



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115246898 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 15

(21) 申请号 202110458844.0

(22) 申请日 2021.04.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115246898 A

(43) 申请公布日 2022.10.28

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

(72) 发明人 李秉毅 高榕 苟清强 梁迎迎
寇鹏 李昕阳 马永华 傅捷
黄廷杰

(74) 专利代理机构 北京知舟专利事务所(普通
合伙) 11550

专利代理师 马营营

(51) Int.Cl.

C08F 110/02 (2006.01)

C08F 4/70 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 111019023 A, 2020.04.17

CN 1789292 A, 2006.06.21

CN 104059175 A, 2014.09.24

KR 20170114056 A, 2017.10.13

CN 108690150 A, 2018.10.23

JP 2007217284 A, 2007.08.30

CN 104558285 A, 2015.04.29

CA 2665557 A1, 2008.04.24

US 2008161514 A1, 2008.07.03

审查员 马庆

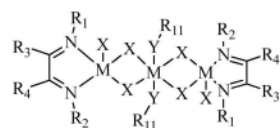
权利要求书6页 说明书19页

(54) 发明名称

一种烯烃聚合催化剂及其制备方法、包含该
催化剂的复合催化剂以及应用

(57) 摘要

本发明公开了一种烯烃聚合催化剂及其制
备方法、包含该催化剂的复合催化剂以及应用,
所述烯烃聚合催化剂包含:无机载体、钝化处理
剂、有机铝化合物和后过渡金属配合物的混合物
和/或反应产物。所述钝化处理剂为卤代硅烷,所
述有机铝化合物选自通式为 $A1R_n^c X^{3-n}$ 的化合物
中的至少一种,所述后过渡金属配合物选自式
(I)所示化合物中的至少一种:

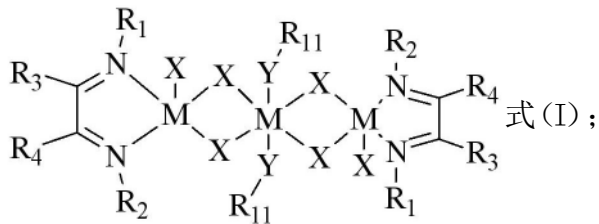


式 (I);

Y选自VIA族非金

属原子,M选自VIII族金属,X选自卤素、含取代基
的C1-C10烃基、不含取代基的C1-C10烃基、含取
代基的C1-C10烃氧基或不含取代基的C1-C10烃
氧基。利用所述催化剂在低沸点淤浆工艺中所得
粉料不发黏,粉料流动性好。

1. 一种烯烃聚合催化剂,其包含:无机载体、钝化处理剂、有机铝化合物和后过渡金属配合物的混合物和/或反应产物;所述后过渡金属配合物选自式(I)所示化合物中的至少一种:



式(I)中, R_1 和 R_2 各自独立选自地选自含取代基的C1-C30烷基或不含取代基的C1-C30烷基,其中重复的 R_1 或 R_2 相同或不同; R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基的C1-C20烷基或不含取代基的C1-C20烷基,其中 R_3 - R_4 任选地相互成环,且重复的 R_3 或 R_4 相同或不同; R_{11} 选自含取代基的C1-C20烷基或不含取代基的C1-C20烷基,其中重复的 R_{11} 相同或不同;Y选自O或S,其中重复的Y相同或不同;M选自镍或钯,其中重复的M相同或不同;X选自卤素、含取代基的C1-C10烷基、不含取代基的C1-C10烷基、含取代基的C1-C10烷氧基或不含取代基的C1-C10烷氧基,其中重复的X相同或不同。

2. 根据权利要求1所述的烯烃聚合催化剂,其特征在于,

所述无机载体为硅和/或铝的氧化物;和/或,

所述无机载体的粒径为0.01-10 μm 。

3. 根据权利要求2所述的烯烃聚合催化剂,其特征在于,

所述无机载体为二氧化硅和/或二氧化铝;和/或,

所述无机载体的粒径为0.02-5 μm 。

4. 根据权利要求1所述的烯烃聚合催化剂,其特征在于,

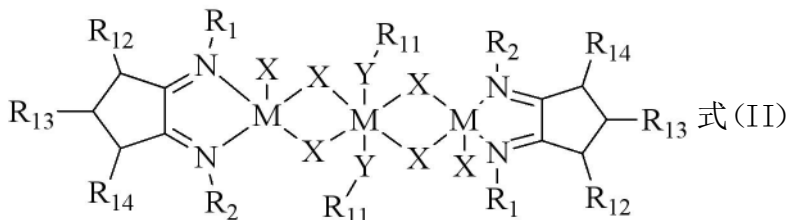
所述钝化处理剂为卤代硅烷;和/或,

所述有机铝化合物选自通式为 $\text{AlR}^c_n\text{X}'_{3-n}$ 的化合物中的至少一种,其中, R^c 选自氢或C₁-C₂₀的烷基, X' 为卤素, $0 < n \leq 3$ 。

5. 根据权利要求4所述的烯烃聚合催化剂,其特征在于,

所述卤代硅烷的通式为 $\text{SiR}^a\text{R}^b\text{X}'_x$,其中, R^a 和 R^b 各自独立地选自氢、C₁-C₁₀的烷基、芳基或卤素, X' 表示卤素, $x \geq 2$ 。

6. 根据权利要求1所述的烯烃聚合催化剂,其特征在于,所述后过渡金属配合物选自式(II)所示配合物中的至少一种:

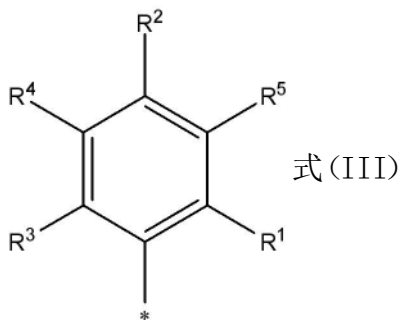


式(II)中, R_1 和 R_2 各自独立选自地选自含取代基的C1-C30烷基或不含取代基的C1-C30烷基,其中重复的 R_1 或 R_2 相同或不同; R_{12} - R_{14} 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基的C1-C20烷基或不含取代基的C1-C20烷基, R_5 - R_7 任选地相互成环,且重复的 R_{12} 、 R_{13} 或 R_{14} 相同或不

同; R_{11} 选自含取代基的C1-C20烃基或不含取代基的C1-C20烃基, 其中重复的 R_{11} 相同或不同; Y选自0或S; M选自镍或钯; X选自卤素、含取代基的C1-C10烃基、不含取代基的C1-C10烃基、含取代基的C1-C10烷氧基或不含取代基的C1-C10烷氧基, 其中重复的X相同或不同。

7. 根据权利要求6所述的烯烃聚合催化剂, 其特征在于, 在式(I)和/或式(II)中, R_1 和 R_2 各自独立地选自含取代基的C1-C20烷基、不含取代基的C1-C20烷基、含取代基的C6-C20芳基或不含取代基的C6-C20芳基。

8. 根据权利要求7所述的烯烃聚合催化剂, 其特征在于, 在式(I)和/或式(II)中, R_1 和 R_2 各自独立地选自式(III)所示结构, 其中星号表示与式(I)或式(II)中的N相连:



在式(III)中, R^1 - R^5 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基的C1-C20烷基、不含取代基的C1-C20烷基、含取代基的C2-C20烯基、不含取代基的C2-C20烯基、含取代基的C2-C20炔基、不含取代基的C2-C20炔基、含取代基的C3-C20环烷基、不含取代基的C3-C20环烷基、含取代基的C1-C20烷氧基、不含取代基的C1-C20烷氧基、含取代基的C2-C20烯氧基、不含取代基的C2-C20烯氧基、含取代基的C2-C20炔氧基、不含取代基的C2-C20炔氧基、含取代基的C3-C20环烷氧基、不含取代基的C3-C20环烷氧基、含取代基的C6-C20芳基、不含取代基的C6-C20芳基、含取代基的C7-C20芳烷基、不含取代基的C7-C20芳烷基、含取代基的C7-C20烷芳基或不含取代基的C7-C20烷芳基, 其中 R^1 - R^5 任选地相互成环, 且重复的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 或 R^5 相同或不同。

9. 根据权利要求6所述的烯烃聚合催化剂, 其特征在于, 在式(I)和式(II)中:

M为镍;

Y为0;

X选自卤素、含取代基的C1-C10烷基、不含取代基的C1-C10烷基、含取代基的C1-C10烷氧基或不含取代基的C1-C10烷氧基, 其中重复的M相同或不同;

R_{11} 选自含取代基的C1-C20烷基或不含取代基的C1-C20烷基;

R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基的C1-C10烷基、不含取代基的C1-C10烷基、含取代基的C2-C10烯基、不含取代基的C2-C10烯基、含取代基的C2-C10炔基、不含取代基的C2-C10炔基、含取代基的C3-C10环烷基、不含取代基的C3-C10环烷基、含取代基的C1-C10烷氧基、不含取代基的C1-C10烷氧基、含取代基的C2-C10烯氧基、不含取代基的C2-C10烯氧基、含取代基的C2-C10炔氧基、不含取代基的C2-C10炔氧基、含取代基的C3-C10环烷氧基、不含取代基的C3-C10环烷氧基、含取代基的C6-C15芳基、不含取代基的C6-C15芳基、含取代基的C7-C15芳烷基、不含取代基的C7-C15芳烷基、含取代基的C7-C15烷芳基或不含取代基的C7-C15烷芳基, 其中 R_3 - R_4 任选地相互成环, 且重复的 R_3 或 R_4 相同或不同。

10. 根据权利要求9所述的烯烃聚合催化剂, 其特征在于, 在式(I)和式(II)中:

X选自卤素、含取代基的C1-C6烷基、不含取代基的C1-C6烷基、含取代基的C1-C6烷氧基或不含取代基的C1-C6烷氧基,其中重复的M相同或不同;

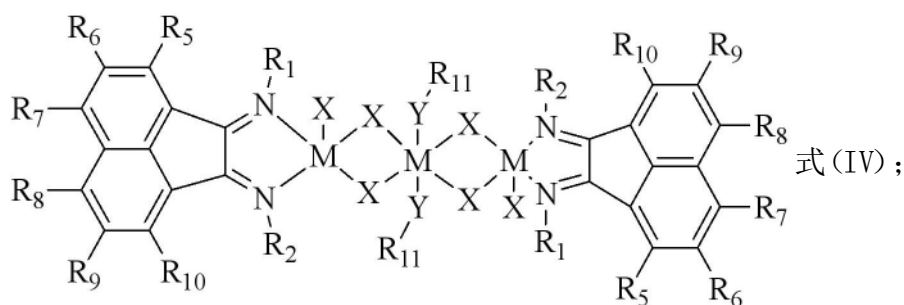
R_{11} 选自含取代基的C1-C10烷基或不含取代基的C1-C10烷基,重复的 R_{11} 相同或不同。

11. 根据权利要求10所述的烯炔聚合催化剂,其特征在于,在式(I)和式(II)中:

X选自氟、氯或溴,其中重复的M相同或不同;

R_{11} 选自含取代基的C1-C6烷基或不含取代基的C1-C6烷基,重复的 R_{11} 相同或不同。

12. 根据权利要求6所述的烯炔聚合催化剂,其特征在于,所述后过渡金属配合物选自式(IV)所示配合物中的至少一种:

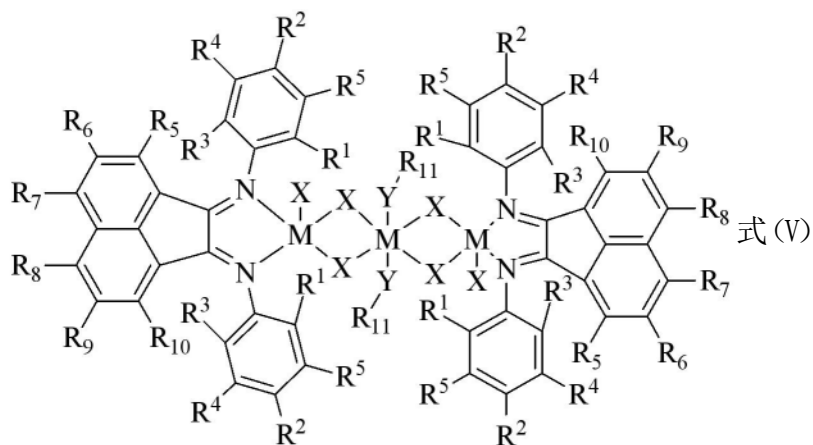


在式(IV)中:

R_5 - R_{10} 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基的C1-C20烷基、不含取代基的C1-C20烷基、含取代基的C2-C20烯基、不含取代基的C2-C20烯基、含取代基的C2-C20炔基、不含取代基的C2-C20炔基、含取代基的C3-C20环烷基、不含取代基的C3-C20环烷基、含取代基的C1-C20烷氧基、不含取代基的C1-C20烷氧基、含取代基的C2-C20烯氧基、不含取代基的C2-C20烯氧基、含取代基的C2-C20炔氧基、不含取代基的C2-C20炔氧基、含取代基的C3-C20环烷氧基、不含取代基的C3-C20环烷氧基、含取代基的C6-C20芳基、不含取代基的C6-C20芳基、含取代基的C7-C20芳烷基、不含取代基的C7-C20芳烷基、含取代基的C7-C20烷芳基或不含取代基的C7-C20烷芳基,其中重复的 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 或 R_{10} 相同或不同;

式(IV)中 R_1 、 R_2 、 R_{11} 、M、X的定义同式(I)或式(II)。

13. 根据权利要求12所述的烯炔聚合催化剂,其特征在于,所述后过渡金属配合物的结构如式(V)所示配合物中的至少一种:



其中,在式(V)中, R^1 - R^5 各自独立地选自氢、卤素、含取代基的C1-C6烷基、不含取代基的C1-C6烷基、含取代基的C1-C6烷氧基或不含取代基的C1-C6烷氧基,其中 R^1 - R^5 任选地相互成环,且重复的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 或 R^5 相同或不同; R_5 - R_{10} 选自氢、卤素、C1-C6烷基或C1-C6烷氧基,其

中 R_5-R_{10} 任选地相互成环,且重复的 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 或 R_{10} 相同或不同;M选自镍或钯,其中重复的M相同或不同;Y选自O或S,其中重复的Y相同或不同;X选自卤素,其中重复的M相同或不同; R_{11} 选自含取代基的C1-C6烷基或不含取代基的C1-C6烷基。

14. 根据权利要求13所述的烯烃聚合催化剂,其特征在于,其中,在式(V)中,M为镍;Y为O。

15. 根据权利要求13所述的烯烃聚合催化剂,其特征在于,所述后过渡金属配合物选自下述1)~32)所述配合物中的至少一种:

1) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3$ =异丙基, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}$ =H, R_{11} =Me,M=Ni,Y=O,X=Br;

2) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3$ =Et, $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}$ =H, R_{11} =Me,M=Ni,Y=O,X=Br;

3) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3$ =Me, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}$ =H, R_{11} =Me,M=Ni,Y=O,X=Br;

4) 式(V)所示配合物,其中, R^1-R^3 =Me, $R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}$ =H, R_{11} =Me,M=Ni,Y=O,X=Br;

5) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3$ =Me, R^2 =Br, $R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}$ =H, R_{11} =Me,M=Ni,Y=O,X=Br;或,

6) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3$ =Br, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}$ =H, R_{11} =Me,M=Ni,Y=O,X=Br;或,

7) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3$ =Cl, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}$ =H, R_{11} =Me,M=Ni,Y=O,X=Br;或,

8) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3$ =F, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}$ =H, R_{11} =Me,M=Ni,Y=O,X=Br;或,

9) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3$ =异丙基, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}$ =H, R_{11} =Et,M=Ni,Y=O,X=Br;或,

10) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3$ =Et, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}$ =H, R_{11} =Et,M=Ni,Y=O,X=Br;或,

11) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3$ =Me, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}$ =H, R_{11} =Et,M=Ni,Y=O,X=Br;或,

12) 式(V)所示配合物,其中, R^1-R^3 =Me, $R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}$ =H, R_{11} =Et,M=Ni,Y=O,X=Br;

13) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3$ =Me, R^2 =Br, $R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}$ =H, R_{11} =异丁基,M=Ni,Y=O,X=Br;或,

14) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3$ =Br, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}$ =H, R_{11} =异丁基,M=Ni,Y=O,X=Br;或,

15) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3$ =Cl, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}$ =H, R_{11} =异丁基,M=Ni,Y=O,X=Br;或,

16) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3$ =F, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}$ =H, R_{11} =异丁基,M=Ni,Y=O,X=Br;或,

17) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3$ =异丙基, $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}$ =H, R_{11} =异丁基,M=Ni,Y=O,X=

Br;

18) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Et$, $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

19) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Me$, $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

20) 式(V)所示配合物,其中, $R^1-R^3=Me$, $R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

21) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Me$, $R^2=Br$, $R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=$

Br;

22) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Br$, $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

23) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Cl$, $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

24) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=F$, $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

25) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3$ =异丙基, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_9=R_{10}=H$, $R_7=R_8=Me$, $R_{11}=Et$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

26) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Et$, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_9=R_{10}=H$, $R_7=R_8=Me$, $R_{11}=Et$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

27) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Me$, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_9=R_{10}=H$, $R_7=R_8=Me$, $R_{11}=Et$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

28) 式(V)所示配合物,其中, $R^1-R^3=Me$, $R^4=R^5=R_5=R_6=R_9=R_{10}=H$, $R_7=R_8=Me$, $R_{11}=Et$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

29) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Me$, $R^2=Br$, $R^4=R^5=R_5=R_6=R_9=R_{10}=H$, $R_7=R_8=Me$, $R_{11}=Et$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

30) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Br$, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_9=R_{10}=H$, $R_7=R_8=Me$, $R_{11}=Et$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

31) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Cl$, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_9=R_{10}=H$, $R_7=R_8=Me$, $R_{11}=Et$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

32) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=F$, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_9=R_{10}=H$, $R_7=R_8=Me$, $R_{11}=Et$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$ 。

16. 根据权利要求1~15之一所述的烯烃聚合催化剂,其特征在于,基于所述混合物总重100wt%计,无机载体的含量为40-80wt%,和/或,钝化处理剂的含量为10~50wt%,和/或,有机铝化合物的含量为2-15wt%,和/或,后过渡金属配合物的含量为0.1-5wt%,其中,所述后过渡金属配合物的含量以其中金属元素M的含量计。

17. 一种权利要求1~16之一所述烯烃聚合催化剂的制备方法,包括:将所述无机载体、钝化处理剂、有机铝化合物和后过渡金属配合物与溶剂混合,然后进行喷雾干燥,得到所述烯烃聚合催化剂。

18. 根据权利要求17所述的制备方法,其特征在于,所述混合于20°C~90°C进行;和/或,在进行喷雾干燥之前对混合后的物料进行降温处理。

19. 根据权利要求17所述的制备方法,其特征在于,以原料总量为100wt%计,后过渡金属配合物的用量为0.01-5wt%,和/或,所述有机铝化合物的量为0.1~2wt%,和或,无机载体加入量为3-30wt%,和或,钝化处理剂的加入量为0.3-5wt%,其中,所述后过渡金属配合物的含量以其中金属元素M的含量计。

20. 一种复合催化剂,其包括权利要求1~16之一所述烯烃聚合催化剂与有机铝催化剂;

所述有机铝催化剂选自通式为 $A1R^dX'''_{3-m}$ 的化合物中的至少一种,其中, R^d 选自氢或 C_1-C_{20} 的烃基, X''' 为卤素, $0 < m \leq 3$ 。

21. 根据权利要求20所述的复合催化剂,其特征在于,所述有机铝催化剂中铝与所述烯烃聚合催化剂中金属M的摩尔比为(5-500):1。

22. 根据权利要求21所述的复合催化剂,其特征在于,所述有机铝催化剂中铝与所述烯烃聚合催化剂中金属M的摩尔比为(10-200):1。

23. 权利要求1~16之一所述烯烃聚合催化剂或权利要求20~22之一所述复合催化剂在烯烃聚合中的应用。

24. 根据权利要求23所述的应用,所述聚合为气相聚合或淤浆聚合。

25. 根据权利要求24所述的应用,所述聚合为乙烯均聚反应。

26. 一种烯烃聚合方法,包括:在权利要求1~16之一所述烯烃聚合催化剂或权利要求20~22之一所述复合催化剂存在下,烯烃单体进行聚合反应,得到聚烯烃。

27. 根据权利要求26所述的烯烃聚合方法,其特征在于,所述烯烃的通式为 $CH_2=CHR^e$,其中 R^e 选自氢或 C_1-C_6 的烷基。

28. 根据权利要求26所述的烯烃聚合方法,其特征在于,所述聚合的温度为 $65^\circ C-90^\circ C$ 。

一种烯烃聚合催化剂及其制备方法、包含该催化剂的复合催化剂以及应用

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂领域,尤其涉及烯烃聚合催化剂,具体地,涉及一种烯烃聚合催化剂及其制备方法、包含该催化剂的催化剂组合物以及应用。

背景技术

[0002] 在乙烯的聚合反应或乙烯与 α -烯烃的共聚合反应中,催化剂的性能影响着聚合物的性能。采用低压法生产线性低密度聚乙烯一直是聚烯烃工业的核心竞争力之一。但是随着聚乙烯密度的降低,聚乙烯在溶剂中的溶解性将大幅度提高,造成线性低密度聚乙烯不能采用淤浆工艺生产,只能采用气相聚合工艺或者溶液聚合工艺来生产。但溶液聚合工艺条件苛刻,成本高,国内至今没有运行非常稳定的溶液聚合工艺装置。目前国内有大量的气相聚合工艺装置,主要用于生产线性低密度聚乙烯。

[0003] 在气相聚合工艺中,当采用传统高活性钛系催化剂的时候,在进行更低密度树脂生产时,由于有粉料发粘,容易结块、粘壁,造成生产不能长期稳定进行,甚至在处理不当时,可能发生爆聚等恶性生产事故。茂金属催化剂经过负载化处理,可以生产更低密度的产品,但是茂金属催化剂经过常规负载化之后,催化活性下降很多,同时由于其自身特点,对于氢气非常敏感,装置需要进行针对性改造,并且工艺操作难度较大。

[0004] 而其他单中心类过渡金属催化剂,不经过负载化无法用于现有工艺装置。而通常的负载化就是选择多孔载体,将催化剂组份物理吸附在其孔道表面。其负载量非常有限,因而活性较低,只能进行一些小试研究,尚未有实际工业应用的报道。

[0005] 适当降低聚合温度可以改善低密度PE粉料发粘的情况,但是如果聚合温度下降过多,对于传统催化剂而言,其聚合活性下降明显,并且反应器撤热能力受限,生产负荷将大幅下降,直接影响装置运行的经济性。

[0006] CN100368440公开了一种喷雾干燥的聚合催化剂和采用该聚合催化剂的聚合方法,该催化剂包括惰性多孔填料和如下物质反应产物的喷雾干燥组合物:卤化镁、溶剂、给电子体化合物、过渡金属化合物的混合物或反应产物。填料基本是球形的且平均粒度为 $1\mu\text{m}$ ~ $12\mu\text{m}$ 。此催化剂虽然适于生产线性低密度聚乙烯,但是共聚性能一般,而且该催化剂的活性不够高,聚合物中的低聚物多。

[0007] CN201710399926.6公开了一种茂金属用多孔载体热活化的方法,此方法会制备出孔道特性和粒形更好的硅胶载体,但是其方法依然较为复杂,并且不能一步得到催化剂产品。

[0008] EP99955006公开了一种茂金属催化剂组成,采用低的铝和金属比例即可获得高透明的聚乙烯,并且灰分少。但是其无法用于气相工艺装置。

[0009] US08644764公开了一种茂金属催化剂的负载化方法,负载前加热铝氧烷可以提高催化剂活性,但是这种方法使用MAO量大,并且催化剂的最终活性依然较低。

[0010] CN201010293624.9公开了一种对硅胶载体处理的方法,以二氧化硅涂敷的氧化铝

活化剂-载体,以提高催化活性。但是这种方法操作复杂,只能在实验室进行处理,难以放大进行工业规模生产,并且其得到的催化剂的活性与现在工业上在气相工艺中常用的镍系催化剂的活性差距巨大。

[0011] CN100408603C公开了一种通过喷雾干燥工艺制备出用于乙烯聚合的催化剂,催化剂具有较好的活性,但是在气相聚合中,共聚性能依然没有提升。

发明内容

[0012] 为了克服现有技术中存在的问题,本发明提供了一种烯烃聚合催化剂及其制备方法、包含该催化剂的复合催化剂以及应用,所述烯烃聚合催化剂结构新颖,具有特异的催化特性,并且所述催化剂的负载化制备过程简单,通过快速成型负载化获得颗粒形态好的催化剂,使其可以很方便的应用于现有聚合工艺。所述烯烃聚合催化剂保持过渡金属(例如镍系)催化剂的优点,但又不过分发生严重的支化情况,避免粉料发粘;同时,所述烯烃聚合催化剂比普通负载型催化剂具有更好的催化活性和更温和的使用条件。

[0013] 本发明的目的之一在于提供一种烯烃聚合催化剂,其包含:无机载体、钝化处理剂、有机铝化合物和后过渡金属配合物的混合物和/或反应产物。

[0014] 在本发明中,后过渡金属指的是第8副族中的铁钴镍钌铑钐等元素。

[0015] 在本发明中,通过采用无机氧化物(优选超细无机氧化物)做载体,经过钝化处理剂和有机铝化合物处理,并加入合适结构的后过渡金属配合物,用喷雾成型的方式可以产生具有高活性的所述烯烃聚合催化剂。

[0016] 在一种优选的实施方式中,所述无机载体为硅和/或铝的氧化物,优选为二氧化硅和/或氧化铝,更优选为二氧化硅(例如硅胶)。

[0017] 在进一步优选的实施方式中,所述无机载体的粒径为0.01-10 μm ,优选为0.02-5 μm ,更优选为0.03-0.5 μm 。

[0018] 其中,本发明所述催化剂可以采用粒径相对小一些的无机载体,尤其是粒径相对小一些的二氧化硅载体(例如小粒径的硅胶)。

[0019] 在一种优选的实施方式中,所述钝化处理剂为卤代硅烷。

[0020] 在进一步优选的实施方式中,所述卤代硅烷的通式为 $\text{SiR}^a\text{R}^b\text{X}'_x$,其中, R^a 和 R^b 选自独立地选自氢、 C_1 - C_{10} 的烷基、芳基或卤素, X' 表示卤素, $x \geq 2$;优选地, R^a 和 R^b 选自 C_1 - C_5 的烷基或卤素, X' 选自氯和/或溴, $x \geq 2$ 。

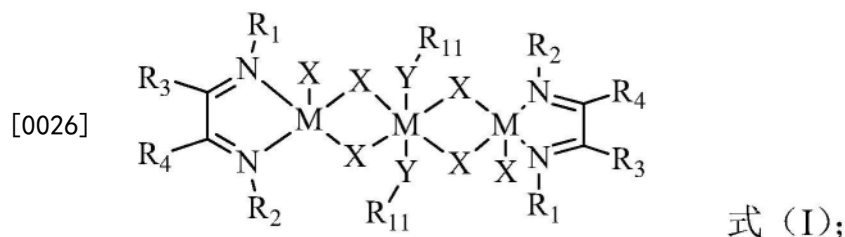
[0021] 这样,所述钝化处理剂中含有至少2个卤素,具体地可以含有2~4个卤素。在本发明中,采用钝化处理剂对载体进行处理,可以处理掉载体表面的羟基或水分,避免了因为载体表面的羟基或水分导致催化剂失活。同时,采用钝化处理剂可以进一步对粒径较小的纳米硅胶载体进行重新空间构型、形成有效堆积。简单说,添加钝化处理剂的目的就是让这些纳米硅胶粒子具有一定的相互间作用力,在干燥成形后可以保持一定的空间堆积形态,而不是很容易破碎散开。

[0022] 在更进一步优选的实施方式中,所述钝化处理剂选自二氯二甲基硅、三氯甲基硅、三氯苯基硅、二氯甲基丙基硅、三氯己基硅中的至少一种。

[0023] 在一种优选的实施方式中,所述有机铝化合物选自通式为 $\text{AlR}^c_n\text{X}''_{3-n}$ 的化合物中的至少一种,其中, R^c 选自氢或 C_1 - C_{20} 的烃基, X'' 为卤素, $0 < n \leq 3$ 。

[0024] 在进一步优选的实施方式中,所述有机铝化合物选自通式为 $A1R_n^c X^{3-n}$ 的化合物中的至少一种,其中, R^c 选自氢或 C_1-C_{10} 的烃基, X^c 为氟、氯或溴, $0 < n \leq 3$ 。

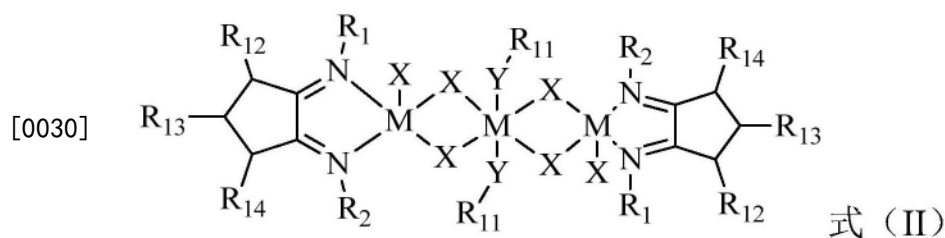
[0025] 在一种优选的实施方式中,所述后过渡金属配合物选自式(I)所示化合物中的至少一种:



[0027] 式(I)中, R_1 和 R_2 各自独立选自地选自含取代基的 C_1-C_{30} 烃基或(不含取代基的) C_1-C_{30} 烃基,其中重复的 R_1 或 R_2 相同或不同; R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基的 C_1-C_{20} 烃基或(不含取代基的) C_1-C_{20} 烃基,其中 R_3-R_4 任选地相互成环,且重复的 R_3 或 R_4 相同或不同; R_{11} 选自含取代基的 C_1-C_{20} 烃基或(不含取代基的) C_1-C_{20} 烃基,其中重复的 R_{11} 相同或不同; Y 选自VIA族非金属原子,其中重复的 Y 相同或不同; M 选自VIII族金属,其中重复的 M 相同或不同; X 选自卤素、含取代基的 C_1-C_{10} 烃基、(不含取代基的) C_1-C_{10} 烃基、含取代基的 C_1-C_{10} 烃氧基或(不含取代基的) C_1-C_{10} 烃氧基,其中重复的 X 相同或不同。

[0028] 本发明中,所述取代可以是主链上的碳被取代,也可以是碳上的氢被取代。

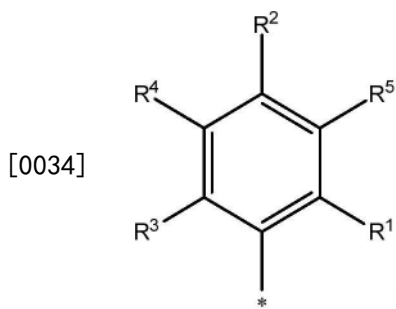
[0029] 在一种优选的实施方式中,所述后过渡金属配合物选自式(II)所示配合物中的至少一种:



[0031] 式(II)中, R_1 和 R_2 各自独立选自地选自含取代基的 C_1-C_{30} 烃基或(不含取代基的) C_1-C_{30} 烃基,其中重复的 R_1 或 R_2 相同或不同; $R_{12}-R_{14}$ 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基的 C_1-C_{20} 烃基或(不含取代基的) C_1-C_{20} 烃基, R_5-R_7 任选地相互成环,且重复的 R_{12} 、 R_{13} 或 R_{14} 相同或不同; R_{11} 选自含取代基的 C_1-C_{20} 烃基或(不含取代基的) C_1-C_{20} 烃基,其中重复的 R_{11} 相同或不同; Y 选自VIA族非金属原子,其中重复的 Y 相同或不同; M 选自VIII族金属,其中重复的 M 相同或不同; X 选自卤素、含取代基的 C_1-C_{10} 烃基、(不含取代基的) C_1-C_{10} 烃基、含取代基的 C_1-C_{10} 烃氧基或(不含取代基的) C_1-C_{10} 烃氧基,其中重复的 X 相同或不同。

[0032] 在一种优选的实施方式中,在式(I)和/或式(II)中, R_1 和 R_2 各自独立地选自含取代基的 C_1-C_{20} 烷基、(不含取代基的) C_1-C_{20} 烷基、含取代基的 C_6-C_{20} 芳基或(不含取代基的) C_6-C_{20} 芳基。

[0033] 在进一步优选的实施方式中,在式(I)和/或式(II)中, R_1 和 R_2 各自独立地选自式(III)所示结构,其中星号表示与式(I)或式(II)中的N相连:



[0035] 在式(III)中, R^1 - R^5 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基的C1-C20 烷基、(不含取代基的)C1-C20烷基、含取代基的C2-C20烯基、(不含取代基的)C2-C20烯基、含取代基的C2-C20炔基、(不含取代基的)C2-C20炔基、含取代基的C3-C20环烷基、(不含取代基的)C3-C20环烷基、含取代基的C1-C20 烷氧基、(不含取代基的)C1-C20烷氧基、含取代基的C2-C20烯氧基、(不含取代基的)C2-C20烯氧基、含取代基的C2-C20炔氧基、(不含取代基的)C2-C20 炔氧基、含取代基的C3-C20环烷氧基、(不含取代基的)C3-C20环烷氧基、含取代基的C6-C20芳基、(不含取代基的)C6-C20芳基、含取代基的C7-C20芳烷基、(不含取代基的)C7-C20芳烷基、含取代基的C7-C20烷芳基或(不含取代基的)C7-C20烷芳基,其中 R^1 - R^5 任选地相互成环,且重复的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 或 R^5 相同或不同;

[0036] 优选地,在式(III)中, R^1 - R^5 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基的C1-C10烷基、(不含取代基的)C1-C10烷基、含取代基的C2-C10烯基、(不含取代基的)C2-C10烯基、含取代基的C2-C10炔基、(不含取代基的)C2-C10 炔基、含取代基的C3-C10环烷基、(不含取代基的)C3-C10环烷基、含取代基的C1-C10烷氧基、(不含取代基的)C1-C10烷氧基、含取代基的C2-C10烯氧基、(不含取代基的)C2-C10烯氧基、含取代基的C2-C10炔氧基、(不含取代基的)C2-C10炔氧基、含取代基的C3-C10环烷氧基、(不含取代基的)C3-C10 环烷氧基、含取代基的C6-C15芳基、(不含取代基的)C6-C15芳基、含取代基的C7-C15芳烷基、(不含取代基的)C7-C15芳烷基、含取代基的C7-C15烷芳基或(不含取代基的)C7-C15烷芳基,其中 R^1 - R^5 任选地相互成环,且重复的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 或 R^5 相同或不同;

[0037] 更优选地,在式(III)中, R^1 - R^5 各自独立地选自氢、卤素、C1-C5的烷基或C1-C5的取代烷基,其中 R^1 - R^5 任选地相互成环,且重复的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 或 R^5 相同或不同。

[0038] 在一种优选的实施方式中,在式(I)和式(II)中:

[0039] M选自镍或钯,其中重复的M相同或不同;优选地,M为镍;

[0040] Y选自O或S,其中重复的Y相同或不同;优选地,Y为O;

[0041] X选自卤素、含取代基的C1-C10烷基、(不含取代基的)C1-C10烷基、含取代基的C1-C10烷氧基或(不含取代基的)C1-C10烷氧基,其中重复的M相同或不同;优选地,X选自卤素、含取代基的C1-C6烷基、(不含取代基的)C1-C6 烷基、含取代基的C1-C6烷氧基或(不含取代基的)C1-C6烷氧基,其中重复的M相同或不同;更优选地,X选自氟、氯或溴,其中重复的M相同或不同;

[0042] R_{11} 选自含取代基的C1-C20烷基或(不含取代基的)C1-C20烷基,优选自含取代基的C1-C10烷基或(不含取代基的)C1-C10烷基,更优选自含取代基的C1-C6烷基或(不含取代基的)C1-C6烷基,重复的 R_{11} 相同或不同;

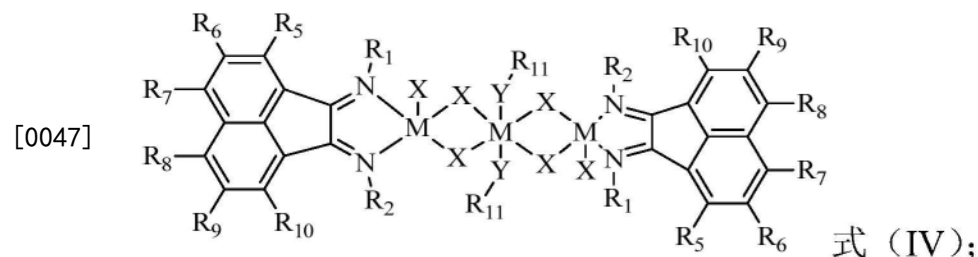
[0043] R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基的C1-C10烷基、(不含取代基的)

C1-C10烷基、含取代基的C2-C10烯基、(不含取代基的)C2-C10 烯基、含取代基的C2-C10炔基、(不含取代基的)C2-C10炔基、含取代基的 C3-C10环烷基、(不含取代基的)C3-C10环烷基、含取代基的C1-C10烷氧基、(不含取代基的)C1-C10烷氧基、含取代基的C2-C10烯氧基、(不含取代基的)C2-C10烯氧基、含取代基的C2-C10炔氧基、(不含取代基的)C2-C10炔氧基、含取代基的C3-C10环烷氧基、(不含取代基的)C3-C10环烷氧基、含取代基的C6-C15芳基、(不含取代基的)C6-C15芳基、含取代基的C7-C15芳烷基、(不含取代基的)C7-C15芳烷基、含取代基的C7-C15烷芳基或(不含取代基的)C7-C15烷芳基,其中 R_3 - R_4 任选地相互成环,且重复的 R_3 或 R_4 相同或不同;

[0044] 优选地, R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、(不含取代基的)C1-C10烷基、卤素取代的C1-C10烷基、(不含取代基的)C1-C10烷氧基、卤素取代的C1-C10 烷氧基或卤素,更优选选自氢、(不含取代基的)C1-C6烷基、卤素取代的C1-C6 烷基、(不含取代基的)C1-C6烷氧基、卤素取代的C1-C6烷氧基或卤素,其中 R_3 - R_4 任选地相互成环,且重复的 R_3 或 R_4 相同或不同;

[0045] 所述取代基选自卤素、羟基、(不含取代基的)C1-C6烷基、卤素取代的 C1-C6烷基、(不含取代基的)C1-C6烷氧基和卤素取代的C1-C6烷氧基。

[0046] 在一种优选的实施方式中,所述后过渡金属配合物选自式(IV)所示配合物中的至少一种:



[0048] 在式(IV)中:

[0049] R_5 - R_{10} 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基的C1-C20烷基、(不含取代基的)C1-C20烷基、含取代基的C2-C20烯基、(不含取代基的)C2-C20 烯基、含取代基的C2-C20炔基、(不含取代基的)C2-C20炔基、含取代基的 C3-C20环烷基、(不含取代基的)C3-C20环烷基、含取代基的C1-C20烷氧基、(不含取代基的)C1-C20烷氧基、含取代基的C2-C20烯氧基、(不含取代基的) C2-C20烯氧基、含取代基的C2-C20炔氧基、(不含取代基的)C2-C20炔氧基、含取代基的C3-C20环烷氧基、(不含取代基的)C3-C20环烷氧基、含取代基的 C6-C20芳基、(不含取代基的)C6-C20芳基、含取代基的C7-C20芳烷基、(不含取代基的)C7-C20芳烷基、含取代基的C7-C20烷芳基或(不含取代基的) C7-C20烷芳基,其中重复的 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 或 R_{10} 相同或不同;

[0050] 式(IV)中 R_1 、 R_2 、 R_{11} 、M、X的定义同式(I)或式(II),在此不再赘述。

[0051] 在进一步优选的实施方式中,在式(IV)中, R_5 - R_{10} 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基的C1-C10烷基、(不含取代基的)C1-C10烷基、含取代基的C2-C10烯基、(不含取代基的)C2-C10烯基、含取代基的C2-C10炔基、(不含取代基的)C2-C10炔基、含取代基的C3-C10环烷基、(不含取代基的)C3-C10 环烷基、含取代基的C1-C10烷氧基、(不含取代基的)C1-C10烷氧基、含取代基的C2-C10烯氧基、(不含取代基的)C2-C10烯氧基、含取代基的C2-C10炔氧基、(不含取代基的)C2-C10炔氧基、含取代基的C3-C10环烷氧基、(不含取代基的)

C3-C10环烷氧基、含取代基的C6-C15芳基、(不含取代基的)C6-C15芳基、含取代基的C7-C15芳烷基、(不含取代基的)C7-C15芳烷基、含取代基的C7-C15烷芳基或(不含取代基的)C7-C15烷芳基,其中重复的 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 或 R_{10} 相同或不同。

[0052] 在更进一步优选的实施方式中,在式(IV)中, R_5 - R_{10} 各自独立地选自氢、卤素、(不含取代基的)C1-C10烷基、卤素取代的C1-C10烷基、(不含取代基的)C1-C10烷氧基或卤素取代的C1-C10烷氧基,更优选选自氢、(不含取代基的)C1-C6烷基、卤素取代的C1-C6烷基、(不含取代基的)C1-C6烷氧基或卤素取代的C1-C6烷氧基,其中重复的 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 或 R_{10} 相同或不同。

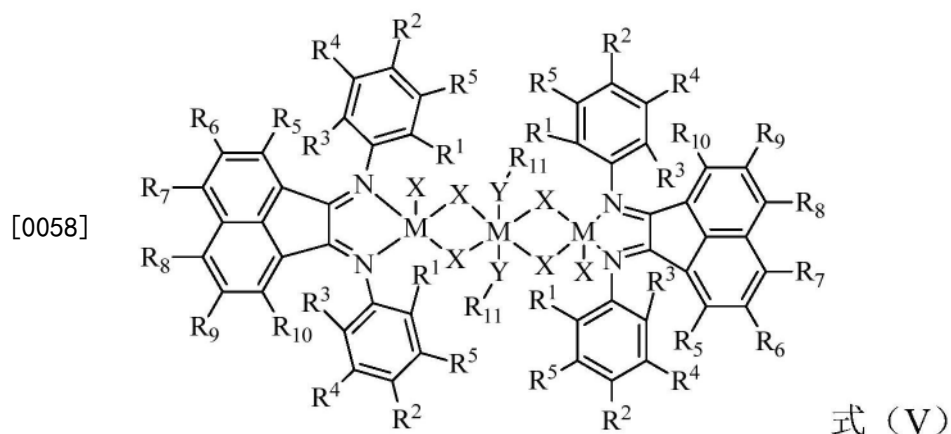
[0053] 在本发明中:

[0054] 所述取代基选自卤素、羟基、(不含取代基的)C1-C10烷基、卤素取代的C1-C10烷基、(不含取代基的)C1-C10烷氧基或卤素取代的C1-C10烷氧基;

[0055] 优选地,所述取代基选自卤素、羟基、(不含取代基的)C1-C6烷基、卤素取代的C1-C6烷基、(不含取代基的)C1-C6烷氧基和卤素取代的C1-C6烷氧基

[0056] 更优选地,所述C1-C6烷基选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊基、正己基、异己基或3,3-二甲基丁基;和/或,所述C1-C6烷氧基选自甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、正己氧基、异己氧基或3,3-二甲基丁氧基;和/或,所述卤素选自氟、氯、溴或碘。

[0057] 在一种优选的实施方式中,所述后过渡金属配合物的结构如式(V)所示配合物中的至少一种:



[0059] 其中,在式(V)中, R^1 - R^5 各自独立地选自氢、卤素、含取代基的C1-C6烷基、(不含取代基的)C1-C6烷基、含取代基的C1-C6烷氧基或(不含取代基的)C1-C6烷氧基,其中 R^1 - R^5 任选地相互成环,且重复的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 或 R^5 相同或不同; R_5 - R_{10} 选自氢、卤素、C1-C6烷基或C1-C6烷氧基,其中 R_5 - R_{10} 任选地相互成环,且重复的 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 或 R_{10} 相同或不同;M选自镍或钯,其中重复的M相同或不同,优选地,M为镍;O或S,其中重复的Y相同或不同,优选地,Y为O;X选自卤素,其中重复的M相同或不同; R_{11} 选自含取代基的C1-C6烷基或(不含取代基的)C1-C6烷基。

[0060] 在进一步优选的实施方式中,所述后过渡金属配合物选自下述1)~32)所述配合物中的至少一种:

[0061] 1) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3$ =异丙基, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=$

$R_{10}=H, R_{11}=Me, M=Ni, Y=O, X=Br$;

[0062] 2) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Et, R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H, R_{11}=Me, M=Ni, Y=O, X=Br$;

[0063] 3) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Me, R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H, R_{11}=Me, M=Ni, Y=O, X=Br$;

[0064] 4) 式(V)所示配合物,其中, $R^1-R^3=Me, R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H, R_{11}=Me, M=Ni, Y=O, X=Br$;

[0065] 5) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Me, R^2=Br, R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H, R_{11}=Me, M=Ni, Y=O, X=Br$;或,

[0066] 6) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Br, R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H, R_{11}=Me, M=Ni, Y=O, X=Br$;或,

[0067] 7) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Cl, R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H, R_{11}=Me, M=Ni, Y=O, X=Br$;或,

[0068] 8) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=F, R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H, R_{11}=Me, M=Ni, Y=O, X=Br$;或,

[0069] 9) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=$ 异丙基, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H, R_{11}=Et, M=Ni, Y=O, X=Br$;或,

[0070] 10) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Et, R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H, R_{11}=Et, M=Ni, Y=O, X=Br$;或,

[0071] 11) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Me, R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H, R_{11}=Et, M=Ni, Y=O, X=Br$;或,

[0072] 12) 式(V)所示配合物,其中, $R^1-R^3=Me, R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H, R_{11}=Et, M=Ni, Y=O, X=Br$;

[0073] 13) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Me, R^2=Br, R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H, R_{11}=$ 异丁基, $M=Ni, Y=O, X=Br$;或,

[0074] 14) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Br, R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H, R_{11}=$ 异丁基, $M=Ni, Y=O, X=Br$;或,

[0075] 15) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Cl, R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H, R_{11}=$ 异丁基, $M=Ni, Y=O, X=Br$;或,

[0076] 16) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=F, R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H, R_{11}=$ 异丁基, $M=Ni, Y=O, X=Br$;或,

[0077] 17) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=$ 异丙基, $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H, R_{11}=$ 异丁基, $M=Ni, Y=O, X=Br$;

[0078] 18) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Et, R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H, R_{11}=$ 异丁基, $M=Ni, Y=O, X=Br$;

[0079] 19) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Me, R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H, R_{11}=$ 异丁基, $M=Ni, Y=O, X=Br$;

[0080] 20) 式(V)所示配合物,其中, $R^1-R^3=Me, R^4=R^5=R_5-R_{10}=H, R_{11}=$ 异丁基, $M=Ni, Y=O, X=Br$;

[0081] 21) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Me$, $R^2=Br$, $R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

[0082] 22) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Br$, $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

[0083] 23) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Cl$, $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

[0084] 24) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=F$, $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

[0085] 25) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3$ =异丙基, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_9=R_{10}=H$, $R_7=R_8=Me$, $R_{11}=Et$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

[0086] 26) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Et$, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_9=R_{10}=H$, $R_7=R_8=Me$, $R_{11}=Et$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

[0087] 27) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Me$, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_9=R_{10}=H$, $R_7=R_8=Me$, $R_{11}=Et$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

[0088] 28) 式(V)所示配合物,其中, $R^1-R^3=Me$, $R^4=R^5=R_5=R_6=R_9=R_{10}=H$, $R_7=R_8=Me$, $R_{11}=Et$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

[0089] 29) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Me$, $R^2=Br$, $R^4=R^5=R_5=R_6=R_9=R_{10}=H$, $R_7=R_8=Me$, $R_{11}=Et$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

[0090] 30) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Br$, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_9=R_{10}=H$, $R_7=R_8=Me$, $R_{11}=Et$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

[0091] 31) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=Cl$, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_9=R_{10}=H$, $R_7=R_8=Me$, $R_{11}=Et$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

[0092] 32) 式(V)所示配合物,其中, $R^1=R^3=F$, $R^2=R^4=R^5=R_5=R_6=R_9=R_{10}=H$, $R_7=R_8=Me$, $R_{11}=Et$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$ 。

[0093] 在本发明中,所述后过渡金属配合物采用在先申请CN201911049039.1和CN201911049899.5中所述二亚胺金属配合物。

[0094] 在一种优选的实施方式中,基于所述混合物总重100wt%计,无机载体的含量为40-80wt%,钝化处理剂的含量为10~50wt%,有机铝化合物的含量为2-15wt%,后过渡金属配合物的含量为0.1-5wt%,其中,所述后过渡金属配合物的含量以其中金属元素M的含量计。

[0095] 在进一步优选的实施方式中,基于所述混合物总重100wt%计,无机载体的含量为50~70wt%,和/或,钝化处理剂的含量为18~30wt%,和/或,有机铝化合物的含量为3~10wt%,和/或,后过渡金属配合物的含量为0.3~3wt%,其中,所述后过渡金属配合物的含量以其中金属元素M的含量计。

[0096] 其中,基于所述混合物总重100wt%是指基于无机载体、钝化处理剂、有机铝化合物和后过渡金属配合物总重量100wt%,例如,后过渡金属配合物的用量为0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.5wt%、1wt%、1.5wt%、2wt%、2.5wt%、3wt%、4wt%或5wt%;和/或,所述有机铝化合物的用量为2wt%、3wt%、4wt%、5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、9wt%、10wt%、11wt%、12wt%、13wt%、14wt%或15wt%;和或,无机载体的用量为40wt%、

45wt%、50wt%、55wt%、60wt%、65wt%、70wt%、80wt%；和或，钝化处理剂的用量为10wt%、15wt%、20wt%、25wt%、30wt%、35wt%、40wt%或50wt%。

[0097] 其中，硅胶作为载体是催化剂的主要成分，占比最高，后过渡金属化合物就是负载在这种载体上获得需要的立体形态。而有机铝化合物和钝化处理剂主要是对表面进行处理以及对催化剂活性中心进行部分激发，所以用量不会太大。

[0098] 本发明目的之二在于提供一种本发明目的之一所述烯烃聚合催化剂的制备方法，包括：将所述无机载体、钝化处理剂、有机铝化合物和后过渡金属配合物与溶剂混合，然后进行喷雾干燥，得到所述烯烃聚合催化剂。

[0099] 本发明采用的无机载体为硅和/或铝的氧化物，其中，硅和/或铝的氧化物为惰性载体，喷雾干燥中使用惰性载体有助于控制催化剂粒子的形状和组成，利于喷雾成型，并且生成的催化剂粒形好，强度高。

[0100] 在一种优选的实施方式中，所述溶剂为惰性溶剂，优选自己烷、苯、甲苯、氯仿、二氯甲烷中的至少一种。

[0101] 在一种优选的实施方式中，所述混合于20℃~90℃下进行，优选于常温~70℃下进行，例如常温、30℃、40℃、50℃、60℃或70℃。

[0102] 在进一步优选的实施方式中，所述混合于小于等于0.5MPa的压力下进行，优选于小于等于0.2MPa的压力下进行，例如常压。

[0103] 在更进一步优选的实施方式中，所述混合的时间大于等于1小时，优选大于等于2小时。

[0104] 在一种优选的实施方式中，在进行喷雾干燥之前对混合后的物料进行降温处理。

[0105] 在进一步优选的实施方式中，在进行喷雾干燥之前将混合后的物料降温至30-55℃，例如30℃、40℃、50℃或55℃。

[0106] 在一种优选的实施方式中，所述喷雾干燥的条件为：进口温度为70-200℃；出口温度为60~130℃。

[0107] 在进一步优选的实施方式中，所述喷雾干燥的条件为：进口温度为120~180℃；出口温度为90~120℃。

[0108] 例如，所述喷雾干燥的进口温度为120℃、130℃、140℃、150℃、160℃、170℃或180℃；所述喷雾干燥的出口温度为90℃、100℃、110℃或120℃。

[0109] 在一种优选的实施方式中，所述方法包括以下步骤：

[0110] (1) 先将所述无机载体、所述钝化处理剂和所述溶剂混合，得到混合液；

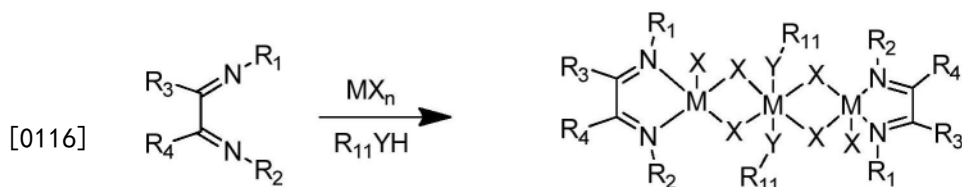
[0111] (2) 向所述混合液中加入所述有机铝化合物和所述后过渡金属配合物，得到浆液；

[0112] (3) 对所述浆液进行喷雾干燥，得到所述烯烃聚合催化剂。

[0113] 在进一步优选的实施方式中，在步骤(1)于20-50℃下进行；和/或，步骤(2)于50-70℃下进行。

[0114] 在本发明中，所述后过渡金属配合物的制备参见在先申请CN201911049039.1和CN201911049899.5中所述二亚胺金属配合物的制备。

[0115] 具体地，所述后过渡金属配合物如下制备：式(VI)所示的二亚胺化合物与 MX_n 和 $R_{11}YH$ 进行反应(优选于有机溶剂中进行、优选于15-40℃下进行)，生成所述式(I)所示的二亚胺金属配合物。



式 (VI)

式 (I)

[0117] 式 (VI) 中的 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 具有与式 (I) 相同的定义; 在式 (VI) 中, R_3 和 R_4 任选地成环; MX_n 中的 M 和 X 具有与式 (I) 相同的定义, n 为满足 M 价态的 X 的个数, 如 1、2 或 3; $R_{11}YH$ 中的 Y 和 R_{11} 具有与式 (I) 相同的定义。

[0118] 在一种优选的实施方式中, 所述有机溶剂为卤代烷烃, 优选所述有机溶剂选自二氯甲烷、三氯甲烷和 1,2-二氯乙烷中的一种或多种。

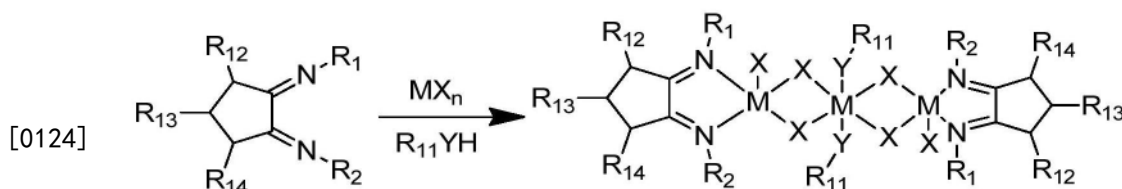
[0119] 在一种优选的实施方式中, 所述 MX_n 包括卤化镍, 例如溴化镍和氯化镍, 1,2-二甲氧基乙烷卤化镍, 例如 1,2-二甲氧基乙烷溴化镍和 1,2-二甲氧基乙烷氯化镍。

[0120] 在一种优选的实施方式中, 式 (VI) 所示原料优选具有式 (VII) 所示结构:



[0122] 在式 (VII) 中, R_1 、 R_2 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 具有与式 (II) 相同的定义; MX_n 中的 M 和 X 具有与式 (II) 相同的定义, n 为满足 M 价态的 X 的个数, 如 1、2 或 3; $R_{11}YH$ 中的 Y 和 R_{11} 具有与式 (II) 相同的定义。

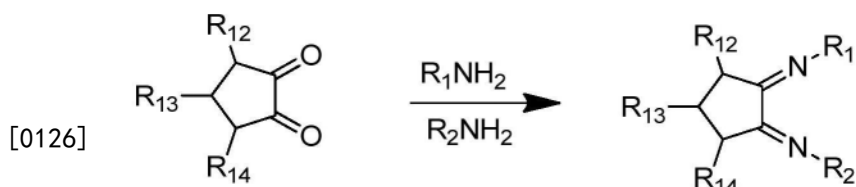
[0123] 在进一步优选的实施方式中, 采用式 (VII) 所示原料得到式 (II) 所示产物:



式 (VII)

式 (II)

[0125] 在更进一步优选的实施方式中, 式 (VII) 所示原料如下获得: (优选在催化剂存在下) 式 (VIII) 所示的二酮化合物与 R_1NH_2 和 R_2NH_2 (优选于溶剂中) 发生反应, 生成式 (VII) 所示原料。



式 (VIII)

式 (VII)

[0127] 其中, 在式 (VIII) 中, R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_7 具有与式 (II) 相同的定义。

[0128] 其中, 所用催化剂选自有机酸, 优选选自甲酸、乙酸和对甲苯磺酸中的至少一种,

所述溶剂选自甲醇、乙醇和乙腈中的至少一种。

[0129] 在本发明中,所述后过渡金属配合物的制备参见在先申请 CN201911049039.1和 CN201911049899.5中所述二亚胺金属配合物的制备。

[0130] 在一种优选的实施方式中,以原料总量为100wt%计,后过渡金属配合物的用量为0.01-5wt%,优选为0.1-2wt%;和/或,所述有机铝化合物的量为0.1~2wt%,优选为0.2~1wt%;和或,无机载体加入量为3-30wt%,优选为3wt%-15wt%;和或,钝化处理剂的加入量为0.3-5wt%,优选为0.5-3wt%,其中,所述后过渡金属配合物的含量以其中金属元素M的含量计。

[0131] 其中,所述原料总量100%是指后过渡金属配合物、有机铝化合物、无机载体、钝化处理剂和溶剂总量为100wt%。例如,后过渡金属配合物的用量为0.01wt%、0.05wt%、0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.5wt%、1wt%、1.5wt%、2wt%、2.5wt%、3wt%、4wt%或5wt%;和/或,所述有机铝化合物的量为0.1wt%、0.2wt%、0.5wt%、0.8wt%、1wt%、1.5wt%或2wt%;和或,无机载体加入量为3wt%、4wt%、5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、9wt%、10wt%、15wt%、20wt%、25wt%或30wt%;和或,钝化处理剂的加入量为0.5wt%、0.8wt%、1wt%、1.5wt%、2wt%、2.5wt%、3wt%、3.5wt%或4wt%。

[0132] 本发明目的之三在于提供一种复合催化剂,其包括本发明目的之一所述烯烃聚合催化剂与有机铝催化剂。

[0133] 在一种优选的实施方式中,所述有机铝催化剂选自通式为 $A1R^d_m X''_{3-m}$ 的化合物中的至少一种,其中, R^d 选自氢或 C_1-C_{20} 的烷基, X'' 为卤素, $0 < m \leq 3$ 。

[0134] 在进一步优选的实施方式中,所述有机铝催化剂选自通式为 $A1R^d_m X''_{3-m}$ 的化合物中的至少一种,其中, R^d 选自氢或 C_1-C_{10} 的烷基, X'' 为氟、氯或溴, $0 < m \leq 3$ 。

[0135] 在更进一步优选的实施方式中,所述有机铝催化剂优选但不限于选自三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、一氯二乙基铝中的至少一种。

[0136] 在一种优选的实施方式中,所述有机铝催化剂中铝与所述烯烃聚合催化剂中金属M的摩尔比为(5-500):1,优选为(10-200):1。

[0137] 例如,所述有机铝催化剂中铝与所述烯烃聚合催化剂中金属M的摩尔比为10:1、50:1、100:1、150:1、200:1、250:1、300:1、350:1、400:1、450:1或500:1。

[0138] 在本发明中,采用活化剂组分有机铝催化剂对所述烯烃聚合催化剂进行处理以使其适用于生产乙烯聚合物。

[0139] 一般地,可以先制备所述复合催化剂:在烃类溶剂中,将得到的烯烃聚合催化剂与有机铝催化剂进行混合和/或反应,得到所述复合催化剂;也可以在聚合过程中将得到的烯烃聚合催化剂与有机铝催化剂进行混合和/或反应,从而引发烯烃聚合反应。

[0140] 优选地,所述烃类溶剂为能溶解反应组分且不对反应造成影响的烃类溶剂,例如可以为异戊烷、己烷、庚烷、甲苯、二甲苯、石脑油和矿物油等。

[0141] 本发明目的之四在于提供本发明目的之一所述催化剂或本发明目的之三所述复合催化剂在烯烃聚合中的应用,优选所述聚合为气相聚合或淤浆聚合,更优选所述聚合为乙烯均聚反应。

[0142] 本发明目的之五在于提供一种烯烃聚合方法,包括:在本发明目的之一所述烯烃聚合催化剂或本发明目的之三所述复合催化剂存在下,烯烃单体进行聚合反应,得到聚烯

烃。

[0143] 在一种优选的实施方式中,所述烯烃的通式为 $\text{CH}_2=\text{CHR}^e$,其中 R^e 选自氢或C1-C6的烷基。

[0144] 在进一步优选的实施方式中,所述烯烃选自乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯和4-甲基戊烯-1中的至少一种。

[0145] 根据本发明,本发明的烯烃聚合催化剂或复合催化剂适用于烯烃的均聚合和共聚合反应;特别适用于乙烯的均聚合或乙烯与其他 α -烯烃的共聚合;特别地,在不加入 α -烯烃的情况下,只是单纯的乙烯聚合就可以制备出低密度聚乙烯。

[0146] 本发明的烯烃聚合方法按照公知的聚合方法进行,可以在液相或气相中进行,或者也可以在液相和气相聚合阶段组合的操作下进行。采用常规的技术如淤浆法、气相流化床、溶液法等,更适合于气相聚合。

[0147] 根据本发明的一些实施方式,所述聚合的温度为 65°C - 90°C 。

[0148] 根据本发明的一些实施方式,所述聚合的温度为 70°C - 80°C 。

[0149] 例如,所述聚合的温度为 65°C 、 70°C 、 75°C 、 80°C 、 85°C 或 90°C 。

[0150] 在本发明中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。在下文中,各个技术方案之间原则上可以相互组合而得到新的技术方案,这也应被视为在本文中具体公开。

[0151] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0152] (1) 在本发明中,通过采用无机氧化物(优选超细无机氧化物)做载体,经过钝化处理剂和有机铝化合物处理,并加入合适结构的后过渡金属配合物,用喷雾成型的方式可以产生具有高活性的所述烯烃聚合催化剂;

[0153] (2) 本发明的烯烃聚合催化剂或复合催化剂的活性高,具有极特异的聚合性能,不需要共聚单体即可制备低密度聚乙烯产品,并可根据生产需要,通过反应温度和压力的调整来灵活调整产品牌号;适用于多种聚合工艺,尤其在低沸点淤浆工艺中,所得粉料不发黏,粉料流动性好;

[0154] (3) 本发明的烯烃聚合催化剂或复合催化剂特别适用于乙烯均聚反应,可以制备得到低密度聚乙烯产品;

[0155] (4) 本发明的烯烃聚合催化剂或复合催化剂在较低的聚合温度下聚合活性高、粉料熔融指数高,催化剂综合性能优良。

具体实施方式

[0156] 下面结合具体实施例对本发明进行具体的描述,有必要在此指出的是以下实施例只用于对本发明的进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域技术人员根据本发明内容对本发明做出的一些非本质的改进和调整仍属本发明的保护范围。

[0157] 另外需要说明的是,在以下具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合。为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0158] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,由此而形成的技术方案属于本说明书原始公开内容的一部分,同时也落入本发明的保护范围。

[0159] 实施例与对比例中采用的原料,如果没有特别限定,那么均是现有技术公开的,例如可直接购买获得或者根据现有技术公开的制备方法制得。

[0160] 测试方法:

[0161] 1、活性:以用每克催化剂所得树脂重量来表示。

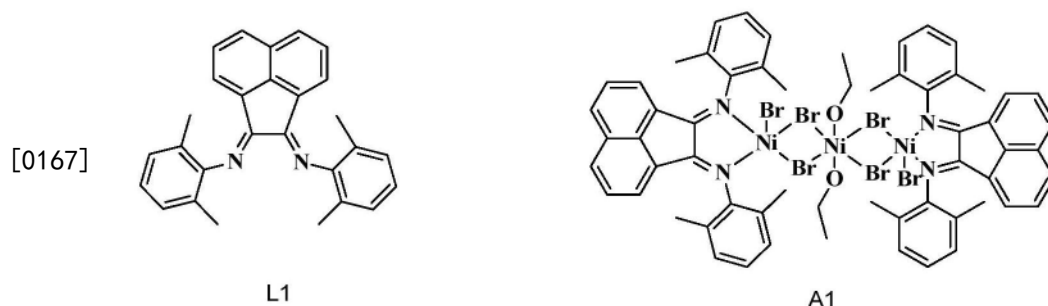
[0162] 2、聚合物熔融指数(MI):使用意大利CEAST公司6932型熔融指数测定仪进行测定。

[0163] 3、聚合物表观密度(BD):参照ASTM D1895-69进行测定。

[0164] 4、镍含量:采用美国Aglient公司的7500cx ICP-MS元素分析仪进行测定分析。

[0165] 5、聚合物密度:采用密度梯度管法参照国标1033.2进行测定。

[0166] 【实施例1】



[0168] (1) 烯烃聚合催化剂的制备

[0169] 将含有0.277g (0.9mmol) (DME) NiBr₂的乙醇溶液(10mL)缓慢滴加到含有0.233g (0.6mmol)配体L1的二氯甲烷溶液(10mL)中。溶液的颜色立刻变为深红色,并有大量沉淀生成。室温下搅拌6h,加入无水乙醚沉淀。过滤留得滤饼,用无水乙醚洗涤滤饼,真空干燥后得到棕红色粉末状固体A1,即镍配合物A1。产率:78.2%。元素分析(C₆₀H₅₈Br₆N₄Ni₃O₂):C, 47.33;H, 3.84;N, 3.68;实验值(%):C, 47.38;H, 4.00;N, 3.46。

[0170] 将20g硅胶(粒径为0.05~0.10微米)分散于300mL三氯甲烷之中,搅拌均匀,加入5mL二氯二甲基硅,升温至45℃,处理2小时,之后加入固体粉末A15.35g (3mmol)和10mL一氯二乙基铝己烷溶液(10%),继续在55℃反应2小时。降温至45℃,喷雾干燥。喷雾干燥条件:进口温度130℃,出口温度87℃,得到固体催化剂粉末31g。其中Ni含量1.41%。

[0171] (2) 乙烯异丁烷淤浆聚合

[0172] 取所得催化剂30克,加入催化剂进料配置釜,与3L己烷配置成悬浮液,经蠕动泵送入模试环管反应器,加入三乙基铝调节铝镍摩尔比50,反应温度70℃,调节氢气乙烯分压比为0.03,反应器压力4Mpa,不加共聚单体,乙烯均聚连续聚合72小时。聚合结果见表1。

[0173] 【实施例2】

[0174] (1) 催化剂的制备

[0175] 催化剂的制备同实施例1。只是将三氯甲烷换为二氯甲烷,反应条件均改为40℃,在30℃下进料喷雾,喷雾条件改为:进口温度90℃,出口温度55℃,所得固体催化剂的镍含量为1.42Wt%。

[0176] (2) 乙烯异丁烷淤浆聚合方法同实施例1,聚合结果见表1。

[0177] 【实施例3】

[0178] (1) 催化剂的制备

[0179] 向一个经过氮气吹排的250mL四口瓶中先后加入130mL三氯甲烷,8克硅胶(粒径为0.04~0.09微米)、2.5mL二氯二甲基硅,室温搅拌一小时,然后加入4 克镍配合物A1、10mL一氯二乙基铝己烷溶液(10%),搅拌下升温至60℃,在此温度下恒温反应3小时。然后降温至35℃。

[0180] 将得到的浆液用喷雾干燥器进行喷雾干燥,喷雾条件:进口温度140℃,出口温度102℃,得到固体催化剂组分,其中镍含量为2.17Wt%。

[0181] (2) 乙烯异丁烷淤浆聚合评价同实施例1,聚合结果见表1。

[0182] 【实施例4】

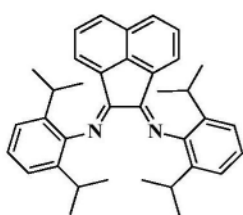
[0183] (1) 催化剂的制备:

[0184] 向300L的反应釜中先后加入170L二氯甲烷,10千克硅胶(Cabot Corporation TS-610,粒径为0.05~0.5微米)、3升二氯二甲基硅,室温搅拌一小时,之后加入5.1千克镍配合物A1、1升一氯二乙基铝,搅拌下升温至40℃,在此温度下恒温反应3小时。然后降温至30℃,将得到的浆液开始用离心式喷雾干燥器进行喷雾干燥,喷雾条件:进口温度85℃,出口温度64℃,得到固体催化剂20 千克,其中Ni含量为2.21Wt%。

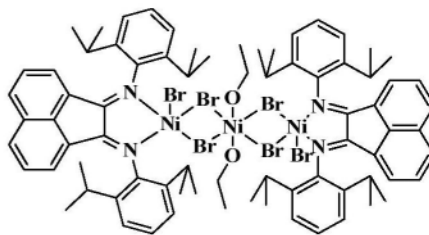
[0185] (2) 乙烯异丁烷淤浆聚合方法同实施例1,聚合结果见表1。

[0186] 【实施例5】

[0187]



L2



A2

[0188] (1) 烯烃聚合催化剂的制备

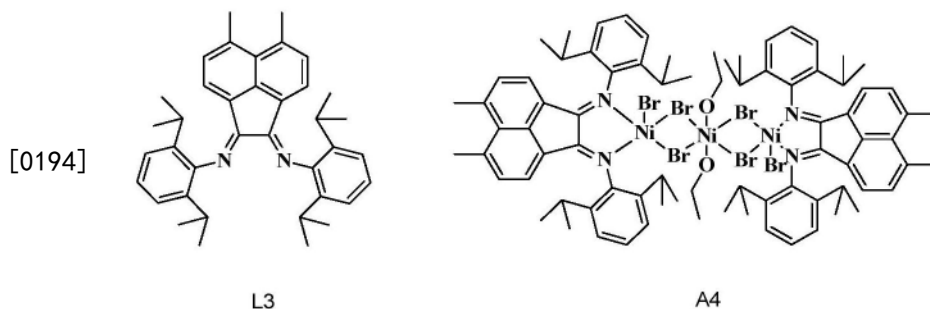
[0189] 将含有0.277g (0.9mmol) (DME) NiBr₂的乙醇溶液(10mL)缓慢滴加到含有0.300g (0.6mmol) 配体L2的二氯甲烷溶液(10mL)中。溶液的颜色立刻变为深红色,并有大量沉淀生成。室温下搅拌6h,加入无水乙醚沉淀。过滤留得滤饼,用无水乙醚洗涤滤饼,真空干燥后得到棕红色粉末状固体A2,即镍配合物A2。产率为74.0%。元素分析(C₇₆H₉₀Br₆N₄Ni₃O₂): C, 52.25; H, 5.19; N, 3.21; 实验值(%): C, 52.48; H, 5.52; N, 3.10。

[0190] 向一个经过氮气吹排的250mL四口瓶中先后加入130mL二氯甲烷,17克硅胶(粒径为0.05~0.5微米)、4mL三氯甲基硅,室温搅拌两小时,之后加入3.9 克镍配合物A2、2mL一氯二乙基铝,搅拌下升温至40℃,恒温反应2小时。将得到的浆液用喷雾干燥器进行喷雾干燥,喷雾条件:进口温度80℃,出口温度 60℃,得到固体催化剂组分,其中镍含量为1.11Wt%。

[0191] (2) 乙烯异丁烷淤浆方法同实施例1,聚合结果见表1。

[0192] 【实施例6】

[0193] (1) 烯烃聚合催化剂的制备



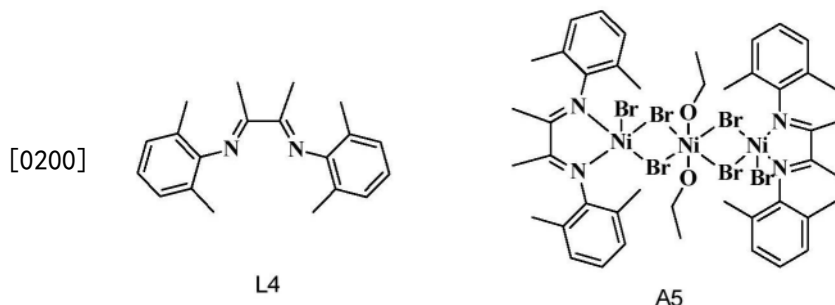
[0195] 将含有0.277g (0.9mmol) (DME)NiBr₂的乙醇溶液(10mL)缓慢滴加到含有0.317g (0.6mmol)配体L3的二氯甲烷溶液(10mL)中。溶液的颜色立刻变为深红色,并有大量沉淀生成。室温下搅拌6h,加入无水乙醚沉淀。过滤留得滤饼,用无水乙醚洗涤滤饼,真空干燥后得到棕红色粉末状固体A4,即镍配合物A4。产率为75.2%。元素分析(C₈₀H₉₈Br₆N₄Ni₃O₂):C, 53.29;H,5.48;N,3.11;实验值(%):C,53.62;H,5.87;N,3.00。

[0196] 向一个经过氮气吹排的250ml四口瓶中先后加入130mL三氯甲烷,10克硅胶(Cabot Corporation TS-610,粒径为0.05~0.5微米)、4mL二氯二甲基硅,室温搅拌2小时,之后加入3.3克镍配合物A4、2mL一氯二乙基铝,搅拌下升温至 50℃,恒温反应2小时。将得到的浆液用喷雾干燥器进行喷雾干燥,喷雾条件:进口温度130℃,出口温度95℃,得到固体催化剂组分,其中镍含量为0.93Wt%。

[0197] (2) 乙烯淤浆聚合方法同实施例1,聚合结果见表1。

[0198] 【实施例7】

[0199] 重复实施例1的过程,区别在于采用的配合物不同,该实施例8中采用的配合物如下制备:



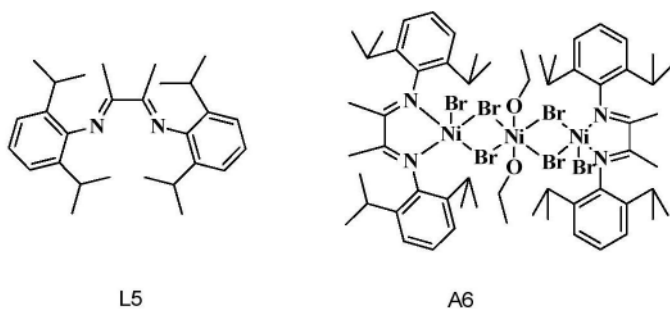
[0201] 将含有0.277g (0.9mmol) (DME)NiBr₂的乙醇溶液(10mL)缓慢滴加到含有0.175g (0.6mmol)配体L4的二氯甲烷溶液(10mL)中,室温下搅拌6h,加入无水乙醚沉淀。过滤留得滤饼,用无水乙醚洗涤滤饼,真空干燥后得到黄色粉末状固体A5。产率:70.2%。元素分析(C₄₄H₅₈Br₆N₄Ni₃O₂):C,39.72;H,4.39; N,4.21;实验值(%):C,39.38;H,4.60;N,3.96。

[0202] 在该实施例中同样可以实现乙烯均聚,得到低密度聚乙烯,所得粉料不发黏,粉料流动性好。

[0203] 【实施例8】

[0204] 重复实施例1的过程,区别在于采用的配合物不同,该实施例9中采用的配合物如下制备:

[0205]



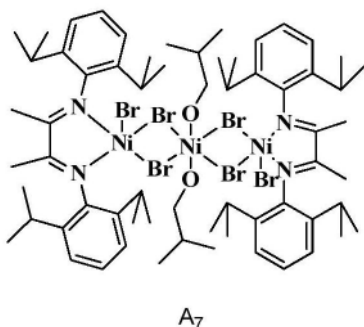
[0206] 将含有0.277g (0.9mmol) (DME) NiBr₂的乙醇溶液 (10mL) 缓慢滴加到含有0.243g (0.6mmol) 配体L5的二氯甲烷溶液 (10mL) 中, 室温下搅拌6h, 加入无水乙醚沉淀。过滤留得滤饼, 用无水乙醚洗涤滤饼, 真空干燥后得到黄色粉末状固体A6。产率为74.0%。元素分析 (C₆₀H₉₀Br₆N₄Ni₃O₂): C, 46.35; H, 5.83; N, 3.60; 实验值 (%): C, 46.48; H, 6.12; N, 3.50。

[0207] 在该实施例中同样可以实现乙烯均聚, 得到低密度聚乙烯, 所得粉料不发黏, 粉料流动性好。

[0208] **【实施例9】**

[0209] 重复实施例1的过程, 区别在于采用的配合物不同, 该实施例10中采用的配合物如下制备:

[0210]

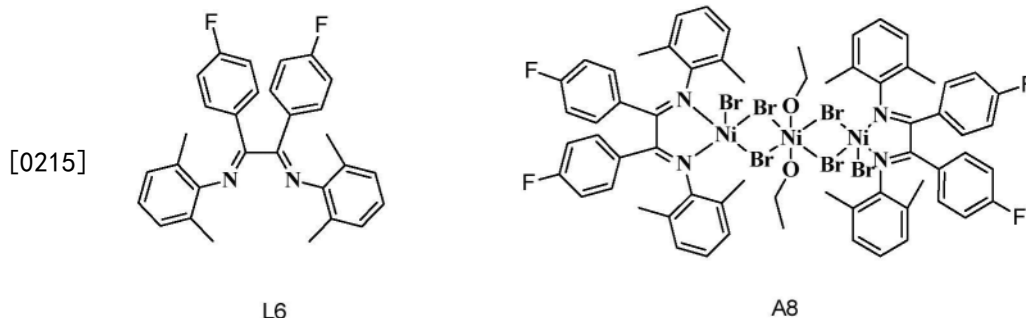


[0211] 将含有0.277g (0.9mmol) (DME) NiBr₂的2-甲基-1-丙醇溶液 (10mL) 缓慢滴加到含有0.243g (0.6mmol) 配体L5的二氯甲烷溶液 (10mL) 中, 室温下搅拌6h, 加入无水乙醚沉淀。过滤留得滤饼, 用无水乙醚洗涤滤饼, 真空干燥后得到黄色粉末状固体A7。产率为74.5%。元素分析 (C₆₄H₉₈Br₆N₄Ni₃O₂): C, 47.71; H, 6.13; N, 3.48; 实验值 (%): C, 47.48; H, 6.42; N, 3.29。

[0212] 在该实施例中同样可以实现乙烯均聚, 得到低密度聚乙烯, 所得粉料不发黏, 粉料流动性好。

[0213] **【实施例10】**

[0214] 重复实施例1的过程, 区别在于采用的配合物不同, 该实施例11中采用的配合物如下制备:



[0216] 将含有0.277g (0.9mmol) (DME) NiBr₂的2-甲基-1-丙醇溶液(10mL)缓慢滴加到含有0.243g (0.6mmol) 配体L6的二氯甲烷溶液(10mL)中,室温下搅拌6h,加入无水乙醚沉淀。过滤留得滤饼,用无水乙醚洗涤滤饼,真空干燥后得到黄色粉末状固体A8。产率为74.5%。元素分析(C₆₄H₉₈Br₆N₄Ni₃O₂):C,47.71; H,6.13;N,3.48;实验值(%):C,47.48;H,6.42;N,3.29。

[0217] 在该实施例中同样可以实现乙烯均聚,得到低密度聚乙烯,所得粉料不发黏,粉料流动性好。

[0218] 【对比例1】

[0219] (1)采用实施例1制备的镍配合物A1、不进行负载处理,发现:不负载型催化剂由于不能保证好的颗粒形态,造成反应器运转不稳定,出料堵塞,只能停车清理。

[0220] (2)采用实施例1制备的镍配合物A1、不进行负载处理,发现不能实现气相聚合。

[0221] 【对比例2】

[0222] (1)催化剂的制备

[0223] 1)氯化烷基硅/硅胶载体的制备

[0224] 在氮气保护下,取干燥的硅胶载体(粒径为30-60um)10.0克加入玻璃反应器中,加入100毫升干燥后的己烷,分散成悬浮液,加入3毫升SiCl₂(n-Bu)₂,开动搅拌,升温至30℃,反应4小时,真空干燥,得到流动性良好的固体粉末。

[0225] 2)有机铝/氯化烷基硅/硅胶载体的制备

[0226] 在氮气保护下,取上述得到的固体粉末5.0克加入玻璃反应器中,加入60 毫升干燥后的甲苯,分散成悬浮液,加入18毫升10wt%的MAO(甲基铝氧烷) 甲苯溶液,升温至50℃,搅拌反应4小时,然后用50毫升×3甲苯洗涤三次,然后用己烷洗涤,真空干燥,得到流动性良好的固体粉末,即含有甲基铝氧烷的硅胶载体。

[0227] 3)负载化催化剂A”的制备

[0228] 在氮气保护下,将前面得到的含有甲基铝氧烷的硅胶载体2.50克,加入到玻璃反应器中,加入35毫升干燥后的甲苯制成浆液,将溶解在20毫升甲苯中的0.48克配合物A1的溶液滴加到反应器中,在30℃反应30分钟,然后用35 毫升甲苯洗涤,真空干燥,得到负载化后过渡金属催化剂A”。经ICP表征,催化剂A”中,金属Ni含量为0.27%。

[0229] (4)乙烯淤浆聚合方法同实施例1,聚合结果见表1。

[0230] 对比例2采用传统负载方法,负载后催化剂中镍含量很低。

[0231] 【对比例3】

[0232] 重复实施例1的过程,区别在于:在制备所述烯烃聚合催化剂时没有添加钝化处理剂。聚合结果见表1。

[0233] 对比例3由于没有进行钝化处理,所以催化剂活性较低,并且由于聚合过程中有破碎,造成粉料堆积密度也偏低。

[0234] 【对比例4】

[0235] 重复实施例1的过程,区别在于,采用等量的式A'所示配合物替换镍配合物A1。聚合结果见表1。这个结构的合成参考文章Organometallics,2018,37(9): 1358-1367。

[0236]



[0237] 表1乙烯淤浆聚合评价结果

[0238]

编号	活性 (10^3 gPE/gcat)	堆积密度 (g/cm ³)	MI (g/10min)	树脂密度 (g/cm ³)
实施例 1	20.5	0.37	3.1	0.925
实施例 2	20.3	0.36	3.2	0.921
实施例 3	20.4	0.38	3.8	0.929
实施例 4	19.8	0.36	3.2	0.918
实施例 5	19.3	0.38	3.3	0.918
实施例 6	20.5	0.37	3.7	0.919
实施例 7	20.4	0.37	3.6	0.927
对比例 2	5.2	0.34	1.3	0.949
对比例 3	4.9	0.30	1.4	0.948
对比例 4	14.3	0.31	2.8	0.931

[0239] 从表1的数据可以看出,本发明所得催化剂与不负载(对比例1)或者传统大硅胶负载型催化剂(对比例2)相比,在异丁烷介质中和较高压力下进行乙烯均聚,本发明所制备的催化剂不仅聚合活性更高,而且粉料熔融指数更高,说明新的催化体系具有更好的低温适用性。同时在完全不加共聚单体的情况下,新的催化体系可以得到低密度的聚乙烯树脂,说明其具有较好的自发支化能力。同时由于负载后颗粒形态得以保持,依然可以在淤浆中正常析出生产而不发生粘釜。不负载型催化剂(对比例1)由于不能保证好的颗粒形态,造成反应器运转不稳定,出料堵塞,只能停车清理。与其他负载化的镍系催化剂对比,新的催化体系聚合活性有极大的提升,并且在熔融指数和密度方面也具有更大的优势。

[0240] 以上结合具体实施方式和范例性实例对本发明进行了详细说明,不过这些说明并不能理解为对本发明的限制。本领域技术人员理解,在不偏离本发明精神和范围的情况下,可以对本发明技术方案及其实施方式进行多种等价替换、修饰或改进,这些均落入本发明的范围内。本发明的保护范围以所附权利要求为准。