



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 88106106.9

[51]Int.Cl⁵

C08F 10/02

[45]授权公告日 1994 年 6 月 15 日

[24]颁证日 94.4.8

[21]申请号 88106106.9

[22]申请日 88.8.18

[30]优先权

[32]87.8.19 [33]CH[31]8703211-6

[73]专利权人 内斯塔公司

地址 芬兰埃斯波

[72]发明人 乌尔夫·帕姆维斯特

索维哥·乔汉森 丹尔·林哥恩

C08F 2/34

塔阿·科温奥

C08F 4/02

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

标事务所

代理人 吴大健

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 烯烃单体气相聚合方法

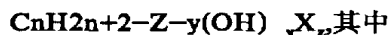
[57]摘要

用载体催化剂和助催化剂进行烯烃单体特别是乙烯气相聚合的方法, 其中在聚合反应之前将助催化剂加入催化剂中, 采用的助催化剂为高沸点卤代烃, 所说烃在环境压力和约 20~110℃下为固态或液态并选自 (a) 2~25 碳卤烷烃, (b) 5~12 碳卤代环烷烃, (c) 2~25 碳单体或聚合态卤代烯烃单体和 (d) 卤代芳基甲烷。该助催化剂单独或与其它助催化剂化合物混合使用。为达到满意的聚合催化剂活性, 应使助催化剂和催化剂金属之 mol 比为约 2:1~约 20:1。

权利要求书

1.用载体钒催化剂和助催化剂进行烯烃单体特别是乙烯气相聚合的方法,其特征在于在催化剂送入聚合反应之前将助催化剂加入催化剂中,并且用高沸点卤代烃作为助催化剂,所说烃在环境压力和20~110℃的整个温度范围内为固态或液态并选自

a) 下式的卤代烷烃



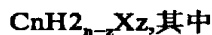
$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}$

$n = 2-25$

$y = 0 \text{ 或 } 1$

$1 < Z < 2n+2$

b) 下式的卤代环烷烃

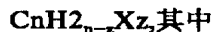


$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}$

$n = 5-12$

$z = 1-12$

c) 下式的单体或聚合态卤代烯烃单体



$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}$

$n = 2-25$

$1 < z < 2n$

2.权利要求1的方法,其特征在于助催化剂加入量应使助催化剂和催化剂金属之摩尔比为约2:1~20:1。

3.权利要求2的方法,其特征在于助催化剂加入量应使助催化剂和催化剂金属之摩尔比为约5:1~约15:1。

4.权利要求1~3之一的方法,其特征在于卤代烃为氯代烃。

5.权利要求1~3之一的方法,其特征在于作为助催化剂加入的为氯代烷烃,选自五氯乙烷,七氯丙烷,八氯丙烷和11~22碳氯代链烷烃。

6.权利要求1~3之一的方法,其特征在于作为助催化剂加入的为六氯环己烷。

7.权利要求1~3之一的方法,其特征在于作为助催化剂加入的为氯烯烃,选自四氯乙烯和六氯丙烯。

单体特别是乙烯的气相聚合方法,更具体地讲,本发明涉及以前在气相聚合过程中未曾用过的一类助催化剂的应用,以及采用新型气相聚合工艺提供助催化剂的方法。

已知将烯烃单体特别是乙烯单独或与其它共单体一起进行聚合的方法。聚合可在不同的压力下进行即所谓的高压或低压聚合。而且,聚合以液相或气相进行。为加快聚合,对于 α -烯烃如乙烯的低压聚合来说,聚合在特定催化剂如所谓的齐格纳催化剂存在下进行。为了进一步用活性金属钒提高齐格纳催化剂的活性,一般要加入所谓的助催化剂。在气相聚合过程中,这些助催化剂由加入聚合反应器中的挥发性低分子氯代化合物组成,在反应器中,助催化剂蒸发掉。为了使助催化剂在反应器中均匀分布,就必须采用在反应器中蒸发的挥发性助催化剂。这限制了助催化剂化合物的选择范围,也就是说从反应器排出的气体中含有氯气,从而导致环境污染。常用助催化剂中,可举出氯仿,二氯甲烷和四氯化碳。

英国专利说明书1489410为现有技术工艺的一个例子。该专利说明书涉及气相聚合特别是乙烯聚合的以钒为基础的催化剂组合物。在该专利说明书举出的众多聚合试验中,均向聚合反应器加助催化剂。该助催化剂由卤代烷烃,特别是二氯甲烷,氯仿,四氯化碳和三氯氟甲烷组成。催化剂中助催化剂的每小时加入量为100mmol卤代烷烃/mmol钒。

上述现有技术工艺的另一例子为欧洲专利说明书0110605,其中公开了以钒为基础的聚合催化剂特别是乙烯聚合催化剂的制备方法。而且该专利说明书还说明了卤代烷烃作为助催化剂而在聚合过程中的应用,助催化剂直接加入聚合反应器。在该专利说明书的实施例,采用了氯仿作为助催化剂,并且在气相聚合过程中的每小时用量似乎是约40mmol氯仿/mmol钒。

最后,EP0120501也涉及用载体钒催化剂进行乙烯气相聚合的方法。该催化剂组合物中包括载体与母体,共催化剂和助催化剂。母体由钒化合物,如 VCl_3 和四氢呋喃的反应产物,以及改性剂,如二乙基氯化铝组成。共催化剂由三烷基铝化合物,如三异丁基铝组成。助催化剂为高达7碳优选为最多二碳的卤代烃。实施例中最为优选并且专

用的助催化剂为氯仿。从 EP0120501 中的一段文字似乎可以看出，助催化剂是在聚合反应之前和/或之中加入载体母体的。但是，没有举出任何在聚合之前将助催化剂加入载体母体的例子，并且在所有应用助催化剂的实施例中，助催化剂都是在聚合过程中以常规方式加入反应器的，因此我们可以看出，EP0120501 没有给出在聚合之前将助催化剂，更不用说将高沸点助催化剂加入载体催化剂的实施例。

除了上述现有技术工艺而外，我们还相指出，已知在淤浆聚合烯烃的过程中可采用特定高沸点卤代烃，如六氯丙烯，丁基氯，三氯甲苯，并且这方面我们还想指出 GB1395332，US3072630，US4514514，DE2752535 和 US4401799。为什么这类助催化剂到目前为止仍未用于气相聚合的一个原因是上面提到的气相聚合必要条件，即助催化剂必须是挥发性的，这样一来就可在聚合反应器中蒸发而均匀分布在反应器中。

在本发明中，我们已发明了一种方法，其中可采用高沸点卤代烃进行气相聚合，这些卤代烃在聚合反应器中的条件下为固态或液态，从而大大增加了选择适宜烯烃气相聚合的助催化剂的可能性。本发明还易于在催化剂和助催化剂中达到符合要求的比例，在反应器中一直保持该比例而不致出现不合要求的偏差，因为偏差有使反应器中出现局部过热的危险，并且最大限度地减少或消除含氯废气的排放。

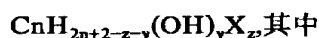
与到目前为止用于烯烃气相聚合的助催化剂比较起来，用于本发明方法的氯代烃化合物还有其优点，即不必象往常那样应用高含量。因此，助催化剂和催化剂金属之间达到低至约 2:1~约 20:1 优选为约 5:1~约 15:1 的 mol 比仍可在本发明方法中达到满意的催化剂活性，而现有技术工艺的气相聚合方法则应用约 20:1 直至约 100:1 的高 mol 比助催化剂，这正如上述英国专利说明书 1489410 所述。

根据本发明，在催化剂送入反应器之前就将助催化剂加入载体催化剂中即可解决提出的问题。更具体地讲，液态或已经加热或有机溶剂溶解成为液态的助催化剂与载体催化剂混合而与其形成干性自由流动粉。优选的是这样进行，即将液态助催化剂加入粉状成品催化剂中并让其吸收至平衡量，而同

时保持该组合物为自由流动粉态。另一方面，也可将催化剂加入助催化剂中制成淤浆，然后将此淤浆干燥成自由流动粉，其中含有吸入的助催化剂。

因此，本发明提出用载体催化剂和助催化剂进行烯烃单体特别是乙烯气相聚合的方法，其特征在于在催化剂送入聚合反应之前将助催化剂加入催化剂中，并且用高沸点卤代烃作为助催化剂，所说烃在环境压力和约 20~110℃ 下为固态或液体并选自

a) 下式的卤代烷烃

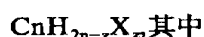


$$n = 2-25$$

$$y = 0 \text{ 或 } 1$$

$$1 < z < 2n+2$$

b) 下式的卤代环烷烃



$$n = 5-12$$

$$Z = 1-12$$

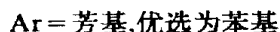
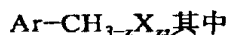
c) 下式的单体或聚合态卤代烯烃单体



$$n = 2-25$$

$$1 < z < 2n$$

d) 下式的卤代芳基甲烷



$$z = 1, 2 \text{ 或 } 3$$

本发明的其它特点将在以下的详细说明和权利要求中加以阐明。

如上所述，本发明方法应用高沸点卤代烃作为助催化剂，意味着环境压力即 101KPa 下的助催化剂在 20-110℃ 下为固态或液态。

尽管本发明助催化剂化合物中的因素取代基可在氯，溴和氟中自由选择，但优选的是助催化剂为氯代烃。

助催化剂化合物的卤代程度并不关键，但其中必须每分子含至少一个卤原子。优选的是，助催化剂化合物的卤代程度要高，从而使烃化合物中原有氢原子的至少 50% 用因素取代。本发明中最为优选的助催化剂为全卤代化合物或几乎全卤代化合

物。

当助催化剂化合物在下式的卤代烷烃 (a) 中选取时, 优选的是 X 为 Cl 即该化合物被氯取代



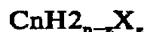
该化合物可含 2-25 个碳原子, 但优选含 2-5 或 14-22 个碳原子。卤原子数可从至少每分子一个氢原子至全卤代化合物, 并且完全或几乎完全卤代化合物即上式中 z 为 2n+1 或 2n+2 的化合物为本发明最为优选的化合物。除了卤原子而外, 这些化合物一般是不被取代的, 但也可用 OH 基取代 (上式中 y=1)。

如上所述, 本发明助催化剂化合物在卤代烷烃中选取时, 可衍生自乙烷, 丙烷, 丁烷, 戊烷, 己烷, 庚烷等, 而作为这些助催化剂化合物的例子, 可举出三氯乙烷, 五氯乙烷, 六氯乙烷, 七氯丙烷, 八氯丙烷, 和 11-22 碳优选为 14-22 碳氯代链烷烃以及三氯乙醇。

在这些助催化剂化合物中, 五氯乙烷, 七氯丙烷, 八氯丙烷和氯代链烷烃并联用氯仿为本发明最优选化合物。

氯化链烷烃中的氯含量一般为约 40~70% (重量), 并且在本发明中这些烃优选以约 6~50% (重量) 的量加入催化剂中, 以硅石载体计。以链烷烃中的氯和催化剂中的钒之间的 mol 比计, 氯代链烷烃优选以约 1:1~约 7:1 更优选以约 1:1~约 4:1 的比例加入。

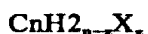
当助催化剂化合物在下式的卤代环烷烃中选取时, 优选的还是 X 为 Cl



该化合物可含 5-12 个碳原子, 但优选的是含 6 个碳原子即衍生自环己烷。

卤原子数可从每分子至少一个卤原子至全卤代化合物。最优选化合物为六氯环己烷。

当助催化剂化合物在下式的单体或聚合态卤代烯烃单体中选取时, 优选的仍是 X 为氯



单体化合物可含 2~25 个碳原子即可衍生自乙烯, 丙烯, 丁烯, 戊烯, 己烯, 庚烯, 辛烯等。本发明中优选的 2-5 碳低分子烯烃单体助催化剂化合物, 而最为优选的是 2-3 碳单体化合物。卤原子数可从每分子至少一个卤原子至全卤代化合物, 而作为例子, 可举出四氯乙烯, 六氯丙烯, 以及聚合态化

合物, 如聚氯乙烯。

当助催化剂化合物在下式的卤代芳基甲烷 (d) 中选取时, 优选的是芳基 Ar 为苯基并且 X 为氯



最优选化合物为三氯甲苯。但是, 在这方面应当提起选取本发明助催化剂的不同卤代烃中的最优选化合物, 卤代芳基甲烷并不能达到与其它助催化剂化合物同样优良的结果, 因此卤代芳基甲烷在本发明助催化剂中并不是最为优选的。

本发明方法中的助催化剂可单独或与其它助催化剂化合物并用。

如前所述, 现有技术工艺中气相聚合助催化剂化合物是直接送入聚合反应器的, 与此相比较, 本发明方法中的助催化剂是在催化剂送入聚合反应器之前加入催化剂的, 因此而易于在助催化剂和催化剂之间达到符合要求的比例以及对助催化剂和催化剂两者进行均匀计量并加以校正, 因为这两者是同时送入反应器的。

从原则上讲, 助催化剂可以任何方式加入催化剂。优选的是向干性催化剂组合物中, 其中包括多孔载体载带的催化剂化合物, 多孔载体一般由硅石组成, 加入平衡量的助催化剂, 助催化剂为液态或已经有机溶剂溶解成为液态, 而同时保持催化剂组合物为易于处理的自由流动粉态。

以下给出一系列实施例, 这些实施例仅用于说明本发明, 而并不能理解为是对其保护范围的限制。

在这些实施例中, 熔体指数 (MI) 是用 ISO-R-292 测定出来的。

MI 用于确定 190℃ 下聚乙烯的流动特性和恒载。熔体指数表明 10 分钟内于恒温恒载下挤出孔的材料克数。MI 单位为 g/10min 或 dg/min, 其中 dg 为分克。

MFR 为“熔体流动比”, 即不同熔体指数之商, 如

M121

MFR21 / 5 = —————

M15

MFR 没有单位, 一般与分子量分布 (MWD), 即聚乙烯链长成正比。

实施例 1

将 687g 硅石 (Davison 硅石 955, 于 600℃ 活化) 加入 21 戊烷中制成淤浆。将 1122ml 10.7% TEA 溶液分批加入戊烷淤浆中并让其反应 1h。催化剂于惰性条件下 (氮气中) 制成。向此淤浆中加入 22.1ml 三氯化钒并让其于室温下反应 50min。催化剂然后于 45℃ 让氮气穿流而进行干燥, 从而得到干性粉状催化剂。在此之后滴加入 246ml 五氯乙烷并与催化剂混合直至所有五氯乙烷被催化剂吸收为止。这一数量的五氯乙烷相当于助催化剂与钒之 mol 比为 9:1。所得催化剂组合物然后即可用于乙烯聚合。

聚合在试验反应器中的气相内进行。产量为 8.5kg/h。反应器温度为 90℃。反应器内总压为 18bars。聚合过程中氢和乙烯之 mol 比为 0.063, 丁烯和乙烯之 mol 比为 0.023。聚乙烯特性如下:

$$MI_{21} = 13.6$$

$$MFR_{21} / 5 = 23.6$$

$$\text{密度} = 950.8 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{灰分含量} = 536 \text{ ppm}$$

粒径分布	目	%
	>10	0
	>20	14.7
	>40	63.2
	>60	6.0
	>120	15.6
	>200	0.4
	<200	0.1

$$\text{平均粒径} = 0.66 \text{ mm}$$

$$\text{堆积密度} = 425 \text{ kg/m}^3$$

实施例 2

将 718g 硅石 (Davison 硅石 955, 于 600℃ 活化) 加入 2.51 戊烷中制成淤浆。将 1231ml 11.2% TEA 溶液分批加入戊烷淤浆中并让其反应 1h。催化剂于惰性条件下 (氮气中) 制成。向此淤浆中加入 27.9ml 三氯化钒并让其于室温下反应 50min。然后于搅拌条件下向催化剂中滴加入 72g 溶于 80ml 戊烷中的氯代链烷烃直至所有氯代链烷烃已被催化剂吸收为止。这一用量的氯代链烷烃 40G (15~16 碳; 39.5~40.5% (重量) 氯含量; Huls 产) 为 10%, 以硅石量计。这相当于氯与钒之 mol 比为 2.8:1。催化剂然后于 45℃

用氮气穿流干燥, 从而得到干性粉状催化剂。之后在搅拌催化剂条件下滴加入 207ml 氯仿并让其与催化剂混合直至所有氯仿已被催化剂吸收为止。氯仿用量相当于氯仿与钒之 mol 比为 9:1。所得催化剂组合物即然后可用于乙烯聚合。

聚合在试验反应器中的气相内进行。产量为 8.6kg/h。反应器温度为 93.3℃。反应器内总压为 18.3bars。聚合过程中氢和乙烯之 mol 比为 0.036, 己烯和乙烯之 mol 比为 0.039。聚乙烯特性如下:

$$MI_{21} = 12.2$$

$$MFR_{21} / 5 = 26.9$$

$$\text{密度} = 947.0 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{灰分含量} = 499 \text{ ppm}$$

粒径分布	目	%
	>10	0.1
	>20	16.0
	>40	60.1
	>60	12.9
	>120	10.1
	>200	0.6
	<200	0.3

$$\text{平均粒径} = 0.68 \text{ mm}$$

$$\text{堆积密度} = 378 \text{ kg/m}^3$$

采用氯仿和氯代链烷烃化合物作为助催化剂的优点是活性比单独使用氯仿时高。

氯代链烷烃能溶解氯仿并且可在远高于氯仿沸点的温度下“保持住氯仿”。氯代链烷烃可防止催化剂在贮存和运输过程中释放出氯仿。

由于用氯仿和氯代链烷烃的混合物可获得更具活性的催化剂, 所以可降低助催化剂用量, 从而可降低成品材料中的氯总含量。

实施例 3

将 424g 硅石 (Davison 硅石 955, 于 600℃ 活化) 加入 1.31 戊烷中制成淤浆。将 629ml 10.7% TEA 溶液分批加入戊烷淤浆中并让其反应 1h。催化剂于惰性条件下 (氮气中) 制成。向批淤浆中加入 12.4ml 三氯化钒并让其于室温下反应 50min。然后将 181g 粉状六氯乙烷加入催化剂于戊烷中形成的淤浆中。六氯乙烷量相当于助催化剂和钒之 mol 比为 6:1。将温度提高到

45℃. 混合物搅拌 1h. 催化剂然后于 45℃ 让氮气穿流而进行干燥, 从而得到干性粉状催化剂. 所得催化剂然后即可用于乙烯聚合.

聚合在试验反应器中的气相内进行. 反应器温度为 90.0℃. 加入反应器的气体混合物的温度为 88℃. 反应器内总压为 12.6bars. 聚合过程中氢和乙烯之 mol 比为 0.072. 没有采用共单体. 聚乙烯特性如下:

$$MI_{21} = 9.2$$

$$MFR_{21} / 5 = 22.2$$

$$\text{密度} = 956.2 \text{ kg} / \text{m}^3$$

$$\text{灰分含量} = 988 \text{ ppm}$$

粒径分布	目	%
	>10	0.2
	>20	18.3
	>40	52.2
	>60	22.1
	>120	7.0
	>200	0.6
	<200	0.6

$$\text{平均粒径} = 0.68 \text{ mm}$$

$$\text{堆积密度} = 438 \text{ kg} / \text{m}^3$$

实施例 4

将 673g 硅石 (Davison 硅石 955, 于 600℃ 活化) 加入 2.01 戊烷中制成淤浆. 将 972ml 11.2% TEA 溶液分批加入戊烷淤浆中并让其反应 1h. 催化剂在惰性条件下 (氮气中) 制成.

向此淤浆中加 21.6ml 三氯氧化钒并让其于室温下反应 50min. 三氯氧化钒用量相当于 0.33mmol/g 硅石. 催化剂然后于 45℃ 让氮气穿流干燥, 从而得到干性粉状催化剂.

在搅拌催化剂条件下滴加入 270ml 五氯乙烷并与催化剂混合直至所有五氯乙烷均被催化剂吸收为止. 五氯乙烷用量相当于与钒的 mol 比为 10:1. 之后再于搅拌催化剂条件下滴加入 159g 氯仿并与催化剂混合直至所有氯仿均被催化剂吸收为止. 氯仿用量相当于与钒的 mol 比为 6:1. 所得催化剂组合物然后用于乙烯聚合.

聚合在试验反应器中的气相内进行. 反应器温度为 90.0℃. 加入反应器的反应混合物的温度为 85℃. 反应器内的总压为 18bars. 聚合过程中氢

和乙烯之 mol 比为 0.153. 而已烯和乙烯之 mol 比为 0.026. 聚乙烯特性如下:

$$MI_{21} = 90.0$$

$$MFR_{21} / 5 = 114$$

$$\text{密度} = 947.8 \text{ kg} / \text{m}^3$$

粒径分布	目	%
	>10	0.2
	>20	10.0
	>40	61.4
	>60	18.7
	>120	9.0
	>200	0.6
	<200	0.0

$$\text{堆积密度} = 403 \text{ kg} / \text{m}^3$$

实施例 5

将 710g 硅石 (Davison 硅石 955, 于 600℃ 活化) 加入 2.51 戊烷中制成淤浆. 将 1037ml 11.2% TEA 溶液分批加入戊烷淤浆中并让其反应 1h. 催化剂在惰性条件下 (氮气中) 制成. 向此淤浆中加入 22.8ml 三氯氧化钒并让其于室温下反应 50min. 然后于搅拌条件下向催化剂中滴加入溶于 2400ml 戊烷中的 601g 七氯丙烷. 七氯丙烷的这一用量相当于助催化剂与钒的 mol 比为 9:1. 催化剂然后于 45℃ 让氮气穿流而干燥, 从而得到干性粉状催化剂. 所得催化剂组合物然后即可用于乙烯聚合.

聚合在试验反应器中的气相内进行. 反应器温度为 93.3℃. 送入反应器的循环气温度为 88℃. 反应器内总压为 17.8bars. 聚合过程中氢与乙烯之 mol 比为 0.034. 而丁烯与乙烯之 mol 比为 0.020. 聚乙烯特性如下:

表见文后

11

12

MI21 = 8.9

MFR21 / 5 = 24.8

密度 = 944.0 kg / m³

灰分含量 = 315 ppm

平均粒径	目	%
	>10	0.2
	>20	28.0
	>40	53.2
	>60	10.1
	>120	7.3
	>200	0.8
	<200	0.4

平均粒径 = 0.79 mm

堆积密度 = 425 kg / m³