



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112778442 A

(43)申请公布日 2021.05.11

(21)申请号 201911065663.0

C08F 110/02(2006.01)

(22)申请日 2019.11.04

C08F 210/16(2006.01)

C08F 4/649(2006.01)

(71)申请人 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

申请人 中国石油化工股份有限公司北京化
工研究院

(72)发明人 杨红旭 郭子芳 苟清强 黄庭

安京燕 李颖 俸艳芸 王毅

贾凡 曹昌文 马冬 徐世媛

(74)专利代理机构 北京思创毕升专利事务所

11218

代理人 孙向民 廉莉莉

(51)Int.Cl.

C08F 10/00(2006.01)

权利要求书4页 说明书13页

(54)发明名称

烯烃聚合催化剂固体组分及其制备方法以及
烯烃聚合催化剂和应用

(57)摘要

本发明属于烯烃聚合催化剂领域,公开了一种烯烃聚合催化剂固体组分及其制备方法以及烯烃聚合催化剂和它们的应用,所述烯烃聚合催化剂固体组分含有钛、镁和内给电子体,所述内给电子体含有卤代烃化合物和芳香酯类化合物。本发明提供的烯烃聚合催化剂固体组分中加入内给电子体芳香酯类化合物和卤代烃化合物,使得所得烯烃聚合催化剂不仅能够显示好的活性和共聚性能,还可以在高氢气-乙烯比的聚合条件下显示高的聚合活性以及高的聚合物熔融指数。

1. 一种烯烃聚合催化剂固体组分,其特征在于,该烯烃聚合催化剂固体组分含有钛、镁和内给电子体,所述内给电子体含有卤代烃化合物和芳香酯类化合物;

其中,所述卤代烃化合物的通式为 $R_m^1X_aR_n^2X_bR_p^3X_c$,其中, R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地为 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_3 - C_{20} 的脂环基或 C_6 - C_{20} 的芳基, m 、 n 、 p 各自独立地为0-10的整数,但 m 、 n 、 p 不同时为0, a 、 b 、 c 各自独立地为0-4的整数,但 a 、 b 、 c 不同时为0,且 $a+b+c \leq 4$, X 为F、Cl或Br;

其中,所述芳香酯类化合物的通式为 $R_n^4R_m^5C_6H_{5-n-m-x}[(CH_2)_yCOOR^6]_x$,其中, R^4 、 R^5 各自独立地为 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_6 - C_{20} 的芳基、 C_3 - C_{20} 的脂环基或 C_1 - C_{20} 的烷氧基, R^6 为 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_6 - C_{20} 的芳基或 C_3 - C_{20} 的脂环基, $0 \leq n < 5$, $0 \leq m < 5$, $0 < x < 5$, $0 \leq y \leq 9$, n 、 m 、 x 、 y 均为整数,且 $n+m+x < 5$ 。

2. 根据权利要求1所述的烯烃聚合催化剂固体组分,其中,所述卤代烃化合物的通式为 $R_m^1X_aR_n^2X_bR_p^3X_c$,其中, R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地为 C_1 - C_{10} 的烷基、 C_3 - C_{10} 的脂环基或 C_6 - C_{10} 的芳基,优选为 C_1 - C_6 的烷基、 C_3 - C_6 的脂环基或 C_6 - C_{10} 的芳基;

优选地,所述卤代烃化合物选自三氯甲烷、二氯甲烷、溴代甲烷、一氯乙烷、一氯丙烷、一氯丁烷、一氯戊烷、一氯己烷、溴代乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1,3-二氯丙烷、1,2,3-三氯丙烷、1-氯丁烷、1,4-二氯丁烷、1,5-二氯戊烷、1,6-二氯己烷、氯代环戊烷、氯代环己烷、一氯苯、二氯苯和溴代苯中的至少一种;

更优选地,所述卤代烃化合物选自1,2,3-三氯丙烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷和1,1,1-三氯乙烷中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的烯烃聚合催化剂固体组分,其中,所述芳香酯类化合物的通式为 $R_n^4R_m^5C_6H_{5-n-m-x}[(CH_2)_yCOOR^6]_x$,其中, R^4 、 R^5 各自独立地为 C_1 - C_{10} 的烷基、 C_6 - C_{10} 的芳基、 C_3 - C_{10} 的脂环基或 C_1 - C_{10} 的烷氧基,优选为 C_1 - C_6 的烷基、 C_6 - C_{10} 的芳基、 C_3 - C_6 的脂环基或 C_1 - C_6 的烷氧基, R^6 为 C_1 - C_{10} 的烷基、 C_6 - C_{10} 的芳基或 C_3 - C_{10} 的脂环基,优选为 C_1 - C_6 的烷基、 C_6 - C_{10} 的芳基或 C_3 - C_6 的脂环基;

优选地,所述芳香酯类化合物选自苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸异丙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸叔丁酯、苯甲酸己酯、苯甲酸辛酯、苯甲酸环己酯、苯甲酸2-甲基环己酯、邻甲基苯甲酸乙酯、对甲基苯甲酸乙酯、2,4-二甲基苯甲酸乙酯、2,6-二甲基苯甲酸乙酯、3,5-二甲基苯甲酸乙酯、2,4,6-三异丙基苯甲酸乙酯、苯甲酸甲氧乙酯、苯甲酸甲氧丙酯、苯甲酸甲氧丁酯、苯甲酸甲氧己酯、苯甲酸甲氧辛酯、苯甲酸乙氧乙酯、苯甲酸乙氧丙酯、苯甲酸乙氧丁酯、苯甲酸乙氧己酯、苯甲酸乙氧辛酯、苯甲酸丁氧乙酯、苯甲酸丁氧丁酯、苯甲酸丁氧己酯、5-乙酰基-2-乙氧基苯甲酸乙酯、3,4,5-三甲氧基苯甲酸乙酯、苯乙酸甲酯、苯乙酸乙酯、苯乙酸丙酯、苯乙酸异丙酯、苯乙酸丁酯、苯乙酸叔丁酯、苯乙酸己酯、苯乙酸辛酯、苯乙酸环己酯、苯乙酸2-甲基环己酯、邻甲基苯乙酸乙酯、对甲基苯乙酸乙酯、2,4-二甲基苯乙酸乙酯、2,6-二甲基苯乙酸乙酯、3,5-二甲基苯乙酸乙酯、2,4,6-三异丙基苯乙酸乙酯、苯乙酸甲氧乙酯、苯乙酸甲氧丙酯、苯乙酸甲氧丁酯、苯乙酸甲氧己酯、苯乙酸甲氧辛酯、苯乙酸乙氧乙酯、苯乙酸乙氧丙酯、苯乙酸乙氧丁酯、苯乙酸乙氧己酯、苯乙酸乙氧辛酯、苯乙酸丁氧乙酯、苯乙酸丁氧丁酯、苯乙酸丁氧己酯、5-乙酰基-2-乙氧基苯乙酸乙酯、3,4,5-三甲氧基苯乙酸乙酯、苯丙酸甲酯和苯丙酸乙酯中的至少一种;

更优选地,所述芳香酯类化合物选自苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸乙氧乙酯、苯乙酸乙酯和苯乙酸丙酯中的至少一种。

4. 根据权利要求1-3中任意一项所述的烯烃聚合催化剂固体组分,其中,以每摩尔镁计,芳香酯类化合物的含量为0.1-1摩尔,卤代烃化合物的含量为0.1-1摩尔,钛的含量为1-20摩尔。

5. 一种烯烃聚合催化剂固体组分的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

(1) 在搅拌下,将烷氧基镁化合物分散在惰性溶剂中,形成悬浮液;

(2) 在搅拌下,将所述悬浮液与内给电子体卤代烃化合物和芳香酯类化合物,以及过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物进行接触反应,然后固液分离和洗涤;

其中,所述卤代烃化合物的通式为 $R_m^1X_aR_n^2X_bR_p^3X_c$,其中, R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地为 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_3 - C_{20} 的脂环基或 C_6 - C_{20} 的芳基, m 、 n 、 p 各自独立地为0-10的整数,但 m 、 n 、 p 不同时为0, a 、 b 、 c 各自独立地为0-4的整数,但 a 、 b 、 c 不同时为0,且 $a+b+c \leq 4$, X 为F、Cl或Br;

其中,所述芳香酯类化合物的通式为 $R_n^4R_m^5C_6H_{5-n-m-x}[(CH_2)_yCOOR^6]_x$,其中, R^4 、 R^5 各自独立地为 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_6 - C_{20} 的芳基、 C_3 - C_{20} 的脂环基或 C_1 - C_{20} 的烷氧基, R^6 为 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_6 - C_{20} 的芳基或 C_3 - C_{20} 的脂环基, $0 \leq n < 5$, $0 \leq m < 5$, $0 < x < 5$, $0 \leq y \leq 9$, n 、 m 、 x 、 y 均为整数,且 $n+m+x < 5$ 。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其中,所述卤代烃化合物的通式为 $R_m^1X_aR_n^2X_bR_p^3X_c$,其中, R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地为 C_1 - C_{10} 的烷基、 C_3 - C_{10} 的脂环基或 C_6 - C_{10} 的芳基,优选为 C_1 - C_6 的烷基、 C_3 - C_6 的脂环基或 C_6 - C_{10} 的芳基;

优选地,所述卤代烃化合物选自三氯甲烷、二氯甲烷、溴代甲烷、一氯乙烷、一氯丙烷、一氯丁烷、一氯戊烷、一氯己烷、溴代乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1,3-二氯丙烷、1,2,3-三氯丙烷、1-氯丁烷、1,4-二氯丁烷、1,5-二氯戊烷、1,6-二氯己烷、氯代环戊烷、氯代环己烷、一氯苯、二氯苯和溴代苯中的至少一种;

更优选地,所述卤代烃化合物选自1,2,3-三氯丙烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷和1,1,1-三氯乙烷中的至少一种。

7. 根据权利要求5所述的制备方法,其中,所述芳香酯类化合物的通式为 $R_n^4R_m^5C_6H_{5-n-m-x}[(CH_2)_yCOOR^6]_x$,其中, R^4 、 R^5 各自独立地为 C_1 - C_{10} 的烷基、 C_6 - C_{10} 的芳基、 C_3 - C_{10} 的脂环基或 C_1 - C_{10} 的烷氧基,优选为 C_1 - C_6 的烷基、 C_6 - C_{10} 的芳基、 C_3 - C_6 的脂环基或 C_1 - C_6 的烷氧基, R^6 为 C_1 - C_{10} 的烷基、 C_6 - C_{10} 的芳基或 C_3 - C_{10} 的脂环基,优选为 C_1 - C_6 的烷基、 C_6 - C_{10} 的芳基或 C_3 - C_6 的脂环基;

优选地,所述芳香酯类化合物选自苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸异丙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸叔丁酯、苯甲酸己酯、苯甲酸辛酯、苯甲酸环己酯、苯甲酸2-甲基环己酯、邻甲基苯甲酸乙酯、对甲基苯甲酸乙酯、2,4-二甲基苯甲酸乙酯、2,6-二甲基苯甲酸乙酯、3,5-二甲基苯甲酸乙酯、2,4,6-三异丙基苯甲酸乙酯、苯甲酸甲氧乙酯、苯甲酸甲氧丙酯、苯甲酸甲氧丁酯、苯甲酸甲氧己酯、苯甲酸甲氧辛酯、苯甲酸乙氧乙酯、苯甲酸乙氧丙酯、苯甲酸乙氧丁酯、苯甲酸乙氧己酯、苯甲酸乙氧辛酯、苯甲酸丁氧乙酯、苯甲酸丁氧丁酯、苯甲酸丁氧己酯、5-乙酰基-2-乙氧基苯甲酸乙酯、3,4,5-三甲氧基苯甲酸乙酯、苯乙酸甲酯、苯乙酸乙酯、苯乙酸丙酯、苯乙酸异丙酯、苯乙酸丁酯、苯乙酸叔丁酯、苯乙酸己酯、苯乙酸辛酯、苯乙酸环己酯、苯乙酸2-甲基环己酯、邻甲基苯乙酸乙酯、对甲基苯乙酸乙酯、2,4-二甲基苯乙酸乙酯、2,6-二甲基苯乙酸乙酯、3,5-二甲基苯乙酸乙酯、2,4,6-三异丙基苯乙酸乙酯、苯乙酸甲氧乙酯、苯乙酸甲氧丙酯、苯乙酸甲氧丁酯、苯乙酸甲氧己酯、苯乙酸甲

氧辛酯、苯乙酸乙氧乙酯、苯乙酸乙氧丙酯、苯乙酸乙氧丁酯、苯乙酸乙氧己酯、苯乙酸乙氧辛酯、苯乙酸丁氧乙酯、苯乙酸丁氧丁酯、苯乙酸丁氧己酯、5-乙酰基-2-乙氧基苯乙酸乙酯、3,4,5-三甲氧基苯乙酸乙酯、苯丙酸甲酯和苯丙酸乙酯中的至少一种；

更优选地，所述芳香酯类化合物选自苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸乙氧乙酯、苯乙酸乙酯和苯乙酸丙酯中的至少一种。

8. 根据权利要求5-7中任意一项所述的制备方法，其中，所述烷氧基镁化合物、芳香酯类化合物、卤代烃类化合物、以及过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物的加料比，以每摩尔烷氧基镁计，芳香酯类化合物的用量为0.1-1摩尔，卤代烃类化合物的用量为0.1-1摩尔，过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物的用量为1-20摩尔。

9. 根据权利要求5所述的制备方法，其中，所述烷氧基镁化合物的通式为 $Mg(OR_7)_a(OR_8)_{2-a}$ ，其中， R_7 和 R_8 各自独立地为取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基，取代基选自羟基、氨基、醛基、羧基、酰基、卤原子、烷氧基和杂原子中的至少一种， $0 \leq a \leq 2$ ；

优选地，所述烷氧基镁化合物选自 $Mg(OEt)_2$ 、 $Mg(OCH_2CH_2CH_3)_2$ 、 $Mg(OBu)_2$ 、2-辛氧基镁、 $Mg(OEt)_a(OEHA)_{2-a}$ ， $1.5 \leq a \leq 2$ 和 $Mg(OEt)_a(OBu)_{2-a}$ ， $1.3 \leq a \leq 2$ 中的一种或多种，其中，EHA为2-乙基己基；更优选地，所述烷氧基镁化合物为 $Mg(OEt)_2$ 和/或 $Mg(OEt)_a(OEHA)_{2-a}$ ， $1.5 \leq a \leq 2$ 。

10. 根据权利要求5所述的制备方法，其中，所述过渡金属钛的卤化物或其衍生物的通式为 $Ti(OR)_aX_b$ ，其中，R为 C_1-C_{14} 的烃基，优选为 C_1-C_8 烷基；X为卤素原子，a、b各自独立地为1-4的整数，且 $a+b=3$ 或4；

优选地，所述过渡金属钛的卤化物或其衍生物选自 $TiCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_4H_9)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OCH_3)_2I_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(OCH_3)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3I$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(OC_3H_7)_4$ 和 $Ti(OC_4H_9)_4$ 中的一种或多种；

更优选地，所述过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物选自 $TiCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_4H_9)Cl_3$ 和 $Ti(OC_4H_9)_4$ 中的一种或多种。

11. 根据权利要求5所述的制备方法，其中，步骤(2)中，所述接触反应的方法包括：

(a) 在 $-30^\circ C$ 至 $0^\circ C$ 下，将悬浮液与第一过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物反应，并在所述悬浮液与过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物的反应之前、期间和之后的一个或多个时间段内加入内给电子体卤代烃化合物和芳香酯类化合物；

(b) 将步骤(1)得到的第一产物升温至 $50-120^\circ C$ ，在搅拌条件下反应0.5-4小时，然后静置、分层，抽去上层清液，将所得第二产物与第二过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物以及在选择性加入的惰性溶剂的存在下继续在搅拌下接触反应0.5-4小时，然后固液分离并洗涤。

12. 根据权利要求11所述的制备方法，其中，步骤(a)中，以每摩尔烷氧基镁计，芳香酯类化合物的用量为0.1-1摩尔，卤代烃类化合物的用量为0.1-1摩尔，第一过渡金属钛的卤化物和其衍生物的用量为1-15摩尔；

第二过渡金属钛的卤化物和其衍生物与第一过渡金属钛的卤化物和其衍生物的摩尔比为1:1-5。

13. 由权利要求5-12中任意一项所述的制备方法制备得到的烯烃聚合催化剂固体组分。

14. 一种烯烃聚合催化剂,其特征在于,该烯烃聚合催化剂含有:

(A) 催化剂固体组分,所述(A)催化剂固体组分为权利要求1-4、13中任意一项所述的烯烃聚合催化剂固体组分;

(B) 助催化剂组分,所述(B)助催化剂组分为至少一种有机铝化合物。

15. 根据权利要求14所述的烯烃聚合催化剂,其中,所述有机铝化合物的通式为 $AlR^1_aX^1_bH_c$,其中, R^1 为氢或 C_1-C_{20} 烷基, X^1 为卤原子,优选为氟、氯或溴, a 、 b 、 c 各自独立地为0-3的整数,且 $a+b+c=3$;

更优选地,所述有机铝化合物选自 $AlEt_3$ 、 $Al(iso-Bu)_3$ 、 $Al(n-C_6H_{13})_3$ 、 $Al(n-C_8H_{17})_3$ 和 $AlEt_2Cl$ 中的至少一种。

16. 根据权利要求14或15所述的烯烃聚合催化剂,其中,以铝计的所述(B)助催化剂组分与以钛计的所述(A)烯烃聚合催化剂固体组分的摩尔比计为5-500:1,优选为20-200:1。

17. 权利要求1-4、13中任意一项所述的烯烃聚合催化剂固体组分和/或权利要求14-16中任意一项所述的烯烃聚合催化剂在乙烯均聚合反应和/或共聚合反应中的应用。

烯烃聚合催化剂固体组分及其制备方法以及烯烃聚合催化剂和应用

技术领域

[0001] 本发明属于烯烃聚合催化剂领域,更进一步说,涉及一种烯烃聚合催化剂固体组分及其制备方法以及烯烃聚合催化剂和它们的应用。

背景技术

[0002] 经过近60年的发展,Ziegler-Natta型聚乙烯催化剂在活性以及粉料的堆积密度、细粉含量、低聚物等方面,已经取得了很好的进展,基本满足现有工业化生产的要求。随着新产品的开发,生产双峰牌号的树脂产品时,现有催化剂需要加入大量共聚单体,容易造成树脂发粘、反应器结垢、装置安全运行周期短的问题。为了能够更好地适应工业生产的需求,生产出性能更优异的树脂产品,在保证现有催化剂基本性能的前提下,需要提供共聚性能优良的催化剂产品。

[0003] 在现有技术中,向烯烃聚合催化剂中引入一些给电子体可以改善催化剂的氢调性能,如CN1958620A、CN103772536A中分别公开了引入了硅烷类给电子体、苯甲酸酯类给电子体。引入另外一些给电子体能改善催化剂的共聚性能,如CN1726230A、CN1798774A和CN101050248A中分别公开了引入了醇、酮、胺、酰胺、腈、烷氧基硅烷、脂肪族醚和脂肪族羧酸酯等给电子体。向催化剂中引入某些给电子体可以提高催化剂的活性,如CN102977232A中公开了引入卤代烷烃。

[0004] 上述提到的给电子体只能够提高烯烃聚合催化剂在某一方面的性能,已经不能满足工业生产的需求。因此,需要找到并向烯烃聚合催化剂中引入一类给电子体,使得能够同时提高烯烃聚合催化剂的氢调性能和共聚性能,以满足工业生产装置生产串联牌号产品的需求。

发明内容

[0005] 为了解决现有技术中存在的上述问题,本发明提出一种烯烃聚合催化剂固体组分及其制备方法以及烯烃聚合催化剂和它们的应用。

[0006] 本发明人经过研究发现:在烯烃聚合催化剂的制备过程中引入芳香酯类化合物和卤代烃类化合物作为内给电子体,所述烯烃聚合催化剂不仅能够显示好的活性和共聚性能,还可以在高氢气-乙烯比的聚合条件下(例如氢气分压:乙烯分压 ≥ 1.5)显示高的聚合物熔融指数。基于该发现,提出本发明。

[0007] 为了实现上述目的,本发明第一方面提供一种烯烃聚合催化剂固体组分,其中,该烯烃聚合催化剂固体组分含有钛、镁和内给电子体,所述内给电子体含有卤代烃化合物和芳香酯类化合物;

[0008] 其中,所述卤代烃化合物的通式为 $R_m^1X_aR_n^2X_bR_p^3X_c$,其中, R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地为 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_3 - C_{20} 的脂环基或 C_6 - C_{20} 的芳基, m 、 n 、 p 各自独立地为0-10的整数,但 m 、 n 、 p 不同时为0, a 、 b 、 c 各自独立地为0-4的整数,但 a 、 b 、 c 不同时为0,且 $a+b+c \leq 4$, X 为F、Cl或Br;

[0009] 其中,所述芳香酯类化合物的通式为 $R^4_nR^5_mC_6H_{5-n-m-x}[(CH_2)_yCOOR^6]_x$,其中, R^4 、 R^5 各自独立地为 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_6 - C_{20} 的芳基、 C_3 - C_{20} 的脂环基或 C_1 - C_{20} 的烷氧基, R^6 为 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_6 - C_{20} 的芳基或 C_3 - C_{20} 的脂环基, $0 \leq n < 5$, $0 \leq m < 5$, $0 < x < 5$, $0 \leq y \leq 9$, n 、 m 、 x 、 y 均为整数,且 $n+m+x < 5$ 。

[0010] 本发明第二方面提供一种烯烃聚合催化剂固体组分的制备方法,其中,该方法包括以下步骤:

[0011] (1) 在搅拌下,将烷氧基镁化合物分散在惰性溶剂中,形成悬浮液;

[0012] (2) 将所述悬浮液与内给电子体卤代烃化合物和芳香酯类化合物,以及过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物进行接触反应,然后固液分离和洗涤;

[0013] 其中,所述卤代烃化合物的通式为 $R^1_mX_aR^2_nR^3_pX_c$,其中, R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地为 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_3 - C_{20} 的脂环基或 C_6 - C_{20} 芳基, m 、 n 、 p 各自独立地为0-10的整数,但 m 、 n 、 p 不同时为0, a 、 b 、 c 各自独立地为0-4的整数,但 a 、 b 、 c 不同时为0,且 $a+b+c \leq 4$, X 为F、Cl或Br;

[0014] 其中,所述芳香酯类化合物的通式为 $R^4_nR^5_mC_6H_{5-n-m-x}[(CH_2)_yCOOR^6]_x$,其中, R^4 、 R^5 各自独立地为 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_6 - C_{20} 的芳基、 C_3 - C_{20} 的脂环基或 C_1 - C_{20} 的烷氧基, R^6 为 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_6 - C_{20} 的芳基或 C_3 - C_{20} 的脂环基, $0 \leq n < 5$, $0 \leq m < 5$, $0 < x < 5$, $0 \leq y \leq 9$, n 、 m 、 x 、 y 均为整数,且 $n+m+x < 5$ 。

[0015] 本发明第三方面提供一种烯烃聚合催化剂,其中,该烯烃聚合催化剂含有:

[0016] (A) 催化剂固体组分,所述(A)催化剂固体组分为本发明提供的烯烃聚合催化剂固体组分;

[0017] (B) 助催化剂组分,所述(B)助催化剂组分为至少一种有机铝化合物。

[0018] 本发明的第四方面提供本发明所述的烯烃聚合催化剂固体组分和/或本发明所述的烯烃聚合催化剂在乙烯均聚合反应和/或共聚合反应中的应用。

[0019] 本发明提供的烯烃聚合催化剂固体组分中加入内给电子体芳香酯类化合物和卤代烃化合物,使得所得烯烃聚合催化剂不仅能够显示好的活性和共聚性能,还可以在高氢气-乙烯比的聚合条件下(例如氢气分压:乙烯分压 ≥ 1.5)显示高的聚合活性以及高的聚合物熔融指数。此外,本发明提供的烯烃聚合催化剂固体组分以及烯烃聚合催化剂的制备工艺简单,非常适用于乙烯的淤浆聚合工艺和需要共聚性能好、氢调敏感性高的催化剂组合聚合工艺中。

[0020] 本发明的其它特征和优点将在随后具体实施方式部分予以详细说明。

具体实施方式

[0021] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0022] 根据本发明的第一方面,本发明提供一种烯烃聚合催化剂固体组分,其中,该烯烃聚合催化剂固体组分含有钛、镁和内给电子体,所述内给电子体含有卤代烃类化合物和芳香酯类化合物。

[0023] 本发明提供一种烯烃聚合催化剂固体组分,该烯烃聚合催化剂固体组分含有钛、镁和内给电子体,所述内给电子体含有卤代烃化合物和芳香酯类化合物;

[0024] 其中,所述卤代烃化合物的通式为 $R^1_mX_aR^2_nR^3_pX_c$,其中, R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地为 C_1 -

C₂₀的烷基、C₃-C₂₀的脂环基或C₆-C₂₀的芳基, m、n、p各自独立地为0-10的整数, 但m、n、p不同时为0, a、b、c各自独立地为0-4的整数, 但a、b、c不同时为0, 且a+b+c≤4, X为F、Cl或Br;

[0025] 其中, 所述芳香酯类化合物的通式为R⁴_nR⁵_mC₆H_{5-n-m-x}[(CH₂)_yCOOR⁶]_x, 其中, R⁴、R⁵各自独立地为C₁-C₂₀的烷基、C₆-C₂₀的芳基、C₃-C₂₀的脂环基或C₁-C₂₀的烷氧基, R⁶为C₁-C₂₀的烷基、C₆-C₂₀的芳基或C₃-C₂₀的脂环基, 0≤n<5, 0≤m<5, 0<x<5, 0≤y≤9, n、m、x、y均为整数, 且n+m+x<5。

[0026] 本发明中, 所述C₁-C₂₀的烷基例如可以为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、己基、异己基、庚基、异庚基、辛基、异辛基、壬基、异壬基、癸基、异癸基等。所述C₆-C₁₀的芳基例如可以为苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、邻乙苯基、间乙苯基、对乙苯基或萘基。所述C₁-C₂₀的烷氧基例如可以为甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、叔戊氧基或新戊氧基等。所述C₃-C₂₀的脂环基例如可以为环戊基、环己基等。

[0027] 根据本发明, 优选地, 所述卤代烃化合物的通式为R_m¹X_aR_n²X_bR_p³X_c, 其中, R¹、R²、R³各自独立地为C₁-C₁₀的烷基、C₃-C₁₀的脂环基或C₆-C₁₀的芳基, 优选为C₁-C₆的烷基、C₃-C₆的脂环基或C₆-C₁₀的芳基, m、n、p各自独立地为0-10的整数, 但m、n、p不同时为0, a、b、c各自独立地为0-4的整数, 但a、b、c不同时为0, 且a+b+c≤4, X为F、Cl或Br。

[0028] 根据本发明的具体实施方式, 所述卤代烃化合物优选选自三氯甲烷、二氯甲烷、溴代甲烷、一氯乙烷、一氯丙烷、一氯丁烷、一氯戊烷、一氯己烷、溴代乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1,3-二氯丙烷、1,2,3-三氯丙烷、1-氯丁烷、1,4-二氯丁烷、1,5-二氯戊烷、1,6-二氯己烷、氯代环戊烷、氯代环己烷、一氯苯、二氯苯和溴代苯中的至少一种。更优选地, 所述卤代烃化合物选自1,2,3-三氯丙烷、三氯甲烷、1,2-二氯乙烷和1,1,1-三氯乙烷中的至少一种。

[0029] 根据本发明, 优选地, 所述芳香酯类化合物的通式为R⁴_nR⁵_mC₆H_{5-n-m-x}[(CH₂)_yCOOR⁶]_x, 其中, R⁴、R⁵各自独立地为C₁-C₁₀的烷基、C₆-C₁₀的芳基、C₃-C₁₀的脂环基或C₁-C₁₀的烷氧基, 优选为C₁-C₆的烷基、C₆-C₁₀的芳基、C₃-C₆的脂环基或C₁-C₆的烷氧基, R⁶为C₁-C₁₀的烷基、C₆-C₁₀的芳基或C₃-C₁₀的脂环基, 优选为C₁-C₆的烷基、C₆-C₁₀的芳基或C₃-C₆的脂环基; 0≤n<5, 0≤m<5, 0<x<5, 0≤y≤9, n、m、x、y均为整数, 且n+m+x<5。

[0030] 根据本发明的具体实施方式, 所述芳香酯类化合物优选选自苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸异丙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸叔丁酯、苯甲酸己酯、苯甲酸辛酯、苯甲酸环己酯、苯甲酸2-甲基环己酯、邻甲基苯甲酸乙酯、对甲基苯甲酸乙酯、2,4-二甲基苯甲酸乙酯、2,6-二甲基苯甲酸乙酯、3,5-二甲基苯甲酸乙酯、2,4,6-三异丙基苯甲酸乙酯、苯甲酸甲氧乙酯、苯甲酸甲氧丙酯、苯甲酸甲氧丁酯、苯甲酸甲氧己酯、苯甲酸甲氧辛酯、苯甲酸乙氧乙酯、苯甲酸乙氧丙酯、苯甲酸乙氧丁酯、苯甲酸乙氧己酯、苯甲酸乙氧辛酯、苯甲酸丁氧乙酯、苯甲酸丁氧丁酯、苯甲酸丁氧己酯、5-乙酰基-2-乙氧基苯甲酸乙酯、3,4,5-三甲氧基苯甲酸乙酯、苯乙酸甲酯、苯乙酸乙酯、苯乙酸丙酯、苯乙酸异丙酯、苯乙酸丁酯、苯乙酸叔丁酯、苯乙酸己酯、苯乙酸辛酯、苯乙酸环己酯、苯乙酸2-甲基环己酯、邻甲基苯乙酸乙酯、对甲基苯乙酸乙酯、2,4-二甲基苯乙酸乙酯、2,6-二甲基苯乙酸乙酯、3,5-二甲基苯乙酸乙酯、2,4,6-三异丙基苯乙酸乙酯、苯乙酸甲氧乙酯、苯乙酸甲氧丙酯、苯乙酸甲氧丁酯、苯乙酸甲氧己酯、苯乙酸甲氧辛酯、苯乙酸乙氧乙酯、苯乙酸乙氧丙酯、苯乙酸乙氧丁

酯、苯乙酸乙氧己酯、苯乙酸乙氧辛酯、苯乙酸丁氧乙酯、苯乙酸丁氧丁酯、苯乙酸丁氧己酯、5-乙酰基-2-乙氧基苯乙酸乙酯、3,4,5-三甲氧基苯乙酸乙酯、苯丙酸甲酯和苯丙酸乙酯中的至少一种。更优选地,所述芳香酯类化合物选自苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸乙氧乙酯、苯乙酸乙酯和苯乙酸丙酯中的至少一种。

[0031] 根据本发明,尽管所述烯烃聚合催化剂固体组分中的内给电子体只要含有本发明所述的卤代烃化合物和芳香酯类化合物即可以实现本发明的发明目的,但是,优选情况下,为了更好地实现本发明的发明目的,烯烃聚合催化剂固体组分中,以每摩尔镁计,芳香酯类化合物的用量为0.1-1摩尔,卤代烃化合物的用量为0.1-1摩尔,钛的用量为1-20摩尔。

[0032] 根据本发明,上述烯烃聚合催化剂固体组分可以通过各种方法来制得,优选情况,根据本发明的第二方面,所述烯烃聚合催化剂固体组分的制备方法包括以下步骤:

[0033] (1) 在搅拌下,将烷氧基镁化合物分散在惰性溶剂中,形成悬浮液;

[0034] (2) 在搅拌下,将所述悬浮液与内给电子体卤代烃化合物和芳香酯类化合物,以及过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物进行接触反应,然后固液分离和洗涤;

[0035] 其中,所述卤代烃化合物的通式为 $R_m^1X_aR_n^2X_bR_p^3X_c$,其中, R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地为 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_3 - C_{20} 的脂环基或 C_6 - C_{20} 芳基, m 、 n 、 p 各自独立地为0-10的整数,但 m 、 n 、 p 不同时为0, a 、 b 、 c 各自独立地为0-4的整数,但 a 、 b 、 c 不同时为0,且 $a+b+c \leq 4$, X 为F、Cl或Br;

[0036] 其中,所述芳香酯类化合物的通式为 $R^4_nR^5_mC_6H_{5-n-m-x}[(CH_2)_yCOOR^6]_x$,其中, R^4 、 R^5 各自独立地为 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_6 - C_{20} 的芳基、 C_3 - C_{20} 的脂环基或 C_1 - C_{20} 的烷氧基, R^6 为 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_6 - C_{20} 的芳基或 C_3 - C_{20} 的脂环基, $0 \leq n < 5$, $0 \leq m < 5$, $0 < x < 5$, $0 \leq y \leq 9$, n 、 m 、 x 、 y 均为整数,且 $n+m+x < 5$ 。

[0037] 所述卤代烃化合物和芳香酯类化合物的具体选择已经在上文中描述,在此不再赘述。

[0038] 根据本发明,所述烷氧基镁化合物可以是烯烃聚合催化剂领域常用的各种含镁元素的固体物质,优选情况下,所述烷氧基镁化合物的通式为 $Mg(OR_7)_a(OR_8)_{2-a}$,其中, R_7 和 R_8 各自独立地为取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基,取代基选自羟基、氨基、醛基、羧基、酰基、卤原子、烷氧基和杂原子中的至少一种, $0 \leq a \leq 2$ 。

[0039] 根据本发明的具体实施方式,所述烷氧基镁化合物的非限制性实例包括: $Mg(OEt)_2$ 、 $Mg(OCH_2CH_2CH_3)_2$ 、 $Mg(OBu)_2$ 、2-辛氧基镁、 $Mg(OEt)_a(OEHA)_{2-a}$ ($1.5 \leq a \leq 2$) 和 $Mg(OEt)_a(OBu)_{2-a}$ ($1.3 \leq a \leq 2$) 中的一种或多种,其中,EHA为2-乙基己基。更优选地,所述烷氧基镁化合物为 $Mg(OEt)_2$ 和/或 $Mg(OEt)_a(OEHA)_{2-a}$ ($1.5 \leq a \leq 2$)。

[0040] 根据本发明,所述惰性溶剂的用量可以根据烷氧基镁化合物的用量来选择。一般地,以1mol烷氧基镁化合物为基准,所述惰性溶剂的用量为0.8-10L、优选为2-8L。所述惰性溶剂可以为本领域常用的各种不与反应物和反应产物发生化学相互作用的液体介质。例如:所述惰性溶剂可以为硅油和/或惰性液体烃类溶剂。具体地,所述惰性溶剂可以为甲苯、煤油、石蜡油、凡士林油、白油、甲基硅油、乙基硅油、甲基乙基硅油、苯基硅油和甲基苯基硅油中的一种或多种。

[0041] 根据本发明,在搅拌下,将所述悬浮液与内给电子体卤代烃化合物和芳香酯类化合物,以及过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物进行接触反应可以按照与现有技术相同的方式进行,除了所述内给电子体为本发明提供的卤代烃化合物和芳香酯类化合物之外。例

如,可以在-30℃至0℃,将所述悬浮液与卤代烃化合物、芳香酯类化合物、过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物混合反应30-180分钟,然后升温至50-120℃,并在该反应温度下维持0.5-10小时,然后固液分离,洗涤,即得所述烯烃聚合催化剂固体组分。

[0042] 优选情况下,所述烷氧基镁化合物、芳香酯类化合物、卤代烃类化合物、以及过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物的加料比,以每摩尔烷氧基镁计,芳香酯类化合物的用量为0.1-1摩尔,卤代烃类化合物的用量为0.1-1摩尔,过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物的用量为1-20摩尔。

[0043] 根据本发明,所述过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物可以是烯烃聚合催化剂领域常用的各种含钛元素的物质,优选情况下,所述过渡金属钛的卤化物或其衍生物的通式为 $Ti(OR)_aX_b$,其中,R为 C_1-C_{14} 的烷基,优选为 C_1-C_8 烷基;X为卤素原子,a、b各自独立地为1-4的整数,且 $a+b=3$ 或4。

[0044] 具体来说,所述 C_1-C_8 的烷基例如可以为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、己基、异己基、庚基、异庚基、辛基、异辛基等。所述过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物的非限制性实例包括: $TiCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_4H_9)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OCH_3)_2I_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(OCH_3)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3I$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(OC_3H_7)_4$ 和 $Ti(OC_4H_9)_4$ 中的一种或多种。优选地,所述过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物选自 $TiCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_4H_9)Cl_3$ 和 $Ti(OC_4H_9)_4$ 中的一种或多种。本发明的具体实施方式中优选为 $TiCl_4$ 。

[0045] 优选情况下,为了能够更好地提高所述烯烃聚合催化剂固体组分以及由此制得的烯烃聚合催化剂活性和共聚性能,步骤(2)中,分多次加入过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物,更优选为分两次加入过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物并保证一定的接触反应时间,从而进一步提高所述烯烃聚合催化剂固体组分的氢调敏感性和聚合活性,具体来说,所述接触反应的方法包括:

[0046] (a) 在-30℃至0℃下,将悬浮液与第一过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物反应,并在所述悬浮液与过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物的反应之前、期间和之后的一个或多个时间段内加入内给电子体卤代烃化合物和芳香酯类化合物;

[0047] (b) 将步骤(1)得到的第一产物升温至50-120℃,在搅拌条件下反应0.5-4小时,然后静置、分层,抽去上层清液,将所得第二产物与第二过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物以及在选择性加入的惰性溶剂的存在下继续在搅拌下接触反应0.5-4小时,然后固液分离并洗涤。

[0048] 根据本发明,步骤(a)中,优选情况下,在-30℃至0℃下,将悬浮液与第一过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物搅拌混合反应10-60分钟,并在所述悬浮液与过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物的反应之前、期间和之后的一个或多个时间段内加入内给电子体卤代烃化合物和芳香酯类化合物,优选在所述悬浮液与第一过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物反应之前的时间段内加入。所述悬浮液与第一过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物反应之前的时间段是指在所述悬浮液加入反应器中之后且在升温至步骤(b)的反应温度之前的时间段。

[0049] 根据本发明,尽管只要分多次加入过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物,更优选为

分两次加入过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物并保证一定的接触反应时间以及控制一定的升温趋势,即可提高所述烯烃聚合催化剂固体组分的氢调敏感性和聚合活性,得到的烯烃聚合催化剂用于乙烯聚合时,表现出较高的催化活性,较好的氢调敏感性和很好的共聚性能。但为了使得处理的效果更为显著,得到综合性能更为优异的烯烃聚合催化剂固体组分和烯烃聚合催化剂,优选情况下,步骤(a)中,以每摩尔烷氧基镁计,芳香酯类化合物的用量为0.1-1摩尔,卤代烃类化合物的用量为0.1-1摩尔,第一过渡金属钛的卤化物和其衍生物的用量为1-15摩尔。第二过渡金属钛的卤化物和其衍生物与第一过渡金属钛的卤化物和其衍生物的摩尔比可以在较宽范围内进行选自,更优选地,为了更好地实现上述目的,第二过渡金属钛的卤化物和其衍生物与第一过渡金属钛的卤化物和其衍生物的摩尔比为1:1-5。

[0050] 根据本发明,将步骤(b)得到的最终产物进行固液分离的方法可以是现有的各种能够实现固相与液相分离的方法,例如抽滤、压滤或离心分离,优选情况下,所述固液分离的方法为压滤法。本发明对压滤的条件没有特别地限定,以尽可能充分地实现固相与液相的分离为准。

[0051] 根据本发明,步骤(b)中,为了反应能够更充分的进行,所述步骤(b)还可以在惰性溶剂的存在下进行,所述惰性溶剂的用量可以根据第二产物与第二过渡金属钛的卤化物和/或其衍生物的用量来进行常规选择。所述惰性溶剂可以为硅油和/或惰性液体烃类溶剂。具体地,所述惰性溶剂可以为甲苯、煤油、石蜡油、凡士林油、白油、甲基硅油、乙基硅油、甲基乙基硅油、苯基硅油和甲基苯基硅油中的一种或多种。

[0052] 本发明的第三方面提供一种烯烃聚合催化剂,其中,该烯烃聚合催化剂含有:(A)催化剂固体组分,(B)助催化剂组分,所述(B)助催化剂组分为至少一种有机铝化合物。所述烯烃聚合催化剂含有本发明提供的上述烯烃聚合催化剂固体组分,因此,其不仅具有较优异的氢调敏感性还具有较高的聚合活性。

[0053] 根据本发明,所述有机铝化合物的种类和用量均可以为本领域的常规选择。例如,所述有机铝化合物的通式为 $AlR^1_aX^1_bH_c$,其中, R^1 为氢或 C_1-C_{20} 烷基, X^1 为卤原子,优选为氟、氯或溴, a 、 b 、 c 各自独立地为0-3的整数,且 $a+b+c=3$ 。具体来说,所述有机铝化合物的实例包括但不限于: $AlEt_3$ 、 $Al(iso-Bu)_3$ 、 $Al(n-C_6H_{13})_3$ 、 $Al(n-C_8H_{17})_3$ 和 $AlEt_2Cl$ 中的至少一种。一般地,在所述烯烃聚合催化剂中,以铝计的所述(B)助催化剂组分与以钛计的所述(A)烯烃聚合固体催化剂组分的摩尔比计为5-500:1,优选为20-200:1。

[0054] 本发明的第四方面提供本发明所述的烯烃聚合催化剂固体组分和/或本发明所述的烯烃聚合催化剂在乙烯均聚合反应和/或共聚合反应中的应用。

[0055] 本发明提供的烯烃聚合催化剂适用于乙烯的均聚合或乙烯与其它 α -烯烃的共聚合,其中, α -烯烃可以选自丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基戊烯-1中的至少一种。聚合时可以采用淤浆聚合,也可以采用气相聚合,聚合温度可以为0-150 $^{\circ}C$,优选为60-90 $^{\circ}C$ 。

[0056] 淤浆聚合介质包括:异丁烷、己烷、庚烷、环己烷、石脑油、抽余油、加氢汽油、煤油、苯、甲苯、二甲苯等饱和脂肪烃或芳香烃等惰性溶剂。

[0057] 为了调节最终聚合物的分子量,还可以采用氢气作分子量调节剂。

[0058] 根据本发明,在将所述烯烃聚合催化剂应用于聚合反应中时,(A)、(B)和(C)可以

采用本领域常规的各种方式进行混合,例如根据一种具体实施方式,可以采取所述(A)、(B)和(C)中的任意两种组分预先混合,再与另一种组分混合(具体可以为(A)和(C)混合后再加入(B)),进行乙烯均聚合反应或共聚合反应;根据另一种具体实施方式,可以采取所述将(A)、组分(B)和(C)同时混合,进行乙烯均聚合反应或共聚合反应。

[0059] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0060] 以下实施例和对比例中的实验测试方法包括:

[0061] 1、固体催化剂组分中钛元素的相对重量百分比:采用分光光度法。

[0062] 2、聚合物熔融指数(MI):根据ASTM D1238-99,载荷2.16kg、190℃下确定。

[0063] 3、聚合物密度:根据ASTM • GB/T1033.1-2008。

[0064] 4、聚合物粉料共聚单元含量:采用液体核磁¹³C-NMR。

[0065] 实施例1

[0066] 本实施例用于说明本发明提供的烯炔聚合催化剂固体组分的制备以及应用由此获得的烯炔聚合催化剂的聚合反应。

[0067] (1) 烯炔聚合催化剂固体组分A1的制备

[0068] 在经过高纯氮气充分置换过的反应器中,依次加入4.8g烷氧基镁,甲苯60mL,在搅拌转速300rpm的条件下形成悬浮液。将体系降温至-20℃,按顺序依次加入1,2-二氯乙烷3ml,苯甲酸乙酯2ml,再滴加40mL四氯化钛,恒温30分钟后,升温至80℃,反应2小时。停止搅拌,静置,悬浮液很快分层,抽除上层清液。再加入60mL甲苯和20mL四氯化钛,升温至80℃,恒温2小时。停止搅拌、静置,抽除上层清液。经甲苯、己烷多次洗涤后干燥,得到具有良好流动性的烯炔聚合催化剂固体组分A1,其组成见表1。

[0069] (2) 均聚合反应

[0070] ①低氢气/乙烯比的聚合反应

[0071] 容积为2L的不锈钢反应釜,经高纯氮气充分置换后,加入1L己烷和1.0mL浓度为1M的三乙基铝,再加入通过上述方法制备的烯炔聚合催化剂固体组分A1(含0.4mg钛),升温至70℃,通入氢气使釜内压力达到0.28MPa,再通入乙烯使釜内总压达到0.73MPa,在80℃条件下聚合2小时,聚合结果见表1。

[0072] ②高氢气/乙烯比的聚合反应

[0073] 容积为2L的不锈钢反应釜,经高纯氮气充分置换后,加入1L己烷和1.0mL浓度为1M的三乙基铝,再加入通过上述方法制备的烯炔聚合催化剂固体组分A1(含0.4mg钛),升温至70℃,通入氢气使釜内压力达到0.58MPa,再通入乙烯使釜内总压达到0.73MPa,在80℃条件下聚合2小时,聚合结果见表2。

[0074] (3) 共聚合反应

[0075] 容积为2L的不锈钢反应釜,经高纯氮气充分置换后,加入1L己烷和1.0mL浓度为1M的三乙基铝,加入通过上述方法制备的烯炔聚合催化剂固体组分A1(含0.4mg钛),再加入己烯溶液20mL,升温至70℃,通入氢气使釜内压力达到0.28MPa,再通入乙烯使釜内总压达到0.73MPa,在80℃条件下聚合2小时,聚合结果见表3。

[0076] 实施例2

[0077] 本实施例用于说明本发明提供的烯炔聚合催化剂固体组分的制备以及应用由此获得的烯炔聚合催化剂的聚合反应。

[0078] (1) 烯烃聚合催化剂固体组分A2的制备

[0079] 按照实施例1的方法制备烯烃聚合催化剂固体组分A2,不同的是,仅将1,2-二氯乙烷替换成1,2,3-三氯丙烷,其组成见表1。

[0080] (2) 均聚合反应

[0081] 按照实施例1的方法进行均聚合反应,不同的是,烯烃聚合催化剂固体组分为本实施例制备的烯烃聚合催化剂固体组分A2,聚合结果见表1、表2。

[0082] (3) 共聚合反应

[0083] 按照实施例1的方法进行共聚合反应,不同的是,烯烃聚合催化剂固体组分为本实施例制备的烯烃聚合催化剂固体组分A2,聚合结果见表3。

[0084] 实施例3

[0085] 本实施例用于说明本发明提供的烯烃聚合催化剂固体组分的制备以及应用由此获得的烯烃聚合催化剂的聚合反应。

[0086] (1) 烯烃聚合催化剂固体组分A3的制备

[0087] 按照实施例1的方法制备烯烃聚合催化剂固体组分A3,不同的是,仅将1,2-二氯乙烷替换成1-氯丁烷,其组成见表1。

[0088] (2) 均聚合反应

[0089] 按照实施例1的方法进行均聚合反应,不同的是,烯烃聚合催化剂固体组分为本实施例制备的烯烃聚合催化剂固体组分A3,聚合结果见表1、表2。

[0090] (3) 共聚合反应

[0091] 按照实施例1的方法进行共聚合反应,不同的是,烯烃聚合催化剂固体组分为本实施例制备的烯烃聚合催化剂固体组分A3,聚合结果见表3。

[0092] 实施例4

[0093] 本实施例用于说明本发明提供的烯烃聚合催化剂固体组分的制备以及应用由此获得的烯烃聚合催化剂的聚合反应。

[0094] (1) 烯烃聚合催化剂固体组分A4的制备

[0095] 按照实施例1的方法制备烯烃聚合催化剂固体组分A4,不同的是,仅将1,2-二氯乙烷加入量调整为2.0ml,其组成见表1。

[0096] (2) 均聚合反应

[0097] 按照实施例1的方法进行均聚合反应,不同的是,烯烃聚合催化剂固体组分为本实施例制备的烯烃聚合催化剂固体组分A4,聚合结果见表1、表2。

[0098] (3) 共聚合反应

[0099] 按照实施例1的方法进行共聚合反应,不同的是,烯烃聚合催化剂固体组分为本实施例制备的烯烃聚合催化剂固体组分A4,聚合结果见表3。

[0100] 实施例5

[0101] 本实施例用于说明本发明提供的烯烃聚合催化剂固体组分的制备以及应用由此获得的烯烃聚合催化剂的聚合反应。

[0102] (1) 烯烃聚合催化剂固体组分A5的制备

[0103] 按照实施例2的方法制备烯烃聚合催化剂固体组分A5,不同的是,仅将1,2,3-三氯丙烷加入量调整为2.0mL,其组成见表1。

[0104] (2) 均聚合反应

[0105] 按照实施例1的方法进行均聚合反应,不同的是,烯炔聚合催化剂固体组分为本实施例制备的烯炔聚合催化剂固体组分A5,聚合结果见表1、表2。

[0106] (3) 共聚合反应

[0107] 按照实施例1的方法进行共聚合反应,不同的是,烯炔聚合催化剂固体组分为本实施例制备的烯炔聚合催化剂固体组分A5,聚合结果见表3。

[0108] 实施例6

[0109] 本实施例用于说明本发明提供的烯炔聚合催化剂固体组分的制备以及应用由此获得的烯炔聚合催化剂的聚合反应。

[0110] (1) 烯炔聚合催化剂固体组分A6的制备

[0111] 按照实施例3的方法制备烯炔聚合催化剂固体组分A6,不同的是,仅将1-氯丁烷加入量调整为2.0mL,其组成见表1。

[0112] (2) 均聚合反应

[0113] 按照实施例1的方法进行均聚合反应,不同的是,烯炔聚合催化剂固体组分为本实施例制备的烯炔聚合催化剂固体组分A6,聚合结果见表1、表2。

[0114] (3) 共聚合反应

[0115] 按照实施例1的方法进行共聚合反应,不同的是,烯炔聚合催化剂固体组分为本实施例制备的烯炔聚合催化剂固体组分A6,聚合结果见表3。

[0116] 实施例7

[0117] 本实施例用于说明本发明提供的烯炔聚合催化剂固体组分的制备以及应用由此获得的烯炔聚合催化剂的聚合反应。

[0118] (1) 烯炔聚合催化剂固体组分A7的制备

[0119] 按照实施例1的方法制备烯炔聚合催化剂固体组分A7,不同的是,仅将1,2-二氯乙烷加入量调整为1.0mL,其组成见表1。

[0120] (2) 均聚合反应

[0121] 按照实施例1的方法进行均聚合反应,不同的是,烯炔聚合催化剂固体组分为本实施例制备的烯炔聚合催化剂固体组分A7,聚合结果见表1、表2。

[0122] (3) 共聚合反应

[0123] 按照实施例1的方法进行共聚合反应,不同的是,烯炔聚合催化剂固体组分为本实施例制备的烯炔聚合催化剂固体组分A7,聚合结果见表3。

[0124] 实施例8

[0125] 本实施例用于说明本发明提供的烯炔聚合催化剂固体组分的制备以及应用由此获得的烯炔聚合催化剂的聚合反应。

[0126] (1) 烯炔聚合催化剂固体组分A8的制备

[0127] 按照实施例2的方法制备烯炔聚合催化剂固体组分A8,不同的是,仅将1,2,3-三氯丙烷加入量调整为1.0mL,其组成见表1。

[0128] (2) 均聚合反应

[0129] 按照实施例1的方法进行均聚合反应,不同的是,烯炔聚合催化剂固体组分为本实施例制备的烯炔聚合催化剂固体组分A8,聚合结果见表1、表2。

[0130] (3) 共聚合反应

[0131] 按照实施例1的方法进行共聚合反应,不同的是,烯炔聚合催化剂固体组分为本实施例制备的烯炔聚合催化剂固体组分A8,聚合结果见表3。

[0132] 实施例9

[0133] 本实施例用于说明本发明提供的烯炔聚合催化剂固体组分的制备以及应用由此获得的烯炔聚合催化剂的聚合反应。

[0134] (1) 烯炔聚合催化剂固体组分A9的制备

[0135] 按照实施例3的方法制备烯炔聚合催化剂固体组分A9,不同的是,仅将1-氯丁烷加入量调整为1.0mL,其组成见表1。

[0136] (2) 均聚合反应

[0137] 按照实施例1的方法进行均聚合反应,不同的是,烯炔聚合催化剂固体组分为本实施例制备的烯炔聚合催化剂固体组分A9,聚合结果见表1、表2。

[0138] (3) 共聚合反应

[0139] 按照实施例1的方法进行共聚合反应,不同的是,烯炔聚合催化剂固体组分为本实施例制备的烯炔聚合催化剂固体组分A9,聚合结果见表3。

[0140] 对比例1

[0141] 本对比例用于说明参比烯炔聚合催化剂固体组分的制备以及应用由此获得的烯炔聚合催化剂的聚合反应。

[0142] (1) 烯炔聚合催化剂固体组分C的制备

[0143] 在经过高纯氮气充分置换过的反应器中,依次加入4.8g烷氧基镁,甲苯60mL,在搅拌转速300rpm的条件下形成悬浮液。将体系降温至-20℃,缓慢滴加40mL四氯化钛,恒温30分钟后,升温至80℃,反应2小时。停止搅拌,静置,悬浮液很快分层,抽除上层清液。再加入60mL甲苯和20mL四氯化钛,升温至80℃,恒温2小时。停止搅拌、静置,抽除上层清液。经甲苯、己烷多次洗涤后干燥,得到具有良好流动性的烯炔聚合催化剂固体组分C,其组成见表1。

[0144] (2) 均聚合反应

[0145] 按照实施例1的方法进行均聚合反应,不同的是,烯炔聚合催化剂固体组分为本对比例制备的烯炔聚合催化剂固体组分C,聚合结果见表1、表2。

[0146] (3) 共聚合反应

[0147] 按照实施例1的方法进行共聚合反应,不同的是,烯炔聚合催化剂固体组分为本对比例制备的烯炔聚合催化剂固体组分C,聚合结果见表3。

[0148] 表1

[0149]

编号	活性 10 ⁴ gPE/gcat	堆积密度 g/cm ³	熔融指数 g/10min	Ti 含量 重量%
实施例 1	2.9	0.32	4.6	4.5
实施例 2	2.8	0.33	4.5	4.4
实施例 3	3.0	0.33	4.5	4.5
实施例 4	3.2	0.33	4.7	4.3
实施例 5	3.4	0.32	4.8	4.4
实施例 6	3.3	0.33	4.9	4.3
实施例 7	3.4	0.33	5.1	4.2
实施例 8	3.5	0.34	5.3	4.2
实施例 9	3.5	0.33	5.2	4.3
对比例 1	3.1	0.32	4.5	4.5

[0150] 从表1的数据可以看出,加入内给电子体卤代烃和苯甲酸乙酯进行复配后,本发明的烯烃聚合催化剂在低氢聚合条件下具有很好的活性和氢调敏感性。

[0151] 表2

[0152]

编号	活性 10 ⁴ gPE/gcat	堆积密度 g/cm ³	熔融指数 g/10min
实施例 1	0.44	0.33	532
实施例 2	0.47	0.34	525
实施例 3	0.48	0.33	552
实施例 4	0.59	0.33	612
实施例 5	0.60	0.33	637
实施例 6	0.61	0.34	641
实施例 7	0.65	0.33	718
实施例 8	0.67	0.33	795
实施例 9	0.68	0.34	747
对比例 1	0.40	0.32	526

[0153] 从表2的数据可以看出,加入内给电子体卤代烃和苯甲酸酯后,本发明的催化剂在高氢聚合条件下活性和氢调敏感性明显优于对比例1。此特征有利于淤浆聚合工艺中的双

峰产品生产,以及气相聚合工艺中高熔指产品的生产。由此可以看出,卤代烃和苯甲酸酯类化合物的共同作用能够提高烯烃聚合催化剂的活性和氢调敏感性。

[0154] 表3

编号	共聚单元含量 mol%	活性 10^4gPE/gcat	堆积密度 g/cm^3	密度 g/cm^3
实施例 1	0	2.9	0.32	0.9606
	6.4	2.8	0.31	0.9512
实施例 2	0	2.8	0.33	0.9610
	6.5	2.7	0.33	0.9510
实施例 3	0	3.0	0.33	0.9609
	6.5	2.9	0.32	0.9508
实施例 4	0	3.2	0.33	0.9607
	6.7	3.1	0.32	0.9505
实施例 5	0	3.4	0.32	0.9611
	6.7	3.3	0.32	0.9504
实施例 6	0	3.3	0.33	0.9602
	6.8	3.2	0.33	0.9506
实施例 7	0	3.4	0.33	0.9609
	6.8	3.3	0.32	0.9505
实施例 8	0	3.5	0.34	0.9613
	6.9	3.3	0.33	0.9500
实施例 9	0	3.5	0.33	0.9607
	6.9	3.4	0.33	0.9499
对比例 1	0	3.1	0.32	0.9610
	6.2	2.9	0.31	0.9514

[0156] 由表3可以看出,与对比例1相比,采用本发明的催化剂制得的聚合粉料的共聚单元含量较高,且密度降低明显。由此可知,本发明实施例制得的聚合物粉料分子链上共聚单体较多。因此,卤代烃和苯甲酸酯化合物作为内给电子体共同作用可以提高烯烃聚合催化剂的共聚性能,在生产双峰牌号产品时,这有利于减少共聚单体的加入量,有利于生产装置的长周期稳定运行,提升产品的综合性能。

[0157] 以上已经描述了本发明的各实施例,上述说明是示例性的,并非穷尽性的,并且也不限于所披露的各实施例。在不偏离所说明的各实施例的范围和精神的情况下,对于本技

术领域的普通技术人员来说许多修改和变更都是显而易见的。

[0158] 在本文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。