

烯烃聚合用固体催化剂组分及催化剂

技术领域

本发明涉及一种烯烃聚合用固体催化剂组分及催化剂，属于烯烃聚合领域。

背景技术

烯烃聚合领域一般采用钛的化合物和有机铝化合物构成的齐格勒-纳塔（Ziegler-Natta）催化剂聚合得到烯烃聚合物。例如 CN85100997A、CN1453298A 等专利中所述的在聚丙烯的制备中使用含有主要由钛、镁、氯和内给电子体化合物构成的固体催化剂组分及作为助催化剂组分的有机铝化合物和作为立构定向性提高剂的有机硅外给电子体化合物的催化剂，得到丙烯聚合物。目前，催化剂的研究主要集中在以下几方面：提高催化剂的聚合活性，提高聚烯烃的立构定向性，改善催化剂的氢调敏感性，改善烯烃聚合物的颗粒形态，减少聚合物中残留的 Cl 等。

以二烷氧基镁为载体的负载型催化剂组分，所得到的丙烯聚合物，具有颗粒形态优良，细粉含量少，立构定向性高等优良性能。要得到这种优良烯烃聚合用催化剂组分，首先必须制备出性能优良的二烷氧基镁载体。

用二烷氧基镁为载体来制备烯烃聚合催化剂组分的研究有很多。专利 EP0459009 公开了一种用于烯烃聚合的催化剂组分，其制备方法是将二乙氧基镁在烷基苯中形成悬浮液，并在 80~125℃ 之间将此悬浮液与四氯化钛和邻苯二甲酰的二氯化物接触，用烷基苯洗涤，最后得到了含钛催化剂组分，由这种催化剂组分得到的催化剂聚合时活性高、活性持久，但所得丙烯聚合物的堆积密度较低。

专利 EP0811639 主要是公开了一种用于烯烃聚合的固体催化剂组分，其是由一种卤化钛、一种芳基二羧酸酯和一种烷氧基镁相互反应制成的。通过控制烷氧基镁的堆积密度，平均粒子尺寸等指标，并且控制从卤化钛开始与烷氧基镁接触的温度升至发生反应的温度的速率（升温速率控制在 0.5~20/min 之间），从而得到一种固体催化剂组分，由此可以得到一种高等规度、高堆密度的聚烯烃，但是所得聚合物细粉含量偏高。

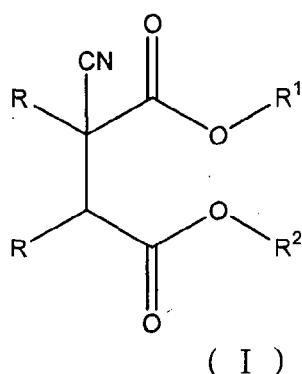
CN101054424A 中将制备好的二烷氧基镁悬浮在甲苯中，降温至 0°C ，然后加入四氯化钛，升温，加入内给电子体，充分反应后加入甲苯洗涤，然后用甲苯与钛化合物处理，最后再用己烷洗涤。固体催化剂组分聚合活性较高，球形度好，但是粒径分布不太集中。

在以镁、钛和内给电子体作为基本成分的烯烃聚合的固体催化剂组分中，要得到较高立体定向性的聚合物，内给电子体化合物是必不可少的成分。已公开的较常用的给电子体为多元羧酸酯。例如许多专利中提到的邻苯二甲酸酯类，具体的如，邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯此，此种化合物得到的固体催化剂组分，与助催化剂组分和外给电子体形成的催化剂，用于丙烯聚合时，具有较高的聚合活性，且聚合物的立体定向性好，但所得到的聚丙烯的分子量分布不够宽，加工性能不好。

发明内容

针对现有技术的不足，本发明提供了一种烯烃聚合用固体催化剂组分及烯烃聚合用催化剂，用于烯烃聚合，特别是丙烯聚合，得到聚合物分子量分布宽、立体定向性好、颗粒形态优良，且加工性能优良。

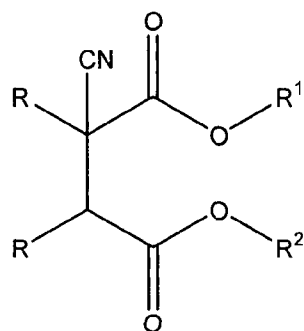
本发明提供了一种用于烯烃聚合的固体催化剂组分，所述催化剂组分包括二烷氧基镁载体、钛化合物以及内给电子体在惰性溶剂中的反应产物，所述内电子给体化合物包含通式 (I) 所示的 2,3-二非直链的烷基-2-氰基丁二酸二酯类化合物：



式中， R^1 和 R^2 基团独立地选自直链或支链的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基；R 选自 $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ 的异烷基、仲烷基或环烷基。

本发明提供了另一种用于烯烃聚合的固体催化剂组分，所述催化剂组分包括二烷氧基镁载体、钛化合物以及内给电子体在惰性溶剂中的反应产物，所述内电子给体化合物包含通式 (I) 所示的 2,3-二非直链的烷基-2-氰基丁

二酸二酯类化合物、2-异丙基-2-(3-甲基丁基)-1,3-二甲氧基丙烷和/或羧酸酯类化合物:



(I)

式中, R^1 和 R^2 基团独立地选自直链或支链的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基; R 选自 $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ 的异烷基、仲烷基或环烷基。

本发明所述固体催化剂组分中, 所述的球形二烷氧基镁公开于申请号 201010522125.2 的申请中, 该申请公开的相关内容全部引入本发明作为参考。

本发明所述固体催化剂组分中, 所述 2,3-二非直链的烷基-2-氰基丁二酸二酯类化合物按国际专利申请号 PCT/CN2010/000202 所公开的方法制备。所述 2,3-二非直链的烷基-2-氰基丁二酸二酯类化合物的用量相对于 1 摩尔球形二烷氧基镁化合物的镁通常为 0.005 ~ 10 摩尔, 优选为 0.01 ~ 1 摩尔。

本发明所述固体催化剂组分中, 所述 2,3-二非直链的烷基-2-氰基丁二酸二酯类化合物可以选自下列化合物的至少一种: 2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二甲酯、2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯、2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二正丙酯、2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二异丙酯、2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二正丁酯、2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二异丁酯、2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸-1-甲酯-4-乙酯 (R^1 =甲基, R^2 =乙基)、2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸-1-乙酯-4-甲酯 (R^1 =乙基, R^2 =甲基)、2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸-1-正丁酯-4-乙酯 (R^1 =正丁基, R^2 =乙基)、2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸-1-乙酯-4-正丁酯 (R^1 =乙基, R^2 =正丁基)、2,3-二异丁基-2-氰基丁二酸二甲酯、2,3-二异丁基-2-氰基丁二酸二乙酯、2,3-二异丁基-2-氰基丁二酸二正丙酯、2,3-二异丁基-2-氰基丁二酸二异丙酯、2,3-二异丁基-2-氰基丁二酸二正丁酯、2,3-二异丁基-2-氰基丁二酸二异丁酯、2,3-二异丁基-2-氰基丁二酸-1-甲酯-4-乙酯 (R^1 =甲基, R^2 =乙基)、2,3-二异丁基-2-氰基丁二酸-1-乙酯-4-甲酯 (R^1 =乙基, R^2 =甲基)、2,3-二异丁基-2-氰基丁二酸-1-正丁酯-4-乙酯 (R^1 =正丁基, R^2 =乙基)、2,3-二异丁基-2-氰基丁二酸-1-乙酯-4-正丁酯 (R^1 =

乙基, R^2 =正丁基)、2,3-二仲丁基-2-氰基丁二酸二甲酯、2,3-二仲丁基-2-氰基丁二酸二乙酯、2,3-二仲丁基-2-氰基丁二酸二正丙酯、2,3-二仲丁基-2-氰基丁二酸二异丙酯、2,3-二仲丁基-2-氰基丁二酸二正丁酯、2,3-二仲丁基-2-氰基丁二酸二异丁酯、2,3-二仲丁基-2-氰基丁二酸-1-甲酯-4-乙酯(R^1 =甲基, R^2 =乙基)、2,3-二仲丁基-2-氰基丁二酸-1-乙酯-4-甲酯(R^1 =乙基, R^2 =甲基)、2,3-二仲丁基-2-氰基丁二酸-1-正丁酯-4-乙酯(R^1 =正丁基, R^2 =乙基)、2,3-二仲丁基-2-氰基丁二酸-1-乙酯-4-正丁酯(R^1 =乙基, R^2 =正丁基)、2,3-二环戊基-2-氰基丁二酸二甲酯、2,3-二环戊基-2-氰基丁二酸二乙酯、2,3-二环戊基-2-氰基丁二酸二正丙酯、2,3-二环戊基-2-氰基丁二酸二异丙酯、2,3-二环戊基-2-氰基丁二酸二正丁酯、2,3-二环戊基-2-氰基丁二酸二异丁酯、2,3-二环戊基-2-氰基丁二酸-1-甲酯-4-乙酯(R^1 =甲基, R^2 =乙基)、2,3-二环戊基-2-氰基丁二酸-1-乙酯-4-甲酯(R^1 =乙基, R^2 =甲基)、2,3-二环戊基-2-氰基丁二酸-1-正丁酯-4-乙酯(R^1 =正丁基, R^2 =乙基)、2,3-二环戊基-2-氰基丁二酸-1-乙酯-4-正丁酯(R^1 =乙基, R^2 =正丁基)、2,3-二环己基-2-氰基丁二酸二甲酯、2,3-二环己基-2-氰基丁二酸二乙酯、2,3-二环己基-2-氰基丁二酸二正丙酯、2,3-二环己基-2-氰基丁二酸二异丙酯、2,3-二环己基-2-氰基丁二酸二正丁酯、2,3-二环己基-2-氰基丁二酸二异丁酯、2,3-二环己基-2-氰基丁二酸-1-甲酯-4-乙酯(R^1 =甲基, R^2 =乙基)、2,3-二环己基-2-氰基丁二酸-1-乙酯-4-甲酯(R^1 =乙基, R^2 =甲基)、2,3-二环己基-2-氰基丁二酸-1-正丁酯-4-乙酯(R^1 =正丁基, R^2 =乙基)、2,3-二环己基-2-氰基丁二酸-1-乙酯-4-正丁酯(R^1 =乙基, R^2 =正丁基)。优选地, 所述 2,3-二非直链的烷基-2-氰基丁二酸二酯类化合物选自 2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯、2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二正丙酯、2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二异丙酯、2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二正丁酯和 2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二异丁酯。在一个具体的实施例中, 所述 2,3-二非直链的烷基-2-氰基丁二酸二酯类化合物为 2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯。

本发明所述固体催化剂组分中, 2-异丙基-2-(3-甲基丁基)-1,3-二甲氧基丙烷化合物按中国专利号 ZL91108297.2 所公开的方法制备。其用量相对于 1 摩尔球形二烷氧基镁化合物的镁通常为 0.005 ~ 10 摩尔, 优选为 0.01 ~ 1 摩尔。

本发明所述固体催化剂组分中, 所述羧酸酯类化合物选自脂族和芳族的单羧酸的烷基酯、脂族和芳族的多元羧酸的烷基酯、脂族醚、环脂族醚和脂

族酮。所述羧酸酯类化合物的用量相对于二烷氧基镁化合物中的镁为 0.005~10 摩尔, 优选 0.01~1 摩尔。所述羧酸酯类化合物优选选自 $C_1 \sim C_4$ 饱和脂肪酸的烷基酯、 $C_7 \sim C_8$ 芳香羧酸的烷基酯、 $C_2 \sim C_6$ 脂肪醚、 $C_3 \sim C_4$ 环醚、 $C_3 \sim C_6$ 饱和脂肪酮。羧酸酯类化合物具体包括如甲酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯, 邻苯二甲酸二正丁酯, 邻苯二甲酸二异辛酯, 苯二甲酸 1, 3-二戊酯、乙醚、己醚、四氢呋喃 (THF)、丙酮以及甲基异丁基酮中; 优选选自邻苯二甲酸二正丁酯, 邻苯二甲酸二异丁酯和苯二甲酸 1, 3-二戊酯。本发明中, 所述的羧酸酯类给电子体化合物可以单独使用或几种配合使用。

本发明所述固体催化剂组分中, 所述钛化合物的通式为 $Ti(OR)_{4-n}X_n$, 式中 R 为 $C_1 \sim C_{14}$ 的脂族烃基或芳族烃基, R 可以相同或不同, X 为卤素原子, n 是 0 至 4 的整数。X 优选氯原子和溴原子, 特别优选氯原子。R 可以是饱和基团或不饱和基团, 还可以是直链或具有支链的基团, 或者环状的基团, 优选烷基、链烯基、环烯基、和芳烷基、特别优选直链或支链的烷基。存在多个 R 时, 它们之间可以相同, 也可以不同。作为 R 的具体例子可以为甲基、乙基、正丙基、异丙基、烯丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正癸基、烯丙基、丁烯基、环戊基、环己基、环己烯基、苯基、甲苯基、苄基、苯乙基等。所述钛化合物的具体实例包括但不限于: 四甲氧基钛、四乙氧基钛、四正丙氧基钛、四异丙氧基钛、四正丁氧基钛、四异丁氧基钛、四环己氧基钛、四苯氧基钛等四烷氧基钛; 四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛等四卤化钛; 三氯甲氧基钛、三氯乙氧基钛、三氯丙氧基钛、三氯正丁氧基钛、三溴乙氧基钛等三卤化烷氧基钛; 二氯二甲氧基钛、二氯二乙氧基钛、二氯二正丙氧基钛、二氯二异丙氧基钛、二溴二乙氧基钛等二卤化二烷氧基钛; 一氯三甲氧基钛、一氯三乙氧基钛、一氯三正丙氧基钛、一氯三异丙氧基钛等单卤化三烷氧基钛; 其中优选四卤化钛。在一个具体的实施例中, 所述钛化合物为四氯化钛。所述钛化合物的使用量相对于 1 摩尔球形二烷氧基镁化合物的镁通常为 0.5~100 摩尔, 优选为 1~50 摩尔。

本发明所述固体催化剂组分中, 所述的惰性溶剂可采用己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯、二甲苯中的一种、或它们的混合物。所述惰性溶剂的使用量相对于 1 摩尔球形二烷氧基镁化合物的镁通常为 0.5~100 摩尔, 优选为 1~50 摩尔。在一个具体的实施例中, 所述惰性溶剂为甲苯。

在本发明所述固体催化剂组分的一个具体实施例中, 在以惰性溶剂为分

散剂中，球形二烷氧基镁为载体和包含通式 (I) 所示的 2,3-二非直链的烷基-2-氰基丁二酸二酯类内给电子体化合物进行接触，然后与钛化合物反应，再经过钛化合物处理，得到所述固体催化剂组分。

本发明所述固体催化剂组分中，各成分的接触或反应温度通常为 -40~200℃，优选 -20~150℃；接触或反应时间通常为 1 分钟~20 小时，优选为 5 分钟~8 小时。对于各组分接触顺序没有特别的限定，例如可以在惰性稀释剂的存在下使各成分接触，还可以预先用惰性溶剂稀释各成分使它们接触。对于接触的次数也没有特别的限定，可以接触一次，也可以接触多次。

通过以上反应得到的固体催化剂组分可以用惰性溶剂洗涤。如可采用己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯、二甲苯中的一种、或它们的混合物。本发明优选己烷洗涤。洗涤方法没有特别限定，优选倾析、过滤等方式。惰性溶剂的使用量、洗涤时间、洗涤次数没有特别限定，相对于 1 摩尔镁的化合物通常使用 1~1000 摩尔、优选为 10~500 摩尔的溶剂，通常洗涤 1~24 小时、优选 10~6 小时。另外从洗涤的均一性和洗涤效率的方面出发，优选在洗涤操作中进行搅拌。需要说明的是，所得的固体催化剂组分可以在干燥状态下保存或者在惰性溶剂中保存。

本发明还提供了一种用于烯烃聚合的催化剂，所述催化剂包括如下组分的反应产物：

- a. 上述固体催化剂组分；
- b. 有机铝化合物组分，其通式为 $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ ，式中 R 为氢或碳原子数为 1~20 的烷基；X 为卤素，n 为 $0 < n \leq 3$ 的整数；
- c. 任选地，有机硅化合物组分，其通式为 $\text{R}_1\text{R}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$ ，式中 R_1 、 R_2 相同或不同，为 $\text{C}_1\text{~C}_{20}$ 的烷基、 $\text{C}_3\text{~C}_{20}$ 环烷基或芳基，R' 为含 1~4 个碳原子的烷基。

上述催化剂中，所述组分 b 与组分 a 的比例以铝与钛的摩尔比计为 5~5000，组分 b 与组分 c 的比例以铝与硅的摩尔比计为 5~30。优选地，所述组分 b 与组分 a 的比例以铝与钛的摩尔比计为 20~500。

上述催化剂中，所述有机铝化合物的具体实例包括但不限于：三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、二氯乙基铝等烷基铝卤化物，其中优选三乙基铝和三异丁基铝。

上述催化剂中，所述有机硅化合物的具体实例包括但不限于：三甲基

甲氧基硅烷, 三甲基乙氧基硅烷, 三甲基苯氧基硅烷, 二甲基二甲氧基硅烷, 二甲基二乙氧基硅烷, 甲基环己基二乙氧基硅烷, 甲基环己基二甲氧基硅烷, 二苯基二甲氧基硅烷, 二苯基二乙氧基硅烷, 苯基三乙氧基硅烷, 苯基三甲氧基硅烷, 乙烯基三甲氧基硅烷等。

本发明还提供了一种用于烯烃聚合的方法, 所述烯烃在上述固体催化剂组分或上述催化剂的存在下进行。所述烯烃优选丙烯。

根据本发明提供的固体催化剂组分制备得到催化剂, 用于烯烃聚合, 尤其是聚丙烯聚合, 在保证较好聚合活性的条件下, 制备得到的聚合物具有分子量分布宽、颗粒形态保持好且分布均匀、细粉含量少的优点。由于采用本发明提供的催化剂制备的聚合物具有较好的加工性能, 尤其适用于对聚合物加工性能要求较高的产品。

具体实施方式

以下通过实施例对本发明进行进一步描述, 但本发明并不仅限于下述实施例。

聚烯烃的评价方法如下:

- (1) 721 分光光度计测试催化剂中的钛含量;
- (2) 沸腾正庚烷抽提法测定聚合物的等规指数(II);
- (3) 按测试标准 GB/T3682-2000 测定聚合物的熔融指数(MI);
- (4) Malvern Mastersizer™ 2000 正己烷分散剂激光衍射法测量二烷氧基镁和催化剂的粒径尺寸、粒度分布;
- (5) 用单位容积中松散固体重量的方法来测定堆积密度。

一. 化合物的制备

(1) 2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯的制备:

按国际专利申请号 PCT/CN2010/000202 所公开的实施例 1 方法, 将实施例 1 中反应物和溶剂的用量扩大 10 倍, 并将用填有硅胶的层析柱分离纯化 2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯粗品, 改为减压蒸馏分离纯化, 在 110-120Pa 压力下, 收集 124-127 °C 馏分。产物红外分析与 PCT/CN2010/000202 所公开的实施例 1 得到的 2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯一致, 简称“JS-1”。

IR (cm⁻¹): 2979, 2881, 2246, 1733, 1469, 1394, 1371, 1299.6, 1141.

(2) 2-异丙基-2-(3-甲基丁基)-1,3-二甲氧基丙烷的制备:

按中国专利号 ZL91108297.2 所公开的方法制备, 简称“醚-1”。

二. 催化剂组分和催化剂

实施例 1

(1) 催化剂组分的制备

选取二乙氧基镁 ($d(0.5)$ 为 $26.4\ \mu\text{m}$, Span 值为 0.85) 10g 和甲苯 50ml、上述制备的 2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯(在表 1 中简称“JS”)3.0ml 配制成悬浮液; 在经过高纯氮气重复置换的 300ml 的反应釜中, 加入甲苯 10ml 和四氯化钛 90ml, 升温至 80°C , 然后将配制好的悬浮液加入釜中, 恒温 1 小时后, 继续升温至 110°C , 恒温 2 小时, 然后将液体压滤干净。然后加入甲苯 120ml 和四氯化钛 30ml 的混合液升温至 110°C 搅拌处理 1 小时, 如此处理 3 次, 滤去液体, 所得的固体用己烷 150ml 洗涤 4 次, 滤去液体并干燥, 即得固体催化剂组分。固体催化剂组分的数据见表 1。

(2) 烯烃聚合

使用丙烯作为烯烃, 按下列步骤进行聚合:

在一个 5 升带有搅拌器的不锈钢高压釜中, 用氮气置换后, 在室温下氮气气流中引入三乙基铝的己烷溶液(三乙基铝的浓度为 0.5mmol/ml) 5ml、环己基甲基二甲氧基硅烷(CHMMS)的己烷溶液(CHMMS 的浓度为 0.10mmol/ml) 1ml、无水己烷 10ml 和固体催化剂组分 10mg。关闭高压釜, 引入氢 1L(标准状态下)和液体丙烯 2.0L; 在搅拌下 10 分钟内将温度升至 70°C 。在 70°C 下聚合反应 2 小时后, 停搅拌, 除去未聚合的丙烯单体, 收集聚合物。结果数据见表 1。

实施例 2

步骤同实施例 1, 不同之处在于将 2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯 JS-1 的加入量改为 4.5ml。具体数据见表 1。

实施例 3

步骤同实施例 1, 不同之处在于将 2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯 JS-1 的加入量改为 2.0ml。具体数据见表 1。

实施例 4

步骤同实施例 1，不同之处在于烯烃聚合时引入氢 4.5L(标准状态下)。具体数据见表 1。

实施例 5

步骤同实施例 2，不同之处在于烯烃聚合时引入氢 4.5L(标准状态下)。具体数据见表 1。

实施例 6

步骤同实施例 3，不同之处在于烯烃聚合时引入氢 4.5L(标准状态下)。具体数据见表 1。

实施例 7

步骤同实施例 4，不同之处在于在制备固体催化剂组分时，加入 2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯(JS-1) 1.25ml、2-异丙基-2-(3-甲基丁基)-1,3-二甲氧基丙烷(醚-1) 1.25ml 配制成悬浮液。具体数据见表 1。

实施例 8

步骤同实施 7，不同之处在于将 2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯(JS-1) 和 2-异丙基-2-(3-甲基丁基)-1,3-二甲氧基丙烷(醚-1) 的加入量分别改为 1.9ml 和 0.6ml。具体数据见表 1。

实施例 9

步骤同实施 7，不同之处在于将 2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯(JS-1) 和 2-异丙基-2-(3-甲基丁基)-1,3-二甲氧基丙烷(醚-1) 的加入量分别改为 0.6ml 和 1.9ml。具体数据见表 1。

实施例 10

步骤同实施例 4，不同之处在于在制备固体催化剂组分时，加入 2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯(JS-1) 0.6ml、邻苯二甲酸二正丁酯(DNBP) 1.9ml 配制成悬浮液。具体数据见表 1。

实施例 11

步骤同实施例 4，不同之处在于在制备固体催化剂组分时，加入 2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯 (JS-1) 0.6ml、邻苯二甲酸二正丁酯 (DNBP) 1.9ml 以及 2-异丙基-2-(3-甲基丁基)-1,3-二甲氧基丙烷 (醚-1) 0.6ml 配制成悬浮液。具体数据见表 1。

实施例 12

步骤同实施例 11，不同之处在于将 2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯 (JS-1) 和 2-异丙基-2-(3-甲基丁基)-1,3-二甲氧基丙烷 (醚-1) 的加入量分别改为 0.9ml 和 0.3ml。具体数据见表 1。

实施例 13

步骤同实施例 11，不同之处在于将 2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯 (JS-1) 和 2-异丙基-2-(3-甲基丁基)-1,3-二甲氧基丙烷 (醚-1) 的加入量分别改为 0.3ml 和 0.9ml。具体数据见表 1。

对比例 1

(1) 催化剂组分的制备

取与实施例 4 同样规格的二乙氧基镁 10g 和甲苯 50ml、邻苯二甲酸二正丁酯 (DNBP) 2.5ml 配制成悬浮液；在经过高纯氮气重复置换的 300ml 的反应釜中，加入甲苯 10ml 和四氯化钛 90ml，升温至 80℃，然后将配制好的悬浮液加入釜中，恒温 1 小时后，继续升温至 115℃，恒温 2 小时，然后将液体压滤干净。然后加入甲苯 120ml 和四氯化钛 30ml 的混合液升温至 110℃ 搅拌处理 1 小时，如此处理 3 次，滤去液体，所得的固体用己烷 150ml 洗涤 4 次，滤去液体并干燥，即得固体催化剂组分。数据见表 1。

(3) 烯烃聚合

同实施例 4。数据见表 1。

表 1: 丙烯聚合及聚合催化剂的数据

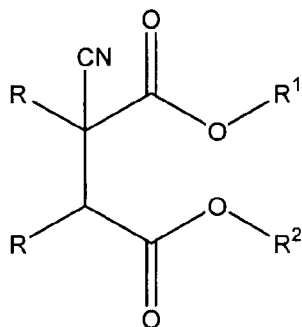
项目 序号	内给 电子体		催化剂组分				丙烯聚合评价					
	种类	加入量 ml	Ti (%)	催化剂组分粒度分布			Ac (Kg/gcat)	MWD	BD (g/cm ³)	MI (g/10min)	II (%)	聚合物细粉 <0.18μm (%)
				d(0.1) μm	d(0.5) μm	d(0.9) μm						
实施例 1	JS-1	3.0	3.16	16.6	24.4	37.5	35.1	12.3	0.43	0.33	98.2	0.3
实施例 2	JS-1	4.5	3.26	15.2	22.3	36.9	36.0	12.9	0.43	0.28	98.7	0.5
实施例 3	JS-1	2.0	2.93	16.9	25.1	38.2	34.8	11.7	0.43	0.52	98.0	0.2
实施例 4	JS-1	3.0	3.16	16.6	24.4	37.5	29.6	12.1	0.43	6.15	97.3	0.3
实施例 5	JS-1	4.5	3.26	15.2	22.3	36.9	30.8	12.5	0.43	5.50	97.6	0.5
实施例 6	JS-1	2.0	2.93	16.9	25.1	38.2	28.9	11.2	0.43	9.12	96.2	0.2
实施例 7	JS-1 醚-1	1.25 1.25	3.38	16.2	24.4	37.2	49.0	7.5	0.46	29.1	96.3	0.3
实施例 8	JS-1 醚-1	1.9 0.6	3.15	17.0	25.2	39.1	45.1	8.3	0.45	26.5	96.0	0.4
实施例 9	JS-1 醚-1	0.6 1.9	3.53	16.7	24.8	38.3	52.2	6.8	0.46	35.2	95.8	0.3

实施例 10	DNBP JS-1	1.9 0.6	3.34	14.9	25.2	39.4	0.97	62.4	8.2	0.43	24.51	92.9	0.6
实施例 11	DNBP JS-1 醚-1	1.9 0.6 0.6	3.51	13.6	23.6	34.8	0.90	61.5	8.0	0.43	22.6	95.5	0.4
实施例 12	DNBP JS-1 醚-1	1.9 0.9 0.3	3.15	17.0	25.2	39.1	0.88	59.1	8.5	0.43	20.7	96.3	0.5
实施例 13	DNBP JS-1 醚-1	1.9 0.3 0.9	3.53	16.7	24.8	38.3	0.87	63.6	7.6	0.44	25.8	95.2	0.5
比较例 1	DNBP	2.5	2.52	16.5	25.2	38.6	0.88	53.5	5.7	0.43	21.25	96.2	0.5

从表 1 中的数据对比可以看出, 本发明得到的催化剂活性较好, 所得到的聚合物分子量分布宽、立体定向性较好、细粉少, 且由于聚合物分子量分布较宽, 因此具有良好的加工性。

权利要求书

1. 一种用于烯烃聚合的固体催化剂组分，所述催化剂组分包括二烷氧基镁载体、钛化合物以及内给电子体在惰性溶剂中的反应产物，所述内电子给体化合物包含通式 (I) 所示的 2,3-二非直链的烷基-2-氰基丁二酸二酯化合物：



(I)

式中， R^1 和 R^2 基团独立地选自直链或支链的 $C_1 \sim C_4$ 烷基；R 选自 $C_3 \sim C_6$ 的异烷基、仲烷基或环烷基。

2. 根据权利要求 1 所述的固体催化剂组分，其特征在于，所述内给电子体包括 2-异丙基-2-(3-甲基丁基)-1,3-二甲氧基丙烷和/或羧酸酯类化合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的固体催化剂组分，其特征在于，所述 2,3-二非直链的烷基-2-氰基丁二酸二酯类化合物选自 2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯、2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二正丙酯、2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二异丙酯、2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二正丁酯和 2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二异丁酯。

4. 根据权利要求 3 所述的固体催化剂组分，其特征在于，所述 2,3-二非直链的烷基-2-氰基丁二酸二酯类化合物为 2,3-二异丙基-2-氰基丁二酸二乙酯。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的固体催化剂组分，其特征在于，所述钛化合物的通式为 $Ti(OR)_{4-n}X_n$ ，式中 R 为 $C_1 \sim C_{14}$ 的脂族烃基或芳族烃基，R 可以相同或不同，X 为卤素原子，n 是 0 至 4 的整数。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的固体催化剂组分，其特征在于，所述钛化合物为四氯化钛，所述惰性溶剂为甲苯。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的固体催化剂组分，其特征在于，相对于每摩尔二烷氧基镁载体中的镁，所述 2,3-二非直链的烷基-2-氰基丁二酸二酯

类化合物的用量为 0.005 ~ 10 摩尔；所述钛化合物的用量为 0.5 ~ 100 摩尔；所述的惰性溶剂的用量为 0.5 ~ 100 摩尔。

8. 根据权利要求 7 所述的固体催化剂组分，其特征在于，相对于每摩尔二烷氧基镁载体中的镁，所述 2,3-二非直链的烷基-2-氰基丁二酸二酯类化合物的用量为 0.01 ~ 1 摩尔；所述钛化合物的用量为 1 ~ 50 摩尔；所述惰性溶剂的用量为 1 ~ 50 摩尔。

9. 根据权利要求 2 所述的固体催化剂组分，其特征在于，所述 2-异丙基-2-(3-甲基丁基)-1,3-二甲氧基丙烷的用量相对于每摩尔球形二烷氧基镁载体中的镁为 0.005 ~ 10 摩尔。

10. 根据权利要求 9 所述的固体催化剂组分，其特征在于，所述 2-异丙基-2-(3-甲基丁基)-1,3-二甲氧基丙烷的使用量相对于 1 摩尔球形二烷氧基镁化合物中的镁为 0.01 ~ 1 摩尔。

11. 根据权利要求 2 所述的固体催化剂组分，其特征在于，所述羧酸酯类化合物选自脂族和芳族的单羧酸的烷基酯、脂族和芳族的多元羧酸的烷基酯、脂族醚、环脂族醚和/或脂族酮的化合物。

12. 根据权利要求 11 所述的固体催化剂组分，其特征在于，所述羧酸酯类化合物选自 $C_1 \sim C_4$ 饱和脂肪酸的烷基酯、 $C_7 \sim C_8$ 芳香羧酸的烷基酯、 $C_2 \sim C_6$ 脂肪醚、 $C_3 \sim C_4$ 环醚和 $C_3 \sim C_6$ 饱和脂肪酮。

13. 根据权利要求 12 所述的固体催化剂组分，其特征在于，所述羧酸酯类化合物选自邻苯二甲酸二正丁酯，邻苯二甲酸二异丁酯和苯二甲酸 1, 3-二戊酯。

14. 根据权利要求 2 所述的固体催化剂组分，其特征在于，所述羧酸酯类化合物的用量相对于每摩尔球形二烷氧基镁化合物中的镁为 0.005 ~ 10 摩尔。

15. 根据权利要求 14 所述的固体催化剂组分，其特征在于，所述羧酸酯类的用量相对于每摩尔球形二烷氧基镁化合物中的镁为 0.01 ~ 1 摩尔。

16. 一种用于烯烃聚合的催化剂，其特征在于，所述催化剂包括如下组分的反应产物：

a. 权利要求 1 ~ 15 中任意一项所述固体催化剂组分；

b. 有机铝化合物组分，其通式为 AlR_nX_{3-n} ，式中 R 为氢或碳原子数为 1 ~ 20 的烷基；X 为卤素，n 为 $0 < n \leq 3$ 的整数；

c. 任选地，有机硅化合物组分，其通式为 $R_1R_2Si(OR')_2$ ，式中 R_1 、 R_2

相同或不同，为 $C_1\sim C_{20}$ 的烷基、 $C_3\sim C_{20}$ 环烷基或芳基， R' 为含 1~4 个碳原子的烷基。

17. 根据权利要求 16 所述的催化剂，其特征在于，所述组分 b 与组分 a 的比例以铝与钛的摩尔比计为 5~5000，组分 b 与组分 c 的比例以铝与硅的摩尔比计为 5~30。

18. 一种用于烯烃聚合的方法，所述烯烃在权利要求 1~15 中任意一项所述的固体催化剂组分或权利要求 16 或 17 所述的催化剂的存在下进行。