[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C08F 4/649
C08F 10/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94109080.9

[45]授权公告日 2000 年 1 月 19 日

[11]授权公告号 CN 1048502C

[22]申请日 1994.8.10 [24]颁证日 1999.12.3
[21]申请号 94109080.9
[30]优先权
[32]1993.8.10 [33]JP [31]198609/93
[32]1993.8.10 [33]JP [31]198610/93
[73]专利权人 三井化学株式会社
地址 日本东京都
[72]发明人 简井俊之 吉次健
[56]参考文献

JP5－178926	1993. 7.20	C08F10/00
US4990640	1991. 2. 5	C07F5/06

审查员 曹宪鹏

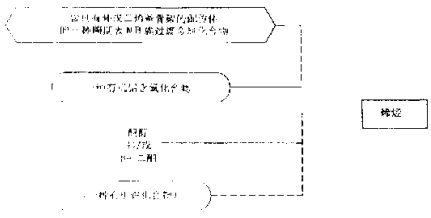
[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 林蕴和

权利要求书 1 页 说明书 42 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 烯烃聚合催化剂及烯烃聚合方法

[57]摘要

本发明的一种烯烃聚合催化剂包括(A)一种金属茂化合物,(B)一种有 机铝含氧化合物,和(C)选自酮醇和β－二酮的至少一种含羰基的化合物，以及随意地(D)一种有机铝化合物,且该催化剂具有对每催化剂单位重量而 言的优异的聚合活性而且能生成具有高分子量的烯烃(共)聚合物。



ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种制备烯烃聚合催化剂的方法，所述催化剂包含:

(A)含具有环戊二烯基骨架的配位体的一种周期表 IVB 族过渡金属化合物，

(B)一种有机铝含氧化合物，和

(C)选自酮醇和 β - 二酮的至少一种含羰基的化合物，

所述方法包括将组分(B)和(C)混合在一起，随后将组分(A)与它们混合。

2. 如权利要求 1 所述的方法，它还包括将(D)一种有机铝化合物与组分(B)和(C)的混合物混合。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中在形成组分(B)和(C)的混合物之后，将组分(A)，(B)，(C)和若存在的话(D)载于固体载体上。

4. 如权利要求 3 所述的方法，它还包括将催化剂经预聚合，形成预聚合的烯烃聚合物。

5. 如权利要求 3 所述的方法，它还包括将催化剂与(E)一种有机铝化合物混合。

6. 如权利要求 4 所述的方法，它还包括将催化剂与(E)一种有机铝化合物混合。

说　明　书

烯烃聚合催化剂及烯烃聚合方法

本发明涉及烯烃聚合催化剂，较具体地说，本发明涉及每单位重量催化剂具有优异聚合活性且能生成高分子量的烯烃(共)聚合物的烯烃聚合催化剂，以及使用该催化剂的烯烃聚合方法。本发明进一步涉及由一种载体承载的烯烃聚合催化剂(下文中称之为载体上的烯烃聚合催化剂)，较具体地说，本发明涉及具有优异聚合活性/单位重量催化剂，且能生成均匀颗粒大小的(共)聚合物的载体上的烯烃聚合催化剂，烯烃在其上进行预聚的载体上的烯烃聚合催化剂，以及使用这类催化剂的烯烃聚合方法。

作为制备烯烃聚合物如乙烯均聚物或乙烯/烯烃共聚物的催化剂，迄今已知的有包括钛化合物和有机铝化合物的含钛催化剂或包括钒化合物和有机铝化合物的含钒催化剂。

此外，作为具有高聚合活性的能制备乙烯/烯烃共聚物的催化剂，已知的有包括锆化合物和有机铝含氧化合物(铝氧烷)的烯烃聚合催化剂，而使用这种催化剂的制备乙烯/烯烃共聚物的方法业已被提出，如日本专利公开公布号 19309/1983，35005/1985，35006/1985，35007/1985，35008/1985 等中所载。

还有，日本专利公开公布号 260602/1985 和 130604/1985 提出了使用得自过渡金属化合物和包括铝氧烷和有机铝化合物的混合有机铝化合物的催化剂的烯烃聚合法。

凡当使用前述惯用催化剂而希望生成具有高分子量的聚烯烃时，总会想到为此而使用一种在较低温度下进行聚合的方法。然而，用刚才提到的上述方法制备高分子量聚烯烃时，因为催化剂活性显

著降低，难以以高聚合活性制得具有高分子量的聚烯烃。

本发明的作者们鉴于前述的先有技术，进行了广泛的研究，结果发现某些催化剂能使分子量高、活性高的聚烯烃聚合，并以上述发现为基础，完成了本发明；所述催化剂包括(A)具有环戊二烯基骨架的周期表 IVB 族的过渡金属，(B)有机铝含氧化合物，(C)选自酮醇和 β-二酮的至少一种含羰基的化合物，以及，如有必要，(D)有机铝化合物。

此外，按前述日本专利公布所制备的由过渡金属化合物和铝氧烷形成的催化剂，与由过渡金属化合物和有机铝化合物形成的先有技术的催化剂相比具有优异的聚合活性，尤其对于乙烯的聚合活性。然而，由于所建议的催化剂的大部分溶于反应体系中，因此所述催化剂的应用在极大多数情况下仅限于以溶液聚合法制备聚合物，而当需用所述催化剂以制备高分子量的聚合物时，会造成这样的不方便，即含有生成的聚合物的溶液其粘度变得非常高，它使所需聚合物减产。

为解决以上所提到的问题，使用由过渡金属化合物和有机铝含氧化合物所形成的催化剂于悬浮液或气相聚合体系中进行烯烃聚合的方法已被提出，例如在前述的日本专利公开公布号 35006/1985，35007/1985 和 35008/1985 中，其中两种所述催化剂组分中至少有一种是已被载于诸如氧化硅，氧化铝或氧化硅—氧化铝之类的多孔性无机载体上的。

此外，上述日本专利公开公布和日本专利公开公布号 130314/1986 和 41303/1990 都披露了包括以诸如环戊二烯基，烷基和/或卤原子为配位体的含戊二烯基的过渡金属化合物的金属茂化合物和铝氧烷的结合体的催化剂体系对 α—烯烃聚合反应有高活性，且由此所得的聚合物在性能是优异的。

再有，日本专利公开公布号 108610/1986 和 296008/1986 公开

了在由诸如金属茂和烷氧铝，两者均载于如无机氧化物之类的一种载体上，所形成的催化剂存在下进行烯烃聚合的方法。

然而，当烯烃在使用前述专利公布中所公开的载体上的固体催化剂组分的悬浮或气相聚合体系中进行聚合或共聚时，与前述的溶液聚合体系的情况相比，其预期的聚合活性显著下降，来得满意的结果。

本发明的作者鉴于如上所提到的先有技术而进行了广泛的研究，结果发现，由催化剂组分(A)含具有环戊二烯基骨架的配位体的周期表 IVB 族过渡金属化合物，(B)有机铝含氧化合物和(C)选自酮醇和 β-二酮的至少一种含羰基的化合物，以及必要时(D)一种有机铝化合物，载于固体载体而形成的载体上的催化剂的聚合活性/催化剂单位重量是优异的且能制备均匀颗粒大小的聚合物(在生成的聚合物中几乎不含细粉状聚合物)，作者在上述发现的基础上最终完成了本发明。

本发明是在如上所述的情况下加以完成的，其目的在于提供具有优异的聚合活性/催化剂单位重量，且能生成高分子量烯烃聚合物的烯烃聚合催化剂以及使用该催化剂的烯烃聚合方法。

本发明的进一步的一个目的在于提供具有优异聚合活性/催化剂单位重量，且能生成颗粒大小均匀的(共)聚合物的载体上的烯烃聚合催化剂，烯烃已在载体上的烯烃聚合催化剂上进行过预聚的载体烯烃聚合催化剂，以及使用这些催化剂的烯烃聚合方法。

本发明的第一种烯烃聚合催化剂包括：

(A)含具有环戊二烯基骨架的配位体的一种周期表 IVB 族过渡金属化合物，

(B)一种有机铝含氧化合物，和

(C)选自酮醇和 β-二酮的至少一种含羰基的化合物。

本发明的第二种烯烃聚合催化剂包括：

(A)含具有环戊二烯基骨架的配位体的一种周期表 IVB 族过渡金属化合物，

(B)一种有机铝含氧化合物，

(C)选自酮醇和 β-二酮的至少一种含羰基的化合物，和

(D)一种有机铝化合物。

本发明的第三种烯烃聚合催化剂包括：

一种固体载体，

(A)含具有环戊二烯基骨架的配位体的一种周期表 IVB 族过渡金属化合物，

(B)一种有机铝含氧化合物，

(C)选自酮醇和 β-二酮的至少一种含羰基的化合物，

此中组分(A)，(B)和(C)均载于固体载体上。

本发明的第四种烯烃聚合催化剂包括：

一种固体载体，

(A)含具有环戊二烯基骨架的配位体的一种周期表 IVB 族过渡金属化合物，

(B)一种有机铝含氧化合物，

(C)选自酮醇和 β-二酮的至少一种含羰基的化合物，和

(D)一种有机铝化合物，

此中组分(A)，(B)，(C)和(D)均载于固体载体上。

本发明的第五种烯烃聚合催化剂包括：

[I—1]一种固体催化剂，它包括：

一种固体载体，

(A)含具有环戊二烯基骨架的配位体的一种周期表 IVB 族过渡金属化合物，

(B)一种有机铝含氧化合物，和

(C)选自酮醇和 β-二酮的至少一种含羰基的化合物，

此中组分(A),(B),和(C)均载于固体载体上；以及

[II](E)一种有机铝化合物。

本发明的第六种烯烃聚合催化剂包括：

[I—2]一种固体催化剂，它包括：

一种固体载体，

(A)含具有环戊二烯基骨架的配位体的一种周期表 IVB 族过渡金属化合物，

(B)一种有机铝含氧化合物，

(C)选自酮醇和 β-二酮的至少一种含羰基的化合物，和

(D)一种有机铝化合物，

此中组分(A),(B),(C)和(D)均载于固体载体上，以及

[II](E)一种有机铝化合物。

本发明的第七种烯烃聚合催化剂包括：

一种固体催化剂，它包括：

一种固体载体，它包括：

(A)含具有环戊二烯基骨架的配位体的一种周期表 IVB 族过渡金属化合物，

(B)一种有机铝含氧化合物，

和(C)选自酮醇和 β-二酮的至少一种含羰基的化合物，

此中组分(A),(B)和(C)均载于固体载体上；以及，

一种预聚过的烯烃聚合物。

本发明的第八种烯烃聚合催化剂包括：

一种固体催化剂，它包括：

一种固体载体，

(A)含具有环戊二烯基骨架的配位体的一种周期表 IVB 族过渡金属化合物，

(B)一种有机铝含氧化合物，

(C)选自酮醇和β-二酮的至少一种含羰基的化合物，和

(D)一种有机铝化合物，

此中组分(A)，(B)，(C)和(D)均载于固体载体上，以及

一种预聚过的烯烃聚合物。

本发明的第九种烯烃聚合催化剂包括：

[I′—1]一种固体催化剂，它包括：

一种固体载体，

(A)含具有环戊二烯基骨架的配位体的一种周期表 IVB 族过渡金属化合物，

(B)一种有机铝含氧化合物，和

(C)选自酮醇和β-二酮的至少一种含羰基的化合物，

此中组分(A)，(B)和(C)均载于固体载体上，和

一种预聚过的烯烃聚合物；以及

[II](E)一种有机铝化合物。

本发明的第十种烯烃聚合催化剂包括：

[I′—2]一种固体催化剂，它包括：

一种固体载体，

(A)含具有环戊二烯基骨架的配位体的一种周期表 IVB 族过渡金属化合物，

(B)一种有机铝含氧化合物，

(C)选自酮醇和β-二酮的至少一种含羰基的化合物，和

(D)一种有机铝化合物，

此中组分(A)，(B)，(C)和(D)均载于固体载体上，和

一种预聚的烯烃聚合物；以及

[II](E)一种有机铝化合物。

本发明的烯烃聚合的方法包括在前述的这些烯烃聚合催化剂存在下将烯烃进行聚合或共聚合。

图 1 是表示本发明的烯烃聚合催化剂的制备流程图。

图 2 是表示本发明的载体上的烯烃聚合催化剂的制备流程图。

以下将详细叙述本发明的烯烃聚合催化剂，载体上的烯烃聚合催化剂以及使用这些烯烃聚合催化剂的烯烃聚合方法。

本发明中所用的“聚合”一词有时兼指“均聚”和“共聚”，又本发明中所用的“聚合物”一词有时兼指“均聚物”和“共聚物”。

首先，将用于本发明的烯烃聚合催化剂中的催化剂组分叙述如下。

含具有环戊二烯基骨架的配位体的周期表 IVB 族过渡金属化合物(A)[此后，有时称之为“组分(A)”]是一种以下列通式(I)表示的过渡金属化合物，

ML_X……(I)

式中 M 为选自周期表 IVB 族的一种过渡金属原子，L 是与过渡金属配位着的配位体，L 中至少有一个是具有环戊二烯基骨架的配位体，除具有环戊二基骨架的配位体外的 L 是含 1—12 个碳原子的烃基，烷氧基，芳氧基，三烷基甲硅烷基，SO_3R^1基(若 R^1 为含 1—8 个碳原子的烃基时它可带有一个如卤素的取代基)，卤原子或氢原子，又 X 为过渡金属原子的价。

上列通式(I)中，M 为选自周期表 IVB 族的过渡金属原子，具体地说为锆原子，钛原子或铪原子，较好的为锆原子。

具有环戊二烯基骨架的配位体为，例如，环戊二烯基；烷基取代的环戊二烯基如甲基环戊二烯基，二甲基环戊二烯基，三甲基环戊二烯基，四甲基环戊二烯基，五甲基环戊二烯基，乙基环戊二烯基，甲基乙基环戊二烯基，丙基环戊二烯基，甲基丙基环戊二烯基，丁基环戊二烯基，甲基丁基环戊二烯基和己基环戊二烯基；茚基；4,5,6,7-四氢茚基；烷基取代的茚基如 2-甲基茚基，2-甲基-4-苯基茚基，4-异丙基-2,7-二甲茚基；和芴基。以上作为例子例举的这些

基团可被一卤原子或三烷基甲硅烷基所取代。

与过渡金属原子配位着的配位体中，特别较好的是烷基取代的环戊二烯基和一个茚基。

当以通式(1)表示的化合物含两或多个各含一个环戊二烯基骨架的配位体时，该含环戊二烯基骨架的两个配位体可通过下列亚烷基而连在一起：例如亚乙基或亚丙基，如异亚丙基或二苯基亚甲基之类的取代亚烷基，如二甲基亚甲硅基，二苯基亚甲硅基或甲基苯基亚甲硅基之类的亚甲硅基或取代的亚甲硅基。

除含环戊二烯基骨架外，L 可含如下提及的基：

含 1—12 个碳原子的包括诸如烷基，环烷基，芳基或芳烷基之类的烃基，且较为具体的是：

包括甲基，乙基，丙基，异丙基或丁基的烷基；

包括环戊基或环己基的环烷基；

包括苯基或甲苯基的芳基；以及

包括苄基或新苯基的芳烷基。

此外，烷氧基包括甲氧基，乙氧基或丁氧基；

芳氧基包括苯氧基；

卤素包括氟，氯，溴或碘；以及

由 SO_3R^1 表示的配位体包括对甲苯磺酸酯，甲磺酸酯或三氟甲磺酸酯。

当过渡金属原子的价为，例如，4 时，则过渡金属化合物可更加详细地用下列通式(Ia)加以表示。

$$R^2_kR^3_lR^4_mR^5_nM \cdots\cdots\cdots (Ia)$$

式中 M 表示以上提及的过渡金属原子，R^2 表示具有环戊二烯基骨架的基团(配位体)，R^3，R^4 和 R^5 各表示 具有环戊二烯基骨架的基团，烷基，环烷基，芳基，芳烷基，烷氧基，芳氧基，三烷基甲硅基，SO_3R^1 基，卤原子或氢原子，K 为 1 或更大的整数，且 k+l+m+n

=4。

使用于本发明中的最好是具有上述通式(Ia)的金属茂化合物，其 R^3，R^4 和 R^5 中至少有一个是具有环戊二烯基骨架的基团(配位体)。例如，R^2 和 R^3 为具有一个环戊二烯基的基团(配位体)。当式(Ia)的化合物至少含两个具有一个环戊二烯基骨架的基团(配位体)时，这两个基团可通过下列基团而连接在一起：诸如亚乙基或亚丙基之类的亚烷基，诸如亚异丙基或二苯基亚甲基之类的取代亚烷基，诸如二甲基亚甲硅基，二苯基亚甲硅基或甲基苯基亚甲硅基之类的亚甲硅基或取代亚甲硅基。此外，当 R^2 和 R^3 为具有一个环戊二烯骨架的基团(配位体)时，R^4 和 R^5 则各为具有环戊二烯基骨架的基团，烷基，环烷基，芳基，芳烷基，烷氧基，芳氧基，三烷基甲硅基，SO_3R^1基，卤原子，或氢原子。

以下举例说明的是其中 M 为锆的过渡金属化合物：

双(茚基)二氯化锆，

双(茚基)二溴化锆，

双(茚基)双(对甲苯磺酸)锆，

双(4,5,6,7—四氢茚基)二氯化锆，

双(氟代茚基)二氯化锆，

亚乙基双(茚基)二氯化锆，

亚乙基双(茚基)二溴化锆，

亚乙基双(茚基)二甲基锆，

亚乙基双(茚基)二苯基锆，

亚乙基双(茚基)甲基氯化锆，

亚乙基双(茚基)双(甲磺酸)锆，

亚乙基双(茚基)双(对甲苯磺酸)锆，

亚乙基双(茚基)双(三氟甲磺酸)锆，

亚乙基双(4,5,6,7-四氢茚基)二氯化锆，

异亚丙基(环戊二烯基芴基)二氯化锆，
异亚丙基(环戊二烯基甲基环戊二烯基)二氯化锆，
二甲基亚甲硅基双(环戊二烯基)二氯化锆，
二甲基亚甲硅基双(甲基环戊二烯基)二氯化锆，
二甲基亚甲硅基双(二甲基环戊二烯基)二氯化锆，
二甲基亚甲硅基双(三甲基环戊二烯基)二氯化锆，
二甲基亚甲硅基双(茚基)二氯化锆，
二甲基亚甲硅基双(2-甲基茚基)二氯化锆，
二甲基亚甲硅基双(2-甲基-4-异亚丙基)二氯化锆，
二甲基亚甲硅基双(茚基)双(三氟甲磺酸)锆，
二甲基亚甲硅基双(4,5,6,7-四氢茚基)二氯化锆，
二甲基亚甲硅基(环戊二烯基芴基)二氯化锆，
二苯基亚甲硅基双(茚基)二氯化锆，
二苯基亚甲硅基双(2-甲基-4-异丙基茚基)二氯化锆，
甲基苯基亚甲硅基双(茚基)二氯化锆，
双(环戊二烯基)二氯化锆，
双(环戊二烯基)二溴化锆，
双(环戊二烯基)甲基氯化锆，
双(环戊二烯基)乙基氯化锆，
双(环戊二烯基)环己基氯化锆，
双(环戊二烯基)苯基氯化锆，
双(环戊二烯基)苄基氯化锆，
双(环戊二烯基)氯化锆-氢化物，
双(环戊二烯基)甲基锆-氢化物，
双(环戊二烯基)二甲基锆，
双(环戊二烯基)二苯基锆，
双(环戊二烯基)二苄基锆，

双(环戊二烯基)甲氧基氯化锆，

双(环戊二烯基)乙氧基氯化锆，

双(环戊二烯基)双(甲磺酸)锆，

双(环戊二烯基)双(对甲苯磺酸)锆，

双(环戊二烯基)双(三氟甲磺酸)锆，

双(甲基环戊二烯基)二氯化锆，

双(二甲基环戊二烯基)二氯化锆，

双(二甲基环戊二烯基)乙氧基氯化锆，

双(二甲基环戊二烯基)双(三氟甲磺酸)锆，

双(乙基环戊二烯基)二氯化锆，

双(丙基环戊二烯基)二氯化锆，

双(甲基丙基环戊二烯基)二氯化锆，

双(丁基环戊二烯基)二氯化锆，

双(甲基丁基环戊二烯基)二氯化锆，

双(甲基丁基环戊二烯基)双(甲磺酸)锆，

双(三甲基环戊二烯基)二氯化锆，

双(四甲基环戊二烯基)二氯化锆，

双(五甲基环戊二烯基)二氯化锆，

双(己基环戊二烯基)二氯化锆，以及

双(三甲基甲硅基环戊二烯基)二氯化锆。

以上举例说明的化合物中，其二取代的环戊二烯基环包括1,2-和1,3-取代的化合物，三取代的环戊二烯基环则包括1,2,3-和1,2,4-取代的化合物。此外，象丙基，丁基之类的烷基包括正-,异-,仲-,叔-异构体。

在本发明中，上述举例说明的锆化合物中的锆被铪取代后的化合物也可被用作过渡金属化合物。

用于本发明的有机铝含氧化合物(B)[下文中有时称之为“组分

(B)"]可以是一种已知的铝氧烷或日本专利 JP-A-2-78687/1990 中所揭示的苯不溶性的有机铝含氧化合物。

上述已知的铝氧烷可用，例如，下法加以制取：

(1)一种将铝氧烷作为其烃溶液加以取得的方法，该法包括将象三烷基铝之类的有机铝化合物加至含吸附水的化合物或诸如水合硫酸铝、水合硫酸镍或水合氯化铈之类的含结晶水的化合物在烃介质中的悬浮液中，并使之与有机铝化合物反应；

(2)一种将铝氧烷作为其烃溶液加以取得的方法，该法包括将水，冰或蒸汽在诸如苯，甲苯，乙醚和四氢呋喃之类的溶剂中直接与有机铝化合物如三烷基铝反应；以及

(3)一种取得铝氧烷的方法，该法包括将诸如二甲基氧化锡和二丁基氧化锡之类的有机氧化锡与如三烷基铝之类的有机铝化合物在癸烷，苯或甲苯之类的溶剂中进行反应。

在上述这些方法中，铝氧烷以烃溶液的形式被取得。而且，溶剂或未反应的有机铝化合物可用蒸馏法从上述取得的含铝氧烷的溶液中加以除去，而此铝氧烷又可再被溶解于一种溶剂中。

用于制备铝氧烷的有机铝化合物的具体实例包括：

三烷基铝，如三甲基铝，三乙基铝，三丙基铝，三异丙基铝，三正丁基铝，三异丁基铝，三仲丁基铝，三叔丁基铝，三戊基铝，三己基铝，三辛基铝和三癸基铝；

三环烷基铝，如三环己基铝和三环辛基铝；

二烷基卤化铝，如二甲基氯化铝，二乙基氯化铝，二乙基溴化铝和二异丁基氯化铝；

二烷基铝氢化物，如二乙基铝氢化物和二异丁基铝氢化物；

二烷基烷氧基铝，如二甲基甲氧基铝和二乙基乙氧基铝；以及

二烷基芳氧基铝，如二乙基苯氧基铝。

这些化合物中以三烷基铝和三环烷基铝为佳。

此外，作为有机铝化合物，也可使用以下列通式(II)表示的异戊二烯基铝：

$(i-C_4H_9)_X\ Al_Y(C_5H_{10})_Z$……(II)

式中 X，Y 和 Z 各为正数，且 $Z \geqslant 2X$。

以上提及的有机铝化合物可单个使用或以两个或多个结合使用。

用于铝氧烷溶液的溶剂包括芳香烃如苯，甲苯，二甲苯，异丙基苯和甲基异丙基苯；脂肪烃如戊烷，己烷，庚烷，辛烷，癸烷，十二烷，十六烷和十八烷；脂环烃如环戊烷，环己烷，环辛烷和甲基环戊烷；石油馏份如汽油，煤油和瓦斯油；以及从以上提及的芳香烃，脂肪烃和脂环烃衍生的卤代化合物，尤其是氯化和溴代的烃。此外，也可使用醚类，如乙醚和四氢呋喃。以上举例说明的这些溶剂中，尤以芳香烃为特佳。

可使用于本发明中的苯中不溶的有机铝含氧化合物可用包括将铝氧烷溶液与水或含活泼氢的化合物接触的方法而加以制得，或用包括将以上提及的有机铝化合物与水接触的方法加以制得。苯中不溶的有机铝含氧化合物(B)含一种溶于 60℃的苯中的铝组分，其数量以铝原子计为不大于 10%，较好的是不大于 5%，特别较好的是不大于 2%，而它们是不溶于或微溶于苯的。

以上提及的有机铝含氧化合物(B)通常以甲苯溶液的形式供应或运用。

有机铝含氧化合物(B)可含少量除铝外的一种金属的有机化合物。

用于本发明的含羰基的化合物(C)为下列酮醇和下列 β-二酮。

用于本发明的酮醇包括丙酮醇，1-羟基-2-丁酮，3-羟基-2-丁酮，3-乙酰基-1-丙醇，3-羟基-3-甲基-2-丁酮，4-羟基-3-甲基-2-丁酮和 4-羟基-4-甲基-2-戊酮。

用于本发明的β-二酮包括2,4-戊二酮(乙酰丙酮),2-甲基-1,3-丁二酮类,1,3-丁二酮类,3-苯基-2,4-戊二酮,1,1,1-三氟-2,4-戊二酮,1,1,1-三氟-5,5-二甲基-2,4-己二醇,2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮,3-甲基-2,4-戊二酮,2-乙酰基环戊酮,2-乙酰基环己酮,1-七氟丙基-3-叔丁基-1,3-丙二酮,1,3-二苯基-1,3-丙二酮,1,3-二苯基-2-甲基-1,3-丙二酮和1-乙氧基-1,3-丁二酮。

此中,较好的是2,4-戊二酮,2-甲基-1,3-丁二酮类,1,3-丁二酮类,尤以2,4-戊二酮为佳。

这些酮醇和β-二酮系以单个而被使用或以两个或多个结合起来而被使用。

用于本发明的有机铝化合物(D)[下文中有时称之为"组分(D)"]包括以下列通式(III)表示的有机铝化合物,

$R^6_nAlX_{3-n}$……(III)

式中,R^6为1—12个碳原子的烃基,X为卤原子或氢原子,n为1—3。

在上式(III)中,R^6为1—12个碳原子的烃基,例如烷基,环烷基或芳基。R^6的具体实例包括甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,戊基,己基,异己基,庚基,壬基,辛基,环戊基,环己基,苯基和甲苯基。

此类有机铝化合物(D)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;

二烷基卤化铝,如二甲基氯化铝,二乙基氯化铝,二异丙基氯化铝,二异丁基氧化铝和二甲基溴化铝;

烷基铝倍半卤化物,如甲基铝倍半氯化物,乙基铝倍半氯化物,异丙基铝倍半氯化物,丁基铝倍半氯化物和乙基铝倍半溴化

物；

烷基二卤化铝，甲基二氯化铝，乙基二氯化铝，异丙基二氯化铝和乙基二溴化铝；以及

烷基铝氢化物，如二甲基铝氢化物，二乙基铝氢化物，二氢苯基铝氢化物，二异丙基铝氢化物，二正丁基铝氢化物，二异丁基铝氢化物，二异己基铝氢化物，二苯基铝氢化物，二环己基铝氢化物，二仲庚基铝氢化物和二仲壬基铝氢化物。

此外，还可使用以下式（Ⅳ）表示的其它有机铝化合物作为有机铝化合物(D)；

$$R^6_nAlY_{3-n} \qquad (Ⅳ)$$

式中，R^6 的定义如前，Y 为$-OR^7$，$-OSiR^8_3$，$-OAlR^9_2$，$-NR^{10}_2$，$-SiR^{11}_3$或$-N(R^{12})AlR^{13}_2$，n 为 1—2；R^7，R^8，R^9和 R^{13}各为甲基，乙基，异丙基，异丁基，环己基或苯基；R^{10}为氢，甲基，乙基，异丙基，苯基或三甲基甲硅基；R^{11}和 R^{12}各为甲基或乙基。

具体地说，以上提及的有机铝化合物包括以下列举的化合物。

(1) 具有式 $R^6_nAl(OR^7)_{3-n}$的化合物，如二甲基甲氧基铝，二乙基乙氧基铝和二异丁基甲氧基铝。

(2) 具有式 $R^6_nAl(OSiR^8_3)_{3-n}$的化合物，如 $Et_2Al(OSiMe_3)$，$(i\text{-}Bu)_2Al(OSiMe_3)$和$(i\text{-}Bu)_2Al(OSiEt_3)$。

(3) 具有式 $R^6_nAl(OAlR^9_2)_{3-n}$的化合物，如 $Et_2AlOAlEt_2$和$(i\text{-}Bu)_2AlOAl(i\text{-}Bu)_2$。

(4) 具有式 $R^6_nAl(NR^{10}_2)_{3-n}$的化合物，如 Me_2AlNEt_2，$Et_2AlNHMe$，$Me_2AlNHEt$，$Et_2AlN(SiMe_3)_2$，$(i\text{-}Bu)_2AlN(SiMe_3)_2$。

(5) 具有式 $R^6_nAl(SiR^{11}_3)_{3-n}$的化合物，如$(i\text{-}Bu)_2AlSiMe_3$。

(6)具有式 $R^6_nAl(N(R^{12})AlR^{13}_2)_{3-n}$的化合物，如 $Et_2AlN(Me)AlEt_2$和$(i-Bu)_2AlN(Et)Al(i-Bu)_2$。

在以式(Ⅲ)和(Ⅳ)表示的有机铝化合物中，较好的是具有式

R^6_3Al，$R^6_nAl(OR^7)_{3-n}$和 $R^6_nAl(OAlR^9_2)_{3-n}$

的化合物，且特别较好的是那些具有以上所提及的式的，其中 R^6 为异烷基且 n 为 2 的化合物。

在本发明的载体上的烯烃聚合催化剂中，以上提及的组分载于下列固体载体上。

用于本发明的载体为固体无机或有机化合物，呈颗粒或细粒状，所具颗粒尺寸为 10—300 μm，较好的是 20—200 μm 。这些载体中，作为无机载体，以多孔性氧化物为佳。氧化物载体的具体实例包括 SiO_2，Al_2O_3，MgO，ZrO_2，TiO_2，B_2O_3，CaO，ZnO，BaO，ThO_2，或这些化合物的混合物，如 SiO_2-MgO，SiO_2-Al_2O_3，SiO_2-TiO_2，SiO_2-V_2O_5，SiO_2-Cr_2O_3和 SiO_2-TiO_2-MgO。这些载体中，较好的是那些至少含这样一个化合物的载体；即该化合物选自以 SiO_2 和 Al_2O_3 作为主组分的一组化合物。

此外，以上提及的无机氧化物还可含少量如 Na_2CO_3，K_2CO_3，$CaCO_3$和 $MgCO_3$之类的碳酸盐，如 Na_2SO_4，$Al_2(SO_4)_3$和 $BaSO_4$之类的碳酸盐，如 KNO_3，$Mg(NO_3)_2$ 和 $Al(NO_3)_3$ 之类的硝酸盐以及诸如 Na_2O，k_2O 和 Li_2O 之类的氧化物。

载体之间其性质各不相同，视其类型及其制备方法而异，但较好地用于本发明的载体其所具比表面积为 50—1000 m^2/g，最好 100—700 m^2/g，甚合意的孔体积为 0.3 —2.5 cm^3/g。必要时，可于 100—1000℃，最好 150 —700 ℃，最好 150 —700 ℃用火加热以制备载体。

此外，可予提及的呈颗粒或细粒固体状的有机化合物载体，各具 10—300 μm 的颗粒尺寸，可用于本发明中作为载体。这些有机化合物的实例包括含由 2 —14 个碳原子的例如乙烯、丙烯、1- 丁烯和 4- 甲基-1- 戊烯衍生的构成单位作为主要成分的（共）聚合物，或含

由乙烯基环己烷或苯乙烯衍生构成单位作为主要成分的聚合物或共聚物。

以下更详细地阐明本发明的烯烃聚合催化剂。

本发明的第一种烯烃聚合催化剂包括：

(A)含具有环戊二烯基骨架的配位体的一种周期表ⅣB族过渡金属化合物，

(B)一种有机铝含氧化合物，以及

(C)选自酮醇和β-二酮的至少一种含羰基的化合物。

本发明的第二种烯烃聚合催化剂包括：

(A)含具有环戊二烯基骨架的配位体的一种周期表ⅣB族过渡金属化合物，

(B)一种有机铝含氧化合物，

(C)选自酮醇和β-二酮的至少一种含羰基的化合物，以及

(D)一种有机铝化合物。

本发明的第一和第二种烯烃聚合催化剂可通过将以上提及的催化剂组合加至聚合体系，接着通过混合使它们在聚合体系中彼此接触而加以制成。至少两种前述的催化剂组分事先在聚合体系外通过混合而彼此接触，如此接触后的混合物随后被加至聚合体系，这样做也是可以的。如果这样，尽管催化剂组分的接触的次序并非至关紧要，但最好首先将(B)和(C)通过混合而彼此一起接触，然后将组分(A)，必要时还有(D)，通过混合与业已接触过的(B)—(C)混合物彼此接触。

以上提到的组分可通过在一惰性烃溶剂中彼此混合而相互进行接触。

当将前述组分(A)、(B)、(C)以及必要时还有(D)加至聚合体系，并通过在其中混合而相互进行接触时，所用组分(A)的最为10^{-4}—2×10^{-2} mol/l 溶剂，较好的为2×10^{-4}—10^{-2} mol/l 溶剂。组

分(B)的用量，以上述组分(B)所含的铝(Al)与组分(A)所含的过渡金属的原子比(Al/过渡金属)表示，为 10—5000，较好的是 20—1000，特别好的是 30—500。组分(C)的用量，以组分(B)中所含铝的 1mol 计，为 0.01—0.25mol，较好的为 0.02—0.20mol，特别好的为 0.03—0.15mol。当使用组分(D)时，如有必要，该用的量，以组分(D)中所含铝原子(Al-d)与组分(B)中所含铝原子(Al-b)的原子比(Al-d/Al-b)表示，为 0.02—3，较好的为 0.05—1.5。

前述组分通过相互混合而彼此一起接触时的温度范围为—50—150℃，较好的为—20—120℃，接触时间则为一段 1 —1000 分钟的时期，较好的是 5—600 分钟。在完成以上提及的通过将各组分混合而进行的接触时，可以改变混合温度。

在本发明中，可取的是将组分(B)和(C)事先在一惰性溶剂中使其彼此接触以制成含组分(B)与(C)接触后的混合物的溶液，然后将如此制得的溶液通过与另一组分(A)，必要时与组分(D)，混合而彼此进行接触。

当组分(B)和(C)事先通过混合物而进行接触时，组分(B)的浓度为 0.01—5 mol/l-溶剂，较好的是 0.1—3mol/l-溶剂。较好的组分(C)的量，以组分(B)中所含的 1 mol 铝计，为 0.01—0.25mol，更好的为 0.02—0.20mol，而 0.03—0.15mol 尤佳。

用于以混合的方法将组分(B)与组分(C)接触时的混合温度为 20—150℃，较好的为 0—120℃，接触的时期为 1—1000 分钟，较好的为 5—600 分钟。

本发明中的制备催化剂时所用的惰性烃包括具体的脂族烃如丙烷，丁烷，戊烷，己烷，庚烷，辛烷，癸烷，十二烷，煤油等；脂环族烃如环戊烷，环己烷，甲基环己烷等；芳族烃如苯，甲苯，二甲苯等；卤素取代的烃如氯化乙烯，氯苯，二氯甲烷等，或其混合物。

除以上提及的那些外，本发明的第一和第二种烯烃聚合催化剂

也可含对烯烃聚有用的其它组分。

以上所列举的本发明的烯烃聚合催化剂均有优异的聚合活性/催化剂单位重量，又能生成高分子量的烯烃聚合物。

现就关于使用了上述本发明的第一和第二种烯烃聚合催化剂的本发明的烯烃聚合方法，在下文中举例加以阐明。

在本发明中，烯烃的聚合或共聚通常是在象溶液聚合或淤浆聚合的液相中于前述第一或第二种烯烃聚合催化剂存在下进行的。在溶液或淤浆聚合中，可以使用以上提及的惰性烃作为溶剂，或者也可用烯烃本身作为溶剂。

烯烃的溶液聚合或淤浆聚合中使用的惰性烃具体的说包括脂族烃如丙烷，丁烷，异丁烷，戊烷，己烷，辛烷，癸烷，十二烷，十六烷，十八烷等；脂环族烃如环戊烷，甲基环戊烷，环己烷，环辛烷等；芳族烃如苯，甲苯，二甲苯等；以及石油馏份如汽油，油，轻油等。

在聚合反应中，均各用合宜量的前述本发明的第一和第二种烯烃聚合催化剂，以在过渡金属化合物(A)中所含的金属原子计，其量为每升聚合体积 10^{-8}—10^{-3}克原子，较好的为 10^{-7}—10^{-4}克原子。所用较合宜量的组分(B)，以组分(B)中所含铝与组分(A)中所含过渡金属的原子比(Al/过渡金属)计，其量为 10—5000，较好的为 20—1000，而 30—500 尤佳。所用较合宜量的组分(C)，以组分(B)中所含的 1mol 铝计，其量为 0.01—0.25mol，较好的为 0.02—0.20mol，而 0.03—0.15mol 尤佳。此外，当使用组分(D)时，所用较合宜量的该组分(D)，以组分(D)中所含铝原子(Al—d)与组分(B)中所含铝原子(Al—b)之原子比(Al—d/Al—b)表示，其量为 0.02—3，较好的为 0.05—1.5 。

当组分(B)和(C)以含业已接触过的该组分(B)和(C)的混合物的溶液而被使用时，所用较合宜量的该溶液，以该溶液中所含铝

(Al)与组分(A)中所含过渡金属之原子比(Al/过渡金属)表示，其量为10-5000，较好的为20-1000，而30-500 尤佳。

当进行烯烃的溶液或淤浆聚合时，所用聚合温度为 0-200 ℃，较好的为20-150 ℃。

所用聚合压力为常压至 10^7Pa(100 Kg/cm^2)，较好的为 2 × 10^5-5 × 10^6Pa(2-50Kg/cm^2),聚合可以分批法，半连续法和连续法等任一种方法进行。

本聚合反应也可分两步或多步进行，其中需用的反应条件各不相同。

可用本发明的第一和第二种烯烃聚合催化剂加以聚合的烯烃包括乙烯和含 3-20 个碳的α-烯烃，例如丙烯，1-丁烯，1-戊烯,1-己烯,4-甲基-1-戊烯,1-辛烯,1-癸烯,1-十二碳烯,1-十四碳烯,1-十六碳烯,1-十八碳烯和 1-二十碳烯；具有 3 -20 个碳的环烯烃，例如环戊烯，环庚烯，降冰片烯,5-甲基-2-降冰片烯，四环十二碳烯、 2-甲基-1,4,5,8-二甲桥-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢萘等。

以下更为详细地说明本发明的载体上的烯烃聚合催化剂。

本发明的第三种烯烃聚合催化剂是一种固体催化剂，它包括:

一种固体载体,

(A)含具有环戊二烯基骨架的配位体的一种周期表Ⅳ B 族过渡金属化合物,

(B)一种有机铝含氧化合物，和

(C)选自酮醇和β-二酮的至少一种含羰基的化合物,

此中组分(A),(B)和(C)均载于固体载体上。

这种烯烃聚合催化剂 (固体催化剂组分〔 I-1 〕)可通过将组分(A)，(B)，(C)与一固体载体在一惰性烃溶剂中经混和使其彼此接触而加以制得。

虽然上述组分的混合次序并非至关紧要， 但可取的是将组分(B) 和 (C)首先经由彼此混合而使之相互接触，再使组分(A)或固体

载体与首先接触过的组分(B)和(C)进行混合而相互接触。

本发明的第四种烯烃聚合催化剂是一种固体催化剂，它包括：

一种固体载体，

(A)含具有环戊二烯基骨架的配位体的一种周期表ⅣB族过渡金属化合物，

(B)一种有机铝含氧化物，

(C)选自酮醇和β-二酮的至少一种含羰基的化合物，

(D)一种有机铝化合物，

此中组分(A)，(B)，(C)和(D)均载于固体载体上。

这种烯烃聚合催化剂（固体催化剂组分〔I—2〕）可通过将组分(A)，(B)，(C)，(D)与一固体载体在一惰性溶剂中彼此接触而加以制得。

虽然上述组分的混合次序并非至关紧要，但最好首先将组分(B)和(C)彼此混合而使之相互接触，然后使组分(A)或固体载体和组分(D)通过与首先进行过接触的组分(B)和(C)混合而进行接触。

在本发明中，当上述第三和第四种载体上的催化剂的组分被混合在一起时，所用组分(A)，对每克固体催化剂而言，其量为10^{-5}—5×10^{-3}mol，较好的为5×10^{-5}—10^{-3}mol。组分(A)的浓度为10^{-4}—2×10^{-2}mol/l溶剂，较好的为2×10^{-4}—10^{-2}mol/l溶剂。所用的组分(B)，以组分(B)中所含的铝与组分(A)中所含的过渡金属的原子比(Al/过渡金属)表示，其量为10—500，较好的为20—200。所用组分(C)，对组分(B)中所含的每1mol铝而言，其量为0.01—0.25mol，较好的为0.02—0.20mol，而0.03—0.15mol尤佳。当使用(D)时，所述组分(D)的用量，以所述组分(D)中所含的铝原子(Al—d)与组分(B)中所含的铝原子(Al—b)的克原子比(Al—d/Al—b)表示，为0.01—1，较好的为0.02—0.5。

用于将上述组分混合在一起时的混合温度为—50—150℃，较

好的为－20—120℃，而接触时间为一段1—1000分钟的时期，较好的为5—600分钟。混合接触时间和混合温度则是可变的。

在本发明中，合乎需要的是，使组分(B)和(C)事先在一惰性溶剂中，彼此进行接触以制成含业已接触过的组分(B)和(C)的混合物的溶液，然后再将此溶液通过混合而与别的组分接触。

当组分(B)和(C)事先通过混合而彼此相互接触时，组分(B)的浓度为0.01—5mol/l溶剂，较好的为0.1—3mol/l溶剂。所用较合宜量的组分(C)，对组分(B)中所含的每1mol铝而言，其量为0.01—0.25mol，较好的为0.02—0.20mol，而0.03—0.15mol尤佳。组分(B)与组分(C)通过混合而接触时的需用混合温度为-20—150℃，较好的为0—120℃，接触时间则为1—1000分钟的一段时期，较好的为5—600分钟。

当组分(C)以此方式被使用于制备催化剂之时，可以制得比先有技术的载体上的催化剂含更大数量催化剂组分的载体上的催化剂。特别是，当组分(B)和(C)首先被混合而使其彼此接触以制备一种含业已接触过的组分(B)和(C)的混合物的溶液，且然后再将该混合物通过混合而与别的组分接触时，可以制得承载组分含量更加大得多的一种固体催化剂组分。

用于制备本发明的催化剂的惰性烃具体地说包括脂族烃如丙烷，丁烷，戊烷，己烷，庚烷，辛烷，癸烷，十二烷，煤油等；脂环烃如环戊烷，环己烷，甲基环戊烷等；芳族烃如苯，甲苯，二甲苯等；卤素取代的烃如二氯化乙烯，氯苯，二氯甲烷，或其混合物。

在本发明的第三种烯烃聚合催化剂中，合乎需要的是，所载来自组分(A)的过渡金属原子，对每1g固体载体而言，其数量为5×10^{-6}—5×10^{-4}克原子，较好的为10^{-5}—2×10^{-4}克原子，所载来自组分(B)的铝原子数量为10^{-3}—5×10^{-2}克原子，较好的为2×10^{-3}—2×10^{-2}克原子，所载组分(C)的数量为10^{-4}—5×10^{-3}mol，

较好的为 2×10^{-4}—2×10^{-3}mol。

在本发明的第四种烯烃聚合催化剂中，合乎需要的是，所载来自组分(A)的过渡金属原子，对每 1g 固体载体而言，其数量为 5×10^{-6}—5×10^{-4}克原子，较好的为 10^{-5}—2×10^{-4}克原子，所载来自组分(B)和(D)的铝原子的数量为 10^{-3}—5×10^{-2}克原子，较好的为 2×10^{-3}—5×10^{-2}克原子，所载组分(C)的数量为 10^{-4}—5×10^{-3}mol，较好的为 2×10^{-4}—2×10^{-3}mol。

本发明的第五种烯烃聚合催化剂包括前述固体催化剂组分〔I—1〕和(E)一种有机铝化合物。

对固体催化剂组分〔I—1〕中所含的组分(A)的每 1 克原子过渡金属原子而言，组分(E)的合乎需要的用量为 500mol 或更少，较好的 5—200mol。

本发明的第六种烯烃聚合催化剂包括前述固体催化剂组分〔I—2〕和(E)一种有机铝化合物。

对固体催化剂组分〔I—2〕中所含的组分(A)的每 1 克原子过渡金属原子而言，组分(E)的合乎需要的用量为 500 或小于 500mol，较好的为 5—200mol。

用于第五和第六种烯烃聚合催化剂中的有机铝化合物(E)可以是那些类似于上述的有机铝化合物(D)。

本发明的第七种烯烃聚合催化剂包括：

一种固体催化剂组分，它包括：

一种固体载体，

(A)含具有环戊二烯基骨架的配位体的一种周期表ⅣB 族过渡金属化合物，

(B)一种有机铝含氧化合物，和

(C)选自酮醇和β-二酮的至少一种含羰基的化合物，

此中组分(A)，(B)和(C)均载于固体载体上；以及

一种预聚的烯烃聚合物。

这种烯烃聚合催化剂（预聚过的催化剂组分〔I′—1〕）通常可通过在组分(A)，(B)，(C)和固体载体存在下将一种烯烃进行聚合而得。

本发明的第八种烯烃聚合催化剂包括：

一种固体催化剂组分，包括：

一种固体载体，

(A)含具有环戊二烯基骨架的配位体的一种周期表ⅣB族过渡金属化合物，

(B)一种有机铝含氧化合物，

(C)选自酮醇和β-二酮的至少一种含羰基的化合物，和

(D)一种有机铝化合物，

此中组分(A)，(B)，(C)和(D)均载于固体载体上；以及

一种预聚过的烯烃聚合物。

这种烯烃聚合催化剂（预聚过的催化剂组分〔I′—2〕）通常可通过在组分(A)，(B)，(C)，(D)和固体载体存在下将烯烃进行预聚而得。

在实施预聚时，所用组分(A)的量为 10^{-6}—2×10^{-2}mol/l（聚合体积），较好的是 5×10^{-5}—10^{-2}mol/l，而组分(A)的用量，以过渡金属计，为 5×10^{-6}—5×10^{-4}mol，较好的是，每1克固体载体为 10^{-5}—2×10^{-4}mol。所用组分(B)的数量，以上述组分(B)中所含的铝(Al)与化合物(A)中所含过渡金属之原子比(Al/过渡金属)表示，为10—500，较好的为20—200。对每1 mol组分(B)而言，所用组分(C)的数量为0.01—0.25mol，较好的为0.02—0.20mol，0.03—0.15mol尤佳。此外，当使用组分(D)时，所用上述组分(D)的数量，以上述组分(D)中所含的铝原子(Al—d)与组分(B)中所含的铝原子(Al—b)之原子比(Al—d/Al—b)表示，为0.01—1，较好

的为 0.02—0.5。

当第七种烯烃聚合催化剂通过在上述固体催化剂组分〔I—1〕存在下将烯烃预聚而制取时，所用固体催化剂组分〔I—1〕的数量，以组分(A)表示，为 10^{-6}—2 $\times 10^{-2}$ mol/l（聚合体积），较好的为 $5\times 10^{-5}\times 10^{-2}$mol/l。在这一情况下，如有必要，可能用到有机铝化合物(D)。当有机铝化合物(D)被使用时，所述化合物(D)的用量，对于固体催化剂组分〔I—1〕中所含的组分(A)的过渡金属的每 1 克原子而言，为不大于 200mol，较好的为 3—150mol。

当第八种烯烃聚合催化剂通过在上述固体催化剂组分〔I—2〕存在下将烯烃预聚而制取时，所述固体催化剂组分〔I—2〕的使用量，以组分(A)计，为 10^{-6}—2×10^{-2}mol/l（聚合体积），较好的为 5×10^{-5}—10^{2}mol/l。在这一情况下，必要时可能使用有机铝化合物(D)。当有机铝化合物(D)在此情况下被使用时，所述化合物(D)的使用数量，对于固体催化剂组分〔I—2〕中所含的组分(A)的过渡金属的每 1 克原子而言，为不大于 200mol，较好的为 3—150mol。

所用的预聚温度为-20—80℃，较好的为 0—60℃，而 10—50℃尤佳，预聚合的时间则为一段 0.5—100 小时的时期，较好的为 1—50 小时。

在实施预聚合时，使用与以后要提到的聚合中类似的那些烯烃。但较好的是，所用烯烃为以乙烯为其主成分的那些烯烃。

预聚合可以分批法，半连续法和连续法等任一种方法加以进行。

在本发明的第七种烯烃聚合催化剂中，合乎需要的是，被载的组分(A)中所含的过渡金属原子的数量，对每 1 克固体载体而言，为 5×10^{-6}—10^{-4}克原子，较好的为 10^{-5}—2×10^{-4}克原子，被载的组分(B)中所含的铝原子的数量为 10^{-3}—5×10^{-2}克原子，较好的为 2×10^{-3}—2×10^{-2}克原子，被载的组分(C)的数量为 10^{-4}—5×10^{-3}

mol，较好的为 2×10^{-4}—2×10^{-3}mol，预聚时所生成的聚合物含量，对每 1g 固体载体而言，为 0.1—500g，较好的为 0.3—300g，1—100g 尤佳。

此外，在本发明的第八种聚合催化剂中，合乎需要的是，被载的来自组分(A)的过渡金属原子的数量，对每 1g 固体载体而言，为 5×10^{-6}—5×10^{-4}克原子，较好的为 10^{-5}—2×10^{-4}克原子，被载的来自组分(B)和(D)的铝原子的数量为 10^{-3}—5×10^{-2}克原子，较好的为 2×10^{-3}—2×10^{-2}克原子，被载的组分(C)的数量为 10^{-4}—5×10^{-3}，较好的约 2×10^{-4}—2×10^{-3}mol，预聚时所生成的聚合物含量，对每 1g 固体载体而言，为 0.1—500g，较好的为 0.3—300g，而 1—100g 尤佳。

本发明的第九种聚合催化剂包括前述的预聚过的催化剂组分〔I′-1〕和(E)有机铝化合物。

所用组分(E)的较合宜的数量，对预聚过的催化剂组分〔I′-1〕中所含组分(A)的每 1 克原子过渡金属原子而言，为不大于 500mol，较好的为 5—200mol。

本发明的第十种烯烃聚合催化剂包括前述的预聚过的催化剂组分〔I′-2〕和(E)有机铝化合物。

所用组分(E)和较合宜的数量，对预聚过的催化剂组分〔I′-2〕中所含组分(A)的每 1 克原子过渡金属原子而言，为大于 500mol，较好的为 5—200mol。

用于本发明的第九和第十种烯烃聚合催化剂的有机铝组分(E)为那些类似于前述有机铝化合物(D)的化合物。

本发明的载体上的烯烃聚合催化剂除含如上所提及的组分外也可含对烯烃聚合有用的其它组分。

如上所说明的本发明的载体上的烯烃聚合催化剂，其每催化剂单位重量的聚合活性是优异的，且能生成颗粒大小均匀的聚合物

(仅含极少量细粉状聚合物).

以下说明使用本发明的载体上的烯烃聚合催化剂的烯烃聚合方法.

在本发明中，烯烃的聚合和共聚合是在如上提及的载体上的烯烃聚合催化剂的存在下进行的。如上提及的聚合和共聚合可用如悬浮聚合之类的液相聚合法和气相聚合法等任一种方法加以实行。

在液相聚合法中，可用与制备催化剂时所用的同样的惰性烃作为溶剂，而烯烃本身也可用作溶剂。

在用本发明的载体上的烯烃聚合催化剂进行烯烃聚合时，所用如上提及的催化剂的量，以聚合体系中所含的组分(A)的过渡金属原子的浓度表示,为 10^{-8}-10^{-3} 克原子/升(聚合体系),较好的为 10^{-7}-10^{-4} 克原子/升 (聚合体积)。在这种情况下，这些对有机铝含氧化物，如需要的话，也可适用。所用有机铝含氧化合物的量，对组分(A)中所含的每 1 克原子过渡金属而言，合乎需要的为 0-500mol 。

当进行淤浆聚合法时，所用聚合温度为-50-100 ℃，较好的为 0-90 ℃，而 60-90 ℃尤佳。当进行液相聚合法时，所用合乎需要的聚合温度为 0-250 ℃，较好地为 20-200 ℃。当进行气相聚合法时，所用合乎需要的聚合温度为 0-120 ℃，较好的为 20-100 ℃，而 60-100 ℃尤佳。所用聚合压力为常压-5 × 10^6Pa(50 kg/cm^2)。聚合反应可用分批法，半连续法和连续法中的任一种加以实行。此外，也可将聚合分成两个或多个阶段，于不同反应条件下加以进行。

所生成的聚合物的分子量可通过允许氢进入聚合体系中或改变聚合温度而加以调节。

可用前述的本发明的这种载体上的烯烃聚合催化剂加以聚合的烯烃包括乙烯和 3-20 个碳的α-烯烃，例如丙烯,1-丁烯，1-戊烯，1-己烯，4-甲基-1-戊烯,1-辛烯,1-癸烯,1-十二碳烯,1-十四碳烯,1-十

六碳烯，1-十八碳烯和 1-二十碳烯；5—20 个碳的环烯烃，例如环戊烯，环己烯，降冰片烯，5-甲基-2-降冰片烯，四环十二碳烯，2-甲基-1,4,5,8-二甲桥-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢萘等。此外，也可使用苯乙烯，乙烯基环己烷或二烯。

根据本发明的烯烃聚合催化剂，可得对每催化剂单位重量而言有优异聚合活性又有高分子量的烯烃聚合物。此外，根据本发明的载体上的烯烃聚合催化剂，可得对每催化剂单位重量而言有优异聚合活性且颗粒大小均匀（仅含极少细粉状聚合物）的烯烃聚合物。

以下举出实施例以更加详细地说明本发明，但应理解，本发明决非仅限于这些实施例。

所得聚合物的熔体流动率(MFR)，密度，平均颗粒直径和细碎粉末量系按下列步骤测定。

〔熔体流动率〕

按 ASTM D785，在温度为 190 ℃和所加负重为 2.16Kg 的条件下进行测定。

〔密度〕

根据密度梯度管法进行测定。

〔平均颗粒直径和细碎粉末量〕

用一筛子进行平均颗粒直径和细碎粉末量的测定。

实施例 1

〔甲基铝氧烷与 β-二酮的接触〕

置 76.3ml 甲基铝氧烷的甲苯溶液(Schering 公司产品，批号 TB6-49，Al：1.31mol/l)和 23.7ml 甲苯于一彻底用氮清扫过约 200 ml 玻璃烧瓶中。

将系统冷至 0 ℃，然后于 20 分钟时间内逐滴加入 30ml 乙酰丙酮的甲苯溶液(0.25mol/l)。让反应相继在 0 ℃进行 30 分钟，在室温进行 1 小时，然后在 40℃进行 4 小时。

甲基铝氧烷与乙酰丙酮的反应产物(下文称之为"改良的甲基铝氧烷(a)")为均匀的淡黄色甲苯溶液。

〔聚合〕

置 465ml 甲苯和 35ml 1-辛烯于彻底用氮清扫过的 1 l 玻璃高压釜中，将系统的内温升至 50℃。

此后，在乙烯气给料下，通过向高压釜加入 0.67ml 上述改良的甲基铝氧烷(a)的甲苯熔液 (Al：0.74mol/l)和 1.25ml 双(1,3-正丁基甲基环戊二烯基)二氯化锆的甲苯溶液 (Zr：2mmol/l)以引发聚合。随后，在乙烯气继续给料下，让聚合反应在常压下于 50℃进行 15 分钟。

通过加入少量甲醇至系统中使聚合停止，将聚合物溶液倾入大量甲醇中以使聚合物分出。过滤回收聚合物，80℃减压干燥过夜，得 12.8g 乙烯/1-辛烯共聚物，其 MFR 为 0.33g/10 min，密度为 0.905g/cm^3。所得结果示于表 1 中。

参照实施例 1

〔聚合〕

将实施例 1 中的改良的甲基铝氧烷(a)的甲苯溶液用甲基铝氧烷(Schering 公司产品，批号 TB 6-49)替代，以 Al 原子计，其数量为 0.5mg 原子，除此以外其余均按实施例 1 一样进行乙烯和 1-辛烯的聚合反应，获得 13.9g 乙烯/1-辛烯共聚物，其 MFR 为 1.32g/10 min，密度为 0.905g/cm^3。所得结果示于表 1 中。

实施例 2

〔甲基铝氧烷与 β-二酮的接触〕

让甲基铝氧烷以实施例 1 中同样方式与乙酰丙酮作用，只是将实施例 1 中的甲基铝氧烷 (批号 TB 6-49)用甲基铝氧烷(Schering 公司产品，批号 TB 6.1—503)代替。

甲基铝氧烷和乙酰丙酮的产物的甲苯溶液 (下文称之为"改良

的甲基铝氧烷(b)")为均匀的淡黄色溶液。

〔聚合〕

按实施例 1 同样地进行乙烯和 1-辛烯的共聚反应，只是实施例 1 中的改良的甲基铝氧烷(a)的甲苯溶液用上述改良的甲基铝氧烷(b)的甲苯溶液替代，由此获得 14.0g 乙烯/1-辛烯共聚物，其 MFR 为 0.29g/10 min，密度为 0.904g/cm³。所得结果示于表 1 中。

参照实施例 2

〔聚合〕

重复实施例 1 的同样步骤，只是实施例 1 中的改良的甲基铝氧烷(a)的甲苯溶液用甲基铝氧烷(Schering 公司产品，批号 TB 6.1-503)代替，其数量以 Al 原子计为 0.5mg 原子。得到 14.5g 乙烯/1-辛烯共聚物，其 MFR 为 0.84g/min，密度为 0.905g/cm³。所得结果示于表 1 中。

实施例 3

〔铝氧烷与 β-二酮的接触〕

铝氧烷与乙酰丙酮通过重复实施例 1 的同样方式使之相互反应，只是将实施例 1 中的甲基铝氧烷(批号 TB 6-49)用 MMAO (Akzo 公司产品，批号 MMAO-204)替代。铝氧烷和乙酰丙酮的反应产物的甲苯溶液（下文称之为"改良的铝氧烷(c)")为均匀的淡黄色溶液。

〔聚合〕

重复实施例 1 中的同样步骤，只是实施例 1 中的改良的甲基铝氧烷(a)的甲苯溶液用上述改良的铝氧烷(c)替代，得到 12.7g 乙烯/1-辛烯共聚物，其 MFR 为 0.22g/10 min，密度为 0.905g/cm³。所得结果示于表 1 中。

参照实施例 3

〔聚合〕

重复实施例 1 中的同样步骤，只是实施例 1 中的改良的甲基铝氧烷(a)的甲苯溶液用 MMAO（Akzo 公司产品，批号 MMAO-204)替代，其数量以 Al 原子计为 0.5mg 原子。得到 16.5g 乙烯/1-辛烯共聚物，其 MFR 为 1.54g/10 min，密度为 0.905g/cm^3。所得结果示于表 1 中。

实施例 4

〔聚合〕

按实施例 1 同样地进行乙烯和 1-辛烯的共聚反应，只是实施例 1 中的双(1,3-正丁基甲基甲环戊二烯基)二氯化锆用双(环戊二烯基)二氯化锆替代。得到 13.5g 乙烯/1-辛烯共聚物，其 MFR 为 0.74g/10min，密度为 0.907g/cm^3。所得结果示于表 1 中。

参照实施例 4

〔聚合〕

按参照实施例 1 同样地进行乙烯和 1-辛烯的共聚反应，只是参照实施例 1 中的双(1,3-正丁基甲基环戊二烯基)二氯化锆用双(环戊二烯基)二氯化锆替代。得到 15.8g 乙烯/1-辛烯共聚物，其 MFR 为 6.94g/10min，密度为 0.906g/cm^3。所得结果示于表 1 中。

实施例 5

〔甲基铝氧烷与 β-二酮的接触〕

甲基铝氧烷与乙酰丙酮的反应照实施例 1 中同样的方式进行，只是所用的乙酰丙酮的量改为 20ml。甲基铝氧烷与乙酰丙酮的反应产物的甲苯溶液(下文中称之为“改良的甲基铝氧烷(d)”)为均匀的淡黄色溶液。

〔聚合〕

按实施例 1 中的同样方式进行乙烯和 1-辛烯的共聚反应，只是实施例 1 中的改良的甲基铝氧烷(a)的甲苯溶液用上述改良的甲基铝氧烷(d)替代。得到 13.4g 乙烯/1-辛烯共聚物，其 MFR 为

0.45g/10min，密度为 0.905g/cm³。所得结果示于表 1 中。

实施例 6

〔甲基铝氧烷与 β-二酮的接触〕

让铝氧烷与 4-羟基-3-甲基-2-丁酮按实施例 1 中的同样方式进行反应，只是实施例 1 中的乙酰丙酮用 7.5mmol 4-羟基-3-甲基-2-丁酮替代。铝氧烷与 4-羟基-3-甲基-2-丁酮的反应产物的甲苯溶液（下文中称之为“改良的铝氧烷(e)”）为均匀的淡黄色溶液。

〔聚合〕

按实施例 1 中的同样方式进行乙烯与 1-辛烯的共聚反应，只是实施例 1 中的改良的甲基铝氧烷(a)用上述改良的铝氧烷(e)替代。得到 11.3g 乙烯/1-辛烯共聚物，其 MFR 为 0.29g/10min，密度为 0.906g/cm³。所得结果示于表 1 中。

实施例 7

〔聚合〕

用 40ml 1-癸烯替代 1-辛烯以进行实施例 1 的共聚反应，得 12.3g 乙烯/1-癸烯共聚物，其 MFR 为 0.38g/10min，密度为 0.903g/cm³。所得结果示于表 1 中。

表 1

	共聚物	聚合活性 *1)	MFR (g/10min)	密度 (g/cm^3)
实施例 1	乙烯/1-辛烯	5120	0.33	0.905
参照实施例 1	乙烯/1-辛烯	5560	1.32	0.905
实施例 2	乙烯/1-辛烯	5600	0.29	0.904
参照实施例 2	乙烯/1-辛烯	5800	0.87	0.905
实施例 3	乙烯/1-辛烯	5080	0.22	0.905
参照实施例 3	乙烯/1-辛烯	6600	1.54	0.905
实施例 4	乙烯/1-辛烯	5400	0.74	0.907
参照实施例 4	乙烯/1-辛烯	6320	6.94	0.906
实施例 5	乙烯/1-辛烯	5360	0.45	0.905
实施例 6	乙烯/1-辛烯	4520	0.29	0.906
实施例 7	乙烯/1-癸烯	4920	0.38	0.903

*)g-聚合物/mmol.Zr

实施例 8

〔甲基铝氧烷与 β-二酮的接触〕

置 150ml 甲基铝氧烷的甲苯溶液（Schering 公司产品，批号 TB6.1—503；Al：1，45mol/l）于彻底用氮清扫过的 400ml 玻璃烧瓶中。

将系统中的温度降至 0 ℃后，将 1.66ml 乙酰丙酮用 25ml 甲苯稀释后的溶液以 20 分钟时间加至系统中。将反应相继在 0 ℃进行 30 分钟，然后在 40℃进行 4 小时。甲基铝氧烷和乙酰丙酮的反应产物的甲苯溶液（下文中称之为“改良的甲基铝氧烷(f)”）呈均匀的淡黄色。

〔固体催化剂(A—1)的制备〕

置 50ml 上述改良的甲基铝氧烷(f)，50ml 甲苯及 18.7ml 双(1，

3-正丁基甲基环戊二烯基)二氯化锆的甲苯溶液(Zr;23.8mmol/l)于用氮彻底清扫过的 200ml 玻璃烧瓶中，于 40 ℃使反应进行 1 小时。

然后，用 20 分钟时间将在 250 ℃干燥过 10 小时的二氧化硅 6.3g 加至系统中。系统内的温度被维持于 40 ℃。接连地，将温度升高至 60 ℃并在该温度使反应进行 6 小时。

反应完成后，用倾滗法除去上层清液，将如此所得的固体催化剂组分(A-1)用 200ml 甲苯洗一次，用 200ml 己烷洗两次。此固体催化剂组分(A-1)1g 中，含 170mg 铝和 3.7mg 锆。

〔预聚过的催化剂(B-1)的制备〕

在将 2.75g 上述固体催化剂组分(A-1)加至含 5.6mmol 二异丁基铝氢化物 100ml 己烷中的同时，在 50 ℃进行乙烯预聚合 3 小时，借此可得每 1g 固体催化剂组分(A-1)含 3.7mg 锆和 3g 聚乙烯的预聚过的催化剂(B-1)。

〔聚合〕

置 1 l 己烷于彻底用氮清扫过的 2 升不锈钢高压釜中，然后用乙烯取代系统。之后，置 40ml 1 - 己烯于高压釜中，将系统的内温升高至 70 ℃。接连地通过在压力下加入 0.75mmol 三异丁基铝和 112mg 如上所述制成固体催化剂的预聚过的催化剂(B-1)而引发聚合反应。

然后，乙烯连续进料，于 80 ℃在 8 × 10^5Pa(8kg/cm^2-G)的压力下进行聚合 1.5 小时。

聚合完成后，过滤回收所生成的聚合物，经 80 ℃减压干燥过夜，得 336g 乙烯/1 - 己烯共聚物。所生成的共聚物于 190 ℃在负重为 2.16kg 下测定的 MFR 为 0.13g/10min,又密度为 0.922g/cm^3，堆积密度为 0.44g/cm^3，平均颗粒直径为 630 μ m，100 μ m 以下细粉状聚合物量为 0.05%(重量)。活性/ 固体催化剂为 3000g 聚合物/g

催化剂。所得结果示于表 1 中。

参照实施例 5

〔固体催化剂组分(A—2)的制备〕

按照实施例 8 中的同样方式制备固体催化剂组分，只是实施例 8 中的改良的甲基铝氧烷(f)的甲苯溶液用甲基铝氧烷(Schering 公司产品，批号 TB 6.1—503)加以替代。如此所得的 1g 固体催化剂组分(A—2)中，含 88mg 铝和 1.6mg 锆。

〔预聚过的催化剂(B—2)的制备〕

在将 6.31g 上述固体催化剂组分(A—2)加至含 5.6mmol 二异丁基铝氢化物的 200ml 己烷中的同时，在 50℃进行乙烯预聚合 3 小时，借此可得每 1g 固体催化剂组分(A—2)含 1.1mg 锆和 3g 聚乙烯的预聚过的催化剂(B—2)。

〔聚合〕

按实施例 8 中的同样方式进行乙烯和 1-己烯的共聚反应以得到 383g 乙烯/1-己烯共聚物，只是实施例 8 中的预聚过的催化剂(B—1)用 415mg 上述预聚过的催化剂(B—2)替代。所得共聚物的 MFR 为 0.18g/10min，密度为 0.923g/cm^3，堆积密度为 0.36g/cm^3，平均颗粒直径为 4 40μm，100 μm 以下的细粉状聚合物量为 0.20%(重量)。活性/固体催化剂为 920 g-聚合物/g-催化剂。所得结果示于表 2 中。

实施例 9

〔甲基铝氧烷与 β-二酮的接触〕

按实施例 8 中同样的方式让甲基铝氧烷与乙酰丙酮反应，只是实施例 8 中的甲基铝氧烷(批号 TB6.1 —503)用甲基铝氧烷(Schering 公司产品，批号 TB6.1 —373)加以替代。如此生成的甲基铝氧烷与乙酰丙酮的反应产物的甲苯溶液(下文中称之为“改良的甲基铝氧烷(g)”)呈均匀的淡黄色。

〔固体催化剂组分(A—3)的制备〕

置 10.1g 在 250 ℃干燥过 10 小时的二氧化硅及 150ml 甲苯于用氮彻底清扫过的 400ml 玻璃烧瓶中，将系统内的温度降至 0 ℃。此后，以 45 分钟的时间，逐滴加入改良的甲基铝氧烷(g)的甲苯溶液 76.4ml(Al:1.02mol/l)。系统内的温度被保持于 0 ℃。接连地，让反应在 0 ℃进行 30 分钟，且温度在 30 分钟的时间中升高至 95℃并让反应在该温度再进行 4 小时。此后，温度被降至 60℃，然后用倾滗法除去上层清液，如此所得的固体催化剂用甲苯淋洗两次。

如此所得的 3.7g 固体组分被悬浮于 60ml 甲苯中，然后加入 6.2ml 双(1,3-正丁基甲基环戊二烯基)二氯化锆的甲苯溶液(Zr;23.8mmol/l)(Al/Zr,摩尔比＝130)，让反应于 80℃进行 2 小时。然后，除去上层清液，用己烷洗涤两次，得到固体催化剂(A—3)。在 1g 该固体催化剂(A—3)中，含 150mg 和 3.8mg 锆。

〔预聚过的催化剂(B—3)的制备〕

在将全部量的上述固体催化剂组分(A—3)和 0.66ml 1-己烯加到含 7.4mmol 三异丁基铝的 150ml 己烷中的同时，在 35℃进行乙烯预聚合 2 小时，借此可制得每 1g 固体催化剂组分(A—3)含 3.7mg 锆和 3g 聚合物的预聚过的催化剂(B—3)。

〔聚合〕

按实施例 8 中的同样方式进行乙烯和 1-己烯的共聚反应以得到 380g 乙烯/1-己烯共聚物，只是用 123mg 上述预聚过的催化剂(B—3)替代实施例 8 中的预聚过的催化剂(B—1)。如此所得的共聚物的 MFR 为 0.11g/10min，密度为 0.923g/cm^3. 堆积密度为 0.43g/cm^3，平均颗粒直径为 610 μm，100 μm 以下的细粉状聚合物量为 0.02%(重量)。活性/固体催化剂为 2500g-聚合物/g-催化剂。所得结果示于表 2 中。

参照实施例 6

〔固体催化剂组分(A—4)的制备〕

按实施例 9 中的同样方式制取固体催化剂组分，只是用甲基铝氧烷(Schering 公司产品，批号 TB 6.1—373)替代实施例 9 中的改良的甲基铝氧烷(g)。在 1g 如此所得的固体催化剂组分(A—4)中，含有 110mg 铝和 2.9mg 锆。

〔预聚过的催化剂(B—4)的制备〕

在将 3.90g 上述固体催化剂组分(A—4)和 0.52ml 1-己烯加至含 6.4mmol 三异丁基铝的 130ml 己烷中的同时，在 35℃进行乙烯预聚合 2 小时，借此可制得每 1g 固体催化剂含 2.6mg 锆和 3g 聚合物的预聚过的催化剂(B—4)。

〔聚合〕

按实施例 8 中的同样方式进行乙烯和 1-己烯的共聚反应，只是用 179mg 上述预聚过的催化剂(B—4)作为固体催化剂替代实施例 8 中的预聚过的催化剂(B—1)。由此得到 304g 乙烯/1-己烯共聚物，其 MFR 为 0.14g/10min，密度为 0.924g/cm^3，堆积密度为 0.45g/cm^3，平均颗粒直径为 540 μm，100 μm 以下的细粉状聚合物量为 0.20%(重量)。活性/固体催化剂为 1700g-聚合物/g-催化剂。所得结果示于表 2 中。

实施例 10

〔甲基铝氧烷与 β-二酮的接触〕

按实施例 8 中同样的方式让甲基铝氧烷与乙酰丙酮反应，只是所用乙酰丙酮的量被改成 1.10ml。得到甲基铝氧烷和乙酰丙酮的反应产物的甲苯溶液(下文中称之为“改良的甲基铝氧烷(h)”)。

〔固体催化剂组分(A—5)的制备〕

按实施例 8 中的同样方式制备固体催化剂组分，只是用上述改良的甲基铝氧烷(h)的甲苯熔液替代改良的甲基铝氧烷(f)。在 1g 如此获得的固体催化剂组分(A—5)中，含 140mg 铝和 3.5mg 锆。

〔预聚过的催化剂(B—5)的制备〕

按实施例 8 中同样的方式进行预聚合，只是用上述固体催化剂组分(A —5)替代固体催化剂组分(A—1)，可得每 1g 固体催化剂组分(A—5)含 3.4mg 锆和 3g 聚乙烯的预聚过的催化剂(B—5)。

〔聚合〕

按实施例 8 中的同样方式进行乙烯和 1-己烯的共聚合以得到 327g 乙烯/1-己烯共聚物，只是实施例 8 中的预聚过的催化剂(B—1)用 121mg 上述预聚过的催化剂(B—5)加以替代。如此所得的乙烯/1-己烯共聚物的 MFR 为 0.18g/10min，密度为 0.924g/cm^3，堆积密度为 0.44g/cm^3，平均颗粒直径为 610 μm，100 μm 以下的细粉状聚合物量为 0.02%(重量)。活性/固体催化剂为 2700g-聚合物/g-催化剂。所得结果示于表 2 中。

实施例 11

〔甲基铝氧烷与酮醇的接触〕

按实施例 8 中的同样方式让铝氧烷与 4-羟基-3-甲基-2-丁酮反应，只是用 1.66ml 4-羟基-3-甲基-2-丁酮代替实施例 8 中的乙酰丙酮。铝氧烷与 4-羟基-3-甲基-2-丁酮的反应产物的溶液(下文中称之为“改良的铝氧烷(i)”)为均匀的淡黄色液。

〔固体催化剂组分(A—6)的制备〕

按实施例 8 中的同样方式制备固体催化剂组分，只是用上述改良的铝氧烷(i)的甲苯溶液代替改良的甲基铝氧烷(f)。在 1g 如此所得的固体催化剂组分(A—6)中，含 170mg 铝和 3.6mg 锆。

〔预聚过的催化剂(B—6)的制备〕

按实施例 8 中的同样方式进行预聚合，只是用上述固体催化剂组分(A—6)代替固体催化剂组分(A—1)，可得每 1g 固体催化剂组分(A—5)含 3.5mg 锆和 3g 聚乙烯的预聚过的催化剂(B—6)。

〔聚合〕

按实施例 8 中的同样方式进行共聚合，只是用 123mg 上述预聚过的催化剂(B—6)代替预聚过的催化剂(B—1)。可得 295g 乙烯/1-己烯共聚物。如此所得的乙烯/1-己烯共聚物的 MFR 为 0.10g/10min，密度为 0.924g/cm³，堆积密度为 0.42g/cm³，平均颗粒直径为 600 μm，100 μm 以下的细粉状聚合物量为 0.04%(重量)。活性/固体催化剂为 2400g-聚合物/g-催化剂。所得结果示于表 2 中。

实施例 12

〔甲基铝氧烷与 β-二酮的接触〕

置 37l 甲苯及 43l 甲基铝氧烷的甲苯溶液(Al；1.55mol/l)(Vitoco 公司产品)于 200l 反应器中。然后，在 30 分钟时间中将 333g 乙酰丙酮被 10l 甲苯稀释后的溶液逐滴加入之。系统内的温度被保持于 25℃。接连地，让反应在 25°进行 30 分钟，再在 40℃进行 6 小时。得到甲基铝氧烷与乙酰丙酮的反应产物的甲苯溶液(下文称之为“改良的甲基铝氧烷(j)”)。

〔固体催化剂(A—7)的制备〕

以 30 分钟的时间，将 20l(1,3-正丁基甲基环戊二烯基)二氯化锆的甲苯溶液(Zr；25.5mmol/l)加至以上所得的改良的甲基铝氧烷溶液中。系统内的温度被保持于 40℃。接连地，让反应在 40℃进行 1 小时。随后，以 30 分钟的时间，加入 10kg 在 250 ℃干燥过 10 小时的二氧化硅。保持系统内的温度于 40℃。接连地，将温度升至 60℃并让反应在该温度进行 2 小时。

反应完成后，用倾滗法除去上层清液，用 100l 己烷淋洗三次以得到固体催化剂组份(A—7)。在 1g 这种固体催化剂组分(A—7)中，含 130mg 铝和 3.1mg 锆。

〔预聚过的催化剂(B—7)的制备〕

将上述固体催化剂(A—7)980g 和 1-己烯 88g 加到含 1.4mol 三异丁基铝的 80l 己烷中。接连地，在乙烯连续给料下，通过将预聚

合反应进行 3 小时，可得每 1g 固体催化剂组分(A-7)含 3.0mg 锆和 3g 乙烯/1 - 己烯共聚物的预聚过的催化剂。

〔聚合〕

使用一连续式流化床气相聚合装置，将乙烯和 1 - 己烯在总压为 2 × 10^6Pa(20kg/cm^2-G)和聚合温度为 70 ℃时进行共聚。将上述制成的预聚过的催化剂进行连续给料，进料量以锆原子计，为 0.035mmol/hr，同时也连续地加入三异丁基铝，加料量为 5mmol/hr 。为在聚合过程中将气体组成保持于固定的水平，乙烯、1 - 己烯、氢和氮均应连续给料(气体组成;1 - 己烯/乙烯=0.025，氢/乙烯=4.1 × 10^{-4}，乙烯浓度=72%)。所得乙烯/1 - 己烯共聚物的得率为 5.4kg/hr，该共聚物的密度为 0.920g/cm^3，MFR 为 3.9 g/10min，堆积密度为 0.45 g/cm^3。平均颗粒直径为 980 μ m,100 μ m 以下的细粉状聚合物量为 0%(重量)。所得结果示于表 2 中

实施例 13

〔聚合〕

置 150g 氯化钠(特级品,Wako Junyaku,K,K 公司)于彻底用氮清扫过的 2 - 1 不锈钢高压釜中，并于 90 ℃减压干燥氯化钠 1 小时。随后，将乙烯和 1 - 丁烯的混合气(含 1 - 丁烯量;3.3mol%)导入高压釜使釜内压力转成常压，系统内的温度则维持于 70 ℃。

随后，向釜内加入实施例 12 中制得的 132mg 固体催化剂组分以及 0.5mmol 三异丁基铝。然后向釜内导入上述乙烯和 1 - 丁烯的混合气，在总压为 8 × 10^5Pa(8kg/cm^2-G)下引发聚合。系统的温度立即升至 80 ℃。随后只导入混合气并让聚合在 80 ℃总压为 8 × 10^5Pa(8kg/cm^2-G)下进行 1.5 小时。

聚合完成后，用水洗去氯化钠，留下的聚合物用甲醇淋洗，继在 80 ℃减压干燥过夜。

结果，得到 323g 乙烯/ 1-丁烯共聚物，其 MFR 为 0.55g/

10min，密度为 0.913g/cm³，堆积密度为 0.42g/cm³，平均颗粒直径为 740 μm，100 μm 以下的细粉状聚合物的量为 0.13%（重量）。活性/固体催化剂为 2450g-聚合物/g-催化剂。所得结果示于表 2 中。

实施例 14

〔固体催化剂组分(A—8)的制备〕

按实施例 8 中同样的方式，只是用 0.31mmol 亚乙基双(茚基)二氯化锆代替双(1,3-正丁基甲基环戊二烯基)二氯化锆，得到每 1g 固体催化剂组成含 160mg 铝和 2.7mg 锆的固体催化剂组成(A—8)。

〔预聚过的催化剂(B—8)的制备〕

按实施例 8 中同样的方式，除了使用 3.9mmol 二异丁基铝氢化物外，可得每 1g 固体催化剂组成(A—8)含 2.6mg 锆和 3g 聚乙烯的预聚过的催化剂(B—8)。

〔聚合〕

按实施例 8 中的同样的方式，除了使用以上制得的 62mg 预聚过的催化剂(B—8)作为固体催化剂外，可得 223g 乙烯/1-己烯共聚物。如此所得的共聚物的 MFR 为 0.01g/10min 或更小，堆积密度为 0.41g/cm³，平均颗粒直径为 680 μm，100 μm 以下的细粉状聚合物量为 0.10%（重量）。活性/固体催化剂为 3600g-聚合物/g-催化剂。所得结果示于表 2 中。

表 2

	共聚物	聚合活性*1	MFR (g/10 min)	密度 (g/cm^3)	堆积密度 (g/cm^3)	平均粒子直径 (μm)	微粒状聚合物 (wt%)
实施例 8	乙烯/1-己烯	3000	0.13	0.922	0.44	630	0.05
参照实施例 5	乙烯/1-己烯	920	0.18	0.923	0.36	440	0.20
实施例 9	乙烯/1-己烯	2500	0.11	0.923	0.43	610	0.02
参照实施例 6	乙烯/1-己烯	1700	0.14	0.924	0.45	540	0.20
实施例 10	乙烯/1-己烯	2700	0.18	0.924	0.44	610	0.02
实施例 11	乙烯/1-己烯	2400	0.10	0.924	0.42	600	0.04
实施例 12	乙烯/1-己烯	-	3.9	0.920	0.45	980	0
实施例 13	乙烯/1-己烯	2450	0.55	0.913	0.42	740	0.13
实施例 14	乙烯/1-己烯	3600	0.01	-	0.41	680	0.10

*1)g-聚合物/g-催化剂

说　明　书　附　图

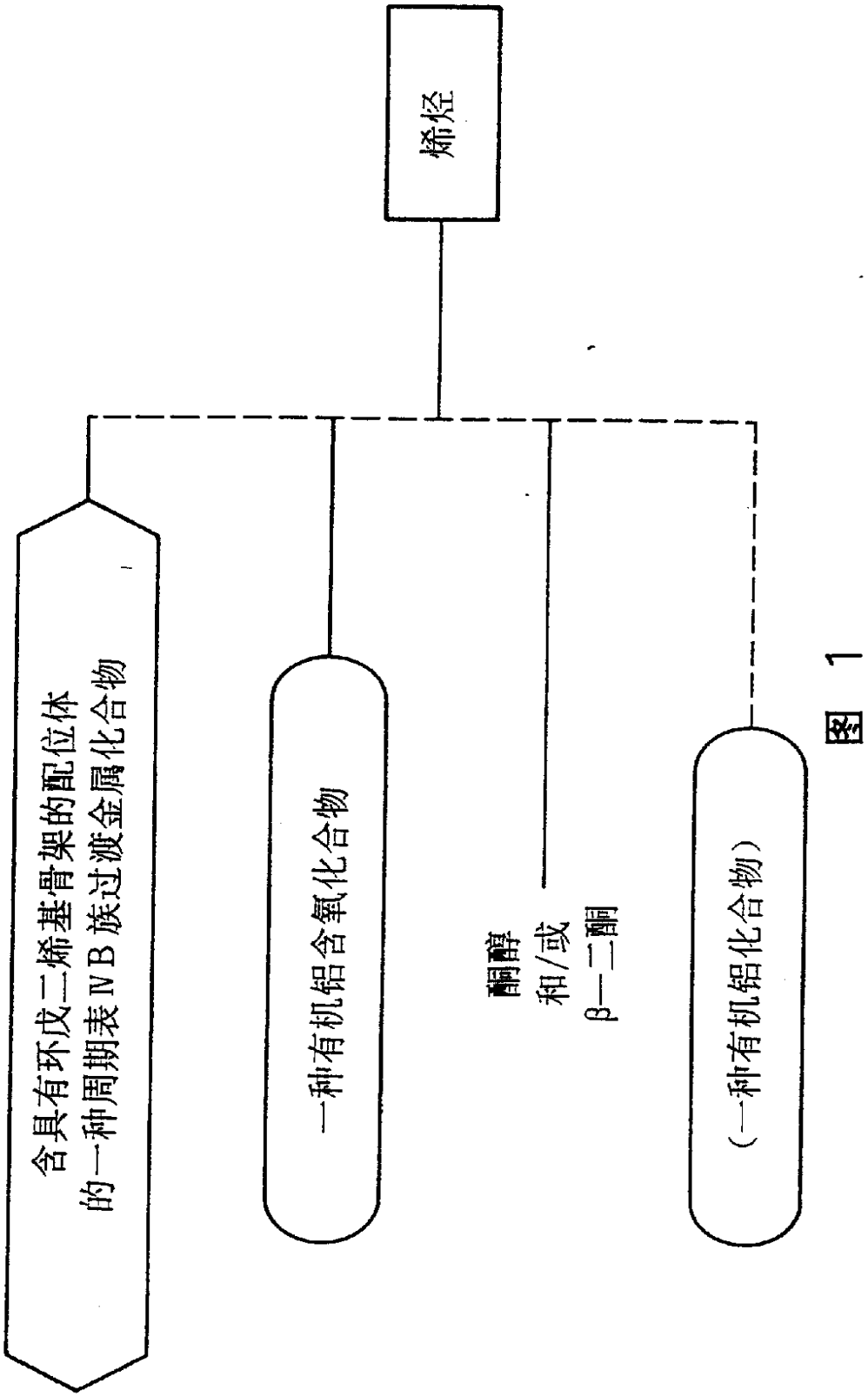

烯烃
含具有环戊二烯基骨架的配位体
的一种周期表ⅣB族过渡金属化合物
一种有机铝含氧化合物
酮醇
和/或
β—二酮
（一种有机铝化合物）

图　1

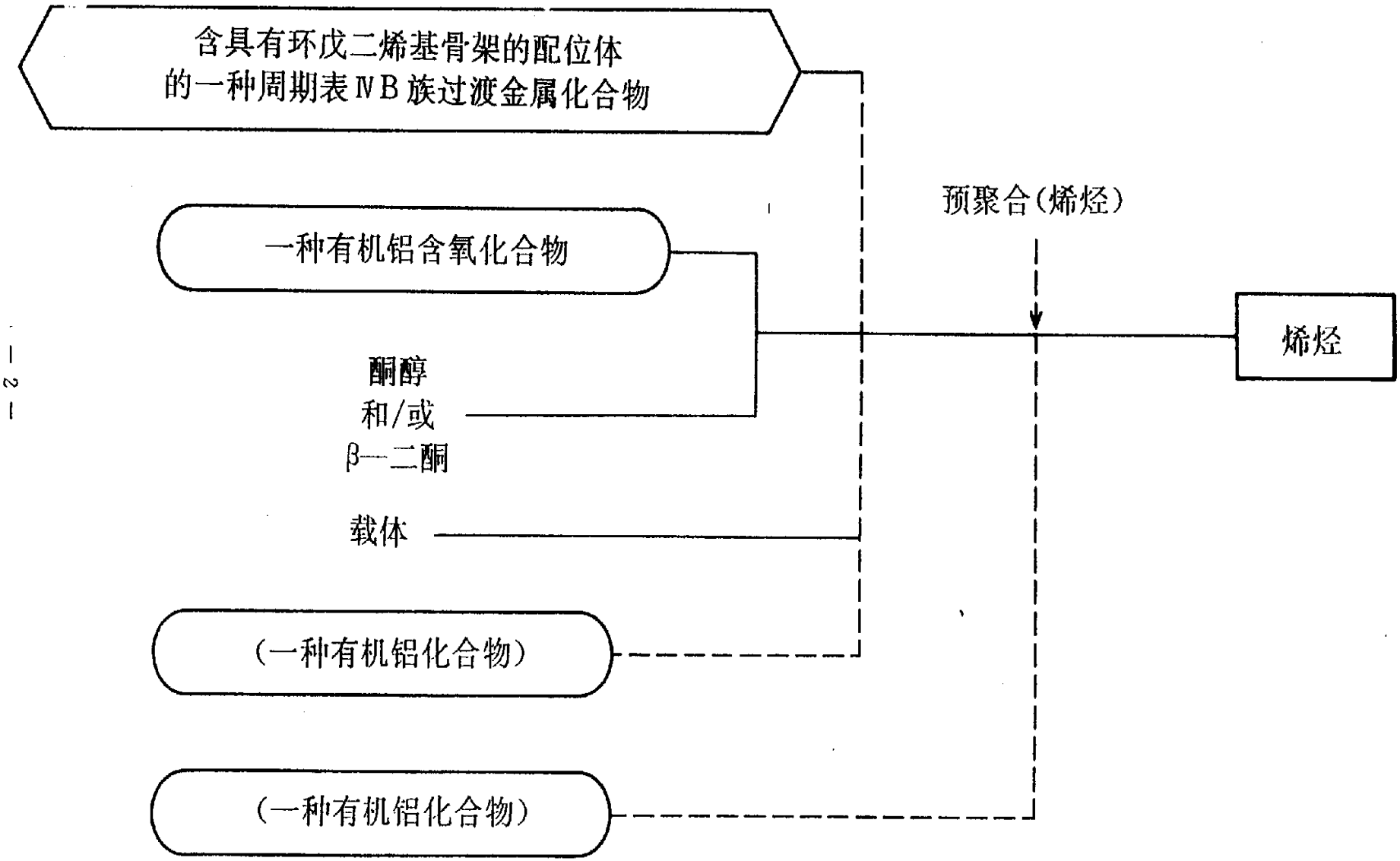

含具有环戊二烯基骨架的配位体
的一种周期表ⅣB族过渡金属化合物
预聚合(烯烃)
一种有机铝含氧化合物
烯烃
酮醇
和/或
β—二酮
载体
(一种有机铝化合物)
(一种有机铝化合物)

图 2