



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111072815 A

(43)申请公布日 2020.04.28

(21)申请号 201811224580.7

C08F 110/06(2006.01)

(22)申请日 2018.10.19

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 赵瑾 夏先知 李威莅 刘月祥

谭扬 凌永泰 陈龙 高富堂

任春红 刘涛

(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3页 说明书13页

(54)发明名称

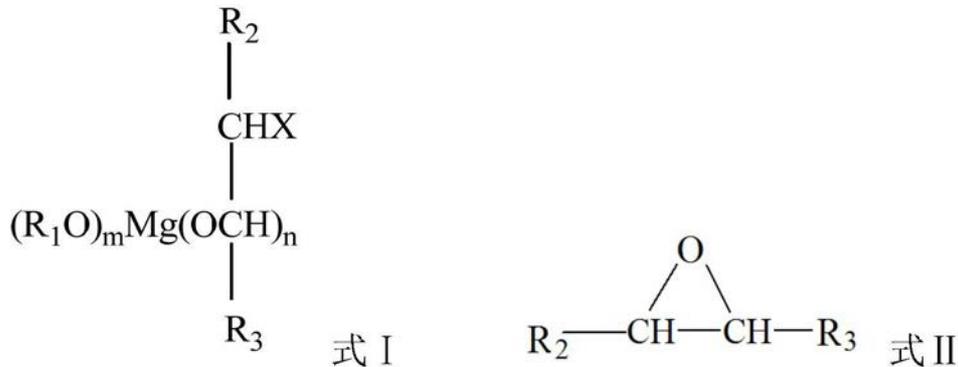
用于烯烃聚合的催化剂组分和催化剂及其
应用与烯烃聚合方法

(57)摘要

本发明属于催化剂领域,涉及一种用于烯烃聚合的催化剂组分和催化剂及其应用与烯烃聚合方法。该催化剂组分含有以下组分的反应产物:(1)固体组分,所述固体组分含有镁化合物和环氧烷类化合物,(2)至少一种钛化合物;以及(3)内给电子体化合物;所述内给电子体化合物包括内给电子体化合物a和内给电子体化合物b,所述内给电子体化合物a为一元羧酸酯化合物,所述内给电子体化合物b为二醚类化合物。当所述内给电子体同时含有二醚类化合物和一元芳香族羧酸酯类化合物,且所述固体组分含有特定配比的镁化合物和环氧烷类化合物,能够有效地提高催化剂的氢调敏感性和立构定向性。

1. 一种用于烯烃聚合的催化剂组分, 该催化剂组分含有以下组分的反应产物:

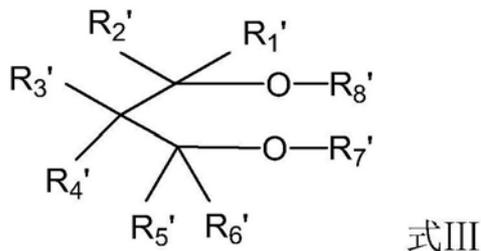
- (1) 固体组分, 所述固体组分含有式 I 所示的镁化合物和式 II 所示的环氧烷类化合物, 相对于每摩尔式 I 所示的镁化合物, 式 II 所示的环氧烷类化合物的含量为 0.01-0.8 摩尔;
- (2) 至少一种钛化合物; 以及
- (3) 内给电子体化合物;



其中, R_1 为 C_1 - C_{12} 的直链或支链烷基; R_2 和 R_3 相同或不同, 各自独立地为氢或者 C_1 - C_5 的直链或支链烷基, 其中烷基上的氢任选地被卤素取代; X 为卤素; m 为 0.1-1.9, n 为 0.1-1.9, 且 $m+n=2$;

其中, 所述内给电子体化合物包括内给电子体化合物 a 和内给电子体化合物 b, 所述内给电子体化合物 a 为一元羧酸酯化合物, 所述内给电子体化合物 b 为式 III 所示的二醚类化合物; 所述内给电子体化合物 a 与所述内给电子体化合物 b 的摩尔比为 0.065-0.7:1;

所述一元羧酸酯化合物为一元芳香族羧酸酯和/或一元脂肪族羧酸酯;



式 III 中, R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 和 R_6' 相同或不同, 各自独立地为氢、卤素、 C_1 - C_{20} 的直链或支链烷基、 C_3 - C_{20} 的取代或未取代的环烷基、 C_6 - C_{20} 的取代或未取代的芳基、 C_7 - C_{20} 的取代或未取代的芳烷基和 C_7 - C_{20} 的取代或未取代的烷芳基中的一种; 或者, R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 和 R_6' 中的两个或两个以上相互键合成环;

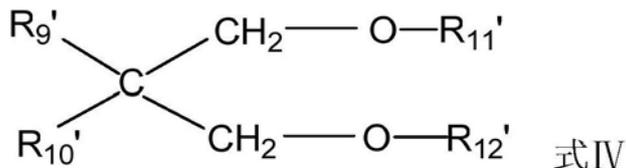
R_7' 和 R_8' 相同或不同, 各自独立地为 C_1 - C_{20} 的直链或支链烷基、 C_3 - C_{20} 的取代或未取代的环烷基、 C_6 - C_{20} 的取代或未取代的芳基、 C_7 - C_{20} 的取代或未取代的芳烷基和 C_7 - C_{20} 的取代或未取代的烷芳基中的一种。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂组分, 其中, 所述一元脂肪族羧酸酯为由碳原子数为 2-10 的一元脂肪族羧酸与碳原子数为 1-15 的一元或多元脂肪族醇或者碳原子数为 6-15 的芳香族醇形成的一元酯;

所述一元芳香族羧酸酯为碳原子数为 7-10 的一元芳香族羧酸与碳原子数为 1-15 的一元或多元脂肪族醇或者碳原子数为 6-15 的芳香族醇形成的一元酯。

3. 根据权利要求 1 所述的催化剂组分, 其中, 所述内给电子体化合物 b 为式 IV 所示的 1,

3-二醚类化合物,



式IV中, R_9' 和 R_{10}' 相同或不同,各自独立地为氢、卤素、 C_1 - C_{18} 的直链或支链烷基、 C_3 - C_{18} 的取代或未取代的环烷基、 C_6 - C_{18} 的取代或未取代的芳基和 C_7 - C_{18} 的取代或未取代的芳烷基中的一种,或者, R_9' 和 R_{10}' 相互键合成环; R_{11}' 和 R_{12}' 相同或不同,各自独立地为 C_1 - C_{10} 的直链或支链烷基。

4. 根据权利要求1所述的催化剂组分,其中,所述催化剂组分中,所述内给电子体化合物a与所述内给电子体化合物b的摩尔比为0.15-0.35:1。

5. 根据权利要求1-4中任意一项所述的催化剂组分,其中,在所述固体组分中, R_1 为 C_1 - C_8 的直链或支链烷基; R_2 和 R_3 相同或不同,各自独立地为氢或者 C_1 - C_3 的直链或支链烷基,其中烷基上的氢任选地被卤素取代; X 为氯; m 为0.5-1.5, n 为0.5-1.5,且 $m+n=2$ 。

6. 根据权利要求1-4中任意一项所述的催化剂组分,其中,在所述固体组分中,相对于每摩尔式I所示的镁化合物,式II所示的环氧烷类化合物的含量为0.02-0.5摩尔,优选为0.02-0.3摩尔。

7. 根据权利要求1-4中任意一项所述的催化剂组分,其中,所述催化剂组分中,以每重量份的钛元素计,镁元素的含量为2-15重量份,优选为3-12重量份,进一步优选为4-10重量份;内给电子体的含量为2-10重量份,优选为3-8重量份,进一步优选为4-7重量份。

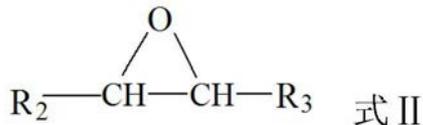
8. 权利要求1-7中任意一项所述的催化剂组分的制备方法,该方法包括以下步骤:

(1) 制备固体组分,其过程包括:

(a) 在密闭的容器中,在至少一种高分子分散稳定剂的存在下,将卤化镁 MgX_2 和有机醇 R_1OH 的混合物在30-160°C下反应,形成卤化镁醇合物溶液;

(b) 将所述卤化镁醇合物溶液与式II所示的环氧烷类化合物在30-160°C下反应,生成固体组分;

其中, X 为卤素, R_1 为 C_1 - C_{12} 的直链或支链烷基;



其中, R_2 和 R_3 相同或不同,且各自独立地为氢或者 C_1 - C_5 的直链或支链烷基,其中烷基上的氢任选地被卤素取代;

其中,以每摩尔镁计,所述有机醇的用量为3-30摩尔,式II所示的环氧烷类化合物的用量为1-10摩尔;所述高分子分散稳定剂的用量为所述卤化镁和所述有机醇的总用量的0.1-10重量%;

(2) 将步骤(1)制备的固体组分与钛化合物接触反应,并且在反应之前、期间和之后的一个或多个时间段内加入内给电子体,所述内给电子体含有一元羧酸酯类化合物和式III所示的二醚类化合物。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其中,在步骤(1)中,以每摩尔镁计,所述有机醇的

用量为4-20摩尔;式II所示的环氧烷类化合物的用量为2-6摩尔;所述高分子分散稳定剂的用量为所述卤化镁和所述有机醇的总用量的0.2-5重量%。

10. 根据权利要求8或9所述的制备方法,其中,卤化镁 MgX_2 中,X为溴、氯或碘;有机醇 R_1OH 中, R_1 为 C_1-C_8 的直链或支链烷基;式II所示的环氧烷类化合物中, R_2 和 R_3 各自独立地为氢或者 C_1-C_3 的直链或支链烷基,其中烷基上的氢任选地被卤素取代。

11. 根据权利要求8或9所述的制备方法,其中,所述高分子分散稳定剂的重均分子量优选大于1000,更优选大于3000,进一步优选为6,000-2,000,000;

所述高分子分散稳定剂选自聚丙烯酸盐、苯乙烯-马来酸酐共聚物、聚苯乙烯磺酸盐、萘磺酸甲醛缩合物、缩合烷基苯基醚硫酸酯、缩合烷基苯酚聚氧乙烯醚磷酸酯、氧基烷基丙烯酸酯共聚物改性聚乙撑亚胺、1-十二-4-乙烯吡啶溴化物的聚合物、聚乙烯基苄基三甲胺盐、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、环氧乙烷环氧丙烷嵌段共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮醋酸乙烯酯共聚物、聚乙二醇、烷基苯基聚氧乙烯醚和聚甲基丙烯酸烷基酯类化合物中的至少一种,优选为聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮醋酸乙烯酯共聚物和聚乙二醇中的至少一种。

12. 根据权利要求8或9所述的制备方法,其中,在步骤(a)和(b)中均不加入惰性分散介质,所述惰性分散介质选自液态的脂族、芳族烃类、环脂族烃类以及硅油中的至少一种。

13. 权利要求1-12中任意一项所述的催化剂组分在制备用于烯烃聚合的催化剂中的应用。

14. 一种用于烯烃聚合的催化剂,该催化剂含有:

- (1) 权利要求1-12中任意一项所述的催化剂组分;
- (2) 烷基铝化合物;以及
- (3) 任选的外给电子体化合物。

15. 权利要求14所述的催化剂在烯烃聚合反应中的应用。

16. 一种烯烃聚合方法,该方法包括:在烯烃聚合条件下,将一种或多种烯烃与权利要求14所述的催化剂接触。

用于烯烃聚合的催化剂组分和催化剂及其应用与烯烃聚合方法

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂领域,更具体地,涉及一种用于烯烃聚合的催化剂组分,含有该催化剂组分的用于烯烃聚合的催化剂,所述催化剂组分与催化剂的应用,以及一种烯烃聚合方法。

背景技术

[0002] 在塑料加工中,熔体流动速率是用来衡量塑料熔体流动性的一个重要指标,也是一个选择塑料加工材料和牌号的重要参考依据。熔体流动速率很大程度上取决于聚合物的分子量,低分子量的聚合物具有高的熔体流动速率。为了得到高熔体流动速率的烯烃聚合物,一般需要在聚合时添加大量的氢,从而使得聚合物低分子化。但是,可添加氢量的上限会受到聚合反应器耐压的限制。为了添加更多的氢而不得不降低聚合的烯烃气体的分压,在这种情况下生产率会降低。另外,大量使用氢气还会使得所得聚丙烯等规度低,从而造成产品质量不合格的问题。因此,迫切希望开发一种具有高氢调敏感性(少量的氢即可得到高熔体流动速率的聚合物)和高立构定向性(在大量氢的聚合条件下,聚合物仍可保持较高的等规度)的催化剂。

[0003] US4298718和US4495338公开了采用卤化镁为载体的Ziegler-Natta催化剂。该载体与四氯化钛作用形成的催化剂在催化丙烯聚合中显示了较高的催化活性,但得到的聚丙烯的等规度较低,表明该催化剂的立构定向能力较差。随后研究人员通过在Ziegler-Natta催化剂的制备过程中加入一种给电子体化合物(如苯甲酸乙酯或邻苯二甲酸酯),形成固体钛催化剂,并在烯烃聚合时再加入另一种给电子体(烷氧基硅烷化合物),催化丙烯聚合时得到了较高等规度的聚丙烯,表明给电子体化合物的加入使催化剂的立构定向能力得到了提高。但是该类催化剂的氢调敏感性不足,很难采用直接氢调法生产高熔融指数产品。而且据研究发现,邻苯二甲酸酯类化合物(塑化剂)对动物的生长发育和生殖系统会造成严重损害,同时,对人类也可能产生类似的影响。

[0004] CN1580034A、CN1580035A、CN1580033A、CN1436766A和CN1552740A公开了将二元醇酯类化合物作为丙烯聚合Ziegler-Natta催化剂的给电子体,其特点是分子量分布较宽、聚合活性较高,但是,当将含有羧酸二醇酯类内给电子体的球形催化剂用于丙烯聚合时,立构定向能力较差,得到的聚丙烯的等规度较低。

[0005] 另外,用于烯烃聚合的催化剂大多是通过将卤化钛载于活性无水氯化镁上制得的。其中,用来制备活性氯化镁的一种常用方法是将无水 $MgCl_2$ 与醇反应形成通式为 $MgCl_2 \cdot mROH \cdot nH_2O$ 的氯化镁-醇加合物,然后再用这种加合物负载卤化钛制备烯烃聚合催化剂固体组分。此类醇合物可通过喷雾干燥、喷雾冷却、高压挤出或高速搅拌等方法制备。如:US4421674、US4469648、W08707620、W09311166、US5100849、US6020279、US4399054、EP0395383、US6127304和US6323152所公开的氯化镁醇合物。上述氯化镁醇合物载体的制备过程一般均需高温熔融后再进行低温冷却成型,过程耗能大,且所得醇合物载体还需进行

脱醇处理,工艺较为复杂。活化氯化镁载体也可以以烷氧基镁为原料进行制备。烷氧基镁化合物大多采用镁粉或烷基镁为原料制备,与氯化镁相比,原料价格高昂,且制备工艺复杂。为了解决上述问题,CN102040681A公开了一种可用作烯烃聚合催化剂载体的化合物,其具

有如下结构:

$$(R_1O)_mMg\left(\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ CHX \\ | \\ OCH \\ | \\ R_3 \end{array}\right)_n\left(\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ OCH \\ | \\ CH \\ | \\ R_3 \end{array}\right)_p \quad X$$

其中R₁为C₁-C₁₂的直链或支链烷基;R₂和R₃

相同或不相同,为氢或C₁-C₅直链或支链烷基,其中烷基上的氢可任选地被卤原子取代;X为氯或溴,也可其中一个X被C₁-C₁₄烷基或烷氧基、C₆-C₁₄芳基或芳氧基取代;m为0.1-1.9,n为0.1-1.9,p+m+n=2。该化合物的制备步骤如下:在惰性分散介质的存在下,将MgX₂、通式R₁OH所示的醇类化合物,加热到30-160℃反应,形成卤化镁醇合物溶液;之后将其与环氧乙烷类化合物在30-160℃进行反应,形成载体;其中X为氯或溴,R₁为C₁-C₁₂的直链或支链烷基。CN102040680A还公开了采用前述专利申请中的可用作烯烃聚合催化剂载体的化合物制备的烯烃聚合催化剂。虽然它们所公开的技术方案降低了载体制备的原料成本,简化了载体制备工艺,但由于在载体制备过程中需使用大量惰性分散介质,从而降低了载体的单釜产率,并且惰性分散介质的回收增加了溶剂回收成本;另外,采用该专利申请的载体的烯烃聚合催化剂在烯烃聚合过程中获得的聚合物的立构规整性还有待进一步提高。

[0006] 因此,急需开发一种具有高氢调敏感性和高立构定向性的且不含邻苯二甲酸酯类化合物(塑化剂)的催化剂。

发明内容

[0007] 本发明的目的是克服现有技术的上述缺陷,提供一种用于烯烃聚合的催化剂组分,含有该催化剂组分的用于烯烃聚合的催化剂,所述催化剂组分与催化剂的应用,以及一种烯烃聚合方法。该催化剂组分具有高的氢调敏感性和立构定向性,且不含邻苯二甲酸酯类化合物(塑化剂)。

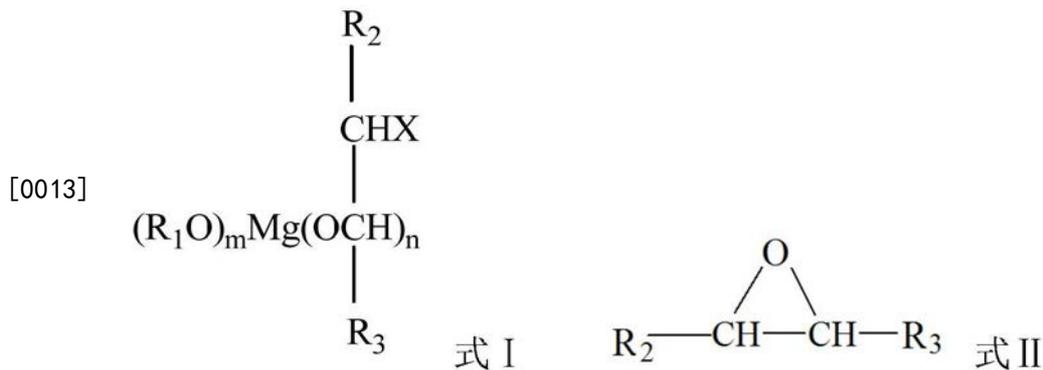
[0008] 本发明的发明人在研究过程中意外发现,当所述内给电子体同时含有二醚类化合物和一元羧酸酯类化合物,且所述固体组分含有特定配比的式I所示的镁化合物和式II所示的环氧烷类化合物(两者摩尔比为1:0.01-0.8),并控制所述一元羧酸酯类化合物与二醚类化合物的摩尔比为0.065-0.7:1时,能够有效地提高催化剂的氢调敏感性和立构定向性。此外,本发明的发明人还发现,根据本发明的一种优选实施方式,当以一元芳香族羧酸酯类化合物和二醚类化合物为内给电子体制备用于烯烃聚合的催化剂组分且控制所述一元羧酸酯类化合物与二醚类化合物的摩尔比为0.15-0.35:1时,这两种内给电子体之间能够进行非常完美地配合,从而更为有效地提高催化剂的氢调敏感性和立构定向性。

[0009] 基于此,本发明的第一方面提供一种用于烯烃聚合的催化剂组分,该催化剂组分含有以下组分的反应产物:

[0010] (1) 固体组分,所述固体组分含有式I所示的镁化合物和式II所示的环氧烷类化合物,相对于每摩尔式I所示的镁化合物,式II所示的环氧烷类化合物的含量为0.01-0.8摩尔;

[0011] (2) 至少一种钛化合物;以及

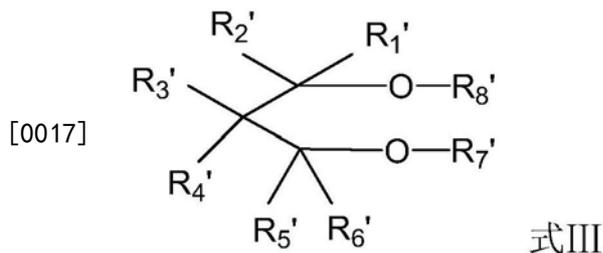
[0012] (3) 内给电子体化合物;



[0014] 其中, R_1 为 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 的直链或支链烷基; R_2 和 R_3 相同或不同, 各自独立地为氢或者 $\text{C}_1\text{--C}_5$ 的直链或支链烷基, 其中烷基上的氢任选地被卤素取代; X 为卤素; m 为 $0.1\text{--}1.9$, n 为 $0.1\text{--}1.9$, 且 $m+n=2$;

[0015] 其中, 所述内给电子体化合物包括内给电子体化合物 a 和内给电子体化合物 b, 所述内给电子体化合物 a 为一元羧酸酯化合物, 所述内给电子体化合物 b 为式 III 所示的二醚类化合物; 所述内给电子体化合物 a 与所述内给电子体化合物 b 的摩尔比为 $0.065\text{--}0.7:1$;

[0016] 所述一元羧酸酯化合物为一元芳香族羧酸酯和/或一元脂肪族羧酸酯;



[0018] 式 III 中, R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 和 R_6' 相同或不同, 各自独立地为氢、卤素、 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ 的直链或支链烷基、 $\text{C}_3\text{--C}_{20}$ 的取代或未取代的环烷基、 $\text{C}_6\text{--C}_{20}$ 的取代或未取代的芳基、 $\text{C}_7\text{--C}_{20}$ 的取代或未取代的芳烷基和 $\text{C}_7\text{--C}_{20}$ 的取代或未取代的烷芳基中的一种; 或者, R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 和 R_6' 中的两个或两个以上相互键合成环;

[0019] R_7' 和 R_8' 相同或不同, 各自独立地为 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ 的直链或支链烷基、 $\text{C}_3\text{--C}_{20}$ 的取代或未取代的环烷基、 $\text{C}_6\text{--C}_{20}$ 的取代或未取代的芳基、 $\text{C}_7\text{--C}_{20}$ 的取代或未取代的芳烷基和 $\text{C}_7\text{--C}_{20}$ 的取代或未取代的烷芳基中的一种。

[0020] 本发明中, $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ 的直链或支链烷基的实例可以包括但不限于: 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、1-乙基丙基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、正己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、正庚基、2-甲基己基、3-甲基己基、4-甲基己基、5-甲基己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、四氢香叶基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十八烷基、正十九烷基、正二十烷基。

[0021] 本发明中, $\text{C}_3\text{--C}_{20}$ 的取代或未取代的环烷基的实例可以包括但不限于: 环丙基、环丁基、环戊基、环己基、4-甲基环己基、4-乙基环己基、4-正丙基环己基、4-正丁基环己基、环十一烷基、环十二烷基。

[0022] 本发明中, C₆-C₂₀的取代或未取代的芳基包括C₆-C₂₀的取代或未取代的苯基, 也包括C₁₀-C₂₀的取代或未取代的稠环芳基, 其实例可以包括但不限于: 苯基、卤素取代的苯基、烷氧基取代的苯基、萘基、甲基萘基、乙基萘基、蒽基、甲基蒽基、乙基蒽基、菲基、甲基菲基和乙基菲基、茈基、茛基。

[0023] 在本发明中, C₇-C₂₀的取代或未取代的芳烷基是指碳原子数为7-20的具有芳基取代基的烷基基团。C₇-C₂₀的取代或未取代的芳烷基的实例可以包括但不限于: 苯基甲基、苯基乙基、苯基正丙基、苯基正丁基、苯基叔丁基、苯基异丙基、苯基正戊基。

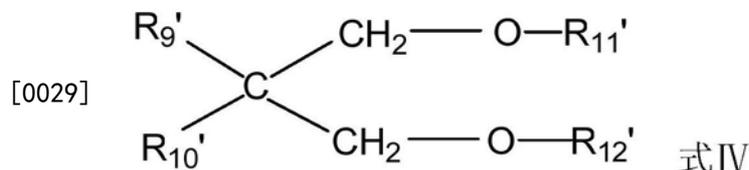
[0024] 在本发明中, C₇-C₂₀的取代或未取代的烷芳基是指碳原子数为7-20的具有烷基取代基的芳基基团。C₇-C₂₀的取代或未取代的烷芳基的实例可以包括但不限于: 甲基苯基、乙基苯基、正丙基苯基、正丁基苯基、叔丁基苯基、异丙基苯基、正戊基苯基。

[0025] 本发明中其他碳原子数范围的上述类型基团均可在所限定碳数范围内相应选择, 本文不再单独赘述。

[0026] 根据本发明, 优选情况下, 所述一元脂肪族羧酸酯为由碳原子数为2-10的一元脂肪族羧酸与碳原子数为1-15的一元或多元脂肪族醇或者碳原子数为6-15的芳香族醇形成的一元酯; 所述一元芳香族羧酸酯为碳原子数为7-10的一元芳香族羧酸与碳原子数为1-15的一元或多元脂肪族醇或者碳原子数为6-15的芳香族醇形成的一元酯。所述一元脂肪族羧酸和所述一元芳香族羧酸可以任意地含有取代基, 所述取代基可以为羟基和/或烷氧基。

[0027] 进一步优选地, 所述一元芳香族羧酸酯为苯甲酸酯、邻羟基苯甲酸酯、邻甲氧基苯甲酸酯和邻乙氧基苯甲酸酯中的至少一种。

[0028] 根据本发明, 优选的情况下, 所述内给电子体化合物b为式IV所示的1,3-二醚类化合物,



[0030] 式IV中, R₉' 和R₁₀' 相同或不同, 各自独立地为氢、卤素、C₁-C₁₈的直链或支链烷基、C₃-C₁₈的取代或未取代的环烷基、C₆-C₁₈的取代或未取代的芳基和C₇-C₁₈的取代或未取代的芳烷基中的一种, 或者, R₉' 和R₁₀' 相互键合成环; R₁₁' 和R₁₂' 相同或不同, 各自独立地为C₁-C₁₀的直链或支链烷基。

[0031] 根据本发明, 所述内给电子体化合物b的实例可以包括但不限于: 2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-苯基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(二苯基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丁

基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(环己基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丁基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-(1-甲基丁基)-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苄基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环戊基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环戊基-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-环己基甲基-1,3-二甲氧基丙烷、9,9-二甲氧基甲基苄。

[0032] 最优选情况下,所述内给电子体化合物b为2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷和/或9,9-二甲氧基甲基苄。

[0033] 本发明中,所述1,3-二醚类化合物可以参照CN1020448C、CN100348624C以及CN1141285A中公开的方法合成。其公开的内容全部引入本发明作为参考。本文不再赘述。

[0034] 根据本发明,当所述内给电子体含有一元羧酸酯类化合物和二醚类化合物时便能够产生一定的协同效应,以所述内给电子体的用量为基准,优选一元羧酸酯类化合物和二醚类化合物的总用量为70-100重量%,更优选为80-100重量%,进一步优选为90-100重量%,最优选为100重量%。

[0035] 本发明的发明人研究发现,相对于每摩尔的二醚类化合物,当所述一元羧酸酯类化合物与二醚类化合物的摩尔比为0.15-0.35:1时,两者能够协同调配得更好,从而得到氢调敏感性和立构定向能力更高的催化剂。

[0036] 在所述固体组分中,优选地, R_1 为 C_1-C_8 的直链或支链烷基,更优选为 C_2-C_5 的直链或支链烷基,如乙基、丙基、丁基或戊基。

[0037] 在所述固体组分中,优选地, R_2 和 R_3 相同或不同,各自独立地为氢或者 C_1-C_3 的直链或支链烷基,其中烷基上的氢任选地被卤素取代。具体地, R_2 和 R_3 各自独立地优选为氢、甲基、乙基、丙基、氯代甲基、氯代乙基、氯代丙基、溴代甲基、溴代乙基或溴代丙基。

[0038] 在所述固体组分中,优选地,X为溴、氯或碘,更优选为氯。

[0039] 在所述固体组分中,优选地,m为0.5-1.5,n为0.5-1.5,且 $m+n=2$ 。最优选地,m为1,n为1。

[0040] 在所述固体组分中,优选地,式II所示的环氧烷类化合物为环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧氯丙烷、环氧氯丁烷、环氧溴丙烷和环氧溴丁烷中的至少一种。

[0041] 根据本发明,优选地,在所述固体组分中,相对于每摩尔式I所示的镁化合物,式II所示的环氧烷类化合物的含量为0.02-0.5摩尔,优选为0.02-0.3摩尔。

[0042] 本发明中,所述固体组分优选以球形颗粒的形式存在,其平均粒径(D50)优选为30-125 μm ,更优选为40-85 μm 。所述固体组分的粒径分布值($\text{SPAN} = (D90-D10)/D50$)优选为0.6-2.5,更优选为0.6-0.85。在本发明中,固体组分颗粒的平均粒径和粒径分布值采用Masters Sizer 2000粒度仪(由Malvern Instruments Ltd制造)测定。

[0043] 本发明中,所述钛化合物可以为本领域常规使用的各种钛化合物,例如,所述钛化合物可以选自通式为 $\text{Ti}(\text{OR}_4)_{4-a}\text{X}_a$ 的钛化合物,其中, R_4 可以为 C_1-C_{14} 的脂肪烃基,优选为 C_1-C_8 的烷基,如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基等;X可以为卤素,如F、Cl、Br、I或它们

的任意组合；a为0-4的整数。优选情况下，所述钛化合物选自四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、四丁氧基钛、四乙氧基钛、一氯三丁氧基钛、二氯二丁氧基钛、三氯一丁氧基钛、一氯三乙氧基钛、二氯二乙氧基钛和三氯一乙氧基钛中的至少一种。

[0044] 本发明对催化剂组分中镁、钛以及内给电子体的含量没有特别的限制，可以为本领域常规催化剂组分中的含量任意值，优选地，以每重量份的钛元素计，镁元素的含量为2-15重量份，优选为3-12重量份，进一步优选为4-10重量份；内给电子体的含量为2-10重量份，优选为3-8重量份，进一步优选为4-7重量份。

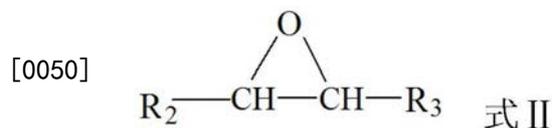
[0045] 本发明第二方面提供上述催化剂组分的制备方法，该方法包括以下步骤：

[0046] (1) 制备固体组分，其过程包括：

[0047] (a) 在密闭的容器中，在至少一种高分子分散稳定剂的存在下，将卤化镁 MgX_2 和有机醇 R_1OH 的混合物在30-160°C下反应，形成卤化镁醇合物溶液；

[0048] (b) 将所述卤化镁醇合物溶液与式II所示的环氧烷类化合物在30-160°C下反应，生成固体组分；

[0049] 其中，X为卤素， R_1 为 C_1 - C_{12} 的直链或支链烷基；



[0051] 其中， R_2 和 R_3 相同或不同，且各自独立地为氢或者 C_1 - C_5 的直链或支链烷基，其中烷基上的氢任选地被卤素取代；

[0052] 其中，以每摩尔镁计，所述有机醇的用量为3-30摩尔，式II所示的环氧烷类化合物的用量为1-10摩尔；所述高分子分散稳定剂的用量为所述卤化镁和所述有机醇的总用量的0.1-10重量%；

[0053] (2) 将步骤(1)制备的固体组分与钛化合物接触反应，并且在反应之前、期间和之后的一个或多个时间段内加入内给电子体，所述内给电子体含有一元羧酸酯类化合物和式III所示的二醚类化合物。

[0054] 在步骤(1)中，优选地，以每摩尔镁计，所述有机醇的用量为4-20摩尔；式(2)所示的环氧烷类化合物的用量为2-6摩尔；所述高分子分散稳定剂的用量为所述卤化镁和所述有机醇的总用量的0.2-5重量%。

[0055] 在卤化镁 MgX_2 中，X优选为溴、氯或碘。更优选地，所述卤化镁选自二氯化镁、二溴化镁和二碘化镁中的至少一种，最优选为二氯化镁。

[0056] 在有机醇 R_1OH 中， R_1 优选为 C_1 - C_8 的直链或支链烷基，更优选为 C_2 - C_5 的直链或支链烷基，如乙基、丙基、丁基或戊基。具体地，所述有机醇例如可以选自甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、戊醇、异戊醇、正己醇、正辛醇和2-乙基-1-己醇中的至少一种。

[0057] 在式II所示的环氧烷类化合物中， R_2 和 R_3 各自独立地优选为氢或者 C_1 - C_3 的直链或支链烷基，其中烷基上的氢任选地被卤素取代，具体地， R_2 和 R_3 各自独立地优选为氢、甲基、乙基、丙基、氯代甲基、氯代乙基、氯代丙基、溴代甲基、溴代乙基或溴代丙基。具体地，所述环氧烷类化合物可以选自环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧氯丙烷、环氧氯丁烷、环氧溴丙烷和环氧溴丁烷中的至少一种。

[0058] 在发明中，高分子分散稳定剂中的“高分子”对分子量无特别限定，而是采用IUPAC

(International Union of Pure and Applied Chemistry, 国际纯粹化学与应用化学联合会) 中对高分子(或大分子)的定义,即“相对高分子质量的分子,其结构主要是由相对低分子质量的分子按实际上或概念上衍生的单元多重重复组成的”。本发明中,步骤(a)中的高分子分散稳定剂的重均分子量优选大于1000,更优选大于3000,进一步优选为6,000-2,000,000。具体地,所述高分子分散稳定剂可以选自聚丙烯酸盐、苯乙烯-马来酸酐共聚物、聚苯乙烯磺酸盐、萘磺酸甲醛缩合物、缩合烷基苯基醚硫酸酯、缩合烷基苯酚聚氧乙烯醚磷酸酯、氧基烷基丙烯酸酯共聚物改性聚乙撑亚胺、1-十二-4-乙烯吡啶溴化物的聚合物、聚乙烯基苄基三甲胺盐、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、环氧乙烷环氧丙烷嵌段共聚物、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯吡咯烷酮醋酸乙烯酯共聚物、聚乙二醇(PEG)、烷基苯基聚氧乙烯醚和聚甲基丙烯酸烷基酯类化合物中的至少一种,优选为聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮醋酸乙烯酯共聚物和聚乙二醇中的至少一种。

[0059] 在制备所述固体组分的过程中,步骤(a)中的所述卤化镁、所述有机醇和所述高分子分散稳定剂可以以含有微量水的形式参与形成卤化镁醇合物溶液的过程中。这些微量水是指工业生产中或者储存或运输过程中不可避免地引入的水,而不是人为加入的水。

[0060] 在制备所述固体组分的过程中,步骤(a)中的所述卤化镁、所述有机醇和所述高分子分散稳定剂,三者之间的加料顺序不分先后,可以以任意的加料顺序加入。

[0061] 在制备所述固体组分的过程中,步骤(a)中的反应时间可以为0.1-5小时,优选为0.5-2小时。

[0062] 在制备所述固体组分的过程中,步骤(b)中的反应时间可以为0.1-5小时,优选为0.2-1小时。

[0063] 在制备所述固体组分的过程中,在步骤(a)和(b)中优选均不加入惰性分散介质。所述惰性分散介质为本领域常规使用的惰性分散介质,例如可以选自液态的脂族、芳族烃类、环脂族烃类以及硅油中的至少一种,具体地,例如可以为碳链长度大于6个碳的直链或支链液态烷烃、煤油、石蜡油、凡士林油、白油和甲基硅油中的至少一种。

[0064] 在一种优选的实施方式中,所述固体组分的制备过程包括:

[0065] (i) 在密闭的容器中,在搅拌下将卤化镁、有机醇和至少一种高分子分散稳定剂的混合物加热升温到30-160°C、优选升温到40-120°C反应0.1-5小时、优选反应0.5-2小时,形成卤化镁醇合物溶液,其中,以每摩尔镁计,所述有机醇的用量为3-30摩尔,优选为4-25摩尔;所述高分子分散稳定剂的用量为所述卤化镁和所述有机醇总用量的0.1-10重量%,优选为0.2-5重量%。

[0066] (ii) 在搅拌下,向上述卤化镁醇合物溶液中加入上述式(2)所示的环氧烷类化合物,在30-160°C(优选40-120°C)下反应0.1-5小时、优选反应0.2-1小时,形成固体组分颗粒,其中,以每摩尔镁计,所述环氧烷类化合物的用量为1-10摩尔,优选为2-6摩尔。

[0067] 优选地,上述制备固体组分的过程中得到的固体组分颗粒经惰性烃类溶剂(如己烷、庚烷、辛烷、癸烷、甲苯等)洗涤、干燥后,用于后续步骤(2)中以制备所述用于烯烃聚合的催化剂组分。

[0068] 在步骤(2)中,将步骤(1)制备的固体组分与钛化合物接触反应的过程优选包括:将所述固体组分悬浮于-30°C至0°C的钛化合物原料中,然后升温至40-130°C进行反应0.1-5小时。更优选地,将步骤(1)制备的固体组分与钛化合物接触反应的过程包括:将所述固体

组分悬浮于-20℃至0℃的钛化合物原料中,然后升温至50-130℃进行反应0.5-2小时。所述钛化合物原料可以为纯的钛化合物或者钛化合物与惰性溶剂的混合物。所述惰性溶剂可以选自脂肪烃和芳烃,例如,己烷、庚烷、辛烷、癸烷、甲苯等。

[0069] 在一种实施方式中,为了使得制备的催化剂组分在用于烯烃聚合过程中可以获得更高等规度的烯烃聚合物,步骤(2)中包括在固体组分与钛化合物反应之前、期间和之后的一个或多个时间段内加入至少含有一元羧酸酯类化合物和二醚类化合物的内给电子体,至少含有一元羧酸酯类化合物和二醚类化合物的内给电子体可以一起加入,也可以各自在不同的时间段分别单独加入。优选情况下,在将固体组分和钛化合物的混合物进行升温的过程中(也即在开始反应之前)加入至少含有一元羧酸酯类化合物和二醚类化合物的内给电子体。

[0070] 优选地,在将固体组分与钛化合物反应之后,所述制备催化剂组分的方法还包括将液体滤掉并回收固体,再用液态的钛化合物(如四氯化钛)对回收的固体处理一次或多次,优选为2-4次;然后再用烃类溶剂多次洗涤得到的固体催化剂组分。所述烃类溶剂可以选自脂肪烃、芳香族或脂环族烃类,例如,己烷、庚烷、辛烷、癸烷、甲苯等。

[0071] 在步骤(2)中,以每摩尔镁计,所述钛化合物的用量可以为5-200摩尔,优选为10-50摩尔;所述内给电子体的用量可以为0.04-0.6摩尔,优选为0.07-0.5摩尔,进一步优选为0.1-0.4摩尔。

[0072] 所述一元羧酸酯类化合物和二醚类化合物的种类以及用量、钛化合物的种类已经在上文有所描述,在此不作赘述。

[0073] 本发明的第三方面提供上述催化剂组分在制备用于烯烃聚合的催化剂中的应用。

[0074] 本发明的第四方面提供一种用于烯烃聚合的催化剂,该催化剂含有:

[0075] (1) 上述催化剂组分;

[0076] (2) 作为助催化剂的烷基铝化合物;以及

[0077] (3) 任选的外给电子体化合物。

[0078] 在所述用于烯烃聚合的催化剂中,所述烷基铝化合物可以为本领域常规使用的各种烷基铝化合物,例如,所述烷基铝的通式可以为 $AlR_{16}R_{16}'R_{16}''$,其中, R_{16} 、 R_{16}' 和 R_{16}'' 各自独立地为 C_1 - C_8 的烷基,且其中一个或两个基团可以为卤素,烷基上的氢也可以被卤素取代;所述 C_1 - C_8 的烷基的具体实例可以包括但不限于:甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基、戊基、己基、正庚基、正辛基,所述卤素可以为氟、氯、溴、碘。具体地,所述烷基铝化合物例如可以选自三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、一氯二正丁基铝、一氯二正己基铝、二氯一乙基铝、二氯一异丁基铝、二氯一正丁基铝和二氯一正己基铝中的一种或多种。

[0079] 在所述用于烯烃聚合的催化剂中,所述外给电子体可以为本领域常用的各种外给电子体,例如,所述外给电子体可以选自羧酸、羧酸酐、羧酸酯、酮、醚、醇、内酯、有机磷化合物和有机硅化合物。优选地,所述外给电子体含有至少一个Si-OR键、且通式为 $(R_{17})_x(R_{18})_ySi(OR_{19})_z$ 的硅化合物,其中, R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} 为 C_1 - C_{18} 的烃基、任选地含有杂原子, x 和 y 各自独立为0-2的整数, z 为1-3的整数,且 x 、 y 和 z 的和为4。优选地, R_{17} 、 R_{18} 为 C_3 - C_{10} 的烷基、环烷基,任选地含有杂原子; R_{19} 为 C_1 - C_{10} 的烷基,任选地含有杂原子。具体地,所述外给电子体例如可以选自环己基甲基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二正丁基二甲氧基硅烷、二异丁

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、2-乙基哌啶基-2-叔丁基二甲氧基硅烷、(1,1,1-三氟-2-丙基)-2-乙基哌啶基二甲氧基硅烷和(1,1,1-,三氟-2-丙基)-甲基二甲氧基硅烷。

[0080] 此外,一般地,在所述用于烯烃聚合的催化剂中,以钛元素计的所述用于烯烃聚合的催化剂组分和以铝元素计的所述烷基铝用量的摩尔比可以为1:1-2000,优选为1:20-500;所述外给电子体和以铝元素计的所述烷基铝用量的摩尔比可以为1:2-200,优选为1:2.5-100。

[0081] 根据本发明,在用于烯烃聚合的催化剂的制备过程中,烷基铝和任选的外给电子体化合物可以分别与用于烯烃聚合的催化剂组分混合后反应,或者也可以将烷基铝和任选的外给电子体事先混合后再与用于烯烃聚合的催化剂组分混合并反应。

[0082] 根据本发明,在将用于烯烃聚合的催化剂用于烯烃聚合时,所述用于烯烃聚合的催化剂组分、烷基铝、以及任选的外给电子体可分别加入聚合反应器中,也可混合后加入聚合反应器中,也可采用本行业公知的预聚合方法将烯烃预聚后加入到聚合反应器中。

[0083] 本发明的第五方面提供上述用于烯烃聚合的催化剂在烯烃聚合反应中的应用。

[0084] 本发明的第六方面提供一种烯烃聚合方法,该方法包括:在烯烃聚合条件下,将一种或多种烯烃与上述催化剂接触。本发明的改进之处在于采用了一种新的用于烯烃聚合的催化剂组分和催化剂,因此,烯烃的具体种类、烯烃的聚合反应方法和条件均可以与现有技术相同。

[0085] 根据本发明,上述催化剂特别适用于通式为 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (其中,R是氢、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 芳基)的烯烃的均聚和共聚反应。

[0086] 根据本发明,所述烯烃的聚合反应可以按照现有的方法进行,具体地,在惰性气体的保护下,在液相单体或含聚合单体的惰性溶剂中,或在气相中,或通过气液相中的组合聚合工艺进行聚合反应。所述聚合反应的温度一般可以为 $0\text{-}150^\circ\text{C}$ 、优选为 $60\text{-}90^\circ\text{C}$ 。所述聚合反应的压力可以为常压或更高;例如可以为 $0.01\text{-}10\text{MPa}$,优选为 $0.01\text{-}6\text{MPa}$,更优选为 $0.1\text{-}4\text{MPa}$ 。本发明的压力均指表压。在聚合过程中,氢气可用作聚合物分子量调节剂加入到反应体系中以调节聚合物的分子量和熔融指数。此外,在烯烃的聚合反应过程中,所述惰性气体、溶剂的种类和用量为本领域技术人员公知,在此将不再赘述。

[0087] 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

[0088] 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。

[0089] 在以下实施例和对比例中:

[0090] (1) 聚合物熔融指数:根据ASTM D1238-99的方法测定。

[0091] (2) 聚合物等规指数:采用庚烷抽提法测定(庚烷沸腾抽提6小时),即取2g干燥的聚合物样品,置于抽提器中用沸腾庚烷抽提6小时,之后,将剩余物干燥至恒重,所得聚合物重量(g)与2的比值即为等规指数。

[0092] 固体组分的制备

[0093] 按照CN104558284A制备例1-2所述的方法制备固体组分,分别记为A1-A2。本发明

固体组分A1-A2中各组成含量和结构分别与CN104558284A中公开的方法制备的A1-A2相同。

[0094] 实施例1

[0095] 本实施例用于说明本发明的所述用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备方法和用于烯烃聚合的催化剂与应用。

[0096] (1) 制备催化剂组分

[0097] 在300mL的玻璃反应瓶中,加入90ml (820mmol) 的四氯化钛,冷却至-20℃,加入8g (45mmol) 上述固体组分A1,升温至110℃。在升温过程中加入2mmol的苯甲酸乙酯和7mmol的2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷,在110℃下维持30min后滤去液体,用四氯化钛洗涤二次,用己烷洗涤五次,真空干燥后得到固体催化剂组分Cat-1。

[0098] (2) 丙烯液相本体聚合

[0099] 丙烯液相本体聚合是在5L的不锈钢高压反应釜中进行。在氮气保护下向反应釜中依次加入1ml三乙基铝的己烷溶液(浓度为0.5mmol/ml)、0.1ml环己基甲基二甲氧基硅烷(CHMMS)的己烷溶液(浓度为0.1mmol/ml)和6mg上述固体催化剂Cat-1。关闭高压釜,加入6.5L氢气(标准体积)和2.3L的液体丙烯。升温至70℃,反应1小时后,降温,卸压,出料,将所得丙烯均聚物干燥后称重并分析,结果如表1所示。

[0100] 实施例2

[0101] 本实施例用于说明本发明的所述用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备方法和用于烯烃聚合的催化剂与应用。

[0102] (1) 制备催化剂组分

[0103] 在300mL的玻璃反应瓶中,加入90ml (820mmol),冷却至-20℃,加入8g (45mmol) 上述固体组分A1,升温至110℃。在升温过程中加入2mmol的邻甲氧基苯甲酸乙酯和9mmol的2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷,在110℃下维持30min后滤去液体,用四氯化钛洗涤二次,用己烷洗涤五次,真空干燥后得到固体催化剂组分Cat-2。

[0104] (2) 丙烯液相本体聚合

[0105] 丙烯液相本体聚合是在5L的不锈钢高压反应釜中进行。在氮气保护下向反应釜中依次加入1ml三乙基铝的己烷溶液(浓度为0.5mmol/ml)、0.1ml环己基甲基二甲氧基硅烷(CHMMS)的己烷溶液(浓度为0.1mmol/ml)和6mg上述固体催化剂Cat-2。关闭高压釜,加入6.5L氢气(标准体积)和2.3L的液体丙烯。升温至70℃,反应1小时后,降温,卸压,出料,将所得丙烯均聚物干燥后称重并分析,结果如表1所示。

[0106] 实施例3

[0107] 本实施例用于说明本发明的所述用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备方法和用于烯烃聚合的催化剂与应用。

[0108] (1) 制备催化剂组分

[0109] 在300mL的玻璃反应瓶中,加入184.4ml四氯化钛(1680mmol),冷却至-20℃,加入10g (56mmol) 上述固体组分A2,升温至110℃。在升温过程中加入0.6mmol的邻甲氧基苯甲酸乙酯和8.8mmol的2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷,在110℃下维持30min后滤去液体,用四氯化钛洗涤二次,用己烷洗涤五次,真空干燥后得到固体催化剂组分Cat-3。

[0110] (2) 丙烯液相本体聚合

[0111] 丙烯液相本体聚合是在5L的不锈钢高压反应釜中进行。在氮气保护下向反应釜中

依次加入1ml三乙基铝的己烷溶液(浓度为0.5mmol/ml)、0.1ml环己基甲基二甲氧基硅烷(CHMMS)的己烷溶液(浓度为0.1mmol/ml)和6mg上述固体催化剂Cat-3。关闭高压釜,加入6.5L氢气(标准体积)和2.3L的液体丙烯。升温至70°C,反应1小时后,降温,卸压,出料,将所得丙烯均聚物干燥后称重并分析,结果如表1所示。

[0112] 实施例4

[0113] 本实施例用于说明本发明的所述用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备方法和用于烯烃聚合的催化剂与应用。

[0114] 按照实施例2的方法制备催化剂组分和实施丙烯液相本体聚合,不同的是,在升温过程中加入的邻甲氧基苯甲酸乙酯和2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷的量分别为5.6mmol和8mmol,得到用于烯烃聚合的催化剂组分Cat-4;将所得丙烯均聚物干燥后称重并分析,结果如表1所示。

[0115] 实施例5

[0116] 本实施例用于说明本发明的所述用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备方法和用于烯烃聚合的催化剂与应用。

[0117] 按照实施例2的方法制备催化剂组分和实施丙烯液相本体聚合,不同的是,升温过程中加入1.1mmol的邻乙氧基苯甲酸酯和7.3mmol的9,9-二甲氧基甲基苄,而不加入邻甲氧基苯甲酸酯和2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷,得到用于烯烃聚合的催化剂组分Cat-5;将所得丙烯均聚物干燥后称重并分析,结果如表1所示。

[0118] 实施例6

[0119] 本实施例用于说明本发明的所述用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备方法和用于烯烃聚合的催化剂与应用。

[0120] 按照实施例2的方法制备催化剂组分和实施丙烯液相本体聚合,不同的是,升温过程中加入2.8mmol的邻甲氧基苯甲酸酯和8mmol的9,9-二甲氧基甲基苄,得到用于烯烃聚合的催化剂组分Cat-6;将所得丙烯均聚物干燥后称重并分析,结果如表1所示。

[0121] 对比例1

[0122] 本对比例用于说明参比用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备方法和用于烯烃聚合的催化剂及其应用。

[0123] 按照实施例1的方法制备催化剂组分和实施丙烯液相本体聚合,不同的是,在催化剂组分的制备过程中,所述苯甲酸乙酯用相同重量份的2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷替代,得到用于烯烃聚合的催化剂组分DCat-1;将所得丙烯均聚物干燥后称重并分析,结果如表1所示。

[0124] 对比例2

[0125] 本对比例用于说明参比用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备方法和用于烯烃聚合的催化剂及其应用。

[0126] 按照实施例2的方法制备催化剂组分和实施丙烯液相本体聚合,不同的是,在催化剂组分的制备过程中,用以镁元素计的37mmol的卤化镁载体(按CN1330086A实施例1公开的方法制备)代替固体组分A1加入其中,所述2mmol的邻甲氧基苯甲酸乙酯用相同重量份的2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷替代,得到用于烯烃聚合的催化剂组分DCat-2;将所得丙烯均聚物干燥后称重并分析,结果如表1所示。

[0127] 对比例3

[0128] 本对比例用于说明参比用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备方法和用于烯烃聚合的催化剂及其应用。

[0129] 按照对比例2的方法制备催化剂组分和实施丙烯液相本体聚合,不同的是,在催化剂组分的制备过程中,所述的2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷用相同重量份的邻甲氧基苯甲酸乙酯替代,得到用于烯烃聚合的催化剂组分DCat-3;将所得丙烯均聚物干燥后称重并分析,结果如表1所示。

[0130] 对比例4

[0131] 本对比例用于说明参比用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备方法和用于烯烃聚合的催化剂及其应用。

[0132] 按照实施例1的方法制备催化剂组分和实施丙烯液相本体聚合,不同的是,在催化剂组分的制备过程中,加入的苯甲酸乙酯和2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷的量分别为0.5mmol和9mmol,得到用于烯烃聚合的催化剂组分DCat-4;将所得丙烯均聚物干燥后称重并分析,结果如表1所示。

[0133] 对比例5

[0134] 本对比例用于说明参比用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备方法和用于烯烃聚合的催化剂及其应用。

[0135] 按照实施例2的方法制备催化剂组分和实施丙烯液相本体聚合,不同的是,在催化剂组分的制备过程中,加入的邻甲氧基苯甲酸乙酯和2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷的量分别为7mmol和9mmol,得到用于烯烃聚合的催化剂组分DCat-5;将所得丙烯均聚物干燥后称重并分析,结果如表1所示。

[0136] 对比例6

[0137] 本对比例用于说明参比用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备方法和用于烯烃聚合的催化剂及其应用。

[0138] 按照实施例1的方法实施丙烯液相本体聚合,不同的是,所述催化剂组分Cat-1用相同重量份的购自中国石化奥达催化剂分公司生产的DQ催化剂组分(简称:DCat-6,内给电子体为邻苯二甲酸二异丁酯)替代,将所得丙烯均聚物干燥后称重并分析,结果如表1所示。

[0139] 表1

[0140]

实施例编号	催化剂组分	聚合物等规指数 (wt%)	聚合物熔融指数 (g/10min)
实施例 1	Cat-1	98.0	73
实施例 2	Cat-2	98.1	76
实施例 3	Cat-3	97.2	79
实施例 4	Cat-4	97.3	68
实施例 5	Cat-5	97.6	74
实施例 6	Cat-6	97.5	70
对比例 1	DCat-1	96.9	56
对比例 2	DCat-2	95.3	79
对比例 3	DCat-3	91.0	40
对比例 4	DCat-4	95.9	65
对比例 5	DCat-5	95.5	45
对比例 6	DCat-6	96.1	35

[0141] 从表1实施例与对比例的结果可以看出,当所述内给电子体同时含有一元羧酸酯类化合物和二醚类化合物,且催化剂组分中一元羧酸酯类化合物和二醚类化合物的用量摩尔比在0.065-0.7:1之间时,特别是在0.15-0.35:1之间时,制得的聚丙烯在高等规指数下,还具有高熔融指数,即,能够兼具高的等规指数和熔体流动指数;本发明的不含邻苯二甲酸酯类化合物(塑化剂)的催化剂具有高立构定向性和高氢调敏感性的特点。

[0142] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0143] 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。

[0144] 另外需要说明的是,在上述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。

[0145] 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,其同样应当视为本发明所公开的内容。