



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106414521 B

(45)授权公告日 2019.07.30

(21)申请号 201480073764.1

(22)申请日 2014.11.21

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106414521 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(30)优先权数据
61/907085 2013.11.21 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.07.21

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/066878 2014.11.21

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/077598 EN 2015.05.28

(73)专利权人 格雷斯公司
地址 美国马里兰州

(72)发明人 蔡平 J.W.范埃蒙 J.D.高德
M.J.费德奇 周嘉靖

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 孟慧岚 李炳爱

(51)Int.Cl.
C08F 210/06(2006.01)
C08F 210/08(2006.01)
C08F 2/34(2006.01)

(56)对比文件
CN 101772376 A, 2010.07.07,
CN 101848946 A, 2010.09.29,
审查员 方佳明

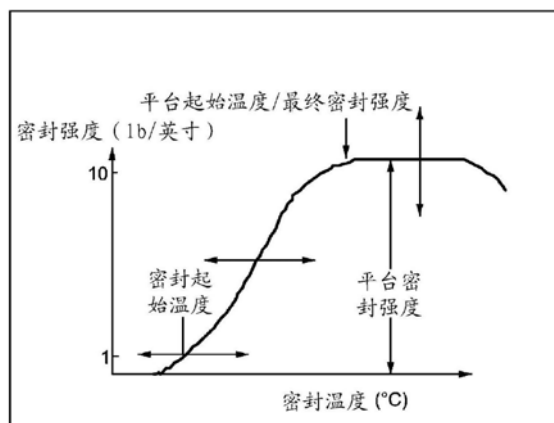
权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(54)发明名称

生产高共聚单体含量的基于丙烯的聚合物

(57)摘要

一种用于在流化床反应器中制备基于丙烯的聚合物的气相方法,所述反应器包含流化床,所述流化床包括聚合物产物颗粒和催化剂,所述方法具有一套针对最大单体分压、最高反应器温度和所述基于丙烯的聚合物中的共聚单体含量的定量标准。所述基于丙烯的聚合物可以是EBPT或BPRCP。所述催化剂可包括催化剂/给体体系,所述催化剂/给体体系包括(1)负载型Ziegler-Natta主催化剂、(2)助催化剂和(3)混合的外电子给体体系,所述混合的外电子给体体系包含(a)活性限制剂以及(b)选择性控制剂,所述活性限制剂包含至少一个羧酸酯官能团。



1. 一种用于生产高共聚单体含量的基于丙烯的聚合物的方法,所述方法包括以下步骤:在共聚条件下使(A)丙烯、丁烯以及任选的乙烯在(B)流化床反应器内彼此接触,所述流化床反应器包含催化剂,所述催化剂包含(1)负载型Ziegler-Natta主催化剂、(2)助催化剂和(3)混合的外电子给体体系,所述混合的外电子给体体系包含(a)活性限制剂和(b)选择性控制剂,

其中所述共聚条件包括在 $(0.57 \times \text{SIT} + 4)$ 至 $(0.87 \times \text{SIT} - 9.25)$ 的范围内、单位为 $^{\circ}\text{C}$ 的反应器温度,其中所述基于丙烯的聚合物的密封起始温度SIT在 75°C 至 110°C 的范围内。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述基于丙烯的聚合物是乙烯-丁烯-丙烯三元共聚物(EBPT)和丁烯-丙烯无规共聚物(BPRCP)中的一种。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中:(i)所述活性限制剂包含至少一个羧酸酯官能团;(ii)所述选择性控制剂选自二环戊基二甲氧基硅烷、正-丙基三甲氧基硅烷和甲基环己基二甲氧基硅烷;或(i)和(ii)二者。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述共聚条件包括1MPa至5MPa的压力。

5. 一种生产基于丙烯的聚合物的方法,所述方法包括在共聚条件下使(A)丙烯、丁烯以及任选的乙烯在流化床反应器内接触,所述反应器包含(B)流化床,所述流化床包含聚合物产物颗粒和催化剂,所述基于丙烯的聚合物具有 75°C 至 110°C 的密封起始温度(SIT),所述方法在共聚条件下进行,所述共聚条件包括低于所述基于丙烯的聚合物的所述SIT 20°C 至 40°C 的反应器温度。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述催化剂包含催化剂/给体体系,所述催化剂/给体体系包含(1)Ziegler-Natta主催化剂组合物、(2)助催化剂和(3)混合的外电子给体(M-EED)体系,所述混合的外电子给体体系包含(a)活性限制剂和(b)选择性控制剂。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述活性限制剂包含至少一个羧酸酯官能团。

8. 根据权利要求6所述的方法,其中所述选择性控制剂选自二环戊基二甲氧基硅烷、正-丙基三甲氧基硅烷和甲基环己基二甲氧基硅烷。

9. 根据权利要求5所述的方法,其中所述流化床反应器使用加压气体流化,所述加压气体的气体速度在最小流化速度的5倍至所述流化床的流型从湍流流化转变为快速流化所需的流型转变速度的1.6倍的范围内。

10. 根据权利要求5所述的方法,所述方法具有在最大分压 $\text{PP}_{\text{C}_3_{\text{max}}}$ 的80%至120%的范围内的丙烯分压,所述 $\text{PP}_{\text{C}_3_{\text{max}}}$ 如以下方程式所确定:

$$\text{PP}_{\text{C}_3_{\text{max}}} = 625 - 43.7E_t - 20.0B_t - 2.2T$$

其中所述基于丙烯的聚合物中的所述乙烯含量 E_t 在0至2.5重量%的范围内,所述基于丙烯的聚合物中的所述丁烯含量 B_t 在8至20重量%的范围内,并且其中 $(2 * E_t + B_t)$ 小于或等于21重量%,并且T为所述反应器温度,单位为 $^{\circ}\text{C}$,并且所述分压的单位为psi。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中 E_t 在0至1.5重量%的范围内,并且 B_t 在8至18重量%的范围内。

12. 根据权利要求5所述的方法,其中所述基于丙烯的聚合物是EBPT和BPRCP中的一种。

13. 一种在流化床反应器中生产基于丙烯的聚合物的方法,所述流化床反应器包含聚合物产物颗粒和催化剂,所述基于丙烯的聚合物具有 75°C 至 110°C 的密封起始温度(SIT),所述方法在共聚条件下进行,所述共聚条件包括反应器温度和在最大分压 $\text{PP}_{\text{C}_3_{\text{max}}}$ 的80%至

120%的范围内的丙烯分压,所述 PP_{C3_max} 如以下方程式所确定:

$$PP_{C3_max} = 625 - 43.7E_t - 20.0B_t - 2.2T$$

其中所述基于丙烯的聚合物中的所述乙烯含量 E_t 在0至2.5重量%的范围内,所述基于丙烯的聚合物中的所述丁烯含量 B_t 在8至20重量%的范围内,并且其中 $(2 * E_t + B_t)$ 小于或等于21重量%,并且 T 为所述反应器温度,单位为 $^{\circ}C$,并且所述分压的单位为psi。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述方法在最高反应器温度下进行,所述最高反应器温度低于所述基于丙烯的聚合物的所述SIT $20^{\circ}C$ 。

15. 根据权利要求13所述的方法,其中所述方法在最高反应器温度下进行,所述最高反应器温度低于所述基于丙烯的聚合物的结晶温度(T_c) $10^{\circ}C$ 。

16. 根据权利要求13所述的方法,其中所述催化剂包含催化剂/给体体系,所述催化剂/给体体系包含(1) Ziegler-Natta主催化剂组合物、(2) 助催化剂和(3) 混合的外电子给体(M-EED)体系,所述混合的外电子给体体系包含(a) 活性限制剂和(b) 选择性控制剂。

17. 根据权利要求13所述的方法,其中所述流化床反应器使用加压气体流化,所述加压气体的气体速度在最小流化速度的5倍至所述流化床的流型从湍流流化转变为快速流化所需的流型转变速度的1.6倍的范围内。

18. 根据权利要求13所述的方法,其中所述基于丙烯的聚合物是EBPT和BPRCP中的一种。

19. 根据权利要求16所述的方法,其中所述活性限制剂包含至少一个羧酸酯官能团。

20. 根据权利要求16所述的方法,其中所述选择性控制剂选自二环戊基二甲氧基硅烷、正-丙基三甲氧基硅烷和甲基环己基二甲氧基硅烷。

生产高共聚单体含量的基于丙烯的聚合物

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 无

技术领域

[0003] 本发明涉及生产高共聚单体含量的基于丙烯的聚合物的方法,并且更具体地讲涉及生产高共聚单体含量的乙烯-丁烯-丙烯三元共聚物(EBPT)和高共聚单体含量的丁烯-丙烯无规共聚物(BPRCP)的方法。

背景技术

[0004] 气相聚合方法诸如陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)的UNIPOL™PP方法被认为是制造各种聚烯烃产物,例如聚乙烯、聚丙烯等的最经济方法之一。在该气相方法中,高活性催化剂通常以非常小的颗粒的形式进料到流化床反应器,并且单体(以及共聚单体,如果存在的话)被转化为在催化剂颗粒上生长的聚合物。从生产的角度来说,需要在工作条件下实施此类聚合方法,该工作条件包括(但不限于):

[0005] (A) 用于提高催化剂产率的高单体分压,从而减少方法的运行成本。催化剂产率与单体和共聚单体的分压成正比。对于基于丙烯的聚合物,主要单体是丙烯,并且共聚单体可以是乙烯、丁烯和其他 α -烯烃。共聚单体分压由反应器中的共聚单体/丙烯比率确定,它与聚合物的所需性质相关。

[0006] (B) 用于提高催化剂产率的高反应器温度,以减少外给体的使用(这是因为催化剂的二甲苯可溶物响应在相对较高的温度下更佳),并且改善一些聚合物性质,诸如实现相对更窄的分子量分布。此外,高反应器温度增加了总体冷却能力,否则会限制总产量。

[0007] 在流化床反应器中制备基于丙烯的聚合物的气相方法是本领域熟知的,该流化床反应器包含流化床,该流化床包含催化剂颗粒。一个熟知的商业化方法是格雷斯公司(W.R.Grace&Co.-Conn.)和/或其分公司许可的UNIPOL®聚丙烯方法。USP 4,543,399公开了聚合物形成反应是放热的,使得有必要以某种方式保持反应器内部气体流的温度不仅低于树脂和催化剂的降解温度,而且低于聚合反应期间产生的树脂颗粒的熔融或粘附温度。这是防止由于聚合物颗粒凝聚和聚合物块的快速生长而造成反应器堵塞所必需的。USP 6,460,412公开了流化床聚合反应器的工作温度通常在10°C至150°C,优选地40°C至125°C的范围内。

[0008] 在文献中,公开了聚合物熔融温度和结晶温度(T_c)与特定类型聚合物的乙烯共聚单体含量的相关性(例如,Julie Tammy Uan-Zo-li, PhD Dissertation of Virginia Polytechnic Institute and State University(弗吉尼亚理工学院暨州立大学博士论文),2005年9月的图6.1.12-6.1.15)。然而,那些相关性对于广泛的聚合物和共聚单体含量(诸如三元共聚物)并不普遍适用,并且更具体地讲,那些相关性与气相流化床反应器中三元共聚物或丁烯共聚物运行的最高允许反应器温度无关。此外,如果丙烯分压和/或反应器温度太高,则会观察到显著的聚合物颗粒凝聚,从而导致反应器损坏。

[0009] 高共聚单体含量的乙烯-丁烯-丙烯三元共聚物(EBPT)和丁烯-丙烯无规共聚物(BPRCP)由于其独特的产品特性和最终用途而成为引人注目的聚合物。例如,制造聚合物膜的最大线速度对于食品包装的竞争力是关键。高共聚单体含量的EBPT和BPRCP聚合物材料在相同的膜制造条件下能够实现更高的线速度。另外,由于相对更低的熔融温度,聚合物材料可在更短的持续时间内熔融。

[0010] 然而,在气相反应器中生产这些高共聚单体(即,乙烯和丁烯)含量的聚合物可以是困难的。共聚物含量受到聚合物颗粒粘滞的限制,该聚合物颗粒粘滞可导致颗粒凝聚,并最终形成聚合物“块”和“片”,其通常会迫使反应器关闭。

[0011] 当单体和/或共聚单体分压增加时,催化剂中的每个局部活性部位均会产生更多的热量,由于热传递的限制,这更有可能出现聚合物颗粒粘滞问题。热传递不足可导致热量积聚和聚合物的软化或甚至熔融,从而导致颗粒凝聚。另外,当大于某些单体分压时,颗粒的形态可变为敞开的“爆米花”颗粒形状。此类形态是不期望的,并且其有效限制了制造无规共聚物运行期间单体的和共聚单体的分压。关于反应器温度,虽然流化床反应器具有良好的温度均匀性,但接近产物软化温度的床温度很可能导致聚合物粘滞,从而对反应器的可操作性造成不利影响。

[0012] 由于这些困难,很少在气相反应器中生产高共聚单体含量的EBPT和BPRCP产物,尤其是在其中气体速度相对较低并且床材料的混合力度相对更小的搅拌气相反应器中。相反,使用了多个串联的反应器,这些反应器通常在不同的多相条件下运行并且通常具有预聚步骤。例如,一种商业化方法使用了浆液环流反应器和气相反应器共同制备三元共聚物(如,USP 6,455,643)。由于反应器系统,此类复合多反应器装置需要相对较高的投资和运营成本。

[0013] 即使使用完全流化聚丙烯反应器,在不显著危及反应器运行的情况下,诸如限制在低单体分压和/或低工作温度,也不能制备具有高丁烯和乙烯含量的产品等级。这些类型的反应器条件导致了低催化剂产率和显著降低的冷却能力,从而降低了反应器生产能力。

发明内容

[0014] 因此,本发明的一个例子是用于在流化床反应器中制备高共聚单体含量的基于丙烯的聚合物的具有创造性的气相方法,该反应器包含流化床,该流化床包含聚合物产物颗粒和催化剂,该方法具有一套针对最大单体分压、最高反应器温度和基于丙烯的聚合物中的共聚单体含量的定量标准。该基于丙烯的聚合物可以是EBPT或BPRCP。

[0015] 在一个实施例中,本发明的方法是用于生产高共聚单体含量的基于丙烯的聚合物的气相方法,该方法包括以下步骤:在共聚条件下使(A)丙烯、丁烯以及任选的乙烯在流化床反应器内彼此接触,该反应器包含(B)流化床,该流化床包含催化剂,该催化剂包含(1)负载型Ziegler-Natta主催化剂、(2)助催化剂和(3)混合的外电子给体体系,该混合的外电子给体体系包含(a)活性限制剂和(b)选择性控制剂,其中该共聚条件包括在 $(0.57 \times \text{SIT} + 4)$ 至 $(0.87 \times \text{SIT} - 9.25)$ 范围内、单位为 $^{\circ}\text{C}$ 的反应器温度,其中SIT是基于丙烯的聚合物的密封起始温度,其在 75°C 至 110°C 的范围内。该基于丙烯的聚合物可以是EBPT或BPRCP。活性限制剂可包含至少一个羧酸酯官能团。

[0016] 在另一个实施例中,本发明的方法是在流化床反应器中生产基于丙烯的聚合物的

方法,该反应器包含流化床,该流化床包含聚合物产物颗粒和催化剂,该聚合物具有75℃至110℃的密封起始温度(SIT),该方法在共聚条件下进行,该共聚条件包括低于基于丙烯的聚合物的SIT 20℃至40℃的反应器温度。该基于丙烯的聚合物可以是EBPT或BPRCP。

[0017] 在另一个实施例中,本发明的方法是在流化床反应器中生产基于丙烯的聚合物的方法,该反应器包含流化床,该流化床包含聚合物产物颗粒和催化剂,该聚合物具有75℃至110℃的密封起始温度(SIT),该方法在共聚条件下进行,该共聚条件包括反应器温度和在最大分压的80%至120%范围内的丙烯分压,如以下方程式所确定:

$$[0018] \quad PP_{C3_max} = 625 - 43.7E_t - 20.0B_t - 2.2T$$

[0019] 其中基于丙烯的聚合物中的乙烯含量 E_t 在0至2.5重量%的范围内,优选地在0至1.5重量%的范围内,基于丙烯的聚合物中的丁烯含量 B_t 在8至20重量%的范围内,优选地在8至18重量%的范围内,其中 $(2 * E_t + B_t)$ 小于或等于21重量%,并且 T 为反应器温度,单位为℃,并且分压的单位为psi(磅每平方英寸)。该基于丙烯的聚合物可以是EBPT或BPRCP。

附图说明

[0020] 图1是热密封曲线图,其示出了密封起始温度(SIT)的测定。

具体实施方式

[0021] 参照本发明的实施例对本发明进行了描述。

[0022] 定义

[0023] 所有关于元素周期表的引用均是指CRC Handbook of Chemistry and Physics, 71st Ed. (1990-1991) (《CRC化学与物理手册》,第71版,1990-1991)的第1-10页公布的元素周期表。另外,任何涉及一个或多个族的引用应为对使用IUPAC族编号系统的元素周期表中呈现的一个或多个族的引用。除非有相反的陈述、来自上下文的暗示或本领域的习惯用法,否则所有份数和百分比均按重量计,并且所有测试方法的日期均与本公开的申请日相同。出于美国专利实践的目的,任何引用的专利、专利申请或公开的内容全文以引用方式并入(或其等同的美国专利也以引用方式并入),尤其是关于合成技术、产物和加工设计、聚合物、催化剂、定义(以不与本公开中具体提供的任何定义不一致为限)以及本领域的公知常识的公开。

[0024] 本公开的数值范围是近似的,因此除非另外指明,可包括该范围之外的数值。数值范围包括下限和上限值之间的所有值,包括端点在内,以一个单位递增,前提条件是任何下限值和任何上限值之间间隔至少两个单位。例如,如果组成、物理或其他性质,诸如例如分子量、重量百分比等为100至1,000,则旨在明确地列出所有单个数值(诸如100、101、102等)和子范围(诸如100至144、155至170、197至200等)。对于包含小于一的值或包含大于一的分数(如,1.1、1.5等)的范围,酌情将一个单位视为0.0001、0.001、0.01或0.1。对于包含小于十的一位数(如,1至5)的范围,一个单位通常视为0.1。这些只是专门准备的例子,并且所列出的最小值和最大值之间的数值的所有可能组合均被认为在本公开中明确地表述。本公开中提供了本发明的方法中催化剂体系中各种组分的量、反应物的量和工作条件等的数值范围。

[0025] “组合物”和类似的术语意指两种或更多种组分的混合物或共混物。

[0026] “聚合物”和类似的术语意指通过相同或不同类型单体的反应(即,聚合)制备的大分子化合物。“聚合物”包括均聚物和互聚物。

[0027] “互聚物”和类似的术语意指由至少两种不同单体的聚合而制备的聚合物。该通用术语包括共聚物,通常用于指由两种不同的单体制备的聚合物,以及由超过两种不同的单体制备的聚合物,如三元共聚物、四元共聚物等。

[0028] “基于丙烯的聚合物”和类似的术语意指这样的聚合物,其中至少50%、优选地至少60%以及更优选地至少65%的聚合物单元衍生自丙烯。

[0029] “流化床”、“沸腾床”、“起泡床”和类似的术语意指通过流体(诸如气体)的传输或通过其的流体膨胀的一定量固体颗粒物质(通常存在于存储容器,如反应器中)。

[0030] “高共聚单体含量”和类似的术语意指包含至少0.8%衍生自乙烯的单元和至少8%衍生自丁烯的单元的EBPT,或包含至少8%衍生自丁烯的单元的BPRCP。“衍生自...的单元”和类似的术语意指由共聚单体的共聚产生的聚合物片段。在EBPT中,主要单体是丙烯,而共聚单体是乙烯和丁烯。在BPRCP中,主要单体是丙烯,而共聚单体是丁烯。

[0031] “共聚条件”和类似的术语意指主要单体和一种或多种共聚单体彼此反应形成共聚物所必需的温度、压力和其他因素。共聚物的结构和性质,如分子量、熔融指数等可随单体和共聚单体、催化剂、共聚条件以及用于制备共聚物的设备等等而变化。

[0032] “密封起始温度”、“SIT”和类似的术语意指对应于聚合物膜的“密封”起始的特定温度。SIT是其中密封强度对应于1磅力/英寸的温度。SIT测定的详情可见于图1的曲线图,数据如下表1所示。

[0033] 表1

[0034] 热粘附和热密封测试实验室条件

[0035]

条件	单位
样品宽度	1 英寸
密封压力	40psi (0.27N/mm ²)
密封保压时间	0.5 秒 (s)
延迟时间 (热粘附)	0.2 或 0.1 秒 (按照指定)
延迟时间 (热密封)	推荐处理 24 小时 ASTM F88 条件
剥离速度 (热粘附)	150 或 200mm/s (按照指定)
剥离速度 (热密封)	10 秒

[0036] “最高反应器温度”、“ T_{max} ”和类似的术语在本文中意指可用于流化床反应器而不存在聚合物颗粒凝聚问题的最高床温度。通常,它可通过热电偶或热敏电阻在反应器的流化床中部测定(但不限于那些方法)。

[0037] “结晶温度”、“ T_c ”和类似的术语意指通过DSC在10°C/min冷却速度下测定的基于聚丙烯的聚合物的结晶峰值温度。

[0038] “最小流化速度”、“ U_{mf} ”和类似的术语意指气体流过聚合物产物颗粒的床被流化的最小表观气体速度,并且可通过诸如Wen和Yu方程式的方程式计算(C.Y.Wen, Y.H.Yu, AIChE Journal, Vol. 12, p. 610 (1966) (C.Y.Wen, Y.H.Yu, 《AIChE杂志》, 第12卷, 第610页,

1966年))。

[0039] “流型转变速度”和类似的术语意指使流型从湍流流化变为快速流化所需的气体通过流化床的表观速度。此变为快速流化的转变速度(即,显著夹带的开始速度)Use可通过Cai、Painter和van Egmond的美国专利8,324,327详细描述的相关性计算。

[0040] EBPT和BPRCP

[0041] 乙烯-丁烯-丙烯三元共聚物是丙烯单体与乙烯和丁烯共聚单体共聚的互聚物产物。三元共聚物通常包含百分之0.2至5(%)衍生自乙烯的单元、2至20%衍生自丁烯的单元,其余单元衍生自丙烯。

[0042] 丁烯-丙烯无规共聚物是丙烯单体与丁烯共聚单体共聚的互聚物产物。共聚物通常包含2至20%衍生自丁烯的单元,其余单元衍生自丙烯。如本文所用,无规共聚物是其中共聚单体(即衍生自丁烯的单元)以无规方式而不是交替或嵌段方式分布于整个共聚物链的共聚物。

[0043] 单体和共聚单体在气相流化床反应器内部的共聚条件下彼此接触形成EBPT或BPRCP时为气体。除单体和共聚单体之外,聚合反应器中的气体还可包含一种或多种聚合惰性的气体,如氮气、乙烷、丙烷和丁烷等。

[0044] 催化剂体系

[0045] 用于本发明的实践的流化床聚合反应器可包含颗粒催化剂/给体体系,该催化剂/给体体系可包含(1)Ziegler-Natta主催化剂组合物、(2)助催化剂和(3)混合的外电子给体(M-EED),该混合的外电子给体包含(a)活性限制剂(ALA)和(b)选择性控制剂(SCA),它们中的每个均将在下文中详细讨论。这些颗粒的形状、平均粒度和粒度分布可在很大的范围内变化,但通常具有1至100微米(μm)、更通常地5至75 μm 、甚至更通常地10至50 μm 的平均粒度。通常催化剂颗粒仅占有很少量的总流化床体积和重量。床的其余绝大部分通常包含聚合物产物颗粒,该聚合物产物颗粒通常经历连续生长直到被从反应器回收。流化床还可包含惰性颗粒,即在共聚条件下对单体、共聚单体、工艺的产物和副产物无反应性的颗粒。

[0046] 本领域通常已知的任何常规Ziegler-Natta主催化剂均可用于本发明的催化剂组合物。在一个实施例中,Ziegler-Natta主催化剂组合物包含过渡金属化合物和第2族金属化合物。过渡金属化合物可以是衍生自过渡金属化合物例如钛-、锆-、铬-或钒-羟基氧化物、烷基、卤化物或它们的混合物的固体配合物。

[0047] 过渡金属化合物具有通式 TrX_x ,其中Tr为过渡金属,X为卤素或 C_{1-10} 烃氧基或烷基,并且x为与第2族金属化合物组合的化合物中此类X基团的数量。Tr可以是第4、5或6族金属。在一个实施例中,Tr是第4族金属,诸如钛。X可以是氯化物、溴化物、 C_{1-4} 醇盐或酚盐或它们的混合物。在一个实施例中,X为氯化物。

[0048] 可用于形成Ziegler-Natta主催化剂组合物的合适过渡金属化合物的非限制性实例包括 TiCl_4 、 ZrCl_4 、 TiBr_4 、 TiCl_3 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 。也可使用此类过渡金属化合物的混合物。对过渡金属化合物的数量不作限制,只要存在至少一种过渡金属化合物即可。在一个实施例中,过渡金属化合物是钛化合物。

[0049] 合适的第2族金属化合物的非限制性实例包括卤化镁、二烷氧基镁、烷氧基卤化镁、卤氧化镁、二烷基镁、氧化镁、氢氧化镁和镁的羧酸盐。在一个实施例中,第2族金属化合

物是二氯化镁。

[0050] 在另一个实施例中，Ziegler-Natta主催化剂组合物是承载在或者衍生自镁化合物的钛部分的混合物。合适的镁化合物包括无水氯化镁、氯化镁加合物、二醇镁或芳醚镁或羧化二醇镁或芳醚镁。在一个实施例中，镁化合物是二(C₁₋₄)醇镁，诸如二乙氧基镁。

[0051] 合适钛部分的非限制性实例包括钛醇盐、芳醚钛和/或卤化钛。用于制备Ziegler-Natta主催化剂组合物的化合物包括二(C₁₋₄)醇镁、二卤化镁、烷氧基卤化镁中的一种或多者或它们的混合物以及四(C₁₋₄)醇钛、四卤化钛、(C₁₋₄)烷氧基卤化钛中的一种或多者或它们的混合物。

[0052] 前体组合物可用于制备Ziegler-Natta主催化剂组合物。前体组合物可通过前述混合镁化合物、钛化合物或它们的混合物的氯化制备，并且可涉及使用一种或多种称为“剪裁剂”、有助于通过固体/固体复分解反应形成或溶解特定组合物的化合物。合适剪裁剂的非限制性实例包括三烷基硼酸盐(尤其是三乙基硼酸盐)、酚类化合物(尤其是甲酚和硅烷)。

[0053] 在一个实施例中，前体组合物是式Mg_dTi(OR_e)_fX_g的混合镁/钛化合物，其中R_e为具有1至14个碳原子的脂族或芳族烃自由基或COR'，其中R'为具有1至14个碳原子的脂族或芳族烃自由基；每个OR₃基团是相同的或不同的；X独立地为氯、溴或碘；d为0.5至56，或2-4；或3；f为2-116，或5-15；并且g为0.5-116，或1-3，或2。前体可通过控制沉淀从用于其制备的反应混合物中移除醇来制备。在一个实施例中，反应介质包括芳族液体(尤其是氯化芳族化合物，诸如氯苯)与链烷醇(尤其是乙醇)的混合物和无机氯化剂。合适的无机氯化剂包括硅、铝和钛的氯衍生物，诸如四氯化钛或三氯化钛，尤其是四氯化钛。氯化剂导致部分氯化，从而产生包含相对较高水平的烷氧基组分的前体。从氯化所用的溶液移除链烷醇，使得具有所需形态和表面积 of 的固体前体沉淀。将前体从反应介质分离。此外，所得的前体具有特别均匀的粒度，并且耐受颗粒破碎以及所得的主催化剂的降解。在一个实施例中，前体组合物是Mg₃Ti(OEt)₈Cl₂。

[0054] 然后前体通过与无机卤化物化合物(优选地卤化钛化合物)进一步反应(卤化)，并结合内电子给体而转化为固体主催化剂。如果结合前体的电子给体的量不足，可在卤化之前、期间或之后单独加入电子给体。该步骤可任选地在存在另外的添加剂或辅助剂的情况下重复一次或多次，并且最终固体产物用脂族溶剂洗涤。制备、回收和存储固体主催化剂的任何方法均适用于本公开。

[0055] 一种用于前体卤化的合适方法是使前体在高温下任选地在存在烃或卤代烃稀释剂的情况下与四价卤化钛反应。优选的四价卤化钛是四氯化钛。用于制备烯烃聚合主催化剂的任选烃或卤代烃溶剂优选地包含最多12个碳原子(包括端值在内)或最多9个碳原子(包括端值在内)。示例性烃包括戊烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯、烷基苯和十氢化萘。示例性脂族卤代烃包括二氯甲烷、二溴甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二溴乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯环己烷、二氯氟甲烷和四氯辛烷。示例性芳族卤代烃包括氯苯、溴苯、二氯苯和氯甲苯。脂族卤代烃可以是包含至少两个氯化物取代基的化合物，诸如四氯化碳或1,1,2-三氯乙烷。芳族卤代烃可以是氯苯或邻氯甲苯。

[0056] 卤化可以重复一次或多次，任选地伴随着在卤化期间和卤化后用惰性液体(诸如脂族或芳族烃或卤代烃)洗涤。另外任选地可利用一种或多种涉及接触惰性液体稀释剂，尤

其是脂族或芳族烃或脂族或芳族卤代烃,尤其是在大于100°C或大于110°C的高温下的提取来移除不稳定物质,尤其是TiCl₄。

[0057] 在一个实施例中,Ziegler-Natta主催化剂组合物包括通过以下方式获得的固体催化剂组分:(i)将二烷氧基镁悬浮于常温下为液体的芳族烃或卤代烃中,(ii)使二烷氧基镁接触卤化钛,以及进一步地(iii)使所得的组合物接触卤化钛第二时间,以及在(ii)中用卤化钛处理期间的一些时间点使二烷氧基镁接触芳族二羧酸的二酯。

[0058] 在一个实施例中,Ziegler-Natta主催化剂组合物包括通过以下方式获得的固体催化剂组分:(i)将具有式Mg_dTi(OR_e)_fX_g(如上文所述)的前体材料悬浮于常温下为液体的芳族烃或卤代烃中,(ii)使前体接触卤化钛,以及进一步地(iii)使所得的组合物接触卤化钛第二时间,以及在(ii)中用卤化钛处理期间的一些时间点使前体接触芳族二羧酸的二酯。

[0059] Ziegler-Natta主催化剂组合物包含内电子给体。内电子给体提供立构规整性控制和催化剂晶粒定径。合适的内电子给体的非限制性实例包括芳族二羧酸酯、卤化物或酸酐或其(聚)烷基醚衍生物,尤其是邻苯二甲酸或对苯二甲酸的C₁₋₄二烷基酯、邻苯二甲酰氯、邻苯二甲酸酐以及它们的C₁₋₄(聚)烷基醚衍生物。在一个实施例中,内电子给体是邻苯二甲酸二异丁酯或邻苯二甲酸二正丁酯。

[0060] Ziegler-Natta主催化剂组合物还可包含惰性载体材料。载体可以是不会不利地改变过渡金属化合物的催化性能的惰性固体。实例包括金属氧化物(诸如氧化铝)和类金属氧化物(诸如二氧化硅)。

[0061] 与上述Ziegler-Natta主催化剂组合物一起使用的助催化剂是含铝组合物。合适的含铝组合物的非限制性实例包括有机铝化合物,诸如每个烷基或醇盐基中包含1-10个或1-6个碳原子的三烷基铝、二烷基氢化铝、烷基二氢化铝、二烷基卤化铝、烷基二卤化铝、二烷基醇铝和烷基二醇铝化合物。在一个实施例中,助催化剂是C₁₋₄三烷基铝化合物,诸如三乙基铝(TEA或TEAL)。铝与钛的摩尔比可以是35:1至150:1。在一个实施例中,铝与钛的摩尔比是45:1。

[0062] 催化剂组合物包含含有两种或更多种不同组分的混合的外电子给体(M-EED),该组分包括至少一种活性限制剂(ALA)和至少一种选择性控制剂(SCA)。如本文所用,“外电子给体”是独立于主催化剂的形成而加入的对催化剂性能进行改性的组合物。如本文所用,“活性限制剂”是随着催化剂温度升高至高于阈值温度(如,高于约85°C的温度)而降低催化剂活性的组合物。“选择性控制剂”是改善聚合物立构规整性的组合物。应当理解,以上定义并不相互排斥,并且单个化合物可例如既被分类为活性限制剂,又被分类为选择性控制剂。

[0063] 用于本发明的混合的外电子给体化合物优选地包含至少一种羧酸化合物。羧酸化合物可以是ALA和/或SCA组分。

[0064] 选择性控制剂(SCA)可选自一种或多种以下物质:烷氧基硅烷、胺、醚、羧酸酯、酮、酰胺、氨基甲酸酯、膦、磷酸、亚磷酸、磺酸、砷和/或亚砷。

[0065] 在一个实施例中,外电子给体包含烷氧基硅烷。烷氧基硅烷具有通式:SiR_m(OR')_{4-m}(I),其中每次出现的R独立地为氢或烃基或氨基,任选地被包含一个或多个第14、15、16或17族杂原子的一个或多个取代基取代,所述R包含最多20个原子(氢和卤素不计算在内);R'为C₁₋₄烷基;并且m为0、1、2或3。在一个实施例中,R为C₆₋₁₂芳基烷基或芳烷基、C₃₋₁₂

环烷基、C₃₋₁₂支链烷基或C₃₋₁₂环状氨基或无环氨基,R'为C₁₋₄烷基,并且m为1或2。合适的硅烷组合物的非限制性实例包括二环戊基二甲氧基硅烷、二叔丁基二甲氧基硅烷、甲基环己基二甲氧基硅烷、甲基环己基二乙氧基硅烷、乙基环己基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二正丙基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、二异丁基二乙氧基硅烷、异丁基异丙基二甲氧基硅烷、二正丁基二甲氧基硅烷、环戊基三甲氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、二乙基氨基三乙氧基硅烷、环戊基吡咯烷二甲氧基硅烷、双(吡咯烷)二甲氧基硅烷、双(全氢化异喹啉)二甲氧基硅烷和二甲基二甲氧基硅烷。在一个实施例中,硅烷组合物是二环戊基二甲氧基硅烷(DCPDMS)、甲基环己基二甲氧基硅烷(MChDMS)或正丙基三甲氧基硅烷(NPTMS)以及它们的任何组合。

[0066] 在一个实施例中,选择性控制剂组分可以是两种或更多种烷氧基硅烷的混合物。在另外的实施例中,该混合物可以是二环戊基二甲氧基硅烷和甲基环己基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷、或者二环戊基二甲氧基硅烷和正丙基三乙氧基硅烷。

[0067] 在一个实施例中,混合的外电子给体可包含苯甲酸酯、琥珀酸酯和/或二醇酯。在一个实施例中,混合的外电子给体包含用作SCA的2,2,6,6-四甲基哌啶。在另一个实施例中,混合的外电子给体包含同时用作SCA和ALA的二醚。

[0068] 混合的外电子给体体系还包括活性限制剂(ALA)。ALA抑制或换句话讲防止聚合反应器失常,并确保聚合过程的连续性。通常,Ziegler-Natta催化剂的活性随反应器温度升高而增强。Ziegler-Natta催化剂还通常在所制备聚合物的熔点温度附近维持较高活性。由放热聚合反应产生的热量可使得聚合物颗粒形成团聚体,并可最终导致聚合物生产过程的连续性中断。温度升高时,ALA会降低催化剂的活性,从而防止反应器失常,减少(或防止)颗粒团聚并确保聚合过程的连续性。

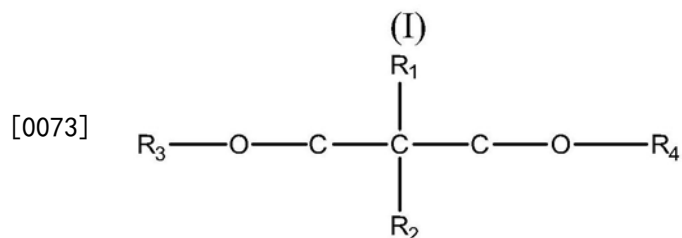
[0069] 活性限制剂可以是羧酸酯、二醚、聚(烯二醇)、二醇酯,以及它们的组合。羧酸酯可以是脂肪族或芳族的单羧酸酯或多羧酸酯。合适的单羧酸酯的非限制性实例包括苯甲酸乙酯和苯甲酸甲酯、对甲氧基苯甲酸乙酯、对乙氧基苯甲酸甲酯、对乙氧基苯甲酸乙酯、对异丙氧基苯甲酸乙酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙酯、对氯苯甲酸乙酯、对氨基苯甲酸己酯、环烷酸异丙酯、甲苯酸正戊酯、环己酸乙酯和新戊酸丙酯。

[0070] 合适的聚羧酸酯的非限制性实例包括邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丙酯、邻苯二甲酸二异丙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二叔丁酯、邻苯二甲酸二异戊酯、邻苯二甲酸二叔戊酯、邻苯二甲酸二新戊酯、邻苯二甲酸二-2-乙基己酯、邻苯二甲酸二-2-乙基癸酯、对苯二甲酸二乙酯、对苯二甲酸二辛酯和双[4-(乙烯基氧基)丁基]对苯二甲酸酯。

[0071] 脂族羧酸酯可以是C₄-C₃₀脂族酸酯,可以是单或聚(二或更多)酯,可以是直链的或支链的,可以是饱和的或不饱和的,以及它们的任何组合。C₄-C₃₀脂族酸酯还可被一个或多个含有第14、15或16族杂原子的取代基取代。合适的C₄-C₃₀脂族酸酯的非限制性实例包括脂族C₄₋₃₀单羧酸的C₁₋₂₀烷基酯、脂族C₈₋₂₀单羧酸的C₁₋₂₀烷基酯、脂族C₄₋₂₀单羧酸和二羧酸的C₁₋₄烯丙基单和二酯、脂族C₈₋₂₀单羧酸和二羧酸的C₁₋₄烷基酯和C₂₋₁₀₀(聚)二醇或C₂₋₁₀₀(聚)二醇醚的C₄₋₂₀单或聚羧酸衍生物。在另外的实施例中,C₄-C₃₀脂族酸酯可以是月桂酸酯、肉豆蔻

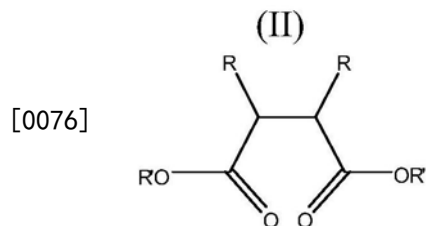
酸酯、棕榈酸酯、硬脂酸酯、油酸酯、癸二酸酯、(聚)(亚烷基二醇)单或二乙酸酯、(聚)(亚烷基二醇)单或二肉豆蔻酸酯、(聚)(亚烷基二醇)单或二月桂酸酯、(聚)(亚烷基二醇)单或二油酸酯、三(乙酸)甘油酯、C₂₋₄₀脂族羧酸的甘油三酯以及它们的混合物。在另外的实施例中，C₄-C₃₀脂族酯是肉豆蔻酸异丙酯或癸二酸二正丁酯。

[0072] 在一个实施例中，活性限制剂包括二醚。二醚可以是以下结构式(I)表示的1,3-二醚化合物：



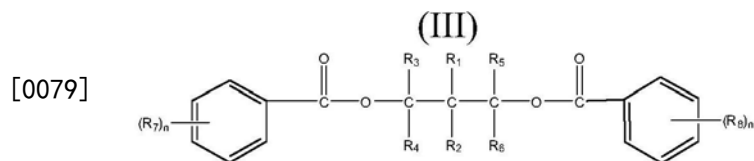
[0074] 其中R₁至R₄彼此独立地为具有最多20个碳原子的烷基、芳基或芳烷基，它可任选地包含第14、15、16或17族杂原子，并且R₁和R₂可以是氢原子。二烷基醚可以是直链的或支链的，并且可包括一个或多个以下基团：具有1-18个碳原子的烷基、环脂族、芳基、烷基芳基或芳烷基自由基和氢。R₁和R₂可连接形成环状结构，诸如环戊二烯或茱。

[0075] 在一个实施例中，活性限制剂包括具有以下结构式(II)的琥珀酸组合物：



[0077] 其中R和R'可以彼此相同或者各不相同，R和/或R'包含一个或多个以下基团：氢、直链或支链烷基、烯基、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基，任选地含有杂原子。可通过一个或两个2-位和3-位碳原子形成一个或多个环结构。

[0078] 在一个实施例中，活性限制剂包括以下结构式(III)表示的二醇酯：



[0080] 其中n为从1到5的整数。R₁和R₂可以是相同的或不同的，并且各自可选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、烯丙基、苯基或卤代苯基。R₃、R₄、R₅、R₆、R₇和R₈可以是相同的或不同的，并且各自可选自氢、卤素、具有1至20个碳原子的取代的或未取代的烃基。R₁-R₆基团可任选地包含一个或多个取代碳和/或氢的杂原子，该杂原子选自氮、氧、硫、硅、磷和卤素。R₇和R₈可以彼此相同或者各不相同，并且可键合到任何苯环的2位、3位、4位、5位和6位中的任意碳原子上。

[0081] 可将单独的外电子给体组分分别加入反应器，或可将两个或更多个组分提前混合在一起，然后以混合物形式加入反应器。在该混合物中，可使用不止一种选择性控制剂或不止一种活性限制剂。在一个实施例中，混合物是二环戊基二甲氧基硅烷和肉豆蔻酸异丙酯、二异丙基二甲氧基硅烷和肉豆蔻酸异丙酯、二环戊基二甲氧基硅烷和聚(乙二醇)月桂酸、

二环戊基二甲氧基硅烷和肉豆蔻酸异丙酯和聚(乙二醇)二油酸、甲基环己基二甲氧基硅烷和肉豆蔻酸异丙酯、正丙基三甲氧基硅烷和肉豆蔻酸异丙酯、二甲基二甲氧基硅烷和甲基环己基二甲氧基硅烷和肉豆蔻酸异丙酯、二环戊基二甲氧基硅烷和正丙基三乙氧基硅烷和肉豆蔻酸异丙酯、二异丙基二甲氧基硅烷和正丙基三乙氧基硅烷和肉豆蔻酸异丙酯、以及二环戊基二甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷和肉豆蔻酸异丙酯、二环戊基二甲氧基硅烷和二异丙基二甲氧基硅烷和正丙基三乙氧基硅烷和肉豆蔻酸异丙酯以及它们的组合。

[0082] 尽管无论是单独加入还是预混合, M-EEP均可被加入到反应器中的任何位置, 但ALA还是应存在于被视为具有最大凝聚风险的区域, 诸如具有最高固体阻塞、最高流化床密度和/或最低气体速度的区域。

[0083] 方法

[0084] 在本发明的一个实施例中, 本发明的方法是用于生产高共聚单体含量的基于丙烯的聚合物的气相方法, 该方法包括以下步骤: 在共聚条件下使(A) 丙烯、丁烯以及任选的乙烯在流化床反应器内彼此接触, 该反应器包含(B) 流化床, 该流化床包含催化剂, 该催化剂包含(1) 负载型Ziegler-Natta主催化剂、(2) 助催化剂和(3) 混合的外电子给体体系, 该混合的外电子给体体系包含(a) 活性限制剂和(b) 选择性控制剂, 其中该共聚条件包括在 $(0.57 \times \text{SIT} + 4)$ 至 $(0.87 \times \text{SIT} - 9.25)$ 范围内、单位为 $^{\circ}\text{C}$ 的反应器温度, 其中SIT是基于丙烯的聚合物的密封起始温度, 其在 75°C 至 110°C 的范围内。该基于丙烯的聚合物可以是EBPT或BPRCP。活性限制剂可包含至少一个羧酸酯官能团。助催化剂可以是三烷基铝。混合的外电子给体体系可包含选自二环戊基二甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷和甲基环己基二甲氧基硅烷的选择性控制剂。共聚条件可包括1MPa至5MPa的压力。

[0085] 在本发明的另一个实施例中, 本发明的方法是在流化床反应器中生产基于丙烯的聚合物的方法, 该反应器包含流化床, 该流化床包含聚合物产物颗粒和催化剂, 该聚合物具有 75°C 至 110°C 的密封起始温度(SIT), 该方法在共聚条件下进行, 该共聚条件包括低于基于丙烯的聚合物的SIT 20°C 至 40°C 的反应器温度。该基于丙烯的聚合物可以是EBPT或BPRCP。

[0086] 催化剂可包括催化剂/给体体系, 该催化剂/给体体系包含: 主催化剂组合物(通常为负载型Ziegler-Natta催化剂); 内电子给体助催化剂(如, 三乙基铝(TEAL)); 和混合的外电子给体体系(M-EED), 该混合的外电子给体体系包含活性限制剂(ALA) 和选择性控制剂(SCA)。ALA可以是包含至少一个羧酸酯官能团的化合物, 如芳族或脂族酸的酯, 并且还可包含其他官能团, 包括醚、酮、碳酸和/或其他杂原子, 该杂原子包括但不限于氮(N)、磷(P)、硫(S)和硅(Si)。选择性控制剂(SCA) 可选自二环戊基二甲氧基硅烷、正-丙基三甲氧基硅烷和甲基环己基二甲氧基硅烷。

[0087] 流化床可使用加压气体流化, 该加压气体的气体速度在最小流化速度的5倍至流化床的流型从湍流流化转变为快速流化所需的流型转变速度的1.6倍的范围内。

[0088] 所述方法可在最大分压 $\text{PP}_{\text{C}_3_{\text{max}}}$ 的80%至120%的范围内的丙烯分压下进行, 如以下方程式所确定:

$$[0089] \quad \text{PP}_{\text{C}_3_{\text{max}}} = 625 - 43.7E_t - 20.0B_t - 2.2T$$

[0090] 其中基于丙烯的聚合物中的乙烯含量 E_t 在0至2.5重量%的范围内, 优选地在0至1.5重量%的范围内, 基于丙烯的聚合物中的丁烯含量 B_t 在8至20重量%的范围内, 优选地

在8至18重量%的范围内,并且其中 $(2 * E_t + B_t)$ 小于或等于21重量%,并且T为反应器温度,单位为 $^{\circ}\text{C}$,并且分压的单位为psi。

[0091] 在本发明的另一个实施例中,本发明的方法是在流化床反应器中生产基于丙烯的聚合物的方法,该反应器包含流化床,该流化床包含聚合物产物颗粒和催化剂,该聚合物具有 75°C 至 110°C 的密封起始温度(SIT),该方法在共聚条件下进行,该共聚条件包括反应器温度和在最大分压的80%至120%范围内的丙烯分压,如以下方程式所确定:

$$[0092] \quad \text{PP}_{\text{C3}_{\text{max}}} = 625 - 43.7E_t - 20.0B_t - 2.2T$$

[0093] 其中基于丙烯的聚合物中的乙烯含量 E_t 在0至2.5重量%的范围内,优选地在0至1.5重量%的范围内,基于丙烯的聚合物中的丁烯含量 B_t 在8至20重量%的范围内,优选地在8至18重量%的范围内,并且其中 $(2 * E_t + B_t)$ 小于或等于21重量%,并且T为反应器温度,单位为 $^{\circ}\text{C}$,并且分压的单位为psi(磅每平方英寸)。该基于丙烯的聚合物可以是EBPT或BPRCP。活性限制剂可包含至少一个羧酸酯官能团。

[0094] EBPT和BPRCP在不连续温度 T_c 下不发生结晶。相反,它是渐变过程。因此,反应器温度和 T_c 之间的适当差异对于防止树脂颗粒粘滞是必需的。同样,反应器温度和SIT之间的差异也是如此。在本发明中,本方法的最高反应器温度(T_{max})优选地低于密封起始温度(SIT) 20°C ,或低于结晶温度(T_c)约 10°C ,以防止颗粒凝聚和聚合物片形成。

[0095] 在本发明的一个实施例中,本发明的方法是用于在流化床反应器中制备基于丙烯的聚合物的气相方法,该反应器包含流化床,该流化床包含聚合物产物颗粒和催化剂,其中所述方法的最高反应器温度(T_{max}) (“反应器温度”意指反应器中流化床的平均温度)低于基于丙烯的聚合物的密封起始温度(SIT) 20°C 。

[0096] 在本发明的另一个实施例中,本发明的方法是用于在流化床反应器中制备基于丙烯的聚合物的气相方法,该反应器包含流化床,该流化床包含聚合物产物颗粒和催化剂,其中所述方法的最高反应器温度(T_{max})低于基于丙烯的聚合物的结晶温度(T_c) 10°C 。该基于丙烯的聚合物可以是EBPT或BPRCP。

[0097] 在另一个实施例中,催化剂包含催化剂/给体体系,该催化剂/给体体系包含:主催化剂组合物(通常为负载型Ziegler-Natta催化剂);助催化剂(如,三乙基铝(TEAL));和混合的外电子给体体系(M-EED),该混合的外电子给体体系包含活性限制剂(ALA)和选择性控制剂(SCA)。ALA可以是包含至少一个羧酸酯官能团的化合物,如芳族或脂族酸的酯,并且其还可包含其他官能团,包括醚、酮、碳酸和/或其他杂原子,该杂原子包括但不限于氮(N)、磷(P)、硫(S)和硅(Si)。选择性控制剂可选自二环戊基二甲氧基硅烷、正-丙基三甲氧基硅烷和甲基环己基二甲氧基硅烷。

[0098] 气体速度不应太高以至于导致显著夹带和/或流化堆密度过低(从而导致反应器物料量过低)。在另一方面,气体速度不应太低以至于导致反应器中流化和混合不充分。气体密度也会影响气体速度选择。一般来讲,更高的气体密度对应于更低的固有气体速度值。

[0099] 存在不同的流型,并且这些流型是流化床工艺领域熟知的(参见,例如USP 8,178,633)。当流化床在聚合期间从一种流型转变为另一种流型时,观察到了反应器运行状态的显著变化。例如,如果加压流化床反应器从湍流流化型转变为快速流化型,则反应器的颗粒夹带的增加非常显著,并且难以保持正常和相对紧密的床运行。因此,尽管也可使用快速流化型的下端,但湍流流化或起泡流化型是理想的。

[0100] 在本发明的一个实施例中,本发明的方法是用于在流化床反应器中制备基于丙烯的聚合物的气相方法,该反应器包含流化床,该流化床包含聚合物产物颗粒和催化剂,其中所述方法的气体速度在最小流化速度(Umf)的5倍和从湍流流化转变为快速流化的流型转变速度的1.6倍之间(该转变速度也称为显著夹带开始的速度或Use)。优选地,气体速度小于Use的1.3倍。湍流流化型和快速流化型的详细介绍和描述可见于(但不限于)图书“Principles of Gas-Solid Flows,”by Fan and Zhu,Cambridge University Press,1998(《气体-固体流原理》,Fan和Zhu,剑桥大学出版社,1998年)。该基于丙烯的聚合物可以是EBPT或BPRCP。

[0101] 实例

[0102] 所有实例涉及的催化剂体系均由(1)负载型Ziegler-Natta主催化剂、(2)助催化剂和(3)外电子给体构成。实例中采用了以下催化剂、助催化剂和外电子给体。

[0103] ■ 主催化剂A是美国专利5,604,172的实例14-实例16详细描述Ziegler-Natta催化剂。

[0104] ■ 主催化剂B是美国专利8,778,826的实例4详细描述Ziegler-Natta催化剂。

[0105] ■ 助催化剂是TEAL(三乙基铝)。

[0106] ■ 外给体A是聚丙烯行业中常用的外给体NPTMS(正-丙基三甲氧基硅烷)。

[0107] ■ 外给体B是95%DBS(癸二酸二正丁酯)“活性限制剂”+5%甲基环己基二甲氧基硅烷(也称为环己基二甲氧基甲基硅烷)“选择性控制剂”的混合的外电子给体(M-EED)体系。

[0108] 在那些实例中生成了具有高丁烯含量(Bt)的丙烯-丁烯-乙烯三元共聚物产物。实例的所有聚合反应均在流化床UNIPOL™聚丙烯反应器中进行。反应器系统类似于美国专利4,588,790的描述和说明,详细说明和工作条件如下:

[0109] ■ 反应器的内径=1.17ft(0.357m)。

[0110] ■ 床重量=901b(40.9kg)。

[0111] ■ 表观气体速度=1.2-1.5ft/s(0.366-0.456m/s)。

[0112] 所有实例的详细工作条件和产物信息均在下表2中列出,并且SIT由上文说明的方法测定。

[0113]

表 2:

实例	主催化剂	外供体	丁烯含量(Bt) (重量%)	乙烯含量(Et) (重量%)	反应器 温度(T)	丙烯分压 ^{c*}	SIT	T _{max} ^{a*}	T > T _{max} ?	催化剂 产率	运行	注释
比较 例 1a	A	A	14.1	1.3	65°C ^{b*}	70psi (0.483MPa)	90°C	69°C	否	3.4kg/g	合格	产率太低, 无 商业利用价值
比较 例 1b	A	A	13.5	2.5	65°C ^{b*}	70psi (0.483MPa)	85°C	65°C	否	4.8kg/g	勉强合格	
1	A	B	14	1.5	70°C	130psi (0.986MPa)	92°C	71°C	否	39kg/g	很好	高产率
比较 例 2	B	B	14.7	1.2	80°C	110psi (0.758MPa)	91°C	70°C	是	--	差, 形成 凝聚物	必须关闭反应 器进行清洗
2	B	B	14.7	1.2	70°C	110psi (0.758MPa)	91°C	70°C	否	48kg/g	很好	高产率
比较 例 3	B	B	18.5	1.5	65°C	80psi (0.552MPa) ^c	80°C	60°C	是	--	差, 形成 凝聚物	必须关闭反应 器进行清洗
3a	B	B	19.0	0.6	55°C	90psi (0.621MPa)	88°C	67°C	否	52kg/g	很好	高产率
3b	B	B	18.5	1.5	55°C	80psi (0.552MPa)	80°C	60°C	否	45kg/g	很好	高产率

a*: T_{max} 由 T_{max} = 0.87 × SIT - 9.25 确定。

b*: 温度或丙烯分压的进一步升高使聚合物床变粘。

c*: 每个实例的丙烯分压均在方程式确定的限度内, 即 PP_{C3_max}=62.5-43.7E_t-20.0B_t-2.2T 的 80%-120%, 所不同的是比较例 3, 其丙烯压力高于上述方程式的限度。

[0114] 从表中可以看出, 比较例 1a 和 1b 的运行使用单个外电子给体而不是本发明定义的特别混合的外给体, 导致了非常低的催化剂产率, 低于商业利用的阈值。反应器温度和/或

丙烯分压的进一步升高导致聚合物床变粘,运行不能持续。

[0115] 实例1基本上重复比较例1a和1b,但使用特别混合的给体,允许反应器在高压和高丙烯分压下运行,并且得到了优异的反应器可操作性和高催化剂产率。

[0116] 比较例2在高于本发明定义的工作温度范围的上限10°C的反应器温度下运行,导致反应器中的聚合物颗粒凝聚。因此,运行不能继续,必须关闭反应器进行清洗。

[0117] 实例2基本上重复比较例2,不同的是反应器温度低于本发明定义的工作温度范围的上限,并且得到了优异的反应器可操作性和高催化剂产率。

[0118] 比较例3在高于本发明定义的工作温度范围的上限5°C的反应器温度下运行,用于制备非常高 B_t 的三元共聚物产物,导致反应器中的聚合物颗粒凝聚。因此,运行不能继续,必须关闭反应器进行清洗。此外,该实例的丙烯分压高于以如下方程式计算值的120%定义的上限:

$$[0119] \quad PP_{C3_max} = 625 - 43.7E_t - 20.0B_t - 2.2T$$

[0120] 其中基于丙烯的聚合物中的乙烯含量 E_t 在0至2.5重量%的范围内,基于丙烯的聚合物中的丁烯含量 B_t 在8至20重量%的范围内,并且其中 $(2 * E_t + B_t)$ 小于或等于21重量%,并且 T 为反应器温度,单位为°C,并且分压的单位为psi。

[0121] 实例3a和3b基本上重复比较例3,不同的是反应器温度低于本发明定义的工作温度范围的上限,并且得到了优异的反应器可操作性和高催化剂产率。

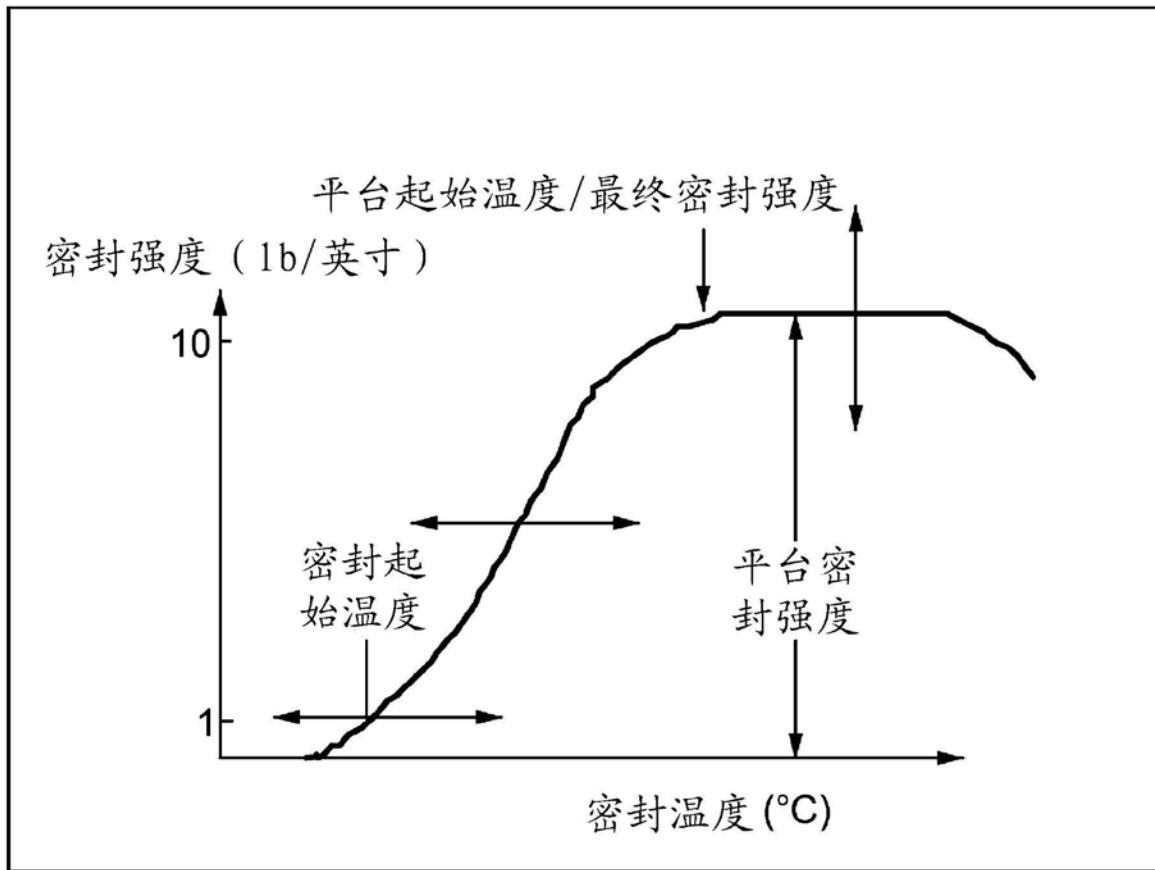


图1