



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116589617 A

(43) 申请公布日 2023.08.15

(21) 申请号 202310726754.4 *C08F 210/08* (2006.01)  
(22) 申请日 2023.06.19 *C08F 4/02* (2006.01)  
*C08F 4/649* (2006.01)  
(71) 申请人 山东京博石油化工有限公司  
地址 256500 山东省滨州市博兴县经济开  
发区  
申请人 山东京博聚烯烃新材料有限公司  
(72) 发明人 栾波 郑伟平 丁其维 柳金章  
袁文博 王耀伟  
(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限  
公司 11227  
专利代理师 刘乐  
(51) Int. Cl.  
*C08F 110/06* (2006.01)  
*C08F 110/08* (2006.01)  
*C08F 210/06* (2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

### (54) 发明名称

一种含有成核剂的聚烯烃催化剂及其制备  
方法、应用

### (57) 摘要

本发明提供了一种含有成核剂的复合材料，  
包括：载体；以及复合在载体上的过渡金属卤化  
物、内给电子体、成核剂以及 $\alpha$  烯烃聚合物。本发  
明设计的具有特定结构和特定组合的含有成核  
剂的复合材料，还具有核壳结构以及外形规整的  
球形颗粒形态。本发明提供的复合材料作为聚烯  
烃催化剂，催化烯烃聚合可高效合成高结晶度的  
聚烯烃，且聚烯烃产品呈良好的颗粒形态。本发  
明提供的聚烯烃固体催化剂在聚合物成核剂制  
备前将 $\alpha$  烯烃聚合物引入催化剂颗粒中，不仅增  
加了固体催化剂颗粒的强度，而且在保证固体催  
化剂催化活性和成核作用的同时，保持了Z-N催  
化剂良好的颗粒形态，从而改善了聚烯烃产品的  
颗粒形态。

1. 一种含有成核剂的复合材料,其特征在于,包括:载体;  
以及复合在载体上的过渡金属卤化物、内给电子体、成核剂以及 $\alpha$ 烯烃聚合物。
  2. 根据权利要求1所述的复合材料,其特征在于,所述载体包括通式为 $MgX_2$ 的镁化合物、硅胶和高分子材料中的一种或多种,其中X选自卤素;  
所述过渡金属卤化物包括通式为 $M(R)_{4-m}X_m$ 的化合物中一种或多种;其中,M为Ti,Zr,Hf,Fe,Co,Ni;  
X为卤原子;  
R选自C1~C20的脂肪烃基、C1~C20的环戊二烯基、C1~C20的环戊二烯基衍生物、C6~C20的芳香烃基;  
m为1~4;  
所述成核剂为高分子聚合物类成核剂;  
所述复合材料为用于制备聚烯烃的催化剂固体颗粒。
  3. 根据权利要求1所述的复合材料,其特征在于,所述内给电子体为琥珀酸酯和/或烷基二醚;  
所述 $\alpha$ 烯烃聚合物包括聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯-1、乙丙共聚物、丙丁共聚物、聚丁烯/聚丙烯合金以及聚丙烯/聚乙烯合金中的一种或多种;  
所述成核剂包括聚乙烯基环戊烷、聚乙烯基环己烷、聚乙烯基-2-甲基环己烷、聚3-甲基-1-丁烯、聚3-乙基-1-己烯、聚3-甲基-1-戊烯和聚苯乙烯中的一种或多种;  
所述过渡金属卤化物在所述复合材料中的含量为1.0wt.%~5.0wt.%;  
所述内给电子体在所述复合材料中的含量为0.2wt.%~20wt.%;  
所述 $\alpha$ 烯烃聚合物在所述复合材料中的含量为1wt.%~20wt.%;  
所述成核剂在所述复合材料中的含量为30wt.%~90wt.%。
  4. 根据权利要求1所述的复合材料,其特征在于,所述复合材料具有核壳结构;  
所述核壳结构的内核为多个载体颗粒;  
所述过渡金属卤化物和内给电子体均匀分散在载体颗粒上;  
所述 $\alpha$ 烯烃聚合物包覆和分散在内核上,形成第一包覆层;  
所述成核剂包覆在第一包覆层上,形成第二包覆层;  
所述复合材料的粒径为10~200 $\mu$ m;  
所述第一包覆层的厚度为1~50 $\mu$ m;  
所述第二包覆层的厚度为10~100 $\mu$ m。
  5. 一种含有成核剂的复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
    - 1) 将载体醇合物溶液和过渡金属卤化物,在低温下混合,得到淤浆溶液;
    - 2) 将上述步骤得到的淤浆溶液升温后,与内给电子体再次混合后,再加入过渡金属卤化物继续混合后,得到前体材料;
    - 3) 将上述步骤的前体材料和溶剂混合后,得到前体溶液,再依次加入烷基铝、外给电子体和气相 $\alpha$ 烯烃,持续混合得到混合浆料;
    - 4) 将成核剂的单体原料溶液和上述步骤得到的混合浆料进行第一温度下混合后,再进行第二温度下混合,得到含有成核剂的复合材料。
  6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述载体醇合物溶液由以下步骤制备

得到：

将载体分散于癸烷中，加入有机醇，于80~150℃下搅拌分散0.5~5h，得到载体醇合物溶液；

所述有机醇包括乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、戊醇和异戊醇中的一种或多种；

所述步骤1)中低温下混合的温度为-50~0℃；

所述步骤1)中低温下混合的时间为0.5~1h；

所述步骤2)中升温后的温度为0~50℃。

7. 根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于，所述步骤2)中再次混合的温度为80~130℃；

所述步骤2)中再次混合的时间为1~3h；

所述步骤2)中继续混合的温度为80~130℃；

所述步骤2)中继续混合的时间为2~5h；

所述步骤3)中持续混合的温度为0~30℃；

所述步骤3)中持续混合的时间为0.1~2h。

8. 根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于，所述成核剂的单体原料溶液的制备方式包括以下步骤：

将烷基铝与高分子聚合物类成核剂的单体加入到0~40℃温度下的正己烷中，搅拌0.1~0.5小时；

所述第一温度下混合的温度为0~40℃；

所述第一温度下混合的时间为0.5~3h；

所述第二温度下混合的温度为40~65℃；

所述第二温度下混合的时间为0.1~30h。

9. 权利要求1~4任意一项所述的含有成核剂的复合材料或权利要求5~8任意一项所述的制备方法所制备的复合材料在催化剂领域中的应用。

10. 根据权利要求9所述的应用，其特征在于，所述催化剂具体为聚合制备聚烯烃的催化剂；

所述聚合制备包括丙烯聚合、丁烯-1聚合、丙烯与 $\alpha$ -烯烃共聚合、丁烯-1与 $\alpha$ -烯烃共聚合、聚合制备聚丙烯合金以及聚合制备聚丁烯合金中的一种或多种；

所述聚烯烃的形态为聚烯烃颗粒形态。

## 一种含有成核剂的聚烯烃催化剂及其制备方法、应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于烯烃配位聚合催化剂和烯烃配位聚合技术领域,涉及一种含有成核剂的复合材料及其制备方法、应用,尤其涉及一种含有成核剂的聚烯烃催化剂及其制备方法、应用。

### 背景技术

[0002] 聚烯烃Ziegler-Natta (Z-N)型催化剂在聚合物的领域中是公知的,通常地,包括:由周期表中第4~6族的过渡金属化合物、第1~3族的金属化合物、以及内给电子体化合物形成的主催化剂组分,还有助催化剂和外给电子体组成。

[0003] 聚丙烯等聚烯烃材料多为结晶性聚合物,通常具有结晶速率慢、结晶度较低、在成型过程中易形成较大尺寸球晶等缺点,使其性能及应用受到了极大的限制,在聚烯烃加工造粒过程中加入成核剂改善上述缺点的方法在本领域中是公知的。然而,此传统成核方法需要在烯烃聚合结束后的加工造粒过程中加入成核剂,工艺繁琐,并且浓度通常为500~2000ppm,成核剂浓度和成本高,无法均匀分散,影响产品质量稳定性。

[0004] 原位成核是在烯烃合成的过程中直接形成或添加成核剂,该方法可以使成核剂均匀分散在聚烯烃中,成核剂浓度低,仅为20~500ppm,并且生产的聚烯烃性能更加优异。原位成核中,用于制造成核的烯烃聚合物的聚合物成核剂的应用是本领域众所周知的。专利CN 109196003B报道了一种用于制备成核的聚烯烃的固体催化剂、专利CN114773506A报道了一种用于原位成核聚丙烯的催化剂及其制备方法和应用,以上固体催化剂组分均含有聚合物成核剂组分。然而,以上两种催化剂在制备的过程中增加了聚合物成核剂制备改性催化剂的过程,造成了部分固体催化剂颗粒的破碎,使得制备的聚烯烃产品粉末含量增多。

[0005] 因此,如何找到一种更为适宜的方式,解决现有的聚烯烃Ziegler-Natta (Z-N)型催化剂存在的上述技术问题,已成为业内诸多一线研究人员亟待解决的问题之一。

### 发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供了一种含有成核剂的复合材料及其制备方法、应用,特别是一种含有成核剂的聚烯烃催化剂。本发明提供的聚烯烃固体催化剂在聚合物成核剂制备前将 $\alpha$ 烯烃聚合物引入催化剂颗粒中,增加了固体催化剂颗粒的强度。本发明在保证固体催化剂催化活性和成核作用的同时,保持了Z-N催化剂良好的颗粒形态,从而改善了聚烯烃产品的颗粒形态;而且制备工艺简单,条件温和,可控性强,有利于工业化应用和商业化推广。

[0007] 本发明提供了一种含有成核剂的复合材料,包括:载体;

[0008] 以及复合在载体上的过渡金属卤化物、内给电子体、成核剂以及 $\alpha$ 烯烃聚合物。

[0009] 优选的,所述载体包括通式为 $MgX_2$ 的镁化合物、硅胶和高分子材料中的一种或多种,其中X选自卤素;

[0010] 所述过渡金属卤化物包括通式为 $M(R)_{4-m}X_m$ 的化合物中一种或多种;其中,M为Ti,

Zr, Hf, Fe, Co, Ni;

[0011] X为卤原子;

[0012] R选自C1~C20的脂肪烃基、C1~C20的环戊二烯基、C1~C20的环戊二烯基衍生物、C6~C20的芳香烃基;

[0013] m为1~4;

[0014] 所述成核剂为高分子聚合物类成核剂;

[0015] 所述复合材料为用于制备聚烯烃的催化剂固体颗粒。

[0016] 优选的,所述内给电子体为琥珀酸酯和/或烷基二醚;

[0017] 所述 $\alpha$ 烯烃聚合物包括聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯-1、乙丙共聚物、丙丁共聚物、聚丁烯/聚丙烯合金以及聚丙烯/聚乙烯合金中的一种或多种;

[0018] 所述成核剂包括聚乙烯基环戊烷、聚乙烯基环己烷、聚乙烯基-2-甲基环己烷、聚3-甲基-1-丁烯、聚3-乙基-1-己烯、聚3-甲基-1-戊烯和聚苯乙烯中的一种或多种;

[0019] 所述过渡金属卤化物在所述复合材料中的含量为1.0wt.%~5.0wt.%;

[0020] 所述内给电子体在所述复合材料中的含量为0.2wt.%~20wt.%;

[0021] 所述 $\alpha$ 烯烃聚合物在所述复合材料中的含量为1wt.%~20wt.%;

[0022] 所述成核剂在所述复合材料中的含量为30wt.%~90wt.%。

[0023] 优选的,所述复合材料具有核壳结构;

[0024] 所述核壳结构的内核为多个载体颗粒;

[0025] 所述过渡金属卤化物和内给电子体均匀分散在载体颗粒上;

[0026] 所述 $\alpha$ 烯烃聚合物包覆和分散在内核上,形成第一包覆层;

[0027] 所述成核剂包覆在第一包覆层上,形成第二包覆层;

[0028] 所述复合材料的粒径为10~200 $\mu\text{m}$ ;

[0029] 所述第一包覆层的厚度为1~50 $\mu\text{m}$ ;

[0030] 所述第二包覆层的厚度为10~100 $\mu\text{m}$ 。

[0031] 本发明提供了一种含有成核剂的复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0032] 1) 将载体醇合物溶液和过渡金属卤化物,在低温下混合,得到淤浆溶液;

[0033] 2) 将上述步骤得到的淤浆溶液升温后,与内给电子体再次混合后,再加入过渡金属卤化物继续混合后,得到前体材料;

[0034] 3) 将上述步骤的前体材料和溶剂混合后,得到前体溶液,再依次加入烷基铝、外给电子体和气相 $\alpha$ 烯烃,持续混合得到混合浆料;

[0035] 4) 将成核剂的单体原料溶液和上述步骤得到的混合浆料进行第一温度下混合后,再进行第二温度下混合,得到含有成核剂的复合材料。

[0036] 优选的,所述载体醇合物溶液由以下步骤制备得到:

[0037] 将载体分散于癸烷中,加入有机醇,于80~150 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌分散0.5~5h,得到载体醇合物溶液;

[0038] 所述有机醇包括乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、戊醇和异戊醇中的一种或多种;

[0039] 所述步骤1)中低温下混合的温度为-50~0 $^{\circ}\text{C}$ ;

[0040] 所述步骤1)中低温下混合的时间为0.5~1h;

- [0041] 所述步骤2)中升温后的温度为0~50℃。
- [0042] 优选的,所述步骤2)中再次混合的温度为80~130℃;
- [0043] 所述步骤2)中再次混合的时间为1~3h;
- [0044] 所述步骤2)中继续混合的温度为80~130℃;
- [0045] 所述步骤2)中继续混合的时间为2~5h;
- [0046] 所述步骤3)中持续混合的温度为0~30℃;
- [0047] 所述步骤3)中持续混合的时间为0.1~2h。
- [0048] 优选的,所述成核剂的单体原料溶液的制备方式包括以下步骤:
- [0049] 将烷基铝与高分子聚合物类成核剂的单体加入到0~40℃温度下的正己烷中,搅拌0.1~0.5小时;
- [0050] 所述第一温度下混合的温度为0~40℃;
- [0051] 所述第一温度下混合的时间为0.5~3h;
- [0052] 所述第二温度下混合的温度为40~65℃;
- [0053] 所述第二温度下混合的时间为0.1~30h。
- [0054] 本发明还提供了上述技术方案任意一项所述的含有成核剂的复合材料或上述技术方案任意一项所述的制备方法所制备的复合材料在催化剂领域中的应用。
- [0055] 优选的,所述催化剂具体为聚合制备聚烯烃的催化剂;
- [0056] 所述聚合制备包括丙烯聚合、丁烯-1聚合、丙烯与 $\alpha$ -烯烃共聚合、丁烯-1与 $\alpha$ -烯烃共聚合、聚合制备聚丙烯合金以及聚合制备聚丁烯合金中的一种或多种;
- [0057] 所述聚烯烃的形态为聚烯烃颗粒形态。
- [0058] 本发明提供了一种含有成核剂的复合材料,包括:载体;以及复合在载体上的过渡金属卤化物、内给电子体、成核剂以及 $\alpha$ 烯烃聚合物。与现有技术相比,本发明特别设计了一种具有特定结构和特定组合的含有成核剂的复合材料,该复合材料具有核壳结构以及外形规整的球形颗粒形态,包含载体、过渡金属卤化物、内给电子体(ID)、 $\alpha$ 烯烃聚合物和成核剂。本发明提供的复合材料作为聚烯烃催化剂,催化烯烃聚合可高效合成高结晶度的聚烯烃,且聚烯烃产品呈良好的颗粒形态。
- [0059] 本发明提供的聚烯烃固体催化剂在聚合物成核剂制备前将 $\alpha$ 烯烃聚合物引入催化剂颗粒中,不仅增加了固体催化剂颗粒的强度,而且在保证固体催化剂催化活性和成核作用的同时,保持了Z-N催化剂良好的颗粒形态,从而改善了聚烯烃产品的颗粒形态。
- [0060] 实验结果表明,本发明制备的含有成核剂组分的Z-N固体催化剂颗粒在保证催化烯烃聚合过程中有效成核作用的前提下,改善了聚烯烃产品的颗粒形态。

### 具体实施方式

- [0061] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为了进一步说明本发明的特征和优点,而不是对发明权利要求的限制。
- [0062] 本发明所有原料,对其来源没有特别限制,在市场上购买的或按照本领域技术人员熟知的常规方法制备的即可。
- [0063] 本发明所有原料,对其纯度没有特别限制,本发明优选采用分析纯或聚烯烃催化

剂制备领域常规的纯度要求。

[0064] 本发明对通式的表达方式没有特别限制,均采用本领域技术人员熟知的表达方式,本领域技术人员基于常识,可以根据其表达方式正确理解其含义。

[0065] 本发明所有原料,其牌号或简称均属于本领域常规牌号或简称,每个牌号和简称在其相关用途的领域内均是清楚明确的,本领域技术人员根据牌号、简称以及相应的用途,能够从市售中购买得到或常规方法制备得到。

[0066] 本发明提供了一种含有成核剂的复合材料,包括:载体;

[0067] 以及复合在载体上的过渡金属卤化物、内给电子体、成核剂以及 $\alpha$ 烯烃聚合物。

[0068] 在本发明中,所述载体包括优选通式为 $MgX_2$ 的镁化合物、硅胶和高分子材料中的一种或多种,更优选为通式为 $MgX_2$ 的镁化合物、硅胶或高分子材料,其中X选自卤素。

[0069] 在本发明中,所述过渡金属卤化物优选包括通式为 $M(R)_{4-m}X_m$ 的化合物中一种或多种,更优选为通式为 $M(R)_{4-m}X_m$ 的化合物中的一种。

[0070] 其中,M优选为Ti,Zr,Hf,Fe,Co,Ni。

[0071] 其中,X优选为卤原子。

[0072] 其中,R优选选自C1~C20的脂肪烃基、C1~C20的环戊二烯基、C1~C20的环戊二烯基衍生物、C6~C20的芳香烃基,更优选选自C5~C16的脂肪烃基、C5~C16的环戊二烯基、C5~C16的环戊二烯基衍生物、C9~C17的芳香烃基,更优选选自C9~C12的脂肪烃基、C9~C12的环戊二烯基、C9~C12的环戊二烯基衍生物、C11~C14的芳香烃基。

[0073] 其中,m优选为1~4,更优选为2~3。

[0074] 在本发明中,所述成核剂优选为高分子聚合物类成核剂。

[0075] 在本发明中,所述复合材料优选为用于制备聚烯烃的催化剂固体颗粒。

[0076] 在本发明中,所述内给电子体优选为琥珀酸酯和/或烷基二醚,更优选为琥珀酸酯或烷基二醚。

[0077] 在本发明中,所述 $\alpha$ 烯烃聚合物优选包括聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯-1、乙丙共聚物、丙丁共聚物、聚丁烯/聚丙烯合金以及聚丙烯/聚乙烯合金中的一种或多种,更优选为聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯-1、乙丙共聚物、丙丁共聚物、聚丁烯/聚丙烯合金或聚丙烯/聚乙烯合金。

[0078] 在本发明中,所述成核剂优选包括聚乙烯基环戊烷、聚乙烯基环己烷、聚乙烯基-2-甲基环己烷、聚3-甲基-1-丁烯、聚3-乙基-1-己烯、聚3-甲基-1-戊烯和聚苯乙烯中的一种或多种,更优选为聚乙烯基环戊烷、聚乙烯基环己烷、聚乙烯基-2-甲基环己烷、聚3-甲基-1-丁烯、聚3-乙基-1-己烯、聚3-甲基-1-戊烯或聚苯乙烯。

[0079] 在本发明中,所述过渡金属卤化物在所述复合材料中的含量优选为1.0wt.%~5.0wt.%,更优选为1.5wt.%~4.5wt.%,更优选为2wt.%~4wt.%,更优选为2.5wt.%~3.5wt.%。

[0080] 在本发明中,所述内给电子体在所述复合材料中的含量优选为0.2wt.%~20wt.%,更优选为2wt.%~15wt.%,更优选为7wt.%~10wt.%。

[0081] 在本发明中,所述 $\alpha$ 烯烃聚合物在所述复合材料中的含量优选为1wt.%~20wt.%,更优选为5wt.%~16wt.%,更优选为9wt.%~12wt.%。

[0082] 在本发明中,所述成核剂在所述复合材料中的含量优选为30wt.%~90wt.%,更

优选为40wt.%~80wt.%,更优选为50wt.%~70wt.%。

[0083] 在本发明中,所述复合材料优选具有核壳结构。

[0084] 在本发明中,所述核壳结构的内核优选为多个载体颗粒。

[0085] 在本发明中,所述过渡金属卤化物和内给电子体优选均匀分散在载体颗粒上。

[0086] 在本发明中,所述 $\alpha$ 烯烃聚合物优选包覆和分散在内核上,形成第一包覆层。

[0087] 在本发明中,所述成核剂优选包覆在第一包覆层上,形成第二包覆层。

[0088] 在本发明中,所述复合材料的粒径优选为10~200 $\mu\text{m}$ ,更优选为50~160 $\mu\text{m}$ ,更优选为90~120 $\mu\text{m}$ 。

[0089] 在本发明中,所述第一包覆层的厚度优选为1~50 $\mu\text{m}$ ,更优选为5~40 $\mu\text{m}$ ,更优选为15~30 $\mu\text{m}$ 。

[0090] 在本发明中,所述第二包覆层的厚度优选为10~100 $\mu\text{m}$ ,更优选为30~80 $\mu\text{m}$ ,更优选为50~60 $\mu\text{m}$ 。

[0091] 在本发明中,所述含有成核剂的复合材料中优选还包括烷基铝和/或外给电子体。具体的,基于本发明提供的制备过程,复合材料(催化剂颗粒)制备完成后,固体颗粒孔隙中会存在烷基铝和外给电子体,同时也会负载在载体表面,但是二者含量很少,而且无需去除,因为他们对后续其催化作用基本无影响,并且在烯烃聚合中也会再次加入烷基铝和外给电子体;虽然有残余,但不作为固体催化剂的主要组分。

[0092] 本发明提供了一种含有成核剂的复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0093] 1)将载体醇合物溶液和过渡金属卤化物,在低温下混合,得到淤浆溶液;

[0094] 2)将上述步骤得到的淤浆溶液升温后,与内给电子体再次混合后,再加入过渡金属卤化物继续混合后,得到前体材料;

[0095] 3)将上述步骤的前体材料和溶剂混合后,得到前体溶液,再依次加入烷基铝、外给电子体和气相 $\alpha$ 烯烃,持续混合得到混合浆料;

[0096] 4)将成核剂的单体原料溶液和上述步骤得到的混合浆料进行第一温度下混合后,再进行第二温度下混合,得到含有成核剂的复合材料。

[0097] 本发明首先将载体醇合物溶液和过渡金属卤化物,在低温下混合,得到淤浆溶液。

[0098] 在本发明中,所述载体醇合物溶液优选由以下步骤制备得到:

[0099] 将载体分散于癸烷中,加入有机醇,于80~150 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌分散0.5~5h,得到载体醇合物溶液。

[0100] 在本发明中,所述有机醇优选包括乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、戊醇和异戊醇中的一种或多种,更优选为乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、戊醇或异戊醇。

[0101] 在本发明中,所述步骤1)中低温下混合的温度优选为-50~0 $^{\circ}\text{C}$ ,更优选为-40~-10 $^{\circ}\text{C}$ ,更优选为-30~-20 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0102] 在本发明中,所述步骤1)中低温下混合的时间优选为0.5~1h,更优选为0.6~0.9h,更优选为0.7~0.8h。

[0103] 在本发明中,所述步骤2)中升温后的温度优选为0~50 $^{\circ}\text{C}$ ,更优选为10~40 $^{\circ}\text{C}$ ,更优选为20~30 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0104] 在本发明中,所述步骤2)中再次混合的温度优选为80~130 $^{\circ}\text{C}$ ,更优选为90~120 $^{\circ}\text{C}$ ,更优选为100~110 $^{\circ}\text{C}$ 。



[0105] 在本发明中,所述步骤2)中再次混合的时间优选为1~3h,更优选为1.4~2.6h,更优选为1.8~2.2h。

[0106] 在本发明中,所述步骤2)中继续混合的温度优选为80~130℃,更优选为90~120℃,更优选为100~110℃。

[0107] 在本发明中,所述步骤2)中继续混合的时间优选为2~5h,更优选为2.5~4.5h,更优选为3~4h。

[0108] 本发明然后将上述步骤的前体材料和溶剂混合后,得到前体溶液,再依次加入烷基铝、外给电子体和气相 $\alpha$ 烯烃,持续混合得到混合浆料。

[0109] 在本发明中,所述步骤3)中持续混合的温度优选为0~30℃,更优选为5~25℃,更优选为10~20℃。

[0110] 在本发明中,所述步骤3)中持续混合的时间优选为0.1~2h,更优选为0.5~1.6h,更优选为0.9~1.2h。

[0111] 本发明最后将成核剂的单体原料溶液和上述步骤得到的混合浆料进行第一温度下混合后,再进行第二温度下混合,得到含有成核剂的复合材料。

[0112] 在本发明中,所述成核剂的单体原料溶液的制备方式优选包括以下步骤:

[0113] 将烷基铝与高分子聚合物类成核剂单体加入到0~40℃温度下的正己烷中,搅拌0.1~0.5小时,更优选为加入到8~32℃温度下的正己烷中,搅拌0.18~0.42小时,更优选为加入到16~24℃温度下的正己烷中,搅拌0.26~0.34小时。

[0114] 在本发明中,所述第一温度下混合的温度优选为0~40℃,更优选为8~32℃,更优选为16~24℃。

[0115] 在本发明中,所述第一温度下混合的时间优选为0.5~3h,更优选为1~2.5h,更优选为1.5~2h。

[0116] 在本发明中,所述第二温度下混合的温度优选为40~65℃,更优选为45~60℃,更优选为50~55℃。

[0117] 在本发明中,所述第二温度下混合的时间优选为0.1~30h,更优选1~20h,更优选5~15h,更优选9~10h。

[0118] 本发明为完整和细化整体技术方案,保证含有成核剂的复合材料的结构和组成,进一步提高含有成核剂的复合材料作为聚烯烃催化剂的催化效果,进而提高所制备的聚烯烃材料的特性,上述一种含有成核剂的复合材料及其制备方法具体可以为以下内容:

[0119] 一种含有成核剂的聚烯烃催化剂固体颗粒,其包含

[0120] (a)载体,和

[0121] (b)过渡金属卤化物,和

[0122] (c)内给电子体(ID),和

[0123] (d) $\alpha$ 烯烃聚合物,和

[0124] (e)成核剂。

[0125] 具体的,所述的载体是通式为 $MgX_2$ 的镁化合物、硅胶或高分子材料或它们的混合物,其中X选自卤素。

[0126] 具体的,所述的过渡金属卤化物选自通式为 $M(R)_{4-m}X_m$ 的化合物中的至少一种,式中,M是Ti,Zr,Hf,Fe,Co,Ni;X是卤原子,选自Cl,Br,F;m为1到4的整数,R选自C1~C20的脂

肪烃基、C1~C20的环戊二烯基及其衍生物、C6~C20的芳香烃基。

[0127] 具体的,所述的内给电子体选自琥珀酸酯和烷基二醚中的至少一种。

[0128] 具体的,所述的 $\alpha$ 烯烃聚合物选自聚乙烯,聚丙烯,聚丁烯-1,乙丙共聚物,丙丁共聚物,聚丁烯/聚丙烯合金,聚丙烯/聚乙烯合金中的至少一种。

[0129] 具体的,所述的成核剂为高分子聚合物类成核剂,选自聚乙烯基环戊烷、聚乙烯基环己烷、聚乙烯基-2-甲基环己烷、聚3-甲基-1-丁烯、聚3-乙基-1-己烯、聚3-甲基-1-戊烯、聚苯乙烯中的至少一种。

[0130] 本发明还提供了上述聚烯烃催化剂固体颗粒的制备方法,包括以下步骤:

[0131] (1) 将载体分散于癸烷中,加入有机醇,于80~150℃下搅拌分散0.5~5h,得到透明的卤化镁醇合物溶液;

[0132] (2) 将步骤(1)制备的卤化镁醇合物溶液冷却至-50~0℃,加入冷的过渡金属卤化物,恒温缓慢搅拌0.5~1h,得到淤浆溶液;

[0133] (3) 将步骤(2)中的淤浆溶液缓慢升温至0~50℃,加入内给电子体,并在1~3h内缓慢升温至80~130℃,加入与步骤(2)相同体积的过渡金属卤化物,在80~130℃下恒温下搅拌2~5h;

[0134] (4) 将步骤(3)中得到的催化剂从液体中过滤,并用大量正己烷在40~60℃下洗涤1~6次;

[0135] (5) 将步骤(4)中洗涤后的催化剂加入到正己烷溶液中,依次加入烷基铝、外给电子体和气相 $\alpha$ 烯烃,在0~30℃温度下搅拌0.1~2h;

[0136] (6) 将处理后的成核原料正己烷溶液加入步骤(5)反应后的淤浆中,在0~40℃温度下搅拌0.5~3h,并在0.5~3h内将温度升高至40~65℃,搅拌0.1~30h,结束后将体系中固体组分过滤干燥,得到催化剂固体颗粒。

[0137] 具体的,所述的有机醇为乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、戊醇、异戊醇或其它高碳脂肪醇类化合物。

[0138] 具体的,成核原料正己烷溶液的处理方式为将烷基铝与高分子聚合物类成核剂单体依次加入到0~40℃温度下的正己烷中,搅拌0.1~0.5小时,其中高分子聚合物类成核剂单体选自乙烯基环戊烷、乙烯基环己烷、乙烯基-2-甲基环己烷、3-甲基-1-丁烯、3-乙基-1-己烯、3-甲基-1-戊烯、苯乙烯中的至少一种。

[0139] 进一步的:

[0140] 本发明的目的之一是提供一种含有成核剂的聚烯烃催化剂的组成。

[0141] 本发明所述的一种含有成核剂的聚烯烃固体颗粒,其包含载体、过渡金属卤化物、内给电子体(ID)、 $\alpha$ 烯烃聚合物和成核剂,其中过渡金属元素在催化剂中含量为1.0~5.0wt.%,内给电子体在催化剂中含量为0.2~20wt.%, $\alpha$ 烯烃聚合物在催化剂中含量1%~20wt.%,成核剂在催化剂中含量为30%~90wt.%。

[0142] 具体的,所述的载体是通式为 $MgX_2$ 的镁化合物、硅胶或高分子材料或它们的混合物,其中X选自卤素。所述卤化镁可选自二氯化镁、二溴化镁、二碘化镁,优选二氯化镁;所述高分子材料可选自聚苯乙烯、聚吡咯烷酮等。

[0143] 具体的,所述的过渡金属卤化物选自通式为 $M(R)_{4-m}X_m$ 的化合物中的至少一种,式中,M是Ti,Zr,Hf,Fe,Co,Ni;X是卤原子,选自Cl,Br,F;m为1到4的整数,R选自C1~C20

的脂肪烃基、C1~C20的环戊二烯基及其衍生物、C6~C20的芳香烃基。R具体可选自：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、异丁基、叔丁基、异戊基、叔戊基、2-乙基己基、苯基、萘基、邻-甲基苯基、间-甲基苯基或对-甲基苯基中的至少一种。所述的Ti, Zr, Hf, Fe, Co, Ni等过渡金属卤化物, 具体可选用四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、四丁氧基钛、四乙氧基钛、一氯三乙氧基钛、二氯二乙氧基钛、三氯一乙氧基钛、钛酸正丁酯、钛酸异丙酯、甲氧基三氯化钛、二丁氧基二氯化钛、三丁氧基氯化钛、四苯氧基钛、一氯三苯氧基钛、二氯二苯氧基钛、三氯一苯氧基钛中的一种或几种的混合。其中, 优选四氯化钛。

[0144] 具体的, 所述的内给电子体选自琥珀酸酯和烷基二醚中的至少一种。具体可选: 2, 3-二异丙基琥珀酸二乙酯、2, 3-二异丙基琥珀酸二丙酯、2, 3-二异丙基琥珀酸二异丙酯、2, 3-二异丙基琥珀酸二丁酯、2, 3-二异丙基琥珀酸二异丁酯、2, 3-二丙基琥珀酸二乙酯、2, 3-二丙基琥珀酸二丙酯、2, 3-二丙基琥珀酸二异丙酯、2, 3-二丙基琥珀酸二丁酯、2, 3-二丙基琥珀酸二异丁酯、2, 3-二丁基琥珀酸二乙酯、2, 3-二丁基琥珀酸二丙酯、2, 3-二丁基琥珀酸二异丙酯、2, 3-二丁基琥珀酸二异丁酯、2, 3-二异丁基琥珀酸二乙酯、2, 3-二异丁基琥珀酸二丙酯、2, 3-二异丁基琥珀酸二异丙酯、2, 3-二异丁基琥珀酸二丁酯、2, 3-二异丁基琥珀酸二异丁酯、2-(2-乙基己基)-1, 3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-仲丁基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-环己基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-苯基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-(2-苯基乙基)-1, 3-二甲氧基丙烷、2-(2-环己基乙基)-1, 3-二甲氧基丙烷、2-(对-氯苯基)-1, 3-二甲氧基丙烷、2-(2-苯基甲基)-1, 3-二甲氧基丙烷、2, 2-二环己基-1, 3-二甲氧基丙烷、2, 2-二乙基-1, 3-二甲氧基丙烷、2, 2-二丙基-1, 3-二甲氧基丙烷、2, 2-二异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷、2, 2-二丁基-1, 3-二甲氧基丙烷、2, 2-二异丁基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-丙基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-乙基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苯基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-环己基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丁基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-异丁基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-苯基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-苯基-2-仲丁基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-环戊基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-仲丁基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-仲丁基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-环己基甲基-1, 3-二甲氧基丙烷中的一种或两种。

[0145] 具体的, 所述的 $\alpha$ 烯烃聚合物为聚乙烯, 聚丙烯, 聚丁烯-1, 乙丙共聚物, 丙丁共聚物, 聚丁烯/聚丙烯合金, 聚丙烯/聚乙烯合金中的至少一种。

[0146] 所述的成核剂为高分子聚合物类成核剂, 选自聚乙烯基环戊烷、聚乙烯基环己烷、聚乙烯基-2-甲基环己烷、聚3-甲基-1-丁烯、聚3-乙基-1-己烯、聚3-甲基-1-戊烯、聚苯乙烯中的至少一种。

[0147] 本发明的目的之二是提供一种含有成核剂的聚烯烃催化剂固体颗粒的制备方法。

[0148] 本发明所述的聚烯烃催化剂固体颗粒的制备方法包括以下步骤:

[0149] (1) 将卤化镁载体分散于癸烷中, 加入有机醇, 于80~150℃下搅拌分散0.5~5h, 得到透明的卤化镁醇合物溶液; 其中, 有机醇与载体的摩尔比为1~8:1, 癸烷与载体的摩尔比为1~10:1。

[0150] (2) 将步骤(1)制备的卤化镁醇合物溶液冷却至-50~0℃, 加入冷的过渡金属卤化

物,恒温缓慢搅拌0.5~1h,得到淤浆溶液;其中,卤化镁醇合物溶液与过渡金属卤化物体积比为0.1~5:1。

[0151] (3) 将步骤(2)中的淤浆溶液缓慢升温至0~50℃,加入内给电子体,并在1~3h内缓慢升温至80~130℃,加入与步骤(2)相同体积的过渡金属卤化物,在80~130℃下恒温搅拌2~5h;其中,内给电子体与卤化镁的摩尔比为0.005~0.3:1。

[0152] (4) 将步骤(3)中得到的催化剂从液体中过滤,并用大量正己烷在40~60℃下洗涤1~6次。

[0153] (5) 将步骤(4)中洗涤后的催化剂加入到正己烷溶液中,依次加入烷基铝、外给电子体和气相 $\alpha$ 烯烃,在0~30℃温度下搅拌0.1~2h;

[0154] (6) 将处理后的成核原料正己烷溶液加入步骤(5)反应后的淤浆中,在0~40℃温度下搅拌0.5~3h,并在0.5~3h内将温度升高至40~65℃,搅拌0.1~30h,结束后将体系中固体组分过滤干燥,得到催化剂固体颗粒。

[0155] 具体的,所述的有机醇为乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、戊醇、异戊醇或其它高碳脂肪醇类化合物。

[0156] 具体的,所属烷基铝选自三乙基铝,三异丁基铝,三正己基铝,一氯二乙基铝,甲基铝氧烷MAO中的一种或两种,优选三乙基铝。

[0157] 具体的,所属外给电子体选自乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二丙基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二丁基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、二叔丁基二甲氧基硅烷、二叔己基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二乙基二乙氧基硅烷、二丙基二乙氧基硅烷、二异丙基二乙氧基硅烷、二丁基二乙氧基硅烷、二异丁基二乙氧基硅烷、二叔丁基二乙氧基硅烷、二叔己基二乙氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、二环己基二乙氧基硅烷、二环戊基二乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、环戊基甲基二甲氧基硅烷、环戊基三甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、环己基三甲氧基硅烷、叔己基三甲氧基硅烷、叔丁基三甲氧基硅烷和叔己基三甲氧基硅烷中的至少一种。

[0158] 具体的,所属气相 $\alpha$ 烯烃选自乙烯、丙烯、丁烯-1中的一种或两种,优选丙烯。

[0159] 具体的,所述成核原料正己烷溶液的处理方式为将烷基铝与高分子聚合物类成核剂单体依次加入到0~40℃温度下的正己烷中,搅拌0.1~0.5小时,其中高分子聚合物类成核剂单体选自乙烯基环戊烷、乙烯基环己烷、乙烯基-2-甲基环己烷、3-甲基-1-丁烯、3-乙基-1-己烯、3-甲基-1-戊烯、苯乙烯中的至少一种;其中正己烷与烷基铝体积比为50~200:1;烷基铝选自三乙基铝,三异丁基铝,三正己基铝,一氯二乙基铝,甲基铝氧烷MAO中的一种或两种,优选三乙基铝。

[0160] 本发明提供了上述技术方案任意一项所述的含有成核剂的复合材料或上述技术方案任意一项所述的制备方法所制备的复合材料在催化剂领域中的应用。

[0161] 在本发明中,所述催化剂具体优选为聚合制备聚烯烃的催化剂。

[0162] 在本发明中,所述聚合制备优选包括丙烯聚合、丁烯-1聚合、丙烯与 $\alpha$ -烯烃共聚合、丁烯-1与 $\alpha$ -烯烃共聚合、聚合制备聚丙烯合金以及聚合制备聚丁烯合金中的一种或多种,更优选为丙烯聚合、丁烯-1聚合、丙烯与 $\alpha$ -烯烃共聚合、丁烯-1与 $\alpha$ -烯烃共聚合、聚合制

备聚丙烯合金和聚合制备聚丁烯合金中的多种。

[0163] 具体的,是丙烯聚合、丁烯-1聚合、丙烯与 $\alpha$ -烯烃共聚合、丁烯-1与 $\alpha$ -烯烃共聚合物、聚丙烯合金、聚丁烯合金,其中所述的 $\alpha$ 烯烃选自C3~C20的烯烃,或是为C5~C18的烯烃,或是为C8~C15的烯烃。

[0164] 在本发明中,所述聚烯烃的形态优选为聚烯烃颗粒形态。

[0165] 具体的,制备的聚烯烃产品具有较高的结晶度,且聚烯烃产品呈颗粒形态。

[0166] 本发明的目的之三是提供一种含有成核剂的聚烯烃催化剂的应用,该催化剂可高效合成高结晶度的聚烯烃材料,且颗粒形态良好。

[0167] 具体的,所述应用是丙烯聚合或丁烯-1聚合或丙烯与 $\alpha$ -烯烃共聚合或丁烯-1与 $\alpha$ -烯烃共聚合物或聚丙烯合金或聚丁烯合金;其中所述的 $\alpha$ 烯烃选自C3~C20的烯烃,优选丙烯,1-丁烯,1-己烯,1-辛烯,1-癸烯,3-甲基-1-丁烯,环戊烯,4-甲基-1-戊烯,1,3-丁二烯,异戊二烯,降冰片烯,非共轭二烯烃,苯乙烯,甲基苯乙烯等。

[0168] 本发明上述内容提供了一种含有成核剂的聚烯烃催化剂及其制备方法、应用。本发明特别设计了一种具有特定结构和特定组合的含有成核剂的复合材料,该复合材料具有核壳结构以及外形规整的球形颗粒形态,包含载体、过渡金属卤化物、内给电子体(ID)、 $\alpha$ 烯烃聚合物和成核剂。本发明提供的复合材料作为聚烯烃催化剂,催化烯烃聚合可高效合成高结晶度的聚烯烃,且聚烯烃产品呈良好的颗粒形态。

[0169] 本发明提供的聚烯烃固体催化剂在聚合物成核剂制备前将 $\alpha$ 烯烃聚合物引入催化剂颗粒中,不仅增加了固体催化剂颗粒的强度,而且在保证固体催化剂催化活性和成核作用的同时,保持了Z-N催化剂良好的颗粒形态,从而改善了聚烯烃产品的颗粒形态。而且制备工艺简单,条件温和,可控性强,有利于工业化应用和商业化推广。

[0170] 实验结果表明,本发明制备的含有成核剂组分的Z-N固体催化剂颗粒在保证催化烯烃聚合过程中有效成核作用的前提下,改善了聚烯烃产品的颗粒形态。

[0171] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的一种含有成核剂的复合材料及其制备方法、应用进行详细描述,但是应当理解,这些实施例是在以本发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制,本发明的保护范围也不限于下述的实施例。

[0172] 本发明对下述实施例中原料的来源没有特别限制,以本领域技术人员熟知的制备方法制备或市售购买均可。

[0173] 除非特别说明,本发明采用的方法和设备为本领域的常规方法和设备。

[0174] 有关催化剂的测试条件如下:

[0175] 催化剂中Ti含量用紫外分光光度仪测定。

[0176] 成核剂含量按照制备过程中100%投料量进行计算。

[0177] 有关聚合物的测试条件如下:

[0178] DSC测试:在氮气气氛条件下,首先以10°C/min的速率将5~10mg样品从室温加热到200°C,并在200°C下保持5min以消除热历史;然后,以-10°C/min的速率将样品冷却至室温;最后,以10°C/min的速率将样品重新加热至200°C。根据以下关系式,使用第二次升温曲线计算样品的结晶度( $X_c$ ),熔点( $T_m$ )也根据二次升温曲线测得: $X_c(\%) = \Delta H_m / \Delta H_f^* \cdot$

100%，其中， $\Delta H_m$ 是二次升温曲线的熔融焓， $\Delta H_f^*$ 是聚烯烃的标准熔融焓（聚丙烯为165.5J/g，聚丁烯-1晶型II的标准熔融焓为62J/g）。

[0179] 样品粉末含量测试：使用80目（0.225mm）筛子对样品进行筛分，定义粒径<0.225mm的样品质量与样品总质量的比值为粉末含量。

[0180] 实施例1

[0181] 主催化剂的制备：氩气氛围下将9.5g（0.1mol）无水氯化镁，癸烷60ml，异丙醇25ml依次加入到三口瓶中，90℃反应3h，制得透明的氯化镁醇合物溶液；将上述氯化镁醇合物溶液冷却至-20℃，加入300ml冷的TiCl<sub>4</sub>，同时保持温度不变，恒温缓慢搅拌1h；将淤浆的温度缓慢升高至20℃，在此温度下将0.02mol 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷加入淤浆中；在90min内将温度升高至130℃，并使淤浆静置60min，再次加入300ml TiCl<sub>4</sub>，温度在130℃下保持120min；将催化剂从液体中过滤并用300ml的50℃的正己烷洗涤六次；将洗涤后的催化剂加入500ml正己烷中，依次加入6ml三乙基铝、0.001mol二环戊基二甲氧基硅烷，混合搅拌10min，通入0.2MPa气相丙烯，在10℃下恒压反应10min；在乙烯基环己烷的正己烷溶液（50ml正己烷、2ml三乙基铝、18g乙烯基环己烷10℃预处理20min）中加入上述反应后的淤浆溶液，在50min内将温度升高至50℃反应15h，然后冷却至室温，干燥处理，得到30g主催化剂。

[0182] 丙烯聚合：3L的高压釜用高纯氮气充分置换后，依次加入100g丙烯单体、1ml三乙基铝（1M）、1ml外给电子体二环戊基二甲氧基硅烷（ED，0.2M）、上述主催化剂0.057g，（其中Al/Ti=100，D/Ti=20），20℃聚合5min，然后升温至70℃，并加入500g丙烯单体和1.2barg氢气，聚合反应1h。

[0183] 参见表1，表1为本发明提供的实施例和对比例的催化剂表征及丁烯-1聚合结果。

[0184] 实施例2

[0185] 主催化剂的制备：同实施例1

[0186] 丁烯-1聚合：3升的高压釜用高纯氮气充分置换后，依次加入600g丁烯-1单体、1ml三乙基铝（1M）、1ml外给电子体二环戊基二甲氧基硅烷（ED，0.2M）、上述主催化剂0.057g，（其中Al/Ti=100，D/Ti=20），0℃聚合1min，然后升温至30℃，并加入1.2barg氢气，聚合反应3h。

[0187] 催化剂制备表征及丁烯-1聚合结果见表1。

[0188] 实施例3

[0189] 主催化剂的制备：同实施例1

[0190] 丙烯与丁烯-1共聚合：3升的高压釜用高纯氮气充分置换后，依次加入540g丙烯单体、60g丁烯-1单体、1ml三乙基铝（1M）、1ml外给电子体二环戊基二甲氧基硅烷（ED，0.2M）、上述主催化剂0.057g，（其中Al/Ti=100，D/Ti=20），20℃聚合5min，然后升温至70℃，并加入1.2barg氢气，聚合反应1h。

[0191] 催化剂制备表征及烯烃共聚合结果见表1。

[0192] 对比例1

[0193] 主催化剂的制备：氩气氛围下将9.5g（0.1mol）无水氯化镁，癸烷60ml，异丙醇25ml依次加入到三口瓶中，90℃反应3h，制得透明的氯化镁醇合物溶液；将上述氯化镁醇合物溶液冷却至-20℃，加入300ml冷的TiCl<sub>4</sub>，同时保持温度不变，恒温缓慢搅拌1h；将淤浆的温度

缓慢升高至20℃,在此温度下将0.02mol 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷加入淤浆中;在90min内将温度升高至130℃,并使淤浆静置60min,再次加入300ml TiCl<sub>4</sub>,温度在130℃下保持120min;将催化剂从液体中过滤并用300ml的50℃的正己烷洗涤六次;在乙烯基环己烷的正己烷溶液(150ml正己烷、2ml三乙基铝、18g乙烯基环己烷10℃预处理20min)中加入洗涤后剩余催化剂组分,在50min内将温度升高至50℃反应15h,然后冷却至室温,干燥处理,得到27g主催化剂。

[0194] 丙烯聚合:3L的高压釜用高纯氮气充分置换后,依次加入100g丙烯单体、1ml三乙基铝(1M)、1ml外给电子体二环戊基二甲氧基硅烷(ED,0.2M)、上述主催化剂0.051g,(其中Al/Ti=100,D/Ti=20),20℃聚合5min,然后升温至70℃,并加入500g丙烯单体和1.2barg氢气,聚合反应1h。

[0195] 催化剂制备表征及丙烯聚合结果见表1。

[0196] 对比例2

[0197] 主催化剂的制备:同对比例1

[0198] 丁烯-1聚合:3升的高压釜用高纯氮气充分置换后,依次加入600g丁烯-1单体、1ml三乙基铝(1M)、1ml外给电子体二环戊基二甲氧基硅烷(ED,0.2M)、上述主催化剂0.051g,(其中Al/Ti=100,D/Ti=20),0℃聚合1min,然后升温至30℃,并加入1.2barg氢气,聚合反应3h。

[0199] 催化剂制备表征及丁烯-1聚合结果见表1。

[0200] 对比例3

[0201] 主催化剂的制备:同对比例1

[0202] 丙烯与丁烯-1共聚合:3升的高压釜用高纯氮气充分置换后,依次加入540g丙烯单体、60g丁烯-1单体、1ml三乙基铝(1M)、1ml外给电子体二环戊基二甲氧基硅烷(ED,0.2M)、上述主催化剂0.051g,(其中Al/Ti=100,D/Ti=20),20℃聚合5min,然后升温至70℃,并加入1.2barg氢气,聚合反应1h。

[0203] 催化剂制备表征及烯烃共聚合结果见表1。

[0204] 表1

[0205]	催化剂		聚烯烃							粉末含量 %
	Ti wt%	成核剂 含量 wt%	成核剂 浓度 ppm	PP			PB-1			
				T <sub>m</sub> ℃	T <sub>c</sub> ℃	X <sub>c</sub> %	T <sub>m</sub> ℃	T <sub>c</sub> ℃	X <sub>c</sub> %	
对比例 1	0.90	66.7	68	165.8	128.9	55	/	/	/	15.3
对比例 2			71	/	/	/	115.8	85.2	47.3	12.2
对比例 3			69	162.5	120.5	53	/	/	/	14.3
[0206] 实施例 1	0.80	61.2	76	166.2	130.0	55	/	/	/	3.2
实施例 2			79	/	/	/	116.0	85.5	48.2	1.6
实施例 3			76	162.9	120.8	54	/	/	/	2.5

[0207] 结晶温度是成核剂效率的良好指标,较高的结晶温度意味着最终产品中更有效的成核。

[0208] 从表1中可以看出实施例1~3均呈现出了较好的成核效果;并且,实施例1~3与对比例1~3相比,粉末含量明显降低,本发明的聚烯烃样品形态更佳。

[0209] 综上分析,本发明催化剂用于烯烃聚合时,可得到高结晶度聚烯烃,且聚烯烃产品颗粒形态良好。

[0210] 以上对本发明所提供的一种含有成核剂的聚烯烃催化剂及其制备方法、应用进行了详细介绍,本文中应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想,包括最佳方式,并且也使得本领域的任何技术人员都能够实践本发明,包括制造和使用任何装置或系统,和实施任何结合的方法。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。本发明专利保护的的范围通过权利要求来限定,并可包括本领域技术人员能够想到的其他实施例。如果这些其他实施例具有不是不同于权利要求文字表述的结构要素,或者如果它们包括与权利要求的文字表述无实质差异的等同结构要素,那么这些其他实施例也应包含在权利要求的范围内。