



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101945940 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 09

(21) 申请号 200880127077. 8

(22) 申请日 2008. 12. 18

(30) 优先权数据

61/008, 495 2007. 12. 20 US

12/317, 045 2008. 12. 18 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 08. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/013862 2008. 12. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/082468 EN 2009. 07. 02

(73) 专利权人 埃克森美孚研究工程公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 加博尔·基斯 帕特里克·布兰特

罗伯特·P·雷诺兹

阿斯比·K·梅塔

马尼卡·瓦尔马-奈尔 约翰·W·舒

史蒂文·P·拉克

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张珂珂 郭国清

(51) Int. Cl.

C08L 23/00 (2006. 01)

C08L 23/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1684988 A, 2005. 10. 19,

US 2006281868 A1, 2006. 12. 14,

US 6127493 A, 2000. 10. 03,

US 2005009993 A1, 2005. 01. 13,

US 2007021566 A1, 2007. 01. 25,

US 6228795 B1, 2001. 05. 08,

US 5770753 A, 1998. 06. 23,

US 6355725 B2, 2002. 03. 12,

审查员 王进锋

权利要求书2页 说明书76页 附图23页

(54) 发明名称

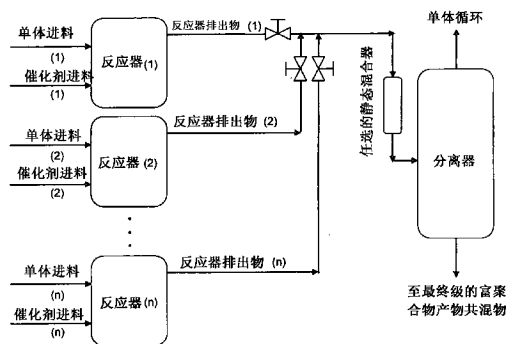
聚丙烯乙烯-丙烯共聚物共混物和生产它的在线方法

(57) 摘要

本发明公开了全同立构聚丙烯乙烯-丙烯共聚物共混物和生产它们的在线方法。生产所述共混物的在线方法包括提供进行产物共混和产物-进料分离的两个或更多个并联反应器序列和分离器;其中所述两个或更多个反应器序列在流体相本体均相条件下运行和所述序列中至少一个在超临界条件下运行。

CN 101945940 B

使用单个分离容器的在线聚合物共混工艺



1. 一种聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物的共混物,其包括:

1 至 50wt% 的全同立构聚丙烯,其中在聚合物链中每 10,000 个丙烯单元具有大于 15 且小于 100 个区域缺陷,所述区域缺陷定义为 2,1- 赤式、2,1- 苏式插入和 3,1- 异构化之和,mmmm 五元组分数为 0.85 或以上,重均分子量 (Mw) 为至少 35kg/mol,熔融峰温为 149°C 或以上,熔化热 (ΔH_f) 为至少 80J/g,和其中 DSC 熔融峰温和结晶峰温之差 ($T_{mp}-T_{cp}$) 小于或等于 0.907 倍熔融峰温减 99.64 ($T_{mp}-T_{cp} \leq 0.907T_{mp}-99.64$) °C,和

50 至 99wt% 的熔体流速为 0.5 至 20,000g/10min 的包含 10wt% 至 20wt% 无规分布乙烯的乙烯-丙烯共聚物,其中所述共聚物通过本体均相聚合方法聚合,和其中所述共聚物的连续丙烯链段中总区域缺陷比通过溶液聚合方法聚合的等同熔体流速和 wt% 乙烯的共聚物大 40 至 150%,其中测定聚合物熔体流速的方法符合 ASTM D-1238,条件 L,2.16kg 和 230°C。

2. 如权利要求 1 所述的共混物,其中所述全同立构聚丙烯的重均分子量 (Mw) 为至少 75kg/mol。

3. 如权利要求 1 所述的共混物,其中所述全同立构聚丙烯的连续丙烯链段中总区域缺陷为在聚合物链中每 10,000 个丙烯单元具有大于 20 且小于 100 个区域缺陷。

4. 如权利要求 3 所述的共混物,其中所述全同立构聚丙烯的连续丙烯链段中总区域缺陷为在聚合物链中每 10,000 个丙烯单元具有大于 25 且小于 100 个区域缺陷。

5. 如权利要求 1 所述的共混物,其中所述全同立构聚丙烯的 DSC 结晶峰温大于 150°C。

6. 如权利要求 1 所述的共混物,其中所述全同立构聚丙烯的 DSC 熔融峰温为 150°C 或以上和重均分子量 (Mw) 为至少 125kg/mol。

7. 如权利要求 1 所述的共混物,其中所述共聚物的连续丙烯链段中总区域缺陷比通过溶液聚合方法聚合的等同熔体流速和 wt% 乙烯的共聚物大 40 至 100%,其中测定聚合物熔体流速的方法符合 ASTM D-1238,条件 L,2.16kg 和 230°C。

8. 如权利要求 1 所述的共混物,其中所述共聚物的熔体流速为 0.5 至 5,000g/10min,其中测定聚合物熔体流速的方法符合 ASTM D-1238,条件 L,2.16kg 和 230°C。

9. 如权利要求 1 所述的共混物,其中所述共聚物的连续丙烯链段中总区域缺陷大于 0.50mol%。

10. 如权利要求 1 所述的共混物,其中所述共聚物的连续丙烯链段中总区域缺陷大于 0.70mol%。

11. 如权利要求 1 所述的共混物,其中所述共聚物的熔融峰温为 35 至 80°C。

12. 如权利要求 1 所述的共混物,其中所述共聚物还包括 0.5wt% 至 50wt% 的无规分布的 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯或其组合。

13. 如权利要求 1 所述的共混物,其中所述全同立构聚丙烯通过本体均相聚合方法聚合。

14. 如权利要求 1 所述的共混物,其中所述全同立构聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物均是通过在两个或更多个并联配置的反应器序列中发生的本体均相聚合方法聚合,其中高压分离器流体连接到所述两个或更多个反应器序列下游,其中所述反应器序列的一个或多个产生全同立构聚丙烯和所述反应器序列的一个或多个产生乙烯-丙烯共聚物,和其中所述高压分离器在线共混所述全同立构聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物。

15. 如权利要求 14 所述的共混物,其中各反应器序列的本体均相聚合方法包含小于 20wt% 的任选溶剂。

16. 如权利要求 14 所述的共混物,其中所述两个或更多个并联配置的反应器序列中至少一个在高于其聚合体系的临界或假临界温度和临界或假临界压力下运行。

17. 如权利要求 14 所述的共混物,其中所述本体均相聚合方法利用选自齐格勒-纳塔催化剂、茂金属催化剂、非茂金属金属中心的杂芳基配体催化剂、后过渡金属催化剂和其组合的一种或多种催化剂体系。

18. 如权利要求 17 所述的共混物,其中用于全同立构聚丙烯的本体均相聚合方法利用茂金属催化剂、非茂金属金属中心的杂芳基配体催化剂、后过渡金属催化剂和其组合。

19. 如权利要求 18 所述的共混物,其中用于全同立构聚丙烯的本体均相聚合方法利用非配位阴离子活化的茂金属催化剂体系。

聚丙烯乙烯 - 丙烯共聚物共混物和生产它的在线方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物共混物和生产聚合物共混物的在线方法的领域。更具体地,本发明涉及全同立构聚丙烯和乙烯 - 丙烯共聚物的共混物和生产它的在线流体相方法。

背景技术

[0002] 高度结晶的全同立构聚丙烯 (iPP) 和软质乙烯 - 丙烯 (EP) 共聚物的共混物在快速处理而需要将柔韧性和柔软度与快速结晶结合方面发现有多种用途。这些通常是通过熔融共混 iPP 树脂和 EP 共聚物树脂制得的 iPP-EP 共混物。离线熔融共混过程大大增加了生产成本,因为它涉及两种共混组分的两个液化 - 制粒步骤,然后最终产物共混物熔融共混和制粒,并且还具有与离线共混技术相关的许多缺点。

[0003] 聚合物共混物可以通过各种方式来制备。当前用于制备 iPP-EP 共混物的灵活但昂贵的聚合物共混物离线制备方法,通常在制备聚合物共混物组分的聚合工艺以外,使用固态聚合物作为起始原料。通常首先将聚合物共混物组分熔融或溶解在溶剂中,接着共混。这些方法分别称作熔融共混和离线溶液共混。在熔融共混中,首先将固态,往往是成粒或成块的聚合物共混物组分熔化,接着将熔融态的它们共混在一起。熔融共混所带来的一大困难是熔融聚合物的高粘度,这造成两种或更多种聚合物难以共混,并且这种共混往往在分子级上不完美。在离线溶液共混中,首先将固态,往往是成粒或成块的聚合物共混物组分溶解在合适的溶剂中形成聚合物溶液,接着将两种或更多种聚合物溶液共混在一起。在共混之后,溶液共混需要从共混物中除去溶剂并干燥共混的聚合物。溶液共混可以克服与熔融共混相关的粘度问题,但由于需要再溶解聚合物共混物组分以及溶剂处理的成本而是昂贵的。

[0004] 熔融共混和离线溶液共混的共同特征在于在单独的装置中制备聚合物共混组分,接着将固体聚合物以熔融态或溶解态再处理以制备最终的聚合物共混物。实际上,这些离线共混工艺通常通过所谓的混料机进行,一般与聚合物共混物组分的制造无关。这些工艺给最终聚合物共混物的成本增加了相当的成本。在单独装置中制备并完全回收聚合物以及后续的再处理增加了这种共混物的生产成本,这是因为需要双重的聚合物回收线路并需要单独的共混设施和与它们的操作相关的能量。离线溶液共混还需要额外的溶剂,以及用于聚合物溶解和溶剂回收 - 循环的设施。如果聚合物共混物能在一个集成的聚合物装置中在线制备,即在固态聚合物共混物组分的回收和制粒之前制备,则可以节约大量的再处理成本。

[0005] 使用串联反应器配置的聚合物在线溶液共混的现有方法减少了与熔融共混和离线溶液共混工艺相关的单独聚烯烃共混装置的缺点。采用这种串联反应器配置,当第一溶液聚合反应器的排出物送入在任选不同催化剂和单体进料组成的不同条件下运行的第二反应器时,产物共混可以在溶液聚合反应器自身中完成。参照图 1 的两级串联反应器配置(现有技术),将在第一反应器级和第二反应器级中制得的两种不同聚合物在第二级中共混,得到离开第二反应器的共混聚合物产物。这种反应器串联配置可以进一步扩大到超过

两级的串联配置（三个或更多个反应器串联）。一般地，串联的 n 个反应器可以制得在最后反应器的排出物中存在多达 n 种组分或甚至更多组分的共混物。注意，理论上，可以制备多于 n 种的组分，并通过例如使用多于一种催化剂或通过串联反应器级联的一个或多个反应器中使用在不同条件下运行的多个区域，将其在 n 个反应器中共混。尽管在下游的反应器中混合提供了好的产物混合，特别是在反应器配备有混合设备例如机械搅拌器时，但这种串联反应器配置和操作由于级联中反应器的紧密联接而带来许多实践工艺和产质量量控制问题。工业实践中一个最重要的困难是保证适当的共混物与单体之比以提供一致的共混物质量。当共混物组分具有不同单体组成时，特别是当它们具有不同单体池 (monomer pools) 时，例如在共混不同共聚物的情况下或在共混均聚物和共聚物的情况下，会带来额外的复杂性。由于将单体流共混，所以没有将它们单独回收和循环的选择方案，这种单独回收和循环要求在单体回收管线中昂贵的单体分离。

[0006] 采用并联反应器可以克服与使用在线聚合物共混的串联反应器中聚合反应器直接联接相关的许多缺陷。尽管增大了生产灵活性，但并联反应器布置需要安装共混容器，这增加了该工艺的成本。

[0007] 因此，需要在线共混 iPP 和 EP 共聚物的改进且节约成本的方法，以避免与现有方法如在串联反应器配置中的熔融共混、离线溶液共混和在线溶液共混相关的问题。更具体地，需要共混 iPP 和 EP 共聚物的改进的在线方法，其中在共混步骤之前可以独立地控制各聚合物反应器中的停留时间、单体组成、催化剂选择和催化剂浓度。还需要全同立构聚丙烯和乙烯 - 丙烯共聚物的改善共混物，与这种聚合物的现有共混物相比，其性能得以改善。

发明内容

[0008] 提供了一种全同立构聚丙烯和乙烯 - 丙烯共聚物的共混物和生产这种共混物的流体相在线共混方法。

[0009] 根据本公开内容，一种生产聚丙烯和乙烯 - 丙烯共聚物的共混物的有利在线共混方法包括：(a) 提供两个或更多个并联配置的反应器序列和流体连接到所述两个或更多个并联配置的反应器序列下游的高压分离器，其中所述反应器序列的一个或多个产生聚丙烯和所述反应器序列的一个或多个产生乙烯 - 丙烯共聚物；(b) 使 1) 丙烯，2) 一种或多种催化剂体系，和 3) 任选的一种或多种稀释剂或溶剂在一个或多个所述并联配置的反应器序列中接触，其中所述并联配置的反应器序列中至少一个的聚合体系的温度高于固相 - 流体相转变温度，压力不低于浊点压力以下 10MPa 且低于 1500MPa，使 1) 丙烯，2) 乙烯，3) 任选的一种或多种包括 4 个或更多个碳原子的共聚单体，4) 一种或多种催化剂体系，和 5) 任选的一种或多种稀释剂或溶剂在另外的一个或多个所述并联配置的反应器序列中接触，其中所述反应器序列中至少一个的温度为 $65^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ ，压力不低于所述聚合体系的浊点压力以下 10MPa 且小于 1500MPa，其中各反应器序列的聚合体系呈其稠密流体态并包含丙烯、任何存在的乙烯、任何存在的包括 4 个或更多个碳原子的共聚单体、任何存在的稀释剂或溶剂和聚合物产物，其中各反应器序列的催化剂体系包括一种或多种催化剂前体、一种或多种活化剂和任选的一种或多种催化剂载体；以及 (c) 在各并联反应器序列中形成包含均相流体相聚合物 - 单体混合物的反应器排出物；(d) 将来自各并联反应器序列的包含均相流体相聚合物 - 单体混合物的反应器排出物合并，形成合并的反应器排出物；(e) 将合并的反

反应器排出物通过所述高压分离器,进行产物共混和产物-进料分离;(f)将所述高压分离器内的温度和压力保持高于固相-流体相转变点温度和压力且低于浊点温度和压力,以形成包含富聚合物相和富单体相的流体-流体两相体系;(g)分离富单体相和富聚合物相,以形成包含聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物的共混物的富聚物流和分离的富单体流,和(h)进一步处理(g)的富聚物流,以进一步除去任何溶剂/稀释剂和/或单体,产生聚丙烯-(乙烯-丙烯共聚物)产物共混物。

[0010] 本公开内容的另一方面涉及一种生产聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物的共混物的有利在线共混方法,其包括:(a)提供两个或更多个并联配置的反应器序列和流体连接到所述两个或更多个并联配置的反应器序列的两个或更多个高压分离器,其中所述反应器序列的一个或多个产生聚丙烯和所述反应器序列的一个或多个产生乙烯-丙烯共聚物;(b)使1)丙烯,2)一种或多种催化剂体系,和3)任选的一种或多种稀释剂或溶剂在一个或多个所述并联配置的反应器序列中接触,其中所述并联配置的反应器序列中至少一个的聚合体系的温度高于固相-流体相转变温度,压力不低于浊点压力以下10MPa且低于1500MPa,使1)丙烯,2)乙烯,3)任选的一种或多种包括4个或更多个碳原子的共聚单体,4)一种或多种催化剂体系,和5)任选的一种或多种溶剂在另外的一个或多个所述并联配置的反应器序列中接触,其中所述反应器序列中至少一个的温度为65°C~180°C,压力不低于所述聚合体系的浊点压力以下10MPa且小于1500MPa,其中各反应器序列的聚合体系呈其稠密流体态并包含丙烯、任何存在的乙烯、任何存在的包括4个或更多个碳原子的共聚单体、任何存在的稀释剂或溶剂和聚合物产物,其中各反应器序列的催化剂体系包括一种或多种催化剂前体、一种或多种活化剂和任选的一种或多种催化剂载体;以及(c)在各并联反应器序列中形成包含均相流体相聚合物-单体混合物的未减压的反应器排出物;(d)将来自一个或多个但不是所有并联反应器序列的未减压的反应器排出物通过一个或多个高压分离器,将所述一个或多个高压分离器内的温度和压力保持高于固相-流体相转变点温度和压力且低于浊点温度和压力,以形成一个或多个流体-流体两相体系,各两相体系包含富聚合物相和富单体相,和分离所述一个或多个高压分离器中每一个中的富单体相和富聚合物相,以形成一个或多个分离的富单体相和一个或多个富聚合物相;(e)将来自(d)的一个或多个高压分离器的一个或多个富聚合物相与来自一个或多个并联反应器序列的一个或多个未减压的反应器排出物合并,以形成一个或多个富聚合物相和来自一个或多个并联反应器序列的一个或多个未减压的反应器排出物的混合物,得到包含来自所有并联反应器序列的聚合物共混物组分的合并排出物流;(f)将(e)的合并排出物流通过另一高压分离器,进行产物共混和产物-进料分离;(g)将(f)的所述另一高压分离器内的温度和压力保持高于固相-流体相转变点温度和压力且低于浊点温度和压力,以形成包含富聚合物共混物相和富单体相的流体-流体两相体系;(h)分离富单体相和富聚合物共混物相,以形成包含聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物的共混物的富聚物流和分离的富单体流,和(i)进一步处理(h)的富聚物流,以进一步除去任何溶剂/稀释剂和/或单体,以产生聚丙烯-(乙烯-丙烯共聚物)产物共混物。

[0011] 本公开内容的另一方面涉及一种全同立构聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物的有利共混物,其包括:1~50wt%的熔体流速为0.5~20,000g/10min的全同立构聚丙烯,和50~99wt%的熔体流速为0.5~20,000g/10min的包含10wt%~20wt%无规分布乙烯的乙

烯-丙烯共聚物,其中所述共聚物通过本体均相聚合方法聚合,和其中所述共聚物的连续丙烯链段中总区域缺陷比通过溶液聚合方法聚合的等同熔体流速和 wt% 乙烯的共聚物大 40 ~ 150%。

[0012] 本公开内容的另一方面涉及一种全同立构聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物的有利共混物,其包括:1 ~ 50wt%的全同立构聚丙烯,其中在聚合物链中每 10,000 个丙烯单元具有大于 15 且小于 100 个区域缺陷(2,1-赤式、2,1-苏式插入和 3,1-异构化之和),mmmm 五元组分数为 0.85 或以上,重均分子量(Mw)为至少 35kg/mol,熔融峰温为 149°C或以上,熔化热(ΔH_f)为至少 80J/g,和其中 DSC 熔融峰温和结晶峰温之差($T_{mp}-T_{cp}$)小于或等于 0.907 倍熔融峰温减 99.64($T_{mp}-T_{cp} \leq 0.907T_{mp}-99.64$)°C,和 50 ~ 99wt%的熔体流速为 0.5 ~ 20,000g/10min 的包含 10wt% ~ 20wt%无规分布乙烯的乙烯-丙烯共聚物。

[0013] 本公开内容的另一方面涉及一种聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物的有利共混物,其包括:1 ~ 50wt%的全同立构聚丙烯,其中在聚合物链中每 10,000 个丙烯单元具有大于 15 且小于 100 个区域缺陷(2,1-赤式、2,1-苏式插入和 3,1-异构化之和),mmmm 五元组分数为 0.85 或以上,重均分子量(Mw)为至少 35kg/mol,熔融峰温为 149°C或以上,熔化热(ΔH_f)为至少 80J/g,和其中 DSC 熔融峰温和结晶峰温之差($T_{mp}-T_{cp}$)小于或等于 0.907 倍熔融峰温减 99.64($T_{mp}-T_{cp} \leq 0.907T_{mp}-99.64$)°C,和 50 ~ 99wt%的熔体流速为 0.5 ~ 20,000g/10min 的包含 10wt% ~ 20wt%无规分布乙烯的乙烯-丙烯共聚物,其中所述共聚物通过本体均相聚合方法聚合,和其中所述共聚物的连续丙烯链段中总区域缺陷比通过溶液聚合方法聚合的等同熔体流速和 wt% 乙烯的共聚物大 40 ~ 150%。

[0014] 从下面的详细描述中,特别是当结合附图阅读时,所公开的全同立构聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物的共混物、生产它们的流体相在线方法的这些和其他特征和属性以及它们的有效应用和/或用途将是显而易见的。

附图说明

[0015] 为了帮助相关领域的普通技术人员制备和使用本文的主题,参考以下附图,其中:

[0016] 图 1 示出了在两级串联反应器配置中生产聚合物共混物的方法(现有技术);

[0017] 图 2 示出了使用单个分离容器生产全同立构聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物共混物的示例性聚合物在线共混工艺图;

[0018] 图 3 示出了使用多个分离容器生产全同立构聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物共混物的示例性聚合物在线共混工艺图;

[0019] 图 4 示出了使用用于改进共混比控制的产物排出物缓冲罐生产全同立构聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物共混物的示例性聚合物在线共混工艺图;

[0020] 图 5 示出了使用还充当单体/产物分离器的用于改进共混比控制的产物排出物缓冲罐的示例性聚合物在线共混工艺图;

[0021] 图 6 示出了使用一个浆料反应器序列生产全同立构聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物共混物的示例性聚合物在线共混工艺图;

[0022] 图 7 示出了使用用于改进共混比控制的任选缓冲罐和添加剂/聚合物共混组分任选加入生产全同立构聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物共混物的示例性聚合物在线共混工艺图;

- [0023] 图 8 示出了聚合物 Achieve™ 1635 的浊点等温线；
- [0024] 图 9 示出了溶解在本体丙烯中的聚合物 PP 45379 的浊点等温线；
- [0025] 图 10 示出了溶解在本体丙烯中的聚合物 PP 4062 的浊点等温线；
- [0026] 图 11 示出了溶解在本体丙烯中的聚合物 Achieve™ 1635 的浊点等温线；
- [0027] 图 12 示出了溶解在本体丙烯中的聚合物 PP 45379 的浊点等温线；
- [0028] 图 13 示出了溶解在本体丙烯中的聚合物 PP 4062 的浊点等温线；
- [0029] 图 14 示出了溶解在本体丙烯中的 PP 45379、Achieve™ 1635 和 PP 4062 的等值线的比较；
- [0030] 图 15 示出了 Achieve™ 1635 的等值线与 J. Vladimir Oliveira, C. Dariva 和 J. C. Pinto, Ind. Eng, Chem. Res. 29, 2000, 4627 中所述文献数据的比较；
- [0031] 图 16 示出了 PP 45379 的等值线与 J. Vladimir Oliveira, C. Dariva 和 J. C. Pinto, Ind. Eng, Chem. Res. 29 (2000), 4627 中所述文献数据的比较；
- [0032] 图 17 示出了 PP 4062 的等值线与 J. Vladimir Oliveira, C. Dariva 和 J. C. Pinto, Ind. Eng, Chem. Res. 29, 2000, 4627 中所述文献数据的比较；
- [0033] 图 18 示出了具有选定聚合物（全同立构聚丙烯 -iPP, 间同立构聚丙烯 -sPP, 无规立构聚丙烯 -aPP, 或丙烯 - 乙烯共聚物）的丙烯单体混合物的基础相图；
- [0034] 图 19 示出了 137.7°C 下超临界丙烯与 54.4°C 下液体丙烯的密度比较；
- [0035] 图 20 示出了根据本文所公开的方法对于反应器以单一液相运行的操作规程；
- [0036] 图 21 示出了根据本文所公开的方法对于反应器以液 - 液相运行的操作规程；
- [0037] 图 22 示出了根据本文所公开的方法对于重力分离器的操作规程；
- [0038] 图 23 示出了 iPP 共混物组分的过冷对熔融峰温；
- [0039] 图 24 描绘了转化频率与催化剂浓度无关, 这意味着催化剂在用 MAO 活化的 (μ -二甲基甲硅烷基) 双 (2-甲基-4-苯基茚基) 二氯化锆 (Q-Zr-MAO) 于 120-130°C 以及 69 与 138MPa (分别为 10 或 20kpsi) 下的超临界丙烯聚合中是动力学一级反应；
- [0040] 图 25 示出了具有高乙烯含量的 $C_2=C_3$ 共聚物的典型 ^{13}C NMR 谱；
- [0041] 图 26 示出了从左到右生长的 EP 共聚物链段的缺陷。
- [0042] 定义
- [0043] 对于本发明和所附权利要求：
- [0044] 催化剂体系定义为一种或多种催化剂前体化合物与一种或多种活化剂的组合。该催化剂体系的任何部分可以任选负载在固体颗粒上, 在这种情况下载体也是该催化剂体系的一部分。
- [0045] 流体定义为处于其液态或超临界流体态的物质。稠密流体定义为密度大于 300kg/m³ 的呈其液态或超临界态的流体介质。
- [0046] 固相 - 流体相转变温度定义为在给定压力下聚合物固相与含聚合物的稠密流体介质分离时的温度。固相 - 流体相转变温度可以通过从聚合物完全溶解在流体反应介质中的温度开始的温度下降来确定。除了其他已知的测量技术之外, 还可以通过浊度测量固相 - 流体相转变温度。
- [0047] 固相 - 流体相转变压力定义为在给定温度下聚合物固相与含聚合物的流体介质分离时的压力。固相 - 流体相转变压力可以通过在恒定温度下从聚合物完全溶解在流体反

应介质中的压力开始的压力下降来确定。除了其他已知的测量技术之外,还可以通过浊度测量固相-流体相转变压力。

[0048] 这样定义浊点,即在给定的温度下,在低于某压力时聚合体系变得混浊,如 J. Vladimir Oliveira, C. Dariva 和 J. C. Pinto, Ind. Eng. Chem. Res. 29 (2000) 4627 中所述。对于本发明和所附权利要求,通过给定温度下,使氦激光发光通过浊点池中所选定的聚合体系到达光电池并记录光散射(混浊)开始迅速增加时的压力,来测定浊点。

[0049] 高级 α -烯烃定义为具有 4 个或更多个碳原子的 α -烯烃。

[0050] 使用术语“聚合”包括任何聚合反应如均聚和共聚。共聚包括两种或更多种单体的任何聚合反应。

[0051] 对于采用的周期表族的新编号系统,按 C_{CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS}, 63(5), 27(1985) 中所公开的。

[0052] 当聚合物称作包含烯烃时,该聚合物中所存在的烯烃是该烯烃的聚合形式。

[0053] 低聚物定义为具有 2-75 个单体单元的组合物。

[0054] 聚合物定义为具有 76 个或更多个单体单元的组合物。

[0055] 串联反应器级联可包括两个或更多个串联连接的反应器,其中上游反应器的排出物送入该反应器级联中位于下游的下一个反应器。除了上游反应器的排出物以外,任何反应器的进料可以添加另外的单体、催化剂、清除剂或新鲜溶剂或循环进料流的任意组合。在并联反应器配置中,形成并联反应器配置分支的反应器或反应器串联级联称作反应器序列。

[0056] 反应器序列或反应器分支或反应器支线指本文所公开的在线共混工艺中产生单种聚合物共混物组分的单个聚合反应器或一组聚合反应器。如果反应器序列包括多于一个的反应器,则这些反应器在所述序列中按串联配置排列。反应器序列中需要多于一个的反应器可能发生在例如单个反应器不能按期望速率经济地制备在线共混物组分时,但也存在与共混物组分质量如分子量或组成分布等有关的原因。由于反应器序列可以包括串联的多个反应器和/或反应器区,所以反应器序列中产生的单种共混物组分可能本身就是不同分子量和/或组成的聚合物组分的聚合物共混物。但是,为简化对本文所公开的在线共混工艺的不同实施方案的描述,反应器序列的聚合物产物简称作共混物组分或聚合物共混物组分,而不管其分子量和/或组成分布如何。为定义本发明的方法,并联反应器总被视为单独的反应器序列,即使它们产生基本相同的在线共混物组分。此外,不会通过例如泵唧循环回路或通过其他再循环方法交换或混合反应混合物的空间隔开的并联反应区视为单独的并联反应器序列,即使这些并联区存在于共用的壳体中,并且它们落在本文所公开的在线共混工艺中。

[0057] 反应器库 (bank) 指本文所公开的聚合物在线共混工艺的聚合部分的所有聚合反应器的组合。反应器库可以包括一个或多个反应器序列。

[0058] 并联反应器配置包括并联连接的两个或更多个反应器或反应器序列。该并联配置的反应器序列、分支或支线可以包括一个反应器或串联配置的多于一个的反应器。本文所公开的聚合方法的总并联反应器配置,即所有并联的聚合反应器序列的组合构成反应器库。

[0059] 单体循环比指送入反应器的循环单体的量除以送入反应器的单体总量(新鲜的

加上循环的)之比。

[0060] 聚合体系定义为单体加上共聚单体加上聚合物加上任选惰性溶剂/稀释剂加上任选清除剂。注意为了方便和清楚,在本讨论中催化剂体系总是与聚合反应器中存在的其他组分分开提及。就此而言,在此聚合体系的定义比聚合领域中常规通常将催化剂体系视为聚合体系一部分的情况要窄。按当前定义,聚合反应器及其排出物中存在的混合物由聚合体系和催化剂体系组成。稠密流体聚合体系具有大于 300kg/m^3 的流体相密度,所有上述组分,即,单体加上共聚单体加上聚合物加上任选惰性溶剂/稀释剂加上任选清除剂,均处于流体态,或者换句话说,没有组分处于固态。注意这些限定对于催化剂体系可能是不同的,因为其不是聚合体系的一部分。

[0061] 聚合体系可以形成一个单独的流体相或两个流体相。

[0062] 均相聚合体系包含在分子级上分散和混合的所有其组分。在我们的讨论中,均相聚合体系是指在它们的稠密流体态(液态或超临界态)。注意我们对聚合体系的定义不包括催化剂体系,因此催化剂体系可以均相或非均相地溶解在聚合体系中。均相体系可以具有浓度梯度区,但该体系内不会在微米级上存在组成突然的非连续变化。就实践而言,均相聚合体系具有单相稠密流体的所有其组分。显然,聚合体系在分成多于一个流体相或分成流体相和固相时是非均相的。聚合体系的均相流体态由其相图中的单流体区表示。

[0063] 均相聚合方法利用均相聚合体系进行。注意催化剂体系不是聚合体系的一部分,因此其不必须均相地溶解在聚合体系中。进行均相聚合方法的反应器将被称作均相聚合反应器。

[0064] 纯物质,包括所有类型的烃,根据它们的温度和压力可以以亚临界态或超临界态存在。超临界状态的物质具有令人感兴趣的物理和热力学性质,并被本公开内容揭示。特别地,由于超临界流体经历很大的压力变化,因此聚合物的密度和溶解能力在很大范围内变化。在超临界态时,物质的温度必须高于其临界温度(T_c),压力必须高于其临界压力(P_c)。烃的混合物,包括单体、聚合物和任选溶剂的混合物,具有假临界温度(T_c)和假临界压力(P_c),对于许多体系这些量可以近似为该混合物组分的相应临界性质(T_c 或 P_c)的摩尔分数的加权平均值。温度高于其假临界温度和压力高于其假临界压力的混合物被认为是呈超临界态或相,并且超临界混合物的热力学行为类似于超临界纯物质。对于本发明,与本发明相关的某些纯物质的临界温度(T_c)和临界压力(P_c)是在 *HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS*, 首席编辑 David R. Lide, 第 82 版 2001-2002, CRC Press, LLC. New York, 2001 中找到的那些。特别地,各种分子的 T_c 和 P_c 如下:

[0065]

名称	T_c (K)	P_c (MPa)	名称	T_c (K)	P_c (MPa)
己烷	507.6	3.025	丙烷	369.8	4.248
异丁烷	407.8	3.64	甲苯	591.8	4.11
乙烷	305.3	4.872	甲烷	190.56	4.599
环丁烷	460.0	4.98	丁烷	425.12	3.796

环戊烷	511.7	4.51	乙烯	282.34	5.041
1-丁烯	419.5	4.02	丙烯	364.9	4.6
1-戊烯	464.8	3.56	环戊烯	506.5	4.8
戊烷	469.7	3.37	异戊烷	460.4	3.38
苯	562.05	4.895	环己烷	553.8	4.08
1-己烯	504.0	3.21	庚烷	540.2	2.74

[0066] 273.2K = 0°C

[0067] 采用下面的缩写: Me 是甲基, Ph 是苯基, Et 是乙基, Pr 是丙基, iPr 是异丙基, n-Pr 是正丙基, Bu 是丁基, iBu 是异丁基, tBu 是叔丁基, p-tBu 是对叔丁基, TMS 是三甲基甲硅烷基, TIBA 是三异丁基铝, MAO 是甲基铝氧烷, pMe 是对甲基, flu 是苻基, cp 是环戊二烯基。

[0068] “连续”指系统没有中断或停止地运行(或设计为这样运行)。例如,产生聚合物的连续工艺是其中反应物连续引入一个或多个反应器内并且聚合物产物连续排出的工艺。

[0069] 术语“溶剂”或“高沸点稀释剂”指沸点比丙烯的沸点(在 760torr 下 -47.6°C)大 30°C 或以上、或 50°C 或以上、或 70°C 或以上、或 100°C 或以上、或 120°C 或以上、或 150°C 或以上的烃。高沸点稀释剂在本文也称作溶剂。在烯烃聚合中,溶剂通常是包括 5 个或以上碳原子的烃类。

[0070] 浆料聚合指其中在稠密流体或在液体/蒸气聚合介质中形成颗粒固态聚合物(例如,小粒)的聚合工艺。该稠密流体聚合介质可以形成单流体相或两流体相,例如液体,超临界流体,或液体/液体,或超临界流体/超临界流体,聚合介质。在液体/蒸气聚合介质中,聚合物停留在液(稠密)相。浆料聚合工艺通常使用非均相催化剂颗粒如齐格勒-纳塔催化剂或负载的茂金属催化剂等。固态聚合产物通常粘附到非均相固体催化剂颗粒上,由此形成浆料相。浆料聚合工艺在低于聚合体系的固体-流体相转变温度下运行。

[0071] 溶液聚合指其中聚合物溶解在包括大量(通常 40wt% 或以上,或 50wt% 或以上,或 60wt% 或以上)溶剂的液态聚合体系中的聚合工艺。注意溶液聚合包括液态聚合体系。溶液聚合可以在蒸气相和液相存在的条件下进行,在这种情况下,聚合体系包括液相。

[0072] 有利的是,在基本上没有蒸气相下,使用填充液体的反应器进行溶液聚合。填充液体的反应器操作的特点在于,反应器压力处于或有利地高于聚合体系的泡点。泡点被定义为在给定温度下液体开始形成汽泡的压力。烃共混物的泡点压力可以利用化学工程领域中已知的标准技术很容易地确定。适于进行这种计算的方法是状态方程法,如 Peng Robinson 或 Suave Redlich Kwong。液体泡点可以通过在恒温下降低压缩流体的压力直到第一个汽泡形成而方便地确定。溶液聚合通常在单一均匀液相中进行,但包括两个液相的溶液聚合也是已知的。在后一种情况下,聚合体系低于其浊点压力,但高于固相-流体相转变压力和温度。在这种两相液体聚合体系中,聚合体系通常划分为两个液相,贫聚合物液相和富聚合物液相。在充分搅拌的聚合反应器中,这两相是精细分散的。但是请注意,这些两相的液态聚合体系其组分没有处于固态的。

[0073] 超临界聚合指其中聚合体系在其稠密超临界态或假超临界态的聚合工艺,即当聚合体系的密度高于 300g/L 和其温度和压力高于相应的临界或假临界值时。超临界聚合通常在单一均匀的超临界相中进行,但包括两个超临界流体相的超临界聚合也是已知的。在后一种情况下,聚合体系低于其浊点压力,但高于其固相-流体相转变压力和温度。在这些两相超临界流体聚合体系中,聚合体系通常划分为两个流体相,贫聚物流体相和富聚物流体相。在充分搅拌的聚合反应器中,这两相是精细分散的。但是请注意,这些两相的超临界流体聚合体系没有固态组分。

[0074] 本体聚合指其中稠密流体聚合体系含有小于 40wt%,或小于 30wt%,或小于 20wt%,或小于 10wt%,或小于 5wt%,或小于 1wt%的惰性溶剂或稀释剂的聚合工艺。产物聚合物可以溶解在稠密流体聚合体系中或可以形成固相。就此而言,其中固态聚合物颗粒形成在含有小于 40wt%的惰性溶剂或稀释剂的稠密流体聚合体系中的浆料聚合称作本体浆料聚合工艺或本体非均相聚合工艺。其中聚合物产物溶解在含有小于 40wt%的惰性溶剂或稀释剂的单相稠密流体聚合体系中的聚合工艺称作本体均相聚合工艺。其中聚合物产物溶解在含有小于 40wt%,或小于 30wt%,或小于 20wt%,或小于 10wt%,或小于 5wt%,或小于 1wt%的惰性溶剂或稀释剂的液体聚合体系中的聚合工艺称作本体溶液聚合工艺(与其中聚合产物溶解在含有大于或等于 40wt%溶剂的液体聚合体系中的其他溶液聚合工艺区分开,其也被称作现有技术溶液工艺)。其中聚合物产物溶解在含有小于 40wt%,或小于 30wt%,或小于 20wt%,或小于 10wt%,或小于 5wt%,或小于 1wt%的惰性溶剂或稀释剂的单相超临界聚合体系中的聚合工艺称作本体均相超临界聚合工艺。

[0075] 均相超临界聚合指其中聚合物溶解在单相稠密超临界流体聚合介质,例如处在其超临界态的惰性溶剂或单体或其混合物中的聚合工艺。如上所述,当超临界流体聚合体系含有小于 40wt%,或小于 30wt%,或小于 20wt%,或小于 10wt%,或小于 5wt%,或小于 1wt%的惰性溶剂且聚合物溶解在稠密超临界流体中时,该工艺称作本体均相超临界聚合工艺。均相超临界聚合应该与非均相超临界聚合如超临界浆料工艺区分开,后者在超临界流体中进行但在聚合反应器中形成固态聚合物颗粒。类似地,本体均相超临界聚合应该与本体溶液聚合区分开,后者在液体而不是在超临界聚合体系中进行。请注意,在我们的定义中,在确定聚合方法均相与否时不应考虑催化剂体系。

[0076] 结垢是指固体聚合物积累和沉积在反应器内部容积中和/或在其连接部件如进料端口、搅拌器(对于搅拌的反应器)等中。对于结晶聚合物,聚合物趋向于因在聚合物结晶温度或低于所述温度的表面上结晶而积累和沉积在反应器内部。反应器结垢造成相当大的操作成本,包括降低生产率和增大清洁用停机时间。

[0077] 反应区是指意图用于存在和混合催化剂体系和聚合体系的聚合反应器的内部。反应区被定义为在进料端口和排出物端口之间的填充有混合的聚合和催化剂体系的反应器内部。“意图用于存在和混合催化剂体系和聚合体系的地方”是指被设计为发生聚合反应和被设计为存在聚合物的空间,与不打算发生反应和不打算存在聚合物的空间相对,如催化剂和单体进料端口、搅拌器组件的内部。尽管后一空间直接联接到反应区,但是不打算使聚合物进入和不打算使聚合物在这些空间中聚合。

[0078] 乙烯丙烯无规共聚物(这里也称作EP共聚物、EP无规共聚物和EP聚烯烃弹性体)被定义为沿着丙烯系聚合物骨架无规插入乙烯的丙烯系聚合物。其与沿着丙烯系聚合物骨

架插入乙烯基团或嵌段的乙烯丙烯嵌段共聚物区分开来。

[0079] 全同立构聚丙烯均聚物共混物组分（这里也称作 iPP 和全同立构聚丙烯）被定义为丙烯单体单元的所有甲基均位于聚合物同一侧的丙烯系聚合物。全同立构聚丙烯是半晶态的并形成螺旋结构。

[0080] 本文所公开的在线共混工艺指其中聚合工艺和聚合物共混工艺集成在单个工艺中并且聚合序列中的至少一个在溶液或均相超临界条件下运行的工艺。尽管在线共混工艺通常采用利用溶液或均相超临界聚合体系的聚合序列，但该聚合序列中的一个或多个也可以采用浆料聚合体系，特别是本体浆料聚合体系。当聚合反应器库包括一个或多个浆料聚合序列时，总是将这些浆料序列的排出物加热以溶解聚合物，并且在将其与其他序列的排出物混合之前任选将其加压，使得能够进行流体相混合。

[0081] 本文所公开的全同立构聚丙烯和 EP 共聚物共混物是指全同立构聚丙烯和 EP 共聚物组分的混合物。在在线共混工艺内部产生各组分并在同一工艺中混合，而不用以其固态回收。任选地，在线共混物还可以含有在本工艺以外产生的添加剂，如增塑剂、紫外线稳定剂、抗氧化剂等，以及微量的离线聚合物添加剂 / 改性剂，即，小于 50%，或小于 40%，或小于 30%，或小于 20%，或小于 10%，或小于 5%，或小于 1 重量%。

具体实施方式

[0082] 本文公开了新的全同立构聚丙烯和乙烯 - 丙烯共聚物的共混物和共混这类聚合物的在线方法。

[0083] 在某些实施方案中，聚合反应器序列在稠密流体态中（即，在均相液相或均相超临界相中）运行。在某些其他实施方案中，至少一个并联配置的反应器序列在高于聚合体系的临界温度和临界压力下运行，并且聚合体系是均相的。在一个或多个实施方案中，聚合在本体均相聚合物体系中（即，在本体均相液相或本体均相超临界相中）运行。

[0084] 如全文通过引用并入本文的 2006 年 12 月 20 日提交的美国专利申请 No. 60/876, 193 所公开的，已经研发了一种共混聚合物的改进在线方法，改善了共混物质量并降低了与聚合和共混组合设备相关的投资和运行成本。本公开将美国专利申请 No. 60/876, 193 的范围扩大到使用两个或更多个并联反应器序列来生产新的全同立构聚丙烯和乙烯 - 丙烯共聚物的共混物的在线共混工艺。

[0085] 全部内容通过引用并入本文的 2007 年 3 月 6 日提交的美国专利申请 No. 60/905, 247 公开了一种用于来自本文公开的在线流体相聚合物共混工艺的并联反应器序列的未转化单体的新的循环工艺。特别地，所述新的循环工艺适用于其中加入到所述在线共混工艺的第一组的一个或多个反应器序列的每个单体组分也存在于所述在线共混工艺的第二组的一个或多个序列的进料中。2007 年 3 月 6 日提交的美国专利申请 No. 60/905, 247 中公开的方法通过消除了回收各循环组分的需要而提供了更简单和更低成本的单体循环。

[0086] 全部内容通过引用并入本文的 2007 年 9 月 13 日提交的美国专利申请 No. 60/993, 647 公开了一种流体相在线共混增塑聚合物的新的工艺，其中在与用于生产一种或多种聚合物的反应器序列并联的反应器序列中产生一种或多种增塑剂。

[0087] 全部内容通过引用并入本文的 2007 年 9 月 13 日提交的的美国专利申请

No. 60/993, 646 公开了一种在线共混离线生产的增塑剂和在线生产的聚合物的新的工艺,其中一种或多种增塑剂被送到聚合物反应器序列之后的工艺,同时基本聚合物仍具有大量的轻组分以形成增塑的聚合物共混物。

[0088] 本文所公开的 iPP 和 EP 共聚物的共混物可以包括结构和性能方面新的 iPP 以及结构和性能方面常规的 EP 共聚物或新的 EP。本文所公开的 iPP 和 EP 共聚物的共混物还可以包括结构和性能方面常规的 iPP 和结构和性能方面新的 EP 共聚物。因此,总共公开了基于常规和差异化的 iPP 和 EP 共聚物的三种新的共混物组合。常规 iPP 和常规 EP 的共混物代表现有技术。

[0089] 在一种形式中(常规 iPP/ 新的 EP 共聚物),新的全同立构聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物的共混物包括:1~50wt%的熔体流速为 0.5~20,000g/10min 的全同立构聚丙烯,和 50~99wt%的熔体流速为 0.5~20,000g/10min 的包含 10wt%~20wt%无规分布乙烯的乙烯-丙烯共聚物,其中所述共聚物通过本体均相聚合方法聚合,和其中所述共聚物的连续丙烯链段中总区域缺陷比通过溶液聚合方法聚合的等同熔体流速和 wt% 乙烯的共聚物大 40~150%。

[0090] 在另一形式中(新的 iPP/ 常规 EP 共聚物),新的全同立构聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物的共混物包括:1~50wt%的全同立构聚丙烯,其中在聚合物链中每 10,000 个丙烯单元具有大于 15 且小于 100 个区域缺陷(2,1-赤式、2,1-苏式插入和 3,1-异构化之和),mmmm 五元组分数为 0.85 或以上,重均分子量(Mw)为至少 35kg/mol,熔融峰温为 149°C 或以上,熔化热(ΔH_f)为至少 80J/g,和其中 DSC 熔融峰温和结晶峰温之差($T_{mp}-T_{cp}$)小于或等于 0.907 倍熔融峰温减 99.64($T_{mp}-T_{cp} \leq 0.907T_{mp}-99.64$)°C,和 50~99wt%的熔体流速为 0.5~20,000g/10min 的包含 10wt%~20wt%无规分布乙烯的乙烯-丙烯共聚物。

[0091] 在另一形式中(差异化的 iPP/ 差异化的 EP 共聚物),新的聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物的共混物包括:1~50wt%的全同立构聚丙烯,其中在聚合物链中每 10,000 个丙烯单元具有大于 15 且小于 100 个区域缺陷(2,1-赤式、2,1-苏式插入和 3,1-异构化之和),mmmm 五元组分数为 0.85 或以上,重均分子量(Mw)为至少 35kg/mol,熔融峰温为 149°C 或以上,熔化热(ΔH_f)为至少 80J/g,和其中 DSC 熔融峰温和结晶峰温之差($T_{mp}-T_{cp}$)小于或等于 0.907 倍熔融峰温减 99.64($T_{mp}-T_{cp} \leq 0.907T_{mp}-99.64$)°C,和 50~99wt%的熔体流速为 0.5~20,000g/10min 的包含 10wt%~20wt%无规分布乙烯的乙烯-丙烯共聚物,其中所述共聚物通过本体均相聚合方法聚合,和其中所述共聚物的连续丙烯链段中总区域缺陷比通过溶液聚合方法聚合的等同熔体流速和 wt% 乙烯的共聚物大 40~150%。

[0092] 在生产所述共混物的新的在线方法的一种形式中,所述方法包括提供两个或更多个并联配置的反应器序列和流体连接到所述两个或更多个并联配置的反应器序列下游的高压分离器,其中所述反应器序列的一个或多个产生聚丙烯和所述反应器序列的一个或多个产生乙烯-丙烯共聚物。使 1) 丙烯,2) 一种或多种催化剂体系,和 3) 任选的一种或多种稀释剂或溶剂在一个或多个所述并联配置的反应器序列中接触,其中所述并联配置的反应器序列中至少一个的聚合体系的温度高于固相-流体相转变温度,压力不低于浊点压力以下 10MPa 且低于 1500MPa。使 1) 丙烯,2) 乙烯,3) 任选的一种或多种包括 4 个或更多个碳原子的共聚单体,4) 一种或多种催化剂体系,和 5) 任选的一种或多种稀释剂或溶剂在另外的一个或多个所述并联配置的反应器序列中接触,其中所述反应器序列中至少一个的温

度为 65℃~180℃,压力不低于所述聚合体系的浊点压力以下 10MPa 且小于 1500MPa。各反应器序列的聚合体系呈其稠密流体态并包含丙烯、任何存在的乙烯、任何存在的包括 4 个或更多个碳原子的共聚单体、任何存在的稀释剂或溶剂和聚合物产物。各反应器序列的催化剂体系包括一种或多种催化剂前体、一种或多种活化剂和任选的一种或多种催化剂载体。在各并联反应器序列中形成包含均相流体相聚合物-单体混合物的反应器排出物。将来自各并联反应器序列的包含均相流体相聚合物-单体混合物的反应器排出物合并,形成合并的反应器排出物。然后将合并的反应器排出物通过所述高压分离器,进行产物共混和产物-进料分离。将所述高压分离器内的温度和压力保持高于固相-流体相转变点但低于浊点压力和温度,以形成包含富聚合物相和富单体相的流体-流体两相体系。分离富单体相和富聚合物相,以形成包含聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物的共混物的富聚物流和分离的富单体流,进一步处理以进一步除去任何溶剂/稀释剂和/或单体,产生聚丙烯-(乙烯-丙烯共聚物)产物共混物。

[0093] 在生产所述共混物的新的在线方法的另一种形式中,所述方法包括提供两个或更多个并联配置的反应器序列和流体连接到所述两个或更多个并联配置的反应器序列的两个或更多个高压分离器,其中所述反应器序列的一个或多个产生聚丙烯和所述反应器序列的一个或多个产生乙烯-丙烯共聚物。使 1) 丙烯,2) 一种或多种催化剂体系,和 3) 任选的一种或多种稀释剂或溶剂在一个或多个所述并联配置的反应器序列中接触,其中所述并联配置的反应器序列中至少一个的聚合体系的温度高于固相-流体相转变温度,压力不低于浊点压力以下 10MPa 且低于 1500MPa。使 1) 丙烯,2) 乙烯,3) 任选的一种或多种包括 4 个或更多个碳原子的共聚单体,4) 一种或多种催化剂体系,和 5) 任选的一种或多种溶剂在另外的一个或多个所述并联配置的反应器序列中接触,其中所述反应器序列中至少一个的温度为 65℃~180℃,压力不低于所述聚合体系的浊点压力以下 10MPa 且小于 1500MPa。各反应器序列的聚合体系呈其稠密流体态并包含丙烯、任何存在的乙烯、任何存在的包括 4 个或更多个碳原子的共聚单体、任何存在的稀释剂或溶剂和聚合物产物。各反应器序列的催化剂体系包括一种或多种催化剂前体、一种或多种活化剂和任选的一种或多种催化剂载体。在各并联反应器序列中形成包含均相流体相聚合物-单体混合物的未减压的反应器排出物;将来自一个或多个但不是所有并联反应器序列的未减压的反应器排出物通过一个或多个高压分离器。将所述一个或多个高压分离器内的温度和压力保持高于固相-流体相转变点温度和压力且低于浊点温度和压力,以形成一个或多个流体-流体两相体系,各两相体系包含富聚合物相和富单体相。分离所述一个或多个高压分离器中每一个中的富单体相和富聚合物相,以形成一个或多个分离的富单体相和一个或多个富聚合物相。将来自一个或多个高压分离器的一个或多个富聚合物相与来自一个或多个并联反应器序列的一个或多个未减压的反应器排出物合并,以形成一个或多个富聚合物相和来自一个或多个并联反应器序列的一个或多个未减压的反应器排出物的混合物,得到包含来自所有并联反应器序列的聚合物共混物组分的合并排出物流。将合并排出物流通至另一高压分离器,进行产物共混和产物-进料分离,将所述另一高压分离器内的温度和压力保持高于固相-流体相转变点温度和压力且低于浊点温度和压力,以形成包含富聚合物共混物相和富单体相的流体-流体两相体系。分离富单体相和富聚合物共混物相,以形成包含聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物的共混物的富聚物流和分离的富单体流。然后进一步处理富聚物流,以进一步

除去任何溶剂 / 稀释剂和 / 或单体,产生聚丙烯-(乙烯-丙烯共聚物)产物共混物。

[0094] 在某些实施方案中,聚合在稠密均相超临界聚合体系中进行,有利的是,在稠密本体均相超临界聚合体系中进行。

[0095] 为生产新的 iPP 在线共混物组分,特别有利的均相丙烯聚合方法是,在高单体浓度(在反应器排出物中大于 2.5,或大于 3.0,或大于 3.5,或大于 4.0,或大于 5.0,或大于 10.0mol/L)和低溶剂浓度(在反应器排出物中 70wt%或以下,或 65wt%或以下,或 60wt%或以下,或 50wt%或以下,或 40wt%或以下)的稠密流体态下进行,温度高于 90°C,或高于 95°C,或高于 100°C,或高于 105°C,或高于 110°C,压力高于 11MPa,或高于 13.8MPa,或高于 34.5MPa,使用非配位阴离子活化剂活化的 2,4-取代的桥连的双茛基茂金属催化剂,这是因为良好的反应器稳定性和输送高度结晶的高 MW 全同立构聚丙烯的能力组合的原因。

[0096] 新的共聚物在线共混物组分有利地可以在溶液或均相超临界聚合方法中产生。单体浓度增加有时是有利的,因为它们提供了较高 MW/ 较低 MFR 产物,或者,在较高的操作温度下提供相同的 MW,减少了循环回路中的惰性负荷,从而可以降低循环和冷却成本。当需要高聚合物分子量时,使用本体均相聚合方法,如本体溶液或本体超临界聚合特别有利。

[0097] 上面公开的在线共混方法还包括将来自分离器的分离的富单体流循环到生产乙烯-丙烯共聚物的一个或多个反应器序列,从而避免了在将它们循环到适宜的聚合物用反应器序列之前对分离混合的单体和任选溶剂流的需要。

[0098] 本质上,本文所公开的在线共混方法包括聚合部分和至少一个单体-聚合物分离器,称作分离器-共混容器或分离器共混器或高压分离器。分离器-共混容器对反应器库中所述两个或更多个并联反应器序列(其中所述两个反应器序列采用稠密均匀流体聚合体系,即定义为均相超临界或溶液聚合工艺)的含聚合物反应器排出物而言既充当分离器又充当共混器。对于本文所公开的在线共混方法的恰当操作而言还有益的是,使各反应器序列排出物的聚合体系在分离器-共混容器上游呈均相态。因此,当一种或多种在线共混组分在成粒聚合工艺中生成时,例如在使用齐格勒-纳塔或负载型茂金属催化剂的本体丙烯浆料聚合中生成时,所生成的固态聚合物粒料在进入分离器-共混容器之前需均匀溶解在反应器排出物中。这可以通过例如将反应器排出物浆料泵送到更高温度/更高压力的溶解区来实现,所述溶解区使得反应器排出物高于固相-流体相转变温度,从而形成反应产物均匀溶解在其中的料流。

[0099] 本文所公开的 iPP 和 EP 共聚物的流体相在线聚合物共混方法相对于现有共混聚合物的方法带来明显好处。所公开的在线 iPP 和 EP 共聚物共混方法的一个或多个优点包括但不限于,因共混物组分的分子级混合而提高了聚合物共混物的均匀性,因避免了与常规离线共混工艺(以单独生成的固态成粒聚合物共混物组分为原料)相关的再处理成本的节约而改善了生产成本,并且因共混步骤中存在显著量的单体和任选溶剂而在明显降低的粘度下共混聚合物,从而使得共混容易和简单;灵活调节共混比,因此灵活地在线调节共混物性质;灵活调节共混物组分的生成速率;灵活地独立控制各反应器的停留时间、单体组成和转化率、催化剂选择、催化剂浓度、温度和压力;共混物质量改善;灵活地在同一装置中制备更宽构成(slate)的 iPP 和 EP 共聚物共混产品;通过使用单体-聚合物分离器对产物共混以及在某些实施方案中对产物缓冲以更好控制共混比而降低了制造成本。

[0100] 本文所公开的新的 iPP 和 EP 共聚物共混物还产生了有利的性质,包括新的缺陷结

构和对于给定峰值熔点更高的结晶峰温,这允许在高速聚合物加工中冷却后更快的结晶,如生产。新的 iPP-EP 共聚物共混物在要求柔软性和柔韧性组合的应用中也是有利的,例如,非织造布。

[0101] 常规 EP 共聚物共混物组分

[0102] EP 共聚物共混物组分其组成和性能可以是常规的,通过超临界、浆料或溶液型工艺制备。对于常规 EP 共聚物和常规 iPP-EP 共混物的详细说明,参见美国专利 No. 6, 642, 316 和 S. Datta 等人, Rubber World 229 (2003) 55, 它们的全部内容通过引用并入本文。这些常规 EP 共聚物组分可使用本文所公开的在线共混方法与差异化的或新的全同立构聚丙烯共混物组分在线共混,形成新的 iPP-EP 共聚物共混物。

[0103] 对于用制备常规 EP 共聚物的催化剂体系的详细说明,参见以下 PCT 专利出版物,它们均通过引用并入本文:WO 03/040095、W003/040201、WO 03/040202、WO 03/040233、WO 03/040442 和 W004/041928。此外,对于常规的无规丙烯聚合物的详细说明参见 W003/040095、WO 03/040201、WO 03/040202、WO 03/040233;W003/040442 和 WO 04/041928,它们均通过引用并入本文。此外,用于生产用作无规丙烯聚合物的聚合物和用作无规丙烯聚合物的聚合物的另外的催化剂体系包括 Macromolecules, 2002, 35, 5742-5743、US6, 878, 790、WO 02/055566 和 WO 02/0246247 中记载的那些,它们均通过引用并入本文。本发明中使用的有利的 EP 无规共聚物在 1999 年 5 月 13 日提交的共同未决美国申请 U. S. Ser. No. 60/133, 966 和 1999 年 6 月 29 日提交的 U. S. Ser. No. 60/342, 854 中详细描述为“第二聚合物组分 (SPC)”,在 1999 年 7 月 1 日提交的 U. S. Ser. No. 90/346, 460 更详细描述为“丙烯烯烃共聚物”,它们的全部内容通过引用并入本文。丙烯的无规共聚物可以商品名 Vistamaxx™ (ExxonMobil, Baytown TX) 商购得到。适合的实施例包括:Vistamaxx™ 6100、Vistamaxx™ 6200 和 Vistamax™ 3000。

[0104] 新的 / 差异化的 EP 共聚物共混物组分

[0105] 下面说明本文所公开的在线生产的 iPP 和 EP 共聚物共混物中使用的新的和差异化的 EP 共聚物共混物组分的组成、制备方法和性能。

[0106] 在本公开的一种形式中,提供一种生产新的或差异化的乙烯-丙烯无规共聚物共混物组分的有利连续方法,其包括 (a) 提供一个或多个产生 EP 共聚物的并联反应器序列; (b) 使 1) 丙烯单体, 2) 一种或多种催化剂体系, 3) 乙烯共聚单体, 和 4) 任选的一种或多种溶剂在 EP 反应器序列的反应器中接触,其中所述反应器序列的温度为 65°C ~ 180°C, 压力不低于所述聚合体系的浊点压力以下 10MPa 且小于 1500MPa, 其中 EP 反应器序列的聚合体系呈其稠密流体态并包含丙烯单体、乙烯共聚单体、任何存在的溶剂和聚合物产物,其中聚合体系包括小于 40wt% 的任选溶剂,以及 (c) 在反应器序列中形成包含均相流体相聚合物-单体混合物的聚合物反应器排出物;和其中生成的共聚物产物包括 10wt% ~ 20wt% 无规分布的乙烯。反应器序列的一种或多种催化剂体系包括一种或多种催化剂前体、一种或多种活化剂和任选的一种或多种催化剂载体。一种或多种催化剂体系选自齐格勒-纳塔催化剂、茂金属催化剂、非茂金属金属中心的杂芳基配体催化剂、后过渡金属催化剂和其组合。

[0107] 发生本体均相聚合工艺而生产 EP 共聚物共混物组分的一个反应器或两个或更多个串联配置的反应器(这里也称作反应器序列)可以选自罐型、回路型、管型和其组合。当

利用两个或更多个串联配置的反应器时,管式反应器,然后连续搅拌罐反应器或管式反应器,再后环管反应器可能是有利的。在本文所公开的生产 EP 无规共聚物共混物组分的本体聚合方法的一种形式中,反应器序列在高于聚合体系的临界或假临界温度和临界或假临界压力下运行。

[0108] 在另一形式中,公开的生产 EP 无规共聚物共混物组分的聚合方法在高单体浓度下运行。非限制性示例性单体浓度为在聚合反应器或其排出物中大于 2.0mol/L,有利地大于 2.5mol/L,或大于 3.0mol/L,或大于 5mol/L。某些形式利用基本纯的单体进料运行,即本体均相聚合体系。这种本体单体进料可以在反应器中产生较高的单体浓度。反应器中的非限制性示例性单体浓度为小于或等于 10mol/L,或小于或等于 12mol/L,或小于或等于 13mol/L,或小于或等于 14mol/L,或小于或等于 15mol/L,或小于或等于 16mol/L,或小于或等于 18mol/L。本体均相聚合体系的进一步详情公开在美国专利申请 No. 60/876,193 和 No. 60/905,247 中,其全部内容通过引用并入本文。

[0109] 用于使用本文所公开的本体均相聚合方法制备 EP 无规共聚物共混物组分的非限制性示例性工艺压力为 2 ~ 40kpsi (138-2759 巴),或 2 ~ 15kpsi (138-1034 巴),或 2 ~ 20kpsi (138-1379 巴),或 3 ~ 15kpsi (207-1034 巴),或 5 ~ 15kpsi (345-1034 巴)。用于制备本文所公开的 EP 无规共聚物共混物组分的非限制性示例性压力下限为 2,或 3,或 4,或 5,或 7,或 10kpsi (分别为 138,207,276,345,483,或 690 巴)。用于制备 EP 无规共聚物共混物组分的非限制性示例性压力上限为 5,或 7,或 10,或 15,或 20,或 30,或 40kpsi (分别为 345,483,690,1379,2069,或 2759 巴)。

[0110] 用于制备本文所公开的 EP 无规共聚物共混物组分的非限制性示例性工艺温度为 65 ~ 180°C,或 65 ~ 140°C,或 70 ~ 180°C,或 75 ~ 150°C,或 80 ~ 150°C,或 80 ~ 140°C,或 90 ~ 135°C,或 100 ~ 130°C,或 110 ~ 125°C。用于制备本文所公开的 EP 无规共聚物共混物组分的非限制性示例性温度下限为 65,或 70,或 75,或 80,或 85,或 90,或 100,或 110°C。用于制备本文所公开的 EP 无规共聚物的非限制性示例性温度上限为 180,或 160,或 150,或 140,或 135,或 130,或 125°C。值得注意的是,用于制备本文所公开的 EP 无规共聚物共混物组分的本体均相聚合方法的工艺温度范围显著高于现有技术溶液方法的温度范围,后者通常不超过 90°C。

[0111] 在制备本文所公开的 EP 无规共聚物共混物组分的反应器进料中,基于乙烯/(乙烯+丙烯)(即,基于纯单体)的非限制性示例性组成为 2 ~ 15wt%,或 2 ~ 12wt%,或 3 ~ 12wt%,这取决于预期 iPP-EP 共聚物产物的乙烯浓度。在制备本文所公开的 EP 无规共聚物共混物组分的反应器排出物中,基于乙烯/(乙烯+丙烯)(即,基于纯单体)的非限制性示例性组成可以为 0.5 ~ 10wt%,或 1 ~ 10wt%,或 1 ~ 8wt%,或 2 ~ 8wt%,这取决于预期 iPP-EP 共聚物共混物产物的乙烯浓度。通过制备本文所公开的 EP 无规共聚物共混物组分的反应器的非限制性示例性丙烯单程转化率可以为 5 ~ 35%,或 5 ~ 30%,或 5 ~ 25%,或 7 to 25%,或 10 ~ 25%。

[0112] 给定进料组成的乙烯转化率和丙烯转化率由乙烯/丙烯竞聚率控制,定义为产物中的乙烯/丙烯摩尔比除以反应器中的乙烯/丙烯摩尔比。本文所公开的生产 EP 无规共聚物共混物组分的本体均相聚合方法的乙烯/丙烯竞聚率可以为 1.3 ~ 6,或 1.5 ~ 5,或 2 ~ 5,并可以通过分析聚合体系和产物的单体组成确定。前者可以通过标准气相色谱法分

析反应器内容物或反应器进料和排出物来实现。后者可以通过使用¹³C核磁共振(¹³C NMR)或红外光谱(IR)来进行,如后面在实施例中说明的。

[0113] 本文所公开的生产EP无规共聚物共混物组分的本体均相聚合方法相对于现有技术溶液方法提供了一种或以上的优点。例如,现有技术溶液方法通常利用60wt%或以上,或70wt%或以上,或80wt%或以上的惰性溶剂,以保持产物聚合物在均相溶解态,以吸收反应热,并保持粘度低。然而,溶液方法中使用的这种高惰性溶剂浓度将反应器中的单体浓度降低到比反应器和/或排出物中的小于2.0mol/L,或小于1.5mol/L,或小于1.0mol/L,或甚至小于0.5mol/L。反过来,较低的单体浓度使得需降低反应器温度以提供为实现熔体粘度有关的预期熔体流速的预期产物分子量。如前所述,维持较低的反应器温度要求较高的制冷能力,这增加了资本投资和操作成本。相反,所公开的生产EP无规共聚物共混物组分的本体均相聚合方法使用聚合反应器和/或其排出物中的高单体浓度(组合的丙烯单体和乙烯共聚单体)进行,例如,大于2.0mol/L,有利地大于2.5mol/L,或3.0mol/L,或5.0mol/L,或8.0或10.0mol/L。反应器的组合进料中存在的组合丙烯单体和乙烯共聚单体可以为40,或50,或60,或75wt%或以上。聚合反应器中的这些较高的单体浓度使得能够在较高的反应器温度下生产EP无规共聚物共混物组分,从而允许降低工艺的资本投资和操作成本。

[0114] 本文所公开的生产EP无规共聚物共混物组分的本体均相聚合方法利用本体均相聚合体系进行,如本体溶液聚合和本体均相超临界聚合。这些方法基本上利用单体作为溶剂,以保持聚合物在均相溶解态,降低粘度,并吸收反应热。对于本文所公开的生产EP无规共聚物共混物组分的本体均相聚合方法,反应器系统的单体浓度(丙烯和乙烯)可以为小于或等于12mol/L,或小于或等于13mol/L,或小于或等于14mol/L,或小于或等于15mol/L,或小于或等于16mol/L,或小于或等于18mol/L。少量的惰性溶剂/稀释剂也可以任选存在,但有利地在反应器进料中和因而在反应器中是微量组分。因此,本文所公开的生产EP无规共聚物共混物组分的本体均相聚合方法的惰性溶剂的总组合浓度按重量计通常小于60%,或小于50%,或小于40%,或小于30%,或小于25%,或小于20%,或小于15%,或小于10%。

[0115] 具有多于3个碳原子的一些惰性溶剂组分可以被有意加到所公开的方法中,用作小浓度的溶剂助剂,但有利地所公开的方法不使用这种惰性溶剂作为聚合体系中的溶剂。然而,惰性溶剂/稀释剂可以存在于本文所公开的聚合体系中,这是因为存在于单体进料中的惰性组分的积累,如丙烷和乙烷。所述惰性溶剂/稀释剂也可来自于催化剂进料溶液。如本领域技术人员可以认识到的,这些组分偶然存在于聚合体系中,即作为进料流的不可避免组分,但不有意使用它们在反应器本身中的聚合物溶解性能。有利地,在合并的反应器进料(即,新鲜和循环进料总和)中或在反应器的聚合体系中或在离开反应器的聚合体系中,通常在本文所公开的生产EP无规共聚物共混物组分的本体均相聚合方法中用作溶剂的具有多于3个碳原子的惰性溶剂的浓度小于40wt%,或小于30wt%,或小于20wt%,或15wt%,或小于10wt%,或小于5wt%,或小于2wt%,或小于1wt%,或小于0.5wt%,或小于0.1wt%,或小于0.01wt%(也定义为基本上没有惰性溶剂)。有利地,所公开的生产本文所公开的EP无规共聚物共混物组分的本体均相聚合方法在基本上没有具有多于3个碳原子的惰性溶剂/稀释剂的聚合体系中运行,从而在没有专用溶剂循环和处理回路下运行,这样降低了设备资本投资和操作成本。

[0116] 由本文所公开的生产 EP 无规共聚物共混物组分的本体均相聚合方法提供的较高单体浓度也有利地在相似反应器条件下增大了 EP 无规共聚物组分的分子量。在这种实施方案中,反应条件与现有技术溶液方法中所用的相似,但产物具有更高的分子量,从而提供了较低的熔体流速,同时使 EP 共聚物具有相同的乙烯含量。

[0117] 在其他实施方案中,所公开的制备 10 ~ 20wt% 乙烯含量的无规 EP 共聚物共混物组分的本体均相聚合方法在比生产相同乙烯浓度和熔体流速 (MFR) 的 EP 共聚物的现有技术溶液方法高 15 ~ 30°C, 或 20 ~ 30°C, 或 25 ~ 30°C 的聚合温度下操作。较高的操作温度也产生了乙烯浓度、熔体流速和聚合物微结构的新的组合,这可由通过 ¹³C NMR 测量的连续丙烯链段中总区域缺陷浓度确定。本文所公开的生产 EP 无规共聚物共混物组分的本体均相聚合方法通常产生连续丙烯链段的总区域缺陷浓度比现有技术溶液方法制备的相当的乙烯含量和熔体流速的无规 EP 共聚物中发现的总区域缺陷浓度大 40 ~ 150% 或 40 ~ 100% 的 EP 无规共聚物。

[0118] 所公开的本体均相聚合方法提供的较高单体浓度和较高操作温度的组合也显著增加了催化活性。特别地,所公开的本体均相聚合方法的催化活性,用转化频率 (TOF) 测量,表示为转化的摩尔单体 / 摩尔催化金属 / 秒,比生产相当乙烯浓度和熔体流速的 EP 无规共聚物的现有技术溶液方法高 2 ~ 20 倍, 或 5 ~ 20 倍, 或 2 ~ 10 倍或 3 ~ 10 倍。所公开的本体均相聚合方法的较高催化活性继而允许较小的反应器,即,较低的停留时间,和 / 或较低的催化剂浓度,和因而制备相当乙烯浓度和熔体流速的产物的催化剂成本较低。反应器体积减小和 / 或催化剂用量减小的最佳组合可通过标准化学工程技术确定。

[0119] 所公开的本体均相聚合方法的非限制性示例性反应器停留时间为 2 ~ 30 分钟, 或 2 ~ 20 分钟, 或 2 ~ 15 分钟, 或 4 ~ 15min, 或 4 ~ 10min。停留时间的这种减小还允许反应器尺寸减小。可选择地,或与其组合,通过使用所公开的本体均相聚合方法降低每单位聚合物生产的催化剂用量可以降低催化剂成本。

[0120] 除了送到反应器系统的丙烯单体和乙烯共聚单体进料之外,其他共聚单体也可以任选地进料到反应器。非限制性示例性任选的共聚单体包括 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯和其组合。这些任选的共聚单体可以 0.5 ~ 10mol%, 或 0.5 ~ 8mol%, 或 1 ~ 5mol% 的量加到 EP 共聚物共混物组分中。这允许生产乙烯 - 丙烯三元共聚物产物。

[0121] 在本公开的另一形式中,提供了有利的熔体流速为 0.5 ~ 20,000g/10min 的包含 10wt% ~ 20wt% 无规分布乙烯的无规乙烯 - 丙烯共聚物共混物组分,其中所述共聚物通过本体均相聚合方法聚合,和其中所述共聚物的连续丙烯链段中总区域缺陷比通过溶液聚合方法聚合的等同熔体流速和 wt% 乙烯的共聚物大 40 ~ 150%。

[0122] 本文所公开的生产 EP 无规共聚物共混物组分的本体均相聚合方法可以生产通过 ¹³C NMR 或 IR 方法 (实施例中详细说明) 测量的乙烯含量为 10 ~ 20wt%, 或 10 ~ 18wt%, 或 10 ~ 16wt% 的共聚物。本文所公开的生产 EP 无规共聚物共混物组分的本体均相聚合方法可以生产通过 ASTM D1238 或 ISO 1133 方法测量的熔体流速为 0.5 ~ 20,000g/10min, 或 0.5 ~ 5,000g/10min, 或 1.0 ~ 2,000g/10min, 或 1.0 ~ 1500g/10min 的共聚物。使用本文所公开的本体均相聚合方法生产的 EP 无规共聚物共混物组分的连续丙烯链段中的总区域缺陷浓度可以大于 0.50mol%, 或大于 0.55mol%, 或大于 0.60mol%, 或大于 0.65mol%, 或

大于 0.70mol%。测量区域缺陷浓度的分析方法是实施例中详细说明了¹³CNMR。如前所述,本文所公开的 EP 无规共聚物共混物组分的连续丙烯链段中总区域缺陷浓度比现有技术溶液方法生产的相当乙烯含量和熔体流速的 EP 共聚物的总区域缺陷浓度大 40 ~ 150% 或 40 ~ 100%。当可测量量的结晶度存在于所公开的方法制备的无规 EP 共聚物中时,通过差示扫描量热法或 DSC(DSC 法的细节参见实施例)测量的熔融峰温可以为 35 ~ 80℃,或 40 ~ 70℃,或 45 ~ 60℃。当将选自 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯和其组合的任选共聚单体加到反应器进料流中时,可以形成丙烯系无规三元共聚物产物。

[0123] 下面的详细说明阐述了本体均相聚合方法(本体均相超临界方法和本体溶液方法)的细节,其中使用上面对于生产本文所公开的新的 EP 无规共聚物共混物组分所述的方法和反应器。生产本文所公开的 EP 无规共聚物共混物组分的有利方法包括在本体均相稠密流体相下运行的反应器。在均相稠密流体相中运行的聚合方法使用惰性溶剂或单体或其混合物作为液态或超临界态的溶剂。因此,本文所公开的一个或多个反应器使用均相超临界态或液态的聚合体系运行。本文所公开的本体聚合方法也使用在反应器中存在的小于 40%,或小于 30%,或小于 20wt%,或小于 10wt%,或小于 5wt%的惰性溶剂运行,并且在某些实施方案中,使用小于 1wt%的惰性溶剂。在所公开方法的一个实施方案中,反应器在美国专利申请 No. 11/433,889 和 11/177,004 所公开的本体均相超临界条件下运行,它们的全部内容通过引用并入本文。

[0124] 新的/差异化的 EP 共聚物均相聚合方法细节:

[0125] 在生产新的 EP 共聚物共混物组分的一个或多个实施方案中,所述方法包括在处于或高于 65℃,或 70℃,或 75℃,或 80℃,或 85℃,或 90℃,或 100℃,或 110℃的温度下,在高于 1.5kpsi(103 巴,10.3MPa),或高于 2kpsi(138 巴,13.8MPa),或高于 5kpsi(345 巴,34.5MPa),或高于 10kpsi(690 巴,69MPa)的压力下,在聚合体系中使丙烯单体、乙烯共聚单体与催化剂、活化剂、任选其他共聚单体(有利地 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯或其组合)和任选惰性溶剂接触。聚合在反应器内的本体均相聚合体系中进行。

[0126] 在一个或多个实施方案中,聚合体系的密度为约 0.3g/mL 或以上。在一个或多个实施方案中,聚合体系的密度为约 0.4g/mL 或以上。在一个或多个实施方案中,聚合体系的密度为约 0.5g/mL 或以上。在一个或多个实施方案中,聚合体系的密度为约 0.6g/mL 或以上。在一个或多个实施方案中,聚合体系的密度为 0.3g/mL ~ 0.75g/mL 或 0.30 ~ 0.70g/mL。

[0127] 在一个或多个实施方案中,单程的稳态聚合物产率(即,单体到聚合物产物的转化率)为反应器的总合并单体进料的至少 5wt%。在一个或多个实施方案中,单体到聚合物产物的单程转化率为单体的至少 10wt%。在一个或多个实施方案中,单体到聚合物产物的单程转化率为单体的至少 20wt%。在一个或多个实施方案中,单体到聚合物产物的单程转化率为单体的至少 30wt%。在一个或多个实施方案中,单体到聚合物产物的单程转化率为单体的至少 40wt%。在一个或多个实施方案中,单体到聚合物产物的单程转化率为单体的至少 50wt%。在一个或多个实施方案中,单体到聚合物产物的单程转化率为单体的至少 60wt%。在一个或多个实施方案中,单体到聚合物产物的单程转化率为反应器的总合并单体进料的至少 70wt%。

[0128] 在一个或多个实施方案中,聚合条件足以保持聚合物产物溶解在以液态存在的单体中(即,“本体溶液聚合”)。在一个或多个实施方案中,聚合条件足以保持聚合物产物溶解在以稠密超临界流体态存在的单体中(即,“本体超临界聚合”)。在一个或多个实施方案中,聚合条件足以形成包含单体和小于 40wt% 的惰性溶剂的单个均相稠密流体聚合体系(即,本体均相超临界或本体均相溶液聚合)。在一个或多个实施方案中,反应器共混物的临界或假临界温度和压力不同于纯组分的临界值,从而可以在比一种或多种纯单体的临界温度更低的温度下进行超临界操作(例如,对于丙烯 92°C)。在一个或多个实施方案中,低熔点的近非晶材料以及非晶材料可以在没有污染下生成,即使低于反应器共混物的临界温度,即,在相应于反应器中的聚合体系的冷凝液态的温度下。在这些情况下,操作温度可以低于反应混合物的泡点,从而反应器能在常常被称为填充液体的条件下操作。在某些情况下,需要这种操作模式来实现高分子量(MW)和因而低熔体流速(MFR),尤其是在生产本文所公开的 EP 无规共聚物时。

[0129] 在一个或多个实施方案中,可以选择反应温度和压力,使得在特定的聚合体系中,聚合体系保持在低于聚合物浊点的压力下,从而产生包含富聚合物相和贫聚合物相的两相聚合体系。但是低于聚合物浊点的一些实施方案也可在高于聚合物结晶温度下操作。

[0130] 在一个或多个实施方案中,聚合温度高于聚合体系在反应器压力下的浊点。更有利地,聚合温度比聚合体系在反应器压力下的浊点高 2°C 或以上。

[0131] 制备本文所公开的新的 EP 无规共聚物的非限制性示例性工艺温度为 65 ~ 180°C,或 65 ~ 140°C,或 70 ~ 180°C,或 75 ~ 150°C,或 80 ~ 150°C,或 80 ~ 140°C 或 90 ~ 135°C,或 100 ~ 130°C,或 110 ~ 125°C。制备本文所公开的 EP 无规共聚物的非限制性示例性温度下限为 65,或 70,或 75,或 80,或 85,或 90°C,或 100°C,或 110°C。制备本文所公开的 EP 无规共聚物的非限制性示例性温度上限为 180,或 160,或 150,或 140,或 135,或 130,或 125°C。

[0132] 在另一个实施方案中,温度为 65 ~ 180°C,65 ~ 140°C,70 ~ 180°C,75 ~ 150°C,80 ~ 150°C,或 80 ~ 140°C。在另一个实施方案中,温度处于或高于 65,或 70,或 75,或 80,或 85,或 90°C,或 100°C,或 110°C。在另一个实施方案中,温度处于或低于 180,或 160,或 150,或 140,或 135,或 130,或 125°C,在一个或多个实施方案中,聚合温度为 65°C ~ 180°C。在一个或多个实施方案中,聚合温度为约 70°C ~ 约 180°C。在一个或多个实施方案中,聚合温度为 75°C ~ 150°C。在一个或多个实施方案中,聚合温度为约 40°C ~ 约 105°C。在一个或多个实施方案中,聚合温度为 80°C ~ 150°C。在一个或多个实施方案中,聚合温度为 80°C ~ 140°C。

[0133] 在一个或多个实施方案中,聚合温度高于聚合体系在反应器压力下的流体相-固相转变温度(有时称为结晶温度)。有利地,温度比聚合体系在反应器压力下的流体相-固相转变温度高至少 2°C 或至少 5°C。更有利地,温度比聚合体系在反应器压力下的流体相-固相转变点高至少 10°C。

[0134] 在一个或多个实施方案中,聚合压力高于聚合体系在反应器温度下的流体相-流体相转变压力,即,反应器利用均相稠密流体聚合体系操作。在一个或多个实施方案中,聚合压力不低于聚合体系在反应器温度下的浊点 10MPa(100 巴)以下,或不低于 5MPa(50 巴)以下,或不低于 2MPa(20 巴)以下,或不低于 1MPa(10 巴)以下,或不低于 0.1MPa(1 巴)以下,或不低于 0.01MPa(0.1 巴)以下。

[0135] 新的 / 差异化的 EP 共聚物共混物组分单体和共聚单体：

[0136] 丙烯单体和乙烯共聚单体被送到本文所公开的本体均相聚合方法的反应器。丙烯单体的纯度可以大于 99wt%，或大于 99.5wt% 或大于 99.9wt%。乙烯共聚单体的纯度可以大于 99wt%，或大于 99.5wt% 或大于 99.9wt%。

[0137] 在一个或多个实施方案中，除了乙烯共聚单体之外，一种或多种任选的共聚单体可以被送到反应器中。例如，可以使用 $C_4 \sim C_{12}$ 脂肪族烯烃，如丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一碳烯和十二碳烯，或含有至多 30 个碳原子的含芳基共聚单体。合适的含芳基共聚单体包含至少一个芳族结构，有利地 1 ~ 3 个芳族结构，更有利地是苯基、茚基、芴基或萘基部分。含芳基共聚单体还包含至少一个可聚合双键，使得在聚合之后芳族结构作为聚合物骨架的侧基。含芳基共聚单体还可以被一个或多个烃基取代，包括但不限于 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基。此外，两个相邻取代基可以连接形成环结构。有利的含芳基共聚单体包含附到可聚合烯烃部分上的至少一个芳族结构。特别有利的芳族共聚单体包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对烷基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、烯丙基苯和茚，特别是苯乙烯、对甲基苯乙烯、4-苯基-1-丁烯和烷基苯。

[0138] 在一个或多个实施方案中，可以使用含非芳族环状基团的共聚单体。这些共聚单体可以包含至多 30 个碳原子。合适的含非芳族环状基团的单体有利地具有作为环状结构的侧基或者是环状结构的一部分的至少一个可聚合烯基。该环状结构也可以被一个或多个烃基进一步取代，例如但不限于 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基。有利的含非芳族环状基团的共聚单体包括乙烯基环己烷、乙烯基环己烯、乙烯基降冰片烯、亚乙基降冰片烯、环戊二烯、环戊烯、环己烯、环丁烯和乙烯基金刚烷 (vinyladamantad) 等。

[0139] 在一个或多个实施方案中，可以使用二烯烃共聚单体。有利的二烯烃共聚单体包含具有至少两个不饱和键的任何烃结构，有利地 $C_4 \sim C_{30}$ ，其中所述不饱和键中至少两个容易通过立体定向或非立体定向催化剂结合到聚合物内。进一步有利的是，该二烯烃单体选自 $\alpha - \omega$ 二烯烃共聚单体（即二乙烯基单体）。更有利地，二烯烃共聚单体是线性二乙烯基单体，最有利地是含有 4 ~ 30 个碳原子的那些。有利的二烯烃的实施例包括丁二烯、戊二烯、己二烯、庚二烯、辛二烯、壬二烯、癸二烯、十一碳二烯、十二碳二烯、十三碳二烯、十四碳二烯、十五碳二烯、十六碳二烯、十七碳二烯、十八碳二烯、十九碳二烯、二十碳二烯、二十一碳二烯、二十二碳二烯、二十三碳二烯、二十四碳二烯、二十五碳二烯、二十六碳二烯、二十七碳二烯、二十八碳二烯、二十九碳二烯、三十碳二烯，特别有利的二烯烃包括 1,6-庚二烯、1,7-辛二烯、1,8-壬二烯、1,9-癸二烯、1,10-十一碳二烯、1,11-十二碳二烯、1,12-十三碳二烯、1,13-十四碳二烯和低分子量的聚丁二烯（重均分子量， M_w ，小于 1000g/mol）。有利的环状二烯烃包括环戊二烯、乙烯基降冰片烯、降冰片二烯、亚乙基降冰片烯、二乙烯基苯、二环戊二烯或含更高级环且环上不同位置具有取代基或没有取代基的二烯烃。

[0140] 新的 / 差异化的 EP 共聚物共混物组分组成：

[0141] 在有利的实施方案中，所述方法可以用于生产乙烯含量为 10 ~ 20wt% 的新的和差异化的无规乙烯-丙烯共聚物共混物组分。本文产生的有利聚合物还包括乙烯、丙烯和前述一种或多种任选共聚单体的三元共聚物。在另一个实施方案中聚合物是包含丙烯和乙烯的共聚物，所述共聚物包含小于或等于 20wt% 的乙烯，小于或等于 18wt% 的乙烯，小于或等于 16wt% 的乙烯，或小于或等于 14wt% 的乙烯，或小于或等于 12wt% 的乙烯。在另一

个实施方案中,所述聚合物是包含丙烯和乙烯和一种或多种任意上列共聚单体的乙烯-丙烯无规三元共聚物。

[0142] 在另一个实施方案中,本文产生的乙烯-丙烯共聚物共混物组分是丙烯、乙烯和一种或多种 C_2 或 $C_4 \sim C_{20}$ 直链、支链或环状单体的三元共聚物,有利地一种或多种 C_2 或 $C_4 \sim C_{12}$ 直链、支链或环状 α -烯烃。有利地,本文产生的三元共聚物是丙烯、乙烯以及丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一碳烯、十二碳烯、4-甲基-戊烯-1,3-甲基-戊烯-1 和 3,5,5-三甲基-己烯-1 中一种或多种的三元共聚物。

[0143] 在另一个有利的实施方案中,本文产生的乙烯-丙烯共聚物共混物组分可以是乙烯、丙烯和一种或多种能够通过立体定向和非立体定向催化剂聚合的直链或支链的 $C_4 \sim C_{30}$ 前手性 α -烯烃或含 $C_5 \sim C_{30}$ 环的烯烃或其组合的三元共聚物。本文中使用的“前手性”是指在用立体定向催化剂聚合时有助于全同立构或间同立构聚合物形成的单体。

[0144] 在另一个实施方案中,乙烯-丙烯共聚物共混物组分包含 70 ~ 90wt%, 或 80 ~ 90wt%, 或 82 ~ 90wt% 的丙烯,和 10 ~ 20wt%, 或 10 ~ 18wt%, 或 10 ~ 16wt% 的乙烯和 0.5 ~ 10wt%, 或 0.5 ~ 8wt%, 或 1 ~ 5wt% 的任选共聚单体。

[0145] 常规全同立构聚丙烯共混物组分

[0146] 全同立构聚丙烯共混物组分的组成可以是常规的,可以通过气相、浆料或溶液型方法制备,并基本上可从所有石化企业商购得到,如 ExxonMobil Chemical Co., Basell, Novatec, Formosa 等,以各种商品名,如 Achieve, Metocene 等。对于常规全同立构聚丙烯的全面描述,参见 PROPYLENE H_{ANDBOOK}, E. P. Moore, Ed., Hanser, New York, 1996。离线产生的常规聚丙烯可以在适当溶剂中溶解后在线共混,如 $C_6 \sim C_{10}$ 烃。然而,由于这种工艺的困难,在诸如溶液或均相超临界聚合等均相聚方法中在线生产聚丙烯是有利的。在这些均相工艺中,利用低丙烯浓度(通常在反应器排出物中小于 2.0mol/L,或小于 1.5mol/L,或小于 1.0mol/L,或小于 0.5mol/L)运行的常规溶液方法往往产生更低分子量的常规聚丙烯(参见本文所公开的比较例)。这些常规全同立构聚丙烯组分可以使用本文所公开的在线共混工艺与新的差异化的或新的 EP 共聚物共混物组分在线共混,形成新的 iPP-EP 共聚物共混物。

[0147] 新的/差异化的全同立构 PP 共混物组分

[0148] 下面说明本文所公开的在线生产的 iPP 和 EP 共聚物共混物中使用的新的差异化的全同立构聚丙烯共混物组分的组成、制备方法和性能。

[0149] 新的全同立构聚丙烯(iPP)共混物组分有利地其重均分子量(Mw)为 35,000g/mol 或以上。在一个或多个实施方案中,Mw 可以为 50,000g/mol 或以上;75,000g/mol 或以上;100,000g/mol 或以上;125,000g/mol 或以上;150,000g/mol 或以上;200,000g/mol 或以上;或 500,000g/mol 或以上。丙烯均聚物有利地其 Mw 为约 35,000 ~ 1,000,000;或 50,000 ~ 1,000,000;或 75,000 ~ 750,000;或 100,000 ~ 400,000g/mol。使用凝胶渗透色谱法(GPC)确定重均分子量(Mw),下面将更详细说明。

[0150] 丙烯均聚物有利地具有 149°C 或以上,有利地 150°C 或以上,有利地 151°C 或以上,或 152°C 或以上,或 153°C 或以上,或 154°C 或以上,或 155°C 或以上的峰值熔点,也称作峰值熔化温度,或熔融峰温(Tmp)。在一个或多个实施方案中,熔融峰温可以为约 149°C ~ 约 170°C,或 150°C ~ 约 170°C,或 151°C ~ 约 165°C,或 152°C ~ 165°C。使用差示扫描量热法

(DSC) 测定熔融峰温 (T_{mp}), 下面将更详细说明。

[0151] 在一个或多个实施方案中, 本文所述的均聚物其熔融峰温减结晶峰温 (T_{mp}-T_{cp}) 为小于或等于 (0.907 倍 T_{mp}) 减 99.64°C (或由式 $T_{mp}-T_{cp} \leq (0.907 \times T_{mp}) - 99.64^\circ\text{C}$) 表示, 针对 0wt% 成核剂的均聚物测量, 有利地 $T_{mp}-T_{cp} \leq (0.907 \times T_{mp}) - 100.14^\circ\text{C}$, 更有利地 $T_{mp}-T_{cp} \leq (0.907 \times T_{mp}) - 100.64^\circ\text{C}$ 。在本公开中, 通过 DSC 测量的熔融峰温和结晶峰温之差 (T_{mp}-T_{cp}) 也称作过冷温度并用 °C 表示。

[0152] 在一个或多个实施方案中, 丙烯均聚物有利地每 10,000 个丙烯单元具有大于 15 且小于 100 个区域缺陷 (定义作 2,1- 赤式、2,1- 苏式插入和 3,1- 异构化之和), mmmm 五元组分数为至少 0.85, 或每 10,000 个丙烯单元具有大于 17 且小于 100 个缺陷, 或每 10,000 个丙烯单元具有大于 20 或 30 或 40 且小于 95 个区域缺陷。如下所述, 使用 ¹³C NMR 谱测定区域缺陷。

[0153] 丙烯均聚物有利地具有 80J/g 或以上, 或 90J/g 或以上, 或 100J/g 或以上, 或 110J/g 或以上, 或 120J/g 或以上的熔化热 (ΔH_f)。使用差示扫描量热法 (DSC) 测定熔化热 (H_f, 或 ΔH_f), 下面将更详细说明。

[0154] 所公开的丙烯均聚物几乎没有或具有极低的通常源于催化剂体系 (即, 来自催化剂前体、活化剂和任选的载体) 和任选清除剂的无机残留物, 例如, 烷基铝化合物或甲基铝氧烷 (MAO) 等。在某些实施方案中, 聚合物产物具有小于 1wt% 的二氧化硅, 或小于 0.1wt% 的二氧化硅, 或小于 100wt ppm 的二氧化硅, 或小于 10wt ppm 的二氧化硅。在其他实施方案中, 聚合物产物含有小于 100wt ppm 的第 4 族过渡金属, 或小于 10wt ppm 的第 4 族金属。在优选的实施方案中, 所公开的均聚物具有 100wt ppm 或以下, 或 50wt ppm 或以下, 或 10wt ppm 或以下的第 4 族过渡金属 (例如, Ti、Zr 或 Hf) 和铝含量组合。

[0155] 所公开的丙烯均聚物具有 1.2 ~ 5, 或 1.5 ~ 4, 或 1.8 ~ 3.5, 或 1.8 ~ 3, 或 1.8 ~ 2.5 的表示为数均和重均分子量之比 (M_w/M_n, 使用 GPC 通过 DRI 检测仪测量) 的窄分子量分布 (MWD)。有利地, M_w/M_n 大于 1 且小于或等于 5。

[0156] 丙烯均聚物有利地具有使用 Brookfield 粘度计测量的在 180°C 下小于 10,000 厘泊 (cps) 的熔融粘度, 对于某些实施方案 (如包装和粘合剂) 有利地为 1000 ~ 3000cps, 对于其他应用有利地为 5,000 ~ 10,000。

[0157] 所公开的丙烯均聚物的熔体流速 (MFR, ASTM D1238, 在 230°C /2.16kg 下) 为 20,000g/min 或以下, 或 15,000g/10min 或以下, 或 0.1 ~ 20,000, 或 0.1 ~ 15,000, 或 0.1 ~ 10,000, 或 0.1 ~ 5,000, 或 1 ~ 20,000, 或 1 ~ 10,000, 或 1 ~ 5,000, 或 10 ~ 5,000, 或 1 ~ 500, 或 10 ~ 500g/10min。

[0158] 在没有任何成核剂时 (例如 0wt%), 本文所述的丙烯均聚物有利地具有通过差示扫描量热法 (DSC) 测量的半结晶时间 (T_{c-half}) 在 126°C 下 12.0 分钟或以下, 优选 12.0 ~ 3.9 分钟, 优选 11.5 ~ 3.4 分钟, 优选 11.0 ~ 2.9 分钟, 更优选 10.5 ~ 2.4 分钟。

[0159] 新的 / 差异化的 iPP 均相聚合方法细节:

[0160] 在一个或多个实施方案中, 本文所述的生产聚丙烯的方法包括在高于 90°C 的温度下和高于 12MPa 的压力下使聚合体系中的丙烯与一种或多种催化剂体系接触。聚合有利地在连续聚合反应器内在均相聚合体系中进行。在一个或多个实施方案中, 按丙烯单体和任选的惰性溶剂和 / 或惰性稀释剂的总重计约 40wt% 或以上的丙烯单体和按丙烯单体和

任选的惰性溶剂和惰性稀释剂的总重计最高达约 60wt% 的惰性溶剂被送到聚合反应器中。有利地,按聚合体系的总重计约 28wt% 或以上的丙烯单体存在于稳态条件的反应器排出物中。在上面或本文其他地方的一个或多个实施方案中,工艺的单体进料可以包括一种或多种稀释剂。清除剂和助催化剂也可以包括在反应器进料中。

[0161] 在一个或多个实施方案中,按进入反应器的丙烯和任选的惰性溶剂和 / 或惰性稀释剂的总重计,单体进料可以含有 40wt% 或以上,45wt% 或以上,或 50wt% 或以上,55wt% 或以上,或 60wt% 或以上,或 65wt% 或以上,或 70wt% 或以上,或 75wt% 或以上,或 80wt% 或以上,或 85wt% 或以上,或 90wt% 或以上的丙烯。在一个或多个实施方案中,按进入反应器的丙烯和任选的惰性溶剂和 / 或惰性稀释剂的总重计,单体进料可以含有约 40 ~ 约 85wt% 的单体。在一个或多个实施方案中,按进入反应器的单体和任选的惰性溶剂和 / 或惰性稀释剂的总重计,单体进料可以含有约 40 ~ 约 75wt% 的单体。在一个或多个实施方案中,按进入反应器的单体和任选的惰性溶剂和 / 或惰性稀释剂的总重计,单体进料可以含有约 40 ~ 约 65wt% 的丙烯。

[0162] 在一个或多个实施方案中,聚合体系含有最高达 60wt% 的惰性溶剂。在一个或多个实施方案中,聚合体系含有大于 35wt% 且小于 60wt% 的惰性溶剂或大于 35 且小于 65wt% 的惰性溶剂,或大于 35 且小于 70wt% 的惰性溶剂。在一个或多个实施方案中,聚合体系含有 40 ~ 60wt% 的惰性溶剂。在一个或多个实施方案中,聚合体系的惰性溶剂含量可以从约 40wt%,45wt%,或 50wt%,或 60wt%,或 65wt% 的下限到约 65wt% 的上限。惰性溶剂通常包括含有 4 ~ 100 个碳原子的烃类,有利地 4 ~ 8 个碳原子。在某些实施方案中,惰性溶剂是或包括己烷异构体。

[0163] 尽管不希望被理论限制,但据认为,丙烯的高浓度提高了产物的分子量或在产生相同聚合物等级的情况允许更高温度下的操作,从而能够产生其他情况下无法实现的聚合物等级,或者降低单体循环和反应器冷却的成本。另一方面,溶剂浓度的增加抑制了聚合体系的浊点,从而允许在较低压力下的均相反应器操作,这又反过来降低了投资和压缩成本。因此,存在最佳的单体 / 溶剂浓度,以在给定地点和给定时间实现给定聚丙烯等级的最低生产成本。这种最佳化取决于许多因素,其中包括反应器构造成本、能源和冷却成本等。可以通过化学工程领域已知的标准方法测定任何给定产物构成 (slate) 和位置的最佳溶剂组成和浓度。

[0164] 在一个或多个实施方案中,聚合体系的密度为约 0.3g/mL 或以上,或约 0.4g/mL 或以上,或约 0.5g/mL 或以上,或约 0.6g/mL 或以上。

[0165] 在一个或多个实施方案中,通过反应器的单程的稳态聚合物产率 (即丙烯单体至聚合物产物的转化率) 为反应器的丙烯单体进料的至少 5wt%。在一个或多个实施方案中,丙烯单体至聚合物产物的通过反应器的单程转化率为至少 10%。在一个或多个实施方案中,丙烯单体至聚合物产物的通过反应器的单程转化率为至少 20%,或至少 30%,或至少 40%,但小于 90%,或小于 80%,或小于 70%。

[0166] 在一个或多个实施方案中,聚合条件足以保持聚合体系在单一均相流体态。例如,可以选择最小反应温度和压力,使得产生的聚合物和溶解它的聚合体系保持单相,即高于聚合体系的浊点和高于聚合物的固相 - 流体相转变温度和压力。此外,较低的温度通常有助于较高的结晶度和较高分子量,这往往是需要满足的关键产物属性。此外,对于均相聚合

方法,通过固相-流体相转变温度也可以确定反应温度的下限。在反应混合物的固相-流体相转变温度之下运行的反应器由于结垢原因可能会产生运行问题。为在均相聚合方法中产生高度结晶的聚丙烯(熔融峰温 $> 150^{\circ}\text{C}$),最低操作温度为约 $93 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。某些惰性溶剂的应用可以进一步降低无结垢运行规程(operation regime)的最低运行温度,尽管大量存在惰性溶剂可能会降低聚合速率、产物分子量,并可能会降低熔融峰温。通过受反应温度强烈影响的产物性能可以确定温度上限。由于往往需要较高分子量和/或较高熔化温度的聚合物,因此高聚合温度($> 200^{\circ}\text{C}$)通常是不利的。增大温度也可能会使许多已知的催化体系降级,这样另一个原因是避免过高的聚合温度。从这一点来看,温度低于 250°C 是适用的。显然,最佳反应器条件受产物规格和上述反应器运行问题的影响。有利地,生产所公开的聚丙烯的聚合温度通常为 $90 \sim 200^{\circ}\text{C}$,或 $90 \sim 180^{\circ}\text{C}$,或 $90 \sim 150^{\circ}\text{C}$,或 $93 \sim 150^{\circ}\text{C}$,或 $93 \sim 140^{\circ}\text{C}$,或 $95 \sim 140^{\circ}\text{C}$ 。

[0167] 在一个或多个实施方案中,聚合条件足以在以液态存在的单体中基本上溶解聚合物产物。这些实施方案落入“本体溶液聚合”的范畴。在其他实施方案中,聚合条件足以在以超临界态存在的单体中基本上溶解聚合物产物。这些实施方案落入“本体超临界聚合”的范畴。聚合体系可以形成单一流体相或两个流体相。

[0168] 在一个或多个实施方案中,可以选择反应温度和压力,使得在特定的聚合体系中,聚合体系保持在低于聚合物浊点的压力下,从而产生形成富聚合物相和贫聚合物相的两相聚合体系。但是低于聚合物浊点的一些实施方案也可在高于聚合物结晶温度下操作。术语“两相体系”或“两相聚合体系”指具有两相并且有利地仅具有两相的聚合体系。在某些实施方案中,这两相称作“第一相”和“第二相”。在某些实施方案中,第一相是或包括“单体相”,包括单体,还可以包括稀释剂和部分或全部的聚合产物。在某些实施方案中,第二相是或包括固相,其可以包括聚合产物,例如,大分子单体和聚合物产物,但没有单体,如丙烯。虽然以这种两相聚合体系的操作是可行的,但是它们可能会导致可操作性的问题,特别是反应器下游,因此高于浊点的反应器操作,即在单相聚合体系中,比两相聚合体系有利。

[0169] 在生产具有上述熔化和过冷性能和缺陷结构的高度结晶聚丙烯的所公开的方法中,反应压力可以不低于含聚合物的稠密流体聚合体系在反应器温度下的固相-流体相转变压力。在另一个实施方案中,压力不低于流体反应介质在反应器温度下的浊点 10MPa 。在另一个实施方案中,压力为 $12 \sim 1500\text{MPa}$,或 $12 \sim 207\text{MPa}$,或 $12 \sim 138\text{MPa}$,或 69MPa ,或 $12 \sim 55\text{MPa}$,或 $34.5 \sim 138\text{MPa}$,或 $34.5 \sim 83\text{MPa}$, $12 \sim 13.8\text{MPa}$ 。在另一个实施方案中,压力高于 $12, 20.7, 34.5\text{MPa}$ 。在另一个实施方案中,压力低于 $1500, 500, 207, 138, 83, 69, 55, 13.8\text{MPa}$ 。

[0170] 新的/差异化的全同立构聚丙烯聚合反应器:

[0171] 一种或多种 iPP 并联反应器序列的聚合可以在单一反应器中或者在串联或并联配置的两个或更多个反应器中进行。催化剂体系可以作为溶液或浆料分别输送到反应器、正好在反应器之前在线活化、或预活化并作为经活化的溶液或浆料泵送到反应器。由于非均相(固态)催化剂在公开的均相聚合方法中往往难于处理(它们倾向于造成堵塞和磨损增大),有利的催化剂体系可在聚合体系中溶解。在一个实施方案中,两种溶液,一种包含一种或多种催化剂前体化合物,另一种包含活化剂,在送到反应器时或之前在线共混。在其他实施方案中,一种或多种催化剂前体化合物与溶液中的一种或多种活化剂预混合,并且已

经活化的催化剂的溶液被送到反应器。

[0172] 在任何操作模式下,催化剂体系均可以包括一种或多种催化剂前体和一种或多种活化剂。在单一和多个反应器操作中,一种或多种催化剂体系可以在一点或在多点引入到一个或多个聚合反应器中。取决于预期产物性能等因素可以使用不同进料配置,例如,分子量分布或催化剂稳定性。这种进料配置是化学工程领域公知的,并且可以使用已知的工程技术针对预期生产规模和产物性能容易地优化。

[0173] 在一个或多个实施方案中,聚合在高压反应器中进行,其中有利地,该反应器对聚合反应组分基本没有反应性并且能够耐受聚合反应过程中发生的高压和高温。这种适于本公开的反应器称作高压反应器。耐受这些高压(通常高于 13.8,或高于 34.5,或高于 69.0MPa,或高于 137.9MPa)和高温将允许反应器使聚合体系保持在其均相条件。合适的反应容器包括本领域已知的那些以保持高压聚合反应。合适的反应器选自高压釜、泵唧循环回路、高压釜、管式反应器及其组合。

[0174] 高压釜反应器可以间歇或连续模式操作,但连续模式有利。管式反应器总是以连续模式操作。通常,高压釜反应器的长径比为 1 : 1 ~ 20 : 1,并且装配有设置用于最佳混合的高速(高达 2000RPM)多桨叶搅拌器和挡板。工业用高压釜的压力通常大于 5MPa,最高通常小于 260MPa。但是,工业用高压釜的最高压力随着机械和材料科学技术发展可以变得更高。

[0175] 当高压釜具有低的长径比(例如小于 4)时,进料流可以在沿反应器长度方向的一个位置注入。具有大直径的反应器可以在沿反应器长度方向的几乎相同或不同位置具有多个注入口。当它们位于反应器的相同长度处时,这些注入口径向分布以使进料组分与反应器内容物更快速地相互混合。在搅拌罐反应器的情况下,催化剂和单体的分开引入可以有利地防止在反应器的搅拌区与混合位置之间的未搅拌进料区中可能形成热点。也可以在沿反应器长度的两个或更多个位置处注入并且可能有利。在一个示例性实施方案中,在长径比为 4-20 的反应器中,该反应器可以包括沿反应器长度至多 6 个不同的注入位置,并且在某些或各长度处具有多个端口。

[0176] 此外,在更大的高压釜中,一个或多个横向混合设备可以支持高速搅拌器。这些混合设备还可以将高压釜分成两个或更多个区。搅拌器上的混合叶桨可以随区不同,从而允许在单独的区中很大程度上独立地具有不同程度的活塞流和返混。两个或更多个具有一个或多个区的高压釜可以串联反应器级联形式连接来增加停留时间或调节制备聚合物共混组分的反应器序列中的聚合物结构。如前所述,串联反应器级联或配置由串联连接的两个或更多个反应器组成,其中至少一个上游反应器的排出物进料到级联下游的下一个反应器中。除了上游反应器的排出物之外,反应器序列的串联反应器级联中任何反应器的进料可以补充另外的单体、催化剂或溶剂或新鲜或循环进料流的任意组合。因此,应该理解到从本文所公开工艺的反应器序列离开的聚合物共混组分本身可以是增加分子量的相同聚合物的共混物和 / 或均聚物和共聚物的组成分散体或甚至共混物。

[0177] 管式反应器也可以用在本文所公开的工艺中,更特别是能够在高达约 350MPa 下操作的管式反应器。管式反应器配有外冷却设备和沿(管式)反应区的一个或多个注入点。如在高压釜中一样,这些注入点充当单体(例如丙烯)、一种或多种共聚单体、催化剂或这些的混合物的进入点。在管式反应器中,外冷却设备往往允许相对于高压釜增大单体转化

率,而低的表面积与体积比阻止了任何明显的热移除。管式反应器具有可以将压力冲击波沿管送回的特殊出口阀。冲击波有助于驱除在操作过程中已经形成在反应器壁上的任何聚合物残余物。可选择地,管式反应器可以制成具有光滑未抛光的内表面来解决壁沉积。管式反应器一般可以在高达 360MPa 的压力下操作,长度可以为 100-2000 米或 100-4000 米,内直径可以小于 12.5cm。通常,管式反应器的长径比为 10 : 1-50,000 : 1,并包括沿其长度至多 10 个不同注入位置。

[0178] 与具有管式反应器的高压釜配对的反应器序列也在本文所公开的生产高度结晶聚丙烯的聚合方法的范围内。在这种反应器系统中,高压釜通常在管式反应器之前,或者这两种反应器构成并联反应器配置的单独立列。这种反应器系统可以在高压釜的若干点,更特别沿着管长,具有另外的催化剂和 / 或进料组分的注入点。在高压釜和管式反应器中,注入时通常将进料冷却到室温附近或以下,以提供最大冷却并因此在最高操作温度极限内产生最多聚合物。在高压釜操作中,预热器可以在起动时运行,但如果第一混合区具有某些返混特性则在反应达到稳态之后不再运行。在管式反应器中,双层夹套管的第一段可以被加热(特别在起动时)而不是冷却并且可以连续运行。设计良好的管式反应器的特征在于活塞流,其中活塞流指具有最小径向流速差的流动模式。在多区高压釜和管式反应器中,催化剂可以不仅在进口注入,而且任选在沿反应器的一个或多个点注入。在进口和其他注入位置注入的催化剂进料就含量、密度和浓度而言可以相同或不同。选择催化剂进料可以调节给定反应器或反应器序列内的聚合物设计和 / 或保持沿反应器长度的期望生产性能。

[0179] 在反应器出口阀处,压力下降,从而聚合物与未反应的单体、共聚单体、溶剂和惰性物质如乙烷、丙烷、己烷和甲苯开始分离。更特别地,在反应器出口阀处,压力下降到允许富聚合物相与贫聚合物相在下游分离容器中进行临界相分离的水平以下。通常,条件保持在高于聚合物产物的结晶温度。高压釜或管式反应器排出物可以在进入下游高压分离器(HPS)时释放压力。分离容器中的温度保持高于固相-流体相分离温度。

[0180] 除了高压釜反应器、管式反应器或这些反应器的组合,可以在本文所公开的聚合方法中使用环管式反应器。在这种反应器中,在沿着环管的不同位置单体连续进入,聚合物连续离开,而在线泵连续地循环着内容物(反应液体)。进料 / 产物输出比率控制总平均停留时间。冷却夹套移去来自环管的反应热。通常,进料进口温度接近或低于室温,从而为在高于聚合物产物的结晶温度操作的反应器中的放热反应提供冷却。环管反应器可以具有 41-61cm 的直径和 100-200 米的长度,并且可以在 25-30MPa 下操作。此外,在线泵可以将聚合体系连续循环通过环管反应器。

[0181] 本文所公开的聚合方法在反应器中的停留时间可以短到 0.5 秒且长到若干小时,或者 1 秒-120 分钟,或者 1 秒-60 分钟,或者 5 秒-30 分钟,或者 30 秒-30 分钟,或者 1 分钟-60 分钟,或者 1 分钟-30 分钟。更特别地,停留时间可以选自 10、或 30、或 45、或 50 秒,或 1、或 5、或 10、或 15、或 20、或 25、或 30、或 60、或 120 分钟。最大停留时间可以选自 1、或 5、或 10、或 15、或 30、或 45、或 60、或 120 分钟。

[0182] 单体至聚合物转化率(也称作转化率)通过在反应时间内收集的聚合物总量除以加入反应的单体量来计算。较低的转化率对于限制粘度可能有利,但增加单体循环成本。因此最佳的总单体转化率取决于反应器设计、产物构成、工艺结构等,并且可以通过标准工程技术决定。通过本文所公开的流体相在线共混工艺的任意独立反应器的单程总单体转化率

可以为至多 90%，或低于 80%，或低于 60%，或 3-80%，或 5-80%，或 10-80%，或 15-80%，或 20-80%，或 25-60%，或 3-60%，或 5-60%，或 10-60%，或 15-60%，或 20-60%，或 10-50%，或 5-40%，或 10-40%，或 40-50%，或 15-40%，或 20-40%，或 30-40%，或大于 5%，或大于 10%。

[0183] 有利地，催化剂生产率为 100 ~ 500,000kg PP/(kg 催化剂 hr)。这种高水平的催化剂生产率以及使用未负载的催化剂，可以导致在聚合物产物中低残留的无机残留物。在某些实施方案中，聚合物产物具有小于 1wt% 的二氧化硅，或小于 0.1wt% 的二氧化硅，或小于 100wt ppm 的二氧化硅，或小于 10wt ppm 的二氧化硅。在其他实施方案中，聚合物产物含有小于 100wt ppm 的第 4 族过渡金属，或小于 10wt ppm 的第 4 族金属。在优选的实施方案中，所公开的均聚物具有 100wt ppm 或以下，或 50wt ppm 或以下，或 10wt ppm 或以下的第 4 族过渡金属（例如，Ti、Zr 或 Hf）和铝含量的组合。

[0184] 新的 / 差异化的全同立构聚丙烯反应条件：

[0185] 反应温度可以高于含聚物流体反应介质在反应器压力下的固相 - 流体相转变温度，有利地比含聚物流体反应介质在反应器压力下的固相 - 流体相转变温度高至少 5°C。更有利地，比含聚物流体反应介质在反应器压力下的固相 - 流体相转变点高至少 10°C。在另一个实施方案中，温度高于单相流体反应介质在反应器压力下的浊点。更有利地比流体反应介质在反应器压力下的浊点高 2°C 或以上。在另一个实施方案中，温度为 50 ~ 350°C，60 ~ 250°C，70 ~ 250°C，或 80 ~ 250°C。在另一个实施方案中，温度高于 50, 60, 70, 80, 90, 95, 100, 110, 或 120°C。在另一个实施方案中，温度低于 350, 250, 240, 230, 220, 210, 或 200°C。在另一个实施方案中，浊点温度高于聚合体系的超临界温度。在另一个实施方案中，浊点温度为 50 ~ 350°C，60 ~ 250°C，70 ~ 250°C，或 80 ~ 250°C。在另一个实施方案中，浊点温度高于 50, 60, 70, 80, 90, 95, 100, 110, 或 120°C。在另一个实施方案中，浊点温度低于 350, 250, 240, 230, 220, 210, 或 200°C。

[0186] 反应压力可以不低于含聚物流体反应介质在反应器温度下的结晶相转变压力。在另一个实施方案中，压力不低于流体反应介质在反应器温度下的浊点以下 10MPa。在另一个实施方案中，压力为 10 ~ 500MPa，10 ~ 300MPa，或 20 ~ 250MPa。在另一个实施方案中，压力高于 10, 20, 或 30MPa。在另一个实施方案中，压力低于 1500, 500, 300, 250, 或 200MPa。在另一个实施方案中，浊点压力为 10 ~ 500MPa，10 ~ 300MPa，或 20 ~ 250MPa。在另一个实施方案中，浊点压力高于 10, 20, 或 30MPa。在另一个实施方案中，浊点压力低于 1500, 500, 300, 250, 或 200MPa。

[0187] 全同立构 PP-EP 共聚物共混物配方

[0188] 通过本文所公开的流体相在线共混工艺可以制备许多不同类型的 iPP 和 EP 共聚物共混物。共混物的主要部分定义为占该共混物的 50wt% 或以上。共混物的次要部分定义为占该共混物的小于 50wt%。

[0189] 在一些形式中，通过本文所公开的方法生产的 iPP 和 EP 共聚物共混物包括主要部分的 EP 共聚物组分，其中按共混物中聚合物的重量计，EP 共聚物组分可以为 50 ~ 99wt%，或 55 ~ 98wt%，或 60 ~ 95wt%，或 65 ~ 90wt%，或 70 ~ 85wt%，或 75 ~ 80wt%，iPP 和任何聚合物添加剂构成共混物的其余部分。因此，iPP 共混物组分通常构成共混物的次要部分，其中按共混物中的聚合物重量计，iPP 组分可以为 1 ~ 50wt%，或 2 ~ 45wt%，或 5 ~

40wt%，或 10 ~ 35wt%，或 15 ~ 30wt%，或 20 ~ 25wt%。

[0190] 在本文所公开的新的 iPP-EP 共聚物共混物的一个实施方案中，共混物包括上述新的或差异化的 EP 共聚物组分和常规全同立构聚丙烯组分。特别地，共混物包括 50 ~ 99wt% 的熔体流速为 0.5 ~ 20,000g/10min 的包含 10wt% ~ 20wt% 无规分布乙烯的乙烯-丙烯共聚物组分，其中所述共聚物通过本体均相聚合方法聚合，和其中所述共聚物的连续丙烯链段中总区域缺陷比通过溶液聚合方法聚合的等同熔体流速和 wt% 乙烯的共聚物大 40 ~ 150%，和 1 ~ 50wt% 的熔体流速为 0.5 ~ 20,000g/10min 的全同立构聚丙烯。在该实施方案的另一形式中，EP 共聚物的连续丙烯链段中总区域缺陷可以比通过溶液聚合方法聚合的等同熔体流速和 wt% 乙烯的共聚物大 40 ~ 100%。在该实施方案的另一形式中，EP 共聚物的熔体流速可以为 0.5 ~ 5,000g/10min。在该实施方案的另一形式中，EP 共聚物的连续丙烯链段中总区域缺陷可以大于 0.50mol%，或大于 0.70mol%。在该实施方案的另一形式中，EP 共聚物的熔融峰温可以为 35~80℃。EP 共聚物组分还可以任选地包括 0.5wt% ~ 50wt% 的无规分布的 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯或其组合。

[0191] 在本文所公开的新的 iPP-EP 共聚物共混物的另一个实施方案中，共混物包括新的或差异化的全同立构聚丙烯和常规乙烯-丙烯共聚物。特别地，共混物包括 1 ~ 50wt% 的熔体流速为 0.5 ~ 20,000g/10min 和熔融峰温为 145℃ 或以上的全同立构聚丙烯，和其中 DSC 熔融峰温和结晶峰温之差小于或等于 0.5333 倍熔融峰温减 41.333℃，和 50 ~ 99wt% 的熔体流速为 0.5 ~ 20,000g/10min 的包含 10wt% ~ 20wt% 无规分布乙烯的乙烯-丙烯共聚物。在该实施方案的另一形式中，全同立构聚丙烯的熔体流速为 10 ~ 100g/10min。在该实施方案的另一形式中，全同立构聚丙烯的连续丙烯链段中总区域缺陷在聚合物链中每 10,000 个丙烯单元具有大于 15 和小于 100 个区域缺陷，或在聚合物链中每 10,000 个丙烯单元具有大于 30 和小于 100 个区域缺陷。在该实施方案的另一形式中，全同立构聚丙烯的 DSC 结晶峰温大于 109℃。在该实施方案的另一形式中，全同立构聚丙烯的 DSC 熔融峰温为 150℃ 或以上，和重均分子量为 35kg/mol 或以上，或 80kg/mol 或以上。

[0192] 在本文所公开的新的 iPP-EP 共聚物共混物的另一个实施方案中，共混物包括新的 / 差异化的全同立构聚丙烯组分和新的 / 差异化的乙烯-丙烯共聚物组分。特别地，共混物包括 1 ~ 50wt% 的熔体流速为 0.5 ~ 20,000g/10min 和熔融峰温为 145℃ 或以上的全同立构聚丙烯，和其中 DSC 熔融峰温和结晶峰温之差小于或等于 0.5333 倍熔融峰温减 41.333℃，和 50 ~ 99wt% 的熔体流速为 0.5 ~ 20,000g/10min 的包含 10wt% ~ 20wt% 无规分布乙烯的乙烯-丙烯共聚物，其中所述共聚物通过本体均相聚合方法聚合，和其中所述共聚物的连续丙烯链段中总区域缺陷比通过溶液聚合方法聚合的相等熔体流速和 wt% 乙烯的共聚物大 40 ~ 150%。在该实施方案的另一形式中，全同立构聚丙烯的熔体流速可为 10 ~ 5,000g/10min，或 10 ~ 150g/10min，或 10 ~ 100g/10min。在该实施方案的另一形式中，全同立构聚丙烯的连续丙烯链段中总区域缺陷可以为在聚合物链中每 10,000 个丙烯单元具有大于 15 和小于 100 个区域缺陷，或在聚合物链中每 10,000 个丙烯单元具有大于 30 和小于 100 个区域缺陷。在该实施方案的另一形式中，全同立构聚丙烯的 DSC 结晶峰温可以大于 109℃。在该实施方案的另一形式中，全同立构聚丙烯的 DSC 熔融峰温可以为 150℃ 或以上，和重均分子量可以为 35kg/mol 或以上，或 80kg/mol 或以上。在该实施方案的另一形式中，EP 共聚物的连续丙烯链段中总区域缺陷可以比通过溶液聚合方法聚合的

等同熔体流速和 wt% 乙烯的共聚物大 40 ~ 100%。在该实施方案的另一形式中, EP 共聚物的熔体流速可以为 0.5 ~ 5,000g/10min。在该实施方案的另一形式中, EP 共聚物的连续丙烯链段中总区域缺陷可以大于 0.50mol%, 或大于 0.70mol%。在该实施方案的另一形式中, EP 共聚物的熔融峰温可以为 35 ~ 80°C。EP 共聚物组分还可以任选地包括 0.5wt% ~ 50wt% 的无规分布的 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯或其组合。

[0193] 在另一形式中, 在线 iPP-EP 共聚物共混物从在均相聚合条件下, 特别在本体均相聚合条件下如本体均相超临界或本体溶液聚合制得的丙烯系聚合物制得, 并且包含下面物质:

[0194] (a) 10 ~ 20wt% 的 MFR 为 0.8 ~ 20,000g/10min 和熔融峰温为 80 ~ 165°C 的全同立构聚丙烯以及 80 ~ 90wt% 的包含 10 ~ 16wt% 乙烯且 MFR 为 0.8 ~ 100g/10min 的可结晶乙烯-丙烯共聚物; 或

[0195] (b) 15 ~ 50wt% 的 MFR 为 0.8 ~ 20,000g/10min 和熔融峰温为 80 ~ 165°C 的全同立构聚丙烯以及 50 ~ 85wt% 的包含 1 ~ 20wt% 乙烯和 MFR 为 0.8 ~ 100g/10min 的全同立构聚丙烯结晶度的丙烯共聚物; 或

[0196] (c) 10 ~ 30wt% 的 MFR 为 0.8 ~ 20,000g/10min 和熔融峰温为 80 ~ 165°C 的全同立构聚丙烯以及 90 ~ 70wt% 的 MFR 为 0.8 ~ 500g/10min 的低结晶度 (0 ~ 30J/g) EP 共聚物。

[0197] 通过本文所公开的流体相在线共混工艺制备的新的 iPP 和 EP 共聚物共混物可以用于为本文所涵盖的树脂的分子特征分布提供双或多模态。这种双模态的结果是共混物的整套性质与任何一种单独的聚合物组分相比都有改进。处理容易性和熔体强度以及刚性-韧性之间的平衡、耐热性、对暴露在 高能辐射下的耐受性和树脂的其他性质可以通过这种共混来改进。

[0198] 本文所公开的流体相在线共混工艺制得的 iPP 和 EP 共聚物共混物的一个非限制性实施例包括主要部分的高度结晶中等分子量 iPP 和次要部分的非常高分子量且固有结晶度低或没有固有结晶度的弹性 EP 共聚物。本文所公开的流体相在线共混工艺制得的适用聚合物共混物的另一非限制性实施例包括主要部分的软、坚韧且低熔点的 EP 共聚物和次要部分的高度结晶且高熔点的 iPP。本文所公开的流体相在线共混工艺制得的适用 iPP 和 EP 共聚物共混物的另一非限制性实施例包括主要部分的高度结晶 iPP 和次要部分的低结晶或没有结晶的 EP 共聚物, 其中低结晶或没有结晶的聚合物是非弹性的。

[0199] 全同立构 PP-EP 共聚物共混物应用

[0200] 本文所公开的新的 iPP 和 EP 共聚物共混物提供了改善的性能, 因此可以用在任何已知的热塑性塑料或弹性体应用中。非限制性实施例包括在模制件、膜、胶带、片材、管件、软管、薄板、电线和电缆包皮、粘合剂、鞋底、减震器、垫圈、风箱、膜、纤维、弹性纤维、无纺布、纺粘材料、密封剂、手术服和医学设备中的用途。

[0201] 一个这种示例性但非限制性的应用领域是要求对灭菌高能辐射剂量的耐受程度提高的医用领域。适用于这种特定应用的聚合物共混物可以包含 75-99wt% 的中等分子量 iPP 共混物组分和 1-25wt% 的含有 8-16wt% 乙烯的丙烯-乙烯共聚物。这种共混物的高丙烯共聚物组分为共混物提供了优异的初始延伸性 (ductility) 以及延伸性保持和对灭菌辐射的耐受, 同时均聚物组分为共混物提供了优异的强度、刚性和在升高温度下对变形的

耐受。iPP 共混物组分和丙烯-乙烯共聚物的聚合物共混物一般比未共混的 iPP 共混物组分更透明或几乎一样透明。

[0202] 本文所公开的流体相在线共混工艺制得的聚合物共混物可以应用的另一示例性但非限制性应用是各种转化工艺。特别地,通过以相近或不同比例混合高分子量和低分子量的丙烯聚合物,共混物的分子量分布可以比各组分的明显更宽。高分子量和低分子量丙烯聚合物的共混比取决于所期望的最终熔体流速和分子量分布。这种更宽分子量分布的聚合物比更窄分子量分布的聚合物更容易挤出吹塑成型、吹塑成膜、热成型、定向成膜和拉伸吹塑成型。任选地,聚合物组分其中一种可以具有通过加入少量 α - ω -二烯烃引入的长支链。

[0203] 本文所公开的流体相在线共混工艺制得的聚合物共混物可以应用的另一示例性但非限制性应用是在要求良好的耐冲击性的设备和包装材料中,特别在低温环境下。适合这种特定应用的聚合物共混物可以包含 60-99wt% 的刚性 iPP 共混物组分和 / 或相对刚性、含共聚单体低的丙烯共聚物以及 1-40wt% 的含 5-20wt% 共聚单体的丙烯共聚物或共聚单体-丙烯弹性体(如乙烯-丙烯橡胶)。在要求透明性的应用中,可以为此向 iPP 和 EP 共聚物聚合物共混物中混入次要部分的高度相容的已知对聚丙烯共混物的透明性具有最小有害影响或甚至积极影响的丙烯共聚物。相容丙烯共聚物的实施例是含有小于 16wt%, 小于 11wt%, 或小于 6wt% 乙烯单元的丙烯-乙烯共聚物。

[0204] 本文所公开的流体相在线共混工艺制得的 iPP 和 EP 共聚物共混物可应用的另一示例性但非限制性应用是其中材料要求刚性和耐冲击性组合和 / 或耐热性和耐冲击性组合的那些。适合这些应用的聚合物共混物的组成类似于专用于耐冲击设备和包装的共混物。更特别地,适合这种特定应用的聚合物共混物可以包含 60-99wt% 的刚性 iPP 共混物组分和 / 或相对刚性、含共聚单体低的丙烯共聚物以及 1-40wt% 的含 5-20wt% 乙烯共聚单体的丙烯共聚物或共聚单体-丙烯弹性体(如乙烯-丙烯橡胶)。刚性和耐热性可以通过增加聚合物共混物中均聚物或刚性共聚物部分来增大。相应地,耐冲击性可以通过增加共混物中丙烯共聚物或乙烯-丙烯橡胶部分来改进。所期望的产物特性之间的平衡可以通过仔细平衡这两种组分来实现。

[0205] 本文所公开的流体相在线共混工艺制得的 iPP 和 EP 共聚物共混物可得到应用的另一示例性但非限制性应用是其中设备和 / 或包装必须通过高温灭菌并且还必须柔软且甚至在低温下能够耐受误用冲击的那些。适合这种特定应用的聚合物共混物可以包含 75-99wt% 的一种或多种刚性 iPP 均聚物和 / 或 EP 共聚物组分以及 1-25wt% 的一种或多种低结晶度至非结晶的丙烯共聚物和乙烯-丙烯橡胶。在期望增加包装和设备的柔软度的情况下,可以在共混物中使用更多的一种或多种软组分和在共混物中使用更少的一种或多种刚性组分。适合这种特定应用的聚合物共混物也可以包含主要部分的软组分和次要部分的刚性组分。因此, iPP 和 EP 共聚物共混物可以包含 1 ~ 50wt% 的刚性聚合物组分和 50 ~ 99wt% 的软聚合物组分。

[0206] 本文所公开的流体相在线共混工艺制得的 iPP 和 EP 共聚物共混物可得到应用的另一示例性但非限制性应用是要求在相对低的升高温度下熔化并形成密封并且在高得多的温度下仍保持完整性的膜。前面针对软、耐升高温度的设备和 / 或包装所规定的共混物组成范围适用于这种特定类型的膜应用。竞争性质与各组分的各自使用之间的相似关系也

适用于此应用。更特别地,更多的刚性聚合物组分可以增加在更高温度下的密封完整性,而更多的软聚合物组分可以改进更低温度下的密封形成和正常温度下的密封强度。

[0207] 如聚合物工程领域的技术人员将认识到的,可以对前述聚合物共混物及其有利应用进行改变而不偏离本文所公开的流体相在线共混工艺所提供的聚合物共混物的精神。下面是上述乙烯-丙烯共聚物共混物组分和全同立构聚丙烯共混物组分的物质组成、性质和制备方法的详细内容。

[0208] 在线共混工艺综述

[0209] 本文所公开的在线共混工艺涉及到制备上述新的 iPP-EP 共聚物聚合物共混物。特别地,本文公开了在集成多反应器聚合中直接在线制备 iPP-EP 共聚物共混物的有利方法,其中共混步骤在反应器下游分离器-共混容器(也称作高压分离器或分离器-共混器)中完成。当聚合物共混物组分溶解在聚合体系中时,在聚合装置中制备聚合物共混物得到促进,因为聚合体系的小分子组分如单体和任选的惰性溶剂/稀释剂降低了粘度,由此使得可以在分子级上以低剪切工艺共混。因此,采用其中聚合物共混组分存在于溶解流体态的反应器排出物可以对下游共混操作有利。聚合反应器有利地可以进行均相超临界工艺、溶液工艺类型或其组合,从而提供前体聚合物,用于按适合在线共混而无需进一步处理的直接反应器排出物以溶解流体态共混。本体均相超临界和本体溶液聚合工艺特别适用于制备共混物组分,因为这简化单体循环回路并增大反应器产量,增强产物性质如分子量和熔化行为,这从下面的讨论中将变得明了。本文所公开的方法也可以采用某些其他制备在线共混组分的聚合反应器,例如以浆料形式制备,其中 iPP 或 EP 共聚物共混物组分在稠密流体聚合体系中形成固态粒料。在这种情况下,在聚合反应器序列与分离器-混合容器之间增加溶解级。该溶解级通常由泵和随后的加热器组成,加热器用于使反应器排出物高于固相-流体相转变条件,得到含有均匀溶解在稠密流体聚合体系中的聚合物共混组分的料流。为了促进聚合物粒料溶解,可以施加增加的剪切,这通常通过搅拌或通过泵送来提供。由于这种反应器操作增加的处理和投资成本,均相聚合物工艺,例如均相超临界或溶液聚合通常成本上占优势,从而有利地用于制备在线聚合物共混组分。

[0210] 本文所公开的 iPP-EP 共聚物共混物在线共混工艺需要提供均相流体态的两种或更多种的共混物组分的上游聚合工艺,其中至少一种共混物组分处于其超临界态。因此,如果一种组分的聚合反应在形成颗粒的条件下进行,例如浆料聚合,则需要附加步骤用于在将含聚合物料流送到本发明工艺分离器-共混器部分之前使在线聚合物共混组分呈溶解流体态(见图 10)。这可以通过例如将反应器排出物加热到高于固相-液相转变温度来完成。但是,为了更简单因而更低成本的操作,聚合反应通常在其中产物聚合物溶解在含一种或多种单体、聚合物产物、任选的一种或多种惰性溶剂和任选的一种或多种清除剂的稠密流体聚合体系中的条件下进行。从某些产物质量和操作稳定性角度看,流体相操作具有一些其他优点,因为它们不需要显著增加产物的灰分含量并可以造成下游工艺硬件结垢和过度磨损的负载型催化剂。流体反应介质在反应器中可以形成单个流体相或两个流体相。对于更坚固和更简单的反应器操作,在反应器中提供单个流体相,即高于浊点条件下运行的条件有利。

[0211] 在本文所公开的 iPP-EP 共聚物共混方法的一个实施方案中,两种或更多种含溶解的聚合物共混物组分的反应器排出物流的共混与产物分离同时在单个下游分离器-共

混容器中发生。分离器-共混器在导致形成两个流体相的条件下运行：上流体相基本由聚合体系的低分子量组分组成，主要是单体和任选的溶剂，而下流体相是富聚合物相。为了创造导致在分离器-共混器中形成两个流体相的条件，往往首先增加反应器排出物的温度来供热，使得保持高于待形成富聚物流体相的固相-流体相转变温度。在调节反应器排出物的热含量之后，通常降低它们的压力，以使合并排出物流的温度和压力处于对应于相图中两个流体相（液-液或超临界流体-超临界流体）的条件。可以通过在含聚合物排出物的混合位置下游但在分离器-混合容器上游的任选静态混合器来帮助共混工艺。各聚合物组分的均相流体共混和富单体相与富聚合物相的分离在相同容器中完成，省去了对单独共混容器和共混工艺步骤的需要。接着将与聚合物分离的单体和任选的溶剂主体循环回装置的聚合反应器库。

[0212] 在本文所公开的在线 iPP-EP 共聚物共混工艺的另一个实施方案中，将一个或多个含溶解聚合物共混物组分的反应器排出物流送入在分离器-混合容器上游的独立分离器或分离容器（也称作单流高压分离器），用于分离富聚物流与所述料流的单体的一部分和任选的溶剂/稀释剂。配置在分离器-混合容器上游的这种单流高压分离器（高压分离器）实际上部分回收了反应器排出物中存在的单体和任选的溶剂，从而可以在它们与其他反应器序列中所用的单体和任选的溶剂混合之前将其回收并循环。这种工艺通过省去在将单体和任选的溶剂混合流循环到反应器库的合适反应器序列之前将其分离的需要而可以是有利的。来自这些单流分离器中每一个的富聚物流在对于反应器序列其中一个充当分离器且对整个反应器库（分离器-共混容器）充当共混器的分离容器中的一个中共混。在该实施方案中，可以调节在分离器-混合容器上游的单流分离器的操作条件，以得到仍包含足够低分子量组分如单体和任选惰性溶剂的富聚物流，使这些料流的粘度保持远远低于基本纯熔融聚合物的粘度，从而促进共混聚合物组分在分离器-共混器中混合。向分离器-混合容器进料的分离器也可以充当通过补偿各在线共混物组分制备中小但不可避免的波动来改进对共混比的控制的缓冲容器。这些容器的缓冲能力由分离出的富聚合物下层相的最高位置与最低位置之间的体积限定。

[0213] 与采用 iPP 和 EP 共聚物在线共混的串联反应器级联不同，本文所公开的共混方法在并联反应器库中制备聚合物共混物的各 iPP 和 EP 共聚物组分。这种直接共混制备可以有利地在以均匀稠密流体相（即高于流体相-固相转变极限）运行的聚合工艺中实现。本工艺具有在均相稠密流体相以超临界态运行的至少一个反应器序列。以均匀稠密流体相运行的聚合工艺使用惰性溶剂或单体或其混合物作为它们液态或超临界态中的溶剂/稀释剂。因此，这种并联反应器用处于其均相超临界态或其液态的聚合体系运行。在超临界和液态运行模式中，本方法可以用反应器中存在小于 40wt%，或小于 30wt%，或小于 20wt%，或小于 10wt%，或小于 5wt% 的惰性溶剂，在某些实施方案中基本不含惰性溶剂（小于 1wt%）运行的本体聚合工艺。在所公开方法的一个实施方案中，反应器在如美国专利申请 No. 11/433,889 和 11/177,004（其全部内容通过引用并入本文）中所公开的本体均相超临界条件下运行。

[0214] 在另一个实施方案中，并联反应器库中所包括的一个或多个反应器以均相超临界态运行，并且并联反应器库中所包括的一个或多个反应器以本体溶液态运行（本体溶液工艺和均相超临界工艺反应器的组合）。溶液聚合工艺和均相超临界聚合工艺都提供了溶解

在流体态中的聚合物,而它们是下游聚合物在线共混所需要的。提供均相流体态的聚合物的溶液聚合工艺和均相超临界聚合工艺可以在使用基本纯的单体作为溶剂的本体单体相中进行。溶液工艺提供或在惰性溶剂中,或在基本纯的单体中,或在其呈液态的混合物中的含聚合物液相。均相超临界工艺通过将聚合物产物溶解在惰性溶剂中,或在基本纯的单体中,或在其呈液态的混合物中来提供聚物流体态。

[0215] 在另一个实施方案中,并联反应器库中所包括的一个或多个反应器以均相超临界模式运行,并且一个或多个反应器序列以浆料模式运行(浆料和均相超临界组合或浆料和溶液工艺组合)。本发明在线共混工艺的一个或多个序列中所使用的浆料聚合工艺的稠密流体相可以呈其液态或其超临界态。在将浆料序列的排出物送入本发明在线共混工艺的分选器-共混容器(高压分离器)之前,处理该排出物以完全溶解浆料化的聚合物共混组分。除了该溶解步骤以外,本文所公开的在线共混工艺的其他方面不受反应器库中具有成粒聚合反应器的影响。该实施方案可以为产物在某些应用中带来好处,因为浆料工艺能够产生某些高度结晶的全同立构 PP 共混物组分,例如使用齐格勒-纳塔催化剂制备的全同立构聚丙烯。但是,这通常由于附加的处理和投资成本而更昂贵。本发明方法的不同反应器配置之间的最佳选择取决于目标产物构成或甚至某些生产点所特有的问题,例如使用现有的聚合设施。最佳配置可以通过化学工程领域公知的标准技术来确定。

[0216] 本文所公开的并联反应器配置允许灵活地独立控制各反应器的停留时间、单体组成和转化率、催化剂选择和催化剂浓度,而这在 iPP 和 EP 共聚物共混物组分共混的串联反应器配置中不可用。并联反应器配置还使得独立控制反应温度和压力更容易,从而强化了对生成各自在线 iPP 和 EP 共聚物共混物组分的聚合工艺的控制。

[0217] 美国专利申请 No. 11/433,889 和 11/177,004 公开了用于均相超临界丙烯聚合工艺(这里也称作“超临界工艺”)的灵活均相聚合平台。在所提到的超临界丙烯聚合工艺中,聚合在基本超临界单体介质中进行,因此它是本体均相超临界聚合工艺。聚合物在反应器和反应器排出物中呈均相溶解态,因此使得反应器排出物适合在以固体成粒或压块形式回收聚合物产物之前直接下游共混操作。美国专利申请 No. 11/433,889 和 11/177,004 还教导了超临界聚合工艺,就其能够产生高度结晶、高分子量(即低熔体流速)全同立构 iPP 共混物组分方面提供了所谓溶液工艺的有利途径。不像气相和浆料聚合工艺,超临界工艺也可以制备立构规整度下降的乙烯-丙烯共聚物和 iPP 共混物组分,因此降低聚合物熔点而不会结垢。如前面所提及的,美国专利申请 No. 11/433,889 和 11/177,004 的全部内容通过引用并入本文。

[0218] 有利的 iPP-EP 共聚物共混物往往由高结晶度组分和低结晶度组分的共混物组成。浆料和气相聚合工艺可以提供高分子量、高结晶度的聚合物,但不会提供低结晶度产物,因为聚合物粒料粘在一起造成反应器结垢。结垢往往使得软材料如乙烯丙烯共聚物的制备在工业上不可实施,特别当乙烯含量超过约 9-10wt% 时。相反,溶液聚合工艺没有这种限制,并可以提供低结晶度产物,这是因为聚合物存在于反应器的溶液中,因此不会污染反应器。但是,溶液工艺在制备高度结晶、具有更高熔点的高分子量产物方面存在限制。溶液工艺的一种特别相关的限制是通常无法制得高 MW 且还具有高熔点的产物,并且如果能够制得,这种产物趋于在反应器中结晶并引起污染。相反,均相超临界工艺可以在不污染下既可提供高度结晶/高熔点聚合物,也可提供低结晶度/低熔点聚合物。它还产生在聚合体

系中呈溶解态的聚合物共混物组分,使得可以直接共混而无需溶解步骤。这些特性使得它成为对于本文所公开的在线 iPP-EP 共聚物共混工艺特别有利的聚合工艺。但是,用稠密聚合体系运行的聚合工艺的任意组合可以用在本文所公开的在线共混工艺中,只要至少一个反应器序列用均相聚合体系运行。均相操作通过在固相-流体相转变点以上,优选在不低于聚合体系的浊点以下 10MPa 运行来保证。

[0219] 本文所公开的并联反应器库中使用的单体是丙烯、乙烯和任选的包括 4 个或以上碳原子的一种或更多种共聚单体。非限制性示例性任选的包括 4 个或以上碳原子的一种或更多种共聚单体包括 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯和其组合。充当稀释剂/溶剂的示例性但非限制性的非聚合(惰性)流体组分包括轻链烷烃和芳烃及其混合物,例如丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、甲苯、二甲苯、环戊烷、环己烷、碳氟化合物、氢氟烃等。

[0220] 前述烯烃聚合工艺的聚合反应器的条件可以建立成使得整个反应器内容物,包括单体、任选的非聚合流体、催化剂体系、任选的清除剂和聚合物产物呈均相流体态,有利地呈单相流体态。在一种形式中,前述工艺的至少一个反应器的条件设置成使得反应器内容物呈其超临界流体态,有利地呈单相超临界流体态。

[0221] 温度上限由受反应温度强烈影响的产物性质决定。由于往往期望更高分子量和/或更高熔点的聚合物,所以高聚合温度($> 250^{\circ}\text{C}$)一般不有利。升高的温度还可以使大多数已知催化体系变差,这又成为避免过高聚合温度的另一原因。在现有聚合技术中,不推荐高于 350°C 的聚合温度。对于浆料聚合工艺,聚合温度上限还受固相-流体相转变条件影响,因为在固相-流体相转变线附近运行导致结垢。为此,浆料操作在不高于固相-流体相转变点以下 5°C 有利,在不高于固相-流体相转变点以下 10°C 特别有利。

[0222] 反应温度下限由所期望的聚合物性质决定。较低的温度一般有助于更高的结晶度和更高的分子量。对于均相聚合工艺,反应温度下限还由固相-流体相转变温度决定。在反应混合物的固相-流体相转变温度以下运行反应器可能导致因结垢引起的操作问题。对于在单相超临界聚合工艺中制备高度结晶的聚丙烯(熔融峰温 $> 150^{\circ}\text{C}$),最低操作温度约 $95 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。在较低熔点共聚物如乙烯-丙烯共聚物的制备中,可以容易地采用明显更低的反应器温度如 90°C 或甚至更低而不会结垢。某些惰性溶剂的使用可以进一步降低无结垢操作规程的最低操作温度,但是如前面讨论的,惰性溶剂的大量存在也具有限制产物分子量和通常限制熔融峰温的趋势。它还因为需要溶剂处理而增加了生产成本。

[0223] 聚合体系的临界温度和压力与纯组分的临界值不同,因此在比纯丙烯和 C_4+ 单体的临界温度更低的温度(例如对于丙烯是 92°C)下的超临界操作是可能的并在本文公开。此外,甚至在低于反应器共混物的临界温度下,即在对应于反应器中聚合体系的冷凝液态的温度下,可以制备低熔点的近无定形和无定形物质而没有结垢。在这些情况下,操作温度可以低于反应混合物的泡点,因此反应器在往往称作填充液体的条件下运行。在某些情况下,期望这种操作模式以实现高分子量(MW)和因此低的熔体流速(MFR),特别在共聚物如丙烯-乙烯共聚物的制备中。因此,本文也公开了在聚合物产物溶解于以其液态存在的单体或单体共混物中的条件下的反应器操作,也称作本体溶液聚合。

[0224] 均相流体相聚合的总单体转化率:

[0225] 增大并联反应器库的各反应器序列中总单体进料单程的转化率可以降低单体循

环比,由此可以降低单体循环成本。对于每单位聚合物生产量,增大单体循环比(即送入反应器序列的循环单体/总单体进料之比)需要处理并循环更大体积的单体,这增加了生产成本。因此,更高的单体转化率(更低的循环比)往往改进工艺经济性。但是,由于聚合体系中特别是均相聚合体系中高含量的聚合物导致高粘度,这相应地可以使反应器混合、传热和下游产物处理困难,所以单程的单体转化率存在实际的操作限制。单体-聚合物共混物的粘度和由此的实际转化率限制可以容易地通过本领域已知的标准工程方法来确定(M. Kinzl, G. Luft, R. Horst, B. A. Wolf, J. Rheol. 47(2003)869)。单程转化率也取决于操作条件和产物性质。因此,单体转化率也可能受希望增加给定反应器序列中制得共混物组分的分子量限制。示例性但非限制性的总单体单程转化率低于90%,更特别低于80%,还更特别低于60%。总单体转化率定义为反应器中或反应器序列中制得的聚合物重量除以送入该反应器或反应器序列的进料中单体和共聚单体的总重量。应该理解到尽管高的总单体转化率经常受产物粘度或产物目标性质限制,但某些单体进料共混物中存在的某些高反应性单体组分的转化率可以高于90%。例如,乙烯-丙烯或乙烯-更高级烯烃进料共混物中乙烯的单程转化率可以近似完全(接近100%),并且本文公开了这一点。

[0226] 如上提及的,限制总单体转化率的另一因素是转化率的MW降低效应。因此,制备高MW的聚合物共混物组分要求将单程的单体转化率调节到超过由粘度和其他实际操作考虑所决定的程度。因此,对于制备高分子量的共混物组分(特别是重均分子量Mw大于200kg/mol的那些),总单体转化率可能需要低于30%。再次,单体进料共混物中的某些高反应性组分的转化率可以更高,并且可以甚至接近100%。

[0227] 本文所公开的聚合反应器中的单程转化率可以通过催化剂浓度和总进料流速的组合调节。总进料流速决定平均停留时间(在反混反应器中等于反应器体积除以排出物的总体积流速)。较短停留时间下相同转化率可以通过增加进料中的催化剂浓度来实现,反之亦然。较低的催化剂浓度可以减少催化剂成本,但也可以降低体积产量,由此需要更长的停留时间,最终对于相同的聚合物生产能力需要更大的反应器和由此更高的投资成本,停留时间/反应器体积与催化剂浓度之间的最佳平衡可以由本领域已知的标准工程方法来确定。宽范围的iPP和EP共聚物共混物组分可以在本文所公开的反应器中经过1秒至120分钟,特别是1秒至60分钟,更特别是5秒至30分钟,还更特别是30秒至30分钟,还更特别是1分钟至30分钟的反应器停留时间制得。在本文所公开的在线共混工艺实施方案的另一形式中,本文所公开的反应器中的停留时间可以小于120,或小于60,或小于30,或小于20,或小于10,或小于5,或小于1分钟。

[0228] 在某些实施方案中,本发明方法的至少一个反应器序列在超临界条件下,有利地在均相超临界条件下,或本体均相超临界条件下运行。本文所公开的超临界聚合反应器,特别是本体均相超临界反应器中的停留时间一般短于溶液、气相和浆料工艺中的停留时间,这是因为在超临界聚合工艺的条件下实现了高的反应速率。本文所公开的采用本体均相超临界聚合的在线共混工艺往往选择1至60分钟,更特别是1至30分钟的停留时间。

[0229] 本文所公开的在线共混方法的聚合反应器可以分组为制备单种共混组分的一个或多个反应器,称作反应器序列。制备所有聚合物共混物组分的并联反应器序列的反应器称作反应器库。各序列中和整个库中的反应器可以是适用于制备聚合物的任何类型(关于不同聚合反应器的综述参见B. L. Tanny的, Reactor Technology, the Encyclopedia of

Polymer Sci. and Eng., 第 14 卷, H. F. Mark 等编辑, Wiley, New York, 1988, 以及 H_{ANDBOOK} OF POLYMER REACTION ENGINEERING 中的 JBP Soares, LC Simon, T. Meyer 和 J. Keurentjes 编辑, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, 第 365-430 页), 并且它们可以以相同方式构造或可以不同。最佳的反应器类型和配置可以由聚合物反应器工程领域已知的标准技术来确定。

[0230] 应该认识到各反应器的催化活性和由此的体积生产量可不同。如果用于在线共混的反应器排出物直接共混, 则催化活性和体积生产量可以决定制备各聚合物共混物组分所需的反应器尺寸。为了降低成本, 可能需要单一装置来制备不同聚合物组分以一定范围的共混比共混的若干聚合物共混物。因此, 并联反应器库往往具有不同尺寸的反应器, 用于灵活并因此更成本节约的配置以制备不同等级的聚合物共混物。最佳的反应器体积可以利用化学工程领域已知的优化方法, 根据目标聚合物共混物的组成和反应器体积生产量数据的组合确定。

[0231] 在工业实践中, 反应器生产量存在一定程度变化的趋势, 这又可以导致聚合物共混比发生相应水平的变化。在一个实施方案中, 可以在工艺中构成并联反应器库的反应器的下游, 但在聚合物混合或共混点之前加入缓冲罐, 以补偿制备各共混物组分的各反应器序列中体积生产量的波动 (参见例如图 4)。缓冲罐可以通过均相化各反应器排出物并允许更独立地计量聚合物共混物组分来改进最终产物共混物的组成控制。当各反应器序列排出物以其液态且在其泡点以下的压力下存放在缓冲罐中时, 基本上缓冲罐的整个体积都可用于补偿共混和制备速度的差异。但是, 当各反应器排出物以其超临界态或其液态但在其泡点以上的压力下存放在缓冲罐中时, 稠密液体或超临界流体充满整个缓冲罐。在这种操作模式中, 缓冲容量, 即偏离此反应器流速的容量更受限, 并且与缓冲罐中允许的压力 / 密度变化和缓冲罐的尺寸有关。在后一情况下, 工艺流可以由反应器下游的逐步压降来驱动, 以避免安装并运行增压泵的成本。但是, 可选择地, 在本工艺中可以安装并运行增压泵, 以增加压力范围和由此系统的缓冲能力。在没有使用增压泵时, 缓冲罐的压力应该低于反应器的压力, 但高于共混位置下游管线的压力。

[0232] 显然, 尽管可行, 但控制这种缓冲系统困难, 并且不是十分有效。因此, 在另一个实施方案中, 当各反应器排出物以其超临界态或其液态但在其泡点以上的压力下存放在缓冲罐中时, 缓冲罐中的条件可以设定为实现流体-流体相分离 (分离器-缓冲罐操作)。这种模式的缓冲可以通过允许更稠的富聚合物相的流体水平在期望分离流体水平所允许的最低流体水平与最高流体水平之间上下移动, 同时经压力控制阀将富单体上层相移出分离器缓冲罐。本领域技术人员可以理解这种操作模式类似于装有含聚合物产物的液相和含更具挥发性组分如单体和溶剂的蒸气相的缓冲罐的操作。在超临界区域, 上层相是贫聚合物超临界流体, 而下层相是富聚合物超临界流体, 后者可以移出用于以获得恒定共混比而与各共混物组分制备比率的短期波动无关所需的受控速率共混。相似类比可以是填充液体的操作。聚合物含量以及由此富聚合物相的粘度可以通过在恒定压力下适当调节分离器-缓冲罐的温度或在恒定温度下调节分离器-缓冲罐的压力来控制。在该实施方案中, 分离器-缓冲罐的富聚合物排出物与分离器-共混容器上游的一个反应器序列的直接未分离的排出物合并, 所述分离器-共混容器将直接反应器排出物的单体作为上清液回收, 将在线聚合物共混物作为底层相回收。在该特定实施方案中, 所述分离器中一个充当分离器-共混器, 而其他分离器充当分离器-缓冲罐。

[0233] 在本文所公开方法的另一个实施方案中, 聚合物添加剂可以以至多 40wt%, 或至多 30wt%, 或至多 20wt%, 或至多 10wt%, 或至多 5wt% 的比率添加到 iPP-EP 共聚物共混物中, 以进一步改善产物质量和产物性质。示例性但非限制性的聚合物添加剂包括专用聚合物, 包括极性聚合物、蜡、聚 α 烯烃、抗氧化剂、增塑剂、澄清剂、滑爽剂、阻燃剂、热和 UV 稳定剂、防结块剂、填料、增强纤维、抗静电剂、润滑剂、着色剂、发泡剂、增粘剂、有机改性粘土如从 Southern Clay 可得的粘土以及含以上组分的母料。因此, 含有液态、熔融态或溶解的聚合物组分和聚合物添加剂的一个或多个聚合物添加剂储存罐可以加入到本文所公开的工艺中。如果在这些聚合物添加剂储存罐中使用溶剂, 则其可以有利地与前述聚合反应器中所用的相同, 以避免增加本工艺的溶剂回收和循环部分的分离成本。例如, 当聚合物合成工艺在超临界丙烯中进行时, 离线生成的聚合物添加剂也可以有利地溶解在超临界丙烯中。但是, 聚合物添加剂可以与其他溶剂一起或不含溶剂地引入。当添加剂组分呈其熔融态或当添加剂组分在室温下是液体时, 可以不含溶剂地引入聚合物添加剂组分。

[0234] 均相超临界聚合和溶液聚合工艺特别适用于提供溶解流体态的产物聚合物。在一个特定实施方案中, 超临界聚合工艺在基本不存在惰性溶剂 / 稀释剂下进行 (本体均相超临界聚合), 并提供溶解超临界态的产物用于下游在线分离 - 共混工艺。更特别地, 丙烯的超临界聚合在基本不存在惰性溶剂 / 稀释剂下进行 (本体均相超临界丙烯聚合), 并提供溶解超临界态的产物用于下游在线分离 - 共混工艺。

[0235] 惰性溶剂的总量一般不超过本发明工艺的反应器进料的 40wt%。在一些实施方案中, 基本上进料包含单体或单体共混物, 像例如本体浆料或本体超临界或本体溶液聚合的情况下, 期望使用最少的溶剂以减少单体循环成本。在这些情况下, 反应器进料中典型的溶剂浓度往往低于 40wt%, 或低于 30wt%, 或低于 20wt%, 或低于 10wt%, 或低于 5wt%, 或甚至低于 1wt%。在本文所公开的一种形式中, 聚合体系包含少于 20wt% 的芳烃, 有利地少于 20wt% 的甲苯。在本文所公开的另一形式中, 聚合体系包含少于 40wt%, 或少于 30wt%, 或少于 20wt% 的饱和脂族烃, 有利地少于 40wt%, 或少于 30wt%, 或少于 20wt% 的癸烷、壬烷、辛烷、庚烷、己烷、戊烷、丁烷、丙烷或其混合物。

[0236] 流体相在线共混工艺配置

[0237] 本文所公开的流体相在线 iPP-EP 共聚物共混工艺可以具有不同的具体工艺配置。例如, 并联反应器序列的数目及其在并联反应器库中的配置可以变化。典型地, 各反应器序列起到制备 iPP 或 EP 共聚物共混物组分的作用。并联反应器库中的给定序列可以构造成单个反应器或串联的 2 个或更多个反应器。但是从实际工业装置设计的角度看, 对于制备给定聚合物共混物组分的并联反应器库的给定序列, 应当有最小数目的反应器。一般地, 给定反应器序列中使用不超过 10 个串联反应器, 更特别地一般使用不超过 3 个串联反应器。并联反应器库中并联序列的数目可以为 2、3、4 或 5 或更多个。并联反应器库中反应器的数目可以为任意数, 但是出于经济考虑反应器的数目应该维持在所期望产物级构成和装置生产能力允许的尽可能少的程度。并联反应器序列 (也称作反应器库的支线) 的最佳数目可以根据本领域公知的标准化学工程优化方法确定。最典型地, 聚合 - 共混装置在反应器库中具有 2 或 3 个并联聚合反应器序列或支线, 以制备具有相应种类数的在线聚合物共混物组分的产物共混物。但是, 如果制备目标产物共混物需要, 可以使用 3 个以上并联反应器 / 支线。除了在线聚合物共混物组分以外, 最终的聚合物共混物往往包含不是在相同

聚合工艺中制得的添加剂和改性剂。因此,应该理解到最终产物共混物中组分的数目通常多于反应器序列的数目或在线聚合物共混物组分的数目。

[0238] 本文所公开的流体相在线 iPP-EP 共聚物共混工艺也可以任选包含在本文所公开工艺的反应器库以外制得的其他聚合物和聚合物添加剂。可以在将任选的其他聚合物和聚合物添加剂组分与在线制得的聚合物共混物组分共混之前首先将其转移到溶液态或熔融流体态。这些其他聚合物和聚合物添加剂组分在转移并计量到分离-共混容器或分离-共混容器上游或下游混合位置之前,可以储存在含液体、熔融或溶解的聚合物组分和聚合物添加剂的聚合物添加剂储存罐中。聚合物和聚合物添加剂组分可以通过一个或多个泵,或者如果下游压力较低则通过使用一个或多个减压阀,准确计量到共混容器或另一混合位置。任选的添加剂和改性剂可以混入本文所公开工艺的分离器-共混容器的上游或直接混入其中或混入分离器-共混容器下游的产物内。为简化单体循环序列中的单体处理并由此降低单体循环成本,往往有利的是将添加剂和改性剂添加到分离器-共混容器的下游。在这种实施方案中,添加剂和改性剂可以在本文所公开工艺的产物后续加工部分的硬件中或在设备的专用构件中,例如在脱挥发器挤出机 (devolatizer extruder) 中与在线制得的聚合物共混物混合。

[0239] 参照图 2,在本文所公开的流体相在线 iPP-EP 共聚物共混工艺的一个示例性实施方案中,将反应器库中的所有并联反应器序列的排出物引入单个分离器-共混容器(也称作高压分离器)中。该分离器-共混器将某些或大多数低分子量组分,例如单体、任选的溶剂和产物轻组分(富单体相)与富聚合物相分离,而且将本发明工艺不同反应器序列中制得的 iPP 和 EP 共聚物共混物组分共混,形成富聚合物共混物排出物。这种模式也称作单分离容器操作。并联库中反应器序列的数目可以为 2、3、4 和高达 n 个。不同反应器序列的排出物和由此各聚合物组分在分离容器的上游在各减压阀之后合并,而减压阀起到使反应器序列排出物的压力达到分离器-共混容器的常用压力的作用。催化剂破坏剂可以任选引入到分离器-共混容器之前或其中,以最小化在聚合反应器外的其他聚合。任选地,也可以使用设置在分离器-共混容器之前但在混合位置下游的一个或多个静态混合器,以强化反应器序列排出物之间的混合。任选地,可以在减压(图 2 中未示出)之前加热一些或所有反应器序列排出物,以将下游管线和分离-共混容器中的温度保持在期望值,即高于分离器-共混容器的富聚合物相的固相-流体相转变温度,但低于进入分离器-共混容器的合并排出物的浊点,以允许形成富聚合物的较稠流体相和富单体的较轻流体相。

[0240] 在反应器序列合并排出物流进入分离器-共混容器之后,循环单体(富单体相)从分离器-共混容器的顶部出现,富聚合物共混物从该容器的底部出现。富聚合物共混物接着可以输送到下游后续加工阶段,进行进一步的单体除去、干燥和/或制粒。如前面所述,改性剂和添加剂也可以在分离器-共混容器之前引入或引入其中,或在其下游引入。将这些改性剂和添加剂在下游引入通常简化了单体循环,因此有利。在该实施方案中,单个分离器-共混容器既充当分离器又充当共混器。该示例性实施方案的一个优点是使用单个分离器-共混容器,简化了工艺,因为它既起到分离又起到共混作用。该示例性实施方案的一个缺点在于,由于将所有反应器序列排出物流合并,所以从分离器-共混容器回收的单体流在循环到反应器并联库的各自反应器序列之前可能需要分离。总之,该实施方案在分离部分可以更简单并因此成本更低,但在本工艺的单体分离和循环回路部分可能更昂贵。

[0241] 图 3 示出了本文所公开的流体相在线 iPP-EP 共聚物共混工艺的可选的示例性实施方案,其中除了一个反应器排出物序列以外,各反应器序列具有专用分离容器,并且来自其他反应器的所有富聚合物相在也充当共混容器的高压分离器中合并(也称作多分离容器操作)。在该实施方案中,对于除了一个反应器序列以外的所有反应器序列(图 3 中除了序列 n 以外的所有序列),单流高压分离器充当分离器,将反应器排出物流的富聚合物相与富单体相分离。为了保持低分子量组分的含量较高并由此保持富聚合物相的粘度较低,各反应器序列专用的单流高压分离器往往在比既充当分离器又充当共混器的所述一个下游高压分离器(分离器-共混器)稍高的压力下运行。因此,这些分离器与所述分离器-共混器之间任选存在压力下降。对于其他富聚合物相在此合并并且来自一个反应器序列(图 3 中反应器序列 n)的反应器序列排出物引入于此的所述一个高压分离器(分离器-共混器),所述分离器起到 iPP-EP 共聚物共混和产物-进料分离的作用。催化剂破坏剂可以任选在各分离容器之前引入或引入其内,包括分离器-共混器,以使聚合反应器以外的进一步聚合最少。任选地,可以使用设置在分离器-共混容器之前但在混合位置下游的一个或多个静态混合器,以强化反应器序列的富聚合物相与分离器-共混器相关的反应器序列的反应器序列排出物之间的混合。任选地,可以在第一减压(在图 3 中未示出)之前加热一些或所有反应器序列排出物,以将下游管线和分离器(包括分离-共混容器)中的温度维持在期望值,即高于富聚合物相的固相-流体相转变温度,但低于进入所述分离器(包括分离-共混容器)的料流的浊点,从而允许形成富聚合物或富聚合物更稠流体相和富单体更轻流体相。本实施方案的工艺可以有利地用于制备包含不同均聚物和共聚物作为共混物组分的聚合物共混物。在该实施方案中,均聚序列具有其自己的分离器,而共聚序列(或使用多于一个共聚序列情况下是其中一个共聚序列)充当共混器。在各反应器序列专用分离器中回收的单体可以循环到相应反应器序列,而不需要如前述单个分离-共混容器操作相关的与其他单体分离的复杂工艺。因此,该实施方案的一个优点是单体循环得到简化并因此实现单体循环回路中更低的成本。尽管多个分离容器操作增加了分离器部分的成本,但它增加了单体循环回路的灵活性。总之,该实施方案可能在分离器部分更复杂且成本更高,但可以在单体循环回路中更简单。

[0242] 由于图 2 和 3 的实施方案都起到聚合物共混和富聚合物相与富单体相分离的相同作用,所以对它们的选择由制备给定产物构成的给定装置的经济性决定,并且可以根据本领域已知的标准工程优化技术确定。

[0243] 图 4 示出了本文所公开的流体相在线 iPP-EP 共聚物共混工艺的另一可选的示例性实施方案,其中设置专用缓冲罐,对于每个反应器序列没有发生相分离,并且反应器序列排出物在单个分离器-共混容器中合并(也称作带缓冲罐的单分离容器操作)。反应器库的 n 个并联聚合反应器序列中每一个都设置有其自己的缓冲罐,使得能够精确调节共混物组分的混合比。减压阀可以设置在每个缓冲罐的进口侧和出口侧,以控制在线聚合物共混物组分的流动。任选地,可以加热反应器排出物以维持下游分离器-共混器中如上所述的期望温度。催化剂破坏剂可以任选在各缓冲罐之前引入或引入各缓冲罐内,以使聚合反应器以外的进一步聚合最少。任选地,可以使用设置在混合位置之后但在用于共混的分离容器之前的一个或多个静态混合器,以强化从缓冲罐进料的反应器排出物之间的混合。对比图 2 的单分离容器操作,该可选的示例性实施方案允许更精确地控制共混比和质量,但没

有图 3 所绘配置提供的专用单体回收的好处。如前讨论的,本实施方案可以改进对产物共混比以及由此对产物质量的控制,但其缓冲能力可能受限。

[0244] 图 5 示出了应用缓冲能力的可选的设计。图 5 是图 3 所绘多分离容器操作的变化形式,并且是图 4 所示仅缓冲罐操作的有利形式,提供了本文所公开的流体相在线 iPP-EP 共聚物共混工艺的另一种可选的示例性实施方案。在该示例性实施方案中,各反应器序列专用的单流高压分离器也充当缓冲罐。参照图 5,对于除 n 以外的所有反应器序列,反应器序列排出物进料到双作用分离器-缓冲器,将富聚合物相与上层富单体相分离并在富聚合物相输送到下游共混分离器之前将其储存。各反应器序列专用的这些单流分离器通过允许更稠富聚合物相的水平在上限与下限之间移动而提供缓冲作用。这种缓冲能力允许校正各在线共混物组分生成速率的潜在波动,因此提供了更精确控制聚合物共混比的途径。对于反应器序列 n,高压分离器(分离器-共混器)对反应器 n 的反应器排出物起到分离富聚合物相和富单体相的作用,并且还起到将来自所有反应器(图 5 中 1、2 直至 n)的富聚合物相共混的作用。从共混控制角度看,在线组分 n 没有经过缓冲,因此所有其他共混物组分流到分离器-共混容器,并且最终它们的生成速率受反应器序列 n 中的生成速率控制,以保持期望的共混比。催化剂破坏剂可以任选在各分离容器之前引入或引入各分离容器内,以使分离器以外的进一步聚合最少。任选地,可以使用设置在用于共混的分离容器之前的一个或多个静态混合器,以强化反应器的富聚合物相和与共混分离器相关的反应器的反应器排出物之间的混合。对于热和压力管理,可以采用如针对前面实施方案所述的相同考虑、配置和控制。如在所有工艺配置中的,任选的改性剂和添加剂可以在分离器-混合容器之前或其下游引入或引入其中。

[0245] 图 6 示出了本文所公开的流体相在线 iPP-EP 共聚物共混工艺的另一示例性实施方案,其中并联聚合序列中的一个(图 6 中的序列 1)产生固体粒料形式的聚合物共混组分(iPP 或 EP 共聚物),即在浆料聚合区域运行。因此为了在在线共混之前使聚合物呈溶解态,将该反应器排出物送入加热搅拌的容器。为使整个反应器排出物保持在稠密流体相,通过浆料泵增加反应器排出物的压力。浆料聚合通常在比超临界聚合和溶液聚合低的温度下运行,因此可以提供更高分子量和熔融峰温的产物,这在某些聚合物共混物应用中可以带来好处。但是,溶解聚合物粒料增加了成本,并且存在容易结垢和带来其他操作问题的趋势。本文所公开的在线共混工艺的其他方面,例如催化剂破坏、添加剂共混、热和压力管理也适用前述实施方案中所述的。

[0246] 图 7 示出了本文所公开的流体相在线 iPP-EP 共聚物共混工艺的另一示例性实施方案,其中一个或多个任选聚合物和/或多个聚合物添加剂储存罐可以加入该工艺中,用于储存并计量送入共混容器的其他流体聚合物和聚合物添加剂。任选的泵可以用来将聚合物或聚合物添加剂输送到用于共混的分离容器。注意图 7 示出了其中一个或多个任选的聚合物和/或聚合物添加剂储存罐加到图 4 的具有缓冲罐配置的单分离-共混容器操作中的特定实施方案。但是,所述一个或多个任选的聚合物和/或一个或多个聚合物添加剂储存罐可以加到图 2、图 3 和图 5 所示的工艺中,而并不偏离本文所公开的流体相在线共混工艺的精神。类似地,任选的离线生成的聚合物、改性剂和添加剂可以引入聚合物后续加工部分的任意部分,或在本文所公开工艺的产物后续加工部分之前的专用部分中。本文所公开的在线共混工艺的其他方面,例如催化剂破坏、添加剂共混、热和压力管理也适用前述实施方

案中所述的。

[0247] 如化学工程领域技术人员将认识到的,流体相在线共混工艺设计就反应器配置、分离器配置、阀设置、热管理等而言的工艺示意性细节可以不同地设定而不偏离本文所公开的流体相在线共混工艺的精神。在本文所公开方法的不同实施方案中进行选择将由产物性能要求和工艺经济性来决定,而这些可以根据标准工程技术容易地确定。但是,本文所公开的在线共混方法相对于现有技术的有利之处在于,因节约了投资和操作成本而降低了共混成本,并且使得能够进行较好控制且成本节约的分子级共混以得到增强的聚合物共混物性能。

[0248] 本文所公开的方法提供了均相超临界烯烃聚合的有效循环路径,一个实施例是本体均相超临界丙烯聚合(SCPP)。如下文将更详细讨论的,单体和聚合物的高效分离通过有利地利用相关(聚合物/烯烃单体)或(共聚物/烯烃单体共混物),例如(聚丙烯/丙烯单体)、(乙烯-丙烯共聚物/乙烯-丙烯单体共混物)等混合物的浊点压力与温度关系来实现。

[0249] 为举例说明,图8-22示出了具有不同分子量和结晶度的三种不同聚丙烯样品溶解在丙烯中(18wt%)的浊点曲线。(Achieve 1635 PP是可从ExxonMobil Chemical Company, Houston, Texas得到的熔体流速MFR(I₁₀/I₂-ASTM 1238, 230 °C, 2.16kg)为32g/10min的可商购茂金属催化的全同立构聚丙烯。SCORENEPP 4062是可从ExxonMobil Chemical Company, Houston, Texas得到的MFR为3.7g/10min的可商购全同立构聚丙烯。PP 45379是在浆料聚合工艺中使用负载型茂金属制得的MFR为300dg/min的全同立构聚丙烯。

[0250] 单体循环到并联反应器序列:

[0251] 如全部内容通过引用并入本文的2007年3月6日提交的美国专利申请No. 60/905,247所公开的,本公开的一些形式也提供了来自并联反应器序列的未转化单体的简化的循环工艺。特别地,所述简化的单体循环工艺适用于与所述流体相在线聚合物共混工艺一起使用,其中加入到所述在线共混工艺的第一组(G1)的一个或多个反应器序列的各单体组分也存在于所述在线共混工艺的第二组(G2)的一个或多个序列的进料中,使得当所述第一组(G1)序列的单体池与第二组(G2)序列的单体池合并时,所述合并的单体池和第二组(G2)序列的单体池相同。换言之,当所述第一组(G1)反应器序列的排出物(或来自排出物的减压的排出物流)与所述第二组(G2)反应器序列的排出物合并时,合并的排出物流基本上仅包含存在于所述第二组(G2)反应器序列进料中的单体。再换言之,当将G1和G2的排出物流合并时,所述第一组(G1)反应器序列的排出物(或来自排出物的减压的排出物流)基本上未向所述第二组(G2)反应器序列的循环的排出物中引入新的单体组分。在数学形式上,这些条件可以描述为:

[0252] $N(G1+G2) = N(G2)$ 和 $N(G1) \leq N(G2)$

[0253] 其中 $N(G1+G2)$ 是在线流体相聚合物共混工艺的第一组和第二组反应器序列的合并的单体池中单体的数量; $N(G1)$ 和 $N(G2)$ 分别是在线流体相聚合物共混工艺的第一组(G1)和第二组(G2)反应器序列的单体池中单体的数量。存在于G1的各反应器序列中的单体池可以相同或不同。然而,虽然单体浓度或单体比率可以不同(但也可以相同),但是存在于(G2)的各反应器序列中的单体池总是相同。第一组和第二组(G1和G2)的反应器序

列中的反应器序列的数量可以是一个或大于一个。实际上,属于在线流体相聚合物共混工艺的第一组 (G1) 反应器序列的反应器序列的数量可以是 1 个、2 个、3 个、4 个、5 个或更多个。类似地,属于在线流体相聚合物共混工艺的第二组 (G2) 反应器序列的反应器序列的数量可以是 1 个、2 个、3 个、4 个、5 个或更多个。应该理解,针对本文所公开的在线流体相聚合物共混工艺的全部反应器序列, G1 的一个或多个反应器序列相对于 G2 的一个或多个反应器序列并联配置。G1 和 G2 反应器序列彼此间也流体连接。当在本文所公开的在线流体相聚合物共混工艺中满足单体池的上述条件时,美国专利申请 No. 60/905, 247 中公开的简化的单体循环工艺适用于本公开。在简化的循环工艺的全部实施方案中,在与 G2 的任何排出物混合之前从 G1 的产物流回收的单体循环流被循环到 G1,同时从 G1 和 G2 的混合含聚物流回收的单体循环流循环到 G2。由于源自 G1 和 G2 的含单体的混合流循环到 G2,因此所述简化的单体循环工艺也确保源自包含合并的 G1 和 G2 产物的流和送至 G2 的循环流中的单体组分循环速率不高于 G2 的组合进料中所希望的单体组分流速。

[0254] 上述和在美国专利申请 No. 60/905, 247 中记载的简化的循环工艺对于本文所公开的生产 iPP 和 EP 共聚物共混物的在线共混工艺特别有利,因为丙烯单体存在于两个或更多个并联反应器序列的每一个中。例如,如果一个并联反应器序列聚合全同立构聚丙烯,第二个并联反应器序列聚合乙烯-丙烯共聚物,来自第一个反应器序列的未反应的丙烯单体可以与来自第二个并联反应器序列的未反应的丙烯和乙烯单体合并,并使用本文所公开的简化的单体循环工艺循环回到第二个并联反应器序列。

[0255] 全同立构 PP 和 EP 共聚物催化剂体系综述

[0256] 本文所公开的共混 iPP 和 EP 共聚物共混物组分的在线工艺可以在该工艺的聚合反应器部分的任何反应器中使用任何数目的催化剂体系(也称作催化剂)。本文所公开的共混聚合物的在线工艺也可以在本发明反应器库的各个不同反应器中使用相同或不同的催化剂或催化剂混合物。应该理解到使用不同的催化剂体系是指催化剂体系的任何部分可以变化并且允许采用任何组合。例如,本发明方法可以在某些序列中使用未负载的催化剂体系,而在其他序列中使用负载型的催化剂体系。在其他实施方案中,某些反应器序列中的催化剂体系可以包含铝氧烷(aluminoxane)(例如 MAO)活化剂,而在某些其他序列中包含非配位阴离子活化剂。在另一个实施方案中,某些反应器序列中的催化剂体系可以包含齐格勒-纳塔活化剂,而在本发明方法的其他反应器序列中的催化剂体系可以包含通过铝氧烷或非配位阴离子活化剂或其任意组合活化的具有茂金属或非茂金属金属中心、杂芳基配体的催化剂化合物(其中所述金属选自元素周期表的第 4、5、6 族、镧系或锕系)。尽管本发明方法中所用不同催化剂体系的数目可以是任意数,但出于经济原因有利地在任何给定反应器中使用不超过 5 种不同催化剂,更特别地不超过 3 种不同催化剂。出于经济原因有利地在本聚合工艺的反应器库中使用不超过 10 种催化剂,或使用不超过 6 种催化剂。反应器中所用的一种或多种催化剂可以均匀溶解在流体反应介质中或可以在反应器中形成非均匀固相。在一个特定实施方案中,催化剂均匀溶解在流体反应介质中。当催化剂作为聚合反应器中的固相存在时,它可以是负载型或未负载的。

[0257] 本文所公开的方法可以使用同时存在于聚合反应器部分的一个或多个独立反应器中的均相和非均相催化剂体系的任意组合,即本发明的聚合部分的任何反应器可以同时包含一种或多种均相催化剂体系和一种或多种非均相催化剂体系。本文所公开的方法也可

以使用在聚合反应器部分中所用的均相和非均相催化剂体系的任意组合。这些组合包括某些或所有反应器使用单一催化剂的情况和某些或所有反应器使用多于一种催化剂的情况。本文所公开方法中所用的一种或多种催化剂可以负载在颗粒上,而颗粒可以分散在流体聚合介质中或可以包含在静止催化剂床中。当负载型催化剂颗粒分散在流体反应介质中时,它们在聚合反应器部分下游的分离步骤从流体反应器排出物中结晶之前可以留在聚合物产物中或可以与产物分离。如果回收催化剂颗粒,则它们可以丢弃或可以经再生或不经再生地循环。

[0258] 催化剂也可以负载在结构化载体如包括直通道或弯曲通道、反应器壁和内部管道的整块料上。当催化剂被负载时,操作可以对分散颗粒进行。当催化剂负载在分散颗粒上时,操作可以在不回收催化剂下进行,即催化剂留在聚合物产物中。在另一个实施方案中,非负载型催化剂可以溶解在流体反应介质中。

[0259] 催化剂体系可以通过任何数量的方法引入反应器中。例如,催化剂可以与含单体的进料一起或单独引入。此外,催化剂可以通过一个或多个端口引入反应器。如果多个端口用于引入催化剂,则这些端口可以位于沿反应器长度方向的基本相同或不同位置。如果多个端口用于引入催化剂,则通过各端口的催化剂进料的组成和量可以相同或不同。调节通过不同端口的催化剂的量和类型使得能够调控聚合物性质,如分子量分布、组成、组成分布和结晶度。

[0260] 图 24 是转化频率作为均相超临界丙烯聚合中的催化剂浓度的函数的曲线,该工艺在 120-130°C 和 10 或 20kpsi 总压下使用 MAO 活化的 (μ -二甲基甲硅烷基)双(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆(Q-Zr-MAO)。该图表明转化频率与催化剂浓度无关,这意味着催化剂在用 MAO 活化的 (μ -二甲基甲硅烷基)双(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆(Q-Zr-MAO)的均相超临界丙烯聚合中是动力学一级反应。换言之,单体转化速率与包含 (μ -二甲基甲硅烷基)双(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆催化剂前体化合物和 MAO 活化剂(按 400 : 1 的 Al/Zr 比使用后者)的催化剂体系的茂金属组分的浓度(表示为 Zr 浓度)成比例。

[0261] 催化剂化合物和混合物:

[0262] 本文所述的方法可以使用能够使本文所公开单体聚合的任何聚合催化剂,只要该催化剂在本文所公开的聚合条件下具有足够活性。因而,第 3-10 族过渡金属可以形成合适的聚合催化剂。合适的烯烃聚合催化剂能够与烯基不饱和基配位或以其他方式结合。示例性但非限制性的烯烃聚合催化剂包括齐格勒-纳塔催化剂化合物、茂金属催化剂化合物、后过渡金属催化剂化合物和其他非茂金属催化剂化合物。

[0263] 针对活性催化剂,本文也称作催化剂体系,和催化剂前体化合物,应该进行区分。催化剂体系是包含一种或多种催化剂前体化合物、一种或多种催化剂活化剂以及任选一种或多种载体的活性催化剂。催化剂活性往往基于催化剂前体化合物的浓度来表达,但这并不暗示活性催化剂仅仅是前体化合物。应该理解到催化剂前体没有接触适当量的活化剂或没有经其处理是没有活性的。类似地,催化剂活化剂没有与适当量前体化合物组合也是没有活性的。如从下面描述中将变得清楚的,某些活化剂非常高效并可以按化学计量使用,而某些其他活化剂要过量,有时要远远过量使用,以实现基于催化剂前体化合物浓度表达的高催化活性。由于这些活化剂中的某些,如甲基铝氧烷(MAO)增大了基于催化剂前体化合

物浓度表达的催化活性,因此在聚合技术文献中它们有时称作“助催化剂”。

[0264] 如本文所公开的,齐格勒-纳塔催化剂是在 *PROPYLENE HANDBOOK*, E. P. Moore, Jr., Ed., Hanser, New York, 1996 中称作第一、第二、第三、第四和第五代催化剂的那些。在该同一文献中茂金属催化剂描述为第六代催化剂。一种示例性非茂金属催化剂化合物包括具有非茂金属金属中心、杂芳基配体的催化剂化合物(其中所述金属选自元素周期表的第 4、5、6 族、镧系或铜系)。

[0265] 正如茂金属催化剂的情况,这些具有非茂金属金属中心、杂芳基配体的催化剂化合物通常通过混合催化剂前体化合物与一种或多种活化剂新鲜制得。具有非茂金属金属中心、杂芳基配体的催化剂化合物在 PCT 专利公开 No. WO 02/38628, WO 03/040095(第 21-51 页)、WO03/040201(第 31-65 页)、WO 03/040233(第 23-52 页)、WO 03/040442(第 21-54 页)、WO 2006/38628 和美国专利申请 No. 11/714, 546 中有详细描述,各篇文献通过引用并入本文。

[0266] 特别适用的茂金属催化剂和非茂金属催化剂化合物是美国序列号 No. 10/667585 的第 [0081] ~ [0111] 段和美国序列号 No. 11/177004 的第 [0173] ~ [0293] 段中所公开的那些,这些段通过引用并入本文。

[0267] 生产 iPP 和 EP 共混物组分的适合催化剂的示例性族在本领域中称作桥连的双茛基茂金属。如许多论文中记载的(参见例如, W. Spaleck 等人, *Organometallics*, 13(1994)954, W. Spaleck 等人, “New Isotactic Polypropylenes via Metallocene Catalysts”, *Ziegler Catalysts*, Fink/Mulhaupt/Brintzinger, Eds., Springer, Berlin, 1995, 和 L. Resconi 等人, *J. Am. Chem. Soc.* 120(1998)2308)。该茂金属催化剂族取决于在双茛基骨架上的取代可以为丙烯加入提供高和低的立构规整度。例如,未取代的母体(例如, Hf 形式,由 MAO 或硼酸盐非配位阴离子活化剂活化的二甲基(μ -二甲基甲硅烷基)双(茛基)钆)可以提供低立构规整度,从而降低结晶度,而一些取代的衍生物,特别是 2,4-取代的形式(例如, Zr 形式,二甲基(μ -二甲基甲硅烷基)双(2-甲基-4-萘基茛基)钆),提供高立构规整度。因此,后者特别适用于生产高结晶度 iPP 共混物组分。

[0268] 本文所公开的方法可以使用催化剂化合物的混合物来调节期望聚合物具有的性质。由多于一种催化剂前体化合物制备的混合催化剂体系可以用在在线共混工艺中,以改变或选择期望的物理或分子性质。例如,混合催化剂体系当与本发明方法一起使用或用于本发明聚合物时可以控制全同立构聚丙烯的分子量分布。在本文所公开方法的一个实施方案中,聚合反应可以用两种或更多种催化剂前体化合物同时或连续进行。特别地,两种不同催化剂前体化合物可以用相同或不同活化剂活化,并且同时或在不同时间引入聚合体系中。这些体系还可以任选地与混入的二烯烃一起使用,以利用混合催化剂体系促进长链支化和高含量的乙烯基封端聚合物。

[0269] 如本文公开的,两种或更多种上述催化剂前体化合物可以一起使用。

[0270] 用于催化剂化合物的活化剂和活化方法:

[0271] 本文所述的催化剂前体化合物与活化剂组合用作本文的活性催化剂。

[0272] 活化剂定义为增大金属配合物使不饱和单体如烯烃聚合的速率的试剂的任意组合。活化剂还可以影响分子量、支化度、共聚单体含量或聚合物的其他性质。

[0273] A. 铝氧烷和烷基铝活化剂:

[0274] 在一种形式中,一种或多种铝氧烷用作本文所公开的在线共混工艺的活化剂。烷基铝氧烷,本领域有时称作铝氧烷,一般是含 $-Al(R)-O-$ 亚单元的低聚化合物,其中 R 是烷基。铝氧烷的实施例包括甲基铝氧烷(MAO)、改性的甲基铝氧烷(MMAO)、乙基铝氧烷和异丁基铝氧烷。烷基铝氧烷和改性的烷基铝氧烷适合作为催化剂活化剂,特别在可除去配体是卤化物时。不同铝氧烷和改性铝氧烷的混合物也可以使用。对于进一步描述,参见美国专利 No. 4,665,208、4,952,540、5,041,584、5,091,352、5,206,199、5,204,419、4,874,734、4,924,018、4,908,463、4,968,827、5,329,032、5,248,801、5,235,081、5,157,137、5,103,031 和欧洲和 PCT 专利公开 No. EP 0 561 476 A1、EP 0 279 586 B1、EP 0 516 476 A、EP 0 594 218 A1 和 WO 94/10180,所有这些文献的全部内容通过引用并入本文。

[0275] 当活化剂是铝氧烷(改性或未改性的)时,一些实施方案选择相对催化剂化合物 5000 倍摩尔过量 Al/M(每个金属催化位)的最大量活化剂。最小的活化剂与催化剂化合物之比通常为 1 : 1 摩尔比。

[0276] B. 离子化活化剂:

[0277] 还考虑使用离子化或化学计量活化剂,中性或离子型的,例如三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼、三全氟苯基硼准金属前体或三全氟萘基硼准金属前体、多卤化杂硼烷阴离子(PCT 专利公开 No. WO 98/43983)、硼酸(美国专利 No. 5,942,459)或其组合作为本文的活化剂。本文还考虑单独使用中性或离子型活化剂或将其与铝氧烷或改性铝氧烷活化剂组合使用。

[0278] 中性化学计量活化剂的实施例包括三取代硼、铝、镓和铟或其混合物。所述三个取代基各自独立地选自烷基、烯基、卤素、取代的烷基,芳基、卤化芳基、烷氧基和卤化物。这三个基团独立地选自卤素、单环或多环(包括卤代的)芳基、烷基和烯基化合物及其混合物,特别有利的是具有 1-20 个碳原子的烯基、具有 1-20 个碳原子的烷基、具有 1-20 个碳原子的烷氧基和具有 3-20 个碳原子的芳基(包括取代芳基)。可选择地,这三个基团是具有 1-4 个碳原子的烷基、苯基、萘基或其混合物。可选择地,这三个基团是卤化的、优选氟化的芳基。可选择地,中性化学计量活化剂是三全氟苯基硼或三全氟萘基硼。

[0279] 离子型化学计量活化剂化合物可以包含活性质子或某些其他与该离子化化合物的其余离子相结合但不配位或仅是松散配位的阳离子。这种化合物和类似物在欧洲专利公开 No. EP-A-0 570 982、EP-A-0 520732、EP-A-0 495 375、EP-B1-0 500 944、EP-A-0 277 003 和 EP-A-0 277004, U. S. 专利 No. 5,153,157、5,198,401、5,066,741、5,206,197、5,241,025、5,384,299 和 5,502,124 和美国专利申请 No. 08/285,380(1994 年 8 月 3 日提交)中有描述,所有这些文献都通过引用完全并入本文。

[0280] C. 非离子化活化剂:

[0281] 活化剂通常是可以充当离子化或非离子化活化剂的强路易斯酸。前面作为离子化活化剂所述的活化剂也可以用作非离子化活化剂。

[0282] 缩甲醛中性配体(formal neutral ligand)的除去可以用对该缩甲醛中性配体表现出亲和性的路易斯酸来实现。这些路易斯酸通常是不饱和的或弱配位的。非离子化活化剂的实施例包括 $R^{10}(R^{11})_3$,其中 R^{10} 是第 13 族元素, R^{11} 是氢、烃基、取代烃基或官能基。通常, R^{11} 是芳烃或全氟化芳烃。非离子化活化剂还包括弱配位的过渡金属化合物,如低价烯烃配合物。

[0283] 非离子化活化剂的非限制性实施例包括 BMe_3 、 BEt_3 、 $\text{B}(\text{iBu})_3$ 、 BPh_3 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 、 AlMe_3 、 AlEt_3 、 $\text{Al}(\text{iBu})_3$ 、 AlPh_3 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 、铝氧烷、 CuCl 、 $\text{Ni}(1,5\text{-环辛二烯})_2$ 。

[0284] 其他中性路易斯酸是本领域已知的，并且适合用于移去缩甲醛中性配体。具体参见 E. Y. -X. Chen 和 T. J. Marks 的综述文章，“Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships”，*Chem. Rev.*，100, 1391-1434 (2000)。

[0285] 合适的非离子化活化剂包括 $\text{R}^{10}(\text{R}^{11})_3$ ，其中 R^{10} 是第 13 族元素， R^{11} 是氢、烃基、取代烃基或官能基。通常， R^{11} 是芳烃或全氟化芳烃。

[0286] 其他非离子化活化剂包括 $\text{B}(\text{R}^{12})_3$ ，其中 R^{12} 是芳烃或全氟化芳烃。可选择地，非离子化活化剂包括 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 和 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 。另一种非离子化活化剂是 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 。可选择地，活化剂包括基于全氟芳基硼烷和全氟芳基硼酸盐的离子化活化剂和非离子化活化剂，如 $\text{PhNMe}_2\text{H}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 和 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 。

[0287] 可以与本文公开的催化剂化合物一起使用的其他活化剂包括 PCT 专利公开 No. WO 03/064433A1 中描述的那些，该文献的全部内容通过引用并入本文。

[0288] 其他用在本文公开方法中的适用活化剂包括如美国专利 No. 6, 531, 552 和欧洲专利 No. 1 160 261 A1 中所述的已经用酸（如 H_2SO_4 ）处理并接着与烷基金属（例如三乙基铝）结合的粘土，这些文献通过引用并入本文。

[0289] 活化剂也可以是载体，包括具有至多 -8. 2pKa 酸位的离子交换层状硅酸盐，所述酸位的量相当于中和消耗至少 0. 05mmol/g 2,6-二甲基吡啶。非限制性实施例包括经化学处理的蒙脱石类硅酸盐、酸处理的蒙脱石类硅酸盐。离子交换层状硅酸盐的其他实施例包括如 Haruo Shiramizu 写的“Clay Minerals (Nendo Kobutsu Gaku)” (Asakura Shoten 在 1995 年出版) 中所述的具有 1:1 型结构或 2:1 型结构的层状硅酸盐。

[0290] 包括 1:1 层作为主要构成层的离子交换层状硅酸盐的实施例包括高岭土类硅酸盐，如地开石、珍珠陶土、高岭石、变水高岭土、埃洛石等，以及蛇纹石类硅酸盐，如纤蛇纹石、lizardite、antigorite 等。离子交换层状硅酸盐的其他非限制性实施例包括具有 2:2 层作为主要构成层的离子交换层状硅酸盐，其包括蒙脱石类硅酸盐，如蒙脱石、贝得石、绿脱石、皂石、锂蒙脱石、stephensite 等，蛭石类硅酸盐，如蛭石等，云母类硅酸盐，如云母、伊利石、绢云母、海绿石等，以及绿坡缕石、海泡石、坡缕石、膨润土、叶蜡石、滑石、绿泥石等。将粘土与酸、盐、碱、氧化剂、还原剂或含可插在离子交换层状硅酸盐的各层之间的化合物的处理剂接触。所述插入是指在成层材料的各层之间引入其他材料，待引入的材料称作客体化合物。这些处理中，酸处理或盐处理特别有利。经处理的粘土可以接着与活化剂化合物如 TEAL 和用于烯烃聚合的催化剂化合物接触。

[0291] 在另一形式中，聚合体系包含小于 5wt%，或小于 4wt%，或小于 3wt%，或小于 2wt%，或小于 1wt%，或小于 1000ppm，或小于 750ppm，或小于 500ppm，或小于 250ppm，或小于 100ppm，或小于 50ppm，或小于 10ppm 的极性物质。极性物质包括含氧化合物（除了铝氧烷）如醇、氧、酮、醛、酸、酯和醚。

[0292] 在另一形式中，聚合体系包含小于 5wt%，或小于 4wt%，或小于 3wt%，或小于 2wt%，或小于 1wt%，或小于 1000ppm，或小于 750ppm，或小于 500ppm，或小于 250ppm，或小于 100ppm，或小于 50ppm，或小于 10ppm 的三甲基铝和 / 或三乙基铝。

[0293] 在另一形式中,聚合体系包含甲基铝氧烷和小于 5wt%,或小于 4wt%,或小于 3wt%,或小于 2wt%,或小于 1wt%,或小于 1000ppm,或小于 750ppm,或小于 500ppm,或小于 250ppm,或小于 100ppm,或小于 50ppm,或小于 10ppm 的三甲基铝和 / 或三乙基铝。

[0294] 本文所公开的在线共混工艺可以使用细分散的负载型催化剂来制备含大于 1.0mole% 1-己烯的丙烯 /1-己烯共聚物。除了细分散的载体外,本文所公开的在线共混工艺可以使用热解二氧化硅载体,其中载体颗粒直径可以为 200 埃至 1500 埃,小到足以与反应介质形成胶体。

[0295] 催化剂载体:

[0296] 在另一形式中,本文所公开的流体相在线共混工艺的催化剂组合物可以包含负载材料或载体。例如,所述一种或多种催化剂组分和 / 或一种或多种活化剂可以沉积在一种或多种负载材料或载体上,与其接触,与其蒸发,与其粘结,或混入其内,吸附或吸收到其中或其上。

[0297] 负载材料可以是任何的常规负载材料。在一种形式中,负载材料可以是多孔负载材料,例如滑石、无机氧化物和无机氯化物。其他负载材料可以包括树脂质负载材料,如聚苯乙烯,官能化或交联有机载体,如聚苯乙烯二乙烯基苯聚烯烃或聚合化合物,沸石,粘土,或任何其他有机或无机负载材料等,或其混合物。

[0298] 适用的负载材料是包括第 2、3、4、5、13 或 14 族金属氧化物的无机氧化物。在一种形式中,负载材料包括可以是脱水或未脱水的二氧化硅、热解二氧化硅、氧化铝 (PCT 专利公开 No. WO 99/60033)、二氧化硅 - 氧化铝及其混合物。其他适用的负载材料包括氧化镁、氧化钛、二氧化锆、氯化镁 (美国专利 No. 5,965,477)、蒙脱石 (欧洲专利 No. EP-B10 511 665)、层状硅酸盐、沸石、滑石、粘土 (美国专利 No. 6,034,187) 等。此外,可以使用这些负载材料的组合,例如二氧化硅 - 铬、二氧化硅 - 氧化铝、二氧化硅 - 氧化钛等。其他负载材料可以包括欧洲专利 No. EP 0 767 184 B1 中描述的那些多孔丙烯酸类聚合物,该文献通过引用并入本文。其他负载材料包括 PCT WO 99/47598 中所述的纳米复合体,WO 99/48605 中所述的气凝胶,美国专利 No. 5,972,510 中所述的球晶和 WO 99/50311 中所述的聚合物珠,所有文献通过引用并入本文。

[0299] 负载材料,例如无机氧化物的表面积为约 10 ~ 约 700m²/g,孔容积为约 0 ~ 约 4.0cc/g,平均粒度为约 0.02 ~ 约 50 μm。可选择地,负载材料的表面积为约 50 ~ 约 500m²/g,孔容积为约 0 ~ 约 3.5cc/g,平均粒度为约 0.02 ~ 约 20 μm。在另一形式中,负载材料的表面积为约 100 ~ 约 400m²/g,孔容积为约 0 ~ 约 3.0cc/g,平均粒度为约 0.02 ~ 约 10 μm。

[0300] 无孔负载材料也可以用作本文所述工艺中的载体。例如,在一个实施方案中,可以使用美国专利 No. 6,590,055 中所述的无孔热解二氧化硅载体,其通过引用并入本文。

[0301] 尽管负载型催化剂可以用在所公开的用于制备 iPP-EP 共混物的在线共混工艺中,但非负载型催化剂更有利,这是因为其在均相聚合条件下处理性更好的原因。

[0302] 全同立构 PP & EP 共聚物聚合清除剂

[0303] 破坏杂质的化合物被聚合领域的技术人员称作清除剂。杂质可以通过降低催化剂的活性而损害催化剂。可以任选地将清除剂进料到本文所公开的在线共混工艺的反应器。催化活性可以用许多不同方式定义。例如,催化活性可以表达为转化频率,即单位时间内由制备活性催化剂体系所用的 1 摩尔催化剂前体转化为产物的单体摩尔数。对于在相同停留

时间下操作的给定反应器,催化活性也可以按催化剂生产率测量,而催化剂生产率常规表示为单位重量(包括或不包括活化剂重量)的催化剂前体制得的聚合物重量。

[0304] 用在本文所公开的工艺中的清除剂可以是来自催化剂活化剂的不同化合物。非限制性的示例性清除剂包括二乙基锌和烷基铝化合物,如三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝和三辛基铝。清除剂也可以与催化剂活化剂相同,并且一般比完全活化催化剂所需的过量使用。这些清除剂包括但不限于铝氧烷,如甲基铝氧烷。清除剂也可以与单体进料或任何其他进料流一起引入反应器。在一个特别实施方案中,清除剂与含单体的进料一起引入。清除剂可以均匀溶解在聚合反应介质中或可以构成单独的固相。在一个特别实施方案中,清除剂溶解在聚合介质中。

[0305] 全同立构 PP 和 EP 共聚物聚合反应器配置

[0306] 本文所公开的流体相在线 iPP 和 EP 共聚物共混方法的聚合工艺可以在两个或更多个制备用于下游共混的 iPP 和 EP 共聚物的反应器中进行。在一个实施方案,PP 均聚物和 EP 共聚物共混物通过以并联配置使用两个反应器序列制得。在另一形式中,PP 均聚物和 EP 共聚物共混物通过以并联配置使用 3、4、5 或 6 个反应器序列制得。

[0307] 如前所述,在线共混 iPP 和 EP 共聚物共混物组分在由至少两个并联反应器序列构成的反应器库中制得。并联反应器库的反应器序列可以包括可以串联配置装配的一个或多个反应器。并联库中并联反应器序列或分支的数量可以为任意数,但鉴于实践一般限于少于 10 个,或不超过 6 个并联反应器序列,或不超过 5 个或不超过 4 个并联反应器序列,或不超过 3 个并联反应器序列,或不超过 2 个并联反应器序列。构成并联配置的给定反应器序列或分支的串联级联反应器的数量可以为任意数,但鉴于实践一般限于不超过 10 个串联反应器,或不超过 6 个串联反应器,或不超过 3 个串联反应器,或不超过 2 个串联反应器。

[0308] 在一个实施方案中,合并并联配置装配的两个或更多个反应器序列的含聚合物排出物,得到包含各反应器的聚合物产物的聚合物共混物,而无需首先以固态形式回收各反应器的聚合物产物。构成并联配置的两个或更多个反应器序列一般包括单个反应器,或两个或更多个串联反应器。

[0309] 本文所公开的流体相在线 iPP 和 EP 共聚物共混方法用的聚合体系的反应器可以搅拌或未经搅拌。当反应器序列包括两个或更多个反应器时,反应器序列的这些单元并不必以相同方式构造,例如反应器序列的各单元可以搅拌、未经搅拌或其组合。各反应器的尺寸也可以相同或不同。对于整个反应器库中的反应器也是这样。最佳的反应器配置和尺寸可以根据化学工程领域的技术人员已知的标准工程技术来确定。

[0310] 任何类型的聚合反应器可以用在本文所公开的流体相在线共混方法中。最佳的反应器设计可以根据化学工程领域的技术人员已知的标准工程技术来确定。非限制性示例性反应器设计包括具有外回路或无外回路的搅拌罐、管式反应器和环管反应器。反应器可以绝热运行或可以冷却。冷却可以在反应器内或通过反应器夹套实现,或可以应用专用热交换回路。

[0311] 全同立构 PP 和 EP 共聚物聚合反应器

[0312] 本文所公开的流体相在线 iPP 和 EP 共聚物共混方法涉及将全同立构聚丙烯和 EP 共聚物聚合的工艺,包括将丙烯、乙烯和任选的一种或多种 C₄ 或更高级烯烃与合适的催化剂化合物和活化剂在并联反应器中在包含一个或两个流体相的流体反应介质中接触。用于

产生 iPP 或 EP 共聚物的至少一个并联反应器序列的聚合体系呈其超临界态。催化剂化合物和活化剂可以作为溶液或浆料分别输送到反应器、在即将到达反应器之前在线混合、或混合并作为经活化的溶液或浆料泵送到反应器。对于并联配置的给定反应器序列,聚合可以按单反应器操作进行,其中单体、共聚单体、催化剂 / 活化剂、清除剂和任选的溶剂连续加入到单个反应器中,或按串联反应器操作进行,其中以上组分加到串联连接的两个或更多个反应器中。催化剂组分可以加到串联的第一反应器中。催化剂组分也可以加到串联反应器序列的各个反应器中。新鲜催化剂进料如果加到串联序列的多于一个的反应器中,则每个反应器中的可以相同或不同,并且它们的进料速率可以相同或不同。

[0313] 本文所公开的流体相在线共混方法的聚合工艺还包括高压反应器,其中该反应器对聚合反应组分基本没有反应性并且能够耐受聚合反应过程中发生的高压和高温。耐受这些高压和高温可以允许反应器使流体反应介质保持在其超临界状态。合适的反应容器设计包括保持超临界或其他高压乙烯聚合反应所必须的那些。非限制性示例性反应器包括高压釜、泵啣循环回路或高压釜、管式和高压釜 / 管式反应器。

[0314] 本文所公开的流体相在线共混方法的聚合工艺可以在高压釜(也称作搅拌罐)和管式反应器中有效运行。高压釜反应器可以间歇或连续模式操作,尽管连续模式有利。管式反应器总是以连续模式操作。通常,高压釜反应器的长径比为 1 : 1 ~ 20 : 1,并且装配有设置用于最佳混合的高速(高达 2000RPM)多桨叶搅拌器和挡板。工业用高压釜的压力通常大于 5MPa,最高通常小于 260MPa。但是,工业用高压釜的最高压力随着机械和材料科学技术发展可以变得更高。

[0315] 当高压釜具有低的长径比(例如小于 4)时,进料流可以在沿反应器长度方向的一个位置注入。具有大直径的反应器可以在沿反应器长度方向的几乎相同或不同位置具有多个注入口。当它们位于反应器的相同长度处时,这些注入口径向分布以使进料组分与反应器内容物更快速相互混合。在搅拌罐反应器的情况下,催化剂和单体的分开引入可以有利地防止在反应器的搅拌区与混合位置之间的未搅拌进料区中可能形成热点。也可以在沿反应器长度的两个或更多个位置处注入并且还可能有利。在一个示例性实施方案中,在长径比为 4-20 的反应器中,该反应器可以包括沿反应器长度至多 6 个不同注入位置,并且在某些或各长度处具有多个端口。

[0316] 此外,在更大的高压釜中,一个或多个横向混合设备可以支持高速搅拌器。这些混合设备还可以将高压釜分成两个或更多个区。搅拌器上的混合叶桨可以随区不同,从而允许在单独的区中很大程度上独立地具有不同程度的活塞流和返混。两个或更多个具有一个或多个区的高压釜可以串联反应器级联形式连接来增加停留时间或调节制备聚合物共混组分的反应器序列中的聚合物结构。如前所述,串联反应器级联或配置由串联连接的两个或更多个反应器组成,其中至少一个上游反应器的排出物进料到级联下游的下一个反应器中。除了上游反应器的排出物之外,反应器序列的串联反应器级联中任何反应器的进料可以补充其他单体、催化剂或溶剂、新鲜或循环进料流的任意组合。因此,应该理解到从本文所公开工艺的反应器序列离开的 iPP 或 EP 共聚物共混组分本身可以是分子量增加的相同聚合物的共混物和 / 或组合物的分散体。

[0317] 管式反应器也可以用在本文所公开的流体相在线共混工艺中,更特别是能够在高达约 350MPa 下操作的管式反应器。管式反应器配有外冷却设备和沿(管式)反应区的一个

或多个注入点。如在高压釜中一样,这些注入点充当单体(例如丙烯)、一种或多种共聚单体、催化剂或这些的混合物的进入点。在管式反应器中,外冷却设备往往允许相对于高压釜增大单体转化率,而低的表面积与体积比阻止了任何明显的热移除。管式反应器具有可以将压力冲击波沿管送回的特殊出口阀。冲击波有助于驱除在操作过程中已经形成在反应器壁上的任何聚合物残余物。可选择地,管式反应器可以制成具有光滑未抛光的内表面来解决壁沉积。管式反应器一般可以在高达 360MPa 的压力下操作,长度可以为 100-2000 米或 100-4000 米,内直径可以小于 12.5cm。通常,管式反应器的长径比为 10 : 1-50,000 : 1,并包括沿其长度至多 10 个不同注入位置。

[0318] 与具有管式反应器的高压釜配对的反应器序列也在本文所公开的流体相在线共混方法的范围内。在这种反应器系统中,高压釜通常在管式反应器之前,或者构成并联反应器配置的单独序列的这两种反应器之前。这种反应器系统可以在高压釜的若干位置,更特别沿着管长具有附加催化剂和 / 或进料组分的注入点。在高压釜和管式反应器中,注入时通常将进料冷却到室温附近或以下,以提供最大冷却并因此在最高操作温度极限内产生最多聚合物。在高压釜操作中,预热器可以在启动时运行,但如果第一混合区具有某些返混特性则在反应达到稳态之后不再运行。在管式反应器中,双层夹套管的第一段可以被加热(特别在启动时)而不是冷却并且可以连续运行。设计良好的管式反应器的特征在于活塞流,其中活塞流指具有最小径向流速差的流动模式。在多区高压釜和管式反应器中,催化剂可以不仅在进口注入,而且任选在沿反应器的一个或多个位置注入。在进口和其他注入位置注入的催化剂进料就含量、密度和浓度而言可以相同或不同。选择催化剂进料可以调节给定反应器或反应器序列内的聚合物设计并 / 或保持沿反应器长度的期望生产性。

[0319] 在反应器出口阀处,压力下降,从而聚合物与未反应的单体、共聚单体、惰性溶剂和惰性物质如乙烷、丙烷、己烷和甲苯开始分离。更特别地,在反应器出口阀处,压力下降到允许富聚合物相与贫聚合物相在下游分离容器中进行临界相分离的水平以下。通常,条件保持在高于聚合物产物的结晶温度。高压釜或管式反应器排出物可以在进入下游高压分离器(HPS 或也称作分离器、分离器容器、分离容器、分离器 / 共混容器或分离 / 共混容器)时释放压力。

[0320] 如随后将详细描述,分离容器中的温度保持高于固相-流体相分离温度,但压力可以低于临界点。该压力仅要高到足以使单体在接触标准冷却水时可以冷凝。液体循环流可以接着循环到具有液体泵送系统的反应器,而不是聚乙烯装置所需的超级压缩器。分离器中的相对低压使液态聚合物相中的单体浓度降低,这导致低聚合速率。聚合速率可以低到足以在不加入催化剂毒物或“破坏剂”下操作系统。如果需要催化剂破坏剂(例如以防止高压循环中的反应),则必须例如通过使用固定床吸附剂或通过用烷基铝净化来除去来自循环富聚合物单体流的任何可能的催化剂毒物。

[0321] 在可选的实施方案中,HPS 可以在单体或单体共混物的临界压力以上但在稠密流体-流体两相区域内运行;如果要用改造的高压聚乙烯(HPPE)装置制备聚合物,这会有利的。在循环的 HPS 顶部流出物返回到次级压缩机的吸入口之前将其冷却并脱蜡,这在 HPPE 装置操作中是典型的。来自该中间或高压容器的聚合物接着通过另一减压步骤进入低压分离器。该容器的温度保持高于聚合物的熔点,以使来自该容器的聚合物可以作为液体直接进料到挤出机或静态混合器。该容器中的压力通过使用压缩机来保持较低以将未反应

的单体等回收到以上提及的泵送系统和冷凝器。

[0322] 除了高压釜反应器、管式反应器或这些反应器的组合,可以在本文所公开的流体相在线共混工艺中使用环管式反应器。在这种反应器中,在沿着环管的不同位置单体连续进入,聚合物连续离开,而在线泵连续地循环着内容物(反应液体)。进料/产物输出比率控制总平均停留时间。冷却夹套移去来自环管的反应热。通常,进料进口温度接近或低于室温,从而为在高于聚合物产物的结晶温度操作的反应器中的放热反应提供冷却。环管反应器可以具有 41-61cm 的直径和 100-200 米的长度,并且可以在 25-30MPa 下操作。此外,在线泵可以将聚合体系连续循环通过环管反应器。

[0323] 本文所公开的流体相在线 iPP 和 EP 共聚物组分共混方法的聚合工艺在反应器中的停留时间可以短到 0.5 秒且长到若干小时,或者 1 秒-120 分钟,或者 1 秒-60 分钟,或者 5 秒-30 分钟,或者 30 秒-30 分钟,或者 1 分钟-60 分钟,或者 1 分钟-30 分钟。更特别地,停留时间可以选自 10、或 30、或 45、或 50 秒,或 1、或 5、或 10、或 15、或 20、或 25、或 30、或 60、或 120 分钟。最大停留时间可以选自 1、或 5、或 10、或 15、或 30、或 45、或 60、或 120 分钟。

[0324] 单体至聚合物转化率(也称作转化率)通过在反应时间内收集的聚合物总量除以加入反应的单体量来计算。较低的转化率对于限制粘度可能有利,但增加单体循环成本。因此最佳的总单体转化率取决于反应器设计、产物构成、工艺结构等,并且可以通过标准工程技术决定。本文所公开的流体相在线共混工艺的任一独立反应器的单程总单体转化率可以为至多 90%,或低于 80%,或低于 60%,或 3-80%,或 5-80%,或 10-80%,或 15-80%,或 20-80%,或 25-60%,或 3-60%,或 5-60%,或 10-60%,或 15-60%,或 20-60%,或 10-50%,或 5-40%,或 10-40%,或 40-50%,或 15-40%,或 20-40%,或 30-40%,或大于 5%,或大于 10%。在一个实施方案中,当生产全同立构聚丙烯并且期望聚丙烯的长链支化(LCB)(基于 GPC-3D 并利用全同立构聚丙烯标准 $g' \leq 0.97$) 时,单程转化率可以高于 30%,或者单程转化率可以高于 40%。在另一个实施方案中,当期望基本不含 LCB 的全同立构聚丙烯($0.97 < g' < 1.05$) 时,单程转化率可以不高于 30%,或者单程转化率可以不高于 25%。为限制单体分离和循环的成本,单程转化率可以高于 3%,或高于 5%,或高于 10%。应该理解到以上示例性转化率值表示总单体转化率,即通过所有单体的合并转化率除以总单体进料速率得到的转化率。当使用单体混合物时,更具反应性的单体组分的转化率总是高于反应性低的单体。因此,更具反应性的单体组分的转化率可以显著高于以上给出的总转化率值,并且可以基本完全,接近 100%。

[0325] 产物分离和下游处理

[0326] 将本文所公开工艺的 iPP 和 EP 共聚物反应器排出物减压至显著低于浊点压力的压力。这使得可以分离用于进一步纯化的富聚合物相和用于任选的分离和循环压缩回反应器的富单体相。在减压之前可以任选加热反应器排出物以避免固态聚合物相分离,这种分离会造成分离器和相关减压管线结垢。本文所公开工艺的富聚合物相和富单体相的分离在称作高压分离器(也称作 HPS、分离器、分离器容器或分离容器)的容器中进行。位于并联反应器库的所有反应器序列的含聚合物产物流的混合位置之后的高压分离器也称作分离器-共混器、分离器-共混器容器或分离-共混容器,这是因为认识到它具有将所述含聚合物产物流共混同时还分离富聚合物相和富单体相的双重作用,所述富聚合物相包含本文所

公开的在线共混工艺的聚合物共混物。

[0327] 在某些实施方案中,在将富聚物流送到下游分离器-共混器之前,使用单流高压分离器来部分回收来自单个反应器序列的排出物的单体和任选的溶剂。在这种实施方案中,分离器-共混器将一个或多个富聚物流与一个或多个未减压的反应器序列排出物共混,以得到富单体相和富聚合物相,而所述富聚合物相包含本文所公开的在线共混工艺的聚合物共混物。在另一个实施方案中,设置在分离器-共混器上游的单流高压分离器通过允许富聚合物相的流体水平在分离器-缓冲容器中变化而也充当缓冲容器(分离器-缓冲容器)。这种缓冲使得能够通过补偿本文所公开的在线共混工艺的各反应器序列的生成速率的瞬时波动来更精确地控制共混比。

[0328] 接着可以将分离器-共混器的富聚合物相转移到正好在高于大气压下运行的一个或多个低压分离器(LPS,也称作低压分离容器)中,以简单闪蒸轻组分、反应物及其低聚物,得到含低挥发性组分的聚合物熔体,进入后续加工挤出机或任选的静态混合器。所述一个或多个低压分离器与所述一个或多个高压分离器的区别在于前者一般在相对于高压分离器更低的压力下运行。所述一个或多个低压分离器还处在所述一个或多个高压分离器(包括分离器-共混器)的下游。此外,所述一个或多个低压分离器可以起到分离轻组分和重组分(包括本文所公开的在线共混工艺的聚合物共混物)的作用,而所述一个或多个高压分离器可以起到在低压分离器上游分离轻组分和重组分的作用(即分离富单体相和富聚合物相),并可以起到将来自两个或更多个并联反应器序列的富聚合物相共混的作用或可以充当缓冲器。如前所述,高压分离器在本文也可以称作HPS、分离器、分离器容器、分离容器、分离器-共混器容器或分离-共混容器或分离器-共混器。针对低压分离器和高压分离器使用的术语“压力”并非指这些分离器运行时的绝对压力水平,而仅意在给出这些分离器运行时的相对压力差。一般地,在本文所公开的在线共混工艺下游的分离器在相对于上游分离器更低的压力下运行。

[0329] 在本文所公开的流体相在线 iPP 和 EP 共聚物共混物组分共混工艺的一个实施方案中,聚合在本文上述类型的两个或更多个反应器中于搅拌且高于聚合体系的浊点下进行。接着,聚合物-单体混合物转移到高压分离-共混容器中,在此允许压力下降至低于浊点。这有利地导致较稠富聚合物相与较轻富单体相分离。如本领域技术人员可以认识到的,可能任选有必要升高高压分离容器之前或其中的温度,以防止随着聚合物变得更浓而形成聚合物固相。接着分离富单体相并将其循环到反应器中,而将富聚合物相送到联接的脱挥发器-例如LIST干燥器(DTB)或脱挥发挤出机。

[0330] 循环通过分离器进行,其中压力取决于反应器内现有的压力-温度关系。例如,超临界丙烯聚合可以在搅拌下在反应器的单相区于 40~200MPa 和 95~180°C 下进行(见图 18)。产物混合物可以释放到分离容器中,在此压力下降到 25MPa 或更低的水平,在这种情况下该混合物低于其浊点,而单体仍没有闪蒸掉(再参见图 18)。在这些情况下,从 Radosz 等人, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 5520-5525 和 Loos 等人, *Fluid Phase Equil.* 158-160, 1999, 835-846 中可预料富单体相包含小于约 0.1wt% 的低分子量聚合物并且具有约 0.3~0.6g/mL 的密度(参见图 19)。富聚合物相预计具有约 0.5~0.8g/mL 的密度。

[0331] 假定压力足够快速下降,例如大于或等于约 6MPa/s,则这些相快速分离,从而使得富单体相作为液体循环,而没有富单体相返回到气相的问题。如本领域技术人员可以认识

到的,这消除了对强能量压缩和冷凝步骤的需要。

[0332] 将富聚合物相直接送到联接的脱挥发器中。合适的脱挥发器可以例如从 Charlotte, North Carolina 的 LIST USA Inc. 获得。脱挥发过程是从最终聚合物中分离剩余挥发性物质的分离工艺,这消除了对蒸汽汽提的需要。在低真空下运行,聚合物溶液闪蒸进入脱挥发器,离开该装置并继续转移进行进一步处理,例如造粒。

[0333] 待循环的富单体相中存在的任何低或非常低分子量的聚合物可以任选通过反应器系统中标准硬件“分离”罐除去,或留在返回流中,这取决于产物要求和产物中低分子量聚合物部分的稳态浓度。

[0334] 在溶液反应器工艺中,本领域技术人员采用的现有措施通常是通过闪蒸单体和溶剂或达到高温浊点来进行分离。

[0335] 在另一形式中,聚合在低于浊点的条件下进行,并且将聚合物-单体混合物输送到重力分离容器中,在此如果希望的话压力进一步降低以强化富聚合物相与富单体相的相分离。在本文所述的任一形式中,将单体例如丙烯循环,同时保持在相对高密度的类似液体(超临界或本体液体)状态。再一次地,可以使用一个或多个分离罐来帮助除去循环流中的低分子量聚合物。

[0336] 如可以认识到的,存在对于反应器和重力(低临界溶液温度(LCST))分离器的可能的和最佳的操作规程。现在参照图 20,对于在单液相范围操作的反应器,可能的操作区域正好在 LCST 和蒸汽压(VP)曲线上方。最佳的操作区域(在带阴影的椭圆内显示)出现在温度正好高于下限临界端点(LCEP)和压力稍高于 LCST 曲线时。

[0337] 现在参照图 21,对于在两相流体-流体范围操作的反应器,可能的操作区域基本出现在 LCST 曲线下方的任意处。最佳区域(也在带阴影的椭圆内显示)正好出现在 LCST 下方且在 VP 曲线上方,但如可以认识到的,许多因素与何处才是真正最佳有关,例如期望产物的最终性质。如本领域技术人员认识到的,如果用改造 HPPE 装置生产聚丙烯,两相液体-液体范围是经济上有利的方法。

[0338] 现在参照图 22,对于聚合在低于浊点的条件下进行并将聚合物-单体混合物输送到重力 LCST 分离器的情况,可能的操作区域是在 LCST 曲线下方且在 VP 曲线上方任意处。最佳区域(也在带阴影的椭圆内显示)出现在如所示亚稳界线下方但压力不会过低的部分内。在该范围操作确保了能量利用得到优化。还期望避免在 LCST 和亚稳界线曲线之间的区域中操作以得到好的重力沉降性能。此外,期望分离在足够高的温度下进行,以使富聚合物相中不会发生结晶。这可能要求混合物在分离器中的温度高于在反应器中的温度。

[0339] 有利地,可以利用液体泵送系统而不是常规聚乙烯装置所需的超压缩机将富单体液态循环流循环到反应器。

[0340] 全同立构 PP 和 EP 共聚物聚合催化剂破坏

[0341] 本文所公开方法和分离容器中相对低压的使用大大降低了富聚合物液相中的单体浓度,这又导致低得多的聚合速率。该聚合速率可能足够低而在不添加催化剂毒物或“破坏剂”下操作该系统。如果不加入破坏化合物,则可以省去破坏剂除去步骤。

[0342] 如果需要催化剂破坏剂,则必须除去富单体循环流中任何可能的催化剂毒物(例如通过使用固定床吸附剂或通过用烷基铝净化)。催化剂活性可以通过加入极性物质来破坏。非限制性示例性的催化剂破坏剂包括水、醇(例如甲醇和乙醇)、硬脂酸钠/钙、CO 及

其组合。如果破坏剂具有低挥发性,则破坏剂的选择和量取决于对处理循环丙烯和共聚单体的要求以及产物性质。催化剂破坏剂可以在减压阀之后但在HPS之前引入反应器排出流内。如果破坏剂具有低挥发性,则破坏剂的选择和量取决于对处理循环丙烯和共聚单体的要求以及产物性质。

[0343] 聚合物添加剂

[0344] 本文所公开方法制得的在线 iPP 和 EP 共聚物共混物也可以利用图 7 示出的用于其他聚合物和添加剂的在线共混工艺、在本文所公开的在线聚合 / 分离 / 共混工艺下游的挤出工艺中与其他聚合物和添加剂共混,或在离线共混工艺中与其共混。

[0345] 增粘剂也可以或通过本文所公开的工艺(参见图 7)在线混入,经在本文所公开的在线聚合 / 分离 / 共混工艺下游的挤出工艺在线混入,或在离线共混工艺中混入。适用增粘剂的实施例包括但不限于脂族烃树脂、芳族改性的脂族烃树脂、氢化聚环戊二烯树脂、聚环戊二烯树脂、松香、松香酯、木松香、木松香酯、塔罗油松香、塔罗油松香酯、聚萘烯、芳族改性的聚萘烯、萘烯酚醛塑料、芳族改性的氢化聚环戊二烯树脂、氢化脂族树脂、氢化脂族芳香树脂、氢化萘烯和改性萘烯以及氢化松香酯。在某些实施方案中,增粘剂被氢化。在其他实施方案中,增粘剂是非极性的。非极性增粘剂基本不含具有极性基团的单体。一般不存在极性基团,但是如果存在,它们以不超过 5wt%,或不超过 2wt%,或不超过 0.5 重量%存在。在某些实施方案中,增粘剂的软化点(Ring and Ball,按 ASTM E-28 测得)为 80°C~140°C,或 100°C~130°C。在某些实施方案中,增粘剂被官能化。官能化意味着烃树脂已经与不饱和酸或酸酐接触。适用的不饱和酸或酸酐包括任何含至少一个双键和至少一个羰基的不饱和有机化合物。代表性酸包括羧酸、酸酐、酯及其金属的和非金属的盐。该有机化合物可以包含与羰基($-C=O$)共轭的烯属不饱和基。非限制性实施例包括马来酸、富马酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、 α -甲基巴豆酸、肉桂酸及其酸酐、酯和盐衍生物。马来酸酐特别适用。按烃树脂和不饱和酸或酸酐的重量计,该不饱和酸或酸酐以约 0.1wt%~10wt%,或 0.5wt%~7wt%,或 1~4wt%存在于增粘剂中。

[0346] 增粘剂,如果存在的话,通常以基于共混物重量 1wt%~50wt%,或 10wt%~40wt%,或 20wt%~40wt%存在。但是一般不存在增粘剂,或如果存在,以小于 10wt%,或小于 5wt%,或小于 1wt%存在。

[0347] 在另一形式中,本文所公开方法制得的聚合物共混物还包含交联剂。交联剂可以通过本文所公开的工艺(参见图 11)在线混入,经在本文所公开的在线聚合 / 分离 / 共混工艺下游的挤出工艺在线混入,或在离线共混工艺中混入。适用交联剂的实施例包括具有可与酸或酸酐基团反应的官能基的那些,包括醇、多醇、胺、二胺和 / 或三胺。适用交联剂的非限制性实施例包括多胺,例如乙二胺、二乙三胺、六亚甲基二胺、二乙基苯胺基丙基胺(diethylaniinopropylamine)和 / 或薄荷烷二胺。

[0348] 在另一形式中,本文所公开方法制得的聚合物共混物和 / 或其共混物还包含本领域已知的典型添加剂,如填料、气蚀剂、抗氧化剂、表面活性剂、佐剂、增塑剂、结块剂、防结块剂、颜色母料、颜料、染料、加工助剂、UV 稳定剂、中和剂、润滑剂、蜡、成核剂和 / 或澄清剂。这些添加剂可以本领域公知的典型有效量存在,如 0.001wt%~10wt%。这些添加剂可以通过本文所公开的工艺(参见图 11)在线混入,经在本文所公开的在线聚合 / 分离 / 共混工艺下游的挤出工艺在线混入,或在离线共混工艺中混入。

[0349] 使用的填料、气蚀剂和 / 或成核剂包括二氧化钛、碳酸钙、硫酸钡、硅石、二氧化硅、碳黑、沙子、玻璃珠、矿物聚集体、滑石、粘土等。非澄清类型的成核剂包括但不限于苯甲酸钠、Amfine NA 11、AmfineNA 21 和 Milliken HPN 68。

[0350] 适用抗氧化剂和 UV 稳定剂包括酚类抗氧化剂,如可从 Ciba-Geigy 得到的 Irganox 1010、Irganox 1076。油可以包括链烷烃油或环烷烃油,如可从法国巴黎的 ExxonMobil Chemical France, S. A. 得到的 Primol 352 或 Primol 876。所述油可以包括脂族环烷烃油、白油等。

[0351] 增塑剂和 / 或佐剂可以包括矿物油、聚丁烯、邻苯二甲酸酯等。增塑剂可以包括邻苯二甲酸酯,如邻苯二甲酸二异十一烷基酯 (DIUP)、邻苯二甲酸二异壬基酯 (DINP)、邻苯二甲酸二辛基酯 (DOP),和聚丁烯如可从 Houston Texas 的 ExxonMobil Chemical Company 得到的 Parapol950 和 Parapol 1300。其他增塑剂包括 WO 0118109A1、美国专利申请 No. 10/640, 435 和美国专利申请 No. 11/177, 004 公开的那些,它们关于增塑剂组合物及其共混的内容通过引用并入本文。

[0352] 适用的加工助剂、润滑剂、蜡和 / 或油包括低分子量产品,如蜡、油或低 M_n 聚合物 (低是指 M_n 低于 5000,或低于 4000,或低于 3000,或低于 2500)。适用的蜡包括极性或非极性蜡、官能化蜡、聚丙烯蜡、聚乙烯蜡和蜡改性剂。

[0353] 适用的官能化蜡包括用醇、酸或酮改性的那些。官能化是指聚合物已经与不饱和酸或酸酐接触。适用的不饱和酸或酸酐包括任何含至少一个双键和至少一个羰基的不饱和有机化合物。代表性酸包括羧酸、酸酐、酯及其金属的和非金属盐。该有机化合物可以包含与羰基 ($-C=O$) 共轭的烯属不饱和基。非限制性实施例包括马来酸、富马酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、 α -甲基巴豆酸、肉桂酸及其酸酐、酯和盐衍生物。马来酸酐特别适用。按烃树脂和不饱和酸或酸酐的重量计,该不饱和酸或酸酐以 0.1wt%~10wt%,或 0.5wt%~7wt%,或 1~4wt% 存在。实施例包括甲基酮、马来酸酐或马来酸改性的蜡。低 M_n 聚合物包括低 α 烯烃如丙烯、丁烯、戊烯、己烯等的聚合物。适用的聚合物包括 M_n 小于 1000g/mol 的聚丁烯。这种聚合物的实施例可从 ExxonMobil Chemical Company 以商品名 PARAPOL™ 950 得到。PARAPOL™ 950 是 M_n 为 950g/mol 且运动粘度在 100℃ 下为 220cSt (按 ASTM D 445 测得) 的液态聚丁烯聚合物。

[0354] 适用的澄清剂包括但不限于亚苄基山梨糖醇类的澄清剂,更特别是二亚苄基山梨糖醇 (Milliad 3905)、二对甲基亚苄基山梨糖醇 (Milliad3940) 和二-3,4-二甲基亚苄基山梨糖醇 (Milliad 3988)。

[0355] 实施例

[0356] 超临界条件下本公开的丙烯聚合实施例:

[0357] 所有聚合在本体聚合体系 (即,未使用溶剂,除了因催化剂溶液所引入的,不超过 10wt%) 中进行,并且没有单体循环。

[0358] 所有聚合实验在由 Autoclave Engineers, Erie PA 制造的连续搅拌罐反应器 (CSTR) 中进行。该反应器设计成在最大压力和温度分别为 207MPa (30kpsi) 和 225℃ 下运行。标称反应器容积为 150mL,工作容积为 127mL (由于在反应器内部,因而工作容积较低)。该反应器配备有电加热器和带有磁力驱动的搅拌器。位于单体进料线上的压力传感器测量反应器中的压力。使用 K 型热电偶测量反应器内的温度。在反应器压力超过预设限制的情

况下,通过自动打开空气致动阀 (High Pressure Company, Erie, PA),以防止反应器过度加压。位于反应器侧上的暗装防爆片提供对灾难性压力故障的进一步保护。所有产物线路被加热至约 150°C,以防止结垢。反应器主体具有由可编程逻辑控制器件 (PLC) 控制的两个加热带。反应器没有冷却能力。一旦反应器在聚合过程中按装置的制度操作 (line out),其温度通过调节单体和催化剂进料的流量而手动控制。在大部分实验中无需外部加热,即通过控制聚合过程释放的热量维持反应器温度。

[0359] 两个独立的闸斗仓装置用于管理反应器的排出物流:一个用于启动和关闭时的废料收集,另一个用于在按装置的制度操作的稳态条件下的平衡期间的产物收集。每个闸斗仓由支撑高压管短件 (short piece) 的两个空气驱动阀构成。改变闸斗仓管的内径和 / 或长度允许调整闸斗仓容积。通过周期性地运行闸斗仓阀连续地取出反应器内容物的等分试样。一个闸斗仓循环包括第一次打开和关闭闸斗仓管和反应器之间的阀门,然后打开和关闭下游阀门。调整闸斗仓循环的频率可以在预设进料速度下维持所需的反应器压力。两个闸斗仓的容积和频率总是设置为相同,以允许在不影响反应器的稳态条件下在闸斗仓之间切换。反应器底部的排放口用于在每个实验后排空反应器。

[0360] 应用于产物取出的闸斗仓提供了强大的反应器运行,而不管排出物中产生的聚合物性能和 / 或聚合物浓度如何。然而,这种操作模式对反应器的压力和温度产生了短期波动。由在 207MPa (30kpsi) 反应器压力下操作的闸斗仓引起的典型压力和温度波动分别小于 20.7MPa (3kpsi) 和 1.5°C。通过计算在产物收集的整个时间期间得到的压力和温度数据的平均值获得报告的反应压力和温度值,其可以被称为平衡期间。

[0361] 从配备有用于液体输送的料腿的低压缸将丙烯进料到反应器。加热毯提供热量以增大缸头压力,将单体在高于进料泡点的压力下输送到进料泵。还通过采用在 10°C 下流动的冷却水冷却泵压头,以使低压单体进料稳定,避免气泡形成。使用两个单独的串联的床纯化单体进料:活化的铜 (在流动氢气中,在 225°C 和 1 巴下还原) 用于除氧,分子筛 (5 Å, 在流动氮气中,在 270°C 下活化) 用于除水。由隔膜泵 (Model MhS600/11, ProMinent Orlita, Germany) 通过搅拌器头将纯化的单体进料进料至反应器内。由位于进料泵低压侧上的纯化阱下游的 Coriolis 质量流量计 (Model PROline Promass 80, Endress and Hauser) 测量单体流量。反应器中的压力波动造成进料速度的一些微小波动。通过平均整个平衡期间的流量测定报告的进料流量。

[0362] 在填充氩的干燥箱 (Vacuum Atmospheres) 内制备催化剂进料溶液。对手套箱中的气氛进行纯化,以保持 < 1ppm O₂ 和 < 1ppm 水。所有的玻璃器皿在 120°C 下烘干最少 4 小时,热转移到干燥箱的前室。采用纯化的甲苯制备催化剂前体和活化剂的储备溶液,并贮存在干燥箱内的琥珀色瓶中。取出等分试样,以在每个聚合实验前制备新鲜的活化的催化剂溶液。调整催化剂进料的催化剂浓度,以保持如下进料速度下的目标反应温度,所述进料速度将不超过 3 ~ 8wt% 的催化剂溶剂 (甲苯) 引入反应器。由于本发明反应器的规模小和每天启动,难以稳定杂质水平,因而催化活性随各运行而不同。尽管如此,催化活性是非常高的,特别是使用非配位阴离子活化剂时,通常在反应器的组合进料中需要 10 ~ 100 摩尔 ppb 级的催化剂浓度。

[0363] 在典型的实验中,反应器预热至比预期的反应温度低 ~ 10 至 15°C。在按装置的制度操作期间的过程中,调整催化剂进料和闸斗仓速率,以达到并保持目标反应温度和压力。

一旦反应器在所需条件下达到稳态,产物收集从废物收集切换到处于平衡态的收集容器。反应器通常在平衡态运行 30 ~ 90min,之后,排出物被重新导向废物收集容器并关闭反应器。从处于平衡态的容器收集产物。表征前使该产物在 70°C 下真空干燥过夜。基于平衡期间使用的总进料和产物收率确定转化率和反应速率。

[0364] 催化剂生产率,表示为 g 产物 /g 催化剂,是催化剂活性和停留时间之积。为了产生可调比例的催化活性动力学特性参数,还确定了转化频率 (TOF),表示为在一秒钟内每摩尔催化剂转化的摩尔单体。通过用反应器中的平均催化剂存量除平均的单体转化率而计算 TOF。反过来通过用反应介质的停留时间乘以催化剂进料速度确定平均催化剂存量。停留时间得自于反应器的自由容积和反应介质的体积流率。通过对各进料流求和产生总质量流量。为将质量流量转换成体积流量,采用专有的热力学软件计算反应介质密度。该软件能够计算含聚合物的共混物在反应器条件下的密度。

[0365] 无水甲苯 (来自 Sigma-Aldrich) 被用在催化剂制备和反应器冲洗中。最初,它被按来样 (18 升不锈钢容器,氮气压头) 用于反应器漂洗和冲洗。之后,在甲苯进料管中安装铜和分子筛阱,其说明在前面关于气体进料的部分中已经给出 (参见上文)。在 #100 低压缸中得到丙烯 2.5 级 (BOC)。甲基铝氧烷 (MAO) 活化剂 (10wt%, 甲苯中) 购自 Albermarle Corporation,并被按来样使用。三异丁基铝 (Sigma-Aldrich) 用于夏眠 (aestivating) 进料管线和反应器,如果它们在维护中暴露于空气的话。

[0366] 表 1a、1b、和 1c 列出了催化剂前体组成、活化剂、MFR 和 NMR 结果 (也见表的脚注)。表 2a 和 2b 列出了在表 1a、1b 和 1c 所示条件下制备的所公开的聚丙烯的热性能 (结晶和融化数据) 和分子量数据。请注意,这些表中列出的每种公开产物由表 1a、1b 和 1c 的第一栏中的特定样品 ID 标记。这些 ID 号与表 2a 和 2b 中所列的那些相同。使用差示扫描量热法 (DSC) 在 10°C /min 的冷却速度下得到列出的熔化和结晶数据。后面说明实验条件的细节 (参见下文)。将 ΔH_f 栏中列出的熔化吸热的熔化热转换为下文所述的结晶% (参见下文)。熔融峰温 (T_{mp}) 和结晶峰温 (T_{cp}) 之差在标记为过冷范围 ($T_{mp}-T_{cp}$) 的栏内列出。使用 $SCL = 0.907T_{mp}-99.64$ 计算过冷限 (SCL),其中 SCL 是辨别相当的和新的聚丙烯的限制性的 $T_{mp}-T_{cp}$ 。相当的聚丙烯的实验 $T_{mp}-T_{cp}$ 值大于 SCL 值,而新的聚丙烯的 $T_{mp}-T_{cp}$ 值等于或低于 SCL 值。通过 GPC (详情后述 - 参见下文) 获得这些表中所列的分子量 (M_w , M_n , M_z)。

[0367] 图 1 显示了过冷范围 ($T_{mp}-T_{cp}$) (来自表 2a 和 2b 的数据) 相对于熔融峰温 (T_{mp}) 绘制的图。另外,在该图中也绘制了从溶液和浆料方法获得的比较聚丙烯产物。如图 1 所示,对于多种催化剂,新的聚丙烯与比较产物形成不同的簇,显示了对于具有相同熔融峰温的产物的过冷范围减小。与具有相同熔融峰温的比较聚丙烯相比,这反过来可为新的公开产物提供更好的结晶性能。表 3 和 4 描述了比较溶液产物的工艺条件和特性数据,而表 5、6 和 7 显示了比较浆料产物的相应详细情况。请注意,相比之下,使用本文所述的方法制备的聚丙烯表现出比比较产物更低的过冷范围 (即,在或低于 SCL 值)。在给定的熔融峰温下,这些产物表现出比比较产物更高的结晶峰温 (过冷 $T_{mp}-T_{cp}$ 的较低值)。较高的结晶温度 (T_{cp}) 意味着比其他方法得到的比较聚丙烯产物更快的结晶性,无需外部成核剂。这对于最终使用的物品是所希望的属性,所述物品如膜、纤维和织物、模制品。

[0368] 表 1a. 本发明聚丙烯的工艺条件、MFR 和 NMR 结果

[0369]

样品 ID	前体				反应器		催化剂	MFR	五元组	区域
	茂金属配体	中心原子	Cl ₂ /Me ₂	活化剂	温度	压力	生产率		摩尔分数	缺陷 / 10,000 C ₃
					°C	MPa	kg 产物 / g 前体	g/10 min		
S1	1	Zr	Cl ₂	MAO	124	72.6	87	76	0.991	81
S2	1	Zr	Cl ₂	MAO	124	72.6	128	107	0.992	84
S3	1	Zr	Cl ₂	MAO	121	75.5	39	39	0.989	75
S4	1	Zr	Cl ₂	MAO	122	133.2	82	10	0.994	79
S5	1	Zr	Cl ₂	MAO	120	137.7	43	15	0.992	75
S6	1	Zr	Cl ₂	MAO	124	139.9	91	34	0.990	81
S7	1	Zr	Cl ₂	MAO	123	143.3	82	33	0.987	87
S8	1	Zr	Cl ₂	MAO	122	194.5	38	43	0.988	95
S9	1	Zr	Cl ₂	MAO	120	210.9	46	8	0.994	84
S10	1	Zr	Cl ₂	MAO	119	212.2	115	9	0.989	85
S11	1	Zr	Cl ₂	MAO	127	70.9	851	180	0.989	84
S12	1	Zr	Cl ₂	MAO	128	70.1	626	57	1.001	68
S13	1	Zr	Cl ₂	MAO	129	137.3	61	23	0.984	88
S14	1	Zr	Cl ₂	MAO	130	204.8	58	18	0.988	96
S15	1	Zr	Me ₂	B1	100.1	40.2	632	18	0.990	44
S16	1	Zr	Me ₂	B1	102.2	73.3	491	6	0.990	48
S17	1	Zr	Me ₂	B1	106.9	72.7	807	26	0.990	52
S18	1	Zr	Me ₂	B1	119.1	39.3	1224	80	0.988	53
S19	1	Zr	Me ₂	B1	120.3	40.2	1093	122	0.983	52
S20	1	Zr	Me ₂	B1	116.8	71.9	33	58	0.983	56
S21	1	Zr	Me ₂	B1	119.1	71.9	1358	38	0.986	56
S22	1	Zr	Me ₂	B1	119.4	138.7	283	19	0.989	62
S23	1	Zr	Me ₂	B1	117.8	139.0	178	15	0.988	60
S24	1	Zr	Me ₂	B1	126.7	33.8	1364	149	0.983	60
S25	5	Hf	Cl ₂	MAO	121	137.6	31	11	0.994	80
S26	5	Hf	Cl ₂	MAO	122	138.7	33	54	0.993	76
S27	4	Zr	Cl ₂	MAO	113	60.7	112	15	0.993	61
S28	4	Zr	Cl ₂	MAO	113	62.9	129	26	0.984	65
S29	4	Zr	Cl ₂	MAO	111	71.7	134	24	0.991	61
S30	4	Zr	Cl ₂	MAO	112	73.7	160	19	0.992	63

[0370] 配体:1 = rac-二甲基甲硅烷基-双(2-甲基,4-苯基茛基),2 = rac-二甲基甲硅烷基-双(2-异丙基,4-萘基茛基),3 = rac-二甲基甲硅烷基-双(2-甲基,4-萘基茛基),和4 = rac-二甲基甲硅烷基-双(2-甲基,4-(3',5'-二叔丁基-苯基)茛基)。

[0371] 活化剂:MAO = 甲基铝氧烷,B1 = N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐,和C = N,N-二甲基苯胺四(七氟萘基)硼酸盐。

[0372] 表 1b. 本发明聚丙烯的工艺条件、MFR 和 NMR 结果

[0373]

样品 ID	前体			活化剂	反应器		催化剂	MFR g/10 min	五元组	区域
	茂金属配体	中心原子	Cl ₂ / Me ₂		温度 °C	压力 MPa	生产率 kg 产物 /g 前体		摩尔分数 mmmm	缺陷 / 10,000 C ₃ ⁺
S31	4	Zr	Cl2	MAO	112	74.6	150	12	0.989	56
S32	4	Zr	Cl2	MAO	110.1	75.3	138	11	0.994	61
S33	4	Zr	Cl2	MAO	111	202.5	79	2	0.995	72
S34	4	Zr	Cl2	MAO	116	36.7	145	63	0.995	75
S35	4	Zr	Cl2	MAO	117	36.7	150	85	0.995	58
S36	4	Zr	Cl2	MAO	116	48.3	160	45	0.990	69
S37	4	Zr	Cl2	MAO	116	60.3	165	30	0.994	67
S38	4	Zr	Cl2	MAO	114	61.1	164	31	0.989	70
S39	4	Zr	Cl2	MAO	114	62.9	153	26	0.992	69
S40	4	Zr	Cl2	MAO	114	63.5	143	30	0.989	66
S41	4	Zr	Cl2	MAO	118	48.1	127	51	0.996	65
S42	4	Zr	Cl2	MAO	118	48.2	150	73	0.995	64
S43	4	Zr	Cl2	MAO	120	48.2	147	77	0.999	75
S44	4	Zr	Cl2	MAO	118	48.4	158	69	0.998	66
S45	4	Zr	Cl2	MAO	118	49.1	158	64	0.997	65
S46	4	Zr	Cl2	MAO	120	202.0	111	8	0.996	68
S47	4	Zr	Me2	C	103.2	204.0	107	1	0.992	48
S48	4	Zr	Me2	B1	111	48.3	23	12	0.995	39
S49	4	Zr	Me2	B1	114	54.4	33	21	0.994	41
S50	4	Zr	Me2	B1	114.2	57.3	611	17	0.995	43
S51	4	Zr	Me2	B1	117	51.6	39	22	0.995	45
S52	4	Zr	Me2	B1	116.7	58.0	76	28	0.994	44
S53	4	Zr	Me2	B1	117.8	56.2	519	32	0.991	44
S54	4	Zr	Me2	B1	118	56.0	136	27	0.992	44
S55	4	Zr	Me2	B1	118	57.6	80	37	0.992	45
S56	4	Zr	Me2	B1	118.1	55.6	717	36	0.991	46
S57	4	Zr	Me2	B1	118.1	56.0	431	29	0.991	46
S58	4	Zr	Me2	B1	118	49.6	46	87	0.994	46
S59	4	Zr	Me2	B1	118.2	57.4	207	35	0.993	48
S60	4	Zr	Me2	B1	118.6	57.3	682	30	0.990	45

[0374] 配体 :1 = rac- 二甲基甲硅烷基 - 双 (2- 甲基, 4- 苯基茛基), 2 = rac- 二甲基甲硅烷基 - 双 (2- 异丙基, 4- 萘基茛基), 3 = rac- 二甲基甲硅烷基 - 双 (2- 甲基, 4- 萘基茛基), 和 4 = rac- 二甲基甲硅烷基 - 双 (2- 甲基, 4- (3', 5' - 二叔丁基 - 苯基) 茛基)。

[0375] 活化剂 :MAO = 甲基铝氧烷, B1 = N, N- 二甲基苯胺四 (五氟苯基) 硼酸盐, 和 C = N, N- 二甲基苯胺四 (七氟萘基) 硼酸盐。

[0376] 表 1c. 本发明聚丙烯的工艺条件、MFR 和 NMR 结果

样品 ID	前体			活化剂	反应器		催化剂 生产率	MFR g/10 min	五元组 摩尔分数 mmmm	区域 缺陷 / 10,000 C ₃ ⁺
	茂金属配体	中心原子	Cl ₂ / Me ₂		温度	压力				
					°C	MPa	kg 产物 /g 前体			
S61	4	Zr	Me2	B1	119	49.3	46	65	0.990	43
S62	4	Zr	Me2	B1	118.7	58.9	974	37	0.991	46
S63	4	Zr	Me2	B1	118.7	56.9	576	34	0.992	44
S64	4	Zr	Me2	B1	118.7	57.6	207	28	0.994	47
S65	4	Zr	Me2	B1	118.9	55.8	458	37	0.991	46
S66	4	Zr	Me2	B1	119	56.0	599	38	0.989	45
S67	4	Zr	Me2	B1	119.2	57.8	505	53	0.993	47
S68	4	Zr	Me2	B1	119.2	56.4	513	38	0.990	46
S69	4	Zr	Me2	B1	119.2	56.2	474	34	0.989	45
S70	4	Zr	Me2	B1	119.2	56.4	481	39	0.984	48
S71	4	Zr	Me2	B1	119.3	57.4	200	35	0.992	45
S72	4	Zr	Me2	B1	119.3	55.7	523	37	0.989	46
S73	4	Zr	Me2	B1	119.3	56.2	346	37	0.986	47
S74	4	Zr	Me2	B1	119.3	56.2	714	34	0.991	46
S75	4	Zr	Me2	B1	119.4	51.6	40	54	0.993	50
S76	4	Zr	Me2	B1	121	52.0	100	50	0.992	51
S77	4	Zr	Me2	B1	120	57.2	916	37	0.988	48
S78	4	Zr	Me2	B1	119.8	58.0	539	46	0.993	47
S79	2	Zr	Cl2	MAO	112	134.8	119	1894	0.982	41
S80	2	Zr	Cl2	MAO	112	136.5	128	1724	0.987	32
S81	2	Zr	Cl2	MAO	112	135.6	89	1590	0.970	27
S82	2	Zr	Cl2	MAO	109	137.7	126	1476	0.989	35
S83	2	Zr	Cl2	MAO	110	197.6	100	620	0.985	39
S84	2	Zr	Cl2	MAO	121	197.3	68	2418	0.979	40
S85	3	Zr	Cl2	MAO	111	187.6	71	2	0.995	89
S86	3	Zr	Cl2	MAO	112	194.5	130	11	0.993	106
S87	3	Zr	Cl2	MAO	123	192.0	140	19	0.983	64

[0377]

[0378] 配体 :1 = rac- 二甲基甲硅烷基 - 双 (2- 甲基, 4- 苯基茚基), 2 = rac- 二甲基甲硅烷基 - 双 (2- 异丙基, 4- 萘基茚基), 3 = rac- 二甲基甲硅烷基 - 双 (2- 甲基, 4- 萘基茚基), 和 4 = rac- 二甲基甲硅烷基 - 双 (2- 甲基, 4-(3', 5' - 二叔丁基 - 苯基) 茚基)。

[0379] 活化剂 :MAO = 甲基铝氧烷, B1 = N, N- 二甲基苯胺四 (五氟苯基) 硼酸盐, 和 C = N, N- 二甲基苯胺四 (七氟萘基) 硼酸盐。

[0380] 表 2a. 本发明聚丙烯的热表征和 GPC 结果

样品 ID	结晶 (DSC)		熔化 (第二次加热) (DSC)		结晶 %	Tmp-Tcp 过冷 °C	SCL °C	DRI (GPC)				
	T _{c,开始} °C	T _{c,峰值} °C	T _{m,峰值} °C	ΔH _f J/g				Mz kg/mol	Mw kg/mol	Mn kg/mol	Mw/Mn	Mz/Mw
S1	119.1	116.0	151.5	100.7	48.6	35.5	37.8	235.5	119.9	55.4	2.16	1.96
S2	116.2	113.0	149.3	104.0	50.2	36.3	35.8	261.5	134.5	65.5	2.05	1.94
S3	117.6	113.5	150.7	92.2	44.5	37.2	37.0	252.0	149.6	64.0	2.34	1.68
S4	117.7	114.5	150.3	103.7	50.1	35.8	36.7	321.7	206.9	109.7	1.89	1.55
S5	117.6	114.4	150.1	98.7	47.6	35.7	36.5	329.5	202.9	84.8	2.39	1.62
S6	115.4	111.8	149.7	101.8	49.1	37.9	36.1	270.5	172.5	88.3	1.95	1.57
S7	115.6	111.1	149.1	97.7	47.2	38.0	35.6	305.7	185.5	89.0	2.08	1.65
S8	115.1	110.9	148.1	80.4	38.8	37.2	34.7	265.9	153.9	50.3	3.06	1.73
S9	116.8	113.4	149.2	88.0	42.5	35.8	35.7	425.3	267.4	122.1	2.19	1.59
S10	116.7	113.3	149.9	88.3	42.6	36.6	36.3	395.2	247.6	119.1	2.08	1.60
S11	117.2	113.9	149.8	98.5	47.6	35.9	36.2	175.5	106.4	53.3	2.00	1.65
S12	118.7	114.1	150.8	97.3	47.0	36.7	37.1	240.4	145.4	71.7	2.03	1.65
S13	115.9	113.0	150.6	111.1	53.6	37.6	37.0	287.9	168.6	57.6	2.93	1.71
S14	115.2	111.0	148.9	87.4	42.2	37.9	35.4	323.5	198.8	80.8	2.46	1.63
S15	121.3	115.5	155.0	100.1	48.3	39.5	40.9	340.7	207.5	102.2	2.03	1.64
S16	116.9	113.3	153.4	93.8	45.3	40.1	39.5	475.0	271.0	137.5	1.97	1.75
S17	117.8	113.7	151.9	87.2	42.1	38.2	38.2	431.5	258.7	118.8	2.18	1.67
S18	119.4	114.7	153.5	96.6	46.6	38.8	39.6	207.5	129.9	68.7	1.89	1.60
S19	120.6	116.7	152.6	100.6	48.6	35.9	38.8	176.9	110.0	55.7	1.97	1.61
S20	116.7	113.2	152.4	93.8	45.3	39.2	38.6	262.9	161.8	83.4	1.94	1.62
S21	118.4	114.5	151.3	94.7	45.7	36.8	37.6	285.9	179.0	94.9	1.89	1.60
S22	115.7	113.0	151.1	96.8	46.7	38.1	37.4	322.1	195.9	92.2	2.12	1.64
S23	116.4	113.3	152.9	99.1	47.8	39.7	39.0	240.0	145.8	74.3	1.96	1.65
S24	117.0	112.8	150.8	99.3	47.9	38.0	37.1	307.5	165.8	69.4	2.39	1.85
S25	116.2	112.6	150.7	103.1	49.8	38.1	37.0	352.7	229.3	118.3	1.94	1.54
S26	116.1	112.4	149.7	91.9	44.4	37.3	36.1	219.8	137.4	72.0	1.91	1.60
S27	118.4	115.3	152.6	87.7	42.3	37.3	38.8	334.4	200.4	100.2	2.00	1.67
S28	117.6	114.0	152.1	97.2	46.9	38.1	38.3	297.0	181.2	91.4	1.98	1.64
S29	119.9	116.6	153.8	100.9	48.7	37.2	39.9	339.2	204.1	100.2	2.04	1.66
S30	118.6	115.9	153.1	99.8	48.2	37.2	39.2	314.1	189.2	94.1	2.01	1.66
S31	116.7	113.4	151.5	93.0	44.9	38.1	37.8	389.4	230.1	105.7	2.18	1.69
S32	119.6	116.7	154.3	101.7	49.1	37.6	40.3	378.9	230.9	115.8	1.99	1.64
S33	119.3	116.2	153.3	104.0	50.2	37.1	39.4	581.0	360.7	171.6	2.10	1.61
S34	117.9	114.5	153.4	98.5	47.6	38.9	39.5	255.7	151.9	76.7	1.98	1.68
S35	117.4	114.3	153.4	97.1	46.9	39.1	39.5	239.8	143.8	73.5	1.96	1.67
S36	118.1	114.8	152.9	100.0	48.3	38.1	39.0	252.0	152.2	77.5	1.96	1.66
S37	117.1	114.0	151.6	101.8	49.1	37.6	37.9	265.5	155.8	76.8	2.03	1.70
S38	118.4	116.0	152.1	101.6	49.0	36.1	38.3	277.3	167.6	84.3	1.99	1.65
S39	117.9	114.7	152.3	96.5	46.6	37.6	38.5	265.5	161.6	82.6	1.96	1.64
S40	117.8	114.1	154.0	93.7	45.2	39.9	40.0	301.4	180.2	88.8	2.03	1.67
S41	118.3	114.7	153.1	98.2	47.4	38.4	39.2	257.1	153.2	76.7	2.00	1.68
S42	120.3	116.8	153.0	99.7	48.1	36.2	39.1	260.4	153.0	76.0	2.01	1.70
S43	117.6	114.1	152.2	95.5	46.1	38.1	38.4	235.7	140.3	70.1	2.00	1.68
S44	117.5	114.3	152.0	96.5	46.6	37.7	38.2	243.2	143.3	70.6	2.03	1.70
S45	120.0	116.0	154.0	99.9	48.2	38.0	40.0	235.8	141.1	68.7	2.06	1.67
S46	119.8	115.4	152.6	99.0	47.8	37.2	38.8	432.7	272.5	130.7	2.08	1.59

[0381]

[0382] 过冷限 (SCL) 由 $SCL = 0.907x - 99.64$ 给出, 其中 x 是 Tmp。[0383] 在上面实施例 S1 ~ S46 中, 支化系数 (g') 值为 0.874 ~ 1.074。

[0384] 表 2b. 本发明聚丙烯的热表征和 GPC 结果

样品 ID	结晶 (DSC)		熔化 (第二次加热) (DSC)			Tmp-Tcp	SCL	DRI (GPC)				
	T _{g, 开始} °C	T _{g, 峰值} °C	T _{m, 峰值} °C	ΔH _f J/g	结晶 %			过冷 °C	°C	Mz kg/mol	Mw kg/mol	Mn kg/mol
S47	117.4	114.2	155.5	90.5	43.7	41.4	41.4	678.3	436.5	215.8	2.02	1.55
S48	118.5	114.7	156.6	97.5	47.1	41.9	42.4	298.2	189.9	98.1	1.94	1.57
S49	117.2	114.3	155.1	98.4	47.5	40.8	41.0	239.1	151.7	79.8	1.90	1.58
S50	120.2	115.0	155.8	96.2	46.4	40.8	41.7	361.8	226.1	118.6	1.91	1.60
S51	119.9	115.0	155.8	95.5	46.1	40.8	41.7	323.1	205.9	111.0	1.86	1.57
S52	118.1	114.5	155.2	97.3	47.0	40.7	41.1	326.0	199.0	98.9	2.01	1.64
S53	118.4	114.5	154.5	98.9	47.7	40.0	40.5	303.0	188.1	96.3	1.95	1.61
S54	118.0	114.4	155.8	97.3	47.0	41.4	41.7	334.3	200.2	92.0	2.18	1.67
S55	117.9	113.6	155.2	97.3	47.0	41.6	41.1	268.6	168.4	91.0	1.85	1.59
S56	118.3	114.3	155.3	99.6	48.1	41.0	41.2	278.6	174.4	89.0	1.96	1.60
S57	118.1	114.5	155.0	99.4	48.0	40.5	40.9	315.3	193.5	95.8	2.02	1.63
S58	118.4	114.9	155.3	98.8	47.7	40.4	41.2	496.2	188.6	39.7	4.76	2.63
S59	117.4	113.9	155.1	97.9	47.3	41.2	41.0	278.4	176.4	96.2	1.83	1.58
S60	117.0	113.5	155.2	97.4	47.0	41.7	41.1	304.5	187.2	94.3	1.98	1.63
S61	119.9	115.2	155.8	96.1	46.4	40.6	41.7	300.9	187.1	92.1	2.03	1.61
S62	119.6	115.2	155.5	95.4	46.1	40.3	41.4	286.6	178.7	94.7	1.89	1.60
S63	119.5	115.1	155.5	97.6	47.1	40.4	41.4	272.4	173.2	96.3	1.80	1.57
S64	118.6	114.6	155.1	99.2	47.9	40.5	41.0	265.8	168.6	93.6	1.80	1.58
S65	119.0	115.3	155.4	97.3	47.0	40.1	41.3	293.9	178.7	90.0	1.99	1.65
S66	118.1	114.8	155.4	100.9	48.7	40.6	41.3	280.4	171.5	85.5	2.01	1.64
S67	116.3	113.6	153.5	96.6	46.6	39.9	39.6	268.1	169.5	83.3	2.03	1.58
S68	119.1	115.3	155.5	98.9	47.7	40.2	41.4	284.5	178.7	94.4	1.89	1.59
S69	118.7	115.3	155.4	99.9	48.2	40.1	41.3	293.1	182.0	92.8	1.96	1.61
S70	119.2	115.0	155.7	100.1	48.3	40.7	41.6	284.3	179.7	95.2	1.89	1.58
S71	116.5	113.7	154.2	97.4	47.0	40.5	40.2	262.0	163.2	86.3	1.89	1.61
S72	119.4	115.7	154.8	97.2	46.9	39.1	40.8	284.4	176.6	92.8	1.90	1.61
S73	118.5	114.9	154.7	101.3	48.9	39.8	40.7	272.0	173.3	95.1	1.82	1.57
S74	118.1	114.3	155.3	100.2	48.4	41.0	41.2	287.2	176.1	87.8	2.00	1.63
S75	119.3	114.8	154.8	101.1	46.8	40.0	40.8	255.1	157.6	79.3	1.99	1.62
S76	117.9	114.3	154.6	97.9	47.3	40.3	40.6	230.0	144.3	78.7	1.83	1.59
S77	119.5	115.5	156.0	97.7	47.2	40.5	41.9	296.5	182.3	92.5	1.97	1.63
S78	116.7	113.9	154.1	98.8	47.7	40.2	40.1	248.1	154.7	83.0	1.86	1.60
S79	119.4	116.6	151.6	103.3	49.9	35.0	37.9	91.8	57.3	28.6	2.00	1.60
S80	118.5	115.2	151.1	100.4	48.5	36.0	37.4	92.6	58.5	28.9	2.02	1.58
S81	119.6	115.9	151.3	104.9	50.6	35.4	37.6	97.9	59.3	28.1	2.11	1.65
S82	119.3	116.1	152.2	108.0	52.1	36.1	38.4	100.7	62.3	28.8	2.17	1.62
S83	119.0	115.7	152.9	106.5	51.4	37.2	39.0	115.4	70.2	32.8	2.14	1.65
S84	117.6	115.1	151.6	105.4	50.9	36.5	37.9	92.8	58.5	30.6	1.91	1.58
S85	117.8	114.3	152.0	94.7	45.7	37.7	38.2	576.6	359.7	166.3	2.16	1.60
S86	116.6	111.1	149.3	99.0	47.8	38.2	35.8	392.2	246.0	116.4	2.11	1.59
S87	115.5	111.9	148.8	85.4	41.2	36.9	35.3	306.7	192.8	93.8	2.06	1.59

[0385]

[0386] 过冷限 (SCL) 由 $SCL = 0.907x - 99.64$ 给出, 其中 x 是 Tmp。

[0387] 在上面实施例 S47 ~ S87 中, 支化系数 (g') 值为 0.874 ~ 1.074。

[0388] 溶液聚合 (比较例) :

[0389] 所有的溶液聚合均在液体填充的单级连续搅拌釜式反应器 (CSTR) 中进行。该反应器是 0.5 升的不锈钢高压釜, 并配备有搅拌器、带有温度控制器的水冷却 / 蒸气加热元件以及压力控制器。首先使溶剂和丙烯通过三柱纯化系统而被纯化。纯化系统由 Oxiclear 柱 (来自 Labclear 的 Model # RGP-R1-500) 和后面的 5 Å 和 3 Å 分子筛柱组成。每当有较低聚合活性出现时就定期再生纯化柱。然后, 纯化的溶剂和单体通过冷却器而冷却到约 -15°C, 之后通过歧管进料到反应器中。在歧管中混合溶剂和单体, 并通过单管进料到反应器中。使用 Brookfield 质量流量计或 Micro-Motion Coriolis 型流量计测量所有液体流量。

[0390] 表 3 所示的茂金属催化剂前体在甲苯中以前体 / 活化剂摩尔比约 1 : 1 预活化。所有的催化剂溶液保持在 < 1.5ppm 水含量的惰性气氛中, 并经由单独管线通过计量泵进料到反应器中。催化剂和单体之间的接触在反应器中发生。

[0391] 作为杂质清除剂, 将 250mL 的三正辛基铝 (TNOA1) (25wt%, 己烷中, Sigma Aldrich) 稀释在 22.83kg 己烷中。该 TNOA1 溶液于氮气层下保存在 37.99 升缸中。该溶液用于所有聚合运行, 直到大约 90% 的消耗量, 然后制备新的批次。TNOA1 溶液的泵送速率随

不同运行而不同,通常为 0(没有清除剂)到 4mL/min。

[0392] 反应器首先通过氮气吹扫和溶剂洗涤而清洁。清洁后,使用流经反应器夹套的水/蒸气混合物将反应器加热/冷却到所需的温度,并利用可控的溶剂流控制在设定压力下。然后,将单体、催化剂溶液和清除剂溶液进料到反应器中。自动温度控制系统用来控制和保持反应器在设定温度下。通过观察粘性产物和水-蒸气混合物的较低温度而确定聚合活性的初现。一旦建立了活性并且系统达到了稳态,通过在建立的条件继续操作系统一段时间周期使反应器按装置的制度操作,所述时间周期为在样品收集之前的平均停留时间的至少 5 倍。由此产生的混合物,含有大部分溶剂、聚合物和未反应的单体,在系统达到稳态运行之后,收集在收集箱中。所收集的样品首先在通风橱中风干,以蒸发掉大部分溶剂,然后在约 90°C 温度下的真空烘箱中干燥约 12 小时。将真空干燥的样品进行称重以获得收率。所有的反应在约 2.41MPa 表压的压力下进行。

[0393] 表 3. 用于从溶液聚合产生比较聚丙烯的催化剂体系

[0394] 例子 催化剂 活化剂

[0395] S01 1 B1

[0396] S02 1 B1

[0397] S03 1 B1

[0398] S04 1 B1

[0399] S05 1 B1

[0400] S06 1 B2

[0401] S07 1 B2

[0402] S08 1 C

[0403] S09 1 C

[0404] S010 1 C

[0405] S011 1 C

[0406] S012 1 C

[0407] S013 3 B1

[0408] S014 3 B1

[0409] S015 3 B1

[0410] S016 3 C

[0411] S017 3 C

[0412] S018 3 C

[0413] S019 4 C

[0414] S020 4 C

[0415] S021 4 C

[0416] S022 4 C

[0417] 注:催化剂:1 = (rac-二甲基甲硅烷基)双(2-甲基-4-苯基茛基)锆二甲基,3 = (rac-二甲基甲硅烷基)双(2-甲基-4-萘基茛基)锆二甲基,和 4 = (rac-二甲基甲硅烷基)双(2-甲基-4-(3, ' 5' -二叔丁基苯基)茛基)锆二甲基。

[0418] 活化剂:B1 = 二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐, B2 = 三苯甲基四(五氟苯基)

硼酸盐,和 C = 二甲基苯胺四(七氟萘基)硼酸盐。

[0419] 下表 4 描述了比较溶液聚合的丙烯均聚物的实施例,并与所公开的新的丙烯均聚物进行比较。

[0420] 表 4. 溶液 - 聚合条件和产物性能

例子	反应器	催化剂进料		GPC (DRI)		DSC数据 (第二次加热)		
		温度	速率	Mw	Tmp	Tcp	Tmp - Tcp	SCL
		(°C)	(mol/min)	(kg/mol)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
SO1	110	2.83E-07	29.4	139.5	105.4	34.1	26.9	
SO2	105	2.13E-07	36.6	141.0	106.9	34.1	28.2	
SO3	100	2.13E-07	47.5	144.1	104.9	39.2	31.0	
SO4	95	2.13E-07	57.0	146.1	109.2	36.9	32.9	
SO5	90	2.13E-07	71.9	148.3	110.2	38.1	34.9	
SO6	90	2.83E-07	59.6	144.8	108.0	36.8	31.6	
SO7	80	2.83E-07	91.7	149.9	109.7	40.2	36.3	
SO8	120	2.83E-07	35.2	136.2	100.8	35.4	23.9	
SO9	110	2.83E-07	60.0	141.5	108.1	33.4	28.7	
[0421] SO10	100	2.83E-07	96.3	146.4	110.4	36.0	33.1	
SO11	90	2.3E-07	158.0	151.0	112.0	39.0	37.3	
SO12	80	2.83E-07	~300	151.6	112.2	39.4	37.8	
SO13	110	7.12E-07	32.1	142.7	108.5	34.2	29.8	
SO14	100	1.68E-07	56.8	151.6	111.1	40.5	37.9	
SO15	90	5.98E-08	60.9	155.8	109.6	46.2	41.7	
SO16	120	2.67E-07	30.5	144.2	110.4	33.8	31.1	
SO17	110	2.24E-08	113.6	153.4	112.6	40.8	39.5	
SO18	100	2.24E-08	156.9	151.3	112.0	39.3	37.6	
SO19	120	1.29E-07	32.1	146.1	110.5	35.5	32.9	
SO20	110	1.29E-07	50.4	149.5	112.4	37.1	35.9	
SO21	100	1.29E-07	81.1	153.2	114.0	39.2	39.3	
SO22	90	1.29E-07	~108	155.7	113.8	41.9	41.6	

[0422] 实施例 SO1 ~ SO12 :C3 单体进料 14g/min, 己烷溶剂 90ml/min

[0423] 实施例 SO13 ~ SO22 :C3 单体进料 14g/min, 己烷溶剂 80ml/min

[0424] 过冷限 (SCL) 由 $SCL = 0.907x - 99.64$ 给出, 其中 x 是 Tmp。

[0425] 浆料 - 聚合的聚丙烯 (比较例)

[0426] 表 5、6 和 7 描述了现有技术的本体浆料 - 聚合的丙烯均聚物及其制备条件。通过本体浆料聚合制备丙烯均聚物的技术也充分地记载在有关常规齐格勒 - 纳塔催化剂以及负载型茂金属催化剂的文献中。

[0427] ACHIEVE™ 1605、3854 和 6025G1 是可从 ExxonMobil Chemical Co., Houston, TX 得到的市售均聚物, 在市售反应器中制得。浆料实施例 SL1 ~ SL4 与这些 ACHIEVE 产物相似。它们在类似的市售反应器中制造, 但工艺条件进行了调整, 以达到不同的 MFR 和分子量 (Mw, GPC) 值, 如表 6 所示。

[0428] 表 5. 用于生产浆料 - 聚合的聚丙烯的催化剂

[0429]	实施例	配体	活化剂
[0430]	SL1	1	B1
[0431]	SL2	1	B1
[0432]	SL3	1	B1
[0433]	SL4	1	B1
[0434]	SL5	4	B1
[0435]	SL6	4	B1

[0436] 催化剂:1 = (rac-二甲基甲硅烷基)双(2-甲基-4-苯基茛基)锆二甲基,4 = (rac-二甲基甲硅烷基)双(2-甲基-4-(3,5'-二叔丁基苯基)茛基)锆二甲基。活化剂:B1 = 二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐。

[0437] 所有催化剂均负载在二氧化硅上;三乙基铝(TEAL)用作杂质清除剂。

[0438] 表 6. 对于未改性的反应器颗粒的浆料产物性能

	例子	标称	GPC (DRJ)	DSC 数据 (第二次加热)			SCL		
				MFR	Mw	Tmp		Tcp	Tmp - Tcp
	ACHIEVE 1605	30	162.1	148.4	108.1	40.3	35.0		
	ACHIEVE 3854	23	N/A	148.3	104.9	43.4	34.9		
	ACHIEVE 3854	23	N/A	148.0	106.1	41.9	34.6		
[0439]	ACHIEVE 6025G1	400	105.2	151.2	111.7	39.5	37.5		
	SL1	150	117.3	151.4	110.6	40.8	37.7		
	SL2	40	162.6	151.8	110.5	41.3	38.0		
	SL3	214	107.5	151.6	111.9	39.7	37.9		
	SL4	240	106.3	151.8	110.2	41.6	38.0		
	SL5	5	239.5	157.6	115.0	42.6	43.3		
	SL6	100	129.1	157.1	113.6	43.5	42.8		

[0440] 过冷限 (SCL) 由 $SCL = 0.907x - 99.64$ 得到,其中 x 是 Tmp。

[0441] 实施例 SL5 和 SL6 在本体液相中试生产线中聚合,所述生产线包括串联连接操作的两个连续搅拌釜式反应器。反应器配备有用于除去聚合热量的夹套。上表 5 中记载的催化剂作为矿物油中的 20% 溶液进料,并使用丙烯冲入头反应器中。用于聚合实施例 SL5 和 SL6 的关键工艺设置记载在表 7 中。

[0442] 表 7: 实施例 SL5 和 SL6 的聚合的工艺参数

	实施例 SL5	实施例 SL6
	4.9	3.4
	4.6	4.5
[0443]		
	74	74
	471.6	474.6
	79.5	79.6
	1156	2986
	68	68
	421.7	421.2
	29.5	29.5
	1314	3613
[0444]		
	28.5	22.7
	10.7	11.8
	39.1	34.5
	2.56	2.85
	1.87	1.86
	4.4	4.7

[0445] 聚合物作为颗粒产物从反应器中排出。实施例 SL5 和 SL6 的反应器颗粒的关键表征数据示于表 6。

[0446] 使用连续搅拌釜式反应器 (CSTR) 的本公开的乙烯-丙烯 (EP) 共聚物合成实施例

[0447] 所有聚合在单体聚合体系 (即, 未使用溶剂, 除了因催化剂溶液所引入的之外, 其不超过 10wt%) 中进行, 并且没有单体循环。

[0448] 在配备有用于将液体输送到单体共混站的料腿的 #100 低压缸中得到丙烯 2.5 级 (Airgas, Piscataway, NJ)。在高压缸中得到乙烯 4.5 级 (Airgas, Piscataway, NJ)。

[0449] 在室内制备含有乙烯和丙烯的常规共混物。将单体共混物从单体共混物容器进料到反应器中。

[0450] 使用配备有火焰离子检测仪 (FID)、气体取样阀和压力控制补偿的 HP6890N (Agilent Technologies) 气相色谱仪 (GC) 对气体样品进行分析。该分析使用 30m 0.53mm ID HP AL/M megabore 毛细管柱 (膜厚 15 微米) 进行。载气为氦气。温度程序在 70°C 开始, 最初保持 3 分钟, 以 20°C/min 升至 150°C。总分析时间为 7 分钟。通过 ChromPerfect 软件 (Justice Laboratory Software) 收集并处理数据。从 DCG Partnership, Pearland, TX 购得含有乙烯、丙烷和丙烯的校准用标准。FID 响应因子基于这些校准用标准, 并还相对于 J. T. Scanlon, D. E. Willis 在 J. Chrom. Sci. 23 (1985) 333 和 W. A. Dietz 在 J. Gas Chrom.

(1967)68 中公开的结果进行核对。对于本发明的质量平衡计算,丙烷,丙烯进料中(风煤气)的痕量杂质,作为内标。

[0451] 使用两个串联的单个的床纯化单体共混物进料:活化铜(在流动氢气中,在 225°C 和 1 巴下还原)用于除氧,分子筛(5 Å,在流动氮气中,在 270°C 下活化)用于除水。使用位于进料泵低压侧的纯化阱下游的 Coriolis 质量流量计(Model PROline promass 80, Endress and Hauser)测量进料的流量和密度。纯化的单体共混物由隔膜泵(Model MhS 600/11, ProMinent Orlita, Germany)进料。

[0452] 对于排出物气体取样,使用实验室气泵(Senior Metal Bellows, Model MB-21)从产物收集容器连续地取出气流。这种反应器排出物流被送到 GC 气体取样端口,并通过 GC 取样回路。程控 GC 以在运行过程中每 10 分钟获得新的样品。离线进料和在线排出物分析结果提供了质量平衡计算用的组成输入。通过对经由质量流量计测得的单体进料流量和经由催化剂进料容器中的重量下降测得的催化剂流量求和,产生总进料质量流量。

[0453] 在充满氩气的手套箱中通过使用催化剂前体和活化剂的甲苯储备溶液制备催化剂溶液,并通过使用连续高压注射泵(PDC Machines, Inc., Warminster, PA)输送到反应器。泵的速度直接提供了用于质量平衡的催化剂溶液进料速度。

[0454] 从两个独立的组成数据集计算物料平衡。其中一个基于排出物气体分析和丙烷内标。另一个基于产物收率和产物聚合物的 ¹³C NMR 和 IR 组成分析。在线分析提供了转化率、收率和产物组成数据,因此使得可以监测和控制这些工艺参数。

[0455] 下表 7 和表 8 提供了使用的工艺条件和通过本公开方法获得的产物组成的例子。

[0456] 表 7. 通过本公开方法生产约 20g/10min MFR 和 14-15wt% 乙烯含量的乙烯-丙烯无规共聚物的示例性工艺条件

工艺/产物变量	单位	样品号				平均
		25230-		25231-		
		124	149	059	087	
[0457] 反应器温度	°C	105	106	106	104	105
反应器压力	psi	10278	10436	10467	10190	10343
进料乙烯(E/(E+P))	wt%	7.2	7.1	6.6	6.3	6.8
丙烯转化率	%	19	20	19.2	19	19
乙烯转化率	%	41	46	48.5	47	46
反应器乙烯(E/(E+P))	wt%	4.4	4.2	3.7	3.8	4.0
产物乙烯	wt%	14.3	15.1	15.1	14.4	14.7
惰性溶剂/稀释剂	wt%	5.6	3.9	5.4	6.1	5.3
停留时间	min	5.0	5.0	5.5	5.4	5.2
乙烯加入比	(Prod. E/P)/(rxn E/P)	3.6	4.1	4.6	4.3	4.1
MFR	g/10 min	19	19	21	18	19
Mw	kg/mol	130	123	125.6	131	127
Mn	kg/mol	64	61	61.9	66	63

[0458] 表 8. 通过本公开方法生产约 9-16g/10min MFR 和 11-12wt% 乙烯含量的乙烯-丙烯无规共聚物的示例性工艺条件

[0459]	工艺/产物变量	单位	样品号	
			25231-	
			111	116
	反应器温度	°C	97	96
	反应器压力	psig	10285	10805
	进料乙烯(E/(E+P))	wt%	5.2	4.9
	丙烯转化率	%	14.2	17.9
	乙烯转化率	%	35.5	43.2
	反应器乙烯(E/(E+P))	wt%	3.6	3.1
	产物乙烯	wt%	11.9	11.1
	惰性溶剂/稀释剂	wt%	6.9	4.9
	停留时间	min	5.1	5.1
	乙烯加入比	(Prod. E/P)/(rxn E/P)	3.6	3.9
	MFR	g/10 min	16	9
	Mw	kg/mol	150	167
	Mn	kg/mol	74	84

[0460] 将通过本文所公开的本体均相方法得到的产物与经由溶液聚合方法使用相同催化剂制得的比较产物（称为 COM1）进行比较。使用的催化剂前体是二甲基（ μ -二甲基甲硅烷基）双（茛基）钪和使用的催化剂活化剂是二甲基苯胺四（七氟萘基）硼酸盐。比较 COM1 产物和通过本文所公开的方法制得的产物被选择成具有相同的 MFR 和乙烯含量。通过比较溶液方法制得的 COM1 和通过本文所公开的方法制得的具有相似（15wt%）乙烯浓度和 MFR（约 20g/min）的产物（称作样品 25230-124 和 25230-149）之间的微观结构差异示于下表 9。

[0461] 表 9. 现有技术和本公开的 ~ 15wt% 乙烯和 ~ 20g/10mn MFR 的乙烯-丙烯共聚物产物的微观结构和无规性比较

[0462]

样品号	乙烯含量		丙烯序列区域缺陷				单体序列分布						簇指数	$R_E \cdot R_P$
	NMR		总 mol%	2,1-E	2,1-EE	2,1-P	EEE	EEP	PEP	EPE	PPE	PPP		
	wt%	mol %											摩尔分数	
25230-124*	15.5	21.6	0.97	0.56	0.41	0.00	0.007	0.060	0.149	0.052	0.250	0.482	9.79	0.76
25230-149**	14.9	20.8	1.05	0.55	0.51	0.00	0.007	0.058	0.143	0.052	0.255	0.486	9.77	0.77
COM1	13.9	19.5	0.63	0.39	0.24	0.00	0.009	0.051	0.135	0.045	0.238	0.522	9.81	0.84

[0463] *2 次 NMR 测试平均

[0464] *4 次 NMR 测试平均

[0465] 表 9 表明, 比较和本发明产物在聚合物链中均含有无规分布的乙烯: 簇指数基本上等于 10, $R_E \cdot R_P$ 之积接近 1.0。但是, 出乎意料的是, 在聚合物链的连续丙烯链段中的总区域缺陷基本不同, 即在通过本文所公开的方法制得的乙烯-丙烯无规共聚物中的总区域缺陷对于 25230-124 和 25230-149 样品分别比通过溶液方法制得的具有相同乙烯含量和 MFR 的比较产物 (COM1) 高 54% 和 67%。

[0466] 通过 ^{13}C NMR 测得的区域缺陷浓度

[0467] 碳 NMR 光谱法被用来测量聚丙烯中的立体和区域缺陷浓度。在 Varian UnityPlus 500 光谱仪上使用 10-mm 宽频带探头获得碳 NMR 光谱。在 1,1,2,2-四氯乙烷- d_2 (TCE) 中

制备样品。在 140℃ 下进行样品制备（聚合物溶解）。为了优化化学位移分辨率，在没有乙酰丙酮酸铬弛豫剂下制备样品。通过在采集脉冲之前获得核极化增强 6 秒的光谱来增强信噪比。3.2 秒采集时间后进行额外的 5 秒延迟，合计脉冲重复延迟 14 秒。在 120℃ 温度下获得 3400–4400 叠加瞬态的自由感应衰减。在傅立叶变换（256K 点和 0.3Hz 指数线加宽）后，通过设置主要的 mmmm 内消旋甲基共振至 21.83ppm 而定位光谱。

[0468] 立体缺陷的化学位移转移（假设是立体五元组）可以在文献 [L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, 和 F. Piemontesi, Chem. Rev. 2000, 100, 第 1253–1345 页] 中找到。立体五元组（例如 mmmm、mmmr、mrrm 等）可以适当归纳而产生立体三元组分布（mm、mr 和 rr）和立体二元组（m 和 r）的摩尔百分比。三种类型的区域缺陷被量化：2,1-赤式、2,1-苏式和 3,1-异构化。它们的结构和峰转移也由 Resconi 的参考文献中给出。所有缺陷的浓度均以每 10,000 个单体单元的缺陷表述。

[0469] 各区域缺陷导致产生碳 NMR 光谱中的多峰，并且对所有这些求积分和求平均（至它们能与光谱中的其他峰辨析的程度），从而提高测量精度。在分析中使用的可解析共振的化学位移偏移列表如下。精确的峰位置可以随 NMR 溶剂的选择而迁移。

区域缺陷	化学位移范围(ppm)
[0470] 2,1-赤式	42.3, 38.6, 36.0, 35.9, 31.5, 30.6, 17.6, 17.2
2,1-苏式	43.4, 38.9, 35.6, 34.7, 32.5, 31.2, 15.4, 15.0
3,1-插入	37.6, 30.9, 27.7

[0471] 将每个缺陷的平均积分除以一个主丙烯信号（CH₃, CH, CH₂）的积分，再乘以 10000，从而求得每 10000 个单体的缺陷浓度。

[0472] 测量结晶和熔化温度（T_{cp} 和 T_{mp}）和熔化热（ΔH_f）的差示扫描量热法：

[0473] 使用差示扫描量热法（DSC）测量反应器样品（未加入成核剂）的结晶峰温（T_{cp}）、熔融峰温（T_{mp}）和熔化热（H_f，或 ΔH_f）。使用 TA Instruments MDSC 2920 或 Q2000 Tzero DSC 进行这种分析。使用四个标准（锡、钢、环己烷和水）对 DSC 进行温度校准。钢的熔化热（28.46J/g）被用于校准热流量信号。聚丙烯的熔融峰温的重复性在 ±0.3℃ 内，熔化热在 2% 内。通常来自反应器的约 3 ~ 5mg 的聚合物密封在带有平盖的标准铝盘中，并装载到室温下的仪器中。样品冷却至 -70℃，以 10℃ /min 加热到 210℃，取得熔化数据（第一次加热）。该第一次加热提供了在反应器中制得的样品的熔化行为。由于热历史影响熔化和结晶行为，因此样品在 210℃ 下保持 5 分钟，以破坏其热历史。这之后将该样品以 10℃ /min 的冷却速度冷却至 -70℃，以分析其在该冷却速度下的结晶行为。采用供应商提供的软件分析结晶放热峰，并记录结晶峰（T_{cp}）。将样品保持在 -70℃ 的低温下约 10 分钟以达到平衡，然后以 10℃ /min 加热回至 210℃，分析熔化行为（第二次加热）。这给出在受控的冷却条件下（10℃ /min）结晶的样品的熔化行为。采用供应商提供的软件通过分析熔融峰，获得报道的熔化温度，并对应于熔融转化峰值（T_{mp}）。在此工作中所有报道的样品均显示出相对狭窄的单熔融峰，并且熔化宽度对于不同催化剂没有显示出任何重大改变。采用供应商提供的软件，熔化曲线下的面积用来确定以 J/g 计的熔化热（ΔH_f）。这种熔化热用来计算结晶度。结晶%的计算公式是：结晶% = [曲线下面积 (J/g) / 207.14 (J/g)] × 100%。207.14J/g 或 8700J/mol 的值是 100% 结晶聚丙烯的平衡熔化热，并得自文献：B. Wunderlich, “Thermal Analysis” Academic Press, 第 418 页, 1990。

[0474] 熔体流速测量：

[0475] 使用 Dynisco Kayeness Polymer Test Systems Series 4003 设备,根据 Series 4000 Melt Indexer 操作手册方法 B 中记载的方法,测定聚合物的熔体流速 (MFR)。该方法符合 ASTM D-1238,条件 L,2.16kg 和 230℃。所有样品均使用 Irganox 1010 稳定。

[0476] 通过凝胶渗透色谱 (GPC) 测量分子量 (Mw, Mn 和 Mz)：

[0477] 使用凝胶渗透色谱 (GPC),也被称为体积排阻色谱 (SEC),对分子量分布进行表征。采用配备有差示折光检测仪 (DRI) 的高温凝胶渗透色谱确定分子量 (重均分子量 Mw, 数均分子量 Mn, 粘均分子量 Mv, 和 Z 均分子量 Mz),从而测量聚合物浓度 (来自 Waters Corporation,带有在线 Wyatt DAWN “EOS”和 Waters GPCV 粘度计检测仪,或来自 Polymer Laboratories,带有在线 Wyatt mini-DAWN 和 Viscotek Corporation 粘度计检测仪)。测量程序的实验细节记载在 T. Sun, P. Brant, R. R. Chance, 和 W. W. Graessley, Macromolecules, Volume 34, Number 19, 6812-6820 (2001) 的文献中。

[0478] 使用 Waters GPCV 2000 (凝胶渗透色谱仪) 以三检波进行分析。将三个检测仪与首先与 Wyatt DAWN “EOS”MALLS 18 角度激光散射检测仪、然后与 DRI (差示折射率)、然后与差示粘度计检测仪串联。在 Wyatt’s ASTRA 软件上收集检测仪的输出信号,并使用 GPC 分析程序进行分析。详细的 GPC 条件列于下表 8 中。

[0479] 在受抑制的 TCB (1,2,4-三氯苯) 溶剂中制备标准和样品。4 个 NBS 聚乙烯标准被用于校准 GPC。标准标识列于下表中。对样品进行准确称重,稀释至 ~ 1.5mg/mL 浓度并记录。将这些标准和样品放在 PL 实验室 260 加热器 / 振动器上在 160℃ 下两小时。将其通过 0.45 微米钢质过滤杯过滤,然后进行分析。

[0480] 使用下列方程,从减去基线的 DRI 信号 IDRI 计算色谱中每个点的浓度 c：

$$[0481] \quad c = K_{DRI} \cdot IDRI / (dn/dc)$$

[0482] 其中 K_{DRI} 是通过校准 DRI 确定的常数, (dn/dc) 与下述用于 LS 分析的相同。SEC 法的整个说明中参数的单位使得浓度表达为 g/cm^3 , 分子量表达为 $g/\text{摩尔}$, 本征黏度表达为 dL/g 。

[0483] 对于在高温下使用的光散射检测仪,使用用于静态光散射的 Zimm 模型通过分析 LS 输出确定色谱中每个点的聚合物分子量 M (M. B. Huglin, Light Scattering from Polymer Solutions, Academic Press, 1971)：

$$[0484] \quad \frac{K_o c}{\Delta R(\theta)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 c$$

[0485] 这里, $\Delta R(\theta)$ 是在散射角 θ 下测得的过剩瑞利散射强度, c 是通过 DRI 分析测定的聚合物浓度, A_2 是第二维里系数, $P(\theta)$ 是单分散随机缠绕的形状因子 (记载于上面的文献中), K_o 是系统的光学常数：

$$[0486] \quad K_o = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A}$$

[0487] 其中 N_A 是阿伏伽德罗数, (dn/dc) 是系统的折射率增量。折射率,在 135℃ 和 $\lambda = 690\text{nm}$ 下,对于 TCB 为 $n = 1.500$ 。此外,对于丙烯聚合物 $A_2 = 0.0006$,对于丁烯聚合物 $A_2 = 0.0015$,对于丙烯聚合物 $(dn/dc) = 0.104$,对于丁烯聚合物 $(dn/dc) = 0.098$ 。

[0488] 采用 Viscotek 公司的高温粘度计,在带有两个压力传感器的 Wheatstone 电桥结

构中安排了 4 个毛细管。一个传感器测量检测仪的总压降,位于电桥两侧之间的另一个传感器测量差压。从其输出计算流经粘度计的溶液的比黏度 η_s 。色谱中每个点的本征黏度 $[\eta]_i$ 从以下方程计算:

$$[0489] \quad [\eta]_i = \eta_{si}/C_i$$

[0490] 其中浓度 C_i 从 DRI 输出确定。

[0491] 如下使用 SEC-DRI-LS-VIS 法的输出计算支化系数 (g')。支化系数 g' 定义为: 样品测量的 $[\eta]$ / 线性聚合物的理论计算的 $[\eta]$, 其中线性聚合物的理论计算的 $[\eta] = k M^\alpha$

[0492] 其中对于丙烯聚合物, $k = 0.0002288$ 和 $\alpha = 0.705$ 。

[0493] M_v 是基于光散射 (LS) 分析测定的分子量的粘均分子量。样品的粘均分子量 M_v 计算如下:

$$[0494] \quad M_v = \{ \sum h_i M_i^\alpha / \sum h_i \}^{1/\alpha}$$

[0495] M_i = 色谱中每次片段 h_i 的分子量, 并对所有色谱片段进行求和, 即, 在积分限之间。

[0496] 表 8: 凝胶渗透色谱 (GPC) 测量条件

仪器		WATERS 2000V+Wyatt Dawn EOS
柱	类型:	3 x MIXED BED TYPE "B" 10 MICRON PD (高孔隙率柱)
	长度:	300 mm
	ID:	7.8 mm
	供应商	POLYMER LABS
溶剂程序	A	0.54 ml/min TCB, 受抑制的
检测仪		GPC 控制台设置是 0.5 mL/min, 其 8% 膨胀因子 (来自 Waters) 使得实际流量为 0.54 mL/min
	A:	激光散射检测仪的 Wyatt MALLS 17 角度
	B:	串联的差示折光率 (DRI)
	C:	粘度计
[0497]		IDvol.=+232.2 ul LS 至 DRI
		IDvol.=-91.8 ul Dp 至 DRI
温度	注射器:	135°C
	检测仪:	135°C
	柱:	135°C
溶解条件		在 PL SP260 加热器上振摇 2 h 振荡器 @ 160°C
样品过滤		通过 0.45 μ SS 过滤器 @ 135°C
注射体积		329.5 μ L
样品浓度		0.15 w/v% (1.5 mg/ml) 目标 wt
溶剂稀释剂		TCB, 受抑制的
校准		NIST 1482a; NIST1483a; NIST1484a
窄 PE 标准		
宽 PE 标准		NIST 1475a

[0498] 通过 ^{13}C NMR 测量单体序列分布和组成:

[0499] 碳 NMR 光谱法被用来测量丙烯序列中的单体序列分布、组成、簇和区域缺陷浓度。在 Varian UnityPlus 500 光谱仪上使用 10-mm 宽带探头获得碳 NMR 光谱。在 1,1,2,2-四氯乙烷 $-d_2$ (TCE) 中制备样品。在 140°C 下进行样品制备 (聚合物溶解)。为了优化化学位移分辨率, 在没有乙酰丙酮酸铬松弛剂下制备样品。通过在采集脉冲之前获得核极化增强

10 秒的光谱来增强信噪比。3.2 秒采集时间后进行额外的 4 秒延迟, 合计脉冲重复延迟 17 秒。在 120°C 温度下获得 3400-4400 叠加瞬态的自由感应衰减。在傅立叶变换 (256K 点和 0.3Hz 指数线加宽) 后, 通过设置 TCE 的高磁场峰至 74.054ppm 而定位光谱。图 25 示出高乙烯含量的 $C_2=C_3$ 共聚物的典型 ^{13}C NMR 谱。

[0500] Di Martino 和 Kelchtermans 的应用聚合物科学杂志的文章 (J. Applied Polymer Sci. 56(1995)1781) 提供了可得到的在光谱中峰的化学位移分布列表。Randall 和 Rucker 的综述文章 (J. C. Randall 和 S. P. Rucker, Macromolecules 27(8) (1994)2120) 给出了关于将峰面积转换成限定链微观结构的单体序列三元组的方法的综述。通过涉及两个的线性代数矩阵系统 $y = Ax$ 将测量的积分转换为单体三元组和链缺陷浓度。该矩阵系统采用积分作为相依的 y 向量, 三元组 / 缺陷浓度作为 x 向量, 各三元组或缺陷结构对每个积分区域贡献的碳数 (强度) 作为转移矩阵 A 。分析所采用的命名列表如下:

化学位移范围(ppm)	NMR 区域	链结构
45 - 48	A	PPP+1/2PPE
43 - 43.8	2,1-P	2,1-Pt
41 - 42	2,1-P	2,1-Pe
37 - 39	B	PEP+(1/2)PEE+EPE+(1/2)PPE
38.4 - 38.95	2,1-P	2,1-Pe+2,1-Pt
35.2 - 36	2,1-P	2,1-Pe+2,1-Pt
34 - 35.7	2,1-E+2,1-P	2,1-E +2,1-EE +2,1-Pt
33.8, 33.9	2,1-E	2,1-E
33.4, 33.55	2,1-EE	2,1-EE
32.9 - 33.4	C	EPE
32 - 32.5	2,1-P	2,1-Pt
31.1 - 31.25	2,1E+2,1-EE	2,1-E, 2,1-EE
30.5 - 31.05	D	EPP+2,1-Pt+2,1-Pe
30.6 - 30.7	$\Gamma\gamma$	PEEP
30.2 - 30.3	$\gamma\delta^+$	PEEE + 2,1-Pe
29.8 - 30	$\delta^+\delta^+$	(EEE)n
27.8 - 29	F	PPP
27.5 - 27.9	B γ	2,1-E-E
27.25 - 27.45	G1	PEE
26.9 - 27.25	G2	PEE
24.2 - 24.9	H	PEP
21.2 - 22.3	I1	PPPmm
20.5 - 21.2	I2	PPPmr+PPE
19.76 - 20.3	I3	PPPr+EPE
15.0	2,1-P-t	2,1-P-t
15.4	2,1-P-t	2,1-P-t
17.2	2,1-P-e	2,1-P-e
17.5	2,1-P-e	2,1-P-e

[0502] 将乙烯和丙烯三元组浓度标准化为 100%。乙烯的摩尔百分数则将是乙烯为中心的三元组之和, 丙烯的摩尔百分数将是丙烯为中心的三元组之和。缺陷浓度可以计算为缺陷 mol%, 即每 100 个三元组中的缺陷。

[0503] 单体在链中的分布可以用聚合统计模型模型化。最简单的 Bernoullian 模型假定共聚单体加到生长链上, 而没有从目前链端的单体偏差。接下来更高阶模型, 一阶 Markovian, 假定单体对于加成反应中的当前链端单体是敏感的。这允许将反应系统的倾

向数学描述为生产交替、无规和嵌段共聚物。Randall 和 Rucker 的有限 EP 聚合物链的 Markovian 分析 (J. C. Randall 和 S. P. Rucker, *Macromolecules* 27 (8) (1994) 2120) 解释了聚合物微观结构的统计建模后面的数学, 这里是部分摘录。

[0504] 对于四个可能的单体单元毗邻对, 存在四个基本的一阶 Markov 转移概率。在 Markov 二元组中, 第一个单元称为初始状态, 第二个单元称为最终状态。除了端基之外, 二元组描述要求共聚物链中的每个单元同时用作初始状态和最终状态。对于共聚物链, 对于初始状态只有两种概率, 同样, 对于最终状态也只有两种概率。后续的统计处理将是对于乙烯-丙烯共聚物推导的, 但它们也适用于任何共聚物链。

[0505] 乙烯-丙烯共聚的概率指派

	初始状态	加入	最终状态	转移概率
[0506]	E	E	E	PEE
	E	P	P	PEP
	P	E	E	PPE
	P	P	P	PPP

[0507] 因此, 上表中列出的四种转移概率必须具有如下相关:

[0508] $PEE + PEP = 1$

[0509] $PPE + PPP = 1$

[0510] 当在以下情况时, 一阶 Markovian 系统降低到 Bernoullian:

[0511] $PEE = PPE = PE = \text{“E”}$ 的摩尔分数, 和

[0512] $PEP = PPP = PP = \text{“P”}$ 的摩尔分数,

[0513] 这表明, Bernoullian 共聚物系统的链增长与初始状态的鉴别无关。因此, Bernoullian 统计分析仅由一个独立变量限定, 一阶 Markov 分析由两个独立变量限定。推导三元组浓度的转移概率的过程全面地记载在 Randall 和 Rucker 的著作中 (J. C. Randall 和 S. P. Rucker, *Macromolecules* 27 (8) (1994) 2120)。共聚物链中任意长度的序列现在可以只根据两种转移概率定义。

[0514] 计算转移概率, 不仅具有计算链中单体任意序列的预测浓度的实用性, 而且还具有表征链中的单体倾向成簇的实用性。其中用于表征共聚单体以非无规方式聚合倾向的一种方法是 Randall 研究的簇指数 (J. C. Randall, “A Review of High Resolution Liquid ^{13}C Carbon Nuclear Magnetic Resonance Characterizations of Ethylene-Based Polymers”, *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.* (1989), C29 (2 & 3), 第 201-317 页)。这样测量了分离的共聚单体三元组 (EPE 三元组) 的浓度与通过 Bernoullian 模型预测的浓度的偏差:

[0515]

$$\text{簇指数} = 10 \cdot \left[1 - \frac{[EPE]_{\text{观察的}} - [EPE]_{\text{随机的}}}{[P]_{\text{观察的}} - [EPE]_{\text{随机的}}} \right]$$

[0516] 对于单体三元组可以重申:

[0517]

$$\text{簇指数} = 10 \cdot \left[1 - \frac{[EPE]_{\text{观察的}} - [EPE]_{\text{随机的}}}{[PPP]_{\text{观察的}} + [PPE + EPP]_{\text{观察的}} + [EPE]_{\text{观察的}} - [EPE]_{\text{随机的}}} \right]$$

[0518] 在 50mol% 乙烯的聚合物中, 例如, 交替结构在一个单体嵌段中将具有所有的 P 共

聚单体。因此, $[EPE]_{\text{观察的}} = [P]_{\text{观察的}}$, 并且簇指数变为 0。无规共聚物将具有 $[EPE]_{\text{观察的}} = [EPE]_{\text{无规}}$, 簇指数为 10。在嵌段共聚物的情况下, 括号中的分数变为 -0.33, 簇指数为 13.3。总结在下表中:

微观结构	50/50 共聚物的簇指数
[0519] 交替	0
无规	10
嵌段	13.3

[0520] 聚合方法的另一对通用描述符是竞聚率, R_E 和 R_P , 其可以表示为均聚速率除以共聚速率, 乘以或除以比例 $[E]/[P]$ 。

$$[0521] \quad R_E = \frac{k_{EE}}{k_{EP}} = \frac{P_{EE}[P]}{P_{EP}[E]}$$

$$[0522] \quad R_P = \frac{k_{PP}}{k_{PE}} = \frac{P_{PP}[E]}{P_{PE}[P]}$$

[0523] 从 NMR 数据计算这些竞聚率将需要关于反应器中单体比例的信息, $[E]/[P]$, 它往往是不可得的。乘以这些量 R_E 和 R_P , 可以去除单体比例依赖性:

$$[0524] \quad R_E R_P = \frac{P_{EE} P_{PP}}{P_{EP} P_{PE}}$$

[0525] 原则上, 该乘积可以从产生三元组分布的任何聚合物分析技术以及动力学实验确定。这一计算的重要结果是, 存在用于转移概率的某些值, 其提供了描述嵌段、交替或无规聚合物的转折点, 这些列表如下。

转移概率	$R_E R_P$	聚合物结构
$P_{EE}=1 \quad P_{EP}=0$ $P_{PP}=1 \quad P_{PE}=0$	∞	嵌段
[0526] $P_{EE}=.5 \quad P_{EP}=.5$ $P_{PP}=.5 \quad P_{PE}=.5$	1	无规
$P_{EE}=0 \quad P_{EP}=1$ $P_{PP}=0 \quad P_{PE}=1$	0	理想地交替

[0527] 若干区域缺陷在观察的 NMR 谱中被归属和积分。这些来自丙烯单体、然后丙烯、一个乙烯或两个乙烯的可逆 (2,1) 加成的结果分别称为 2,1-P、2,1-E 和 2,1-EE。可以在 Cheng. 的著作 (H. N. Cheng, “ ^{13}C NMR Analysis of Ethylene-Propylene Rubbers”, *Macromolecules*, 17, 1950-1955, (1984)) 中找到这些缺陷的峰归属。对于从左至右生长的聚合物链段, 缺陷示于图 26 中。

[0528] 通过对于每个缺陷代表的光谱区域积分, 并将 (平均) 积分与上述从线性代数方案确定的总单体三元组计数进行比较, 可以对区域缺陷浓度进行量化。

[0529] 这里考虑的材料, 使用了 33.8-33.9ppm 的区域量化 2,1-E 缺陷, 使用 33.4-33.55 区域量化 2,1-EE 缺陷。存在的 2,1-P 缺陷在 15-17.5ppm 区域中给出特征 (和良好解析) 峰。这些被进一步解析成在缺陷位来自赤式 (2,1-Pe) 和苏式 (2,1-Pt) 立体化学的贡献。

[0530] 通过红外光谱 (IR) 测量乙烯浓度:

[0531] 使用产物 EP 共聚物的薄聚合物膜, 通过 IR 对乙烯-丙烯共聚物进行乙烯分析。根据 ASTM D3900 的子方法 A 制备校准标准和测试膜。校准将在 1155 和 722 cm^{-1} 的峰面积比相关, 并对于乙烯含量小于 40wt% 的产物, 使用下式拟合:

[0532] 乙烯 wt% = $72.698 - 86.495X + 13.696X^2$

[0533] 其中 $X = (\text{1155cm}^{-1} \text{ 处的峰面积}) / (\text{722cm}^{-1} \text{ 处的峰面积})$ 。

[0534] ^{13}C NMR 和 IR 分析的结果表表明具有良好的协同, 并且 IR 和 NMR 结果通常在 1wt% 内。

[0535] 聚合物密度:

[0536] 对于已经慢慢冷却到室温的压缩模制试样, 使用如在 ASTM D1505 中记载的密度梯度柱测量密度。

[0537] 超临界聚丙烯的静态等温结晶动力学

[0538] 使用 Perkin Elmer Diamond DSC 通过等温测量来测量 SC-PP 的结晶动力学。使用两个标准校准 DSC 室的温度: 钢 (使用的第二熔融峰初现是 156.6°C) 和去离子水 (使用的第一熔融峰初现是 0°C)。利用钢的标准熔化热 28.46J/g 校准熔化热。对于经校准的 DSC 室的熔化开始, 钢的再现性为 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 和熔化热为 $\pm 1-2\%$ 。

[0539] 将约 3-4mg 样品封装在供应商所提供的铝盘中。质量非常接近的参考盘用于所有测量。样品在室温中平衡, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热到 210°C , 然后在 210°C 下保持 3 分钟, 破坏其热历史。然后, 以 $300^\circ\text{C}/\text{min}$ 的程控冷却速率快速冷却到所需的等温温度, 并在等温线保持 30 分钟, 使样品在等温线结晶。等温测量的开始温度因样品不同而异, 但一般对于具有加热速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 下 $150^\circ\text{C} \sim 156^\circ\text{C}$ 之间的熔融峰温的样品, 等温测量的开始温度为 $132^\circ\text{C} \sim 136^\circ\text{C}$ 。对于具有较低熔化温度的样品, 等温测量在稍低温度下开始。等温结晶 30 分钟后, 样品以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率加热回到 210°C , 记录下等温结晶样品的熔化特性。同一样品在 210°C 下保持 3 分钟, 然后以 $300^\circ\text{C}/\text{min}$ 冷却至比开始温度低 2 度的温度, 然后保持 30 分钟, 然后是加热部分。对于每个样品, 这种冷却、等温保持、然后加热循环最多重复总共 5 个温度, 并将新鲜样品用于扩大测量范围, 以降低温度。对于每个聚丙烯样品, 收集至少约 8-10 个温度的等温结晶和熔化数据。

[0540] 使用 Perkin Elmer 提供的 Pyris 数据分析软件 (版本 7.0) 进行数据分析。通过对相对于时间 (分钟) 的结晶放热 (J/g) 积分, 评价在每个等温结晶温度下进行结晶所需的时间。从 % 结晶对时间的表中, 形成 50% 结晶度所需时间记作在该特定温度下的 t_{-50} 时间 (分钟)。为比较不同聚丙烯的结晶动力学, 在 122°C 和 126°C 记录 50% 结晶度所需时间。此外, 在图中, 将在覆盖约 $15 \sim 20^\circ\text{C}$ 的温度范围的额外温度下的 t_{-50} 数据相对于结晶温度作图, 以比较结晶行为。在特定结晶温度下较低的 t_{-50} 时间表示更快的结晶。

[0541] 机械性能测试方法:

[0542]

拉伸性能	ASTM D 638
热变形温度	ASTM D 648 (66psi)
Vicat 软化温度	ASTM D 1525 (200g)
Gardner 冲击强度	ASTM D 5420
Izod 冲击强度	ASTM D 256 (A)

1%正割弯曲模量	ASTM D 790(A)
Rockwell 硬度	ASTM D 785(R scale)

[0543] 申请人已经尝试公开所公开主题能合理预见的所有实施方案和应用。但是,可能存在不可预见的非实质性修改的等同方式。尽管已经结合其具体的示例性实施方案描述了本发明,但显然根据前面的描述,不脱离本公开内容的精神或范围的许多变化、修改和改变对于本领域技术人员而言是显而易见的。因此,本公开内容意在涵盖所有这种对上面详细描述的变化、修改和改变。

[0544] 本文所引用的所有专利、试验方法和其他文献,包括优先权文献,均以不与本发明矛盾并且允许所有这种引入的管辖的程度全文引入。

[0545] 在本文列出数值下限和数值上限时,预期包括从任意下限至任意上限的范围。本文说明书详细描述和权利要求中的所有数值都理解为受“约”修饰,并且考虑了本领域普通技术人员可以预期的实验误差和变化。

在两级串联反应器配置中生产聚合物共混物
(现有技术)

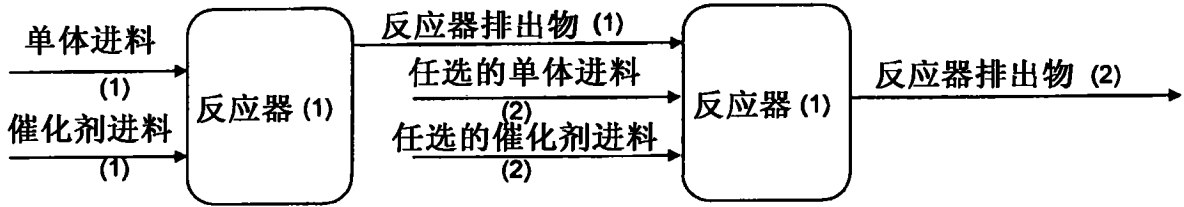


图 1

使用单个分离容器的在线聚合物共混工艺

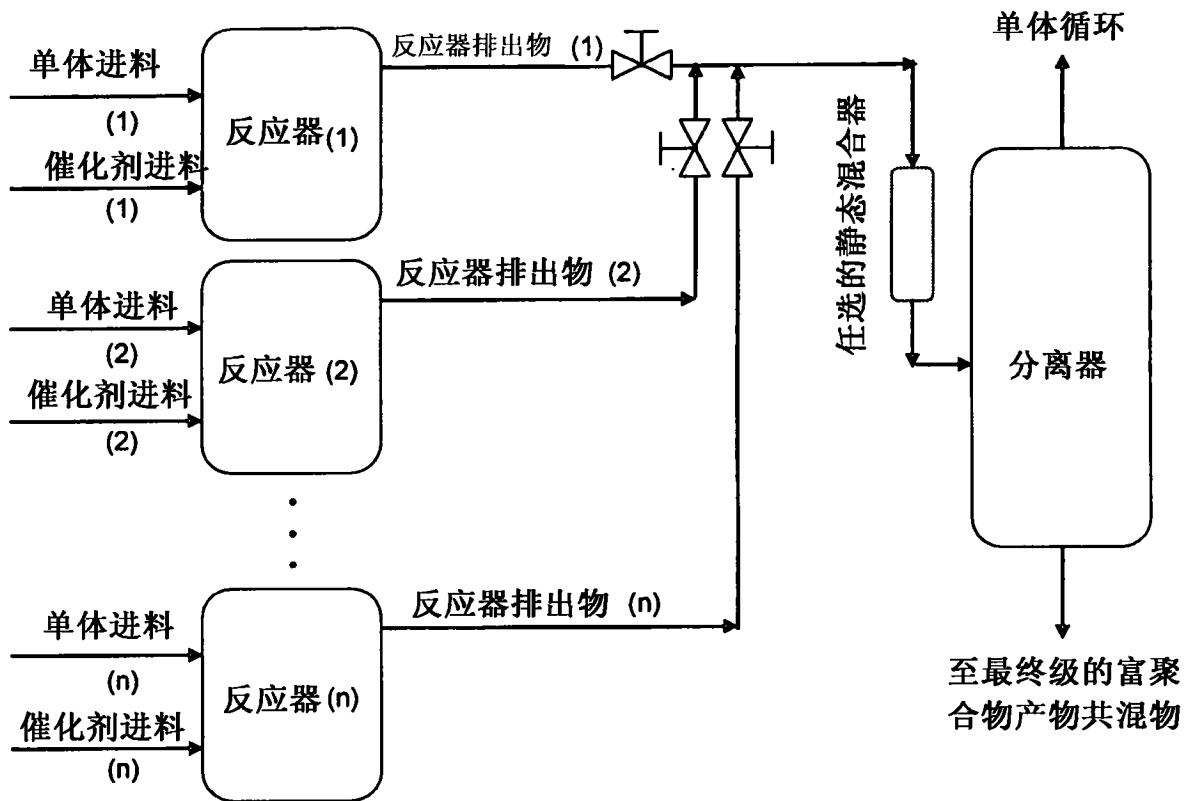


图 2

使用多个分离容器的聚合物在线共混工艺图

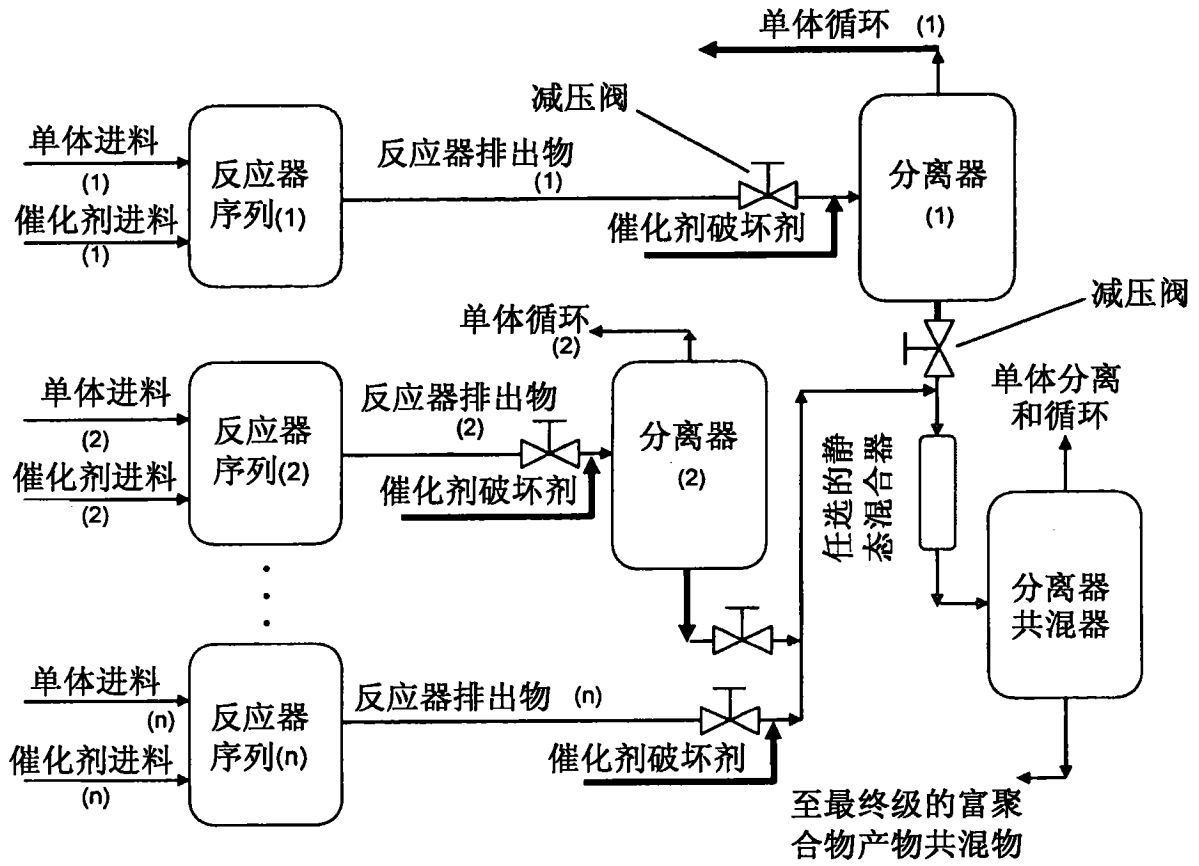


图 3

使用用于改进共混比控制的产物排出物缓冲罐和单个分离容器的聚合物在线共混

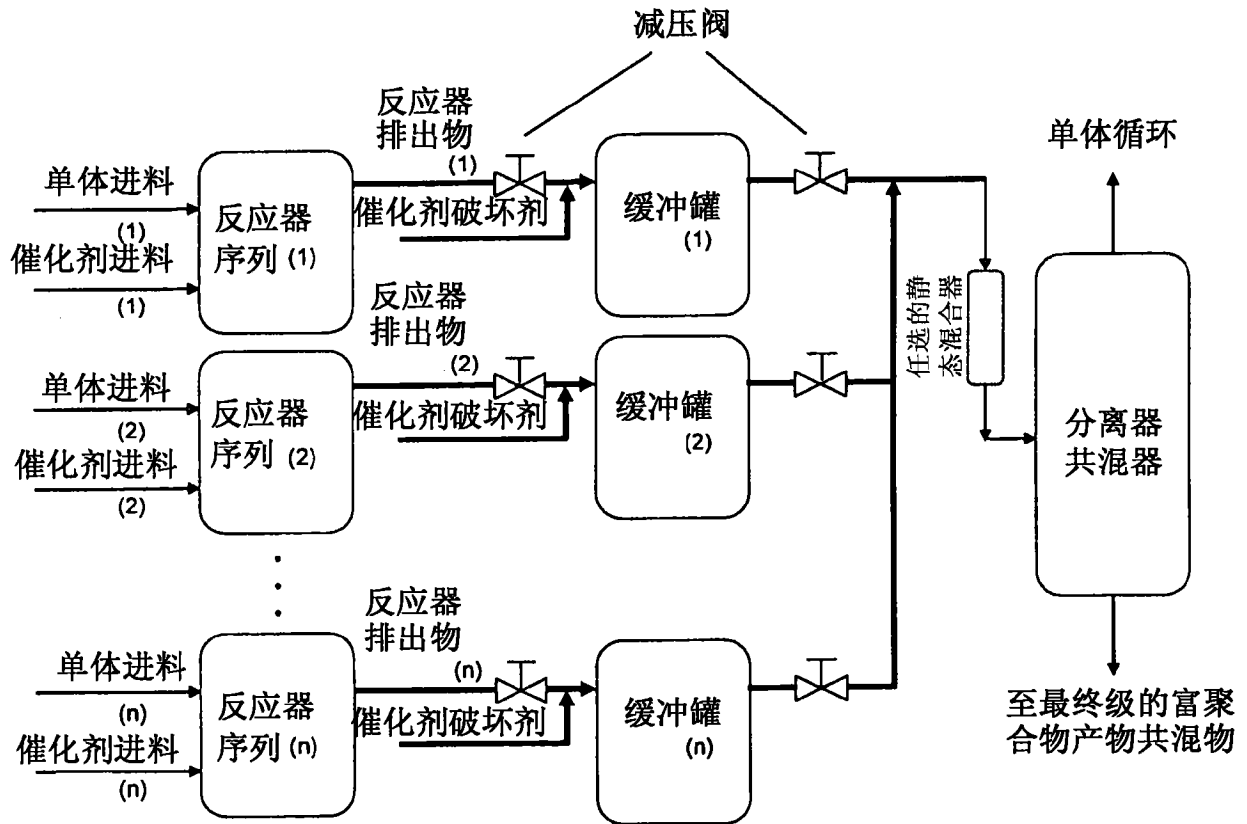


图 4

使用还充当单体/产物分离器的用于改进共混比
控制的产物排出物缓冲罐的聚合物在线共混

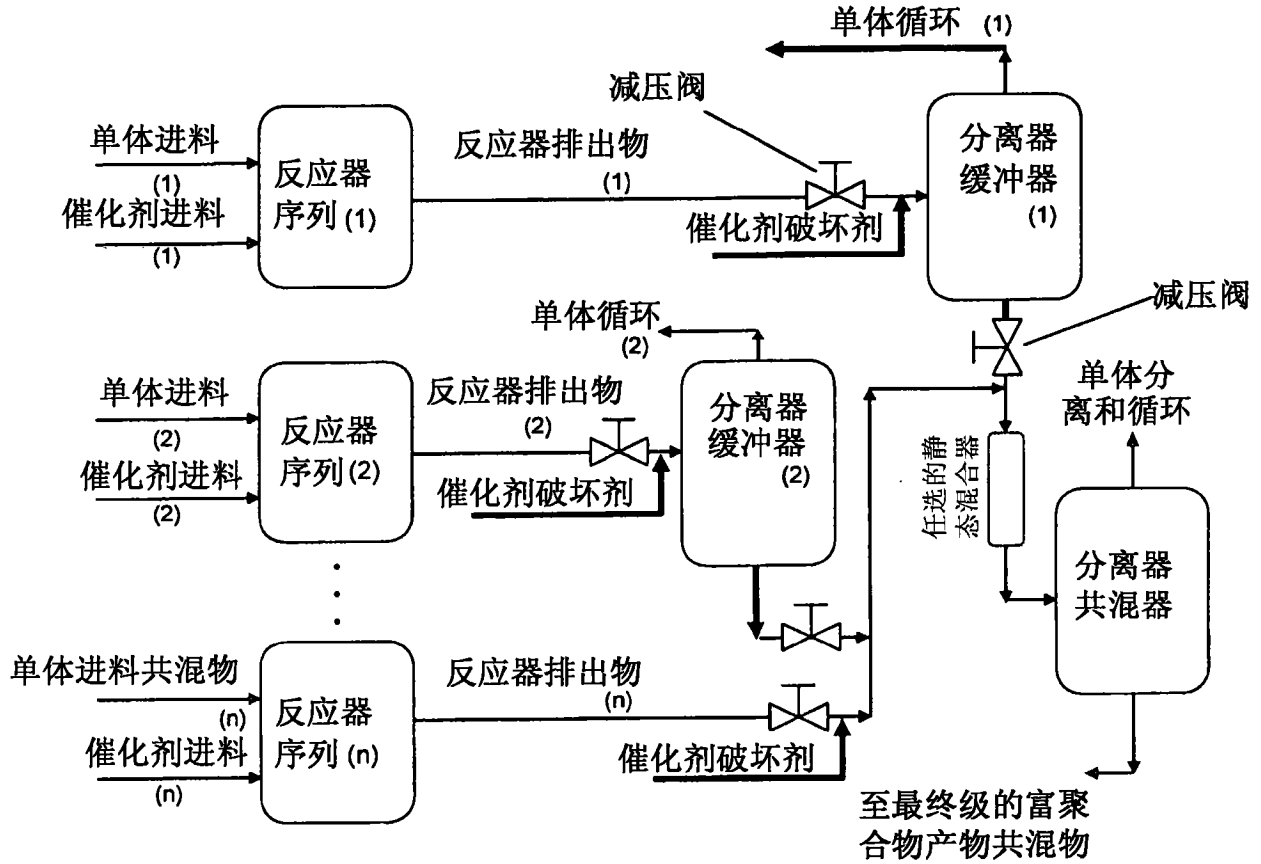


图 5

使用一个浆料反应器序列的聚合物在线共混

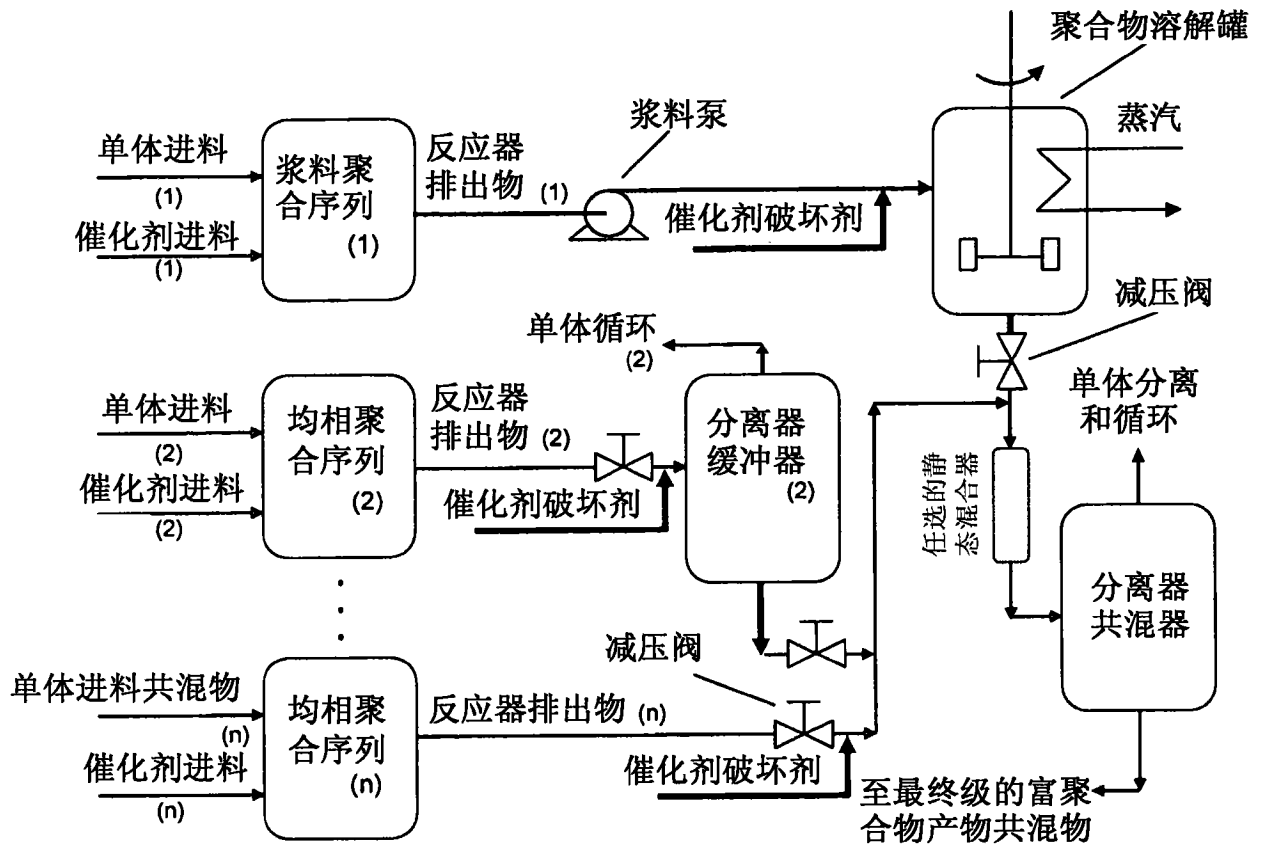


图 6

使用用于改进共混比控制的缓冲罐和任选
添加剂/聚合物共混组分的聚合物在线共混

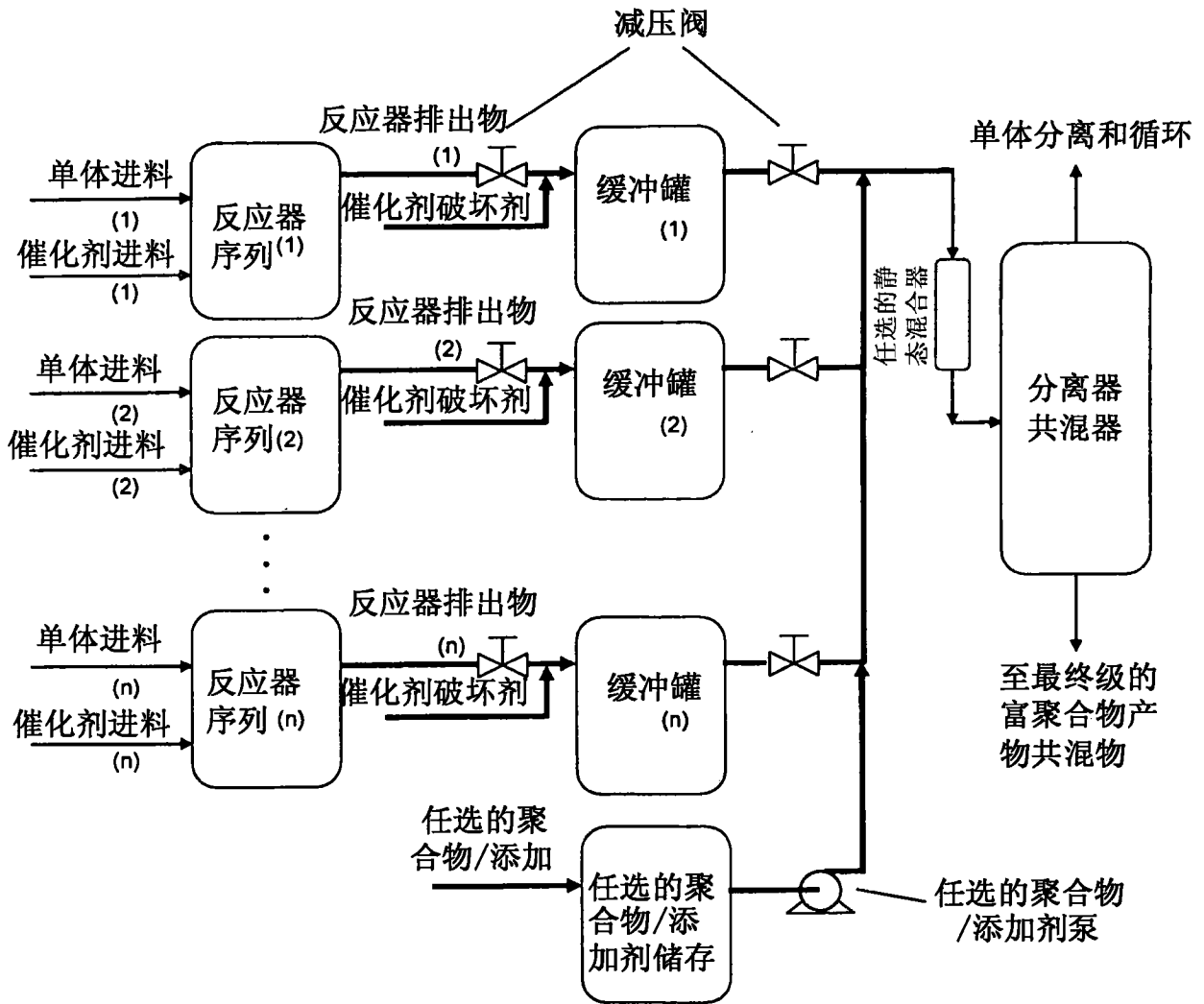


图 7

聚合物 Achieve™ 1635 的浊点等温线

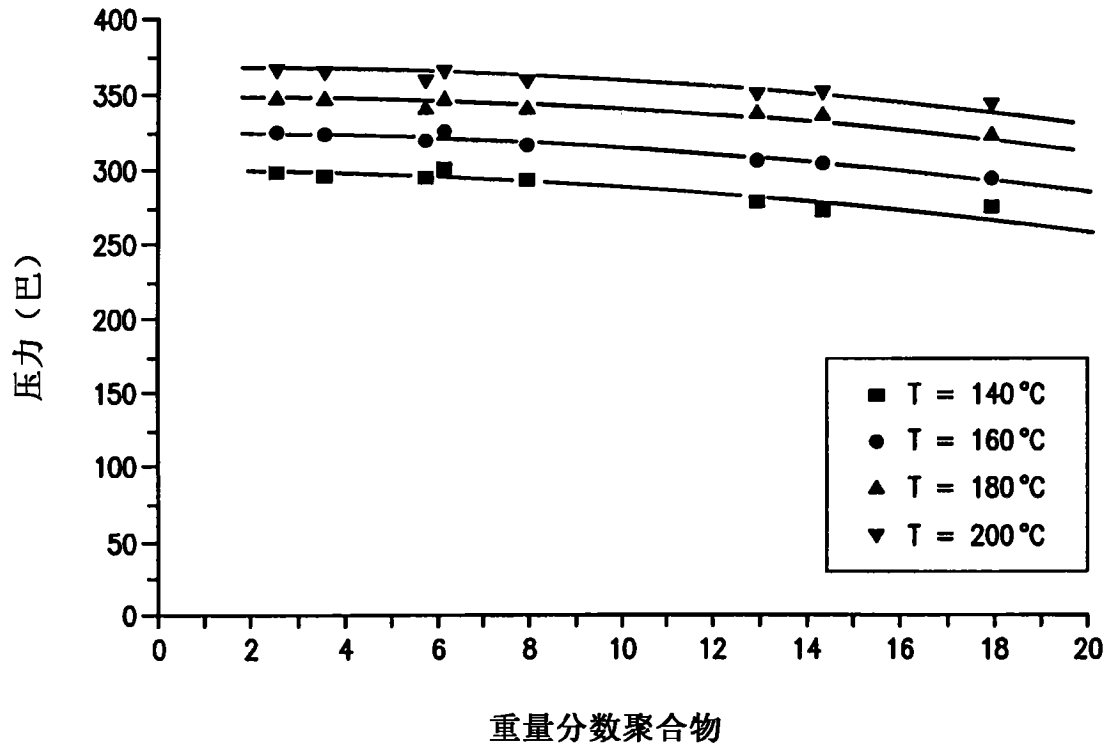


图 8

溶解在本体丙烯中的聚合物PP 45379的浊点等温线

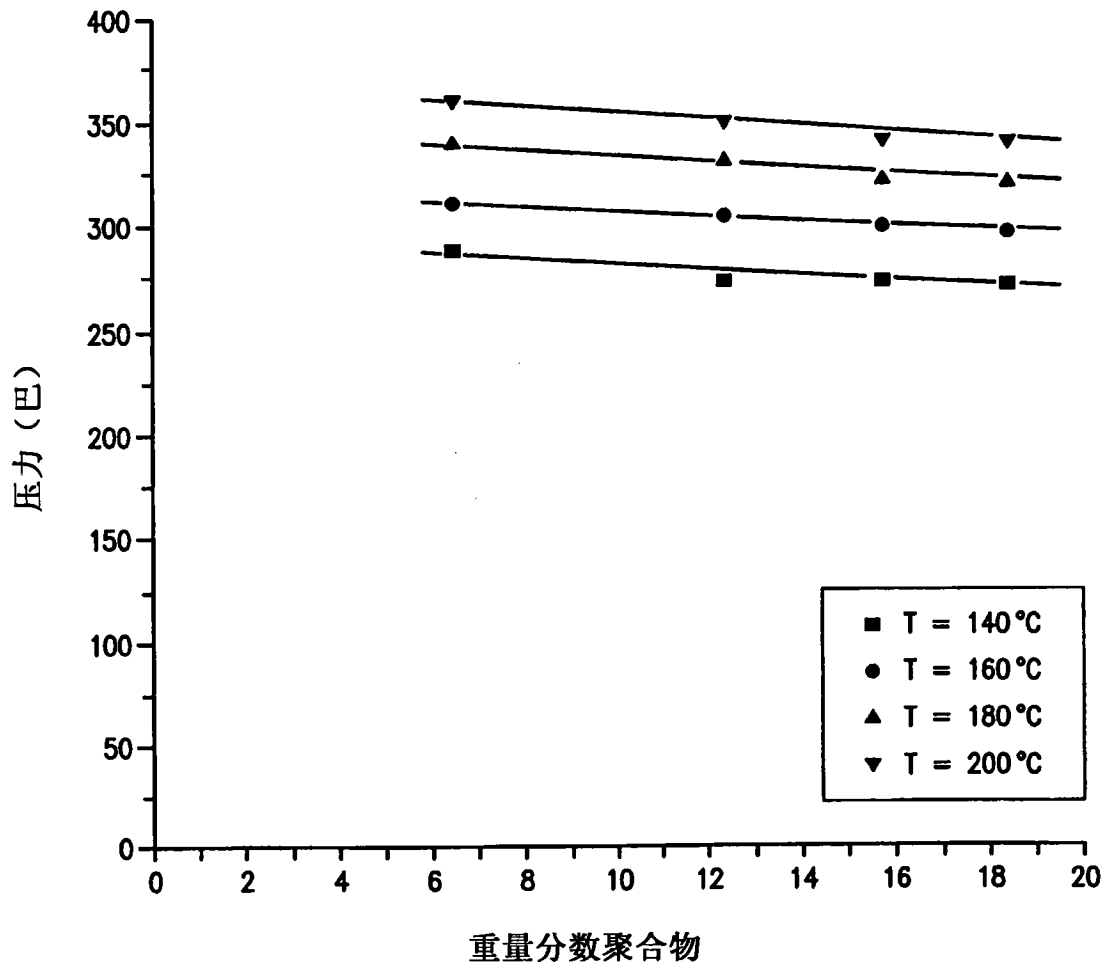


图 9

溶解在本体丙烯中的聚合物PP 4062的浊点等温线

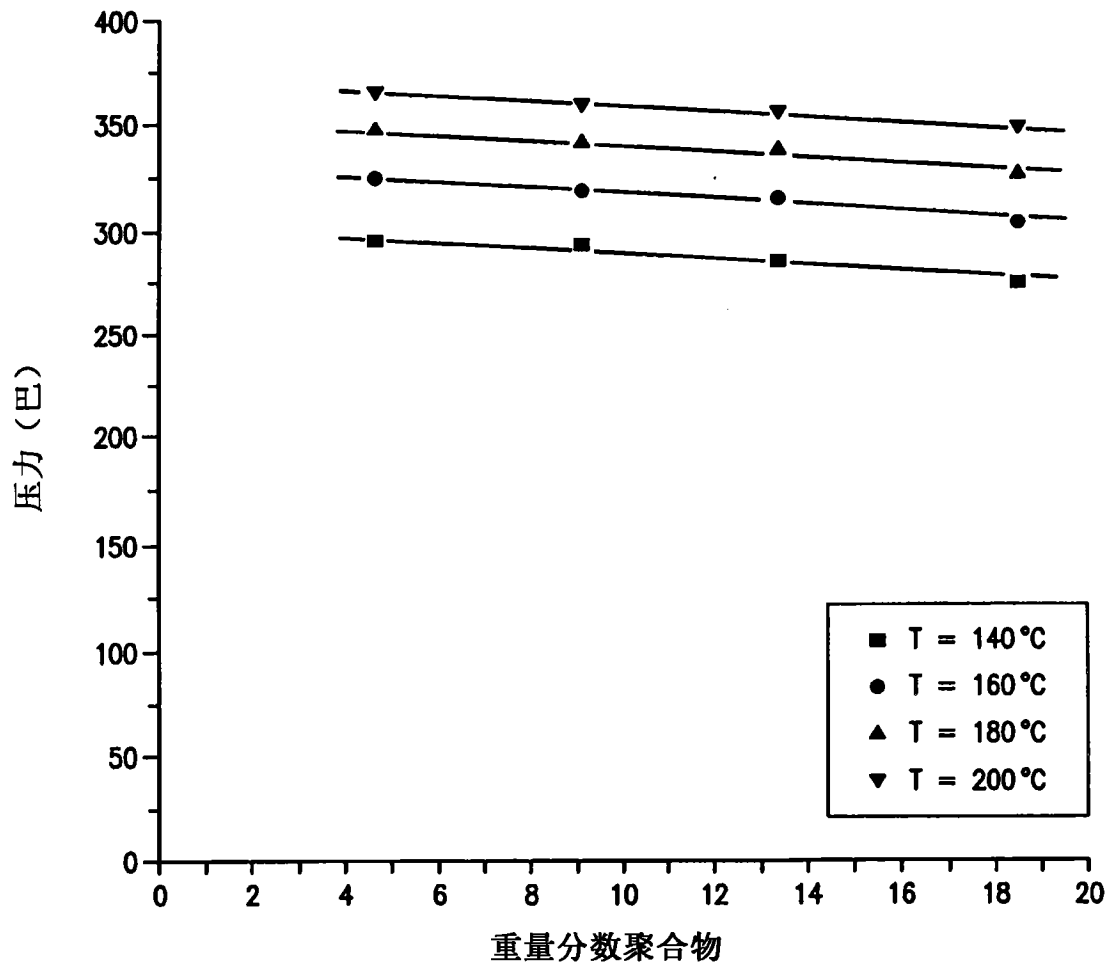


图 10

溶解在本体丙烯中的聚合物 Achieve™ 1635 的浊点等温线

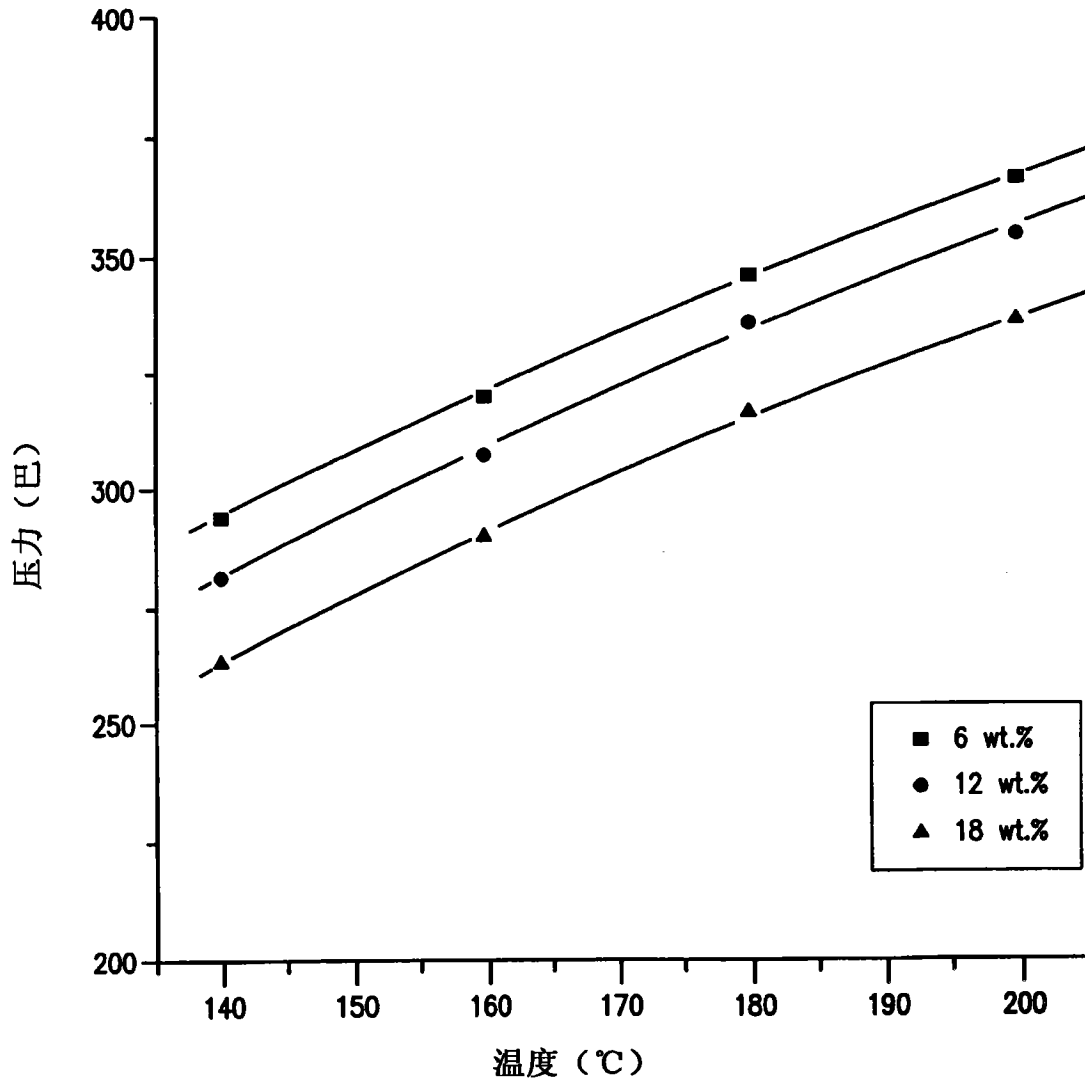


图 11

溶解在本体丙烯中的聚合物PP 45379的浊点等值线

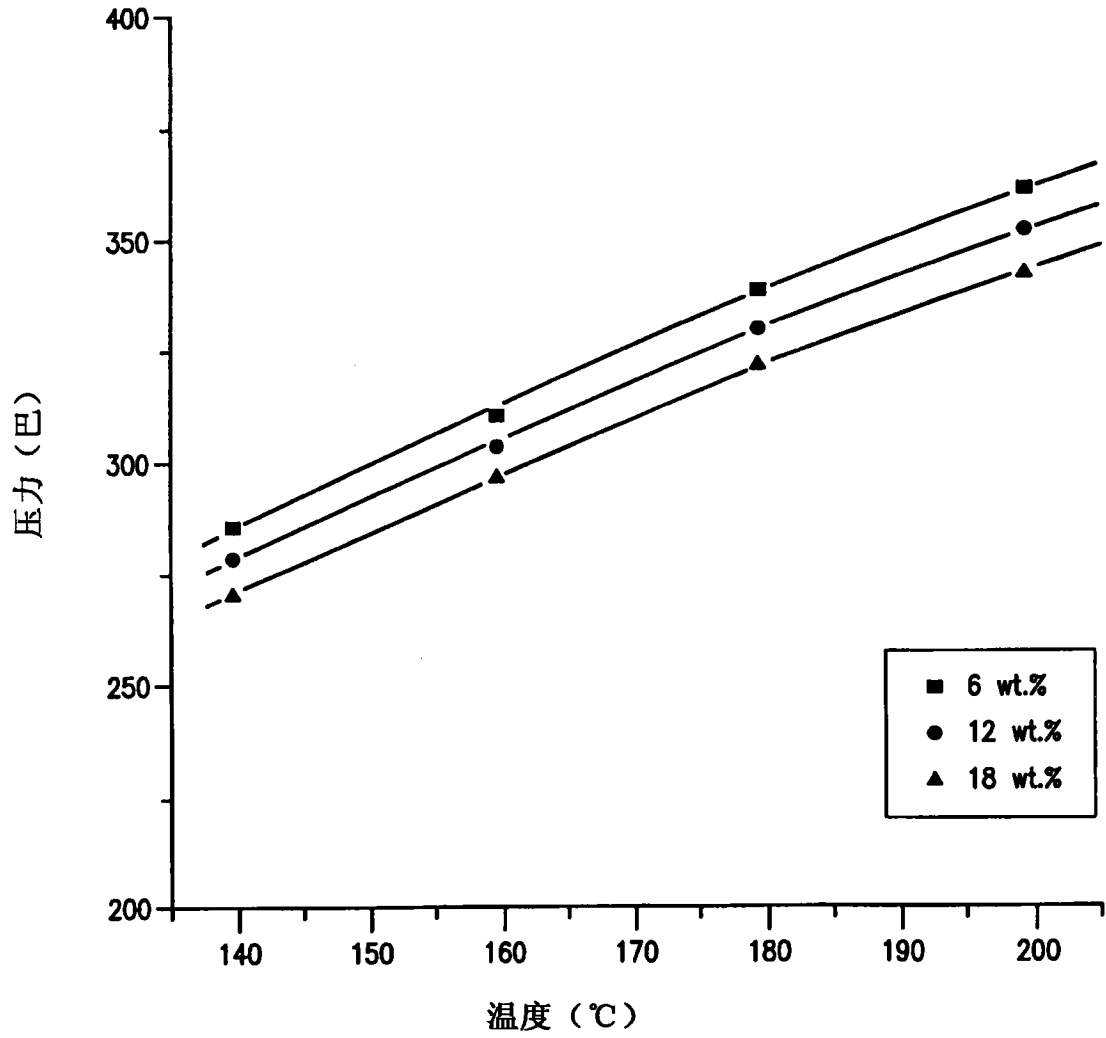


图 12

溶解在本体丙烯中的聚合物PP 4062的浊点等值线

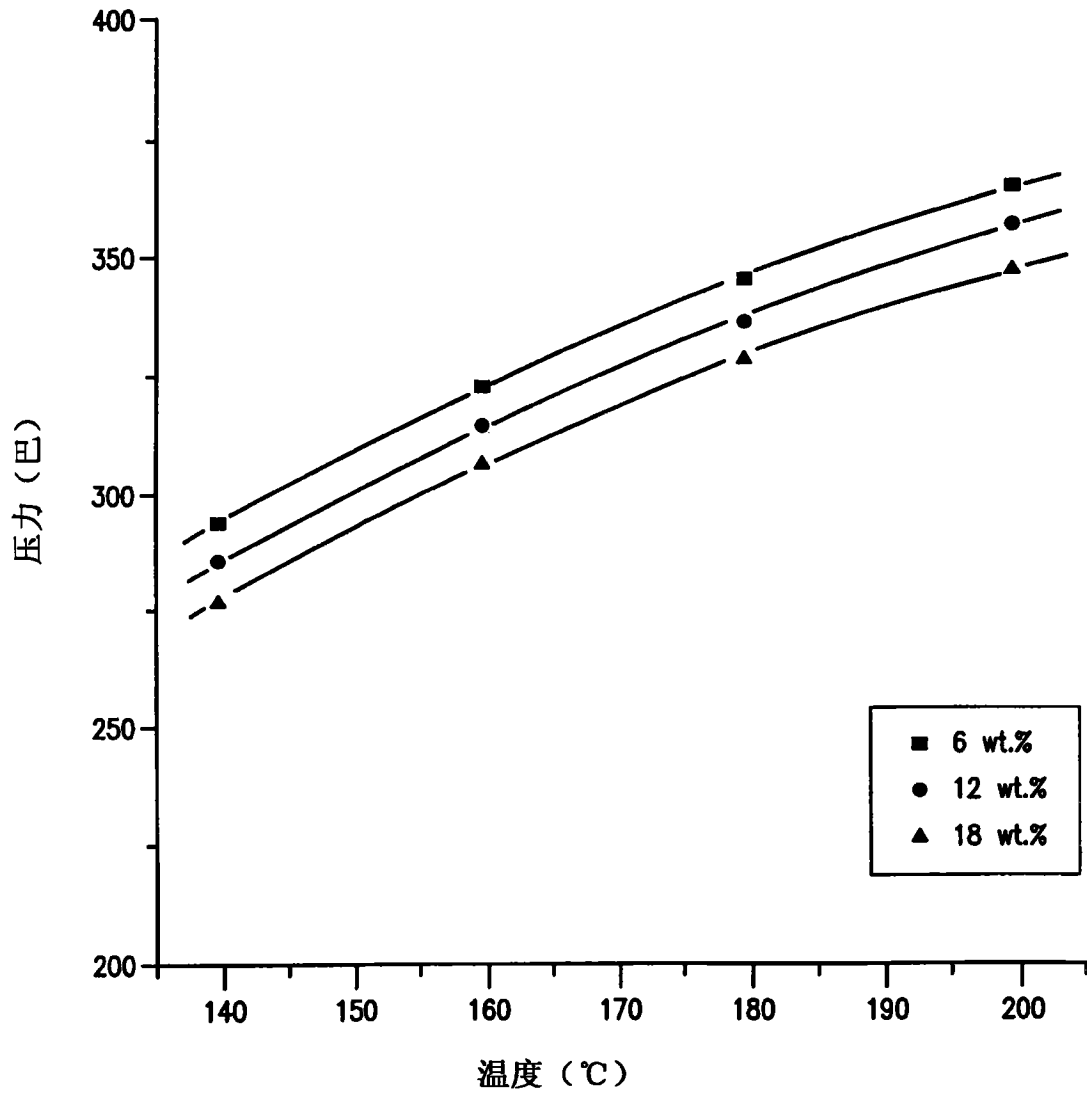


图 13

溶解在本体丙烯中的PP 45379、 Achieve™ 1635 和PP 4062的等值线的比较

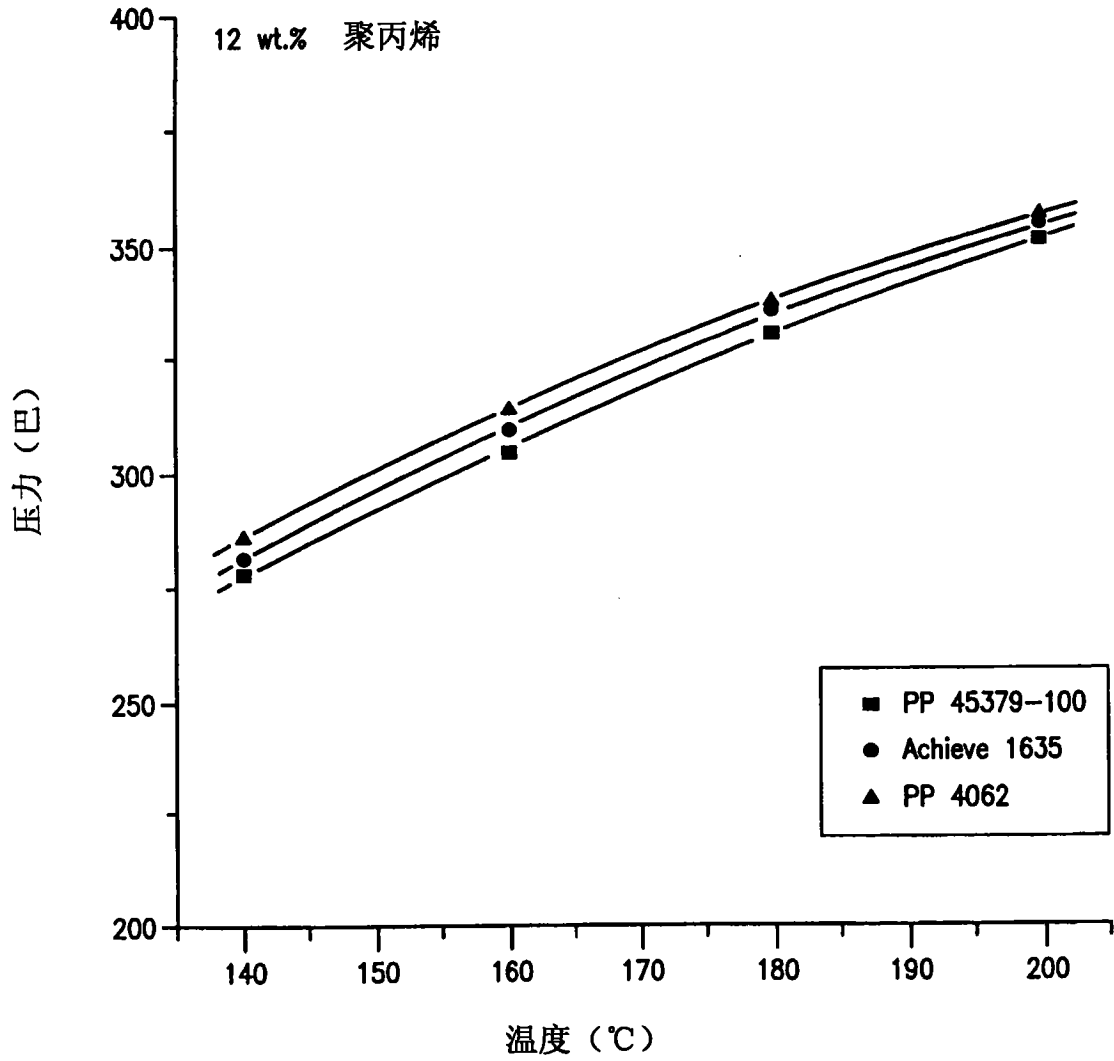


图 14

Achieve™ 1635 的与文献数据的等值线比较

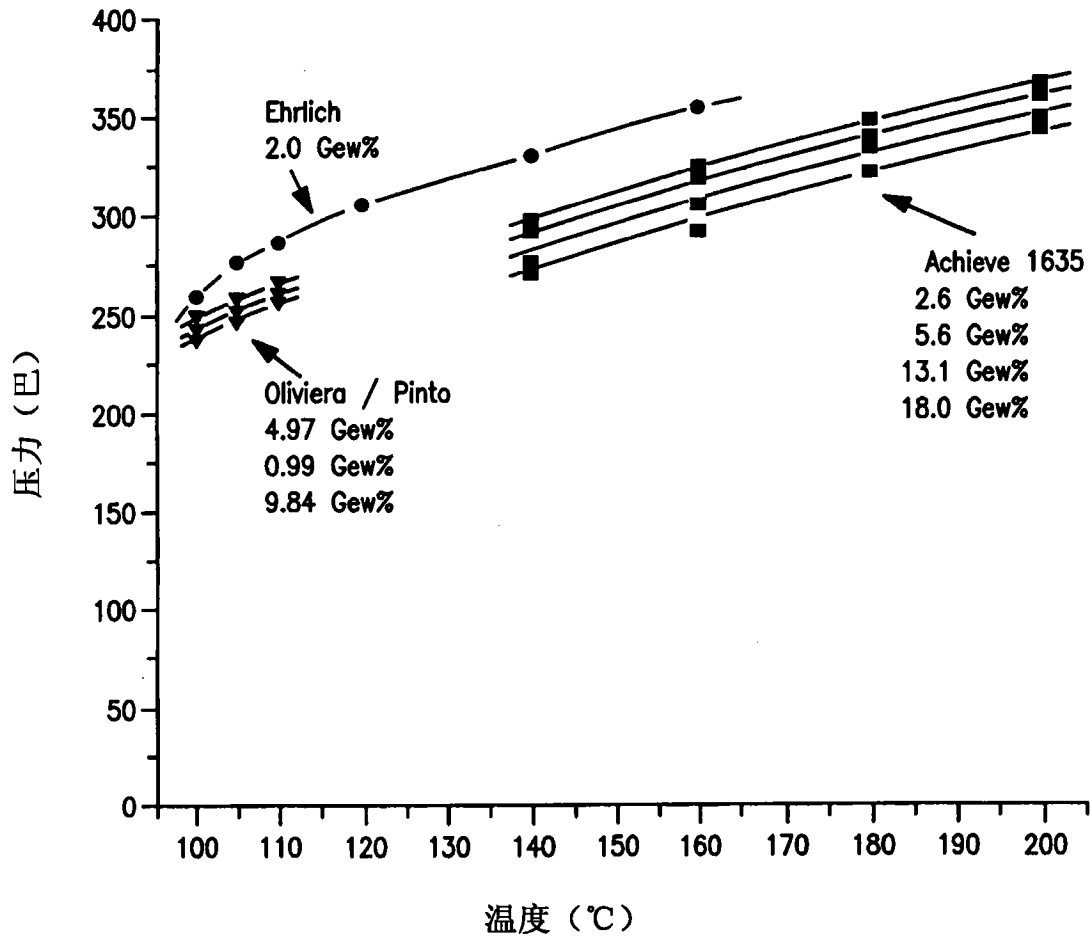


图 15

PP 45379的与文献数据的等值线比较

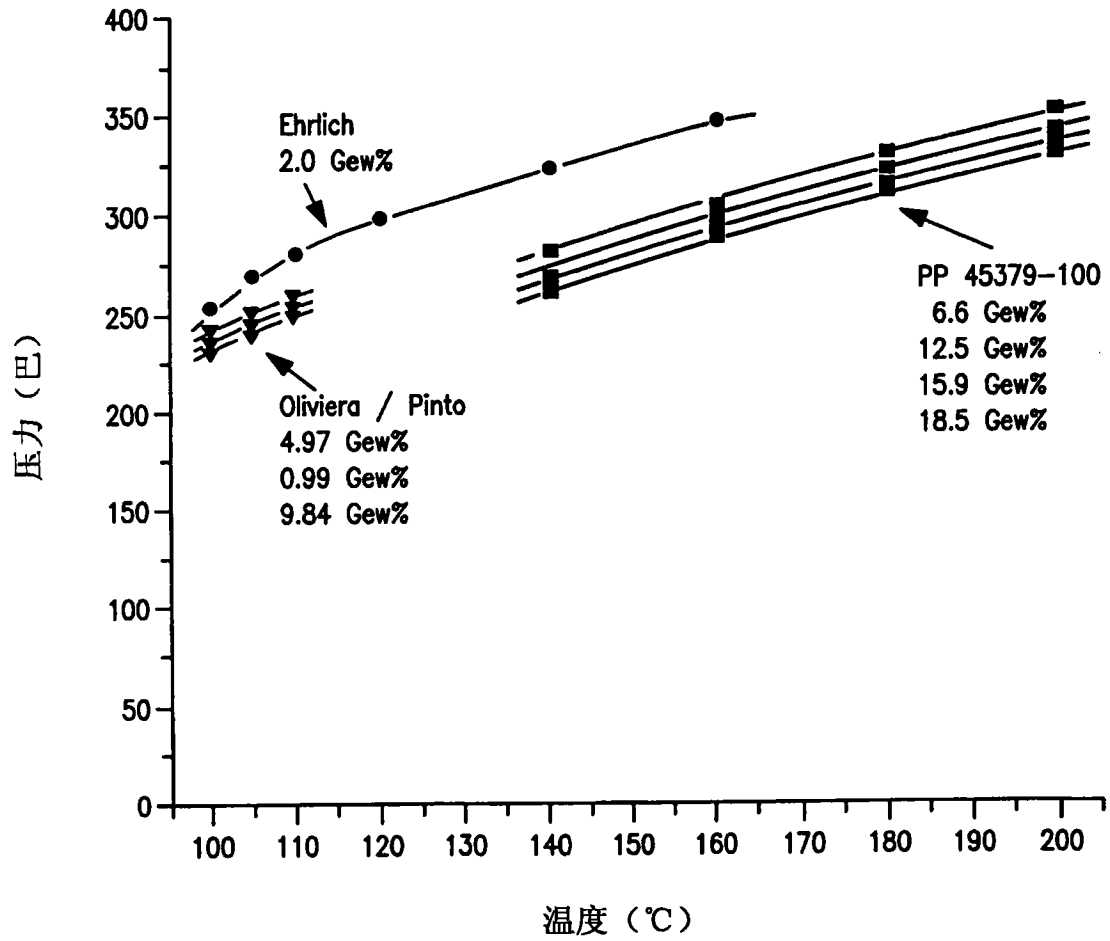


图 16

PP 4062的与文献数据的等值线比较

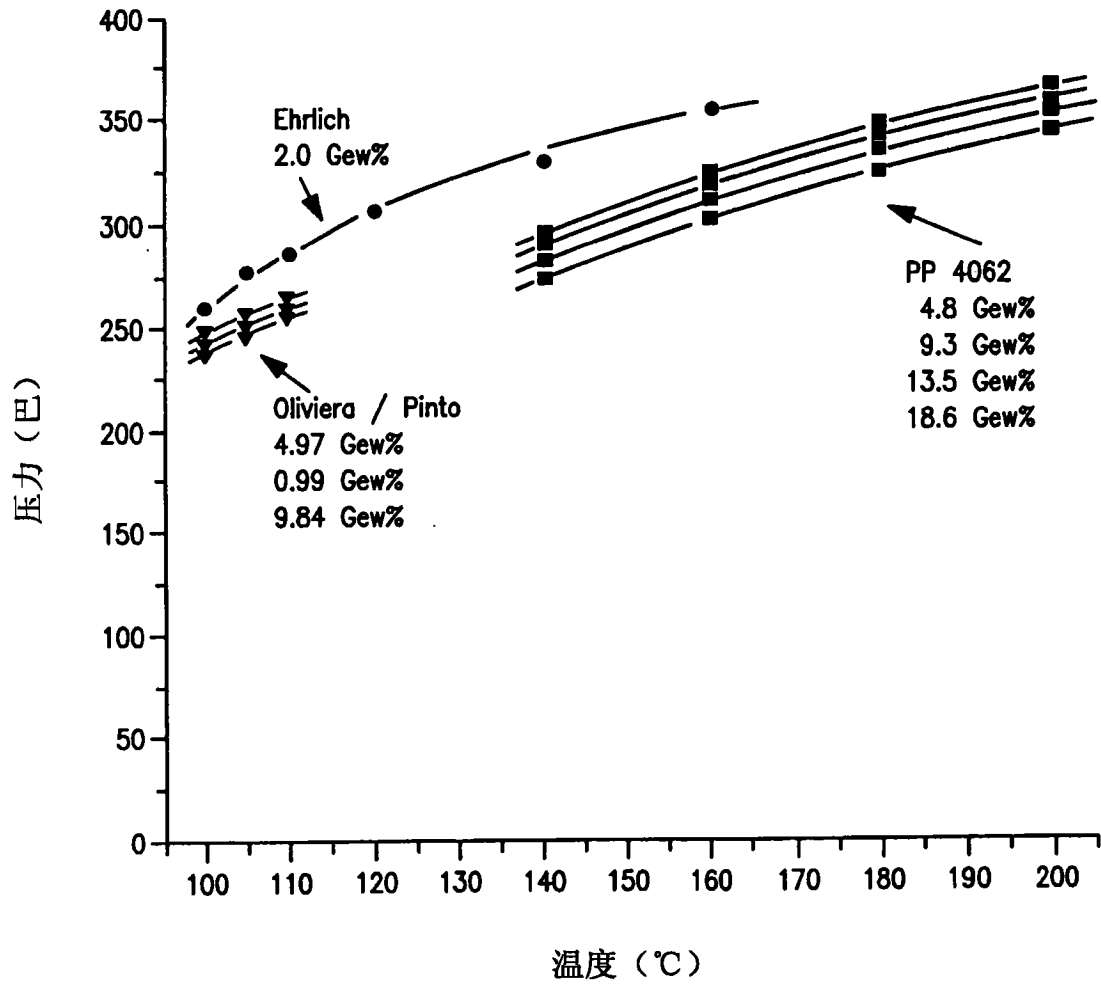


图 17

丙烯单体与聚合物的混合物的基础相图

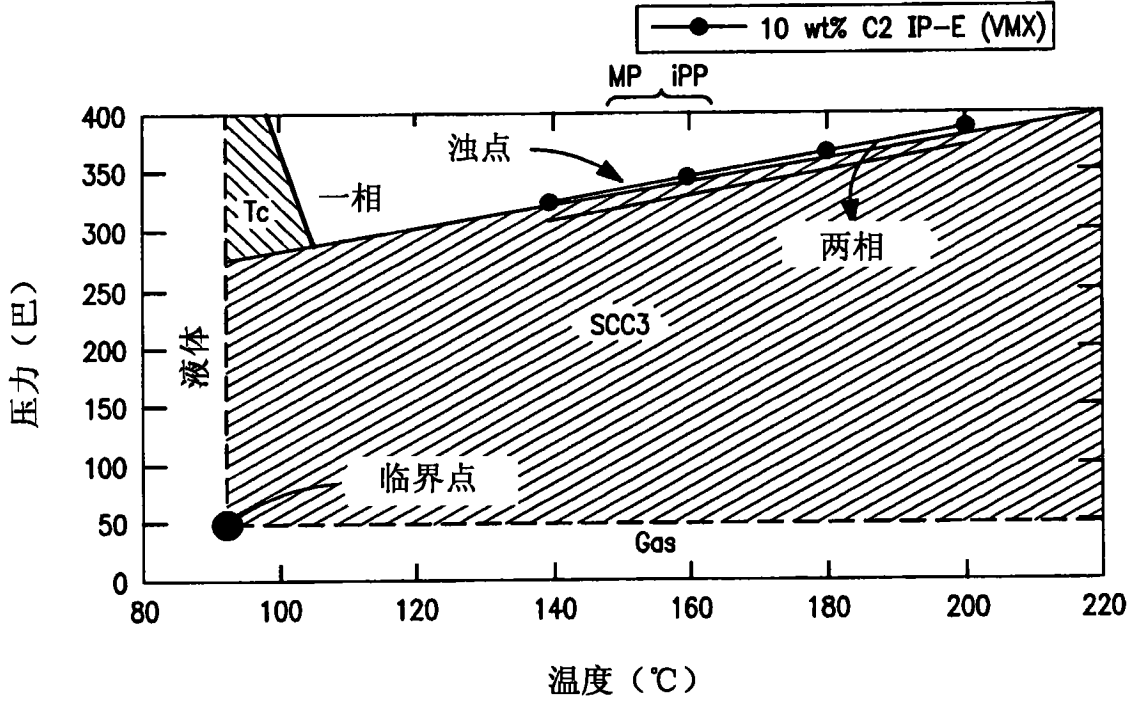


图 18

超临界丙烯与液体丙烯的密度比较

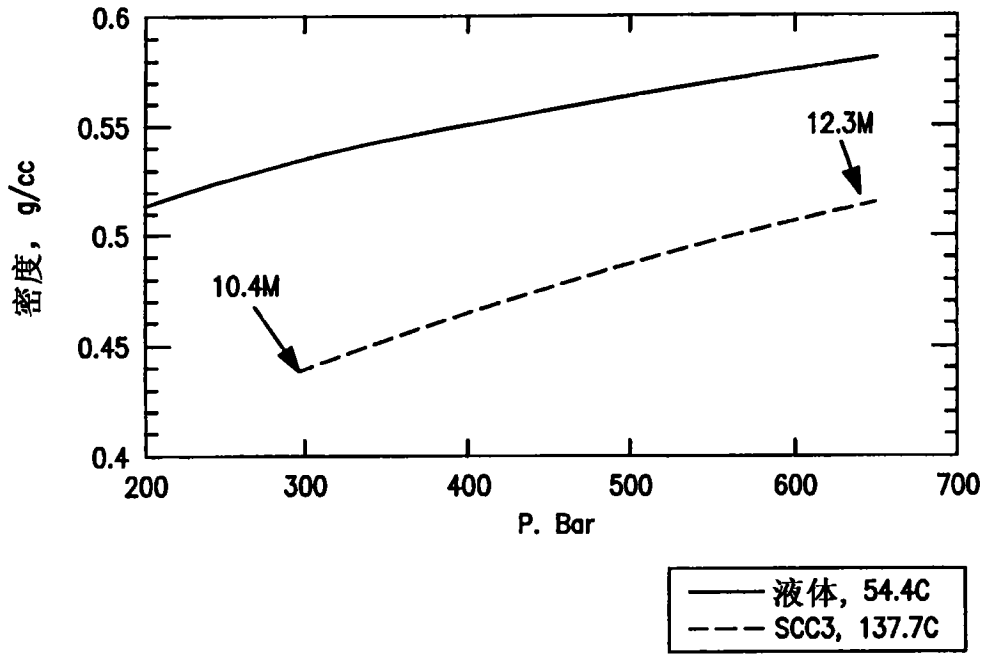


图 19

根据本文所公开的方法对于以单一液相运行的反应器操作规程

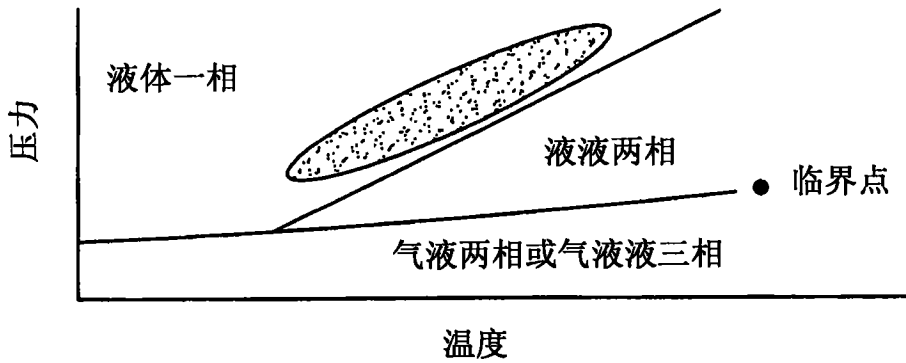


图 20

根据本文所公开的方法对于以液-液相运行的反应器操作规程

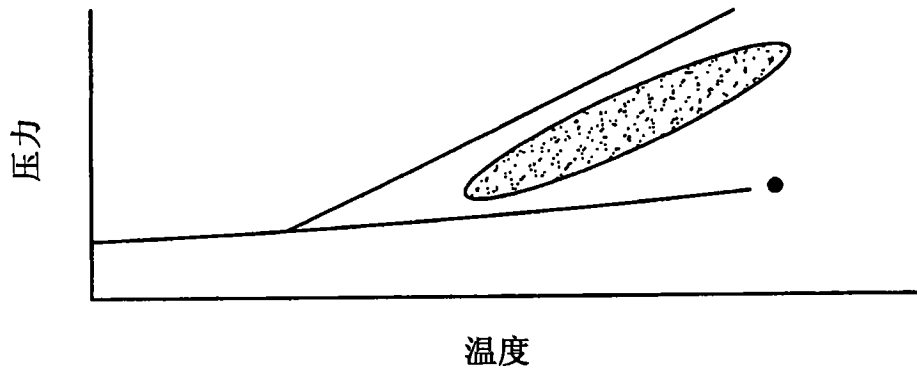


图 21

根据本文所公开的方法对于重力分离器的操作规程

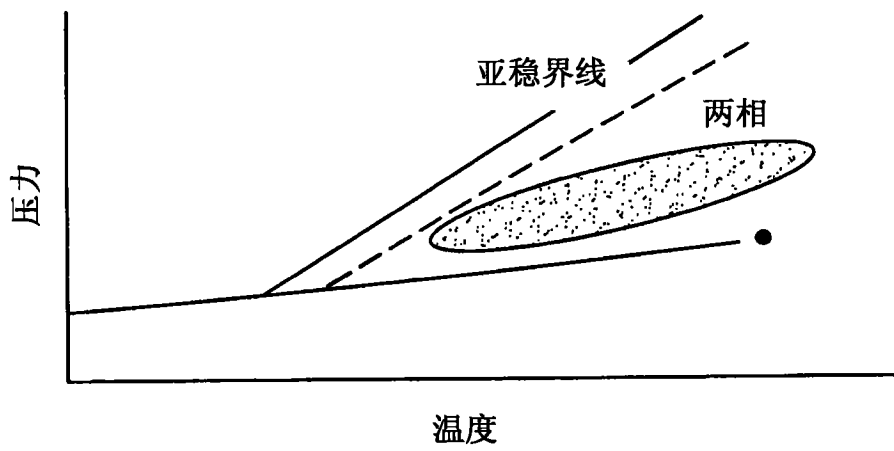


图 22

iPP共混物组分的过冷对熔融峰温

过冷 ($T_{mp}-T_{cp}$) vs. T_{mp} 对于丙烯均聚物

本发明vs对比例

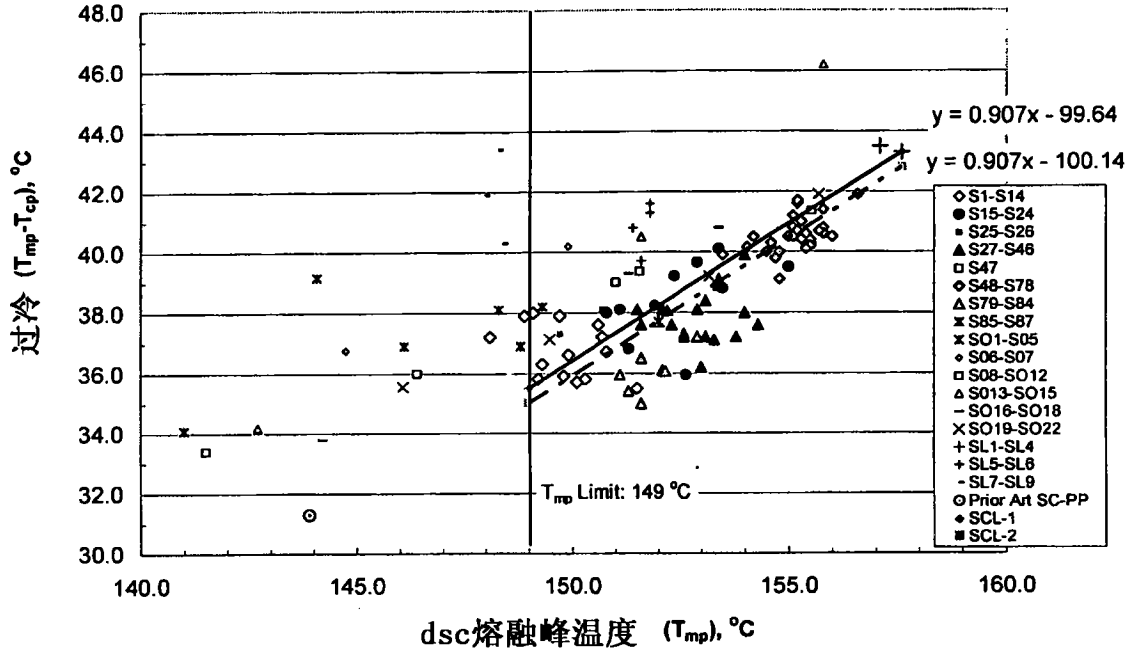


图 23

转化频率与催化剂浓度无关，这是由于催化剂在用MAO活化的(μ -二甲基甲硅烷基)双(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆(Q-Zr-MAO)于120-130°C以及10或20 kpsi总压力下的超临界丙烯聚合中是动力学一级反应

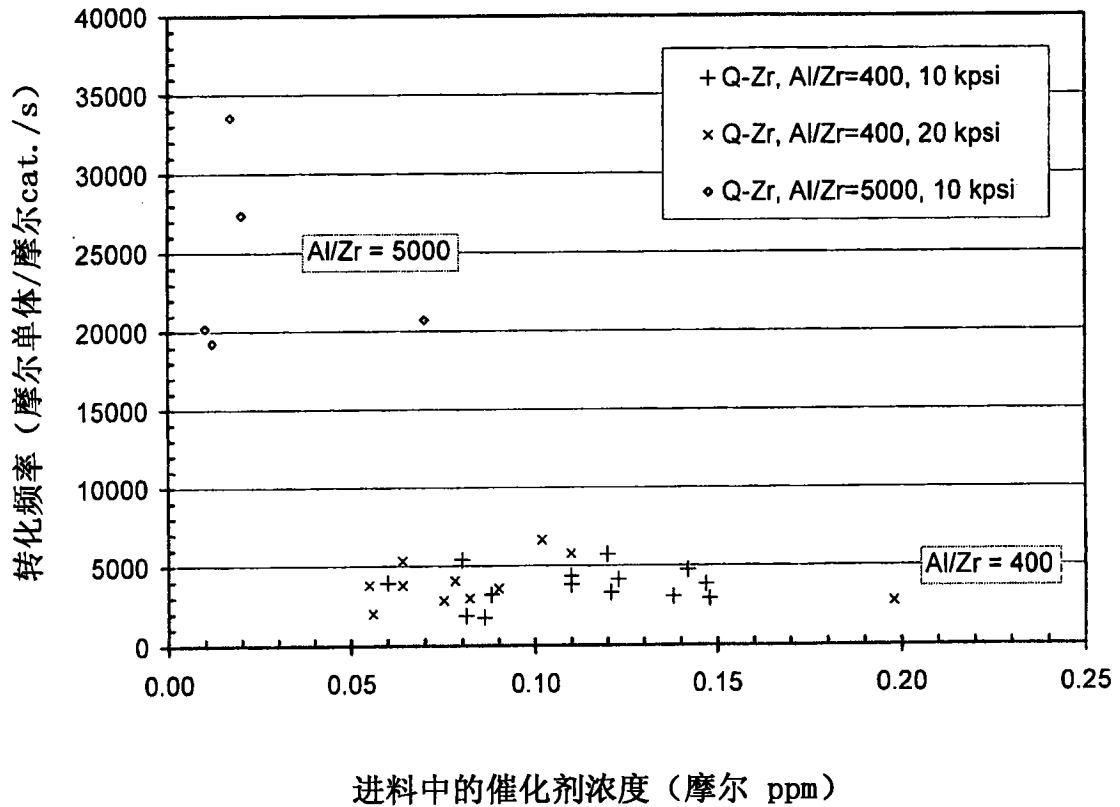


图 24

具有高乙烯含量的 $C_2=C_3$ 共聚物的典型 ^{13}C NMR 谱:

编号	从	至	值
1	48.03 PPM	44.64 PPM	21624430592
2	39.78 PPM	36.21 PPM	92581945344
3	35.22 PPM	32.02 PPM	37158625280
4	31.66 PPM	28.83 PPM	122742513664
5	28.76 PPM	26.24 PPM	56140902400
6	25.25 PPM	23.80 PPM	21840678912
7	21.89 PPM	18.58 PPM	67002892288

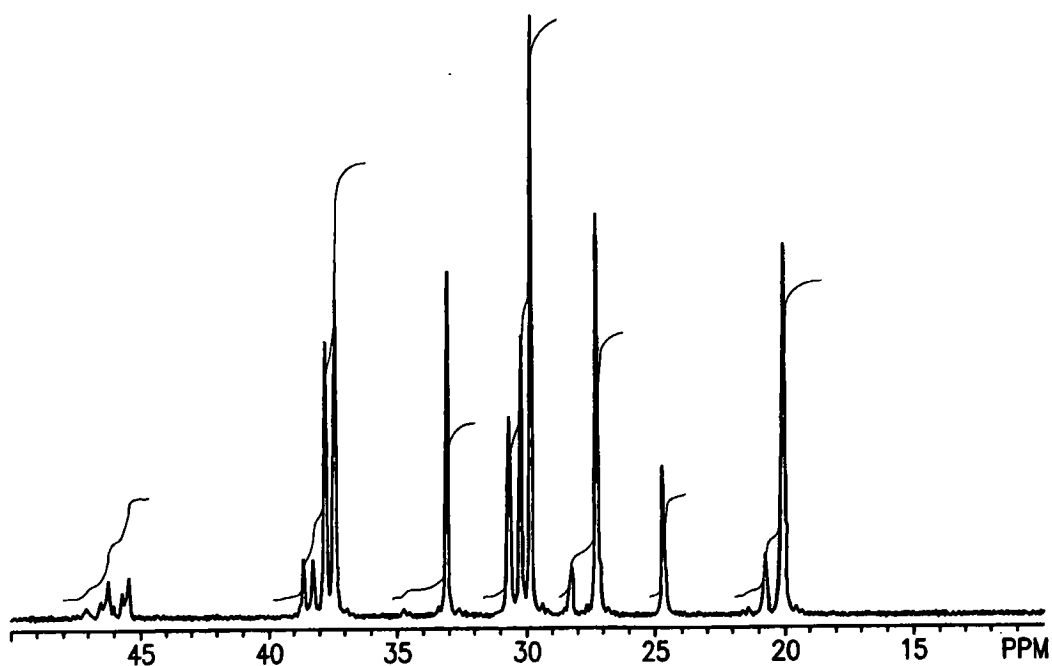
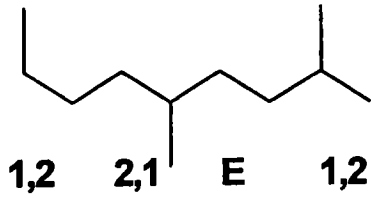


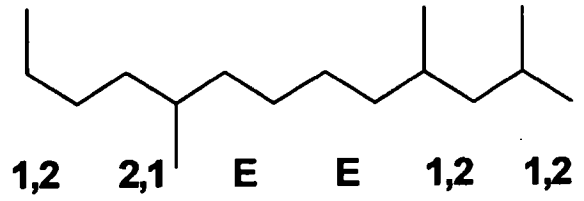
图 25

从左到右生长的EP共聚物链段的缺陷

2,1-E



2,1-EE



2,1-P

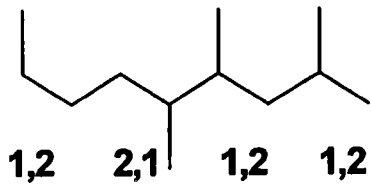


图 26