中。滴完后使混合物温度在0℃下保持1小时,然后在搅拌下在2小时内把温度提至120℃,并将此温度保持2小时。当2小时反应结束后,对生成的固体进行热过滤分离。分别用癸烷和己烷对固体催化剂进行充分洗涤,直至在清洗液中检测不出析出的钛化合物,经干燥后得到一种固体钛催化剂组分。

[0044] 乙烯聚合

[0045] 容积为2L的不锈钢反应釜,经高纯氮气充分置换后,加入己烷1L和浓度1M的三乙基铝1.0mL,用注射器加入准确称量上述制备的催化剂,升温至75℃,通入氢气使釜内压力达到0.28MPa,再通入乙烯使釜内总压达到0.73MPa(表压),在80℃条件下聚合2小时,聚合结果见表1。

[0046] 实施例4

[0047] 把4.76克(50mmol)无水氯化镁、75毫升癸烷和16.3克(125mmol)异辛醇加热至125℃,恒温反应3小时,得到一种均相溶液。向该溶液中加入15mmol的二甲基膦酰基乙酸乙酯并在50℃下搅拌2小时以使二甲基膦酰基乙酸乙酯溶解于该溶液。将上述得到的所有均相溶液冷却至室温,然后在1小时内边搅拌边将其滴加到温度保持为0℃的150mL TiCl₄中。滴完后使混合物温度在0℃下保持1小时,然后在搅拌下在2小时内把温度提至120℃,并将此温度保持2小时。当2小时反应结束后,对生成的固体进行热过滤分离。分别用癸烷和己烷对

固体催化剂进行充分洗涤,直至在清洗液中检测不出析出的钛化合物,经干燥后得到一种固体钛催化剂组分。

[0048] 乙烯聚合

[0049] 容积为2L的不锈钢反应釜,经高纯氮气充分置换后,加入己烷1L和浓度为1M的三乙基铝1.0mL,用注射器加入准确称量上述制备的催化剂,升温至75℃,通入氢气使釜内压力达到0.28MPa,再通入乙烯使釜内总压达到0.73MPa(表压),在80℃条件下聚合2小时,聚合结果见表1。

[0050] 实施例5

[0051] 把4.76克(50mmol)无水氯化镁、75毫升癸烷和16.3克(125mmol)异辛醇加热至125℃,恒温反应3小时,得到一种均相溶液。向该溶液中加入15mmol的二乙酰乙酸乙酯并在50℃下搅拌2小时以使二乙酰乙酸乙酯溶解于该溶液。将上述得到的所有均相溶液冷却至室温,然后在1小时内边搅拌边将其滴加到温度保持为-10℃的150mL $TiCl_4$ 中。滴完后使混合物温度在-10℃下保持1小时,然后在搅拌下在2小时内把温度提至120℃,并将此温度保持2小时。当2小时反应结束后,对生成的固体进行热过滤分离。分别用癸烷和己烷对固体催化剂进行充分洗涤,直至在清洗液中检测不出析出的钛化合物,经干燥后得到一种固体钛催化剂组分。

[0052] 乙烯聚合

[0053] 容积为2L的不锈钢反应釜,经高纯氮气充分置换后,加入己烷1L和浓度为1M的三乙基铝1.0mL,用注射器加入准确称量上述制备的催化剂,升温至75℃,通入氢气使釜内压力达到0.28MPa,再通入乙烯使釜内总压达到0.73MPa(表压),在80℃条件下聚合2小时,聚合结果见表1。

[0054] 实施例6

[0055] 把4.76克(50mmol)无水氯化镁、75毫升癸烷和16.3克(125mmol)异辛醇加热至125℃,恒温反应3小时,得到一种均相溶液。向该溶液中加入15mmol的2-(氯甲氧基)乙酸乙酯并在50℃下搅拌2小时以使2-(氯甲氧基)乙酸乙酯溶解于该溶液。将上述得到的所有均相溶液冷却至室温,然后在1小时内边搅拌边将其滴加到温度保持为-10℃的150mL $TiCl_4$ 中。滴完后使混合物温度在-10℃下保持1小时,然后在搅拌下在2小时内把温度提至120℃,并将此温度保持2小时。当2小时反应结束后,对生成的固体进行热过滤分离。分别用癸烷和己烷对固体催化剂进行充分洗涤,直至在清洗液中检测不出析出的钛化合物,经干燥后得到一种固体钛催化剂组分。

[0056] 乙烯聚合

[0057] 容积为2L的不锈钢反应釜,经高纯氮气充分置换后,加入己烷1L和浓度为1M的三乙基铝1.0mL,用注射器加入准确称量上述制备的催化剂,升温至75℃,通入氢气使釜内压力达到0.28MPa,再通入乙烯使釜内总压达到0.73MPa(表压),在80℃条件下聚合2小时,聚合结果见表1。

[0058] 实施例7

[0059] 把4.76克(50mmol)无水氯化镁、75毫升癸烷和16.3克(125mmol)异辛醇加热至125℃,恒温反应3小时,得到一种均相溶液。将上述得到的所有均相溶液冷却至室温,然后在1小时内边搅拌边将其滴加到温度保持为-10℃的150mL $TiCl_4$ 中。然后向该溶液中加入

15mmol的三氯乙酸乙酯。滴完后使混合物温度在 -10°C 下保持1小时,然后在搅拌下在2小时内把温度提至 120°C ,并将此温度保持2小时。当2小时反应结束后,对生成的固体进行热过滤分离。分别用癸烷和己烷对固体催化剂进行充分洗涤,直至在清洗液中检测不出析出的钛化合物,经干燥后得到一种固体钛催化剂组分。

[0060] 乙烯聚合

[0061] 容积为2L的不锈钢反应釜,经高纯氮气充分置换后,加入己烷1L和浓度为1M的三乙基铝1.0mL,用注射器加入准确称量上述制备的催化剂,升温至 75°C ,通入氢气使釜内压力达到0.28MPa,再通入乙烯使釜内总压达到0.73MPa(表压),在 80°C 条件下聚合2小时,聚合结果见表1。

[0062] 实施例8

[0063] 把4.76克(50mmol)无水氯化镁、75毫升癸烷和16.3克(125mmol)异辛醇加热至 125°C ,恒温反应3小时,得到一种均相溶液。将上述得到的所有均相溶液冷却至室温,然后在1小时内边搅拌边将其滴加到温度保持为 -10°C 的150mL TiCl_4 中。然后向该溶液中加入15mmol的氰基乙酸乙酯。滴完后使混合物温度在 -10°C 下保持1小时,然后在搅拌下在2小时内把温度提至 120°C ,并将此温度保持2小时。当2小时反应结束后,对生成的固体进行热过滤分离。分别用癸烷和己烷对固体催化剂进行充分洗涤,直至在清洗液中检测不出析出的钛化合物,经干燥后得到一种固体钛催化剂组分。

[0064] 乙烯聚合

[0065] 容积为2L的不锈钢反应釜,经高纯氮气充分置换后,加入己烷1L,浓度1M的三乙基铝1.0mL,用注射器加入准确称量上述制备的催化剂,升温至 75°C ,通入氢气使釜内压力达到0.28MPa,再通入乙烯使釜内总压达到0.73MPa(表压),在 80°C 条件下聚合2小时,聚合结果见表1。

[0066] 对比例1

[0067] 把4.76克(50mmol)无水氯化镁、75毫升癸烷和16.3克(125mmol)异辛醇加热至 125°C ,恒温反应3小时,得到一种均相溶液。向该溶液中加入15mmol的四乙氧基硅烷并在 50°C 下搅拌2小时以使四乙氧基硅烷溶解于该溶液。将上述得到的所有均相溶液冷却至 -10°C ,然后在1小时内边搅拌边将保持为 -10°C 的150mL TiCl_4 滴加到上述均相溶液中。滴完后使混合物温度在 0°C 下保持1小时,然后在搅拌下在2小时内把温度提至 120°C ,并将此温度保持2小时。当2小时反应结束后,对生成的固体进行热过滤分离。分别用癸烷和己烷对固体催化剂进行充分洗涤,直至在清洗液中检测不出析出的钛化合物,经干燥后得到一种固体钛催化剂组分。

[0068] 乙烯聚合同实施例1,聚合结果见表1。

[0069] 以上所述的仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。

[0070] 对比例2

[0071] 把4.76克(50mmol)无水氯化镁、75毫升癸烷和16.3克(125mmol)异辛醇加热至 125°C ,恒温反应3小时,得到一种均相溶液。向该溶液中加入15mmol的乙酸乙酯并在 50°C 下搅拌2小时以使乙酸乙酯溶解于该溶液。将上述得到的所有均相溶液冷却至 -10°C ,然后在1小

时内边搅拌边将保持为-10℃的150mLTiCl₄滴加到上述均相溶液中。滴完后使混合物温度在0℃下保持1小时,然后在搅拌下在2小时内把温度提至120℃,并将此温度保持2小时。当2小时反应结束后,对生成的固体进行热过滤分离。分别用癸烷和己烷对固体催化剂进行充分洗涤,直至在清洗液中检测不出析出的钛化合物,经干燥后得到一种固体钛催化剂组分。

[0072] 乙烯聚合同实施例1,聚合结果见表1。

[0073] 表1聚合实验结果

[0074]

编号	活性10 ⁴ g PE/gcat	熔融指数 g/10min	堆密度 g/cm ³	粒度分布 (%)				
				>20目	20~40 目	60~80目	80~140 目	<140 目
实施例1	4.48	0.57	0.35	0.55	1.36	85.93	8.75	2.83
实施例2	4.40	0.63	0.33	0.56	1.12	91.73	4.04	1.91
实施例3	3.91	0.59	0.33	3.25	5.33	79.58	7.70	3.55
实施例4	4.54	0.71	0.35	1.07	1.54	87.93	5.60	3.28
实施例5	4.83	0.76	0.34	12.05	2.05	77.63	5.84	1.85
实施例6	4.70	0.69	0.33	3.55	2.98	87.59	3.41	1.89
实施例7	3.14	0.62	0.36	1.12	2.60	83.85	6.58	5.28
实施例8	3.08	0.64	0.34	7.21	0.76	66.57	20.38	4.50
对比例1	3.68	0.47	0.32	5.11	5.02	64.31	18.72	7.06
对比例2	3.23	0.61	0.31	9.23	6.75	55.64	19.19	9.09

[0075] 以上所述的仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。