



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106608933 A

(43) 申请公布日 2017. 05. 03

(21) 申请号 201510707980. 3

C08F 4/646(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 10. 27

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司北京化
工研究院

(72) 发明人 周奇龙 谭忠 张锐 徐秀东
尹珊珊 宋维玮 李凤奎 于金华
严立安

(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限
公司 11372

代理人 刘烽 吴大建

(51) Int. Cl.

C08F 10/00(2006. 01)

C08F 4/654(2006. 01)

C08F 4/651(2006. 01)

C08F 10/06(2006. 01)

权利要求书5页 说明书20页

(54) 发明名称

用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备方法和
应用

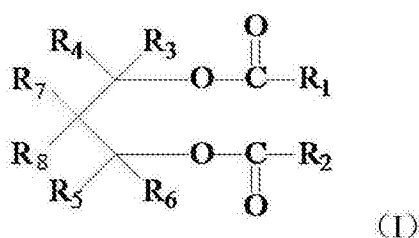
(57) 摘要

本发明涉及用于烯烃聚合的催化剂组分的制
备方法,由该制备方法获得的催化剂组分,以及用
于烯烃聚合的催化剂体系。另外,本发明还涉及一
种管材用聚烯烃的聚合方法。通过本发明的制备
方法获得的催化剂组分和催化剂体系颗粒形态良
好、聚合活性高、氢调不敏感,且不使用邻苯二甲
酸酯类化合物及,该催化剂组分及催化剂体系用
于相应的烯烃聚合所得聚合物的分子量分布宽。

1. 一种用于烯烃聚合的催化剂组分的制备方法,包括以下步骤:

- 1) 将卤化镁和醇类化合物在烃类溶剂的存在下进行第一接触反应,形成溶液;
- 2) 在助析出剂的存在下,将步骤 1) 所得的溶液与第一部分钛化合物进行第二接触反应,得到含固体沉淀的混合物;
- 3) 将步骤 2) 所得的混合物与第一部分内给电子体进行第三接触反应,得到悬浮液;
- 4) 将步骤 3) 得到的悬浮液进行固液分离,得到的固体组分与第二部分钛化合物、第二部分内给电子体进行第四接触反应,再进行固液分离,得到固体产物;
- 5) 将步骤 4) 得到的固体产物与第三部分钛化合物进行第五接触反应,得到所述催化剂组分。

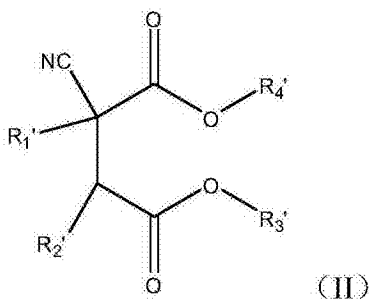
2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述助析出剂包括助析出剂 a 和 / 或助析出剂 b,所述助析出剂 a 为式 (I) 所示的二醇酯类化合物,



式 (I) 中, R_1 - R_2 相同或不同, 分别为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{20} 烷芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{20} 芳烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{10} 烯烷基或者取代或未取代的 C_{10} - C_{20} 稠环芳基; R_3 - R_8 相同或不同, 各自分别为氢、卤素、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{20} 烷芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{20} 芳烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{10} 烯烷基或者取代或未取代的 C_{10} - C_{20} 稠环芳基; 或者 R_3 - R_6 中的至少一个与 R_7 - R_8 中的至少一个成环;

所述助析出剂 b 为通式 $Ti(OR_9)_nX_4-n$ 所示的钛酸酯类化合物, 其中, R_9 为 C_1 - C_{10} 直链烷基、 C_3 - C_{10} 支链烷基或 C_3 - C_{10} 的环烷基, X 为卤素, $1 \leq n \leq 4$, 并且 n 为整数。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法, 其特征在于, 所述第一部分内给电子体和所述第二部分内给电子体中其中之一或二者均包括式 (II) 所示的氰基丁二酸酯类化合物,



式 II 中, R_1' 和 R_2' 相同或不相同, 各自独立选自氢、 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} 烷芳基和 C_7 - C_{10} 芳烷基; R_3' 和 R_4' 相同或不相同, 各自独立选自 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_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基和 C_7 - C_{20} 芳烷基。

4. 根据权利要求 2-3 中任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤 2) 中所使用的助析出剂 a 与在该制备方法中所使用的总的内给电子体的摩尔比为 (0.05-0.5):1,优选为 (0.1-0.4):1,更优选 (0.15-0.35):1。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述第一部分内给电子体与所述第二部分内给电子体的摩尔比为 (0.1-10):1,优选为 (0.2-5):1,更优选为 (0.2-1):1。

6. 根据权利要求 2-5 中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述助析出剂包括所述助析出剂 a 和所述助析出剂 b,并且所述助析出剂 a 与所述助析出剂 b 的摩尔比为 1:(0.01-5),优选为 1:(0.5-3),更优选为 1:(0.5-1.5)。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述钛化合物以钛元素计,所述卤化镁以镁元素计,醇类化合物、在该方法中所用的总的钛化合物、在该方法中所用的总的内给电子体以及卤化镁的摩尔比为 (2-4):(12-160):(0.01-3):1,优选为 (2.5-3.5):(20-140):(0.02-0.3):1。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的制备方法,其特征在于,步骤 1) 所用的卤化镁与步骤 2) 所使用的总的助析出剂的摩尔比为 1:(0.025-0.9),优选为 1:(0.03-0.3)。

9. 根据权利要求 2-8 中任一项所述的制备方法,其特征在于,助析出剂 a 选自 2-乙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-丙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-异丙基-2-异戊基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、1,3-丁二醇二甲基苯甲酸酯、2-甲基-1,3-丁二醇二间氯苯甲酸酯、2,3-二甲基-1,3-丁二醇二苯甲酸酯、1,3-戊二醇二新戊酸酯、2,4-戊二醇二苯甲酸酯、2-甲基-1,3-戊二醇苯甲酸肉桂酸酯、2,2-二甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯和 2-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯中的至少一种;优选为 3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯和 2,4-戊二醇二苯甲酸酯中的至少一种;

助析出剂 b 选自钛酸四甲酯、钛酸四丁酯、钛酸四乙酯和钛酸四异丙酯中的至少一种;优选为钛酸四丁酯。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的制备方法,其特征在于,第一部分内电子体和第二部分内给电子相同或不同,分别选自 2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二甲酯、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二甲基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二乙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二正丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二正丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二正戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二异戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二正己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二异己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二正丙酯、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二异丙酯、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二正丁酯、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二异丁酯、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸-1-甲酯-4-乙酯、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸-1-乙酯-4-甲酯、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸-1-正丁酯-4-乙酯、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸-1-乙酯-4-正丁酯、2-氰基-2,3-二异丁基丁二酸二甲酯、2-氰基-2,3-二异丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二异丁基丁二酸二正丙酯、2-氰基-2,3-二异丁基丁二酸二异丙酯、2-氰基-2,3-二异丁基丁二酸二正丁酯、2-氰基-2,3-二异丁基丁二酸二异丁酯、2-氰基-2,3-二异丁基丁二酸-1-甲酯-4-乙酯、2-氰基-2,3-二异丁基丁二酸-1-乙酯-4-甲酯、2-氰基-2,3-二异

丁基丁二酸-1-正丁酯-4-乙酯、2-氰基-2,3-二异丁基丁二酸-1-乙酯-4-正丁酯、2-氰基-2,3-二仲丁基丁二酸二甲酯、2-氰基-2,3-二仲丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二仲丁基丁二酸二正丙酯、2-氰基-2,3-二仲丁基丁二酸二异丙酯、2-氰基-2,3-二仲丁基丁二酸二正丁酯、2-氰基-2,3-二仲丁基丁二酸二异丁酯、2-氰基-2,3-二仲丁基丁二酸-1-甲酯-4-乙酯、2-氰基-2,3-二仲丁基丁二酸-1-乙酯-4-甲酯、2-氰基-2,3-二仲丁基丁二酸-1-正丁酯-4-乙酯、2-氰基-2,3-二仲丁基丁二酸-1-乙酯-4-正丁酯、2-氰基-2,3-二环戊基丁二酸二甲酯、2-氰基-2,3-二环戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二环戊基丁二酸二正丙酯、2-氰基-2,3-二环戊基丁二酸二异丙酯、2-氰基-2,3-二环戊基丁二酸二正丁酯、2-氰基-2,3-二环戊基丁二酸二异丁酯、2-氰基-2,3-二环戊基丁二酸-1-甲酯-4-乙酯、2-氰基-2,3-二环戊基丁二酸-1-乙酯-4-甲酯、2-氰基-2,3-二环戊基丁二酸-1-正丁酯-4-乙酯、2-氰基-2,3-二环戊基丁二酸-1-乙酯-4-正丁酯、2-氰基-2,3-二环己基丁二酸二甲酯、2-氰基-2,3-二环己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二环己基丁二酸二正丙酯、2-氰基-2,3-二环己基丁二酸二异丙酯、2-氰基-2,3-二环己基丁二酸二正丁酯、2-氰基-2,3-二环己基丁二酸二异丁酯、2-氰基-2,3-二环己基丁二酸-1-甲酯-4-乙酯、2-氰基-2,3-二环己基丁二酸-1-乙酯-4-甲酯、2-氰基-2,3-二环己基丁二酸-1-正丁酯-4-乙酯、2-氰基-2,3-二环己基丁二酸-1-乙酯-4-正丁酯、2-氰基-2-甲基-3-乙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-甲基-3-正丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-甲基-3-异丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-甲基-3-正丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-甲基-3-异丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-甲基-3-正戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-甲基-3-异戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-甲基-3-环戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-甲基-3-正己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-甲基-3-异己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-乙基-3-甲基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-乙基-3-正丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-乙基-3-异丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-乙基-3-正丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-乙基-3-正戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-乙基-3-异戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-乙基-3-环戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-乙基-3-正己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-乙基-3-异己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正丙基-3-甲基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正丙基-3-乙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正丙基-3-异丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正丙基-3-正丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正丙基-3-异丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正丙基-3-正戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正丙基-3-异戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正丙基-3-环戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正丙基-3-正己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正丙基-3-异己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异丙基-3-甲基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异丙基-3-乙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异丙基-3-正丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异丙基-3-正丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异丙基-3-异丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异丙基-3-正戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异丙基-3-异戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异丙基-3-环戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异丙基-3-正己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异丙基-3-异己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正丁基-3-甲基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正丁基-3-乙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正丁基-3-正丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正丁基-3-异丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正丁基-3-异丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正丁基-3-正戊基丁二酸二乙

酯、2-氰基-2-正丁基-3-异戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正丁基-3-环戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正丁基-3-正己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正丁基-3-异己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异丁基-3-甲基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异丁基-3-乙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异丁基-3-正丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异丁基-3-异丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异丁基-3-正丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异丁基-3-正戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异丁基-3-异戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异丁基-3-环戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异丁基-3-正己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异丁基-3-异己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正戊基-3-甲基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正戊基-3-乙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正戊基-3-正丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正戊基-3-异丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正戊基-3-正丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正戊基-3-异丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正戊基-3-异戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正戊基-3-环戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正戊基-3-正己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正戊基-3-异己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异戊基-3-甲基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异戊基-3-乙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异戊基-3-正丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异戊基-3-异丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异戊基-3-正丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异戊基-3-异丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异戊基-3-正戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异戊基-3-环戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异戊基-3-正己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异戊基-3-异己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-环戊基-3-甲基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-环戊基-3-乙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-环戊基-3-正丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-环戊基-3-异丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-环戊基-3-正丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-环戊基-3-异丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-环戊基-3-正戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-环戊基-3-异戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-环戊基-3-正己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-环戊基-3-异己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正己基-3-甲基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正己基-3-乙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正己基-3-正丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正己基-3-异丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正己基-3-正丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正己基-3-异丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正己基-3-正戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正己基-3-异戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正己基-3-环戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正己基-3-异己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异己基-3-甲基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异己基-3-乙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异己基-3-正丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异己基-3-异丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异己基-3-正丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异己基-3-异丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异己基-3-正戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异己基-3-异戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异己基-3-环戊基丁二酸二乙酯和2-氰基-2-异己基-3-正己基丁二酸二乙酯中的至少一种；

优选选自2-氰基-2,3-二乙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二正丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二正丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二异丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二正戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二异戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二环戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二正己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二异己基丁二酸二乙酯；2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二正丙酯、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二正丁酯、

2-氰基-2,3-二异丙基-丁二酸二异丁酯、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正丁基-3-异丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异丁基-3-异丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正戊基-3-异丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异戊基-3-异丙基丁二酸二乙酯和2-氰基-2-环戊基-3-异丙基丁二酸二乙酯中的至少一种；

更优选选自2-氰基-2,3-二正丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二正丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二异丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二正戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二异戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二环戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正丁基-3-异丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异丁基-3-异丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正戊基-3-异丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-异戊基-3-异丙基丁二酸二乙酯和2-氰基-2-环戊基-3-异丙基丁二酸二乙酯中的至少一种。

11. 根据权利要求2-10中任一项所述的制备方法获得的用于烯烃聚合的催化剂组分，其特征在于，基于所述催化剂组分的总重量，含有1-3.5重量%的钛，1-3.5重量%的助析出剂a，6-15重量%的内给电子体，且助析出剂a与内给电子体的摩尔比为0.05:1至小于0.5:1；更优选地，含有1.8-3.2重量%的钛，1.5-3重量%的助析出剂a，7-11重量%的内给电子体，且助析出剂a与内给电子体的摩尔比为0.1-0.3:1。

12. 一种用于烯烃聚合的催化剂体系，包括：

A) 权利要求1-10中任一项所述制备方法获得的催化剂组分或权利要求11所述的催化剂组分；

B) 烷基铝化合物；以及

C) 任选的外给电子体化合物。

13. 一种烯烃聚合方法，该方法包括：在烯烃聚合条件下，使一种或多种烯烃与权利要求12所述的催化剂体系接触，所述烯烃中的至少一种为由通式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 表示的烯烃，其中R是氢或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基。

用于烯烃聚合的催化剂组分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组分的制备方法,由该方法制备的用于烯烃聚合的催化剂组分及其应用。

背景技术

[0002] 目前,以镁、钛和给电子体作为基本成分的催化剂组分,即本领域所公知的 Ziegler-Natta(Z-N) 催化剂,可用于 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 烯烃聚合反应,特别是在具有 3 个碳或更多碳原子的 α -烯烃聚合中可以得到较高收率和较高立体规整性的聚合物。其制备方法之一是先将其氯化镁制备成均匀溶液,再通过结晶析出并负载含钛的活性组分。在溶解析出体系中,只有助析出剂的存在,才有可能得到粒度均匀的固体物,助析出剂一般采用有机酸酐、有机酸、酮、醚、酯等类化合物。

[0003] CN85100997A 公开了含钛催化剂组分,是由卤化镁溶于有机环氧化合物和有机磷化合物形成均匀溶液,该溶液与四卤化钛或其衍生物混合,在助析出剂如有机酸酐存在下,析出固体物;此固体物用多元羧酸酯处理,使其载附于固体物上,再用四卤化钛和惰性稀释剂处理而得到。该催化剂用于丙烯聚合时,催化剂活性较高,所得聚合物的等规度较高,表观密度大。但该催化剂的制备工艺比较复杂,所用原料种类繁多,反应流程较长。同时,这种方法制备催化剂的产率及催化剂性能都有待进一步提高。

[0004] CN1042156A 公开了一种采用共析出法制备的催化剂体系,该催化剂体系中的含 Ti 固体催化剂组分是在癸烷溶剂中,将固体二氯化镁溶解于有机醇化合物如 2-乙基己醇中,加入有机酸酐溶解后,在四卤化钛作用下析出沉淀,再经过四卤化钛等处理得到主催化剂组分。该催化剂用于丙烯聚合,催化剂活性较高,聚合物颗粒形态较好。但该催化剂在合成过程中所用四氯化钛量较大,聚合物等规度略低,催化剂的产率及催化剂性能都有待进一步提高。

[0005] CN1436766A 公开了一种多元醇酯类化合物,该化合物适合用于烯烃聚合的催化剂的制备。CN1436796A、CN1453298A 中都公开了以这种特殊的多元醇酯类化合物为内给电子体得到的聚烯烃催化剂活性组分,该催化剂具有较高的活性和较好的立体定向性。但该方法制备催化剂时,因多元醇酯是在催化剂颗粒形成之后负载于催化剂表面,负载未必均匀,同时,为了得到较好的催化剂性能,二元醇酯的使用量比较大,这一点从专利中所给的数据也有所体现。

[0006] CN1763108A 公开了一种用于烯烃聚合的催化剂组分及制备方法,含 Ti 固体催化剂组分是在溶剂油中,将固体二氯化镁溶解于有机醇化合物如 2-乙基己醇中,加入有机酸酐及钛酸酯溶解后,在四卤化钛作用下析出沉淀,再经过四卤化钛等处理得到主催化剂组分。该催化剂用于丙烯聚合,聚合物颗粒形态较好。但该催化剂在合成过程中所用四氯化钛量较大,催化剂活性略低,催化剂的产率及聚合性能都有待进一步提高。

[0007] CN102276765B 中公开了使用含有二醇酯化合物的助析出剂体系制备了颗粒形态良好,聚合活性高且定向能力强的催化剂固体组分。在上述催化剂固体组分中存在一定量

的二醇酯化合物。催化剂中二醇酯类化合物的含量 >6 重量%。将此催化剂固体组分用于烯烃聚合时制备的聚合物具有分子量分布较宽的特点。然而,该类催化剂固体组分在获得更宽分子量分布聚烯烃方面仍存在一些不足。

[0008] 众所周知,均聚或共聚合聚烯烃管材材料是一类熔指很低的聚烯烃产品,这就要求在生产过程中使用的 Z-N 催化剂对分子量调节剂氢气不能太敏感,否则会使产品的熔指过程产生困难;另外,在一定浓度下氢气对 Z-N 催化剂的活性有一定促进作用,对氢气太敏感的 Z-N 催化剂用于制备低熔指产品时因为用氢量较低,催化剂的聚合活性也偏低。分子量分布 (MWD) 影响聚合物的机械性能和加工性能。高分子量部分在很大程度上决定聚合物的长期机械强度,而低分子量级分在很大程度上决定其挤出性能。业内通常认为,分子量分布宽的聚烯烃产品对于用作管材料是有利的。还有一些特殊用途的聚烯烃产品,如高熔体强度聚丙烯,也希望具有宽的分子量分布。总而言之,在一些专用聚烯烃料的生产 and 制备时,人们希望使用的 Z-N 催化剂不仅分子分布宽,而且氢调不敏感;当然,这一催化剂还应具有高的活性和良好的定向能力。

[0009] 但是,上述已有的催化剂在制备管材用聚烯烃时,存在以下问题:

[0010] 1) 聚合物分子量分布不够宽,从而影响到产品的加工性能和力学性能;

[0011] 2) 催化剂对作为分子量调节剂的氢气比较敏感,不利于低熔指聚烯烃的制备。

[0012] 除此之外,鉴于管材类聚烯烃产品输送的冷热水不仅可能与人体直接接触,还有可能直接饮用,而聚烯烃中邻苯二甲酸酯(塑化剂的一种)的存在会影响到男性生育能力的发展,各国相继制订相应法规限制邻苯二甲酸酯含量超标的塑料制品使用(范围)。因此避免在聚烯烃催化剂制备过程中使用邻苯二甲酸酯是业内所追求的。

[0013] 由此可见,为制备管材用聚烯烃,需要提供颗粒形态良好、聚合活性高、氢调不敏感,且不使用邻苯二甲酸酯类化合物的催化剂组分及催化剂体系,该催化剂组分及催化剂体系用于相应的烯烃聚合所得聚合物的分子量分布宽。

发明内容

[0014] 本发明的第一个目的是克服现有制备用于烯烃聚合的催化剂组分的方法,所得到的催化剂组分在用于催化剂体系进行聚合时,所制备的聚烯烃的分子量分布窄,从而不适用于用作管材料,且使用邻苯二甲酸酯类化合物的缺陷,提供了一种新的用于烯烃聚合的催化剂组分的制备方法。

[0015] 本发明的第二个目的是提供采用上述制备方法制备的用于烯烃聚合的催化剂组分。

[0016] 本发明的第三个目的是提供一种用于烯烃聚合的催化剂体系。

[0017] 本发明的第四个目的是提供一种烯烃聚合方法。

[0018] 本发明的发明人在制备用于管材料的烯烃聚合催化剂的研发中发现,在 Z-N 聚烯烃催化剂中,作为内给电子体的化合物和作为聚合活性中心的钛均吸附于活性氯化镁的晶格表面,一定程度上存在竞争吸附关系。换言之,内给电子体在氯化镁表面的吸附量和状态会影响到作为活性中心的钛的数量和质量。另外,作为活性中心的钛的总量并非越高越好,作为本发明所期望的用于管材用聚烯烃制备的催化剂组分,希望钛含量控制在 2.5-3.5 重量%的理想范围。如果钛含量过高,催化剂更易在应用于连续聚合时出现温度波动等不稳

定不可控现象；并且，钛含量过高，催化剂中的低定向能力的活性中心增多，会降低最终烯烃产品的立构规整性，从而降低产品性能。还有，基于氰基丁二酸酯类化合物高昂的制备成本考虑，必须要提高其使用效率。因此，尤其是使用含有氰基丁二酸酯类化合物和二醇酯化合物的催化剂组分，同时控制催化剂中钛原子含量对于制备具有宽分子量分布的用作管材料的烯烃聚合物，有重要的影响。另外，考虑到法规的限制及技术发展的方向，不使用邻苯二甲酸酯类化合物，而调整该催化剂的制备。由此，发明人提供本发明。

[0019] 本发明提供的用于烯烃聚合的催化剂组分的制备方法，包括以下步骤：

[0020] 1) 将卤化镁和醇类化合物在烃类溶剂的存在下进行第一接触反应，形成溶液，优选形成均匀溶液；

[0021] 2) 在助析出剂的存在下，将步骤 1) 所得的溶液与第一部分钛化合物进行第二接触反应，得到含固体沉淀的混合物；

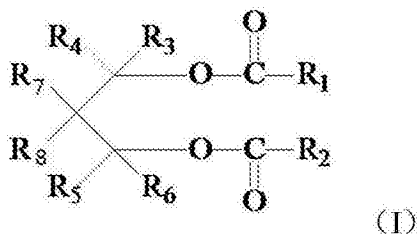
[0022] 3) 将步骤 2) 所得的混合物与第一部分内给电子体进行第三接触反应，得到悬浮液；

[0023] 4) 将步骤 3) 得到的悬浮液进行固液分离，得到的固体组分与第二部分钛化合物、第二部分内给电子体进行第四接触反应，再进行固液分离（例如通过过滤或离心等），得到固体产物；

[0024] 5) 将步骤 4) 得到的固体产物与第三部分钛化合物进行第五接触反应，得到所述催化剂组分。

[0025] 根据本发明的制备方法的优选实施方式，所述助析出剂包括助析出剂 a，其中所述助析出剂 a 为式 (I) 所示的二醇酯类化合物，

[0026]



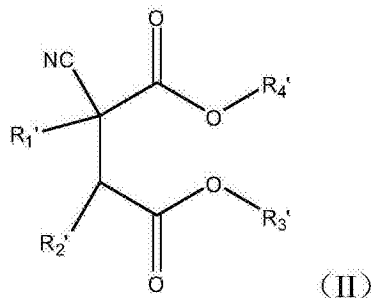
[0027] 式 (I) 中， R_1 - R_2 可相同或不同，各自分别为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{20} 烷芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{20} 芳烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{10} 烯烷基或者取代或未取代的 C_{10} - C_{20} 稠环芳基； R_3 - R_8 可相同或不同，各自分别为氢、卤素、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{20} 烷芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{20} 芳烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{10} 烯烷基或者取代或未取代的 C_{10} - C_{20} 稠环芳基；或者 R_3 - R_6 中的至少一个与 R_7 - R_8 中的至少一个成环。

[0028] 根据本发明的制备方法的优选实施方式，所述助析出剂包括助析出剂 b，其中所述助析出剂 b 为通式 $Ti(OR_9)_nX_4-n$ 所示的钛酸酯类化合物，其中， R_9 为 C_1 - C_{10} 直链烷基、 C_3 - C_{10} 支链烷基或 C_3 - C_{10} 的环烷基， X 为卤素，优选氟、氯、溴或碘， $1 \leq n \leq 4$ ，并且 n 为整数。

[0029] 根据本发明的制备方法的优选实施方式，所述助析出剂包括上述助析出剂 a 和上述助析出剂 b。

[0030] 根据本发明的制备方法的优选实施方式,所述第一部分内给电子体和所述第二部分内给电子体中其中之一或二者均包括式 (II) 所示的氰基丁二酸酯类化合物,

[0031]



[0032] 式 II 中, R_1' 和 R_2' 可相同或不相同,各自独立选自氢、 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} 烷芳基和 C_7 - C_{10} 芳烷基; R_3' 和 R_4' 可相同或不相同,各自独立选自 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_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基和 C_7 - C_{20} 芳烷基。

[0033] 优选地, R_1' 和 R_2' 各自独立选自氢、 C_1 - C_8 直链烷基和 C_3 - C_8 支链烷基。

[0034] 优选地, R_3' 和 R_4' 各自独立选自 C_1 - C_6 直链烷基和 C_3 - C_6 支链烷基。

[0035] 根据本发明制备方法的优选实施方式,步骤 2) 中所使用的助析出剂 a 与在该方法中所使用的总的内给电子体的摩尔比为 (0.05-0.5):1,优选为 (0.1-0.4):1,更优选 (0.15-0.35):1。

[0036] 根据本发明制备方法的优选实施方式,所述第一部分内给电子体与所述第二部分内给电子体的摩尔比为 (0.1-10):1,优选为 (0.2-5):1,更优选为 (0.2-1):1。

[0037] 根据本发明制备方法的优选实施方式,所述助析出剂包括所述助析出剂 a 和所述助析出剂 b,并且所述助析出剂 a 与所述助析出剂 b 的摩尔比为 1:(0.01-5),优选为 1:(0.5-3),更优选为 1:(0.5-1.5)。

[0038] 根据本发明制备方法的优选实施方式,所述钛化合物以钛元素计,所述卤化镁以镁元素计,醇类化合物、在该方法中所用的总的钛化合物、在该方法中所用的总的内给电子体、以及卤化镁的摩尔比为 (2-4):(12-160):(0.01-3):1,优选为 (2.5-3.5):(20-140):(0.02-0.3):1。

[0039] 根据本发明制备方法的优选实施方式,步骤 1) 所用的卤化镁与步骤 2) 所用的总的助析出剂的摩尔比为 1:(0.025-0.9),优选为 1:(0.03-0.3)。

[0040] 为了制备性能优良的适于制备管材用聚烯烃催化剂固体组分,需要严格控制二醇酯类化合物在催化剂中的含量。含量太低,则催化剂的活性会受到一定程度的影响。但如果催化剂中残留的助析出剂二醇酯类化合物含量越高,相应的二酯化合物的量也需要越高。然而,催化剂中内给电子体的容量是有限的。因此,有必要控制作为助析出剂的二醇酯类化合物在催化剂固体组分中的残留量。因此,必须严格控制所述助析出剂 a 与所述内给电子体的总量的摩尔比。根据本发明,所述助析出剂 a 与所述内给电子体的总量的摩尔比为控制在 (0.05-0.5):1,优选为 (0.1-0.4):1,更优选 (0.15-0.35):1。

[0041] 根据本发明,所述制备方法中,所述醇类化合物、钛化合物、内给电子体与所述卤化镁的用量,可以根据预期的管材用聚烯烃的催化剂组分的组成进行适当地选择。优选情况下,所述钛化合物以钛元素计,所述卤化镁以镁元素计,所述醇类化合物、钛化合物的总

量、内给电子体的总量与所述卤化镁的摩尔比可以为 (2-4):(12-160):(0.01-3):1;优选为 (2.5-3.5):(20-140):(0.02-0.3):1。

[0042] 本发明提供的方法中,钛化合物可以分多次加入,如步骤 2) 中加入第一部分钛化合物,步骤 4) 中加入第二部分钛化合物,步骤 5) 中加入第三部分钛化合物等。该方法还可以根据需要再增加加入钛化合物的步骤,直到满足制备方法需要提供的钛化合物的总量。另外第一部分钛化合物的加入量可以满足第一部分钛化合物:所述卤化镁(以镁元素计)的摩尔比为 3-40:1,优选为 5-35:1;加入的其它部分钛化合物的量可以只要使最终钛化合物的加入总量符合前述与所述卤化镁之间的摩尔比即可。分步加入钛化合物可以更好地控制钛活性组分在催化剂组分中的总量控制和良好分布,提高内给电子体的使用效率,有利于制备管材用聚烯烃以具有更宽的分子量分布且高链规整性。

[0043] 根据本发明,所述制备方法的步骤 1) 中,所述第一接触反应的目的是为了所述卤化镁、醇类化合物在烃类溶剂存在下形成卤化镁与醇的加合物(又可称为卤化镁醇合物)的均匀溶液。本发明对进行第一接触反应以形成均匀溶液的条件没有具体的限定,可以根据使用的具体卤化镁化合物而确定。优选情况下,形成均匀溶液的第一接触反应可以在醇合条件下进行,所述第一接触反应的条件通常可以包括:第一接触反应的温度为 30-150°C,优选为 60-140°C;第一接触反应的时间为 0.5-10 小时,优选为 0.5-6 小时。

[0044] 根据本发明,所述卤化镁可以为二卤化镁、二卤化镁的水或醇的络合物、二卤化镁分子式中的一个或两个卤原子被烃基或卤烃氧基所置换的衍生物的一种或多种。本发明中,所述卤素可以为氟、氯、溴和碘中的至少一种,优选为氯和/或溴。所述卤化镁的具体实例可以为二氯化镁、二溴化镁、氯化苯氧基镁、氯化异丙氧基镁、氯化丁氧基中的一种或多种,优选为无水二氯化镁。

[0045] 根据本发明,所述醇类化合物可以为脂肪醇、脂环醇与芳香醇中的至少一种。其中脂肪醇优选为 C₁-C₁₀的直链或 C₃-C₁₀的支链脂肪醇;脂环醇优选为 C₃-C₁₂的脂环醇;芳香醇优选为 C₆-C₂₀的芳基醇或 C₇-C₂₀的烷基芳基醇。所述醇类化合物具体的实例可以为乙醇、丙醇、丁醇、2-乙基己醇、苯甲醇和苯乙醇中的至少一种,优选为 2-乙基己醇。

[0046] 根据本发明,所述制备方法的步骤 1) 中,使用的所述烃类溶剂可以为本领域常用的各种不与所述卤化镁醇合物发生化学相互作用的烃类溶剂,具体的实例可以为烷烃、环烷烃、芳香烃的一种或多种,优选为癸烷、苯、甲苯、二甲苯中的一种或多种,更优选为甲苯。

[0047] 根据本发明,所述制备方法的步骤 2) 的具体操作中没有特别限制,可参照现有技术进行,例如步骤 2) 中的第一部分钛化合物可以单独与步骤 1) 所得的均匀溶液在助析出剂的存在下进行反应,也可以将第一部分钛化合物与惰性稀释剂进行混合后与所述均匀溶液在助析出剂的存在下进行反应。优选情况下,将第一部分钛化合物与惰性稀释剂进行混合后与所述均匀溶液在助析出剂的存在下进行第二接触反应。一般地,根据本发明的所述制备方法,所述惰性稀释剂可以为己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯和二甲苯中的至少一种,优选甲苯。第一部分钛化合物(以钛元素计)与所述惰性稀释剂的摩尔比可以为 1-20:1,优选为 2-8:1。

[0048] 根据本发明,步骤 2) 中的所述第二接触反应的条件可以包括:在助析出剂的存在下,将步骤 1) 所得的均匀溶液与钛化合物在 -40°C 至 0°C 温度下接触 3-5 小时,然后升温至 50-150°C;优选地,在助析出剂的存在下,将步骤 1) 所得的均匀溶液与钛化合物在 -30°C

至 -20°C 温度下接触 3.5-4.5 小时,然后升温至 $90-130^{\circ}\text{C}$ 。步骤 2) 中,可以在 -40°C 至 0°C 温度下,先将所述钛化合物与所述惰性稀释剂的混合物和所述均匀溶液混合,然后加入助析出剂溶液接触 3-5 小时,然后升温至 $50-150^{\circ}\text{C}$,得到含固体沉淀的混合物;或者先将助析出剂溶液加入到所述均匀溶液中,然后在 -40°C 至 0°C 温度下,再与所述钛化合物与所述惰性稀释剂的混合物接触 3-5 小时后升温至 $50-150^{\circ}\text{C}$,得到含固体沉淀的混合物;优选先将助析出剂溶液加入到所述均匀溶液中,然后在 -40°C 至 0°C 温度下,与所述钛化合物与所述惰性稀释剂的混合物接触 3-5 小时后升温至 $50-150^{\circ}\text{C}$,得到含固体沉淀的混合物;更优选为先将助析出剂溶液加入到所述均匀溶液中,然后在 -30°C 至 -20°C 温度下,与所述钛化合物与所述惰性稀释剂的混合物接触 3.5-4.5 小时后升温至 $90-130^{\circ}\text{C}$,得到含固体沉淀的混合物。

[0049] 根据本发明,步骤 2) 中,所述卤化镁(以镁元素计)与所述助析出剂总量的摩尔比为 $1:(0.025-0.9)$,优选为 $1:(0.03-0.3)$ 。

[0050] 根据本发明,优选情况下,在步骤 2) 中,所述卤化镁以镁元素计,所述卤化镁与所述助析出剂 a 的摩尔比为 $1:(0.005-0.3)$,优选为 $1:(0.01-0.05)$;所述助析出剂 a 与助析出剂 b 的摩尔比可以为 $1:(0.01-5)$,优选为 $1:(0.5-3)$,更优选 $1:(0.5-1.5)$ 。

[0051] 根据本发明,在多个步骤中分步加入的钛化合物可以为本领域常规使用的各种钛化合物,优选情况下,所述钛化合物可以为三卤化钛和/或通式 $\text{Ti}(\text{OR}_{10})_m\text{X}_n$ 所示的钛化合物,该通式中, R_{10} 可以为烷基,优选为 C_1-C_{10} 的烷基, X 可以为卤素,如 Cl 、 Br 或 I , $0 \leq m \leq 3$, m 为整数。优选地,所述钛化合物为四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、烷氧基三卤化钛、二烷氧基二卤化钛、三烷氧基卤化钛中的一种或多种,优选为四氯化钛。

[0052] 根据本发明,优选情况下,所述助析出剂 a 可以为 2-乙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-丙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-异丙基-2-异戊基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、1,3-丁二醇二甲基苯甲酸酯、2-甲基-1,3-丁二醇二间氯苯甲酸酯、2,3-二甲基-1,3-丁二醇二苯甲酸酯、1,3-戊二醇二新戊酸酯、2,4-戊二醇二苯甲酸酯、2-甲基-1,3-戊二醇苯甲酸肉桂酸酯、2,2-二甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯和 2-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯中的至少一种;优选为 3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯和 2,4-戊二醇二苯甲酸酯中的至少一种。

[0053] 根据本发明,优选情况下,所述助析出剂 b 为通式 $\text{Ti}(\text{OR}_9)_n\text{X}_4$ 所示的钛酸酯类化合物,其中, R_9 为 C_1-C_{10} 的烷基或 C_3-C_{10} 的环烷基, X 为卤素, $1 \leq n \leq 4$, n 为整数;优选地, R_9 的碳原子数优选为 2-6。

[0054] 更优选地,所述助析出剂 b 为钛酸四甲酯、钛酸四丁酯、钛酸四乙酯和钛酸四异丙酯中的至少一种;进一步优选为钛酸四丁酯。

[0055] 根据本发明,在步骤 3) 中,为了制备用于管材料的分子量分布更宽且规整性更高的烯烃聚合物,第一部分内给电子体可以为式 (II) 所示的二酯类化合物。其它业内所熟知的内给电子体如式 (I) 所示的二元醇酯类化合物、邻苯二甲酸酯类、丙二酸酯类、1,3-二醚类化合物、戊二酸酯类、新戊酸酯或碳酸酯类化合物因制备的聚合物分子量分布窄,均不适用于用作本发明内给电子体。

[0056] 根据本发明,所述制备方法的步骤 3) 中,所述第三接触反应的条件包括:反应的

温度为 20-120℃, 优选为 70-110℃; 反应的时间为 0.5-6 小时, 优选为 1-4 小时。

[0057] 根据本发明制备方法的优选实施方式, 第一部分内电子体和第二部分内电子体相同或不同, 各自独立选自:

[0058] 2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二甲酯、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二甲基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二乙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二正丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二正丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二正戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二异戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二正己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二异己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二正丙酯、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二异丙酯、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二正丁酯、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二异丁酯、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸-1-甲酯-4-乙酯 (R^4 =甲基, R^3 =乙基)、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸-1-乙酯-4-甲酯 (R^4 =乙基, R^3 =甲基)、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸-1-正丁酯-4-乙酯 (R^4 =正丁基, R^3 =乙基)、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸-1-乙酯-4-正丁酯 (R^4 =乙基, R^3 =正丁基)、2-氰基-2,3-二异丁基丁二酸二甲酯、2-氰基-2,3-二异丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二异丁基丁二酸二正丙酯、2-氰基-2,3-二异丁基丁二酸二异丙酯、2-氰基-2,3-二异丁基丁二酸二正丁酯、2-氰基-2,3-二异丁基丁二酸二异丁酯、2-氰基-2,3-二异丁基丁二酸-1-甲酯-4-乙酯 (R^4 =甲基, R^3 =乙基)、2-氰基-2,3-二异丁基丁二酸-1-乙酯-4-甲酯 (R^4 =乙基, R^3 =甲基)、2-氰基-2,3-二异丁基丁二酸-1-正丁酯-4-乙酯 (R^4 =正丁基, R^3 =乙基)、2-氰基-2,3-二异丁基丁二酸-1-乙酯-4-正丁酯 (R^4 =乙基, R^3 =正丁基)、2-氰基-2,3-二仲丁基丁二酸二甲酯、2-氰基-2,3-二仲丁基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二仲丁基丁二酸二正丙酯、2-氰基-2,3-二仲丁基丁二酸二异丙酯、2-氰基-2,3-二仲丁基丁二酸二正丁酯、2-氰基-2,3-二仲丁基丁二酸二异丁酯、2-氰基-2,3-二仲丁基丁二酸-1-甲酯-4-乙酯 (R^4 =甲基, R^3 =乙基)、2-氰基-2,3-二仲丁基丁二酸-1-乙酯-4-甲酯 (R^4 =乙基, R^3 =甲基)、2-氰基-2,3-二仲丁基丁二酸-1-正丁酯-4-乙酯 (R^4 =正丁基, R^3 =乙基)、2-氰基-2,3-二仲丁基丁二酸-1-乙酯-4-正丁酯 (R^4 =乙基, R^3 =正丁基)、2-氰基-2,3-二环戊基丁二酸二甲酯、2-氰基-2,3-二环戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二环戊基丁二酸二正丙酯、2-氰基-2,3-二环戊基丁二酸二异丙酯、2-氰基-2,3-二环戊基丁二酸二正丁酯、2-氰基-2,3-二环戊基丁二酸二异丁酯、2-氰基-2,3-二环戊基丁二酸-1-甲酯-4-乙酯 (R^4 =甲基, R^3 =乙基)、2-氰基-2,3-二环戊基丁二酸-1-乙酯-4-甲酯 (R^4 =乙基, R^3 =甲基)、2-氰基-2,3-二环戊基丁二酸-1-正丁酯-4-乙酯 (R^4 =正丁基, R^3 =乙基)、2-氰基-2,3-二环戊基丁二酸-1-乙酯-4-正丁酯 (R^4 =乙基, R^3 =正丁基)、2-氰基-2,3-二环己基丁二酸二甲酯、2-氰基-2,3-二环己基丁二酸二乙酯、2-氰基-2,3-二环己基丁二酸二正丙酯、2-氰基-2,3-二环己基丁二酸二异丙酯、2-氰基-2,3-二环己基丁二酸二正丁酯、2-氰基-2,3-二环己基丁二酸二异丁酯、2-氰基-2,3-二环己基丁二酸-1-甲酯-4-乙酯 (R^4 =甲基, R^3 =乙基)、2-氰基-2,3-二环己基丁二酸-1-乙酯-4-甲酯 (R^4 =乙基, R^3 =甲基)、2-氰基-2,3-二环己基丁二酸-1-正丁酯-4-乙酯 (R^4 =正丁基, R^3 =乙基)、2-氰基-2,3-二环己基丁二酸-1-乙酯-4-正丁酯 (R^4 =乙基, R^3 =正丁基);

[0059] 2-氰基-2-甲基-3-乙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-甲基-3-正丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-甲基-3-异丙基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-甲基-3-正丁基丁二酸二乙

酯,2-氰基-2-甲基-3-异丁基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-甲基-3-正戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-甲基-3-异戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-甲基-3-环戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-甲基-3-正己基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-甲基-3-异己基丁二酸二乙酯;

[0060] 2-氰基-2-乙基-3-甲基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-乙基-3-正丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-乙基-3-异丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-乙基-3-正丁基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-乙基-3-异丁基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-乙基-3-正戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-乙基-3-异戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-乙基-3-环戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-乙基-3-正己基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-乙基-3-异己基丁二酸二乙酯;

[0061] 2-氰基-2-正丙基-3-甲基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正丙基-3-乙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正丙基-3-异丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正丙基-3-正丁基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正丙基-3-异丁基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正丙基-3-正戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正丙基-3-异戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正丙基-3-环戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正丙基-3-正己基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正丙基-3-异己基丁二酸二乙酯;

[0062] 2-氰基-2-异丙基-3-甲基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异丙基-3-乙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异丙基-3-正丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异丙基-3-正丁基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异丙基-3-异丁基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异丙基-3-正戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异丙基-3-异戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异丙基-3-环戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异丙基-3-正己基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异丙基-3-异己基丁二酸二乙酯;

[0063] 2-氰基-2-正丁基-3-甲基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正丁基-3-乙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正丁基-3-正丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正丁基-3-异丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正丁基-3-异丁基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正丁基-3-正戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正丁基-3-异戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正丁基-3-环戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正丁基-3-正己基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正丁基-3-异己基丁二酸二乙酯;

[0064] 2-氰基-2-异丁基-3-甲基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异丁基-3-乙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异丁基-3-正丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异丁基-3-异丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异丁基-3-正丁基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异丁基-3-正戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异丁基-3-异戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异丁基-3-环戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异丁基-3-正己基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异丁基-3-异己基丁二酸二乙酯;

[0065] 2-氰基-2-正戊基-3-甲基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正戊基-3-乙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正戊基-3-正丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正戊基-3-异丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正戊基-3-正丁基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正戊基-3-异丁基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正戊基-3-异戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正戊基-3-环戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正戊基-3-正己基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正戊基-3-异己基丁二酸二乙酯;

[0066] 2-氰基-2-异戊基-3-甲基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异戊基-3-乙基丁二酸二

乙酯,2-氰基-2-异戊基-3-正丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异戊基-3-异丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异戊基-3-正丁基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异戊基-3-异丁基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异戊基-3-正戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异戊基-3-环戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异戊基-3-正己基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异戊基-3-异己基丁二酸二乙酯;

[0067] 2-氰基-2-环戊基-3-甲基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-环戊基-3-乙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-环戊基-3-正丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-环戊基-3-异丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-环戊基-3-正丁基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-环戊基-3-异丁基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-环戊基-3-正戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-环戊基-3-异戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-环戊基-3-正己基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-环戊基-3-异己基丁二酸二乙酯;

[0068] 2-氰基-2-正己基-3-甲基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正己基-3-乙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正己基-3-正丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正己基-3-异丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正己基-3-正丁基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正己基-3-异丁基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正己基-3-正戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正己基-3-异戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正己基-3-环戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正己基-3-异己基丁二酸二乙酯;以及

[0069] 2-氰基-2-异己基-3-甲基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异己基-3-乙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异己基-3-正丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异己基-3-异丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异己基-3-正丁基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异己基-3-异丁基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异己基-3-正戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异己基-3-异戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异己基-3-环戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异己基-3-正己基丁二酸二乙酯中的至少一种;

[0070] 根据本发明制备方法的更优选的实施方式,第一部分内电子体和第二部分内电子体相同或不同,各自独立选自:

[0071] 2-氰基-2,3-二乙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2,3-二正丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2,3-二正丁基丁二酸二乙酯,2-氰基-2,3-二异丁基丁二酸二乙酯,2-氰基-2,3-二正戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2,3-二异戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2,3-二环戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2,3-二正己基丁二酸二乙酯,2-氰基-2,3-二异己基丁二酸二乙酯;2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二正丙酯、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二异丙酯、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二正丁酯、2-氰基-2,3-二异丙基-丁二酸二异丁酯、2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正丁基-3-异丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异丁基-3-异丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正戊基-3-异丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异戊基-3-异丙基丁二酸二乙酯和2-氰基-2-环戊基-3-异丙基丁二酸二乙酯中的至少一种;更优选选自2-氰基-2,3-二正丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2,3-二正丁基丁二酸二乙酯,2-氰基-2,3-二异丁基丁二酸二乙酯,2-氰基-2,3-二正戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2,3-二异戊基丁二酸二乙酯,2-氰基-2,3-二环戊基丁二酸二乙酯、2-氰基-2-正丁基-3-异丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-异丁基-3-异丙基丁二酸二乙酯,2-氰基-2-正戊基-3-异丙基丁二酸

二乙酯, 2- 氰基 -2- 异戊基 -3- 异丙基丁二酸二乙酯和 2- 氰基 -2- 环戊基 -3- 异丙基丁二酸二乙酯中的至少一种。

[0072] 本发明中, 第一部分内给电子体只能在步骤 2) 中固体沉淀析出后加入, 优选在步骤 3) 中加入。这主要是因为, 在步骤 1) 或步骤 2) 固体沉淀析出之前加入, 一方面会影响到步骤 2) 中固体沉淀的析出效果, 即影响到催化剂组分的颗粒形态, 并最终影响到催化剂的综合性能; 另一方面, 研究表明在固体沉淀析出之前加入内给电子体还会影响到内给电子体的使用效率, 具体说, 即便加入大量的二酯类化合物也很难在最终催化剂固体组分中获得较多的二酯类化合物, 从而影响到最终制备树脂的性能, 使其不适于管材料的制备的使用。

[0073] 根据本发明, 所述制备方法的步骤 4) 中, 再次加入第二部分内给电子体。第二部分内给电子体可以是上述第一部分内给电子体, 具体选择的化合物可以相同或不同。将内给电子体分步以特定比例在步骤 3) 和 (4) 加入, 且用量可以按上述限定。

[0074] 相对于如果在步骤 3) 中加入所有的内给电子体, 采用在步骤 3) 和步骤 4) 中分别加入内给电子体的制备方法, 可以在以下几个方面改善催化剂的综合性能: 1、可以使负载于所述卤化镁的所述内给电子体更加均一, 从而使得制备得到的催化剂的活性衰减有所改善。具体的, 制备得到的催化剂的 2 小时的聚合活性与 1 小时的聚合活性的比值会增加, 表明催化剂的活性衰减变慢。这是高性能催化剂所追求的目标; 2、提高内给电子体的使用效率, 即使用总量更少的内给电子体来使得催化剂固体组份中的内给电子体含量相同; 3、有效降低催化剂中的钛元素的含量, 从而减少不稳定活性中心以及低定向能力活性中心, 降低催化剂在聚合反应过程中反应器温度波动风险, 并避免生成的聚合物等规指数偏低的问题。

[0075] 本发明中, 步骤 4) 和 5) 中钛化合物的使用形式没有特别限制, 例如步骤 4) 或 (5) 中的钛化合物可以单独地直接使用, 也可以将钛化合物先与惰性稀释剂混合, 然后再与所述固体组分进行第四接触反应, 或者与所述固体产物进行所述第五接触反应。所述钛化合物和惰性稀释剂如前文所述, 在此不再赘述。

[0076] 本发明中, 步骤 4) 和 5) 中的所述第四和第五接触反应条件可以相同, 包括: 反应温度为 50-150°C, 优选为 80-120°C; 反应时间为 1-6 小时, 优选为 2.5-4.5 小时。

[0077] 本发明提供的制备管材用聚烯烃的催化剂组分的制备方法还可以包括, 完成步骤 5) 后, 过滤掉所述第五接触反应得到的产物中的液体, 得到固体反应产物, 再重复所述第五接触反应 1-3 次; 经过洗涤、干燥, 得到固体的含钛的催化剂组分, 以提供固体的催化剂组分作为用于烯烃聚合的催化剂组分。

[0078] 本发明的步骤 4) 和 5) 中, 加入的第二部分钛化合物、第三部分钛化合物的量, 只要满足使钛化合物的总量符合前述与所述卤化镁 (以镁元素计) 的摩尔比即可, 例如可以第二部分钛化合物或第三部分钛化合物与卤化镁的摩尔比可以为 (3-40):1, 优选为 (5-35):1。

[0079] 根据本发明的一种优选实施方式, 本发明提供的制备烯烃聚合的催化剂固体组分的方法可以按照如下步骤进行:

[0080] (1) 在烃类溶剂下, 将无水氯化镁和醇类化合物在 30-150°C (优选为 60-140°C) 进行第一接触反应 0.5-10 小时 (优选为 0.5-6 小时), 得到均匀的醇合物溶液, 其中, 无水

氯化镁与醇类化合物的摩尔比为 1:(2-4) (优选为 1:(2.5-3.5)) ;

[0081] (2) 将二醇酯类化合物 (助析出剂 a) 和通式 $Ti(OR_g)_nX_{4-n}$ 所示的钛酸酯类化合物 (助析出剂 b) 加入到上述醇合物溶液中, 无水氯化镁与二醇酯类化合物的摩尔比为 1:(0.005-0.3) (优选为 1:(0.01-0.05)), 助析出剂 a 与助析出剂 b 的加入量的摩尔比为 1:(0.01-5) (优选为 1:(0.5-3), 更优选 1:(0.5-1.5)) ;

[0082] 将上述加有助析出剂的醇合物溶液, 加入到 $-40^{\circ}C$ 至 $0^{\circ}C$ 的第一部分钛化合物与惰性稀释剂的混合物中, 通过搅拌在 $-40^{\circ}C$ 至 $0^{\circ}C$ (优选为 $-30^{\circ}C$ 至 $-20^{\circ}C$) 下反应, 并在 3-5 小时 (优选为 3.5-4.5 小时) 内升温至 $50-150^{\circ}C$ (优选为 $90-130^{\circ}C$), 升温过程中析出固体沉淀, 完成第二接触反应, 得到含固体沉淀的混合物; 其中, 第一部分钛化合物与无水氯化镁的摩尔比为 (3-40):1, 优选为 (5-35):1 ;

[0083] (3) 在上述 (2) 中得到的混合物中加入第一部分内给电子体, 在温度为 $20-120^{\circ}C$ (优选为 $70-110^{\circ}C$) 下进行第三接触反应 0.5-6 小时 (优选为 1-4 小时), 得到悬浮物, 其中, 二醇酯类化合物与加入的内给电子体的总量的摩尔比为 0.05:1 至小于 0.5:1 (优选为 0.1-0.4:1, 更优选 0.15-0.35:1); 加入的第一部分内给电子体与后续步骤 4) 中加入的第二部分内给电子体之间的摩尔比为 0.1-10:1 (优选为 0.2-5:1, 更优选 0.2-1:1);

[0084] (4) 将上述 (3) 中得到的悬浮物进行固液分离过滤掉液体, 得到固体组分, 并将向固体组分中加入第二部分钛化合物与惰性稀释剂的混合物、第二部分内给电子体, 在 $50-150^{\circ}C$ (优选为 $80-120^{\circ}C$) 下进行第四接触反应 1-6 小时 (优选为 2.5-4.5 小时), 反应结束后, 过滤出液体, 得到固体产物; 其中, 第二部分钛化合物与无水氯化镁的摩尔比为 (3-40):1, 优选为 (5-35):1 ;

[0085] (5) 将上述 (4) 中得到的固体产物, 与第三部分钛化合物与惰性稀释剂的混合物在 $50-150^{\circ}C$ 下 (优选为 $80-120^{\circ}C$) 进行第五接触反应 1-6 小时 (优选为 2.5-4.5 小时), 得到产物, 其中, 第三部分钛化合物与无水氯化镁的摩尔比为 (3-40):1, 优选为 (5-35):1 ;

[0086] (6) 将上述 (5) 得到的产物, 过滤出液体, 得到固体反应产物, 并将该固体反应产物与钛化合物和惰性稀释剂的混合物重复进行所述第五接触反应 1-3 次, 经过洗涤, 干燥, 得到固体的含钛的催化剂组分; 其中, 所述钛化合物与无水氯化镁的摩尔比可以为 (3-40):1, 优选为 (5-35):1。

[0087] 本发明的一种优选实施方式中, 特别优选助析出剂 a 为 3,5-庚二醇二苯甲酸酯, 内给电子体为 2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二乙酯; 所述助析出剂 a 与所述总的内给电子体的摩尔比为 (0.05-0.5):1, 优选为 (0.1-0.4):1, 更优选 (0.15-0.35):1。步骤 3) 中, 所述第一部分内给电子体与第二部分内给电子体的摩尔比为 (0.1-10):1, 优选为 (0.2-5):1, 更优选 (0.2-1):1。本申请中, 可以特别地使用特定的助析出剂 a、内给电子体, 且分步加入内给电子体和钛化合物, 且限定特定的用量, 从而更好地解决本申请所要解决的技术问题。

[0088] 本发明中, 通过使用式 (II) 的氰基丁二酸酯类化合物作内给电子体, 并严格控制氰基丁二酸酯类化合物与作为助析出剂 a 的式 (I) 的二醇酯类化合物的用量比以及按特定比例分步加入内给电子体, 从而制备了综合性能优良的、适于制备管材料聚烯烃的催化剂固体组分。该催化剂固体组分的颗粒可以形态良好、聚合活性高、定向能力好、获得的聚烯烃分子量分布更宽。

[0089] 本发明还提供了一种用于烯烃聚合的催化剂组分,其可以通过本发明提供的制备方法获得。

[0090] 根据本发明提供的催化剂组分,基于所述催化剂组分的总重量,含有 1-3.5 重量%的钛,1-3.5 重量%的助析出剂 a,6-15 重量%的内给电子体,且助析出剂 a 与内给电子体的摩尔比为 0.05:1-0.5:1;更优选地,含有 1.8-3.2 重量%的钛,1.5-3 重量%的助析出剂 a,7-11 重量%的内给电子体,且助析出剂 a 与内给电子体的摩尔比为 (0.1-0.3):1。

[0091] 本发明提供的催化剂组分中,优选地,基于所述催化剂组分的总重量,含有 1-3.5 重量%的钛,1-3.5 重量%的二醇酯化合物,6-15 重量%的二酯类化合物,且二醇酯化合物与 1,3-二酯类化合物的摩尔比为 0.05:1 至小于 0.5:1;更优选地,基于所述催化剂组分的总重量,含有 1.8-3.2 重量%的钛,1.5-3 重量%的二醇酯化合物,7-11 重量%的二酯类化合物,且二醇酯化合物与二酯类化合物的摩尔比为 (0.1-0.3):1。

[0092] 本发明还提供了上述用于烯烃聚合的催化剂组分在制备用于烯烃聚合的催化剂体系中的应用。

[0093] 因此,本发明还提供了一种用于烯烃聚合尤其是用于制备用聚烯烃的催化剂体系,该催化体系含有:(1)本发明所述的催化剂组分;(2)烷基铝化合物;以及(3)任选的外给电子体化合物。

[0094] 根据本发明,所述烯烃聚合是指通式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 表示的烯烃的聚合反应,其中 R 是氢或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基(优选氢或甲基)。

[0095] 根据本发明,所述烷基铝化合物的用量可以为本领域的常规用量。优选情况下,所述烷基铝化合物以铝计,所述催化剂组分以钛计,所述烷基铝化合物与所述催化剂组分的摩尔比为 (5-5000):1;优选地,所述烷基铝化合物与所述催化剂组分的摩尔比为 20-1000:1。更优选地,所述烷基铝化合物与所述催化剂组分的摩尔比为 50-500:1。

[0096] 本发明中,在制备管材用聚烯烃的催化剂体系中,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。优选的情况下,所述烷基铝化合物可以为式 (III) 所示的化合物,

[0097] $\text{AlR}'_n\text{X}'_{3-n}$ (III),

[0098] 式 (III) 中, R' 为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 的芳基, X' 为卤素, n' 为 1-3 的整数。优选地,所述烷基铝化合物的具体例子例如可以为三甲基铝、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。

[0099] 根据本发明,在制备管材用聚烯烃的催化剂体系中,所述外给电子体化合物的种类和含量没有特别限定。优选情况下,以铝计的所述烷基铝化合物与所述外给电子体化合物的摩尔比为 0.1-500:1,优选为 1-300:1,更优选为 3-100:1。

[0100] 根据本发明,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。优选情况下,所述外给电子体化合物可以为式 (IV) 所示的有机硅化合物,

[0101] $\text{R1}''_m\text{R2}''_n\text{Si}(\text{OR3}'')_{4-m-n}$ (IV),

[0102] 式 (IV) 中, $\text{R1}''$ 和 $\text{R2}''$ 可以为相同或不同,各自分别为卤素、氢原子、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 的环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 的芳基和 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的卤代烷基中的一种; $\text{R3}''$ 为 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的烷基、

C_3 - C_{20} 的环烷基、 C_6 - C_{20} 的芳基和 C_1 - C_{20} 的卤代烷基中的一种；“m”和“n”分别为 0-3 的整数，且“m”+“n”<4。作为所述外给电子体化合物的具体例子可以举出三甲基甲氧基硅烷、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。

[0103] 本发明还提供了一种管材用聚烯烃的聚合方法，该方法包括：在烯烃聚合条件下，使一种或多种烯烃与本发明提供的催化剂体系接触，所述烯烃中的至少一种为由通式 $CH_2 = CHR$ 表示的烯烃，其中 R 是氢或 C_1 - C_6 的烷基。本发明提供的管材用聚烯烃的聚合方法可以用于烯烃的均聚合，也可以用于将多种烯烃进行共聚合。所述烯烃可以的具体实例包括：乙烯、丙烯、1-正丁烯、1-正戊烯、1-正己烯、1-正辛烯和 4-甲基-1-戊烯中的至少一种。优选地，所述烯烃可以为乙烯、丙烯、1-正丁烯、4-甲基-1-戊烯和 1-正己烯中的至少一种。更优选地，所述烯烃为丙烯。

[0104] 根据本发明，所述催化剂固体组份在制备管材用聚烯烃中应用，制备管材用聚烯烃的催化剂体系的组分，即本发明提供的催化剂固体组份、作为助催化剂的有机铝化合物和作为外给电子体化合物可以在接触烯烃单体之前先进行接触，在业内称之为“预接触”或“预络合”；也可以该三个组分分别加入到烯烃单体中再进行聚合反应，即不实施“预接触”。根据本发明提供的烯烃聚合方法，优选烯烃聚合催化剂体系中的各组分采用“预接触”的方法。“预接触”的时间为 0.1-30min，优选 1-10 分钟；“预接触”的温度为 $-20^{\circ}C$ 至 $80^{\circ}C$ ，优选 $10-50^{\circ}C$ 。

[0105] 将所述催化剂体系先在少量烯烃单体的存在下进行一定程度的聚合得到预聚合

催化剂,再将预聚合催化剂进一步与烯烃单体接触进行反应得到烯烃聚合物。这一技术在业内称之为“预聚合”工艺,有助于催化剂聚合活性及聚合物堆积密度的提高等。根据本发明提供的烯烃聚合方法,可以采用“预聚合”工艺,也可以不采用“预聚合”工艺,优选采用“预聚合”工艺。“预聚合”的倍率当烯烃单体为丙烯时为 5-1000gPP/gCat,优选 10-500gPP/gCat;“预聚合”的温度为 -20℃至 80℃,优选 10-50℃。

[0106] 根据本发明的制备管材用聚烯烃的聚合方法,所述聚合条件可以为本领域的常规条件。催化剂的用量可以为现有技术各种催化剂的用量。

具体实施方式

[0107] 以下结合实施例详细说明本发明,但并不用来限制本发明。

[0108] 以下实施例中,涉及的测试方法如下:

[0109] 1、催化剂组分的收率(%) = (所得催化剂质量 / 所用氯化镁质量) × 100% ;

[0110] 2、催化剂组分中的钛含量:采用 721 分光光度计测定;

[0111] 3、催化剂组分的固体的粒度分布:采用马尔文 2000 激光粒度分析仪,根据正己烷分散剂激光衍射法测量;

[0112] 4、催化剂组分中助析出剂 a 化合物含量(二醇酯)以及内给电子体的含量(二酯含量):Waters 600E 液相色谱进行测定;

[0113] 5、聚合物熔融指数(MI):根据 GB/T3682-2000 测定;

[0114] 6、丙烯聚合物等规度指数(II):采用庚烷抽提法测定:2g 干燥的聚合物样品,放在抽提器中用沸腾庚烷抽提 6 小时后,将剩余物干燥至恒重所得的聚合物重量(g)与 2(g)的比值即为等规度;

[0115] 7、聚合物分子量分布 MWD(MWD = Mw/Mn):采用 PL-GPC220,以三氯苯为溶剂,在 150℃下测定(标样:聚苯乙烯,流速:1.0ml/min,柱子:3xPlgel 10um MlxED-B 300x7.5nm)。

[0116] 8、活性计算:催化剂活性 = (制备的聚烯烃质量) / (催化剂固体组份质量) g/g

[0117] 9、堆积密度测定:将制备所得的聚合物粉料于漏斗中从 10cm 高度自由落体到 100mL 容器中,称量容器中聚合物粉料重量为 Mg,则聚合物堆积密度为 M/100g/cm³。

[0118] 制备例 1

[0119] 2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二乙酯的制备:1000mL 圆底烧瓶中,加入 48.1g 叔丁醇钠和 300mLDMF。升温回流。搅拌同时滴加 81.5g 氰基异戊酸乙酯。升温至 80℃回流 2 小时。滴加 99.6g 溴代异戊酸乙酯和 100mLDMF 的混合溶液。继续升温至 100℃反应 20 小时。停止反应,冷却,过滤。滤饼洗涤。滤液旋转蒸发除溶剂。加入饱和氯化铵溶液洗涤,分液。有机相干燥,过滤,旋干溶剂。得粗品。减压精馏得产物 94.2g, (8mbar, 123-127℃)。¹H-NMR(CDCl₃/TMS, 300MHz) (δ ppm): 0.99-1.04(m, 8H), 1.08-1.38(m, 10H), 2.12-2.16(m, 1H), 2.28-2.37(m, 1H), 2.97-3.02(m, 1H), 4.14-4.30(m, 4H)。

[0120] 制备例 2

[0121] 2-氰基-2-正戊基-3-异丙基丁二酸二乙酯制备:采用制备例 1 方法,将氰基异戊酸乙酯换为氰基正庚酸乙酯制备得到 2-氰基-2-正戊基-3-异丙基丁二酸二乙酯,减压精馏得产物 53.7g(8mbar, 145-148℃)。¹H NMR(CDCl₃/TMS, 300MHz) δ (ppm): 0.85-0.91(t

, 3H), 0.97-1.10 (m, 6H), 1.21-1.37 (t, 6H, m, 4H), 1.56-1.64 (m, 2H), 1.73-1.82 (t, 2H), 2.15-2.22 (m, 1H), 2.81-2.83 (d, 1H), 4.14-4.30 (m, 4H)。

[0122] 实施例 1-3 用于说明本发明的烯烃聚合催化剂组分、烯烃聚合催化剂以及烯烃聚合方法。

[0123] 实施例 1

[0124] (一) 催化剂组分 A1 的制备

[0125] (1) 在经过高纯氮重复置换的反应釜中, 依次加入 3.150mol (300.0g) 的无水氯化镁、19.68mol (2.1L) 的甲苯、8.4mol (1.1L) 的 2-乙基己醇, 在搅拌转速 450rpm、温度为 115℃ 的条件下, 反应 3.0 小时, 得到稳定均匀的醇合物溶液;

[0126] (2) 向上述醇合物溶液中加入 3,5-庚二醇二苯甲酸酯 124mmol (42ml) 和钛酸四丁酯 132mmol (45ml), 搅拌 60 分钟, 冷却至室温, 得到均匀溶液; 将上述均匀溶液加入到经氮气充分置换、并装有 -20℃ 的 60mol (6.6L) 的四氯化钛及 11.4mol (1.2L) 的甲苯的反应器中, 通过搅拌使它们在 -20℃ 下充分接触, 经 5 小时后, 升温至 100℃, 升温过程中析出固体沉淀, 得到含有固体沉淀的混合物;

[0127] (3) 将 2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二乙酯 123.5mmol (35g) 加入上述含有固体沉淀的混合物中反应 1 小时, 反应结束后, 过滤出液体;

[0128] (4) 然后将 (3) 中过滤得到的固体组分与 40.8mol (4.32L) 的甲苯、26.2mol (2.88L) 的四氯化钛及 247.0mmol (70g) 的 2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二乙酯在 100℃ 下接触 1.5 小时, 反应结束后, 过滤出液体;

[0129] (5) 然后将 (4) 中过滤得到的固体产物与 40.8mol (4.32L) 的甲苯及 26.2mol (2.88L) 的四氯化钛在 110℃ 下接触反应 0.5 小时;

[0130] (6) 过滤 (5) 反应得到的产物, 将过滤得到的固体反应产物用 40.8mol (4.32L) 甲苯及 26.2mol (2.88L) 四氯化钛在 110℃ 下进行接触反应一次; 将最终得到的固体物用 55.14mol (7.2L) 己烷洗涤 5 次, 然后干燥, 得到用于烯烃聚合的催化剂组分 A1。

[0131] 用于烯烃聚合的催化剂组分 A1 的钛含量、助析出剂 a 的含量、内给电子体的含量以及用于烯烃聚合的催化剂组分 A1 的粒度分布的结果如表 1 所示。

[0132] (二) 烯烃聚合反应

[0133] (1) 1 小时聚合考评: 在一个 5 升高压釜中, 经气相丙烯充分置换后, 在室温下加入 5ml 的三乙基铝的己烷溶液 (三乙基铝的浓度为 0.5mmol/ml)、1ml 的环己基甲基二甲氧基硅烷 (CHMMS) 的己烷溶液 (CHMMS 的浓度为 0.1mmol/ml)、10ml 的无水己烷和 10mg 的催化剂组分 A1。关闭高压釜, 引入 0.18mol 的氢气和 2.4L 的液体丙烯; 在搅拌情况下, 10 分钟内将温度升至 70℃。在 70℃ 聚合反应 60 分钟, 反应结束后停搅拌, 除去未聚合的丙烯单体, 收集聚合物, 在 70℃ 下真空干燥 1 小时, 称重计算催化剂活性。

[0134] (2) 2 小时聚合考评: 同上述 1 小时聚合考核, 只是将催化剂进料量降低为 8mg, 氢气用量减少至 0.02mol, 同时聚合反应时间由 1 小时增加到 2 小时。

[0135] 含催化剂组分 A1 的催化剂体系在丙烯聚合中的聚合活性及聚合物的性能参数示于表 2 中。

[0136] 对比例 1

[0137] (一) 催化剂组分 D1 的制备

[0138] (1) 在经过高纯氮重复置换的反应釜中,依次加入 3.150mol (300.0g) 无水氯化镁、19.68mol (2.1L) 甲苯、8.4mol (1.1L) 2-乙基己醇,在搅拌转速 450rpm、温度为 110℃的条件下,反应 3.0 小时,得到稳定均匀的醇合物溶液;

[0139] (2) 向上述醇合物溶液中加入 3,5-庚二醇二苯甲酸酯 124mmol (42ml),钛酸四丁酯 132mmol (45ml),搅拌 60 分钟,冷却至室温,得到均匀溶液;将上述均匀溶液加入到经氮气充分置换、并装有 -20℃的 60mol (6.6L) 四氯化钛及 11.4mol (1.2L) 甲苯的反应器中,通过搅拌使它们在 -20℃下充分接触,经 5 小时后,升温至 110℃,升温过程中析出固体沉淀,得到含有固体沉淀的混合物;

[0140] (3) 将 2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二乙酯 425.0mmol (120.4g) 加入上述含有固体沉淀的混合物中反应 1 小时,反应结束后,过滤出液体;

[0141] (4) 然后将 (3) 中过滤得到的固体组分与 40.8mol (4.32L) 的甲苯及 26.2mol (2.88L) 的四氯化钛在 110℃下接触 1 小时,过滤;

[0142] (5) 然后再将 (4) 中过滤得到的固体产物与 40.8mol (4.32L) 甲苯及 26.2mol (2.88L) 四氯化钛在 110℃下接触 0.5 小时;

[0143] (6) 过滤 (5) 反应得到的产物,将过滤得到的固体反应产物用 55.14mol (7.2L) 己烷洗涤 5 次,然后干燥,得到用于烯烃聚合的催化剂组分 D1。

[0144] 用于烯烃聚合的催化剂组分 D1 的钛含量、助析出剂 a 的含量、内给电子体的含量以及用于烯烃聚合的催化剂组分 D1 的粒度分布的结果如表 1 所示。

[0145] (二) 烯烃聚合反应:

[0146] 按照实施例 1 中 (二) 中的方法,不同的是,用 D1 替代 A1 进行聚合。

[0147] 含催化剂组分 D1 的催化剂体系在丙烯聚合中的聚合活性及聚合物的性能参数示于表 2 中。

[0148] 实施例 2

[0149] (一) 催化剂组分 A2 的制备

[0150] (1) 在经过高纯氮重复置换的反应釜中,依次加入 3.150mol (300.0g) 的无水氯化镁、19.68mol (2.1L) 的甲苯、8.4mol (1.1L) 的 2-乙基己醇,在搅拌转速 450rpm、温度为 115℃的条件下,反应 3.0 小时,得到稳定均匀的醇合物溶液;

[0151] (2) 向上述醇合物溶液中加入 3,5-庚二醇二苯甲酸酯 124mmol (42ml) 和钛酸四丁酯 132mmol (45ml),搅拌 60 分钟,冷却至室温,得到均匀溶液;将上述均匀溶液加入到经氮气充分置换、并装有 -20℃的 60mol (6.6L) 的四氯化钛及 11.4mol (1.2L) 的甲苯的反应器中,通过搅拌使它们在 -20℃下充分接触,经 5 小时后,升温至 110℃,升温过程中析出固体沉淀,得到含有固体沉淀的混合物;

[0152] (3) 将 2-氰基-2-正戊基-3-异丙基丁二酸二乙酯 112.4mmol (35.0g) 加入上述含有固体沉淀的混合物中反应 1 小时,反应结束后,过滤出液体;

[0153] (4) 然后将 (3) 中过滤得到的固体组分与 40.8mol (4.32L) 的甲苯、26.2mol (2.88L) 的四氯化钛,以及 224.8mmol (70.0g) 的 2-氰基-2-正戊基-3-异丙基丁二酸二乙酯在 100℃下接触 1.5 小时,反应结束后,过滤出液体;

[0154] (5) 然后将 (4) 中过滤得到的固体产物与 40.8mol (4.32L) 的甲苯及 26.2mol (2.88L) 的四氯化钛在 110℃下接触 0.5 小时;

[0155] (6) 过滤 (5) 反应得到的产物, 将过滤得到的固体反应产物用 40.8mol (4.32L) 甲苯及 26.2mol (2.88L) 四氯化钛在 110℃ 下进行接触反应一次; 将最终得到的固体物用 55.14mol (7.2L) 己烷洗涤 5 次, 然后干燥, 得到用于烯烃聚合的催化剂组分 A2。

[0156] 用于烯烃聚合的催化剂组分 A2 的钛含量、助析出剂 a 的含量、内给电子体的含量以及用于烯烃聚合的催化剂组分 A2 的粒度分布的结果如表 1 所示。

[0157] (二) 烯烃聚合反应

[0158] 按照实施例 1 中 (二) 中的方法, 不同的是, 用 A2 替代 A1 进行聚合。

[0159] 含催化剂组分 A2 的催化剂体系在丙烯聚合中的聚合活性及聚合物的性能参数示于表 2 中。

[0160] 实施例 3

[0161] (一) 催化剂组分 A3 的制备

[0162] (1) 在经过高纯氮重复置换的反应釜中, 依次加入 3.150mol (300.0g) 的无水氯化镁、19.68mol (2.1L) 的甲苯、8.4mol (1.1L) 的 2-乙基己醇, 在搅拌转速 450rpm、温度为 115℃ 的条件下, 反应 3.0 小时, 得到稳定均匀的醇合物溶液;

[0163] (2) 向上述醇合物溶液中加入 3,5-庚二醇二苯甲酸酯 124mmol (42ml) 和钛酸四丁酯 132mmol (45ml), 搅拌 60 分钟, 冷却至室温, 得到均匀溶液; 将上述均匀溶液加入到经氮气充分置换、并装有 -20℃ 的 60mol (6.6L) 的四氯化钛及 11.4mol (1.2L) 的甲苯的反应器中, 通过搅拌使它们在 -20℃ 下充分接触, 经 5 小时后, 升温至 100℃, 升温过程中析出固体沉淀, 得到含有固体沉淀的混合物;

[0164] (3) 将 2-氰基-2,3-二异丙基丁二酸二乙酯 123.5mmol (35g) 加入上述含有固体沉淀的混合物中反应 1 小时, 反应结束后, 过滤出液体;

[0165] (4) 然后将 (3) 中过滤得到的固体组分与 40.8mol (4.32L) 的甲苯、26.2mol (2.88L) 的四氯化钛, 以及 300.0mmol (85g) 的 2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯在 100℃ 下接触 1.5 小时, 反应结束后, 过滤出液体;

[0166] (5) 然后将 (4) 中过滤得到的固体产物与 40.8mol (4.32L) 的甲苯及 26.2mol (2.88L) 的四氯化钛在 110℃ 下接触反应 0.5 小时;

[0167] (6) 过滤 (5) 反应得到的产物, 将过滤得到的固体反应产物用 40.8mol (4.32L) 甲苯及 26.2mol (2.88L) 四氯化钛在 110℃ 下进行接触反应一次; 将最终得到的固体物用 55.14mol (7.2L) 己烷洗涤 5 次, 然后干燥, 得到用于烯烃聚合的催化剂组分 A3。

[0168] 用于烯烃聚合的催化剂组分 A3 的钛含量、助析出剂 a 的含量、内给电子体的含量以及用于烯烃聚合的催化剂组分 A3 的粒度分布的结果如表 1 所示。

[0169] (二) 烯烃聚合反应

[0170] 按照实施例 1 中 (二) 中的方法, 不同的是, 用 A3 替代 A1 进行聚合。

[0171] 含催化剂组分 A3 的催化剂体系在丙烯聚合中的聚合活性及聚合物的性能参数示于表 2 中。

[0172] 实施例 4

[0173] 按实施例 1 的方法, 不同的是, (二) 的 (1) 中不加入 1ml 的环己基甲基二甲氧基硅烷 (CHMMS) 的己烷溶液。

[0174] 聚合活性及聚合物的性能参数示于表 2 中。

[0175] 对比例 2

[0176] (一) 催化剂组分 D2 的制备

[0177] 按照对比例 1 中 (一) 的方法,不同的是,步骤 (3) 中用“95g 的邻苯二甲酸二异丁酯”替换“120.4g 的 2- 氰基 -2, 3- 二异丙基丁二酸二乙酯”。

[0178] 得到催化剂组分 D2。

[0179] 催化剂组分 D2 的钛含量、助析出剂 a 的含量以及催化剂组分 D2 的粒度分布的结果如表 1 所示。

[0180] D2 中邻苯二甲酸二异丁酯的含量为 8.8 重量%。

[0181] (二) 烯烃聚合反应

[0182] 按照实施例 1 中 (二) 中的方法,不同的是,用 D2 替代 A1 进行聚合。

[0183] 含催化剂组分 D2 的催化剂体系在丙烯聚合中的聚合活性及聚合物的性能参数示于表 2 中。

[0184] 对比例 3

[0185] (一) 催化剂组分 D3 的制备

[0186] (1) 在经过高纯氮重复置换的反应釜中,依次加入 3.150mol (300.0g) 的无水氯化镁、19.68mol (2.1L) 的甲苯、8.4mol (1.1L) 的 2- 乙基己醇,在搅拌转速 450rpm、温度为 110℃的条件下,反应 3.0 小时,得到稳定均匀的醇合物溶液;

[0187] (2) 向上述醇合物溶液中加入 3,5- 庚二醇二苯甲酸酯 124mmol (42ml)、2- 氰基 -2, 3- 二异丙基丁二酸二乙酯 148.2mmol (42g)、钛酸四丁酯 132mmol (45ml),搅拌 60 分钟,冷却至室温,得到均匀溶液;将上述均匀溶液加入到经氮气充分置换、装有 -20℃ 的 60mol (6.6L) 的四氯化钛及 11.4mol (1.2L) 的甲苯的反应器中,通过搅拌使它们在 -20℃ 下充分接触,经 5 小时后,升温至 110℃,升温过程中析出固体沉淀,得到含有固体沉淀的混合物;

[0188] (3) 将邻苯二甲酸二丁酯 336mmol (90.0ml) 加入上述含有固体沉淀的混合物中反应 1 小时后,过滤出液体;

[0189] (4) 然后将 (3) 中过滤得到的固体组分与 40.8mol (4.32L) 的甲苯及 26.2mol (2.88L) 的四氯化钛在 110℃下接触 1 小时,反应结束后,过滤出液体;

[0190] (5) 然后将 (4) 中过滤得到的固体产物与 40.8mol (4.32L) 的甲苯及 26.2mol (2.88L) 的四氯化钛在 110℃下接触反应 0.5 小时;

[0191] (6) 过滤 (5) 反应得到的产物,将过滤得到的固体反应产物用 55.14mol (7.2L) 己烷洗涤 5 次,然后干燥,得到催化剂组分 D3。

[0192] 催化剂组分 D3 的钛含量、助析出剂 a 的含量、内给电子体含量以及催化剂组分 D3 的粒度分布的结果如表 1 所示。

[0193] (二) 烯烃聚合反应

[0194] 按照实施例 1 中 (二) 中的方法,不同的是,用 D3 替代 A1 进行聚合。

[0195] 含有催化剂组分 D3 的催化剂体系在丙烯聚合中的聚合活性及聚合物的性能参数示于表 2 中。

[0196] 对比例 4

[0197] (一) 催化剂组分 D4 的制备

[0198] 按照对比例 1 中 (一) 的方法,不同的是, (3) 中用“90.0g 的 2- 氰基 -2, 3- 二异丙基丁二酸二乙酯”替代“120.4g 的 2- 氰基 -2, 3- 二异丙基丁二酸二乙酯”。

[0199] 得到催化剂组分 D4。

[0200] 催化剂组分 D4 的钛含量、助析出剂 a 的含量、内给电子体含量以及催化剂组分 D4 的粒度分布的结果如表 1 所示。

[0201] (二) 烯烃聚合反应

[0202] 按照实施例 1 中 (二) 中的方法,不同的是,用 D4 替代 A1 进行聚合。

[0203] 含催化剂组分 D4 的催化剂体系在丙烯聚合中的聚合活性及聚合物的性能参数示于表 2 中。

[0204] 表 1

[0205]

编号	收率 %	Ti wt%	二醇酯含量 wt%	二酯含量 wt%	催化剂组分粒度分布			
					d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)	Span
A1	138	3.0	2.5	13.4	12.1	18.2	27.1	0.82
A2	135	3.1	2.5	12.9	10.7	17.2	24.1	0.78
A3	127	3.0	2.6	12.6	13.4	17.5	26.2	0.73
D1	132	4.0	3.3	8.1	11.8	17.7	25.9	0.80
D2	117	1.8	3.2	--	10.5	17.2	24.8	0.83
D3	122	2.5	3.3	0.8	11.1	17	25.7	0.86
D4	127	3.6	3.3	6.3	10.8	16.5	24.1	0.81

[0206] 注:d(10)表示:一个样品的累计粒度分布数达到10%时所对应的粒径。它的物理意义是粒径小于它的的颗粒占10%;

[0207] d(50)表示:一个样品的累计粒度分布百分数达到50%时所对应的粒径。它的物理意义是粒径大于它的颗粒占50%,小于它的颗粒也占50%,D50也叫中位径或中值粒径。D50常用来表示粉体的平均粒度;

[0208] d(90)表示:一个样品的累计粒度分布数达到90%时所对应的粒径。它的物理意义是粒径小于它的的颗粒占90%;

[0209] Span表示:(D90-D10)/D50,用来表示粒径分布。

[0210] 表 2

[0211]

聚合实施		活性 kg/gCat	堆积密度 g/cm ³	MI g/10min	II %	MWD	衰减指数
实施例 1	1 小时	53.1	0.42	9.2	96.8	--	1.37
	2 小时	72.9	0.42	0.7	97.8	12.2	
实施例 2	1 小时	51.2	0.42	9.4	96.6	--	1.37
	2 小时	70.3	0.43	0.8	97.7	12.3	
实施例 3	1 小时	52.1	0.42	8.9	97.0	--	1.33
	2 小时	69.2	0.42	0.6	97.9	12.2	
实施例 4	1 小时	62.1	0.41	13.2	93.8	--	1.27
	2 小时	78.8	0.42	1.5	96.2	11.7	
对比例 1	1 小时	50.2	0.41	11.6	95.2	--	1.24
	2 小时	62.1	0.41	2.8	96.0	8.9	
对比例 2	1 小时	51.9	0.44	20.9	97.2	--	1.37
	2 小时	71.1	0.46	2.5	98.7	7.6	
对比例 3	1 小时	52.1	0.44	18.0	96.8	--	1.36
	2 小时	70.9	0.45	2.2	98.4	7.9	
对比例 4	1 小时	47.7	0.41	14.1	95.0	--	1.23
	2 小时	58.5	0.42	1.6	95.8	8.3	

[0212] 注：衰减指数即 2 小时的聚合活性与 1 小时的聚合活性的比值。

[0213] 从表 1、表 2 的数据可以看出，本发明所制得的催化剂组分在组成、颗粒形态、聚合性能等方面均有更好表现。与对比例 1（没有分步加入内给电子体）相比：1、本发明中酯化合物的使用效率更高，即使用 105g 的二酯总量便使用催化剂中的二酯含量达到了 13.4 重量%（实施例 1），而对比例 1 中使用 120.4g 的二酯最终催化剂中的二酯储量也仅达到 8.9 重量%；2、本发明催化剂固体组分中的总钛含量更低，有利于催化剂定向能力的提高（聚合物等规指数越高表示催化剂定向能力更高）和催化剂的活性衰减速度降低，同时也降低了烯烃聚合生产过程中的温度波动等不稳定情况发生的风险。和对比例 2（无二酯类化合物的内给电子体）和对比例 3（在固体沉淀析出前加入二酯类化合物，催化剂组分中二酯化合物含量低）相比，实施例中所制备的催化剂组分用于烯烃聚合时，氢调更不敏感（同样用氢量时了聚合物熔体流动速率更低，在 0.18mol 用氢量聚合时更明显），并且所制备的聚合物分子量分布宽，这些参数的提高均有利于管材专用料的制备。另外，当催化剂组分中的二酯化合物的含量较低时（对比例 4），催化剂的氢调敏感性，聚合物的分子量，以及催化剂活性衰减指数，均不利于管材专用料的生产。