



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101213247 B

(45) 授权公告日 2011.04.20

(21) 申请号 200680024352.4

(22) 申请日 2006.05.08

(30) 优先权数据

05103955.0 2005.05.11 EP

60/682,354 2005.05.18 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.01.03

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/062118 2006.05.08

(87) PCT申请的公布数据

W02006/120177 EN 2006.11.16

(73) 专利权人 巴塞尔聚烯烃意大利有限责任公司

地址 意大利米兰

(72) 发明人 L·雷斯科尼 D·比吉阿维

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 刘冬 段家荣

(51) Int. Cl.

C08L 23/00(2006.01)

C08F 10/00(2006.01)

(56) 对比文件

US 4178272 A1, 1978.09.07, 全文.

CN 1183431 A, 1998.06.03, 全文.

CN 1198450 A, 1998.11.11, 说明书第3页第18—28行, 第4页第5—7行.

审查员 陈曦

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 2 页

(54) 发明名称

制备聚烯烃共混物的聚合方法

(57) 摘要

本发明提供一种制备聚烯烃共混物的方法, 所述方法包括:a) 在溶液相中聚合丙烯或1-丁烯以制备包含半结晶聚合物组分的聚合物溶液;b) 在溶液相中聚合1-己烯或1-辛烯以制备包含无定形聚合物组分的聚合物溶液;c) 混合由步骤a) 和b) 所得的聚合物溶液;d) 将步骤c) 的混合物进行脱挥步骤以分离包含半结晶组分和无定形组分的聚烯烃共混物;聚合步骤a) 和b) 在并联的两个聚合反应器中进行。

1. 一种制备聚烯烃共混物的方法，所述方法包括：

a) 任选在式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 的 α - 烯烃共聚单体存在下，其中 R 为氢或具有 1-8 个碳原子的烷基，在溶液相中聚合丙烯或 1- 丁烯以制备包含半结晶聚合物组分的聚合物溶液；

b) 任选在式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 的 α - 烯烃共聚单体存在下，其中 R 为氢或具有 1-8 个碳原子的烷基，在溶液相中聚合 1- 己烯或 1- 辛烯以制备包含无定形聚合物组分的聚合物溶液；

c) 混合由步骤 a) 和 b) 所得的聚合物溶液；

d) 将步骤 c) 的混合物进行脱挥步骤以分离包含半结晶组分和无定形组分的聚烯烃共混物；

聚合步骤 a) 和 b) 在并联的两个聚合反应器中进行。

2. 权利要求 1 的方法，其中步骤 a) 和 b) 在选自 Ziegler-Natta 或单活性中心基催化剂体系的聚合反应催化剂存在下进行。

3. 权利要求 1-2 中任一项的方法，其中所述聚合步骤 a) 和 b) 在选自连续搅拌罐式反应器和静态混合器反应器的反应器中进行。

4. 权利要求 1-2 中任一项的方法，其中步骤 a) 中 1- 丁烯的溶液聚合在液体单体中于 65-85°C 的温度下进行。

5. 权利要求 4 的方法，其中步骤 a) 中 1- 丁烯的溶液聚合在 8-40 巴的压力下进行。

6. 权利要求 1-2 中任一项的方法，其中步骤 a) 中丙烯的溶液聚合在聚合反应溶剂存在下于液体单体中进行，所述聚合反应溶剂选自甲苯、环己烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、异辛烷、乙基苯和异戊烷。

7. 权利要求 6 的方法，其中步骤 a) 中丙烯的溶液聚合在 80-200°C 的温度下和 15-100 巴的压力下进行。

8. 权利要求 1-2 中任一项的方法，其中步骤 b) 中 1- 己烯或 1- 辛烯的溶液聚合在液体单体中于 20-80°C 的温度下进行。

9. 权利要求 1-2 中任一项的方法，其中步骤 c) 在装配有一个或多个搅拌装置的混合设备中进行或在静态混合器中进行。

10. 权利要求 1-2 中任一项的方法，其中来自步骤 c) 的聚合物溶液的混合物在换热器中进行加热以使温度升高至 180-300°C。

11. 权利要求 1-2 中任一项的方法，其中步骤 d) 依次在第一和第二挥发器中进行，所述第一和第二挥发器在递减的压力下操作。

12. 权利要求 11 的方法，其中所述第一挥发器在 180-300°C 的温度下和 1-15 巴的压力下操作。

13. 权利要求 11 的方法，其中所述第二挥发器在 180-300°C 的温度下和 5-100 毫巴的压力下操作。

14. 一种聚烯烃共混物，所述共混物包含以下组分：

(a) 30-95% 重量的选自以下的半结晶聚烯烃组分：

- 具有高于 10J/g 熔化焓 ΔH 的 1- 丁烯均聚物或共聚物；

- 具有高于 15J/g 熔化焓 ΔH 的丙烯均聚物或共聚物；

(b) 5-70% 重量的选自 1- 己烯均聚物或共聚物以及 1- 辛烯共聚物的无定形组分。

15. 权利要求 14 的聚烯烃共混物，其中所述半结晶组分 (a) 选自：

-1- 丁烯均聚物；

- 丙烯均聚物；

-1- 丁烯和另外的选自乙烯、丙烯和 1- 己烯的 α - 烯烃的共聚物，所述 α - 烯烃的存在量最高达 1- 丁烯重量的 15%；

- 丙烯和另外的选自乙烯、1- 丁烯和 1- 己烯的 α - 烯烃的共聚物，所述 α - 烯烃的存在量最高达丙烯重量的 15%。

16. 权利要求 14 的聚烯烃共混物，其中所述无定形组分 (b) 选自：

-1- 己烯均聚物；

-1- 辛烯均聚物；

-1- 己烯和另外的选自乙烯、丙烯、1- 丁烯、1- 辛烯的 α - 烯烃的共聚物，所述 α - 烯烃的存在量最高达 1- 己烯重量的 50%；

-1- 辛烯和另外的选自乙烯、丙烯、1- 丁烯、1- 己烯的 α - 烯烃的共聚物，所述 α - 烯烃的存在量最高达 1- 辛烯重量的 50%。

制备聚烯烃共混物的聚合方法

[0001] 本发明涉及包含半结晶组分和无定形组分的聚烯烃共混物以及一种制备这些聚烯烃共混物的聚合方法。更具体地讲，本发明涉及一种制备包含作为无定形组分的 1-己烯或 1-辛烯（共）聚合物的聚烯烃共混物的溶液聚合方法。

[0002] 已知聚烯烃共混物（如聚乙烯共混物或聚丙烯共混物）在工业领域有大量应用。例如，双峰分布的聚乙烯共混物有利地用于制备输送天然气、饮用水和废水的加压管。多相丙烯共聚物（其为半结晶丙烯均聚物与无定形乙烯-丙烯共聚物的共混物）特别适用于制备需要在硬度和耐冲击性之间有良好的平衡的物件，而这些机械性能在汽车工业制备内饰条和保险杠中特别值得关注。

[0003] 制备聚烯烃共混物的最普通方法为通过在挤出机或捏合机中熔融挤出，使各聚合组分均匀混合。按照这种技术，共混物的各聚合组分以聚合物粉末从聚合反应器中单独获得和放料。然后将固体聚合物颗粒加入到挤出机或捏合机中，在其中进行加热和熔融以利于它们在挤出机或捏合机内物理共混。当然，需要充分和有利的混合以达到一种聚合物组分在另一种聚合物组分中的互分散，从而得到所需的聚合物共混物。这种技术的缺点在于，通常待共混的各聚合物组分（例如一种高分子量乙烯共聚物和一种低分子量乙烯共聚物）的熔体粘度显著不同，因此将两种组分以均匀方式混合特别困难。另外，在混合相时通常所需的高温能热降解聚合物组分中的一种，例如，高分子量聚乙烯组分易于受挤出机中的热应力或剪切力降解，从而削弱共混物的最终性能。

[0004] 作为上述方法的实例，美国专利 6,545,093 描述了一种制备双峰分布的聚乙烯共混物的方法，所述方法包括单独将高分子量乙烯共聚物和低分子量乙烯均聚或共聚物加入到混合设备中，熔融两种组分，使之均匀化，通过齿轮泵将它们从混合设备中放料。指出单或双螺杆挤出机或捏合机、蜗杆捏合机或连续捏合机为优选的混合设备。将从混合设备中放出的聚合物共混物接续加入到制粒机中形成聚合物粒料。

[0005] 制备聚合物共混物的已知替代方法被称为“原位共混聚合物”，所述方法避免了与上述物理共混相关的各种缺点。按照这种技术，在第一聚合反应器中制备第一聚合物组分，然后将所得聚合物颗粒转移到制备第二聚合物组分的第二聚合反应器中，因此通过在一个或多个串联的反应器中顺序聚合的方法制备聚合物共混物。因此，聚合物颗粒中不同摩尔质量分布和 / 或化学组成的聚合物组分的混合发生在聚合阶段。最后，通过在各聚合反应器中加入不同催化体系可施行多级聚合方法。作为上述技术的实例，当目的在于制备聚丙烯共聚物时，在第一聚合反应器中形成半结晶组分（丙烯均聚物），在第二反应器中制备弹性组分（丙烯-乙烯共聚物）。利用串联的两个聚合反应器的这种顺序，调整工艺条件，有可能制备出宽范围的多相丙烯共聚物，以及不同浓度的半结晶组分和无定形组分。事实上，各反应器可在不同的聚合条件下工作，如催化剂、压力、温度、共聚单体的量以及分子量调节剂。

[0006] 近来，日益增长的工业兴趣在于包含半结晶组分和无定形组分的软聚烯烃共混物，例如全同立构和无规立构的聚丙烯共混物或包含全同立构和无规立构的聚丁烯的共混物。美国专利 5,516,848 和美国专利 5,539,056 的描述涉及原位制备包含高分子量无定

形聚丙烯和低分子量全同立构聚丙烯的聚丙烯共混物。在某些应用中，需要使用更软的聚烯烃组合物，半结晶聚烯烃组分和无定形聚合物组分的共混改善了最终树脂的美感或某些机械性能（如弹性模量），因此该材料可进行挤出、注塑、搪塑或滚塑。

[0007] 上述更软的聚烯烃组合物的最大限制在于无定形组分（例如无规立构聚丙烯或无规立构聚丁烯组分）相对高的玻璃化转变温度（ T_g ），这代表这些聚烯烃共混物在低温（特别是 0°C 以下）下的技术应用性受限。

[0008] 上述限制的一种解决办法为用聚 1-己烯或聚 1-辛烯组分代替共混物中的无定形组分。这些不可结晶、完全无定形的聚烯烃的特征在于非常低的 T_g （约 -50°C ），因此所形成的共混物将保持这种低玻璃化转变温度 T_g ，从而改善这种共混物在低温下的机械性能。

[0009] 但是，包含聚己烯或聚辛烯作为无定形组分的聚合物共混物的制备将面临许多技术壁垒，因为通常用于工业制备聚乙烯或聚丙烯共混物的方法不能成功地用于制备包含上述无定形聚烯烃组分的聚合物共混物。

[0010] 关于通过在挤出机或捏合机中熔融挤出聚合物组分的物理共混，由于基于聚己烯或聚辛烯的聚合物组分的高粘性，这种方法在工业上不可行，基于聚己烯或聚辛烯的聚合物组分完全无定形，不能处理并且不能以所需的自由流动粉末形式加入到挤出机中。

[0011] 关于通过在一个或多个串联反应器中顺序聚合的“原位共混”制备方法，该路线在制备包含 1-己烯或 1-辛烯（共）聚合物组分的聚合物共混物中也是不可行的。一方面，在气相中进行顺序聚合方法在技术上不可行，因为不能以自由流动粉末的形式得到上述无定形聚烯烃。另一方面，由于直接将来自第一反应器的聚合物淤浆或溶液引入到连续聚合反应器中的相关技术特征，在串联反应器中进行溶液或淤浆聚合方法将不能得到包含半结晶组分和聚己烯组分的聚烯烃共混物。事实上，由于半结晶组分和无定形组分的未反应单体在该反应器中同时存在，将导致在第二反应器中的聚合条件完全不可控。

[0012] 由于所有这些考虑，目前特别需要提供一种能成功工业制备包含半结晶组分和作为共混物无定形组分的聚 1-己烯或聚 1-辛烯组分的聚烯烃共混物的方法。

[0013] 因此，本发明的第一个目标为一种制备聚烯烃共混物的方法，所述方法包括：

[0014] a) 任选在式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 的 α -烯烃共聚单体存在下，其中 R 为氢或具有 1-8 个碳原子的烃基，在溶液相中聚合丙烯或 1-丁烯以制备包含半结晶聚合物组分的聚合物溶液；

[0015] b) 任选在式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 的 α -烯烃共聚单体存在下，其中 R 为氢或具有 1-8 个碳原子的烃基，在溶液相中聚合 1-己烯或 1-辛烯以制备包含无定形聚合物组分的聚合物溶液；

[0016] c) 混合由步骤 a) 和 b) 所得的聚合物溶液；

[0017] d) 将步骤 c) 的混合物进行脱挥步骤以分离包含半结晶组分和无定形组分的聚烯烃共混物；

[0018] 聚合步骤 a) 和 b) 在并联的两个聚合反应器中进行。

[0019] 按照本发明的方法，步骤 a) 和 b) 的聚合在溶液相中进行，因此聚合物在反应介

质中的溶液从聚合反应器中得到。所述反应介质包含液体单体和任选的（取决于待聚合的 α -烯烃）用于促进所得聚合物在液体介质中溶解度的惰性烃溶剂。

[0020] 步骤 a) 和 b) 的溶液聚合可在选自 Ziegler-Natta 或单活性中心基催化剂体系的高效聚合反应催化剂存在下进行。优选在预接触罐中进行催化剂组分的预接触。使过渡金属化合物、烷基铝化合物和任选的电子供体化合物（仅对于 Ziegler-Natta 催化剂而言）在低于 60°C 的温度下进行接触，优选在 0°C -40°C 下进行接触。然后将在预接触罐中形成的催化剂体系转移到步骤 a) 和 b) 的聚合反应器中。

[0021] 当使用单活性中心催化剂作为聚合反应催化剂时，优选按照专利申请 PCT/EP2005/002479 所述制备催化剂体系。按照本领域技术人员知识，在步骤 a) 和 b) 中还可使用不同种类的催化剂体系。

[0022] 步骤 a) 和 b) 的聚合可在各种各样的反应器中进行，包括连续搅拌罐式反应器和静态混合器 (SMR)。优选使用并联的两个连续搅拌罐式反应器。

[0023] 通过 1-丁烯的溶液聚合从步骤 a) 得到半结晶组分时，任选的惰性烃溶剂和液体单体一起用作反应介质。优选的一种方法为，在液体 1-丁烯中聚合而不使用任何惰性烃溶剂。由于聚 1-丁烯在较低温度下溶解于 1-丁烯中，因此本体聚合可行。此外，在 Ziegler-Natta 或单活性中心催化剂体系的最佳工作温度下，溶液的两种组分完全混合在一起。为了使聚合反应催化剂的性能最佳同时单体与聚合物完全混溶，步骤 a) 的聚合温度一般维持为 65°C -85°C，压力一般为 8 巴 -40 巴。液体在反应器中的停留时间一般为 30 分钟 -4 小时，优选为 2 小时 -3 小时。

[0024] 或者，步骤 a) 的半结晶组分可通过丙烯的聚合得到。在这种情况下，丙烯的溶液聚合在液体单体中进行，优选在选自石蜡、异链烷烃、环烷烃或芳烃溶剂的聚合反应溶剂存在下进行，以促进所得聚合物的溶解度。例如，适合的溶剂为甲苯、环己烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、异辛烷、乙基苯、异戊烷和 Isopar™ (Isopar™ 为 C₈-C₁₀ 烃混合物)。根据所选溶剂和催化剂体系，丙烯的聚合一般在高温（一般为 80°C -200°C，优选为 90°C -130°C）和高压（一般为 15 巴 -100 巴，优选为 20 巴 -50 巴）下进行。液体在反应器中的停留时间一般为 10 分钟 -90 分钟，优选为 20 分钟 -60 分钟。

[0025] 通过在溶液相中聚合 1-己烯或者 1-辛烯（步骤 b) 得到本发明的聚烯烃共混物的无定形组分。任选的惰性烃溶剂和液体单体一起用作反应介质。优选的一种方法为，在液体单体中聚合而不使用任何惰性烃溶剂。由于所得聚烯烃即使在较低温度和常压下可溶于 1-己烯或 1-辛烯单体，因此本体聚合可行。为了使聚合反应催化剂的性能最佳同时单体与聚烯烃完全混溶，步骤 b) 的聚合温度一般维持在 20°C -80°C。液体反应器中的停留时间一般为 30 分钟 -4 小时，优选为 2 小时 -3 小时。

[0026] 步骤 a) 和 b) 的反应器可采用不同的操作条件，例如分子量调节剂、单体和任选的共聚单体的浓度。氢可有利地用于控制所得聚合物的分子量。

[0027] 任选步骤 a) 的主要单体（1-丁烯或丙烯）可与基于主要单体计算最高达 15% 重量（优选 0.5-10% 重量）的另外的式 CH₂ = CHR 的 α -烯烃共聚，其中 R 为氢或具有 1-8 个碳原子的烷基。如果主要单体为丙烯，优选的共聚单体为乙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。如果主要单体为 1-丁烯，优选的共聚单体为乙烯、丙烯、1-己烯和 1-辛烯。

[0028] 类似地，步骤 b) 的主要单体 (1-己烯或 1-辛烯) 可与基于主要单体计算最高达 50% 重量的另外的式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 的 α -烯烃共聚，其中 R 为氢或具有 1-8 个碳原子的烷基。如果主要单体为 1-己烯，优选的共聚单体为乙烯、丙烯、1-丁烯和 1-辛烯。如果主要单体为 1-辛烯，优选的共聚单体为乙烯、丙烯、1-丁烯和 1-己烯。

[0029] 步骤 a) 和 b) 中各反应器内的上述聚合温度范围必须通过适合的冷却体系保持。为了平衡聚合反应产生的热，沿着各反应器循环回路设置有热交换单元。按照一个实施方案，通过适合高粘度流体的泵 (例如齿轮泵或螺旋泵) 可将聚合物溶液从各搅拌反应器的底部排出，然后将其大部分通过换热器以移除反应热并返回反应器。

[0030] 将高粘聚合物溶液从步骤 a) 和 b) 的聚合反应器中放出。所得聚合物溶液的粘度不应该超过极限值，否则在聚合部分的下游搅拌和 / 或加工聚合物溶液将变得极其困难。聚合物溶液的粘度一般为 1000-100000 厘泊。

[0031] 包含半结晶聚合物组分的聚合物溶液可连续从步骤 a) 的反应器中放出，而包含无定形聚合物组分的聚合物溶液可连续从步骤 b) 的反应器中放出。

[0032] 按照本发明的第一个实施方案，这两种聚合物溶液全都转移到混合阶段 c)，所述混合阶段在装配有一个或多个搅拌装置的混合设备中进行。常规的混合器或静态混合器可用作步骤 c) 的混合设备。如果需要在聚合物溶液中加入特别的添加剂，例如催化剂失活剂，则优选的一种方法是采用装配有搅拌装置的常规混合器。

[0033] 由于待混合的聚合物溶液的高粘度，因此必须进行剧烈和均匀混合以达到半结晶聚合物组分和无定形组分的有效互分散。还可使聚合物溶液顺次流经多个混合阶段进行所述剧烈搅拌。沿着混合设备壁设置挡板可改善聚合物组分的均匀接触和混合。

[0034] 将两种聚合物溶液的均匀混合物从混合阶段 c) 排出并送到分离步骤 d)，在步骤 d) 中将未反应单体和聚合反应溶剂 (如果存在) 回收并再循环到步骤 a) 和 b) 的聚合反应器中。

[0035] 按照本发明的方法，一般通过熔体脱挥技术去除未反应单体和聚合反应溶剂，该技术允许以“聚合物熔体”的形式分离包含有两种聚合组分 (半结晶组分和无定形组分) 的聚烯烃共混物。

[0036] 来自步骤 c) 的聚合物溶液的混合物首先在换热器中进行加热以使温度升高至 180°C - 300°C ，这个温度值受限于待回收的具体单体和溶剂的挥发性。各管内插入有静态混合元件的列管换热器可用于此目的。所述元件使流动物流的最外流层 (vein) 和最内流层混合，因此有利于流体不同位置 (thread) 处的良好热传递。因而，在进入到分离步骤 d) 之前，在所述换热器的出口得到具有均匀温度分布的聚合物溶液的混合物。

[0037] 通过一个或多个脱挥室进行步骤 d)。优选可使用按顺序在减压下操作的第一和第二挥发器，第一挥发器可在高于常压的压力下操作，第二挥发器可在真空下操作，通过这种技术，在第二挥发器出口得到基本不含单体和聚合反应溶剂的聚合物熔体。

[0038] 按照本发明，从步骤 d) 所得的“聚合物熔体”包含熔融态的聚烯烃共混物，尽管其粘度非常高 (约 20×10^6 厘泊)，所述聚合物熔体仍能以液态在管道或类似物中流动。

[0039] 具体地讲，在第一空挥发器的顶部引入聚合物溶液的均匀混合物，在 180 - 300°C (优选 200 - 250°C) 的温度下和 1 - 15 巴 (优选 2 - 12 巴) 的压力下操作。由于

它们的高挥发性，未反应单体和任选的聚合反应溶剂从聚合物组分中分离，聚合物熔体下沉在挥发器底部，而未反应单体作为气相混合物向上流动。在第一挥发器顶部收集的气相混合物包含其它挥发组分，如惰性烃、催化剂失活剂等，因此单体回收工段需要从未反应单体中分离所述化合物。单体回收工段包含一个或多个蒸馏塔来分离不同单体，随后循环到聚合反应器。

[0040] 将来自第一挥发器的聚合物熔体引入到第二脱挥室中，第二脱挥室在与第一挥发器相同的温度范围内和 5-100 毫巴压力（但优选在真空下）下操作。所述真空条件使得挥发器内的聚合物熔体在滴落和下沉期间释放出更多的未反应单体，因此在第二挥发器出口的聚合物熔体中未反应单体和聚合反应溶剂的含量减少到低于 500ppm 重量。

[0041] 在各挥发器底部收集的聚合物熔体的特征在于其粘度非常高（约 20×10^6 厘泊）。因而，优选使用特殊泵（如齿轮泵），以保证从各脱挥室底部抽取熔体。

[0042] 如所述，从步骤 d) 放出的聚合物熔体为包含半结晶组分和无定形组分的聚烯烃共混物。所述聚烯烃组合物可顺次进行挤出和水中制粒以得到聚合物粒料。

[0043] 现在将参考附图 1 详细描述本发明的方法，该图表示本发明的第一个实施方案。应当认为图 1 所示的流程为示例性的，并不限制本发明的范围。

[0044] 步骤 a) 和 b) 的聚合反应在两个并联的连续搅拌罐式反应器 1 和 2 中进行。

[0045] 在一个或多个预接触罐（未示出）中，首先将过渡金属化合物（任选负载在载体上）、烷基铝化合物和任选的电子供体化合物预先接触，然后分别经过管线 3 和 4，加入到连续搅拌罐式反应器 1 和 2 中。如果有的话，加入到反应器 1 和 2 中的催化剂体系可属于不同系列的催化剂体系。

[0046] 通过管线 5 将包含液体 1-丁烯或丙烯、氢和任选的共聚单体以及烃溶剂的液体流引入到反应器 1 中。通过管线 6 将来自回收工段的单体和任选的溶剂再循环到反应器 1 中。

[0047] 通过管线 7 将包含液体 1-己烯或 1-辛烯、氢和任选的共聚单体的液体流引入到反应器 2 中。通过管线 8 将来自回收工段的主要单体和任选的共聚单体再循环到反应器 2 中。两个反应器的操作条件按上述规定选择，在反应器 1 和 2 中均形成了在液体单体中的高粘度聚合物溶液。

[0048] 用泵 9 将包含半结晶组分的聚合物溶液从反应器 1 底部抽出。通过管线 10 将一部分聚合物溶液加入到换热器 11 中，然后，在冷却后，再循环到反应器 1 中。类似地，用泵 12 将包含无定形组分的聚合物溶液从反应器 2 底部抽出。通过管线 13 将一部分聚合物溶液加入到换热器 14 中，然后，在冷却后，再循环到反应器 2 中。

[0049] 然后，分别通过管线 15 和 16 将从搅拌罐式反应器 1 和 2 中放出的聚合物溶液转移到混合设备 17 中进行混合阶段 c)。可通过管线 18 在混合器 17 的顶部加入适合的添加剂（如催化剂失活剂）。

[0050] 通过泵 19 将两种聚合物溶液的均匀混合物从混合器 17 中抽出，通过管线 20 将所述混合物转移到换热器 21 中，其中所述混合物的温度升高至进行接下来的步骤 d) 的值，在步骤 d) 中未反应单体和聚合反应溶剂从聚合组分中分离。各管内插入有静态混合元件的列管换热器可用作换热器 21。

[0051] 在压力下，通过管线 22 将来自换热器 21 顶部的聚合物溶液的均匀混合物连续引

入到第一挥发器 23 的顶部。在所述第一挥发器 23 中，未反应单体和任选的溶剂从聚合组分中分离，聚合物熔体下沉在挥发器底部，未反应单体作为气相混合物向上流动。通过管线 24 将在挥发器 23 顶部收集的气相混合物转移到单体回收工段，然后通过管线 6 和 8 将其作为液体单体返回到聚合反应器中。

[0052] 通过齿轮泵 25 将聚合物熔体从第一挥发器 23 的底部抽出，通过管线 26 引入到第二列管换热器 27 中。之后，将聚合物熔体加入到维持为真空的第二挥发器 28 的顶部。通过管线 29 将在所述第二挥发器 28 顶部收集的气相混合物输送到回收工段。通过管线 31 将通过齿轮泵 30 从第二挥发器 28 底部抽出的聚合物熔体引入到静态混合器 32 进行挤出。侧臂挤出机（未示出）可用于熔融和混合添加剂，该添加剂用于配混所得聚烯烃共混物。然后，通过管线 33 将从静态混合器 32 出来的加有添加剂的聚烯烃共混物转移到水下制粒机 34 中切成粒料。

[0053] 按照本发明的第二个和替代实施方案，从步骤 a) 和 b) 的反应器中放出的两种聚合物溶液不转移到混合阶段，而是分别进行脱挥步骤得到两种独立的聚合物熔体。因此，将混合阶段置于脱挥工段下游，包括在捏合机或类似适合共混高粘度流体的设备内混合两种所得聚合物熔体。

[0054] 因此，本发明的第二个目标为一种制备聚烯烃共混物的方法，所述方法包括：

[0055] A) 任选在式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 的 α -烯烃共聚单体存在下，其中 R 为氢或具有 1-8 个碳原子的烃基，在溶液相中聚合丙烯或 1-丁烯以制备包含半结晶聚合物组分的聚合物溶液；

[0056] B) 任选在式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 的 α -烯烃共聚单体存在下，其中 R 为氢或具有 1-8 个碳原子的烃基，在溶液相中聚合 1-己烯或 1-辛烯以制备包含无定形聚合物组分的聚合物溶液；

[0057] E) 将步骤 A) 的聚合物溶液进行脱挥步骤以分离作为第一聚合物熔体的所述半结晶组分；

[0058] F) 将步骤 B) 的聚合物溶液进行脱挥步骤以分离作为第二聚合物熔体的所述无定形组分；

[0059] G) 混合所述第一和第二聚合物熔体以得到包含半结晶组分和无定形组分的聚烯烃共混物；

[0060] 聚合步骤 A) 和 B) 在并联的两个聚合反应器中进行。

[0061] 采用与本发明第一个实施方案相关的描述中相同的操作条件和技术装置来进行聚合步骤 A) 和 B)。

[0062] 通过一个或多个脱挥室进行脱挥步骤 E) 和 F)。优选脱挥步骤 E) 和 F) 分别按顺序在减压操作的第一和第二挥发器中进行。第一挥发器可在高于常压的压力下操作，第二挥发器可在真空下操作。

[0063] 在上述两个顺次的挥发器中，可采用在第一个实施方案的脱挥步骤 d) 中所说明的相同的温度范围和压力范围。

[0064] 从步骤 E) 得到的第一聚合物熔体包含半结晶聚合物组分且基本不含单体和聚合反应溶剂，从步骤 F) 得到的第二聚合物熔体包含无定形聚合物组分且基本不含单体。

[0065] 步骤 G) 的混合设备必须适合共混高粘度流体，可选自捏合机、单或双螺杆挤出

机、静态混合器配混机 (static mixer compounder)。

[0066] 现在将参考附图 2 描述本发明的第二个实施方案，应当认为图 1 所示的流程为示例性的，并不限制本发明的范围。

[0067] 和图 1 类似，聚合步骤 A) 和 B) 在并联的两个连续搅拌罐式反应器 1 和 2 中进行。参考图 1 的说明，1-16 的整数定义了相同的工艺管线和设备，因此省略其定义。

[0068] 从搅拌罐式反应器 1 中抽出包含半结晶聚合物组分的聚合物溶液并通过线 15 将其转移到列管换热器 35 中。在压力下，将来自换热器 35 顶部的聚合物溶液通过管线 36 自第一挥发器 37 顶部连续引入。通过管线 38 将在挥发器 37 顶部收集的包含 1-丁烯或丙烯和聚合反应溶剂的气相混合物转移到单体回收工段。

[0069] 通过齿轮泵 39 将聚合物熔体从第一挥发器 37 的底部抽出，通过管线 40 将其引入到第二列管换热器 41 中。之后，将聚合物熔体加入到维持真空的第二挥发器 42 的顶部。通过管线 43 将在所述第二挥发器 42 顶部收集的气相混合物转移到回收工段。

[0070] 通过齿轮泵 44 将包含半结晶聚合物组分的第一聚合物熔体从第二挥发器 42 的底部抽出。

[0071] 类似地，将包含无定形组分的聚合物溶液从搅拌罐式反应器 2 中抽出，通过管线 16 将其转移到列管换热器 46 中。脱挥步骤 F) 按顺序在两个挥发器 48 和 53 中进行，因此图 2 中的整数 46-55 和脱挥步骤 E) 中相应的整数 35-44 具有相同的含义。

[0072] 通过齿轮泵 55 将包含无定形聚合物组分的第二聚合物熔体从第二挥发器 53 的底部抽出。

[0073] 分别通过管线 45 和管线 56 将所述第一和第二聚合物熔体转移到具有进行混合阶段 G) 功能的静态混合器 57 中。将包含半结晶组分和无定形组分的聚烯烃共混物以聚合物熔体的形式从模板 58 中取出。

[0074] 侧臂挤出机 (未示出) 可用于熔融和混合添加剂，该添加剂用于配混所得聚烯烃共混物。然后通过管线 59 将加有添加剂的聚烯烃共混物转移到水下制粒机 60 中，在此形成聚烯烃粒料。

[0075] 本发明方法中第一个和第二个实施方案可制备具有特别的组成并因此具有特别的机械性能的聚烯烃共混物。

[0076] 因此，本发明的第三个目标为提供包含以下组分的聚烯烃共混物：

[0077] (a) 30-95% 重量的选自以下的半结晶聚烯烃组分：

[0078] - 具有高于 10J/g 熔化焓 ΔH 的 1-丁烯 (共) 聚合物；

[0079] - 具有高于 15J/g 熔化焓 ΔH 的丙烯 (共) 聚合物；

[0080] (b) 5-70% 重量的选自 1-己烯 (共) 聚合物以及 1-辛烯共聚物的无定形组分。

[0081] 优选所述半结晶组分 (a) 选自：

[0082] - 1-丁烯均聚物；

[0083] - 丙烯均聚物；

[0084] - 1-丁烯和另外的选自乙烯、丙烯和 1-己烯的 α -烯烃的共聚物，所述 α -烯烃的存在量最高达 1-丁烯重量的 15%，优选为 0.5-10%；

[0085] - 丙烯和另外的选自乙烯、1-丁烯和 1-己烯的 α -烯烃的共聚物，所述 α -烯烃的存在量最高达丙烯重量的 15%，优选为 0.5% -10% 重量。

[0086] 由差示扫描量热法 (DSC) 确定的熔化焓一般被称为固态立体有序 (tridimensional order) 指数, 如结晶度的指数。以上提及的熔化焓值意指组分 a) 为半结晶组分。若组分 (a) 为 1-丁烯 (共) 聚合物, 优选其熔化焓高于 15J/g, 若组分 (a) 为丙烯 (共) 聚合物, 优选其熔化焓高于 40J/g。

[0087] 当组分 (a) 为 1-丁烯 (共) 聚合物时, 其熔点一般高于 70°C。当组分 (a) 为丙烯 (共) 聚合物时, 其熔点一般高于 100°C。

[0088] 在四氢化萘 (THN) 中于 135°C 下测定组分 (a) 的特性粘度 (IV), 一般为 0.5dl/g-5.0dl/g, 优选为 1.0dl/g-3.0dl/g。

[0089] 聚烯烃共混物的组分 (b) 在 0°C 下完全溶解于二甲苯中, 因此, 组分 (b) 具有完全无定形结构。

[0090] 优选所述无定形组分 (b) 选自:

[0091] -1-己烯均聚物;

[0092] -1-辛烯均聚物;

[0093] -1-己烯和另外的选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-辛烯的 α -烯烃的共聚物, 所述 α -烯烃的存在量最高达 1-己烯重量的 50%;

[0094] -1-辛烯和另外的选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯的 α -烯烃的共聚物, 所述 α -烯烃的存在量最高达 1-辛烯重量的 50%。

[0095] 在四氢化萘 (THN) 中于 135°C 下测定组分 (b) 的特性粘度 (IV), 一般为 0.5dl/g-5.0dl/g, 优选为 1.0dl/g-3.0dl/g。

[0096] 本发明的聚烯烃共混物适用于需要低温 (特别是低于 0°C) 下具有优良弹性的工业应用。所述组合物可用于制备需要在硬度和耐冲击型之间有良好的平衡的物件。在制备内部装饰条和保险杠的汽车工业中, 这些机械性能特别值得关注。

[0097] 本发明的聚合方法可在 Ziegler-Natta 或金属茂类型的高活性催化剂体系存在下进行。

[0098] Ziegler-Natta 催化剂体系包含由元素周期表 (new notation) 中 4-10 族过渡金属化合物与元素周期表中 1、2 或 13 族有机金属化合物反应所得的催化剂。

[0099] 具体来讲, 过渡金属化合物可选自 Ti、V、Zr、Cr 和 Hf 的化合物。优选的化合物为式 $Ti(OR)_nX_{y-n}$ 的那些化合物, 其中 n 为 0-y; y 为钛的化合价; X 为卤素, R 为具有 1-10 个碳原子的烃基或 COR 基团。在这些化合物中, 特别优选具有至少一个 Ti-卤素键的钛化合物如四卤化钛或卤代醇化物。优选的具体的钛化合物为 $TiCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OBu)_4$ 、 $Ti(OBu)Cl_3$ 、 $Ti(OBu)_2Cl_2$ 、 $Ti(OBu)_3Cl$ 。

[0100] 优选的有机金属化合物为有机铝化合物, 特别是烷基铝化合物。优选所述烷基铝化合物选自三烷基铝化合物, 如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝。也可能使用任选与上述三烷基铝化合物混合的卤化烷基铝、氢化烷基铝或倍半氯化烷基铝 (如 $AlEt_2Cl$ 和 $Al_2Et_3Cl_3$)。

[0101] 特别适合的高效 Ziegler-Natta 催化剂为其中钛化合物负载在活性卤化镁上 (优选负载在活性 $MgCl_2$ 上) 的那些催化剂。内部电子供体化合物可选自酯、醚、胺和酮。特别是, 优选使用属于 1, 3-二醚、邻苯二甲酸酯、苯甲酸酯和琥珀酸酯的化合物。

[0102] 为了从聚合步骤 a) 得到半结晶聚合物组分, 除存在于固体催化组分中的电子

供体外，还有必要使用加入到烷基铝助催化剂组分中或聚合反应器中的外部电子供体(ED)。这些外部电子供体可选自醇、二醇、酯、酮、胺、酰胺、腈、烷氧基硅烷和醚。所述电子供体化合物(ED)可单独使用或彼此混合使用。优选所述ED化合物选自脂族醚、酯和烷氧基硅烷。优选的醚为C₂-C₂₀脂族醚，特别优选具有3-5个碳原子的环醚，如四氢呋喃(THF)、二噁烷。

[0103] 优选的酯为C₁-C₂₀脂族羧酸的烷基酯，特别是脂族单羧酸的C₁-C₈烷基酯，如乙酸乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯。优选的烷氧基硅烷为式R_a¹R_b²Si(OR³)_c的烷氧基硅烷，其中a和b为0-2的整数，c为1-3的整数，(a+b+c)的和为4；R¹、R²和R³为有1-18个碳原子的烷基、环烷基或具芳基。特别优选的为这样的硅化合物，其中a为1，b为1，c为2，R¹和R²中至少一个选自具有3-10个碳原子的支链烷基、环烷基或芳基，R³为C₁-C₁₀烷基，特别是甲基。这类优选的硅化合物的实例为甲基环己基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基叔丁基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷。此外，还优选这样的硅化合物，其中a为0，c为3，R²为支链烷基或环烷基，R³为甲基。这类优选的硅化合物的实例为环己基三甲氧基硅烷、叔丁基三甲氧基硅烷和1,1,2-三甲基丙基(thexyl)三甲氧基硅烷。

[0104] 基于金属茂的催化剂体系也可用于本发明的溶液聚合方法中，它们包含：

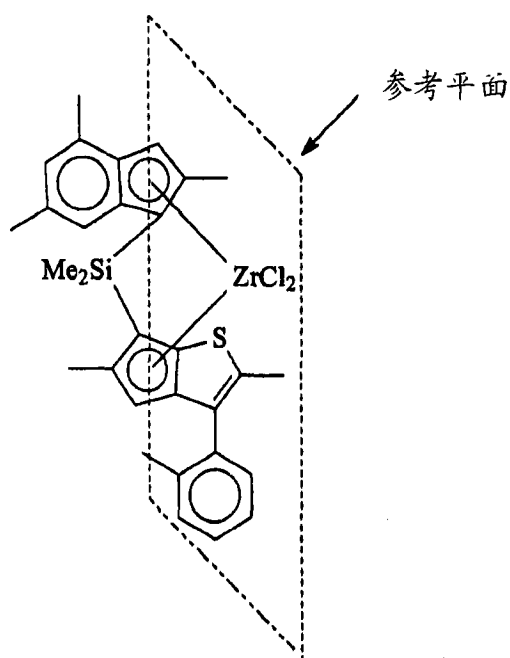
[0105] - 至少一种包含至少一个π键的过渡金属化合物；

[0106] - 至少一种铝氧烷或能形成烷基金属茂阳离子的化合物；和

[0107] 任选的有机铝化合物。

[0108] 步骤a) 中半结晶聚合物可通过使用Chem.Rev.2000, 100, 1253-1345中描述的C₂对称、C_s对称、C₁对称金属茂化合物得到。另外，半结晶聚合物可采用类C₁对称金属茂化合物得到。术语“类C₁对称”指金属茂化合物上两个环戊二烯部分的较大体积取代基如以下花盆所示在包含锆和所述环戊二烯部分中心的平面的相对两侧：

[0109]



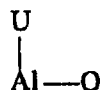
[0110] 其他适合的金属茂化合物见述于EP938491、WO01/47939、WO01/44318和

WO03/045964 中。

[0111] 步骤 b) 的无定形聚合物组分可采用例如公开于专利申请 EP04104350.6 和 EP04104351.4 中的金属茂催化剂体系得到。

[0112] 认为能够形成烷基金属茂阳离子的铝氧烷为包含至少一种以下类型基团的直链、支链或环状化合物：

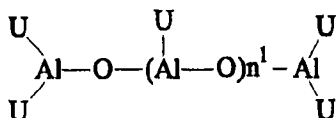
[0113]



[0114] 其中取代基 U 相同或不同，如上定义。

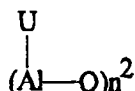
[0115] 特别是，在为直链化合物的情况下，可使用下式的铝氧烷：

[0116]



[0117] 其中 n^1 为 0 或 1-40 的整数，取代基 U 如上定义；或者在为环状化合物的情况下，可使用下式的铝氧烷：

[0118]



[0119] 其中 n^2 为 2-40 的整数，取代基 U 如上定义。

[0120] 适用于本发明的铝氧烷的实例有甲基铝氧烷 (MAO)、四-(异丁基)铝氧烷 (TIBAO)、四-(2, 4, 4-三甲基-戊基)铝氧烷 (TIOAO)、四-(2, 3-二甲基丁基)铝氧烷 (TDMBAO) 和四-(2, 3, 3-三甲基丁基)铝氧烷 (TTMBAO)。

[0121] 特别令人感兴趣的助催化剂见述于 WO99/21899 和 WO01/21674，其中烷基和芳基具有特定的支化方式。

[0122] WO99/21899 和 WO01/21674 中所述的可与水反应得到合适的铝氧烷 (b) 的铝化合物的非限定性实有三 (2, 3, 3-三甲基-丁基) 铝、三 (2, 3-二甲基-己基) 铝、三 (2, 3-二甲基-丁基) 铝、三 (2, 3-二甲基-戊基) 铝、三 (2, 3-二甲基-庚基) 铝、三 (2-甲基-3-乙基-戊基) 铝、三 (2-甲基-3-乙基-己基) 铝、三 (2-甲基-3-乙基-庚基) 铝、三 (2-甲基-3-丙基-己基) 铝、三 (2-乙基-3-甲基-丁基) 铝、三 (2-乙基-3-甲基-戊基) 铝、三 (2, 3-二乙基-戊基) 铝、三 (2-丙基-3-甲基-丁基) 铝、三 (2-异丙基-3-甲基-丁基) 铝、三 (2-异丁基-3-甲基-戊基) 铝、三 (2, 3, 3-三甲基-戊基) 铝、三 (2, 3, 3-三甲基-己基) 铝、三 (2-乙基-3, 3-二甲基-丁基) 铝、三 (2-乙基-3, 3-二甲基-戊基) 铝、三 (2-异丙基-3, 3-二甲基-丁基) 铝、三 (2-三甲基甲硅烷基-丙基) 铝、三 (2-甲基-3-苯基-丁基) 铝、三 (2-乙基-3-苯基-丁基) 铝、三 (2, 3-二甲基-3-苯基-丁基) 铝、三 (2-苯基-丙基) 铝、三 [2-(4-氟-苯基)-丙基] 铝、三 [2-(4-氯-苯基)-丙基] 铝、三 [2-(3-异丙基-苯基)-丙基] 铝、三 (2-苯基-丁基) 铝、三 (3-甲基-2-苯基-丁基) 铝、三 (2-苯基-戊基) 铝、三 [2-(五氟苯基)-丙基] 铝、三 (2, 2-二苯基-乙基) 铝和三 (2-苯基-2-甲基-丙基) 铝，以及其中烃基中的一个被氢原子置换的相应化合物以及其中烃基中的一个

或两个被异丁基置换的那些化合物。

[0123] 在上述的铝化合物中, 优选三甲基铝 (TMA)、三异丁基铝 (TIBA)、三 (2, 4, 4-三甲基-戊基) 铝 (TIOA)、三 (2, 3-三甲基丁基) 铝 (TDMBA) 和三 (2, 3, 3-三甲基丁基) 铝 (TTMBA)。

[0124] 能形成烷基金属茂阳离子的化合物的非限定性实例有式 D^+E^- 的化合物, 其中 D^+ 为布朗斯台德酸, 能给予质子且能与式 (I) 的金属茂的取代基 X 不可逆地反应, E^- 为相容的阴离子, 能稳定两种化合物反应产生的活性催化剂物类, 且足够不稳定以致能被烯属单体除去。优选阴离子 E^- 包含一个或多个硼原子。更优选阴离子 E^- 为式 $BAr_4^{(-)}$ 的阴离子, 其中取代基 Ar 可相同或不同, 为芳基, 例如苯基、五氟苯基或双 (三氟甲基) 苯基。四 (五氟苯基) 硼酸盐为特别优选的化合物, 这点如 WO91/02012 中所述。此外, 可方便地使用式 BAr_3 的化合物。该类化合物例如见述于国际专利申请 WO92/00333。能形成烷基金属茂阳离子化合物的其他实例为式 BAr_3P 的化合物, 其中 P 为取代的或未取代的吡咯基。这些化合物见述于 WO01/62764 中。根据 DE-A-19962814 和 DE-A-19962910 的描述, 可方便地负载含硼原子的化合物。所有这些含硼原子的化合物可以下述比率使用, 含硼原子的化合物中的硼和金属茂的金属之间的摩尔比率可为约 1 : 1-约 10 : 1; 优选为 1 : 1-2 : 1; 更优选为约 1 : 1。

[0125] 式 D^+E^- 的化合物的非限定性实例有: 四 (五氟苯基) 铝酸三丁基铵、四 (三氟甲基苯基) 硼酸三丁基铵、四 (4-氟苯基) 硼酸三丁基铵、四 (五氟苯基) 硼酸 N, N-二甲基苄基铵、四 (五氟苯基) 硼酸 N, N-二甲基己基铵、四 (五氟苯基) 硼酸 N, N-二甲基苯基铵、四 (五氟苯基) 铝酸 N, N-二甲基铵、四 (五氟苯基) 硼酸 N, N-二甲基苄基铵、四 (五氟苯基) 硼酸 N, N-二甲基己基铵、四 (五氟苯基) 硼酸二 (丙基) 铵、四 (五氟苯基) 硼酸二 (环己基) 铵、四 (五氟苯基) 硼酸三苯基碳鎓、四 (五氟苯基) 铝酸三苯基碳鎓、四 (五氟苯基) 硼酸二茂铁鎓、四 (五氟苯基) 铝酸二茂铁鎓、四 (五氟苯基) 硼酸三苯基碳鎓和四 (五氟苯基) 硼酸 N, N-二甲基苯基铵。

[0126] 本发明中可使用的式 D^+E^- 的化合物的其他实例见述于 WO04/005360、WO02/102811 和 WO01/62764。

[0127] 认为以下实施例处于举例的目的, 并不限制本发明的范围。

[0128] 实施例

[0129] 表征

[0130] 按照标准方法, 通过差示扫描量热法 (D.S.C) 在 Perkin Elmer DSC-7 仪器上测定聚烯烃组分的熔化焓 (ΔH)。将由聚合反应所得的已称重的样品 (5-7mg) 密封于铝盘中并以 10°C / 分钟的速度加热至 180°C 。将所述样品在 180°C 下保持 5 分钟使所有微晶完全熔化, 然后将其以 10°C / 分钟的速度冷却至 20°C 。在 20°C 下静置 2 分钟后, 将所述样品第二次以 10°C / 分钟的速度加热至 180°C 。在该二次加热熔化过程中, 峰值温度为熔化温度 (T_m), 峰面积为熔化焓 (ΔH)。在四氢化萘 (THN) 中于 135°C 下测定聚烯烃组分的特性粘度 (IV)。

[0131] 在二甲苯中于 0°C 下测定聚烯烃组分的溶解度系数 (X.S.)。

[0132] 催化剂体系的制备

[0133] 基于金属茂的催化剂体系用于进行本发明的聚合步骤 a) 和 b)。

[0134] 按照专利申请 WO05/095468 描述的程序制备的 Rac(外消旋)二甲基二甲基甲硅烷基{(2, 4, 7-三甲基-1-茛基)-7-(2, 5-二甲基-环戊二烯并[1, 2-b: 4, 3-b']-二噻吩)}合锆(A-1)用作金属茂化合物。

[0135] 助催化剂甲基铝氧烷(MAO)(Witco AG, 10%重量/体积的甲苯溶液, 1.7M, 以铝计)为即买即用的商品。通过用适量的 MAO 溶液溶解所需量的上述金属茂化合物来制备催化剂混合物(Al/Zr 的比率为 500), 在室温下搅拌 10 分钟得到溶液。

[0136] 实施例 1

[0137] 按照本发明图 1 的实施方案, 在中试装置中进行本实施例以制备聚丁烯/聚己烯共混物。

[0138] 聚合步骤 a)

[0139] 在上述基于金属茂的催化剂体系存在下, 在体积为 0.33m³ 的连续搅拌罐式反应器中制备半结晶聚 1-丁烯组分。将液体 1-丁烯和作为分子量调节剂的 H₂ 一起连续加入到如图 1 所示的聚合反应器 1 中。

[0140] 聚合条件记录于表 1 中。

[0141] 表 1

[0142]

聚合条件	步骤 a)
温度(°C)	75°C
压力(巴)	22
停留时间(分钟)	130
H ₂ /C ₄ H ₈ (ppm 重量)	20

[0143] 将浓度为 25%重量的 PB-1 在 1-丁烯中的溶液以 60kg/h 的流速从反应器 1 中连续取出。在反应器出口取聚合物溶液样品以测得所得聚 1-丁烯的熔化焓(ΔH)和特性粘度(IV), ΔH 为 30J/g, IV 为 1.5dl/g。

[0144] 聚合步骤 b)

[0145] 在与步骤 a) 的反应器并联的体积为 0.33m³ 的连续搅拌罐式反应器中制备无定形聚烯烃组分。将液体 1-己烯和作为分子量调节剂的 H₂ 一起连续加入到图 1 的聚合反应器 2 中。聚合条件记录于表 2 中。

[0146] 表 2

[0147]

聚合条件	步骤 b)
温度(°C)	55°C
压力(巴)	15

停留时间 (分钟)	130
H ₂ /C ₆ H ₁₂ (ppm 重量)	20

[0148] 将浓度为 27% 重量的聚 1-己烯在 1-己烯中的溶液以 50kg/h 的流速从反应器 2 中连续取出。在反应器出口取聚合物溶液样品以测得特性粘度 (IV) 和在二甲苯中的溶解度, 组分在 0°C 下完全溶解于二甲苯中, IV 为 1.5dl/g。

[0149] 步骤 c) 和 d)

[0150] 将聚合物溶液从搅拌罐式反应器 1 和 2 中放出, 然后分别通过管线 15 和 16 转移到混合器 17 中进行混合步骤 c)。

[0151] 通过齿轮泵 19 将两种聚合物溶液的均匀混合物从混合器 17 中抽出, 通过管线 20 将其转移到列管换热器 21 中。齿轮泵 19 下游的输送压力为 30 巴。列管换热器的长度为 1.2m, 管子的数目为 60, 其直径为 20mm。混合杆 (mixing rod) 用作各管内的混合元件。

[0152] 将导热油 (MARLOTHERM N) 于 270°C 下加入到换热器中作为热流体。列管换热器 21 出口的操作条件为: T = 225°C, p = 5 巴。在第一挥发器 23 中采用相同的操作条件, 上述混合物靠重力引入到其中, 在室底部收集聚合物熔体, 而气相 1-丁烯和 1-己烯向上流动。在该挥发器的出口测得聚合物熔体中单体的含量为 3.0% 重量。

[0153] 通过齿轮泵将聚合物熔体从第一挥发器 23 的底部抽出, 然后引入到第二列管换热器 27 中, 其中聚合物熔体被加热至第二挥发器 28 中所需的温度。

[0154] 在真空下于 210°C 和 20 毫巴下操作第二挥发器 28。在该第二挥发器的出口测定聚合物熔体中单体的含量, 得到的值仅为 670ppm 重量。

[0155] 从挥发器 28 中放出的熔融形式的聚烯烃共混物具有以下组成:

[0156] -61% 重量的聚 1-丁烯,

[0157] -39% 重量的聚 1-己烯。

[0158] 置于挥发器 28 下游的静态混合器 32 用于混合聚烯烃共混物和作为抗氧化化合物的 Irganox 1010、作为成核剂的滑石粉以及作为颜料的炭黑和 TiO₂。侧臂挤出机用于将添加剂熔化并转移到静态混合器中。最后, 将从静态混合器中出来的加有添加剂的聚烯烃共混物转移到水下制粒机中切成粒料。

[0159] 实施例 2

[0160] 按照本发明图 2 的实施方案, 在中试装置中进行本实施例以制备聚丁烯 / 聚己烯共混物。

[0161] 聚合步骤 a)

[0162] 按照与实施例 1 中步骤 a) 所描述的不同操作条件用相同的基于金属茂的催化剂体系制备半结晶聚 1-丁烯组分。

[0163] 将浓度为 25% 重量的 PB-1 在 1-丁烯中的溶液以 60kg/h 的流速从反应器 1 中连续取出。在反应器出口取聚合物溶液样品以测得所得聚丁烯-1 的熔化焓 (ΔH) 和特性粘度 (IV), ΔH 为 30J/g, IV 为 1.5dl/g。

[0164] 聚合步骤 b)

[0165] 在与步骤 a) 的反应器并联的罐式反应器 2 中, 采用与实施例 1 中相同的基于金

属茂的催化剂体系制备无定形聚烯烃组分。采用与实施例 1 的步骤 b) 中所描述的相同操作条件。

[0166] 将浓度为 27% 重量的聚 1-己烯在 1-己烯中的溶液以 50kg/h 的流速从反应器 2 中连续取出。在反应器出口取聚合物溶液样品以测得特性粘度 (IV) 和在二甲苯中的溶解度, 组分在 0°C 下完全溶解于二甲苯中, IV 为 1.2dl/g。

[0167] 步骤 E)

[0168] 从搅拌罐式反应器 1 中放出 PB-1 在 1-丁烯中的溶液, 通过齿轮泵 9 加压, 通过管线 15 转移到列管换热器 35 中。换热器 35 入口的压力为 27 巴。

[0169] 将导热油 (MARLOTHERM N) 于 260°C 下加入到换热器中作为热流体。列管换热器 35 出口的操作条件为: $T = 210^{\circ}\text{C}$, $p = 7$ 巴。在第一挥发器 37 中采用相同的操作条件, 上述混合物靠重力引入到其中, 在挥发器底部收集聚合物熔体, 而气相 1-丁烯向上流动。在该挥发器的出口测得聚合物熔体中 1-丁烯的含量为 2.1% 重量。

[0170] 通过齿轮泵将聚合物熔体从第一挥发器 37 的底部抽出, 然后引入到第二列管换热器 41 中, 其中聚合物熔体被加热至第二挥发器 42 中所需的温度。在真空下于 210°C 和 25 毫巴下操作第二挥发器 42。在该第二挥发器的出口测定聚合物熔体中单体的含量, 得到值仅为 267ppm 重量。

[0171] 步骤 F)

[0172] 从搅拌罐式反应器 2 中取出聚 1-己烯在 1-己烯中的溶液, 通过齿轮泵 12 加压, 通过管线 16 转移到列管换热器 46 中。换热器 35 入口的压力为 30 巴。

[0173] 将导热油 (MARLOTHERM N) 于 260°C 下加入到换热器中作为热流体。列管换热器 46 出口的操作条件为: $T = 225^{\circ}\text{C}$, $p = 4$ 巴。在第一挥发器 48 中采用相同的操作条件, 上述混合物靠重力引入到其中, 在挥发器底部收集聚合物熔体, 而气相 1-己烯向上流动。在该挥发器的出口测得聚合物熔体中 1-己烯的含量为 2.8% 重量。

[0174] 通过齿轮泵将聚合物熔体从第一挥发器 48 的底部抽出, 然后引入到第二列管换热器 52 中, 其中聚合物熔体被加热至第二挥发器 53 中所需的温度。在真空下于 210°C 和 15 毫巴下操作第二挥发器 53。在该第二挥发器的出口测定聚合物熔体中单体含量, 得到值仅为 520ppm 重量。

[0175] 步骤 G)

[0176] 由聚 1-丁烯组成的聚合物熔体和由 1-己烯组成的聚合物熔体分别通过管线 45 和管线 56 转移到具有能进行混合步骤 G) 的静态混合器 57 中。因此, 从静态混合器配混机的模板 58 取出聚合物熔体形式的包含半结晶组分和无定形组分的聚烯烃共混物。然后通过管线 59 将所述聚烯烃共混物转移到水下制粒机 60 中形成聚烯烃粒料。

[0177] 从制粒机 60 中得到的粒料具有以下组成:

[0178] -64% 重量的聚 1-丁烯,

[0179] -36% 重量的聚 1-己烯。

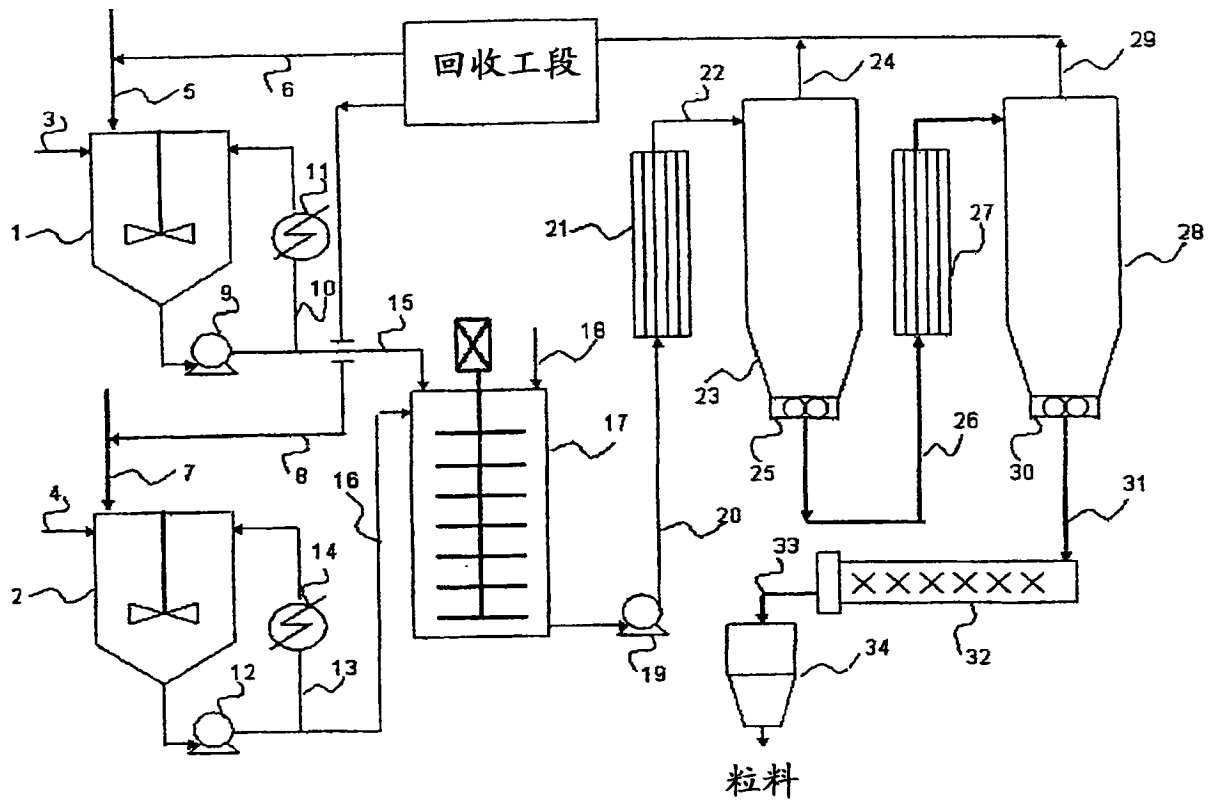


图 1

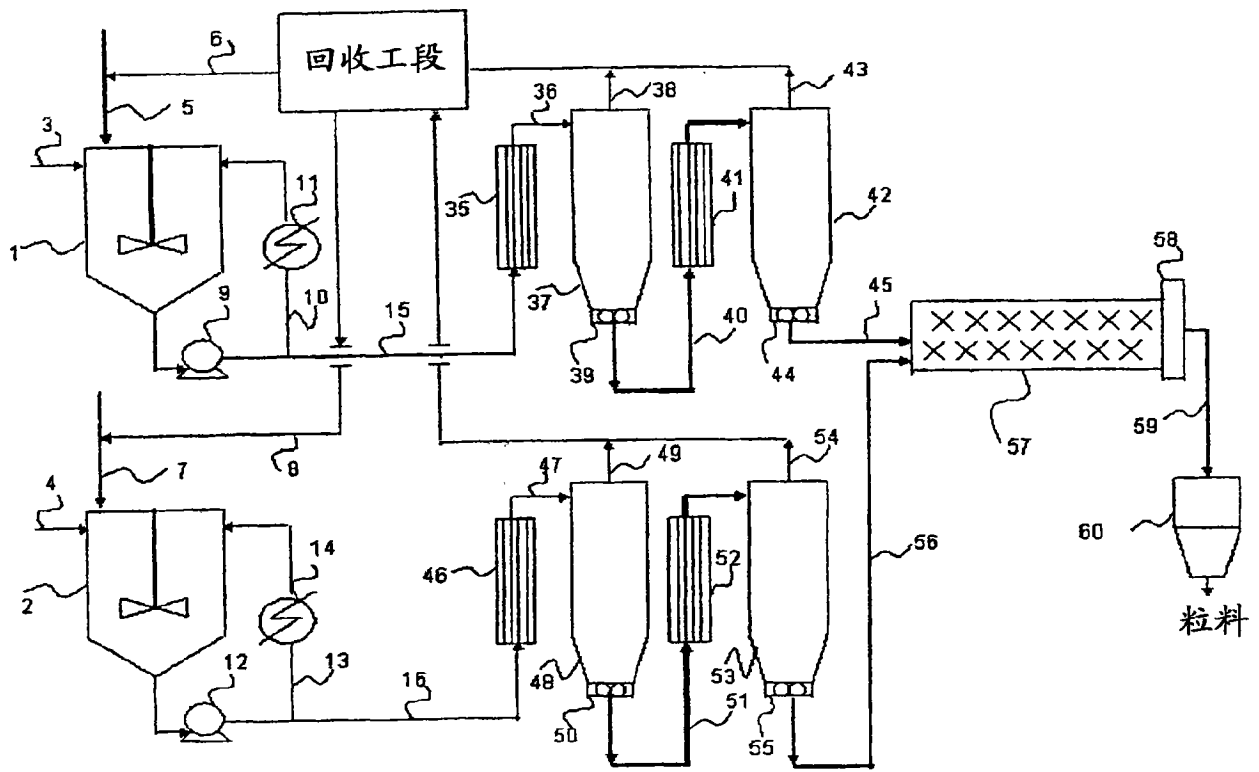


图 2