



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91100040.2

[51]Int.Cl⁵

C08F 4/68

[45]授权公告日 1994年10月19日

[24]颁证日 94.8.3

[21]申请号 91100040.2

[22]申请日 91.1.3

[30]优先权

[32]90.1.3 [33]FR[31]9000136

[73]专利权人 英国石油化学有限公司

地址 英国英格兰伦敦

[72]发明人 让-克罗德·A·巴伊

帕特里克·贝休

C08F 4/02

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

C08F 10/00

代理人 王景朝 杨厚昌

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 齐格勒-纳塔型催化剂的制备方法

[57]摘要

一种制备基于钒化合物的齐格勒-纳塔型催化剂的方法,包括(1)在液体烃中使含(i)无任何 Mg—C 键的 MgCl₂ 和(ii)无不稳定氢的电子给体(D1)的球状载体依次与含不稳定氢的电子给体(D2)和能还原钒化合物的有机金属化合物接触,(2)用液体烃洗涤所述接触产生的固体产物和(3)使洗涤后的固体产物与可溶于液体烃的一种或多种含有卤原子和烷氧基的钒化合物接触,所述卤原子和烷氧基可连在相同或不同的钒原子上。该催化剂由球状颗粒组成而无细小颗粒,对烯烃聚合非常活泼,尤其适用于生产丙烯的弹性体共聚物。

权利要求书

1.通过钒的还原而将钒化合物沉积到一种氯化镁载体上来制备基于钒化合物的齐格勒-纳塔型催化剂的方法,所述方法的特征在于它包括(1)在一种液体烃类中使一种包含(i)80~99.5摩尔%的基本上不含任何含有Mg-C键的产物的二氯化镁和(ii)0.5~20摩尔%的无不稳定氢的电子给体化合物(D1)的载体依次与至少一种含有不稳定氢的电子给体化合物(D2),和至少一种能使钒化合物还原的有机金属化合物相接触,其中,所述载体呈球状颗粒形式,其质均直径D_m为10~100微米,其粒度分布使得该颗粒的D_m与数均直径D_n的比值不高于3,(2)用一种液体烃类洗涤由步骤1所产生的固体产物,和(3)然后使该洗涤过的固体产物与一种或多种可溶于液体烃中,其中包含卤原子X和烷氧基OR¹的钒化合物接触,其中卤原子X和烷氧基OR¹中连接在相同的或不同的钒原子上。

2.按照权利要求1的方法,其特征在于该电子给体化合物D1选自醚类、硫醚类、羧酸酯类、砜类、亚砜类、叔磷类、磷酰胺类、叔胺类和仲酰胺类。

3.按照权利要求1的方法,其特征在于该电子给体化合物D2选自醇类、酚类、伯或仲磷类、伯或仲胺类、伯酰胺类和羧酸类。

4.按照权利要求1的方法,其特征在于每摩尔该载体的镁使用0.1至小于2摩尔化合物D2。

5.按照权利要求1的方法,其特征在于该有机金属化合物选自有机铝、有机镁和有机锌化合物。

6.按照权利要求1的方法,其特征在于每摩尔该载体的镁使用0.1~2摩尔该有机金属化合物。

7.按照权利要求1的方法,其特征在于钒化合物以0.05~20的X/OR¹摩尔比含有卤素原子X和烷氧基OR¹。

8.按照权利要求1的方法,其特征在于钒化合物为相应于下二式中的一种。



式中R¹表示含1~12个碳原子的烷基,X为卤原子,m为0.2~3.8之间的一个整数或分数,n为0.14~2.85之间的一个整数或分数。

9.按照权利要求1的方法,其特征在于每摩尔

载体中的镁使用0.05~2摩尔的钒化合物。

本发明涉及一种制备基于钒、载于氯化镁上的齐格勒-纳塔型催化剂的方法。这种催化剂适用于烯烃如乙烯的聚合,尤其适用于弹性体丙烯共聚物、特别是按照气相共聚工艺的制造。

已知齐格勒-纳塔型催化体系由一种催化剂和一种助催化剂组成,该催化剂含过渡金属如钛的至少一种化合物,该助催化剂含金属如铝的至少一种有机金属化合物。此外,还已知当该过渡金属化合物同一种由固体无机化合物如氯化镁组成的载体一起使用时,会对这些催化剂的性能产生很大影响。在有载催化剂的制备技术中,载体的性质和催化剂的制备工艺(一般是把该过渡金属化合物固定在所述载体上)对于在烯烃的聚合或共聚反应中催化剂的特征和行为具有非常大的意义。

按照欧洲专利申请EP-A-0,099,772,已知催化剂制备是把一种过渡金属化合物沉淀在一种球状的氯化镁载体上,后者包括含Mg-C键的产物和低比例的电子给体化合物。该过渡金属化合物是一种卤化的钛化合物,后者在载体上的沉淀是通过用一种还原剂如有机金属化合物使该钛化合物还原的反应进行的。这种催化剂用于乙烯聚合物的制造。然而,已经观察到,它不能使弹性体丙烯共聚物的制造达到令人满意的程度。

按照欧洲专利申请EP-A-0,155,770,已知催化剂的制备是把一种钒化合物沉淀在一种球状的、包括含Mg-C键的产物和少量电子给体化合物的氯化镁载体上,沉淀是通过在这种载体存在下不添加还原剂而使该钒化合物还原的反应进行的。还原反应极有可能是由存在于该载体中的含Mg-C键的产物自发引发的。该催化剂用于制造具有宽分子量分布的乙烯聚合物。然而,已经观察到,这种方法需要使用大量的钒化合物,其中只有一小部分被固定在该载体上。一般必须有催化剂洗涤操作才能除去未被固定在载体上的过量钒化合物,由于钒化合物的毒性和腐蚀性,这一类操作很费钱而且难以进行。

按照欧洲专利申请EP-A-0336545,已知催化剂制备以四氯化钛为基础,且载于一种球状的氯化镁载体上。然而,在该催化剂制备期间不使用还

原剂。

现已发现一种承载在氯化镁上、基于钒的球状催化剂的制造方法，这是一种能避免上述缺点的方法。具体地说，这种方法使得有可能制备一种在烯烃聚合中呈现高活性的球状钒催化剂。这种催化剂特别适用于弹性体丙烯共聚物、尤其使用气相共聚工艺的制造。在这种情况下，该催化剂使弹性体丙烯共聚物粉末能直接以球状和非粘性颗粒形式制造，这种粉末的堆积密度高，流动性良好，且易于处置。

本发明的目的是一种通过钒的还原而将钒化合物沉积到一种氯化镁载体上来制备基于钒化合物的齐格勒-纳塔型催化剂的方法，所述方法的特征在于，它包括 (1) 在一种液体烃类中使一种含有 (i) 80~99.5 摩尔% 的基本上无任何含有 Mg-C 键的产物的氯化镁和 (ii) 0.5~20 摩尔% 的无不稳定氢的电子给体化合物 (D1) 的载体，相继与至少一种含有不稳定氢的电子给体化合物 (D2) 和至少一种能使钒化合物还原的有机金属化合物相接触，其中所述载体呈球状颗粒形式，质均直径 D_m 为 10~100 微米且粒度分布窄，从而使该颗粒的 D_m 与数均直径 D_n 的比值不高于 3，(2) 用一种液体烃类洗涤，和 (3) 使洗涤后的固体产物与一种或多种可溶于液体烃类中的、含有卤原子 X 和烷氧基 OR^1 的钒化合物接触，所述钒化合物的卤原子 X 和烷氧基 OR^1 可连在相同的或不同的钒原子上。

按照本发明，催化剂制备采用一种特殊的氯化镁载体。该载体基本上不含 Mg-C 键的产物，例如，该载体中 Mg-C 键数目与镁原子数目之比小于 0.001。因此，该载体不能自发还原钒化合物。该载体的原子比 Cl/Mg 基本上等于 2。该载体含有 80~99.5 摩尔%、较好是 80~95 摩尔%、特别是 80~90 摩尔% 的氯化镁，和 0.5~20 摩尔%、较好是 5~20 摩尔%、特别是 10~20 摩尔% 的化合物 D1。

该有机电子给体化合物 D1 就是这样称呼或称为一种路易斯碱。

它没有不稳定氢，因此不能选自诸如水、醇类或酚类等。对于氯化镁来说，它可能具有较低的配位能力，它优先选自醚类、硫醚类、羧酸酯类、砜类、亚砜类、叔膦类、磷酸胺类、叔胺类和仲酰胺类。

胺类。较好的是采用低配位能力的电子给体化合物，例如环状或非环状醚类。

较好的是，该载体呈一种均匀组合物的形式，即化合物 D1 均匀分布于该氯化镁颗粒的各个部位，从该颗粒的核心至外周，而不仅仅在其外周。结果，为了获得这一种类的载体，建议通过一种采用沉积技术的方法制备它。

该载体产生能耐受聚合、尤其是气相聚合期间巨大增长的应力的高性能催化剂，此时它具有基本上无定形的结构，基本上或完全无结晶度。该载体的这种特定形式可以通过按如下所述进行的沉积获得。

该载体由质均直径为 10~100 微米、较好为 15~70、尤其为 20~50 微米的球状颗粒组成。该载体的颗粒具有非常窄的粒度分布，从而使质均直径 D_m 与数均直径 D_n 之比 D_m/D_n 不高于 3，较好是不高于 2.5，尤其是不高于 2，例如 1~3，或 1~2.5，或 1~2，尤其是 1.1~1.5。较好的是，实际上完全不存在直径大于 $1.5 \times D_m$ 或小于 $0.6 \times D_m$ 的颗粒；这种粒度分布往往使得同一批号的颗粒 90% (按重量计) 以上具有 $D_m \pm 10\%$ 这一范围内的粒度。

该载体由具有基本上球形的球状颗粒组成，其中如果 D 和 d 分别表示该颗粒的长轴和短轴，则比值 D/d 接近于 1，一般小于或等于 1.5，较好是 1.3 或更小，例如 1~1.5，或 1~1.3。载体颗粒的比表面 (BET) 可以是 20~100 平方米/克，较好是 30~60 平方米/克。

该载体尤其可以通过在起配位剂作用而不是起反应剂作用的电子给体化合物 D1 存在下使二烷基镁化合物与一种有机氯化物反应来制备。由于这个原因，在这种生产工艺中，化合物 D1 不能选用能和有机镁化合物反应的电子给体化合物如羧酸酯类。选用的二烷基镁化合物可以是通式为 R^1MgR^2 的一种产物，其中 R^1 和 R^2 是相同或不同的含 2~12 个碳原子的烷基基团，且该产物可溶于将较好地用以进行该载体制备的烃类介质。该有机氯化物是通式为 R^3Cl 的一种烷基氯，其中 R^3 是含有 3~12 个碳原子的一个仲烷基或较好是叔烷基。较好的是，作为电子给体化合物 D1，采用通式为 R^4OR^5 的一种醚，其中 R^4 和 R^5 是相同或不同的、尤其含 1~12 个碳原子的烷基基团。

同于该载体制备的各种反应剂可按如下使用:

$-R^3Cl/R^1MgR^2$ 的摩尔比为 1.9~2.5, 较好为 2~2.3, $-D1/R^1MgR^2$ 的摩尔比为 0.1~1.2, 较好为 0.3~0.8.

在电子给体化合物 D1 存在下 R^1MgR^2 和 R^3Cl 之间的反应是一种沉淀反应, 在一种惰性液体烃类如一种或多种 5~12 个碳原子的链烷烃中、有搅拌、较好在 0~100℃ 的温度下进行。为获得一种优异的载体、尤其一种具有大量电子给体化合物 D1 的载体, 建议在相对低的温度进行沉淀反应, 温度范围为 10~80℃、较好为 15~50℃、尤其为 15~35℃。较好的是, 该沉淀反应应当进行得极慢, 在至少 5 小时、较好为至少 10 小时例如 10~50 小时的一段时间内、尤其在范围为 10~24 小时的一段时间内进行, 从而使得该固体产品能适当形成, 尤其有利于大量化合物 D1 的插入, 并确保其在该载体中的均匀分散。

按照本发明, 催化剂的制备在于使该氯化镁载体首先与至少一种含不稳定氢的电子给体化合物 D2 接触。后者可以从能失去一个氢原子并且最好可溶于液体烃类的为数众多的有机电子给体化合物中选用。化合物 D2 较好选自醇类、酚类、伯胺或仲胺、伯酰胺或仲酰胺、伯酰胺和羧酸, 其中每一种都可以是脂族的、环脂族的、芳族的或芳族烷基的, 且可以含 1~20 个碳原子。较好的化合物 D2 选自醇类和酚类。具体地说, 可以使用一种含 1~12 个碳原子的醇, 特别是乙醇、丙醇、正丁醇、正戊醇、2-乙基己醇或正己醇, 也可以使用一种诸如烷基酚的酚, 在该烷基中有 1~4 个碳原子, 如对甲酚。化合物 D2 最好具有比化合物 D1 大的对氯化镁的配位能力。

进行催化剂制备的第一步时, 每摩尔该载体的镁可使用 0.1~小于 2 摩尔、较好 0.5~1.5 摩尔化合物 D2。这种接触较好有搅拌, 在一种液体烃类、尤其一种饱和脂族烃如正己烷或正庚烷、或一种混合物中进行。载体和化合物 D2 之间的接触可以在范围为 0~120℃、较好为 0~80℃ 的温度下进行。它可以持续 10 分钟至 10 小时、较好从 30 分钟至 5 小时。实际上, 接触可按各种不同方式进行。例如, 可将化合物 D2 缓慢或迅速地添加至在一种液体烃类中搅拌的载体悬浮液中, 添加时间为(例如) 10 分钟至 5 小时、较好为 15 分钟至 2 小

时。也可以边搅拌边将该载体的液体烃类悬浮液添加至化合物 D2 中。化合物 D2 可以纯态或在液体烃类中的溶液使用。

在接触该载体时使用的化合物 D2 大部分通常被固定在该载体中, 未明显改变该载体的形态和粒度分布。虽然, 该载体的尺寸和表面积 (BEF) 可能明显增加。一旦用化合物 D2 处理, 该载体就可以用一种烃类液体洗涤一次或多次。这种接触所形成的固体产品可能有如下通式:



其中 D1 和 D2 表示上述电子给体化合物, x 是一个范围为 0.0005~0.15、尤其 0.001~0.1 的数, y 是一个范围为 0.1~2、尤其 0.5~1.5 的数。在载体与能使钒化合物还原的有机金属化合物接触之前使之与化合物 D2 接触, 是该催化剂制备中的一种较好方法, 因为同单独使用 D1 相比, 它将给出甚至更大的可能性使相当大量的钒化合物固定在载体中并产生一种无细颗粒或微细颗粒的催化剂。

该催化剂的制备下一步是使该载体进一步与至少一种有机金属化合物接触, 后者能还原处于最高价态的钒化合物。且可选自属于元素周期分类的 II 族或 III 族的金属的有机金属化合物。这些有机金属化合物可选自有机铝、有机镁或有机锌化合物。较好的有机金属化合物是对应于如下通式的有机铝化合物:



在该通式中, R 表示含 1~12 个碳原子的烷基基团, X 表示氢原子、卤素原子如氯或溴或含 1~10 个碳原子的烷氧基基团, 而 P 是一个范围为 1~3、较好为 2~3 的整数或分数。具体地说, 可以采用三乙基铝, 三异丁基铝, 三正己基铝, 三正辛基铝或氯化二乙基铝。催化剂制备期间采用的有机金属化合物的量, 对于每摩尔该载体的镁来说, 可以是 0.1~2、较好是 0.5~1.5 摩尔。该有机金属化合物也可以按一个同所用化合物 D2 有关的量使用, 具体地说, 每使用 1 摩尔化合物 D2, 可使用 0.5~1.5、较好是 0.8~1.2 摩尔有机金属化合物。一般来说, 较好的是, 该有机金属化合物的用量与第一次接触中所用化合物 D2 的量基本上是等摩尔。如果相对于化合物 D2 而言, 有机金属化合物的用量太小, 那么, 该催化剂的钒含量将偏低。反之, 如果这个量太高, 则催化剂在聚合反应中将具

有差的活性。

载体和有机金属化合物之间的接触，较好是有搅拌、在一种液体烃类、尤其是一种饱和脂族烃如正己烷或正庚烷、或混合物中进行，它可以在范围为 0~120℃、较好为 0~100℃ 的温度下进行。它可以持续 10 分钟至 10 小时，较好是 20 分钟至 5 小时。实际上，该接触可按各种不同方式进行。例如，可将该有机金属化合物加到一种在液体烃类中搅拌的载体悬浮液中。这种添加可以是缓慢的或快速的，例如，添加时间范围可以在 1 分钟至 5 小时，较好在 5 分钟至 2 小时。也可以把该载体的液体烃类悬浮液边搅拌边添加到该有机金属化合物中。该有机金属化合物可以纯态或以在液体烃类中的溶液使用。

在这种接触期间，该有机金属化合物一部分被固定在该载体中。按照本发明，也建议在这两次接触操作之后洗涤载体。用一种液体烃类，尤其一种具有（例如）5~12 个碳原子的饱和脂族烃类，如正己烷或正庚烷，或一种混合物，对该载体洗涤一次或多次。洗涤（步骤 2）所用的液体烃类可以与载体悬浮液的液体烃类相同或不同。洗涤（一次或多次）较好在搅拌情况下进行，其时间范围可以在 10 分钟至 2 小时，较好在 20 分钟至 1 小时，其温度范围为 0~120℃、较好为 0~80℃。实际上，洗涤一般按如下进行：把该液体烃类添加到搅拌的该载体的悬浮液中，继续搅拌由此获得的混合物，然后停止搅拌，使该固体载体能沉降下来，取出该上清液相的一部分。这种洗涤操作可以重复数次，最好是直至该载体悬浮液的液相在溶液中所含该有机金属化合物的金属量相对于随后使用的钒化合物的量来说小于 1 摩尔%。

催化剂制备的最后阶段是使洗涤后的固体载体与一种或多种可溶于液体烃类中的钒化合物接触。

该钒化合物含有卤素 X 和烷氧基基团 OR¹ 其中 X 和 OR¹ 可连在相同的或不同的钒原子上。用气相聚合法生产弹性体丙烯共聚物的最合适的催化剂是用其中 X/OR¹ 摩尔比为 0.05~20、较好 1~10、尤其是 1.5~6 的钒化合物制备的那些。已令人惊奇地注意到，用这样得到的催化剂，可能用气相聚合法直接生产出非粘性的且具有良好流动性能的弹性体共聚物粉末。

更具体地讲，钒化合物为相应于下二式中的一

种：



式中 R¹ 表示含 1~12 个碳原子的烷基，X 为卤原子如溴或氯，m 为 0.2~3.8、最好 2~3.6 的一个整数或分数，n 为 0.14~2.85、最好 1.5~2.7 的一个整数或分数。通过制备式 VOX₃ 或 VX₄ 的卤化钒与式 VO(OR¹)₃ 或 V(OR¹)₄ 的烷氧基钒的适当混合物或制备式 VOX₃ 或 VX₄ 的卤化钒与式 R¹OH 的醇的混合物，可以制备所述钒化合物，其中上式中 X 和 R¹ 具有上述的定义。卤化钒中最好使用四氯化钒或三氯化氧钒；烷氧基钒中最好使用三正丙氧基氧钒、三异丙氧基氧钒、三正丁氧基氧钒、四正丁氧基氧钒或四正丙氧基钒。所述钒化合物可以在用于制备催化剂前制备，也可以在有或没有载体存在下在将要在其中进行接触的液体烃类中直接制备。所用的钒化合物可溶于液体烃、尤其是（例如）含 5~12 个碳原子的饱和脂族烃中。

用以制备该催化剂的钒化合物的量取决于要固定在该载体中的钒的量。在该催化剂制备期间，要采用的钒化合物的量一般是每摩尔载体中的钒原子为 0.05~2 摩尔、较好为 0.1~1 摩尔。

载体与钒化合物之间的接触，较好是在一种能溶解所述钒化合物的液体烃类中搅拌下进行。这种液体烃类可以是一种（例如）具有 5~12 个碳原子的饱和脂族烃，如正己烷或正庚烷，或一种混合物。这种接触可以在 0~120℃、较好为 20~100℃ 范围内的温度下进行。实际上，它可按各种不同方式进行。例如，可以将钒化合物加到在液体烃中搅拌的载体的悬浮液中。加入可以缓慢地或快速地进行，持续时间为 10 分钟至 3 小时，最好 30 分钟至 2 小时，其温度范围为 10~70℃。加完后，可将如此得到的混合物在 20~120℃、最好 30~100℃ 的温度下搅拌 10 分钟至 5 小时、最好 30 分钟至 3 小时。

当将至少两种钒化合物与载体接触时，可将它们同时地、依次地或以预混物的形式加入到载体中。

钒化合物可以纯态、以液体形式或以在液体烃类如一种或多种（例如）具有 5~12 个碳原子的链烷烃中的溶液使用。

尽管所使用的钒化合物的数量大部分（如果不是全部）被固定在该载体中，但可以用诸如上述那

种液体烃类将该催化剂洗涤一次或多次。

该载体与钒化合物的这种接触，实际上是通过一个还原反应使钒化合物沉淀在该载体中，所述反应使四价钒变成一个低于4的价态，和/或使三价的氧钒基变成一个小于3的价态。本发明方法的优点是把钒还原到一个刚刚比钒化合物起始原料的价态低的价态。这样，当使用的是四价钒化合物时，钒完全被还原成三价；而当使用三价氧钒化合物时，可得到仅含二价氧钒基的催化剂，还原剂是有机金属化合物和载体之间的接触而形成的化合物。特别令人惊讶的是发现钒化合物的沉淀只在该载体中发生，并发现在该催化剂制备期间基本上不产生主要由处于还原态的钒的化合物组成且不含有载体的固体颗粒。尤其有利的是观察到这样所得到的催化剂没有细的或微细的、具有聚合活性的颗粒。

令人惊讶地发现，该载体的基本上无定形结构、尺寸、粒度分布和形态在催化剂制备期间不发生变化。因此，所得到的催化剂由物理性质实际上同初始载体颗粒的物理性质一样的颗粒组成。具体地说，该催化剂由球状颗粒组成，其质均直径为10~100微米，较好为15~70、特别是20~50微米，以质均直径 D_m 与数均直径 D_n 之比衡量的粒度分布不高于3，较好不高于2.5，特别是不高于2。

该制备的优点同如下事实相联系：所使用的钒化合物大部分（如果不是全部）被固定在载体中。一般发现，在制备期间使用的钒化合物90%以上、甚至99%以上被固定在该载体中。本方法的另一个特征是，钒化合物被均匀固定在该载体的各个部分，使该催化剂在聚合期间更耐用。这些优点的组合是由于采用了含化合物D1的特殊载体以及使这种载体首先与化合物D2接触这一事实。此外，还观察到，该催化剂包括在制备期间用作还原剂的有机金属化合物的一部分，但以一种因与该载体发生接触且因该还原反应而被转化的形式存在。这样所获得的催化剂可能含有2~12%（重量）的钒。它可用于使含有2~12个碳原子的烯烃如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯或1-辛烯聚合或共聚。它尤其适用于制造聚乙烯，乙烯和含3~12个碳原子的 α -链烯的共聚物，弹性体丙烯共聚物，特别是那些含30~70%（重量）丙烯和70~30%（重量）乙烯和/或1-丁烯

和也可以含一种非共轭二烯如亚乙基降冰片烯、4-甲基-1,4-己二烯和2-甲基-1,5-己二烯、1,5-己二烯、二环戊二烯或1,4-己二烯的共聚物。该弹性体共聚物尤其可用悬浮聚合法或用气相聚合法在一个含有流化床和/或机械搅拌床的反应器中制造。该催化剂要在从属于元素周期分类I至III族的一种金属的有机金属化合物中选择的一种助催化剂存在下，和需要时在从卤代烃类如 CHCl_3 、 CFCl_3 呈二氯乙烷中选择的一种活化剂存在下使用。该助催化剂可以是一种有机铝化合物，如三烷基铝，烷基铝氢化物，烷基铝醇盐或烷基铝卤化物，如三乙基铝，三异丁基铝，三正己基铝，三正辛基铝或氯化二乙基铝。催化剂和助催化剂的用量比例一般要使助催化剂的金属量与催化剂的钒量的摩尔比介于0.5与50之间。聚合或共聚反应可在0℃至100℃的温度进行，为生产弹性体共聚物，较好在0℃至60℃的温度进行，总压范围为0.1~5兆帕（MPa），如0.5~3兆帕。按照本发明制备的催化剂可直接使用，或在经受到在气相和/或在液体烃类介质悬浮液中一步或多步进行的烯烃预聚操作之后使用。预聚操作导致催化剂粒度增大，但后者的形态保持不变。它在于使该催化剂和如下所述的助催化剂与一种或多种烯烃，如 C_2 ~ $\text{C}_9\alpha$ -烯烃，例如乙烯或丙烯接触。预聚反应可继续进行直至每毫摩尔钒获得10~500克、较好为30~250克聚烯烃为止。在聚合、共聚或预聚期间，可使用一种抗静电剂，如Shell公司销售的“ASA3”（注册商标）。

在聚合或共聚反应期间，观察到聚合物或共聚物颗粒的均匀发展，其球形状被保持，粒度分布依然很窄。具体地说，有可能获得一种由非粘性粉末组成的弹性体丙烯共聚物，该粉末由球状颗粒组成，并表现出良好的流动性能和高的堆积密度，一般在0.3和0.5克/平方厘米之间。该弹性体共聚物有较窄的分子量分布，其特征是重均分子量 M_w 与数均分子量 M_n 之比在3和11之间。此外，它可能含有非常低浓度的钒，总重量一般小于15ppm（即百万分之十五）。

质均 (D_m) 和数均 (D_n) 粒径的测定方法

根据本发明，载体或催化剂颗粒的质均 (D_m) 和数均 (D_n) 直径可根据用 Optomax 影象分析仪 (Micro Measurements Ltd., Great Britain) 进行的显

微观察来测定。测定原理在于，从使用光学显微镜法对颗粒群体的实验研究得到一个频率表，给出属于每个直径级别 (i) 的颗粒数目 (n_i)，每个级别 (i) 都用所述级别区间内所包括的一个中间直径 (d_i) 表征。按照 1981 年 6 月批准实施的法国标准 NF×11-630， D_m 和 D_n 由下式给出：

$$\text{质均直径: } D_m = \frac{\sum n_i (d_i)^3 d_i}{\sum n_i (d_i)^3}$$

$$\text{数均直径: } D_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

比值 D_m/D_n 表征粒度分布；有时称之为“粒度分布宽度”。使用 optomax 影象分析仪的测定是借助于一个倒象显微镜进行的，它允许以 16 至 200 倍之间的一个放大倍数考察载体或催化剂颗粒的悬浮液。一台电视摄影机拍摄由倒象显微镜给出的影象，并将其传送至一台计算机，逐行以及每行上逐点分析所接受的影象，以便确定颗粒尺寸或直径，然后将其分类。

分子量分布的测定

聚合物分子量分布是从用一台“Waters”（商标）“1500”型（注册商标）凝胶渗透色谱仪（高温空间排阻色谱仪）得到的分子量分布曲线。按照重均分子量 M_w 与数均分子量 M_n 的比值计算的，操作条件如下：

- 溶剂：1, 2, 4-三氯苯
- 溶剂流量速率：1 毫升/分钟
- 三根“Shodex”（注册商标）“AT80MS”型柱
- 温度：150℃
- 样品浓度：0.1%（重量）
- 进样体积：500 微升
- 用该色谱仪必备的一台析光仪检测
- 用 BP Chemicals 以商品名“Rigidex6070EA”（注册商标）销售的一种高密度聚乙烯： $M_w=65,000$ 和 $M_w/M_n=4$ ，以及一种具有 $M_w=210,000$ 和 $M_w/M_n=17.5$ 的高密度聚乙烯进行标定。

以下的非限制性实例说明本发明。

实例 1

氯化镁载体的制备

在环境温度（20℃）、氮气氛下，将 204 毫升

（1 摩尔）异戊醚（DIAE）引进一个装备了以 325 转/分钟旋转的搅拌器且盛放 2 摩尔二丁基镁在 3 升正己烷中的溶液的 5 升不锈钢反应器中。把该反应器保持在 25℃，用 12 小时时间把 484 毫升（4.4 摩尔）叔丁基氯引进该反应器。然后将混合物于 25℃ 不断搅拌 3 小时。将所得固体产物洗涤 4 次，每次用 2 升正己烷。这样就得到 2 摩尔氯化镁，呈球状颗粒形式，平均直径 $D_m=35$ 微米，粒度分布 $D_m/D_n=1.6$ ，而且 DIAE/Mg 摩尔比=0.15，Cl/Mg 摩尔比=2。

催化剂制备

在氮气氛下于 20℃ 把 300ml 含有 0.1 摩尔上述制备的氯化镁的正己烷引进一个装备了以 300 转/分钟旋转的搅拌器的 1 升玻璃反应器中。把反应器加热至 30℃ 用 1 小时时间把 20 毫升含 0.1 摩尔正丁醇的正己烷引进该反应器中。在该混合物于 30℃ 不断搅拌 0.5 小时后，将所得固体洗涤两次。每次用 0.5 升 25℃ 的正己烷。取出部分上清液相，使悬浮液体积减少到 150 毫升。然后在 50℃ 用 1 小时时间把 100 毫升含 0.1 摩尔三乙基铝的正己烷引进到搅拌的悬浮液中。在该混合物于 80℃ 不断搅拌 1 小时后，将所得固体洗涤两次，每次用 0.5 升 50℃ 的正己烷，再洗涤两次，每次用 0.5 升 25℃ 的正己烷。取出部分上清液相，使悬浮液体积减少到 150 毫升。然后用 2 小时时间在 30℃ 向该搅拌的悬浮液中引进 100 毫升含由 16 毫摩尔三氯化氧钒和 4 毫摩尔三正丙氧基氧钒组成的混合物的正己烷。在该混合物于 80℃ 不断搅拌 1 小时后，将所得固体在 50℃ 洗涤两次，每次用 0.5 升正己烷。然后得到具有下列特征（摩尔比）的球状催化剂：

$V/Mg=0.19$ ， $Al/Mg=0.15$ ，丙氧基/ $Mg=0.1$ ， $Cl/Mg=2.55$ ， $D_m/D_n=1.8$ ， $D_m=31$ 微米。

实例 2

催化剂制备

准确地象实例 1 中那样进行操作，所不同的是用绝对乙醇代替正丁醇，获得具有下列特征（摩尔比）的球形催化剂：

$V/Mg=0.2$ ， $Al/Mg=0.19$ ，丙氧基/ $Mg=0.1$ ， $Cl/Mg=2.6$ ， $D_m/D_n=1.7$ ， $D_m=33$ 微米。

实例 3预聚物制备

在氮气氛下，向一个装备了以 750 转/分钟旋转的搅拌器的 5 升不锈钢反应器中引进 2 升加热至 70℃ 的正己烷，一种由 16 毫摩尔三乙基铝和 8 毫摩尔氯化二乙基铝组成的混合物，然后引进一定量实例 1 中制备的、含 4 毫摩尔钒的催化剂。然后把在标准条件下测定的 2.5 升氢引进该反应器中，随后在 4 小时内以 80 克/小时的均匀速度引进乙烯。把该反应器的内容物转移至一个旋转蒸发器中，在减压下于 60℃ 的温度把溶剂蒸发掉。这样就得到一种预聚物，将其在氮气下贮存。

在搅拌床反应器中乙烯和丙烯的气相共聚

在氮气氛下，把以前共聚产生的且一直在氮气下贮存的 200 克共聚物粉末的一种粉末料引进到一个装置了以 250 转/分钟旋转的干粉螺旋搅拌器的 2.5 升不锈钢反应器中。在该反应器加热至 40℃ 之后，向其中引进 4 毫摩尔三异丁基铝和 12.5 毫摩尔氯仿，随后引进上述制备的、对应于 0.1 毫摩尔钒的一定量预聚物。把在标准条件下测量的 250ml 氢气引进该反应器中，并引进一种 C2/C3 摩尔比 = 60/40 的乙烯和丙烯的混合物，从而达到总压为 0.5 兆帕。在反应期间向该反应器中引进乙烯和丙烯的混合物，从而使该总压保持恒定。在 6 小时共聚之后，回收 680 克共聚物粉末，由具有下列特征的球状颗粒组成：

- 钒含量：10ppm，按重量计
- MI5/190：0.3 克/10 分钟
- 乙烯衍生的单元的重量含量：50%
- 结晶度：1%
- Dm：280 微米
- Dm/Dn：1.9

MI5/190 是在 5 千克负荷下在 190℃ 测定的该共聚物的熔体指数。