

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08F110/00

C08F 2/34

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 92101120.2

[45]授权公告日 1999 年 7 月 28 日

[11]授权公告号 CN 1044374C

[22]申请日 92.2.22 [24]颁证日 99.4.15

[21]申请号 92101120.2

[30]优先权

[32]91.2.22 [33]JP [31]48643/91

[73]专利权人 日本石油株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 佐野章 白石武市 铃木邦广

清水浩之 松浦一雄

审查员 赵 洪

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

权利要求书 3 页 说明书 30 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 聚烯烃制备方法

[57]摘要

一种聚烯烃是通过利用一种包含固体催化剂成分和有机金属化合物的催化剂制备的,该固体催化剂成分则通过使如说明书中所定义的成分(I)、(II)和(III)反应来制备。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种烯烃的制备方法, 所述烯烃是在一种包含一种固体催化剂成分和一种有机铝化合物的催化剂的存在下, 使一种或多种烯烃进行聚合或共聚合而制成的,

所述固体催化剂成分是使下列成分[I]、[II]和[III]进行反应而制备的:

[I] 在一种通式 R^2OH 表示的化合物的存在下, 由下列成分(1)、(2)和(3)得到的一种反应产物, 其中 R^2 是一种有 1~20 个碳原子的烷基

(1) 一种硅氧化物和/或铝氧化物;

(2) 通过使一种卤化镁和一种由通式 $[(Me(OR)_nX_z)_m]$ 代表的化合物反应而获得的一种反应产物, 其中 Me 代表周期表中 I~IV 族的一种元素, z 代表元素 Me 的价数, n 是 $0 < n \leq z$, x 是一个卤素原子, 而 R 是一个有 1~20 个碳原子的烷基; 和

(3) 一种由通式 $Ti(OR^1)_mX_{4-m}$ 代表的钛化合物, 其中 R^1 是一个有 1~20 个碳原子的烷基, X 是一个卤素原子, 且 m 是 $0 \leq m \leq 4$;

[II] 一种由通式 $Al(OR^3)_pR^4_qX_{3-(p+q)}$ 代表的有机铝化合物, 其中 R^3 和 R^4 可以相同也可以不同, 各为一个有 1-24 个碳原子的烷基, X 是一个卤素原子或氢原子, 且 p 和 q 是 $0 \leq p < 3$, 和 $0 \leq q \leq 3$, 条件是 $0 < p+q \leq 3$; 和

[III] 一种由通式 $[R^5R^6R^7Si(OR^8)_dX_{4-(a+b+c+d)}]$ 代表的硅化合物, 其中 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 可以相同也可以不同, 各为一个有 1~20 个碳原子的烷基, X 是一个卤素原子, a、b、c 和 d 是 $0 \leq a < 4$, $0 \leq b < 4$, $0 \leq c < 4$ 和 $0 < d \leq 4$, 条件是 $0 < a+b+c+d \leq 4$.

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 成分[I]、[II]和[III]

的反应包括一个使成分[I]和[II]反应的步骤和一个使上述步骤中所得到的产物与成分[III]反应的步骤。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 成分[I]、[II]和[III]的反应包括一个使成分[I]和[III]反应的步骤和一个使上述步骤中所得到的产物与成分[II]反应的步骤。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 成分[I]、[II]和[III]的反应包括一个使成分[II]和[III]反应的步骤和一个使上述步骤中所得到的产物与成分[I]反应的步骤。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 成分[I]、[II]和[III]的反应包括一个使成分[I]、[II]、[III]同时反应的步骤。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 通式 $\text{Me}(\text{OR})_n\text{X}_{2-n}$ 的化合物与卤化镁的反应比按 Me/Mg (摩尔比) 计, 在 0.01 ~ 10 的范围。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 成分[I]-(1)与成分[I]-(2)的反应比是相对于每克成分[I]-(1)在成分[I]-(2)中有 0.01 ~ 20.0 毫摩尔卤化镁。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 成分[I]-(1)与成分[I]-(3)的反应比是相对于每克成分[I]-(1)有 0.01 ~ 10.0 毫摩尔成分[I]-(3)。

9. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 成分[I]和[II]的反应比按成分[II]/成分[I]中的成分[I]-(3) (摩尔比) 计是 0.01 ~ 100。

10. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 通式 $\text{Me}(\text{OR})_n\text{X}_{2-n}$ 表示的化合物选自以下的化合物, $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ 、 $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、三正丙氧基铝、三异丙氧基铝、三正丁氧基铝、三仲丁氧基铝、三叔丁氧基铝、 $\text{Al}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 、一氯二正丙氧基铝、二氯二异丙基铝和三乙氧基硼。

正丙氧基铝

二氯二异丙基铝

11. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述烯烃是乙烯。
12. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中多种烯烃是乙烯和一种有 3 ~ 12 个碳原子的 α -烯烃。
13. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述聚合反应是在 $20^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 的温度和 $101.3 \sim 6860\text{Kpa/厘米}^2$ 的压力进行的。
14. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述聚合反应以气相进行。

说明书

聚 烯 烃 制 备 方 法

本发明涉及一种制备新型聚烯烃的方法。更具体地说，本发明涉及一种用于制备平均粒径大、分子量分布窄、颗粒良好的聚烯烃的方法，该方法能大大提高单位固体的聚合物产率和单位过渡金属的聚合物产率，从而允许省略脱除残存于所形成聚合物中的催化剂的步骤，进而能增加该聚合物的堆积密度，减少该聚合物的细小颗粒部分。

在此之前，在这一技术领域，已经知道有很多催化剂包含作为载体的无机镁固体，如卤化镁、氧化镁和氢氧化镁，以及载带于这些载体上的一种过渡金属化合物，如钛化合物或钒化合物。然而，用先有技术得到的聚烯烃一般来说堆积密度低，相对而言平均粒径小，而且一般来说粒度分布宽，因而含有很高比例的细小颗粒。此外，当对这些粉末状聚合物进行成形时，会产生一些问题，如粉尘飞扬、成形效率降低。因此，强烈希望从产率和聚合物处置的观点出发进行改进。此外，为了满足最近对于省略造粒步骤和将粉末状聚合物直接用于加工机器中的强烈愿望，也仍然认为有必要做进一步改进。

本发明者以前已经找到了一种克服上述缺点的新型催化剂成分，并且已经提交了有关专利申请（见日本专利出版物号 11651/1989 和 12289/1989，和日本专利公开号 149605/1985、32105/1987 和 207306/1987）。使用这种催化剂成分可以使一种聚合物具有高堆积密度和大平均粒径。然而，为了省略造粒步骤和在加工机中直接使用粉末状聚合物，认为有必要做进一步改进。

本发明者也已提出一种催化剂，它能使聚合物具有窄分子量分布和更小比例的低分子量成分，在膜领域中尤其需要这种聚合物（见日本专利申请号 200348/1989）。然而，这种聚合物仍不能认为是令人满意的。

为了克服这样一些缺点并以极高的活性获得具有高堆积密度、窄粒度分布、极小比例的细小颗粒和窄分子量分布的聚合物之目的而进行了广泛研究，本发明者完成了本发明。

更具体地说，本发明就在于一种通过在催化剂存在下使一种或多种烯烃聚合或共聚来制备聚烯烃的工艺方法，该催化剂包含一种固体催化剂成分和一种有机金属化合物，该固体催化剂成分是通过下列成分 [I]、[II] 和 [III] 的反应制备的：

[I] 在一种由通式 R^2OH 代表的化合物存在下由下列成分(1)、(2)和(3)得到的一种反应产物，其中 R^2 是一个有 1~20 个碳原子的烷基或一个含有像氧、氮、硫或氯这样一种元素的有机残基：

(1) 一种硅氧化物和/或铝氧化物；

(2) 通过使一种卤化镁和一种由通式 $[Me(OR)_n X_{z-n}]$ 代表的化合物反应而获得的一种反应产物，其中 Me 代表周期表中 I~IV 族的一种元素，Z 代表元素 Me 的价数，n 是 $0 < n \leq z$ ，X 是一个卤素原子，而 R 是一个有 1~20 个碳原子的烷基；和

(3) 由通式 $Ti(OR^1)_m X_{4-m}$ 代表的一种钛化合物，其中 R^1 是一个有 1~20 个碳原子的烷基，X 是一个卤素原子，而 m 是 $0 \leq m \leq 4$ ；

[II] 由通式 $Al(OR^3)_p R^4_q X_{3-(p+q)}$ 代表的一种有机铝化合物，其中 R^3 和 R^4 可以相同也可以不同，各为一个有 1~24 个碳原子的烷基，X 是一个卤素原子或氢原子，且 p 和 q 是 $0 \leq p < 3$ ，和

$0 \leq q \leq 3$ ，条件是 $0 < p + q \leq 3$ ；和

[III] 一种由通式 $[R_a^5 R_b^6 R_c^7 Si(OR^8)_d X]_{4-(a+b+c+d)}$ 代表的硅化合物，其中 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 可以相同也可以不同，各为一个有 1~20 个碳原子的烃基，X 是一个卤素原子，a、b、c 和 d 是 $0 \leq a < 4$ ， $0 \leq b < 4$ ， $0 \leq c < 4$ 和 $0 < d \leq 4$ ，条件是 $0 < a + b + c + d \leq 4$ 。

借助于本发明的工艺方法，以极高活性得到一种聚烯烃，该聚烯烃平均粒径比较大、粒度分布窄、细小颗粒比例降低和分子量分布窄。此外，该聚烯烃的堆积密度和自由流度高。这些特征非常有利于聚合操作。

进而，用本发明工艺方法制备的聚烯烃不仅可成形为粒状，而且也可制成粉末形式，不会引起任何麻烦。

以下也是本发明的一个独特的特征，即：用本发明中所规定的催化剂得到的聚合物，其分子量分布极窄，其己烷萃取量也小，而且副产的低级聚合物数量非常小。因此，当使用按本发明工艺方法制备的窄分子量分布的聚烯烃制作薄膜时，它有很多优点，例如，高强度和透明度，优异的抗粘性质和可热封性。

本发明将具体说明如下。

用于本发明聚烯烃制备方法中的催化剂包含一种固体催化剂成分和一种有机金属化合物，所述固体催化剂成分是从下列成分 [I]、[II] 和 [III] 制备的：

[I] 在一种由通式 R^2OH 代表的化合物存在下由下列成分(1)、(2)和(3)获得的一种反应产物，其中 R^2 是一个有 1~20 个碳原子的烃基或一个含有像氧、氮、硫或氯这样一种元素的有机残基：

(1)一种硅氧化物和/或铝氧化物;

(2)通过使一种卤化镁和一种由通式 $[Me(OR)_n X_{z-n}]$ 所代表的化合物反应而获得的一种反应产物, 其中 Me 代表周期表中 I~IV 族的一种元素, Z 代表元素 Me 的价数, n 是 $0 < n \leq z$, X 是一个卤素原子, 而 R 是一个有 1~20 个碳原子的烃基; 和

(3)由通式 $Ti(OR^1)_m X_{4-m}$ 代表的一种钛化合物, 其中 R^1 是一个有 1~20 个碳原子的烃基, X 是一个卤素原子, 而 m 是 $0 \leq m \leq 4$;

[II] 一种由通式 $Al(OR^3)_p R^4_q X_{3-(p+q)}$ 代表的有机铝化合物, 其中 R^3 和 R^4 可以相同也可以不同, 各为一个有 1~24 个碳原子的烃基, X 是一个卤素原子或氢原子, 且 p 和 q 是 $0 \leq p < 3$, 和 $0 \leq q \leq 3$, 条件是 $0 < p + q \leq 3$; 和

[III] 一种由通式 $[R^5_a R^6_b R^7_c Si(OR^8)_d X_{4-(a+b+c+d)}]$ 代表的硅化合物, 其中 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 可以相同也可以不同, 各为一个有 1~20 个碳原子的烃基, X 是一个卤素原子, a 、 b 、 c 和 d 是 $0 \leq a < 4$, $0 \leq b < 4$, $0 \leq c < 4$ 和 $0 < d \leq 4$, 条件是 $0 < a + b + c + d \leq 4$ 。

(一) 固体催化剂成分

1. 成分 [I]

(1)本发明中所使用的硅氧化物是二氧化硅或者硅和至少另外一种选自周期表 VII 族的金属的双重氧化物。

用作本发明中成分(1)的铝氧化物是氧化铝或者铝和至少另外一种选自周期表 I~VIII 族的金属的双重氧化物。

作为硅或铝和至少另外一种选自周期表 VII 族的金属的双重氧化物的典型实例, 提到的有各种天然的和合成的双重氧化物, 如 $Al_2O_3 \cdot MgO$,

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$, 和 $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ 。要注意的是, 这些化学式并不是分子式, 而只代表组成, 而且要注意, 本发明中所使用的双重氧化物的结构和成分比不受其特别限制。不言自明的是, 本发明中所使用的硅氧化物和/或铝氧化物, 可以有少量水吸收于其中, 也可以含有少量杂质。

尽管本发明中所使用的硅氧化物和/或铝氧化物的性质只要本发明的物品不受到其有害影响就没有特别限制, 但较好是一种粒径为 $1 \sim 200 \mu\text{m}$, 平均倾点体积大于 0.3 毫升/克和表面积大于 50 米²/克的二氧化硅。此外, 较好是在使用前将其焙烧($200-800^\circ\text{C}$)。

(2)作为卤化镁使用的是一种基本上无水的卤化镁。实例是二卤化镁, 例如, 氟化镁、氯化镁、溴化镁和碘化镁, 特别好的是氯化镁。

这些卤化镁可以是已经用电子给体如醇类、酯类、酮类、羧酸类、醚类、胺类和膦类处理过的。

作为在本发明中使用的通式 $\text{Me}(\text{OR})_n \text{X}_{z-n}$ 的化合物实例, 其中 Me 代表周期表中 I~IV 族的一种元素, z 代表元素 Me 的价数, n 是 $0 < n \leq z$, X 是一个卤素原子, R 优选有 $1 \sim 20$ 、最好 $1 \sim 8$ 个碳原子的烃基, 例如烷基、芳基或芳烷基, 且各 R 可以相同也可以不同, 能提到的有由下列代表的化合物: NaOR , $\text{Mg}(\text{OR})_2$, $\text{Mg}(\text{OR})\text{X}$, $\text{Ca}(\text{OR})_2$, $\text{Zn}(\text{OR})_2$, $\text{Cd}(\text{OR})_2$, $\text{B}(\text{OR})_3$, $\text{Al}(\text{OR})_3$, $\text{Al}(\text{OR})_2\text{X}$, $\text{Al}(\text{OR})\text{X}_2$, $\text{Si}(\text{OR})_4$, $\text{Si}(\text{OR})_3\text{X}$, $\text{Si}(\text{OR})_2\text{X}_2$, $\text{Si}(\text{OR})\text{X}_3$, 和 $\text{Sn}(\text{OR})_4$ 。更具体的和较好的实例是 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{O}(\text{正})\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{O}(\text{异})\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{O}(\text{正})\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{O}(\text{仲})\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{O}(\text{叔})\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 。

$\text{Al}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, $\text{Al}(\text{O}(\text{异})\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}$,
 $\text{Al}(\text{O}(\text{异})\text{C}_3\text{H}_7)\text{Cl}_3$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$,
 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{B}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$
 等。较好的是, 通式 $\text{Me}(\text{OR})_n\text{X}_{z-n}$ 的化合物与卤化镁的反应比按 Me/Mg
 (摩尔比) 计在 0.01~10, 较好 0.1~5 的范围。

卤化镁和通式 $\text{Me}(\text{OR})_n\text{X}_{z-n}$ 的化合物之间反应的方法不受特别限制。可以采用一种方法, 其中, 在有或无惰性烃类溶剂存在下, 例如, 用球磨机、振磨机、棒磨机或冲击研磨机, 在 $0\sim 200^\circ\text{C}$ 的温度, 把两种成分共同精细研磨 30 分钟到 50 小时。或者可以采用一种方法, 其中, 两种成分在从惰性烃类、醇类、酚类、醚类、酮类、酯类、腈类及其混合物中选择的一种有机溶剂中于 $20\sim 400^\circ\text{C}$ 、较好 $50\sim 300^\circ\text{C}$ 的温度加热 5 分钟到 10 小时, 共同混合和反应, 然后把溶剂蒸出。两种成分共同精细研磨的方法是本发明中较好的。

(3) 作为本发明中所使用的通式 $\text{Ti}(\text{OR}^1)_m\text{X}_{4-m}$ 的钛化合物的实例, 其中 R^1 是有 1~20 个、较好 1~12 个碳原子的烃基, 如烷基、芳基或芳烷基, X 是一个卤素原子, 且 n 是 $0\leq m\leq 4$, 提到的有四卤化钛, 例如, 四氯化钛、四溴化钛和四碘化钛, 一甲氧基三氯化钛, 二甲氧基二氯化钛, 三甲氧基一氯化钛, 四甲氧基钛, 一乙氧基三氯化钛, 一乙氧基三氟化钛, 一乙氧基三溴化钛, 二乙氧基二氟化钛, 二乙氧基二氯化钛, 二乙氧基二溴化钛, 三乙氧基氟化钛, 三乙氧基氯化钛, 四乙氧基钛, 一丙氧基三氯化钛, 一异丙氧基三氯化钛, 二丙氧基二氯化钛, 二异丙氧基二氯化钛, 二异丙氧基二溴化钛, 三丙氧基氟化钛, 三丙氧基氯化钛, 四正丙氧基钛, 四异丙氧基钛, 一丁氧基三氯化钛, 一异丁氧基三氯化钛, 二丁氧基二氯化钛, 二异丙氧基二氯化钛, 三丁氧

基氯化钛，三丁氧基氯化钛，三异丁氧基氯化钛，四正丁氧基钛，四异丁氧基钛，四仲丁氧基钛，四叔丁氧基钛，一戊氧基三氯化钛，二戊氧基二氯化钛，三戊氧基一氯化钛，四正戊氧基钛，四环戊氧基钛，一辛氧基三氯化钛，二辛氧基二氯化钛，三辛氧基一氯化钛，四正己氧基钛，四正己氧基钛，四正庚氧基钛，四正辛氧基钛，一(2-乙基己氧基)三氯化钛，二(2-乙基己氧基)二氯化钛，三(2-乙基己氧基)一氯化钛，四壬氧基钛，四癸氧基钛，四异冰片氧基钛，四油酰氧基钛，四烯丙氧基钛，四苄氧基钛，四(二苯甲氧基)钛，一苯氧基三氯化钛，二苯氧基二氯化钛，三苯氧基氯化钛，三(邻二甲苯氧基)氧化钛，四苯氧基钛，四(邻甲基苯氧基)钛，四(间甲基苯氧基)钛，四(1-萘氧基)钛，四(2-萘氧基)钛及其混合物。其中特别好的是四氯化钛，一乙氧基三氯化钛，二乙氧基二氯化钛，一丁氧基三氯化钛，二丁氧基二氯化钛，四乙氧基钛，四异丙氧基钛，四正丁氧基钛，四正己氧基钛，四正辛氧基钛，和四(2-乙基己氧基)钛。

(4)本发明中所使用的成分[I]是通过使(1)一种硅氧化物和/或铝氧化物(成分[I]-(1))，(2)卤化镁和通式 $\text{Me}(\text{OR})_n\text{X}_{2-n}$ 的化合物反应得到的一种反应产物(成分[I]-(2))和(3)通式为 $\text{Ti}(\text{OR}^1)_m\text{X}_{4-m}$ 的钛化合物(成分[I]-(3))在通式 R^2OH 的化合物存在下一起反应制备的。

通式 R^2OH 的化合物是其中 R^2 为一个有 1~20、较好 6~12 个碳原子的烃基或者一个含有像氧、氮、硫或氯这样一种元素的有机基团的化合物。这类烃基的较好实例是烷基、链烯基、芳基和芳烷基。特别好的是有分支结构的烃基。作为通式 R^2OH 的化合物的实例，提

到的有 1-己醇, 2-甲基-1-戊醇, 4-甲基-1-戊醇, 4-甲基-2-戊醇, 2-乙基-1-丁醇, 1-庚醇, 2-戊醇, 3-庚醇, 4-庚醇, 2, 4-二甲基-3-戊醇, 1-辛醇, 2-辛醇, 2-乙基-1-己醇, 3, 5-二甲基-1-己醇, 2, 2, 4-三甲基-1-戊醇, 1-壬醇, 5-壬醇, 3, 5-二甲基-4-庚醇, 2, 6-二甲基-4-庚醇, 3, 5, 5-三甲基-1-己醇, 1-癸醇, 1-十一烷醇, 1-十二烷醇, 2, 6, 8-三甲基-4-壬醇, 1-十三烷醇, 1-十五烷醇, 1-十六烷醇, 1-十七烷醇, 1-十八烷醇, 1-十九烷醇, 1-二十烷醇, 苯酚, 氯苯酚, 苄醇, 甲基溶纤剂, 及其混合物。特别好的是 2-甲基-1-戊醇, 4-甲基-1-戊醇, 4-甲基-2-戊醇, 2-乙基-1-丁醇, 2, 4-二甲基-3-戊醇, 2-乙基-1-己醇, 3, 5-二甲基-1-己醇, 2, 2, 4-三甲基-1-戊醇, 3, 5-二甲基-4-庚醇, 2, 6-二甲基-4-庚醇, 和 3, 5, 5-三甲基-1-己醇。

不言自明的是, 作为工业级醇销售的甲醇或其它改性醇类如己烷改性醇类也可以使用而不会产生任何麻烦。

在成分 [I] 的制备中成分 [I]-(1)~[I]-(3) 到底如何反应, 如果该反应只是在通式 R^2OH 的化合物存在下进行, 则不受特别限制。这些成分可以按下列任何一种顺序互相反应:

(A) 使成分 [I]-(1)~[I]-(3) 同时接触。

(B) 使成分 [I]-(1) 和 [I]-(2) 一起接触, 随后与成分 [I]-(3) 接触。

(C) 使成分 [I]-(1) 和 [I]-(3) 一起接触, 随后与成分 [I]-(2) 接触。

(D) 使成分 [I]-(2) 和 [I]-(3) 一起接触, 随后与成分 [I]-(1) 接触。

上述方法 (D) 较好。更好的是, 使用通式 R^2OH 的化合物作为溶剂, 先使成分 [I]-(2) 和 [I]-(3) 一起溶解和接触, 随后与成分 [I]-(1) 接触。成分 [I]-(2) 和 [I]-(3) 在通式 R^2OH 的化合物中溶解的顺序不受特别限制。两者可以同时溶解, 也可以先溶解一种然后溶解另一种。

也可以采用下列方法。事先将成分 [I]-(2) 和/或成分 [I]-(3) 溶解于一种碳原子数少于通式 R^2OH 化合物的化合物, 即所谓低级醇的有 1~5 个碳原子的化合物中, 然后用含有成分 [I]-(2) 和/或成分 [I]-(3) 的低级醇溶液在通式为 R^2OH 的化合物存在下使待反应的成分一起接触。

按照使成分 [I]-(1)~[I]-(3) 接触的一种较好方法, 这些成分是按照前述任何一种接触顺序在通式为 R^2OH 的化合物存在下在 $20\sim 300^\circ\text{C}$ 、较好 $50\sim 150^\circ\text{C}$ 的温度接触 1 分钟至 48 小时进行接触、混合和反应, 然后通过减压和/或加热, 脱除通式 R^2OH 的化合物。

至于这些成分的反应比, 理想的是使成分 [I]-(1) 和 [I]-(2) 以这样一种方式反应: 相对于每克成分 [I]-(1), 成分 [I]-(2) 中的镁含量变成 0.01~20 毫摩尔 (mmol)、较好变成 0.1~10 毫摩尔、更好变成 0.2~4.0 毫摩尔。至于成分 [I]-(1) 和 [I]-(3), 较好约是, 每克成分 [I]-(1) 用 0.01~10.0 毫摩尔、较好用 0.1~5.0 毫摩尔、更好用 0.2~2.0 毫摩尔进行反应, 尽管这种比值的变化取决于成分 [I]-(1) 是否进行焙烧处理, 或者如果适用的话取决于焙烧处理的条件。

至于所要使用的通式 R^2OH 化合物的数量，理想的是每克成分 [I]-(2) 使用数量为 0.1~50 克、较好 1~30 克的这种化合物。

2、成分 [II]

作为本发明中所使用的通式 $Al(OR^3)_p R_q^4 X_{3-(p+q)}$ 的有机铝化合物的实例 (其中 R^3 和 R^4 可以相同也可以不同，各优选含有 1~24、最好 1~12 个碳原子的烃基， X 是一个卤素原子或氢原子，且 p 和 q 是 $0 \leq p < 3$ 和 $0 \leq q \leq 3$ ，(条件是 $0 < p+q \leq 3$) 有甲醇二甲基铝，乙醇二甲基铝，异丙醇二甲基铝，叔丁醇二甲基铝，正丁醇二甲基铝，仲丁醇二甲基铝，甲醇二乙基铝，乙醇二乙基铝，异丙醇二乙基铝，正丁醇二乙基铝，仲丁醇二乙基铝，环己醇二乙基铝，叔丁醇二乙基铝，乙醇二丙基铝，叔丁醇二丙基铝，叔丁醇二丁基铝，甲醇二异丁基铝，乙醇二异丁基铝，异丙醇二异丁基铝，异丁醇二异丁基铝，叔丁醇二异丁基铝，乙醇二叔丁基铝，叔丁醇二叔丁基铝，苯酚二甲基铝，乙醇二正己基铝，异丙醇二正己基铝，氯化乙基·乙氧基铝，氯化异丁基·乙氧基铝，氯化乙基·苯氧基铝，氯化苯基·乙氧基铝，氯化乙基·乙氧基铝，氯化乙基·甲氧基铝，氯化乙基·异丙氧基铝，氯化乙基·丁氧基铝，二氯化苯基铝，氯化二苯基铝，二氯化苄基铝，氯化二苄基铝，氯化二甲基铝，氯化二乙基铝，氯化二乙基铝，溴化二乙基铝，碘化二乙基铝，氯化二异丁基铝，倍半氯化甲基铝，倍半氯化乙基铝，倍半溴化乙基铝，二氯化甲基铝，二氯化乙基铝，二氯化异丁基铝，三甲基铝，三乙基铝，三正丙基铝，三正丁基铝，三异丁基铝，三正己基铝，三正辛基铝，及混合物。尤其好的是氯化二乙基铝，倍半氯化乙基铝，和二氯化乙基铝。

3、成分 [III]

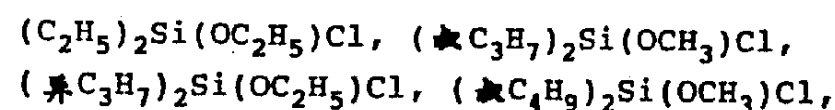
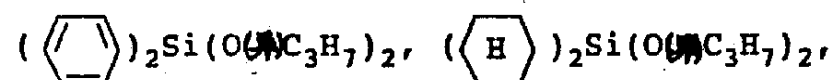
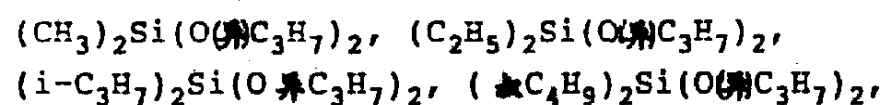
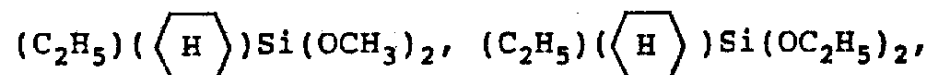
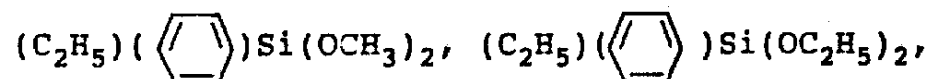
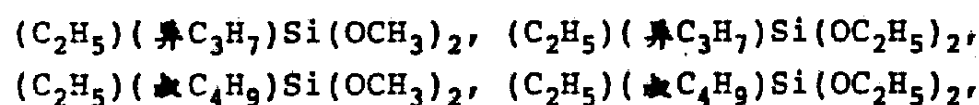
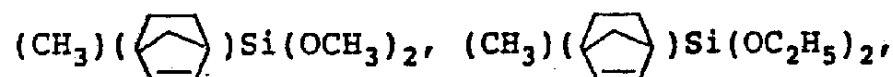
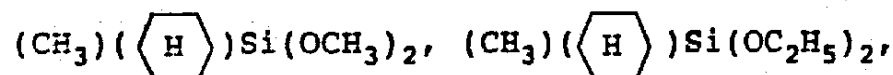
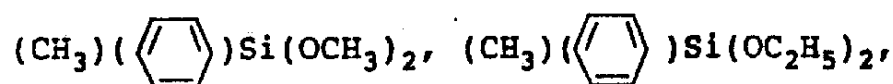
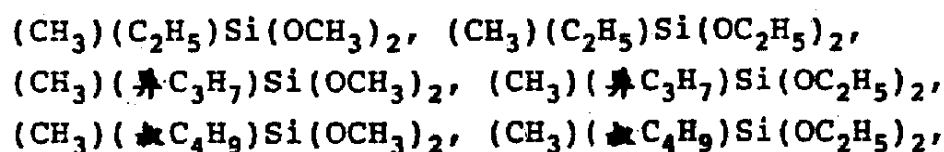
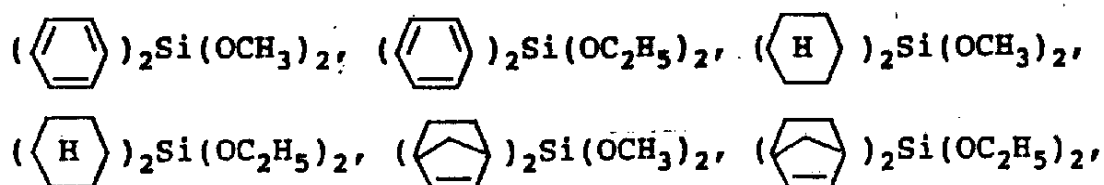
作为通式 $[R_a^5 R_b^6 R_c^7 Si(OR^8)_d X_{4-(a+b+c+d)}]$ 所代表的化合物，可以使用这样一些化合物，其中， R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 可以相同也可以不同，各是一种具有 1~20 个碳原子、较好 1~12 个碳原子的烃基，例如烷基、芳基或芳烷基等烃基，X 是氢原子或一个卤素原子如氯、溴或碘，且 a、b、c 和 d 是 $0 \leq a < 4$ ， $0 \leq b < 4$ ， $0 \leq c < 4$ 和 $0 < d \leq 4$ ，条件是 $1 < a + b + c + d \leq 4$ 。

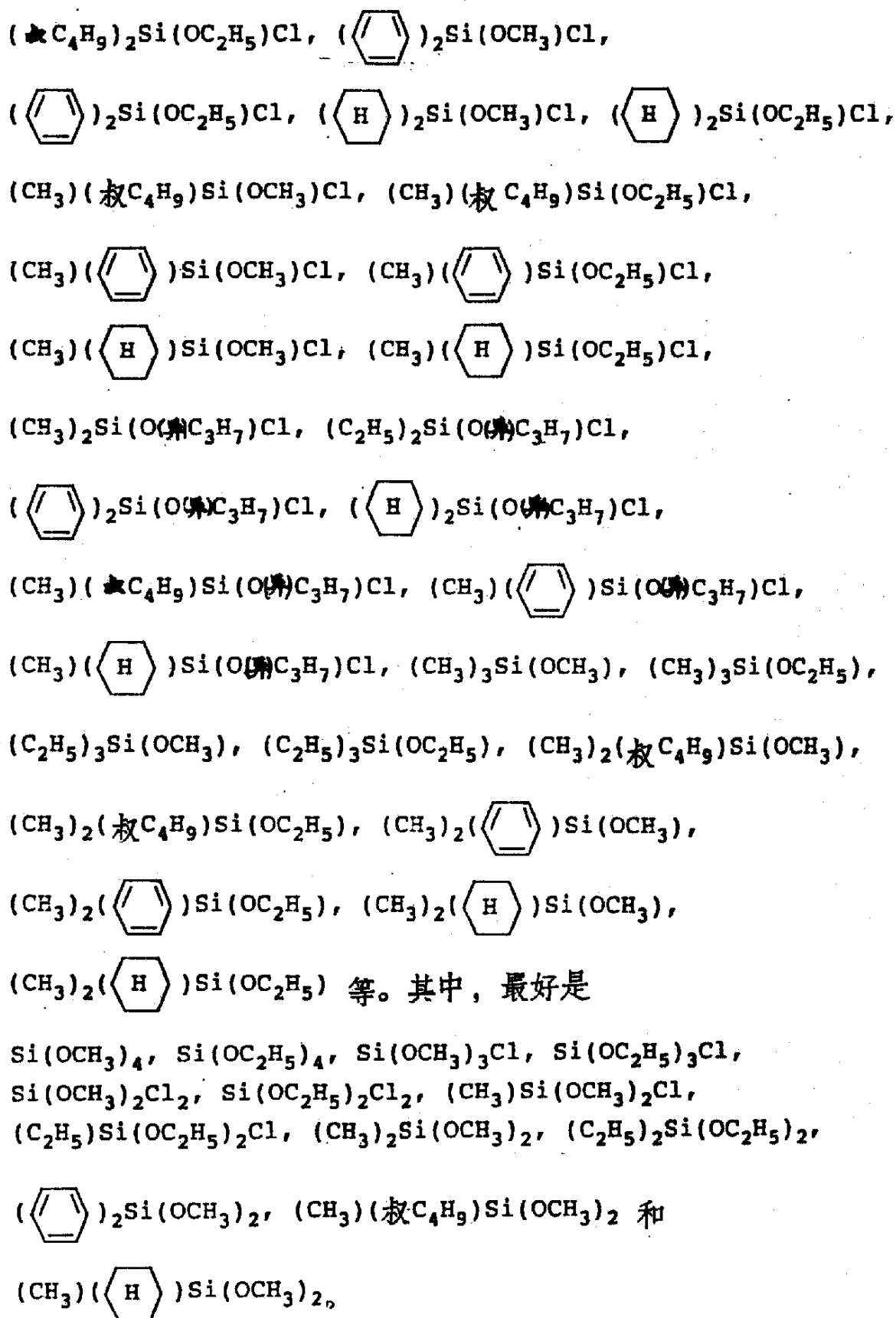
这种硅化合物的实例包括由 $Si(OR^8)_4$ ， $Si(OR^8)_3X$ ， $Si(OR^8)_2X_2$ ， $Si(OR^8)X_3$ ， $R^5Si(OR^8)_3$ ， $R^5Si(OR^8)_2X$ ， $R^5Si(OR^8)X_2$ ， $R^5R^6Si(OR^8)_2$ ， $R^5R^6Si(OR^8)X$ ， $R^5R^6R^7Si(OR^8)$ 等所代表的各种化合物。具体实例是 $Si(OCH_3)_4$ ， $Si(OC_2H_5)_4$ ， $Si(O\text{异}C_3H_7)_4$ ， $Si(O\text{叔}C_4H_9)_4$ ， $Si(OCH_3)_3Cl$ ， $Si(OC_2H_5)_3Cl$ ， $Si(O\text{异}C_3H_7)_3Cl$ ， $Si(O\text{叔}C_4H_9)_3Cl$ ， $Si(O\text{仲}C_4H_9)_3Cl$ ， $Si(OCH_3)_2Cl_2$ ， $Si(OC_2H_5)_2Cl_2$ ， $Si(O\text{异}C_3H_7)_2Cl_2$ ， $Si(O\text{叔}C_4H_9)_2Cl_2$ ， $Si(OC_8H_{17})_2Cl_2$ ， $Si(OCH_3)Cl_3$ ， $Si(OC_2H_5)Cl_3$ ， $Si(O\text{异}C_3H_7)Cl_3$ ， $Si(O\text{叔}C_4H_9)Cl_3$ ， $Si(OC_5H_{11})Cl_3$ ， $Si(OC_8H_{17})Cl_3$ ， $Si(OC_{18}H_{37})Cl_3$ ， $Si(OC_6H_5)Cl_3$ ， $Si(O\text{对}C_6H_5)Cl_3$ ， $CH_3Si(OCH_3)_3$ ， $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ ， $CH_3Si(O\text{异}C_3H_7)_3$ ， $C_2H_5Si(OCH_3)_3$ ， $C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$ ， $C_2H_5Si(O\text{异}C_3H_7)_3$ ， $\text{异}C_3H_7Si(OCH_3)_3$ ， $\text{异}C_3H_7Si(OC_2H_5)_3$ ， $\text{异}C_3H_7Si(O\text{异}C_3H_7)_3$ ， $\text{正}C_3H_7Si(OCH_3)_3$ ， $\text{正}C_3H_7Si(OC_2H_5)_3$ ， $\text{正}C_3H_7Si(O\text{异}C_3H_7)_3$ ， $\text{正}C_4H_9Si(OCH_3)_3$ ， $\text{正}C_4H_9Si(OC_2H_5)_3$ ， $\text{异}C_4H_9Si(OCH_3)_3$ ， $\text{异}C_4H_9Si(OC_2H_5)_3$ ，

$\text{叔}C_4H_9Si(OCH_3)_3$ ， $\text{叔}C_4H_9Si(OC_2H_5)_3$ ， $Si(OCH_3)_3$ ，

 $Si(OC_2H_5)_3$ ， $Si(OCH_3)_3$ ， $Si(OC_2H_5)_3$ ，

 $Si(OCH_3)_3$ ， $Si(OC_2H_5)_3$ ， $CH_3Si(OCH_3)_2Cl$ ，





4、固体催化剂成分的制备

本发明中所使用的固体催化剂成分是通过使成分[I]~[III]按下列任何一种顺序反应获得的：

- (A) 成分[I]和[II]先反应，然后成分[III]与上述产物反应。
- (B) 成分[I]和[III]先反应，然后成分[II]与上述产物反应。
- (C) 成分[II]和[III]先反应，然后成分[I]与上述产物反应。
- (D) 成分[I]~[III]同时反应。

反应方法无特别限制。例如，按照较好的方法，在有或无对常用齐格勒催化剂惰性的惰性烃类溶剂如戊烷、己烷、环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、苯、甲苯或二甲苯的存在下，在 $0\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、较好 $20\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的温度，使所要反应的成分接触5分钟到10小时。当反应在一种惰性烃类溶剂中进行时，较好将该溶剂除去，随后第二阶段反应可在无任何溶剂存在下或在一种新添加溶剂存在下进行。也可以在第一阶段反应之后不脱除该惰性溶剂，而紧接着在剩余溶剂中进行第二阶段反应。也有可能只进行第一阶段反应而反应后不进行蒸发或类似操作。当然，在成分[I]、[II]和[III]按照如上述(A)、(B)和(C)的方法分步反应时，第一和/或第二阶段反应可在有或无一种惰性烃类溶剂存在下进行。例如，第一阶段反应在一种惰性烃类溶剂中进行，然后脱除溶剂，即一种惰性溶剂，随后第二阶段反应在无任何溶剂存在下或在一种新添加溶剂存在下进行。

至于成分[I]、[II]和[III]的反应比，成分[II]较好以这样一种方式使用：成分[II] / {成分[I]中的成分[I]-(3)} (摩尔比) 是 $0.01\sim 100$ ，更好的是 $0.2\sim 10$ ，最好的是 $0.5\sim 5.0$ 。成分[III]较好以这样一种方式使用：成分[III] / {成分[I]中的成分[I]

—(3) } (摩尔比) 是 0.01~10, 更好的是 0.03~5.0, 最好的是 0.05~1.0。

当然, 每种成分和固体催化剂成分的制备反应均应在一种惰性气氛中进行, 并应避免水分。

(二) 有机金属化合物

本发明中所使用的催化剂包含上述提到的固体催化剂成分和一种有机金属化合物。

作为本发明中所使用的有机金属化合物, 较好可以采用周期表中 I~IV 族的一种金属的有机金属化合物, 它是作为齐格勒型催化剂的一种成分而闻名的。尤其好的是有机铝化合物和有机锌化合物。为了说明这些化合物, 可以提到的有通式 R_3Al , R_2AlX , $RAI X_2$, R_2AlOR , $RAI(OR)X$ 和 $R_2Al_2X_3$ 的有机铝化合物, 其中 R 可以相同也可以不同, 是一个有 1~20 个碳原子的烷基或芳基, X 是一个卤素原子, 以及通式 R_2Zn 的有机锌化合物, 其中 R 可以相同也可以不同, 是一个有 1~20 个碳原子的烷基。具体实例是三甲基铝, 三乙基铝, 三异丙基铝, 三异丁基铝, 三仲丁基铝, 三叔丁基铝, 三己基铝, 三辛基铝, 氯化二乙基铝, 氯化二异丙基铝, 乙醇二乙基铝, 倍半氯化乙基铝, 二乙基锌, 及它们的混合物。

所使用的有机金属化合物的数量没有特别限制。但通常对于每摩尔钛化合物它的范围为 0.1~1000 摩尔。

另外, 在本发明中最好是以有机金属化合物与有机酸酯的混合物或加成化合物的形式使用有机金属化合物成分。

在将该有机金属化合物成分以该有机金属化合物和一种有机酸酯的混合物的形式使用时, 对于每摩尔有机金属化合物, 有机酸酯的用量通

常为 0.1~1 摩尔、较好 0.2~0.5 摩尔。在将它作为该有机金属化合物和该有机酸酯的一种加成化合物使用的情况下，摩尔比范围较好为 2 : 1 ~ 1 : 2。

有机酸酯是一种有 1~24 个碳原子的饱和或不饱和、一元或二元有机羧酸和一种有 1~30 个碳原子的醇形成的酯。实例是甲酸甲酯，乙酸乙酯，乙酸戊酯，乙酸苯酯，乙酸辛酯，甲基丙烯酸甲酯，硬脂酸乙酯，苯甲酸甲酯，苯甲酸乙酯，苯甲酸正丙酯，苯甲酸异丙酯，苯甲酸丁酯，苯甲酸己酯，苯甲酸环戊酯，苯甲酸环己酯，苯甲酸苯酯，苯甲酸对甲苯酯，水杨酸甲酯，水杨酸乙酯，对羟基苯甲酸甲酯，对羟基苯甲酸乙酯，水杨酸苯酯，对羟基苯甲酸环己酯，水杨酸苄酯， α -间苯二酚羧酸乙酯，茴香酸甲酯，对乙氧基苯甲酸甲酯，对甲苯甲酸甲酯，对甲苯甲酸乙酯，对甲苯甲酸苯酯，邻甲苯甲酸乙酯，间甲苯甲酸乙酯，对氨基苯甲酸甲酯，对氨基苯甲酸乙酯，苯甲酸乙烯酯，苯甲酸烯丙酯，苯甲酸苄酯，苯甲酸甲酯，及苯甲酸乙酯。

尤其好的是苯甲酸、邻或对甲苯甲酸和茴香酸的烷酯，特别是甲酯。

(三) 烯烃的聚合

利用本发明的催化剂的烯烃聚合，可以淤浆聚合、溶液聚合或气相聚合的形式进行。本发明中所使用的催化剂尤其适合于气相聚合。聚合反应进行的方式与利用齐格勒型催化剂进行的普通烯烃聚合反应相同。更具体地说，反应是在基本上无氧和无水条件下、有或无惰性烃类存在下进行的。烯烃聚合条件包括温度范围为 20~120°C、较好为 50~100°C，压力范围为大气压~70 公斤/厘米²，较好为 2~60 公斤/厘米²。通过改变聚合条件如聚合温度和催化剂摩尔比，可

以在某种程度上进行分子量调节，但把氢气加入聚合系统对这一目的更为有效。当然，利用本发明的催化剂，可以进行2个或多个多阶段聚合反应，包括不同聚合条件如不同氢浓度和不同聚合温度。

本发明的方法适用于一切能用齐格勒型催化剂聚合的烯烃，较好是有2~12个碳原子的 α 烯烃的聚合。例如，它适合于乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯和4-甲基-1-戊烯等 α 烯烃的均聚，乙烯和一种有3~12个碳原子的 α 烯烃如丙烯、1-丁烯、1-己烯和4-甲基戊烯-1的共聚，丙烯和1-丁烯的共聚，以及乙烯和一种或多种 α 烯烃的共聚。

与双烯共聚，也有利于聚烯烃的改性。可用于这一目的双烯化合物实例是丁二烯、1,4-己二烯、亚乙基降冰片烯和二环戊二烯。共聚中的共聚用单体含量可任意选择。例如，当乙烯和一种有3~12个碳原子的 α 烯烃共聚时，共聚物中的 α 烯烃含量较好是0~40%（摩尔），更好的是0~30%（摩尔）。

用本发明中的固体催化剂成分和有机金属化合物作为催化剂制备的烯烃均聚物或共聚物，堆积密度显著提高，平均粒径相对增大，粒度分布变窄，细小颗粒比例降低，因而，聚合期间聚合物对反应器壁的粘着小，使得能进行稳定操作。此外，不仅可以防止在成形操作中发生扬尘，从而提高成形操作的效率，而且也有可能省略造粒步骤。

此外，由于按照本发明制成的均聚物或共聚物，分子量分布都很窄，所以，它们能制成具有高强度、透明性优异、防粘性质和热封性也优异的薄膜。

实 例

现给出下列实例，以进一步说明本发明和本发明的实施，但要理解的是，本发明不限于这些实例。

〔如何测定聚合物的物理性能〕

熔点

利用一台差示扫描量热计 (DSC) (Seiko Denshi K. K. 的产品)，将一个称重 5 毫克的聚合物样品于 180°C 一次熔融，然后冷却至 -40°C ，随后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速度升温，对应于一个吸热峰顶的温度视为该聚合物的熔点。

己烷萃取

将一种共聚物粉末在 180°C 轧制，然后压成 5 厘米 $\times$ 5 厘米 $\times$ 0.2 毫米片材，随后将该片材置于沸腾己烷中萃取 5 小时，重量降低百分率视为己烷萃取率。

实例 1

〔a〕固体催化剂成分的制备

将 10 克市售无水氯化镁和 4.2 克三乙氧基铝置于一个内部容积为 400 毫升、装有 25 个直径均为 $\frac{1}{2}$ 英寸的不锈钢球的不锈钢罐中，在氮气气氛下于室温球磨 16 小时，得到一种反应产物。

一个装备搅拌器和回流冷凝器的三颈烧瓶用氮气吹扫，然后装入 100 克无水 2-甲基-1-戊醇，5.0 克上述制备的无水氯化镁和三乙氧基铝的反应产物，和 10.0 克四正乙氧基钛，使反应在 80°C 进行 1 小时。冷却到室温后，将 46 克已在 400°C 焙烧过 3 小时的二氧化硅 (Fuji-Davison # 955) 置于该烧瓶中，再于 80°C 使反应进行 2 小时，随后在 120°C 减压干燥 2 小时，得到一种固体粉末。然后，

将 100 毫升无水己烷和 10.0 克氯化二乙基铝加入其中，在室温使反应进行 1 小时。然后，在 60 °C 通入氯气吹脱己烷 3 小时，得到粉末。然后，将 0.5 克四乙氧基硅烷加入其中，在室温使反应进行 1 小时，得到一种固体催化剂成分。

(b) 气相聚合

使用一台装有搅拌器的不锈钢高压釜作为气相聚合设备，利用一台吹气机、一个流量控制装置和一个干型旋风分离器形成一个闭合回路 (loop)。给夹套通入热水来调节高压釜温度。

上述制备的固体催化剂成分和三乙基铝分别以 250 毫克/小时和 50 毫摩尔/小时的速度加入保持在 80 °C 的高压釜中。也加入丁烯-1、乙烯和氢气，同时将高压釜内部气相中丁烯-1/乙烯摩尔比调节到 0.25，也将氢气压力调节到总压力的 15%。聚合连续进行 10 小时，同时将总压力保持在 8 公斤/厘米² (表压)，用吹气机使聚合系统中的气体循环，间歇抽出所生成的聚合物。

这样制备的乙烯共聚物是一种圆颗粒物，其熔体流动速率 (MFR₁₀, ASTM-D1238-65T: 190 °C, 负荷 2.16 公斤) 为 0.95 克/10 分钟，密度为 0.9201 克/厘米³，堆积密度为 0.47 克/厘米³，平均粒径为 730 微米。催化活性是 200,000 克共聚物/克 Ti，因而极高。当连续聚合 10 小时后检查高压釜内部时，发现没有聚合物沉积在内壁和搅拌器上。

按照 ASTM-D1238-65T 规定的方法在 190 °C 在 10 公斤负荷下测定的熔体流动速率 (MFR₁₀) 与在 2.16 公斤负荷下测定的熔体流动速率 (MFR_{2.16}) 之比所代表的这种共聚物的 FR 值 (MFR₁₀ / MFR_{2.16}) 是 7.2，因此，分子量分布极窄。

这种共聚物的熔点是 121.6°C ，其己烷萃取率是 2.1% （重量）。

实例 2

用与实例 1 相同的方法制备一种固体催化剂成分，所不同的是用 0.4 克二乙基·二乙氧基硅烷代替四乙氧基硅烷。使用这种固体催化剂成分，按照与实例 1 相同的方法进行聚合。

结果，催化活性高达 $210,000$ 克共聚物/克 Ti，得到一种圆颗粒物，MFR 为 0.85 克/10 分钟，密度为 0.9204 克/厘米³，堆积密度为 0.44 克/厘米³，平均粒径为 800 微米。FR 值是 7.5 ，因此，分子量分布窄。此外，该共聚物的熔点为 121.9°C ，其己烷萃取率是 2.2% （重量）。

实例 3

(a) 固体催化剂成分的制备

将 10 克市售无水氯化镁和 4.2 克三乙氧基铝置于一个内部容积为 400 毫升、装有 25 个直径均为 $\frac{1}{2}$ 英寸的不锈钢球的不锈钢罐中，在氮气氛下于室温球磨 16 小时，得到一种反应产物。

一个装备搅拌器和回流冷凝器的三颈烧瓶用氮气吹扫，然后装进 140 毫升无水变性乙醇（每 200 升乙醇中含 5 公斤甲醇）， 20 克无水 2 -甲基-1-戊醇和 8.0 克四乙氧基钛。在室温搅拌 1 小时后，将 10.0 克上述制备的无水氯化镁和三乙氧基铝的反应产物加进该烧瓶中，在 80°C 使反应进行 1 小时。在冷却到室温后，把 46 克已在 400°C 焙烧 3 小时的二氧化硅（Fuji-Davison #955）放入该烧瓶中，再于 80°C 使反应进行 2 小时，随后在 120°C 减压干燥 2 小时，得到一种固体粉末。然后将 100 毫升无水己烷和 10.0 克氯化二

乙基铝添加于其中，在室温下反应1小时。然后，在60°C通氮3小时吹脱己烷，得到粉末。将0.3克二甲基·二甲氧基硅烷添加于其中，室温反应3小时，得到一种固体催化剂成分。

(b) 气相聚合

利用上述制备的固体催化剂成分，按照与实例1相同的方法进行聚合。结果，催化活性高达220,000克共聚物/克Ti，得到的是一种圆颗粒物，其MFR为1.01克/10分钟，密度为0.9198克/厘米³，堆积密度为0.45克/厘米³，平均粒径为810微米。FR值是7.4，因此，分子量分布窄。此外，共聚物的熔点是121.5°C，其己烷萃取率为2.4%（重量）。

实例4

(a) 固体催化剂成分的制备

将10克市售无水氯化镁和4.2克三乙氧基铝置于一个内部容积为400毫升、装有25个直径均为 $\frac{1}{2}$ 英寸的不锈钢球的不锈钢罐中，在氮气氛下于室温球磨16小时，得到一种反应产物。

一个装备搅拌器和回流冷凝器的三颈烧瓶用氮气吹扫，然后装入100克无水的2-甲基-1-戊醇，5.0克上述制备的无水氯化镁和三乙氧基铝的反应产物，用30分钟时间滴加8.3克四氯化钛，同时在室温搅拌，然后在80°C反应1小时。在冷却到室温之后，将46克已在400°C焙烧3小时的二氧化硅（Fuji-Davison #955）加入该烧瓶中，再让反应于80°C进行2小时，随后于120°C减压干燥2小时，得到一种固体粉末。然后将100毫升无水己烷和10.0克氯化二乙基铝添加于其中，在室温反应1小时。然后，在60°C通氮3小时吹脱己烷，得到粉末。然后，向其中加入0.5克四乙氧基硅烷，

让反应在室温进行3小时，得到一种固体催化剂成分。

(b) 气相聚合

利用上述制备的固体催化剂成分，按照与实例1相同的方法进行聚合。结果，催化活性高达180,000克共聚物/克Ti，得到的是—种圆颗粒物，其MFR为0.93克/10分钟，密度为0.9209克/厘米³，堆积密度为0.46克/厘米³，平均粒径为700微米。FR值是7.4，因此，分子量分布窄。此外，该共聚物的熔点是121.2℃，己烷萃取率是2.4%（重量）。

实例5

按照与实例4相同的方法制备—种固体催化剂成分，所不同的是用8.7克三氯—乙氧基钛代替四氯化钛。利用这种固体催化剂成分，按照与实例1相同的方法进行聚合。

结果，催化活性高达190,000克共聚物/克Ti，得到的是一种圆颗粒物，其MFR为1.05克/10分钟，密度为0.9211克/厘米³，堆积密度为0.46克/厘米³，平均粒径为710微米。FR值是7.3，因此，分子量分布窄。此外，该共聚物的熔点是121.3℃，其己烷萃取率是2.3%（重量）。

实例6

(a) 固体催化剂成分的制备

将10克市售无水氯化镁和4.2克三乙氧基铝置于—个内部容积为400毫升、装有25个直径均为 $\frac{1}{8}$ 英寸的不锈钢球的不锈钢罐中，在氮气氛下于室温球磨16小时，得到—种反应产物。

—个装有搅拌器和回流冷凝器的三颈烧瓶用氮气吹扫，然后装入140毫升无水乙醇，17.0克无水2—乙基—1—己醇和7.8克四丁

氧基钛。在室温搅拌1小时后，将7.5克上述制备的无水氯化镁和三乙氧基铝的反应产物装入该烧瓶中，让反应在80℃进行1小时。然后，在冷却到室温之后，将46克已在400℃焙烧3小时的二氧化硅（Fuji-Davison # 955）装入该烧瓶中，再于80℃反应2小时，随后在120℃减压干燥2小时，得到一种固体粉末。然后，将100毫升无水己烷和10.0克氯化二乙基铝添加于其中，室温反应1小时。然后，在60℃通氮3小时吹脱己烷，得到粉末。然后，将0.5克四乙氧基硅烷添加于其中，室温反应3小时，得到一种固体催化剂成分。

利用上述制备的固体催化剂成分，按照与实例1相同的方法进行聚合。结果，催化活性高达220,000克共聚物/克Ti，得到的是一种圆颗粒物，其MFR为0.92克/10分钟，密度为0.9200克/厘米³，堆积密度为0.47克/厘米³，平均粒径为780微米。FR值是7.2，因此，分子量分布窄。此外，该共聚物的熔点是120.8℃，其己烷萃取率是2.0%（重量）。

实例7

按照与实例6相同的方法制备一种固体催化剂成分，所不同的是用0.5克甲基·环己基·二甲氧基硅烷代替四乙氧基硅烷。利用这种固体催化剂成分，按照与实例1相同的方法进行聚合。

结果，催化活性高达240,000克共聚物/克Ti，得到的是一种圆颗粒物，其MFR为0.88克/10分钟，密度为0.9210克/厘米³，堆积密度为0.46克/厘米³，平均粒径为820微米。FR值为7.3，因此，分子量分布是窄的。此外，该共聚物的熔点是121.8℃，其己烷萃取率是2.5%（重量）。

实例 8

(a) 固体催化剂成分的制备

将 10 克市售无水氯化镁和 4.2 克三乙氧基铝置于一个内部容积为 400 毫升、装有 25 个直径均为 $\frac{1}{8}$ 英寸的不锈钢球的不锈钢罐中，在氮气气氛下于室温球磨 16 小时。

用氮气吹扫装有搅拌器和回流冷凝器的三颈烧瓶，然后装入 140 毫升无水乙醇，17.0 克无水 2-乙基-1-己醇和 7.8 克四丁氧基钛。在室温搅拌 1 小时之后，将 7.5 克上述制备的无水氯化镁和三乙氧基铝的反应产物加入该烧瓶中，在 80°C 反应 1 小时。然后，在冷却到室温后，将 4.6 克已在 400°C 焙烧 3 小时的二氧化硅 (Fujidavison #955) 加入该烧瓶中，再在 80°C 反应 2 小时，随后于 120°C 减压干燥 2 小时，得到一种固体粉末。然后将 100 毫升无水己烷和 10.0 克氯化二乙基铝添加于其中，于室温反应 1 小时。然后，添加 0.5 克四乙氧基硅烷，并在 60°C 反应 3 小时，然后在 60°C 通氮 3 小时吹脱己烷，得到一种固体催化剂成分。

利用上述制备的固体催化剂成分，按照与实例 1 相同的方法进行聚合。结果，催化活性高达 230,000 克共聚物/克 Ti，得到的是一种圆颗粒物，其 MFR 为 0.89 克/10 分钟，密度为 0.9198 克/厘米³，堆积密度为 0.47 克/厘米³，平均粒径为 780 微米。FR 值是 7.2，因此，分子量分布窄。此外，该共聚物的熔点是 121.1°C，其己烷萃取率是 2.0% (重量)。

实例 9

(a) 固体催化剂成分的制备

将 10 克市售无水氯化镁和 4.2 克三乙氧基铝置于一个内部容积为 400 毫升、装有 25 个直径均为 $\frac{1}{2}$ 英寸的不锈钢球的不锈钢罐中，在氮气氛下于室温球磨 16 小时，得到一种反应产物。

用氮气吹扫装有搅拌器和回流冷凝器的三颈烧瓶，然后装入 140 毫升无水变性乙醇（每 200 升乙醇含 5 公斤甲醇），17.0 克无水 2-甲基-1-戊醇和 15.0 克四正丁氧基钛。在室温搅拌 1 小时后，将 7.5 克上述制备的无水氯化镁和三乙氧基铝的反应产物加入该烧瓶中，让反应在 80°C 进行 1 小时。在冷却到室温后，将 46 克已在 400°C 焙烧 3 小时的二氧化硅（Fuji-Davison #955）置于该烧瓶中，再让反应于 80°C 进行 2 小时，随后于 120°C 减压干燥 2 小时，得到一种固体粉末。然后，向其中加入 100 毫升无水己烷和 0.7 克四乙氧基硅烷，在室温反应 3 小时。然后，向其中加入 10.0 克氯化二乙基铝，在室温反应 1 小时，然后在 60°C 通氮 3 小时吹脱己烷，得到一种固体催化剂成分。

(b) 气相聚合

利用上述制备的固体催化剂成分，按照与实例 1 相同的方法进行聚合。结果，催化活性高达 220,000 克共聚物/克 Ti，得到的是—种圆颗粒物，其 MFR 为 0.91 克/10 分钟，密度为 0.9203 克/厘米³，堆积密度为 0.45 克/厘米³，平均粒径为 760 微米。FR 值为 7.2，因此，分子量分布窄。此外，该共聚物的熔点是 121.1°C，其己烷萃取率是 2.2%（重量）。

实例 10

(a) 固体催化剂成分的制备

将10克市售无水氯化镁和4.2克三乙氧基铝置于一个内部容积为400毫升、装有25个直径均为 $\frac{1}{8}$ 英寸的不锈钢球的不锈钢罐中，在氮气氛下于室温球磨16小时。

用氮气吹扫装有搅拌器和回流冷凝器的三颈烧瓶，然后装入140毫升无水变性乙醇（每200升乙醇含5公斤甲醇）和17.0克无水2-乙基-1-己醇，15.0克四正丁氧基钛。在室温搅拌1小时后，将7.5克上述制备的无水氯化镁和三乙氧基铝的反应产物加入该烧瓶中，在80℃反应1小时。然后，在冷却到室温后，将46克已在400℃焙烧3小时的二氧化硅（Fuji-Davison # 955）加入该烧瓶中，再于80℃反应2小时，随后于120℃减压干燥2小时，得到一种固体粉末。

用氮气吹扫装有搅拌器和回流冷凝器的三颈烧瓶，然后将100毫升无水己烷、10.0克氯化二乙基铝和0.7克四乙氧基硅烷添加于其中，在室温反应1小时。将由此得到的产物添加到上述固体粉末中。然后，在60℃通氮3小时吹脱己烷，得到一种固体催化剂成分。

（b）气相聚合

利用上述制备的固体催化剂成分，按照与实例1相同的方法进行聚合。结果，催化活性高达190,000克共聚物/克Ti，得到的是一种圆颗粒物，其MFR为0.76克/10分钟，密度为0.9214克/厘米³，堆积密度为0.45克/厘米³，平均粒径为690微米。FR值为7.1，因此，分子量分布窄，己烷萃取率为1.9%（重量）。

实例11

按照与实例1相同的方法制备一种固体催化剂成分，所不同的是用10克氯化乙基·乙氧基铝代替氯化二乙基铝。利用这种固体催化

剂成分，按照与实例 1 相同的方法进行聚合。

结果，催化活性高达 180,000 克共聚物/克 T1，得到的是一种圆颗粒物，其 MFR 为 0.71 克/10 分钟，密度为 0.9223 克/厘米³，堆积密度为 0.44 克/厘米³，平均粒径为 650 微米。FR 值为 7.3，因此，分子量分布窄。此外，该共聚物的熔点是 122.0℃，其己烷萃取率为 2.1%（重量）。

实例 1 2

按照与实例 1 相同的方法制备一种固体催化剂成分，所不同的是用 3.6 克三乙氧基硼代替三乙氧基铝。利用这种固体催化剂成分，按照与实例 1 相同的方法进行聚合。

结果，催化活性高达 220,000 克共聚物/克 T1，得到的是一种圆颗粒物，其 MFR 为 1.06 克/10 分钟，密度为 0.9199 克/厘米³，堆积密度为 0.45 克/厘米³，平均粒径为 770 微米。FR 值为 7.4，因此，分子量分布窄。此外，该共聚物的熔点是 121.2℃，其己烷萃取率为 2.6%（重量）。

实例 1 3

按照与实例 1 相同的方法制备一种固体催化剂成分，所不同的是用 2.9 克二乙氧基镁代替三乙氧基铝。利用这种固体催化剂成分，按照与实例 1 相同的方法进行聚合。结果，催化活性高达 230,000 克共聚物/克 T1，得到的是一种圆颗粒物，其 MFR 为 0.88 克/10 分钟，密度为 0.9206 克/厘米³，堆积密度为 0.43 克/厘米³，平均粒径为 770 微米。FR 值 7.4，因此，分子量分布窄。此外，该共聚物的熔点是 121.6℃，其己烷萃取率为 2.4%（重量）。

实例 1 4

按照与实例 1 相同的方法制备一种固体催化剂成分，所不同的是用二氧化硅—氧化铝代替二氧化硅。利用这种固体催化剂成分，按照与实例 1 相同的方法进行聚合。结果，催化活性高达 160,000 克共聚物/克 Ti，得到的是一种圆颗粒物，其 MFR 为 1.00 克/10 分钟，密度为 0.9231 克/厘米³，堆积密度为 0.46 克/厘米³，平均粒径是 520 微米。FR 值是 7.1，因此，分子量分布窄。此外，该共聚物的熔点为 122.4℃，其己烷萃取率为 2.3%（重量）。

实例 1 5

按照与实例 1 相同的方法制备一种固体催化剂成分，所不同的是用氧化铝代替二氧化硅。利用这种固体催化剂成分，按照与实例 1 相同的方法进行聚合。结果，催化活性高达 180,000 克共聚物/克 Ti，得到的是一种圆颗粒物，其 MFR 为 0.96 克/10 分钟，密度为 0.9224 克/厘米³，堆积密度为 0.44 克/厘米³，平均粒径为 750 微米。FR 值为 7.3，因此，分子量分布窄。此外，该共聚物的熔点是 121.8℃，其己烷萃取率为 2.4%（重量）。

对比例 1

(a) 固体催化剂成分的制备

将 10 克市售无水氯化镁和 4.2 克三乙氧基铝置于一个内部容积为 400 毫升、装有 25 个直径均为 $\frac{1}{2}$ 英寸的不锈钢球的不锈钢罐中，在氮气气氛下于室温球磨 16 小时，得到一种反应产物。

用氮气吹扫装有搅拌器和回流冷凝器的三颈烧瓶，然后装入 100 克无水 2-甲基-1-戊醇，5.0 克上述制备的无水氯化镁和三乙氧基铝的反应产物，和 10.0 克四正乙氧基钛，在 80℃ 反应 1 小时。冷却到

室温后，将 46 克已在 400°C 焙烧 3 小时的二氧化硅 (Fuji Davison # 955) 放进该烧瓶中，再让反应于 80°C 进行 2 小时。随后于 120°C 减压干燥 2 小时，得到一种固体粉末。然后，将 100 毫升无水己烷和 10.0 克氯化二乙基铝添加于其中，并让反应于室温进行 1 小时。然后，于 60°C 通氮 3 小时吹脱己烷，得到一种固体催化剂成分。

(b) 气相聚合

利用上述制备的固体催化剂成分，按照与实例 1 相同的方法进行聚合。结果，催化活性高达 240,000 克共聚物/克 Ti，得到的是一种颗粒物，其 MFR 为 1.02 克/10 分钟，密度为 0.9205 克/厘米³，堆积密度为 0.45 克/厘米³，平均粒径为 830 微米。FR 值是 7.4。该共聚合的熔点是 121.6°C ，其己烷萃取率是 2.7% (重量)。利用这种不添加硅酸盐的固体催化剂所得到的聚合物有较高的 FR 值和己烷萃取率。