



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02820821.8

[43] 公开日 2005 年 1 月 26 日

[11] 公开号 CN 1571802A

[22] 申请日 2002.8.13 [21] 申请号 02820821.8

[30] 优先权

[32] 2001.8.20 [33] DE [31] 10139374.1

[86] 国际申请 PCT/EP2002/009033 2002.8.13

[87] 国际公布 WO2003/018646 德 2003.3.6

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.20

[71] 申请人 巴塞尔聚烯烃股份有限公司

地址 德国路德韦格沙芬

[72] 发明人 A·德克斯 F·-O·梅赫林

G·格鲁斯 G·科赫勒 W·韦伯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红 徐雁漪

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 乙烯高压聚合方法

[57] 摘要

一种在高压反应器中在 120 至 350℃ 和压力 1000 至 4000 巴下聚合乙烯和任选的另外的单体的方法, 其中将氢气间断加入所述反应器中。

1. 一种在高压反应器中在 120 至 350℃ 温度和压力 1000 至 4000 巴下聚合乙烯和任选的另外的单体的方法，其中将氢气间断加入反应器中。
- 5 2. 如权利要求 1 的方法，其中聚合在具有长径比>1000 的管式反应器中进行。
3. 如权利要求 1 或 2 的方法，其中将氢气加入反应器中 10 秒至 5 小时，然后将反应器在不加入另外的氢气下操作，操作时间为加入氢气时间的 1 至 50 倍。
- 10 4. 如权利要求 1 至 3 任何一项的方法，其中氢气的浓度，以反应器中的乙烯量为基准计，为 0.1 至 5000 ppm。
5. 如权利要求 1 至 4 任何一项的方法，其中聚合借助过氧化物引发。
6. 如权利要求 1 至 5 任何一项的方法，其中将乙烯和任选的另外的
15 单体在沿管式反应器的多个点加入。
7. 如权利要求 1 至 6 任何一项的方法，其中反应器中的压力为 1800 至 3500 巴。
8. 如权利要求 1 至 7 任何一项的方法，其中聚合温度不高于 310℃。
- 20 9. 如权利要求 1 至 8 任何一项的方法，其中高压反应器由含镍钢制造。
10. 如权利要求 1 至 9 任何一项的方法，其中高压反应器的内壁用镍或含镍的材料涂布。
- 25 11. 一种乙烯均聚物或乙烯共聚物，其通过如权利要求 1 至 10 任何一项的方法制备。

乙烯高压聚合方法

本发明涉及一种在高压反应器中在 120 至 350℃ 温度和压力 1000 至 4000 巴下通过间歇加入氢气使乙烯和任选的另外的单体聚合的方法，和可按此方式制备的乙烯均聚物和共聚物。

制备聚乙烯和乙烯共聚物的高压聚合方法已知晓很长时间了 (Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, 4th Editon, Vol. 19/1980/pp. 169-178)。特别普遍的是在高压管式反应器中进行的方法。所述方法描述于例如 EP-A-449092、EP-A-394794、EP-B-567818 和 DE-A-4102808 中。获得产品的质量，以及，特别是，这种高压聚合方法的转化率受到从放热聚合反应中除去热的效率的限制，因为可实现的转化率一般随着除去的热量增加而增加。在聚合中释放的部分热经反应器壁除去，并可例如传递入冷却介质中。常常出现的问题是，即使在高温、高压下，富高分子量聚合物的流体边界层或甚至聚合物沉积物积累到反应器的冷却内壁上。由于聚乙烯为热的不良导体，这样显著降低了传热并因此降低除热效率。若除热不足，乙烯会因温度升高而分解。此外，转化率因这些富聚合物的流体边界层或聚合物沉积物而大大降低。为避免此问题，已开发了具有特定温度分布型的各种聚合方法。然而，这些方法一般都很复杂并且通常涉及成本的增加。

本发明的一个目的是开发一种乙烯高压聚合方法，该方法便宜且转化率增加。

US3,842,060 描述了一种在管式反应器中聚合乙烯的方法，在聚合期间将 10 至 150 ppm 氢气（以单体流的体积为基准计算）连续加入反应器中。该方法避免了在聚合期间聚合物沉积并提高了转化率。然而，缺点是部分乙烯在聚合期间被氢化为乙烷。

现已发现，即使在停止加入氢气后转化率也持续增加。这样，氢气消耗以及通过乙烯氢化形成的乙烷的比例可降低。

我们因此发现一种在高压反应器中在 120 至 350℃ 温度和压力 1000 至 4000 巴下聚合乙烯和任选的另外的单体的方法，其中将氢气间断加入反应器中。

本发明方法可用于乙烯均聚和乙烯与一种或多种另外的单体共聚两者，条件是这些单体可在高压下与乙烯进行自由基聚合。合适的可共聚单体的例子是 α, β -不饱和 C_3-C_8 -羧酸，特别是马来酸、富马酸、衣康酸、丙烯酸、甲基丙烯酸和巴豆酸， α, β -不饱和 C_3-C_8 -羧酸的衍生物如不饱和 C_3-C_{15} -羧酸酯，特别是 C_1-C_6 链烷醇的酯或酸酐，特别是甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯或甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸酐、马来酸酐或衣康酸酐，和 α -烯烃如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯或1-癸烯。还可以使用羧酸乙烯酯，特别优选乙酸乙烯酯，作为共聚单体。丙烯酸正丁酯、丙烯酸或甲基丙烯酸用作共聚单体是特别有利的。一种或多种共聚单体在反应混合物中的比例为 1 至 45 wt%，优选 3 至 30 wt%，以乙烯量为基础计。

在本发明的方法中，聚合可借助一种或多种引发剂起始。可能的引发剂例如空气、氧气、偶氮化合物或过氧化物聚合引发剂。使用有机过氧化物的引发是本发明方法的特别优选实施方案。合适的有机过氧化物的例子为过氧酯、过氧酮缩醇、过氧酮和过碳酸酯，例如二(2-乙基己基)过二碳酸酯、二环己基过二碳酸酯、二乙酰基过二碳酸酯、叔丁基过异丙基碳酸酯、过氧化二叔丁基、过氧化二叔戊基、过氧化二枯基、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧己烷、过氧化叔丁基枯基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己-3-炔、1,3-二异丙基单氢过氧化物或叔丁基氢过氧化物、过氧化二癸酰基、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧)己烷、叔戊基过氧-2-乙基己酸酯、过氧化二苯甲酰基、叔丁基过氧 2-乙基己酸酯、叔丁基过氧二乙基乙酸酯、叔丁基过氧二乙基异丁酸酯、1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔丁基过氧)环己烷、叔丁基过氧乙酸酯、枯基过氧新癸酸酯、叔戊基过氧新癸酸酯、叔戊基过氧新戊酸酯、叔丁基过氧新癸酸酯、叔丁基过氧顺丁烯二酸酯、叔丁基过氧新戊酸酯、叔丁基过氧异壬酸酯、二异丙基苯基氢过氧化物、氢过氧化枯烯、叔丁基过氧苯甲酸酯、甲基异丁基酮氢过氧化物、3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-三过氧环壬烷或1,1-二(叔丁基过氧)丁烷。偶氮二羧酸酯、偶氮二羧酸二腈如偶氮二异丁腈以及分解形成自由基并称为 C-C 引发剂的烃如 1,2-二苯基-

1, 2-二甲基乙烷和 1, 1, 2, 2-四甲基乙烷衍生物也是适宜的。还可以使用各单一过氧化物和优选各种过氧化物的混合物。

大量的过氧化物可市购，如购自 Akzo Nobel 的 Trigonox® 或 Perkadox®。

- 5 在本发明方法的优选实施方案中，使用具有相当高分解温度的过氧化物聚合引发剂。合适的过氧化物聚合引发剂为例如 1, 1-二(叔丁基过氧)环己烷、1, 1-二(叔丁基过氧)丁烷、叔丁基过氧-3, 5, 5-三甲基己酸酯、叔丁基过氧苯甲酸酯、2, 5-二甲基-2, 5-二叔丁基过氧己烷、叔丁基枯基过氧化物、过氧化二叔丁基和 2, 5-二甲基-2, 5-二(叔丁基过氧)己-3-炔；特别优选使用过氧化二叔丁基。

- 10 引发剂可单独或作为混合物以浓度 0.5 至 100 ppm，特别是 0.5 至 50 ppm（以单体量为基准计）使用。这里使用溶解状态的引发剂通常是有利的。合适的溶剂的例子是脂族烃，特别是辛烷和异十二烷。过氧化物混合物以比例 2 至 65 wt %、优选 5 至 40 wt %，特别优选 10
15 至 30 wt % 存在于溶液中。

- 20 在本发明方法中，要制备的聚合物的摩尔质量可按常规方式通过加入分子量调节剂来控制。合适的调节剂的例子是脂族烃和烯属烃如戊烷、己烷、环己烷、丙烯、1-戊烯或 1-己烯，酮如丙酮、甲乙酮（2-丁酮）、二乙基酮或二戊基酮，醛如甲醛、乙醛或丙醛，和饱和脂族醇如甲醇、乙醇、丙醇或丁醇。特别优选使用饱和脂族醛，特别是丙醛，或 α -烯属烃如丙烯或 1-己烯。优选将分子量调节剂加入管式反应器的反应混合物上游中。还可将其与聚合引发剂一起在沿管式反应器的一点或多点加入。

- 25 本发明方法通常在压力 1000 至 4000 巴下进行，其中压力 1800 至 3500 巴是优选的，压力 2000 至 3300 巴是特别优选的。温度范围通常为 120 至 350℃，优选 150 至 340℃，特别优选 160℃至 320℃。当乙烯与敏感或高调节共聚单体，特别是羧酸酯，共聚时该聚合优选在温度低于 230℃下进行。

优选其中聚合温度不高于 310℃的方法。

- 30 流体反应混合物通常含 0 至 45 wt %，通常至多 40 wt % 的聚乙烯，以单体总重量计为基准。

将氢气间断加入反应器中，即氢气加入高压反应器的阶段和不加

入氢气的阶段交替。在本发明方法的有利实施方案中，将氢气加入反应器中 10 秒至 5 小时，优选 1 分钟至 1 小时，特别优选 2 分钟至 20 分钟，然后将反应器在不加入氢气下操作，操作时间通常为加入氢气时间的 1 至 50 倍、优选 2 至 30 倍，特别优选 5 至 15 倍。这些加入和不加入氢气的阶段可连续不断地交替。加入氢气和/或不加入氢气的不同持续时间阶段也可以交替。对于给定产品优选加入氢气的阶段各自具有相同的持续时间。对于给定产品这同样适用于不加入氢气的阶段。

在本发明方法优选的实施方案中，反应器中的氢气的最大浓度（以加入的乙烯量为基准计）为 0.1 至 5000 ppm。很少量的氢气特别显示最佳效果。因此，在有利的实施方案中，加入 1 至 2000 ppm、优选 1 至 1000 ppm、特别优选 10 至 300 ppm 氢气，每一情况均以乙烯量为基准计。在该实施方案中，氢气特别优选在低于 20 分钟的相当短时间内间断加入。

本发明方法可在所有惯用高压反应器中进行。由于特别关注因这些反应器的很大反应器表面积导致在高压管反应器中形成沉积物，因此本发明方法可特别有利地用于高压管式反应器中。

对于本发明，管式反应器是额定压力反应器管的长径比通常为 10000:1 至 60000:1、特别优选 15 000:1 至 35000:1 的管式聚合反应器。在任何情况下，这些管式反应器具有长径比 >1000。关于使用管式反应器的高压乙烯聚合方法的信息可在例如 Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 1980, 4th Editon, Vol. 19, pp.167-178, Verlag Chemie GmbH, 6940 Weinheim 中找到。

还可以使用所有已知类型的反应器，例如有或无冷却气体注入的反应器、具有加压水冷却的反应器，所用反应器还可以分段，以及正如本领域熟练技术人员已知的等等反应器。

在优选的实施方案中，将聚合引发剂在多点，例如在沿管式反应器的 2 至 6 个点，加入，这样获得 2 至 6 个反应区。术语反应区是指在引发剂加入点开始至刚好下一个引发剂加入点之前的区域。聚合引发剂优选在 2 至 5 点加入。

单体和/或共聚单体可在一个或多个步骤中加入。在优选的方法中，将所有单体和，若需要的话，共聚单体在反应器入口加入。在另

一优选的方法中，管式反应器具有至少两个反应区，并将另外的冷却或预热单体和/或冷却或预热的共聚单体作为新鲜气体流在各反应区开始处之前或至多在此处加入（多次冷却气体注入）。这里，优选将单体和任选的共聚单体总量的 50% 在反应器入口加入。加入另外的单体可使流速增加，并因此还有助于避免形成沉积物。一种或多种单体可在加入另外的引发剂的上游或与此引发剂一起加入。优选至少两个连续反应区，在每一阶段聚合均通过加入合适的引发剂重新开始。

适于实施该方法的反应器包括，具有引发剂的和，若需要的话，加入另外量的单体的一组入口的管式反应器。通常，管式反应器在长度为 120 至 2500 m 时具有长径比至少 10000:1，优选大于 15 000:1。该管式反应器有利地为螺旋结构形式。

还可使用本发明方法操作这样的管式反应器，在该反应器中，各反应区从引发剂加入点至温度最高点的管径与后面冷却区（从温度最高点至下一个引发剂加入点）中增大的管径相比，是较小的。按照这种方式，在反应器长度内在相当小的压力降下可达到高转化率。这些反应器描述于例如 US-4,135,044 和 US-4,175,169 中。还可将本发明方法与 WO 01/85807 中描述的反应器和方法相结合。

通常，管式反应器中反应混合物的平均停留时间为 30 至 300 秒，特别是 60 至 180 秒。

本发明方法还可按照类似方式用连接上游的返混反应器进行。在返混器中的聚合减弱后，将该聚合混合物和未消耗的单体一起通过高压管（该高压管可与热交换器连接）加入管式反应器中，在该管式反应器中按如上所述继续该方法。通常，混合物在返混反应器中的平均停留时间为 10 至 100 秒，特别是 10 至 30 秒，在管式反应器中的平均停留时间为 10 至 200 秒，特别是 30 至 120 秒。

氢气可仅在反应器入口或沿反应器的各点加入。因此，例如，可将氢气与一种或多种单体一起加入或在引发剂注入反应器之处加入。优选将氢气与一种或多种单体一起加入。在优选的实施方案中，可将总量的氢气与新鲜单体在压缩机区混合，将该混合物压缩，然后加入反应器中。

然而，氢气在反应器中的最佳浓度取决于相应的压力和温度条件，并取决于反应器的几何形状或构造反应器内壁的材料和通过反应

器的流速。因此，通常更实际的是，在相应反应器和所需聚合条件的每一情况下确定最佳的氢气浓度。该项工作本领域熟练技术人员可容易地进行。通常的做法是，在恒定聚合参数下开始，并在起始时仅将很少量的氢气加入反应器中。然后，借助合适的温度测量装置，优选在沿反应器的至少两个连续位置，优选在反应区内监测反应器内部与加压管外表面之间的温度差，并增加氢气浓度直至达到最大传热和所需的产品质量为止。温度测量点优选处于聚合区中部和/或末端，原因在于因本发明方法导致的温度降低可在此特别容易地进行观察。由于转化率也增加，因此这还可用作调节氢气浓度的参数。

此外，已发现，特别有用的方法是，测量加压管内部与外表面之间的温度差，并调节加入反应器中的氢气量，后者作为按此方式测量的温度差的函数。通常，外表面为反应器的冷却水夹套。该目的是获得很小的温度差，因为这是很小富聚物流体边界层或反应器内表面上沉积层的指示。此温度差测量的位置取决于操作反应器的方式。对于单体流仅在反应器入口的一个点加入的简单反应器，该反应器通常具有简单的温度分布型，这样，一个测量温度差的点就足够。该点优选在反应区末端。对于引发剂在多个点加入的反应器，特别是冷却单体气体在多个点加入的反应器，有利的是，在沿反应器的多个点，特别是在聚合区的中部和/或末端进行温度差测量。

此外，已发现，对于由含镍的钢制造的或其内壁涂布镍的管式反应器，观察到的效果可使特别高的转化率增加、或每个氢气加入阶段间隔延长、或为实现转化率增加需要很少量的氢气。为此，优选的实施方案提供用镍涂布的高压管式反应器内壁。涂布可按所有可能的方式进行，例如化学方式、电镀方式或通过自动包皮(auto-hooping)电镀。化学涂布镍涂层的方法描述于例如 WO 00/40775 中。在另一优选的实施方案中，高压管式反应器或高压反应器内表面由具有镍含量 0.1 至 100 wt %、优选 1 至 50 wt %、特别优选 4 至 30 wt % 的材料制成。在优选的实施方案中，高压反应器由具有镍含量 1 至 35 wt %、优选 1 至 18 wt %、特别优选 1 至 10 wt % 的钢制成。钢的组成描述于例如 Ullmann 6th Edition, 2000 Electronic Release, Chapter: Steels 中。

在最后注入聚合引发剂后，将该反应混合物冷却，这样产品可在

无热损失下从反应器中排出。该反应混合物通过在管式反应器出口末端的适宜高压排放阀排出。在反应混合物排出后，将聚合物与未反应的乙烯和任何未反应的共聚单体通过降压分离，然后一般将单体再循环入反应器中。

- 5 本发明进一步提供可通过本发明方法制备的乙烯均聚物和乙烯共聚物。

乙烯均聚物和共聚物可借助本发明方法在单体在反应器中不发生热分解下可靠地且精确再现性地进行。本发明的聚合物具有密度 900 至 950 kg/m³，优选 912 至 935 kg/m³。该密度例如可通过聚合温度和
10 聚合压力和/或共聚单体浓度改变。其熔体流动指数 MFI，按照 ISO 1133(190℃/2.16 kg)测量，为 0.2 至 1000 g/10min，特别低于 100 g/10 min，特别优选低于 40 g/10 min。由本发明聚合物生产的薄膜具有优良的光学性能。按照上面的方式，可生产具有密度高于 925 kg/m³ 和转化率高于 25% 的聚合物。通过本发明方法生产的乙烯均聚物和共
15 聚物特别适用于生产化妆品、药品和食品方面的注塑产品，例如可用于铸封设备和纸盒的熔接密封或组合包装的盖子。通过本发明方法可容易制备具有重均分子量 Mw 不高于 20 000 g/mol、优选不高于 10 000 g/mol、特别优选不高于 7500 g/mol 的聚乙烯蜡。分子量分布 (Mw/Mn) 为 2 至 10。熔点为 60-125℃，优选为 80-120℃。然而，本发明方法
20 尤其适于制备分子量 Mw 高于 20000 g/mol，优选高于 80000 g/mol，特别优选高于 120000 g/mol 的较高分子量的聚乙烯。按照本发明方法制备的较高分子量聚乙烯的分子量分布为 2-20。通过本发明方法制备的较高分子量聚乙烯的熔点为 80 至 135℃，优选为 100 至 125℃。

25 本发明方法的一个特别优点是，仅使用非常少量的氢气，因此显著降低操作费用。尽管使用如此少量氢气，但也实现了转化率明显升高。

本发明方法具有的另一优点是，可在高达 320℃ 的异常最高温度下保持稳定的反应器操作而不发生分解。

30 实施例和对比实验

实施例 1 至 5 和比较实验 1 (C1) 在具有长度 450 m 和长径比 29300 的管式反应器中进行。将丙醛用作摩尔质量调节剂以获得所需的熔体

流动指数 36 g/10 min。在每一情况下将总量的氢气在管式反应器开始处加入。表 1 中给出了使用的氢气量和计量时间（在每一情况下在比较例 C1 与相应的实施例 X 之间相当于时间）。

使用的自由基引发剂为至多三种有机过氧化物（在低、中间和高
5 温下分解）的过氧化物混合物并借助高压活塞泵将其直接输入管式反应器的加料点。在每一情况下将反应区分成两个分离的冷却区。在各反应区中的水入口温度为 170℃。将反应器分为具有长度 170 m（反应区 1）、170 m（反应区 2）和 110 m（反应区 3）的三个反应区。将无氧的乙烯（3.6 t/h）在多个阶段中压缩至相应的反应压力 2250 bar，
10 并与丙醛一起加入管式反应器的第一反应区中。

将聚合中释放的反应热通过冷却介质循环从反应混合物中除去。将所得聚合物自未反应乙烯和其它低分子量化合物中按惯用且已知的方式在位于反应器下游的分离器中分离。

在每一情况下获得具有密度（按照 ISO 1183）0.922 g/cm³ 和熔
15 体流动指数 MFI（190℃/2.16 kg）（按照 ISO 1133 测量）36 g/10 min 的产物。该聚合物和聚合数据在表 1 中给出。

在反应器中未观察到聚合物沉积物。

未发生进行不出现困难和发生乙烯热分解的反应。此外，观察到
20 转化率升高。此外，因其优良的机械性能和光学性能，按照本发明制备的乙烯均聚物非常适合生产化妆品、药品和食品方面的注塑产品。

表1: 聚合数据

Ex.	时间 min	氢气标准 cbm/h	氢气 ppm	T RZ1in °C	T RZ1max °C	T RZ2in °C	T RZ2max °C	T RZ3in °C	T RZ3max °C	T RZ3out °C	产量 kg/h	转化率 %
C1	0	0	0	172	286	249	294	251	295	271	1.21	33.6
1	10	4	100	171	286	241	293	240	293	268	1.31	36.4
2	20	4	100	172	285	240	294	240	294	268	1.32	36.7
3	40	4	100	171	286	239	293	239	295	267	1.34	37.2
4	60	0	0	170	284	241	295	240	294	268	1.33	36.9
5	90	0	0	171	286	243	294	243	294	269	1.30	36.1
6	120	0	0	171	285	243	295	244	294	269	1.30	36.1

使用的简称:

T RZ1in 为反应区 1 开始时的气体温度

T RZ1max 为反应区 1 中的最高气体温度

T RZ2in 为反应区 2 开始时的气体温度

5 T RZ2max 为反应区 2 中的最高气体温度

T RZ3in 为反应区 3 开始时的气体温度

T RZ3max 为反应区 3 中的最高气体温度

T RZ3out 为反应区 3 末端处的气体温度

Prod. : 生产量

10 转化率: 生产量[t/h]/乙烯通过量[t/h]

表中给出的生产参数通过如下方法测定:

密度: 按照 ISO 1183

MFI: 熔体流动指数 (190℃/2.16 kg), 按照 ISO 1133 测量