

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 6/00 (2006.01)

C08F 6/10 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03814778.5

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1303111C

[22] 申请日 2003.6.17 [21] 申请号 03814778.5

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 24 [33] EP [31] 02077544.1

[32] 2002. 9. 4 [33] US [31] 60/408,197

[32] 2003. 2. 11 [33] EP [31] 03075397.4

[86] 国际申请 PCT/EP2003/006351 2003. 6. 17

[87] 国际公布 WO2004/000891 英 2003. 12. 31

[85] 进入国家阶段日期 2004. 12. 24

[73] 专利权人 巴塞尔聚烯烃意大利有限公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 D·比吉亚维 N·阿里奇德菲内蒂

G·梅 G·彭佐 M·科维兹

P·拜塔 M·S·通蒂

[56] 参考文献

GB894862 A 1962. 4. 26

US5237048 A 1993. 8. 17

EP1201682 A 2002. 5. 2

审查员 闫 宇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 王景朝

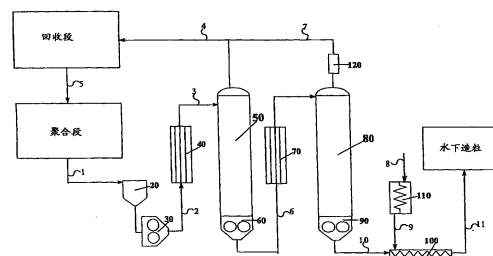
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 2 页

[54] 发明名称

从聚合物组合物中除去挥发性组分的方法

[57] 摘要

从聚合物溶液中连续地除去未反应的丁烯-1和任选地其它挥发性组分的方法，该聚合物溶液通过丁烯-1的液相(共)聚合制备，该方法包括以下步骤：将聚合物溶液经受加热和混合条件，以形成基本上由(1)包含截留的丁烯-1的聚丁烯熔体和(2)超临界气态丁烯-1组成的混合物；将上述混合物进行一系列在递减压力下操作的脱挥发分步骤。



1. 用于连续地从聚合物溶液除去未反应的丁烯-1和任选地其它挥发性组分的方法，所述聚合物溶液是通过丁烯-1的液相聚合或共聚合得到的，该方法包括以下步骤：

a) 使聚合物溶液经受加热和混合条件，以形成基本上由以下成分组成的混合物：(1) 包含截留的丁烯-1的聚丁烯熔体和(2) 超临界气态丁烯-1；

b) 使上述混合物经受一系列脱挥发分步骤，所述脱挥发分步骤在递减的压力下和在170和220℃之间的温度下操作。

2. 权利要求1的方法，其中其它挥发性组分是共聚单体、二聚体、惰性烃、催化剂组分和催化剂去活化剂。

3. 权利要求1的方法，其中通过丁烯-1的液相聚合或共聚合得到的聚合物溶液是聚丁烯-1在丁烯-1中的溶液，其包含65到90%重量的未反应的丁烯-1。

4. 权利要求1的方法，其中聚合物溶液在65-85℃的温度下被进料到步骤a)。

5. 权利要求1的方法，其中聚合物溶液在至少22巴的压力下被进料到步骤a)。

6. 权利要求5的方法，其中聚合物溶液在25到80巴范围内的压力下被进料到步骤a)。

7. 权利要求1的方法，其中步骤a)的加热和混合条件是通过将聚丁烯在丁烯-1中的溶液流动通过多管热交换器来获得的，该多管热交换器在每个管子内插有静态混合元件。

8. 权利要求7的方法，其中所述静态混合元件是混合棒。

9. 权利要求1的方法，其中截留在聚丁烯熔体中的丁烯-1的量小于10%重量。

10. 权利要求1的方法，其中步骤b)包括两个串联的挥发器，第一个在高于大气压力的压力下操作，第二个在真空下操作。

11. 用于连续地从聚合物溶液除去未反应的单体和任选地其它挥发性组分的方法，所述聚合物溶液是通过丁烯-1的液相聚合或共聚合得到，该方法包括以下步骤：

a) 使聚合物溶液经受加热和混合条件，以便引起部分丁烯-1与该

溶液分离;

a₂)使从步骤a₁)获得的产品经受进一步加热,形成基本上由(1)包含截留的丁烯-1的聚丁烯熔体和(2)超临界气态丁烯-1组成的二相混合物;

b)使上述二相混合物经受一系列脱挥发分步骤,所述脱挥发分步骤在递减的压力下和在170和220℃之间的温度下操作。

12. 权利要求11的方法,其中步骤a₁) 在热交换器中进行,其中使用温度不高于146℃的加热流体。

13. 权利要求11的方法,其中步骤a₁) 导致形成液态和/或气态丁烯-1和聚合物溶液,该聚合物溶液的PB-1在丁烯-1中的浓度为40到70%重量。

14. 权利要求11的方法,其中步骤a₂) 在热交换器中进行,其中使用高温传热油作为加热流体。

15. 权利要求11的方法,其中截留在聚丁烯熔体中的丁烯-1的量小于10%重量。

16. 权利要求11的方法,其中步骤b) 包括两个串联的挥发器,第一个在高于大气压力的压力下操作,第二个在真空下操作。

17. 权利要求16的方法,其中所述第一个挥发器在170到220℃的温度下在2到12巴的压力下操作。

18. 权利要求16的方法,其中在所述第一个挥发器的出口处,聚丁烯熔体中的丁烯-1的含量被减少到小于3%重量。

19. 权利要求16的方法,其中来自所述第一个挥发器的聚丁烯熔体被引入所述第二个挥发器,该第二个挥发器在170到220℃的温度下在5到100毫巴的压力下操作。

20. 权利要求16的方法,其中在所述第二个挥发器的出口处,聚丁烯熔体中的丁烯-1的含量被减少到小于100ppm。

21. 权利要求16的方法,其中位于所述第二个挥发器下游的静态混合器被用来进行聚合物熔体的配混。

22. 用于制备丁烯-1聚合物或共聚物的方法,其包括以下步骤:

-在液相中在基于过渡金属化合物的催化剂体系存在下聚合或共聚丁烯-1,以制备聚丁烯-1在丁烯-1中的溶液;

-按照权利要求1-21的方法,从所述溶液中除去未反应的丁烯-1以及任选地把其它挥发性组分一起除去。

从聚合物组合物中除去挥发性组分的方法

本发明涉及从聚合物组合物除去挥发性组分的方法。具体地，本发明涉及通过由丁烯-1的液相聚合制备的聚合物溶液的脱挥发分，制备具有低单体含量的丁烯-1聚合物的方法。

丁烯-1(共)聚合物在本领域中是众所周知的，并且主要地用于制造模塑产品，例如管道、包装薄膜、粘合剂。

至今，丁烯-1(共)聚合物主要地通过在配位催化剂存在下的溶液聚合和浆液聚合生产，该配位催化剂通常被称为齐格勒-纳塔催化剂。当采用溶液方法时，所述聚合优选在液体丁烯-1中、在从聚合反应器中排出聚丁烯在丁烯-1中的溶液的条件下进行。当采用浆液聚合时，所述聚合在液体丁烯-1中、在生产出固态聚合物的条件下进行，这样获得固态聚合物在丁烯-1中的浆液。在两种情况中，需要从获得的聚丁烯-1中除去未反应的单体的附加步骤。

在从聚合流体组合物中除去挥发性组分的技术中，有大量众所周知的用于尽可能降低所得到的聚合物组合物的挥发物含量的方法。这些方法主要用于从乙烯基芳族-或者基于苯乙烯的聚合物中连续地除去挥发性组分，并且包括将包含挥发性组分的聚合流体组合物加热到150-250℃范围内的高温，然后将其在脱挥发分室中闪蒸。分离的程度可以通过提高在被引入脱挥发分室内部时聚合物组合物所处的温度来提高，或者可选择地通过降低挥发器中的压力直到真空条件来提高。

两种方法都不能达到最充分的程度。一方面，当聚合流体组合物的温度提高时，残留单体可能聚合。在加热阶段期间发生的该进一步的和不受控制的聚合将导致所获得的聚合物粒料的最终性能发生不希望的变化。此外，温度不能超过聚合物链发生热降解现象的极限温度。

另一方面，提高脱挥发分室中的真空度将明显提高分离的气体的体积，使管路中的压力降显著增大。因此，在单体回收区域中，管道的直径以及冷凝器的尺寸必须增大，这进而增加了建造成本。高真空度还使单体的露点降低，使得单体沿着循环管道的冷凝必须在很低的温度下操作，而这产生附加的操作成本。

由于上述限制，将聚合物组合物中的挥发性组分、例如未反应的

单体、溶剂、链转移剂的含量降低到足够低的水平，是极其困难的。为此，采用了位于脱挥发分室的出口的具有排气口的挤出机，以便最大限度地减少聚合物中残余的挥发性组分。然而，额外地使用排气挤出机使设备和动力成本增大，导致生产成本增加。

本领域中已知的另一种脱挥发分方法借助于适合的反萃剂、例如水蒸汽、CO₂、N₂等等来进行。作为其实例，USP 5,380,822公开了用于使包含少于2%重量的残留单体的聚合物或者聚合物共混物中的残留单体、二聚体、三聚体和溶剂的量减少到小于500份/百万份的方法。该方法包括：(i)在200-270℃的温度下加热所述聚合物，(ii)在所述聚合物中注入大于残留单体、二聚体、三聚体和溶剂的量、但是少于10%重量的水，(iii)使所述聚合物通过闪蒸室脱挥发器，该脱挥发器维持在200-270℃的温度和低于8托的压力下。

USP 5,691,445涉及将乙烯基芳族单体的聚合物或者聚合物共混物中的残留单体和溶剂的量减少到少于300份/百万份的方法，该方法的特征在于，通过将适合量的CO₂注射到聚合物熔体中来促进脱挥发分。

公开于USP 5,380,822和5,691,445中的方法不适用于从丁烯-1的液相聚合获得的聚合物溶液。实际上，当丁烯-1必须被连续地回收和循环到聚合反应器时，上述反萃剂不容易与未反应的单体分离。实际上，普通的蒸馏单元不足以实现可接受的分离，并且为了完成有效的分离必须提供分子筛。使用分子筛提高了回收段中的工艺复杂性和操作成本。

鉴于上述缺点，希望提供一种用于将由丁烯-1的液相聚合所获得的聚合物溶液中包含的未反应丁烯-1高效率地连续除去的方法。

申请人已经令人惊奇地发现，如果使聚丁烯在丁烯-1中的溶液经受特别的加热和脱挥发分条件，则上述分离可以以高效率完成，这样使最终聚丁烯-1中的丁烯-1含量最小化，达到小于100ppm。

因此，本发明的一个目的是提供用于将由丁烯-1的液相(共)聚合制备的聚合物溶液中的未反应单体和任选地其它挥发性组分连续地除去的方法，该方法包括以下步骤：

a)使聚丁烯在丁烯-1中的溶液经受加热和混合条件，以形成二相混合物，其基本上由以下组成：(1)包含截留的丁烯-1的聚丁烯熔体和

(2) 超临界气态丁烯-1;

b) 使上述混合物经受一系列脱挥发分步骤, 所述脱挥发分步骤在递减的压力下和在170和220℃之间的温度下操作。

除丁烯-1之外, 要被除去的其它挥发性组分是例如共聚单体、二聚体、惰性的烃、催化剂组分和催化剂去活化剂。

丁烯-1的液相聚合可以在惰性烃溶剂存在下或者在没有惰性烃溶剂存在下进行。适合的溶剂可以为具有5到10个碳原子的液体烃, 例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷等等。优选, 液体丁烯-1被用作反应介质, 并且本体聚合导致单一液体相的形成, 该单一液体相包含聚丁烯-1在丁烯-1中的溶液。

Ziegler-Natta或者茂金属型的高效催化剂可用于丁烯-1的液相聚合。为了获得催化剂的最佳性能以及单体和聚合物的完全混溶性, 聚合温度通常保持在65到85℃, 压力通常为8到40巴。关于共聚单体, 聚合可以在基于丁烯-1最多20%重量的其它 α -烯烃存在下进行, 适合的共聚单体是例如乙烯、丙烯、戊烯-1和己烯-1。

优选的是在这样的条件下进行聚合, 即聚丁烯-1在反应介质中的浓度不变得过高, 否则聚合物溶液将变得太粘并且难以搅拌和/或加工。因此, 聚合优选以这样一种方式进行, 使得丁烯-1中的聚丁烯-1的浓度为10到35%重量、更优选20到30%重量。因此, 必须除去大量未反应的单体, 其在65到90%重量之间, 以便获得具有低的截留单体含量的最终的聚丁烯-1。

在实施其中包括大约170-220℃的高温的本发明除去挥发性组分的方法之前, 聚丁烯-1(PB-1)在丁烯-1中的溶液通常经受催化剂残余物的去活步骤。这避免了本发明步骤a)和b)中的聚合物的进一步的未受控制的聚合或者热降解。去活化可以在一个或多个混合槽中完成, 所述混合槽串联放置, 或者可选择地在单一去活化设备中完成, 该设备装备有一系列的多个混合级。在聚合在齐格勒-纳塔催化剂存在下进行的情况下, 可以使用本领域已知的任何去活化合物。适合的去活化合物是沸点高于150℃和具有至少一个羟基的有机化合物。尤其是, 该有机化合物具有以下特征: 分子量(MW)和羟基数量(OH)之间的比率在20和100之间。满足上述要求的去活化合物的实例是丙二醇、二丙二醇、甘油。

根据上述聚合条件，进料到步骤a)的聚合物溶液是聚丁烯-1在丁烯-1中的高粘性聚合物溶液，其温度在65和85℃之间。

步骤a)的加热和混合条件必须考虑到要被处理的溶液的大约 10^3 - 10^5 cP的高粘度。此外，步骤a)的操作条件必须被精确地选择，以便引起从单一液体相、即PB-1在丁烯-1中的溶液到二相混合物的转变，所述二相混合物基本上由(1)包含截留的丁烯-1的聚丁烯熔体和(2)超临界气态丁烯-1组成。截留到聚丁烯熔体中的丁烯-1的量通常小于10%重量、优选小于6%重量。

术语“聚丁烯-1熔体”指熔融状态的聚丁烯，尽管其具有很高的粘度(大约 20×10^6 cP)，其仍能作为流体在管道和类似物内流动。鉴于特别的聚丁烯/丁烯-1相平衡，在步骤a)中必须满足以下条件：

(1)在步骤a)期间，应该准确地防止部分-固态的聚合物分离，以避免进行步骤a)中的混合和加热所使用的设备堵塞。实际上，部分-固态的聚合物干扰进入设备的流动性，即使借助于在步骤a)中采用的高温进行再熔融，聚合物的连续固化和再熔融也会引起设备工作不稳定和温度和压力的意外波动。申请人已经发现，该缺点可以通过将聚合物溶液在不低于22巴、优选在25到80巴范围内的压力下进料到加热步骤a)来避免。高粘性流体泵，例如齿轮泵或者螺杆泵，可以安置在连接聚合反应器与加热和混合步骤a)的管道上，以便提供具有要求的压力值的聚合物溶液。

(II)在步骤a)的出口得到的二相混合物的温度应该被适当地设置，以便在步骤b)期间基本上避免以下缺点：

- 聚合物链由于高温发生热降解，和/或
- 分离过于粘性的聚丁烯熔体，其无法用任何泵泵送。

为了满足上述要求(II)，从步骤a)获得的和进料到脱挥发分步骤b)的序列中的二相混合物的温度被设定在170到220℃。

按照本发明的第一个实施方案，步骤a)的加热和混合条件是通过使聚丁烯在丁烯-1中的溶液流动通过多管热交换器获得的，在每个管子内插有静态混合元件。在每个管子内存在许多的静态混合元件是为了获得高粘性溶液的剧烈混合和防止沟流。实际上，所述元件引起流动物流的最外面的流脉(veins)和最内部的流脉之间的混合，因此有利于不同流线之间良好的传热。因此，在步骤a)的出口获得了具有均

匀的温度分布的二相混合物。优选将混合棒用作插入热交换器管子中的静态元件。在每个管子内，它们引起流动物流的分割、流动方向的改变和分割物流的结合。

按照本发明的第二个和可选实施方案，步骤a)的加热和混合条件可以在两个顺序步骤中实施。在第一个步骤中，PB-1在丁烯-1中的聚合物溶液经受加热和混合条件，以便引起纯丁烯-1与聚合物溶液分离。然后将第一个步骤获得的产品进料到后续加热步骤，以便获得由(1)包含截留的丁烯-1的聚丁烯熔体和(2)超临界气态丁烯-1组成的混合物。

上述在两个加热步骤序列中的分离使步骤a)具有以下优点：使任何不希望的温度和压力波动最小化，也使聚合物在加热设备壁上沉积的危险最小化。

因此，本发明的第二个目的是提供用于连续地从通过丁烯-1的液相(共)聚合获得的聚合物溶液中除去未反应的单体和任选地其它挥发性组分的方法，该方法包括以下步骤：

a₁)使聚合物溶液经受加热和混合条件，以便引起部分丁烯-1与该溶液分离；

a₂)使从步骤a₁)获得的产品经受进一步加热，形成基本上由(1)包含截留的丁烯-1的聚丁烯熔体和(2)超临界气态丁烯-1组成的二相混合物；

b)使上述二相混合物经受一系列脱挥发分步骤，所述脱挥发分步骤在递减的压力下和在170和220℃之间的温度下操作。

在步骤a₁)中，PB-1在丁烯-1中的聚合物溶液被预热，以便引起其浓缩和大部分纯丁烯-1的分离。预热步骤a₁)可以方便地在热交换器中实施，其中使用温度不高于146℃的加热流体，该温度是丁烯-1的临界温度。优选将水蒸汽用作加热流体。适当地在热交换器的每个管子内提供混合棒，以增大高粘性聚合物混合物的总传热系数。

通常，预热步骤a₁)导致形成液态和/或气态丁烯-1和聚合物溶液，该聚合物溶液的PB-1在丁烯-1中的浓度为40到70%重量。然后将从步骤a₁)获得的产品在步骤a₂)中经受进一步加热，使得形成基本上由(1)包含截留的丁烯-1的聚丁烯熔体和(2)超临界气态丁烯-1组成的二相混合物。

步骤a₂)可以在普通的使用高温传热油作为加热流体的热交换器中实施。

同样在该实施方案中，截留在聚丁烯熔体中的丁烯-1的最终量通常小于10%重量、优选小于6%重量。

然后将来自步骤a) (第一个实施方案)或者来自步骤a₁) + a₂) (第二个实施方案)的二相混合物送给步骤b)，步骤b)在一系列在递减压力下操作的脱挥发分步骤中实施。优选步骤b)包括两个串联的脱挥发分室或者挥发器，第一个在高于大气压力下操作，第二个在真空下操作。该特别的装置能够使获得的最终聚丁烯粒料中丁烯-1含量显著降低。

该二相混合物在第一个空的挥发器上部引入，该挥发器在170到220℃的温度和2到12巴的压力下操作。在所述第一个挥发器中，在步骤a)中形成的混合物的组分靠重力分离：聚合物熔体沉下，而超临界气体向上流动。在聚合物熔体沿着该室垂直落下期间，额外量的丁烯-1被释放出来，使得在第一个挥发器的出口，聚丁烯熔体中的丁烯-1含量通常被降低到小于3%重量。在第一个挥发器上部聚集的超临界气体可能包含少量的其它挥发性组分，例如惰性烃、催化剂去活化剂等，因此单体回收要求将这些化合物与丁烯-1分离。该分离步骤包括一个或多个蒸馏塔、干燥装置和将液态丁烯-1循环到聚合段。

从第一个挥发器出来的聚丁烯-1熔体被引入第二个脱挥发分室，其在与第一个挥发器相同的温度范围内操作，但是压力为5到100毫巴。由于所述真空条件，在该挥发器内部在PB-1熔体落下和沉淀期间，额外量的丁烯-1被释放出来。在第二个挥发器的出口，聚丁烯熔体中的丁烯-1含量被大大地降低，获得了直至小于100ppm重量的丁烯-1含量。

沿着连接第一个挥发器与第二个挥发器的管线，可能发生聚合物熔体的部分冷却，因此在第一个挥发器的出口处，优选将聚丁烯-1熔体引入第二个多管热交换器。该热交换器具有调节聚合物熔体温度，使之达到第二个脱挥发分室中要求的值的功能。

获得的聚丁烯-1熔体具有大约 20×10^6 cP的很高的粘度的特征。因此，优选使用特殊的泵，例如齿轮泵，以保证熔体从每个脱挥发分室的底部抽出。优选，为了灌泵，将齿轮泵与每个挥发器的底部法兰直接连接，以便将PB-1熔体输送到后续工艺步骤。

本发明方法的特征是具有优异的从丁烯-1聚合物除去未反应的丁烯-1的效率，因此通过本发明可以获得以下和其它优点：

-丁烯-1含量被最小化达到小于100ppm，显著地减少了由于成品聚合物粒料中丁烯-1的释放产生的爆炸性问题。实际上，存在大量的单体要求在粒料保存期间有大规模和长期的通风，以减少爆炸的危险：丁烯-1含量被最小化达到这样低的值，使得可以免除在粒料保存期间的所述强制通风。

-可以避免使用在某些现有技术工艺中通常采用的排气挤出机，有利地代之以较简单和较便宜的设备、例如静态混合器。

因此，在本发明的方法中，可以使用位于最后的挥发器下游的静态混合器，以将聚合物熔体与适合的添加剂、例如抗氧化剂化合物、成核剂、颜料等等混合。

侧-臂(side-arm)挤出机被用来熔融和输送母料，最终产品添加剂包的预配混浓缩物，进入静态混合器，在静态混合器中完成添加剂与聚丁烯熔体的均匀混合。

从静态混合器排出的聚合物被输送到水下造粒机，在那里在旋转刀片的作用下被切割成粒料，然后该粒料借助于冷却水被冷却。

以下参考附图1详细描述本发明方法的第一个实施方案。

来自聚合段的PB-1在丁烯-1中的溶液，经由管道1被进料到去活化罐20，以将催化剂残余物去活化。齿轮泵30被置于管道2上，以将聚合物溶液引入多管热交换器40，在那里实施本发明的步骤a)的加热和混合条件。热交换器40包含插入每个管子内部的混合棒。如上所述，温度为65-85℃的聚合物溶液被进料到所述热交换器40的进口，而入口压力优选被设定在25到80巴范围内。在所述热交换器40的出口，温度被设定在170到220℃范围内，而压力为2到12巴。

在热交换器40的出口获得了基本上由(1)包含截留的丁烯-1的聚丁烯熔体和(2)超临界气态丁烯-1组成的二相混合物，其经由管道3被送到第一个脱挥发分室50。

混合物的两个组分靠重力在挥发器50中分离：聚合物熔体向下倾注并且在所述挥发器底部聚集，而超临界气态单体向上流动。在挥发器50的顶部聚集的气体经由管道4被送到单体回收段，然后经由管道5作为液态丁烯-1返回到聚合段。

聚丁烯-1熔体借助于齿轮泵60从第一个挥发器50的底部排出，并经由管道6引入第二个多管热交换器70。然后，PB-1熔体在第二个挥发器80的顶部进料，第二个挥发器80中的真空条件借助于管道7上的真空泵120产生。在所述第二个挥发器80的顶部聚集的气态丁烯-1经由管道7被送到回收段。借助于齿轮泵90从第二个挥发器80的底部排出的聚丁烯-1熔体经由管道10被引入静态混合器100。侧-臂挤出机110被用于熔融和混合用于配混该聚合物的添加剂；所述添加剂通过管道8被进料到侧-臂挤出机110。所述母料经由管道9被进料到静态混合器100的进口。然后从静态混合器100排出的加了添加剂的聚合物熔体经由管道11被送到水下造粒步骤，在那里聚合物熔体被切割成粒料。

以下参考附图2详细描述本发明方法的第二个实施方案。

按照图2的实施方案，在去活化罐20中去活催化剂残余物之后，PB-1在丁烯-1中的聚合物溶液被进料到第一个热交换器41。在热交换器41的管子内，聚合物溶液经受加热和混合条件(步骤a₁)，以引起部分丁烯-1与溶液分离。水蒸汽被用作加热流体，其温度不超过146℃，这是丁烯-1的临界温度。热交换器41在每个管子内装备有混合棒，以提高高粘性聚合物混合物的总传热系数。

在热交换器41的出口获得的产品包括液态和/或气态的丁烯-1和聚合物溶液，该聚合物溶液的PB-1在丁烯-1中的浓度为40到70%重量。然后，从热交换器41出来的产品在第二个热交换器42中经受进一步加热(步骤a₂)，其中使用高温传热油作为加热流体。在热交换器42的出口获得了由(1)包含截留的丁烯-1的聚丁烯熔体和(2)超临界气态丁烯-1组成的混合物。所述二相混合物经由管道3被送入第一个脱挥发分室50，然后与在图1中一样在相同的设备中经受相同的工艺条件。

如上所述，本发明的方法适合于除去包含在聚合物溶液中的挥发性组分，所述聚合物溶液由用于丁烯-1均聚或者共聚的液相过程得到。

因此，本发明的另一个目的是提供用于制备丁烯-1(共)聚合物的方法，其包括以下步骤：

-在液相中在基于过渡金属化合物的催化剂体系存在下(共)聚合丁烯-1，以制备聚丁烯-1在丁烯-1中的溶液；

-按照以上描述的方法，从所述溶液中除去未反应的丁烯-1以及任

选地其它挥发性组分。

优选，将齐格勒-纳塔催化剂，其包含Ti-基化合物作为固体催化剂组分和铝烷基化合物作为活化剂，作为催化剂体系用于丁烯-1的液相(共)聚合。

以下实施例是代表性的，并且对于本发明的范围是非限制性的。

实施例

以下实施例涉及某些在中间试验装置中进行的试验，并且用于评价本发明方法连续地从聚丁烯-1(PB-1)在丁烯-1中的溶液中除去未反应的丁烯-1的有效性。

通过在两个体积为 0.33m^3 的连续搅拌槽反应器中进行液相聚合制备了聚合物溶液。液态丁烯-1被用作反应介质，并且聚合条件被选择为： $T=75^\circ\text{C}$ ， $p=18$ 巴。

实施例1

按照本发明图1的实施方案，处理丁烯-1均聚物在丁烯-1中的高粘性溶液，该溶液的聚合物浓度为25%重量，聚合物的熔融指数为0.40(条件E， $190^\circ\text{C}/2.16$ 千克)。

从聚合反应器中以170千克/小时排出上述聚合物溶液，在去活化罐20中进行催化剂去活，然后进料到齿轮泵30，以提高其压力，达到30巴。然后，按照本发明的步骤a)，通过使PB-1在丁烯-1中的溶液流动通过多管热交换器40，使其经受加热和混合条件，所述多管热交换器40的长度为1.2米，安装了60根内径为20毫米的管子。混合棒被用作每个管子内部的混合元件。

在多管热交换器40的进口处，操作条件为： $T=75^\circ\text{C}$ ， $p=30$ 巴。

作为加热流体，将 260°C 的传热油(MARLO THERMN)进料到热交换器40中。在热交换器的出口，获得了由以下成分组成的混合物：(1)包含3.6%重量的丁烯-1的聚丁烯-1熔体和(2)气态的丁烯-1。在多管热交换器40的出口，操作条件为： $T=210^\circ\text{C}$ ， $p=7$ 巴。

上述混合物被引入第一个脱挥发分室50，其中采用了相同的操作条件($T=210^\circ\text{C}$ ， $p=7$ 巴)。由于重力作用，聚丁烯熔体沉降在该室的底部，而气态丁烯-1向上流动。在挥发器50的出口，检验了聚丁烯熔体中的丁烯-1含量：测定的值为1.9%重量。

PB-1熔体借助于齿轮泵60从挥发器50的底部排出，然后被引入第

二个多管热交换器70，其中聚合物熔体被加热达到第二个脱挥发分室80中要求的温度。

第二个脱挥发分室80在真空下在210℃和25毫巴下操作。在第二个挥发器80的出口，测定了聚丁烯熔体中的单体含量，得到的值为仅仅67ppm重量。

安装在第二个脱挥发分室80下游的静态混合器100被用于混合聚合物熔体与作为抗氧剂化合物的Irganox1010、作为成核剂的滑石、作为颜料的炭黑和TiO₂。侧-臂挤出机110被用来熔融和输送该添加剂到静态混合器100。最后，从静态混合器100排出的加了添加剂的聚丁烯熔体被输送到水下造粒机，以切割成粒料。

实施例2

按照本发明处理丁烯-1无规共聚物(包含5.8%重量的乙烯)的溶液，该溶液的聚合物浓度为25%重量，该无规共聚物的熔融指数MIE为2.2。

从聚合反应器中以170千克/小时排出上述聚合物溶液，在去活化罐20中进行催化剂去活，然后进料到齿轮泵30，以提高其压力，达到27巴。然后将PB-1在丁烯-1中的溶液通过多管热交换器40。在多管热交换器40的进口处，操作条件为：T=75℃，p=27巴。

在热交换器40的出口，获得了由以下成分组成的混合物：(1)包含3.8%重量的丁烯-1的聚丁烯-1熔体和(2)气态的丁烯-1。在多管热交换器的出口处，操作条件为：T=190℃，p=6巴。上述混合物被引入第一个脱挥发分室50，其中采用了相同的温度和压力的操作条件，由于重力聚丁烯熔体沉降在室50底部，而气态的丁烯-1向上流动。在挥发器50的出口，检验了聚丁烯熔体中的丁烯-1含量：测定的值为1.9%重量。PB-1熔体借助于齿轮泵60从挥发器50的底部排出，然后被引入第二个多管热交换器70，其中聚合物熔体被加热达到进入第二个脱挥发分室80要求的温度。

第二个脱挥发分室80在真空下在190℃和20毫巴下操作。在第二个挥发器80的出口，测定了聚丁烯熔体中的单体含量，得到的值为仅仅64ppm重量。

如在实施例1中所述，聚丁烯-1熔体在静态混合器100中进行配混。最后，加了添加剂的聚丁烯熔体被输送到水下造粒机，以切割成

粒料。

实施例3

按照本发明处理丁烯-1均聚物在丁烯-1中的溶液，该溶液的浓度为30%重量，均聚物的熔融指数MIE为20.0。

从聚合反应器中以170千克/小时排出上述聚合物溶液，在去活化罐20中进行催化剂去活，然后进料到齿轮泵30，以提高其压力，达到25巴。然后将PB-1在丁烯-1中的溶液通过多管热交换器40。在多管热交换器40的进口处，操作条件为： $T=75^{\circ}\text{C}$ ， $p=25$ 巴。

在热交换器40的出口，获得了由以下成分组成的混合物：(1)包含3.5%重量的丁烯-1的聚丁烯-1熔体和(2)气态的丁烯-1。

在多管热交换器的出口处，操作条件为： $T=180^{\circ}\text{C}$ ， $p=5$ 巴。上述混合物被引入脱挥发分室50，其中采用了相同的温度和压力操作条件，由于重力聚丁烯熔体沉降在该室底部，而气态的丁烯-1向上流动。在挥发器50的出口，检验了聚丁烯熔体中的丁烯-1含量：测定的值为1.7%重量。

PB-1熔体借助于齿轮泵60从挥发器50的底部排出，然后被引入第二个多管热交换器70，其中聚合物熔体被加热达到第二个脱挥发分室80中要求的温度。

第二个脱挥发分室80在真空下在 180°C 和10毫巴下操作。在第二个挥发器80的出口，测定了聚丁烯熔体中的单体含量，得到的值为仅仅35ppm重量。

如在实施例1中所述，聚丁烯-1熔体在静态混合器100中进行配混。最后，加了添加剂的聚丁烯-1熔体被输送到水下造粒机，以切割成粒料。

实施例4

将与实施例1相同的丁烯-1均聚物在丁烯-1中的溶液(聚合物浓度25%重量，熔融指数为0.40)通过齿轮泵30，以提高其压力，达到30巴。然后将PB-1在丁烯-1中的溶液通过多管热交换器40。在多管热交换器40的进口处，操作条件为： $T=75^{\circ}\text{C}$ ， $p=30$ 巴。

在热交换器40的出口，获得了由以下成分组成的混合物：(1)包含3.8%重量的丁烯-1的聚丁烯-1熔体和(2)气态的丁烯-1。

在多管热交换器40的出口，操作条件为： $T=210^{\circ}\text{C}$ ， $p=7.0$ 巴。上

述混合物被引入第一个脱挥发分室50，其中采用了相同的操作条件：聚丁烯熔体聚集在该室底部，而气态的丁烯-1向上流动。在挥发器50的出口，检验了聚丁烯熔体中的丁烯-1含量：测定的值为1.9%重量。

第二个脱挥发分室80在真空下在210℃和200毫巴下操作。在第二个挥发器80的出口，测定了聚丁烯熔体中的单体含量，得到的值为540ppm重量。

实施例5(对比)

将与实施例1相同的聚丁烯-1在丁烯-1中的溶液(聚合物浓度为25%重量，熔融指数为0.40)引入多管热交换器40，其中使用与实施例1相同的在相同的进料温度下的传热油。在热交换器40的进口设定以下条件： $T=75^{\circ}\text{C}$ 和 $p=18$ 巴。

观察到热交换器40不能稳定工作，因为温度和压力未受控制和存在意外波动。除二相混合物(PB-1熔体和气态的丁烯-1)外，设备内部的部分-固态的聚合物的分离妨碍了二相混合物的流动性。冷部位的形成是十分明显的，以至于在热交换器40的出口处得到的混合物的浓度、温度和压力不是均匀的。

实施例6(对比)

将与实施例3相同的聚丁烯-1在丁烯-1中的溶液(聚合物浓度为30%重量，熔融指数为20.0)通过齿轮泵30，以提高其压力，达到25巴。然后将PB-1在丁烯-1中的溶液通过多管热交换器40。在多管热交换器40的进口处，操作条件为： $T=75^{\circ}\text{C}$ ， $p=25$ 巴。

在热交换器40的出口，获得了由以下成分组成的混合物：(1)包含4.2%重量的丁烯-1的聚丁烯-1熔体和(2)超临界气态的丁烯-1。

在多管热交换器40的出口处操作条件设定为： $T=160^{\circ}\text{C}$ ， $p=5$ 巴。在所述温度和压力下，该混合物被引入挥发器50。由于在挥发器50底部分离的聚合物熔体具有过高的粘度，因此无法启动齿轮泵60和将聚合物熔体输送到后续步骤。

该实施例证明，当步骤b)在要求的温度范围下进行时，本发明的方法是不可行的。

实施例7

按照本发明图2的实施方案处理丁烯-1均聚物在丁烯-1中的溶液，该溶液的聚合物浓度为25%重量，聚合物熔融指数MIE为0.40。

从聚合反应器中以170千克/小时排出上述聚合物溶液，在去活化罐20中进行催化剂去活，然后通过齿轮泵30，以提高其压力，达到30巴。

通过使PB-1在丁烯-1中的溶液流动通过多管热交换器41，使其经受本发明步骤a₁)的加热和混合条件，所述多管热交换器41的长度为6米，安装了8根内径为21毫米的管子。

混合棒被用作每个管子内部的混合元件和135℃温度的水蒸汽被用作加热流体。在多管热交换器41的进口处，操作条件为：T=75℃，p=30巴。

在热交换器41的出口处得到的产品基本上由液态丁烯-1和PB-1在丁烯-1中的聚合物溶液组成，该聚合物溶液的聚合物浓度为50%重量。在步骤a₁)的出口处温度为大约110℃。

然后将来自热交换器41的产品在第二个热交换器42中经受进一步加热(步骤a₂)；该热交换器的长度为4.5米，安装了31根内径为21毫米的管子。作为加热流体，将260℃的传热油(MARLOTHERM N)进料到热交换器42中。在热交换器的出口，获得了由以下成分组成的混合物：(1)包含3.0%重量的丁烯-1的聚丁烯-1熔体和(2)气态的丁烯-1。在多管热交换器42的出口，操作条件为：T=210℃，p=7巴。

上述混合物被引入第一个脱挥发分室50，其中采用了相同的操作条件(T=210℃，p=7巴)。由于重力作用，聚丁烯熔体沉降在该室的底部，而气态丁烯-1向上流动。在挥发器50的出口，检验了聚丁烯熔体中的丁烯-1含量：测定的值为1.9%重量。

PB-1熔体借助于齿轮泵60从挥发器50的底部排出，然后被引入第二个多管热交换器70，其中聚合物熔体被加热达到第二个脱挥发分室80中要求的温度。

第二个脱挥发分室80在真空下在210℃和25毫巴下操作。在第二个挥发器80的出口，测定了聚丁烯熔体中的单体含量，得到的值为仅仅40ppm重量。

如在实施例1中所述，聚丁烯-1熔体在静态混合器100中进行配混。最后，加了添加剂的聚丁烯-1熔体被输送到水下造粒机，以切割成粒料。

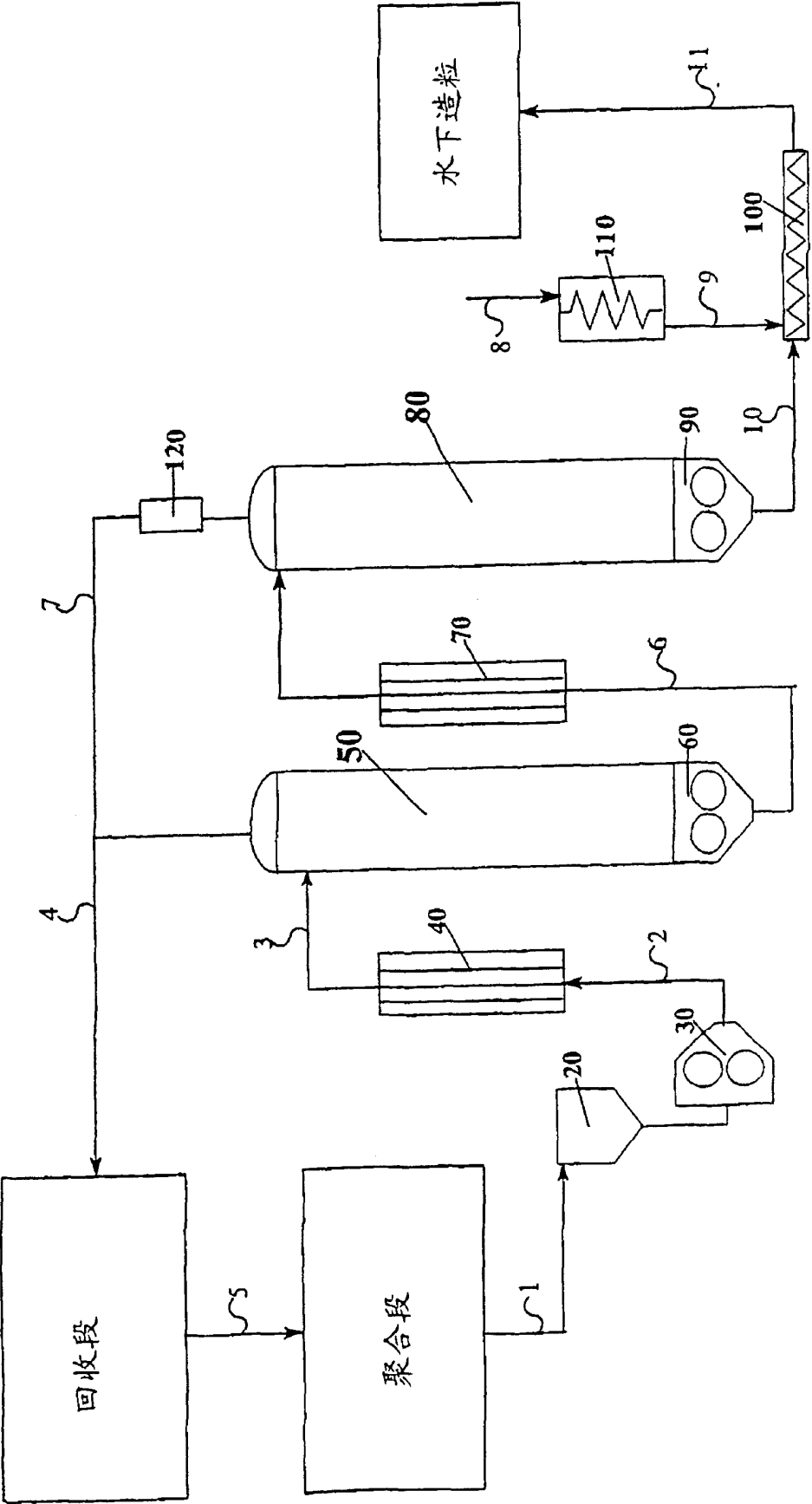


图 1

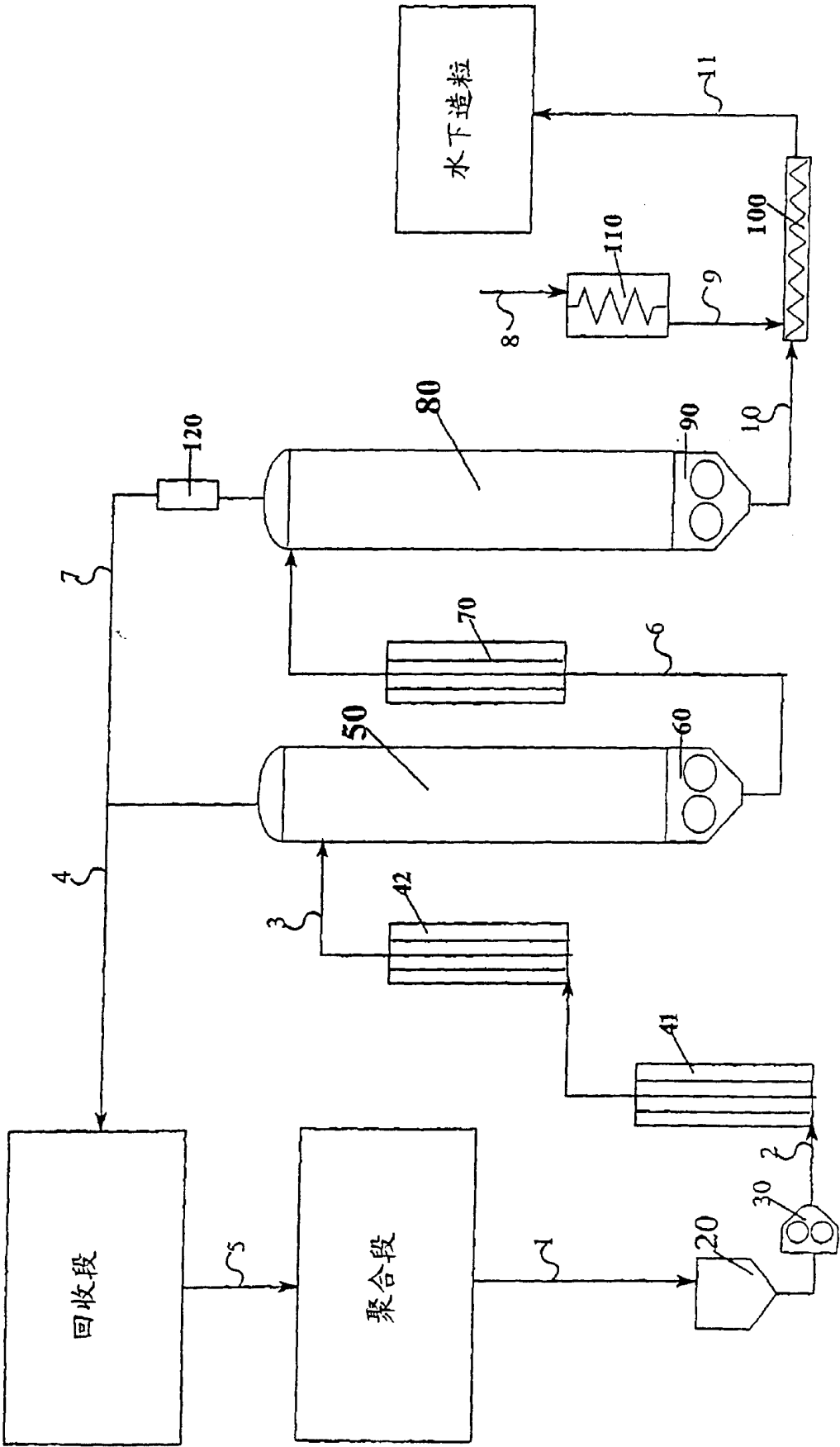


图 2