

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F 6/02

C08F 6/28

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97111433.1

[45]授权公告日 2001年5月9日

[11]授权公告号 CN 1065541C

[22]申请日 1997.5.21 [24]颁证日 2001.2.3

[21]申请号 97111433.1

[30]优先权

[32]1996.5.21 [33]JP [31]126008/1996

[73]专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 山本良一 大谷悟

西河博史 小岛辉久

[56]参考文献

US5387660 1995. 2. 7 C08F4/76

US5428127 1995. 6. 27 C08F6/28

审查员 徐 键

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 处理聚烯烃的方法

[57]摘要

一种处理聚烯烃的方法,它包括(i)配位体分解步骤,即使由使用含环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物获得的聚烯烃与一种如水、氧、醇、烯化氧或亚烷基过氧化物的配位体分解剂接触,以分解聚烯烃中所含的配位体,(ii)配位体除去步骤,加热与配位体分解剂接触的聚烯烃,以从聚烯烃中除去分解的配位体。由此方法,可分解和除去聚烯烃中的有环戊二烯基骨架的残余配位体,获得在成型过程可减少发出的气味的聚烯烃。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1. 一种用含过渡金属化合物的催化剂制得的聚烯烃的处理方法，所述催化剂含有带环戊二烯基骨架的配位体，所述方法包括：

- (i) 使所述聚烯烃与含配位体分解剂的气流接触；和
- (ii) 随后加热与配位体分解剂接触的聚烯烃。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于在步骤(i)中的聚烯烃是粉末状的。

3. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于步骤(i)中的聚烯烃的平均粒径为 50-5,000 微米。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述配位体分解剂选自水、氧、醇、烯化氧和亚烷基过氧化物。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于在步骤(i)中所述聚烯烃含有所述催化剂的催化剂残余物，该催化剂包括含有带环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物，通过使所述聚烯烃与含配位体分解剂的气流接触而分解该配位体。

6. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于在步骤(ii)中从所述聚烯烃中除去分解的配位体。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤(ii)的加热温度为：

在聚烯烃的结晶度不小于 40% 的情况下，加热温度不低于聚烯烃的结晶温度，但低于聚烯烃的分解温度；

在聚烯烃结晶度小于 40% 的情况下，加热温度不低于聚烯烃的熔点减去 15℃ 得到的温度，但低于聚烯烃的分解温度；

以便从聚烯烃中除去分解的配位体。

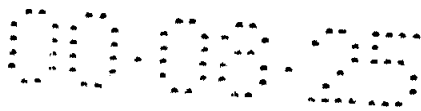
8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤(ii)的加热温度为：

在聚烯烃的结晶度不小于 40% 的情况下，加热温度不低于聚烯烃的结晶温度，但不高于聚烯烃的熔点；

在聚烯烃结晶度小于 40% 的情况下，加热温度不低于聚烯烃的熔点减去 15℃ 得到的温度，但不高于聚烯烃的熔点。

9. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于在步骤(ii)中，在加热温度不低于聚烯烃的熔点，但低于聚烯烃的分解温度下，加热所述聚烯烃，并对聚烯烃施加剪力。

10. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤(ii)还包括：



(a) 加热熔化所述聚烯烃以制备聚烯烃颗粒，和
任何一步下列步骤：

(b-1) 使颗粒与热水接触、

(b-2) 使颗粒与水蒸汽接触、或者

(b-3) 在 0.001-0.098 兆帕压力下保持颗粒。

11. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于在步骤(ii)中，在惰性气流中加热所述聚烯烃。

12. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于在含配位体分解剂的气流中所述配位体分解剂的含量为 0.1-40 重量%。

13. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述聚烯烃与含配位体分解剂的气流的接触基本是在无液态介质的存在下进行的。

说明书

处理聚烯烃的方法

5 本发明涉及处理聚烯烃的方法，特别是从由使用含有环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物获得的聚烯烃中除去含有环戊二烯基骨架的残余配位体的方法。

最近人们非常关注用如茂金属化合物的过渡金属化合物制备聚烯烃的方法。过渡金属化合物的特点是，当其用作烯烃聚合反应的催化剂组分时，其具有很高的聚合反应活性，产生的聚合物具有很窄的分子量分布。

10 同时，在按上述方法通过用这样的过渡金属化合物获得的聚烯烃中，含有用作催化剂组分的过渡金属化合物。过渡金属化合物的配位体是具有环戊二烯骨架的共轭双键的环化合物的残余基，在热处理时，它们有时成为散发臭气的来源，此外，臭气的散发还会对把优雅的香、味都很看重的食品领域中的香味等产生不良影响。因此由使用过渡金属化合物所获得的聚烯烃其用途受到了限制。

15 处理树脂以防止其在成型过程中发出气味的方法，有如日本专利公开 157486/1975 中提到的在惰性气体中干燥树脂颗粒以除去配位体的方法，或日本专利公开 18521/1982 中提出的用热水柱处理树脂颗粒以除去配位体的方法。

然而，用普通的技术不能完全阻止气味的放出，因为未能完全除去配位体，或除去配位体需要更多的时间和能量。

在上述情况下，经本发明的研究人员认真和大量的研究，找到了有效除去气味来源的配位体的方法，它包括使聚烯烃与如水、乙醇等能分解在聚烯烃中所含的残余配位体的配位体分解剂接触，加热与配位体分解剂接触的聚烯烃等步骤。基于此完成了本发明。

25 本发明的目的是提供处理聚烯烃的方法，采用此方法，可分解由使用含有环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物获得的聚烯烃中含有的环戊二烯基骨架的残余配位体，并从聚烯烃中除去残余配位体，获得了能减少在成型过程中放出气味的聚烯烃。

本发明处理聚烯烃的方法包括：

30 (I)使由使用过渡金属化合物获得的聚烯烃与一种配位体分解剂接触，
(II)加热与配位体分解剂接触的聚烯烃。

本发明处理聚烯烃的方法特别包括：

(i)使由使用含环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物获得的聚烯烃与一

种配位体分解剂接触，以分解聚烯烃中所含配位体的配位体分解步骤，

(ii)加热与配位体分解剂接触的聚烯烃，以从聚烯烃中除去分解了的配位体的配位体除去步骤。

5 配位体分解剂至少是选自水、氧、乙醇、烯化氧和亚烷基过氧化物(alkylene peroxide)的一种化合物。

要求在配位体分解步骤的聚烯烃的平均粒径范围为 50-5000 微米。在配位体分解步骤，聚烯烃与如含有配位体分解剂的气流接触。

10 在聚烯烃的结晶度不小于 40 % 的情况下，配位体除去步骤的加热温度应不低于聚烯烃的结晶温度，但应低于聚烯烃的分解温度；而在聚烯烃的结晶度小于 40 % 情况下，配位体除去步骤的加热温度不低于聚烯烃的熔点减去 15 °C，但应低于聚烯烃的分解温度。

15 在聚烯烃的结晶度不小于 40 % 的情况下，配位体除去步骤的加热温度还应不低于聚烯烃的结晶温度，不高于聚烯烃的熔点；而在聚烯烃的结晶度小于 40 % 情况下，配位体除去步骤的加热温度应不低于聚烯烃的熔点减去 15 °C (即加热温度 \geq 熔点 - 15 °C)，不高于聚烯烃的熔点。

配位体除去步骤为，例如对聚烯烃施加剪力，在不低于聚烯烃的熔点但低于聚烯烃的分解温度下加热与配位体分解剂接触的聚烯烃。

配位体除去步骤为，例如包括：

20 (a)熔化步骤，加热与配位体分解剂接触的聚烯烃以制备聚烯烃颗粒，和 (b-1)、(b-2)和(b-3)步骤中的任何一步。(b-1)为使颗粒与热水接触，(b-2)为使颗粒与水蒸汽接触，(b-3)为在 0.001-0.098 兆帕压力下保持颗粒。

本发明处理聚烯烃的方法包括分解聚烯烃中的有环戊二烯基骨架的配位体的步骤，和除去分解的配位体的步骤，可获得减少了在成型中放出气味的聚烯烃。

图 1 为本发明处理聚烯烃方法的一个实施方案的草图。

25 图 2 为本发明处理聚烯烃方法的另一个实施方案的草图。

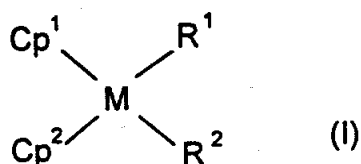
下面详细描述本发明处理聚烯烃的方法。

本发明处理聚烯烃的方法包括：

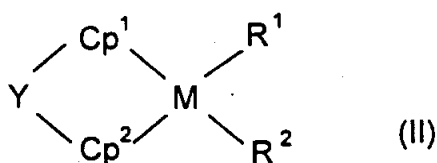
(i)使由使用含环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物获得的聚烯烃与一种配位体分解剂接触，和

30 (ii)加热与配位体分解剂接触的聚烯烃。

本发明所用的聚烯烃由使用含环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物获得。含环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物的例子包括由式(I)代表的有两个含环戊二烯基骨架的过渡金属化合物，由式(II)代表的含有由两个通过一个二价键基团键合的环戊二烯基骨架的配位体形成的二齿配位体的过渡金属化合物。



在上式中，M 是元素周期表中第四族的过渡金属原子，即钛、锆或铪；Cp¹ 和 Cp² 可以相同或不同，各是一个有环戊二烯基骨架的配位体，与过渡金属原子配位；R¹ 和 R² 可以相同或不同，各是一个有 1-20 个碳原子的烃基、烷氧基、芳氧基、三烷基甲硅烷基、卤素或氢原子。



在上式中，M、Cp¹、Cp²、R¹ 和 R² 与式(I)中相同；Y 是如亚烷基或亚甲硅基的二价键基团。

在由使用含环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物获得的聚烯烃中，会残留一些有环戊二烯基骨架的配位体。

有环戊二烯基骨架的配位体(即基团)的例子包括(取代的)环戊二烯基、(取代的)茛基、(取代的)芴基和其中有两个通过二价键基团键合的选自(取代的)环戊二烯基、(取代的)茛基、(取代的)芴基的配位体的基团。

提到的作为有环戊二烯基骨架的配位体的取代基有(卤代的)1-20 个碳原子的烃基、含氧基、含硅基和卤素。

1-20 个碳原子的烃基的例子包括烷基、环烷基、链烯基、芳烷基和芳基。更具体地，烷基，如甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基、壬基、十二烷基和二十烷基；环烷基，如环戊烷基、环己烷基、降冰片基和金刚烷基；链烯基，如乙烯基、丙烯基和环己烯基；芳烷基，如苯甲基、苯乙基和苯丙基；芳基，如苯基、甲苯基、联甲苯基、三甲苯基、乙苯基、丙苯基、联苯基、萘基、甲萘基、蒽基和菲基。

1-20 个碳原子的卤代烃基的例子包括由卤素取代的上面例举的 1-20 个碳原子的烃基。

含氧基的例子有羟基；烷氧基，如甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基；芳氧基，如苯氧基、甲基苯氧基、二甲基苯氧基和萘氧基；芳基烷氧基，如苯基甲氧基和苯基乙氧基。

含硅基团的例子包括单烃基取代的甲硅烷基，如甲基甲硅烷基和苯基甲硅烷

基；二烷基取代的甲硅烷基，如二甲基甲硅烷基和二苯基甲硅烷基；三烷基取代的甲硅烷基，如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、三环己基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基、甲基二苯基甲硅烷基、三甲苯基甲硅烷基、三萘基甲硅烷基；烷基取代的甲硅烷基的甲硅烷基醚，如三甲基甲硅烷基醚；硅取代的烷基，如三甲基甲硅烷基甲基；硅取代芳基，如三甲基甲硅烷基苯基。

卤素原子的例子有氟、氯、溴和碘。

Y 代表的可键合两个选自(取代的)环戊二烯基、(取代的)茛基和(取代的)芴基的配位体的二价键基团包括有 1-20 个碳原子的二价烃基团、1-20 个碳原子的二价卤代烃基团、二价含硅基团、二价含锗基团、二价含锡基团、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-Ge-、-Sn-、-NR-、-P(R)-、-P(O)(R)-、-B(R)-或-Al(R)- (每个 R 可以相同或不同，各是 1-20 个碳原子的(卤代)烷基、氢原子或卤素原子)。

1-20 个碳原子的二价烃基的例子包括亚烷基，如亚甲基、二甲基亚甲基、1,2-亚乙基、二甲基-1,2-亚乙基、1,3-三亚甲基、1,4-四亚甲基、1,2-亚环己基和 1,4-亚环己基；芳基亚烷基，如二苯基亚甲基和二苯基-1,2-亚乙基。

有 1-20 个碳原子的二价卤代烃基的例子包括卤化的上面列举的 1-20 个碳原子的二价烃基，如氯亚甲基。

含硅二价基团的例子包括亚甲硅基；烷基亚甲硅基、烷基芳基亚甲硅基和芳基亚甲硅基，如甲基亚甲硅基、二甲基亚甲硅基、二乙基亚甲硅基、二(正丙基)亚甲硅基、二(异丙基)亚甲硅基、二(环己基)亚甲硅基、甲基苯基亚甲硅基、二苯基亚甲硅基、二(对甲苯基)亚甲硅基和二(对氯苯基)亚甲硅基；烷基二亚甲硅基、烷基芳基二亚甲硅基和芳基二亚甲硅基，如四甲基-1,2-二亚甲硅基和四苯基-1,2-二亚甲硅基。

含锗二价基团的例子包括由锗取代在上面列举的含硅二价基团中的硅后的基团。

含锡二价基团的例子包括由锡取代上面列举的含硅二价基团中的硅后的基团。

有环戊二烯基骨架的配位体的例子包括：

环戊二烯基；

取代的环戊二烯基，如甲基环戊二烯基、二甲基环戊二烯基、乙基环戊二烯基、甲基乙基环戊二烯基、丙基环戊二烯基、甲基丙基环戊二烯基、丁基环戊二烯基、甲基丁基环戊二烯基、三甲基环戊二烯基、四甲基环戊二烯基、五甲基环戊二烯基、己基环戊二烯基和三甲基甲硅烷基环戊二烯基；

茛基；

取代的茛基，如 2-甲基茛基、2-乙基茛基、2-甲基-4-苯基茛基、2-乙基-4-苯基茛基、2,4,7-三甲基茛基、3-甲基茛基、2,7-二甲基-4-丙基茛基、2,7-二甲基-4-丁基茛基、2,7-二甲基-4-戊基茛基、2,7-二甲基-4-己基茛基、2,7-二甲基-4-环己基茛基和 4,5,6,7-四氢茛基；

5 茛基；

取代的茛基。

在上面的例子中，二取代的环戊二烯基环包括 1,2-和 1,3-位取代的环戊二烯基环，三取代的环戊二烯基环包括 1,2,3-和 1,2,4-位取代的环戊二烯基环。如丙基和丁基的烷基包括如正、异、仲和叔烷基异构体。

10 下面列举的基团是其中两个选自(取代的)环戊二烯基、(取代的)茛基和(取代的)茛基的配位体由二价键基团键合的基团。

亚甲基-二[1-(2-甲基-4-苯基茛基)]、

亚甲基-二[1-(2-乙基-4-苯基茛基)]、

亚甲基-二[1-(2-乙基-4-萘基茛基)]、

15 1,2-亚乙基-二(茛基)、

1,2-亚乙基-二(4,5,6,7-四氢茛基)、

1,2-亚乙基-二[1-(2-甲基-4-苯基茛基)]、

1,2-亚乙基-二[1-(2-乙基-4-苯基茛基)]、

1,2-亚乙基-二[1-(2-乙基-4-萘基茛基)]、

20 1,2-亚乙基-二[1-(2-丙基-4-萘基茛基)]、

1,2-亚乙基-二[1-(2,4,7-三甲基茛基)]、

异亚丙基-(环戊二烯基)(茛基)、

异亚丙基-(环戊二烯基)(甲基环戊二烯基)、

异亚丙基-(甲基环戊二烯基)(3-甲基茛基)、

25 异亚丙基-(丁基环戊二烯基)(3-甲基茛基)、

异亚丙基-(丁基环戊二烯基)(茛基)、

异亚丙基-二[1-(2,4,7-三甲基茛基)]、

二甲基亚甲硅基-二(环戊二烯基)、

二甲基亚甲硅基-二(甲基环戊二烯基)、

30 二甲基亚甲硅基-二(二甲基环戊二烯基)、

二甲基亚甲硅基-二(三甲基环戊二烯基)、

二甲基亚甲硅基-二(茛基)、

二甲基亚甲硅基-二(4,5,6,7-四氢茛基)、

二甲基亚甲硅基-二(甲基丁基环戊二烯基)、

- 二甲基亚甲硅基-(环戊二烯基)(苄基)、
 二甲基亚甲硅基-(丁基环戊二烯基)(苄基)、
 二甲基亚甲硅基-(丁基环戊二烯基)(苊基)、
 二苯基亚甲硅基-二(苊基)、
- 5 二甲基亚甲硅基-(甲基环戊二烯基)(3-甲基苊基)、
 二甲基亚甲硅基-(丁基环戊二烯基)(3-甲基苊基)、
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-苯基苊基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-萘基苊基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-蒽基苊基)],
- 10 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-菲基苊基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-(氟苯基)苊基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-(五氟苯基)苊基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-(氯苯基)苊基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-(二氯苯基)苊基)],
- 15 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-(溴苯基)苊基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-(甲苯基)苊基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-(二甲基苯基)苊基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-(乙苯基)苊基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-(丙苯基)苊基)],
- 20 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-(苧基苯基)苊基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-联苯基苊基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-(三甲基甲硅烷基苯基)苊基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-苯基-4-苯基苊基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-乙基-4-苯基苊基)],
- 25 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-乙基-4-萘基苊基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-乙基-4-(2-甲基-1-萘基)苊基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-乙基-4-蒽基苊基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-乙基-4-菲基苊基)],
- 30 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-乙基-4-(甲基苯基)苊基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-乙基-4-(二甲基苯基)苊基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-乙基-4-(三甲基苯基)苊基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-乙基-4-(氯苯基)苊基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-乙基-4-(二氯苯基)苊基)],

- 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-乙基-4-(溴苯基)茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-乙基-4-联苯基茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-乙基-4-(三甲基甲硅烷基苯基)茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-丙基-4-苯基茚基)],
 5 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-丙基-4-萘基茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-丙基-4-(甲基萘基)茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-丙基-4-萘基茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-丙基-4-蒎基茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-丙基-4-菲基茚基)],
 10 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-丁基-4-苯基茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-丁基-4-萘基茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-丁基-4-(甲基萘基)茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-丁基-4-萘基茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-丁基-4-蒎基茚基)],
 15 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-丁基-4-菲基茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-戊基-4-苯基茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-戊基-4-萘基茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-新戊基-4-苯基茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-新戊基-4-萘基茚基)],
 20 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-己基-4-苯基茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-己基-4-萘基茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2,7-二甲基-4-乙基茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2,7-二甲基-4-丙基茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2,7-二甲基-4-丁基茚基)],
 25 二甲基亚甲硅基-二[1-(2,7-二甲基-4-戊基茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2,7-二甲基-4-己基茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2,7-二甲基-4-环己基茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2,7-二甲基-4-(甲基环己基)茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2,7-二甲基-4-(苯基乙基)茚基)],
 30 二甲基亚甲硅基-二[1-(2,7-二甲基-4-(苯基二氯甲基)茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2,7-二甲基-4-(氯甲基)茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2,7-二甲基-4-(三甲基甲硅烷基甲基)茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2,7-二甲基-4-(三甲基甲硅烷基氧基甲基)茚基)],
 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-丙基-7-乙基茚基)],

- 二甲基亚甲硅基-二[1-(2,3,7-三甲基-4-乙基茛基)],
- 二甲基亚甲硅基-二[1-(2,3,7-三甲基-4-丙基茛基)],
- 二甲基亚甲硅基-二[1-(2,3,7-三甲基-4-丁基茛基)],
- 二甲基亚甲硅基-二[1-(2,3,7-三甲基-4-戊基茛基)],
- 5 二甲基亚甲硅基-二[1-(2,3,7-三甲基-4-己基茛基)],
- 二甲基亚甲硅基-二[1-(2,3,7-三甲基-4-环己基茛基)],
- 二甲基亚甲硅基-二[1-(2,3,7-三甲基-4-(甲基环己基)茛基)],
- 二甲基亚甲硅基-二[1-(2,3,7-三甲基-4-(三甲基甲硅烷基)茛基)],
- 二甲基亚甲硅基-二[1-(2,3,7-三甲基-4-(三甲基甲硅烷氧基甲基)茛基)],
- 10 二甲基亚甲硅基-二[1-(2,3,7-三甲基-4-(苯基乙基)茛基)],
- 二甲基亚甲硅基-二[1-(2,3,7-三甲基-4-(苯基二氯甲基)茛基)],
- 二甲基亚甲硅基-二[1-(2,3,7-三甲基-4-(氯甲基)茛基)],
- 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4,6-二丙基茛基)],
- 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-乙基-4-丙基-7-甲基茛基)],
- 15 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-苯基-4-丙基-7-甲基茛基)],
- 二甲基亚甲硅基-二[1-(2-甲基茛基)],
- 二乙基亚甲硅基-二[1-(2,7-二甲基-4-丙基茛基)],
- 二乙基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-苯基茛基)],
- 二乙基亚甲硅基-二[1-(2,3,7-三甲基-4-丙基茛基)],
- 20 甲基苯基亚甲硅基-二(茛基),
- 甲基苯基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-苯基茛基)],
- 甲基苯基亚甲硅基-二[1-(2-乙基-4-苯基茛基)],
- 甲基苯基亚甲硅基-二[1-(2-乙基-4-萘基茛基)],
- 甲基苯基亚甲硅基-二[1-(2-乙基-4-蒎基茛基)],
- 25 甲基苯基亚甲硅基-二[1-(2-乙基-4-菲基茛基)],
- 甲基苯基亚甲硅基-二[1-(2,7-二甲基-4-丙基茛基)],
- 甲基苯基亚甲硅基-二[1-(2,7-二甲基-4-丁基茛基)],
- 甲基苯基亚甲硅基-二[1-(2,3,7-三甲基-4-丙基茛基)],
- 甲基苯基亚甲硅基-二[1-(2,3,7-三甲基-4-丁基茛基)],
- 30 二丙基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-苯基茛基)],
- 二丙基亚甲硅基-二[1-(2,7-二甲基-4-丙基茛基)],
- 二丙基亚甲硅基-二[1-(2,3,7-三甲基-4-丙基茛基)],
- 二丁基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-苯基茛基)],
- 二丁基亚甲硅基-二[1-(2,7-二甲基-4-丙基茛基)],

二丁基亚甲硅基-二[1-(2,3,7-三甲基-4-丙基茛基)],
 二环己基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-苯基茛基)],
 二环己基亚甲硅基-二[1-(2,7-二甲基-4-丙基茛基)],
 二环己基亚甲硅基-二[1-(2,3,7-三甲基-4-丙基茛基)],
 5 二苯基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-苯基茛基)],
 二苯基亚甲硅基-二[1-(2-乙基-4-苯基茛基)],
 二苯基亚甲硅基-二[1-(2-乙基-4-萘基茛基)],
 二苯基亚甲硅基-二[1-(2-乙基-4-蒎基茛基)],
 二苯基亚甲硅基-二[1-(2-乙基-4-菲基茛基)],
 10 二苯基亚甲硅基-二[1-(2-乙基-4-联苯基茛基)],
 二苯基亚甲硅基-二[1-(2,7-二甲基-4-丁基茛基)],
 二苯基亚甲硅基-二[1-(2,7-二甲基-4-丙基茛基)],
 二苯基亚甲硅基-二[1-(2,7-二甲基-4-乙基茛基)],
 二苯基亚甲硅基-二[1-(2,3,7-三甲基-4-丁基茛基)],
 15 二苯基亚甲硅基-二[1-(2,3,7-三甲基-4-丙基茛基)],
 二苯基亚甲硅基-二[1-(2,3,7-三甲基-4-乙基茛基)],
 二甲苯基亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-苯基茛基)],
 二甲苯基亚甲硅基-二[1-(2,7-二甲基-4-丙基茛基)],
 二甲苯基亚甲硅基-二[1-(2,3,7-三甲基-4-丙基茛基)],
 20 二(氯苯基)亚甲硅基-二[1-(2-甲基-4-苯基茛基)],
 二(氯苯基)亚甲硅基-二[1-(2,7-二甲基-4-丙基茛基)],
 二(氯苯基)亚甲硅基-二[1-(2,3,7-三甲基-4-丙基茛基)],
 二甲基亚甲锗基-二[1-(2-甲基-4-苯基茛基)],
 二甲基亚甲锗基-二[1-(2-乙基-4-苯基茛基)],
 25 二甲基亚甲锗基-二[1-(2-乙基-4-萘基茛基)],
 二甲基亚甲锗基-二[1-(2-丙基-4-苯基茛基)]和二甲基亚甲锡基-二[1-(2-甲基-4-苯基茛基)].

在上面的例子中，二取代环戊二烯基环包括 1,2-和 1,3-位取代的环戊二烯基环，三取代环戊二烯基环包括 1,2,3-和 1,2,4-位取代的环戊二烯基环。如丙基和丁基的烷基包括如正、异、仲和叔烷基的异构体。

使用有上面提到的含环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物获得的用于本发明的聚烯烃，会残留具有环戊二烯基骨架的配位体。在本发明中，聚烯烃与配位体分解剂接触，分解聚烯烃中的配位体(配位体分解步骤)，加热与配位体分解剂接触的聚烯烃，以从聚烯烃中除去分解了的配位体。

在配位体分解步骤使用的配位体分解剂的例子包括水、氧、醇、烯化氧和亚烷基过氧化物。更具体地:

有 10 或小于 10 个碳原子的醇类, 如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、环戊醇和环己醇的单醇类, 如乙二醇的二醇类;

5 烯化氧类, 如环氧乙烷、环氧丙烷、氧杂环丁烷、四氢呋喃和四氢吡喃; 和过氧化物, 如亚丙基过氧化物和亚丁基过氧化物。

其中, 较好的是水和具有 5 或小于 5 个碳原子的醇, 最好是水。

为使聚烯烃与配位体分解剂接触, 聚烯烃可以与如含配位体分解剂的气流接触。在这种情况下, 聚烯烃粉末通入一个容器, 容器中则导入含配位体分解剂的气体。

10 与配位体分解剂接触的聚烯烃粉末的平均粒径范围一般为 50-5,000 微米, 较好的为 80-3,000 微米, 更好的为 100-2,000 微米。

掺入配位体分解剂的气体的例子包括如氮气和氩气的惰性气体。

15 配位体分解剂通常以蒸汽形态存在于气体中。在含配位体分解剂的气体中的配位体分解剂量的范围一般为 0.1-40 重量%, 较好的为 0.5-20 重量%, 最好为 1-10 重量%。

20 在塔中, 含配位体分解剂气体的空塔速度范围一般为 0.01-20 厘米/秒, 较好的为 0.1-10 厘米/秒, 最好为 0.5-5 厘米/秒。根据在用于聚烯烃与配位体分解剂接触的装置的排气阀处的含配位体分解剂气体的温度和压力, 装置的截面积计算其在塔中的空塔速度。

25 当聚烯烃的结晶度不小于 40 % 时, 聚烯烃与配位体分解剂接触中的温度不低于聚烯烃的结晶温度, 但低于聚烯烃的分解温度, 具体地说为 100-300 °C, 较好的为 100-280 °C。当聚烯烃的结晶度小于 40 % 时, 聚烯烃与配位体分解剂接触中的温度不低于聚烯烃的熔点减去 15 °C, 但低于聚烯烃的分解温度, 具体地为 85-300 °C, 较好的为 90-280 °C。

30 按下面的方式测定聚烯烃的结晶度(X_c)。在 190 °C 预热聚烯烃 7 分钟, 并对它施加 100 公斤/厘米² 压力 2 分钟。然后在 20 °C, 100 公斤/厘米² 的压力下冷却聚烯烃, 以制备厚度为 5 毫米的压片。切割压片以获得约 5 毫克的样品, 将样品放入一个铝盘。以 10 °C/分钟的加热速度将样品从室温加热至 150 °C, 用 Perkin Elmer 公司的 DSC-II 测定样品的吸热, 得到样品的吸热曲线。用分别称重的铝的吸热曲线的面积将样品的吸热曲线转化成熔化热的量。在样品的吸热曲线上, 连接 35 °C 的点和没有吸热峰的点, 得到基线。测得的熔化热量(A(焦耳/克))除以 100 % 聚乙烯晶体的熔化热量(260(焦耳/克)), 得到结晶度($X_c=A/260$)。

压力范围一般为 0.0001-0.6 兆帕, 较好为 0.001-0.35 兆帕, 最好为 0.01-0.25

兆帕。

接触时间一般为1分钟-3小时，较好的为2分钟-2小时，最好为5分钟-1小时。

5 通过聚烯烃与配位体分解剂的接触，可分解配位体，因此具有高沸点的配位体可转化成低沸点的化合物。通过分解还使一些配位体成为无味的。

在本发明中，按上面描述使聚烯烃与配位体分解剂接触，然后加热聚烯烃以从聚烯烃中除去分解了的配位体。

为能通过加热与配位体分解剂接触的聚烯烃以除去配位体，使用下面的方法。

10 (1)用如旋转干燥器、带式干燥器、气流干燥器、喷雾干燥器或桨式干燥器，在惰性气流中加热聚烯烃。

(2)用单螺杆或双螺杆挤塑机，通过加热熔化聚烯烃。

如果采用了方法(2)，就可以切粒熔化的聚烯烃，获得的颗粒可以进行下面的步骤(b-1)-(b-3)。

15 (b-1)颗粒与热水接触。

(b-2)颗粒与水蒸汽接触。

(b-3)在0.001-0.098兆帕下加热颗粒。

20 在方法(1)中，当聚烯烃的结晶度不小于40%时，加热聚烯烃的温度不低于聚烯烃的结晶温度，但低于聚烯烃的分解温度，或不低于聚烯烃的结晶温度但不高于聚烯烃的熔点，具体的为100-300℃，较好的为100-280℃。

当聚烯烃的结晶度小于40%时，加热聚烯烃的温度不低于聚烯烃的熔点减去15℃，但低于聚烯烃的分解温度，或不低于聚烯烃的熔点减去15℃但不高于聚烯烃的熔点，具体的为85-300℃，较好的为90-280℃。

25 压力的范围一般为0.0001-0.6兆帕，较好的为0.001-0.35兆帕，最好为0.01-0.25兆帕。

加热的时间(停留时间)的范围一般为1分钟-3小时，较好的为2分钟-2小时，最好为5分钟-1小时。

使用的惰性气体的例子包括氮气、氦气和氩气。

30 干燥器中气体流速范围一般为0.01-20厘米/秒，较好的为0.1-10厘米/秒，最好为0.1-5厘米/秒。

在方法(2)中，加热聚烯烃的温度与方法(1)中的相同。

本发明中，如果加热聚烯烃的温度不低于聚烯烃的熔点但低于聚烯烃的分解温度，加热时最好在聚烯烃上施加剪力。为能在聚烯烃上施加剪力，使用桨式干燥器、单螺杆挤塑机、双螺杆挤塑机等。

当在本发明中使用方法(2)时, 可以切粒熔化的聚烯烃, 得到的颗粒进行上面的(b-1)-(b-3)步骤。

用于进行步骤(b-1)的装置的例子有逆流萃取塔、带有搅拌装置的釜和多级卧式萃取釜。进行步骤(b-2)和(b-3)的装置的例子有储仓和贮料斗。

5 在步骤(b-1)中, 热水的温度范围一般为 35-200 °C, 较好的为 40-180 °C, 最好为 45-150 °C; 接触时间范围一般为 1-900 分钟, 较好的为 5-600 分钟, 最好为 10-360 分钟。

在步骤(b-2)中, 按上述的配位体分解步的相同方式, 使聚烯烃与含水蒸汽的气体接触。加到水蒸汽中的气体包括上面提到的惰性气体和空气。

10 当聚烯烃的结晶度不小于 40 %, 聚烯烃与含水蒸汽的气体接触中的温度不低于聚烯烃的结晶温度但低于聚烯烃的分解温度, 或不低于聚烯烃的结晶温度但不高于聚烯烃的熔点, 具体的为 100-300 °C, 较好的为 100-280 °C。

当聚烯烃的结晶度小于 40 % 时, 聚烯烃与含水蒸汽的气体接触中的温度不低于聚烯烃的熔点减去 15 °C 但低于聚烯烃的分解温度, 或不低于聚烯烃的熔点减去 15 °C 但不高于聚烯烃的熔点, 具体的为 85-300 °C, 较好的为 90-280 °C。

15 压力的范围一般为 0.0001-0.6 兆帕, 较好的为 0.001-0.35 兆帕, 最好为 0.01-0.25 兆帕。

在含水蒸汽的气体中的水蒸汽量的范围一般为 0.1-40 重量%, 较好的为 0.5-20 重量%, 最好为 1-10 重量%。

20 塔中含水蒸汽的气体的空塔速度范围一般为 0.01-20 厘米/秒, 较好的为 0.1-10 厘米/秒, 最好为 0.5-5 厘米/秒。

接触时间(停留时间)范围一般为 0.5-30 小时, 较好的为 1-24 小时, 最好为 2-20 小时。

25 在方法(b-3)中, 压力范围为 0.001-0.100 兆帕, 较好的为 0.007-0.098 兆帕, 最好为 0.01-0.07 兆帕; 温度范围为 35-200 °C, 较好的为 40-180 °C, 最好为 45-150 °C。加热时间为 0.5-30 小时, 较好的为 1-24 小时, 最好为 2-20 小时。

在(b-1)-(b-3)的每一步骤中, 聚烯烃颗粒的平均粒径范围一般为 1-30 毫米, 较好的为 3-20 毫米, 更好的为 5-15 毫米。

更具体地说, 本发明处理聚烯烃的方法可按如图 1 或图 2 所示的步骤进行。

30 图 1 为本发明处理聚烯烃的方法的一个实施方案的步骤的简图。图 2 为本发明处理聚烯烃的另一个实施方案的步骤的简图。参考这些图, 在标号 1 的储仓中进行配位体分解步骤, 在标号 2 的挤塑机、标号 4 的储仓或标号 7 的干燥器中进行配位体除去步骤。

下面, 描述以水(蒸汽)作为配位体分解剂的实施方案。

参考图 1，通过粉末进料管 11 将聚烯烃粉末连续送入储仓 1。在储仓 1 的较低部位，通过气体进管 12 将含水蒸汽的惰性气体输入储仓 1。聚烯烃粉末与配位体分解剂接触，以分解聚烯烃中所含的配位体。输入储仓 1 的含水蒸汽的惰性气体通过气体排放管 14 从储仓 1 排出。通过粉末出料管 13 从储仓 1 放出与水蒸汽接触的聚烯烃粉末，然后送入挤塑机 2。在挤塑机 2，加热熔化聚烯烃，用水冷却，切粒，从聚烯烃中除去部分分解的配位体。产生的颗粒与水一起通过管 15 输入水分离器 3。在分离器 3，从水中分离出聚烯烃颗粒，然后通过颗粒进料管 17 送入储仓 4。在分离器 3，从聚烯烃颗粒分离的水通过循环管 16 再次用作冷却水。在图 1 中，标号 5 是水釜，标号 6 是泵。

10 通过在储仓 4 的较低部位的气体进管 18 还可将含水蒸汽的惰性气体输入储仓 4。因此，聚烯烃颗粒还可与水蒸汽接触，进一步从聚烯烃中除去分解了的配位体。输入储仓 4 的含水蒸汽的惰性气体可通过气体排放管 20 从储仓 4 排出。除去了分解的配位体的聚烯烃颗粒从颗粒排放管 19 放出。

参考图 2，按图 1 所述的相同方式，聚烯烃粉末在储仓 1 与含蒸汽的惰性气体接触，以分解聚烯烃中所含的配位体。通过粉末排放管 13，使与水蒸汽接触的聚烯烃粉末从储仓 1 排出，送入干燥器 7。在图 2，所示的干燥器为带式干燥器，但干燥器 7 不限于带式干燥器。

还可通过气体进管 21 向干燥器 7 输入加热的惰性气体。因此，聚烯烃粉末与惰性气体接触并加热，因而可从聚烯烃中除去分解了的配位体。输入干燥器 7 的惰性气体通过气体排放管 22 排放。

20 除去了分解的配位体的聚烯烃粉末通过管 23 送入成粒机 8，聚烯烃粉末成粒后从出料管 24 放出。

25 根据本发明的方法，可分解并从聚烯烃中除去在由使用含有环戊二烯基骨架的过渡金属化合物产生的聚烯烃中所含有的有环戊二烯基骨架的残余配位体。可获得减少了在成型过程中散发气味的聚烯烃。

实施例

30 参考下面的实施例进一步描述本发明，但应理解本发明不受这些实施例的限制。

实施例中，按下面的方式测定残余配位体的量并评价气味的散发。

残余配位体的量

用甲苯萃取残余配位体。用气相色谱质谱联用计，由校正曲线法鉴别萃取物并测定其量。

气味的散发

在 1 立升广口瓶中放入 400 克聚烯烃颗粒。用盖子密封瓶，剧烈振动 30 秒。然后打开盖子，评价气味的散发。

根据下面五个标准评价聚烯烃发出的气味。当聚烯烃列为级别 5 或 4 时，可认为在实际使用中没有气味。

5: 不发出气味。

4: 发出轻微的气味。

3: 发出一些气味。

2: 发出相当多的气味。

1: 发出浓重的气味。

实施例 1

使用由具有作为配位体的 1-甲基-3-丁基环戊二烯基的茂金属化合物获得的聚烯烃，其结晶度为 50 %，结晶温度为 101 °C，熔点 117 °C，熔体指数为 4.0 克/10 分钟，密度为 0.920 克/厘米³，粒径为 1,100 微米，堆密度为 0.420 克/厘米³，按图 1 所示的步骤按以下方式处理。处理前，聚烯烃中残余配位体量为 500 ppb，其发出的气味级别为 1。

配位体分解剂接触步骤和配位体分解步骤

在储仓中通入含水蒸汽的氮气，储仓中温度为 80 °C，压力为 0.05 公斤/厘米²-G。然后，聚烯烃(聚乙烯)粉末通过储仓，其停留时间为 3 分钟。

水与聚乙烯粉末(PE)的重量比即水/PE 为 0.002，氮气与聚乙烯粉末比即 N₂(N-m³)/PE 为 0.004。

第一配位体除去步骤

用双螺杆挤塑机将经过配位体分解步骤的聚乙烯粉末切粒，挤塑机出口温度为 180 °C。

第二配位体除去步骤

在储仓内通入含水蒸汽的空气，储仓的温度为 90 °C，压力为 1.7 公斤/厘米²-G。聚烯烃(聚乙烯)颗粒通过储仓，其停留时间为 12 小时。

水蒸汽(水)与聚乙烯颗粒(PE)的重量比即水/PE 为 0.018，空气与聚乙烯颗粒比即空气(N-m³)/PE(公斤)为 0.016。

测定按上述处理的聚乙烯的残余配位体量并评价发出的气味。结果列于表 1。

实施例 2

按实施例 1 的方式进行, 不同之处为未进行配位体除去第二步骤。测定处理后的聚乙烯的残余配位体量并评价发出的气味。结果列于表 1。

5 比较例 1

按实施例 1 的方式进行, 不同之处为未进行配位体分解步骤。测定处理后的聚乙烯的残余配位体量并评价发出的气味。结果列于表 1。

实施例 3-7

10 按实施例 1 的方式进行, 不同之处为用表 1 所列的聚乙烯取代实施例 1 的聚乙烯。测定处理后的聚乙烯的残余配位体量并评价发出的气味。结果列于表 1。

实施例 8

按图 2 所示的步骤以下列方式处理与实施例 1 相同的聚乙烯。

15 配位体分解步骤

在储仓中通入含甲醇蒸汽的氮气, 储仓的温度为 80 °C, 压力为 0.05 公斤/厘米²-G。聚烯烃(聚乙烯)粉末通过储仓, 其停留时间为 3 分钟。

甲醇与聚乙烯粉末(PE)的重量比即甲醇/PE 为 0.0002, 氮气(N₂)与聚乙烯颗粒比即 N₂(N-m³)/PE(公斤)为 0.004。

20 上述的配位体分解步骤与实施例 1 中的配位体分解步骤相同, 不同之处为用含甲醇蒸汽的氮气代替含水蒸汽的氮气。

配位体除去步骤

聚乙烯粉末通过温度设定在 120 °C 的带式干燥器, 其停留时间为 1 分钟。

测定处理的聚乙烯的残余配位体量并评价其发出的气味。结果列于表 1。

25

表 1



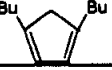
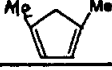
	实施例 1	实施例 2	比较例 1	实施例 3	实施例 4
工艺	图 1	图 1	图 1	图 1	图 1
配位体					
聚烯烃					
粉末结晶度(%)	50	50	50	55	53
结晶温度(°C)	101	101	101	101	101
熔点(°C)	117	117	117	115	120
熔体指数(克/10 分钟)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
密度(克/厘米 ³)	0.920	0.920	0.920	0.921	0.921
粒径(微米)	1100	1100	1100	1000	900
堆密度(克/厘米 ³)	0.420	0.420	0.420	0.435	0.440
分解步骤					
分解剂	水	水		水	水
停留时间(分钟)	3	3		3	3
压力(公斤/厘米 ² -G)	0.05	0.05		0.05	0.05
温度(°C)	80	80		80	80
分解剂/粉末(重量/重量)	0.002	0.002		0.002	0.002
N ₂ /粉末(N-m ³ /公斤)	0.004	0.004		0.004	0.004
除去步骤					
热处理温度(°C)	180	180	180	180	180
停留时间(小时)	12		12	12	12
蒸汽温度(°C)	90		90	90	90
蒸汽/颗粒(重量/重量)	0.018		0.018	0.018	0.018
空气/颗粒(N-m ³ /重量)	0.016		0.016	0.016	0.016
结果	不大于 1	不大于 1		不大于 1	不大于 1
残余配位体量	ppb	ppb	10 ppb	ppb	ppb
发出气味	5	4	1	5	5

表 1(续)

	实施例 5	实施例 6	比较例 7	实施例 8
工艺	图 1	图 1	图 1	图 2
配位体				
聚烯烃				
粉末结晶度(%)	55	55	35	50
结晶温度(°C)	101	101	100	101
熔点(°C)	120	121	114	117
熔体指数(克/10 分钟)	3.5	3.6	3.9	4.0
密度(克/厘米 ³)	0.922	0.922	0.904	0.920
粒径(微米)	900	900	1200	1100
堆密度(克/厘米 ³)	0.445	0.410	0.380	0.420
分解步骤				
分解剂	水	水	水	甲醇
停留时间(分钟)	3	3	3	3
压力(公斤/厘米 ² -G)	0.05	0.05	0.05	0.05
温度(°C)	80	80	70	80
分解剂/粉末(重量/重量)	0.002	0.002	0.002	0.002
N ₂ /粉末(N-m ³ /公斤)	0.004	0.004	0.004	0.004
除去步骤				热空气干燥
热处理温度(°C)	180	180	180	干燥
停留时间(小时)	12	12	18	条件:
蒸汽温度(°C)	90	90	70	1 分钟
蒸汽/颗粒(重量/重量)	0.018	0.018	0.018	温度
空气/颗粒(N-m ³ /重量)	0.016	0.016	0.016	120 °C
结果	不大于 1	不大于 1	不大于 1	不大于 1
残余配位体量	ppb	ppb	ppb	ppb
发出气味	5	4	4	4

说明书附图

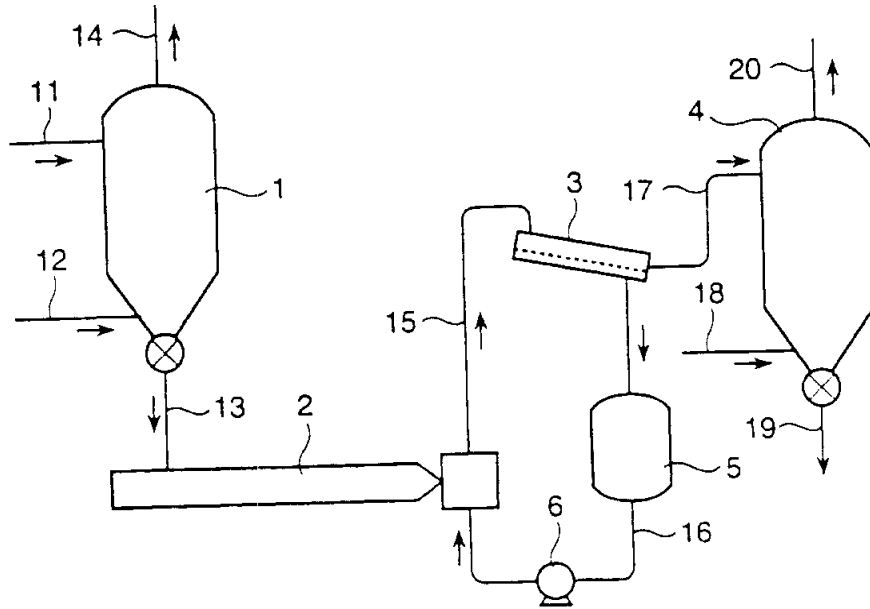


图 1

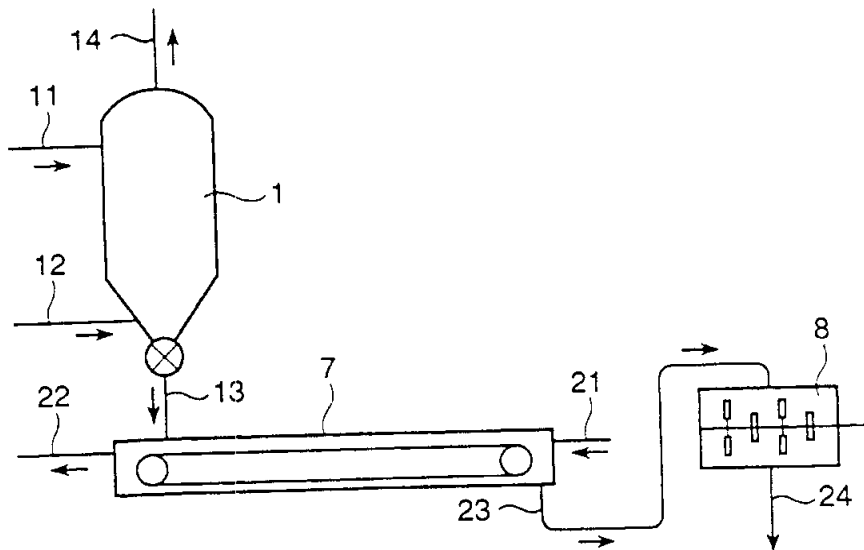


图 2