

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
B01J 31/22
C08F 10/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98803537.5

[43] 授权公告日 2003 年 6 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1110366C

[22] 申请日 1998.1.15 [21] 申请号 98803537.5

[30] 优先权

[32] 1997.1.31 [33] DE [31] 19703502.7

[86] 国际申请 PCT/EP98/00200 1998.1.15

[87] 国际公布 WO98/33591 德 1998.8.6

[85] 进入国家阶段日期 1999.9.21

[71] 专利权人 BASF 公司

地址 联邦德国路德维希港

[72] 发明人 M·O·克里斯藤 P·米勒

U·莫尔 P·克勒

[56] 参考文献

WO95/07939A 1995.03.23

审查员 晏 杰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵 红 温宏艳

权利要求书 1 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 非自燃固体

[57] 摘要

一种非自燃固体, 包含 a) 至少一种载体组分,
b) 至少一种本身可自燃的化合物, c) 至少一种惰性
液体和 d) 其它的组分, 如果需要。

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

1. 非自燃固体在烯烃聚合中用作催化剂的用途，该固体包含
 - a) 至少一种载体组分，
 - b) 至少一种本身自燃的化合物，
 - 5 c) 至少一种惰性液体。
2. 权利要求 1 中所要求的固体的用途，其中该固体还包含 d) 其它的组分。
3. 权利要求 1 中所要求的固体的用途，其中该固体是自由流动的。
4. 权利要求 1-3 中任一项所要求的固体的用途，其中组分 a) 选自
10 无机盐，无机氧化物和有机聚合物。
5. 权利要求 1-4 中任一项所要求的固体的用途，其中组分 b) 选自有机金属化合物和氢化物。
6. 权利要求 1-5 中任一项所要求的固体的用途，其中组分 c) 选自惰性有机溶剂。
- 15 7. 权利要求 2 中所要求的固体的用途，其中组分 d) 选自过渡金属配合物。
8. 权利要求 2 中所要求的固体的用途，其中组分 d) 选自金属茂化合物。
9. 根据权利要求 1-8 中任一项所要求的固体用于聚合 C₂-C₁₂ 链烷
20 -1-烯的用途。
10. 制备权利要求 2、7 和 8 中任一项所要求的固体的方法，其中混合组分 a)-d)，然后基本上除去所有的组分 c)，然后再次将一定用量的组分 c) 加入到干燥固体中，该用量足以使得该固体不自燃。

非自燃固体

本发明涉及一种非自燃固体，包含：

- 5 a) 至少一种载体组分，
b) 至少一种本身自燃的化合物，
c) 至少一种惰性液体和
d) 其它组分，如果需要。

10 本发明另外涉及了制备非自燃固体的方法和这样一种固体用于催化或化学计量式碳-碳键接或用于氢化的用途。

很久以前就知道，而且常常希望，将具有反应活性的化合物以化学或物理方式固定在载体材料上，由此提高它们对于特定化学过程的适应性。重要的工业规模的化学过程的实例为聚合，氢化或流体（例如液体或气体）的干燥。

15 在聚合方法中，例如，特别是在聚烯烃的生产中，使用了固体的、载体结合的齐格勒，菲利普或金属茂催化剂系统。这些催化剂的共同特征是它们一般包含引火的组分，结果催化剂可以自发地燃烧，尤其在氧化条件下，例如在空气的进口处。

20 这些固体（以聚烯烃催化剂为例来说明）的可自燃性妨碍或甚至完全阻止了它们在大规模工业方法中的使用。因为为了安全操作，必需采用通常花费昂贵且技术上复杂的特殊性保护措施。

还有，这些分类为自燃性物质的固体（尤其是聚烯烃催化剂）的运输也受到了很大地限制；例如，快件空运是不允许的。

25 W095/07939, W087/03889, W093/23439 和 W094/28034 公开了在悬浮液中制备载体结合的金属茂催化剂，随后除去溶剂和干燥固体得到自由流动的催化剂。W093/23439 规定干燥作为获得具有有利特性的催化剂的必需步骤。现有技术的干燥催化剂具有自燃的缺点。

干燥固体尤其是聚合催化剂的润湿，通常会导致催化剂具有不需要的性能，例如催化活性减低或形成很难计量的块状物。

30 因此，本发明的一个目的是提供各种固体，尤其是可流动的聚烯烃催化剂，它们是非自燃的，而且事实上没有减弱它们的其它相关性能。

我们已经发现这个目的可通过一种含有以下组分的非自燃固体

来达到，

- a) 至少一种载体组分，
- b) 至少一种本身自燃的化合物，
- c) 至少一种惰性液体和
- 5 d) 其它组分，如果需要。

这种固体以下称之为“新型固体”。我们已经发现制备新型固体的一种方法，其中混合组分 a) - d)，和然后除去一些组分 c)。我们也发现制备新型固体的一种方法，其中混合组分 a) - d)，然后实际上除去所有的组分 c)，再然后组分 c) 又一次被加入到干燥固体中，其
10 添加量以使得这种固体不自燃。我们还已经发现这种新型固体能用作催化或化学计量式碳-碳键接或用于氢化或液体的干燥。

载体组分 a) 的变化范围很宽。所有的有机或无机固体一般都是适合的，特别是那些多孔的团体。特别适合的无机载体组分 a) 的实例为粒状氧化物或盐类。特别适合的有机载体组分 a) 为粒状聚合物。

15 粒状有机载体材料 a) 的实例为聚烯烃，例如聚乙烯，聚丙烯，聚-1-丁烯和聚甲基-1-戊烯，和作为这些聚合物的基础的那些单体的共聚物，以及聚酯，聚酰胺，聚氯乙烯，聚丙烯酸酯，聚甲基丙烯酸酯和聚苯乙烯。尽管如此，优选粒状无机载体材料 a)，如多孔的氧化物，实例为 SiO_2 ， Al_2O_3 ， MgO ， ZrO_2 ， TiO_2 ， B_2O_3 ， CaO 和 ZnO 。金属卤化物
20 物（如 MgCl_2 ）是其它的适合载体。优选载体材料 a) 具有粒径 1 - 300 μm ，尤其是 30 - 70 μm 。特别优选的载体的实例为硅胶，最好是结构式 $\text{SiO}_2 \cdot a\text{Al}_2\text{O}_3$ 的那些，其中 a 为 0 - 2 范围内的数字，优选 0 - 0.5，即硅铝酸盐或二氧化硅。这类产品例如能从 Grace 以 Slica Gel 332 购得。

25 组分 b) 同样具有广泛的变化范围，它本身是自燃的且以它的自燃特性来定义。自燃是根据 UN 推荐技术标准 14.3 部分和 EEC 技术规范 92/69, A13 来定义，这将在实例中有长篇幅的论述。本定义范围内的化合物实例为有机金属化合物，金属氢化物或有机金属氢化物，主要为元素周期表中 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12, 123, 13, 14 和 15 族的那些
30 些（根据 1985 IUPAC 建议编号的族）。特别适合的组分 b) 的实例为有机锂，有机铝和有机硼。优选开链的和环状的铝氧烷化合物（根据 US-A 4, 794, 096 它们

可以通过将三烷基铝与水反应获得)。它们由 5-30 个以链的形式或环状形式连接的结构单元 $[-O-Al(R')-]$ 组成, 其中每个 R' 为 C_1-C_4 烷基, 优选甲基或乙基。铝氧烷化合物也可以与另外的烷基金属以混合物的形式存在, 优选与烷基铝。

- 5 也使用结构式 $Al(R')_3$ 的有机铝, 其中 R' 为氢, C_1-C_{10} -烷基, 优选 C_1-C_4 -烷基, 特别是甲基, 乙基或丁基。 R' 也可以是各在烷基中具有 1-10 个碳和在芳基中具有 6-20 个碳的芳烷基或烷芳基。烷基铝 $Al(R')_3$ 在其中 R' 为氟, 氯, 溴或碘时也是适合的, 条件是至少一个 R' 基为 C-有机基或氢。特别优选的化合物为三甲基铝, 三乙基
- 10 铝, 三异丁基铝, 氯化二异丁基铝和氯化二乙基铝。

组分 b) 可以单独或作为混合物用于新型固体中, 混合物的比例不是严格要求的。

组分 b) 一般是通过用液体和/或溶解的组分 b) 浸渍载体固体而被担载。适合于此目的的溶剂大体是构成组分 c) 的那些。

- 15 组分 c) 为惰性液体, 换言之, 是这样一种化合物, 即在标准条件下为液体且在标准条件下与组分 b) 不进行或进行非常缓慢的化学反应, 附带部分的或完全的组分 b) 的化学转化, 一般为分解, 或附带它本身的部分或完全的化学转化。部分化学转化一般是指所用纯物质 c) 约 10mol% 以下, 优选 3mol% 尤其是 1mol% 被转化。

- 20 用作组分 c) 的高度适合的化合物为惰性有机化合物, 诸如脂族的, 碳环的或芳族的烃。实例为正己烷, 正庚烷, 正辛烷, 异十二烷, 环己烷, 甲苯, 乙苯, 1-己烯, 1-戊烯, 1-庚烯和 1-辛烯, 优选正庚烷。当然也可以使用这些化合物的混合物或异构体作为组分 c), 尤其是市场上提供的那些, 例如来自 Shell 的 EC 180 或来自 Exxon 的
- 25 Isopar.

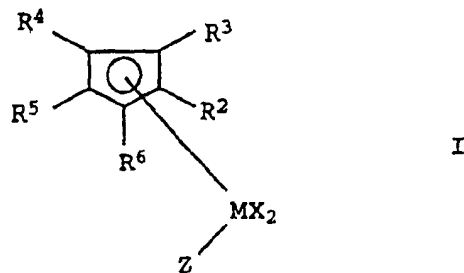
液体 c) 在包含 a) - c) 和选择性使用的 d) 的新型固体中的含量恰好使得 c) 不再自燃但仍然是可流动的, 即实质上不含有粗糙组分。根据目前的常识, 液体 c) 的含量尤其取决于组分 b) 的自然倾向。

- 新型固体通常包含 10-70wt% 的 c), 优选 25-60wt% 和特别是
- 30 30-40wt% 的 c), 基于不含有 c) 的固体, 这通过气相色谱法来测定。

基于新型固体, 聚合催化剂, 优选烯烃聚合催化剂, 正常还包含一种过渡金属组分 d)。

特别适合的过渡金属组分 d) 的实例为过渡金属钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼和钨的卤化物，优选氯化物，或它们的烷氧基化物，优选甲氧基化物，乙氧基化物或异丙氧基化物。更尤其优选的组分 d) 为金属茂配合物，即具有至少一个环戊二烯基配体或至少一个从环戊二烯基结构单元得到的配体的过渡金属化合物。

特别适合的金属茂配合物为具有结构式 I 的那些



其中

M 为钛、锆、铪、钒、铌或钽

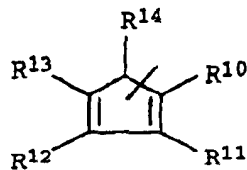
10 X 为氟、氯、溴、碘、氢、 $C_1 - C_{10}$ 烷基、 $C_6 - C_{15}$ 芳基，在烷基中具有 1 - 10 个碳和芳基中具有 6 - 20 个碳的烷芳基， $-OR^7$ 或 $-NR^7R^8$ ，其中

R^7 和 R^8 为 $C_1 - C_{10}$ 烷基， $C_6 - C_{15}$ 芳基，烷芳基，芳烷基，氟代烷基或氟代芳基，其各在烷基中具有 1 - 10 个碳和芳基中具有 6 - 20 个碳原子，

$R^2 - R^6$ 为氢， $C_1 - C_{10}$ 烷基，五到七元环烷基，后者进而可携带 $C_1 - C_{10}$ 烷基作为取代基， $C_6 - C_{15}$ 芳基或芳烷基，其中两个相邻基团可以一起是饱和或不饱和的 4 - 15 个碳的环状基团，或为 $Si(R^9)_3$ ，其中

R^9 为 $C_1 - C_{10}$ 烷基， $C_3 - C_{10}$ 环烷基， $C_6 - C_{15}$ 芳基，

20 Z 为 X 或

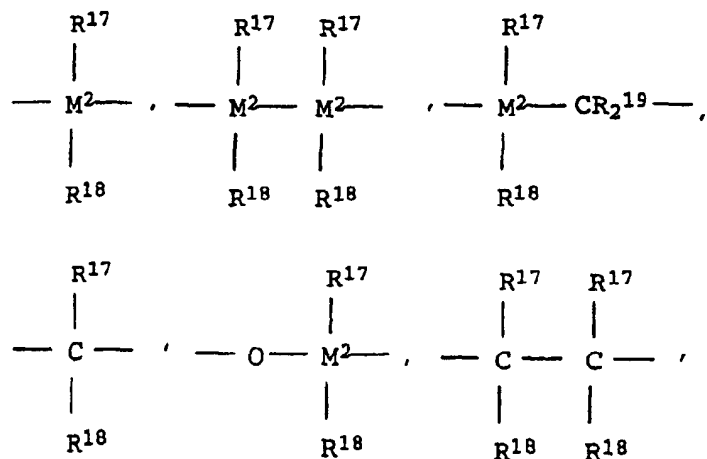


其中

$R^{10} - R^{14}$ 为氢, $C_1 - C_{10}$ 烷基, 五到七元环烷基, 后者进而可携带 $C_1 - C_{10}$ 烷基作为取代基, $C_6 - C_{15}$ 芳基或芳烷基和其中两个相邻基团可以都是饱和或不饱和的 4-15 个碳的环状基团, 或为 $Si(R^{15})_3$, 其中

5 R^{15} 为 $C_1 - C_{10}$ 烷基, $C_6 - C_{15}$ 芳基或 $C_3 - C_{10}$ 环烷基, 或其中 R^5 基团和 Z 一起形成 $-R^{16}-A-$ 基, 其中

R^{16} 为



10 $=BR^{17}$ 、 $=AlR^{17}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{17}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{17}$ 或 $=P(O)R^{17}$,

其中

15 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 可以相同或不同并且为氢, 卤素, $C_1 - C_{10}$ 烷基, $C_1 - C_{10}$ 氟代烷基, $C_6 - C_{10}$ 氟代芳基, $C_6 - C_{10}$ 芳基, $C_1 - C_{10}$ 烷氧基, $C_2 - C_{10}$ 链烯基, $C_7 - C_{40}$ 芳烷基, $C_8 - C_{40}$ 芳基链烯基或 $C_7 - C_{40}$ 烷芳基, 或其中两个相邻基团在每种情况下与连接它们的原子形成一个环, 和

M^2 为硅, 锆或锡,

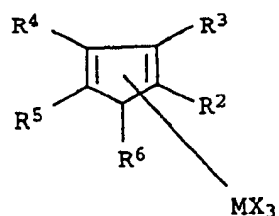
A 为 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>NR^{20}$ 或 $>PR^{20}$, 其中

R^{20} 为 $C_1 - C_{10}$ 烷基, $C_6 - C_{15}$ 芳基, $C_3 - C_{10}$ 环烷基, 烷芳基或 $Si(R^{21})_3$,

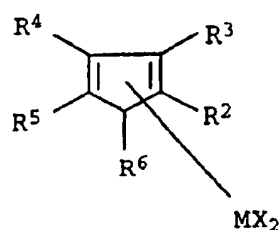
20 R^{21} 为氢, $C_1 - C_{10}$ 烷基, $C_6 - C_{15}$ 芳基, 该芳基进而可被 $C_1 - C_4$ 烷基取代, 或为 $C_3 - C_{10}$ 环烷基,

或其中基团 R^5 和 R^{13} 一起形成 $-R^{16}$ -基团。

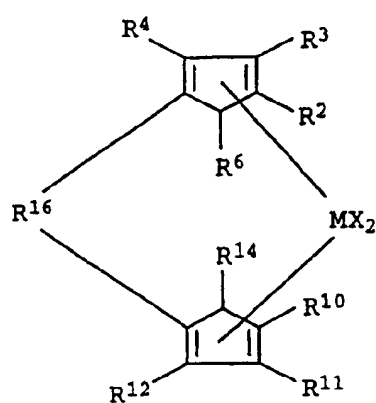
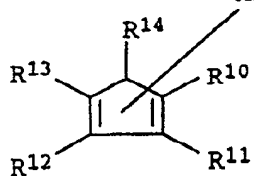
在结构式 I 的金属茂化合物中，优选以下这些：



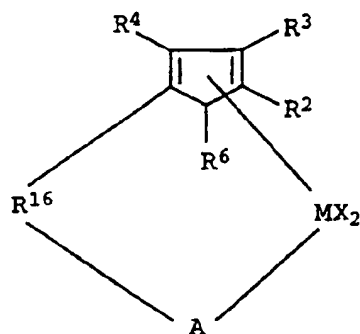
Ia



Ib,



Ic 和



Id

在具有结构式 I 的金属茂配合物中，优选含有作为配位体的两个

(可能是桥接的)芳环体系的那些过渡金属配合物,即特别是结构式 Ib 和 Ic 的过渡金属配合物。

基团 X 可以是相同或不同的,但优选是相同的。

在结构式 Ia 的化合物中,优选满足以下条件的那些:

- 5 M 为钛, 锆或钪,
X 为氯, $C_1 - C_4$ -烷基或苯基, 和
 $R^2 - R^6$ 为氢或 $C_1 - C_4$ -烷基。

在结构式 Ib 的化合物中,优选满足以下条件的那些:

- 10 M 为钛, 锆或钪,
X 为氯, $C_1 - C_4$ -烷基或苯基,
 $R^2 - R^6$ 为氢, $C_1 - C_4$ -烷基或 $Si(R^9)_3$ 和
 $R^{10} - R^{14}$ 为氢, $C_1 - C_4$ -烷基或 $Si(R^{15})_3$ 。

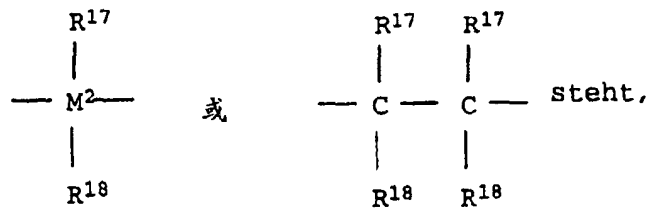
特别适合的化合物是结构式 Ib 中环戊二烯基相同的那些。

特别适合的化合物的实例包含:

- 15 二氯·双(环戊二烯基)合锆,
二氯·双(戊基甲基环戊二烯基)合锆,
二氯·双(甲基环戊二烯基)合锆,
二氯·双(乙基环戊二烯基)合锆,
二氯·双(正丁基环戊二烯基)合锆,
20 二氯·双(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)合锆,
以及相应的二甲基合锆化合物。

在结构式 Ic 的化合物中,特别适合的是满足以下条件的那些:

- R^2 和 R^{10} 是相同的而且是氢或 $C_1 - C_{10}$ -烷基,
 R^6 和 R^{14} 是相同的而且是氢, 甲基, 乙基, 异丙基或叔丁基,
25 R^3, R^4, R^{11} 和 R^{12} 定义如下:
 R^4 和 R^{12} 为 $C_1 - C_4$ 烷基,
 R^3 和 R^{11} 为氢,
或两个相邻基团 R^3 和 R^4 及 R^{11} 和 R^{12} 一起为 4-12 个碳的环状基
团,
30 R^{16} 为



M 为钛, 锆或铪和

5 X 为氯, C₁-C₄-烷基或苯基。

特别适合的配合物化合物的实例包含:

二氯·二甲基甲硅烷二基双(环戊二烯基)合锆,

二氯·二甲基甲硅烷二基双(茚基)合锆,

二氯·二甲基甲硅烷二基双(四氢茚基)合锆,

10 二氯·亚乙基双(环戊二烯基)合锆,

二氯·亚乙基双(茚基)合锆,

二氯·亚乙基双(四氢茚基)合锆,

二氯·四甲基亚乙基-9-茚基环戊二烯基合锆,

15 二氯·二甲基甲硅烷二基双(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)合
锆,

二氯·二甲基甲硅烷二基双(3-叔丁基-5-乙基环戊二烯基)合
锆,

二氯·二甲基甲硅烷二基双(2-甲基茚基)合锆,

二氯·二甲基甲硅烷二基双(2-异丙基茚基)合锆,

20 二氯·二甲基甲硅烷二基双(2-叔丁基茚基)合锆,

二氯·二乙基甲硅烷二基双(2-甲基茚基)合锆,

二氯·二甲基甲硅烷二基双(3-甲基-5-甲基环戊二烯基)合锆,

二氯·二甲基甲硅烷二基双(3-乙基-5-异丙基环戊二烯基)合
锆,

25 二氯·二甲基甲硅烷二基双(2-甲基茚基)合锆,

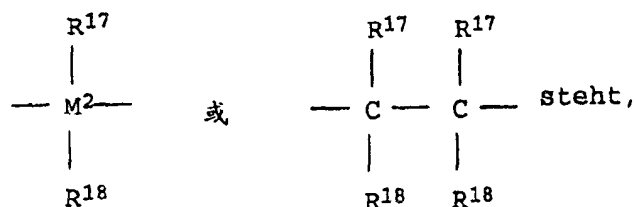
二氯·二甲基甲硅烷二基双(2-甲基苯并茚基)合锆,

二氯·二甲基甲硅烷二基双(2-乙基苯并茚基)合锆,

- 二氯·甲基苯基甲硅烷二基双(2-乙基苯并茚基)合锆,
 二氯·甲基苯基甲硅烷二基双(2-甲基苯并茚基)合锆,
 二氯·二苯基甲硅烷二基双(2-甲基苯并茚基)合锆,
 二氯·二苯基甲硅烷二基双(2-乙基苯并茚基)合锆, 和
 5 二氯·二甲基甲硅烷二基双(2-甲基茚基)合锆, 以及相应的二
 甲基合锆化合物。

在结构式 Id 的化合物中, 被提及为特别适合的是满足以下条件的
 的那些:

- M 为钛或锆,
 10 X 为氯, C₁-C₄-烷基或苯基,
 R¹⁶ 为



A 为 -O-, -S-, >NR²⁰

和

- R²-R⁴ 和 R⁶ 为氢, C₁-C₁₀-烷基, C₃-C₁₀-环烷基, C₆-C₁₅-芳
 15 基或 Si(R⁹)₃, 或其中两个相邻基团为 4-12 个碳的环状基团。

这类配合物化合物能通过本身已知的方式合成, 优选将适当取代
 的环烃阴离子与钛、锆、钪、钒、铌或钽的卤化物反应的方法。

尤其, 相应的制备技术的实例描述在“有机化学杂志”, 369
 (1989), 359-370 中。

- 20 使用不同的金属茂配合物的混合物也是可行的。

新型固体, 尤其是以它为基础的聚合催化剂, 可另外包含一种形
 成金属茂离子的化合物作为组分 d)。这个组分既可从化合物 b) 中选
 择, 优选铝氧烷, 尤其是甲基铝氧烷, 如果需要, 除了 b) 以外, 也可
 从以下化合物中选择。

- 25 形成金属茂离子的适合的化合物为强、中性路易斯酸, 具有路易
 斯酸阳离子的离子化合物, 以及有布朗斯台德酸作为阳离子的离子化
 合物。

优选的强、中性路易斯酸为具有结构式 II 的化合物:



其中

M^3 为元素周期表第 III 主族元素, 尤其是 B, Al, Ga, 优选 B,

5 和

X^1, X^2 和 X^3

为氢, $C_1 - C_{10}$ -烷基, $C_6 - C_{15}$ -芳基, 烷芳基, 芳烷基, 卤代烷基或卤代芳基, 各在烷基中有 1-10 个碳和在芳基中有 6-20 个碳, 或者为氟, 氯, 溴或碘, 尤其是卤代芳基, 优选五氟苯基。

10 特别优选的具有结构式 II 的化合物是其中 X^1, X^2 和 X^3 相同的那些, 优选三(五氟苯基)甲硼烷。

适合的具有路易斯酸阳离子的离子化合物是具有结构式 III 的化合物:



15 其中

Y 为元素周期表中 I-VI 主族元素或 I-VIII 副族元素,

$Q_1 - Q_z$ 为具有单价负电荷的基团, 例如 $C_1 - C_{28}$ -烷基, $C_6 - C_{15}$ -芳基, 烷芳基, 芳烷基, 卤代烷基或卤代芳基, 其各在芳基中具有 6-20 个碳和在烷基中具有 1-28 个碳, 或为任选被 $C_1 - C_{10}$ -烷基取代的 $C_1 - C_{10}$ -环烷基, 或者为卤素, $C_1 - C_{28}$ -烷氧基, $C_6 - C_{15}$ -芳氧基, 甲硅烷基或巯基,

a 为 1-6 的整数,

z 为 0-5 的整数, 和

d 相当于 a-z 之差值但大于或等于 1。

25 碳镧阳离子, 氧镧阳离子和铈阳离子, 以及阳离子过渡金属配合物是特别适合的。特别提及三苯基甲基阳离子, 银阳离子和 1,1'-二甲基二茂铁基阳离子。优选它们具有非配位反离子, 尤其在 WO 91/09882 规定的硼化合物, 优选四(五氟代苯基)硼酸酯。

30 有布朗斯台德酸作为阳离子和优选同样有非配位反离子的离子化合物在 WO 91/09882 中进行了说明, 优选的阳离子为 N,N-二甲基苯铵。

以下是制备新型固体的合适方法。

载体固体 a), 优选多孔的无机氧化物, 尤其硅胶, 被悬浮在惰性液体 c) 中, 惰性液体优选脂族的、碳环的或芳族的烃, 尤其是庚烷和/或甲苯。组分 b) — 优选元素周期表中第 3 族的有机金属化合物或
5 以上定义的铝氧烷, 优选甲基铝氧烷, 或为其它的可以相互产生化学反应的组分 b) 和 d) 的混合物 — 被加入悬浮液中。组分 b) 和, 如果需要的话, d) 两者也可以作为溶液存在, 在惰性有机溶剂中优选例如脂族的, 碳环的烃或芳族的烃, 即正己烷, 正庚烷, 异十二烷, 甲苯或乙基苯。反应的温度不是严格要求的。组分 a), b) 和 c), 以及 d) (如果使用) 通常在 $-70-120^{\circ}\text{C}$ 下反应, 优选 $0-50^{\circ}\text{C}$ 。

10 随后, 基本上所有的溶剂 c) 都被除去, 剩下的固体通常在 $20-120^{\circ}\text{C}$ 下干燥, 再加入定量的组分 c) (变化方法 A), 或在新型固体中组分 c) 的量通过不完全脱除确定在所需要的水平上(变化方法 B)。在变化方法 A 中加入的液体 c) 可以但不必在化学性质上等同于最初存在于混合物中的液体 c)。

15 制备非自燃性固体聚合催化剂(优选用于烯烃聚合)的高度适合的方法如下。

载体固体 a), 优选多孔的无机氧化物, 尤其是硅胶, 被悬浮在惰性液体中, 该惰性液体优选为脂族的, 碳环的或芳族的烃, 尤其是庚烷和/或甲苯。组分 b) — 优选元素周期表中第 3 族的有机金属氧化物, 如三 C_1-C_{10} 烷基铝化合物, 尤其三甲基铝或以上定义的铝氧烷,
20 优选甲基铝氧烷 — 被加入到悬浮液中。组分 b) 也可以作为溶液存在, 优选存在于惰性有机溶剂中, 例如脂族的, 碳环的或芳族的烃, 即正己烷, 正庚烷, 异十二烷, 甲苯或乙苯。反应的温度不是严格要求的。组分 a), b) 和 c) 通常在 $-70-120^{\circ}\text{C}$ 下、优选 $0-50^{\circ}\text{C}$ 下反应。
25 在该浸渍过程之后, 通常基本上除去所有的溶剂, 优选在 $20-120^{\circ}\text{C}$ 下, 尤其在 $40-80^{\circ}\text{C}$ 下干燥任何剩下的固体。干燥时间一般不严格要求, 通常在 $0.1-24$ 小时的范围内, 根据每批的量来决定。

然后以这种方式获得的固体通常与金属茂的溶液, 优选以上定义的双环戊二烯基化合物 Ib、Ic 的溶液, 尤其二氯·双(正丁基环戊二烯基)合锆, 二氯·双(异丁基环戊二烯基)合锆, 二氯·二甲基
30 硅烷二基双(茚基)合锆, 二氯·二甲基硅烷二基双(苯并茚基)合锆的溶液混合, 以及与形成金属茂离子的化合物, 优选甲基铝氧烷混

合。随后，溶剂 c) 通常几乎被完全除去，剩下的固体，优选在 20 - 120℃ 下，尤其是 40 - 80℃ 下干燥，再加入定量的组分 c) (变化方法 A)，或在新型固体中组分 c) 的量通过不完全脱除组分 c) 确定在所必需的水平上 (变化方法 B)。在变化方法 A 中加入的液体 c) 可以但不必在化学性质上等同于最初存在于混合物中的液体 c)。

这样获得的固体催化剂对于在 0.5 - 5000 巴压力范围和 -50 - 300℃ 下聚合 $C_2 - C_{12}$ 烷-1-烯是高度适合的。

在 $C_2 - C_{12}$ 烷-1-烯中，优选乙烯，丙烯，1-丁烯，1-戊烯，4-甲基-1-戊烯，1-己烯，1-庚烯，和 1-辛烯以及这些 $C_2 - C_{12}$ 烷-1-烯的混合物。特别优选丙烯的均或共聚物，丙烯在共聚物中的比例至少为 50mol-%。在共聚物当中，优选的那些包含乙烯或 1-丁烯或它们的混合物作为附加单体。优选的乙烯聚合物为 50 - 99.9mol-% 的乙烯和 0.1-50mol-% 的 $C_3 - C_{10}$ 烷-1-烯如丙烯，1-丁烯，1-己烯，1-辛烯，1-癸烯或这些 $C_3 - C_{10}$ 烷-1-烯的混合物的共聚物，混合物中的比例不是严格要求的。

制备聚合物的方法通常在 -50 - 300℃ 下，优选 0 - 150℃ 下，和在 0.5 - 5000 巴，优选 1 - 80 巴的压力范围下进行。

聚合能够在溶液，悬浮液，液体单体或气相中完成。聚合反应优选在液体单体中、在悬浮液中或在气相中进行，其中优选搅拌的气相或气相流化床技术。

该方法能以连续或间歇方式进行。适合的反应器包含连续运转的搅拌釜或流化床反应器；此外，如果需要，能使用一排串联的反应器 (反应器串联组)。

新型固体以缺乏自燃性而著称，自燃性已经根据 UN 推荐技术标准 14.3 部分和 EEC 技术规范 92/69, A13 进行了定义。然后将小量的本发明固体存放在空气中。如果它在 5 分钟内不自燃，那么被划分为非自燃。

新型固体 (优选由组分 a), b) 和 c) 组成的) 能用于干燥流体。这些流体的实例为单体，如以上定义的 $C_2 - C_{12}$ 烷-1-烯，例如乙烯，丙烯，1-丁烯和 1-己烯，以及有机溶剂，如构成组分 c) 的那些，例如正庚烷和甲苯。气体流体为惰性气体，优选氩，以及氮和気态烃，例如丙烷和丁烷。

实施例

实施例 1

制备干燥、担载的催化剂

在一个用氮气吹扫过的干燥反应器中，将 12.1Kg 硅胶 (Grace, SG332, 50 μ m) 悬浮在 90L 庚烷中，在恒温控制下调节到 20 $^{\circ}$ C。在 90 分钟的期间内，加入 33.9L 的 1M 三甲基铝 (TMA) 的庚烷溶液，在这个过程中温度不超过 40 $^{\circ}$ C。加完 TMA 后，连续搅拌 4 小时。悬浮液被过滤，固体产物用 20L 庚烷洗涤两次。在 50 $^{\circ}$ C 下干燥后，改性载体最后成为铝含量为 12wt% 的流动性粉末。

10 在 20 $^{\circ}$ C 下将 12.6kg 改性载体加入到搅拌了 20 分钟后的 131.3g 由二氯·双(正丁基环戊二烯基)合锆和 56L 的 1.53M 甲基铝氧烷/甲苯溶液组成的溶液中，混合物再搅拌 45 分钟。然后过滤，固体产物随后用 20L 庚烷洗涤两次。在 50 $^{\circ}$ C 下干燥后，可获得铝含量为 12.7wt% 和锆含量为 0.078wt% 的流动性粉末 (15.1kg)。因此，Al 与 Zr 的总摩尔比为 550:1。

实施例 2

制备庚烷-湿润的催化剂

a) 添加庚烷

20 适量的庚烷 (见表 1) 在搅拌下被加入到 10g 如实施例 1 中制备的催化剂中。随后搅拌混合物 2 小时。

b) 催化剂的控制干燥

重复实施例 1 的工序，只是催化剂干燥不完全，而是含有达 38wt% 的庚烷。

25 担载催化剂中的庚烷含量通过以下方法测定：将样品和甲苯混合，加入乙苯作为内标准，再用甲醇分解混合物和用冰冷却。庚烷随后通过气相色谱法测定。

实施例 3

可燃性测试

30 大约 2g 担载催化剂 (见表 1) 被快速倒入竖立有温度计的玻璃烧杯中。观察催化剂分解影响的温度变化；最高温度在大约 1 分钟后达到。

表 1 温度变化对担载催化剂的影响

庚烷含量 [wt%]	初始温度 [°C]	最高温度 [°C]	温度差异 [°C]
0	23.8	85.5	61.7
9	24.7	52.1	27.4
17	22.1	47.7	25.6
23	22.4	37.3	14.9
38	21.5	33.0	11.5

实施例 4

根据 UN 推荐技术标准 14.3 部分和 EEC 技术规范 92/69/EWG, A13, 以及 UN 专家委员会关于危险物品运输的推荐技术标准, 对于具有 38wt% 庚烷含量的催化剂的分类进行测试:

a) 对于自燃性的测试

少量催化剂在空气中 5 分钟不自燃, 所以它不是引火物质。

b) 通过 UNO 方法对于在金属丝篮中可自燃性的测试

催化剂被存放在 140°C 的对流炉中的具有 a) 10cm 和 b) 2.5cm 边长的两个立方金属丝篮中。它在两个实验中都自燃。

根据测试结果 4a 和 4b, 催化剂被分在如 UN 专家委员会关于危险物品运输的推荐技术标准所定义的 4.2 类中, 并分类为 II 类包装物品。结果, 空运是允许的。

对比实施例 4V

根据 UN 推荐技术标准 14.3 部分和 EEC 技术规范 92/69, A13 以及 UN 专家委员会关于危险物品运输的推荐技术标准, 对于有 0wt% 的庚烷含量的催化剂的分类进行测试:

对于自燃性测试

少量催化剂在空气中 5 分钟内自燃。因此它为引火物质, 那么空运是禁止的。

实施例 5

搅拌式 10L 钢制高压釜用氮气仔细吹扫, 并调节到 70°C 的聚合温度, 然后加入 4.5L 异丁烷。再然后, 567mg 具有 38wt% 庚烷含量的担载催化剂 (来自实施例 2) 用另外 0.5L 异丁烷吹扫进去, 注入乙烯

达到 38 巴的总压力。釜中的压力通过补充加入乙烯来保持恒定。90 分钟后，通过冷却高压釜来终止聚合反应。1230g 聚合物以易流动粉末形式获得。实验数据在表 2 给出。

对比实施例 5V

- 5 重复实施例 5 的工序，只是使用 402mg 的庚烷含量为 0wt% 的担载催化剂(来自实施例 1)。产物重量为 1380g。其它数据参见表 2。

实施例 6 - 8

重复实施例 5 的工序，只是使用庚烷含量为 9 - 23wt% 的载体催化剂。数据在表 2 列出。

表 2 用干的或庚烷湿润的担载催化剂来聚合乙烯

实施例	庚烷含量 [wt%]	催化剂的量 [mg]	聚乙烯的产量	生产率 [g/g]	η 聚乙烯 [0.1m ³ /kg] ([dl/g]) ^{b)}
5	38	567	1230	3550	3.87
5V	0	402	1380	3400	3.78
6	9	400	1490	4000	3.51
7a ^{c)}	17	546	1480	3450	3.40
7b ^{c)}	17	559	1620	3500	3.55
8a ^{c)}	23	631	1760	3600	3.65
8b ^{c)}	23	658	1750	3500	3.51

a) 生产率 = 聚乙烯产量 (g) : 非庚烷-湿润的催化剂的量 (g)

b) 根据 DIN53 733 测定

c) a = 与实施例 2 一样将庚烷加入到干燥催化剂中

b = 与实施例 2 一样将催化剂特定干燥到各庚烷含量