[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1088220A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93118328.6

[51]Int.Cl[5]

C08F 10/00

[43]公开日 1994 年 6 月 22 日

[22]申请日 93.8.25

[30]优先权

[32]92.8.26 [33]US[31]935,197

[71]申请人 联合碳化化学品及塑料技术公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 高珊爵 F·J·卡罗尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华

C08F 2/44 C08F 4/64

C08F 4/68

说明书页数: 附图页数:

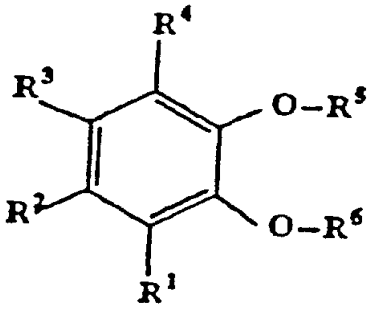
[54]发明名称 烯烃聚合催化剂的减活化剂

[57]摘要

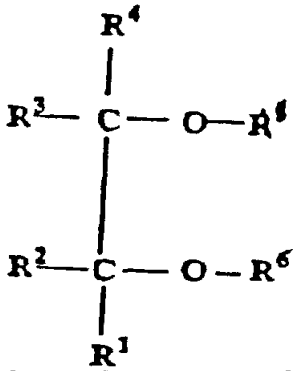
披露了一种通过使催化剂与 1，2-二醚有机化合物接触来控制一种过渡元素烯烃聚合催化剂的活性或使其减活化的方法。

权 利 要 求 书

1) 一种用于烯烃聚合反应中的齐格勒一纳塔过渡元素催化剂的减活化方法，它包括使所说的催化剂与如下式所示的化合物相接触：



或



其中R^1、R^2、R^3和R^4为相同或不同的，它们为氢、 1—20个碳原子的直链或支链的烷基，环烷基、芳基、芳烷基，它们中除了氢之外可结合形成环烷基或苯的环；R^5和R^6除了不为氢之外与R^1、R^2、R^3、和R^4有相同的含义，R^5或R^6也可与R^1、R^2、R^3和R^4结合形成含有氧原子的环烷基， R^5和R^6也可以结合形成含有1—20个碳原子的二价烃基，所说的化合物的存在量足以控制所说烯烃聚合催化剂的减活化。

2) 根据权利要求1的方法，其中R^1、R^2、R^3和R^4为氢、含1—6个碳原子的烷基，含3—6个碳原子的环烷基，含有6—14个碳原子的芳基；R^5和R^6除了不为氢之外可与R^1、R^2、R^3和R^4有相同的含义。

3) 根据权利要求1的方法，其中所说减活化化合物为1， 2—二甲氧基苯。

4) 根据权利要求1的方法，其中所说减活化化合物为1， 2—二甲氧基乙烷。

5) 根据权利要求1的方法， 其中所说的催化剂含有一种基于

选自Ti, V, Cr和Zr的过渡元素的齐勒勒一纳塔催化剂。

6) 根据权利要求1的方法，其中所说的催化剂为钒基催化剂。

7) 根据权利要求1的方法，其中所说的催化剂为钛基催化剂。

8) 根据权利要求1方法， 其中所说减活化化合物的使用量为每摩尔所说过渡元素催化剂约0.01—约10摩尔。

9) 根据权利要求1的方法， 其中所说减活化化合物的使用量为每摩尔所说过渡元素催化剂约0.01-约5 摩尔。

10) 根据权利要求1的方法，其中所说烯烃包括乙烯。

说　　明　　书

烯烃聚合催化剂的减活化剂

本发明涉及齐格勒一纳塔聚合催化剂的减活化方法。

人们已经知道用于烯烃聚合的齐格勒一纳塔催化剂当它需要“停止”聚合反应或控制该催化剂活性时而被减活化。披露和要求保护的各种各样技术的有代表性的专利的例子有US4，430，488；US4，105，609；US3，876，600；US3，708，465和US3，520，866。

最近，于1987年3月10日公布的Rekers等人的美国专利4，649，128中披露了一种过渡元素烯烃聚合催化剂的控制其活性或者减活化的方法，它是通过使催化剂与含有不饱和极性有机化合物的均聚物或者X一烯烃和不饱和极性有机化合物的共聚物的减活化聚合物相接触而实现的。

众所周知，烯烃聚合物可在溶液、淤浆或汽相聚合体系中制得。终止或者减慢一个使用齐格勒一纳塔催化剂体系的烯烃聚合反应的能力对于诸如流化床聚合体系的汽相体系是尤其需要的。一般说来，在一种流化床体系中制备诸如乙烯共聚物的烯烃聚合物的设备包括通用的聚合反应器，一个或多个热交换器，一个或多个压缩机，卸料系统和与各种设备连接的管线。

然而不幸的是在正常的操作期间不希望有的聚合物沉积物会弄污热交换器、管线和所用的设备。例如在正常的操作期间，在热交换器或冷却器的管线的表面上倾向于给不希望的聚合物沉积物弄脏。这些沉积物倾向于降低为除去反应热的冷却循环气体的热交换器的能力，同时也增加了通过热交换器的横向压力降、从而增大了循环

气体压缩机的负荷。由于增加了压力降和／或减小了热交换能力，反应器必须在短期内停车进行清除污垢。

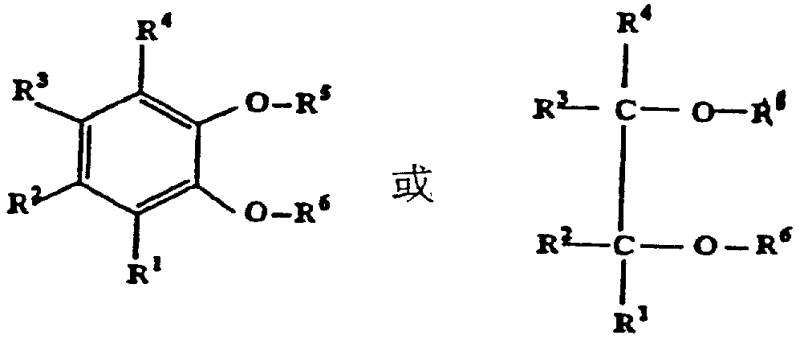
为了缓和这一特殊问题，US5，037，905披露了在α－烯烃气相聚合期间，在热交换器进料流中加入对乙基乙氧基苯甲酸酯(PEEB)，可以抑制在热交换器中聚合物的生成。

该抑制剂通常使用的范围为每百万磅聚合的α－烯烃的5--20磅的PEEB。

在淤浆或溶液聚合体系统的情况下，也需要一种停止剂，以控制或终止失去控制反应。

现已经发现某些1，2二醚有机化合物明显地适用于完全终止齐格勒一纳塔烯烃聚合反应，或者如果需要可减慢其反应，减缓或消除催化剂的活性。幸运的是使用非常少量的本发明的减活化剂便可实现这一目的。

广泛地期待的本发明提供一种用于烯烃聚合反应的齐格勒一纳塔过渡元素催化剂的减活化的方法，它包括使所说的催化剂与由下式表示的化合物相接触：



其中R^1、R^2、R^3和R^4为相同的或不同的，它们为氢，1－20个碳原子的直链或支链的烷基，环烷基，芳基、芳烷基，它们中除了氢之外可结合形成环烷基或苯的环；R^5和R^6除了不为氢之外与R^1、R^2、

R^3和R^4有相同的含义，R^5或R^6也可与R^1、R^2、R^3和R^4结合形成含有氧原子的环烷基，R^5和R^6可以结合形成含有1－20个碳原子的二价烃基，所说的化合物的存在量足以控制所说烯烃聚合催化剂的减活化作用。

本发明的减活化剂(化合物）对于用于α－烯烃聚合中的齐格勒一纳塔催化剂的减活化作用是有效的。齐格勒一纳塔催化剂是现有技术中公知的，一般含有元素周期表中IVB－VIII族的过渡金属，尤其是Ti, V, Cr和Zr。在一种实施方案中它们与含有与元素周期表中I－III族的金属连接的碳或氢的化合物一起结合使用，只是基于元素周期表的IVA族非过渡元素，例如硅(如$SiCl_4$)和元素周期表IIA族元素，例如镁除外。这类催化剂可载于或不被载于氯化镁之上，它含有可被使用的载体材料之一，虽然其它的载体材料，如氧化铅、硅石、锆石等可被使用。

虽然本发明可应用于溶液，淤浆和气相体系，然而对于使用该减活化化合物的优选的体系为气相体系，而最优选的是α－烯烃聚合用的齐格勒一纳塔催化剂的流化床反应体系。各种类型的流化床反应体系均可使用，而有代表性的一是在Levine等人于1977年3月8日所公开的US4，011，382和US4，482，687中所披露的。典型的体系包括至少一个聚合反应器，一个或多个热交换器，一个或多个压缩机，一个卸料系统和与各种设备连接的管线。

一般说来，在流化床工艺中，通过流化床而未反应的单体物料流在反应器中向上移向称作分离区，或者向外和向上膨胀的反应器部分从而导致降低气体和颗料速度。其结果大多数的颗料回落到流化床中。未反应的单体离开反应器作为再循环气，它和气体进料流一起加入反应器的底部。

催化剂被独立地加入反应器，催化剂的加入速度控制了聚合的速度和流化床中所生成的热量。该反应可通过检测流出反应器的气流温度和调节催化剂加入速度而加以控制。所用的典型聚合催化剂包括钛和钒基的催化剂。其它的聚合催化剂，例如铬或锆基的催化剂也可使用。

这过程一般在约50℃－约105℃温度和约50Psi－约500psi压力下运行。

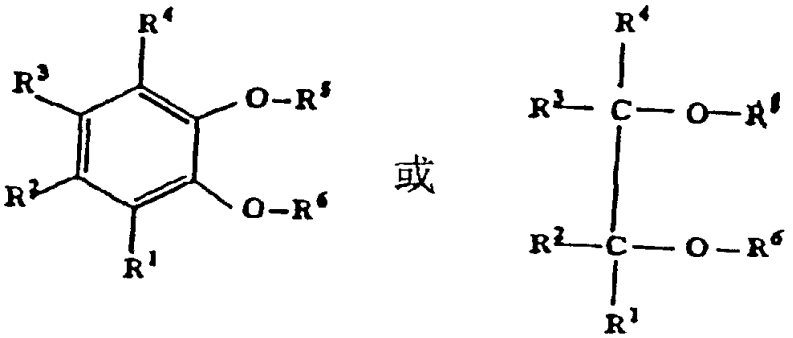
使用气相反应过程的优点之一是所获得产品不需要从任何溶剂分离，例如淤浆过程所需要的那样。

本发明的减活化化合物也明显地适用于与两个反应器联系在一起的系统中。例如1991年8月6日公开的US5，037，905中所披露的。

根据本发明所用的烯烃是通常用于气相聚合方法（包括流化床或搅拌反应器过程），或者淤浆聚合方法，或者溶液聚合方法的那些烯烃。

仅作为例子，所用的烯烃可以是乙烯和丙烯的共聚物，和其它α－烯烃单体的混合物，例如丙烯一丁烯、丙烯－己烯、乙烯－丁烯、乙烯－己烯的共聚物，以及由包括非共轭二烯，例如5－亚乙基－2－降冰片烯三种或多种烯烃单体生成的三元共聚物体系。

通常归类为1，2二醚有机化合物的本发明的减活化化合物可用如下通式表示：



其中R^1、R^2、R^3和R^4是相同或不同的，它们为氢， 具有1—20个碳原子的直链或支链的烷基，环烷基，芳基、芳烷基、 它们中除了H之外可以结合形成环烷基或苯的环；R^5和R^6除了不为氢之外与R^1、R^2、R^3和R^4有相同的含义，R^5或R^6也可与R^1、R^2、R^3和R^4结合形成含有氧原子的环烷基， R^5和R^6可以结合形成含有1—20个碳原子的二价烃基。

优选的减活化化合物为其中的R^1、R^2、R^3和R^4是氢，具有1—6个碳原子的烷基，具有3—6个碳原子的环烷基， 具有6—14个碳原子的芳基；R^5和R^6除了不为H之外与R^1、R^2、R^3和R^4有相同的含义。

具有上述结构式的化合物包括如下：

1，2—二甲氧基苯，1，2—二乙氧基苯，1，2—二丙氧基苯，1，2—二丁氧基苯，1，2—二甲氧基萘，1，2—二乙氧基萘，1，2—二甲氧基蒽，1，2—二乙氧基蒽，2，3—二甲氧基甲苯，3，4—二甲氧基苯乙烯，1，2—二甲氧基—4—丙烯基苯，1， 3—苯并间二氧杂环戊烯，1，4—苯并二噁烷，1，3—二氧戊环，1，4—二氧噁烷，1，2—二甲氧基丙烷，1—叔—丁氧基—2—乙氧基乙烷， 1—叔—丁氧基—2—甲氧基乙烷，1，2—二乙氧基乙烷，1， 2—二甲氧基乙烷，1，2—二丁氧基乙烷，1，2—二丙氧基乙烷，1，2—二异丙氧基乙烷和甲基四氢糠基醚。

已经发现下列减活化化合物：1，2—二甲氧基苯和1，2—二甲氧基乙烷在控制减活化齐格勒—纳塔聚合催化剂中是极其有效的。

所用的减活化化合物的量取决于所用催化剂体系的类型。通常所用的减活化化合物的量为每摩尔过渡金属催化剂约0. 01摩尔—约10摩尔，优选为每摩尔过渡金属催化剂约0. 01摩尔—约5摩尔。

一般说来，这些化合物可用传统的技术制备，并且是市场有售的。

减活化化合物可用各种已知的工艺技术加入到反应体系中。在气相聚合过程中所用的催化剂可以与足够量的减活化化合物结合使用，以控制催化剂活性和减少热点。该过程可通过将细分的减活化化合物与气相聚合过程中所用的催化剂混合，或通过将减活化化合物溶解于诸如己烷等溶剂中使之与气相聚合催化剂混合，接着将溶剂由已处理过的催化剂中除去而实现的。任何现有技术中已知的干燥技术，例如喷雾干燥，或利用真空蒸发干燥，或升温干燥；或者它们的任何结合使用的干燥技术都可用来去除溶剂。催化剂颗粒的附聚作用可通过使用减活化化合物的稀释液，例如约1%—约20%，尤其是约2%—约10%的减活化化合物在溶剂中的稀释液而避免。另外一种可选用的方法是将减化化合物与气相聚合催化剂混合使用，减活化化合物可在聚合反应期间直接注入气相聚合反应器，或者间歇地注入以控制热点的生成。

在流化床操作的情况下，一种优选的技术和众多的优点的是将减活化剂加入反应器系统的冷却剂的加料流中，如US5，037，905中所披露的，其中减活化剂为PEEB。本发明中以这种方式添加减活化剂引人注目地减少污垢。

如上所述，烯烃聚合，例如乙烯聚合或共聚合也可以在溶液或淤浆中进行。如Stille，Introduction of Polymer Chemistry，Wiley and Sons，N.Y.1962所叙述的。

对于淤浆或溶液操作，优选的是在聚合接近反应终点将减活化剂直接加入反应器。

以下实施例将说明本发明。

在实施例和表中下列术语的意义为：

1、D．R．＝减活化剂(1，2二醚类)

2、D．R．／V＝减活化剂对钒的摩尔比

3、1，2—DMB＝1，2—二甲氧基苯

4、1，2—DME＝1，2—二甲氧基乙烷

5、1，3—DMB＝1，3—二甲氧基苯

6、1，4—DMB＝1，4—二甲氧基苯

7、2，5—DMTHF＝2，5—二甲氧基四氢呋喃

8、PEEB＝对—乙基乙氧基苯

9、%变化＝没有减活化剂或含氧化物的对照例和带有减活化剂或含氧化物的实施例之间的活性差。

催化剂的活性是以每毫摩尔钒或钛每小时每100psi乙烯的聚乙烯克数来计量的。

实施例1

根据US4，508，842所述的过程制备钒基催化剂。 载有钒基催化剂的典型制备过程如下：在约250℃—约800℃的温度范围内， 在干燥、惰性气体(如氮气)中，将硅胶预活化16小时，得到一种基本上不含有吸附水，并且每克二氧化硅含有小于约0．7毫摩尔表面羟基的载体。该二氧化硅在氮气下淤浆在新蒸四氢呋喃(THF)中。 加入三氯化钒(VCl_3)使每克载体载有约0.2—0.7毫摩尔的钒。该混合物搅拌约1小时，然后除去过量的THF。

在过量的THF除去之后，加入DEAC进行氯化二乙基铝(DEAC) 的改性，该DEAC的改性在无水已烷或异或烷中进行。在加入DEAC完成

之后，在干燥氮气清洗条件之下，在约50℃温度下加热该混合物约6小时，得到干燥的易流动的粉末。

实施例2

根据US4，302，565所述的过程制备钛基催化剂。 载有钛基催化剂制备过程如下：将氯化镁／氯化钛／THF配合物浸入到用三乙基铝(TEAL)处理过的来自THF溶液的二氧化硅载体中。 该二氧化硅先在600℃下干燥，以除去水份和大部分的表面硅烷醇， 并用TEAL进行化学处理进一步除去残留的硅烷醇。该干燥的自电流动的母体进一步在异戊烷中用改性剂，DEAC 和三正已基铝(TNHAL)还原和干燥。

实施例3—10

这些例子说明了有关钒催化剂在淤浆聚合工艺中的本发明的1，2—二醚类的减活化性能。

如实施例1所述而制得的一种固体催化剂与作为助催化剂的烷基铝化合物(如三异丁基铝(TIBA)、 以及作为促进剂的卤代烃化合物(如$CHCl_3$)一起使用。将各种各样的本发明的1， 2—二醚化合物用于1升高压反应釜中的乙烯的聚合或乙烯和1—已烯的共聚合。在每一聚合过程中，在将催化剂、助催化剂、促进剂，1，2—二醚化合物及任意的1—已烯送入反应器之前， 先在含有100毫升已烷的8盎司的瓶中进行预混合。使用的催化剂的量足以获得0.03毫摩尔钒的进料。每当量的钒各自使用40当量的助催化剂和促进剂。整个过程都保持在无水的条件下。

聚合反应器在氮气流下在96℃加热干燥40分钟。在反应器冷却到50℃之后，将500毫升的已烷加入反应器中， 并在平缓的氮气流下搅拌反应器内容物。然后在氮气流下将预混的各组分加入反应器

中，并密封反应器。反应器的温度逐渐升至60℃，并用2psi的氢气使反应器充压。然后温度升至75℃，然后用乙烯使反应器增压至150psi。连续地加热直至达到所需的聚合温度85℃。让聚合过程持续30分钟，在此期间连续地向反应器中添加乙烯，使其保持恒定压力。30分钟终了，将反应器排空，并打开。

表I列出了各变数及聚合的结果。

对比例11—14

为了进行比较，按实施例3—10使乙烯聚合，只是没有使用1，2—二醚化合物或其它含氧化合物。 这些聚合过程的详细情况和实施例3—10的详细情况一起列于表I中。

对比例15—22

为了进行比较，按实施例3—10使乙烯聚合， 只是使用其它的含氧化合物替代1，2—二醚化合物。这些聚合过程的详细情况和实施例3—10和对比例11—14的详细情况一起列于表I中。

实施例23—24

利用如实施例3—10的相类似的聚合过程，只是(1)用钛催化剂（根据实施例2制得）替代钒催化剂和(2)没有使用卤代碳作为聚合促进剂。使用的催化剂的量足以获得0.03毫摩尔钛的进料。每当量钛使用40当量的TEAL作为助催化剂。这些聚合过程的详细情况和实施例25—29的详细情况一起列于表II中。

对比例25

为了比较之目的，按实施例23—24使乙烯聚合，只是既没有用1，2—二醚化合物也没有用含氧化合物。该聚合过程的详细情况和实施例23—24的详细情况一起列于表II中。

对比例26—29

为了比较之目的，按实施例23—24使乙烯聚合，只是用其它的含氧化合物代替1，2—二醚化合物。该聚合过程的详细情况和实施例23—24及对比例25的详细情况一起列于表II中。

表 I

实施例	D.R.	D.R./V	助催化剂	1—己烯(ml)	活性	%变化
11	-	-	TEAL	20	4380	—
3	1,2-DMB	0.5	TEAL	20	526	-88
4	1,2-DMB	1.0	TEAL	20	475	-89
12	-	-	TEAL	0	2825	—
5	1,2-DMB	1.0	TEAL	0	527	-81
13	-	-	TIBA	20	6299	—
6	1,2-DMB	1.0	TIBA	20	366	-94
14	-	-	TIBA	0	3698	—
7	1,2-DMB	1.0	TIBA	0	610	-84
8	1,2-DME	0.5	TEAL	20	1627	-63
9	1,2-DME	1.0	TEAL	20	717	-84
10	1,2-DME	1.0	TIBA	20	904	-85
15	1,3-DMB	1.0	TEAL	20	4154	-5
16	1,3-DMB	1.0	TIBA	20	5579	-11
17	1,4-DMB	1.0	TEAL	20	4086	-7
18	1,4-DMB	1.0	TIBA	20	5707	-9
19	2,5-DMTHF	1.0	TEAL	20	4477	0
20	THF	1.0	TEAL	20	4609	5
21	茴香醚	1.0	TEAL	20	5015	16
22	PEEB	10.0	TEAL	20	5204	19

表 II

实施例	D.R.	D.R./Ti	活性	%变化
25	—	—	4537	—
23	1，2—DMB	1.0	962	—78
24	1，2—DME	1.0	475	—90
26	1，3—DMB	1.0	3074	—32
27	1，4—DMB	1.0	3733	—18
28	茴香醚	1.0	4875	7
29	THF	1.0	4381	4

气相聚合

实施例30—32

类似于US4，302，565，4，302，566和4，303，771中所述和所举例的将按实施例1所述而制得一种固体催化剂组分和作为助催化剂的一种烷基铝化合物($CHCH_3$)，及作为促进剂的一种卤代碳化合物($CHCL_3$)一起用于流化床反应器体系中的乙烯，1—丁烯和1—己烷的三元共聚合。在每一聚合过程中，将固体催化剂组分连同TEAL助催化剂和$CHCL_3$促进剂一起连续地加入反应器中。1，2—二醚减活化剂化合物作为一种稀释的异戊烷溶液连续地加入到来自热交换器的循环气上流料流中。氢气作为链转移剂被加入到反应器中以调节所生成的聚合物的分子量。也存在有少量的氮气。

表III详细地列出了所用催化剂的组成，所用的反应条件，所生成的聚合物的性质，以及各催化剂系统的生产率(基于树脂中的钒，每百万份数)。另外还列出结污的情况。

对比例33

为了比较之目的，按实施例30—32使乙烯和1—丁烯和1—已烯一起进行三元共聚合，只是没有使用1，2—二醚减活化化合物。该聚合过程的详细情况和实施例30—32的详细情况一起列于表Ⅲ中。

由上述的实施例的分析中可以看到1，2—二醚类对于使用齐格勒一纳塔催化剂系统的烯烃聚合过程是非常有效的减活化剂。另外，该减活化化合物可以以非常少的量使用而对产物不会引起有害影响。更有利的是该减活化剂对于可能进行很少有或者没有反应器系统的结圬的操作是非常有效的。

表 III

实例	33	30	31	32
催化剂	VCl_3/THF	VCl_3/THF	VCl_3/THF	VCl_3/THF
载体	SiO_2	SiO_2	SiO_2	SiO_2
改性剂	DEAC	DEAC	DEAC	DEAC
改性剂/V (摩尔比)	3	3	3	3
助催化剂	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL
Al/V (摩尔比)	35	35	35	35
促进剂	$CHCl_3$	$CHCl_3$	$CHCl_3$	$CHCl_3$
促进剂/V (摩尔比)	35	35	35	35
1,2-DMB/V (摩尔比)	0	0.05	0.1	0.5
反应条件				
温度 (°C)	70	70	70	70
总压力 (psi)	300	300	300	300
C_2H_4 压力 (psi)	140	140	140	140
1-己烯/C_2H_4 (摩尔比)	0.027	0.027	0.027	0.027
1-丁烯/C_2H_4 (摩尔比)	0.08	0.08	0.08	0.08
H_2/C_2H_4 (摩尔比)	0.013	0.013	0.013	0.013
停留时间 (小时)	4	4	4	
聚合物性能				
密度 (g/ml)	0.9160	0.9113	0.9095	N.M.
MI	0.141	0.183	0.437	N.M.
FI	9.86	11.6	23.8	N.M.
MFR	70	63	54	N.M.
生产率				
钒灰 (ppm)	7.5	9.0	11.5	>18
反应体系结垢	s*	没有	没有	-

MI = 熔体指数 (ASTM D-1238, 条件 E)
FI = 流动指数 (ASTM D-1238, 条件 F)
MFR = 熔体流量比: FI/MI
N.M.= 没有测量
s* = 显著