

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

C08F 10/02

C08F 4/646

[21] 申请号 96123703.1

[43]公开日 1998年7月8日

[11] 公开号 CN 1186812A

[22]申请日 96.12.30

[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 刘胜生 于广谦 黄葆同

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 聚合物载体茂金属催化剂的制备

[57]摘要

本发明属于用于乙烯均聚及乙烯/ α -烯烃共聚的载体催化剂制备方法。

本发明制备的催化剂由 A 和 B 两组分组成: A 的表达式为 $(R_1)_m M (R_2)_n / MAO / L$, 其中 $(R_1)_m M (R_2)_n$ 为茂金属化合物, MAO 为甲基铝氧烷, L 为聚合物载体, B 为 MAO 或五氟苯硼 (C_6F_5)₃。

本发明催化剂对乙烯具有高催化活性, 适用于气相及淤浆聚合工艺, 聚合反应可在较低的铝比下进行, 同时所得产物不含通常无机载体催化剂中的无机灰分。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种聚合物载体茂金属催化剂的制备方法,其特征在于催化剂由 A 和 B 两组份组成,A 的表达式为 $(R_1)_mM(R_2)_n/MAO/L$,其中 $(R_1)_mM(R_2)_n$ 为茂金属化合物,M 为钛、锆、钪等过渡金属, R_1 为环戊二烯基(Cp)、茛基(Ind)或芴基(Flu)及其取代化合物和桥联化合物, $m+n=4$, R_2 为 CH_3 , OBu , Cl 等,MAO 为甲基铝氧烷,L 为聚合物载体,包括聚(苯乙烯-丙烯酰胺)、聚(苯乙烯-4-乙基吡啶),B 为 MAO 或 $B(C_6F_5)_3$;

催化剂制备过程如下:

(1) 聚合物载体的制备

聚合物载体用常规自由基共聚方法制备,用偶氮二异丁腈作引发剂,加入单体浓度为 2~15% 的二乙烯基苯作交联剂,在 80°C 以下共聚 1-10 小时;

(2) 聚合物载体催化剂的制备

催化剂制备的所有操作均在水、无氧及氮气保护下进行,将所需量的甲基铝氧烷($Al/N=1:1\sim 1000:1$)甲苯溶液于室温在搅拌下滴加入含 2-5 g 聚合物载体的甲苯悬浮液中,滴加完毕,将上述混合物再搅拌反应 2 小时,然后将反应物过滤,用甲苯洗涤数次,以除去未反应的 MAO;将上述固体重新配成甲苯悬浮液,滴加入茂金属化合物的甲苯溶液($Zr/N=1:100\sim 10:1$),搅拌反应,然后将反应物过滤,用甲苯洗涤数次,以除去未载上的茂金属化合物,真空抽去溶剂,得聚合物载体催化剂固体粉末。

说明书

聚合物载体茂金属催化剂的制备

本发明属于聚合物载体茂金属催化剂的制备方法。

最近十几年来,人们发现某些茂金属化合物,如 Cp_2ZrCl_2 , $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ 等(Cp 为环戊二烯基)与甲基铝氧烷(MAO)组成的均相催化体系对乙烯具有超高催化活性,且所得聚乙烯产物具有以前无法达到的物理性能。German Patent Application 2,608,863 公开了一种茂钛化合物和甲基铝氧烷组成的烯烃聚合催化剂,German Patent Application 2,608,933 和 European Patent Application 0035242 公开了类似的茂金属催化剂。上述催化剂用于乙烯聚合活性高,产物分子量分布窄,同时分子量大小可通过催化剂浓度及反应温度控制。另一方面,上于上述催化剂在反应体系中为均相,产物堆密度低,形态差,不能满足气相聚合流化床工艺的要求,因此催化剂的改性引起了人们的极大兴趣。Japanese Laid-open Patent NO. 35006,35007 公开了一种载体催化剂的制备方法,利用 MAO 将茂金属化合物负载于无机载体 SiO_2 或 Al_2O_3 上。United states Patent 5,006,500,European Patent 358,264,367,503,368,644,公开了一种载体催化剂的制备方法,利用含部分水份的无机载体先与烷基铝反应再与茂金属化合物反应,从而达到将茂金属化合物固载的目的。

本发明的目的是提供一种聚合物载体茂金属催化剂的制备方法,该方法采用交联聚苯乙烯共聚物作为载体,先将甲基铝氧烷预处理载体,再与茂金属化合物反应,制备成聚合物载体催化剂。

本发明制备的载体催化剂由 A 和 B 两组份组成,A 的表达式为 $(\text{R}_1)_m(\text{R}_2)_n\text{M}/\text{MAO}/\text{L}$,其中 $(\text{R}_1)_m(\text{R}_2)_n\text{M}/\text{MAO}/\text{L}$ 为茂金属化合物,M 为钛、锆、钪等过渡金属, R_1 为环戊二烯基(Cp),茚基(Ind)或芴基(Flu)及其取代化合物和桥联化合物, $m+n=4$, R_2 为 CH_3 , OBu ,Cl 等,MAO 为甲基铝氧烷,L 为聚合物载体,包括聚(苯乙烯-丙烯酰胺)、聚(苯乙烯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸乙酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯-4-乙烯基吡啶),B 为甲基铝氧烷或 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$;

催化剂制备过程如下:

1. 聚合物载体的制备

聚合物载体用常规自由基共聚方法制备,用偶氮二异丁腈作引发剂,加入单体浓度为 2~15%的二乙烯基苯作交联剂,在 80℃以下共聚 1-10 小时;

2. 聚合物载体催化剂的制备

催化剂制备的所有操作均在水、无氧及氮气保护下进行,将所需量的甲基烷(Al/N=1:1~1000:1)甲苯溶液于室温在搅拌下滴加入含 2-5 g 聚合物载体的甲苯悬浮液中,滴加完毕,将上述混合物再搅拌反应 2 小时,然后将反应物过滤,用甲苯洗涤数次,以除去未反应的 MAO;将上述固体重新配成甲苯悬浮液,滴加入茂金属化合物的甲苯溶液(Zr/N=1:100~10:1),搅拌反应,然后将反应物过滤,用甲苯洗涤数次,以除去未载上的茂金属化合物,真空抽去溶剂,得聚合物载体催化剂固体粉末。

3. 乙烯(或乙烯/ α -烯烃)聚合

聚合反应在水、无氧条件下进行,在反应体系中依次加入甲苯(或己烷)、乙烯、甲基铝氧烷、载体催化剂,于 30-60℃反应 1 小时,用含 1%(重量比)盐酸的乙醇溶液终止反应,将所得产物过滤,用乙醇洗涤数次,于 40℃真空干燥 24 小时。

本发明提供的实施例如下:

实施例 1 催化剂 A 组份的制备

将 18 ml 2.5M 的 MAO 甲苯溶液于室温在搅拌下滴加入含 3 g 聚(苯乙烯-丙烯酰胺)载体的 50 ml 甲苯悬浮液中(载体含氮量为 1.52 wt%,交联度为 5%)滴加完毕,将上述反应混合物再搅拌反应 2 小时,然后将反应物过滤,用甲苯洗涤 3 次,将上述固体重新配成 50 ml 甲苯悬浮液,滴加入含 0.146 g (500 μ mol) Cp₂ZrCl₂ 的 50 ml 甲苯溶液,于 50℃反应 1 小时,然后将反应物过滤,用甲苯洗涤 5 次,以除去未载上的 Cp₂ZrCl₂,真空抽去溶剂,得固体催化剂粉末,Zr 含量为 0.41wt%,Al 含量为 7.2wt%。

实施例 2 催化剂 A 组份的制备

将 18 ml 2.5M 的 MAO 甲苯溶液于室温在搅拌下滴加入含 3 g 聚(苯乙烯-丙烯酰胺)载体的 50 ml 甲苯悬浮液中(载体含氮量为 2.14wt%,交联度为 5%),其余步骤同实施例 1,得聚合物载体催化剂 A 组份,催化剂中 Zr 含量为 0.68wt%,Al 含量为 9.3%。

实施例 3 催化剂 A 组份的制备

将 60 ml 2.5M 的 MAO 甲苯溶液于室温在搅拌下滴加入含 3 g 聚(苯乙烯-丙烯酰胺)载体的 50 ml 甲苯悬浮液中(载体含氮量为 4.20wt%, 交联度为 5%), 其余步骤同实施例 1, 得聚合物载体催化剂 A 组份, 催化剂中 Zr 含量为 0.97wt%, Al 含量为 14.8wt%。

实施例 4 催化剂 A 组份的制备

将 18 ml 2.5M 的 MAO 甲苯溶液于室温在搅拌下滴加入含 3 g 聚(苯乙烯-4-乙烯基吡啶)的 50 ml 甲苯悬浮液中(载体含氮量为 1.87wt%, 交联度为 10%), 其余步骤同实施例 1, 得聚合物载体催化剂 A 组份, 催化剂中 Zr 含量为 0.48wt%, Al 含量为 7.4wt%。

实施例 5 催化剂 A 组份的制备

将 18 ml 2.5M 的 MAO 甲苯溶液于室温在搅拌下滴加入含 3 g 聚(苯乙烯-丙烯酰胺)载体的 50 ml 甲苯悬浮液中(载体含氮量为 1.52wt%, 交联度为 5%), 将 Cp_2ZrCl_2 改为 $\text{Et}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 其余步骤同实施例 1, 得聚合物载体催化剂 A 组份, 催化剂中 Zr 含量为 0.32wt%, Al 含量为 6.4wt%。

实施例 6 乙烯聚合

在 200 ml 玻璃反应瓶中, 加入 100 ml 甲苯, 通入 0.4 大气压力的乙烯气体, 在搅拌下依次加入 2 ml 1M 浓度的 MAO 甲苯溶液和含 $2.5\mu\text{mol Zr}$ 的实施例 1 中所制备的 A 组份的甲苯悬浮液, 聚合反应于 50°C 进行 1 小时, 用含 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应, 将所得聚合物过滤、洗涤, 于 40°C 真空干燥 24 小时, 得产物 4.8 g, 催化效率为 $1.92 \times 10^6 \text{ g PE/mol Zr} \cdot \text{h}$ 。

实施例 7 乙烯聚合

在 2 升聚合反应釜中, 加入 1000 ml 己烷, 在氮气保护下加入 4 ml 2M 浓度的 MAO 甲苯溶液和含 $16\mu\text{mol Zr}$ 的实施例 1 中所制备的 A 组份甲苯悬浮液, 聚合反应于 50°C, 10 个大气压力的乙烯下进行, 反应 1 小时, 用含 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应, 将所得产物过滤、洗涤, 于 40°C 下真空干燥 24 小时, 得产物 264 g, 催化效率为 $1.64 \times 10^7 \text{ g PE/mol Zr} \cdot \text{h}$ 。

实施例 8 乙烯聚合

在 200 ml 玻璃反应瓶中, 加入 100 ml 甲苯, 通入 0.4 大气压力的乙烯气体, 在搅拌下依次加入 0.75 ml 1M 浓度的三异丁基铝甲苯溶

液、 $2.5\mu\text{mol}$ 的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 甲苯溶液和含 $2.5\mu\text{mol}$ Zr 的实施例 1 中所制备的 A 组份的甲苯悬浮液,其余步骤同实施例 6,得产物 2.8g ,催化效率为 $1.12\times 10^6\text{g PE/mol Zr}\cdot\text{h}$ 。

实施例 9 乙烯/己烯共聚

在 200ml 玻璃反应瓶中,加入 100ml 甲苯,通入 0.4 大气压力的乙烯气体,在搅拌下依次加入 0.08mol 的己烯、 2ml 1M 浓度的 MAO 甲苯深液和含 $2.5\mu\text{mol}$ Zr 的实施例 1 中所制备的 A 组份的甲苯悬浮液聚合反应于 50°C 进行 1 小时,其余步骤同实施例 6,得产物 4.2g ,催化效率为 $1.68\times 10^6/\text{mol Zr}\cdot\text{h}$ 。产物经 IR 分析,含己烯 $9.80\text{mol}\%$,DSC 测试其熔点为 96.6°C ,结晶度为 19.4% 。

实施例 10 乙烯/辛烯共聚

按实施例 9 将共聚单体改为 0.1mol 辛烯,得产物 3.8g ,催化剂率为 $1.52\times 10^6\text{g/mol Zr}\cdot\text{h}$ 。共聚物经 $^{13}\text{CNMR}$ 测定,辛烯含量为 $8.11\text{mol}\%$,三元组序列(E 代表乙烯单元,O 代表辛烯单元)[OOO]、[EOO]、[OEO]的百分含量均分别为 0 ,DSC 测定其熔点为 84.1°C ,结晶度为 12.8% 。

实施例 11 乙烯/癸烯共聚

按实施例 9 将共聚单体改为 0.1mol 癸烯,得共聚物 4.1g ,催化效率为 $1.64\times 10^6\text{g/mol Zr}\cdot\text{h}$,经测定,共聚物中含癸烯 $2.59\text{mol}\%$,熔点为 118.1°C ,结晶度为 48.4% 。

实施例 12 乙烯/十二烯共聚

按实施例 9 将共聚单体改为 0.1mol 十二烯,得共聚物 3.2g ,催化效率为 $1.28\times 10^6\text{g/mol Zr}\cdot\text{h}$,经测定,共聚物中十二烯含量为 $2.30\text{mol}\%$ 。