



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102964474 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 13

(21) 申请号 201110259258. X *C08F 4/656* (2006. 01)
(22) 申请日 2011. 08. 31 *C08F 4/653* (2006. 01)
(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司 *C08F 4/646* (2006. 01)
地址 210048 江苏省南京市六合区大厂新华路 777 号 *C08F 4/655* (2006. 01)
申请人 中国石化扬子石油化工有限公司 *C08F 4/645* (2006. 01)
C08F 4/649 (2006. 01)
(72) 发明人 李传峰 任鸿平 陈韶辉 阚林
郭峰 左胜武 梅利 柏基业
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 孙秀武 李连涛
(51) Int. Cl.
C08F 10/00 (2006. 01)
C08F 4/02 (2006. 01)
C08F 4/658 (2006. 01)
C08F 4/654 (2006. 01)

权利要求书 7 页 说明书 44 页

(54) 发明名称

负载型非茂金属催化剂、其制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明涉及一种负载型非茂金属催化剂及其制备方法。所述负载型非茂金属催化剂是采用镁化合物与多孔载体及溶剂形成的混合浆液,加入非茂金属配合物接触反应后加入沉淀剂使之完全沉淀,过滤洗涤干燥后,经化学处理剂处理而得到的,其制备方法工艺简单可行,非茂金属配合物的负载量可调等特点。本发明还涉及所述负载型非茂金属催化剂在烯烃均聚/共聚中的应用。所述应用具有与现有技术同比具有催化烯烃聚合助催化剂量少、聚合活性高、共聚效应显著、聚合物堆密度高,由此所制备的超高分子量聚乙烯粘均分子量高且可调等特点。

1. 一种负载型非茂金属催化剂的制备方法,包括以下步骤:
 使镁化合物溶解于溶剂中,获得镁化合物溶液的步骤;
 使任选经过热活化处理的多孔载体与所述镁化合物溶液接触,获得第一混合浆液的步骤;
 使非茂金属配合物与所述第一混合浆液接触,获得第二混合浆液的步骤;
 向所述第二混合浆液中加入沉淀剂,获得修饰复合载体的步骤,知
 使选自 IVB 族金属化合物的化学处理剂与所述修饰复合载体反应,获得所述负载型非茂金属催化剂的步骤,

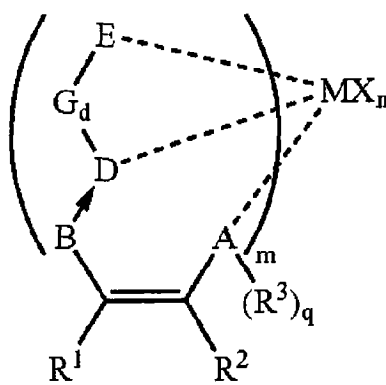
其中所述制备方法任选还包括在使所述化学处理剂与所述修饰复合载体反应之前,用选自铝氧烷、烷基铝或其任意组合的助化学处理剂预处理所述修饰复合载体的步骤。

2. 按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述多孔载体选自烯烃均聚物或共聚物、聚乙烯醇或其共聚物、环糊精、聚酯或共聚酯、聚酰胺或共聚酰胺、氯乙烯均聚物或共聚物、丙烯酸酯均聚物或共聚物、甲基丙烯酸酯均聚物或共聚物、苯乙烯均聚物或共聚物、这些均聚物或共聚物的部分交联形式、元素周期表 IIA、IIIA、IVA 或 IVB 族金属的难熔氧化物或难熔复合氧化物、粘土、分子筛、云母、蒙脱土、膨润土和硅藻土中的一种或多种,优选选自部分交联的苯乙烯聚合物、二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化硅铝、氧化镁铝、二氧化钛、分子筛和蒙脱土中的一种或多种,更优选选自二氧化硅。

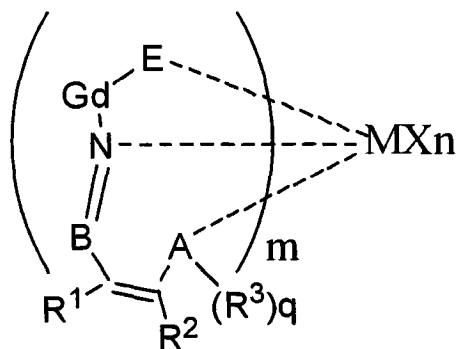
3. 按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述镁化合物选自卤化镁、烷氧基卤化镁、烷氧基镁、烷基镁、烷基卤化镁和烷基烷氧基镁中的一种或多种,优选选自卤化镁中的一种或多种,更优选氯化镁。

4. 按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述溶剂选自 C_{6-12} 芳香烃、卤代 C_{6-12} 芳香烃、酯和醚中的一种或多种,优选选自 C_{6-12} 芳香烃和四氢呋喃中的一种或多种,最优选四氢呋喃。

5. 按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述非茂金属配合物选自具有如下化学结构式的化合物中的一种或多种:

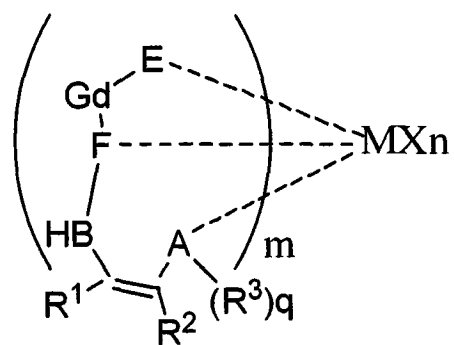


优选选自具有如下化学结构式的化合物 (A) 和化合物 (B) 中的一种或多种:



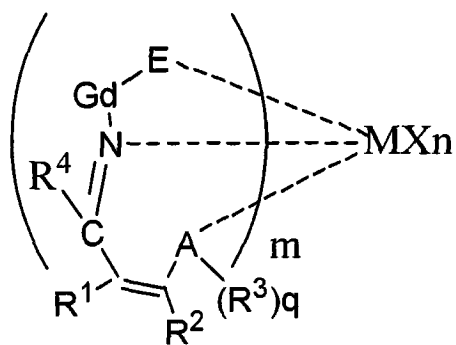
(A)

和

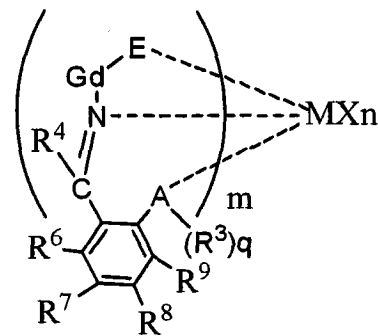


(B)

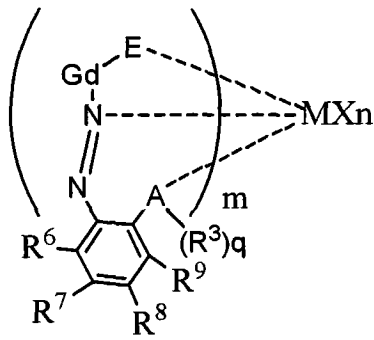
更优选选自具有如下化学结构式的化合物 (A-1) 至化合物 (A-4) 和化合物 (B-1) 至化合物 (B-4) 中的一种或多种：



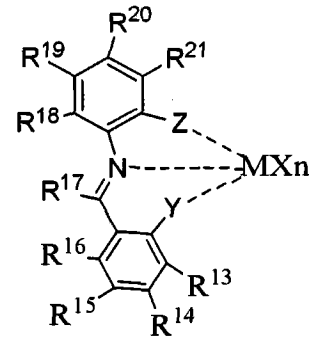
(A-1)



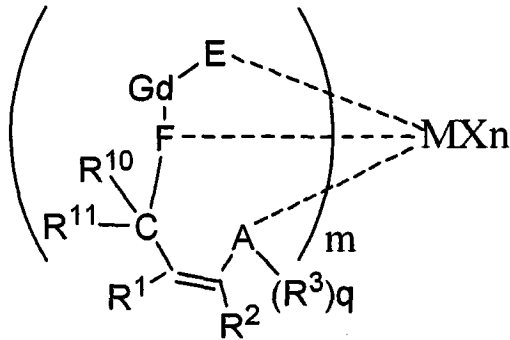
(A-2)



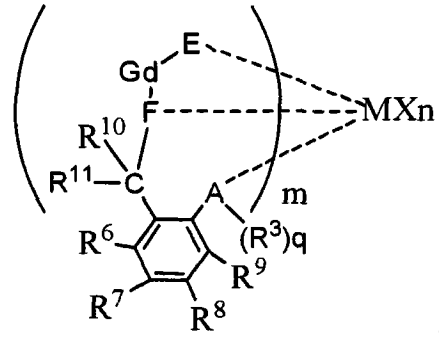
(A-3)



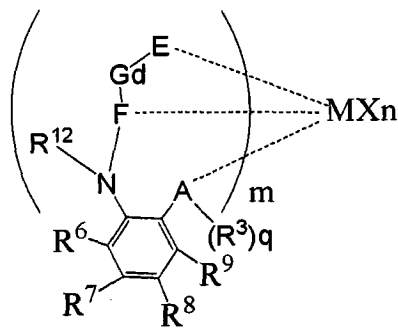
(A-4)



(B-1)

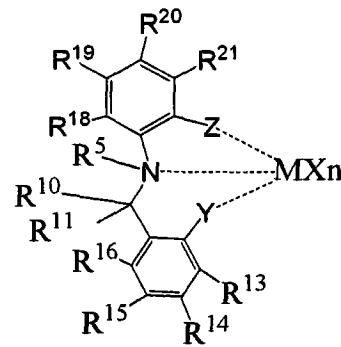


(B-2)



(B-3)

和



(B-4)

在以上所有的化学结构式中,

q 为 0 或 1;

d 为 0 或 1;

m 为 1、2 或 3;

M 选自元素周期表第 III 族到第 XI 族金属原子, 优选第 IVB 族金属原子, 更优选 Ti (IV) 和 Zr (IV);

n 为 1、2、3 或 4, 取决于所述中心金属原子 M 的价态;

X 选自卤素、氢原子、C₁-C₃₀ 烃基、取代的 C₁-C₃₀ 烃基、含氧基团、含氮基团、含硫基团、含硼基团、含铝基团、含磷基团、含硅基团、含锆基团或含锡基团, 多个 X 可以相同, 也可以不同, 还可以彼此成键或成环;

A 选自氧原子、硫原子、硒原子、 NR^{22} 、 $-\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $-\text{N}(\text{O})\text{R}^{25}\text{R}^{26}$ 、 PR^{27} 、 $-\text{PR}^{28}\text{R}^{29}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{30}\text{OR}^{31}$ 、砷基、亚砷基或 $-\text{Se}(\text{O})\text{R}^{39}$, 其中 N、O、S、Se 和 P 各自为配位用原子;

B 选自氮原子、含氮基团、含磷基团或 C_1-C_{30} 烃基；

D 选自氮原子、氧原子、硫原子、硒原子、磷原子、含氮基团、含磷基团、 C_1-C_{30} 烃基、砷基、亚砷基、 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NR}^{22} \\ \diagdown \end{array}$ 、 $-N(O)R^{25}R^{26}$ 、 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{PR}^{27} \\ \diagdown \end{array}$ 或 $-P(O)R^{32}(OR^{33})$ ，其中 N、O、S、Se 和 P 各自为配位用原子；

E 选自含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团、含磷基团或氰基，其中 N、O、S、Se 和 P 各自为配位用原子；

F 选自氮原子、含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团或含磷基团，其中 N、O、S、Se 和 P 各自为配位用原子；

G 选自 C_1-C_{30} 烃基、取代的 C_1-C_{30} 烃基或惰性功能性基团；

Y 选自氧原子、含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团或含磷基团，其中 N、O、S、Se 和 P 各自为配位用原子；

Z 选自含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团、含磷基团或氰基，其中 N、O、S、Se 和 P 各自为配位用原子；

→ 代表单键或双键；

- 代表共价键或离子键；

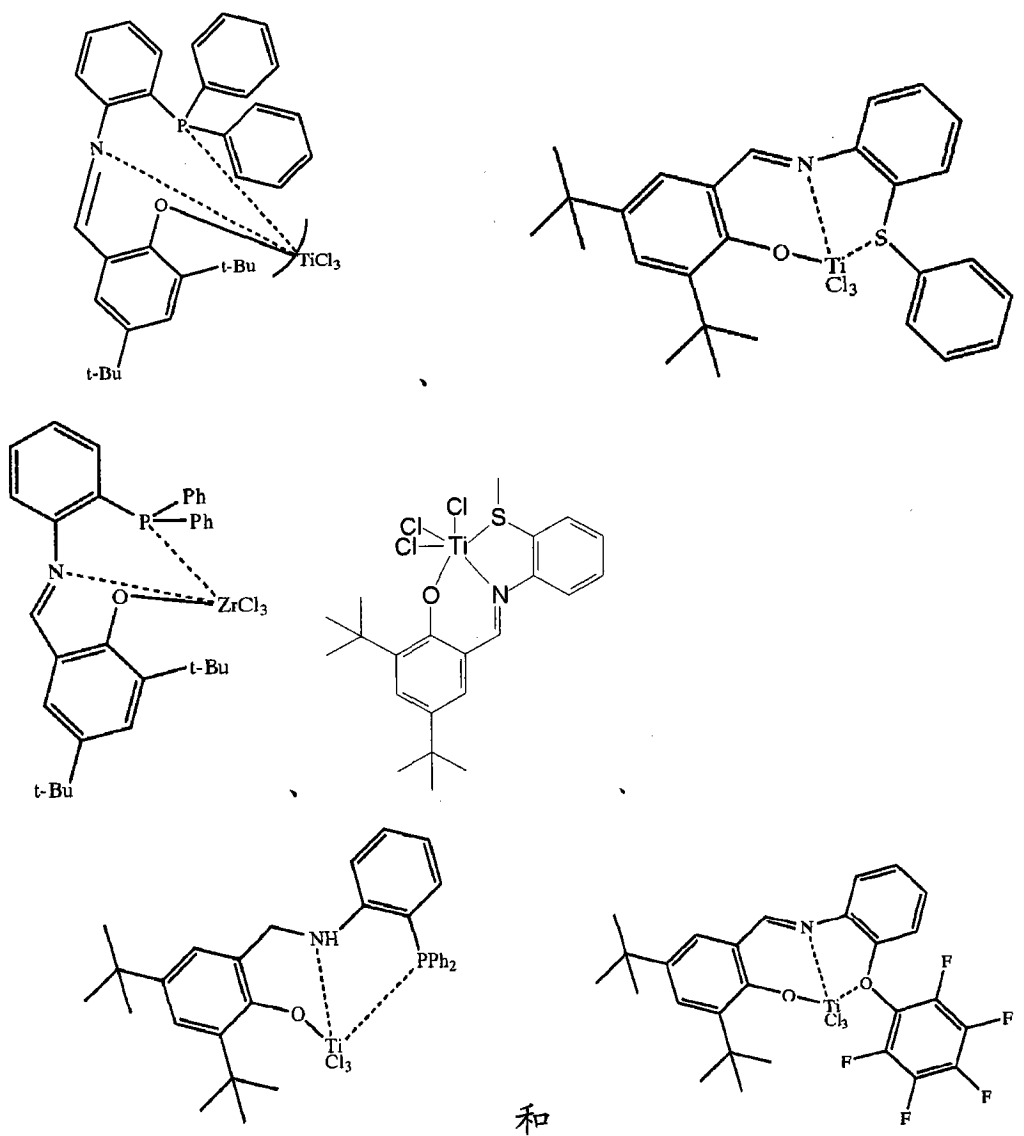
--- 代表配位键、共价键或离子键；

R^1 至 R^4 、 R^6 至 R^{36} 、 R^{38} 和 R^{39} 各自独立地选自氢、 C_1-C_{30} 烃基、取代的 C_1-C_{30} 烃基或惰性功能性基团，上述基团彼此间可以相同也可以不同，其中相邻基团可以彼此结合在一起成键或成环，优选形成芳香族环，并且

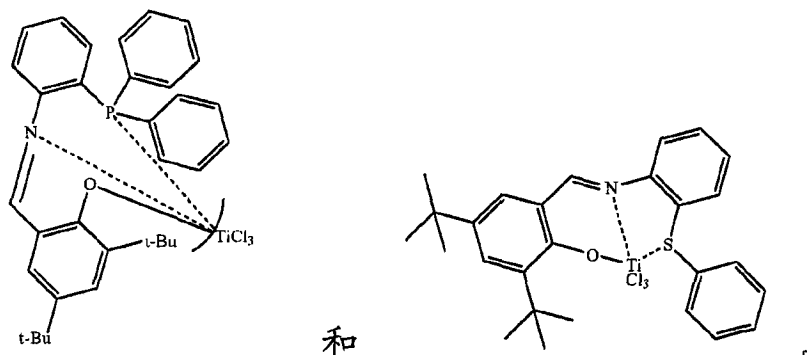
R^5 选自氮上孤对电子、氢、 C_1-C_{30} 烃基、取代的 C_1-C_{30} 烃基、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含硒基团或含磷基团；当 R^5 为含氧基团、含硫基团、含氮基团、含硒基团或含磷基团时， R^5 中的 N、O、S、P 和 Se 可以作为配位用原子与所述中心 IVB 族金属原子进行配位，

所述惰性功能性基团选自卤素、含氧基团、含氮基团、含硅基团、含锆基团、含硫基团、含锡基团、 C_1-C_{10} 酯基或硝基，

所述非茂金属配合物进一步优选选自具有如下化学结构式的化合物中的一种或多种：



最优选选自具有如下化学结构式的化合物中的一种或多种：



6. 按照权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,

所述卤素选自 F、Cl、Br 或 I；

所述含氮基团选自 NR^{22} 、 $-\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $-\text{T}-\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 或 $-\text{N}(\text{O})\text{R}^{25}\text{R}^{26}$ ；

所述含磷基团选自 PR^{27} 、 $-\text{PR}^{28}\text{R}^{29}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{30}\text{R}^{31}$ 或 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{32}(\text{OR}^{33})$ ；

所述含氧基团选自羟基、 $-\text{OR}^{34}$ 和 $-\text{T}-\text{OR}^{34}$ ；

所述含硫基团选自 $-\text{SR}^{35}$ 、 $-\text{T-SR}^{35}$ 、 $-\text{S(O)}\text{R}^{36}$ 或 $-\text{T-SO}_2\text{R}^{37}$ ；

所述含硒基团选自 $-\text{SeR}^{38}$ 、 $-\text{T-SeR}^{38}$ 、 $-\text{Se(O)}\text{R}^{39}$ 或 $-\text{T-Se(O)}\text{R}^{39}$ ；

所述基团 T 选自 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烃基、取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烃基或所述惰性功能性基团；

所述 R^{37} 选自氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烃基、取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烃基或所述惰性功能性基团；

所述 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烃基选自 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基、 $\text{C}_7\text{-C}_{50}$ 烷芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{50}$ 芳烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 环状烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 炔基、 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 芳基、 $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ 稠环基或 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 杂环基，其中所述杂环基含有 1-3 个选自氮原子、氧原子或硫原子的杂原子；

所述取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烃基选自带有一个或多个所述卤素和 / 或所述 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基作为取代基的所述 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烃基；

所述含硼基团选自 BF_4^- 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ 或 $(\text{R}^{40}\text{BAr}_3)^-$ ；

所述含铝基团选自烷基铝、 AlPh_4^- 、 AlF_4^- 、 AlCl_4^- 、 AlBr_4^- 、 AlI_4^- 或 $\text{R}^{41}\text{AlAr}_3^-$ ；

所述含硅基团选自 $-\text{SiR}^{42}\text{R}^{43}\text{R}^{44}$ 或 $-\text{T-SiR}^{45}$ ；

所述含锗基团选自 $-\text{GeR}^{46}\text{R}^{47}\text{R}^{48}$ 或 $-\text{T-GeR}^{49}$ ；

所述含锡基团选自 $-\text{SnR}^{50}\text{R}^{51}\text{R}^{52}$ 、 $-\text{T-SnR}^{53}$ 或 $-\text{T-Sn(O)}\text{R}^{54}$ ，

所述 Ar 代表 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 芳基，并且

R^{40} 至 R^{54} 各自独立地选自氢、所述 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烃基、所述取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烃基或所述惰性功能性基团，其中这些基团彼此间可以相同也可以不同，其中相邻基团可以彼此结合在一起成键或成环，并且

所述基团 T 同权利要求 5 定义。

7. 按照权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述 IVB 族金属化合物选自 IVB 族金属卤化物、IVB 族金属烷基化合物、IVB 族金属烷氧基化合物、IVB 族金属烷基卤化物和 IVB 族金属烷氧基卤化物中的一种或多种，优选选自 IVB 族金属卤化物中的一种或多种，更优选选自 TiCl_4 、 TiBr_4 、 ZrCl_4 、 ZrBr_4 、 HfCl_4 和 HfBr_4 中的一种或多种，最优选选自 TiCl_4 和 ZrCl_4 中的一种或多种。

8. 按照权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述沉淀剂选自 C_{5-12} 烷烃、 C_{5-12} 环烷烃、卤代 C_{1-10} 烷烃和卤代 C_{5-12} 环烷烃中的一种或多种，优选选自戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、环己烷、环戊烷、环庚烷、环癸烷、环壬烷、二氯甲烷、二氯乙烷、二氯庚烷、三氯甲烷、三氯乙烷、三氯丁烷、二溴甲烷、二溴乙烷、二溴庚烷、三溴甲烷、三溴乙烷、三溴丁烷、氯代环戊烷、氯代环己烷、氯代环庚烷、氯代环辛烷、氯代环壬烷、氯代环癸烷、溴代环戊烷、溴代环己烷、溴代环庚烷、溴代环辛烷、溴代环壬烷和溴代环癸烷中的一种或多种，进一步优选选自己烷、庚烷、癸烷和环己烷中的一种或多种，最优选己烷。

9. 按照权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，以 Mg 元素计的所述镁化合物与所述非茂金属配合物的摩尔比为 1 : 0.01-1，优选 1 : 0.04-0.4，更优选 1 : 0.08-0.2，所述镁化合物与所述溶剂的比例为 1mol : 75 ~ 400ml，优选 1mol : 150 ~ 300ml，更优选 1mol : 200 ~ 250ml，以镁化合物固体计的所述镁化合物与所述多孔载体的质量比为 1 : 0.1-20，优选 1 : 0.5-10，更优选 1 : 1-5，以 Mg 元素计的所述镁化合物与以 IVB 族金属元素计的所述化学处理剂的摩尔比为 1 : 0.01-1，优选 1 : 0.01-0.50，更优选 1 : 0.10-0.30，以 Mg 元素计的所述镁化合物与以 Al 元素计的所述助化学处理剂的摩尔比为 1 : 0-1.0，优选 1 : 0-0.5，更优选 1 : 0.1-0.5，并且所述沉淀剂与所述溶剂的体积比

为 1 : 0.2 ~ 5, 优选 1 : 0.5 ~ 2, 更优选 1 : 0.8 ~ 1.5。

10. 一种负载型非茂金属催化剂, 它是由按照权利要求 1-9 任一项所述的制备方法制造的。

11. 一种烯烃均聚 / 共聚方法, 其特征在于, 以按照权利要求 10 所述的负载型非茂金属催化剂为主催化剂, 以选自铝氧烷、烷基铝、卤代烷基铝、硼氟烷、烷基硼和烷基硼铵盐中的一种或多种为助催化剂, 使烯烃均聚或共聚。

负载型非茂金属催化剂、其制备方法及其应用

[0001] 本申请基于《(国家十一五支撑计划课题》在研项目。该项目得到了国家科技部的高度重视和大力支持,其目标是形成具有自主知识产权的新一代聚烯烃催化剂技术,并改善国内相关产品同质化现象,提高我国聚烯烃品种档次,促进其向多样化、系列化、专用化、高性能化的方向发展。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种非茂金属催化剂。具体而言,本发明涉及一种负载型非茂金属催化剂、其制备方法及其在烯烃均聚/共聚中的应用。

背景技术

[0003] 二十世纪九十年代中后期出现的非茂金属催化剂,又称茂后催化剂,主催化剂的中心原子包括了几乎所有的过渡金属元素,在某些性能方面已经达到,甚至超过茂金属催化剂,成为继 Ziegler、Ziegler-Natta 和茂金属催化剂之后的第四代烯烃聚合催化剂。根据主催化剂的中心原子的不同,进一步又可区分为非茂前过渡金属(IIIB族、IVB族、VB族、VIB族、VIIB族)催化剂和非茂后过渡金属(VIII族)催化剂。由该类催化剂所制造的聚烯烃产品的性能优良,而且制造成本低。非茂金属催化剂配位原子为氧、氮、硫和磷,不含有环戊二烯基团或其衍生基团,如茚基和芴基等,其特征是中心离子具有较强的亲电性,且具有顺式烷基或卤素金属中心结构,容易进行烯烃插入和 σ -键转移,中心金属容易烷基化,有利于阳离子活性中心的生成;形成的配合物具有限定的几何构型,立体选择性、电负性及手性可调节性,另外,所形成的金属-碳键容易极化,更有利于烯烃的聚合和共聚合。因此,即使在较高的聚合反应温度下也能获得较高分子量的烯烃聚合物。

[0004] 但均相催化剂在烯烃聚合反应中已被证实其具有活性持续时间短、容易粘釜、高的甲基铝氧烷用量,以及得到聚合物分子量太低或太高等不足之处,仅能用于溶液聚合工艺或高压聚合工艺,严重限制了其工业应用范围。

[0005] 专利 ZL 01126323.7、ZL 02151294.9、ZL 02110844.7 和 WO 03/010207 公开了一种烯烃均聚/共聚催化剂或催化体系,具有广泛的烯烃均聚/共聚性能,但在该专利所公开的催化剂或催化体系在烯烃聚合时需要较高的助催化剂用量,才能获得合适的烯烃聚合活性,而且聚合过程中存在着活性持续时间短,聚合物粘釜等现象。

[0006] 通常的做法是将非茂金属催化剂通过一定的负载化技术,制成负载型催化剂,从而改善烯烃的聚合性能和所得聚合物的颗粒形态。其表现为在一定程度上适当降低了催化剂的初始活性,延长催化剂的聚合活性寿命,减少甚至避免了聚合过程中的结块或暴聚现象,改善聚合物的形态,提高聚合物的表观密度,可以使其满足更多的聚合工艺过程,如气相聚合或淤浆聚合等。

[0007] 已有的烯烃聚合催化剂专利大多基于茂金属催化剂,如 US 4808561、US 5240894、CN 1344749A、CN 1126480A、ZL94101358.8、CN 1307594A、CN 1103069A、CN1363537A、US6444604、EP0685494、US4871705 和 EP0206794 等,但是这些专利也都涉及将含有过渡金

属的茂金属催化剂负载于处理后的载体之上。

[0008] 针对专利 ZL 01126323.7、ZL02151294.9ZL 02110844.7 和 W003/010207 所公开的非茂金属催化剂,专利 CN 1539855A、CN 1539856A、CN 1789291A、CN 1789292A、CN 1789290A、WO/2006/063501、专利 ZL200510119401.x 等提供了多种方式进行负载以得到负载型非茂金属催化剂,但这些专利均涉及将含有过渡金属的非茂金属有机化合物负载于处理后的载体之上。

[0009] 中国专利 CN200910180602.9 公开了一种负载型非茂金属催化剂的制备方法,其是使镁化合物和非茂金属配合物溶解于溶剂中,干燥后得到负载型非茂金属催化剂。专利 200910180605.2 公开了一种负载型非茂金属催化剂的制备方法,其是使镁化合物和非茂金属配合物溶解于溶剂中,加入沉淀剂沉淀,过滤洗涤干燥后得到负载型非茂金属催化剂。这两种方法采用的是镁化合物载体,催化剂的颗粒形态难以控制,限制了由此聚合得到的聚合物颗粒形态。

[0010] 中国专利 CN200910180603.3、CN200910180604.8、CN200910210989.8、CN200910210986.4、CN200910210985.X、CN200910210990.0 公开的负载型非茂金属催化剂制备方法与上述专利类似,均使用的是镁化合物作为载体,依然存在催化剂的颗粒形态难以控制,限制了由此聚合得到的聚合物颗粒形态。

[0011] 以无水氯化镁为载体的催化剂在烯烃聚合过程中显示出较高的催化活性,但此类催化剂非常脆,在聚合反应器中容易破碎,从而导致聚合物形态不好。二氧化硅负载的催化剂具有很好的流动性,可用于气相流化床聚合,但二氧化硅负载茂金属和非茂金属催化剂则表现出较低的催化活性。因此如果将氯化镁和二氧化硅进行很好的有机结合,就可能制备出具有高催化活性,粒度大小可控及良好耐磨损强度的催化剂。

[0012] 比如 CN1539856A 公开了一种复合载体负载的非茂金属催化剂的负载化方法,其是按照如下步骤:(1) 将作为载体的多孔载体在 100-1000℃、惰性气氛或减压条件下,干燥或焙烧 1~24h 进行热活化;(2) 将镁化合物溶解于四氢呋喃-醇混合体系中形成溶液,再将热活化过的多孔固体加入到此溶液中,在 0~60℃ 搅拌条件下充分反应形成透明体系;经过过滤洗涤、干燥和抽干后制得复合载体;或者将此透明溶液加入非极性有机溶液使之沉淀充分析出,然后过滤洗涤、干燥抽干制得复合载体;(3) 将非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于溶剂中,然后与复合载体或修饰复合载体接触 12~72 小时后过滤洗涤、干燥抽干成负载型非茂金属催化剂。这种方法需要先制备复合载体,再与催化剂溶液接触。

[0013] CN1789290A 公开了一种负载型非茂金属催化剂的高活性负载方法,其包括如下步骤:将载体与化学活化剂作用,得到修饰载体;将镁化合物溶解于四氢呋喃-醇混合体系中形成溶液,再将修饰载体加入到此溶液中进行反应,经过过滤洗涤、干燥和抽干制得复合载体;将非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于溶剂中,然后与复合载体反应后洗涤过滤、干燥抽干,制得负载型非茂金属催化剂。这种方法是先制备出修饰载体,再与镁化合物反应得到复合载体,再与催化剂溶液接触。

[0014] 专利 CN101423574A 公开了一种负载化非茂单中心催化剂组分及其制备方法,该方法包括:(1) 氯化镁/硅胶载体的制备;(2) 烷基铝氧烷/氯化镁/硅胶载体的制备和(3) 负载化非茂单活性中心催化剂组分的制备。这种方法也是先制备出复合载体,再与烷基铝氧烷反应,最后与催化剂溶液接触。

[0015] EP260130 提出将负载型茂金属或非茂过渡金属化合物负载于甲基铝氧烷处理的二氧化硅载体之上,这里的非茂过渡金属仅仅是指 $ZrCl_4$ 、 $TiCl_4$ 或者 $VOCl_3$,该专利认为最优的是载体表面经有机镁或镁化合物与烷基铝的混合物,但是这个过程比较复杂,需要经过许多制备步骤。

[0016] 专利 CN200610026765.8 公开了一类单活性中心齐格勒-纳塔烯烃聚合催化剂。该催化剂以含有配位基团的水杨醛亚胺或取代的水杨醛亚胺衍生物作为给电子体,是通过向镁化合物(如氯化镁)/四氢呋喃溶液中加入经过预处理的载体(如硅胶)、金属化合物(如四氯化钛)及该给电子体进行处理后而得到的。

[0017] 专利 CN200610026766.2 与之相类似,公开了一类含杂原子的有机化合物及其在齐格勒-纳塔催化剂中的应用。

[0018] 专利 CN200910180100.6 和 CN200910180607.1 公开了在没有醇存在下,将非茂金属配合物溶解于镁化合物溶液中,接着加入多孔载体,直接干燥或过滤洗涤干燥后经 IVB 族化学处理剂处理,从而得到负载型非茂金属催化剂的制备方法及其聚合用途,虽然非茂金属配合物均匀的存在于载体之中,但由于孔道效应,含有非茂金属配合物的镁化合物溶液中非茂金属配合物和镁化合物在多孔载体孔道内的分布大于孔道之外,因此在后续与 IVB 族化学处理剂接触时,非茂金属配合物和镁化合物接触机会均等,由于镁化合物的存在,限制了 IVB 族化学处理剂与非茂金属配合物的充分接触,从而降低了催化烯烃聚合的协同作用机会,因而在实施例中催化乙烯聚合活性较低,而与之类似的是专利 CN200910180601.4 和 CN200910180606.7 公开的负载型非茂金属催化剂制备方法及其聚合用途,其主要差别在于不经过 IVB 族化学处理剂处理,催化剂聚合活性也较低。

[0019] 专利 CN200710162666.7 公开了负载型催化剂、负载型非茂金属催化剂及其制备方法,其是在有醇存在下,将镁化合物溶解于四氢呋喃溶剂中,加入多孔载体,直接干燥后与四氯化钛反应,最后再负载非茂金属配合物,催化剂活性较高,并且由此聚合得到的聚合物具有高的堆密度,但制备过程较为复杂,化学处理剂与载体反应会破坏已成型的载体结构,继而在聚合过程中产生聚合物细粉。

[0020] 虽然如此,现有技术中存在的负载型非茂金属催化剂普遍存在的问题是,负载化过程复杂,一般需要进行载体的多步处理之后再负载非茂金属配合物,烯烃聚合活性低且难以调节,并且为了提高其聚合活性,在进行烯烃聚合时必须辅助较高的助催化剂用量。

[0021] 因此,仍旧需要一种负载型非茂金属催化剂,其制备方法简单,适合工业化生产,并且可以克服以制备现有技术负载型非茂金属催化剂过程中存在的那些问题。

发明内容

[0022] 本发明人在现有技术的基础上经过刻苦的研究,并经过大量试验发现,通过使用一种特定的制备方法来制造所述负载型非茂金属催化剂,就可以解决前述问题,并由此完成了本发明。

[0023] 在本发明的负载型非茂金属催化剂的制备方法中,不添加质子授体(比如本领域常规使用的那些)。另外,在本发明的负载型非茂金属催化剂的制备方法中,不添加给电子体(比如本领域中为此而常规使用的单酯类、双酯类、二醚类、二酮类和二醇酯类等化合物)。再者,在本发明的负载型非茂金属催化剂的制备方法中,也无须苛刻的反应要求和反

应条件。因此,该负载型催化剂的制备方法简单,并且非常适合于工业化生产。

[0024] 具体而言,本发明涉及以下方面的内容:

[0025] 1. 一种负载型非茂金属催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0026] 使镁化合物溶解于溶剂中,获得镁化合物溶液的步骤;

[0027] 使任选经过热活化处理的多孔载体与所述镁化合物溶液接触,获得第一混合浆液的步骤;

[0028] 使非茂金属配合物与所述第一混合浆液接触,获得第二混合浆液的步骤;

[0029] 向所述第二混合浆液中加入沉淀剂,获得修饰复合载体的步骤,和

[0030] 使选自 IVB 族金属化合物的化学处理剂与所述修饰复合载体反应,获得所述负载型非茂金属催化剂的步骤。

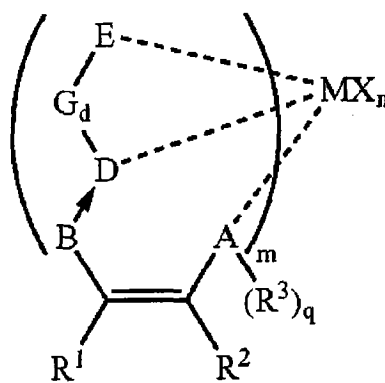
[0031] 2. 按照前述任一方面所述的制备方法,其特征在于,所述多孔载体选自烯烃均聚物或共聚物、聚乙烯醇或其共聚物、环糊精、聚酯或共聚酯、聚酰胺或共聚酰胺、氯乙烯均聚物或共聚物、丙烯酸酯均聚物或共聚物、甲基丙烯酸酯均聚物或共聚物、苯乙烯均聚物或共聚物、这些均聚物或共聚物的部分交联形式、元素周期表 IIA、IIIA、IVA 或 IVB 族金属的难熔氧化物或难熔复合氧化物、粘土、分子筛、云母、蒙脱土、膨润土和硅藻土中的一种或多种,优选选自部分交联的苯乙烯聚合物、二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化硅铝、氧化镁铝、二氧化钛、分子筛和蒙脱土中的一种或多种,更优选选自二氧化硅。

[0032] 3. 按照前述任一方面所述的制备方法,其特征在于,所述镁化合物选自卤化镁、烷氧基卤化镁、烷氧基镁、烷基镁、烷基卤化镁和烷基烷氧基镁中的一种或多种,优选选自卤化镁中的一种或多种,更优选氯化镁。

[0033] 4. 按照前述任一方面所述的制备方法,其特征在于,所述溶剂选自 C₆₋₁₂ 芳香烃、卤代 C₆₋₁₂ 芳香烃、酯和醚中的一种或多种,优选选自 C₆₋₁₂ 芳香烃和四氢呋喃中的一种或多种,最优选四氢呋喃。

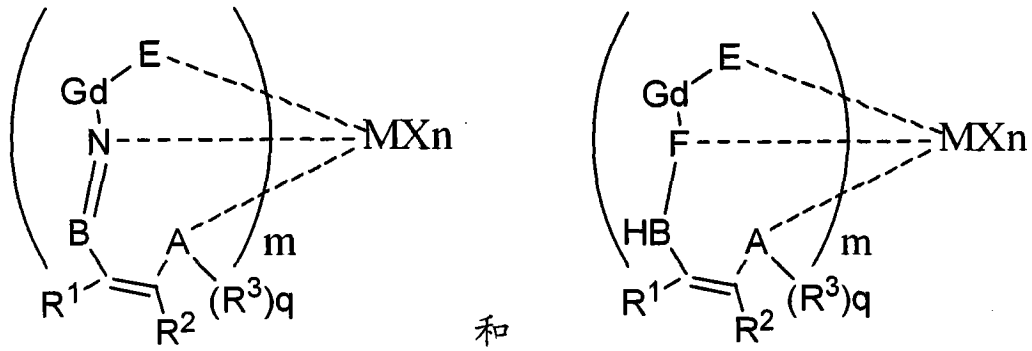
[0034] 5. 按照前述任一方面所述的制备方法,其特征在于,所述非茂金属配合物选自具有如下化学结构式的化合物中的一种或多种:

[0035]



[0036] 优选选自具有如下化学结构式的化合物 (A) 和化合物 (B) 中的一种或多种:

[0037]



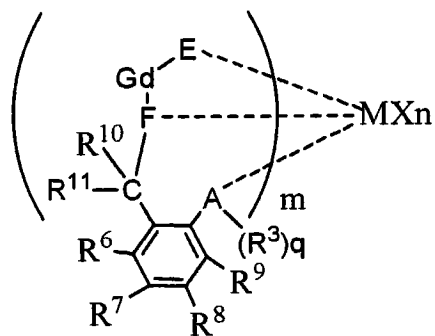
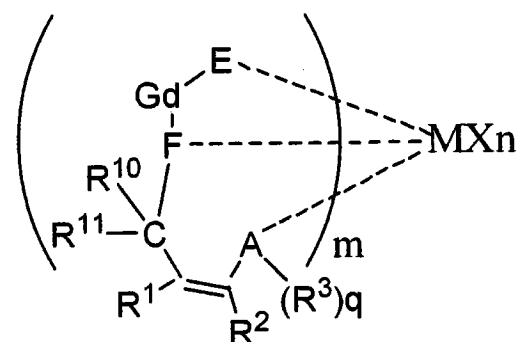
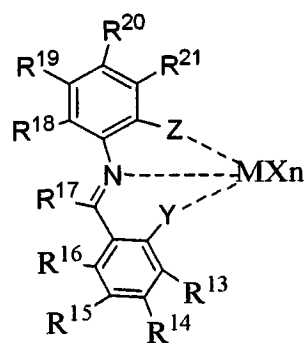
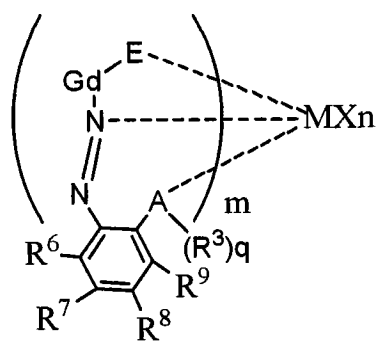
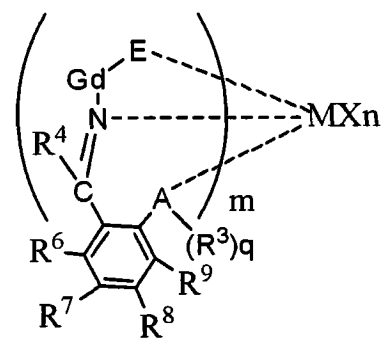
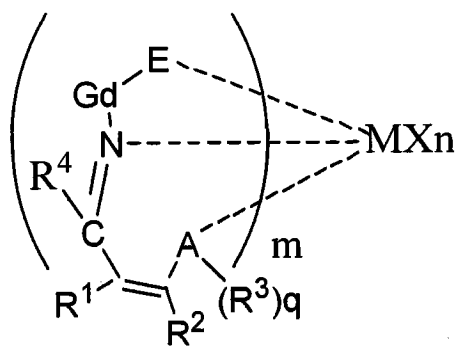
[0038]

(A)

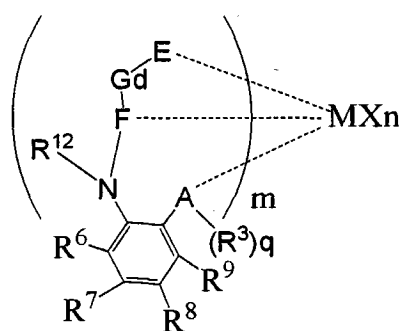
(B)

[0039] 更优选选自具有如下化学结构式的化合物 (A-1) 至化合物 (A-4) 和化合物 (B-1) 至化合物 (B-4) 中的一种或多种：

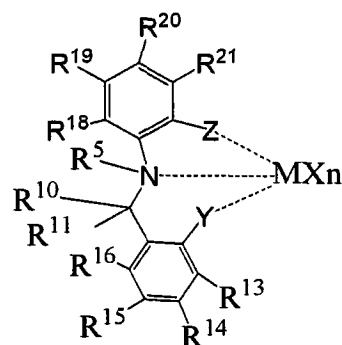
[0040]



[0041]



(B-3)



(B-4)

[0042] 在以上所有的化学结构式中,

[0043] q 为 0 或 1;

[0044] d 为 0 或 1;

[0045] m 为 1、2 或 3;

[0046] M 选自元素周期表第 III 族到第 XI 族金属原子, 优选第 IVB 族金属原子, 更优选 Ti (IV) 和 Zr (IV);

[0047] n 为 1、2、3 或 4, 取决于所述中心金属原子 M 的价态;

[0048] X 选自卤素、氢原子、 C_1-C_{30} 烃基、取代的 C_1-C_{30} 烃基、含氧基团、含氮基团、含硫基团、含硼基团、含铝基团、含磷基团、含硅基团、含锆基团或含锡基团, 多个 X 可以相同, 也可以不同, 还可以彼此成键或成环;

[0049] A 选自氧原子、硫原子、硒原子、 NR^{22} 、 $-\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $-\text{N}(\text{O})\text{R}^{25}\text{R}^{26}$ 、 PR^{27} 、 $-\text{PR}^{28}\text{R}^{29}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{30}\text{OR}^{31}$ 、砷基、亚砷基或 $-\text{Se}(\text{O})\text{R}^{39}$, 其中 N、O、S、Se 和 P 各自为配位用原子;

[0050] B 选自氮原子、含氮基团、含磷基团或 C_1-C_{30} 烃基;

[0051] D 选自氮原子、氧原子、硫原子、硒原子、磷原子、含氮基团、含磷基团、 C_1-C_{30} 烃基、砷基、亚砷基、 NR^{22} 、 $-\text{N}(\text{O})\text{R}^{25}\text{R}^{26}$ 、 PR^{27} 或 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{32}(\text{OR}^{33})$, 其中 N、O、S、Se 和 P 各自为配位用原子;

[0052] E 选自含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团、含磷基团或氰基, 其中 N、O、S、Se 和 P 各自为配位用原子;

[0053] F 选自氮原子、含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团或含磷基团, 其中 N、O、S、Se 和 P 各自为配位用原子;

[0054] G 选自 C_1-C_{30} 烃基、取代的 C_1-C_{30} 烃基或惰性功能性基团;

[0055] Y 选自氧原子、含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团或含磷基团, 其中 N、O、S、Se 和 P 各自为配位用原子;

[0056] Z 选自含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团、含磷基团或氰基, 其中 N、O、S、Se 和 P 各自为配位用原子;

[0057] \rightarrow 代表单键或双键;

[0058] $-$ 代表共价键或离子键;

[0059] $---$ 代表配位键、共价键或离子键;

[0060] R^1 至 R^4 、 R^6 至 R^{36} 、 R^{38} 和 R^{39} 各自独立地选自氢、 C_1-C_{30} 烃基、取代的 C_1-C_{30} 烃基或惰

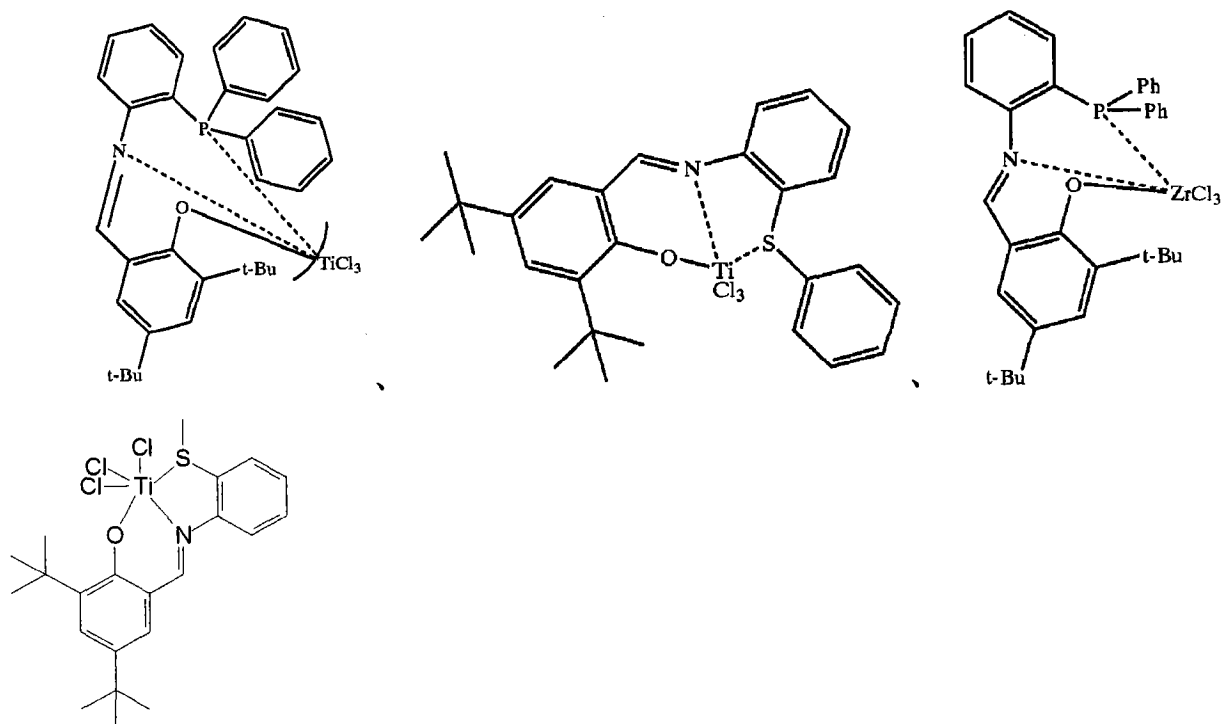
性功能基团,上述基团彼此间可以相同也可以不同,其中相邻基团可以彼此结合在一起成键或成环,优选形成芳香族环,并且

[0061] R^5 选自氮上孤对电子、氢、 C_1-C_{30} 烷基、取代的 C_1-C_{30} 烷基、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含硒基团或含磷基团;当 R^5 为含氧基团、含硫基团、含氮基团、含硒基团或含磷基团时, R^5 中的 N、O、S、P 和 Se 可以作为配位用原子与所述中心 IVB 族金属原子进行配位,

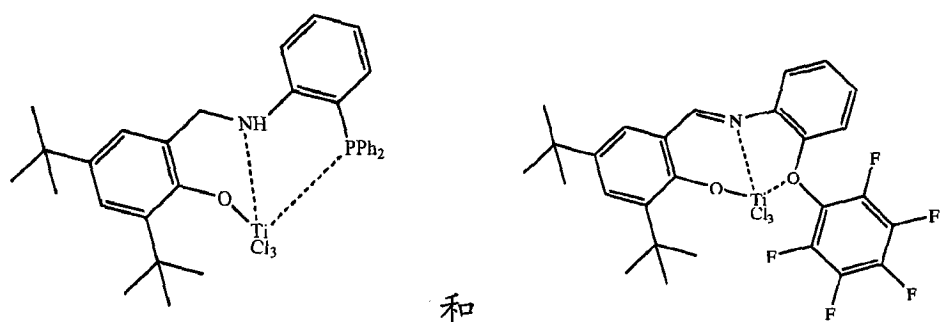
[0062] 所述惰性功能性基团选自卤素、含氧基团、含氮基团、含硅基团、含锆基团、含硫基团、含锡基团、 C_1-C_{10} 酯基或硝基,

[0063] 所述非茂金属配合物进一步优选选自具有如下化学结构式的化合物中的一种或多种:

[0064]

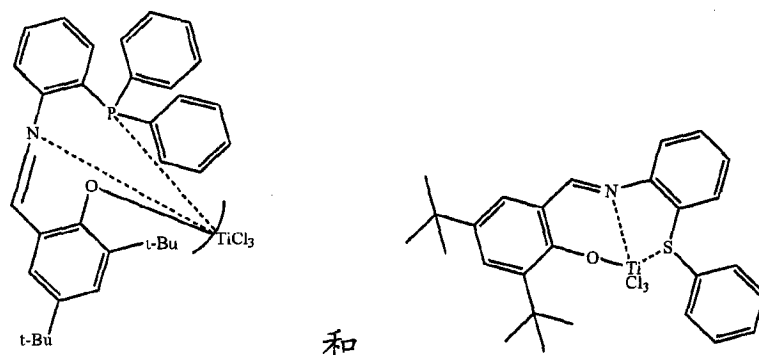


[0065]



[0066] 最优选选自具有如下化学结构式的化合物中的一种或多种:

[0067]



和

[0068] 6. 按照前述任一方面所述的制备方法,其特征在于,

[0069] 所述卤素选自 F、Cl、Br 或 I;

[0070] 所述含氮基团选自 NR^{22} 、 $\text{-NR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $\text{-T-NR}^{23}\text{R}^{24}$ 或 $\text{-N(O)R}^{25}\text{R}^{26}$;

[0071] 所述含磷基团选自 PR^{27} 、 $\text{-PR}^{28}\text{R}^{29}$ 、 $\text{-P(O)R}^{30}\text{R}^{31}$ 或 $\text{-P(O)R}^{32}(\text{OR}^{33})$;

[0072] 所述含氧基团选自羟基、 -OR^{34} 和 -T-OR^{34} ;

[0073] 所述含硫基团选自 -SR^{35} 、 -T-SR^{35} 、 -S(O)R^{36} 或 $\text{-T-SO}_2\text{R}^{37}$;

[0074] 所述含硒基团选自 -SeR^{38} 、 -T-SeR^{38} 、 -Se(O)R^{39} 或 -T-Se(O)R^{39} ;

[0075] 所述基团 T 选自 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基、取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基或所述惰性功能性基团;

[0076] 所述 R^{37} 选自氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基、取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基或所述惰性功能性基团;

[0077] 所述 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基选自 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基、 $\text{C}_7\text{-C}_{50}$ 烷芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{50}$ 芳烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 环状烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 炔基、 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 芳基、 $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ 稠环基或 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 杂环基,其中所述杂环基含有 1-3 个选自氮原子、氧原子或硫原子的杂原子;

[0078] 所述取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基选自带有一个或多个所述卤素和 / 或所述 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基作为取代基的所述 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基;

[0079] 所述含硼基团选自 BF_4^- 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ 或 $(\text{R}^{40}\text{BAr}_3)^-$;

[0080] 所述含铝基团选自烷基铝、 AlPh_4^- 、 AlF_4^- 、 AlCl_4^- 、 AlBr_4^- 、 AlI_4^- 或 $\text{R}^{41}\text{AlAr}_3^-$;

[0081] 所述含硅基团选自 $\text{-SiR}^{42}\text{R}^{43}\text{R}^{44}$ 或 -T-SiR^{45} ;

[0082] 所述含锗基团选自 $\text{-GeR}^{46}\text{R}^{47}\text{R}^{48}$ 或 -T-GeR^{49} ;

[0083] 所述含锡基团选自 $\text{-SnR}^{50}\text{R}^{51}\text{R}^{52}$ 、 -T-SnR^{53} 或 -T-Sn(O)R^{54} ,

[0084] 所述 Ar 代表 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 芳基,并且

[0085] R^{40} 至 R^{54} 各自独立地选自氢、所述 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基、所述取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基或所述惰性功能性基团,其中这些基团彼此间可以相同也可以不同,其中相邻基团可以彼此结合在一起成键或成环,并且

[0086] 所述基团 T 同前述任一方面定义。

[0087] 7. 按照前述任一方面所述的制备方法,其特征在于,所述 IVB 族金属化合物选自 IVB 族金属卤化物、IVB 族金属烷基化合物、IVB 族金属烷氧基化合物、IVB 族金属烷基卤化物和 IVB 族金属烷氧基卤化物中的一种或多种,优选选自 IVB 族金属卤化物中的一种或多种,更优选选自 TiCl_4 、 TiBr_4 、 ZrCl_4 、 ZrBr_4 、 HfCl_4 和 HfBr_4 中的一种或多种,最优选选自 TiCl_4 和 ZrCl_4 中的一种或多种。

[0088] 8. 按照前述任一方面所述的制备方法,其特征在于,所述沉淀剂选自 C_{5-12} 烷烃、

C₅₋₁₂ 环烷烃、卤代 C₁₋₁₀ 烷烃和卤代 C₅₋₁₂ 环烷烃中的一种或多种, 优选选自戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、环己烷、环戊烷、环庚烷、环癸烷、环壬烷、二氯甲烷、二氯己烷、二氯庚烷、三氯甲烷、三氯乙烷、三氯丁烷、二溴甲烷、二溴乙烷、二溴庚烷、三溴甲烷、三溴乙烷、三溴丁烷、氯代环戊烷、氯代环己烷、氯代环庚烷、氯代环辛烷、氯代环壬烷、氯代环癸烷、溴代环戊烷、溴代环己烷、溴代环庚烷、溴代环辛烷、溴代环壬烷和溴代环癸烷中的一种或多种, 进一步优选选自己烷、庚烷、癸烷和环己烷中的一种或多种, 最优选己烷。

[0089] 9. 按照前述任一方面所述的制备方法, 其特征在于, 以 Mg 元素计的所述镁化合物与所述非茂金属配合物的摩尔比为 1 : 0.01-1, 优选 1 : 0.04-0.4, 更优选 1 : 0.08-0.2, 所述镁化合物与所述溶剂的比例为 1mol : 75 ~ 400ml, 优选 1mol : 150 ~ 300ml, 更优选 1mol : 200 ~ 250ml, 以镁化合物固体计的所述镁化合物与所述多孔载体的质量比为 1 : 0.1-20, 优选 1 : 0.5-10, 更优选 1 : 1-5, 以 Mg 元素计的所述镁化合物与以 IVB 族金属元素计的所述化学处理剂的摩尔比为 1 : 0.01-1, 优选 1 : 0.01-0.50, 更优选 1 : 0.10-0.30, 并且所述沉淀剂与所述溶剂的体积比为 1 : 0.2 ~ 5, 优选 1 : 0.5 ~ 2, 更优选 1 : 0.8 ~ 1.5。

[0090] 10. 按照前述任一方面所述的制备方法, 还包括在使所述化学处理剂与所述修饰复合载体反应之前, 用选自铝氧烷、烷基铝或其任意组合的助化学处理剂预处理所述修饰复合载体的步骤。

[0091] 11. 按照前述任一方面所述的制备方法, 其特征在于, 所述铝氧烷选自甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷和正丁基铝氧烷中的一种或多种, 更优选选自甲基铝氧烷和异丁基铝氧烷中的一种或多种, 而所述烷基铝选自三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三异戊基铝、三正戊基铝、三正己基铝、三异己基铝、二乙基甲基铝和二甲基乙基铝中的一种或多种, 优选选自三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝和三异丁基铝中的一种或多种, 最优选选自三乙基铝和三异丁基铝中的一种或多种。

[0092] 12. 按照前述任一方面所述的制备方法, 其特征在于, 以 Mg 元素计的所述镁化合物与以 Al 元素计的所述助化学处理剂的摩尔比为 1 : 0-1.0, 优选 1 : 0-0.5, 更优选 1 : 0.1-0.5。

[0093] 13. 一种负载型非茂金属催化剂, 它是由按照前述任一方面所述的制备方法制造的。

[0094] 14. 一种烯烃均聚 / 共聚方法, 其特征在于, 以按照方面 13 所述的负载型非茂金属催化剂为主催化剂, 以选自铝氧烷、烷基铝、卤代烷基铝、硼氟烷、烷基硼和烷基硼铵盐中的一种或多种为助催化剂, 使烯烃均聚或共聚。

[0095] 15. 一种烯烃均聚 / 共聚方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

[0096] 按照前述任一方面所述的制备方法制造负载型非茂金属催化剂, 和

[0097] 以所述负载型非茂金属催化剂为主催化剂, 以选自铝氧烷、烷基铝、卤代烷基铝、硼氟烷、烷基硼和烷基硼铵盐中的一种或多种为助催化剂, 使烯烃均聚或共聚。

[0098] 技术效果

[0099] 本发明的负载型非茂金属催化剂的制备方法工艺简单可行, 而且非茂金属配合物的负载量可调, 可充分发挥其在催化烯烃聚合得到聚烯烃产物的性能, 并且可以通过调节加入量的不同从而对聚合物性能和超高分子量聚乙烯粘均分子量进行调节。

[0100] 另外,通过采用不同的助化学处理剂和化学处理剂及用量,可以获得聚合活性从低到高而可调的负载型非茂金属催化剂,由此适应不同的烯烃聚合要求,并且可以配合非茂金属配合物的加入量的制备步骤从而对催化剂和聚合物性能进行调节。

[0101] 采用本发明提供的催化剂制备方法,由于负载型非茂金属催化剂是通过沉淀含镁化合物、多孔载体、非茂金属配合物及溶剂的混合浆液、过滤洗涤干燥,最后经化学处理剂处理的方式而得到的,因此催化剂中各组分结合紧密,由此得到的聚合物堆密度较高。

[0102] 本发明发现,相比于非茂金属配合物先于镁化合物共同溶解于溶剂中,加入多孔载体形成淤浆,加入沉淀剂充分沉淀,过滤洗涤干燥后,再与 IVB 族化学处理剂反应后过滤洗涤干燥所制备的负载型非茂金属催化剂,本发明所提供的镁化合物溶解于溶剂中,加入多孔载体后加入沉淀剂充分沉淀,过滤洗涤干燥后,再与 IVB 族化学处理剂反应后过滤洗涤干燥所制备的负载型非茂金属催化剂,由于孔道效应,镁化合物优先进入多孔载体中,非茂金属配合物分布于镁化合物之上,因此能够充分与 IVB 族化学处理剂反应,发挥两者催化烯烃的协同作用,因此催化剂活性和聚合物堆密度较高,并且制备的超高分子量聚乙烯粘均分子量也较高。

[0103] 同时也发现,采用本发明所获得的负载型非茂金属催化剂与助催化剂构成催化体系时,仅需要比较少的助催化剂(比如甲基铝氧烷或三乙基铝)用量,就可以获得高的烯烃聚合活性,共聚时表现出显著的共聚单体效应,即在相对同等的条件下,共聚活性高于均聚活性,而且通过催化烯烃均聚或共聚所得到的聚乙烯等聚合物具有优良的聚合物形态和高的聚合物堆积密度。

具体实施方式

[0104] 下面对本发明的具体实施方式进行详细说明,但是需要指出的是,本发明的保护范围并不受这些具体实施方式的限制,而是由附录的权利要求书来确定。

[0105] 在本发明的上下文中,除非另有明确定义,或者该含义超出了本领域技术人员的理解范围,3个碳原子以上的烃或烃衍生物基团(比如丙基、丙氧基、丁基、丁烷、丁烯、丁烯基、己烷等)在未冠以词头“正”时均具有与冠以词头“正”时相同的含义。比如,丙基一般理解为正丙基,而丁基一般理解为正丁基。

[0106] 本发明涉及一种负载型非茂金属催化剂的制备方法,包括以下步骤:使镁化合物溶解于溶剂中,获得镁化合物溶液的步骤;使任选经过热活化处理的多孔载体与所述镁化合物溶液接触,获得第一混合浆液的步骤;使非茂金属配合物与所述第一混合浆液接触,获得第二混合浆液的步骤;向所述第二混合浆液中加入沉淀剂,获得修饰复合载体的步骤,和使选自 IVB 族金属化合物的化学处理剂与所述修饰复合载体反应,获得所述负载型非茂金属催化剂的步骤。

[0107] 以下对所述镁化合物进行具体的说明。

[0108] 根据本发明,术语“镁化合物”使用本领域通常的概念,指的是作为负载型烯烃聚合催化剂的载体常规使用的有机或无机固体无水含镁化合物。

[0109] 根据本发明,作为所述镁化合物,比如可以举出卤化镁、烷氧基卤化镁、烷氧基镁、烷基镁、烷基卤化镁和烷基烷氧基镁。

[0110] 具体而言,作为所述卤化镁,比如可以举出氯化镁($MgCl_2$)、溴化镁($MgBr_2$)、碘化

镁 (MgI_2) 和氟化镁 (MgF_2) 等,其中优选氯化镁。

[0111] 作为所述烷氧基卤化镁,比如可以举出甲氧基氯化镁 ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$)、乙氧基氯化镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$)、丙氧基氯化镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{Cl}$)、正丁氧基氯化镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}$)、异丁氧基氯化镁 ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}$)、甲氧基溴化镁 ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)\text{Br}$)、乙氧基溴化镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}$)、丙氧基溴化镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{Br}$)、正丁氧基溴化镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Br}$)、异丁氧基溴化镁 ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)\text{Br}$)、甲氧基碘化镁 ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)\text{I}$)、乙氧基碘化镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{I}$)、丙氧基碘化镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{I}$)、正丁氧基碘化镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{I}$) 和异丁氧基碘化镁 ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)\text{I}$) 等,其中优选甲氧基氯化镁、乙氧基氯化镁和异丁氧基氯化镁。

[0112] 作为所述烷氧基镁,比如可以举出甲氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$)、乙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、丙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$)、丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$)、异丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2$) 和 2-乙基己氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$) 等,其中优选乙氧基镁和异丁氧基镁。

[0113] 作为所述烷基镁,比如可以举出甲基镁 ($\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$)、乙基镁 ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)、丙基镁 ($\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$)、正丁基镁 ($\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$) 和异丁基镁 ($\text{Mg}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$) 等,其中优选乙基镁和正丁基镁。

[0114] 作为所述烷基卤化镁,比如可以举出甲基氯化镁 ($\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{Cl}$)、乙基氯化镁 ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$)、丙基氯化镁 ($\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Cl}$)、正丁基氯化镁 ($\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}$)、异丁基氯化镁 ($\text{Mg}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}$)、甲基溴化镁 ($\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{Br}$)、乙基溴化镁 ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Br}$)、丙基溴化镁 ($\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Br}$)、正丁基溴化镁 ($\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Br}$)、异丁基溴化镁 ($\text{Mg}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Br}$)、甲基碘化镁 ($\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{I}$)、乙基碘化镁 ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{I}$)、丙基碘化镁 ($\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{I}$)、正丁基碘化镁 ($\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{I}$) 和异丁基碘化镁 ($\text{Mg}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{I}$) 等,其中优选甲基氯化镁、乙基氯化镁和异丁基氯化镁。

[0115] 作为所述烷基烷氧基镁,比如可以举出甲基甲氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)$)、甲基乙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)$)、甲基丙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{CH}_3)$)、甲基正丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)$)、甲基异丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)$)、乙基甲氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$)、乙基乙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)$)、乙基丙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{C}_2\text{H}_5)$)、乙基正丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_2\text{H}_5)$)、乙基异丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_2\text{H}_5)$)、丙基甲氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)$)、丙基乙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)$)、丙基丙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{C}_3\text{H}_7)$)、丙基正丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_3\text{H}_7)$)、丙基异丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_3\text{H}_7)$)、正丁基甲氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)$)、正丁基乙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)$)、正丁基丙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_9)$)、正丁基正丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_4\text{H}_9)$)、正丁基异丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_4\text{H}_9)$)、异丁基甲氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)(\text{i-C}_4\text{H}_9)$)、异丁基乙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{i-C}_4\text{H}_9)$)、异丁基丙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{i-C}_4\text{H}_9)$)、异丁基正丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{i-C}_4\text{H}_9)$) 和异丁基异丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)(\text{i-C}_4\text{H}_9)$) 等,其中优选丁基乙氧基镁。

[0116] 这些镁化合物可以单独使用一种,也可以多种混合使用,并没有特别的限制。

[0117] 在以多种混合的形式使用时,所述镁化合物混合物中的两种镁化合物之间的摩尔比比如为 0.25 ~ 4 : 1,优选 0.5 ~ 3 : 1,更优选 1 ~ 2 : 1。

[0118] 根据本发明,使镁化合物溶解于溶剂(不包括醇类溶剂)中,获得镁化合物溶液。

[0119] 以下对获得所述镁化合物溶液的步骤进行具体的说明。

[0120] 具体而言,使所述镁化合物(固体)溶解于适当的溶剂(以下有时称为用于溶解所述镁化合物的溶剂)中,从而获得所述镁化合物溶液。

- [0121] 作为所述溶剂,比如可以举出 C₆₋₁₂ 芳香烃、卤代 C₆₋₁₂ 芳香烃、酯和醚等溶剂。
- [0122] 作为所述 C₆₋₁₂ 芳香烃,比如可以举出甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、二乙苯。
- [0123] 作为所述卤代 C₆₋₁₂ 芳香烃,比如可以举出氯代甲苯、氯代乙苯、溴代甲苯、溴代乙苯等。
- [0124] 作为所述酯,比如可以举出甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丁酯、丁酸丁酯等。
- [0125] 作为所述醚,比如可以举出乙醚、甲乙醚、四氢呋喃等。
- [0126] 其中,优选 C₆₋₁₂ 芳香烃和四氢呋喃,最优选四氢呋喃。
- [0127] 根据本发明一个优选的实施方式,所述溶剂优选可以同时溶解所述镁化合物(固体)和下文所述的非茂金属配合物。此时,作为所述溶剂,比如可以举出所述 C₆₋₁₂ 芳香烃、所述卤代 C₆₋₁₂ 芳香烃以及四氢呋喃等。
- [0128] 需要指出的是,本发明在制备所述负载型非茂金属催化剂时,在任何步骤中均不使用醇类(比如乙醇等脂肪族醇、苯甲醇等芳香族醇等)。
- [0129] 这些溶剂可以单独使用一种,也可以以任意的比例多种混合使用。
- [0130] 为了制备所述镁化合物溶液,将所述镁化合物等计量添加到所述溶剂中进行溶解即可。
- [0131] 对所述镁化合物溶液的制备时间(即所述镁化合物等的溶解时间)没有特别的限定,但一般为 0.5 ~ 24h,优选 4 ~ 24h。在该制备过程中,可以利用搅拌来促进所述镁化合物等的溶解。该搅拌可采用任何的形式,比如搅拌桨(转速一般为 10 ~ 1000 转/分钟)等。根据需要,有时可以通过适当的加热(但最高温度必须低于所述溶剂的沸点)来促进溶解。
- [0132] 以下对所述多孔载体进行具体的说明。
- [0133] 根据本发明,作为所述多孔载体,比如可以举出本领域在制造负载型烯烃聚合催化剂时作为载体而常规使用的那些有机或无机多孔固体。
- [0134] 具体而言,作为所述有机多孔固体,比如可以举出烯烃均聚物或共聚物、聚乙烯醇或其共聚物、环糊精、(共)聚酯、(共)聚酰胺、氯乙烯均聚物或共聚物、丙烯酸酯均聚物或共聚物、甲基丙烯酸酯均聚物或共聚物,以及苯乙烯均聚物或共聚物等,以及这些均聚物或共聚物的部分交联形式,其中优选部分交联(比如交联度至少为 2%但小于 100%)的苯乙烯聚合物。
- [0135] 根据本发明一个优选的实施方案,优选在所述有机多孔固体的表面上带有比如选自羟基、伯氨基、仲氨基、磺酸基、羧基、酰胺基、N-单取代的酰胺基、磺酰胺基、N-单取代的磺酰胺基、巯基、酰亚氨基和酰肼基中的任意一种或多种的活性官能团,其中优选羧基和羟基中的至少一种。
- [0136] 根据本发明一个实施方案,在使用前对所述有机多孔固体进行热活化处理。该热活化处理可以按照通常的方式进行,比如在减压条件下或惰性气氛下对所述有机多孔固体进行加热处理。这里所说的惰性气氛是指气体中仅含有极其微量或者不含有可与所述有机多孔固体反应的组分。作为所述惰性气氛,比如可以举出氮气或稀有气体气氛,优选氮气气氛。由于有机多孔固体的耐热性差,因此该热活化过程以不破坏所述有机多孔固体本身的结构和基本组成为前提。一般地,该热活化的温度为 50 ~ 400℃,优选 100 ~ 250℃,而热

活化时间为 1 ~ 24h, 优选 2 ~ 12h。热活化处理后, 所述有机多孔固体需要在惰性气氛下正压保存备用。

[0137] 作为所述无机多孔固体, 比如可以举出元素周期表 IIA、IIIA、IVA 或 IVB 族金属的难熔氧化物 (比如二氧化硅 (又称为氧化硅或硅胶)、氧化铝、氧化镁、氧化钛、氧化锆或氧化钽等), 或者这些金属的任意难熔复合氧化物 (比如氧化硅铝、氧化镁铝、氧化钛硅、氧化钛镁和氧化钛铝等), 以及粘土、分子筛 (比如 ZSM-5 和 MCM-41)、云母、蒙脱土、膨润土和硅藻土等。作为所述无机多孔固体, 还可以举出由气态金属卤化物或气态硅化合物通过高温水解而生成的氧化物, 比如由四氯化硅高温水解得到的硅胶, 或者由三氯化铝高温水解得到的氧化铝等。

[0138] 作为所述无机多孔固体, 优选二氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化硅铝、氧化镁铝、氧化钛硅、二氧化钛、分子筛和蒙脱土等, 特别优选二氧化硅。

[0139] 根据本发明, 适宜的二氧化硅可以通过常规方法制造, 或者可以是任意的可购买商业产品, 比如可以举出 Grace 公司的 Grace 955、Grace 948、Grace SP9-351、Grace SP9-485、Grace SP9-10046、Davison Syloid 245 和 Aerosil812, Ineos 公司的 ES70、ES70X、ES70Y、ES70W、ES757、EP10X 和 EP11, 以及 PQ 公司的 CS-2133 和 MS-3040。

[0140] 根据本发明一个优选的实施方案, 优选在所述无机多孔固体的表面上带有羟基等活性官能团。

[0141] 根据本发明, 在一个实施方案中, 在使用前对所述无机多孔固体进行热活化处理。该热活化处理可以按照通常的方式进行, 比如在减压条件下或惰性气氛下对所述无机多孔固体进行加热处理。这里所说的惰性气氛是指气体中仅含有极其微量或者不含有可与所述无机多孔固体反应的组分。作为所述惰性气氛, 比如可以举出氮气或稀有气体气氛, 优选氮气气氛。一般地, 该热活化的温度为 200-800°C, 优选 400 ~ 700°C, 最优选 400 ~ 650°C, 加热时间比如为 0.5 ~ 24h, 优选 2 ~ 12h, 最优选 4 ~ 8h。热活化处理后, 所述无机多孔固体需要在惰性气氛下正压保存备用。

[0142] 根据本发明, 对所述多孔载体的表面积没有特别的限定, 但一般为 10 ~ 1000m²/g (BET 法测定), 优选 100 ~ 600m²/g; 该多孔载体的孔容积 (氮吸附法测定) 一般为 0.1 ~ 4cm³/g, 优选 0.2 ~ 2cm³/g, 而其平均粒径 (激光粒度仪测定) 优选 1 ~ 500 μm, 更优选 1 ~ 100 μm。

[0143] 根据本发明, 所述多孔载体可以是任意的形态, 比如微粉末、粒状、球状、聚集体或其它形式。

[0144] 通过使所述任选经过热活化的多孔载体与所述镁化合物溶液接触 (混合), 由此获得第一混合浆液。

[0145] 根据本发明, 所述多孔载体与所述镁化合物溶液的混合过程可以采用通常的方法进行, 没有特别的限定。比如可以举出, 在常温至所述镁化合物溶液的制备温度下, 向所述镁化合物溶液中计量加入所述多孔载体, 或者向所述多孔载体中计量加入所述镁化合物溶液, 混合 0.1 ~ 8h, 优选 0.5 ~ 4h, 最优 1 ~ 2h (必要时借助搅拌) 即可。

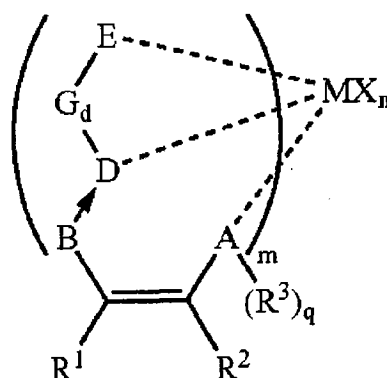
[0146] 根据本发明, 作为所述多孔载体的用量, 使得所述镁化合物 (以所述镁化合物溶液中含有的镁化合物固体计) 与所述多孔载体的质量比达到 1 : 0.1-20, 优选 1 : 0.5-10, 更优选 1 : 1-5。

[0147] 此时,所获得的第一混合浆液是一种浆状的体系。虽然并不必需,但为了确保体系的均匀性,该混合浆液在制备后优选进行一定时间(2~48h,优选4~24h,最优选6~18h)的密闭静置。

[0148] 根据本发明,术语“非茂金属配合物”是一种相对于茂金属催化剂而言的单中心烯烃聚合催化剂,结构中不含有茂环、茱环或茛环等环戊二烯基或其衍生物,并且在与助催化剂(比如下文所述的那些)组合时能够显示出烯烃聚合催化活性的金属有机化合物(因此所述非茂金属配合物有时也被称为非茂金属烯烃聚合性配合物)。该化合物包含中心金属原子和至少一个与所述中心金属原子以配位键结合的多齿配体(优选三齿配体或更多齿配体),而术语“非茂金属配体”即为前述的多齿配体。

[0149] 根据本发明,所述非茂金属配合物选自具有如下化学结构式的化合物:

[0150]

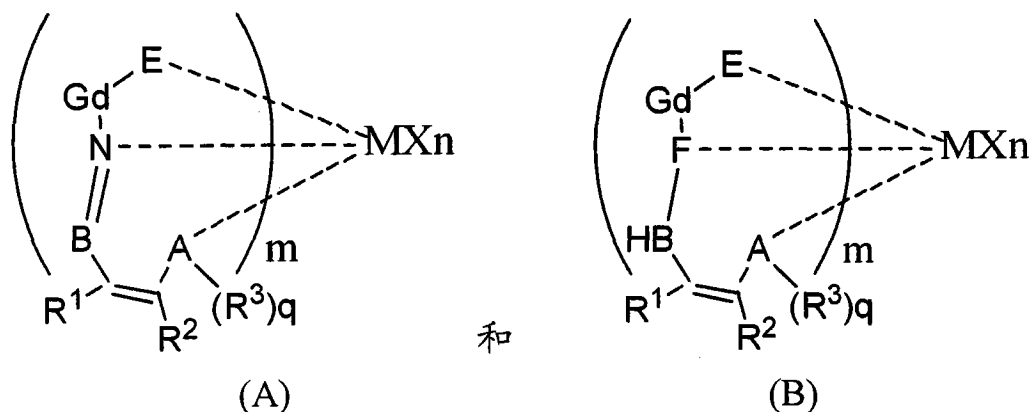


[0151] 根据该化学结构式,与中心金属原子M形成配位键的配体包括n个基团X和m个多齿配体(括号内的结构式)。根据所述多齿配体的化学结构式,基团A、D和E(配位用基团)通过这些基团所含的配位用原子(比如N、O、S、Se和P等杂原子)与所述中心金属原子M形成配位键。

[0152] 根据本发明,所有配体(包括所述基团X和所述多齿配体)所带的负电荷总数的绝对值与所述中心金属原子M所带正电荷的绝对值相同。

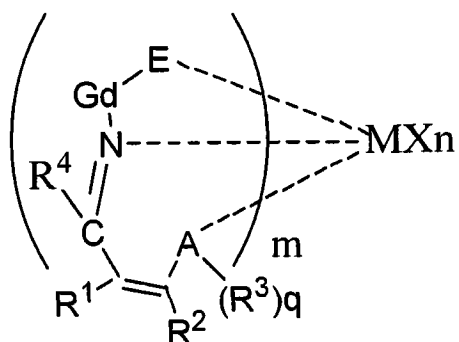
[0153] 在一个更为具体的实施方案中,所述非茂金属配合物选自具有如下化学结构式的化合物(A)和化合物(B)。

[0154]

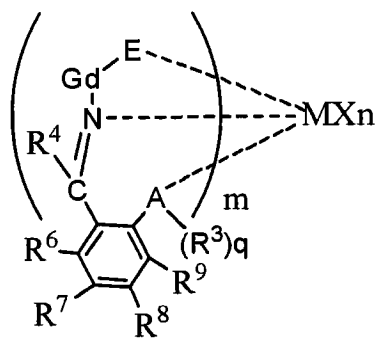


[0155] 在一个更为具体的实施方案中,所述非茂金属配合物选自具有如下化学结构式的化合物(A-1)至化合物(A-4)和化合物(B-1)至化合物(B-4)。

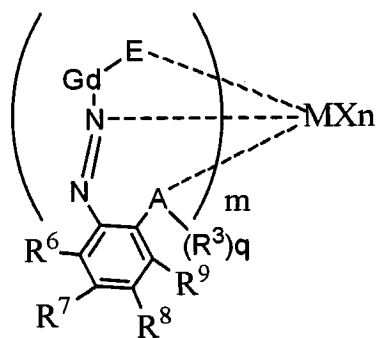
[0156]



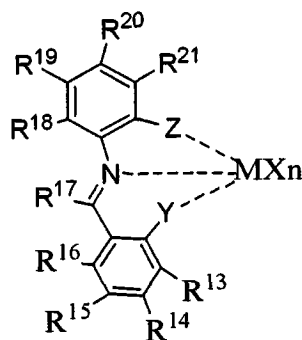
(A-1)



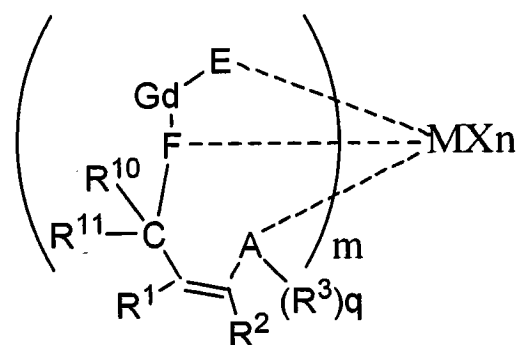
(A-2)



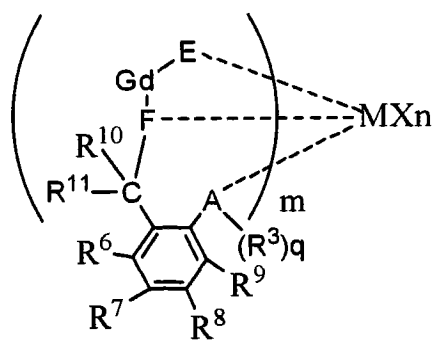
(A-3)



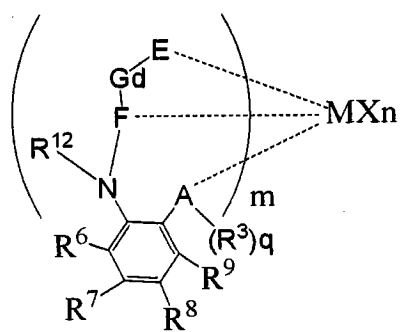
(A-4)



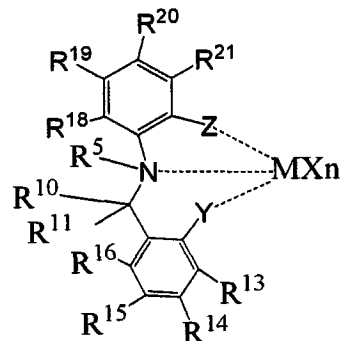
(B-1)



(B-2)



(B-3)



(B-4)

和

[0157] 在以上所有化学结构式中,

[0158] q 为 0 或 1;

[0159] d 为 0 或 1；

[0160] m 为 1、2 或 3；

[0161] M 选自元素周期表第 III 族到第 XI 族金属原子，优选第 IVB 族金属原子，比如可以举出 Ti (IV)、Zr (IV)、Hf (IV)、Cr (III)、Fe (III)、Ni (II)、Pd (II) 或 Co (II)；

[0162] n 为 1、2、3 或 4，取决于所述中心金属原子 M 的价态；

[0163] X 选自卤素、氢原子、 C_1-C_{30} 烃基、取代的 C_1-C_{30} 烃基、含氧基团、含氮基团、含硫基团、含硼基团、含铝基团、含磷基团、含硅基团、含锗基团或含锡基团，多个 X 可以相同，也可以不同，还可以彼此成键或成环；

[0164] A 选自氧原子、硫原子、硒原子、 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NR}^{22} \\ \diagdown \end{array}$ 、 $-NR^{23}R^{24}$ 、 $-N(O)R^{25}R^{26}$ 、 $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{PR}^{27} \\ \diagup \end{array}$ 、 $-PR^{28}R^{29}$ 、 $-P(O)R^{30}OR^{31}$ 、砷基、亚砷基或 $-Se(O)R^{39}$ ，其中 N、O、S、Se 和 P 各自为配位用原子；

[0165] B 选自氮原子、含氮基团、含磷基团或 C_1-C_{30} 烃基；

[0166] D 选自氮原子、氧原子、硫原子、硒原子、磷原子、含氮基团、含磷基团、 C_1-C_{30} 烃基、砷基、亚砷基、 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NR}^{22} \\ \diagdown \end{array}$ 、 $-N(O)R^{25}R^{26}$ 、 $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{PR}^{27} \\ \diagup \end{array}$ 或 $-P(O)R^{32}(OR^{33})$ ，其中 N、O、S、Se 和 P 各自为配位用原子；

[0167] E 选自含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团、含磷基团或氰基 (-CN)，其中 N、O、S、Se 和 P 各自为配位用原子；

[0168] F 选自氮原子、含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团或含磷基团，其中 N、O、S、Se 和 P 各自为配位用原子；

[0169] G 选自 C_1-C_{30} 烃基、取代的 C_1-C_{30} 烃基或惰性功能性基团；

[0170] Y 选自氧原子、含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团或含磷基团，其中 N、O、S、Se 和 P 各自为配位用原子；

[0171] Z 选自含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团、含磷基团或氰基 (-CN)，比如可以举出 $-NR^{23}R^{24}$ 、 $-N(O)R^{25}R^{26}$ 、 $-PR^{28}R^{29}$ 、 $-P(O)R^{30}R^{31}$ 、 $-OR^{34}$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-S(O)R^{36}$ 、 $-SeR^{38}$ 或 $-Se(O)R^{39}$ ，其中 N、O、S、Se 和 P 各自为配位用原子；

[0172] \rightarrow 代表单键或双键；

[0173] $-$ 代表共价键或离子键；

[0174] $---$ 代表配位键、共价键或离子键。

[0175] R^1 至 R^4 、 R^6 至 R^{36} 、 R^{38} 和 R^{39} 各自独立地选自氢、 C_1-C_{30} 烃基、取代的 C_1-C_{30} 烃基（其中优选卤代烃基，比如 $-CH_2Cl$ 和 $-CH_2CH_2Cl$ ）或惰性功能性基团。上述基团彼此间可以相同也可以不同，其中相邻基团比如 R^1 与 R^2 ， R^6 与 R^7 ， R^7 与 R^8 ， R^8 与 R^9 ， R^{13} 与 R^{14} ， R^{14} 与 R^{15} ， R^{15} 与 R^{16} ， R^{18} 与 R^{19} ， R^{19} 与 R^{20} ， R^{20} 与 R^{21} ， R^{23} 与 R^{24} ，或者 R^{25} 与 R^{26} 等可以彼此结合在一起成键或成环，优选形成芳香族环，比如未取代的苯环或被 1-4 个 C_1-C_{30} 烃基、取代的 C_1-C_{30} 烃基（其中优选卤代烃基，比如 $-CH_2Cl$ 和 $-CH_2CH_2Cl$ ）或惰性功能性基团取代的苯环，并且

[0176] R^5 选自氮上孤对电子、氢、 C_1-C_{30} 烃基、取代的 C_1-C_{30} 烃基、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含硒基团或含磷基团。当 R^5 为含氧基团、含硫基团、含氮基团、含硒基团或含磷基团时， R^5 中的 N、O、S、P 和 Se 可以作为配位用原子与所述中心 IVB 族金属原子进行配位。

[0177] 根据本发明，在前述所有的化学结构式中，根据具体情况，任何相邻的两个或多个基团，比如 R^{21} 与基团 Z，或者 R^{13} 与基团 Y，可以彼此结合在一起成环，优选形成包含来自于

所述基团 Z 或 Y 的杂原子的 C₆-C₃₀ 芳香族杂环, 比如吡啶环等, 其中所述芳香族杂环任选被 1 个或多个选自 C₁-C₃₀ 烃基、取代的 C₁-C₃₀ 烃基和惰性功能性基团的取代基取代。

[0178] 在本发明的上下文中, 所述卤素选自 F、Cl、Br 或 I。所述含氮基团选自 NR^{22} 、 $-\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $-\text{T}-\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 或 $-\text{N}(\text{O})\text{R}^{25}\text{R}^{26}$ 。所述含磷基团选自 PR^{27} 、 $-\text{PR}^{28}\text{R}^{29}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{30}\text{R}^{31}$ 或 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{32}(\text{OR}^{33})$ 。所述含氧基团选自羟基、 $-\text{OR}^{34}$ 和 $-\text{T}-\text{OR}^{34}$ 。所述含硫基团选自 $-\text{SR}^{35}$ 、 $-\text{T}-\text{SR}^{35}$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{36}$ 或 $-\text{T}-\text{SO}_2\text{R}^{37}$ 。所述含硒基团选自 $-\text{SeR}^{38}$ 、 $-\text{T}-\text{SeR}^{38}$ 、 $-\text{Se}(\text{O})\text{R}^{39}$ 或 $-\text{T}-\text{Se}(\text{O})\text{R}^{39}$ 。所述基团 T 选自 C₁-C₃₀ 烃基、取代的 C₁-C₃₀ 烃基或惰性功能性基团。所述 R³⁷ 选自氢、C₁-C₃₀ 烃基、取代的 C₁-C₃₀ 烃基或惰性功能性基团。

[0179] 在本发明的上下文中, 所述 C₁-C₃₀ 烃基选自 C₁-C₃₀ 烷基 (优选 C₁-C₆ 烷基, 比如异丁基)、C₇-C₅₀ 烷芳基 (比如甲苯基、二甲苯基、二异丁基苯基等)、C₇-C₅₀ 芳烷基 (比如苄基)、C₃-C₃₀ 环状烷基、C₂-C₃₀ 烯基、C₂-C₃₀ 炔基、C₆-C₃₀ 芳基 (比如苯基、萘基、蒽基等)、C₈-C₃₀ 稠环基或 C₄-C₃₀ 杂环基, 其中所述杂环基含有 1-3 个选自氮原子、氧原子或硫原子的杂原子, 比如吡啶基、吡咯基、呋喃基或噻吩基等。

[0180] 根据本发明, 在本发明的上下文中, 根据与其所结合的相关基团的具体情况, 所述 C₁-C₃₀ 烃基有时指的是 C₁-C₃₀ 烃二基 (二价基团, 或者称为 C₁-C₃₀ 亚烃基) 或 C₁-C₃₀ 烃三基 (三价基团), 这对于本领域技术人员而言是显然的。

[0181] 在本发明的上下文中, 所述取代的 C₁-C₃₀ 烃基指的是带有一个或多个惰性取代基的前述 C₁-C₃₀ 烃基。所谓惰性取代基, 指的是这些取代基对前述配位用基团 (指的是前述基团 A、D、E、F、Y 和 Z, 或者还任选包括基团 R⁵) 与前述中心金属原子 M 的配位过程没有实质性的干扰; 换句话说, 受本发明所述多齿配体的化学结构所限, 这些取代基没有能力或没有机会 (比如受到位阻等的影响) 与前述中心金属原子 M 发生配位反应而形成配位键。一般而言, 所述惰性取代基比如选自前述的卤素或 C₁-C₃₀ 烷基 (优选 C₁-C₆ 烷基, 比如异丁基)。

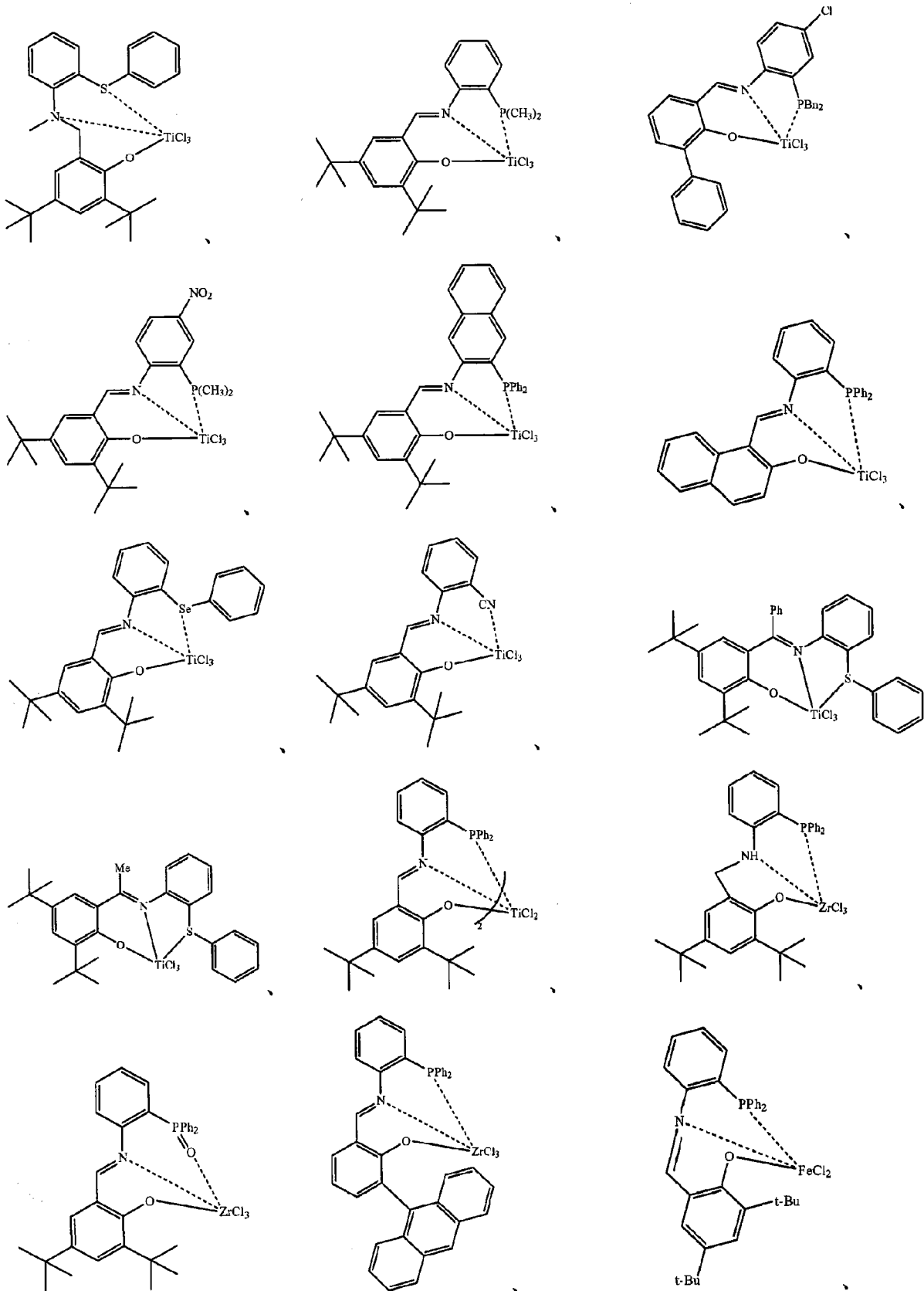
[0182] 在本发明的上下文中, 所述惰性功能性基团不包括前述的 C₁-C₃₀ 烃基和前述的取代的 C₁-C₃₀ 烃基。作为所述惰性功能性基团, 比如可以举出选自前述卤素、前述含氧基团、前述含氮基团、含硅基团、含锆基团、前述含硫基团、含锡基团、C₁-C₁₀ 酯基或硝基 (-NO₂) 的至少一种等。

[0183] 在本发明的上下文中, 受本发明所述多齿配体的化学结构所限, 所述惰性功能性基团具有以下特点:

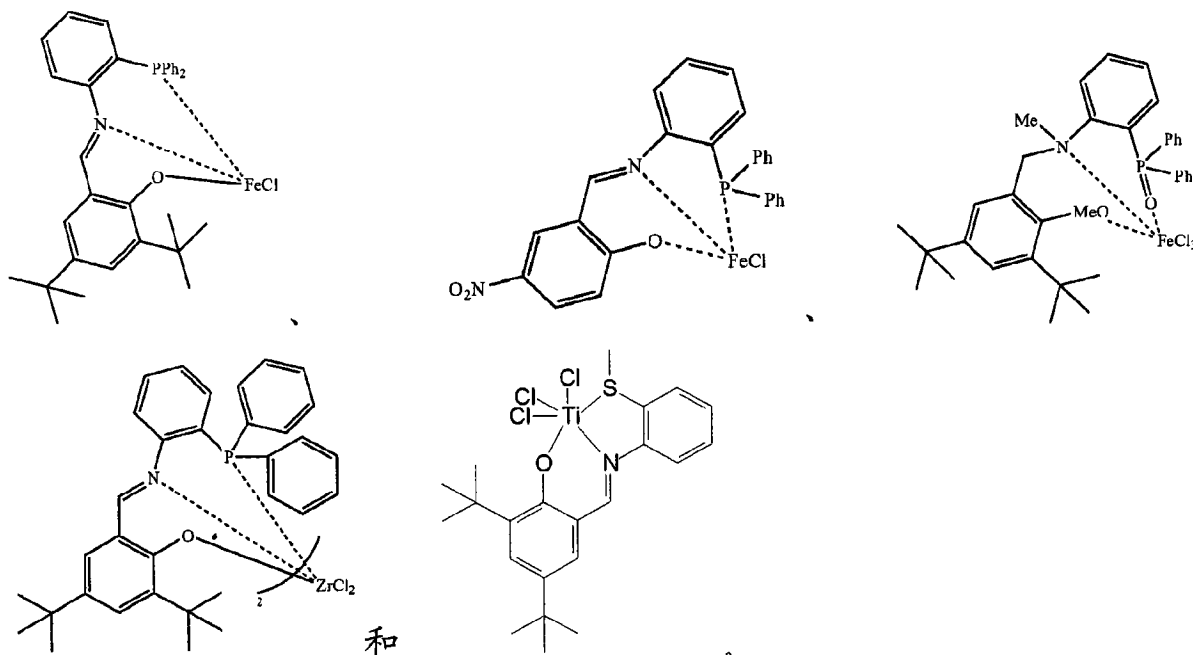
[0184] (1) 不干扰所述基团 A、D、E、F、Y 或 Z 与前述中心金属原子 M 的配位过程, 和

[0185] (2) 与前述中心金属原子 M 的配位能力低于所述 A、D、E、F、Y 和 Z 基团, 并且不置换这些基团与前述中心金属原子 M 的已有配位。

[0186] 在本发明的上下文中, 所述含硼基团选自 BF_4^- 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ 或 $(\text{R}^{40}\text{BAr}_3)^-$; 所述含铝基团选自烷基铝、 AlPh_4^- 、 AlF_4^- 、 AlCl_4^- 、 AlBr_4^- 、 AlI_4^- 或 $\text{R}^{41}\text{AlAr}_3^-$; 所述含硅基团选自 $-\text{SiR}^{42}\text{R}^{43}\text{R}^{44}$ 或 $-\text{T}-\text{SiR}^{45}$; 所述含锆基团选自 $-\text{GeR}^{46}\text{R}^{47}\text{R}^{48}$ 或 $-\text{T}-\text{GeR}^{49}$; 所述含锡基团选自 $-\text{SnR}^{50}\text{R}^{51}\text{R}^{52}$ 、 $-\text{T}-\text{SnR}^{53}$ 或 $-\text{T}-\text{Sn}(\text{O})\text{R}^{54}$, 其中 Ar 代表 C₆-C₃₀ 芳基。R⁴⁰ 至 R⁵⁴ 各自独立地选自氢、前述的 C₁-C₃₀ 烃基、前述的取代的 C₁-CX 烃基或前述的惰性功能性基团, 上述基团彼此间可以相同也可以不同, 其中相邻基团可以彼此结合在一起成键或成环。其中, 基团 T 的定义同前。

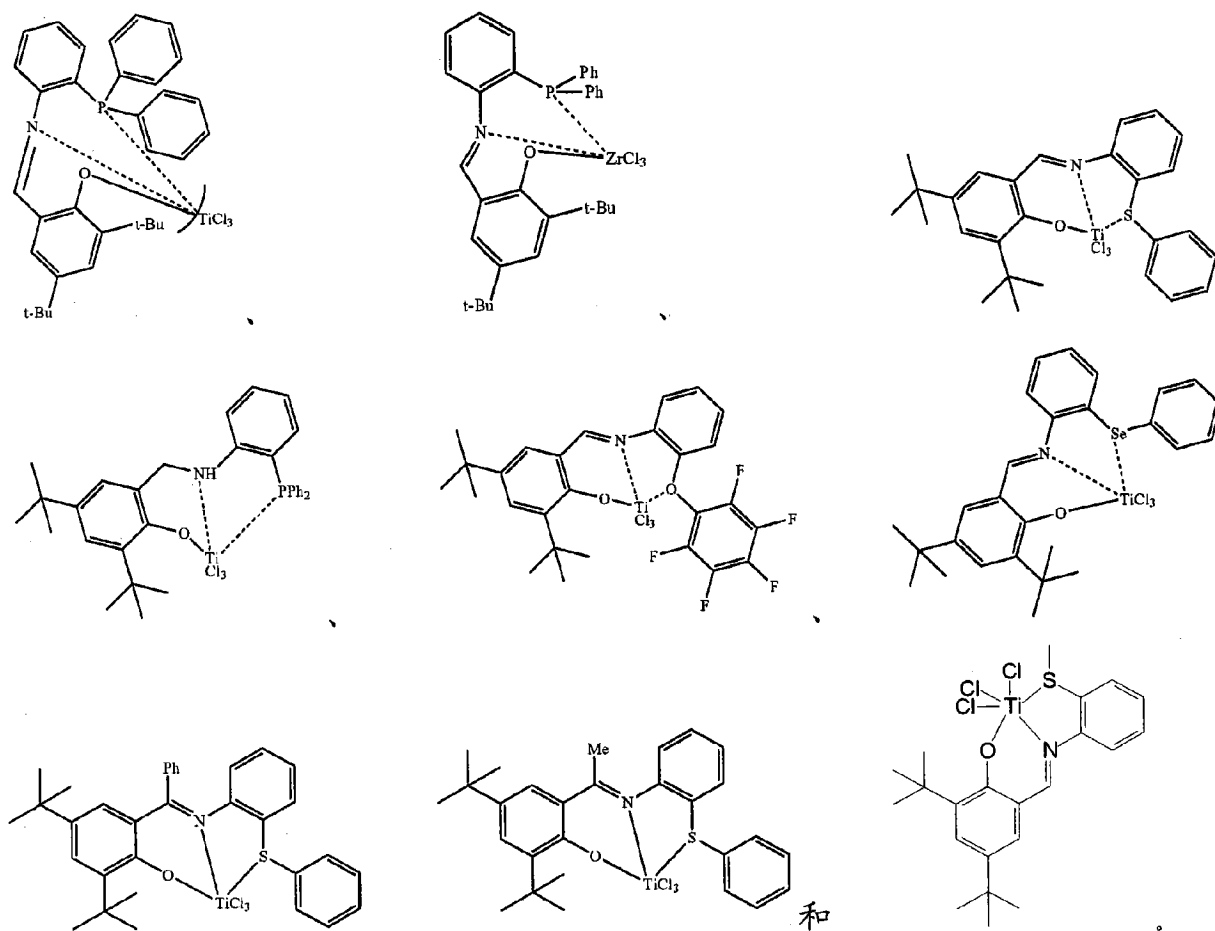


[0190]



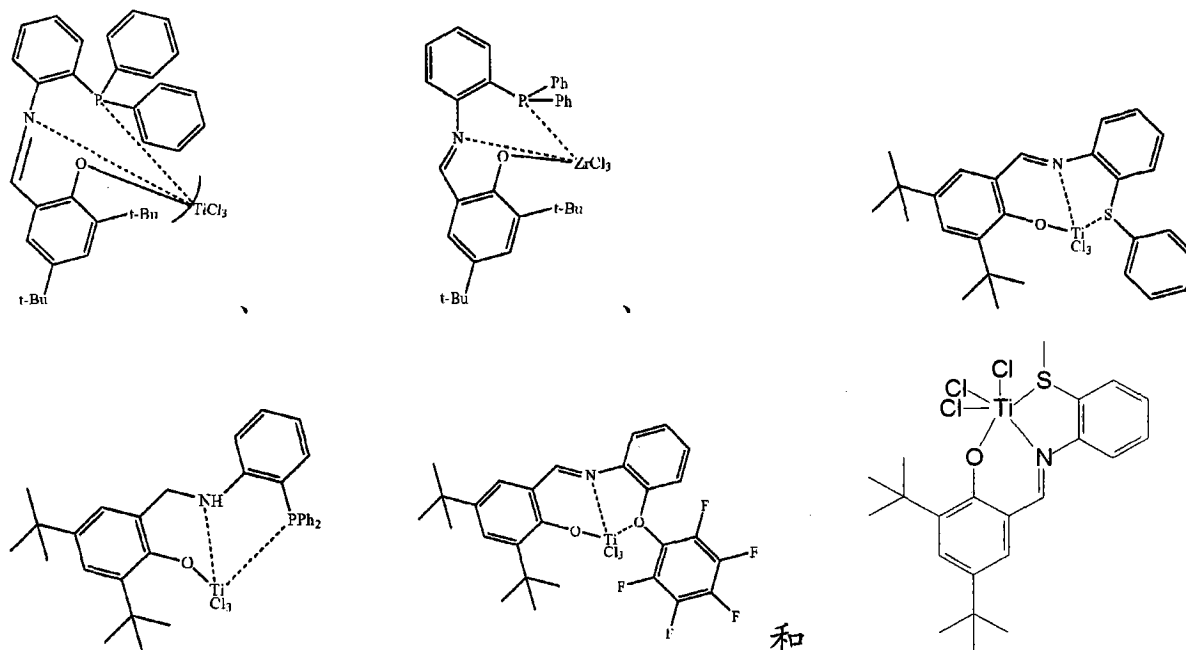
[0191] 所述非茂金属配合物优选选自如下化合物：

[0192]



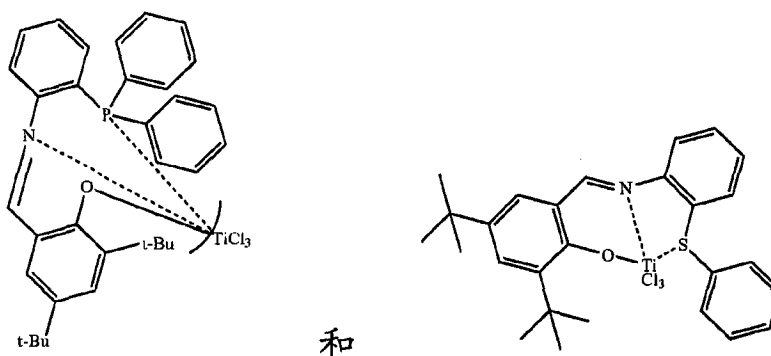
[0193] 所述非茂金属配合物进一步优选选自如下化合物：

[0194]



[0195] 所述非茂金属配合物更优选选自如下化合物：

[0196]



[0197] 这些非茂金属配合物可以单独使用一种，或者以任意的比例组合使用多种。

[0198] 根据本发明，所述非茂金属配合物中的所述多齿配体并不是本领域中作为电子给体化合物通常使用的二醚化合物。

[0199] 所述非茂金属配合物或所述多齿配体可以按照本领域技术人员已知的任何方法进行制造。关于其制造方法的具体内容，比如可参见 W003/010207 以及中国专利 ZL01126323.7 和 ZL02110844.7 等，本说明书就此引入这些文献的全文作为参考。

[0200] 根据本发明，为了计量和操作方便，所述非茂金属配合物在必要时以溶液的形式使用的。

[0201] 在制备所述非茂金属配合物的溶液时，对此时所用的溶剂没有特别的限定，只要可以溶解所述非茂金属配合物即可。作为所述溶剂，比如可以与所述用于溶解所述镁化合物的溶剂相同的溶剂等。其中，优选 C₆₋₁₂ 芳香烃和四氢呋喃。

[0202] 这些溶剂可以单独使用一种，或者以任意的比例组合使用多种。

[0203] 在溶解所述非茂金属配合物时，可以根据需要使用搅拌（该搅拌的转速一般为 10 ~ 500 转 / 分钟）。

[0204] 根据本发明，方便的是，所述非茂金属配合物相对于所述溶剂的比例一般为 0.01 ~ 0.25 克 / 毫升，优选 0.05 ~ 0.16 克 / 毫升，但有时并不限于此。

[0205] 根据本发明,使所述非茂金属配合物(或其溶液)与所述第一混合浆液接触,即可获得第二混合浆液。

[0206] 在制造所述第二混合浆液时,对所述第一混合浆液与所述非茂金属配合物的接触方式没有特别的限定,比如可以举出向所述第一混合浆液中直接计量添加所述非茂金属配合物的方式,或者将所述非茂金属配合物按照前述预先配制成溶液,然后向所述第一混合浆液中计量添加该配合物溶液的方式等。

[0207] 另外,为了制造所述第二混合浆液,比如可以在常温至低于所使用的任何溶剂的沸点的温度下,使所述第一混合浆液与所述非茂金属配合物的接触反应进行 0.1 ~ 8h,优选 0.5 ~ 4h,最优 1 ~ 2h(必要时借助搅拌)即可。

[0208] 此时,所获得的混合浆液是一种浆状的体系。虽然并不必需,但为了确保体系的均匀性,该混合浆液在制备后优选进行一定时间(2 ~ 48h,优选 4 ~ 24h,最优选 6 ~ 18h)的密闭静置。

[0209] 接着,通过向所述第二混合浆液中计量加入沉淀剂,使固体物质从该混合浆液中沉淀出来,即获得修饰复合载体。

[0210] 以下对所述沉淀剂进行具体的说明。

[0211] 根据本发明,术语“沉淀剂”使用本领域通常的概念,指的是能够降低固形物溶质(比如所述的镁化合物、多孔载体非茂金属配体或非茂金属配合物等)在其溶液中的溶解度并进而使其从所述溶液中以固体形式析出的化学惰性液体。

[0212] 根据本发明,作为所述沉淀剂,比如可以举出对于待沉淀的固形物溶质(比如所述的镁化合物、多孔载体非茂金属配体或非茂金属配合物等)而言为不良溶剂,而对于用于溶解所述固形物溶质(比如镁化合物)的所述溶剂而言为良溶剂的溶剂,比如可以举出 C₅₋₁₂ 烷烃、C₅₋₁₂ 环烷烃、卤代 C₁₋₁₀ 烷烃和卤代 C₅₋₁₂ 环烷烃。

[0213] 作为所述 C₅₋₁₂ 烷烃,比如可以举出戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷和癸烷等,其中优选己烷、庚烷和癸烷,最优选己烷。

[0214] 作为所述 C₅₋₁₂ 环烷烃,比如可以举出环己烷,环戊烷、环庚烷、环癸烷和环壬烷等,最优选环己烷。

[0215] 作为所述卤代 C₁₋₁₀ 烷烃,比如可以举出二氯甲烷、二氯己烷、二氯庚烷、三氯甲烷、三氯乙烷、三氯丁烷、二溴甲烷、二溴乙烷、二溴庚烷、三溴甲烷、三溴乙烷和三溴丁烷等。

[0216] 作为所述卤代 C₅₋₁₂ 环烷烃,比如可以举出氯代环戊烷、氯代环己烷、氯代环庚烷、氯代环辛烷、氯代环壬烷、氯代环癸烷、溴代环戊烷、溴代环己烷、溴代环庚烷、溴代环辛烷、溴代环壬烷和溴代环癸烷等。

[0217] 这些沉淀剂可以单独使用一种,也可以以任意的比例多种混合使用。

[0218] 沉淀剂的加入方式可以为一次性加入或者滴加,优选一次性加入。在该沉淀过程中,可以利用搅拌来促进沉淀剂的分散,并有利于固体产物的最终沉淀。该搅拌可采用任何形式(比如搅拌桨),而转速一般为 10 ~ 1000 转/分钟等。

[0219] 对所述沉淀剂的温度也没有特别的限定,但一般优选常温至低于所使用的任何溶剂和沉淀剂的沸点的温度(优选 20~80℃,更优选 40~60℃),但有时并不限于此。而且,该沉淀过程一般也优选在常温至低于所使用的任何溶剂和沉淀剂的沸点的温度(优选 20~80℃,更优选 40~60℃)下进行 0.3~12 小时,但有时并不限于此,而以固体产物基本上完

全沉淀为准。

[0220] 完全沉淀后,对获得的固体产物进行过滤、洗涤和干燥,由此获得所述修饰复合载体。

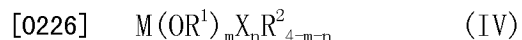
[0221] 对于所述过滤、洗涤和干燥的方法并没有特别的限定,可以根据需要使用本领域常规使用的那些。根据需要,所述洗涤一般进行 1~6 次,优选 3~4 次。其中,洗涤用溶剂优选使用与沉淀剂相同的溶剂,但也可以不同。所述干燥可以采用常规方法进行,比如惰性气体干燥法、真空干燥法或者真空下加热干燥法,优选惰性气体干燥法或真空下加热干燥法,最优选真空下加热干燥法。所述干燥的温度范围一般为常温至 140℃。干燥时间一般为 2-20 小时,但是也可以根据具体使用的用于溶解所述镁化合物的溶剂情况有所不同。比如,在采用四氢呋喃作为用于溶解所述镁化合物的溶剂时,干燥温度一般为 80℃左右,在真空下干燥 2~12 小时即可,而在采用甲苯作为用于溶解所述镁化合物的溶剂时,干燥温度一般为 100℃左右,在真空下干燥 4~24 小时即可。

[0222] 以下对所述化学处理剂进行具体的说明。

[0223] 根据本发明,以 IVB 族金属化合物作为所述化学处理剂。

[0224] 作为所述 IVB 族金属化合物,比如可以举出选自 IVB 族金属卤化物、IVB 族金属烷基化合物、IVB 族金属烷氧基化合物、IVB 族金属烷基卤化物和 IVB 族金属烷氧基卤化物的至少一种。

[0225] 作为所述 IVB 族金属卤化物、所述 IVB 族金属烷基化合物、所述 IVB 族金属烷氧基化合物、所述 IVB 族金属烷基卤化物和所述 IVB 族金属烷氧基卤化物,比如可以举出如下通式 (IV) 结构的化合物:



[0227] 其中:

[0228] m 为 0、1、2、3 或 4;

[0229] n 为 0、1、2、3 或 4;

[0230] M 为元素周期表中 IVB 族金属,比如钛、锆和铪等;

[0231] X 为卤素,比如 F、Cl、Br 和 I 等;并且

[0232] R¹ 和 R² 各自独立地选自 C₁₋₁₀ 烷基,比如甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基等, R¹ 和 R² 可以相同,也可以不同。

[0233] 具体而言,作为所述 IVB 族金属卤化物,比如可以举出四氟化钛 (TiF₄)、四氯化钛 (TiCl₄)、四溴化钛 (TiBr₄)、四碘化钛 (TiI₄);

[0234] 四氟化锆 (ZrF₄)、四氯化锆 (ZrCl₄)、四溴化锆 (ZrBr₄)、四碘化锆 (ZrI₄);

[0235] 四氟化铪 (HfF₄)、四氯化铪 (HfCl₄)、四溴化铪 (HfBr₄)、四碘化铪 (HfI₄)。

[0236] 作为所述 IVB 族金属烷基化合物,比如可以举出四甲基钛 (Ti (CH₃)₄)、四乙基钛 (Ti (CH₃CH₂)₄)、四异丁基钛 (Ti (i-C₄H₉)₄)、四正丁基钛 (Ti (C₄H₉)₄)、三乙基甲基钛 (Ti (CH₃) (CH₃CH₂)₃)、二乙基二甲基钛 (Ti (CH₃)₂ (CH₃CH₂)₂)、三甲基乙基钛 (Ti (CH₃)₃ (CH₃CH₂))、三异丁基甲基钛 (Ti (CH₃) (i-C₄H₉)₃)、二异丁基二甲基钛 (Ti (CH₃)₂ (i-C₄H₉)₂)、三甲基异丁基钛 (Ti (CH₃)₃ (i-C₄H₉))、三异丁基乙基钛 (Ti (CH₃CH₂) (i-C₄H₉)₃)、二异丁基二乙基钛 (Ti (CH₃CH₂)₂ (i-C₄H₉)₂)、三乙基异丁基钛 (Ti (CH₃CH₂)₃ (i-C₄H₉))、三正丁基甲基钛 (Ti (CH₃) (C₄H₉)₃)、二正丁基二甲基钛 (Ti (CH₃)₂ (C₄H₉)₂)、三甲基正丁基钛 (Ti (CH₃)₃ (C₄H₉))、三正丁

基甲基钛 ($\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{C}_4\text{H}_9)_3$)、二正丁基二乙基钛 ($\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2$)、三乙基正丁基钛 ($\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3(\text{C}_4\text{H}_9)$) 等；

[0237] 四甲基锆 ($\text{Zr}(\text{CH}_3)_4$)、四乙基锆 ($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$)、四异丁基锆 ($\text{Zr}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_4$)、四正丁基锆 ($\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$)、三乙基甲基锆 ($\text{Zr}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3$)、二乙基二甲基锆 ($\text{Zr}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$)、三甲基乙基锆 ($\text{Zr}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3\text{CH}_2)$)、三异丁基甲基锆 ($\text{Zr}(\text{CH}_3)(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$)、二异丁基二甲基锆 ($\text{Zr}(\text{CH}_3)_2(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$)、三甲基异丁基锆 ($\text{Zr}(\text{CH}_3)_3(\text{i-C}_4\text{H}_9)$)、三异丁基乙基锆 ($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$)、二异丁基二乙基锆 ($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$)、三乙基异丁基锆 ($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3(\text{i-C}_4\text{H}_9)$)、三正丁基甲基锆 ($\text{Zr}(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)_3$)、二正丁基二甲基锆 ($\text{Zr}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2$)、三甲基正丁基锆 ($\text{Zr}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_9)$)、三正丁基甲基锆 ($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{C}_4\text{H}_9)_3$)、二正丁基二乙基锆 ($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2$)、三乙基正丁基锆 ($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3(\text{C}_4\text{H}_9)$) 等；

[0238] 四甲基铪 ($\text{Hf}(\text{CH}_3)_4$)、四乙基铪 ($\text{Hf}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$)、四异丁基铪 ($\text{Hf}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_4$)、四正丁基铪 ($\text{Hf}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$)、三乙基甲基铪 ($\text{Hf}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3$)、二乙基二甲基铪 ($\text{Hf}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$)、三甲基乙基铪 ($\text{Hf}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3\text{CH}_2)$)、三异丁基甲基铪 ($\text{Hf}(\text{CH}_3)(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$)、二异丁基二甲基铪 ($\text{Hf}(\text{CH}_3)_2(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$)、三甲基异丁基铪 ($\text{Hf}(\text{CH}_3)_3(\text{i-C}_4\text{H}_9)$)、三异丁基乙基铪 ($\text{Hf}(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$)、二异丁基二乙基铪 ($\text{Hf}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$)、三乙基异丁基铪 ($\text{Hf}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3(\text{i-C}_4\text{H}_9)$)、三正丁基甲基铪 ($\text{Hf}(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)_3$)、二正丁基二甲基铪 ($\text{Hf}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2$)、三甲基正丁基铪 ($\text{Hf}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_9)$)、三正丁基甲基铪 ($\text{Hf}(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{C}_4\text{H}_9)_3$)、二正丁基二乙基铪 ($\text{Hf}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2$)、三乙基正丁基铪 ($\text{Hf}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3(\text{C}_4\text{H}_9)$) 等。

[0239] 作为所述 IVB 族金属烷氧基化合物，比如可以举出四甲氧基钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$)、四乙氧基钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_4$)、四异丁氧基钛 ($\text{Ti}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_4$)、四正丁氧基钛 ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)、三乙氧基甲氧基钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_3)(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_3$)、二乙氧基二甲氧基钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_2$)、三甲氧基乙氧基钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3(\text{OCH}_3\text{CH}_2)$)、三异丁氧基甲氧基钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_3)(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_3$)、二异丁氧基二甲氧基钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2$)、三甲氧基异丁氧基钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3(\text{i-OC}_4\text{H}_9)$)、三异丁氧基乙氧基钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_3$)、二异丁氧基二乙氧基钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_2(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2$)、三乙氧基异丁氧基钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_3(\text{i-OC}_4\text{H}_9)$)、三正丁氧基甲氧基钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_3)(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、二正丁氧基二甲氧基钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$)、三甲氧基正丁氧基钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3(\text{OC}_4\text{H}_9)$)、三正丁氧基甲氧基钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、二正丁氧基二乙氧基钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$)、三乙氧基正丁氧基钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_3(\text{OC}_4\text{H}_9)$) 等；

[0240] 四甲氧基锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$)、四乙氧基锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_4$)、四异丁氧基锆 ($\text{Zr}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_4$)、四正丁氧基锆 ($\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)、三乙氧基甲氧基锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_3$)、二乙氧基二甲氧基锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_2$)、三甲氧基乙氧基锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)_3(\text{OCH}_3\text{CH}_2)$)、三异丁氧基甲氧基锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_3$)、二异丁氧基二甲氧基锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)_2(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2$)、三甲氧基异丁氧基锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)_3(\text{i-C}_4\text{H}_9)$)、三异丁氧基乙氧基锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_3$)、二异丁氧基二乙氧基锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_2(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2$)、三乙氧基异丁氧基锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_3(\text{i-OC}_4\text{H}_9)$)、三正丁氧基甲氧基锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、二正丁氧基二甲氧基锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$)、三甲氧基正丁氧基锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)_3(\text{OC}_4\text{H}_9)$)、三正丁氧基甲氧基锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、二正丁氧基二乙氧基锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$)、三乙氧基正丁氧基锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_3(\text{OC}_4\text{H}_9)$) 等；

[0241] 四甲氧基铪 ($\text{Hf}(\text{OCH}_3)_4$)、四乙氧基铪 ($\text{Hf}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_4$)、四异丁氧基铪

(Hf(i-OC₄H₉)₄)、四正丁氧基铪 (Hf(OC₄H₉)₄)、三乙氧基甲氧基铪 (Hf(OCH₃)(OCH₃CH₂)₃)、二乙氧基二甲氧基铪 (Hf(OCH₃)₂(OCH₃CH₂)₂)、三甲氧基乙氧基铪 (Hf(OCH₃)₃(OCH₃CH₂))、三异丁氧基甲氧基铪 (Hf(OCH₃)(i-OC₄H₉)₃)、二异丁氧基二甲氧基铪 (Hf(OCH₃)₂(i-OC₄H₉)₂)、三甲氧基异丁氧基铪 (Hf(OCH₃)₃(i-OC₄H₉))、三异丁氧基乙氧基铪 (Hf(OCH₃CH₂)(i-OC₄H₉)₃)、二异丁氧基二乙氧基铪 (Hf(OCH₃CH₂)₂(i-OC₄H₉)₂)、三乙氧基异丁氧基铪 (Hf(OCH₃CH₂)₃(i-C₄H₉))、三正丁氧基甲氧基铪 (Hf(OCH₃)(OC₄H₉)₃)、二正丁氧基二甲氧基铪 (Hf(OCH₃)₂(OC₄H₉)₂)、三甲氧基正丁氧基铪 (Hf(OCH₃)₃(OC₄H₉))、三正丁氧基甲氧基铪 (Hf(OCH₃CH₂)(OC₄H₉)₃)、二正丁氧基二乙氧基铪 (Hf(OCH₃CH₂)₂(OC₄H₉)₂)、三乙氧基正丁氧基铪 (Hf(OCH₃CH₂)₃(OC₄H₉)) 等。

[0242] 作为所述 IVB 族金属烷基卤化物, 比如可以举出三甲基氯化钛 (TiCl(CH₃)₃)、三乙基氯化钛 (TiCl(CH₃CH₂)₃)、三异丁基氯化钛 (TiCl(i-C₄H₉)₃)、三正丁基氯化钛 (TiCl(C₄H₉)₃)、二甲基二氯化钛 (TiCl₂(CH₃)₂)、二乙基二氯化钛 (TiCl₂(CH₃CH₂)₂)、二异丁基二氯化钛 (TiCl₂(i-C₄H₉)₂)、三正丁基氯化钛 (TiCl(C₄H₉)₃)、甲基三氯化钛 (Ti(CH₃)Cl₃)、乙基三氯化钛 (Ti(CH₃CH₂)Cl₃)、异丁基三氯化钛 (Ti(i-C₄H₉)Cl₃)、正丁基三氯化钛 (Ti(C₄H₉)Cl₃) ;

[0243] 三甲基溴化钛 (TiBr(CH₃)₃)、三乙基溴化钛 (TiBr(CH₃CH₂)₃)、三异丁基溴化钛 (TiBr(i-C₄H₉)₃)、三正丁基溴化钛 (TiBr(C₄H₉)₃)、二甲基二溴化钛 (TiBr₂(CH₃)₂)、二乙基二溴化钛 (TiBr₂(CH₃CH₂)₂)、二异丁基二溴化钛 (TiBr₂(i-C₄H₉)₂)、三正丁基溴化钛 (TiBr(C₄H₉)₃)、甲基三溴化钛 (Ti(CH₃)Br₃)、乙基三溴化钛 (Ti(CH₃CH₂)Br₃)、异丁基三溴化钛 (Ti(i-C₄H₉)Br₃)、正丁基三溴化钛 (Ti(C₄H₉)Br₃) ;

[0244] 三甲基氯化锆 (ZrCl(CH₃)₃)、三乙基氯化锆 (ZrCl(CH₃CH₂)₃)、三异丁基氯化锆 (ZrCl(i-C₄H₉)₃)、三正丁基氯化锆 (ZrCl(C₄H₉)₃)、二甲基二氯化锆 (ZrCl₂(CH₃)₂)、二乙基二氯化锆 (ZrCl₂(CH₃CH₂)₂)、二异丁基二氯化锆 (ZrCl₂(i-C₄H₉)₂)、三正丁基氯化锆 (ZrCl(C₄H₉)₃)、甲基三氯化锆 (Zr(CH₃)Cl₃)、乙基三氯化锆 (Zr(CH₃CH₂)Cl₃)、异丁基三氯化锆 (Zr(i-C₄H₉)Cl₃)、正丁基三氯化锆 (Zr(C₄H₉)Cl₃) ;

[0245] 三甲基溴化锆 (ZrBr(CH₃)₃)、三乙基溴化锆 (ZrBr(CH₃CH₂)₃)、三异丁基溴化锆 (ZrBr(i-C₄H₉)₃)、三正丁基溴化锆 (ZrBr(C₄H₉)₃)、二甲基二溴化锆 (ZrBr₂(CH₃)₂)、二乙基二溴化锆 (ZrBr₂(CH₃CH₂)₂)、二异丁基二溴化锆 (ZrBr₂(i-C₄H₉)₂)、三正丁基溴化锆 (ZrBr(C₄H₉)₃)、甲基三溴化锆 (Zr(CH₃)Br₃)、乙基三溴化锆 (Zr(CH₃CH₂)Br₃)、异丁基三溴化锆 (Zr(i-C₄H₉)Br₃)、正丁基三溴化锆 (Zr(C₄H₉)Br₃) ;

[0246] 三甲基氯化铪 (HfCl(CH₃)₃)、三乙基氯化铪 (HfCl(CH₃CH₂)₃)、三异丁基氯化铪 (HfCl(i-C₄H₉)₃)、三正丁基氯化铪 (HfCl(C₄H₉)₃)、二甲基二氯化铪 (HfCl₂(CH₃)₂)、二乙基二氯化铪 (HfCl₂(CH₃CH₂)₂)、二异丁基二氯化铪 (HfCl₂(i-C₄H₉)₂)、三正丁基氯化铪 (HfCl(C₄H₉)₃)、甲基三氯化铪 (Hf(CH₃)Cl₃)、乙基三氯化铪 (Hf(CH₃CH₂)Cl₃)、异丁基三氯化铪 (Hf(i-C₄H₉)Cl₃)、正丁基三氯化铪 (Hf(C₄H₉)Cl₃) ;

[0247] 三甲基溴化铪 (HfBr(CH₃)₃)、三乙基溴化铪 (HfBr(CH₃CH₂)₃)、三异丁基溴化铪 (HfBr(i-C₄H₉)₃)、三正丁基溴化铪 (HfBr(C₄H₉)₃)、二甲基二溴化铪 (HfBr₂(CH₃)₂)、二乙基二溴化铪 (HfBr₂(CH₃CH₂)₂)、二异丁基二溴化铪 (HfBr₂(i-C₄H₉)₂)、三正丁基溴化铪 (HfBr(C₄H₉)₃)、甲基三溴化铪 (Hf(CH₃)Br₃)、乙基三溴化铪 (Hf(CH₃CH₂)Br₃)、异丁基三溴化

铪 ($\text{Hf}(i\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$)、正丁基三溴化铪 ($\text{Hf}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$)。

[0248] 作为所述 IVB 族金属烷氧基卤化物, 比如可以举出三甲氧基氯化钛 ($\text{TiCl}(\text{OCH}_3)_3$)、三乙氧基氯化钛 ($\text{TiCl}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3$)、三异丁氧基氯化钛 ($\text{TiCl}(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$)、三正丁氧基氯化钛 ($\text{TiCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、二甲氧基二氯化钛 ($\text{TiCl}_2(\text{OCH}_3)_2$)、二乙氧基二氯化钛 ($\text{TiCl}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$)、二异丁氧基二氯化钛 ($\text{TiCl}_2(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_2$)、三正丁氧基氯化钛 ($\text{TiCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、甲氧基三氯化钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$)、乙氧基三氯化钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{Cl}_3$)、异丁氧基三氯化钛 ($\text{Ti}(i\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$)、正丁氧基三氯化钛 ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$) ;

[0249] 三甲氧基溴化钛 ($\text{TiBr}(\text{OCH}_3)_3$)、三乙氧基溴化钛 ($\text{TiBr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3$)、三异丁氧基溴化钛 ($\text{TiBr}(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$)、三正丁氧基溴化钛 ($\text{TiBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、二甲氧基二溴化钛 ($\text{TiBr}_2(\text{OCH}_3)_2$)、二乙氧基二溴化钛 ($\text{TiBr}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$)、二异丁氧基二溴化钛 ($\text{TiBr}_2(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_2$)、三正丁氧基溴化钛 ($\text{TiBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、甲氧基三溴化钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Br}_3$)、乙氧基三溴化钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{Br}_3$)、异丁氧基三溴化钛 ($\text{Ti}(i\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$)、正丁氧基三溴化钛 ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$) ;

[0250] 三甲氧基氯化锆 ($\text{ZrCl}(\text{OCH}_3)_3$)、三乙氧基氯化锆 ($\text{ZrCl}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3$)、三异丁氧基氯化锆 ($\text{ZrCl}(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$)、三正丁氧基氯化锆 ($\text{ZrCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、二甲氧基二氯化锆 ($\text{ZrCl}_2(\text{OCH}_3)_2$)、二乙氧基二氯化锆 ($\text{ZrCl}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$)、二异丁氧基二氯化锆 ($\text{ZrCl}_2(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_2$)、三正丁氧基氯化锆 ($\text{ZrCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、甲氧基三氯化锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$)、乙氧基三氯化锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{Cl}_3$)、异丁氧基三氯化锆 ($\text{Zr}(i\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$)、正丁氧基三氯化锆 ($\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$) ;

[0251] 三甲氧基溴化锆 ($\text{ZrBr}(\text{OCH}_3)_3$)、三乙氧基溴化锆 ($\text{ZrBr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3$)、三异丁氧基溴化锆 ($\text{ZrBr}(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$)、三正丁氧基溴化锆 ($\text{ZrBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、二甲氧基二溴化锆 ($\text{ZrBr}_2(\text{OCH}_3)_2$)、二乙氧基二溴化锆 ($\text{ZrBr}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$)、二异丁氧基二溴化锆 ($\text{ZrBr}_2(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_2$)、三正丁氧基溴化锆 ($\text{ZrBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、甲氧基三溴化锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)\text{Br}_3$)、乙氧基三溴化锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{Br}_3$)、异丁氧基三溴化锆 ($\text{Zr}(i\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$)、正丁氧基三溴化锆 ($\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$) ;

[0252] 三甲氧基氯化铪 ($\text{HfCl}(\text{OCH}_3)_3$)、三乙氧基氯化铪 ($\text{HfCl}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3$)、三异丁氧基氯化铪 ($\text{HfCl}(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$)、三正丁氧基氯化铪 ($\text{HfCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、二甲氧基二氯化铪 ($\text{HfCl}_2(\text{OCH}_3)_2$)、二乙氧基二氯化铪 ($\text{HfCl}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$)、二异丁氧基二氯化铪 ($\text{HfCl}_2(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_2$)、三正丁氧基氯化铪 ($\text{HfCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、甲氧基三氯化铪 ($\text{Hf}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$)、乙氧基三氯化铪 ($\text{Hf}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{Cl}_3$)、异丁氧基三氯化铪 ($\text{Hf}(i\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$)、正丁氧基三氯化铪 ($\text{Hf}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$) ;

[0253] 三甲氧基溴化铪 ($\text{HfBr}(\text{OCH}_3)_3$)、三乙氧基溴化铪 ($\text{HfBr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3$)、三异丁氧基溴化铪 ($\text{HfBr}(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$)、三正丁氧基溴化铪 ($\text{HfBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、二甲氧基二溴化铪 ($\text{HfBr}_2(\text{OCH}_3)_2$)、二乙氧基二溴化铪 ($\text{HfBr}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$)、二异丁氧基二溴化铪 ($\text{HfBr}_2(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_2$)、三正丁氧基溴化铪 ($\text{HfBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、甲氧基三溴化铪 ($\text{Hf}(\text{OCH}_3)\text{Br}_3$)、乙氧基三溴化铪 ($\text{Hf}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{Br}_3$)、异丁氧基三溴化铪 ($\text{Hf}(i\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$)、正丁氧基三溴化铪 ($\text{Hf}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$)。

[0254] 作为所述 IVB 族金属化合物, 优选所述 IVB 族金属卤化物, 更优选 TiCl_4 、 TiBr_4 、 ZrCl_4 、 ZrBr_4 、 HfCl_4 和 HfBr_4 , 最优选 TiCl_4 和 ZrCl_4 。

[0255] 这些 IVB 族金属化合物可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0256] 当所述化学处理剂在常温下为液态时,可以通过向有待利用该化学处理剂处理的反应对象(比如前述的修饰复合载体)中直接滴加预定量的所述化学处理剂的方式使用所述化学处理剂。

[0257] 当所述化学处理剂在常温下为固态时,为了计量和操作方便起见,优选以溶液的形式使用所述化学处理剂。当然,当所述化学处理剂在常温下为液态时,有时根据需要也可以以溶液的形式使用所述化学处理剂,并没有特别的限定。

[0258] 在制备所述化学处理剂的溶液时,对此时所使用的溶剂没有特别的限定,只要其可以溶解该化学处理剂即可。

[0259] 具体而言,可以举出 C₅₋₁₂ 烷烃、C₅₋₁₂ 环烷烃、卤代 C₅₋₁₂ 烷烃、卤代 C₅₋₁₂ 环烷烃、C₆₋₁₂ 芳烃或卤代 C₆₋₁₂ 芳烃等,比如可以举出戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、甲苯、乙苯、二甲苯、氯代戊烷、氯代己烷、氯代庚烷、氯代辛烷、氯代壬烷、氯代癸烷、氯代十一烷、氯代十二烷、氯代环己烷、氯代甲苯、氯代乙苯和氯代二甲苯等,其中优选戊烷、己烷、癸烷、环己烷和甲苯,最优选己烷和甲苯。

[0260] 这些溶剂可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0261] 另外,对所述化学处理剂在其溶液中的浓度没有特别的限定,可以根据需要适当选择,只要其能够实现以预定量的所述化学处理剂来实施所述化学处理即可。如前所述,如果化学处理剂是液态的,可以直接使用化学处理剂来进行所述处理,但也可以将其调制成化学处理剂溶液后使用。

[0262] 方便的是,所述化学处理剂在其溶液中的摩尔浓度一般设定为 0.01 ~ 1.0mol/L,但并不限于此。

[0263] 根据本发明,使所述化学处理剂与所述修饰复合载体反应,即可获得本发明的负载型非茂金属催化剂。

[0264] 作为进行所述化学处理的方法,比如可以举出,在化学处理剂为固态(比如四氯化锆)的情况下,首先制备所述化学处理剂的溶液,然后向待处理的反应对象(比如前述的修饰复合载体)中加入(优选滴加)含有预定量的所述化学处理剂的所述溶液,以进行化学处理反应。在化学处理剂为液态(比如四氯化钛)的情况下,可以直接将预定量的所述化学处理剂加入(优选滴加)所述待处理的反应对象(比如前述的修饰复合载体)中,以进行化学处理反应,或者在将该化学处理剂制备成溶液之后,向所述待处理的反应对象(比如前述的修饰复合载体)中加入(优选滴加)含有预定量的所述化学处理剂的所述溶液,以进行化学处理反应。

[0265] 一般而言,在 -30 ~ 60°C (优选 -20 ~ 30°C) 的反应温度下使化学处理反应(必要时借助搅拌)进行 0.5 ~ 24 小时,优选 1 ~ 8 小时,更优选 2 ~ 6 小时即可。

[0266] 化学处理反应结束之后,通过过滤、洗涤和干燥,即可获得经过化学处理的产物,即本发明的负载型非茂金属催化剂。

[0267] 根据本发明,所述过滤、洗涤和干燥可以采用常规方法进行,其中洗涤用溶剂可以采用与溶解所述化学处理剂时所用相同的溶剂。根据需要,该洗涤一般进行 1 ~ 8 次,优选 2 ~ 6 次,最优选 2 ~ 4 次。

[0268] 所述干燥可以采用常规方法进行,比如惰性气体干燥法、真空干燥法或者真空下

加热干燥法,优选惰性气体干燥法或真空下加热干燥法,最优选真空下加热干燥法。所述干燥的温度范围一般为常温至 140°C,干燥时间一般为 2-20 小时,但并不限于此。

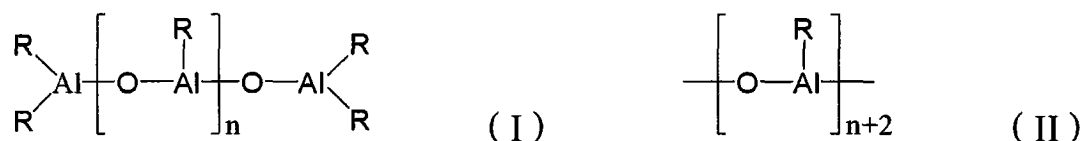
[0269] 根据本发明一个特别的实施方式,本发明的负载型非茂金属催化剂的制备方法还包括在使所述化学处理剂与所述修饰复合载体反应之前,用选自铝氧烷、烷基铝或其任意组合的助化学处理剂预处理所述修饰复合载体的步骤(预处理步骤)。

[0270] 以下对所述助化学处理剂进行具体的说明。

[0271] 根据本发明,作为所述助化学处理剂,比如可以举出铝氧烷和烷基铝。

[0272] 作为所述铝氧烷,比如可以举出下述通式(I)所示的线型铝氧烷: $(R)(R)Al-(Al(R)-O)_n-O-Al(R)(R)$,以及下述通式(II)所示的环状铝氧烷: $-(Al(R)-O)_{n+2}-$ 。

[0273]



[0274] 在前述通式中,基团 R 彼此相同或不同(优选相同),各自独立地选自 C_1-C_8 烷基,优选甲基、乙基和异丁基,最优选甲基;n 为 1-50 范围内的任意整数,优选 10 ~ 30 范围内的任意整数。

[0275] 作为所述铝氧烷,优选甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷和正丁基铝氧烷,进一步优选甲基铝氧烷和异丁基铝氧烷。

[0276] 这些铝氧烷可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0277] 作为所述烷基铝,比如可以举出如下通式所示的化合物:

[0278] $Al(R)_3$

[0279] 其中,基团 R 彼此相同或不同(优选相同),并且各自独立地选自 C_1-C_8 烷基,优选甲基、乙基和异丁基,最优选甲基。

[0280] 具体而言,作为所述烷基铝,比如可以举出三甲基铝($Al(CH_3)_3$)、三乙基铝($Al(CH_3CH_2)_3$)、三正丙基铝($Al(C_3H_7)_3$)、三异丙基铝($Al(i-C_3H_7)_3$)、三异丁基铝($Al(i-C_4H_9)_3$)、三正丁基铝($Al(C_4H_9)_3$)、三异戊基铝($Al(i-C_5H_{11})_3$)、三正戊基铝($Al(C_5H_{11})_3$)、三正己基铝($Al(C_6H_{13})_3$)、三异己基铝($Al(i-C_6H_{13})_3$)、二乙基甲基铝($Al(CH_3)(CH_3CH_2)_2$)和二甲基乙基铝($Al(CH_3CH_2)(CH_3)_2$)等,其中优选三甲基铝、三乙基铝、三丙基铝和三异丁基铝,最优选三乙基铝和三异丁基铝。

[0281] 这些烷基铝可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0282] 根据本发明,作为所述助化学处理剂,可以只采用所述铝氧烷,也可以只采用所述烷基铝,但也可以采用所述铝氧烷和所述烷基铝的任意混合物。而且,对该混合物中各组分的比例没有特别的限定,可以根据需要任意选择。

[0283] 根据本发明,所述助化学处理剂一般是以溶液的形式使用的。在制备所述助化学处理剂的溶液时,对此时所使用的溶剂没有特别的限定,只要其可以溶解该助化学处理剂即可。

[0284] 具体而言,可以举出 C_{5-12} 烷烃、 C_{5-12} 环烷烃、卤代 C_{5-12} 烷烃、卤代 C_{5-12} 环烷烃、 C_{6-12} 芳烃或卤代 C_{6-12} 芳烃等,比如可以举出戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、甲苯、乙苯、二甲苯、氯代戊烷、氯代己烷、氯代庚烷、氯代

辛烷、氯代壬烷、氯代癸烷、氯代十一烷、氯代十二烷、氯代环己烷、氯代甲苯、氯代乙苯和氯代二甲苯等,其中优选戊烷、己烷、癸烷、环己烷和甲苯,最优选己烷和甲苯。

[0285] 这些溶剂可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0286] 另外,对所述助化学处理剂在其溶液中的浓度没有特别的限定,可以根据需要适当选择,只要其能够实现以预定量的所述助化学处理剂进行所述预处理即可。

[0287] 经过所述预处理步骤,由此获得经过预处理的修饰复合载体。接着,再按照与前述完全相同的方式用所述化学处理剂进行与前述同样的化学处理反应,只是将所述修饰复合载体替换为所述经过预处理的修饰复合载体即可。

[0288] 即,通过与前述同样的化学处理反应,使选自所述 IVB 族金属化合物的化学处理剂与所述经过预处理的修饰复合载体反应,同样地获得本发明的负载型非茂金属催化剂。

[0289] 作为进行所述预处理步骤的方法,比如可以举出,首先制备出所述助化学处理剂的溶液,然后向拟用所述助化学处理剂预处理的所述修饰复合载体中计量加入(优选滴加)所述助化学处理剂溶液(其中含有预定量的所述助化学处理剂),或者向所述助化学处理剂溶液中计量加入所述修饰复合载体,由此形成反应混合液。此时,反应温度一般为 $-40 \sim 60^{\circ}\text{C}$,优选 $-30 \sim 30^{\circ}\text{C}$,反应时间一般为 $1 \sim 8\text{h}$,优选 $2 \sim 6\text{h}$,最优选 $3 \sim 4\text{h}$ (必要时借助搅拌)。然后,通过过滤、洗涤和任选干燥,从该反应混合液中分离出预处理产物。

[0290] 或者,根据情况,也可以不经过该分离而以混合液的形式直接用于后续的反应步骤。此时,由于所述混合液中已经含有一定量的溶剂,所以可以相应减少所述后续反应步骤中涉及的溶剂用量。

[0291] 根据本发明,所述过滤、洗涤和干燥可以采用常规方法进行,其中洗涤用溶剂可以采用与溶解所述助化学处理剂时所用相同的溶剂。根据需要,该洗涤一般进行 $1 \sim 8$ 次,优选 $2 \sim 6$ 次,最优选 $2 \sim 4$ 次。所述干燥可以采用常规方法进行,比如惰性气体干燥法、真空干燥法或者真空下加热干燥法,优选惰性气体干燥法或真空下加热干燥法,最优选真空下加热干燥法。所述干燥的温度范围一般为常温至 140°C ,干燥时间一般为 $2\sim 20$ 小时,但并不限于此。

[0292] 根据本发明,作为所述非茂金属配合物的用量,使得以 Mg 元素计的所述镁化合物(固体)与所述非茂金属配合物的摩尔比达到 $1 : 0.01\sim 1$,优选 $1 : 0.04\sim 0.4$,更优选 $1 : 0.08\sim 0.2$ 。

[0293] 根据本发明,作为所述用于溶解所述镁化合物的溶剂的用量,使得所述镁化合物(固体)与所述溶剂的比例达到 $1\text{mol} : 75 \sim 400\text{ml}$,优选 $1\text{mol} : 150 \sim 300\text{ml}$,更优选 $1\text{mol} : 200 \sim 250\text{ml}$ 。

[0294] 根据本发明,作为所述多孔载体的用量,使得以镁化合物固体计的所述镁化合物与所述多孔载体的质量比达到 $1 : 0.1\sim 20$,优选 $1 : 0.5\sim 10$,更优选 $1 : 1\sim 5$ 。

[0295] 根据本发明,作为所述沉淀剂的用量,使得所述沉淀剂与所述用于溶解所述镁化合物的溶剂的体积比为 $1 : 0.2 \sim 5$,优选 $1 : 0.5 \sim 2$,更优选 $1 : 0.8 \sim 1.5$ 。

[0296] 根据本发明,作为所述化学处理剂的用量,使得以 Mg 元素计的所述镁化合物(固体)与以 IVB 族金属(比如 Ti)元素计的所述化学处理剂的摩尔比达到 $1 : 0.01\sim 1$,优选 $1 : 0.01\sim 0.50$,更优选 $1 : 0.10\sim 0.30$ 。

[0297] 根据本发明,作为所述助化学处理剂的用量,使得以 Mg 元素计的所述镁化合物

(固体)与以 Al 元素计的所述助化学处理剂的摩尔比达到 1 : 0-1.0, 优选 1 : 0-0.5, 更优选 1 : 0.1-0.5。

[0298] 本领域的技术人员已知的是, 前述所有的方法步骤均优选在基本上无水无氧的条件下进行。这里所说的基本上无水无氧指的是体系中水和氧的含量持续小于 100ppm。而且, 本发明的负载型非茂金属催化剂在制备后通常需要在密闭条件下微正压惰性气体(比如氮气、氩气、氦气等)存在下保存备用。

[0299] 在一个实施方案中, 本发明还涉及由前述的负载型非茂金属催化剂的制备方法制造的负载型非茂金属催化剂(有时也称为负载型非茂金属烯烃聚合催化剂)。

[0300] 在一个进一步的实施方案中, 本发明涉及一种烯烃均聚/共聚方法, 其中以本发明的负载型非茂金属催化剂作为烯烃聚合用催化剂, 使烯烃均聚或共聚。

[0301] 就本发明所涉及的该烯烃均聚/共聚方法而言, 除了以下特别指出的内容以外, 其他未言明的内容(比如聚合用反应器、烯烃用量、催化剂和烯烃的添加方式等), 可以直接适用本领域常规已知的那些, 并没有特别的限制, 在此省略其说明。

[0302] 根据本发明的均聚/共聚方法, 以本发明的负载型非茂金属催化剂为主催化剂, 以选自铝氧烷、烷基铝、卤代烷基铝、硼氟烷、烷基硼和烷基硼铵盐中的一种或多种为助催化剂, 使烯烃均聚或共聚。

[0303] 主催化剂和助催化剂向聚合反应体系中的加入方式可以是先加主催化剂, 然后再加入助催化剂, 或者先加入助催化剂, 然后再加入主催化剂, 或者是两者先接触混合后一起加入, 或者分别同时加入。将主催化剂和助催化剂分别加入时既可以在同一加料管路中依次加入, 也可以在多路加料管路中依次加入, 而两者分别同时加入时应选择多路加料管路。对于连续式聚合反应来说, 优选多路加料管路同时连续加入, 而对于间歇式聚合反应来说, 优选两者先混合后在同一加料管路中一起加入, 或者在同一加料管路中先加入助催化剂, 然后再加入主催化剂。

[0304] 根据本发明, 对所述烯烃均聚/共聚方法的反应方式没有特别的限定, 可以采用本领域公知的那些, 比如可以举出淤浆法、本体法和气相等, 其中优选淤浆法和气相法。

[0305] 根据本发明, 作为所述烯烃, 比如可以举出 $C_2 \sim C_{10}$ 单烯烃、双烯烃、环状烯烃和其他烯键式不饱和化合物。

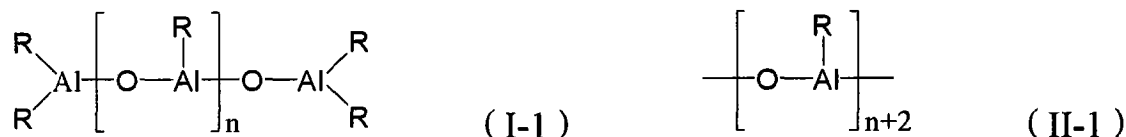
[0306] 具体而言, 作为所述 $C_2 \sim C_{12}$ 单烯烃, 比如可以举出乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-庚烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯和苯乙烯等; 作为所述环状烯烃, 比如可以举出 1-环戊烯和降冰片烯等; 作为所述双烯烃, 比如可以举出 1,4-丁二烯、2,5-戊二烯、1,6-己二烯、降冰片二烯和 1,7-辛二烯等; 并且作为所述其他烯键式不饱和化合物, 比如可以举出醋酸乙烯酯和(甲基)丙烯酸酯等。其中, 优选乙烯的均聚, 或者乙烯与丙烯、1-丁烯或 1-己烯的共聚。

[0307] 根据本发明, 均聚指的是仅一种所述烯烃的聚合, 而共聚指的是两种以上所述烯烃之间的聚合。

[0308] 根据本发明, 所述助催化剂选自铝氧烷、烷基铝、卤代烷基铝、硼氟烷、烷基硼和烷基硼铵盐, 其中优选铝氧烷和烷基铝。

[0309] 作为所述铝氧烷, 比如可以举出下述通式 (I-1) 所示的线型铝氧烷: $(R)(R)Al-(Al(R)-O)_n-O-Al(R)(R)$, 以及下述通式 (II-1) 所示的环状铝氧烷: $-(Al(R)-O)_{n+2}-$ 。

[0310]

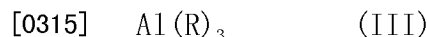


[0311] 在前述通式中,基团 R 彼此相同或不同(优选相同),各自独立地选自 C₁-C₈ 烷基,优选甲基、乙基和异丁基,最优选甲基。n 为 1-50 范围内的任意整数,优选 10 ~ 30 范围内的任意整数。

[0312] 作为所述铝氧烷,优选甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷和正丁基铝氧烷,进一步优选甲基铝氧烷和异丁基铝氧烷,并且最优选甲基铝氧烷。

[0313] 这些铝氧烷可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0314] 作为所述烷基铝,比如可以举出如下通式 (III) 所示的化合物:

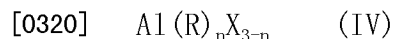


[0316] 其中,基团 R 彼此相同或不同(优选相同),并且各自独立地选自 C₁-C₈ 烷基,优选甲基、乙基和异丁基,最优选甲基。

[0317] 具体而言,作为所述烷基铝,比如可以举出三甲基铝 (Al(CH₃)₃)、三乙基铝 (Al(CH₃CH₂)₃)、三正丙基铝 (Al(C₃H₇)₃)、三异丁基铝 (Al(i-C₄H₉)₃)、三正丁基铝 (Al(C₄H₉)₃)、三异戊基铝 (Al(i-C₅H₁₁)₃)、三正戊基铝 (Al(C₅H₁₁)₃)、三正己基铝 (Al(C₆H₁₃)₃)、三异己基铝 (Al(i-C₆H₁₃)₃)、二乙基甲基铝 (Al(CH₃)(CH₃CH₂)₂) 和二甲基乙基铝 (Al(CH₃CH₂)(CH₃)₂) 等,其中优选三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝和三异丁基铝,进一步优选三乙基铝和三异丁基铝,并且最优选三乙基铝。

[0318] 这些烷基铝可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0319] 作为所述卤代烷基铝,比如可以举出如下通式 (IV) 所示的化合物:



[0321] 其中,基团 R 彼此相同或不同(优选相同),并且各自独立地选自 C₁-C₈ 烷基,优选甲基、乙基和异丁基,最优选甲基。基团 X 为卤素,优选氯。n 为 1 或 2。

[0322] 具体而言,作为所述卤代烷基铝,比如可以举出一氯二甲基铝 (Al(CH₃)₂Cl)、二氯甲基铝 (Al(CH₃)Cl₂)、一氯二乙基铝 (Al(CH₃CH₂)₂Cl)、二氯乙基铝 (Al(CH₃CH₂)Cl₂)、一氯二丙基铝 (Al(C₃H₇)₂Cl)、二氯丙基铝 (Al(C₃H₇)Cl₂)、一氯二正丁基铝 (Al(C₄H₉)₂Cl)、二氯正丁基铝 (Al(C₄H₉)Cl₂)、一氯二异丁基铝 (Al(i-C₄H₉)₂Cl)、二氯异丁基铝 (Al(i-C₄H₉)Cl₂)、一氯二正戊基铝 (Al(C₅H₁₁)₂Cl)、二氯正戊基铝 (Al(C₅H₁₁)Cl₂)、一氯二异戊基铝 (Al(i-C₅H₁₁)₂Cl)、二氯异戊基铝 (Al(i-C₅H₁₁)Cl₂)、一氯二正己基铝 (Al(C₆H₁₃)₂Cl)、二氯正己基铝 (Al(C₆H₁₃)Cl₂)、一氯二异己基铝 (Al(i-C₆H₁₃)₂Cl)、二氯异己基铝 (Al(i-C₆H₁₃)Cl₂)、

[0323] 一氯甲基乙基铝 (Al(CH₃)(CH₃CH₂)Cl)、一氯甲基丙基铝 (Al(CH₃)(C₃H₇)Cl)、一氯甲基正丁基铝 (Al(CH₃)(C₄H₉)Cl)、一氯甲基异丁基铝 (Al(CH₃)(i-C₄H₉)Cl)、一氯乙基丙基铝 (Al(CH₂CH₃)(C₃H₇)Cl)、一氯乙基正丁基铝 (Al(CH₂CH₃)(C₄H₉)Cl)、一氯甲基异丁基铝 (Al(CH₂CH₃)(i-C₄H₉)Cl) 等,其中优选一氯二乙基铝、二氯乙基铝、一氯二正丁基铝、二氯正丁基铝、一氯二异丁基铝、二氯异丁基铝、一氯二正己基铝、二氯正己基铝,进一步优选氯二乙基铝、二氯乙基铝和一氯二正己基铝,并且最优选一氯二乙基铝。

[0324] 这些卤代烷基铝可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0325] 作为所述硼氟烷、所述烷基硼和所述烷基硼铵盐,可以直接使用本领域常规使用的那些,并没有特别的限制。

[0326] 另外,根据本发明,所述助催化剂可以单独使用一种,也可以根据需要以任意的比例组合使用多种前述的助催化剂,并没有特别的限制。

[0327] 根据本发明,根据所述烯烃均聚/共聚方法的反应方式的不同(比如淤浆聚合),有时需要使用聚合用溶剂。

[0328] 作为所述聚合用溶剂,可以使用本领域在进行烯烃均聚/共聚时常规使用的那些,并没有特别的限制。

[0329] 作为所述聚合用溶剂,比如可以举出 C_{4-10} 烷烃(比如丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷或癸烷等)、卤代 C_{1-10} 烷烃(比如二氯甲烷)、 C_{6-12} 环烷烃(环己烷、环庚烷、环辛烷、环壬烷或环癸烷)、 C_{6-20} 芳香烃(比如甲苯和二甲苯)等。其中,优选使用戊烷、己烷、庚烷和环己烷作为所述聚合用溶剂,最优选己烷。

[0330] 这些聚合用溶剂可以单独使用一种,或者以任意的比例组合使用多种。

[0331] 根据本发明,所述烯烃均聚/共聚方法的聚合反应压力一般为 $0.1 \sim 10\text{MPa}$,优选 $0.1 \sim 4\text{MPa}$,更优选 $0.4 \sim 3\text{MPa}$,但有时并不限于此。根据本发明,聚合反应温度一般为 $-40^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$,优选 $10^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$,更优选 $40^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$,但有时并不限于此。

[0332] 另外,根据本发明,所述烯烃均聚/共聚方法可以在有氢气存在的条件下进行,也可以在没有氢气存在的条件下进行。在存在的情况下,氢气的分压可以是所述聚合反应压力的 $0.01\% \sim 99\%$,优选 $0.01\% \sim 50\%$,但有时并不限于此。

[0333] 根据本发明,在进行所述烯烃均聚/共聚方法时,以铝或硼计的所述助催化剂与以所述中心金属原子计的所述负载型非茂金属催化剂的摩尔比一般为 $1 \sim 1000 : 1$,优选 $10 \sim 500 : 1$,更优选 $15 \sim 300 : 1$,但有时并不限于此。

实施例

[0334] 以下采用实施例进一步详细地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0335] 聚合物堆密度(单位是 g/cm^3)的测定参照中国国家标准 GB 1636-79 进行。

[0336] 负载型非茂金属催化剂中 IVB 族金属(比如 Ti)和 Mg 元素的含量采用 ICP-AES 法测定,非茂金属配体或配合物的含量采用元素分析法测定。

[0337] 催化剂的聚合活性按照以下方法计算:在聚合反应结束之后,将反应釜内的聚合产物过滤并干燥,然后称量该聚合产物的质量,以该聚合产物质量除以所用的负载型非茂金属催化剂的质量的比值来表示该催化剂的聚合活性(单位是 $\text{kg 聚合物}/\text{g 催化剂}$ 或 $\text{kg 聚合物}/\text{gCat}$)。

[0338] 聚合物的分子量 M_w 、 M_n 和分子量分布(M_w/M_n)采用美国 WATERS 公司的 GPC V2000 型凝胶色谱分析仪进行测定,以 1,2,4-三氯苯为溶剂,测定时的温度为 150°C 。

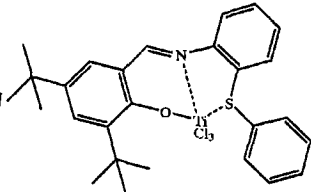
[0339] 聚合物的粘均分子量按照以下方法计算:按照标准 ASTM D4020-00,采用高温稀释型乌氏粘度计法(毛细管内径为 0.44mm ,恒温浴介质为 300 号硅油,稀释用溶剂为十氢萘,测定温度为 135°C)测定所述聚合物的特性粘度,然后按照如下公式计算所述聚合物的粘均分子量 M_v 。

[0340] $M_v = 5.37 \times 10^4 \times [\eta]^{1.37}$

[0341] 其中, η 为特性粘度。

[0342] 实施例 1

[0343] 镁化合物采用无水氯化镁, 溶剂采用四氢呋喃, 多孔载体采用二氧化硅, 即硅胶, 型号为 Ineos 公司的 ES757, 在使用前将硅胶在 600°C、氮气气氛下持续焙烧 4h 而热活化。

非茂金属配合物采用结构为  的化合物, 沉淀剂采用己烷, IVB 族金属

化合物的化学处理剂采用四氯化钛, 化学处理剂用溶剂采用己烷。

[0344] 称取 5g 无水氯化镁, 加入溶剂后常温下完全溶解, 得到镁化合物溶液, 然后加入经过热活化的硅胶, 常温下搅拌 2 小时后形成第一混合浆液, 接着加入非茂金属配合物, 在常温下搅拌 6 小时得到第二混合浆液, 然后加入沉淀剂使之充分沉淀, 搅拌 2 小时后, 过滤, 采用沉淀剂洗涤 3 次, 每次 60ml, 最后常温下真空干燥得到修饰复合载体。

[0345] 将制得的修饰复合载体加入到化学处理剂用溶剂己烷中, 常温下 30 分钟内滴加入化学处理剂, 然后均匀加热到 60°C 恒温反应 2 小时后, 过滤, 化学处理剂用溶剂洗涤 3 次, 每次 60ml, 最后在 60°C 下抽真空干燥, 得到负载型非茂金属催化剂。

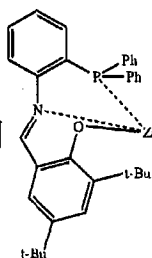
[0346] 其中配比为, 镁化合物与溶剂配比为 1mol : 210ml; 镁化合物与非茂金属配合物摩尔比为 1 : 0.08; 镁化合物与多孔载体的质量比为 1 : 2; 沉淀剂与溶剂的体积配比为 1 : 1; 镁化合物与以 IVB 族金属元素计的化学处理剂摩尔比为 1 : 0.15。

[0347] 负载型非茂金属催化剂记为 CAT-1。

[0348] 实施例 1-1

[0349] 与实施例 1 基本相同, 但有如下改变:

[0350] 多孔载体改变为 Grace 公司的 955, 在 400°C、氮气气氛下持续焙烧 8h 而热活化。

[0351] 溶剂改变为甲苯, 非茂金属配合物采用 , IVB 族金属化合物的化学处

理剂改变为四氯化锆 ($ZrCl_4$), 沉淀剂改为环己烷, 化学处理剂用溶剂改变为环己烷。

[0352] 其中配比为, 镁化合物与溶剂配比为 1mol : 150ml; 镁化合物与非茂金属配合物摩尔比为 1 : 0.15; 镁化合物与多孔载体的质量比为 1 : 4; 沉淀剂与溶剂的体积配比为 1 : 2; 镁化合物与以 IVB 族金属元素计的化学处理剂摩尔比为 1 : 0.20。

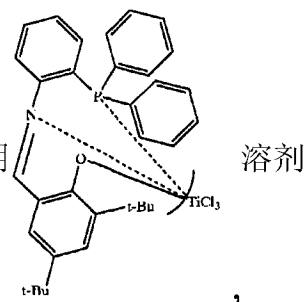
[0353] 负载型非茂金属催化剂记为 CAT-1-1。

[0354] 实施例 1-2

[0355] 与实施例 1 基本相同, 但有如下改变:

[0356] 多孔载体采用三氧化二铝。将三氧化二铝在 700°C、氮气气氛下持续焙烧 6h。

[0357] 镁化合物改变为无水溴化镁 (MgBr_2), 非茂金属配合物采用



溶剂

改变为乙苯, 沉淀剂改变为庚烷, IVB 族金属化合物的化学处理剂改变为四溴化钛 (TiBr_4), 化学处理剂用溶剂改变为庚烷。

[0358] 其中配比为, 镁化合物与溶剂配比为 $1\text{mol} : 250\text{ml}$; 镁化合物与非茂金属配合物摩尔比为 $1 : 0.20$; 镁化合物与多孔载体的质量比为 $1 : 1$; 沉淀剂与溶剂的体积配比为 $1 : 0.7$; 镁化合物与以 IVB 族金属元素计的化学处理剂摩尔比为 $1 : 0.30$ 。

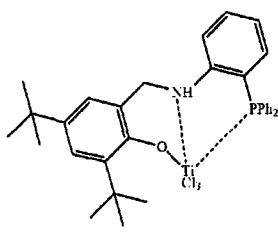
[0359] 负载型非茂金属催化剂记为 CAT-1-2。

[0360] 实施例 1-3

[0361] 与实施例 1 基本相同, 但有如下改变:

[0362] 多孔载体采用二氧化硅-氧化镁混合氧化物 (质量比 $1 : 1$)。将二氧化硅-氧化镁混合氧化物在 600°C 、氮气气氛下持续焙烧 4h。

[0363] 镁化合物改变为乙氧基氯化镁 ($\text{MgCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$), 非茂金属配合物采用



溶剂改变为二甲苯, 沉淀剂改变为癸烷, IVB 族金属化合物的化学处

理剂改变为四乙基钛 ($\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$), 化学处理剂用溶剂改变为癸烷。

[0364] 其中配比为, 镁化合物与溶剂配比为 $1\text{mol} : 300\text{ml}$; 镁化合物与非茂金属配合物摩尔比为 $1 : 0.04$; 镁化合物与多孔载体的质量比为 $1 : 3$; 沉淀剂与溶剂的体积配比为 $1 : 1.5$; 镁化合物与以 IVB 族金属元素计的化学处理剂摩尔比为 $1 : 0.05$ 。

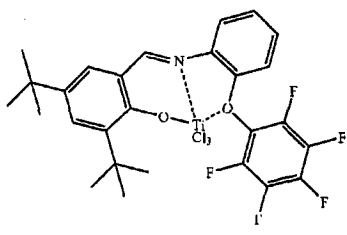
[0365] 负载型非茂金属催化剂记为 CAT-1-3。

[0366] 实施例 1-4

[0367] 与实施例 1 基本相同, 但有如下改变:

[0368] 多孔载体采用蒙脱土。将蒙脱土在 400°C 、氮气气氛下持续焙烧 8h。

[0369] 镁化合物改变为乙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$), 非茂金属配合物采用



溶剂改变为二乙苯, 沉淀剂改变为戊烷, IVB 族金属化合物的化

学处理剂改变为四正丁基钛 ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$), 化学处理剂用溶剂改变为戊烷。

[0370] 其中配比为, 镁化合物与溶剂配比为 $1\text{mol} : 400\text{ml}$; 镁化合物与非茂金属配合物

摩尔比为 1 : 0.30 ; 镁化合物与多孔载体的质量比为 1 : 5 ; 沉淀剂与溶剂的体积配比为 1 : 0.5 ; 镁化合物与以 IVB 族金属元素计的化学处理剂摩尔比为 1 : 0.50。

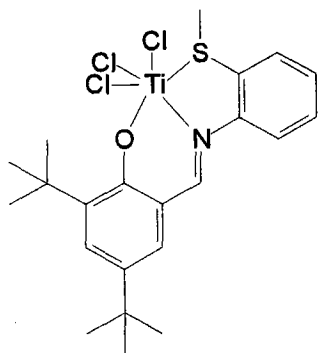
[0371] 负载型非茂金属催化剂记为 CAT-1-4。

[0372] 实施例 1-5

[0373] 与实施例 1 基本相同, 但有如下改变 :

[0374] 多孔载体采用部分交联 (交联度为 30%) 的聚苯乙烯。将该聚苯乙烯在 100℃、氮气气氛下持续烘干 12h。

[0375] 镁化合物改变为甲基氯化镁 ($Mg(CH_3)Cl$), 非茂金属配合物采用



溶剂改变为氯代甲苯。

[0376] 其中配比为, 镁化合物与非茂金属配合物摩尔比为 1 : 0.10 ; 镁化合物与多孔载体的质量比为 1 : 10 ; 镁化合物与以 IVB 族金属元素计的化学处理剂摩尔比为 1 : 0.10。

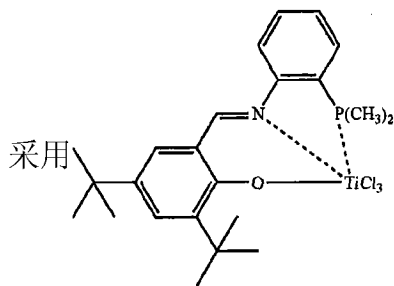
[0377] 负载型非茂金属催化剂记为 CAT-1-5。

[0378] 实施例 1-6

[0379] 与实施例 1 基本相同, 但有如下改变 :

[0380] 多孔载体采用硅藻土。将硅藻土在 500℃、氮气气氛下持续焙烧 8h。

[0381] 镁化合物改变为乙基氯化镁 ($Mg(C_2H_5)Cl$), 溶剂改变为溴代乙苯, 非茂金属配合物



沉淀剂改变为环庚烷, IVB 族金属化合物的化学处理剂改变

为四乙氧基钛 ($Ti(OCH_2CH_3)_4$), 化学处理剂用溶剂改变为环庚烷。

[0382] 其中配比为, 镁化合物与多孔载体的质量比为 1 : 0.5 ; 镁化合物与以 IVB 族金属元素计的化学处理剂摩尔比为 1 : 1。

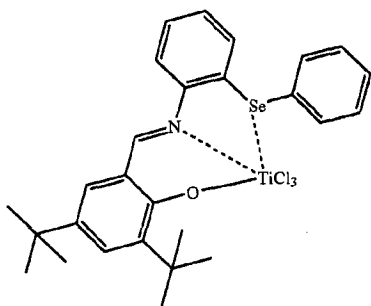
[0383] 负载型非茂金属催化剂记为 CAT-1-6。

[0384] 实施例 1-7

[0385] 与实施例 1 基本相同, 但有如下改变 :

[0386] 多孔载体采用二氧化钛。将二氧化钛在 300℃、氮气气氛下持续焙烧 6h。

[0387] 镁化合物改变为乙基镁 ($Mg(C_2H_5)_2$), 非茂金属配合物采用



IVB 族金属化合物的化学处理剂改变为异丁基三氯化钛

(Ti(i-C₄H₉)Cl₃)。

[0388] 负载型非茂金属催化剂记为 CAT-1-7。

[0389] 实施例 1-8

[0390] 与实施例 1 基本相同,但有如下改变:

[0391] 镁化合物改变为甲基乙氧基镁 (Mg(OC₂H₅)(CH₃)), 沉淀剂改变为氯代环己烷, IVB 族金属化合物的化学处理剂改变为三异丁氧基氯化钛 (TiCl(i-OC₄H₉)₃), 化学处理剂用溶剂改变为氯代环己烷。

[0392] 负载型非茂金属催化剂记为 CAT-1-8。

[0393] 实施例 1-9

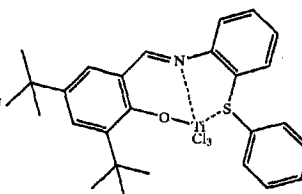
[0394] 与实施例 1 基本相同,但有如下改变:

[0395] 镁化合物改变为丁基乙氧基镁 (Mg(OC₂H₅)(C₄H₉)), 沉淀剂改变为溴代环庚烷, IVB 族金属化合物的化学处理剂改变为二甲氧基二氯化锆 (ZrCl₂(OCH₃)₂)。

[0396] 负载型非茂金属催化剂记为 CAT-1-9。

[0397] 实施例 2

[0398] 镁化合物采用无水氯化镁, 溶剂采用四氢呋喃, 多孔载体采用二氧化硅, 即硅胶, 型号为 Ineos 公司的 ES757, 在使用前将硅胶在 600°C、氮气气氛下持续焙烧 4h 而热活化。

非茂金属配合物采用结构为  的化合物, 沉淀剂采用己烷, 助化学处理

剂采用三乙基铝, IVB 族金属化合物的化学处理剂采用四氯化钛, 化学处理剂用溶剂采用己烷。

[0399] 称取 5g 无水氯化镁, 加入溶剂后常温下完全溶解, 得到镁化合物溶液, 然后加入经过热活化的硅胶, 常温下搅拌 2 小时后形成第一混合浆液, 接着加入非茂金属配合物, 在常温下搅拌 6 小时得到第二混合浆液, 然后加入沉淀剂使之充分沉淀, 搅拌 2 小时后, 过滤, 采用沉淀剂洗涤 3 次, 每次 60ml, 最后常温下真空干燥得到修饰复合载体。

[0400] 接着向所获得的修饰复合载体中加入 60ml 己烷, 在搅拌条件下采用三乙基铝 (浓度为 15wt% 的己烷溶液) 助化学处理剂处理修饰复合载体, 用 30 分钟滴加三乙基铝, 60°C 下搅拌反应 4 小时后, 过滤, 己烷洗涤 2 遍, 每次己烷用量 60ml, 常温下真空干燥得到预处理的修饰复合载体。

[0401] 将所述预处理的修饰复合载体加入到化学处理剂用溶剂己烷中, 常温下 30 分钟内滴加入化学处理剂, 然后均匀加热到 60°C 恒温反应 2 小时后, 过滤, 化学处理剂用溶剂洗

涤 3 次,每次 60ml,最后在 60℃下抽真空干燥,得到负载型非茂金属催化剂。

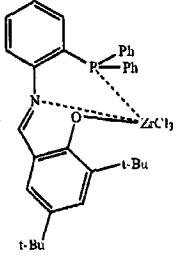
[0402] 其中配比为,镁化合物与溶剂配比为 1mol : 210ml;镁化合物与非茂金属配合物摩尔比为 1 : 0.08;镁化合物与多孔载体的质量比为 1 : 2;镁化合物与以 Al 元素计的助化学处理剂摩尔比为 1 : 0.15;沉淀剂与溶剂的体积配比为 1 : 1;镁化合物与以 IVB 族金属元素计的化学处理剂摩尔比为 1 : 0.15。

[0403] 负载型非茂金属催化剂记为 CAT-2。

[0404] 实施例 2-1

[0405] 与实施例 2 基本相同,但有如下改变:

[0406] 多孔载体改变为 Grace 公司的 955,在 400℃、氮气气氛下持续焙烧 8h 而热活化。

[0407] 溶剂改变为甲苯,非茂金属配合物采用  沉淀剂改为环己烷,助化学

处理剂改变为甲基铝氧烷 (MAO, 10wt% 的甲苯溶液), IVB 族金属化合物的化学处理剂改变为四氯化锆 ($ZrCl_4$),化学处理剂用溶剂改变为环己烷。

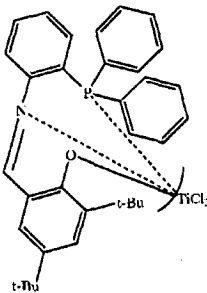
[0408] 其中配比为,镁化合物与溶剂配比为 1mol : 150ml;镁化合物与非茂金属配合物摩尔比为 1 : 0.15;镁化合物与多孔载体的质量比为 1 : 4;沉淀剂与溶剂的体积配比为 1 : 2;镁化合物与以 Al 元素计的助化学处理剂摩尔比为 1 : 0.20;镁化合物与以 IVB 族金属元素计的化学处理剂摩尔比为 1 : 0.20。

[0409] 负载型非茂金属催化剂记为 CAT-2-1。

[0410] 实施例 2-2

[0411] 与实施例 2 基本相同,但有如下改变:

[0412] 多孔载体采用三氧化二铝。将三氧化二铝在 700℃、氮气气氛下持续焙烧 6h。

[0413] 镁化合物改变为无水溴化镁 ($MgBr_2$),非茂金属配合物采用  溶剂

改变为乙苯,沉淀剂改变为庚烷,助化学处理剂改变为三甲基铝 ($Al(CH_3)_3$), IVB 族金属化合物的化学处理剂改变为四溴化钛 ($TiBr_4$),化学处理剂用溶剂改变为庚烷。

[0414] 其中配比为,镁化合物与溶剂配比为 1mol : 250ml;镁化合物与非茂金属配合物摩尔比为 1 : 0.20;镁化合物与多孔载体的质量比为 1 : 1;沉淀剂与溶剂的体积配比为 1 : 0.7;镁化合物与以 Al 元素计的助化学处理剂摩尔比为 1 : 0.30;镁化合物与以 IVB 族金属元素计的化学处理剂摩尔比为 1 : 0.30。

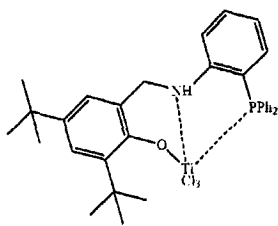
[0415] 负载型非茂金属催化剂记为 CAT-2-2。

[0416] 实施例 2-3

[0417] 与实施例 2 基本相同,但有如下改变:

[0418] 多孔载体采用二氧化硅-氧化镁混合氧化物(质量比 1:1)。将二氧化硅-氧化镁混合氧化物在 600°C、氩气气氛下持续焙烧 4h。

[0419] 镁化合物改变为乙氧基氯化镁($MgCl(OC_2H_5)$),非茂金属配合物采用



溶剂改变为二甲苯,沉淀剂改变为癸烷,助化学处理剂改变为三异丁

基铝($Al(i-C_4H_9)_3$),IVB 族金属化合物的化学处理剂改变为四乙基钛($Ti(CH_3CH_2)_4$),化学处理剂用溶剂改变为癸烷。

[0420] 其中配比为,镁化合物与溶剂配比为 1mol:300ml;镁化合物与非茂金属配合物摩尔比为 1:0.04;镁化合物与多孔载体的质量比为 1:3;沉淀剂与溶剂的体积配比为 1:1.5;镁化合物与以 Al 元素计的助化学处理剂摩尔比为 1:0.05;镁化合物与以 IVB 族金属元素计的的化学处理剂摩尔比为 1:0.05。

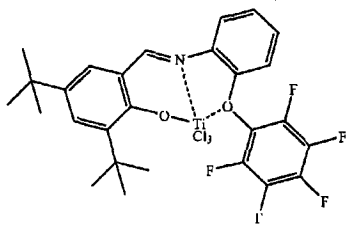
[0421] 负载型非茂金属催化剂记为 CAT-2-3。

[0422] 实施例 2-4

[0423] 与实施例 2 基本相同,但有如下改变:

[0424] 多孔载体采用蒙脱土。将蒙脱土在 400°C、氮气气氛下持续焙烧 8h。

[0425] 镁化合物改变为乙氧基镁($Mg(OC_2H_5)_2$),非茂金属配合物采用



溶剂改变为二乙苯,沉淀剂改变为戊烷,助化学处理剂改变为异

丁基铝氧烷,IVB 族金属化合物的化学处理剂改变为四正丁基钛($Ti(C_4H_9)_4$),化学处理剂用溶剂改变为戊烷。

[0426] 其中配比为,镁化合物与溶剂配比为 1mol:400ml;镁化合物与非茂金属配合物摩尔比为 1:0.30;镁化合物与多孔载体的质量比为 1:5;沉淀剂与溶剂的体积配比为 1:0.5;镁化合物与以 Al 元素计的助化学处理剂摩尔比为 1:0.50;镁化合物与以 IVB 族金属元素计的的化学处理剂摩尔比为 1:0.50。

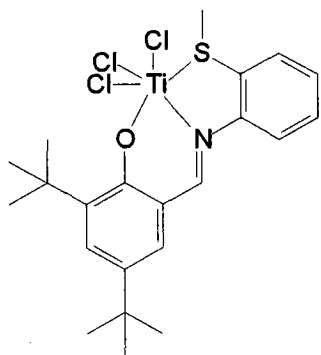
[0427] 负载型非茂金属催化剂记为 CAT-2-4。

[0428] 实施例 2-5

[0429] 与实施例 1 基本相同,但有如下改变:

[0430] 多孔载体采用部分交联(交联度为 30%)的聚苯乙烯。将该聚苯乙烯在 100°C、氮气气氛下持续烘干 12h。

[0431] 镁化合物改变为甲基氯化镁($Mg(CH_3)Cl$),非茂金属配合物采用



溶剂改变为氯代甲苯。

[0432] 其中配比为, 镁化合物与非茂金属配合物摩尔比为 1 : 0.10 ; 镁化合物与多孔载体的质量比为 1 : 10 ; 镁化合物与以 Al 元素计的助化学处理剂摩尔比为 1 : 0.40 ; 镁化合物与以 IVB 族金属元素计的化学处理剂摩尔比为 1 : 0.10。

[0433] 负载型非茂金属催化剂记为 CAT-2-5。

[0434] 对比例 A

[0435] 与实施例 1 基本相同, 但有如下改变 :

[0436] 镁化合物与非茂金属配合物摩尔比改变为 1 : 0.16 ;

[0437] 催化剂记为 CAT-A。

[0438] 对比例 B

[0439] 与实施例 1 基本相同, 但有如下改变 :

[0440] 镁化合物与非茂金属配合物摩尔比改变为 1 : 0.04 ;

[0441] 催化剂记为 CAT-B。

[0442] 对比例 C

[0443] 与实施例 1 基本相同, 但有如下改变 :

[0444] 非茂金属配合物先与镁化合物在溶剂中形成溶液, 再加入热活化处理的多孔载体形成混合浆液, 向其中加入沉淀剂充分沉淀后过滤洗涤干燥, 再与 IVB 族金属化合物的化学处理剂反应, 过滤洗涤干燥后得到负载型非茂金属催化剂。

[0445] 催化剂记为 CAT-C。

[0446] 实施例 3 (应用实施例)

[0447] 将本发明实施例中制得的催化剂 CAT-1 ~ CAT-2、CAT-1-1 ~ 9、CAT-2-1 ~ 5、CAT-A ~ C、分别在以下条件下按照以下方法进行乙烯的均聚、共聚和制备超高分子量聚乙烯。

[0448] 均聚为 : 5 升聚合高压釜, 淤浆聚合工艺, 2.5 升己烷溶剂, 聚合总压 0.8MPa, 聚合温度 85°C, 氢气分压 0.2MPa, 反应时间 2 小时。首先将 2.5 升己烷加入到聚合高压釜中, 开启搅拌, 然后加入 50mg 负载型非茂金属催化剂和助催化剂混合物, 再加入氢气到 0.2MPa, 最后持续通入乙烯使聚合总压恒定在 0.8MPa。反应结束后, 将釜内气体放空, 放出釜内聚合物, 干燥后称量质量。该聚合反应的具体情况以及聚合评价结果如表 1 所示。

[0449] 共聚为 : 5 升聚合高压釜, 淤浆聚合工艺, 2.5 升己烷溶剂, 聚合总压 0.8MPa, 聚合温度 85°C, 氢气分压 0.2MPa, 反应时间 2 小时。首先将 2.5 升己烷加入到聚合高压釜中, 开启搅拌, 然后加入 50mg 负载型非茂金属催化剂和助催化剂混合物, 一次性加入己烯 -1 共聚单体 50g, 再加入氢气到 0.2MPa, 最后持续通入乙烯使聚合总压恒定在 0.8MPa。反应结束

后,将釜内气体放空,放出釜内聚合物,干燥后称量质量。该聚合反应的具体情况以及聚合评价结果如表 1 所示。

[0450] 制备超高分子量聚乙烯聚合为 :5 升聚合高压釜,淤浆聚合工艺,2.5 升己烷溶剂,聚合总压 0.5MPa,聚合温度 70℃,反应时间 2 小时。首先将 2.5 升己烷加入到聚合高压釜中,开启搅拌,然后加入 50mg 负载型非茂金属催化剂和助催化剂混合物,助催化剂与催化剂活性金属摩尔比为 100,最后持续通入乙烯使聚合总压恒定在 0.5MPa。反应结束后,将釜内气体放空,放出釜内聚合物,干燥后称量质量。该聚合反应的具体情况以及聚合评价结果如表 2 所示。

[0451]

表 1. 负载型非茂金属催化剂用于烯烃聚合反应效果一览表

序号	负载型非茂金属烯烃 催化剂编号	助催化剂	铝与活性金属 摩尔比	聚合类型	聚合活性 (kgPE/gCat)	聚合物堆密度 (g/cm ³)
1	CAT-1	三乙基铝	100	均聚	10.32	0.34
2	CAT-1	甲基铝氧烷	100	均聚	12.80	0.35
3	CAT-1	三乙基铝	100	共聚	14.18	0.35
4	CAT-1	三乙基铝	500	共聚	14.62	0.36
5	CAT-1-1	三乙基铝	100	均聚	4.25	0.3
6	CAT-1-2	三乙基铝	100	均聚	11.94	0.31
7	CAT-1-3	三乙基铝	100	均聚	5.00	0.3
8	CAT-1-4	三乙基铝	100	均聚	7.07	0.29
9	CAT-1-5	三乙基铝	100	均聚	3.60	0.32
10	CAT-1-6	三乙基铝	100	均聚	10.95	0.33
11	CAT-1-7	三乙基铝	100	均聚	9.47	0.32
12	CAT-1-8	三乙基铝	100	均聚	8.09	0.31
13	CAT-1-9	三乙基铝	100	均聚	4.72	0.3
14	CAT-2	三乙基铝	100	均聚	11.27	0.35
15	CAT-2	甲基铝氧烷	100	均聚	14.39	0.36
16	CAT-2	三乙基铝	100	共聚	15.81	0.36
17	CAT-2	三乙基铝	500	共聚	16.46	0.37
18	CAT-2-1	三乙基铝	100	均聚	4.75	0.32
19	CAT-2-2	三乙基铝	100	均聚	13.42	0.32
20	CAT-2-3	三乙基铝	100	均聚	5.61	0.32

[0452]

21	CAT-2-4	三乙基铝	100	均聚	7.90	0.31
22	CAT-2-5	三乙基铝	100	均聚	4.02	0.33
23	CAT-A	三乙基铝	100	均聚	12.22	0.35
24	CAT-B	三乙基铝	100	均聚	8.95	0.33
25	CAT-C	三乙基铝	100	均聚	5.83	0.31

表 2. 负载型非茂金属催化剂用于制备超高分子量聚乙烯聚合反应效果一览表

序号	负载型非茂金属烯烃 催化剂编号	助催化剂	聚合活性 (kgPE/gCat)	聚合物堆密度 (g/cm ³)	聚合物粘均分子量 (10 ⁴ g/mol)
1	CAT-1	三乙基铝	11.54	0.38	470
2	CAT-1	甲基铝氧烷	14.38	0.39	505
3	CAT-2	三乙基铝	12.61	0.39	488
4	CAT-2	甲基铝氧烷	16.11	0.40	540
5	CAT-A	三乙基铝	13.74	0.38	494
6	CAT-B	三乙基铝	10.06	0.35	450
7	CAT-C	三乙基铝	8.27	0.36	440

[0453] 通过表 1 中序号 3 与 4 和 16 与 17 的试验结果数据可知,增加助催化剂的用量,即提高助催化剂与催化剂活性金属摩尔比时,对催化剂聚合活性、聚合物堆密度及分子量分布的影响不显著。由此可以说明,采用本发明提供的方法制备的负载型非茂金属催化剂仅

需要比较少的助催化剂用量就可以获得高的烯烃聚合活性；而且由此所得到的聚乙烯等聚合物具有优良的聚合物形态和高的聚合物堆积密度。

[0454] 对比表 1 中序号 1 与 3 的试验结果数据可知，共聚后，催化剂活性有较大幅度地增加，从而说明采用本发明提供的方法制备的负载型非茂金属催化剂具有较为显著的共聚单体效应。

[0455] 通过对比表 1 中序号 1 和对比例序号 23 ~ 24 的试验结果数据可知，催化剂中减少或增加非茂金属配合物的加入量，其活性随之降低或增加。从而说明非茂金属配合物含量对催化剂活性起着重要作用。

[0456] 由表 2 可见，采用本发明所提供的催化剂，可以制备超高分子量聚乙烯，其堆密度均有所增加，而且对比序号 1 与 2 和 3 与 4 可见，采用甲基铝氧烷作为助催化剂能够增加聚合物的粘均分子量。对比表 2 中序号 1 和对比例 5、6 的试验结果数据可知，催化剂中减少或增加非茂金属配合物，聚合物粘均分子量随之减少或增加。从而说明非茂金属配合物还具有增加聚合物粘均分子量的作用。

[0457] 对比表 1 中序号 1 ~ 9 与 15 ~ 22，表 2 中序号 1 ~ 2 和 3 ~ 4 可见，在化学处理剂处理修饰复合载体之前，先采用助催化剂预处理处理修饰复合载体，最后真空干燥后得到的负载型非茂金属催化剂，与仅用化学处理剂处理，但未经过助催化剂处理修饰复合载体所得到的负载型非茂金属催化剂相比，催化活性和聚合物堆密度较高，超高分子量聚乙烯粘均分子量较高。

[0458] 对比表 1 中序号 1 和对比序号 25，表 2 中 1 和 7 的试验结果可见，相比于非茂金属配合物先于镁化合物共同溶解于溶剂中，加入多孔载体形成浆液，加入沉淀剂沉淀后过滤洗涤干燥后，再与 IVB 族化学处理剂反应后过滤洗涤干燥所制备的负载型非茂金属催化剂，本发明所提供的镁化合物溶解于溶剂中，加入多孔载体后再加入非茂金属配合物，加入沉淀剂沉淀后过滤洗涤干燥后，再与 IVB 族化学处理剂反应后过滤洗涤干燥所制备的负载型非茂金属催化剂，催化剂活性和聚合物堆密度较高，并且制备的超高分子量聚乙烯粘均分子量也较高。

[0459] 以上虽然已结合实施例对本发明的具体实施方式进行了详细的说明，但是需要指出的是，本发明的保护范围并不受这些具体实施方式的限制，而是由附录的权利要求书来确定。本领域技术人员可在不脱离本发明的技术思想和主旨的范围内对这些实施方式进行适当的变更，而这些变更后的实施方式显然也包括在本发明的保护范围之内。