

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 4/02
C08F 10/00
C08F 4/64

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94108104.4

[45] 授权公告日 2002 年 2 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1078892C

[22] 申请日 1994.5.25 [24] 颁证日 2002.2.6

[21] 申请号 94108104.4

[30] 优先权

[32] 1993.5.25 [33] BE [31] 09300539

[73] 专利权人 索尔维聚烯烃欧洲 - 比利时公司

地址 比利时布鲁塞尔

[72] 发明人 J·-L·科斯塔 V·洛朗

P·弗朗索瓦 D·弗尔坎门

[56] 参考文献

EP168317 1986. 1. 15 _

EP523879 1993. 1. 20 C08F4/02

US4166167 1979. 8. 28 _

审查员 沙开清

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

权利要求书 4 页 说明书 30 页 附图页数 0 页

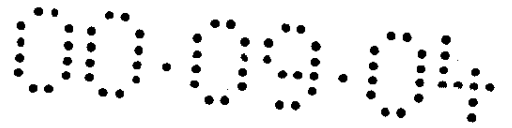
[54] 发明名称 催化剂载体和 α -烯烃聚合催化剂;其制备方法及应用该催化剂的聚合方法

[57] 摘要

含有 α -烯烃聚合物的催化剂载体,它是颗粒形式,其平均尺寸为 5 至 350 μm ,其中由 1000 至 75000 \AA 半径孔产生的孔体积是至少 0.2 cm^3/g 。

可用于 α -烯烃聚合的催化剂,包含有至少一种周期表 IIIb、IVb、Vb 和 VIb 的过渡金属的化合物,它结合在载体内或载体上。

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



权 利 要 求 书

1. 催化剂载体, 该载体含有至少一种 α -烯烃聚合物, 它是平均尺寸为 5 至 350 μm 的颗粒, 其中由 1000 至 75000 \AA 半径的孔产生的孔体积为至少 0.3 cm^3/g , 该载体是通过用催化剂体系(S)聚合一种或多种 α -烯烃而得到的, 该催化剂体系含有属于周期表 IIIb、IVb、Vb 和 VIb 族的过渡金属的催化化合物(a), 其中该化合物(a)是平均尺寸为 2 至 200 μm 以及由 200 至 15000 \AA 半径的孔产生的孔体积为至少 0.02 cm^3/g 的颗粒, 并且该化合物(a)在含卤素试剂存在下通过热处理液体物质而制得, 该液体物质是由用电子给体化合物预处理的四氯化钛(TiCl_4)与相应于下列通式的组分(D)接触而产生,



式中

- R 代表烷基;

- Y 代表选自 -OR', -SR' 和 -NR'R'' 的基团, 其中各个 R' 和 R'' 代表烷基或氢原子;

- X 代表卤素;

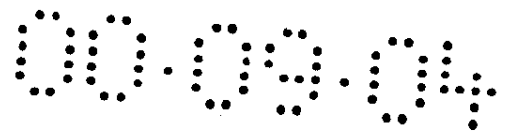
- p 是使 $0 < p \leq 2.5$ 的任何数;

- q 是使 $0.5 < q < 3$ 的任何数, (p+q) 的总数是使 $0.5 < (p+q) \leq 3$ 的任何数。

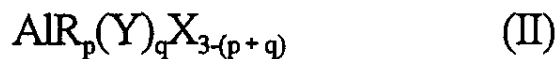
2. 根据权利要求 1 的载体, 其特征在于 α -烯烃聚合物是丙烯均聚物或共聚物。

3. 根据权利要求 1 或 2 的载体, 其特征在于平均粒径是 20 至 150 μm 。

4. 根据权利要求 1 和 3 任一项的载体, 其特征在于含有每公斤载体 2-90g 化合物(a)。



5. 制备权利要求 1-4 任一项的载体的方法, 其中包括用催化剂体系(S)聚合一种或多种 α -烯烃来得到所述载体, 该催化剂体系含有属于周期表 IIIb、IVb、Vb 和 VIb 族的过渡金属的催化化合物(a)和活化剂, 其中该化合物(a)是平均尺寸为 2 至 200 μm 以及由 200 至 15000 \AA 半径的孔产生的孔体积为至少 0.02 cm^3/g 的颗粒, 并且该化合物(a)在含卤素试剂存在下通过热处理液体物质而制得, 该液体物质是由用电子给体化合物预处理的四氯化钛(TiCl_4)与相应于下列通式的组分(D)接触而产生,



式中

- R 代表烷基;
- Y 代表选自 -OR', -SR'和 -NR'R''的基团, 其中各个 R'和 R''代表烷基或氢原子;
- X 代表卤素;
- p 是使 $0 < p \leq 2.5$ 的任何数;
- q 是使 $0.5 < q < 3$ 的任何数, (p + q)的总数是使 $0.5 < (p + q) \leq 3$ 的任何数。

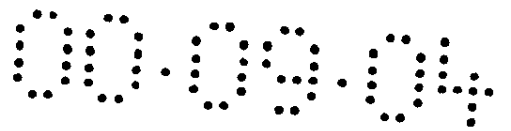
6. 根据权利要求 5 的方法, 其特征在于所形成聚合物量对每克化合物(a)而言可在 5 至大约 3300g 范围内变化。

7. 根据权利要求 5 或 6 的方法, 其特征在于含卤素试剂是 TiCl_4 。

8. 根据权利要求 7 的方法, 其特征在于所用 TiCl_4 的总量是使钛与由组分(D)所产生的 R 基的摩尔比大于 2.7 的量。

9. 用于 α -烯烃聚合的催化剂, 它包含至少一种周期表 IIIb、IVb、Vb 和 VIb 族的过渡金属的化合物(b), 并结合在权利要求 1 至 4 任一项的载体内或载体上。

10. 根据权利要求 9 的催化剂, 其特征在于化合物(b)至少含有钛,



镁和氯。

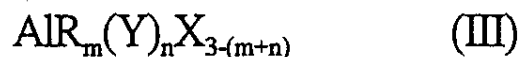
11. 根据权利要求 10 的催化剂, 其特征在于化合物(b)选自含载于氯化镁上的卤化钛的化合物和钛与氯化镁的固体配合物。

12. 根据权利要求 9 的催化剂, 其特征在于化合物(b)含有至少一种由过渡金属衍生的金属茂。

13. 根据权利要求 12 的催化剂, 其特征在于化合物(b)含有至少一种由过渡金属衍生的中性金属茂和至少一种离子化试剂, 所述金属茂的金属至少结合有一个卤素原子。

14. 根据权利要求 9 的催化剂, 其特征在于化合物(b)是基于与选自含有一个或多个原子或基团的有机化合物的电子给体配合的三氯化钛的固体, 所述原子或基团含有一个或多个自由电子对。

15. 根据权利要求 14 的催化剂, 它在含卤素试剂和载体颗粒存在下, 热处理液体物质而得到, 所述液体物质是把用电子给体化合物经预处理的 $TiCl_4$ 与相应于下列通式的组分(0)相接触而得到,



式中

—R 代表烷基;

—Y 代表选自 $-OR'$, $-SR'$ 和 $NR'R''$ 的基团, 其中每个 R' 和 R'' 代表烷基或氢原子;

—X 代表卤素;

—n 是使 $n \leq 0.5$ 的任何数;

—m 是 $0 < m < 3$ 的任何数, $(m+n)$ 总数小于或等于 3。

16. 根据权利要求 15 的催化剂, 其特征在于含卤素试剂是 $TiCl_4$ 。

17. 根据权利要求 16 的催化剂, 其特征在于所用 $TiCl_4$ 的总量是这样以致使钛与由组分(0)产生的 R 基的摩尔比小于或等于 2.7。

18. 用催化剂体系(T)聚合 α -烯烃的方法, 所述催化剂体系(T)包

含权利要求 9 至 17 任一项的催化剂和一种有机铝化合物。

19. 根据权利要求 18 的方法，应用于丙烯的立体有择聚合。

20. 根据权利要求 18 的方法，应用于乙烯的聚合。

说明书

催化剂载体和 α -烯烃聚合催化剂; 其制备方法及应用该催化剂的聚合方法

本发明涉及催化剂载体和得到这种载体的方法。本发明也涉及由这些载体为起始物得到的 α -烯烃的聚合催化剂,得到这些催化剂的方法及在催化剂存在下 α -烯烃聚合方法。

人们已知用沉积在多孔聚合物载体内或上的催化剂聚合 α -烯烃(EP-0283011;EP-0314131和EP-344755)。按照这些文献能得到最好结果的聚合物载体是苯乙烯和二乙烯基苯的(共)聚合物和聚氯乙烯。

在制造 α -烯烃聚合催化剂中,使用化学特性不同于最终聚合物的这些载体,并在大多数情况之下一般生成的 α -烯烃聚合物的重均分子量高,后者不能呈现所需最好质量。特别当使用这些载体时,注意到形成由催化剂引起的附聚物并降低了所得目的物的性能。

而且,一般难以改善这些载体的形态。最后,这些载体一般价高,并减低如此得到的催化剂的经济优点。

使用 α -烯烃聚合物作为载体部分解决了这些问题(EP-0523879)。这篇文献特别叙述粒径大于 $150\mu\text{m}$ 的 α -烯烃聚合物作载体。使用这种尺寸的颗粒,归根到底导致生成很大尺寸的聚合物颗粒,它难以处理并可用通常气动装置传递。此外,在此文献中所用载体

必须预处理以便得到所需形态。

因此,本发明目的按经济上有利方式得到一种 α -烯烃聚合催化剂的聚合物载体。它能与最终聚合物完全相容,并不呈现现有技术中所形成的聚合物载体的缺点。

为此,本发明主要涉及一种催化剂载体,该载体包括至少一种 α -烯烃的聚合物,它是一种颗粒形式,其平均尺寸为5-350 μm ,由1000至75000 \AA (10^{-10}m)半径的孔产生的孔体积为至少0.2 cm^3/g 。

α -烯烃聚合物基本上被规定为含2至20个碳原子的 α -烯烃如乙烯、丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、甲基丁烯-1、甲基戊烯-1、辛烯-1和癸烯-1的均聚物和共聚物。

在本发明的范围内,被考虑的 α -烯烃聚合物也包括上述 α -烯烃与其它不饱和单体如不饱和有机酸及其衍生物,乙烯酯,芳族乙烯基化合物、乙烯基硅烷和非共轭脂族和单环二烯烃、脂环二烯烃(具有一个桥环桥)和共轭脂族二烯烃的共聚物。

本发明的聚合物载体优选自含2至15,最好为2-8个碳原子的 α -烯烃的均聚物和这些 α -烯烃相互间的共聚物。丙烯的均聚物和共聚物是特别适用的。

本发明载体的一个优点是载体是极易变化尺寸的颗粒形式。这些颗粒的平均尺寸可达到像5 μm 那样低的值。这些尺寸一般大于或等于8 μm ,优选大于或等于15 μm 。在大多数情况下,这些颗粒具有平均尺寸小于或等于350 μm ,优选小于或等于190 μm ,更特别是小于或等于150 μm 。特别优选的载体的平均尺寸为20至120 μm 。

这些载体的孔体积也是它的重要特性之一,在大多数情况下,由1000至75000 \AA (10^{-10}m)半径的孔产生的孔体积是至少0.2 cm^3/g 。

这种孔体积优选是至少 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$,更优选的至少 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 。

本发明的聚合物载体一般含有一定量的由下述规定的催化剂体系(S)产生的催化剂残余物,所述催化剂体系产生聚合和载体。这些催化剂残余物(表示为每公斤载体下述规定的化合物(a)的重量)在大多数情况下为至少每公斤载体大约 0.3g ,优选至少大约 2g 和更优选至少大约 5g 化合物(a)。此外还需要这种催化剂残余物的量应每公斤载体小于或等于大约 170g ,一般小于或等于大约 90g 和更特别小于或等于大约 60g 化合物(a)。当催化剂残余物的量为每公斤载体的 10 至 50g 化合物(a)时,得到特别好的结果。

显然,随后从载体中除去催化剂残余物为目的处理载体也包括在本发明范围之内。

对于制备 α -烯烃的聚合用催化剂使用这些载体使它有可能得到聚合物的无机化合物的含量,一般称作灰分含量是特别低。

在第二方面,本发明涉及得到这些载体的方法。

本发明的载体一般通过使用一种催化剂体系(S),该催化剂体系包含一种基于周期表IIIb、IVb、Vb和VIb族的过渡金属的催化剂化合物(a)(在Handbook of chemistry and physics, 50th edition出版的版本B-3页-1969-1970)和选自有机铝化合物,一般说含有至少一个铝-碳键和任意能含有氧和/或一个或多个卤素的活化剂,使一种或多种上述 α -烯烃聚合而制得。

活化剂优选选自相应于通式(I)的化合物



其中 -R^1 是含有1至18个碳原子的烷基;

-X 是卤素,和 -X 是 $0 < X \leq 3$ 的任何数。

制造本发明载体所用的催化化合物(a)一般是颗粒形式,其平均尺寸为至少 $2\mu\text{m}$ 。这些颗粒优选是使其平均尺寸是至少 $5\mu\text{m}$,更特别是至少 $10\mu\text{m}$ 。这种尺寸一般是小于或等于 $200\mu\text{m}$,在大多数情况下小于或等于 $100\mu\text{m}$,优选小于或等于 $50\mu\text{m}$ 。由 200 至 15000\AA (10^{-10}m)半径的孔所产生的化合物(a)颗粒的孔体积是至少 $0.02\text{cm}^3/\text{g}$,优选为至少 0.05 和更特别是至少 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$,而且这种孔体积一般小于 $1\text{cm}^3/\text{g}$ 。

在大多数情况下,这种催化剂化合物(a)是基于如下定义的 δ -晶形的 TiCl_3 的固体化合物,例如Journal of polymer Science 51, P399-410(1961),它是由包括用一种有机铝还原剂还原四价钛化合物方法而制得的。

优选应用的催化化合物(a)是在含卤素试剂存在下,通过热处理用电子给体化合物进行预处理的四氯化钛(TiCl_4)与相应于通式 $\text{AlRp}(y)_q\text{X}_{3-(p+q)}$ (II)的组分(D)相接触而得到的液体物质而制得。

式(II)中R表示烷基;y表示选自 $-\text{OR}'$ 、 $-\text{SR}'$ 和 $-\text{NR}'\text{R}''$ 的基团,在这些基团中,每个 R' 和 R'' 表示烷基或氢原子,X表示卤素;p是任何数以致使 $0 < p \leq 2.5$;q是 $0.5 < q < 3$ 的任何数, $(p+q)$ 总和为 $0.5 < (p+q) \leq 3$ 。

在式(II)中,每个 R 、 R' 和 R'' ,在表示为烷基情况下一般相互独立选自

- 含1至12碳原子的直链或支链烷基;
- 含2至12个碳原子的链烯基;
- 含5至12个碳原子的任意取代的环烷基;
- 含6至35个碳原子的任意取代的芳基;

—含7至20个碳原子的芳烷基。

在式(II)中, q 优选为大于0.65, 更优选为大于或等于0.7。 p 优选为小于或等于2.45。 当 $1 \leq p \leq 2$ 时, 能得到良好结果。

组分(D) 优选是使 X 是氯, R 是含1至12个碳原子的直链或支链烷基, 和 y 是 $-OR'$ 基, 其中 R' 是如上述规定的烷基或芳基。

在催化剂化合物(a) 的制备中, 使组分(D) 与 $TiCl_4$ 接触, 后者用电子给体化合物已进行过预处理。 这种电子给体化合物一般选自含一个或多个原子或基团的有机化合物, 该原子或基团有一个或一些能与钛提供配位的自由电子对。 电子给体化合物优选选自脂族醚类, 更特别是含有2至8个碳原子, 优选为4至6个碳原子的脂族基的那些醚。 二异戊基醚和二正丁基醚得到特别好的结果。

$TiCl_4$ 与电子给体化合物的摩尔比可在对每摩尔电子给体化合物0.01摩尔至20摩尔 $TiCl_4$ 范围内变化。

把用电子给体化合物预处理的 $TiCl_4$ (下面更简单称预处理的 $TiCl_4$) 与组分(D) 的接触的一般条件是不严格的, 但需它们能产生形成基本上均匀和无固体的液体物质。 一般说, 把组分(D) 以纯液体形式或在惰性烃稀释剂的稀释形式 (稀释剂一般选自液体脂族、环脂族和芳族烃, 例如液体烷烃和异烷烃和苯) 导入预处理 $TiCl_4$ 中, 该 $TiCl_4$ 本身是液体形式或用相同于或不同于其中组分(D) 是任意稀释的惰性烃稀释剂稀释的。

组分(D) 和预处理的 $TiCl_4$ 接触各自的量为使至少发生部分 $TiCl_4$ 还原, 而基本上不伴随着固体沉淀的立生。 使与预处理的 $TiCl_4$ 接触的组分(D) 的量是使存在于组分(D) 中铝与存在于预处理的 $TiCl_4$ 的 Ti 原子比一般在0.05和10之间。

引起组分(D) 和预处理的 $TiCl_4$ 之间接触的温度一般为0至60°C,

优选为10至40°C。

这样得到的液体物质然后在温度大约20至大约150°C，优选大约60至大约130°C，在含卤素试剂存在下进行热处理转变成固体颗粒。

"含卤素试剂"被用来表示所存在的全部对使在热处理液体物质期间的形成的固体三氯化钛转变成紫色和立体有择的 δ 晶形有贡献的试剂。

这些试剂一般选自无机卤素化合物，有机卤素化合物，烷基铝卤化合物，卤间化合物和卤素。无机卤素化合物和卤代烃是适宜的。

所用含卤素试剂的量一般为每摩尔存在于液体物质中三氯化钛的0.1至20摩尔含卤素试剂之间。

这种含卤素试剂可在热处理任何时间内导入反应混合物中。当含卤素试剂是 $TiCl_4$ 时，得到特别好的结果。在这种情况下，所用 $TiCl_4$ 的总量是使所用钛和由组分(D)产生的R基之摩尔比大于2.7。

也认为使用来自合成化合物(a)开始的全部 $TiCl_4$ 是有利的。

基于由热处理所产生的配位三氯化钛的固体颗粒在大多数情况之下随后进行熟化处理，该熟处理一般在热处理结束时所达到温度下进行，这种处理延续时间一般15分至24小时，优选为30分至5小时。

业已发现有利是使催化化合物(a)的颗粒进行为保持它的性质稳定和/或提高它的立体有规度为目的的活化处理。这种处理由使催化化合物(a)的颗粒，优选为在它被制备的介质中分离的催化化合物颗粒与活化剂接触而组成，所述活化剂选自有机铝化合物和有机铝化合物与选自羟基芳族化合物(其中羟基是空间保护的)的反应

产物。有关这种活化处理,特别有关有机铝和羟基芳族化合物的特性,进行这种处理的所用操作条件的其它详情在专利BE-A- 803875和EP-0261727(SOLVay)已被发现,其内容作参考并入本说明书中。

有关制备催化化合物(a)和特别是组成(D)的特性的实施细节,它的制备方法和所用操作条件在专利申请EP-A-04 85006(solvay)中发现,其内容作参考被并入本说明书中。

最好从它制备介质中分离如此得到的化合物(a)一般在它用于制备本发明载体的上述这聚合反应中之前进行洗涤和任意干燥。化合物(a)也可以在它用于所述聚合反应之前以在惰性烃稀释剂中的悬浮液形式或干燥形式储存。

这些化合物(a)的 $TiCl_3$ 含量在大多数情况下大于或等于50%(重量),优选大于或等于75%(重量)。这些化合物(a)的电子给体化合物含量一般低于或等于15%(重量),优选小于或等于10%(重量)。

如此得到的化合物(a)是基本上球形的颗粒形式,具有窄的粒径分布,它的形态,特别是它的孔隙度可在上述限定范围内通过变化制备它的操作条件和特别是组分(D)的特性来调节。

有可能得到载体的聚合可通过任何已知方法进行,诸如:在溶液中或在惰性烃稀释剂的悬浮液中,该稀释剂一般选自脂族、环脂族和芳族液体烃如液体烷烃、异烷烃和苯;或在单体中,或单体之一(保持液体状态)中要不然在气相中。载体最好通过在保持液态的单体之一中或在脂族烃的悬浮液中聚合而制得。当聚合在烷烃悬浮液中进行时得到良好的结果。

聚合温度一般选自0至200°C,优选为20至90°C,在大多数情况下,选择的压力在大气压和50个大气压之间,优选为1至45大气压间。

当然这种压力是进行聚合时条件的函数。

聚合可连续或非连续地进行。

聚合最好在这样条件中进行以致每克催化化合物(a)形成至少5克聚合物量,得到聚合物量优选大于或等于大约10克,更特别是大于或等于15克(对每克催化化合物(a)而言),也发现进行这种聚合的条件有利于使所形成的聚合物量小于或等于大约3300克聚合物,优选为小于或等于大约500克和更优选为小于或等于大约200克聚合物(对每克化合物(a)而言)。当形成聚合物的量每克化合物(a)的大约20克至大约100g时得到良好结果。

在进行这种聚合时,活化剂和催化化合物(a)分别引入聚合反应器中,它们也可以在导入聚合反应器之前,在温度为 -40°C 和 80°C 之间放在一起接触,接触时间取决于温度,可从1小时到几天范围内。

所用活化剂的总量不是严格的,一般每升稀释剂、液体单体、或反应器体积大于 0.1mmol ,优选每升大于 0.5mmol 。

所用催化化合物(a)的量最好随它的 TiCl_3 含量的函数来决定。一般所选择的量以致于使在聚合介质中的浓度对每升稀释剂,液体单体或反应器体积大于 0.01mmol TiCl_3 ,优选对每升大于 0.05mmol 。

有机金属化合物和催化化合物(a)的量之比都不是严格的。一般选择以使活化剂与催化化合物(a)中存在 TiCl_3 的摩尔比在0.5和20之间,优选为1至15之间,当摩尔比在2和12之间时得到最佳结果。

按本发明组成的方法载体聚合物的平均分子量可通过向聚合介质中添加一种或多种控制平均分子量的试剂,例如氢、二乙基锌、醇类、醚类和烷基卤化物来调节。

如此得到的载体是窄的粒径分布的基本上球形形式。它的形态可如所述申请的函数很容易调节,事实上,这些载体的性质一方面取决于产生载体并能很容易如上所述改性的化合物(a)的形态,另一方面取决于进行聚合的条件。特别是载体颗粒的平均尺寸可用形成聚合物的量来调节,它的物性可通过变化例如单体的性质,调节分子质量的试剂量或通过导入一种或多种添加剂(一般称作第三组分)入聚合介质中来调节。

业已发现,这些载体的形态特别适合于如下所述的催化剂的制备。特别是,载体颗粒的尺寸有利于使实际上所有催化化合物(b)(如下所述)结合在载体内。类似之点,使用具有不同于上述的孔隙度的载体不能让化合物(b)结合在载体中。

也已发现本发明的载体不需要进行其目的改善它的形态特性的任何附加的处理。

从经济原因考虑,这些处理常常最好避免使用,尽管如此,可以进行除去由催化剂体系产生的催化剂残余物的处理。

本发明的第三方面涉及能应用于 α -烯烃聚合用的催化剂,它包含催化化合物(b),最好不是催化化合物(a)和含有至少一种周期表IIIb、IVb、Vb、VIb族的过渡金属结合在上述规定的载体内或载体上。催化化合物(b)优选结合在载体内。

根据第一可选择的本发明催化剂的形式,催化化合物(b)(下面简称化合物(b))是由上述过渡金属衍生的金属茂化合物。在第二可选择的形式中化合物(b)是选自含有至少钛、镁和氯的固体化合物。最后根据第三可选择的形式,化合物(b)是选自基于与选自含有一个或多个原子或基团并该原子和基团含有一个或多个自由电

子对的有机化合物的电子给体配位的三氯化钛的固体化合物。

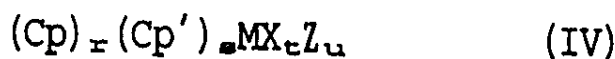
这些各种化合物(b)及制备它的方法对于本领域熟练的技术人员来说是众所周知的并构成现有技术说明的一部分。

本发明的催化剂一般把上述载体在任何时间加到制备化合物(b)的混合物中,以致使催化化合物(b)结合在所述载体内和/或载体上而制得。对于这一目的,使用有利于制备化合物(b)的方法,在此方法中,反应混合物,至少总有一段时间是处于无固体的基本上均匀的液体物质。

在这一情况下,载体最好加到所述液体物质中。显然载体也可以在得到液体物质之前加到制备所述组分(b)的混合物中。

根据第一可选择的形式,作为形成部分催化剂组成的化合物(b)的例子,在此可提及的化合物含有至少一种由过渡金属衍生的中性金属茂和至少一种离子化试剂以使中性金属茂的金属与至少一个卤原子相结合。

中性金属茂通常是选自下式化合物



式中

—每个Cp和Cp'表示与中心原子M配位的不饱和烃基,有可能基团Cp和Cp'通过一共价桥结合,

—M表示过渡金属,

—r,s,t和u表示整数以致使(r+s+t+u)是等于过渡金属M的价态, t > 0, u ≥ 0和r和/或s ≠ 0,

—x表示卤素,和

—z表示可任意含有氧的烃基。

过渡金属优选选自钪、钛、锆、铪和钒。

锆是特别适用的。每个基团Cp和Cp'有利表示含有5至50个碳原子并通过共轭双键结合的任意取代的单或多环基团,典型例子可提及为环戊二烯基、茛基或苄基或这种基团的取代衍生物,其中至少一个氢原子被含有高达10个碳原子的烃基所取代。它也可以是由选自周期表VA族元素,例如氮或磷衍生的基团。

优选式(IV)的金属茂是其中基团Cp和Cp'是选自环戊二烯基、茛基和苄基的这些金属茂。用其中基团Cp和Cp'是通过烷基型的共价桥结合的这些金属茂得到好的结果。金属茂中的过渡金属选自钛、锆和铪是非常适合的,用由锆衍生的金属茂能得到特别满意的结果。

根据本发明,离子化试剂打算表示含有第一部分,它呈现路易斯酸的性质并能离子化中性金属茂,和第二部分,它对离子化的金属茂倾向惰性并能稳定离子化的金属茂的化合物。离子化试剂可以是离子化化合物,它含有呈现路易斯酸性质的阳离子和形成上述离子化试剂第二部分的阴离子。有机硼酸酯是阴离子物,能产生很好结果。有机硼酸酯表示一种硼的衍生物,其中硼原子与四个有机取代基相结合,可以提及的离子化试剂的例子是三苯基碳鎓四个(五氟苯基)硼酸酯,N,N-二甲基苯铵四个(五氟苯基)硼酸酯和三(正丁基)铵四个(五氟苯基)硼酸酯,优选的阳离子路易斯酸是碳鎓、硫鎓和氧鎓。

非常特别优选的离子化试剂是含有碳鎓型的阳离子的这些。

在一种可选择的形式中,离子化试剂也可以是呈现路易斯酸性质并能使中性金属茂转变成阳离子金属茂的非离子型化合物。为

此,离子试剂本身可转变成阴离子,这种阴离子对阳离子金属茂倾向于惰性并能稳定阳离子金属茂的,可以提及的非离子型离子化试剂的例子是三(五氟苯基)硼,三苯基硼、三甲基硼、三(三甲基甲硅烷基)硼酸酯和有机环硼氧烷。

离子化试剂优选选自三苯基硼四个(五氟苯基)硼酸酯和三(五氟苯基)硼,

三苯基硼四个(五氟苯基)硼酸酯是特别适宜的。

这样定义各个化合物(b)通常含有

—0.1至30%(重量)过渡金属,典型的为0.2至20%(重量),最通常情况是0.5-10%(重量);

—1至50%(重量)卤素,有利为5至30%(重量)。

这种化合物(b)通常含有离子化试剂,其量足以能离子化大多数(例如至少80%(重量))和优选为全部中性金属茂。化合物(b)中卤代中性金属茂和离子化试剂的代表性最佳量通常取决于所选择的金属茂和离子化试剂。实际上,化合物(b)有利含有中性金属茂和离子化试剂的量为0.5至2摩尔比;优选是基本上等摩尔。中性金属茂与离子化试剂的重量比优选为0.1至10特别优选的为0.2至2。

根据第一可选择的形式的催化剂可首先用中性金属茂的溶液,然后用离子化试剂在惰性烃稀释剂例如上述制备有关本发明载体时用的稀释剂的溶液依次浸渍本发明的载体而得到。芳族烃是特别适合于这种特定情况的。

进行浸渍的次序不是严格的,在大多数情况下,最好首先用中性金属茂然后用离子化试剂浸渍载体。

基于金属茂化合物,基于离子化试剂化合物和载体的各自用量

一般为使存在于催化剂中化合物(b)的量为下面所述的。

基于金属茂的化合物和基于离子化试剂的化合物所用量通常是0.5至2摩尔比,优选为等摩尔。

进行浸渍的温度可以在低于中性金属茂和基于离子试剂的化合物的分解温度的任何温度。温度常常取决于这些构成物的性质;一般至少等于0°C,优选为20°C;最平常至多等于100°C;最有利为低于60°C,例如50°C。

浸渍时间不是严格的,一般至少一分钟,优选为至少20分;从经济原因考虑,希望不超过50小时,特别不应超过30小时,大约1小时至大约5小时的时间是特别适宜的。

在第二可选择的形式中,本发明的催化剂含有化合物(b),它选自含有至少钛、镁和氯的固体化合物。可以提及的这些化合物(b)的例子是含有载于氯化镁上卤化钛或钛和氯化镁的固体配合物的化合物。

当这些催化剂被用来聚合丙烯时,化合物(b)一般还含有至少一种电子给体化合物。电子给体化合物有利选自羧酸酯,芳族单或二羧酸酯是特别适合的。

根据本发明第二可选择形式的优选催化剂是将载体导入含有至少一种钛化物和一种镁化物的液体物质中而制得。

这些化合物和这些液体物质的例子可在US 3901863 和 US 4617360 (solvay)和US 4703026中找到,其内容作参考并入本说明书中。

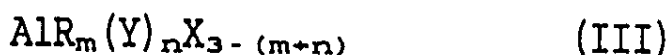
这样得到的悬浮液接着要进行处理以使化合物(b)结合在载体内。为了这一目的,有利于用卤素化合物处理悬浮液,在大多数情

况下,这种化合物是选自有机卤素化合物,无机卤素化合物和有机金属卤化物。可提及的适用有机金属卤素化合物的例子是有机铝氯化物,它含有一个或多个1至20个碳原子的直链或支链烷基。也能得到良好结果的无机卤素化合物是钛和硅的卤化物,钛和硅的四氯化物是适宜的。

被选择的这些处理条件使存在在催化剂中化合物(b)的量是下述这些。这些条件的例子也可在下列引证的专利中找到。

当液体物质含有氯化镁和钛的醇化物时,已发现把硅油例如聚硅氧烷加到所述液体物质中是有利的。聚二甲基硅氧烷是适合的。这些硅油的加入量一般为使这种硅油和氯化镁的重量比大于或等于4,优选为大于或等于7。当这种重量比小于或等于100时,特别小于或等于70时能得到良好结果。

可以提及根据第三可选择的形式的优选催化剂的例子是在上述含卤素试剂和载体颗粒存在下,把用电子给体化合物进行预处理的 $TiCl_4$ 与相应于下列通式的组分(0)相接触而得到的液体物质进行热处理而得到的催化剂



式中

—R表示烷基;

—Y表示选自 $-OR'$, SR' 和 $-NR'R''$ 的基团,其中每一个 R' 和 R'' 表示烷基或氢原子;

—X代表卤素;

—n是 $0 < n \leq 0.5$ 的任何数;

—m是 $0 < m < 3$ 的任何数, $(m+n)$ 总数小于或等于3。

在式(III)中, n 优选小于0.45, 更优选小于或等于0.4的一个数。能得到良好结果的式(III)的组分(0)一般是使 $1 \leq m \leq 2$ 。

在制备化合物(b)的过程中所得液体物质组分优选不同于在制备化合物(a)的过程中所得液体物质。

用电子给体化合物预处理的 $TiCl_4$ 的性质, 含卤素试剂的性质和把组分(0)与这种 $TiCl_4$ 接触并进行热处理的条件相同于得到组分(a)所用的上述这些。

此处优选的含卤素试剂再次是 $TiCl_4$ 。在这种情况下认为需要一次量使用所有合成催化剂开始的这种 $TiCl_4$ 。所用 $TiCl_4$ 的总量是以致使所用钛与在组分(0)中存在的R基的摩尔比是小于或等于2.7。

这样得到的催化剂颗粒也可以进行如上述有关化合物(a)的熟化和/或活化处理。

本发明催化剂的外观相同于应用载体所得催化剂的外观。

球形催化剂一般尺寸为5至350 μm , 这种尺寸一般大于或等于8 μm , 优选大于或等于15 μm 。在大多数情况下, 本发明催化剂的平均尺寸是小于或等于190 μm , 更特别优选是小于等于150 μm 。优选的催化剂尺寸是在20和120 μm 间。本发明催化剂的粒径分布一般是窄的。它的组成一般是这样以致使化合物(b)的含量是每公斤催化剂至少20克, 优选至少80和更优选至少150克(每公斤催化剂)。在大多数情况下, 本发明的催化剂含有小于850g化合物(b)(每公斤), 优选小于700和更优选小于600g化合物(b)(对每公斤催化剂而言)。

而且, 在大多数情况下, α -烯烃聚合物含量对每公斤催化剂为

大于或等于150g,优选大于或等于300g。此外,这种含量对每公斤催化剂一般小于980g,更特别是对每公斤催化剂为小于920g。

诸如它的形态,本发明的催化剂呈现高活性和立体有择性。当孔体积增加和/或粒径增加时,没有观察到催化剂活性降低。

最后,本发明涉及一种含有2至20个碳原子的 α -烯烃的均聚和/或共聚方法,该方法将如上定义的一种或多种 α -烯烃,在聚合条件下使与催化剂体系(T)接触,该催化剂体系含有如上定义的催化剂和选自如上定义的,与催化剂体系(S)相关的有机铝化合物的活化剂。这种催化剂可相同于或不同于催化剂体系(S)所采用的。

能用于本发明方法的催化剂体系(T)也可以含有至少一种已知的第三组分来改进它的立体有择性和/或它的活性。

一种特别有利的聚合方法涉及使用催化剂体系(T)聚合乙烯、丙烯、丁烯-1和4-甲基戊烯-1为结晶聚合物。这种催化剂体系(T)也应用于 α -烯烃与至少一种选自 α -烯烃其分子含2至18,优选为2至6个碳原子和含4至18个碳原子的二烯烃的不同的共聚单体的共聚合。

这些催化剂体系(T)也可应用于通常所说的嵌段共聚物的制造中。该嵌段共聚物通过开始用 α -烯烃或二烯形成的。这些嵌段共聚物由可变换组成的截然不同嵌段形成;每一嵌段是由 α -烯烃的均聚物或含有 α -烯烃和至少一种选自 α -烯烃和二烯烃的共聚单体的共聚物组成。 α -烯烃和二烯烃是选自上述的这些。

根据本发明的催化剂体系(T)适合于乙烯的聚合和丙烯的立体有择的聚合。它们特别适合于制造丙烯的均聚物和含有总量至少50%(重量)丙烯,优选至少60%(重量)丙烯的共聚物。它们也适合于制造乙烯均聚物和含有总计至少50%(重量)乙烯和优选至少60%(重

量) 的乙烯的乙烯共聚物。

进行聚合的操作条件是类似于制造载体有关上述定义的这些条件。

本发明的优点是能得到多孔和高活性催化剂。使用所述催化剂使它能(在非常有利条件下)得到含有高量共聚单体的共聚物。

使用得到这些共聚物的最多多孔催化剂的主要有利于单体保持在气相中的方法中。

下列例子被用来说明本发明。

在这些例子中所用符号的意义,表示涉及量的单位,测量这些量的方法在下面进行详细叙述。

催化化合物(a),载体和催化剂的孔隙度是用孔度计(由carlo Erba Co.出售)(在孔半径范围在75至75000Å(10^{-10} m),通过汞渗透法来测量。

以 cm^3/g 为单位表示作为孔直径的函数的孔体积曲线是这样得到的。

载体,催化剂和聚合物颗粒的平均直径用光学显微镜(200倍)观察悬浮在萘烷中的这些颗粒而估计的。

DS=载体颗粒的平均直径, μm 。

PVs=载体的内孔体积,它由1000至75000Å(10^{-10} m)半径的孔产生的,以 cm^3/g 表示。

Da=催化化合物(a)的颗粒的平均直径,以 μm 表示。

PVa=催化化合物(a)的孔体积,由200至15000Å(10^{-10} m)半径的孔产生的,以 cm^3/g 表示。

Dc=催化剂颗粒的平均直径,以 μm 表示。

PVc=催化剂的孔体积,由200和15000Å(10^{-10} m) 之间半径的孔产生的,以 cm^3/g 表示。

α =催化剂活性,通常用不溶于聚合介质中的聚合物的克数来表示,由每小时和每克存在于催化剂中的 TiCl_3 来得到的,这种活性是由用X-射线荧光测量聚合物中残留钛含量来间接估计的。

prod=在聚合试验期间形成聚合物的量,用每克钛多少公斤聚合物来表示。

p=形成聚合物的量,用所用每克催化剂得到聚合物的克数来表示。

Dp=聚合物颗粒的平均直径,由 μm 表示。

ASW=不溶的聚合物部分的表观比重,以 g/cm^3 表示。

fTri=聚合物的全同规整度,以在总聚合物中等规三单元组(triads, (在中间构型中三种丙烯单体单元的链序列) 的摩尔分数来估计,此值由 ^{13}C 核磁共振来测定(如在Macromolecules, volume6, No6, 925页(1973)所叙述的。

MFI=熔体流动指数,在2.16公斤负荷下于 230°C 下测量,以 $\text{g}/10$ 分(ASTM standard D 1238(1986))表示。

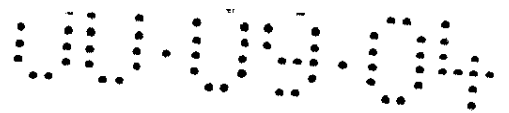
isoamyl=异戊基 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

MI=熔体流动指数,在2.16公斤负荷下于 190°C 测量,以 $\text{g}/10$ 分表示(ASTM standard D 1238(1986))。

HLMI=熔体流动指数,在21.6公斤负荷下于 190°C 测量,以 $\text{g}/10$ 分表示(ASTM Standard D1238(1986))。

HLMI/MI=聚合物分子量分布的量度。

实施例1-2



A-催化化合物(a)的制备

把100ml己烷和69ml (340毫摩尔)的二异戊基醚(DIAE)导入1升装有单叶片搅拌器转速为350转/分,并预先用氮吹洗过的反应器中。当这种溶液保持在30°C同时,在30分钟内加入60ml $TiCl_4$ 。

加完后,将80ml己烷依次与17ml (136毫摩尔)的二乙基氯化铝(DEAC)和12ml异戊醇接触预先得到的经验式 $Al_{1.2}(O\text{异戊基})_0.8Cl$ 的组分(D)于1小时内导入。钛与乙基的摩尔比为3.3。然后逐渐升高温度在2小时后达到100°C。在这种热处理期间首先会出现固体颗粒。悬浮液在此温度下保持1小时(熟化),然后回复到室温。然后用倾析法从催化化合物(a)中分离液相,用己烷洗涤催化化合物(a),并在氮气流下干燥。

这种催化化合物(a)为紫兰色,含有814克 $TiCl_3$ (每公斤);Da和pva分别为15和0.1。

B-载体的制备

把220ml己烷,25ml含有80克/升DEAC的己烷溶液和大约1g上述制备的化合物(a)连续导入预先处理过的1升高压釜中,温度升至30°C后,导入根据下表I中配方的丙烯量,务必使高压釜中不超过1.5巴(0.15MPa)丙烯,当丙烯的分压几乎变成零时,再用己烷洗涤载体。

这些载体的特性也列于表1中,正如例1所述,为了测定它的特性,取出一定比例的载体、洗涤和干燥。

C-催化剂的制备



向含有载体的高压釜中于30°C加入23ml (45.2毫摩尔) DIAE, 然后在半小时内导入20ml $TiCl_4$ 。

这种悬浮液维持在30°C同时, 将27ml 己烷连续与6ml DEAC和 1.3ml 异戊醇接触进行预先处理而得到的经验式 $Al_{1.75}(O\text{异戊基})_{0.25}Cl$ 的组分 (O) 在一小时内导入。钛与乙基的摩尔比是2.3。然后将温度逐渐升到1小时后达100°C, 在回复到室温之前, 使温度在100°C保持2小时, 用倾析法从催化剂中分离液相。然后用己烷洗涤催化剂, 并在氮气流中干燥。

这些催化剂的性质(紫兰色)都列于表1中。

D- 在液体单体中在催化剂存在下丙烯的悬浮聚合(参考条件)

将下列物料导入在干氮吹洗预干燥的5升高压釜中:

- 400ml DEAC (以己烷的溶液形式, 其浓度为80克/升);
- 催化固体的量使导入 $TiCl_3$ 的量大约60mg (DEAC 与存在在固体中 $TiCl_3$ 的摩尔比大约10);;
- 氢分压大约1巴 (0.1MPa);
- 3升液体丙烯

反应器在搅拌下于65°C保持3小时, 然后过量的丙烯被脱气并回收生成的聚丙烯 (pp), 该聚丙烯具有均匀形态的颗粒。

用各种催化固体进行聚合试验所得结果也列于下列表1中

表 1

实施例	1	2
载体的制备		
化合物 (a) 的重量 (g)	0.6	1.6

丙烯的量 (g)	35	25
Ds	90	-
pVs	0.77	-
组分(所用克载体/克化合物(a))	40	11
表观	不规整	不规整
催化剂的特性		
TiCl ₃ 含量(克/公斤)	361	506
Dc	90	40
pvc	0.2	0.28
表观	不规整	不规整
聚合结果		
α	4140	3770
ASW	280	348
fTri	93	94
MFI	6.7	2.6

比较例3R

把100ml 沸点为175 °C的脂族烃的干混合物(由Exxon chemical出售,商品名为IsoparH)和60mlTiCl₄导入1升装有单叶片搅拌器,转速为250转/分,并用氮预先吹洗处理的反应器中。这种溶液保持在30°C同时,于30分钟内加入69ml(340毫摩尔)二异戊基醚(DIAE)。

加完后,在半小时内导入80ml ISOPAR与17ml(136毫摩尔)二乙基氯化铝(DEAC)和9ml异丙醇连续接触预先处理得到的经验式Al乙基_{1.4}(0异戊基)_{0.6}Cl的组成。然后在1小时后将温度逐渐升至100°C,

在热处理期间首先出现固体颗粒,悬浮液在此温度下保持2小时(熟化),再回复到室温。

然后用倾析法从催化化合物(a)中分离液相,用己烷洗涤化合物(a)并在氮气流下干燥。

这种催化剂(紫兰色)含770克 $TiCl_3$ (每公斤),其Dc在15和25之间,pvc为0.18。

当如例1这进行聚合试验时,这种催化剂得到活性 α 为2200,生成的聚合物具有ASW为318,MFI为25.1,fTri为93。

与本发明例相比较的这种试验,表明本发明的即使孔体积是高的,仍显现特别高的活性。

实施例4和5

用相同于实施例1的所用方法,但在步骤A和C中用ISO PAR代替己烷,得到例4的催化剂。此外,步骤A中,温度在1小时内升至 $100^{\circ}C$,然后在此温度下维持2小时。

例5的催化剂是重复例3而制得,但在步骤A中添加了14.8ml 异戊醇,这样得到的组分(D)的经验式是 $Al_1(0\text{异戊基})_1Cl$ 。

这些例的特性列于下表II

表 II

实施例	3	4
载体的制备		
化合物(a)的重量(g)	2.3	1.6
Da	20	25
pva	0.2	0.17
丙烯的量(g)	70	65
Ds	90	120
pvs	0.75	0.55
组成		
(所用克载体/克化合物(a))	21	28
外观	不规整	光洁
催化剂的特性		
TiCl ₃ 含量(克/公斤)	296	252
Dc	90	120
pvc	0.44	0.22
外观	不规整	光洁
聚合结果		
α	3570	3700
ASW	336	347
fTri	91	91
MFI	6.1	5.8

实施例6和7

这些例说明了催化剂的制备,其中化合物(b)含有载在氯化镁

上的钛的衍生物。

催化化合物(a)如例1和2中的点A所述的进行制备。

载体通过重复例1和2的B部分而得到。制备这些载体所用反应物的量列于下表I中。

载体在被用来制备催化剂之前,要在惰性气氛下,用12.5ml无水乙醇在80°C处理30分钟,并用己烷洗涤。这种处理重复第二次并干燥载体,打算除去由催化化合物(a)产生的催化剂残余物的最终处理不会改变载体的形态。

催化剂的制备

通过在90°C 400ml庚烷中,混合76g氯化镁和550毫升四正丁氧基钛($Ti(OB_{n_4})$)进行4小时预处理得到的100ml溶液在氮气下导入经预处理的1升高压釜中。

然后加入420ml己烷,100ml硅油(由Dow corning出售,商品名为FLUID200(50cst),如下表III中所叙述的载体量。

温度保持在10°C同时,在温度逐渐升到1小时后达100°C之前,于2小时内导入37ml $SiCl_4$ 。维持此温度2小时。

用倾析法析离固体相,并用己烷洗涤,在室温下1小时内连续加入375ml己烷和42ml $TiCl_4$,在温度逐渐升到1小时后达100°C,并在此温度下维持另2小时。

分离和洗涤固相后,向其中加入1.1ml邻苯二甲酸二异丁酯,然后在温度逐渐升到1小时后达100°C,并在此温度下维持1小时。

用倾析法析离固相再用己烷洗涤,随后在半小时内向其加入42ml $TiCl_4$ 。再将温度升到在1小时后达100°C,并在此温度下维持2

小时。最后,用倾析法析离催化剂,用己烷洗涤和干燥。

丙烯的聚合

在这种催化剂存在下,类似于例1和2的D点中所述这这些条件,不同是时间(1小时)和温度70°C,进行丙烯的聚合。

所用催化剂体系(T)含有2毫摩尔的三烷基铝(TEAL),0.2毫摩尔二苯基二甲氧基硅烷,催化剂的量使存在在催化剂中的钛与TEAL中铝的比是200。

这二个试验的结果和催化剂的分析列于下列表III中。

表	III	
	6	7
实施例		
载体的制备		
化合物(a)的重量(g)	1.25	1.25
丙烯的量(g)	36	36
Ds	80	80
pvs	0.75	0.75
组成		
(所用克载体/克化合物(a))	20	20
表观	不规整	不规整
催化剂的特性		
所用载体克数	25	50
钛含量(克/公斤)	4.2	2.5
镁含量(克/公斤)	50	38



—乙烯,使分压为6巴 (0.6MPa)

—大约30mg催化剂,用大约100ml己烷在压力下注入。

在搅拌下使反应器保持在85°C2小时,试验结束时,回收形成的聚合物,它是具有均匀形态的颗粒形式。

聚合期间得到的结果如下:

prod: 140

ASW: 363

MI: 1.2

HLMI/MI: 31

实施例9

这个实施例说明聚丙烯在气相中进行聚合。

催化剂的制备

向含有25g如例6和7所述的载体的高压釜中在 30 °C连续导入 23mlDIAE, 20mlTiCl₄, 10分钟后如例1和2部分(C)所得到经验式 (Al 乙基_{1.75} (0异戊基)_{0.25}Cl) 的组分(0)。然后温度逐渐升至100°C (1小时内)并在此温度保持2小时。固相用倾析法离析和洗涤。在 30°C于30分钟内导入28ml的每升含有80gDEAC和176g正十八烷基 3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯的己烷溶液。在离析催化剂之前,悬浮液在30°C保持搅拌60分钟,悬浮液含有330克/公斤 TiCl₃, (Dc=80, pvc=0.32)。

丙烯的气相聚合

在干氮吹洗下,把下列物料导入一个5升高压釜中:

- 1毫摩尔TEAL (以己烷的溶液形式, 浓度为80g/l)
- 0.25毫摩尔DIBDMS (以0.1摩尔浓度的己烷溶液形式)
- 催化固体的量是使被导入 $TiCl_3$ 的量为大约80mg (TEAL 与固体中存在 $TiCl_3$ 的摩尔比是大约2)
- 氢, 使分压大约1巴 (0.1MPa)
- 1升液体丙烯。

悬浮液在30°C搅拌20分钟。

然后丙烯被排气到12巴 (1.2MPa) 之同时温度升至75°C。然后导入1巴 (0.1MPa) 氢气压, 随后丙烯压力达25巴 (2.5MPa)。在形成的聚合物被回收之前, 在这些条件下聚合3小时, 生成聚合物为均匀形态的颗粒形式。这次试验的特性为:

α : 3340

ASW: 302

fTri: 95

MFI: 4.3

实施例10

本例说明用例6的所述催化剂聚合乙烯。

聚合是如例8所述进行, 但是被导入大约100毫克催化剂。

这次试验结果为:

prod =645

ASW =313

MI =3.2

Dp =680

HLMI/MI=27

实施例11

向含有25g如例6和7所制备的载体的1 升高压釜中在室温和搅拌下连续导入340ml己烷和36.6ml含有132g/l二乙氧基镁和143克/升四正丁氧基钛的己烷溶液。

这种悬浮液保持在35°C的同时,以恒速和2 小时内向其加入含有127g/l异丁基二氯化铝的己烷溶液120ml。在室温下除去液相,并用己烷洗涤催化剂并干燥。

它的组成如下:Ti=0.42%,Mg=1.5%,Al=1.1%和Cl=5.4%

当进行的聚合试验相同于例8时,此催化剂得到下列结果:

prod	=208
Dp	=540
ASW	=276
MI	=6.0
HLMI/MI	=37

实施例12和13

这些例说明使用含有金属茂作为化合物(b)的催化剂
催化剂的制备

载体相同于例6和7的载体。

例12的催化剂是通过把3.6g载体,195mg 二环戊二烯基二氯锆和20ml 甲苯连续导入旋转混合器中而获得。这混合物在室温搅拌15分钟,然后在45°C搅拌30分钟,最后在57°C搅拌40分钟,在减压下除去溶剂直到得到自由流动的粉末,并进行干燥。

粉末室温下用含有617.6mg三苯基碳硼四(五氟苯基) 硼酸酯(BF20)在20ml 甲苯溶液进行处理。此混合物在减压下于30 °C蒸馏

除去溶剂之前,在室温下搅拌30分钟。

例13的催化剂是通过连续导入2.9g载体,511.5mg 双五甲基环戊二烯基二氯锆和20ml 甲苯入旋转混合器中而得到。此混合物在室温下搅拌30分钟,然后在40°C减压下除去溶剂直到得到自由流动的粉末为止,并进行干燥。

粉末在室温下用1056gBF₂O在20ml 甲苯溶液处理。此混合物在室温下搅拌40分钟,而后在减压下于30°C蒸馏除去溶剂直到得到自由流动和干燥的粉末为止。

乙烯聚合

把1毫摩尔三甲基铝(以己烷溶液形式,其浓度为50g/l)在干氮吹洗下导入预干燥3升高压釜中。

封闭高压釜并停止用氮吹洗。然后导入1升异丁烷,温度升至50°C,然后连续导入下列物料:

—氢,到分压为0.34巴(0.034MPa)

—乙烯,到分压为10巴(1.0MPa)

—催化剂的量,如表IV所列的,通过在减压下用大约100ml异丁烷注入的。

聚合在50°C10巴(1.0MPa)分压的乙烯下进行1小时

这些试验结果列于下表IV中。

表 IV

实施例	12	13
所用催化剂的量(mg)	152	63
P	3080	1750
ASW	307	-
DP	1000	-