



(10) 授权公告号 CN 116023550 B

(45) 授权公告日 2024.11.19

(21) 申请号 202111258057.8

(22) 申请日 2021.10.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116023550 A

(43) 申请公布日 2023.04.28

(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 凌永泰 冯再兴 周俊领 刘月祥
夏先知 陈龙 谢伦嘉 李威莅
任春红 赵瑾 谭扬 刘涛
高富堂 谢吉嘉

(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限公司 11372
专利代理师 吴大建 邓树山

(51) Int.Cl.
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 110/06 (2006.01)
C08F 4/02 (2006.01)
C08F 4/649 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 111072797 A, 2020.04.28
US 2011040051 A1, 2011.02.17

审查员 王淑英

权利要求书3页 说明书11页

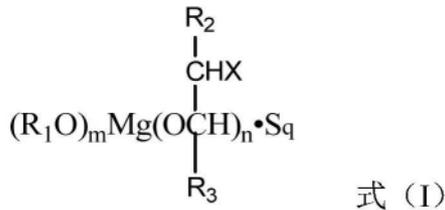
(54) 发明名称

一种用于烯烃聚合的催化剂、催化剂体系及应用与烯烃聚合方法

(57) 摘要

本发明提出了一种用于烯烃聚合的催化剂、催化剂体系及应用与烯烃聚合方法。本发明以I化合物为载体,以II化合物为内给电子体,得到一种具有新型组成的催化剂,该催化剂颗粒形态良好、粒径可实现小于30微米,而且粒径分布较窄。催化剂用于丙烯聚合时能够得到分子量分布宽的聚丙烯,同时能够改善催化剂生产的聚合物特别是聚丙烯颗粒的落下时间。本发明的用于烯烃聚合的催化剂的粒径小、活性高、聚合物分子量分布宽,具有较短的落下时间,极具工业应用前景。

1. 一种用于烯烃聚合的催化剂,其特征在于,包括组分A和组分B;
 所述催化剂还包括钛元素、氯元素;所述钛元素和氯元素来自四氯化钛;
 所述组分A为载体,所述载体为含硫的镁化合物,其结构如式(I)所示,



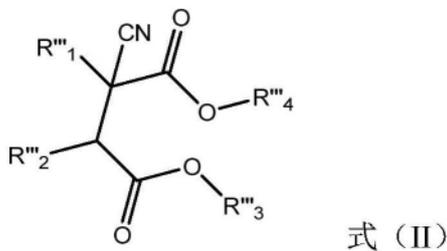
式(I)中, R_1 为 C_1 - C_8 的直链烷基、 C_3 - C_8 的支链烷基或 C_3 - C_8 的环烷基;

R_2 和 R_3 相同或不相同,各自独立地为氢、 C_1 - C_5 的直链烷基或 C_3 - C_5 的支链烷基;

X为卤素;

m为0.1-1.9,n为0.1-1.9,m+n=2,0<q≤0.5;

所述组分B作为内给电子体化合物,所述内给电子体化合物为 α 氰基丁二酸酯或取代的 α 氰基丁二酸酯,其结构如式(II)所示,



式(II)中, R''_1 和 R''_2 相同或不相同,各自独立地为H、 C_1 - C_{14} 直链烷基、 C_3 - C_{14} 支链烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_7 - C_{10} 烷芳基或 C_7 - C_{10} 芳烷基;

R''_3 和 R''_4 相同或不相同,各自独立地为 C_1 - C_{14} 直链烷基、 C_3 - C_{14} 支链烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_7 - C_{10} 烷芳基或 C_7 - C_{10} 芳烷基;

任选地,所述芳基或烷芳基或芳烷基中芳香环上的氢被其它原子取代。

2. 根据权利要求1所述的用于烯烃聚合的催化剂,其特征在于,式(I)中,对于 R_1 、 R_2 和 R_3 ,烷基上的一个或多个氢各自独立地被卤原子取代;X为氯或溴;m为0.8-1.2,n为0.8-1.2,0.005≤q≤0.2;

式(II)中, R''_1 与 R''_2 互相键合形成一个或几个稠环结构;

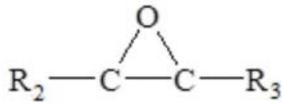
R''_3 和 R''_4 相同或不相同,各自独立地为 C_1 ~ C_{10} 直链烷基、 C_3 - C_{10} 支链烷基、 C_3 ~ C_{10} 环烷基、 C_6 ~ C_{10} 芳基、 C_7 ~ C_{10} 烷芳基或 C_7 ~ C_{10} 芳烷基。

3. 根据权利要求1或2所述的用于烯烃聚合的催化剂,其特征在于,所述组分A的合成原料包括单质硫、卤化镁、醇、环氧乙烷类化合物;

其中,所述卤化镁的通式为 MgX_1Y , X_1 为卤素,Y为卤素、 C_1 - C_5 的烷基、 C_1 - C_5 的烷氧基、 C_6 - C_{10} 的芳基或 C_6 - C_{10} 的芳氧基;

所述醇的通式为 R_1OH , R_1 为 C_1 - C_8 的直链烷基、 C_3 - C_8 的支链烷基或 C_3 - C_8 的环烷基;

所述环氧乙烷类化合物的结构如式(III)所示:



式 (III) ;

式 (III) 中, R_2 和 R_3 相同或不相同, 各自独立地为氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_5$ 的直链烷基或 $\text{C}_3 - \text{C}_5$ 的支链烷基。

4. 根据权利要求3所述的用于烯烃聚合的催化剂, 其特征在于, 式 R_1OH 中, R_1 烷基上的氢各自独立地被卤原子取代;

式 (III) 中, 对于 R_2 和 R_3 , 烷基上的一个或多个氢各自独立地被卤原子取代。

5. 根据权利要求3所述的用于烯烃聚合的催化剂, 其特征在于, 所述含硫的镁化合物的制备方法包括以下步骤:

S1: 将单质硫、通式为 MgX_1Y 的卤化镁、通式为 R_1OH 的化合物、惰性液体介质、表面活性剂混合并加热, 得到液态混合物;

S2: 将 S1 得到的液态混合物与环氧乙烷类化合物接触反应。

6. 根据权利要求5所述的用于烯烃聚合的催化剂, 其特征在于, 所述 S1 中, 所述惰性液体介质为煤油、石蜡油、凡士林油、白油、甲基硅油、乙基硅油、甲基乙基硅油、苯基硅油和甲基苯基硅油中的至少一种; 和/或

所述惰性液体介质的用量, 以 1mol 通式为 MgX_1Y 的卤化镁为基准, 为 $0.8 - 10\text{L}$; 和/或

所述表面活性剂为聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚丙烯酰胺、聚苯乙烯磺酸盐、萘磺酸甲醛缩合物、缩合烷基苯基醚硫酸酯、缩合烷基苯酚聚氧乙烯醚磷酸酯、氧基烷基丙烯酸酯共聚物改性聚乙撑亚胺、1-十二-4-乙烯吡啶溴化物的聚合物、聚乙烯基苄基三甲胺盐、聚环氧乙烷环氧丙烷嵌段共聚物、聚乙烯吡咯烷酮醋酸乙烯酯共聚物、烷基苯基聚氧乙烯醚和聚甲基丙烯酸烷基酯中的至少一种; 和/或

所述表面活性剂的用量, 以 1mol 通式为 MgX_1Y 的卤化镁为基准, 为 $1 - 20\text{g}$; 和/或

所述加热温度为 $80 - 120^\circ\text{C}$, 反应时间为 $0.5 - 5$ 小时; 和/或

所述 S2 中, 所述接触反应的温度为 $40 - 120^\circ\text{C}$, 反应时间为 $15 - 60$ 分钟。

7. 根据权利要求6所述的用于烯烃聚合的催化剂, 其特征在于, 所述惰性液体介质为白油;

所述惰性液体介质的用量, 以 1mol 通式为 MgX_1Y 的卤化镁为基准, 为 $2 - 8\text{L}$;

所述表面活性剂为聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮醋酸乙烯酯共聚物和聚乙二醇中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的用于烯烃聚合的催化剂, 其特征在于, 钛元素、所述组分 A 中镁元素与组分 B 的质量比为 $1 : (5 - 15) : (2 - 15)$ 。

9. 根据权利要求8所述的用于烯烃聚合的催化剂, 其特征在于, 钛元素、所述组分 A 中镁元素与组分 B 的质量比为 $1 : (6 - 13) : (3 - 12)$ 。

10. 一种用于烯烃聚合的催化剂体系, 其特征在于, 该催化剂体系含有:

- (1) 权利要求1-9中任意一项所述的催化剂;
- (2) 烷基铝化合物; 以及
- (3) 任选的外给电子体化合物。

11. 权利要求10所述的催化剂体系在烯烃聚合反应中的应用。

12. 一种烯烃聚合方法,该方法包括:在烯烃聚合条件下,将一种或多种烯烃与权利要求11所述的催化剂体系接触。

一种用于烯烃聚合的催化剂、催化剂体系及应用与烯烃聚合方法

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂技术领域,尤其涉及一种用于烯烃聚合的催化剂、催化剂体系及应用与烯烃聚合方法。

背景技术

[0002] 分子量分布会影响对聚丙烯树脂的性能,一般情况下宽分子量分布的聚丙烯树脂具有更好的加工性能和力学性能,实现较好的刚韧平衡性。近年来,聚丙烯产业发展迅速,竞争也同时加剧,因此寻求具有特殊性能的聚丙烯树脂也成为众多厂家的追求目标。同时,聚丙烯生产厂家也在努力使用工艺性能更好的催化剂以实现长周期稳定生产。一般来说,小粒径的载体不仅能够减少所制备催化剂得到聚合物的细粉而且还能广泛用于各种气相聚合工艺。

[0003] 聚合物颗粒的落下时间也是催化剂性能的重要指标之一,如果聚合物颗粒的落下时间过长往往会造成反应器内架桥或下料不畅,影响生产的稳定性甚至造成停产。

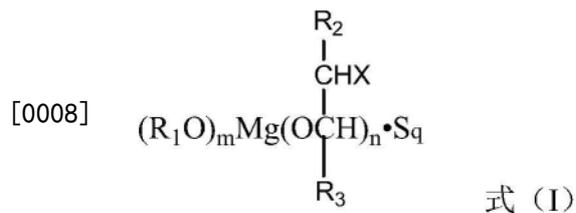
[0004] 因此,开发一种具有特殊性能的催化剂并且能够克服现有技术缺陷的新的烯烃聚合用催化剂具有重要意义。

发明内容

[0005] 为了解决现有技术中的上述问题,本发明提出了一种用于烯烃聚合的催化剂、催化剂体系及应用与烯烃聚合方法。

[0006] 第一方面,本发明提出了一种用于烯烃聚合的催化剂,包括组分A和组分B;

[0007] 所述组分A为作为载体,具体为含硫的镁化合物,其结构如式(I)所示,



[0009] 式(I)中, R_1 为 C_1 - C_8 的直链烷基、 C_3 - C_8 的支链烷基或 C_3 - C_8 的环烷基;

[0010] R_2 和 R_3 相同或不相同,各自独立地为氢、 C_1 - C_5 的直链烷基或 C_3 - C_5 的支链烷基;

[0011] X为卤素;

[0012] m为0.1-1.9,n为0.1-1.9, $m+n=2$, $0 < q \leq 0.5$;

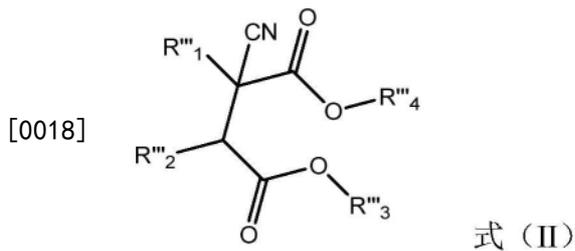
[0013] 优选地,对于 R_1 、 R_2 和 R_3 ,烷基上的一个或多个氢各自独立地可被卤原子取代;

[0014] 更优选地, R_3 为 C_1 - C_5 的直链烷基、 C_3 - C_5 的支链烷基、卤素取代的 C_1 - C_5 的直链烷基或卤素取代的 C_3 - C_5 的支链烷基,例如 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{Cl}$;

[0015] 优选地,X为氯或溴;

[0016] 优选地,m为0.8-1.2,n为0.8-1.2, $0.005 \leq q \leq 0.2$ 。

[0017] 所述组分B为内给电子体化合物,具体为 α 氰基丁二酸酯或取代的 α 氰基丁二酸酯,其结构如式(II)所示,



[0019] 式(II)中, $R'''_1 \sim R'''_2$ 相同或不相同,各自独立地为H、 C_1-C_{14} 直链烷基、 C_3-C_{14} 支链烷基、 C_3-C_{10} 环烷基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_7-C_{10} 烷芳基或 C_7-C_{10} 芳烷基;

[0020] $R'''_3 \sim R'''_4$ 相同或不相同,各自独立地为 C_1-C_{14} 直链烷基、 C_3-C_{14} 支链烷基、 C_3-C_{10} 环烷基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_7-C_{10} 烷芳基或 C_7-C_{10} 芳烷基;

[0021] 优选地, R'''_1 与 R'''_2 可以互相键合生成一个或几个稠环结构;

[0022] 优选地, R'''_3 和 R'''_4 相同或不相同,各自独立地为 $C_1 \sim C_{10}$ 直链或支链烷基、 $C_3 \sim C_{10}$ 环烷基、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_7 \sim C_{20}$ 烷芳基或 $C_7 \sim C_{20}$ 芳烃基;

[0023] 优选地,所述芳基或烷芳基或芳烃基中苯环上的氢可任选地被其它原子取代。

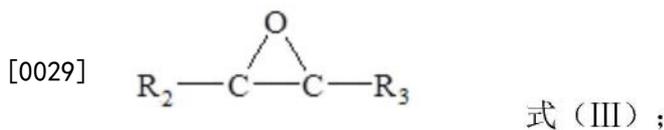
[0024] 作为本发明的具体实施方式,催化剂组分还包括钛元素、氯元素;所述钛元素和氯元素来自四氯化钛。

[0025] 作为本发明的具体实施方式,所述组分A的合成原料包括单质硫、卤化镁、醇、环氧乙烷类化合物。

[0026] 作为本发明的具体实施方式,所述卤化镁的通式为 MgX_1Y , X_1 为卤素, Y 为卤素、 C_1-C_5 的烷基、 C_1-C_5 的烷氧基、 C_6-C_{10} 的芳基或 C_6-C_{10} 的芳氧基。

[0027] 作为本发明的具体实施方式,所述醇的通式为 R_1OH , R_1 为 C_1-C_8 的烷基、 C_3-C_8 的支链烷基或 C_3-C_8 的环烷基;优选地, R_1 烷基上的氢各自独立地可被卤原子取代;和/或

[0028] 作为本发明的具体实施方式,所述环氧乙烷类化合物的结构如式(III)所示:



[0030] 式(III)中, R_2 和 R_3 相同或不相同,各自独立地为氢、 C_1-C_5 的直链烷基或 C_3-C_5 的支链烷基;

[0031] 优选地, R_2 和 R_3 ,烷基上的一个或多个氢各自独立地可被卤原子取代。

[0032] 作为本发明的具体实施方式,所述含硫的镁化合物的制备方法包括以下步骤:

[0033] S1:将单质硫、通式为 MgX_1Y 的卤化镁、通式为 R_1OH 的化合物、惰性液体介质、表面活性剂混合并加热,得到液态混合物;

[0034] S2:将S1得到的液态混合物与环氧乙烷类化合物接触反应。

[0035] 作为本发明的具体实施方式,所述S1中,所述惰性液体介质为煤油、石蜡油、凡士林油、白油、甲基硅油、乙基硅油、甲基乙基硅油、苯基硅油和甲基苯基硅油中的至少一种;优选地,白油;

[0036] 所述惰性液体介质的用量,以1mol通式为 MgX_1Y 的卤化镁为基准,为0.8-10L,优选

为2-8L;

[0037] 所述表面活性剂为聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙二醇(PEG)、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚丙烯酰胺、聚苯乙烯磺酸盐、萘磺酸甲醛缩合物、缩合烷基苯基醚硫酸酯、缩合烷基苯酚聚氧乙烯醚磷酸酯、氧基烷基丙烯酸酯共聚物改性聚乙撑亚胺、1-十二-4-乙烯吡啶溴化物的聚合物、聚乙烯基苄基三甲胺盐、聚环氧乙烷环氧丙烷嵌段共聚物、聚乙烯吡咯烷酮醋酸乙烯酯共聚物、烷基苯基聚氧乙烯醚和聚甲基丙烯酸烷基酯中的至少一种;优选地,为聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮醋酸乙烯酯共聚物和聚乙二醇中的至少一种;

[0038] 所述表面活性剂的用量,以1mol通式为 MgX_1Y 的卤化镁为基准,为1-20g;

[0039] 所述加热温度为80-120°C,反应时间为0.5-5小时;优选地,温度为80-100°C,反应时间为0.5-3小时;

[0040] 所述S2中,所述接触反应的温度为40-120°C,反应时间为15-60分钟;优选地,接触反应温度为60-100°C,反应时间为20-50分钟。

[0041] 作为本发明的具体实施方式,上述制备方法还可以包括将接触反应得到的产物进行固液分离,将分离得到的固相产物洗涤并进行干燥。所述固液分离可以是现有的各种能够实现固相与液相分离的方法,例如抽滤、压滤或离心分离,优选情况下,所述固液分离的方法为压滤法。本发明对压滤的条件没有特别地限定,以尽可能充分地实现固相与液相的分离为准。所述洗涤可以采用本领域技术人员公知的方法将得到的固相产物进行洗涤,例如可以采用惰性烃类溶剂(例如:戊烷、己烷、庚烷、石油醚和汽油)对得到的固相产物进行洗涤。本发明对于所述干燥的条件没有特别限定,例如:所述干燥的温度可以为20-70°C,所述干燥的时间可以为0.5-10小时。根据本发明,所述干燥可以在常压或减压条件下进行。

[0042] 作为本发明的具体实施方式,所述烯烃聚合催化剂球形载体中的上述各组分的含量可以在较大的范围内进行选择 and 变动。优选地,以1mol通式为 MgX_1Y 的卤化镁为基准,单质硫的用量为0.0001-0.5mol,通式为 R_1OH 的化合物的用量为4-30mol,环氧乙烷类化合物的用量为1-10mol。进一步优选地,以1mol通式为 MgX_1Y 的卤化镁为基准,通式为 R_1OH 的化合物的用量为6-20mol,环氧乙烷类化合物的用量为2-6mol。

[0043] 作为本发明的具体实施方式,所述单质硫可以为任何单质硫的亚型,包括但不限于: α -硫、 β -硫、 γ -硫和聚合型硫中的至少一种。所述单质硫可以为无水单质硫或含有结合水的单质硫。上述单质硫均可通过商购获得。

[0044] 作为本发明的具体实施方式,通式 MgX_1Y 中, X_1 优选为氯或溴, Y 优选为氯、溴、 C_1-C_5 的烷氧基或 C_6-C_{10} 的芳氧基。所述 C_1-C_5 的烷基例如可以为甲基、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、叔戊基或新戊基,所述 C_1-C_5 的烷氧基例如可以为甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基或异丁氧基,所述 C_6-C_{10} 的芳基例如可以为苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、邻乙苯基、间乙苯基、对乙苯基或萘基,所述 C_6-C_{10} 的芳氧基例如可以为苯氧基或萘氧基。通式为 MgX_1Y 的卤化镁可以为一种卤化镁,也可以为多种卤化镁的混合物。通式为 MgX_1Y 的卤化镁的具体实例可以为但不限于:氯化镁、溴化镁、氯化苯氧基镁、氯化异丙氧基镁和氯化正丁氧基镁中的至少一种。从原料易得性的角度出发,优选为氯化镁。

[0045] 作为本发明的具体实施方式,通式 R_1OH 中, R_1 可以为 C_1-C_8 的烷基或 C_3-C_8 的环烷基,其中, C_3-C_8 的环烷基中的碳原子可以全部参与成环,也可以部分参与成环,所述 C_3-C_8 的环

烷基例如可以为环戊基、环戊基甲基、环戊基乙基、环己基或环己基甲基。 R_1 优选为 C_1-C_8 的烷基；所述 C_1-C_8 的烷基例如可以为甲基、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、己基、异己基、庚基、异庚基、辛基或异辛基。通式为 R_1OH 的化合物的具体实例可以为但不限于：乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、正戊醇、异戊醇、正己醇、2-乙基己醇和正辛醇中的至少一种。

[0046] 作为本发明的具体实施方式，结构如式 (III) 所示的环氧乙烷类化合物中， R_2 和 R_3 优选各自独立地为氢、 C_1-C_3 的烷基或 C_1-C_3 的卤代烷基。所述环氧乙烷类化合物的具体实例可以为但不限于：环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧氯丙烷、环氧氯丁烷、环氧溴丙烷和环氧溴丁烷中的至少一种。

[0047] 作为本发明的具体实施方式，所述载体为球形载体。球形载体的平均颗粒可在较宽的范围内控制，例如可以为 10-100 微米。

[0048] 根据本发明的一种优选实施方式，所述球形载体的平均颗粒直径 (D50) 可控制到小于等于 30 微米，优选控制到小于等于 20 微米，粒径分布 ((D90-D10)/D50) 小于 1.2；优选粒径分布小于等于 0.8。在该优选实施方式中，由该球形载体制备的催化剂能够得到具有更高堆积密度的烯烃聚合物。在本发明中，所述球形载体的平均颗粒直径和粒径分布可以采用 Master Sizer 2000 激光粒度仪 (由 Malvern Instruments Ltd 生产制造) 测得。

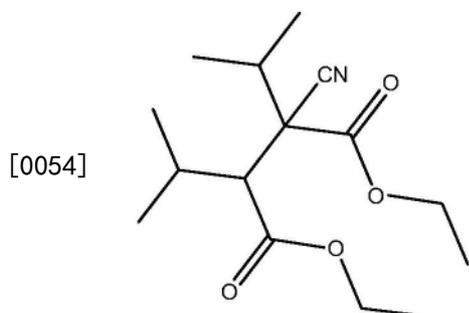
[0049] 作为本发明的具体实施方式，所述球形载体中可能含有水，含有的水来自于合成原料和反应介质所带的微量水。根据本发明，上述各反应物中的微量水也可以参与形成球形载体的反应。

[0050] 作为本发明的具体实施方式，在上述的通式 (II) 化合物中，优选的基团是： $R'''_1 \sim R'''_2$ 各自独立地为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊基、正己基、环戊基、环己基、苯甲基、对甲苯甲基或苯乙基； $R'''_3 \sim R'''_4$ 各自独立地为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、苯基、对甲苯基、邻甲苯基、间甲苯基或苯甲基。

[0051] 在上述的通式 (II) 化合物中，特别优选的基团是： $R'''_1 \sim R'''_2$ 为异丙基； $R'''_3 \sim R'''_4$ 为乙基。

[0052] 所述的通式 (II) 所示的化合物可以是：2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯，3-甲基-2-异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯，3-乙基-2-异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯，3-丙基-2-异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯，3-丁基-2-异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯，3-苯基-2-异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯等。

[0053] 特别优选结构式为式 (IV) 的化合物 (2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯)。



式 (IV)

[0055] 需要说明的是，本发明中，选择通式 (II) 所示的化合物作为内给电子体化合物，这是因为 α 氰基丁二酸酯或取代的 α 氰基丁二酸酯具有构建多种活性中心的能力，作为催化剂

组分所催化生成的聚合物的分子链长存在较大差异,导致分子量分布较宽。而二甲氧基丙烷化合物所能构建的活性中心种类相对较少,导致分子量分布较窄。因此,选择通式(II)所示的化合物可以有效控制最终聚合物的分子量分布宽度的宽度。

[0056] 钛元素、所述组分A中镁元素与组分B(内给电子体化合物)的质量比为1:(5-15):(2-15),优选为1:(6-13):(3-12)。

[0057] 本发明中的上述原料均可自制,也可商购获得,本发明对此不作特别限定。

[0058] 第二方面,本发明提供了一种用于烯烃聚合的催化剂体系,该催化剂体系含有:

[0059] (1)所述的催化剂;

[0060] (2)烷基铝化合物;以及

[0061] (3)任选的外给电子体化合物。

[0062] 所述烷基铝化合物可以为烯烃聚合领域常用的各种能够用作齐格勒-纳塔型催化剂的助催化剂的烷基铝化合物。

[0063] 优选地,所述烷基铝化合物可以但不限于三甲基铝、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、倍半乙基氯化铝和二氯乙基铝中的至少一种。

[0064] 优选地,所述外给电子体化合物可以为烯烃聚合领域常用的各种能够用作齐格勒-纳塔型催化剂的助催化剂的外给电子体化合物。

[0065] 优选地,所述外给电子体化合物可以但不限于三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、三甲基苯氧基三乙基甲氧基硅烷、三乙基乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、乙基异丙基二甲氧基硅烷、丙基异丙基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、异丙基异丁基二甲氧基硅烷、二叔丁基二甲氧基硅烷、叔丁基甲基二甲氧基硅烷、叔丁基乙基二甲氧基硅烷、叔丁基丙基二甲氧基硅烷、叔丁基异丙基二甲氧基硅烷、叔丁基丁基二甲氧基硅烷、叔丁基异丁基二甲氧基硅烷、叔丁基(仲丁基)二甲氧基硅烷、叔丁基戊基二甲氧基硅烷、叔丁基壬基二甲氧基硅烷、叔丁基己基二甲氧基硅烷、叔丁基庚基二甲氧基硅烷、叔丁基辛基二甲氧基硅烷、叔丁基癸基二甲氧基硅烷、甲基叔丁基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、环己基乙基二甲氧基硅烷、环己基丙基二甲氧基硅烷、环己基异丁基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、环己基叔丁基二甲氧基硅烷、环戊基甲基二甲氧基硅烷、环戊基乙基二甲氧基硅烷、环戊基丙基二甲氧基硅烷、环戊基叔丁基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、环戊基环己基二甲氧基硅烷、双(2-甲基环戊基)二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、叔丁基三甲氧基硅烷、仲丁基三甲氧基硅烷、戊基三甲氧基硅烷、异戊基三甲氧基硅烷、环戊基三甲氧基硅烷、环己基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丁氧基硅烷、2-乙基哌啶基-2-叔丁基二甲氧基硅烷、(1,1,1-三氟-2-丙基)-2-乙基哌啶基二甲氧基硅烷和(1,1,1-三氟-2-丙基)-甲基二甲氧基硅烷中的至少一种。更优选地,所述外给电子体化合物可以为二环戊基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、甲基叔丁基二甲氧基硅

烷和四甲氧基硅烷中的至少一种。

[0066] 另外,本发明的催化剂体系中,对催化剂、烷基铝化合物和外给电子体化合物的用量没有特殊限制,可以采用本领域任何已知用量。

[0067] 第三方面,本发明所述的催化剂体系在烯烃聚合反应中的应用。

[0068] 第四方面,本发明提供了一种烯烃聚合方法,该方法包括:在烯烃聚合条件下,将一种或多种烯烃与所述的催化剂体系接触。

[0069] 所述烯烃为至少一种由式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 表示的烯烃,其中R为氢或 C_1-C_6 的直链或 C_3-C_6 支链烷基。所述由式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 表示的烯烃的具体实例可以包括:乙烯、丙烯、1-正丁烯、1-正戊烯、1-正己烯、1-正辛烯、4-甲基-1-戊烯。优选地,所述由式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 表示的烯烃为乙烯、丙烯、1-正丁烯、1-正己烯、4-甲基-1-戊烯。更优选地,所述由式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 表示的烯烃为丙烯。

[0070] 本发明的烯烃聚合方法可以为单一烯烃的均聚合,也可以为多种烯烃的共聚合。

[0071] 根据本发明的烯烃聚合方法,所述烯烃聚合条件可以为本领域的常规条件。一般地,所述烯烃聚合条件包括:温度为 $0-150^\circ\text{C}$,时间为 $0.1-8$ 小时,压力为 $0.01-10\text{MPa}$ 。优选地,所述烯烃聚合条件包括:温度为 $50-100^\circ\text{C}$,时间为 $0.5-3$ 小时,压力为 $0.5-5\text{MPa}$ 。所述烯烃聚合催化剂的用量可以为现有技术烯烃催化剂的各种常规用量。

[0072] 需要说明的是,催化剂中内给电子体类化合物(组分B)不仅参与活性中心的构建,还能对氯化镁重结晶的过程产生影响进而影响载体(组分A)的结构和形貌,由于存在形貌复制的效应,催化剂的结构和形貌也最终影响了聚合物的结构和形貌。内给电子体化合物(组分B)所参与构建的催化剂形态更有利于聚合物的流动性,因此所得聚合物的落下时间较小。

[0073] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0074] 1、本发明以式(I)所示的含硫的镁化合物(组分A)为载体,以II化合物(组分B)为内给电子体,得到一种具有新型组成的催化剂,该催化剂颗粒形态良好、粒径可小于 30 微米,而且粒径分布较窄。催化剂用于丙烯聚合时能够得到分子量分布宽的聚丙烯,同时能够改善催化剂生产的聚合物特别是聚丙烯颗粒的落下时间。

[0075] 2、本发明的烯烃聚合催化剂制备得到的催化剂体系的粒径小、活性高、聚合物分子量分布宽,具有较短的落下时间,极具工业应用前景。

具体实施方式

[0076] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但并不构成对本发明的任何限制。

[0077] 本发明各实施例和对比例中,烯烃聚合催化剂载体的平均颗粒直径和粒径分布采用Masters Sizer 2000粒度仪(由Malvern Instruments Ltd生产制造)进行测定。

[0078] 本发明各实施例和对比例中,烯烃聚合催化剂载体的表观形貌通过商购自Nikon公司的、型号为Eclipse E200的光学显微镜进行观察。

[0079] 本发明各实施例和对比例中,熔体流动速率(MFR):按照ISO1133, 230°C , 2.16kg 载荷下测量。

[0080] 本发明各实施例和对比例中,聚烯烃粉料的堆密度采用GB/T 1636-2008规定的方法进行测定。

[0081] 本发明各实施例和对比例中,聚合物粉料从通过堆密度测定仪粉料的漏斗,记录全部物料通过的时间,即为落下时间。

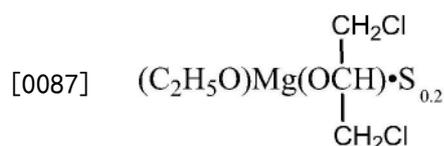
[0082] 制备例1

[0083] 该制备例用于说明本发明所用的烯炔聚合催化剂球形载体及其制备方法。

[0084] 在0.6L的反应釜中,加入8.0g (0.08mol) 氯化镁、56mL (0.96mol) 乙醇、1g (0.03mol) α -硫,1g PVP(聚乙烯吡咯烷酮)作为表面活性剂,在搅拌下升温至90°C,恒温反应2小时后加入38mL (0.48mol) 环氧氯丙烷,继续90°C恒温反应半个小时后压滤,将压滤产物用己烷洗涤5次,最后将产物真空干燥,得到烯炔聚合用催化剂球形载体Z1。

[0085] 所述烯炔聚合催化剂球形载体Z1的平均颗粒直径(D50)为15微米,粒径分布((D90-D10)/D50)为0.6。采用光学显微镜观察烯炔聚合催化剂球形载体Z1的颗粒形态比较规整,表面光滑,基本上都是球形的,颗粒尺寸分布比较集中,且基本上没有异形粒子存在。

[0086] 根据气质联用、元素分析及核磁表征,Z1的结构式为:



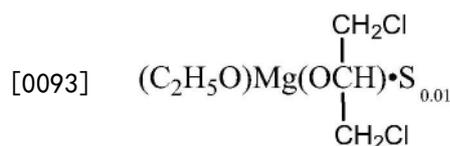
[0088] 制备例2

[0089] 该制备例用于说明本发明所用的烯炔聚合催化剂球形载体及其制备方法。

[0090] 在0.6L的反应釜中,加入300mL白油、8.0g (0.08mol) 氯化镁、28mL (0.48mol) 乙醇、0.3g (0.009mol) β -硫,1g PVP(聚乙烯吡咯烷酮)作为表面活性剂,在搅拌下升温至100°C,恒温反应1小时后加入12.5mL (0.16mol) 环氧氯丙烷,继续100°C恒温反应20分钟后压滤,将压滤产物用己烷洗涤5次,最后将产物真空干燥,得到烯炔聚合催化剂球形载体Z2。

[0091] 所述烯炔聚合催化剂球形载体Z2的平均颗粒直径(D50)为18微米,粒径分布((D90-D10)/D50)为0.7。采用光学显微镜观察烯炔聚合催化剂球形载体Z2的颗粒形态比较规整,表面光滑,基本上都是球形的,颗粒尺寸分布比较集中,且基本上没有异形粒子存在。

[0092] 根据气质联用、元素分析及核磁表征,Z2的结构式为:



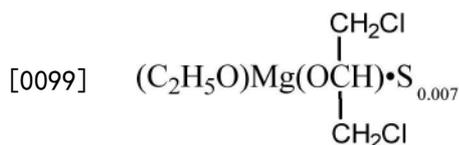
[0094] 制备例3

[0095] 该制备例用于说明本发明所用的烯炔聚合催化剂球形载体及其制备方法。

[0096] 在0.6L的反应釜中,加入300mL白油、8.0g (0.08mol) 氯化镁、28mL (0.48mol) 乙醇、0.2g (0.006mol) α -硫,1g PVP(聚乙烯吡咯烷酮)作为表面活性剂,在搅拌下升温至100°C,恒温反应1小时后加入12.5mL (0.16mol) 环氧氯丙烷,继续100°C恒温反应20分钟后压滤,将压滤产物用己烷洗涤5次,最后将产物真空干燥,得到烯炔聚合催化剂球形载体Z3。

[0097] 所述烯炔聚合催化剂球形载体Z3的平均颗粒直径(D50)为20微米,粒径分布((D90-D10)/D50)为0.8。采用光学显微镜观察烯炔聚合催化剂球形载体Z3的颗粒形态比较规整,表面光滑,基本上都是球形的,颗粒尺寸分布比较集中,且基本上没有异形粒子存在。

[0098] 根据气质联用、元素分析及核磁表征,Z3的结构式为:



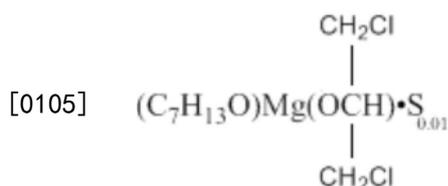
[0100] 制备例4

[0101] 该制备例用于说明本发明所用的烯烃聚合催化剂球形载体及其制备方法。

[0102] 在0.6L的反应釜中,加入8.0g (0.08mol) 氯化镁、59mL (0.48mol) 环己甲醇、0.3g (0.009mol) β -硫,1g PVP (聚乙烯吡咯烷酮) 作为表面活性剂,在搅拌下升温至60°C,恒温反应1小时后加入12.5mL (0.16mol) 环氧氯丙烷,继续60°C恒温反应20分钟后压滤,将压滤产物用已烷洗涤5次,最后将产物真空干燥,得到烯烃聚合催化剂球形载体Z4。

[0103] 所述烯烃聚合催化剂球形载体Z4的平均颗粒直径(D50)为25微米,粒径分布((D90-D10)/D50)为0.9。采用光学显微镜观察烯烃聚合催化剂球形载体Z4的颗粒形态比较规整,表面光滑,基本上都是球形的,颗粒尺寸分布比较集中,且基本上没有异形粒子存在。

[0104] 根据气质联用、元素分析及核磁表征,Z4的结构式为:



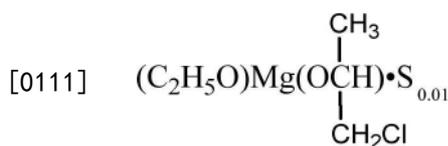
[0106] 制备例5

[0107] 该制备例用于说明本发明所用的烯烃聚合催化剂球形载体及其制备方法。

[0108] 在0.6L的反应釜中,加入8.0g (0.08mol) 氯化镁、28mL (0.48mol) 乙醇、0.3g (0.009mol) α -硫,1g PVP (聚乙烯吡咯烷酮) 作为表面活性剂,在搅拌下升温至70°C,恒温反应1小时后加入11.2mL (0.16mol) 环氧丙烷,继续70°C恒温反应20分钟后压滤,将压滤产物用已烷洗涤5次,最后将产物真空干燥,得到烯烃聚合催化剂球形载体Z5。

[0109] 所述烯烃聚合催化剂球形载体Z5的平均颗粒直径(D50)为26微米,粒径分布((D90-D10)/D50)为0.9。采用光学显微镜观察烯烃聚合催化剂球形载体Z5的颗粒形态比较规整,表面光滑,基本上都是球形的,颗粒尺寸分布比较集中,且基本上没有异形粒子存在。

[0110] 根据气质联用、元素分析及核磁表征,Z5的结构式为:



[0112] 对比制备例1

[0113] 该对比制备例用于说明参比烯烃聚合催化剂载体及其制备方法。

[0114] 在0.6L的反应釜中,加入0.08mol氯化镁、0.96mol乙醇,1g PVP (聚乙烯吡咯烷酮) 作为表面活性剂,在搅拌下升温至90°C,恒温反应2小时后加入38mL (0.48mol) 环氧氯丙烷,继续90°C恒温反应半个小时后压滤,将压滤产物用已烷洗涤5次,最后将产物真空干燥,得到烯烃聚合用催化剂载体DZ1。

[0115] 所述烯烃聚合用催化剂载体DZ1的平均颗粒直径(D50)为60微米,粒径分布((D90-D10)/D50)为1.3。采用光学显微镜观察的粒子形貌,烯烃聚合用催化剂载体DZ1中存在异形

粒子,且表面较为粗糙。

[0116] 对比制备例2

[0117] 在0.6L的反应釜中,加入8.0g (0.08mol) 氯化镁、59mL (0.48mol) 环己甲醇,1g PVP (聚乙烯吡咯烷酮) 作为表面活性剂,在搅拌下升温至60°C,恒温反应1小时后加入12.5mL (0.16mol) 环氧氯丙烷,继续60°C恒温反应20分钟后压滤,将压滤产物用己烷洗涤5次,最后将产物真空干燥,得到烯烃聚合催化剂球形载体DZ2。

[0118] 所述烯烃聚合用催化剂载体DZ2的平均颗粒直径(D50)为80微米,粒径分布((D90-D10)/D50)为1.5。采用光学显微镜观察粒子形貌,DZ2中存在异形粒子,且表面较为粗糙。

[0119] 对比制备例3

[0120] 在0.6L的反应釜中,加入8.0g (0.08mol) 氯化镁、28mL (0.48mol) 乙醇,1g PVP (聚乙烯吡咯烷酮) 作为表面活性剂,在搅拌下升温至70°C,恒温反应1小时后加入11.2mL (0.16mol) 环氧丙烷,继续70°C恒温反应20分钟后压滤,将压滤产物用己烷洗涤5次,最后将产物真空干燥,得到烯烃聚合催化剂球形载体DZ3。

[0121] 所述烯烃聚合用催化剂载体DZ3的平均颗粒直径(D50)为88微米,粒径分布((D90-D10)/D50)为1.7。采用光学显微镜观察粒子形貌,DZ3中存在异形粒子,且表面较为粗糙。

[0122] 实施例1

[0123] 该实施例用于说明本发明提供的催化剂组分和催化剂的制备及丙烯聚合方法,具体细节如下:

[0124] (1) 烯烃聚合催化剂的制备

[0125] 在300mL的玻璃反应瓶中,加入100mL的四氯化钛,冷却至-20°C,将40克的由制备例1得到的所述烯烃聚合催化剂载体Z1加入其中,并在-20°C下搅拌30min。之后,开始缓慢升温至110°C,在升温过程中加入1.5mL的2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯,在110°C下维持30min后滤去液体。然后,加入四氯化钛洗涤2次,最后用己烷洗5次,干燥后得到烯烃聚合催化剂C1。

[0126] (3) 丙烯聚合反应

[0127] 在一个5L的不锈钢高压反应釜中,采用氮气气流进行吹扫,然后在氮气气流中引入1mmol的三乙基铝的己烷溶液(三乙基铝的浓度为0.5mmol/mL)、0.05mmol的甲基环己基二甲氧基硅烷、10mL的无水己烷和10mg的由步骤(1)得到的烯烃聚合催化剂C1、1.5L(标准体积)的氢气和2.5L的液体丙烯。升温至70°C,并在该温度下反应1小时,降温,放压,出料干燥得到聚丙烯粉料P1。

[0128] 所述烯烃聚合催化剂C1的平均颗粒直径(D50)为14微米,粒径分布为0.6,催化剂中组分A中的硫和镁,硫的物质的量与镁的物质的量的比例为0.0021,该催化剂的活性为30.3kgPP/g·cat,聚丙烯粉料P1的熔体流动速率指数为8.1g/10min,分子量分布宽度为10.1,落下时间6.3s。此外,该聚丙烯粉料颗粒形态良好,基本不存在异形料。

[0129] 实施例2

[0130] 该实施例用于说明本发明提供的催化剂组分和催化剂的制备及丙烯聚合方法。

[0131] 按照实施例1的方法进行烯烃聚合催化剂的制备和丙烯聚合,不同的是,所述烯烃聚合催化剂载体Z1用制备例2得到的所述烯烃聚合催化剂载体Z2替代,得到烯烃聚合催化剂C2和聚丙烯粉料P2。

[0132] 所述烯烃聚合催化剂C2的平均颗粒直径(D50)为17微米,粒径分布为0.6,催化剂中组分A中的硫和镁,硫的物质的量与镁的物质的量的比值为0.0011,该催化剂的活性为31.4kgPP/g·cat,聚丙烯粉料P2的熔体流动速率指数为8.5g/10min,分子量分布宽度为10.6,落下时间6.4s。此外,该聚丙烯粉料颗粒形态良好,基本不存在异形料。

[0133] 实施例3

[0134] 该实施例用于说明本发明提供的催化剂组分和催化剂的制备及丙烯聚合方法。

[0135] 按照实施例1的方法进行烯烃聚合催化剂的制备和丙烯聚合,不同的是,所述烯烃聚合催化剂载体Z1用制备例3得到的所述烯烃聚合催化剂载体Z3替代,得到烯烃聚合催化剂C3和聚丙烯粉料P3。

[0136] 所述烯烃聚合催化剂C3的平均颗粒直径(D50)为19微米,粒径分布为0.7,催化剂中组分A中的硫和镁,硫的物质的量与镁的物质的量的比值为0.00061,该催化剂的活性为31.1kgPP/g·cat,聚丙烯粉料P3的熔体流动速率指数为8.0g/10min,分子量分布宽度为10.5,落下时间6.4s。此外,该聚丙烯粉料颗粒形态良好,基本不存在异形料。

[0137] 实施例4-6

[0138] 该实施例用于说明本发明提供的催化剂组分和催化剂的制备及丙烯聚合方法。

[0139] 按照实施例1-3的方法进行烯烃聚合催化剂的制备和丙烯聚合,不同的是,加入6.5L而不是1.5L(标准体积)的氢气,分别得到聚丙烯粉料P4、P5、P6。烯烃聚合催化剂C1、C2、C3的活性依次为31.4kgPP/g·cat、31.2kgPP/g·cat、31.8kgPP/g·cat,熔体流动速率指数依次为25.1g/10min、26.8g/10min、25.3g/10min,分子量分布宽度依次为10.5、10.8、10.3,落下时间依次为6.6s、6.5s、6.5s。此外,聚丙烯粉料P4、P5、P6颗粒形态良好,基本不存在异形料。

[0140] 实施例7

[0141] 按照实施例1的方法进行烯烃聚合催化剂的制备和丙烯聚合反应,不同的是,所述烯烃聚合催化剂球形载体Z1用制备例4得到的所述烯烃聚合催化剂球形载体Z4替代,得到烯烃聚合催化剂C7和聚丙烯粉料P7。

[0142] 烯烃聚合催化剂C7的平均颗粒直径(D50)为23微米,粒径分布为0.8,催化剂中组分A中的硫和镁,硫的物质的量与镁的物质的量的比例为0.0012,活性为30.1kgPP/g·cat,聚丙烯粉料P5的熔体流动速率指数为8.3g/10min,分子量分布宽度为10.3,落下时间6.6s。此外,该聚丙烯粉料颗粒形态良好,基本不存在异形料。

[0143] 实施例8

[0144] 按照实施例1的方法进行烯烃聚合催化剂的制备和丙烯聚合反应,不同的是,所述烯烃聚合催化剂球形载体Z1用制备例5得到的所述烯烃聚合催化剂球形载体Z5替代,得到烯烃聚合催化剂C8和聚丙烯粉料P8。

[0145] 烯烃聚合催化剂C8的平均颗粒直径(D50)为25微米,粒径分布为0.8,催化剂中组分A中的硫和镁,硫的物质的量与镁的物质的量的比例为0.0013,活性为31.0kgPP/g·cat,聚丙烯粉料P7的熔体流动速率指数为8.2g/10min,分子量分布宽度为10.4,落下时间6.6s。此外,该聚丙烯粉料颗粒形态良好,基本不存在异形料。

[0146] 实施例9

[0147] 按照实施例1的方法进行烯烃聚合催化剂的制备和丙烯聚合反应,不同的是,将2,

3-二异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯用等量的3-乙基-2-异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯替代,得到烯烃聚合催化剂C9和聚丙烯粉料P9。

[0148] 烯烃聚合催化剂C9的活性为21.5kgPP/g·cat,聚丙烯粉料P9的熔体流动速率指数为10g/10min,落下时间6.5s。分子量分布宽度为10.1,此外,该聚丙烯粉料颗粒形态良好,基本不存在异形料。

[0149] 对比例1

[0150] 该对比例用于说明催化剂组分和催化剂的参比制备。

[0151] 按照实施例1的方法进行烯烃聚合催化剂的制备和丙烯聚合,不同的是,用邻苯二甲酸二异丁酯代替2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯,得到烯烃聚合催化剂DC1和聚丙烯粉料DP3。

[0152] 烯烃聚合催化剂DC1的平均颗粒直径(D50)为14微米,粒径分布为0.6,活性为38.9kgPP/g·cat,聚丙烯粉料DP3的熔体流动速率指数为12.0g/10min,分子量分布宽度为4.8,落下时间7.0s。

[0153] 从以上结果可以看出,本发明的烯烃聚合催化剂制备得到的催化剂的粒径小、活性高、聚合物分子量分布宽,具有较短的落下时间,极具工业应用前景。

[0154] 在本发明中提到的任何数值,如果在任何最低值和任何最高值之间只是有两个单位的间隔,则包括从最低值到最高值的每次增加一个单位的所有值。例如,如果声明一种组分的量,或诸如温度、压力、时间等工艺变量的值为50-90,在本说明书中它的意思是具体列举了51-89、52-88……以及69-71以及70-71等数值。对于非整数的值,可以适当考虑以0.1、0.01、0.001或0.0001为一单位。这仅是一些特殊指明的例子。在本申请中,以相似方式,所列举的最低值和最高值之间的数值的所有可能组合都被认为已经公开。

[0155] 应当注意的是,以上所述的实施例仅用于解释本发明,并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述,但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇,而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改,以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例,但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例,相反,本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。