



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101084059 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 30

(21) 申请号 200580043620. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005. 12. 09

B01J 8/18 (2006. 01)

(30) 优先权数据

04106741. 4 2004. 12. 20 EP

60/638, 334 2004. 12. 22 US

(56) 对比文件

WO 2004/087807 A1, 2004. 10. 14, 说明书第 3 页最后一段至第 17 页最后一行.

WO 2004/087805 A1, 2004. 10. 14, 说明书第 3 页最后一段至第 4 页第 24 行, 实施例, 权利要求 6.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2007. 06. 19

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/EP2005/056624 2005. 12. 09

审查员 徐雪锋

(87) PCT 申请的公布数据

WO2006/067052 EN 2006. 06. 29

(73) 专利权人 巴塞尔聚烯烃意大利有限责任公司
地址 意大利米兰

(72) 发明人 G · 梅 J · 帕特 S · 伯托利尼

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公司
72001

代理人 温宏艳 范赤

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 2 页

(54) 发明名称

用于丙烯聚合的方法和装置

(57) 摘要

一种制备异相丙烯共聚物的方法, 其通过存在作为分子量调节剂的聚合催化剂和氢的情况下聚合丙烯制备, 所述方法包括下述步骤: a) 聚合气相或液相丙烯, 制备结晶聚合物级分; b) 在具有相互连接聚合区域的气相反应器中, 共聚合乙烯和丙烯和 / 或 1- 丁烯和任选的一种或多种 α - 烯烃共聚单体 C_5-C_{12} , 其中在快速流化或递送条件下, 生长聚合物颗粒向上流过第一聚合区域 (上升管), 离开所述上升管并进入第二聚合区域 (降液管), 所述聚合物颗粒在重力作用下向下流动通过所述第二聚合区域 (降液管)。

1. 一种在串联连接的第一和第二反应器中制备异相丙烯共聚物的方法,其通过在存在聚合催化剂和作为分子量调节剂的氢的情况下聚合丙烯来制备,所述方法包括下述步骤:

a) 在气相或液相的第一反应器中,聚合丙烯及任选的一种或多种 α -烯烃共聚单体,制备结晶聚合物级分;

b) 在具有相互连接聚合区域的气相第二反应器中,共聚合乙烯与丙烯和/或 1-丁烯和任选的一种或多种 α -烯烃共聚单体 C^5-C^{12} ,其中在快速流化或递送条件下,生长聚合物颗粒向上流过第一聚合区域,其中所述第一聚合区域为上升管,离开所述上升管并进入第二聚合区域,它们通过在重力作用下向下流动经过所述第二聚合区域,其中所述第二聚合区域为降液管,离开所述降液管并再引入上升管,从而在所述两个聚合区域之间建立聚合物的循环;

所述方法的特征在于在步骤 b) 中产生两种不同的弹性体聚合物级分。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中在环境温度下,来自步骤 a) 的所述聚合物级分具有低于 7% 重量的在二甲苯中的溶解性。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中具有相互连接聚合区域的气相反应器被用于实施步骤 a)。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中在步骤 a) 中的所述操作温度选自 50 至 120°C,压力为 0.5 至 10MPa。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中操作步骤 a) 的所述气相反应器,以便在所述上升管和所述降液管内建立不同的丙烯和氢浓度的条件。

6. 根据权利要求 5 的方法,其中在降液管中,所述氢/丙烯的摩尔比率为 0 至 0.2,所述丙烯浓度为 20 至 100%。

7. 根据权利要求 6 的方法,其中在上升管中,所述氢/丙烯的摩尔比率为 0.0005 至 1.0,丙烯浓度为 20 至 99% 体积。

8. 根据权利要求 1 的方法,其中步骤 a) 在液相回路反应器中进行。

9. 根据权利要求 8 的方法,其中所述回路反应器在 50°C 至 90°C 的温度和 2.0 至 10MPa 的压力下进行操作。

10. 根据权利要求 1 的方法,其中操作步骤 b) 的所述气相反应器,以便在所述上升管和所述降液管内建立不同的单体和氢浓度的条件。

11. 根据权利要求 10 的方法,其中在所述降液管中,所述操作条件为:

- H_2/C_2H_4 的摩尔比率为 0 至 0.4;

- $C_2H_4/C_2H_4+C_3H_6$ 的摩尔比率为 0.01 至 0.6;

- 丙烯和/或 1-丁烯的总浓度为 5.0 至 90% 体积。

12. 根据权利要求 10 或 11 的方法,其中在所述降液管中产生的所述乙烯/丙烯橡胶组分包含百分数为 10 至 60% 重量的乙烯。

13. 根据权利要求 12 的方法,其中在所述上升管中,所述操作条件为:

- H_2/C_2H_4 的摩尔比率为 0.005 至 1.0;

- $C_2H_4/C_2H_4+C_3H_6$ 的摩尔比率为 0.1 至 1;

- 丙烯和/或 1-丁烯的总浓度为 10% 至 95% 体积。

14. 根据权利要求 10 或 11 的方法,其中在所述上升管中产生的所述乙烯/丙烯橡胶组

分包含百分数为 30 至 80% 重量的乙烯。

15. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中获得的异相丙烯共聚物在 23℃ 显示出高于 44kJ/m² 的悬臂梁冲击试验值和高于 1115MPa 的弯曲模量值。

用于丙烯聚合的方法和装置

[0001] 本发明涉及一种用于丙烯的气相聚合的方法和装置,特别涉及用于制备异相(heterophasic)丙烯共聚物的气相聚合方法。获得的丙烯共聚物特别适用于制备被赋予良好的劲度和抗冲击性的物品。

[0002] 众所周知,结晶丙烯聚合物在劲度、熔融状态中的加工性能、耐热性和抗大气因素和抗溶剂方面具有好的性能。也已知它们的抗冲击性(恢复力)极低;所述性质可通过将乙烯和 α -烯烃例如丙烯和1-丁烯的共聚物加入到结晶母料中显著地改善。

[0003] 这样的异相丙烯共聚物可以通过物理共混或混合结晶丙烯(共)聚合物与弹性乙烯-丙烯共聚物制备。当然,为了获得共聚体橡胶在聚烯烃中的分散体,需要强烈和高能的混合作用,以便获得想要的聚合物共混物。然后,利用这种共混物的动态硫化实现热塑性弹性体(TPE)的形成。然而,最终产物的均匀性差。

[0004] 为了避免与物理共混相关的缺点,同时为了避免动态硫化共混物的需要,已经进行了如下努力:制造反应器或通过在一个或多个反应器中顺序聚合制备结晶聚丙烯和非结晶的乙烯-丙烯共聚物的化学共混物。已采用了不同的生产方式:两个反应器串联,在每个反应器中可能具有不同催化剂。通过在存在Ziegler/Natta催化剂体系的情况下使用串联的两个聚合反应器和定制工艺条件,有可能产生大范围的异相丙烯共聚物以及不同浓度的结晶组分和非结晶组分。实际上,每个反应器都可根据催化剂、压力、温度、共聚单体和分子量调节剂的量在不同的聚合条件下工作。

[0005] EP 373 660 公开了一种制备具有在低温下的高抗冲击性和好的透明性的聚丙烯组合物的方法。该方法在两个聚合反应器的序列(sequence)中进行。在第一反应器中,丙烯与少量乙烯或另一种 α -烯烃共聚,获得结晶聚合物;在该阶段中的聚合是在液体丙烯悬浮液中进行的,所述悬浮液保持足够和恒定的所需共聚单体的超压力。在第二反应器中,乙烯与丙烯和/或更高级的 α -烯烃共聚,获得弹性体组分;该阶段是在气相反应器中进行的,同时保持气体混合物的组成恒定。

[0006] EP 416 379 公开了一种制备热塑性聚烯烃组合物的方法,其以连续的至少两个聚合阶段进行。获得的聚合物组合物包括:a)大于60至85份的结晶聚合物级分;b)1直至小于15份的半结晶、低密度、基本上线型的共聚物级分,其具有20至60%的结晶度;和c)10至少于39份的非结晶聚合物级分,其包含30至80%重量的乙烯。优选的制备方法为多阶段方法:包括在存在液体丙烯的情况下聚合组分a),和在气相中聚合组分b)和c)。将从第一个反应器的液相中获得的组分a)递送进入闪燃管,在基本上大气压力下对未反应的单体脱气,然后,供料给用于相关单体的气相聚合的第二个反应器,形成组分b)和c)。接着,将最终产物转移到另一个用于相关单体的另外的气相聚合的反应器中,以便增加在最终产物中组分b)和c)的量。

[0007] EP 640 649 公开了一种制备聚烯烃组合物的方法,所述组合物具有弯曲模量和冲击强度的良好平衡,所述组合物包括:

[0008] 30-60%的丙烯均聚物或共聚物,其在环境温度下溶于二甲苯的百分数低于5%;

[0009] 14-30%的由丙烯与乙烯的共聚物组成的级分,所述级分在环境温度下的二甲苯

中的溶解百分数为 60 至 99% ;

[0010] 10-25% 的乙烯与 C_3-C_8 α -烯烃的共聚物,所述 α -烯烃的量为 10% 至 30%,所述共聚物在环境温度溶于二甲苯中的百分数为 10 至 50% ;

[0011] 5-45% 的颗粒形式的矿物填料,其具有 0.1 至 5.0 μm 的平均尺寸。

[0012] 这些组合物是通过如下方法制备的:基于使用特别的 Ziegler-Natta 催化剂进行顺序聚合过程,聚合产生组分 A)、B) 和 C) 的混合物,然后通过共混加入组分 D)。聚合为在气相中以至少三个连续阶段实施,每一阶段用于上述组分之一,在存在来自前述阶段的聚合物和催化剂的情况下,在各气相反应器中进行。然而,在上述 EP 373 660、EP 416379、EP 640649 中描述的多阶段聚合工艺产生最终的具有缺乏均匀性的非晶态级分的异相共聚物。事实上,在所述级联工艺的每个反应器中,按照分子量、化学组成和结晶度产生不同的聚合物,从而最终聚合物显示出内在不均匀性,其由驻留时间分布引起。聚合物颗粒退出每个聚合步骤的驻留时间中的内在差异引起最终产物中结构的不均匀性,尤其是当目标为制备具有不同的乙烯含量的两种分离的橡胶状相时。根据顺序聚合步骤中的驻留时间,获得的聚合物颗粒显示出由更多橡胶状相构成的较大或较小的级分,和由较少橡胶状相(或相反)构成的较大或较小的级分。

[0013] 两种橡胶状级分的均匀性不足和较差的相互分散程度可给聚合装置完成部分(finishing section)的下游带来严重的问题和缺点。事实上,在蒸煮和干燥聚合物后,将粉末气动递送到贮罐,其中聚合物颗粒被存储直到进行挤压。

[0014] 如果两种橡胶状级分不能良好地互相分散进入结晶母料,则聚合物具有低的均匀度,因此,在颗粒表面上过量多种橡胶状级分的存在会相当大地增加聚合物颗粒的粘性。因此,在气动递送聚合物期间,尤其是在聚合物粉末进入储槽的存储期间,可易于出现邻接颗粒之间的附聚现象。聚合物可粘在储槽壁,或者引起聚合物块的形成。必须避免这些缺点以便可靠地处理沿着连接完成部分和挤压步骤的管线的聚合物颗粒。

[0015] 典型地由常规聚合工艺赋予的均匀性不足上的改善由申请人的较早 EP-B-1012195 中描述的气相聚合工艺来代表。该工艺是在具有相互连接聚合区域的气相反应器中进行的,其中在快速流化条件下,生长聚合物颗粒流过第一聚合区域(上升管(riser)),离开所述上升管并进入第二聚合区域(降液管(downcomer)),在重力作用下以增浓的形式流动通过所述第二聚合区域,离开所述降液管并再引入上升管,从而在所述两种聚合区域之间建立聚合物的循环。将与在上升管中出现流体组成不同的流体引入降液管的上部,从而用作对来自上升管的气体混合物的阻挡。通过适当地调节聚合条件和所述两种聚合区域中的单体浓度,有可能产生多种双峰均聚物和无规共聚物。与从串联连接的聚合反应器的序列中获得的产物相比,生长聚合物颗粒穿过不同组成反应区的连续再循环使得增加了最终聚合物的均匀性水平。

[0016] 然而,EP-B-1012195 的公开内容没有教导如何获得赋予满意的劲度和抗冲击性质的异相丙烯共聚物。事实上,赋予这样的特征的异相共聚物不能根据 EP-B 1012195 的公开内容获得,因为为了生产橡胶组分给上升管中进料大量乙烯将不可避免进入降液管,如此,相当大地降低了在降液管中制备的聚合物组分的结晶度;因此,其不可能在降液管中制备赋予高结晶性的聚合物级分。

[0017] 由于前述原因,需要改进在 EP-B-1012195 中描述的用于制备异相丙烯共聚物的

聚合工艺,以克服通过常规气相聚合工艺获得的共聚物的均匀性较差的缺点。

[0018] 现在已经发现了用于制备异相丙烯共聚物的方法,其通过在存在聚合催化剂和作为分子量调节剂的氢的情况下聚合丙烯进行,所述方法包括下述步骤:

[0019] a) 在气相或液相中聚合丙烯及任选的一种或多种 α -烯烃共聚单体,制备结晶聚合物级分;

[0020] b) 在具有相互连接聚合区域的气体反应器中,共聚合乙烯与丙烯和/或 1-丁烯,和任选的一种或多种 α -烯烃共聚单体 C_5-C_{12} ,其中在快速流化或递送条件下,生长聚合物颗粒向上流过第一聚合区域(上升管),离开所述上升管并进入第二聚合区域(降液管),在重力作用下向下流动通过所述第一聚合区域,离开所述降液管并再引入上升管,从而在所述两个聚合区域之间建立聚合物的循环。

[0021] 根据本发明的方法,使得从步骤 a) 获得丙烯的高结晶度均聚物或无规共聚物,而在步骤 b) 中形成非晶态共聚物。特别是,从聚合反应器的序列中排出的最终聚合物可以包括两种在步骤 b) 中产生的弹性体聚合物物的不同的级分,在聚合步骤 a) 中形成的密切混合和分散入高结晶聚合物级分。

[0022] 利用本发明获得的异相丙烯共聚物特别适用于制备被赋予劲度和抗冲击性高度平衡的物品。这些机械性能在用于制备内饰和缓冲器的汽车工业中特别值得注意。

[0023] 根据本发明,在两个串联相互连接的聚合反应器中实施丙烯的聚合(共聚)可获得上述物理机械性能。这些反应器可以像如在 EP-B-1012195 中描述的那种类型的气相反应器,特征在于具有两个相互连接的聚合区域,其中聚合物颗粒在不同的流化条件和反应物组成下流动。

[0024] 在第一聚合区域(上升管)中,通过在比聚合物颗粒的递送速度高的速度进料包括一种或多种 α -烯烃的气体混合物建立了快速流化条件。所述气体混合物的速度通常为 0.5 至 15m/s,优选为 0.8 至 5m/s。术语“递送速度”和“快速流化条件”是本领域众所周知的,对于其定义,参见,例如“D. Geldart, Gas Fluidisation Technology, 第 155 页起, J. Wiley & Sons Ltd., 1986”。在第二聚合区域(降液管),聚合物颗粒以稠化的形式在重力作用下流动,因此,获得高密度值的固体(每体积反应器中聚合物的质量),其接近聚合物的堆密度。换句话说,聚合物以栓塞流形式(压缩流的方式(packed flow mode))向下流动垂直地穿过降液管,使得聚合物颗粒间仅仅混入少量气体。根据本发明的第一个优选实施方案,使用两个气相反应器的序列实施步骤 a) 和 b),所述气相反应器具有上述相互连接聚合区域。

[0025] 根据本发明的第二个实施方案,聚合步骤 a) 可在液相反应器,优选回路反应器中进行。

[0026] 根据另一个实施方案,可利用气相流化床反应器来实施本发明的步骤 a)。

[0027] 优选地,不给第一个反应器进料共聚单体,因此,从步骤 a) 获得高度结晶的丙烯均聚物。然而,也可进料给步骤 a) 限量的共聚单体,条件是,获得的聚合物级分具有在环境温度下低于 7% 重量,优选低于 4% 的在二甲苯中的溶解性,否则不能满足所述聚合物级分的结晶度。

[0028] 通常,在步骤 a) 中获得的结晶聚合物级分占在整个工艺(即串联连接的第一和第二反应器)中产生的异相共聚物的 30 至 90% 重量,优选 60 至 90% 重量。

[0029] 聚合步骤 a) – 第一个实施方案

[0030] 根据本发明的第一个实施方案,其中具有上述相互连接聚合区域的气相反应器被用于实施步骤 a)。

[0031] 将包括丙烯、氢和惰性气体的气体混合物供料给存在 Ziegler-Natta 或茂金属类型的高活性催化剂的所述反应器中。

[0032] 在步骤 a) 的气相反应器中的操作温度被选择为 50 至 120°C,优选 70 至 95°C,而操作压力为 0.5 至 10MPa,优选 1.5 至 5.0MPa。

[0033] 步骤 a) 的气相反应器可以被操作以保持上升管和降液管内相似的丙烯和氢浓度。在这种情况下,在实施下述操作条件下的聚合步骤 a) 中产生的单峰型 (monomodal) 结晶聚合物级分进入上升管和降液管:氢 / 丙烯的摩尔比率为 0.0005 至 1.0,优选 0.01 至 0.2,基于存在于反应器中的气体的总体积,丙烯单体为 20% 至 100% 体积,优选 50 至 80% 体积。如果存在,则进料混合物的剩余部分包括惰性气体和一种或多种 α -烯烃共聚单体。对于耗散聚合反应产生的热量有益的惰性气体为方便地选自氮或优选的饱和轻质烃类,最优选的烃为丙烷。

[0034] 为了拓宽结晶聚丙烯级分的分子量分布,可以方便地操作步骤 a) 的气相反应器以建立在上升管和降液管内不同丙烯和氢浓度的条件。在该具体情况中,在聚合步骤 a) 中产生具有双峰型分子量分布的结晶聚合物级分。为了该目的,在步骤 a) 中,可部分或全部地阻止输送聚合物颗粒和来自上升管的气体混合物进入降液管,以便获得两种不同的气体组成区域。这可通过进料气体和 / 或液体混合物穿过设置在降液管适宜位点 (优选降液管上部) 的管线进入降液管来实现。所述气体和 / 或液体混合物应当具有与在上升管中存在的气体组成不同的适宜组成。可调节所述气体和 / 或液体混合物的流速,从而产生与聚合物颗粒流动对流的气体向上流动,特别是在其顶部,其用作来自上升管的气体混合物的阻挡。

[0035] 有利地,可将具有相对低含量氢的混合物供料给降液管的上部,以便在降液管中产生具有平均分子量比在上升管中产生的聚丙烯高的丙烯聚合物。在这种情况下,根据下述操作条件,步骤 a) 产生具有双峰型分子量分布的结晶聚丙烯:在降液管中的氢 / 丙烯的摩尔比率可以为 0 至 0.2,基于在降液管中存在的气体的总体积,丙烯浓度为 20 至 100%,优选 50 至 80% 体积。

[0036] 在上升管中,氢 / 丙烯的摩尔比率可以为 0.0005 至 1.0,基于在上升管中存在的气体的总体积,丙烯的浓度为 20 至 99% 体积。剩余气体包括丙烷或类似的惰性气体和任选的一种或多种 α -烯烃共聚单体 C_4 - C_{12} 。

[0037] 聚合步骤 a) – 第二个实施方案

[0038] 根据第二个实施方案,使用液相回路反应器来实施聚合步骤 a)。

[0039] 将包括丙烯、氢和任选的惰性烃的液体混合物供料给在存在 Ziegler-Natta 或茂金属类型的高活性催化剂的所述回路反应器中。优选地,不给反应器供料共聚单体,使得从步骤 a) 获得高度结晶的丙烯均聚物。然而,也可供料给步骤 a) 限定量的液体共聚单体:通常,供料给步骤 a) 的共聚单体的总量应当少于 5% 重量。

[0040] 优选地,聚合在低浓度的惰性烃条件下进行的,因此,液体丙烯基本上为反应介质 (本体聚合)。在回路反应器中的操作温度选择为 50°C 至 90°C,优选 65 至 80°C,而操作压

力为 2.0 至 10MPa, 优选 2.5 至 5.0MPa。

[0041] 基于丙烯总进料量, 供料给回路反应器的 H₂ 的总量为少于 50000ppm, 优选 100-15000ppm 重量。

[0042] 在回路反应器中, 基于在反应器中存在的液体的总量, 丙烯的浓度为 60 至 100% 重量, 优选 75 至 95%。如果存在, 液体的剩余部分包括惰性烃和一种或多种 α -烯烃共聚单体。优选的共聚单体为乙烯。

[0043] 聚丙烯浆液为从回路反应器中排出, 并被供料给聚合步骤 b)。

[0044] 聚合步骤 b)

[0045] 根据本发明的方法的特殊的特征, 使用具有相互连接聚合区域的气相反应器 (在图 1 和 2 中详细描述) 实施聚合步骤 b)。因此, 将丙烯聚合物和从聚合步骤 a) 排出的输送气体转移到所述气相聚合反应器。

[0046] 优选地, 使聚合物粉末经过固体 / 气体分离步骤, 从而防止来自步骤 a) 的气体混合物进入步骤 b) 的气相反应器。可以分离气体混合物并将其循环回到第一个聚合反应器, 而将聚合物颗粒供料给步骤 b) 的反应器。

[0047] 聚合物进料进入第二反应器的适宜的位点为降液管和上升管之间的底部连接件, 此处固体浓度特别低, 因此, 流动条件不会受到引入来自步骤 a) 的聚合物颗粒的负面影响。

[0048] 在步骤 b) 中的操作温度为 50 至 120°C, 压力为 0.5 至 10MPa。所述气相反应器是用于通过共聚合乙烯和丙烯和 / 或 1-丁烯制备非晶态聚合物级分。

[0049] 根据本发明的一个实施方案, 可以操作步骤 b) 的气相反应器以保持上升管和降液管内单体和氢类似的浓度。在这种情况下, 仅仅在聚合步骤 b) 中产生弹性体聚合物级分, 所述级分在环境温度部分地溶于二甲苯中, 溶解百分数为 15 至 98% 重量, 优选为 40 到 90%。在步骤 b) 中的氢 / 乙烯摩尔比率为 0 至 0.5, 乙烯浓度为 3.0 至 80%, 优选 5.0 至 50% 体积, 丙烯和 / 或 1-丁烯的总浓度为 10% 至 90% 体积。

[0050] 也可以将一种或多种 α -烯烃共聚单体 C₅-C₁₂ 供料给步骤 b), 任选与丙烷或其它惰性气体一起供料。所述共聚单体可选自 1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯和 1-辛烯, 优选地 1-己烯。

[0051] 根据本发明的另一个优选的实施方案, 可以方便地操作步骤 b) 的气相反应器以建立上升管和降液管内不同的单体和氢浓度的条件。在该特定情况下, 在聚合步骤 b) 中产生两种不同的弹性体聚合物级分。为了该目的, 在步骤 b) 中, 可部分或完全地阻止输送聚合物颗粒和来自上升管的气体混合物进入降液管, 以便获得两种不同的气体组成区域。这可通过进料气体和 / 或液体混合物穿过位于降液管的适宜位点 (优选降液管上部的位点) 的管线进入降液管来实现。所述气体和 / 或液体混合物应当具有组成不同于在上升管中存在的气体混合物的适宜组成。

[0052] 特别地, 有益的是供料具有乙烯含量低于来自上升管的气体混合物的阻挡混合物 (barrier mixture), 以便在上升管中产生富含乙烯的弹性体聚合物级分。优选地, 所述阻挡混合物主要包括液体丙烯或具有少量溶解的乙烯的 1-丁烯。结果是, 在步骤 b) 的气相反应器中产生两种不同的橡胶组分, 并且在上升管中的单体浓度不同于在降液管中的单体浓度。

[0053] 在降液管中,可建立下述操作条件:

[0054] $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ 的摩尔比率为 0 至 0.4;

[0055] $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_4+\text{C}_3\text{H}_6$ 的摩尔比率为 0.01 至 0.6,优选 0.1 至 0.5;

[0056] - 基于在降液管中存在的气体的总体积,丙烯和 / 或 1-丁烯的总浓度为 5.0 至 90% 体积。

[0057] 剩余气体包括丙烷或类似的惰性气体和任选的一种或多种 α -烯烃共聚单体 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 。在步骤 b) 的降液管中产生乙烯 / 丙烯橡胶组分,所述组分包含百分数为 10 至 60% wt,优选 20 至 45% wt 的乙烯。

[0058] 在上升管中,可建立下述操作条件:

[0059] $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ 的摩尔比率为 0.005 至 1.0;

[0060] $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_4+\text{C}_3\text{H}_6$ 的摩尔比率为 0.1 至 1,优选 0.2 至 0.6;

[0061] - 基于在上升管中存在的气体的总体积,丙烯和 / 或 1-丁烯的总浓度为 10% 至 95% 体积。

[0062] 剩余气体包括丙烷或类似的惰性气体和任选的一种或多种 α -烯烃共聚单体 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 。在步骤 b) 的上升管中产生乙烯 / 丙烯橡胶组分,所述组分包含百分数为 30 至 80% wt,优选 40 至 70% wt 的乙烯。

[0063] 经位于在第二反应器的降液管底部的管线排出的最终异相共聚物,为衍生自步骤 a) 和步骤 b) 的反应器中顺序聚合的聚合物。当在步骤 b) 的聚合区域中建立不同的乙烯浓度时,本发明的方法允许较多非晶态的弹性体组分结合较少非晶态的弹性体组分,同时提供所述两种弹性组分进入在第一聚合步骤 a) 中产生的结晶母料的有效分散体。

[0064] 来自本发明的聚合工艺的聚合物粉末显示出高的流动性值,如通过下述给出的工作实施例证实的。这是获得的共聚物的重要性质,其提供了在聚合物的气动递送期间,尤其是在聚合物粉末储存在筒仓期间,邻接的颗粒之间附聚现象的最小化。

[0065] 通过本发明的方法获得的异相丙烯共聚物被赋予改善的劲度和抗冲击性的平衡。工作实施例在 23°C 显示出高于 44kJ/m² 的悬臂梁冲击试验值和高于 1115MPa 的弯曲模量值。由于这些物理机械性能,本发明的异相共聚物可以成功地用于制备在汽车工业中有用的部件、组件和材料,例如汽车内饰和保险杠。它们也可以用于制备用于工业消费者市场的物品,包括医药、家具、器械工业、建筑物 / 建筑和娱乐 / 运动工业。

[0066] 现在,本发明的方法将参照附图进行详细描述,其为说明性的,而非限定所要求保护的方法的范围。

[0067] 图 1 显示了本发明的第一个实施方案,其中实施聚合步骤 a) 和 b) 的反应器为具有相互连接聚合区域的气相反应器。

[0068] 第一个反应器 (步骤 a) 包括上升管 1 和降液管 2,其中聚合物颗粒分别在快速流化条件下沿着箭头 14 的方向向上流动,和在重力作用下沿着箭头 15 的方向向下流动。上升管 1 和降液管 2 通过用部分 3 和 5 适当地相互连接。在所述第一反应器中,丙烯在存在氢的情况下聚合,产生结晶聚合物级分。为了该目的,将包括丙烯、氢和作为惰性稀释剂的丙烷的气体混合物通过一个或多个管线 13 供料给所述第一反应器,所述管线根据本领域技术人员知识适宜地设置在再循环系统的任一位点。聚合在存在 Ziegler-Natta 或茂金属类型的高活性催化剂体系的情况下进行。通过管线 12 将各种催化剂组分在上升管下部

供料给上升管 1。在穿过上升管 1 后,聚合物颗粒和气体混合物离开上升管 1,并被递送至固体 / 气体分离区域 4。固体 / 气体分离可以通过利用常规分离工具来实现,所述工具比如,例如轴向的、螺旋形 (spiral) 的、螺旋状 (helical) 的或切向类型的离心分离机 (旋流器)。

[0069] 聚合物从分离区域 4 进入降液管 2。离开分离区域 4 的气体混合物利用再循环管线 6 再循环进入上升管 1,所述管线配备有压缩工具 7 和冷却工具 8。

[0070] 在压缩工具 7 和冷却工具 8 后,再循环气体被分成两个分离的料流,经由管线 9 将第一种转移到连接部分 5,以有利于从降液管 2 将聚合物颗粒递送到上升管 1。再循环气体的第二种料流为经由在上升管 1 底部的管线 10 供料进入上升管 1,以建立快速的流化条件。

[0071] 当希望在聚合步骤 a) 中制备具有双峰型分子量分布的结晶聚合物级分时,将一部分管线 6 的再循环气体经由管线 16 送至冷凝器 17,其中在一定的温度下冷却气态料流,所述温度使得丙烯和惰性气体例如丙烷部分冷凝。分离容器 18 设置在冷凝器 17 的下游。将在容器 18 的顶部收集的富含氢的气体混合物经由管线 20 再循环至再循环管线 6。另一方面,将凝结的液体经由管线 21 供料给降液管 2。可以利用泵 19 将所述液体供料给所述降液管 2。那些必须以之前指定量在降液管 2 中存在的补充 (make-up) 组分可以作为液体经由管线 22 直接进料进入管线 21。

[0072] 用于进料液体阻挡的管线 21 位于降液管 2 的上部,其能够部分或完全防止来自上升管 1 的气体混合物进入降液管 2,以便获得两个气体组成不同的区域,如前解释的。

[0073] 从步骤 a) 获得的聚合物从降液管 2 的下部排出,并经由管线 11 供料至固体 / 气体分离器 23,以避免来自第一个聚合反应器的气体混合物进入步骤 b) 的反应器。将所述的气体混合物经由管线 24 供料回到再循环管线 6,而将分离的丙烯聚合物供料至第二反应器。

[0074] 第二气相反应器包括上升管 1 和降液管 2',其中聚合物颗粒分别在快速流化条件下沿着箭头 14' 的方向向上流动,和在重力作用下沿着箭头 15' 的方向向下流动。两个聚合区域 1' 和 2' 通过部分 3' 和 5' 适当地相互连接。将从气 / 固分离器 23 中排出的丙烯聚合物经由管线 25 供料给第二气相反应器的连接部分 5'。在所述第二气相反应器中,在存在丙烷和氢的情况下,乙烯与丙烯和 / 或 1-丁烯聚合产生弹性体聚合物级分。将包括乙烯、丙烯和 / 或 1-丁烯、氢和丙烷的气体混合物通过一个或多个管线 13' 供料给所述第二气相反应器,所述管线根据本领域技术人员知识适宜地设置在再循环管线 6' 的任一位点。

[0075] 类似于第一个反应器,生长聚合物颗粒和气体混合物离开上升管 1',并递送至固体 / 气体分离区域 4'。所述聚合物从分离区域 4' 进入降液管 2',而气体混合物聚集在分离器 4' 的顶部,来自其中的气体混合物经由管线 6' 递送至压缩机 7'。在压缩机 7' 下游,再循环气体被分成两股料流:第一料流为经由管线 16' 递送至冷凝器 17',其中在丙烯和 / 或 1-丁烯和丙烷可部分地冷凝的温度下将其冷却。利用冷却工具 8' 冷却包含再循环气体的第二料流,并将其以气态经由管线 9' 递送至连接区域 5' 以及经由管线 10' 递送至上升管 1' 的底部。分离容器 18' 设置在冷凝器 17' 的下游。将富含氢和乙烯的所述气体混合物 (其聚集在容器 18' 的顶部) 经由管线 20' 再循环至再循环管线 6'。相反,将冷凝的液体经由管线 21' 供料给降液管 2'。可以利用泵 19' 将所述液体供料至降液管 2'。

[0076] 那些应当以之前指定的量存在于降液管 2' 中的补充组分 (乙烯、丙烯和 / 或 1-丁

烯,任选的 C_5-C_{12} 共聚单体) 可以作为液体经由管线 22' 直接进料进入管线 21'。用于进料液体阻挡的管线 21' 设置在在降液管 2' 的上部。

[0077] 由步骤 a) 和 b) 的聚合产生的最终乙烯 / 丙烯共聚物经由管线 11' 排出。

[0078] 图 2 显示了本发明的第二个实施方案,根据该方案,聚合步骤 a) 在回路反应器中进行。

[0079] 将液体丙烯和预聚合的催化剂组分一起经由管线 31 供料给液体回路反应器 30。获得的聚丙烯浆液连续地从回路反应器 30 排出,并经由管线 32 递送至蒸汽套管 33,以便保证在聚合物供给到闪蒸槽 34 期间单体汽化,所述闪蒸槽在 16-20MPa 压力下操作。

[0080] 在经由管线 35 进料至冷凝器 36 之前,未反应单体的气态料流聚集在闪蒸槽 34 的顶部,在冷凝器处,在再循环至回路反应器 30 之前,冷凝未反应单体。将补充液体单体经由管线 38 引入供料罐 37,液体单体从其中移出并利用泵 39 经由管线 40 递送至回路反应器 30。

[0081] 将聚集在闪蒸槽 34 底部的结晶聚丙烯级分经由管线 41 递送至步骤 b) 的气相反应器,其具有已经在图 1 中相对详细描述相同的排列和元件。

[0082] 本发明的聚合过程可以在存在 Ziegler-Natta 或茂金属类型的高活性催化剂体系的情况下进行。

[0083] Ziegler-Natta 催化剂体系包括通过元素周期表(新记录(newnotation))的第 4 至 10 族的过渡金属化合物与元素周期表的第 1、2 或 13 族的有机化合物反应获得的催化剂。

[0084] 特别地,过渡金属化合物可以为选自 Ti、V、Zr、Cr 和 Hf 的化合物。优选的化合物为式 $Ti(OR)_nX_{y-n}$ 的那些,其中 n 为 0-y; y 为钛的化合价; X 为卤素, R 为具有 1-10 个碳原子的烃基或 COR 基团。其中,特别优选的为具有至少一个 Ti 卤键的钛化合物,例如四卤化钛或钛的卤素醇化物。优选的具体钛化合物为 $TiCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OBu)_4$ 、 $Ti(OBu)Cl_3$ 、 $Ti(OBu)_2Cl_2$ 、 $Ti(OBu)_3Cl$ 。优选的有机金属化合物为有机铝化合物,并且特别地为 Al 烷基化合物。烷基铝化合物优选地选自三烷基铝化合物,比如,例如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝。也可以使用烷基铝卤化物、烷基铝氢化物或烷基铝倍半氯化物例如 $AlEt_2Cl$ 和 $Al_2Et_3Cl_3$, 任选地与所述三烷基铝化合物混合。

[0085] 特别适宜的高产率 ZN 催化剂为其中钛化合物负载在活性形式的卤化镁上的那些,其中活性形式的卤化镁优选地为活性形式的 $MgCl_2$ 。内部供电子体化合物可以选自酯类、醚类、胺类和酮类。特别地,使用属于 1,3- 二醚类、邻苯二甲酸酯类、苯甲酸酯类和琥珀酸酯类的化合物是优选的。

[0086] 为了从聚合步骤 a) 获得高度全同立构的结晶聚丙烯,建议使用除了在固体催化组分中存在的供电子体外,还可将外部供电子体(ED) 加入到烷基铝共催化剂组分或聚合反应器。这些外部供电子体可以选自醇类、二醇类、酯类、酮类、胺类、酰胺类、腈类、烷氧基硅烷类和醚类。供电子体化合物(ED) 可以单独使用或互相混合使用。优选地,ED 化合物选自脂族醚、酯类和烷氧基硅烷类。优选的醚类为 C_2-C_{20} 脂肪族醚类和特别的优选具有 3-5 个碳原子的环醚类,例如四氢呋喃(THF)、二噁烷。

[0087] 优选的酯为 C1-C20 脂肪族羧酸的烷基酯类和特别是脂肪族单羧酸的 C1-C8 烷基酯类,例如乙酸乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、

乙酸异丁酯。优选的烷氧基硅烷具有式 $R_a^1 R_b^2 Si(OR^3)_c$, 其中 a 和 b 为从 0 至 2 的整数, c 为从 1 至 3 的整数, (a+b+c) 的总和为 4; R^1 、 R^2 和 R^3 为具有 1-18 个碳原子的烷基、环烷基或芳基。特别优选的为下述硅化合物: 其中 a 为 1, b 为 1, c 为 2, R^1 和 R^2 的至少一个选自具有 3-10 个碳原子的支链烷基、环烷基或芳基和 R^3 为 C_1 - C_{10} 烷基, 特别是甲基。这种优选的硅化合物的实例为甲基环己基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基-叔丁基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷。而且, 其中 a 为 0、c 为 3、 R^2 为支链烷基或环烷基和 R^3 为甲基的硅化合物也是优选的。这种优选的硅化合物的实例为环己基三甲氧基硅烷、叔丁基三甲氧基硅烷和 thexyltrimethoxysilane。

[0088] 上述催化剂除了显示出高聚合活性外, 也显示出良好的形态学性质, 这使得它们特别适于在本发明的气相聚合工艺中使用。

[0089] 在本发明的方法中也可以使用茂金属基催化剂体系, 它们包括:

[0090] 至少一种包含至少一个 π 键的过渡金属化合物;

[0091] 至少一个铝氧烷 (alumoxane) 或能形成烷基茂金属阳离子的化合物; 和

[0092] 任选的一种有机铝化合物。

[0093] 包含至少一个 π 键的优选类型的金属化合物为具有下式 (I) 的茂金属化合物:

[0094] $Cp(L)_q AMX_p(I)$

[0095] 其中 M 为属于元素周期表的第 4、5 族或者镧系元素或锕系元素族的过渡金属; 优选地 M 为锆、钛或钪; 取代基 X 彼此相同或不同, 为选自下列的单阴离子 σ 配基: 氢、卤素、 R^6 、 OR^6 、 $OCOR^6$ 、 SR^6 、 NR^6_2 和 PR^6_2 , 其中 R^6 为包含 1 至 40 个碳原子的烃基; 优选地, 取代基 X 选自 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-Me$ 、 $-Et$ 、 $n-Bu$ 、 $-sec-Bu$ 、 $-Ph$ 、 $-Bz$ 、 $-CH_2SiMe_3$ 、 $-OEt$ 、 $-OPr$ 、 $-OBu$ 、 $-OBz$ 和 $-NMe_2$;

[0096] p 为等于金属 M 的氧化态减 2 的整数;

[0097] n 为 0 或 1; 当 n 为 0 时, 桥 L 不存在;

[0098] L 为包含从 1 至 40 个碳原子的二价烃部分, 任选地包含至多 5 个硅原子, 桥连 Cp 和 A, 优选地 L 为二价基团 $(ZR^7_2)_n$; Z 为 C、Si, 且 R^7 基, 彼此相同或不同, 为氢或包含从 1 至 40 个碳原子的烃基;

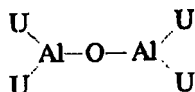
[0099] 更优选地, L 选自 $Si(CH_3)_2$ 、 $SiPh_2$ 、 $SiPhMe$ 、 $SiMe(SiMe_3)$ 、 CH_2 、 $(CH_2)_2$ 、 $(CH_2)_3$ 或 $C(CH_3)_2$;

[0100] Cp 为取代的或未取代的环戊二烯基, 任选地耦合一个或多个取代的或未取代的、饱和的、不饱和或芳环;

[0101] A 具有与 Cp 相同的含义, 其为 NR^7 、 $-O$ 、 S , 其中 R^7 为包含 1 至 40 个碳原子的烃基;

[0102] 用作组分 b) 的铝氧烷被认为是包含至少一个下面类型的基团的直链的、支链的或环状化合物:

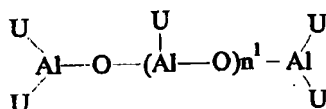
[0103]



[0104] 其中取代基 U 相同或不同, 为上述定义的。

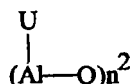
[0105] 特别地, 在直链化合物的情况下, 可使用下式的铝氧烷:

[0106]



[0107] 其中 n^1 为 0 或从 1 至 40 的整数, 其中 U 取代基, 相同或不同, 为氢原子、卤素原子、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基或 C_7 - C_{20} 芳基烷基, 任选地包含硅或锆原子, 条件是至少一个 U 不是卤素, j 为 0 至 1, 也可以为非整数; 或者, 在环状化合物的情况下, 可使用下式的铝氧烷:

[0108]



[0109] 其中 n^2 为从 2 至 40 的整数, U 取代基为上述定义的。

[0110] 现在, 本发明的方法将参照下述实施例进行更详细的描述, 但其决不限本发明的目的。

[0111] 实施例

[0112] 表征

[0113] 熔融指数 L(MIL): ASTM-D 1238 (230°C / 2.16Kg)

[0114] 密度: ASTM-D 792

[0115] 溶度指数 (X. S.): 在 25°C 下, 在二甲苯中

[0116] 二甲苯可溶级分的特性粘度: 在 135°C 下, 在四氢萘中

[0117] 弯曲弹性模量 (MEF) ASTM D-790.

[0118] IZOD 冲击 ASTM D-4101

[0119] 多分散指数 (PI): 该性质与检测时的聚合物的分子量分布严格相关。其与聚合物在熔融状态下的抗蠕变性成反比。所述抗性, 称为在低模量值 (即 500Pa) 下的模量分离 (modulus separation), 是在 200°C 的温度下, 通过利用购自 Rheometrics (USA) 的 RMS-800 型平行板流变仪在从 0.1rad/s 增加至 100rad/s 的振荡频率下操作测定的。

[0120] 根据模量分离值, PI 为利用等式 $PI = 54.6x(\text{模量分离})^{-1.76}$ 获得的, 其中模量分离定义为比例 [在 $G' = 500\text{Pa}$ 下的频率] / [在 $G'' = 500\text{Pa}$ 下的频率], 其中 G' 为储能模量, G'' 为低模量。

[0121] 粉末流动性: 将 4kg 的聚合物粉末添加到具有圆锥形出口的竖管。将粉末在 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 和在 80°C 的温度下压缩 6 小时。该压缩模拟中间贮仓的底部。在 6 小时后, 打开圆锥形出口的底阀, 测定排空竖管需要的时间。

[0122] 具有良好流动性的聚合物粉末显示出短的流动时间, 而粘性聚合物需要长的流动时间。

[0123] 一般的聚合条件

[0124] 本发明的方法是在包括两个气相反应器的序列的设施中在连续条件下进行的, 所述气相反应器具有相互连接聚合区域, 如图 1 所示。

[0125] 被用作聚合反应催化剂的 Ziegler-Natta 催化剂包括:

[0126] - 钛固体催化剂组分, 用在 WO 00/63261 的实施例 10 中描述的方法制备, 根据所述方法, 将 2,3-二异丙基-琥珀酸二乙酯用作内部供体化合物;

[0127] - 作为辅催化剂的三乙基铝 (TEAL) ;

[0128] - 作为外部供体的二环戊基二甲氧基硅烷。

[0129] 将约 2g/h 的固体催化剂组分供料给预接触容器, TEAL/ 固体组分的重量比为 5, TEAL/ 外部供体的重量比为 3.5。上述催化剂组分在 15°C 的温度下预接触 10 分钟。

[0130] 实施例 1

[0131] 步骤 a)

[0132] 将与丙烯预聚合后的催化剂经由管线 12 供料至图 1 的第一气相聚合反应器。在第一反应器中, 利用作为分子量调节剂的 H_2 和在丙烷作为惰性稀释剂存在条件下聚合丙烯。该聚合是在 75°C 的温度下和在 2.8MPa 的压力下进行的。

[0133] 步骤 a) 的气相组分在表 1 中列出, 其指在第一反应器中的操作条件。不给第一反应器供料共聚单体。将补充丙烷、丙烯和作为分子量调节剂的氢经由管线 13 供料。

[0134] 分析在第一反应器中制备的结晶聚丙烯的性质。可以从表 1 中看出, 聚丙烯树脂具有约 55 的熔融指数 MIL, 和含有 3.2% 重量可在二甲苯中溶解的级分。

[0135] 第一反应器产生占由第一和第二反应器两者生产的聚合物的总量的约 70% 重量 (分离 wt%) 的聚合物。

[0136] 在第一反应器中获得的聚合物连续地经由管线 11 排出, 所述聚合物与气 / 固分离器中的气体分离, 并且, 将其再引入第二气相的连接部分 5'。

[0137] 步骤 b)

[0138] 第二气相反应器用于通过共聚乙烯和丙烯制备非晶态聚合物级分。根据该实施例, 操作该气相反应器以保持上升管和降液管内类似的单体和氢的浓度, 以便于在步骤 b) 中制备一种单一的弹性体聚合物级分; 这些条件被称为 '单峰型操作'。

[0139] 第二反应器为在如下聚合条件下操作: 在约 73°C 的温度下, 压力为约 1.9MPa。将补充丙烷、乙烯、丙烯和氢经由管线 13' 供料进入再循环系统。

[0140] 在该反应器中的乙烯和丙烯的浓度以及氢 / 乙烯的摩尔比率在表 2 中列出。获得的弹性体聚合物级分具有约 90% 重量的在二甲苯中的溶解性。

[0141] 得自上述顺序聚合的异相丙烯共聚物连续地经由管线 11' 从第二反应器的降液管中排出。

[0142] 表 3 显示了该具有劲度和抗冲击性的良好平衡的共聚物的性质, 如所指出的。在 23°C 的悬臂梁冲击试验值为 45.9kJ/m², 而弯曲模量为 865MPa。也测定了令人满意的流动性。

[0143] 实施例 2

[0144] 采用与实施例 1 相同的设置和相同的聚合反应催化剂实施本发明的方法。

[0145] 在步骤 a) 中, 根据表 1 中给出的操作条件获得聚丙烯均聚物。

[0146] 在步骤 b) 中, 用与在实施例 1 中获得的共聚物不同的组合物制备共聚物。在步骤 a) 和步骤 b) 中的操作条件的详细说明在表 1 和 2 中给出。

[0147] 在步骤 b) 中产生的共聚物具有 67wt% 的可在二甲苯中溶解的级分。表 3 显示了最终异相共聚物的物理 / 机械性能。所述材料显示出在 23°C 的悬臂梁冲击试验值为 4.5kJ/m², 弯曲模量为 1128MPa。所述聚合物粉末显示出优异的流动性。

[0148] 实施例 3

[0149] 采用与实施例 1 相同的设置和相同的聚合反应催化剂实施本发明的方法。

[0150] 步骤 a)

[0151] 根据表 1 中给出的操作条件制备聚丙烯均聚物。熔融指数 MIL 为 65dg/分, 约 2.4wt% 的聚合物可溶于二甲苯。

[0152] 步骤 b)

[0153] 根据该实施例, 操作气相反应器, 以建立在上升管和降液管内部不同的单体和氢浓度的条件, 以便在步骤 b) 中制备两种不同的弹性体聚合物级分。通过经由线 21' 进料阻挡流体至降液管的上部来区分两种聚合区域中的操作条件。结果是, 上升管包含比降液管更高浓度的乙烯。所述的上升管和降液管内不同的单体和氢的浓度显示在表 2 中。在上升管中产生的橡胶组分来自比例为 $C_2/(C_2+C_3) = 0.457$ 的乙烯 / 丙烯, 而在降液管中产生的橡胶组分来自该比例为 0.166 的气相。

[0154] 在管线 21' 中的流体阻挡的组成显示在表 4 中。管线 21' 的部分液体阻挡来自冷凝器 17' 的缩聚步骤, 工作条件为 17°C 和 1.9MPa, 其中冷却和部分冷凝一部分再循环料流。

[0155] 异相共聚物经由管线 11' 连续地排出, 该聚合物的性质在表 3 中列出。

[0156] 实施例 4

[0157] 采用与实施例 1 相同的设置和相同的聚合反应催化剂实施本发明的方法。

[0158] 如在实施例 3 中, 在步骤 a) 中制备结晶均聚物, 将流体阻挡在步骤 b) 的降液管的上部进料, 以便在步骤 b) 中制备两种不同的弹性体聚合物级分。然而, 所述单体和丙烷的浓度与实施例 3 不同, 其值显示在表 1 和 2 中。

[0159] 在步骤 b) 的上升管中制备的共聚物组分来自比例为 $C_2/(C_2+C_3) = 0.395$ 的乙烯对丙烯比, 而在步骤 b) 的降液管中制备的橡胶组分来自该比例为 0.279 的气相。

[0160] 表 3 显示了获得的异相共聚物的物理 / 机械性能。所述材料显示出在 23°C 的悬臂梁冲击试验值为 32.8kJ/m², 弯曲模量为 947MPa。

[0161] 实施例 5 (比较例)

[0162] 使用仅仅包括具有相互连接的聚合区域的一种气相聚合反应器的装置。所述反应器具有与显示在图 1 中的气相反应器相同的构造。

[0163] 将与在实施例 1 中使用的相同的催化剂供料至所述反应器的上升管。反应器的上升管部分中的温度保持在 65°C, 压力为大约 2.3MPa。

[0164] 为了在上升管中制备弹性体聚合物级分, 同时在降液管中制备结晶丙烯级分, 操作所述气相反应器以建立在上升管和降液管内不同的单体和氢浓度的条件。这是通过在降液管的上部进料阻挡流体获得的。在上升管和降液管内采用的操作条件在表 5 中显示出来, 而流体阻挡的组成在表 4 中给出。

[0165] 最终组合物的性质在表 3 中示出。获得的异相丙烯共聚物显示出极低的劲度值, 因为在降液管中存在 C₂H₄, 不可能在降液管中制备高度结晶的级分。而且, 获得的共聚物为粘着材料, 其在反应器和下游装置的稳定操作方面存在缺陷。表 3 显示出聚合物粉末没有流动性, 因为在所有试验条件下, 聚合物根本不会流动。

[0166] 表 1- 第一反应器 (步骤 a)

[0167]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
操作条件					
压力	Mpa	2.8	2.8	2.8	2.8
温度	℃	75	75	78	75
H₂	摩尔 %	4.3	4.5	4.7	5.5
C₃H₆	摩尔 %	71.3	69.0	73.7	68.7
C₃H₈	摩尔 %	24.4	26.5	21.6	25.8
分流(split)	wt%	70	78	72	71
聚合物的性质					
MIL	Dg/min	55	50	65	58
XS	wt%	3.2	3.0	2.4	2.8
PI	-	6.5	5.9	6.2	6.4

[0168] 表 2- 第二反应器 (步骤 b)

[0169]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
操作条件					
温度	℃	73	73	73	73
压力	Mpa	1.9	1.9	1.9	1.9
上升管					
H ₂	摩尔%	1.7	1.7	3.0	1.2
C ₃ H ₆	摩尔%	54.9	19.3	42.2	31.4
C ₃ H ₈	摩尔%	20.1	56.9	19.3	46.9
C ₂ H ₄	摩尔%	23.3	22.1	35.5	20.5
H ₂ /C ₂ H ₄	摩尔比	0.073	0.077	0.085	0.059
C ₂ H ₄ (C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆)	摩尔比	0.298	0.534	0.457	0.395
降液管					
H ₂	摩尔%	1.64	1.83	0.71	1.08
C ₃ H ₆	摩尔%	57.3	25.8	69.7	38.3
C ₃ H ₈	摩尔%	19.0	54.0	13.0	44.0
C ₂ H ₄	摩尔%	20.6	21.4	13.9	14.8
H ₂ /C ₂ H ₄	摩尔比	0.080	0.086	0.051	0.073
C ₂ H ₄ (C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆)	摩尔比	0.264	0.453	0.166	0.279
C ₂ H ₄ (C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆) _{上升管}		1.1	1.2	2.8	1.4
C ₂ H ₄ (C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆) _{降液管}					

[0170] 表 3- 最终共聚物

[0171]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实 施 例 4	实施例 5 (对比)
MIL	dg/min	13	15	15	15	9
XS	wt%	28.5	18.7	27	24.5	33.7
IVXS	dl/g	2.62	2.83	3.17	3.08	2.49
弯曲模量	Mpa	865	1128	788	947	290
在 23℃ 下	KJ/m ²	45.9	4.5	47.6	32.8	65

[0172]

的 IZOD						
流动时间	秒	584	29	142	-	N.D

[0173]

* N. D :没有粉末排出,无粉末流动性

[0174]

表 4- 流体阻挡的组成

[0175]

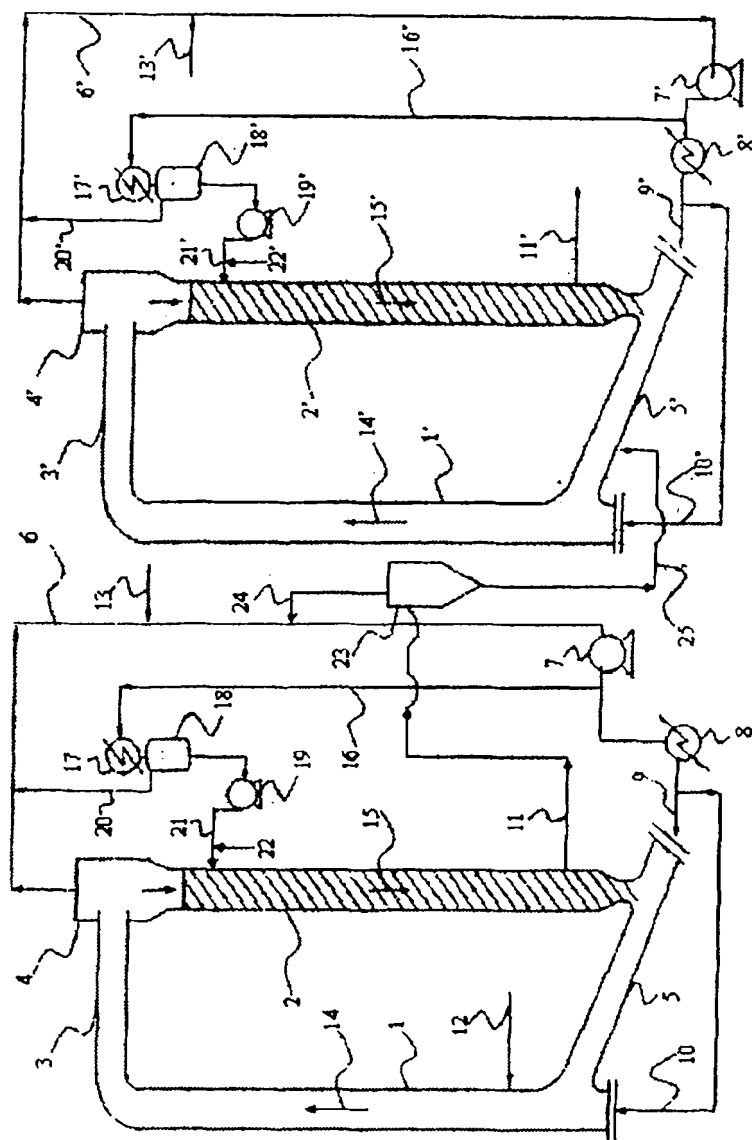
		实施例 3	实施例 4	实施例 5
H ₂	摩尔%	0.2	0.5	<20PPM
C ₃ H ₆	摩尔%	43.8	28.1	65.6
C ₃ H ₈	摩尔%	34.0	54.2	34.4
C ₂ H ₄	摩尔%	21.9	17.2	<100PPM

[0176]

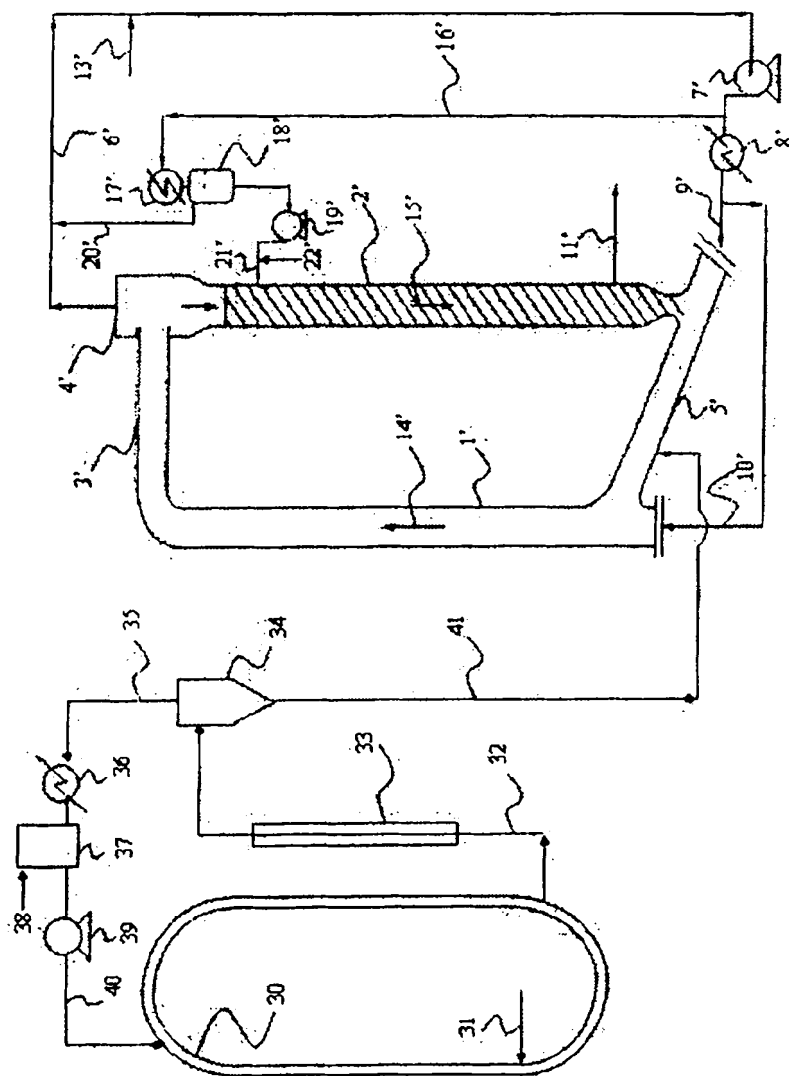
表 5- 比较实施例 5

[0177]

温度	℃	65
压力	Mpa	2.3
在上升管中制备的分流	wt%	30
上升管		
H ₂	摩尔%	1.0
C ₃ H ₆	摩尔%	56.0
C ₃ H ₈	摩尔%	33.8
C ₂ H ₄	摩尔%	9.2
H ₂ /C ₂ H ₄	摩尔比	0.109
[C ₂ H ₄ /(C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆)]	摩尔比	0.141
降液管		
H ₂	摩尔%	0.2
C ₃ H ₆	摩尔%	56.5
C ₃ H ₈	摩尔%	41.8
C ₂ H ₄	摩尔%	1.5
H ₂ /C ₂ H ₄	摩尔比	0.098
[C ₂ H ₄ /(C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆)]	摩尔比	0.026
[C ₂ H ₄ /(C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆)] _{上升管}		5.4
[C ₂ H ₄ /(C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆)] _{降液管}		



一
圖



2