

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 88101337.4

[51]Int.Cl⁵

C07F 5/06

[45]授权公告日 1994年6月1日

[24]颁证日 94.3.11

[21]申请号 88101337.4

[22]申请日 88.2.13

[30]优先权

[32]87.2.14 [33]JP[31]31926/87

[73]专利权人 三井石油化学工业株式会社

地址 日本东京都千代田区

[72]发明人 木冈护 柏典夫

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

C08F 4/52

代理人 杨丽琴

C08F 10/00

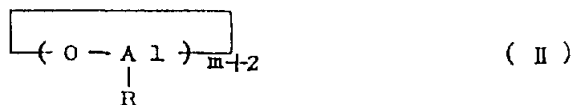
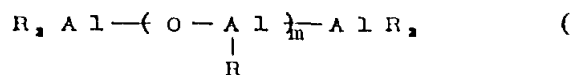
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 微粒状铝氧烷的制备方法

[57]摘要

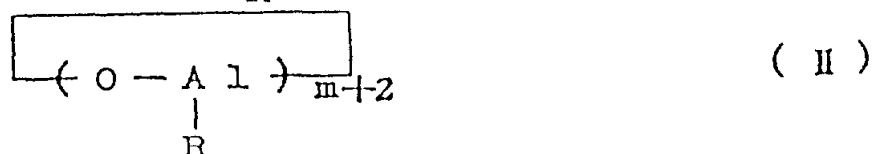
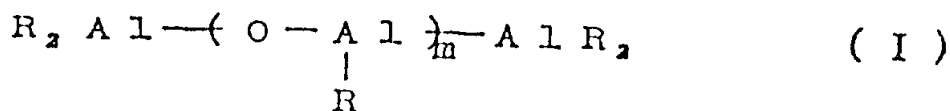
本发明涉及微粒状铝氧烷及其制法和它作为烯烃聚合催化剂成分的用途。该微粒状铝氧烷可用通式(I)或(II)表示:



(式中, R 是碳原子数为 1 至 10 的烃基, m 是 2 至 50 的整数), 微粒的平均粒径为 5 至 200 μ m, 比表面积为 20 至 1,000 米²/克。

权利要求书

1.微粒状固体铝氧烷的制法，其特征在于，将通式（I）或通式（II）



（式中，R 是碳原子数为 1 至 10 的烃基，m 是 2 至 50 的整数）的铝氧烷溶液和对此铝氧烷不溶甚至难溶的溶剂相接触，使微粒状固体铝氧烷以悬浮状态析出，二者的用量范围是 100 重量份铝氧烷溶液，使用不溶甚至难溶的溶剂为 93 至 1000 重量份，所述不溶甚至难溶的溶剂是脂肪族或脂环族烃类。

2.根据权利要求 1 所述的微粒状固体铝氧烷的制法，其特征在于，通式（I）或通式（II）中，R 是碳原子数为 1 至 4 的烃基，m 是 6 至 40 的整数。

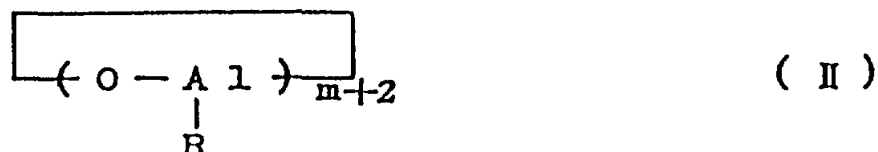
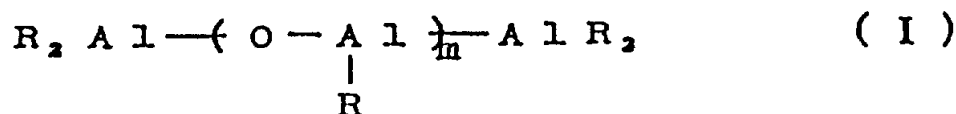
3.根据权利要求 1 所述的微粒状铝氧烷的制法，其特征在于，通式（I）或通式（II）的铝氧烷是由甲基铝氧烷或至少含有甲基铝氧单元 $\left(\underset{\text{CH}_3}{\text{OAl}} \right)$ 的混合烷铝氧单元 $\left(\underset{\text{R}}{\text{OAl}} \right)$ 所形成的铝氧烷。

4.根据权利要求 2 所述的微粒状铝氧烷的制法，其特征在于，通式（I）或通式（II）的铝氧烷是由甲基铝氧烷或至少含有甲基铝氧单元 $\left(\underset{\text{CH}_3}{\text{OAl}} \right)$ 的混合烷铝氧单元 $\left(\underset{\text{R}}{\text{OAl}} \right)$ 所形成的铝氧烷。

5.根据权利要求 1 所述的微粒状铝氧烷的制法，其特征在于，通式

(I) 或通式 (II) 中, R是甲基, m是10至30的整数。

6. 微粒状铝氧烷的制法, 其特征在于, 通式 (I) 或通式 (II) 的铝氧烷溶液



(式中, R是碳原子为1至10的烃基, m是2至50的整数) 进行喷雾干燥形成微粒状固体铝氧烷, 而且,

当铝氧烷溶液进行喷雾时, 保持铝氧烷液的温度比溶剂的沸点低5至50℃, 采用具有二流体喷雾干燥器, 使用比上述溶剂的沸点高10至500℃的热惰性气体进行喷雾。

7. 根据权利要求6所述的微粒状铝氧烷的制法, 其特征在于, 通式 (I) 或通式 (II) 中, R是碳原子数为1至4的烃, m是6至40的整数。

8. 根据权利要求6所述的微粒状铝氧烷的制法, 其特征在于, 通式 (I) 或通式 (II) 的铝氧烷是由甲基铝氧烷或至少含有甲基铝氧单元 $-(OAl-)$ 的混合烷铝氧单元 $-(O-\underset{\underset{R}{|}}{Al})-$ 所形成的铝氧烷。

9. 根据权利要求7所述的微粒状铝氧烷的制法, 其特征在于, 通式 (I) 或或通式 (II) 的铝氧烷是由甲基铝氧烷或至少含有甲基铝氧单元 $-(OAl-)$ 的混合烷铝氧单元 $-(O-\underset{\underset{R}{|}}{Al})-$ 所形成的铝氧烷。

10. 根据权利要求6所述的微粒状铝氧烷的制法, 其特征在于, 通式 (I) 或通式 (II) 中, R是甲基, m是10至30的整数。

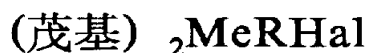
微粒状铝氧烷的制备方法

本发明涉及微粒状铝氧烷及其制法和用途。具体地说，本发明是关于比表面积大的微粒状铝氧烷，该铝氧烷与周期表第IVB族中的过渡金属化合物触媒成分相组合，能形成对烯烃聚合有较高活性的触媒，本发明就是关于烯烃聚合用的这种微粒状铝氧烷触媒成分及其制备方法。

在过去，已知有关 α -烯烃的聚合方法是在钛化合物与有机铝化合物所组成的钛系触媒或在钒化合物与有机铝化合物所组成的钒系触媒存在下，使乙烯· α -烯烃进行聚合的方法。一般情况下，当采用钛系触媒时，所得到的乙烯· α -烯烃共聚物，其分子量分布和组成分布较宽，其透明性、表面非粘结性和力学性质较差；至于采用钒系触媒，所得的乙烯· α -烯烃共聚物，比钛系触媒所得的分子量分布和组成分布较窄，其透明性、表面非粘结性和力学性质得到改善。但在实用上还不够，因对于 α -烯烃聚合物的性能可得到改善，但对于乙烯· α -烯烃共聚物的聚合活性则较低，所生成的聚合物中残留着大量的触媒，故必须有从聚合物中除去触媒成分的脱灰工序。

另一方面，最近提出了用锆化合物和铝氧烷作为新的齐格勒型烯烃聚合触媒的方案。

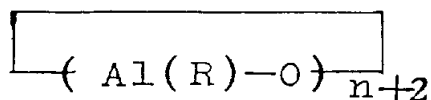
特开昭 58-19309 公报上发表了在式为



(式中，R 是茂基、 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 的烷基或卤素，Me 是过渡金属 Hal 是卤素)的过渡金属化合物和式为

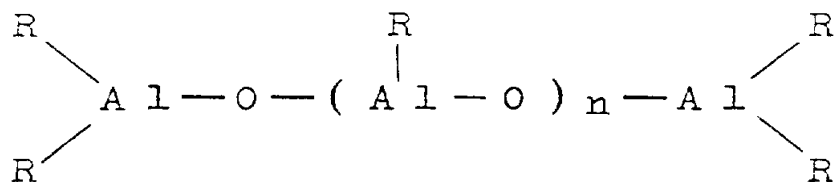


(式中, R 是甲基或乙基, n 是 4—20) 的直链型铝氧烷, 或式为

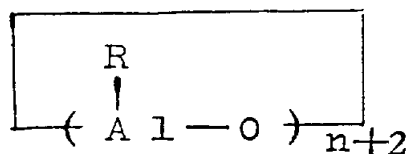


(式中, R 和 n 的定义同上所述) 的环状铝氧烷触媒存在下, 使乙烯和一种或二种以上的 $\text{C}_3\text{—C}_{12}$ 的 α -烯烃在 $-50^\circ\text{C—}200^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行聚合的方法。在此公报上, 同时还公开了在不大于 10 重量% 的少量 α -烯烃或其混合物存在下进行乙烯聚合时, 对所得到的聚乙烯的密度可以进行调节。

在特开昭 59—95292 公报上, 发表了式为

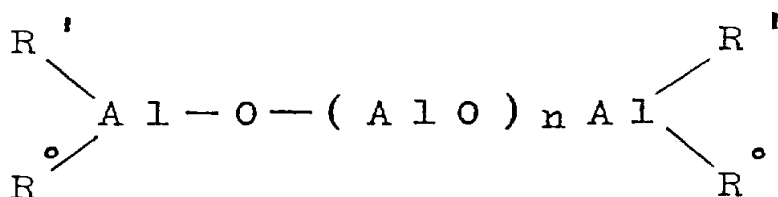


(式中, n 是 2—40, R 是 $\text{C}_1\text{—C}_6$ 的烷基) 的直链状铝氧烷和式为



(式中, n 和 R 的定义如上所述) 的环状铝氧烷的制造方法, 在同一公报上, 记载了采用这一制造方法的例子, 即将甲基铝氧烷和钛或锆的双(茂基)化合物进行了混合, 在进行烯烃聚合时, 用 1 克过渡金属, 1 小时可得到 25 百万克以上的聚乙烯。

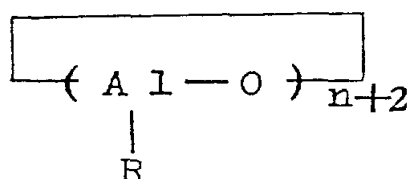
在特开昭 60—35005 号公报上, 报导了采用式为



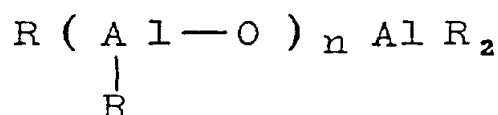
(式中, R' 是 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 的烷基, R° 是 R' 或表示与 $-\text{O}-$ 相结合) 的铝氧烷化合物, 先与镁化合物进行反应, 然后将反应生成物进行氧化, 再用 Ti 、 V 、 Zr 或 Cr 的化合物进行处理, 以制造烯烃聚合用触媒的方法。在此公报上, 也记载着用上述触媒对乙烯和 $\text{C}_3 - \text{C}_{12} \alpha$ -烯烃混合物进行共聚合是非常合适的。

在特开昭 60-35006 号公报上, 公开了一种反应器共混聚合物制造用的触媒。该触媒是由二种以上不同过渡金属的单一、双一或三一茂基或其衍生物 (a) 和铝氧烷 (b) 组合而得的。在此公报的实施例 1 上, 记载了以双(戊基甲基茂基)二甲基锆和铝氧烷作为触媒, 将乙烯和丙烯进行聚合, 制得数均分子量为 15,300、重均分子量为 36,400、含丙烯为 3.4% 的聚乙烯。同样, 在实施例 2 上, 记载了以双(甲基茂基)锆二氯化物和铝氧烷作为触媒, 将乙烯和丙烯进行聚合, 制得数均分子量为 2,200、重均分子量为 11,900、含有 30 摩尔% 丙烯可溶于甲苯的部分和数均分子量为 3,000、重均分子量为 7,400、含有 4.8 摩尔% 丙烯不溶于甲苯的部分所组成的数均分子量为 2,000、重均分子量为 8,300、含有 7.1 摩尔% 丙烯的聚乙烯和乙烯-丙烯共聚物的混合物。同样在实施例 3 上也记载着分子量分布 ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$) 为 4.57、丙烯为 20.6 摩尔% 的可溶部分与分子量分布为 3.04、丙烯为 2.9 摩尔% 的不溶部分所组成的 LLDPE 和乙烯-丙烯共聚物的混合物。

在特开昭 60—35007 号公报上发表了将乙烯单独或与碳原子数为 3 以上的 α -烯烃一起在含有金属茂与式为



(式中, R 是碳原子数为 1—5 的烷基, n 是 1—约 20 的整数) 的环状铝氧烷或式为



(式中, R 和 n 的定义如上所述) 的直链状铝氧烷触媒系存在下进行聚合的方法。此法所得的聚合物, 正如公报上所述, 其重均分子量约为 500—约 140 万、分子量分布为 1.5—4.0。

此外, 在特开昭 60—35008 公报上记载着采用含有不少于二种金属茂和铝氧烷作为触媒制得分子量分布较宽的聚乙烯或乙烯和 $C_3—C_{10}$ 的 α -烯烃的共聚物。此公报上记载着上述共聚物的分子量分布 ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$) 为 2—50。

在这些现有技术所提到的方案中, 由过渡金属化合物和铝氧烷所形成的触媒, 与已知的由过渡金属化合物和有机铝化合物所形成的触媒相比较, 具有优良的聚合活性。这些方案中的触媒大部分在反应体系中是可溶的, 因此聚合方法大多采用溶液聚合, 但对于制造分子量高的聚合物时, 由于溶液的粘度显著增高, 并且溶液进行后处理后所得的聚合物的比重较小, 要得到粉状的优良的聚合物是较困难的。

另外, 将上述过渡金属和铝氧烷中的一种或两种成分, 以氧化硅、氧化硅—氧化铝、氧化铝等多孔无机氧化物作载体制成的触媒, 用于悬浮聚合体系

或气相聚合体系的烯烃聚合，进行了试验。

例如，上述所提到的特开昭 6 0—3 5 0 0 6 号公报、特开昭 6 0—3 5 0 0 7 号公报和特开昭 6 0—3 5 0 0 8 号公报上，均记载着使用了过渡金属化合物和铝氧烷以氧化硅、氧化硅—氧化铝、氧化铝作载体所制成的触媒。

此后，在特开昭 6 0—1 0 6 8 0 8 号和特开昭 6 0—1 0 6 8 0 9 号公报上，提出了在烃类的溶剂中将含有可溶的钛和／或锆这种高活性触媒成分与填料进行予接触处理制得的生成物与有机铝化合物，在对聚烯烃有亲和性的填料存在下，将乙烯或乙烯和 α —烯烃进行共聚合，从而制得聚乙烯系聚合物和填料所组成的组合物的方法。

在特开昭 6 1—3 1 4 0 4 号公报上，提出了在二氧化硅或氧化铝存在下，使三烷基铝和水进行反应，所得的生成物和过渡金属化合物组成混合触媒，在此混合触媒存在下，将乙烯或乙烯和 α —烯烃进行聚合或共聚合的方法。

此外，在特开昭 6 1—2 7 6 8 0 5 号公报上，提出以锆化合物与铝氧烷如三烷基铝进行反应，所得的反应物再与二氧化硅等含有表面氢氧基的无机氧化物反应，所得的反应混合物形成触媒，在此触媒存在下，进行烯烃聚合的方法。

还有，在特开昭 6 1—1 0 8 6 1 0 号和特开昭 6 1—2 9 6 0 0 8 号公报上，提出以金属茂等的过渡金属化合物和铝氧烷，用无机氧化物等作载体所制成的触媒，在此触媒存在下，进行烯烃聚合的方法。

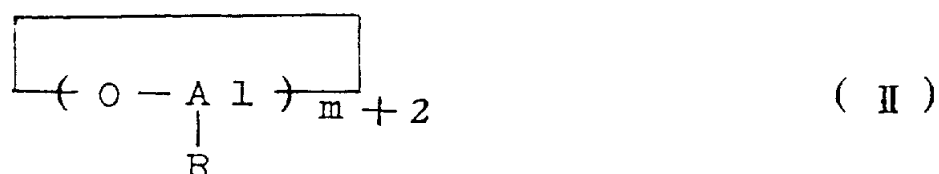
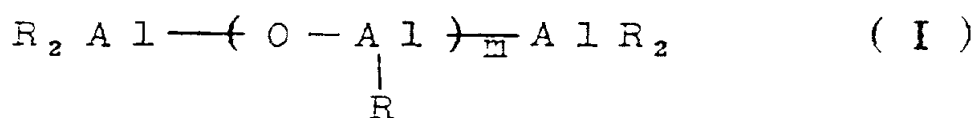
但是，在这些现有技术中，所用载体和固体触媒成分在悬浮聚合或气相聚合体系中进行烯烃的聚合或共聚合时，与上述溶液聚合体系

比较，它们的聚合活性显著下降，这样，过渡金属化合物和铝氧烷成分所组成的触媒本来所具有的特点没有充分发挥出来。而且所生成的聚合物，其比重等有关的粉体性状也发挥不够。此外，这些作为载体用的无机化合物由于熔点高，在聚合物中可检查出肉眼看不见的杂质，这对于薄膜的外观等均有损害，此外薄膜的强度也降低。

本发明的目的是提供一种比表面积大、粒度均匀的微粒状铝氧烷。并与周期表ⅣB族的过渡金属化合物触媒成分相合，形成对于烯烃有很大聚合活性的触媒，即提供烯烃聚合用的微粒状铝氧烷触媒成分。

此外，本发明的目的也提供一种比表面积大、粒度均匀的微粒状铝氧烷的制造方法。

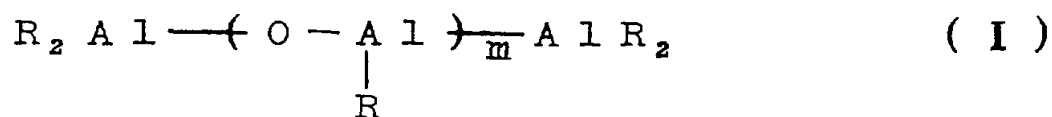
为了达到上述目的，本发明是以通式（Ⅰ）或通式（Ⅱ）

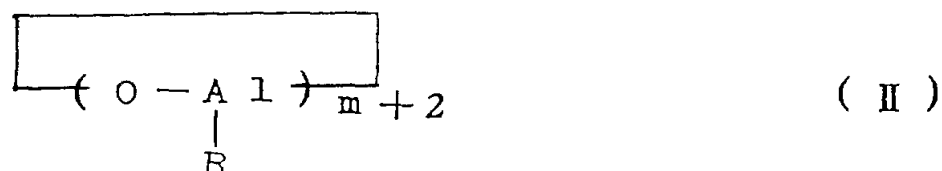


（式中，R是碳原子数为1到10的烷基，m是2到50的整数）表示的，其平均粒径为5到200μm，比表面积为20到1000米²/克为特征的微粒状铝氧烷。

此外，为了达到上述目的，本发明是

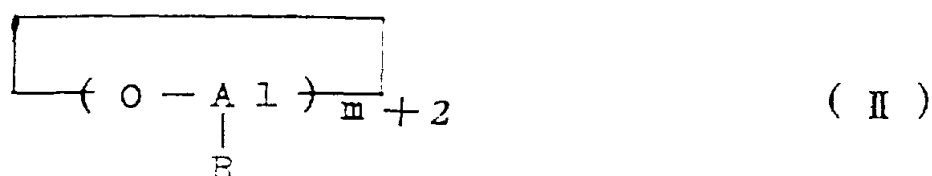
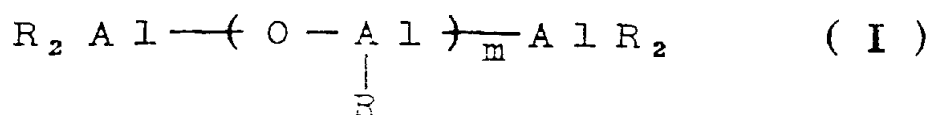
（a）以通式（Ⅰ）或通式（Ⅱ）





(式中, R是碳原子数为1到10的烷基, m是2到50的整数)的铝氧烷溶液, 将其进行喷雾干燥形成微粒状固体铝氧烷为特征的微粒状铝氧烷的制法。

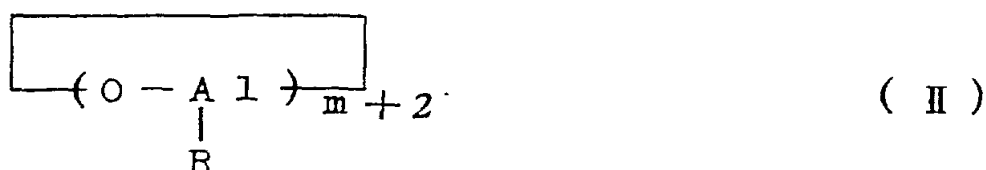
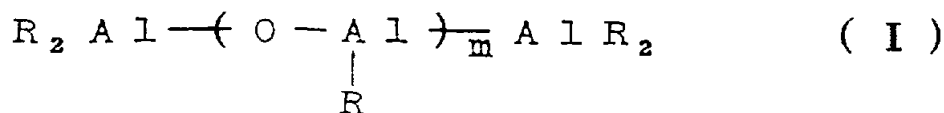
而且, 为了达到上述目的, 本发明是以通式(I)或通式(II)



(式中, R是碳原子数为1到10的烷基, m是2到50的整数)表示的, 平均粒径为5到200 μm、比表面积为20到1000米²/克的微粒状铝氧烷作为烯烃聚合用的触媒组分。

下面, 对本发明作详细的说明。

本发明的微粒状铝氧烷是以通式(I)或(II)



表示的铝氧烷。式中, R是碳原子数为1到10, 最好为1到4的烷基, 具体是指甲基、乙基、丙基、异丙基、异丙烯基、正一丁基、

仲一丁基、叔一丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基、环己基、环辛基、苯基、甲苯基、乙基苯基等的烃基。这些具体例中以甲基、乙基、异丁基较好，尤其以甲基为最好。 m 是2到50，较好是6到40，最好是10到30的范围。此外，该铝氧烷在上述通式(I)或(II)中，R一部分为氯、溴等卤原子取代时，以含卤素率在40重量%以下的卤化铝氧烷较佳。

此外，上述通式(I)或(II)的铝氧烷，中构成它的 $-(O-\overset{\underset{\text{R}}{|}}{\text{Al}})-$

铝氧单元可由具有不同烃基的混合铝氧单元构成，此时的铝氧烷以至少应含有氧化甲基铝单元 $-(O-\overset{\underset{\text{CH}_3}{|}}{\text{Al}})-$ 的铝氧烷为好，其氧化甲基铝

单元 $-(O-\overset{\underset{\text{R}}{|}}{\text{Al}})-$ 希望在30摩尔%以上，最好为50摩尔%以上，

特别好为70摩尔%以上。

本发明的微粒状铝氧烷的平均粒径为5到200 μm ，较好为10到100 μm ，最好为20到60 μm 。比表面积为20到1,000 $\text{米}^2/\text{克}$ ，较好为50到500 $\text{米}^2/\text{克}$ ，最好是100到300 $\text{米}^2/\text{克}$ 。微粒状铝氧烷的平均粒径如果小于5 μm 时，若作为烯烃聚合用的触媒成分，就不可能制得堆积比重大的粉末状的优良烯烃聚合物，如果粒径大于200 μm ，若作为烯烃聚合用触媒时，生成大粒子的聚合物，将会造成聚合物的排出口和输送管线被堵塞的问题。此外，如果微粒状铝氧烷的比表面积小于20 $\text{米}^2/\text{克}$ ，作为烯烃聚合触媒成分时，聚合活性将降低。

在这里，对该微粒状铝氧烷的平均粒径是采用光学显微镜来进行观察，任意挑选出不少于 50 粒的粒子求得其平均值。此外，对于微粒状铝氧烷的比表面积，是用 B . E . T 一点法的理论为基础，利用粉体表面对气体的吸附和解吸而求出的，测定所用的气体是氮和氩，其比例为 70 / 30 的混合气。

此外，本发明的微粒状铝氧烷在温度 25℃ 下它在正一己烷中的溶解比例，通常在 0 到 40 摩尔%，较好为 0 到 20 摩尔%，最好为 0 到 10 摩尔% 范围内就可满足。

微粒状铝氧烷的密度为 0 . 5 到 2，较好为 0 . 7 至 1 . 7，最好为 0 . 9 到 1 . 5 克/毫升。

微粒状铝氧烷在正一己烷中的溶解比例的测定方法是在 25℃ 温度下，在 50 毫升的正一己烷中加入微粒状铝氧烷 2 克，搅拌 2 小时后，用 G—4 玻璃制的过滤器，把溶液进行分离，对此滤液中的铝浓度进行测定而求出溶解比例。因而，溶解比例是由上述滤液中存在着的铝原子与 2 克铝氧烷相当的铝原子的量之比来决定的。

本发明的微粒状铝氧烷，如上述通式 (I) 或通式 (II) 所示的结构。其制造方法是以前所已知的。例如，按下面所述的制造方法。

(1) 在含有吸附水的化合物、含有结晶水的盐类，例如氯化镁水合物、硫酸铜水合物、硫酸铝水合物、硫酸镍水合物、氯化亚铈水合物等的烃类溶剂悬浮液中，加入三烷基铝或二种以上三烷基铝的混合物进行反应的方法。

(2) 在苯、甲苯、乙酸乙酯、四氢呋喃等的溶剂中，将三烷基铝或二种以上三烷基铝的混合物直接与水作用的方法。

这些方法中，以采用 (1) 的方法较好。此外，在该铝氧烷中可

以含有少量的有机金属成分，例如，在上述的三烷基铝中可含有其他卤化的有机铝化合物和有机镁化合物等的有机金属化合物成分。

关于本发明的微粒状铝氧烷的制造方法，是采用将铝氧烷溶液与此铝氧烷不溶甚至难溶的溶剂相接触，使微粒状固体铝氧烷从悬浮状态中析出的方法。具体地说，是在铝氧烷的溶液中，在搅拌下，加入与铝氧烷不溶甚至难溶的溶剂，使其相互接触，或在铝氧烷不溶甚至难溶的溶剂中，在搅拌下，加入铝氧烷溶液，使微粒状固体铝氧烷从悬浮状态中析出，或者也可以据情况从上述接触得到的混合物中将能溶解铝氧烷的溶剂再用蒸馏、闪蒸等方法，较好是用蒸馏法，蒸出溶剂促进析出而制得微粒状固体铝氧烷。

在将铝氧烷溶液与铝氧烷不溶甚至难溶的溶剂相接触时，对于 100 重量份铝氧烷溶液，铝氧烷不溶甚至难溶的溶剂通常是 10 至 10,000 重量份，较好为 100 至 1,000 重量份，接触时的温度为 -100℃ 至 300℃，较好为 -50 至 100℃，最好为 -30 至 50℃，通常是在搅拌下进行接触的。在本发明的方法中，铝氧烷溶液至少是由铝氧烷和能溶解铝氧烷的溶剂所组成的。制备铝氧烷溶液的方法可用单成分或两成分混合的方法或在加热下进行混合的方法，如例子所示。铝氧烷溶液中溶剂的量，就 1 克原子铝相当的铝氧烷来说，用 0.1 至 50 升、较好为 0.2 至 10 升、最好为 0.3 至 2 升的溶剂。

作为铝氧烷的溶剂，可以举出的例如苯、甲苯、乙苯、丙苯、丁苯、二甲苯、氯苯等的芳香族烃类。

作为铝氧烷的不溶甚至难溶的溶剂，可以举出的一般是饱和烃类溶剂，例如戊烷、己烷、癸烷、十二烷、灯油、环己烷等的直链或有

支链的脂肪族烃类和环己烷、降冰片烷、乙基环己烷等的脂环族烃类。

在铝氧烷的不溶甚至难溶的溶剂中，以使用沸点比铝氧烷溶液高的溶剂较佳。

此外，关于制造本发明的微粒状铝氧烷的方法，是将该铝氧烷溶液进行喷雾干燥制得微粒状固体铝氧烷的方法。详细地说，将铝氧烷溶液保持在比溶剂沸点低2至100℃，较好为5至50℃的温度下，采用有二流体喷嘴的喷雾干燥器，通常采用比溶剂沸点高10至500℃，较好为50至200℃的热惰性气体并流的喷雾方法，制得微粒状固体铝氧烷。此方法所用的铝氧烷溶液与上述的一样。

本发明的微粒状铝氧烷是作为烯烃聚合用的触媒成分。特别是，本发明的微粒状铝氧烷触媒成分和周期表ⅣB族过渡金属化合物触媒成分形成微粒状固体触媒，其特征是有极高的活性，适用于烯烃的溶液聚合法、悬浮聚合法和气相聚合法的聚合或共聚合，特别是对悬浮聚合或气相聚合法有极高的活性，生成堆积比重大的粉状优质聚合物。

本发明的微粒状铝氧烷用作烯烃聚合用触媒成分，其应用情况以下列所述的方法为例。

(1) 微粒状铝氧烷成分和周期表ⅣB族中的过渡金属化合物在反应器中反应而形成的聚合活性触媒，用作烯烃的聚合或共聚合的方法。

(2) 在微粒状铝氧烷成分上载以周期表ⅣB族的过渡金属化合物成分制备成触媒，在该触媒存在下进行烯烃聚合或共聚合的方法。

关于上述(2)的微粒状铝氧烷成分上载以周期表ⅣB族的过渡金属化合物成分的固体触媒的制备方法，即可以是将周期表ⅣB族的过渡金属化合物成分载在刚制备的微粒状铝氧烷上，也可以，在微粒状铝氧烷

成分的形成工序中，加入周期表ⅣB族的过渡金属化合物成分，在形成的微粒状铝氧烷上，接着再载以周期表ⅣB族的过渡金属化合物成分，用这样的方法来形成触媒。关于在该微粒状铝氧烷成分上载以周期表ⅣB族的过渡金属化合物成分作为烯烃聚合用固体触媒的制备方法具体在下述的①或②的方法中说明。这些方法是本申请人在昭和61年12月27日提出的专利申请中和昭和62年2月4日提出的专利申请中已有详细记载。

①烯烃聚合用固体触媒的制备方法，其特征为，将铝氧烷溶液和对铝氧烷不溶甚至难溶的溶剂相接触，使微粒状固体铝氧烷以悬浊状态析出，而形成微粒状固体铝氧烷悬浊液，再将此微粒状固体铝氧烷的悬浊液与周期表ⅣB族的过渡金属化合物的溶液相接触形成固体成分。

②烯烃聚合用固体触媒的制备方法，其特征在于，将铝氧烷溶液进行喷雾干燥形成微粒状固体铝氧烷，再将该微粒状固体铝氧烷，在铝氧烷不溶甚至难溶的溶剂存在下，与周期表ⅣB族的过渡金属化合物的溶液相接触，形成固体成分。

这些方法中，①法制得的聚合物具有特别良好的粉状性质。此外，上述①或②的方法在制备过程中也可以加入下面所述的电子给予体化合物等的成分较佳。

按上述①或②的方法来制备烯烃聚合用固体触媒是采用铝氧烷的析出或喷雾干燥工序制造出来的。用铝氧烷析出或喷雾干燥为目的的微粒状铝氧烷在物化性质不会受到损害的条件下也可以同时应在三异丁基铝、三异戊基铝等的三烷基铝存在下来实施。

上述由①或②的方法所得的烯烃聚合用固体触媒至少应含有以下

两种成分：

(A) 周期表ⅣB族的过渡金属化合物和

(B) 铝氧烷。

并且以过渡金属原子(M)与铝金属原子(Al)之比(M/Al)为0.2至0.001, 平均粒径为5至200 μm , 比表面积为20至1,000 $m^2/克$ 为特征。

上述方法所得的烯烃聚合触媒, 除了含(A)过渡金属化合物触媒成分和(B)铝氧烷触媒成分之外, 也可以含电子给予体等的成分。关于电子给予体可以举出的例子有: 羧酸类、酯类、醚类、酮类、醛类、醇类、苯酚类、酰胺类、铝、硅等的金属原子与—O—C键合的化合物类等的含氧化物、腈类、胺类、磷化物等。含电子给予体的比例是过渡金属原子(M)1克, 电子给予体通常为0至1摩尔, 较好为0.1至0.6摩尔。

上述烯烃聚合用固体触媒中过渡金属原子对铝金属原子之比是0.2至0.001, 较好为0.05至0.002, 最好为0.02至0.005。若其比大于0.2, 则触媒的聚合活性大大降低, 若其比小于0.001, 则聚合活性也下降。

在上述烯烃聚合用固体触媒中, 固体触媒的平均粒径为5至200 μm , 较好为10至100 μm , 最好为20至60 μm 。对于聚合用固体触媒平均粒径, 是用光学显微镜来观察的, 即对任意选用的不少于50个粒子, 求其粒径的平均值。

上述平均粒径若小于5 μm , 作为本发明的烯烃聚合用固体触媒, 用于气相聚合、悬浮聚合等的聚合方法时, 所得聚合物有大量的微粒状聚合物, 但聚合物的堆积比重不能满足, 粉状的优越性也不能发挥。

另一方面，上述平均粒径若大于 $200\mu\text{m}$ ，则所得聚合物中有大量粗粒子聚合物，会发生堵住粒子排出口等的故障。还有，本发明烯烃聚合用固体触媒的比表面积为 20 至 $1,000$ ，较好为 50 至 500 ，最好为 100 至 $300\text{米}^2/\text{克}$ 。比表面不足 $20\text{米}^2/\text{克}$ 时，触媒的聚合活性趋向于下降。

对于烯烃聚合用固体触媒的比表面积测定，是以 B. E. T 一点法的理论为基础，利用粉粒表面对气体的吸附和解吸作用而求出的。测定用气体可举氮和氮气为例，其比例为 $70/30$ 的混合气。

触媒成分 (A) 是由周期表 VB 族中的过渡金属钛、锆和铪等中选择的。其中以钛和锆较好，而以锆为最好。

在触媒成分 (A) 的周期表 VB 族的过渡金属化合物中，可以举出的是具有共轭 π 电子的基团作为配位基的锆化合物。

上述具有共轭 π 电子基作为配位基的锆化合物如下式 (I) 所示：



(式中， R^1 是环二烯基， R^2 、 R^3 和 R^4 是环二烯基、芳基、烷基、环烷基、芳烷基、卤原子、氢、 OR^a 、 SR^b 、 NR_2^c 或 PR_2^d ，其中 R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 是烷基、环烷基、芳基、芳烷基等的烃基、硅烷基 (シリル基)、两个 R^c 和 R^d 也可以连接成环。 $k \geq 1$ 、 $k+l+m+n=4$)。关于环二烯基，例如，茂基、甲茂基、乙茂基、二甲茂基、茚基、四氢化茚基等。关于烷基，例如，甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、己基、辛基、2-乙基己基、癸基、油酰基等。关于芳基，例如苯基、甲苯基等。关于芳烷基，例如苄基、新戊基等。关于环烷基，例如环戊基、环己基、环辛基、降冰片烯基、二环壬基和

它们的烷基取代基。其他还可举出乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、1-丁烯基等的饱和脂肪族基和环己烯基等的饱和脂环基。

关于卤原子，是氟、氯、溴等。该锆化合物可举出以下的例子：

双(茂基)锆单氯化单氢化物，

双(茂基)锆单溴单氢化物，

双(茂基)甲氧基锆氢化物，

双(茂基)乙基锆氢化物，

双(茂基)环己基锆氢化物，

双(茂基)苯基锆氢化物，

双(茂基)苄基锆氢化物，

双(茂基)新戊基锆氢化物，

双(甲基茂基)锆单氯化单氢化物，

双(茛基)锆单氯化单氢化物，

双(茂基)锆二氯化物，

双(茂基)锆二溴化物，

双(茂基)甲基锆单氯化物，

双(茂基)乙基锆单氯化物，

双(茂基)环己基锆单氯化物，

双(茂基)苯基锆单氯化物，

双(茂基)苄基锆单氯化物，

双(甲基茂基)锆二氯化物，

双(戊基甲基茂基)锆二氯化物，

双(茛基)锆二氯化物，

双(茛基)锆二溴化物，

双(茂基)锆二苯化物,
双(茂基)锆二苄化物,
双(茂基)甲氧锆氯化物,
双(茂基)甲氧基锆氯化物,
双(茂基)乙氧基锆氯化物,
双(茂基)丁氧基锆氯化物,
双(茂基) α -乙基己氧基锆氯化物,
双(茂基)甲基锆乙氧化物,
双(茂基)甲基锆丁氧化物,
双(茂基)乙基锆乙氧化物,
双(茂基)苯基锆乙氧化物,
双(茂基)苄基锆乙氧化物,
双(甲基茂基)乙氧基锆氯化物,
双(茛基)乙氧基锆氯化物,
双(茂基)乙氧基锆,
双(茂基)丁氧基锆,
双(茂基) α -乙基己氧基锆,
双(茂基)苯氧基锆氯化物,
双(茂基)环己氧基锆氯化物,
双(茂基)苯基甲氧基锆氯化物,
双(茂基)甲基锆苯基甲氧化物,
双(茂基)三甲硅氧烷基锆氯化物,
双(茂基)三苯基硅氧烷基锆氯化物,
双(茂基)硫代苯基锆氯化物,

双(茂基)硫代乙基锆氯化物,
双(茂基)双(二甲基酰胺)锆,
双(茂基)二乙基酰胺锆氯化物,
乙烯基双(茛基)乙氧基锆氯化物,
乙烯基双(4, 5, 6, 7—四氢—1—茛基)乙氧基锆氯化物,
乙烯基双(茛基)二甲基锆,
乙烯基双(茛基)二乙基锆,
乙烯基双(茛基)二苯基锆,
乙烯基双(茛基)二苄基锆,
乙烯基双(茛基)甲基锆单溴化物,
乙烯基双(茛基)乙基锆单氯化物,
乙烯基双(茛基)苄基锆单氯化物,
乙烯基双(茛基)甲基锆单氯化物,
乙烯基双(茛基)锆二氯化物,
乙烯基双(茛基)锆二溴化物,
乙烯基双(4, 5, 6, 7—四氢—1—茛基)二甲基锆,
乙烯基双(4, 5, 6, 7—四氢—1—茛基)甲基锆单氯化物,
乙烯基双(4, 5, 6, 7—四氢—1—茛基)锆二氯化物,
乙烯基双(4, 5, 6, 7—四氢—1—茛基)锆二溴化物,
乙烯基双(4—甲基—1—茛基)锆二氯化物,
乙烯基双(5—甲基—1—茛基)锆二氯化物,
乙烯基双(6—甲基—1—茛基)锆二氯化物,
乙烯基双(7—甲基—1—茛基)锆二氯化物,
乙烯基双(5—甲氧基—1—茛基)锆二氯化物,

乙烯基双(2, 3-二甲基-1-茛基)锆二氯化物,
乙烯基双(4, 7-二甲基-1-茛基)锆二氯化物,
乙烯基双(4, 7-二甲氧基-1-茛基)锆二氯化物,
乙烯基双(茛基)锆二甲氧化物,
乙烯基双(茛基)锆二乙氧化物,
乙烯基双(茛基)甲氧基锆氯化物,
乙烯基双(茛基)乙氧基锆氯化物,
乙烯基双(茛基)甲基锆乙氧化物,
乙烯基双(4, 5, 6, 7-四氢-1-茛基)锆二甲氧化物,
乙烯基双(4, 5, 6, 7-四氢-1-茛基)锆二乙氧化物,
乙烯基双(4, 5, 6, 7-四氢-1-茛基)甲氧基锆氯化物,
乙烯基双(4, 5, 6, 7-四氢-1-茛基)乙氧基锆氯化物,
乙烯基双(4, 5, 6, 7-四氢-1-茛基)甲基锆乙氧化物。

关于钛化合物如下列所示:

双(茂基)钛单氯化单氢化物,
双(茂基)甲基钛氢化物,
双(茂基)苯基钛氯化物,
双(茂基)苄基钛氯化物,
双(茂基)钛氯化物,
双(茂基)钛二苄化物,
双(茂基)乙氧基钛氯化物,
双(茂基)丁氧基钛氯化物,
双(茂基)甲基钛乙氧化物,
双(茂基)苯氧基钛氯化物,

双(茂基)三甲基硅氧烷基钛氯化物,
双(茂基)硫代苯基钛氯化物,
双(茂基)双(二甲基酰胺)钛,
双(茂基)乙氧基钛,
乙烯基双(茛基)钛二氯化物,
乙烯基双(4, 5, 6, 7—四氢—1—茛基)钛二氯化物。

关于铪化合物如下列所示:

双(茂基)铪单氯化单氢化物,
双(茂基)乙基铪氢化物,
双(茂基)苯基铪氯化物,
双(茂基)铪二氯化物,
双(茂基)铪二苄化物,
双(茂基)乙氧基铪氯化物,
双(茂基)丁氧基铪氯化物,
双(茂基)甲基铪乙氧化物,
双(茂基)苯氧基铪氯化物,
双(茂基)硫代苯基铪氯化物,
双(茂基)双(二乙基酰胺)铪,
乙烯基双(茛基)铪二氯化物,
乙烯基双(4, 5, 6, 7—四氢—1—茛基)铪二氯化物。

上述烯烃聚合用固体触媒,对于烯烃聚合物,特别对于乙烯聚合物和乙烯和 α -烯烃共聚物的制造非常有效。用本发明的触媒进行聚合的烯烃是碳原子数为2至20的 α -烯烃,例如乙烯、丙烯、1—丁烯、1—己烯、4—甲基—1—戊烯、1—辛烯、1—癸烯、

1—十二烯、1—十四烯、1—十六烯、1—十八烯、1—二十烯等。其中最适合于乙烯的聚合或乙烯和碳原子数为3至10的 α -烯烃的共聚合。

关于用上述固体触媒进行烯烃聚合的方法，通常是采用气相或悬浮聚合。对于悬浮聚合，可以以惰性烃类作为溶剂，也可以烯烃本身作为溶剂。

关于烃类溶剂，具体的是：丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、辛烷、癸烷、十二烷、十六烷、十八烷等的脂肪族烃，环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、环辛烷等的脂环族烃、灯油、轻油等的石油馏份。

当采用上述烯烃聚合用固体触媒进行烯烃的悬浮聚合法时，一般的聚合温度为 -50 至 120°C ，较好为 0 至 100°C 的范围。

当采用上述烯烃聚合用固体触媒进行烯烃的气相聚合时，一般的聚合温度为 0 至 120°C ，较好为 20 至 100°C 的范围。

当采用上述烯烃聚合用固体触媒进行悬浮聚合或气相聚合法时，使用过渡金属化合物的比例是在聚合反应体系内过渡金属原子的浓度通常为 10^{-8} 至 10^{-2} 克原子/升，较好为 10^{-7} 至 10^{-3} 克原子/升。

还有，进行上述聚合反应时，同时采用铝氧烷和通式为 $\text{R}^h_p \text{R}^i_q \text{AlX}_{3-p-q}$ 的有机铝化合物，（式中， R^h 是碳原子数为1至10的烃基，较好为碳原子数为1至6的烷基、链烯基、环烷基或芳基， R^i 是碳原子数为1至6的烷氧基、芳氧基， X 是卤原子， $3 \geq p > 0$ ， $2 \geq q \geq 0$ ）。特别是三异丁基铝和异戊二烯铝这种具有支链的有机铝化合物的加入，会有提高聚合活性的效果。

关于聚合压力，通常在常压至 100 公斤/厘米²，较好的在2

至 50 公斤/厘米²的加压条件下进行。至于聚合方式，可采用间断式、半连续式、连续式的各种方式。聚合也可在不同的反应条件下分二段以上进行。

关于上述烯烃的聚合方法，在上述固体触媒存在下最好将烯烃先进行预聚合，预聚合时固体触媒中的 (A) 周期表 IV B 的过渡金属化合物触媒成分的量 1 毫克原子可聚合 1 至 1,000 克，较好为 5 至 500 克，最好为 10 至 200 克的 α -烯烃。预聚合时，所用的烯烃是乙烯和碳原子数为 3—20 的 α -烯烃，例如丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯等，以乙烯或乙烯和少量的 α -烯烃较佳。

预聚合的温度为 -20°C 至 70°C，较好为 -10°C 至 60°C，最好为 0°C 至 50°C 的范围。

处理方式可采用间断式或连续式，可以在常压或加压下进行。在预聚合时也可以加入氢之类的分子量调节剂，但最好使预聚体在 135°C 萘烷中的特性粘度 (η) 控制在至少 0.2 分升/克以上，较好为 0.5 至 2.0 分升/克。

预聚合可在无溶剂或惰性烃类溶剂下进行。从操作观点上说，最好在惰性烃类溶剂下进行预聚合。关于预聚合用的惰性烃类溶剂是对于铝氧烷不溶甚至难溶的溶剂，如上述所举例子的溶剂。

关于在预聚合时的预聚合反应体系内所用固体触媒的浓度，通常在固体触媒中的过渡金属原子的浓度为 10^{-6} 至 1 克原子/升，较好为 10^{-4} 至 10^{-2} 克原子/升的范围。

实施例

下面的实施例是对本发明的具体说明。

铝氧烷的合成

在一个400毫升带有搅拌器的玻璃烧瓶内先以氮气充分置换加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 37克和甲苯125毫升，冷却到0℃时，在1小时内滴入含有三甲基铝50毫升的甲苯125毫升，然后在3小时内升温到40℃，在此温度下反应48小时。反应后，过滤，进行固液分离，从分离液中用蒸发器蒸发掉低沸点物，残留固体中加入甲苯，作为甲苯溶液收集。

然后，从其在苯中凝固点的下降求得分子量为884，即铝氧烷的聚合度为15。

实施例1

微粒状铝氧烷的制备

在一个能进行减压并带有搅拌器的300毫升反应器内，加入含有相当于100毫摩尔Al原子的甲基铝氧烷的67毫升甲苯溶液，然后在室温下于0.5小时内加入100毫升的精制正一癸烷就可析出甲基铝氧烷。其次，用真空泵使反应器内的压力减为4毛，在3小时内使反应器内的温度上升到35℃，反应器内的甲苯除去后，甲基铝氧烷被进一步析出。用过滤器过滤此反应液，除去液体部分就可得到微粒状铝氧烷。此微粒状铝氧烷的平均粒径为 $29\mu\text{m}$ ，比表面积为 $168\text{米}^2/\text{克}$ ，在25℃下对于正一己烷的溶解比例为1.3摩尔%。

固体触媒的制备

将此微粒状铝氧烷再悬浮到正一癸烷中，加入含有0.2毫摩尔双(茂基)锆氯化物的5毫升甲苯溶液，在室温下约混合1小时后用过滤器除去液体部分就可制得烯烃聚合用固体触媒。

此固体触媒中含有 Zr 量为 0.6 重量%、Al 为 4.7 重量%，在显微镜下观察到平均粒径约 $30\ \mu\text{m}$ ，比表面积为 $171\ \text{米}^2/\text{克}$ ，密度为 $1.18\ \text{克}/\text{毫升}$ 。

预聚合

在一个带有搅拌器的 400 毫升反应器内，将 100 毫升精制的正一癸烷和相当于 1 毫摩尔 Zr 的上述固体触媒，在氮气保护下加入反应器内，然后以 4 标准升/时的速度加乙烯 1 小时，并保持在此期间的温度为 20°C 。乙烯加入后，体系用氮气置换，再用精制的己烷洗涤一次，最后用己烷使之再度成悬浮状，并在触媒瓶内保存。

聚合

在一个容积为 2 升的聚合釜内，先用氮气充分置换，加入 2.50 克分散剂氯化钠，加热到聚合釜内温度为 90°C 同时，在 2 小时内，用真空泵减压到 $50\ \text{mmHg}$ 以下，随后聚合釜的温度下降到 75°C ，聚合釜内用乙烯置换后加入上述进行预聚合的固体触媒成分（按锆原子换算为 0.01 毫摩尔的量），使聚合釜成密闭体系，加入 50 标准毫升氢，用乙烯将聚合釜内的压力上升到 $8\ \text{公斤}/\text{厘米}^2$ ，搅拌速度提高到 $300\ \text{rpm}$ ，在 80°C 下聚合 1 小时。

聚合终了后，从聚合釜内排出全部的聚合物及氯化钠，投入约 1 升的水中。搅拌 5 分钟后氯化钠全部溶解，而聚合物则浮在水面，收集此浮游聚合物，用甲醇洗涤干净后于 80°C 下减压干燥一夜，所得聚合物的量为 $147.8\ \text{克}$ ，MFR 为 $0.9\ \text{公克}/\text{分}$ ，表观堆积比重为 $0.44\ \text{克}/\text{毫升}$ ， $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 为 2.5。

比较例 1

在实施例 1 中，在含有甲基铝氧烷的 6.7 毫升甲苯中，不加精制

的正一癸烷，用真空泵将反应器内压力减压为4 托，反应器内的温度在3 小时内上升为35℃，从反应器内除去甲苯，析出甲基铝氧烷，所得的固体铝氧烷的比表面积为1.2 米²/克，在显微镜下观察其粒径为1 μm 到100 μm，粒子大小和形状不均匀。将此固体铝氧烷再悬浮在正一癸烷中，按实施例1 的同样方法制成载有Zr 的固体触媒。该固体触媒中Zr 的含量为0.6 重量%，Al 含量为48 重量%。

以下按实施例1 的同样方法，将乙烯进行预聚合再进行乙烯的气相聚合，所得结果列于表1。

实施例2

在实施例1 中，除溶解双茂基锆氯化物的溶剂以1, 2-二氯乙烷代替甲苯外，其余均按与实施例1 同样的方法制备微粒状铝氧烷。此微粒状铝氧烷的平均粒径为30 μm，比表面积为162 米²/克，25℃下在正一己烷中溶解比例为1.1 摩尔%，将此微粒状铝氧烷用实施例1 同样的方法制备固体触媒，进行预聚合和乙烯气相聚合，结果列于表1。

实施例3

在实施例1 中，除溶解甲基铝氧烷所用的溶剂以乙苯代替甲苯外，其余均按实施例1 同样的方法制备微粒状铝氧烷。此微粒状铝氧烷的平均粒径为30 μm，比表面积为168 米²/克，在25℃下在正一己烷中的溶解比例为2.2 摩尔%。将此微粒状铝氧烷用实施例1 同样的方法制备固体触媒，进行预聚合和乙烯气相聚合，结果列于表1。

实施例4

采用气相聚合将乙烯·己烯-1 进行共聚合。即采用实施例1 所

述的预聚合的固体触媒，将 10 毫升的己烯—1 在加入触媒成分后加入，并将聚合时间由 1 小时缩短到 20 分钟，其余与实施例 1 相同的方法进行乙烯·己烯—1 的共聚合，结果列于表 2。

实施例 5

采用实施例 1 的固体触媒进行悬浮聚合，即在 2 升的聚合釜内用乙烯充分置换，加入液化异丁烷 50 克升温到 60℃，按实施例 1 所述的以 0.008 毫摩尔锆原子换算的预聚合用固体触媒成分，加入到釜内，再加入 80 毫升的 4—甲基—1—戊烯和 50 标准升氢，再导入乙烯，保持聚合釜内压力为 3.5 公斤/厘米²表压约 1 小时，此时的温度控制为 70℃，1 小时后再向聚合釜内加入约 2 毫升甲醇，等聚合完全终止后进行卸压。回收制得的聚合物，在 80℃ 下进行一夜的减压干燥。得到的聚合物为 216.7 克，MFR 为 0.8 分克/分，表观堆积比重为 0.42 克/毫升，聚合物密度为 0.912 克/毫升， $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 为 2.8。

实施例 6

将含有甲基铝氧烷按铝原子换算为 500 毫摩尔的 300 毫升甲苯溶液，在保持温度为 50℃ 下，采用喷嘴直径为 0.25 毫米的二流体喷嘴的喷雾干燥器，用 120℃ 的热氮气并流喷雾，使其甲苯蒸发而制得固体状的铝氧烷粒子。此微粒状铝氧烷的平均粒径为 46 μm ，比表面积为 130 米²/克，在所得的铝氧烷粒子 5.8 克和正—癸烷 100 毫升的悬浮液中，于搅拌下加入含有 0.2 毫摩尔双（茂基）锆氯化物的 5 毫升甲苯溶液，在室温约混合 1 小时后，用过滤器除去液相部分制得烯烃聚合用固体触媒。

此固体触媒中的 Zr 含量为 0.6 重量%，Al 含量为 4.6 重量

表—1

实验号	触煤组成(重量%)		触煤粒径 μm	比表面积 m^2/g	聚合法	聚合活性 $\text{g-DE}/\text{mmZr}$	表观堆积密度 g/cm^3
	Zr	Al					
实施例1	0.6	4.7	30	171	气相法	14,800	0.44
比较例1	0.6	4.8	1-100	1.2	"	2,200	不能测定(0.1以下)
实施例2	0.6	4.6	28	168	"	14,000	0.44
实施例3	0.6	4.7	31	165	"	13,600	0.43

表—2

实验号	触煤组成(重量%)		触煤粒径 μm	比表面积 m^2/g	聚合法	聚合活性 $\text{g-DE}/\text{mmZr}$	表观堆积密度 g/cm^3	密度 g/cm^3
	Zr	Al						
实施例4	0.6	4.7	30	171	气相法	10,100	0.41	0.918
实施例5	"	"	"	"	悬浮法	27,100	0.42	0.912
实施例6	0.6	4.6	47	126	气相法	8,100	0.40	—
实施例7	0.9	4.6	31	158	气相法	16,300	0.45	—
实施例8	1.1	4.5	31	163	气相法	10,700	0.43	—
实施例9	"	"	"	"	气相法	14,300	0.44	—

%，用显微镜观察求得平均触媒粒径为 $47\ \mu\text{m}$ ，比表面积为 $126\ \text{米}^2/\text{克}$ ，用与实施例 1 同样的方法进行预聚合和乙烯气相聚合，结果列于表 2。

实施例 7

除按实施例 1 制备固体触媒时将双(茂基)锆二氯化物的用量由 0.2 毫摩尔变为 0.33 毫摩尔外，其余按实施例 1 同样的方法进行固体触媒的制备，预聚合和乙烯气相聚合，结果列于表 2。

实施例 8

按实施例除将制备固体触媒的双(茂基)锆二氯化物的用量由 0.2 毫摩尔变为 0.5 毫摩尔外，其余均与实施例 1 的同样的方法制备固体触媒，预聚合和气相乙烯聚合，结果列于表 2。

实施例 9

按实施例 8 的气相乙烯聚合，除了在即将加入进行预聚合的固体触媒之前加入 1.3 毫摩尔的三异丁基铝以外，其余均与实施例 8 同样的方法进行气相乙烯聚合，结果列于表 2。

实施例 10

微粒状铝氧烷的制备

在一个 300 毫升可进行减压带有搅拌器的反应器内，加入含有相当于 100 毫摩尔 Al 原子的上述甲基铝氧烷的 67 毫升甲苯溶液，然后在室温和搅拌下于 0.5 小时内加入 100 毫升精制的正—癸烷，就析出甲基铝氧烷。再用真空泵使反应器内减压为 4 托，将反应器内的温度约在 3 小时升到 $35\ ^\circ\text{C}$ ，除去反应器内的甲苯，甲基铝氧烷进一步析出。用过滤器过滤此反应液，除去液相部分后的固体部分再用 60 毫升己烷再成悬浮液，移入触媒瓶中保存。此微粒状铝氧烷的

平均粒径为 $2.9 \mu m$ ，比表面积为 $168 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，在 25°C 对于正一己烷的溶解比例为 1.3 摩尔%。

聚合

在完全用乙烯置换的容积为 2 升的聚合釜内加入精制的正一癸烷 1 升，升温到 45°C 后，加入含有上述微粒状铝氧烷（按 Al 原子换算为 3 毫摩尔 Al）和双（茂基）锆二氯化物 0.010 毫摩尔的 0.06 毫升 1, 2-二氯乙烷溶液，将温度上升到 80°C ，同时导入乙烯使压力升至 $8 \text{ 公斤}/\text{厘米}^2$ 表压，在 1 小时内进行聚合。结果得到 8.7 克聚乙烯粉末。

本发明是比表面积大、粒度均匀的微粒状铝氧烷及其制备方法。此微粒状铝氧烷对于烯烃的均聚合和共聚合具有很高的聚合活性，作为烯烃聚合用的固体触媒成分对烯烃进行聚合，能得到堆积比重大、粒度均匀、细粉末少、分子量分布窄、特别是对于共聚合时，可制得组份分布窄的聚合物和共聚物。