

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92109520.1

[51]Int.Cl⁶

C08F 4/658

[45]授权公告日 1996 年 4 月 24 日

[24]颁证日 96.1.28

[21]申请号 92109520.1

[22]申请日 92.7.15

[30]优先权

[32]91.7.15 [33]IT[31]MI91A001961

[73]专利权人 希蒙特公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 I·库菲亚尼 U·祖基尼

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

C08F 10/02

代理人 张元忠

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 乙烯聚合反应的催化剂和组分

[57]摘要

用于制备能生产超高分子量乙烯(共)聚物的催化剂的固体催化剂组分,可以在存在 H₂O 的情况下利用在下列各项间进行反应的方法获得,其颗粒平均直径小于 10 微米的形态: 1) 由下列各项反应得到的液体; A) 包含至少一个 Ti-OR 链的钛化合物,其中 R 是 C₁-C₂₀ 烷基, C₃-C₂₀ 环烷基,或 C₆-C₂₀ 芳基团; B) 镁化合物,选自: 卤化物; 包含至少一个键连到镁的-OR 或-OCOR 基团的化合物,其中 R 是 C₁-C₂₀ 烷基, C₃-C₂₀ 环烷基,或 C₆-C₂₀ 芳基团; 金属有机化合物; 上述化合物和电子给予体化合物间反应的生成物; 2) 能够卤化和任选的还原(A)的化合物或组合物。

1. 一种用于乙烯(共)聚合反应的固体催化剂组分, 包括以下各项的反应生成物:

A) 包含至少一个 Ti-OR 链的钛化合物, 其中 R 是 C_1-C_{20} 烷基, 环烷基, 或芳基团;

B) 镁化合物, 选自: 卤化物: 包含至少一个键连到镁上的 -OR 或 -OCOR 基团的化合物, 其中 R 是 C_1-C_{20} 烷基, 环烷基, 或芳基团; 有机金属化合物; 上述化合物和电子给予体化合物间反应的生成物;

C) 可以用卤素原子替代化合物 (A) 中至少一个 -OR 基团, 以及可任选地将化合物 (A) 中的钛还原到较低价的化合物或组合物;

该催化剂组分的特征在于, 它是具有平均直径小于 10 微米的颗粒形状, 以汞吸附法测得孔隙率为 $1.2-3\text{cm}^3/\text{g}$, 和该催化剂组分的进一步特征是, 它由以下方法制得:

——化合物 (A) 和 (B) 间反应, 随之形成液体反应生成物; 及

——在搅拌下所得到的液体生成物和组分 (C) 接着反应;

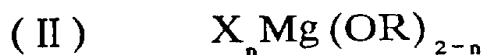
在该过程中, 以每摩尔钛化合物不大于 0.5 摩尔的水加到一种或多种上面的试剂中, 除化合物 (B), 存在于组分 (C) 中的含有卤素和卤代化合物的化合物 (A) 之外; 可在 (A) 和 (B) 反应期间或之后, 但在 (A) + (B) 的反应生成物和存在于组分 (C) 中的卤代化合物接触之前进行加水。

2. 根据权利要求 1 的催化剂组分, 其特征在于化合物 (A) 系选自下列通式的化合物:



其中 R 是 $C_1 - C_{20}$ 烷基, $C_3 - C_{20}$ 环烷基或 $C_6 - C_{20}$ 芳基; X 是卤素原子, 且 $1 \leq n \leq 4$ 。

3. 根据权利要求 1 的催化剂组分, 其特征在于化合物 (B) 是选自下述通式的化合物:



其中 X 是卤素原子, 或 $C_1 - C_{20}$ 烷基, $C_3 - C_{20}$ 环烷基, 或 $C_6 - C_{20}$ 芳基团, R 是 $C_1 - C_{20}$ 烷基, $C_3 - C_{20}$ 环烷基, 或 $C_6 - C_{20}$ 芳基团, 或 $-COR'$ 基团, 其中 R' 是 $C_1 - C_{20}$ 烷基, $C_3 - C_{20}$ 环烷基或 $C_6 - C_{20}$ 芳基团; 且 $0 \leq n \leq 2$;



其中 X 是卤素原子, R 是 $C_1 - C_{20}$ 烷基, $C_3 - C_{20}$ 环烷基, 或 $C_6 - C_{20}$ 芳基团; 或选自上面叙述过的化合物和电子给予化合物间的反应生成物。

4. 根据权利要求 1 的催化剂组分, 其特征在于成分 (2) ^(C) 由 $SiCl_4$ 和聚氢硅氧烷组成。

5. 一种用于乙烯(共)聚反应的催化剂, 包括权利要求 1 的催化剂组分和铝有机化合物间反应的生成物。

6. 根据权利要求 1 的催化剂组分, 其特征在于水加到化合物 (A) 或到 (A) + (B) 的反应生成物中。

7. 根据权利要求 1 的催化剂组分, 其特征在于水以对于钛的摩尔比从 0.1 到 0.5 的数量加入。

说明书

和 乙烯聚合反应的催化剂组分

本发明涉及具有细小颗粒形态的催化剂组分及由此得到的催化剂。所述催化剂能制造粉末状态的有超高分子量的乙烯聚合物或共聚物，它可以直接用于模压加工，更一般地说，可用于对在下面限定的很高分子量聚合物的典型的制造方法。

现有技术中已知，特别从美国专利4218339 和4296223 中可知从以下各项的各种组合用反应法制备固体催化剂组分：

A) 钛的醇化物或钛或卤素的醇化物；

B) 镁的卤化物，或镁的有机的或金属有机化合物，或它们和电子给予体化合物的反应生成物；

C) 能够卤化及任选地还原化合物(A)的化合物或组合物。

当所述催化剂组分和铝的烷基化合物起作用时，它们产生的催化剂在 α -烯烃，尤其在乙烯的(共)聚反应中是有效的。

还有，用所述的催化剂组分，特别是美国专利4218339 中描述的组分，人们可以获得窄分子量分布的乙烯均聚物。

在乙烯与 α -烯烃共聚物情况下，上述样式的催化剂组分可以取得和低共聚单体含量的相比有很高的物理-机械性能，如已公布的欧洲专利7647所描述的。

这种结果是因为在聚合链中特别好的共聚单体的分布。

制备所述催化剂组分的优选技术之一在于使它们在特殊的混合条件下从液相(如可能，或者用其试液本身，或者在溶液中)将它沉淀出来，以便得到的颗粒其形态尽可能规则，其尺寸分布可以控制。

从这样的方式得到的催化剂组分制备的催化剂，由于从聚合物表现出来的众所周知的形态重现的现象，可以取得聚合物在颗粒的形态上具有规则和可控的结构以及高流动性。

因而，所述的聚合物在聚合反应时和从聚合反应罐中回收时有好的可操作性并可容易地被馈入操作设备中去。

然而，如已在公开的欧洲专利申请7647中所述，用上面所述的从液相中沉淀的技术来操作不能得到直径小于10微米的催化剂组分颗粒。

当所述颗粒用于乙烯(共)聚反应时它产生颗粒直径从100到500微米这样的聚合物，因此，平均直径将超过100微米，通常为从200到400微米。

众所周知，在 α -烯烃聚合物情况下，特别是有高分子量乙烯的情况下（即135℃下在四氢化萘中的特性粘度 $[\eta]$ 高于或等于10，通常从10到30 dl/g），特别有利于具有好的致密度和流动性的特别细的聚合物粉末。

事实上，所述高分子量聚合物即使在高温时保持熔融状态产生高粘度，对使用熔融状态的聚合物的标准模铸法来制造产品来说也是不够的。

在这种情况下有效的解决办法是压铸，用此法利用聚合物粉末在高温下的内聚力及凝集性可得到成型的产品，其物理-机械性能通常变得比原聚合物粉末的颗粒较细，该颗粒有规则的形状和可控的颗粒尺寸分布。若聚合物颗粒足够疏松，对好的可操作性及成型制品质量是有帮助的。

从高分子量聚乙烯得到的成品对一系列场合特别合适，这些场合要求高的机械强度（例如为制造齿轮零件或用于假肢关节的零件）。

公开的欧洲专利申请317200描述了在存在催化剂时制备超高分子量聚乙烯的方法，包括从以下各项之间反应得到所述的固体催化剂组分：

A) 二卤化镁和四醇化钛的反应产品。

B) 三卤化铝和四醇化硅的反应产品。

然而，虽然上面的方法的目标之一是要获得十分细的颗粒形状的聚合物，但是所述颗粒的平均直径，举例来说，不低于195微米。

所以，如果存在上面说的有非常细的颗粒、规则的结构形态、可控的颗粒尺寸分布的这种样式的催化剂组分的话这将是有利于用重现生产具备好的形状，密度和流动性等特性的聚合物粉末，该聚合物特别适合于被用于制造片状（压模）或柱状（压力挤出）的加工。

此目标不能用研碎固体催化剂组分或聚合物粉末来达到，因为研碎法产生的粉末尺寸十分不一致，形状不规则，颗粒尺寸分布不能被控制。而且，研碎法也致使聚合物颗粒的稠度和疏松度降低。

所述形态上的不规则性能造成聚合物粉末流动性差，而且通常还引起用模压得到的产品物理-机械性能的恶化。

为了满足上述要求，申请人完成了乙烯（共）聚反应用的固体催化剂组分，包括以下各项间的反应产品：

1) 下面各项进行反应得到的液体：

A) 含有至少一个Ti-OR链的钛化合物，其中R是C₁-C₂₀烷基，C₃-C₂₀环烷基，或C₆-C₂₀芳基团；

B) 镁化合物，选自：卤化物；包含至少一个键连到镁的-OR或-OCOR基团的化合物，其中R是C₁-C₂₀烷基，环烷基，或芳基团；金属有机化合物；上面叙述过的化合物和电子给予体化合物

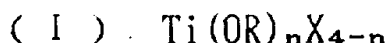
间反应的生成物

2) 可以用卤素原子替代化合物 (A) 中至少一个 -OR 团, 以及可任选地将化合物 (A) 中钛还原到氧化价低于 4 的化合物或组合物, 上述催化剂组分, 其颗粒形状为平均直径小于 10 微米, 一般为从 1 到 8 微米, 最好从 2 到 6 微米, 包括端值, 它可以按用于乙烯聚合的标准试验法生产聚合物, 该聚合物颗粒平均直径为小于 150 微米, 通常为从 20 到小于 150 微米, 最好为从 40 到 120 微米, 包括端值。

进而, 以上面说过的标准试验法得到的聚合物最好有按 ASTM 1895-69A 测定的流动性 要 小于或等于 40 秒。

本发明的催化剂组分经由将在下面描述的特别的沉淀方法可以制备出来, 可以获得高度疏松的颗粒。

化合物 (A) 最好选自钛和卤素醇化物, 其中卤素原子最好是氯或溴。钛醇化物或钛卤代醇化物的例子是下面通式的化合物:



其中 R 是 $C_1 - C_{20}$ 烷基, $C_3 - C_{20}$ 环烷基, 或 $C_6 - C_{20}$ 芳基团, 而 X 是卤素原子, 最好是氯或溴, $1 \leq n \leq 4$ 。

(I) 式的化合物举例是:

$Ti(OC_2H_5)_4$; $Ti(OC_4H_9)_4$; $Ti(OC_8H_{17})_4$; $Ti(OC_6H_5)_4$; $Ti(OC_6H_{11})_4$;
 $Ti(OC_4H_9)_3Cl$; $Ti(OC_4H_9)_3Br$; $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$; $Ti(OC_4H_9)Cl_3$;
 $Ti(OC_6H_5)_3Cl$; $Ti(OC_4H_9)Br_3$; $Ti(O-iC_3H_7)_4$; $Ti(O-iC_3H_7)_2Br_2$;
 $Ti(O-iC_5H_{11})Cl_3$.

化合物 (A) 也可和卤化物或 Zr 或 V 的有机化合物掺混使用。这些化合物举例为:

VOCl_3 ; $\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$; $\text{V}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; $\text{V}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$; VCl_4 ; ZrCl_4 ;
 $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$; $\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2\text{Cl}_2$; $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Br}$.

化合物 (B) 最好选自下面通式的化合物:



其中 X 是卤素原子, 最好是氯, 或 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基, $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$ 环烷基或 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ 芳基团, R 是 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基, $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$ 环烷基或 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ 芳基团, 或 $-\text{COR}'$ 团. 其中 R' 是 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基, $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$ 环烷基或 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ 芳基团, n 是从 0 到 2 的数字;



其中 X 是卤素原子, 最好是氯, R 是 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基, $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$ 环烷基或 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ 芳基团。

如前所述, 也可能用上面化合物和电子给予体化合物反应或络化的生成物作为化合物 (B)。

通式 (II) 化合物的举例有:

MgCl_2 ; MgBr_2 ; $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$; $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; $\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$; $\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}$;
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Mg}(\text{OCH}_3)$; $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Mg}(\text{OC}_6\text{H}_5)$; 乙酸镁 ; $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{Mg}$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mg}$;
 $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Mg}$.

通式 (III) 的化合物的举例有:

CH_3MgCl ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$; $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$; $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$.

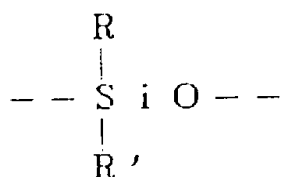
可用于制备 (B) 的电子给予体化合物的例子有: 醇, 醚, 羧酸, 酯, 醛, 酮, 硅烷醇, 聚硅氧烷和硅烷。

硅烷醇最好选自下面通式的化合物:



其中 n 是 1、2、或 3, R 是氢, 或 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基, $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$ 环

烷基，或 $C_6 - C_{20}$ 芳基团。聚硅氧烷最好选自包含



单体单元的化合物，其中 R 与 R' 相同或不相同， R 是 $C_1 - C_{20}$ 烷基， $C_6 - C_{20}$ 芳基，烃氧基 (alcoxy)，芳氧基团 (aryloxy radical)； R' 是氢，卤素原子（最好是氯），或 $C_1 - C_{20}$ 烷基， $C_3 - C_{20}$ 环烷基，或 $C_6 - C_{20}$ 芳基团。

电子给予体化合物的举例有：

C_2H_5OH ； C_4H_9OH ； $C_8H_{17}OH$ ； C_6H_5OH ； $(C_6H_5)_2O$ ； $(C_4H_9)_2O$ ； C_4H_8O ；

$CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_2-OCH_3$ ； $CH_3-O-CH_2-C(i-C_3H_7)_2-CH_2-OCH_3$ ；

CH_3COOH ； CCl_3COOH ； $C_6H_5COOC_2H_5$ ； $CH_3-C_6H_4-COOCH_3$ ； $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$ ；

$C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$ ； $C_6H_5SiCH_3(OCH_3)_2$ ； $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$ ；

$(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ ；二苯基二硅醚。

在说明于上的意义上来说，成分(2)由一个或多个对化合物 (A) 有卤化和可能的还原效应的化合物组成。

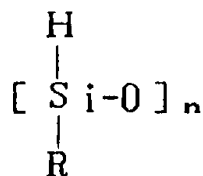
最好，成分(2)兼有卤化和还原作用。

特别适合于被用作成分(2)（单独的或与其他化合物混合）的是包含有卤素和随意地含氢的硅化合物（硅化合物含氢也有还原作用）。

所说的化合物的例子有：分子式 $SiX_{4-n}Y_n$ 的化合物，其中 X 和 Y 是卤素原子， n 是 0 到 3 的数字，例如 $SiCl_4$ ；氯硅氧烷，分子式为 $Si_nO_{n-1}Cl_{2n+2}$ ，其中 n 是 2 到 7 的数字，例如 Si_2OCl_6 ；分子式为 Si_nX_{n+2} 的卤代聚硅烷，其中 X 是卤素， n 是 2 到 6 的数字，例如 Si_4Cl_{10} ；分子

式为 $\text{SiH}_{4-n}\text{X}_n$ 的卤代硅烷，其中X为卤素，n为1到3的数字，例如 SiHCl_3 ；分子式为 $\text{R}_n\text{SiH}_x\text{X}_y$ 的烷基-卤代硅烷，其中R是 C_1 - C_{20} 脂肪基团或芳香基团，X是卤素，n是从1到3的数字，x是0到2的数字，y是1到3的数字，例如 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ ， $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{H}$ ，和 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}_2$ ；分子式为 $\text{Si}(\text{OR})_{4-n}\text{X}_n$ 的卤代烃氧基硅烷，其中X是卤素，R是 C_1 - C_{20} 烷基或芳基团，n是从1到3的数字，例如 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 。

有还原作用的能和卤代化合物一起应用的化合物的例子有：Na-烷基；Li-烷基；Zn-烷基，和相应的芳基衍生物；Na+醇系列，NaH；LiH。特别有效的硅化合物是聚氢硅氧烷，其单体单元有以下通式：



其中R是氢，卤素， C_1 - C_{10} 烷基， C_1 - C_{20} 芳基，烷氧基，芳氧基，或羧基，n变化在2到1000之间，最好从3到100。

当所有以上说的化合物中有卤素原子存在时，它们最好是Cl或Br。

聚氢硅氧烷的例子有：



在上面提到的聚氢硅氧烷中氢原子可部分被甲烷基替代。

其他能被用作还原化合物的硅化合物是：分子式为 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 的硅烷，其中n是大于或等于1的数字，最好大于等于3，例如 Si_3H_8 ；含有 $(\text{SiH})_x$ 基团的聚硅烷，其中 $x \geq 2$ ；分子式为 $\text{R}_x\text{SiH}_{4-x}$ 的烷基或芳基硅烷，其中R是烯丙基或芳基，x是1到3的数，例如 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$ ；分子式为 $(\text{RO})_x\text{SiH}_{4-x}$ 的烃氧基-或芳氧基硅烷，其中R是 C_1 - C_{20} 烷基或 C_6 - C_{20}

芳基， x 是1到3的数，例如 $(C_2H_5O)_3SiH$ 。

其他能用于成分(2)的化合物的例子有： VCl_4 ； $VOCl_3$ ； $TiCl_4$ ；已举例作化合物(A)的二或三卤代钛醇化物； $AlCl_3$ ； $Al(C_2H_5)Cl_2$ ； $Al(C_4H_9)_2Cl$ ； $Al(i-C_4H_9)_3Cl_3$ ； $Al(C_3H_7)Br_2$ ； $SnCl_4$ ； $C_6H_5CCl_3$ ； C_6H_5COCl ； Cl_3CCOCl ； $Cl_3CCOOC_2H_5$ ； $SOCl_2$ 。

后面这些化合物中，只有铝有机化合物有还原作用。

成分(2)的一个优选的例子是由 $SiCl_4$ 和聚氢硅氧烷组合而成。

如前所述，本发明的催化剂组分经由特别的方法来制备，这构成本发明的附加目的，此方法包括：

- 化合物(A)和(B)反应生成液态的反应物(可能是一种溶液)；
- 在搅拌下所得到的液体生成物和(2)的随后的反应；

在该过程中，加数量为每一摩尔的钛化合物不大于0.5摩尔的水到一种或多种上述试剂中，除化合物(B)，含有存在于(2)中的卤素和卤代化合物的(A)化合物以外；可在(A)和(B)间反应时或反应后，但在(A)+(B)的反应生成物和存在于(2)中的卤代化合物接触之前进行加水。

在许多情况下，化合物(A)和化合物(B)反应在反应的温度和压力下造成液体生成物形态，或者无论如何制成的生成物可溶于脂肪酸，环脂族，或芳族的烃中，诸如异丁烷，戊烷，己烷，环己烷和甲苯。

在有些情况，为了得到可溶性生成物，在有过量的上面描述的型式的电子给予体化合物存在时将化合物(B)加到化合物(A)中可能是有利的，或是必需的。

即使化合物(A)和(B)的反应生成物是液体，用上面描述型式的烃溶剂将它稀释也许是最好的。

溶剂可以各种不同的量存在于反应混合物中，最好以体积计对于

(A)+(B)总体积从1:1到1:4。

(A)+(B)的反应生成物，可以如上所描述那样制成溶液，然后在搅拌之下和成分(2)接触。

最好，成分(2)一滴一滴地加到(A)+(B)的反应生成物中去。

成分(2)也可以被用于如上面描述型式的烃溶剂的溶液中。

当成分(2)包含多于一种化合物(例如一种卤化物和一种还原物)，将此所说的化合物中每一个分别和(A)+(B)的反应生成物分别反应也是可能的。

进行反应的温度最好是从0°到250℃，更好是从20°到200℃。

操作可以在大气压下或高一些的压力进行。

化合物(A)和(B)最好在它有这样数量下进行反应，其Ti/M₂克原子比从0.02到20，更好是从0.1到3，而成分(2)用量将是每克原子的钛0.5到100，更好是1到30克原子卤素，以及每克原子的钛有0.1到100克当量的还原化合物，最好是从0.5到20。

按照上面叙述的方法，以对钛的摩尔比率加水，优选地从0.1到0.5，更好是从0.1到0.3，包括端值。

怎样加水无关紧要；一般在搅拌的同时一滴一滴地加入。

按照上面描述的方法操作，可以获得具有球状颗粒形状的控制颗粒尺寸分布的催化剂组分。例如，在以上条件下操作，可以获得的催化剂组分其颗粒有如下颗粒尺寸分布：比率 $\frac{D90-D10}{D50}$ 从1到0.5。

在此式中，D90，D10，和D50是一些直径的值，分别含90%，10%，和50%颗粒。

进一步，与加水的方法有关，可以得到本发明的固体催化剂组分

具有相对较高的孔隙率，一般大于 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ ，最好变化于1到 $3.5\text{cm}^3/\text{g}$ ，更好是从1.2到 $3\text{cm}^3/\text{g}$ (用汞吸收法测定)。表面积一般在从5到 70m^2 间变化。

要记住，用通常技术按汞吸收法测定孔隙率，所得到的值包括了颗粒之间空隙的体积。

要估算真正的催化剂组分颗粒的孔隙率可从总孔隙体积中扣除直径大于某设定值的空洞的体积，该设定值有赖于所分析颗粒的形态，大体上相当于颗粒间的空隙。

此关于本发明催化剂组分的估算的有效孔隙率最好在 0.1 到 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 之间变化。

同样的校正能被用到计算有效表面积。然而，从实施例中将可看到，用此法行到的校正值实质上 and 总表面积的值，即包括了颗粒间空隙的面积，并无不同。

所以，上面所说的 5 到 $70\text{m}^2/\text{g}$ 范围可以用于有效表面积。

上述孔隙率对本发明目的来说有更进一步的好处，因为它增加催化剂的聚合产率，根据形态重现原则，可以获得的聚合颗粒也是有孔隙的，所以特别适合用于生产片状物的加工。

发现在水直接加到化合物(B)中去的情况下，催化剂组分的表面积和孔隙率特别低，颗粒的平均直径通常超过10微米。

所以，加水到组分(B)中没有好处。

加水到含有卤素的化合物(A)中，以及加到在成分(2)中存在的卤代化合物中也没有好处。最好是水加到化合物(A)中或加到(A)+(B)的反应生成物中。

本发明的催化剂组分和铝有机化合物，最好是铝的烷基化合物，

一起形成用于乙烯本身的，或者和较高的 α -烯烃共同聚合时的活性催化剂。

烷基铝化合物的例子是 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 及 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ 。

有机铝化合物一般用量为每摩尔钛化合物从0.1到1000摩尔。有机铝化合物也可以和电子给予体化合物(例如羧酸酯)一起使用。

如前面说过的，本发明的催化剂组分可以用标准乙烯聚合试验法(在实施例中叙述)生产聚合物，其颗粒形状为平均直径小于150微米。

催化剂组分的颗粒尺寸分布及平均直径由激光衍射法，使用 Malvern Instrument 2600 仪器来测定。

聚合物的颗粒尺寸分布和平均直径用屏栅法，使用格外小的网孔的屏幕，来测定。

平均直径是按重量包含50%的颗粒时的直径。

由本发明的催化剂组分获得的催化剂来制取的超高分子量乙烯聚合物的例子，除了均聚物外，是带少量 C_3 - C_{10} α -烯族烃，诸如丙烯，丁烯，1-丁烯，1-己烯，4-甲基-1-戊烯，1-辛烯，的乙烯共聚单体。

如前面所述，该很高分子量的聚合物及共聚物特征为135℃下在四氢化萘中的特性粘度 $[\eta]$ 大于或等于10dl/g，最好从10到25dl/g。

本发明催化剂组分最好用于悬浮聚合法中。

作为悬浮介质，可以用脂肪族的、环脂肪族的、或芳族的烃溶剂，诸如 n -庚烷，戊烷，己烷，或甲苯。

优选的操作条件是：

乙烯压力=0.5-2 MPa；

温度=50-85℃；

聚合时间=1-5小时。

共聚用单体也可被加入液体中。该操作在没有分子量调节剂时进行，或者在分子量调节剂(特别是氢)的数量较低时实行。

显然，当需要时可以使用两个或多个其条件(例如温度条件及氢浓度条件)不同的聚合阶段。

以下给出的实施例是为了说明而不是限制本发明。

例1和2, 及比较例1和2

275g $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 及36g无水 MgCl_2 在25℃下被导入2升玻璃反应器，反应器配备有加热套及机械搅拌器，搅拌器有两套SEM式浆叶及三块相隔120°角安装的折流板。

温度升到140℃，内容物保持搅拌5个小时。由此生成液相，然后冷却到90℃再以530cm³ 庚烷稀释。

随后，内容物冷却到50℃，同时保持在800rpm下搅拌，148cm³ 的 BAYER 销售的 BAYSILON MH 15聚甲基氢硅氧烷在2小时内被导入；再后，152cm³ 的 SiCl_4 在3.5小时内也被加入。

然后，温度在30分钟内升到60℃，内容物被维持在搅拌下2小时。

形成的红色固体被从液相分离出来，用己烷冲洗直到氯离子完全被从滤液中排除掉，再在真空下的50℃烘箱中干燥3小时。

在例1中，2cm³ 的水在导入 MgCl_2 前加到 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 中。

在例2中，2cm³ 的水在用庚烷稀释之后但在加BAYSILON之前加入。

在比较例1中，氯化镁在先被水合，使它均匀地吸收2 g 水。

在比较例2中不使用水。

由此得到的催化剂组分的性能列于表1。

特别是，孔隙率和表面积用导入已知量的催化剂组分到充以汞的膨胀计中来计算，并用由C.Erba Instruments 公司向市场销售的水

银"Porosimeter 2000"来取得测定值。

为了达到正确的孔隙率和表面积值，我们对例1和2的催化剂组分扣除直径大于 $0.1\mu\text{m}$ 的孔隙的份额，对比较例1和2[的组分]则分别扣除大于0.2和0.5的份额。

例3

标准乙烯聚合反应试验法

在2.5升温度可控配有搅拌器及加热套的钢反应器中在少量氮气流下导入 950cm^3 的1.5毫摩尔溶于己烷的 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 的溶液。然后在6巴压力下导入乙烯以及0.02g的悬浮在 50cm^3 的上面己烷中和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 溶液中的催化剂组分。

聚合反应在维持乙烯压力为0.6MPa，60℃下继续180分钟。

表 1

例 号	解析 (重量%)							孔隙率 cm ³ /g Tot. Corr	表面积 m ² /g Tot. Corr	平均直径 μm
	Ti	Ti ³⁺	Mg	Cl	Si	BuOH	Solv.			
1	11,8	9,7	6,45	36,5	6,86	25,5	1,3	1,35 0,119	13,1 13	4,97
2	12,35	11,35	6,85	39,2	7	26,6	0,7	1,9 0,12	13,7 13,5	5,78
比较.1	12,5	10	7,5	39	5	25,3	1,2	0,75 0,08	6,5 6,2	10,4
比较.2	15,55	13,95	6,5	40,1	2,7	30,1	2,1	1,0 0,088	17,9 17,2	14,2

注: BuOH = C₄H₉OH

Solv. = 溶剂

SURF. AREA = 表面积

Tot = 总的

Corr = 校正值

聚合反应结束时除去未反应的单体，聚合物通过过滤回收，之后在70℃氮气中干燥5小时。

在上面说到的标准试验中使用了例1的催化剂组分，得到378 g 具有列于表2性能的超高分子量聚乙烯。

按照下面叙述的方法让聚乙烯接受了摆锤韧性试验，得到的值为 $123.9 \pm 7 \text{ mJ/mm}^2$ 。

表 2

例号	$[\eta]$ dl/g	TBD g/cm^3	PBD g/cm^3	流动性 sec.
3	10.9	0.42	0.37	20
4	10.8	0.41	0.36	30
5	11	0.38	0.32	36
比较3	13.9	0.38	0.3	不流动

注： $[\eta]$ = 135℃时在四氢化萘中的特性粘度

TBD = 实心体的密度 (DIN-53194)

PBD = 有孔隙体的密度 (ASTM D1895/69A)

例4

操作同例3，用0.0154 g 例1的催化剂组分，实施两个连续的阶段进行聚合。

第一阶段中，乙烯保持压力在0.6 MPa，温度为55℃共120分钟。

第二阶段中，乙烯保持压力在1 MPa，温度为15℃共30分钟。

得到379 g 超高分子量的聚乙烯。所述聚乙烯的特性列于表2。

例5

操作同例3，用0.0157 g 例2的催化剂组分，实施两个连续的阶段进行聚合。

第一阶段中，乙烯保持压力在0.6 MPa，温度为60℃共90分钟。

第二阶段中，乙烯保持压力在1 MPa，温度为80℃共150分钟。

得到445 g 超高分子量的聚乙烯。所述聚乙烯的特性列于表2。

比较例3

操作同例4，用0.0159 g 在比较例2中制备的催化剂组分，实施第一聚合阶段135分钟，第二阶段15分钟。

得到398 g 超高分子量的聚乙烯。所述聚乙烯的特性列于表2。

例3, 4, 和5及比较例3聚合物的颗粒尺寸分布用有格外小网眼的筛来测定。

结果示于表3。

表 3

例 号	顆粒尺寸分布(重量%)							平均直径 $\mu\text{ m}$
	直 径 ($\mu\text{ m}$)							
	>425	>250	>150	>106	>75	>45	<45	
3	0	1.8	5.7	29.9	49.6	14.4	0	108
4	0	0.4	3.6	38	47.6	10.2	0.2	106
5	0	3	28.9	45.8	21.6	0.7	0	145
比较								
3	8.2	46	44	1.8	0	0	0	292

压塑试验法

用例3, 4, 和5及比较例3的聚合物, 通过压塑制备若干 $100 \times 100 \text{ mm}$, 12mm厚的试样板, 操作如下:

温度=216℃;

压力=25吨30秒; 15吨10分钟。

板在15吨压力下冷却7分钟, 然后从模内取出。

在此板上测定的结果列于表4。

表 4

	屈服极限 (N/mm^2) (N/mm^2)	断裂强度 (%)	洛氏硬度 (R 标尺)	耐磨性 (%)	摆锤冲击强度 (mJ/mm^2)
规范	DIN 58836	DIN 58836	ASTM D 785	DIN 53516	DIN 58836
例号					
3	22	38.0	70-72	3.7	123.9 ± 7
4	22.2	40.8	--	---	121 ± 4
5	22.2	42.5	63-67	5.7	120 ± 8.8
比较3	22	35.6	62-68	6	89 ± 6.6