

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C08F 10/00 (2006.01)



## [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02808067. X

[45] 授权公告日 2006 年 9 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1273500C

[22] 申请日 2002.2.11 [21] 申请号 02808067. X

[86] 国际申请 PCT/CA2002/000156 2002.2.11

[87] 国际公布 WO2003/068829 英 2003.8.21

[85] 进入国家阶段日期 2003.10.10

[71] 专利权人 诺瓦化学品(国际)股份有限公司

地址 瑞士弗莱博格

[72] 发明人 高效良 P·S·基斯霍姆

M·G·科瓦尔楚克

R·D·唐纳森

审查员 顾笑璐

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 王其灏

权利要求书 1 页 说明书 23 页

### [54] 发明名称

用于烯烃聚合反应的卤代磺酸处理的催化剂  
载体

### [57] 摘要

一种用于烯烃聚合作用的载体上的催化剂, 包含一种新的金属氧化物载体和一种活化剂的组合, 该活化剂是铝氧烷或硼活化剂。本发明的新的金属氧化物载体是用卤代磺酸处理过的常规微粒金属氧化物载体材料(比如二氧化硅或氧化铝)。包含这种新型催化剂载体和过渡金属催化剂的催化剂体系对烯烃聚合作用具有高活性(与使用常规金属氧化物载体的现有技术催化剂体系相比)。

1. 一种用于烯烃聚合的催化剂载体，含有：
  - 1) 通过使微粒金属氧化物载体与卤代磺酸和下式的铝配合物接触而制备的、处理过的金属氧化物载体：

5  $Al(R)_a(OR)_b(X)_c$

其中 R 为烃基基团；OR 为烃氧基；X 为卤素；  
前提是 (i)  $a + b + c = 3$  和 (ii)  $a \geq 1$ ，和
  - 2) 选自甲基铝氧烷的活化剂，其中所述的活化剂沉积在所述的处理过的金属氧化物载体上。
- 10 2. 权利要求 1 的催化剂载体，其中所述的铝配合物是三烷基铝。
3. 权利要求 2 的催化剂载体，其中所述的铝配合物是三异丁基铝。
4. 权利要求 1 的催化剂载体，其还包含大体积胺。
5. 权利要求 4 的催化剂载体，其中所述的大体积胺是苯基二甲
- 15 基胺。
6. 权利要求 1 的催化剂载体，其中所述的微粒金属氧化物载体是平均粒径为 20 - 200 微米的二氧化硅。
7. 权利要求 1 的催化剂载体，其中所述的卤代磺酸是氟磺酸。

## 用于烯烃聚合反应的卤代磺酸处理的催化剂载体

### 技术领域

5 本申请涉及用于烯烃聚合反应，特别是乙烯聚合反应的催化剂载体。

### 背景技术

Manyik 等的美国专利 (USP) 3, 231, 550 中描述了铝氧烷作为乙烯聚合反应催化剂的助催化剂的用途。

10 随后，如 USP 4, 404, 344 中所公开的，Kamisky 和 Sinn 发现铝氧烷是金属茂催化剂的优异助催化剂。

例如 USP 4, 808, 561 中进一步描述了载体上的铝氧烷/金属茂催化剂的用途。

15 Hlatky 和 Turner 在 USP 5, 198, 401 中公开了具有硼活化剂的双环戊二烯基金属茂催化剂的活化作用。

现在，我们已经发现使用已被卤代磺酸处理的金属氧化物载体改善了用铝氧烷或硼活化剂活化的第 4 族金属催化剂的生产率。

### 发明内容

20 在一个实施方案中，本发明提供了一种烯烃聚合反应用的催化剂载体，其包含：

1) 通过使微粒金属氧化物载体与卤代磺酸接触而制备的、处理过的金属氧化物载体；和

2) 选自铝氧烷和硼活化剂的活化剂，其中所述的活化剂沉积在所述的处理过的金属氧化物载体上。

25 在另一实施方案中，本发明还提供载体上的烯烃聚合反应催化剂，其包含上述定义的催化剂载体和第 4 族金属催化剂。

此外，本发明还提供一种使用本发明的催化剂技术制备聚烯烃的方法。在最优选的实施方案中，第 4 族金属催化剂是膦亚胺催化剂。

### 本发明的最佳实施方式

30 金属氧化物载体在烯烃聚合反应催化剂制备中的应用是本领域专业人员已知的。适合的金属氧化物的实例包括铝、硅、锆、锌和钛的氧化物。氧化铝、二氧化硅和氧化硅铝是众所周知的在烯烃聚合反应

催化剂中使用的金属氧化物，并由于成本和便利的原因是优选的。二氧化硅是特别优选的。

金属氧化物可以采用常规的煅烧条件（例如温度 200 至 800℃，煅烧 20 分钟至 12 小时）来煅烧。

- 5 优选金属氧化物的颗粒尺寸是约 1 至约 200 微米。特别优选地，如果该催化剂将在气相或淤浆聚合法中使用，那么颗粒尺寸是约 30 至 100 微米，而如果催化剂是在溶液聚合中使用，那么使用更小的颗粒尺寸（小于 10 微米）。

- 10 与无孔的金属氧化物相比更优选常规的具有比较高的表面积（大于 1 平方米/克，特别地大于 100 平方米/克，更特别地大于 200 平方米/克）的多孔金属氧化物。

本发明中使用的处理过的金属氧化物是通过直接用卤代磺酸例如氯磺酸或氟磺酸处理该金属氧化物来制备的。氟磺酸是易于获得的，所以其使用是优选的。

#### 15 活化剂

本发明中使用的活化剂选自 1) 铝氧烷；和 2) 硼活化剂。优选使用铝氧烷。下面描述适合的活化剂。

- 20 铝氧烷是易于获得的商品，其是已知的烯烃聚合反应催化剂（特别是第 4 族金属的金属茂催化剂）的助催化剂。通常可接受的表示铝氧烷的结构式是：



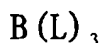
- 其中每个 R 独立地表示具有 1 至 8 个碳原子的烷基，m 是 0 至约 50。优选的铝氧烷是甲基铝氧烷，其中 R 主要是甲基。本发明中优选使用商业上可获得的甲基铝氧烷（“MAO”）和“改性的 MAO”。[注：在“改性的 MAO”中，上述结构式中的 R 基团主要是甲基，但是 R 基团的一小部分 25 是高级烷基，例如乙基、丁基或辛基，以提高该“改性的 MAO”在脂族溶剂中的溶解度]。

- 30 使卤代磺酸处理的金属氧化物和铝氧烷接触在一起以形成本发明的催化剂载体。这优选是采用常规技术例如将铝氧烷和处理过的金属氧化物一起在脂族或芳族烃（例如己烷或甲苯）中在 10 至 200℃ 的温度下混合 1 分钟至几小时来完成的。铝氧烷的量优选足以提供 1 至 40 重量%的铝氧烷（以铝氧烷和处理过的金属氧化物的混合重量计）。

### 硼活化剂

这里采用的术语“硼活化剂”是指对于烯烃聚合反应催化剂来说起活化剂作用的硼烷和硼酸盐这二者。这些活化剂是本领域技术人员已知的。

5 硼烷通常由下式表示：



其中 B 是硼，每个 L 独立地是取代或未取代的烃基配体。配体 L 的优选实例包括苯基、烷基取代的苯基和卤素取代的苯基，特别优选地是全氟苯基。

10 硼酸盐通常由下式表示：



其中 B 是硼，四个 L 配体各自均具有上述含义；以及 [A] 是硼酸盐中的碳鎓、氧鎓、铈或苯胺阳离子组分。硼活化剂的具体实例包括：

- 15 三乙基铵四（苯基）硼，  
 三丙基铵四（苯基）硼，  
 三正丁基铵四（苯基）硼，  
 三甲基铵四（对甲苯基）硼，  
 三甲基铵四（邻甲苯基）硼，  
 20 三丁基铵四（五氟苯基）硼，  
 三丙基铵四（邻，对-二甲基苯基）硼，  
 三丁基铵四（间，间-二甲基苯基）硼，  
 三丁基铵四（对-三氟甲基苯基）硼，  
 三丁基铵四（五氟苯基）硼，  
 25 三正丁基铵四（邻-甲苯基）硼，  
 N,N-二甲基苯胺四（苯基）硼，  
 N,N-二乙基苯胺四（苯基）硼，  
 N,N-二乙基苯胺四（苯基）正丁基硼，  
 N,N-2,4,6-五甲基苯胺四（苯基）硼，  
 30 二-（异丙基）铵四（五氟苯基）硼，  
 二环己基铵四（苯基）硼，  
 三苯基磷四（苯基）硼，

- 三(甲基苯基)磷四(苯基)硼,  
 三(二甲基苯基)磷四(苯基)硼,  
 四(五氟苯基)硼酸 tropillium  
 四(五氟苯基)硼酸三苯基甲基鎓(methylium)  
 5 四(五氟苯基)硼酸苯(重氮)  
 苯基三(五氟苯基)硼酸 tropillium  
 苯基三(五氟苯基)硼酸三苯基甲基鎓  
 苯基三(五氟苯基)硼酸苯(重氮)  
 四(2,3,5,6-四氟苯基)硼酸 tropillium  
 10 四(2,3,5,6-四氟苯基)硼酸三苯基甲基鎓  
 四(3,4,5-三氟苯基)硼酸苯(重氮)  
 四(3,4,5-三氟苯基)硼酸 tropillium  
 四(3,4,5-三氟苯基)硼酸苯(重氮)  
 四(1,2,2-三氟乙烯基)硼酸 tropillium  
 15 四(1,2,2-三氟乙烯基)硼酸三苯基甲基鎓  
 四(1,2,2-三氟乙烯基)硼酸苯(重氮)  
 四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸 tropillium  
 四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸三苯基甲基鎓, 和  
 四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸苯(重氮).  
 20 商业上易于获得的离子活化剂包括:  
 四(五氟苯基)硼酸-N,N-二甲基苯胺  
 四(五氟苯基)硼酸三苯基甲基鎓, 以及  
 三(五氟苯基)硼烷。

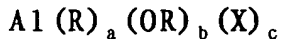
25 硼活化剂优选以与催化剂分子中的过渡金属等摩尔的比例使用  
 (例如, 如果催化剂是钛的有机金属配合物, 那么 B:Ti 摩尔比是 1),  
 尽管硼活化剂可以更低的量或以摩尔量过量使用。

使用硼活化剂和铝氧烷的混合物也是允许的。

金属氧化物优选(但是任选地)也可以用烷基金属化合物处理。

30 这里使用的术语“烷基金属化合物”是指可以与优选的二氧化硅  
 或氧化铝载体上的表面羟基反应的烷基金属。

其实例包括具有活性烷基基团的铝、锌或镁的配合物。烷基锌和  
 烷基镁属于该定义范围, 由下式定义的铝配合物也属于该范围:

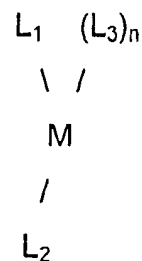


出于成本和方便的原因，特别优选烷基铝（比如三异丁基铝）。也可以使用不同的烷基金属的混合物，比如烷基铝和烷基镁的混合物。

- 5 金属氧化物也可以（任选地）用大体积胺处理。这里使用的术语“大体积胺”是指具有至少一个比甲基体积大的取代基的胺。优选易于获得的胺例如苯基二甲基胺（PhNMe<sub>2</sub>）。

- 10 获得的催化剂载体当与聚合反应催化剂组合时适合于在烯烃聚合反应中使用。可以采用任何通过铝氧烷活化的聚合反应催化剂。示例性的催化剂包括含有第4族金属（例如 Ti、Hf 或 Zr）、第5族金属（特别是 V）、Fe、Cr 和 Pd 的烯烃聚合反应催化剂。优选的催化剂包含第4族金属。特别优选地，在成品催化剂配合物中 Al:M 的摩尔比是 10:1 至 200:1，特别是 50:1 至 150:1（其中 Al 是由铝氧烷提供的铝，M 是第4族金属）。催化剂载体（即处理的金属氧化物/铝氧烷）可以采用  
15 常规用来制备载体上的铝氧烷/金属茂催化剂的技术与聚合反应催化剂复合。这样的技术是本领域专业人员已知的。通常，可使催化剂载体的烃淤浆与催化剂配合物接触。优选使用催化剂配合物可以在其中溶解的烃。实施例说明了适合于制备本发明载体上的催化剂的技术。特别优选的催化剂是下式表示的第4族金属催化剂：

20



- 25 其中 M 选自钛、钪和锆；L<sub>1</sub> 和 L<sub>2</sub> 独立地选自环戊二烯基、取代的环戊二烯基（包括茛基和芴基）和杂原子配位体，其前提条件是 L<sub>1</sub> 和 L<sub>2</sub> 任选地可以桥接在一起以形成二齿配位体；L<sub>3</sub>（每种情况下）是可活化的配位体，n 是 1 或 2。优选 n=2（也就是说存在 2 个单阴离子可活化的配位体）。

如上所述，L<sub>1</sub> 和 L<sub>2</sub> 可各自相互独立地是环戊二烯基配位体或杂原

子配位体。如实施例所述，优选的催化剂包括金属茂（其中  $L_1$  和  $L_2$  这二者均是可以取代和/或桥接的环戊二烯基配位体）和一环戊二烯基杂原子催化剂（特别是具有环戊二烯基配位体和膦亚胺配位体的催化剂）。

5 下面简要描述示例性的配位体。

#### 环戊二烯基配位体

$L_1$  和  $L_2$  各自独立地是环戊二烯基配位体。这里采用的术语“环戊二烯基配位体”从广义上来讲是指具有 5 个经  $\eta-5$  键与金属键合的碳环的取代或未取代的配位体。因此，术语环戊二烯基包括未取代的环戊二烯基、取代的环戊二烯基、未取代的茛基、取代的茛基、未取代的芴基和取代的芴基。可示例性列举的环戊二烯基配位体的取代基包括 1)  $C_1-C_{10}$  烃基（该烃基取代基可以进一步被取代）；2) 卤原子；3)  $C_1-C_8$  烷氧基；4)  $C_6-C_{10}$  芳基或芳氧基；5) 未取代或被最高达 2 个  $C_1-C_8$  烷基取代的酰氨基；6) 未取代或被最高达 2 个  $C_1-C_8$  烷基取代的膦基（phosphido）；7) 式  $-Si-(R^X)_3$  的甲硅烷基，其中各  $R^X$  独立地选自氢、 $C_1-C_8$  烷基或烷氧基、 $C_6-C_{10}$  芳基或芳氧基；8) 式  $Ge-(R^Y)_3$  的锗烷基，其中  $R^X$  具有上述含义。

#### 可活化的配位体

$L_3$  是可活化的配位体。术语“可活化的配位体”是指可以被助催化剂或“活化剂”（例如铝氧烷）活化以便于烯烃聚合反应的配位体。可活化配位体的实例独立地选自氢原子、卤原子、 $C_1-C_{10}$  烃基、 $C_1-C_{10}$  烷氧基、 $C_5-C_{10}$  芳醚基；每个所述的烃基、烷氧基和芳醚基均可以是未取代的或被下列基团进一步取代的：卤原子、 $C_1-C_8$  烷基、 $C_1-C_8$  烷氧基、 $C_6-C_{10}$  芳基或芳氧基、未取代或被最多 2 个  $C_1-C_8$  烷基取代的酰氨基；未取代或被最高达 2 个  $C_1-C_8$  烷基取代的膦基。

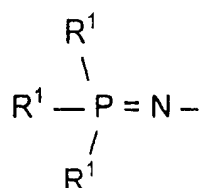
可活化配位体的数目取决于金属的化合价和可活化的配位体的化合价。如前所述，优选的催化剂包括最高氧化态（例如  $4^+$ ）的第 4 族金属，优选的可活化配位体是单阴离子的（例如卤化物，特别是氟化物，或者烷基，特别是甲基）。因此，优选的催化剂包含 2 个可活化的配位体。在一些情况下，催化剂的组分金属可以不是最高氧化态的。例如钛（III）组分可以仅含一个可活化的配位体。同样也允许使用双阴离子可活化的配位体，虽然这不是优选的。

### 杂原子配位体

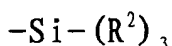
这里使用的术语“杂原子配位体”是指含有选自氮、硼、氧、磷和硫的杂原子的配位体。该配位体可以通过 $\sigma$ 或 $\pi$ 键键合在金属上。示例性的杂原子配位体包括磷亚胺配位体、酮酰亚胺配位体、甲硅烷氧基配位体、酰氨基配位体、烷氧基配位体、硼杂环配位体和磷杂环戊二烯 (phosphole) 配位体。下面简要地描述这些配位体：

#### 磷亚胺配位体

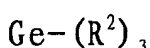
磷亚胺配位体是由下式定义的：



其中每一  $R^1$  独立地选自 1) 氢原子；2) 卤原子；3) 未取代的或被卤原子取代的  $C_1-C_{20}$ -烷基；4)  $C_1-C_8$ -烷氧基；5)  $C_6-C_{10}$ -芳基或芳氧基；6) 酰氨基；7) 下式的甲硅烷基：



其中每一  $R^2$  独立地选自氢、 $C_1-C_8$ -烷基或烷氧基、 $C_6-C_{10}$ -芳基或芳氧基；和 8) 下式的锗烷基：



其中  $R^2$  具有上述含义。

优选的磷亚胺是其中每个  $R^1$  均为烷基的那些。特别优选的磷亚胺是三(叔丁基)磷亚胺 (即其中每个  $R^1$  均是叔丁基)。

#### 酮酰亚胺配位体

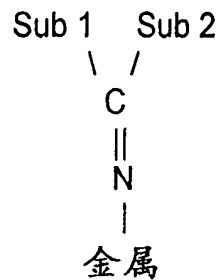
这里采用的术语“酮酰亚胺配位体”是指这样的配位体，即其

(a) 经金属-氮原子键结合在第 4 族金属上；

(b) 在氮原子上具有单个的取代基，(其中该单个的取代基是与 N 原子双键结合的碳原子；和

(c) 具有二个与碳原子键合的取代基(下面描述的 Sub 1 和 Sub 2)。

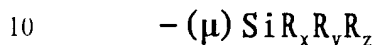
下面说明条件 a、b 和 c：



取代基“Sub 1”和“Sub 2”可以是相同或不同的。取代基的实例包括具有 1 至 20 个碳原子的烃基；甲硅烷基；酰氨基和膦基。出于成本和便利的理由，优选这二个取代基是烃基，特别是简单烷基，最优选是叔丁基。

#### 甲硅烷氧基杂配位体

这些配位体是由下式定义的：



其中-表示与过渡金属连接的键， $\mu$  是硫或氧。

在 Si 原子上的取代基，即  $R_x$ 、 $R_y$  和  $R_z$ ，是需要的，以满足硅原子上的成键轨道。对于本发明的成功来说，任何特殊的取代基  $R_x$ 、 $R_y$  或  $R_z$  的使用并不是特别重要的。优选  $R_x$ 、 $R_y$  和  $R_z$  各自是  $C_1$ - $C_4$ -烃基，例如甲基、乙基、异丙基或叔丁基（只是因为这些材料易于由商业上可获得的材料合成）。

#### 酰氨基配位体

术语“酰氨基”是广义和常规意义上的酰氨基。因此，这些配位体的特征在于(a)金属-氮键，以及(b)在氮原子上存在二个取代基（其一般是简单烷基或甲硅烷基）。

#### 烷氧基配位体

术语“烷氧基”是常规意义上的烷氧基。因此这些配位体的特征在于(a)金属氧键，以及(b)存在与氧原子键合的烃基。该烃基可以是环状结构和/或被取代的（例如 2,6-二叔丁基苯氧基）。

#### 硼杂环配位体

这些配位体的特征是在封闭的环状配位体上存在硼原子。该定义包括在环上还包含氮原子的杂环配位体。这些配位体是烯烃聚合反应领域的专业人员已知的，并且详尽地描述在公开文献中（例如参见 USP

5, 637, 659; 5, 554, 775 及其中引述的参考文献)。

### 磷杂环戊二烯 (phosphole) 配位体

术语“磷杂环戊二烯”也具有其常规意义。“磷杂环戊二烯”是在闭环上具有 4 个碳原子和一个磷原子的环状二烯结构。最简单的磷杂环戊二烯是  $C_4PH_4$  (其类似于环中的一个碳原子被磷取代的环戊二烯)。该磷杂环戊二烯配位体可以例如被  $C_1-C_{20}$ -烃基 (其可以任选地包含卤素取代基)、膦基; 酰氨基; 甲硅烷基或烷氧基取代。

磷杂环戊二烯配位体是烯烃聚合反应领域专业人员已知的, 并其本身被描述在 USP 5, 434, 116 (Sone, 转让于 Tosoh) 中。

### 10 聚合方法

本发明适合于在任何常规的烯烃聚合方法中使用, 例如所谓的“气相”、“淤浆”、“高压”或“溶液”聚合方法。聚乙烯、聚丙烯和乙烯丙烯弹性体是可以根据本发明生产的烯烃聚合物的实例。

本发明优选的聚合方法使用乙烯, 并且可以包括可与其共聚的其它单体, 例如其它的  $\alpha$ -烯烃 (具有 3 至 10 个碳原子, 优选丁烯、己烯或辛烯), 和在某些情况下二烯, 例如己二烯异构体、乙烯基芳族单体例如苯乙烯或环烯烃单体例如降冰片烯。

本发明也可以用于制备乙烯、丙烯和任选的一种或多种二烯单体的弹性共聚物和三元聚合物。一般, 这样的弹性聚合物将包含约 50 至约 75 重量% 乙烯, 优选约 50 至 60 重量% 乙烯, 和相应地 50 至 25 % 丙烯。部分单体, 一般是丙烯单体可以被共轭二烯代替。二烯的含量最高可达聚合物的 10 重量%, 尽管一般其含量是约 3 至 5 重量%。获得的聚合物的组成是 40 至 75 重量% 乙烯、50 至 15 重量% 丙烯和最高达 10 重量% 二烯单体, 以 100% 聚合物计算。优选的二烯实例是二烯戊二烯、1, 4-己二烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯和 5-乙烯基-2-降冰片烯, 但不限于这些。特别优选的二烯是 5-亚乙基-2-降冰片烯和 1, 4-己二烯。

按照本发明可以制备的聚乙烯聚合物一般包括不低于 60, 优选不低于 70 重量% 的乙烯和余量是一种或多种  $C_4-C_{10}$ - $\alpha$ -烯烃, 优选选自 1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯的  $\alpha$ -烯烃。按照本发明制备的聚乙烯可以是直链的密度是约 0.910 至 0.935g/cc 的低密度聚乙烯。本发明也可以用于制备密度低于 0.910g/cc 的聚乙烯、即所谓的非常低的和超低

密度的聚乙烯。

本发明的催化剂优选用于淤浆聚合法或气相聚合法中。

一般的淤浆聚合法采用最高达约 50 巴的总反应器压力和最高达约 200°C 的反应器温度。该方法使用液体介质（例如芳烃化合物如甲苯或烷烃如己烷、丙烷和异丁烷），聚合反应在该液体介质中进行。这产生固体聚合物颗粒于该介质中的悬浮液。在淤浆聚合法中普遍地使用回路反应器。在公开的和授权的专利文献中详细地描述了淤浆聚合法。

通常，流化床气相聚合反应器采用通过至少部分是气态的单体流而流化的聚合物和催化剂“床”。流过该床的单体的聚合反应的焓产生了热量。未反应的单体离开该流化床，并与冷却系统接触以去除热量。然后将冷却的单体与“补充”的单体一起再循环通过聚合反应区域以代替之前被聚合的单体。正如本领域专业人员所知，聚合反应床的“流化”特性有助于均匀分布/混合反应热，并因此使局部温度梯度（或“热点”）的形成降低至最低。尽管如此，适当地去除反应热是必要的，以避免聚合物软化或融化（和导致的-特别不希望的-“反应器结块”）。保持好的混合和冷却的明显方式是单体以非常高的流量通过该床。然而，非常高的单体流量引起所不希望的聚合物夹带。

解决高单体流量的另一可选择的（并优选）方法是使用惰性的可冷凝的流体，该流体将在流化床中沸腾（当暴露在聚合反应焓下时），然后作为气体离开流化床，之后与冷凝该惰性流体的冷却元件接触。然后使该冷凝的冷却流体返回聚合反应区域并重复沸腾/冷凝循环。

上述可冷凝流体添加剂在气相聚合反应中的使用通常被本领域专业人员称作“冷凝方式的操作”，并详细地描述在 USP 4,543,399 和 USP 5,352,749 中。正如'399 中所指出的，容许使用烷烃例如丁烷、戊烷或己烷作为可冷凝的流体，并且这种冷凝流体的含量优选不超过气相的约 20 重量%。

在'399 中给出的乙烯聚合反应的其它反应条件是：

优选的聚合反应温度：约 75°C 至约 115°C（对于熔点较低的共聚物 - 特别是那些密度低于 0.915g/cc 的 - 优选采用较低的温度，对于较高密度的共聚物和均聚物优选采用较高的温度）；以及

压力：最高达约 1000psi（对于烯烃聚合反应来说优选的范围是

约 100 至 350psi)。

'399 教导流化床方法非常适合于制备聚乙烯，但进一步指出也可以采用其它的单体 - 正如本发明聚合反应方法中的情况。

通过下面非限定性实施例进一步详细说明本发明。

### 5 实施例

在实施例中采用下面的缩写：

- 1、 TIBAL = 三异丁基铝
- 2、 wt% = 重量百分比
- 3、 g = 克
- 10 4、 mmol = 毫摩尔
- 5、 - = 约
- 6、 rpm = 转/分钟
- 7、 Ph = 苯基
- 8、 Me = 甲基
- 15 9、 BEM = 丁基乙基镁
- 10、  $\text{HO}_3\text{SF}$  = 氟磺酸
- 11、 psig = 磅/平方英寸 (测量仪)
- 12、  $[\text{C}_2]$  = 乙烯的浓度 (摩尔/升)
- 13、 tBu = 叔丁基
- 20 14、 Ind = 茚基
- 15、 n-Bu = 正丁基
- 16、 Cp = 环戊二烯基
- 17、 ml = 毫升

### 25 部分 A: 改性载体的制备

除非另有说明，实施例中使用的二氧化硅载体是在二个步骤中煅烧的：

- 1) 在空气中，在 200°C 下 2 小时；随后
- 2) 在氮气下在 600°C 下 6 小时。

### 30 实施例 S1

在室温下，将 TIBAL (25.2wt%于庚烷中，19.68 g, 25 mmol) 缓慢地加入由机械高架搅拌器 (约 140rpm) 搅拌的二氧化硅 (XP0-2408,

事先煅烧的; 10 g) 于庚烷 (约 100 毫升) 的淤浆中。将该淤浆在室温下搅拌过夜。

将 TIBAL 处理的二氧化硅收集在过滤器板上并用庚烷彻底漂洗。将分离的二氧化硅转移到 3 颈圆底烧瓶中, 并在庚烷中再次成为淤浆。  
5 加入  $B(C_6F_5)_3$  (0.512 g, 1 mmol) 于庚烷 (约 2 至 3 毫升) 中的溶液, 并将该混合物搅拌 10 分钟。

在该淤浆中加入  $PhNMe_2$  (0.121 g, 1 mmol) 于庚烷 (约 2 至 3 毫升) 中的溶液, 并将该混合物再搅拌 5 分钟。

在该反应混合物中加入在庚烷 (约 2-3 毫升) 中稀释的  $HO_3SF$  (0.1 g, 1 mmol), 并在室温下持续搅拌过夜。  
10

该改性的二氧化硅呈浅棕灰色, 并存在一些小的黑色固体。将该产物收集在过滤器板上, 用庚烷漂洗并在真空下干燥。将分离的二氧化硅储存在手套箱中以供下一步使用。

#### 实施例 S2

15 在室温下, 将 TIBAL (25.2wt%于庚烷中, 19.68 g, 25 mmol) 缓慢地加入由机械高架式搅拌器 (约 140rpm) 搅拌的二氧化硅 (XPO-2408, 事先煅烧的; 10 g) 于庚烷 (约 100 毫升) 的淤浆中。持续搅拌过夜。

将 TIBAL 处理的二氧化硅收集在过滤器板上并用庚烷彻底漂洗。  
20 将分离的二氧化硅转移到 3 颈圆底烧瓶中, 并在庚烷中再次成为淤浆。在该淤浆中加入  $PhNMe_2$  (0.606 g, 5 mmol) 于庚烷 (约 2 至 3 毫升) 中的溶液, 并将该混合物再搅拌 10 分钟。

在该反应混合物中加入在庚烷 (约 2-3 ml) 中稀释的  $HO_3SF$  (0.5 g, 5 mmol), 并在室温下持续搅拌过夜。加入该氟磺酸引起冒烟, 并发现该混合物明显黑化。  
25

该改性的二氧化硅过滤, 用庚烷漂洗并在真空下干燥。存在一些棕色和黑色固体。将分离的二氧化硅储存在手套箱中以供进一步使用。

#### 实施例 S3

30 在室温下, 将  $PhNMe_2$  (0.606 g, 5 mmol) 作为纯试剂加入由机械高架式搅拌器 (约 290-300 rpm) 搅拌的用 TIBAL (25.2wt%于庚烷中, 19.68 g, 25 mmol) 预处理的二氧化硅 (XPO-2408, 事先煅烧的;

10 g) 于庚烷 (约 100 毫升) 的淤浆中。并将该反应混合物搅拌约 25 分钟。

滴加纯试剂  $\text{HO}_3\text{SF}$  (0.5 g, 5 mmol), 导致冒烟, 并且该混合物明显黑化 (灰黑色调), 具有黑色固体厚块。持续搅拌过夜。

5 将该改性的二氧化硅过滤, 用无水庚烷漂洗并在真空下干燥。将产物筛分 (除去 ~ 0.27 g 固体) 并储存在手套箱中以供进一步使用 (11.4 g)。

#### 实施例 S4

重复 S2。

10 实施例 S5

在室温下, 将  $\text{HO}_3\text{SF}$  (0.5 g, 5 mmol) 作为纯试剂加入由机械高架式搅拌器 (约 200rpm) 搅拌的用 BEM (19.9wt%于庚烷中, 13.88 g, 25 mmol) 预处理的二氧化硅 (XP0-2408, 事先煅烧的; 10 g) 于庚烷 (约 125 毫升) 的淤浆中, 导致冒烟。然后将该反应混合物搅拌约 15 24 小时。

将该黄色淤浆过滤, 用无水庚烷漂洗并在真空下干燥。将该浅黄色二氧化硅筛分并储存在手套箱中以供进一步使用 (12.04 g)。

#### 实施例 S6

20 在室温下, 将  $\text{PhNMe}_2$  (0.606 g, 5 mmol) 作为纯试剂加入由机械高架式搅拌器 (约 200rpm) 搅拌的用 BEM (19.9wt%于庚烷中, 13.88 g, 25 mmol) 预处理的二氧化硅 (XP0-2408, 事先煅烧的; 10 g) 于庚烷 (约 125 毫升) 的淤浆中。将该反应混合物搅拌约 20 分钟, 然后加入纯试剂  $\text{HO}_3\text{SF}$  (0.5 g, 5 mmol)。发现淡淡的烟。将该淤浆再搅拌 23 小时。

25 将该米色混合物过滤, 用无水庚烷漂洗并在真空下干燥。对于筛分来说该产物太松软, 所以将其原样分离并储存在手套箱中以供进一步使用 (12.63 g)。

#### 实施例 S7

30 在室温下, 将 TIBAL (25.2wt%于庚烷中, 19.68 g, 25 mmol) 缓慢地加入由机械高架式搅拌器 (约 140rpm) 搅拌的二氧化硅 (XP0-2408, 事先煅烧的; 10 g) 于庚烷 (约 100 毫升) 的淤浆中。将该淤浆在室温下搅拌过周末。

将 TIBAL 处理的二氧化硅收集在过滤器板上并用庚烷彻底漂洗。将大部分干燥的二氧化硅转移到 3 颈圆底烧瓶中，并在庚烷中再次成为淤浆。在该反应混合物中滴加在庚烷 (~2 至 3 ml) 中稀释的  $\text{HO}_3\text{SF}$  (0.5g, 5mmol)，并在室温下持续搅拌过夜。该反应混合物呈深黄色。

5 将该呈橄榄绿的反应混合物 (存在黑色固体) 过滤，用无水庚烷漂洗并在真空下干燥。将分离的浅黄色二氧化硅储存在手套箱中以供进一步使用 (~10 至 11 g)。

#### 实施例 S8

10 将用 PMAO-IP (12.9% Al; MT-1097-32-89) 预处理的二氧化硅 (XPO-2408, 事先煅烧的; 10 g) 在无水甲苯 (~100 ml) 中通过机械高架式搅拌器制成淤浆。然后缓慢加入固体  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{O}_3\text{SF}]$  (1.11 g, 5 mmol, 由  $\text{PhNMe}_2$  和  $\text{HO}_3\text{SF}$  在庚烷中混合制备)，并将该反应混合物在 ~ 330rpm 下搅拌过周末。

15 该淤浆是兰绿色，并且所有的盐厚块均被分散。将该固体收集在过滤器板上，用无水甲苯漂洗，并在真空下干燥。将改性的二氧化硅储存在手套箱中以供进一步使用 (10.6 g)。

#### 实施例 S 9

20 将用 TIBAL (25.2wt%于庚烷中, 19.68 g, 25 mmol) 预处理的二氧化硅 (XPO-2408, 事先煅烧的; 10 g) 和  $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{O}_3\text{SF}]$  (1.11 g, 5 mmol) 作为固体在 3-颈圆底烧瓶中混合。加入无水甲苯 (~125 毫升)，并在室温下用机械高架式搅拌器 (~ 300rpm) 搅拌该淤浆。持续搅拌该略呈米色的反应混合物过夜。

将该淤浆在搅拌下在 60℃ 下加热 22.5 小时。

25 将改性的二氧化硅冷却至室温，过滤，并用无水庚烷漂洗，在真空下干燥。将产物筛分 (除去 0.02 g 固体)，并储存在手套箱中以供进一步使用 (11.6 g)。

#### 实施例 S10

30 将  $\text{HO}_3\text{SF}$  (3.0 g, 30mmol) 滴加在用机械高架式搅拌器 (~ 250rpm) 搅拌的二氧化硅 (一种商业上可获得的二氧化硅，以商标名 “XPO-2408” 从 W.R. Grace 购得，并且是事先煅烧的; 10 克) 于无水庚烷 (~100 ml) 中的淤浆中。在室温下搅拌该反应混合物几个小时，并将转速降低至 ~ 150rpm 下搅拌过夜。该淤浆是非常深的黄橙色悬浮

液。

通过过滤器板收集棕黑色固体，并用庚烷彻底清洗，在真空下干燥。将该橄榄绿的氟硫酸化的二氧化硅储存在手套箱中以供进一步使用。

#### 5 实施例 S11

在室温下，将  $\text{PhNMe}_2$  (0.606 g, 5 mmol) 作为于无水庚烷 (~2 至 3 毫升) 中的溶液加入由机械高架式搅拌器 (约 210rpm) 搅拌的用 TIBAL (25.2wt%于庚烷中, 19.68 g, 25 mmol) 预处理的二氧化硅 (XPO-2408, 事先煅烧的; 10 g) 于庚烷 (约 100 毫升) 的淤浆中。

10 将该反应混合物搅拌 15 分钟。

在该反应混合物中滴加在庚烷 (~2 至 3 ml) 中稀释的  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  (0.750 g, 5 mmol), 导致冒烟。持续搅拌过夜。

发现该淤浆集中于反应容器底部呈黄色。进行过滤，用无水庚烷漂洗固体，并在真空下干燥。筛分白色二氧化硅，除去一些白色固体，  
15 并储存在手套箱中以供进一步使用 (11.4 g)。

#### 实施例 S12

在室温下，将 TIBAL (25.2wt%于庚烷中, 31.51 g, 40 mmol) 快速加入由机械高架式搅拌器 (约 300rpm) 搅拌的氧化铝 (活化的, 碱性的, Brockmann 1, 从 Sigma-Aldrich 购得, 并事先煅烧; 10 克) 于无水庚烷 (~125 ml) 的淤浆中。在加入 TIBAL 的 5 至 10 分钟内,  
20 发现该反应混合物变稠。持续搅拌 ~68 小时。

将 TIBAL 处理的氧化铝收集在过滤器板上，并用庚烷彻底漂洗。将大部分干燥的氧化铝转移到 3-颈圆底烧瓶中，并在庚烷中再次成为淤浆。在该淤浆中滴加纯试剂  $\text{PhNMe}_2$  (0.606 g, 5 mmol), 并再持续  
25 搅拌 30 分钟。

在该反应混合器中加入纯试剂  $\text{HO}_3\text{SF}$  (0.5 g, 5mmol), 并在室温下持续搅拌过夜。加入氟磺酸导致冒烟，并观察到该混合物呈明显的米棕色。

在搅拌 ~24 小时之后，过滤该改性的氧化铝，用庚烷漂洗，并在真空中干燥。将分离的产物筛分 (除去 ~0.04 至 0.05 g 固体), 并储存在手套箱中  
30 以供进一步使用 (10.9 g)。该固体呈不均匀的米棕色。

#### 实施例 S13

重复 S2。

## 部分 B、在载体上的催化剂的制备

### B.1、制备催化剂组分

通用步骤：将甲苯在使用之前脱氧并干燥（在氮气下，通过氧化  
5 铝、脱氧催化剂和活化分子筛柱）。除非另有说明，甲苯和其它溶剂  
（例如庚烷）均以这种方式干燥和脱氧。将载体材料即用于对比实施  
例的二氧化硅“XPO-2408”或用于本发明实施例的改性载体称重放入  
100 毫升烧瓶中，并加入甲苯制成淤浆。在该淤浆中加入 12 重量% 铝  
10 的甲基铝氧烷溶液（商业上可获得的材料，由 Akzo Nobel 以商品名  
“PMAO-IP”销售），同时用机械搅拌器或最低搅拌速度的磁力搅拌器  
搅拌该淤浆。

### B.2、在载体上的催化剂体系的制备

将来自 B.1 的催化剂组分的淤浆搅拌 16 小时，将其过滤以除去  
上层清液，并将固体再在甲苯中制成淤浆。

15 将催化剂配合物（足以提供约 120:1 的 Al:Ti 或 Al:Zr 摩尔比）  
的溶液缓慢地加入淤浆中。将该合并的混合物在室温下搅拌 2 小时，  
并在 45°C 下再搅拌 2 小时。通过过滤回收催化剂体系的固体，并用少  
量甲苯洗涤 3 次。在真空下干燥该催化剂并筛分。

### 部分 C、乙烯的聚合反应

20 通用步骤：所有的聚合反应均采用在气相操作模式下运转的 2 升  
的、搅拌的、压热反应器。该聚合反应在总计 200psig 的反应压力下  
在 80 至 90°C 的温度下进行。使用干燥的 NaCl (160g) 的接种床。采  
用特定量的 25% 的三异丁基铝 (TIBAL) 溶液作为毒物清除剂。通过  
在该反应器中注入己烯 (5ml 或 10ml) 和/或氢来研究一些共聚反应。

25 在加入清除剂（和共聚单体）之后，使用乙烯将该催化剂体系推  
入反应器中，并使反应器压力达到 200psig 的总压力。通用聚合反应  
条件列于表 1 中。

表 1  
聚合反应器操作条件

溶剂	5 ml 己烷, 与催化剂一起加入
操作方式	气相
接种床	160 g NaCl
催化剂装填量	10 至 35 mg
烷基清除剂	25 重量 % TIBAL 于己烷中 (Akzo-Nobel)
Al (来自烷基清除剂的): M	250:1
乙烯	0.4351-0.5174 摩尔
氢	0-0.4 摩尔
共聚单体	0-0.019 摩尔己烯
反应压力	200 psig
反应温度	90°C
反应时间	60 分钟

5 聚合反应运行的结果 (实施例 1-36) 总结在表 2 中。

#### 实施例 1 - 对比的

通过将 PMAO-IP (Akzo-Nobel) 和 (tBu<sub>3</sub>PN) (Ind)TiCl<sub>2</sub> 载在煅烧的二氧化硅 (XPO-2408, 在空气下在 200°C 下煅烧 2 小时, 在氮气和 600°C 下煅烧 6 小时) 上来制备催化剂, Ti 的装载量是 0.037mmol/g。

10 Al:Ti 的比例是 120:1。35 毫克这样的催化剂制备 26 克聚乙烯。催化剂的活性是 39812 gPE/mmolTi [C<sub>2</sub>]hr。

#### 实施例 2

15 通过将 PMAO-IP 和 (tBu<sub>3</sub>PN) (Ind)TiCl<sub>2</sub> 载在载体 S1 上来制备催化剂。Ti 的装载量是 0.037mmol/g, Al:Ti 的比例是 120:1。13 毫克这样的催化剂制备 10 克聚乙烯。催化剂的活性是 41225 gPE/mmolTi [C<sub>2</sub>]hr。

#### 实施例 3

通过将 PMAO-IP 和 (tBu<sub>3</sub>PN) (Ind)TiCl<sub>2</sub> 载在载体 S2 上来制备催化剂。Ti 的装载量是 0.037mmol/g。30 毫克这样的催化剂导致反应

失控。该聚合反应不得不被猝灭。

#### 实施例 4 和 5

使用与实施例 3 相同的催化剂。但是将使用量降低至 11 毫克。在这二种情况下，温度漂移过高。未获得有意义的活性。

#### 5 实施例 6

以与实施例 2 相同的方式制备催化剂，但是钛的装载量降低至 0.019mmol/g。使用 10 毫克这样的催化剂，运行非常平缓。获得 32 克聚乙烯。活性是 333970 gPE/mmolTi [C<sub>2</sub>]hr。

#### 实施例 7

10 使用 6 毫克实施例 6 中的催化剂。与 5 毫升 1-己烯的共聚反应制备出 32 克聚合物。活性是 604569 gPE/mmolTi [C<sub>2</sub>]hr。

#### 实施例 8 和 9

类似于实施例 7，但是在反应器中加入 5 psi 氢气。活性是 80766 和 118764 gPE/mmolTi [C<sub>2</sub>]hr。

#### 15 实施例 10

重复 S2 来制备上述载体。用该载体 (S3) 制备类似于实施例 6 的催化剂。使用 11 毫克该催化剂，获得 33 克聚乙烯。活性是 313096 gPE/mmolTi [C<sub>2</sub>]hr。

#### 实施例 11 和 12

20 重复制备上述载体。用该载体 (S4) 制备类似于实施例 6 和 10 的催化剂。聚合反应在另一反应器中进行。获得的活性是 286000 和 211442 gPE/mmolTi [C<sub>2</sub>]hr。

#### 实施例 13 和 14

25 通过使煅烧二氧化硅与丁基乙基镁 (BEM) 反应来制备载体 S5。Ti 的装载量是 0.037mmol/g。获得的活性是 120611 和 96347 gPE/mmolTi [C<sub>2</sub>]hr。

#### 实施例 15 和 16

使用载体 S6 来制备在载体上的催化剂。活性是 118366 和 111256 gPE/mmolTi [C<sub>2</sub>]hr。

#### 30 实施例 17 至 21

采用基本上与制备载体 S2 基本相同的步骤来制备载体 S7，只是省去了 PhNMe<sub>2</sub>。采用 S7 制备的催化剂仍是非常活泼的，但是没有采

用 S2、S3 或 S4 制备的催化剂活泼。参见表 2

#### 实施例 22 和 23 - 对比的

通过与  $[\text{PhNHMe}_2][\text{FSO}_3]$  反应使载在二氧化硅上的 PMAO-IP 改性。也就是说，在  $[\text{PhNHMe}_2][\text{FSO}_3]$  之后不再加入铝氧烷。该载体用于担载  
5 钛催化剂。这二个聚合反应的活性仅是 6431 和 10886  $\text{gPE}/\text{mmolTi}[\text{C}_2]\text{hr}$ 。

#### 实施例 24

通过使 TIBAL 处理的二氧化硅与  $[\text{PhNHMe}_2][\text{FSO}_3]$  反应制备载体 S9。用该载体制备的催化剂的活性是 63824  $\text{gPE}/\text{mmolTi}[\text{C}_2]\text{hr}$ 。

#### 10 实施例 25

使用 32 毫克由载体 S10 制备的催化剂。聚合反应温度升高的非常快，所以用降低浓度的钛催化剂重复该试验（实施例 26）。

#### 实施例 26

将催化剂的含量从 32 毫克降低至 10 毫克。该试验平缓运行。经  
15 计算该催化剂的活性是 107186  $\text{gPE}/\text{mmolTi}[\text{C}_2]\text{hr}$ 。

#### 实施例 27 和 28

使用 S11 制备在载体上的催化剂。这二个随机试验的催化剂的活性是 66794 和 72012  $\text{gPE}/\text{mmolTi}[\text{C}_2]\text{hr}$ 。

#### 实施例 29

20 采用 S12 制备的催化剂的活性仅为 53530  $\text{gPE}/\text{mmolTi}[\text{C}_2]\text{hr}$ 。

#### 实施例 30 - 对比

将  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$  担载在煅烧的 XPO-2408 上。该催化剂的活性是 28422  $\text{gPE}/\text{mmolTi}[\text{C}_2]\text{hr}$ 。

#### 实施例 31

25 将  $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$  担载在载体 S4 上，Zr 的装载量是 0.05mmol/g。42 毫克催化剂制备 89.8 克聚乙烯。催化剂活性是 84795  $\text{gPE}/\text{mmolTi}[\text{C}_2]\text{hr}$ 。

#### 实施例 32

重复实施例 31。

#### 30 实施例 33 和 34

将催化剂  $(\text{Ind})(t\text{-Bu}_3\text{P}=\text{N})\text{TiMe}_2$ （装载量：0.037mmol/g 载体）在甲苯中与  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  以 1:3 的比例混合。然后将该溶液加入载体 S3 于甲

苯的淤浆中。将该淤浆搅拌 1 小时，并泵干。在使用前筛分该固体催化剂。活性总结在表 2 中。

#### 实施例 35

5 将载体 S3 与  $B(C_6F_5)_3$  (0.111mmol/g 载体) 混合，并机械搅拌过夜。然后加入催化剂 (Ind) ( $t-Bu_3P=N$ )  $TiMe_2$  (装载量: 0.37mmol/g 载体)。将该混合物搅拌 1 小时，并泵干。对乙烯聚合反应的活性示于表 2 中。

#### 实施例 36 - 对比

10 将催化剂 (Ind) ( $t-Bu_3P=N$ )  $TiMe_2$  在甲苯中与  $B(C_6F_5)_3$  以 1:3 的比例混合。将该溶液加入用 TIBAL 处理的煅烧的 XPO-2408 二氧化硅中。将该混合物泵干。聚合反应结果示于表 2 中。

表 2  
聚合反应活性的结果

实施例	载体	载体编号	催化剂荷重 (mmol/g 载体)	催化剂 的重量 (mg)	己烯 (ml)	氢 (psi)	聚合物的 重量 (g)	活性 (gPE/mmolTi)[C2]hr
1	SiO <sub>2</sub>	XPO-2408	0.037	35	0	0	26	39,812
2	SiO <sub>2</sub> +B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> +PhNMe <sub>2</sub> +FSO <sub>3</sub> H	S1	0.037	13	0	0	10	41,225
3	SiO <sub>2</sub> TIBAL+PhNMe <sub>2</sub> +FSO <sub>3</sub> H	S2	0.037	30	0	0	40	太热, 猝灭
4	SiO <sub>2</sub> TIBAL+PhNMe <sub>2</sub> +FSO <sub>3</sub> H	S2	0.037	11	0	0	38	185,140 仍然太热
5	SiO <sub>2</sub> TIBAL+PhNMe <sub>2</sub> +FSO <sub>3</sub> H	S2	0.037	11	0	0	26	126,674 太热
6	SiO <sub>2</sub> TIBAL+PhNMe <sub>2</sub> +FSO <sub>3</sub> H	S2	0.019	10	0	0	32	333,970
7	SiO <sub>2</sub> TIBAL+PhNMe <sub>2</sub> +FSO <sub>3</sub> H	S2	0.019	6	5	0	32	604,569
8	SiO <sub>2</sub> TIBAL+PhNMe <sub>2</sub> +FSO <sub>3</sub> H	S2	0.019	8	5	5	5.7	80,766
9	SiO <sub>2</sub> TIBAL+PhNMe <sub>2</sub> +FSO <sub>3</sub> H	S2	0.019	15	5	5	15.7	118,764
10	SiO <sub>2</sub> TIBAL+PhNMe <sub>2</sub> +FSO <sub>3</sub> H	S3 重复 S2	0.019	11	0	0	33	313,096
11	SiO <sub>2</sub> TIBAL+PhNMe <sub>2</sub> +FSO <sub>3</sub> H	S4 重复 S2	0.019	20.9	0	0	59	286,000
12	SiO <sub>2</sub> TIBAL+PhNMe <sub>2</sub> +FSO <sub>3</sub> H	S4	0.019	7.7	0	0	15.6	211,442
13	SiO <sub>2</sub> BEM+FSO <sub>3</sub> H	S5	0.037	28	0	0	63.4	120,611
14	SiO <sub>2</sub> BEM+FSO <sub>3</sub> H	S5	0.037	8.9	0	0	16	96,347
15	SiO <sub>2</sub> BEM+PhNMe <sub>2</sub> +FSO <sub>3</sub> H	S6	0.037	16.3	0	0	36	118,366
16	SiO <sub>2</sub> BEM+PhNMe <sub>2</sub> +FSO <sub>3</sub> H	S6	0.037	7.9	0	0	16.4	111,256
17	SiO <sub>2</sub> TIBAL+FSO <sub>3</sub> H	S7	0.037	25	0	0	39	太热

18	SiO <sub>2</sub> TIBAL+FSO <sub>3</sub> H	S7	0.037	9	0	0	31	仍太热 184,598
19	SiO <sub>2</sub> TIBAL+FSO <sub>3</sub> H	S7	0.019	10	0	0	18.8	196,207
20	SiO <sub>2</sub> TIBAL+FSO <sub>3</sub> H	S7	0.019	16	0	0	7.2	46,964
21	SiO <sub>2</sub> TIBAL+FSO <sub>3</sub> H	S7	0.019	35	0	0	29	86,474
22	SiO <sub>2</sub> PMAO-IP+[PhNHMe <sub>2</sub> ][FSO <sub>3</sub> ]	S8	0.037	10	0	0	1.2	6,431
23	SiO <sub>2</sub> PMAO-IP+[PhNHMe <sub>2</sub> ][FSO <sub>3</sub> ]	S8	0.037	32	0	0	6.5	10,886
24	SiO <sub>2</sub> TIBAL+[PhNHMe <sub>2</sub> ][FSO <sub>3</sub> ]	S9	0.037	11	0	0	13.1	63,824
25	SiO <sub>2</sub> +FSO <sub>3</sub> H	S10	0.037	32	0	0	24	40,194
26	SiO <sub>2</sub> +FSO <sub>3</sub> H	S10	0.037	10	0	0	20	107,186
27	SiO <sub>2</sub> TIBAL+PhNMe <sub>2</sub> +CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	S11	0.019	15	0	0	9.6	66,794
28	SiO <sub>2</sub> TIBAL+PhNMe <sub>2</sub> +CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	S11	0.019	10	0	0	6.9	72,012
29	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TIBAL+PhNMe <sub>2</sub> +FSO <sub>3</sub> H	S12	0.037	17	0	0	17	53,53
30	XPO-2408 SiO <sub>2</sub>	未处理 SiO <sub>2</sub>	0.1	30	0	0	43	28,422
31	SiO <sub>2</sub> TIBAL+PhNMe <sub>2</sub> +FSO <sub>3</sub> H	S13	0.05	42	0	0	89.8	84,795
32	SiO <sub>2</sub> TIBAL+PhNMe <sub>2</sub> +FSO <sub>3</sub> H	S13	0.05	29	0	0	57.5	78,634
33	SiO <sub>2</sub> TIBAL+PhNMe <sub>2</sub> +FSO <sub>3</sub> H	S3	0.037	32	0	0	18.9	31,653
34	SiO <sub>2</sub> TIBAL+PhNMe <sub>2</sub> +FSO <sub>3</sub> H	S3	0.037	47	0	0	23	26,226
35	SiO <sub>2</sub> TIBAL+PhNMe <sub>2</sub> +FSO <sub>3</sub> H	S3	0.037	30	0	0	28	50,020
36	SiO <sub>2</sub> TIBAL	未处理	0.0423	29	0	0	6.1	9,621

注：除非另有说明，有机金属催化剂是 (Ind)(t-Bu<sub>3</sub>PN)TiCl<sub>2</sub>。  
 助催化剂是 PMAO-IP。如果Ti荷重是0.037mmol/g, Al:Ti摩尔比为120:1,  
 或者如果Ti载荷是0.019mmol/g, Al:Ti摩尔比为240:1 (偶尔用120:1)。  
 在实施例30、31和32中，催化剂是 (n-BuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>。  
 “太热”是指发现温度极度升高。

### 工业实用性

本发明提供了一种用于制备乙烯聚合物，特别是乙烯和 $\alpha$ -烯烃的共聚物的技术。该乙烯（共）聚合物可以广泛地用于包括挤塑物品、注模物品和吹塑物品的用途中。