

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08F 10/00

C08F 4/643



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90109754.3

[45]授权公告日 1998 年 10 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1040443C

[22]申请日 90.11.13 [24]颁证日 98.7.17

[21]申请号 90109754.3

[30]优先权

[32]89.11.13[33]JP[31]293799 / 89

[32]89.12.15[33]JP[31]323867 / 89

[73]专利权人 日本石油株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 佐野章 白石武市 铃木邦广
冈本光雄 白井克己 清水浩之
松浦一雄

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张元忠

[56]参考文献

EP174104

EP237293

EP267794

审查员 44 06

权利要求书 2 页 说明书 32 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 聚烯烃的制备方法

[57]摘要

在含固体催化剂组分的催化剂存在下使烯烃聚合制备更好颗粒性能的聚烯烃,该固体催化剂组分由组分 I 与 II 反应而制备;I 组分 1、2、3 在式 ROH 化合物存在下反应所得产物,其中 R 为 C₆-C₂₀ 烷基或含氧、氮、硫、氯的有机基;1,硅和(或)铝的氧化物;2,卤化镁与式 Me(OR)_nX_{z-n} 化合物的反应产物,其中 Me 为 I 至 IV 族元素,z 为 Me 的原子价,0<n<z,X 为卤原子,R 为 C₁-C₂₀ 烷基;3,式 Ti(OR)_nX_{4-n} 化合物,其中 R 为 C₁-C₂₀ 烷基,X 为卤原子,0<n<4;II,式 AlR_nX_{3-n} 化合物,其中 R 为 C₁-C₂₄ 烷基,X 为卤原子,0<n<3。

权 利 要 求 书

1、一种通过在催化剂存在下使烯烃或烯烃类聚合或共聚来制备聚烯烃的方法，所说催化剂包含一种固体催化剂组分和一种有机金属化合物，所说固体催化剂组分用下述组分 [I] 和 [II] 的反应来制备：

[I] 一种使下述组分 (1)、(2) 和 (3) 在一种用通式 ROH 表示的化合物存在下彼此反应而得到的反应产物，其中 R 为含有 6 至 20 个碳原子的烃基或含有元素氧、氮、硫、或氯的有机基团：

(1) 硅的氧化物和/或铝的氧化物；

(2) 一种使卤化镁与用通式 $\text{Me}(\text{OR})_n\text{X}_{z-n}$ 表示的化合物反应而得到的反应产物，其中 Me 示周期表中 I 至 IV 族的元素，z 表示元素 Me 的原子价， n 为 $0 < n < z$ ，X 为卤素原子，以及 R 为含有 1 至 20 个碳原子的烃基；以及

(3) 一种用通式 $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{X}_{4-n}$ 表示的钛化合物，其中 R 为含有 1 至 20 个碳原子的烃基，X 为卤原子，以及 n 为 $0 < n < 4$ ；以及

[II] 一种用通式 $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ 表示的有机铝化合物，其中 R 为含有 1 至 24 个碳原子的烃基，X 为卤素原子，以及 n 为 $0 < n < 3$ 。

2、权利要求 1 的方法，其中钛化合物为用通式 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 表示的化合物，其中 R 为含有 1 至 20 个碳原子的烃基。

3、权利要求 1 的方法，其中在通式为 $\text{Me}(\text{OR})_n\text{X}_{z-n}$ 的化合物与卤化镁的反应中，Me/Mg 的摩尔比在 0.01 至 10 范围内。

4、权利要求 1 的方法，其中组分 [I] - (1) 与组分 [I] - (2) 的反应比率为每克组分 [I] - (1) 用 0.01 至 10.0 毫摩尔组分 [I] - (2) 中的卤化镁。

5、权利要求1的方法，其中组分 [I] - (1) 与组分 [I] - (3) 的反应比率为每克组分 [I] - (1) 用0.01至10.0毫摩尔组分 [I] - (3)。

6、权利要求1的方法，其中组分 [I] 与组分 [II] 的反应比率以组分 [II] 与组分 [I] 中的组分 [I] - (3) 的摩尔比计为0.01至100。

7、权利要求1的方法，其中通式 $\text{Me}(\text{OR})_n\text{Xz}-n$ 中的 Me 为 Mg、Al 或 Si。

8、权利要求1的方法，其中烯烃为乙烯。

9、权利要求1的方法，其中乙烯和含有 3 - 12 个碳原子的 α - 烯烃共聚合。

10、权利要求1的方法，其中有机金属化合物为有机铝化合物。

11、权利要求1的方法，其中有机金属化合物与有机酸性酯一起使用。

12、权利要求1的方法，其中聚合反应在 20°C 至 120°C 的温度及大气压至 70 千克/厘米² 的压力下进行。

聚烯烃的制备方法

本发明涉及一种制备新型聚烯烃的方法。更具体地，本发明是关于制备具有更好的颗粒性能及增大的平均颗粒直径的聚烯烃的方法，该方法能够大大地提高单位质量固体及单位质量过渡金属的聚合物产量，从而便可能省略去除残留在所得聚合物中的催化剂的步骤，该方法还能够提高聚合物的堆积密度并减少该聚合物的细颗粒分量。

到目前为止，已知本技术领域有很多这样的催化剂，它含有作为载体的无机镁固体，如卤化镁、氧化镁和氢氧化镁，以及承载在该载体上的过渡金属化合物，如钛的化合物或钒的化合物。然而，用现有技术得到的聚烯烃通常堆积密度低，平均颗粒直径比较小且颗粒粒度的分布分散，所以含有很大比例的细颗粒。因此，从生产率和聚合物加工的观点考虑，这种改进是迫切希望的。此外，当这些粉状聚合物成形时，会产生如起尘和降低成形效率的问题。因此，一直迫切希望如上所述的提高堆积密度和降低细颗粒的分量。此外，为了满足省略制粒步骤，在加工设备中直接使用粉状聚合物这一当前的迫切要求，必须做更进一步的改进。

本发明者在前已发现一种弥补了上面缺陷的新颖的催化剂组分并已就其申请了专利(见日本特许第11651/1989和12289/1989号和日本公开特许第149605/1985、32105/1987和207306/1987号)。使用这种催化剂组分可使聚合物具有高的堆积密度和大的平均颗粒直径。然而，为省略制粒步骤，在加工设备中直接使用粉状聚合物，必须做进一步的改进。

本发明的目的在于弥补上面提到的缺陷，并在极高的活度下获得一种堆积密度高、颗粒粒度分布集中、细颗粒比率极低且流动性优良的聚合物。

本发明为一种在含有一固体催化剂组分和一有机金属化合物的催化剂存在下，通过使烯烃或烯烃类聚合或共聚来制备聚烯烃的方法。所述的固体催化剂组分通过下述组分 [I] 和 [II] 的反应来制备：

[I] 一种使下述组分 (1)、(2) 和 (3) 在一种用通式 ROH 表示的化合物存在下相互反应而得到的反应产物，其中 R 为含有 6 至 20 个碳原子的烃基或含有一种如氧、氮、硫或氯的元素的有机基团：

(1) 硅的氧化物和/或铝的氧化物；

(2) 一种使卤化镁与用通式 $\text{Me (OR)}_n\text{X}_{z-n}$ 表示的化合物反应而得到的反应产物，其中 Me 表示周期表中 I 至 IV 族的元素，z 表示元素 Me 的原子价， n 为 $0 < n < z$ ，X 为卤原子，且 R 为含有 1 至 20 个碳原子的烃基；以及

(3) 一种用通式 $\text{Ti (OR)}_n\text{X}_{4-n}$ 表示的钛的化合物，其中 R 为含有 1 至 20 个碳原子的烃基，X 为卤原子，且 n 为 $0 < n < 4$ ；和

[II] 一种用通式 $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ 表示的有机铝化合物，其中 R 为含有 1—24 个碳原子的烃基，X 为卤原子，且 n 为 $0 < n < 3$ 。

采用本发明的方法在极高的活度下获得了一种平均颗粒直径较大、颗粒粒度分布集中且细颗粒比率减少的聚烯烃。而且，该聚烯烃的堆积密度和自由流动性高。这些特征非常有利于聚合作业。此外，采用本发明方法制备的聚烯烃不但能以团粒，还能以粉末形式进行成形而不产生任何困难。

本发明的特征还在于，采用本发明特定的催化剂所得的聚合物，

其分子量分布非常集中，从已烷中萃取率小，而且付产的低级聚合物的量非常小。因此，当使用由本发明方法制备的分子量分布集中的聚烯烃形成薄膜时，具有许多优点，例如，透明度高，抗阻塞性能及热封性能优良。

下面将具体描述本发明。

用于本发明制备聚烯烃的方法中的催化剂含有一固体催化剂组分和一种有机金属化合物，所述固体催化剂组分是使下述组分 [I] 和 [II] 反应制备的：

[I] 一种由下述组分 (1)、(2) 和 (3) 相互反应而制备的反应产物：

(1) 硅的氧化物和/或铝的氧化物；

(2) 一种由卤化镁和用通式 $\text{Me (OR)}_n\text{X}_{3-n}$ 表示的化合物反应得到的反应产物；和

(3) 一种用通式 $\text{Ti (OR)}_n\text{X}_{4-n}$ 表示的钛的化合物；及

[II] 一种用通式 $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ 表示的有机铝化合物。

<1>固体催化剂组分

1. 组分 [I]

(1) 用于本发明的硅的氧化物为二氧化硅或一种由硅与选自周期表中 I 至 VIII 族的至少一种其它金属形成的复合氧化物。

用于本发明的铝的化合物为氧化铝或一种由铝与选自周期表中 I 至 VIII 族的至少一种其它金属形成的复合氧化物。

硅或铝与选自周期表中 I 至 VIII 族的至少一种其它金属的复合氧化物的典型实例是多种天然的和合成的复合氧化物，如： $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ 和 $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ 。应当说明，这些化学式不是分子式而仅表示组成，且用于本发明的复合氧化物的结构和组分比并不仅仅限定于此。不用说，用于本发明的硅的氧化物和/或铝的氧化物可吸收少量水份或含有少量杂质。

尽管用于本发明的硅的氧化物和/或铝的氧化物的性质未特别限定，只要不因此而对本发明的目的产生不利影响即可，但是颗粒直径为1—200微米，平均孔隙体积大于0.3毫升/克且比表面积大于50米²/克的二氧化硅是较佳的。而且，最好在使用之前用常规方法将其于200—800℃煅烧。

(2)所使用的卤化镁是基本无水的。其实例为二卤化镁，如氟化镁、氯化镁、溴化镁和碘化镁，以氯化镁为最佳。

这些卤化镁可用电子给体处理，如醇类、酯类、酮类、羧酸类、醚类、胺类和膦类。

用于本发明的通式 $\text{Me}(\text{OR})_n\text{X}_{z-n}$ 的化合物，其中Me表示周期表中I至IV族的元素，z表示元素Me的原子价， $0 < n < z$ ，X为卤原子且R为含有1—20个碳原子，较佳为1—8个碳原子的烃基，比如烷基、芳基或芳烷基。这些R可以相同或不同，作为其实例在此提出的化合物为： NaOR 、 $\text{Mg}(\text{OR})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OR})\text{X}$ 、 $\text{Ca}(\text{OR})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OR})_2$ 、 $\text{Cd}(\text{OR})_2$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_2\text{X}$ 、 $\text{Al}(\text{OR})\text{X}_2$ 、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Si}(\text{OR})_3\text{X}$ 、 $\text{Si}(\text{OR})_2\text{X}_2$ 、 $\text{Si}(\text{OR})\text{X}_3$ 和 $\text{Sn}(\text{OR})_4$ 。更具体的较佳实例为

$\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ， $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ ， $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ ， $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ，
 $\text{Al}(\text{On}-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ ， $\text{Al}(\text{Oi}-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ ， $\text{Al}(\text{On}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ， $\text{Al}(\text{Osec}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ，
 $\text{Al}(\text{Ot}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ， $\text{Al}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}$ ， $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ， $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ ，

$\text{Al}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{O}i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{Cl}_2$, $\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$,
 $\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$, $\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2$,
 $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$,
 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$,
 $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$.

通式 $\text{Me}(\text{OR})_n\text{X}_{4-n}$ 的化合物与卤化镁的反应比以 Me/Mg (摩尔比) 计在 0.01—10 的范围为好, 最好是 0.1—5。

卤化镁与通式为 $\text{Me}(\text{OR})_n\text{X}_{4-n}$ 的化合物间的反应方式不特别限定。可采用的一种方法是在有或没有惰性烃溶剂存在下, 将这两种组分一起于 0—200°C 温度下使用如球磨机、振动磨机、棒磨机或冲击研磨机研磨 30 分钟到 50 小时, 使之呈粉状。或采用这样一种方法, 在惰性的烃类、醇类、酚类、醚类、酮类、酯类、腈类及其混合物的有机溶剂中于 20—400°C, 较好是 50—300°C 温度下将两种组分一起混合并反应 5 分钟到 10 小时, 随后将溶剂蒸发掉。在本发明中以将这两种组分共同磨成粉状的方法为好。

(3) 用于本发明的通式为 $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{X}_{4-n}$ 的钛的化合物, 其中 R 为含有 1—20 个碳原子, 较佳是 1—12 个碳原子的烃基, 如烷基、芳基或芳烷基、X 是卤原子, n 为 $0 < n < 4$, 其实例为由 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 表示的化合物, 如四甲氧基钛、四乙氧基钛、四正丙氧基钛、四异丙氧基钛、四正丁氧基钛、四异丁氧基钛、四仲丁氧基钛、四叔丁氧基钛、四正戊氧基钛、四正己氧基钛、四正庚氧基钛、四正辛氧基钛、四 2-乙基己氧基钛、四壬氧基钛、四癸氧基钛、四异冰片氧基钛、四油烯氧基钛、四烯丙氧基钛、四苄氧基钛、四二苯甲氧基钛、四苯氧基钛、四邻甲基苯氧基钛、四间

甲基苯氧基钛、四1-萘氧基钛和四2-萘氧基钛，以及由 $Ti(OR)_nX_{4-n}$ 所代表的化合物(其中 $0 \leq n < 4$)，如四卤化钛(例如四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛)、一甲氧基三氯化钛、二甲氧基三氯化钛、三甲氧基一氯化钛、一乙氧基三氯化钛、一乙氧基三氟化钛、一甲氧基三氯化钛、二乙氧基二氟化钛、二乙氧基二氯化钛、二乙氧基二溴化钛、三乙氧基氟化钛、三乙氧基氯化钛、一丙氧基三氯化钛、二丙氧基二氯化钛、二异丙氧基二氯化钛、二异丙氧基二溴化钛、三丙氧基氟化钛、三丙氧基氯化钛、一丁氧基三氯化钛、一异丁氧基三氯化钛、二丁氧基二氯化钛、二异丙氧基二氯化钛、三丁氧基氟化钛、三丁氧基氯化钛、三异丁氧基氯化钛、一戊氧基三氯化钛、二戊氧基二氯化钛、三戊氧基一氯化钛、一辛氧基三氯化钛、二辛氧基二氯化钛、三辛氧基一氯化钛、一2-乙基己氧基三氯化钛、二2-乙基己氧基二氯化钛、三2-乙基己氧基一氯化钛、一苯氧基三氯化钛、二苯氧基二氯化钛、三苯氧基氯化钛、三邻二甲苯氧基氯化钛，以及它们的混合物。以 $Ti(OR)_4$ 表示的钛的化合物为更佳。其中特别优选的是四异丙氧基钛、四正丁氧基钛、四正己氧基钛、四正辛氧基钛和四2-乙基己氧基钛。

由 $Ti(OR)_nX_{4-n}$ 表示，其中 $0 \leq n < 4$ 的较佳的钛的化合物为四氯化钛、一乙氧基三氯化钛、二乙氧基二氯化钛、一丁氧基三氯化钛和二丁氧基二氯化钛。

(4)用于本发明的组分[I]是在通式为ROH的化合物存在下，将(1)一种硅的氧化物和/或一种铝的氧化物(组分[I]—(1))，(2)一种用卤化镁与一通式为 $Me(OR)_nX_{2-n}$ 的化合物反应所得到的反应产物(组分[I]—(2))和(3)通式为 $Ti(OR)_nX_{4-n}$ 的钛的化合物(组分

[I]—(3))一起反应而制备的。

通式为ROH的化合物中，R为含有6—20个较佳是6—12个碳原子的烃基或为含有一种如氧、氮、硫或氯元素的有机基团。这类烃基的较佳实例为烷基、链烯基、芳基和芳烷基。特别优选的是带有支链结构的烃基。通式ROH的化合物的实例为：1—己醇、2—甲基—1—戊醇、4—甲基—1—戊醇、4—甲基—2—戊醇、2—乙基—1—丁醇、1—庚醇、2—戊醇、3—庚醇、4—庚醇、2, 4—二甲基—3—戊醇、1—辛醇、2—辛醇、2—乙基—1—己醇、3, 5—二甲基—1—己醇、2, 2, 4—三甲基—戊醇、1—壬醇、5—壬醇、3, 5—二甲基—4—庚醇、2, 6—二甲基—4—庚醇、3, 5, 5—三甲基—1—己醇、1—癸醇、1—十一烷醇、1—十二烷醇、2, 6, 8—三甲基—4—壬醇、1—十三烷醇、1—十五烷醇、1—十六烷醇、1—十七烷醇、1—十八烷醇、1—十九烷醇、1—二十烷醇、酚、氯酚、苯醇、甲氧基乙醇，以及它们的混合物。特别优选的是，2—甲基—1—戊醇、4—甲基—1—戊醇、4—甲基—2—戊醇、2—乙基—1—丁醇、2, 4—二甲基—3—戊醇、2—乙基—1—己醇、3, 5—二甲基—1—己醇、2, 2, 4—三甲基—1—戊醇、3, 5—二甲基—4—庚醇、2, 6—二甲基—4—庚醇和3, 5, 5—三甲基—1—己醇。

在组分[I]的制备中，只要该反应在有通式ROH的化合物存在下进行，如何将组分[I]—(1)至[I]—(3)反应没有特别限定。这些组分可以下面的顺序相互反应：

(A) 将组分[I]—(1)至[I]—(3)同时接触。

(B) 将组分[I]—(1)与[I]—(2)一同接触，随后与组分[I]—(3)接触。

(C)将组分[I]-(1)与[I]-(3)一同接触,随后与组分[I]-(2)接触。

(D)将组分[I]-(2)与[I]-(3)一同接触,随后与组分[I]-(1)接触。

上面的方法(D)较佳。更佳的是采用通式为ROH的化合物作为溶剂,将组分[I]-(2)和[I]-(3)预先溶解并相互接触,随后与组分[I]-(1)接触。应当采用什么顺序使组分[I]-(2)和[I]-(3)溶解在通式ROH的化合物中没有特别限定。两者可同时溶解,或先后溶解。

还可以采用下面的方法,预先将组分[I]-(2)和/或组分[I]-(3)溶解在一种比通式为ROH的化合物的碳原子数小的、即含有1—5个碳原子的所谓低级醇化合物中,然后在有通式ROH的化合物存在下,用含有组分[I]-(2)和/或组分[I]-(3)的低级醇溶液使欲反应的组分相互接触。作为低级醇,希望使用含有 C_1-C_5 的烷基的醇。其实例是甲醇、乙醇、1—丙醇、2—丙醇、1—丁醇、2—丁醇、2—甲基—1—丙醇、2—甲基—2—丙醇、1—戊醇、2—戊醇、3—戊醇、2—甲基—1—丁醇、3—甲基—1—丁醇、2—甲基—2—丁醇、3—甲基—2—丁醇和2,2—二甲基—1—丙醇。当然,也可使用市场上可购得的作为工业用醇的改性醇类,如甲醇改性的乙醇和已烷改性的乙醇。

按照将组分[I]-(1)至[I]-(3)接触的较佳方式,将这些组分依照前述的接触顺序在有通式ROH的化合物存在下,于20—300℃,较佳是50—150℃温度下接触、混合并反应1分钟至48小时,较好为1至5小时,随后通过减压和/或加热去除通式ROH的化合物。

至于这些组分的反应比，希望使组分[I]-(1)和[I]-(2)以每克组分[I]-(1)对应0.01到20毫摩尔，较佳是0.1-10毫摩尔，更佳是用0.2-4毫摩尔的组分[I]-(2)中的镁含量的比例进行反应，对组分[I]-(1)和[I]-(3)而言，以每克组分[I]-(1)用0.01-10.0毫摩尔的组分[I]-(3)进行反应为好，较佳是用0.1-5毫摩尔，更佳是用0.2-2毫摩尔的组分[I]-(3)进行反应，但是，这一比例随是否对组分[I]-(1)进行煅烧处理或所用的煅烧处理的条件而变。

对于通式ROH的化合物的用量。希望每克组分[I]-(2)用0.1-50克，较佳是1-30克。

2、组分[II]

用于本发明的通式为 AlR_nX_{3-n} 的有机铝化合物中，R为含有1-24个，较佳是1-12个碳原子的烃基，如烷基、芳基或芳烷基，X为卤原子，如溴、氯或碘原子，且 $0 < n < 3$ 。这种有机铝化合物的实例是苯基二氯化铝、二苯基氯化铝、苄基二氯化铝、二苄基氯化铝、二甲基氯化铝、二乙基氯化铝、二乙基氯化铝、二乙基溴化铝、二乙基碘化铝、二异丁基氯化铝、甲基倍半氯化铝、乙基倍半氯化铝、乙基倍半溴化铝、甲基二氯化铝、乙基二氯化铝、异丁基二氯化铝，以及它们的混合物。特别优选的是二乙基氯化铝、乙基倍半氯化铝和乙基二氯化铝。

用于本发明的固体催化剂组分是使组分[I]和[II]反应得到的。在此，如何将两种组分彼此接触没有特别限定。例如，一种较佳的方法是，将两种组分于0-300°C，较佳是20-150°C加热温度下，在抗常规齐格勒催化剂中例如在戊烷、己烷、环己烷、庚烷、辛烷、

壬烷、癸烷、苯、甲苯或二甲苯中一同混合并反应5分钟至10小时，随后将溶剂蒸发除掉。

较佳的是，组分[I]和[II]在组分[II]/{组分[I]中组分[I]—(3)}的摩尔比为0.01—100，较佳为0.2—10，更佳为0.5—5的范围内一起反应。

当然，制备组分[I]和固体催化剂组分的反应应在一种惰性气体气氛下进行，且应避免潮气。

<2>有机金属化合物

用于本发明的催化剂含有上面提到的固体催化剂组分和一种有机金属化合物。

用于本发明的有机金属化合物较好为采用周期表中的I—IV族的一种金属的有机金属化合物，该化合物即为齐格勒催化剂的一个组分。尤其优选的是有机铝化合物和有机锌化合物。为说明这些化合物提出了通式为 R_3Al 、 R_2AlX 、 RAI_2X_2 、 R_2AlOR 、 $RAI(OR)X$ 和 $R_3Al_2X_3$ 的有机铝化合物，其中R为含有1—20个碳原子的可相同或不同的烷基或芳基基团，且X为卤原子；以及通式为 R_2Zn 的有机锌化合物，其中R为含有1—20个碳原子的可相同或不同的烷基基团。具体的例子是：三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三仲丁基铝、三叔丁基铝、三己基铝、三辛基铝、二乙基氯化铝、二异丙基氯化铝、二乙基乙氧化铝、乙基倍半氯化铝、二乙基锌，以及它们的混合物。

有机金属化合物的用量不特别限定。但通常对每摩尔钛的化合物，其用量在0.1—1000摩尔的范围。

在本发明中，有机金属化合物组分以该有机金属化合物与一种

有机酸性酯的混合物或加合物形式使用也是可取的。

当有机金属化合物组分以一种该有机金属化合物和一有机酸性酯的混合物形式使用时，每摩尔有机金属化合物的有机酸性酯的用量通常为0.1—1摩尔，较佳为0.2—0.5摩尔。当有机金属化合物组分以一种该有机金属化合物和该有机酸性酯的加合物形式使用时，它们的摩尔比在2:1至1:2范围为好。

该有机酸性酯为含有1—24个碳原子的饱和或不饱和的一元或二元有机羧酸与含有1—30个碳原子的醇的酯。实例为：甲酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸戊酯、乙酸苯酯、乙酸辛酯、异丁烯酸甲酯、硬脂酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酯乙酯、苯甲酸正丙酯、苯甲酸异丙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸己酯、苯甲酸环戊酯、苯甲酸环己酯、苯甲酸苯酯、苯甲酸—4—甲基酯、水杨酸甲酯、水杨酸乙酯、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、水杨酸苯酯、对羟基苯甲酸环己酯、水杨酸苄酯、 α -间苯二酚羧酸乙酯、茴香酸甲酯、对乙氧基苯甲酸甲酯、对甲苯甲酰甲酯、对甲苯甲酰乙酯、对甲苯甲酰苯酯、邻甲苯甲酰乙酯、间甲苯甲酰乙酯、对氨基苯甲酸甲酯、对氨基苯甲酸乙酯、苯甲酸乙烯酯、苯甲酸烯丙酯、苯甲酸苄酯、萘甲酸甲酯以及萘甲酸乙酯。

特别优先的是苯甲酸、邻或对甲苯甲酸和茴香酸的烷基酯类，尤其是其甲酯类。

使用本发明的催化剂聚合烯烃可以淤浆聚合、溶液聚合或气相聚合的方式进行。用于本发明的催化剂特别适合于气相聚合。聚合反应以与常规的使用齐格勒催化剂的烯烃聚合反应相同的方式进行。更具体地，该反应是在有或没有一种惰性烃存在下，于基本上没有

氧或水的条件下进行的。烯烃聚合的条件包括温度在20—120°C范围，较佳是50—100°C范围内，以及压力在大气压至70公斤/厘米²范围，较佳是2—60公斤/厘米²范围内。通过变换聚合条件如聚合温度和催化剂摩尔比可将分子量调节到一定程度，但是为此目的向聚合体系中加入氢气更为有效。当然，使用本发明的聚合物，可完成包括不同聚合条件如不同氢气浓度和不同聚合温度的两个或多个多级聚合反应。

本发明的方法适用于聚合所有可用一种齐格勒催化剂聚合的烯烃，特别是含有2—12个碳原子的 α —烯烃。例如，适合于均聚 α —烯烃，如乙烯、丙烯、1—丁烯、1—己烯和4—甲基—1—戊烯；共聚乙烯和含有3—12个碳原子的 α —烯烃，如丙烯、1—丁烯、1—己烯和4—甲基戊烯—1；共聚丙烯和1—丁烯以及共聚乙烯和一种或多种 α —烯烃。

对于聚烯烃的变换来说，以二烯烃共聚也是可取的。可为此目的使用的二烯烃化合物的例子为：丁二烯、1,4—己二烯、亚乙基降冰片烯和二聚环戊二烯。共聚反应中的共聚用单体的含量可任意选择。例如，当乙烯与含有3—12个碳原子的 α —烯烃共聚时，该共聚物中 α —烯烃的含量较佳为0—40% (摩尔)，更佳是0—30% (摩尔)。

〈发明的效果〉

使用本发明的固体催化剂组分和有机金属化合物作为催化剂制备的烯烃的均聚物或共聚物的堆积密度非常高，平均颗粒直径比较大且颗粒粒度分布集中并且细颗粒的比例低，所以在聚合期间几乎不存在聚合物向反应器壁的粘附从而能稳定地操作。此外，不仅在

成形加工时可防止起尘而使成形加工的效率得以提高，还能够节省制粒步骤。

再有，由于按照本发明研究的均聚物或共聚物的分子量分布集中，可将其制成具有高强度、高透明度以及优良的抗阻塞性能和热封性能的薄膜。

〈实施例〉

下面给出的实施例是为了进一步说明本发明和实施这一发明，但应当清楚，本发明并不限于此。

[测量聚合物物理性能的方法]

熔点

使用一差示扫描量热器(DSC) (Seiko Denshi K. K. 的产品)，将一5毫克重的聚合物样品先在180°C熔化然后冷却至-40°C，随后将温度以10°C/分的速度升高，相应于吸热峰顶的温度视为该聚合物的熔点。

已烷萃取率

将一共聚物的粉末于180°C棒磨并随后压成5厘米×5厘米×0.2毫米的片，接着将该片在沸态的已烷中萃取5小时，其重量减少百分数视为已烷萃取率。

实施例1

(a) 固体催化剂组分的制备

把10克市场上买得到的无水氯化镁和4.2克三乙氧基铝放入一内体积为400毫升的不锈钢锅内。不锈钢锅内装有25个不锈钢球，每个球直径为1/2英寸。然后在氮气气氛中在室温球磨16小时得到反应产物。

用氮气吹洗带有一搅拌器和一回流冷凝器的三颈烧瓶，然后加入100克脱水2-甲基-1-戊醇、5.0克上述制备的无水氯化镁与三乙氧基铝的反应产物和10.0克四正乙氧基钛，并使反应在80℃进行1小时。冷却到室温后，把46克已在400℃煅烧3小时的二氧化硅(Fuji-Davison#955)加入到烧瓶中并使反应再在80℃进行2小时，随后在120℃减压下干燥2小时得到固体粉末。然后，向其中加入100厘米³脱水已烷和10.0克二乙基氯化铝并使反应在室温进行1小时。之后，经在60℃吹入氮气3小时而除去已烷得到固体催化剂组分。

(b) 气相聚合

把带有搅拌器的不锈钢高压釜用作为气相聚合装置，并使鼓风机、流量控制装置和干燥型旋风分离器形成回路。高压釜的温度通过使热水通过套管而调节。

把上述制备的固体催化剂组分和三乙基铝分别在250毫克/小时和50毫摩尔/小时的速率下给入到恒温在80℃的高压釜中。此外还加入丁烯-1、乙烯和氢气同时把丁烯-1/乙烯在高压釜的内部汽相中的摩尔比调节到0.25并还把氢气压力调节到总压的15%。聚合连续地进行10小时，同时维持总压在8千克/厘米²表压，使用鼓风机使气体在聚合体系内循环并间歇地取出生成的聚合物。

这样制得的乙烯共聚物为圆形颗粒状物质，其熔体流动速率(MFR)为1.02克/10分钟，密度为0.9205克/厘米³，堆积密度为0.45克/厘米³以及平均颗粒直径为830微米。催化剂活度为240,000克共聚物/克钛，因此是相当高的。当连续聚合10小时之后检查高压釜的内部时，未在内壁及搅拌器上发现聚合物的沉积。

该共聚物的FR值($MFR_{10}/MFR_{2.16}$)为7.4，因此分子量分布是相

当集中的。该FR值以在10千克负荷下测得的熔体流动速率(MFR_{10})与在2.16千克负荷下测得的熔体流动速率($MFR_{2.16}$)之比表示,两种速率均是在190°C按照ASTM—D1238—65T规定的方法测得的。

该共聚物的熔点为121.6°C,其已烷萃取率为2.7%(重量)。

实施例2

以与实施例1相同的方法制备固体催化剂组分,但是使用15.0克四正丁氧基钛代替四乙氧基钛。使用这种固体催化剂组分,以与实施例1相同的方法进行聚合。

结果,催化剂活度高达220,000克共聚物/克钛,得到一种圆形颗粒状物质,其MFR为0.95克/10分钟,密度为0.9214克/厘米³,堆积密度为0.44克/厘米³以及平均颗粒直径为850微米。FR值为7.5,因此分子量分布集中。此外,该共聚物的熔点为121.9°C,其已烷萃取率为2.8%(重量)。

实施例3

(a) 固体催化剂组分的制备

把10克市场上买得到的无水氯化镁和4.2克三乙氧基铝放入一内体积为400毫升的不锈钢锅内。不锈钢锅内装有25个不锈钢球,每个球直径为1/2英寸。然后在氮气气氛中在室温球磨16小时得到反应产物。

用氮气吹洗带有一搅拌器和一回流冷凝器的三颈烧瓶,然后加入140厘米³脱水改性乙醇(每200升乙醇含有5千克甲醇)、20克脱水2—甲基—1—戊醇和8.0克四乙氧基钛。在室温搅拌1小时后,把10.0克上述制备的无水氯化镁与三乙氧基铝的反应产物加到烧瓶中并使反应在80°C进行1小时。冷却到室温之后,把46克已在400°C

煅烧3小时的二氧化硅 (Fuji-Davison#955) 加入到烧瓶中并使反应再在80℃进行2小时，随后在120℃减压下干燥2小时得到固体粉末。然后，向其中加入100厘米³脱水已烷和10.0克二乙基氯化铝并使反应在室温进行1小时。之后，经在60℃吹入氮气3小时而除去已烷得到固体催化剂组分。

(b) 气相聚合

使用上述制备的固体催化剂组分，以与实施例1相同的方法进行聚合。结果，催化剂活度高达280,000克共聚物/克钛得到一种圆形颗粒状物质，其中MFR为0.86克/10分钟，密度为0.9208克/厘米³，堆积密度为0.43克/厘米³以及平均颗粒直径为900微米。FR值为7.6，因此分子量分布集中。此外，共聚物的熔点122.1℃，其已烷萃取率为3.1%(重量)。

实施例4

以与实施例3相同的方法制备固体催化剂组分，但是用20克3,5-二甲基-1-已醇代替2-甲基-1-戊醇。使用这种固体催化剂组分，以与实施例1相同的方法进行聚合。

结果，催化剂活度高达230,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为0.92克/10分钟，密度为0.9221克/厘米³，堆积密度为0.44克/厘米³以及平均颗粒直径为790微米。FR值为7.4，因此分子量分布集中。此外，该共聚物的熔点为121.5℃，其已烷萃取率为2.6%(重量)。

实施例5

(a) 固体催化剂组分的制备

把10克市场上买得到的无水氯化镁和4.2克三乙氧基铝放入一

内体积为400毫升的不锈钢锅内。不锈钢锅内装有25个不锈钢球，每个球直径为1/2英寸。然后在氮气气氛中在室温球磨16小时得到反应产物。

用氮气吹洗带有一搅拌器和一回流冷凝器的三颈烧瓶，然后加入140/厘米³脱水乙醇、17.0克脱水2-乙基-1-已醇和12.0克四乙氧基钛。在室温搅拌1小时后，把7.5克上述制备的无水氯化镁与三乙氧基铝的反应产物加入到烧瓶中并使反应在80℃进行1小时。然后，冷却到室温后，把46克已在400℃煅烧3小时的二氧化硅(Fuji-Davison#955)加入到烧瓶中并使反应再在80℃进行2小时，随后在120℃减压下干燥2小时得到固体粉末。然后，向其中加入100厘米³脱水已烷和10.0克二乙基氯化铝并使反应在室温进行1小时。之后，经在60℃吹入氮气3小时而除去已烷得到固体催化剂组分。

使用上述制备的固体催化剂组分，以与实施例1相同的方法进行聚合。结果，催化剂活度高达240,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为1.05克/10分钟，密度为0.9210克/厘米³，堆积密度为0.43克/厘米³以及平均颗粒直径为810微米。FR值为7.4，因此分子量分布集中。此外，该共聚物的熔点为121.9℃，其已烷萃取率为3.0%(重量)。

实施例6

以与实施例5相同的方法制备固体催化剂组分，但是用15克四正丁氧基钛代替四乙氧基钛。使用这种固体催化剂组分，以与实施例1相同的方法进行聚合。

结果，催化剂活度高达280,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为0.87克/10分钟，密度为0.9210克/厘米³，

堆积密度为0.45克/厘米³以及平均颗粒直径为880微米。FR值为7.4，因此分子量分布集中。此外，该共聚物的熔点为121.8℃，其已烷萃取率为2.9%(重量)。

实施例7

(a) 固体催化剂组分的制备

把10克市场上买得到的无水氯化镁和4.2克三乙氧基铝放入一内体积为400毫升的不锈钢锅内。不锈钢锅内装有25个不锈钢球，每个球直径为1/2英寸。然后在氮气气氛中在室温球磨16小时。

用氮气吹洗带有一搅拌器和一回流冷凝器的三颈烧瓶，然后加入140厘米³脱水改性乙醇(每200升乙醇含有5千克甲醇)和17.0克脱水2-乙基-1-己醇以及15.0克四正丁氧基钛。在室温搅拌1小时后，把7.5克上述制备的无水氯化镁与三乙氧基铝的反应产物加到烧瓶中并使反应在80℃进行1小时。然后，冷却到室温之后，把46克已在400℃煅烧3小时的二氧化硅(Fuji-Davison#955)加入到烧瓶中并使反应再在80℃进行2小时，随后在120℃减压下干燥2小时得到固体粉末。然后，向其中加入100厘米³脱水已烷和10.0克二乙基氯化铝并使反应在室温进行1小时。之后，经在60℃吹入氮气3小时而除去已烷得到固体催化剂组分。

(b) 气相聚合

使用上述制备的固体催化剂组分，以与实施例1相同的方法进行聚合。结果，催化剂活度高达270,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为1.10克/10分钟，密度为0.9210克/厘米³，堆积密度为0.44克/厘米³以及平均颗粒直径为850微米。FR值为7.5，因此分子量分布集中。此外，共聚物的熔点122.0℃，其已

烷萃取率为3.0%(重量)。

实施例8

以与实施例5相同的方法制备固体催化剂组分，但是用12.0克四—2—乙基己氧基钛代替四乙氧基钛。使用这种固体催化剂组分，以与实施例1相同的方法进行聚合。

结果，催化剂活度高达250,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为1.12克/10分钟，密度为0.9230克/厘米³，堆积密度为0.41克/厘米³以及平均颗粒直径为800微米。FR值为7.3，因此分子量分布集中。此外，该共聚物的熔点为121.6℃，其己烷萃取率为2.7%(重量)。

实施例9

以与实施例7相同的方法制备固体催化剂组分，但是用10.0克四正丁氧基钛代替15.0克四正丁氧基钛。使用这种固体催化剂组分，以与实施例1相同的方法进行聚合。

结果，催化剂活度高达210,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为0.95克/10分钟，密度为0.9204克/厘米³，堆积密度为0.42克/厘米³以及平均颗粒直径为750微米。FR值为7.5，因此分子量分布集中。此外，该共聚物的熔点为122.3℃，其己烷萃取率为3.1%(重量)。

实施例10

以与实施例1相同的方法制备固体催化剂组分，但是用3.6克三乙氧基硼代替三乙氧基铝。使用这种固体催化剂组分，以与实施例1相同的方法进行聚合。结果，催化剂活度高达220,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为1.06克/10分钟，密度为

0.9199克/厘米³，堆积密度为0.45克/厘米³以及平均颗粒直径为770微米。FR值为7.6，因此分子量分布集中。此外，该共聚物的熔点为122.1°C，其已烷萃取率为3.3%(重量)。

实施例11

以与实施例3相同的方法制备固体催化剂组分，但是用2.9克二乙氧基镁代替三乙氧基铝。使用这种固体催化剂组分，以与实施例1相同的方法进行聚合。结果，催化剂活度高达230,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为0.88克/10分钟，密度为0.9206克/厘米³，堆积密度为0.43克/厘米³以及平均颗粒直径为770微米。FR值为7.6，因此分子量分布集中。此外，该共聚物的熔点为121.9°C，其已烷萃取率为3.2%(重量)。

实施例12

以与实施例5相同的方法制备固体催化剂组分，但是用二氧化硅—氧化铝代替二氧化硅。使用这种固体催化剂组分，以与实施例1相同的方法进行聚合。结果，催化剂活度高达200,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为0.75克/10分钟，密度为0.9231克/厘米³，堆积密度为0.41克/厘米³以及平均颗粒直径为740微米。FR值为7.5，因此分子量分布集中。此外，该共聚物的熔点为122.2°C，其已烷萃取率为2.8%(重量)。

实施例13

以与实施例5相同的方法制备固体催化剂组分，但是用氧化铝代替二氧化硅。使用这种固体催化剂组分，以与实施例1相同的方法进行聚合。结果，催化剂活度高达210,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为0.84克/10分钟，密度为0.9234克/

厘米³，堆积密度为0.41克/厘米³以及平均颗粒直径为750微米。FR值为7.5，因此分子量分布集中。此外，该共聚物的熔点为122.5℃，其已烷萃取率为2.9%(重量)。

实施例14

以与实施例7相同的方法制备固体催化剂组分，但是用10.0克乙基倍半氯化铝代替二乙基氯化铝。使用这种固体催化剂组分，以与实施例1相同的方法进行聚合。结果，催化剂活度高达260,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为1.09克/10分钟，密度为0.9198克/厘米³，堆积密度为0.44克/厘米³以及平均颗粒直径为860微米。FR值为7.6，因此分子量分布集中。此外，该共聚物的熔点为122.0℃，其已烷萃取率为3.2%(重量)。

实施例15

(a) 固体催化剂组分的制备

把10克市场上买得到的无水氯化镁和4.2克三乙氧基铝放入一内体积为400毫升的不锈钢锅内。不锈钢锅内装有25个不锈钢球，每个球直径为1/2英寸。然后在氮气气氛中在室温球磨16小时得到反应产物。

用氮气吹洗带有一搅拌器和一回流冷凝器的三颈烧瓶，然后加入100克脱水2-甲基-1-戊醇和10.0二乙氧基二氯化钛。在室温搅拌1小时后，把5.0克上述制备的无水氯化镁与三乙氧基铝的反应产物加入到烧瓶中并使反应在80℃进行1小时。冷却到室温后，把46克已在400℃煅烧3小时的二氧化硅(Fuji-Davison#955)加入到烧瓶中并使反应再在80℃进行2小时，随后在120℃减压下干燥2小时得到固体粉末。然后，向其中加入100厘米³脱水已烷和10.6克二乙

基氯化铝并使反应在室温进行1小时。之后，经在60℃吹入氮气3小时而除去已烷得到固体催化剂组分。

(b) 气相聚合

把带有一搅拌器的不锈钢高压釜用作为气相聚合装置，并使鼓风机、流量控制装置和干燥型旋风分离器形成回路。高压釜的温度通过使热水通过套管而调节。

把上述制备的固体催化剂组分和三乙基铝分别在250毫克/小时和50毫摩尔/小时的速率下给入到恒温在80℃的高压釜中。此外还加入丁烯-1、乙烯和氢气同时把丁烯-1/乙烯在高压釜的内部汽相中的摩尔比调节到0.25并还把氢气压力调节到总压的15%。聚合连续地进行10小时，同时维持总压在8千克/厘米²表压，使用鼓风机使气体在聚合体系内循环并间歇地取出生成的聚合物。

这样制得的乙烯共聚物为圆形颗粒状物质，其熔体流动速率(MFR)为1.04克/10分钟，密度为0.9206克/厘米³，堆积密度为0.44克/厘米³以及平均颗粒直径为860微米。催化剂活度为230,000克共聚物/克钛，因此是相当高的。当连续聚合10小时之后检查高压釜的内部时，未在内壁及搅拌器上发现聚合物的沉积。

该共聚物的FR值($MFR_{10}/MFR_{2.16}$)为7.4，因此分子量分布是相当集中的。该FR值以在10千克负荷下测得的熔体流动速率(MFR_{10})与在2.16千克负荷下测得的熔体流动速率($MFR_{2.16}$)之比表示，两种速率均是在190℃按照ASTM-D1238-65T规定的方法测得的。

该共聚物的熔点为121.7℃，其已烷萃取率为2.7%(重量)。

实施例16

以与实施例15相同的方法制备固体催化剂组分，但是使用15.0

克二丁氧基二氯化钛代替二乙氧基二氯化钛。使用这种固体催化剂组分，以与实施例15相同的方法进行聚合。

结果，催化剂活度高达210,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为0.97克/10分钟，密度为0.9215克/厘米³，堆积密度为0.43克/厘米³以及平均颗粒直径为880微米。FR值为7.5，因此分子量分布集中。此外，该共聚物的熔点为121.9℃，其已烷萃取率为2.8%(重量)。

实施例17

以与实施例15相同的方法制备固体催化剂组分，但是用10.0克四氯化钛代替二乙氧基二氯化钛。使用这种固体催化剂组分，以与实施例15相同的方法进行聚合。

结果，催化剂活度高达270,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为0.88克/10分钟，密度为0.9209克/厘米³，堆积密度为0.42克/厘米³以及平均颗粒直径为930微米。FR值为7.6，因此分子量分布集中。此外，共聚物的熔点为122.2℃，其已烷萃取率为3.1%(重量)。

实施例18

(a) 固体催化剂组分的制备

把10克市场上买得到的无水氯化镁和4.2克三乙氧基铝放入一内体积为400毫升的不锈钢锅内。不锈钢锅内装有25个不锈钢球，每个球直径为1/2英寸。然后在氮气气氛中在室温球磨16小时得到反应产物。

用氮气吹洗带有一搅拌器和一回流冷凝器的三颈烧瓶，然后加入140厘米³变性乙醇(每140升乙醇含有5%(重量)的甲醇)、20克2

—甲基—1—戊醇和8.0克二乙氧基二氯化钛。在室温搅拌1小时后，把5.0克上述制备的无水氯化镁与三乙氧基铝的反应产物加入到烧瓶中并使反应在80℃进行1小时。冷却到室温后，把46克已在400℃煅烧3小时的二氧化硅(Fuji-Davison#955)加入到烧瓶中并使反应再在80℃进行2小时，随后在120℃减压下干燥2小时得到固体粉末。然后，向其中加入100厘米³脱水已烷和10.0克二乙基氯化铝并使反应在室温进行1小时。之后，经在60℃吹入氮气3小时而除去已烷得到固体催化剂组分。

(b) 气相聚合

使用上述制备的固体催化剂组分，以与实施例15相同的方法进行聚合。结果，催化剂活度高达220,000克共聚物/克钛得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为0.94克/10分钟，密度为0.9222克/厘米³，堆积密度为0.43克/厘米³以及平均颗粒直径为820微米。FR值为7.4，因此分子量分布集中。此外，共聚物的熔点为121.5℃，其已烷萃取率为2.6%(重量)。

实施例19

以与实施例18相同的方法制备固体催化剂组分，但是用20克3,5—二甲基—1—已醇代替2—甲基—1—戊醇。使用这种固体催化剂组分，以与实施例18相同的方法进行聚合。

结果，催化剂活度高达230,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为1.07克/10分钟，密度为0.9211克/厘米³，堆积密度为0.42克/厘米³以及平均颗粒直径为840微米。FR值为7.4，因此分子量分布集中。此外，共聚物的熔点为122.0℃，其已烷萃取率为3.0%(重量)。

实施例20

(a) 固体催化剂组分的制备

把10克市场上买得到的无水氯化镁和4.2克三乙氧基铝放入一内体积为400毫升的不锈钢锅内。不锈钢锅内装有25个不锈钢球，每个球直径为1/2英寸。然后在氮气气氛中在室温球磨16小时得到一反应产物。

用氮气吹洗带有一搅拌器和一回流冷凝器的三颈烧瓶，然后加入140厘米³脱水乙醇、17.0克脱水2-乙基-1-己醇和12.0克二乙氧基二氧化钛。在室温搅拌1小时后，把4.2克上述制备的无水氯化镁与三乙氧基铝的反应产物加入到烧瓶中并使反应在80℃进行1小时。然后，冷却到室温后，把46克已在400℃煅烧3小时的二氧化硅(Fuji-Davison#955)加入到烧瓶中并使反应再在80℃进行2小时，随后在120℃减压下干燥2小时得到固体粉末。然后，向其中加入100厘米³脱水己烷和10.0克二乙基氯化铝并使反应在室温进行1小时。之后，经在60℃吹入氮气3小时而除去己烷得到固体催化剂组分。

(b) 气相聚合

使用上述制备的固体催化剂组分，以与实施例15相同的方法进行聚合。结果，催化剂活度高达270,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为0.89克/10分钟，密度为0.9211克/厘米³，堆积密度为0.44克/厘米³以及平均颗粒直径为910微米。FR值为7.4，因此分子量分布集中。此外，该共聚物的熔点为121.8℃，其己烷萃取率为2.9%(重量)。

实施例21

以与实施例20相同的方法制备固体催化剂组分，但是用15克二

丁氧基二氯化钛代替二乙氧基二氯化钛。使用这种固体催化剂组分，以与实施例15相同的方法进行聚合。

结果，催化剂活度高达260,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为1.12克/10分钟，密度为0.9211克/厘米³，堆积密度为0.40克/厘米³以及平均颗粒直径为880微米。FR值为7.5，因此分子量分布集中。此外，共聚物的熔点为122.1°C，其已烷萃取率为3.0%(重量)。

实施例22

(a) 固体催化剂组分的制备

把10克市场上买得到的无水氯化镁和4.2克三乙氧基铝放入一内体积为400毫升的不锈钢锅内。不锈钢锅内装有25个不锈钢球，每个球直径为1/2英寸。然后在氮气气氛中在室温球磨16小时。

用氮气吹洗带有一搅拌器和一回流冷凝器的三颈烧瓶，然后加入140厘米³脱水改性乙醇(每200升乙醇含有5%(重量)的甲醇)和17.0克脱水2-乙基-1-己醇以及15.0克二丁氧基二氯化钛。在室温搅拌1小时后，把5.0克上述制备的无水氯化镁与三乙氧基铝的反应产物加入到烧瓶中并使反应在80°C进行1小时。然后，冷却到室温后，把46克已在400°C煅烧3小时的二氧化硅(Fuji-Davison#955)加入到烧瓶中并使反应再在80°C进行2小时，随后在120°C减压下干燥2小时得到固体粉末。然后，向其中加入100厘米³脱水已烷和10.0克二乙基氯化铝并使反应在室温进行1小时。之后，经在60°C吹入氮气3小时而除去已烷得到固体催化剂组分。

(b) 气相聚合

使用上述制备的固体催化剂组分，以与实施例15相同的方法进

行聚合。结果，催化剂活度高达240,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为1.14克/10分钟，密度为0.9230克/厘米³，堆积密度为0.42克/厘米³以及平均颗粒直径为830微米。FR值为7.3，因此分子量分布集中。此外，共聚物的熔点为121.6℃，其已烷萃取率为2.7%(重量)。

实施例23

以与实施例22相同的方法制备固体催化剂组分，但是使用10.0克二乙氧基二氯化钛代替二丁氧基二氯化钛。使用这种固体催化剂组分，以与实施例15相同的方法进行聚合。

结果，催化剂活度高达250,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为0.97克/10分钟，密度为0.9205克/厘米³，堆积密度为0.44克/厘米³以及平均颗粒直径为780微米。FR值为7.5，因此分子量分布集中。此外，该共聚物的熔点为122.4℃，其已烷萃取率为3.1%(重量)。

实施例24

以与实施例23相同的方法制备固体催化剂组分，但是使用15.0克二-2-乙基己氧基二氯化钛代替二乙氧基二氯化钛。使用这种固体催化剂组分，以与实施例23相同的方法进行聚合。

结果，催化剂活度高达200,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为0.88克/10分钟，密度为0.9200克/厘米³，堆积密度为0.43克/厘米³以及平均颗粒直径为800微米。FR值为7.6，因此分子量分布集中。此外，该共聚物的熔点为122.1℃，其已烷萃取率为3.3%(重量)。

实施例25

(a) 固体催化剂组分的制备

把10克市场上买得到的无水氯化镁和5.0克三乙氧基硼放入一内体积为400毫升的不锈钢锅内。不锈钢锅内装有25个不锈钢球，每个球直径为1/2英寸。然后在氮气气氛中在室温球磨16小时得到反应产物。

用氮气吹洗带有一搅拌器和一回流冷凝器的三颈烧瓶，然后加入100克脱水2-甲基-1-戊醇和10.0克二乙氧基二氯化钛。在室温搅拌1小时后，把5.0克上述制备的无水氯化镁与三乙氧基硼的反应产物加入到烧瓶中并使反应在80°C进行1小时。冷却到室温之后，把46克已在400°C煅烧3小时的二氧化硅(Fuji-Davison#955)加入到烧瓶中并使反应再在80°C进行2小时，随后在120°C减压下干燥2小时得到固体粉末。然后，向其中加入100厘米³脱水已烷和10.0克二乙基氯化铝并使反应在室温进行1小时。之后，经在60°C吹入氮气3小时而除去已烷得到固体催化剂组分。

(b) 气相聚合

使用上述制备的固体催化剂组分，以与实施例15相同的方法进行聚合。结果，催化剂活度高达210,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为0.97克/10分钟，密度为0.9207克/厘米³，堆积密度为0.44克/厘米³以及平均颗粒直径为800微米。FR值为7.6，因此分子量分布集中。此外，共聚物熔点为122.0°C，其已烷萃取率为3.2%(重量)。

实施例26

以与实施例25相同的方法制备固体催化剂组分，但是用7.5克

二乙氧基镁代替三乙氧基硼。使用这种固体催化剂组分，以与实施例5相同的方法进行聚合。

结果，催化剂活度高达220,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为1.08克/10分钟，密度为0.9232克/厘米³，堆积密度为0.42克/厘米³以及平均颗粒直径为800微米。FR值为7.5，因此分子量分布集中。此外，该共聚物的熔点为122.2℃，其已烷萃取率为2.8%(重量)。

实施例27

以与实施例20相同的方法制备固体催化剂组分，但是用二氧化硅—氧化铝代替二氧化硅。使用这种固体催化剂组分，以与实施例15相同的方法进行聚合。结果，催化剂活度高达190,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为0.77克/10分钟，密度为0.9235克/厘米³，堆积密度为0.40克/厘米³以及平均颗粒直径为770微米。FR值为7.5，因此分子量分布集中。此外，该共聚物的熔点为122.3℃，其已烷萃取率为2.9%(重量)。

实施例28

以与实施例20相同的方法制备固体催化剂组分，但是用氧化铝代替二氧化硅。使用这种固体催化剂组分，以与实施例16相同的方法进行聚合。结果，催化剂活度高达200,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为0.86克/10分钟，密度为0.9199克/厘米³，堆积密度为0.40克/厘米³以及平均颗粒直径为780微米。FR值为7.6，因此分子量分布集中。此外，该共聚物的熔点为122.5℃，其已烷萃取率为3.2%(重量)。

实施例29

以与实施例15相同的方法制备固体催化剂组分，但是用10.0克乙基倍半氯化铝代替二乙基氯化铝。使用这种固体催化剂组分，以与实施例15相同的方法进行聚合。结果，催化剂活度高达250,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为1.11克/10分钟，密度为0.9201克/厘米³，堆积密度为0.42克/厘米³以及平均颗粒直径为890微米。FR值为7.4，因此分子量分布集中。此外，该共聚物的熔点为122.0°C，其已烷萃取率为3.0%（重量）。

对比实施例1

(a) 固体催化剂组分的制备

把10克市场上买得到的无水氯化镁和4.2克三乙氧基铝放入一内体积为400毫升的不锈钢锅内。不锈钢锅内装有25个不锈钢球，每个球直径为1/2英寸。然后在氮气气氛中在室温球磨16小时得到反应产物。

用氮气吹洗带有一搅拌器和一回流冷凝器的三颈烧瓶，然后加入5克上述反应产物和5克已在600°C煅烧过的SiO₂ (Fuji-Davison#952)。然后，加入100毫升四氢呋喃并使反应在60°C进行2小时，随后在120°C减压下干燥以除去四氢呋喃。之后，加入50厘米³已烷并搅拌，然后加入1.1毫升四氯化钛并使反应在已烷回流下进行2小时。得到的固体催化剂组分每克含40毫克钛。

(b) 气相聚合

使用上述制备的固体催化剂组分，以与实施例1相同的方法进行聚合。结果，催化剂活度低达112,000克共聚物/克钛，得到一种圆形颗粒状物质，其MFR为1.2克/10分钟，密度为0.9210克/厘米³，

堆积密度为0.41克/厘米³以及平均颗粒直径为700微米。FR值为7.6。共聚物的熔点为123.2°C，其已烷萃取率为4.2%(重量)。

对比实施例2

(a) 固体催化剂组分的制备

把10克市场上买得到的无水氯化镁和4.3克三乙氧基铝放入一内体积为400毫升的不锈钢锅内。不锈钢锅内装有25个不锈钢球，每个球直径为1/2英寸。然后在氮气气氛中在室温球磨16小时得到反应产物。

用氮气吹洗带有一搅拌器和一回流冷凝器的三颈烧瓶，然后加入100克脱水2-甲基-1-戊醇、2.0克四正乙氧基钛和5.0克上述制备的无水氯化镁与三乙氧基铝的反应产物，并使反应在80°C进行1小时，随后在120°C减压下干燥2小时得到固体粉末。然后，加入100厘米³脱水已烷并和2.0克二乙基氯化铝并使反应在室温进行1小时。之后，经在60°C吹入氮气3小时而除去已烷得到一种固体催化剂组分。

(b) 气相聚合

使用上述制备的固体催化剂组分，以与实施例1相同的方法进行聚合。结果，在聚合开始后的30分钟内搅拌器就不能继续转动从而聚合不得不停下来。检查高压釜的内部，发现熔融聚合物沉积在搅拌器叶片上。

对比实施例3

(a) 固体催化剂组分的制备

把10克市场上买得到的无水氯化镁放入一内体积为400毫升的不锈钢锅内。不锈钢锅内装有25个不锈钢球，

每个球直径为1/2英寸。然后在氮气气氛中在室温球磨16小时。

用氮气吹洗带有一搅拌器和一回流冷凝器的三颈烧瓶，然后加入140厘米³脱水乙醇、17.0克脱水2-乙基-1-已醇和12.0克四乙氧基钛。在室温搅拌1小时后，把7.5克上述磨过的无水氯化镁加入到烧瓶中并使反应在80°C进行1小时。然后，冷却到到温之后，把46克已在400°C煅烧3小时的二氧化硅(Fuji-Davison#955)。加入到烧瓶中并使反应再在80°C进行2小时，随后在120°C减压下干燥得到固体粉末。然后，加入100厘米³脱水已烷和10.0克二乙基氯化铝并使反应在室温进行1小时。之后，经在60°C吹入氮气3小时而除去已烷得到固体催化剂组分。

(b) 气相聚合

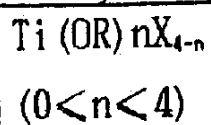
使用上述制备的固体催化剂组分，以与实施例1相同的方法进行聚合。结果，催化剂活度为140,000克共聚物/克钛，得到一种形式不定的颗粒状物质，其MFR为0.98克/10分钟，密度为0.9220克/厘米³，堆积密度为0.38克/厘米³以及平均颗粒直径为710微米。FR值为8.2。因此分子量分布比较分散。共聚物的熔点为123°C，其已烷萃取率为4.0%(重量)。

下面是表示用于本发明的催化剂的制备方法的流程图。

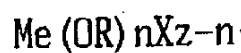
说明示意图

(A) 过渡金属组分

[I]



卤化镁



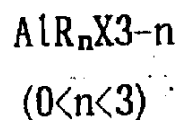
(Me: I 至 IV 族元素)

Si 氧化物或 Al 氧化物

在 ROH 存在

下反应

[II]



聚烯烃

(B) 有机金属组分

有机金属化合物