



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101522782 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 28

(21) 申请号 200780036648. 2

(22) 申请日 2007. 07. 20

(30) 优先权数据

06118457. 8 2006. 08. 04 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 03. 31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/057539 2007. 07. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02008/015113 EN 2008. 02. 07

(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·戈沃尼 M·科维兹 G·彭佐  
A·查罗奇 A·德卢西亚

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

代理人 林毅斌 韦欣华

(51) Int. Cl.

C08F 210/06(2006. 01)

C08F 297/08(2006. 01)

C08F 2/34(2006. 01)

C08L 23/10(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1279699 A1, 2003. 01. 29, 全文.

EP 0640649 A1, 1995. 03. 01, 全文.

WO 9221706 A1, 1992. 12. 10, 全文.

CN 1047302 A, 1990. 11. 28, 全文.

CN 1275139 A, 2000. 11. 29, 全文.

审查员 刘伟

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 1 页

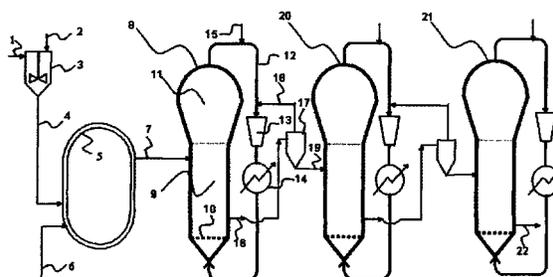
(54) 发明名称

制备多相丙烯共聚物的气相方法

(57) 摘要

一种在聚合催化剂存在下在串联的两个或更多个气相反应器中制备多相丙烯共聚物的聚合方法, 所述聚合催化剂包括基于在卤化镁上负载的钛化合物的催化组分, 所述方法包括以下步骤: 在 5°C 至 30°C 温度并以丙烯/(催化组分) 重量比为 0 至 2.0 使所述催化组分与有机铝化合物接触; 使自 A) 的催化剂与丙烯任选在惰性烃溶剂存在下预聚; 使丙烯任选与小于 15% 重量的另一种  $\alpha$ - 烯烃共聚单体聚合, 以制备半结晶聚合物组分; 使两种或更多种  $C_2-C_{10}$   $\alpha$ - 烯烃共聚单体连续共聚, 以制备在二甲苯中溶解度高于 15% 重量的一种或多种烯烃共聚物; 所述方法的特征在于将步骤 C) 的半结晶组分的堆积密度调节到低于 0.40g/cm<sup>3</sup> 的值。

CN 101522782 B



1. 一种在聚合催化剂存在下在串联的两个或更多个气相反应器中制备多相丙烯共聚物的聚合方法,所述聚合催化剂包括基于在卤化镁上负载的钛化合物的催化组分,所述方法包括以下步骤:

A) 任选在丙烯存在下,在 5°C 至 30°C 温度并以丙烯/(催化组分)重量比为 0 至 2.0 使所述催化组分与有机铝化合物和任选的外给体化合物接触;

B) 使自 A) 的催化剂与丙烯任选在惰性烃溶剂存在下预聚;

C) 使丙烯任选与小于 15% 重量的另一种  $\alpha$ - 烯烃共聚单体聚合,以制备半结晶聚合物组分;

D) 使两种或更多种  $C_2$ - $C_{10}$   $\alpha$ - 烯烃共聚单体连续共聚,以制备在 25°C 二甲苯中溶解度高于 15% 重量的一种或多种烯烃共聚物;

所述方法的特征在于通过以下方法将步骤 C) 的半结晶组分的注入堆积密度调节到低于 0.40g/cm<sup>3</sup> 的值,所述注入堆积密度根据 DIN-53194 测量,使得所述半结晶基质的堆积密度通过以下方法降低:

在步骤 A) 提高温度,

在步骤 A) 降低所述丙烯/(催化组分)重量比,或

在步骤 B) 降低(烃溶剂)/丙烯比率。

2. 权利要求 1 的方法,其中将所述半结晶组分的堆积密度调节到 0.25g/cm<sup>3</sup> 至 0.35g/cm<sup>3</sup>。

3. 权利要求 1 的方法,其中在步骤 B) 的(烃溶剂)/丙烯重量比为 0 至 7.0。

4. 权利要求 1 的方法,其中在步骤 A) 的温度为 10 至 25°C。

5. 权利要求 1 的方法,其中在步骤 A) 的丙烯/(催化组分)比率为 0.5 至 1.3。

6. 权利要求 1 的方法,其中在步骤 A) 中所述外电子给体选自醇、二醇、酯、酮、胺、酰胺、腈、烷氧基硅烷和醚。

7. 权利要求 1 的方法,其中步骤 B) 在一个回路反应器或一序列两个回路反应器中进行。

8. 权利要求 1 的方法,其中步骤 b) 的惰性烃溶剂为丙烷。

9. 权利要求 1 的方法,其中在步骤 b) 的温度为 10 至 40°C。

10. 权利要求 1 的方法,其中步骤 C) 和 D) 在一序列两个或更多个流化床反应器中进行。

11. 权利要求 1 的方法,其中步骤 C) 的半结晶聚丙烯组分在环境温度二甲苯中的溶解度低于 10% 重量。

12. 权利要求 1 的方法,其中所述在步骤 D) 中在 25°C 二甲苯中的溶解度高于 15% 重量的烯烃共聚物选自:

乙烯/丙烯、乙烯/1-丁烯、乙烯/1-己烯的共聚物;

丙烯/1-丁烯、丙烯/1-己烯的共聚物;

乙烯、丙烯和  $C_4$ - $C_{12}$   $\alpha$ - 烯烃的三元共聚物。

## 制备多相丙烯共聚物的气相方法

[0001] 本发明涉及丙烯气相聚合的方法和装置,具体涉及制备多相丙烯共聚物的气相聚合方法。得到的丙烯共聚物特别适合制造具有宽范围有用特性(如冲击强度、透明度、光泽、硬挺度、收缩等)的物品。

[0002] 已知结晶丙烯聚合物表现不良抗冲击性(弹性)和柔韧性性质。然而,通过非晶乙烯-丙烯共聚物与结晶丙烯均聚物共混,得到称为“多相丙烯共聚物”的聚烯烃共混物,可显著改善这些性质。

[0003] 制备此类聚烯烃共混物的方法包括在挤出机或捏和机中通过熔融挤出均匀混合单独的聚合物组分。根据此技术,共混物的单独聚合物组分分别获得,并作为聚合物粉末从聚合反应器排出。然后将固体聚合物颗粒送到挤出机或捏和机,在此将它们加热并熔融,以有利于它们在挤出机或捏和机内物理混合。当然,为了得到所需的聚合物共混物,使第一聚合物组分与第二组分相互分散需要强烈和高能混合作用。这种技术的缺点是,由于通常待混合的单独聚合物组分的熔体粘度显著不同,因此以均匀方式混合两种组分特别困难。另外,一般在相混合期间需要的高温可能使聚合物组分之一降解。

[0004] 制备多相丙烯共聚物的一种供选方法称为“聚合物原位共混”,此方法能够避免与物理共混相关的缺点。根据此技术,在第一聚合反应器中制备半结晶组分(丙烯均聚物),然后将得到的聚合物颗粒转移到连续聚合反应器,在其中生成弹性体组分(例如,丙烯-乙烯共聚物),因此在串联布置的两个或更多个反应器中通过序列聚合制备聚合物共混物。因此,在聚合阶段期间,在聚合物颗粒内发生不同摩尔质量分布和/或化学组成的聚合物组分的混合。这种多级聚合过程也可通过在各聚合反应器中加入不同的催化系统来操作。

[0005] 通过调整串联聚合反应器序列中的方法条件,也可制备宽范围的多相丙烯共聚物及不同浓度的半结晶组分和非晶组分。实际上,就催化剂、压力、温度、共聚单体的量和分子量调节剂而言,各反应器可在不同的聚合条件工作。

[0006] EP 541760 的公开内容涉及在高活性催化剂存在下烯烃气相聚合的方法,所述催化剂包括在卤化镁上负载的钛化合物。也可在最多 3 克/克固体催化剂组分量的烯烃单体存在下进行 Ziegler-Natta 催化剂组分的预接触步骤。在预聚处理后,将催化剂加到一序列一个或多个气相反应器,聚合在相对于气体总量 20-90% 摩尔浓度的  $C_3-C_5$  烷烃存在下进行,用丙烷作为优选的烷烃。催化剂组分预接触、预聚处理和和气相中如上所示摩尔浓度烷烃的存在允许严格控制气相聚合过程和高流动性球形颗粒形式的乙烯和丙烯聚合物的制备,并防止在气相反应器内生成大的聚集体(大块)。

[0007] EP 640 649 公开一种制备具有弯曲模量和冲击强度良好平衡的聚烯烃组合物的方法,所述组合物包含:

[0008] A) 30-60% 丙烯均聚物或共聚物,所述均聚物或共聚物在环境温度溶于二甲苯的百分率低于 5%;

[0009] B) 14-30% 由丙烯与乙烯的共聚物组成的部分,所述部分在环境温度溶于二甲苯的百分率为 60 至 99%;

[0010] C) 10-25% 的乙烯与 10% 至 30% 量的  $C_3-C_8 \alpha$ -烯烃的共聚物,所述共聚物在环境

温度溶于二甲苯的百分率为 10 至 50%；

[0011] D) 5-45% 具有 0.1 至 5.0  $\mu\text{m}$  平均粒径的颗粒形式的矿物填料。

[0012] 根据工作实施例, Ziegler-Natta 催化剂组分、三乙基铝 (TEAL) 活化剂和二环戊基 - 二甲氧基硅烷电子给体在 0°C 预接触几分钟。然后使催化剂在含液体丙烯的反应器中预聚, 接着将得到的预聚物引入第一聚合反应器。聚合在聚合物和来自前述阶段的催化剂存在下在一序列三个气相反应器 (分别用于制备上述聚合物组分 A)、B) 和 C)) 中连续进行。矿物填料 D) 通过共混连续加入。

[0013] WO 00/26295 涉及具有满意机械特性和光学特性 (如低光泽值) 的聚烯烃组合物, 所述组合物包含 (% 重量) :

[0014] A) 40 至 60% 宽分子量分布的丙烯聚合物, 所述丙烯聚合物具有 5 至 15 的多分散指数和 80 至 200g/10min 的熔体流速 (MFR) ;

[0015] B) 40 至 60% 二甲苯部分可溶的烯烃聚合物橡胶, 聚合物橡胶包含至少 65% 重量乙烯。

[0016] 组分 A) 为结晶丙烯均聚物或具有 0.5 至 1.5% 重量乙烯含量的乙烯 / 丙烯共聚物。在与三乙基铝 (TEAL) 活化剂和二环戊基 - 二甲氧基硅烷电子给体预接触后, 在含液体丙烯的反应器中使催化剂预聚。然后将预聚物引入第一气相反应器, 以制备具有低 MFR 的丙烯均聚物, 同时在第二气相反应器中制备具有高 MFR 的均聚物。最后乙烯与丙烯在第三反应器中共聚, 以制备组分 B)。

[0017] 在以制备具有相关量橡胶相的多相共聚物为目的的气相聚合中, 一个重要的物理参数是半结晶组分的孔隙率, 半结晶组分一般用术语“基质”表示, 并且在第一气相反应器中制备。实际上, 基质的孔隙率越高, 能够在第一聚合步骤形成的聚合物颗粒内结合的弹性体组分的量越高。另一方面, 如果基质的孔隙性差, 则在颗粒表面上存在过量橡胶部分显著增加聚合物颗粒的粘性, 因此在橡胶部分制备过程中在连续颗粒之间发生附聚现象。聚合物也可能粘着到聚合装置的壁上, 或者堵塞出料线, 因此必须中断聚合过程。

[0018] 聚合物孔隙率的重要宏观量度由聚合物堆积密度给出。堆积密度或视密度为每单位体积物质 (包括所关注物质固有的空隙) 的质量, 低堆积密度值表示聚合物粉末孔隙率高。

[0019] 以上引用现有技术专利的公开内容和工作实施例未能教授使第一聚合步骤中制备的半结晶基质堆积密度最小化的操作条件。

[0020] 因此, 能够在不使第一聚合步骤的聚合条件产生显著变化下调节半结晶基质的堆积密度非常合乎需要。

[0021] 申请人已意外地发现, 在催化剂组分预接触和预聚步骤中适当选择操作条件直接影响在第一反应器中制备的半结晶基质的堆积密度, 因此可将所述基质的孔隙度调节到目标值。

[0022] 因此, 本发明的第一个目的是提供一种在聚合催化剂存在下在串联的两个或更多个气相反应器中制备多相丙烯共聚物的聚合方法, 所述聚合催化剂包括基于在卤化镁上负载的钛化合物的催化组分, 所述方法包括以下步骤:

[0023] (A) 任选在丙烯存在下, 在 5°C 至 30°C 温度并以丙烯 / (催化组分) 重量比为 0 至 2.0 使所述催化组分与有机铝化合物和外给体化合物接触;

[0024] (B) 使自 A) 的催化剂与丙烯任选在惰性烃溶剂存在下预聚；

[0025] (C) 使丙烯任选与小于 15% 重量的另一种  $\alpha$ - 烯烃共聚单体聚合, 以制备半结晶聚合物组分；

[0026] (D) 使两种或更多种  $C_2$ - $C_{10}$   $\alpha$ - 烯烃共聚单体连续共聚, 以制备在二甲苯中溶解度高于 15% 重量的一种或多种烯烃共聚物；

[0027] 所述方法的特征在于将步骤 C) 的半结晶组分的堆积密度调节到低于  $0.40\text{g}/\text{cm}^3$  的值。

[0028] 本发明的方法允许从步骤 C) 得到基于聚丙烯的半结晶均聚物或无规共聚物, 而在步骤 D) 制备一种或多种非晶橡胶状共聚物。具体地讲, 从聚合反应器序列得到的最终混合物包含在步骤 D) 产生、均匀混合并分散到在聚合步骤 C) 制备的半结晶基质的一种或多种橡胶部分。

[0029] 本发明的主要优点是, 在聚合步骤 C) 得到的半结晶组分的堆积密度可调节到低于  $0.40\text{g}/\text{cm}^3$  的目标值, 优选为  $0.25\text{g}/\text{cm}^3$  至  $0.35\text{g}/\text{cm}^3$ , 而不需在聚合步骤 C) 对操作条件做任何修改。如上解释, 半结晶基质的堆积密度越低, 能够在基质的聚合物颗粒内结合的橡胶相的量越高, 因此, 可通过本发明的方法得到具有不同橡胶部分含量和宽范围最终特性的多相共聚物。

[0030] 申请人进行广泛研究的结果证明, 可根据以下指导原则调节在步骤 C) 制备的基质的堆积密度：

[0031] (1) 可通过在预接触步骤 A) 升高温度降低半结晶基质的堆积密度；

[0032] (2) 可通过在预接触步骤 A) 降低丙烯 / (催化组分) 重量比降低半结晶基质的堆积密度。

[0033] 另外观察到, 当在惰性烃溶剂 (如烷烃) 存在下进行催化剂的预聚时, 步骤 B) 中的丙烯 / 烷烃比率也对基质 C) 的堆积密度具有不可忽略的作用, 可通过降低步骤 B) 中的烷烃 / 丙烯比率降低堆积密度。

[0034] 本发明的聚合过程在 Ziegler-Natta 催化剂系统存在下进行。此类型聚合催化剂包括基于在卤化镁上负载的钛化合物的固体催化组分。

[0035] 优选的钛化合物为式  $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{X}_{y-n}$  的化合物, 其中  $n$  为 0 至  $y$ ,  $y$  为钛的化合价,  $X$  为卤素,  $R$  为具有 1-10 个碳原子的烷基或 COR 基团。其中具有至少一个 Ti- 卤素键的钛化合物特别优选, 如四卤化钛或钛卤醇盐。优选的具体钛化合物为  $\text{TiCl}_3$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_3\text{Cl}$ 。

[0036] 制备多相丙烯共聚物所用的特别适合的 Ziegler-Natta 催化剂为其中钛化合物与内电子给体化合物一起负载于  $\text{MgCl}_2$  上的那些催化剂。在内电子给体化合物中, 选自酯、醚、胺和酮的那些化合物是优选的。内电子给体的特别优选的实例为多元羧酸的烷基酯、环烷基酯和芳基酯, 如邻苯二甲酸酯和琥珀酸酯和醚, 如 EP-A 45977 所述。优选的电子给体包括单或二取代的邻苯二甲酸酯, 其中取代基为线形或支化的  $C_1$ - $C_{10}$  烷基、 $C_3$ - $C_8$  环烷基或芳基, 例如邻苯二甲酸二异丁酯、二正丁酯和二正辛酯。

[0037] 已发现, 为了制备具有所需堆积密度的步骤 (C) 的半结晶组分, 优选利用 EP 395083 所述类型的 ZN 催化剂。具有具体形态学特性的这些催化剂组分从氯化镁与醇的加合物获得, 一般包含 3 摩尔醇 / 摩尔  $\text{MgCl}_2$ , 催化剂组分的制法是, 使熔融态加合物在与熔融

加合物不溶混的惰性烃液体中乳化,然后极快冷却乳液,以使加合物以球形颗粒形式固化。然后利用从 50°C 增加到 130°C 温度的加热循环使得到的颗粒经过部分脱醇,直到醇含量从 3 摩尔降低到约 0.5-1.5 摩尔 / 摩尔  $MgCl_2$ 。

[0038] 然后在 80°C 至 135°C 温度使如此得到的加合物与  $TiCl_4$  反应一次或多次,至少一次在上述内电子给体化合物存在下。然后用庚烷或己烷洗涤得到的固体,随后干燥。由此方法得到的催化剂组分一般具有以下特性:

[0039] - 球形或球状形态;

[0040] - 表面积最高  $100m^2/g$ ;

[0041] - 孔隙率(氮)为 0.2 至  $0.4cm^3/g$ ;

[0042] - 排除大孔(直径  $> 10000 \text{ \AA}$  的孔)的孔隙率(Hg)为 0.5 至  $1cm^3/g$ 。

[0043] 预接触 - 步骤 A)

[0044] 根据本发明,以上固体催化组分与作为助催化剂的有机铝化合物和外给体化合物预接触 4 至 30 分钟。

[0045] 温度可以为 5 至 30°C,优选 10 至 25°C,而丙烯/(催化组分)比率为 0 至 2.0,优选 0.5 至 1.3。

[0046] 优选的有机铝化合物为烷基铝化合物。烷基铝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。也可使用卤化烷基铝、氢化烷基铝或倍半氯化烷基铝,如  $AlEt_2Cl$  和  $Al_2Et_3Cl_3$ ,任选与所述三烷基铝化合物混合。

[0047] 为了从聚合步骤 C) 得到全同立构丙烯(共聚)聚合物,除了在固体催化组分中存在的电子给体外,合理在 A) 步骤将外电子给体(ED) 加到烷基铝助催化剂。这些外电子给体可选自醇、二醇、酯、酮、胺、酰胺、腈、烷氧基硅烷和醚。

[0048] 除了高聚合活性外,以上催化剂系统还显示优良的形态学特性,这些特性使它们特别适用于本发明的气相聚合方法。

[0049] 预聚 - 步骤 B)

[0050] 预聚处理一般在任何类型的反应器在液体介质中进行。因此,可用连续搅拌釜反应器(CSTR)及回路反应器使烯烃单体与聚合催化剂系统接触。然而预聚优选在一个回路反应器或一序列两个回路反应器中进行。

[0051] 步骤 B) 的液体介质包括液体丙烯,任选与惰性烃溶剂使用,(烃溶剂)/丙烯重量比可以为 0 至 7.0,优选 0.4 至 2.5。所述烃溶剂可以为芳族化合物,如甲苯,或者为脂族化合物,如丙烷、己烷、庚烷、异丁烷、环己烷和 2,2,4-三甲基戊烷。

[0052] 优选使用烷烃作为烃溶剂,优点是给出对步骤 C) 基质的堆积密度具有一定影响的另外的工艺参数(烷烃/丙烯比率)。

[0053] 预聚步骤 b) 优选在没有任何分子量调节剂(如氢)存在下进行。或者,在某些情况下,可将氢送入预聚反应器,因此将从步骤 b) 得到的预聚物的特性粘度调节到 0.2 至  $6.0dl/g$ 。

[0054] 本发明的在步骤 b) 的平均停留时间为预聚反应器的体积与从所述反应器排出的聚合物浆料的体积速率之比。该参数一般为 20 至 150 分钟,优选 30 至 80 分钟。

[0055] 在步骤 b) 的操作温度一般为 10 至 40°C,优选范围为 20 至 30°C。预聚的催化剂系统的聚合度一般为 50 至 400 克/克固体催化组分,优选 100 至 300 克/克固体催化剂

组分。然后使包含预聚催化剂系统的聚合物浆料从预聚反应器排出,并连续加到聚合步骤 C)。

[0056] 聚合步骤 C)

[0057] 本发明的聚合步骤 C) 和 D) 在气相反应器中进行,优选在一序列两个或更多个流化床反应器中进行。

[0058] 在步骤 C) 的流化床反应器中使丙烯聚合,以得到半结晶基质。将包含丙烯、任选的共聚单体、作为分子量调节剂的氢和惰性气体的气体混合物送到气相反应器。也可将限量级的烯烃共聚单体加到步骤 C),其条件为得到的半结晶聚丙烯组分在环境温度二甲苯中的溶解度低于 10%重量,优选低于 6%重量;在半结晶基质中结合的共聚单体的总量应小于 10%重量,优选小于 5%重量。优选的共聚单体为乙烯、1-己烯、1-辛烯。

[0059] 操作温度选择在 50 至 120°C,优选 60 至 85°C,而操作压力为 1.0 至 3.0MPa,优选 1.4 至 2.5MPa。

[0060] 氢/丙烯摩尔比率一般为 0.0002 至 0.7,丙烯单体为反应器中存在的气体总体积的 10%至 100%,优选 30 至 70%体积。若有的话,进料混合物的其余部分包含惰性气体和一种或多种  $\alpha$ -烯烃共聚单体。用于扩散聚合反应产生的热量的惰性气体适合选自氮或优选饱和轻质烃,最优选一种为丙烷。

[0061] 惰性气体也用于调节总聚合过程中的产量分成 (production split),即在步骤 C) 和 D) 的序列串联气相反应器中。实际上,在步骤 C) 和 D) 中所用惰性气体相应量显著影响在这些聚合步骤中取得的产量分成。来自步骤 C) 的半结晶基质代表总体过程中制备的多相共聚物的 15 至 90%重量,更通常 20 至 60%重量。

[0062] 聚合步骤 D)

[0063] 将从聚合步骤 C) 排出的半结晶基质和夹带气体转移到聚合步骤 D)。为了防止第一反应器排出的气体混合物进入步骤 D) 的气相反应器,一般使聚合物粉末通过固体/气体分离步骤。然后使气体混合物分离并循环回到第一聚合反应器,同时将聚合物颗粒加到聚合步骤 D)。

[0064] 步骤 D) 在一个或多个气相反应器(优选流化床反应器)中进行,以制备在环境温度部分溶于二甲苯高于 15%重量(优选 40 至 95%重量)的一种或多种烯烃共聚物。所述塑性体或弹性体共聚物可选自:

[0065] - 乙烯/丙烯、乙烯/1-丁烯、乙烯/1-己烯的共聚物;

[0066] - 丙烯/1-丁烯、丙烯/1-己烯的共聚物;

[0067] - 乙烯、丙烯和  $C_4-C_{12}$   $\alpha$ -烯烃的三元共聚物。

[0068] 优选在本发明的步骤 D) 中制备乙烯与丙烯和/或 1-丁烯的共聚物。

[0069] 根据本发明的第一个优选实施方案,聚合步骤 D) 由其中制备乙烯与丙烯和/或 1-丁烯的共聚物的单一流化床反应器组成,所述共聚物包含 10 至 80%重量乙烯。

[0070] 根据本发明的一个供选的优选实施方案,聚合步骤 D) 包括一序列两个流化床反应器,以便能够制备具有不同乙烯/共聚单体组成的两种不同的乙烯共聚物。

[0071] 从聚合步骤 D) 排出的最终多相共聚物为在步骤 C) 和步骤 D) 的反应器中序列聚合衍生的聚合物。在步骤 D) 的聚合反应器中建立不同的乙烯浓度时,本发明的方法允许较强非晶弹性体组分与较弱非晶的弹性体组分键合,同时使两种弹性体组分有效分散进入在

第一聚合步骤 C) 中产生的结晶基质。

[0072] 根据在以上限定的步骤 A) 至 D) 选择的操作条件, 由于所要求保护方法的高通用性, 由本发明方法得到的多相丙烯共聚物可广泛应用。主要优点在以下领域取得:

[0073] - 由于流动性、软度、焊接性的最佳平衡, 可用于屋顶 / 土工用膜 / 沥青;

[0074] - 由于硬挺度、冲击强度、收缩、流动性的最佳平衡, 可用于机动车;

[0075] - 由于流动性、冲击强度、硬挺度、透明度的最佳平衡, 可用于注射模塑。

[0076] 现在参考图 1 详细描述本发明, 图 1 为本发明的说明而不限制本发明的范围。

[0077] 根据图 1 所示的实施方案, 预接触步骤 A) 在连续搅拌釜中进行, 而催化剂系统的预聚 (步骤 b) 在液相回路反应器中进行。聚合步骤 C) 和 D) 在一序列三个串联的气相反应器中进行。

[0078] 任选在丙烯存在下, 将固体催化剂组分 1、含助催化剂的流 2 和外给体化合物与稀释剂 (如丙烷) 一起送到预接触容器 3。这些组分根据以上对步骤 A) 所述的操作条件在容器 3 中接触。

[0079] 得到的催化剂系统通过线 4 连续加到回路预聚反应器, 同时将液体丙烯任选与烷烃 (如丙烷) 一起通过线 6 加到回路反应器 5。

[0080] 从回路反应器 5 排出的预聚催化剂系统通过线 7 加到第一流化床反应器 8, 在其中制备根据本发明方法的半结晶聚合物组分。

[0081] 图 1 的流化床反应器 8 包括生长聚合物颗粒的流化床 9、流化板 10 和减速区域 11。与反应器的流化床部分直径相比, 减速区域 11 一般具有增加的直径。离开减速区域 11 顶部的气流通过循环线 12 转移到压缩机 13, 然后转移到热交换器 14。循环线 12 装配有线 15, 用于送入丙烯、氢、惰性气体和任选的共聚单体。通过热交换器 14 的气流经过冷却, 然后送到流化床反应器 8 的底部。以此方式, 向上流动的气体连续保持聚合物颗粒床处于流化条件。

[0082] 为了避免出自第一聚合反应器的气体混合物进入步骤 D) 的反应器, 将在步骤 C) 得到的聚合物从流化床 9 的下部排出, 并通过线 16 送到固体 / 气体分离器 17。将所述气体混合物通过线 18 送回到循环线 12, 同时将分离的聚合物通过线 19 送到步骤 D) 的第一流化床反应器 20。

[0083] 根据图 1 所给的实施方案, 聚合步骤 D) 在此序列流化床反应器 20 和 21 中进行, 可用此序列制备具有不同乙烯含量的两种不同的橡胶部分。反应器 20 和 21 具有与第一流化床反应器 8 相关解释的相同结构布置。由此, 将通过本发明方法得到的多相丙烯共聚物通过出料线 22 从最后的流化床反应器 21 取出。

[0084] 以下实施例进一步说明本发明而不限制其范围。

[0085] 实施例

[0086] 表征

[0087] 注入堆积密度 (PBD) [g/cm<sup>3</sup>]: 根据 DIN-53194 测定

[0088] 熔体指数 L (MIL) [dg/min]: 根据 ISO 1133 测定

[0089] 弯曲弹性模量 (MEF) [MPa]: 根据 ISO 178 测定

[0090] IZOD, 23°C [kJ/m<sup>2</sup>]: 根据 ISO 180 测定

[0091] 肖氏硬度 D [°]: 根据 ISO 2039 测定

[0092] 光泽 60° [%]： 根据 ASTM D523 测定

[0093] 溶解度指数 (XS) [%重量]

[0094] 用以下方法测定聚丙烯均聚物或共聚物在 25°C 溶于邻二甲苯的百分率。

[0095] 将称量量的样品溶于 135°C 邻二甲苯, 使溶液在控制条件下冷却, 并保持在 25°C, 以便不溶物质沉淀。然后将沉淀过滤, 在过滤后使过滤溶液的等分部分蒸发, 并称量 (总可溶物)。

[0096] 二甲苯可溶部分的特性粘度 (IVXS) [dl/g]

[0097] 特性粘度为溶液中聚物流体力学体积的函数, 就已知结构的线型聚合物而言与分子量有关。对在 135°C 溶于四氢萘的称量量的聚合物样品进行试验。此稀释溶液的流动时间在 135°C 保持的适合粘度计中测量。

[0098] 实施例 1-3

[0099] 一般聚合条件

[0100] 聚合通过工艺设备连续进行, 所述工艺设备包括:

[0101] - 用于催化剂组分预接触的 1.5 升容器;

[0102] - 具有 80 升体积的回路预聚反应器;

[0103] - 一序列两个串联流化床反应器, 分别具有 1.5m<sup>3</sup> 体积。

[0104] 实施例 1

[0105] 预接触 - 步骤 A)

[0106] 用 Ziegler-Natta 催化剂系统作为聚合催化剂, 所述催化剂系统包含:

[0107] - 用 EP 395 083, 实施例 3 所述的方法制备的钛固体催化剂组分, 据此用邻苯二甲酸二异丁酯作为内给体化合物。此组分的 Hg 孔隙率为 0.66cm<sup>3</sup>/g;

[0108] - 三乙基铝 (TEAL), 作为助催化剂;

[0109] - 二环戊基二甲氧基硅烷 (DCPMS), 作为外给体。

[0110] 将以上固体催化剂组分 (以下称为 "sol. cat. ") 送至预接触容器, TEAL/sol. cat 重量比为 5, TEAL/DCPMS 的重量比为 5。

[0111] 同样将丙烯以丙烯 /sol. cat 为 1.0 的重量比引入预接触容器。使以上组分在 25°C 温度预接触 10 分钟。

[0112] 预聚 - 步骤 B)

[0113] 将从预接触容器抽出的催化剂系统与丙烯和丙烷的液体流一起连续送到预聚回路反应器。在回路反应器中预聚在 20°C 温度和 30 分钟停留时间以 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 比率为 1.28 操作。预聚产率为约 200 克 / 克固体催化剂组分。

[0114] 使聚丙烯浆料连续从回路反应器排出, 并加到第一流化床反应器, 以进行本发明的聚合步骤 C)。

[0115] 表 1 显示在预接触步骤和预聚步骤的操作参数, 可根据本发明给出的教授调节在聚合步骤 C) 制备的半结晶基质的注入堆积密度 (PBD)。

[0116] 聚合 - 步骤 C)

[0117] 在第一气相反应器中, 用 H<sub>2</sub> 作为分子量调节剂并且在作为惰性稀释剂的丙烷存在下使丙烯聚合。不向此反应器加共聚单体。将补充的丙烷、丙烯和作为分子量调节剂的氢送到此反应器。聚合在 80°C 温度和 2.0MPa 压力进行。

[0118] 流化床反应器中气相的组成以及第一反应器的产量分成(%重量)和所得半结晶基质的一些特性在表 1 中列出。可从表 1 看到,聚丙烯树脂的注入堆积密度为  $0.322\text{g}/\text{cm}^3$ ,在二甲苯中溶解的部分为 2.3%重量。第一聚合反应器的分成为 60%重量。

[0119] 将得到的半结晶从第一反应器连续排出,通过气体/固体分离器从丙烯和丙烷分离,然后引入第二流化床反应器。

[0120] 聚合 - 步骤 D)

[0121] 根据表 2 所示操作条件在第二流化床反应器中制备乙烯/丙烯共聚物。在步骤 D) 得到的橡胶状共聚物的特征是在二甲苯中溶解度为 68%重量。

[0122] 将从以上序列聚合得到的多相丙烯共聚物从第二气相反应器连续排出。

[0123] 在表 3 中显示此多相共聚物的一些结构特性(MIL、XS、IVXS、 $\text{C}_2\text{H}_4$  含量)和一些机械特性(IZOD、弯曲模量)。机械特性的最佳平衡使此多相共聚物适合用于制造机动车领域的物品。

[0124] 实施例 2

[0125] 预接触 - 步骤 A)

[0126] 用实施例 1 的相同 Ziegler-Natta 催化剂系统作为聚合催化剂。以丙烯/sol. cat 重量比为 1.0 将催化剂组分与丙烯一起引入预接触容器。使以上组分在  $15^\circ\text{C}$  温度预接触 10 分钟。

[0127] 预聚 - 步骤 B)

[0128] 将从预接触容器抽出的催化剂系统与丙烯和丙烷的液体流一起连续送到预聚回路反应器。如表 1 所示,利用实施例 1 的相同操作条件( $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$  比率、温度、停留时间)进行预聚反应。

[0129] 使聚丙烯浆料连续从回路反应器排出,并加到第一流化床反应器,以进行本发明的聚合步骤 C)。

[0130] 聚合 - 步骤 C)

[0131] 在第一气相反应器中,用  $\text{H}_2$  作为分子量调节剂并且在作为惰性稀释剂的丙烷存在下使丙烯聚合。不向此反应器加共聚单体。将补充的丙烷、丙烯和作为分子量调节剂的氢送到此反应器。聚合在  $80^\circ\text{C}$  温度和 2.0MPa 压力进行。

[0132] 流化床反应器中气相的组成以及产量分成(%重量)和所得半结晶基质的一些特性在表 1 中列出。可从表 1 看到,聚丙烯树脂的注入堆积密度为  $0.340\text{g}/\text{cm}^3$ ,在二甲苯中溶解的部分为 2.0%重量。第一聚合反应器的分成为 70%重量。

[0133] 与实施例 1 比较表明,在步骤 A) 和 B) 中其他条件相同下,在步骤 A) 中温度降低导致在步骤 C) 中制备的半结晶基质的注入堆积密度增加。

[0134] 将得到的半结晶基质从第一反应器连续排出,通过气体/固体分离器从丙烯和丙烷分离,然后引入第二流化床反应器。

[0135] 聚合 - 步骤 D)

[0136] 根据表 2 所示操作条件在第二流化床反应器中制备乙烯/丙烯共聚物。在步骤 D) 制备的橡胶状共聚物的特征是在二甲苯中溶解度为 80%重量。

[0137] 将从以上序列聚合得到的多相丙烯共聚物从第二气相反应器连续排出。

[0138] 在表 3 中显示此多相共聚物的一些结构特性(MIL、XS、IVXS、 $\text{C}_2\text{H}_4$  含量)和一些物

理特性 (IZOD、弯曲模量、收缩)。

[0139] 最佳收缩值和 IZOD/ 弯曲模量的平衡使此多相共聚物适合用于制造机动车领域的缓冲器。

[0140] 实施例 3

[0141] 预接触 - 步骤 A)

[0142] 用实施例 1 的相同 Ziegler-Natta 催化剂系统作为聚合催化剂。以丙烯 /sol. cat 重量比为 0.5 将催化剂组分与丙烯一起引入预接触容器。使以上组分在 25°C 温度预接触 10 分钟。

[0143] 预聚 - 步骤 B)

[0144] 将从预接触容器抽出的催化剂系统与丙烯和丙烷的液体流一起连续送到预聚回路反应器。利用实施例 1 的相同操作条件 ( $C_3H_6/C_3H_8$  比率、温度、停留时间) 进行预聚反应。

[0145] 使聚丙烯浆料连续从回路反应器排出, 并加到第一流化床反应器, 以进行本发明的聚合步骤 C)。

[0146] 聚合 - 步骤 C)

[0147] 在第一气相反应器中, 用  $H_2$  作为分子量调节剂并且在作为惰性稀释剂的丙烷存在下使丙烯聚合。不向此反应器加共聚单体。将补充的丙烷、丙烯和作为分子量调节剂的氢送到此反应器。聚合在 80°C 温度和 2.0MPa 压力进行。

[0148] 流化床反应器中气相的组成以及第一反应器的产量分成 (% 重量) 和所得半结晶基质的一些特性在表 1 中列出。可从表 1 看到, 聚丙烯树脂的注入堆积密度为  $0.312g/cm^3$ , 在二甲苯中溶解的部分为 2.0% 重量。第一聚合反应器的分成为 50% 重量。

[0149] 与实施例 1 比较表明, 在步骤 A) 和 B) 中其他条件相同下, 在步骤 A) 中  $C_3H_6/sol. cat$  比率降低导致在步骤 C) 中制备的半结晶基质的注入堆积密度降低。

[0150] 将得到的半结晶从第一反应器连续排出, 通过气体 / 固体分离器从丙烯和丙烷分离, 然后引入第二流化床反应器。

[0151] 聚合 - 步骤 D)

[0152] 根据表 2 所示操作条件在第二流化床反应器中制备乙烯 / 丙烯共聚物。在步骤 D) 制备的橡胶状共聚物的特征是在二甲苯中溶解度为 78% 重量。

[0153] 将从以上序列聚合得到的多相丙烯共聚物从第二气相反应器连续排出。

[0154] 在表 3 中显示此多相共聚物的一些结构特性 (MIL、XS、IVXS、 $C_2H_4$  含量) 和一些物理特性 (IZOD、弯曲模量、收缩)。

[0155] 最佳收缩值和 IZOD/ 弯曲模量的平衡使此多相共聚物适合用于制造机动车领域的缓冲器。

[0156] 实施例 4-6

[0157] 一般聚合条件

[0158] 聚合在附图 1 所示的工艺设备中连续进行, 所述设备包括:

[0159] - 用于使催化剂组分预接触的 1.5 升容器;

[0160] - 具有 80 升体积的回路预聚反应器;

[0161] - 一序列三个串联流化床反应器, 分别具有  $1.5m^3$  体积。

[0162] 实施例 4

[0163] 预接触 - 步骤 A)

[0164] 用实施例 1 的相同钛固体催化剂组分作为聚合催化剂。

[0165] 将以上固体催化剂组分 (以下称为“sol. cat.”) 送至预接触容器, TEAL/sol. cat 重量比为 5, TEAL/DCPMS 的重量比为 5。

[0166] 同样将丙烯以丙烯/sol. cat 为 1.0 的重量比引入预接触容器。使以上组分在 20°C 温度预接触 10 分钟。

[0167] 预聚 - 步骤 B)

[0168] 将从预接触容器抽出的催化剂系统与丙烯和丙烷的液体流一起连续送到预聚回路反应器。在回路反应器中预聚在 20°C 温度和 30 分钟停留时间以 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 比率为 1.28 操作。预聚产率为约 180 克 / 克固体催化剂组分。

[0169] 使聚丙烯浆料连续从回路反应器排出, 并加到第一流化床反应器, 以进行本发明的聚合步骤 C)。

[0170] 聚合 - 步骤 C)

[0171] 在第一气相反应器中, 用 H<sub>2</sub> 作为分子量调节剂并且在作为惰性稀释剂的丙烷存在下使丙烯聚合。向此反应器加入乙烯作为共聚单体。将补充的丙烷、丙烯和作为分子量调节剂的氢送到此反应器。聚合在 80°C 温度和 2.0MPa 压力进行。

[0172] 流化床反应器中气相的组成以及产量分成 (% 重量) 和所得半结晶基质的一些特性在表 1 中列出。可从表 1 看到, 聚丙烯树脂的注入堆积密度为 0.325g/cm<sup>3</sup>, 在二甲苯中溶解的部分为 9.8% 重量。第一聚合反应器的分成为 28% 重量。

[0173] 聚合 - 步骤 D)

[0174] 在此聚合步骤中, 在如图 1 所示的一序列两个流化床反应器中制备两种不同的乙烯 / 丙烯共聚物。

[0175] 在第二和第三气相反应器中的操作条件区别是用不同的单体浓度操作这些反应器, 尤其是乙烯 / 丙烯比率, 如表 2 所示。

[0176] 在第二反应器中得到的橡胶状共聚物的特征是在二甲苯中溶解度为 90% 重量, 而在第三反应器中得到的橡胶状共聚物的特征是在二甲苯中溶解度为 60% 重量。

[0177] 将从以上序列聚合得到的多相丙烯共聚物从第二气相反应器连续排出。

[0178] 在表 3 中显示此多相共聚物的一些结构特性 (MIL、XS、IVXS、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 含量) 和一些具体特性 (硬度、光泽)。制备的共聚物适用于地板应用。

[0179] 实施例 5

[0180] 预接触 - 步骤 A)

[0181] 用实施例 4 的相同 Ziegler-Natta 催化剂系统作为聚合催化剂。

[0182] 以丙烯/sol. cat 重量比为 1.0 将催化剂组分与丙烯一起引入预接触容器。使以上组分在 20°C 温度预接触 10 分钟。

[0183] 预聚 - 步骤 B)

[0184] 将从预接触容器抽出的催化剂系统与丙烯和丙烷的液体流一起连续送到预聚回路反应器。如表 1 所示, 利用实施例 4 的相同温度进行预聚反应, 但将 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 比率改为 1.86。

[0185] 使聚丙烯浆料连续从回路反应器排出, 并加到第一流化床反应器, 以进行本发明

的聚合步骤 C)。

[0186] 聚合 - 步骤 C)

[0187] 在第一气相反应器中,用  $H_2$  作为分子量调节剂并且在作为惰性稀释剂的丙烷存在下使丙烯聚合。向此反应器加入乙烯作为共聚单体。将补充的丙烷、丙烯和作为分子量调节剂的氢送到此反应器。聚合在  $80^\circ C$  温度和 2.0MPa 压力进行。

[0188] 流化床反应器中气相的组成以及产量分成(%重量)和所得半结晶基质的一些特性在表 1 中列出。可从表 1 看到,聚丙烯树脂的注入堆积密度为  $0.331g/cm^3$ ,在二甲苯中溶解的部分为 9.3%重量。第一聚合反应器的分成为 30%重量。

[0189] 与实施例 4 比较表明,在步骤 A) 和 B) 中其他条件相同下,在步骤 B) 中  $C_3H_8/C_3H_6$  比率增加导致在步骤 C) 中制备的半结晶基质的注入堆积密度增加。

[0190] 将得到的半结晶从第一反应器连续排出,通过气体 / 固体分离器从丙烯和丙烷分离,然后引入第二流化床反应器。

[0191] 聚合 - 步骤 D)

[0192] 在此聚合步骤中,在如图 1 所示的一序列两个流化床反应器中制备两种不同的乙烯 / 丙烯共聚物。

[0193] 在第二和第三气相反应器中的操作条件区别是用不同的单体浓度操作这些反应器,尤其是乙烯 / 丙烯比率,如表 2 所示。

[0194] 在第二反应器中得到的橡胶状共聚物的特征是在二甲苯中溶解度为 87%重量,而在第三反应器中得到的橡胶状共聚物的特征是在二甲苯中溶解度为 67%重量。

[0195] 将从以上序列聚合得到的多相丙烯共聚物从第二气相反应器连续排出。

[0196] 在表 3 中显示此多相共聚物的一些结构特性(MIL、XS、IVXS、 $C_2H_4$  含量)和一些具体特性(硬度、光泽)。制备的共聚物适用于地板应用。

[0197] 实施例 6

[0198] 预接触 - 步骤 A)

[0199] 用实施例 4 的相同 Ziegler-Natta 催化剂系统作为聚合催化剂,不同之处在于 TEAL/DCPMS 重量比为 10。

[0200] 以丙烯 /sol. cat 重量比为 0.7 将催化剂组分与丙烯一起引入预接触容器。

[0201] 使以上组分在  $20^\circ C$  温度预接触 10 分钟。

[0202] 预聚 - 步骤 B)

[0203] 将从预接触容器抽出的催化剂系统与丙烯和丙烷的液体流一起连续送到预聚回路反应器。如表 1 所示,在相同温度并以实施例 4 的  $C_3H_8/C_3H_6$  比率进行预聚反应。

[0204] 使聚丙烯浆料连续从回路反应器排出,并加到第一流化床反应器,以进行本发明的聚合步骤 C)。

[0205] 聚合 - 步骤 C)

[0206] 在第一气相反应器中,用  $H_2$  作为分子量调节剂并且在作为惰性稀释剂的丙烷存在下使丙烯聚合。将补充的丙烷、丙烯和作为分子量调节剂的氢送到此反应器。聚合在  $80^\circ C$  温度和 2.0MPa 压力进行。

[0207] 流化床反应器中气相的组成以及产量分成(%重量)和所得半结晶基质的一些特性在表 1 中列出。可从表 1 看到,聚丙烯树脂的注入堆积密度为  $0.319g/cm^3$ ,在二甲苯中溶

解的部分为 2.5%重量。第一聚合反应器的分成为 30%重量。

[0208] 与实施例 4 比较表明,在步骤 A) 和 B) 中其他条件相同下,在步骤 A) 中  $C_3H_6$ /sol. cat 比率降低导致在步骤 C) 中制备的半结晶基质的注入堆积密度降低。

[0209] 将得到的半结晶从第一反应器连续排出,通过气体 / 固体分离器从丙烯和丙烷分离,然后引入第二流化床反应器。

[0210] 聚合 - 步骤 D)

[0211] 在此聚合步骤中,在如图 1 所示的一序列两个流化床反应器中制备两种不同的乙烯 / 丙烯共聚物。

[0212] 在第二和第三气相反应器中的操作条件区别是用不同的单体浓度操作这些反应器,尤其是乙烯 / 丙烯比率,如表 2 所示。

[0213] 在第二反应器中得到的橡胶状共聚物的特征是在二甲苯中溶解度为 90%重量,而在第三反应器中得到的橡胶状共聚物的特征是在二甲苯中溶解度为 64%重量。

[0214] 将从以上序列聚合得到的多相丙烯共聚物从第二气相反应器连续排出。

[0215] 在表 3 中显示此多相共聚物的一些结构特性 (MIL、XS、IVXS、 $C_2H_4$  含量) 和一些机械特性 (IZOD-50°C、弯曲模量)。制备的共聚物适合在机动车领域用作抗冲改性剂。

[0216]

表 1

	操作条件 步骤A)		操作条件 步骤B)		操作条件 步骤C)				半结晶基质的特性				
	T(°C)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /sol.cat	T(°C)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> %摩尔	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> %摩尔	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> %摩尔	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 含量 %摩尔	分成(%重量)	PBD g/cm <sup>3</sup>	MIL dg/min	XS %重量	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> %重量
实施例1	25	1	20	1.28	0.2	54.8	45.0	-	60	0.322	4.3	2.3	-
实施例2	15	1	20	1.28	2.3	57.7	40.0	-	70	0.340	44.0	2.0	-
实施例3	25	0.5	20	1.28	2.6	57.4	40.0	-	50	0.312	50.0	2.0	-
实施例4	20	1	20	1.28	1.7	16.2	81.53	0.57	28	0.325	52.5	9.8	3.6
实施例5	20	1	20	1.86	1.9	17.0	80.58	0.52	30	0.331	50.0	9.3	3.3
实施例6	20	0.7	20	1.28	7.0	33.0	60.0	-	30	0.319	144	2.5	-

[0217]

表 2-聚合步骤 D)

操作条件-第二反应器	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
温度(°C)	60	75	75	65	65	65
压力(MPa)	1.7	1.8	1.8	1.8	1.8	1.6
H <sub>2</sub> (%摩尔)	-	3.85	4.2	0.19	0.21	1.46
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%摩尔)	22.3	16.45	19.5	47.27	50	30.44
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%摩尔)	73.15	60.87	58.3	44.75	41.32	60.0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (%摩尔)	4.55	18.83	18	7.79	8.47	8.1
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (摩尔比率)	-	0.234	0.233	0.0244	0.0248	0.18
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )(摩尔比率)	0.169	0.466	0.48	0.142	0.149	0.21
操作条件-第三反应器						
温度(°C)				65	65	65
压力(MPa)				1.8	1.8	1.8
H <sub>2</sub> (%摩尔)				3.22	3.4	5.8
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%摩尔)				35.14	35.0	27.6
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%摩尔)				26.04	24.7	30.0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (%摩尔)				35.6	36.9	36.6
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (摩尔比率)				0.0904	0.092	0.158
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )(摩尔比率)				0.503	0.513	0.570

[0218]

表 3-最终共聚物

	MIL (dg/min)	XS (%重量)	IVXS (dl/g)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (%重量)	IZOD -50°C (kJ/m <sup>2</sup> )	IZOD 23°C (kJ/m <sup>2</sup> )	弯曲模量 (MPa)	纵向收缩 (%)	横向收缩 (%)	肖氏硬度D(°)	光泽(60°)(%)	应力致白
实施例1	0.52	28.4	7	10.1		70	900					
实施例2	13.7	25.3	2.2	21.0		50	1100	0.75	0.90			
实施例3	6.9	41.0	2.2	16.1		60	1000	0.80	0.97			
实施例4	0.37	55.2	4.0	36.6						30	80	不存在
实施例5	0.36	55.0	3.9	35.4						25	40	不存在
实施例6	2.5	53.0	2.7	38.4	25		250					

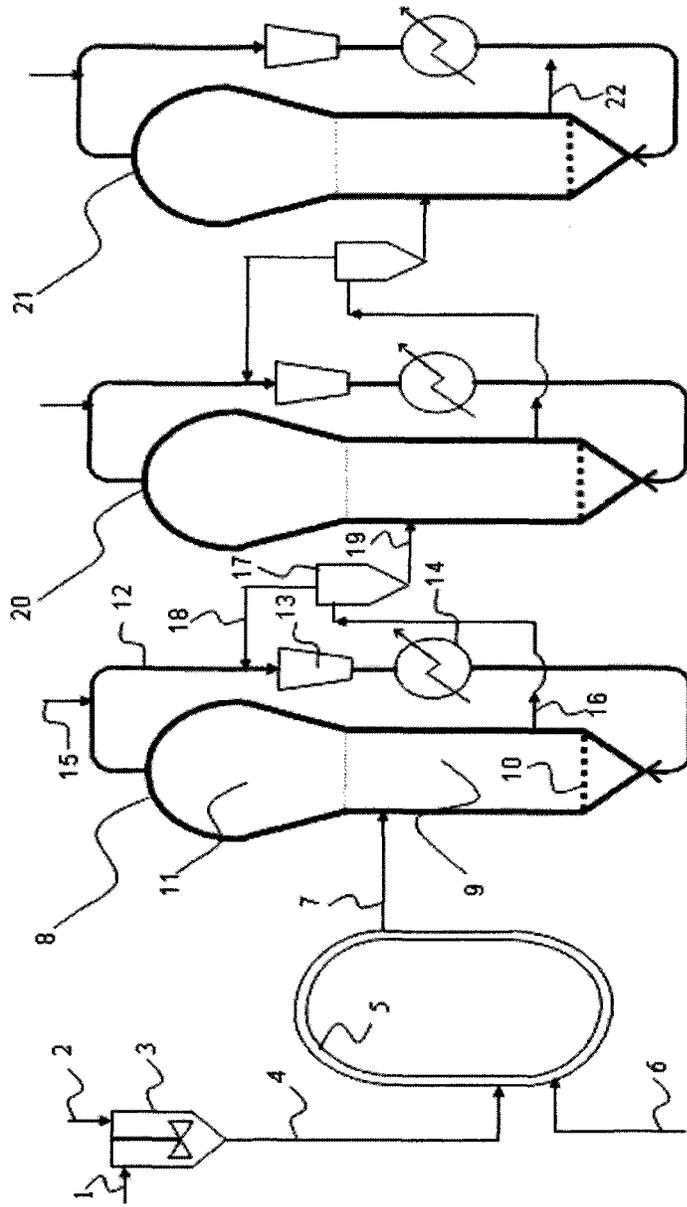


图 1