

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl⁷

C08F 10/00

C08F 4/646

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98125667.8

[43]公开日 2000年7月5日

[11]公开号 CN 1258679A

[22]申请日 1998.12.25 [21]申请号 98125667.8

[71]申请人 中国石油化工集团公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工集团公司石油化工科学研究院

[72]发明人 常溪燕 尹向春 陈伟
郑刚 景振华

[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所

代理人 徐明

权利要求书2页 说明书6页 附图页数2页

[54]发明名称 一种合成宽或双分子量分布的聚烯烃的催化剂及制备方法

[57]摘要

一种合成宽或双分子量分布的聚烯烃的催化剂及其制备方法，所述催化剂由(A)一种负载在无机氧化物上的茂金属催化剂以及(B)一种负载在无机氧化物和无机氯化物上的过渡金属催化剂组成，其中(A)、(B)两种催化剂中所含过渡金属的摩尔比为0.01~50。所述方法是在制备一种负载型催化剂的过程中加入另一种预先制备好的负载型催化剂或在氮气保护下进行干掺混合。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

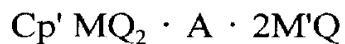
权 利 要 求 书

1、一种合成宽或双分子量分布的聚烯烃的催化剂，其特征在于该催化剂由（A）一种负载在无机氧化物上的茂金属催化剂以及（B）一种负载在无机氧化物和无机氯化物上的过渡金属催化剂组成，其中（A）、（B）两种催化剂中所含过渡金属的摩尔比为 0.01~50。

2、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于所述的无机氧化物为二氧化硅。

3、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于所述的无机氯化物为氯化镁。

4、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于（A）中所述的茂金属为具有如下通式组成的茂金属·醚·无机盐加合物：



式中， Cp' 选自双环戊二烯基或单烷基取代的双环戊二烯基，所述的取代烷基可相同或不同，选自 $C_1 \sim C_{12}$ 的烷基；

M 为锆；

Q 为卤素；

A 为含有一个氧原子和 2~6 个碳原子的环烷基醚；

M' 为锂。

5、按照权利要求 4 所述的催化剂，其特征在于所述的茂金属加合物是表达式为 $(BuCp)_2 ZrCl_2 \cdot THF \cdot 2LiCl$ 的二（丁基环戊二烯基）二氯化锆·四氢呋喃·氯化锂。

6、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于（B）中所述的过渡金属为钛。

7、按照权利要求 1~5 所述的任何一种催化剂，其特征在于所述的无机氧化物是预先活化处理后再使用的，其活化处理条件为 150~250℃ 焙烧 0.5~6.0 小时，400~600℃ 焙烧 1.0~16.0 小时。

8、按照权利要求 1~5 所述的任何一种催化剂，其特征在于（A）中还含有甲基铝氧烷，其含量是使甲基铝氧烷所含铝与茂金属的摩尔比为 10~1000。

9、一种权利要求 1 所述催化剂的制备方法，包括将所述的（A）、（B）两种负载型催化剂在氮气保护下进行干掺混合或在制备一种负载型催化剂的过程中加入另一种预先制备好的催化剂。

10、按照权利要求 9 所述的方法，其特征在于所述（A）催化剂的制备方法包括：在极性溶剂存在下，将甲基铝氧烷与茂金属加合物的混合物加入到经甲基铝氧烷处理的预先活化的无机氧化物中充分混合，处理茂金属加合物所用甲基铝氧烷是所用甲基铝氧烷总量的 0.1~0.99 倍，总的甲基铝氧烷用量为铝与茂金属的摩尔比为 10~1000。

11、按照权利要求 9 所述的方法，其特征在于所述（B）催化剂的制备方

法包括：在干燥的无机氯化物中加入至少一种极性溶剂，再加入一种醇溶剂，10~70℃充分搅拌使无机氯化物完全溶解，加入过渡金属化合物反应 0.5 ~ 6.0 小时，再加入无机氯化物反应 0.5~3.0 小时，收集固体物质并干燥。

12、按照权利要求 9 所述的方法，包括在制备（A）催化剂的过程中加入预先制好的（B）催化剂。

说 明 书

一种合成宽或双分子量分布的聚烯烃的催化剂及制备方法

本发明是在单一反应器中合成宽或双峰分子量分布的聚烯烃的催化剂及制备方法。更具体地说，是合成宽或双峰分子量分布的乙烯均聚或乙烯与 α -烯烃的共聚产品的催化剂及制备方法。

合成宽或双分子量分布聚乙烯的较为先进的方法是采用具有多个活性中心的催化剂，如 USP5, 032, 562 公开了一种具有多个活性中心的催化剂，该催化剂包括负载在具有活性羟基的多孔载体上的镁化合物、锆化合物和 $TiCl_4$ ，其中镁化合物为烷氧基镁、烷基镁或卤化烷基镁，锆化合物为卤化锆茂化合物。该催化剂是通过用钛化合物浸渍所述载体与镁化合物的反应产物，然后再浸渍锆茂化合物得到的。在具体的制备过程中该专利以经活化的二氧化硅为载体，用丁基镁处理后，加入四氯化钛并搅拌一段时间，再加入预先配制好的甲基铝氧烷（甲基铝氧烷）与二氯二茂锆 (Cp_2ZrCl_2) 的甲苯溶液搅拌，然后除去溶剂即得到催化剂。该催化剂在制备过程中甲基铝氧烷的加入量不宜过多，如果加入的甲基铝氧烷过多，则制备的催化剂易结块。另外，在聚合过程中，使用该催化剂生产聚乙烯产品，还需使用甲基铝氧烷作为助催化剂。

EP436399A₂ 亦公开了一种烯烃聚合催化剂，该催化剂包括[A]以钛、镁和卤素为基本组成的钛催化剂，[B]含有环烷基二烯结构配体的过渡金属化合物和[C]有机铝氧化合物。该催化剂中所述的钛催化剂[A]是承载在无水氯化镁上的钛化合物，[B]是纯的茂金属或用二氧化硅负载的茂金属催化剂，[C]为铝氧烷。使用时上述三组分分别加入反应体系，也可预先混合，再通入乙烯进行反应。其中二氧化硅负载茂金属的催化剂需经过预聚合制得催化剂后，再用于聚合反应以生产宽或双分子量分布的聚合产品。

CN1136286A 公开了一种用于乙烯聚合和共聚的催化剂组合物，该组合物含有一种被活化的过渡金属茂化合物和一种被烷基铝活化的非金属茂过渡金属，其中所用载体是用有机镁化合物，如二丁基镁浸渍含羟基的二氧化硅，再用有机醇试剂处理制得，该载体的制备对有机镁的使用量有严格地控制，要求其摩尔含量应与二氧化硅所含的羟基摩尔量大致相当，否则将对合成催化剂有害。显然，制备该催化剂的操作过程要求严格，不易控制。

本发明的目的是提供一种原料易得的，能在单一反应釜中合成宽或双峰分子量分布的聚烯烃的催化剂。

本发明的另一个目的是提供一种制备简单且容易实施的上述催化剂的制备方法。

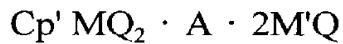
本发明所述的催化剂由 (A) 一种负载在无机氧化物上的茂金属催化剂以及 (B) 一种负载在无机氧化物和无机氯化物上的过渡金属催化剂组成，其中

(A)、(B)两种催化剂中所含过渡金属的摩尔比为 0.01~50。

所述催化剂中无机氧化物为二氧化硅、氧化铝或粘土，该无机氧化物也可用烯烃聚合物代替，优选的无机氧化物为二氧化硅或氧化铝，最优选的无机氧化物为二氧化硅。

所述催化剂中的无机氯化物选自氯化镁。

所述(A)催化剂中的茂金属为具有如下通式组成的茂金属·醚·无机盐加合物：



式中， Cp' 选自双环戊二烯基或单烷基取代的双环戊二烯基，所述的取代烷基可相同或不同，选自 $C_1\sim C_{12}$ 的烷基；

M 为锆， M' 为锂；

Q 为卤素，最好为氯；

A 为含有一个氧原子和 2~6 个碳原子的环烷基醚，优选的环烷基醚为四氢呋喃。

优选的茂金属加合物是表达式为 $(BuCp)_2 ZrCl_2 \cdot THF \cdot 2LiCl$ 的二(丁基环戊二烯基)二氯化锆·四氢呋喃·氯化锂。

本发明所述茂金属加合物是通过如下方法制备的：以环烷基醚为溶剂，在 -10~30°C、最好是 -5~10°C 使环戊二烯型配体化合物与碱性试剂反应生成配体负离子，然后在 -78~30°C，将生成的配体负离子与通式为 MQ_4 的金属化合物反应，在茂金属形成的同时，茂金属与反应释放出的无机盐和环烷基醚溶剂形成茂金属加合物，除去溶剂，最好是除去 50~98% 的溶剂，加入烷烃将残余物分散、过滤、干燥即得到本发明所述的茂金属加合物固体产品。

上述茂金属加合物制备方法中环戊二烯型化合物包括环戊二烯及单烷基取代的环戊二烯，环戊二烯中单取代的烷基选自 $C_1\sim C_{12}$ 的烷基，优选 $C_1\sim C_8$ 的烷基，最优选的取代烷基为正丁基或异丁基。较好的单烷基取代的环戊二烯化合物选自甲基环戊二烯、乙基环戊二烯、丙基环戊二烯、丁基环戊二烯和异丁基环戊二烯中的一种或它们的混合物。所述单烷基取代的环戊二烯采用公知的方法制备，如，选用卤代烷烃与过量的环戊二烯在相转移催化的条件下反应获得。

所述的环烷基醚溶剂为含有一个氧原子和 2~6 个碳原子的环烷基醚；优选的环烷基醚为四氢呋喃。

所述的碱性试剂为碱金属有机化合物，优选烷基锂、芳基锂，最优选丁基锂。

所述的 MQ_4 金属化合物中的 M 选自元素周期表中第 IVB 族的任何一种元素，优选锆； Q 为卤素，最优选氯。

加合物制备过程中，除去大部分溶剂后所加的烷烃选自 $C_5\sim C_{12}$ 的烷烃，优选沸程为 60~90℃ 石油醚。烷烃的加入量最好为残余物体积的 1~10 倍。

在本发明中，所述负载茂金属加合物的催化剂 (A) 是以活化的无机氧化物为载体，在极性溶剂存在下，将该载体用甲基铝氧烷的溶液处理 0.1~3.0 小时形成悬浮液，再将甲基铝氧烷的溶液与茂金属加合物混合以活化茂金属，然后将该混合液加入上述悬浮液中充分混合，除去溶剂，即得到本发明所述的负载型茂金属催化剂。负载过程中所用的甲基铝氧烷分两部分，处理载体的甲基铝氧烷用量应为所用甲基铝氧烷总量的 0.1~0.9 倍，活化茂金属加合物的甲基铝氧烷用量应为甲基铝氧烷总量的 0.1~0.9 倍，甲基铝氧烷所提供的总 Al 含量与茂金属的摩尔比应控制为 10~1000，最好是 50~500，优选 80~250。

所述的无机氧化物的活化处理方法是：将无机氧化物，优选二氧化硅在 150~250℃ 培烧 0.5~6.0 小时，然后再在 400~600℃ 培烧 1~16 小时。

负载所用的无机氧化物应是无水的干燥粉末，比表面积应为 10~300 米²/克，最好是 100~200 米²/克，并且其表面至少应含有一些活性羟基以负载催化剂活性组分。优选的无机氧化物为二氧化硅、氧化铝或粘土，最优选的无机氧化物为二氧化硅。

上述负载型茂金属加合物催化剂 (A) 中过渡金属的含量为 0.01~10.0 重%，最好为 0.1~0.9 重%，所述过渡金属优选锆，该负载型催化剂中铝与过渡金属的摩尔比为 10~1000，较好为 50~500，优选 80~250，最优选 100~200。

所述负载型过渡金属催化剂 (B) 为负载型的 Ziegler-Natta 催化剂，该催化剂中所含的过渡金属为钛。钛在催化剂中的含量为 0.5~3.5 重%，最好是 1.0~3.0 重%。该负载型催化剂的载体由一种无机氧化物和一种无机氯化物组成，所述的无机氧化物优选二氧化硅，也可以是氧化铝或粘土；所述的无机氯化物优选无水氯化镁。所述催化剂 (B) 中，过渡金属与无机氯化物中所含金属的摩尔比为 0.1~10.0，最好是 0.2~1.0。

所述的无机氯化物优选氯化镁，无机氧化物优选二氧化硅，无机氧化物与无机氯化物的重量比为 1.0~20.0:1，最好是 1.0~10.0:1

在本发明中，负载型过渡金属催化剂 (B) 的制备方法为：在干燥的无机氯化物中加入至少一种极性溶剂，最好同时加入一种醇溶剂，10~70℃ 充分搅拌，使无机氯化物完全溶解，加入过渡金属化合物，并在该温度下反应 0.5~6.0 小时，再加入无机氧化物反应 0.5~3.0 小时，除去溶剂，即得到流动性好的催化剂。

所述催化剂 (B) 的制备过程中所用极性溶剂为一种 $C_2\sim C_{20}$ 的环烷基醚，优选的环烷基醚为四氢呋喃；其用量为无机氯化物重量的 1~80 倍，所述醇溶剂为 $C_2\sim C_{20}$ 的一元醇，优选 $C_2\sim C_7$ 的一元醇，最优选的醇溶剂为乙醇、正

己醇、1-丁醇、正戊醇；所加的醇与过渡金属的摩尔比为 60~250 : 1，优选 60~150: 1，加醇后的催化剂可以使聚合物的形态有很大改观。

所述的过渡金属化合物优选钛的卤化物或卤化钛的络合物，如 $TiCl_4$ 、 $TiCl_3$ 或 $TiCl_4 \cdot (THF)_2$ ，最优选 $TiCl_4$ 或 $TiCl_4 \cdot (THF)_2$ 。

本发明所述催化剂的制备方法包括将所述的（A）、（B）两种负载型催化剂在氮气保护下进行干掺混合或在制备一种负载型催化剂的过程中加入另一种预先制备好的催化剂。

所述的制备方法中干掺混合所用的两种负载型催化剂的量应使（A）催化剂中茂金属与（B）催化剂中过渡金属的摩尔比为 0.01~50.0，较好的是 0.1~6.0，最好是 0.2~2.0。

本发明所述的催化剂也可在制备一种负载型催化剂的过程中加入另一种预先制备好的催化剂，其中较好的方法是在制备负载型茂金属催化剂过程中，先将二氧化硅和预先制备好的（B）催化剂混合，再向其中加入非极性的溶剂和甲基铝氧烷，在常温下反应 0.5~2.0 小时，加入茂金属加合物与甲基铝氧烷的混合液，反应 0.1~5.0 小时，最好是 0.5~2.0 小时后，除去溶剂即得本发明所述的催化剂。

本发明所述的催化剂适用于制备宽或双峰分子量分布的乙烯均聚或乙烯与 $C_3 \sim C_8$ 的 α -烯烃的共聚产品，所述的用于共聚的 α -烯烃优选 1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯。聚合时应使用烷基铝为助催化剂，以使（B）催化剂中的过渡金属组分活化，烷基铝中的烷基选自直链烷基、环烷基和芳烷基中的任意一种。优选的烷基铝为三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝或它们的混合物。聚合时所用烷基铝的量以 Al 计为 Al/Ti 摩尔比 10~1000: 1，优选 15~500: 1，最优选 20~200: 1。

本发明所述的混合催化剂适用于气相或淤浆反应过程，适宜的反应条件为 30~115°C，压力为 0.1~6.0 MPa，淤浆聚合选用的溶剂为 $C_5 \sim C_{12}$ 的烷烃，优选的溶剂为己烷。

本发明采用负载型的茂金属催化剂（A）和负载型过渡金属催化剂（B）制备合成宽或双峰分子量分布的聚烯烃催化剂，并且所用（B）催化剂选用无机氧化物和无机氯化物作载体，简化了催化剂的制备步骤，并使制备的催化剂具有较好的流动性。用该催化剂制得的聚烯烃产品具有双熔点和宽的分子量分布，其分子量分布 (M_w/M_n) 达到 2.0~70.0。

下面通过实施例详细说明本发明，但本发明并不限于此。

实例 1

本实例制备表达式为 $(BuCp)_2ZrCl_2 \cdot THF \cdot 2LiCl$ 的双(丁基环戊二烯基)二氯化锆-四氢呋喃-氯化锂的茂金属加合物。

(a) 丁基环戊二烯基锂的制备

在冰水浴冷却下, 向 6.03 克(0.05 摩尔)丁基环戊二烯的 4.2 毫升四氢呋喃(THF)溶液中缓慢滴加 20 毫升(0.05 摩尔)丁基锂的 2.5 摩尔/升的己烷溶液, 滴加完毕后继续搅拌 1 小时, 得到丁基环戊二烯基锂的白色浑浊溶液。

(b) 茂金属加合物的制备

在-78℃下, 向上述获得的丁基环戊二烯基锂溶液中缓慢加入 5.76 克(0.025 摩尔) $ZrCl_4$, 滴加完毕后室温搅拌过夜, 得黄色浑浊液。除去 90% 的溶剂, 残余物用 4.2 毫升石油醚分散后过滤、干燥, 得浅黄色粉末状固体加合物克。电感偶合等离子体原子发射光谱测定该加合物中锆含量为 16.66 重%。

实例 2

本实例制备负载型的茂金属加合物催化剂。

取 Davison 955 级 SiO_2 1.0 克, 200℃煅烧 2 小时, 600℃煅烧 4 小时, 以脱去 SiO_2 表面的部分羟基, 进行活化处理。在上述经活化处理的 SiO_2 中加入 6 毫升甲基铝氧烷的甲苯溶液(其中含甲基铝氧烷 10 重%, 密度为 0.9 克/厘米³), 20℃反应 1 小时, 再将实例 1 制得的加合物 0.1 克与 5 毫升甲基铝氧烷的甲苯溶液的混合液加入其中, 45℃反应 2 小时, 减压下抽干溶剂, 得到自由流动的黄色粉末状催化剂 A 1.85 克, 其中含锆 0.83 重%。

实例 3

本实例制备负载型过渡金属催化剂。

取干燥无水的 $MgCl_2$ 0.5 克(锦州铝厂生产)放入反应瓶内, 加入 10 毫升四氢呋喃, 6 毫升乙醇, 在 65℃反应 3 小时。将 30 毫升四氢呋喃滴入溶有 10 毫升 $TiCl_4$ 的甲苯中生成 $TiCl_4(THF)_2$, 然后过滤, 抽干滤饼, 取固体物质 0.52 克放入反应瓶中反应 4 小时, 加入按实例 2 所述方法进行活化处理的 SiO_2 2.0 克反应 2 小时, 用氮气吹扫, 除去溶剂, 得到自由流动的白色粉末状催化剂 B 3.05 克。其中含钛 1.40 重%。

实例 4

本实例用干掺混合法制备本发明催化剂, 并用该催化剂合成聚乙烯。

取 0.1 克实例 2 制备的催化剂和 0.05 克实例 3 制备的催化剂, 在充有氮

气的手套箱里干掺混合均匀，制得混合催化剂 C。

在 50℃下，向 1 升不锈钢高压釜中加入 30 毫升己烯和 15 毫升三乙基铝，再将 0.15 克催化剂 C 与 250 毫升己烷的悬浮液压入釜中，通入乙烯，并保持其压力为 1.0MPa，在 70℃下聚合 1 小时，收集得到 82 克的聚乙烯产品，示差扫描法测得其熔点为 113℃和 128℃，凝胶色谱法测得 $M_w=1.17 \times 10^6$ ， $M_n=6.32 \times 10^4$ ， $M_w/M_n=18.49$ ，图 1 所示的凝胶渗透色谱（GPC）显示该聚合物具有双峰分子量分布。

实例 5

本实例在制备负载型茂金属催化剂的过程中加入预先制备好的负载型过渡金属催化剂制备本发明所述的催化剂，并用该催化剂合成聚乙烯。

取 Davison 955 级 SiO_2 0.5 克，200℃煅烧 2 小时，600℃煅烧 4 小时，以脱去 SiO_2 表面的部分羟基，进行活化处理。将经过活化处理的 SiO_2 与 0.7 克实例 3 制得的催化剂混合，加入 20 毫升己烷，再滴加 8 毫升甲基铝氧烷，常温下反应 1 小时，加入 0.176 克实例 1 制得的茂金属加合物和 12 毫升甲基铝氧烷甲苯溶液配成的溶液，55℃反应 1 小时，在减压下抽干溶剂，得到自由流动的催化剂 D 2.72 克。

在 50℃，向 1 升不锈钢高压釜中加入 20 毫升己烯和 22 毫升三乙基铝，再将 0.3 克催化剂 D 与 250 毫升己烷的悬浮液压入釜中，通入乙烯，并保持其压力为 1.0MPa，在 70℃下聚合 1 小时，收集得到 42 克的聚乙烯，示差扫描法测得其熔点为 120℃和 133℃， M_w 为 1.88×10^6 ， M_n 为 2.73×10^4 ， M_w/M_n 为 68.81。图 2 为该聚合物的 GPC 谱图，由图 2 可知，由催化剂 D 制得的聚合物具有宽或双峰分子量分布。

说 明 书 附 图

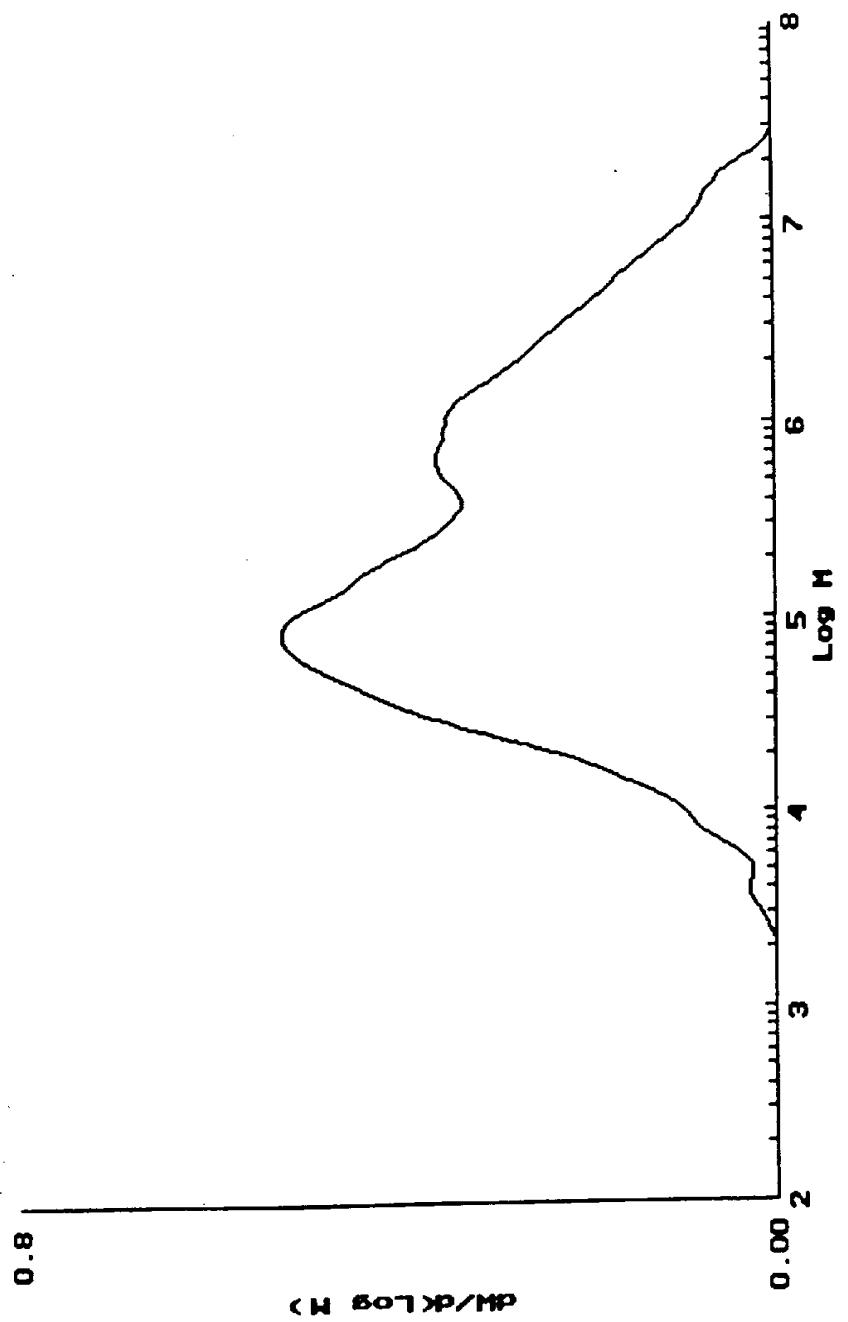


图 1

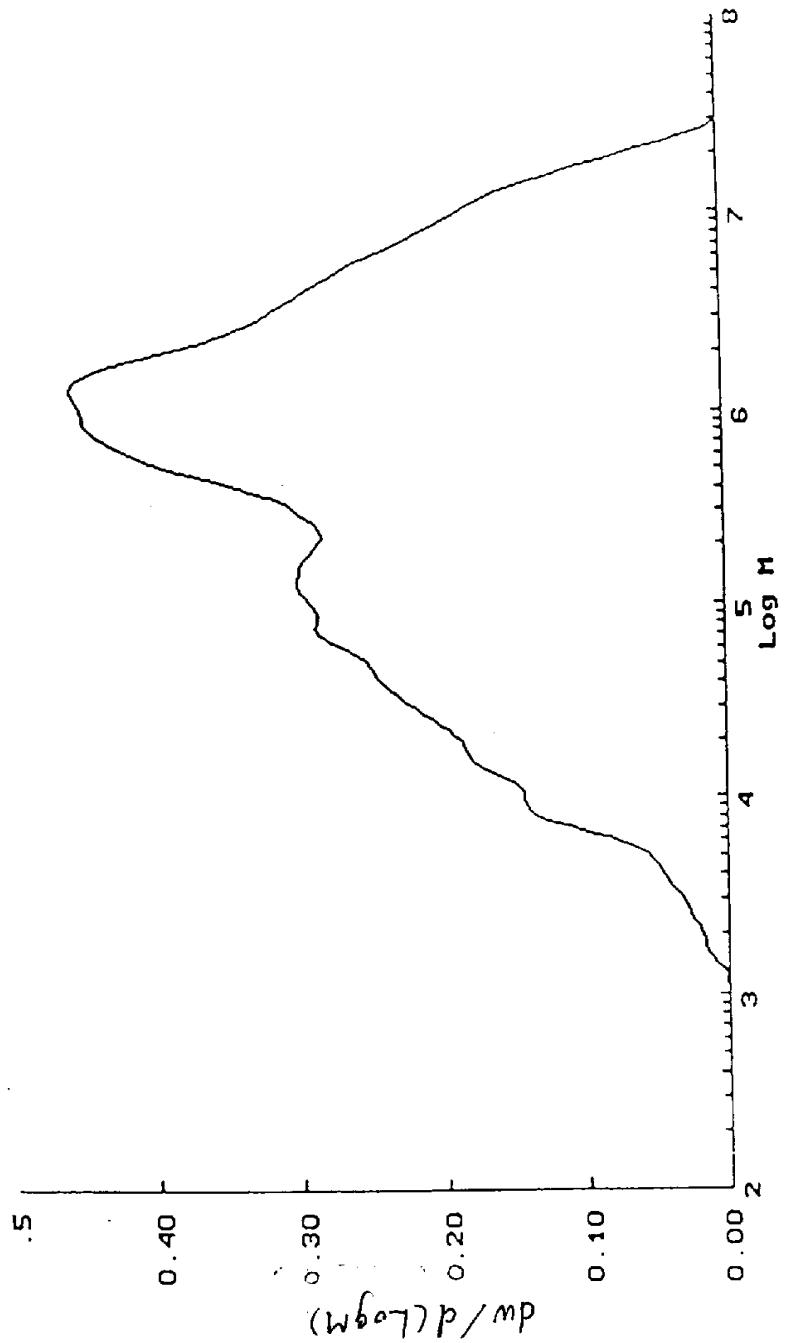


图 2