

[19] 中华人民共和国专利局

[51] Int.Cl.⁴

C08F 10/02
C08F 4/58



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 88 1 00568 A

[43] 公开日 1988年11月16日

[21] 申请号 88 1 00568

[22] 申请日 88.2.10

[30] 优先权

[32] 87.2.11 [33] NL [31] 8700322

[71] 申请人 斯塔米卡本公司

地址 荷兰赫伦

[72] 发明人 吕·玛丽亚·康斯坦特·库斯曼斯
法兰斯·约瑟夫·保罗勒斯·范登博希

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 李维英

[54] 发明名称 乙烯溶液(共)聚合所用催化剂体系

[57] 摘要

乙烯与可任选的少量 1-烯烃和 / 或二烯在所生成的共聚物能形成溶液的温度下进行(共)聚合所适用的催化剂体系,由至少两种组分 A 和 B 混合配制而成; A: 一种或多种镁化合物、铝化合物、过渡金属化合物和可任选的卤化物,其用量应使卤素与镁的原子比至少为 2, 铝与过渡金属的原子比至少为 3, 铝与镁的原子比至少为 1, 镁与过渡金属的原子比至少为 0.5. B: 一种或多种有机铝化合物,其通式为 $R_m^1 Alx_3^1 - m$, 式中符号如说明书所述,这两种组分可分别或混合的直接加入聚合釜中,其用量应使 B 组分中的铝与 A 组分中的铝的原子比至少为 0.1.

CN 88 1 00568 A

881 00568 / 21-230

(BJ)第1456号

权 利 要 求 书

1. 乙烯和可任选的少量 1-烯烃和/或二烯在所生成的共聚物能形成溶液的温度下进行(共)聚合所适用的催化剂体系,由至少两种组分 A 和 B 混合配制而成,该二组分组成如下:

A: 一种或多种镁化合物、一种或多种铝化合物、一种或多种过渡金属化合物和可任选的一种或多种卤化物,其用量应使卤素与镁的原子比至少为 2,铝与过渡金属的原子比至少为 3,铝与镁的原子比至少为 1,镁与过渡金属的原子比至少为 0.5,

B: 一种或多种有机铝化合物,其通式为 $R_m^1 Al X_{3-m}^1$, 式中符号 R^1 可以是相同的或不相同的,并代表含有 1-20 个碳原子的烃基,符号 X^1 可以是相同的或不相同的,并代表一个氢原子、一个通式为 $-NR^2$ 的基团(式中 R^2 为含 1-10 个碳原子的烃基)、一个通式为 $-OR^3$ 的基团(式中 R^3 为含 1-20 个碳原子的烃基或通式为 $-Si(R^4)$ 的基团,式中符号 R^4 可以是相同的或不相同的,并代表一个氢原子和/或一个含 1-20 个碳原子的烃基),且 $0 < m < 3$, 或一个通式为 $-[OAl(R^5)]_n-OAlR^5$ 的基团,式中符号 R^5 可以是相同的或不相同的,并代表一个含 1-10 个碳原子的烃基,并且 $n > 0$.

这两种组分可分别或混合的直接加入聚合釜中,其用量应使 B 组分中的铝与 A 组分中的铝的原子比至少为 0.1.

2. 权利要求 1 所述的催化剂体系,其特征在于 A 组分中卤素与镁的原子比至少为 3.

3. 权利要求 1 - 2 所述的任何一种催化剂体系, 其特征在于 A 组分中总铝含量与过渡金属的原子比至少为 5。
4. 权利要求 1 - 3 所述的任何一种催化剂体系, 其特征在于 B 组分中的铝与 A 组分中的铝的原子比至少为 0.2。
5. 权利要求 1 - 4 所述的任何一种催化剂体系, 其特征在于 A 组分中的过渡金属化合物为一种或多种钛化合物。
6. 权利要求 5 所述的催化剂体系, 其特征在于, 该钛化合物属于通式为 $Ti(O R^6)_{4-p} X_p^2$ 和/或 $Ti(O R^7)_3 X_q^3$ 的化合物, 式中符号 R^6 和 R^7 可以是相同的或不相同的, 并代表含 1 - 20 个碳原子的烃基, X^2 和 X^3 代表卤素原子, $0 \leq p \leq 4$, $0 \leq q \leq 3$ 。
7. 权利要求 6 所述的催化剂体系, 其特征在于该钛化合物为钛酸酯。
8. 权利要求 7 所述的催化剂体系, 其特征在于该钛化合物为四丁氧基钛。
9. 权利要求 1 - 8 所述的任何一种催化剂体系, 其特征在于, A 组分中的镁化合物属于通式为 $R_r^8 Mg X_{2-r}^4$ 的化合物, 式中 R^8 代表一个含 1 - 20 个碳原子的烃基, X^4 代表一个卤素原子或一个烷氧基, $0 < r < 2$ 。
10. 权利要求 9 所述的催化剂体系, 其特征在于该镁化合物含有至少一个与镁原子相连的烃基。
11. 权利要求 1 - 10 所述的任何一种催化剂体系, 其特征在于, A 组分中的铝化合物属于通式为 $R_s^9 Al X_{3-s}^5$ 的化合物, 式中符号 R^9 可以是相同的或不相同的, 并代表一个含 1 - 20 个碳原子的烃基, X^5 代表一个卤素原子, $0 < s \leq 3$ 。

- 1 2. 权利要求 1 1 所述的催化剂体系, 其特征在于, A 组分中的有机铝为倍半氯化倍半乙基铝、氯化二乙基铝和/或二氯化乙基铝。
- 1 3. 权利要求 1 - 1 2 所述的任何一种催化剂体系, 其特征在于, A 组分中除镁、铝和过渡金属化合物外, 还含有一种或多种卤化物。
- 1 4. 权利要求 1 3 所述的催化剂体系, 其特征在于, 该卤素化合物为氯化物。
- 1 5. 权利要求 1 4 所述的催化剂体系, 其特征在于, 该氯化物为烷基氯、酰基氯、芳基氯和/或周期系 3 a 和 4 a 族元素的氯化物。
- 1 6. 权利要求 1 - 1 5 所述的任何一种催化剂体系, 其特征在于, A 和/或 B 组分还包含一种或多种电子给体。
- 1 7. 权利要求 1 - 1 6 所述的任何一种催化剂体系, 其特征在于, B 组分中的铝化合物为一种二烷基铝醇盐。
- 1 8. 权利要求 1 - 1 6 所述的任何一种催化剂体系, 其特征在于, B 组分中的铝化合物为一种烷基铝氧烷。
- 1 9. 权利要求 1 - 1 6 所述的任何一种催化剂体系, 其特征在于, B 组分中的铝化合物为一种烷基硅氧烷。
- 2 0. 权利要求 1 - 1 9 所述的任何一种催化剂体系, 其特征在于, B 组分中除有机铝化合物外, 还含有一种或多种其他烷基金属。
- 2 1. 权利要求 1 - 2 0 所述的任何一种催化剂体系, 其特征在于, 除 A 组分和 B 组分外还含有第 3 种催化剂组分。
- 2 2. 权利要求 2 1 所述的催化剂体系, 其特征在于, 第 3 种催化剂

组分为氯化物。

- 2 3. 权利要求 1—2 2 所述的任何一种催化剂体系，其特征在于，A 组分中的钛化合物为一种钛酸酯，铝化合物为一种卤化烷基铝，B 组分中的铝化合物为烷基铝氧烷、二烷基铝醇盐、烷基硅氧烷和/或它们与一种电子给体的混合物，并且含有一种烷基氯、酰基氯、芳基氯和/或周期系 3 a 和 4 a 族元素的氯化物，它在 A 组分之前或与它同时加入反应釜中。
- 2 4. 权利要求 1—2 3 所述的任何一种催化剂的制备方法，其特征在于，在加入过渡金属化合物前，将镁化合物、铝化合物和可任选的卤化物相互混合。
- 2 5. 权利要求 2 4 所述的方法，其特征在于，混合在低于 1 2 5 °C 的温度下进行。
- 2 6. 乙烯和可任选的少量 1—烯烃和/或二烯的（共）聚合方法，其特征在于，聚合在 1 1 0 °C 以上的温度下进行，使用权利要求 1—2 3 所述的任何一种催化剂。
- 2 7. 权利要求 2 6 所述的方法，其特征在于，聚合在 1 3 5 °C 以上的温度下进行。
- 2 8. 根据权利要求 2 6 和 2 7 所述的任何一种方法所制得的聚合物。
- 2 9. 由权利要求 2 8 所述聚合物制得的物品。

乙烯溶液（共）聚合所用催化剂体系

本发明涉及乙烯与可任选的少量 1-烯烃和/或二烯（共）聚合所用的催化剂体系、该催化剂体系的制备和乙烯与可任选的少量 1-烯烃和/或二烯的（共）聚合。

有很多种催化剂体系都能催化乙烯和/或 1-烯烃的聚合。例如，所谓菲利普斯和齐格勒-纳塔体系可算是杰出的。其中的一些涉及气相聚合。其余的则用于在液体分散剂存在下的聚合。后一类可分为所谓悬浮体系（聚合在低于聚乙烯的分散温度下进行）和所谓溶液体系（其聚合温度高于所生成的聚乙烯的溶解温度）。

溶液聚合要求使用特殊的催化剂体系，因为生成的聚合物的分子量一般随着聚合温度的增高而降低。直到 60 年代末期才发展出一种这样的催化剂，它的活性可使乙烯进行溶液聚合时，完全不需要由产物中除去残留催化剂（GB-A 1, 235, 062）。

在当时，这类不需要洗涤处理的催化剂体系意味着对已有聚合技术的重大改进。但是从那以后，对产品提出的要求变得更加严格，不仅是关于质量方面，而且特别是关于环境和公共卫生方面。因此，需要这样一种催化剂，它的重金属含量较低，但能在类似的条件下与现有催化剂生产同样数量和质量的聚乙烯。实际上，这就意味着，该催化剂应使每毫摩尔过渡金属生产更多的聚乙烯，而这种聚乙烯必须符合对加工性能和使用性能的通常要求。

本发明旨在找到一种符合上述要求的催化剂。

出人意外地发现了一种由至少两种组分 A 和 B 组成的催化剂体系，

A 和 B 分别包括：

A：

一种或多种镁化合物、一种或多种铝化合物、一种或多种过渡金属化合物和可任选的一种或多种卤化合物，其数量应使卤素与镁的原子比至少为 2，铝与过渡金属的原子比至少为 3，铝与镁的原子比至少为 1，镁与过渡金属的原子比至少为 0.5；

B：

一种或多种有机铝化合物，其通式为 $R_m^1 Al X^1_{3-m}$ ，式中符号 R^1 可以是相同的或不相同的，并代表含有 1—20 个碳原子的烃基，符号 X^1 可以是相同的或不相同的，并代表一个氢原子，一个通式为 $-NR^2$ 的基团（式中 R^2 为含 1—10 个碳原子的烃基）、一个通式为 $-OR^3$ 的基团（式中 R^3 为含 1—20 个碳原子的烃基或通式为 $-Si(R^4)_3$ 的基团，式中符号 R^4 可以是相同的或不相同的，并代表一氢原子和/或一个含 1—20 个碳原子的烃基），且 $0 < m < 3$ ，或一个通式为 $-[OAl(R^5)]_n-OAlR^5$ 的基团，式中符号 R^5 可以是相同的或不相同的，并代表一个含 1—10 个碳原子的烃基，且 $n \geq 0$ ；

这些组分可分别或混合的直接加入聚合釜中，其数量应使 B 组分中的铝与 A 组分中的铝的原子比至少为 0.1，而所具有的活性应使每克聚合物的重金属含量显著降低。同时，该聚合物应能正常加工和应用。

由 US-A 4,526,943 可知一种二组分催化剂体系。A 组分含有一种用有机羟基化合物预处理过的镁化合物。同样，B 组分含有本发明之外的一种铝化合物。这种体系打算用于悬浮聚合，不太适用

于溶液聚合。

欧洲专利申请 EP - A 58594 和 EP - A 132299 描述了在溶液聚合温度下具有活性的催化剂体系。

EP - A 58594 包括两种组分的组合，第 1 种组分制备如下：将一种有机镁化合物和一种卤化物的固体反应产物与一种过渡金属化合物和一种有机金属化合物反应，再将如此得到的沉淀回收。第 2 种组分是一种有机铝化合物。在 EP - A 132288 中，第 1 种组分制备如下：将一种有机镁化合物和一种氯硅烷的固体反应产物与一种电子给体反应，再将如此得到的沉淀回收，并使它与一种过渡金属化合物反应。第 2 种组分是一种有机金属化合物。

这些催化剂的缺点在于，第 1 种化合物的制备很费力。在工厂规模的聚合中，使该过程按流水线方式进行具有头等重要意义；耗时数小时的反应和沉淀的回收，与此目的相抵触。此外，该沉淀并带来如何将催化剂按配比加入聚合釜的问题。

与此类似，由 US - A 4, 330, 647 可知一种适用于溶液聚合的二组分催化剂。其第 1 种组分制备如下：将一种镁化合物和一种（有机）三氯—或四氯—化合物的反应产物与一种过渡金属化合物反应。这种化合物的制备也耗时数小时，这在以工厂规模进行的生产过程中是不适宜的。此外，不单独回收而是作为悬浮液送往反应器的沉淀，则会带来催化剂配比和进料管线堵塞等问题。

按照本发明制得的催化剂，不但非常有效，而且作用迅速，所以可以采用很短的停留时间。短的停留时间具有很大的优点，即可采用小型反应器。因此，在一台 5 m³ 的反应器中，当采用按照本发明制得的催化剂时，年产量可超过 50, 000 吨。

使用本发明的催化剂时，停留时间只须5分钟或更短就足够了。停留时间为3分钟时，产率仍然很高，以致于不需要采取洗涤处理，以除去残留的催化剂。

况且，还有另外一个优点，即A和B组分是直接加入聚合釜的，也就是说，不用进一步加热、保温、回收沉淀物和/或其他处理。这对于工厂规模的聚合很重要，因为在这种情况下一切努力都是为了使生产过程按流水线方式进行。

按照本发明，这些催化剂组分的各种拼料在进料管道中的停留时间，一般足够形成一种有效的催化剂体系。在大多数情况下，这样的停留时间不会多于5分钟，甚至时常还更少，例如少于3分钟，或者甚至少于1分钟。

根据本发明制得的催化剂的活性，当A组分中的铝与过渡金属的原子比至少为5时最高。此外，建议A组分中的铝与镁的原子比大于2，至少为3更好。卤素与镁的原子比至少为3，尤其至少为5时，可改进效果。上述各比例最大一般不应超过500，特别是不超过200，不超过100更好。当镁与过渡金属的原子比至少为1时（至少为1.5时较好，至少为2时更好），特别是当过渡金属化合物是由一种或多种钛化合物组成时，活性可进一步得到提高。这个比例通常不高于100，尤其是不高于50。

能取得最好效果的，B组分中的铝与A组分中铝的原子比，在一定程度上取决于其他催化剂组分的组成和数量。一般来说，建议该比例至少为0.2，最大不超过10，不超过5较好，不超过2更好。

A组分中的过渡金属化合物，以至少含一种钛化合物较宜，特别是当采用通式为 $Ti(OR^6)_{4-p}X_p^2$ 或 $Ti(OR^7)_3-qX^3$ 的钛化合

物时，可取得良好的效果，式中符号 R^6 和 R^7 可以是相同的或不相同的，并代表含 1—20 个碳原子的烃基， X^2 和 X^3 代表卤素，并且 $0 \leq p \leq 4$ ， $0 \leq q \leq 3$ 。

在这些化合物中，推存采用钛酸酯类，例如四丁氧基钛。除钛化合物外，还可任意地含有其他过渡金属化合物，例如钒、钼、锆和/或铬的化合物。也可采用钛络合物，例如 $TiCl_3 \cdot 3$ 癸醇、四丁氧基钛 $\cdot AlCl_3$ 、四丁氧基钛 $\cdot 0.2Cr$ (乙酰丙酮酸盐)、四丁氧基钛 $\cdot XCrO_3$ 和四丁氧基钛 $\cdot X$ 二乙基锌 ($0 < X \leq 1$)。例如，钛酸甲苯酯聚合物 ($CH_3C_6H_4[Ti(OC_6H_4CH_3)_2O]_aOC_6H_4CH_3$ ， $a \geq 1$) 之类的化合物也能使用。钛化合物和/或其他过渡金属化合物的混合物也能使用。

A 组分中的镁化合物，以属于通式 $R^8MgX^4_{2-r}$ 者较宜，式中 R^8 代表一个含 1—20 个碳原子的烃基，特别是烷基， X^4 代表一个卤原子，特别是氟原子，或者一个烷氧基， $0 \leq r \leq 2$ 。

特别建议采用可在溶液聚合催化剂体系中惯用的溶剂中溶解的镁化合物，或者由一种可溶性的镁化合物来制备该镁化合物。

以采用有机镁化合物较好，特别是在镁原子上连接有至少一个烃基更好，连接一个烷基最好。特别是，二烷基镁化合物可制成高活性的催化剂体系。该(有机)镁化合物也可与其他(有机)金属化合物络合在一起，以生成一种可溶性产物。例如，有机锌、有机硼、有机锂，特别是有机铝化合物适用于这个目的。适用于 A 组分的镁化合物例子有乙基丁基镁、二丁基镁和较高级的二烷基镁化合物，以及二丁基镁 $\cdot 1/3$ 三乙基铝等络合物，或它们的混合物。

A 组分中的铝化合物可由一大组化合物中选取。

以采用一种属于通式 $R^0_S AlX^5_{3-S}$ 的有机铝化合物较好，式中符号 R^0 可以是相同的或不相同的，并代表一个含 1—20 个碳原子的烃基，特别是烷基， X^5 代表一个卤原子，特别是氯原子，并且 $0 < S \leq 3$ 。也可采用络合物。

A 组分中有机铝化合物的例子有氯化二乙基铝、二氯化单乙基铝、二氯化单甲基铝、倍半氯化倍半乙基铝 ($ethyl_{1.5} AlCl_{1.5}$)、倍半氯化倍半甲基铝 ($methyl_{1.5} AlCl_{1.5}$)。尤其是氯化二乙基铝和/或倍半氯化倍半乙基铝取得了良好的效果。不含卤素的铝化合物（例如二羟甲基硅氧化二乙基铝、二甲基乙基硅氧化二乙基铝、三苯基硅氧化二乙基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三甲基铝）也可使用，但是在这种情况下，以加入一种含卤素，特别是氯的化合物较好。它们可以是氯化氢、烷基氯、酰基氯、芳基氯、无机氯化物或它们的混合物。

应当遵守的要点是：卤素与镁的原子比必须至少为 2。如果使用卤素含量低的铝化合物，特别是三烷基铝化合物时，可能必须提高 A 组分中的卤素含量。例如，可以通过选用可作为卤素来源的过渡金属化合物，来做到这一点。但是，考虑到在这方面选择的自由，建议加入一种补加的卤素化合物。例如，烷基氯、酰基氯、芳基氯、无机氯化物或它们的混合物可用于此目的。使用有机氯化物时，以一氯和二氯化物较好，特别是一氯化物。其中较好的有：异丙基氯、苄基氯和/或周期系中的 3a 和 4a 族元素的氯化物 (*Hand book of Chemistry and Physics, 52nd ed.*)，特别是 $SiCl_4$ 和 BCl_3 。其混合物也可应用。

当 A 组分还包含一种或多种电子给体（路易斯碱），例如二乙胺、

苯甲酸乙酯、异丙醇、乙酰丙酮和/或对甲苯甲酸甲酯等时，则可生成一种在过渡金属含量低时也能制得高分子量聚合物的有效催化剂。

这种电子给体也可与另一化合物（例如以四丁氧基钛或四异丙氧基钛的形式，或与镁化合物预先混合）一起加入。例如，也可在四丁氧基钛之外加入过量的电子给体。

在 B 组分中的铝化合物中，以在铝原子上连接有氧者较好，特别是烷基铝氧烷 ($R^5_2Al-[OAl(R^5)]_n-OAlR^5_2$ ，式中 R^5 可以是相同的或不相同的，并代表一个含 1 - 10 个碳原子的烃基，并且 $n \geq 0$)、烷基硅氧烷或二烷基铝醇盐。

B 组分中的有机铝化合物的例子有：甲基铝氧烷、二羟甲基硅氧化二乙基铝、二甲基乙基硅氧化二乙基铝、三苯基硅氧化二乙基铝、三异丁基铝氧烷、甲氧化二乙基铝。其混合物也可得到良好效果。

如果在有机铝化合物之外，向 B 组分中加入一种或多种其他烷基金属，例如二烷基镁、二烷基锌、三烷基硼和烷基锂，则活性可得到进一步的提高。特别是当 B 组分还包含一种或多种电子给体，例如苯甲酸乙酯、异丙醇、对甲苯甲酸甲酯、癸醇、聚甲基氢化硅氧烷时，能得到良好的效果。

如果需要的话，也可向 B 组分中加入一种氯化物。

按照本发明制得的催化剂的各组分，可以分别或一起加入聚合釜中。但是，当 A 和 B 组分分别加入聚合釜中时，取得了较好的效果。当 A 和 B 组分分别加入聚合釜中时，按何种顺序加入则是无关紧要的。

至于 A 组分各拼料的混合，对于工厂规模的聚合过程，显然应当推荐：将镁化合物与铝化合物和可任选的卤化物，在它们与过渡金属相接触前，首先进行混合，因为这样有利于工厂生产过程按流水线方

式进行。建议将镁化合物与铝化合物和可任选的卤化物的混合，在低于 100°C 的温度下进行，低于 75°C 较好，低于 50°C 更好。一般来说，该温度不应低于 -60°C 。

至于B组分，其各拼料（如果有的话）的混合顺序可以自由决定，而不会导致催化剂活性的显著降低。

在催化剂各拼料混合期间，有没有单体存在，对催化剂的活性影响很小。这对于A组分和B组分都是一样。

也可能在A和B组分之外，还向聚合釜中加入第3种催化剂组分。这第3种组分可以是一种（有机）铝化合物、一种氯化物和/或一种电子给体，特别是周期系中3a和4a族元素的氯化物、芳基化物或烷基化物，或者一种有机铝氯化物。这第3种组分可直接加入聚合釜，或者加到单体进料中。

本发明还涉及使用根据本发明制得的催化剂所得到的聚合物。这些聚合物，由乙烯、一种或多种含3到18个碳原子烃基的1-烯烃（数量为聚合物总量的0到15摩尔%）和一种或多种至少含7个碳原子的二烯（数量为聚合物总量的0到10摩尔%）聚合而成。特别是其中的二烯含有至少两个非共轭的双键且能够用过渡金属催化剂来聚合的聚合物，当其中二烯的含量不超过聚合物总量的0.1摩尔%时，具有良好的性能。

根据本发明制得的聚合物可含有通常的添加剂，例如稳定剂、润滑剂等，以及交联剂和填料。

用根据本发明制得的催化剂生产的聚合物，具有商业上要求的通常性能，例如足够高的分子量（低熔体指数）和良好的加工性能。它们可用于制备铸型薄膜和吹塑薄膜，这些薄膜具有良好的机械和光学

性能，并且其流变性能和焊接性能也符合正常的要求。这些聚合物还适用于许多其他通常用途，例如注射成型和旋转成型。

其聚合可间歇或连续进行。一般来说，催化剂各组分的加入量，应使钛在聚合介质中的数量为0.0001 到4毫摩尔/升，以0.0005 到0.5毫摩尔/升较好，0.001 到0.05毫摩尔/升更好。

在催化剂制备和聚合过程中，分散剂可以采用任何一种对催化剂体系具有惰性的液体，例如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、五甲基庚烷或石油馏分，例如轻质或普通级汽油、异链烷烃、石脑油、煤油、瓦斯油。可以采用某些芳香烃，例如苯或甲苯，但是由于价格和安全方面的考虑，这两种溶剂一般不应以工业规模使用。因此，在工业规模聚合过程中，溶剂以使用石油化学工业出售的廉价的脂肪烃或混合物较好。通常需要对这些溶剂进行预处理，例如干燥或精制。这对于一般熟悉本领域的人员来说，是不成什么问题的。环烃类，例如环己烷和萘烷当然也能用作溶剂。

该聚合过程以在110°C以上进行为宜，135°C以上较好，150°C以上的温度更好。出于实用方面的考虑，该温度一般应高于300°C。

聚合时生成的聚合物溶液可随后用熟知的方法来回收，一般是将催化剂在回收的某个阶段进行失活。失活可用熟知的方法进行。根据本发明制得的催化剂的活性很高，以致于聚合物中的催化剂含量（主要是过渡金属的含量）很低，因此不用除去残留的催化剂。当然，如果愿意的话，该聚合物也可进行洗涤处理，以进一步降低催化剂组分的残留量。

聚合可在大气压力下进行，但也可在较高压力下进行，约达1000巴或更高，这两种过程均可连续或不连续地进行。在压力下进行聚合时，聚合物的产率可进一步提高，这可能有利于制备一种催化剂残留量很低的聚合物。以在1—200巴的压力下进行聚合较好，10—100巴更好。

超过100巴的压力很快就会引起工艺上的困难。但是，如果聚合在所谓高压聚合釜中进行时，也可使用高得多的压力，如1000巴或更高。

在本方法中，可以进行一些熟知的变更。例如，可通过加入氢或其他惯用的调节剂，来控制分子量。聚合也可分为相互并联或串联的不同步骤来进行，在这些步骤中，如果需要的话，可以改变催化剂的组成、温度、停留时间、压力、氢的浓度等。例如，通过选择某一步骤中的操作条件，如压力、温度和氢的浓度，以生成一种高分子量的聚合物，而在另一步骤中选择的操作条件，又可生成一种分子量低的聚合物，即可制备一种分子量分布较宽的产品。

下面将用一些实施例来阐明本发明，但是本发明并不局限在这些实施例中。

在一个双层壁的2升高压釜中进行了一系列的连续聚合。为此目的向釜中注满了用分子筛精制过的汽油。在一台吸收器中，将乙烯和氢气（如果需要的话）溶解在精制过的汽油中。向含有乙烯和可选择加入的氢气的汽油液流中加入1-辛烯，以进行共聚合。利用高压釜的夹套加热，将反应器的温度调节在185℃，在聚合过程中保持在所需温度，必要时可利用冷却。反应器中压力的调节，应使反应器保持完全为液体所充满。

催化剂各组分的各拼料，在它们在进料管道中停留的时间内进行预混合，然后再将这些组分用泵分别打入反应器中。其停留时间约为5分钟。将聚合物收集起来（必要时进行稳定处理），进行干燥和称量。该催化剂体系的活性 a ，表示为每升每分钟内由1摩尔乙烯生成的聚乙烯克数。熔体指数（M. I.）表示为分克数/分钟，按照ASTM D 1238 条件E进行测定。熔体流动比（MFR）计算为ASTM D 1238 条件F中规定的熔体指数值的商，而熔体指数则按照ASTM D 1238 条件E算出。其密度用千克/分米³表示，按照ASTM D 1505 进行测定。

实施例1和对照例1

乙烯和氢分别以1325克/小时和9毫克/小时的流量加入反应器中，1-辛烯则以760克/小时的流量加入。汽油的流量为8.3升/小时。2-氯丙烷以0.10毫摩尔/升的数量加入到汽油进料中。按照表1中所列的数量相继将倍半氯化倍半乙基铝（SEAC， $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ ）、乙基丁基镁（EBM）和四丁氧基钛（TBT）加入单独的反应器进料管道中，以制备成A组分。另外，经由汽油进料管道将二乙基铝醇盐（DEALOX）作为B组分加入。加入B组分的效果由表1中（1-3号实验）可以看出。还进行了4-7号实验，以资比较。

表 1

实验号	A组分			B组分	a	M.I.	M.F.R.	d
	SEAC 毫摩尔/升	EBM 毫摩尔/升	TBT 毫摩尔/升	DEALOX 毫摩尔/升				
1	0.30	0.06	0.03	0.10	833			
2	0.25	0.05	0.03	0.20	685	1.3	31.5	925
3	0.25	0.05	0.03	0.30	596	0.9	32.6	
4	0.10	0.12	0.03	0.10	< 50			
5	0.05	0.06	0.03	0.10	< 50			
	TEA							
6	0.30	0.06	0.03	0.10	< 50			

对照例 2

在 50 毫升 (最终) 体积的五甲基庚烷 (PMH) 中, 将 0.6 毫摩尔/升的乙基丁基镁 (EBM) 溶液加入于 3.0 毫摩尔/升的倍半氯化倍半乙基铝 (SEAC) 中, 并在 70°C 下搅拌 2 小时。然后加入四丁氧基钛, 到最终浓度为 0.3 毫摩尔/升为止。在 120°C 下继续搅拌 2 小时。

生成的沉淀是棕黑色饼状, 不能用于聚合反应。

对照例 3

重复实施例 1, 只是这时没有 B 组分。其结果列于表 2 中 (1、2 和 3 号实验)。

对照例 4

重复实施例 1, 只是这时用倍半氯化倍半乙基铝 (SEAC) 作 B 组分 (表 2, 4 号实验)。

对照例 5

重复实施例 1，只是这时用三乙基铝 (T E A) 作 B 组分 (表 2，5、6 和 7 号实验)。

表 2

实验号	A 组分			B 组分	a	M.I.	M.F.R.	d
	SEAC 毫摩尔/升	EBM	TBT	毫摩尔/升				
1	0.40	0.08	0.03	0	603	1.7	27.3	918
2	0.30	0.06	0.03	0	582			
3	0.33	0.06	0.03	0	582			
				SEAC				
4	0.40	0.06	0.03	0.10	275			
				TEA				
5	0.33	0.06	0.03	0.10	603	1.2	30.5	921
6	0.33	0.06	0.03	0.20	569	1.5	33.7	925
7	0.33	0.06	0.03	0.30	271	0.7	35.7	

实施例 2 和对照例 6

将乙烯 1975 克/小时、氢 16 毫克/小时、1-辛烯 1100 克/小时和汽油 12.2 升/小时加入反应器中。送入乙烯流时，附着加入 2-氯丙烷 0.10 毫摩尔/升。表 3 (包含 1 号实验，以资比较) 示出当 T B T 含量低时 B 组分含量增加的效果。

表 3

实验号	A 组分			B 组分	α	M.I.	M.F.R.	d
	SEAC	EBM	TBT	DEALOX				
	毫摩尔/升			毫摩尔/升				
1	0.40	0.10	0.01	0	700			
2	0.40	0.10	0.01	0.05	983	3.6	29.5	922
3	0.40	0.10	0.01	0.10	983	4.1	31.3	
4	0.40	0.10	0.01	0.15	983	4.3	31.2	
5	0.40	0.10	0.01	0.20	1170			
6	0.40	0.10	0.01	0.25	1069	5.0	30.7	
7	0.40	0.10	0.01	0.30	1053	5.1	32.3	

对照例 7

重复实施例 2，只是这时没有 B 组分。

表 4

实验号	A 组分			B 组分	α	M.I.	M.F.R.	d
	SEAC	EBM	TBT					
	毫摩尔/升							
1	0.30	0.10	0.008	0	(0)			
2	0.30	0.10	0.010	0	786			
3	0.28	0.06	0.015	0	933			
4	0.28	0.06	0.020	0	1020			
5	0.28	0.06	0.025	0	1265	2.8	29.8	

实施例 3

本实施例说明：在与实施例 2 中相同的聚合条件下，B 组分的存在对由于增加 T B T 含量而引起的活性提高的影响。将此实施例与对

照例 7 相比，即可明显看出，为了达到一定活性而需要加入的过渡金属化合物量降低了不少。

还可清楚地看出，当过渡金属量相同时，达到了活性显著提高效果。

表 5

实验号	A 组分			B 组分	α	M.I.	M.F.R.	d
	SEAC 毫摩尔/升	EBM	TBT	DEALOX 毫摩尔/升				
1	0.40	0.10	0.010	0.10	983	3.6	29.5	
2	0.28	0.06	0.015	0.10	1229	2.9	28.9	
3	0.28	0.06	0.020	0.10	1391			
4	0.35	0.08	0.020	0.10	1403	3.8	32.1	
5	0.35	0.08	0.025	0.10	1798			
6	0.35	0.08	0.030	0.10	1940	3.7	34.2	
7	0.32	0.08	0.008	0.20	982	4.9	29.8	
8	0.28	0.06	0.010	0.20	1166	3.3	30.3	
9	0.28	0.06	0.015	0.20	1224	3.6	30.5	920
10	0.28	0.06	0.020	0.20	1357			
11	0.28	0.06	0.025	0.20	1520			
12	0.30	0.06	0.030	0.20	1660			
13	0.40	0.10	0.010	0.30	1053	5.1	32.3	
14	0.28	0.06	0.015	0.30	1152			
15	0.28	0.06	0.020	0.30	1317	3.0	31.3	

实施例 4 和对照例 8

将乙烯 1325 克/小时、1-辛烯 760 克/小时、氢 9 毫克/小时和汽油 8.3 升/小时加入反应器。乙烯进料时附带加入 2-氯丙烷 0.10 毫摩尔/升。所用的过渡金属化合物为一混合物。表 6

中包含 1 号实验，以资比较。

表 6

实验号	A 组分			B 组分	α	M.I.	M.F.R.	d
	SEAC	EBM	TBT	DEALOX				
	毫摩尔/升			毫摩尔/升				
1	0.19	0.07	0.03	0	761	1.5	31.1	924
			0.01					
2	0.19	0.07	0.03	0.20	1196			
			0.01					
3	0.19	0.05	0.03	0.20	985	1.2	34.9	
			0.01					
4	0.19	0.05	0.03	0.30	852	1.0	35.4	926
			0.01					

实施例 5 和对照例 9

向反应器中送入乙烯 1731 克/小时、1-辛烯 2000 克/小时、氢 5.4 毫克/小时和汽油 9.4 升/小时，并在送入乙烯流中加入 2-氯丙烷 0.10 毫摩尔/升。用二甲基乙基硅氧化二乙基铝 (DADS) 作为 B 组分。表 7 中包含 1 号实验，以资比较。

表 7

实验号	A 组分			B 组分	α	M.I.	M.F.R.	d
	SEAC	EBM	TBT	DADS				
	毫摩尔/升			毫摩尔/升				
1	0.30	0.09	0.04	0	1141			
2	0.30	0.09	0.04	0.10	1530	3.4	35.4	906
3	0.30	0.09	0.04	0.20	1923			
4	0.30	0.09	0.04	0.30	2040			