



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101323650 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 03

(21) 申请号 200710118854. X

C08F 4/643 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 06. 13

(56) 对比文件

(73) 专利权人 中国石油天然气股份有限公司
地址 100011 北京市东城区安德路 16 号洲际大厦

CN 1491235 A, 2004. 04. 21, 说明书全文.
CN 1580084 A, 2005. 02. 16, 说明书全文.
CN 1298887 A, 2001. 06. 13, 说明书全文.
US 20060111462 A1, 2006. 05. 25, 说明书全文.

(72) 发明人 义建军 崔春明 李华姝 伊宝作
张建颖 郎笑梅 吴林美

文.

审查员 高志纯

(74) 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理有限公司 11013

代理人 谢小延

(51) Int. Cl.

C08F 10/00 (2006. 01)

C08F 4/649 (2006. 01)

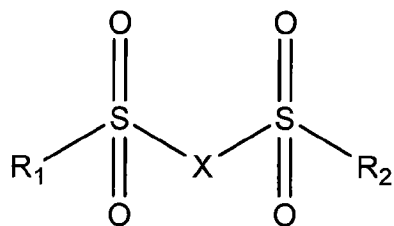
权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

一种烯烃聚合催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

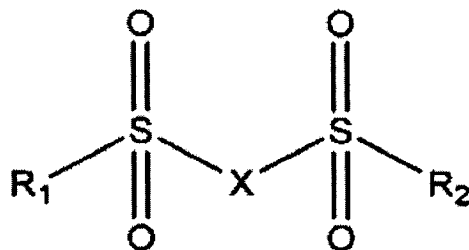
本发明涉及一种用于烯烃聚合的催化剂及其制备方法和应用, 催化剂组分包括 (1) 活性态卤化镁, 和承载于其上的 (2) 至少带一个 Ti- 卤化物键的钛化合物, 以及 (3) 选自具有通式 (I) 的一种或多种磺酰基化合物作为给电子体, 该固体催化剂组分的制备方法有两种: 一种是将活性态卤化镁 (1) 颗粒用烷基铝处理后加入给电子体 (3), 再用钛化合物 (2) 溶液处理一次或多次得到; 另一种是将球形氯化镁醇合物颗粒加入到钛化合物 (2) 液体中, 然后加入给电子体 (3), 再用钛化合物 (2) 处理一次或多次得到。本发明公开的催化剂体系包括该固体催化剂组分, 助催化剂 (烷基铝化合物) 以及外给电子体。



通式 (I)。

CN 101323650 B

1. 一种烯烃聚合催化剂,其特征在于:它包括(1)活性态卤化镁,和承载于其上的(2)至少带一个 Ti- 卤化物键的钛化合物,以及(3)选自具有通式(I)的一种或多种磺酰基化合物作为给电子体,通式(I):



式中 R1, R2 可以相同也可以不同,分别选自氢原子、卤素、烷基、芳基、芳烷基或烷基芳基;

X 选自 C(R3)(R4)、N(R5)、O;其中 R3、R4 可以相同也可以不同,R3、R4、R5 分别是氢原子、卤素、烷基、芳基、芳烷基或烷基芳基的一种。

2. 根据权利要求 1 所述的一种烯烃聚合催化剂,其特征在于:所述的含磺酰基的化合物选自二磺酰基烷烃,二磺酰基亚胺类。

3. 根据权利要求 1 所述的一种烯烃聚合催化剂,其特征在于:其中钛化合物(2)选自卤化钛或卤醇钛。

4. 根据权利要求 1 所述的一种烯烃聚合催化剂,其特征在于:钛化合物(2)是四氯化钛。

5. 根据权利要求 1 所述的一种烯烃聚合催化剂,其特征在于:其中活性态卤化镁(1)的前体选自:RMgX, MgR₂, MgCl₂·mROH, Mg(OR)₂, X_nMg(OR)_{2-n}, 或卤化镁和醇钛的混合物,式中 m 为 1-3, 0 < n < 2, X 为卤素, R 是 C₁-C₂₀ 的烃基。

6. 根据权利要求 1 所述的一种烯烃聚合催化剂的制备方法,其特征在于:采用如下步骤:

(i) 由氯化镁前体形成的活性态卤化镁(1)在分散剂中溶解或熔融;

(ii) 加入非离子型表面活性剂使上述活性态卤化镁在有机液体乳化介质中乳化,在搅速为 1000-3500 转/分的机械搅拌作用下,使之分散 0.5-3 小时;

(iii) 加入沉淀剂使之析出,过滤,干燥后得到活性态卤化镁固体颗粒;

(iv) 活性态卤化镁颗粒先用烷基铝在 40-80℃处理 0.5-3 小时,加入给电子体(3),再用钛化合物(2)的有机溶液处理多次,过滤,洗涤,干燥后得到固体催化剂;

分散剂是沸点小于 150℃的烷烃;

非离子型表面活性剂选自亲水亲油平衡值为 0-9;

有机液体乳化介质选自重烃;

沉淀剂是通式为 SiCl_xR_{4-x} 的氯化硅衍生物,式中 1 ≤ x ≤ 4, R 为含有 1-4 个碳原子的饱和烃基;

钛化合物(2)使用的有机溶剂是卤代烃;

钛化合物(2)溶液的浓度为 0.1-10 摩尔/升,用其处理载体多次,至少一次处理温度在 -40-0℃范围内,另一次处理温度在 70-100℃范围内,钛化合物总用量以 Ti/Mg 摩尔比为 1-100;

给电子体与镁的摩尔比为 0.1-2。

7. 根据权利要求 1 所述的一种烯烃聚合催化剂的应用,其特征在于:本催化剂与助催化剂和外给电子体用于催化烯烃聚合;

助催化剂是烷基铝化合物,其通式为 $AlR_nX_{(3-n)}$ 式中 R 为碳原子数 1-20 的烷基,芳烷基,芳基;X 为卤素,n 为 $0 \leq n \leq 3$ 的整数;

外给电子体是选自通式为 $R_nSi(OR_1)_{4-n}$ 的硅氧烷化合物,式中 R 为 C_1-C_{10} 的烷基、环烷基和芳基; R_1 是含有 1-4 个碳原子的烷基;n 为 $0 \leq n \leq 3$ 的整数;

钛与助催化剂中的铝的摩尔比为 1 : 1-1 : 2000 ;

外给电子体与催化剂比按 Si/Ti 摩尔比为 1-100。

8. 根据权利要求 7 所述的一种烯烃聚合催化剂的应用,其特征在于:助催化剂是三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝或二氯乙基铝。

9. 根据权利要求 7 所述的一种烯烃聚合催化剂的应用,其特征在于:外给电子体是苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷或二苯基二甲氧基硅烷。

一种烯烃聚合催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于烯烃聚合的催化剂体系及其制备方法和在催化烯烃聚合中的应用。

背景技术

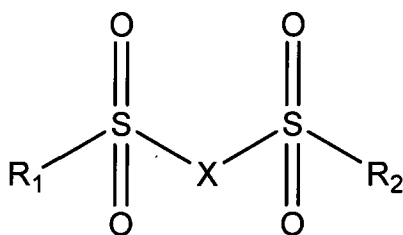
[0002] 高性能聚烯烃树脂的发展依赖于烯烃聚合催化剂性能的不断提高。USP4, 298, 718 和 USP4, 495, 338 首次提出了采用活性卤化镁作为 Ziegler-Natta 催化剂的载体, 该载体与四氯化钛作用形成的催化剂在丙烯聚合中显示了高活性, 但立体定向较差性。随后研究人员不断努力致力于改进催化剂的性能。GB2, 111, 066 公开了将氯化镁醇和物与液体钛化合物接触, 同时加入一种电子给与体 (如邻苯二甲酸酯), 形成固体钛催化剂, 并在烯烃聚合时再加入另一种电子给与体 (烷氧基硅化合物), 得到了高等规度的聚丙烯。EP0361, 494 公开的固体催化剂成分包括活性态卤化镁和负载在其上的至少一个 Ti- 卤化合物键的钛化合物和有机二醚或多醚, 如使用 1,3- 二醚作为给电子体化合物制备的催化剂。该催化剂体系在聚合时, 无需加入外给电子体即能得到高等规度的聚丙烯, 并且有较高的活性。CN1, 143, 651A 进一步改进了这类催化剂的内给电子体和 / 或外给电子体, 该体系使用的 1, 3- 二醚其 2 位上的碳原子与含有两个或三个不饱和键的有机基团形成特殊的单环或多环结构, 即环多烯-1,3- 二醚, 催化剂的活性和立体定向性有一定程度的提高。CN1, 306, 544 描述了使用琥珀酸酯作为内给电子体, 所制备的催化剂催化丙烯聚合时, 显示了较高的活性和立体定向性, 并生成分子量分布较宽的聚丙烯。

[0003] 综上代表性催化聚合体系, 给电子体对催化剂的活性、立体定向性和聚合物性能都有不同程度的影响, 其中对聚丙烯的立构规整度的高低起决定性作用。因此聚烯烃催化剂的开发在很大程度上是优化已有的给电子体和研发新型的给电子体。目前报道过的给电子体大多为含有磷、氮、氧的化合物, 如羧酸酯、醚、有机磷、胺、硅化合物等, 主要分单酯类, 双酯类 (包括琥珀酸酯类, 醇酯类), 二醚类等几大类。我们在研究过程中发现, 采用含有磺酰基化合物作为内给电子体, 与钛化合物和镁化合物具有特殊的反应性能, 由此制备的催化剂在催化烯烃聚合时, 显示了很高的活性和立体定向性。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种用于烯烃聚合的固体催化剂组分, 包括 (1) 活性态卤化镁, 和承载于其上的 (2) 至少带一个 Ti- 卤化物键的钛化合物, 以及 (3) 选自具有通式 (I) 的一种或多种磺酰基化合物作为给电子体。

[0005]



[0006] 通式 (I)

[0007] 式中 X 选自 (二取代的) 14 族和 (单取代的) 15 族元素基团和 16 族元素, 其中取代基可为有机链状、单环、多环和含杂原子的环基; R_1 , R_2 可以相同也可以不同, 分别选自氢原子, 卤素, (取代的) 烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烷基芳基、含杂原子的环; 所述方法通过卤化镁 (1) 或其一种前体与钛化合物 (2) 和给电子体化合物 (3) 进行反应, 其中给电子体化合物 (3) 在与钛化合物或与卤代化合物反应之前或反应期间加入, 可以分多次添加。

[0008] 具体地讲, 所述的催化剂组分含有结构通式 (I) 的磺酰基化合物, 其中 X 可以选自 $C(R_3)(R_4)$ 、 $Si(R_3)(R_4)$ 、 $Sn(R_3)(R_4)$ 、 $Pb(R_3)(R_4)$ 、 $N(R_5)$ 、 $P(R_6)$ 、 $As(R_6)$ 、 O 、 S 、 Se 、 Te ; 其中 R_3 、 R_4 可以相同也可以不同, R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 分别是氢原子, 卤素, (取代的) 烷基、环烷基、芳基、芳烷基或烷基芳基、烷基烯基、烯基烷基、烷基炔基、含杂原子的环, 或酰基的一种, R_3 , R_4 也可与 C 构成环烷基或环烯基。

[0009] 所述的磺酰基化合物, 其特征在于所述的含磺酰基的化合物优选二磺酰基烷烃, 二磺酰基烯烃, 二磺酰基环烃, 二磺酰基硅烷, 二磺酰基环硅烷, 二磺酰基二烷基锡, 二磺酰基二烷基铅, 及其 (含杂原子的) 衍生物; 二磺酰基亚胺类, 二磺酰基亚膦类, 二磺酰基亚砷类, 及其 (含杂原子的) 衍生物; (取代的) 磺酸酐, 及其硫代或硒代衍生物。举例说明如下:

[0010] 当磺酰基化合物中 X 为 CR_3R_4 , R_1 , R_2 都为 CF_3 时, 优选:

[0011] 二 (三氟甲基磺酰基) 甲烷

[0012] 二 (三氟甲基磺酰基) 一甲基苯

[0013] [氯一 (三氟甲基磺酰基) 一甲基磺酰基] 一三氟一甲烷

[0014] [溴一 (三氟甲基磺酰基) 一甲基磺酰基] 一三氟一甲烷

[0015] 二氯一二一三氟甲基磺酰基一甲烷

[0016] 二溴一二一三氟甲基磺酰基一甲烷

[0017] 氯一溴一二一三氟甲基磺酰基一甲烷

[0018] 2—[2,2—二一 (三氟甲基磺酰基) 一乙基] 一1H—吡咯

[0019] 4—[2,2—二一 (三氟甲基磺酰基) 一乙基] 一吗啉

[0020] 2—[2,2—二一 (三氟甲基磺酰基) 一乙基] 一1H—吡啶

[0021] 三氟—[甲氧基— (三氟甲基磺酰基) 一甲基磺酰基] 一甲烷

[0022] 1—氯—1,1—二 (三氟甲基磺酰基) 一乙烷

[0023] 1—溴—1,1—二 (三氟甲基磺酰基) 一乙烷

[0024] 4,4—二一 (三氟甲基磺酰基) 一丁—1—烯

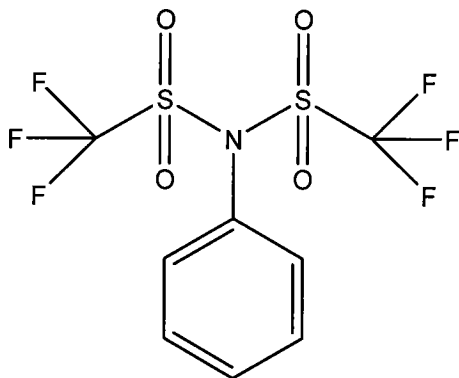
[0025] 3,3—二一 (三氟甲基磺酰基) 一丙—1—醇

[0026] 3,1—二一 (三氟甲基磺酰基) 一戊烷

[0027] 4—溴—4,4—二一 (三氟甲基磺酰基) 一丁—1—烯

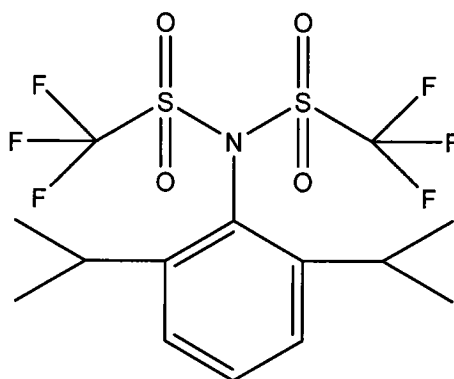
- [0028] 3-溴-5-氯-1,1-二-(三氟甲基磺酰基)-戊烷
- [0029] 3-溴-1,1-二-(三氟甲基磺酰基)-壬烷
- [0030] [2,2-二-(三氟甲基磺酰基)-乙基]-苯
- [0031] 3-溴-5,5-二-(三氟甲基磺酰基)-戊酸
- [0032] 4,1-二-(三氟甲基磺酰基)-丙烯
- [0033] 5,2-二-(三氟甲基磺酰基)-乙烯基胺
- [0034] [2,2-二-(三氟甲基磺酰基)-乙烯基]-二甲基-胺
- [0035] [3,3-二-(三氟甲基磺酰基)-烯丙基]-苯
- [0036] 1-[2,2-二-(三氟甲基磺酰基)-乙烯基]-萘
- [0037] 4-[2,2-二-(三氟甲基磺酰基)-乙烯基]-2-乙氧基-苯酚
- [0038] 1-[2,2-二-(三氟甲基磺酰基)-乙烯基]-4-硝基-苯
- [0039] (2,2-二-三氟甲基磺酰基-乙烯基)-苯
- [0040] 7,7-二-(三氟甲基磺酰基)-二环[4,1,0]-庚烷
- [0041] 1-[二-(三氟甲基磺酰基)-甲基]-4-甲基-苯
- [0042] 二-(三氟甲基磺酰基)-乙烯酮
- [0043] 1-[二-(三氟甲基磺酰基)-亚甲基]-嘧啶
- [0044] [二-(三氟甲基磺酰基)-亚甲基]-三苯基- λ^5 -磷
- [0045] 1-[二-(三氟甲基磺酰基)-甲基]-4-氟-苯
- [0046] 二氟-二-三氟甲基磺酰基-甲烷
- [0047] 6,2-二-三氟甲基磺酰基-环丙烷羧酸乙酯
- [0048] 三氟-(氟-三氟甲基磺酰基-磺酰甲基)-甲烷
- [0049] 1-(二-三氟甲基磺酰基-甲基)-2,3,4,5,6-五氟代苯
- [0050] {4-[2,2-二-(三氟甲基磺酰基)-乙烯基]-苯基}-二乙基-胺
- [0051] {4-[4,4-二-(三氟甲基磺酰基)-丁-1,3-二乙基]-苯}-二甲基-胺
- [0052] 2-[2,2-二-(三氟甲基磺酰基)-乙基]-丙二酸
- [0053] 2-[2,2-二-(三氟甲基磺酰基)-乙基]-3-氧-丁酸乙酯
- [0054] 2-[2,2-二-(三氟甲基磺酰基)-乙基]-2-溴-丙二酸二乙酯
- [0055] 1,1,3,3-四-(三氟甲基磺酰基)-丙烷
- [0056] 1,1,2,2-四-(三氟甲基磺酰基)-乙烷
- [0057] 三氟-[甲氧基-(三氟甲基磺酰基)-甲磺酰基]-甲烷
- [0058] [二-(三氟甲基磺酰基)-甲磺酰基]-三氟-甲烷
- [0059] 二-(三氟甲基磺酰基)-乙烯基酮
- [0060] 4,2-二-(三氟甲基磺酰基)-丙二酸乙酯
- [0061] [(二甲基- λ^4 -磺胺烯基)-三氟甲基磺酰基-甲磺酰基]-三氟-甲烷
- [0062] 4,1-二-乙基磺胺-2,2-二-(三氟甲基磺酰基)-乙烯
- [0063] 1-[二-(三氟甲基磺酰基)-甲基]-4-碘-苯
- [0064] 1-[二-(三氟甲基磺酰基)-甲基]-4-氟-苯
- [0065] 氮-[二-(三氟甲基磺酰基)-亚甲基]-氮'- (4-硝基-苯)-胍
- [0066] 5,2-二-(异丙基胺)-1,1-(三氟甲基磺酰基)-乙烯

- [0067] 1-(2,2-二-三氟甲基磺酰基-环丙基)-乙酮
- [0068] 1-(2,2-二-三氟甲基磺酰基-乙烯基)-4-甲基-苯
- [0069] 6,2-二-三氟甲基磺酰基-环丙基甲酸酸乙酯
- [0070] (1-p-甲苯基-2,2-二-三氟甲基磺酰基-乙基)-磷酸二甲酯
- [0071] 1-(二-三氟甲基磺酰基-甲磺酰基)-4-氯-苯
- [0072] (1-甲基-2,2-二-三氟甲基磺酰基-乙烯基)-苯基-胺
- [0073] 1-(二-三氟甲基磺酰基-甲基)-4-四-丁-2,3,5,6-四氟-苯
- [0074] 1-(二-三氟甲基磺酰基-甲基)-4-四-丁-2,3,5,6-四氟-联苯
- [0075] 三甲基-(五氟苯基-二-三氟甲基磺酰基-甲基)-硅烷
- [0076] 氟-三-三氟甲基磺酰基-甲烷
- [0077] 1-(二-三氟甲基磺酰基-甲基)-2,3,5,6-四氟-4-己氧基-苯
- [0078] 本发明所述的磺酰基化合物,当磺酰基化合物中 X 为 NR_5 , R_1 , R_2 都为 CF_3 时,优选:
- [0079] N-苯基-二(三氟甲基磺酰基)亚胺 (A)
- [0080] N-(2,6-二异丙基苯基)-二(三氟甲基磺酰基)亚胺 (B)
- [0081] N-(4-甲氧基苯基)-二(三氟甲基磺酰基)亚胺 (C)
- [0082] N-(3-氯苯基)-二(三氟甲基磺酰基)亚胺 (D)
- [0083] N-(2-氟苯基)-二(三氟甲基磺酰基)亚胺 (E)
- [0084] N-异丁基-二(三氟甲基磺酰基)亚胺
- [0085] N-(2-甲氧基乙基)-二(三氟甲基磺酰基)亚胺
- [0086] N-乙基-二(三氟甲基磺酰基)亚胺
- [0087] N-苯甲基-二(三氟甲基磺酰基)亚胺
- [0088] N-正己基-二(三氟甲基磺酰基)亚胺
- [0089] N-(2-苯基乙基)-二(三氟甲基磺酰基)亚胺
- [0090] N-(间-苯基)-二(三氟甲基磺酰基)亚胺
- [0091] N-(3-氟苯基)-二(三氟甲基磺酰基)亚胺
- [0092] N-(4-氟苯基)-二(三氟甲基磺酰基)亚胺
- [0093] N-(3-甲苯基)-二(三氟甲基磺酰基)亚胺
- [0094] N-(4-甲苯基)-二(三氟甲基磺酰基)亚胺
- [0095] N-(4-羧基苯基)-二(三氟甲基磺酰基)亚胺
- [0096] N-(3-羧基苯基)-二(三氟甲基磺酰基)亚胺
- [0097] 二(三氟甲基磺酰基)亚胺
- [0098] N-氟-二(三氟甲基磺酰基)亚胺
- [0099] N-(2-吡啶基)-三氟甲基磺酰亚胺
- [0100] N-(5-氯-2-吡啶基)-二(三氟甲基磺酰基)亚胺
- [0101] N-三甲基硅基-二(三氟甲基磺酰基)亚胺
- [0102] N-异丙基-二(三氟甲基磺酰基)亚胺
- [0103] 以下是本发明提供的几种磺酰基胺化合物的结构式:
- [0104]



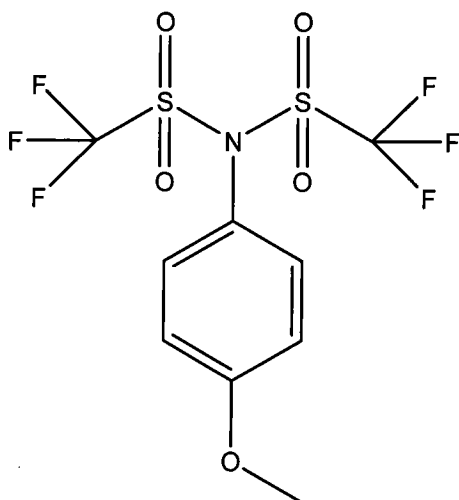
[0105] N-苯基-二(三氟甲基磺酰基)亚胺 (A)

[0106]



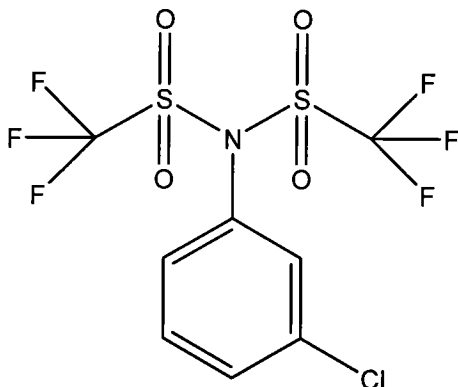
[0107] N-(2,6-二异丙基苯基)-二(三氟甲基磺酰基)亚胺 (B)

[0108]



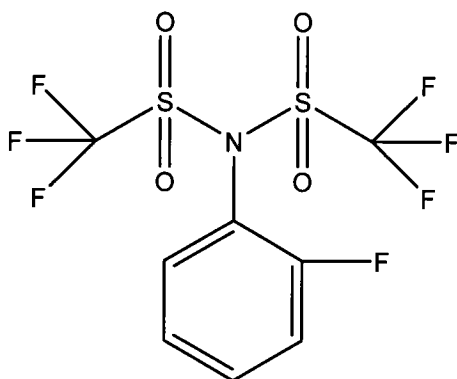
[0109] N-(4-甲氧基苯基)-二(三氟甲基磺酰基)亚胺 (C)

[0110]



[0111] N-(3—氯苯)—二(三氟甲基磺酰基)亚胺 (D)

[0112]



[0113] N-(2—氟苯基)—二(三氟甲基磺酰基)亚胺 (E)

[0114] 磺酰基亚胺系列化合物合成的一般方法如下：

[0115] 将有机胺与其他碱性物质溶于有机溶剂，冷却至低温，在电磁搅拌下滴加磺酸酐，反应 1 ~ 3 小时后，自然升至室温。室温下搅拌 1 ~ 24 小时后，稀释、分离、干燥有机相、过滤、分离产物后，真空干燥，得白色晶体，产率 50% 左右。以 CDCl_3 为溶剂测定下列代表性化合物的 H-NMR 谱图，数据如下：

[0116] (A) N—苯基—二(三氟甲基磺酰基)亚胺：

[0117] 7.42ppm 多重峰 2H 芳族

[0118] 7.57ppm 多重峰 3H 芳族

[0119] (B) N-(2,6-二异丙基苯基)—二(三氟甲基磺酰基)亚胺：

[0120] 1.26ppm 双重峰 12H CH_3

[0121] 7.29ppm 三重峰 2H 芳族

[0122] 7.50ppm 多重峰 1H 芳族

[0123] (C) N-(4—甲氧基苯基)—二(三氟甲基磺酰基)亚胺：

[0124] 3.86ppm 三重峰 3H CH_3

[0125] 6.98ppm 多重峰 2H 芳族

[0126] 7.30ppm 多重峰 2H 芳族

[0127] (D) N-(3—氯苯基)—二(三氟甲基磺酰基)亚胺：

[0128] 7.31ppm 双重峰 1H 芳族

[0129] 7.41ppm 双重峰 1H 芳族

[0130] 7.47ppm 双重峰 1H 芳族

[0131] 7.57ppm 双重峰 1H 芳族

[0132] (E)N-(2-氟苯基)-二(三氟甲基磺酰基)亚胺的质谱主要数据:

[0133] 486.8 485.8 378.4 355.5 314.2 243.6 161.3 130.4 102.3

[0134] 本发明所述的磺酰基化合物,当磺酰基化合物中 X 为 PR_6 , R_1, R_2 都为 CF_3 时,优选膦-苯基-三氟甲基磺酰膦;X 为 O, R_1, R_2 都为 CF_3 时,该磺酰基化合物为三氟甲基磺酸酐。

[0135] 本发明所述的催化剂组分中钛化合物 (2) 选自卤化钛或卤醇钛,优选四氯化钛;活性态卤化镁 (1) 的前体选自: $RMgX$, MgR_2 , $MgCl_2 \cdot mROH$, $Mg(OR)_2$, $X_nMg(OR)_{2-n}$, 或卤化镁和醇钛的混合物,式中 m 为 1-3, $0 < n < 2$, X 为卤素, R 是 C_1-C_{20} 的烃基。

[0136] 本发明另一个目的是提供了两种烯烃聚合固体催化剂组分的制备方法。第一种制备方法,其特征在于采用如下步骤:

[0137] (i) 由氯化镁前体形成的活性态卤化镁 (1) 在分散剂中溶解或熔融;

[0138] (ii) 加入非离子型表面活性剂使上述活性态卤化镁在有机液体乳化介质中乳化,在搅速为 1000 转/分—3500 转/分的机械搅拌作用下,使之分散 30 分钟—3 小时;

[0139] (iii) 加入沉淀剂使之析出,过滤,干燥后得到活性态卤化镁固体颗粒;

[0140] (iv) 活性态卤化镁颗粒先用烷基铝在 $40^\circ C-80^\circ C$ 处理 0.5 小时—3 小时,加入给电子体 (3),再用钛化合物 (2) 的有机溶液处理多次,过滤,洗涤,干燥后得到固体催化剂。

[0141] 对于上述第一种方法, (i) 步中的活性态卤化镁 (1) 包括卤化镁醇合物,例如 CN90109183.9 公开的 $MgCl_2 \cdot X(n-BuOH)$ (式中 $0.1 \leq X \leq 2$) 的固体颗粒状载体,其比表面积为 $1-20m^2/g$,孔隙率为 $1-2cm^2/g$,载体由平均粒度为 μm 的固体颗粒组成,用 D_{90}/D_{10} 之比表示的粒度分布宽度小于或等于 7 (D_{90} 与 D_{10} 分别为按直径由大到小而占 90% 和 10% 重量时的颗粒直径); (i) 步中的分散剂是沸点小于 $150^\circ C$ 的烷烃,例如己烷、庚烷等; (ii) 中的非离子型表面活性剂选自亲水亲油平衡值 (HLB) 为 0—9, 最好 1—4 的表面活性剂,例如是山梨糖醇三油酸酯; (ii) 步中有机液体乳化介质最好选自重烃,如 $20^\circ C$ 时粘度, 0.1—1 帕·秒的石蜡油; (iii) 步中的沉淀剂是通式为 $SiCl_xR_{4-x}$ (式中 $1 \leq X \leq 4$, R 为含有 1—4 个碳原子的饱和烃基) 的氯化硅衍生物,例如四氯化硅; (iv) 步中钛化合物 (2) 使用的有机溶剂是卤代烃,如 1,2-二氯乙烷,钛化合物 (2) 溶液的浓度为 0.1—10 摩尔/升 (M), 优选 1M, 用其处理载体多次,至少一次处理温度在 $-40-0^\circ C$ 范围内, 优选 $-30-0^\circ C$, 另一次处理温度在 $70-100^\circ C$ 范围内, 优选 $80-90^\circ C$; 钛化合物总用量以 Ti/Mg 摩尔比在 1—100 范围内为准, 优选 1—10; (iv) 步中的给电子体是磺酰基给电子化合物 (3), 例如三氟甲磺酸酐、N-苯基-二(三氟甲基磺酰基)亚胺、N-(2,6-二异丙基苯基)-二(三氟甲基磺酰基)亚胺、N-(4-甲氧基苯基)-二(三氟甲基磺酰基)亚胺、N-(3-氯苯基)-二(三氟甲基磺酰基)亚胺、N-(2-氟苯基)-二(三氟甲基磺酰基)亚胺, 内给电子体与镁的摩尔比在 0.1—2 之间, 优选 0.5—1; 磺酰基给电子化合物 (3) 可以一次或多次加入, 直接或以溶液的方式加入。

[0142] 本发明提供的第二种制备方法, 其特征在于采用如下步骤:

[0143] (i) 将球形氯化镁醇合物颗粒加入到四氯化钛液体中, 反应温度为 $-40-0^\circ C$, 反应时间为 0.1—3 小时;

[0144] (ii) 逐步升温至 $40-100^\circ C$, 加入内给电子体, 反应 0.5—3 小时;

[0145] (iii) 在 $80-140^\circ C$ 加入钛化合物 (2), 反应 0.5—3 小时, 过滤, 可以重复该步 1-3

次。

[0146] (iv) 洗涤,干燥,得到球形固体催化剂。

[0147] 对于上述第二种方法,(i)步中的球形氯化镁醇合物结构通式为 $Mg(OR^1)_m X_{2-m} \cdot n(R^2OH)$, n 为 $0 < n < 4$ 的整数或小数,已经在 CN1034736C 中公开,球形氯化镁醇合物与钛化合物(2)反应多次,至少一次处理温度在 $-40-0^\circ\text{C}$ 范围内,优选 $-30-0^\circ\text{C}$,另一次处理温度在 $80-140^\circ\text{C}$ 范围内,优选 $90-130^\circ\text{C}$;钛化合物总用量以 Ti/Mg 摩尔比在 $1-200$ 范围内为准,优选 $1-100$;

[0148] (ii) 步中使用的给电子体与第一种方法的相同。

[0149] 本发明再一个目的是提供了一种烯烃聚合用固体催化剂体系,包括上述两种方法合成的固体催化剂组分,助催化剂和外给电子体。其中助催化剂是烷基铝化合物,其通式为 $AlR_nX_{(3-n)}$ 式中 R 为碳原子数 $1-20$ 的烷基,芳烷基,芳基; X 为卤素; n 为 $0 \leq n \leq 3$ 的整数;三甲基铝,三乙基铝,三异丁基铝,三辛基铝,一氢二乙基铝,一氢二异丁基铝,一氯二乙基铝,一氯二异丁基铝,二氯乙基铝等。外给电子体是选自通式为 $R_nSi(OR_1)_{4-n}$ 的硅氧烷化合物,式中 R 为 C_1-C_{10} 的烷基,环烷基或芳基, R_1 是含有 $1-4$ 个碳原子的烷基, n 为 $0 \leq n \leq 3$ 的整数,例如苯基三甲氧基硅烷 (PTMS),苯基三乙氧基硅烷 (PTES),二苯基二甲氧基硅烷 (DPDMS),优选苯基三乙氧基硅烷,二苯基二甲氧基硅烷。

[0150] 本发明提供的固体催化剂体系催化烯烃聚合时,固体催化剂组分中的钛与助催化剂中的铝的摩尔比为 $1:1-1:2000$,优选 $1:10-1:500$;外给电子体与固体催化剂组分的比按 Si/Ti 摩尔比为 $1-100$,优选 $1-50$ 。可以采用淤浆法、本体法或气相法聚合工艺,聚合温度为 $20-100^\circ\text{C}$,优选 $40-90^\circ\text{C}$ 。

[0151] 本发明提供的固体催化剂用于丙烯聚合时具有很高的活性,例如采用 N -间氯苯基-二(三氟甲磺酸酰基)亚胺作为内给电子体的催化剂,在不使用外给电子体的情况下进行丙烯聚合,其活性为 $31371\text{g 聚合物} / \text{克 (Ti) 小时}^{-1}$ (50°C , 1 小时,常压淤浆聚合)。而且在用于丙烯的定向聚合时,聚合物的等规度较高,例如采用 N -甲氧基苯基-二(三氟甲磺酸酰基)亚胺作为内给电子体的催化剂,聚合时使用苯基三乙氧基硅烷作为外给电子体,得到的聚丙烯的等规度为 98% 。由于该催化剂具有极高的活性,因此用其制备的聚合物中催化剂和助催化剂的残留量大大降低,使聚合物产品的各项性能更好。

具体实施方式

[0152] 下面通过实例详细说明本发明,但本发明并不限于此。

[0153] 实例中制备催化剂的操作均使用 Schlenk 仪器在高纯氮气保护下进行。具体实施例如下。

[0154] 实施例 1

[0155] 250mL 三口瓶中依次加入 45mL 无水己烷和 15 克无水 $MgCl_2$, 144mL 无水正丁醇,蒸出己烷,温度降至环境温度 (10°C 左右),得均匀无色透明溶液。将制备的 $MgCl_2$ -正丁醇溶液加到含有 100mL 石蜡油、0.32 克山梨糖醇三油酸酯的 500mL 三口瓶中,以 1000 转/分的转速搅拌 30 分钟,得到一种稳定的白色乳液。温度控制在 35°C 左右,用 40 分钟慢慢滴加 26mL 5M 的 $SiCl_4$ -己烷溶液,加热至 50°C ,保持 1 小时。冷却,沉降,滤出上层石蜡油。用总共约 100mL 无水己烷洗三遍,抽干,得 6.3 克氯化镁醇合物载体。

[0156] 向 250mL 的三口瓶中加入 1.3 克固体醇合物载体和无水庚烷 30mL, 再加入 0.65mL 的三乙基铝, 将该混合物加热至 50°C, 维持 1 小时。过滤, 用庚烷洗涤, 将所得白色固体在 90°C 下用内给电子体三氟甲磺酸酐 (3.8mmol) - 庚烷溶液 (0.3M) 处理 2 小时。过滤, 用庚烷洗涤, -30°C 下滴加 20mL 1M 的 TiCl_4 -1,2-二氯乙烷溶液, 滴加完后保持 20min, 升温至 80°C, 并保持该温度 1h, 滤去上层清液, 再滴加入 20mL1M 的 TiCl_4 -1,2-二氯乙烷溶液, 滴加完后保持该温度 1h, 洗涤, 干燥, 抽干得 0.43 克固体催化剂。钛含量为 2.28%。

[0157] 将干燥的 250mL 三口反应瓶用氮气充分置换后, 再用丙烯气体充分置换, 使体系的压力稍高于 $1.1013 \times 10^5 \text{Pa}$, 加入 100mL 庚烷, 加热到 50°C 左右, 再加入一定量的 AlEt_3 , 恒定温度下加入催化剂, 保持该温度 1h 后, 加入 100mL 盐酸乙醇溶液 (盐酸 5%) 终止反应。聚合物用无水乙醇洗涤, 真空干燥, 得到聚丙烯 6.27 克。催化剂的活性为 14929 克聚合物 / 克 (Ti) 小时⁻¹, 用沸腾庚烷抽提聚合物 6 小时的方法测量等规度, 实测等规度为 92%。

[0158] 实施例 2

[0159] 方法同实施例 1, 不同之处是给电子体采用 N-甲氧基苯基 - 二 (三氟甲磺酸酐基) 亚胺, 得到 0.65 克固体催化剂, 钛含量为 3.86%。催化剂的活性为 5518 克聚合物 / 克 (Ti) 小时⁻¹, 等规度 93%。

[0160] 实施例 3

[0161] 方法同实施例 1, 不同之处是给电子体采用 N-苯基 - 二 (三氟甲磺酸酐基) 亚胺, 得到 0.49 克固体催化剂, 钛含量为 3.95%。催化剂的活性为 11797 克聚合物 / 克 (Ti) 小时⁻¹, 等规度 90%。

[0162] 实施例 4

[0163] 方法同实施例 1, 不同之处是给电子体采用 N-(2,6-二异丙基苯基) - 二 (三氟甲基磺酸酐基) 亚胺, 得到 0.43 克固体催化剂, 钛含量为 3.94%。催化剂的活性为 14645 克聚合物 / 克 (Ti) 小时⁻¹, 等规度 91%。

[0164] 实施例 5

[0165] 方法同实施例 1, 不同之处固是给电子体采用 N-间氯苯基 - 二 (三氟甲磺酸酐基) 亚胺, 得到 0.51g 固体催化剂, 钛含量为 3.72%。催化剂的活性为 31371g 聚合物 / 克 (Ti) 小时⁻¹, 等规度 90%。

[0166] 实施例 6

[0167] 方法同实施例 2, 不同之处在于丙烯聚合时加入苯基三乙氧基硅烷为外给电子体, 催化剂的活性为 2462 克聚合物 / 克 (Ti) 小时⁻¹, 等规度 98%。

[0168] 实施例 7

[0169] 方法同实施例 3, 不同之处在于丙烯聚合时加入苯基三乙氧基硅烷为外给电子体, 催化剂的活性为 11494 克聚合物 / 克 (Ti) 小时⁻¹, 等规度 92%。

[0170] 实施例 8

[0171] 方法同实施例 4, 不同之处在于丙烯聚合时加入苯基三乙氧基硅烷为外给电子体, 催化剂的活性为 3858 克聚合物 / 克 (Ti) 小时⁻¹ 等规度 97%。

[0172] 实施例 9

[0173] 将球形 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.85\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 载体 2.0 克缓慢加入到装有 56mL TiCl_4 , 并预冷至 -25°C 的反应瓶中, 逐步升温至 80°C, 加入 2mmol 内给电子体 N-间氯苯基 - 二 (三氟甲磺酸

酰基)亚胺,保持该温度 30 分钟,升温至 130℃反应 2 小时。过滤,再加入 30mL $TiCl_4$ 于 130℃反应 2 小时,用正己烷洗涤 6 次,真空干燥,得催化剂 1.1g,钛含量为 2.93%。

[0174] 将干燥的 250mL 三口反应瓶用氮气充分置换后,再用丙烯气体充分置换,使体系的压力稍高于 $1.1013 \times 10^5 Pa$,加入 100mL 庚烷,加热到 50℃左右,再加入一定量的 $AlEt_3$,加入外给电子体苯基三乙氧基硅烷,恒定温度下加入催化剂,保持该温度 1h 后,加入 100mL 盐酸乙醇溶液(盐酸 5%)终止反应。聚合物用无水乙醇洗涤,真空干燥,得到聚丙烯 2.7g。催化剂的活性为 6143 克聚合物 / 克 (Ti) 小时⁻¹,等规度为 97%。

[0175] 实施例 10

[0176] 方法同实施例 9,不同之处在于给电子体用 N-间氯苯基-二(三氟甲磺酸酰基)亚胺的量为 1mmol,得球形催化剂 1.0 克,钛含量为 3.29%,活性为 10000 克聚合物 / 克 (Ti) 小时⁻¹,等规度为 94%。

[0177] 实施例 11

[0178] 方法同实施例 9,不同之处在于加入内给电子体 N-间氯苯基-二(三氟甲磺酸酰基)亚胺的量为 0.5mmol,得球形催化剂 1.1 克,钛含量为 2.98%,活性为 7114 克聚合物 / 克 (Ti) 小时⁻¹,等规度为 93%。。

[0179] 实施例 12

[0180] 方法同实施例 9,不同之处在于加入内给电子体 N-间氯苯基-二(三氟甲磺酸酰基)亚胺的量为 1.5mmol,得球形催化剂 1.2 克,钛含量为 2.57%,活性为 5019 克聚合物 / 克 (Ti) 小时⁻¹,等规度为 96%。。

[0181] 比较实施例 1

[0182] 方法同实施例 1,不同之处在于加入内给电子体邻苯二甲酸二辛酯 2.4mL,氯化镁醇合物载体 2g,得到固体催化剂 1.4 克。催化剂的活性为 301 克聚合物 / 克 (催化剂) 小时⁻¹,等规度为 72%。

[0183] 比较实施例 2

[0184] 方法同比较实施例 9,不同之处在于加入内给电子体邻苯二甲酸二丁酯 0.54mL,催化剂的活性为 58 克聚合物 / 克 (催化剂) 小时⁻¹,等规度为 98%。