



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93116821.X

[51]Int.Cl⁵

C08F 2/44

[43]公开日 1994 年 3 月 30 日

[22]申请日 93.7.29

[30]优先权

[32]92.7.30 [33]US[31]921,944

[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 F·D·侯赛因

K·H·李

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨厚昌

C08F210/18

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 生产粘性聚合物的方法

[57]摘要

一种生产粘性聚合物的改进的方法,在流化床反应器中使用一种过渡金属催化剂在一种惰性颗粒材料的存在下进行催化反应,在所述反应器上易于产生过量负电荷,改进为该方法在一种组合物存在下进行,所说组合物含有一种醇的磷酸盐和一种季铵盐,溶于一适合的溶剂中。

权 利 要 求 书

1、在流化床反应器中生产粘性聚合物的一种改进的方法，用一种过渡金属催化剂在一种惰性颗粒材料存在的条件下进行催化作用，在上述反应器内易于生产大量负电荷，改进的部分包括：在一种组合物存在下进行上述方法，所说组合物包括一种醇的磷酸盐和一种季铵盐的混合物，该混合物溶于一种适当的溶剂中，该混合物的使用量应足以大体上中和在上述反应器中的上述负电荷。

2、依权利要求 1 的改进的方法，其中，上述组合物的用量在约 0.05% 到约 0.25% 之间（以树脂的重量计算）。

3、依权利要求 1 的改进的方法，其中，上述组合物的用量在约 0.1% 至 0.2% 之间（以树脂的重量计算）。

4、依权利要求 1 的改进的方法，其中，存在于上述组合物中的醇的磷酸盐的量为约 1% 到 10% 之间（以组合物的重量计算）。

5、依权利要求 1 的改进的方法，其中，存在于上述组合物中的季铵盐的量为约 1% 至 15%（以组合物的重量计算）。

6、依权利要求 1 的改进的方法，其中，存在于组合物中的溶剂的量为约 8% 至约 98%（以组合物的重量计算）。

7、依权利要求 1 的改进的方法，其中，所述的粘性聚合物是：

- a、乙烯丙烯橡胶类；
- b、乙烯丙烯二烯三元单体橡胶类；
- c、聚丁二烯橡胶类；以及

d、高乙烯含量的丙烯乙烯嵌段共聚物。

8、依权利要求 7 的改进的方法，其中，所述的乙烯丙烯二烯三元单体类是乙烯/丙烯/亚乙基降冰片烯三元单体类。

9、依权利要求 7 的改进的方法，其中，所述的乙烯丙烯二烯单体类是乙烯/丙烯/己二烯类。

说明书

生产粘性聚合物的方法

本发明涉及一种生产粘性聚合物的方法，更具体的说涉及一种在气相反应器内生产粘性聚合物而在反应器壁上不产生聚合结垢的方法。

引入高效的齐格勒—纳塔 (Ziegler—Natta) 催化剂体系导致了基于气相流化床反应器 (如 1984 年 11 月 13 日公开的美国专利 4482687 号所描述) 为基础的新聚合方法的发展。与本体单体淤浆聚合法或溶剂法相比, 这些方法具有许多优点, 更经济, 从本质上说更完全, 这些方法不需要处理和回收大量的溶剂, 同时却有利地提供了低压工艺操作。

气相流化床反应器的通用性使其迅速被认可。用这种类型的反应器生产的 α -烯烃聚合物覆盖了大范围的密度、分子量分布和熔融指数。事实上, 由于气相反应器对大范围的操作条件的灵活性和适应性, 已经用气相反应器合成出新的和更好的产品。

从经济上看, 现在用气相流化床反应器生产所谓的“粘性聚合物”已经变得有吸引力了。术语“粘性聚合物”定义如下: 一种聚合物, 虽然在粘性或软化温度以下呈颗粒状, 但在粘性或软化温度以上则结块。术语“粘性温度”, 在本说明书的范围内, 是指在流化床内的大量的粒子结块而流态化停止的温度。结块可以是自发的或者在沉积的短期间内发生的。

一种聚合物可能是粘性的，本质上是因为其化学或机械性能，或者是由于在其生产周期中经过粘附相。粘性聚合物也可以指因趋于结团成比起始粒子尺寸大的多的团块而不能自由流动的聚合物。这种类型的聚合物在气相流化床反应器内表现出合格的流动性，然而，一旦运动停止，由穿过分配板的流态化气体产生的附加机械力不足以冲碎形成的团块，反应床将不再流态化。这些聚合物可分类成：二英尺 0 贮时间保持自由流时的孔板最小开口值以及在 4 至 8 英尺或更厚时，存贮时间超过 5 分钟保持自由流时的孔板的最小开口值。

粘性聚合物也可以用其总体流动性 (bulk flow properties) 来定义。叫作流动函数 (Flow Function)。按 0 比无穷大的比例，自由流动材料例如干砂的流动函数为无穷大，自由流动的聚合物的流动函数约为 4 至 10，而非自由流动的或粘性聚合物的流动函数约为 1 至 3。

虽然树脂的粘度允许受许多变动因素的影响，占支配地位的是温度和树脂的结晶度。温度高树脂的粘性增加，而低结晶度的产品例如非常低密度聚乙烯 (VLDPE)，乙烯/丙烯单体 (EPM)，乙烯丙烯二烯单体 (EPDM) 和聚丙烯 (PP) 的共聚物通常表现出更大的结团成大颗粒的趋势。

如前所述，粘性聚合物的生产可以在气相流化床反应器内进行。但为使得在通常聚合条件下有沉积和结块趋势的粘性聚合物流态化，向床内注入一种小尺寸颗粒的惰性材料，作为流态化作用的辅助剂。例如 Rhee 等人的美国专利 4994534 中公开了一种加入流化床反应器的惰性颗粒材料，在聚合反应期间阻止颗粒与颗粒的结块很有效。流态化辅助材料总趋于覆盖住每个颗粒的表面。在上述专利中提到的一种有效的流态化辅助材

料是碳黑，不过，即使仅用少量的碳黑制造的产品也全都是黑色的，不能满足产品对色泽的要求。

在该专利中也包括白色/可着色的流态化助剂，包括不同类型的煅烧硅石、粘土、滑石和碳酸钙。在粘性树脂生产期间随着加入这些白色/可着色流态化助剂所发现的一个主要问题是产生高负静电荷的趋势，后者在聚合的条件下导致树脂在反应器壁上结垢，由于结垢达到一定厚度而剥落，或是阻碍产品的排出，或是妨害合适的流态化作用。这些情况可以迫使聚合反应器关车，以便去除这些垢皮和结块。

因此，本发明的一个目的是提供一种改进的方法，对在气相流化床反应器中使用的一种惰性颗粒材料的助剂以连续生产粘性聚合物的方法进行改进。

本发明的另外一个目的是提供一种在气相流化床反应器内用一种惰性颗粒材料的助剂生产粘性聚合物的方法，这种方法允许长时间地运行，不会因产生高负静电荷而使反应器停车。

再一个目的是提供一种可着色的粘性聚合物的生产方法。

还有一个目的是提供一种用一气相流化床反应器长时间生产粘性聚合物同时尽量减少在反应器壁上树脂结垢的方法。

这些或其他的目的，从下文对本发明的详细描述中将会明白。

概括地说来，本发明提供一种改进生产粘性聚合物的方法，在一流化床反应器内用过渡金属催化剂催化反应，并有一种惰性颗粒材料存在，该材料易于在上述反应器内产生大量负静电荷，改进包括：在一种组合物存在下进行所说的方法，该组合物包含一种醇的磷酸盐和一种季铵盐的混合物，上述混合物被溶于一适当的溶剂中，上述混合物的使用量应足以大体上中和

在上述反应器内的上述负静电荷。

在美国专利 US4994534 中公开了可以用于生产粘性树脂的一种方法和装置，该方法在本文中用作参考。

美国专利 US4994534 中公开的方法生产的粘性聚合物的实例以及属于本发明的粘性聚合物的实例包括乙烯/丙烯橡胶类和乙烯/丙烯/二烯三元单体橡胶类，聚丁二烯橡胶类，高乙烯含量丙烯/乙烯嵌段共聚物类，聚（1-丁烯）（在一定的反应条件下生成），非常低密度（低模量）聚乙烯类，即，乙丁橡胶类或含己烯的三元聚合物，乙烯/丙烯/亚乙基降冰片烯和低密度的乙烯/丙烯己二烯三元聚合物。

可以用美国专利 US4994534 的方法生产的和可以用本发明的方法生产的两种类型的树脂的特征如下：

一类树脂为一种乙烯/丙烯橡胶，含 25 至 65% 重量的丙烯。这种材料在反应器温度为 20℃ 至 40℃ 或更高时，手摸为粘性，并且当沉积时间超过 2 至 5 分钟后结块的趋势十分严重。另一类粘性树脂为一种乙烯/丁烯共聚物，反应器生产温度为 50℃ 至 80℃，密度范围为 880 至 905 千克/立方米，熔融指数范围 1 至 20。用流化床反应器生产后再氯化或氯磺化处理。

一般来说，在反应器内引起大量负电荷的惰性颗粒材料是那些无机氧化物类。这类的材料包括：例如，煅烧的硅石，粘土，滑石，碳酸钙和其他类似的材料，通常称作白流态化助剂。不过碳黑并不产生负静电。不幸的是如前所述，即使用少量的碳黑生产的产品也全都是黑的，不能满足着色产品的使用要求。

可以加入到聚合反应器装置中的组合物是由一种醇的磷酸盐和一种季铵盐的混合物，溶解于一种适当的溶剂中，例如，己烷，异丙烷，异戊烷或其混合物。组合物中醇的含量可以在约

1%至 10%重量之间（以组合物的重量计）。

在组合物中的季铵盐的含量在大约 1%至大约 15%重量之间（以组合物的重量计）。

在组合物中的溶剂的含量在大约 8%至大约 98%重量之间（以组合物的重量计）。

一种特别合适的组合物是可买到的，商品名称 Statikil，俄亥俄州 Akron 的 Statikil 公司生产。该组合物含有如下的成分：

10%（重量）己烷

70%（重量）异丙烷

8.9%（重量）醇的磷酸盐

11.1%（重量）季铵盐

该组合物的比重为 1，近似沸点大约 65℃。

负电荷消除组合物的使用量大体上取决于所使用的惰性材料和所生产的聚合物的类型。一般说负电荷消除组合物的用量为大约 0.05%至 0.25%（以树脂重量计），优选用量为约 0.1%至 0.2%（以树脂重量计）。

可以用多种方法把负电荷消除组合物加入反应体系中，例如，该组合物可以用一种可见/玻璃电动阀和喷管供料装置在分流板之上或之下的某点计量加入到反应器中。

下文中诸例将进一步说明本发明。每一实例中的粘性聚合物都是用美国专利 US4994534 所公开的工艺在一气相流化床反应器中连续生产的。催化剂是一种钒基的并载在硅石颗粒上。该催化剂体系包括一种助催化剂，例如三异丁基铝（TIBA）和一种促进剂，例如三氯甲烷。乙烯、氢气和共聚单体（丙烯和二烯的混合物）连续加入到反应器中，还使用一种惰性颗粒材料流态化助剂，例如煅烧过的硅石（煅烧是为了去掉化学键合

的结合水并尽最大限度地减少氢氧根含量)。煅烧硅石短间隔地供入反应器内以使硅石在反应器内的浓度合格避免破坏流态化或结团。

实施例 1

本实例要说明的是，虽然作为惰性材料碳黑在反应器中减少负静电荷很有效，但生成的产品是黑色的，不能着色。

使用一种钒催化剂和 TIBA/三氯甲烷催化剂体系于 50℃，在粘性乙烯丙烯二烯单体 (EPDM) 条件下开动反应器，生成一种乙烯—丙烯—二烯三元共聚物。反应器的运行最初使用碳黑作为流态化助剂。但反应达到稳定时减少碳含量而引入煅烧硅石作为流态化助剂。当硅石的浓度增加至 4% 至 5% (重量) 而碳浓度降至 1% 至 2% 时，反应床内的静电值从 0 增至—600 至—700 伏。表面热电偶指明了在反应器壁上结垢形成的最初时期。为避免结皮和垢片的形成和反应器停车。马上要再加入碳黑。静电值基线又降回至 0 点。

生成的树脂是黑色的，不能着色。每一次试图停止供碳黑时，静电值的基线就变成负价而表面热电偶又指出了在反应器壁上开始结垢。

实例 2—5

在这些实例时里，测试了一系列的抗静电剂和静电消除剂 (产生与反应床已存在电荷相反电荷的一种试剂) 对消除静电的效果，并允许可着色的 EPR 产品的生产中使用极微量的碳。

在实例 2 中使用了抗静电剂 “Stadis 450”，它含有 66% (重量) 的甲苯，13.3% (重量) 的 1—癸烯聚砜，13.3% (重量)

的聚合多胺和 7.4% (重量) 的十二烷基苯磺酸。混合物加入到反应器内的用量要足以达到其内抗静电剂的要求浓度。

在实例 3 中，一种已知的静电消除剂—异丙醇，按与实例 2 相似的条件进行测试。

在实例 4 中，测试了另一种已知的静电消除剂—丙酮，而在实例 5 中测试了抗静电剂 “Larostat”。“Larostat” 从 Pittsburg Plate and Glass 公司购得，它含有二乙醇胺。

在实例 2 至 5 中，反应器的起始条件与实例 1 相同。当反应稳定后，使用碳作为一种流态化助剂。减少碳用量，则使用煅烧硅石作为流态化助剂。每当静电值的基线下降并且表面热电偶指出了在反应器壁上开始结垢时，即间歇地将碳供入。

在所有实例 2 至 5 中，除了间歇供入碳的实例之外，静电值基线不受控制，因此产品是黑的（不可着色）。

实例 6—7

这几个实例要说明，当生产可着色的产品时，为什么一种抗静电剂和一种静电消除剂在减少负电荷中没有效果。

反应工艺从粘性聚合物的生产开始，使用一种钒基催化剂和一种 TIBA/氯仿体系，生产略微粘性的树脂，以煅烧硅石为流态化助剂而不用碳控制静电。使用钠 β 矾土 (B. F. Goodrich 的欧洲专利申请 A1—01330686) 和 PEG (聚乙二醇) 控制静电值。不过因为负静电荷反应器被迫关车。

实例 8

本实例表明了 “Statikil” 控制负静电荷的效果。

流化床反应器的开始温度为 50℃，使用一种钒催化剂，生

产 EPDM (乙烯—二烯—丙烯) 的制品。使用煅烧硅石作为可着色的流态化助剂。间歇地加入碳至反应器内以使静电活动受到控制。随着反应器内的硅石浓度增大, 静电值表现为逐渐变成负值。每当静电值降至—500 伏以下时, 用碳控制不使反应器壁上结垢。用异丙烷稀释的 Statikil (10%重量) 加入反应器内的份量为 1000 至 2000ppm 树脂产量。加入 Statikil 后几小时, 静电值逐渐减少而供碳也停止。静电保持受控状况。没有反应器上结垢或结壳的讯号。静电基线保持在 0 线附近。因注入硅石而产生的静电脉冲在几分钟内被中和而保持整体静电值在受控状态。

反应器的运行和静电活动保持平稳 26 小时而不需要供碳控制静电。加入 Statikil 26 小时后抗静电剂供入系统发生泄漏, 结果 Statikil 几乎加不到反应器内。停止 Statikil 供入系统的工作。在此期间, 静电活动变成负值, 要求每 1 或 2 小时加入碳黑 (从 1% 到 2% 重量的碳黑) 以中和静电活动。

实例 9

反应器开动的条件与例 8 相同。仍然使用煅烧硅石作为可着色的流态化助剂并且向反应器加入碳粒以保持静电值处于受控状态。停止供入碳后供入 Statikil。再供入 Statikil 后三小时静电活动已经稳定下来处于受控状态, 不需要再供入颗粒。反应器运行约 24 小时不供入碳。

实例 10

反应器的起动条件与例 8 中生产 EPDM 相同。使用煅烧硅石作为可着色的流化助剂, 用碳控制静电, 形成反应几小时后,

开始向反应器供入 Statikil。在供入 Statikil 的两小时内静电活动减退而供碳停止。随着 Statikil 的供入速度保持在 800 至 1200ppm（重量）浓度（在树脂中的浓度），静电活动保持在受控状态而不需要供入碳粒。静电活动的表现与反应床内的 Statikil 的浓度有关。当 Statikil 的浓度降至 800ppm 以下时静电活动增加。反应器平衡地运行，不需加入碳粒，使用 Statikil 控制静电，运行 27 小时。当 Statikil 突然停止供入时，静电活动急剧增加。

实例 11

反应器按实例 8 指出的生产 EPDM 的条件开动。反应和 Statikil 的供入速度稳定后，静电活动基线绕中线摆动，偶而的峰值是由于喷入硅石，再次观察到静电活动决定于 Statikel 的浓度，并且通过增加或减少 Statikel 供入速度把静电值基线带回到 0 线。反应器不供入碳达五天多，只用 Statikel 控制静电值，静电值连续保持平稳。树脂变成白色的（可着色）。尽管硅石引起静电峰值，反应器的运行性能仍表面为稳定的。Statikel 是一种中等级阳性静电消除剂，用来把静电活动从阴性转变成阳性，取决于在反应器中的浓度和静电活动值。

从以上实例可以看出，当用流化床技术生产粘性聚合物时，仅仅使用一种抗静电剂控制在反应器壁上聚合物的结垢是不够的。然而已经惊奇地发现，如果在一种组合物存在下进行该工艺，该组合物含有溶于一种适当的溶剂中的一种醇的磷酸盐和一种季铵盐，则反应器中产生的任何阴电荷都可以中和。

从前文的描述中，本领域的技术人员可以容易地确定本发明的基本特征，并且在不离开本发明的精神和范围的条件下，可

以对本发明进行各种变化和改进,将其应用于各场合和条件中。例如,本领域的技术人员可以使用本发明的方法防止任何类型的气相聚合反应工艺生产中反应器的结垢。对一种特定的气相聚反应方法的充分的描述只是为了说明和便于清楚地理解本发明的方法。