[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02808284.2

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1285621C

[22] 申请日 2002.2.7 [21] 申请号 02808284.2
[30] 优先权
[32] 2001.2.15 [33] EP [31] 02000140.0
[86] 国际申请 PCT/IB2002/002761 2002.2.7
[87] 国际公布 WO2002/081531 英 2002.10.17
[85] 进入国家阶段日期 2003.10.15
[71] 专利权人 沙地基本工业公司
地址 沙特阿拉伯利雅德
[72] 发明人 M·I·塔夫塔夫
S·F·阿赫梅德
审查员 孙卓奇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

烯烃聚合用的有载体催化剂组合物,其制法和聚合方法

[57] 摘要

烯烃聚合反应使用的有载体催化剂组合物包含:(i)钛化合物,镁化合物和至少一种电子给体化合物;(ii)包含氧的聚合物载体;和(iii)含有至少一种铝化合物的助催化剂。

1. 烯烃聚合反应使用的有载体催化剂组合物,包含:

(i)钛化合物,镁化合物和至少一种电子给体化合物;

(ii)由聚酮组成的聚合物载体;和

(iii)由至少一种铝化合物组成的助催化剂。

2. 权利要求 1 的有载体催化剂组合物,其中钛化合物是四氯化钛。

3. 权利要求 2 的有载体催化剂组合物,其中镁化合物是氯化镁。

4. 权利要求 1 的有载体催化剂组合物,其中电子给体是四氢呋喃。

5. 权利要求 3 的有载体催化剂组合物,其中的电子给体是四氢呋喃。

6. 权利要求 1 的有载体催化剂组合物,其中聚合物载体具有的粒径为 5~1000μm。

7. 权利要求 5 的有载体催化剂组合物,其中聚合物载体具有的粒径为 5~1000μm。

8. 权利要求 6 的有载体催化剂组合物,其中聚合物载体具有的孔体积至少为 0.1cm^3/g。

9. 权利要求 7 的有载体催化剂组合物,其中聚合物载体具有的孔体积至少为 0.1cm^3/g。

10. 权利要求 9 的有载体催化剂组合物,其中聚合物载体具有的表面积至少为 0.2cm^2/g。

11. 权利要求 2 的有载体催化剂组合物,其中钛在催化剂组合物中的载有量为 0.15 重量%~5 重量%。

12. 权利要求 10 的有载体催化剂组合物,其中钛在催化剂组合物中的载有量为 0.15 重量%~5 重量%。

13. 权利要求 12 的有载体催化剂组合物,其中镁在催化剂组合物中的载有量为 0.20 重量%~6 重量%。

14. 权利要求 4 的有载体催化剂组合物,其中电子给体在催化剂组合物中的载有量为 1 重量%~45 重量%。

15. 权利要求 13 的有载体催化剂组合物,其中电子给体在催化剂组合物中的载有量为 1 重量%~45 重量%。

16. 权利要求 1 的有载体催化剂组合物,其中助催化剂包括烷基铝,铝

氧烷和/或其混合物。

17. 权利要求 15 的有载体催化剂组合物，其中助催化剂包括烷基铝，铝氧烷和/或其混合物。

18. 制备权利要求 1 的有载体催化剂组合物的方法，该方法包括以下步骤:

(i)形成包含镁化合物，钛化合物和至少一种电子给体化合物的催化剂母体;

(ii)将步骤（i）制得的催化剂母体与由聚酮组成的聚合物载体在溶剂中相混合;

(iii)使由步骤（ii）制得的混合物回流从而生成回流产物; 和

(iv)将由至少一种铝化合物组成的助催化剂添加到步骤(iii)的产物中。

19. 权利要求 18 的方法，其中步骤(iii)的混合物的回流时间为 15～90 分钟。

20. 权利要求 19 的方法，其中步骤(iii) 中所述混合物回流后采用氮干燥方法和/或抽真空方法去除其中的溶剂。

21. 权利要求 20 的方法，其中步骤(ii) 中所采用的溶剂是己烷，异辛烷或异戊烷。

22. 权利要求 18 的方法，其中聚合物载体包含水解聚酮。

23. 一种乙烯的均聚反应或乙烯与α－烯烃和/或二烯烃的共聚反应的方法，包括使乙烯或者乙烯和α－烯烃和/或二烯烃与一种催化剂组合物相接触，该组合物包含:

(i)钛化合物，镁化合物和至少一种电子给体化合物;

(ii)由聚酮组成的聚合物载体; 和

(iii)由至少一种铝化合物组成的助催化剂。

24. 权利要求 23 的方法，其中乙烯与选自 1—丁烯，1—己烯，1—辛烯和/或其混合物的α-烯烃发生共聚反应。

烯烃聚合用的有载体催化剂组合物，其制法和聚合方法

发明领域

本发明涉及一种烯烃聚合反应使用的有载体催化剂组合物，其制备的方法和使用此种催化剂组合物的聚合反应方法。

现有技术简述

在现有技术领域内，烯烃聚合反应使用的一些有载体多相催化剂组合物已是众所周知了。

在很多情况下，以硅为载体的钛基催化剂已用于烯烃聚合反应。可是，应用他们会导致在成品中有杂质存在，这些杂质本身又使聚合物具有的一层膜状外观极薄。因此，虽然以硅为载体的催化剂具有良好的颗粒形态，但是牺牲了聚合物的质量。

所以，存在着需要提供那种克服了使用硅带来的缺点的催化剂载体。

在高分子学学报 A 部，高分子化学，32 卷，P，2127～2134 上，L，桑，C。C。河秀和 D。W。培根三人论述了十一种不同主链结构和官能团的聚合物，对其用作催化剂载体的适用性作了试验。

US 5102841 公开了使用聚丙烯聚合物作为载体来粘结基于钛或钒的催化剂母体颗粒。在 US 4303771 中早已陈述了一种在此用作催化剂母体的催化剂制剂。在 US 5102841 中，公开了一种利用有载体催化剂来生产聚乙烯的方法，其中的载体调成等同于硅和其他有机氧化物载体颗粒形态，但该方法基本上避免了在树脂中有害残渣的存在。US 5102841 的方法包含使乙烯或一种含有乙烯与一种或多种 α一烯烃和任选一种或多种二烯的混合物，在聚合反应条件下与某种催化剂系统相接触，其中的催化剂系统包含:

（a） 含有钛和/或钒的颗粒状催化剂母体。

（b） 其上粘结有催化剂母体的聚丙烯载体颗粒；和

（c） 烃基铝助催化剂。

可是，使用 US5102841 的方法将生产出一种低生产率的那类催化剂组合物。此外，制得的产品的清晰性和树脂形态均不能令人满意。再者，这

种催化剂的价格相当高。

发明概述

本发明的一个目的是要提供一种有载体催化剂组合物，这种催化剂克服了现有技术的缺点，尤其是改善了它的生产率 。

本发明的再一个目的是要提供制备这样一种低成本的有载体催化剂组合物的方法。

本发明还有一个目的是要提供一种利用本发明的有载体催化剂组合物的烯烃聚合反应方法，以便生产出一种具有改善了产品质量和形态的聚合物

本发明提供一种含有以下组分的用于烯烃聚合反应的有载体催化剂组合物:

(i)钛化合物，镁化合物和至少一种电子给体化合物;

(ii)由聚酮或水解聚酮组成的聚合物载体; 和

(iii)含有至少一种铝化合物的助催化剂。

此外，本发明提供了一种制备本发明的有载体催化剂组合物的方法，该方法包含以下步骤:

(i)形成包含镁化合物，钛化合物和至少一种电子给体化合物的催化剂母体;

(ii)将步骤（i）制得的催化剂母体与聚合物载体在某一溶剂中相混合;

(iii)使由步骤（ii）制得的混合物回流一段时间;

(iv)可选择地去除溶剂以形成固态粉末状有载体催化剂组合物; 和

(v)添加包含至少一种铝化合物的助催化剂。

另外，本发明提供一种乙烯均聚反应方法或乙烯与α－烯烃和/或二烯的共聚反应方法。该方法就是使乙烯或者乙烯和α－烯烃和/或二烯与本发明的催化剂组合物相接触。

已经意外地发现，本发明的有载体催化剂组合物证明提高了烯烃聚合反应的生产率和低的制备价格。此外，本聚合物载体将能导致在制成的聚合物中的产品灰分少和催化剂残渣少。再者，与用本发明的催化剂组合物制得的聚合物有关的特性证明提高了产品的清晰度和树脂形态。不愿束缚于任何理论，本发明的聚合物载体的官能度似乎在使催化剂母体粘附或配位在上述载体表面上和在防止母体浸出中起重要作用，这种母体的浸出本

身又会象使用现有技术的聚丙烯载体一样导致形成稀的树脂形态.

发明详述

本发明中使用的，呈固体形态或溶解形态的催化剂母体，在原理上可能与 US 4303771 中所公开的相同。

这催化剂母体分子式为 $Mg_a Ti(OR)_b X_c(ED)_d$ 式中 R 是一种含有 1～14 个碳原子的脂族烃基或芳族烃基，或 COR' 其中 R' 是含有 1～14 个碳原子的脂族烃基或芳族烃基；每个 OR 基是相同的或不同的；X 是 Cl，Br，或 I，或其混合物；ED 是电子给体；a 是 0.5～56；b 是 0、1 或 2；c 是 2～116；和 d 大于 1.5a+2。

在本发明的有载体催化剂组合物制备方法中，所采用的钛化合物的分子式为 $Ti(OR)_aX_b$，式中 R 和 X 的定义与上述催化剂母体采用的相同。a 是 0、1 或 2；b 是 1～4，a+b 是 3 或 4。适用的化合物是 $TiCl_3$，$TiCl_4$，$Ti(OC_6H_5)Cl_3$，$Ti(OC_2H_5)Cl_3$，$Ti(OCOCH_3)Cl_3$ 和 $Ti(OCOC_6H_5)Cl_3$。

可用于制备母体的镁化合物的分子式是 MgX_2，其中 X 的定义同上。适用的实例是 $MgCl_2$、$MgBr_2$ 和 MgI_2。无水的 $MgCl_2$ 是优选的化合物。每 1 摩尔的钛化合物使用大约 0.5～56 摩尔的镁化合物，而优选使用约 1～10 摩尔的镁化合物。

一种适合的电子给体是有机化合物，它在约 0 ～200 ℃温度范围内是液态。这也称为路易斯碱。用于制备催化剂母体的化合物都是可溶于电子给体的。所述电子给体可能是脂肪酸或芳羧酸的烷基酯，脂肪酮，脂肪胺，脂肪醇，烷基或环烷基醚，或它们的混合物，每种电子给体含有 2～20 个碳原子。在这些电子给体中烷基或环烷基醚含有 2～20 个碳原子；二烃基，二芳基，和烷基芳基酮含有 3～20 个碳原子；而优选含有 2～20 个碳原子的烷基，烷氧基和烷基烷氧基酯的烷基和芳基羧酸。最优选的电子给体是四氢呋喃。其它适合的电子给体实例是甲酸甲酯，乙酸乙酯，乙酸丁酯，乙醚，二噁烷，二正丙醚，二丁醚，甲酸乙酯，乙酸甲酯，茴香酸乙基酯，乙烯基碳酸酯，四氢吡喃，丙酸乙酯，己基醚，丙酮，甲基异丁基酮。

可用于本发明的载体是包括聚酮以及水解聚酮的聚合物树脂。这类载体具有的粒径约为 5～1000μm，而优选的粒径为 50～80μm。此外，这类载体具有的粒子的孔体积至少约为 0.1cm^3/g 以及表面积至少约为 0.2cm^2。

在最终的催化剂组合物中钛的载有量优选值约为 0.15～5 重量%，镁的载有量优选值约为 0.20～6 重量%，和电子给体的载有量优选值为 1～45 重量%。

助催化剂可包含烷基铝，铝氧烷和/或其混合物。

聚合物载体还可包含含氯聚合物，例如聚氯乙烯。

在催化剂制备过程中有些聚合物载体可能和某些电子给体不相容。所以，为了防止该载体在与电子给体相接触时形成结块或隆起，设计了一种独特的方法。首先使该载体在 40～90 ℃的真空中干燥，然后，使其在诸如异戊烷，己烷，庚烷或者异辛烷的烃类物质中变成浆料。这含有电子给体的催化剂母体溶液被缓慢地倒入上述载体浆料中，并对所有材料加热到 60 ℃，时间为 15～90 分钟。在整个过程中连续地和不变地进行混合和搅拌。在每批制备过程的后期，使用轻质烃溶剂，例如己烷和异戊烷进行洗涤是往往采用的一种选择方案。要不然使组合物不经洗涤直接干燥。对使用这二种处理方法的催化剂的活性和生产率进行了对比，在促使催化剂结垢方面超过了后面的方法，用这二种方法都可制得批量活性催化剂，并可极好地用于本发明的烯烃浆料聚合反应。

开始时，将成批的催化剂在慢速流动的氮气中干燥一夜。干燥处理后来发展成为真空干燥，以减少块团形成并缩短催化剂制备周期。当烧瓶内的大部分液相催化剂脱水后便进行真空干燥。催化剂干燥时间随催化剂中要求的四氢呋喃数量的变化而变化。催化剂的性能随四氢呋喃的含量的变化以及随镁/钛比值的变化而变化。

本发明的催化剂组合物也可用于乙烯与 α－烯烃的共聚反应，这 α－烯烃选自 1—丁烯，1—己烯，1—辛烯和其混合物。

实施例

实施例 1

催化剂母体的制备

将 2.0 克的无水氯化镁，1.4 克的四氯化钛，和 70 毫升四氢呋喃（THF）放入双颈圆底烧瓶中，并配备了冷凝器和磁力搅拌器。将这些材料加热到 60 ℃并搅拌 90 分钟。一种透明的黄色溶液便形成。

实施例 2

催化剂组合物的制备

使 2.1 克的聚酮聚合物在 60 ℃下真空干燥 30 分钟，然后放入双颈圆

底烧瓶中。使该聚合物在己烷中变成浆料，然后将实例 1 的催化剂母体缓慢地倒入聚合物浆料中。使温度升高到 60 ℃，并对上述材料连续地搅拌和加热 30 分钟，然后在真空下用氮干燥。黄色催化剂粉末被解析出来，该组合物包含 Ti=2.85 重量%，Mg=5.0 重量%和 THF=41.0 重量%。

实施例 3

催化剂性能—利用实施例 2 的催化剂组合物发生的乙烯均聚反应

使乙烯与实施例 2 的催化剂组合物在以下条件下发生聚合反应，即乙烯的压力为 15 巴，包括氢的分压 3 巴，三乙基铝（TEAL）被用作聚合反应的助催化剂。聚合反应在温度 85℃下进行了 1 小时。

聚合反应结果生成约 150 克均聚乙烯树脂，使用的催化剂的生产率为 8.9 kg PE/g-cat-hr（公斤聚乙烯/克催化剂小时）和活性为 313.2 kg PE/gTi-hr。制得的聚合物是高密度聚乙烯树脂，其筛下的堆密度等于 0.236g/ml。

实施例 4

催化剂母体的制备

将 1.4 克的无水氯化镁，1.4 克的四氯化钛，和 70 毫升四氢呋喃（THF）放入双颈圆底烧瓶中，并配备了冷凝器和磁力搅拌器。将这些材料加热到 60 ℃并搅拌 120 分钟。一种透明的黄色溶液便形成。

实施例 5

催化剂组合物的制备

使 2.1 克的水解聚酮聚合物在 80 ℃下真空干燥 30 分钟，然后放入双颈圆底烧瓶中。使该聚合物在己烷中变成浆料，然后将实施例 4 的催化剂母体缓慢地倒入聚合物浆料中。使温度升高到 60 ℃，并对上述材料连续地搅拌和加热 30 分钟，然后在真空下用氮干燥。黄色催化剂粉末被解析出来，该组合物包含 Ti=4.2 重量%，Mg=4.0 重量%和 THF=32.0 重量%。

实施例 6

催化剂性能—利用实施例 5 的催化剂组合物发生的乙烯均聚反应

使乙烯与实施例 5 的催化剂组合物在以下条件下发生聚合反应，即乙烯的压力为 15 巴，包括氢的分压 3 巴，三乙基铝（TEAL）被用作聚合反应的助催化剂。聚合反应在温度 85℃下进行了 1 小时。

聚合反应结果生成约 170 克均聚乙烯树脂，使用的催化剂的生产率为 14.9 kg PE/g-cat-hr（公斤聚乙烯/克催化剂小时）和活性为 354.9 kg

PE/gTi-hr。制得的聚合物是高密度聚乙烯树脂,其堆密度等于 0.22g/ml.

实施例 7

催化剂母体的制备

将 1.4 克的无水氯化镁，1.0 克的四氯化钛，和 70 毫升四氢呋喃（THF）放入双颈圆底烧瓶中，并配备了冷凝器和磁力搅拌器。将这些材料加热到 60 ℃并搅拌 120 分钟。一种透明的黄色溶液便形成。

实施例 8

催化剂组合物的制备

使 2.1 克的水解聚酮聚合物在 80 ℃下真空干燥 30 分钟，然后放入双颈圆底烧瓶中。使该聚合物在己烷中变成浆料，然后将实施例 7 的催化剂母体缓慢地倒入聚合物浆料中。使温度升高到 60 ℃，并对上述材料连续地搅拌和加热 30 分钟，然后在真空下用氮干燥。黄色催化剂粉末被解析出来，该组合物包含 Ti=3.2 重量%，Mg=4.7 重量%和 THF=38.0 重量%。

实施例 9

催化剂性能—利用实施例 8 的催化剂组合物发生的乙烯共聚反应

使乙烯与己烯以及实施例 8 的催化剂组合物在以下条件下发生共聚反应，即乙烯的压力为 15 巴，包括氢的分压 3 巴，和三乙基铝（TEAL）被用作聚合反应的助催化剂。聚合反应在温度 85℃下进行了 1 小时。

聚合反应结果生成约 488 克聚乙烯共聚单体树脂，使用的催化剂的生产率为 9.9 kg PE/g-cat-hr（公斤聚乙烯/克催化剂小时）和活性为 308.7 kg PE/gTi-hr。制得的聚合物是高密度聚乙烯己烯共聚单体,其堆密度等于 0.24g/ml。

实施例 10

催化剂性能—利用实施例 8 的催化剂组合物发生的乙烯均聚反应

使乙烯与实施例 8 的催化剂组合物在以下条件下发生聚合反应，即乙烯的压力为 15 巴，包括氢的分压 3 巴，和三乙基铝（TEAL）被用作聚合反应的助催化剂。该反应在温度 85℃下持续进行了 1 小时。

聚合反应结果生成约 212 克均聚乙烯树脂，使用的催化剂的生产率为 14.4 kg PE/g-cat-hr（公斤聚乙烯/克催化剂小时）和活性为 448.97 kg PE/gTi-hr。制得的聚合物是高密度聚乙烯树脂，其堆密度等于 0.21g/ml。 。

实施例 11

催化剂组合物的制备

使 3.0 克的水解聚酮聚合物在 80 ℃下真空干燥 30 分钟，然后放入双颈圆底烧瓶中。使该聚合物在己烷中变成浆料，然后将实施例 1 的催化剂母体缓慢地倒入聚合物浆料中。使温度升高到 60 ℃，并对上述材料连续地搅拌和加热 30 分钟，然后在真空下用氮干燥。黄色催化剂粉末被解析出来，该组合物包含 Ti=2.8 重量%，Mg=5.5 重量%和 THF=44.5 重量%。

实施例 12

催化剂性能—利用实施例 11 的催化剂组合物发生的乙烯均聚反应

使乙烯与实施例 11 的催化剂组合物在以下条件下发生聚合反应，即乙烯的压力为 15 巴，包括氢的分压 3 巴，和三乙基铝（TEAL）被用作聚合反应的助催化剂。聚合反应在温度 85℃下进行了 1 小时。

聚合反应结果生成约 298 克均聚乙烯树脂，使用的催化剂的生产率为 17.4 kg PE/g-cat-hr（公斤聚乙烯/克催化剂小时）和活性为 622.1 kg PE/gTi-hr。制得的聚合物是高密度聚乙烯树脂，其堆密度等于 0.245g/ml。

公开在以上说明书中的和/或在权利要求书中的这些要点，单独地和其任意组合地，都可以是实现呈多种形式的本发明的资料。