



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91101480.2

[51] Int.Cl<sup>5</sup>

C08F 4/646

[43] 公开日 1991年9月25日

[22] 申请日 91.3.12

[30] 优先权

[32] 90.3.12 [33] FR [31] 9003367

[71] 申请人 英国石油化学品有限公司

地址 英国英格兰伦敦

[72] 发明人 贝利·琼-克劳德·安德烈

查布兰德·克里斯廷·杰奎琳

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 王景朝 杨厚昌

C08F 10/02

说明书页数: 29

附图页数:

[54] 发明名称 用于烯烃聚合的催化剂和预聚物以及由其制得的乙烯(共)聚合物

[57] 摘要

适用于烯烃非均相聚合的固体催化剂, 它由具有窄粒度分布的球状颗粒组成, 包含 i 含二氯化镁和不含不稳定氢的电子给体的载体, ii 锆金属茂, iii 至少一种选自钛或钒的过渡金属的卤化物, iv 还可任选地含有有机铝化合物, 较好是铝氧烷。可以原样或以预聚物形式使用该固体催化剂, 所述预聚物包含聚乙烯或乙烯共聚物和主要由 Mg、Cl、Al、Zr、Ti 和 / 或 V 原子组成的活性催化剂, 较好为球状颗粒形式, 固体催化剂或预聚物可用于生产聚乙烯或乙烯共聚物。

<21>

## 权 利 要 求 书

---

1、一种适用于一种或多种烯烃的非均相聚合方法的固体催化剂，所述固体催化剂由球状颗粒组成，该颗粒的质均直径  $D_m$  为 10~100 微米，其粒度分布使得颗粒的  $D_m$  与数均直径  $D_n$  的比率不大于 3，该催化剂包含：

——含有 90~99.9% (摩尔) 的二氯化镁和 0.1~10% (摩尔) 的至少一种不含不稳定氢的有机电子给体化合物 D，

——锆金属茂，

——至少一种选自钛或钒的过渡金属 (TM) 的卤化物，以及

——还可任意地含有一种有机铝化合物，较好为一种铝氧烷。

2、根据权利要求 1 的催化剂，其特征在于，催化剂中二氯化镁、锆金属茂、过渡金属 (TM) 卤化物和有机铝化合物的含量使得  $Zr/Mg$  原子比为 0.001~0.2， $Zr/TM$  为 0.01~100， $Al/Mg$  为 0~2。

3、制备权利要求 1 的固体催化剂的方法，其特征在于使固体载体 (A) 与锆金属茂 (B) 和至少一种选自钛或钒的过渡金属 (TM) 的卤化物 (C) 接触，并且还可任意地与有机铝化合物 (E)、较好是铝氧烷接触，固体载体 (A) 含有 80~99.5% (摩尔) 的二氯化镁和 0.5~20% (摩尔) 的至少一种不含不稳定氢的有机电子给体化合物 D，固体载体 (A) 为球状颗粒形式，其质均直径  $D_m$  为 10~100 微米，其粒度分布使得颗粒的  $D_m$  与数均直径  $D_n$  的比不高于 3。

4、预聚物颗粒，它含有 (i) 聚乙烯或乙烯与最多 10% (重

量)的至少一种 C<sub>3</sub>~C<sub>8</sub> α-烯烃的共聚物,和(ii)一种用于烯烃(共)聚合的活性催化剂,它主要含有镁、氟、铝、锆、钛和/或钒的原子,上述物质(i)和(ii)的含量使得预聚物就每毫摩尔锆和过渡金属(TM)而言含有0.1~500克聚乙烯或乙烯的共聚物,并且Al/(Zr+TM)的原子比为10~1000。

5、根据权利要求4的预聚物颗粒,其特征在于,它们由球状颗粒组成,该球状颗粒的质均直径D<sub>m</sub>为10~500微米,其粒度分布使得颗粒的D<sub>m</sub>与数均直径D<sub>n</sub>的比不大于3。

6、制备权利要求4的预聚物颗粒的方法,其特征在于,使权利要求1的或按权利要求3的方法制备的固体催化剂与乙烯或丙烯和至少一种C<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>的α-烯烃的混合物在液态烃中或以气相形式接触,接触温度为0~100°C,总压为0.1~5MPa,接触在有机铝化合物、较好是铝氧烷存在下进行,后者的用量应使Al/(Zr+TM)的原子比为10~1000。

7、使乙烯聚合或使乙烯与至少一种C<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>的α-烯烃进行共聚的方法,其特征在于,使权利要求1的或按照权利要求3的方法制备的固体催化剂或者权利要求4的或按照权利要求6的方法制备的预聚物颗粒与乙烯或丙烯和至少一种C<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>的α-烯烃的混合物接触,接触温度为10~110°C,总压为0.1~5MPa,接触在有机铝化合物、较好是铝氧烷存在下进行,后者的用量应使Al/(Zr+TM)的原子比为10~1000。

8、根据权利要求7的方法,其特征在于,聚合或共聚以液态烃淤浆形式或较好以气相形式进行。

9、由权利要求7的方法制得的聚合物或共聚物粉末,它含有(i)

聚乙烯或乙烯与最多30%（重量）的至少一种C3~C8  $\alpha$ -烯烃的共聚物，其密度为0.89~0.965克/立方厘米，熔体指数（ASTM-D-1238 条件F）为0.01~100克/10分钟，分子量分布高于5而低于15，就每1000个碳原子而言烯不饱和度不高于0.6，以及(ii)主要由镁、氯、铝、锆、钛和/或钒原子组成的催化剂残留物，锆含量为0.5~20 ppm（重量），所述粉末的堆积密度为0.3~0.55克/立方厘米。

10、根据权利要求9的聚合物或共聚物粉末，其特征在于，它由球状颗粒组成，该颗粒的质均直径 $D_m$ 为150~1500微米，其粒度分布使颗粒的 $D_m$ 与数均直径 $D_n$ 的比不高于3.5。

# 说 明 书

---

用于烯烃聚合的催化剂  
和预聚物以及由其制得  
的乙烯(共)聚合物

本发明涉及基于承载的锆金属茂的固体催化剂和用所述催化剂进行的烯烃、特别是乙烯的聚合或共聚。

已经知道，可以在一种催化剂体系存在下生产聚烯烃，所述催化剂体系包含基于锆金属茂的催化剂和由有机铝化合物、特别是铝氧烷(aluminoxane)组成的助催化剂。然而，该催化剂最好在芳烃中的溶液形式使用；它不适用于以在脂族烃中的悬浮液形式或以气相形式进行的非均相聚合方法。

按照欧洲专利申请 EP-A-0, 318, 048, 已知用一种催化剂体系生产聚烯烃，所述催化剂体系包含一种基于  $TiCl_4$  或  $VOCl_3$  并承载于由氯化镁与醇的加合物组成的球状载体上的固体催化剂。该固体催化剂与由锆金属茂组成的助催化剂一起用于烯烃聚合。

按照欧洲专利申请 EP-A-0, 206, 794, 已知制备一种烯烃催化剂，该催化剂包含在二氧化硅载体存在下形成的金属茂和铝氧烷的反应产物。其中的金属茂选自钛、锆、铪和钒金属茂及它们的混合物。

许多年来，人们都在试图找到一种用于稀烃(特别是乙烯)的非均相(共)聚合方法中、包含锆金属茂的高活性固体催化剂。特别是在寻找一种具有较高锆含量的固体催化剂。此外，人们也在试图找到

一种催化剂，该催化剂适用于以在脂族烃中的悬浮液形式或以气相形式进行的烯烃非均相聚合方法，在所述方法中，重要的是能同时控制催化剂颗粒的尺寸、粒度分布和形态。也已表明，重要的是任何新的固体催化剂应能在聚合期间、特别是气相聚合的初始阶段抵抗增大的应力。我们发现，用锆金属茂催化剂时增大的应力通常比用仅仅基于氯化钛或钒的催化剂时大得多，后一种催化剂在烯烃的聚合中活性较低。希望的情况还有，所述固体催化剂能够生产具有易于控制的平均分子量和宽分子量分布的乙烯聚合物或乙烯共聚物，以使该聚合物或共聚物能用注塑、模塑或挤塑法成型。

现已发现，可以制备一种在烯烃的（共）聚合中具有高活性的固体催化剂，它含有承载在一种特殊氯化镁上的锆金属茂（最好含有较大的量）和至少一种选自钛和钒的过渡金属的卤化物。具体地讲，该催化剂呈球状颗粒形式，适用于以悬浮液形式或以气相形式进行的烯烃非均相聚合，并且在聚合期间能抵抗住庞大的增长应力。该催化剂可以原样用于聚合，或者最好以活性预聚物的形式用于乙烯（共）聚合物的生产。

因此，本发明涉及一种固体催化剂，该固体催化剂适用于一种或多种烯烃、特别是乙烯的非均相聚合方法，所述催化剂由球状颗粒组成，球状颗粒的质均直径  $D_m$  为  $10 \sim 100$  微米，具有窄的粒度分布，使得颗粒的  $D_m$  与数均直径  $D_n$  的比不大于 3，该催化剂包含：  
——含有  $90 \sim 99.9\%$ （摩尔）二氯化镁和  $0.1 \sim 10\%$ （摩尔）至少一种不含不稳定氢的有机电子给体化合物 D 的载体，  
——锆金属茂， $Zr/Mg$  的原子比较好为  $0.001 \sim 0.2$ ，  
——至少一种选自钛和钒的过渡金属（TM）的卤化物， $Zr/Mg$  的

原子比较好为 0.01~100, 以及  
——还可任意地包含一种有机铝化合物, Al/Mg 的原子比较好为  
0~2。

构成催化剂组分的载体、锆金属茂、过渡金属(TM)的卤化物和可能存在的有机铝化合物中的任何一种可以相互配位或反应。

所述固体催化剂具有粒状的含较大量的有机电子给体化合物 D 的氯化镁载体。该载体以 90~99.9% (摩尔)、较好是 95~99.5% (摩尔) 的二氯化镁和 0.1~10% (摩尔)、较好是 0.5~5% (摩尔) 的化合物 D 的相对摩尔百分率含有氯化镁和化合物 D。

主要基于二氯化镁的载体还可以含有含氯的铝衍生物如三氯化铝, 以及也可以含有含一些 Mg-C 键的氯化镁。相对于二氯化镁, 含氯的铝衍生物的量可以低于或等于 30% (摩尔), 较好为 20% (摩尔) 或更少例如 1~20% (摩尔)。相对于镁, Mg-C 键的数量可以低于或等于 10% (摩尔), 较好是 1% (摩尔) 或 0.1% (摩尔) 或更少。特别地, 载体基本上不含 Mg-C 键。

有机电子给体化合物 D 通常被称之为路易斯碱, 并且必须不含不稳定的氢。例如, 它不能选自水、醇类或酚类。它具有与二氯化镁的配位能力。它优先选自醚类、硫醚类、酯类、砜类、亚砜类、仲酰胺类、叔胺类、叔膦类和磷酰胺类。优选具有低配位能力的电子给体化合物例如环状或非环状醚类。

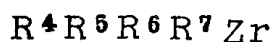
有机电子给体化合物 D 有利地是均匀地分布在载体颗粒中, 形成二氯化镁和化合物 D 的均匀组合物。因此, 这种载体通常不能仅仅通过使无水二氯化镁颗粒与化合物 D 接触来制备。为此, 推荐通过

在化合物D存在下使二氯化镁沉淀来制备所述载体。

所述催化剂由基本上球形的球状颗粒组成，例如，其中颗粒的  $D/d$  比接近于1，D和d分别表示颗粒的长轴和短轴。 $D/d$  比通常小于或等于1.5，较好为1.4或1.3或更小，例如1~1.5，或1~1.4，或1~1.3。

催化剂颗粒的质均直径为10~100微米、较好为15~70、尤其为20~50微米。它们具有窄的粒度分布，从而使质均直径  $D_m$  与数均直径  $D_n$  之比  $D_m/D_n$  不高于3、较好是不高于2.5、尤其是不高于2，例如1~3，或1~2.5，或1~2，尤其是1~1.8。较好的是，实际上完全不存在直径大于  $1.5 \times D_m$  或小于  $0.6 \times D_m$  的颗粒；这种粒度分布往往使得同一批号的颗粒90%（按重量计）以上具有  $D_m \pm 10\%$  这一范围内的粒度。

固体催化剂还含有锆金属茂。具体地讲，锆金属茂是一种含有带有至少一个 Zr-C 键的四价锆的金属茂，其中 Zr-C 键为共价键或  $\pi$ -键合的键。锆金属茂亦称锆茂（zirconocene），并且最好相应于下述通式：



式中， $R^4$  表示环链二烯基或被至少一个烷基例如含1~6个碳原子的烷基如甲基或乙基或至少一个烷氧基例如含1~6个碳原子的烷氧基如甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基取代的环链二烯基，或者  $R^4$  表示稠合的环链二烯基例如含7~14个碳原子的所述基团如茚基或四氢化茚基；各  $R^5$ 、 $R^6$  或  $R^7$  可相同或不同，表示环链二烯基；被至少一个烷基或烷氧基例如含1~6个碳原子的烷基或烷氧基如甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基取代的环链二烯基；芳

基例如诸如含 6~19 个碳原子的芳烃基如苯基；烷基例如含 1~6 个碳原子的烷基如甲基或乙基；环烷基例如含 5~7 个碳原子的环烷基如环己基；芳烷基例如含 7~19 个碳原子的芳烷基如芳烃基烷基如苄基；卤原子如氯或溴；烷氧基例如含 1~12 个碳原子的烷氧基如甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基；或氢原子；条件是，当  $R^5$  表示环链二烯基、取代的环链二烯基或稠合的环链二烯基时， $R^4$  和  $R^5$  可以直接地或通过一个低级亚烷基例如含 1~4 个碳原子的低级亚烷基如亚乙基相互键接。环链二烯基为具有共轭的 C 5 环二烯基团如环戊二烯基较好。对于  $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  或  $R^7$ ，合适基团的例子可以含有 5~22 例如 6~22 个碳原子，较好是甲基环戊二烯基、乙基环戊二烯基、二甲基环戊二烯基、茚基、亚乙基二茚基或四氢化茚基。优选地，锆金属茂也可以包含至少一个 Zr-X 键，其中 X 表示卤原子如氯或溴原子，或表示烷氧基例如含 1~12 个碳原子的烷氧基。具体地讲，锆金属茂可选自二(环戊二烯基)二氯化锆、二(环戊二烯基)甲基氯化锆和二(4, 5, 6, 7-四氢化茚基)亚乙基二氯化锆。

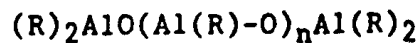
锆金属茂在固体催化剂中存在的量应使得 Zr/Mg 原子比优选在 0.001~0.2，特别是 0.002~0.1，尤其是 0.003~0.08。

固体催化剂还包含至少一种选自钛或钒的过渡金属(TM)的卤化物。所述卤化物通常不是钛或钒的金属茂卤化物。钛或钒的卤化物最好是氯化物或溴化物，并含有四价、三价或者甚至二价的钛或钒原子或五价钒或处在这些不同价态的这些金属的混合物。因此，催化剂可以含有钛或钒的四氯化物、三氯化物或二氯化物。它也可以包含卤

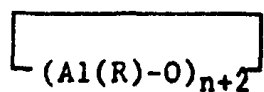
化氧钒例如三氯化氧钒或二氯化氧钒。钛或钒的卤化物也可以含有烷氧基例如含 1~6 个碳原子的烷氧基如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基或丁氧基。

过渡金属 (TM) 卤化物在催化剂中存在的量应使得 Zr/TM 原子比优选为 0.01~100, 更好为 0.05~50, 而最好为 0.1~20。具体地讲, 这些催化剂具有能生产具有较宽分子量分布的乙烯(共)聚合物的优点。

固体催化剂还可任意地包含一种有机铝化合物例如三烷基铝如三甲基铝、烷基铝氢化物、烷基铝烷氧化物、烷基铝卤化物如二乙基铝氯化物、或最好是铝氧烷, 该铝氧烷可以或是相应于下述通式的线型铝氧烷



式中各 R 表示烷基例如含 1~6 个碳原子的烷基如甲基或乙基, n 为 2~40、最好 10~20 的数, 或是相应于下述通式的环状铝氧烷



式中 R 和 n 如上所定义。所述铝氧烷最好是甲基铝氧烷。

有机铝化合物, 最好是铝氧烷, 在固体催化剂中存在的量可以使得 Al/Mg 原子比较好为 0~2, 特别是 0.01~1.5, 尤其是 0.05~1.2。

有机铝化合物, 最好是铝氧烷, 也可以这样的量存在于固体催化剂中, 即使得 Al/(Zr + TM) 原子比较好为 0~500, 更好为

1~200, 最好为5~150。

本发明还涉及制备所述催化剂的方法, 其特征在于, 使固体载体(A)与锆金属茂(B)和至少一种选自钛或钒的过渡金属(TM)的卤化物(C)接触, 并且还可任意地与有机铝化合物(E)、较好是铝氧烷接触, 固体载体(A)含有80~99.5%(摩尔)的二氯化镁和0.5~20%(摩尔)的至少一种不含不稳定氢的有机电子给体化合物D, 固体载体(A)为球状颗粒形式, 其质均直径 $D_m$ 为10~100微米, 并具有窄的粒度分布, 使得颗粒的 $D_m$ 与数均直径 $D_n$ 的比不高于3, 较好不高于2.5, 最好不高于2。

制备催化剂所用的固体载体(A)包含80~99.5%(摩尔)、优选为80~95%(摩尔)、最好是80~90%(摩尔)的二氯化镁和0.5~20%(摩尔)、优选为5~20%(摩尔)、最好是10~20%(摩尔)的上述定义的化合物D。(A)的比表面积(BET)可以为20~100平方米/克, 优选为30~60平方米/克。固体载体(A)由球状颗粒组成, 其形状、大小和粒度分布基本上与上述的催化剂颗粒相同。它可以以与上述催化剂所含的量相同的量含有含氯的铝衍生物和含一些Mg-C键的氯化镁。

该载体尤其可以通过在起配位剂作用而不是起反应剂作用的电子给体化合物D存在下使二烷基镁化合物与一种有机氯化物反应来制备。由于这个原因, 在这种生产工艺中, 化合物D不能选用能和有机镁化合物反应的电子给体化合物如酯类。选用的二烷基镁化合物可以是通式为 $R^1MgR^2$ 的一种产物, 其中 $R^1$ 和 $R^2$ 是相同或不同的含2~12个碳原子的烷基基团, 且该产物可溶于将较好地用以进行该载体制备的烃类介质。该有机氯化物是通式为 $R^3Cl$ 的一种烷基氯,

其中  $R^3$  是一个仲烷基或较好是叔烷基，该烷基较好是含有 3~12 个碳原子。作为电子给体化合物 D，优选采用通式为  $R^8OR^9$  的一种醚，其中  $R^8$  和  $R^9$  是相同或不同的烷基，尤其是含 1~12 个碳原子的烷基基团。

用于制备该载体 (A) 的各种反应剂可按如下使用：

——  $R^3Cl/R^1MgR^2$  的摩尔比为 1.5~2.5，较好为 1.9~2.3，

——  $D/R^1MgR^2$  的摩尔比为 0.1~1.2，较好为 0.3~0.8。

在电子给体化合物 D 存在下  $R^1MgR^2$  和  $R^3Cl$  之间的反应是一种沉淀反应，该反应在一种惰性液体介质如一种液体烃中、有搅拌、较好在 0~100°C 的温度下进行。为获得一种优异的载体、尤其是一种具有大量电子给体化合物 D 的载体，建议在较低的温度进行沉淀反应，温度范围为 10~50°C、较好为 15~35°C。较好的是，该沉淀反应应当进行得极慢，在至少 10 小时例如 10~50 小时的一段时间内、较好在范围为 10~24 小时的一段时间内进行，从而能形成该特殊的载体 (A)，尤其有利于大量化合物 D 的插入，并确保其在该载体中的均匀分散。

在制备催化剂期间，以载体 (A) 在饱和脂族烃或较好是芳烃、尤其是甲苯中的悬浮液形式使用载体 (A)。在无水的惰性气氛例如在氮气气氛下以干粉形式使用载体 (A)，也是优选的。

锆金属茂 (B) 是如上所述的金属茂。在催化剂制备期间，优先选用其在烃类溶剂、尤其是芳烃如甲苯中的溶液形式。该溶液的浓度可为 0.1~50 毫摩尔锆/升。

在制备催化剂中使用的过渡金属 (TM) 卤化物 (C) 是上述的

卤化物，它不是钛或钒的金属茂卤化物。优选以纯态、液体形式或在烃类溶剂较好是脂族烃中的溶液形式使用。

有机铝化合物，较好是铝氧烷（E），是上述所述的那些。最好在烃类溶剂、特别是芳烃如甲苯中的溶液形式使用。该溶液中的铝浓度可以高达30%（重量）。

固体载体（A）与锆金属茂（B）和过渡金属（TM）卤化物（C）的接触可以各种方式进行。例如，可以向锆金属茂（B）的溶液中先加入固体载体（A），然后加入卤化物（C），或者按相反顺序加入。

也可以向含有锆金属茂（B）的溶液和卤化物（C）的混合物中加入载体（A）。还可以向载体（A）中同时加入锆金属茂（B）的溶液和卤化物（C），或者，依次地，向载体（A）中先加入卤化物（C），然后加入锆金属茂（B）的溶液。然而，优选的方法是，向载体（A）中先加入锆金属茂（B）的溶液，然后加入卤化物（C）。

载体（A）与锆金属茂（B）和过渡金属（TM）卤化物（C）之间的接触较好地是在有机铝化合物（E）、较好是铝氧烷存在下进行，因为化合物（E）有助于大量的锆、钛和/或钒在载体中沉积，然后更牢固地与载体结合。该方法使得可以制备一种催化剂，该催化剂尤其具有高含量的锆、钛和/或钒，并且其形态和粒度分布适用于在液态脂族烃中的悬浮液形式或更特别地以气相形式进行的非均相聚合方法。在该情况下，载体（A）的接触可以各种方式进行。一种优选的方法是，向载体（A）中先同时加入锆金属茂（B）的溶液和化合物（E）的溶液，或较好是先加入这两种溶液的混合物，然后加入卤化物（C）。也可以向与化合物（E）的溶液混合的锆金属茂

( B ) 的溶液中先加入载体 ( A ) , 然后加入卤化物 ( C ) 。

也可以向载体 ( A ) 中先加入化合物 ( E ) 的溶液, 然后, 依次加入锆金属茂 ( B ) 的溶液和卤化物 ( C ) , 或者依次地加入卤化物 ( C ) 和锆金属茂 ( B ) 的溶液, 或者同时地加入锆金属茂 ( B ) 的溶液和卤化物 ( C ) 。

也可以向载体 ( A ) 中先加入卤化物 ( C ) , 然后, 依次地加入化合物 ( E ) 的溶液和锆金属茂 ( B ) 的溶液, 或者依次地加入锆金属茂 ( B ) 的溶液和化合物 ( E ) 的溶液, 或者同时加入这两种溶液或这两种溶液的混合物。

也可以向锆金属茂 ( B ) 的溶液中先加入化合物 ( E ) 的溶液, 然后, 依次地加入载体 ( A ) 和卤化物 ( C ) , 或者, 先加入载体 ( A ) , 然后, 依次地加入化合物 ( E ) 的溶液和卤化物 ( C ) 。

还可以向化合物 ( E ) 的溶液中先加入载体 ( A ) , 然后, 依次地加入锆金属茂 ( B ) 的溶液和卤化物 ( C ) , 或者依次地加入卤化物 ( C ) 和锆金属茂 ( B ) 的溶液, 或者同时加入卤化物 ( C ) 和锆金属茂 ( B ) 的溶液。

这些依次加入可以按一种加入后立即加入另一种的顺序进行, 也可间隔几分钟至几小时、较好是 5 分钟至 5 小时的时间加入。

在所有情况下, 优选的是, 该接触在搅拌下进行 10 分钟至 20 小时, 较好是进行 30 分钟至 10 小时。接触期间, 组分的加入可以很快或很慢或用 5 分钟至 5 小时的时间匀速进行。温度可以从 0 °C 到各溶液中所用的烃类溶剂的沸腾温度, 较好为 0 °C ~ 110 °C。在催化剂制备的整个过程中可将温度保持恒定, 也可以随着加入的进行而改变。该催化剂在惰性气氛下制备, 并且所用的各种液态烃均不含有

水分。

制备该固体催化剂所用的各组分的量应使得：

- 有机锆金属茂 ( B ) 的 Zr 量与固体载体 ( A ) 的 Mg 量的原子比为 0.001 ~ 1, 较好为 0.005 ~ 0.5,
- 化合物 ( E ) 的 Al 量与锆金属茂 ( B ) 的 Zr 量的原子比为 0 ~ 1000, 较好为 5 ~ 500, 最好为 10 ~ 200,
- 卤化物 ( C ) 的过渡金属 ( TM : 钛和/或钒 ) 量与载体 ( A ) 的 Mg 量的原子比为 0.0005 ~ 1, 较好为 0.002 ~ 0.5, 最好为 0.001 ~ 0.1。

在催化剂制备期间, 优选使组分 ( B )、( C ) 和 ( E ) 与载体 ( A ) 在烃类溶液、较好是芳烃如甲苯中的淤浆接触, 所述淤浆中镁的浓度为每升 0.01 ~ 5、较好 0.05 ~ 2 摩尔。

催化剂的制备可以在当各组分接触时所加的电子给体化合物存在下进行, 该电子给体化合物可以与固体载体 ( A ) 中存在的化合物 ( D ) 相同或不同。它可以选自上面进一步描述的不含不稳定氢的有机电子给体化合物, 也可以选自有机硅化合物例如具有通式  $R_4^{10}-nSi(OR^{11})_n$  的硅烷化合物, 式中  $R^{10}$  和  $R^{11}$  可相同或不同, 表示烷基、芳基、环烷基或芳烷基, 例如, 含 1 ~ 19 个碳原子的所述基团,  $n$  是 1 ~ 4 的数; 硅烷化合物可以是环己基甲基二甲氧基硅烷。

制得的催化剂为固体形式, 可通过除去制备过程中所用的烃类溶剂而分离出来。例如, 可以在大气压力下或在减压下蒸掉溶剂。也可以用液态烃、较好是饱和脂族烃如正己烷或亚庚烷洗涤固体催化剂。所述催化剂为球状颗粒形式, 其形态、尺寸和粒度分布基本上与制备

催化剂所用的固体载体 (A) 相同, 如上文所述。

已经令人惊奇地发现, 该催化剂可以包含较大量的锆金属茂 (B)。人们认为, 这种令人惊奇的结果是由于, 所用的固体氯化镁载体具有特殊的性质, 并且特别是, 它以较大的量包含不含不稳定氢的电子给体化合物 (D), 并均匀地分散在载体中。该结果十分令人惊奇, 因为锆金属茂 (B) 是一种有机金属产物, 预计锆金属茂与二氯化镁基载体和过渡金属 (TM) 卤化物之间不会发生任何特殊的反应。此外, 已观察到, 在载体 (A) 中最初存在的高比例的有机电子给体化合物 D 在催化剂制备期间被从后者提取出来, 结果, 催化剂中化合物 D 的含量低于制备该催化剂时所用的载体 (A) 中的含量。

该固体催化剂可以在一种助催化剂存在下直接用于烯烃例如 C<sub>2</sub> ~ C<sub>8</sub> α- 烯烃如乙烯或丙烯、优选是乙烯的 (共) 聚合中, 所述助催化剂选自属于元素周期分类 II 或 III 族的金属的有机金属化合物。具体地讲, 该助催化剂可以是一种或多种有机铝化合物例如三烷基铝、烷基铝氢化物、烷基铝烷氧化物或烷基铝卤化物, 如各烷基具有 1 ~ 10 个碳原子的所述化合物, 例如三甲基铝、三乙基铝、三正己基铝、三正辛基铝或二乙基氯化铝, 较好的是相应于上述通式之一的铝氧烷。在聚合期间作为助催化剂所用的有机铝化合物或较好是铝氧烷可以与在催化剂中可任意地存在的相同或不同。该铝氧烷可以与有机铝化合物例如上述的那些如象三甲基铝那样的三烷基铝混合使用。如果助催化剂是一种有机铝化合物, 那么该助催化剂在聚合中的用量应使得在聚合介质中的铝量与锆和过渡金属 (TM) 总量的总原子比为 10 ~ 1000, 较好为 10 ~ 500, 最好为 20 ~ 300。

所述的固体催化剂可以照原样用于聚合反应中, 或最好以烯烃预

聚物的形式使用。预聚合步骤是利用本催化剂进行的烯烃非均相聚方法中的一种优选的方法，因为与非预聚的催化剂相比，该预聚催化剂使锆金属茂和过渡金属卤化物更牢固地固定在载体中，在聚合过程中，它们很少可能被从催化剂中提取出来，并且很少可能产生细颗粒的聚合物。将本发明催化剂转化成预聚物的另一个优点是能够改进由此获得的聚合物的质量，具体地讲，聚合物粉末具有更好的形态、更高的堆积密度和改进的流动性质。

所述预聚物通过使固体催化剂与至少一种烯烃例如  $C_2 \sim C_8$   $\alpha$ -烯烃如乙烯或丙烯、较好是乙烯或丙烯和至少一种含 3~8 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃的混合物相接触而获得。预聚合反应可以在液态烃中的淤浆形式或以气相形式进行；预聚合反应的温度为  $0 \sim 100^\circ C$ ，较好是  $20 \sim 90^\circ C$ ，最好是  $50 \sim 80^\circ C$ ；预聚合反应的总压为  $0.1 \sim 5 MPa$ 。预聚合反应可以在下述条件下进行，即在一种助催化剂例如上面所述的助催化剂存在下进行，可以将助催化剂例如有机铝化合物或较好是铝氧烷或铝氧烷与有机铝化合物如三烷基铝的混合物加到预聚合反应介质中；或者仅使用含有足以得到活性预聚物的量的有机铝化合物（E）、较好是如上所述的铝氧烷的催化剂来进行；或者以这样一种方式将这两种方法结合起来进行，所述方式使得在预聚合反应介质中  $Al/(Zr + TM)$  的总原子比为  $10 \sim 1000$ ，较好为  $10 \sim 500$ ，最好为  $20 \sim 300$ 。如果加入助催化剂的话，加到预聚合反应介质中的助催化剂可以与聚合反应中所用的助催化剂相同或不同。当预聚物就每毫摩尔锆和过渡金属（TM）而言含有  $0.1 \sim 500$  克、较好是  $1 \sim 400$  克、最好是  $10 \sim 250$  克的聚烯烃时，便可停止预聚反应。

- 溶剂流量速率：1毫升/分钟
- 三根“Shodex”（注册商标）“AT 80 MS”型柱
- 温度：150℃
- 样品浓度：0.1%（重量）
- 进样体积：500微升
- 用该色谱仪必备的一台折光仪检测
- 用BP Chemicals S.N.C.以商品名“Rigidex 6070 EA”销售的一种高密度聚乙烯： $M_w = 65,000$ 和 $M_w/M_n = 4$ ，以及一种具有 $M_w = 210,000$ 和 $M_w/M_n = 17.5$ 的高密度聚乙烯进行标定。

以下的非限制性实施例说明本发明。

### 实施例 1

#### a) 载体的制备

第一阶段是在氮气气氛和室温下，将10.2升在正己烷中含10摩尔二丁基镁的混合物、6.45升正己烷以及1升异戊醚依次引入到一个30升容积的不锈钢反应器中，该反应器装备有一个以500转/分的转速旋转的搅拌器和一个夹套在第二阶段，将搅拌器的转速维持在500转/分，反应器温度维持在25℃，用12小时以恒定的速率向所得混合物中加入2.4升叔丁基氯。此后，将反应混合物在25℃保持3小时。所得沉淀用正己烷洗涤六次，每次用10升正己烷。所得固体产物构成了二氯化镁载体，其中含有0.12摩尔异戊醚（就每摩尔二氯化镁而言）和低于0.001摩尔的Mg-C键。当用显微镜检测时，该载体为球状颗粒形式，其质均直径为35微米，具有极窄的粒度分布，使得颗粒的 $D_m/D_n$ 比等于1.4。

预聚物构成了本发明的另一方面，并且预聚物较好是由聚乙烯或乙烯与最多10%（重量）的至少一种C<sub>3</sub>~C<sub>8</sub> α-烯烃的共聚物的颗粒组成，它包含一种催化剂，该催化剂含有锆金属茂和至少一种选自钛或钒的过渡金属（TM）的卤化物，它对烯烃的（共）聚合具有活性。预聚物的催化剂组分主要包括镁、氯、铝、锆、钛和/或钒的原子，较好的是不含有高熔点氧化物例如氧化铝或硅石。就每毫摩尔锆和过渡金属（TM）而言，预聚物含有0.1~500、较好是1~400、最好是10~250克的聚乙烯或乙烯的共聚物，预聚物中Al（Zr + TM）总原子比为10~1000，较好为10~500，最好为20~300。预聚物最好可由球状颗粒组成，该颗粒的质均直径D<sub>m</sub>为10~500、较好是30~300、最好是50~250微米，并且具有窄的粒度分布，使得颗粒的D<sub>m</sub>与数均直径D<sub>n</sub>的比不高于3，较好是不高于2.5，不高于2最好。

所述催化剂或预聚物特别适用于以在饱和脂族烃中的悬浮液形式或在流化床中以气相形式进行的非均相聚合方法，反应在0.1~5 MP<sub>a</sub>的总压下、在0~110℃温度下和在助催化剂例如上述的助催化剂、较好是有机铝化合物、最好是铝氧烷如上面所述的铝氧烷或三烷基铝与铝氧烷的混合物存在下进行，助催化剂用量应使得（共）聚合反应介质中Al/（Zr + TM）的总原子比为10~1000，较好为10~500，最好为20~300。

该催化剂或较好是预聚物，最好用于气相聚合过程例如在流化床反应器中进行的气相聚合过程中，因为这样得到的乙烯聚合物或共聚物通常由粉末组成，与用淤浆法得到的乙烯聚合物或共聚物相比，该粉末具有改进的流动性和较高的堆积密度。

烯基不饱和度就每 1000 个碳原子而言可以不超过 0.5, 例如为 0.1~0.5, 较好为 0.2~0.4。此外, 它们的亚乙烯基不饱和度就每 1000 个碳原子而言可以不超过 0.2, 例如为 0.01~0.2, 较好为 0.05~0.1。

乙烯的共聚物可以含有最多 30% (重量) 例如约 0.1~25% (重量)、较好为 5~25% (重量) 的至少一种 C3~C8  $\alpha$ -烯烃例如丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯或 1-辛烯。

最好, 本发明的乙烯(共)聚合物可以以粉末形式直接从气相(共)聚合得到, 其堆积密度为 0.3~0.55, 较好为 0.3~0.5 克/立方厘米, 并且较好的是, 它由球状多孔颗粒组成, 该颗粒的质均直径  $D_m$  为 150~1500、较好为 160~1000 微米, 并且该颗粒具有窄的粒度分布, 使得颗粒的  $D_m$  与数均直径  $D_n$  的比不高于 3.5, 较好不高于 3, 更好不高于 2.5 或甚至不高于 2, 尤其为 1.1~3.5。

乙烯(共)聚合物具有特别宽的分子量分布, 该分子量分布是用重均分子量  $M_w$  与数均分子量  $M_n$  的比 ( $M_w/M_n$ ) 或上述定义的熔体流动速率 (MFR) 或流动参数 (FP) 表示的。较好的是, 本发明的乙烯(共)聚合物具有双峰型的分子量分布, 含有两组截然不同的聚合物, 对于第一组来说, 其重均分子量在  $10^4 \sim 10^5$  之间, 而对于第二组来说在  $4 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$  之间。

#### 质均 ( $D_m$ ) 和数均 ( $D_n$ ) 粒径的测定方法

载体或催化剂或预聚物或聚合物颗粒的质均 ( $D_m$ ) 和数均 ( $D_n$ ) 直径可根据用 Optomax 影像分析仪 (Micro Measurements Ltd., Great Britain) 进行的显微观察

按照本发明、较好是按气相(共)聚合方法得到的乙烯聚合物或共聚物构成了本发明的另一方面,它们的密度可以为0.89~0.965克/立方厘米、较好为0.91~0.96克/立方厘米,熔体指数(按照ASTM-D-1238条件F测定的)可以为0.01~100、较好为0.02~50克/10分钟,分子量分布(用 $M_w/M_n$ 比表示)高于5而小于15、较好是高于5而小于12。特别地,若用按照ASTM-D-1238条件F测得的熔体指数与按照ASTM-D-1238条件E测得的熔体指数的比表示(共)聚合物的熔体流动速率(MFR),那么该MFR可以为60~350,较好为80~250。用下述等式表示(共)聚合物的流动参数(FP)可以为1.9~3.5,较好为2.0~3.2,

$$FP = \log(MI_{21.6}/MI_5)/\log(21.6/5)$$

式中 $MI_{21.6}$ 为按照ASTM-D-1238条件F测得的熔体指数, $MI_5$ 为按照ASTM-D-1238条件E测得的熔体指数。MFR和/或FP的值高,意味着本发明的(共)聚合物具有宽分子量分布。

(共)聚合物的催化剂残留物通常不含高熔点氧化物如氧化铝或硅石,它们主要由镁、氯、铝、锆、钛和/或钒的原子组成,具体地讲,锆含量为每百万份(共)聚合物0.5~20、较好为1~10、最好为1~6重量份数(ppm)。(共)聚合物的钛和/或钒含量可以少于0.5 ppm 而不高于30 ppm,较好为0.5~20 ppm,最好为0.5~10 ppm,特别是当锆含量为1~6 ppm 时更是如此。

(共)聚合物的烯不饱和度就每1000个碳原子而言不超过0.6,例如为0.1~0.6,较好为0.3~0.5。特别地,它们的乙

来测定。测定原理在于，从使用光学显微镜法对颗粒群体的实验研究得到一个频率表，给出属于每个直径级别（ $i$ ）的颗粒数目（ $n_i$ ），每个级别（ $i$ ）都用所述级别区间内所包括的一个中间直径（ $d_i$ ）表征。按照1981年6月批准实施的法国标准NF X 11 - 630， $D_m$  和  $D_n$  由下式给出：

$$\text{质均直径: } D_m = \frac{\sum n_i(d_i)^3 d_i}{\sum n_i(d_i)^3}$$

$$\text{数均直径: } D_n = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i}$$

比值  $D_m/D_n$  表征粒度分布，有时称之为“粒度分布宽度”。使用 Optomax 影像分析仪的测定是借助于一个倒象显微镜进行的，它允许以16至200倍之间的一个放大倍数考察颗粒的悬浮液。一台电视摄象机拍摄由倒象显微镜给出的影像，并将其传送至一台计算机，逐行以及每行上逐点分析所接收的影像，以便确定颗粒尺寸或直径，然后将其分类。

### 分子量分布的测定

（共）聚合物的分子量分布是从用一台“Waters 150C”（注册商标）凝胶渗透色谱仪（高温空间排阻色谱仪）得到的分子量分布曲线，按照（共）聚合物的重均分子量  $M_w$  与数均分子量  $M_n$  的比值计算的，操作条件如下：

——溶剂：1，2，4-三氯苯

该载体的比表面积约为 45 平方米/克 (BET)。在 50°C 于真空下蒸出正己烷后, 在氮气氛下以干粉形式分离出该载体。

#### b) 催化剂的制备

在 25°C 和氮气氛下, 将相当于 100 毫摩尔 Mg 的量的上述制得的干粉形式载体引入到容积为 1 升的玻璃反应器中, 该反应器装备有以 350 转/分旋转的搅拌器和加热-冷却系统。在搅拌下向该反应器中引入 100 毫升下述混合物, 该混合物含有 1 毫摩尔二(环戊二烯基)二氯化锆 ( $Cp_2ZrCl_2$ ) 在甲苯中的溶液和 100 毫克原子的铝, 所述铝为 30% (重量) 的甲基铝氧烷 (MAO) 甲苯溶液, 该 (MAO) 溶液由 Schering 公司 (德国) 出售。然后将所得混合物在 25°C 搅拌 2 小时。此后停止搅拌, 将所得固体用 25°C 的正己烷洗涤四次, 每次用 100 毫升正己烷。

洗涤后, 将该固体在反应器中悬浮在 100 毫升正己烷中。然后在 25°C 将 0.5 毫摩尔四氯化钛 ( $TiCl_4$ ) 引入反应器中。将反应器加热至 70°C, 然后在 70°C 将混合物搅拌 2 小时。此后, 将反应器冷却至 25°C, 所得固体催化剂用 25°C 的正己烷洗涤四次, 每次用 500 毫升正己烷。

以球状颗粒形式得到了准备好待用的固体催化剂, 其  $D_m$  等于 3.5 微米,  $D_m/D_n$  比为 1.5。它以下述摩尔比含有元素 Zr、Ti、Mg 和 Al 以及异戊醚:

$$\text{--- } Zr/Mg = 0.006$$

$$\text{--- } Zr/Ti = 1.5$$

$$\text{--- } Al/Mg = 0.14$$

$$\text{--- } \text{异戊醚}/Mg = 0.02$$

c) 以正己烷悬浮液的形式进行乙烯聚合

在氮气气氛下，将 750 毫升正己烷引入容积为 2 升的不锈钢反应器中，该反应器装备有以 350 转/分旋转的搅拌器和加热-冷却系统。将反应器加热至 70°C，向其中引入一定量的上述制得的催化剂，所述量相当于 0.1 毫摩尔锆和 15 毫克原子的铝，铝为 30% (重量) 的甲基铝氧烷 (MAO) 的甲苯溶液形式，(MAO) 溶液由 Schering 公司 (德国) 销售。然后向反应器中引入一定体积的氢，使氢的分压为 0.2 MPa，然后用 2 小时以 120 克/小时的恒定流速引入乙烯。此后停止聚合，除去正己烷后，回收聚乙烯粉末，它由球状颗粒组成，其  $D_m$  等于 170 微米， $D_m/D_n$  比为 1.5，堆积密度 (BD) 为 0.3 克/立方厘米。在 190°C 和 8.5 千克的重量下测定的聚乙烯的熔体指数 ( $MI_{8.5}$ ) 为 0.4 克/10 分钟。用 GPC 测定的聚乙烯的  $M_w/M_n$  比为 5.1。

实施例 2-5

a) 催化剂的制备

按照与实施例 1 完全相同的步骤，只是用表 1 所示的用量代替 1 毫摩尔 ( $Cp_2ZrCl_2$ )、100 毫克原子铝 (MAO 形式) 和 0.5 毫摩尔的  $TiCl_4$ 。

所得催化剂的特征列于表 1 中。

b) 乙烯聚合

按照与实施例 1 完全相同的步骤，只是用实施例 2~5 中制备的催化剂代替实施例 1 中制备的催化剂。

这样制得的聚乙烯的特性列在表 2 中。

## 实施例 6

### a) 催化剂的制备

按照与实施例 1 完全相同的步骤，只是用 0.5 毫摩尔四氯化钒 ( $VCl_4$ ) 代替 0.5 毫摩尔  $TiCl_4$ 。

这样制得的催化剂的特性列在表 3 中。

### b) 乙烯聚合

按照与实施例 1 完全相同的步骤，只是用实施例 6 中制得的催化剂代替实施例 1 中制得的催化剂。

这样得到的聚乙烯的特性列于表 4 中。

## 实施例 7

### 催化剂的制备

按照与实施例 1 完全相同的步骤，不同之处在于，使用 100 毫升下述混合物，该混合物含有 10 毫摩尔 ( $Cp_2ZrCl_2$ ) 在甲苯中的溶液和 250 毫克原子的作为 MAO 在甲苯中的溶液形式的铝，在将各组分引入反应器期间和搅拌混合物 2 小时期间，温度固定在  $70^\circ C$ 。然后，停止搅拌，将如此得到的固体用  $70^\circ C$  的正己烷洗涤十次，每次用 100 毫升正己烷。

洗涤后，将该固体在反应器中悬浮在 100 毫升  $70^\circ C$  的正己烷中。然后向反应器中引入 0.5 毫摩尔  $TiCl_4$ 。将混合物在  $70^\circ C$  搅拌 2 小时。最后，将反应器冷却至  $25^\circ C$ ，将如此得到的固体催化剂用  $25^\circ C$  的正己烷洗涤十次，每次用 500 毫升正己烷。

该催化剂的特性列于表 5 中。

## 实施例 8 和 9

### a) 催化剂的制备

按照与实施例 7 完全相同的步骤，不同之处在于，用 200 毫升含有 10 毫摩尔 ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ) 在甲苯中的溶液和 250 毫克原子作为 MAO 在甲苯中的溶液形式的铝的混合物代替 100 毫升含 ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ) 和 (MAO) 的混合物，在实施例 8 和 9 中分别向反应器中引入 1 和 5 毫摩尔  $\text{TiCl}_4$  代替 0.5 毫摩尔的  $\text{TiCl}_4$ 。

该催化剂的特性列于表 5 中。

#### b) 乙烯聚合

按照与实施例 1 完全相同的步骤，不同之处在于，用实施例 8 和 9 中制得的催化剂代替实施例 1 中制得的催化剂，并将 150 毫克原子的 MAO 形式的铝与实施例 9 中制得的催化剂一起使用。

这样得到的聚乙烯的特性列于表 6 中。

### 实施例 10 和 11

#### a) 催化剂的制备

按照与实施例 7 完全相同的步骤，不同之处在于，用 200 毫升 10 毫摩尔 ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ) 在甲苯中的溶液，代替 100 毫升含 ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ) 和 (MAO) 的混合物，并且在实施例 10 和 11 中分别向反应器中引入 1 和 5 毫摩尔的  $\text{TiCl}_4$ ，代替 0.5 毫摩尔的  $\text{TiCl}_4$ 。

该催化剂的特性列于表 5 中。

#### b) 乙烯聚合

按照与实施例 1 完全相同的步骤，不同之处在于，用实施例 10 和 11 中制得的催化剂代替实施例 1 中制得的催化剂，并使用 150 毫克原子的 MAO 形式的铝而不是 15 毫克原子。

这样得到的聚乙烯的特性列于表 6 中。

## 实施例 1 2

### a) 催化剂的制备

按照与实施例 9 完全相同的步骤进行。

### b) 预聚物的制备

在氮气氛下，将已加热至 70°C 的 2 升正己烷引入到装备有以 500 转/分转速旋转的搅拌器的 5 升不锈钢反应器中，然后引入一种混合物，该混合物由 300 毫克原子的作为 30% (重量) 的 (MAO) 在甲苯中的溶液形式的铝和相当于 1.5 毫克原子锆的量的上述制备的催化剂组成。再用 90 分钟时间以 120 克/小时的均匀速度将乙烯引入反应器中。然后，将反应器冷却至 20°C，将反应器中的内含物转移到旋转蒸发器中。在 60°C 下减压蒸除溶剂。得到了预聚物粉末，在氮气氛下储存。就每毫摩尔锆和钛而言，预聚物含有 71 克聚乙烯， $Al/(Zr + Ti)$  的原子比为 124。它由球状颗粒组成， $D_m$  等于 150 微米，其粒度分布使得  $D_m/D_n$  比为 1.6。

### c) 乙烯的气相聚合

将从上述聚合得到的并在氮气氛下储存的 800 克聚乙烯粉末进料引入到 18 厘米直径的流化床反应器中。将反应器加热至 80°C，向其中引入乙烯，使压力为 0.8 MPa。让乙烯以 30 厘米/秒的流化速度向上通过流化床。

用 3 小时，将 25 g 上述制得的预聚物引入流化床反应器中并将床温保持在 80°C。这样制得了聚乙烯粉末，密度为 0.95 克/立方厘米，锆含量为 6 ppm，钛含量为 2 ppm，乙烯基不饱和度为每 1000 个碳原子 0.4，亚乙烯基不饱和度为每 1000 个碳原子 0.1。所产生的粉末由球状颗粒组成，其  $D_m$  为 730 微米，

$D_m/D_n$  比为 1.6，堆积密度为 0.42 克/立方厘米。

### 实施例 13

#### 乙烯的气相聚合

按照与实施例 12 完全相同的步骤，不同之处在于，温度为 90℃，乙烯压力为 0.4 MPa，反应 5 小时后停止聚合。

这样制得的聚乙烯粉末，其密度为 0.95 克/立方厘米，锆含量为 6 ppm，钛含量为 2 ppm，乙烯基不饱和度为每 1000 个碳原子 0.4，亚乙烯基不饱和度为每 1000 个碳原子 0.1。所产生的粉末由球状多孔颗粒组成，其  $D_m$  为 780 微米， $D_m/D_n$  比为 1.6，堆积密度为 0.43 克/立方厘米。

### 实施例 14

#### 乙烯与 1-丁烯的气相共聚

按照与实施例 12 完全相同的步骤，不同之处在于，将含 85%（体积）乙烯和 15%（体积）1-丁烯的气体混合物引入到反应器中，使总压为 0.8 MPa。

这样制得了粉末形式的乙烯与 1-丁烯的共聚物，其密度为 0.92 克/立方厘米。

表 1

催化剂的制备和特性

实施例	用 量			催化劑分析						
	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> (毫摩尔)	MAO 形式 的 Al 的 毫克原子数	TiCl <sub>4</sub> (毫摩尔)	Dm/Dn	Dm (微米)	Zr/Mg (原子比)	Zr/Ti (原子比)	Al/Mg (原子比)	D/Mg (摩尔比)	
2	1	100	5	1.6	35	0.005	0.1	0.23	0.02	
3	1	100	0.1	1.6	35	0.006	6	0.22	0.01	
4	1	75	0.1	1.5	35	0.008	16	0.22	0.01	
5	1	25	0.07	1.5	35	0.007	14	0.13	0.02	

表 2

## 乙烯的聚合和所得聚乙烯

实施例	$D_m$ (微米)	$D_m/D_n$	MI 8.5 (g/10分钟)	Mw/Mn	BD (克/厘米 <sup>3</sup> )
2	180	1.7	11.5	5.2	0.3
3	170	1.6	0.3	5.5	0.4
4	170	1.6	-	-	0.3
5	170	1.6	-	-	0.3

表 3

催化剂的制备和特性

用 量		催 化 剂 分 析						
实施例	$Cp_2ZrCl_2$ (毫摩尔)	MAO 形式 的 Al 的毫 克原子数	$VC1_4$ (毫摩尔)	Dm (微米)	Zr/Mg (原子比)	Zr/V (原子比)	Al/Mg (原子比)	D/Mg (摩尔比)
6	1	100	0.5	35	0.006	1.2	0.15	0.02

表 4

乙烯的聚合和所得聚乙烯

实施例	Dm (微米)	Dm/Dn	$MI_{0.5}$ (克/10分钟)	Mw/Mn	$BD$ (克/厘米 <sup>3</sup> )
6	160	1.6	0.5	5.6	0.4

表 5

## 催化剂的制备和特性

实施例	用 量			催化剂分析					
	$Cp_2ZrCl_2$ (毫摩尔)	MAO 形式 的 Al 的毫 克原子数	$TiCl_4$ (毫摩尔)	Dm/Dn	$D_m$ (微米)	(原子比) Zr/Mg	(原子比) Zr/Ti	(原子比) Al/Mg	(摩尔比) D/Mg
7	10	250	0.5	1.6	35	0.07	17.5	1.16	0.02
8	10	250	1	1.6	35	0.044	6.3	0.68	0.02
9	10	250	5	1.5	35	0.048	1.4	0.44	0.01
10	10	0	1	1.6	34	0.004	0.5	0	0.02
11	10	0	5	1.6	35	0.007	0.2	0	0.02

表 6

乙烯的聚合和所得聚乙烯

实施例	Dm (微米)	Dm/Dn	MI <sub>21·6</sub> (克/10分钟)	MI <sub>5</sub> (克/10分钟)	MI <sub>2·16</sub> (克/10分钟)	FP	MFR	BD (克/厘米)
8	180	1.6	1.0	0.03	-	2.40	-	0.4
9	230	1.6	7.1	0.08	-	3.07	-	0.4
10	200	2.3	8.4	0.22	0.07	2.49	120	0.3
11	190	2.5	3.85	0.125	-	2.34	-	0.3