



## [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 88103651.X

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

[45]授权公告日 1995年6月7日

C08F 10 / 02

[24] 颁证日 95.3.17

[21] 申请号 88103651.X

[22] 申请日 88.6.16

[30] 优先权

[32]87.6.16 [33]FR[31]8708403

[73]专利权人 阿托化学公司 地址 法国普托

[72]发明人 克劳德·布龙 奥古斯特·切乌

埃里克·巴塞尔

C08F 2 / 34

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

C08F 4 / 64

代理人 马崇德 卢新华

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 用于烯烃气相聚合的催化组合物处理方法

[57]摘要

可以保持聚合或共聚催化组合物形态的处理方法，聚合和共聚系指乙烯的气相聚合或乙烯与至少一种含3至12碳的 $\alpha$ -烯烃的气相共聚。所述的组分至少含有钛、镁、氯还可能有一种电子给体。该方法包括：用钛、镁、氯及可能的一种电子给体化合物浸渍多孔金属氧化物载体后，使该催化组合物参与以烷基铝为主要成份的助催化剂存在下乙烯或乙烯与一种 $\alpha$ -烯烃的预聚合（至少部分是悬浮聚合），其特征是，预聚合于助催化剂存在下进行，助催化剂是由烷基铝与给电子体络合构成的，直至预聚度适合于气相聚合，在此过程中将要用到所述形成的活性预聚物。

# 权利要求书

---

1、可保持聚合或共聚合催化组合物形态的处理方法，其中聚合或共聚合系指乙烯或乙烯和至少一种含 3 至 12 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃的气相聚合或共聚合，所述的组合物至少含有钛、镁、氯以及可能的电子给体，该方法包括：用钛、镁、氯的化合物和可能的电子给体浸渍多孔金属氧化物后，使该催化组合物在基于烷基铝的助催化剂存在下，参与乙烯或乙烯和  $\alpha$ -烯烃的预聚合，其中至少部分是悬浮聚合，此方法的特征在于，预聚合是在烷基铝与电子给体络合构成的助催化剂存在下进行的，预聚合的第一小时，反应器中单体进料速度等于或低于每克位于多孔金属氧化物载体上的催化组合物 1.0 标准立升／小时，预聚度为每克位于多孔金属氧化物上的组合物 5 至 20 克聚乙烯，所得到的活性预聚物用于后续的气相聚合过程中。

2、按照权利要求 1 的方法，其特征在于，预聚度大于 1.0，而且形成的预聚物至多为最终聚合物重量的 1%。

3、按照权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，在遇到有乙烯和  $\alpha$ -烯烃预聚合的情况下，先于仅有  $\alpha$ -烯烃存在下开始预聚合，随后仅用乙烯或用乙烯与  $\alpha$ -烯烃的混合物继续聚合。

4、按照权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，预聚合前用烷基镁或用其与烷基铝的混合物浸渍多孔金属氧化物，随后在用氯化

剂处理后用钛化合物浸渍该载体。

5、按照权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，向预聚反应介质中或在预聚反应后向预聚物中加入一种形态保护剂，该形态保护剂是烷基铝与电子给体反应的产物。

# 说 明 书

---

## 用于烯烃气相聚合的催化组合物处理方法

本发明涉及沉积在多孔金属氧化物无机载体上的 Ziegler 型催化组合物的处理方法，使得该组合物能保持其形态并在乙烯气相聚合或乙烯和至少一种含 3 至 12 个碳的  $\alpha$ -烯烃气相共聚合中控制所得聚合物的形态。

该方法在于：在至少有钛、镁和氯沉积在以多孔金属氧化物为主要成分的载体上催化组合物存在下，使乙烯预聚合，直至达到低的增长度，所得到的活性预聚物与助催化剂一起，也可作为形态保护剂，并构成一种烯烃聚合催化剂，它可避免处于增长阶段聚合物颗粒的裂解而形成细粒。该方法的另一好处可合成承担全部助催化剂的低增长度的预聚合物。

将催化组合物沉积在以多孔金属氧化物为主要成分的载体上或在所述催化组合物存在下将乙烯预聚合是已知的。已知用这两种方法可以调节气相聚合反应器中加料体系的大小，但简单地将这两种方法结合在一起，不能控制颗粒的大小，避免不了由于增长的聚合物颗粒的裂解而形成细颗粒，不能改善共聚单体降低密度或减少结晶度的效率（共聚单体效应）。

与将催化组合物沉积在多孔金属载体上，并于该整体上进行  $\alpha$ -烯烃预聚合的气相聚合法不同的高压聚合法也是已知的，这是欧洲专利 EP 133383 所述的技术，其中将催化组合物沉积在多孔金属载体上以后，于非络合的烷基铝存在下，与 C<sub>4</sub> 至 C<sub>18</sub> 的  $\alpha$ -烯烃接触进

行预聚合，在这些条件下，得到平均粒度小于7微米的催化剂，因颗粒太细难以分离，完全不适于气相聚合，相反地，此处需要一种不容易成为细粒的催化剂。

根据法国专利FR—A 2566782，知道将不沉积在多孔金属氧化物上的催化组合物直接投入流化聚合中会引起局部过热的危险，可由之产生附聚物并凝结成块状物，还可能使催化剂破裂失去原有形态，并成为经常对流化床有危害的细颗粒。

为了补救这些缺陷，可使催化组合物与耐高温的粒状载体，如：氧化铝、氧化硅、氧化镁、硅酸铝结合在一起。可是如法国专利FR—A 2,566,782所述，粒状载体增大催化体系的活性并产生前述的后果。为了避免这些后果，可增加载体的量，而这可导致最终聚合物中含有较多的无机残留物。

不沉积在以多孔金属氧化物为主要成分的载体上的催化组合物同样可转移到预聚物中。但像在前述情况中一样，为了降低组合物的活性需增加预聚物的量，按照法国专利，这经常会降低该气相聚合方法的经济效益，因需要增加再处理溶剂的量和大的贮存设备，而加重了预聚合部分的负担。

为了避免这些缺陷，法国专利FR—A 2,566782介绍了一种在助催化剂存在下，于投入流化床聚合，也称气相聚合之前用氢处理以预聚物形式或沉积在多孔金属氧化物上的催化组合物的办法。该技术的缺陷是钝化催化体系或预聚物，并由之降低了它的生产能力。

在欧洲专利EP 174104中重新采用了这样一种技术，这包括在仅有烷基铝存在下在沉积于多孔金属氧化物载体上的催化组合物上，进行乙烯的预聚合。该文献证实了在预聚合过程中有颗粒的破裂以及

在所述的条件下不可能保持预聚物中催化组合物的形态，更不必说当加入活性预聚物进行乙烯聚合时，保持最终聚合物的形态了。根据欧洲专利 EP 174104 的技术，清楚地表明，呈粉状的预聚物组合物其颗粒度与非预聚的组合物相比要小些。

按照本发明处理催化组合物的方法，其特征在于：用种种组分浸渍以多孔金属氧化物为主要成分的载体后，在助催化剂存在下，进行乙烯的预聚合（至少部分的悬浮聚合），直至预聚合度适合于流化床和气相聚合，预聚物将在聚合时使用。所述助催化剂选自与电子给体络合的烷基铝。

预聚合度最好大于 1.1，并且形成的预聚物至多为最终聚合物重量的 1%。

预聚度的定义是：预聚物的重量，包括附在其内的催化剂重量除以位于多孔金属氧化物载体上的催化组合物及载体的总重量（用这些催化剂获得全部所要求的预聚物）。

由于催化剂及其载体的多孔性，它可容纳所有的助催化剂，即使在低聚度时，最好的预聚度是每克负载于多孔金属氧化物上的组合物为 5 至 20 克聚乙烯。

乙烯聚合或乙烯与至少一种含 3 至 12 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃的共聚最初的催化组合物是由已知方法组合的，至少含有一种钛的化合物，一种镁的化合物，一种卤素以及如有必要的话可加入一种电子给体或电子受体以及在浸渍于多孔金属氧化物上的这类催化剂中可用的所有其它化合物。

钛的化合物选自通式为  $Ti(O\text{R})_x\text{Cl}_{4-x}$  的化合物， $x$  为 0 至 4 的数， $R$  为  $C_1$  至  $C_{14}$  的脂肪或芳香烃基或  $COR'$ ，其中  $R'$  为  $C_1$  至

$C_{14}$  的脂肪或芳香烃基。

镁的化合物通常选自通式为  $Mg(OR)_n X_{2-n}$  的化合物，其中  $X$  为溴、碘尤其是氯； $R$  是氢或烷基或者环烷基，“ $n$ ”是低于或等于 2 的数。

于镁的化合物中可配用一种有机铝的化合物，特别是选自铝氧烷类。

给电子或受电子体为已知的作为进入催化剂组分中的一种液态或固态的有机化合物。电子给体可以是一种单官能或多官能团的化合物，最好选自脂肪或芳香族羧酸类及它们的烷基酯类、脂肪醚或环醚类、酮类、乙烯基酯类、丙烯酸衍生物类，特别是丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯类以及硅烷，特别适于作电子给体的化合物有：对甲苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、乙酸乙酯或丁酯、乙醚，对甲氧基苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异丁酯、四氢呋喃、二氧六环、丙酮、甲基异丁基酮、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯以及硅烷，芳香或饱和的或者不饱和的脂肪族的烷氧基硅烷类，如苯基三乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷、四乙氧基硅烷。

电子受体是一种路易斯酸，最好选自三氯化铝、三氟化硼、氯醌或烷基铝及烷基镁。

多孔金属氧化物载体主要选自下列化合物： $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$  以及含  $SiO_2$  和一种或多种取自  $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $MgO$  和  $Al_2O_3$  的金属氧化物混合物。特别合适的载体是无定形的粒状二氧化硅，其特点是：孔隙体积为 1.5 至 3 毫升/克，比表面 250 至 350 平方米/克，孔平均半径为 90 至 150  $\text{\AA}$ 。这些二氧化硅可以是多角的粒状形

态或者也可以是类球体形态。

在用作催化剂载体前，可先将金属氧化物进行热处理和／或进行表面化学处理，以除去全部少量水份并可能将之活化。

热处理可包括使金属氧化物于 150 至 800 °C 的温度下，在惰性气流中保持数小时的流化状态。

在流化床中于近 200 °C、用干燥的惰性气流处理载体数小时，除去物理吸附的水分后，载体的化学处理包括：用化学试剂处理载体，化学试剂选自醇类、硅烷类、硅氮烷类、无机或有机氯化试剂，有机羧酸的氯化物，烷基铝。

将催化组合物的各组分浸渍于多孔金属氧化物上，可按各种可能的组合进行。例如这种操作可按以下方法进行，催化组合物的各组分可用将之溶于可使之溶解的给电子体中 形成的络合物，电子给体最好选自羧酸酯类、脂肪醚或环醚类、醇类。溶液中的络合物经过比如加入非溶剂或将溶液的溶剂除去即可沉积在载体上。沉积在多孔金属氧化物上的络合物经干燥后即可在一种液体烃（例如正己烷）中重新形成悬浮液，并可在这一阶段用助催化剂使之活化。随后将固定在载体上的催化组合物回收并加以干燥。

较好的一种浸渍方法包括：用由烷基镁或烷基镁与烷基铝混合物构成的预浸渍液浸渍多孔金属氧化物载体。经如上处理后，接着用氯化剂浸渍（如用 HCl），如此处理过的载体再用钛化合物浸渍。

浸渍载体的催化组合物一般由钛化合物和镁化合物组成，有 100 份重量的多孔金属氧化物相当于有 0.5 至 1.0 份重量的镁和 0.1 至 1.0 份重量的钛。

沉积在多孔金属氧化物载体上的催化组合物随后以其最后的形式

在与给电子体络合的烷基铝作为助催化剂的存在下，参与乙烯的预聚合（至少部分为悬浮聚合）。

较好的悬浮预聚合方式，是在以湍流流动方式搅拌下，最好于链限制剂和助催化剂存在下，使乙烯聚合，助催化剂选自己知作此用途的与给电子体络合的烷基铝类。预聚在0和110°C，最好是20和60°C之间。总压力低于 $20 \times 10^5$  绝对Pa，该压力主要是由惰性气体，如氮形成的。为了最大限度地保持催化组合物及其载体的最初形态，建议控制反应器的单体投入量，对于负载于多孔金属氧化物载体上的类球体形态的催化剂来讲，控制处于增长中的预聚合物颗粒的形态，是特别棘手的。该载体合成过程中产生的张力只是要免于在预聚时有引起类球体破裂的危险，保持预聚的第一小时供料速度低于或等于每克多孔金属氧化物 上的催化组合物总量  $10 N_1 \times h^{-1}$ ，可以避免预聚合时这种破裂。

随后按以下方式增大单体流量即使之低于或等于当时反应器中存在的每克预聚物为  $100 N_1 \times h^{-1}$ ，

悬浮聚合继续到预聚度适合于以后的聚合过程。

在预聚合的任何阶段都可于组分中加入一种形态保护剂，它通常是先由烷基铝与电子给体反应获得的。该形态保护剂可加到预聚反应的介质中，在预聚合之后加入预聚物中也是很好的，既可以直接加到反应介质中，也可以加到惰气保护下呈悬浮液的储存预聚物中。形态保护剂不仅可保持载体的以及位于预聚的载体上的催化组合物的形态，而且使最后的聚合物也具有该种形态。在共聚合的情况下，使用烷基铝电子给体络合物能增大共聚单体的效率，降低共聚物的密度。

在进行湍流搅拌悬浮预聚合的可能的方式中，按以前述的条件进

行预聚合，直至达到低的预聚合的增长度，最好是每克位于多孔金属氧化物上的催化组合物少于5克聚合物。

在此阶段将预聚物分离出，然后再将之用于一个气相预聚体系中，以便使低的聚合增长度转变到适合于以后聚合过程的聚合度。

气相预聚合部分是按照乙烯的气相聚合过程中惯用的条件进行。例如，最好在像前边已定义了的助催化剂存在下，于反应器中加入低增长度的预聚物，条件是聚烯烃的平均粒度低于或等于3000微米，而最好是低于或小于1000微米。体系变均匀后，通入控制流量的单体，继续进行预聚合，以便避免破裂和产生聚集。单体最好是乙烯或乙烯和丁烯的混合物。气相预聚合最好在40至80°C之间和总压力（单体和惰性气体）低于或等于 $20 \times 10^5$  Pa下进行。

这种气相预聚合一直继续到获得预聚度适合于以后的聚合过程。然而推荐预聚度为所形成的预聚物至多是最终聚合物重量的1%。为了最大限度地保持催化组合物及其载体的起始形态，建议控制进入反应器中的单体投入量。第一小时有利的进料速度是低于或等于每克位于多孔金属氧化物载体上的催化组合物为 $10 \text{ Nl} \times \text{h}^{-1}$ 。

单体的流量可以增加使之低于或等于每克在当时反应器中存在的预聚物 $100 \text{ Nl} \times \text{h}^{-1}$ 。

如前述情况所示，预聚合可以用乙烯进行或用乙烯和至少一种含3至12个碳的α-烯烃的混合物进行。虽然在该条件下可在预聚合的任何时刻通入α-烯烃，最好的是最好是在30分钟内用连续通入方法通入α-烯烃使烯烃与多孔金属氧化物上的催化组分和助催化剂接触，其重量低于位于多孔金属氧化物上的催化组分重量的50%。最好使分子中含有6至8个碳原子的α-烯烃先进行这种接触，然后通入纯的乙烯或者与一种分子含3至12个碳原子的α-烯烃的混合

物。在这些条件下，所得的活性预聚物的活性得到改善，在该活性预聚物的存在下，获得的聚合物的形态也得到改善。

当将  $\alpha$ -烯烃与乙烯加在一起预聚时，所用  $\alpha$ -烯烃-乙烯的摩尔比低于 0.1。

若多孔金属氧化物载体可以调节催化组合物颗粒的形状和大小，预聚合可以保持此形状并可避免在以后的聚合中颗粒分裂。

按照本发明方法，在形态保护剂中摩尔浓度比（按铝与给电子体之比计算）一般低于 4.0，较好的是在 2.5 和 1.0 之间，按铝与预聚物中多孔金属氧化物载体上的组合物之比计算，所加入的形态保护剂的较好比例是 500 至 100000 PPm。此处的预聚物其预聚度适合于以后的聚合过程。

为了制造形态保护剂，可选用前边所述的给电子体和通常作为助催化剂的各种已知烷基铝。烷基铝类一般选自下式的化合物  $Al(R'')_cX'dHe$ ，式中  $X$  为 Cl， $R''$  代表  $C_1$  至  $C_{14}$  的饱和烃基，

$$0 < d < 1.5, \quad 0 < e < 1, \quad c + d + e = 3$$

例如可提及的有： $Al(C_2H_5)_3$ ， $Al(C_2H_5)_2Cl$ ， $Al(C_4H_9)_3$ ， $Al_2(C_2H_5)_3Cl$ ， $Al(C_4H_9)_2H$ ， $Al(C_6H_{13})_3$ ， $Al(C_8H_{17})_3$ ， $Al(C_2H_5)_2H$  和  $Al(C_2H_5)_2(OC_2H_5)$ 。还可以提及的有：铝氧烷和铝硅氧烷类。

可用任何对这类组合物合适的方法，在惰性气氛下将烷基铝和给电子体相混合。当将液体形态保护剂在预聚后加到预聚物中时，是在惰性气氛中，或者以惰性液体悬浮液形式将之混入预聚物中或者用之浸渍预聚物粉末。

在预聚合中所用的链限制剂，最好选用氢。该链限制剂在预聚时可以控制预聚物的分子量。

按照本发明得到的预聚物，一般以干燥物形式贮存，以便以后作为流动床或气相聚合催化剂，以制备形态被控制的链状聚乙烯粉末。以预聚物形式存在的这种催化组合物在聚合过程中保持其形态，由于此性质，而可得到也具有同样形态的链状聚乙烯。

另外，在聚合反应器中所加入的预聚物粉末中有机物占多数，预聚合改善床的均匀性而同时增大颗粒的大小，这限制了在床层流化时被带走的损失。

按本发明处理的催化组合物在烯烃气相流动床聚合过程中作为常见的组合物使用。虽然它可以单独使用，为了调节产率不排除于反应介质中加入作为补充的助催化剂。在此情况下助催化剂可以是形态保护剂，并与制备预聚物所用的很一致。

在氢和惰性气体存在下，乙烯的气相聚合可在所有能进行气相聚合的反应器中进行，特别是在搅拌床或流化床的反应器中。操作一般在低于合成的均聚合物或共聚物的熔点( $T_f$ )温度进行，具体地说在 $20^{\circ}\text{C}$ 和( $T_f - 5^{\circ}\text{C}$ )之间，压力为乙烯和可能存在于反应器中的主要是气相的其他烃类单位所存在的压力下。

以下的实例用以说明本发明并非对之有所限制

### 实例 1

a、将一种粒状二氧化硅(332 Grace型)在流化状态下，于 $200^{\circ}\text{C}$ 氮气中干燥5小时。于2升的(有出气孔和底漏，并用氮气吹洗过的)反应器中加入：22克干燥的二氧化硅，200毫升无水己烷，33毫摩尔六甲基二硅氮烷。于 $55^{\circ}\text{C}$ 搅拌反应物1小时后过滤，用200毫升无水己烷洗，并于 $55^{\circ}\text{C}$ ，在氮气中干燥。

在氮保护和搅拌下，于该处理过的二氧化硅中加入92毫摩尔正

丁基-(1-甲基丙基)镁(DBM)和23毫摩尔四异丁基铝氧烷(TIBAO)混合物。将该悬浮混合物于55°C搅拌1小时后过滤。随后于25°C将其在200毫升己烷中制成悬浮液，在1小时内鼓泡通入1.1摩尔氯化氢。用鼓泡通入氮的办法除去溶解的氯化氢，而后将悬浮液升温至55°C并在搅拌下加入60毫摩尔四氯化钛保持1小时。过滤后，用200毫升己烷将多孔金属氧化物载体上的催化组合物洗两次并于55°C在氮保护下干燥和回收。

b、于前述的反应器中，在氮保护下，于50°C和搅拌情况下(150转/分)加入：125毫升正己烷，4毫摩尔三己基铝[(THA)]以络合物形式THA-PTES(苯基三乙氧基硅烷)加入，摩尔比为30]和4.6克前述多孔金属氧化物载体上的催化组合物，随后在以下的条件下，按控制流量通入乙烯：

在第一小时按4.5Nl/h，而后5小时内按9.5Nl/h，通完乙烯后，在氮保护下，于60°C除去溶剂，得25.3克干燥的以预聚物形式存在的位于多孔金属氧化物上的催化组合物，并在氮保护下保存。增长度等于每克多孔金属氧化物载体上的催化组合物5.5克预聚物。

## 实例2

在如实例1的反应器中，于50°C，氮保护和搅拌下(150转/分)加入：125毫升无水己烷，4毫摩尔THA(以THA-PTES络合物形式，摩尔比为30)，4.6克例1的位于多孔金属氧化物载体上的催化组合物，于30分钟内加入0.25毫升1-己烯溶于20毫升己烷中的溶液，随后在第一小时内以4.5Nl/h通入乙烯1小时，在以后5小时内以9.5Nl/h通入乙烯。

通完乙烯后，于60°C在氮气里除去溶剂，得32.2克干燥的，

以预聚物形式存在，位于多孔金属氧化物载体上的催化组合物，并在氮保护下保存。增长度等于每克催化组合物 7.0 克预聚物。

### 实例 3

用 4.6 克催化组合物并以 0.25 毫升 4-甲基-1-戊烯代替 1-己烯溶于 20 毫升己烷中，重复实例 2 的条件。

得 27.1 克以预聚物形式存在的催化组合物并在氮保护下保存。增长度等于每克催化组合物 5.9 克预聚物。

### 实例 4

用 4.6 克多孔金属氧化物载体上的催化组合物并以 0.25 毫升 1-辛烯代替 1-己烯溶于 20 毫升己烷中重复实例 2 的条件。

得 39.5 克以预聚物形式存在的催化组合物并在氮保护下保存。增长度等于每克催化组合物 8.6 克预聚物。

### 实例 5

按照实例 1a 的条件，制备一种位于微球体的二氧化硅 (95.5% Grace 型) 载体上的催化组合物。

在先经干燥并用氮气吹洗过的 8.2 升的反应器中，于 40°C 及搅拌下 (300 转/分) 相继加入：3 升己烷，26 毫摩尔 THA，(以 THA-PTES 络合物形式，摩尔比为 25) 20 克上述的催化组合物， $3 \times 10^5$  Pa 的氮， $5 \times 10^5$  Pa 的氢，随后按以下条件，按控制流量通入乙烯：

5 Nl/h 1 小时

10 Nl/h 30 分钟

20 Nl/h 30 分钟

40 Nl/h 30 分钟

80 Nl/h 30 分钟

165 Nl/h 1 小时 30 分钟

加完单体后，于60°C用氮驱除溶剂，得340克预聚物，增长度等于每克位于微类球体二氧化硅载体上的催化组合物17克预聚物。

#### 实例 6

重复实例5，在加入氢之前于30分钟内将5克溶于50毫升己烷中的4-甲基-1-戊烯加入。

得到378克预聚物，增长度等于每克位于微类球体二氧化硅载体上的催化物组合物16.9克预聚物。

#### 实例 7

a、于二升的有出气孔搅拌器和双夹套并经氮吹洗过的反应器中加入：167毫摩尔正-丁基(1-甲基丙基)镁(DBM)在己烷中的溶液，其浓度为0.76M/升，2毫摩尔四异丁基铝氧烷(TIBAO)在己烷中的溶液，其浓度为0.45摩尔/升。

于55°C搅拌该混合物1小时。

随后将混合物冷至25°C并在1小时内鼓泡通入1.4摩尔氯化氢，通入氮气驱除所得悬浮液中的氯化氢，随后将悬浮液升温至55°C并在搅拌下加入104毫摩尔四氯化钛保持1小时。通过虹吸作用将悬浮液转移到装有底部过滤器并用氮吹洗过的反应器中。过滤后用200毫升己烷洗催化组合物两次，随后用55°C的氮气进行干燥，得15.5克催化组合物。

b、在预先干燥，用氮吹洗过并保持40°C的8.2升反应器中，在搅拌下(300转/分)相继加入3升己烷，13.6毫摩尔纯的THA，4克上述的催化组合物， $3 \times 10^5$ Pa的氮和 $0.5 \times 10^5$ Pa的氢，随后在以下条件下，按控制流量通入乙烯：

5 Nl/h 1 小时,  
10 Nl/h 30 分钟,  
20 Nl/h 30 分钟,  
40 Nl/h 30 分钟,  
80 Nl/h 30 分钟,  
165 Nl/h 1 小时 40 分钟,

加完单体后,于 60 °C 用氮驱除溶剂,得 423 克预聚物,增长度等于每克催化组合物 108 克预聚物。

### 实例 8

用实例 1 至 6 的预聚物在搅拌床中进行乙烯—丁烯的气相共聚合。

在预先干燥过并装有 10 克聚乙烯粉末作为分散料的 8.2 升反应器中进行操作。在整个聚合过程中保持 85 °C, 于搅拌下(400 转/分)在余压为  $1.33 \text{ Pa}$  的情况下通入 1-丁烯, 直至压力达到  $1 \times 10^5$  绝对 Pa。在压力升至  $2 \times 10^5$  绝对 Pa 时, 即完成了 1-丁烯的通入操作。而后于反应器中相继通入  $1 \times 10^5 \text{ Pa}$  的氢和  $9 \times 10^5 \text{ Pa}$  的乙烯, 直至氢和乙烯的分压分别为  $1 \times 10^5$  和  $9 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。经如上通气后, 在氮气的推动下加入含催化组合物的活性预聚物, 继续通入氮, 直至反应器内总压力达到  $21 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。在反应器内保持此压力数值是用通入 1-丁烯—乙烯混合物实现的, 它们的摩尔比为 0.0466, 反应 3 小时后, 通过降低反应器的压力终止聚合。用氮气吹洗并加以冷却。

作为比较, 用实例 1 和 5 的未经过预聚合处理的催化组合物和预聚过的同样的组合物但未负载于二氧化硅上以及实例 7 所描述的组合物进行同样的聚合反应。在催化组合物未经过预聚合处理的情况下, 第一次通入丁烯后, 加入 1.2 毫摩尔 THA 作为助催化剂, 使预聚物

活化的助催化剂已经被引入到该组合物中，并在制备时富集在预聚物上。

试剂的量以及分析结果列入下表中。

### 实例 9

在实例 7 的设备中及相同的温度和搅拌条件下，于  $1.33 \text{ Pa}$  的余压下通入乙烯直至压力达到  $9 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，通入  $4 \times 10^5 \text{ Pa}$  的氢，随后用  $8 \times 10^5 \text{ Pa}$  的氮加入 2 克实例 6 的预聚物。加入乙烯以保持恒定压力  $21 \times 10^5$  绝对  $\text{Pa}$ 。3 小时后，经冷却和降低压力终止反应。收取聚合物。

聚合物的性能如下：

产率：每克位于二氧化硅上的催化组合物得 3440 克聚乙烯

颗粒的平均直径：922 微米

表面密度：0.399 厘米<sup>3</sup>/克

小于 200 微米的颗粒百分数：1.8

形态：类球体的

比重：0.958

表 1 乙烯/1-丁烯混合物的聚合

催化组合物	预聚物量 (克)	助催化剂	Al/De ** 摩尔比	产率 ***	DP 50 ****	小于 200 <sup>11</sup> 的颗粒%	形态 *****	密度 克/厘米 <sup>3</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> *** * * *	流动性 (秒)
例 1 b	1,0	THA-PTES	30	6 900	824	1,0	G	0,919	19,1	26
例 1 a	*0,15	THA	-	5 300	475	9,0	G	0,921	25,2	34
对比 (载于SiO <sub>2</sub> 上无预聚合 的组分)										
例 7 b	3	THA	-	17 530	350	25	G	0,922	18,8	pas de coulabil- lité
对比 (载于SiO <sub>2</sub> 上有预聚合 的组分)										
例 2	1,0	THA-PTES	30	6 620	958	1,8	G	0,920	18,1	31
例 3	1,0	THA-PTES	30	7 000	820	3,0	G	0,918	17	26
例 4	1,0	THA-PTES	30	9 990	1 033	0,5	G	0,918	20	26

续 表

催化组合物	预聚物量 (克)	助催化剂 Al/DE*	产 率 摩尔比	DP 50 ***	小 于 200μ 的颗粒%	形 态 ****	密 度 克/厘米 <sup>3</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> *****	流 动 性 (秒)
<b>例 对比 (载于 SiO<sub>2</sub> 上无预聚合物的组合物)</b>									
例 5	2,0	THA-PTES	25	6 630	775	5,0	S	0,918	18,8
	*0,15	THA	-	5 300	533	20,0	G	0,925	17,6
<b>例 对比 (载于 SiO<sub>2</sub> 上有预聚合物的组合物)</b>									
例 5	2,0	THA	-	7 018	730	9,0	G	0,924	19,7
	6	THA-PTES	25	7 600	837	3,0	S	0,919	17,6
	6	THA-PTES	25	7 600	837	3,0	S	0,919	17,6

\* 载于 SiO<sub>2</sub> 上的活性组合物

\*\* DE = 给电子体

\*\*\* 在例 7 中每克载于或不载于二氧化硅上的催化组合物的聚乙烯产率(克)

\*\*\*\* 在累积曲线 50% 处取的颗粒平均直径 DP 50

G = 多角粒状形态 S = 类球体形态

\*\*\*\*\* C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> = 1000 个碳中乙基支链的数目。