

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利说明书

C08F 4/654

C08F 4/02

C08F 10/06

[21] ZL 专利号 89102807.2

[45]授权公告日 1997年5月28日

[11] 授权公告号 CN 1035007C

[22]申请日 89.3.24 [24]颁证日 97.3.20

[21]申请号 89102807.2

[30]优先权

[32]88.3.31 [33]FR[31]8804573

[73]专利权人 BP化学有限公司

地址 英国伦敦

[72]发明人 基恩·克劳德·拜利 路易斯·伯德

[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

[56]参考文献

US4497904

US4511703

US4511703

US4673661

US4721763

审查员 曹宪鹏

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 齐格勒-纳塔催化剂及其制备方法

[57]摘要

一种含有预活化载体的用于丙烯聚合的齐格勒-纳塔型催化剂,该预活化载体涂渍了0.1至10克的丙烯均聚物或共聚物,载体含有氯化镁和1至20%摩尔的不含不稳定氢和酯基团的电子给体,为球形颗粒平均质量直径为10至100微米,平均质量直径与平均数量直径之比小于2.0。至少用一种内电子给体处理该预活化载体,然后在没有外电子给体化合物存在下使其与烷基氯化铝和丙烯、任选地与乙烯和/或C₄-8 α -烯烃一起相接触,进行涂渍。

权 利 要 求 书

1 含预活化载体 的丙烯聚合或共聚合的齐格勒—纳塔型催化剂，该预活化载体是由 80 到 99%（摩尔）的氯化镁和 1 到 20%（摩尔）无不稳定氢和酯基团的有机电子给体化合物 D_1 组成，载体呈球形颗粒，其平均质量直径为 10 到 100 微米，粒度分布为平均质量直径 D_m 与平均数量直径 D_n 之比小于 2，预活化载体已先用至少一种内电子给体化合物 D_2 进行处理，后用四氯化钛处理，催化剂的特征在于把这样处理过的预活化载体与烷基铝氯化物和丙烯或丙烯与乙烯和/或 $C_4 - \alpha$ 烯炔混合物在无外电子给体化合物存在下接触，形成的涂渍催化剂中每毫摩尔钛含 0.1 到 10 克聚丙烯或丙烯/乙烯和/或 $C_4 - \alpha$ 烯炔的共聚物，其共聚物中含有少于 20%（摩尔）的乙烯和/或 $C_4 - \alpha$ 烯炔。

2. 根据权利要求 1 的催化剂，其特征在于有机电子给体化合物 D_1 包括醚、砜、亚砜或硫醚、胺、酰胺或膦

3. 根据权利要求 1 的催化剂，其特征在于预活化载体是由 80 到 95%（摩尔）的氯化镁和 5 到 20%（摩尔）的有机电子给体化合物 D_1 组成。

4. 根据权利要求 1 的催化剂，其特征在于内电子给体化合物 D_2 是芳香酸酯。

5. 根据权利要求 1 的催化剂，其特征在于活化载体的比表面（BET）为 20 到 100 米²/克。

6. 根据权利要求 1 的催化剂，其特征在于烷基氯化铝的分子式为 $ALX_nR_3 - n$ ，其中 X 是氯或溴原子，R 是 1 到 8 个碳原子的烷基，和 n 是整数或等于或大于 0.5 的分数，并且小于 3。

7. 制备权利要求 1 的催化剂的方法, 其特征在于该法包括下列

连续步骤:

(a) 用至少一种内电子给体化合物 D₁ 处理预活化载体,

(b) 用过量摩尔量(相对于氯化镁)的四氯化钛浸渍这样得到的载体, 然后用一种液态烃至少洗涤一次, 除去没有被浸渍的过量四氯化钛。

(c) 把这样浸渍的载体在一种液态烃介质中将烷基铝氯化物和丙烯, 或丙烯与乙烯和/或 C₄ - α-烯烃混合物在无外电子给体化合物存在下接触。

8. 制备权利要求 1 的催化剂的方法, 其特征在于该法包括下列

连续步骤:

(m) 用至少一种含有不稳定氢的电子给体化合物 D₂ 处理预活化载体,

(n) 用至少一种内电子给体化合物 D₁ 处理这样得到的载体,

(p) 用过量摩尔量(相对于氯化镁)的四氯化钛浸渍这样处理的载体, 然后用一种液态烃至少洗涤一次除去没有被浸渍的过量四氯化钛。

(q) 用过量摩尔量(相对于氯化镁)的四氯化钛对这样浸渍的载体进行活化处理, 然后用一种液态烃洗涤这样处理的载体。

(r) 把这样处理的载体放置在液体烃介质中, 使其与烷基铝氯化物和丙烯或丙烯与乙烯和/或 C₄ - α-烯烃的混合物在无外电子给体存在下接触。

说 明 书

齐格勒 - 纳塔催化剂及其制备方法

本发明涉及用于丙烯的聚合或共聚合的催化剂。它是关于载在氯化镁球形颗粒上的齐格勒-纳塔型催化剂。本发明也包括制备这种催化剂的方法。

众所周知，齐格勒-纳塔催化剂体系是由一种催化剂和一种助催化剂结合而成的，所述催化剂是由至少一种如钛之类的过渡金属化合物所组成。所述助催化剂是由至少一种如铝之类的金属的有机金属化合物所组成，人们也知道这些催化剂的性质可能受到过渡金属化合物沉积在由固体无机化合物如氯化镁组成的载体上的极大影响。在制备载体催化剂所用技术中，载体的性质和制备催化剂的方法（制备时通常必需把过渡金属化合物应用于这种载体中）对于催化剂的特性非常重要。

由欧洲专利申请 EP/A/0099773 所知，如何制备载于球形颗粒上的高活性催化剂，球形颗粒是由含有一种有机电子给予体化合物例如醚的预活化的氯化镁组成。这种催化剂的制备包括用一种内电子给予体化合物，例如一种芳香酸酯处理预活化的载体，然后用四氯化钛浸渍这种载体。使用这种催化剂之前，可能经受预聚合阶段，预聚在助催化剂的存在下进行，该助催化剂一般与在以后的聚合中催化剂体系中所应用的助催化剂相同，预聚合只聚合少量的丙烯。人们知道，为了获得丙烯聚合的高活性高定向性催化剂体系，所用的助催化剂一般是三烷基铝与一种外电子给体如苯甲酸乙酯之类的芳香酸酯的络合产物。但是，已经发现由于这种催化剂体系的活性很高，所以难以精确控制预聚合丙烯的量，然而观察到这种类型的预聚合催化剂

在室温下存放几天后可能会失去部分催化活性。

但是已发现可以制备一种在丙烯聚合中具有很高活性和很高定向性的涂渍催化剂，以避免引用上述催化剂所遇困境。特别是本发明中所述的催化剂能在一个大范围变化的温度下贮存数周。在长期贮存后，催化剂能保持高的聚合活性。该催化剂特别适合于丙烯在液相中或在气相中进行聚合或共聚合的所有工业方法，尤其是以液态烃悬浮液形式或干粉形式使用该催化剂体系。

本发明的目的是适合于丙烯聚合或共聚合的齐格勒—纳塔型催化剂，该催化剂包括一种预活化载体，预活化载体是由80到99%（摩尔）氯化镁和1到20%（摩尔）一种无不稳定氢的有机电子给体化合物 D_1 而形成，载体呈球形颗粒形式，其平均质量直径 D_m 为10~100微米，粒度分布为：平均质量直径 D_m 与平均数量直径 D_n 之比小于2，预活化载体已先用至少一种内电子给体化合物 D_2 （优选的是芳香酸酯）处理，然后用四氯化钛处理；催化剂的特征在于把这样处理过的预活化载体与烷基氯化铝和丙烯，或者烷基氯化铝和丙烯与乙烯和/或 C_4 — α —烯烃的混合物在无外电子给体化合物存在下接触，以形成含有对每毫摩尔钛为0.1~10克聚丙烯或丙烯与乙烯和/或 C_4 — α —烯烃的共聚物的涂渍催化剂，其中乙烯和/或 C_4 — α —烯烃的含量小于20%（摩尔）。

按照本发明催化剂必须有一种以氯化镁为基础的特殊载体，以便在丙烯聚合中具有相当高的钛含量和极高的活性。所述的这种特殊载体是用存在于氯化镁中相当大量的一种有机电子给体化合物 D_1 预活化的。有机电子给体化合物 D_1 如通常所称谓那样，或称为路易斯碱，它与氯化镁相比明显具有较弱的络合能力。化合物 D_1 最好是一种弱

的络合剂，例如醚、砜、亚砜、硫醚、胺、酰胺或脒，它不能是与在制备载体中所用的产品之一尤其烷基镁易于进行反应的物质，特别是化合物 D_1 不含有不稳定氢和酯官能团，例如，化合物 D_1 不能选自水，醇类、酚类和酯类，有机电子给体化合物 D_1 最好是醚类。

预活化载体的特征在于它含有相当大量的有机电子给体化合物 D_1 。预活化载体是由 80~99% (摩尔) 的氯化镁和 1~20% (摩尔) 的化合物 D_1 组成，更好是由 80~95% (摩尔) 的氯化镁和 5~20% (摩尔) 的化合物 D_1 组成。已经发现如果预活化载体中包括的氯化镁和化合物 D_1 是以均相化合物的形式存在，即组成中化合物 D_1 是均匀分布于整个氯化镁颗粒中，从核心到颗粒外围，那么催化剂活性最高。已发现为了要得到该预活化载体，制备预活化载体所用的可取的方法包括沉淀反应，而不是简单地进行接触如研磨。

也发现如果预活化载体基本上是无定形结构，即结构中全部的结晶形式基本消失（显然是借助于 X-射线衍射分析而测定），则由它能制备钛含量高的，特别是能在聚合期间抵抗巨大增长的应力的高效催化剂。

但是预活化载体特征在于它是由平均质量直径为 10~100 微米，优选为 20~50 微米的球形颗粒所组成，颗粒具有很窄的粒度分布，也就是平均质量直径 D_m 与平均数量直径 D_n 的比 D_m/D_n 小于 2，更特别的是这些颗粒的粒度分布可能极窄，以致于 D_m/D_n 的比为 1.1 到 1.5，并且注意到基本上无直径大于 $1.5 \times D_m$ 或小于 $0.6 \times D_m$ 的颗粒。粒度分布可用同一批颗粒的 90% (重量) 以上是落在 $D_m \pm 10\%$ 的范围内的结果来进行同样评价。预活化载体颗粒的比表面可为 20~100 米²/克 (BET)，优

选的为 $30 \sim 60 \text{ 米}^2 / \text{克}$ (BET), 这些颗粒的密度可能为约 $1.2 \sim 2.1$, 用于本发明的预活化载体可由二烷基镁化合物与氯代有机化合物在有机电子给体化合物 D_1 存在下反应而制备。可能被采用二烷基镁化合物是分子式为 $R_1 \text{ Mg } R_2$ 的产品, 其中 R_1 和 R_2 是相同的或不同的含有 2 到 12 个碳原子的烷基, 这种二烷基镁化合物的重要性质之一是可溶解于烃介质中, 在制备载体时所用的介质就是烃。所用的氯代有机化合物是分子式为 $R_3 \text{ Cl}$ 的烷基氯化物, 其中 R_3 是含 3 ~ 12 个碳原子的仲烷基, 或者优选的为叔烷基。作为电子给体化合物 D_1 , 适用的是分子式为 $R_4 \text{ O } R_5$ 的醚, 其中 R_4 和 R_5 是相同或不同的含有 1 ~ 12 个碳原子的烷基。

此外, 可被使用的用于制备预活化载体的各种试剂在下列条件下使用:

$R_3 \text{ Cl} / R_1 \text{ Mg } R_2$ 的摩尔比是 1.5 到 2.5, 优选为 $1.95 \sim 2.2$ 。

$D_1 / R_1 \text{ Mg } R_2$ 的摩尔比是 0.1 到 1.2, 优选的为 0.3 到 0.8。

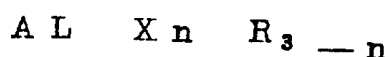
$R_1 \text{ Mg } R_2$ 和 $R_3 \text{ Cl}$ 在有机电子给体化合物 D_1 存在下的反应是一种沉淀反应, 该反应是在搅拌的液态烃介质中进行的。专家们知道在这种情况下(所有其它都是相同的), 物理因素例如介质的粘度, 搅拌的方式和速度, 以及试剂使用的条件对沉淀颗粒的形态结构, 粒度及粒度分布起着重要作用。但是为了得到用于本发明的预活化载体, 特别是基本上为无定形结构的特点, 沉淀反应宜在比较低的温度 $10 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行, 优选的温度范围为 10 到 $50 \text{ }^\circ\text{C}$, 更优选的为 15 到 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 。沉淀反应宜于极其缓慢地进行, 至少要 2 小时, 优选

的为10到24小时，以便让生成的无定形固体产物进行适当组合，尤其是采用大量的D₁化合物，并使其均匀分散在沉淀的无定形固体中时更是如此。

催化剂制备包括将这样定义的预活化载体至少用一种内电子给体化合物D₂，优选的为芳香酸酯处理一次和用四氯化钛处理一次。这些处理能够使内电子给体化合物D₂和四氯化钛按下列量固定在预活化载体上，此量为：使载体含有对每摩尔镁0.5到20%（摩尔）、优选为1~12%（摩尔）的内电子给体化合物D₂和0.5到12%、优选为1—10%摩尔的钛。

按照本发明把这样处理的预活化载体在无电子给体化合物存在下，与烷基氯化铝和丙烯，或者与烷基氯化铝和丙烯与乙烯和/或C₄—₈α-烯烃的混合物接触，形成含有0.1到10克聚丙烯或丙烯与乙烯和/或C₄—₈α-烯烃的共聚物的涂渍催化剂，其共聚物中含有对每毫摩尔钛为小于20%，优选的小于10%（摩尔）的乙烯和/或C₄—₈α-烯烃。出人意料地发现按这种方式涂渍的催化剂在惰性气氛中温度不低于室温下能保存几周，贮存几周后将它与一般的助催化剂结合使用时，该催化剂在丙烯的聚合中仍具有极高的活性和立体定向性。

涂渍操作包括将处理过的载体与丙烯或者与丙烯和乙烯和/或C₄—₈α-烯烃混合物相接触，但该涂渍操作必需在具有下列分子式的烷基铝氯化物存在下进行，



其中X是氯原子或溴原子，R是含1—8个碳原子的烷基，n是整数或不小于0.5的分数，但小于3；优选的等于或大于1，小于或等

于2；烷基铝卤化物可能由一个或多个有机铝化合物组成，其通式如上所述，优选的烷基铝氯化物是二乙基铝的单氯化物、乙基铝的倍半氯化物、或二异丁基铝的单氯化物。

此外，已经发现必须在无外电子给体化合物存在下，特别是无与助催化剂结合使用的芳香酸酯存在下，进行涂渍，因此，在涂渍期间，丙烯或者丙烯与乙烯和/或C₄- α 烯烃混合物，在不使用外电子给体化合物的情况下，单独与处理过的载体和烷基铝卤化物接触，更特别的，使用的烷基铝卤化物必须是还没有与外电子给体化合物进行络合的形式。十分令人惊奇的是制备本发明涂渍催化剂要在一种催化剂体系，该体系包含一种烷基铝卤化物，但没有外电子给体化合物存在下进行。不过，这样获得的涂渍催化剂能进一步聚合而产生极高立体定向的聚丙烯。

烷基铝卤化物可使用的量要使A₁/T₁的原子比为0.1到2.0，优选的为0.5到1.0。

涂渍操作最好在一种液态烃介质的悬浮液中进行，特别是在液体丙烯中或在一种液体饱和烃，例如正己烷或正庚烷中，于-20℃到80℃的温度下进行，优选的为0℃到65℃下。当涂渍操作在这样的条件下，即预聚合速率(r_P)相当慢，优选的为比涂渍催化剂被用在丙烯的聚合或共聚合中的聚合速率(R_P)低，更优选的r_P比0.1×R_P低，最优选的比0.2×R_P低的条件下进行时，能得到最佳结果。例如，在涂渍操作期间，预聚合速度r_P可能小于或等于每小时每毫摩尔钛2.5克烯烃，当涂渍催化剂含有每毫摩尔钛0.1到1.0克，优选为1到8克聚丙烯或丙烯/乙烯和/或C₄- α 烯烃的共聚物时就停止涂渍。

按照本发明进行涂渍的主要目的是在没有改变预活化载体的粒度分布情况下，小心保持它的球形形状；制得的涂渍催化剂在后续的丙烯聚合或共聚合的阶段中具有有利的和改进了的性质。该涂渍催化剂的有利的和改进了的性质包括特别是优异的力学强度、卓越的颗粒耐磨蚀性和耐破裂性（在随后的聚合或共聚合阶段期间催化剂颗粒经受巨大增长着的应力作用），所得聚合物或共聚物高的堆密度，及其可控制的活性，后者在丙烯的聚合和共聚合的开始阶段尤为显著。

本发明最惊人的效果之一是在涂渍操作期间所产生的丙烯的预聚合物或预共聚物具有相当的结晶特性，同时得到的涂渍催化剂是由非粘附性的粒子组成，即很容易操作的自由流动的粉末组成。事实上可以认为在涂渍载在氯化镁上的催化剂期间，由于助催化剂在丙烯聚合中的定向性质，必需使用助催化剂。应当注意的是，如果有机铝化合物没有与一种外电子给体化合物结合使用，特别是三烷基铝与芳香酸酯的结合使用，涂渍催化剂的丙烯预聚合物或预共聚物应该会有相当的无定形结构，因而涂渍过的催化剂必定是粘附性的，它的聚合活性将受到所产生的无定形部分中活性位置的包藏而降低，但是奇怪的是这种情况并没有发生，并且在烷基铝卤化物的存在下而没有附加的外电子给体化合物时所制得的涂渍催化剂不仅无粘附性，而且对于随后的丙烯聚合保持了很高活性和立体定向性。

制备本发明的催化剂可采用各种方法，其中制备方法之一包括三个连续阶段，如下所述：

(a) 用至少一种内电子给体化合物 D_3 ，优选的用芳香酸酯处理预活化载体。

(b) 用摩尔量超过氯化镁的四氯化钛浸渍这样得到的载体，然后

用一种液态烃至少洗涤一次，除去没有被浸渍的过量四氯化钛。

(c) 把这样浸渍的载体在液体烃介质中与烷基铝氯化物和丙烯，或者丙烯与乙烯和/或 $C_4 - \alpha$ 一烯烃在无外电子给体化合物存在下进行接触。

更特别的是阶段(a)中，内电子给体化合物 D_3 可以是一种芳香酸酯，优选的选自苯甲酸乙酯、对甲苯甲酸甲酯和邻苯二甲酸二丁酯或邻苯二甲酸二异丁酯。用内电子给体化合物 D_3 的处理是在载体的结构和形态基本不变的条件下进行的，值得注意的是，在载体与 D_3 接触的处理过程中， D_3 的用量为每摩尔氯化镁 0.1 和 1 摩尔之间，优选为 0.2 和 0.8 摩尔之间。进行这种接触处理的可取温度为 10—60 °C，优选为 20~50 °C，以使其不会较大地改变载体的形态。进行这种接触处理宜在液体烃如正己烷存在下搅拌进行。实际上，完成接触过程可能有数种方法，特别是把 D_3 在搅拌下加到载体的液体烃悬浮液中的方法。如果需要的话，如此处理过的载体可用一种液体烃，如正己烷在进行下阶段之前洗涤一次或多次。

在阶段(b)中，可用四氯化钛或在如正己烷之类的液体烃中的四氯化钛浸渍用内电子给体化合物 D_3 处理过的载体。这种浸渍是通过使载体与四氯化钛接触来实现的，其中四氯化钛的用量为每摩尔氯化镁 1 到 2.5 摩尔之间优选为 2 到 2.0 摩尔之间。此外，实现浸渍的可取温度为 20 到 130 °C 之间，优选为 70 到 120 °C 之间，以保证载体保持它的特殊结构，这种结构易使其在聚合期间抵抗高度增长的应力。此外，可取的方法是在如正己烷之类的液态烃介质中及搅拌下实现这种浸渍。实际上，浸渍可由各种方法来实现，特别是在搅拌下把四氯化钛加到液体烃的载体悬浮液中，按这种方法浸渍过的载体，

为了在进行下阶段之前除去没有被浸渍在载体上的过量的四氯化钛，最好用液态烃，如正己烷洗涤一次或数次。

阶段 (c) 包括如上所述的涂渍操作。

按照本发明制备催化剂的其它方法可能包括 5 个连续阶段：

(m) 用至少一种含有不稳定氢的电子给体化合物 D_2 处理预活化的载体，

(n) 用至少一种内电子给体化合物 D_3 处理前步所得的载体，优选的用芳香酸酯来处理。

(p) 用摩尔量超过氯化镁的四氯化钛浸渍这样处理过的载体，然后用液体烃至少洗涤一次来除去过量的没有被浸渍的四氯化钛。

(q) 使这样浸渍的载体经受一次用四氯化钛活化的处理，然后用一种液态烃洗涤这样处理过的载体，和

(r) 把在液态烃中这样处理的载体，在无外电子给体化合物存在下与烷基铝和丙烯，或者与烷基铝和丙烯与乙烯和 / 或 $C_4 - 8$ α -一烯烃接触。

特别是在阶段 (m) 中，为了在下一步能获得固定相当大量的四氯化钛的适宜载体，用含有不稳定氢的电子给体化合物 D_2 处理该预活化的载体。这种处理实际上是在预活化载体的存在下，有机电子给体化合物 D_1 和含有不稳定氢的电子给体化合物 D_2 之间进行交换，这种交换是在没有明显改变载体结构的情况下而完成的。特别的是，化合物 D_2 对氯化镁的络合能力可以比化合物 D_1 大。

含有不稳定氢的电子给体化合物 D_2 最好选自醇类和酚类，含有 1 到 12 个碳原子的醇优先被采用，更特别是化合物 D_2 是乙醇、丙醇、正丁醇，正戊醇或正己醇。

进行这种处理宜在没有大幅度产生载体的再结晶或颗粒的任何破裂的情况下进行。特别地，使预活化载体与化合物 D_2 接触时，所用化合物 D_2 的量为0.2到1.2摩尔之间，优选为0.5到1.0摩尔之间（对每摩尔氯化镁）。此外，为了保证交换反应在没有使初始预活化载体有大的改性的情况下进行，实现接触过程的极可取的温度为 $0-50^{\circ}\text{C}$ ，优选的为 $10\sim35^{\circ}\text{C}$ 。但是在液态烃如正己烷存在下搅拌来实现这样接触过程是本发明的一个优点，实际上，能够通过各种方法来完成这种接触，例如通过把化合物 D_2 加到搅拌的预活化载体在液态烃中的悬浮液中来实现接触。一般说，在这种处理中所用化合物 D_2 的主要部分或者甚至全部都被固定在载体中，并且基本上没有明显改变载体的无定形结构和形态。在进行下阶段之前，可用一种液态烃如正己烷对用化合物 D_2 如此处理的载体洗涤一次或数次。

阶段（n）除使用在阶段（m）中制备的载体，而不是使用预活化载体以外，每一步骤都与前述的阶段（a）相同。

阶段（p）除使用在阶段（n）中所制得的载体，而不是使用阶段（a）中所制备的载体以外，也与前述的阶段（b）相同。在阶段（q）中，用四氯化钛对在阶段（p）中所制得的载体经过一次活化处理，这种处理包括使用钛浸渍过的固体与四氯化钛单独接触或与四氯化钛在液体烃如正己烷中的溶液接触，所用四氯化钛的量对每摩尔氯化镁为1—2.5摩尔，优选为2—2.0摩尔，实现这种接触过程的可取温度为 $20\sim130^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $70\sim120^{\circ}\text{C}$ 。在液态烃如正己烷存在下，搅拌实现活化阶段是可取的，实际上，接触过程可能有各种方法来实现，特别是通过将四氯化钛加到用钛浸渍过的固体的一种液态烃悬浮液中，并对得到的混合物搅拌0.5~1.0小时，优选

为1~4小时。活化处理可由这种类型的接触过程进行一次或多次而组成，这样处理的载体可能含有对每摩尔的镁为4%到12%（摩尔）钛。

阶段（r）包括前面所述的载体涂渍操作

按照本发明的涂渍催化剂也是由球形颗粒组成，其粒度分布基本上相同于初始预活化载体颗粒的分布，这些颗粒的平均质量直径为10到150微米之间，优选的为20到70微米之间。

在丙烯聚合中，涂渍催化剂可和与外电子给体化合物络合的助催化剂结合使用，特别是三烷基铝，或三烷基铝与烷基氯化铝混合物与芳香酸酯结合使用。这种外电子给体化合物和有机铝化合物间的摩尔比至少是0.1，并至多是0.5；优选为约0.3。这种外电子给体化合物用量不足时，可能减低催化剂体系的立体定向性，过量时可能使催化剂体系的活性降低。有机铝化合物与所用钛化合物的相对摩尔量可在很大范围内变化，例如在聚合中的Al/Ti原子比可从1到200范围内变化。

涂渍催化剂可直接被用在如丙烯的聚合或共聚合中，涂渍催化剂也可以借助于与外电子给体化合物（相同于或不同于丙烯聚合或共聚合中所用的化合物）络合的助催化剂作用下，预先转变成丙烯或丙烯、乙烯和/或C₄—α—烯烃的混合物的预聚体，预聚体可在液态烃介质如液态丙烯或正己烷的悬浮液中制备，或者甚至可在气相中制备，它通常含有对每毫摩尔钛为大于10克并小于300克丙烯的聚合物或共聚物。

本发明的一个优点是涂渍催化剂能在例如-30℃到50℃温度下贮存数周，催化剂的活性没有任何减弱，因此，该涂渍催化剂无论

在什么样的气候条件下能够长距离运输。本发明涂渍催化剂用在丙烯的聚合或共聚合中，也能得到很高产率，尤其在液态丙烯的聚合中，产率可能是15~20公斤聚合物/每克催化剂，即使涂渍催化剂在室温下或在较高的温度下在惰性气氛中贮存几周亦如此。聚丙烯的结晶度可能很高，因为当聚丙烯的熔流指数（FI₅/190）在5公斤重于190℃测得值分别为2，6，和10克/10分，聚合物不溶于沸腾庚烷中的量分别不少于96%，95%或94%（重量）

人们也已发现由于本发明的涂渍催化剂在聚合或共聚合过程中，每个粒子的增长是有规则的，以致于所得聚合物或共聚物的粉末是由球形粒子所组成，这种粒子易操作并有高的堆积密度，在聚丙烯的情况下通常为0.40到0.50克/厘米³之间。

本发明催化剂可用于各种聚合方法中，例如气相聚合方法，在液体丙烯或烃溶剂中的悬浮聚合方法。

测定颗粒平均质量直径（D_m）和平均数量直径（D_n）的方法：
按照本发明，载体颗粒或催化剂颗粒的平均质量直径（D_m）和平均数量直径（D_n）是通过显微镜和 OPTOMAX 影像分析仪（Micromeritics 有限公司，英国）测定的，测量原理包国对粒子的集居数的试验研究（利用光学显微镜），制成表，其中属于每一类（i）直径的粒子数目（n_i），每一类（i）是由所述类别内的居间直径（d_i）来表征的。根据同类的法国标准（NF X 11-630，1981年6月），由下列式子得D_m和D_n：

$$\text{平均质量直径 } D_m = \frac{\sum n_i (d_i)^3 d_i}{\sum n_i (d_i)^3}$$

$$\text{平均数量直径 } D_n = \frac{\sum n_i (d_i)^3}{\sum n_i}$$

D_m / D_n 之比定义为粒度分布，有时称为粒度分布范围。

OPTOMAX 影像分析仪所进行的测量是采用转化了的显微镜，该显微镜能将载体或催化剂颗粒的悬浮液放大到 16 至 200 倍之间来进行测量。电视录像机拍摄由转化了的显微镜产生的影像，并输送到计算机中，计算机逐行逐点地分析所接受到的影像，从而确定颗粒的大小或直径，然后把它们归类。

下面的实施例仅用于说明本发明，并非是详尽无遗的。

实施例 1

预活化载体的制备

在最初阶段，把 10.2 升含有 10 摩尔二丁基镁于正己烷中的混合物，6.45 升正己烷和 1 升二异戊醚在氮气下于室温（25℃）送入 30 升装有转速为 600 r p m 搅拌器的不锈钢夹壁反应器中。在第二阶段中，搅拌速度保持在 600 r p m，反应器的温度保持在 25℃，把 2.4 升叔丁基氯化物以均匀速度在 12 小时内加到这样得到的混合物中，加完后，使反应混合物于 25℃ 保持 3 小时，用 15 升正己烷洗涤得到的沉淀，在这些条件下将沉淀洗涤 6 次，得到的固体产物是由含有 12%（摩尔）二异戊醚（相对于氯化镁）的以氯化镁为基础的预活化载体。在显微镜测量中，预活化载体（A）的形状为球形颗粒，平均质量直径为 2.1 微米，粒度分布极窄，颗粒的 D_m / D_n 之比为 1.4。

预活化载体（A）的比表面积为约 45 米² / 克（BET），氯化镁在预活化载体中的结构基本上为无定形。

实施例 2

涂渍催化剂的制备

把含有 4 摩尔氯化镁的如实施例 1 所述而制得的预活化载体于 6 升正己烷中的悬浮液在氮气下送入装有转速为 350 r p m 的搅拌器的 30 立升不锈钢反应器中，再把 18 升正己烷加到保持在室温(25℃)的此悬浮液中，随后将 0.35 升正丁醇在搅拌下于 20 分钟内慢慢加入，这样得到的活化载体悬浮液在搅拌下于 25℃ 保持 1 小时，在此时间后停止搅拌，并使活化载体沉降，然后除去上层清液，把活化载体在搅拌下再悬浮于 6 升正己烷中。

在第二阶段中，把 10 升正己烷加到活化载体悬浮液中，随后慢慢地于 30 分钟内再加入 0.46 升苯甲酸乙酯。将用这种方法处理的载体悬浮液在 25℃ 连续搅拌 1 小时，在此以后，停止搅拌，使处理的载体沉降，除去上层清液。将处理的载体洗涤三次，每次用 20 升正己烷，于 25℃ 搅拌 15 分钟所得悬浮液，再使处理的载体沉降 20 分钟，除去上层清液，将处理后的载体再悬浮于 6 升正己烷中。

在第三阶段，把 6 升四氯化钛在搅拌下加入保持在 25℃ 的处理的载体悬浮液中，把这样得到的悬浮液加热到 100℃，并在此温度下继续搅拌 2 小时。此后，在搅拌下将这样浸渍的载体悬浮液冷却到 50℃，然后停止搅拌，使浸渍的载体沉降，除去上层清液。每次用 20 升正己烷在 50℃ 洗涤浸渍载体，连续 3 次，然后用 20 升正己烷于 25℃ 连续地洗涤二次，最后把浸渍的载体在 25℃ 再悬浮于 6 升正己烷中，浸渍的载体由球形颗粒组成，并含有 6% 钛原子(对每个镁原子而言)。

在第四阶段中，把 9 升四氯化钛在搅拌下于 25℃ 加到浸渍载体

的最后悬浮液中，将这样得到的悬浮液加热到 100°C ，并在此温度下搅拌 2 小时，此后，再将如此制得的催化剂悬浮液在搅拌下冷却到 50°C ，然后停止搅拌，让催化剂沉降，除去上层清液，每次用 20 升正己烷于 50°C 连续洗涤催化剂 3 次，然后再用 20 升正己烷于 25°C 连续洗涤四次，把这样处理的载体于 25°C 再悬浮在 6 升正己烷中，其中含有 6.5% 钛原子（对每个镁原子而言），对每摩尔氯化镁含有 4.5%（摩尔）苯甲酸乙酯。

在第五阶段中，把 2 升正己烷，一定量的预先处理过的载体（相应于 20 毫摩尔钛）和 20 毫摩尔二乙基单氯化铝（DEAC）在氮气下于室温（ 25°C ）连续送入 5 升装有转速为 500 r.p.m 的搅拌器的不锈钢反应器中，把反应器加热到 50°C ，以 50 克/小时的均匀速度在四小时内将丙烯慢慢加入，在此后，于 50°C 再搅拌悬浮液 1 小时，然后让涂渍催化剂沉降 15 分钟，除去 1 升 50°C 的上层清液，再将该悬浮液冷却至 25°C ，用 1 升正己烷于 25°C 洗液 2 次。回收涂渍催化剂悬浮液（B），在室温下以正己烷悬浮液的形式贮存。

该涂渍催化剂（B）的特点是每毫摩尔钛聚丙烯含量为 6.5 克，它是由球形粒子组成，粒子的平均质量直径为 26 微米，粒度分布如下： D_m/D_n 之比等于 1.4。如果除去正己烷以后，以干粉形式离析出来涂渍催化剂，发现该粉末催化剂能自由流动，它是由非粘附性颗粒组成。

实施例 3

涂渍催化剂的制备

把 500 毫升如实施例 1 中所述制备的预活化载体（A）在正己烷中的悬浮液（其中含 0.2 摩尔的镁）在氮气下送入装有转速为 250

r P m的搅拌器的1升玻璃反应器中，沉降后除去上层清液，然后将反应器加热到50℃，并加入2毫升苯甲酸乙酯。搅拌的悬浮液在550℃保持2小时。

在第二阶段中，把220毫升四氯化钛在搅拌下于50℃移入先前的悬浮液中，然后将温度升到80℃，并在此温度搅拌悬浮液2小时，用正己烷于50℃洗涤用四氯化钛如此浸渍的载体，这样浸渍的载体中每个镁原子含1.4%的钛原子，每摩尔氯化镁含1.6%（摩尔）甲苯酸乙酯。

在第二阶段中，把2升正己烷，一定量的用钛先前浸渍过的载体（相当于10毫摩尔钛）和10毫摩尔二乙基单氯化铝（DEAC）在氮气下于室温（25℃）送入装有转速为250 r P m的搅拌器的5立升不锈钢反应器中，后将反应器加热到50℃，并且以均匀速度（25克/小时）慢慢地将丙烯导入反应器，此后于50℃再搅拌悬浮液30分钟，然后使涂渍催化剂沉降15分钟，移去1升50℃的上层清液，并将涂渍催化剂悬浮液冷却到25℃，再用0.5升正己烷于25℃洗涤两次，因此得到涂渍催化剂悬浮液（C），并在室温下以悬浮液的形式于正己烷中贮存。

涂渍催化剂（C）的特征是每毫摩尔钛含聚丙烯3.5克，它是由球形颗粒组成，其颗粒的平均质量直径为22微米，粒度分布为： D_m/D_n 等于1.4。如果除去正己烷后，以干粉形式离析出涂渍催化剂。发现该粉末催化剂能非常自由地流动，由非粘附性颗粒组成。

实施例4

涂渍催化剂的制备

除在第五阶段中反应器加热到30℃而不是50℃以外，完全如

实施例 2 中所述步骤，丙烯以均匀速度 50 克/小时于 30℃ 在 4 小时中慢慢地加入反应器。

在这些条件下，得到的涂渍催化剂中，对每毫摩尔钛含 5 克聚丙烯。涂渍催化剂由球形颗粒组成，其平均质量直径为 23 微米，粒度分布为： D_m/D_n 等于 1.4。除去正己烷后，以干粉形式离析出涂渍催化剂，发现粉末催化剂能非常自由地流动，它是由非粘附性颗粒组成。

实施例 5

涂渍催化剂的制备

除在第五阶段中反应器加热到 65℃ 而不是 50℃ 以外，完全如实施例 2 中所述步骤。丙烯以 50 克/小时均匀速度于 30℃ 4 小时内慢慢地加到反应器中。

在这些条件下，在涂渍催化剂中每毫摩尔钛含聚丙烯 8 克。涂渍催化剂是由球形颗粒组成，其平均质量直径为 29 微米，粒度分布为： D_m/D_n 之比等于 1.4。除去正己烷后，以干粉形式离析出涂渍催化剂，发现催化剂干粉能非常自由地流动，它是由非粘附性颗粒组成。

实施例 6

涂渍催化剂的制备

除在第五阶段中，送入反应器的是 100 毫摩尔 DEAC 而不是 20 毫摩尔以外，完全如实施例 2 所述步骤。

在这些条件下，在所得涂渍催化剂中每毫摩尔钛含聚丙烯 7.0 克。涂液催化剂是由球形颗粒组成，其平均质量直径为 27 微米，粒度分布为： D_m/D_n 之比等于 1.4。除去正己烷后，以干粉形式离析出涂渍催化剂时，发现催化剂干粉能非常自由地流动，它是由非粘附性颗粒组成。

实施例7 (比较)

涂渍催化剂的制备

除在第五阶段中,送入反应器中的是20毫摩尔三乙基铝(T E A)和10毫摩尔对甲苯甲酸甲酯,而不是20毫摩尔的D E A C外,完全如实施例2中所述步骤。

在这些条件下,所得涂渍催化剂中每毫摩尔钛聚丙烯含量为9.5克。涂渍催化剂是由球形颗粒组成,其平均质量直径为31微米,粒度分布为: D_m/D_n 之比等于1.4。

实施例8 (比较)

涂渍催化剂的制备

除在第三阶段中,送入反应器的是10毫摩尔T E A和5毫摩尔对甲苯甲酸甲酯,而不是10毫摩尔D E A C以外,完全如实施例3中所述步骤。

在这些条件下,涂渍催化剂中每毫摩尔钛聚丙烯含量为8.0克。涂渍催化剂由球形颗粒组成,其平均质量直径为29微米,粒度分布: D_m/D_n 之比等于1.4。

实施例9

在液体丙烯中的聚合

把如在实施例2到8中所述而制备的涂渍催化剂,在氮气下于25℃以己烷悬浮液的形式保持1个月,在此时间结束时,将它们用于在液态丙烯中进行的聚合。

把含有0.626毫摩尔三乙基铝、0.313毫摩尔二乙基氯化铝和0.313毫摩尔对甲苯甲酸甲酯的混合物,一定量的含0.01

毫摩尔钛的涂渍催化剂，相应的氢分压为 0.2 MPa 的体积的氢和 700 克液体丙烯在氮气下于 5°C 送入装有转速为 350 rpm 的搅拌器的 2.2 升不锈钢反应器中，随后把反应器加热到 70°C ，反应 1.5 小时终了时，所得聚丙烯粉末的特点表示在表 1 中，作为所用涂渍催化剂的函数。

对表 1 进行分析，发现本发明制备的涂渍催化剂 (B) 和 (C)，在它制备后立刻使用或在 25°C 贮存 1 个月后使用，它们在丙烯聚合中的活性和定向性没有显示出大的差别。另一方面在三烷基铝存在下 (与芳香酸酯成络合状态) 制备的涂渍催化剂 (G) 和 (H)，它们在 25°C 贮存一个月以后对丙烯聚合的活性分别比涂渍催化剂 (B) 和 (C) 的活性差许多。

表1 所得聚合物的特征

涂渍催化剂	B	B(1)	C	C(1)	C	E	F	G	H
	(比较) (比较)								
产率(公斤聚合物/克催化剂)	15.0	15.3	2.3	2.5	15.5	15.1	15.6	5.2	0.8
残留钛含量(ppm)	1.5	1.5	3	2.5	1.5	1.5	1.5	4.5	9
在沸腾正己烷中不溶聚合物的含量(%重量)	95.9	95.9	94	94	96	95	95.5	93.5	93
MI ₅ /190(克/10分钟)	6	5	3	3	5	6	5	3	3
堆密度(g/cm ³)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
平均质量直径D _m (微米)	360	360	190	200	370	360	370	250	160
粒度分布(D _m /D _n)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.6	1.5	1.5	1.6	1.6

(1) 涂渍催化剂制备后, 在氮气下于25°C保存2小时后再使用。