

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 10/00

C08F 4/65

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01133346.4

[43] 公开日 2002 年 4 月 17 日

[11] 公开号 CN 1344749A

[22] 申请日 2001.10.26 [21] 申请号 01133346.4

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 唐涛 刘承斌 黄葆同

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 曹桂珍

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 插层型负载茂金属催化剂及其催化烯烃聚合

[57] 摘要

本发明属于一种新型插层型负载茂金属催化剂及其在烯烃聚合方面的应用。该方法具体涉及载体为以粘土为原料,首先采用简单的离子交换法经 α -氨基酸酯盐酸处理粘土,然后用甲基铝氧烷加以改性,从而大大提高催化剂的负载率,催化活性高,且稳定性好。本发明催化剂适用于烯烃淤浆聚合,所制备的烯烃树脂性能(分子量,堆密度)优于同类其它负载茂金属所制得的产品。

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

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种插层型负载茂金属催化剂，由粘土、层状粘土晶面改性剂和茂金属化合物构成，其特征在于所述的催化剂通过以下步骤制备：将粘土在 400—600℃ 进行热处理 5—10 小时；在室温下将热处理过的粘土在 50% 的乙醇水溶液清洗可溶性盐类，进行分离、纯化，重复操作三次；用氨基酸甲酯盐酸盐为层状粘土晶面改性剂，与上述纯化的蒙脱土在室温下进行离子交换反应 15—25 小时，采用 50% 的乙醇水溶液洗涤后干燥；在干燥甲苯中将上述所得改性粘土在 50—60℃ 下与助催化剂甲基铝氧烷 (MAO) 反应 4—6 小时，MAO 加入量为每 100 克改性粘土加入 167—500ml MAO (1.5M)，用干燥甲苯洗涤掉未反应的 MAO；在干燥甲苯中将所得改性粘土与茂金属化合物或与硼化物形成摩尔比为 1: 1 的阳离子化的茂金属配合物混合，每 100 克改性粘土加入茂金属催化剂 5—10 克，反应温度为 40—60℃，反应时间为 10—20 小时，每克插层型负载茂金属催化剂中含锆原子 26.7—62.5 毫克。

2. 根据权利要求 1 所述的插层型负载茂金属催化剂，其特征在于所述粘土为蒙脱土和钠膨润土。

3. 根据权利要求 1 所述的插层型负载茂金属催化剂，其特征在于所述改性剂氨基酸甲酯盐酸盐为 α -甘氨酸甲酯盐酸盐和 α -苯丙胺酸甲酯盐酸盐。

4. 根据权利要求 1 所述的插层型负载茂金属催化剂，其特征在于所述茂金属化合物为二氯二茂锆和二氯二茂钛。

5. 根据权利要求 1 所述的插层型负载茂金属催化剂，其特征在于所述助催化剂烷基铝氧烷为甲基铝氧烷。

6. 根据权利要求 1 所述的插层型负载茂金属催化剂，其特征在于所述硼化物为三苯甲基—四氟硼 (Ph_3C) BF_4 。

7. 根据权利要求 1 所述的插层型负载茂金属催化剂催化乙烯均聚合和乙烯与 α -烯烃共聚合，采用淤浆聚合工艺，乙烯压力为 1.3 个大气压，聚合温度为 60°C ，聚合时间为 1 小时，加入甲基铝氧烷到铝/主金属摩尔比为 50—800，其活性为 $0.78 - 2.00 \times 10^6 \text{g}/(\text{mol} \cdot \text{M} \cdot \text{h})$ 。

说 明 书

插层型负载茂金属催化剂及其催化烯烃聚合

技术领域：本发明涉及插层型负载型茂金属催化剂及其在烯烃聚合方面的应用。

背景技术：尽管茂锆催化剂对乙烯、丙烯等均相聚合催化效率很高，也有一些不足之处。当 MAO 作助催化剂时，铝/锆比过高；不适合高温聚合；由于均相体系生成的产物是无定型的粉末，堆积密度极小，易附着在反应器壁上，形成牢固的膜层，所以不适合淤浆和气相聚合。载体化后，可明显降低铝/锆比，改善产物形态。载体化还可改变中心金属的配位环境，影响活性中心的催化选择性和定向性。特别是 SiO₂ 做载体还能使产物有更好的颗粒形态，以至免除产物的造粒工艺，降低生产的能耗。目前，世界上所有烯烃生产公司大都采用无机载体化的催化剂进行实际生产。常用的无机类载体主要有：二氧化硅、氧化铝、氯化镁、蒙脱土等。用上述载体制备的负载型茂金属催化剂因载体表面残留各类羟基氢，使活性有效成分失活，造成活性降低，同时催化剂负载不稳定，实际负载量低，负载的有效活性成分低。

直接用纳米尺寸的无机材料负载催化剂用于催化聚合也是一种方法。中国申请专利 00105161.X 报导了以纳米材料为载体的负载茂金属催化剂制备方法，其中所用纳米材料为经胺盐、氨基酸处理而成的

蒙脱土、锂蒙脱石，皂石，云母和海泡石等，但上述负载催化剂的结构并不清楚。同时这种方法的缺点还表现在纳米粉体难以得到，且价格昂贵，粉体易结块在材料中分散不均匀。

发明内容：本发明的目的是提供一种插层型负载茂金属催化剂及其催化烯烃聚合的方法。所得催化剂主金属负载率高，对烯烃聚合活性高，而制备成本低，所得聚合物物性有明显改善。

本发明以插层法制备层状无机材料为载体的插层型负载茂金属催化剂，由载体、主催化剂、助催化剂和改性剂构成。载体主要有蒙脱土、膨润土和多水高岭土等，其单位晶胞由两层硅氧四面体中间夹一层铝氧八面体组成，两者之间靠公用氧原子连接，粘土层内表面带有负电荷，每个负电荷占据面积 $25-100\text{\AA}^2$ ，比表面积 $700-800\text{m}^2/\text{g}$ 。其中本发明优选的是层间阳离子为钠离子的粘土，钠离子交换容量在 $90-110\text{meq}/100\text{g}$ 。这类粘土相邻晶层带有负电荷，因此，粘土晶层间一般吸附着阳离子，这种结构使得水和其它极性分子能进入粘土晶层之间，并可发生外界阳离子与内部阳离子间的交换作用。将粘土与水搅拌混合，便会形成一个稳定的粘土水悬浮体，其中的粘土晶层在层间阳离子的水化作用下，彼此分离。本发明通过氨基酸甲酯盐酸盐与纯化的粘土进行离子交换反应，使前者插入到后者的层间内，导致层状金属氧化物或盐层间距大大增加。这样可使茂金属催化剂易于插入层状载体的层间，大大增加了粘土的比表面积，促进茂金属催化剂负载量的提高。同时由于上述层状金属氧化物或盐具有较大的层

间距及适当的通道，使得乙烯等单体能够自由扩散到层间与催化剂中心金属离子接触，进行聚合反应。

本发明中插层型负载茂金属催化剂通过以下步骤制备：将粘土在 400—600℃ 进行热处理 5—10 小时；在室温下将热处理过的粘土在 50% 的乙醇水溶液清洗可溶性盐类，进行分离、纯化，重复操作三次；适于本发明的粘土为蒙脱土和钠膨润土；用氨基酸甲酯盐酸盐与上述纯化的粘土在室温下进行离子交换反应 10—30 小时，最好为 15—24 小时，采用 50% 的乙醇水溶液洗涤后干燥；适宜的氨基酸甲酯盐酸盐为 α -氨基酸酯盐酸盐，如 α -甘氨酸甲酯盐酸盐和 α -苯丙胺酸甲酯盐酸盐；在干燥甲苯中将上述所得改性粘土在 40—70℃ 下，最好在 50—60℃ 下与助催化剂甲基铝氧烷 (MAO) 反应 4—6 小时，MAO 加入量为每 100 克改性粘土加入 167—500ml MAO (1.5M)，用纯净甲苯洗涤掉未反应的 MAO；在干燥甲苯中将所得改性粘土与茂金属化合物或与硼化物形成的摩尔比为 1:1 的阳离子化的茂金属配合物混合，每 100 克改性粘土加入茂金属催化剂 5—10 克，进行配位反应，将茂金属化合物组装在层状粘土晶面间，形成插层型负载茂金属催化剂，反应温度为 40—60℃，反应时间为 10—20 小时；主催化剂的金属原子含量占插层型负载茂金属催化剂总量的比例为每克催化剂含锆原子 26.7-62.5 毫克；适宜的茂金属化合物为二氯二茂锆和二氯二茂钛。

本发明中助催化剂为使主催化剂形成金属阳离子活性中心的化合物，如烷基铝氧烷和硼化物等，适宜的烷基铝氧烷为甲基铝氧烷，适

宜的硼化物为三苯甲基—四氟硼 ($(\text{Ph}_3\text{C})\text{BF}_4$)。其中与硼化物形成的摩尔比为 1: 1 的阳离子化的茂金属配合物在己烷溶液中二氯二茂锆 (Cp_2ZrCl_2) 与 $(\text{Ph}_3\text{C})\text{BF}_4$ 以 1: 1 摩尔比在 0°C 下反应 6h, 经过滤、洗涤、干燥, 得到氯化(三苯甲基—四氟硼)一氯二茂锆 ($[\text{Cp}_2\text{ZrCl}]^+[\text{Cl}(\text{Ph}_3\text{C})\text{BF}_4]^-$) 配合物。

上述催化剂可用于淤浆聚合工艺下的乙烯均聚合和乙烯与 α -烯烃共聚合, 乙烯压力为 1.3 个大气压, 聚合温度为 60°C , 聚合时间为 1 小时, 加入 MAO 至铝/主金属摩尔比为 50—800, 其活性为 $0.78—2.00 \times 10^6 \text{g}/(\text{mol. M. h})$ 。

由于负载率高而保留了大部分活性组分, 因而助催化剂用量降低, 以甲基铝氧烷为例, 其铝/中心金属原子摩尔比为 200 时还保持较高活性, 50 时还保持活性。与其它负载催化剂相比, 本发明由于采用功能化的载体制备插层型茂金属负载催化剂, 大大提高了催化剂的稳定性, 负载率高, 催化活性高, 其生成的聚合物形态好, 分子量高, 堆密度大。

具体实施方式:

实施例 1

先将蒙脱土在 400°C 的马弗炉中处理 5 小时, 待冷却后称取 6 克置于离心管, 加入 50ml 50%乙醇水溶液清洗可溶性盐类, 常温下磁力搅拌 10 分钟, 然后离心分离 10 分钟, 弃去清液, 再加入 50ml 50%乙醇水溶液, 重复上述操作三次; 然后加入 50ml 50% 乙醇水溶液和

1 克 α -甘氨酸甲酯盐酸盐, 常温下磁力搅拌 24 小时, 再加入 50ml 50% 乙醇水溶液洗涤分离, 重复操作三次。最后将处理过的蒙脱土在红外灯下充分干燥, 然后置于真空干燥箱内在 80°C 下真空干燥 24 小时。

取 3 克经甘氨酸甲酯盐处理过的载体, 加入 50ml 甲苯(以下所用甲苯均为用金属钠-钾合金处理过的), 加入 15ml 1.5M 甲基铝氧化烷的甲苯溶液, 在 50°C 下搅拌 4 小时, 然后抽走溶剂, 用甲苯每次 20ml 洗 3 次, 然后加入 0.2 克二氯二茂锆, 50ml 甲苯, 在 40°C 下搅拌 10 小时, 抽干溶剂, 甲苯洗涤, 制得负载茂金属催化剂(简称催化剂 1), 整个过程必须在氮气保护下, 无水无氧操作, 通过电感耦合等离子体-原子发射光谱测定金属原子锆的含量, 每克负载催化剂含锆原子 48 毫克, 即锆占负载茂金属催化剂总重量比例(简称载锆量)为 6.25wt%。用同样方法制备以只在 400°C 的马弗炉中处理过的蒙脱土为载体的催化剂(简称催化剂 2)作对比实验, 测得载锆量为 1.48wt%。

用催化剂 1 进行乙烯淤浆聚合(乙烯压力为 1.3 个大气压, 聚合温度为 60°C, 聚合时间为 1 小时, 加入 MAO 至总铝/锆摩尔比为 800, 下面出现的铝锆比均为总的摩尔比), 其活性为 $1.28 \times 10^6 \text{g}/(\text{mol. Zr. h})$

在同样条件下用催化剂 2 对乙烯淤浆聚合, 其活性为 $1.04 \times 10^6 \text{g}/(\text{mol. Zr. h})$ 。采用高温 GPC 测试聚合物的基本分子结构参数, 结果如下: 催化剂 1 所得聚合物的重均分子量 $M_w = 18.95 \times 10^4$, 数均分子量 $M_n = 9.11 \times 10^4$, 分子量分布指数为 2.08, 产物堆密度为

0.44g/cm³；催化剂 2 所得聚合物的重均分子量 $M_w=12.34 \times 10^4$ ，数均分子量 $M_n=5.32 \times 10^4$ ，分子量分布指数为 2.32，产物堆密度为 0.37g/cm³。

实施例 2

将实施例 1 催化剂用乙烯淤浆聚合，铝锆比为 400，其余同实施例 1。催化剂 cat1 的活性为 $1.31 \times 10^6 \text{g}/(\text{mol.Zr.h})$ ，cat2 的活性为 $0.98 \times 10^6 \text{g}/(\text{mol.Zr.h})$ 。采用高温 GPC 测试聚合物的基本分子结构参数，结果如下：催化剂 1 所得聚合物的重均分子量 $M_w=15.88 \times 10^4$ ，数均分子量 $M_n=7.49 \times 10^4$ ，分子量分布指数为 2.12，产物堆密度为 0.42g/cm³；催化剂 2 所得聚合物的重均分子量 $M_w=9.87 \times 10^4$ ，数均分子量 $M_n=4.35 \times 10^4$ ，分子量分布指数为 2.27，产物堆密度为 0.32g/cm³。

实施例 3

将实施例 1 催化剂用乙烯淤浆聚合，铝锆比为 200，其余同实施例 1，催化剂 1 活性为 $1.27 \times 10^6 \text{g}/(\text{mol.Zr.h})$ 。催化剂 2 活性为 $0.91 \times 10^6 \text{g}/(\text{mol.Zr.h})$ 。采用高温 GPC 测试聚合物的基本分子结构参数，结果如下：催化剂 1 所得聚合物的重均分子量 $M_w=12.74 \times 10^4$ ，数均分子量 $M_n=6.06 \times 10^4$ ，分子量分布指数为 2.10，产物堆密度为 0.40g/cm³；催化剂 2 所得聚合物的重均分子量 $M_w=10.27 \times 10^4$ ，数均分子量 $M_n=4.80 \times 10^4$ ，分子量分布指数为 2.14，产物堆密度为 0.32g/cm³。

实施例 4

将实施例 1 催化剂用乙烯淤浆聚合, 铝锆比为 50,其余同实施例 1,催化剂 1 活性为 $0.85 \times 10^6/(\text{mol.Zr.h})$ 。催化剂 2 活性为 $0.78 \times 10^6/(\text{mol.Zr.h})$ 。采用高温 GPC 测试聚合物的基本分子结构参数, 结果如下: 催化剂 1 所得聚合物的重均分子量 $M_w=9.87 \times 10^4$, 数均分子量 $M_n=4.61 \times 10^4$, 分子量分布指数为 2.14, 产物堆密度为 0.37g/cm^3 ; 催化剂 2 所得聚合物的重均分子量 $M_w=7.24 \times 10^4$, 数均分子量 $M_n=3.38 \times 10^4$, 分子量分布指数为 2.14, 产物堆密度为 0.28g/cm^3 。

实施例 5

用实施例 1 催化 1 作乙烯与辛烯-1 的淤浆共聚, 辛烯-1 为 3 毫升, 其余同实施例 1。催化剂 1 的催化活性为 $1.98 \times 10^6/(\text{mol.Zr.h})$, 催化剂 2 催化剂的活性为 $0.41 \times 10^6/(\text{mol.Zr.h})$ 。采用高温 GPC 测试聚合物的基本分子结构参数, 结果如下: 催化剂 1 所得聚合物的重均分子量 $M_w=23.06 \times 10^4$, 数均分子量 $M_n=10.52 \times 10^4$, 分子量分布指数为 2.14, 产物堆密度为 0.44g/cm^3 ; 催化剂 2 所得聚合物的重均分子量 $M_w=14.97 \times 10^4$, 数均分子量 $M_n=6.60 \times 10^4$, 分子量分布指数为 2.27, 产物堆密度为 0.44g/cm^3 。

实施例 6

先将钠膨润土在 600°C 的马弗炉中处理 5 小时, 待冷却后称取 6 克置于离心管, 加入 50ml 50%乙醇水溶液清洗可溶性盐类, 常温下磁力搅拌 10 分钟, 然后离心分离 10 分钟, 弃去清液, 再加入 50ml 50%乙醇水溶液, 重复上述操作三次; 然后加入 50ml 50% 乙醇水溶液和

1 克 α -苯丙氨酸甲酯盐酸盐, 常温下磁力搅拌 15 小时, 再加入 50ml 50% 乙醇水溶液洗涤分离, 重复操作三次。最后将处理过的钠膨润土在红外灯下充分干燥, 然后置于真空干燥箱内在 80°C 下真空干燥 24 小时。

3 克钠膨润土经 α -苯丙氨酸甲酯盐酸盐处理后作为载体, 加入 50ml 甲苯(以下所用甲苯均为用金属钠-钾合金处理过的), 加入 5ml 1.5M 甲基铝氧烷的甲苯溶液, 在 60°C 下搅拌 6 小时, 然后抽走溶剂, 用甲苯每次 20ml 洗 3 次, 然后加入 0.4 克二氯二茂锆, 50ml 甲苯, 在 60°C 下搅拌 20 小时, 抽干溶剂, 甲苯洗涤, 制得负载茂金属催化剂(简称催化剂 3), 整个过程必须在氮气保护下, 无水无氧操作, 每克负载催化剂含锆原子 62.5 毫克, 即锆占负载茂金属催化剂总重量比例(简称载锆量)为 6.25wt%。用同样的方法制备以二氧化硅-(苯乙烯-co-4-乙烯基吡啶共聚物) 复合材料为载体的催化剂(简称催化剂 4) 作对比实验, 载锆量为 3.78wt%。

用催化剂 3 作乙烯淤浆聚合, 铝锆比为 600, 其余同实施例 1, 其活性为 $1.64 \times 10^6 \text{g}/(\text{mol.Zr.h})$, 催化剂 4 的活性为 $0.97 \times 10^6 \text{g}/(\text{mol.Zr.h})$ 。采用高温 GPC 测试聚合物的基本分子结构参数, 结果如下: 催化剂 3 所得聚合物的重均分子量 $M_w = 17.29 \times 10^4$, 数均分子量 $M_n = 8.19 \times 10^4$, 分子量分布指数为 2.11, 产物堆密度为 $0.41 \text{g}/\text{cm}^3$; 催化剂 4 所得聚合物的重均分子量 $M_w = 13.88 \times 10^4$, 数均分子量 $M_n = 6.22 \times 10^4$, 分子量分布指数为 2.23, 产物堆密度为 $0.37 \text{g}/\text{cm}^3$ 。

实施例 7

3 克钠膨润土经 α -苯丙胺酸甲酯盐酸盐处理后作为载体制备负载茂金属催化剂，其中加入 0.3 克二氯二茂锆，50ml 甲苯，在 50 下搅拌 15 小时，抽干溶剂，甲苯洗涤，其它同实施例 6，得到负载茂金属催化剂 5(简称催化剂 5)，载锆量为 5.24 wt %。用二氧化硅为载体的载体催化剂作对比实验(简称催化剂 6)，载锆量为 2.70wt%。

用该催化剂作乙烯与己烯-1 的淤浆共聚，己烯-1 为 3 毫升，其余聚合条件同实施例 1，其活性为 $1.62 \times 10^6 \text{g}/(\text{mol. Zr. h})$ 。催化剂 6 的活性为 $0.84 \times 10^6 \text{g}/(\text{mol. Zr. h})$ 。采用高温 GPC 测试聚合物的基本分子结构参数，结果如下：催化剂 5 所得聚合物的重均分子量 $M_w = 20.72 \times 10^4$ ，数均分子量 $M_n = 10.01 \times 10^4$ ，分子量分布指数为 2.07，产物堆密度为 $0.47 \text{g}/\text{cm}^3$ ；催化剂 6 所得聚合物的重均分子量 $M_w = 15.91 \times 10^4$ ，数均分子量 $M_n = 7.20 \times 10^4$ ，分子量分布指数为 2.21，产物堆密度为 $0.30 \text{g}/\text{cm}^3$ 。

实施例 8

以实施例 1 的载体负载二氯二茂化钛，制备方法同实施例 1，得负载茂金属催化剂 7(简称催化剂 7)，载钛量为 4.53wt%。用二氧化硅为载体的催化剂作对比实验(简称催化剂 8)，载钛量为 1.77wt%。

用该催化剂作乙烯淤浆聚合，其余同实施例 6，其活性为 $1.43 \times 10^6 \text{g}/(\text{mol. Ti. h})$ ，催化剂 8 的活性为 $0.80 \times 10^6 \text{g}/(\text{mol. Ti. h})$ 。采用高温 GPC 测试聚合物的基本分子结构参数，结果如下：催化剂 7 所得

聚合物的重均分子量 $M_w=14.41 \times 10^4$ ，数均分子量 $M_n=6.61 \times 10^4$ ，分子量分布指数为 2.18，产物堆密度为 0.39g/cm^3 ；催化剂 8 所得聚合物的重均分子量 $M_w=12.31 \times 10^4$ ，数均分子量 $M_n=5.35 \times 10^4$ ，分子量分布指数为 2.26，产物堆密度为 0.31g/cm^3 。

实施例 9

在己烷溶液中 Cp_2ZrCl_2 与 $(\text{Ph}_3\text{C})\text{BF}_4$ 以 1:1 摩尔比在 0°C 下反应 6h，经过滤、洗涤、干燥，得到 $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}]^+[\text{Cl}(\text{Ph}_3\text{C})\text{BF}_4]^-$ 配合物。以实施例 1 的载体负载阳离子化的茂金属配合物 $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}]^+[\text{Cl}(\text{Ph}_3\text{C})\text{BF}_4]^-$ ，制备方法同实施例 1，得负载茂金属催化剂 9（简称催化剂 9），载钨量为 2.67wt%。用该催化剂作乙烯淤浆聚合，其余同实施例 2，其活性为 $1.00 \times 10^6 \text{g}/(\text{mol. Zr. h})$ 。采用高温 GPC 测试聚合物的基本分子结构参数，结果如下：所得聚合物的重均分子量 $M_w=19.97 \times 10^4$ ，数均分子量 $M_n=8.76 \times 10^4$ ，分子量分布指数为 2.28，产物堆密度为 0.35g/cm^3 。