[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08F 10/02
C08F 2/34
C08F 4/647

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03824621.X

[43] 公开日 2005 年 10 月 26 日

[11] 公开号 CN 1688619A

[22] 申请日 2003.1.16 [21] 申请号 03824621.X
[30] 优先权
[32] 2002.10.24 [33] US [31] 10/279,646
[86] 国际申请 PCT/US2003/001576 2003.1.16
[87] 国际公布 WO2004/037873 英 2004.5.6
[85] 进入国家阶段日期 2005.4.25
[71] 申请人 伊斯曼化学公司
地址 美国田纳西州
[72] 发明人 D·K·法雷尔 K·A·多利
G·E·穆尔 L·A·诺布尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 郜 红 段晓玲

权利要求书 1 页 说明书 22 页

[54] 发明名称 乙烯及其共聚物的聚合方法

[57] 摘要

本发明提供一种生产聚乙烯和乙烯与至少一种其它烯烃的共聚物的连续气相聚合方法，其中采用规定数量的非芳族卤化烃来提高含钛、锆和/或铪齐格勒－纳塔催化剂的活性。

ISSN1008-4274

1. 一种提高乙烯或者乙烯与至少一种或多种其它烯烃聚合的连续气相方法中催化剂活性的方法，包括：在聚合条件下使乙烯或者乙烯和至少一种或多种其它烯烃与包含至少一种选自钛、锆、铪及其混合物的过渡金属组分和助催化剂组分的齐格勒-纳塔催化剂，以及至少一种或多种非芳族卤化烃进行接触，其中至少一种或多种非芳族卤化烃按照 0.2:1～约 3:1 的非芳族卤化烃与齐格勒-纳塔催化剂的过渡金属组分之间的摩尔比加入。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述非芳族卤化烃选自二氯甲烷；氯仿；四氯化碳；氯氟甲烷；氯二氟甲烷；二氯二氟甲烷；氟二氯甲烷；氯三氟甲烷；氟三氯甲烷；1,2-二氯乙烷；1,2-二溴乙烷；1,1,1,2-四氯乙烷；2-氯-1,1,1-三氟乙烷；1,1-二氯-2,2-二氟乙烷；1,2-二氯-1,2-二氟乙烷；六氟乙烷和六氯乙烷。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述非芳族卤化烃选自氯仿和氟三氯甲烷。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述非芳族卤化烃与齐格勒-纳塔催化剂的过渡金属组分之间的摩尔比介于约 0.2:1～约 2:1。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述非芳族卤化烃与齐格勒-纳塔催化剂的过渡金属组分之间的摩尔比介于约 0.5:1～约 1.5:1。

6. 一种提高乙烯或者乙烯与至少一种或多种其它烯烃聚合的连续气相方法中催化剂活性的方法，该方法包括：在聚合条件下使乙烯或者乙烯和至少一种或多种其它烯烃与包含至少一种选自钛、锆、铪及其混合物的过渡金属组分和助催化剂组分的齐格勒-纳塔催化剂，以及至少一种或多种非芳族卤化烃进行接触，其中至少一种或多种非芳族卤化烃按照 0.2:1～约 3:1 的非芳族卤化烃与齐格勒-纳塔催化剂的过渡金属组分之间的摩尔比加入；其中催化剂活性在这一范围比在这一范围以外实施该方法有所提高。

7. 权利要求 1、4、5 或 6 的方法，其中所述非芳族卤化烃是氯仿。

8. 权利要求 1、4、5 或 6 的方法，其中所述过渡金属组分是钛。

9. 权利要求 8 的方法，其中所述非芳族卤化烃是氯仿。

乙烯及其共聚物的聚合方法

技术领域

本发明涉及生产聚乙烯和乙烯与至少一种其它烯烃的共聚物的连续气相聚合方法，包括：向聚合介质中引入乙烯或者乙烯与其它烯烃、含至少一种选自钛、锆、铪或其混合物的过渡金属组分、助催化剂组分的齐格勒-纳塔催化剂以及至少一种或多种非芳族卤化烃，其中至少一种或多种非芳族卤化烃按照 0.2:1～约 3:1 的非芳族卤化烃与齐格勒-纳塔催化剂的过渡金属组分之间的摩尔比加入。更具体地说，本发明涉及通过加入至少一种非芳族卤化烃来提高齐格勒-纳塔催化剂活性的方法，其中至少一种或多种非芳族卤化烃按照 0.2:1～约 3:1 的非芳族卤化烃与齐格勒-纳塔催化剂的过渡金属组分之间的摩尔比加入，其中催化剂活性在这一范围比在这一范围以外实施该方法有所增加。

背景技术

卤化烃配合齐格勒-纳塔催化剂用于生产聚乙烯的应用公开在美国专利 5,863,995; 5,990,251; 4,657,998 和 3,354,139 中。大致地说，文中公开，卤化烃可降低乙烷生成速率、控制聚乙烯的分子量、生产出具有宽分子量分布的聚乙烯，或提供其它效应。

在美国专利 5,990,251 中公开，卤化烃被用于以钛基齐格勒-纳塔催化剂生产聚乙烯的聚合方法中，以提高催化剂在聚合中的活性。还公开，卤化烃必须按照 0.001～0.15 的卤化烃与齐格勒-纳塔催化剂的钛之间摩尔比的数量存在。另外，还公开，当卤化烃与钛之间的摩尔比过高时，在连续聚合方法中催化剂的活性改变得不明显或者明显降低。还指出，当该摩尔比过低时，催化剂活性没有实质性改变。

在美国专利 5,863,995 中，提到一种在采用含钛齐格勒-纳塔催化剂和规定数量卤化烃生产聚乙烯的方法中的催化活性。该专利宣称，卤化烃以 0.01～1.8 的卤化烃与钛之间的摩尔比存在。还指出，该规定数量的卤化烃未造成催化剂平均活性的显著改变。

在美国专利 3,354,139 中公开卤化烃与齐格勒-纳塔催化剂配合使用以控制按溶液或淤浆聚合方法制备的聚乙烯的分子量。

在美国专利 4,657,998 中公开一种催化剂体系，它包含含钛催化剂组分、异戊二烯基铝和卤化烃，用于生产具有宽分子量分布的聚乙烯。

在本发明中，本申请人出乎意料地发现，在一种生产聚乙烯和乙烯与至少一种其它烯烃的共聚物的连续气相聚合方法中，该方法包括向聚合介质中引入乙烯或者乙烯与至少一种其它烯烃、包含至少一种选自钛、锆、铪或其混合物的过渡金属组分、助催化剂组分的齐格勒-纳塔催化剂，和至少一种或多种非芳族卤化烃，其中至少一种或多种非芳族卤化烃按照约 0.2:1～约 3:1 的非芳族卤化烃与齐格勒-纳塔催化剂的过渡金属组分之间的摩尔比加入，催化剂活性比在这一范围以外实施该方法有所提高。本申请人还出乎意料地发现，当连续方法过渡到这一摩尔比范围时，活性提高之前可能首先经历一段催化活性降低时期。

发明概述

在本发明的第一种实施方案中，提供一种提高乙烯或者乙烯与至少一种或多种其它烯烃聚合的连续气相方法中催化剂活性的方法。该方法包括:在聚合条件下使乙烯或者乙烯和至少一种或多种其它烯烃与包含至少一种选自钛、锆、铪及其混合物的过渡金属组分和助催化剂组分的齐格勒-纳塔催化剂，以及至少一种或多种非芳族卤化烃进行接触，其中至少一种或多种非芳族卤化烃按照 0.2:1～约 3:1 的非芳族卤化烃与齐格勒-纳塔催化剂的过渡金属组分之间的摩尔比加入。

在本发明的另一种实施方案中，提供一种提高乙烯或者乙烯与至少一种或多种其它烯烃聚合的连续气相方法中催化剂活性的方法。该方法包括:在聚合条件下使乙烯或者乙烯和至少一种或多种其它烯烃与包含至少一种选自钛、锆、铪及其混合物的过渡金属组分和助催化剂组分的齐格勒-纳塔催化剂，以及至少一种或多种非芳族卤化烃进行接触，其中至少一种或多种非芳族卤化烃按照 0.2:1～约 3:1 的非芳族卤化烃与齐格勒-纳塔催化剂的过渡金属组分之间的摩尔比加入;其中催化剂活性在这一范围比在这一范围以外实施该方法有所提高。

上述以及其它目的，在本领域技术人员研读了本说明书以后将变得更加清楚。

发明详述

在本发明的这两种实施方案中，提供一种提高乙烯或者乙烯与至少一种或多种其它烯烃聚合的连续气相方法中催化剂活性的方法。该方法包括：在聚合条件下使乙烯或者乙烯和至少一种或多种其它烯烃与包含至少一种选自钛、锆、铪及其混合物的过渡金属组分和助催化剂组分的齐格勒-纳塔催化剂，以及至少一种或多种非芳族卤化烃进行接触，其中至少一种或多种非芳族卤化烃按照 0.2:1～约 3:1 的非芳族卤化烃与齐格勒-纳塔催化剂的过渡金属组分之间的摩尔比加入。

生产乙烯以及乙烯与至少一种其它烯烃的连续气相聚合方法可采用任何适当连续气相聚合方法实施。这些方法的类型和操作聚合反应器的措施是熟知的并详尽描述在美国专利 3,709,853; 4,003,712; 4,011,382; 4,012,573; 4,302,566; 4,543,399; 4,882,400; 5,352,749 和 5,541,270 中。这些专利公开气相聚合方法，其中聚合区或者利用机械手段进行搅拌，或者利用气相单体和稀释剂的连续流动实现流化。在此将这些专利的全部内容收作参考。

本发明聚合方法是在连续气相方法，例如，气相流化床方法中进行的。用于本发明方法的流化床反应器通常包含反应区和所谓的减速区。反应区包含由不断长大的聚合物颗粒、长成的聚合物颗粒和少量催化剂颗粒组成的床层，该床层在气相单体和稀释剂穿过反应区的连续流动作用下流化，从而除去聚合反应热。任选地，可将一部分循环气冷却并压缩成液体，以便增加再次进入反应区时循环气流的除热能力。合适的气流速率可利用简单实验很快加以确定。气相单体向循环气流中的补加速率等于粒状聚合物产物和与之相联系的单体被从反应器中抽出的速率，同时调节通过反应器的气体的组成以维持反应器内气相组成基本上处于稳态。离开反应区的气体被送至减速区，在此，所夹带的颗粒被除掉。较细的夹带颗粒和粉尘则可在旋风分离器和/或细过滤器中除掉。气体在压缩机中经压缩，送过热交换器，在其中除去聚合反应热和压缩热，随后返回到反应区。

更详细地说，该气相方法的反应器温度介于约 30℃～约 130℃。一般而言，反应器温度在考虑到聚合物产物在反应器中的烧结温度的最高允许温度下。

本发明方法适合乙烯的聚合以及乙烯与至少一种或多种其它烯烃之间的共聚。其它烯烃，例如，可包含 3～16 个碳原子。这里包括乙

烯均聚物和乙烯与其它烯烃的共聚物。共聚物包括乙烯与至少一种烯烃的共聚物，其中乙烯含量占全部所涉及单体的至少约 50 重量%。这里可使用的示例性的烯烃是丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯、1-癸烯、1-十二碳烯等。这里还可以使用的是在聚合介质中原位形成的非共轭二烯和烯烃。当烯烃是在聚合介质中原位生成时，可能生成含有长支链的乙烯共聚物。

本发明的聚合反应在含有至少一种选自钛、锆、铪或其混合物的过渡金属组分和助催化剂的齐格勒-纳塔催化剂存在下实施。在本发明方法中，催化剂组分可以任何本领域已知的方式引入。例如，催化剂组分可以溶液、淤浆或干自由流动粉末的形式直接引入到流化床反应器中。催化剂也可以减活催化剂形式或者以通过至少一种过渡金属组分与一种或多种烯烃在助催化剂存在下接触而获得的预聚物形式使用。齐格勒-纳塔催化剂可任选地包含镁和/或氯。此种含镁和氯的催化剂可采用本领域公知的任何方式制备。

本发明方法中使用的齐格勒-纳塔催化剂的助催化剂组分可以是任何有机金属化合物或其混合物，只要能激活乙烯均聚物和共聚物聚合中齐格勒-纳塔催化剂的钛、锆或铪组分。特别是，与钛、锆或铪组分起反应的有机金属助催化剂化合物包含选自《Chemical and Engineering News》63(5)，27,1985 中发表的元素周期表族 1、2、11、12、13 和/或 14 的金属。在此种格式中，族用 1～18 的数字标出。此种金属的例子是锂、镁、铜、锌、铝、硅等及其混合物。

这里优选使用以下有机铝化合物，例如，三烷基铝化合物和二烷基铝一卤化物。例子包括三甲基铝、三乙基铝、三己基铝、二甲基铝的氯化物和二乙基铝的氯化物。

钛、锆、铪或其混合物，齐格勒-纳塔催化剂的诸组分，包括或不包括助催化剂，可沉积在载体上。在如此实施中，作为载体可采用任何本领域公知的催化剂载体化合物。示例性的载体是氧化镁、卤氧化镁和卤化镁，特别是氯化镁。该催化剂，不论带或不带载体，都可被承载在固体多孔载体上，例如，在二氧化硅、氧化铝等上。

齐格勒-纳塔催化剂除了钛、锆、铪或其混合物诸组分以及有机金属助催化剂组分之外还可包含传统组分。例如，可加入本领域公知的任何内或外电子给体等。

齐格勒-纳塔催化剂可采用本领域公知的任何方法制备。该催化剂可以是溶液、淤浆或干自由流动粉末的形式。齐格勒-纳塔催化剂的用量是足以允许生产所需数量聚合材料的数量。

聚合反应在非芳族卤化烃的存在下实施，该非芳族卤化烃按照0.2:1～约 3:1 的非芳族卤化烃与齐格勒-纳塔催化剂的钛、锆或铪过渡金属组分之间的摩尔比加入。优选的是，非芳族卤化烃按照 0.2:1～约 2:1 的上述摩尔比加入。最优选的是，非芳族卤化烃按照 0.5～约 1.5 的上述摩尔比加入。另一非芳族卤化烃的加入量范围是包括下限和上限范围的全部组合的摩尔比，其中下限范围是下列当中任何一个：0.2:1、0.3:1、0.4:1、0.5:1、0.6:1、0.7:1、0.8:1、0.9:1、1:1、1.1:1、1.2:1 和 1.3:1，同时上限范围是下列当中任何一个：1.5:1、1.7:1、2:1、2.2:1、2.4:1、2.5:1、2.7:1、3.0:1、3.2:1、3.5:1。

任何非芳族卤化烃都可在本发明方法中使用。如果需要的话，可使用多于一种非芳族卤化烃。此类非芳族卤化烃的典型是具有 1～12 个碳原子的单卤素和多卤素取代的脂族烃和脂环烃。合适的非芳族卤化烃是氟甲烷；氯甲烷；溴甲烷；碘甲烷；二氟甲烷；二氯甲烷；二溴甲烷；二碘甲烷；氯仿；溴仿；碘仿；四氯化碳；四溴化碳；四碘化碳；溴氟甲烷；溴氯甲烷；溴碘甲烷；氯氟甲烷；氯碘甲烷；氟碘甲烷；溴二氟甲烷；溴二氯甲烷；溴二碘甲烷；氯二氟甲烷；氯二溴甲烷；氯二碘甲烷；氟二氯甲烷；氟二溴甲烷；氟二碘甲烷；碘二氟甲烷；碘二氯甲烷；碘二溴甲烷；溴三氟甲烷；溴三氯甲烷、溴三碘甲烷；氯三氟甲烷；氯三溴甲烷；氯三碘甲烷；氟三氯甲烷；氟三溴甲烷；氟三碘甲烷；碘三氟甲烷；碘三氯甲烷；碘三溴甲烷；氟乙烷；氯乙烷；溴乙烷；碘乙烷；1,1-二氟乙烷；1,1-二氯乙烷；1,1-二溴乙烷；1,1-二碘乙烷；1,2-二氟乙烷；1,2-二氯乙烷；1,2-二溴乙烷；1,2-二碘乙烷；1-溴-1-氟乙烷；1-溴-1-氯乙烷；1-溴-1-碘乙烷；1-氯-1-氟乙烷；1-氯-1-碘乙烷；1-氟-1-碘乙烷；1-溴-2-氟乙烷；1-溴-2-氯乙烷；1-溴-2-碘乙烷；1-氯-2-氟乙烷；1-氯-2-碘乙烷；1-氟-2-碘乙烷；1,1,1-三氟乙烷；1,1,1-三氯乙烷；1,1,1-三溴乙烷；1,1,1-三碘乙烷；1,1,2-三氟乙烷；1,1,2-三氯乙烷；1,1,2-三溴乙烷；1,1,2-三碘乙烷；1-溴-1,1-二氟乙烷；1-溴-1,1-二氯乙烷；1-溴-1,1-二碘乙烷；1-氯-1,1-二氟乙烷；1-氯-1,1-二溴乙烷；1-氯-1,1-二碘乙烷；1-氟-1,1-二氯乙烷；1-氟-1,1-二溴乙烷；1-氟-

1,2-二碘乙烷;1-碘-1,1-二氟乙烷;1-碘-1,1-二氯乙烷;1-碘-1,1-二溴乙烷;1-溴-1,2-二氟乙烷;1-溴-1,2-二氯乙烷;1-溴-1,2-二碘乙烷;1-氯-1,2-二氟乙烷;1-氯-1,2-二溴乙烷;1-氯-1,2-二碘乙烷;1-氟-1,2-二氯乙烷;1-氟-1,2-二溴乙烷;1-氟-1,2-二碘乙烷;1-碘-1,2-二氟乙烷;1-碘-1,2-二氯乙烷;1-碘-1,2-二溴乙烷;2-溴-1,1-二氟乙烷;2-溴-1,1-二氯乙烷;2-溴-1,1-二碘乙烷;2-氯-1,1-二氟乙烷;2-氯-1,1-二溴乙烷;2-氯-1,1-二碘乙烷;2-碘-1,1-二氟乙烷;2-碘-1,1-二氯乙烷;2-碘-1,1-二溴乙烷;1,1,1,2-四氟乙烷;1,1,1,2-四氯乙烷;1,1,1,2-四溴乙烷;1,1,1,2-四碘乙烷;1,1,2,2-四氟乙烷;1,1,2,2-四氯乙烷;1,1,2,2-四溴乙烷;1,1,2,2-四碘乙烷;2-溴-1,1,1-三氟乙烷;2-溴-1,1,1-三氯乙烷;2-溴-1,1,1-三碘乙烷;2-氯-1,1,1-三氟乙烷;2-氯-1,1,1-三溴乙烷;2-氯-1,1,1-三碘乙烷;2-氟-1,1,1-三氯乙烷;2-氟-1,1,1-三溴乙烷;2-氟-1,1,1-三碘乙烷;2-碘-1,1,1-三氟乙烷;2-碘-1,1,1-三氯乙烷;2-碘-1,1,1-三溴乙烷;1,1-二溴-2,2-二氟乙烷;1,1-二溴-2,2-二氯乙烷;1,1-二溴-2,2-二碘乙烷;1,1-二氯-2,2-二氟乙烷;1,1-二氯-2,2-二碘乙烷;1,1-二氟-2,2-二碘乙烷;1,2-二溴-1,2-二氟乙烷;1,2-二溴-1,2-二氯乙烷;1,2-二溴-1,2-二碘乙烷;1,2-二氯-1,2-二氟乙烷;1,2-二氯-1,2-二碘乙烷;1,2-二氟-1,2-二碘乙烷;2-溴-2-氯-1,1,1-三氟乙烷;六氟乙烷;六氯乙烷;氯五氟乙烷;碘五氟乙烷;1,2-二溴四氯乙烷;氟乙烯;氯乙烯;溴乙烯;碘乙烯;1,1-二氟乙烯;1,1-二氯乙烯;1,1-二溴乙烯;1,1-二碘乙烯;1,1,2-三氟乙烯;1,1,2-三氯乙烯;1,1,2-三溴乙烯;1,1,2-三碘乙烯;1,1,2,2-四氟乙烯;1,1,2,2-四氯乙烯;1,1,2,2-四溴乙烯;1,1,2,2-四碘乙烯;1-溴-1,2,2-三氟乙烯;1-溴-1,2,2-三氯乙烯;1-溴-1,2,2-三碘乙烯;1-氯-1,2,2-三氟乙烯;1-氯-1,2,2-三溴乙烯;1-氯-1,2,2-三碘乙烯;1-氟-1,2,2-三氯乙烯;1-氟-1,2,2-三溴乙烯;1-氟-1,2,2-三碘乙烯;1-碘-1,2,2-三氟乙烯;1-氟-1,2,2-三碘乙烯;1-碘-1,2,2-三氯乙烯;1-碘-1,2,2-三溴乙烯;1,1-二溴-2,2-二氟乙烯;1,1-二溴-2,2-二氯乙烯;1,1-二溴-2,2-二碘乙烯;1,1-二氯-2,2-二氟乙烯;1,1-二氯-2,2-二碘乙烯;1,1-二氟-2,2-二碘乙烯;1,2-二溴-1,2-二氟乙

烯；1，2-二溴-1，2-二氯乙烯；1，2-二溴-1，2-二碘乙烯；1，2-二氯-1，2-二氟乙烯；1，2-二氯-1，2-二碘乙烯；1，2-二氟-1，2-二碘乙烯；1-氟丙烷；1-溴丙烷；1-氯丙烷；1-碘丙烷；2-氟丙烷；2-溴丙烷；2-氯丙烷；2-碘丙烷；1，3-二氟丙烷；1，3-二溴丙烷；1，3-二氯丙烷；1，3-二碘丙烷；1-氟丁烷；1-溴丁烷；1-氯丁烷；1-碘丁烷；2-氟丁烷； 2-溴丁烷；2-氯丁烷；2-碘丁烷；1-氟-2-甲基丙烷；1-溴-2-甲基丙烷；1-氯-2-甲基丙烷；1-碘-2-甲基丙烷；2-氟-2-甲基丙烷；2-溴-2-甲基丙烷；2-氯-2-甲基丙烷；2-碘-2-甲基丙烷；1-氟戊烷；1-溴戊烷；1-氯戊烷；1-碘戊烷；2-氟戊烷；2-溴戊烷；2-氯戊烷；2-碘戊烷；3-氟戊烷；3-溴戊烷；3-氯戊烷；3-碘戊烷；1-氟-2-甲基-丁烷；1-溴-2-甲基-丁烷；1-氯-2-甲基-丁烷；1-碘-2-甲基-丁烷；1-氟-3-甲基-丁烷；1-溴-3-甲基-丁烷；1-氯-3-甲基-丁烷；1-碘-3-甲基-丁烷；2-氟-2-甲基-丁烷；2-溴-2-甲基-丁烷；2-氯-2-甲基-丁烷；2-碘-2-甲基-丁烷；1-氟-2，2-二甲基丙烷；1-溴-2，2-二甲基丙烷；1-氯-2，2-二甲基丙烷；1-碘-2，2-二甲基丙烷；六氟丙烯；六氯丙烯；全氟-2-甲基-2-戊烯；全氟丙基氯；全氟异丙基氯；全氟丙基碘；全氟异丙基碘；1，2-二溴六氟丙烷；全氟戊烷；全氟己烷；氯环丙烷；五氯环丙烷；氯环丁烷；氯环戊烷；氯环己烷；1，1-二氯环丁烷；1，1-二氯环戊烷；1，1-二氯环己烷；顺式-1，2-二氯环丁烷；顺式-1，2-二氯环戊烷；顺式-1，2-二氯环己烷；顺式-1，2-二氯环丁烷；反式-1，2-二氯环戊烷；反式-1，2-二氯环己烷；α-1，2，3，4，5，6-六氯环己烷；四氯环丙烷等。

也适合用于本发明方法的是任何饱和卤化烃或其混合物。

优选用于本发明方法的是二氯甲烷；二溴甲烷；氯仿；四氯化碳；溴氯甲烷；氯氟甲烷；溴二氯甲烷；氯二氟甲烷；氟二氯甲烷；氯三氟甲烷；氟三氯甲烷；1，2-二氯乙烷；1，2-二溴乙烷；1-氯-1-氟乙烷；1-氯-1，1-二氟乙烷；1-氯-1，2-二氟乙烷；2-氯-1，1-二氟乙烷；1，1，1，2-四氟乙烷；1，1，1，2-四氯乙烷；2-氯-1，1，1-三氟乙烷；1，1-二氯-2，2-二氟乙烷；1，2-二氯-1，2-二氟乙烷；六氟乙烷；六氯乙烷；氯五氟乙烷和1，2-二溴四氯乙烷。

更优选用于本发明方法的是二氯甲烷；氯仿；四氯化碳；氯氟甲烷；氯二氟甲烷；二氯二氟甲烷；氟二氯甲烷；氯三氟甲烷；氟三氯甲烷；1，2-二氯乙烷；1，2-二溴乙烷；1，1，1，2-四氯乙烷；2-氯-1，1，1-三

氟乙烷;1,1-二氯-2,2-二氟乙烷;1,2-二氯-1,2-二氟乙烷;六氟乙烷和六氯乙烷。

最优选用于本发明方法的是氯仿。

非芳族卤化烃可单独或者以其混合物的形式使用。

非芳族卤化烃可直接加入到聚合介质中，或者稀释在液态烃如烷烃，例如，丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、己烷、环己烷、庚烷、辛烷等当中再加入。非芳族卤化烃可采用任何方法在任何一点原封地加入到聚合介质中。

在本发明方法的聚合反应实施中，可加入烯烃聚合方法中通常使用的其它传统添加剂。

任何传统添加剂都可加入到本发明获得的聚乙烯中。添加剂的例子包括成核剂、热稳定剂，酚类-、硫类-和磷类-抗氧化剂，润滑剂、抗静电剂、分散剂、铜中毒抑制剂(opper harm inhibitor)、中和剂、发泡剂、增塑剂、消泡剂、阻燃剂、交联剂、流动改进剂如过氧化物，紫外光吸收剂、光稳定剂、耐天候稳定剂、焊缝强度改进剂、滑爽剂、抗粘连剂、消雾剂、染料、颜料、天然油、合成油、蜡、填料和橡胶等成分。

本发明聚乙烯可采用本领域公知的任何技术制成薄膜。例如，薄膜可采用熟知的流延薄膜、吹塑薄膜和挤出涂布技术来生产。

再者，聚乙烯可采用任何熟知的技术制成其它制品，例如，模塑制品。

本发明通过以下实施例将更容易理解。当然，一旦本发明被全面揭示后，还有许多其它对于本领域技术人员来说显而易见的本发明形式，因此应理解，这些实施例仅为说明的目的给出，不应视为对本发明的任何限制。

实施例

在下面的实施例中，采用以下列出的试验程序来评估聚乙烯的分析性质和评估实施例薄膜的物理性能。

a)密度，按照 ASTM D-4883 从根据 ASTM D1928 制备的样品上测得;

b)熔融指数(MI)，I_2是根据 ASTM D-1238，条件 E，在 190℃进行测定并以 dg/min 为单位表示来确定的;

c)高载荷熔融指数(HLMI),I_{21},是根据 ASTM D-1238,条件 F,在10倍于上面的熔融指数试验中采用的重量的条件下测定的;

d)熔体流动比(MFR)=I_{21}/I_2或高载荷熔融指数、熔融指数;以及

e)产物中的残留钛含量。产物中残留钛含量采用 X-射线荧光光谱术(XRF)使用 Philips Sequential X-Ray Spectrometer Model PW 1480 测定。待评估的聚合物样品被压塑成直径约 43 mm 的圆形板以便适配到光谱仪的样品台上,厚度介于 3~5 mm,并具有光滑平坦的表面。该模塑试样随后被放在 XRF 装置中,并测定样品中的钛产生的 x-射线荧光。随后根据校正曲线确定残留钛含量,该曲线是根据含有已知数量钛的聚乙烯校正样品的测定值获得的。残留钛含量以相对于聚合物基质的 ppm 表示。

f)催化剂或预聚物的生产能力是每千克加入到反应器中的催化剂或预聚物生产的聚乙烯千克数的比值。

g)催化剂的活性用每毫摩尔钛每反应 1 小时和每 0.1MPa 乙烯分压下的聚乙烯克数[g PE.(mM Ti)$^{-1}$.h^{-1}.(0.1 MPa)$^{-1}$]表示。

这里的实施例 1~12 中使用的齐格勒-纳塔催化剂的过渡金属组分是按照欧洲专利申请 EP 0 703 246 A1 中的实施例 1-a 制备的。齐格勒-纳塔催化剂以预聚物形式使用,并按照欧洲专利申请 EP 0 703 246 A1 中的实施例 1-b 制备。

催化剂的制备

4.6 m^3 正己烷、5.5 kg 碘、3160 mol 镁、29 mol 异丁醇、60 mol 四正丙醇钛和 60 mol 氯化正丁烷被引入到配备以 150 rpm 转动的机械搅拌系统的 10 m^3 反应器中。随后,反应器加热到 85℃,直至开始反应,然后至 80℃。在此温度,400 mol 四氯化钛、340 mol 四正丙醇钛被引入到反应器中,然后在 240 min 内加入 4700 mol 氯化正丁烷。如此获得的混合物随后在 80℃维持搅拌 2 h。于是,获得一种在正己烷中的悬浮体形式的催化剂。

如此获得的齐格勒-纳塔催化剂以预聚物形式使用,预聚物的制备过程如下:

预聚物的制备

15.1 m^3 正己烷、142 mol 三正辛基铝和一定数量含有 142 mol 钛的以前制备的催化剂被引入到 26.6 m^3 保持在氮气氛下的不锈钢反应器

中，其中反应器备有以 65 rpm 旋转的搅拌装置并加热到 70℃。随后，向其中引入氢气以获得 0.1 MPa 的分压，并以 617 kg/h 的稳定流动速率引入乙烯达 8 小时 15 分钟。在此时间的终点，反应器排气并将其内部物料转移到机械搅拌下的蒸发器中，在该蒸发器中正己烷被加热到 70℃的循环氮气带出。于是获得 5,090 kg 预聚物，含有 35.7 g 聚乙烯/mmol 钛。

在实施例 1～11 中，获得一种含有约 35.7 g 聚乙烯/mmol 钛的预聚物，其中三正辛基铝(TnOA)与钛之间的摩尔比为约 1.0。

这里在实施例 1～5 中采用的连续聚合方法是在一种气相聚合用流化床反应器中进行的，它由直径 0.74 m 和高 7 m 的立式圆筒，其上安装一个减速室组成。反应器下部备有流化格栅，并带有循环气用的外部管线，将减速室顶部与反应器下部在流化格栅下面一点相连。循环管线备有循环气用压缩机和传热装置如热交换器。具体地说，供应作为穿过流化床层的气态反应混合物的主要组分的乙烯、1-己烯、氢和氮的管线向循环管线中进料。

在流化格栅上方，反应器包括介于约 270 kg～450 kg 的流化床层，该床层由重均直径约 0.7 mm 的颗粒组成的线型低密度聚乙烯粉末构成。包含乙烯、1-己烯、氢、氮和少量其它组分的气态反应混合物在约 290 psig(2.0 MPa)～约 300 psig(2.1 MPa)压力下以约 1.7 英尺每秒钟(52 cm/s)的上升流化速度穿过流化床层。聚合物产物断断续续地从反应器中移出。

在实施例 1～5 中，催化剂断断续续地引入到反应器中，该催化剂包含镁、氯和钛并被预先转化为预聚物，如上所述，含有约 35.7 g 聚乙烯/mmol 钛和一定数量三正辛基铝(TnOA)，使得摩尔比 Al/Ti 等于约 1.0。调节预聚物向反应器中引入的速率，以达到所要求的生产速率。聚合反应期间，三乙基铝(TMA)的正己烷溶液以约 2 wt%的浓度从位于传热装置下游的一点连续引入到用于循环气态反应混合物的管线中。TMA 的进料速率被表示为 TMA 与钛之间的摩尔比(TMA/Ti)并定义为 TMA 进料速率(以每小时的 TMA 摩尔数表示)与预聚物进料速率(以每小时钛的摩尔数表示)的比值。同时，四氢呋喃(THF)的正己烷溶液以约 1 wt%的浓度连续引入到用于循环气态反应混合物的管线中。THF 的进料速率用 THF 与钛的摩尔比(THF/Ti)表示，并定义为 THF 进料速率

(以每小时的 THF 摩尔数表示)与预聚物进料速率(以每小时钛的摩尔数表示)之间的比值。一氧化二氮(N_2O)以气态加入到用于循环气态反应混合物的管线中。N_2O 在气相聚合介质中的浓度以 ppm(体积)为单位表示。

在实施例 1～5 中，氯仿($CHCl_3$)的正己烷溶液以约 0.5 wt%的浓度连续引入到用于循环气态反应混合物的管线中。$CHCl_3$ 的进料速率表示为 $CHCl_3$ 与钛之间的摩尔比($CHCl_3$/Ti)表示，并定义为 $CHCl_3$ 进料速率(以每小时的 $CHCl_3$ 的摩尔数表示)与预聚物进料速率(以每小时钛的摩尔数表示)之间的比值。$CHCl_3$ 以在正己烷中的溶液形式加入到用于循环气态反应混合物的管线中。

实施例 1(对比例)

连续气相工艺条件在表 1 中给出，而树脂性质则在表 2 中给出。摩尔比 TMA/Ti 是 7。摩尔比 $CHCl_3$/Ti 是 0.1。摩尔比 THF/Ti 是 0.3。一氧化二氮(N_2O)在聚合介质中的浓度是 246 ppm(体积)。1-己烯被用作共聚单体。在此种条件下，不含团块的聚乙烯以 1901b/h(86 kg/h)的速率从反应器中抽出。预聚物的生产能力是 136 kg 聚乙烯/kg 预聚物，对应于 112[g PE.$(mM\ Ti)^{-1}.h^{-1}.(0.1\ MPa)^{-1}$]的活性。

该聚乙烯的密度是 0.916 g/cc;熔融指数 $MI_{2.16}$, I_2, 1.0 dg/min;熔体流动比 I_{21}/I_2 是 27。

实施例 2

连续气相工艺条件在表 1 中给出，而树脂性质则在表 2 中给出。摩尔比 TMA/Ti 是 7。摩尔比 THF/Ti 是 0.3。一氧化二氮(N_2O)在聚合介质中的浓度是 315 ppm(体积)。1-己烯被用作共聚单体。摩尔比 $CHCl_3$/Ti 从 0.1 一步增加到 2.0。在摩尔比 $CHCl_3$/Ti 提高之前，催化剂的平均活性是 112[g PE.$(mM\ Ti)^{-1}.h^{-1}.(0.1\ MPa)^{-1}$]。摩尔比 $CHCl_3$/Ti 提高产生的效果是催化剂活性损失 3 h 的时间，随后在下一个 15 h 连续操作期间催化剂活性又持续增加。从 $CHCl_3$/Ti 一步提高到 2:1 的比值算起到催化活性达到稳态的过渡经历了约 18 h。摩尔比 $CHCl_3$/Ti 过渡到 2 以后，聚合过程在就反应区内气相组成而言基本稳态的条件下又运行了 19 h。在此种连续气相工艺条件下，不含团块的聚乙烯以 218 1b/h(98.9 kg/h)的平均速率从反应器中抽出。预聚物的生产能力是 269 kg 聚乙烯/kg 预聚物，对应于 240[g PE.$(mM\ Ti)^{-}$

$^{-1}.h^{-1}.(0.1\ MPa)^{-1}$]的活性。

该聚乙烯的密度是 0.917 g/cc;熔融指数 $MI_{2.16}$, I_2, 0.8 dg/min;熔体流动比 I_{21}/I_2 是 27。

实施例 3

连续气相工艺条件在表 1 中给出，而树脂性质则在表 2 中给出。摩尔比 TMA/Ti 是 7。摩尔比 THF/Ti 是 0.3。一氧化二氮(N_2O)在聚合介质中的浓度是 332 ppm(体积)。1-己烯被用作共聚单体。摩尔比 $CHCl_3$/Ti 从 2.0 一步减少到 1.5。在摩尔比 $CHCl_3$/Ti 减少之前，催化剂的平均活性是 240[g PE.$(mM\ Ti)^{-1}.h^{-1}.(0.1\ MPa)^{-1}$]。摩尔比 $CHCl_3$/Ti 减少产生的效果是催化剂活性增加约 3 h 的时间，随后在下一个 3 h 连续操作期间催化剂活性又持续降低。从 $CHCl_3$/Ti 一步减少到 1.5:1 的比值算起到催化活性达到稳态的过渡经历约 6 h。摩尔比 $CHCl_3$/Ti 过渡到 1.5 以后，聚合过程在就反应区内气相组成而言基本稳态的条件下又运行了约 18 h。在此种连续气相工艺条件下，不含团块的聚乙烯以 215 lb/h(97.5 kg/h)的平均速率从反应器中抽出。预聚物的生产能力是 242 kg 聚乙烯/kg 预聚物，对应于 205[g PE.$(mM\ Ti)^{-1}.h^{-1}.(0.1\ MPa)^{-1}$]的活性。

该聚乙烯的密度是 0.917 g/cc;熔融指数 $MI_{2.16}$, I_2, 0.9 dg/min;熔体流动比 I_{21}/I_2 是 27。

实施例 4

连续气相工艺条件在表 1 中给出，而树脂性质则在表 2 中给出。摩尔比 TMA/Ti 是 7。摩尔比 THF/Ti 是 0.3。一氧化二氮(N_2O)在聚合介质中的浓度是 305 ppm(体积)。1-己烯被用作共聚单体。摩尔比 $CHCl_3$/Ti 从 1.5 一步减少到 0.5。在摩尔比 $CHCl_3$/Ti 减少之前，催化剂的平均活性是 205[g PE.$(mM\ Ti)^{-1}.h^{-1}.(0.1\ MPa)^{-1}$]。摩尔比 $CHCl_3$/Ti 减少产生的效果是催化剂活性增加约 3 h 的时间，随后在下一个 3 h 连续操作期间催化剂活性又持续降低。从 $CHCl_3$/Ti 一步减少到 0.5:1 的比值算起到催化活性达到稳态的过渡经历约 6 h。摩尔比 $CHCl_3$/Ti 过渡到 0.5 以后，聚合过程在就反应区内气相组成而言基本稳态的条件下又运行了 24 h。在此种连续气相工艺条件下，不含团块的聚乙烯以 189 lb/h(85.7 kg/h)的平均速率从反应器中抽出。预聚物的生产能力是 220 kg 聚乙烯/kg 预聚物，对应于 165[g PE.(mM

Ti)$^{-1}$.h^{-1}.(0.1 MPa)$^{-1}$]的活性。该聚乙烯的密度是 0.917 g/cc;熔融指数 $MI_{2.16}$, I_2, 0.9 dg/min;熔体流动比 I_{21}/I_2 是 27。

表 1:实施例 1～4 的反应器条件

	实施例			
	1(对比例)	2	3	4
反应器压力, psig(MPa)	297(205) 299(2.06)	293(2.02)	293(2.02)	
反应器温度, ℃	86	86	86	86
流化堆密度 lb/ft^3(g/cm^3)	14.9(0.239) 15.8(0.253)	16.1(0.258)	16.3(0.261)	
反应器床高, ft(m)	11.6 11.5(3.51)	11.0(3.35)	11.3(3.44)	
乙烯, mol%	50.0	50.6	50.6	50.0
H_2/C_2[1]	0.093	0.092	0.093	0.093
C_6/C_2[2]	0.123	0.112	0.112	0.118
TMA/Ti[3]	7	7	7	7
$CHCl_3$/Ti[4]	0.1	2.0	1.5	0.5
THF/Ti[5]	0.3	0.3	0.3	0.3
N_2O, ppm(体积)	246	315	332	305
预聚物速率, lb/h(kg/h)	1.4(0.64) 0.86(0.39)	0.81(0.37)	0.89(0.40)	
生产速率, lb/h(kg/h)	190(86.4) 189(85.7)	218(98.9)	215(97.5)	
空时收率, kg/h-m^3	57.3	69.2	66.6	57.5
生产能力, 质量比	136	269	242	220
活性[6]	112	240	205	165
残留钛, ppm	9.5	5.0	5.5	6.1

[1]氢/乙烯摩尔比;[2]1-己烯/乙烯摩尔比;

[3]三甲基铝/钛摩尔比;[4]氯仿/钛摩尔比;

[5]四氢呋喃/钛摩尔比;[6]单位:[g PE.(mM Ti)$^{-1}$.h^{-1}.(0.1 MPa)$^{-1}$]

表 2:在实施例 1～3 中制备的 LLDPE 的树脂性质

	实施例			
	1	2	3	4
密度 (g/cc)	0.916	0.917	0.917	0.917
熔融指数 I_2 (dg/min)	1.0	0.8	0.9	0.9
熔体流动比 (I_{21}/I_2)	27.3	26.6	26.6	26.6

实施例 5

按照实施例 4 的方法，但除以下内容之外：

1、在反应器回路中的乙烯浓度维持在 50.0 mol%，

2、氢气/乙烯的摩尔比设定在 0.130，

3、1-己烯/乙烯的摩尔比设定在 0.110，

4、预聚物加入速率固定在 0.80 磅/h(0.36 kg/h)，

5、TMA/Ti 的摩尔比设定在 4，

6、一氧化二氮(N_2O)在聚合介质中维持在 300 ppm(体积)，以及

7、氯仿/钛的摩尔比改变了。

如表 3 的阶段 A、B、C、D 和 E 中所示氯仿/钛的摩尔比按照 4.0:1; 2.0:1; 3.0:1; 3.5:1 和 0:1 的数量存在。在 5 种氯仿/钛的摩尔比之下，测定并记录催化剂的活性。

反应器从 2.0 的摩尔比一步过渡到 4.0 的摩尔比(阶段 A)。摩尔比增加到 4.0 所产生的效果是催化剂活性损失约 18 h 的时间，直至达到 30[g PE.(mM Ti)$^{-1}$.h^{-1}.(0.1 MPa)$^{-1}$]的稳定活性。随后，反应器从 4.0 的摩尔比一步过渡到 2.0(阶段 B)的摩尔比。摩尔比降低到 2.0:1 所产生的效果是催化剂活性持续增加约 6 h，直至达到 250[g PE.(mM Ti)$^{-1}$.h^{-1}.(0.1 MPa)$^{-1}$]的稳态催化活性。随后，反应器从 2.0 的摩尔比一步过渡到 3.0 的摩尔比(阶段 C)。摩尔比增加到 3.0:1 所产生的效果是催化剂活性在约 6 h 的时间内持续降低，直至达到 160[g PE.(mM Ti)$^{-1}$.h^{-1}.(0.1 MPa)$^{-1}$]的稳态催化剂活性。随后，反应器从 3.0 的摩尔比一步过渡到 3.5 的摩尔比(阶段 D)。摩尔比增加到 3.5:1 所产生的效果是催化剂活性在约 10 h 的时间内持续降低，直至达到 90[g

PE.(mM Ti)$^{-1}$.h^{-1}.(0.1 MPa)$^{-1}$]的稳态催化剂活性。随后，反应器从3.5的摩尔比一步过渡到摩尔比0(阶段E)。摩尔比降低到0:1所产生的效果是活性在约 3 h 的时间内最初增加到约 300[g PE.(mM Ti)$^{-1}$.h^{-1}.(0.1 MPa)$^{-1}$]，随后催化活性持续下降约 30 h 的时间直至达到75[g PE.(mM Ti)$^{-1}$.h^{-1}.(0.1 MPa)$^{-1}$]的稳态催化剂活性。

表 3

阶段	$CHCl_3/Ti$[1]	活性[2]
A（对比）	4:1	30
B	2:1	250
C	3:1	160
D	3.5:1	90
E（对比）	0	75

[1]氯仿/钛的摩尔比;[2]单位是[g PE.(mM Ti)$^{-1}$.h^{-1}.(0.1 MPa)$^{-1}$]

在每一组上述条件下，从反应器中抽出了不含团块的聚乙烯。

实施例 6～11

这里实施例 6～11 中采用的连续聚合方法是在一种气相聚合用流化床反应器中进行的，它由直径 5 m 和高 16 m 的立式圆筒，其上安装一个减速室组成。反应器下部备有流化格栅，并带有循环气用的外部管线，将减速室顶部与反应器下部流化格栅下面一点相连。循环管线备有循环气用压缩机和传热装置如热交换器。具体地说，供应作为穿过流化床层的气态反应混合物的主要组分的乙烯、1-己烯、氢和氮的管线向循环管线中进料。

在流化格栅上方，反应器包括介于约 180,000 磅(81,600 kg)～210,000 磅(95,300 kg)的流化床层，其由重均直径约 0.7 mm 的颗粒组成的线型低密度聚乙烯粉末构成。包含乙烯、1-己烯、氢、氮和少量其它组分的气态反应混合物在约 290 psig(2.0 MPa)～约 300 psig(2.1 MPa)压力下以约 1.85 英尺每秒钟(56.4 cm/s)的上升流化速度穿过流化床层。

在实施例 6～11 中，催化剂断断续续地引入到反应器中，该催化剂包含镁、氯和钛并被预先转化为预聚物，如上所述，含有约 35.7 g 聚乙烯/mmol 钛和一定数量三正辛基铝(TnOA)，使得摩尔比 Al/Ti 等于约 1.0。调节预聚物向反应器中引入的速率，以达到所要求的生产速率。聚合反应期间，三乙基铝(TMA)在正己烷中的溶液以约 45 wt%的浓度从位于传热装置下游的一点连续引入到用于循环气态反应混合物的管线中。TMA 的进料速率被表示为 TMA 与钛之间的摩尔比(TMA/Ti)并定义为 TMA 进料速率 (以每小时的 TMA 摩尔数表示)与预聚物进料速率(以每小时钛的摩尔数表示)的比值。同时，四氢呋喃(THF)在正己烷中的溶液以约 10～50 wt%的浓度连续引入到用于循环气态反应混合物的管线中。THF 的进料速率用 THF 与钛的摩尔比(THF/Ti)表示，并定义为 THF 进料速率(以每小时的 THF 摩尔数表示)与预聚物进料速率(以每小时钛的摩尔数表示)的比值。一氧化二氮(N_2O)以气态加入到用于循环气态反应混合物的管线中。N_2O 在气相聚合介质中的浓度以 ppm(体积)为单位表示。

在实施例 6～11 中，氯仿($CHCl_3$)在正己烷中的溶液以约 2～25 wt%的浓度连续引入到用于循环气态反应混合物的管线中。$CHCl_3$ 的进料速率表示为 $CHCl_3$ 与钛之间的摩尔比($CHCl_3$/Ti)，并定义为 $CHCl_3$ 进料速率(以每小时的 $CHCl_3$ 的摩尔数表示)与预聚物进料速率(以每小时钛的摩尔数表示)之间的比值。$CHCl_3$ 以在正己烷中的溶液形式加入到用于循环气态反应混合物的管线中。

实施例 6(对比例)

连续气相工艺条件在表 4 中给出，而树脂性质则在表 5 中给出。摩尔比 TMA/Ti 是 7。摩尔比 $CHCl_3$/Ti 是 0.04。摩尔比 THF/Ti 是 0.3。一氧化二氮(N_2O)在聚合介质中的浓度是 349 ppm(体积)。1-己烯被用作共聚单体。在此种条件下，不含团块的聚乙烯以 24,900 kg/h (54,800 lb/h)的速率从反应器中抽出。预聚物的生产能力是 85 kg 聚乙烯/kg 预聚物，对应于约 90[g PE.(mM Ti)$^{-1}$.h^{-1}.(0.1 MPa)$^{-1}$]的活性。

该聚乙烯的密度是 0.920 g/cc;熔融指数，1.1 dg/min;熔体流动比，I_{21}/I_2，是 26.3。

实施例 7(对比例)

连续气相工艺条件在表 4 中给出，而树脂性质则在表 5 中给出。摩尔比 TMA/Ti 是 7。摩尔比 THF/Ti 是 0.3。一氧化二氮(N_2O)在聚合介质中的浓度是约 349 ppm(体积)。1-己烯被用作共聚单体。摩尔比 $CHCl_3$/Ti 从 0.04 一步增加到 0.1。在摩尔比 $CHCl_3$/Ti 提高之前，催化剂的平均活性是 90[g PE.$(mM\ Ti)^{-1}.h^{-1}.(0.1\ MPa)^{-1}$]。在增加摩尔比 $CHCl_3$/Ti 以后的头 2.5 h 内活性未显著改变。在接下去的 6 h 内，活性增加到 92[g PE.$(mM\ Ti)^{-1}.h^{-1}.(0.1\ MPa)^{-1}$]。从 $CHCl_3$/Ti 一步提高到 0.1:1 的比值算起到催化活性达到稳态的过渡经历了约 8.5 h。

在此种条件下，不含团块的聚乙烯以 22,900 kg/h (50,500 lb/h)的速率从反应器中抽出。预聚物的生产能力是 87 kg 聚乙烯/kg 预聚物，对应于约 92[g PE.$(mM\ Ti)^{-1}.h^{-1}.(0.1\ MPa)^{-1}$]的活性。

该聚乙烯的密度是 0.920 g/cc;熔融指数，1.0 dg/min;熔体流动比，I_{21}/I_2，是 26.0。

实施例 8

连续气相工艺条件在表 4 中给出，而树脂性质则在表 5 中给出。摩尔比 TMA/Ti 是 7。摩尔比 THF/Ti 是 0.3。一氧化二氮(N_2O)在聚合介质中的浓度是约 352 ppm(体积)。1-己烯被用作共聚单体。摩尔比 $CHCl_3$/Ti 从 0.1 一步增加到 0.2。在摩尔比 $CHCl_3$/Ti 提高之前，催化剂的平均活性是 92[g PE.$(mM\ Ti)^{-1}.h^{-1}.(0.1\ MPa)^{-1}$]。在增加摩尔比 $CHCl_3$/Ti 以后的头 1.75 h 内活性未显著改变。在接下去的 2.75 h 内，活性增加到 111[g PE.$(mM\ Ti)^{-1}.h^{-1}.(0.1\ MPa)^{-1}$]。从 $CHCl_3$/Ti 一步提高到 0.2:1 的比值算起到催化活性达到稳态的过渡经历了约 4.5 h。

在此种条件下，不含团块的聚乙烯以 24,700 kg/h (54,400 lb/h)的速率从反应器中抽出。预聚物的生产能力为约 100 kg 聚乙烯/kg 预聚物，对应于约 111[g PE.$(mM\ Ti)^{-1}.h^{-1}.(0.1\ MPa)^{-1}$]的活性。

该聚乙烯的密度是 0.920 g/cc;熔融指数，1.0 dg/min;熔体流动比，I_{21}/I_2，是 26.3。

实施例 9

连续气相工艺条件在表 4 中给出，而树脂性质则在表 5 中给出。初始摩尔比 TMA/Ti 是 7。摩尔比 THF/Ti 是 0.3。一氧化二氮(N_2O)在聚合介质中的浓度是约 350 ppm(体积)。1-己烯被用作共聚单体。摩尔比 $CHCl_3$/Ti 从 0.2 一步增加到 0.3。在摩尔比 $CHCl_3$/Ti 提高之前，

催化剂的平均活性是 111[g PE.(mM Ti)$^{-1}$.h^{-1}.(0.1 MPa)$^{-1}$]。在增加摩尔比 $CHCl_3$/Ti 以后的头 15 h 内活性未显著改变。在接下去的 4.5 h 内，活性增加到 143[g PE.(mM Ti)$^{-1}$.h^{-1}.(0.1 MPa)$^{-1}$]。从 $CHCl_3$/Ti 一步提高到 0.2:1 的比值算起到催化活性达到稳态的过渡经历了约 19.5 h。在此期间，TMA/Ti 的摩尔比从 7 下降到 5。

在此种条件下，不含团块的聚乙烯以约 25,400 kg/h (56,000 lb/h) 的速率从反应器中抽出。预聚物的生产能力为约 129 kg 聚乙烯/kg 预聚物，对应于约 143[g PE.(mM Ti)$^{-1}$.h^{-1}.(0.1 MPa)$^{-1}$]的活性。

该聚乙烯的密度是 0.920 g/cc;熔融指数，1.1dg/min;熔体流动比是 26.0。

实施例 10

连续气相工艺条件在表 4 中给出，而树脂性质则在表 5 中给出。摩尔比 TMA/Ti 是 5。摩尔比 THF/Ti 是 0.3。一氧化二氮(N_2O)在聚合介质中的浓度是约 350 ppm(体积)。1-己烯被用作共聚单体。摩尔比 $CHCl_3$/Ti 从 0.3 分 3 个等距步骤增加到 0.6。在摩尔比 $CHCl_3$/Ti 提高之前，催化剂的平均活性是 143[g PE.(mM Ti)$^{-1}$.h^{-1}.(0.1 MPa)$^{-1}$]，对应于 129 kg 聚乙烯/kg 预聚物的预聚物的生产能力。

摩尔比 $CHCl_3$/Ti 从 0.3 一步增加到 0.4。在摩尔比 $CHCl_3$/Ti 从 0.3 增加到 0.4 以后的头 2 h 内活性未显著改变。在随后的 8 h 期间，预聚物生产能力从 129 kg 聚乙烯/kg 预聚物增加到约 147 kg 聚乙烯/kg 预聚物。

摩尔比 $CHCl_3$/Ti 从 0.4 一步增加到 0.5。在摩尔比 $CHCl_3$/Ti 从 0.4 增加到 0.5 以后的头 4 h 内活性未显著改变。在随后的 6 h 期间，预聚物生产能力从 147 kg 聚乙烯/kg 预聚物增加到约 160 kg 聚乙烯/kg 预聚物。

摩尔比 $CHCl_3$/Ti 从 0.5 一步增加到 0.6。在摩尔比 $CHCl_3$/Ti 从 0.5 增加到 0.6 以后的头 2.25 h 内活性未显著改变。在随后的 22 h 期间，预聚物生产能力从 160 kg 聚乙烯/kg 预聚物增加到约 182 kg 聚乙烯/kg 预聚物。

在此种条件下，不含团块的聚乙烯以 21,700 kg/h (47,800 lb/h) 的速率从反应器中抽出。预聚物的生产能力为约 182 kg 聚乙烯/kg 预聚物，对应于约 180[g PE.(mM Ti)$^{-1}$.h^{-1}.(0.1 MPa)$^{-1}$]的活性。

该聚乙烯的密度是 0.917 g/cc;熔融指数，0.5dg/min;熔体流动比是 27.3。

实施例 11

按照实施例 10 的方法，但除以下内容之外:

1、1-己烯/乙烯的摩尔比设定为约 0.113,

2、生产速率为约 19,000 kg/h(41,7001b/h),

3、TMA/Ti 的摩尔比最初设定在 7,

4、氢/乙烯的摩尔比最初设定在 0.040,

5、氯仿/钛的摩尔比最初设定在 0.0。

6、预聚物加入速率最初设定在 202 kg/h(445 1b/h),

7、聚乙烯中残留钛最初是 14.5 ppm Ti。

在上述条件下，摩尔比 $CHCl_3$/Ti 从 0.0 一步增加到 1.5。在摩尔比 $CHCl_3$/Ti 提高之前，预聚物的生产能力为约 94 kg 聚乙烯/kg 预聚物。摩尔比 $CHCl_3$/Ti 提高后，预聚物的生产能力开始下降，在摩尔比 $CHCl_3$/Ti 提高后大约 0.5 h 达到约 81 kg 聚乙烯/kg 预聚物的最低值。在摩尔比 $CHCl_3$/Ti 提高后大约 1.5 h 预聚物的生产能力恢复到原来的 94 kg 聚合物/kg 预聚物并不断增加。在摩尔比 $CHCl_3$/Ti 增加到 1.5 以后约 30 h,预聚物生产能力最终增加到约 232 kg 聚合物/kg 预聚物。随着预聚物生产能力的增加，根据需要减少预聚物的注入速率以维持生产速率大致恒定。最后，预聚物进料速率降低到约 80 kg/h(177 1b/h)。

$CHCl_3$/Ti 比提高到 1.5 以后约 16 h，TMA/Ti 摩尔比被从 7 降低到 4。在此期间，氢/乙烯的摩尔比从 0.04 增加到约 0.08，以维持生产出的聚乙烯的熔融指数为约 0.5 dg/min。

预聚物生产速率增加到 232 kg 聚合物/kg 预聚物以后，残留钛为约 5.8 ppm。

生产的聚乙烯的密度是 0.917 g/cc，熔融指数是 0.5 dg/min。

表 4: 实施例 6～10 的反应器条件

	实施例				
	6	7	8	9	10
反应器压力 psig (MPa)	299(2.06)	300(2.07)	300(2.07)	299(2.06)	300(2.07)
反应器温度, ℃	86	86	86	86	86
流化堆密度, lb/ft^3 (g/cm^3)	18.0(0.289)	16.7(0.268)	17.0(0.273)	17.6(0.282)	16.9(0.271)
反应器床高, ft (m)	51(15.5)	51(15.5)	51(15.5)	51(15.5)	51(15.5)
乙烯, mol%	45	45	45	45	45
H_2/C_2[1]	0.101	0.097	0.102	0.107	0.060
C_6/C_2[2]	0.090	0.093	0.093	0.091	0.104
TMA/Ti[3]	7	7	7	6	5
$CHCl_3$/Ti[4]	0.04	0.10	0.20	0.30	0.60
THF/Ti[5]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
N_2O, ppm (体积)	349	349	352	350	350
预聚物速率, lb/h (kg/h)	648(294)	579(262)	546(248)	433(197)	263(119)
生产速率, lb/h (kg/h)	54800(24900) 47800(21700)	50500(22900)	54400(24700)	56000(25400)	
空时收率, kg/h-m^3	80.5	74.6	80.1	82.5	70.4
生产能力, 质量比	85	87	100	129	182
活性[6]	90	92	111	143	180
残留钛, ppm	15.9	15.4	13.5	10.4	7.4

[1] 氢/乙烯摩尔比; [2] 1-己烯/乙烯摩尔比;

[3] 三甲基铝/钛摩尔比; [4] 氯仿/钛摩尔比;

[5] 四氢呋喃/钛摩尔比; [6] 单位: [g PE. (mM Ti)$^{-1}$. h^{-1}. (0.1 MPa)$^{-1}$]

表 5: 实施例 6～10 中制备的 LLDPE 的树脂性质

	实施例				
	6	7	8	9	10
密度 (g/cc)	0.920	0.920	0.920	0.920	0.917
熔融指数, I_2 (dg/min)	1.1	1.0	1.0	1.1	0.50
熔体流动比 (I_{21}/I_2)	26.3	26.0	26.3	26.0	27.3

从上面实施例 1～11 和表 1、2、3、4 和 5 中的数据可以做出以下评论。非芳族卤化烃按照与齐格勒-纳塔催化剂的过渡金属组分之间的摩尔比等于 0.2:1～3.0:1 之间的量加入提供比在此规定摩尔范围以外实施该方法提高的催化剂活性。

实施例 12～28

按照实施例 3 的方法，所不同的是采用以下饱和卤化烃替代氯仿:

实施例 12 二氯甲烷

实施例 13 氟三氯甲烷

实施例 14 四氯化碳

实施例 15 氯氟甲烷

实施例 16 氯二氟甲烷

实施例 17 二氯二氟甲烷

实施例 18 氟二氯甲烷

实施例 19 氯三氟甲烷

实施例 20 氟三氯甲烷

实施例 21 1,2-二氯乙烷

实施例 22 1,2-二溴乙烷

实施例 23 1,1,1,2-四氯乙烷

实施例 24 2-氯-1,1,1-三氟乙烷

实施例 25 1,1-二氯-2,2-二氟乙烷

实施例 26 1,2-二氯-1,2-二氟乙烷

实施例 27 六氟乙烷，和

实施例 28 六氯乙烷。

在上面实施例 13～29 的每一个实施例中，预期催化剂的活性将提高。

要明确，这里所描述的本发明诸形式仅仅是说明用的，不拟限制本发明的范围。本发明包括所有落在下面权利要求范围内的修改方案。