

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200510119401. X

[51] Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/12 (2006.01)

C08F 2/04 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 5 月 16 日

[11] 公开号 CN 1962702A

[22] 申请日 2005.11.10

[21] 申请号 200510119401. X

[71] 申请人 扬子石油化工股份有限公司

地址 210048 江苏省南京市沿江工业开发区
新华路 777 号

[72] 发明人 戴厚良 尤侯平 李传峰 姚小利
周立进 马忠林 王亚明 李晓强
柏基业

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 孙秀武 邹雪梅

权利要求书 4 页 说明书 89 页

[54] 发明名称

一种负载型非茂金属烯烃聚合催化剂、其制备方法及其应用

[57] 摘要

本发明提供了一种非茂金属烯烃聚合催化剂的等体积浸渍负载化方法,其包括:将非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于溶剂中,然后将形成的溶液与载体混合,将所形成的潮湿的固体物料搅拌均匀后干燥,得到负载型非茂金属烯烃聚合催化剂,其中所述溶剂与所述载体应满足特定关系。本发明还涉及由该方法所制备的负载型非茂金属烯烃聚合催化剂,以及该负载型催化剂在催化烯烃聚合以及两种或两种以上不同烯烃之间进行的共聚中的应用。本发明的负载型催化剂不但催化剂负载量高,而且仅需要较少的甲基铝氧烷或三乙基铝用量就可以获得高的催化烯烃聚合活性;并且由此所得到的聚乙烯等聚合物具有优良的聚合物形态和高的聚合物堆积密度。

1. 一种非茂金属烯烃聚合催化剂的等体积浸渍负载化方法，其特征在于，包括以下步骤：

将非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于溶剂中，形成所述非茂金属烯烃聚合催化剂的溶液，然后将该溶液与经热活化处理的载体混合，将所形成的潮湿的固体物料搅拌均匀后干燥，得到负载型非茂金属烯烃聚合催化剂，其中所述溶剂与所述载体应满足以下关系：

溶剂用量 (ml) = 载体加入量 (g) × 载体孔容积 (ml/g) × (10% ~ 300%)，

其中载体孔容积指的是热活化处理之后的载体孔容积。

2. 按照权利要求 1 所述的非茂金属烯烃聚合催化剂的等体积浸渍负载化方法，其特征在于，

所述溶剂与所述载体应满足以下关系：

溶剂用量 (ml) = 载体加入量 (g) × 载体孔容积 (ml/g) × (80% ~ 120%)。

3. 按照权利要求 1 所述的非茂金属烯烃聚合催化剂的等体积浸渍负载化方法，其特征在于，在进行载体热活化处理之后、进行催化剂溶液的等体积浸渍之前，按照以下顺序任选进行以下步骤中的一个或多个：

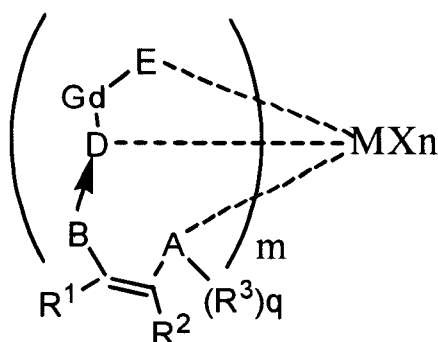
步骤 A：使载体进行化学活化剂处理的步骤；和

步骤 B：将镁化合物溶解于四氢呋喃-醇混合溶剂中形成溶液，将载体加入到此溶液中进行反应而处理的步骤。

4. 按照权利要求 3 所述的非茂金属烯烃聚合催化剂的等体积浸渍负载化方法，其特征在于，在进行步骤 B 之后，任选还进一步进行步骤 C，其中将经步骤 B 处理的载体与化学处理剂作用，进一步进行处理。

5. 按照权利要求 1-4 任一项所述的非茂金属烯烃聚合催化剂的等体积浸渍负载化方法，其特征在于：

所述非茂金属烯烃聚合催化剂是具有如下结构的配合物：



其中:

m 代表 1、2 或 3;

q 代表 0 或 1;

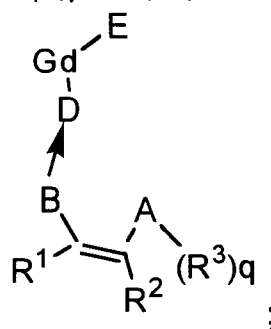
d 代表 0 或 1;

n 代表 1、2、3 或 4;

M 代表过渡金属原子;

X 是选自卤原子、氢原子、 $C_1 - C_{30}$ 的烃基及 $C_1 - C_{30}$ 的取代的烃基、含氧基团、含氮基团、含硫基团、含硼基团、含铝基团、含磷基团、含硅基团、含锗基团、或含锡基团的基团, 几个配体 X 可以相同, 也可以不同, 还可以彼此成键或成环;

其中, 结构式中所有配体所带负电荷总数的绝对值应与结构式中金属 M 所带正电荷的绝对值相同, 所有配体包括配体 X 及多齿配体,



其中该多齿配体指的是结构式中的 ;

A 代表氧原子、硫原子、硒原子、 $R^{21}N$ 或 $R^{21}P$;

B 表含氮基团、含磷基团或 $C_1 - C_{30}$ 的烃类;

D 代表氧原子、硫原子、硒原子、含 $C_1 - C_{30}$ 烃基的含氮基团、含 $C_1 - C_{30}$ 的烃基的含氮或含 $C_1 - C_{30}$ 的烃基的含磷基团, 其中 N、O、S、Se、P 为配位原子;

E 代表含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团或含磷基团, 其中 N、O、S、Se、P 为配位原子;

→代表单键或双键;

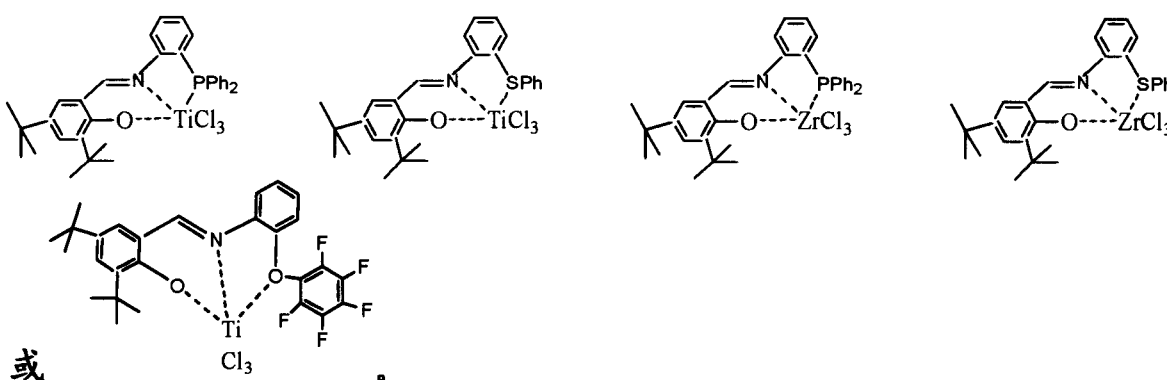
.....代表配位键、共价键或离子键;

—代表共价键或离子键;

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{21} 选自氢、 $C_1 - C_{30}$ 烷基、卤素原子、 $C_1 - C_{30}$ 的取代烷基或惰性功能性基团, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{21} 基团彼此间可以相同也可以不同, 其中相邻基团如 R^1 、 R^2 、 R^3 部分可以彼此成键或成环。

6. 按照权利要求 5 所述的非茂金属烯烃聚合催化剂的等体积浸渍负载化方法, 其特征在于:

所述非茂金属烯烃聚合催化剂是具有如下结构的配合物:



7. 按照权利要求 1 或 2 所述的非茂金属烯烃聚合催化剂的等体积浸渍负载化方法, 其特征在于, 所述载体选自含有表面有机官能团的有机材料和含有表面官能团的无机材料。

8. 按照权利要求 7 所述的非茂金属烯烃聚合催化剂的等体积浸渍负载化方法, 其特征在于, 所述载体选自部分交联且具有表面羧基的苯乙烯聚合物, II A、III A、IV A 和 IV B 族金属的氧化物或卤化物, 这些金属的氧化混合物或混合氧化物, 由气态金属卤化物或硅化合物通过高温水解过程而制备的氧化材料, 以及粘土、分子筛、云母、蒙脱土、膨润土、硅藻土、ZSM-5 或 MCM-41。

9. 按照权利要求 8 所述的非茂金属烯烃聚合催化剂的等体积浸渍负载化方法, 其特征在于, 所述载体是二氧化硅。

10. 按照权利要求 3 所述的非茂金属烯烃聚合催化剂的等体积浸渍负载化方法, 其特征在于,

所述化学活化剂选自 III A、IV B 或 V B 族金属的卤化物、烷基铝或铝氧烷;

所述镁化合物选自卤化镁、烷氧基卤化镁、烷氧基镁, 或它们的

混合物；并且

所述四氢呋喃-醇混合溶剂选自四氢呋喃-脂肪醇混合溶剂、四氢呋喃-环醇混合溶剂或四氢呋喃-芳香醇混合溶剂。

11. 按照权利要求 4 所述的非茂金属烯烃聚合催化剂的等体积浸渍负载化方法，其特征在于，

所述化学处理剂选自 IIIA、IVB 或 VB 族金属的卤化物、烷基铝或铝氧烷。

12. 一种负载型非茂金属烯烃聚合催化剂，它是由非茂金属烯烃聚合催化剂和载体构成的有机整体，在与助催化剂共同组成催化体系时，可用于催化烯烃的均聚合或共聚合，其特征在于，它是按照权利要求 1~11 任一项所述的非茂金属烯烃聚合催化剂的等体积浸渍负载化方法制造的。

13. 一种烯烃聚合/共聚合方法，其特征在于，采用权利要求 12 所述的负载型非茂金属烯烃聚合催化剂或采用按照权利要求 1~11 任一项所述的非茂金属烯烃聚合催化剂的等体积浸渍负载化方法制造的负载型非茂金属烯烃聚合催化剂，与助催化剂组成催化体系，进行烯烃的聚合/共聚合。

14. 按照权利要求 13 所述的烯烃聚合/共聚合方法，其特征在于，所述助催化剂选自铝氧烷、烷基铝、路易斯酸、硼氟烷、烷基硼或烷基硼铵盐。

15. 按照权利要求 13 所述的烯烃聚合/共聚合方法，其特征在于，所述烯烃选自 C₂~C₁₀ 烯烃、双烯烃或环烯烃，或者含烯键式不饱和双键的有机单体。

16. 按照权利要求 13 所述的烯烃聚合/共聚合方法，其特征在于，烯烃聚合/共聚合时采用淤浆法。

一种负载型非茂金属烯烃聚合催化剂、其制备方法及其应用

技术领域

本发明属于非均相催化剂技术领域，具体而言，本发明涉及一种通过等体积浸渍方法来进行非茂金属烯烃聚合催化剂负载化的方法，以及由该方法所制备的负载型非茂金属烯烃聚合催化剂。本发明还涉及该负载型非茂金属烯烃聚合催化剂在催化烯烃聚合以及两种或两种以上不同烯烃之间进行的共聚中的应用。

背景技术

20 世纪 90 年代中后期出现的非茂金属烯烃聚合催化剂，又称为茂后催化剂，主催化剂的中心原子包括了几乎所有的过渡金属元素，是继 Ziegler、Ziegler-Natta 和茂金属烯烃聚合催化剂之后的第四代烯烃聚合催化剂，该类催化剂在某些方面和某些性能上已经达到或甚至超过茂金属烯烃聚合催化剂。其优势在于所制造的聚烯烃产品的性能优良，而且制造成本低。非茂金属烯烃聚合催化剂不含有环戊二烯基团，配位原子为氧、氮、硫和磷，其特征是中心离子具有较强的亲电性，且具有顺式烷基或卤素金属中心结构，容易进行烯烃插入和 σ -键转移，中心金属容易烷基化，有利于阳离子活性中心的生成；形成的配合物具有限定的几何构型，立体选择性、电负性及手性可调节性，另外，形成的金属-碳键容易极化，利于烯烃的聚合。因此，即使在较高的聚合反应温度下也能获得较高分子量的烯烃聚合物。

但均相烯烃聚合催化剂在烯烃聚合反应中已被证实其具有活性持续时间短、容易粘釜、高的 MAO 用量，以及得到聚合物分子量低等不足之处，限制了其工业应用。

专利 W003/010207 所制备的一种烯烃聚合及共聚合催化剂或催化体系，具有广泛的烯烃聚合和共聚性能，适用于多种形式的聚合工艺，但在该专利所公开的催化剂或催化体系在烯烃聚合时需要较高的助催化剂用量，才能获得合适的烯烃聚合活性，而且聚合过程中存在着粘釜现象。

根据茂金属烯烃聚合催化剂工业化应用的经验 (Chem Rev, 2000,

100: 1347; Chem Rev, 2000, 100: 1377), 均相非茂金属烯烃聚合催化剂的负载化十分必要。

催化剂负载化的可以改善催化剂的聚合性能和聚合物的成粒形态。其表现为在一定程度上适当降低了催化剂的初始活性, 从而减少甚至避免了聚合过程中的结块或暴聚现象; 催化剂经负载化后能够改善聚合物的形态, 提高聚合物的表观密度, 可以使其满足更多的聚合工艺过程, 如气相聚合或淤浆聚合等, 同时负载化过程可以大幅度地降低催化剂的制备成本和烯烃聚合成本, 改善聚合性能, 延长催化剂聚合活性寿命等。EP 0206794 使用 MAO 改性氧化物载体和随后使用金属茂, 客观上限制了载体材料的性能对聚合物颗粒度的控制能力。EP 685494 将甲基铝氧烷作用于亲水性氧化物, 用多官能度有机交联剂和随后使用活化 MAO / 金属茂配合物, 有可能降低聚合产物的堆积密度, 不利于工业使用。

专利 CN 1352654 选用有机铝、有机硅、有机镁和有机硼化合物处理载体, 然后负载杂原子配体的单中心烯烃聚合催化剂, 所得到的负载型催化剂具有高活性和长贮存期。EP 295312 描述了在有机或无机粒状载体存在的情况下, 将铝氧烷溶液和一种不能溶解铝氧烷的溶剂接触, 导致铝氧烷沉淀在载体上。WO 97/26285 描述高压下制备负载型茂金属烯烃聚合催化剂的方法, 生产周期长, 负载效率不高。而 CN 1307065 在超声波振荡作用下, 用烷基铝氧烷处理载体后负载茂金属烯烃聚合催化剂, 负载化过程并不经济。

为了提高载体和催化剂之间的结合强度, CN 1162601 采用双官能度交联剂继续处理经过铝氧烷或烷基铝化合物处理的载体。专利 CN 1174849 将脱羟基的二氧化硅在甲苯介质中用 MAO 处理后, 再负载茂金属烯烃聚合催化剂, 文中没有给出负载型催化剂的聚合活性数据。专利 CN1120550 提出一种催化剂负载化的方法, 其主要是将亲水的、大孔的、细碎的无机载体, 先热活化后与铝氧烷反应, 继而与多官能有机交联剂反应, 最后与金属茂和活化剂的反应产物混合, 从而制得负载型金属茂催化剂, 但在负载过程中铝氧烷的用量较高。CN 1053673 采用微波作用使催化剂和负载在载体材料上的助催化剂在悬浮液中互相接触, 进而制得一种稳定结构的负载型催化剂, 但这种方法需要微波装置, 操作起来并不简单。CN1323319 采用催化剂材料浸渍机械流

动状态的多孔颗粒载体，即将相当于载体孔容积的催化剂溶液喷至载体上，进而干燥制得负载型催化剂，这种负载化方法客观上要求催化剂的溶解度足够大，否则不能保证催化剂负载的均匀性和负载量。专利 W096/00243 描述了一种负载型催化剂组合物的制备方法，包括在溶剂中混合桥连的双茛基金属茂和铝氧烷形成溶液，然后使所述溶液与多孔载体结合，其中所述溶液的总容积低于形成浆液时的溶液体积。

已有的烯烃聚合催化剂专利大多基于茂金属烯烃聚合催化剂，如 US 4808561, US 5240894、CN 1049439、CN 1136239、CN 1344749、CN 1126480、CN1053673、CN 1307594、CN 1130932、CN 1103069、CN1363537、CN1060179、US574417、EP685494、US4871705 和 EP0206794 等。

专利 EP260130 提出将负载型茂金属或非茂过渡金属催化剂负载于甲基铝氧烷处理的二氧化硅载体之上，这里的非茂过渡金属仅仅是指 $ZrCl_4$ 、 $TiCl_4$ 或者 $VOCl_3$ ，专利认为最优的是载体表面经有机镁或镁化合物与烷基铝的混合物，但是这个过程比较复杂，需要经过许多制备步骤。

专利 W003/047752A1 和 W003/047751A1 提供了复合催化剂（齐格勒-纳塔与茂金属烯烃聚合催化剂、或者非茂金属烯烃聚合催化剂和茂金属烯烃聚合催化剂）在二氧化硅上的负载化方法，该专利认为，钛或钒的氯化物或氯氧化合物是非茂金属烯烃聚合催化剂组份，由此得到的催化剂是双金属催化剂。

专利 CN 1539855 公开了将多孔载体经活化处理后洗涤、过滤、干燥和抽干，然后直接负载非茂金属烯烃聚合催化剂的方法。

专利 CN 1539856A 公开了一种复合载体负载的非茂金属烯烃聚合催化剂的负载化方法和聚合应用，二氧化硅经热活化处理后与氯化镁的四氢呋喃-乙醇溶液作用，制得复合载体，然后与化学处理剂作用制得修饰复合催化剂，最后采用与非茂金属烯烃聚合催化剂相接触制得负载型非茂金属烯烃聚合催化剂。可用于 C2~C10 的烯烃或苯乙烯，特别是乙烯，或含有功能性基团有机单体进行淤浆或气相均聚或共聚合，在低的铝氧烷用量条件下获得熔点高和粒子形态优良的均聚或共聚产品。

非茂金属烯烃聚合催化剂在负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中的

含量决定了催化剂的聚合性能，以及由此聚合得到的聚合物的性能。在低的负载量条件下，催化剂的聚合活性低，聚合物中灰份含量高，需要进行脱灰处理，在工业生产上不经济。

发明内容

为此，本发明的目的是在现有技术的基础上提供一种非茂金属烯烃聚合催化剂的等体积浸渍负载化方法。通过调节等体积浸渍时溶剂相对于载体孔容积的用量，可以得到不同非茂金属烯烃聚合催化剂负载量的负载型非茂金属烯烃聚合催化剂，从而实现通过对催化剂制备过程的控制来对将其用于烯烃聚合时得到的聚烯烃产物的性能进行控制的目的。

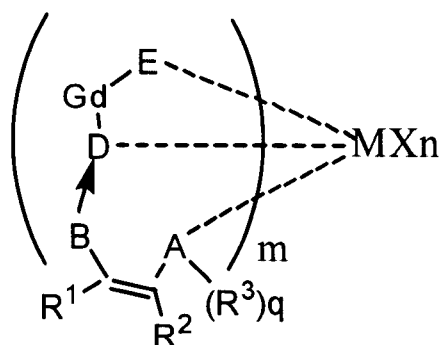
为此，本发明的一个目的是在现有技术的基础上提供一种非茂金属烯烃聚合催化剂的等体积浸渍负载化方法，其包括以下步骤：

将非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于溶剂中，形成所述非茂金属烯烃聚合催化剂的溶液，然后将该溶液与经热活化处理的载体混合，将所形成的潮湿的固体物料搅拌均匀后干燥，得到负载型非茂金属烯烃聚合催化剂，其中所述溶剂与所述载体应满足以下关系：

溶剂用量 (ml) = 载体加入量 (g) × 载体孔容积 (ml/g) × (10 ~ 300 %)，

并且其中载体孔容积指的是热活化处理之后的载体孔容积。

本发明负载化方法中所涉及的非茂金属烯烃聚合催化剂是具有如下结构的配合物：



其中：

m 代表 1、2 或 3；

q 代表 0 或 1；

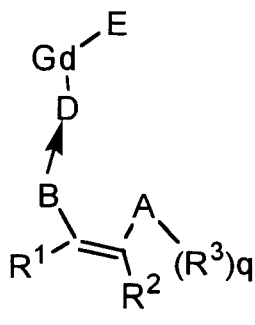
d 代表 0 或 1；

n 代表 1、2、3 或 4;

M 代表过渡金属原子;

X 是选自卤原子、氢原子、 C_1-C_{30} 的烃基及 C_1-C_{30} 的取代的烃基、含氧基团、含氮基团、含硫基团、含硼基团、含铝基团、含磷基团、含硅基团、含锗基团、或含锡基团的基团, 几个配体 X 可以相同, 也可以不同, 还可以彼此成键或成环;

其中, 结构式中所有配体所带负电荷总数的绝对值应与结构式中金属 M 所带正电荷的绝对值相同, 所有配体包括配体 X 及多齿配体,



其中该多齿配体指的是结构式中的

A 代表氧原子、硫原子、硒原子、 $R^{21}N$ 或 $R^{21}P$;

B 表含氮基团、含磷基团或 C_1-C_{30} 的烃类;

D 代表氧原子、硫原子、硒原子、含 C_1-C_{30} 烃基的含氮基团、含 C_1-C_{30} 的烃基的含氮或含 C_1-C_{30} 的烃基的含磷基团, 其中 N 、 O 、 S 、 Se 、 P 为配位原子;

E 代表含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团或含磷基团, 其中 N 、 O 、 S 、 Se 、 P 为配位原子;

$\rightarrow$ 代表单键或双键;

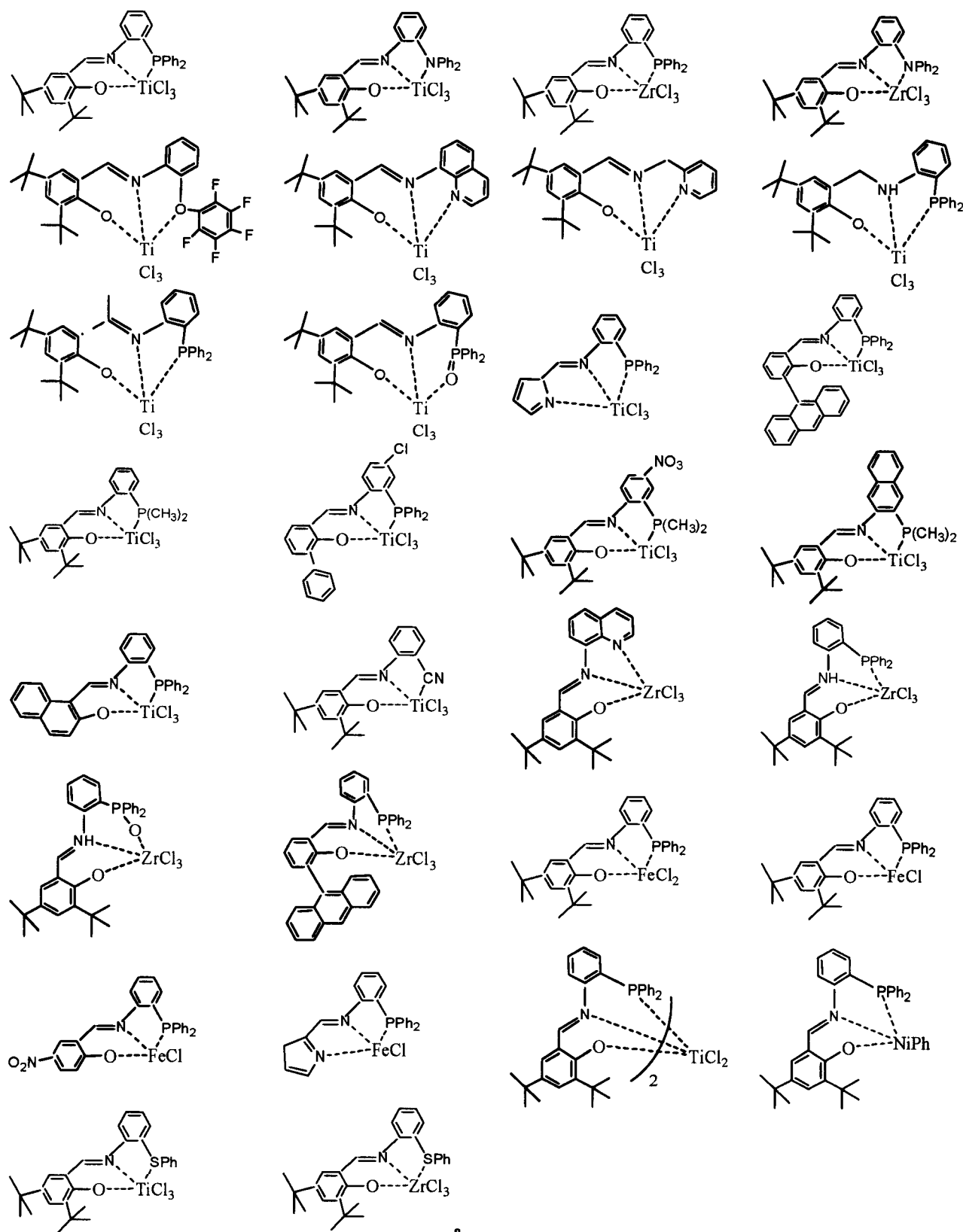
.....代表配位键、共价键或离子键;

—代表共价键或离子键;

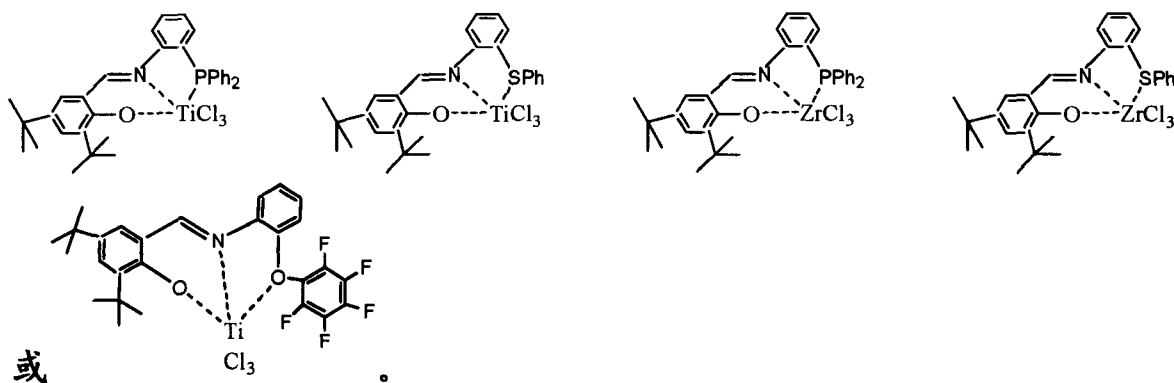
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{21} 选自氢、 C_1-C_{30} 烃基、卤素原子、 C_1-C_{30} 的取代烃基或惰性功能性基团, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{21} 基团彼此间可以相同也可以不同, 其中相邻基团如 R^1 、 R^2 、 R^3 部分可以彼此成键或成环。

本文中, 烃基选自含 C_1-C_{30} 的烷基、 C_1-C_{30} 的环状烃基、 C_2-C_{30} 的含碳碳双键的基团、 C_2-C_{30} 的含碳碳三键的基团、 C_6-C_{30} 的芳香烃基、 C_8-C_{30} 的稠环烃基或 C_4-C_{30} 的杂环基。

该非茂金属烯烃聚合催化剂比如可以举出下列的非茂金属烯烃聚合催化剂:



其中，优选结构为如下所示的非茂金属烯烃聚合催化剂：



在本发明中，元素和金属隶属于某一族均是指按该元素周期表的族和族群对应于用 IUPAC 体系编组的族或族群作为依据的。

本发明所用载体可以是在催化剂负载领域中可用做载体的、其表面带有官能团的任意的多孔固体。其可以选自：含有表面有机官能团的有机材料，比如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚乙烯醇、环糊精和上述聚合物所基于的单体的共聚物，聚酯、聚酰胺、聚氯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、或部分交联的聚合物，而其表面的有机官能团则可以选自羟基、伯氨基、仲氨基、磺酸基、羧基、酰胺基、N-单取代的酰胺基、磺酰胺基、N-单取代的磺酰胺基、巯基、酰亚氨基或酰肼基；优选部分交联且具有表面羧基的苯乙烯聚合物；含有表面官能团的无机材料，比如 II A、III A、IV A 和 IV B 族金属的氧化物或卤化物，比如二氧化硅（又称为硅胶）、氧化铝、氧化镁、氧化钛、氧化锆、氧化钪或氯化镁，以及这些金属的氧化混合物或混合氧化物，其表面官能团可以选自羟基或羧基；或是由气态金属卤化物或硅化合物通过高温水解过程而制备的氧化材料，如由四氯化硅水解得到的硅胶，由三氯化铝水解得到的氧化铝等；或者粘土、分子筛、云母、蒙脱土、膨润土、硅藻土、ZSM-5 或 MCM-41 等。比较适宜作为本发明载体的为表面具有羟基基团的无机材料，比如二氧化硅、氧化铝或二氧化硅与一种或多种 II A 或 III A 族金属氧化物的混合氧化物，如二氧化硅-氧化镁混合氧化物、二氧化硅-氧化铝混合氧化物，特别优选二氧化硅。适宜的二氧化硅载体是任意的可购买的商业产品，比如 Grace 955, Grace 948, Grace SP9-351, Grace SP9-485, Grace SP9-10046, Davsion Syloid 245, ES70, ES70X, ES70Y, ES757, Aerosil1812, 或 CS-2133 和 MS-3040。

适合本发明需要的载体的表面积（BET 法测定）优选 10 ~

1000m²/g, 更优选为 100~600m²/g。载体孔容积(氮吸附法测定)优选 0.1~4cm³/g, 更优选 0.2~2cm³/g。载体的平均粒径(激光粒度仪测定)优选 1~500μm, 更优选 1~100μm。本发明所用的载体可以是任意的形态, 比如粒状、球状、聚集体或其它形式。

在本发明中, 载体需要进行热活化处理。该热活化处理的条件没有任何限定, 可采用本领域通常的任何处理条件。

无机材料, 尤其是金属氧化物表面一般都具有酸性的表面羟基。在使用之前, 载体要经历脱羟基过程, 脱羟基过程可以得到适合非茂金属催化剂负载用一定含量的自由羟基, 并通过脱羟基过程规整自由羟基在载体表面的分布, 其可以是在真空或惰性气氛下, 焙烧而活化。载体的活化可采用本领域技术人员公知的方法进行。比如在 100-1000℃、惰性气氛或减压条件下焙烧 1~24h。这里所说的惰性气氛是指气体中仅含有及其微量或者不含有可与载体反应的组份。焙烧条件优选在 500~800℃、N₂ 或 Ar 气氛下持续 2~12h, 最优为 4~8h。本领域技术人员都知道, 经热活化的载体一般要在惰性气氛下保存。

具体而言, 作为载体的二氧化硅优选在 100-1000℃、惰性气氛、或干燥空气、或真空条件下, 干燥或焙烧 1-24h 进行热活化。优选二氧化硅在 500~800℃、N₂ 或 Ar、或干燥空气气氛下持续活化 2~12h。

有机载体活化的目的是除去有机载体表面吸附的水。由于有机载体耐热性差, 活化过程不能破坏有机载体本身结构和主要组成。活化温度为 50~400℃, 在惰性气氛、或干燥空气或真空条件下, 活化 1~24 小时。优选有机载体在 100~250℃, N₂ 或 Ar、或干燥空气气氛下持续活化 2~12h。

需要指出的是, 在本申请的上下文中, 载体孔容积均指的是热活化处理后载体的孔容积, 以下有时简称为载体孔容积。

载体的孔容积测定可以在热活化处理之后, 采用本领域研究人员公知的氮吸附法或压汞法来测定。具体参照国家标准 GB/T5816: 1995 进行。

本发明中溶解非茂金属烯烃聚合催化剂所用的溶剂可以是能够溶解这种非茂金属烯烃聚合催化剂并且在负载化反应条件下呈现化学惰性的任何溶剂, 比如矿物油、液态碳氢化合物或含氧有机物等。液态碳氢化合物比如氯代烃类溶剂, 比如二氯甲烷、二氯乙烷、二氯丙烷

或二氯丁烷等，或者具有 6 到 10 个碳原子的芳香族烃溶剂，比如甲苯、乙苯、对二甲苯、邻二甲苯或间二甲苯等，含氧有机物比如醚类，比如四氢呋喃等，其中优选二氯甲烷、二氯乙烷、甲苯或四氢呋喃。

将非茂金属烯烃聚合催化剂加入到溶剂中，在室温到低于溶剂沸点 5℃ 的温度范围内加热至非茂金属烯烃聚合催化剂完全溶解。对于选择对非茂金属烯烃聚合催化剂溶解度不是很高的溶剂时应选择加热方式促进溶解，而对于对非茂金属烯烃聚合催化剂溶解度较高的溶剂则可以不采用加热方式。如果需要搅拌，搅拌转速在 50~500 转/分钟。催化剂相对于溶剂加入量配比为：1 克催化剂对应：0.5~40ml 溶剂，优选 1 克催化剂对应：1~5ml 溶剂。催化剂的加入量一方面与负载型催化剂性能相关，加入过多的催化剂容易导致聚合得到的聚合物形态变差，但过低的加入量会直接导致活性降低；另一方面与所采用的溶剂对催化剂的溶解性相关，本步骤的目标在于采用与载体孔容相对应的溶剂完全溶解催化剂，从而得到综合性能均优的负载型催化剂。

将经热活化处理的载体加入到上述制造的非茂金属烯烃聚合催化剂溶液中，形成潮湿的固体物料后，搅拌均匀，搅拌可以采用螺带式搅拌或锚式搅拌等形式，对于螺带式搅拌，搅拌速度为 5~50 转/分钟，对于锚式搅拌，搅拌速度为 5~200 转/分钟，搅拌至固体物料颜色均匀，然后干燥，得到负载型非茂金属烯烃聚合催化剂。干燥可以采用常法进行，比如惰性气体干燥、抽真空干燥，或者加热抽真空干燥，优选抽真空干燥。干燥效果以最终样品进行热失重法来测定，在低于所采用等体积浸渍溶剂沸点下的温度区间内，热失重小于 5% 即可。干燥时间一般为 2~24 小时，选择低沸点等体积浸渍溶剂可采用较短的干燥时间，而选择高沸点等体积浸渍溶剂则应采用较长的干燥时间。干燥温度低于所用等体积浸渍溶剂的沸点 5~45℃，如采用四氢呋喃作为等体积浸渍溶剂，则温度可选择在 23~63℃ 之间，如选择甲苯作为等体积浸渍溶剂，则温度可选择在 65~105℃ 之间，如选择二氯甲烷作为等体积浸渍溶剂，则温度可选择在 0~37℃ 之间，其它等体积浸渍溶剂可依以上原则类推。所得固体物料可以随即进行干燥。但考虑到载体和非茂金属烯烃聚合催化剂之间的相互作用，搅拌后的固体物料一般进行一定时间的密闭老化，老化时间为 0.5~24 小

时。老化可以增加载体和非茂金属烯烃聚合催化剂之间的键合强度。由此所得到的负载型非茂金属烯烃聚合催化剂通常在密闭氮封下微正压保存。

本发明发现，如果等体积浸渍过程中的溶剂用量过高，最终得到的负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中非茂金属烯烃聚合催化剂与载体之间的结合强度差，甚至会出现非茂金属烯烃聚合催化剂结块的问题，所获得的负载型非茂金属烯烃聚合催化剂的形态变差，从而影响到其在催化烯烃聚合时得到聚合物的形态。但溶剂用量过低，最终得到的负载型非茂金属烯烃聚合催化剂的均匀性差，非茂金属烯烃聚合催化剂仅分布在部分载体上，从而影响到其在催化烯烃聚合活性。因此本发明优选溶剂用量为载体孔容积的 50% ~ 150%，更优选 80% ~ 120%。

即，所述溶剂与所述载体优选满足以下关系：

溶剂用量 (ml) = 载体加入量 (g) × 载体孔容积 (ml/g) × (50 ~ 150%)。

更优选满足以下关系：

溶剂用量 (ml) = 载体加入量 (g) × 载体孔容积 (ml/g) × (80 ~ 120%)。

因此，在采用等体积法浸渍负载化非茂金属烯烃聚合催化剂之前，需要测定热活化后载体的孔容积，继而确定所采用溶解非茂金属烯烃聚合催化剂用溶剂的用量，并使其用量在本发明规定的范围内。

在进行载体热活化处理之后、进行催化剂溶液的等体积浸渍之前，任选按照以下顺序进行以下步骤中的一个或多个：

步骤 A：载体的化学活化剂处理步骤；和

步骤 B：将镁化合物溶解于四氢呋喃 - 醇混合溶剂中形成溶液，将载体加入到此溶液中进行反应而处理的步骤。

这些步骤可以只单独进行一个，也可以按照字母的先后顺序将多个步骤组合起来进行。就是说，比如进行步骤 A 和 B 时，必须先进行步骤 A，然后再进行步骤 B。

在先后进行步骤 A 和步骤 B 时，步骤 B 中的载体指的是经过步骤 A 处理的载体，这一点是显然的。其它情况则可以类推。

另外，在进行步骤 B 的情况下，任选还进一步进行步骤 C，其中

将经步骤 B 处理的载体与化学处理剂作用而进一步进行处理。

本发明优选的技术方案包括以下：

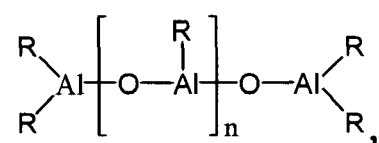
直接进行本发明的等体积浸渍方法；进行步骤 A，然后进行等体积浸渍方法；进行步骤 B，然后进行等体积浸渍方法；进行步骤 A 和 B，然后进行等体积浸渍方法；进行步骤 B 和 C，然后进行等体积浸渍方法；进行步骤 A、B 和 C，然后进行等体积浸渍方法等。

进一步地，对本发明负载化方法中增加的各个任选步骤说明如下。

以下说明步骤 A，即，载体的化学活化剂处理步骤。

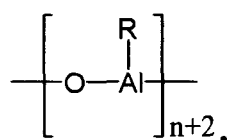
这里的化学活化剂，可以比如是金属卤化物、金属烷基化物、金属烷氧基化物或它们的混合物，具体而言，比如是 IIIA、IVB 或 VB 族金属的卤化物、烷基化合物或卤代烷基化合物，或者铝氧烷。

一般来说，铝氧烷可以采用线性型 (I)：



也就是 $\text{R}_2 - (\text{Al}(\text{R}) - \text{O})_n - \text{AlR}_2$ ，

和/或环状型铝氧烷 (II) 的铝氧烷：



也就是 $-(\text{Al}(\text{R}) - \text{O})_{n+2}$ 。

在各结构 (I) 和 (II) 中，R 基团可以相同或不同，且为 C1-C8 烷基，所述铝氧烷选自甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷或丁基铝氧烷等。在以上结构式中，优选 R 基团是相同的且为甲基、乙基或异丁基，最优选甲基，n 为 1-50 的整数，优选 10~30。以上结构式所代表的铝氧烷比如优选甲基铝氧烷 (MAO)、乙基铝氧烷 (EAO)、异丁基铝氧烷 (IBAO) 等。

烷基铝为具有如下通式 (III) 的化合物：



其中：R 与结构 (I) 和 (II) 中定义相同，三个 R 基团中的每一个可以相同，也可以不同。其具体实例包括三甲基铝、三乙基铝、三异

丁基铝、三丙基铝、三丁基铝、二甲基氯化铝、三异丙基铝、三仲丁基铝、三环戊基铝、三戊基铝、三异戊基铝、三己基铝、乙基二甲基铝、甲基二乙基铝或三戊基铝。

本发明中，化学活化剂优选ⅢA、ⅣB 或ⅤB 族金属的卤化物、烷基铝或铝氧烷等。最优选的化学活化剂为四氯化钛、三氯化铝、乙基铝、一氯乙基铝、二氯乙基铝、甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷或改性的甲基铝氧烷。

化学活化剂与载体的反应可采用本领域已知的任何方法进行，只要能使载体与化学活化剂实现接触从而使其发生反应即可。比如可举出以下方法。

将溶剂加入到载体（已热活化的载体）中，在溶剂的沸点以下进行搅拌，再加入化学活化剂或化学活化剂溶液，如果采用的液态的化学活化剂可直接加入，如果采用的是固态化学活化剂，应首先将固态的化学活化剂溶解于所述溶剂中然后加入。加入方式比如可以为滴加。反应 0.5~24 小时后过滤，并采用相同的溶剂进行洗涤 1~8 次后干燥，优选 3~6 次。

这里所述的溶剂也是任意的，只要可以溶解化学活化剂，或与化学活化剂互溶即可，比如选自 C5~C12 的液态碳氢化合物、芳香化合物或卤代碳氢化合物，如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、环己烷、甲苯、乙苯、二甲苯、氯代戊烷、氯代己烷、氯代庚烷、氯代辛烷、氯代壬烷、氯代癸烷、氯代十一烷、氯代十二烷、氯代环己烷、氯代甲苯、氯代乙苯、氯代二甲苯等，优选戊烷、己烷、癸烷、环己烷、甲苯，最优选己烷和甲苯。

虽然选用较高的反应温度有助于化学活化剂与载体的反应，可以减少反应时间。但是由于溶剂不同，其沸点也是不同的。本领域技术人员都知道，化学活化剂与载体的反应温度应低于溶剂的沸点，比如对于己烷而言，反应温度可选择在 20℃~65℃之间，对于甲苯可选择在 20℃~105℃之间，等等。因此，反应温度随溶剂的不同而不同，不能一概而论，但一般选择在低于溶剂沸点 5~10℃之间，反应时间没有特别的限制，一般可以选用 0.5~4 小时。在提高反应温度的情况下，反应时间可以适当缩短。

载体与溶剂用量配比为 1 克载体对应 10~50ml 溶剂，优选对应

15 ~ 30ml 溶剂；载体与化学活化剂配比为 1 克载体对应 1 ~ 10 毫摩尔，优选对应 1.5 ~ 5 毫摩尔。

以下说明步骤 B。在该步骤中，将镁化合物溶解于四氢呋喃 - 醇混合溶剂中形成溶液，将载体加入到此溶液中进行反应。

在该步骤中，所述镁化合物选自卤化镁、烷氧基卤化镁、烷氧基镁，或它们的混合物。所述的四氢呋喃 - 醇混合溶剂选自四氢呋喃 - 脂肪醇混合溶剂、四氢呋喃 - 环醇混合溶剂或四氢呋喃 - 芳香醇混合溶剂，优选四氢呋喃 - 乙醇混合溶剂。所述镁化合物优选卤化镁，最优选氯化镁。

将镁化合物加入到四氢呋喃中，然后加入醇如脂肪醇，比如乙醇、丙醇、丁醇或异辛醇等，在 20℃ 到低于混合溶剂沸点 5℃ 的温度范围内加热搅拌至镁化合物完全溶解，继而加入载体，继续搅拌并维持该温度 0.1 ~ 8 小时，优选 0.5 ~ 4 小时，过滤洗涤和干燥即可。当选择温度较低时，应采用长的溶解时间，而当选择温度较高时，可采用较短的溶解时间。溶解时间一般为 0.5 ~ 24 小时。在低于溶剂沸点 5℃ 的温度溶解时，溶解时间为 0.5 ~ 4 小时，而在 20℃ 时，溶解时间为 4 ~ 24 小时。搅拌可采用任何形式的搅拌方式，转速为 10 ~ 1000 转/分钟，已知的是，快速的搅拌可以缩短溶解时间。

该步骤中，镁化合物中镁与四氢呋喃的摩尔比为 1: 0.28 ~ 1.4，镁化合物中镁与醇的摩尔比为 1: 0.05 ~ 0.4。优选镁化合物中镁与四氢呋喃的摩尔比为 1: 0.4 ~ 1.0，镁化合物中镁与醇的摩尔比为 1: 0.1 ~ 0.3。所述镁化合物与所述载体之间的质量比为 1: 0.1 ~ 40，优选 1: 1 ~ 10。

以下说明步骤 C。在该步骤中，将经步骤 B 处理的载体与化学处理剂作用而进一步进行处理。

这一过程是将经步骤 B 处理的载体与化学处理剂相接触，接触过程采用了溶液浸渍法，其中将所述载体浸渍于化学处理剂溶液中，在搅拌下处理 0.5 ~ 72h，优选 2 ~ 24h，最优选 2 ~ 6h。

化学处理剂可以从步骤 A 中针对化学活化剂所述的物质中选择。

化学处理剂与载体的反应可采用任何方法进行，只要能使载体与化学处理剂实现接触从而使其发生反应即可。比如可举出以下方法。

将溶剂加入到载体中，在溶剂的沸点以下进行搅拌，再加入化学

处理剂或化学处理剂溶液，如果采用的液态的化学处理剂可直接加入，如果采用的是固态化学处理剂，应首先将固态的化学处理剂溶解于此溶剂中然后加入。加入方式比如为滴加。反应 0.5~24 小时后过滤，并采用相同的溶剂进行洗涤 1~8 次后干燥。

这里所述的溶剂也是任意的，只要可以溶解化学处理剂，或与化学处理剂互溶即可，比如选自 C5~C12 的液态碳氢化合物、芳香化合物或卤代碳氢化合物，如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、环己烷、甲苯、乙苯、二甲苯、氯代戊烷、氯代己烷、氯代庚烷、氯代辛烷、氯代壬烷、氯代癸烷、氯代十一烷、氯代十二烷、氯代环己烷、氯代甲苯、氯代乙苯、氯代二甲苯等，优选戊烷、己烷、癸烷、环己烷、甲苯，最优选己烷和甲苯。

载体与化学处理剂配比为 1 克载体对应 1~10 毫摩尔化学处理剂，优选对应 1.5~5 毫摩尔。载体与溶剂配比为：1 克载体对应 10~100ml 溶剂，优选对应 15~30ml 溶剂。

反应温度随溶剂的不同而不同，一般最高温度应选择在低于溶剂沸点 5~10℃ 以下，一般选择 20~110℃，优选 40~70℃。反应时间没有特别的限制，但在提高反应温度的情况下，反应时间可以适当缩短。一般反应时间为 1~12 小时，优选 2~6 小时。

在本发明的各任选处理步骤中，载体在经过处理之后需要进行过滤、洗涤和干燥才能进行下一步的操作。经过处理的载体的过滤、洗涤和干燥可采用本领域公知的方法。比如过滤可采用撇上清液、滤板过滤或淋洗，优选滤板过滤；洗涤可以采用常规的洗涤方法，洗涤次数一般为 2~8 次，优选 3~6 次；而干燥则可采用加热法或不加热真空干燥法或惰性气体干燥法，优选不加热真空干燥法或加热惰性气体干燥法，加热温度可适当选择，但低于溶剂沸点 5℃ 以下。这里的惰性气体指氮气或氩气等不与被加热物质发生反应的气体。

本领域的技术人员都知道，以上所述的各种载体处理过程均需要在严格的无水无氧条件下进行，这里所说的无水无氧条件是指体系中水和氧的含量持续小于 10ppm。

进一步需要指出的是，在本申请的上下文中，即使增加了 A、B 或 C 等步骤，等体积浸渍法中所述的载体孔容积也指的是直接经热活化处理后的载体孔容积，即进行这些步骤之前且热活化处理之后的孔

容积。

在经过上述任选处理步骤处理之后，使经过处理的载体与非茂金属烯烃聚合催化剂溶液混合，将所形成的潮湿的固体物料搅拌均匀后干燥，即可得到本发明任选实施方案的负载型非茂金属烯烃聚合催化剂，其中溶解所述非茂金属烯烃聚合催化剂的溶剂的用量与该经过处理的载体的孔容积（直接热活化处理之后的载体孔容积）应满足之前所述的关系。

在一个实施方案中，本发明涉及一种负载型非茂金属烯烃聚合催化剂，该催化剂是采用本发明的以上所述的等体积浸渍负载化方法制造的。

本发明制造的负载型非茂金属烯烃聚合催化剂，与助催化剂共同构成催化体系，可以用于催化烯烃的聚合/共聚合。这里所说的烯烃选自 C2~C10 烯烃、双烯烃或环烯烃，如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-庚烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯、1-环戊烯、降冰片烯、降冰片二烯、或苯乙烯、1, 4-丁二烯、2, 5-戊二烯、1, 6-己二烯、1, 7-辛二烯，或含烯键式不饱和双键的有机单体，如醋酸乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯。需要在这里指出的是，本发明所说的聚合是指单一的含有双键的烯烃、双烯烃、环烯烃或者含烯键式不饱和双键的有机单体进行的均聚合，而共聚合是指两种，或者两种以上的含有双键的烯烃、双烯烃、环烯烃或者含烯键式不饱和双键的有机单体之间所进行的聚合过程。

作为本发明催化体系中的助催化剂没有特别的限定，可以选自铝氧烷、烷基铝、路易斯酸、硼氟烷、烷基硼或烷基硼铵盐。

铝氧烷的定义如上述通式（I）和（II）。

烷基铝的定义如上述通式（III）。

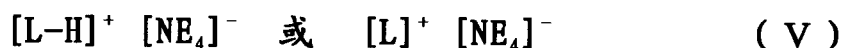
烷基硼为具有如下通式（IV）的化合物：



其中：R 与结构（I）和（II）中定义相同，三个 R 基团中的每一个可以相同，也可以不同。其具体实例包括三甲基硼、三乙基硼、三异丁基硼、三丙基硼、三丁基硼或三甲基铵四苯基硼；

而路易斯酸、硼氟烷、烷基硼或烷基硼铵盐则是指具有如下通式

(V) 的化合物:



其中 L 为中性或阳性的离子型路易斯酸, H 为氢原子, N 为铝或硼, 各个 E 可以相同或不同, 为具有 6~12 个碳原子的芳基, 其中有一个以上的氢被卤素原子、烷氧基或苯氧基所取代。其具体实例包括三甲基铵四苯基硼、三甲基铵四(对-甲苯基)硼、三丁基铵四(五氟苯基)基硼、三甲基铵四苯基硼、三甲基铵四苯基铝、三丙基铵四苯基铝、三甲基铵四(对-甲苯基)铝、三乙基铵四(邻, 对-二甲基苯基)铝、三丁基铵四(对-三氟甲基苯基)铝、三甲基铵四(对-三氟甲基苯基)铝、三丁基铵四(五氟苯基)铝、N, N-二乙基苯胺四苯基铝、N, N-乙基苯胺四(五氟苯基)铝或二乙基铵四(五氟苯基)铝等。

本发明烯烃聚合/共聚合方法中所用的助催化剂优选铝氧烷, 最优选甲基铝氧烷。

本发明的负载型非茂金属烯烃聚合催化剂在用于催化烯烃聚合/共聚合时可以采用各种方法, 这类方法的具体实例包括淤浆法、乳液法、溶液法、本体法和气相法, 本发明的负载型非茂金属烯烃聚合催化剂特别适用于气相法和淤浆法, 最适合于淤浆法。

需要采用溶剂时, 本发明的烯烃聚合或共聚合中所用到的聚合反应应用溶剂可以是本领域进行这类烯烃聚合或共聚合时所常用的溶剂, 可以是矿物油和液态碳氢化合物。典型的溶剂是 5 到 12 个碳原子的烃类溶剂, 或是被氯原子取代的 5 到 12 个碳原子的烃类溶剂, 如二氯甲烷, 或醚基溶剂如乙醚或四氢呋喃, 另外, 丙酮或乙酸乙酯等也可使用。其中优选芳香族溶剂, 比如甲苯和二甲苯; 或是 6 到 10 个碳原子的脂肪族溶剂, 如己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷及它们的异构体; 6 到 12 个碳原子的环脂肪族溶剂, 如己烷; 或者是它们的混合物。最优选己烷作为本发明的聚合反应应用溶剂。

这种催化体系中负载型催化剂的浓度和助催化剂浓度范围在本发明中并不需要特别限定, 但优选的浓度范围是 0.001~10 克负载型催化剂/升聚合反应应用溶剂和 0.0001~150 克助催化剂/升聚合反应应用溶剂, 最优选 0.01~1 克负载型催化剂/升聚合反应应用溶剂和 0.0001~10 克助催化剂/升聚合反应应用溶剂。

在进行本发明的烯烃聚合/共聚合反应时，如果反应需要在一定的压力下进行，则聚合反应压力为本领域在进行这类反应时的常规压力，一般在 0.1~10MPa 之间，优选 0.1~4MPa，最优选 1~3MPa。较高的聚合压力可以加快负载型非茂金属烯烃聚合催化剂催化烯烃聚合/共聚的速率，得到高产量的聚合物，但可能会导致聚合物形态变差，得不到粒子形态优良的、干燥后可自由流动的聚合物粒子，增加了后续过程处理的难度和成本。与此同时，较低的聚合压力也会产生许多问题，最主要的如活性问题，可能会导致聚合过程的不经济。

在本发明的烯烃聚合/共聚合方法中，聚合温度条件为本领域中的常规条件，一般为 -40℃~200℃。在较低的聚合温度下，得到的聚合活性是非常有限的，可能会导致聚合过程的不经济，而过高的聚合温度可能会导致聚合物形态变差，得不到粒子形态优良的、干燥后可自由流动的聚合物粒子，增加了后续过程处理的难度和成本。本发明优选 10℃~100℃，最优选 40℃~90℃。

在采用本发明的负载型非茂金属烯烃聚合催化剂催化烯烃进行共聚反应时，共聚单体引入到聚合反应容器中的形式可以是间歇的，也可以是连续不间断的。根据对聚合后共聚产品的需要，共聚单体的引入量可以为 0.01~50%（相对于聚合产品总量而言）。

本发明的烯烃聚合/共聚合方法可以在氢气存在的条件下进行，也可以在没有氢气存在的条件下进行。如果需要，氢气可以作为聚合物分子量调节剂添加，其分压可以是聚合总压力的 0.01%~99%，优选氢气分压占聚合总压力的 0.01%~50%。

发明效果

采用本发明的非茂金属烯烃聚合催化剂的等体积浸渍方法来制备负载型非茂金属烯烃聚合催化剂时，可以获得高的非茂金属烯烃聚合催化剂负载量，并且其负载量可调。

采用本发明的负载化方法，可以得到催化烯烃聚合活性高的负载型非茂金属烯烃聚合催化剂。

本发明发现，此催化剂与助催化剂构成的聚合体系，仅需要比较少的甲基铝氧烷或三乙基铝用量就可以获得高的催化烯烃聚合活性；而且由此所得到的聚乙烯等聚合物具有优良的聚合物形态和高的聚合物堆积密度。

具体实施方式

以下采用实施例进一步详细地说明本发明，但本发明不限于这些实施例。

聚合物堆密度测定参照标准 GB 1636-79 进行。

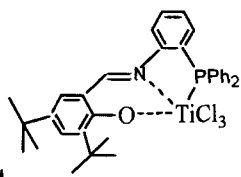
载体的孔容积测定参照标准 GB/T5816: 1995 进行。

负载型催化剂中活性金属含量测定参照标准 Q/SH105502-2003 进行。

催化剂活性按照以下方法计算：聚合反应结束之后，将反应釜内的聚合产物过滤并干燥，然后称量该聚合产物的质量，以该聚合产物质量除以负载型非茂金属烯烃聚合催化剂质量的比值来表示催化剂活性。

实施例 1

载体采用多孔二氧化硅，型号为 ES757 (Ineos 公司产品)，将二氧化硅在 600℃、N₂ 气氛下持续焙烧 4h，然后在氮气下保存。



将 0.75g 具有结构式

的非茂金属烯烃聚合催化剂，

溶解于 7.75ml 四氢呋喃溶剂中，加入活化后的 5g 二氧化硅（孔容积为 1.55ml/g，溶剂用量为载体孔容积的 100%），密闭常温条件下搅拌后直接抽干得到负载型非茂金属烯烃聚合催化剂。催化剂记为 CAT-1。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 1.04%。

实施例 1-A

乙烯均聚：在 2L 高压釜中同时加入 27.4mg CAT-1、2.7ml 助催化剂三乙基铝 (TEAL) 的己烷溶液 (浓度为 0.88mol/L) 以及 1L 溶剂己烷，开启搅拌速度为 250rpm，通入乙烯到聚合总压力 0.8MPa、在 80℃ 下进行乙烯均聚合，反应时间 2 小时，2 小时后停止通入乙烯，放空反应釜内压力，停止搅拌，然后降温到 25℃ 而获得聚合产物。

在催化体系中 CAT-1 浓度为 0.0274 克 / 升溶剂，助催化剂浓度为 0.27 克 / 升溶剂。

实施例 1 - B

有氢气存在下的乙烯均聚:

与实施例 1-A 基本相同, 但有如下改变:

在通入乙烯之前, 先给反应釜通入氢气到 0.2MPa, 然后再通入乙烯到反应釜总压力为 0.8MPa。

在催化体系中 CAT-1 浓度为 0.030 克 / 升溶剂, 助催化剂浓度为 0.29 克 / 升溶剂。

实施例 1 - C

乙烯和丁烯 - 1 共聚:

与实施例 1-A 基本相同, 但有如下改变:

CAT-1 加入量为 31.4mg。

助催化剂改为甲基铝氧烷 (MAO, 浓度为 10wt%, 甲苯溶液)。

聚合总压力为 2.0MPa, 反应温度为 65℃, 溶剂为甲苯。

在通入乙烯到聚合总压力后 5 分钟, 通过计量泵计量加入 30g 共聚单体丁烯 - 1。

在催化体系中 CAT-1 浓度为 0.0314 克 / 升溶剂, 助催化剂浓度为 0.27 克 / 升溶剂。共聚单体的引入量为 12% (相对于聚合产品总量而言)。

实施例 1 - D

由氢气存在下乙烯和丁烯 - 1 共聚:

与实施例 1-C 基本相同, 但有如下改变:

CAT-1 加入量为 35.2mg。

MAO 加入量为 3.5ml。

氢气压力 0.2MPa。

共聚单体丁烯 - 1 加入 50g。

在催化体系中 CAT-1 浓度为 0.0352 克 / 升溶剂, 助催化剂浓度为 0.35 克 / 升溶剂。共聚单体的引入量为 26.2% (相对于聚合产品总量而言)

实施例 1 - E

与实施例 1-D 基本相同，但有如下改变：

助催化剂改为三丙基铝。

溶剂改为壬烷，氢气压力为 0.2MPa，反应总压力为 0.7MPa，反应温度为 70℃，共聚单体改为丙烯，加入量为 80g。

氢气分压占总压力的 28.6%。

在催化体系中 CAT-1 浓度为 0.1 克 / 升溶剂，助催化剂浓度为 1 克 / 升溶剂。共聚单体的引入量为 51.8%（相对于聚合产品总量而言）

实施例 1 - F

与实施例 1-D 基本相同，但有如下改变：

溶剂改为戊烷，氢气压力为 0.01MPa，反应总压力为 1.5MPa，反应温度为 25℃，共聚单体改为己烯 - 1，加入量为 60g。

氢气分压占总压力的 0.67%。

搅拌速度为 100 转 / 分。

助催化剂改为三甲基铝（TMA）。

在催化体系中 CAT-1 浓度为 0.045 克 / 升溶剂，助催化剂浓度为 0.310 克 / 升溶剂。共聚单体的引入量为 25.4%（相对于聚合产品总量而言）

实施例 1 - G

与实施例 1-D 基本相同，但有如下改变：

溶剂改为癸烷，氢气压力为 0.5MPa，反应总压力为 1.0MPa，反应温度为 90℃，共聚单体改为辛烯 - 1，加入量为 15g。

氢气分压占总压力的 50%。

搅拌速度为 50 转 / 分。

助催化剂改为乙基铝氧烷。

在催化体系中 CAT-1 浓度为 0.072 克 / 升溶剂，助催化剂浓度为 0.68 克 / 升溶剂。共聚单体的引入量为 31.8%（相对于聚合产品总量而言）

实施例 1 - H

与实施例 1-D 基本相同，但有如下改变：

溶剂改为对二甲苯，氢气压力为 0.1MPa，反应总压力为 3.0MPa，

反应温度为 110℃，共聚单体改为降冰片烯，加入量为 10g。

氢气分压占总压力的 3.33%。

搅拌速度为 500 转/分。

助催化剂改为三甲基硼。

在催化体系中 CAT-1 浓度为 0.014 克/升溶剂，助催化剂浓度为 0.0023 克/升溶剂。共聚单体的引入量为 8.3%（相对于聚合产品总量而言）。

实施例 1-I

与实施例 1-D 基本相同，但有如下改变：

溶剂改为环己烷，氢气压力为 0.015MPa，反应总压力为 0.3MPa，反应温度为 50℃，共聚单体改为苯乙烯，加入量为 35g。

氢气分压占总压力的 5%。

助催化剂改为三甲基铵四苯基硼。

在催化体系中 CAT-1 浓度为 0.5 克/升溶剂，助催化剂浓度为 0.0042 克/升溶剂。共聚单体的引入量为 45.2%（相对于聚合产品总量而言）

实施例 1-J

与实施例 1-D 基本相同，但有如下改变：

溶剂改为辛烷，氢气压力为 0.6MPa，反应总压力为 2.0MPa，反应温度为 60℃，共聚单体改为 1,4-丁二烯，加入量为 5g。

氢气分压占总压力的 30%。

助催化剂改为三丁基铵四（五氟苯基）铝，质量浓度为 10%，加入量为 0.4ml。

在催化体系中 CAT-1 浓度为 0.01 克/升溶剂，助催化剂浓度为 0.0012 克/升溶剂。共聚单体的引入量为 56.8%（相对于聚合产品总量而言）

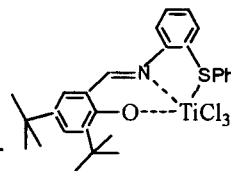
实施例 1-1

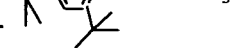
与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

载体选自三氧化二铝，活化条件为 800℃、N₂ 气氛下持续干燥 12h，孔容积为 0.42ml/g。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于二氯甲烷, 用量为 2.4ml。

溶剂用量为载体孔容积的 114%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

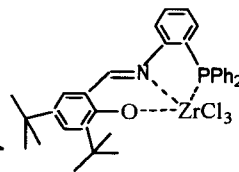
实施例 1-2

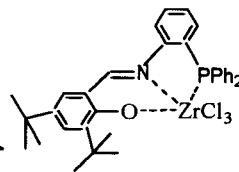
与实施例 1 基本相同, 但有如下改变:

载体选自聚苯乙烯, 表面官能团为羧基, 活化条件为 200℃、N₂ 气氛下持续干燥 2h, 活化后的孔容积为 2.7ml/g。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于二氯乙烷, 用量为 11ml。

溶剂用量为载体孔容积的 81.5%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

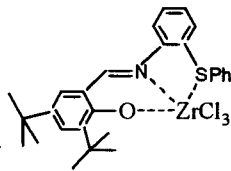
实施例 1-3

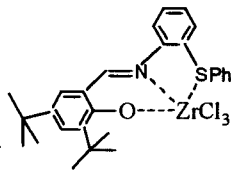
与实施例 1 基本相同, 但有如下改变:

载体选自蒙脱土, 表面官能团为羟基, 活化条件为 300℃、N₂ 气氛下持续干燥 6h, 孔容积为 0.57ml/g。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于甲苯, 甲苯用量为 3ml。

溶剂用量为载体孔容积的 105%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂

金属烯烃聚合催化剂。

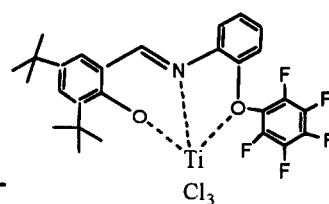
实施例 1-4

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

载体选自聚丙烯，表面官能团为羟基，活化条件为 200℃、N₂ 气氛下持续干燥 2h，孔容积为 0.22ml/g。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于二氯丙烷，用量为 11.3ml。

溶剂用量为载体孔容积的 118%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
非茂金属烯烃聚合催化剂。

结构式的

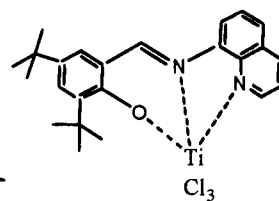
实施例 1-5

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

载体选自氧化镁，活化条件为 1000℃、干燥空气气氛下持续干燥 24h，孔容积为 0.51ml/g。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于二氯丁烷，用量为 2ml。

溶剂用量为载体孔容积的 78.4%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
茂金属烯烃聚合催化剂。

结构式的非

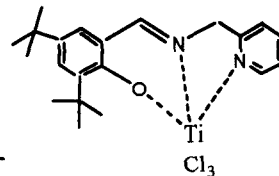
实施例 1-6

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

载体选自氧化锆，活化条件为 900℃、N₂ 气氛下持续干燥 12h，孔容积为 0.64ml/g。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于乙苯，用量为 4.8ml。

溶剂用量为载体孔容积的 150%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

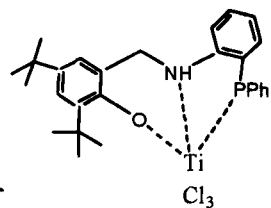
实施例 1-7

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

载体选自氧化钛，活化条件为 400℃、N₂ 气氛下持续干燥 8h，孔容积为 0.26ml/g。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于对二甲苯，用量为 1.5ml。

溶剂用量为载体孔容积的 115%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

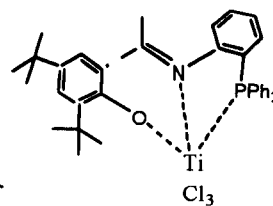
实施例 1-8

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

载体选自高岭土，表面官能团为羟基，活化条件为 250℃、真空下持续干燥 6h，孔容积为 1.0ml/g。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于邻二甲苯，用量为 0.5ml。

溶剂用量为载体孔容积的 10%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
茂金属烯烃聚合催化剂。 结构式的非

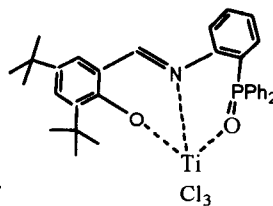
实施例 1-9

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

载体选自硅藻土，表面官能团为羟基，活化条件为 800℃、N₂ 气氛下持续干燥 12h，孔容积为 1.3ml/g。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于间二甲苯，用量为 6ml。

溶剂用量为载体孔容积的 92.4%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
茂金属烯烃聚合催化剂。 结构式的非

实施例 1-10

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

非茂金属烯烃聚合催化剂加入量改为 1.5g。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 1.96%。

实施例 1-11

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

非茂金属烯烃聚合催化剂加入量改为 0.5g。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 0.32%。

实施例 1-12

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

将 0.75g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 13.5ml 四氢呋喃中。

溶剂用量为载体孔容积的 87.1%。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 1.02 %。

实施例 1-13

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

将 0.75g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 22ml 四氢呋喃中。

溶剂用量为载体孔容积的 142 %。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 1.03 %。

实施例 1-14

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

将 0.75g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 17ml 四氢呋喃中。

溶剂用量为载体孔容积的 110 %。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 1.04 %。

实施例 1-15

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

将 0.75g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 7.75ml 四氢呋喃中。
密闭 60℃下抽干。

溶剂用量为载体孔容积的 100 %。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 0.84 %。

对比例 1-1

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

将 0.75g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 31ml 四氢呋喃中（溶剂用量为载体孔容积的 400 %），加入 5g 热活化后的硅胶，然后抽干。
催化剂记为 CAT-1-1。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 1.01 %。

烯烃聚合与实施例 1-A 相同。

从该例可知，当溶剂用量与载体孔容积不满足本发明规定的关系式时，虽然可以得到负载的非茂金属催化剂含量基本不变，但由烯烃聚合效果可见，其聚合物形态差，堆密度低。

对比例 1-2

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

将 0.75g 非茂金属烯烃聚合催化剂加热到 60℃，溶解于 0.70ml 四氢呋喃中（溶剂用量为载体孔容积的 9%），加入热活化后的 5g 二氧化硅，搅拌均匀后抽干。催化剂记为 CAT-1-2。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 0.96%。

烯烃聚合与实施例 1-A 相同。

从该例可知，当溶剂用量与载体孔容积不满足本发明规定的关系式时，虽然可以得到负载的非茂金属催化剂含量基本不变，但由烯烃聚合效果可见，其聚合物形态差，堆密度低。

对比例 1-3

采用常规的溶液浸渍法负载化方法。

与实施例 2 基本相同，但有如下改变：

将 0.75g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 31ml 四氢呋喃中（溶剂用量为载体孔容积的 400%），加入热活化后的 5g 二氧化硅，然后采用四氢呋喃洗涤 3 次，每次四氢呋喃用量为 20ml。最后干燥。催化剂记为 CAT-1-3。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 0.20%。

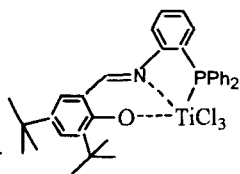
烯烃聚合与实施例 1-A 相同。

可见采用等体积负载化方法可以得到比常规溶液浸渍法高的非茂金属催化剂负载含量。

实施例 2

载体采用多孔二氧化硅，型号为 ES757，将二氧化硅在 650℃、N₂ 气氛下持续焙烧 6h。将经热活化的二氧化硅在氮气下保存。

称取 5g 上述热活化后二氧化硅（孔容积为 1.55ml/g），加入 60ml 己烷，搅拌加入 1.25ml 化学活化剂 TiCl₄，在 60℃下搅拌 2h，后经过滤，3 × 30ml 己烷洗涤、干燥后制得处理载体。



将 0.75g 具有

结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂，

溶解于 7.75ml 四氢呋喃溶剂中，加入 5g 处理载体（溶剂用量为载体

孔容积的 100 %) , 搅拌后直接抽干得到负载型非茂金属烯烃聚合催化剂。催化剂记为 CAT-2。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 1.66 % , 其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 1.01 % 。

实施例 2-A

与实施例 1-A 基本相同, 但有如下改变:
采用负载型非茂金属催化剂 CAT-2。

实施例 2-B

与实施例 1-B 基本相同, 但有如下改变:
采用负载型非茂金属催化剂 CAT-2。

实施例 2-C

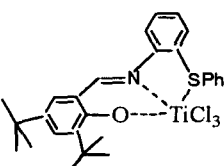
与实施例 1-C 基本相同, 但有如下改变:
采用负载型非茂金属催化剂 CAT-2。
共聚单体的引入量为 11.3 % (相对于聚合产品总量而言) 。

实施例 2-D

与实施例 1-D 基本相同, 但有如下改变:
采用负载型非茂金属催化剂 CAT-2。
共聚单体的引入量为 23.9 % (相对于聚合产品总量而言) 。

实施例 2-1

与实施例 2 基本相同, 但有如下改变:
作为载体, 采用实施例 1-1 获得的热活化载体。
化学活化剂改为 TEAL, TEAL 溶液加入量为 5ml (己烷溶液, TEAL 质量含量为 15 %)。
采用丁烷洗涤。
非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于二氯甲烷, 用量为 7.2ml。
溶剂用量为载体孔容积的 114 % 。

非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 2-2

与实施例 2 基本相同，但有如下改变：

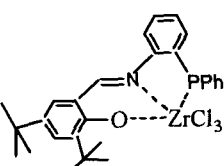
作为载体，采用实施例 1-2 获得的热活化载体。

化学活化剂改为 MAO，加入量为 5ml 的 MAO 的甲苯溶液（质量浓度为 10%）。

采用甲苯洗涤。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于二氯乙烷，用量为 11ml。

溶剂用量为载体孔容积的 81.5%。

非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 2-3

与实施例 2 基本相同，但有如下改变：

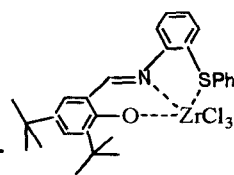
作为载体，采用实施例 1-3 获得的热活化载体。

化学活化剂改为 TMA，TMA 溶液加入量为 5ml，甲苯溶液，质量浓度为 10wt%。

采用对二甲苯洗涤。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于甲苯，甲苯用量为 3ml。

溶剂用量为载体孔容积的 105%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有 结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 2-4

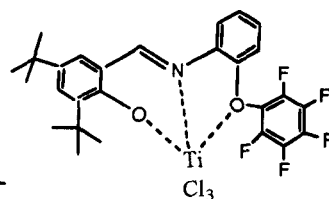
与实施例 2 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 1-4 获得的热活化载体。

化学活化剂改为 TiCl_4 -TEAL，依次滴加入 1.25ml TiCl_4 (TiCl_4 质量浓度为 100%) 和 5ml TEAL 溶液 (质量浓度为 15wt% 的己烷溶液)。

采用癸烷洗涤。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于二氯丙烷，用量为 11.3ml。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有 结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 2-5

与实施例 2 基本相同，但有如下改变：

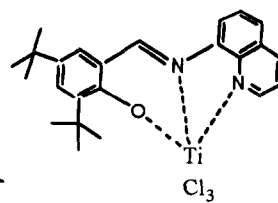
作为载体，采用实施例 1-5 获得的热活化载体。

化学活化剂改为 TiCl_4 -MAO，加入量为 1.25ml TiCl_4 (TiCl_4 质量浓度为 100%) 和加入量为 5ml 浓度为 15wt% 的 MAO 溶液。

采用邻二甲苯洗涤。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于二氯丁烷，用量为 2ml。

溶剂用量为载体孔容积的 78.4%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
茂金属烯烃聚合催化剂。结构式的非

实施例 2-6

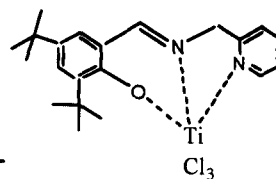
与实施例 2 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 1-6 获得的热活化载体。

化学活化剂改为 TiCl_4 -TEAL，加入量为 1.25ml TiCl_4 (TiCl_4 质量浓度为 100%) 和 5ml TEAL 溶液 (质量浓度为 15wt% 的己烷溶液)。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于乙苯，用量为 4.8ml。

溶剂用量为载体孔容积的 150%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
茂金属烯烃聚合催化剂。结构式的非

实施例 2-7

与实施例 2 基本相同，但有如下改变：

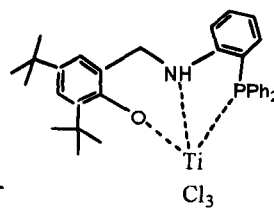
作为载体，采用实施例 1-7 获得的热活化载体。

化学活化剂改为 AlCl_3 ，加入量为 5ml AlCl_3 溶液 (AlCl_3 质量浓度为 10% 的己烷溶液)。

采用庚烷洗涤。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于对二甲苯，用量为 1.5ml。

溶剂用量为载体孔容积的 115%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
茂金属烯烃聚合催化剂。 结构式的非

实施例 2-8

与实施例 2 基本相同，但有如下改变：

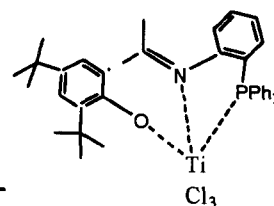
作为载体，采用实施例 1-8 获得的热活化载体。

化学活化剂改为 TiBr_4 ，加入量为 1.25ml TiBr_4 (TiBr_4 质量浓度为 100%)

采用戊烷洗涤。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于邻二甲苯，用量为 0.5ml。

溶剂用量为载体孔容积的 10%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
茂金属烯烃聚合催化剂。 结构式的非

实施例 2-9

与实施例 2 基本相同，但有如下改变：

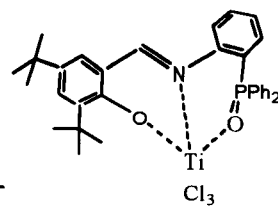
作为载体，采用实施例 1-9 获得的热活化载体。

化学活化剂改为 SiCl_4 ，加入量为 1.25ml SiCl_4 (SiCl_4 质量浓度为 100%)。

采用辛烷洗涤。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于间二甲苯，用量为 6ml。

溶剂用量为载体孔容积的 92.4%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
茂金属烯烃聚合催化剂。结构式的非

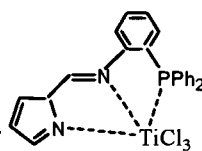
实施例 2-10

与实施例 2 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 1-10 获得的热活化载体。

化学活化剂改为 ZrCl_4 ，加入量为 5ml ZrCl_4 溶液（ ZrCl_4 质量浓度为 25% 甲苯溶液）。

采用壬烷洗涤。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
属烯烃聚合催化剂。结构式的非茂金

四氢呋喃用量为 15ml。

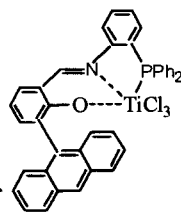
溶剂用量为载体孔容积的 100%。

实施例 2-11

与实施例 2 基本相同，但有如下改变：

化学活化剂改为 ZrBr_4 ，加入量为 5ml ZrBr_4 溶液（ ZrBr_4 质量浓度为 25% 甲苯溶液）。

采用乙苯洗涤。

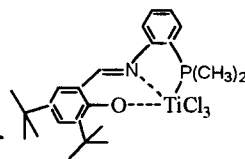


非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
烯烃聚合催化剂。结构式的非茂金属

实施例 2-12

与实施例 2 基本相同，但有如下改变：

化学活化剂改为三异丁基铝 (TIBA), 溶液加入量为 5ml (TIBA 质量浓度为 15% 的己烷溶液)。

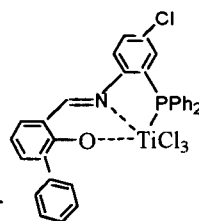


非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有 结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 2-13

与实施例 2 基本相同, 但有如下改变:

化学活化剂改为三丁基铝 (TBAL), 溶液加入量为 5ml (TBAL 质量浓度为 15% 的己烷溶液)。

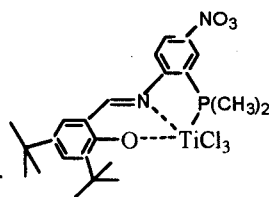


非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有 结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 2-14

与实施例 2 基本相同, 但有如下改变:

化学活化剂改为二甲基氯化铝 ($\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$), 溶液加入量为 7ml ($\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 质量浓度为 20% 的己烷溶液)。

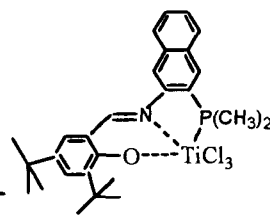


非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有 结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 2-15

与实施例 2 基本相同, 但有如下改变:

化学活化剂改为三戊基铝, 溶液加入量为 5ml (三戊基铝质量浓度为 20% 的己烷溶液)。

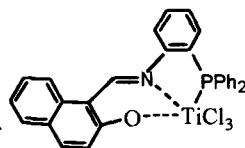


非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有 结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 2-16

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

化学活化剂改为乙基铝氧烷 (EAO)，加入量为 5ml 的 EAO 的甲苯溶液 (质量浓度为 10%)。

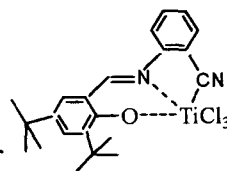


非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有 结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 2-17

与实施例 2 基本相同，但有如下改变：

化学活化剂改为异丁基铝氧烷 (IBAO)，加入量为 5ml 的 IBAO 的甲苯溶液 (质量浓度为 10%)。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有 结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 2-18

与实施例 2 基本相同，但有如下改变：

非茂金属烯烃聚合催化剂加入量改为 1.5g。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 3.10%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 2.45%。

实施例 2-19

与实施例 2 基本相同，但有如下改变：

非茂金属烯烃聚合催化剂加入量改为 0.5g。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 1.06%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.41%。

实施例 2-20

与实施例 2 基本相同，但有如下改变：

将 0.75g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 6.65ml 四氢呋喃中。溶剂用量为载体孔容积的 85.8%。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 1.60%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.95%。

实施例 2-21

与实施例 2 基本相同，但有如下改变：

将 0.75g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 11ml 四氢呋喃中。溶剂用量为载体孔容积的 142%。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 1.58%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.93%。

实施例 2-22

与实施例 2 基本相同，但有如下改变：

将 0.75g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 17ml 四氢呋喃中。溶剂用量为载体孔容积的 110%。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 1.64%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.99%。

实施例 2-23

与实施例 2 基本相同，但有如下改变：

将 0.75g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 7.75ml 四氢呋喃中。密闭 60℃下抽干。

溶剂用量为载体孔容积的 100%。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 1.22%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.57%。

对比例 2-1

与实施例 2 基本相同，但有如下改变：

将 0.75g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 31ml 四氢呋喃中（溶剂用量为载体孔容积的 400%），加入 10g 处理载体，然后抽干。催化剂记为 CAT-2-1。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 1.62%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.97%。

烯烃聚合与实施例 1-A 相同。

从该例可知，当溶剂用量与载体孔容积不满足本发明规定的关系式时，虽然可以得到负载的非茂金属催化剂含量基本不变，但由烯烃聚合效果可见，其聚合物形态差，堆密度低。

对比例 2-2

与实施例 2 基本相同，但有如下改变：

将 0.75g 非茂金属烯烃聚合催化剂加热到 60℃，溶解于 0.70ml 四氢呋喃中（溶剂用量为载体孔容积的 9%），加入 5g 处理载体，搅拌均匀后抽干。催化剂记为 CAT-2-2。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 1.60%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.95%。

烯烃聚合与实施例 1-A 相同。

从该例可知，当溶剂用量与载体孔容积不满足本发明规定的关系式时，虽然可以得到负载的非茂金属催化剂含量基本不变，但由烯烃聚合效果可见，其聚合物形态差，堆密度低。

对比例 2-3

采用常规的溶液浸渍法负载化方法。

与实施例 2 基本相同，但有如下改变：

将 0.75g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 31ml 四氢呋喃中（溶剂用量为载体孔容积的 400%），加入 5g 处理载体，然后采用四氢呋喃洗涤 3 次，每次四氢呋喃用量为 20ml。最后干燥。催化剂记为 CAT-2-3。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 0.83%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.18%。

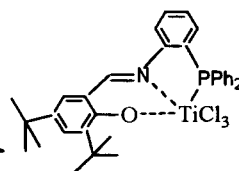
烯烃聚合与实施例 1-A 相同。

可见采用等体积负载化方法可以得到比常规溶液浸渍法高的非茂金属催化剂负载含量。

实施例 3

载体采用多孔二氧化硅，型号为 ES757，将二氧化硅在 650℃、N₂ 气氛下持续焙烧 6h。经热活化的二氧化硅（载体孔容积 1.55g/ml）在氮气下保存。

将 5 克氯化镁溶解于四氢呋喃（50 毫升）- 乙醇（12.5 毫升）混合体系中形成溶液，再将经热活化的二氧化硅 5 克加入到此溶液中，在 40℃ 搅拌条件下充分反应形成透明体系。时间为 2 小时。经过滤，己烷洗涤、干燥和抽干后制得处理载体。



将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂具有 结构。溶解于 15.5ml 四氢呋喃溶剂中，加入 10g 处理载体，搅拌后直接抽干得到负载型非茂金属烯烃聚合催化剂。催化剂记为 CAT-3。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 1.15%。

溶剂用量为载体孔容积的 100%。

实施例 3-A

与实施例 1-A 基本相同，但有如下改变：

采用负载型非茂金属催化剂 CAT-3。

实施例 3-B

与实施例 1-B 基本相同，但有如下改变：

采用负载型非茂金属催化剂 CAT-3。

实施例 3-C

与实施例 1-C 基本相同，但有如下改变：

采用负载型非茂金属催化剂 CAT-3。

共聚单体的引入量为 11.9%（相对于聚合产品总量而言）。

实施例 3-D

与实施例 1-D 基本相同，但有如下改变：

采用负载型非茂金属催化剂 CAT-3。

共聚单体的引入量为 25.3%（相对于聚合产品总量而言）。

实施例 3-1

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 1-1 获得的热活化载体。

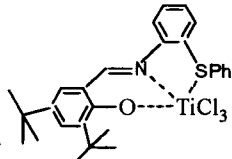
氯化镁改为溴化镁。

乙醇改为丙醇。

通过反应来处理载体时的温度为 60℃，时间为 0.5h。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于二氯甲烷，用量为 7.2ml。

溶剂用量为载体孔容积的 114%。

非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 3-2

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 1-2 获得的热活化载体。

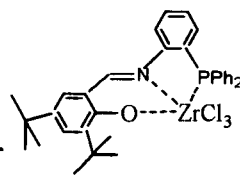
氯化镁改为碘化镁。

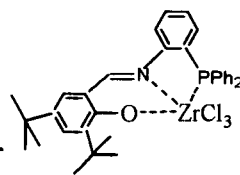
乙醇改为丁醇。

通过反应来处理载体时的温度为 20℃，时间为 12h。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于二氯乙烷，用量为 11ml。

溶剂用量为载体孔容积的 81.5%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 3-3

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 1-3 获得的热活化载体。

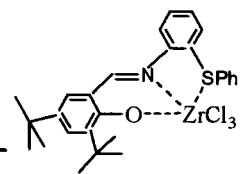
氯化镁改为二甲基镁。

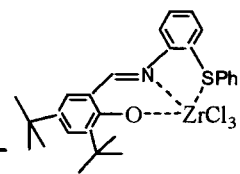
乙醇改为戊醇。

通过反应来处理载体时的温度为 30℃，时间为 8h。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于甲苯，甲苯用量为 3ml。

溶剂用量为载体孔容积的 105%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 3-4

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 1-4 获得的热活化载体。

氯化镁改为二乙基镁。

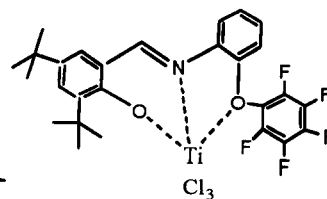
乙醇改为己醇。

通过反应来处理载体时的温度为 50℃，时间为 3h。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于二氯丙烷，用量为 11.3ml。

溶剂用量为载体孔容积的 73%。

非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
非茂金属烯烃聚合催化剂。



结构式的

实施例 3-5

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

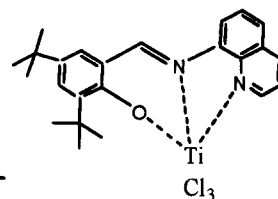
作为载体，采用实施例 1-5 获得的热活化载体。

氯化镁改为二丙基镁。

乙醇改为庚醇。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于二氯丁烷，用量为 2ml。

溶剂用量为载体孔容积的 78.4%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
茂金属烯烃聚合催化剂。

结构式的非

实施例 3-6

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

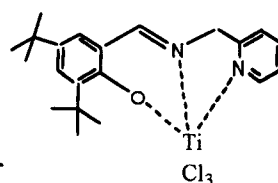
作为载体，采用实施例 1-6 获得的热活化载体。

氯化镁改为二丁基镁。

乙醇改为庚醇。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于乙苯，用量为 4.8ml。

溶剂用量为载体孔容积的 150%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有

结构式的非

茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 3-7

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

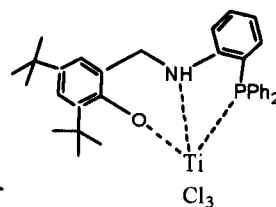
作为载体，采用实施例 1-7 获得的热活化载体。

氯化镁改为甲氧基镁。

乙醇改为环己醇。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于对二甲苯，用量为 1.5ml。

溶剂用量为载体孔容积的 115%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
茂金属烯烃聚合催化剂。

结构式的非

实施例 3-8

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

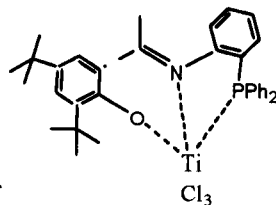
作为载体，采用实施例 1-8 获得的热活化载体。

氯化镁改为乙氧基镁。

乙醇改为环庚醇。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于邻二甲苯，用量为 0.5ml。

溶剂用量为载体孔容积的 10%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
茂金属烯烃聚合催化剂。

结构式的非

实施例 3-9

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

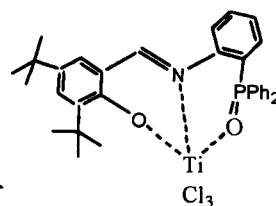
作为载体，采用实施例 1-9 获得的热活化载体。

氯化镁改为丙氧基镁。

乙醇改为苯基乙醇。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于间二甲苯，用量为 6ml。

溶剂用量为载体孔容积的 92.4%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
茂金属烯烃聚合催化剂。

结构式的非

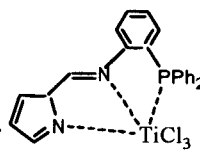
实施例 3-10

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 1-10 获得的热活化载体。

氯化镁改为丁氧基镁。

乙醇改为庚醇。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
属烯烃聚合催化剂。

四氢呋喃用量为 15ml。

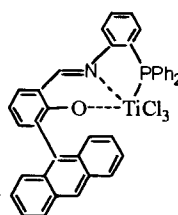
溶剂用量为载体孔容积的 100%。

实施例 3-11

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

氯化镁改为一氯甲基镁。

乙醇改为苯基丙醇。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
结构式的非茂金属

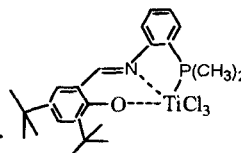
烯烃聚合催化剂。

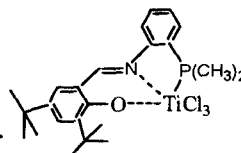
实施例 3-12

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

氯化镁改为一氯乙基镁。

乙醇改为苯基丁醇。



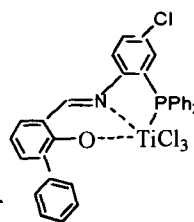
非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

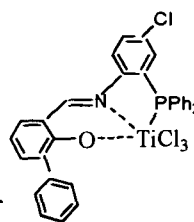
实施例 3-13

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

氯化镁改为一氯丙基镁。

乙醇改为苯基戊醇。

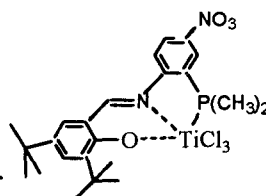


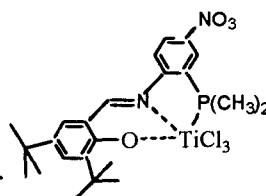
非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 3-14

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

氯化镁改为一氯丁基镁。

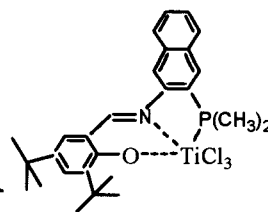


非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 3-15

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：
氯化镁改为一溴甲基镁。

非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有

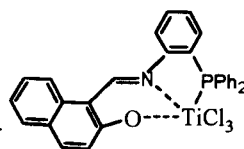


结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 3-16

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：
氯化镁改为一溴乙基镁。

非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有

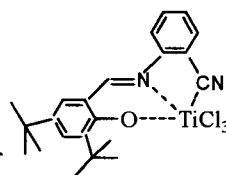


结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 3-17

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：
氯化镁改为一溴丙基镁。

非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有

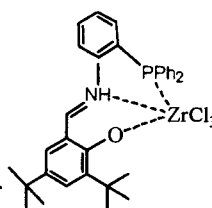


结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 3-18

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：
氯化镁改为一溴丁基镁。

非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有

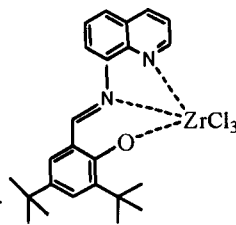


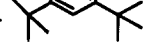
结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 3-19

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

氯化镁改为一碘甲基镁。

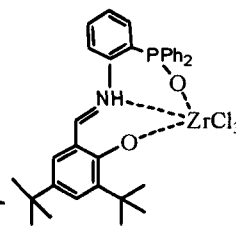


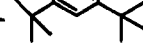
非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 3-20

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

氯化镁改为一碘乙基镁。

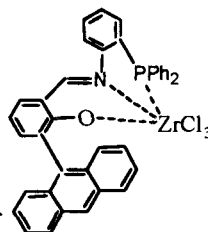


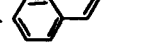
非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 3-21

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

氯化镁改为一碘丙基镁。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 3-22

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

非茂金属烯烃聚合催化剂加入量改为 3.0g。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 2.24%。

实施例 3-23

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

非茂金属烯烃聚合催化剂加入量改为 0.75g。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 0.57%。

实施例 3-24

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 13.5ml 四氢呋喃中。溶剂用量为载体孔容积的 87.1%。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 1.14%。

实施例 3-25

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 22ml 四氢呋喃中。溶剂用量为载体孔容积的 142%。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 1.10%。

实施例 3-26

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 17ml 四氢呋喃中。溶剂用量为载体孔容积的 110%。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 1.14%。

实施例 3-27

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 15.5ml 四氢呋喃中。密闭 60℃下抽干。

溶剂用量为载体孔容积的 100%。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 0.87%。

对比例 3-1

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 62ml 四氢呋喃中（溶剂用量为载体孔容积的 400%），加入 10g 处理载体，然后抽干。催化剂记为 CAT-3-1。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 1.11%。

烯烃聚合与实施例 1-A 相同。

从该例可知，当溶剂用量与载体孔容积不满足本发明规定的关系式时，虽然可以得到负载的非茂金属催化剂含量基本不变，但由烯烃聚合效果可见，其聚合物形态差，堆密度低。

对比例 3-2

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂加热到 60℃，溶解于 1.40ml 四氢呋喃中（溶剂用量为载体孔容积的 9%），加入 10g 处理载体，搅拌均匀后抽干。催化剂记为 CAT-3-2。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 1.01%。

烯烃聚合与实施例 1-A 相同。

从该例可知，当溶剂用量与载体孔容积不满足本发明规定的关系式时，虽然可以得到负载的非茂金属催化剂含量基本不变，但由烯烃聚合效果可见，其聚合物形态差，堆密度低。

对比例 3-3

采用常规的溶液浸渍法负载化方法。

与实施例 3 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 31ml 四氢呋喃中（溶剂用量为载体孔容积的 400%），加入 10g 处理载体，然后采用四氢呋喃洗涤 3 次，每次四氢呋喃用量为 20ml。最后干燥。催化剂记为 CAT-3-3。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 0.31%。

可见采用等体积负载化方法可以得到比常规溶液浸渍法高的非茂金属催化剂负载含量。

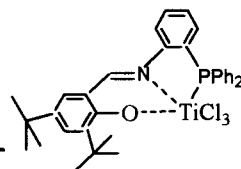
烯烃聚合与实施例 1-A 相同。

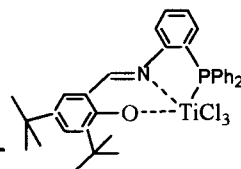
实施例 4

载体采用多孔二氧化硅，型号为 ES757（Ineos 公司产品），将二氧化硅在 650℃、N₂ 气氛下持续焙烧 6h。经热活化的二氧化硅需要在氮气下保存。

称取 5g 上述热活化后二氧化硅（孔容积为 1.55ml/g），加入 60ml 己烷，搅拌加入 1.25ml 化学活化剂 TiCl₄，在 60℃下搅拌 2h，后经过滤，3×30ml 己烷洗涤、干燥后制得处理载体。

将 5 克氯化镁溶解于四氢呋喃（50 毫升）- 乙醇（12.5 毫升）混合体系中形成溶液，再将 5 克处理载体加入到此溶液中，在 40℃搅拌条件下充分反应形成透明体系。时间为 2 小时。经过滤，己烷洗涤、干燥和抽干后制得进一步处理的载体。



将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂具有  结构。溶解于 15.5ml 四氢呋喃溶剂中（溶剂用量为载体孔容积的 100%），加入 10g 该进一步处理的载体，搅拌后直接抽干得到负载型非茂金属烯烃聚合催化剂。催化剂记为 CAT-4。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 2.13%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 1.02%。

实施例 4-A

与实施例 1-A 基本相同，但有如下改变：

采用负载型非茂金属催化剂 CAT-4。

实施例 4-B

与实施例 1-B 基本相同，但有如下改变：

采用负载型非茂金属催化剂 CAT-4。

实施例 4-C

与实施例 1-C 基本相同，但有如下改变：

采用负载型非茂金属催化剂 CAT-4。

共聚单体的引入量为 10.7% (相对于聚合产品总量而言)。

实施例 4-D

与实施例 1-D 基本相同, 但有如下改变:

采用负载型非茂金属催化剂 CAT-4。

共聚单体的引入量为 22.5% (相对于聚合产品总量而言)。

实施例 4-1

与实施例 4 基本相同, 但有如下改变:

作为载体, 采用实施例 1-1 获得的热活化载体。

氯化镁改为溴化镁。

乙醇改为丙醇。

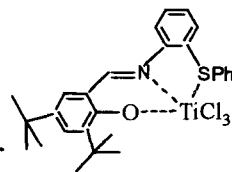
化学活化剂改为 TEAL, 溶液加入量为 5ml (己烷溶液, TEAL 质量含量为 15%)。

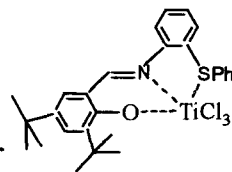
化学活化剂处理载体时的温度为 60℃, 时间为 0.5h。

采用丁烷洗涤。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于二氯甲烷, 用量为 7.2ml。

溶剂用量为载体孔容积的 114%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 4-2

与实施例 4 基本相同, 但有如下改变:

作为载体, 采用实施例 1-2 获得的热活化载体。

氯化镁改为碘化镁。

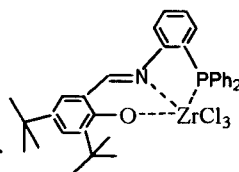
乙醇改为丁醇。

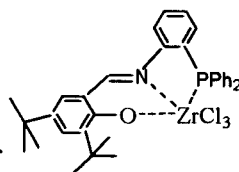
化学活化剂改为 MAO, 加入量为 5ml 的 MAO 的甲苯溶液 (质量浓度为 10%)。

采用甲苯洗涤。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于二氯乙烷，用量为 11ml。

溶剂用量为载体孔容积的 71 %。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 4 - 3

与实施例 4 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 1-3 获得的热活化载体。

氯化镁改为二甲基镁。

乙醇改为戊醇。

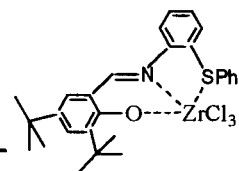
化学活化剂改为 TMA，溶液加入量为 5ml (TMA 的甲苯溶液，质量浓度为 10wt %)。

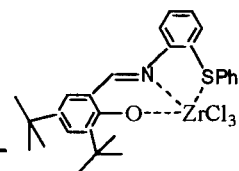
化学活化剂处理载体时的温度为 30℃，时间为 8h。

采用对二甲苯洗涤。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于甲苯，甲苯用量为 3ml。

溶剂用量为载体孔容积的 105 %。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 4 - 4

与实施例 4 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 1-4 获得的热活化载体。

氯化镁改为二乙基镁。

乙醇改为己醇。

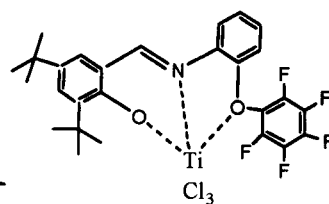
化学活化剂改为 TiCl_4 -TEAL, 加入量为 1.25ml TiCl_4 (TiCl_4 质量浓度为 100%) 和 5ml TEAL 溶液 (质量浓度为 15wt% 的己烷溶液)。

化学活化剂处理载体时的温度为 50℃, 时间为 3h。

采用癸烷洗涤。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于二氯丙烷, 用量为 11.3ml。

溶剂用量为载体孔容积的 78.4%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
非茂金属烯烃聚合催化剂。

结构式的

实施例 4-5

与实施例 4 基本相同, 但有如下改变:

作为载体, 采用实施例 1-5 获得的热活化载体。

氯化镁改为二丙基镁。

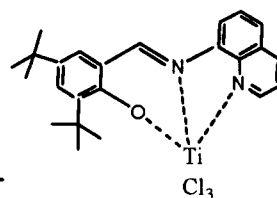
乙醇改为庚醇。

化学活化剂改为 TiCl_4 -MAO, 加入量为 1.25ml TiCl_4 (TiCl_4 质量浓度为 100%) 和 5ml 浓度为 15wt% 的 MAO 溶液。

采用邻二甲苯洗涤。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于二氯丁烷, 用量为 2ml。

溶剂用量为载体孔容积的 13%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
茂金属烯烃聚合催化剂。

结构式的非

实施例 4-6

与实施例 4 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 1-6 获得的热活化载体。

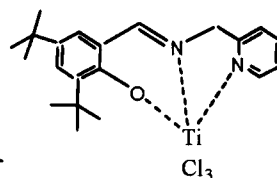
氯化镁改为二丁基镁。

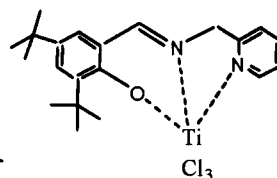
乙醇改为庚醇。

化学活化剂改为 TiCl_4 -TEAL，加入量为 1.25ml TiCl_4 (TiCl_4 质量浓度为 100%) 和 5ml TEAL 溶液 (质量浓度为 15wt% 的己烷溶液)。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于乙苯，用量为 4.8ml。

溶剂用量为载体孔容积的 150%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 4-7

与实施例 4 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 1-7 获得的热活化载体。

氯化镁改为甲氧基镁。

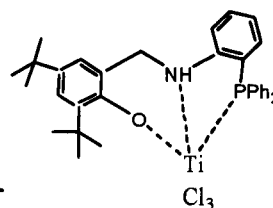
乙醇改为环己醇。

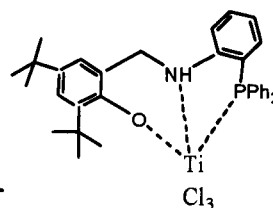
化学活化剂改为 AlCl_3 ，加入量为 5ml AlCl_3 溶液 (AlCl_3 质量浓度为 10% 的己烷溶液)。

采用庚烷洗涤。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于对二甲苯，用量为 1.5ml。

溶剂用量为载体孔容积的 115%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 4-8

与实施例 4 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 1-8 获得的热活化载体。

氯化镁改为乙氧基镁。

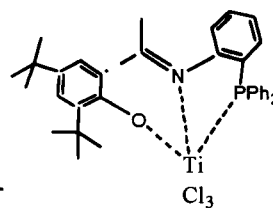
乙醇改为环庚醇。

化学活化剂改为 TiBr_4 ，加入量为 1.25ml TiBr_4 (TiBr_4 质量浓度为 100%)

采用戊烷洗涤。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于邻二甲苯，用量为 0.5ml。

溶剂用量为载体孔容积的 10%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
茂金属烯烃聚合催化剂。结构式的非

实施例 4-9

与实施例 4 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 1-9 获得的热活化载体。

氯化镁改为丙氧基镁。

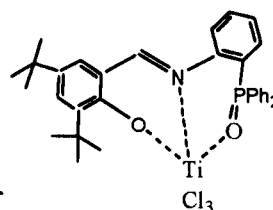
乙醇改为苯基乙醇。

化学活化剂改为 SiCl_4 ，加入量为 1.25ml SiCl_4 (SiCl_4 质量浓度为 100%)。

采用辛烷洗涤。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于间二甲苯，用量为 6ml。

溶剂用量为载体孔容积的 92.4%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
茂金属烯烃聚合催化剂。结构式的非

茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 4-10

与实施例 4 基本相同，但有如下改变：

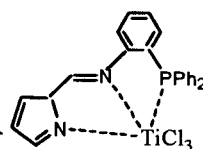
作为载体，采用实施例 1-10 获得的热活化载体。

氯化镁改为丁氧基镁。

乙醇改为庚醇。

化学活化剂改为 ZrCl_4 ，加入量为 5ml ZrCl_4 溶液（ ZrCl_4 质量浓度为 25% 甲苯溶液）。

采用壬烷洗涤。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有 结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

溶剂用量为载体孔容积的 100%。

四氢呋喃用量为 15ml。

实施例 4-11

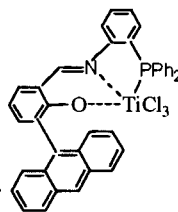
与实施例 4 基本相同，但有如下改变：

氯化镁改为一氯甲基镁。

乙醇改为苯基丙醇。

化学活化剂改为 ZrBr_4 ，加入量为 5ml ZrBr_4 溶液（ ZrBr_4 质量浓度为 25% 甲苯溶液）。

采用乙苯洗涤。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有 结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

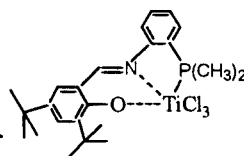
实施例 4-12

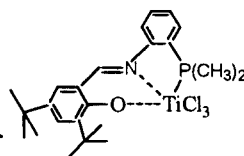
与实施例 4 基本相同，但有如下改变：

氯化镁改为一氯乙基镁。

乙醇改为苯基丁醇。

化学活化剂改为三异丁基铝 (TIBA), 溶液加入量为 5ml (TIBA 质量浓度为 15% 的己烷溶液)。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

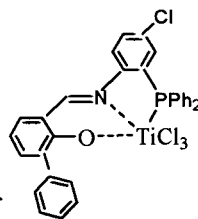
实施例 4-13

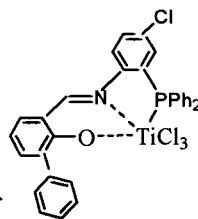
与实施例 4 基本相同, 但有如下改变:

氯化镁改为一氯丙基镁。

乙醇改为苯基戊醇。

化学活化剂改为三丁基铝 (TBAL) 加入量为 5ml 溶液 (TBAL 质量浓度为 15% 的己烷溶液)。



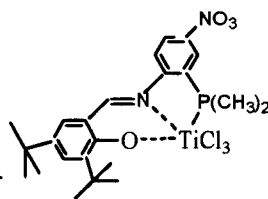
非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

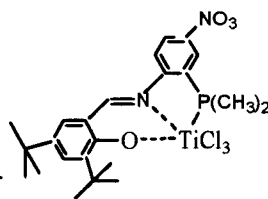
实施例 4-14

与实施例 4 基本相同, 但有如下改变:

氯化镁改为一氯丁基镁。

化学活化剂改为二甲基氯化铝 ($\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$), 溶液加入量为 7ml ($\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 质量浓度为 20% 的己烷溶液)。



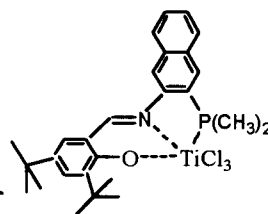
非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

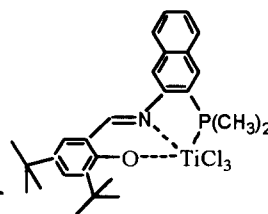
实施例 4-15

与实施例 4 基本相同，但有如下改变：

氯化镁改为一溴甲基镁。

化学活化剂改为三戊基铝，溶液加入量为 5ml（三戊基铝质量浓度为 20% 的己烷溶液）。



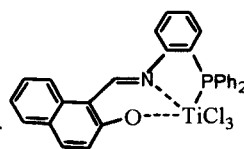
非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

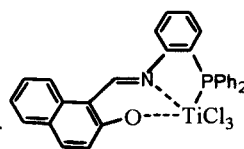
实施例 4-16

与实施例 4 基本相同，但有如下改变：

氯化镁改为一溴乙基镁。

化学活化剂改为乙基铝氧烷 (EAO)，加入量为 5ml 的 EAO 的甲苯溶液（质量浓度为 10%）。



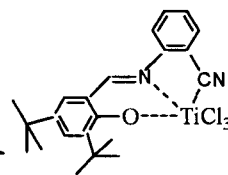
非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

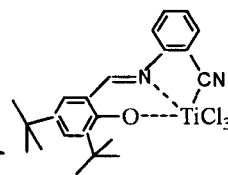
实施例 4-17

与实施例 4 基本相同，但有如下改变：

氯化镁改为一溴丙基镁。

化学活化剂改为异丁基铝氧烷，加入量为 5ml 的异丁基铝氧烷的甲苯溶液（质量浓度为 10%）。



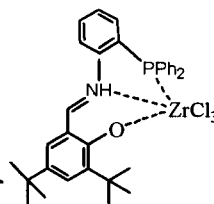
非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

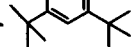
实施例 4-18

与实施例 4 基本相同，但有如下改变：

氯化镁改为一溴丁基镁。

化学活化剂改为三戊基铝，加入量为 5ml 的三戊基铝的甲苯溶液（质量浓度为 10%）。



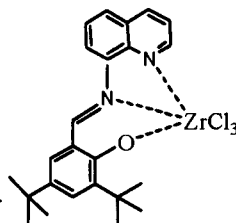
非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

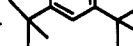
实施例 4-19

与实施例 4 基本相同，但有如下改变：

氯化镁改为一碘甲基镁。

修饰载体制备用化学处理剂改为 $(C_2H_5O)_4Si$ ，加入量为 1.25ml $(C_2H_5O)_4Si$ 的甲苯溶液（ $(C_2H_5O)_4Si$ 质量浓度为 100%）。



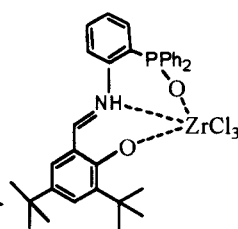
非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

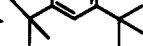
实施例 4-20

与实施例 4 基本相同，但有如下改变：

氯化镁改为一碘乙基镁。

修饰载体制备用化学处理剂改为 $(CH_3)_2SiCl_2$ ，加入量为 1.25ml $(CH_3)_2SiCl_2$ 的甲苯溶液（ $(CH_3)_2SiCl_2$ 质量浓度为 100%）。



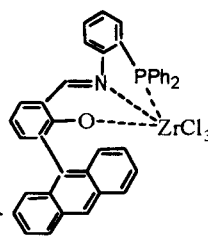
非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

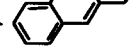
实施例 4-21

与实施例 4 基本相同，但有如下改变：

氯化镁改为一碘丙基镁。

修饰载体制备用化学处理剂改为 $(C_2H_5)_3SiCl$ ，加入量为 1.25ml $(C_2H_5)_3SiCl$ 的甲苯溶液 ($(C_2H_5)_3SiCl$ 质量浓度为 100%)。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 4-22

与实施例 4 基本相同，但有如下改变：

非茂金属烯烃聚合催化剂加入量改为 3.0g。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 3.25%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 2.14%。

实施例 4-23

与实施例 4 基本相同，但有如下改变：

非茂金属烯烃聚合催化剂加入量改为 0.75g。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 1.67%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.52%。

实施例 4-24

与实施例 4 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 13.5ml 四氢呋喃中。溶剂用量为载体孔容积的 87.1%。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 2.11%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 1.00%。

实施例 4-25

与实施例 4 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 22ml 四氢呋喃中。溶剂用量为载体孔容积的 142%。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 2.08%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.97%。

实施例 4-26

与实施例 4 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 17ml 四氢呋喃中。溶剂用量为载体孔容积的 110%。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 2.13%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 1.02%。

实施例 4-27

与实施例 4 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 15.5ml 四氢呋喃中。密闭 60℃下抽干。溶剂用量为载体孔容积的 100%。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 1.35%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.34%。

对比例 4-1

与实施例 4 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 62ml 四氢呋喃中（溶剂用量为载体孔容积的 400%），加入 10g 进一步处理的载体，然后抽干。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 2.10%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.99%。催化剂记为 CAT-4-1。

烯烃聚合与实施例 1-A 相同。

从该例可知，当溶剂用量与载体孔容积不满足本发明规定的关系式时，虽然可以得到负载的非茂金属催化剂含量基本不变，但由烯烃聚合效果可见，其聚合物形态差，堆密度低。

对比例 4-2

实施例 4 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂加热到 60℃，溶解于 1.40ml 四氢呋喃中（溶剂用量为载体孔容积的 9%），加入 10g 进一步处理的载体，搅拌均匀后抽干。催化剂记为 CAT-4-2。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 2.04%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.93%。

烯烃聚合与实施例 1-A 相同。

从该例可知，当溶剂用量与载体孔容积不满足本发明规定的关系式时，虽然可以得到负载的非茂金属催化剂含量基本不变，但由烯烃聚合效果可见，其聚合物形态差，堆密度低。

对比例 4-3

采用常规的溶液浸渍法负载化方法。

与实施例 4 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 62ml 四氢呋喃中（溶剂用量为载体孔容积的 400%），加入 10g 进一步处理的载体，然后采用四氢呋喃洗涤 3 次，每次四氢呋喃用量为 40ml。最后干燥。催化剂记为 CAT-4-3。

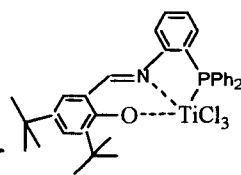
负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 1.38%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.27%。

可见采用等体积负载化方法可以得到比常规溶液浸渍法高的非茂金属催化剂负载含量。

烯烃聚合与实施例 1-A 相同。

实施例 5

将 10g 实施例 3 获得的处理载体加入到烧瓶中，加入 60ml 己烷，然后加入 2.5ml 化学处理剂 TiCl_4 ，在 60℃ 下搅拌 2h，后经过滤，3 × 30ml 己烷洗涤、干燥后制得经进一步处理的载体。



将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂具有 结构。溶解于 15.5ml 四氢呋喃溶剂（溶剂用量为载体孔容积的 100%）中，加入 10g 该经进一步处理的载体，搅拌后直接抽干得到负载型非茂金属烯烃聚合催化剂。催化剂记为 CAT-5。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 2.72%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 1.00%。

实施例 5-A

与实施例 1-A 基本相同，但有如下改变：

采用负载型非茂金属催化剂 CAT-5。

实施例 5-B

与实施例 1-B 基本相同，但有如下改变：

采用负载型非茂金属催化剂 CAT-5。

实施例 5-C

与实施例 1-C 基本相同，但有如下改变：

采用负载型非茂金属催化剂 CAT-5。

共聚单体的引入量为 2.8%（相对于聚合产品总量而言）。

实施例 5-D

与实施例 1-D 基本相同，但有如下改变：

采用负载型非茂金属催化剂 CAT-5。

共聚单体的引入量为 5.4%（相对于聚合产品总量而言）。

实施例 5-1

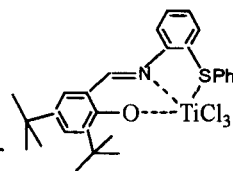
与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 3-1 获得的处理载体。

化学处理剂改为 TEAL，溶液加入量为 5ml（己烷溶液，TEAL 质量含量为 15%）。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于二氯甲烷, 用量为 7.2ml。

溶剂用量为载体孔容积的 114%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有 结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 5-2

与实施例 5 基本相同, 但有如下改变:

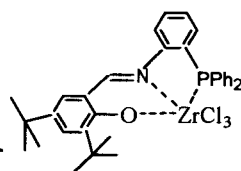
作为载体, 采用实施例 3-2 获得的处理载体。

化学处理剂改为 MAO, 加入量为 5ml 的 MAO 的甲苯溶液 (质量浓度为 10%)。

洗涤采用甲苯溶剂。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于二氯乙烷, 用量为 11ml。

溶剂用量为载体孔容积的 81.5%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有 结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 5-3

与实施例 5 基本相同, 但有如下改变:

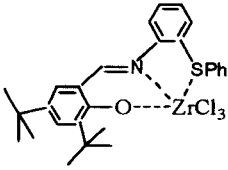
作为载体, 采用实施例 3-3 获得的处理载体。

化学处理剂改为 TMA, 溶液加入量为 5ml (TMA 的甲苯溶液, 质量浓度为 10wt%)。

洗涤采用对二甲苯溶剂。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于甲苯, 甲苯用量为 3ml。

溶剂用量为载体孔容积的 105 %。

非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 5-4

与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

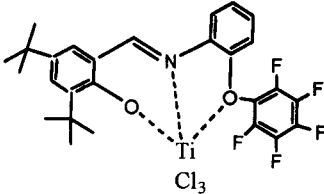
作为载体，采用实施例 3-4 获得的处理载体。

化学处理剂改为 TiCl_4 - TEAL，加入量为 1.25ml TiCl_4 (TiCl_4 质量浓度为 100 %) 和 5ml TEAL 溶液 (质量浓度为 15wt % 的己烷溶液)。

洗涤采用癸烷溶剂。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于二氯丙烷，用量为 11.3ml。

溶剂用量为载体孔容积的 73 %。

非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 5-5

与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

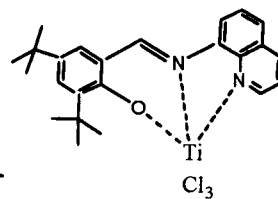
作为载体，采用实施例 3-5 获得的处理载体。

化学处理剂改为 TiCl_4 - MAO，加入量为 1.25ml TiCl_4 (TiCl_4 质量浓度为 100 %) 和 5ml 浓度为 15wt % 的 MAO 溶液。

洗涤采用邻二甲苯溶剂。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于二氯丁烷，用量为 2ml。

溶剂用量为载体孔容积的 78.4 %。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
茂金属烯烃聚合催化剂。

结构式的非

实施例 5-6

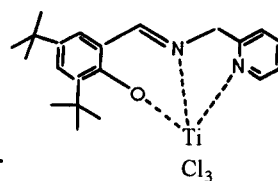
与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 3-6 获得的处理载体。

化学处理剂改为 TiCl_4 -TEAL，加入量为 1.25ml TiCl_4 (TiCl_4 质量浓度为 100%) 和 5ml TEAL 溶液 (质量浓度为 15wt% 的己烷溶液)。洗涤采用丁烷溶剂。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于乙苯，用量为 4.8ml。

溶剂用量为载体孔容积的 150%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
茂金属烯烃聚合催化剂。

结构式的非

实施例 5-7

与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

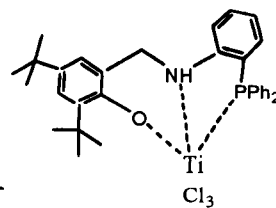
作为载体，采用实施例 3-7 获得的处理载体。

化学处理剂改为 TiBr_4 -TEAL，加入量为 5ml TiBr_4 溶液 (TiBr_4 质量浓度为 25% 甲苯溶液) 和 5ml TEAL 溶液 (质量浓度为 15wt% 的己烷溶液)。

洗涤采用戊烷溶剂。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于对二甲苯，用量为 1.5ml。

溶剂用量为载体孔容积的 115%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
茂金属烯烃聚合催化剂。结构式的非

实施例 5-8

与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

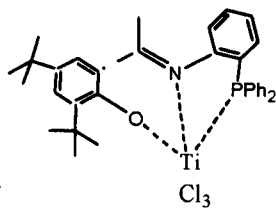
作为载体，采用实施例 3-8 获得的处理载体。

化学处理剂改为 ZrCl_4 -TEAL，加入量为 5ml ZrCl_4 溶液（ ZrCl_4 质量浓度为 25% 甲苯溶液）和 5ml TEAL 溶液（质量浓度为 15wt% 的己烷溶液）。

洗涤采用庚烷溶剂。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于邻二甲苯，用量为 0.5ml。

溶剂用量为载体孔容积的 10%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
茂金属烯烃聚合催化剂。结构式的非

实施例 5-9

与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

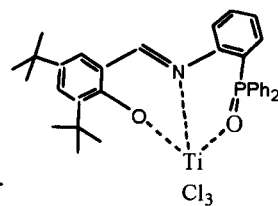
作为载体，采用实施例 3-9 获得的处理载体。

化学处理剂改为 ZrCl_4 -MAO，加入量为 5ml ZrCl_4 溶液（ ZrCl_4 质量浓度为 25% 甲苯溶液）和 5ml MAO 溶液（质量浓度为 10wt% 的甲苯溶液）。

洗涤采用间二甲苯溶剂。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于间二甲苯，用量为 6ml。

溶剂用量为载体孔容积的 92.4%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
茂金属烯烃聚合催化剂。结构式的非

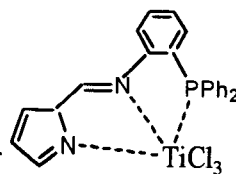
实施例 5-10

与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 3-10 获得的处理载体。

化学处理剂改为 TEAL-MAO，加入量为 5ml TEAL 溶液（己烷溶液，TEAL 质量含量为 15%）和 5ml 的 MAO 的甲苯溶液（质量浓度为 10%）。

洗涤采用甲苯溶剂。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
金属烯烃聚合催化剂。结构式的非茂

溶剂用量为载体孔容积的 100%。

四氢呋喃用量为 15ml。

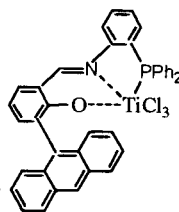
实施例 5-11

与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 3-11 获得的处理载体。

化学处理剂改为 SiCl_4 -TMA，加入量 1.25ml SiCl_4 （ SiCl_4 质量浓度为 100%）和 5ml TMA 的甲苯溶液（质量浓度为 10wt%）。

洗涤采用甲苯溶剂。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
烯烃聚合催化剂。结构式的非茂金属

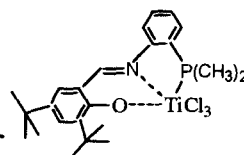
实施例 5-12

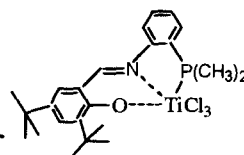
与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 3-12 获得的处理载体。

化学处理剂改为 SiCl_4 -TEAL，加入量 1.25ml SiCl_4 (SiCl_4 质量浓度为 100%) 和 5ml TEAL 溶液 (己烷溶液，TEAL 质量含量为 15%)。

洗涤采用辛烷溶剂。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

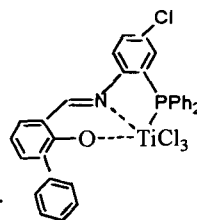
实施例 5-13

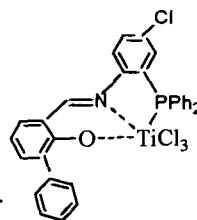
与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 3-13 获得的处理载体。

化学处理剂改为 SiCl_4 -MAO，加入量 1.25ml SiCl_4 (SiCl_4 质量浓度为 100%) 和 5ml 的 MAO 的甲苯溶液 (质量浓度为 10%)。

洗涤采用甲苯溶剂。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 5-14

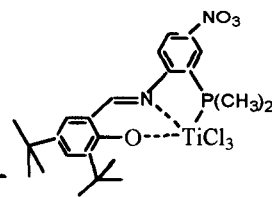
与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 3-14 获得的处理载体。

化学处理剂改为 TiCl_4 -EAO，加入量为 1.25ml TiCl_4 (TiCl_4 质量浓度为 100%) 和 5ml 的 EAO 的甲苯溶液 (质量浓度为 10%)。

洗涤采用甲苯溶剂。

非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有



结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 5-15

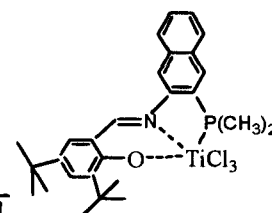
与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 3-15 获得的处理载体。

化学处理剂改为 $ZrCl_4$ -EA0，加入量为 5ml $ZrCl_4$ 溶液（ $ZrCl_4$ 质量浓度为 25% 甲苯溶液）和 5ml 的 EA0 的甲苯溶液（质量浓度为 10%）。

洗涤采用甲苯溶剂。

非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有



结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 5-16

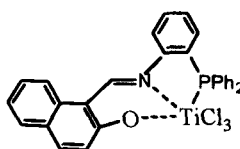
与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 3-16 获得的处理载体。

化学处理剂改为 $TiCl_4$ -IBA0，加入量为 1.25ml $TiCl_4$ （ $TiCl_4$ 质量浓度为 100%）和 5ml 的 IBA0 甲苯溶液（质量浓度为 10%）。

洗涤采用甲苯溶剂。

非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有



结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

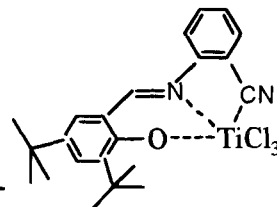
实施例 5-17

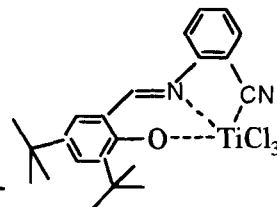
与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

作为载体, 采用实施例 3-17 获得的处理载体。

化学处理剂改为 $\text{ZrCl}_4 - \text{IBAO}$, 加入量为 5ml ZrCl_4 溶液 (ZrCl_4 质量浓度为 25% 甲苯溶液) 和 5ml 的 IBAO 的甲苯溶液 (质量浓度为 10%)。

洗涤采用甲苯溶剂。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

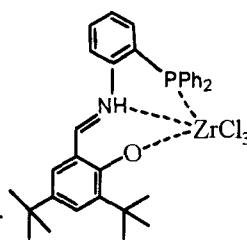
实施例 5-18

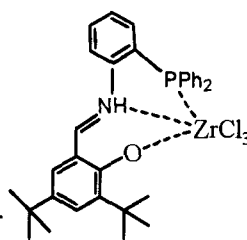
与实施例 5 基本相同, 但有如下改变:

作为载体, 采用实施例 3-18 获得的处理载体。

化学处理剂改为 $\text{SiCl}_4 - (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, 加入量为 1.25ml SiCl_4 (SiCl_4 质量浓度为 100%) 和 1.25ml $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ 溶液 ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ 质量浓度为 100%)。

洗涤采用壬烷溶剂。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

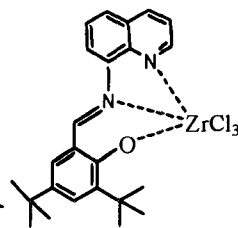
实施例 5-19

与实施例 5 基本相同, 但有如下改变:

作为载体, 采用实施例 3-19 获得的处理载体。

化学处理剂改为 $\text{TiCl}_4 - (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, 加入量为 1.25ml TiCl_4 (TiCl_4 质量浓度为 100%) 和 1.25ml $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ 溶液 ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ 质量浓度为 100%)。

洗涤采用环己烷溶剂。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有 结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

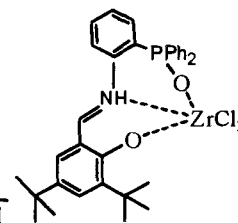
实施例 5-20

与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 3-20 获得的处理载体。

化学处理剂改为 $\text{MAO} - (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ ，加入量为 5ml 的 MAO 的甲苯溶液（质量浓度为 10%）和 1.25ml $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ 溶液（ $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ 质量浓度为 100%）。

洗涤采用甲苯溶剂。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有 结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

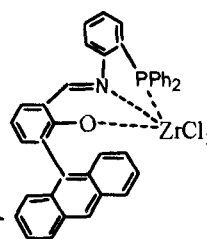
实施例 5-21

与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 3-21 获得的处理载体。

化学处理剂改为 $\text{TEAL} - (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ ，加入量为 5ml 的 TEAL 溶液（己烷溶液，TEAL 质量含量为 15%）和 1.25ml $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ 溶液（ $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ 质量浓度为 100%）。

洗涤采用癸烷溶剂。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有 结构式的非茂金

属烯烃聚合催化剂。

实施例 5-22

与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

非茂金属烯烃聚合催化剂加入量改为 3.0g。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 3.64%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 1.92%。

实施例 5-23

与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

非茂金属烯烃聚合催化剂加入量改为 0.75g。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 3.19%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.47%。

实施例 5-24

与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 13.5ml 四氢呋喃中。溶剂用量为载体孔容积的 87.1%。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 2.74%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 1.02%。

实施例 5-25

与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 22ml 四氢呋喃中。溶剂用量为载体孔容积的 142%。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 2.62%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.90%。

实施例 5-26

与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 17ml 四氢呋喃中。溶剂用量为载体孔容积的 110%。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 2.75%，其中由非茂金

属催化剂贡献的钛含量为 1.03%。

实施例 5-27

与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 15.5ml 四氢呋喃中。密闭 60℃ 下抽干。

溶剂用量为载体孔容积的 100%。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 2.27%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.61%。

对比例 5-1

与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 62ml 四氢呋喃中（溶剂用量为载体孔容积的 400%），加入 10g 进一步处理的载体，然后抽干。催化剂记为 CAT-5-1。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 2.70%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.98%。

烯烃聚合与实施例 1-A 相同。

从该例可知，当溶剂用量与载体孔容积不满足本发明规定的关系式时，虽然可以得到负载的非茂金属催化剂含量基本不变，但由烯烃聚合效果可见，其聚合物形态差，堆密度低。

对比例 5-2

实施例 5 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂加热到 60℃，溶解于 1.40ml 四氢呋喃中（溶剂用量为载体孔容积的 9%），加入 10g 进一步处理的载体，搅拌均匀后抽干。催化剂记为 CAT-5-2。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 2.64%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.92%。

烯烃聚合与实施例 1-A 相同。

从该例可知，当溶剂用量与载体孔容积不满足本发明规定的关系式时，虽然可以得到负载的非茂金属催化剂含量基本不变，但由烯烃聚合效果可见，其聚合物形态差，堆密度低。

对比例 5-3

采用常规的溶液浸渍法负载化方法。

与实施例 5 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 62ml 四氢呋喃中（溶剂用量为载体孔容积的 400%），加入 10g 进一步处理的载体，然后采用四氢呋喃洗涤 3 次，每次四氢呋喃用量为 40ml。最后干燥。催化剂记为 CAT-5-3。

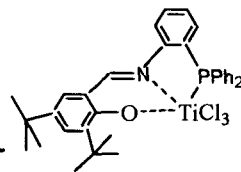
负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 2.04%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.32%。

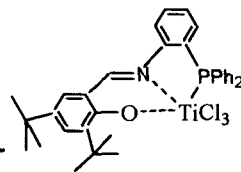
由此可见，采用等体积负载化方法可以得到比常规溶液浸渍法负载的非茂金属催化剂含量高。

烯烃聚合与实施例 1-A 相同。

实施例 6

将 10g 实施例 4 获得的进一步处理载体加入到烧瓶中，加入 60ml 己烷，然后加入 2.5ml 化学处理剂 TiCl_4 ，在 60℃ 下搅拌 2h，后经过滤，3 × 30ml 己烷洗涤、干燥后制得再进一步处理的载体。



将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂具有  结构。溶解于 15.5ml 四氢呋喃溶剂（溶剂用量为载体孔容积的 100%）中，加入 10g 该再进一步处理的载体，搅拌后直接抽干得到负载型非茂金属烯烃聚合催化剂。催化剂记为 CAT-6。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 3.16%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 1.03%。

实施例 6-A

与实施例 1-A 基本相同，但有如下改变：

采用负载型非茂金属催化剂 CAT-6。

实施例 6-B

与实施例 1-B 基本相同，但有如下改变：

采用负载型非茂金属催化剂 CAT-6。

实施例 6-C

与实施例 1-C 基本相同，但有如下改变：

采用负载型非茂金属催化剂 CAT-6。

共聚单体的引入量为 2.3%（相对于聚合产品总量而言）。

实施例 6-D

与实施例 1-D 基本相同，但有如下改变：

采用负载型非茂金属催化剂 CAT-6。

共聚单体的引入量为 4.7%（相对于聚合产品总量而言）。

实施例 6-1

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

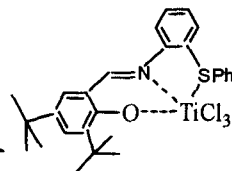
作为载体，采用实施例 4-1 获得的进一步处理载体。

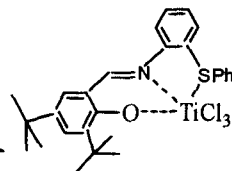
化学处理剂改为 TEAL，加入量为 5ml TEAL 溶液（己烷溶液，TEAL 质量含量为 15%）。

洗涤采用甲苯溶剂。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于二氯甲烷，用量为 7.2ml。

溶剂用量为载体孔容积的 114%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 6-2

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 4-2 获得的进一步处理载体。

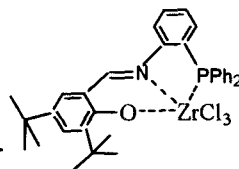
化学处理剂改为 MAO，加入量为 5ml 的 MAO 的甲苯溶液（质量浓

度为 10%)。

洗涤采用甲苯溶剂。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于二氯乙烷，用量为 11ml。

溶剂用量为载体孔容积的 81.5%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有 结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 6-3

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

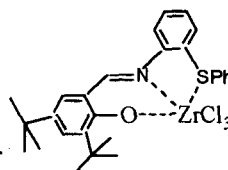
作为载体，采用实施例 4-3 获得的进一步处理载体。

化学处理剂改为 TMA，加入量为 5ml TMA 的甲苯溶液，质量浓度为 10wt%。

洗涤采用对二甲苯溶剂。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于甲苯，甲苯用量为 3ml。

溶剂用量为载体孔容积的 105%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有 结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 6-4

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

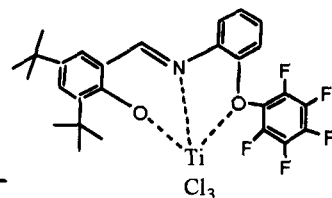
作为载体，采用实施例 4-4 获得的进一步处理载体。

化学处理剂改为 TiCl_4 -TEAL，加入量为 1.25ml TiCl_4 (TiCl_4 质量浓度为 100%) 和 5ml TEAL 溶液 (质量浓度为 15wt% 的己烷溶液)。

洗涤采用癸烷溶剂。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于二氯丙烷，用量为 11.3ml。

溶剂用量为载体孔容积的 73%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
非茂金属烯烃聚合催化剂。结构式的

实施例 6-5

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

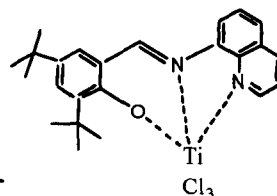
作为载体，采用实施例 4-5 获得的进一步处理载体。

化学处理剂改为 TiCl_4 -MAO，加入量为 1.25ml TiCl_4 (TiCl_4 质量浓度为 100%) 和 5ml 浓度为 15wt% 的 MAO 溶液。

洗涤采用邻二甲苯溶剂。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于二氯丁烷，用量为 2ml。

溶剂用量为载体孔容积的 78.4%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
茂金属烯烃聚合催化剂。结构式的非

实施例 6-6

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

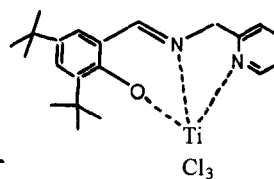
作为载体，采用实施例 4-6 获得的进一步处理载体。

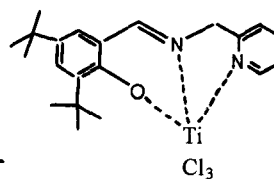
化学处理剂改为 TiCl_4 -TEAL，加入量为 1.25ml TiCl_4 (TiCl_4 质量浓度为 100%) 和 5ml TEAL 溶液 (质量浓度为 15wt% 的己烷溶液)。

洗涤采用丁烷溶剂。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于乙苯，用量为 4.8ml。

溶剂用量为载体孔容积的 150%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 6-7

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

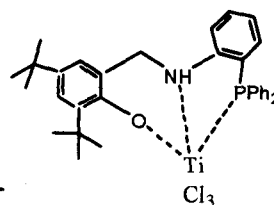
作为载体，采用实施例 4-7 获得的进一步处理载体。

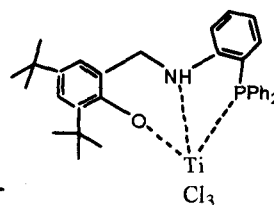
化学处理剂改为 TiBr_4 -TEAL，加入量为 5ml TiBr_4 溶液（ TiBr_4 质量浓度为 25% 甲苯溶液）和 5ml TEAL 溶液（质量浓度为 15wt% 的己烷溶液）。

洗涤采用戊烷溶剂。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于对二甲苯，用量为 1.5ml。

溶剂用量为载体孔容积的 115%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 6-8

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

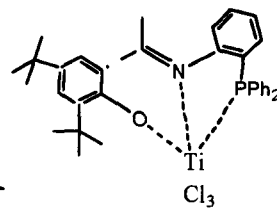
作为载体，采用实施例 4-8 获得的进一步处理载体。

化学处理剂改为 ZrCl_4 -TEAL，加入量为 5ml ZrCl_4 溶液（ ZrCl_4 质量浓度为 25% 甲苯溶液）和 5ml TEAL 溶液（质量浓度为 15wt% 的己烷溶液）。

洗涤采用庚烷溶剂。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于邻二甲苯，用量为 0.5ml。

溶剂用量为载体孔容积的 10%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
茂金属烯烃聚合催化剂。

结构式的非

实施例 6-9

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

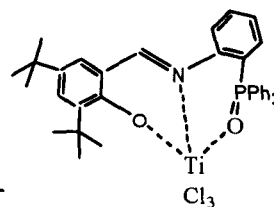
作为载体，采用实施例 4-9 获得的进一步处理载体。

化学处理剂改为 ZrCl_4 -MAO，加入量为 5ml ZrCl_4 溶液（ ZrCl_4 质量浓度为 25% 甲苯溶液）和 5ml MAO 溶液（质量浓度为 10wt% 的甲苯溶液）。

洗涤采用间二甲苯溶剂。

非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于四氢呋喃改变为溶解于间二甲苯，用量为 6ml。

溶剂用量为载体孔容积的 92.4%。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
茂金属烯烃聚合催化剂。

结构式的非

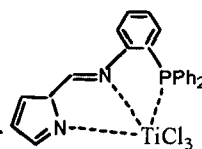
实施例 6-10

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 4-10 获得的进一步处理载体。

化学处理剂改为 TEAL-MAO，加入量为 5ml TEAL 溶液（己烷溶液，TEAL 质量含量为 15%）和 5ml 的 MAO 的甲苯溶液（质量浓度为 10%）。

洗涤采用甲苯溶剂。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有
茂金属烯烃聚合催化剂。

结构式的非茂金

属烯烃聚合催化剂。

四氢呋喃用量为 15ml。

溶剂用量为载体孔容积的 100%。

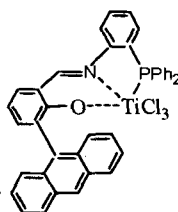
实施例 6-11

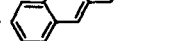
与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 4-11 获得的进一步处理载体。

化学处理剂改为 SiCl_4 -TMA，加入量 1.25ml SiCl_4 溶液（ SiCl_4 质量浓度为 100%）和 5ml TMA 的甲苯溶液（质量浓度为 10wt%）。

洗涤采用甲苯溶剂。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

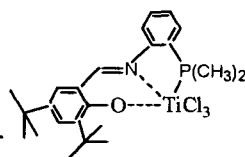
实施例 6-12

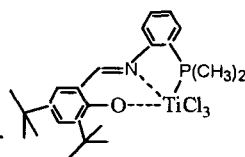
与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 4-12 获得的进一步处理载体。

化学处理剂改为 SiCl_4 -TEAL，加入量 1.25ml SiCl_4 （ SiCl_4 质量浓度为 100%）和 5ml TEAL 溶液（己烷溶液，TEAL 质量含量为 15%）。

洗涤采用辛烷溶剂。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

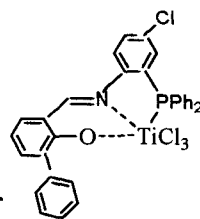
实施例 6-13

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 4-13 获得的进一步处理载体。

化学处理剂改为 SiCl_4 -MAO，加入量 1.25ml SiCl_4 （ SiCl_4 质量浓度为 100%）和 5ml 的 MAO 的甲苯溶液（质量浓度为 10%）。

洗涤采用甲苯溶剂。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

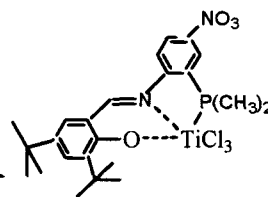
实施例 6-14

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 4-14 获得的进一步处理载体。

化学处理剂改为 TiCl_4 -EAO，加入量为 1.25ml TiCl_4 (TiCl_4 质量浓度为 100%) 和 5ml 的 EAO 的甲苯溶液 (质量浓度为 10%)。

洗涤采用甲苯溶剂。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

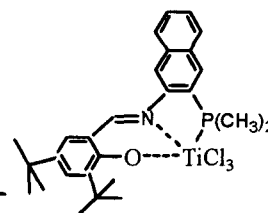
实施例 6-15

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 4-15 获得的进一步处理载体。

化学处理剂改为 ZrCl_4 -EAO，加入量为 5ml ZrCl_4 溶液 (ZrCl_4 质量浓度为 25% 甲苯溶液) 和 5ml 的 EAO 的甲苯溶液 (质量浓度为 10%)。

洗涤采用甲苯溶剂。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

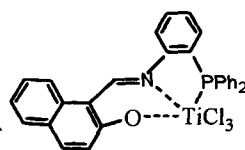
实施例 6-16

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 4-16 获得的进一步处理载体。

化学处理剂改为 TiCl_4 -IBAO，加入量为 1.25ml TiCl_4 (TiCl_4 质量浓度为 100%) 和 5ml 的 IBAO 的甲苯溶液 (质量浓度为 10%)。

洗涤采用甲苯溶剂。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有 结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

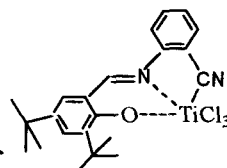
实施例 6-17

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 4-17 获得的进一步处理载体。

化学处理剂改为 ZrCl_4 -IBAO，加入量为 5ml ZrCl_4 溶液 (ZrCl_4 质量浓度为 25% 甲苯溶液) 和 5ml 的 IBAO 的甲苯溶液 (质量浓度为 10%)。

洗涤采用甲苯溶剂。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有 结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

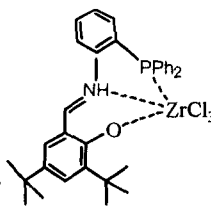
实施例 6-18

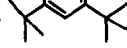
与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 4-18 获得的进一步处理载体。

化学处理剂改为 SiCl_4 -($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) $_4\text{Si}$ ，加入量为 1.25ml SiCl_4 (SiCl_4 质量浓度为 100%) 和 1.25ml ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) $_4\text{Si}$ 溶液 ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ 质量浓度为 100%)。

洗涤采用壬烷溶剂。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

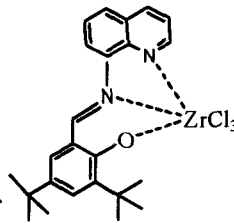
实施例 6-19

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 4-19 获得的进一步处理载体。

化学处理剂改为 $\text{TiCl}_4 - (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ ，加入量为 1.25ml TiCl_4 (TiCl_4 质量浓度为 100%) 和 1.25ml $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ 溶液 ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ 质量浓度为 100%)。

洗涤采用环己烷溶剂。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

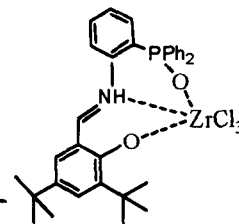
实施例 6-20

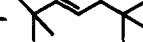
与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 4-20 获得的进一步处理载体。

化学处理剂改为 $\text{MAO} - (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ ，加入量为 5ml 的 MAO 的甲苯溶液 (质量浓度为 10%) 和 1.25ml $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ 溶液 ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ 质量浓度为 100%)。

洗涤采用甲苯溶剂。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

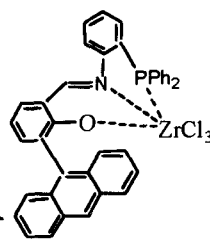
实施例 6-21

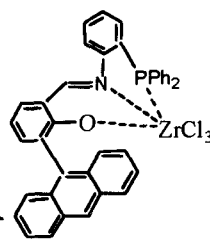
与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

作为载体，采用实施例 4-21 获得的进一步处理载体。

化学处理剂改为 TEAL - $(C_2H_5O)_4Si$ ，加入量为 5ml 的 TEAL 溶液(TEAL 质量含量为 15 %) 和 1.25ml $(C_2H_5O)_4Si$ 溶液 ($(C_2H_5O)_4Si$ 质量浓度为 100 %)。

洗涤采用癸烷溶剂。



非茂金属烯烃聚合催化剂改变为具有  结构式的非茂金属烯烃聚合催化剂。

实施例 6-22

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

非茂金属烯烃聚合催化剂加入量改为 3.0g。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 4.07 %，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 1.94 %。

实施例 6-23

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

非茂金属烯烃聚合催化剂加入量改为 0.75g。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 2.60 %，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.47 %。

实施例 6-24

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 13.5ml 四氢呋喃中。溶剂用量为载体孔容积的 87.1 %。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 4.12 %，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 1.99 %。

实施例 6-25

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

将 0.75g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 22ml 四氢呋喃中。溶剂用量为载体孔容积的 142%。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 3.08%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.95%。

实施例 6-26

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 17ml 四氢呋喃中。溶剂用量为载体孔容积的 110%。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 3.15%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 1.02%。

实施例 6-27

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 15.5ml 四氢呋喃中。密闭 60℃下抽干。

溶剂用量为载体孔容积的 50%。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 2.55%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.42%。

对比例 6-1

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 62ml 四氢呋喃中（溶剂用量为载体孔容积的 400%），加入 10g 再进一步处理的载体，然后抽干。催化剂记为 CAT-6-1。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 3.12%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 1.01%。

烯烃聚合与实施例 1-A 相同。

从该例可知，当溶剂用量与载体孔容积不满足本发明规定的关系式时，虽然可以得到负载的非茂金属催化剂含量基本不变，但由烯烃

聚合效果可见，其聚合物形态差，堆密度低。

对比例 6-2

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂加热到 60℃，溶解于 1.40ml 四氢呋喃中（溶剂用量为载体孔容积的 9%），加入 10g 再进一步处理的载体，搅拌均匀后抽干。催化剂记为 CAT-6-2。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 3.01%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.90%。

烯烃聚合与实施例 1-A 相同。

从该例可知，当溶剂用量与载体孔容积不满足本发明规定的关系式时，虽然可以得到负载的非茂金属催化剂含量基本不变，但由烯烃聚合效果可见，其聚合物形态差，堆密度低。

对比例 6-3

采用常规的溶液浸渍法负载化方法。

与实施例 6 基本相同，但有如下改变：

将 1.5g 非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于 40ml 四氢呋喃中，加入 10g 再进一步处理的载体，然后采用四氢呋喃洗涤 3 次，每次四氢呋喃用量为 40ml，最后干燥。催化剂记为 CAT-6-3。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂中 Ti 含量为 2.32%，其中由非茂金属催化剂贡献的钛含量为 0.26%。

可见采用等体积负载化方法可以得到比常规溶液浸渍法高的非茂金属催化剂负载含量。

烯烃聚合与实施例 1-A 相同。

负载型非茂金属烯烃聚合催化剂用于烯烃聚合反应效果一览表

实施例	负载型非茂金属烯烃催化剂编号	活性金属总含量 (%)	非茂金属贡献的活性金含量 (%)	助催化剂	溶剂	聚合温度 (°C)	共聚单体	共聚单体加入量 (g)	聚合总压力 (MPa)	氢气分压 (MPa)	催化剂活性 (kgPE/gCat)	堆密度 (g/cm ³)
实施例 1-A	CAT-1	1.04	1.04	三乙基铝	己烷	80			0.8	0	2.12	0.22
实施例 1-B	CAT-1	1.04	1.04	三乙基铝	己烷	80			0.8	0.2	1.44	0.23
实施例 1-C	CAT-1	1.04	1.04	甲基铝氧烷	甲苯	65	丁烯-1	30	2.0	0	7.93	0.24
实施例 1-D	CAT-1	1.04	1.04	甲基铝氧烷	甲苯	65	丁烯-1	50	2.0	0.2	5.41	0.24
实施例 1-E	CAT-1	1.04	1.04	三丙基铝	壬烷	70	丙烯	80	0.7	0.2	4.39	0.25
实施例 1-F	CAT-1	1.04	1.04	三甲基铝	戊烷	25	己烯-1	60	1.5	0.01	6.72	0.24
实施例 1-G	CAT-1	1.04	1.04	乙基铝氧烷	癸烷	90	辛烯-1	15	1.0	0.5	1.34	0.23
实施例 1-H	CAT-1	1.04	1.04	三甲基硼	对二甲苯	110	降冰片烯	10	3.0	0.1	8.42	0.22
实施例 1-I	CAT-1	1.04	1.04	三甲基铵四苯基硼	环己烷	85	苯乙烯	35	0.8	0.015	2.20	0.21
实施例 1-J	CAT-1	1.04	1.04	三丁基铵四(五氟苯基)铝	辛烷	85	1,4-丁二烯	5	0.8	0.6	0.25	0.22
对比例 1-1	CAT-1-1	1.01	1.01	三乙基铝	己烷	80			0.8	0	1.94	0.19
对比例 1-2	CAT-1-2	0.96	0.96	三乙基铝	己烷	80			0.8	0	1.72	0.14

对比例 1-3	CAT-1-3	0.20	0.20	三乙基铝	己烷	80			0.8	0	0.12	0.18
实施例 2-A	CAT-2	1.66	1.01	三乙基铝	己烷	80			0.8	0	2.43	0.24
实施例 2-B	CAT-2	1.66	1.01	三乙基铝	己烷	80			0.8	0.2	2.01	0.24
实施例 2-C	CAT-2	1.66	1.01	甲基铝氧烷	甲苯	65	丁烯-1	30	2.0	0	8.43	0.25
实施例 2-D	CAT-2	1.66	1.01	甲基铝氧烷	甲苯	65	丁烯-1	50	2.0	0.2	5.94	0.26
对比例 2-1	CAT-2-1	1.62	0.97	三乙基铝	己烷	80			0.8	0	2.23	0.20
对比例 2-2	CAT-2-2	1.60	0.95	三乙基铝	己烷	80			0.8	0	1.44	0.15
对比例 2-3	CAT-2-3	0.83	0.18	三乙基铝	己烷	80			0.8	0	0.97	0.26
实施例 3-A	CAT-3	1.15	1.15	三乙基铝	己烷	80			0.8	0	2.22	0.30
实施例 3-B	CAT-3	1.15	1.15	三乙基铝	己烷	80			0.8	0.2	1.51	0.31
实施例 3-C	CAT-3	1.15	1.15	甲基铝氧烷	甲苯	65	丁烯-1	30	2.0	0	8.04	0.32
实施例 3-D	CAT-3	1.15	1.15	甲基铝氧烷	甲苯	65	丁烯-1	50	2.0	0.2	5.63	0.32
对比例 3-1	CAT-3-1	1.11	1.11	三乙基铝	己烷	80			0.8	0	2.11	0.23
对比例 3-2	CAT-3-2	1.01	1.01	三乙基铝	己烷	80			0.8	0	1.31	0.19
对比例 3-3	CAT-3-3	0.31	0.31	三乙基铝	己烷	80			0.8	0	0.84	0.25
实施例 4-A	CAT-4	2.13	1.02	三乙基铝	己烷	80			0.8	0	2.74	0.31
实施例 4-B	CAT-4	2.13	1.02	三乙基铝	己烷	80			0.8	0.2	2.33	0.32
实施例 4-C	CAT-4	2.13	1.02	甲基铝氧烷	甲苯	65	丁烯-1	30	2.0	0	8.94	0.34

实施例 4-D	CAT-4	2.13	1.02	甲基铝氧烷	甲苯	65	丁烯-1	50	2.0	0.2	6.30	0.34
对比例 4-1	CAT-4-1	2.10	0.99	三乙基铝	己烷	80			0.8	0	2.16	0.26
对比例 4-2	CAT-4-2	2.04	0.93	三乙基铝	己烷	80			0.8	0	1.53	0.20
对比例 4-3	CAT-4-3	1.38	0.27	三乙基铝	己烷	80			0.8	0	1.02	0.27
实施例 5-A	CAT-5	2.72	1.00	三乙基铝	己烷	80			0.8	0	20.51	0.33
实施例 5-B	CAT-5	2.72	1.00	三乙基铝	己烷	80			0.8	0.2	14.5	0.34
实施例 5-C	CAT-5	2.72	1.00	甲基铝氧烷	甲苯	65	丁烯-1	30	2.0	0	34.7	0.35
实施例 5-D	CAT-5	2.72	1.00	甲基铝氧烷	甲苯	65	丁烯-1	50	2.0	0.2	26.4	0.35
对比例 5-1	CAT-5-1	2.70	0.98	三乙基铝	己烷	80			0.8	0	17.6	0.22
对比例 5-1	CAT-5-2	2.64	0.92	三乙基铝	己烷	80			0.8	0	13.52	0.17
对比例 5-1	CAT-5-3	2.04	0.32	三乙基铝	己烷	80			0.8	0	6.97	0.24
实施例 6-A	CAT-6	3.16	1.03	三乙基铝	己烷	80			0.8	0	25.5	0.35
实施例 6-B	CAT-6	3.16	1.03	三乙基铝	己烷	80			0.8	0.2	17.2	0.37
实施例 6-C	CAT-6	3.16	1.03	甲基铝氧烷	甲苯	65	丁烯-1	30	2.0	0	40.7	0.36
实施例 6-D	CAT-6	3.16	1.03	甲基铝氧烷	甲苯	65	丁烯-1	50	2.0	0.2	30.3	0.37
对比例 6-1	CAT-6-1	3.12	1.01	三乙基铝	己烷	80			0.8	0	23.4	0.25
对比例 6-2	CAT-6-2	3.01	0.90	三乙基铝	己烷	80			0.8	0	18.7	0.19
对比例 6-3	CAT-6-3	2.32	0.26	三乙基铝	己烷	80			0.8	0	8.61	0.28

注：2 升聚合高压釜，淤浆聚合工艺，反应时间为 2 小时。