

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F 10/00

C08F 4/606

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94194653.3

[45]授权公告日 2000 年 4 月 12 日

[11]授权公告号 CN 1051321C

[22]申请日 1994.12.13 [24]颁证日 2000.1.1

[21]申请号 94194653.3

[30]优先权

[32]1993.12.27 [33]DE [31]P4344672.8

[86]国际申请 PCT/EP94/04125 1994.12.13

[87]国际公布 WO95/18160 德 1995.7.6

[85]进入国家阶段日期 1996.6.26

[73]专利权人 BASF 公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 M·拉克斯 R·塞弗 F·兰豪泽

W·米克力兹 H·H·戈茨 D·利尔格

[56]参考文献

EP447722 1991. 9. 25 CO8F10/00

US5032562 1991. 7. 16 CO7F4/64

审查员 曹宪鹏

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

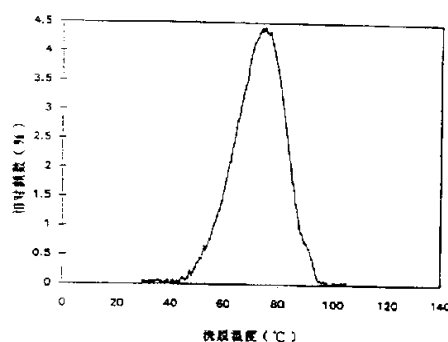
代理人 刘元金 谭明胜

权利要求书 4 页 说明书 18 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 乙烯聚合物的悬浮聚合生产方法

[57]摘要

一种在下述催化剂体系存在下,通过悬浮聚合制备乙烯均聚物或乙烯与其它烯烃或其混合物的共聚物的方法,其中所用的催化剂体系是含有下列活性组分的 催化剂体系;A)用三烷基铝处理过的一种微细载体,B)一种金属茂催化剂 配合物,C)一种开链或环状的铝氧烷化合物,和 D)一种烷基碱金属或烷基 碱土金属化合物或其混合物。



ISSN 1008-4274

权利要求书

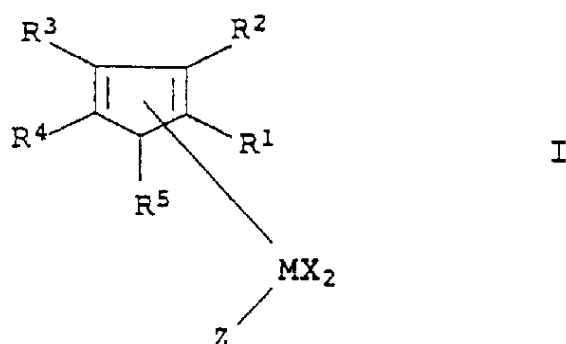
1. 一种在下述催化剂体系存在下，通过悬浮聚合制备乙烯均聚物或乙烯与其它烯烃或其混合物的共聚物的方法，其中所用的催化剂体系是含有下列活性组分的催化剂体系：

- A) 用三烷基铝处理过的一种微细载体，
- B) 一种金属茂催化剂配合物，
- C) 一种开链或环状的铝氧烷化合物，和
- D) 一种烷基碱金属或烷基碱土金属化合物或其混合物。

2. 如权利要求 1 所要求的方法，其中用一种粒径为 1 - 200 微米的载体作为组分 A)。

3. 如权利要求 1 或 2 中任一项所要求的方法，其中用一种用三烷基铝处理过的硅胶作为组分 A)。

4. 如权利要求 1 或 2 中任一项所要求的方法，其中用一种下面通式 I 所示的金属茂配合物作为组分 B)：



其中：

M 是钛、锆、铪、钒、铌或钽，

X 是氟、氯、溴、碘、氢、C₁ - C₁₀-烷基、C₆ - C₁₅-芳

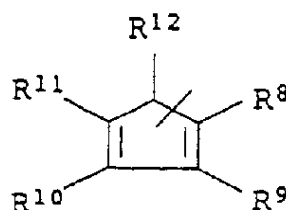
基或 $-OR^6$,

R^6 是 $C_1 - C_{10}$ -烷基、 $C_6 - C_{15}$ -芳基、烷芳基、芳烷基、氟烷基或氟芳基, 每个烷基含有 1 - 10 个碳原子, 每个芳基含有 6 - 20 个碳原子,

$R^1 - R^5$ 各是氢、 $C_1 - C_{10}$ -烷基、可带有一个 $C_1 - C_6$ -烷基作为取代基的 5 - 至 7 - 元的环烷基、 $C_6 - C_{15}$ -芳基或芳烷基, 其中两个相邻的基团合在一起可进一步形成一个 4 - 15 个碳原子的环状基团, 或 $Si(R^7)_3$,

R^7 是 $C_1 - C_{10}$ -烷基, $C_6 - C_{15}$ -芳基或 $C_3 - C_{10}$ -环烷基,

Z 是 X 或



$R^8 - R^{12}$ 各是氢、 $C_1 - C_{10}$ -烷基、可带有一个 $C_1 - C_{10}$ -烷基作为取代基的 5 - 至 7 - 元环烷基、 $C_6 - C_{15}$ -芳基或芳烷基, 其中两个相邻基团合在一起可进一步形成一个 4 - 15 个碳原子的环状基团, 或 $Si(R^{13})_3$,

R^{13} 是 $C_1 - C_{10}$ -烷基、 $C_6 - C_{15}$ -芳基或 $C_3 - C_{10}$ -环烷基, 或者

R^4 和 Z 合在一起形成一个 $-[Y(R^{14})_2]_n-E$ -基团,

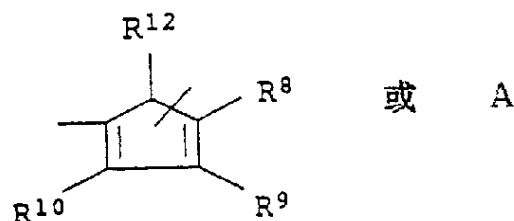
Y 是硅、锗、锡或碳,

R^{14} 是 $C_1 - C_{10}$ -烷基、 $C_3 - C_{10}$ -环烷基或 $C_6 - C_{10}$ -芳基,

09 08 01

n 是 1、2、3 或 4，

E 是

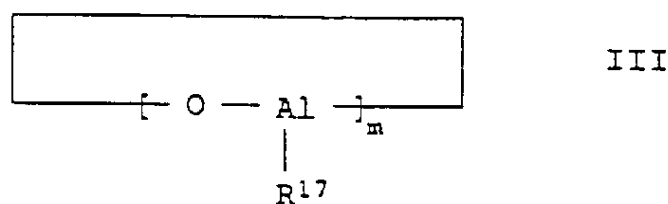
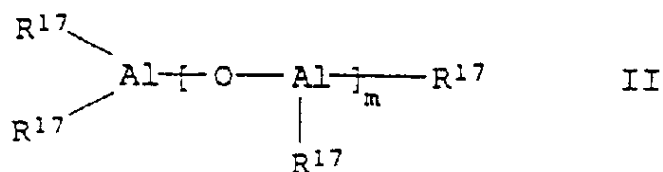


A 是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>NR^{15}$ 或 $>PR^{15}$ ，

R^{15} 是 $C_1 - C_{10}$ -烷基、 $C_6 - C_{15}$ -芳基、 $C_3 - C_{10}$ -环烷基、烷芳基或 $Si(R^{16})_3$ ，

R^{16} 是 $C_1 - C_{10}$ -烷基、 $C_6 - C_{15}$ -芳基、 $C_3 - C_{10}$ -环烷基或烷芳基。

5. 如权利要求 1 或 2 中任一项所要求的方法，其中用通式 II 或 III 所示的一种开链或环状铝氧烷化合物作为组分 C)：

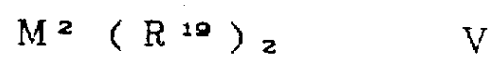


其中：

R^{17} 是 $C_1 - C_4$ 烷基，m 是 5 - 30 的整数。

6. 如权利要求 1 或 2 中任一项所要求的方法，其中用通式 IV 或 V 所示的一种烷基碱金属或烷基碱土金属化合物或其混合物作为组分 D)：

09 08 01



其中：

M^1 是锂、钠、钾、铷或铯，

M^2 是铍、镁、钙、锶、钡或镭，和

R^{18} 和 R^{19} 是 $C_1 - C_8$ - 烷基。

说明书

乙烯聚合物的悬浮聚合生产方法

本发明涉及在催化剂体系存在下用悬浮聚合法制备乙烯均聚物或乙烯与其它烯烃或其混合物的共聚物的方法。

例如，据EP - A 294 942披露，为了得到具有改善形态的聚合物可将金属茂催化剂载于载体上。但是，这样做一方面会降低生产率，另一方面在聚合过程中会在器壁上产生沉积并形成结块。

制备乙烯聚合物的一种方法是悬浮聚合法。这可采用菲利普的PF（颗粒形成）法在连续操作的环形反应器中进行，如US - A 3 242 150和US - A 3 248 179所述。但是这种方法制得的产品分子量分布宽。

本发明的一个目的是提供一种通过悬浮聚合来制备乙烯均聚物或乙烯与其它烯烃或其混合物的共聚物的方法，该方法没有上述缺点。

我们已经发现，这个目的可通过下述方法达到，即在如下催化剂体系存在下，用悬浮聚合制备乙烯均聚物或乙烯与其它烯烃或其混合物的共聚物的方法，其中所用的催化剂体系是含有下列活性组分的催化剂体系：

- A) 用三烷基铝处理过的一种微细载体，
- B) 一种金属茂催化剂配合物，
- C) 一种开链或环状的铝氧烷化合物，和
- D) 一种烷基碱金属或烷基碱土金属化合物或其混合物。

我们还发现，乙烯均聚物或乙烯与其它烯烃或其混合物的共聚物，均可通过上述方法制得。

本新方法可用于制备乙烯均聚物或乙烯与其它烯烃或其混合物的共聚物。优选的共聚物是其中用 1-链烯，优选直链不支化的 $C_3 - C_6$ 1-链烯，特别是用 1-丁烯和 1-己烯作为共聚单体的那类共聚物。也可以使用多种不同的共聚单体。按单体总量计，共聚单体的用量为 0.1-80%（重量），优选 5-50%（重量）。

在该新方法中，乙烯的均聚物或共聚物是在一种催化剂体系存在下，用悬浮聚合法制备的。

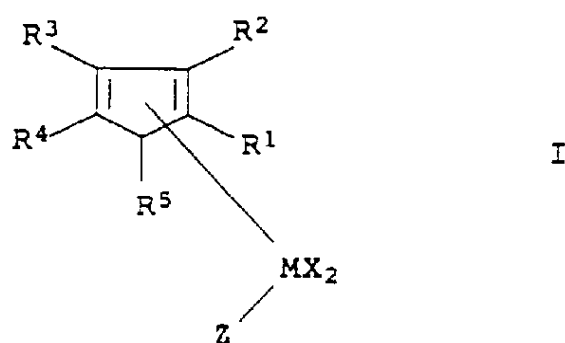
该催化剂体系含有作为组分 A) 的一种用三烷基铝处理过的微细载体，其粒径较好为 1-200 微米，更好为 30-70 微米。适用的载体材料是，例如通式为 $SiO \cdot aAl_2O_3$ 的硅胶，其中 a 为 0-2，优选 0-0.5；因此这些硅胶是铝硅酸盐或二氧化硅。这类产品是可以从市场上购得的，例如 Grace 公司的 Silica Gel 332。水含量为 2-12%（重量）的硅胶（按照以 10 K/分的速度加热至 200°C 时的重量损失测定）是比较好的。

其它无机氧化物，如 Al_2O_3 、 TiO_2 或 ThO_2 也可用作载体。

用三烷基铝处理载体时其用量为 0.1-3，较好为 0.3-1.2，更好为 0.5-0.8 mol / (载体 kg 数 × % 水含量)。优选使用三甲基铝。

该催化剂体系含有作为组分 B) 的一种金属茂配合物，较好是周期表中第 IV 和 V 副族的金属的金属茂配合物。

特别适用的金属茂配合物是下面通式 I 的配合物：



其中：

M是钛、锆、钪、钒、铌或钽，

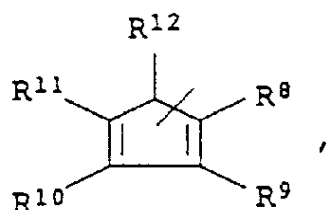
X是氟、氯、溴、碘、氢、 $C_1 - C_{10}$ -烷基、 $C_6 - C_{15}$ -芳基或 $-OR^6$ ，

R^6 是 $C_1 - C_{10}$ -烷基、 $C_6 - C_{15}$ -芳基、烷芳基、芳烷基、氟烷基或氟芳基，每个烷基含有1-10个碳原子，每个芳基含有6-20个碳原子。

$R^1 - R^5$ 各是氢、 $C_1 - C_{10}$ -烷基、可带有一个 $C_1 - C_6$ -烷基作为取代基的5-至7-元的环烷基、 $C_6 - C_{15}$ -芳基或芳烷基，其中两个相邻的基团合在一起可进一步形成一个4-15，较好8-15个碳原子的环状基团，或 $Si(R^7)_3$ ，

R^7 是 $C_1 - C_{10}$ -烷基， $C_6 - C_{15}$ -芳基或 $C_3 - C_{10}$ -环烷基，

Z是X或



$R^8 - R^{12}$ 各是氢、 $C_1 - C_{10}$ -烷基、可带有一个 $C_1 - C_{10}$ -烷基作为取代基的5-至7-元环烷基、 $C_6 - C_{15}$ -芳基或芳烷基，其中两个相邻基团合在一起可进一步形成一个4-15，较好8-15个碳原子的环状基团，或 $Si(R^{13})_3$ ，

R^{13} 是 $C_1 - C_{10}$ -烷基、 $C_6 - C_{15}$ -芳基或 $C_3 - C_{10}$ -环烷基，或者

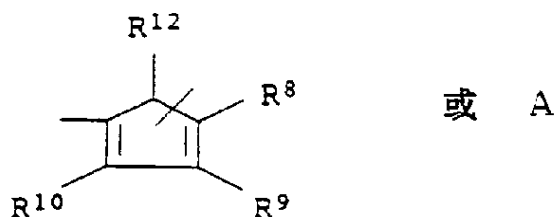
R^4 和Z合在一起形成一个 $-[Y(R^{14})_2]_n-E-$ 基团，

Y 是硅、锗、锡或碳，

R^{14} 是 $C_1 - C_{10}$ -烷基、 $C_3 - C_{10}$ -环烷基或 $C_6 - C_{10}$ -芳基，

n 是 1、2、3 或 4，

E 是

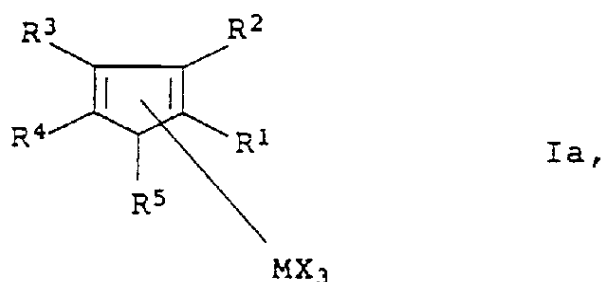


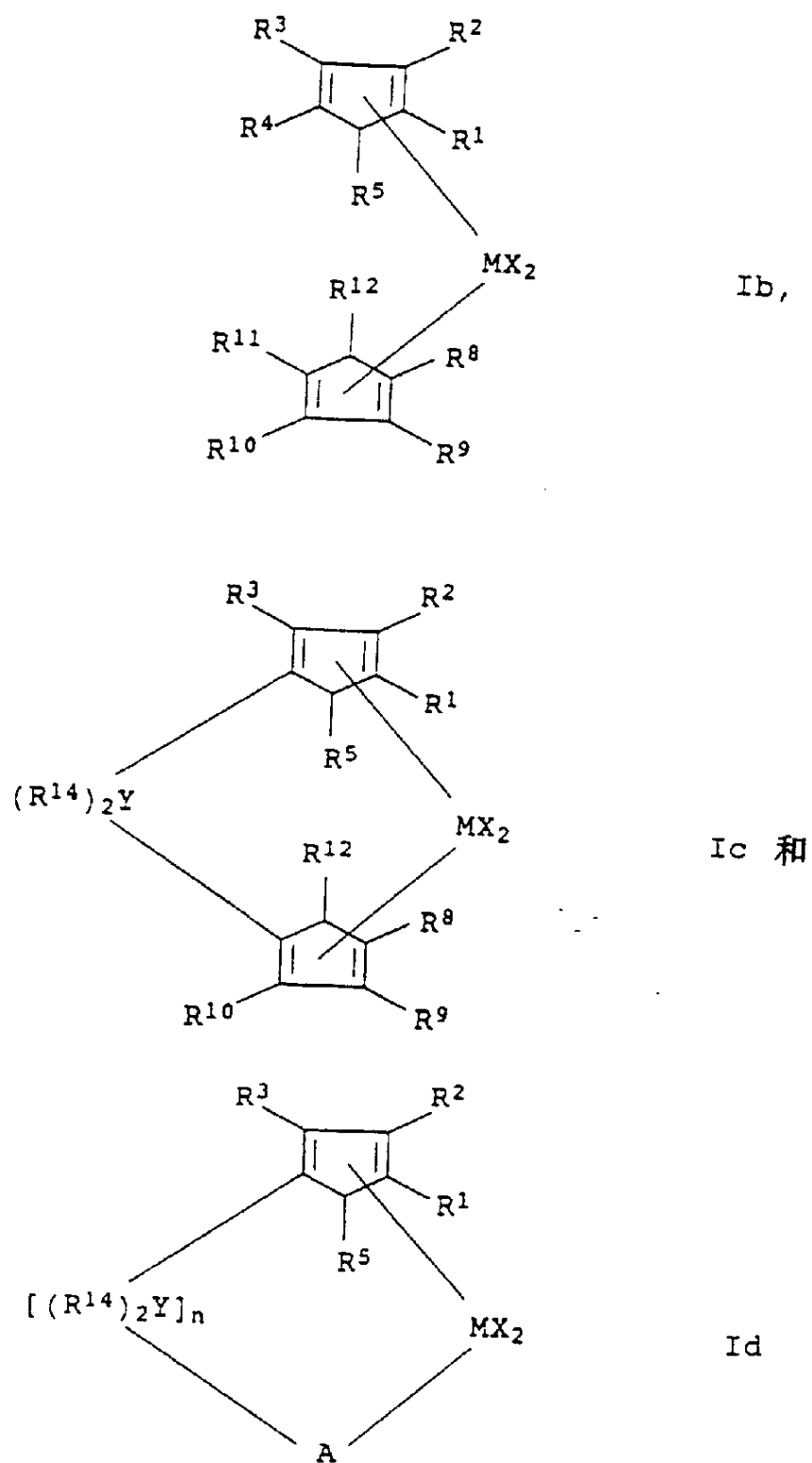
A 是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>NR^{15}$ 或 $>PR^{15}$ ，

R^{15} 是 $C_1 - C_{10}$ -烷基、 $C_6 - C_{15}$ -芳基、 $C_3 - C_{10}$ -环烷基、烷芳基或 $Si(R^{16})_3$ ，

R^{16} 是 $C_1 - C_{10}$ -烷基、 $C_6 - C_{15}$ -芳基、 $C_3 - C_{10}$ -环烷基或烷芳基。

在通式 I 的金属茂配合物中，下面几个是优选的：





因此金属茂这一术语的含义应理解为不仅仅是双(η-环戊二烯基)-金属配合物。

式 I a 中特别优选的化合物是下面所定义的化合物，其中：

M 是钛、锆或铪，

X 是氯，

$R^1 - R^5$ 各是氢或 $C_1 - C_4$ 烷基。

优选的式 I b 的化合物是下面所定义的化合物，其中

M 是钛、锆或铪，

X 是氯、 $C_1 - C_4$ - 烷基或苯基，

$R^1 - R^5$ 各是氢、 $C_1 - C_4$ - 烷基或 $Si(R^7)_3$ ，

$R^8 - R^{12}$ 各是氢、 $C_1 - C_4$ - 烷基或 $Si(R^{13})_3$ 。

式 I b 中特别适用的化合物是其中两个环戊二烯基相同的那些化合物。

特别适用的化合物的例子包括：

氯化双（环戊二烯基）锆，

二氯化双（五甲基环戊二烯基）锆，

双（环戊二烯基）二苯基锆，

二氯化双（甲基环戊二烯基）锆，

二氯化双（乙基环戊二烯基）锆，

二氯化双（正丁基环戊二烯基）锆，和

二氯化双（三甲基甲硅烷基环戊二烯基）锆以及相应的二甲基锆化合物。

式 I c 中特别优选的化合物是下面所定义的化合物，其中：

R^1 和 R^8 是相同的，且可为氢或 $C_1 - C_{10}$ - 烷基，

R^5 和 R^{12} 是相同的，且可为氢、甲基、乙基、异丙基或叔丁基，

R^3 和 R^{10} 各是 $C_1 - C_4$ - 烷基，

R^2 和 R^9 各是氢，或者两个相邻的基团 R^2 和 R^3 ，以及 R^9

和 R^{10} 可合在一起形成一个 4 - 1 2 个碳原子的环状基团，

R^{14} 是 $C_1 - C_8$ - 烷基，

M 是钛、锆或铪，

Y 是硅、锗、锡或碳，

X 是氯或 $C_1 - C_4$ - 烷基。

特别适用的配合物的例子包括：

二氯化二甲基硅烷二基双（环戊二烯基）锆，

二氯化二甲基硅烷二基双（茚基）锆，

二氯化二甲基硅烷二基双（四氢化茚基）锆，

二氯化亚乙基双（环戊二烯基）锆，

二氯化亚乙基双（茚基）锆，

二氯化亚乙基双（四氢化茚基）锆，

二氯化四甲基亚乙基 - 9 - 茚基环戊二烯基锆，

二氯化二甲基硅烷二基双（3 - 叔丁基 - 5 - 甲基环戊二烯基）
锆，

二氯化二甲基硅烷二基双（3 - 叔丁基 - 5 - 乙基环戊二烯基）
锆，

二甲基硅烷二基双（3 - 叔丁基 - 5 - 甲基环戊二烯基）二甲基
锆，

二氯化二甲基硅烷二基双（2 - 甲基茚基）锆，

二氯化二甲基硅烷二基双（2 - 异丙基茚基）锆，

二氯化二甲基硅烷二基双（2 - 叔丁基茚基）锆，

二溴化二乙基硅烷二基双（2 - 甲基茚基）锆，

二氯化二甲基硅烷二基双（2 - 甲基 - 5 - 甲基环戊二烯基）锆，

二氯化二甲基硅烷二基双（2 - 乙基 - 5 - 异丙基环戊二烯基）

锆，

二氯化二甲基硅烷二基双（2-甲基茚基）锆，

二氯化二甲基硅烷二基双（2-甲基苯并茚基）锆，和

二氯化二甲基硅烷二基双（2-甲基茚基）铪。

通式 I d 中特别适用的化合物是下面所定义的化合物，其中：

M 是钛或锆，

X 是氟或 $C_1 - C_{10}$ -烷基

Y 当 $n = 1$ 时是硅或碳，当 $n = 2$ 时是碳，

R^{14} 是 $C_1 - C_5$ -烷基， $C_5 - C_8$ -环烷基或 $C_6 - C_{10}$ -芳基，

A 是 $-O-$ 、 $-S-$ 、或 $>NR^{15}$ ，和

$R^1 - R^3$ 和 R^4 各是氢、 $C_1 - C_{10}$ -烷基， $C_3 - C_{10}$ -环烷基、 $C_6 - C_{15}$ -芳基，或 $Si(R^7)_3$ ，或者两个相邻的基团形成一个 4-12 个碳原子的环状基团。

通式 I 中特别优选的金属茂配合物是其中基团 $R^1 - R^4$ 中至少有一个不是氢，且特别是 $C_1 - C_{10}$ -烷基的那种化合物，优选使用式 I b 的化合物，特别是二氯化双（正丁基环戊二烯基）锆。

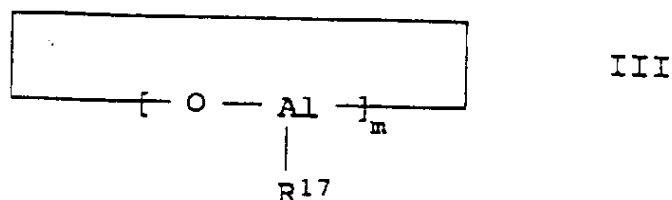
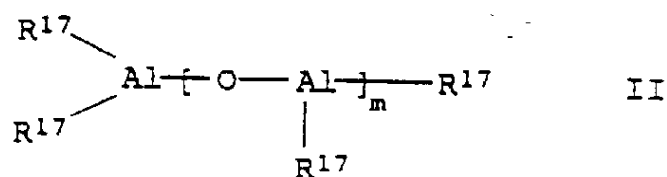
这类配合物可按本身已知的方法合成，优选的方法是让相应取代的环烃阴离子与钛、锆、铪、钒、铌或钽的卤化物反应。

相应的制备方法的例子可参阅，特别是 *Journal of organometallic Chemistry*, 369 (1989), 359 - 370。

μ -氧代双（氯代双环戊二烯基）锆也可用作金属茂配合物。

该催化剂体系还含有开链或环状铝氧烷化合物作为组分 C）。

例如下面通式 II 或 III 的开链或环状铝氧烷化合物是适用的：



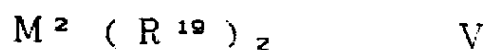
其中：

R^{17} 是 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ - 烷基，优选甲基或乙基， m 是 $5 - 30$ 的整数，优选 $10 - 25$ 。

这类齐聚铝氧烷化合物的制备通常是通过使三烷基铝溶液与水反应来实现的，可参阅特别是 EP - A 284 708 和 US - A 4, 794, 096。

通常，所得到的齐聚铝氧烷化合物是以不同长度的直链或环状链两种分子的混合物形式存在的，所以 m 应看成是一个平均值。该铝氧烷化合物也可以与其它烷基金属化合物，较好是与烷基铝的混合物形式存在。

该催化剂体系含有作为组分 D) 的一种烷基碱金属或烷基碱土金属化合物或其混合物。通式 IV 或 V 所示的烷基碱金属或碱土金属化合物是较好的：



其中：

M^1 是锂、钠、钾、铷或铯，

M^2 是铍、镁、钙、锶或钡，和

R^{18} 和 R^{19} 是 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ - 烷基。

M^1 较好是锂, M^2 是镁, R^{18} 和 R^{19} 各自较好是直链的 $C_1 - C_8$ - 烷基, 特别是 $C_1 - C_4$ - 烷基。正丁基锂是特别合适的。

在制备该催化剂体系的一个优选的程序中, 将金属茂配合物涂布到用三烷基预处理过的载体上。经预处理的载体较好是用金属茂配合物 (组分 B) 和铝氧烷化合物 (组分 C) 的溶液浸渍, 较好用芳烃, 尤其是甲苯作为溶剂。然后将该混合物蒸发至干或过滤, 并进行干燥。铝氧烷化合物中的 Al 与金属茂配合物中的金属 M 的摩尔比为 50 : 1 - 2000 : 1, 较好为 100 : 1 - 1000 : 1, 更好为 200 : 1 - 600 : 1。浸渍液的用量要加以选择, 以便使得用金属茂配合物和铝氧烷化合物的溶液浸渍后的载体在干燥每克含有 5 - 50 微摩尔的金属茂。

组分 D) 是以无载体催化剂组分的形式加入到聚合反应中的。每克有载体的催化剂中 D) 的用量为 0.2 - 10, 较好 0.5 - 5, 更好 1 - 3 毫摩尔。

悬浮聚合方法本身是已知的。聚合反应通常是在一种悬浮剂中, 较好在一种链烷烃中进行的。聚合温度为 $-20 - 115^\circ\text{C}$, 压力为 $10^5 - 10^7 \text{ Pa}$ 。悬浮液中的固含量通常为 10 - 80%。该方法可以以间歇方式, 例如在带搅拌的高压釜中进行, 也可以以连续方式, 例如在管式反应器中, 更好是在环形反应器中进行。特别可以采用 US - A 3 242 150 和 US - A 3 248 179 中所述的菲利普 P F 法。

在该新方法中, 完全不会发生器壁沉积和形成结块的问题。此外, 乙烯聚合物的分子量分布窄, 在乙烯共聚物的情况下, 得到了窄的均匀的共聚单体分布和低的密度。

实例

实例 1

有载体的催化剂的制备

99.03.19

在一个用氮气冲洗过干燥反应器中，将4.0kg SiO_2 (Grace, SG 332, 平均粒径为50微米，水含量5% (重量)) 悬浮于30升庚烷中，并使其恒温在18℃。在60分钟时间内滴加11.2升1摩尔三甲基铝 (TMA) 的庚烷溶液，并使温度保持在30℃以下。在TMA滴加完毕后，继续搅拌7小时。将悬浮液过滤，残留物用10升庚烷洗涤2次。在减压下于50℃干燥后，得到一种铝含量为6.6% (重量) 的呈自由流动粉末形式的改性载体。

在室温下将6.80g (16.81mmol) 二氯化双 (正丁基环戊二烯基) 锆在4.92升1.53摩尔甲基铝氧烷的甲苯溶液中的溶液搅拌20分钟，然后加入0.94kg上述的改性载体，再继续搅拌60分钟。在减压下于50℃脱除溶剂。形成一种黄色的自由流动粉末 (1.34kg)，其铝含量为15.9% (重量)，锆含量为0.10% (重量)。因此，总摩尔比 $\text{Al} : \text{Zr}$ 为540 : 1。

实例 2 - 6

乙烯均聚物的间歇悬浮聚合制备方法

实例 2

先将4.5升异丁烷和60mg正丁基锂放入到用氮气小心地冲洗过的带搅拌的10升不锈钢高压釜中，并使其恒温在70℃的聚合温度。然后将489mg有载体的催化剂 (由实例1得到) 与另外0.5升异丁烷一起冲入到高压釜中，再压入乙烯使总压达到 $3.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。继续计量加入乙烯使高压釜中压力保持恒定。90分钟后，通过排放高压釜使聚合反应终止。得到自由流动颗粒形式的聚合物1820g。

分析数据列于表1。

实例 3

制备过程如实例2，所不同的是使用521mg有载体的催化剂，且

聚合温度是 60℃。产量是2400g。进一步的数据列于表 1。

实例 4

制备过程如实例 2，所不同的是使用503mg有载体的催化剂，且聚合温度是 80℃。产量是1600g。进一步的数据列于表 1。

实例 5

制备过程如实例 2，所不同的是使用518mg有载体的催化剂，且聚合温度是 90℃。产量是1590g。进一步的数据列于表 1。

实例 6

制备过程如实例 2，所不同的是使用519mg有载体的催化剂，且聚合温度是100℃。产量是630g。进一步的数据列于表 1。

在实例 3 - 6 的任一实例中均未发生器壁沉积和结块。

对比实例 VI

制备过程如实例 2，所不同的是使用511mg有载体的催化剂，且不加入正丁基锂。经过 20 分钟后，由于搅拌器严重爆震使聚合反应不得不终止。高压釜内含有580g大量器壁沉积形式和少量结块形式的产物。

表 1

实例 2-6 的乙烯均聚物的分析数据

实例	载体催化 [mg]	聚合温度 [°C]	产量 [g]	粘度 η [dl/g]	堆密度 [g/l]	Mw [10^3 g/mol]	Mn [10^3 g/mol]	Mw/Mn
2	489	70	1820	3.49	290	225	92	2.44
3	521	60	2400	3.69	315	293	105	2.80
4	503	80	1600	3.18	243	224	97	2.30
5	518	90	1590	3.00	254	164	77	2.14
6	519	100	630	2.59	209	170	73	2.34

实例 7 - 1 1

乙烯 - 1 - 丁烯共聚物的间歇悬浮聚合制备方法

实例 7

制备过程如实例 2，所不同的是使用 498mg 有载体的催化剂，且开始时除加入异丁烯外还加入 50 ml 1 - 丁烯。产量是 1250g。进一步的数据列于表 2。

实例 8

制备过程如实例 2，所不同的是使用 508mg 有载体的催化剂，且开始时除加入异丁烯外还加入 100ml 1 - 丁烯。产量是 1350g。进一步的数据列于表 2。

实例 9

制备过程如实例 2，所不同的是使用 513mg 有载体的催化剂，且开始时除加入异丁烯外还加入 200ml 1 - 丁烯。产量是 1520g。进一步的数据列于表 2。

实例 1 0

制备过程如实例 2，所不同的是使用 529mg 有载体的催化剂，且开始时除了加入异丁烯外还加入 400ml 1 - 丁烯。产量是 1250g。进一步的数据列于表 2。

实例 1 1

制备过程如实例 2，所不同的是使用 527mg 有载体的催化剂，且开始时除了加入异丁烯外还加入 400ml 1 - 丁烯，聚合温度是 80℃。产量是 1380g。进一步的数据列于表 2。

在实例 7 - 1 1 的任一实例中均未发生器壁沉积和结块。

表 2

实例 7-1-1 的乙烯/1-丁烯共聚物的分析数据

实例	载体催化	聚合温度 [°C]	1-丁烯 [ml]	产量 [g]	粘度 η [dl/g]	密度 [g/cm ³]	1-丁烯 含量 [%重量]	堆密度 [g/l]	Mw [10 ³ g/ mol]	Mn [10 ³ g/ mol]	Mw/Mn
7	489	70	50	1250	2.42	0.9381	未测定	247	138	66	2.08
8	508	70	100	1350	2.02	0.9318	未测定	285	124	59	2.10
9	513	70	200	1520	1.88	0.9293	2.4	263	104	54	1.94
10	529	70	400	1250	1.96	0.9240	3.7	281	103	50	2.04
11	527	80	400	1380	2.03	0.9203	4.4	269	118	55	2.14

实例 1 2

乙烯均聚物的连续悬浮聚合制备方法

聚合反应是在连续操作的环形反应器中，即在一个用电弧方法封闭管式反应器中进行的，其中所形成的聚合物的异丁烯悬浮液借助于配置在管路中的泵在管中循环。这类反应器的原理可参阅例如US - A 3 242 150和US - A 3 248 179。反应器的容积为0.18米³。

进行这种聚合反应时，将15 kg/h（千克/小时）乙烯、35 kg/h 异丁烯、5.8 g/h 有载体的催化剂（从实例 1 得到）及0.4 g/h 正丁基锂连续地计量加入到反应器中。在40巴和70℃的聚合温度下，所形成的液相中的乙烯含量为24%（体积），悬浮液中的固含量为240 kg/m³。聚合物产率为14.5 kg/h。所得产物的分析数据列于表 3。

实例 1 3

乙烯-1-丁烯共聚物的连续悬浮聚合制备方法

制备过程如实例 1 2，所不同的是将16 kg/h 乙烯、1.6 kg/h 1-丁烯、34 kg/h 异丁烯、4.9 g/h 有载体的催化剂和0.4 g/h 正丁基锂计量加入到反应器中。所形成的液相中的乙烯含量为26%（体积），液相中1-丁烯含量为10%（体积）。悬浮液中固含量为230 kg/m³。聚合物产率为15 kg/h。所得产物的分析数据列于表 3。

共聚单体掺入的均匀性由ATREF（分析温度提升洗脱分级）法证实。附图说明洗出的物质对洗脱温度的依赖性。洗脱曲线为单模式，且比较窄。特别是，未发现任何HDPE组分（在约100℃洗脱）。有关该方法可参阅L. Wild, Adv. Polym. Sci. 98, 1 - 47 (1990)，第13页以后。所用的洗脱液是1, 2, 4-三氯苯。

表 3

由连续聚合制得聚合物的分析数据

	实例12	实例13
生产率(聚合物克数/催化剂体系总克数)	2400	2800
MFI [克/10分钟]	0.2	1.0
HLMI [克/10分钟]	3.6	16
密度 [克/厘米 ³]	0.945	0.911
1-丁烯含量 [%，重量]	—	7.9
堆密度 [克/升]	260	240
粘度 η [分升/克]	3.28	1.95
M _w [10 ³ 克/摩尔]	219	121
M _n [10 ³ 克/摩尔]	79	63
M _w /M _n	2.77	1.92
冷庚烷提取物 [%，重量]	0.1	0.1
落镖指数 [克] (40微米膜)	—	1100
落镖指数 [克] (25微米膜)	—	790

下列方法用于测定产物的特性：

MFI和HLMI：DIN 53 735，所加重量2.16或21.6kg，

η 值：DIN 53 733，

堆密度：DIN 53 468，

密度：DIN 53 479，

重均分子量M_w和数均分子量M_n：凝胶渗透色谱法。

1-丁烯含量：用¹³C-NMR和IR光谱法测定。

冷庚烷提取物：100克聚合物在1升庚烷中于25℃搅拌2小时，

然后过滤。将滤液蒸发至干，称重。

落镖指数：按照ASTM D1709用吹塑膜测定。

说明书附图

