



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 88100256.9

[51]Int.Cl⁶

C08F 4/642

[45]授权公告日 1996年4月17日

[24]颁证日 96.1.28

[21]申请号 88100256.9

[22]申请日 88.1.25

[73]专利权人 三井石油化学工业株式会社

地址 日本国东京都

[72]发明人 木冈护 丰田昭德

柏典夫 筒井俊之

C08F 4/02

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

C08F 10/04

代理人 于燕生

权利要求书 3 页 说明书 55 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 α -烯烃聚合用催化剂及聚合方法

[57]摘要

本发明提供了一种 α -烯烃聚合用催化剂及聚合方法。该 α -烯烃聚合用催化剂由在载体上担载的过渡金属化合物组分和铝氧烷类组分组成，载体是经有机金属化合物、含卤硅化合物或铝氧烷类处理的载体，或预先使用上述两组分使烯烃预聚而形成的聚合物。

本发明提供的催化剂用于淤浆聚合法或气相聚合法，特别是气相聚合法时，可制造粒度分布良好、堆积密度亦优良的球状聚合物。另外，用于分子量分布狭窄、而且是两种以上烯烃共聚时，可使烯烃共聚物分子量分布及组成分布狭窄，并具有优良的聚合活性。

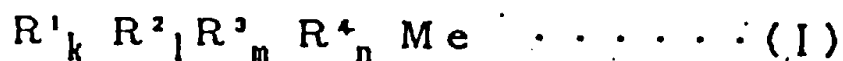
权 利 要 求 书

1、一种 α -烯烃聚合用催化剂，其特征在于该催化剂是将固体催化剂用于烯烃预聚而形成的，而该固体催化剂由以下两组分所组成：

(A) 在载体上担载以具有共轭 π 电子的基为配位体的钛、锆或钪化合物的固体催化剂组分，

(B) 铝氧烷类。

2、根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于过渡金属化合物可用下式 (I) 表示：



式中， R^1 表示脂环族二烯基，

R^2 、 R^3 及 R^4 相同或不同，为脂环族二烯基、芳基、烷基、芳烷基、环烷基、卤原子、氢原子、基 $-OR^a$ 、 $-SR^b$ 或 $-NRC^c$ ，而 R^a 、 R^b 及 R^c 为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或有机甲硅烷基，

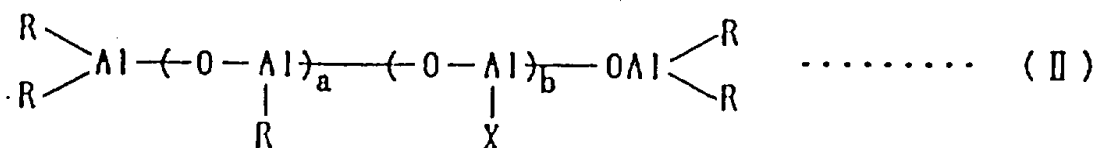
Me 为锆、钛或钪，

k 为 1、2、3 或 4，

l 、 m 及 n 分别为 0、1、2 或 3，而且

$k + l + m + n = 4$ 。

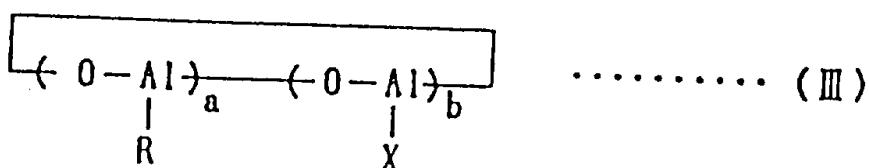
3、根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于铝氧烷类可用下式 (II) 或下式 (III) 表示：



式中，R为烃基，

X为卤原子，而且

a和b相互独立，为0~80的数字，但是a和b不同时为零，



式中，R、X、a和b的定义与上式(II)相同。

4、根据权利要求1所述的催化剂，其特征在于载体在担载过渡金属化合物前，要预先用有机金属化合物处理。

5、根据权利要求1所述的催化剂，其特征在于有机金属化合物为有机铝、有机硼、有机镁、有机锌或有机锂。

6、根据权利要求1所述的催化剂，其特征在于载体为多孔质无机氧化物。

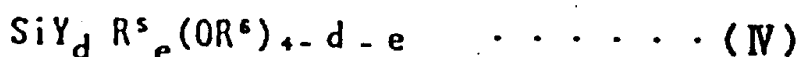
7、根据权利要求1所述的催化剂，其特征在于该催化剂由以下两组分所组成，

(A) 在多孔质无机氧化物的载体上担载以具有共轭π电子的基为配位体的钛、锆或钪化合物的固体催化剂组份，此多孔无机氧化物载体是用从有机金属化合物、含卤硅化合物及铝氧烷群中选出的化合物处理过的，

(B) 铝氧烷类。

8、根据权利要求7所述的催化剂，其特征在于处理载体的化合物为有机金属化合物，而有机金属化合物为有机铝、有机硼、有机镁、有机锌或有机锂。

9、根据权利要求7所述的催化剂，其特征在于处理载体的化合物为含卤硅化合物，而含卤硅化合物可用下式(IV)表示：



式中，Y为氯原子或溴原子，

R⁵及R⁶相互独立，为氢原子、1~12碳原子数的烷基、芳基或3~12碳原子数的环烷基，

d为1~4的数字，而且

e为0~4的数字，但是

d与e之和为1~4的数字。

10、根据权利要求7所述的催化剂，其特征在于处理载体的化合物为铝氧烷类，而铝氧烷类可用上述式(II)或式(III)表示。

11、根据权利要求7所述的催化剂，其特征在于载体担载的过渡金属化合物为用上述式(I)表示的化合物。

12、根据权利要求7所述的催化剂，其特征在于铝氧烷类(B)可用上述式(II)或式(III)表示。

13. 权利要求1-12任何一项中所述的 α -烯烃聚合催化剂的应用，其特征在于在该催化剂存在下使 α -烯烃进行均聚或共聚。

14. 根据权利要求13的应用，其特征在于 α -烯烃的碳原子数为2-20。

15. 根据权利要求13的应用，其特征在于 α -烯烃为乙烯与3-20个碳原子的 α -烯烃的混合物。

α - 烯烃聚合用催化剂及聚合方法

本发明提供了一种 α - 烯烃聚合用催化剂及聚合方法。更详细地说就是，在采用淤浆聚合法、气相聚合法，特别是在气相聚合法的情况下，提供了可制造粒度分布良好、而且堆积密度也优良的球状聚合物的 α - 烯烃聚合用催化剂及使用该催化剂的烯烃聚合方法。另外，在用于分子量分布狭窄、而且两种以上烯烃共聚的场合，还提供了一种使烯烃共聚物分子量分布及组成分布狭窄的具有优良聚合活性的 α - 烯烃聚合用催化剂及使用该催化剂的聚合方法。

原来的 α - 烯烃聚合物，特别是乙烯聚合物或乙烯 / α - 烯烃共聚物的制造方法，已知的是在由钛化合物与有机铝化合物组成的钛系催化剂或由钒化合物与有机铝化合物组成的钒系催化剂存在下，使乙烯聚合或使乙烯和 α - 烯烃共聚的方法。

另一方面，作为新的齐格勒型烯烃聚合催化剂，最近提出了由锆化合物与铝氧烷组成的催化剂。

在日本专利特开昭 58 - 19309 号公报中，记载有在下述组成的催化剂存在下，于 $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 温度使乙烯及一种或两种以上 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ 的 α - 烯烃聚合的方法。该催化剂由下列三种表达式表示的物质组成，

用 $(\text{茂基})_2 \text{Me} \cdot \text{R}^1 \text{Hal}$ 表示的含过渡金属化合物，式中，

R^1 是茂基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷基、卤素， Me 是过渡金属，

Hal 是卤素。

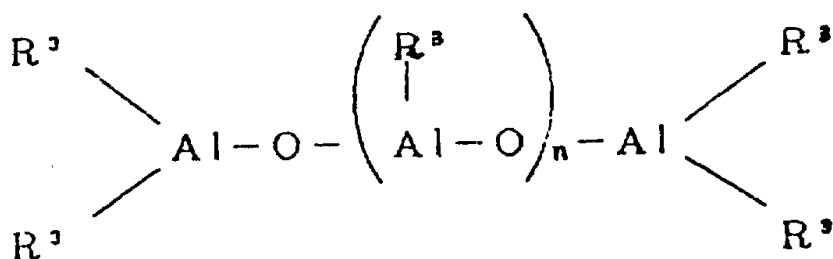
用 $\text{Al}_2\text{OR}_4^2 (\text{Al}(\text{R}^2)-\text{O})_n$ 表示的线状铝氧烷，式中，

R^2 是甲基或乙基, n 为 4~20 的数字。

用 $\boxed{-(Al(R^2)-O)_{n+2}}$ 表示的环状铝氧烷, 式中,
 R^2 和 n 与上式中的定义相同。

在该公开公报中, 还记载有为调节所得聚乙烯的密度, 应该在 10% (重量) 的少量长链 α -烯烃或混合物存在下进行乙烯聚合。

在日本专利特开昭 59-95292 号公报中, 记载有关于线状铝氧烷及环状铝氧烷的制造方法。该线状铝氧烷可用下式表示:



式中, n 为 2~40, R^3 是 $C_1 \sim C_8$ 烷基。

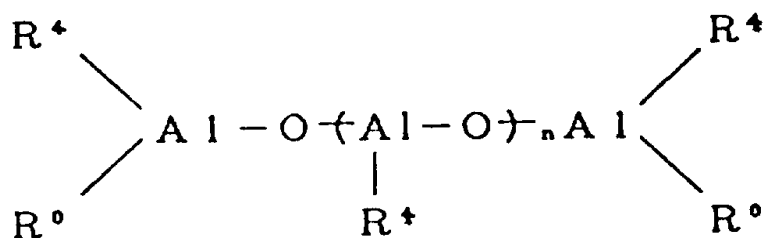
而该环状铝氧烷可用下式表示:



式中, n 及 R^3 与上式中的定义相同。

在该公报中, 还记载有利用该制造方法制造的, 例如甲基铝氧烷与钛或锆的双(茂基)化合物相混合, 以其进行烯烃聚合时, 每克过渡金属在 1 小时内可得到 2500 万克以上的聚乙烯。

在日本专利特开昭 60-35005 号公报中，公开了一种烯烃用聚合催化剂的制造方法，该方法是使用下式表示的铝氧烷化合物首先与镁化合物反应，接着将反应生成物氯化，再用 Ti、V、Zr 或 Cr 的化合物进行处理。该铝氧烷化合物可用下式表示：

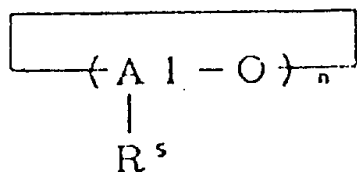


式中， R^+ 是 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基， R^0 是 R^+ 或结合表示 $-O-$ 。在该公报中记载有，上述催化剂特别适用于乙烯与 $C_3 \sim C_{12}$ α -烯烃混合物的共聚。

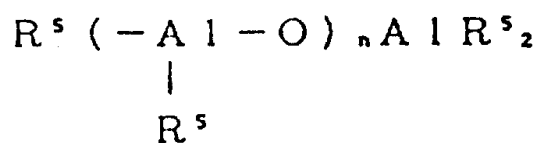
在日本专利特开昭 60-35006 号公报中，公开了一种使不同的两种以上过渡金属的 1、2 或 3-茂基或其衍生物 (a) 与铝氧烷 (b) 相结合的制造反应性掺合聚合物用催化剂体系。在该公报的实施例 1 中，公开了一种以二甲基·双(五甲基茂基)合锆和铝氧烷为催化剂，使乙烯与丙烯聚合，以得到数均分子量为 15300、重均分子量为 36400 以及含有 3.4% 丙烯组分的聚乙烯的方法。另外，在该公报的实施例 2 中，以二氯·双(五甲基茂基)合锆、二氯·双(甲基茂基)合锆及铝氧烷为催化剂，使乙烯与丙烯进行聚合，得到一种数均分子量为 2200、重均分子量为 11900 以及含有 30% (摩尔) 丙烯组份可溶于甲苯部分和数均分子量为 3000、重均分子量为 7400 以及含 4.8% (摩尔) 丙烯组份不溶于甲苯部分而组成的数均分子量为 2000，重均分子量为 8300 以及含

有 7.1% (摩尔) 丙烯组分的聚乙烯与乙烯/丙烯共聚物的掺合物。同样, 在实施例 3 中, 记载有由分子量分布 (\bar{M}_w / \bar{M}_n) 为 4.57 及丙烯组分为 20.6% (摩尔) 的可溶性部分与分子量分布为 3.04 及丙烯组分为 2.9% (摩尔) 的不溶性部分组成的线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 与乙烯-丙烯共聚物的掺合物。

在日本专利特开昭 60-35007 公报中, 记载有一种在含有茂金属与环状铝氧烷或线状铝氧烷的催化剂体系存在下, 使乙烯均聚或与 3 个以上碳原子数的 α -烯烃一起共聚的方法, 该环状铝氧烷可用下式表示:



式中, R^5 是碳原子数为 1~5 的烷基, n 是 1~20 的整数。该线状铝氧烷可用下式表示:



式中, R^5 与 n 的定义与上式相同。

根据该公报的记载, 利用该方法制得的聚合物, 其重均分子量约为 500~140 万, 而其分子量分布为 1.5~4.0。

另外, 在日本专利特开昭 60-35008 号公报中, 记载有使用至少含有 2 种茂金属和铝氧烷的催化剂体系, 以制造具有宽分子量

分布的聚乙烯或乙烯与 $C_3 \sim C_{10}$ 的 α -烯烃共聚物的方法。在该公报中记载有，上述共聚物的分子量分布 (\bar{M}_w / \bar{M}_n) 为 2~50。

由这些过渡金属化合物及铝氧烷形成的催化剂与原已知催化剂体系相比，其聚合活性明显优良。

另一方面，使用使前述过渡金属担载于二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化铝等多孔性无机氧化物载体的固体催化剂组分和铝氧烷形成的催化剂的方法，在上述日本专利特开昭 60-35006 号公报、特开昭 60-35007 号公报、特开昭 60-35008 号公报中都已提出。在特开昭 61-31404 号公报、特开昭 61-108610 号公报及特开昭 60-106808 号公报中提出了使用担载于类似的多孔性无机氧化物载体的固体催化物组分的方法。

本发明的目的在于，为适用于粉体性状优良、分子量分布狭窄，而且两种以上烯烃共聚的场合，提供一种使分子量分布及组成分布狭窄的烯烃共聚物，特别是粉体性状优良、分子量分布和/或组成分布狭窄的乙烯聚合物或乙烯/ α -烯烃共聚物用的具有优良聚合活性的 α -烯烃聚合用催化剂的方法。

本发明的另一目的在于，提供一种使用本发明提供的上述催化剂，使 α -烯烃聚合或共聚，以制造如上所述的乙烯聚合物或乙烯/ α -烯烃共聚物的方法。

根据本发明、本发明要达到的目的及优点，第一，可以利用将由

(A) 载体上担载周期表第 IV B 族过渡金属化合物的固体催化剂组分及

(B) 铝氧烷类

组成的固体催化剂用于烯烃预聚而形成的 α -烯烃聚合用催化剂。

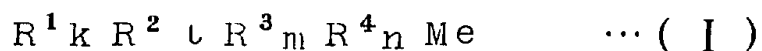
本发明提供的催化剂由固体催化剂组分 (A) 及铝氧烷类 (B) 组成。

催化剂组分 (A) 是在载体上担载周期表第 IV B 族过渡金属化合物的固体催化剂组分。

催化剂组分 (A) 中的周期表第 IV B 族过渡金属, 理想的可从例如钛、锆及铪金属群中选择。其中钛及锆更为理想, 而其中锆最为理想。

作为催化剂组分 (A) 中的周期表第 IV B 族过渡金属化合物, 理想的例如有以具有共轭 π 电子的基作为配位体的过渡金属化合物。

作为以具有共轭 π 电子的基为配位体的过渡金属化合物, 例如有用下式 (I) 表示的化合物



式中, R^1 表示脂环族二烯基, R^2 、 R^3 及 R^4 相同或不同, 为脂环族二烯基、芳基、烷基、环烷基、芳烷基、卤原子、氢原子、基 $-OR^a$ 、 $-SR^b$ 或 $-NR^c_2$, R^a 、 R^b 及 R^c 为烷基、环烷基、芳基、芳烷基或有机甲硅烷基,

Me 为锆、钛或铪,

k 为 1、2、3 或 4,

l、m 及 n 分别为 0、1、2 或 3, 而且,

$k + l + m + n = 4$ 。

R^1 所表示的脂环族二烯基, 举例有, 茂基、甲基茂基、乙基茂基、二甲基茂基、茛基、四氢化茛基等。 R^2 、 R^3 及 R^4 表示的脂环族二烯基也与上述基相同。 R^2 、 R^3 及 R^4 所表示的芳基, 理想的

比如有，苯基、甲苯基等。

同样，作为芳烷基，理想的比如有，苜基、2-甲基-2-苯丙基等。

再者，作为烷基，理想的比如有甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、己基、辛基、2-乙基己基、癸基、油烯基等。

环烷基理想的比如有，环戊基、环己基、环辛基、降茨基等。

另外，作为卤原子，有氟、氯、溴等。

基 $-OR^a$ 、 $-SR^b$ 及 $-NR_2^c$ 的具体例，在 $-R^a$ 、 $-R^b$ 及 R^c 为烷基、环烷基、芳基及芳烷基的场合，可从这些基的上述具体例中加以弄清。

R^a 、 R^b 及 R^c 的有机甲硅烷基，比如有三甲基硅烷基、三乙基硅烷基、苯基二甲基硅烷基、二苯基甲基硅烷基及三苯基硅烷基。

在上式(I)中，作为 M 为锆的锆化合物，有以下化合物：

- 氯·—氢·双(茂基)合锆
- 溴·—氢·双(茂基)合锆
- 氢·双(茂基)·甲基合锆
- 氢·双(茂基)·乙基合锆
- 氢·双(茂基)·环己基合锆
- 氢·双(茂基)·苯基合锆
- 氢·双(茂基)·苜基合锆
- 氢·双(茂基)·新戊基合锆
- 氯·—氢·双(甲基茂基)合锆
- 氯·—氢·双(茛基)合锆
- 二氯·双(茂基)合锆
- 二溴·双(茂基)合锆

一氯·双(茂基)·甲基合锆
一氯·双(茂基)·乙基合锆
一氯·双(茂基)·环己基合锆
一氯·双(茂基)·苯基合锆
一氯·双(茂基)·苄基合锆
二氯·双(甲基茂基)合锆
二氯·双(茛基)合锆
二溴·双(茛基)合锆
二苯基·双(茂基)合锆
二苄基·双(茂基)合锆
一氯·双(茂基)·甲氧基合锆
一氯·双(茂基)·乙氧基合锆
一氯·双(茂基)·丁氧基合锆
一氯·双(茂基)·2-乙基己氧基合锆
乙氧基·双(茂基)·甲基合锆
丁氧基·双(茂基)·甲基合锆
乙氧基·双(茂基)·乙基合锆
乙氧基·双(茂基)·苯基合锆
乙氧基·双(茂基)·苄基合锆
氯化双(甲基茂基)·乙氧基合锆
氯化双(茛基)·乙氧基合锆
双(茂基)·双乙氧基锆
双(茂基)·双丁氧基锆
双(茂基)·双(2-乙基己氧基)锆

- 氯·双(茂基)·苯氧基合锆
 - 氯·双(茂基)·环己氧基合锆
 - 氯·双(茂基)·苯基·甲氧基合锆
 苯甲氧基·双(茂基)·甲基合锆
 - 氯·双(茂基)·三甲基甲硅烷氧基合锆
 - 氯·双(茂基)·三苯基甲硅烷氧基合锆
 - 氯·双(茂基)·苯硫基合锆
 - 氯·双(茂基)·乙硫基合锆
 双(茂基)·双(二甲酰胺基)合锆
 - 氯·双(茂基)·二乙酰胺基合锆
 - 氯亚乙基双(茛基)·乙氧基合锆
 - 氯亚乙基双(4,5,6,7-四氢化-1-茛基)·乙氧基合锆
 亚乙基双(茛基)·二甲基合锆
 亚乙基双(茛基)·二乙基合锆
 亚乙基双(茛基)·二苄基合锆
 - 溴·亚乙基双(茛基) 甲基合锆
 - 氯·亚乙基双(茛基) 乙基合锆
 - 氯·亚乙基双(茛基) 苄基合锆
 - 氯·亚乙基双(茛基) 甲基合锆
 二氯·亚乙基双(茛基) 合锆
 二溴·亚乙基双(茛基) 合锆
 亚乙基双(4,5,6,7-四氢化-1-茛基)·二甲基合锆
 - 氯·亚乙基双(4,5,6,7-四氢化-1-茛基)·甲基
 合锆

二氯·亚乙基双(4, 5, 6, 7-四氢化-1-茛基)合锆
 二溴·亚乙基双(4, 5, 6, 7-四氢化-1-茛基)合锆
 二氯·亚乙基双(4-甲基-1-茛基)合锆
 二氯·亚乙基双(5-甲基-1-茛基)合锆
 二氯·亚乙基双(6-甲基-1-茛基)合锆
 二氯·亚乙基双(7-甲基-1-茛基)合锆
 二氯·亚乙基双(5-甲氧基-1-茛基)合锆
 二氯·亚乙基双(2, 3-二甲基-1-茛基)合锆
 二氯·亚乙基双(4, 7-二甲基-1-茛基)合锆
 二氯·亚乙基双(4, 7-二甲氧基-1-茛基)合锆
 二甲氧基·亚乙基双(茛基)合锆
 二乙氧基·亚乙基双(茛基)合锆
 一氯·亚乙基双(茛基)·甲氧基合锆
 一氯·亚乙基双(茛基)·乙氧基合锆
 乙氧基·亚乙基双(茛基)·甲基合锆
 二甲氧基·亚乙基双(4, 5, 6, 7-四氢化-1-茛基)合锆
 二乙氧基·亚乙基双(4, 5, 6, 7-四氢化-1-茛基)合锆
 一氯·亚乙基双(4, 5, 6, 7-四氢化-1-茛基)·甲氧基
 合锆
 一氯·亚乙基双(4, 5, 6, 7-四氢化-1-茛基)·乙氧基
 合锆
 乙氧基·亚乙基双(4, 5, 6, 7-四氢化-1-茛基)·甲基
 合锆

另外, 在上式(I)中, 作为 M_e 为钛的钛化合物, 有以下化合

物:

- 一卤·一氯·双(茂基)合钛
 - 一氢·双(茂基)·甲基合钛
 - 一氯·双(茂基)·苯基合钛
 - 一氯·双(茂基)·苄基合钛
 - 二氯化双(茂基)合钛
 - 二苄基·双(茂基)合钛
 - 一氯·双(茂基)·乙氧基合钛
 - 一氯·双(茂基)·丁氧基合钛
 - 乙氧基·双(茂基)·甲基合钛
 - 一氯·双(茂基)·苯氧基合钛
 - 一氯·双(茂基)·三甲基硅烷氧基合钛
 - 一氯·双(茂基)·苯硫基合钛
 - 双(茂基)·双(二甲酰胺基)合钛
 - 双(茂基)·双乙氧基钛
 - 二氯·亚乙基双(茛基)合钛
 - 二氯·亚乙基双(4, 5, 6, 7-四氢化-1-茛基)合钛
- 再者, 在上式(I)中, 作为Me为铪的铪化合物, 有以下化合

物:

- 一卤·一氯·双(茂基)合铪
- 一氢·双(茂基)·乙基合铪
- 一氯·双(茂基)·苯基合铪
- 二氯·双(茂基)合铪
- 二苄基·双(茂基)合铪

- 氯·双(茂基)·乙氧基合铪
- 氯·双(茂基)·丁氧基合铪
- 乙氧基·双(茂基)·甲基合铪
- 氯·双(茂基)·苯氧基合铪
- 氯·双(茂基)·苯硫基合铪
- 双(茂基)·双(二乙酰胺基)合铪
- 二氯·亚乙基双(茛基)合铪

二氯·亚乙基双(4, 5, 6, 7-四氢化-1-茛基)合铪

催化剂组分(A)中, 上述周期表第IV B族过渡金属化合物在担载前也可以予先用有机金属化合物进行处理。作为有机金属化合物, 例如有机铝、有机硼、有机镁、有机锌、有机锂等。其中, 以有机铝化合物较为理想。

作为有机铝化合物, 比如有三甲基铝、三乙基铝、三丁基铝等三烷基铝; 异戊二烯基铝一类的链烯基铝; 甲氧基·二甲基铝、乙氧基·二乙基铝、丁氧基·二丁基铝等烷氧基·二烷基铝; 甲基铝倍半醇盐、乙基铝倍半醇盐等烷基铝倍半醇盐; 以式 $R^{1}_{2.5} Al(OR^2)_{0.5}$ (式中, R^1 及 R^2 为烷基)表示的, 具有该平均组成的部分烷氧基化的烷基铝; 氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、溴化二甲基铝等一类的卤化二烷基铝; 甲基铝倍半氯化物、乙基铝倍半氯化物等一类的烷基铝倍半卤化物; 二氯甲基铝、二氯乙基铝一类的二卤烷基铝等部分卤化的烷基铝等。

以三烷基铝、氯化二烷基铝为理想, 其中, 三甲基铝、三乙基铝、氯化二甲基铝最为理想。

作为有机硼化合物, 理想的比如有三乙基硼。

作为有机镁化合物, 比如有乙基丁基镁、二正己基镁、溴化乙基

镁、溴化苯基镁、氯化苄基镁等。

作为该有机锌化合物，理想的比如有二乙基锌。

作为该有机锂化合物，比如有甲基锂、丁基锂、苯基锂等。

作为该有机金属化合物 (C)，以有机铝为理想。

在本发明提供的催化剂中，固体催化剂组分 (A) 是在载体上担载上述周期表第 IV B 族过渡金属化合物的催化剂。

作为载体，可以是有机物或无机物的任何一种，比如，可以方便地使用粒径为 10~300 微米、更理想的为 20~200 微米的颗粒状到微粒状固体。其中，作为无机物载体，以多孔质氧化物为理想，具体有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 等或这些氧化物的混合物，如 $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{MgO}$ 等。在这些氧化物中，从 SiO_2 及 Al_2O_3 群中选择至少含有一种组分为主组分的载体为理想。

还有，在上述无机氧化物中，含有少量的 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 等碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、氧化物成分也无妨碍。

该多孔无机载体由于其种类及制法不同，其性状亦不同，但本发明中希望采用的载体是其比表面积为 $50 \sim 1000 \text{米}^2 / \text{克}$ ，更为理想的为 $100 \sim 700 \text{米}^2 / \text{克}$ ，细孔容积为 $0.3 \sim 2.5 \text{厘米}^3 / \text{克}$ 。该载体通常是在 $150 \sim 1000^\circ\text{C}$ ，理想温度为 $200 \sim 800^\circ\text{C}$ 条件下焙烧后使用。

再者，作为可用于本发明的载体，有粒径为 10~300 微米的

有机化合物的颗粒状到微粒状固体。这些有机化合物，有以乙烯、丙烯、丁烯-1、4-甲基戊烯-1、癸烯-1等碳原子数为2~14的 α -烯烃为主成分的(共)聚合物或以乙烯基环己烷、苯乙烯为主成分的聚合物或共聚物。

在本发明中，担载反应时，周期表第IV B族过渡金属化合物与载体的混合重量比(过渡金属/载体)为0.5~15%(重量)，理想值为0.8~10%(重量)，更理想值为1~7%(重量)。

作为上述的担载方法，比如有以下方法，即在惰性溶剂存在下，将载体与过渡金属进行混合，在室温或升温、常压或减压条件下，例如使用蒸发器以除去溶剂的方法。

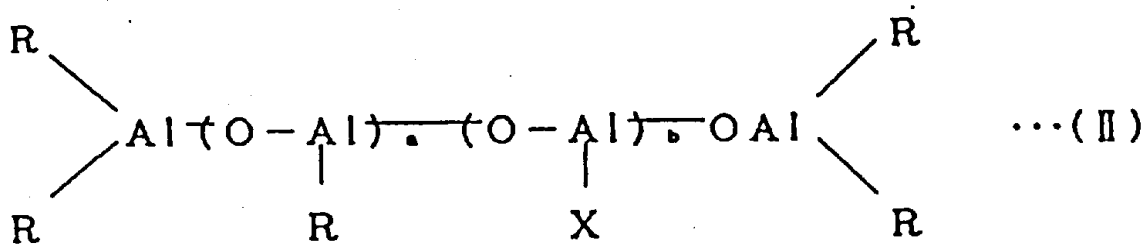
另外，根据下述方法，还比如有：

(1)用三甲基铝、氯化二甲基铝、铝氧烷等有机铝或三氯硅烷等含卤硅化物处理上述载体后，在惰性溶剂存在下，与上述周期表第IV B族过渡金属化合物相混合的方法。

(2)用三甲基铝、氯化二甲基铝等有机铝处理上述周期表第IV B族过渡金属化合物后，在惰性溶剂存在下，与上述载体相混合的方法。

(3)在惰性溶剂存在下，将上述载体、上述周期表第IV B族过渡金属化合物及催化剂组分(B)铝氧烷相混合的方法，或将此混合物在室温或升温、常压或减压条件下，例如使用蒸发器除去溶剂的方法等。

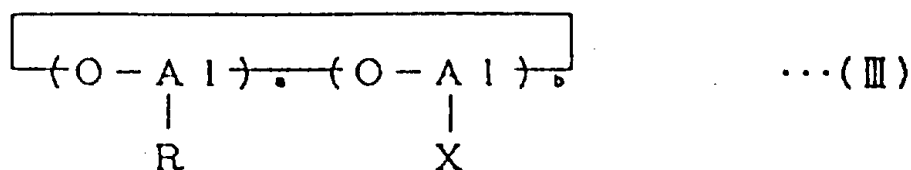
催化剂组分(B)是铝氧烷类。作为催化剂组分(B)用的铝氧烷类，比如有用下式(II)或式(III)表示的有机铝化合物。



式中，R 为烃基，

X 为卤原子，

a 和 b 相互独立，为 0~80 的数字，但 a 与 b 不同时为 0（在此式中，其聚合度为 $a + b + 2$ ）。



式中，R、X、a 及 b 的定义与上式 (II) 中相同。

（在此式中，其聚合度为 $a + b$ ）

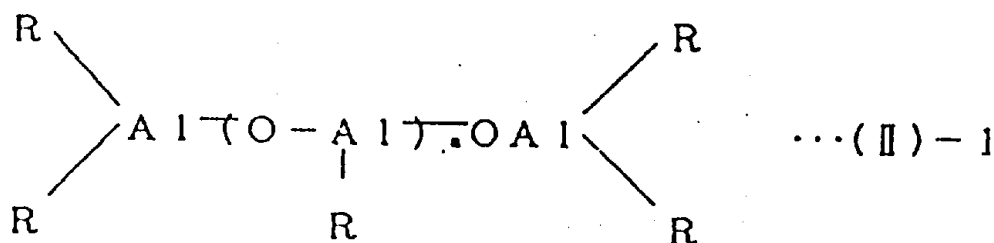
在上述式 (II) 及式 (III) 中，R 为烃基，比如烷基、环烷基、芳基或芳烷基。作为烷基，比如甲基、乙基、丙基、丁基等低级烷基较为理想。作为环烷基，比如环戊基、环己基等为理想。作为芳基，比如苯基、甲苯基为理想。作为芳烷基，比如苄基、2-甲基-2-苯丙基等为理想。其中，以烷基特别理想。

X 是卤原子，比如是氟、氯、溴、碘，尤其以氯为理想。

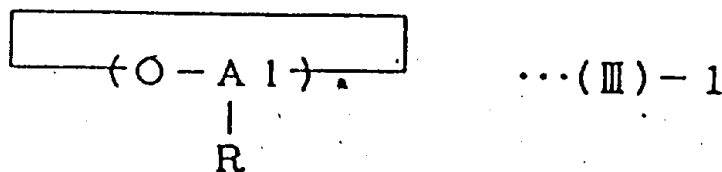
a 及 b 相互独立，为 0~80 的数字，但 a 与 b 不同时为 0。

b 为 0 时，上述式 (II)、式 (III) 可分别用式 (II)-1、

式(Ⅲ)-1表示:



式中, R及a的定义与上述相同。



式中, R及a的定义与上述相同。

在式(Ⅱ)-1中, a的理想值为2~50, 更理想值为4~30。另外, 在式(Ⅲ)-1中, a的理想值为4~52, 更理想值为6~32。

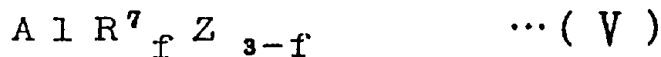
a的理想值为0~40, 更理想值为3~30。另外, b的理想值为1~40, 更理想值为3~30。

另外, a+b之值, 理想值为4~50, 更理想值为8~30。

在上式(Ⅱ)及(Ⅲ)中, 单元 $\text{---} \text{O} \text{---} \text{Al} \text{---}$ 既可嵌段连接, 又可

无规连接。

另外, 在式(Ⅱ)及(Ⅲ)中, a为0时, 希望同时使用该卤化铝氧烷与用下式(V)表示的有机铝化合物。



式中， R^7 是碳原子数为 1~10 的烷基或碳原子数为 3~12 的环烷基，

Z 是卤原子，而

f 为 1~3 的数字。

作为此种有机铝化合物，比如有三甲基铝、三乙基铝、三丁基铝、三己基铝、氯化二乙基铝、乙基铝倍半氯化物等。

此时，卤化铝氧烷与有机铝化合物之间的关系是，对于卤化铝氧烷中的 1 摩尔铝原子，有机铝化合物的使用量为 0.1~1.0 摩尔，理想量为 0.3~3.0 摩尔，而尤其以使用 0.5~2.0 摩尔为好。

该铝氧烷或卤化铝氧烷的制法，可例示有以下方法：

(1) 一边使含有吸附水的化合物、含有结晶水的盐类，比如水合氯化镁、水合硫酸镍、水合氯化亚铈等，在如苯、甲苯、乙醚、四氢呋喃等溶剂中进行悬浮，一边使之与三烷基铝和/或一卤二烷基铝反应的方法。

(2) 在苯、甲苯、乙醚、四氢呋喃等溶剂中，使水直接作用于三烷基铝和/或一卤二烷基铝的方法。

在这些方法中，采用(1)的方法较为理想。此外，在该铝氧烷中，含有少量的有机金属成分也无妨碍。

本发明提供的催化剂，可在预聚合前使预先制备的载体担载固体催化剂组分(A)及铝氧烷催化剂组分(B)在惰性溶剂中相接触进行制备，或者也可通过使载体同时担载周期表第IV B族的过渡金属化合物组分及铝氧烷组分进行制备，但在预聚合之前，最好使催化剂组分(A)与(B)在惰性烃溶剂中进行混合。此时，当上述惰性烃介

质是溶解催化剂组分(B)的溶剂时,则混合后,在室温或升温、常压或减压条件下,例如使用蒸发器除去溶剂,或者加入不溶解催化剂组分(B)的溶剂等,使催化剂组分(B)析出,而制得至少含有(A)及(B)的固体催化剂较为理想。

本发明所提供的催化剂,对于每克载体,过渡金属化合物换算为过渡金属原子的担载量,一般为0.003~3毫克原子,理想量为0.005~2毫克原子,最理想量为0.01~1毫克原子。该铝氧烷催化剂组分的比例,在烯烃预聚之前,该催化剂无论是由组分(A)及组分(B)在惰性烃溶剂中形成的固体催化剂,还是通过预先担载过渡金属化合物组分及铝氧烷催化剂组分而形成的固体催化剂,铝金属原子与该过渡金属化合物中的过渡金属原子的克原子比(A₁/Me)皆为1~1000,理想值为10~700,最理想值为15~500范围。

在本发明提供的催化剂中,除载体组分、过渡金属化合物催化剂组分及铝氧烷催化剂组分外,还可包含有电子给予体等组分。作为电子给予体例如有,羧酸类、酯类、醚类、酮类、醛类、醇类、酚类、酰胺类、含有铝、硅等的金属原子—O—C键的化合物类等含氧化合物、腈类、胺类、膦类等。该电子给予体的含量,对于该过渡金属原子(Me)的每克原子,一般为0~1摩尔,理想值为0.1~0.6摩尔范围。

本发明提供的固体催化剂组分的平均粒径,一般为10~300微米,理想值为20~200微米,更理想值为25~100微米范围。另外,其比表面积一般为20~1000米²/克,理想值为50~500米²/克,最理想值为100~300米²/克范围。

本发明所提供的催化剂,可以在烯烃聚合前,在由催化剂组分

(A)及(B)组成的固体催化剂组分存在下,通过使烯烃预聚而形成。预聚可以通过烯烃聚合而进行,每克由催化剂组分(A)及(B)形成的固体催化剂组分,可使烯烃聚合的量为0.05~30克,理想量为0.1~20克,更理想量为0.2~10克。作为烯烃,有乙烯及碳原子数为3~20的 α -烯烃,如丙烯、丁烯-1、4-甲基戊烯-1、己烯-1、辛烯-1、癸烯-1、十二烯-1、十四烯-1等。其中以乙烯最为理想。

预聚可以在(1)无溶剂条件下或(2)惰性烃介质中进行。预聚处理中的催化剂组分(B)的铝原子与催化剂组分(A)的过渡金属原子的摩尔比(A1/过渡金属原子)为1~1000,理想值为10~700,更理想值为15~500范围。预聚温度为-20~70℃,理想温度为-10~60℃,更理想温度为0~50℃范围。

该处理可以采用间歇式或连续式,并可在减压、常压或加压条件下进行。在预聚中,也可使氢类的分子量调节剂共存,但其量至少要控制在使所制得的预聚物在135℃苯烷中测定的特性粘度 $[\eta]$ 高于0.2分升/克,理想值为0.5~2.0分升/克。

如果利用本发明提供的上述催化剂,就可方便地实施 α -烯烃聚合或共聚。

另外,根据本发明者的研究,在构成上述本发明催化剂的预聚实施前的固体催化剂组分(A)及铝氧烷类(B)中,作为固体催化剂组分(A)的载体,当使用从有机金属化合物、含卤硅化合物及铝氧烷类群中选择的化合物进行处理过的多孔质无机氧化物时,即使不实施预聚,也可以清楚地表现出与上述本发明的催化剂具有同等优良的活性。

因此，根据本发明，

第二，即使利用由下述（A'）及（B）物质组成的 α -烯烃聚合用催化剂，也同样可达到本发明的上述目的及优点。

（A'）在用从有机金属化合物、含卤硅化合物及铝氧烷类群中选择的化合物处理过的多孔质无机氧化物载体上，担载周期表第IV B族的过渡金属化合物的固体催化剂组分及

（B）铝氧烷类。

在上述本发明提供的 α -烯烃聚合用催化剂中，如上所述，多孔质无机氧化物载体可用从有机金属化合物、含卤硅化合物及铝氧烷类群中选择的化合物进行处理。

作为多孔质无机氧化物载体，可以使用与已列举例相同的物质。

关于作为处理剂的有机金属化合物，也可以使用与已列举例相同的物质。

上述处理中的有机金属化合物与载体的混合比，其有机金属化合物的毫摩尔与载体的克数之比为0.5~50，理想值为1~30，更理想值为1.5~20范围。

在制备催化剂组分（A'）时，利用有机金属化合物处理多孔质无机氧化物载体，可在将此载体分散于惰性溶剂中之后，加入一种或二种以上的上述有机金属化合物进行处理，其处理条件是，温度为0~120℃，理想温度为10~100℃，更理想温度为20~90℃，处理时间为10分钟~10小时，理想时间为20分钟~5小时，更理想时间为30分钟~3小时，压力为常压、减压或加压。

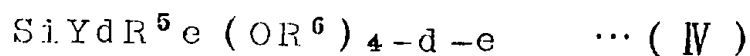
作为惰性溶剂的实例，有苯、甲苯、二甲苯等芳烃，戊烷、己烷、异辛烷等脂肪烃，环己烷等脂环烃。

对于每克经有机金属化合物处理的多孔质无机氧化物载体，担载的周期表第ⅣB族过渡金属化合物，换算为过渡金属原子为 $3 \times 10^{-3} \sim 3$ 毫克原子，理想量为 $5 \times 10^{-3} \sim 2$ 毫克原子，更理想量为 $1 \times 10^{-2} \sim 1$ 毫克原子。

过渡金属化合物的担载方法是，比如可在惰性烃溶剂中，加入经有机金属化合物处理过的多孔质无机氧化物载体及过渡金属化合物，按如下进行处理。

处理温度一般为 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ ，理想温度为 $20 \sim 90^\circ\text{C}$ ，处理时间一般为 5 分 \sim 5 小时，理想时间为 10 分 \sim 2 小时。担载后，通过过滤除去惰性烃介质，或在常压或在减压条件下进行蒸发，即可得到固体催化剂组分。

作为处理剂的含卤硅化合物，例如希望使用用下式 (Ⅳ) 表示的化合物：



式中，Y 为氯原子或溴原子，

R^5 及 R^6 为相互独立的氢原子、碳原子数为 1 \sim 12 的烷基、芳基或碳原子数为 3 \sim 12 的环烷基，

d 为 1 \sim 4 的数字，而

e 为 0 \sim 4 的数字，但是，

d 与 e 之和为 1 \sim 4 的数字。

作为此种化合物，举例有：四氯化硅、四溴化硅、三氯化硅、三氯化甲基硅、三氯化乙基硅、三氯化丙基硅、三氯化苯基硅、三氯化环己基硅、三溴化硅、三溴化乙基硅、二氯化二甲基硅、二氯化甲基硅、二氯化苯基硅、三氯化甲氧基硅、三氯化乙氧基硅、三氯化丙氧

基硅、三氯化苯氧基硅、三溴化乙氧基硅、二氯化甲氧基硅、二氯化二甲氧基硅、三氯化硅烷醇等。这些化合物可以一种或两种以上并用。其中，尤以四氯化硅、三氯化硅、三氯化甲基硅为理想。

上述处理中的含卤硅化合物与多孔质无机氧化物载体的混合比，每克载体化合物混合的含卤硅化合物的量为 $0.001 \sim 10$ 摩尔，理想量为 $0.01 \sim 5$ 摩尔，更理想量为 $0.05 \sim 1$ 摩尔范围。另外，希望将上述处理后剩余的含有含卤硅化合物等的液体部分通过过滤或倾斜等方法从反应混合液中除去。

在制备催化剂组分(A')时，利用含卤硅化合物处理多孔质无机氧化物载体可在下述条件下进行，即温度为 $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ ，理想温度为 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ ，更理想温度为 $20 \sim 70^\circ\text{C}$ ；处理时间为10分钟 \sim 10小时，理想时间为20分钟 \sim 5小时；压力条件为常压、减压或加压下。

另外，在进行上述处理时，亦可使用惰性溶剂，作为此惰性溶剂的实例，有苯、甲苯、二甲苯等芳烃，戊烷、己烷、异辛烷、癸烷、十二烷等脂肪烃，环己烷等脂环烃，氯苯、二氯乙烷等卤代烃。

在制备催化剂组分(A')中，在利用含卤硅烷化合物进行处理的多孔质无机氧化物载体上担载周期表第IV B族过渡金属化合物时，当该过渡金属化合物是液态物质时，可以使用惰性溶剂，也可以不用惰性溶剂，但在该过渡金属化合物在常温下是固体物质时，一般来说最好使用可溶解该过渡金属化合物的惰性溶剂。

此时，作为可用的惰性溶剂，与用含卤硅化合物处理多孔质无机氧化物载体时可用的惰性溶剂相同。尤其是苯、甲苯等芳烃或氯苯等卤代烃较为理想。

在上述担载反应中，该过渡金属化合物的使用量是，对于每克经含卤硅烷化合物处理过的多孔质无机氧化物载体来说，为0.001~500毫摩尔，更理想值为0.01~100毫摩尔，尤以0.1~50毫摩尔范围为理想。

在上述担载反应中，惰性溶剂的使用量是，对于每克经含卤硅烷化合物处理过的多孔质无机氧化物载体来说，为0.5~1000毫升，理想值为1~100毫升，尤以2~50毫升的范围为理想。

另外，上述担载反应可将经含卤硅烷化合物处理过的多孔质无机氧化物载体与该过渡金属化合物在下述条件下接触混合而进行，即温度为0~200℃，理想温度为0~100℃，尤以温度为20~80℃的范围为好，反应时间为1分~10小时，理想时间为5分~5小时，最理想时间为10分~3小时。

利用上述方法进行担载反应后，希望利用过滤或倾斜等方法除去反应混合液中的液体部分，再用惰性溶剂洗涤数次。

在利用上述方法制备的固体催化剂组分(A')中，每克该(A')组分中该过渡金属化合物的含量一般为0.005~5毫摩尔，理想值为0.01~1毫摩尔，尤为理想的值为0.03~0.3毫摩尔。

作为处理剂的铝氧烷类，比如有与作为催化剂组分(B)列举例相同的物质。

利用铝氧烷类处理多孔质无机氧化物载体时两者的混合比是，每克载体化合物混合的铝氧烷为0.001~100毫摩尔，理想值为0.01~10毫摩尔，更理想值为0.05~5毫摩尔范围。另外，进行上述处理后，希望将含有剩余的铝氧烷等的液体部分利用过滤或

倾斜等方法从反应混合液中除去。

在制备催化剂组分(A')时,利用铝氧烷处理多孔质无机氧化物载体可在下述条件下进行,即温度为 $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$,理想温度为 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$,更理想温度为 $20\sim 70^{\circ}\text{C}$,处理时间为10分~10小时,理想时间为20分~5小时,压力条件为常压、减压或加压下。

另外,上述处理在惰性溶剂中进行较为理想,作为该惰性溶剂的实例,有苯、甲苯、二甲苯等芳烃,戊烷、己烷、异辛烷、癸烷、十二烷等脂肪烃,环己烷等脂环烃,氯苯、二氯乙烷等卤代烃。其中,芳烃为理想。

在制备催化剂组分(A')过程中,在经铝氧烷处理过的多孔质无机氧化物载体上担载周期表第IV B族过渡金属化合物时,该过渡金属化合物为液态物质时,既可使用惰性溶剂,也可不用惰性溶剂,但该过渡金属化合物在常温下为固体物质时,一般使用可溶解该过渡金属化合物的惰性溶剂较为理想。

此时,可用的惰性溶剂与用铝氧烷处理多孔质无机氧化物载体时可用的惰性溶剂相同。尤以苯、甲苯等芳烃或氯苯等卤代烃为理想。

在上述担载反应中,该过渡金属化合物的使用量是,对于每克经铝氧烷处理的多孔质无机氧化物载体来说,为 $0.001\sim 10$ 毫摩尔,更理想值为 $0.005\sim 5$ 毫摩尔,尤以 $0.01\sim 1$ 毫摩尔范围为理想。

另外,在上述担载反应中,惰性溶剂的使用量、反应温度、反应时间及后处理所采用的条件与担载含卤硅化合物的多孔质无机氧化物载体时介绍的条件相同。

在利用此种方法制备的固体催化剂组分(A')中,每克该(A')组分中该过渡金属化合物的含量一般为0.005~5毫摩尔,理想值为0.01~1毫摩尔,尤以0.03~0.3毫摩尔更为理想。

本发明所提供的上述催化剂,由如上所述方法制备的固体催化剂组分(A')与铝氧烷类(B)所组成。

上述本发明中提供的任何一种催化剂,都可以有效地用于 α -烯烃的均聚或共聚。尤其对制造乙烯聚合物及乙烯与 α -烯烃的共聚物最为有效。作为本发明中可用的烯烃有乙烯及碳原子数为3~20的 α -烯烃,比如丙烯、丁烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、辛烯-1、癸烯-1、十二碳烯-1、十四碳烯-1、十六碳烯-1、十八碳烯-1、二十碳烯-1等。

在本发明提供的聚合方法中,烯烃聚合一般可在气相或液相,比如在淤浆状态下进行。在淤浆聚合中,也可以使用惰性烃作为溶剂,也可以用烯烃本身作为溶剂。

作为烃介质,具体说有丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、辛烷、癸烷、十二烷、十六烷、十八烷等脂肪烃,环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、环辛烷等脂环烃,苯、甲苯、二甲苯等芳烃,汽油、煤油、轻油等石油馏分等。在这些烃介质中,以脂肪烃、脂环烃、石油馏分等较为理想。

本发明提供的聚合方法中,在实施淤浆聚合法时,一般聚合温度为-50~120℃,理想温度为0~100℃范围。

采用淤浆聚合法或气相聚合法实施本发明提供的聚合方法时,过渡金属化合物的使用比例是,作为聚合反应体系内该过渡金属原子的

浓度，一般为 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ 克原子 / 升，理想值为 $10^{-7} \sim 10^{-3}$ 克原子 / 升范围。

另外，在上述正式聚合反应中，既可以追加使用铝氧烷，也可以不追加使用铝氧烷，但为得到粉末性状优良的聚合物，以不使用铝氧烷为好。

聚合压力一般在常压 9806.6KPa (100 公斤 / 厘米²)、理想值为 196.13-4903.3KPa (2-50 公斤 / 厘米²) 的加压条件下，聚合可以采用间歇式、半连续式、连续式等任何一种方式进行。

进而，按不同的反应条件分为两段以上进行聚合也是可能的。

在本发明的烯烃聚合中，特别是乙烯聚合或乙烯与 α -烯烃聚合中，在采用淤浆聚合法或气相聚合法时，可以得到不附着在反应器上，粉体性状优良而且分子量分布狭窄的烯烃聚合物，而且在用于两种以上烯烃共聚时，可以得到分子量分布及组成分布狭窄的烯烃共聚物。

实施例

下面，通过实施例具体说明本发明提供的聚合方法。

还有，根据实施例及比较例，熔体流动速率 (MFR) 是在温度为 190℃、负荷为 2.16 公斤的条件下测定，而 M_w / M_n 值的测定则是根据武内著、丸善图书公司发行的“凝胶渗透色谱法”采用如下方法进行。

(1) 使用已知分子量的标准聚苯乙烯 (东洋曹达公司生产，单分散聚苯乙烯)，测定其分子量 M 与其 CPC (凝胶渗透色谱) 数，绘制分子量 M 与 EV (洗脱容积) 的相关图校正曲线。此时的浓度设为 0.02% (重量)。

(2) 通过测定 GPC，获得试样的 GPC 色谱，根据上述第 (1) 条计算出聚苯乙烯换算的数均分子量 M_n 、重均分子量 M_w ，求取 M_w / M_n 值。此时，样品制备条件及 GPC 测定条件如下所示。

〔样品制备〕

(甲) 分别取 0.1% (重量) 的试样与邻二氯苯溶剂一起加入锥形烧瓶中。

(乙) 将锥形烧瓶加热至 140℃, 搅拌约 30 分钟, 使其溶解。

(丙) 将此滤液供 GPC 测定。

[GPC 测定条件]

在以下条件下实施:

(甲) 装置 瓦特 (Waters) 公司制 (150C-ALC / GPC)

(乙) 柱 东洋曹达公司制 (GMH 型)

(丙) 样品量 400 微升

(丁) 温度 140℃

(戊) 流速 1 毫升 / 分

测定共聚物中的正癸烷可溶部分含量 (可溶解部分含量越少, 其组成分布越狭窄), 是将约 3 克共聚物加入到 450 毫升的正癸烷中, 在 145℃ 温度下溶解后, 慢慢冷却到 23℃, 过滤除去正癸烷不溶部分, 通过从滤液中回收正癸烷可溶解部分而进行。

实施例 1

[铝氧烷的制备]

在经氮气充分置换的 400 毫升烧瓶中, 加入 37 克 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 与 125 毫升甲苯, 冷却到 0℃ 后, 滴入 500 毫摩尔用 125 毫升甲苯稀释的三甲基铝。接着, 升温至 40℃, 在此温度下连续反应 10 小时。反应后, 过滤使固液分离, 再从滤液中除去甲苯, 即得 13 克白色铝氧烷固体。利用在苯中的凝固点降低求得的分子量为 930, 平均聚合度为 16。

[锆催化剂的制备]

在经氮气充分置换的 200 毫升烧瓶中, 加入 2.3 克在 300℃ 温度下焙烧 4 小时的二氧化硅 (平均粒径为 70 微米、比表面积为 260 米² / 克细孔容积为 1.65 厘米³ / 克)、15 毫升-氯二甲基铝的甲苯溶液 (Al: 1 摩尔 / 升) 及 50 毫升甲苯, 在 80℃ 条件下加热 2 小时。

其后，过滤使固液分离，将其固体部分移入 50 毫升的甲苯中，再在其中加入 6.4 毫升二氯·双（茂基）合锆的甲苯溶液（Zr：0.01 摩尔 / 升），在室温下搅拌 2 小时。接着，加入 31 毫升催化剂组分（B）铝氧烷的甲苯溶液（Al：1.03 摩尔 / 升），在室温下搅拌 30 分钟。然后在室温下利用蒸发器蒸发除去甲苯，即得到含 Zr0.14%（重量）、Al22%（重量）的固体催化剂组分。该固体催化剂组分的平均粒径为 83 微米，比表面积为 207 米² / 克。

〔预聚〕

在室温下向由上述方法得到的固体催化剂组分中通入 30 分钟乙烯与氮气的混合气体（分别为 20 升 / 小时、30 升 / 小时），进行乙烯预聚。每克固体催化剂能使 0.62 克乙烯聚合。

〔正式聚合〕

在经氮气充分置换的内容积为 2 升的不锈钢制高压釜中加入 1 升己烷，升温至 45℃。其后，加入经上述预聚的固体催化剂，加入量换算成锆原子为 0.015 毫克原子，升温至 60℃。接着，通入乙烯，在总压为 588.4KPa（6 公斤 / 厘米²）（表压）的条件下开始聚合。其后，只补给乙烯，将总压保持在 588.4KPa（6 公斤 / 厘米²）（表压）的条件下，在 70℃ 进行 2 小时聚合。聚合结束后，过滤聚合物浆料，在 80℃ 条件下减压干燥一夜。即可得到 85.9 克其 MFR 为 0.03 克 / 10 分、Mw / Mn 为 2.65、堆积密度为 0.36 克 / 厘米³ 的聚合物。再者，未发现在高压釜壁上附着有聚合物。

实施例 2

〔锆催化剂的制备〕

在经氮气充分置换的 200 毫升烧瓶中，加入 2.3 克在 300℃ 温度下焙烧 4 小时的二氧化硅（平均粒径为 70 微米、比表面积为 260 米² / 克、细孔容积为 1.65 厘米³ / 克）、4.8 毫升二氯双（茂基）合锆的甲苯溶液（Zr：0.01 摩尔 / 升）及 30 毫升在实施例 1 中合成的铝氧烷的甲苯溶液（Al：1.03 摩尔 / 升），在室温下搅拌 30 分钟。接

着，在室温下利用蒸发器蒸发除去甲苯，即得到含 Zr0.11%（重量）、Al20%（重量）的固体催化剂组分。该固体催化剂组分的平均粒径为 78 微米，比表面积为 210 米²/克。

〔预聚〕

在室温下向由上述方法所得的固体催化剂组分中通入 30 分钟乙烯与氮气的混合气体（分别为 20 升/小时、30 升/小时），进行乙烯预聚合，每克固体催化剂能使 0.51 克乙烯聚合。

〔正式聚合〕

方法与实施例 1 相同，可得到 102.5 克 MFR 为 0.05 克/10 分、Mw/Mn 为 2.73、堆积密度为 0.35 克/厘米³ 的聚合物。再者，未发现在高压釜壁上附着有聚合物。

实施例 3

〔锆催化剂的制备〕

除将实施例 2 中的二氧化硅、二氯·双（茂基）合锆的甲苯溶液（Zr：0.01 摩尔/升）及在实施例 1 中合成的铝氧烷的甲苯溶液（Al：1.03 摩尔/升）的使用量分别改为 1.9 克、8.0 毫升及 25 毫升外，采用与实施例 2 相同的方法进行制备，即得到含 Zr0.22%（重量）、Al21%（重量）的固体催化剂组分。所得固体催化剂组分的平均粒径为 78 微米，比表面积为 220 米²/克。

〔预聚〕

采用与实施例 1 相同的方法进行预聚，即得到每克能使 0.49 克乙烯聚合的固体催化剂。

〔正式聚合〕

采用与实施例 1 相同的方法进行聚合，可得到 26.3 克 MFR 为 0.02 克/10 分、Mw/Mn 为 2.80、堆积密度为 0.37 克/厘米³ 的聚合物。再者，未发现在高压釜壁上附着有聚合物。

实施例 4

〔锆催化剂的制备〕

在经氮气充分置换的 200 毫升烧瓶中，加入 5.8 克在 500℃ 温度下焙烧 5 小时的氧化铝（平均粒径为 60 微米、比表面积为 290 米²/克、细孔容积为 1.05 毫升/克）、17 毫升-氯二甲基铝的甲苯溶液（Al：1 摩尔/升）及 50 毫升甲苯，在 80℃ 条件下加热 2 小时。其后，过滤使固液分离，将其固体部分移入 50 毫升甲苯中，再在其中加入 32 毫升二氯·双（茂基）合锆的甲苯溶液（Zr：0.036 摩尔/升），在 80℃ 条件下加热 1 小时。再经过滤使固液分离，即得到固体催化剂。固体催化剂中的锆含量为 0.25%（重量）。该固体部分的平均粒径为 69 微米，比表面积为 240 米²/克。

〔预聚〕

在反应器中加入经换算锆含量为 0.015 毫克原子的上述固体催化剂、4.9 毫升在实施例 1 中合成的铝氧烷的甲苯溶液（Al：1.03 摩尔/升）及 20 毫升甲苯，在室温下搅拌 30 分钟。其后，在室温下利用蒸发器蒸发除去甲苯。

对于上述方法得到的固体催化剂，采用与实施例 1 同样方法进行预聚。每克固体催化剂使 0.32 克乙烯聚合。

〔正式聚合〕

在经氮气充分置换的内容积为 2 升的不锈钢高压釜内加入 250 克氯化钠（和光纯药公司生产、特级），在 90℃ 温度下减压干燥 1 小时。其后，用乙烯置换系统内，保持在 75℃。接着，加入全部预聚的催化剂，再通入乙烯，在总压为 784.5KPa（8 公斤/厘米²）（表压）条件下开始聚合。然后，只补给乙烯，将总压保持在 784.5KPa（8 公斤/厘米²）（表压）。在 80℃ 温度下进行 1 小时聚合。聚合结束后，利用水洗除去氯化钠，将剩余的聚合物用己烷洗涤后，在 80℃ 温度下减压干燥一夜。即可得到 32.2 克 MFR 为 0.10 克/10 分、Mw/Mn 为 2.79、堆积密度为 0.40 克/厘米³ 的聚合物。再者，未发现在高压釜壁上附着有聚合物。

实施例 5

〔正式聚合〕

除将实施例 1 中的己烷、总压分别改为 900 毫升、686.5KPa (7 公斤/厘米²) (表压), 增加 100 毫升己烯-1, 进行乙烯与己烯-1 共聚外, 采用与实施例 1 相同的方法进行聚合, 即可得到 110 克 MFR 为 0.12 克/10 分、Mw/Mn 为 2.80、堆积密度为 0.34 克/厘米³、密度为 0.915 克/厘米³、室温下癸烷可溶解部分重量份数为 0.25% (重量) 的聚合物。再者, 基本上未发现在高压釜壁上附着有聚合物。

比较例 1

除不进行实施例 2 中的预聚外, 与实施例 2 一样制备催化剂及进行聚合, 其结果即可得到 95.9 克 MFR 为 0.002 克/10 分、Mw/Mn 为 2.91、堆积密度为 0.07 克/厘米³ 的聚合物。再者, 发现在高压釜壁上附着有相当量的聚合物。

实施例 6

〔锆催化剂的制备〕

在经氮气充分置换的 200 毫升烧瓶中, 加入 2.3 克在 300℃ 温度下焙烧 4 小时的二氧化硅 (平均粒径为 70 微米、比表面积为 260 米²/克、细孔容积为 1.65 厘米³/克)、15 毫升一氯二甲基铝的甲苯溶液 (Al: 1 摩尔/升溶液) 及 50 毫升甲苯, 在 80℃ 温度下加热 2 小时。其后, 过滤使固液分离, 将其固体部分移入 50 毫升甲苯中, 加入 6.4 毫升二氯·双(茂基)合锆的甲苯溶液 (Zr: 0.01 摩尔/升溶液), 在室温下搅拌 2 小时后, 过滤使固液分离, 将其固体部分悬浮在 100 毫升正癸烷中。边搅拌此悬浮液, 边加入 31 毫升铝氧烷的甲苯溶液 (Al 原子: 2.3 摩尔/升溶液)。然后, 加温至 35℃, 将反应釜内减压至 533.29KPa (4 托), 使甲苯蒸发。在 -20℃ 温度下过滤该反应悬浮液, 收集固体部分, 将其再悬浮于 50 毫升正癸烷中。所得固体催化剂的平均粒径为 78 微米。比表面积为 226 米²/克。

〔预聚〕

在带有搅拌器的 400 毫升反应釜中，在氮气气氛中加入 100 毫升精制的正癸烷及相当于 0.1 毫克原子 Zr 的上述固体催化剂，然后，以 4 升（标准）/时的速度供给 1 小时乙烯。此间温度保持在 20℃。乙烯供给结束后，用氮气置换系统内，使用精制的己烷洗涤一次，再将悬浮于己烷中的催化剂保存于瓶中。

〔正式聚合〕

在经氮气充分置换的内容积为 2 升的高压釜中，加入 250 克氯化钠作为分散剂，一边加热到 90℃，一边用真空泵进行 2 小时减压处理，使高压釜内压降至 6666.1Pa（50 毫米汞柱）以下。接着，将高压釜的温度降至 75℃，高压釜内用乙烯置换后，添加相当于 0.007 毫摩尔锆原子的已实施上述预聚的固体催化剂组分，然后，使高压釜成为密闭系统，加入 50 毫升（标准）氢气，用乙烯加压使高压釜内压升至 784.5KPa(8.0 公斤/厘米²)（表压）。将搅拌速度提高到 300 转/分，在 80℃ 温度下进行 1 小时聚合。

聚合结束后，从高压釜内取出全部聚合物及氯化钠，投入约 1 升水中。搅拌约 5 分钟，氯化钠大体上全部溶解于水中，只有聚合物漂浮于水面上。回收此漂浮的聚合物，用甲醇进行充分洗涤后，在 80℃ 温度及减压条件下进行一夜时间的干燥，所得聚合物的收率为 106.2 克，其 MFR 为 2.1 分克/分，表观堆积密度为 0.46 克/毫升。另外，105 微米以下的微粉状聚合物占总聚合物的 0.1%（重量），另一方面，未见 1120 微米以上的粗大聚合物。此外，根据 GPC 测定求出的 M_w / M_n 为 3.0。

比较例 2

除不进行实施例 6 中的预聚外，与实施例 6 一样制备催化剂，进行聚合。其结果，可得到 63.3 克 MFR 为 3.6 分克/分、表观堆积密度为 0.28 克/毫升的聚合物。其中 105 微米以下的微粉状聚合物占总聚合物的 7.6%（重量）。

实施例 7

〔锆催化剂的制备〕

在可降压的带搅拌器的 300 毫升反应釜内，加入 67 毫升含有相当于 100 毫摩尔 Al 原子的上述铝氧烷的甲苯溶液及 2 克平均粒径为 35 微米的聚乙烯粉末（三井石油化学工业公司生产，商品名 ペロソ [®]）。在室温及搅拌下，在约 0.5 小时内加入 100 毫升的精制正癸烷，使铝氧烷析出。接着使用真空泵将反应釜内压力减至 533.29KPa（4 托），一边在约 3 小时内将反应釜内温度提高到 35℃，以除去反应釜中的甲苯，使铝氧烷进一步析出。将此反应液使用过滤器进行过滤，除去液相部分后，再将固体部分悬浮于正癸烷中，在其中加入 5 毫升含有 0.2 毫摩尔的二氯·双（茂基）合锆的甲苯溶液。在室温下混合约 1 小时后，使用过滤器除去液相部分，即精制出烯烃聚合用固体催化剂。

在所得固体催化剂中，每 100 克用作载体的聚乙烯，Zr 含量为 9 毫摩尔，而每 100 克用作载体的聚乙烯，其铝含量为 2.0 摩尔，根据显微镜观察求出的平均催化剂粒径约为 40 微米，比表面积为 143 米²/克。预聚及乙烯气相聚合的步骤与实施例 6 相同，结果，可得到 128.2 克 MFR 为 1.6 分克/分、表观堆积密度为 0.46 克/毫升的聚合物。其中，105 微米以下的微粉状聚合物占总聚合物的 0.1%（重量）。另外，根据 GPC 测定求出的 M_w/M_n 为 2.6。

实施例 8

除用 2 克粒径约为 30 微米的大体为球状聚乙烯粉末（伊斯曼柯达公司生产，#200~#400）代替实施例 7 中用作载体的聚乙烯外，采用与实施例 7 相同的方法制备固体催化剂，并采用与实施例 7 同样的方法进行预聚及气相乙烯聚合。所得固体催化剂的平均粒径为 35 微米，比表面积为 143 米²/克。其结果，可得到 110.6 克 MFR 为 3.6 分克/分、表观堆积密度为 0.44 克/毫升的聚合物。其中，105 微米以下的微粉状聚合物占总聚合物的 0.2%（重量）。

实施例 9

〔固体催化剂组分（锆催化剂）的制备〕

在经氮气充分置换的 200 毫升烧瓶中，加入 5.2 克在 700℃ 温度下焙烧 5 小时的二氧化硅（平均粒径为 70 微米、比表面积为 260 米²/克、细孔容积为 1.65 厘米³/克）、26 毫升一氯二甲基铝的甲苯溶液（Al：1 摩尔/升）及 50 毫升甲苯，在 80℃ 温度下加热 2 小时。其后，过滤使固液分离，即得到催化剂组分。将此催化剂组分移至 50 毫升甲苯中，再在其中加入 43 毫升作为催化剂组分的二氯·双（茂基）合锆的甲苯溶液（Zr：0.04 摩尔/升），在 80℃ 温度下加热 1 小时。再经过滤进行固液分离，即得到 1 克二氧化硅担载 0.012 毫克原子 Zr、1.12 毫克原子 Al 的固体催化剂组分（A'）。在反应器中加入经换算锆原子含 0.015 毫克原子锆的此固体催化剂组分（A'）、4.9 毫升催化剂组分（B）铝氧溶的甲苯溶液（Al1.03 摩尔/升）及 20 毫升甲苯，在室温下搅拌 30 分钟。其后，在室温下利用蒸发器蒸发除去甲苯，即得到含 Zr0.08%（重量）、Al10%（重量）的固体催化剂组分。

〔聚合〕

在经氮气充分置换的内容积为 2 升的不锈钢高压釜中，加入 250 克氯化钠（和光纯药公司生产，特级），在 90℃ 温度下减压干燥 1 小时。其后，用乙烯置换系统内，使温度降到 75℃。继续加入用上述方法制备的全部催化剂，再通入乙烯，将总压保持在 784.5KPa（8 公斤/厘米²）（表压）下开始进行聚合。然后，只补给乙烯，将总压保持在 784.5KPa（8 公斤/厘米²）（表压），在 80℃ 温度下进行 1 小时聚合。聚合完成后，利用水洗除去氯化钠，用己烷洗涤剩余的聚合物，最后，在 80℃ 温度下减压干燥一夜。可得到 72 克 MFR 为 0.07 克/10 分、Mw/Mn 为 2.64、堆积密度 0.36 克/厘米³ 的聚合物。再者，未发现在高压釜壁上附着有聚合物。

实施例 10

〔固体催化剂组分（锆催化剂）的制备〕

在经氮气充分置换的 200 毫升烧瓶中，加入 5.8 克在 500℃ 温度下焙烧 5 小时的氧化铝（平均粒径为 60 微米、比表面积为 270 米²/克、细孔容积为 1.05 厘米³/克）、17 毫升一氯二甲基铝的甲苯溶液（Al1 摩尔/升）及 50 毫升甲苯，在 80℃ 温度下加热 2 小时。其后，过滤使固液分离，将其固体部分移至 50 毫升甲苯中，再在其中加入

3.2 毫升二氯·双(茂基)合锆的甲苯溶液 (Zr: 0.036 摩尔/升) 在 80℃ 温度下加热 1 小时。再经过滤进行固液分离, 即得到含 Zr 0.25% (重量) 的固体组分。此固体组分与铝氧烷的反应步骤与实施例 9 相同, 即得到含 Zr 0.16% (重量) 的固体催化剂组分。

〔聚合〕

使用经换算锆原子含量为 0.015 毫克原子的上述固体催化剂, 采用与实施例 9 完全相同的方法进行聚合, 结果可得到 4.2 克 MFR 为 0.09 克/10 分、 \bar{M}_w/\bar{M}_n 为 2.77、堆积密度为 0.35 克/厘米³ 的聚合物。

再者, 未发现在高压釜壁上附着有聚合物。

实施例 1.1

〔固体催化剂组分(锆催化剂)的制备〕

在经氮气充分置换的 200 毫升烧瓶中, 加入 2.3 克在 300℃ 温度下焙烧 4 小时的二氧化硅(平均粒径为 70 微米、比表面积为 260 米²/克、细孔容积为 1.65 厘米³/克)、1.5 毫升一氯二甲基铝的甲苯溶液 (Al: 1 摩尔/升) 及 50 毫升甲苯, 在 80℃ 温度下加热 2 小时。然后, 过滤使固液分离, 将其固体部分移至 50 毫升甲苯中, 再在其中加入 6.4 毫升二氯·双(茂基)合锆的甲苯溶液 (Zr: 0.01 摩尔/升), 在室温下搅拌 2 小时。接着, 加入 3.1 毫升在实施例 9 中合成的铝氧烷的甲苯溶液 (Al: 1.03 摩尔/升), 在室温下搅拌 30 分钟。其后的操作按与实施例 9 相同的方法进行, 即得到含 Zr 0.14% (重量)、Al 22% (重量) 的固体催化剂组分。

〔聚合〕

使用经换算锆原子含量为 0.015 毫克原子的上述固体催化剂, 采用与实施例 9 相同的方法进行聚合, 结果可得到 70 克 MFR 为 0.12 克/10 分、 \bar{M}_w/\bar{M}_n 为 2.67、堆积密度为 0.38 克/厘米³ 的聚合物。

再者，未发现在高压釜壁上附着有聚合物。

比较例 3

除不进行实施例 9 中的用一氯二甲基铝处理二氧化硅外，与实施例 9 一样制备催化剂及进行聚合，即可得到 2.1 克 MFR 为 0.02 克 / 10 分、 \bar{M}_w / \bar{M}_n 为 2.89、堆积密度为 0.15 克 / 厘米³ 的聚合物。

再者，在聚合用的固体催化剂组分中含有的 Zr 为 0.35% (重量)、Al 为 35% (重量)。

实施例 1 2

〔固体催化剂组分(锆催化剂)的制备〕

在实施例 9 中，对于 1 克在 800℃ 温度下焙烧 12 小时的二氧化硅，加入 6 毫摩尔三乙基铝代替一氯二甲基铝，在 50℃ 温度下使之反应 2 小时，同时，对于 1 克二氧化硅，加入 0.042 毫摩尔二氯·双(茂基)合锆，在室温下使之反应 2 小时，除此之外，采用与实施例 9 相同步骤进行，即得到每克二氧化硅担载 6.7×10^{-3} 毫克原子锆的固体催化剂组分。

〔聚合〕

改变实施例 9 中的催化剂使用量，分别加入经换算铝原子含量为 15 毫克原子的铝氧烷、经换算锆原子含量为 0.015 毫克原子的上述制备的固体催化剂组分，再通入 50 毫升氢气，除此之外，采用与实施例 9 相同的方法进行聚合，即得到 6.9 克 MFR 为 2.4 克 / 10 分、 \bar{M}_w / \bar{M}_n 为 2.70、堆积密度为 0.31 克 / 厘米³ 的聚合物。

再者，基本上未发现在高压釜壁上附着有聚合物。

实施例 1 3

〔固体催化剂组分(锆催化剂)的制备〕

除使用一氟二乙基铝代替实施例 1 2 中的三乙基铝外, 采用与实施例 1 2 相同的步骤进行制备, 即得到每克二氧化硅担载 5.7×10^3 毫克原子锆的固体催化剂组分。

〔聚合〕

采用与实施例 1 2 相同的方法进行聚合, 即得到 7 1 克 MFR 为 9.5 克/10 分、 \bar{M}_w/\bar{M}_n 为 2.59、堆积密度为 0.34 克/厘米³ 的聚合物。再者, 基本上未发现在高压釜壁上附着有聚合物。

实施例 1 4

〔聚合〕

除在实施例 9 中加入 10 毫升己烯-1, 在 70℃ 温度下进行 0.5 小时聚合外, 采用与实施例 9 相同的方法进行聚合, 即可得到 4.2 克 MFR 为 2.05 克/10 分、 \bar{M}_w/\bar{M}_n 为 2.84、堆积密度为 0.31 克/厘米³、密度为 0.926 克/厘米³、室温下癸烷可溶解部分重量份数为 0.15% (重量) 的聚合物。

再者, 基本上未发现在高压釜壁上附着有聚合物。

实施例 1 5

〔固体催化剂组分(A)的制备〕

在经氮气充分置换的带搅拌器的 400 毫升玻璃烧瓶中, 将 3 克在 300℃ 温度下焙烧 12 小时的二氧化硅(戴维逊公司生产, #952) 与 50 毫升三氯硅烷组成的混合悬浮液, 在 50℃ 温度下搅拌 2 小时进行反应。反应结束后, 用过滤器从此反应液中除去液体部分, 再将剩余固体部分悬浮于 50 毫升的甲苯中。在 25℃ 温度下向此悬浮液中添加 300 毫升含有 15 毫摩尔的二氯·双(茂基)合

锆的甲苯溶液，在 50℃ 温度下搅拌 2 小时进行反应。反应结束后，用过滤器从此悬浮液中除去液体部分，用甲苯将剩余固体部分清洗 2 次，即得到固体催化剂组分 (A)。该催化剂组分 (A) 中锆的担载量为 1.4% (重量)。

〔聚合〕

在经氮气充分置换的内容积为 2 升的高压釜中，加入 250 克氯化钠作为分散剂，一边加热到 90℃，一边用真空泵进行 2 小时减压处理，使高压釜内压降至 6666.1 Pa (50 毫米汞柱) 以下。接着，将高压釜的温度降至 75℃，用乙烯置换高压釜内部后，添加 0.13 毫摩尔的铝氧烷，在转数为 50 转/分的条件下搅拌 2 分钟，再添加 0.87 毫摩尔的铝氧烷及经换算锆原子含量为 0.015 毫摩尔的上述固体催化剂组分，最后，使高压釜成为密闭系统，加入 20 毫升 (标准) 氢气，用乙烯加压至高压釜内压达 784.5 KPa (8 公斤/厘米²) (表压)。将搅拌速度提高到 300 转/分，在 80℃ 温度下进行 1 小时聚合。

聚合结束后，将高压釜内的聚合物及氯化钠全部取出投入约 1 升的水中。搅拌约 5 分钟，氯化钠大体上全部溶于水中，只有聚合物漂浮于水面上。回收此漂浮的聚合物，用甲醇充分洗涤后，在 80℃ 温度、减压条件下干燥一夜。所得聚合物收率为 48.3 克，其 MFR 为 1.3 克/10 分、表观堆积密度为 0.42 克/毫升。其中未发现有 105 微米以下的微粉状聚合物及 1120 微米以上的粗大聚合物。其 \bar{M}_w / \bar{M}_n 为 2.7。

实施例 16~19

除将实施例 15 中用于制备固体催化剂组分的三氯硅烷代之于表 1 所示的硅烷化合物外，采用与实施例 15 相同的方法进行乙烯聚合。

其结果如表 1 所示。

实施例 2 0

除将在实施例 1 5 中制备固体催化剂组分时用于处理二氧化硅的三氯硅烷使用量从 5 0 毫升减为 1 0 毫升外，采用与实施例 1 5 相同的方法制备固体催化剂组分，进行乙烯聚合。其结果如表 2 所示。

实施例 2 1

除将在实施例 2 0 中制备固体催化剂组分时二氯·双(茂基)合铝的使用量从 1 5 毫摩尔减为 3 毫摩尔，又将当时的甲苯量从 3 0 0 毫升减为 6 0 毫升外，采用与实施例 2 0 相同的方法制备固体催化剂组分，进行乙烯聚合。其结果如表 2 所示。

实施例 2 2

除将在实施例 1 5 中聚合时使用的铝氧烷代之于氯化铝氧烷外，采用与实施例 1 5 相同的方法进行乙烯聚合。其结果如表 2 所示。而氯化铝氧烷采用以下方法制备。

铝氧烷—Ⅲ

除将在合成铝氧烷—Ⅰ时的三甲基铝添加量从 5 0 毫升减至 2 4 . 7 毫升，同时滴入 2 5 . 3 毫升氯化二甲基铝外，采用与制备铝氧烷—Ⅰ相同的方法进行合成。铝氧烷的平均聚合度为 1 2 。

实施例 2 3

除将在实施例 1 5 中供给的单体由单纯乙烯换为含有 9 . 5 % (摩尔)丁烯—1 的丁烯—1 / 乙烯混合气体，及将聚合温度从 8 0 °C 降至 7 0 °C 外，采用与实施例 1 5 相同的方法进行聚合。其结果如表 3 所示。

比较例 4

使用根据日本专利特开昭 5 6 - 8 1 1 号公报中实施例 1 记载的方法制备的 $MgCl_2$ 担载型 T1 催化剂组分, 另一方面, 将上述实施例 1 5 [聚合] 项中记载的铝氧烷换为三乙基铝, 使用与实施例 2 3 相同的含有 9 . 5 % (摩尔) 丁烯 - 1 的丁烯 - 1 / 乙烯混合气体, 以及将聚合温度从 8 0 °C 降至 7 0 °C, 除此以外, 采用与实施例 1 5 相同的方法进行聚合。其结果如表 3 所示。

表 1

| 实施例号 | 硅化合物 | Zr 担载量 % (重量) | 聚合活性 克-聚乙烯/ 毫摩尔 Ti | 堆积密度 克/毫升 | 粒度分布% (重量) | |
|------|----------------------|------------------|--------------------------|--------------|--------------|---------------|
| | | | | | 105 微米 以下 | 1120 微米 以上 |
| 15 | HSiCl ₃ | 1.2 | 3,200 | 0.42 | 0 | 0 |
| 16 | SiCl ₄ | 1.3 | 3,100 | 0.42 | 0.1 | 0 |
| 17 | HMeSiCl ₂ | 0.9 | 2,700 | 0.40 | 0.1 | 0 |
| 18 | HPhSiCl ₂ | 0.7 | 2,000 | 0.39 | 0.1 | 0.1 |
| 19 | MeSiCl ₂ | 1.4 | 2,600 | 0.39 | 0 | 0 |

表 2

| 实施例号 | Zr 担载量 % (重量) | 聚合活性 克-聚乙烯/ 摩尔-Ti | 堆积密度 克/毫升 | 粒度分布% (重量) | |
|------|------------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | | | | 10.5微米 以下 | 1120微米 以上 |
| 20 | 1.0 | 3,000 | 0.42 | 0 | 0 |
| 21 | 0.3 | 4,300 | 0.41 | 0.1 | 0 |
| 22 | - | 2,100 | 0.41 | 0.2 | 0 |

表 3

| 实施例号 | 聚合活性 克-聚乙烯/ 摩尔-金属 | MFR 分克/分克/毫升 | 堆积密度 克/毫升 | 密度 克/毫升 | 癸烷可溶成分量 % (重量) | \bar{M}_w/\bar{M}_n |
|---------|-------------------------|-----------------|--------------|------------|-------------------|-----------------------|
| 实施例 2 3 | 3.300 | 11.0 | 0.38 | 0.919 | 3.0 | 2.7 |
| 比较例 4 | 5.200 | 3.0 | 0.30 | 0.918 | 6.4 | 4.7 |

实施例 24

〔铝氧烷的合成〕

铝氧烷—I

在经氮气充分置换的带搅拌器的400毫升玻璃烧瓶中，加入37克 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 和125毫升甲苯，冷却到 0°C 后，用1小时时间滴入125毫升含50毫升三甲基铝的甲苯。接着，用2小时升温至 40°C ，在此温度下持续反应10小时。反应后，过滤使固液分离，用蒸发器从分离液中除去低沸点物质，在剩余的粘稠液体中加入甲苯，作为甲苯溶液采集起来。还有，根据在苯中的凝固点降低求得的分子量为885，因而，此铝氧烷的平均聚合度为15。

铝氧烷—II

除将合成铝氧烷—I时在 40°C 温度下的反应时间从10小时减至2小时外，采用与合成铝氧烷—I时相同的方法进行合成。铝氧烷的平均聚合度为6。

〔固体催化剂组分（锆催化剂）的制备〕

在经氮气充分置换的带搅拌器的400毫升玻璃烧瓶中，加入5克在 800°C 温度下焙烧12小时的二氧化硅（戴维逊公司生产，#952）及100毫升甲苯形成悬浮液，再在此悬浮液中在室温下添加50毫升含有2毫摩尔铝氧烷（铝氧烷—I）的甲苯溶液，然后将此混合液的温度升高到 50°C ，在 50°C 温度下进行2小时反应。反应结束后，用过滤器从此反应液中除去液体部分，将剩余的固体部分再悬浮于100毫升的甲苯中。在 25°C 温度下，往此悬浮液中添加9.4毫升含有0.38毫摩尔的二氯·双（茂基）合锆的甲苯，在 25°C 温度下搅拌2小时进行反应。反应结束后，用过滤器从此悬

浮液中除去液体部分，用甲苯将剩余的固体部分洗涤 2 次，即得到固体催化剂组分。该催化剂组分中锆的担载量为 0.6% (重量)。

〔聚合〕

在经氮气充分置换的内容积为 2 升的高压釜中，加入 250 克氯化钠作为分散剂，一边加热到 90℃，一边用真空泵进行 2 小时减压处理，使高压釜内压降至 6666.1 Pa (50 毫米汞柱) 以下。接着，将高压釜的温度降至 75℃，用乙烯置换高压釜内后，添加 0.13 毫摩尔的铝氧烷 (铝氧烷—I)，在转数为 50 转/分条件下搅拌 2 分钟，再添加 0.87 毫摩尔的铝氧烷 (铝氧烷—I) 及经换算锆原子含量为 0.015 毫摩尔的上述固体催化剂组分，然后，使高压釜成为密闭系统，加入 20 毫升 (标准) 氢气，用乙烯加压至高压釜内压达 784.5 KPa (8 公斤/厘米²) (表压)。将搅拌速度提高到 300 转/分，在 80℃ 温度下进行 1 小时聚合。

聚合结束后，将高压釜内的聚合物及氯化钠全部取出，投入约 1 升水中。搅拌约 5 分钟，氯化钠大体上全部溶解于水中，只有聚合物漂浮于水面上。回收此漂浮的聚合物，用甲醇充分洗涤后，在 80℃ 温度及减压下干燥一夜。所得聚合物的收率为 82.1 克，其 MFR 为 7.9 分克/分、表观堆积密度为 0.43 克/毫升。并且，105 微米以下的微粉状聚合物占总聚合物的 0.1% (重量)，而未发现 1120 微米以上粗大的聚合物。另外，其 \bar{M}_w / \bar{M}_n 为 2.7。其结果如表 4 所示。

实施例 25

除将在实施例 24 中制备固体催化剂组分时用于处理二氧化硅的铝氧烷从 2 毫摩尔增加到 10 毫摩尔外，采用与实施例 24 相同的方

法制备固体催化剂组分，进行乙烯的聚合。其结果如表 4 所示。

实施例 2 6、2 7

除将在实施例 2 4 中制备固体催化剂时二氯·双(茂基)合锆的担载反应温度从 25℃ 提高到 50℃ 及 80℃ 外，采用与实施例 2 4 相同的方法制备固体催化剂组分(A)，进行乙烯的聚合。其结果如表 4 所示。

实施例 2 8

除将在实施例 2 4 中制备固体催化剂组分时所用的铝氧烷由铝氧烷—I 换为铝氧烷—II 外，采用与实施例 2 4 相同的方法制备固体催化剂组分，进行乙烯的聚合。其结果如表 4 所示。

实施例 2 9

除将在实施例 2 4 中聚合时所用的铝氧烷由铝氧烷—I 换为铝氧烷—II 外，采用与实施例 2 4 相同的方法进行乙烯聚合。其结果如表 4 所示。

实施例 3 0

除将在实施例 2 4 中供给的单体由单纯乙烯换为含有 9.5% (摩尔) 丁烯—1 的丁烯—1/乙烯混合气体，并将其聚合温度从 80℃ 降至 70℃ 外，采用与实施例 2 4 相同的方法进行聚合。其结果如表 5 所示。

表 4

| 实施例号 | 聚合活性 克-聚乙烯/毫 摩尔-Zr | MFR 分克/分 | 外观堆积密度 克/毫升 | 粒度分布% (重量) | |
|------|--------------------------|-------------|----------------|------------|----------|
| | | | | 105微米以下 | 1120微米以上 |
| 24 | 5,500 | 7.9 | 0.43 | 0.1 | 0 |
| 25 | 4,800 | 12 | 0.43 | 0.1 | 0 |
| 26 | 5,400 | 13 | 0.42 | 0.1 | 0.1 |
| 27 | 5,000 | 17 | 0.43 | 0.1 | 0 |
| 28 | 4,900 | 6.1 | 0.43 | 0 | 0 |
| 29 | 3,800 | 8.3 | 0.42 | 0.1 | 0 |

表 5

| 实施例号 | 聚合活性 克-金属 -烯 -毫摩 | MFR 分克/分 | 表观堆积密度 克/毫升 | 密度 克/毫升 | 癸烷可溶成分量 % (重量) | \bar{M}_w/\bar{M}_n |
|--------|---------------------------|-------------|----------------|------------|-------------------|-----------------------|
| 实施例 30 | 4,900 | 21 | 0.39 | 0.916 | 2.6 | 2.6 |

实施例 3 1

〔铝氧烷的合成〕

〔卤化铝氧烷—I〕

除将在合成铝氧烷—I中所用的50毫升三甲基铝代之于4.6毫升氯化二甲基铝外，采用与合成铝氧烷—I相同的方法进行合成。此卤化铝氧烷的平均聚合度为1.1。

〔卤化铝氧烷—II〕

除将在合成铝氧烷—I中三甲基铝的添加量由50毫升减至24.7毫升，同时滴入25.3毫升氯化二甲苯基铝外，采用与合成铝氧烷—I时相同的方法进行合成。此卤化铝氧烷的聚合度为1.2。

〔固体催化剂组分(锆催化剂)的制备〕

在经氮气充分置换的带搅拌器的400毫升玻璃烧瓶中，加入5克在800℃下焙烧12小时的二氧化硅(戴维逊公司生产，#952)及100毫升甲苯形成悬浮液，再在室温下往此悬浮液中添加50毫升含有2毫摩尔卤化铝氧烷—I的甲苯溶液，然后，将此混合液的温度提高到50℃，在50℃温度下进行2小时反应。反应结束后，用过滤器从此反应液中除去液体部分，将剩余的固体部分再悬浮于100毫升的甲苯中。在25℃温度下，往此悬浮液中添加9.4毫升含有0.38毫摩尔的二氯·双(茂基)合锆的甲苯，在25℃温度下，搅拌2小时进行反应。反应结束后，用过滤器从此悬浮液中除去液体部分，用甲苯将剩余的固体部分洗涤2次，即得固体催化剂组分。

该催化剂组分中锆的担载量为0.7%(重量)。

〔聚合〕

在经氮气充分置换的内容积为 2 升的高压釜中，加入 250 克氯化钠作为分散剂，一边加热到 90℃，一边用真空泵进行 2 小时减压处理，使高压釜内压降至 6666.1 Pa (50 毫米汞柱) 以下。接着，将高压釜的温度降至 75℃，用乙烯置换高压釜内后，添加 0.13 毫摩尔的铝氧烷（铝氧烷—I），在转数为 50 转/分条件下搅拌 2 分钟，再添加 0.87 毫摩尔的铝氧烷（铝氧烷—I）及经换算锆原子含量为 0.015 毫摩尔的上述固体催化剂组分，其后，使高压釜成为密闭系统，加入 20 毫升（标准）氢气，用乙烯加压至高压釜内压达 784.5 KPa (8 公斤/厘米²)（表压）。将搅拌速度提高到 300 转/分，在 80℃ 温度下进行 1 小时聚合。

聚合结束后，将高压釜内的聚合物及氯化钠全部取出，投入约 1 升的水中。搅拌约 5 分钟，氯化钠大体上全部溶解于水中，只有聚合物漂浮在水面上。回收此漂浮的聚合物，用甲醇进行充分洗涤后，在 80℃ 温度及减压条件下干燥一夜。所得聚合物的收率为 93.1 克，其 MFR 为 11.3 分克/分，表观堆积密度为 0.43 克/毫升。并且，105 微米以下的微粉状聚合物占总聚合物的 0.1%（重量），而未发现有 1120 微米以上的粗大聚合物。另外，其 \bar{M}_w / \bar{M}_n 为 2.9。其结果如表 6 所示。

实施例 3 2

除将在实施例 3 1 中制备固体催化剂组分时用于处理二氧化硅的卤化铝氧烷—I 从 2 毫摩尔增加到 10 毫摩尔外，采用与实施例 3 1 相同的方法制备固体催化剂组分，进行乙烯聚合。其结果如表 6 所示。

实施例 3 3

除将在实施例 3 1 中制备固体催化剂组分时二氯·双（茂基）合

锆的担载反应温度由 25℃ 提高到 50℃ 外，采用与实施例 3 1 相同的方法制备固体催化剂组分 (A)，进行乙烯聚合。

固体催化剂组分中 Zr 的担载量为 0.7% (重量)。其结果如表 6 所示。

实施例 3 4

除将在实施例 3 1 中制备固体催化剂组分时二氯·双(茂基)合锆的使用量从 0.38 毫摩尔增加到 0.75 毫摩尔外，同时将该锆化合物的甲苯溶液从 9.4 毫升增加到 18.8 毫升外，采用与实施例 3 1 相同的方法制备催化剂组分。进行乙烯聚合。固体催化剂组分中 Zr 的担载量为 1.2% (重量)。其结果如表 6 所示。

实施例 3 5

除将在实施例 3 1 中制备固体催化剂组分时所用的卤化铝氧烷由卤化铝氧烷—I 换为卤化铝氧烷—II 外，采用与实施例 3 1 相同的方法制备固体催化剂组分，进行乙烯聚合。其结果如表 6 所示。

实施例 3 6

除将在实施例 3 1 中聚合时所用的铝氧烷由铝氧烷—I 换为卤化铝氧烷—II 外，采用与实施例 3 1 相同的方法进行乙烯聚合。其结果如表 6 所示。

实施例 3 7

除将在实施例 3 1 中供给的单体由单纯乙烯换为含有 9.5% (摩尔) 丁烯—1 的丁烯—1/乙烯混合气体，并将聚合温度从 80℃ 降至 70℃ 外，采用与实施例 3 1 相同的方法进行聚合。其结果如表 7 所示。

表 6

| 实施例号 | 聚合活性 克-聚乙烯/ 毫摩尔-Zr | MFR 分克/分 | 表观堆积密度 克/毫升 | 粒度分布% (重量) | |
|------|--------------------------|-------------|----------------|-------------|--------------|
| | | | | 105微米 以下 | 1120微米 以上 |
| 31 | 6,200 | 11 | 0.43 | 0.1 | 0 |
| 32 | 5,700 | 17 | 0.42 | 0.1 | 0 |
| 33 | 5,900 | 10 | 0.43 | 0 | 0 |
| 34 | 4,300 | 16 | 0.43 | 0 | 0 |
| 35 | 5,200 | 5 | 0.43 | 0 | 0 |
| 36 | 3,800 | 6 | 0.43 | 0.1 | 0 |

表 7

| 实施例号 | 聚合活性 克-聚乙烯/ 尔-金属 | MPR 分克/分 | 表现堆积密度 克/毫升 | 密度 克/毫升 | 癸烷可溶成分量 % (重量) | \bar{M}_w/\bar{M}_n |
|--------|------------------------|-------------|----------------|------------|-------------------|-----------------------|
| 实施例 37 | 5,100 | 18 | 0.37 | 0.918 | 2.8 | 2.9 |