

用于烯烃聚合的催化剂的载体及其应用和用于烯烃聚合的催化剂及其应用以及烯烃聚合方法

技术领域

5 本发明涉及烯烃聚合催化剂领域，具体涉及一种用于烯烃聚合的催化剂球形载体、一种制备用于烯烃聚合的催化剂球形载体的方法、由所述方法制备得到的球形载体、所述球形载体在制备用于烯烃聚合的催化剂中的应用、一种含有所述球形载体的催化剂和所述催化剂在催化烯烃聚合反应中的应用。

10 背景技术

由氯化镁醇合物制备的齐格勒-纳塔（Ziegler-Natta）催化剂，特别是由球形氯化镁醇合物制备的催化剂，用于烯烃聚合时，催化剂性能通常明显优于其它载体所负载的催化剂。因此，目前用于烯烃聚合的催化剂大多是通过将卤化钛负载于氯化镁醇合物上制备得到的。

15 但是，由上述氯化镁醇合物制备的催化剂用于烯烃聚合时，在聚合过程中很容易发生聚合物粒子的破碎现象，从而造成聚合物细粉较多。

为了克服这一缺点，人们尝试将给电子体化合物提前引入到氯化镁醇合物载体的制备中，如 CN1397568A 和 CN1563112A 教导将内给电子体邻苯二甲酸酯类化合物引入到氯化镁醇合物载体的合成中，从而得到“氯化镁-醇-邻苯二甲酸酯”球形载体，然后将该载体
20 与四氯化钛反应以形成催化剂。但所述的复合物球形载体在制备过程中容易发粘，难于形成粒径大小适宜的球形颗粒。

此外，上述氯化镁醇合物大多是采用低温骤冷固化高温的醇合物熔体制得。这样的技术不仅对能源的消耗较大、制备工艺复杂、须多个反应器联合制备，而且所制得的醇合物的粒径分布较宽。

25 为了解决该问题，CN102040683A 公开了一种通过卤化镁醇合物与环氧乙烷类化合物反应来制备载体的方法。然而，采用该方法制备催化剂载体往往需要加入表面活性剂，且存在制备过程不稳定，容易发生载体粘连，载体成型效果不好的缺点。

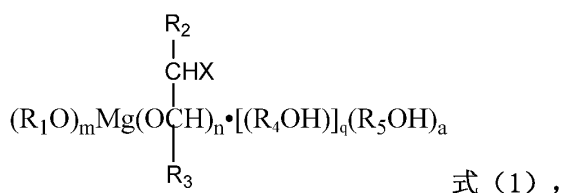
因此，仍需要开发一种新的制备烯烃聚合催化剂载体的方法。

30 发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术中烯烃聚合催化剂载体存在的颗粒形态较差、无法制备得到小粒径载体且由载体制得的催化剂用于烯烃聚合反应时氢调敏感性较低的缺陷。

5 本发明人意外地发现，在制备催化剂载体的过程中加入醇类化合物及卤代醇化合物，形成流体化混合物，通过喷雾干燥方式，能够得到一种具有新型组成且具有良好颗粒形态的催化剂载体，所述催化剂载体基本不存在异形粒子；能够制备得到粒径很小的载体，拓宽了载体的可制备粒径范围，并且制备过程不需要使用表面活性剂而且无需使用惰性溶剂即可直接合成载体，制备过程稳定；进一步地所述载体制备得到的催化剂用于烯烃聚合时，氢调敏感性高。基于上述发现，发明人完成了本发明。

10 本发明的一个目的是提供一种用于烯烃聚合的催化剂球形载体，该载体包含至少一种具有式（1）所示结构的含镁化合物；



其中，

R_1 是 C_{1-10} 的烷基；

15 R_2 和 R_3 各自独立地选自 H、 C_{1-10} 的烷基和由 1-10 个卤素原子取代的 C_{1-10} 的烷基；

R_4 选自由至少一个卤素原子取代的 C_{1-10} 的烷基和由至少一个卤素原子取代的 C_{6-20} 的芳基；

R_5 是 C_{1-5} 的烷基；

X 选自氟、氯、溴和碘；

20 m 为 0.1-1.9，n 为 0.1-1.9，且 $m+n=2$ ； $0 < q < 0.2$ ； $0 < a < 0.1$ 。

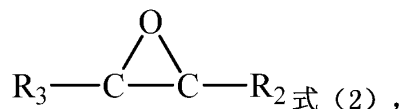
本发明的另一个目的是提供一种制备用于烯烃聚合的催化剂球形载体的方法，该方法包括：

(1) 将组分 A 的材料进行第一接触和然后对所得到的混合物施加剪切力，得到第一产物，所述组分 A 含有通式为 MgXY 的卤化镁和通式为 R_1OH 的第一醇类化合物；

25 (2) 将所述第一产物与组分 B 进行第二接触，得到第二产物，所述组分 B 含有具有式（2）所示结构的环氧乙烷类化合物；

(3) 将所述第二产物与组分 C 进行第三接触，得到第三产物，所述组分 C 含有通式为 R_4OH 的卤代醇和通式为 R_5OH 的第二醇类化合物；

(4) 将所述第三产物进行喷雾干燥；



其中，在式 R_1OH 中， R_1 是 C_{1-10} 的烷基；

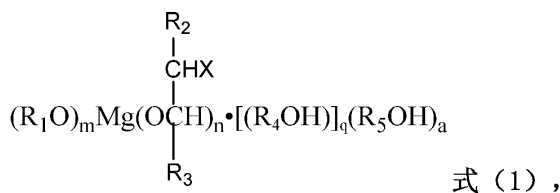
在式 (2) 中， R_2 和 R_3 各自独立地选自 H 、 C_{1-10} 的烷基和由 1-10 个卤素原子取代的 C_{1-10} 的烷基；

在式 R_4OH 中， R_4 选自由至少一个卤素原子取代的 C_{1-10} 的烷基和由至少一个卤素原子取代的 C_{6-20} 的芳基；

在式 R_5OH 中， R_5 是 C_{1-5} 的烷基；

在式 MgXY 中， X 选自氟、氯、溴和碘； Y 选自氟、氯、溴、碘、 C_{1-6} 的烷基、 C_{1-6} 的烷氧基、 C_{6-14} 的芳基和 C_{6-14} 的芳氧基；

所述组分 A、所述组分 B 和所述组分 C 的用量使得得到的球形载体包含具有式 (1) 所示结构的含镁化合物：



其中， m 为 0.1-1.9， n 为 0.1-1.9，且 $m+n=2$ ； $0 < q < 0.2$ ； $0 < a < 0.1$ ；

其中，在步骤 (3) 中，相对于 1mol 所述卤化镁，所述卤代醇的用量为 0.05-6.5mol，所述二醇类化合物的用量为 5-100mol。

本发明的另一个目的是提供由前述方法制备得到的球形载体。

本发明的另一个目的是提供所述球形载体在制备用于烯烃聚合的催化剂中的应用。

本发明的又一个目的是提供一种含有前述球形载体的催化剂。

本发明的又一个目的是提供前述催化剂在催化烯烃聚合反应中的应用。

与现有技术相比，本发明至少具有如下优点：

(1) 本发明提供的用于烯烃聚合的催化剂球形载体的颗粒形态较好、基本不会出现异形粒子；本发明提供的方法无需加入表面活性剂、无需溶剂，制备过程稳定，并且能够制备得到粒径很小的载体，极大地拓宽了载体的可制备粒径范围；

(2) 以所述球形载体制备得到的催化剂用于烯烃聚合，如丙烯聚合时，聚合活性好、氢调敏感性较高，极具工业应用前景。

本发明的其它特征和优点将通过随后的具体实施方式部分予以详细描述。

附图简要说明

图 1 是得自实施例 1 的球形载体的电子显微照片。

优选实施方案的描述

- 5 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本文中使用的术语“烷基”是指可以通过从化学式中去掉一个或更多个氢而衍生
10 自烷烃的烷属烃基，其可以是直链的、支链的或者环状的。烷基的实例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、环丁基、正戊基、异戊基、新戊基、环戊基、正己基、异己基、环己基、1-乙基丙基，2-甲基丁基，3-甲基丁基，2,2-二甲基丙基等。

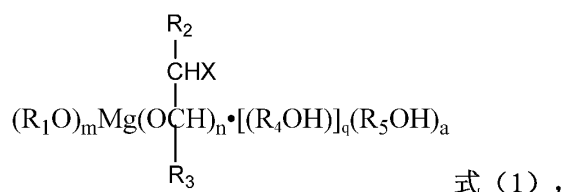
本文中使用的术语“芳基”是指可以通过从化学式中去掉一个或更多个氢而衍生
15 自芳烃的芳香属烃基。芳基的实例包括但不限于苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、邻乙苯基、间乙苯基、对乙苯基、萘基、苄基、苯乙基等。

本文中使用的术语“卤素”是指氟、氯、溴或碘”。

本文中使用的术语“由 1-10 个卤素原子取代的 C_{1-10} 的烷基”指 C_{1-10} 的烷基中的 1-10
20 个氢原子被卤素原子取代而形成的基团，可以是同一个碳原子上的多个氢原子被卤素原子取代，也可以是不同碳原子上的氢原子被取代；当多个卤素原子取代时，所述卤素原子可以相同，也可以不同。实例包括但不限于 $-CF_3$ 、 $-CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CF_2H$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CH_2CF_2H$ 、 $-CH_2CF_2CF_2H$ 、 $-CH_2CH_2CH_2Cl$ 、 $-CH_2CH_2CH_2Br$ 等。

类似地，本文中使用的术语“由至少一个（或至少两个）卤素原子取代的 C_{1-10} 的烷基”
和“由至少一个（或至少两个）卤素原子取代的 C_{6-20} 的芳基”分别是指 C_{1-10} 的烷基和 C_{6-20}
25 的芳基中的至少一个（或至少两个）氢原子被卤素原子取代而形成的基团。当超过一个氢原子被卤素原子取代时，所述氢原子可以是一个碳上的氢原子也可以是不同碳上的氢原子，并且所述卤素原子可以相同，也可以不同。由至少一个卤素原子取代的 C_{1-10} 的烷基的实例包括但不限于 CF_3 、 $-CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CF_2H$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CH_2CF_2H$ 、 $-CH_2CF_2CF_2H$ 、 $-CH_2CH_2CH_2Cl$ 、 $-CH_2CH_2CH_2Br$ 等。由至少一个卤素原子取代的 C_{6-20} 的芳基的实例包括但不限于 2-、3-或 4-
30 氯代苯基，2-、3-或 4-溴代苯基，2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-或 3,5-二氯苯基，2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-或 3,5-二溴苯基，4-三氟甲基苯基。

如前所述，在第一方面，本发明提供了一种用于烯烃聚合的催化剂球形载体，该载体包含至少一种具有式（1）所示结构的含镁化合物：



其中，

5 R_1 是 C_{1-10} 的直链的、支链的或者环状的烷基；

R_2 和 R_3 各自独立地选自 H、 C_{1-10} 的直链的或支链的烷基和由 1-10 个卤素原子取代的 C_{1-10} 的直链的或支链的烷基；

R_4 选自由至少一个卤素原子取代的 C_{1-10} 的直链的、支链的或者环状的烷基和由至少一个卤素原子取代的 C_{6-20} 的芳基；

10 R_5 是 C_{1-5} 的烷基；

X 选自氟、氯、溴和碘；

m 为 0.1-1.9，n 为 0.1-1.9，且 $m+n=2$ ； $0 < q < 0.2$ ； $0 < a < 0.1$ 。

在一些实施方案中，本发明的载体基本上由所述至少一种具有式（1）所示结构的含镁化合物组成。

15 在一些实施方案中，本发明的载体由所述至少一种具有式（1）所示结构的含镁化合物组成。

优选地， R_1 是 C_{1-8} 的直链的、支链的或者环状的烷基；更优选地， R_1 是 C_{1-6} 的直链的、支链的或者环状的烷基。

20 优选地， R_2 和 R_3 各自独立地选自 H、 C_{1-5} 的直链的或支链的烷基和由 1-10 个卤素原子取代的 C_{1-5} 的直链的或支链的烷基。

优选地， R_4 选自由至少两个卤素原子取代的 C_{1-10} 的直链的、支链的或者环状的烷基和由至少两个卤素原子取代的 C_{6-20} 的芳基，且所述卤素原子优选选自氯原子、溴原子和碘原子中的至少一种。

优选地， R_5 是 C_{1-2} 的烷基。

25 优选地，X 选自氯和溴。

优选地，m 为 0.3-1.7，更优选 m 为 0.6-1.4，仍更优选 m 为 0.8-1.2。

优选地，n 为 0.3-1.7，更优选 n 为 0.6-1.4，仍更优选 n 为 0.8-1.2。

优选地， $0.001 < q < 0.15$ 。

优选地, $0.001 < a < 0.08$ 。

优选地, 所述球形载体的平均颗粒直径为 2-100 微米, 粒径分布小于 2, 更优选地, 所述球形载体的平均颗粒直径为 2-19 微米, 粒径分布为 0.6-1.6。

为了使得采用所述球形载体制备的催化剂用于烯烃聚合时能够得到具有更高堆积密度的烯烃聚合物, 进一步优选地, 所述球形载体的平均颗粒直径为 2-10 微米, 粒径分布为 0.6-1。

本发明中, 所述平均颗粒直径指的是 D50。

本发明中, 所述粒径分布的大小被定义为 $(D90-D10)/D50$ 。

本发明中, 所述催化剂载体的平均颗粒直径和粒径分布是采用激光粒度仪如 Master Sizer 2000 激光粒度仪 (由 Malvern Instruments Ltd 生产制造) 测得的。在测试中可以采用例如己烷作为惰性分散介质。

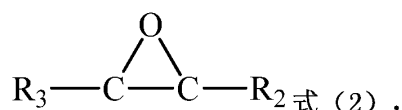
如前所述, 在第二方面, 本发明提供了一种制备用于烯烃聚合的催化剂球形载体的方法, 该方法包括:

(1) 将组分 A 的材料进行第一接触和然后对所得到的混合物施加剪切力, 得到第一产物, 所述组分 A 含有通式为 $MgXY$ 的卤化镁和通式为 R_1OH 的第一醇类化合物;

(2) 将所述第一产物与组分 B 进行第二接触, 得到第二产物, 所述组分 B 含有具有式 (2) 所示结构的环氧乙烷类化合物;

(3) 将所述第二产物与组分 C 进行第三接触, 得到第三产物, 所述组分 C 含有通式为 R_4OH 的卤代醇和通式为 R_6OH 的第二醇类化合物;

(4) 将所述第三产物进行喷雾干燥;



其中, 在式 R_1OH 中, R_1 是 C_{1-10} 的直链的、支链的或者环状的烷基;

在式 (2) 中, R_2 和 R_3 各自独立地选自 H、 C_{1-10} 的直链或支链的烷基和由 1-10 个卤素原子取代的 C_{1-10} 的直链或支链的烷基;

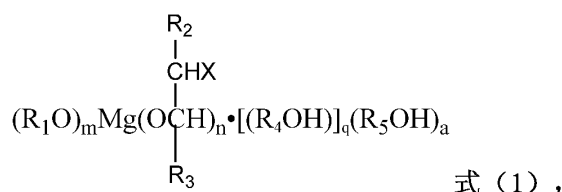
在式 R_4OH 中, R_4 选自由至少一个卤素原子取代的 C_{1-10} 的直链的、支链的或者环状的烷基和由至少一个卤素原子取代的 C_{6-20} 的芳基;

在式 R_6OH 中, R_6 是 C_{1-5} 的烷基;

在式 $MgXY$ 中, X 选自氟、氯、溴和碘; Y 选自氟、氯、溴、碘、 C_{1-6} 的直链的或支链的烷基、 C_{1-6} 的直链的或支链的烷氧基、 C_{6-14} 的芳基和 C_{6-14} 的芳氧基;

所述组分 A、所述组分 B 和所述组分 C 的用量使得得到的球形载体包含具有式 (1)

所示的结构的含镁化合物、基本上由具有式(1)所示的结构的含镁化合物组成或者由具有式(1)所示的结构的含镁化合物组成:



在式(1)中, R_1 - R_5 和X定义如上, m 为0.1-1.9, n 为0.1-1.9, 且 $m+n=2$; $0 < q < 0.2$;
5 $0 < a < 0.1$;

其中, 在步骤(3)中, 相对于1mol所述卤化镁, 所述卤代醇的用量为0.05-6.5mol, 所述第二醇类化合物的用量为5-100mol。

在本发明的第二方面中, 所述 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 基团的定义和优先选项与本发明第一方面的定义对应相同。

10 根据本发明一种优选的具体实施方式, 在式 MgXY 中, X选自氯和溴, Y选自氯、溴、 C_{1-5} 的直链的或支链的烷基、 C_{1-5} 的直链的或支链的烷氧基、 C_{6-10} 的芳基和 C_{6-10} 的芳氧基。

更优选地, 所述卤化镁选自氯化镁、溴化镁、氯化苯氧基镁、氯化异丙氧基镁和氯化正丁氧基镁中的至少一种, 更进一步优选为氯化镁。

15 根据本发明另一种优选的具体实施方式, 在式 R_iOH 中, R_i 是 C_{1-8} 的直链的、支链的或环状的烷基。

更优选地, 所述第一醇类化合物选自乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、戊醇、异戊醇、正己醇、正辛醇和2-乙基己醇中的至少一种。

根据本发明又一种优选的具体实施方式, 在式(2)中, R_2 和 R_3 各自独立地选自H、 C_{1-5} 的直链的或支链的烷基和由1-10个卤素原子取代的 C_{1-5} 的直链的或支链的烷基。

20 更优选地, 所述环氧乙烷类化合物选自环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧氯丙烷、环氧氯丁烷、环氧溴丙烷和环氧溴丁烷中的至少一种。

根据本发明的一些实施方案, 所述卤代醇可以为单卤代醇或多卤代醇, 优选为氯代醇、溴代醇或碘代醇, 例如为2,2,2-三氯乙醇、2,2-二氯乙醇、2-氯乙醇、3-氯-1-丙醇、6-氯-1-己醇、3-溴-1-丙醇、5-氯-1-戊醇、4-氯-1-丁醇、2-氯环己醇、1,2-二氯乙醇、
25 1,3-二氯丙醇、1,4-二氯丁醇或2-碘乙醇等。

根据本发明的一种优选的具体实施方式, 在式 R_4OH 中, R_4 选自由至少两个卤素原子取代的 C_{1-10} 的直链的、支链的或者环状的烷基和由至少两个卤素原子取代的 C_{6-20} 的芳基, 且所述卤素原子选自氯原子、溴原子和碘原子中的至少一种。

优选地, 所述卤代醇选自 2, 2, 2-三氯乙醇、2, 2-二氯乙醇、1, 2-二氯乙醇、1, 3-二氯丙醇、1, 4-二氯丁醇中的至少一种。

根据本发明, 所述第二醇类化合物是 C_{1-5} 的醇类化合物中的至少一种, 例如为乙醇、甲醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇或异丁醇。根据本发明一种优选的具体实施方式, 在式 R_5OH 中, R_5 是 C_{1-2} 的烷基, 也即所述第二醇类化合物为甲醇和/或乙醇。

发明人发现, 当所述卤代醇化合物和所述醇类化合物的用量过大时, 所得催化剂载体发粘结块, 无法进行后续操作。

在本发明公开的方法中, 相对于 1mol 所述卤化镁, 所述第一醇类化合物的用量为 1-30mol, 所述环氧乙烷类化合物的用量为 1-10mol, 所述卤代醇的用量为 0.05-6.5mol, 所述第二醇类化合物的用量为 5-100mol。

优选地, 相对于 1mol 所述卤化镁, 所述第一醇类化合物的用量为 6-22mol, 所述环氧乙烷类化合物的用量为 2-6mol, 所述卤代醇的用量为 1-5mol, 所述第二醇类化合物的用量为 8-80mol, 更优选为 31-50mol。

需要说明的是, 上述各反应物中携带的微量水也会参与形成所述球形载体的反应中, 因此, 制备得到的所述球形载体中可能会含有来自于反应原料和反应介质所带的微量水, 本领域技术人员不应理解为对本发明的限制。

优选地, 在步骤(1)中, 所述第一接触在搅拌的条件下进行, 所述第一接触的条件包括: 温度为 40-130℃, 优选 50-130℃, 更优选 80-120℃, 时间为 0.3-24h, 优选 0.5-10h, 更优选 0.5-5h。

更优选地, 在步骤(1)中, 所述第一接触的条件包括: 温度为 80-100℃, 时间为 0.5-3h。

在步骤(1)中, 本发明对所述施加剪切力的具体操作方法没有特别限制, 可以采用本领域技术人员公知的方法进行。例如采用低速剪切或高速剪切进行。优选地, 采用低速剪切时, 所述低速剪切的搅拌速率为 400-800rpm。所述高速剪切的方法为本领域技术人员所公知, 例如采用 CN1330086A 公开的高搅拌速度进行。此外, 还可以参照以下专利申请公开的方法进行所述施加剪切力操作, 如 CN1580136A 公开的将含有液态卤化镁化合物的溶液在超重力床中进行旋转分散(旋转的速度为 100-3000rpm); 再如 CN1463990A 公开的将含有液态卤化镁化合物的溶液在乳化机中以 1500-8000rpm 的速度输出; 又如 US6020279A 公开的通过喷雾法对含有液态卤化镁化合物的溶液施加剪切力。

优选地, 在步骤(2)中, 所述第二接触的条件包括: 温度为 30-130℃, 优选 50-120℃, 时间为 10-180min, 优选 20-60min;

更优选地，在步骤（2）中，所述第二接触的条件包括：温度为 80-100℃，时间为 20-50min。

根据本发明一种优选的具体实施方式，在步骤（3）中还包括，将所述第二产物使用惰性溶剂洗涤后再与组分 C 中的各组分进行所述第三接触，优选地，所述惰性溶剂选自戊烷、己烷、庚烷、石油醚和汽油中的至少一种。

本发明对步骤（3）中的所述第三接触的具体条件没有特别限制，只要能够使得所述组分 C 与所述第二产物能够充分接触形成流体即可，但是为了能够获得具有更好性能的催化剂载体，优选地，在步骤（3）中，所述第三接触的条件包括：在搅拌的条件下进行，温度为 0-120℃，时间为 0.5-6h。

本发明对步骤（3）中的所述第三接触的具体方式没有特别限制，可以将所述卤代醇和所述第二醇类化合物两者混合同步与所述第二组分进行接触，也可以将所述卤代醇和所述第二醇类化合物以任何顺序相继与所述第二组分进行接触。

本发明中，所述喷雾干燥的条件可以采用现有的能够形成用于烯烃聚合的催化剂载体的条件。根据本发明一种优选的具体实施方式，所述喷雾干燥在具有雾化喷嘴的喷雾机中实施，所述雾化喷嘴含有物料导管和喷嘴头，所述第三产物通过所述物料导管引至所述喷嘴头中，并且通过所述喷嘴头喷射至喷雾机的含有惰性介质的塔体内进行蒸发和固化。优选地，所述第三产物在所述物料导管中的温度为 0℃至 80℃之间，并且所述第三产物在所述喷嘴头中的温度为 80-180℃；更加优选所述第三产物在所述喷嘴头中的温度为 120-180℃。

在本发明中，在步骤（4）中，优选地，所述喷雾干燥的条件包括：温度为 60-200℃，更优选为 90-150℃。本发明中，所述喷雾干燥的温度指的是所述喷雾机中的惰性介质的温度。

在本发明中，所述惰性介质可以包括保护气体介质和/或惰性液体介质，对所述保护气体介质的种类没有特别的限定，例如可以为氮气也可以为惰性气体介质如氦气，也可以是其它适宜气体如二氧化碳等；所述惰性液体介质为本领域常用的各种不与反应物和反应产物发生化学作用的液体介质，优选所述惰性液体介质为硅油和/或惰性液体烃类溶剂；更优选地，所述惰性液体介质选自煤油、石蜡油、凡士林油、白油、甲基硅油、乙基硅油、甲基乙基硅油、苯基硅油和甲基苯基硅油中的至少一种，更进一步优选为白油。

在本发明中，所述喷雾机中的惰性液体介质的用量可以根据通式为 $MgXY$ 的卤化镁的用量来选择，优选为 0.8-10L/摩尔卤化镁，更优选为 2-8L/摩尔卤化镁。

在本发明第二方面所述的方法中，还包括本领域常规的如固液分离、洗涤、干燥等

后处理手段，本发明对此没有特别限制。所述固液分离可以采用现有的各种能够实现固相与液相分离的方法，例如抽滤、压滤或离心分离等，优选情况下，所述固液分离的方法为压滤法。本发明对压滤的条件没有特别地限定，以尽可能充分地实现固相与液相的分离为准。所述洗涤可以采用本领域技术人员公知的方法将得到的固相产物进行洗涤，例如可以
5 采用惰性烃类溶剂（如戊烷、己烷、庚烷、石油醚和汽油）对得到的固相产物进行洗涤。本发明对于所述干燥的具体条件没有特别限定，例如所述干燥的温度可以为 20-70℃，所述干燥的时间可以为 0.5-10h，所述干燥可以在常压或减压条件下进行。

发明人发现，通过使用特定种类和用量的醇类化合物和卤代醇化合物与卤化镁和环氧乙烷类化合物等组分进行配合，同时匹配喷雾干燥方式，能够得到具有新型组成且具有
10 良好颗粒形态的催化剂载体，所述催化剂载体基本不存在异形粒子；并且制备过程不需要加入表面活性剂，过程稳定。

特别地，本发明提供的方法能够制备得到粒径很小的载体，极大地扩展了载体的可制备粒径范围；并且所述载体制备得到的催化剂用于烯烃聚合时，氢调敏感性较高。

如前所述，在第三方面，本发明提供了由前述第二方面中所述的方法制备得到的球形载体。
15 形载体。

发明人发现，采用本发明的方法制备得到的催化剂球形载体的颗粒形态较好、基本不会出现异形粒子。

如前所述，在第四方面，本发明提供了前述第一方面或第三方面所述的球形载体在制备用于烯烃聚合的催化剂中的应用。

20 如前所述，在第五方面，本发明提供了一种含有前述第一方面或第三方面所述的球形载体的催化剂。

由球形载体制备用于烯烃聚合的催化剂的方法以及由此得到的催化剂是本领域技术人员已知的。本发明中，对所述催化剂的组成没有特别限制，可以为本领域现有的用于烯烃聚合的催化剂的组成，但是为了能够得到适于用于烯烃聚合，特别是丙烯聚合的催化剂，
25 优选地，所述催化剂中含有所述载体、卤化钛化合物和给电子体化合物。优选地，所述卤化钛选自四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、四正丁氧基钛、四乙氧基钛、一氯三正丁氧基钛、二氯二正丁氧基钛、三氯一正丁氧基钛、一氯三乙氧基钛、二氯二乙氧基钛、三氯一乙氧基钛和三氯化钛中的至少一种。优选地，所述给电子体化合物选自邻苯二甲酸酯如邻苯二甲酸二异丁酯、羧酸二醇酯、磷酸酯、醚如 1,3-二醚中的至少一种。同时，本发明对
30 所述催化剂中的各组分的含量没有特别限制，本领域技术人员可以根据实际需要进行合理的调节设计。

本发明对所述催化剂的制备方法没有特别限制，可以采用本领域现有的制备烯烃聚合催化剂的方法。在一个实施方案中，通过用卤化钛化合物任选在惰性液体介质中处理所述球形载体来制备烯烃聚合催化剂，任选地在该处理之前、过程中或之后向所述载体中引入内给电子体化合物。本发明在后文中的实施例中列举了一种具体的操作过程，本领域技术人员不应理解为对本发明的限制。

如前所述，在第六方面，本发明提供了前述第五方面所述的催化剂在催化烯烃聚合反应中的应用。

本发明对所述应用的具体操作方法没有特别限制，本领域技术人员可以采用本领域常规的进行烯烃聚合反应的方法进行操作，本发明在此不做详述。本发明在后文中列举了一种具体的操作过程，本领域技术人员不应理解为对本发明的限制。

因此，在一个实施方案中，本发明提供了烯烃聚合方法，该方法包括使至少一种C2-C10 烯烃单体和任选的共聚单体与所述催化剂在可聚合条件下接触以形成烯烃聚合物，和回收所述烯烃聚合物。

发明人发现，由本发明提供的球形载体制备得到的催化剂用于烯烃聚合，特别是丙烯聚合时，聚合活性好、基本无异形料的出现、氢调敏感性明显较现有技术高，极具工业应用前景。

以下将通过实例对本发明进行详细描述。

以下实例中，在没有特别说明的情况下，所用原料均为市售品，以收到的形式使用。

1,3-二氯丙醇购自百灵威公司；
环氧氯丙烷购自百灵威公司；
邻苯二甲酸二异丁酯购自百灵威公司；
四氯化钛购自百灵威公司；
三乙基铝购自百灵威公司；
甲基环己基二甲氧基硅烷购自百灵威公司。

以下实例中，涉及到的性能是通过如下方式测试得到的：

1、催化剂载体的平均颗粒直径和粒径分布：采用 Malvern Instruments 公司生产制造的 Masters Sizer 2000 粒度仪进行测定，采用己烷作为分散介质；
2、催化剂载体的形貌：通过美国 FEI 公司生产的 XL-30 型场发射电子显微镜观察；
3、催化剂载体的结构及组成：采用瑞士 Bruker 公司的 AVANCE 300 核磁共振谱仪，对载体进行 ¹H-NMR 测试，以及采用 Fronteerlab 公司的 PY-2020iD 型裂解器、Thermo Fisher 公司的 TraceGC Ultra 型色谱仪和 DSQ II 型质谱仪对载体进行测试得到；

4、催化剂活性：通过聚合后所得产物的重量与催化剂用量重量的比值进行评测；

5、聚烯烃粉料的堆密度：采用 GB/T 1636-2008 规定的方法进行测定；

6、聚烯烃粉料的熔体流动速率指数：按照 ISO1133，230℃，2.16kg 载荷下测量。

以下实例中，没有特别说明的情况下，在催化剂载体的制备过程中，施加剪切力均是通过在 600rpm 的搅拌下进行的。

实施例 1

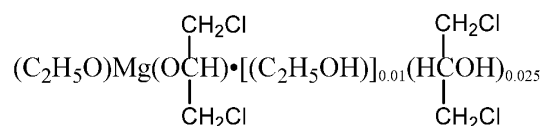
(1) 在 0.6L 的反应釜中，加入 0.08mol 氯化镁、1.7mol 乙醇（第一醇类化合物），在搅拌下升温至 90℃，恒温反应 1h 进行第一接触，然后进行对所得到的混合物施加剪切力，得到第一产物；

(2) 将所述第一产物与 0.48mol 的环氧氯丙烷进行第二接触，得到第二产物，所述第二接触的条件包括：温度为 90℃，时间为 30min；

(3) 将所述第二产物压滤后，所得固体与 2.5mol 乙醇（第二醇类化合物）和 0.35mol 的 1,3-二氯丙醇（卤代醇）充分混合搅拌进行第三接触形成流体，得到第三产物；

(4) 使用含有喷嘴头和物料导管的喷雾机 B-290 将所述第三产物喷入喷雾机塔内 100℃ 的循环氮气中进行喷雾干燥，所述第三产物在所述物料导管中的温度为 15℃，在所述喷嘴头中的温度为 120℃，获得球形载体 Z1。

经测试，所得催化剂球形载体 Z1 的结构及组成为：



经测试，所述催化剂球形载体 Z1 的平均颗粒直径(D50)为 4 微米，粒径分布((D90-D10)/D50) 为 0.9。

附图 1 显示了所述球形载体 Z1 的显微照片。从图 1 可以看大，所述催化剂球形载体 Z1 的颗粒形态比较规整，表面光滑，基本上都是球形的，颗粒尺寸分布比较集中，且基本上没有异形粒子存在。

在制备所述催化剂球形载体 Z1 的过程中，所述喷雾机的喷嘴头处没有发生堵塞现象，共得到 11.8g 载体 Z1。

实施例 2

(1) 在 0.6L 的反应釜中，加入 0.08mol 氯化镁、1.4mol 乙醇（第一醇类化合物），

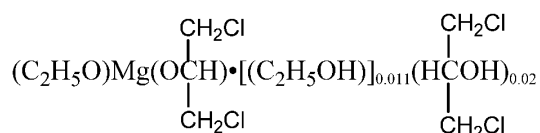
在搅拌下升温至 90℃，恒温反应 1.5h 进行第一接触，然后通过所得到的混合物施加剪切力，得到第一产物；

(2) 将所述第一产物与 0.35mol 环氧氯丙烷进行第二接触，得到第二产物，所述第二接触的条件包括：温度为 90℃，时间为 30min；

5 (3) 将所述第二产物压滤后，所得固体与 2.5mol 乙醇（第二醇类化合物）和 0.25mol 的 1,3-二氯丙醇（卤代醇）充分混合搅拌进行第三接触形成流体，得到第三产物；

(4) 使用含有喷嘴头和物料导管的喷雾机 B-290 将所述第三产物喷入喷雾机塔内 100℃ 的循环氮气中进行喷雾干燥，所述第三产物在所述物料导管中的温度为 15℃，在所述喷嘴头中的温度为 120℃，得到催化剂球形载体 Z2。

10 经测试，所得催化剂球形载体 Z2 的结构及组成为：



经测试，所述催化剂球形载体 Z2 的平均颗粒直径(D50)为 4 微米，粒径分布((D90-D10)/D50) 为 0.8。

经观测，烯烃聚合用球形载体 Z2 的颗粒形态比较规整，表面光滑，基本上都是球形
15 的，颗粒尺寸分布比较集中，且基本上没有异形粒子存在。

在制备所述催化剂球形载体 Z2 的过程中，所述喷雾机的喷嘴头处没有发生堵塞现象，共得到 11.9g 的所述催化剂球形载体 Z2。

实施例 3

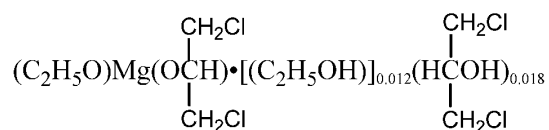
20 (1) 在 0.6L 的反应釜中，加入 0.08mol 氯化镁、1.4mol 乙醇（第一醇类化合物），在搅拌下升温至 90℃，恒温反应 1.5h 进行第一接触，然后对所得到的混合物施加剪切力，得到第一产物；

(2) 将所述第一产物与 0.35mol 环氧氯丙烷，进行第二接触，得到第二产物，所述第二接触的条件包括：温度为 90℃，时间为 30min；

25 (3) 将所述第二产物压滤后所得固体与 2.5mol 乙醇（第二醇类化合物）和 0.1mol 的 1,3-二氯丙醇（卤代醇）合并，搅拌进行第三接触至形成流体，得到第三产物；

(4) 使用含有喷嘴头和物料导管的喷雾机 B-290 将所述第三产物喷入喷雾机塔内 100℃ 的循环氮气中，所述第三产物在所述物料导管中的温度为 15℃，在所述喷嘴头中的温度为 120℃，得到球形载体 Z3。

经测试, 所得催化剂球形载体 Z3 的结构及组成为:



经测试, 所述催化剂球形载体 Z3 的平均颗粒直径(D50)为 5 微米, 粒径分布((D90-D10)/D50) 为 0.8。

- 5 经观测, 所述催化剂球形载体 Z3 的颗粒形态比较规整, 表面光滑, 基本上都是球形的, 颗粒尺寸分布比较集中, 且基本上没有异形粒子存在。

在制备所述催化剂球形载体 Z3 的过程中, 所述喷雾机的喷嘴头处没有发生堵塞现象, 共得到 12.0g 的所述催化剂球形载体 Z3。

10 实施例 4

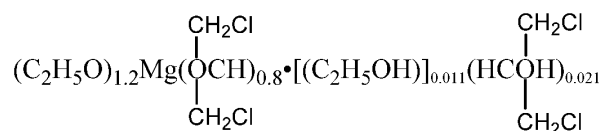
(1) 在 0.6L 的反应釜中, 加入 0.08mol 氯化镁、1.4mol 乙醇(第一醇类化合物), 在搅拌下升温至 90℃, 恒温反应 1.5h 进行第一接触, 然后通过所得到的混合物施加剪切力, 得到第一产物;

- 15 (2) 将所述第一产物与 0.35mol 环氧氯丙烷进行第二接触, 得到第二产物, 所述第二接触的条件包括: 温度为 90℃, 时间为 30min;

(3) 将所述第二产物压滤后, 所得固体与 2.5mol 乙醇(第二醇类化合物)和 0.25mol 的 1,3-二氯丙醇(卤代醇)混合搅拌, 使用超声波探头超声, 共 6 次, 每次 30min, 形成流体, 得到第三产物;

- 20 (4) 使用含有喷嘴头和物料导管的喷雾机 B-290 将所述第三产物喷入喷雾机塔内 100℃ 的循环氮气中进行喷雾干燥, 所述第三产物在所述物料导管中的温度为 20℃, 在所述喷嘴头中的温度为 120℃, 得到催化剂球形载体 Z4。

经测试, 所得催化剂球形载体 Z4 的结构及组成为:



- 25 经测试, 所述催化剂球形载体 Z4 的平均颗粒直径(D50)为 5 微米, 粒径分布((D90-D10)/D50) 为 1.0。

经观测, 烯烃聚合用球形载体 Z4 的颗粒形态比较规整, 表面光滑, 基本上都是球形的, 颗粒尺寸分布比较集中, 且基本上没有异形粒子存在。

在制备所述催化剂球形载体 Z4 的过程中, 所述喷雾机的喷嘴头处没有发生堵塞现象, 共

得到 12.4g 的所述催化剂球形载体 Z4。

对比例 1

(1) 在 0.6L 的反应釜中, 加入 0.08mol 氯化镁、1.4mol 乙醇, 在搅拌下升温至 90℃, 恒温反应 1.5h, 然后加入 0.35mol 环氧氯丙烷, 在 90℃ 下反应 30min, 得到流态混合物质;

- 5 (2) 使用含有喷嘴头和物料导管的喷雾机将所述流态混合物质喷入 100℃ 的循环氮气中, 以及所述流态混合物质在所述物料导管中的温度为 90℃, 在所述喷嘴头中的温度为 120℃, 得到烯烃聚合用催化剂载体 DZ1。

在喷雾过程中, 步骤 (1) 所得到的流态混合物质极易沉淀, 易导致喷雾干燥不能正常进行, 而且易造成喷头堵塞。

- 10 所述烯烃聚合用催化剂载体 DZ1 的平均颗粒直径 (D50) 为 15 微米, 粒径分布 ((D90-D10)/D50) 为 1.3。

对比例 2

- (1) 在 0.6L 的反应釜中, 加入 0.08mol 氯化镁、1.7mol 乙醇, 在搅拌下升温至 90℃, 15 恒温反应 1h 后, 加入 0.48mol 环氧氯丙烷在 90℃ 下反应 30min, 得到第一产物;

(2) 将所述第一产物压滤后, 向固体残余物中加入 2.5mol 乙醇进行搅拌至形成流态混合物;

- (3) 使用含有喷嘴头和物料导管的喷雾机将所述流态混合物喷入 100℃ 的循环氮气中, 以及所述第三产物在所述物料导管中的温度为 15℃, 在所述喷嘴头中的温度为 120℃, 20 得到烯烃聚合用催化剂载体 DZ2。

所述烯烃聚合用催化剂载体 DZ2 的平均颗粒直径 (D50) 为 3 微米, 粒径分布 ((D90-D10)/D50) 为 0.8。

对比例 3

- 25 采用与实施例 1 相似的方式制备所述催化剂球形载体, 不同的是: 在步骤 (3) 中, 不使用第二醇类化合物, 仅使用卤代醇 (1,3-二氯丙醇) 与所述第二产物充分混合搅拌进行第三接触, 且使用的卤代醇的用量与实施例 1 相同, 得到催化剂载体 DZ3。

在制备催化剂载体 DZ3 的过程中, 载体发粘结块, 无法进行后续操作。

- 测试例采用本发明上述提供的烯烃聚合用催化剂球形载体制备烯烃聚合用催化剂, 30 并且使用制备得到的烯烃聚合用催化剂制备烯烃。

测试例 1-1

(1) 制备烯烃聚合用催化剂

在 300mL 的反应瓶中，加入 100mL 的四氯化钛，冷却至零下 20℃，将 8 克的由实施例 1 得到的催化剂球形载体 Z1 加入其中，并在零下 20℃下搅拌 30min。然后开始缓慢升温至 110℃，在升温过程中加入 1.5mL 的邻苯二甲酸二异丁酯，在 110℃下维持 30min 后，
5 滤去液体。然后用四氯化钛洗涤 2 次，最后用己烷洗 3 次，干燥，得到烯烃聚合用催化剂 C1。

(2) 丙烯聚合反应

在一个 5L 的不锈钢高压反应釜中，在氮气保护气氛下，加入 1mmol 的三乙基铝的己烷溶液（三乙基铝的浓度为 0.5mmol/mL）、0.05mmol 的甲基环己基二甲氧基硅烷、10mL 的无水己烷、10mg 的步骤（1）得到的烯烃聚合用催化剂 C1、1.5L（标准体积）的氢气和
10 2.5L 的液体丙烯单体，升温至 70℃，在该温度下反应 1h，然后降温、放压、出料、干燥，得到聚丙烯粉料。

本测试例制备得到的催化剂活性为 36.1KgPP/g•Cat；

15 所得聚丙烯粉料的堆密度为 0.41g/cm³，熔体流动速率指数为 11.9g/10min，该聚丙烯粉料颗粒形态好，基本不存在异形料，具体可见表 1。

测试例 1-2

采用与测试例 1-1 相似的方式制备聚丙烯，不同的是：在步骤（2）中，使用的氢气的
20 体积不同，其余均与测试例 1-1 中相同。

具体的：1.5L（标准体积）的氢气替换为 6.5L（标准体积）的氢气，得到聚丙烯粉料。

本测试例制备得到的催化剂活性为 36.0KgPP/g•Cat；

25 所得聚丙烯粉料的堆密度为 0.41g/cm³，熔体流动速率指数为 45.8g/10min，该聚丙烯粉料颗粒形态好，基本不存在异形料，具体可见表 1。

测试例 2-1

采用与测试例 1-1 相似的方式制备聚丙烯，不同的是：在步骤（1）中，使用的催化剂载体的种类不同，其余均与测试例 1-1 中相同。

30 具体的：用相同重量的实施例 2 制备得到的所述催化剂球形载体 Z2 代替所述催化剂球形载体 Z1，得到烯烃聚合催化剂 C2；然后采用烯烃聚合催化剂 C2 按照测试例 1-1 的步骤

骤（2）制备得到聚丙烯粉料。

本测试例制备得到的催化剂活性为 37.6KgPP/g•Cat；

所得聚丙烯粉料的堆密度为 0.41g/cm³，熔体流动速率指数为 11.0g/10min，该聚丙烯粉料颗粒形态好，基本不存在异形料，具体可见表 1。

5

测试例 2-2

采用与测试例 2-1 相似的方式制备聚丙烯，不同的是：在步骤（2）中，使用的氢气的体积不同，其余均与测试例 2-1 中相同。

具体的：1.5L（标准体积）的氢气替换为 6.5L（标准体积）的氢气，得到聚丙烯粉料。

10 本测试例制备得到的催化剂活性为 37.2KgPP/g•Cat；

所得聚丙烯粉料的堆密度为 0.41g/cm³，熔体流动速率指数为 41.2g/10min，该聚丙烯粉料颗粒形态好，基本不存在异形料，具体可见表 1。

15 测试例 3-1

采用与测试例 1-1 相似的方式制备聚丙烯，不同的是：在步骤（1）中，使用的催化剂载体的种类不同，其余均与测试例 1-1 中相同。

具体的：用相同重量的实施例 3 制备得到的所述催化剂球形载体 Z3 代替所述催化剂球形载体 Z1，得到烯烃聚合催化剂 C3；然后采用烯烃聚合催化剂 C3 按照测试例 1-1 的步骤（2）制备得到聚丙烯粉料。

20 本测试例制备得到的催化剂活性为 38.5KgPP/g•Cat；

所得聚丙烯粉料的堆密度为 0.41g/cm³，熔体流动速率指数为 10.0g/10min，该聚丙烯粉料颗粒形态好，基本不存在异形料，具体可见表 1。

25 测试例 3-2

采用与测试例 3-1 相似的方式制备聚丙烯，不同的是：在步骤（2）中，使用的氢气的体积不同，其余均与测试例 3-1 中相同。

具体的：1.5L（标准体积）的氢气替换为 6.5L（标准体积）的氢气，得到聚丙烯粉料。

30 本测试例制备得到的催化剂活性为 38.2KgPP/g•Cat；

所得聚丙烯粉料的堆密度为 0.41g/cm³，熔体流动速率指数为 39.0g/10min，该聚丙烯

烯粉料颗粒形态好，基本不存在异形料，具体可见表 1。

对比测试例 1

采用与测试例 1-1 相似的方式制备聚丙烯，不同的是：在步骤（1）中，使用的催化
5 剂载体的种类不同，其余均与测试例 1-1 中相同。

具体的：用相同重量的对比例 1 制备得到的所述催化剂球形载体 DZ1 代替所述催化
剂球形载体 Z1，得到烯烃聚合催化剂 DC1，然后采用烯烃聚合催化剂 DC1 按照测试例 1-1
的步骤（2）制备得到聚丙烯粉料。

本测试例制备得到的催化剂活性为 34.8KgPP/g•Cat；
10 所得聚丙烯粉料的堆密度为 0.37g/cm³，熔体流动速率指数为 9.1g/10min，具体可见
表 1。

对比测试例 2-1

采用与测试例 1-1 相似的方式制备聚丙烯，不同的是：在步骤（1）中，使用的催化
15 剂载体的种类不同，其余均与测试例 1-1 相同。

具体的：用相同重量的对比例 2 制备得到的所述催化剂球形载体 DZ2 代替所述催化
剂球形载体 Z1，得到烯烃聚合催化剂 DC2，然后采用烯烃聚合催化剂 DC2 按照测试例 1-1
的步骤（2）制备得到聚丙烯粉料。

本测试例制备得到的催化剂活性为 39.0KgPP/g•Cat；
20 所得聚丙烯粉料的堆密度为 0.41g/cm³，熔体流动速率指数为 9.5g/10min，具体可见
表 1。

对比测试例 2-2

采用与对比测试例 2-1 相似的方式制备聚丙烯，不同的是：在步骤（2）中，使用的
25 氢气的体积不同，其余均与对比测试例 2-1 相同。

具体的：1.5L（标准体积）的氢气替换为 6.5L（标准体积）的氢气，得到聚丙烯粉
料。

本测试例制备得到的催化剂活性为 37.9KgPP/g•Cat；
30 所得聚丙烯粉料的堆密度为 0.41g/cm³，熔体流动速率指数为 37.5g/10min，具体可
见表 1。

表 1

编号	催化剂	氢气加入量(L)	催化剂活性(kgPP/gcat)	聚合物堆密度(g/cm ³)	聚合物熔融指数(g/10min)
测试例 1-1	C1	1.5	36.1	0.41	11.9
测试例 1-2		6.5	36.0	0.41	45.8
测试例 2-1	C2	1.5	37.6	0.41	11.0
测试例 2-2		6.5	37.2	0.41	41.2
测试例 3-1	C3	1.5	38.5	0.41	10.0
测试例 3-2		6.5	38.2	0.41	39.0
对比测试例 1	DC1	1.5	34.8	0.37	9.1
对比测试例 2-1	DC2	1.5	39.0	0.41	9.5
对比测试例 2-2		6.5	37.9	0.41	37.5

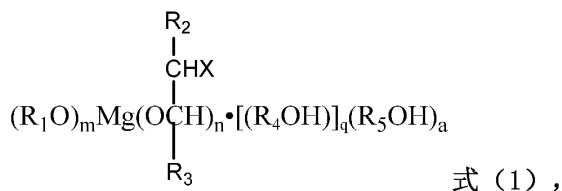
从以上结果能够看出，采用本发明的方法制备得到的烯烃聚合催化剂载体的颗粒形态较好、基本不会出现异形粒子。并且，本发明提供的方法能够制备得到粒径较小的催化剂载体，极大地扩展了载体的可制备粒径范围。同时，以所得的载体制备的催化剂用于烯烃（特别是丙烯）聚合时，催化剂活性好、聚丙烯粉料颗粒形态良好、基本无异性料的出现，氢调敏感性高。

特别地，通过对比例 2 和实施例 1 比较能够看出，虽然对比例 2 能够得到粒径较小的催化剂载体，但是由其制得的催化剂载体制备的催化剂用于烯烃（特别是丙烯）聚合反应时，聚合物熔融指数较小，相应氢调敏感性较低。

10 以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

权 利 要 求

1. 一种用于烯烃聚合的催化剂球形载体，该载体包含具有式（1）所示结构的含镁化合物；



其中，

R_1 是 C_{1-10} 的烷基；

R_2 和 R_3 各自独立地选自 H、 C_{1-10} 的烷基和由 1-10 个卤素原子取代的 C_{1-10} 的烷基；

R_4 选自由至少一个卤素原子取代的 C_{1-10} 的烷基和由至少一个卤素原子取代的 C_{6-20} 的芳基；

R_5 是 C_{1-5} 的烷基；

X 选自氟、氯、溴和碘；

m 为 0.1-1.9，n 为 0.1-1.9，且 $m+n=2$ ； $0 < q < 0.2$ ； $0 < a < 0.1$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的球形载体，其具有以下特征至少之一

- R_1 是 C_{1-8} 的烷基；优选地， R_1 是 C_{1-6} 的烷基；
- R_2 和 R_3 各自独立地选自 H、 C_{1-5} 的烷基和由 1-10 个卤素原子取代的 C_{1-5} 的烷基；
- R_4 选自由至少两个卤素原子取代的 C_{1-10} 的烷基和由至少两个卤素原子取代的 C_{6-20} 的芳基；

- R_5 是 C_{1-2} 的烷基；

-X 选自氯和溴。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的球形载体，其中，所述球形载体的平均颗粒直径为 2-100 微米，粒径分布小于 2；

优选地，所述球形载体的平均颗粒直径为 2-19 微米，粒径分布为 0.6-1.6。

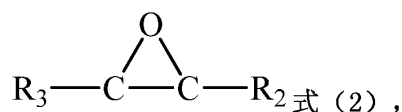
4. 一种制备用于烯烃聚合的催化剂球形载体的方法，该方法包括：

(1) 将组分 A 进行第一接触和然后对所得到的混合物施加剪切力, 得到第一产物, 所述组分 A 含有通式为 $MgXY$ 的卤化镁和通式为 R_1OH 的第一醇类化合物;

(2) 将所述第一产物与组分 B 进行第二接触, 得到第二产物, 所述组分 B 含有具有式 (2) 所示结构的环氧乙烷类化合物;

(3) 将所述第二产物与组分 C 进行第三接触, 得到第三产物, 所述组分 C 含有通式为 R_4OH 的卤代醇和通式为 R_5OH 的第二醇类化合物;

(4) 将所述第三产物进行喷雾干燥;



其中, 在式 R_1OH 中, R_1 是 C_{1-10} 的烷基;

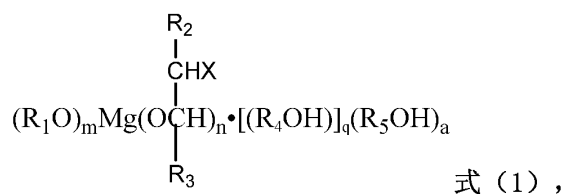
在式 (2) 中, R_2 和 R_3 各自独立地选自 H、 C_{1-10} 的烷基和由 1-10 个卤素原子取代的 C_{1-10} 的烷基;

在式 R_4OH 中, R_4 选自由至少一个卤素原子取代的 C_{1-10} 的烷基和由至少一个卤素原子取代的 C_{6-20} 的芳基;

在式 R_5OH 中, R_5 是 C_{1-5} 的烷基;

在式 $MgXY$ 中, X 选自氟、氯、溴和碘; Y 选自氟、氯、溴、碘、 C_{1-6} 的烷基、 C_{1-6} 的烷氧基、 C_{6-14} 的芳基和 C_{6-14} 的芳氧基;

所述组分 A、所述组分 B 和所述组分 C 的用量使得得到的球形载体包含具有式 (1) 所示结构的含镁化合物:



在式 (1) 中, R_1-R_5 和 X 定义如上, m 为 0.1-1.9, n 为 0.1-1.9, 且 $m+n=2$; $0 < q < 0.2$; $0 < a < 0.1$;

其中, 在步骤 (3) 中, 相对于 1mol 所述卤化镁, 所述卤代醇的用量为 0.05-6.5mol, 所述第二醇类化合物的用量为 5-100mol。

5. 根据权利要求 4 所述的方法, 其具有以下特征至少之一:

- 在式 $MgXY$ 中, X 选自氯和溴, Y 选自氯、溴、 C_{1-5} 的烷基、 C_{1-5} 的烷氧基、 C_{6-10} 的芳

基和 C_{6-10} 的芳氧基;

或者所述卤化镁选自氯化镁、溴化镁、氯化苯氧基镁、氯化异丙氧基镁和氯化正丁氧基镁中的至少一种;

- 在式 R_1OH 中, R_1 是 C_{1-8} 的烷基;

或者所述第一醇类化合物选自乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、正戊醇、异戊醇、正己醇、正辛醇和 2-乙基己醇中的至少一种;

- 在式 (2) 中, R_2 和 R_3 各自独立地选自 H、 C_{1-5} 的烷基和由 1-10 个卤素原子取代的 C_{1-5} 的烷基;

或者所述环氧乙烷类化合物选自环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧氯丙烷、环氧氯丁烷、环氧溴丙烷和环氧溴丁烷中的至少一种;

- 在式 R_4OH 中, R_4 选自由至少两个卤素原子取代的 C_{1-10} 的烷基和由至少两个卤素原子取代的 C_{6-20} 的芳基;

或者所述卤代醇选自 2, 2, 2-三氯乙醇、2, 2-二氯乙醇、1, 2-二氯乙醇、1, 3-二氯丙醇、1, 4-二氯丁醇中的至少一种;

- 在式 R_5OH 中, R_5 是 C_{1-2} 的烷基;

- 相对于 1mol 所述卤化镁, 所述第一醇类化合物的用量为 6-22mol, 所述环氧乙烷类化合物的用量为 2-6mol, 所述卤代醇的用量为 1-5mol, 所述第二醇类化合物的用量为 8-80mol;

- 在步骤 (1) 中, 所述第一接触在搅拌的条件下进行, 所述第一接触的条件包括: 温度为 80-120°C, 时间为 0.5-5h;

或者在步骤 (1) 中, 所述第一接触的条件包括: 温度为 80-100°C, 时间为 0.5-3h;

- 在步骤 (2) 中, 所述第二接触的条件包括: 温度为 50-120°C, 时间为 20-60min;

或者在步骤 (2) 中, 所述第二接触的条件包括: 温度为 80-100°C, 时间为 20-50min。

- 在步骤 (3) 中, 所述第三接触的条件包括: 在搅拌的条件下进行, 温度为 0-120°C, 时间为 0.5-6h;

- 在步骤 (4) 中, 所述喷雾干燥的条件包括: 温度为 60-200°C, 优选为 90-150°C。

6. 由权利要求 4-5 中任意一项所述的方法制备得到的球形载体。

7. 权利要求 1-3 和 6 中任意一项所述的球形载体在制备用于烯烃聚合的催化剂中的

应用。

8. 一种含有权利要求 1-3 和 6 中任意一项所述的球形载体的催化剂。

9. 权利要求 8 所述的催化剂在催化烯烃聚合反应中的应用。