

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08F 10/02

C08F 4/615

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94194088.8

[45]授权公告日 1999 年 2 月 3 日

[11]授权公告号 CN 1041941C

[22]申请日 94.9.26 [24]颁证日 98.10.24

[21]申请号 94194088.8

[30]优先权

[32]93.9.27 [33]BE [31]9301005

[73]专利权人 DSM 有限公司

地址 荷兰海尔伦

[72]发明人 N·H·弗里德里希斯

J·A·M·范比克

R·A·J·波斯蒂马

J·A·J·哈拉思

[56]参考文献

EP126515 1984.11.28 C08F10/02

US4604374 1986. 8. 5 C08F4/02

US4657997 1987. 4. 14 C08F4/68

审查员

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 张元忠

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 乙烯聚合反应的催化体系及其应用

[57]摘要

用于在溶液中乙烯均聚,或乙烯与一种或多种含 3—12 个碳原子的 α -烯烃 和任选地一种或多种非共轭二烯共聚的催化体系,包括一种催化剂 A 和一种助催化剂 B,其中 A 可以经由下列组分的反应得到:(a)一种或多种有机镁化合物,其中烷基和/或烷氧基与镁相连,(b)一种或多种含氯有机铝化合物和/或硼化合物,(c)一种或多种含氧化合物,(d)一种或多种过渡金属化合物,其中烷基、烷氧和/或卤化物基团与过渡金属相连;反应按照顺序(a)、(b)、(c)、(d)或(a)、(b)、(d)、(c)或(a)、(b),和(c)和(d)的反应产物=(e)进行;之后洗涤催化剂 A 和按这样的量使用,使(b)中铝或硼对(a)中镁的原子比例在 2 到 15 之间,(a)中镁对(d)或(e)中过渡金属的原子比例在 3 到 100 之间;(c)或(e)中氧对(a)中镁的原子比例在 0.1 到 5 之间;作为助催化剂 B 可以使用一种或多种有机铝化合物和/或硼化合物。

权 利 要 求 书

1.用于在溶液中乙烯均聚或乙烯与一种或多种含 3-12 个碳原子的 α -烯烃和任选的一种或多种非共轭二烯共聚的催化剂体系, 该催化剂体系包括一种催化剂 A 和一种助催化剂 B, 其中催化剂 A 可以由下列组份的反应得到:

(a)一种或多种有机镁化合物, 其中烷基和/或烷氧基与镁相连,

(b)一种或多种含氯有机铝化合物, 选自二乙基铝的氯化物、倍半乙基铝的氯化物、单乙基铝的氯化物或它们的混合物,

(c)一种或多种含氧化合物, 选自己醇、癸醇、2-乙基己醇、叔丁基甲醚、二乙基醚、三苯基硅烷醇、1,1,3,3-四苯基二硅氧烷-1,3-二醇、1,2-二羟基乙烷、1,3-二羟基丙烷和 2-乙基-己烷-1,3-二醇或它们的混合物,

(d)一种或多种过渡金属化合物, 其中烷基、烷氧基和/或卤化物基团与过渡金属相连;

反应按照顺序(a)、(b)、(c)、(d)或(a)、(b)、(d)、(c)或(a)、(b)和(c)和(d)的反应产物(e)进行, 之后洗涤催化剂 A 和按这样的量使用, 使(b)中铝对(a)中镁的原子比例在 2 到 15 之间, (a)中镁对(d)或(e)中过渡金属的原子比例在 3 到 100 之间; (c)或(e)中氧对(a)中镁的原子比例在 0.1 到 5 之间; 作为助催化剂 B 可以使用一种或多种有机铝化合物和/或硼化合物。

2.根据权利要求 1 的催化剂体系, 其特征不在于组份(a)采用乙基丁基镁、丁基辛基镁或二己基镁, 任选地用至多相对于镁两摩尔当量的一种醇就地将其转化为一种烷基-烷氧基镁化合物。

3.根据权利要求 1 的催化剂体系, 其特征不在于组份(d)采用四丁氧基钛和/或四氯化钛。

4.根据权利要求 1 的催化剂体系,其特征在于组份(b)中铝与组份(a)中镁的原子比在 2.5 至 10 之间。

5.根据权利要求 1 的催化剂体系,其特征在于组份(a)中镁与组份(d)中过渡金属的原子比在 3 到 50 之间。

6.根据权利要求 1 至 5 中任一项的催化剂体系,其特征在于组份(c)中含氧化合物相对于组份(a)中镁的原子比在 0.5 至 4 之间。

7.用于在溶液中乙烯均聚反应或乙烯与一种或多种含 3-12 个碳原子的 α -烯烃和任选的一种或多种非共轭二烯烃共聚反应的方法,其特征在于采用按照权利要求 1-6 中任一项的催化剂体系。

说明书

乙烯聚合反应的催化体系及其应用

本发明涉及用于在溶液中乙烯均聚或乙烯与一种或多种含 3 - 12 个碳原子的 α - 烯烃和优选地一种或多种非共轭二烯的共聚反应的催化体系。该催化体系包括一种催化剂 A 和一种助催化剂 B，其中 A 可以经由下列组分反应得到：

- (a) 一种或多种有机镁化合物，其中烷基和 / 或烷氧基与镁相连，
- (b) 一种或多种含氟有机铝化合物和 / 或硼化合物，
- (c) 一种或多种含氧化合物，
- (d) 一种或多种过渡金属化合物，其中烷基、烷氧和 / 或卤化物基团与过渡金属相连；

反应按照顺序 (a)、(b)、(c)、(d) 或 (a)、(b)、(d)、(c) 或 (a)、(b)，和 (c) 和 (d) 的反应产物 = (e) 进行；之后洗涤催化剂 A 和按这样的量使用：使 (b) 中铝对 (a) 中镁的原子比在 2 到 15 之间，(a) 中镁对 (d) 或 (e) 中过渡金属的原子比在 3 到 100 之间；(c) 或 (e) 中氧与 (a) 中镁的原子比在 0.1 到 5 之间；作为助催化剂 B 可以使用一种或多种有机铝化合物和 / 或硼化合物。本发明还涉及采用这种催化剂的乙烯 (共) 聚合反应。

乙烯聚合反应可以在气相、溶液、本体或悬浮液中进行。溶液和悬浮聚合分别在一种溶剂和一种分散介质中进行悬浮聚合在低于生成的聚乙烯的溶解温度下进行。溶液聚合在等于聚乙烯的溶解温度下进

行。一般地温度在135℃以上。

选择不同的工艺、气相、溶液、本体或悬浮法；可以制得不同类型的聚乙烯。气相法工艺的的优点在于不需要使用一种必须被除去和净化的溶剂或分散介质。这种工艺的缺点是适应性较低。一种高适应性的工艺意味着从一种聚乙烯产品类型转换至另一种的过渡时间短。另一些局限是（a. o.）不以经济地生产（超）低密度的聚乙烯（密度低于 $\pm 910\text{kg/m}^3$ ），并且共聚用单体，特别是1-辛烯的使用受到限制。另一方面，溶液聚合工艺以其高度的适应性为特征。溶液工艺能够制备的线性低密度和超低密度聚乙烯极其适用于生产胶片。聚乙烯的韧性可以通过采用不同共聚用单体进行控制。韧性和抗化学腐蚀性两种性质，也被称为抗侯化龟裂性（ESCR）通过采用不同共聚用单体加以改进，顺序为1-丁烯<1-己烯<1-辛烯。

在溶液聚合工艺中，聚合温度通常远远高于135℃。这样就有许多优点。聚乙烯的聚合反应是放热反应，这就意味着聚合反应热的移出是一个严重问题。原则上说在反应器中安装冷却装置经器壁冷却是可能的，但是这可能导致聚合物沉积在冷却表面，特别是当冷却温度低于150℃时，因此冷却反应器内容物在实际应用上几乎是不可能的。

结果是反应器自热运行，这意味着反应热被反应介质吸收。为了把溶剂蒸发减至最低，反应器温差必须最大，因此需要高反应器温度 and 低进料温度。

反应器温度高，蒸发前加热聚合物溶液的需要可以减小甚至可以取消。

高温催化剂体系必须有一定的活性以在135℃及更高的反应温度下保持足够的残余活性。但是，在如此高的温度下难以使聚合物有足够高的分子量。

美国专利申请No. 5, 045, 612已经公开了用于溶液聚合反应的这样一种催化剂体系。但是在此体系中，活化剂总是在有机镁化合物加入后，其它催化剂化合物加入前加入。不过此催化剂体系的活性是不令人满意的。停留时间越短，由一种聚乙烯的生产转移到另一种的生产就越迅速，而且正如已经说明的，溶液法工艺的适应性是其主要优点之一。

本发明的目的是提供一种不仅在高温下有很高活性而且还使控制共聚单体的转化成为可能的催化剂体系。

这一目的经由一种催化剂体系而实现，该体系用于在溶液中进行乙烯均聚或乙烯与一种或多种含3-12个碳原子的 α -烯烃和任选地一种或多种非共轭二烯共聚，该催化剂体系包括一种催化剂A和一种助催化剂B，其中A可以经由下列物质反应得到：

- (a) 一种或多种有机镁化合物，其中烷基和/或烷氧基与镁相连，
- (b) 一种或多种含氯有机铝化合物和/或硼化合物，
- (c) 一种或多种含氧化合物，
- (d) 一种或多种过渡金属化合物，其中烷基、烷氧和/或卤化物基团与过渡金属相连；

反应按照顺序(a)、(b)、(c)、(d)或(a)、(b)、(d)、(c)或(a)、(b)，和(c)和(d)的反应产物=(e)进行；之后洗涤催化剂A和按这样的量使用：使(b)中铝

对(a)中镁的原子比例在2到15之间，(a)中镁对(d)或(e)中过渡金属的原子比例在3到100之间；(c)或(e)中氧对(a)中镁的原子比例在0.1到5之间；作为助催化剂B可以使用一种或多种有机铝化合物和/或硼化合物。

因此，可以得到高活性并带来短的停留时间。另外，根据本发明

使用这样一种催化剂体系可以导致较高（可控制）的共聚单体的易转化特性并且得到分子量足够高的聚合物。共聚单体的转化控制可以特别地通过在制备催化剂A的不同阶段向过渡金属化合物中加入含氧化合物的方法来实现。在乙烯的（共）聚合反应中使用此催化剂体系还导致聚乙烯中残留的氯和钛含量显著降低。

欧洲专利申请EP - A - 0126515公开了在非常高的温度下同样具有活性的催化剂体系。该催化剂体系采用一种含氧化合物作活化剂。该活化剂总是在有机铝化合物和有机镁化合物合并后，而在过渡金属化合物加入之前被加入体系中。所有的化合物合并后，得到的固体不洗涤而是原样使用和加入反应器中。不是必须洗涤此催化剂体系，但是它确实在聚乙烯中残留下含量相当高的氯（ $>120\text{ppm}$ ）和钛（ $>10\text{ppm}$ ）。它对聚乙烯的颜色和纯度有不利影响。另外，聚乙烯的稳定性也受到不利影响，而且高氯含量引起对工艺设备高度腐蚀。最后一个方面可以通过向聚乙烯中加入大量腐蚀抑制剂和/或稳定剂加以消除。EP - B - 0126515中公开的催化剂体系的使用仅可以使分子量的分布控制在一个有限的程度。如果乙烯与一种或多种 α -烯烃共聚反应生成低密度聚乙烯（LLDPE）或超低密度聚乙烯（VLDPE），需要相当大量的 α -烯烃。这样就导致生成不需要的副产物，单体的氯化可非氯化的低聚物、内烯烃（烯烃内部的不饱和键不在端部碳原子上）、以及链烷烃。这些副产物的存在对装置中不利于工艺操作，并因此必须定期从反应混合物中除去。涉及的费用是高的。

二烷基镁化合物特别适于用作有机镁化合物（a），即一种烷氧-烷基镁化合物或二烷氧基镁化合物，其中烷基或烷氧基团可以含有1-20个碳原子。优选烃溶性化合物。这类化合物的实例有二（正丁基）镁、正丁基-仲丁基镁、二异丙基镁、二（正己基）镁、异

丙基-正-丁基镁、乙基-正己基镁、乙基-正丁基镁、二(正辛基)镁、丁基-辛基镁、二乙氧基镁、二丁氧基镁、正丁基正丁氧基镁、辛基-正丁氧基镁等等。如果使用烃溶性有机镁化合物,也可以用有机镁化合物与铝的配合物。也可用与醚的配合物。所有这些化合物的混合物也可使用。

优选地,使用乙基丁基镁、丁基辛基镁、二丁基镁或二己基镁,任选地用至多对于镁为两摩尔当量的乙醇将其转化为一种烷基-烷氧基镁化合物。

特别适于用作(b)的化合物,是那些满足通式 $M(R)_{3-m}X_m$ 的化合物,其中M是铝或硼,R是含有1-20个碳原子的烃基或烷氧基团,X是一个卤素原子并且m的值为1-2。m=1的情况下,铝的烷基和/或烷氧基团可以相同或不同。这些化合物的混合物也可以使用。

优选地,使用二乙基铝的氯化物、倍半乙基铝的氯化物、单乙基铝的氯化物或它们的混合物。

可以使用醇类二元醇、硅烷醇和醚类作为含氧化合物(c)。这类化合物的例子包括:己醇、辛醇、癸醇、2-乙基己醇、三苯基硅烷醇、二乙醚、叔丁基甲醚、苯甲醚、1,1,3,3-四苯基二硅氧烷-1,3-二醇、1,2-二羟基乙烷、1,3-二羟基丙烷和2-乙基-己烷-1,3-二醇等等。这些化合物的混合物也可以使用。

优选地,使用己醇、癸醇、2-乙基己醇、叔丁基甲醚、二乙醚、三苯基硅烷醇,或它们的混合物。

三价和四价钛的化合物可以被用作过渡金属化合物(d)。这些钛化合物分别满足通式: $Ti(OR^1)_{4-n}X_n^1$ 和 $Ti(OR^2)_{3-m}X_m^2$,其中 R^1 和 R^2 相同或不同,代表含1-20个碳原子的烃基团, X^1

和 X^2 是卤素原子, $0 \leq n \leq 4$, $0 \leq m \leq 3$ 。也可使用诸如 $TiCl_3 \cdot 3$ 辛醇、 $TiCl_3 \cdot 3$ 四氢呋喃、 $TiCl_3 \cdot 3$ 吡啶的钛配合物。优选使用四丁氧钛 (TBT) 和/或四氯化钛 ($TiCl_4$)。

其它过渡金属化合物, 如钒、锆或铪同样适用。这些化合物的例子包括 VCl_4 、 $VOCl_3$ 、 $Zr(OiPr)_4$ 、 $Zr(Obu)_4$ 、 $Hf(Obu)_4$ 和 $HfCl_4$ 。不同过渡金属化合物的混合物也可以使用。

在制备催化剂体系中的催化剂 A 时, 成份 (b) 中铝与成份 (a) 中镁的原子比在 1-15 之间, 优选 2.5-10 之间。

成份 (a) 中镁与成份 (d) 中过渡金属的原子比一般在 3-100 之间, 优选 3-50 之间。

成份 (c) 中含氧化合物与成份 (a) 中镁的原子比在 0.1-5 之间, 优选 0.5-4 之间。

催化剂体系的制备可以按下述方式进行, 将有机铝的卤化物

(b) 加入到有机镁化合物 (a) 中。全部量可以在 -20°C 到 100°C 间的温度下边搅拌边分批或逐滴加入。之后至少有三种方法继续制备催化剂 A。第一种, 将含氧化合物 (c) 逐滴加入已经生成的混合物中, 此过程温度在 -20°C 和 100°C 之间变化, 搅拌数分钟至数小时的情况下进行。随后同样可以分批或逐滴地加入过渡金属化合物 (d)。第二种可能性是将任意地在惰性分散介质中稀释后的溶解的或悬浮于 (c) 中的成份 (d) 在 -20°C 到 100°C 的温度下边搅拌一段时间边加入到成份 (a) 和 (b) 的反应产物中。第三种, 可以将成份 (d) 加入到 (a) 和 (b) 的反应产物中, 随后快速加入 (通常在 5 分钟内) 成份 (c)。之后在 $0-100^\circ\text{C}$ 间的温度下搅拌数小时。催化剂体系然后用过滤或倾析的方式分离, 并用一种惰性介质冲洗。

除上述催化剂体系外，为了活化催化剂，一种助催化剂 B 还可加入到反应器中。催化剂 B 可以是一种或多种有机铝化合物和/或硼化合物，实例包括三乙基铝 (TEA)、三辛基铝 (TOA)、异戊二烯基铝 (IPRA)、二乙基铝的氯化物 (DEAC)、倍半乙基铝的氯化物 (SEAC)、二乙基铝的氢化物 (DEAH)、二乙基铝的乙氧化物 (DEALOX)、单乙基铝的二氯化物 (MEAC)、甲基铝氧烷 (MAO) 和三乙基硼或它们的混合物。优选 TEA 和 DEAC。

催化剂体系和助催化剂可以分别地或一起加入聚合反应器中。

此外，本发明还涉及一种乙烯均聚或乙烯与一种或多种含 3-12 个碳原子的 α -烯烃以及任选地一种或多种非共轭二烯烃共聚的方法。特别适用的 α -烯烃包括丙烯、1-丁烯、1-己烯、和 1-辛烯，适用的二烯烃的实例有 1,4-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,6-庚二烯、1,7-辛二烯、1,8-壬二烯以及 1,9-癸二烯。

本发明的催化剂体系原则上可用于所有已知的聚合工艺，正如已提及的，有气相、悬浮、本体和溶液工艺。不过本催化剂体系尤其适用于溶液聚合。聚合反应在 150°C-260°C 的温度下进行。

在制备催化剂和在聚合反应中，任何对催化剂体系呈惰性的液体都可用作分散介质。一种或多种饱和的、直链或支链脂肪烃，如丁烷、戊烷、己烷、庚烷、戊甲基庚烷或轻或常规汽油、石脑油、煤油、天然气油等的石油馏份，都可用作分散介质。芳香烃，如苯和甲苯可以使用，但出于价格和安全原因考虑，这类溶剂一般不在工业规模生产中使用。因此在工业规模聚合反应中，溶剂最好是廉价的石油工业中市场化的脂肪烃或它们的混合物。

聚合反应得到的聚合物溶液用本身已知的方法处理。一般地，催

化剂在聚合物的回收阶段的某个点上失活。还可以由于加入乙醇其本身已知的方法使催化剂失活。

聚合反应可以以连续或非连续的方式在常压下及高至300MPa的高压下进行。优选地聚合反应在0.1到40 MPa的压力下进行，尤其是在1到18 MPa之间。

聚合物的分子量可以通过加入氢或其它诸如二烷基锌的链长度调节剂用已知的方法控制。

使用本发明的催化剂体系，聚乙烯可以在上述条件下在很短时间内制成，这意味着在反应器中停留时间短，活性高。这种聚乙烯有着常规的高分子量，而且另外还有低催化剂残留量。它的分子量分布可以控制，尤其是用组份(c)和(d)或(e)的加入量，以及催化剂A的制备方法来控制。

聚合反应同样可以在串联或并联的多级上实现。在这些不同的级连中有可能在需要时改变催化剂的组成、温度、氢浓度、压力、停留时间等等。这就提供了额外的控制分子量分布的方法。

本发明将在下列实施例和对比实验中，但又不局限于它们，加以说明。实施例和对比实验用以说明在反应器中停留时间短的情况下催化剂体系的高活性。密度(d)用ASTM标准方法D 792-66测定。熔融指数(MI)用ASTM标准方法D 1238的条件E测定。流动指数(FI)是 $I_{21.6} / [I_{21.6}]^{0.9} I_{21.6}$ 用ASTM标准方法D 1238测定， $I_{21.6}$ 用ASTM标准方法D 1238条件E测定。

实施例 I

催化剂制备

在整个制备过程中排空排湿并维持在一个惰性氮气氛围。所有反应均用一个玻璃搅拌棒进行搅拌。125ml 0.9M的丁基辛基镁的庚烷

(BOMAG - A[®], Witco) 溶液在室温下加入溶解于400ml汽油的 5 ml 丁醇溶液中 (汽油是沸程在 65 - 70 °C 的脂肪烃混合物)。随后在室温下搅拌该反应混合物 30 分钟。然后加入 65ml SEAC (纯, Witco) 混合物在 60 °C 加热两小时。冷却至室温后, 2.5ml TBT 溶解于 50 ml 2-乙基己醇的溶液被加入其中, 然后再加热至 60 °C 两小时。反应混合物冷却至室温后, 通过一玻璃过滤器将固体部分与液体部分分离。固体部分即催化剂 A 用 150ml 汽油冲洗 5 次。催化剂 A 然后悬浮于汽油中作为浆液使用。制得的催化剂中不同的元素以下列比例存在:

$$\text{Al}_{(b)} : \text{Mg}_{(a)} = 5$$

$$\text{Mg}_{(a)} : \text{Ti}_{(d)} = 1.5$$

$$\text{O}_{(c)} : \text{Mg}_{(a)} = 3$$

实施例 II

催化剂的制备

制备方法与实施例 I 相同, 但是用 25 ml 而不是 50 ml 2-乙基己醇。

比率:

$$\text{Al}_{(b)} : \text{Mg}_{(a)} = 5$$

$$\text{Mg}_{(a)} : \text{Ti}_{(d)} = 1.5$$

$$\text{O}_{(c)} : \text{Mg}_{(a)} = 1.5$$

实施例 III

催化剂的制备

制备方法同实施例 I 所述。但是在 TBT 加入反应混合物中 5 分钟后 2-乙基己醇 (c) 被单独加入。

比率:

$$\text{Al}_{(b)} : \text{Mg}_{(a)} = 5$$

$$\text{Mg}_{(a)} : \text{Ti}_{(d)} = 1.5$$

$$\text{O}_{(c)} : \text{Mg}_{(a)} = 3$$

实施例 IV

催化剂的制备

制备方法同实施例 III 所述，但是用 2.5 ml 2-乙基己醇 (c) 而不是 5.0 ml 2-乙基己醇。

比率：

$$\text{Al}_{(b)} : \text{Mg}_{(a)} = 5$$

$$\text{Mg}_{(a)} : \text{Ti}_{(d)} = 1.5$$

$$\text{O}_{(c)} : \text{Mg}_{(a)} = 1.5$$

对比实验 A

催化剂的制备

制备方法同实施例 I 所述，但用 3.8 ml TBT 代替 2-乙基己醇 (c)。

比率：

$$\text{Al}_{(b)} : \text{Mg}_{(a)} = 5$$

$$\text{Mg}_{(a)} : \text{Ti}_{(d)} = 1.0$$

$$\text{O}_{(c)} : \text{Mg}_{(a)} = 0$$

实施例 V

催化剂的制备

制备方法同实施例 I 所述，但不用丁醇。38.5 ml SEAC 作为组份 (b) 使用，但与实施例 III 不同，先加入 2-乙基己醇后再将 TBT (d) 加入反应混合物中。

比率：

$$\text{Al}_{(b)} : \text{Mg}_{(a)} = 3$$

$$\text{Mg}_{(a)} : \text{Ti}_{(d)} = 1.5$$

$$\text{O}_{(c)} : \text{Mg}_{(a)} = 3$$

对比实验 B

催化剂的制备

制备方法同实施例 V 所述，但如实施例 I 所述用丁醇而不用 2-乙基己醇 (c)。

比率：

$$\text{Al}_{(b)} : \text{Mg}_{(a)} = 3$$

$$\text{Mg}_{(a)} : \text{Ti}_{(d)} = 1.5$$

$$\text{O}_{(c)} : \text{Mg}_{(a)} = 0$$

实施例 VI

催化剂的制备

制备方法同实施例 II 所述，但使用 6.5 ml SEAC 和 2.5 ml 2-乙基己醇。与实施例 II 不同，先将 2-乙基己醇 (c) 加入反应混合物再加入 TBT (d)。

比率：

$$\text{Al}_{(b)} : \text{Mg}_{(a)} = 5$$

$$\text{Mg}_{(a)} : \text{Ti}_{(d)} = 1.5$$

$$\text{O}_{(c)} : \text{Mg}_{(a)} = 1.5$$

实施例 VII

聚合反应

在生产乙烯-辛烯共聚物的连续聚合工艺中，按实施例 I 制备的催化剂以汽油中的悬浮液形式被加入用汽油充满的 1 升的反应器中。产率是每小时 1.35 公斤聚乙烯。助催化剂三乙基铝 (TEA 0.15 mmol/l) 被加入催化剂，并在加入反应器前与之混合两秒钟。乙烯以 1040

nl/h 的速率加入，辛烯速率为 800 g/h。反应温度为 185℃，反应压力为 9 MPa。氢气以 0.20nl/h 的速率加入。

生产出的 LLDPE 被发现含有 3 ppm Ti 和 106 ppm Cl， $d = 919 \text{ kg/m}^3$ ， $M I = 4.7 \text{ dg/min}$ ， $F I = 4.0$ 。

实施例 VIII

聚合反应

聚合反应按实施例 VII 所述方式进行。但助催化剂与催化剂分开供给。反应温度为 187℃，氢气以 0.30nl/h 的速率加入。生产出的聚乙烯被发现含有 3 ppm Ti 和 91 ppm Cl 残留其中， $d = 916 \text{ kg/m}^3$ ， $M I = 3.2 \text{ dg/min}$ ， $F I = 3.4$ 。

实施例 IX

聚合反应

聚合反应按实施例 VIII 所述方式进行。按实施例 II 的方法制备的催化剂加入反应器中。反应温度 186℃，生产出的聚乙烯被发现含有 4 ppm Ti 和 125 ppm Cl 的催化剂残余， $d = 911 \text{ kg/m}^3$ ， $M I = 3.3 \text{ dg/min}$ ， $F I = 3.5$ 。

实施例 X

聚合反应

聚合反应按实施例 VIII 所述方式进行。采用按实施例 III 制备的催化剂，反应器温度 187℃，生产出的 LLDPE 中有 4 ppm Ti 和 133 ppm Cl 残余， $d = 915 \text{ kg/m}^3$ ， $M I = 8.1 \text{ dg/min}$ ， $F I = 4.4$ 。

实施例 XI

聚合反应

聚合反应按实施例 VIII 所述方式进行。采用按实施例 IV 制备的催化剂，反应器温度 187℃，生产出的 LLDPE 中有 4 ppm Ti 和 159 ppm Cl 残

余, $d = 909 \text{ kg/m}^3$, $MI = 6.1 \text{ dg/min}$, $FI = 50$ 。

对比实验 C

聚合反应

聚合反应按实施例 VII 所述方法进行。采用按对比实验 A 制备的催化剂, 生产的 LLDPE 中有催化剂残余 8 ppm Ti 和 154 ppm Cl , $d = 921 \text{ kg/m}^3$, $MI = 4.8 \text{ dg/min}$, $FI = 36$ 。

对比实验 D

聚合反应

聚合反应按实施例 VII 所述方式进行。采用按对比实验 B 制备的催化剂, LLDPE 的 $d = 921 \text{ kg/m}^3$, $MI = 5.6 \text{ dg/min}$, $FI = 36$ 。

含残余物 10 ppm Ti 和 286 ppm Cl ,

实施例 X II

聚合反应

聚合反应按实施例 VII 所述方式进行。采用按实施例 V 制备的催化剂, 反应器温度 188°C , 残留在 LLDPE 中的有 8 ppm Ti 和 270 ppm Cl 。

LLDPE 的 $d = 911 \text{ kg/m}^3$, $MI = 2.3 \text{ dg/min}$, $FI = 40$ 。

实施例 X III

聚合反应

聚合反应按实施例 VIII 所述方式进行。采用按实施例 VI 制备的催化剂, 反应器温度 187°C , 助催化剂为二乙基铝的氯化物 (DEAC, 0.15 mmol/l)。催化剂残留量为 4 ppm Ti 和 182 ppm Cl 。LLDPE 的 $d = 909 \text{ kg/m}^3$, $MI = 3.8 \text{ dg/min}$, $FI = 30$ 。

实施例 X IV

聚合反应

聚合反应按实施例 VII 所述方式进行。采用按实施例 VI 制备的催化

剂，反应器温度 186°C ，催化剂残留量为 6 ppm Ti 和 147 ppm Cl 。LLDPE的 $d = 919\text{ kg/m}^3$ ， $M I = 4.5\text{ dg/min}$ ， $F I = 3.8$ 。

所有的聚合反应实施例和对比实验均在同一反应器条件下进行。这意味着相同的温度（即 $186^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ）、压力以及完全相同的单体和共聚单体进入反应器时的流率。结果，共聚单体转化的差异反映在密度上：共聚单体转化率越高，密度越低。分子量分布的宽度反映在流动指数上：流动指数越高，分子量分布越宽。

催化剂的活性反映在残余钛和氯的含量上：这些量越低，所用催化剂活性越高，因为得到的聚乙烯不被冲洗。

实施例VII至XIV（包括）证实了组份（c）加入的时机，先于、后于或与组份（d）同时，极大地影响着催化剂的活性（低Ti残余量）。另外，生产出的聚乙烯的密度相当低，这就意味着其共聚单体转化率较对比实验中高。