



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107434831 B

(45)授权公告日 2020.02.18

(21)申请号 201610366138.2

(22)申请日 2016.05.27

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107434831 A

(43)申请公布日 2017.12.05

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

(72)发明人 王洪涛 宋时光 崔楠楠 周俊领

徐世媛 万艳红 刘树军

(74)专利代理机构 北京思创毕升专利事务所

11218

代理人 高爽

(51)Int.Cl.

C08F 10/02(2006.01)

C08F 110/02(2006.01)

C08F 4/69(2006.01)

C08F 4/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 106467588 A,2017.03.01,

CN 1402738 A,2003.03.12,

US 3780011 A,1973.12.18,

CN 1156729 A,1997.08.13,

审查员 翟燕燕

权利要求书2页 说明书9页

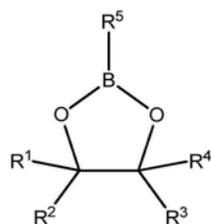
(54)发明名称

铬系催化剂组分及其制备方法和铬系催化
剂

(57)摘要

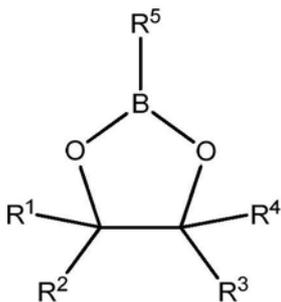
本发明属于烯烃聚合领域,具体地,提供了一种铬系催化剂组分及其制备方法和铬系催化剂,该铬系催化剂组分包括以下组分的反应产物:铬化合物、氧化物载体和有机硼化合物;所述有机硼化合物为式1所示结构的化合物;其中,R¹~R⁵各自选自:氢,卤素,C₁~C₂₀的直链、支链烷基或卤代烷基,C₁~C₂₀的直链、支链烷氧基或卤代烷氧基,C₂~C₂₀的直链、支链烯基或卤代烯基等。本发明的铬系催化剂在用于乙烯聚合时,具有较高的聚合活性,所制备的聚合物的分子量分布宽,同时具有更高的熔融指数。

CN 107434831 B



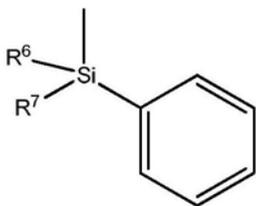
式 1

1. 一种铬系催化剂组分,其特征在于,该铬系催化剂组分包括以下组分的反应产物:铬化合物、氧化物载体和有机硼化合物;所述有机硼化合物为式1所示结构的化合物:



式 1

其中, $R^1 \sim R^5$ 相同或不同,各自选自:氢,卤素, $C_1 \sim C_{20}$ 的直链、支链烷基或卤代烷基, $C_1 \sim C_{20}$ 的直链、支链烷氧基或卤代烷氧基, $C_2 \sim C_{20}$ 的直链、支链烯基或卤代烯基, $C_3 \sim C_{30}$ 的环烷基或卤代环烷基, $C_6 \sim C_{30}$ 的芳基或卤代芳基, $C_7 \sim C_{30}$ 的烷芳基或卤代烷芳基, $C_7 \sim C_{30}$ 的芳烷基或卤代芳烷基, $C_3 \sim C_{20}$ 的含有至少一个N、O或S原子的杂环取代基或卤代杂环取代基,或者式2所示结构的基团;



式 2

其中, $R^6 \sim R^7$ 相同或不同,各自选自 $C_1 \sim C_4$ 的直链或支链烷基;

所述铬化合物选自水溶性铬化合物或油溶性铬化合物;所述水溶性铬化合物选自三氧化铬、乙酸铬、硝酸铬以及它们的结晶水合物中的至少一种,所述油溶性铬化合物选自叔丁基铬酸盐、二茂铬和乙酰丙酮铬中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的铬系催化剂组分,其中,式1中, $R^1 \sim R^4$ 相同或不同,各自选自: $C_1 \sim C_{20}$ 的直链、支链烷基或卤代烷基。

3. 根据权利要求2所述的铬系催化剂组分,其中,式1中, $R^1 \sim R^4$ 相同或不同,各自选自: $C_1 \sim C_4$ 的直链或支链烷基。

4. 根据权利要求1所述的铬系催化剂组分,其中,式1中, R^5 选自:氢, $C_1 \sim C_8$ 的直链、支链烷基或卤代烷基, $C_1 \sim C_8$ 的直链、支链烷氧基或卤代烷氧基, $C_2 \sim C_8$ 的直链、支链烯基或卤代烯基, $C_3 \sim C_{12}$ 的环烷基或卤代环烷基, $C_7 \sim C_{12}$ 的烷芳基或卤代烷芳基, $C_7 \sim C_{12}$ 的芳烷基或卤代芳烷基, $C_3 \sim C_{12}$ 的含有一个或两个N、O或S原子的杂环取代基或卤代杂环取代基,或者式2所示结构的基团。

5. 根据权利要求1所述的铬系催化剂组分,其中,所述铬化合物为乙酰丙酮铬。

6. 根据权利要求1所述的铬系催化剂组分,其中,所述氧化物载体选自氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化硼和氧化锆中的至少一种。

7. 根据权利要求6所述的铬系催化剂组分,其中,所述氧化物载体为二氧化硅。

8. 根据权利要求7所述的铬系催化剂组分,其中,所述氧化物载体为孔体积为 $1.1 \sim 1.8 \text{ cm}^3/\text{g}$,表面积为 $245 \sim 375 \text{ m}^2/\text{g}$ 的硅胶。

9. 根据权利要求1-8中任意一项所述的铬系催化剂组分,其中,所述氧化物载体与铬化

合物用量的重量比为5:1~1000:1,铬/硼的摩尔比为1:10~10:1。

10.一种制备权利要求1-9中任意一项所述的铬系催化剂组分的方法,其特征在于,该方法包括:

1) 在溶剂存在下,使所述铬化合物、氧化物载体和有机硼化合物进行接触,从而制得含铬的预催化剂组分;

2) 对所述预催化剂组分进行活化。

11.根据权利要求10所述的方法,其中,步骤1)中,所述溶剂选自C₄~C₂₀的烷烃或C₆~C₂₀的芳烃。

12.根据权利要求11所述的方法,其中,步骤1)中,所述溶剂选自甲苯、苯、庚烷和己烷中的至少一种。

13.根据权利要求10所述的方法,其中,步骤1)中,所述接触的条件包括:温度为15~35℃,时间为0.5~8小时;

步骤2)中,所述活化的条件包括:温度为400~1000℃,时间为1~10小时。

14.一种铬系催化剂,其特征在于,该铬系催化剂包括主催化剂及可选的助催化剂;其中,所述主催化剂为权利要求1-9中任意一项所述的铬系催化剂组分。

15.根据权利要求14所述的铬系催化剂,其中,所述助催化剂与铬的摩尔比为0.1:1~100:1。

16.根据权利要求15所述的铬系催化剂,其中,所述助催化剂与铬的摩尔比为0.5:1~50:1。

17.根据权利要求14所述的铬系催化剂,其中,所述助催化剂选自正丁基锂、三乙基硼、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、二氯乙基铝和二乙基锌中的至少一种。

铬系催化剂组分及其制备方法和铬系催化剂

技术领域

[0001] 本发明属于烯烃聚合领域,具体地,涉及一种铬系催化剂组分,该铬系催化剂组分的制备方法,本发明还涉及一种铬系催化剂。

背景技术

[0002] 乙烯聚合物已经被广泛用作各种膜制品用树脂材料,根据膜制方法和目的不同,要求乙烯聚合物具有不同的特性。例如,具有较低分子量和窄分子量分布的聚合物适用于通过注塑法膜制的制品;而具有较高分子量和宽分子量分布的聚合物则适用于通过吹塑或充气膜制法膜制的制品;在许多应用中(例如管材)需要中至高分子量的聚乙烯,此类聚乙烯具有足够的强度,同时具有良好的加工性能。

[0003] 具有宽分子量分布的乙烯聚合物可通过使用铬系催化剂制备,该催化剂通常是通过将负载在无机氧化物载体上的铬化合物在非还原气氛中煅烧使其活化,使部分负载的铬原子转化为六价而制得。具体地,可将铬酸盐浸渍在二氧化硅(硅胶)等载体上,除去催化剂水分之后,再用干燥空气在400~1000℃温度下流化活化,然后在干燥空气中或惰性气体中存放。上述的催化剂通常称为Phillips催化剂,这类催化剂组成一般包括载体、活性组分和任选地助催化剂,其中载体为无机氧化物,活性组分为铬的有机或无机化合物,助催化剂为金属有机化合物,催化剂的各具体组成和制备方法不相同,会导致催化剂在性能以及价格上差别很大。

[0004] 铬系催化剂的特点在于对于乙烯聚合中链增长和链转移具有不同的活性中心比率。该催化剂往往会产生短聚合物链并使共聚单体以高频率与短聚合物链相结合,由此得到的聚合物的各大分子之间存在不均匀分布的共聚单体和侧链。因此,制成的聚合物会呈宽分子量分布,这种聚合物具有良好的加工性能。但是,该催化剂也往往具有诱导时间长、产品熔融指数低、共聚性能差、氢调性能不敏感等缺点。

[0005] 为了克服铬系催化剂的这些缺点,陆续出现了许多改性的铬系催化剂。一种方法是在催化剂的制备过程中加入一些改性剂,如含有钛、氟、铝、镁、锆等元素的化合物,实现对铬催化剂或载体的化学改性,以改善铬系催化剂的催化性能(Advances in catalyst 1985,33:47~98,M.P.McDaniel);另一种方法是在铬系催化剂聚合过程中,加入不同的助催化剂,从而直接改变聚合物的性能。

[0006] 中国专利CN1165553C公开了一种用于烯烃聚合的催化剂的制备方法:将硅酸钠、硫酸钛和硫酸铬的透明溶液混合均匀制备二氧化硅-二氧化钛-铬凝胶,调节溶液的pH值为中性,经历第一次老化,然后在碱性pH条件下第二次老化,最后干燥。该方法制备的催化剂共聚性能得到提高,聚合物的分子量降低,树脂的熔融指数增加,树脂的吹塑性能得到了很大改善,吹制的薄膜的抗撕裂性能也更好。然而,该方法中采用氧化硅、氧化钛与铬化合物的共沉淀或共凝胶的方法,载体的获得需要对共沉淀或共凝胶进行喷雾干燥或共沸干燥,所得载体还需要在基本中性pH值下进行长时间的老化,这样的制备过程非常复杂,耗用时间长,催化剂性能的稳定性较差。

[0007] 中国专利CN1471431A公开了一种镁处理的含氧化硅的化合物,适合用作铬基烯烃聚合催化剂体系的载体:使 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 与 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 接触生成组合物,所得的组合物与碱接触形成氢氧化镁。该催化剂中镁的引入,增加了载体的表面积,导致了聚乙烯树脂中长链支化的减少,高分子量部分减少,聚合物在分子量薄膜应用中具有良好的冲击性能。

[0008] 中国专利CN1745109A公开了一种催化剂体系,包括在磷酸铝载体上载有铬化合物,磷/铬的摩尔比小于0.3,然后用低于7wt%载体重量的氟化物处理并进行焙烧;助催化剂选自三烷基硼化合物、三芳基硼化合物、烷基铝化合物及其组合;采用该发明的催化剂共聚聚乙烯和1-己烯得到的共聚物既可用于制造小直径也可用于制造直径超过42英寸的PE-100管材,基本不会出现下陷或其它重力变形现象。

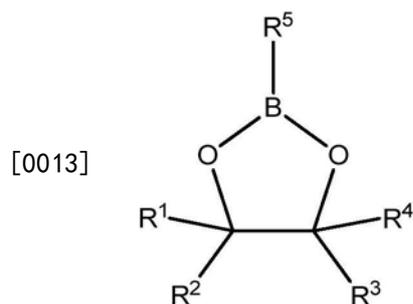
[0009] 上述方法先后使用钛、镁、磷、氟等对铬系催化剂进行改性,虽然催化剂在聚合活性、共聚性能、聚合物分子量及分布和树脂的力学性能等方面得到了一定改善,但是,还未出现一种铬系催化剂,该催化剂能同时满足具有高聚合活性,制备的聚合物分子量分布宽,且分子量和分子量分布可以调节。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于提高铬系催化剂的聚合活性,同时提高所制备的聚合物的分子量分布以及熔融指数,从而提供一种新的铬系催化剂组分及其制备方法,以及一种新的铬系催化剂。

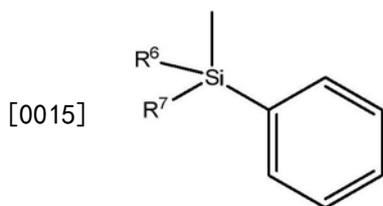
[0011] 本发明的发明人在研究中发现,通过采用特定分子结构的有机硼化合物对铬系催化剂进行改性,能进一步提高铬系催化剂的聚合活性以及聚合物的分子量及熔融指数。基于以上发现,提出了本发明。

[0012] 根据本发明的第一个方面,本发明提供了一种铬系催化剂组分,其包括以下组分的反应产物:铬化合物、氧化物载体和有机硼化合物;所述有机硼化合物为式1所示结构的化合物:



式 1

[0014] 其中, $R^1 \sim R^5$ 相同或不同,各自选自:氢,卤素, $C_1 \sim C_{20}$ 的直链、支链烷基或卤代烷基, $C_1 \sim C_{20}$ 的直链、支链烷氧基或卤代烷氧基, $C_2 \sim C_{20}$ 的直链、支链烯基或卤代烯基, $C_3 \sim C_{30}$ 的环烷基或卤代环烷基, $C_6 \sim C_{30}$ 的芳基或卤代芳基, $C_7 \sim C_{30}$ 的烷芳基或卤代烷芳基, $C_7 \sim C_{30}$ 的芳烷基或卤代芳烷基, $C_3 \sim C_{20}$ 的含有至少一个N、O或S原子的杂环取代基或卤代杂环取代基,或者式2所示结构的基团;



式 2

[0016] 其中, $R^6 \sim R^7$ 相同或不同, 各自选自 $C_1 \sim C_4$ 的直链或支链烷基。

[0017] 根据本发明的第二个方面, 本发明提供了一种制备上述铬系催化剂组分的方法, 该方法包括:

[0018] 1) 在溶剂存在下, 使所述铬化合物、氧化物载体和有机硼化合物进行接触, 从而制得含铬的预催化剂组分;

[0019] 2) 对所述预催化剂组分进行活化。

[0020] 根据本发明的第三个方面, 本发明提供了一种铬系催化剂, 该铬系催化剂包括: 主催化剂以及可选的助催化剂; 其中, 所述主催化剂为上述的铬系催化剂组分;

[0021] 优选所述助催化剂与铬的摩尔比为 $0.1:1 \sim 100:1$, 更优选为 $0.5:1 \sim 50:1$;

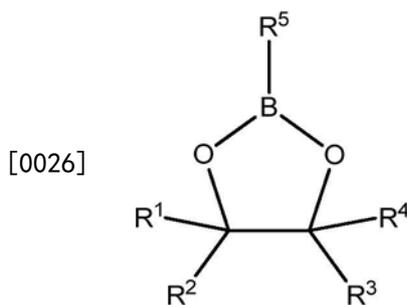
[0022] 助催化剂优选选自正丁基锂、三乙基硼、三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝、一氢二乙基铝、一氢二异丁基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、二氯乙基铝和二乙基锌中的至少一种。

[0023] 根据本发明的铬系催化剂在用于乙烯聚合时, 具有较高的聚合活性, 所制备的聚合物的分子量分布宽, 同时具有更高的熔融指数。

具体实施方式

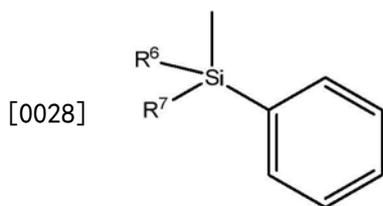
[0024] 以下对本发明的具体实施方式进行详细描述。应当理解的是, 此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明, 并不用于限制本发明。

[0025] 根据本发明的第一个方面, 本发明提供了一种铬系催化剂组分, 该铬系催化剂组分包括以下组分的反应产物: 铬化合物、氧化物载体和有机硼化合物; 所述有机硼化合物为式1所示结构的化合物:



式 1

[0027] 其中, $R^1 \sim R^5$ 相同或不同, 各自选自: 氢, 卤素, $C_1 \sim C_{20}$ 的直链、支链烷基或卤代烷基, $C_1 \sim C_{20}$ 的直链、支链烷氧基或卤代烷氧基, $C_2 \sim C_{20}$ 的直链、支链烯基或卤代烯基, $C_3 \sim C_{30}$ 的环烷基或卤代环烷基, $C_6 \sim C_{30}$ 的芳基或卤代芳基, $C_7 \sim C_{30}$ 的烷芳基或卤代烷芳基, $C_7 \sim C_{30}$ 的芳烷基或卤代芳烷基, $C_3 \sim C_{20}$ 的含有至少一个 N、O 或 S 原子的杂环取代基或卤代杂环取代基, 或者式2所示结构的基团;



式 2

[0029] 其中, $R^6 \sim R^7$ 相同或不同, 各自选自 $C_1 \sim C_4$ 的直链或支链烷基。

[0030] 在本发明中, “ $C_1 \sim C_{20}$ 的直链、支链烷基或卤代烷基”是指 $C_1 \sim C_{20}$ 的直链烷基、 $C_3 \sim C_{20}$ 的支链烷基、 $C_1 \sim C_{20}$ 的直链卤代烷基或 $C_3 \sim C_{20}$ 的支链卤代烷基。同理地, “ $C_1 \sim C_{20}$ 的直链、支链烷氧基或卤代烷氧基”, “ $C_2 \sim C_{20}$ 的直链、支链烯基或卤代烯基”也分别表示相应的四部分基团。

[0031] 根据本发明, $C_1 \sim C_{20}$ 的直链、支链烷基的实例包括但不限于: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、正己基、正庚基、正辛基、正癸基、正十二烷基、正十三烷基、硬脂基。

[0032] $C_1 \sim C_{20}$ 的直链、支链烷氧基的实例可以包括但不限于: 甲氧基、异丙氧基。

[0033] $C_2 \sim C_{20}$ 的直链、支链烯基的实例可以包括但不限于: 乙烯基、烯丙基。

[0034] $C_3 \sim C_{30}$ 的环烷基的实例可以包括但不限于: 环丙基、环戊基、环己基、4-甲基环己基、4-乙基环己基、4-正丙基环己基、4-正丁基环己基、环庚基、环辛基。

[0035] 本发明中, “杂环取代基”是指环烃基上的一个或多个碳原子被杂原子取代所形成的基团, 所述环烃基可以是饱和或不饱和的; $C_3 \sim C_{20}$ 的含有至少一个 N、O 或 S 原子的杂环取代基的具体实例包括但不限于: 吡啶基、甲基吡咯基、甲基呋喃基、甲基噻吩基、三甲基吡唑基、甲基噻吩基。

[0036] $C_6 \sim C_{30}$ 的芳基的实例包括但不限于: 苯基、萘基。

[0037] $C_7 \sim C_{30}$ 的烷芳基的实例包括但不限于: 4-甲基苯基和 4-乙基苯基。

[0038] $C_7 \sim C_{30}$ 的芳烷基的实例包括但不限于: 苄基、苯基乙基、苯基正丙基、苯基正丁基、苯基叔丁基、苯基异丙基、苯基正戊基和苯基正丁基。

[0039] 本发明中, “卤代”是指基团上的一个或多个氢原子被卤素所取代; 一般地, 其中的卤素可以为 Cl、Br 或 F。

[0040] 式 1 中, 优选地, $R^1 \sim R^4$ 相同或不同, 各自选自: $C_1 \sim C_{20}$ 的直链、支链烷基或卤代烷基; 更优选地, $R^1 \sim R^4$ 各自选自 $C_1 \sim C_4$ 的直链或支链烷基。

[0041] 式 1 中, 优选地, R^5 选自: 氢, $C_1 \sim C_8$ 的直链、支链烷基或卤代烷基, $C_1 \sim C_8$ 的直链、支链烷氧基或卤代烷氧基, $C_2 \sim C_8$ 的直链、支链烯基或卤代烯基, $C_3 \sim C_{12}$ 的环烷基或卤代环烷基, $C_7 \sim C_{12}$ 的烷芳基或卤代烷芳基, $C_7 \sim C_{12}$ 的芳烷基或卤代芳烷基, $C_3 \sim C_{12}$ 的含有一个或两个 N、O 或 S 原子的杂环取代基或卤代杂环取代基, 或者式 2 所示结构的基团。

[0042] 更具体地, 所述的有机棚化合物的实例包括但不限于: 4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷、2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷、2-(氯甲基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷、2-丁基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷、2-(烯丙基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷、2-(环己基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷、2-(苄基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷、2-[2-(三氟甲基)苯基]-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷、3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-

2) 吡啶、2-(N-甲基-1H-吡咯-2)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷、2-(5-甲基-咪喃-2)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷、2-(5-甲基-噻吩-2)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷、1,3,5-三甲基-4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2)-1H-吡啶、2-甲氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷、2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷、2-环己基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷、2-(二甲基苯基甲硅烷)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷等。

[0043] 根据本发明,所述铬化合物为铬系催化剂的常规选择,只要经过活化能转变为氧化铬即可。通常地,所述铬化合物选自水溶性铬化合物或油溶性铬化合物。所述水溶性铬化合物可以选自三氧化铬、乙酸铬、硝酸铬以及它们的结晶水合物中的至少一种,所述油溶性铬化合物可以选自叔丁基铬酸盐、二茂铬和乙酰丙酮铬中的至少一种;优选地,所述铬化合物为乙酰丙酮铬。

[0044] 本发明对所述氧化物载体的种类没有特别限定,只要能使所述铬化合物负载在其上即可。例如,所述氧化物载体可以选自氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化硼和氧化锆中的至少一种。优选地,所述氧化物载体为二氧化硅,更优选地,所述氧化物载体为孔体积为 $1.1\sim 1.8\text{cm}^3/\text{g}$,表面积为 $245\sim 375\text{m}^2/\text{g}$ 的硅胶。

[0045] 本发明中,所述氧化物载体与铬化合物用量的重量比可以为 $5:1\sim 1000:1$,铬/硼的摩尔比可以为 $1:10\sim 10:1$ 。其中,在所述铬系催化剂组分中,氧化物载体的含量可以为 $70\sim 99$ 重量%,优选为 $90\sim 99$ 重量%。

[0046] 根据本发明的第二个方面,本发明提供了一种制备上述铬系催化剂组分的方法,该方法包括:

[0047] 1) 在溶剂存在下,使所述铬化合物、氧化物载体和有机硼化合物进行接触,从而制得含铬的预催化剂组分;

[0048] 2) 对所述预催化剂组分进行活化(即,煅烧)。

[0049] 在使用前,所述氧化物载体需要进行干燥处理,以除去其中的游离水。该干燥处理可以在空气中进行,也可以在惰性气体或真空状态下完成。通常所述干燥的条件可以包括:温度为 $100\sim 600^\circ\text{C}$,时间为 $1\sim 10$ 小时。

[0050] 步骤1)中,所述接触的条件包括:温度为 $15\sim 35^\circ\text{C}$,时间为 $0.5\sim 8$ 小时。

[0051] 优选地,所述接触可以分两阶段进行:先使所述铬化合物、氧化物载体和有机硼化合物中的两种进行接触,再加入剩余的一种进行接触。本发明对各组分接触的次序没有特别限定。一般地,第一阶段的接触时间可以为 $0.5\sim 3$ 小时。两阶段接触所采用的溶剂可以相同或不同。

[0052] 步骤1)中,所述溶剂可以选自 $\text{C}_4\sim \text{C}_{20}$ 的烷烃或 $\text{C}_6\sim \text{C}_{20}$ 的芳烃。优选情况下,所述溶剂选自甲苯、苯、庚烷和己烷中的至少一种。

[0053] 为了得到干燥的预催化剂组分以便煅烧,步骤1)的过程还包括,在接触后,除去所述溶剂。

[0054] 步骤2)中,所述活化的条件可以包括:温度为 $400\sim 1000^\circ\text{C}$,优选为 $500\sim 800^\circ\text{C}$;时间为 $1\sim 10$ 小时。

[0055] 所述活化可以在干燥空气中完成,也可以先在空气中完成高温活化,再用一氧化碳还原,最后冷却到室温于惰性气体氛围中密封保存。

[0056] 根据一种具体的实施方式,所述活化可以在底部装有烧结石英盘的石英管中进行:将预催化剂组分装载到盘上,用干燥空气以约1.6-1.8标准立方英尺/小时的线性速率向上吹过该盘,开启石英管周围的电炉,匀速升温进行煅烧。

[0057] 根据本发明的第三个方面,本发明提供了一种铬系催化剂,该铬系催化剂包括主催化剂及可选的助催化剂;其中,所述主催化剂为上述的铬系催化剂组分。

[0058] 优选地,所述铬系催化剂中,所述助催化剂与铬的摩尔比为0.1:1~100:1;更优选地,所述助催化剂与铬的摩尔比为0.5:1~50:1。

[0059] 根据本发明,所述助催化剂可以为铬系催化剂在烯烃聚合反应中的常规选择,例如为元素周期表第一、二、三或四主族或第二过渡族金属的有机金属化合物中的一种或几种。

[0060] 优选地,所述助催化剂选自正丁基锂、三乙基硼、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、二氯乙基铝和二乙基锌中的至少一种。

[0061] 另外,所述助催化剂可以为烷氧化的C₁~C₁₀烷基铝,例如乙氧基二乙基铝、甲氧基二乙基铝等;也可以为甲基铝氧烷、乙基铝氧烷和丁基铝氧烷。

[0062] 本发明的铬系催化剂可用于乙烯聚合反应中:既可以用于乙烯均聚,也可以用于乙烯和其它烯烃共聚。所述的其它烯烃可以是C₃~C₂₀的 α -烯烃、芳族乙烯基化合物、脂环乙烯基化合物、环烯烃中的一种或几种,其具体实例包括但不限于,丙烯、丁烯、己烯、3-甲基-1-丁烯、3-乙基-1-戊烯、苯乙烯、烯丙基苯、乙烯基环己烷、乙烯基环戊烷、环己烯、降冰片烯和5-甲基-2-降冰片烯等。

[0063] 所述乙烯聚合反应适用于使用已知设备和反应条件,通过淤浆、溶液或气相方法的任何一种聚合工艺,并且不限于任何特定类型的聚合系统。

[0064] 根据本发明的一种实施方式,所述乙烯聚合反应采用淤浆聚合工艺,一般可以选择一种惰性的烷烃作为稀释剂,使聚合物颗粒能以淤浆形式分散于稀释剂中,反应结束后通过闪蒸或过滤除去稀释剂。常见的稀释剂有丙烷、异丁烷、戊烷、己烷和庚烷。典型的聚合反应条件包括:聚合温度为20℃~250℃,优选为50℃~160℃;聚合压力为0.1~10MPa,优选为0.5~8.0MPa。聚合过程中可以使用氢气调节聚合物的熔融指数和分子量。

[0065] 根据本发明的另一种实施方式,所述乙烯聚合反应采用包括搅拌或者流化床的气相聚合工艺。通常地,该聚合反应的条件包括:聚合压力为0.3~3.0MPa,优选为0.6~2.5MPa;温度为30~150℃,优选为70~120℃。通常地,在所述的反应条件下,保持原料单体的流速使反应器内的固体颗粒床处于悬浮状态,并连续从反应器内排出聚乙烯产物。聚合过程中,可以添加氧气调节聚合物的分子量和分子量分布。

[0066] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0067] 以下实施例和对比例中:

[0068] 所采用的硅胶的型号为955,购自格雷斯公司(W.R.Grace&Co.),其孔体积为1.1~1.8cm³/g,表面积为245~375m²/g,在使用前,将该硅胶在氮气流化下升温到200℃干燥4小时;反应器在使用前用无水无氧的氮气进行充分置换。

[0069] 乙烯聚合活性(gPE/gCat·hr):用每克催化剂每小时所得树脂的重量表示;

[0070] 熔融指数(MI_{21.6}):在意大利CEAST公司的6932型熔融指数仪上根据ASTM D1238标

准测定,测定温度为190℃,负荷为21.6kg;

[0071] 聚合物分子量分布 (M_w/M_n):用Polymer Laboratories公司PL-GPC220型凝胶渗透色谱(GPC)测定聚合物的分子量分布。

[0072] 实施例1

[0073] 本实施例用于说明本发明的铬系催化剂组分及其制备方法。

[0074] 向反应器中加入10g硅胶和150mL己烷,在室温搅拌形成悬浮液,然后向悬浮液中加入4mmol 2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷,继续搅拌2小时,静置除去溶剂,得到反应物,再将含有1.2g乙酰丙酮铬的200mL甲苯溶液加入到反应物中进行浸渍,室温搅拌反应4小时后,除去溶剂得到含铬的预催化剂组分。将预催化剂组分置于底部装有烧结石英盘的1.75英寸石英管中进行活化:将预催化剂组分装载到盘上,用干燥空气以约1.6-1.8标准立方英尺/小时的线性速率向上吹过该盘,开启石英管周围的所有电炉,使温度以每小时300℃的速率升至800℃煅烧6小时,得到铬系催化剂组分C1。

[0075] 实施例2

[0076] 本实施例用于说明本发明的铬系催化剂组分及其制备方法。

[0077] 向反应器内加入1.2g乙酰丙酮铬和200mL甲苯,室温搅拌使固体完全溶解形成溶液。将10g硅胶加入到上述溶液中,搅拌1小时后加入4mmol的2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷,室温搅拌反应2小时后,除去溶剂,得到含铬的预催化剂组分。将预催化剂组分置于底部装有烧结石英盘的1.75英寸石英管中进行活化:将预催化剂组分装载到盘上,用干燥空气以约1.6-1.8标准立方英尺/小时的线性速率向上吹过该盘,开启石英管周围的所有电炉,使温度以每小时300℃的速率升至800℃煅烧6小时,得到铬系催化剂组分C2。

[0078] 实施例3

[0079] 本实施例用于说明本发明的铬系催化剂组分及其制备方法。

[0080] 向反应器中加入1.2g乙酰丙酮铬和200mL甲苯,室温搅拌使固体完全溶解形成溶液,加入4mmol的2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷,室温搅拌反应1小时后,再将10g硅胶加入到上述溶液中,搅拌1小时,再除去溶剂,得到含铬的预催化剂组分。将预催化剂组分置于底部装有烧结石英盘的1.75英寸石英管中进行活化:将预催化剂组分装载到盘上,用干燥空气以约1.6-1.8标准立方英尺/小时的线性速率向上吹过该盘,开启石英管周围的所有电炉,使温度以每小时300℃的速率升至800℃煅烧6小时,得到铬系催化剂组分C3。

[0081] 实施例4

[0082] 本实施例用于说明本发明的铬系催化剂组分及其制备方法。

[0083] 同实施例2的制备方法相同,所不同的是,2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷的加入量从4mmol变为2mmol,从而制得活化的铬系催化剂组分C4。

[0084] 实施例5

[0085] 本实施例用于说明本发明的铬系催化剂组分及其制备方法。

[0086] 同实施例2的制备方法相同,除了用等摩尔量的2-(烯丙基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷代替2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷,从而制得铬系催化剂组分C5。

[0087] 实施例6

[0088] 本实施例用于说明本发明的铬系催化剂组分及其制备方法。

[0089] 同实施例2的制备方法相同,除了用等摩尔量的2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷代替2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷,从而制得铬系催化剂组分C6。

[0090] 实施例7

[0091] 本实施例用于说明本发明的铬系催化剂组分及其制备方法。

[0092] 同实施例2的制备方法相同,除了用等摩尔量的2-(氯甲基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷代替2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷,从而制得铬系催化剂组分C7。

[0093] 实施例8

[0094] 本实施例用于说明本发明的铬系催化剂组分及其制备方法。

[0095] 同实施例2的制备方法相同,除了用等摩尔量的2-环己基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷代替2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷,从而制得铬系催化剂组分C8。

[0096] 实施例9

[0097] 本实施例用于说明本发明的铬系催化剂组分及其制备方法。

[0098] 同实施例2的制备方法相同,除了用等摩尔量的2-(二甲基苯甲硅烷)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷代替2-异丙基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷,从而制得铬系催化剂组分C9。

[0099] 对比例1

[0100] 将10g硅胶加入到含有1.2g乙酰丙酮铬的200mL甲苯溶液的反应器中进行浸渍,室温搅拌反应2小时后,除去溶剂得到含铬的预催化剂组分。将预催化剂组分置于底部装有烧结石英盘的1.75英寸石英管中进行活化:将预催化剂组分装载到盘上,用干燥空气以约1.6-1.8标准立方英尺/小时的线性速率向上吹过该盘,开启石英管周围的所有电炉,使温度以每小时300℃的速率升至800℃煅烧6小时,得到铬系催化剂组分D1。

[0101] 对比例2

[0102] 将10g硅胶加入到含有1.2g乙酰丙酮铬的200mL甲苯溶液的反应器中进行浸渍,室温搅拌反应1小时后,向其中加入4mmol的三乙基硼,继续搅拌反应2小时,除去溶剂得到含铬的预催化剂组分。将预催化剂组分置于底部装有烧结石英盘的1.75英寸石英管中进行活化:将预催化剂组分装载到盘上,用干燥空气以约1.6-1.8标准立方英尺/小时的线性速率向上吹过该盘,开启石英管周围的所有电炉,使温度以每小时300℃的速率升至800℃煅烧6小时,得到铬系催化剂组分D2。

[0103] 乙烯淤浆聚合实验

[0104] 采用1L的高压反应釜(具有不锈钢夹套,夹套内的液体介质可以精确控制反应温度),反应釜抽真空用乙烯置换三次后,在保持釜内压力略高于0.1MPa的条件下,加入500mL的纯化己烷,然后加入0.5mL(1M)三乙基铝溶液和150mg铬系催化剂组分,将体系的温度升到80℃,最后通入乙烯使釜内的压力达到1.1MPa,保持总压不变反应1小时,聚合结束后,停止通入乙烯,将反应釜缓慢卸压,将聚乙烯从己烷中分离出来,最后进行干燥,从而得到聚

乙烯树脂,称重。该实验中,铬系催化剂组分分别采用实施例和对比例制备的铬系催化剂组分C1~C9和D1~D2。乙烯的聚合活性以及所制备的聚合物性能如表1所示。

[0105] 表1

编号	活性 (gPE/gCat·hr)	MI _{21.6} (g/10min)	Mw/Mn
实施例 1	1347	1.78	26.8
实施例 2	1452	2.46	27.9
实施例 3	1273	1.91	26.1
实施例 4	1192	1.73	24.3
实施例 5	1216	1.88	24.9
实施例 6	927	0.95	23.7
实施例 7	1049	1.49	24.4
实施例 8	1173	1.74	25.1
实施例 9	1208	1.50	26.0
对比例 1	895	0.51	20.1
对比例 2	909	0.79	22.8

[0106] 将实施例1-9与对比例1-2进行比较可知,在催化剂制备过程中引入本发明的有机硼化合物,能提高催化剂的聚合活性,同时增大所制备的聚合物的熔融指数,使聚乙烯树脂分子量分布(M_w/M_n)变宽。

[0107] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。