



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94104084.4

[51]Int.Cl⁵

C08F 10/00

[43]公开日 1995年2月1日

[22]申请日 94.3.1

[30]优先权

[32]93.3.1 [33]BE[31]09300191

[71]申请人 索尔维公司

地址 比利时布鲁塞尔

[72]发明人 N·曾唐纳

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨厚昌

C08F 4/645

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 烯烃聚合催化体的固体组分及其制备和该催化剂及其应用

[57]摘要

本发明关于烯烃聚合催化体系的固体组分,它含有至少一种由过渡金属衍生的中性卤化金属茂和至少一种离子化剂,其中的过渡金属连接在至少一卤原子上。制备该固体组分的方法,其中,在非均相介质中使基于中性卤化金属茂的化合物与基于离子化剂的化合物相混合。催化体系包括由选自周期表IA、IIA、IIIB、IIIA和IVA族的金属衍生的有机金属化合物和上述固体组分。使用该催化体系的烯烃聚合方法。

权利要求书

1. 烯烃聚合催化体系的固体组分，包含至少一种由过渡金属衍生的中性金属茂和至少一种离子化剂，其特征在于中性金属茂基本上为卤化状态，过渡金属连接在至少一个卤原子上。

2. 权利要求 1 的固体组分，其特征在于中性金属茂的通式为 $(C_p)_a(C_{p'})_bM X_x Z_z$ ，其中

C_p 和 $C_{p'}$ 均表示配位到中心原子 M 上的不饱和烃基，基团 C_p 和 $C_{p'}$ 可以由共价桥基连接；

M 表示过渡金属，选自周期表 III B、IV B、V B 和 VI B 族；

a、b、x 和 z 表示整数， $(a + b + x + z) = m$ ， $x > 0$ ， $z \geq 0$ ，a 和 / 或 $b \neq 0$ ；

m 表示过渡金属 M 的价态；

X 表示卤素；和

Z 表示烃基，可选择地含有氧或通式为 $(-R_t-Si-R'R''R''')$ 的甲硅烷基，其中

R 表示可选择地被取代的最多含有 20 个碳原子的烷基、链烯基、芳基、烷氧基或环烷基，

R' 、 R'' 和 R''' 是相同的或不不同的基团，表示卤素或可选择地被取代的最多含有 20 个碳原子的烷基、链烯基、芳基、烷氧基或环烷基，

t 表示 0 或 1。

3. 权利要求 1 或 2 的固体组分，其特征在于过渡金属为锆。

4. 权利要求 1 至 3 的任何一项的固体组分，其特征在于离子化剂选自四（五氟苯基）硼酸三苯基碳硼和三（五氟苯基）硼。

5. 权利要求 1 至 4 的任何一项的固体组分，其特征在于离子化剂含有碳硼型的阳离子。

6. 权利要求 5 的组分，其特征在于离子化剂为四（五氟苯基）硼酸三苯基碳硼。

7. 权利要求 1 至 6 的任何一项的固体组分，其特征在于中性金属茂与离子化剂的摩尔比为 0.5 至 2。

8. 权利要求 1 至 7 的任何一项的固体组分，其特征在于它还包
括无机载体或聚合物载体。

9. 权利要求 8 的固体组分，其特征在于载体选自二氧化硅、氧化铝、二氯化镁、磷酸铝及其混合物。

10. 权利要求 8 或 9 的固体组分。其特征在于载体与中性金属茂的重量比为 0.1 至 1000。

11. 权利要求 1 至 10 的任何事项的固体组分，其特征在于该组分为粉末状，其粒径以平均直径 D 表示，为 1 至 500 μm ，标准偏差 σ 为 5 至 50 μm ，其特征还在于该组分包括 1 至 50% 重量的卤素和 0.1 至 30% 重量的过渡金属。

12. 权利要求 1 至 11 的任何一项的固体组分，其特征在于该组分的稳定性大于 0.95，该值是贮存后的固体组分用于聚合乙烯所得聚乙烯的重量与未经贮存的固体组分用于聚合乙烯所得聚乙烯的重量的比值，贮存是在中性卤化金属茂与离子化剂混合之后进行的，贮存时间为 48 小时、条件为室温、氮气中，两次乙烯聚合都在相似的催化体系存在下进行，该体系由有机金属化合物与固体组分组成、

两者的重量比为 0.1 至 10，聚合时间均为一小时，乙烯分压均为 1 巴。

13. 制备权利要求 1 至 12 任一项的固体组分的方法，其中使至少一种基于离子化剂的化合物与至少一种基于由过渡金属衍生的中性金属茂的化合物相混合，其特征在于，中性金属茂基本上为卤化状态，过渡金属连接在至少一个卤原子上，混合是在非均相介质中进行的。

14. 权利要求 13 的方法，其特征在于在 0 至 100 °C 下进行混合。

15. 权利要求 13 或 14 的方法，其特征在于该混合物还结合了载体。

16. 权利要求 15 的方法，其特征在于首先制备载体与基于中性金属茂的化合物的混合物，随后再加入基于离子化剂的化合物。

17. 权利要求 16 的方法，其特征在于基于离子化剂的化合物是通过浸渍方法加入的，其方法是用基于离子化剂的化合物溶液浸渍由载体和基于中性金属茂的化合物在无液体存在下所制得的混合物，其中，至少 80% 的基于中性金属茂的化合物不溶于该溶液。

18. 权利要求 16 或 17 的方法，其特征在于载体和基于中性金属茂的化合物的混合是在 10 至 120 °C 下进行的，基于离子化剂的化合物的加入是在 0 至 60 °C 的温度下进行的。

19. 权利要求 13 至 18 任一项的方法，其特征在于混合物中还加入了催化化合物。

20. 权利要求 13 至 19 任一项的方法，其特征在于，用离子化剂溶液浸渍固体组分的载体和 / 或催化化合物获得基于离子化剂

的化合物。

2 1 . 权利要求 1 3 至 2 0 任何一项的方法，其特征在于，用中性金属茂溶液浸渍载体和 / 或催化化合物，以获得基于中性金属茂的化合物。

2 2 . 权利要求 1 9 至 2 1 任何一项的方法，其特征在于催化化合物包括 1 0 至 3 0 % 重量的选自周期表 III B 、 IV B 、 V B 和 VI B 族的过渡金属， 2 0 至 5 0 % 重量的卤素， 0 . 5 至 2 0 % 重量的镁和 0 . 5 至 2 0 % 重量的铝。

2 3 . 烯烃聚合催化体系，通过使权利要求 1 至 1 2 任何一项的固体组分与由选自周期表 I A 、 II A 、 II B 、 III A 和 IV A 族的金属衍生的有机金属化合物相接触而制得。

2 4 . 权利要求 2 3 的催化体系，其特征在于有机金属化合物选自通式为 $AL(T)T'T''$ 的有机铝化合物，其中 T 、 T ' 、 T '' 基团表示可选择地被取代的最多含 2 0 个碳原子的烷基、链烯基、芳基或烷氧基。

2 5 . 权利要求 2 3 或 2 4 的催化体系，其特征在于有机金属化合物选自三乙基铝和三异丁基铝。

2 6 . 权利要求 2 3 或 2 4 的催化体系，其特征在于有机金属化合物是三甲基铝。

2 7 . 聚合至少一种烯烃的方法，其中使用权利要求 2 3 至 2 6 的任何一项的催化体系。

2 8 . 权利要求 2 7 的方法，其特征在于，首先使烯烃与有机金属化合物混合，随后再加入固体组分。

2 9 . 权利要求 2 7 或 2 8 的方法，其特征在于烯烃是乙烯和 / 或丙烯。

说明书

烯烃聚合催化剂的固体组份 及其制备和该催化剂及其应用

本发明关于可用于烯烃聚合的催化体系的固体组份，特别是包括金属茂的固体组份。本发明还涉及该固体组份的制备方法，包含该固体组份的催化体系和该催化体系用于烯烃聚合的方法。

欧洲专利申请 EP 4 266 39 (FINA TECHNOLOGY INC.) 公开了在离子化的金属茂型催化剂的存在下聚合烯烃的方法，该催化剂是通过将离子化剂的溶液（如四（五氟苯基）硼酸三苯基碳硼的甲苯溶液）与由过渡金属衍生并经过烷基化的中性金属茂溶液（如双环戊二烯基·二甲基合锆的甲苯溶液）相混合而制成。这些中性烷基化的金属茂的缺点是不稳定、难以制备和贮存。而且，这些已知的催化剂特别不稳定，其聚合烯烃时的活性从其形成开始迅速降低。

可以按 EP - 0, 500, 944 - A₁ (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.) 中所述方法简化这些催化剂的制备，其方法是：选用经过卤化的中性金属茂，首先使有机铝化合物与中性的卤化金属茂在芳香族溶剂中进行反应，然后用离子化剂离子化所得的产物。为此，连续向聚合反应器中加入：(a) 有机铝化合物与中性的卤化金属茂在芳香族溶剂中进行烷基化反应后的产物，(b) 要聚合的烯烃

和 (c) 离子化剂。在该方法中，为了得到稳定和活性的催化剂，在芳香族溶剂中使中性的卤化金属茂与有机铝化合物进行预先的烷基化反应是非常重要的。该方法的缺点是在将中性的卤化金属茂与离子化剂接触之前需要用有机铝化合物对其预处理。此外，由于中性的卤化金属茂的烷基化反应产物非常不稳定，该产物与离子化剂的接触必须在聚合反应器中进行。

本发明为了克服上述缺点，提供了一种新型的催化体系固化组分，其制备方法简便，不需要对中性的卤化金属茂进行预处理。本发明的另一个目的是提供一种稳定的固体组份，它可以预先制备，在用于聚合烯烃之前至少可以保存一天（通常更长）而没有失活的危险。本发明的另一个目的是提供这样一种催化体系固体组份，它可以制得具有高的平均分子量、宽分子量分布和高表观比重的烯烃聚合物。

因此，本发明是关于烯烃聚合催化体系的固体组份，该组分含有至少一种由过渡金属衍生的中性金属茂和至少一种离子化剂，其特征在于中性金属茂基本上为卤化状态，过渡金属上至少连接一个卤原子。

本发明固体组份的基本特征是卤化状态的中性金属茂构成该组分的一部分。在本发明固体组分中，中性金属茂通常选自通式为

$(C_p)_a(C_{p'})_bM X_x Z_z$ 的化合物，其中

C_p 和 $C_{p'}$ 均表示配位到中心原子 M 上的不饱和烃基，基团

C_p 和 $C_{p'}$ 可以由共价桥基连接；

M 表示过渡金属，选自周期表 III B、IV B、V B 和 VI B 族；

a、b、x 和 z 表示整数， $(a + b + x + z) = m$ ， $x > 0$ ，

$z \geq 0$ ，a 和 / 或 $b \neq 0$ ；

m 表示过渡金属 M 的价态；

X 表示卤素；和

Z 表示烃基，可选择地含有氧或通式为 $(-R_t-Si-R'R''R''')$ 的甲硅烷基，其中

R 表示可选择地被取代的烷基、链烯基、芳基、烷氧基或环烷基，其中最多含有 20 个碳原子；

R'、R'' 和 R''' 是相同的或不同的基团，表示卤素或可选择地被取代的烷基、链烯基、芳基、烷氧基或环烷基，其中最多含有 20 个碳原子；

t 表示 0 或 1。

过渡金属优选钪、钛、锆、铪和钒。锆是特别合适的。C_p 和 C_p' 基团均表示可选择地被取代的、含有 5 至 50 个被共轭双键连接起来的碳原子的单环基团或多元环基团。可以例举的典型实例是：环戊二烯基、茚基或芴基，或这种基团的取代衍生物，其中至少一个氢原子被最多含有 10 个碳原子的烃基取代。它也可以是由选自周期表 V A 族的元素如氮和磷衍生的基团。

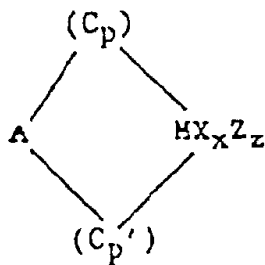
z 为 0 时，通式为 $(C_p)_a(C_p')_bM X_x Z_z$ 的中性金属茂的实例是：单卤和二卤化钪金属茂，如一氯·二(环戊二烯基)合钪和二氯·茚基合钪，单、双和三卤化钛金属茂，如一氯·三(五甲基环戊二烯基)合钛，二溴·二(甲基环戊二烯基)合钛和三氯·(环戊二烯基)合钛，单、双和三卤化锆金属茂，如一碘·三(环戊二烯基)合锆、二溴·(环戊二烯基-1-茚基)合锆、三氯·芴基合锆，单、双和三卤化铪金属茂，单、双和三卤化钒金属茂，如一氯·三(环戊二烯基)合钒、二氯·二(乙基环戊二烯基)合钒和三氯·(乙基茚基)合钒，和单和二卤化三价铬金属茂如二氯·(环戊二烯

基)合铬。

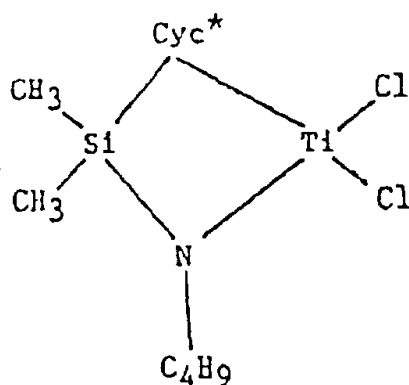
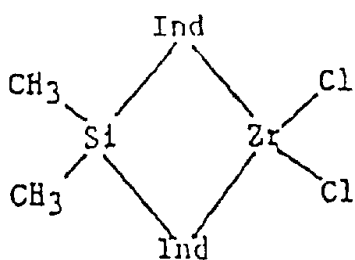
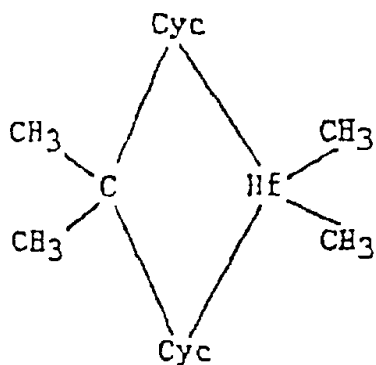
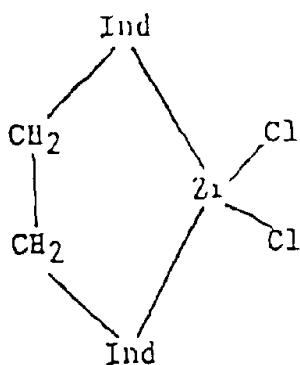
当 z 不为 0 和 Z 为烃基时, 通式为 $(C_p)_a(C_{p'})_bM X_x Z_z$ 的中性金属茂的实例是: 一氯·环戊二烯基·乙基合钪, 二溴·(甲基环戊二烯)·丁基合钛, 一氟·茚基·异丙基合钛, 和二氟·苄基·己基合锆。

当 z 不为 0 和 Z 为通式为 $(-Rt-Si-R'R''R''')$ 的甲硅烷基时, 通式 $(C_p)_a(C_{p'})_bM X_x Z_z$ 的中性金属茂可以选自诸如含有下述基团的那些金属茂: 甲硅烷基, 烯丙基二甲基氯硅烷基, 烯丙基甲基二乙氧基硅烷基, 5-(双环庚烯基)三氯硅烷基, 2-溴-3-三甲基硅烷基-1-丙烯基, 3-氯丙基二甲基乙烯基硅烷基, 2-(3-环己烯基)乙基三甲氧基硅烷基和二苯基乙烯基氯硅烷基。

具有连结两个 C_p 和 $C_{p'}$ 基团的共价桥基的金属茂可以选自下列通式的金属茂:



其中 A 表示亚烷基(还可以包括氧或是卤代亚烷基)、芳基亚烷基、烷基亚芳基或芳基亚烯基, 或是由选自周期表 III A、IV A、V A 和 VI A 族的元素如硼、铝、硅、锗、锡、氮、磷和硫衍生的基团。可以例举的桥连金属茂的实例有下列通式的金属茂:



其中 Ind 表示茚基，Cyc 表示环戊二烯基，Cyc* 表示五甲基环戊二烯基。

优选的通式为 $(Cp)_a(Cp')_bMX_xZ_z$ 的金属茂是那些其中的 Cp 和 Cp' 基团选自环戊二烯基、茚基和芴基的金属茂。用其中的 Cp 和 Cp' 基团被烷基型共价桥基连接的那些金属茂可以得到优良的结果。其中的过渡金属选自钛、锆和铪的金属茂是非常合适的。用锆金属茂可以获得特别令人满意的结果。

根据本发明，离子化剂表示的化合物包括两个部分，第一部分具有 Lewis 酸的性质，它能够离子化中性金属茂；第二部分对于离子化化合物的金属茂呈惰性，它能够稳定离子化的金属茂。离子化剂可以是离子型化合物，它包括具有 Lewis 酸性质的阳离子和构成上述第二部分的阴离子。有机硼酸根是获得了极好结果的阴离子。有机硼酸根表

示硼原子上连接有4个有机取代基的硼衍生物。可以例举的离子型离子化剂的实例是：四（五氟苯基）硼酸三苯基碳铵、四（五氟苯基）硼酸N，N-二甲基苯铵和四（五氟苯基）硼酸三正丁基铵。优选的阳离子Lewis酸是碳铵、铵和氧铵。

特别优选的离子化剂是那些包括碳铵型阳离子的试剂。

另外，离子化剂也可以是具有Lewis酸性能的非离子型化合物，它能够将中性金属茂转变成阳离子金属茂。为此，离子化剂本身被转化成对阳离子金属茂呈惰性的阴离子，使该金属茂稳定。可以例举的非离子型离子化剂的实例是三（五氟苯基）硼、三苯基硼、三甲基硼、三（三甲基硅烷基）硼和有机环硼氧烷。

离子化剂优选四（五氟苯基）硼酸三苯基碳铵和三（五氟苯基）硼。

四（五氟苯基）硼酸三苯基碳铵是特别优选的。

本发明的固体组分通常包括：

- 0.1至30%重量的过渡金属，一般含量为0.2至20%重量，最常用的值为0.5至10%重量；
- 1至50%重量的卤素，最好是5至30%重量。

本发明固体组分应该含有足够量的离子化剂，能够离子化大部分（例如至少80%重量）、最好是全部中性金属茂。因此，在该组分中，中性的卤化金属茂和离子化剂的相应的最佳含量将取决于所选用的金属茂和离子化剂。事实上，本发明固体组分中所包括的中性金属茂与离子化剂的数量摩尔比为0.5至2；最好是基本上等摩尔的。中性金属茂与离子化剂的重量比优选为0.1至1.0，特别是0.2至2。

本发明固体组分一般为粉末状，其粒径特征为：

- 平均粒径 D 为 1 至 500 μm ，一般为 2 至 350 μm ，最常见的值为 5 至 200 μm ，例如 10 μm 左右；
- 标准偏差 σ 为 5 至 50 μm 。

用以下关系来定义平均直径 D 和标准偏差 σ ：

$$D = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i}, \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum n_i (D_i - D)^2}{\sum n_i}}$$

其中 n_i 表示直径为 D_i 的颗粒的重量频数。采用激光颗粒测定法，用 MALVERN® MSIZER 20 仪器测量平均直径 D 和标准偏差 σ 。一般来说，本发明固体组分的附加特征是比表面积为 50 至 300 m^2/g ，通常为 80 至 200 m^2/g ，例如大约为 150，孔体积为 0.1 至 3 cm^3/g ，例如大约为 1。

根据本发明，固体组分的一种有益的变化是该组分中还含有载体它可以是聚合物（例如，聚乙烯或聚丙烯，和它们的共聚物）或无机载体。可例举的无机载体有金属卤化物如氯化镁，金属氧化物如硅或铝的氧化物（可选择地用含氟化合物处理过的），钛、锆或钽的氧化物，它们的混合物和这些金属的混合氧化物如硅酸铝和磷酸铝。二氧化硅、氧化铝、氯化镁、磷酸铝和氧化硅与氯化镁的混合物是很合适的。

在本发明固体组分的这种较好的变化形式中，载体通常以粉末状态存在，并且其粒径具有如下特征：

- 平均直径 D 为 10 至 1000 μm ，一般为 20 至 500 μm ，最常见的值为 40 至 200 μm ；

——标准偏差 σ 为10至50 μm ，较好的值为20至40 μm 。

在这种较好的变化形式中，本发明的固体组分中载体的含量最好使载体与中性金属茂的重量比至少等于0.1，优选至少等于5；希望该比值不超过1000，特别是不超过100，推荐该值为10左右。

本发明这种变化形式的固体组分的优点是可以获得这样的催化体系，在它们用于烯烃聚合时，降低了在聚合反应器中形成结垢的可能性，能较好地控制所得聚合物的形态。

根据本发明固体组分的另一种特殊的变化形式，该组分除包括中性金属茂和离子化剂之外，还包括一种催化化合物，该化合物可以选自周期表第IV B和V B族的过渡金属的卤化物或卤氧化物，这些化合物包括周期表第III B、IV B、V B和VI B族的过渡金属、镁和卤素，这些化合物通过混合镁化合物、过渡金属化合物和卤化物而制得。卤素还可以构成镁化合物或过渡金属化合物的其余部分。当卤素没有构成镁化合物或过渡金属化合物的其余部分时，可以从卤化铝的衍生物中选择卤化物，如乙基二氯化铝，二丙基氯化铝或三氯化铝。该催化化合物最好包括：

- 10至30%重量的周期表第III B、IV B、V B和VI B族过渡金属，优选15至20%重量，特别是大约17%重量，
- 20至50%重量的卤素，优选30至40%重量（如大约40%重量），
- 0.5至20%重量的镁，一般为0.5至20%重量，1至10%重量例如大约5%重量是最通用的，其余的部分一般由制备该产物时带来的元素如碳、氢和氧构成。

它还可以含有 0.5 至 20% 重量的铝，一般为 0.5 至 5% 重量，最常用的值为 1 至 3%。优选的过渡金属和卤素是钛和氟。

在该种特殊的变化形式中，固体组分中催化化合物的较好的含量是该催化化合物与中性金属茂的重量比至少为 0.05，优选至少为 0.5；该比值最好不要超过 1000，特别是 100。

显然，本发明固体组分可以包括一种以上的中性金属茂，一种以上的离子化剂，以及适当时，一种以上的载体和/或一种以上的催化化合物。

本发明固体组分具有特别高的稳定性，因此可以预先制备，并保存至少 24 小时而不失活，一般至少可以保存一周，通常至少保存一个月。特别是本发明固体组分的稳定性大于 0.95，该值是贮存后的固体组分聚合乙烯所得产物的重量与未经贮存的固体组分聚合乙烯所得产物的重量的比值，贮存条件为室温，48 小时、氮气中，在中性卤化金属茂与离子化剂混合之后进行贮存，两次乙烯聚合的条件相同：聚合时间为一小时，乙烯分压为 1 巴，都在混合的催化体系存在下进行聚合，该体系由有机金属化合物与固体组分组成，两者的重量比为 0.1 至 10。因此，本发明不需要在聚合时于聚合反应器中混合中性卤化金属茂和离子化剂。

本发明的另一个方面是制备催化体系固体组分的方法，该组分适合于烯烃聚合，根据该方法，至少一种基于由过渡金属衍生的中性金属茂的化合物与至少一种基于离子化剂的化合物相混合；根据本发明，中性金属茂呈卤化状态，过渡金属至少与一个卤原子相连，混合是在非均相介质中进行的。

非均相介质是指包括基于离子化剂的化合物和基于中性金属茂的

化合物的介质，其中，这两种化合物中至少一种化合物的至少 80%（优选至少 95%）为固态。这种非均相介质可以基本上为固态，可以通过在没有液体的存在下混合上述两种呈固态（通常为粉末态）的化合物而制得。作为变化形式，该非均相介质可以含有液相，由包括有机液体的悬浮液组成，其中，至少 80%的（优选至少 95%）两种化合物（基于离子化剂的化合物和基于中性金属茂的化合物）中的至少一种化合物不溶于该有机液体。选自直链烷烃（例如正丁烷、正己烷和正庚烷）、支链烷烃（例如异丁烷、异戊烷、异辛烷和 2,2-二甲基丙烷）和环烷烃（例如环戊烷、和环己烷）的脂肪烃可以用作有机液体。单环芳烃如苯及其衍生物如甲苯和多环芳烃（每个环可以被取代）也合适，只要它们构成如上定义的非均相介质即可。

在本发明的制备方法中，其中的中性金属茂和离子化剂与前面所叙述的相一致。“基于中性金属茂的化合物”表示纯中性金属茂或包括中性金属茂和至少一种其它固体物质的混合物，该固体物质不同于中性金属茂和离子化剂，并且对于后者呈惰性。“基于离子化剂的化合物”表示纯离子化剂或包括离子化剂和至少一种其它固体物质的混合物，该固体物质不同于离子化剂和中性金属茂，并且对于后者呈惰性。这些固体物质可以是聚合物型（如烯烃聚合物）或无机型（如金属氧化物和金属卤化物）。例如，所说的这些混合物可以通过在固态下机械混合中性金属茂或离子化剂和该固体物质。作为一种变化形式，可以分别用中性金属茂的溶液或离子化剂溶液浸渍该固体物质。也可以纯态使用中性金属茂和离子化剂。

在本发明制备固体组分的方法中，两种化合物（基于中性金属茂的化合物和基于离子化剂的化合物）中的至少一种化合物是以固态形

式使用的，通常为粉末态。当所用的两种化合物均为粉末态时，这些粉末最好具有适于保持其混合物均匀而不产生相分离的粒径。为此，基于离子化剂的化合物和基于中性金属茂的化合物最好具有相同量级的粒径，例如，平均直径 D 为 1 至 100 μm ，标准偏差 σ 为 5 至 25 μm 。

在本发明制备固体组分的方法中，需要在混合之前干燥基于中性金属茂的化合物的粉末和 / 或基于离子化剂的化合物的粉末，例如，用亲水化合物处理，或者在低于这些粉末的分解温度的条件下加热足够的时间，以除去粉末中所有水分。

用于本发明制备固体组分方法中的基于金属茂的化合物与基于离子化剂的化合物的摩尔比通常为 0.5 至 2；最好它们是等摩尔的。

在本发明制备固体组分的方法中，可以用任何已知的适用方法来混合基于中性金属茂的化合物和基于离子化剂的化合物，只要是在非均相介质中进行即可，例如，在装有搅拌器的混合器中，在旋转床反应器中，或者在搅拌或流化床反应器中，或者在旋转反应器中。对于没有有机液体条件下进行混合的情况，通常最好将基于中性金属茂的化合物与基于离子化剂的化合物一起研磨，来进行混合。最好在旋转反应器中或装有搅拌器的混合器中进行混合。

进行这种混合的温度可以是低于中性金属茂的分解温度和基于离子化剂的化合物分解温度的任何温度。因此，该温度取决于这些组成的性质；该温度一般至少为 0 $^{\circ}\text{C}$ ，优选至少为 20 $^{\circ}\text{C}$ ，最大值为 100 $^{\circ}\text{C}$ 是最常用，低于 60 $^{\circ}\text{C}$ 、例如 50 $^{\circ}\text{C}$ 是最有利的。对于非均相介质是包括有机液体的悬浮液的情况，该温度应使至少 80 % 的（优选至少 90 %）两种化合物（基于离子化剂的化合物和基于中性

金属茂的化合物)中的一种化合物不溶于有机液体。可以在恒温条件下,或者在连续或不连续变化的温度下进行混合。

在本发明制备固体组分的方法中,进行混合的时间应足以使混合物最大程度的均匀。混合时间将取决于所用的混合器。通常,混合时间至少为1分钟,优选至少为5小时;从经济的角度考虑,不超过100小时比较合适,特别是不超过50小时。混合时间大约为24小时是特别合适的。

在本发明制备固体组分方法的变化形式中,非均相介质基本上为固体,优选在惰性气氛中混合基于中性金属茂的化合物和基于离子化剂的化合物。惰性气体可以是氮气、氩气、氦气或两种或多种这些气体的混合物。

本发明制备固体组分方法所具有的特殊优点是产生稳定的催化体系组分,中性金属茂与离子化剂的接触是在没有有机铝化合物的存在下进行的,这使得操作特别简单。此外,用这些组分得到的催化体系在烯烃聚合中的活性至少为140(用每小时,每克固体组分所得的聚合物克数除以烯烃分压(以巴为单位)来表示)。

在本发明制备固体组分的第一个特别优选的方案中,基于中性金属茂的化合物和基于离子化剂的化合物还与载体和/或催化化合物混合。这些载体和催化化合物与上面所述的那些相同。在该实施方案中,载体(或催化化合物)的用量最好使载体(或催化化合物)与基于中性金属茂化合物的重量比至少为0.05,优选至少为2;较好的是不超过1000,特别是不超过100,建议该值为10左右。

在本发明制备固体组分的这个方案中,混合是在低于载体和/或催化化合物的分解温度的条件下进行的。

在这个方案的第一个变化方式中，在前面所述的条件（设备、温度、时间和气氛）下同时混合基于中性金属茂的化合物、基于离子化剂的化合物和载体（和/或催化化合物）。

在这个方案的第二个变化方式中，混合是在几个连续步骤中进行的，在第一步中混合固体组分的成分（基于中性金属茂的化合物、基于离子化剂的化合物、载体和/或催化化合物）中的两种成分，其它成分在随后的一步或多步中加入。对于含有三种成分的固体组分的情况，最好先将基于中性金属茂的化合物与载体（或催化化合物）混合，然后再加入基于离子化剂的化合物。在该情况下，第一步适合于在10至120℃下进行，通常为20至90℃，例如大约60℃。第二步常常在低于第一步的温度下进行，例如0至60℃，一般为20至50℃。

在这个方案的第三个变化方式中，混合是在几个连续步骤中进行的，在第一步中，基于中性金属茂的化合物与载体和/或催化化合物在没有液体存在下以粉末态形式混合，随后，在第二步中，用基于离子化剂的化合物的溶液浸渍所得的固体混合物。在第二步中，至少80%（优选至少90%）的基于中性金属茂的化合物不溶于该悬浮液的溶剂。在这个优选的变化方式中，第一步适于在10至120℃下进行，通常为40至100℃，例如大约为80℃。第二步常常在低于第一步的温度下进行，例如0至60℃。室温是非常合适的。

在本发明制备固体组分方法的第二个方案中，基于中性金属茂的化合物包括载体和/或固体催化化合物，作为不同于中性金属茂和离子化剂的固体物质。这些载体和催化化合物与前面所述的那些相同。在这第二个方案中，基于中性金属茂的化合物可以通过用溶于有机溶

剂的中性金属茂溶液浸渍载体和/或催化化合物制得。该有机溶剂最好选自芳香烃如甲苯。

在本发明制备固体组分方法的特别有价值的第三个方案中，基于中性金属茂的化合物包括载体和/或催化化合物，作为不同于中性金属茂和离子化剂的固体物质。这些载体和催化化合物与前面所述的那些相同。在这第三个方案中，基于离子化剂的化合物是通过用离子化剂的烃溶液浸渍载体和/或催化化合物而制得。所用的烃优选芳香烃如甲苯或卤代脂肪烃如二氯甲烷和氯仿。

在本发明制备固体组分方法的第四个方案中，所用的中性金属茂的通式为 $(C_p)_a(C_{p'})_bM X_x(-R_t-Si-R'R''R''')_z$ ，它是通过用硅烷与通式 $(C_p)_a(C_{p'})_bM X_xH_z$ 的化合物反应而制得，其中的符号 C_p 、 $C_{p'}$ 、 M 、 X 、 a 、 b 、 x 和 z 与前面所述的含义相同，只是 z 不为 0。该反应最好在适当的溶剂中进行。带来很好结果的通式 $(C_p)_a(C_{p'})_bM X_xH_z$ 的化合物是那些由锆、钛和铪衍生的化合物，其中 C_p 和 $C_{p'}$ 选自环戊二烯、茛基和苄基。由锆衍生的化合物是优选的。 X 优选表示氯。可以例举的可用于该方案的硅烷有烯丙基二甲基氯硅烷、烯丙基甲基二乙氧基硅烷、5-(双环庚烯基)三氯硅烷、2-溴-3-三甲基硅烷基-1-丙烯、3-氯丙基二甲基乙烯基硅烷、2-(3-环己烯基)乙基三甲氧基硅烷、二苯基乙烯基氯硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、2-(三甲基硅烷基甲基)-1,3-丁二烯和 3-(三甲基硅烷基)环戊烯。优选的硅烷是未氯化的链烯基硅烷如烯丙基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲基硅烷、5-(双环庚烯基)三乙氧基硅烷、乙烯基(三甲氧基)硅烷和 2-(3-环己烯基)乙基三甲氧基硅烷。乙烯基

(三甲氧基)硅烷是特别合适的。用于硅烷和通式为

$(C_p)_a(C_{p'})_bM X_xH_z$ 的化合物的反应的溶剂为芳香烃, 优选甲苯。进行该反应所采用的温度可以是室温至所用溶剂沸点之间的温度, 例如从 20 至 100 °C。优选的温度是室温。

在本发明制备固体组分方法的第五个方案中, 采用了通式为

$(C_p)_a(C_{p'})_bM X_xZ_z$ 的中性金属茂(其中符号 C_p 、 $C_{p'}$ 、 M 、 X 、 a 、 b 、 x 、和 z 与前面所述的含义相同, z 不为 0, Z 为烃基), 它通过通式为 $(C_p)_a(C_{p'})_bM X_xH_z$ 的化合物与烯烃反应而制得。可用于该方案的烯烃最多含 20 个碳原子, 优选最多 12 个碳原子, 可选自单烯烃如乙烯和 3-乙基-1-丁烯, 非共轭二烯烃如 1,5-己二烯, 共轭二烯如 1,3-戊二烯和脂环族二烯如联环戊二烯。乙烯是优选的烯烃。用作烯烃与通式为

$(C_p)_a(C_{p'})_bM X_xH_z$ 的反应的溶剂宜采用芳香烃, 优选甲苯。进行该反应所采用的温度可以是室温至所用溶剂沸点之间的温度, 例如从 20 至 100 °C, 优选的温度为室温。

本发明的固体组分在制得后可直接用于聚合, 但是, 最好在将其用于聚合前进行研磨。

本发明的固体组分与有机金属化合物相结合, 可用于烯烃的聚合。

因此, 本发明还涉及烯烃聚合的催化体系, 通过使如上述定义的本发明固体组分与由选自周期表 I A、II A、II B、III A 和 IV A 族的金属衍生的有机金属化合物相接触, 来制备该体系。

在本发明的催化体系中, 有机金属化合物是由选自周期表 I A、II A、II B、III A 和 IV A 族的金属衍生的, 例如选自锂、镁、锌、铝或锡的有机金属化合物。用包括至少一个铝-碳键的有机铝化合物可

以获得最好的结果，该化合物还可以包括氧和/或卤素。可以例举的实例有三烷基铝化合物、卤化烷基铝化合物和包括至少一个烷氧基的烷基铝化合物。有机铝化合物的通式最好为 AlR_3 ，其中 R、R'、R'' 基团表示可选择地取代的最多含 20 个碳原子的烷基、烯基、芳基或烷氧基。例如，这可以是三甲基、三乙基、三丙基、三异丙基、三丁基、三异丁基、三己基、三辛基和三(十二烷基)铝。三乙基铝和三异丁基铝特别合适。

三甲基铝是优选的，其效果特别好是因为它可以减少甚至消除在聚合反应器中形成结垢。通常，在用高活性的催化体系和/或在聚合反应器中有氢、还可以有一种或多种共聚单体存在下进行聚合时，会产生结垢。

在本发明催化体系中用三甲基铝作为有机金属化合物比用其它三烷基铝化合物更好，它增加了催化活性，同时减少了结垢的形成，甚至在有氢和/或一种或多种共聚单体时也是如此。因此，其减少结垢的效果更加出乎预料。

在本发明的催化体系中，所用的有机金属化合物的量可以宽范围内变化。一般其用量应使得有机金属化合物与中性金属茂的摩尔比至少为 5。然而，实际上该比值不超过 5000，推荐该值低于 2000。当催化体系用于烯烃聚合时，该比值为 10 至 500 比较合适。

本发明的催化体系可用于分子中最多含 20 个碳原子的烯烃的均聚和共聚。烯烃分子中含 2 至 12 个碳原子较合适，例如选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、3-乙基-1-丁烯、1-庚烯、3,4-二甲基-1-己烯、4-丁基-1-辛烯、

5-乙基-1-癸烯和3,3-二甲基-1-丁烯,以及乙烯基单体如苯乙烯。本发明催化体系的特殊用途是产生乙烯的均聚物、丙烯的均聚物、或乙烯或丙烯与一种或多种烯属不饱和共聚单体的共聚物。该共聚单体可以是各种材料。它们可以是最多含8个碳原子的单烯烃如1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯和1-辛烯。一种或多种包括4至18个碳原子的二烯烃也可以与乙烯和丙烯共聚。该二烯烃最好选自非共轭的脂肪族二烯如4-乙烯基环己烯和1,5-己二烯,含有桥环键的脂肪族二烯如二聚环戊二烯,亚甲基降冰片烯和亚乙基降冰片烯,共轭的脂肪族二烯如1,3-丁二烯、异戊二烯和1,3-戊二烯。

本发明催化体系特别适合于乙烯或丙烯的均聚物的生产,含有至少90%,优选至少95%重量的乙烯或丙烯的乙烯或丙烯的共聚物。乙烯的优选共聚单体是丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯和1,5-己二烯及其混合物,丙烯的优选共聚单体是乙烯、1,3-丁二烯、1,5-己二烯及其混合物。

本发明催化体系的特征是催化活性较好。

因此,本发明还涉及至少一种烯烃的聚合方法,该方法中使用了如前面所定义的本发明催化体系。

根据本发明,不必在聚合时使用芳香族溶剂。

根据本发明聚合方法的特别好的方案,首先使烯烃与催化体系的有机金属化合物相混合,随后将所说催化体系的固体组分加到如此制得的混合物中。在本发明聚合方法的这一较好方案中,所用的有机金属化合物一般为烃溶液的形式。这种烃稀释剂可以选自脂肪烃如直链

烷烃（例如正丁烷、正己烷和正庚烷），支链烷烃（例如异丁烷、异戊烷、异辛烷和2,2-二甲基丙烷）和环烷烃（例如环戊烷和环己烷），优选异丁烷或己烷。

在本发明聚合方法的这一较好方案中，一旦使固体组分与烃稀释剂相接触，中性金属茂、离子化剂和有机铝化合物就会反应，使中性金属茂转变为离子化的活性催化物质。

本发明的聚合方法的实施方案的好处是在聚合反应器中不存在芳香性溶剂。

本发明聚合方法的这一特殊方案的变化形式中，为了共聚合至少两种烯烃，在向聚合反应器中加入催化体系固体组分之前，先同时或依次加入这两种烯烃。

在本发明聚合方法中，可以在溶液、悬浮液或气相中进行聚合，可以连续地或不连续地进行聚合，例如在第一个反应器中进行悬浮聚合，随后在第二个反应器中进行气相聚合，或是在两个接续的反应器中进行气相聚合。作为一种变化，也可以在几个串联的反应器中进行聚合，第一个反应器中的温度和/或压力不同于其它反应器中的温度和/或压力。在聚合中还可以使用分子量调节剂如氢和二乙基锌。

对于悬浮聚合的情况，聚合在烃稀释剂中进行，聚合温度应使得至少80%（优选至少95%）所形成的（共）聚合物溶于其中。这类烃稀释剂可选自液态脂肪族、脂环族和芳香烃。优选的稀释剂为直链烷烃如正丁烷、正己烷和正庚烷或支链烷烃如异丁烷、异戊烷、异辛烷和2,2-二甲基丙烷，或环烷烃如环戊烷和环己烷及其混合物。温度一般至少为20℃，优选至少50℃；通常最高为200℃，优选最高为100℃。烯烃的分压常常至少为大气压力，优选 ≥ 0.4 MPa，例如 ≥ 0.6 MPa；该压力最多为5 MPa，优选 ≤ 2 MPa，例如 ≤ 1.5 MPa。

对于溶液聚合的情况，可以在上述的那些烃溶剂中进行聚合。操作温度取决于所用的烃溶剂，必须大于聚合物在该烃溶剂中的溶解温度，使得至少80%（优选至少95%）的聚合物溶于其中。而且，该温度必须足够低，以防止聚合物和/或催化体系热降解。最佳温度一般为100至200℃。烯烃的分压常常至少为大气压，优选 ≥ 0.4 MPa，例如 ≥ 0.6 MPa；该压力通常最高为5 MPa，优选 ≤ 2 MPa，例如 ≤ 1.5 MPa。作为变化，用烯烃本身作为烃稀释剂来进行聚合。在该变化中，可以在常压和常温条件下使用液态烯烃，也可以在足够的压力下通过使通常为气态的烯烃液化而使用。

对于进行气相聚合的情况，可以在流化床中进行。为此，使用包含烯烃的气流，并使其在流化床中与催化体系相接触。因此，气流的流速必须足以维持聚合物为流化态，它取决于聚合物的生成速度和催化剂的消耗速度。烯烃的分压可以低于或高于大气压，优选的分压为大气压至大约7 MPa。通常，压力为0.2至5 MPa是合适的。温度的选择并不重要，它一般为30至200℃。还可以使用对于聚合物必须是惰性的稀释气体。

本发明聚合方法特别适合于生产乙烯和丙烯的均聚物，乙烯和/或丙烯的共聚物。

下面的实施例用来说明本发明，在这些实施例中，按照本发明的方法生产了本发明的固体组分，随后用其聚合乙烯。

下面解释用于这些实施例中的符号的含义，所述参数的单位和测量这些参数的方法。

HLM1 = 聚合物于190℃的高负荷熔体流动指数，按标准ASTM

D1238在21.6 Kg下测量，单位为g / 10分钟。

α = 催化活性，以每小时每克固体组分所得聚合物克数除以以 (巴)表示的烯烃分压。

A S W = 聚合物表观比重，单位为 $g / d m^3$ ，按下述操作步骤通过自由流动来测量：通过加料斗向容积为 $50 cm^3$ 的圆筒形容器中倒入要分析的聚合物粉末，注意不要紧压，加料斗的下沿位于容器上沿的上方 $20 mm$ 处。随后称量装满粉末的容器，减去皮重，将所得结果 (以 g 为单位) 除以 50 。

M z = 用下面的关系式确定聚合物的平均分子量：

$$M z = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i}$$

其中 w_i 表示分子量为 M_i 的聚合物的重量。采用空间排阻色谱法，于 $135^\circ C$ 、1, 2, 4-三氯苯中，用 W A T E R S 公司的 150 C 型色谱测量参数 M z。

O F = 聚合物中齐聚物的分数，以每千克聚合物中齐聚物的克数表示，通过在沸腾己烷中提取 2 小时测定。

$\langle M \rangle$ = 聚合物中过渡金属 M 的含量，以 p p m 表示，用 X 射线衍射法测量。

S M D = 聚合物的标准密度，以 Kg / m^3 表示，按照标准 A S T M D 1928 测量。

S S = 固体组分的比表面，以 m^2 / g 表示，按照英国标准 B S 4359 / 1 测量。

P V = 固体组分的孔体积，以 cm^3 / g 表示，采用氮气渗透法，用 C A R L O E R B A C O 出售的孔度计测量。

M_w/M_n = 重均分子量 (M_w) 与数均分子量 (M_n) 的比值, 采用空间排阻色谱法, 于 135 °C、1, 2, 4-三氯苯中, 用 WATERS 公司的 150 C 型色谱测量。

实施例 1 (本发明)

本实施例生产的固体组分包含中性卤化金属茂、离子化剂和无机载体。它随后用于生产乙烯均聚物。

A. 制备固体组分

(a) 制备载体

将二氧化硅粉末 (平均直径 D 为 1.12 μm , 标准偏差 σ 为 3.3 μm) 与二氯化镁粉末混合, 制备载体, 其中的二氧化硅经过 600 °C、干燥空气下预活化 16 小时, 该混合物中含有 9.8% 重量的镁。在 400 °C, 氮气流下, 将该混合物于旋转炉中加热 16 小时。

(b) 制备载体 - 中性卤化金属茂二元混合物

在旋转混合器中使 3.9 g (a) 中获得的载体与 389 mg 二环戊二烯基·二氯合锆粉末混合, 在氮气下, 50 °C 旋转 10 小时, 制备混合物。在装有磁力搅拌器的容器中于 85 °C, 氮气下继续混合 5 小时。

(c) 制备载体 - 金属茂 - 离子化剂三元混合物

在装有磁力搅拌器的容器中, 于室温, 氮气下将 1.2 g (b) 中制得的粉末与 366 mg 四 (五氟苯基) 硼酸三苯基碳鎓粉末混合 20 小时。如此制得的组分包括 (% 重量) :

C l : 14.3

Z r : 1.7

M g : 4.7

比表面积 S_S 为 167，孔体积 P_V 为 1.07。

B. 聚合乙烯

向装有搅拌器的容积为 3 升的高压釜中加入 1 升异丁烷和 1 mmol 三乙基铝。将温度升至 50 °C。随后加入乙烯至压力为 1 MPa。聚合期间保持温度和乙烯压力恒定。然后加入 100 mg 于 A 中制得的固体组分。30 分钟后，使高压釜放空，冷却。回收到 123 g 聚乙烯，其特征为：

$$HLM I = 0.12$$

$$ASW = 124$$

$$SMD = 939.9$$

$$OF = 0.8$$

$$\langle Z_r \rangle = 16.5$$

$$M_z = 2313000$$

$$M_w/M_n = 7.4$$

该催化体系的活性 α 为 246。

实施例 2 (本发明)

本实施例生产的固体组分包含中性金属茂、离子化剂、无机载体和催化化合物，它随后用于生产乙烯均聚物。

A. 制备固体组分

(a) 制备催化化合物

使二乙基镁与四丁基钛按镁与钛摩尔比为 2 的用量进行反应。随后，通过使所得的反应产物与乙基二氯化铝溶液接触而使其氯化。回收得到的固体化合物中包括 (% 重量)：

$$Ti : 17.0$$

C l : 3 6 .

A l : 1 . 9

M g : 4 . 5

(b) 制备金属茂 - 载体 - 催化化合物三元混合物

在装有搅拌器的容器中, 于 6 0 °C、氮气下将 5 1 1 mg (a) 中制得的催化化合物与 3 g 实施例 1 A (b) 中制得的产物混合 1 2 小时。

(c) 制备金属茂 - 载体 - 催化化合物 - 离子化剂四元混合物

制备由 3 g (b) 中所得三元混合物粉末与 8 0 7 mg 四 (五氟苯基) 硼酸三苯基碳硼粉末形成的混合物, 将所得产物在室温氮气下维持搅拌 4 8 小时。

如此制得的固体组分包括 (% 重量) :

C l : 1 3 . 0

Z r : 1 . 8

T i : 2 . 4

A l : 0 . 3

M g : 5 . 1

其比表面积 S S 为 9 2 , 孔体积为 0 . 5 5 。

B . 聚合乙烯

向装有搅拌器的容积为 3 升的高压釜中加入 1 升异丁烷和 1 mmol 三乙基铝。将温度升至 5 0 °C。随后加入乙烯至压力为 1 M P a 。聚合期间保持温度和乙烯压力恒定。然后加入 1 0 1 mg 于 A 中制得的固体组分。3 0 分钟后, 使高压釜放空, 冷却。回收到 1 4 2 g 聚乙烯, 具有以下特征:

H L M I = 0 . 0 4

A S W = 1 6 2

S M D = 9 3 8

O F = 0 . 8

< Z r > = 1 0 . 5

< T i > = 1 5 . 6

M z = 1 4 9 5 5 0 0 0

Mw/Mn = 1 8 . 2

该催化体系的活性 α 为 2 8 2 。

实施例 3 (本发明)

本实施例生产的固体组分包含中性卤化金属茂、离子化剂和催化化合物，它随后用于生产乙烯共聚物。

A . 制备固体组分

(a) 制备金属茂 - 催化化合物二元混合物

在装有搅拌器的容器内，于 8 5 °C、氮气下将 1 . 2 g 实施例 2 A (a) 制得的化合物粉末与 5 9 0 m g 二环戊二烯基 · 二氯合锆粉末混合 4 小时。

(b) 制备金属茂 - 催化化合物 - 离子化剂三元混合物

将四 (五氟苯基) 硼酸三苯基碳磷粉末加到 (a) 中制得的粉末中，其用量为中性金属茂与离子化剂的摩尔比为 1，在装有搅拌器的容器中，在室温、氮气下将这两种粉末混合 1 6 小时。

如此制得的固体组分包括 (% 重量) :

C l : 1 3 . 7

Z r : 4 . 9

T i : 5 . 7

B . 乙烯与丁烯的共聚

向装有搅拌器的容积为 3 升的高压釜中加入 1 升异丁烷和 1 mmol 三乙基铝。将温度升至 5 0 °C。随后，充入乙烯将乙烯压力升至 1 MP a。加入 3 g 液体丁烯。在聚合期间保持温度和乙烯压力恒定。然后加入 4 9 mg A 中制得的固体组分。6 0 分钟后将高压釜放空，冷却。回收到 3 0 9 g 聚合物，具有如下特征：

H L M I = 0 . 1 1

A S W = 2 4 3

S M D = 9 3 1 . 5

O F = 0 . 5

< Z r > = 5

M z = 1 7 0 0 0 0 0

Mw/Mn = 3 2 . 0

该催化体系的活性 α 为 6 3 1。

实施例 4 (本发明)

在该实施例中，用实施例 3 的固体组分生产乙烯均聚物。

聚合乙烯

向装有搅拌器的容积为 3 升的高压釜中加入 1 升异丁烷和 1 mmol 三乙基铝。将温度升至 5 0 °C。随后充入乙烯至压力为 1 MP a。在聚合期间保持温度和乙烯压力恒定。然后加入 5 7 m g 的实施例 3 的固体组分。6 0 分钟后将高压釜放空，冷却。回收到 3 2 4 g 聚乙烯，具有下列特征：

H L M I < 0 . 1

S M D = 9 3 8

O F = 0 . 2

M z = 3 7 8 3 0 0 0

M_w/M_n = 6 0

该催化体系的活性 α 为 5 6 8。

实施例 5 (本发明)

在本实施例中生产包括中性卤化金属茂、离子化剂和无机载体的固体组分，随后将其用于乙烯共聚物的生产。

A . 制备固体组分

(a) 制备载体 - 金属茂二元混合物

于装有搅拌器的容器中制备由 1 . 2 克实施例 1 A (a) 所得的载体与 1 4 3 . 4 m g 二环戊二烯基 · 二氯合锆粉末所形成的混合物，在室温、氮气下搅拌该混合物 4 小时。

(b) 制备载体 - 金属茂 - 离子化剂三元混合物

向 (a) 中制得的粉末中加入 4 6 5 . 2 m g 四 (五氟苯基) 硼酸三苯基碳硼粉末，在装有搅拌器的容器中，于室温、氮气下将这两种粉末混合 1 6 小时。所制得的固体组分包括 (% 重量) :

C l : 1 0 . 4

Z r : 2 . 4

比表面积 SS 为 170，孔体积 PV 为 1.12。

B . 聚合乙烯

向装有搅拌器的容积为 3 升的高压釜中加入 1 升异丁烷和 1 mmol 三乙基铝。将温度升至 5 0 °C。随后充入乙烯至压力为 1 M P a。在聚合期间保持温度和乙烯压力恒定。然后加入 8 0 m g A 中所得的固

体。60分钟后将高压釜放空，冷却。回收到192g聚合物，具有如下特征：

H L M I = 0 . 1

A S W = 1 4 4

S M D = 9 4 0 . 0

O F = 0 . 7

< Z r > = 8 . 5

M z = 1 2 1 6 0 0 0

Mw/Mn = 4 . 7

该催化体系的活性 α 为 1 4 7。

实施例 6 (本发明)

本实施例生产包含中性卤化金属茂、离子化剂和无机载体的固体组分，然后用将其用于乙烯均聚物的生产。

A . 制备固体组分

(a) 制备载体

重复实施例 1 A (a) 的操作。

(b) 制备载体 - 离子化剂二元混合物

在 45 °C 最大温度下，用含有 1 . 4 1 9 1 g 四 (五氟苯基) 硼酸三苯基碳鎓的 40 ml 甲苯的溶液浸渍 3 . 8 g (a) 中制得的载体，随后在减压下蒸馏除去甲苯，直到获得粉末。

(c) 制备载体 - 离子化剂 - 中性卤化金属茂三元混合物

将 (b) 中所得粉末与 4 8 2 . 8 mg 二环戊二烯基 · 二氟合锆粉末 (前者预先经研磨在室温下于旋转混合器中) 混合 70 小时。随后，在装有磁力搅拌器的容器中于室温下研磨该固体混合物 4 小时。

B. 聚合乙烯

向装有搅拌器的容积为 3 升的高压釜中加入 1 升异丁烷和 1 mmol 三乙基铝。将温度升至 50 °C。随后加入乙烯至压力为 1 MPa。聚合期间保持温度和乙烯压力恒定。然后加入 8.3 mg A 中制得的固体组分。60 分钟后使高压釜放空并冷却。回收得到 1.30 g 聚乙烯，具有下列特征：

ASW = 2.43

该催化体系的活性 α 为 1.56。

实施例 7 (本发明)

在该实施例用在室温、氮气中贮存 6 天的实施例 6 的固体组分生产乙烯均聚物。

聚合乙烯

向装有搅拌器的容积为 3 升的高压釜中加入 1 升异丁烷和 1 mmol 三乙基铝。将温度升至 50 °C。随后充入乙烯至压力为 1 MPa。在聚合期间保持温度和乙烯压力恒定。然后加入 8.4 mg 实施例 6 的固体组分。该组分自制备后经过室温下、氮气中贮存 6 天。64 分钟后，将高压釜放空并冷却。回收得到 1.67 g 聚乙烯，该催化体系的活性 α 为 1.86。

实施例 6 和 7 的结果表明本发明组分的稳定性。

实施例 8 (本发明)

在该实施例中制备了包含中性卤化金属茂、离子化剂和无机载体的固体组分。随后将其用于生产乙烯均聚物。

A. 制备固体组分

(a) 制备载体

在旋转炉中，于 400℃、氮气中，将 9.8 g 二氧化硅粉末（平均直径 D 为 112 μm ，标准偏差 σ 为 33 μm ）与 1.2 g 无水氯化镁粉末混合 16 小时，该氧化硅粉末曾经于 600℃、氮气下预活化 6 小时。

(b) 制备载体—中性卤化金属茂二元混合物

在旋转混合器中制备由 2.6 g (a) 中所得载体与 306.2 mg 二环戊二烯基·二氯合锆粉末和 40 ml 甲苯形成的混合物。随后，在 70 至 80℃ 下减压蒸馏 2 个小时除去甲苯。然后，在 70 至 80℃ 再搅拌 5 小时，在室温下继续搅拌 66 小时，在 70 至 80℃ 继续搅拌 3 小时，该混合物保持在氮气中。

(c) 制备载体—金属茂—离子化剂三元混合物

在室温下，用含有 966 mg 四（五氟苯基）硼酸三苯基碳铈的 60 ml 甲苯的溶液浸渍 (b) 中所得固体。随后，在 30℃ 减压蒸馏，除去甲苯，收集所得固体组分，在室温下于旋转混合器中搅拌该固体组分 17 小时。

B. 聚合乙烯

向装有搅拌器的容积为 3 升的高压釜中加入 1 升异丁烷和 1 mmol 三乙基铝。将温度升至 50℃。随后充入乙烯至压力为 1 MPa。在聚合期间保持温度和乙烯压力恒定。然后加入 78 mg A 中所得固体组分。120 分钟后，使高压釜放空并冷却。回收到 213 g 聚乙烯，具有下列特征：

$$ASW = 281$$

催化体系的活性 α 为 137。

下面所述的实施例 9 为比较例，它用于说明聚合前使离子化剂与

催化体系的固体组分相结合的重要性。

实施例 9 (用于比较)

(A) 制备固体催化剂组分

重复实施例 1 中 A (a) 和 (b) 的操作, 只是不进行 (c) 操作。

B. 聚合乙烯

向装有搅拌器的容积为 3 升的高压釜中加入 1 升异丁烷和 1 mmol 三乙基铝。将温度升至 70 °C。随后充入乙烯至压力为 0.6 MPa。然后加入 87 mg A 中所得固体组分。将温度和乙烯压力保持恒定 10 分钟。随后将温度降至 50 °C, 乙烯分压升至 1 MPa。然后注入 0.002 mmol 四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓(离子化剂)。然后, 再保持后来的温度和乙烯分压恒定 30 分钟。之后, 将高压釜放空并冷却。回收到 1.14 g 聚合物, 具有下列特征:

$$HLM I = 0.07$$

$$ASW = 82$$

$$SMD = 938.3$$

$$OF = 0.8$$

$$\langle Z_r \rangle = 13.5$$

$$M_z = 1199000$$

$$M_w/M_n = 4.6$$

就聚合物的平均分子量和表观比重而言, 实施例 9 的结果与实施例 1 的结果相比, 展示了本发明带来的进步。

实施例 10 (本发明)

本实施例生产包含中性卤化金属茂、离子化剂和无机载体的固体

组分。随后将其用于生产乙烯均聚物。

A. 制备固体组分

(a) 制备载体

在旋转炉中，于 400 °C、氮气中，将 9.8 g 二氧化硅粉末（平均直径 D 为 1.12 μm ，标准偏差 σ 为 3.3 μm ）与 1.2 g 无水氯化镁粉末混合 16 小时，该氧化硅粉末曾经于 600 °C、氮气下预活化 6 小时。

(b) 制备载体 - 中性卤化金属茂二元混合物

在旋转混合器中制备由 2.0 g (a) 中所得载体与 239.7 mg 二环戊二烯基·二氯合锆粉末和 20 ml 甲苯形成的混合物。随后，在 70 °C 下减压蒸馏 45 分钟除去甲苯。然后，在 70 °C 再搅拌 10 分钟，收集固体，立即进行下述步骤 (c)。

(c) 制备载体 - 金属茂 - 离子化剂三元混合物

在室温下用包含 750 mg 四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓和 20 ml 甲苯的溶液浸渍步骤 (b) 所得固体。随后，在室温下减压蒸馏除去甲苯，收集固体组分。

B. 聚合乙烯

向装有搅拌器的容积为 3 升的高压釜中加入 1 mmol 三甲基铝和 1 升异丁烷。将温度升至 50 °C。随后充入氢至分压为 0.17 MPa，然后充入乙烯至压力为 1 MPa。在聚合期间保持温度、乙烯压力和氢气压力恒定。然后加入 66 mg A 中所得固体组分。60 分钟后，使高压釜放空并冷却。收集到 197 g 聚乙烯，没有观察到在聚合反应器内壁形成结垢。催化体系的活性 α 为 299。