

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[ 51 ] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F 10/02

C08F 4/645



## [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99103414.7

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1168746C

[22] 申请日 1999.3.9 [21] 申请号 99103414.7

[30] 优先权

[32] 1998.3.11 [33] JP [31] 59846/1998

[32] 1998.3.11 [33] JP [31] 59848/1998

[71] 专利权人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 熊本伸一 佐藤淳 大嶋秀树

审查员 夏正东

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 25 页

[54] 发明名称 固体催化剂组份和用于烯烃聚合的催化剂，以及制备烯烃聚合物的方法

[57] 摘要

本发明提供固体催化剂组份，它通过使含有三价钛原子的固体催化剂组份前体(C)与第13(IIIa)或14(IVa)族元素的卤代化合物(A)，以及电子给体(B)进行接触而获得，或通过使中间体产物与具有钛-卤键的化合物(D)接触而获得，其中该中间体产物由前体(C)与14(IVa)族元素的卤代化合物(A')，以及电子给体(B)进行接触而获得，或为一种含有镁原子，钛原子，卤原子和电子给体且具有不大于30m<sup>2</sup>/g的相对表面积、具有优异颗粒状的固体催化剂组份，还提供了含所述催化剂组分的烯烃聚合催化剂以及烯烃聚合方法。

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

1. 一种用于烯烃聚合的固体催化剂组份，其通过一种中间体产物与一种具有钛一卤键的化合物(D)接触而获得，其中，该中间体产物由一种含有镁原子、  
 5 钛原子和羟基的固体催化剂组份前体(C)与元素周期表中14(IVa)族元素的卤代化合物(A')，以及邻苯二甲酸二烷基酯进行接触而获得。

2. 权利要求1的固体催化剂组份，其中该卤代化合物(A')是一种由下式表示的化合物，



- 10 其中，M为元素周期表中14(IVa)族元素原子，R为具有1-20个碳原子的烃基，X为卤原子，m为M的化合价，“a”为满足 $0 < a \leq m$ 的数。

3. 权利要求1的固体催化剂组份，其中该卤代化合物(A')是一种由下式表示的化合物，



- 15 其中，R为具有1-20个碳原子的烃基，X为卤原子，“a”为满足 $0 < a \leq 4$ 的数。

4. 权利要求1的固体催化剂组份，其中固体催化剂组份前体(C)是含三价钛原子的固体产物，其通过在具有Si-O键的有机硅化合物(1)的存在下，用有机镁化合物(3)还原由下式表示的钛化合物(2)而获得，



- 20 其中R<sup>1</sup>为具有1-20个碳原子的烃基，X为卤原子，“a”为满足 $0 < a \leq 4$ 的数。

5. 权利要求1的固体催化剂组份，其中固体催化剂组份前体(C)是含三价钛原子的固体产物，其通过在具有Si-O键的有机硅化合物(1)和多孔载体(4)的存在下，用有机镁化合物(3)还原由下式表示的钛化合物(2)而获得，



- 25 其中R<sup>1</sup>为具有1-20个碳原子的烃基，X为卤原子，“a”为满足 $0 < a \leq 4$ 的数。

6. 权利要求5的固体催化剂组份，其中该多孔载体(4)为一种有机多孔聚合物。

7. 一种用于烯烃聚合的催化剂，包括一种有机铝化合物(II)和一种用于烯烃聚合的固体催化剂组份(I')，其中该组份(I')通过一种中间体产物与一种具有钛一卤键的化合物(D)接触而获得，其中，该中间体产物由一种含有镁原子、  
 30 钛原子和羟基的固体催化剂组份前体(C)与元素周期表中14(IVa)族元素的卤代化合物(A')，以及邻苯二甲酸二烷基酯进行接触而获得。

钛原子和烃氧基的固体催化剂组份前体(C)与元素周期表中 14(IVa)族元素的卤代化合物(A')，以及邻苯二甲酸二烷基酯进行接触而获得。

8. 一种制备烯烃聚合物的方法，其包括用一种烯烃聚合催化剂聚合一种烯烃，其中该催化剂包括一种有机铝化合物(II)和一种用于烯烃聚合的固体催化剂组份(I')，其中该组份(I')通过一种中间体产物与一种具有钛—卤键的化合物(D)接触而获得，其中，该中间体产物由一种含有镁原子、钛原子和烃氧基的固体催化剂组份前体(C)与元素周期表中 14(IVa)族元素的卤代化合物(A')，以及邻苯二甲酸二烷基酯进行接触而获得。

9. 权利要求 8 的方法，其中该烯烃聚合物为一种乙烯与 $\alpha$ -烯烃的共聚物。

5

固体催化剂组份和用于烯  
烃聚合的催化剂，以及制  
备烯烃聚合物的方法

本发明涉及用于烯烃聚合的一种固体催化剂组份和一种催化剂，以及一种制备烯烃聚合物的方法。更具体地，本发明涉及适合于气相聚合和淤浆聚合方法的一种固体催化剂组份和一种用于烯烃聚合的催化剂，以及一种制备烯烃聚合物的方法。在本说明书中，术语“烯烃聚合物”指的是烯烃的均聚物和两种或多种互不相同烯烃的共聚物。

当用于烯烃聚合以制备烯烃聚合物的催化剂的活性(每单位催化剂制备的烯烃聚合物的量)足够高时，在聚合之后，不需要将催化剂的残基从所获得的聚合物中除去，因而聚合物的制备方法可以简化。这样，一般说来，如此催化剂具有极高的工业实用价值。

在生产烯烃聚合物的过程中，所期望的是，聚合物黏着到聚合釜的量应尽可能少，这是由于黏着能引起操作上的各种问题，其结果是导致操作效率的劣化。

对于所获烯烃聚合物粉末性质，从操作稳定性和效率角度考虑，所期望的是，其应具有高堆密度，窄粒径分布和良好的流动性。

而且，希望在所获的烯烃聚合物中的低分子量组份的含量尽可能低，因为低分子量组份影响转移，抗冲击和由该烯烃聚合物制备的薄膜的粘连性质。

在用于烯烃聚合的固体催化剂领域中，聚合活性通过使用一种固体催化剂组份而得以明显地提高，该固体催化剂组份由混合使用一种特殊镁化合物和一种特殊的钛化合物而得，其描述在如 JP-B-46-34092, JP-B-47-41676, JP-B-55-23561 和 JP-B-57-24361 中。

在丙烯聚合过程中，所公知的是，使用含氧电子给体如酯，固体催化剂组份的内部给体，可以高活性地制备高结晶度的聚合物，其描述在如 JP-B-52-39431, JP-B-52-36786, JP-B-01-28049 和 JP-B-03-43283 中。

然而，使用前者如公开在 JP-B-46-34092 中的催化剂体系所得的烯烃聚合物在其粉末性质和粘连性质上不能令人满意，同时，当将后者如 JP-B-52-39431 中

的催化剂体系用于乙烯与其它 $\alpha$ -烯烃共聚合时，该生成的烯烃共聚物在其粉末性质和粘连性质上不能令人满意。

每种参考资料全部引入于此供参考。

本发明的目的是提供用于烯烃聚合的一种固体催化剂组份和一种催化剂，还  
5 提供一种制备烯烃聚合物的方法，该烯烃聚合物具有低含量的低分子量组份。

本发明的另一个目的是提供一种用于烯烃聚合的固体催化剂组份，其具有特别优异的颗粒性质，以及一种用于烯烃聚合的催化剂，该单位催化剂具有足够高的聚合活性而不需要在聚合之后从所获得的聚合物中除去催化剂残基，本发明还提供一种制备烯烃聚合物的方法，该烯烃聚合物具有优良的粉末特性和低含量的  
10 低分子量组份。

在烯烃聚合领域中，为达到其目的，本发明人对此进行了深入细致的研究，其结果发现，具有特殊范围的相对表面积的固体催化剂组份可以达到其目的，同时也发现，通过一种特殊固体催化剂组份前体与特殊化合物接触而得的固体催化剂组份可以达到其目的，因而，本发明得以完成。

15 本发明提供一种用于烯烃聚合的固体催化剂组份(I)，其通过一种含有镁原子，钛原子和羟氧基的固体催化剂组份前体(C)与元素周期表中13(IIIa)或14(IVa)族元素的卤代化合物(A)，以及电子给体(B)进行接触而获得。

本发明也提供一种用于烯烃聚合的固体催化剂组份(I')，其通过一种中间体产物与一种具有钛一卤键的化合物(D)接触而获得，其中的中间体产物由一种含有镁  
20 原子，钛原子和羟氧基的固体催化剂组份前体(C)与元素周期表中14(IVa)族元素的卤代化合物(A')，以及电子给体(B)进行接触而获得。

本发明还提供一种用于烯烃聚合的固体催化剂组份(I'')，其包括镁原子，钛原子，卤原子和电子给体，且具有的相对表面积不大于 $30m^2/g$ 。

而且，本发明提供一种用于烯烃聚合的催化剂，其包括固体催化剂组份(I)，  
25 (I')或(I'')和有机铝化合物(II)。

而且，本发明提供一种制备烯烃聚合物的方法，其包括使用该催化剂聚合一  
种烯烃。

以下描述并不是对本发明的限制，本领域普通技术人员将意识到，在不脱离  
本发明的精髓和范围情况下，可以对本发明中各种材料和步骤进行各种变化。在  
30 此，本发明仅限于其附属的权利要求之范围及其隐含内容。本发明的详细解释如

下。

[固体催化剂组份]

本发明的固体催化剂组份为一种可由使用元素周期表中 13(IIIa) 或 14(IVa) 族元素的卤代化合物(A)，电子给体(B)和固体催化剂组份前体(C)获得的固体催化剂组份(I)，或为一种可由使用元素周期表中 14(IVa) 族元素的卤代化合物(A')，电子给体(B)和固体催化剂组份前体(C)获得的固体催化剂组份(I')，和一种 Ti—卤键载体化合物(D)，或一种固体催化剂组份(I'')，其包括镁原子，钛原子，卤原子和电子给体，且具有的相对表面积不大于  $30\text{m}^2/\text{g}$ 。

在此，本发明的固体催化剂组份使用一种元素周期表中 13(IIIa) 或 14(IVa) 族元素的卤代化合物(A 或 A')。在此，元素周期表中族 13-14 为先前所指的元素周期表中族(IIIa)或(IVa)。

在本发明中使用的 13(IIIa) 或 14(IVa) 族元素的卤代化合物(A)或 14(IVa) 族元素的卤代化合物(A')包括那些具有至少一个 13(IIIa) 族元素—卤素键或至少一个 14(IVa) 族元素—卤素键的化合物。其中，优选的是一种由下式表示的化合物，



其中，M 为元素周期表中 13(IIIa) 或 14(IVa) 族的原子，R 为具有 1-20 个碳原子的烃基，X 为卤原子，m 为 M 的化合价，“a”为满足  $0 < a \leq m$  的数。

由 M 表示的属于 13(IIIa) 族元素的原子包括如 B, Al, Ga, In 和 Tl。其中 B 和 Al 为优选，而 Al 为更优选。由 M 表示的属于 14(IVa) 族元素的原子包括如 C, Si, Ge, Sn 和 Pb。其中 Si, Ge 和 Sn 为优选，而 Si 和 Sn 为更优选。其中，属于 14(IVa) 族的那些为特别优选，而 Si 为最优选。

对于 m 和 “a”，当 M 为如 Si 时，m 为 4，而 “a” 优选为 3 或 4。

这样，最优选的卤代化合物(A)或(A')可以由下式表示，



其中 R 和 X 如上述所定义，“a”为满足  $0 < a \leq 4$  的数，优选 3 或 4。

由 X 表示的卤原子包括 F, Cl, Br 和 I。其中 Cl 为优选。

R 的例子为烷基如甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，异丁基，戊基，异戊基，己基，庚基，辛基，癸基和十二烷基，芳基如苯基，甲苯基，甲酚基，二甲苯基和萘基，环烷基如环己基和环戊基，烯丙基如丙烯基，以及芳烷基如苄基。

其中，烷基和芳基为优选。特别地，甲基，乙基，正丙基，苯基和对甲苯基为优

选。

元素周期表中 13(IIIa) 元素的卤代化合物的具体例子为三氯化硼，甲基二氯化硼，乙基二氯化硼，苯基二氯化硼，环己基二氯化硼，二甲基氯化硼，甲基乙基氯化硼，三氯化铝，甲基二氯化铝，乙基二氯化铝，苯基二氯化铝，环己基二氯化铝，5 二甲基氯化铝，二乙基氯化铝，甲基乙基氯化铝，乙基铝三氯化物，氯化镓，二氯化镓，三氯化镓，甲基二氯化镓，乙基二氯化镓，苯基二氯化镓，环己基二氯化镓，二甲基氯化镓，甲基乙基氯化镓，氯化铟，三氯化铟，二氯化甲基铟，二氯化苯基铟，氯化二甲基铟，氯化铊，三氯化铊，二氯化甲基铊，二氯化苯基铊，10 氯化二甲基铊，以及用氟或氟化物，溴或溴化物，碘或碘化物分别取代上述化合物中氯或氯化物的相应化合物。

元素周期表中 14(IVa) 族元素的卤代化合物的具体例子为四氯甲烷，三氯甲烷，二氯甲烷，一氯甲烷，1, 1, 1-三氯乙烷，1, 1-二氯乙烷，1, 2-二氯乙烷，1, 1, 2, 2-四氯乙烷，四氯硅烷，三氯硅烷，甲基三氯硅烷，乙基三氯硅烷，正丙基三氯硅烷，正丁基三氯硅烷，苯基三氯硅烷，苄基三氯硅烷，对甲苯基三氯硅烷，环己基三氯硅烷，15 二氯硅烷，甲基二氯硅烷，乙基二氯硅烷，二甲基二氯硅烷，二苯基二氯硅烷，甲基乙基二氯硅烷，一氯硅烷，三甲基氯硅烷，三苯基氯硅烷，四氯锗烷，三氯锗烷，甲基三氯锗烷，乙基三氯锗烷，苯基三氯锗烷，二氯锗烷，二甲基二氯锗烷，二乙基二氯锗烷，二苯基二氯锗烷，一氯锗烷，三甲基氯锗烷，三乙基氯锗烷，三正丁基氯锗烷，四氯锡，甲基三氯锡，正丁基三氯锡，二甲基20 二氯锡，二正丁基二氯锡，二异丁基二氯锡，二苯基二氯锡，二乙烯基二氯锡，甲基三氯锡，苯基三氯锡，二氯铅，甲基氯铅，苯基氯铅，以及由氟，溴和碘分别取代上述化合物中氯的化合物。

在这些 13(IIIa) 或 14(IVa) 族元素的卤代化合物(A) 或 14(IVa) 族元素的卤代化合物(A') 中，从聚合活性的角度考虑，四氯硅烷，苯基三氯硅烷，甲基三氯硅烷，乙基三氯硅烷，正丙基三氯硅烷和对甲苯基三氯硅烷为特别优选使用。

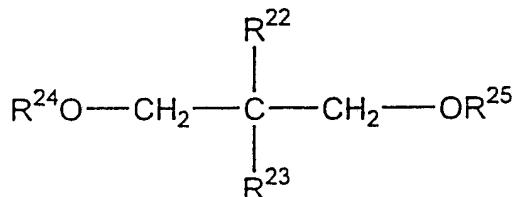
在本发明中使用的电子给体包括含氧电子给体和含氮电子给体。含氧电子给体的例子为醇，酚，酮，醛，羧酸，有机或无机酸酯，醚，酸酰胺和酸酐。含氮电子给体的例子为氨，胺，腈和异氰酸酯。其中有机酸酯和醚为优选使用。

作为有机酸酯，单或多价羧酸酯为优选，其例子为饱和或不饱和脂族羧酸酯，30 脂环羧酸酯和芳族羧酸酯。

该酯的具体例子为乙酸甲酯，乙酸乙酯，乙酸苯酯，丙酸甲酯，丙酸乙酯，  
 丁酸乙酯，戊酸乙酯，丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸甲酯，苯甲酸乙酯，  
 苯甲酸丁酯，甲苯甲酸乙酯，茴香酸乙酯，琥珀酸二乙基酯，琥珀酸二丁基酯，  
 丙二酸二乙基酯，丙二酸二丁基酯，马来酸二甲酯，马来酸二丁酯，衣康酸二乙  
 酯，衣康酸二丁酯，邻苯二甲酸单乙基酯，邻苯二甲酸二甲酯，邻苯二甲酸甲基  
 乙酯，邻苯二甲酸二乙酯，邻苯二甲酸二正丙酯，邻苯二甲酸二异丙基酯，邻苯  
 二甲酸二正丁基酯，邻苯二甲酸二异丁基酯，邻苯二甲酸二-2-乙基己酯，邻苯二  
 甲酸二正辛酯和邻苯二甲酸二苯基酯。

优选的醚为二烷基醚，以及由下式表示的二醚化合物，

10



其中， $R^{22}$ - $R^{25}$ 分别独立地为具有高至 20 个碳原子的烷基，芳基或芳烷基，条件是  
 15  $R^{22}$  和  $R^{23}$  可以为氢原子。

该醚的具体例子为二甲醚，二乙醚，二丁醚，甲基乙基醚，甲基丁基醚，甲  
 基环己基醚，2,2-二甲基-1,3-二甲氧基丙烷，2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷，  
 2,2-二-正丁基-1,3-二甲氧基丙烷，2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷，2-乙基-  
 2-丁基-1,3-二甲氧基丙烷，2-正丙基-2-环戊基-1,3-二甲氧基丙烷，2,2-二甲基  
 20 -1,3-二乙氧基丙烷和2-正丙基-2-环己基-1,3-二乙氧基丙烷。

在这些电子给体(B)中，芳族二羧酸的二烷基醚为特别优选使用，而脂族酸的  
 二烷基醚为更特别优选使用。

在本发明中使用的固体催化剂组份前体(C)为一种含镁原子，钛原子和羟基的  
 固体组份。其优选的例子为一种固体产物，其通过在具有 Si-O 键的有机硅化合  
 25 物(1)的存在下，用有机镁化合物(3)还原由下式表示的钛化合物(2)而获得，



其中  $R^1$  为具有 1-20 个碳原子的烃基， $X$  为卤原子，“a”为满足  $0 < a \leq 4$  的数，如  
 JP-B-3-043283 中所公开，和一种固体产物，其通过在有机硅化合物(1)和多孔载  
 体(4)的存在下，用有机镁化合物(3)还原钛化合物(2)而获得，如 JP-B-4-057685  
 30 中所公开。

由上式表示的钛化合物(2)中的R<sup>1</sup>的例子为烷基如甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, 戊基, 异戊基, 己基, 庚基, 辛基, 癸基和十二烷基, 芳基如苯基, 甲酚基, 二甲苯基和萘基, 环烷基如环己基和环戊基, 烯丙基如丙烯基, 以及芳烷基如苄基。

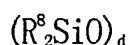
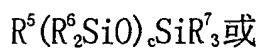
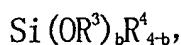
5 在这些基团中, 具有2-18个碳原子的烷基或具有6-18个碳原子的芳基为优选。其中, 具有2-18个碳原子的直链烷基为特别优选。在本发明中, 可以使用具有两个或多个不同OR<sup>1</sup>基团的钛化合物。

在式Ti(OR<sup>1</sup>)<sub>a</sub>X<sub>4-a</sub>中卤原子X包括如氯, 溴和碘。其中氯为特别优选。

对于式Ti(OR<sup>1</sup>)<sub>a</sub>X<sub>4-a</sub>中的“a”, 满足2≤a≤4的数为优选, 特别优选4。

10 该钛化合物(2)可以常规方式进行制备, 如通过Ti(OR<sup>1</sup>)<sub>4</sub>与TiX<sub>4</sub>反应, 其中R<sup>1</sup>和X如上所定义, 或通过TiX<sub>4</sub>与相应的醇如R<sup>1</sup>OH进行反应, 其中R<sup>1</sup>和X如上所定义, 每种反应物均以预定量比率进行反应。

Si-O键一承载有机硅化合物(1)的优选例子为由下式表示的任一化合物,



其中, R<sup>3</sup>为具有1-20个碳原子的烃基, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>和R<sup>8</sup>分别独立地为具有1-20个碳原子的烃基或氢原子, b为满足0<b≤4的数, c为1-1000的整数, d为2-1000的整数。

20 有机硅化合物(1)的具体例子为四甲氧基硅烷, 二甲基二甲氧基硅烷, 四乙氧基硅烷, 三乙氧基乙基硅烷, 二乙氧基二乙基硅烷, 乙氧基三乙基硅烷, 四异丙氧基硅烷, 二异丙氧基二异丙基硅烷, 四丙氧基硅烷, 二丙氧基二丙基硅烷, 四丁氧基硅烷, 二丁氧基二丁基硅烷, 二环戊氧基二乙基硅烷, 二乙氧基二苯基硅烷, 环己基氧基三甲基硅烷, 苯氧基三甲基硅烷, 四苯氧基硅烷, 三乙氧基苯基硅烷, 六甲基二硅氧烷, 六乙基二硅氧烷, 六丙基二硅氧烷, 八乙基三硅氧烷,  
25 聚(二甲基硅氧烷), 聚(二苯基硅氧烷), 聚(甲基氢硅氧烷)和聚(苯基氢硅氧烷)。

在这些有机硅化合物中, 更优选的为由下式表示的烷氧基硅烷化合物,



其中, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>和b如上定义, 条件是b优选满足1≤b≤4的数, 其中, 具有b=4的四烷氧基硅烷为特别优选。

作为有机镁化合物(3)，具有镁—碳键的任何类型的有机镁化合物均可使用。特别优选使用的是由下式表示的格利雅(Grignard)化合物，



其中  $R^9$  为具有 1-20 个碳原子的烃基， $X$  为卤原子，以及由下式表示的二烃基镁化物，



其中  $R^{10}$  和  $R^{11}$  可相同或不同，分别独立地为具有 1-20 个碳原子的烃基。 $R^9-R^{11}$  的具体例子为烷基，芳基，芳烷基和链烯基如甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，仲丁基，叔丁基，异戊基，辛基，2-乙基己基，苯基和苄基。从催化能力考虑，特别优选以其醚溶液形式使用格利雅化合物。

在本发明中，有机镁化合物(3)可以烃溶解的络合物形式使用，该络合物制备于有机镁化合物(3)和一种在烃中能溶解该有机镁化合物的有机金属化合物。该有机金属化合物的例子为 Li, Be, B, Al 和 Zn 的有机化合物。

多孔载体(4)包括所公知的那些。其例子为多孔无机氧化物如  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$  和  $ZrO_2$ ，有机的多孔聚合物如聚苯乙烯，苯乙烯一二乙烯基苯共聚物，苯乙烯—乙二醇一二甲基丙烯酸甲酯共聚物，聚甲基丙烯酸酯，聚乙基丙烯酸酯，丙烯酸甲酯一二乙烯基苯共聚物，聚甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲酯一二乙烯基苯共聚物，聚丙烯腈，丙烯腈一二乙烯基苯共聚物，聚氯乙烯，聚乙烯和聚丙烯。其中，有机多孔聚合物，特别是苯乙烯一二乙烯基苯共聚物和丙烯腈一二乙烯基苯共聚物为特别优选使用。

对于多孔载体，具有半径 200-2000Å 的微孔的体积(微孔体积)为优选 0.3cc/g 或更大，更优选 0.4cc/g 或更大，上述确定的体积优选占有 35% 或更多，更优选 40% 或更多的具有半径 35-75000Å 的微孔的体积。不推荐使用具有太小微孔体积的多孔载体，因为催化剂组份不可能有效地固定。而即使微孔体积为 0.3cc/g 或更大，催化剂组份也不能有效地固定，除非如此微孔体积为具有微孔半径 200-2000Å 的微孔体积。

使用有机镁化合物(3)还原钛化合物(2)的反应可通过将有机镁化合物(3)滴加到钛化合物(2)与有机硅化合物(1)的混合物中，或反之亦然而进行。在这些情况下，该反应可以在多孔载体(4)存在下进行。

钛化合物(2)和有机硅化合物(1)优选溶于或稀释于适合的溶剂中，然后用于

还原反应。该溶剂的例子为脂族烃如己烷，庚烷，辛烷和癸烷，芳烃如甲苯和二甲苯，脂环烃如环己烷，甲基环己烷和萘烷，醚化合物如二乙醚，二丁醚，二异戊醚和四氢呋喃。

还原温度通常约为-50~70°C，优选约-30~50°C，更优选约-25~35°C。

5 对滴加的时间没有特别的限制，通常约为30分钟至6小时。在该还原反应完成之后，反应混合物可以在约20~120°C温度下进行后反应。

有机硅化合物(1)的用量通常为约1~500，优选约1~300，更优选约3~100，基于原子比Si/Ti，即在硅化合物(1)中的硅原子对在钛化合物(2)中的钛原子的比率。

10 有机镁化合物(3)的用量通常为约0.1~10，优选约0.2~5.0，更优选约0.5~2.0，基于原子比(Ti+Si)/Mg，即钛原子与硅原子的总和与镁原子的比率。

替换地，钛化合物(2)，有机硅化合物(1)和有机镁化合物(3)的量可以这样确定：使固体催化剂组份(I)或(I')中的Mg/Ti的摩尔比为约1~51，优选约2~31，更优选约4~26。

15 将由还原反应获得的固体产物从反应混合物中分离出来，然后用惰性烃溶剂如己烷和庚烷洗涤几次。

如此获得的固体催化剂组份前体(C)含有三价钛原子，镁原子和羟基，通常具有非晶形结构或极低的结晶度。从催化剂性能考虑，具有非晶形结构的为特别优选。

20 作为在本发明中使用的Ti—卤键—承载化合物(D)，具有至少一个Ti—卤键的钛化合物为优选。其例子为卤化钛，烷氧化卤化钛和卤化钛酰胺。其中，从聚合活性角度考虑，四氯化钛为特别优选。

在本发明中，固体催化剂组份(I)通过固体催化剂组份前体(C)与元素周期表中13(IIIa)或14(IVa)族元素的卤代化合物(A)，以及电子给体(B)进行接触而获得。

25 固体催化剂组份(I')的获得是通过固体催化剂组份前体(C)与元素周期表中14(IVa)族元素的卤代化合物(A')，以及电子给体(B)进行接触，制备一种中间体产物，然后将生成的中间体产物与Ti—卤键—承载化合物(D)接触。

固体催化剂组份前体(C)与元素周期表中13(IIIa)的卤代化合物(A)或14(IVa)30 族元素的卤代化合物(A')和电子给体(B)相互接触的处理可以任何公知的方式进

行，如淤浆方法和使用球磨机的机械粉碎方法。然而，从工业化角度考虑，机械粉碎方法不是优选的，因为由此产生大量的精细颗粒，因而使得颗粒尺寸分布较宽。这样，推荐在一种稀释剂存在下处理它们。

在处理完成之后，可以照常进行处理该生成的混合物。然而，推荐用稀释剂  
5 洗涤几次生成的产物，由此除去未反应的材料。

该稀释剂优选对要处理的材料为惰性。其例子为脂族烃如戊烷，己烷，庚烷和辛烷，芳烃如苯，甲苯和二甲苯，脂环烃如环己烷和环戊烷，卤代烃如1,2-二氯乙烷和一氯苯。

稀释剂的用量通常约为0.1ml-1000ml，优选约1ml-100ml/g 固体催化剂组份  
10 前体(C)。

处理和洗涤通常在约-50~150°C，优选约0~140°C，更优选约60~135°C下进行。尽管对处理的时间没有特别的限制，但优选约0.5~8小时，更优选约1~6小时，同样，尽管对洗涤的时间没有特别的限制，但优选约1~120分钟，更优选约2~60分钟。

15 在进行固体催化剂组份前体(C)与元素周期表中13(IIIa)的卤代化合物(A)或14(IVa)族元素的卤代化合物(A')和电子给体(B)相互接触处理时，对接触处理的方法没有限制。(A)或(A')，(B)和(C)可以同时接触，或它们依次相互接触。接触处理的方法包括如下方法：

- 将预先制备的(A)或(A')和(B)的混合物加入到(C)中，  
20 -将(C)加入到预先制备的(A)或(A')和(B)的混合物中，
  - 将(A)或(A')和(B)依次加入到(C)中，
    - 将(A)或(A')和(B)同时加入到(C)中，
      - 在(C)与(A)或(A')接触且洗涤该接触的产物之后，(B)与洗涤产物接触，
        - 在(C)与(B)接触且洗涤该接触的产物之后，(A)或(A')与洗涤产物接触。其中，优选(A)或(A')，(B)和(C)同时接触。

13(IIIa)或14(IVa)族元素的卤代化合物(A)或14(IVa)族元素的卤代化合物(A')的用量通常约为0.1-1000mmol，优选约0.3-500mmol，更优选约0.5-300mmol/g 固体催化剂组份前体(C)。

30 卤代化合物(A)或(A')可以一举用于该处理，或可将其用量任选分成几份。如该固体催化剂组份前体(C)可用部分卤代化合物(A)或(A')和电子给体处理，然后

用剩余的卤代化合物(A)或(A')进行处理。

电子给体的用量通常约为0.1-1000mmol，优选约0.3-500mmol，更优选约0.5-300mmol/g固体催化剂组份前体(C)。全部量的电子给体(B)可以一举用于该处理，或可将其用量任选分成几份。

5 在该处理过程中，电子给体(B)对卤代化合物(A)或(A')的摩尔比优选约为0.01-200，更优选约0.1-100。

如上述的方法，可以制备固体催化剂组份(I)或用于固体催化剂组份(I')的中间体产物。

10 中间体产物与Ti—卤键—承载化合物(D)的连续处理可以任何公知的方式进行，如淤浆方法和使用球磨机的机械粉碎方法，其如同前体(C)与卤代化合物(A)或(A')和电子给体(B)的处理方法。然而，从工业化角度考虑，机械粉碎方法不是优选的，因为由此产生大量的精细颗粒，因而使得颗粒尺寸分布较宽。这样，推荐在一种稀释剂存在下处理它们。使用稀释剂的如此处理可以上述相同的方式进行。

15 在进行接触处理时，将由用卤代化合物(A')和电子给体(B)处理固体催化剂组份前体(C)获得的中间体产物加入到Ti—卤键—承载化合物(D)上，或反之亦然。

Ti—卤键—承载化合物(D)的用量通常为0.1-1000mmol，优选0.3-500mmol，更优选0.5-300mmol/g固体催化剂组份前体(C)。全部量的化合物(D)可以一举用于该处理，或可将其用量任选分成几份。

20 本发明用于烯烃聚合的固体催化剂组份(I'')包括镁原子，钛原子，卤原子和电子给体。该固体催化剂组份与共催化剂组份如有机铝化合物混合使用可获得低分子量组份含量非常低的烯烃聚合物。由固体催化剂组份的BET方法测量的相对表面积为30m<sup>2</sup>/g或更小，优选0.01-20m<sup>2</sup>/g，更优选0.1-15m<sup>2</sup>/g。

25 固体催化剂组份(I'')中的电子给体的含量优选约为11wt%或更多，更优选约13-50wt%。低分子量组份在烯烃聚合物中的含量随着固体催化剂组份(I'')中的电子给体的含量的增加而降低。作为电子给体，有机酸酯为优选，其中，邻苯二甲酸二烷基酯为特别优选。

固体催化剂组份(I'')优先用于乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的制备，特别优先用于下文中的基于乙烯的共聚物的制备。

30 固体催化剂组份(I'')包括满足上述特征如固体催化剂组份(I'')的相对表面积

的固体催化剂组份(I)或(I')。

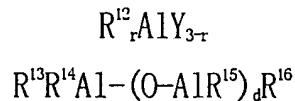
固体催化剂组份(I'')可以通过同时接触13(IIIa)或14(IVa)族元素的卤代化合物(A)，或14(IVa)族元素的卤代化合物(A')，电子给体(B)和固体催化剂组份前体(C)而优选制备。作为电子给体，有机酸酯为优选，其中，邻苯二甲酸二烷基酯为特别优选。  
5

固体催化剂组份(I)，(I')或(I'')在稀释剂存在下，可以淤浆形式或在以合适方式干燥生成的产物之后，以流动粉末方式用于聚合。

#### [用于烯烃聚合的催化剂]

在本发明中使用的烯烃聚合催化剂为一种包括固体催化剂组份(I)，(I')或(I'')  
10 和有机铝化合物(II)的催化剂。

有机铝化合物(II)在该分子上具有至少一个Al-碳键。其例子为由下式表示的那些，



15 其中R<sup>12</sup>，R<sup>13</sup>，R<sup>14</sup>，R<sup>15</sup>和R<sup>16</sup>分别独立地为具有1-8个碳原子的烃基，Y为卤原子，氢原子或烷氧基，r为满足2≤r≤3的数，d为满足1≤d≤30的数。

有机铝化合物(II)的具体例子为三烷基铝如三乙基铝，三正丁基铝，三异丁基铝和三己基铝，二烷基铝氢化物如二乙基铝氢化物，二正丁基铝氢化物和二异丁基铝氢化物，烷基铝二卤化物如乙基铝二氯化物，正丁基铝二氯化物和异丁基铝二氯化物，二烷基铝卤化物如二乙基铝氯化物，二正丁基铝氯化物和二异丁基铝氯化物，三烷基铝和二烷基铝卤化物的混合物，以及烷基铝氧烷如四乙基二铝氧烷，四丁基二铝氧烷，多甲基铝氧烷和多乙基铝氧烷。  
20

25 在这些有机铝化合物中，三烷基铝，三烷基铝和二烷基铝卤化物的混合物和烷基铝氧烷为优选。三乙基铝，三正丁基铝，三异丁基铝，三己基铝，三乙基铝和二乙基铝氯化物的混合物，和四乙基二铝氧烷为特别优选。

有机铝化合物(II)的用量通常在宽范围内，如1-1000mol，优选5-600mol，以固体催化剂组份(I)，(I')或(I'')中的每摩尔钛原子计。

#### [预聚合]

30 本发明的固体催化剂组份(I)，(I')或(I'')作为催化剂用作烯烃聚合中。可替换地，催化剂组份可以进行预聚合处理，然后用于烯烃聚合中，预聚合可以通过

用一种烯烃接触固体催化剂组份和有机铝化合物(II)而进行。作为用于预聚合的烯烃，可以列举的是乙烯，丙烯和丁烯-1。预聚合可以是均聚合和共聚合中的任何一种。

为获得具有高结晶度的预聚物(预聚合产物)，预聚合可以在公知的电子给体  
5 或氢气存在下进行。作为电子给体，优选使用具有 Si-OR 键的有机化合物，其中 R  
为具有 1-20 个碳原子的烃基。

在该固体催化剂组份进行预聚合时，推荐使用淤浆状的催化剂组份。用于淤  
浆的溶剂的例子为脂族烃如丁烷，戊烷，己烷和庚烷，芳烃如甲苯和二甲苯。

该淤浆的浓度通常为 0.001-0.5g 固体/ml 溶剂，优选 0.01-0.3g 固体/ml 溶  
10 剂。有机铝化合物的用量，基于原子比 Al/Ti，优选为 0.1-100，更优选 1-10。

预聚合处理通常在-30~80°C，优选-10~50°C 温度下进行。

预聚物的量通常为 0.1-100g，优选 0.5-50g/g 固体催化剂组份。

#### [制备烯烃聚合物的方法]

根据本发明，使用预聚合的固体催化剂组份或没有及有机铝化合物，可以对  
15 一种或多种烯烃进行聚合。聚合的详细解释如下。

固体催化剂组份和有机铝化合物进料到聚合反应釜中，进料方式可以是任何  
方式，对其没有特别的限制，只要通过使用载体气体如惰性气体(如氮气或氩气)  
或氢气或烯烃，在没有湿气情况下进料即可。固体催化剂和有机铝化合物可以分  
别进料或可以预先相互接触后进料。

20 聚合反应可以任何公知的方式进行，其包括通常的气相聚合和淤浆聚合。推  
荐进行聚合的通常条件为，聚合温度低于聚合物熔融的温度，优选为约 20~100  
°C，更优选约 40~90°C，聚合压力为大气压至 40Kg/cm<sup>2</sup>。为控制获得的聚合物的  
熔体流动性，可以将作为分子量控制剂的氢气加入到聚合体系中。聚合可以连续  
或以间歇方式进行。

25 用于制备烯烃聚合物的烯烃的例子为那些具有两个或多个碳原子的烯烃。其  
具体的例子为乙烯，丙烯，丁烯-1，戊烯-1，己烯-1，3-甲基-戊烯-1 和 4-甲基  
戊烯-1。

按照本发明的方法，可以有效地进行一种烯烃的均聚合和两种或多种烯烃的  
共聚合。在本发明中，优选进行乙烯与其它α-烯烃的共聚合以获得期望的共聚物，  
30 特别是基本具有结晶结构的基于乙烯的共聚物。在这种共聚中，乙烯和一种或多

一种 $\alpha$ -烯烃混合使用以获得所期望的基于乙烯的共聚物。

本发明可提供一种用于烯烃聚合的催化剂组份，其为极其优越的颗粒状，及一种用于烯烃聚合的催化剂，其具有高聚合活性，因而在聚合之后不需要除去催化环境残基，本发明还提供一种制备烯烃聚合物的方法，该烯烃聚合物具有优异的粉末性质且低分子量组份的含量低。

下面的实施例将对本发明进行详细的解释，其仅作为解释，而不是要限制本发明的范围。

在实施例中，固体如聚合物和固体组份如固体催化剂组份的性质如以下方式进行测量。

10 (1)  $\alpha$ -烯烃的含量

使用红外线分光光度计，测量乙烯和 $\alpha$ -烯烃的特征吸收峰以制备一条校正曲线。使用该校正曲线确定和基于短链支化数(SCB)/1000C 显示出 $\alpha$ -烯烃的含量。

(2) 流速(FR)

按照 ASTM D1238 在 190°C 下测量。

15 (3) 作为测量熔体流动性的流速比(FRR)

按照该测量方法(2)所分别获得的流速比显示出 FRR，其中所施加的负荷为 21.60Kg 和 2.160Kg，即，

$FRR = (\text{负荷为 } 21.60\text{Kg} \text{ 时的流速}) \div (\text{负荷为 } 2.160\text{Kg} \text{ 时的流速})$ 。

所公知的是，FRR 值随聚合物分子量分布的增加而增加。

20 (4) 低分子量组份的含量

基于用 25°C 的冷二甲苯(CXS)萃取的量来显示。

(5) 组合物分析

Mg 含量：在用稀释的硫酸分解固体组份后，使用 Perkin Elmer Ltd 制造的 Optima3000，由 ICP 发射分析进行测量。

25 Ti 含量：在用稀释的硫酸分解固体组份后，然后加入过量的过氧化氢水溶液，通过 Hitachi Co., Ltd 制造的双束分光光度计 U-2001 测量在 410nm 处的特征吸收峰，使用该校正曲线确定 Ti 的含量。

Cl 含量：在用水分解固体组份之后，通过气相色谱(内部标准方法)测量分解的材料中所生成的相应醇的含量。然后，基于该醇的含量，计算出烷氧基含量。

30 电子给体含量：在用水分解固体组份之后，可溶性组份由饱和烃溶剂萃取，

包括电子给体的萃取液由气相色谱(内部标准方法)进行分析。在使用酯作为电子给体情况下，包括在固体组份中且由这种方法分析的所有电子给体与起始使用的不相同，这是由于起始使用的电子给体的一些烷基在制备固体组份的过程中被其它烷基取代的缘故。因此，由这种方法分析的电子给体含量包括起始使用的电子

5 给体和被其它烷基取代的电子给体含量。

#### (6) 相对表面积

固体催化剂组份的相对表面积是使用 Micromeritics 制造的 Flow Sorb II 2300，通过 BET 方法(氮气)进行测量的。

### 实施例 1

10 (1) 固体催化剂组份前体的制备

500ml 配有搅拌器和滴液漏斗的烧瓶用氮气净化，160ml 己烷，44ml (196.4mol) 四乙氧基硅烷和 4.4ml (12.9mol) 四丁氧基钛加入其中。将该混合物在 30°C 下搅拌 30 分钟。

然后，在保持烧瓶温度为 5°C 的情况下，将 100ml 的 2.1mol/l 氯化丁基镁的  
15 二丁醚溶液在 1 小时内滴加到该混合物中。加完之后，该混合物在 5°C 下搅拌 1 小时，然后在 20°C 下再搅拌 1 小时。之后，通过过滤分离出固体产物，用 200ml 己烷洗涤 3 次，然后在减压下干燥，获得 31.2g 褐色固体催化剂组份前体。

经发现，该固体催化剂组份前体含有：Mg:16.5wt%，Ti:1.91wt%，OEt(乙氧基):36.4wt%，OBu(丁氧基):2.93wt%。

20 (2) 固体催化剂组份的制备

50ml 配有搅拌器和滴液漏斗的烧瓶用氮气净化，17.5ml 甲苯，5.1ml (31.9mmol) 苯基三氯硅烷(有时可简称 PhTCS) 和 4.3ml (16.0mmol) 邻苯二甲酸二异丁酯(有时可简称 DIBP) 加入其中。该混合物在 70°C 下搅拌 1 小时。

100ml 配有搅拌器和滴液漏斗的烧瓶用氮气净化，17.5ml 甲苯和 7.00g 上述  
25 (1) 中制备的固体催化剂组份前体加入其中。该混合物在 70°C 下保持 30 分钟，然后，加入上述制备的全部 PhTCS 和 DIBP。生成的混合物在 95°C 下搅拌 3 小时。之后，通过过滤从混合物中分离出固体产物，在 95°C 下用 35ml 甲苯洗涤 3 次。将 35ml 的甲苯加入到洗涤过的固体中，在将温度升至 70°C 之后，

5.1ml (31.9mmol) PhTCS 加入其中。该混合物在 95°C 下搅拌 1 小时。然后，如上述  
30 通过过滤从混合物中分离出固体产物，用 35ml 甲苯在 95°C 下洗涤 7 次，再用 35ml

己烷在室温下洗涤 2 次，然后在减压下干燥，获得优异颗粒状固体催化剂组份。经发现，该固体催化剂组份具有的 Ti 含量为 1.29wt%，电子给体含量为 17.1wt%，相对表面积为 14m<sup>2</sup>/g。

### (3) 聚合

5 将 3 升配有搅拌器的高压釜进行彻底干燥，之后抽真空。然后，1.2Kg/cm<sup>2</sup>氢气，600g 丁烷和 150g 丁烯-1 加入到该高压釜中，然后加热到 70℃。加入乙烯使分压达到 6.0Kg/cm<sup>2</sup>。在氩气压力下，连续地加入 14.2mg 上述(2)中获得的固体催化剂组份和 5.7mmol 三乙基铝以引发聚合。在通过连续进料乙烯，使总压保持在设定值情况下，在 70℃下连续聚合 3 小时。

10 聚合完成之后，清除未反应的单体以获得 71g 具有优异粉末性质的聚合物。可观察到几乎没有聚合物粘连到高压釜内壁和搅拌器上。

聚合物产量/催化剂(聚合活性)为 1670g 聚合物/g 固体催化剂组份/hr，生成的聚合物的 SCB:17.7，FR:1.74，FRR:29.5，CXS:7.5wt%，该结果说明，其中低分子量组份的含量是低的。

## 15 实施例 2

### (1) 固体催化剂组份的制备

重复实施例 1(2)，不同的是，使用 4.4ml(31.9mmol)的正丙基三氯硅烷(简称 nPTCS)替代 PhTCS，因而具有优异颗粒状的固体催化剂组份。该固体催化剂组份的 Ti 含量为 1.32wt%。

### 20 (2) 聚合

使用 25.8mg 上述(1)获得的固体催化剂组份，重复实施例 1(3)以获得 105g 具有优异粉末性质的聚合物。可观察到几乎没有聚合物粘连到高压釜内壁和搅拌器上。

25 聚合物产量/催化剂(聚合活性)为 1360g 聚合物/g 固体催化剂组份/hr，生成的聚合物的 SCB:15.5，FR:1.40，FRR:30.4，CXS:7.1wt%，该结果说明，其中低分子量组份的含量是低的。

## 实施例 3

### (1) 固体催化剂组份的制备

30 使用 1.9ml(4.8mmol)的邻苯二甲酸二(2-乙基己酯)(简称 DEHP)替代 DIBP，重复实施例 1(2)以获得具有优异颗粒状的固体催化剂组份。该固体催化剂组份的 Ti

含量为 1.48wt%，电子给体含量为 15.8wt%，相对表面积为 1.1m<sup>2</sup>/g。

## (2) 聚合

使用 22.0mg 上述(1)获得的固体催化剂组份，重复实施例 1(3)以获得 90.8g 具有优异粉末性质的聚合物。可观察到几乎没有聚合物粘连到高压釜内壁和搅拌器上。

聚合物产量/催化剂(聚合活性)为 1377g 聚合物/g 固体催化剂组份/hr，生成的聚合物的 SCB:15.4，FR:1.84，FRR:26.2，CXS:7.4wt%，该结果说明，其中低分子量组份的含量是低的。

## 实施例 4

### 10 (1) 固体催化剂组份的制备

100ml 配有搅拌器和滴液漏斗的烧瓶用氮气净化，7.00g 上述实施例 1(1)中制备的固体催化剂组份前体(C)，35ml 甲苯，5.1ml(31.9mmol)PhTCS 和 4.3ml(16.0mmol)DIBP 加入其中。混合物在 105°C 下搅拌 2 小时。之后，通过过滤从混合物中分离出固体产物，在 105°C 下用 35ml 甲苯洗涤 4 次。将 35ml 的甲苯加入到洗涤过的固体中，在将温度升至 70°C 之后，5.1ml(31.9mmol)PhTCS 和 2.1ml(8.0mmol)DIBP 加入其中。该混合物在 105°C 下搅拌 2 小时。然后，通过过滤从混合物中分离出固体产物，用 35ml 甲苯在 105°C 下洗涤 4 次，再用 35ml 己烷在室温下洗涤 2 次，然后在减压下干燥，获得优异颗粒状固体催化剂组份。经发现，该固体催化剂组份具有的 Ti 含量为 1.19wt%。

### 20 (2) 聚合

使用 15.3mg 上述(1)获得的固体催化剂组份，重复实施例 1(3)以获得 32g 具有优异粉末性质的聚合物。可观察到几乎没有聚合物粘连到高压釜内壁和搅拌器上。

25 聚合物产量/催化剂(聚合活性)为 700g 聚合物/g 固体催化剂组份/hr，生成的聚合物的 SCB:18.3，FR:1.08，FRR:25.4，CXS:8.1wt%，该结果说明，其中低分子量组份的含量是低的。

## 实施例 5

### (1) 固体催化剂组份前体的制备

300ml 配有搅拌器和滴液漏斗的烧瓶用氮气净化，26.1g 苯乙烯—二乙烯基苯共聚物(其具有平均粒径 37μm，在微孔半径 100–5000Å 范围内的微孔体积为

1. 05cc/g, 其已在 80°C 下干燥 5 小时), 123ml 甲苯, 11. 4ml (228mmol) 四乙氧基硅烷和 7. 9ml (23. 2mol) 四丁氧基钛加入其中。该混合物在室温下搅拌 45 分钟。

然后, 在烧瓶的温度保持在 5°C 情况下, 35. 5ml 2. 1mol/l 氯化丁基镁的二丁醚溶液在 1 小时内滴加到该混合物中。加完之后, 该混合物在 5°C 下搅拌 0. 5 小时, 然后在室温下再搅拌 3 小时。之后, 通过过滤分离出固体产物, 用 125ml 甲苯洗涤 3 次, 再用 125ml 己烷洗涤 2 次, 然后在减压下干燥, 获得 37. 2g 褐色固体催化剂组份前体。

经发现, 该固体催化剂组份前体含有: Mg:4. 60wt%, Ti:2. 42wt%, OEt:10. 06wt%, OBu:5. 73wt%。

#### 10 (2) 固体催化剂组份的制备

100ml 配有搅拌器和滴液漏斗的烧瓶用氮气净化, 7. 00g 上述(1)中制备的固体催化剂组份前体, 35ml 甲苯, 1. 5ml (9. 58mmol) PhTCS 和 2. 6ml (4. 79mmol) DIBP 加入其中。混合物在 105°C 下搅拌 2 小时。之后, 通过过滤从混合物中分离出固体产物, 在 105°C 下用 35ml 甲苯洗涤 4 次。将 35ml 的甲苯加入到洗涤过的固体中, 在将温度升至 70°C 之后, 1. 5ml (9. 58mmol) PhTCS 加入其中。该混合物在 105 °C 下搅拌 2 小时。然后, 通过过滤从混合物中分离出固体产物, 用 35ml 甲苯在 105°C 下洗涤 4 次, 再用 35ml 己烷在室温下洗涤 2 次, 然后在减压下干燥, 获得优异颗粒状固体催化剂组份。经发现, 该固体催化剂组份具有的 Ti 含量为 1. 85wt%。

#### 20 (3) 聚合

使用 30. 4mg 上述(2)获得的固体催化剂组份, 重复实施例 1(3), 其中丁烷和丁烯-1 的量分别改变为 620g 和 130g, 获得 97g 具有优异粉末性质的聚合物。可观察到几乎没有聚合物粘连到高压釜内壁和搅拌器上。

25 聚合物产量/催化剂(聚合活性)为 1060g 聚合物/g 固体催化剂组份/hr, 生成的聚合物的 SCB:17. 3, FR:1. 57, FRR:27. 3, CXS:8. 4wt%, 该结果说明, 其中低分子量组份的含量是低的。

### 实施例 6

#### (1) 固体催化剂组份的制备

30 500ml 配有搅拌器和滴液漏斗的烧瓶用氮气净化, 51. 6g 以实施例 1(1)相同方式制备的固体催化剂组份前体和 130ml 甲苯加入其中。置于滴液漏斗中的

5. 16ml (30. 3mmol) 二正丁醚和 113. 5ml (0. 970mol) 四氯化锡的混合物滴加到该烧瓶中。该混合物在 112°C 下搅拌 3 小时。然后，通过过滤从混合物中分离出固体产物，用 260ml 甲苯在 112°C 下洗涤 4 次，再用 260ml 己烷在室温下洗涤 3 次，然后在减压下干燥，获得优异颗粒状固体催化剂组份。经发现，该固体催化剂组份具有的 Ti 含量为 0. 21wt%。

## (2) 聚合

使用 24. 2mg 上述(1)获得的固体催化剂组份，重复实施例 1(3)，不同的是，丁烷，丁烯-1 和氢气压力的量分别改变为 610g，140g 和 1. 0Kg/cm<sup>2</sup>，获得 42. 1g 具有优异粉末性质的聚合物。可观察到几乎没有聚合物粘连到高压釜内壁和搅拌器上。

聚合物产量/催化剂(聚合活性)为 580g 聚合物/g 固体催化剂组份/hr，生成的聚合物的 SCB:15. 6，FR:0. 46，FRR:30. 2，CXS:5. 6wt%，该结果说明，其中低分子量组份的含量是低的。

## 实施例 7

### 15 (1) 固体催化剂组份的制备

100ml 配有搅拌器和滴液漏斗的烧瓶用氮气净化，5. 0g 以实施例 5(1)相同方式制备的固体催化剂组份前体和 30ml 甲苯加入其中。将温度升至 95°C，然后，8. 7ml (30mmol) 3. 46mmol/cc 乙基二氯化铝的己烷溶液加入其中。混合物在 95°C 下搅拌 2 小时。之后，通过过滤从混合物中分离出固体产物，在 95°C 下用 30ml 甲苯洗涤 2 次。将 30ml 的甲苯加入到洗涤过的固体中，在将温度升至 95°C，0. 35ml (0. 75mmol) 邻苯二甲酸二异癸酯加入其中。该混合物在 95°C 下搅拌 1 小时。然后，通过过滤从混合物中分离出固体产物，用 30ml 甲苯在 95°C 下洗涤 2 次，再用 30ml 己烷在室温下洗涤 2 次，然后在减压下干燥，获得优异颗粒状固体催化剂组份。经发现，该固体催化剂组份具有的 Ti 含量为 0. 38wt%。

### 25 (2) 聚合

使用 53. 1mg 上述(1)获得的固体催化剂组份，重复实施例 1(3)，不同的是，氢气压力，丁烷，丁烯-1 和三乙基铝的量及聚合时间分别改变为 1. 0Kg/cm<sup>2</sup>，610g，140g 和 3. 0mmol 及 2 小时，获得 69g 具有优异粉末性质的聚合物。可观察到几乎没有聚合物粘连到高压釜内壁和搅拌器上。

30 聚合物产量/催化剂(聚合活性)为 650g 聚合物/g 固体催化剂组份/hr，生成的

聚合物的 SCB:19. 4, FR:0. 37, FRR:29. 7, CXS:10. 0wt%, 该结果说明, 其中低分子量组份的含量是低的。

#### 比较例 1

##### (1) 固体催化剂组份的制备

5 在 500ml 配有搅拌器的烧瓶中, 加入 175ml 1. 27mol/L 丁基乙基镁的庚烷溶液, 在室温下滴加 75g 四氯硅烷。加完之后, 该混合物在 60°C 下搅拌 2 小时, 通过过滤从该混合物中分离出的固体产物用 100ml 庚烷洗涤 7 次, 然后在减压下干燥, 获得 18. 0g 白色固体产物。

10 1. 82g 所获得的固体产物进料到 200ml 配有搅拌器的烧瓶中, 94ml 庚烷加入其中以形成淤浆。在室温下将 0. 95ml 四氯化钛加入到该淤浆中, 生成的混合物在 90°C 下搅拌 1 小时。通过过滤从该混合物中分离出固体产物, 用 94ml 庚烷洗涤 5 次, 然后在减压下干燥以获得 1. 66g 固体产物。该固体产物具有的 Ti 含量为 6. 03wt%, 电子给体含量为 0wt%, 相对表面积为 75m<sup>2</sup>/g。

##### (2) 聚合

15 将 3 升配有搅拌器的高压釜进行彻底干燥, 之后抽真空。然后, 1. 0Kg/cm<sup>2</sup> 氢气, 650g 丁烷和 100g 丁烯-1 加入到该高压釜中, 然后加热到 70°C。加入乙烯使分压达到 6. 0Kg/cm<sup>2</sup>。在氩气压力下, 连续地加入 5. 7mmol 三乙基铝和 14. 2mg 上述(1) 中获得的固体催化剂组份以引发聚合。在通过连续进料乙烯, 使总压保持在设定值情况下, 在 70°C 下连续聚合 3 小时。

20 聚合完成之后, 净化未反应的单体以获得 136g 聚合物。

聚合物产量/催化剂(聚合活性)为 4790g 聚合物/g 固体催化剂组份/hr, 生成的聚合物的 SCB:11. 5, FR:0. 56, FRR:34. 6, CXS:5. 1wt%, 该结果说明, 考虑到 α-烯烃含量(SCB), CXS 值是高的。

#### 比较例 2

25 使用 11. 4mg 在比较例 1(1) 中获得的固体催化剂组份, 重复比较例 1(2), 不同的是, 丁烷和丁烯-1 的量分别改变为 630g 和 120g, 由此获得 119g 聚合物。

聚合物产量/催化剂(聚合活性)为 5220g 聚合物/g 固体催化剂组份/hr, 生成的聚合物的 SCB:16. 3, FR:0. 83, FRR:34. 4, CXS:9. 0wt%, 该结果说明, 考虑到 α-烯烃含量(SCB), CXS 值是高的。

#### 30 比较例 3

使用 8.0mg 在比较例 1(1) 中获得的固体催化剂组份，重复比较例 1(2)，不同的是，丁烷和丁烯-1 的量分别改变为 610g 和 140g，由此获得 87g 聚合物。

聚合物产量/催化剂(聚合活性)为 5440g 聚合物/g 固体催化剂组份/hr，生成的聚合物的 SCB:18.7，FR:0.86，FRR:34.0，CXS:10.9wt%，该结果说明，考虑到  
5  $\alpha$ -烯烃含量(SCB)，CXS 值是高的。

#### 比较例 4

##### (1) 固体催化剂组份的制备

500ml 配有搅拌器和滴液漏斗的烧瓶用氮气净化，346ml 甲苯和 67.2g 以实施例 1(1) 相同方式制备的固体催化剂组份前体加入其中。将温度升至 95°C，然后，  
10 45ml(168mmol)DIBP 加入其中。混合物搅拌 30 分钟。之后，通过过滤从混合物中分离出固体产物，在 95°C 下用 340ml 甲苯洗涤 2 次。将 87ml 的甲苯加入到洗涤过的固体中，6.7ml(39.3mmol) 二丁醚，3.8ml(14.2mmol)DIBP 和 134.4ml(1.23mol)  
15 四氯化钛的混合物连续加入其中。该混合物在 95°C 下搅拌 3 小时。然后，通过过滤从混合物中分离出固体产物，用 340ml 甲苯在 95°C 下洗涤 2 次，将 68ml 甲苯加入洗涤过的固体产物中，再加入 6.7ml(39.3mmol) 二丁醚和 67.2ml(612mmol)  
四氯化钛。该混合物在 95°C 下搅拌 3 小时。然后，通过过滤从混合物中分离出固体产物，用 340ml 甲苯在 95°C 下洗涤 3 次，再用 340ml 己烷在室温下洗涤 2 次，  
然后在减压下干燥，获得固体催化剂组份。经发现，该固体催化剂组份具有的 Ti 含量为 1.8wt%，电子给体含量为 10.1wt%，相对表面积为 250m<sup>2</sup>/g。  
20

##### (2) 聚合

使用 9.8mg 上述(1) 获得的固体催化剂组份，重复实施例 1(3)，不同的是，氢气压力，丁烷，丁烯-1 分别改变为 660mmHg，600g，100g，由此获得 103g 聚合物。

聚合物产量/催化剂(聚合活性)为 3500g 聚合物/g 固体催化剂组份/hr，生成的聚合物的 SCB:20.8，FR:0.98，FRR:27.0，CXS:12.9wt%，该结果说明，考虑到  
25  $\alpha$ -烯烃含量(SCB)，CXS 值是高的。

#### 实施例 8

##### (1) 固体催化剂组份的制备

100ml 配有搅拌器和滴液漏斗的烧瓶用氮气净化，7.0g 上述实施例 1(1) 中制备的固体催化剂组份前体(C)，35ml 甲苯，5.1ml(31.9mmol) 苯基三氯硅烷(简称  
30 PhSiCl<sub>3</sub>) 和 4.3ml(16.0mmol)DIBP 加入其中。混合物在 105°C 下搅拌 2 小时。之后，

通过过滤从混合物中分离出固体产物，在105℃下用35ml甲苯洗涤4次。将35ml的甲苯加入到洗涤过的固体中，在将温度升至70℃之后，3.5ml(31.9mmol)四氯化钛加入其中。该混合物在105℃下搅拌2小时。然后，通过过滤从混合物中分离出固体产物，用35ml甲苯在105℃下洗涤7次，再用35ml己烷在室温下洗涤2次，然后在减压下干燥，获得优异颗粒状固体催化剂组份。经发现，该固体催化剂组份具有的Ti含量为1.52wt%，电子给体含量为24.5wt%，相对表面积为8.5m<sup>2</sup>/g。

## (2) 聚合

将3升配有搅拌器的高压釜进行彻底干燥，之后抽真空。然后，1.2Kg/cm<sup>2</sup>氢气，620g丁烷和130g丁烯-1加入到该高压釜中，然后加热到70℃。加入乙烯使分压达到6.0Kg/cm<sup>2</sup>。在氩气压力下，连续地加入5.7mmol三乙基铝和15.8mg上述(1)中获得的固体催化剂组份以引发聚合。在通过连续进料乙烯，使总压保持在设定值情况下，在70℃下连续聚合3小时。

聚合完成之后，净化未反应的单体以获得123g具有优异粉末性质的聚合物。  
可观察到几乎没有聚合物粘连到高压釜内壁和搅拌器上。

聚合物产量/催化剂(聚合活性)为2590g聚合物/g固体催化剂组份/hr，生成的聚合物的SCB:19.0，FR:1.07，FRR:25.1，CXS:8.7wt%，该结果说明，其中低分子量组份的含量是低的。

## 实施例9

### 20 (1) 固体催化剂组份的制备

重复实施例8(1)，不同的是，使用3.4ml(12.8mmol)的邻苯二甲酸二正丁酯(有时简称DNBP)作为电子给体来替代DIBP，因而具有优异颗粒状的固体催化剂组份。该固体催化剂组份的Ti含量为1.27wt%。

## (2) 聚合

25 使用23.0mg上述(1)获得的固体催化剂组份，重复实施例8(2)以获得31.8g具有优异粉末性质的聚合物。可观察到几乎没有聚合物粘连到高压釜内壁和搅拌器上。

聚合物产量/催化剂(聚合活性)为460g聚合物/g固体催化剂组份/hr，生成的聚合物的SCB:12.5，FR:0.402，FRR:25.7，CXS:2.9wt%，该结果说明，其中低分子量组份的含量是低的。

## 实施例 10

### (1) 固体催化剂组份的制备

重复实施例 8(1)，使用 6.3ml(16.0mmol) 的 DEHP 替代 DIBP，由此获得具有优异颗粒状的固体催化剂组份。该固体催化剂组份的 Ti 含量为 1.31wt%，电子给体含量为 21.0wt%，相对表面积为 5.3m<sup>2</sup>/g。

### (2) 聚合

使用 16.5mg 上述(1)获得的固体催化剂组份，重复实施例 8(2)以获得 110g 具有优异粉末性质的聚合物。可观察到几乎没有聚合物粘连到高压釜内壁和搅拌器上。

10 聚合物产量/催化剂(聚合活性)为 2220g 聚合物/g 固体催化剂组份/hr，生成的聚合物的 SCB:17.0，FR:0.982，FRR:24.5，CXS:5.9wt%，该结果说明，其中低分子量组份的含量是低的。

## 实施例 11

### (1) 固体催化剂组份的制备

15 重复实施例 8(1)，不同的是，使用 4.5ml(16.0mmol) 的邻苯二甲酸苄基正丁酯(简称 BNBP)替代 DIBP，由此获得具有优异颗粒状的固体催化剂组份。该固体催化剂组份的 Ti 含量为 3.80wt%。

### (2) 聚合

20 使用 14.7mg 上述(1)获得的固体催化剂组份，重复实施例 8(2)以获得 38.3g 具有优异粉末性质的聚合物。可观察到几乎没有聚合物粘连到高压釜内壁和搅拌器上。

聚合物产量/催化剂(聚合活性)为 870g 聚合物/g 固体催化剂组份/hr，生成的聚合物的 SCB:15.7，FR:1.20，FRR:26.5，CXS:6.5wt%，该结果说明，其中低分子量组份的含量是低的。

## 实施例 12

### (1) 固体催化剂组份的制备

重复实施例 8(1)，不同的是，使用 4.8ml(31.9mmol) 的正丙基三氯硅烷(简称 PrSiCl<sub>3</sub>)替代 PhSiCl<sub>3</sub>，由此获得具有优异颗粒状的固体催化剂组份。该固体催化剂组份的 Ti 含量为 1.54wt%，电子给体含量为 20.0wt%，相对表面积为 7.4m<sup>2</sup>/g。

### (2) 聚合

使用 12.9mg 上述(1)获得的固体催化剂组份，重复实施例 8(2)以获得 92.2g 具有优异粉末性质的聚合物。可观察到几乎没有聚合物粘连到高压釜内壁和搅拌器上。

聚合物产量/催化剂(聚合活性)为 2380g 聚合物/g 固体催化剂组份/hr，生成 5 的聚合物的 SCB:17.2, FR:0.86, FRR:25.3, CXS:6.9wt%，该结果说明，其中低分子量组份的含量是低的。

### 实施例 13

#### (1) 固体催化剂组份的制备

重复实施例 8(1)，不同的是，使用 5.6ml(31.9mmol)的对甲苯基三氯硅烷(有时简称 TlSiCl<sub>3</sub>)替代 PhSiCl<sub>3</sub>，由此获得具有优异颗粒状的固体催化剂组份。该固体催化剂组份的 Ti 含量为 1.59wt%。

#### (2) 聚合

使用 13.9mg 上述(1)获得的固体催化剂组份，重复实施例 8(2)以获得 117g 具有优异粉末性质的聚合物。可观察到几乎没有聚合物粘连到高压釜内壁和搅拌器上。

聚合物产量/催化剂(聚合活性)为 2810g 聚合物/g 固体催化剂组份/hr，生成的聚合物的 SCB:17.5, FR:1.08, FRR:25.3, CXS:7.3wt%，该结果说明，其中低分子量组份的含量是低的。

### 实施例 14

#### 20 (1) 固体催化剂组份前体的制备

300ml 配有搅拌器和滴液漏斗的烧瓶用氮气净化，26.1g 苯乙烯—二乙烯基苯共聚物(其具有平均粒径 37μm，在微孔半径 100–5000Å 范围内的微孔体积为 1.05cc/g，其已在 80°C 下干燥 5 小时)，123ml 甲苯，11.4ml(228mmol)四乙氧基硅烷和 7.9ml(23.2mol)四丁氧基钛加入其中。该混合物在室温下搅拌 45 分钟。

25 然后，在烧瓶的温度保持在 5°C 情况下，35.5ml 2.1mol/l 氯化丁基镁的二丁醚溶液在 1 小时内滴加到该混合物中。加完之后，该混合物在 5°C 下搅拌 0.5 小时，然后在室温下再搅拌 3 小时。之后，通过过滤分离出固体产物，用 125ml 甲苯洗涤 3 次，再用 125ml 己烷洗涤 2 次，然后在减压下干燥，获得 37.2g 褐色固体催化剂组份前体。

30 经发现，该固体催化剂组份前体含有：Mg:4.60wt%，Ti:2.42wt%，

OEt:10.06wt%, OBu:5.73wt%。

(2) 固体催化剂组份的制备

100ml 配有搅拌器和滴液漏斗的烧瓶用氮气净化，7.0g 上述(1)中制备的固体催化剂组份前体，35ml 甲苯，1.5ml (9.58mmol) PhSiCl<sub>3</sub> 和 1.3ml (4.79mmol) DIBP  
5 加入其中。混合物在 105°C 下搅拌 2 小时。之后，通过过滤从混合物中分离出固体产物，在 105°C 下用 35ml 甲苯洗涤 4 次。将 35ml 的甲苯加入到洗涤过的固体中，在将温度升至 70°C 之后，1.1ml (9.58mmol) TiCl<sub>4</sub> 加入其中。该混合物在 105 °C 下搅拌 2 小时。然后，通过过滤从混合物中分离出固体产物，用 35ml 甲苯在 105°C 下洗涤 4 次，再用 35ml 己烷在室温下洗涤 2 次，然后在减压下干燥，获得  
10 优异颗粒状固体催化剂组份。经发现，该固体催化剂组份具有的 Ti 含量为 1.01wt%。

(3) 聚合

使用 30.7mg 上述(2)获得的固体催化剂组份，重复实施例 8(2)，获得 66g 具有优异粉末性质的聚合物。可观察到几乎没有聚合物粘连到高压釜内壁和搅拌器上。  
15

聚合物产量/催化剂(聚合活性)为 720g 聚合物/g 固体催化剂组份/hr，生成的聚合物的 SCB:18.5, FR:1.26, FRR:25.5, CXS:8.5wt%，该结果说明，其中低分子量组份的含量是低的。

实施例 15

20 (1) 固体催化剂组份的制备

400ml 配有搅拌器的高压釜用氮气净化，21g 以同于实施例 1(1)方式制备的固体催化剂组份前体，105ml 甲苯，11.0ml (95.7mmol) 四氯硅烷(简称 SiCl<sub>4</sub>) 和 12.8ml (47.9mmol) DIBP 加入其中。混合物在 120°C 下搅拌 2 小时。在将高压釜冷却到室温之后，将生成的混合物转移到 200ml 用氮气净化的烧瓶中。过滤该搅拌的混合物，获得一种固体产物，然后，在 105°C 下用 105ml 甲苯洗涤 3 次。将 105ml 的甲苯加入到洗涤过的固体中，在将温度升至 70°C 之后，10.5ml (95.7mmol) TiCl<sub>4</sub> 加入其中。该混合物在 105°C 下搅拌 2 小时。然后，通过过滤从混合物中分离出固体产物，用 105ml 甲苯在 105°C 下洗涤 7 次，再用 105ml 己烷在室温下洗涤 2 次，然后在减压下干燥，获得优异颗粒状固体催化剂组份。经发现，该固体催化剂组份具有的 Ti 含量为 2.17wt%，电子给体含量为 25.6wt%，相对表面积为  
25  
30

3. 4m<sup>2</sup>/g。

## (2) 聚合

使用 12. 2mg 上述(1)获得的固体催化剂组份，重复实施例 8(2)，获得 121g 具有优异粉末性质的聚合物。可观察到几乎没有聚合物粘连到高压釜内壁和搅拌器上。

聚合物产量/催化剂(聚合活性)为 3320g 聚合物/g 固体催化剂组份/hr，生成的聚合物的 SCB:20. 4, FR:1. 31, FRR:28. 0, CXS:10. 9wt%，该结果说明，其中低分子量组份的含量是低的。

## 实施例 16

### 10 (1) 固体催化剂组份的制备

400ml 配有搅拌器的高压釜用氮气净化，21g 以同于实施例 1(1)方式制备的固体催化剂组份前体，105ml 甲苯，11. 0ml(95. 7mmol)SiCl<sub>4</sub> 和 16. 1ml(40. 7mmol)DEHP 加入其中。混合物在 120℃下搅拌 2 小时。在将高压釜冷却到室温之后，将生成的混合物转移到 200ml 用氮气净化的烧瓶中。过滤该搅拌的混合物，获得一种固体产物，然后，在 105℃下用 105ml 甲苯洗涤 3 次。将 105ml 的甲苯加入到洗涤过的固体中，在将温度升至 70℃之后，10. 5ml(95. 7mmol)TiCl<sub>4</sub> 加入其中。该混合物在 105℃下搅拌 1 小时。然后，通过过滤从混合物中分离出固体产物，用 105ml 甲苯在 105℃下洗涤 7 次，再用 105ml 己烷在室温下洗涤 2 次，然后在减压下干燥，获得优异颗粒状固体催化剂组份。经发现，该固体催化剂组份具有的 Ti 含量为 0. 91wt%，电子给体含量为 19. 2wt%，相对表面积为 4. 3m<sup>2</sup>/g。

## (2) 聚合

使用 15. 9mg 上述(1)获得的固体催化剂组份，重复实施例 8(2)，获得 124g 具有优异粉末性质的聚合物。可观察到几乎没有聚合物粘连到高压釜内壁和搅拌器上。

25 聚合物产量/催化剂(聚合活性)为 2600g 聚合物/g 固体催化剂组份/hr，生成的聚合物的 SCB:19. 5, FR:1. 37, FRR:25. 6, CXS:9. 2wt%，该结果说明，其中低分子量组份的含量是低的。