



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114591455 B

(45) 授权公告日 2023.10.31

(21) 申请号 202011408715.2

C08F 4/70 (2006.01)

(22) 申请日 2020.12.03

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114591455 A

US 4182811 A, 1980.01.08

CN 101906180 A, 2010.12.08

CN 103145891 A, 2013.06.12

(43) 申请公布日 2022.06.07

CN 1100343 A, 1995.03.22

CN 1131954 A, 1996.09.25

(73) 专利权人 中国石油天然气股份有限公司

地址 100007 北京市东城区东直门北大街9

号中国石油大厦

DD 247577 A3, 1987.07.15

DE 19941460 A1, 2001.03.01

(72) 发明人 李春漫 苗青 黄启谷 夏晓琪

袁定坤 李静 朱峰 崔琳 田望

EP 0767184 A1, 1997.04.09

EP 0825897 A1, 1998.03.04

GB 1381605 A, 1975.01.22

(74) 专利代理机构 北京三高永信知识产权代理

有限责任公司 11138

专利代理师 宁立存

RU 1407012 C, 1992.11.15

US 4098979 A, 1978.07.04

US 5916982 A, 1999.06.29

(51) Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 110/02 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 110/14 (2006.01)

C08F 210/14 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

C08F 4/642 (2006.01)

US 6093674 A, 2000.07.25

WO 2012005840 A1, 2012.01.12

WO 8500370 A1, 1985.01.31

WO 9630122 A1, 1996.10.03

姜艳峰;王登飞;韦德帅;李瑞;国海峰;葛腾杰. 烯烃聚合用聚合物负载催化剂研究进展. 工业催化. 2017, 第25卷(第8期), 第14-19页.

审查员 许晓丹

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

催化剂及其制备方法、烯烃聚合催化剂体系

物或共聚物。

(57) 摘要

本发明实施例公开了一种催化剂及其制备方法、烯烃聚合催化剂体系,属于有机化学领域。该催化剂以微纳米尺寸的硫化橡胶颗粒为载体,通过与有机过氧化物反应,再与活泼金属粉末、有机环氧化合物和过渡金属卤化物反应,得到负载型Ziegler-Natta催化剂,该催化剂的颗粒形态良好、粒径分布均匀,催化剂负载量高、催化活性高、氢调性能好,且该催化剂的制备工艺简单、成本低、能耗小,可用于催化乙烯、丙烯、 α -烯烃的聚合或共聚,获得超分子量的聚合

1. 一种催化剂的制备方法,其特征在于,所述催化剂的制备方法包括:
提供摩尔比为1:0.001~0.5:0.1~20:0.1~10:0.01~15的微纳米尺寸的硫化橡胶颗粒载体、有机过氧化物、过渡金属卤化物、活泼金属粉末和有机环氧化物;
使所述微纳米尺寸的硫化橡胶颗粒载体与所述有机过氧化物反应,获得第一混合物;
使所述有机环氧化物、所述过渡金属卤化物和所述活泼金属粉末反应,获得第二混合物;
使所述第一混合物和所述第二混合物反应,获得所述催化剂;
所述硫化橡胶颗粒载体的平均粒径为300nm~500 μ m;
所述硫化橡胶选自聚丁二烯、丁苯橡胶、聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯嵌段共聚物、天然橡胶、聚苯乙烯-聚(乙烯-丙烯)-聚苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶、丁基橡胶、异戊橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、氢化丁腈橡胶和聚丙烯酸酯中的至少一种;
所述过渡金属卤化物选自通式 $Ti(R_1)_{4-m}X_m$ 或通式 Cp_nMX_{4-n} 所表示的化合物中的至少一种;
通式 $Ti(R_1)_{4-m}X_m$ 中,X是卤原子,m为1到4的整数, R_1 选自 $C_1 - C_{20}$ 的脂肪烃基、 $C_1 - C_{20}$ 的脂肪烷氧基、 $C_1 - C_{20}$ 的环戊二烯基及其衍生物和 $C_1 - C_{20}$ 的芳香烃基中的至少一种;
通式 Cp_nMX_{4-n} 中,n为1到4的整数, Cp 是环戊二烯及其衍生物、茆及其衍生物、茆及其衍生物中的至少一种,M是过渡金属,X是卤原子;
所述活泼金属粉末选自铝粉、锌粉、锡粉、铁粉、钙粉中的至少一种;
所述有机环氧化物选自含有环氧基团的 $C_3 - C_{30}$ 脂肪族化合物和芳香族化合物中的至少一种。
2. 根据权利要求1所述的催化剂的制备方法,其特征在于,使所述微纳米尺寸的硫化橡胶颗粒载体与所述有机过氧化物于-30 $^{\circ}C$ ~100 $^{\circ}C$ 下反应0.5h~15h。
3. 根据权利要求1所述的催化剂的制备方法,其特征在于,使所述第一混合物和所述第二混合物于-30 $^{\circ}C$ ~100 $^{\circ}C$ 下反应1h~20h。
4. 根据权利要求1所述的催化剂的制备方法,其特征在于,所述有机过氧化物选自有机过氧酸、有机过氧酯、有机过氧酰卤和有机过氧醚中的至少一种。
5. 一种催化剂,其特征在于,所述催化剂通过权利要求1-4任一项所述的制备方法制备得到。
6. 一种烯烃聚合催化剂体系,其特征在于,所述烯烃聚合催化剂体系包括主催化剂和助催化剂,所述主催化剂为权利要求5所述的催化剂。
7. 根据权利要求6所述的烯烃聚合催化剂体系,其特征在于,所述助催化剂为有机铝化合物,所述主催化剂中的过渡金属卤化物与所述助催化剂的摩尔比为1:10~500。

催化剂及其制备方法、烯烃聚合催化剂体系

技术领域

[0001] 本发明属于有机化学领域,特别涉及催化剂及其制备方法、烯烃聚合催化剂体系。

背景技术

[0002] 烯烃聚合催化剂是聚烯烃聚合技术的核心,在烯烃聚合工业的历程中,传统的Ziegler-Natta催化剂仍是烯烃聚合领域的主导者。Ziegler-Natta催化剂由过渡金属钛化合物和有机金属铝化合物组成,传统上使用过渡金属钛负载在固体载体上的方法制备负载型过渡金属钛催化剂。

[0003] 相关技术中广泛使用的烯烃聚合催化剂载体是氯化镁,例如:一种烯烃聚合催化剂,是以 $MgCl_2$ 做载体,在制备过程中将 $MgCl_2$ 颗粒溶解后,再加入有机磷化合物和有机硅化合物,制备液体 $MgCl_2$ 醇合物,再将 $TiCl_4$ 与这种液体 $MgCl_2$ 醇合物接触,之后再加入多羟基固态物,得到烯烃高效聚合催化剂,催化合成的聚乙烯的熔融指数(MRF)可在 $0.1g/10min \sim 600g/min$ 内调节。

[0004] 但是,相关技术中的烯烃聚合催化剂在聚烯烃聚合物分子量的大小控制,尤其是 α -烯烃、长链 α -烯烃聚合物或共聚物的分子量大小的控制方面仍需改善,用于合成超分子量 α -烯烃、长链 α -烯烃聚合物或共聚物仍是难题。

发明内容

[0005] 本发明实施例提供一种催化剂及其制备方法、烯烃聚合催化剂体系,以解决采用现有烯烃催化剂难以合成超分子量 α -烯烃、长链 α -烯烃聚合物或共聚物的问题,技术方案如下:

[0006] 本发明实施例一方面提供一种催化剂的制备方法,该催化剂的制备方法包括:

[0007] 提供摩尔比为 $1:0.001 \sim 0.5:0.1 \sim 20:0.1 \sim 10:0.01 \sim 15$ 的微纳米尺寸的硫化橡胶颗粒载体、有机过氧化合物、过渡金属卤化物、活泼金属粉末和有机环氧化合物;

[0008] 使微纳米尺寸的硫化橡胶颗粒载体与有机过氧化合物反应,获得第一混合物;

[0009] 使有机环氧化合物、过渡金属卤化物和活泼金属粉末反应,获得第二混合物;

[0010] 使第一混合物和第二混合物反应,获得催化剂。

[0011] 可选地,使微纳米尺寸的硫化橡胶颗粒与有机过氧化合物于 $-30^\circ C \sim 100^\circ C$ 下反应 $0.5h \sim 15h$ 。

[0012] 可选地,使第一混合物和第二混合物于 $-30^\circ C \sim 100^\circ C$ 下反应 $1h \sim 20h$ 。

[0013] 可选地,微纳米尺寸的硫化橡胶颗粒载体的平均粒径为 $300nm \sim 500\mu m$ 。

[0014] 可选地,有机过氧化合物选自有机过氧酸、有机过氧酯、有机过氧酰卤和有机过氧醚中的至少一种;

[0015] 有机环氧化合物选自含有环氧基团的 $C_3 \sim C_{30}$ 脂肪族化合物和芳香族化合物中的至少一种。

[0016] 可选地,过渡金属卤化物选自通式 $Ti(R_1)_{4-m}X_m$ 或通式 $Ti(R_1)_{4-m}X_m$ 所表示的化合物

中的至少一种：

[0017] 通式 $Ti(R_1)_{4-m}X_m$ 中，X是卤原子，m为1到4的整数， R_1 选自 C_1-C_{20} 的脂肪烃基、 C_1-C_{20} 的脂肪烷氧基、 C_1-C_{20} 的环戊二烯基及其衍生物和 C_1-C_{20} 的芳香烃基中的至少一种；

[0018] 通式 $Ti(R_1)_{4-m}X_m$ 中，n为1到4的整数， C_p 是环戊二烯及其衍生物、茆及其衍生物、茆及其衍生物中的至少一种，M是过渡金属，X是卤原子。

[0019] 本发明实施例的第二方面提供一种催化剂，该催化剂通过第一方面的制备方法制备得到。

[0020] 本发明实施例的第三方面提供一种烯烃聚合催化剂体系，该烯烃聚合催化剂体系包括主催化剂和助催化剂，主催化剂为第二方面所述的催化剂。

[0021] 可选地，所述助催化剂为有机铝化合物，所述催化剂中的过渡金属卤化物与助催化剂的摩尔比为1:10~500。

[0022] 本发明实施例提供的技术方案带来的有益效果至少包括：

[0023] (1) 本发明实施例提供的催化剂的制备方法，以微纳米尺寸的硫化橡胶颗粒为载体，该载体具有优异的机械强度、适宜的弹性以及较好的耐热性能，使制备的催化剂颗粒形态良好、不易破碎、粒径分布均匀。

[0024] (2) 本发明实施例通过以微纳米尺寸的硫化橡胶颗粒为载体，其与有机过氧化物、过渡金属卤化物、活泼金属粉末和有机环氧化物协同作用，使得制备得到的催化剂为负载型Ziegler-Natta催化剂，具有负载量高、催化活性高的特点。

[0025] (3) 本发明实施例的催化剂的制备方法工艺简单、成本低，对设备要求低，能耗小、污染小。

[0026] (4) 包括本发明实施例提供的催化剂的烯烃聚合催化剂体系可用于催化乙烯、丙烯、 C_4-C_{30} 的 α -烯烃的聚合或共聚，获得超分子量的聚合物或共聚物，具有优异的氢调性能，聚合物或共聚物的分子量可在 $0.5 \times 10^4 g/mol \sim 1000 \times 10^4 g/mol$ 之间调节。

具体实施方式

[0027] 为使本申请的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将对本发明实施例作进一步地详细描述。

[0028] 本发明实施例的一方面提供一种催化剂的制备方法，该方法包括：

[0029] 步骤1、提供摩尔比为1:0.001~0.5:0.1~20:0.1~10:0.01~15的微纳米尺寸的硫化橡胶颗粒载体、有机过氧化物、过渡金属卤化物、活泼金属粉末和有机环氧化物。

[0030] 本发明实施例中，该催化剂的制备原料包括：摩尔比为1:0.001~0.5:0.1~20:0.1~10:0.01~15的微纳米尺寸的硫化橡胶颗粒载体、有机过氧化物、过渡金属卤化物、活泼金属粉末和有机环氧化物。

[0031] 可选地，有机过氧化物在制备原料中的摩尔比例包括但不限于：0.001、0.002、0.01、0.05、0.1、0.2、0.5等，过渡金属卤化物在制备原料中的摩尔比例包括但不限于：0.1、0.5、1.0、5、10、15、20等，活泼金属粉末在制备原料中的摩尔比例包括但不限于0.1、0.2、0.5、1、2、5、10等，有机环氧化物在制备原料中的摩尔比例包括但不限于0.01、0.05、0.1、0.5、1、5、10、15等。

[0032] 当各原料在上述摩尔比范围内时，所得催化剂的颗粒形态好、粒径分布均匀，使得

包括催化剂的烯烃聚合催化剂的负载量高、催化活性高、氢调性能好。

[0033] 微纳米尺寸的硫化橡胶颗粒载体为微纳米尺寸,平均粒径为300nm~500 μ m,可选为500nm~300 μ m。

[0034] 微纳米尺寸的硫化橡胶颗粒载体由硫化橡胶制得,可选地,由硫化橡胶通过低温粉碎的方法制得。

[0035] 本发明实施例中,采用微纳米尺寸的硫化橡胶颗粒作为催化剂的载体,使得载体具有优异的机械强度和适宜的弹性,且具有较好的耐热性能,颗粒形态良好、不易破碎,从而能够获得颗粒形态良好、不易破碎、粒径分布均匀的催化剂,进而获得催化剂负载量高、催化剂活性高的催化剂,且该催化剂在催化烯烃聚合的过程中颗粒不易破碎,所得聚合物颗粒形态好,堆积密度高。

[0036] 在一种可选的实施方式中,硫化橡胶选自聚丁二烯、丁苯橡胶(聚苯乙烯-丁二烯共聚物)、聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、聚苯乙烯-聚(乙烯-丁烯)-聚苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、天然橡胶(NR)、聚苯乙烯-聚(乙烯-丙烯)-聚苯乙烯嵌段共聚物(SEPS)、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(SIBR),乳聚丁苯橡胶(ESBR)、溶聚丁苯橡胶(SSBR)、丁基橡胶(IIR)、异戊橡胶(IR)、顺丁橡胶(BR)、氯丁橡胶(CR)、丁腈橡胶(NBR)、氢化丁腈橡胶(HNBR)和聚丙烯酸酯中的至少一种。

[0037] 可选地,有机过氧化合物选自有机过氧酸、有机过氧酯、有机过氧酰卤和有机过氧醚中的至少一种,可选地,叔丁基过氧化氢、蒎烷过氧化氢、过氧化苯甲酰氯、异丙苯过氧化氢和AIBN中的至少一种。

[0038] 在制备催化剂过程中,微纳米尺寸硫化橡胶颗粒载体与上述有机过氧化合物接触反应,微纳米尺寸的硫化橡胶颗粒载体中的橡胶分子链上产生碳自由基。

[0039] 可选地,活泼金属粉末选自铝粉、锌粉、锡粉、铁粉、钙粉中的至少一种。

[0040] 可选地,活泼金属粉末的粒径为200nm~500 μ m,例如为200nm、300 μ m、500nm、10 μ m、50 μ m、100 μ m、200 μ m、500 μ m等。

[0041] 可选地,过渡金属卤化物选自通式 $Ti(R_1)_{4-m}X_m$ 或通式 Cp_nMX_{4-n} 所表示的化合物中的至少一种:

[0042] 通式 $Ti(R_1)_{4-m}X_m$ 中,X是卤原子,选自Cl、Br或F;m为1到4的整数; R_1 选自 C_1-C_{20} 的脂肪烃基、 C_1-C_{20} 的脂肪烷氧基、 C_1-C_{20} 的环戊二烯基及其衍生物和 C_1-C_{20} 的芳香烃基中的至少一种;可选地, R_1 选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、苯基、甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基中的至少一种;

[0043] 通式 $Ti(R_1)_{4-m}X_m$ 中,n为1到4的整数; Cp 是环戊二烯及其衍生物、茱及其衍生物、茱及其衍生物中的至少一种;M是过渡金属,可选地,M为Ti、Zr或Hf,X是卤原子,选自Cl、Br或F。

[0044] 示例性地,过渡金属卤化物选自四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、四丁氧基钛、四乙氧基钛、一氯三乙氧基钛、二氯二乙氧基钛、三氯一乙氧基钛、钛酸正丁酯、钛酸异丙酯、甲氧基三氯化钛、二丁氧基二氯化钛、三丁氧基氯化钛、四苯氧基钛、一氯三苯氧基钛、二氯二苯氧基钛、三氯一苯氧基钛、二氯二茂钛、二氯二茂锆、二氯二茱钛、二氯二茱锆中的至少一种;可选地,过渡金属卤化物为四氯化钛、二氯二茂钛或二氯二茂锆。

[0045] 有机环氧化合物选自含有环氧基团的 C_3-C_{30} 脂肪族化合物和芳香族化合物中的至

少一种,可选地,有机环氧化合物为环氧丁烷或环氧苯丙烷。

[0046] 催化剂颗粒为球形或类球形,平均粒径为500nm~1000 μ m,例如为500nm、50 μ m、100 μ m、200 μ m、500 μ m、1000 μ m。

[0047] 步骤1中,按照摩尔比准备制备催化剂的各原料,以进行后续反应,获得催化剂。

[0048] 步骤2、使微纳米尺寸的硫化橡胶颗粒载体与有机过氧化合物反应,获得第一混合物。

[0049] 根据本发明实施例,步骤2中,微纳米尺寸的硫化橡胶颗粒载体和有机过氧化合物在惰性有机溶剂中接触并反应,获得第一混合物。

[0050] 示例性地,步骤2中,将微纳米尺寸的硫化橡胶颗粒载体分散于惰性有机溶剂中,加入有机过氧化合物,混合,反应,获得第一混合物,其中,混合的方式为机械搅拌。

[0051] 可选地,步骤2中,惰性有机溶剂选自C₅~C₂₀的饱和烃、C₅~C₂₀的脂环烃、C₆~C₂₀的芳香烃和C₃~C₂₀的饱和杂环烃中的一种或几种的混合,可选地,惰性有机溶剂选自甲苯、二甲苯、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、环己烷和十二烷中的一种或几种的混合。

[0052] 可选地,基于1g微纳米尺寸的硫化橡胶颗粒载体,惰性有机溶剂的用量为30~70mL。

[0053] 步骤2中,反应温度为-30 $^{\circ}$ C~100 $^{\circ}$ C,反应时间为0.5h~15h。可选地,反应温度为20 $^{\circ}$ C~80 $^{\circ}$ C,反应时间为3h~10h。反应温度过低或时间过低,无法充分反应,反应温度升高和反应时间延长,转化率越高,反应温度过高或时间过长,转化率不再增高。

[0054] 本发明实施例中,步骤2中,在有机过氧化合物作用下,微纳米尺寸的硫化橡胶颗粒载体中的橡胶分子链上产生碳自由基。

[0055] 步骤3、使有机环氧化合物、过渡金属卤化物和活泼金属粉末反应,获得第二混合物。

[0056] 根据本发明实施例,步骤3中,使有机环氧化合物、过渡金属卤化物和活泼金属粉末在惰性有机溶剂中接触,反应,获得第二混合物。

[0057] 示例性地,将有机环氧化合物分散于惰性有机溶剂中,再加入过渡金属卤化物和活泼金属粉末,混合,反应,获得第二混合物,其中,混合的方式为机械搅拌。

[0058] 步骤3中,惰性有机溶剂选自C₅~C₂₀的饱和烃、C₅~C₂₀的脂环烃、C₆~C₂₀的芳香烃和C₃~C₂₀的饱和杂环烃中的一种或几种的混合,可选地,惰性有机溶剂选自甲苯、二甲苯、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、环己烷和十二烷中的一种或几种的混合。

[0059] 可选地,步骤3中,基于1g活泼金属粉末,惰性有机溶剂的用量为1.5mL~5mL。

[0060] 可选地,步骤3中,反应温度为-30 $^{\circ}$ C~100 $^{\circ}$ C,反应时间为1h~20h,可选地,反应温度为20 $^{\circ}$ C~80 $^{\circ}$ C,反应时间为3h~15h。反应温度过高或时间太长,反应温度过低或时间太短,则会导致反应不充分,反应温度升高和反应时间延长,转化率越高,反应温度过高或时间过长,转化率不再增高。

[0061] 本发明实施例中,步骤3中,在上述反应温度和反应时间下,在活泼金属粉末作用下,过渡金属卤化物变为三价过渡金属自由基,三价过渡金属自由基与有机环氧化合物反应生成三价过渡金属碳自由基。

[0062] 步骤4、使第一混合物和第二混合物反应,获得催化剂。

[0063] 根据本发明实施例,步骤4中,使第一混合物和第二混合物混合,反应,获得催化

剂。

[0064] 可选地,步骤4中,反应温度为 $-30^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$,反应时间为 $1\text{h}\sim 20\text{h}$,可选地,反应温度为 $20^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$,反应时间为 $3\text{h}\sim 15\text{h}$ 。反应温度过低或反应时间过短,会导致第一混合物和第二混合物无法充分反应,反应温度升高和反应时间延长,转化率越高,反应温度过高或时间过长,转化率不再增高。

[0065] 步骤4中,第一混合物和第二混合物混合后进行反应,微纳米尺寸的硫化橡胶颗粒载体的橡胶分子链上产生的碳自由基和三价过渡金属碳自由基反应,三价过渡金属碳自由基接枝在橡胶分子链上,得到微纳米尺寸的硫化橡胶颗粒载体负载的催化剂。

[0066] 进一步地,步骤4中,在反应完毕,对反应产物体系进行后处理,该后处理包括过滤、洗涤和干燥。

[0067] 可选地,第一混合物和第二混合所得反应产物于 $20^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 进行过滤,对所得固体物进行洗涤,洗涤剂采用惰性有机溶剂,洗涤2~6次。

[0068] 惰性有机溶剂选自甲苯、二甲苯、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、环己烷和十二烷中的一种或几种的混合,例如己烷或庚烷。

[0069] 惰性有机溶剂的用量不做特别限定,可选地,基于固体物为 1g ,惰性有机溶剂每次洗涤的用量为 $10\text{mL}\sim 50\text{mL}$ 。

[0070] 将洗涤后的固体物于 $20^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 $0.5\text{h}\sim 4\text{h}$,获得催化剂。

[0071] 本发明实施例所提供的催化剂的制备方法,通过使微纳米尺寸的硫化橡胶颗粒载体分散在惰性有机溶剂中与有机过氧化合物接触;再与活泼金属粉末、有机环氧化合物、过渡金属卤化物的反应生成物接触,得到负载型Ziegler-Natta催化剂,该制备方法工艺简单、成本低、对设备要求低、能耗小、环境污染小。该催化剂适用于液相本体聚合、溶液聚合、淤浆聚合工艺、环管聚合工艺、气相聚合工艺或组合聚合工艺。上述催化剂可高效催化烯烃、 α -烯烃、长链 α -烯烃聚合或共聚合,获得超高分子量烯烃、 α -烯烃或长链 α -烯烃的聚合物或共聚物。

[0072] 本发明实施例的另一方面提供一种催化剂,该催化剂通过本发明实施例第一方面的制备方法制备得到。

[0073] 在本发明实施例中,催化剂的颗粒形态良好,粒径分布均匀,不易破碎,催化剂负载量高,催化剂活性高,催化剂颗粒以及催化聚合的聚烯烃颗粒不粘附在容器壁上;催化所得聚合物颗粒形态好,堆积密度高。

[0074] 根据本发明实施例,该催化剂可催化合成分子量为 $0.5\times 10^4\text{g/mol}\sim 1000\times 10^4\text{g/mol}$ 的烯烃聚合物或共聚物,例如本发明实施例的催化剂可合成分子量在 $43\times 10^4\text{g/mol}\sim 786\times 10^4\text{g/mol}$ 的烯烃聚合物或共聚物。

[0075] 本发明实施例提供一种烯烃聚合催化剂体系,该烯烃聚合催化剂体系包括主催化剂和助催化剂,主催化剂为上述通过本发明实施例第一方面的制备方法制备得到的催化剂,助催化剂为有机铝化合物,可选地,助催化剂选自三乙基铝,三异丁基铝,三正己基铝,一氯二乙基铝,甲基铝氧烷MAO中的至少一种。

[0076] 可选地,主催化剂中过渡金属卤化物与助催化剂的摩尔比为 $1:10\sim 500$,举例来说,可以为 $1:10$ 、 $1:15$ 、 $1:20$ 、 $1:25$ 、 $1:50$ 、 $1:100$ 、 $1:200$ 、 $1:500$ 。等。

[0077] 该烯烃聚合催化剂可适用于液相本体聚合、溶液聚合、淤浆聚合工艺、环管聚合工

艺、气相聚合工艺或组合聚合工艺。

[0078] 上述烯烃聚合催化剂体系可用于催化乙烯、丙烯、 C_4-C_{30} 的 α -烯烃的聚合或共聚，获得超高分子量聚合物或共聚物。

[0079] 可选地， C_4-C_{30} 的 α -烯烃选自1-丁烯，1-己烯，1-辛烯，1-癸烯，3-甲基-1-丁烯，环戊烯，4-甲基-1-戊烯，1,3-丁二烯，异戊二烯，降冰片烯，非共轭二烯烃，苯乙烯和甲基苯乙烯中的至少一种。

[0080] 上述烯烃聚合催化剂体系用于烯烃聚合时，包括：向反应器中加入有机溶剂、主催化剂和助催化剂，加入烯烃，反应，获得聚合产物。

[0081] 可选地，有机溶剂选自己烷、正己烷、庚烷、甲苯中的至少一种。

[0082] 烯烃聚合催化剂体系用于烯烃聚合时，还包括向反应器中通入氢气，氢气压力为0MPa~1MPa，可选地，氢气压力为0.01MPa~0.1MPa。

[0083] 当烯烃为乙烯时，乙烯的加入量为使得反应器内压力为0.5MPa~1MPa，例如为0.8MPa；当烯烃为丙烯时，丙烯的加入量为使得反应器内压力为2.5MPa~3MPa，例如为2.8MPa。

[0084] 当烯烃为除乙烯、丙烯之外的其他烯烃时，基于300ml的烯烃，催化剂的用量为8mg~20mg，可选为10mg~15mg。

[0085] 在一种可选的实施方式中，反应温度为 -30°C ~ 90°C ，反应时间为0.5h~120h，可选地，反应温度为 20°C ~ 80°C ，反应时间为5h~36h。

[0086] 本发明实施例中，采用本发明实施例的烯烃聚合催化剂体系，在上述反应温度和反应时间下，烯烃进行聚合或共聚，能够得到具有超高分子量的聚合产物。

[0087] 本发明实施例所提供的催化剂的颗粒形态良好，粒径分布均匀；催化剂负载量高，催化剂活性高，催化剂颗粒以及聚烯烃颗粒不粘附在容器壁上；聚合物颗粒形态好，堆积密度高、氢调性能优异；可高效催化烯烃、 α -烯烃、长链 α -烯烃聚合或共聚，获得超高分子量烯烃、 α -烯烃或长链 α -烯烃的聚合物或共聚物，所得聚合物或共聚物的分子量可在 $0.5 \times 10^4 \text{g/mol}$ ~ $1000 \times 10^4 \text{g/mol}$ 之间调节。

[0088] 本发明实施例所提供的催化剂及烯烃聚合催化剂体系适用于液相本体聚合、溶液聚合、淤浆聚合工艺、环管聚合工艺、气相聚合工艺或组合聚合工艺。

[0089] 以下将通过实施例进行详细阐述：

[0090] 实施例1

[0091] 催化剂的制备：

[0092] 采用氮气对300mL的玻璃反应瓶进行充分置换后，于 30°C 向反应瓶中加入50mL正己烷，加入1g平均粒径为500纳米的硫化聚丁二烯橡胶颗粒，加入0.5g叔丁基过氧化氢，搅拌3小时，获得第一混合物；

[0093] 于 30°C 在另一个300mL的玻璃反应瓶中加入50mL正己烷、2克铝粉和15mL TiCl_4 ，然后再加入5mL环氧丁烷，搅拌5小时，获得第二混合物；

[0094] 将第一混合物与第二混合物在 30°C 下混合，搅拌5小时，获得产物；

[0095] 在 30°C 下将所得产物过滤，获得固体物，洗涤固体物，每次用己烷50mL洗涤4次，于 30°C 真空干燥3小时，得到1.8g催化剂颗粒。所得催化剂颗粒呈球形，粒径分布均匀、不粘容器壁。

[0096] 聚烯烃的合成:

[0097] 采用氮气对2升不锈钢高压釜充分置换后,向反应釜中加入正己烷1L,加入实施例1制备的催化剂8mg,加入三乙基铝1mL(1M己烷溶液),充入氢气0L,充入乙烯至压力为0.8MPa,搅拌,保持温度为65℃反应1小时,收集聚合产物216克。

[0098] 实施例2

[0099] 催化剂的制备:

[0100] 采用氮气对300mL的玻璃反应瓶进行充分置换后,于-20℃向反应瓶中加入80mL正己烷,加入1.5g平均粒径为20微米的硫化聚丁苯橡胶颗粒,加入0.8g蒎烷过氧化氢,搅拌5小时,获得第一混合物;

[0101] 于10℃在另一个300mL的玻璃反应瓶中加入60mL正庚烷、1.5克锌粉、10mL $TiCl_4$,然后再加入8mL环氧苯丙烷,搅拌8小时,获得第二混合物;

[0102] 将第一混合物与第二混合物于20℃混合,搅拌7小时,获得产物;

[0103] 在40℃将所得产物过滤,获得固体物,洗涤固体物,每次用己烷50mL洗涤4次,于25℃真空干燥5小时,得到2.6g催化剂颗粒。所得催化剂颗粒呈球形,粒径分布均匀、不粘容器壁。

[0104] 聚烯烃的合成:

[0105] 采用氮气对2升不锈钢高压釜充分置换后,向反应釜中加入庚烷1L,加入由实施例2制备的催化剂10mg,加入三乙基铝1mL(1M己烷溶液),充入氢气0.01L,充入丙烯至压力为2.8MPa,搅拌,保持温度为60℃反应1小时,收集聚合产物235克。

[0106] 实施例3

[0107] 催化剂的制备:

[0108] 采用氮气对300mL的玻璃反应瓶进行充分置换后,于50℃向反应瓶中加入80mL庚烷,加入1.5g平均粒径为30微米的硫化EPDM橡胶颗粒,加入1.5g过氧化苯甲酰,搅拌5小时,获得第一混合物;

[0109] 于10℃在另一个300mL的玻璃反应瓶中加入60mL甲苯、3.5克锡粉、20mL $TiCl_4$,加入8mL环氧苯丙烷,搅拌8小时,获得第二混合物;

[0110] 将第一混合物与第二混合物于20℃混合,搅拌7小时,获得产物;

[0111] 在25℃将所得产物进行过滤,获得固体物,洗涤固体物,每次用己烷50mL洗涤5次,于35℃真空干燥3小时,得到催化剂颗粒2.7g,所得催化剂颗粒呈球形,粒径分布均匀、不粘容器壁。

[0112] 聚烯烃的合成:

[0113] 采用氮气对2升不锈钢高压釜进行充分置换,向反应釜中加入庚烷1L,加入由实施例3制备的催化剂10mg,加入三乙基铝1mL(1M己烷溶液),充入氢气0.02L,加入1-己烯300mL,搅拌,保持温度为30℃反应8小时,收集聚合产物206克。

[0114] 实施例4

[0115] 催化剂的制备:

[0116] 采用氮气对300mL的玻璃反应瓶经进行充分置换后,于50℃向反应瓶中加入80mL庚烷,加入2g平均为粒径100微米的硫化NR橡胶颗粒,加入3.5g AIBN,搅拌12小时,获得第一混合物;

[0117] 在80℃于另一个300mL的玻璃反应瓶中加入60mL庚烷、5克铁粉、20mL $TiCl_4$,加入10g环氧苯丙烷,搅拌18小时,获得第二混合物;

[0118] 将第一混合物与第二混合物于20℃混合,搅拌15小时,获得产物;

[0119] 在55℃将所得产物过滤,洗涤固体物,每次用己烷50mL洗涤5次,于35℃真空干燥4小时,得到催化剂颗粒3.6g。所得催化剂颗粒呈球形,粒径分布均匀、不粘容器壁。

[0120] 聚烯烃的合成:

[0121] 采用氮气对2升不锈钢高压釜进行充分置换后,向反应釜中加入甲苯1L,加入由实施例4制备的催化剂10mg,加入三乙基铝1mL (1M己烷溶液),充入氢气0.1L,加入1-辛烯300mL,搅拌,保持温度为50℃反应68小时,收集聚合产物221克。

[0122] 实施例5

[0123] 催化剂的制备:

[0124] 采用氮气对300mL的玻璃反应瓶充分置换后,于50℃向反应瓶中加入80mL庚烷,加入2g平均为粒径150微米的硫化HNBR橡胶颗粒,加入2.5g叔丁基过氧化氢,搅拌12小时,获得第一混合物;

[0125] 在80℃于另一个300mL的玻璃反应瓶中加入60mL庚烷、5克铝粉、20mL $TiCl_4$,加入10g环氧苯丙烷,搅拌10小时,获得第二混合物;

[0126] 将第一混合物与第二混合物于90℃混合,搅拌10小时,获得产物;

[0127] 在55℃将所得产物进行过滤,获得固体物,洗涤固体物,每次用庚烷50mL洗涤3次,于35℃真空干燥4小时,得到催化剂颗粒3.5g。所得催化剂颗粒呈球形,粒径分布均匀、不粘容器壁。

[0128] 聚烯烃的合成:

[0129] 采用氮气对2升不锈钢高压釜进行充分置换,向反应釜中加入甲苯1L,加入由实施例5制备的催化剂15mg,加入三乙基铝1.5mL (1M己烷溶液),充入氢气0L,加入1-壬烯300mL,搅拌,保持温度为50℃反应120小时,收集聚合产物228克。

[0130] 实施例6

[0131] 催化剂的制备:

[0132] 采用氮气对300mL的玻璃反应瓶进行充分置换,于50℃向反应瓶中加入80mL庚烷,加入2g平均为粒径250微米的硫化CR橡胶颗粒,加入2g叔丁基过氧化氢,搅拌8小时,获得第一混合物;

[0133] 于60℃在另一个300mL的玻璃反应瓶中加入60mL甲苯、5克铝粉、8g二氯二茂锆,加入10g环氧苯丙烷,搅拌15小时,获得第二混合物;

[0134] 将第一混合物和第二混合物于40℃混合,搅拌10小时,获得产物;

[0135] 在30℃将所得产物进行过滤,获得固体物,洗涤固体物,每次用庚烷50mL洗涤3次,于35℃真空干燥4小时,得到催化剂颗粒3.3g。所得催化剂颗粒呈球形,粒径分布均匀、不粘容器壁。

[0136] 聚烯烃的合成:

[0137] 采用氮气对2升不锈钢高压釜进行充分置换后,向反应釜中加入甲苯1L,加入由实施例6制备的催化剂15mg,加入MAO 3.5mL (10%甲苯溶液),充入氢气0L,加入1-辛烯300mL,搅拌,保持温度为-10℃反应120小时,收集聚合产物216克。

[0138] 实施例7

[0139] 催化剂的制备:

[0140] 采用氮气对300mL的玻璃反应瓶进行充分置换后,于50℃向反应瓶中加入80mL庚烷,加入2g平均粒径为50微米的硫化IIR橡胶颗粒,加入2g叔丁基过氧化氢,搅拌8小时,获得第一混合物;

[0141] 于60℃在另一个300mL的玻璃反应瓶中加入60mL甲苯、5克铝粉、8g二氯二茂钛,加入10g环氧苯丙烷,搅拌15小时,获得第二混合物;

[0142] 将第一混合物和第二混合物于40℃混合,搅拌10小时,获得产物;

[0143] 在30℃将所得产物进行过滤,获得固体物,洗涤固体物,每次用庚烷50mL洗涤3次,于35℃真空干燥4小时,得到催化剂颗粒3.5g。所得催化剂颗粒呈球形,粒径分布均匀、不粘容器壁。

[0144] 聚烯烃的合成:

[0145] 采用氮气对2升不锈钢高压釜进行充分置换后,向反应釜中加入己烷1L,加入由实施例7制备的催化剂15mg,加入MAO 5mL(10%甲苯溶液),充入氢气0L,加入1-辛烯200mL和1-己烯150mL,搅拌,保持温度为-5℃反应100小时,收集聚合产物232克。

[0146] 实施例8

[0147] 催化剂的制备:

[0148] 采用氮气对300mL的玻璃反应瓶进行充分置换后,于50℃向反应瓶中加入80mL庚烷,加入2g平均粒径为80微米的硫化IR橡胶颗粒,加入2g叔丁基过氧化氢,搅拌8小时,获得第一混合物;

[0149] 于70℃在另一个300mL的玻璃反应瓶中加入60mL甲苯、5克铝粉、4g二氯二茂钛,加入10g环氧苯丙烷,搅拌12小时,获得第二混合物;

[0150] 将第一混合物与第二混合物于50℃混合,搅拌12小时,获得产物;

[0151] 在30℃将所得产物进行过滤,获得固体物,洗涤固体物,每次用庚烷50mL洗涤4次,于35℃真空干燥4小时,得到催化剂颗粒3.6g。所得催化剂颗粒呈球形,粒径分布均匀、不粘容器壁。

[0152] 聚烯烃的合成:

[0153] 采用氮气对2升不锈钢高压釜经进行充分置换后,向反应釜中加入己烷1L,加入由实施例8制备的催化剂15mg,加入MAO 5mL(10%甲苯溶液),充入氢气0L,加入1-辛烯200mL和1-己烯150mL,搅拌,保持温度为0℃反应110小时,收集聚合产物222克。

[0154] 实施例9

[0155] 催化剂的制备:

[0156] 采用氮气对300mL的玻璃反应瓶进行充分置换后,于50℃向反应瓶中加入80mL庚烷,加入2g平均粒径为80微米的硫化SBS橡胶颗粒,加入3g叔丁基过氧化氢,搅拌8小时,获得第一混合物;

[0157] 于70℃在另一个300mL的玻璃反应瓶中加入60mL甲苯、5克铝粉、30mL四氯化钛,加入10g环氧苯丙烷,搅拌12小时,获得第二混合物;

[0158] 将第一混合物与第二混合物于50℃进行混合,搅拌12小时,获得产物;

[0159] 在30℃将所得产物进行过滤,获得固体物,洗涤固体物,每次用庚烷50mL洗涤4次,

于35℃真空干燥4小时,得到催化剂颗粒3.5g。所得催化剂颗粒呈球形,粒径分布均匀、不粘容器壁。

[0160] 聚烯烃的合成:

[0161] 采用氮气对2升不锈钢高压釜进行充分置换后,向反应釜中加入己烷1L,加入实施例9制备的催化剂25mg,加入三乙基铝8mL(1M己烷溶液),充入氢气0L,加入1-辛烯300mL,搅拌,保持温度为0℃反应80小时,收集聚合产物220克。

[0162] 实施例10

[0163] 催化剂的制备:

[0164] 采用氮气对300mL的玻璃反应瓶进行充分置换后,于50℃向反应瓶中加入80mL甲苯,加入2.2g平均为粒径80微米的硫化SIBR橡胶颗粒,加入3g叔丁基过氧化氢,搅拌8小时,获得第一混合物;

[0165] 于70℃在另一个300mL的玻璃反应瓶中加入60mL甲苯、5克铝粉、30mL四氯化钛,加入10g环氧苯丙烷,搅拌12小时,获得第二混合物;

[0166] 将第一混合物与第二混合物于50℃混合,搅拌12小时,获得第三混合物;

[0167] 于30℃对第三混合物进行过滤,获得固体物,洗涤固体物,每次用庚烷50mL洗涤4次,于35℃真空干燥4小时,得到催化剂颗粒3.6g。所得催化剂颗粒呈球形,粒径分布均匀、不粘容器壁。

[0168] 聚烯烃的合成:

[0169] 采用氮气对2升不锈钢高压釜经进行充分置换后,向反应釜中加入己烷1L,加入实施例10制备的催化剂15mg,加入三乙基铝1.5mL(1M己烷溶液),充入氢气0.1L,加入1-辛烯300mL,充入乙烯至压力0.8MPa,搅拌,保持温度为65℃反应1小时,收集聚合产物238克。

[0170] 对比例1

[0171] 催化剂的制备:

[0172] 采用氮气对300mL的玻璃反应瓶进行充分置换后,于50℃向反应瓶中加入80mL甲苯,加入2.2g平均为粒径30微米的氯化镁载体,加入3g叔丁基过氧化氢,搅拌8小时,获得产物I;

[0173] 于70℃在另一个300mL的玻璃反应瓶中加入60mL甲苯、5克铝粉、30mL四氯化钛,加入10g环氧苯丙烷,搅拌12小时,获得产物II;

[0174] 将混合物I和混合物II于50℃混合,搅拌12小时,获得产物III;

[0175] 在30℃将所得产物III进行过滤,得到固体物,洗涤固体物,每次用庚烷50mL洗涤4次,于35℃真空干燥4小时,得到固体颗粒2.4g。

[0176] 聚烯烃的合成:

[0177] 采用氮气将2升不锈钢高压釜充分置换后,向反应釜中加入己烷1L,加入对比例1制备的固体颗粒15mg,加入三乙基铝1.5mL(1M己烷溶液),充入氢气0.1L,加入1-辛烯300mL,充入乙烯至压力0.8MPa,搅拌,保持温度为65℃反应1小时,收集聚合产物0克。

[0178] 对比例2

[0179] 催化剂的制备:

[0180] 采用氮气对300mL的玻璃反应瓶进行充分置换,于50℃向反应瓶中加入80mL甲苯,加入2.2g平均为粒径30微米的硅胶载体,加入3g叔丁基过氧化氢,搅拌8小时,获得产物I;

[0181] 在70℃于另一个300mL的玻璃反应瓶中加入60mL甲苯、5克铝粉、30mL四氯化钛,加入10g环氧苯丙烷,搅拌12小时,获得产物II;

[0182] 将混合物I与混合物II在50℃混合,搅拌12小时,获得产物III;

[0183] 于30℃将所得产物III进行过滤,获得固体物,洗涤固体物,每次用庚烷50mL洗涤4次,于35℃真空干燥4小时,得到固体颗粒2.3g。

[0184] 聚烯烃的合成:

[0185] 采用氮气对2升不锈钢高压釜进行充分置换后,向反应釜中加入己烷1L,加入对比例2制备的固体颗粒15mg,加入三乙基铝1.5mL (1M己烷溶液),充入氢气0.1L,加入1-辛烯300mL,充入乙烯至压力0.8MPa,搅拌,保持温度为65℃反应1小时,收集聚合产物0克。

[0186] 采用XPS对实施例1-10所得催化剂和对比例1-2所得固体颗粒中过渡金属含量进行测定,采用粘度法对实施例1-10和对比例1-2所得聚合产物的分子量进行测定,测试结果如表1所示。

[0187] 表1

| 实施例 | 催化剂中过渡金属 | 催化剂中过渡金属含量 (wt%) | 氢气加入量 (L) | 聚合物产量 (g) | 聚合物分子量 ($\times 10^4$ g/mol) |
|--------------|----------|------------------|-----------|-----------|-------------------------------|
| 实施例 1 | Ti | 3.1 | 0 | 216 | 385 |
| 实施例 2 | Ti | 2.8 | 0.01 | 235 | 41 |
| 实施例 3 | Ti | 3.2 | 0.02 | 206 | 482 |
| 实施例 4 | Ti | 3.0 | 0.1 | 221 | 511 |
| [0188] 实施例 5 | Ti | 2.9 | 0 | 228 | 735 |
| 实施例 6 | Zr | 1.1 | 0 | 216 | 65 |
| 实施例 7 | Ti | 1.2 | 0 | 232 | 52 |
| 实施例 8 | Ti | 1.1 | 0 | 222 | 43 |
| 实施例 9 | Ti | 3.1 | 0 | 220 | 786 |
| 实施例 10 | Ti | 3.2 | 0.1 | 238 | 55 |
| 对比例 1 | Ti | 0.05 | 0.1 | 0 | - |
| 对比例 2 | Ti | 0.02 | 0.1 | 0 | - |

[0189] 从表1中可以看出,对比例1和对比例2的固体颗粒的负载量低,催化活性低,未得到聚合产物;而实施例1-10所得催化剂的负载量高,催化活性高,氢调性能优异,所得聚合产物的分子量可在 43×10^4 g/mol $\sim 786 \times 10^4$ g/mol范围内调节。

[0190] 以上所述仅为本申请的可选实施例,并不用以限制本申请的保护范围,凡在本申请的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。