



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102947356 B

(45) 授权公告日 2015.09.09

(21) 申请号 201180030815.9

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22) 申请日 2011.06.09

代理人 韦欣华 孟慧岚

(30) 优先权数据

10166870.5 2010.06.22 EP

(51) Int. Cl.

C08F 210/06(2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08F 2/34(2006.01)

2012.12.21

C08F 2/00(2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

审查员 杜超

PCT/EP2011/059625 2011.06.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/160961 EN 2011.12.29

(73) 专利权人 巴塞尔聚烯烃意大利有限责任公司

权利要求书1页 说明书12页 附图1页

地址 意大利米兰

(72) 发明人 E. 巴莱斯特拉 T. 卡普托

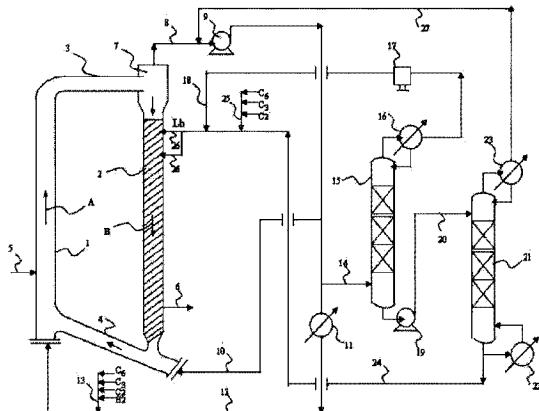
A. 马朱科 R. 里纳尔迪
S. 索弗里蒂

(54) 发明名称

烯烃气相聚合的方法

(57) 摘要

用于(a)丙烯、(b)至少一种C₄—C₈α-烯烃和(c)任选的乙烯的气相共聚的方法，该方法是在具有两个互连的聚合区的反应器中进行的，其中生长的聚合物粒子在快速流化条件下流过第一个所述的聚合区(提升管)，离开所述的提升管并进入第二个所述的聚合区(下导管)，它们以致密化的形式向下流动穿过所述的下导管，离开所述的下导管并被重新引入到所述的提升管中，由此在该提升管和下导管之间建立聚合物的循环，通过向所述的下导管上部引入液体隔离物，来至少部分防止提升管中存在的气体混合物进入到下导管中，所述的液体隔离物的组成不同于提升管中存在的气态混合物，并且其包含总量为0.1—35mol%的至少一种C₄—C₈α-烯烃。



1. 用于以下组分的气相共聚的方法：

- (a) 丙烯，
- (b) 1-己烯，和
- (c) 任选的乙烯，

该方法是在具有两个互连的聚合区的反应器中进行的，其中生长的聚合物粒子在快速流化条件下流过第一个所述的聚合区，该第一个所述的聚合区为提升管，离开所述的提升管并进入第二个所述的聚合区，该第二个所述的聚合区为下导管，它们以致密化的形式向下流动穿过所述的下导管，离开所述的下导管并被重新引入到所述的提升管中，由此在该提升管和下导管之间建立聚合物的循环，

通过向所述的下导管上部引入液体隔离物，来至少部分防止提升管中存在的气体混合物进入到下导管中，所述的液体隔离物的组成不同于提升管中存在的气态混合物，并且其包含：

- 0.1-10 mol% 的 1-己烯；
- 70-90mol% 的丙烯；
- 5-15mol% 的丙烷；
- 0-5mol% 的乙烯。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述的液体隔离物的部分蒸发在下导管的上部中产生气流，该气流是与下行的聚合物流逆流移动的。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所获得的聚烯烃包含 0.2-8.0 重量 % 的衍生自 1-己烯的重复单元。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述液体隔离物来自于连续再循环到所述的具有两个互连的聚合区的反应器的一部分气态流的冷凝和 / 或蒸馏。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其中在将所述的液体隔离物引入到下导管上部之前，通过供给液体补充单体和丙烷来调整该液体隔离物的组成。

烯烃气相聚合的方法

[0001] 本发明涉及用于在具有两个互连的聚合区的聚合反应器中进行的烯烃聚合的气相聚合方法。具体的，本发明涉及当丙烯与至少一种 C₄-C₈ α-烯烃借助于所述的特定聚合反应器来共聚时，需要满足的特定操作条件。

[0002] 具有高活性和选择性的烯烃聚合催化剂的发展，特别是齐格勒-纳塔型和最近的茂金属型催化剂的发展，已经导致了一种工业规模的方法的广泛应用，在其中烯烃的聚合是在固体催化剂存在下在气态介质中进行的。

[0003] 一种广泛使用的用于气相聚合方法的技术是流化床技术。在流化床气相方法中，聚合物被限制在垂直圆柱形区（聚合物床）中。离开该反应器的反应气体通过压缩机处理、冷却，并且与补充的单体和适量的氢气一起通过分配板送回到聚合物床的底部。离开反应器的气体所携带的固体被反应器上部适当的尺寸化（dimensioning）（自由空间，即，上床表面和气体出口点之间的空间）所限制，在这里将气体速度降低，并且在一些设计中，通过在气体出口管线中插入旋风器来进行。设定循环气态单体的流速，来确保速度处于高于最小的流化速度和低于“传输速度”的足够范围内。通过冷却该循环性气体来将反应热专门除去。该气相的组成控制了聚合物的组成，而反应动力学受惰性气体的加入控制。

[0004] 因为流化床反应器大致上非常接近于“连续搅拌槽反应器”（CSTR）的理想行为，因此非常难以获得这样的产物，其是不同类型的聚合物链的均匀混合物。实际上，与生长的聚合物粒子接触的气态混合物的组成对于粒子在反应器中的所有驻留时间来说是基本相同的。因而，流化床方法的一个主要限制是难以将所获得的聚合物的分子量分布变宽。该分子量分布的宽度对于聚合物的流变行为（和由此该聚合物熔体的处理/加工性）和产物最终的机械性能二者都有影响，并且对于乙烯的（共）聚合物来说是一种特别重要的性能。

[0005] 这个问题已经在 EP-B-782587 中得以解决。根据这个专利，可以依靠在循环反应器中进行的气相方法来加宽聚合物的分子量分布，而不影响它们的均匀性，所述的循环反应器符合特定的设计标准。EP-B-782587 的气相聚合是在两个互连的聚合区中进行的，向其中在催化剂存在下和反应条件下供给一种或多种单体，并且将产生的聚合物从其中排出。该方法的特征在于生长的聚合物粒子在快速流化条件下流过第一个所述的聚合区，离开所述的第一聚合区并进入第二聚合区，它们在重力作用下以致密化的形式流动穿过第二聚合区，离开第二聚合区并被重新引入到第一聚合区，由此在两个聚合区之间建立聚合物循环。

[0006] 根据 EP-B-782587 的描述，可以简单地通过适当的平衡气相组成和在气相循环反应器的两个聚合区中的驻留时间，来加宽聚合物的分子量分布。这归因于这样的事实，即，当聚合物以栓塞流模式向下流动而在第二聚合区中向前移动时，由于单体消耗，发现气相组成富含分子量调节剂。因此，所形成的聚合物的分子量沿着这个聚合区的轴降低。

[0007] 与其中聚合物粒子在流化态中生长且它们的相互距离使得可以防止它们的聚集的流化床反应器技术不同，EP-B-782587 中所述的新的气相技术必须应付气相反应器中堵塞的发生。实际上，这种技术的相关技术特征是通过聚合物以致密化的形式沿着第二聚合区向下流动来赋予的：在反应器的这部分中实现了固体的高密度值（固体密度 = 聚合物 kg / 反应器 m³）。归因于这种高浓度的聚合物，在第二聚合区中只有相对有限量的气体可利

用作为冷却介质。该聚合反应是放热性的，并且聚合热必须通过聚合物粒子周围所述的有限量的气体来除去；此外，气流沿着所述的第二聚合区向下缓慢移动，这相当大地限制了热交换系数。结果，在聚合物在第二聚合区中下降时它的温度升高，因此在其底部部分所述情形是特别关键的。此外，接近于反应器壁的聚合物粒子的运动由于壁施加的摩擦力而变慢。热区会使得聚合物软化，并且相邻聚合物粒子之间的发粘会导致形成聚合物块：所述的聚合物块的生长会部分的堵塞这个第二聚合区，对整个聚合方法产生有害的影响。

[0008] 根据 EP-B-1012195 的描述，在聚合设备中，通过将气 / 液混合物供给到第二聚合区的顶部，能够获得处于不同组成的两个聚合区。所述的气 / 液混合物充当了来自第一聚合区的气体的隔离物。此外，所述的气 / 液混合物的液体组分的蒸发有助于在第二聚合区的上限处产生向上的气态流。所建立的向上的气流具有防止存在于第一聚合区中的气体混合物进入该第二聚合区的作用。EP-B-1012195 所公开的方法特别是可用于制造双峰均聚物或者共聚物。

[0009] 令人期望的是找到当丙烯与更重的共聚单体例如 C₄-C₈ α - 烯烃例如 1- 己烯或者 1- 丁烯共聚时，用于操作上面 EP-B-1012195 的聚合反应器的最佳操作条件。

[0010] 已知的是含有衍生自 1- 己烯的重复单元的半结晶无规丙烯聚合物适于挤压成管，其表现出良好的机械性能，特别是抗蠕变性和刚性。专利申请 WO2006/002778 公开了单层或者多层管系统，其具有至少一个包含丙烯和 1- 己烯以及任选的乙烯的半结晶共聚物的层，其中所述的共聚物包含 0.2-5wt% 的衍生自 1- 己烯的重复单元。这些共聚物可以借助于上述 EP-B-1012195 中所述的包含两个互连的聚合区的聚合设备来生产。所获得的丙烯 /1- 己烯共聚物表现出宽的分子量分布，这里高分子量组分是在下导管中产生的，而低分子量组分是在提升管中获得的。使提升管和下导管中的气体组成加以区分的方法是“隔离”供料：根据 WO2006/002778 的实施例，隔离流仅由丙烯组成，将其供给到下导管的较大的上部。

[0011] 专利申请 WO2005/059210 公开了用于热结合应用的纤维，其是由丙烯与 1- 己烯的半结晶无规共聚物制成，具有低的聚合物改性度。1- 己烯的含量是 1.5 到小于 3 重量%，相对于该共聚物的总重量。这样的纤维表现出韧度、断裂伸长率和结合力的良好平衡。这些丙烯 /1- 己烯共聚物同样是借助于包含两个互连的聚合区（提升管和下导管）的聚合设备来生产的。根据 WO2005/059210 的实施例，该聚合物组合物表现出没有使用液体隔离物所获得的窄的分子量分布，因此氢浓度在提升管和下导管二者中保持在相同浓度，而已烯 -1 共聚单体仅仅供给到下导管中。

[0012] 关于将 1- 己烯供给到反应器的方式，上述现有技术的专利的唯一教导是将 1- 己烯流在沿着反应器的任何供料点供给 (W006/002778 的公开内容)，或者类似地将纯 1- 己烯的浓缩流引入到下导管中 (W005/059210 的公开内容)。结果，1- 己烯共聚单体没有用其他组分，例如丙烯或者聚合稀释剂，进行稀释就供给到反应器中。

[0013] 现在已经研究表明上述以浓缩流供给较重共聚单体的方式是不可取的，因为 C4-C8 烯烃的低挥发性使得难以实现这些化合物在相应的供料点的快速蒸发：结果，少量液态的 1- 己烯可以沿着下导管向下流动，直到它们完全蒸发。在液体的这种湿区附近，非常可能形成富含更多 1- 己烯的聚合物链，并且这会对由反应器获得的丙烯 /1- 己烯共聚物的均匀性产生明显不利的影响。参考 1- 己烯混入，共聚物均匀性的降低会导致最终制造的

制品的机械性能劣化。例如在由所述的共聚物制成的管道的情况下,抗蠕变性和冲击强度明显降低。

[0014] 此外,在最差的情况下,沿着下导管的具有高浓度液体 C₄-C₈ 烯烃的湿区的存在会导致形成聚合物块,这会干扰下导管中聚合物的规则栓塞流:最后,从下导管的排出也会被这些聚合物块堵塞。

[0015] 鉴于上述技术问题,当丙烯与更重的 C₄-C₈ α - 烯烃在这样的聚合反应器中共聚时,需要适当地选择操作条件,以克服上述技术缺陷。

[0016] 所以本发明的目的是提供用于以下组分的气相共聚的方法:

[0017] (a) 丙烯,

[0018] (b) 至少一种 C₄-C₈ α - 烯烃,和

[0019] (c) 任选的乙烯,

[0020] 该方法是在具有两个互连的聚合区的反应器中进行的,其中生长的聚合物粒子在快速流化条件下流过第一个所述的聚合区(提升管),离开所述的提升管并进入第二个所述的聚合区(下导管),它们以致密化的形式向下流动穿过所述的下导管,离开所述的下导管并被重新引入到所述的提升管中,由此在该提升管和下导管之间建立聚合物的循环,通过向所述的下导管上部引入液体隔离物,来至少部分防止提升管中存在的气体混合物进入到下导管中,所述的液体隔离物的组成不同于提升管中存在的气态混合物,并且其包含总量为 0.1-35mol% 的至少一种 C₄-C₈ α - 烯烃。

[0021] 本发明的方法用于在丙烯与更重的烯烃,例如 1-己烯或者 1-丁烯,共聚时,提高 EP1012195 中所述类型的具有互连的聚合区的气相反应器的可操作性。

[0022] 在第一聚合区(称为提升管)中,通过将包含一种或多种 α - 烯烃的气体混合物以高于聚合物粒子传输速度的速度供给建立了快速流化条件。所述的气体混合物的速度通常在 0.5-15m/s 之间,优选在 0.8-5m/s 之间。术语“传输速度”和“快速流化条件”是本领域公知的;对于其定义,参见例如“D. Geldart, Gas Fluidisation Technology, 第 155 页及以下, J. Wiley & Sons Ltd., 1986”。

[0023] 在第二聚合区(下导管)中,聚合物粒子在重力作用下以致密化的形式流动,因此实现了固体的高密度值(聚合物质量 / 反应器体积),所述的固体密度接近聚合物的容积密度。在本申请的整个说明书中,聚合物的“致密化形式”表示聚合物粒子质量与反应器体积之比高于所获得的聚合物的“灌注容积密度 (poured bulk density)”的 80%。聚合物的“灌注容积密度”是本领域技术人员公知的参数。鉴于以上情况,很显然在下导管中聚合物是以栓塞流向下流动的,并且仅有少量的气体携带在聚合物粒子中。

[0024] 根据本发明的方法,两个互连的聚合区是以这样的方式操作的,即,通过在下导管的上部引入一种液体流,来完全或者部分防止来自提升管的气体混合物进入该下导管中,其中所述液体流的组成不同于提升管中存在的气态混合物。为了符合这种方法的特征,将用于液体隔离物的一个或多个供给管线优选地布置在靠近致密化的固体在下导管中所占据的体积的上限处。

[0025] 供给到下导管上部的这种液体混合物部分代替进入该下导管的聚合物粒子所携带的气体混合物。液体隔离物的部分蒸发在下导管的上部产生气流,其是与下行聚合物流逆流移动的,因此其充当了对于来自提升管并且携带在聚合物粒子中的气体混合物的隔离

物。供给到下导管上部的液体隔离物可以喷洒在聚合物粒子的表面上：该液体的蒸发将提供所需的向上气流。

[0026] 该液体隔离物的供给导致了提升管和下导管内单体和氢气（分子量调节剂）的浓度差异，由此可以产生双峰聚合物。

[0027] 根据本发明的方法，供给到第二聚合区（下导管）上部的液体隔离物包含至少一种C₄–C₈ α–烯烃，该α–烯烃的含量比主单体（在本发明中是丙烯）稀。具体地，所述的液体隔离物包含0.1–35mol%的至少一种C₄–C₈ α–烯烃，其稀释在主单体丙烯中。

[0028] 已知的是在气相聚合方法中，该反应混合物除了气态单体之外，还包括惰性聚合稀释剂和链转移剂例如氢气，用于调节所获得的聚合物链的分子量。聚合稀释剂优选是选自C₂–C₈烷烃，优选丙烷、异丁烷、异戊烷和己烷。优选使用丙烷作为本发明气相聚合中的聚合稀释剂，因此液体丙烷不可避免的包含在被供给到下导管上部的该液体隔离物中。

[0029] 与丙烯共聚的C₄–C₈ α–烯烃优选选自1–丁烯和1–己烯。

[0030] 根据本发明的第一实施方案，与丙烯共聚的C₄–C₈ α–烯烃是1–己烯，且它的含量是0.1–10mol%。此外，该液体隔离物进一步包含：

[0031] – 70–90mol%的丙烯；

[0032] – 5–15mol%的丙烷；

[0033] – 0–5mol%的乙烯。

[0034] 在这种情况下，所获得的聚烯烃包含0.1–8重量%，优选0.5–6重量%的衍生自1–己烯的重复单元。

[0035] 根据本发明的第二实施方案，与丙烯共聚的C₄–C₈ α–烯烃是1–丁烯，且它的含量是2–30mol%。此外，该液体隔离物进一步包含：

[0036] – 50–90mol%的丙烯；

[0037] – 5–15mol%的丙烷；

[0038] – 0–5mol%的乙烯。

[0039] 在这种情况下，所获得的聚烯烃包含1–25重量%，优选5–15重量%的衍生自1–丁烯的重复单元。

[0040] 上述组成的液体隔离物可以获自一部分新鲜单体和丙烷的冷凝，将所述的冷凝部分以液体形式供给到下导管上部。根据一种优选的实施方案，上述合适组成的液体隔离物来自于连续再循环到具有两个互连的聚合区的反应器的一部分气态流的冷凝和/或蒸馏。

[0041] 该再循环气体流通常是从位于提升管下游的气体/固体分离器中取出的，并且通过穿过外部热交换器进行冷却，然后再循环到提升管底部。当然，该再循环气体流除了气态单体之外，还包含惰性聚合组分，如丙烷，和链转移剂，如氢气。此外，该来源于气体再循环流的冷凝和/或蒸馏的液体隔离物的组成可以通过在它引入到下导管上部之前供给液体补充单体和丙烷来适当地进行调节。

[0042] 本申请的比较例证实了当将具有高浓度的C₄–C₈ α–烯烃，如1–己烯，的液体流供给到下导管的上部时，在下导管中存在着高浓度1–己烯的湿区，其导致形成聚合物块。此外，实现了共聚物中1–己烯分布的低均匀性。相反，当将包含稀释在主单体丙烯中的1–己烯的液体隔离物供给到下导管时，没有观察到上述技术缺陷。

[0043] 具体地，在丙烯/1–己烯共聚物的情况下，当该液体隔离物的组成包含1–6mol%的

1-己烯、80-90mol% 的丙烯、5-15mol% 的丙烷时, 满足最佳的操作条件。

[0044] 在丙烯 /1-丁烯共聚物的情况下, 当该液体隔离物的组成包含 20-30mol% 的 1-丁烯、55-75mol% 的丙烯、5-15mol% 的丙烷时, 满足最佳的操作条件。

[0045] 温度和压力操作参数是通常用于气相催化聚合方法中的这些。例如在提升管和下导管二者中, 该温度通常都在 60° C-120° C 之间, 而压力可以是 5-40bar。

[0046] 现在参考附图来详细描述本发明的方法, 其必须被认为是示例性的, 而非对本发明范围的限制。

[0047] 图 1 是如 EP-B-1012195 所述的具有两个互连的聚合区的气相聚合设备的图示。作为举例, 图 1 的聚合反应器进行丙烯与 1-己烯和乙烯的气相共聚。将氢气用作分子量调节剂, 丙烷用作聚合稀释剂。

[0048] 该聚合反应器包含第一聚合区 1(提升管), 其中聚合物粒子在快速流化条件下沿着箭头 A 的方向向上流动, 和第二聚合区 2(下导管), 其中聚合物粒子在重力作用下沿着箭头 B 的方向向下流动。提升管 1 和下导管 2 是通过区域 3 和 4 适当互连的。

[0049] 催化剂组分, 优选在预聚步骤之后, 经由管线 5 连续引入到提升管 1 中。所生产的聚烯烃经由排出管线 6 从第二聚合区连续排出, 其中排出管线 6 设置在下导管 2 的底部。

[0050] 生长的聚合物粒子和气态混合物离开提升管 1 的顶部, 并被传送到固 / 气分离区 7, 从这里将聚合物粒子与气态流部分进行分离。分离的聚合物在下导管 2 中向下流动, 而气态混合物向上流动到所述分离区 7 的顶部, 并进入气体再循环管线 8。

[0051] 沿着管线 8 流动的再循环气体借助于再循环压缩机 9 进行压缩, 并接着将一部分该再循环气体经由管线 10 传送到连接下导管 2 底部和提升管 1 底部的区域 4 中。所述的再循环气流促进了聚合物从下导管 2 向提升管 1 的连续传输。

[0052] 第二再循环气流通过热交换器 11 进行冷却, 并将冷却的再循环气体经由管线 12 供给到提升管 1 底部。所述的再循环气流确保了聚合物粒子沿着提升管 1 的连续快速流化。将补充单体, 即丙烯、1-己烯、乙烯和作为分子量调节剂的氢气, 经由管线 13 供给到聚合反应器, 其中根据本领域技术人员的知识, 管线 13 合适地置于再循环管线 12 上。

[0053] 将来自压缩机 9 的第三再循环气流经由管线 14 传送到具有顶部冷凝器 16 的第一蒸馏塔 15, 其在该气体混合物中所包含的最轻的组分和最重的组分之间进行第一分离步骤。将富含氢气和乙烯的气态流从蒸馏塔 15 顶部取出, 并穿过压缩机 17 经由管线 18 再循环到液体隔离物 Lb。

[0054] 将主要包含 1-己烯、丙烯和丙烷的液体流从蒸馏塔 15 的底部取出。所述的液体流通过泵 19 加压, 并经由管线 20 传送到第二蒸馏塔 21 的上部, 该蒸馏塔具有再沸器 22 和顶部冷凝器 23。

[0055] 从蒸馏塔 21 底部取出的液体流的组成结果是富含 1-己烯, 包含少量乙烯和仅仅几个 ppm(mol) 的氢气。将所述的液体流经由管线 24 传送到下导管 2 的上部。在它引入到下导管 2 之前, 可以通过经由管线 25 供给适量的 1-己烯、丙烯和乙烯来适当调节该液体流的组成, 目的是获得所要求保护的打算供给到下导管 2 上部的液体隔离物的组成。根据本发明一种优选的实施方案, 所述的液体隔离物 Lb 包含 0.1-10mol% 的 1-己烯。

[0056] 液体隔离物 Lb 可以借助于沿着下导管 2 上部布置的一个或多个供料管线 26 引入到下导管 2 中。可以对应于下导管的相同横截面设置更多的供料点, 以有利于液体在下导

管内的均匀分布。将控制阀置于全部的供料管线 26 上,以调节直接引入到下导管 2 的上部的液体 L_b 的流速。

[0057] 将来自第二蒸馏塔 21 顶部的气态流(其主要包含丙烯、丙烷和乙烯)经由管线 27 在位于再循环压缩机 9 上游的供料点处送回气体再循环管线 8。

[0058] 本发明的聚合方法可以在其他常规聚合技术(液相或者气相)的上游或者下游进行,以产生连续的多级聚合方法。例如,流化床反应器可以用于制备第一聚合物组分,第一聚合物组分被连续供给到图 1 的气相反应器中,来制备第二和第三聚合物组分。

[0059] 这里所述的气相聚合方法不限于使用任何具体族的聚合催化剂。本发明能够用于使用任何催化剂的任何放热聚合反应,无论所述催化剂是负载型的还是非负载型的,也不管它是否处于预聚形式。

[0060] 该聚合反应可以在高活性催化体系,如齐格勒 - 纳塔催化剂、单活性中心催化剂、铬基催化剂、钒基催化剂,的存在下进行。

[0061] 齐格勒 - 纳塔催化剂体系包含通过元素周期表第 4-10 族(新命名)的过渡金属化合物与元素周期表第 1、2 或者 13 族的有机金属化合物反应所获得的催化剂。

[0062] 具体地,过渡金属化合物可以选自 Ti、V、Zr、Cr 和 Hf 的化合物。优选的化合物是式 $Ti(OR)_nX_{y-n}$ 的那些,在其中 n 在 0 到 y 之间;y 是钛的化合价;X 是卤素,R 是具有 1-10 个碳原子的烃基或者 COR 基团。在它们中,特别优选的是具有至少一个 Ti- 卤素键的钛化合物,如四卤化钛或者卤代醇化钛。优选的具体的钛化合物是 $TiCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OBu)_4$ 、 $Ti(OBu)Cl_3$ 、 $Ti(OBu)_2Cl_2$ 、 $Ti(OBu)_3Cl$ 。

[0063] 优选的有机金属化合物是有机-Al 化合物和特别是烷基 Al 化合物。烷基 Al 化合物优选选自三烷基铝化合物,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。还可以使用烷基卤化铝、烷基氢化铝或者烷基倍半氯化铝,如 $AlEt_2Cl$ 和 $Al_2Et_3Cl_3$,其任选是与所述的三烷基铝化合物的混合物。

[0064] 特别合适的高产率 ZN 催化剂是其中钛化合物负载在活性形式的卤化镁(其优选是活性形式的 $MgCl_2$)上的那些。特别是对于制备 CH_2CHR 烯烃结晶聚合物(这里 R 是 C_1-C_{10} 烃基)来说,可以将内给电子体化合物负载在 $MgCl_2$ 上。典型地,它们可以选自酯类、醚类、胺类和酮类。具体地,优选使用属于 1,3- 二醚类、环醚类、邻苯二甲酸酯类、苯甲酸酯类、乙酸酯类和琥珀酸酯类的化合物。

[0065] 当期望获得高全同立构的结晶聚丙烯时,除了存在于固体催化剂组分中的给电子体之外,可取的是还使用加入到烷基铝助催化剂组分中或者加入到聚合反应器中的外给电子体(ED)。这些外给电子体可以选自醇、二元醇、酯、酮、胺、酰胺、腈、烷氧基硅烷和醚类。该给电子体化合物(ED)可以单独使用或者彼此混合使用。优选该 ED 化合物选自脂肪族醚类、酯类和烷氧基硅烷类。优选的醚类是 C_2-C_{20} 脂肪族醚类和特别是优选具有 3-5 个碳原子的环醚类,如四氢呋喃(THF)、二噁烷。

[0066] 优选的酯类是 C_1-C_{20} 脂肪族羧酸的烷基酯,特别是脂肪族单羧酸的 C_1-C_8 烷基酯,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。

[0067] 优选的烷氧基硅烷是式 $R_a^1R_b^2Si(OR^3)_c$ 的那些,这里 a 和 b 是 0-2 的整数,c 是 1-3 的整数,并且 (a+b+c) 之和是 4; R^1 、 R^2 和 R^3 是具有 1-18 个碳原子的烷基、环烷基或芳基。特

别优选的是这样的硅化合物，其中 a 是 1, b 是 1, c 是 2, R¹和 R²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，且 R³是 C₁-C₁₀烷基，特别是甲基。

[0068] 其它可用的催化剂是钒基催化剂，其包括钒化合物与铝化合物（任选地在卤代有机化合物存在下）的反应产物。任选地该钒化合物可以负载在无机载体，如二氧化硅、氧化铝、氯化镁，上。合适的钒化合物是 VCl₄、VCl₃、VOCl₃、乙酰基丙酮酸钒。

[0069] 其它可用的催化剂是基于铬化合物的那些，例如负载在二氧化硅上的氧化铬，也称作 Phillips 催化剂。

[0070] 其它可用的催化剂是单活性中心催化剂，例如茂金属基催化剂体系，其包含：

[0071] 至少一种含有至少一个 π 键的过渡金属化合物；

[0072] 至少一种铝氧烷或能够形成烷基茂金属阳离子的化合物；和

[0073] 任选的有机 - 铝化合物。

[0074] 一类优选的含有至少一个 π 键的金属化合物是属于下式 (I) 的茂金属化合物：

[0075] Cp (L)_qAMX_p (I)

[0076] 其中 M 是属于元素周期表第 4、5 族或者镧系或锕系的过渡金属；优选 M 是锆、钛或者铪；

[0077] 取代基 X(彼此相同或者不同) 是单阴离子 π 配体，选自氢、卤素、R⁶、OR⁶、OCOR⁶、SR⁶、NR⁶₂ 和 PR⁶₂，其中 R⁶ 是含有 1-40 个碳原子的烃基；优选取代基 X 选自 -Cl、-Br、-Me、-Et、-n-Bu、-sec-Bu、-Ph、-Bz、-CH₂SiMe₃、-OEt、-OPr、-OBu、-OBz 和 -NMe₂；

[0078] p 是等于金属 M 的氧化态减去 2 的整数；

[0079] n 是 0 或者 1；当 n 是 0 时，桥键 L 不存在；

[0080] L 是含有 1-40 个碳原子的二价烃部分，任选地含有最多 5 个桥联 Cp 和 A 的硅原子，优选 L 是二价基团 (ZR⁷)_n；Z 是 C、Si，并且 R⁷ 基团彼此相同或者不同，是氢或者含有 1-40 个碳原子的烃基；

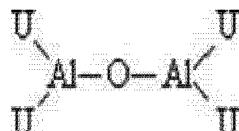
[0081] 更优选 L 选自 Si(CH₃)₂、SiPh₂、SiPhMe、SiMe(SiMe₃)、CH₂、(CH₂)₂、(CH₂)₃ 或者 C(CH₃)₂；

[0082] Cp 是取代的或者未取代的环戊二烯基，任选地缩合成一个或多个取代的或者未取代的、饱和的、不饱和的或者芳族的环；

[0083] A 具有与 Cp 相同的含义或者它是 NR⁷、-O、S 部分，其中 R⁷ 是含有 1-40 个碳原子的烃基；

[0084] 用作组分 b) 的铝氧烷被认为是直链、支链或者环状化合物，其含有至少一个下面类型的基团：

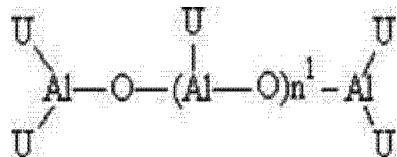
[0085]



[0086] 其中取代基 U 相同或者不同，其定义如上。

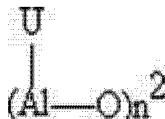
[0087] 具体地，在直链化合物的情况下可以使用下式的铝氧烷：

[0088]



[0089] 其中 n^1 是 0 或者 1-40 的整数，并且这里 U 取代基相同或者不同，是氢原子、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} - 烷基芳基或者 C_7-C_{20} - 芳基烷基，任选含有硅或者锗原子，前提是至少一个 U 不是卤素，和 j 是 0-1，也是非整数；或者在环状化合物的情况下可以使用下式的铝氧烷：

[0090]



[0091] 其中 n^2 是 2-40 的整数，U 取代基定义如上。

[0092] 催化剂可以适当地以预聚物粉末的形式来使用，预聚物粉末是在预聚阶段中借助于上述催化剂事先制备的。该预聚可以通过任何合适的方法来进行，例如在液烃稀释剂中或者在气相中采用分批方法、半连续方法或者连续方法的聚合。

[0093] 下面的实施例将进一步说明本发明，而非限制它的范围。

实施例

[0094] 表征

[0095] 熔体流动指数，条件 L(MIL)：根据 ISO1133 (230° C/5Kg) 来确定。

[0096] 己烯含量；1-丁烯含量；乙烯含量：在共聚物中通过 IR 光谱来确定；在三元共聚物中通过 ^{13}C -NMR 光谱来确定。

[0097] 多分散指数 (PI) -

[0098] 这个性能在测试中与聚合物的分子量分布密切相关。它与熔融态聚合物的抗蠕变性成反比。所述抗蠕变性（称作在低模量值（即，500Pa）下的模量分离）是在 200° C 的温度，通过使用 RHEOMETRICS(USA) 所销售的 RMS-800 型平行板流变仪（其是在从 0.1rad/s 增加到 100rad/s 的振荡频率操作的）来测量的。从交叉模量，通过下面的等式可以导出 P. I. :

[0099] $P. I. = 10^5 / G_c$

[0100] 在其中 G_c 是交叉模量，其定义为这样的值（单位 Pa），在该值时， $G' = G''$ ，其中 G' 是储能模量， G'' 是损耗模量。

[0101] 熔融温度 -

[0102] 通过差示扫描量热法 (DSC) 测量：将 6mg 的共聚物样品以 20° C/min 的速率加热到 220° C，并且在 220° C 和氮气流中保持 2 分钟，其后将它以 20° C/min 的速率冷却到 40° C，由此在这个温度保持 2min 来结晶该样品。然后，将该样品以 20° C/min 的升温速率加热到 220° C 重新熔合。记录熔融扫描，获得温谱图，并且由此读出对应于峰的温度。最高的温度峰被认为是熔融温度。

[0103] 二甲苯可溶物含量 -

[0104] 将 2.5g 聚合物和 250ml 二甲苯引入到装备有冷冻机和磁力搅拌器的玻璃烧瓶中。

将温度在 30 分钟内升高到溶剂的沸点。然后将所获得的透明溶液在回流和搅拌下保持另外 30 分钟。然后将该封闭的烧瓶在冰水浴中保持 30 分钟, 以及在 25° C 的恒温水浴中保持 30 分钟。将所形成的固体在快滤纸上过滤。将 100ml 的滤液倾倒到预先称重的铝容器中, 将其在氮气流下在加热板上加热, 以通过蒸发除去溶剂。然后将该容器保持在真空和 80° C 的炉子中, 直到获得恒重。然后计算在室温可溶于二甲苯中的聚合物的重量百分比。

[0105] 实施例 1

[0106] -制备丙烯 /1-己烯 /乙烯三元共聚物 -

[0107] 本发明的方法是在连续条件下, 在包括具有互连的聚合区的反应器的设备中进行的, 如图 1 所示。

[0108] 将齐格勒 – 纳塔催化剂用作聚合催化剂, 其包含 :

[0109] - 钛固体催化剂组分, 其是用 EP728769 的实施例 5 第 46–53 行所述的过程制备的, 根据该过程, 邻苯二甲酸二异丁酯被用作内给电子体化合物;

[0110] - 作为助催化剂的三乙基铝 (TEAL) ;

[0111] - 作为外给电子体的二环戊基二甲氧基硅烷。

[0112] 将上述组分在预活化容器中在 15° C 的温度以 TEAL/(固体催化剂组分) 重量比为 5 和 TEAL/(外给电子体) 重量比为 4 预接触 10 分钟。

[0113] 将活化的催化剂供给到气相聚合反应器中, 丙烯与 1- 己烯在这里聚合, 使用 H₂ 作为分子量调节剂和丙烷作为惰性聚合稀释剂。该聚合是在 80° C 的温度和 26 bar 的压力下进行的。

[0114] 对操作条件进行选择, 以在提升管中制备低分子量 (LMW) 共聚物和在下导管中制备高分子量 (HMW) 共聚物。这种双峰性是通过将液体隔离物 Lb 供给到下导管的上部以使提升管和下导管中氢气浓度产生差异而实现的。

[0115] 如图 1 所示和根据本发明的教导, 从压缩机 9 上游取出一部分气体再循环流, 并且经由管线 14 传送到第一蒸馏塔 15 和第二蒸馏塔 21 的序列。在第一蒸馏塔中进行该气体混合物中所包含的最轻组分和最重组分之间的第一分离步骤: 将主要包含 1- 己烯、丙烯和丙烷的液体流从第一蒸馏塔底部取出, 并且传送到第二蒸馏塔上部。将从第二蒸馏塔底部取出的液体流传送到下导管上部, 并且在它引入到下导管之前, 通过经由管线 25 供给适量的 1- 己烯、丙烯和乙烯来适当调整该液体流的组成。置于供料管线 26 上的控制阀调节直接引入到下导管上部的液体隔离物 Lb 的流速。

[0116] 根据该聚合过程, 该液体隔离物 Lb 具有下面的摩尔组成: 1- 己烯 4.0%; 丙烯 86.0%; 乙烯 0.6%; 丙烷 9.4%。提升管和下导管内的反应混合物的摩尔组成在表 1 中给出。

[0117] 将所生产的丙烯 /1- 己烯 / 乙烯三元共聚物从下导管底部连续排出。获得了聚合物沿着下导管的高度规则的栓塞流, 没有观察到在下导管内存在液相。

[0118] 1- 己烯并入聚合物链中的均匀性通过借助于差示扫描量热法 (DSC) 测量所获得的聚合物样品的熔融温度来评估。实际上, 与 1- 己烯含量相等, 较低的熔融温度表明在该共聚物中 1- 己烯分布的更高规则性。

[0119] 表 2 显示了所获得的三元共聚物的 1- 己烯含量、乙烯含量、二甲苯可溶物含量、熔体指数、多分散性指数和熔融温度 T_m 的值。

[0120] 实施例 2(对比例)

[0121] -制备丙烯 /1-己烯 /乙烯三元共聚物 -

[0122] 使用与实施例 1 相同的齐格勒 - 纳塔催化剂体系,用与实施例 1 所示相同的方式进行预活化。

[0123] 将活化的催化剂供给到气相聚合反应器中,丙烯、1- 己烯和乙烯在这里聚合,使用 H₂作为分子量调节剂和丙烷作为惰性聚合稀释剂。该聚合是在与实施例 1 相同的温度和压力下进行的。

[0124] 从压缩机 9 上游取出一部分气体再循环流,并且经由管线 14 传送到第一蒸馏塔 15 和第二蒸馏塔 21 的序列。将从第二蒸馏塔底部取出的液体流传送到下导管上部。在引入到下导管之前,通过经由管线 25 供给的新鲜 1- 己烯流来改变该液体流的组成。根据该对比的聚合过程,经由管线 26 进入下导管的液体隔离物 Lb 具有下面的摩尔组成 :丙烯 47.4% ;1- 己烯 45.0% ;乙烯 0.6% ;丙烷 7.0%。提升管和下导管内的反应混合物的摩尔组成在表 1 中给出。

[0125] 观察到聚合物沿着下导管的规则栓塞流被聚合物块的形成所破坏,这可能是由于具有沿着下导管向下流动的高浓度 1- 己烯的湿区引起的。下导管中的液相经计算为 8.3 体积 % (以液体的体积相对于气体 + 液体的总体积来表示)。

[0126] 将所生产的丙烯 /1- 己烯 / 乙烯三元共聚物从下导管底部排出。1- 己烯并入聚合物链中的均匀性通过测量所获得的共聚物的样品的熔融温度来评估。

[0127] 表 2 显示了所获得的聚合物的 1- 己烯含量、乙烯含量、二甲苯可溶物含量、熔体指数 MIL、多分散性指数和熔融温度 T_m 的值。虽然通过该聚合过程所获得的丙烯 /1- 己烯 / 乙烯三元共聚物具有与实施例 1 相同的 1- 己烯含量,但是差示扫描量热法 (DSC) 给出了更高的熔融温度 ($T_m=136^{\circ} C$),这表明共聚物中 1- 己烯分布的均匀性较低。

[0128] 实施例 3

[0129] -制备丙烯 /1-己烯共聚物 -

[0130] 使用与实施例 1 相同的齐格勒 - 纳塔催化剂体系,用与实施例 1 所示相同的方式进行预活化。

[0131] 将活化的催化剂供给到气相聚合反应器中,丙烯和 1- 己烯在这里聚合,使用 H₂作为分子量调节剂和丙烷作为惰性聚合稀释剂。该聚合是在 80° C 的温度和 26bar 的压力下进行的。

[0132] 对操作条件进行选择,以在提升管中制备低分子量 (LMW) 共聚物和在下导管中制备高分子量 (HMW) 聚合物。这种双峰性是通过将液体隔离物 Lb 供给到下导管的上部,以使提升管和下导管中氢气浓度产生差异而实现的。

[0133] 如图 1 所示和根据本发明的教导,从压缩机上游取出一部分气体再循环流,并且传送到第一蒸馏塔 15 和第二蒸馏塔 21 的序列,以进行最轻组分和最重组分之间的分离。将从第二蒸馏塔底部取出的液体流传送到下导管上部,并且在它引入到下导管之前,通过供给适量的 1- 己烯和丙烯来适当调整该液体流的组成。

[0134] 根据该聚合过程,该液体隔离物 Lb 具有下面的摩尔组成 :1- 己烯 1.4% ;丙烯 88.6% ;丙烷 10%。提升管和下导管中的反应混合物的摩尔组成在表 1 中给出。

[0135] 将所生产的丙烯 /1- 己烯共聚物从下导管底部连续排出。获得了共聚物沿着下导管的高度规则的栓塞流,没有观察到在下导管内存在液相。

[0136] 表 2 显示了所获得的丙烯 /1- 己烯共聚物的 1- 己烯含量、二甲苯可溶物含量、熔体指数 MIL、多分散性指数和熔融温度 T_m 的值。

[0137] 实施例 4(对比例)

[0138] -制备丙烯 /1-己烯共聚物 -

[0139] 使用与实施例 1 相同的齐格勒 - 纳塔催化剂体系,用与实施例 1 所示相同的方式进行预活化。

[0140] 将活化的催化剂供给到气相聚合反应器中,丙烯和 1- 己烯在这里聚合,使用 H_2 作为分子量调节剂和丙烷作为惰性聚合稀释剂。该聚合是在与实施例 3 相同的温度和压力下进行的。

[0141] 从压缩机 9 上游取出一部分气体再循环流,并且经由管线 14 传送到第一蒸馏塔 15 和第二蒸馏塔 21 的序列。将从第二蒸馏塔底部取出的液体流传送到下导管上部。在引入到下导管之前,通过经由管线 25 供给的新鲜 1- 己烯流来改变该液体流的组成。根据该对比的聚合过程,经由管线 26 进入下导管的液体隔离物 Lb 具有下面的摩尔组成 :1- 己烯 45.0% ;丙烯 47.4% ;丙烷 7.6%。提升管和下导管内的反应混合物的摩尔组成在表 1 中给出。

[0142] 观察到聚合物沿着下导管的规则栓塞流被聚合物块的形成所破坏,这可能是由于具有沿着下导管向下流动的高浓度 1- 己烯的湿区引起的。下导管中的液相经计算为 5.3 体积 %。

[0143] 将所生产的丙烯 /1- 己烯共聚物从下导管底部连续排出。1- 己烯并入聚合物链中的均匀性通过测量所获得的共聚物样品的熔融温度来评估。表 2 显示了所获得的聚合物的 1- 己烯含量、乙烯含量、二甲苯可溶物含量、熔体指数 MIL、多分散性指数和熔融温度 T_m 的值。

[0144] 虽然通过该聚合过程所获得的丙烯 /1- 己烯共聚物具有与实施例 3 相同的 1- 己烯含量,但是差示扫描量热法 (DSC) 给出了更高的熔融温度 ($T_m=153^{\circ} C$), 这表明共聚物中 1- 己烯分布的均匀性较低。

[0145]

表1

		实施例1 对比	实施例2 对比	实施例3 对比	实施例4 对比
	T(°C)	80	80	80	80
	P(bar)	26	26	26	26
提升管组 成	H ₂ (%mol)	0.4	0.15	0.25	0.15
	C ₆ H ₁₂ (%mol)	2.8	2.8	1	0.2
	C ₃ H ₆ (%mol)	87.7	87.7	88.7	89.5
	C ₃ H ₈ (%mol)	8	8	9.8	9.8
	C ₂ H ₄ (%mol)	1.1	1.1	-	-
下导管组 成	H ₂ (%mol)	150ppm	0.1	150ppm	0.1
	C ₆ H ₁₂ (%mol)	3.8	3.9	1.3	3.8
	C ₃ H ₆ (%mol)	86.2	85.8	88.1	86
	C ₃ H ₈ (%mol)	9.4	8.3	10	9.7
	C ₂ H ₄ (%mol)	0.6	1.3	-	-
	液体(%vol)	0	8.3	0	5.3
液体隔离 物组成	C ₆ H ₁₂ (%mol)	4	45	1.4	45
	C ₃ H ₆ (%mol)	86	47.4	88.6	47.4
	C ₃ H ₈ (%mol)	9.4	7	10	7.6
	C ₂ H ₄ (%mol)	0.6	0.6	-	-

[0146]

表2

	实施例1 对比	实施例2 对比	实施例3 对比	实施例4 对比
MIL(g/10min)	1.1	1.1	1	1
多分散指数	5	4.6	5	4.5
1-己烯含量(wt%)	2.6	2.6	1.3	1.3
乙烯含量(wt%)	1.7	1.7	-	-
二甲苯可溶物含量(wt%)	6.3	7.4	1.8	2.2
熔融温度(°C)	133	136	150	153

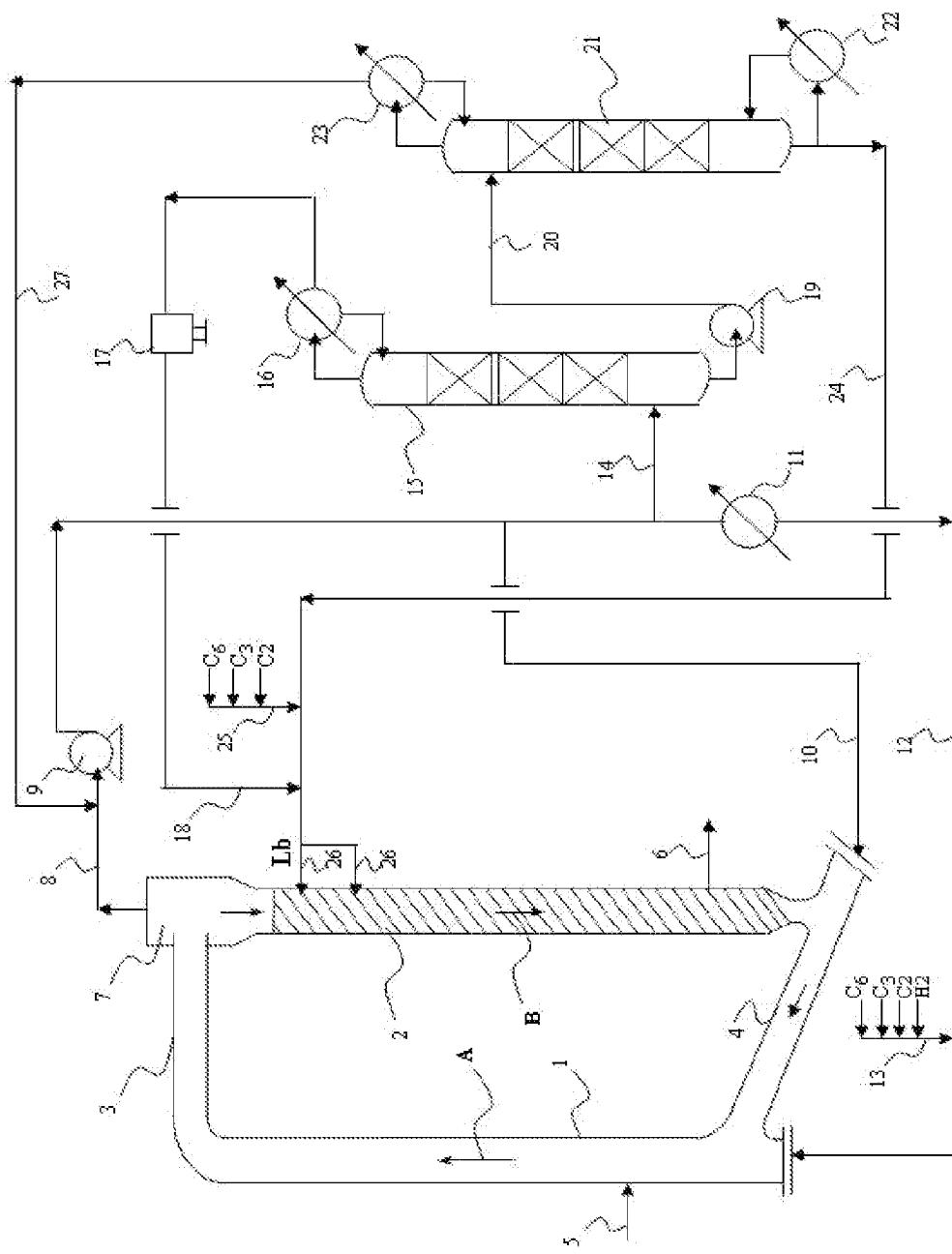


图 1