



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101945899 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 05

(21) 申请号 200880127384. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 12. 18

C08F 6/10 (2006. 01)

(30) 优先权数据

07150248. 8 2007. 12. 20 EP

(56) 对比文件

61/009014 2007. 12. 21 US

CN 1662561 A, 2005. 08. 31, 权利要求 1-21.

(85) PCT申请进入国家阶段日

EP 0102122 A1, 1984. 03. 07, 说明书第 1-11

2010. 08. 18

页.

(86) PCT申请的申请数据

US 7160964 B2, 2007. 01. 09, 权利要求

PCT/EP2008/067914 2008. 12. 18

1-24.

审查员 王芳

(87) PCT申请的公布数据

W02009/080710 EN 2009. 07. 02

(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 N·阿里克德菲内蒂 D·比贾维
A·法特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

代理人 梁谋 李连涛

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于制备聚烯烃的溶液聚合方法

(57) 摘要

使一种或多种式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 的 α -烯烃聚合以制备可溶于反应介质中的聚烯烃的溶液方法，其中 R 是 H 或烷基 C_{1-12} ，该方法包括：a) 在聚合催化剂和 20°C 蒸气压小于 100kPa 的惰性溶剂的存在下使所述一种或多种 α -烯烃在溶液相聚合；b) 通过一系列在递减的压力下操作的至少三个挥发室使制备的聚烯烃与未反应单体和惰性溶剂分离，第二脱挥发室在 0.8-5bar 的压力下操作。

1. 一种溶液方法,所述方法使一种或多种式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 的 α -烯烃聚合以制备可溶于反应介质中的聚烯烃,其中 R 是 H 或烷基 C_{1-12} ,所述方法包括:

a) 在聚合催化剂和 20℃蒸气压低于 100kPa 的惰性烃溶剂的存在下使一种或多种 α -烯烃在溶液相聚合;

b) 通过一系列在递减的压力下操作的至少三个挥发室使制备的聚烯烃与未反应单体和惰性烃溶剂分离,第二挥发室在 0.8-5bar 压力下操作;

其中步骤 b) 的第一挥发室在 120℃-250℃温度和 5-20bar 压力下操作;第二挥发室在 180-250℃温度下操作;第三挥发室在 5-100mbar 压力下操作。

2. 权利要求 1 的方法,其中聚合步骤 a) 在一个或多个连续搅拌釜式反应器或一个或多个静态混合反应器中进行。

3. 权利要求 1 的方法,其中步骤 a) 的聚合在 75-140℃温度和 18-60bar 压力下进行。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述惰性烃溶剂的蒸气压在 20℃低于 50kPa。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述惰性烃溶剂选自环己烷、甲基环己烷、环戊烷、异戊烷、己烷、异己烷、异庚烷、异辛烷、异壬烷、甲苯、苯和乙苯。

6. 权利要求 5 的方法,其中所述惰性烃溶剂选自环戊烷、环己烷和甲基环己烷。

7. 权利要求 1 的方法,其中步骤 a) 的主要单体选自丙烯或乙烯,可以单独聚合或与另一种式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 的 α -烯烃共聚,其中 R 是氢或具有 1-8 个碳原子的烃基,基于所述主要单体的重量计,所述另一种 α -烯烃的量至多为 50%。

8. 权利要求 1 的方法,其中步骤 b) 的所述第二挥发室在 1.0-3.0bar 压力下操作。

用于制备聚烯烃的溶液聚合方法

[0001] 本发明涉及一种方法，所述方法包括在一种或多种 α -烯烃的液体介质中聚合以获得聚合物溶液，接着将其转移至脱挥发区，在此从所得烯烃中除去未反应单体和聚合溶剂。

[0002] 已知一种或多种烯烃的溶液聚合可制备聚烯烃在反应介质中的溶液。液体反应介质包含烯烃单体，根据将被聚合的具体 α -烯烃，任选包含惰性烃溶剂，有利于聚烯烃在液体介质中的溶解度。从聚合反应器中通常排出高粘度聚合物溶液，粘度通常为 1000–100000 厘泊。

[0003] 从聚合反应器中排出后，必须将聚合物溶液转移至下游区，在此使所得聚烯烃与未反应的单体和惰性溶剂分离。所述分离区的可操作性特别严格，因为需要在高温下进行以便使挥发性组分与聚合物溶液分离。从聚合物溶液中除去未反应的单体和惰性溶剂导致形成聚合物熔体，即熔化状态的聚合物。将聚合物溶液加热至分离区所需高温必须在合适的操作性条件下进行，以保证分离聚合物熔体，可将其进一步加工和处理，不存在特别的缺点。

[0004] 在本领域已知许多方法可以尽可能多地减少通过溶液聚合方法获得的未反应单体和溶剂的含量。这些方法主要用于连续除去乙烯基芳族-或苯乙烯-基聚合物的挥发性组分，涉及将聚合物溶液加热至 150–250°C 范围的高温，然后将聚合物溶液在单个脱挥发室内闪蒸。可通过升高将聚合物溶液引入脱挥发室内的温度和通过降低脱挥发室内压力至真空条件，改善所述挥发性化合物的去除程度。但是，这两种选择都不能得到最大程度的利用：一方面，脱挥发室内的温度必须不超过发生聚合物链热降解现象的限制。另一方面，提高脱挥发室中的真空度引起分离气体体积明显增加，以致必须在聚合设备的单体回收区提供更复杂和更大的真空和压缩装置。由于存在以上限制，很难从来自溶液聚合反应器的聚合物中高效除去所得挥发性组分。

[0005] 还可在合适汽提剂如蒸气、CO₂、N₂ 等的存在下促进挥发性组分的挥发。例如，USP 5, 380, 822 公开将包含小于 2% 重量此类残留挥发性组分的聚合物或共混聚合物中残留单体、二聚体、三聚体和溶剂的量减少至每百万 500 份的方法。该方法包括 (i) 加热并使所述聚合物维持在 200–270°C 范围的温度，(ii) 将大于残留单体和溶剂的量但小于 10% 重量的量的水注入所述聚合物内，(iii) 使所述聚合物通过维持在 200–270°C 温度和低于 8 torr 压力的脱挥发室。

[0006] USP 5, 691, 445 涉及将乙烯基芳族单体聚合物或共混聚合物中残留单体和溶剂的量减少至小于每百万 300 份的方法，该方法的特征在于通过将适量 CO₂ 注入聚合物熔体内促进脱挥发。

[0007] 公开于 USP 5, 380, 822 和 5, 691, 445 的方法显示多数情况下的缺点，低分子量汽提剂不容易与聚合设备单体回收区中未反应的烯烃单体分离。的确，常规蒸馏装置不足以完成汽提剂与烯烃单体的可接受的分离，以致必须提供分子筛以便有效地完成所述分离。使用分子筛增加了方法的复杂性和单体回收区中的操作成本。

[0008] 专利申请 WO 04/000891 描述从来自溶液聚合反应器的聚丁烯在 1-丁烯中的溶液

中去除未反应的 1-丁烯的方法。首先用加热和混合条件处理聚合物溶液，以便形成由聚丁烯熔体和超临界气态丁烯-1 组成的两相混合物，然后将所述两相混合物转移至一系列在递减的压力下操作的两个脱挥发室中。具体来讲，第二个脱挥发室在真空条件下操作。

[0009] 如本领域已知，1-丁烯的聚合可在缺乏任何聚合惰性溶剂的情况下发生，因为聚-1-丁烯在常用聚合条件下完全溶于液体单体中，从而导致形成聚合物溶液。但是，其它 α -烯烃例如丙烯或乙烯，只在存在合适惰性溶剂的情况下可在溶液相被聚合，否则聚烯烃在常规聚合条件下不溶于液体单体中。因此，聚合设备的脱挥发区还必须去除所得聚烯烃中的惰性溶剂。

[0010] 通常，合适聚合溶剂的蒸气压低于聚合烯烃的蒸气压，以致一旦经受脱挥发条件后，它们各自的性能明显不同。描述于 WO 04/000891 的方法提出如果用于使来自丙烯或乙烯（共）聚合的聚合物溶液脱挥发的缺点，因为过量聚合溶剂在从第一室排出的聚合物熔体中保持溶剂化。的确，根据 WO 04/000891 第二脱挥发室在真空条件 (5-100mbar) 下操作，以致由于存在在熔体中溶剂化的溶剂，将必须用一组具有更多真空泵的多段真空装置确保第二室内所需真空度：此类多段真空装置将明显增加脱挥发区的操作成本。

[0011] 由于以上解释，希望提供一种 α -烯烃的溶液聚合，其中将未反应的单体和惰性溶剂都有效地从得自聚合反应器的聚烯烃中去除。

[0012] 因此本发明的目的是使一种或多种式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 的 α -烯烃聚合的溶液方法，其中 R 是 H 或烷基 C_{1-12} ，以制备可溶于反应介质中的聚烯烃，该方法包括：

[0013] a) 在聚合催化剂和 20°C 蒸气压小于 100kPa 的惰性烃溶剂的存在下使一种或多种 α -烯烃在溶液相聚合；

[0014] b) 通过一系列在递减的压力下操作的至少三个挥发室使制备的聚烯烃与未反应单体和惰性烃溶剂分离，第二挥发室在 0.8-5bar 的绝对压力下操作。

[0015] 用于聚合步骤 (a) 的聚合催化剂可以是 Ziegler-Natta 催化剂系统和 / 或包含茂金属化合物和铝氧烷的单中心催化剂系统，作为催化剂激活物。步骤 a) 的溶液聚合可在一一个或多个连续搅拌釜式反应器或一个或多个静态混合反应器 (SMR) 中进行。从聚合步骤 a) 获得反应介质中的聚烯烃溶液。根据本发明，反应介质包含未反应的单体和惰性烃溶剂，具有促进所得聚烯烃溶解度的功能。

[0016] 聚合步骤 a) 的主要单体是丙烯或乙烯，可以单独聚合或与另一种式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 的 α -烯烃共聚，其中 R 是氢或具有 1-8 个碳原子的烃基，基于主要单体的重量计，其量至多为 50%，优选 0.5-30%。

[0017] 如果主要单体是丙烯，优选共聚单体选自乙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。如果主要单体是乙烯，优选共聚单体选自丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。

[0018] 可以有利地用氢控制所得聚烯烃的分子量。至于分子量调节剂、惰性溶剂、单体和任选共聚单体的浓度，可在聚合步骤 a) 中采用不同的操作条件。

[0019] 适合用于聚合步骤 a) 的惰性烃溶剂选自蒸气压低于聚合烯烃、特别是蒸气压在 20°C 低于 100KPa、优选在 20°C 低于 50KPa 的溶剂。在挥发步骤 b) 中，就烯烃单体而言，这些低蒸气压值意味着不同的性能。

[0020] 同时结合其良好的溶解能力及其化学惰性考虑，具有以上蒸气压值的合适的惰性烃溶剂选自：

[0021] - 环烷烃,如环己烷(蒸气压 10.4kPa,20℃)、甲基环己烷和环戊烷(34.5kPa,20℃);

[0022] - 脂族烃如异戊烷(75.9kPa,20℃)、己烷(16.0kPa,20℃)、异己烷、异庚烷、异辛烷、异壬烷及其混合物。

[0023] - 芳香烃,如甲苯、苯和乙苯。

[0024] 最优选用于步骤a)的烃溶剂是环戊烷、环己烷和甲基环己烷。

[0025] 根据所选烃溶剂和催化剂系统,步骤a)的烯烃聚合通常在高温(通常为75-140℃,优选90-120°)和高压(通常为18-60bar,优选25-40bar)下进行。液体反应介质在聚合设备中的保留时间通常为10分钟-240分钟,优选20分钟-120分钟。

[0026] 从步骤a)的聚合反应器中排出高粘度聚合物溶液。所得聚合物溶液的粘度不应超过阈值,否则在聚合区下游很难搅拌和/或加工聚合物溶液。聚合物溶液的粘度通常为1000-100000厘泊。

[0027] 任选通过容量计量泵,将从聚合排出的聚合物溶液转移至下游分离步骤b),在此除去所得聚烯烃颗粒中的未反应单体和惰性溶剂。根据本发明,通过熔体脱挥发技术完成未反应单体和惰性溶剂的所述去除,该技术从聚合物溶液开始,从所得聚烯烃中去除挥发性组分,以“聚合物熔体”的形式分离。术语“聚合物熔体”指呈熔化状态的烯烃聚合物:尽管其粘度非常高(至少10⁶厘泊),所述聚合物熔体仍能够用齿轮泵泵送。

[0028] 需要用高温(通常在150-220℃等级)进行步骤b)的熔体脱挥发技术,以致必须事先灭活聚合物溶液包含的催化剂组分。灭活催化剂避免在挥发步骤b)过程中聚合物进一步发生不受控制的聚合或热降解。还避免催化剂残留物发生不受控制的反应,这可产生影响聚合物质量(如颜色)的副产物。聚合物溶液的灭活可在一一个或多个混合釜中进行,所述釜可连串放置或者置于配备一系列的多个混合期的单个灭活仪器中。在聚合在Ziegler-Natta催化剂存在下进行的情况下,可使用本领域已知的任何灭活化合物。合适的灭活化合物是水或沸点高于150℃和具有至少一个羟基的有机化合物。优选灭活化合物实例是水、丙二醇、二缩二丙二醇、甘油。

[0029] 在催化剂灭活之后,通过使聚合物溶液在热交换器内流动加热,将其温度升高至120℃-250℃,该温度值与在步骤b)中将回收的具体单体和惰性溶剂的挥发性有必然关系。在各管内具有静态混合元件插入其中的多管热交换器可用于这种目的,如描述于相同申请人名称的专利申请 WO 04/000891 中。在各管内存在多个静态混合元件用于将高粘度聚合物溶液剧烈混合:所述元件导致在最外面和最里面流动流的脉流混合,以便有利于不同流体线之间良好的热传递。因此,在聚合物溶液中获得均匀的温度分布:混合棒可用作插入热交换器各管中的静态元件。

[0030] 本发明的分离步骤b)通过一系列在递减的压力下操作的至少三个挥发室进行。因此在热交换器出口将聚烯烃溶液引入第一挥发室的上段,在120℃-250℃温度和5-20bar、优选10-15bar压力下操作。

[0031] 在该第一挥发室中,分离聚烯烃溶液的不同组分:聚烯烃作为聚合物熔体凭借重力落下,同时挥发性组分、大部分烯烃单体和共聚单体作为气流从聚烯烃中释放,向上流至挥发室顶部。在聚合物熔体沿第一挥发器垂直下滴的过程中,释放未反应(共聚)单体,以致在第一挥发器的排出物中,未反应(共聚)单体在聚烯烃熔体中的含量通常减少至小于

5%重量。

[0032] 关于惰性溶剂,其在上述聚烯烃熔体中的含量取决于其蒸气压及其与未反应(共聚)单体的相对挥发性(volatility)。与单体的蒸气压相比惰性溶剂的蒸气压越低,保持陷闭在溶剂化形式聚合物熔体内的惰性溶剂的量越高。例如,在用环己烷作为惰性溶剂使丙烯聚合的情况下,因为环己烷的低挥发性,在第一挥发室底部收集的聚合物熔体中相当大量环己烷保持溶剂化。

[0033] 本发明步骤b)的第二脱挥发室优选在高于第一室的温度下运行,以便在第一挥发器的出口,通常将聚烯烃熔体在第二多管热交换器中进一步加热。该热交换器具有将聚合物熔体的温度调节高至第二脱挥发室中要求的数值的功能。具体来讲,将第二脱挥发室的温度调节至180至250°C的数值,同时压力保持接近大气压,为0.8-5.0bar,优选1.0-3.0bar。由于温度上升,特别是因为压力明显下降,残留量烯烃(共聚)单体和相当大量惰性溶剂作为气流从聚烯烃熔体释放,向上流至第二挥发室顶部。同时,聚烯烃熔体凭借重力下滴,沉降在第二挥发器底部。具体来讲,在第二挥发器的排出物中,未反应单体在聚烯烃熔体中的含量减少至小于1%重量,而惰性溶剂的含量减少至小于6%重量。

[0034] 接着,将从第二挥发器排出的聚烯烃熔体引入第三脱挥发室内,该脱挥发室在与第二挥发器相同的温度范围但在真空条件下运行。真空泵排列在将气态组分从该挥发器顶部转移至单体回收区的路线上。所述真空泵在第三室内建立高真空气度,特别是5-100mbar、优选10-25mbar的压力。由于存在所述真空条件,所以在聚烯烃熔体沿第三挥发室垂直下滴和沉降的过程中释放出残留量的单体和惰性溶剂。因此,在第三挥发器的出口,单体的总含量可忽略不计(通常低于50ppm重量),而惰性溶剂在聚烯烃熔体中的含量明显下降,至多至小于500ppm重量。

[0035] 在步骤b)各挥发器底部获得的聚烯烃熔体的特征在于至少 10^6 cP的极高粘度。因此,优选用特殊泵如齿轮泵确保从各脱挥发室底部提取聚合物熔体。优选齿轮泵与各挥发器的底部凸缘直接耦合以发动泵和将聚烯烃熔体输送至下一加工步骤。

[0036] 在各挥发器顶部收集的气流还包含小量其它挥发性组分,如低聚物、催化剂灭活剂和催化剂灭活产生的副产物,以致聚合设备的单体回收区需要将所述挥发性化合物与未反应(共聚)单体和惰性溶剂分离。单体回收区包含一个或多个蒸馏塔、干燥装置和液体单体的再循环线,和加入聚合反应器内的惰性溶剂。

[0037] 本发明方法的特征在于从通过烯烃的溶液聚合制备的聚烯烃颗粒中去除未反应单体和惰性溶剂的优良功效。在上述数值范围内将未反应单体的含量降至最低明显减少由于释放烯烃,如掺在终聚烯烃小粒中的丙烯、1-丁烯引起的爆炸问题。的确,非忽略不计量单体的存在需要在其贮存过程中使小粒大量和长期通风以减少爆炸的危险。在上述可忽略不计数值范围内将单体含量降至最低(通常低于50ppm)允许避免在其贮存过程中所述强制通风。

[0038] 而且,将惰性烃溶剂在聚烯烃颗粒中的含量降至最低(小于500ppm)减少在聚合物颗粒连续粒化过程中获得粘性小粒的危险,从而改善所得小粒的处理。

[0039] 现在将参考显示于图1的加工装置详细描述本发明的方法,特别是参考使丙烯聚合为主要单体的溶液方法。必须将图1的加工装置视为示例性,不限制本发明的范围。

[0040] 本发明步骤a)的溶液聚合在连续搅拌的釜式反应器1中进行。将(任选支持在

载体上的)过渡金属化合物、烷基铝化合物和任选供电子化合物首先在一个或多个预接触锅(未显示)中预接触,然后通过路线2送至连续搅拌釜式反应器1内。

[0041] 通过路线3将含有液体丙烯、任选共聚单体、惰性烃溶剂如环己烷的液流引入聚合反应器1内。通过路线4将来自单体回收区的烯烃单体和惰性烃溶剂再循环入反应器1内。

[0042] 根据本说明书的以上说明选择溶液聚合反应器1中的操作条件:从反应器1通过路线5排出丙烯(共)聚合物在惰性溶剂中的高粘度溶液。将一部分制备的聚合物溶液通过泵6送至热交换器7内,接着在适当冷却后,使其不断地经路线8再循环至聚合反应器1内。

[0043] 将从搅拌釜式反应器1排出的其余部份聚合物溶液输送至混合锅9内,在此处接触催化剂灭活剂如水,将其以适当的量经过路线10输送至混合锅9内。在催化剂灭活之后,可将聚丙烯在惰性溶剂中的溶液通过螺旋泵加压和转移至本发明的脱挥发步骤b)。

[0044] 将聚合物溶液由螺旋泵11通过路线12泵至热交换器13的入口。热交换器13是各管内插有静态混合元件的多管热交换器。通过热交换器13,使聚合物溶液的温度上升至第一脱挥发室内要求的温度值,以便于未反应单体和惰性溶剂与聚合物分离。

[0045] 将从热交换器13排出的聚合物流通过路线14引入第一挥发器15顶部,其操作压力为5-20bar。

[0046] 在所述第一挥发器15中,使未反应单体和惰性溶剂与聚合物组分分离:聚合物熔体下沉至挥发器15底部,而实现未反应单体和惰性溶剂与聚合物的分离,作为气流向上流动。使挥发器15顶部排出的气体在冷凝器16中部份冷凝,然后将所得气体/液体混合物经过路线17转移至聚合设备的单体回收区。单体回收区包含分离重组分与轻组分的一个或多个蒸馏塔、干燥装置和液体单体和惰性溶剂至聚合反应器的再循环线。

[0047] 通过齿轮泵19将陷闭一定量惰性溶剂和残留单体的聚合物熔体从第一挥发器15底部取出,经过路线20转移入第二多管热交换器21内,将聚合物熔体的温度调节至第二挥发器中要求的温度数值。将热交换器21排出的聚合物熔体经过路线22引至第二挥发器23顶部,其操作压力为0.8-5bar,所述压力值由压缩机24设定。在所述第二挥发器23中,实现残留单体和惰性溶剂与聚合物熔体的分离,熔体下沉至挥发器23底部。未反应单体和惰性溶剂沿挥发器23向上流:在挥发器23顶部收集这种气流,通过压缩机24抽出,经过路线17转移至单体回收区。

[0048] 因此通过齿轮泵25从第二挥发器23底部抽出从未反应单体和惰性溶剂中进一步纯化的聚合物熔体,经过路线26转移入第三热交换器27内,根据第三挥发器内要求的数值调节熔体温度。将热交换器27排出的聚合物熔体经过路线28引至第三挥发器29顶部,其操作压力为5-100mbar真空,所述压力值由真空泵30设定。在所述第三挥发器29中,残留量未反应单体和惰性溶剂与聚合物熔体分离,熔体下沉至挥发器29底部。未反应单体和惰性溶剂沿挥发器29向上流动:在挥发器29顶部收集这种气流,通过真空泵30抽出,经过路线17转移至单体回收区。

[0049] 将通过齿轮泵31从第三挥发器29底部抽出的聚合物熔体经过路线32输送入静态混合器33内进行挤出。静态混合器33具有使聚合物熔体与合适添加剂混合的功能,所述添加剂如抗氧化剂化合物、成核剂、颜料等。

[0050] 侧臂挤出机（未显示）可用于使用于聚烯烃配混的添加剂熔化和相互混合。然后将静态混合器 33 排出的配混丙烯（共）聚合物经过路线 34 输送至水下制粒机 35，在此通过旋转刀片的作用将其切成小粒；然后用冷却水冷却小粒。

[0051] 通过本发明方法聚合的烯烃单体具有式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, 其中 R 是氢或具有 1-12 个碳原子的烃基。

[0052] 可获得的聚烯烃实例是：

[0053] - 乙烯和丙烯弹性与小部分二烯的三元共聚物，或者乙烯衍生单元的含量为约 30-70% 重量的乙烯和丙烯弹性体共聚物；

[0054] - 主要是等规聚丙烯和丙烯衍生单元含量超过 85% 重量的丙烯和乙烯和 / 或其它 α - 烯烃的共聚物；

[0055] - 乙烯衍生单元含量低于 90% 重量的乙烯与丙烯或其它 α - 烯烃的共聚物；

[0056] - α - 烯烃含量低于 30% 重量的丙烯和 α - 烯烃如 1- 丁烯的主要等规共聚物；

[0057] - 无规聚丙烯和丙烯衍生单元含量大于 70% 重量的丙烯和乙烯和 / 或其它 α - 烯烃的无定形共聚物。

[0058] 因此所述烯烃的溶液聚合不限于使用任何特殊家族的聚合催化剂。本发明可用于应用任何催化剂的任何放热聚合反应，无论该催化剂有支持或无支持，无论其是否处于预聚合形式。

[0059] 聚合反应可在高活性催化剂系统存在下进行，如 Ziegler-Natta 催化剂、单中心催化剂、铬基催化剂、钒基催化剂。

[0060] Ziegler-Natta 催化剂系统包括通过元素周期表（新表示法）第 4-10 族的过渡金属化合物与元素周期表第 1、2 或 13 族的有机金属化合物反应获得的催化剂。

[0061] 具体来讲，过渡金属化合物可选自 Ti、V、Zr、Cr 和 Hf 化合物。优选式 $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{Xy-n}$ 的化合物，其中 n 包括 0-y；y 是钛的化学价；X 是卤素，R 是具有 1-10 个碳原子的烃基或 COR 基团。其中，特别优选具有至少一个 Ti- 卤素键的钛化合物如四卤化钛或卤素醇化物。优选具体钛化合物是 TiCl_3 、 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_3\text{Cl}$ 。

[0062] 优选有机金属化合物是有机-Al 化合物，特别是 Al- 烷基化合物。烷基-Al 化合物优选选自三烷基铝化合物如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝。还可以使用烷基铝卤化物、烷基铝氢化物或烷基铝倍半氯化物如 AlEt_2Cl 和 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ ，任选与所述三烷基铝化合物混合。

[0063] 特别合适的高收率 ZN 催化剂是其中钛化合物支持在激活型镁卤化物（优选激活型 MgCl_2 ）上的催化剂。特别是制备 CH_2CHR 烯烃的结晶聚合物时，其中 R 是 C1-C10 烃基，可将内电子供体化合物支持在 MgCl_2 上。通常，它们可选自酯、醚、胺和酮。具体来讲，优选使用属于 1,3- 二醚、环醚、邻苯二甲酸酯、苯甲酸酯、乙酸酯和琥珀酸酯的化合物。

[0064] 除了存在于固体催化组分中的电子供体之外，还可以将外电子供体 (ED) 加入铝烷基助催化剂组分或聚合反应器内。这些外电子供体可选自醇、二醇、酯、酮、胺、酰胺、腈、烷氧基甲硅烷和醚。电子供体化合物 (ED) 可以单独或相互之间混合使用。优选 ED 化合物选自脂族醚、酯和烷氧基甲硅烷。优选醚是 C2-C20 脂族醚，特别优选具有 3-5 个碳原子的环醚，如四氢呋喃 (THF)、二氧六环。

[0065] 优选酯是 C1-C20 脂族羧酸的烷基酯，特别是脂族单羧酸的 C1-C8 烷基酯如乙酸乙

酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯。

[0066] 优选烷氧基甲硅烷是式 $R_a^1R_b^2Si(OR^3)_c$ 的烷氧基甲硅烷，其中 a 和 b 是 0-2 的整数，c 是 1-3 的整数，总数 (a+b+c) 是 4； R^1 、 R^2 和 R^3 是具有 1-18 个碳原子的烷基、环烷基或芳基。特别优选硅化合物，其中 a 是 1，b 是 1，c 是 2， R^1 和 R^2 中至少一个选自具有 3-10 个碳原子的支链烷基、环烷基或芳基， R^3 是 C_1-C_{10} 烷基，特别是甲基。

[0067] 其它有用的催化剂是钒基催化剂，包括任选在卤代有机化合物的存在下，钒化合物与铝化合物的反应产物。任选钒化合物可支持在无机载体如硅石、氧化铝、氯化镁上。合适的钒化合物是 $VC1_4$ 、 $VC1_3$ 、 $VOC1_3$ 、乙酰丙酮酸钒。

[0068] 其它有用的催化剂是基于铬化合物的催化剂，如氧化铬 / 硅石，也称为 Phillips 催化剂。

[0069] 其它有用的催化剂是单中心催化剂，如茂金属基催化剂系统，包含：

[0070] 至少一种包含至少一个 π 键的过渡金属化合物；

[0071] 至少一种铝氧烷或能够形成烷基茂金属阳离子的化合物；和

[0072] 任选有机铝化合物。

[0073] 优选包含至少一个 π 键的金属化合物种类是下式 (I) 的茂金属化合物：

[0074] $Cp(L)_qAMX_p$ (I)

[0075] 其中 M 是属于元素周期表第 4、5 族或者镧或锕族的过渡金属；优选 M 是锆、钛或铪；

[0076] 取代基 X 相互之间相同或不同，是选自氢、卤素、 R^6 、 OR^6 、 $OCOR^6$ 、 SR^6 、 NR^6_2 和 PR^6_2 的单阴离子 σ 配体，其中 R^6 是含有 1-40 个碳原子的烃基；优选取代基 X 选自 -Cl、-Br、-Me、-Et、-n-Bu、-sec-Bu、-Ph、-Bz、-CH₂SiMe₃、-OEt、-OPr、-OBu、-OBz 和 -NMe₂；

[0077] p 是等于金属 M 的氧化态减去 2 的整数；

[0078] n 是 0 或 1；当 n 是 0 时桥 L 不存在；

[0079] L 是二价烃部份，该部份含有 1-40 个碳原子，任选包含至多 5 个硅原子、桥接 Cp 和 A，优选 L 是二价基团 $(ZR^7_2)_n$ ；Z 是 C、Si， R^7 基团相互之间相同或不同，是氢或包含 1-40 个碳原子的烃基；

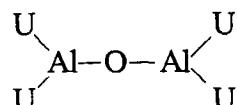
[0080] 更优选 L 选自 $Si(CH_3)_2$ 、 $SiPh_2$ 、 $SiPhMe$ 、 $SiMe(SiMe_3)$ 、 CH_2 、 $(CH_2)_2$ 、 $(CH_2)_3$ 或 $C(CH_3)_2$ ；

[0081] Cp 是取代或未被取代的环戊二烯基，任选与一个或多个取代或未被取代、饱和、不饱和或芳族环缩合；

[0082] A 具有与 Cp 相同的含义，或者是 NR^7 、-O、S、其中 R^7 是包含 1-40 个碳原子的烃基的部份；

[0083] 用作组分 b) 的铝氧烷视为包含至少一个以下类型基团的直链、支链或环状化合物：

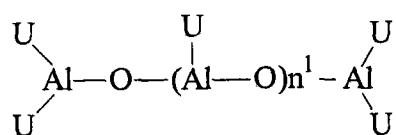
[0084]



[0085] 其中取代基 U 相同或不同，如上文限定。

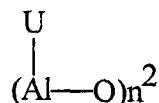
[0086] 具体来讲，下式的铝氧烷：

[0087]



[0088] 可用于直链化合物的情况,其中 n^1 是 0 或 1-40 的整数,其中 U 取代基相同或不同,是氢原子、卤素原子、 C_1-C_{20} -烷基、 C_3-C_{20} -环烷基、 C_6-C_{20} -芳基、 C_7-C_{20} -烷基芳基或 C_7-C_{20} -芳基烷基,任选含有硅或锗原子,前提是至少一个 U 不同于卤素,j 为 0-1,也是非整数;或者下式的铝氧烷:

[0089]



[0090] 可用于环状化合物的情况,其中 n^2 是 2-40 的整数,U 取代基如上文限定。

[0091] 可适当使用呈预聚物粉剂形式的催化剂,该预聚物粉剂在预聚合期用上文所述催化剂预先制备。预聚合可通过任何合适方法进行,例如在液体烃稀释剂中或在气相中用分批法、半连续法或连续法聚合。

[0092] 必须将下列实施例视为代表性,不限制本发明的范围。

实施例

[0093] 实施例 1

[0094] 催化剂系统的制备

[0095] 催化剂系统以茂金属化合物“外消旋-二甲基甲硅烷基双(2-甲基-4-(4-叔丁基苯基)-1,5,6,7-四氢-s-indacen-1-基)二氯化锆”为基础。

[0096] 将 2700g TIBA/ 异十二烷溶液 (90g/L) 和 670mL MAO/ 甲苯溶液在 12L 恒温高压灭菌器中混合。在 50℃ 搅拌 1 小时后,将 6.57g 上述茂金属化合物 (事先悬浮于 50mL 甲苯中) 加入 MAO/TIBA 溶液中。将所得混合物在室温下再搅拌 45 分钟,然后加入 4400g 异十二烷,再搅拌 10 分钟后,过滤混合物以最终得到橙色溶液 (浓度 = 53g 总 /L 和 0.65g 茂金属 /L, MAO/TIBA = 1.99 摩尔, Al 总 /Zr = 629 摩尔, 根据催化溶液的元素分析)。

[0097] 聚合 - 步骤 a)

[0098] 通过上述催化剂系统在连续搅拌釜式反应器中在溶液相进行乙烯和丁烯-1 的聚合。

[0099] 用环己烷 (在 20℃ 蒸气压为 10.4kPa) 作为聚合溶剂, H_2 用作分子量调节剂。选择聚合条件以便反应系统为一种液相,如表 1 显示,该表还显示溶液组成和聚合溶液中聚烯烃浓度。

[0100] 表 1

[0101]

聚合条件	
温度(°C)	117°C
压力(bar)	39
保留时间(min)	128
溶液组成	
乙烯(%重量)	5.8
丁烯-1 (%重量)	15.9
环己烷(%重量)	77.6
H ₂ (ppm mol)	614
聚合物浓度(%重量)	22

[0102] 从聚合反应器中取出包含 22% wt 浓度的乙烯 / 丁烯 -1 共聚物的聚合物溶液, 通过螺旋泵转移至本发明的分离步骤 b), 在一系列在递减的压力下操作的三个挥发室中进行。

[0103] 分离和单体回收 – 步骤 b)

[0104] 将聚合物溶液引入第一挥发室, 其中呈聚合物熔体形式的乙烯 / 丁烯 -1 共聚物通过重力沉降至室的底部。同时, 未反应的单体和部份环己烷从聚合物熔体释放, 向上流至室的顶部, 在此将其抽出, 输送至单体回收区, 如图 1 显示。

[0105] 聚合物熔体从第一挥发器底部排出, 引入热交换器内以便将其温度上升至第二挥发室中要求的数值。同样, 聚合物熔体通过重力沉降至第二挥发室的底部, 释放相当大量未反应的单体和环己烷。

[0106] 最后将来自第二挥发室的聚合物熔体引入第三挥发室内, 在真空压力下操作。同样, 聚合物熔体通过重力沉降至第三挥发室的底部, 进一步释放未反应的单体和环己烷。

[0107] 各挥发室的顶部和底部温度以及操作压力显示于表 2, 该表还显示在各挥发室排出的聚合物熔体中乙烯、丁烯 -1 和环己烷的残留量。

[0108] 表 2

[0109]

	T (°C)		压力	C ₂ H ₄ /熔体	C ₄ H ₈ /熔体	环己烷/熔体
	顶部	底部				
1 st Devoly 室	178	161	8 bar	0.25% wt	2.54% wt	50.41% wt
2 nd Devoly 室	181	197	2.5 bar	400 ppm wt	0.042% wt	3.37% wt
3 rd Devoly 室	187	204	21 mbar	5 ppm wt	25 ppm wt	420 ppm wt

[0110] 表 2 证明本发明的方法可以高效地从先前在聚合步骤 a) 中制备的乙烯 / 丁烯 -1 共聚物中分离乙烯、丁烯 -1 和环己烷。在第三脱挥发室出口, 未反应单体在聚合物熔体中的含量可忽略不计, 而环己烷在聚合物熔体中的含量仅为 420ppm 重量。

[0111] 将来自第三脱挥发室的聚合物熔体在挤出机中继续配混, 然后转移至水下制粒机。所得小粒的熔体指数 MIE (ASTM D 1238, 条件 E) 是 0.8, 而与共聚物结合的丁烯 -1 的

量是 34%重量。

[0112] 实施例 2

[0113] 聚合 - 步骤 a)

[0114] 使用与实施例 1 相同的催化剂系统。

[0115] 通过上述催化剂系统在连续搅拌釜式反应器中在溶液相进行乙烯和丁烯 -1 的聚合。

[0116] 用环己烷作为聚合溶剂, H₂ 用作分子量调节剂。选择聚合条件以便反应系统为一种液相, 如表 3 显示, 该表还显示溶液组成和聚合溶液中聚烯烃浓度。

[0117] 表 3

聚合条件	
温度(°C)	115
压力(bar)	39
保留时间(min)	140
溶液组成	
乙烯(%重量)	6.8
丁烯-1 (%重量)	4.9
环己烷(%重量)	88.8
H ₂ (ppm mol)	3669
聚合物浓度(%重量)	18

[0119] 从聚合反应器中取出包含浓度为 18% wt 的乙烯 / 丁烯 -1 共聚物的聚合物溶液, 通过螺旋泵转移至本发明的分离步骤 b), 在一系列在递减的压力下操作的三个挥发室中进行。

[0120] 分离和单体回收 - 步骤 b)

[0121] 将聚合物溶液引入第一挥发室, 其中呈聚合物熔体形式的乙烯 / 丁烯 -1 共聚物通过重力沉降至室的底部。同时, 未反应的单体和部份环己烷从聚合物熔体释放, 向上流至室的顶部, 在此将其抽出, 输送至单体回收区, 如图 1 显示。

[0122] 聚合物熔体从第一挥发器底部排出, 引入热交换器内以便将其温度上升至第二挥发室中要求的数值。同样, 聚合物熔体通过重力沉降至第二挥发室的底部, 释放相当大量未反应的单体和环己烷。

[0123] 最后将来自第二挥发室的聚合物熔体引入第三挥发室内, 在真空压力下操作。同样, 聚合物熔体通过重力沉降至第三挥发室的底部, 进一步释放未反应的单体和环己烷。

[0124] 各挥发室的顶部和底部温度以及操作压力显示于表 4, 该表还显示在各挥发室排出的聚合物熔体中乙烯、丁烯 -1 和环己烷的残留量。

[0125] 表 4

	T (°C)		压力	C ₂ H ₄ /熔体	C ₄ H ₈ /熔体	环己烷/熔体
	顶部	底部				
[0126]	1 st Devoly 室	187	170	9 bar	0.28% wt	1.8% wt
	2 nd Devoly 室	177	197	2.8 bar	520 ppm wt	0.024% wt
	3 rd Devoly 室	186	203	16 mbar	8 ppm wt	19 ppm wt
470 ppm wt						

[0127] 表 4 证明本发明的方法可以高效地从先前在聚合步骤 a) 中制备的乙烯 / 丁烯 -1 共聚物中分离乙烯、丁烯 -1 和环己烷。在第三脱挥发室出口, 未反应单体在聚合物熔体中的含量可忽略不计, 而环己烷在聚合物熔体中的含量仅为 470ppm 重量。

[0128] 将来自第三脱挥发室的聚合物熔体在挤出机中继续配混, 然后转移至水下制粒机。所得小粒的熔体指数 MIE (ASTM D 1238, 条件 E) 是 0.5, 而与共聚物结合的丁烯 -1 的量是 17% 重量。

[0129] 实施例 3

[0130] 聚合 - 步骤 a)

[0131] 使用与实施例 1 相同的催化剂系统。通过上述催化剂系统在连续搅拌釜式反应器中在溶液相进行丙烯和乙烯的聚合。

[0132] 用环己烷作为聚合溶剂, H₂ 用作分子量调节剂。选择聚合条件以便反应系统为一种液相, 如表 5 显示, 该表还显示溶液组成和聚合溶液中聚烯烃浓度。

[0133] 表 5

聚合条件	
温度(°C)	101
压力(bar)	38
保留时间(min)	114
溶液组成	
乙烯(%重量)	2.2
丙烯(%重量)	23.1
环己烷(%重量)	74.2
H ₂ (ppm mol)	776
聚合物浓度(%重量)	21

[0135] 从聚合反应器中取出包含浓度为 21% wt 的丙烯 / 乙烯共聚物的聚合物溶液, 通过螺旋泵转移至本发明的分离步骤 b), 在一系列在递减的压力下操作的至少三个挥发室中进行。

[0136] 分离和单体回收 - 步骤 b)

[0137] 将聚合物溶液引入第一挥发室, 其中呈聚合物熔体形式的丙烯 / 乙烯共聚物通过重力沉降至室的底部。同时, 未反应的单体蒸发, 向上流至室的顶部, 在此将其排出, 输送至单体回收区, 如图 1 显示。

[0138] 按照类似于实施例 1 和 2 报道的方法,接着将第一挥发器底部排出的聚合物熔体转移至第二挥发室,然后将来自第二挥发室的聚合物熔体引入在真空压力下操作的第三挥发室。

[0139] 各挥发室的顶部和底部温度以及操作压力显示于表 6,该表还显示在各挥发室排出的聚合物熔体中乙烯、丙烯和环己烷的残留量。

[0140] 表 6

	T (°C)		压力	C ₂ H ₄ /熔体	C ₃ H ₆ /熔体	环己烷/熔体
	顶部	底部				
1 st Devoly 室	184	191	9.1 bar	0.28% wt	1.2% wt	51.3% wt
2 nd Devoly 室	196	215	1.25 bar	490 ppm wt	0.012% wt	2.7% wt
3 rd Devoly 室	157	174	19 mbar	6 ppm wt	17 ppm wt	380 ppm wt

[0142] 表 6 证明本发明的方法可以高效地从先前在聚合步骤 a) 中制备的丙烯 / 乙烯共聚物中分离乙烯、丙烯和环己烷。在第三脱挥发室出口,乙烯和丙烯在聚合物熔体中的含量可忽略不计,而环己烷在聚合物熔体中的含量仅为 380ppm 重量。

[0143] 将来自第三脱挥发室的聚合物熔体在挤出机中继续配混,然后转移至水下制粒机。

[0144] 所得小粒的熔体指数 MIL(ASTM D-1238, 条件 L) 是 7.3, 而与共聚物结合的乙烯的量是 20.7% 重量。

[0145] 实施例 4

[0146] 聚合 - 步骤 a)

[0147] 使用与实施例 1 相同的催化剂系统。通过上述催化剂系统在连续搅拌釜式反应器中在溶液相进行乙烯和辛烯 -1 的聚合。

[0148] 用环己烷作为聚合溶剂, H₂ 用作分子量调节剂。选择聚合条件以便反应系统为一种液相,如表 7 显示,该表还显示溶液组成和聚合溶液中聚烯烃浓度。

[0149] 表 7

聚合条件	
温度(°C)	111
压力(bar)	38
保留时间(min)	138
溶液组成	
乙烯(%重量)	6.3
辛烯-1 (%重量)	6.9
环己烷(%重量)	86.8
H ₂ (ppm mol)	584
聚合物浓度(%重量)	16

[0151] 从聚合反应器中取出包含浓度为 16% wt 的乙烯 / 辛烯共聚物的聚合物溶液，通过螺旋泵转移至本发明的分离步骤 b)，在一系列在递减的压力下操作的至少三个挥发室中进行。

[0152] 分离和单体回收 - 步骤 b)

[0153] 将聚合物溶液引入第一挥发室，其中呈聚合物熔体形式的乙烯 / 辛烯共聚物通过重力沉降至室的底部。同时，未反应的单体和部份环己烷蒸发，向上流至室的顶部，在此将其排出，输送至单体回收区，如图 1 显示。

[0154] 按照类似于前述实施例报道的方法，将第一挥发器底部排出的聚合物熔体转移至第二挥发室内，接着将来自第二挥发室的聚合物熔体引入在真空压力下操作的第三挥发室。

[0155] 各挥发室的顶部和底部温度以及操作压力显示于表 8，该表还显示在各挥发室排出的聚合物熔体中乙烯、辛烯和环己烷的残留量。

[0156] 表 8

[0157]	T (°C)		压力	C ₂ H ₄ /熔体	C ₈ H ₁₆ /熔体	环己烷/熔体
	顶部	底部				
1 st Devoly 室	201	180	9.1 bar	0.17% wt	13.29% wt	38.11% wt
2 nd Devoly 室	182	201	2.2 bar	430 ppm wt	1.33% wt	3.00% wt
3 rd Devoly 室	188	208	8 mbar	7 ppm wt	72 ppm wt	429 ppm

[0158] 表 8 证明本发明的方法可以高效地从先前在聚合步骤 a) 中制备的乙烯 / 辛烯共聚物中分离乙烯、辛烯和环己烷。在第三脱挥发室出口，乙烯在聚合物熔体中的含量可忽略不计，辛烯含量减少至 72ppm，而环己烷的含量仅为 429ppm 重量。

[0159] 将来自第三脱挥发室的聚合物熔体在挤出机中继续配混，然后转移至水下制粒机。

[0160] 所得小粒的熔体指数 MIE(ASTM D-1238, 条件 E) 是 0.5，而与共聚物结合的辛烯的量是 22.3% 重量。

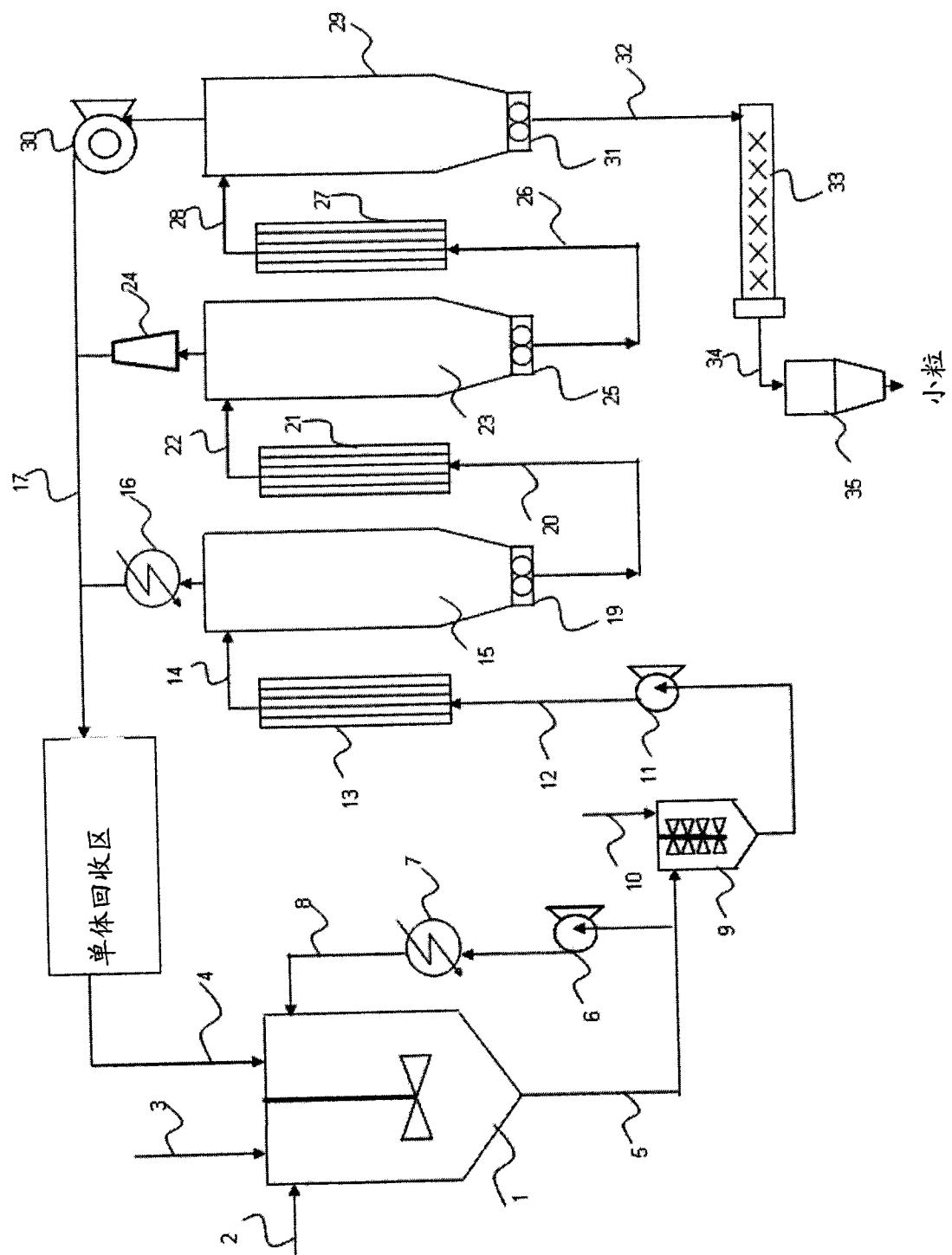


图 1