

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 4/658

C08F 10/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 00805548.3

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1219798C

[22] 申请日 2000.3.20 [21] 申请号 00805548.3

[30] 优先权

[32] 1999.3.25 [33] IT [31] MI99A000609

[86] 国际申请 PCT/EP2000/002471 2000.3.20

[87] 国际公布 WO2000/058368 英 2000.10.5

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.25

[71] 专利权人 波利玛利欧洲有限责任公司

地址 意大利布林迪西

[72] 发明人 F·曼寇尼 G·肯缇

A·扎尼拉托 A·默阿里

审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 4 页 说明书 26 页 附图 2 页

[54] 发明名称 用于 α -烯烃(共)聚合的双金属催
化剂

[57] 摘要

一种(共)聚合 α -烯烃的双金属催化剂,包括由元素周期表 1、2 或 13 族元素的氢化物或有机金属化合物构成的助催化剂和固体组分,该固体组分由至少 95wt% 的钛、镁、钪、锆、铝、氯和 R-COO 羧酸盐基团组成,其中 R 为含 1 至 30 个碳原子的脂族、环脂族或芳烃基团,其中至少 80% 的钛处于 +3 价氧化态,和至少 1% 的处于 +3 价氧化态的所述钛具有四面体配位几何形状。所述催化剂可借助在温度超过 200℃ 下进行的溶液聚合方法生产高分子量烯烃聚合物,特别是聚乙烯。

1. 一种用于 α -烯烃均聚合或共聚合的固体催化剂组分, 该固体催化剂组分至少 95 wt % 由钛, 镁, 至少一种选自铪和锆的金属, 铝, 氯和 R-COO-羧酸盐按如下摩尔比:

$M/Ti = 0.1-10.0$; $Mg/Ti=1.0-20.0$; $Al/Ti=0.01-6.0$;
 $Cl/Ti=2.0-70.0$; $R-COO/Ti=0.1-10.0$ 组成,

其中: R 为含 1 至 30 个碳原子的脂族、环脂族或芳族烷基, 和

M 为选自铪和锆或其混合物之一的金属,

其特征在于所述钛含量不超过 10wt%和至少 80 % 的钛处于+3 价氧化态, 此外, 至少 1 % 的+3 价氧化态的所述钛具有四面体配位几何形状。

2. 根据权利要求 1 的固体催化剂组分, 其特征在于具有如下摩尔比:

$M/Ti = 0.3-5.0$; $Mg/Ti=5.0-15.0$; $Al/Ti=0.1-3.0$; $Cl/Ti=20.0-50.0$;
 $R-COO/Ti=0.5-5.0$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 任何一项的固体催化剂组分, 其中 M 为铪。

4. 根据权利要求 1 或 2 任何一项的固体催化剂组分, 其中至少 90% 的钛处于+3 氧化态, 和 2 至 10 % 的所述处于 +3 氧化态的钛具有四面体配位几何构型。

5. 根据权利要求 1 或 2 任何一项的固体催化剂组分, 其中所述羧酸盐的基团 R 的碳原子数为 6 至 15 个碳原子。

6. 根据权利要求 1 或 2 任何一项的固体催化剂组分, 它 98 至 100 % 由钛、镁、至少一种选自铪和锆的金属、铝、氯和 R-COO 羧酸盐组成。

7. 一种如权利要求 1 所述的用于 α -烯烃均聚合或共聚合的固体催化剂组分的制备方法, 该固体催化剂组分至少 95 wt % 由钛, 镁, 至少一种选自铪和锆的金属, 铝, 氯和 R-COO-羧酸盐按如下摩尔比:

$M/Ti = 0.1-10.0$; $Mg/Ti=1.0-20.0$; $Al/Ti=0.01-6.0$;
 $Cl/Ti=2.0-70.0$; $R-COO/Ti=0.1-10.0$ 组成,

其中: R 为含 1 至 30 个碳原子的脂族、环脂族或芳族烃基, 和

M 为选自铪和锆或其混合物之一的金属,

其特征在于该方法包括如下连续步骤:

(i) 以总金属浓度 0.05 至 2.0mol/l 的比例制备至少一种镁化合物、一种钛化合物和选自锆和铪的金属 M 的化合物与选自脂族烃、环脂族烃或芳族烃的惰性有机液体的混合物, 其中至少一种所述化合物不可溶;

(ii) 通过将足够量的具有通式 $R-COOH$ (I) 的羧酸加入步骤 (i) 的所述混合物中, 其中 R 为含 1 至 30 个碳原子的脂族、环脂族或芳烃基团, 并将此混合物保持在合适的压力和温度条件下直至获得透明或轻微浑浊而无颗粒沉积物的溶液;

(iii) 将可用如下通式 (II) 表示的烷基氯化铝加入步骤 (ii) 获得的溶液中并与该溶液反应:



其中: R' 为含 1 至 20 个碳原子的线性或支化烷基, “n” 为 0.5 至 2.5 的十进位数;

该烷基氯化铝的加入量应至少足以使所述步骤 (ii) 的溶液中的至少 70% 的钛沉淀为固体化合物形式, 和

(iv) 将步骤 (iii) 中沉淀的固体从残余液体中分离出来, 由此获得所述固体催化剂组分。

8. 根据权利要求 7 的方法, 其中所述金属 M 为铪, 所述 $R-COOH$ 羧酸的基团 R 包括 6 至 15 个碳原子。

9. 根据前述权利要求 7 和 8 任何一项的方法, 其中步骤 (i) 中选自镁、铪和/或锆的至少两种化合物不溶于所述液体, 而是与其形成悬浮液。

10. 根据前述权利要求 7 和 8 任何一项的方法, 其中至少 50 wt % 的上述步骤 (i) 的化合物不溶于预选的惰性有机液体。

11. 根据前述权利要求 7 和 8 任一项的方法, 其中将镁和至少一种选自铪和锆的金属以颗粒固体或粉末态的氯化物形式加入步骤 (i) 混合物中。

12. 根据前述权利要求 7 和 8 任何一项的方法, 其中步骤 (ii) 中的溶解温度为 70 至 120℃。

13. 根据前述权利要求 7 和 8 任何一项的方法, 其中所述步骤 (ii) 按这样的方式进行, 即物料与外界无明显交换。

14. 根据前述权利要求 7 和 8 任何一项的方法, 其中在步骤 (iii) 中, 所述具有通式 (II) 的烷基氯化铝的下标 “n” 值为 0.9 至 2.1 的十进位数。

15. 根据前述权利要求 7 和 8 任何一项的方法, 其中用于所述步骤 (iii) 的烷基氯化铝为通过如下方程预测定的最小量的 1.1 至 2.0 倍:

$$(\text{mol AlR}'_n\text{Cl}_{(3-n)})_{\text{min.}} = 2/(3-n) \bullet [(4 \bullet \text{mol Ti} + 2 \bullet \text{mol Mg} + 4 \bullet \text{mol Hf} + 4 \bullet \text{mol Zr} - \text{mol Cl})_{\text{在步骤 (i) 中的}} + (\text{mol RCOOH})_{\text{在步骤 (ii) 中的}}]。$$

16. 根据前述权利要求 7 和 8 任何一项的方法, 其中, 在步骤 (iii) 中, 将烷基氯化铝加入在室温至温度 60℃ 范围内下操作的步骤 (ii) 的溶液中, 将获得的混合物加热并在温度 50 至 100℃ 下保持 45 至 180 分钟。

17. 一种用于均聚合或共聚合 α -烯烃的催化剂, 包括相互接触的三烷基铝或烷基卤化铝助催化剂和固体催化剂组分, 其特征在于所述固体催化剂组分由根据权利要求 1 的固体催化剂组分构成。

18. 根据权利要求 17 的催化剂, 其中所述助催化剂选自在烷基部分含 1 至 10 个碳原子的三烷基铝

19. 根据权利要求 18 的催化剂, 其中助催化剂中的铝与固体催化剂组分中的钛的原子比为 2:1 至 500:1。

20. 一种均聚合或共聚合 α -烯烃的方法, 包括在合适的催化剂存

在下，在低为 0.1-1.0 MPa、中为 1.0-10 MPa 或高为 10-150 MPa 的压力下、在温度 20 至 300℃ 下和非必要地在选自具有 6 至 10 个碳原子的脂族或环脂族烃的惰性稀释剂存在下聚合至少一种 α -烯烃，其特征在于所述催化剂为根据权利要求 18 的催化剂。

21. 根据权利要求 20 的聚合或共聚合方法，其中至少一种 α -烯烃为乙烯。

22. 根据权利要求 20 或 21 的均聚合或共聚合方法，其中将乙烯聚合得到线性聚乙烯，或将乙烯与具有 3 至 10 个碳原子的 α -烯烃共聚。

23. 根据权利要求 21 或 22 任何一项的均聚合或共聚合方法，其特征在于该均聚合或共聚合在温度 130 至 300℃ 和压力 1 至 25 MPa 下进行。

24. 根据权利要求 20 或 21 任何一项的均聚合或共聚合方法，其中聚合温度为 150 至 230℃。

用于 α -烯烃（共）聚合的双金属催化剂

技术领域

本发明涉及双金属催化剂、其制备方法和其在 α -烯烃（共）聚合法中的用途。

更具体地，本发明涉及用于齐格勒-纳塔型 α -烯烃（共）聚合的催化剂，包括含钛的固体组分和由元素周期表（通过 IUPAC 认可并由 CRC Press Inc. 在 1989 年出版）1、2 或 13 族氢化物或有机金属化合物构成的助催化剂。该催化剂可借助申请人提出的原始方法获得。

背景技术

已知乙烯或 α -烯烃通常可借助基于齐格勒-纳塔型催化剂的低、中或高压法聚合，由此得到具有高分子量的基本上为线性的聚合物。这些催化剂通常由元素周期表 4 至 6 族元素与元素周期表 1、2 或 13 族有机金属化合物或氢化物接触构成。

含过渡金属（通常为钛）、二价金属（通常为镁）、卤素（通常为氯）和非必要的电子给体的齐格勒-纳塔型催化剂的固体组分是现有技术中已知的。这些与有机金属铝化合物并用的固体化合物形成了对在低温度和压力下进行的乙烯（共）聚合方法具有活性的催化剂。例如，US 3,642,746 描述了通过将过渡金属化合物与用电子给体处理的二价金属卤化物接触获得的催化剂固体组分。根据 US4,421,674，通过将过渡金属化合物与氯化镁乙醇溶液的喷雾干燥产品接触，获得催化剂固体组分。

根据 UK1,401,708，催化剂固体组分通过卤化镁、过渡金属的非卤化化合物和卤化铝相互作用获得。US3,901,863 和 US4,292,200 描述了通过镁的非卤化化合物、过渡金属的非卤化化合物和卤化镁相互接触获得的催化剂的固体组分。

US4,843,049 和 EP-A 243,327 描述了一种在乙烯（共）聚合法中高活性的含钛、镁、铝、氯和烷氧基的固体催化剂，该（共）聚合法分别

在容器或管式反应器中在低压和低温下进行，或在高压和高温下用悬浮工艺进行。这些催化剂固体组分通常通过将氯化镁的乙醇溶液喷雾干燥得到活性载体，然后将其分别与四烷氧基钛或与四氯化钛和烷基氯化铝相互作用获得。

然而，上述所有催化剂尽管在方法中给出相对活性，但不完全令人满意，因为当考虑获得的聚合物或共聚物的某些性能，特别是与平均分子量，尤其是由高温法获得的聚烯烃的平均分子量相关的性能时，对于某些工业应用仍不令人满意。此外，仍然存在进一步改进上述催化剂活性的空间。

已尝试通过使用基于过渡金属混合物的催化剂改性烯烃聚合物或共聚物的性能。例如，EP-A 177, 189 和 EP-A 146, 507 都描述了包括钛和钪的齐格勒-纳塔催化剂的制备和用途，由此获得具有变宽（双模态）分子量分布的聚乙烯。制备这些催化剂的方法包括将钛和钪在两个分离的步骤中加入。

EP-A 523, 785 公开了加入羧酸镁和过渡金属羧酸盐键使获得的固体催化剂组分，与先有技术的那些催化剂相比，就其在低压和低温下、在高压高温和溶液中进行的乙烯与 α -烯烃（共）聚合的活性以及如此获得的聚合物性能而言，通常为改进的固体催化剂组分。制备这些含金属-羧酸盐键的催化剂借助这样一个复杂方法进行：该方法包括将预先制备的羧酸镁溶液与过渡金属在有机烃溶剂中混合。然而，该方法具有不能使催化剂中的金属之间的原子比例选择不完全自由的缺点，原因在于其在烃溶剂中的溶解性不同。

本申请人现在已发现：通过使用特殊的载在氯化镁上的齐格勒-纳塔型双金属催化剂，并采用在高温条件下具有高生产率的方法，可令人吃惊地获得具有高分子量的 α -烯烃的聚合物和共聚物，其中所述催化剂具有的另一优点是可采用特别简单和方便的制备方法。

发明内容

因此，本发明第一方面涉及用于 α -烯烃（共）聚合的固体催化剂组分，该固体催化剂组分由至少 95 wt %、优选 98 至 100 wt % 的钛，镁，至少一种选自钪和锆的金属，铝，氯和 R-COO-羧酸盐按如下摩尔比：

$M/Ti = 0.1-10.0$; $Mg/Ti=1.0-20.0$; $Al/Ti=0.01-6.0$;
 $Cl/Ti=2.0-70.0$; $R-COO/Ti=0.1-10.0$ 组成,

其中: R 为含 1 至 30 个碳原子的脂族、环脂族或芳族烃基, 和

M 为选自铅和锆或其混合物之一的金属, 优选为铅,

其特征在于至少 80%、优选至少 90% 的钛处于+3 价氧化钛, 此外, 至少 1%, 优选 2 至 10% 的处于+3 价氧化态的所述钛具有四面体配位几何形状。

所述羧酸盐的 R 基团的碳原子数不特别重要, 然而, 优选为 6 至 15 个。

用于本发明说明书和权利要求书中与 α -烯烃相关的术语“(共)聚合”是指 α -烯烃, 如形成高密度结晶聚乙烯的乙烯、或形成聚丙烯的丙烯的均聚, 以及 α -烯烃与至少一种可与其共聚的不同不饱和化合物(明显包括不同的 α -烯烃)的共聚, 如乙烯与亚乙基降冰片烯形成可交联聚乙烯的共聚, 或乙烯与 1-丁烯形成线性低密度聚乙烯的共聚。

为简单起见, 对于由分子构成的化合物和原子及离子, 本发明说明书和权利要求书中都使用术语“摩尔”或“摩尔比”, 对于后者, 避免使用术语克原子或原子比, 尽管这些术语在科学上更准确。

本发明另一方面涉及一种制备上述固体催化剂组分的方法, 包括如下连续步骤:

(i) 在由惰性有机液体构成的介质中制备至少一种镁化合物、至少一种钛化合物和上面定义的金属 M 的化合物的合适比例的混合物, 其中至少一种所述化合物不可溶;

(ii) 通过将足够量的具有通式 $R-COOH$ (I) 的羧酸加入步骤(i)的所述混合物中, 其中 R 为含 1 至 30 个碳原子的脂族、环脂族或芳烃基团, 并将此混合物保持在合适的压力和温度条件下直至所有不溶性化合物基本上都溶解为止;

(iii) 将可用如下通式(II)表示的烷基氯化铝加入步骤(ii)获得的溶液中并与该溶液反应:



其中：R'为含1至20个碳原子的线性或支化烷基， n 为0.5至2.5，优选0.9至2.1的十进位数；

该烷基氯化铝的加入量应至少足以使所述步骤(ii)的溶液中的至少70%，优选至少80%的钛沉淀为固体化合物形式，和

(iv) 将步骤(iii)中沉淀的固体从残余液体中分离出来，由此获得所述固体催化剂组分。

对于在液体中的固体化合物的混合物，本发明说明书和权利要求中使用的术语不可溶是指90%以上的所述固体组分在所述液体中保持不溶解。

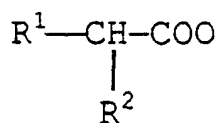
具体实施方式

用于制备方法步骤(i)的混合物的液体可为对混合物的其它成份惰性（不活泼）的任何有机液体。特别是，这种惰性溶剂应至少为非极性的，即无活泼酸质子如醇、胺和酸基的那些，配位有机液体（即能够与形成上述固体催化剂组分的金属离子形成加合物）也认为是活泼的，因此不适合本发明。在操作条件下为液体的非极性或非极性液体，尤其是脂族、环脂族或芳族烃对于此目的是优选的，其例子是己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、环戊烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯和1,3,5-三甲苯。

在本发明固体催化剂组分中的R-COO羧酸基团的非限制性例子是其中基团R为如下基团的那些：

- 基团R为含至少4个碳原子的线性烷基，如正丁酸基、正辛酸基、正癸酸基、正十一烷酸基和正十二烷酸基；

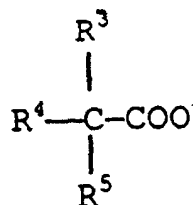
- 基团R为在对应于如下羧基的碳的 α 位的仲碳原子上带有一个支链的支化烷基：



其中R¹和R²中的碳原子数之和至少等于2；例如异丁酸基、2-甲基丁

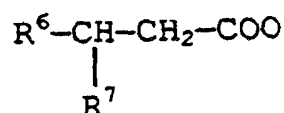
酸基和 2-乙基己酸基;

- 基团 R 为在对应于如下羧基的碳的 α 位的叔碳原子上带有两个支链的支化烷基:



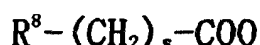
其中 R^3 、 R^4 和 R^5 中的碳原子数之和至少等于 3; 例如 2,2-二甲基丙酸基和叔碳酸基;

- 基团 R 为在对应于如下羧基的碳的 β 位的仲碳原子上带有一个支链的烷基:



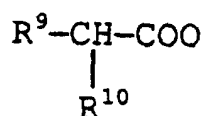
其中 R^6 和 R^7 中的碳原子数之和至少等于 4; 例如 3-乙基丙酸基和香茅酸基;

- 基团 R 为环烷基、芳基、烷基环烷基或烷芳基:



其中 R^8 表示单环或具有多个稠合或非稠合环的环烷基或芳基部分, 和“s”为 0 至 10 的整数; 例如环烷酸基、苯甲酸基、对乙基苯甲酸基、苄基羧酸基、环己酸基;

- 基团 R 为在对应于如下羧基的碳的 α 位被芳基取代的烷基:



其中 R^9 为芳基, 如苯基, R^{10} 为含至少 1 个碳原子的烷基, 如 2-苯基丁酸基。

在本发明 $R-COO$ 羧酸基的定义中还包括具有含 1 至 30 个碳原子的上面已定义的不同 R 基团的羧酸基的混合物。

本发明的固体组分通过由旋转平移无序表征的 X-射线谱典型结构表征, 所述旋转平移无序按照常规工艺术语学, 如 G. Natta, P. Corradini, G. Allegra, 在“聚合物科学杂志 (Journal of Polymer Science)”, Vol 51 (1961), p399 中公开的, 定义为“ δ 相”。然而, 根据申请人已观察到的, 这种固体组分由迄今尚未在含羧酸基团的齐格勒-纳塔型催化剂中观察到的非常特殊的电子和配位环境表征。按照这种表征, 据信在其上形成催化中心的钛原子基本上(至少 80%)具有氧化态+3, 后者的至少 1% 具有四面体配位几何形状。固体催化剂组分的此后一特征可借助对氧化态+3 的钛原子敏感的电子自旋光谱 (ESR) 表征。对于这种测试方法和其在齐格勒-纳塔型体系中应用的进一步细节, 可参考文献 P. Brant 和 A.N. Specca “高分子 (Macromolecules)”, vol. 20, Nr. 11 (1987), p2740-2744, 其内容这里作为参考引入。特别地, 在检测本发明固体催化剂组分的任一样品时, 可观察到在 ESR 谱中存在分别由处于 1.905、1.953 和 1.968 处的“ g ”因子识别的三个吸收信号, 前两个信号属于八面体配位邻接, 第三个属于四面体配位邻接, 该测试方法还能够足够精确地测定钛+3 的相对量(检测一种或另一种配位几何形状)。特别地, 基于如上所述, 本申请人已发现, 本发明的固体组分含至少 1%, 优选 2 至 10% 的具有四面体配位的钛。相反, 按照 EP-A 523, 785 中描述的工艺获得的含 Ti 和第二种 4 族金属 M (即 Zr、Hf 或其混合物之一) 的固体催化剂组分, 经 ESR 分析显示, 存在基本上完全具有八面体配位邻接的钛+3, 如从本发明说明书中图 2 观察到的, 其中具有“ g ”值 1.968 的信号实际上不存在(轻微不明显的肩峰除外), 而具有“ g ”值 1.905 和 1.946 的其它两个信号非常清晰。尽管还不能得出任何解释这些差别和其影响相应的催化剂性能的理论, 但已发现, 后者与本发明的催

化剂相比，就其烯烃聚合活性和生产的聚合物分子量，特别高温法而言，非常不利。

所述固体催化剂组分并不必仅由上述钛、镁、锆、铪、铝、氯和羧酸盐组成，因为可以存在至多 5 wt% 的通常衍生自用作前体的化合物抗衡离子的其它组分或不纯物，如醇化物、溴、磷酸盐基团、氟等，而无任何特殊缺陷。在固体催化剂组分前体中可以存在优选不多于 1 wt% 的其它金属不纯物，而不明显改变其有利性能。然而，具有最小可能量，特别是不高于 2 wt% 的不纯物的固体催化剂组分是优选的。

本发明固体催化剂组分中的钛含量优选不超过 10 wt%，更优选为 1 至 5 wt%。就催化剂的活性而言，钛含量超过 10 wt% 并不能提供额外的优点，原因可能是另外的钛已不活泼或不能与要聚合的烯烃相互作用的形式存在于固体中。

在本发明优选实施方案中，各种组分以相对于钛的如下比例存在于固体催化剂组分中：

$M/Ti = 0.3-5.0$; $Mg/Ti=5.0-15.0$; $Al/Ti=0.1-3.0$;
 $Cl/Ti=20.0-50.0$; $R-COO/Ti=0.5-5.0$

并形成其至少 99 wt%。羧酸盐与钛的比例优选为 1.0 至 3.0。

如上所述，已发现制备上述固体催化剂组分的基本上包括四个步骤的原始和简单方法。

在步骤(i)中，制备惰性液体混合物，该混合物包括元素钛、镁、铪和/或锆的前体化合物。这些化合物可选自这些金属的既可溶于又可溶于预先选取的惰性液体（优选烃）的各种已知的有机金属和无机化合物。这些化合物中至少一种，优选至少两种或多种，优选镁、铪和/或锆化合物不溶于所述惰性液体中，而是与其形成悬浮液。形成混合物的所有前体化合物也可溶于步骤(i)选取的惰性液体中。在特别优选的实施方案中，按总量计至少 50 wt% 的上述化合物不溶于预先选取的惰性液体中。优选将这些化合物与惰性液体混合，其中金属（可溶和不溶的）总浓度为 0.05 至 2.0 mol/l，更优选 0.1 至 1.0。

钛、镁、铪和锆化合物可由本领域专家从已经存在的那些化合物，优选从特别适合通过后面的步骤(ii)中加入羧酸使其可溶的那些化合物中选取。最适合此目的化合物可基于各化合物的溶解度参数（若已知）或通过选取的羧酸存在下的简单初步溶解性试验有效选取。可溶或不溶的钛、铪、锆和镁的合适化合物的非限制性例子是氯化物、溴化物、醇化物、氢化物、 β -二酮、 β -酰基酯、酰胺、碳酸酯、磷酸酯、与所述抗衡离子混合的化合物和这些化合物类的混合物。卤化物，尤其是氯化物，和与醇化物混合的卤化物是特别优选的。

在本发明的优选实施方案中，将镁、铪和/或锆以粒料固体氯化物形式或粉末氯化物形式加入步骤(i)的混合物中。

步骤(i)的混合物可通过将金属化合物，优选以粒料或粉末形式按任何顺序加入惰性液体中并混合而制备。在此情况下，温度和压力不是特别重要的参数，条件是液体按原样保持。常规温度和压力条件是对方法更大的操作简化的明证。将步骤(i)中的各种金属化合物按相对于在方法结束时获得的固体组分中相应元素之间所需的原子比而选取的摩尔比加入混合物中。这些原子比不必与步骤1中相应化合物的摩尔比相同，因为，根据本发明，相对于方法中使用的具体条件，特别是由于步骤(iii)中沉淀的各物质的不同溶解度（通常可高于或低于30%），该比例会发生偏移，而不会明显损害催化剂的具体固体组分的估计性能。本领域熟练技术人员能够通过方法的通常设置条件，检查存在的这些偏移并相对于最终产品中各元素之间所需的原子比优化各试剂的比例。

在根据本发明方法的步骤(ii)中，将具有通式(I)的羧酸加入步骤(i)的非均相混合物中，使其中存在的所有固体组分几乎完全溶解。这里针对所述溶解使用的术语“几乎完全”是指在步骤(ii)结束后获得的溶液必需透明或轻微浑浊，并且在任何情况下应无颗粒沉积物。

选取的具有通式(I)的羧酸具有与要制备的催化剂组分中存在的R-COO羧酸盐相同的R基团。R基团的非限制性例子和相应的羧酸已在上文列出。然而，考虑到本发明的一般范围，不包括具有与这里讨论

的固体组分的生产方法和用途相匹配（即惰性或无不利影响）的取代基如氟或氯等卤素的官能化 R 基团。

步骤(ii)中加入的羧酸在链中优选具有相当高的碳数，通常为 6 至 15 个，以有利于溶解于烃类液体介质中。具有超过 31 个碳原子的羧酸在市场上难以找到，而对于在链中具有 20 至 31 个碳原子的那些不能提供特别的优点。

本发明方法的步骤(ii)优选在温度高于室温下进行以有利于存在于混合物中的固体快速溶解。已注意到，一旦发生溶解，则在混合物再次冷却至室温时未出现再次沉淀。溶解温度优选为 20 至 150℃，更优选 70 至 120℃。

可将羧酸加入步骤(i)的非均相混合物中，直至固体消失并获得透明（limpid）溶液为止，或可按预定量加入并在后面的步骤中完成溶解。羧酸量总是取决于步骤(i)的混合物中存在的不溶化合物的特性和量。最小量通常大致等于混合物中存在的不溶金属化合物的当量（当量 = 每价金属的摩尔数）。然而，优选可以使用过量的羧酸，这样该摩尔数与不溶化合物的当量比为 0.5 至 2.0，更优选 1.0 至 1.5。例如，若在步骤 1 的混合物存在不溶于癸烷的 10 mol $MgCl_2$ 和 4mol $HfCl_4$ ，及溶于癸烷的 2mol 四丁醇钛，则羧酸量（例如 2-乙基己酸）更优选选取 36 至 54 mol。

可将上述羧酸以纯形式，或用惰性溶剂（优选与步骤(i)的混合物相同的液体）稀释的形式加入混合物中，例如当酸为固体时有助于混合，或当用量小时为更精确剂量。

在本发明特别优选的实施方案中，首先将羧酸按所需量加入步骤(i)的混合物中（通常在室温下操作），随后将如此获得的混合物在合适的温度和压力条件下反应，直至存在的固体溶解为止。

步骤(ii)优选按这样的方式进行：不存在物质与外部的明显交换，例如该步骤在密闭容器中或在溶剂回流条件下进行。若由于存在上述金属的氯化物而在反应期间形成盐酸，则优选将其保持溶于反应混合物。

在制备本发明催化剂组分的方法步骤(iii)中,将具有上述式(II)的烷基氯化铝与上述步骤(ii)的溶液反应由此形成所需的催化剂固体组分,该固体催化剂组分以颗粒沉淀物形式从液体介质中自发分离出来。当溶液中存在的80至100%的钛沉淀后,在本发明方法条件下获得有利的活化钛形式的且在宽温度范围内稳定的镁和铪的共沉淀物。用具有通式(II)的烷基氯化铝作为沉淀剂可使元素同时沉淀为混合氯化物形式,或混合氯化物-羧酸盐形式,并使钛还原,这样它以常见的+3价氧化钛形式存在于固体组分中。

具有式(II)的烷基氯化铝是已知的并广泛用于烯烃聚合领域。优选的烷基氯化铝是具有式(II)的化合物,其中R'为具有2至8个碳原子的脂族线性或支化基团。式(II)的下标“n”优选为0.9至2.1。这些化合物的典型例子为乙基二氯化铝、二乙基氯化铝、乙基倍半氯化铝、异丁基二氯化铝、二辛基氯化铝。可根据已知技术通过将氯化铝和三烷基铝和/或具有“h”值等于1和2的相应混合烷基氯化物按合适比例混合,获得具有非整数十进位“h”值的烷基氯化铝。

具有式(II)的烷基氯化铝可以其本身、或以在惰性有机溶剂(选自用于制备步骤(i)的混合物中的那些)中的溶液形式加入。加入烷基氯化铝可通过如下方法进行:按照任一已知技术将此反应混合物保持于合适条件下并检测钛在溶液中的浓度,例如通过取样并分析,或通过适合此目的比色法或其它类方法直接测定,直至达到所需沉淀量为止。根据优选的实施方案,对于某一反应体系,可以预先测定通常足以进行沉淀的烷基氯化铝量,然后加入预定量、或甚至更好过量的反应剂,以有助于通过随后使混合物反应直至形成所需沉淀的方式更快速形成颗粒固体。通常,适合此目的最低烷基氯化铝量还可借助实际计算方法按照如下方程测定:

$$(\text{mol AlR}'_n\text{Cl}_{(3-n)})_{\text{min.}} = 2/(3-n) \bullet [(4 \bullet \text{mol Ti} + 2 \bullet \text{mol Mg} + 4 \bullet \text{mol Hf} + 4 \bullet \text{mol Zr} - \text{mol Cl})_{\text{在步骤(I)中的}} + (\text{mol RCOOH})_{\text{在步骤(ii)中的}}]$$

具有式(II)的烷基氯化铝的量优选由过量10至100%的如上所述测定的最小量构成。由于对不合适的副反应的活化,尽管可行,但过量过高不合适。

在步骤(iii)中,可方便地在温度20至120℃范围内操作,操作时间,根据预先选取的温度可为0.5至8小时。在优选的实施方案中,将烷基氯化铝加入步骤(ii)的溶液中(在温度从室温(20-25℃)至约60℃下操作),然后将获得的混合物加热并保持在温度50至100℃下45至180分钟。

在这些条件下操作,获得优选具有平均颗粒直径1至20 μm的颗粒沉淀物形式或粉末形式的固体催化剂组分。

将如此获得的固体催化剂组分在步骤(iv)中从液体中分离出来,通常采用常规液体/固体分离法(不包括溶剂蒸发),如萃取、过滤或离心,优选用烃溶剂洗涤和非必要的干燥。

由于催化剂的烷基铝和固体组分对空气和湿气敏感,因此上述所有方法都可方便地在控制的情性气氛如氮气或氩气中进行。

根据本发明的一个特殊方面,所述固体催化剂组分还可为载在情性固体上的形式,优选具有控制的和窄的颗粒尺寸。合适的情性固体为不改变上述催化剂部分的特性、特别是Ti(+3)的量、各种元素和羧酸盐之间的比例、和钛的特定配位特性的那些。这些固体的例子是无机固体如硅、铝氧化物,混合二氧化硅-氧化铝,氧化钛、硅酸盐,硅铝酸盐,沸石和其它类似产品。聚合有机固体(如某些类型的官能化聚苯乙烯)也可用作载体。优选的固体是二氧化硅、氧化铝(以其可变形式)、无定形和结晶硅铝酸盐(沸石)。选取的情性载体的量应使其构成所得载在载体上的固体组分的50至90 wt%。这些载在载体上的固体组分特别适合气相聚合方法。

根据本发明,可将情性固体载体按所需量在步骤(i)或更好地在步骤(ii)中加入情性液体的悬浮液中。按照这种方式,将固体组分在步骤(iii)期间沉淀到情性载体表面上,以有助于其均匀分布。此外,可将所述载体在步骤(ii)中用所述溶液浸渍,随后用步骤(iii)中的烷基

氯化铝处理，以使所述固体组分在惰性载体上更均匀分布地沉淀。

根据另一方面，本发明还涉及由上述固体催化剂组分与元素周期表 1、2 或 13 族的金属氢化物或有机金属化合物结合组成的用于(共)聚合 α -烯烃、特别是乙烯的催化剂。在烷基部分中含有 1 至 10 个碳原子，优选 2 至 6 个碳原子的三烷基铝和烷基卤化铝（尤其是氯化物）优选用作助催化剂。在这些三烷基铝中，优选如三乙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝和三己基铝。在本发明的催化剂中，（助催化剂中的）铝与（固体催化剂组分中）的钛的原子比通常为 2:1 至 500:1，优选 5:1 至 200:1，取决于采用的特定聚合体系和其纯度。

所述催化剂按照已知技术，通过将固体催化剂组分与助催化剂优选在合适液体介质（通常为烃）中接触形成，所述液体介质通常为烃，也可由要聚合的一种或多种烃构成。根据其中使用本发明催化剂的聚合方法的特性，这种催化剂可另外制备，然后加入聚合反应器中，或可通过将各组分分别加入反应器中在现场制备。制备催化剂的温度并不重要，优选为 0℃ 至催化剂在聚合方法中的操作温度。催化剂通常几乎立即在室温下形成，尽管在某些情况下，接触可保持 10 秒至 30 分钟，取决于聚合开始前的温度。

可将一种或多种添加剂或另一些组分非必要地加入上述本发明催化剂中，由此获得适合满足特殊要求的催化剂体系。如此获得的催化剂体系应认为包括在本发明范围内。在制备和/或形成本发明催化剂中可包括的添加剂或组分为惰性溶剂，如脂族和/或芳族烃，脂族和/或芳族醚，选自例如不可聚合烯烃、醚、叔胺和醇的弱配位添加剂（Lewis 碱），如硅卤化物、卤代烃（优选氯代烃）等的卤化剂，以及通常本领域用于制备共聚合乙烯和其它 α -烯烃的传统催化剂的所有其它的可能的组分。

本发明还涉及使用上述催化剂(共)聚合 α -烯烃的方法。本发明催化剂可用于 α -烯烃的基本上所有已知的一步或多步连续和间歇(共)聚合方法中，如在低(0.1-1.0 MPa)、中(1.0-10 MPa)或高压(10-150 MPa)下、在温度 20 至 300℃ 下和非必要地在惰性稀释剂存在下进行的方法

中，获得优良结果。通常可将氦气用作分子量调节剂。

这些方法可在通常由具有 3 至 12、优选 6 至 10 个碳原子的脂族或环脂族饱和烃组成的液体稀释剂（也可由单体组成）中的溶液或悬浮液中进行，例如乙烯与丙烯在液体丙烯中的已知共聚合方法。加入聚合混合物中的催化剂的选取量应使钛的浓度为 10^{-4} 至 10^{-8} mol/l。

此外，聚合可在气相中，例如在流化床反应器中通常在压力 0.5 至 5 MPa、温度 50 至 150℃ 下进行，在此情况下，本发明的固体组分优选载在上述惰性载体上。

可用于上述方法中的 α -烯烃优选为含 2 至 20 个碳原子、更优选 2 至 8 个碳原子的那些，脂族、环脂族或芳族 α -烯烃，如乙烯，丙烯，1-丁烯，4-甲基戊-1-烯，1-己烯和 1-辛烯，亚乙基降冰片烯，苯乙烯。对于均聚和共聚法，乙烯都是特别优选的，但其中乙烯为常见单体。

特别地，与在用双金属催化剂的聚合方法中通常获得的那些聚合物和共聚物相比，本发明的双金属催化剂可用于制备具有令人吃惊的窄分子量分布的乙烯的聚合物和共聚物。

本发明的催化剂可适宜地用于乙烯聚合中获得线性聚乙烯，和用于乙烯与丙烯或优选具有 4 至 10 个碳原子的高级 α -烯烃的共聚中获得具有不同特性的共聚物，而产生优异的结果，取决于具体的聚合条件及 α -烯烃本身的量和结构。例如，可获得具有密度 0.880 至 0.940 和平均分子量优选为 100,000 至 2,000,000 的线性聚乙烯。在生产线性低或中密度聚乙烯（简称为 ULDPE、VLDPE 和 LLDPE，取决于其密度）中优选用作乙烯的共聚单体的 α -烯烃为 1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。

本发明的催化剂也可方便地用于乙烯与丙烯的共聚法中，得到可借助过氧化物硫化并且特别耐老化和降解的饱和弹性体共聚物，或在乙烯、丙烯和具有 5 至 20 个碳原子的非共轭二烯烃的三元聚合中，得到 EPDM 型可硫化橡胶。

通常用于制备这些共聚物的非共轭二烯烃的例子为 5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)、1,4-己二烯和 1,6-辛二烯。

本发明的催化剂可特别有利地用于 α -烯烃（特别是乙烯）的高温溶液(共)聚合方法中。这些方法通常在温度 130 至 300℃，压力 1 至 25 MPa、优选 5 至 20 MPa 下，在能够使形成的聚合物在处理温度下保持于溶液中的惰性液体存在下进行。按照这种方式，（除催化剂外）结合可容易控制的灵活方法获得均匀反应混合物，所述方法可使停留时间短和生产率高。具有溶解聚烯烃的特性和相当低毒性的优选液体为具有 6 至 10 个碳原子的脂族或环脂族烃，如庚烷、癸烷、环己烷和十氢萘。然后将该聚合物通过沉淀或通过使溶剂脱挥发份分离。关于此类已知方法的一般信息，在可得到的很多文献中，可参考“聚合物科学和工程”(Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)，第二版(1986)，vol. 6, p471-472, John Wiley & Sons Ed.

对于聚烯烃，特别是若半结晶体极不溶于溶剂中，则为实施这些方法使用相当高的温度，优选 150 至 230℃是重要的。该方法在绝热或等温反应器中进行，取决于采用的技术。然而，已经知道，在如此高温下的聚合方法中，获得的聚合物的平均分子量明显降低，产生对于常规转化方法不能接受的高熔体流动指数值。通常用于溶液方法的催化剂基于钒，然而，该催化剂不能生产具有满意分子量的用于各种领域的聚烯烃，因此，尽管存在上述优点，但限制了该方法本身的扩散。此外，对于这些催化剂的活性，也存在进一步改进的空间。另一方面，通常用于悬浮方法中的基于钛的已知齐格勒-纳塔催化剂，当在高温下使用时比前述方法适宜性更低，该催化剂生产的聚乙烯分子量特别低，不适合大多数常规用途。

本发明的催化剂可意想不到地获得高平均分子量的乙烯聚合物和共聚物，还可在上述高温下操作，与在相同工艺条件下使用的惯用催化剂相比获得更低的 MFI 值（甚至大一个数量级）。

本发明在其很多方面通过下面的附图和实施例更具体地描述，这些附图和实施例仅用于说明目的，而不以任何方式限制本发明的整个范围。

特别地，图 1 表示涉及根据下面提供的实施例 1 获得的固体催化

剂组分的 ESR 图谱的导数图；图 2 表示涉及根据下面提供的实施例 5（对比例）获得的固体催化剂组分的 ESR 图谱的导数图。在这些图中，吸收谱的导数值（任意单位）纵坐标上给出，“g”因子值（在下面定义）在横坐标中给出。

对于以上两种情况，ESR 光谱用 ESR Bruker ESP300E 光谱仪获得，该光谱仪装有 HP 5350B 频率计量器，用以使要评估的微波的频率精确至 1 Hz（对电子自旋“g”因子的第三位小数值的评估），相对于磁组分的能量测定。

在 E. S. R 磁共振谱中，以相对于磁场 H 的方向成 90 度角的方向，施加具有频率 ν 的磁场，以造成共振跃迁。

该跃迁的共振能量由 $g=h\nu/\beta H$ 给出，其中：

$$\beta = eh/4\pi mc = 0.92731 \times 10^{-20} \text{ 尔格高斯}$$

和 $H =$ 由高斯表示的磁诱导矢量，这样可根据 F.E. Mabbs 和 D.Collison 在文献“过渡金属化合物的电子顺磁共振 (Electron Paramagnetic Resonance of transition metal Compounds)”，Elsevier, Amsterdam (1992) 中的描述，获得“g”因子测量值。

Ti +3 的定量估算通过将催化剂和 CuSO_4 在 CaSO_4 中的机械混合物样品的 ESR 信号的相对密度与自旋浓度 (Cu^{2+} 原子 = 1.19×10^{20} 自旋/g) 对比进行。

实施例

使用下面的分析和表征方法。

元素分析

固体催化剂组分的金属组分 (Ti、Zr、Hf、Mg、Al) 定量分析，通过在使用 ICP II Perkin Elmer 1000 仪器（发射光谱仪）对粉末形式的催化剂进行湿进攻后，借助等离子体光谱进行。

样品中的氯含量，通过在使用 Ag/AgCl 电极（滴定溶液 AgNO_3 0.01

M) 和 DOSIMAT 655 METROHM 仪器, 对粉末形式的催化剂进行湿进攻后, 借助电位动态电化学分析测定. 相关滴定曲线用一台 672METROHM 滴定液处理器记录.

X-射线衍射

催化剂样品(粉末形式)的 XRD 谱, 借助 Siemens D500TT 衍射仪, 使用铜 $K\alpha$ 照射 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) 标记. 用 Package Siemens DIFFRAC-AT 处理此波谱.

熔体流动指数

与聚合物重均分子量相关的熔体流动指数(MFI)借助标准工艺 ASTM -D 1238 E 测量. 提供借助荷载 2.16 kg 在 190℃ 下测量的 MFI, 单位: 熔化的聚合物的克数/10 min. (g/10 min).

剪切敏感性(S.S.), 由在 2.16 kg 下的 MFI 与在 21.6 kg 下的 MFI (都按照上述 ASTM 标准工艺技术测量) 的比例计算. 该参数通常与分子量分布相关.

试剂和物质

将下面的试剂和物质特别用于下面的实施方案(实施例)中, 除非另有说明, 使用的这些产品都购自制造商.

氯化镁 (MgCl_2 , 粉末, 纯度 >99.4%), 由 PECHINEY ITALIA 生产, 四丁醇钛 ($\text{Ti}(\text{n-OBu})_4$, 纯度 >99.90%), 由 Du Pont 以商品名 TYZOR BTM 生产; 四氯化锆 (HfCl_4 , 纯度 <95.5% ($\text{Zr} < 4.5\%$)), 由 Pechiney Italia 生产; 2-乙基己酸 (纯度 99.00%), 由 BASF 生产; 二氯化异丁基铝 (纯度 99.90%), 由 WITCO 生产; 正-癸烷, 由 Synthesis-(PR) 以商品名 SYNTSOL LP 10 生产, 将其通过分子筛纯化.

实施例 1

将如下产品按顺序加入 500 ml 反应器中: 70 ml 正癸烷; 2.1 g

(22.3 mmol) MgCl_2 ; 0.7 g (2.07 mmol, 0.7 ml) 四丁醇钛; 和 0.95 g (2.96 mmol) 四氯化铪(HfCl_4)。随后在室温下在搅拌下加入 13.3 g (75 mmol, 12 ml) 2-乙基己酸。将如此获得悬浮液加热至 90℃ 并在此温度下在密闭反应器中保持 30 分钟, 如此获得浅黄色微乳状的溶液。

将如上获得的溶液冷却至室温后, 滴加入用 40 ml 正癸烷稀释的 19.3 g (124.5 mmol, 17.2 ml) 二氯化异丁基铝。将如此获得的反应混合物在搅拌下加热至 80℃ 并在此温度下保持 2 小时。将获得的深棕色固体通过萘析从母液中分离出来, 然后用两部分各 400 ml 正癸烷洗涤。

获得 3.3 g 所需的固体催化剂组分, 其含有 2.7 wt% 的钛(相对于初始四丁醇钛, 合成收率为 90%), 并由如下各组分之间的摩尔比表征:

$\text{Hf/Ti}=1.6$; $\text{Mg/Ti}=8.5$; $\text{Al/Ti}=1.2$; $\text{Cl/Ti}=30.9$; (2-乙基己酸盐)/ $\text{Ti}=0.8$ 。

X-射线光谱分析显示典型的极宽信号, 其为典型的“δ”型无序结构。+3 价氧化态的钛量为总钛量的 97%。

如此获得的固体组分的 ESR 光谱在图 1 中给出。具有“g”值在 1.968 处的信号, 当使其与具有“g”值在 1.905 和 1.953 处的其它两个信号相关时, 可确定 4% 的 Ti^{+3} 有过四配位邻接。

实施例 2

将如下产品按顺序加入 5000 ml 反应器中: 1000 ml 正癸烷; 16 g (168 mmol) MgCl_2 ; 4.8 g (14.1 mmol, 4.8 ml) $\text{Ti}(\text{n-OBu})_4$; 和 2.3 g (7.2 mmol) HfCl_4 。随后在室温下在搅拌下缓慢加入 76.6 g (531 mmol, 84.8 ml) 2-乙基己酸。将如此获得悬浮液加热至 90℃ 并在此温度下在密闭反应器中保持 30 分钟, 如此获得浅黄色微乳状的溶液。将如上获得的溶液冷却至室温后, 滴加入用 320 ml 正癸烷稀释的 136.7 g (882 mmol, 122 ml) 二氯化异丁基铝。将如此获得的反应混合物加

热至 80℃ 并在此温度下在密闭反应器中保持 2 小时。将获得的紫粉色固体通过萘析从母液中分离出来，然后用两部分各 1000 ml 正癸烷洗涤。

获得 23.1 g 所需的固体催化剂组分，其含有 2.5 wt% 的钛（相对于初始四丁醇钛，合成收率为 90%），并由如下各组分之间的摩尔比表征：

$\text{Hf/Ti} = 0.5$; $\text{Mg/Ti} = 15.2$; $\text{Al/Ti} = 0.6$; $\text{Cl/Ti} = 36$; (2-乙基己酸盐) /Ti=1.0.

X-射线光谱分析显示典型的极宽信号，其为典型的 δ 型无序结构。+3 价氧化态的钛量为总钛量的 98%。

实施例 3

将如下产品按顺序加入 5000 ml 反应器中：800 ml 正癸烷；19 g (200 mmol) MgCl_2 ；5.7 g (16.7 mmol, 5.7 ml) $\text{Ti}(\text{n-OBu})_4$ ；和 13.5 g (42.1 mmol) HfCl_4 。

随后在室温下在搅拌下缓慢加入 105.6 g (732 mmol, 117 ml) 2-乙基己酸。采用与上述实施例 1 相同的工艺，获得浅黄色微乳状的溶液。将如上获得的溶液冷却至室温后，滴加入用 433 ml 正癸烷稀释的 185.8 g (1199 mmol, 165.9 ml) 二氯化异丁基铝。将如此获得的反应混合物加热至 80℃ 并在此温度下在密闭反应器中保持 2 小时。

冷却后，最后获得紫粉色固体沉淀，将其通过萘析从母液中分离出来，然后用两部分各 1000 ml 正癸烷洗涤。

获得 40.2 g 所需的固体催化剂组分，其含有 1.7 wt% 的钛（相对于初始四丁醇钛，合成收率为 85%），并由如下各组分之间的摩尔比表征：

$\text{Hf/Ti} = 3.0$; $\text{Mg/Ti} = 13.1$; $\text{Al/Ti} = 0.9$; $\text{Cl/Ti} = 42$; (2-乙基己酸盐) /Ti=2.6.

X-射线光谱分析显示典型的极宽信号，其为典型的 δ 型无序结构。+3 价氧化态的钛量为总钛量的 98%。

实施例 4

将如下产品按顺序加入 500 ml 反应器中： 100 ml 正癸烷； 3.05 g (32 mmol) MgCl_2 ； 0.95 g (2.8 mmol, 0.95 ml) $\text{Ti}(\text{n-OBu})_4$ ； 和 4.5 g (14 mmol) HfCl_4 。

随后在室温下在搅拌下缓慢加入 19.9 g (138 mmol, 22 ml) 2-乙基己酸。采用与上述实施例 1 相同的工艺，最终获得峰黄色溶液。将如上获得的溶液冷却至室温后，滴加入用 81 ml 正癸烷稀释的 34.7 g (224 mmol, 31 ml) 二氯化异丁基铝。将如此获得的反应混合物加热至 80℃ 并在此温度下保持 2 小时。将获得的深棕色固体通过萘析从母液中分离出来，然后用两部分各 400 ml 正癸烷洗涤。

获得 7.1 g 所需的固体催化剂组分，其含有 1.6 wt% 的钛（相对于初始四丁醇钛，合成收率为 85%），并由如下各组分之间的摩尔比表征：

$\text{Hf/Ti} = 4.3$ ； $\text{Mg/Ti} = 9.0$ ； $\text{Al/Ti} = 2.1$ ； $\text{Cl/Ti} = 39.4$ ； (2-乙基己酸盐)/Ti = 5.1。

X-射线光谱分析显示典型的极宽信号，其为典型的 δ 型无序结构。

实施例 5

将如下产品按顺序加入 5000 ml 反应器中： 1000 ml 正癸烷； 17 g (181 mmol) MgCl_2 ； 5.1 g (15 mmol, 5.1 ml) $\text{Ti}(\text{n-OBu})_4$ ； 和 5.24 g (22.5 mmol) ZrCl_4 。

随后在室温下在搅拌下加入 88.2 g (613 mmol, 97.7 ml) 2-乙基己酸。将如此获得的混合物加热至 90℃ 并在此温度下保持 30 分钟，如此获得浅黄色微乳状的溶液。

将该溶液冷却至室温后，滴加入用 363 ml 正庚烷稀释的 155.6 g (1004 mmol, 139 ml) 二氯化异丁基铝。将如此获得的反应混合物加热至 98℃ 并在此温度下保持 2 小时。将获得的紫色固体通过萘析从母

液中分离出来, 然后用两部分各 1000 ml 正庚烷洗涤。

获得 26.9 g 所需的固体催化剂组分, 其含有 2.4 wt% 的钛 (相对于初始四丁醇钛, 合成收率为 90%), 并由如下各组分之间的摩尔比表征:

$Zr/Ti = 2.1$; $Mg/Ti = 9.3$; $Al/Ti = 1.1$; $Cl/Ti = 30.5$; (2-乙基己酸盐)/ $Ti = 2.8$ 。

X-射线光谱分析显示典型的极宽信号, 其为典型的 "δ" 型无序结构。

实施例 6 (比较例)

为了对比, 根据上述 EP-A 523, 785 所述, 使用预制备的金属羧酸盐的方法, 制备固体催化剂组分。

1) 制备 $MgCl(2\text{-乙基己酸盐})$ 溶液

将悬浮在 100ml 正癸烷中的 11.4g (107.7 mmol) $MgCl_2$ 加入 500ml 反应器中。然后在室温下在搅拌下慢慢加入 46.6 g (323 mmol, 51.6ml) 2-乙基己酸。将反应混合物升温至 100°C, 通过把氮气鼓入悬浮液中 5 小时来除去存在的部分氯。

最后得到 104ml 透明淡黄色溶液, 其含有下列浓度的溶解物质:
 $Mg = 1034 \text{ mmol/l}$, $Cl = 786 \text{ mmol/l}$, 2-乙基-己酸 = 3102 mmol/l。

2) 制备 $HfCl_2(2\text{-乙基-己酸盐})_2$ 溶液

将悬浮在 150 ml 正癸烷中的 20 g (62.4 mmol) $HfCl_4$ 加入 500 ml 反应器中。然后在室温下在搅拌下慢慢加入 18 g (124.8 mmol, 19.9 ml) 2-乙基己酸。

反应混合物温度升至 100°C。通过把氮气鼓入悬浮液中 5 小时来除去存在的部分氯。并非所有固体都溶解, 因此必需在多孔隔膜上进行过滤。最后, 获得 131ml 透明淡黄色溶液, 含有: $Hf = 95.4 \text{ mmol/l}$, $Cl = 174.8 \text{ mmol/l}$, 2-乙基-己酸 = 191 mmol/l。

3) 制备 $TiCl_2(2\text{-乙基-己酸盐})_2$ 溶液

将溶于 100 ml 正癸烷中的 4.3 g (22.7 mmol, 2.5ml) $TiCl_4$ 加

入 500 ml 反应器中. 然后在室温下在搅拌下慢慢加入 6.5 g (45.1 mmol, 7.2 ml) 2-乙基己酸. 将该反应混合物升温至 100℃, 并通过把氯气鼓入悬浮液中 5 小时来除去存在的部分氯. 获得 69 ml 透明淡黄色溶液, 含有下列浓度的溶解物质: $Ti=330 \text{ mmol/l}$, $Cl = 650 \text{ mmol/l}$, 2-乙基-己酸 = 660 mmol/l.

4) 制备固体催化剂组分

将如下产品按顺序加入 500 ml 反应器中:

- 150 ml 正癸烷
- 20 ml 按如上所述制备的 $MgCl(2\text{-乙基己酸盐})$ 溶液, 含有 6.5 g 20.7 mmol) Mg 和 8.95 g (62 mmol) 2-乙基-己酸和 0.56 g (15.8 mmol) 氯.
- 25.2 ml 按如上所述制备的 $HfCl_2(2\text{-乙基-己酸盐})_2$ 溶液, 含有 0.44 g (2.5 mmol) Hf、0.16 g (4.5 mmol) 氯和 0.72 g (5 mmol) 2-乙基-己酸.
- 5.7 ml 按如上所述制备的 $TiCl_2(2\text{-乙基-己酸盐})_2$ 溶液, 含有 0.44 g (2.5 mmol) Ti、0.13 g (3.7 mmol) 氯和 0.54 g (3.76 mmol) 2-乙基-己酸.

形成透明混合物, 在约 30℃ 下向其中慢慢滴加入用 42 ml 正癸烷稀释的 17.5 g (113 mmol) 二氯化异丁基铝. 加料结束后, 将温度升至约 80℃ 并将该混合物在搅拌下保持 2 小时. 形成精细悬浮的红棕色固体, 将该固体通过离心从母液中分离出来, 然后用两部分各 400 ml 正庚烷洗涤.

获得 2.8 g 固体催化剂组分, 其含有 2.8 wt% 的钛 (相对于初始加入的钛, 合成收率为 85%), 并由如下各组分之间的摩尔比表征: $Hf/Ti=1.3$; $Mg/Ti=9.2$; $Al/Ti=1.7$; $Cl/Ti=31.1$; $(2\text{-乙基己酸盐})/Ti=0.6$.

基于 X-射线光谱, 证明该固体具有 δ 型无规结构. +3 价氧化态的钛量为 97%.

如此获得的固体组分的 ESR 光谱在图 2 中给出. 注意到在图 1 所

示的光谱中在 $\lambda = 1968$ 处不存在与本发明实施例 1 的固体组分相关的信号。

实施例 7 (比较例)

为对比, 制备仅基于钛 (而非钛和铪) 的固体催化剂组分。使用的方法与本发明类似。

将如下产品按顺序加入 500 ml 反应器中:

100 ml 正癸烷, 5.6 g (58.8 mmol) MgCl_2 和 1.3 g (3.8 mmol, 1.3 ml) $\text{Ti}(\text{n-OBu})_4$ 。随后在室温和搅拌下慢慢加入 25.4 g (176 mmol, 28.1 ml) 2-乙基-己酸。

将如此获得的悬浮液加热至 90°C 并在此温度下在密闭反应器中保持 30 分钟。最后, 约 15 wt% 的初始 MgCl_2 保持不溶解 (以细颗粒形式保持于悬浮液中)。冷却至室温后, 将如此获得的混合物与二氯化异丁基铝反应, 而不需在预先步骤中将保持未溶解的固体分离。特别地, 将用 104 ml 正癸烷稀释的 44.6 g (288 mmol, 39.8 ml) 二氯化异丁基铝加入混合物中, 然后将其加热至 80°C , 并在此温度下保持 2 小时。

将获得的浅粉色固体通过离心从母液中分离出来, 然后用两部分各 400 ml 正癸烷洗涤。获得 6.1 g 固体催化剂组分, 其含有 2.6 wt% 的钛 (相对于初始钛, 合成收率为 85%), 并由如下各组分之间的摩尔比表征:

$\text{Mg}/\text{Ti} = 12.6$; $\text{Al}/\text{Ti} = 2.7$; $\text{Cl}/\text{Ti} = 34.4$; $(2\text{-乙基己酸盐})/\text{Ti} = 1.9$ 。
+3 价氧化态的钛量为 98%。

实施例 8-16 (在溶液中进行乙烯共聚)

在相当均匀的条件下使用如上所述获得催化剂组分进行各种聚合试验。

一般工艺

将如下产品顺序加入装有搅拌器、流体压强计和用于加入气体反应剂进料的合适连接器的 5 升高压反应器中：2.0 升无水正癸烷作为溶剂、三乙基铝作为助催化剂和不纯物清除剂、74 ml 1-己烯作为共聚单体和固体催化剂组分。将温度升至所需程度，通常为 210 至 220 °C，并快速加入乙烯，将液体在搅拌下保持，直至达到所需的压力。

将共聚反应进行 5 分钟，然后通过加入用二氧化碳饱和的乙醇(16 g (350 mmol)，20 ml 乙醇和 10 g (230 mmol) 二氧化碳(干冰))使反应中断。

通过加入甲醇使形成的聚合物沉淀，并再次用甲醇洗涤。然后将其在空气流中干燥、称重、并通过如上所述测量密度、熔体流动指数(MFI)和剪切敏感性表征。

将聚合试验的参照物、条件和结果概列于下表 1 中，其中各列顺序表示例如实施例标号、使用的固体催化剂组分的制备例、该固体催化剂组分的量(mg)和钛的相应量(μmol)、聚合温度和压力、获得的聚合物的量及其密度、MFI 和剪切敏感性特征，和最后涉及钛的催化剂活性。

实施例 15 和 16 为对比例

实施 例	固体组分			Al(Et) ₃ (mmoles)	T (°C)	P _{total} (MPa)	获得的聚合物				催化剂活性 (kg 聚合物/克 Ti)
	制备例	量 (mg)	Ti (μmoles)				量 (g)	密度 (g/cm ³)	MFI (0.16kg) (g/10min)	剪切敏 感性	
8	1	37.0	21	1.00	210	1.3	55.5	0.9295	0.27	37.5	57.0
9	1	40.6	23	0.50	225	1.3	52.8	0.9306	0.74	34.1	48.0
10	1	37.0	21	0.50	220	1.5	62.9	0.9302	0.44	32.9	63.0
11	2	48.8	25	1.00	215	1.5	34.2	0.9290	0.50	39.8	27.5
12	3	69.4	25	1.00	217	1.5	48.6	0.9280	0.60	38.5	40.6
13	4	79.8	28	1.00	215	1.5	39.9	0.9270	0.50	37.4	30.0
14	5	50.0	25	0.50	218	1.5	40.0	0.9325	0.90	40.0	33.3
15(*)	6	42.4	25	1.00	217	1.5	33.9	0.9310	3.11	34.9	27.5
16(*)	7	40.6	23	1.00	214	1.5	32.5	0.9294	8.17	—	27.0

(*) = 对比例

表 1: 乙烯与 1-己烯共聚

一般条件: 2 升正癸烷; 50 ml 1-己烯; 停留时间 = 5 分钟

实施例 17

将 2000 ml 无水正癸烷、57 mg (0.5 mmol, 0.07 ml) 三乙基铝、45 g (536 mmol, 66 ml) 1-己烯和 12.2 mg 实施例 1 的固体催化剂组分 (相当于 0.33 mg (6.9 μ mol) Ti) 按此顺序加入 5 l 反应器中。

将聚合温度升至 183°C 并用乙烯将压力升至 1.3 MPa。将该反应进行 5 分钟, 然后通过加入含 20 ml 乙醇、10 g 二氧化碳(干冰)的混合物使反应中断。

最后, 获得 63 g 聚乙烯, 其活性为 188 kg 聚乙烯/克固体组分中的钛。如此获得的聚乙烯具有如下性能:

MFI (2.16 Kg) = 0.02 dg/min 和剪切敏感性 43.4; 密度 = 0.9244 g/ml。

实施例 18

将 2000 ml 无水正癸烷、57 mg (0.5 mmol, 0.07 ml) 三乙基铝、35 g (417 mmol, 52 ml) 1-己烯和 29.6 mg 实施例 1 的固体催化剂组分 (相当于 0.8 mg (16.7 μ mol) Ti) 按此顺序加入 5 l 反应器中。

将聚合温度升至 218°C 并用乙烯将压力升至 1.3 MPa。采用与实施例 17 相同的工艺。最后, 获得 48 g 聚乙烯, 其收率为 59 kg 聚乙烯/克固体组分中的钛。如此获得的聚乙烯具有如下性能:

MFI (2.16 Kg) = 0.3 g/10min; 剪切敏感性 = 34.5; 密度 = 0.9312 g/ml。

实施例 19

将 2000 ml 无水正癸烷、57 mg (0.5 mmol, 0.07 ml) 三乙基铝、67 g (598 mmol, 94 ml) 1-辛烯和 44.4 mg 实施例 1 的固体催化剂组分 (相当于 1.2 mg (25.0 μ mol) Ti) 按此顺序加入 5 l 反应器中。

将聚合温度升至 220°C 并用乙烯将压力升至 1.45 MPa。采用与实施例 17 相同的工艺。最后, 获得 55 g 聚乙烯, 其收率为 45.8 kg 聚乙烯/克固体组分中的钛。如此获得的聚乙烯具有如下性能: MFI

(2.16 Kg) = 0.76 dg/min; 剪切敏感性 = 37.4; 密度 = 0.9275 g/ml。

实施例 20

将 2000 ml 无水环己烷、99 mg (0.5 mmol, 0.07 ml) 三异丁基铝、50 g (595 mmol, 75 ml) 1-己烯和 37 mg 实施例 1 的固体催化剂组分 (相当于 1.0 mg (20.9 μ mol) Ti) 按此顺序加入 5 l 反应器中。

将聚合温度升至 173°C 并用乙烯将压力升至 1.4 MPa。采用与实施例 17 相同的工艺。最后, 获得 85 g 聚乙烯, 其收率为 86 kg 聚乙烯/克固体组分中的钛。如此获得的聚乙烯具有如下性能: MFI (2.16 Kg) = 0.1 g/10min; 剪切敏感性 = 30.4; 密度 = 0.9087 g/ml。

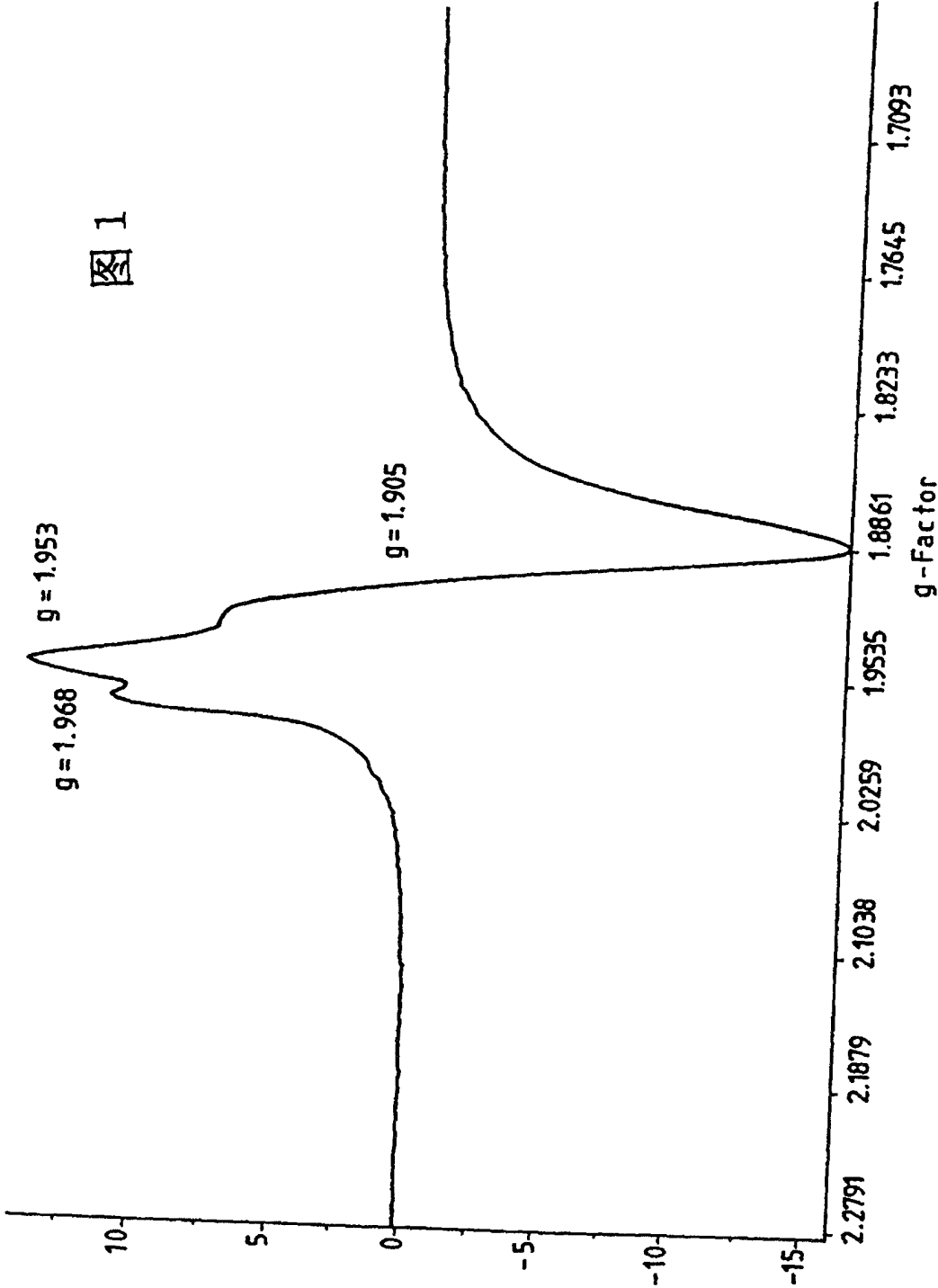


图 1

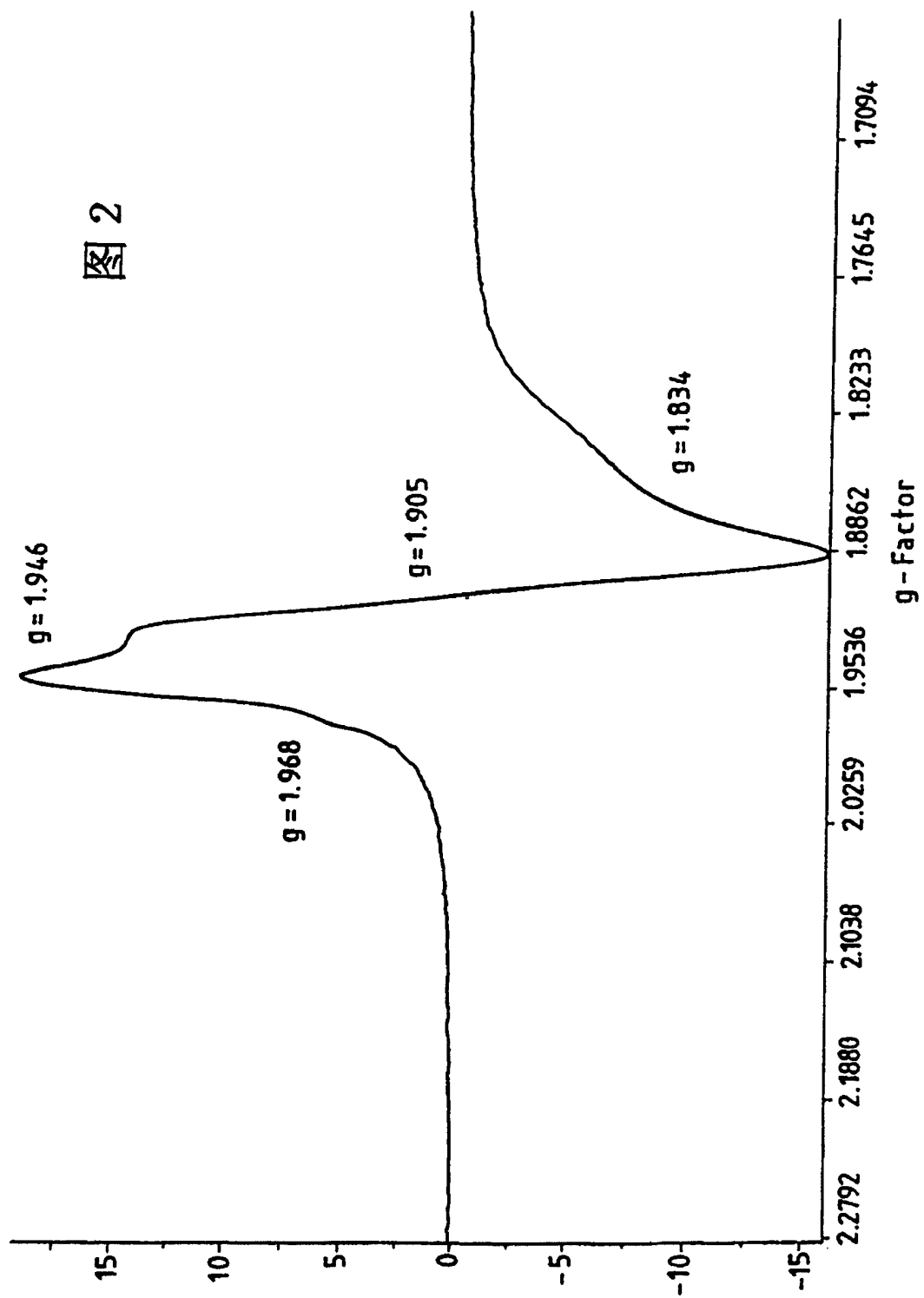


图 2