



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102372805 A

(43) 申请公布日 2012.03.14

(21) 申请号 201010252683.1

C08F 4/654 (2006.01)

(22) 申请日 2010.08.12

C08F 4/653 (2006.01)

(71) 申请人 中国石油天然气股份有限公司

C08F 4/651 (2006.01)

地址 100007 北京市东城区东直门北大街 9  
号中国石油大厦

C08F 4/02 (2006.01)

(72) 发明人 黄安平 朱博超 贾军纪 杨世元  
姚培洪 张平生 高琳 李艳芹  
郝萍 陈雪蓉 张翠玲 刘文霞  
曾令志 王海 宫国平

(74) 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理  
有限责任公司 11013  
代理人 李琰

(51) Int. Cl.

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/658 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种超高分子量聚乙烯催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种超高分子量聚乙烯催化剂的制备方法,包括 1) 将至少含有一种烷氧基镁的载体用溶剂分散后加入有机磷化合物并通入 CO<sub>2</sub>,载体与有机磷化合物的摩尔比 10 : 1 ~ 1 : 10,40℃ ~ 80℃下混合 1 ~ 2 小时;2) 体系冷却至 -30℃ ~ 0℃ 加入 TiCl<sub>4</sub>,升温到 10℃ ~ 25℃ 反应 1 ~ 2 小时,载体与 TiCl<sub>4</sub>的摩尔比 1 : 1 : 1 : 50;3) 在上述溶液体系中加入给电子体化合物,40℃ ~ 120℃下反应 1 ~ 4 小时,载体与给电子体化合物的摩尔比 50 : 1 ~ 1 : 1;4) 体系进一步加入钛化合物,在 90 ~ 130℃下反应 0.5 ~ 3 小时,载体与钛化合物的摩尔比 1 : 1 ~ 1 : 50,固体经洗涤、干燥后得到本发明的负载型催化剂。

1. 一种超高分子量聚乙烯催化剂的制备方法,其特征在于制备方法包括:
  - 1) 将至少含有一种烷氧基镁的载体用溶剂分散后加入有机磷化合物并通入 CO<sub>2</sub>,载体与有机磷化合物的摩尔比 10 : 1 ~ 1 : 10, 40℃~80℃下混合 1 ~ 2 小时;
  - 2) 体系冷却至 -30℃~0℃加入 TiCl<sub>4</sub>,升温到 10℃~25℃反应 1 ~ 2 小时,载体与 TiCl<sub>4</sub> 的摩尔比 1 : 1 ~ 1 : 50;
  - 3) 在上述溶液体系中加入给电子体化合物,40℃~120℃下反应 1 ~ 4 小时,载体与给电子体化合物的摩尔比 50 : 1 ~ 1 : 1;
  - 4) 体系进一步加入钛化合物,在 90 ~ 130℃下反应 0.5 ~ 3 小时,载体与钛化合物的摩尔比 1 : 1 ~ 1 : 50, 固体经洗涤、干燥后得到本发明的负载型催化剂。
2. 根据权利要求 1 所述的催化剂制备方法,其特征在于载体与有机磷化合物的摩尔比 5 : 1 ~ 1 : 5;载体与 TiCl<sub>4</sub> 的摩尔比 1 : 1 ~ 1 : 20;载体与给电子体化合物的摩尔比 20 : 1 ~ 1 : 1;载体与钛化合物的摩尔比 1 : 1 ~ 1 : 20。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的催化剂制备方法,其特征在于所述的至少含有一种烷氧基镁载体是烷氧基镁与 SiO<sub>2</sub> 的复配物,烷氧基镁与 SiO<sub>2</sub> 的摩尔比 5 : 1 ~ 1 : 1。
4. 根据权利要求 3 所述的催化剂制备方法,其特征在于烷氧基镁符合通式 MgOR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>,其中, R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 相同或不同,选自 C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> 的烷基。
5. 根据权利要求 4 所述的催化剂制备方法,其特征在于通式 MgOR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> 中的 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 为乙基或甲基。
6. 根据权利要求 1 或 2 所述的催化剂制备方法,其特征在于溶剂为 C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> 的烷烃、环烷烃、取代环烷烃、芳烃、取代芳烃的一种或几种,或是上述溶剂与 C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> 的醇的混合物。
7. 根据权利要求 6 所述的催化剂制备方法,其特征在于溶剂是正己烷、正庚烷,正己烷或正庚烷与辛醇或异辛醇的混合物。
8. 根据权利要求 1 或 2 所述的催化剂制备方法,其特征在于有机磷化合物是至少一种正磷酸、亚磷酸的烷基酯或正磷酸、亚磷酸的卤代羟基酯。
9. 根据权利要求 8 所述的催化剂制备方法,其特征在于有机磷化合物是磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丙酯或亚磷酸三丁酯。
10. 根据权利要求 1 或 2 所述的催化剂制备方法,其特征在于所述的钛化合物符合通式 (RO)<sub>n</sub>TiX<sub>4-n</sub>(0 ≤ n ≤ 4, n 取整数),其中 R 为 C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> 的烷基, X = Cl、Br。
11. 根据权利要求 10 所述的催化剂制备方法,其特征在钛化合物是钛酸酯类化合物。
12. 根据权利要求 1 或 2 所述的催化剂制备方法,其特征在于制备过程中钛化合物是以 TiCl<sub>4</sub> 与钛酸酯类化合物的混合物加入反应体系中, TiCl<sub>4</sub> 与钛酸酯类化合物的摩尔比 1 : 1 ~ 30 : 1。
13. 根据权利要求 12 所述的催化剂制备方法,其特征在于 TiCl<sub>4</sub> 与钛酸酯类化合物的摩尔比 1 : 1 ~ 20 : 1。
14. 根据权利要求 13 所述的催化剂制备方法,其特征在于钛酸酯类化合物是钛酸乙酯或钛酸甲酯。
15. 根据权利要求 1 或 2 所述的催化剂制备方法,其特征在于给电子体化合物是含有“-O-”的醚类、二醚类和二酯类化合物或有机硅化合物。

## 一种超高分子量聚乙烯催化剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种超高分子量聚乙烯催化剂的制备方法，具体涉及一种负载型钛系超高分子量聚乙烯催化剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 对于超高分子量聚乙烯来说，分子量的大小和聚合物粒径分布是影响超高分子量聚乙烯性能的两个主要因素。超高分子量聚乙烯由于不能用氢气调节其分子量，因此，实际中主要通过聚合工艺来控制聚合物分子量 (CN1452637A, US2002/0045537A1、CN200710042468.7、ZL00819563.3 等)，但分子量的调变仍比较困难，现有催化剂本身对聚合物分子量的调节作用不大。

[0003] 目前，制备超高分子量聚乙烯的催化剂常采用镁化合物为载体的钛系催化体系。但本领域的技术人员都已知，由于超高分子量的分子量极高，采用常规的聚乙烯催化剂无法得到粒径大小和分布十分理想的产品。相关超高分子量聚乙烯专用催化剂的研究也被广泛报道 (US5587440、US4962167、US Application 0030193110、US Application 0050245653、ZL00819563.3、CN200710037051.1、CN200710042467.2、CN200610116336.X、ZL00819563.3、CN1452637A、US2002/0045537A1 等)。CN1076456A 公开了一种可调节超高分子量聚乙烯分子量的催化剂及制备方法，主要用催化体系中复合载体  $MgCl_2$  和  $ZnCl_2$  比例的改变来调节聚合物分子量，CN200810051617.0 公开了  $MgCl_2$ /介孔分子筛双载体负载 Ziegler-Natta 聚乙烯催化剂及其制备方法，所述的介孔分子筛是选自 MCM-41 和 SBA-15 中的一种。该催化剂将活性钛组分负载到  $MgCl_2$ /介孔分子筛双载体上，可得到分子量 60 万~700 万超高分子量的聚乙烯。对于超高分子量聚乙烯催化剂，追求的目标是高活性、获得的聚合物具有窄分布、堆密度高，分子量调节具有灵活性。而现有技术中，催化剂虽然能够实现超高分子量聚乙烯的制备，但制备的聚合物普遍堆积密度不理想，或是分子量的调节困难，催化剂的综合性能仍有待提高。

[0004] CN200810227371.8 提出一种含有特定醇酯类给电子体化合物的烯烃聚合催化剂。专利中公开了多种催化剂的制备方法，方法之一是将卤化镁溶解于含有有机环氧化合物和有机磷化合物的体系中，加入芳烃或是加入芳烃后再进一步加入烷烃溶剂，形成均匀溶液，再加入有机醇化合物；在一定温度下将上述溶液与钛化合物反应，并加入给电子体化合物，之后加入或不加入有机硅化合物，升温析出固体物并经处理得到催化剂。该催化剂特别适用于丙烯聚合，可得到理想等规度的聚丙烯，用于乙烯聚合效率不高，可以预见更难于用于超高分子量聚乙烯的生产。类似的专利包括 ZL98111780.5、ZL85100997 等。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种超高分子量聚乙烯催化剂的制备方法。由此获得的催化剂具有分子量调节灵活、且聚合物堆积密度高的特点，催化剂的综合性能优越。

[0006] 具体地，本发明所述超高分子聚乙烯催化剂的制备过程包括：

[0007] 1) 将至少含有一种烷氧基镁的载体用溶剂分散后加入有机磷化合物并通入  $\text{CO}_2$ , 载体与有机磷化合物的摩尔比  $10 : 1 \sim 1 : 10$ , 优选  $5 : 1 \sim 1 : 5$ ,  $40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$  下混合  $1 \sim 2$  小时;

[0008] 2) 体系冷却至  $-30^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$  加入  $\text{TiCl}_4$ , 升温到  $10^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$  反应  $1 \sim 2$  小时, 载体与  $\text{TiCl}_4$  的摩尔比  $1 : 1 : 1 : 50$ , 优选  $1 : 1 \sim 1 : 20$ ;

[0009] 3) 在上述溶液体系中加入给电子体化合物,  $40^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$  下反应  $1 \sim 4$  小时, 载体与给电子体化合物的摩尔比  $50 : 1 \sim 1 : 1$ , 优选  $20 : 1 \sim 1 : 1$ ;

[0010] 4) 体系进一步加入钛化合物, 在  $90 \sim 130^\circ\text{C}$  下反应  $0.5 \sim 3$  小时, 载体与钛化合物的摩尔比  $1 : 1 \sim 1 : 50$ , 优选  $1 : 1 \sim 1 : 20$ , 固体经洗涤、干燥后得到本发明的负载型催化剂。

[0011] 本发明所述的至少含有一种烷氧基镁的载体是指烷氧基镁或烷氧基镁与各种已知聚烯烃载体的复配物。烷氧基镁符合通式  $\text{MgOR}_1\text{R}_2$ , 其中,  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  可以相同或不同, 选自  $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  的烷基, 优选乙基或甲基。烷氧基镁与其他载体的摩尔比为  $10 : 1 \sim 1 : 1$ 。优选载体为烷氧基镁与  $\text{SiO}_2$  的复配物, 烷氧基镁与  $\text{SiO}_2$  的摩尔比  $5 : 1 \sim 1 : 1$ 。

[0012] 所述的溶剂为  $\text{C}1 \sim \text{C}10$  的烷烃、环烷烃、取代环烷烃、芳烃、取代芳烃的一种或几种, 或是上述溶剂与  $\text{C}1 \sim \text{C}10$  的醇的混合物。优选正己烷或正庚烷, 正己烷或正庚烷与辛醇或异辛醇的混合物。

[0013] 所述的有机磷化合物选自正磷酸、亚磷酸的烷基酯或正磷酸、亚磷酸的卤代羟基酯, 例如: 磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丙酯或亚磷酸三丁酯。

[0014] 所述的给电子体化合物选自含有“-O-”的醚类、二醚类和二酯类化合物或有机硅化合物。

[0015] 含有“-O-”的醚类、二醚类和二酯类化合物选自苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丁酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、四氢呋喃、1,3丙二甲醚、芴二醚、2,2-二甲基1,3二甲氧基丙烷、2,2-二甲基1,3二乙氧基丙烷、2,2-二丙基1,3二甲氧基丙烷、2,2-二丁基1,3二甲氧基丙烷、2,2-二苯基1,3二甲氧基丙烷、1,3丙二醇二苯甲酸酯或2,4戊二醇二苯甲酸酯。优选邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯。

[0016] 有机硅化合物具有  $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$  ( $n = 1 \sim 4$ ) 结构, 其中 R 为烷基、芳基、氢或含氧基团, 代表性的化合物有四氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二乙基二氯硅烷、二苯基二氯硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、苯基甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷、二异丙基二氯硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二正丁基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基叔丁基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、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-2-叔丁基二甲氧基硅烷或1,1,1-三氟-2-丙基-甲基二甲氧基硅烷, 优选二苯基二甲氧基硅烷。

[0017] 所述的钛化合物符合通式  $(\text{RO})_n\text{TiX}_{4-n}$  ( $0 \leq n \leq 4$ , n 取整数), 其中 R 为  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  的烷基, X = Cl、Br。具体选自四氯化钛、四溴化钛、四溴钛酸甲酯、钛酸乙酯、钛酸正丁酯、钛酸异丙酯、钛酸异丁酯、钛酸正己酯或钛酸戊酯, 优选钛酸酯类化合物, 更优选钛酸乙酯或钛酸甲酯。选择钛酸酯类化合物时, 在制备过程中需将钛酸酯类化合物与  $\text{TiCl}_4$  混合加入反应体系中,  $\text{TiCl}_4$  与钛化合物的摩尔比  $1 : 1 \sim 30 : 1$ , 优选  $1 : 1 \sim 20 : 1$ 。

[0018] 本发明催化剂用于聚合还需进一步加入烷基铝化合物作为助催化剂,用于淤浆及气相法生产不同分子量(分子量150~500万)的超高分子量聚乙烯,优选淤浆法生产不同分子量的超高分子量聚乙烯,聚合温度50~80℃,聚合压力为0.5~1.5MPa。

[0019] 需指出的是,本发明的催化剂也同样适用于乙烯均聚合或乙烯与其它 $\alpha$ -烯烃的共聚合生产各类聚烯烃产品。

[0020] 本发明所述的催化剂制备方法,通过CO<sub>2</sub>、有机磷化合物共同作用极大增加了烷氧基镁在溶剂中的溶解性,催化体系中具有适当的Ti<sup>3+</sup>和Ti<sup>4+</sup>分布,改善催化剂颗粒形态及催化剂活性位上聚合物的生长能力,结合醚、酯或硅烷类给电子体化合物以及钛酸酯类化合物的加入,促使催化剂活性平稳释放,有利于控制聚合物的颗粒度和粉体堆积密度,聚合物分子量易于调节。获得的催化剂聚合活性高、反应平稳,没有粘釜现象,综合性能佳且制备过程简单环保,具有极好的工业化前景。

## 具体实施方式

[0021] 以下结合实施例对本发明做进一步说明,但不应理解为是对本发明的限定。

[0022] 实施例1

[0023] 1) 催化剂制备

[0024] 在惰性气体保护的反应器中加入2克乙氧基镁、4ml辛醇和15ml正庚烷,通入CO<sub>2</sub>,加入5ml磷酸三丁酯,加热到80℃反应2小时后,将体系冷却到-25℃,缓慢加入20ml四氯化钛搅拌1小时后,升温到60℃再加入0.4g邻苯二甲酸二异丁酯反应2小时,过滤掉上层清液后再加入25ml四氯化钛和钛酸乙酯(1:1)混合溶液,升温到110℃反应2小时,过滤洗涤、真空干燥后得固体催化剂。

[0025] 2) 聚合反应

[0026] 将10L聚合反应釜用氮气置换,加入5000ml己烷,0.01mol三乙基铝和上述固体催化剂30毫克,控制压力在1.0MPa,通入乙烯,聚合温度控制在60℃~75℃,聚合2小时。催化剂催化效率48.2KgPE/gcat,聚合物分子量为487万,堆积密度为0.36g/cm<sup>3</sup>。

[0027] 实施例2

[0028] 在惰性气体保护的反应器中加入2克乙氧基镁和SiO<sub>2</sub>混合物(乙氧基镁:SiO<sub>2</sub>=3:1)、4ml异辛醇和15ml正庚烷,加入5ml磷酸三乙酯并通入CO<sub>2</sub>,加热到80℃反应2小时后,将体系冷却到-25℃,缓慢加入20ml四氯化钛搅拌1小时后,升温到60℃再加入0.3g1,3丙二甲醚反应2小时,过滤掉上层清液后再加入25ml四氯化钛和钛酸乙酯(5:1)混合溶液,升温到110℃反应2小时,过滤洗涤、真空干燥后得固体催化剂。

[0029] 聚合反应同实施例1。催化剂催化效率54.7KgPE/gcat,聚合物分子量为445万,堆积密度为0.37g/cm<sup>3</sup>。

[0030] 实施例3

[0031] 在惰性气体保护的反应器中加入2克乙氧基镁和SiO<sub>2</sub>混合物(乙氧基镁:SiO<sub>2</sub>=1:1)、5ml乙醇和15ml己烷,加入5ml亚磷酸三丁酯并通入CO<sub>2</sub>,加热到80℃反应2小时后,将体系冷却到-25℃,缓慢加入20ml四氯化钛搅拌1小时后,升温到60℃再加入0.4g邻苯二甲酸二异丁酯反应2小时,过滤掉上层清液后再加入25ml四氯化钛和钛酸乙酯(10:1)混合溶液,升温到110℃反应2小时,过滤洗涤、真空干燥后得固体催化剂。

[0032] 聚合反应同实施例 1。催化剂催化效率 61.7KgPE/gcat, 聚合物分子量为 367 万, 堆积密度为 0.38g/cm<sup>3</sup>。

[0033] 实施例 4

[0034] 在惰性气体保护的反应器中加入 2 克甲氧基镁、5ml 乙醇和 15ml 己烷, 加入 5ml 亚磷酸三乙酯并通入 CO<sub>2</sub>, 加热到 80℃ 反应 2 小时后, 将体系冷却到 -25℃, 缓慢加入 20ml 四氯化钛搅拌 1 小时后, 升温到 60℃ 再加入 0.5g 二苯基二甲氧基硅烷反应 2 小时, 过滤掉上层清液后再加入 25ml 四氯化钛和钛酸乙酯 (20 : 1) 混合溶液, 升温到 110℃ 反应 2 小时, 过滤洗涤、真空干燥后得固体催化剂。

[0035] 聚合反应同实施例 1。催化剂催化效率 62.3KgPE/gcat, 聚合物分子量为 264 万, 堆积密度为 0.34g/cm<sup>3</sup>。

[0036] 对比例 1

[0037] 在惰性气体保护的反应器中加入 2 克乙氧基镁、4ml 辛醇和 15ml 正庚烷, 通入 CO<sub>2</sub>, 加热到 80℃ 反应 2 小时后, 将体系冷却到 -25℃, 缓慢加入 20ml 四氯化钛搅拌 1 小时后, 升温到 60℃ 再加入 0.4g 邻苯二甲酸二异丁酯反应 2 小时, 缓慢升温到 60℃, 过滤掉上层清液后再加入 25ml 四氯化钛, 升温到 110℃ 反应 2 小时后过滤洗涤, 真空干燥后得成品催化剂备用。

[0038] 聚合反应同实施例一。催化剂催化效率 57.4KgPE/gcat, 聚合物分子量为 247 万, 堆积密度为 0.30g/cm<sup>3</sup>。

[0039] 对比例 2

[0040] 在惰性气体保护的反应器中加入 2 克乙氧基镁和 SiO<sub>2</sub> 混合物 (乙氧基镁 : SiO<sub>2</sub> = 3 : 1)、4ml 异辛醇和 15ml 正庚烷, 加热到 80℃ 反应 2 小时后, 将体系冷却到 -25℃, 缓慢加入 20ml 四氯化钛搅拌 1 小时后, 升温到 60℃ 再加入 0.3g 1,3 丙二甲醚反应 2 小时, 过滤掉上层清液后再加入 25ml 四氯化钛, 升温到 110℃ 反应 2 小时, 过滤洗涤、真空干燥后得固体催化剂。

[0041] 聚合反应同实施例 1, 催化剂催化效率 46.5KgPE/gcat, 聚合物分子量为 197 万, 堆积密度为 0.27g/cm<sup>3</sup>。

[0042] 对比例 3

[0043] 在惰性气体保护的反应器中加入 2 克乙氧基镁、10ml 异辛醇、20ml 正庚烷和 5ml 亚磷酸三丁酯加热到 80℃ 反应 2 小时后, 将体系冷却到 -25℃, 缓慢加入 20ml 四氯化钛搅拌 1 小时后, 升温到 60℃ 再加入 0.4g 邻苯二甲酸二异丁酯反应 2 小时, 过滤掉上层清液后再加入 25ml 四氯化钛, 升温到 110℃ 反应 2 小时, 过滤洗涤、真空干燥后得固体催化剂。

[0044] 聚合反应同实施例 1, 催化剂催化效率 41.2KgPE/gcat, 聚合物分子量为 184 万, 堆积密度为 0.27g/cm<sup>3</sup>。

[0045] 对比例 4

[0046] 在惰性气体保护的反应器中加入 2 克乙氧基镁和 SiO<sub>2</sub> 混合物 (乙氧基镁 : SiO<sub>2</sub> = 1 : 1)、5ml 乙醇和 15ml 己烷, 加入 5ml 亚磷酸三丁酯并通入 CO<sub>2</sub>, 加热到 80℃ 反应 2 小时后, 将体系冷却到 -25℃, 缓慢加入 20ml 四氯化钛搅拌 1 小时后, 过滤掉上层清液后再加入 25ml 四氯化钛和钛酸乙酯 (10 : 1) 混合溶液, 升温到 110℃ 反应 2 小时, 过滤洗涤、真空干燥后得固体催化剂。

[0047] 聚合反应同实施例 1。催化剂催化效率 28.9KgPE/gcat, 聚合物分子量为 267 万, 堆积密度为 0.32g/cm<sup>3</sup>。