

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利说明书

C08F 4/654

C08F 10/00

C08F 4/649

[21] ZL 专利号 94105384.9

[45]授权公告日 1998年12月9日

[11] 授权公告号 CN 1041097C

[22]申请日 94.5.7 [24]颁证日 98.10.3

[21]申请号 94105384.9

[30]优先权

[32]93.5.7 [33]KR[31]07862/93

[32]93.11.19[33]KR[31]24767/93

[73]专利权人 三星综合化学株式会社

地址 韩国忠清南道

[72]发明人 韩圣镐 张斗运 鲁基洙 郑敬喆

[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 陈季壮

[56]参考文献

US359444 1990. 3.21 CO8F2/34

US4383095 1983. 5.10 CO8F2/34

US4990479 1991. 2. 5 CO8F4/649

审查员 44 06

权利要求书 1 页 说明书 23 页 附图页数 0 页

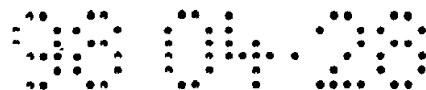
[54]发明名称 聚合烯烃用的催化剂

[57]摘要

公开了用于聚合烯烃的高活性催化剂及其制备方法。这类催化剂主要由镁、钛、卤素和至少一种电子给体构成，其中电子给体选自脂族不饱和酯、脂族饱和酯、芳族酯及其混合物，且均含有至少一个羟基。催化剂的制法是使用无还原剂的液相镁化合物与液相钛化合物在至少一种电子给体存在下反应。这类催化剂活性优异，聚合烯烃产率高，不仅能提供高的有规立构性的聚合物，而且还能提高聚合物、特别是聚乙烯的堆积密度。

权 利 要 求 书

1.一种制备聚合烯烃用的催化剂，其基本组成为镁、钛、卤素和一种电子给体，其中所述电子给体选自甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸-2-羟丙酯、丙烯酸-2-羟丙酯、3-羟基戊二酸二乙酯、乙酸2-羟乙酯、3-羟基丁酸甲酯、2-羟基异丁酸乙酯、3-羟基-2-甲基丙酸甲酯、2-羟基异丁酸叔丁酯、乳酸乙酯、乳酸异丙酯、乳酸丁酯、乳酸异丁酯、一苯甲酸一乙二醇酯、一苯甲酸二乙二醇酯、一苯甲酸三乙二醇酯和苯甲酸2-羟乙酯。



说明书

聚合烯烃用的 催化剂

本发明涉及用于各种性能优异的烯烃聚合的催化剂及其制备方法。具体地说，本发明涉及一种当用催化剂聚合至少含3个碳原子的 α -烯烃时对聚合物或共聚物能提供高的有规立构性的催化剂，及其制备方法。

传统上，制备用于聚合烯烃的催化剂是采用镁化合物和电子给体并结合例如通过不同方法得到的钛化合物、有机铝化合物和硅化合物之类的助剂。

日本专利公开号40293/79提出了一种制备由镁、钛、卤素和供电子体构成的固体钛催化剂的方法，据透露，与一种电子给体一起使用通式 $Ti(OR^2)_4$ 的化合物(其中 R^2 是 C_1-C_{10} 烷基、芳基或环烷基)和通式 $Mg(OR_1)_{2-n}Xn$ (其中 R_1 是 C_1-C_{10} 烷基、芳基或环烷基， x 是卤素且 $0 < n \leq 2$)。该参考文献的固体钛催化剂的制法是形成上述三种化合物的均匀溶液、对该均匀溶液进行沉淀处理以得到含镁、钛和电子给体的固体组合物，并使该组合物与液态钛化合物接触。按照该方法的沉淀处理是利用降低均匀溶液的浓度或往该均匀溶液中加入一种对待沉淀的固体成分为非活性的溶剂或结晶化合物如硅或锡的卤素化合物进行的。

另外,已公开了一种制备固体钛催化剂的方法,包括在非活性烃溶剂中保持其中心金属为二价氧化态的镁化合物溶于不同的醇中以得到均匀溶液,使该溶液与电子给体接触,再使这种配合的均匀溶液与钛化合物接触(见日本专利 63-54004 和美国专利 4,330,649)。

如上所述,传统的烯烃制备方法有一缺点,即固体组合物的沉淀步骤必须在固体组合物与钛化合物接触前进行。另外,由于按传统方法制得的催化剂的特性随催化剂组分的混合工艺,所用的组合制备步骤和在方法中所采用的条件差别以及组合条件的变化而极大地变化,不可能相信当在给定条件下用传统方法制备催化剂时能得到类似的结果。所以,另一缺点是常规催化剂可能具有非常差的特性和功效。

为解决现有技术中的问题,本发明人发现需要一种用于聚合性能优异的烯烃且聚合烯烃功效高的催化剂和能以高效和经济地制备这种催化剂的方法。

所以,本发明的一个目的是提供一种用于聚合烯烃且活性优异的催化剂。

本发明的另一目的提供一种用于聚合烯烃,能提供高的有规立构性的聚合物的催化剂。

本发明的又一目的提供一种用于聚合烯烃且能改进聚合物、特别是聚乙烯堆积密度的催化剂。

本发明的再一目的是提供一种用于烯烃聚合且聚合物产率优异

的催化剂。

本发明的又一目的是提供一种制备用于聚合烯烃的催化剂且效率得到改善的方法。

按照本发明，通过提供一种用于聚合烯烃的催化剂可实现上述目的，所述催化剂的基本组成为镁、钛、卤素和至少一种电子给体，其中所述电子给体选自均含有至少一个羟基的脂族不饱和酯、脂族饱和酯、芳酯及其混合物。

按照本发明，通过提供一种制备聚合用催化剂的方法也可以实现上述目的，所述催化剂由镁、钛、卤素和电子给体构成并用于聚合烯烃，所述方法包括在加入含羟基的单酯和含羟基的多酯作为电子给体的条件下，使液相镁化合物与液相钛化合物接触反应的步骤。

从以下说明中可以理清楚地了解到本发明的这些目的和其它优点。

在本发明中，用含有至少一个羟基的酯化合物——有助于控制钛含量的电子给体来制备催化剂。与通常方法相比，本方法是采用直接反应卤化钛(无卤化硅化合物)，或卤化锡化合物(重结晶化合物)。

按照本发明，通过使无还原能力的液相镁化合物与液相钛化合物在至少一种电子给体存在下直接进行反应来制备催化剂。

用于本发明的无还原力的镁化合物可包括卤化镁，如氯化镁、碘化镁、溴化镁和氟化镁，烷氧基氯化镁，如甲氧基氯化镁、乙氧基

氯化镁、异丙氧基氯化镁和丁氧基氯化镁，烷氧基镁，如乙氧基镁、异丙氧基镁和丁氧基镁以及它们的混合物。

作为本发明必须的液相镁化合物的溶剂，可使用各种烃类。溶剂的例子是脂族烃，如己烷、庚烷、辛烷、癸烷和煤油，环烃，如环己烷和环辛烷，以及芳烃，如苯、甲苯、二甲苯、乙苯，等等。形成液相镁化合物的方法可根据镁源和溶剂的不同而变化。

在使用卤化镁作为镁源的情况下，溶剂的用量为约 0.1—约 5 摩尔，优选约 0.3—约 3 摩尔（以卤化镁的摩尔为基准）。由于溶剂的用量依催化剂制备的条件和方法的不同而变化，因此，有必要确定制备催化剂的经济情况和设施。

也可以使用醇，以得到液相镁化合物。这类醇包括脂族醇，如甲醇、乙醇、丁醇、异丙醇、己醇、2-甲基戊醇、2-乙基丁醇、2-乙基己醇、正庚醇、正辛醇、癸醇，等等，环醇，如环己醇、甲基环己醇，等等，以及芳族醇，如苄醇、甲基苄醇、异丙基苄醇、 α -甲基苄醇、 α, α -二甲基苄醇，等等。

醇的用量约为 0.1—约 10 摩尔，优选约 3—6 摩尔左右（以卤化镁的摩尔为基准）。例如，如果溶剂的用量太小，液相镁化合物无益于均匀性。另一方面，如果溶剂用量太高，在经济方面又不利。所以，从经济和活性考虑，醇的用量最好为每摩尔二卤化镁约 3—约 6 摩尔。

为配制液相镁化合物的均匀溶液，一般在室温或更高的温度使

卤化镁与醇接触。尽管这种温度依所用化合物的不同而变化,但最好在约80—约200℃之间,更好在约90—约150℃之间。通常接触约0.5—约2小时。

由于液相镁化合物的反应温度和时间根据二卤化镁与所用的醇的摩尔比以及相对于二卤化镁的溶剂的用量而变化,因此最好寻求组分适当分布方面的最佳条件。

在这方面,含不高于5个碳原子的醇本身的用量为每摩尔镁化合物至少15摩尔。钛化合物与大量的醇接触制备催化剂会使生产成本大幅度增加。更差劲的是,制得的催化剂活性比用含有不少于6个碳原子的醇制得的催化剂的活性还要差。

再次强调,按照本发明,制备用于聚合烯烃的催化剂是在一种电子给体存在下进行的。用于本发明的电子给体是含有至少一个羟基,同时含有至少一个酯基的化合物。本发明电子给体的例子有含至少一个羟基的不饱和脂肪酸酯,如丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯,丙烯酸2-羟丙酯、甲基丙烯酸2-羟丙酯、丙烯酸4-羟丁酯、三丙烯酸季戊四醇酯,等等,含至少一个羟基的脂族单一或多一酯,如乙酸2-羟乙酯、3-羟基丁酸甲酯、3-羟基丁酸乙酯、2-羟基异丁酸甲酯、2-羟基异丁酸乙酯、3-羟基-2-甲基丙酸甲酯、2,2-二甲基-3-羟基丙酸酯、6-羟基己酸乙酯、2-羟基异丁酸叔丁酯、3-羟基戊二酸二乙酯、乳酸乙酯、乳酸异丙酯、乳酸丁酯、乳酸异丁酯、扁桃酸乙酯、酒石酸二甲酯、酒石酸二乙酯、酒石酸二

醇、柠檬酸二乙酯、柠檬酸三乙酯、2-羟基乙酸乙酯和双(羟甲基)丙二酸二乙酯、含至少一个羟基的芳族酯；如苯甲酸 2-羟乙酯、水杨酸 2-羟乙酯、4-(羟甲基)苯甲酸甲酯、4-羟基苯甲酸甲酯、3-羟基苯甲酸乙酯、4-羟基苯甲酸乙酯、水杨酸甲酯、水杨酸乙酯、水杨酸苯酯、4-羟基苯甲酸丙酯、3-羟基苯甲酸苯酯、一乙二醇一苯甲酸酯、二甘醇一苯甲酸酯和三甘醇一苯甲酸酯、以及含至少一个羟基的环酯，如羟基丁内酯。在上述电子给体中，某些酯是本发明人实验室中制备和使用的。

这些电子给体可与醇一起加入，也可以在加醇制备液体镁化合物相之后加入。当然，既可以单独使用电子给体，也可以混合使用电子给体。

供电了体与液体镁化合物的反应最好在 0—130℃ 进行 0.5—2 小时。由于反应的结果，溶液冷却后仍保持清亮的液相，无任何沉淀。

本发明电子给体的含量为约 0.01—约 10 摩尔，优选 0.01—约 5 摩尔，最佳约 0.05—约 1 摩尔（以所用镁的摩尔为基准）。例如，如果电子给体的用量太小，则对制备催化剂的作用不显著。另一方面，如果电子给体的含量太高，则在催化剂中的大的分解造成了有害影响，影响的程度多少取决于电子给体的分解形式和类型。所以，最好选择在所给范围内的电子给体的用量。

如上所述，本发明的固体钛催化剂是直接往其中均匀溶解了液相镁和电子给体的溶液中加入过量的液体钛化合物相而制取的。据

信,电子给体,即含至少一个羟基的酯有助于钛化合物成为四价钛化合物以及高度分散和载于催化剂上,以便四价钛化合物更有效地起着活性成分的作用。四价钛化合物含量实际上依所用电子给体的量的不同而变化这一事实间接对上述情况得到证明。

通常,在大约室温,将液相钛化合物缓慢滴加到含镁化合物和供电子体的均匀溶液中,然后在电子给体存在下加热以活化钛化合物与液体铝化合物相的反应。将该反应体系加热到能有效进行反应的温度,优选约40—约130°C,最佳约50—110°C且历时0.5—4小时。

例如,根据醇的用量、反应体系的条件、电子给体的用量等等,适当确定钛化合物的用量。钛化合物的加入量一般为约至少1—约200摩尔,典型地约3—约200摩尔,优选约5—约100摩尔(以所用的镁化合物的摩尔为基准)。

由于加热反应体系的结果,钛化合物成为以下通式表示的四价钛化合物:



其中R是烷基;x是卤原子;ED是所含的羟基的氢与钛化合物反应得到的酯化合物;且n和m满足条件 $0 \leq n+m \leq 4$ 。

加热反应体系时,所用的酯和醇的羟基的活性氢与卤化镁的卤离子反应,而使卤化氢蒸发。

对于聚合烯烃,可以任意液相或气相使用按本发明制取的催化剂。就液相而言,使用非活性溶剂,如己烷、庚烷、环己烷,等等。

当使用本发明的催化剂进行烯烃聚合时，可以使用一种促进剂。在聚合之前，可将本发明的催化剂与促进剂接触，以实现部分活化。另外，当引发烯烃聚合时也可以使促进剂与本发明的催化剂接触。

按照本发明作为与聚合烯烃用的催化剂一起使用的促进剂，可以使用铝化合物，如三烷基铝或二烷基氯化铝。三烷基铝的例子是三乙基铝、三丁基铝、三异丁基铝和三辛基铝，而二烷基氯化铝的例子是二乙基氯化铝、二丁基氯化铝和二异丁基氯化铝。

采用本发明的催化剂，在约室温—约 150℃，优选约 50—约 110 的温度下和约 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ — 约 $5.1 \times 10^6 \text{Pa}$ 、最好约 2 — 约 35kg/cm^2 压力下聚合烯烃。

一般来说，聚合是采用分批、连续或半连续体系进行。任何一种这样的体系都可应用到用本发明催化剂聚合烯烃。另外，也可应用其它反应条件下的多级反应。

用本发明催化剂制得的催化剂呈球形或球粒形，具有良好的粒径分布和高的堆积密度。本发明用于聚合烯烃的催化剂能生产性质优良的超高分子量聚乙烯。此外，用本发明催化剂制得的 α -烯烃聚合物具有高的有规立构性和高的活性。

为了更好地理解本发明的特点，现在介绍若干实施例。

实施例 1

制备催化剂

在氮气保护下，将 4.76g(0.05mol)无水氯化镁悬浮在 50ml 纯癸烷中并加入 31ml(0.2mol)2-乙基乙醇。在搅拌下，将该悬浮液缓慢加热到 110，保温 2 小时，得到无任何颗粒的均匀的无色透明液。当该透明液冷却到室温时，仍为无色透明液，其中没有任何沉淀。

冷却到 70℃ 后，使该溶液与 0.6ml(0.005mol)甲基丙烯酸 2-羟乙酯电子给体反应约 1 小时。

之后，将溶液再次冷却到室温，然后往里滴加 33ml(0.3mol)四氯化钛。用 1 小时的时间将所得反应体系加热到 80℃，在该温度下保温 2 小时，使四氯化钛反应完全。结果制得固相催化剂。将该固体用纯己烷洗涤，直至洗液中不见游离的钛化合物为止。然后，将洗过的催化剂体系干燥以将其用于聚合烯烃。

聚合烯烃

将 10mg 所得催化剂倒入 1 升除空气和湿分且充满氮气的反应器中，以引发乙烯反应物的聚合。

将 500ml 己烷与三乙基铝一起倒入反应器中。在 $1.51 \times 10^5 \text{Pa}$ 氢气下，将氢加到反应器中，反应器的温度随后升到 70℃。反应器中连续加乙烯，以使反应器总压力为 $7.09 \times 10^5 \text{Pa}$ 加入约 10ml 乙醇以中止聚合。

通过过滤器分离出聚合产物，在真空烘箱中完全干燥，得到聚合物。计算产率。

测定聚合物的特性，结果示于下表 1。

实施例 2

以实施例 1 类似方式制备催化剂, 只是用 0.3ml(0.025mol) 甲基丙烯酸 2-羟乙酯作为电子给体。

也以实施例 1 类似方式进行用催化剂聚合乙烯的反应。

测定所得聚合物的特性, 结果示于下表 1。

实施例 3

以实施例 1 类似方式制备催化剂, 只是用 0.9ml(0.075mol) 甲基丙烯酸 2-羟乙酯作为电子给体。

也以实施例 1 类似方式进行用催化剂聚合乙烯的反应。

测定所得聚合物的特性, 结果示于下表 1。

实施例 4

以实施例 1 类似方式制备催化剂, 只是用等当量的丙烯酸 2-羟乙酯替代甲基丙烯酸 2-羟乙酯作为电子给体。

也以实施例 1 的类似方式进行用催化剂聚合乙烯的反应。

测定所得聚合物的特性, 结果示于下表 1。

实施例 5

以实施例 1 类似方式制备催化剂, 只是用等当量的 3-羟基戊二酸二乙酯替代甲基丙烯酸 2-羟乙酯作为电子给体。

也以实施例 1 的类似方式进行用催化剂聚合乙烯的反应。

测定所得聚合物的特性, 结果示于下表 1。

实施例 6

以实施例 1 类似方式制备催化剂,只是用等当量的丙烯酸 2-羟丙酯替代甲基丙烯酸 2-羟乙酯作为电子给体。

也以实施例 1 的类似方式进行用催化剂聚合乙烯的反应。

测定所得聚合物的特性,结果示于下表 1。

实施例 7

以实施例 1 类似方式制备催化剂,只是用 23.5ml(0.15mol)2-乙基己醇。

也以实施例 1 的类似方式进行用催化剂聚合乙烯的反应。

测定所得聚合物的特性,结果示于下表 1。

实施例 8

以实施 1 类似方式制备催化剂,只是用 39ml(0.25mol)2-乙基己醇。

也以实施例 1 的类似方式进行用催化剂聚合乙烯的反应。

测定所得聚合物的特性,结果示于表 1。

实施例 9

在氮气保护下,将 4.76g(0.05mol)无水氯化铝悬浮于 50ml 纯己烷中,同时加入 31ml(0.2mol)2-乙基己醇和 0.6ml(0.005mol)甲基丙烯酸 2-羟乙酯电子给体。将该悬浮液于 100℃反应约 2 小时。结果得到与实施例 1 相同的无色透明液。

将透明液的温度降到室温后,往溶液中滴加 33ml(0.3mol)四氯化钛。之后,将反应体系再于 80℃反应 2 小时,以制备出固相催化

剂。

以实施例 1 类似方式进行用催化剂聚合乙烯的反应。

测定所得聚合物特性,结果示于下表 1。

实施例 10

以实施例 9 类似方式制备催化剂,只是用等当量的丙烯酸 2-羟乙酯替代丙烯酸 2-羟乙酯作为电子给体。

以实施例 1 类似方式进行用催化剂聚合乙烯的反应。

测定所得聚合物特性,结果示于下表 1。

实施例 11

以实施例 9 类似方式制备催化剂,只是用等当量的单苯甲酸 2-乙二醇酯替代甲基丙烯酸 2-羟乙酯作为电子给体。

以实施例 1 类似方式进行用催化剂聚合乙烯的反应,只是不加氢。

按照 ASTM D 4020-81 测量结果,所得聚合物具有约 18.9 的特征粘度值,以重均分子量计,该值表示 3,000,000,是制备超高分子量聚乙烯可能性的指标。

测定所得聚合物的特性,结果示于下表 1。

实施例 12

在氮气保护下,将 4.76g(0.05mol)无水氯化镁悬浮于 30ml 纯的癸烷中,然后加入 31ml(0.2mol)2-乙基己醇。搅拌的同时,将该悬浮液缓慢加热到 110°C,保温 2 小时,得到无任何颗粒的均匀无

色透明液。冷却到 70℃ 后,使该透明液与 0.6ml(0.005mol)甲基烯酸 2-羟乙酯电子给体反应约 1 小时,这溶液仍保持透明。将其温度降到室温后,将透明液缓慢滴加到由 20ml 癸烷和 33ml(0.3mol)四氯化钛组成的溶液中。将这种所得反应体系加热到 80℃(用时 2 小时),以使与四氯化钛的反应完全。结果,制备出固相催化剂。

以实施例 1 类似方式进行用催化剂制备乙烯的反应,只是不加氢。

测定聚合物的特性,所得结果示于下表 1。

比较例 1

制备催化剂

在氮气保护下,将 4.76g(0.05mol)无水氯化镁悬浮于 50ml 纯癸烷中,然后加入 31ml(0.2mol)2-乙基乙醇。搅拌的同时,将该悬浮液缓慢加热到 110℃,并保温 2 小时,得到无任何颗粒的均匀无色透明液。

将其温度降到室温后,与 33ml(0.3mol)四氯化钛一起缓慢滴入此透明液。将这种所得反应体系加热到 80℃,在此温度下保温 2 小时,以使与四氯化钛的反应完全。结果制得的固相催化剂。

聚合烯烃

在实施例 1 的条件下,使用制得的催化剂聚合乙烯。

测定所得聚合物的特性,结果示于下表 1。

比较例 2

以比较例 1 类似的方式制备催化剂。

以比较例 1 类似的方式进行用催化剂聚合乙烯的反应，只是不加氢。

按照 ASTM D4020—81 测定结果，所得聚合物具有约 12.4 的特征粘度值，以数均分子量计，该值表示约 1700000。

测定所得聚合物的特性，结果示于下表 1。

比较例 3

制备催化剂

在氮气保护下，将 4.76g (0.05mol) 无水氯化镁悬浮于 50ml 纯癸烷，并在此悬浮液中加入 31ml (0.2mol) 2-乙基己醇和 0.6ml (0.005mol) 四氯糠基醇（一种含羟基和醚基的电子给体）。搅拌下，将此悬浮液缓慢加热到 110℃，保温 2 小时，得到无任何颗粒的均匀无色透明液。

往该溶液中缓慢滴入 33ml (0.3mol) 四氯化钛。将这种所得反应体系加热到 80℃，并此温度下保温 2 小时，以使与四氯化钛的反应完全。结果制备出固相催化剂。

聚合烯烃

以实施例 1 的条件下，使用制得的催化剂聚合烯烃。

测定所得聚合物的特性，结果示于下表 1。

比较例 4

以比较例 3 的类似方式制备催化剂，只是用 0.7ml (0.005mol)

苯甲酸乙酯替代四氯糠基醇作为电子给体。

也以比较例 3 类似的方式进行用催化剂聚合乙烯的反应。

测定所得聚合物特性,结果示于下表 1。

表 1
所得聚乙烯特性

实施例 编 号	Ti含 量 (wt%)	加氢量 (kg/cm ²)	活性 (g/g)*	分子量 分 布 (Mw/Mn)	熔融指 数 (g/10min)	堆积密度 (g/cm ³)
1	6.9	1.5	19,700	8.52	0.21	0.38
2	4.2	1.5	9,500	9.43	0.64	0.38
3	9.6	1.5	7,200	7.89	0.09	0.37
4	6.4	1.5	12,000	10.04	0.38	0.35
5	7.2	1.5	12,800	7.38	0.07	0.39
6	7.6	1.5	16,500	8.46	0.45	0.35
7	7.4	1.5	19,200	9.26	0.32	0.40
8	6.7	1.5	18,500	7.76	0.79	0.38
9	7.6	1.5	17,900	8.34	0.14	0.38
10	6.8	1.5	13,200	8.70	0.49	0.37
11	4.1	0	25,400	-	-	0.36
12	7.8	1.5	16,400	9.61	0.87	0.36
C-1	3.3	1.5	9,800	8.96	0.48	0.31
C-2	3.3	0	13,600	-	-	0.32
C-3	8.0	1.5	10,800	7.74	0.08	0.34
C-4	4.3	1.5	12,700	8.43	0.23	0.32

* 每克催化剂聚乙烯的克数

实施例 13

制备催化剂

在 1 升玻璃反应器中，一起加入 4.76 克 (0.05mol) $MgCl_2$ 和 50ml 正癸烷。在氮气环境及室温搅拌后，往该悬浮液中缓慢加入 25ml (0.16mol) 2-乙基己醇。然后，将悬浮液加热到 $120^{\circ}C$ ，保温 2 小时与 2-乙基乙醇反应。往里加入 2ml 邻苯二甲酸二异丁酯并反应 1 小时，以得到均匀溶液。

之后，将均匀溶液冷却到室温，然后往里滴加 100ml 四氯化钛。将这种所得反应体系加热到 $90^{\circ}C$ ，并在此温度下保温 2 小时形成固相。

作为第二电子给体，加入 1.2g (0.007mol) 一苯甲酸一乙二醇酯，然后于 $100^{\circ}C$ 反应 1 小时。结果得到沉淀。

过滤收集此沉淀，然后用纯己烷充分洗涤，直到在洗液中不见四氯化钛为止。往洗过的固体中另外加入纯庚烷，然后加入 100ml 四氯化钛。

为使所得体系的反应活化，然后将其加热到 $100^{\circ}C$ ，并在此状态下保温 2 小时，以便得到固体配合物。将此固体配合物用纯己烷洗涤，直至洗液中最终不见游离的四氯化钛为止。

将制得的固体配合物干燥并贮存在氮气环境下备用。经实测，固体配合物中含有 4.3wt% 的钛原子。

聚合烯烃

将 30mg 制得的催化剂(以钛原子计, 0.04mmol 钛组分)放入一管形瓶中, 并将管形瓶装入 1 升高压 Parr 反应器(以 4521 型号出售)。反应器内用氮气清洗, 然后抽真空。重复清洗和抽真空 3 遍后, 将 5mmol 三乙基铝和 0.5mmol 环己基甲基二甲氧硅烷加到最终抽真空的反应器中, 同时加入 500ml 正己烷。之后, 将 300ml 氢气再加入到反应器中, 然后将反应器加热到 70℃。

将经过氧清除剂和分子筛阱的丙烯气通过质量流量控制器, 然后加到反应器中。当丙烯在反应器内 $6\text{kg}/\text{cm}^2$ 总压时气态和液态之间达到平衡时, 反应器内管形瓶碎裂, 引发丙烯的聚合反应, 然后聚合反应进行 1 小时。

聚合反应完毕后, 将高压体内物冷却到室温。然后, 将约 10ml 乙醇倒入催化剂中, 以消除其活性点。

此时, 将所得产物过滤和收集, 于 50℃ 真空烘箱中干燥 6 小时, 得到 89.0g 聚丙烯白色粉末。

该聚合物的特征为: 96.8% 沸腾正庚烷萃取的残余物比, 0.34g/ml 表观密度和 2.9g/10min 烷融指数(见下表 2)。

实施例 14

以实施例 13 的类似方式制备催化剂, 只是用 1.47g (0.007mol) 一苯甲酸二乙二醇酯代替一苯甲酸一乙二醇酯作为第二电子给体。制得的催化剂含 4.7wt% 钛原子。

也以实施例 13 的类似方式进行用催化剂聚合丙烯的反应，由此得到 84g 聚丙烯白色粉末。

该聚合物的特征为：97.1% 沸腾正庚烷萃取的残余物比，0.35g/ml 表观密度和 2.7g/10 分钟熔融指数(见下表 2)。

实施例 15

以实施例 13 类似方式制备催化剂，只是用 1.78g(0.007ml) 一苯甲酸三乙二醇酯替代一苯甲酸一乙二醇酯作为第二电子给体。制得的催化剂含有 4.5wt% 钛原子。

也以这施例 13 的类似方式进行使用催化剂的聚合丙烯的反应，由此得到 79g 聚丙烯白色粉末。

此聚合物的特征为：97.3% 沸腾正庚烷萃取的残余物比，0.34g/ml 表观密度和 2.8/10 分钟熔融指数(见下表 2)。

比较例 5

在 1 升玻璃反应器中，一起加入 4.76g(0.05ml) $MgCl_2$ 和 50ml 正癸烷。在氮气环境及室温下，将此悬浮液中缓慢加入 25ml(0.16mol) 2-乙基乙醇。然后，将悬浮液加热到 120℃，并保温 2 小时进行 2-乙基乙醇的反应。往里倒入 0.9ml 苯甲酸乙酯并进行反应 1 小时，从而得到均匀溶液。之后，将此均匀溶液冷却到室温，然后往里滴入 100ml 四氯化钛。将所得反应体系加热到 90℃，并在此温度下保温 2 小时，以形成固相。

往里加入 2ml 邻苯二甲酸二异丁酯并反应 1 小时。结果得到沉

淀。

过滤和收集沉淀,然后用纯己烷充分洗涤,直至洗液中不见四氯化钛为止。往洗过的固体中另加入纯庚烷,然后加入 100ml 四氯化钛。

为了使所得反应体系的反应活化,然后将其加热到 100°C,并在此状态下保温 2 小时,从而得到固体配合物。将此配合物用纯己烷洗涤,直至洗液中最终不见四氯化钛为止。

将制得的固体配合物干燥,并贮存在氮气环境下备用。经实测,此固体配合物中含有 4.6wt% 钛原子。

也以实施例 13 的类似方式进行用相同量(以钛原子计)固体配合物聚合丙烯的反应,从而得到 74g 聚丙烯白色粉末。

该聚合物的特征在于 95.2% 沸腾正庚烷萃取的残余物比, 0.35g/ml 表观密度和 1.7g/10min 熔融指数(见下表 2)。

比较例 6

在一升玻璃反应器中,一起加入 4.76g(0.05mol) $MgCl_2$ 和 50ml 正癸烷。在氮气环境和室温下搅拌 1 小时后,往该悬浮液中缓慢加入 25ml(0.16ml) 2-乙基己醇。然后,将悬浮液加热到 120°C,并保温 2 小时与 2-乙基己醇反应。往里加入 2ml 邻苯二甲酸二异丁酯并反应 1 小时,由此得到均匀溶液。

之后,将该均匀溶液冷却到室温,然后往里滴加 100ml 四氯化钛。将所得反应体系缓慢加热到 90°C,并于此温度保温 2 小时。往反

应体系中进一步加入 1ml 邻苯二甲酸二异丁酯并反应 1 小时。结果得到沉淀物。

过滤和收集沉淀物，然后用纯己烷充分洗涤，直至洗液中不见游离四氯化钛为止。往洗过的固体中，另加入纯庚烷，然后加入 100ml 四氯化钛。

为使反应体系的反应活化，然后将其加热到 100℃，并在此状态下保温 2 小时，以得到固体配合物。将固体配合物用纯己烷洗涤，直至洗液中最终不见四氯化钛为止。

将制得的固体配合物干燥并贮存在氮气环境下备用。经实测，固体配合物中含有 4.7wt% 钛原子。

也以实施例 13 类似的方式进行用相同量(以钛原子计)催化剂聚合丙烯的反应，由此得到 72.0g 聚丙烯白色粉末。

该聚合物的特征在于 96.5% 沸腾正庚烷萃取的残余物比，0.36g/ml 表观密度和 2.8g/10min 熔融指数(见下表 2)。

表 2
所得聚丙烯特性

实施例 编 号	电子给体	电子给体 含量 (mol)	Ti含量 (wt%)	产物量 (g)	萃取比 (%)	表观 密度 (g/ml)	熔融指数 (g/10min)
13	MEGMB	1.2 g (0.007)	4.3	89	96.8	0.34	2.9
14	DEGMB	1.47 g (0.007)	4.7	84	97.1	0.35	2.7
15	TEGMB	1.78 g (0.007)	4.5	79	97.3	0.34	2.8
C-5	DBP	2 ml (0.007)	4.6	74	95.2	0.35	1.7
C-6	DBP	1 ml (0.0035)	4.7	72	96.5	0.36	2.8

*

MEGMB:一苯甲酸一乙二醇酯

DEGMB:一苯甲酸二乙二醇酯

TEGMB:一苯甲酸三乙二醇酯

DBP:邻苯二甲酸二异丁酯

从实施例和表可见,本发明的催化剂在活性以及聚合烯烃的产率方面优异。

另外,本发明的催化剂不仅能提供具有高的有规立构性的聚合物,而且改善了聚合物、特别是聚乙烯的堆积密度。

此外,按本发明方法制备催化剂经济易行。

本文公开的本发明的其它特征,优点和具体实施方案在本领域专业人员阅读了前述说明书后是很容易理解的。在此方面,尽管已详细地说明了本发明的具体实施方案,但在不背离上述发明和所附权利要求的精神实质和范围的情况下,可以进行这些具体实施方案的变通和改型。