



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102627708 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 08

(21) 申请号 201210088173. 4

*C08F 4/649* (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 03. 29

*C08F 4/645* (2006. 01)

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

(72) 发明人 张贺新 张春雨 蔡洪光 那丽华

毕吉福 白晨曦 张学全

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

11227

代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

*C08F 10/00* (2006. 01)

*C08F 210/02* (2006. 01)

*C08F 4/654* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

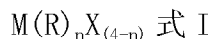
高活性齐格勒纳塔催化剂的制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种高活性齐格勒纳塔催化剂的制备方法,包括以下步骤:向镁醇合物中加入过渡金属卤化物,反应后得到催化剂前驱体;将所述催化剂前驱体和磺酸类化合物在溶剂中回流反应,得到高活性齐格勒纳塔催化剂。与现有技术相比,由于本发明引入了磺酸类化合物(吸电子体),使过渡金属卤化物中的过渡金属活性中心呈阳离子性质,从而有利于与呈弱碱性的乙烯单体配位,加快了乙烯单体的配位速度,从而大幅度提高了制备的齐格勒纳塔催化剂的催化活性。其次,本发明提供的高活性齐格勒纳塔催化剂的制备方法工艺简单,易于工业化生产。相应的,本发明还提供一种上述高活性齐格勒纳塔催化剂在催化乙烯共聚合方面的应用。

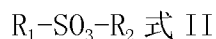
1. 一种高活性齐格勒纳塔催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:  
向镁醇合物中加入过渡金属卤化物,反应后得到催化剂前驱体;  
将所述催化剂前驱体和磺酸类化合物在溶剂中回流反应,得到高活性齐格勒纳塔催化剂。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述过渡金属卤化物的通式如式 I 所示:



其中, M 为 Ti、Zr、Hf、V 或 Nd, R 为 C1 ~ C20 的烷基, X 为卤素, n 为 0、1、2 或 3。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述磺酸类化合物的通式如式 II 所示:



其中,  $R_1$  和  $R_2$  各自独立为 C1 ~ C20 的烷基、芳香基、芳烷基或卤代烷基。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述磺酸类化合物选自甲磺酸,乙磺酸,苯磺酸,三氟甲磺酸,对甲基苯磺酸,全氟丁基磺酸,全氟辛基磺酸,五氟苯磺酸,甲磺酸甲酯,甲磺酸乙酯,甲磺酸异丁基酯,甲磺酸三氟乙基酯,乙磺酸甲酯,乙磺酸乙酯,乙磺酸异丁基酯,乙磺酸三氟乙基酯,苯磺酸甲酯,苯磺酸乙酯,苯磺酸异丁基酯,苯磺酸三氟乙基酯,三氟甲磺酸甲酯,三氟甲磺酸乙酯,三氟甲磺酸异丁基酯,三氟甲磺酸三氟乙基酯,对甲基苯磺酸甲酯,对甲基苯磺酸乙酯,对甲基苯磺酸异丁基酯,对甲基苯磺酸二氟乙基酯,全氟丁基磺酸甲酯,全氟丁基磺酸乙酯,全氟丁基磺酸异丁基酯,全氟丁基磺酸三氟乙基酯,全氟辛基磺酸甲酯,全氟辛基磺酸乙酯,全氟辛基磺酸异丁基酯,全氟辛基磺酸三氟乙基酯,五氟苯磺酸甲酯,五氟苯磺酸乙酯,五氟苯磺酸异丁基酯和五氟苯磺酸三氟乙基酯中的一种或几种。

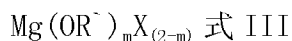
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述得到催化剂前驱体的反应温度为 100 ~ 120°C,反应时间为 0.5 ~ 8 小时。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述镁醇合物按如下方法制备:

将镁化合物和醇类化合物在有机溶剂中混合,升温并保温后得到混合溶液;

将所述混合溶液加入乙烷中,得到镁醇合物。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,镁化合物的通式如式 III 所示:



其中,  $R^`$  为 C1 ~ C20 的烷基、芳烷基或芳基, X 为卤素, m 为 0 或 1。

8. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述醇类化合物选自 C1 ~ C15 的脂肪醇类化合物、C3 ~ C15 的环烷醇类化合物和 C6 ~ C15 芳香醇类化合物中的一种或几种。

9. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述醇类化合物选自甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇、正丙醇、异丙醇、1,3-丙二醇、丁醇、异丁醇、己醇、庚醇、正辛醇、异辛醇、壬醇、癸醇、山梨醇、环己醇和苯醇中的一种或几种。

10. 权利要求1 ~ 9 任意一项制备方法制备的高活性齐格勒纳塔催化剂在催化乙烯共聚合方面的应用。

## 高活性齐格勒纳塔催化剂的制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及烯烃聚合技术领域,更具体地说,涉及一种高活性齐格勒纳塔催化剂的制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂是一种有机金属催化剂,用于合成非支化、高立体规整性的聚烯烃,又称齐格勒-纳塔引发剂,属于配位聚合引发剂。1956年德国有机化学家Ziegler首次发现 $TiCl_4/Et_3Al$ 体系在较低的压力下可以有效地催化乙烯聚合,随后意大利化学家Natta发展了这个催化体系用于丙烯,丁二烯,异戊烯等的等规聚合,这些催化剂后来被称之为齐格勒-纳塔催化剂。

[0003] 从20世纪50年代齐格勒纳塔催化剂的发明到现在的几十年里,齐格勒纳塔催化剂不断更新换代,由最初的第一代常规 $\delta$ 晶型的 $TiCl_3$ 和 $AlCl_3$ 共晶,发展到现在的高活性、高性能的以 $MgCl_2$ 和/或 $SiO_2$ 为载体的第四代和第五代催化剂,不仅催化剂的催化活性呈几百乃至几千倍的提高,而且等规度达到98%以上。高活性齐格勒纳塔催化剂的使用不仅省去了传统的聚烯烃脱灰过程,使烯烃的生产工艺得以简化,同时,也节省了电力能源的消耗,极大降低了生产成本。

[0004] 为了进一步提高催化剂催化活性,Luo He-Kuan等向以四氢呋喃(THF)为给电子体的 $SiO_2/MgCl_2/TiCl_4$ 催化剂中加入 $Cl_3CCH_2OH$ 或 $Cl_3CCOCl$ ,尽管该催化剂的催化活性有所提高,但是,其活性仍然处于较低水平。现有技术中,公开号为CN1071934的中国专利文献公开了一种用镁源化合物和锌源化合物的混合物形成载体的制备催化剂的方法,该方法制备的催化剂提高了烯烃聚合活性,并且烯烃的分子量分布可以根据载体组分混合比例的变化而变化。然而,上述文献报道的催化剂的制备方法的工艺复杂,催化剂的催化活性有待于进一步提高。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种高活性齐格勒纳塔催化剂的制备方法和应用,该方法制备的齐格勒纳塔催化剂具有较高的催化活性,该高活性齐格勒纳塔催化剂具有催化乙烯共聚合的用途。

[0006] 为了解决以上技术问题,本发明提供一种高活性齐格勒纳塔催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 向镁醇合物中加入过渡金属卤化物,反应后得到催化剂前驱体;

[0008] 将所述催化剂前驱体和磺酸类化合物在溶剂中回流反应,得到高活性齐格勒纳塔催化剂。

[0009] 优选的,所述过渡金属卤化物的通式如式I所示:

[0010]  $M(R)_nX_{(4-n)}$  式I

[0011] 其中,M为Ti、Zr、Hf、V或Nd,R为C1~C20的烷基,X为卤素,n为0、1、2或3。

[0012] 优选的,所述磺酸类化合物的通式如式 II 所示:

[0013]  $R_1-SO_3-R_2$  式 II

[0014] 其中,  $R_1$  和  $R_2$  各自独立为 C1 ~ C20 的烷基、芳香基、芳烷基或卤代烷基。

[0015] 优选的,所述磺酸类化合物选自甲磺酸,乙磺酸,苯磺酸,三氟甲磺酸,对甲基苯磺酸,全氟丁基磺酸,全氟辛基磺酸,五氟苯磺酸,甲磺酸甲酯,甲磺酸乙酯,甲磺酸异丁基酯,甲磺酸三氟乙基酯,乙磺酸甲酯,乙磺酸乙酯,乙磺酸异丁基酯,乙磺酸三氟乙基酯,苯磺酸甲酯,苯磺酸乙酯,苯磺酸异丁基酯,苯磺酸三氟乙基酯,三氟甲磺酸甲酯,三氟甲磺酸乙酯,三氟甲磺酸异丁基酯,三氟甲磺酸三氟乙基酯,对甲基苯磺酸甲酯,对甲基苯磺酸乙酯,对甲基苯磺酸异丁基酯,对甲基苯磺酸三氟乙基酯,全氟丁基磺酸甲酯,全氟丁基磺酸乙酯,全氟丁基磺酸异丁基酯,全氟丁基磺酸三氟乙基酯,全氟辛基磺酸甲酯,全氟辛基磺酸乙酯,全氟辛基磺酸异丁基酯,全氟辛基磺酸三氟乙基酯,五氟苯磺酸甲酯,五氟苯磺酸乙酯,五氟苯磺酸异丁基酯和五氟苯磺酸三氟乙基酯中的一种或几种。

[0016] 优选的,所述得到催化剂前驱体的反应温度为 100 ~ 120℃,反应时间为 0.5 ~ 8 小时。

[0017] 优选的,所述镁醇合物按如下方法制备:

[0018] 将镁化合物和醇类化合物在有机溶剂中混合,升温并保温后得到混合溶液;

[0019] 将所述混合溶液加入乙烷中,得到镁醇合物。

[0020] 优选的,镁化合物的通式如式 III 所示:

[0021]  $Mg(OR^`)_mX_{(2-m)}$  式 III

[0022] 其中,  $R^`$  为 C1 ~ C20 的烷基、芳烷基或芳基, X 为卤素, m 为 0 或 1。

[0023] 优选的,所述醇类化合物选自 C1 ~ C15 的脂肪醇类化合物、C3 ~ C15 的环烷醇类化合物和 C6 ~ C15 芳香醇类化合物中的一种或几种。

[0024] 优选的,所述醇类化合物选自甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇、正丙醇、异丙醇、1,3-丙二醇、丁醇、异丁醇、己醇、庚醇、正辛醇、异辛醇、壬醇、癸醇、山梨醇、环己醇和苯醇中的一种或几种。

[0025] 相应的,本发明还提供一种上述制备方法制备的高活性齐格勒纳塔催化剂在催化乙烯共聚合方面的应用。

[0026] 发明提供一种高活性齐格勒纳塔催化剂的制备方法,包括以下步骤:向镁醇合物中加入过渡金属卤化物,反应后得到催化剂前驱体;将所述催化剂前驱体和磺酸类化合物在溶剂中回流反应,得到高活性齐格勒纳塔催化剂。与现有技术相比,由于本发明引入了磺酸类化合物(吸电子体),使过渡金属卤化物中的过渡金属活性中心呈阳离子性质,从而有利于与呈弱碱性的乙烯单体配位,加快了乙烯单体的配位速度,从而大幅度提高了制备的齐格勒纳塔催化剂的催化活性。其次,本发明提供的高活性齐格勒纳塔催化剂的制备方法工艺简单,易于工业化生产。实验结果表明,本发明制备的高活性齐格勒纳塔催化剂具有较高的催化活性。相应的,本发明还提供一种上述齐格勒纳塔催化剂在催化乙烯共聚合方面的应用。

## 具体实施方式

[0027] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例

仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0028] 本发明公开了一种高活性齐格勒纳塔催化剂的制备方法,包括以下步骤:向镁醇合物中加入过渡金属卤化物,反应后得到催化剂前驱体;将所述催化剂前驱体和磺酸类化合物在溶剂中回流反应,得到高活性齐格勒纳塔催化剂。

[0029] 在上述催化剂的制备过程中,首先,镁醇合物与过渡金属卤化物反应,生成以卤化镁为载体的过渡金属卤化物催化剂即催化剂前驱体,然后,催化剂前驱体与本发明中所述磺酸类化合物反应生成最终产物即高活性齐格勒纳塔催化剂。

[0030] 按照本发明,所述镁醇合物优选按照如下方法制备:将镁化合物和醇类化合物在有机溶剂中混合,升温并保温后得到混合溶液;将所述混合溶液加入乙烷中,得到镁醇合物。本发明对于上述制备镁醇合物中采用的有机溶剂并无特别限制,可以采用本领域技术人员熟知的有机溶剂。所述醇类化合物选自 C1 ~ C15 的脂肪醇类化合物、C3 ~ C15 的环烷醇类化合物和 C6 ~ C15 芳香醇类化合物中的一种或几种,更优选为甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇、正丙醇、异丙醇、1,3-丙二醇、丁醇、异丁醇、己醇、庚醇、正辛醇、异辛醇、壬醇、癸醇、山梨醇、环己醇和苄醇中的一种或几种。作为优选,镁化合物的通式如式 III 所示:

[0031]  $Mg(OR^{\prime})_mX_{(2-m)}$  式 III

[0032] 其中,  $R^{\prime}$  为 C1 ~ C20 的烷基、芳烷基或芳基, X 为卤素, m 为 0 或 1。

[0033] 在本发明中,镁化合物在制备的高活性齐格勒纳塔催化剂中具有载体的作用,为传统齐格勒纳塔催化剂的组成之一,能使制备的催化剂具有合适的形状、尺寸和机械强度,同时,载体可使活性组分分散在载体表面上,获得较高的比表面积,提高单位质量活性组分的催化效率。另外,所述醇类化合物的作用在于将载体即镁化合物溶解。

[0034] 在镁醇合物的制备过程中,所述得到混合溶液的温度优选为 100 ~ 130°C,更优选为 120°C,所述保温时间优选为 1 ~ 3 小时,更优选为 2 ~ 3 小时;所述得到镁醇合物步骤中采用的己烷溶剂的温度优选为 -20 ~ -40°C,更优选为 -30°C。因此,镁化合物在高温下被醇类化合物溶解,得到了镁醇合物。

[0035] 然后,生成镁醇合物与过渡金属卤化物反应,醇类化合物被脱除,生成了催化剂前驱体。所述得到催化剂前驱体的反应温度优选为 100 ~ 120°C,更优选为 110°C;反应时间优选为 0.5 ~ 8 小时,更优选为 0.5 ~ 5 小时,更优选为 1.5 ~ 5 小时。通过上述过渡金属卤化物与镁醇合物的反应,实现了将过渡金属卤化物负载在镁化合物上,活化后催化乙烯的聚合。所述过渡金属卤化物的通式如式 I 所示:

[0036]  $M(R)_nX_{(4-n)}$  式 I

[0037] 其中, M 为 Ti、Zr、Hf、V 或 Nd, R 为 C1 ~ C20 的烷基, X 为卤素, n 为 0、1、2 或 3。

[0038] 本发明得到催化剂前驱体的步骤优选为:向第一镁醇合物中加入第一过渡金属卤化物,反应后得到第一催化剂前驱体;向第二过渡金属卤化物中加入第一催化剂前驱体,反应后洗涤,得到催化剂前驱体。因此,本发明优选进行两遍负载反应,当加入第一过渡金属卤化物进行第一遍负载时,过渡金属卤化物与镁醇合物生成酞酸酯类化合物,第二遍负载时所加入的过渡金属卤化物将酞酸酯类化合物溶解过滤掉。另外,本发明优选采用己烷进行洗涤,更优选为采用 50 ~ 70°C 的己烷溶剂进行洗涤。

[0039] 最后, 催化剂前驱体和磺酸类化合物在溶剂中回流反应, 得到了高活性的齐格勒纳塔催化剂。其中, 所述回流反应的温度优选为 60 ~ 80℃, 更优选为 70℃; 回流反应的时间优选为 2 ~ 5 小时, 更优选为 3 小时。并且, 回流反应后优选利用己烷将得到的齐格勒纳塔催化剂洗涤 2 ~ 5 次, 然后干燥。本发明采用的磺酸类化合物的通式优选如式 II 所示:

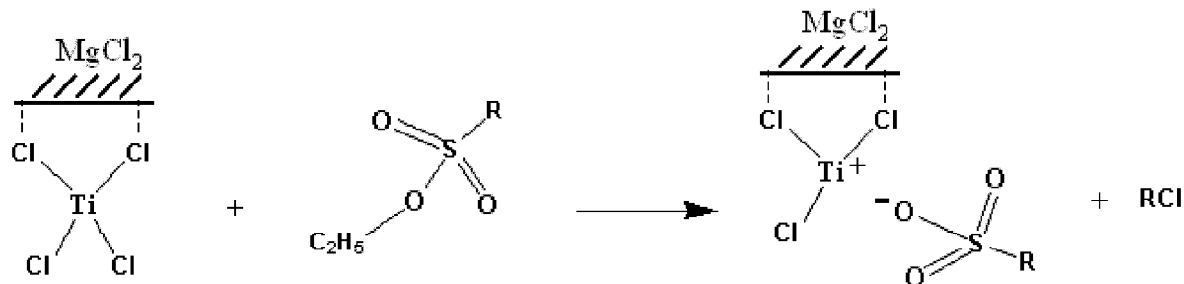


[0041] 式 II

[0042] 其中,  $R_1$  和  $R_2$  各自独立为 C1 ~ C20 的烷基, 芳香基、芳烷基或卤代烷基。更优选的, 所述磺酸类化合物为甲磺酸, 乙磺酸, 苯磺酸, 三氟甲磺酸, 对甲基苯磺酸, 全氟丁基磺酸, 全氟辛基磺酸, 五氟苯磺酸, 甲磺酸甲酯, 甲磺酸乙酯, 甲磺酸异丁基酯, 甲磺酸三氟乙基酯, 乙磺酸甲酯, 乙磺酸乙酯, 乙磺酸异丁基酯, 乙磺酸三氟乙基酯, 苯磺酸甲酯, 苯磺酸乙酯, 苯磺酸异丁基酯, 苯磺酸三氟乙基酯, 三氟甲磺酸甲酯, 三氟甲磺酸乙酯, 三氟甲磺酸异丁基酯, 三氟甲磺酸三氟乙基酯, 对甲基苯磺酸甲酯, 对甲基苯磺酸乙酯, 对甲基苯磺酸异丁基酯, 对甲基苯磺酸三氟乙基酯, 全氟丁基磺酸甲酯, 全氟丁基磺酸乙酯, 全氟丁基磺酸异丁基酯, 全氟丁基磺酸三氟乙基酯, 全氟辛基磺酸甲酯, 全氟辛基磺酸乙酯, 全氟辛基磺酸异丁基酯, 全氟辛基磺酸三氟乙基酯, 五氟苯磺酸甲酯, 五氟苯磺酸乙酯, 五氟苯磺酸异丁基酯和五氟苯磺酸三氟乙基酯中的一种或几种。

[0043] 以过渡金属卤化物为  $TiCl_4$  为例, 磺酸类化合物与过渡金属卤化物的反应式如下:

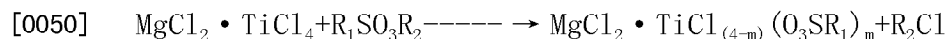
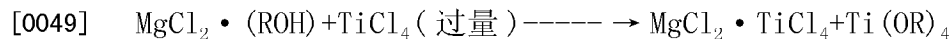
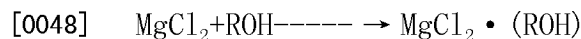
[0044]



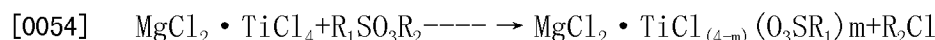
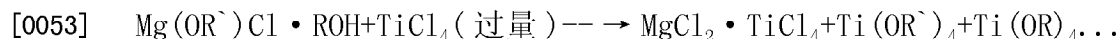
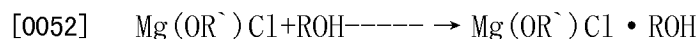
[0045] 下面结合化学式对本发明提供的齐格勒纳塔催化剂的制备过程进行详细说明:

[0046] 制备镁醇加合物的镁化合物通式为  $Mg(OR^*)_mX_{(2-m)}$ , 式中  $R^*$  为 C1 ~ C20 的烷基、芳烷基或芳基, X 为卤素, m 为 0 或 1。

[0047] 当  $m = 0$  时, 反应式如下:



[0051] 当  $m = 1$  时, 反应式如下:



[0055] 从上述反应式可以看出, 首先, 镁化合物在高温下被醇类化合物溶解, 得到镁醇合物, 其次, 生成的镁醇合物与过渡金属卤化物 (如  $TiCl_4$ ) 反应, 醇类化合物被脱除, 并生成了传统的以  $MgCl_2$  为载体的  $TiCl_4$  催化剂, 最后, 以  $MgCl_2$  为载体的  $TiCl_4$  催化剂与磺酸类化

合物反应生成最终产物即高活性齐格勒纳塔催化剂。

[0056] 由于本发明引入了磺酸类化合物（吸电子体），使过渡金属卤化物中的过渡金属活性中心呈阳离子性质，有利于与呈弱碱性的乙烯单体配位，加快了单体的配位速度，使聚合活性大幅提高。因此，由于磺酸类化合物的引入，本发明大幅度提高了制备的齐格勒纳塔催化剂的催化活性。

[0057] 从上述方案可以看出，本发明所涉及的齐格勒纳塔催化剂的制备方法工艺简单，易于工业化生产。并且，本发明制备的高活性聚乙烯齐格勒纳塔催化剂催化活性远高于传统的齐格勒纳塔催化剂。实验结果表明，本发明制备的高活性聚乙烯齐格勒纳塔催化剂是传统齐格勒纳塔催化剂活性的数倍。

[0058] 同时，本发明所涉及的齐格勒纳塔催化剂应用于乙烯共聚合，所制备的共聚物具有假性无规结构。

[0059] 本发明还提供一种上述制备的齐格勒纳塔催化剂在催化乙烯单体聚合方面的应用，该齐格勒纳塔催化剂可应用于乙烯单体的聚合，适用于淤浆、气相和本体聚合工艺。

[0060] 为了进一步说明本发明的技术方案，下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述，但是应当理解，这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点，而不是对本发明权利要求的限制。

[0061] 实施例 1

[0062] 在经过高纯氮气充分置换的反应器中，依次加入无水二氯化镁 ( $MgCl_2$ ) 10g，白油 100ml，硅油 80ml，搅拌下升温至  $50^\circ C$ ，加入乙醇 20ml，继续升温至  $120^\circ C$ ，并维持 2.5 小时，形成均匀透明溶液，然后将溶液快速转入  $-30^\circ C$  高速搅拌的己烷溶液中，过滤后用己烷溶剂洗涤两次，得到白色二氯化镁-醇加合物；

[0063] 将生成的二氯化镁-醇加合物加入  $-30^\circ C$  高速搅拌的 100ml  $TiCl_4$  中，缓慢升温至  $110^\circ C$  后，在  $110^\circ C$  维持 2 小时，降温至室温，过滤，再次加入 100ml  $TiCl_4$ ，升温至  $110^\circ C$ ，保温 1 小时，过滤，加入 100ml 己烷溶剂，0.12g 甲磺酸  $70^\circ C$  下回流 3 小时；

[0064] 过滤后用己烷溶剂洗涤 3 次，得到超高活性聚乙烯齐格勒纳塔催化剂，催化剂含钛量为 2.5wt%。

[0065] 在高纯氮气保护下，向 2 升干燥除氧，反应釜夹套中加入  $70^\circ C$  循环水，配有机械搅拌的高压反应器中依次加入正己烷 1200ml，三乙基铝 ( $Al(C_2H_5)_3$ ) 2mmol 和 25mg 上述制备的齐格勒纳塔催化剂，加入乙烯气体后聚合反应开始，体系总压力为 1MPa，反应时间为 60 分钟，聚合结果见表 1 所示。

[0066] 实施例 2

[0067] 其他条件同实施例 1，将实施例 1 中的甲磺酸改为乙磺酸，其他条件不变，聚合结果见表 1 所示。

[0068] 实施例 3 ~ 11

[0069] 在与实施例 1 同样的催化剂处理条件和聚合条件下，如表 1 所示依次换不同的磺酸类化合物，聚合结果见表 1。

[0070] 实施例 12

[0071] 其他条件同实施例 3，在实施例 12 中只将实施例 3 中的 1200ml 正己烷改为 200ml 苯乙烯，反应结束后将聚合产物在丁酮中抽提 8 小时去除无规聚苯乙烯，其他条件不变，聚

合结果见表 1。

[0072] 比较例 1

[0073] 在经过高纯氮气充分置换的反应器中,依次加入无水二氯化镁 ( $MgCl_2$ ) 10g,白油 100ml,硅油 80ml,搅拌下升温至 50℃,加入乙醇 20ml,继续升温至 120℃,并维持 2.5 小时,形成均匀透明溶液,然后将溶液快速转入 -30℃ 高速搅拌的己烷溶液中,过滤后用己烷溶剂洗涤两次,得到白色二氯化镁-醇加合物;

[0074] 将生成的二氯化镁-醇加合物加入 -30℃ 高速搅拌的 100ml  $TiCl_4$  中,缓慢升温至 110℃ 后,在 110℃ 维持 2 小时,降温至室温,过滤,再次加入 100ml  $TiCl_4$ ,升温至 110℃,保温 1 小时,过滤,用己烷溶剂洗涤五遍,得到齐格勒纳塔催化剂,催化剂含钛量为 3.0wt%。

[0075] 在高纯氮气保护下,向 2 升干燥除氧,反应釜夹套中加入 70℃ 循环水,配有机械搅拌的高压反应器中依次加入正己烷 1200ml,三乙基铝 ( $Al(C_2H_5)_3$ ) 2mmol 和 25mg 上述制备的齐格勒纳塔催化剂,加入乙烯气体后聚合反应开始,体系总压力为 1MPa,反应时间为 60 分钟,聚合结果见表 1 所示。

[0076] 比较例 2:

[0077] 其他条件同比较例 1,在比较例 2 中只将比较例 1 中的 1200ml 正己烷改为 200ml 苯乙烯,反应结束后将聚合产物在丁酮中抽提 8 小时去除无规聚苯乙烯,其他条件不变,聚合结果见表 1。

[0078] 表 1 本发明实施例和比较例制备的齐格勒纳塔催化剂的催化活性结果

[0079]



实施例	磺酸类化合物	催化活性 (g-PE/g-cat·h)
实施例 1	甲磺酸	10500
实施例 2	乙磺酸	9000
实施例 3	苯磺酸	24000
实施例 4	三氟甲磺酸	32000
实施例 5	对甲基苯磺酸	26000
实施例 6	全氟丁基磺酸	31500
实施例 7	五氟苯磺酸	31000
实施例 8	苯磺酸甲酯	24200
实施例 9	苯磺酸乙酯	24400
实施例 10	苯磺酸异丁基酯	25600
实施例 11	苯磺酸三氟乙基酯	29000
实施例 12	苯磺酸	19600
比较例 1	-	13000
比较例 2	-	17800

[0080] 表 2. 乙烯 - 苯乙烯共聚物序列分布

	比较例 2 (%)	实施例 12 (%)
E	2.2	1.2
S	97.8	98.8
EEE	95.21	97.01
SSS	0.59	-
SEE+ESE	2.53	2.20
SES	0.72	0.23
ESE	0.79	0.57

---

[0082]	SSE	0.15	-
--------	-----	------	---

---

[0083] 由表 2 可以看出,含有磺酸类化合物的催化剂所制备的乙烯-苯乙烯共聚物中不含有苯乙烯嵌段,苯乙烯无规分散在共聚物链段中。

[0084] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。