

用于制备烯烃聚合催化剂的固体组分及其制备方法和应用

相关申请的交叉引用

本申请要求 2020 年 10 月 26 日提交的 CN202011156589.6、CN202011157579.4、
5 CN202011157613.8 和 CN202011157626.5 的优先权和权益，通过引用并且为了所有的目的将所述文件整体结合在本申请中。

技术领域

本发明涉及一种用于制备烯烃聚合催化剂的固体组分（也称为载体）及其制备方法
10 和在烯烃聚合催化剂制备中的应用。

技术背景

用于烯烃聚合的催化剂大多是通过将卤化钛载于活性无水氯化镁上制得的。在这样的方法中，用来制备活性氯化镁的一种方法是将无水 α - MgCl_2 与醇反应形成加合物，然后
15 再用这种加合物为载体负载卤化钛制备烯烃聚合催化剂固体组分。这种氯化镁的醇合物可通过喷雾干燥、喷雾冷却、高压挤出、高速搅拌、乳化机、超重力旋转床等方法进行制备。如：US4421674、US4469648、WO8707620、WO9311166、US5100849、US6020279、US4399054、EP0395383、US6127304、US6323152、CN1463990、CN1580136 等公开了氯化镁醇合物的制备。

另外，研究表明，在氯化镁醇合物二元组分载体制备体系中加入少量给电子体化合物从而形成结构式为 $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{EtOH} \cdot n\text{LB}$ 的多组分载体可以提高催化剂的聚合性能，如专利 CN101050245 中加入的邻苯二甲酸酯类化合物，CN101544710 中加入的 C，C-二烷基
20 基化合物，CN101550205 中加入的聚醚类化合物，CN101486776 中加入的聚酯类化合物，CN101215344 中加入的邻烷氧基苯甲酸酯类化合物，CN102796127 中加入的烷氧基苯甲酰系化合物或羟基苯甲酰系化合物。US2008/0293897 教导在氯化镁醇合物载体制备过程中加入除水外的路易斯碱化合物，从而提高了最终催化剂的聚合活性。所述路易斯碱化合物可以为醚、酯和结构式为 RX_m 的化合物，其中 R 为 1-20 的碳原子的烷基，X 具有 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 或 $-\text{OH}$ 结构。

活化氯化镁载体也可以烷氧基镁为原料进行制备。CN1016422B 公开了一种 Z-N 催
30 化剂固体组分的制备方法，其是在过渡金属醇盐的存在下，使可溶性二烷基镁与过渡金属卤化物反应，再用液态烃沉淀出固体组分制得。其中采用的二烷基镁中的烷氧基为含有 6~12 个碳原子的线性烷氧基或 5~12 个碳原子的支链烷氧基，以便能形成溶于液态烃的醇镁溶液，然而这种烷氧基镁难以得到。CN1177868C 公开了一种用于烯烃聚合催化剂前体的制备方法，该前体是在截断剂的存在下使烷氧基镁与烷氧基钛反应形成固体配合物而
35 制成的。其中烷氧基镁是二乙氧基镁，烷氧基钛是四乙氧基钛。CN101056894A 公开了一种用于丙烯聚合的催化剂，它是通过将二烷基镁与卤化钛化合物或卤化硅烷化合物以及内部给电子体在有机溶剂的存在下反应制得。其中二烷基镁的通式为 $\text{Mg}(\text{OR})_2$ ，其中 R 为 C1-C6 的烷基，并由镁金属与醇反应制得。CN101190953A 公开了一种烯烃聚合催化剂

固体组分的制备方法,包括将通式为 $\text{ClMg(OR)} \cdot n(\text{ROH})$ 的含镁配合物,在惰性烃存在下分别与给电子体化合物和四氯化钛反应制得。该含镁配合物由金属镁粉与醇反应制得,其中通式中 R 是 C1-C5 的烷基, n 为 $0.1 \sim 1.0$ 。

5 专利申请 CN200910235565 公开了一种可用作烯烃聚合催化剂载体的化合物及其制备方法,该方法将卤化镁、醇类化合物和惰性分散介质加热形成卤化镁醇合物溶液,之后将该溶液与环氧乙烷类化合物反应生成球形载体。专利申请 CN2013104913936 教导在上述载体制备过程中加入高分子分散稳定剂,从而在无需加入惰性分散介质的情况下就可得到颗粒形态良好、粒径分布窄的固体颗粒,从而提高了单釜产率,降低了溶剂回收成本。在此基础上,专利申请 CN111072804A、CN111072811A、CN107915792A、CN107915793A、
10 CN107915795A、CN109400763A、CN109400778A、CN111072803A 相继公开了在上述载体制备过程中加入卤化锌、卤化铬、卤化锰、卤化铁、碱金属卤化物等金属卤化物,以改善载体的颗粒形态和聚合性能。

仍然需要用于制备烯烃聚合催化剂的、显示希望的性能如好的颗粒形态的固体组分/载体。

15

发明概述

本发明的一个目的是提供一种用于制备烯烃聚合催化剂的固体组分,该固体组分可用作制备烯烃聚合特别是丙烯聚合或共聚合催化剂的载体。本发明的固体组分/载体显示好的颗粒形态,例如没有现有技术所遇到的载体粒子之间粘连的问题。进一步地,以该固体组
20 分为载体制备的催化剂用于烯烃聚合特别是丙烯聚合或共聚合时显示了较高的聚合活性和立体定向性和/或好的氢调敏感性。

本发明的另一个目的是提供一种用于制备烯烃聚合催化剂的固体组分的制备方法。本发明的方法制备工艺简单,制备过程耗能少。

本发明的又一个目的是提供一种烯烃聚合催化剂组分,其含有本发明的载体/固体组分
25 与钛化合物和内给电子体化合物的反应产物。

本发明的又一个目的是提供一种烯烃聚合催化剂体系。

本发明的又一个目的是提供一种烯烃聚合方法。

本发明的其他特征和优点将在下文中详细说明。

30 附图简要说明

图 1A 是实施例 1 制备的固体组分颗粒的形貌光学显微镜照片(放大倍率 160 倍)。

图 1B 是实施例 1 制备的固体组分颗粒的形貌光学显微镜照片(放大倍率 400 倍)。

图 2 是实施例 4 制备的固体组分颗粒的形貌光学显微镜照片(放大倍率 160 倍)。

图 3A 是对比例 1 制备的固体组分的形貌光学显微镜照片(放大倍率 160 倍)。

35 图 3B 是对比例 1 制备的固体组分的形貌光学显微镜照片(放大倍率 400 倍)。

图 4 是实施例 1 制备的固体催化剂组分颗粒的形貌光学显微镜照片。

图 5 是对比例 1 制备的催化剂组分的形貌光学显微镜照片。

图 6A 是实施例 14 制备的载体颗粒的形貌光学显微镜照片,放大倍率 160。

图 6B 是实施例 14 制备的载体颗粒的电镜照片。

图 7 是实施例 24 制备的催化剂组分的形貌光学显微镜照片。

图 8A 是实施例 27 制备的载体颗粒的形貌光学显微镜照片,放大倍率 160。

图 8B 是实施例 27 制备的载体颗粒的形貌光学显微镜照片,放大倍率 400。

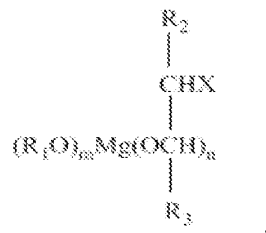
图 8C 是实施例 27 制备的载体颗粒的电镜照片。

5

优选实施方案的详细描述

在第一方面,本发明提供了一种用于制备烯烃聚合催化剂的固体组分,其包含:

(i)下式所表示的镁化合物:

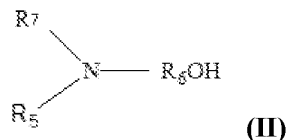


10 其中 R_1 为 $C_1 \sim C_{12}$ 的直链或支链的烷基; R_2 和 R_3 相同或不相同,为氢或未取代或卤素取代的 $C_1 \sim C_5$ 的直链或支链的烷基; X 为卤素; m 为 $0.1 \sim 1.9$; n 为 $0.1 \sim 1.9$; $m+n=2$;

(ii)路易斯碱 (LB), 和

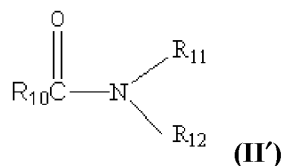
(iii) 任选地,除镁以外的其他金属组分,优选地所述其他金属组分是铁和铜中的一种或两种;优选地所述其他金属组分在所述固体组分中的重量百分含量以金属计为 $0-1\%$,

15 其中所述路易斯碱是通式(II)所示的化合物,



其中, R_5 和 R_7 相同或不同,为氢或未取代或羟基取代的 $C_1 \sim C_8$ 的直链或支链的烷基; R_6 为 $C_1 \sim C_8$ 的直链或支链的亚烷基;或者

所述路易斯碱是通式(II')所示的酰胺类化合物,

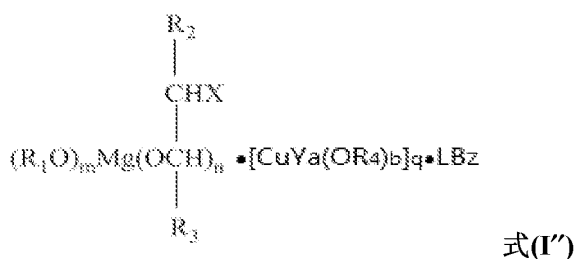
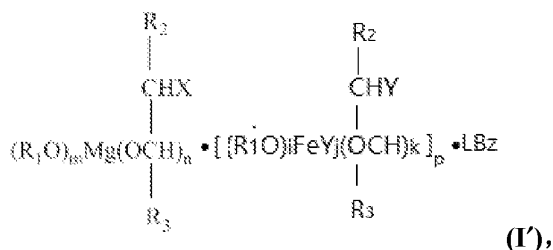
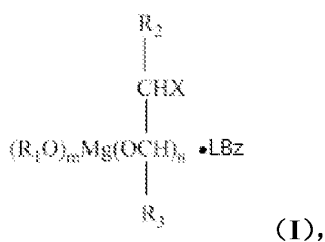


20

其中, R_{10} 为氢、氨基或 $C_1 \sim C_8$ 的直链或支链的烷基, R_{11} 和 R_{12} 相同或不同,为氢或 $C_1 \sim C_8$ 的直链或支链的烷基。

在本公开中,术语“用于制备烯烃聚合催化剂的固体组分”和“用于制备烯烃聚合催化剂的载体(或简单地“载体”)”可互换使用。

25 在一些实施方案中,本发明的载体包含通式(I)、通式(I')或通式(I'')所示的组合物,或者具有通式(I)、通式(I')或通式(I'')所示的组成:

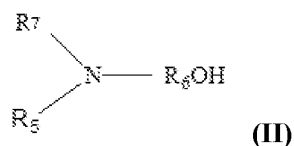


式(I')中, R_1 为 $C_1 \sim C_{12}$ 的直链或支链的烷基; R_2 和 R_3 相同或不相同, 为氢或未取代
 5 或卤素取代的 $C_1 \sim C_5$ 的直链或支链的烷基; X 和 Y 独立地表示卤素; m 为 $0.1 \sim 1.9$; n
 为 $0.1 \sim 1.9$; $m+n=2$; $0 < i \leq 2$; $0 < j \leq 2$; $0 < k \leq 2$; $i+j+k=3$; $0 < p \leq 0.1$; $0 < z < 0.1$;

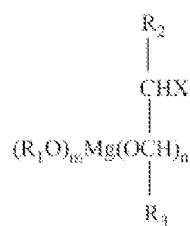
通式(I)中, R_1 为 $C_1 \sim C_{12}$ 的直链或支链的烷基; R_2 和 R_3 相同或不相同, 为氢或未取
 代或卤素取代的 $C_1 \sim C_5$ 的直链或支链的烷基; X 为卤素; m 为 $0.1 \sim 1.9$; n 为 $0.1 \sim 1.9$;
 $m+n=2$; $0 < z < 0.5$;

10 通式(I'')中, R_1 为 $C_1 \sim C_{12}$ 的直链或支链的烷基; R_2 和 R_3 相同或不相同, 为氢或未取
 代或卤素取代的 $C_1 \sim C_5$ 的直链或支链的烷基; X 和 Y 独立地表示卤素; m 为 $0.1 \sim 1.9$; n
 为 $0.1 \sim 1.9$; $m+n=2$; $0 \leq a < 2$, $0 < b \leq 2$, $a+b=2$; $0 < q < 0.1$; $0 \leq z < 0.1$;

LB 为通式(II)所示的化合物,

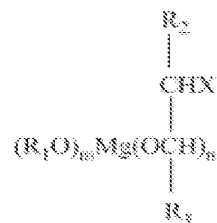


15 通式(II)中, R_5 和 R_7 相同或不同, 为氢或未取代或羟基取代的 $C_1 \sim C_8$ 的直链或支链
 的烷基; R_6 为 $C_1 \sim C_8$ 的直链或支链的亚烷基。

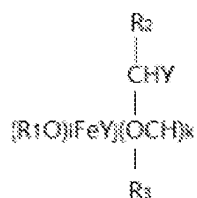


如本领域技术人员可以理解的, 上述通式(I)代表镁化合物

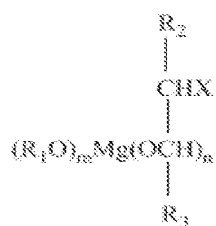
和 **LB** 以指



定的摩尔比组成的组合物。同样地，通式 (I') 表示由

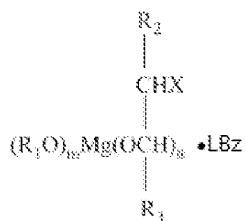


和 **LB** 以指定的摩尔比组成的组合物。同样地，通式(I'')表示


$$\text{CuY}_a(\text{OR}_4)_b$$

以及 **LB** 以指定的摩尔比组成的组合物。

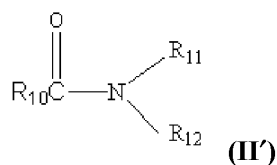
5 在一些实施方案中，本发明的载体包含通式(I'')所示的组合物，或者具有通式(I'')所示的组成：



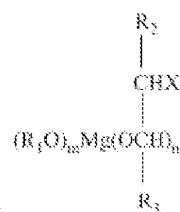
(I'')

其中, R_1 为 $C_1 \sim C_{12}$ 的直链或支链的烷基; R_2 和 R_3 相同或不相同, 为氢或未取代或卤素取代的 $C_1 \sim C_5$ 的直链或支链的烷基; X 为卤素; m 为 $0.1 \sim 1.9$; n 为 $0.1 \sim 1.9$; $m+n=2$;

10 $0 < z < 0.5$; LB 为通式(II')所示的酰胺类化合物,



其中, R_{10} 为氢、氨基或 $C_1 \sim C_8$ 的直链或支链的烷基, R_{11} 和 R_{12} 相同或不同, 为氢或 $C_1 \sim C_8$ 的直链或支链的烷基。



如本领域技术人员可以理解的, 上述通式(III')代表镁化合物和 LB 以指定的摩尔比组成的组合物。

- 5 在本公开的一些实施方案中, R_1 为 $C_1 \sim C_8$ 的直链或支链的烷基。优选地, R_1 选自乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊基、正己基、正辛基和 2-乙基己基。

在本公开的一些实施方案中, R_2 和 R_3 各自独立为氢、 $C_1 \sim C_3$ 的直链或支链的烷基或卤素取代的 $C_1 \sim C_3$ 的直链或支链的烷基。优选地, R_2 和 R_3 各自独立为甲基、乙基、氯甲基、氯乙基、溴甲基或溴乙基。

- 10 在本公开的一些实施方案中, R_5 和 R_7 为氢或 $C_1 \sim C_5$ 的直链或支链的烷基, R_6 为 $C_1 \sim C_5$ 的直链或支链的亚烷基。在一些实施方案中, R_5 和 R_7 独立地为氢、甲基、乙基、异丙基、正丙基、叔丁基或异丁基。在一些实施方式中, R_6 为亚甲基、亚乙基或亚丙基。

- 在本公开的一些实施方案中, 可用于本公开的通式(II)所示的化合物是选自乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺和 N-甲基二乙醇胺中的一种或多种。

在本公开的一些实施方案中, R_{10} 为氢、氨基或 $C_1 \sim C_5$ 的直链或支链的烷基, R_{11} 和 R_{12} 为氢或 $C_1 \sim C_5$ 的直链或支链的烷基。

在本公开的一些实施方案中, 可用于本公开的通式(II')所示的酰胺类化合物是选自甲酰胺、乙酰胺、丙酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和碳酰胺中的一种或多种。

- 20 在本申请的上下文中, 所述卤素选自氟、氯、溴和碘, 优选为氯。

根据本发明, 所述载体中还可以包含除镁以外的其他金属组分, 例如过渡金属组分。优选地所述其他金属组分是选自铁和铜中的一种或两种。

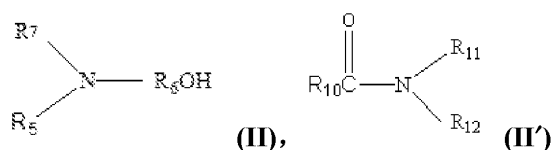
根据本发明的一些实施方式, 所述其他金属组分在所述固体组分中的重量百分含量为 0-1%。

- 25 根据本发明的一些实施方式, 所述载体为球形。在这里使用的术语“球形”是指所述载体具有类球形的颗粒形态, 而不要求所述载体具有完美的球形形态。

在一些实施方案中, 所述载体的平均颗粒直径为 10-100 微米, 优选为 30-70 微米, 粒径分布小于 1.2, 优选为 0.7-0.9。

- 在第二方面, 本发明提供了一种用于制备烯烃聚合催化剂的载体的方法, 该方法包括以下步骤:

(a) 将通式 MgX_2 所示的卤化镁、任选的金属卤化物、通式 R_1OH 所示的醇类化合物和通式(II)或(II')所示的化合物反应形成溶液,



其中，X 为卤素； R_1 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 的直链或支链的烷基； R_5 和 R_7 相同或不同，为氢或未取代或羟基取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 的直链或支链的烷基； R_6 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 的直链或支链的亚烷基； R_{10} 为氢、氨基或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 的直链或支链的烷基； R_{11} 和 R_{12} 相同或不同，为氢或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 的直链或支链的烷基；

(b) 将步骤 (a) 形成的溶液与环氧化合物反应，直接生成球形固体颗粒；和
(c) 回收步骤 (b) 中形成的球形固体颗粒。

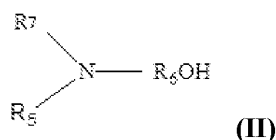
在这里，所述的“直接生成球形固体颗粒”具有如下含义：

(1) 所述固体颗粒是通过化学反应析出得到的，即固体颗粒制备过程中通过化学反应在原有体系中直接析出，而不需通过挥发溶剂或改变体系温度（如喷雾干燥、降低体系温度）等手段使反应物析出得到固体颗粒；

(2) 所述固体颗粒的形状（典型地球形）的获得无需在制备过程中加入具有良好颗粒形态的惰性载体材料（如 SiO_2 、金属氧化物等）就可以实现。

在此方面的一个亚方面，所述方法包括以下步骤：

(a) 将通式 MgX_2 所示的卤化镁、任选的结构式为 FeY_2 的金属卤化物或者任选的结构式为 CuYc 的金属卤化物与通式 R_1OH 所示的醇类化合物和通式(II)所示的化合物反应形成溶液，

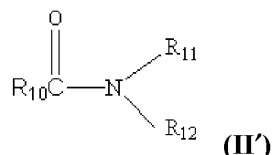


其中， R_1 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 的直链或支链的烷基， R_5 和 R_7 相同或不同，为氢或未取代或羟基取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 的直链或支链的烷基； R_6 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 的直链或支链的亚烷基，X 和 Y 为卤素， $c=1$ 或 2，优选为 1；

(b) 将步骤 (a) 形成的溶液与环氧化合物反应，直接生成球形固体颗粒；和
(c) 回收步骤 (b) 中形成的球形固体颗粒。

在此方面的另一个亚方面，所述方法包括以下步骤：

(a) 将通式 MgX_2 所示的卤化镁与通式 R_1OH 所示的醇类化合物和通式(II')所示的酰胺类化合物反应形成溶液，



其中， R_1 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 的直链或支链的烷基， R_{10} 为氢、氨基或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 的直链或支链的

烷基, R_{11} 和 R_{12} 相同或不同, 为氢或 $C_1 \sim C_8$ 的直链或支链的烷基, X 为卤素;

(b) 将步骤 (a) 形成的溶液与环氧化合物反应, 直接生成固体组分; 和

(c) 回收步骤 (b) 中形成的固体组分。

在此方面的一些实施方案中, R_1 为 $C_1 \sim C_8$ 的直链或支链的烷基, 优选地 R_1 为 $C_1 \sim C_6$ 的直链或支链的烷基。根据一些具体的实施方案, R_1 选自乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊基、正己基、正辛基和 2-乙基己基。根据本发明的一些优选实施方式, 所述步骤 (a) 中 R_1OH 化合物可以是一种醇类化合物或多种醇类化合物的混合物。具体的化合物如: 甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、戊醇、异戊醇、正己醇、正辛醇、2-乙基-1-己醇。

在此方面的一些实施方案中, R_5 和 R_7 为氢或 $C_1 \sim C_5$ 的直链或支链的烷基, R_6 为 $C_1 \sim C_5$ 的直链或支链的亚烷基。在一些实施方式中, R_5 和 R_7 为氢或甲基、乙基、异丙基、正丙基、叔丁基、异丁基等。在一些实施方式中, R_6 为亚甲基、亚乙基、亚丙基等。根据本发明的一些实施方式, 所述通式(II)所示的化合物选自乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺和 N-甲基二乙醇胺中的一种或多种。

在此方面的一些实施方案中, R_{10} 为氢、氨基或 $C_1 \sim C_5$ 的直链或支链的烷基, R_{11} 和 R_{12} 为氢或 $C_1 \sim C_5$ 的直链或支链的烷基。根据本发明的一些实施方式, 所述酰胺类化合物选自甲酰胺、乙酰胺、丙酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和碳酰胺中的一种或多种。

在此方面的一些实施方案中, 所述环氧化合物优选如通式(III)所示,



其中 R_2 和 R_3 相同或不不同, 为氢或未取代或卤素取代的 $C_1 \sim C_5$ 的直链或支链的烷基。优选地, R_2 和 R_3 各自独立为氢、 $C_1 \sim C_3$ 的直链或支链的烷基或卤素取代的 $C_1 \sim C_3$ 的直链或支链的烷基。优选地, R_2 和 R_3 各自独立为甲基、乙基、氯甲基、氯乙基、溴甲基和溴乙基。

在此方面的一些实施方案中, 步骤 (a) 中, 在溶液的制备过程中加入高分子分散稳定剂, 其重均分子量大于 1000, 优选大于 3000。

在此方面的一些实施方案中, 步骤 (a) 中使用的通式 MgX_2 所示的卤化镁是选自氯化镁、二溴化镁和二碘化镁中的一种或多种。

在此方面的一些实施方案中, 在所述步骤 (a) 中可加入金属卤化物, 优选具有还原性的金属卤化物。例如, 金属卤化物可以选自结构式为 MY_a 的那些, 其中 M 为过渡金属, Y 为卤素, a 为 1 或 2。在一些具体实施方案中, M 为铜, 并且 $a=1$ 。在另外的具体实施方案中, M 为铁, 并且 $a=2$ 。优选的金属卤化物为 $CuCl$ 和 $FeCl_2$ 。

在此方面的一些实施方案中, 步骤 (a) 中使用的任意的金属卤化物是选自氯化亚铁、溴化亚铁、碘化亚铁以及它们的水合物如四水合氯化亚铁中的一种或多种, 优选氯化亚铁及其水合物。

在此方面的一些实施方案中, 步骤 (a) 中使用的任意的金属卤化物为铜卤化物, 优

选为卤化亚铜，最优选为氯化亚铜。已经发现，当在上述制备方法中采用卤化亚铜时，所述卤化亚铜不溶（或微溶）于反应体系中，所以在步骤（a）中所形成的混合物为悬浊液。令人意想不到的是，最终得到的载体颗粒的粒径在一定范围内可以受金属卤化物的加入量显著影响。

- 5 在此方面的一些实施方案中，所制备的载体的平均颗粒直径为 10-100 微米，优选为 30-70 微米。

在此方面的一些实施方案中，所制备的载体的粒径分布小于 1.2，优选为 0.7-0.9。

- 在此方面的一些实施方案中，所述步骤（a）中所述溶液的制备在 30-160℃温度下进行，优选 40-120℃。根据本发明的一些实施方式， R_1OH 化合物的加入量以每摩尔镁计为 3-30 摩尔，优选 4-25 摩尔。根据本发明的一些实施方式，通式（II）或（II'）所示的化合物的加入量与所加入的卤化镁的摩尔比为 1: 200~1: 10，优选 1: 200~1: 2，例如为 1: 100~1: 5，优选 1: 50~1: 50。根据本发明的一些优选实施方式，所述步骤（a）在密闭的容器中实施。根据本发明的一些优选实施方式，所述步骤（a），在溶液的制备过程中，加料顺序不分先后。

- 15 在此方面的一些实施方案中，所述金属卤化物的加入量以每摩尔镁计为 0.001-0.1 摩尔，优选 0.003-0.08 摩尔。

- 根据本发明的一些实施方式，所述步骤（a）中在溶液的制备过程中可加入或不加入惰性分散介质。所述惰性分散介质可选用液体脂族、芳族、环脂族的烃类、硅油的一种或其混合物。加入的惰性分散介质的量与 R_1OH 加入量之比（体积比）为 0~5: 1，优选 0~2: 1。

- 20 根据本发明的一些优选实施方式，所述步骤（a）中所述的 MgX_2 化合物的实例包括但不限于氯化镁、二氯化镁、二溴化镁、二碘化镁，其中优选二氯化镁。所述的 MgX_2 化合物可以单独或混合使用。

- 根据本发明的一些优选实施方式，所述步骤（a）中加入的各原料中的微量水可参与形成溶液的反应。

- 25 根据本发明的一些优选实施方式，所述步骤（b）中的环氧化物的具体化合物为环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧氯丙烷、环氧氯丁烷、环氧溴丙烷或环氧溴丁烷等。

根据本发明的一些优选实施方式，所述步骤（b）中反应温度为 30-160℃，优选 40-120℃。

- 根据本发明的一些优选实施方式，步骤（b）中环氧乙烷类化合物加入量以每摩尔镁计为 1-10 摩尔，优选 2-6 摩尔。

- 30 为了得到颗粒形态更好的粒子，优选步骤（a）中在溶液的制备过程中加入至少一种高分子分散稳定剂，其重均分子量大于 1000，优选大于 3000，例如最高达 2, 000, 000，或者最高达 1, 000, 000。具体可选用聚丙烯酸盐、苯乙烯-马来酸酐共聚物、聚苯乙烯磺酸盐、萘磺酸甲醛缩合物、缩合烷基苯基醚硫酸酯、缩合烷基苯酚聚氧乙烯醚磷酸酯、氧基烷基丙烯酸酯共聚物改性聚乙撑亚胺、1-十二-4-乙烯吡啶溴化物的聚合物、聚乙烯基苄基三甲胺盐、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、环氧乙烷环氧丙烷嵌段共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮醋酸乙烯共聚物、聚乙二醇、聚氧乙烯缩合烷基苯基醚、聚甲基丙烯酸烷基酯类中的一种或其混合物。优选聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮醋酸乙烯酯共聚物和聚乙二醇中的至少一种。

根据本发明的一些优选实施方式,上述高分子分散稳定剂的用量为镁化合物和 R_1OH 化合物总用量的 0.1~10% (重量), 优选 0.2~5% (重量)。

根据本发明,所述制备方法还包括步骤(c)回收所得固体颗粒。所述步骤(c)中所述的固体回收是指采用本领域公知的固-液分离技术,如过滤、离心分离等操作得到固体颗粒,同时也包括将得到的球形载体颗粒经惰性烃类溶剂洗涤、干燥。其中惰性烃类溶剂优选碳链长度大于 4 个碳的直链或支链液态烷烃、芳烃;具体如:己烷、庚烷、辛烷、癸烷、甲苯等。

在一种优选的实施方式中,所述载体的制备方法包括:

(1) 在密闭的容器中,在至少一种高分子分散稳定剂的存在下,将卤化镁 MgX_2 、有机醇 R_1OH 、任选的结构为 FeY_2 的金属卤化物或者任选的结构为 $CuYc$ 的金属卤化物及通式(II)的化合物的混合物在 30-160°C (优选 40-120°C) 下反应 0.1-5 小时 (优选 0.5-2 小时) 形成溶液;

(2) 将所述溶液与上述式(III)所示的环氧烷类化合物在 30-160°C (优选 40-120°C) 下反应 0.1-5 小时 (优选 0.2-1 小时), 直接析出固体颗粒;

(3) 通过固液分离技术回收所述固体颗粒得到球形载体。

在一种更优选的实施方式中,所述载体的制备方法包括:

(1) 在密闭的容器中,在搅拌下将卤化镁、有机醇、任选的结构为 FeY_2 的金属卤化物或者任选的结构为 $CuYc$ 的金属卤化物、通式(II)的化合物和至少一种高分子分散稳定剂的混合物加热升温到 30-160°C, 优选 40-120°C, 反应 0.1-5 小时, 优选 0.5-2 小时, 形成混合物溶液, 其中, 以每摩尔镁计, 所述有机醇的用量为 3-30 摩尔, 优选为 4-25 摩尔; 所述通式(II)所示的化合物的加入量 0.005~0.1 摩尔, 优选 0.005~0.05 摩尔。结构为 FeY_2 的金属卤化物或者结构为 $CuYc$ 的金属卤化物的加入量以每摩尔镁计优选为 0.01-0.1 摩尔, 更优选 0.01-0.05 摩尔。所述高分子分散稳定剂的用量为所述卤化镁和所述有机醇总用量的 0.1-10 重量%, 优选为 0.2-5 重量%。

(2) 在搅拌下, 向上述混合物溶液中加入上述式(III)所示的环氧烷类化合物, 在 30-160°C (优选 40-120°C) 下反应 0.1-5 小时, 优选 0.2-1 小时, 直接形成固体颗粒, 其中, 以每摩尔镁计, 所述环氧烷类化合物的用量为 1-10 摩尔, 优选 2-6 摩尔;

(3) 通过固液分离技术回收所述固体颗粒得到球形载体。

在一种优选的实施方式中,所述固体组分的制备方法包括:

(1) 在密闭的容器中,在至少一种高分子分散稳定剂的存在下,将卤化镁 MgX_2 、有机醇 R_1OH 及通式(II')的化合物的混合物在 30-160°C (优选 40-120°C) 下反应 0.1-5 小时 (优选 0.5-2 小时) 形成溶液;

(2) 将所述溶液与上述式(III)所示的环氧烷类化合物在 30-160°C (优选 40-120°C) 下反应 0.1-5 小时 (优选 0.2-1 小时), 直接析出固体颗粒;

(3) 通过固液分离技术回收所述固体颗粒得到球形载体。

在一种优选的实施方式中,在上述步骤(1)中还加入结构为 MY_a 的金属卤化物。

在一种更优选的实施方式中,所述球形载体的制备方法包括:

(1) 在密闭的容器中,在搅拌下将卤化镁、有机醇、通式(II')的化合物和至少一种

高分子分散稳定剂的混合物加热升温到 30-160℃, 优选 40-120℃, 反应 0.1-5 小时, 优选 0.5-2 小时, 形成混合物溶液, 其中, 以每摩尔镁计, 所述有机醇的用量为 3-30 摩尔, 优选为 4-25 摩尔; 所述通式(II')所示的化合物的加入量 0.01~0.5 摩尔, 优选 0.02~0.3 摩尔。所述高分子分散稳定剂的用量为所述卤化镁和所述有机醇总用量的 0.1-10 重量%, 优选为 0.2-5 重量%。在该步骤中还任选地加入结构为 MY_a 的金属卤化物。如果加入所述金属卤化物, 则该金属卤化物的加入量以每摩尔镁计为 0.01-0.1 摩尔, 优选 0.01-0.05 摩尔。

(2) 在搅拌下, 向上述混合物溶液中加入上述式(III)所示的环氧烷类化合物, 在 30-160℃ (优选 40-120℃) 下反应 0.1-5 小时, 优选 0.2-1 小时, 直接形成固体颗粒, 其中, 以每摩尔镁计, 所述环氧烷类化合物的用量为 1-10 摩尔, 优选 2-6 摩尔;

10 (3) 通过固液分离技术回收所述固体颗粒得到球形载体。

在上述优选实施方式中, 回收固体颗粒的过程可以根据本领域的常规固液分离技术实施, 例如可以采用过滤、离心分离等方式实施。而且, 步骤(3)还可以包括将得到的球形载体颗粒用惰性烃类溶剂进行洗涤和干燥。所述惰性烃类溶剂优选为碳链长度大于 4 个碳的直链或直链液态烷烃、芳烃, 具体地, 例如可以为己烷、庚烷、辛烷、癸烷、
15 甲苯等。

本发明还提供了上述制备方法制备的固体组分。根据本发明的一些实施方式, 所述固体组分为球形, 平均颗粒直径为 10-100 微米, 优选为 30-70 微米, 粒径分布小于 1.2, 优选为 0.7-0.9。

本发明还提供了一种用于烯烃聚合的催化剂组分, 其含有由所述的载体/固体组分和/或所述的制备方法制备的固体组分与钛化合物和内给电子体化合物的反应产物。催化剂组分的合成可采用公知的合成方法, 如中国专利 CN1091748 所描述的, 将球形含镁组合物颗粒直接与卤化钛反应; 或采用中国专利 CN201310469927 所描述的, 将球形含镁组合物先与结构式为 Ti(OR)₄ 的烷氧基钛化合物反应得到中间产物, 再与卤化钛反应进行制备。在上述催化剂制备过程中, 通常根据实际应用的需要可任选地加入一些本行业公知的内给
20 电子体化合物。

本发明还提供了用于烯烃聚合的催化剂体系, 其含有所述的催化剂组分、烷基铝化合物以及任选的外给电子体化合物。

本发明还提供了一种烯烃聚合方法, 包括在烯烃聚合条件下, 将一种或多种烯烃与所述的催化剂体系接触。在本发明的实施方式中, 所述烯烃的通式为 CH₂=CHR, 其中
30 R 为氢或 C₁-C₇ 烷基。优选地, 所述烯烃选自乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯和 1-己烯中的一种或多种。

本发明具有以下部分或全部优点: (1) 本发明所述组成的固体组分具有改进的颗粒形态, 减少了粒子粘连; (2) 以本发明所述固体组分为载体制备的催化剂在用于烯烃聚合特别是丙烯聚合或共聚合时具有更高的立构定向性; (3) 以本发明所述固体组分为载体制备的催化剂强度更高, 破碎更少; (4) 通过在反应体系中加入的具有还原性的金属卤化物和具有特定结构的给电子体化合物, 可在不改变搅拌转速的情况下实现对载体粒径的调节, 特别是在不改变搅拌转速下得到小粒径载体 (<40μm); (5) 增加载体制备方法的稳定性。

具体实施方式

下面实施例进一步描述本发明，并不用来限制本发明的范围。

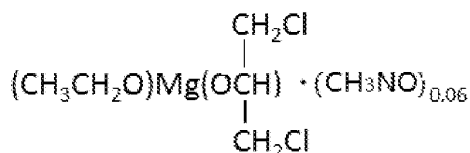
测试方法：

- 1、聚合物熔融指数：根据 ASTM D1238-99 的方法，在 230℃、2.16kg 条件下测定。
- 2、聚合物等规指数：采用庚烷抽提法测定（庚烷沸腾抽提 6 小时），即取 2g 干燥的
5 聚合物样品，置于抽提器中用沸腾庚烷抽提 6 小时，之后，将剩余物干燥至恒重，所得聚
合物重量（g）与 2 的比值即为等规指数。
- 3、粒径分布测试：载体颗粒的平均粒径和粒度分布用 Masters Sizer 2000 粒度仪（由
Malvern Instruments Ltd 生产制造）测定，分散介质为正己烷。粒径分布值
SPAN=(D90-D10)/D50。
- 10 4、烯烃聚合用催化剂载体的表观形貌通过商购自 Nikon 公司的型号为 Eclipse E200
的光学显微镜进行观察，放大倍率为 160 倍或者 400 倍，或者采用美国 FEI 公司的 XL-30
型场发射环境扫描电镜观察。
- 5、载体中金属元素含量：采用美国 Agilent 公司的 Agilent ICP-MS 7500CX 电感耦
合等离子体质谱仪测试，载体用浓硝酸溶解，放置 12 h 后测试。
- 15 6、催化剂的活性=所得到的聚合物的重量/所使用的催化剂的重量。
- 7、¹H-NMR 测试采用瑞士 Bruker 公司的 AVANCE 300 核磁共振谱仪进行。在通有
干燥氮气的手套箱中取被测样品约 100 mg 放入 2 mL 取样瓶中，之后向取样瓶中加入 1 mL
氘代甲苯和 100 μL 磷酸三正丁酯或磷酸三异丁酯。将取样瓶口用密封膜密封，放入 60 °C
水浴中超声 0.5 h 后静置数分钟。之后取出大约十分之一的透明液体加入到核磁管中，另
20 外再向核磁管中补加氘代甲苯至核磁管中的液体总体积为 0.5 mL，将配好的样品进行测试。
- 8、载体中给电子体含量：采用美国 Thermo Fisher 公司的 TraceGC Ultra 色谱仪和
DSQ II 型质谱仪测试，色谱柱为 HP-5 毛细管柱，柱长 30 m。试样以甲醇为溶剂，升温速
率为 10 °C/min，汽化温度 200 °C。

25 A-1、球形载体的制备

实施例 1

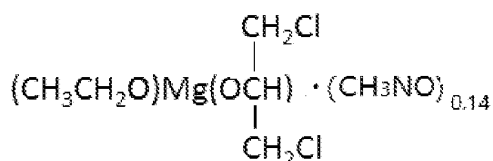
在 1.0L 的反应釜中，依次加入聚乙烯吡咯烷酮（PVP,重均分子量=58000）1.6g，乙
醇 2.8mol，氯化镁 0.2mol，甲酰胺 0.015mol，在搅拌下（450rpm）升温至 70℃。恒温反
应 1 小时后，加入环氧氯丙烷 0.6mol，维持温度反应 0.5 小时，滤去液体，用己烷洗涤固
30 体 5 次，真空干燥，得到固体组分颗粒。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征，固体
组分颗粒的组成如下：



固体组分颗粒的粒径分布为 D50=63.5μm，Span=0.67，颗粒形态见图 1A（160 倍）
和 1B（400 倍）。

35 实施例 2

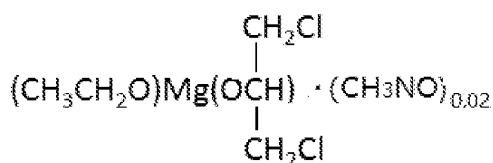
制备方法同实施例 1 的不同之处仅在于, 甲酰胺 0.03mol, 反应温度 80℃。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征, 固体组分颗粒的组成如下:



固体组分颗粒的粒径分布 D50=45.2μm, Span=0.65。

5 实施例 3

制备方法同实施例 1 的不同之处仅在于, 甲酰胺 0.005mol。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征, 固体组分颗粒的组成如下:



载体粒径分布 D50=78.5μm, Span=0.67。

10 实施例 4

制备方法同实施例 1 的不同之处仅在于, 额外加入氯化亚铁 2mmol。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征, 固体组分颗粒的主体组成与实施例 1 相同, 并含有 0.046% 的 Fe (重量百分含量)。

固体组分颗粒的粒径分布 D50=61.4μm, Span=0.69, 颗粒形态见图 2。

15 实施例 5

制备方法同实施例 4 的不同之处仅在于, 加入氯化亚铁 9mmol。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征, 固体组分颗粒的主体组成与实施例 1 相同, 并含有 0.59% 的 Fe (重量百分含量)。

固体组分颗粒的粒径分布 D50=47.1μm, Span=0.76。

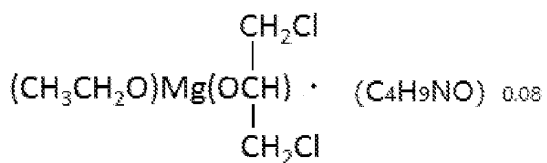
20 实施例 6

制备方法同实施例 1 的不同之处仅在于, 额外加入氯化亚铜 5mmol。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征, 固体组分颗粒的主体组成与实施例 1 相同, 并含有 0.038% 的 Cu (重量百分含量)。

固体组分颗粒的粒径分布 D50=53.1μm, Span=0.68。

25 实施例 7

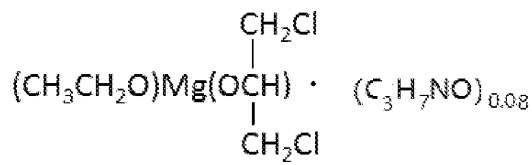
制备方法同实施例 1 的不同之处仅在于, 将甲酰胺 0.015mol 替换为 N,N-二甲基乙酰胺 0.02mol。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征, 固体组分颗粒的主体组成如下:



固体组分颗粒的粒径分布 D50=65.1μm, Span=0.65。

实施例 8

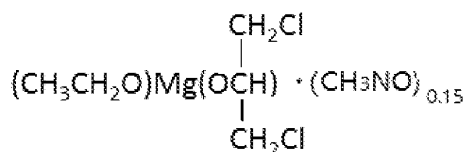
制备方法同实施例 1 的不同之处仅在于, 将甲酰胺 0.015mol 替换为 N-甲基乙酰胺 0.02mol。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征, 固体组分颗粒的主体组成如下:



- 5 固体组分颗粒的粒径分布 $\text{D50}=57.8\mu\text{m}$, $\text{Span}=0.67$ 。

实施例 9

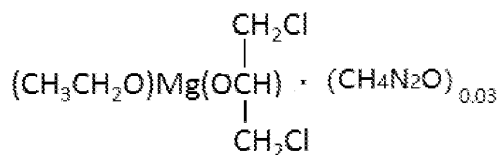
制备方法同实施例 1 的不同之处仅在于, 将甲酰胺的加入量改为 0.04mol, 反应温度 60°C 。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征, 固体组分颗粒的组成如下:



- 10 固体组分颗粒的粒径分布 $\text{D50}=43.6\mu\text{m}$, $\text{Span}=0.66$ 。

实施例 10

制备方法同实施例 1 的不同之处仅在于, 将甲酰胺 0.015mol 替换为碳酰胺 0.01mol。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征, 固体组分颗粒的组成如下:



- 15 固体组分颗粒的粒径分布 $\text{D50}=65.3\mu\text{m}$, $\text{Span}=0.65$ 。

B-1、球形催化剂组分的制备

实施例 11

(1) 制备中间反应产物

- 20 在 300mL 带有机机械搅拌的玻璃反应瓶中, 氮气气氛下, 将 10g 实施例 1 制备的固体组分颗粒分散在 100ml 己烷中, 冷却至 -10°C , 维持 0.5hr, 加入钛酸四乙酯 (TET) 2.5ml (TET/Mg 摩尔比=0.2), 缓慢升温至 60°C , 维持 0.5hr。滤去液体, 用己烷洗涤三次, 真空干燥后得到中间产物。

(2) 催化剂组分制备

- 25 在惰性气氛下, 300mL 的玻璃反应瓶中, 加入 100ml 四氯化钛, 冷却至 -20°C , 加入上述制备的中间产物 8g, 升温至 110°C 。在升温过程中加入邻苯二甲酸二异丁酯 1.5 ml, 滤去液体, 用四氯化钛洗涤二次, 用己烷洗涤三次, 真空干燥后得球形催化剂组分。

C、丙烯聚合

丙烯液相本体聚合是在 5L 的不锈钢高压反应釜中进行。在氮气保护下向反应釜中依次加入 5ml 三乙基铝的己烷溶液 (浓度为 $0.5\text{mmol}/\text{ml}$)、1ml 环己基甲基二甲氧基硅烷

(CHMMS) 的己烷溶液 (浓度为 0.1mmol/ml) 和 9mg 上述球形催化剂组分。关闭高压釜, 加入一定量氢气 (标准体积) 和 2.3L 的液体丙烯。升温至 70℃, 反应 1 小时, 降温, 卸压, 出料, 将所得丙烯均聚物干燥后称重。结果见表 1。

实施例 12

与实施例 11 基本相同, 不同之处仅在于, 所使用的固体组分颗粒为实施例 6 制备。

实施例 13

与实施例 10 基本相同, 不同之处仅在于, 所使用的固体组分颗粒为实施例 7 制备。

比较例 1

球形载体的制备

与实施例 1 制备方法相同, 只是不加入通式(II)的酰胺类化合物。固体组分颗粒形态见图 3A (160 倍) 和 3B (400 倍), 从图中可以看出有部分固体组分颗粒出现粘连形成异形颗粒。

催化剂制备及丙烯聚合同实施例 11, 聚合结果见表 1。

从上述固体组分的粒径分布及附图的结果可以看出, 本发明在载体制备过程中由于加入通式(II)所示的酰胺类化合物, 从而改善了载体的颗粒形态, 进一步减少了粒子粘连。

表 1 实施例载体制备催化剂的性能

实施例	H ₂ 加入量 NL	聚合活性 KgPP/gCat	聚合物等规指数 I.I wt%	聚合物熔融指数 MI g/10min MI
实施例 11	1.5	37.7	98.3	5.0
	5.0	46.1	98.0	21.7
	6.5	43.3	97.3	29.0
实施例 12	1.5	38.6	97.6	7.5
实施例 13	1.5	37.5	97.8	11.0
比较例 1	1.5	45.2	97.5	6.5
	6.5	46.6	95.8	35.1

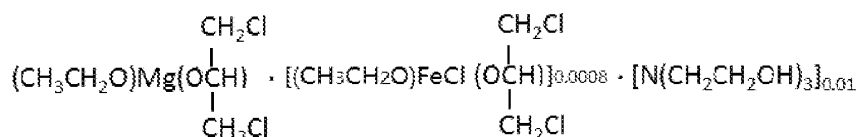
从表 1 的结果可以看出, 载体制备过程中加入酰胺类化合物可提高催化剂的立构定向性, 且对催化剂的聚合活性基本没有影响。

上述实施例 1 的催化剂组分图片见图 4, 比较例 1 的催化剂组分图片见图 5。从图中可以看出, 加入通式(II)所示的化合物的固体组分颗粒作为载体制备的催化剂破碎较少。

A-2、球形载体的制备

实施例 14

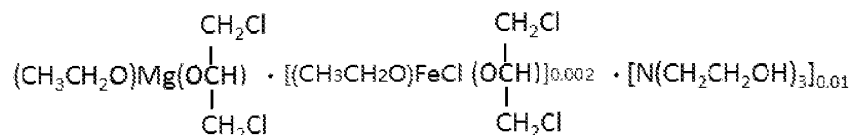
在 1.0L 的反应釜中, 依次加入聚乙烯吡咯烷酮 (PVP,重均分子量=58000) 1.6g, 乙醇 2.8mol, 氯化镁 0.2mol, 氯化亚铁 2mmol, 三乙醇胺 2mmol, 在搅拌下 (450rpm) 升温至 70℃。恒温反应 1 小时后, 加入环氧氯丙烷 0.6mol, 维持温度反应 0.5 小时, 滤去液体, 用己烷洗涤固体 5 次, 真空干燥, 得到固体组分颗粒。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征, 载体结构如下:



载体粒径分布 $D50=71.1\mu\text{m}$, $\text{Span}=0.65$, 颗粒形态见图 6A (光学显微镜照片, 160 倍) 和图 6B (电镜照片)。

实施例 15

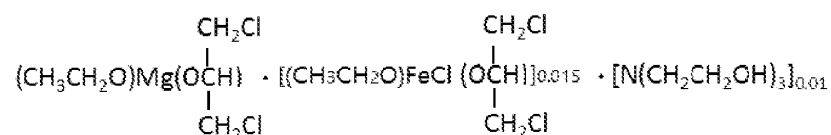
- 5 制备方法同实施例 14, 不同之处仅在于氯化亚铁加入量为 4mmol。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征, 载体结构如下:



载体粒径分布 $D50=68.2\mu\text{m}$, $\text{Span}=0.67$ 。

实施例 16

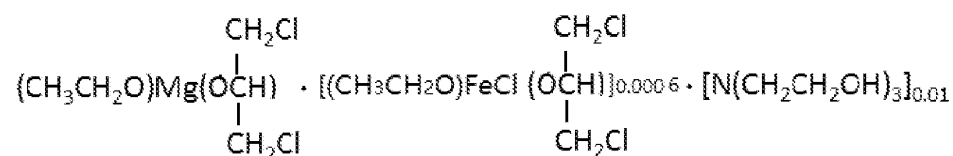
- 10 制备方法同实施例 14, 不同之处仅在于氯化亚铁加入量为 8mmol。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征, 载体结构如下:



载体粒径分布 $D50=39.8\mu\text{m}$, $\text{Span}=0.68$ 。

实施例 17

- 15 制备方法同实施例 14, 不同之处仅在于反应温度为 80℃。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征, 载体结构如下:



载体粒径分布 $D50=72.2\mu\text{m}$, $\text{Span}=0.65$ 。

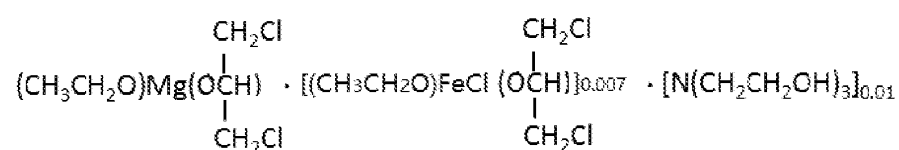
实施例 18

- 20 制备方法同实施例 14, 不同之处仅在于反应温度为 60℃。

载体粒径分布 $D50=38.8\mu\text{m}$, $\text{Span}=0.66$ 。

实施例 19

制备方法同实施例 18, 不同之处仅在于氯化亚铁加入量为 5mmol。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征, 载体结构如下:



载体粒径分布 $D50=35.4\mu\text{m}$, $\text{Span}=0.66$ 。

实施例 20

制备方法同实施例 14, 不同之处仅在于四水合氯化亚铁加入量为 0.1g。

载体粒径分布 $D50=81.6\mu\text{m}$, $\text{Span}=0.59$ 。

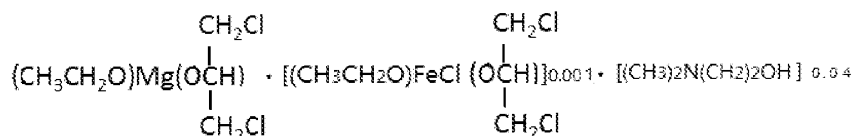
5 实施例 21

制备方法同实施例 20, 不同之处仅在于乙醇加入量为 2.4mol。

载体粒径分布 $D50=73.5\mu\text{m}$, $\text{Span}=0.67$ 。

实施例 22

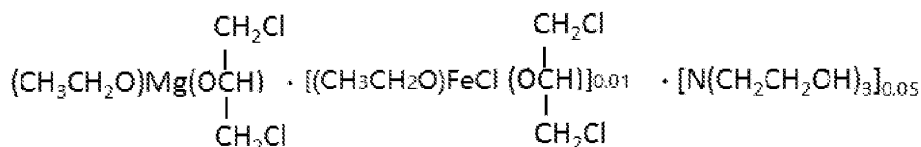
10 制备方法同实施例 14, 不同之处仅在于三乙醇胺 2mmol 替换为 N, N 二甲基乙醇胺 4mmol。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征, 载体结构如下:



载体粒径分布 $D50=69.5\mu\text{m}$, $\text{Span}=0.64$ 。

实施例 23

15 制备方法同实施例 16, 不同之处仅在于三乙醇胺加入量为 0.01mol。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征, 载体结构如下:



载体粒径分布 $D50=53.2\mu\text{m}$, $\text{Span}=0.68$ 。

B-2、球形催化剂组分的制备

20 实施例 24

(1) 制备中间反应产物

25 在 300mL 带有机机械搅拌的玻璃反应瓶中, 氮气气氛下, 将 10g 上述实施例 14 制备的载体分散在 100ml 己烷中, 冷却至 -10°C , 维持 0.5hr, 加入钛酸四乙酯 (TET) 2.5ml (TET/Mg 摩尔比=0.2), 缓慢升温至 60°C , 维持 0.5hr。滤去液体, 用己烷洗涤三次, 真空干燥后得到中间产物。

(2) 催化剂组分制备

在惰性气氛下, 300mL 的玻璃反应瓶中, 加入 100ml 四氯化钛, 冷却至 -20°C , 加入上述 (1) 制备的中间产物 8g, 升温至 110°C 。在升温过程中加入邻苯二甲酸二异丁酯 1.5 ml, 滤去液体, 用四氯化钛洗涤二次, 用己烷洗涤三次, 真空干燥后得球形催化剂组分。

30 C、丙烯聚合

丙烯液相本体聚合是在 5L 的不锈钢高压反应釜中进行。在氮气保护下向反应釜中依次加入 5ml 三乙基铝的己烷溶液 (浓度为 0.5mmol/ml)、1ml 环己基甲基二甲氧基硅烷

(CHMMS)的己烷溶液(浓度为 0.1mmol/ml)和 9mg 上述球形催化剂组分。关闭高压釜,加入一定量氢气(标准体积)和 2.3L 的液体丙烯。升温至 70℃,反应 1 小时,降温,卸压,出料,将所得丙烯均聚物干燥后称重。结果见表 2。

实施例 25

5 (1) 制备中间反应产物

在 300mL 带有机机械搅拌的玻璃反应瓶中,氮气气氛下,将 10g 上述实施例 15 制备的载体分散在 100ml 己烷中,冷却至-10℃,维持 0.5hr,加入钛酸四乙酯(TET) 2.5ml (TET/Mg 摩尔比=0.2),缓慢升温至 60℃,维持 0.5hr。滤去液体,用己烷洗涤三次,真空干燥后得到中间产物。

10 (2) 催化剂组分制备

在惰性气氛下,300mL 的玻璃反应瓶中,加入 100ml 四氯化钛,冷却至-20℃,加入上述(1)制备的中间产物 8g,升温至 110℃。在升温过程中加入邻苯二甲酸二异丁酯 1.5 ml,滤去液体,用四氯化钛洗涤二次,用己烷洗涤三次,真空干燥后得球形催化剂组分。

C、丙烯聚合

15 丙烯液相本体聚合是在 5L 的不锈钢高压反应釜中进行。在氮气保护下向反应釜中依次加入 5ml 三乙基铝的己烷溶液(浓度为 0.5mmol/ml)、1ml 环己基甲基二甲氧基硅烷(CHMMS)的己烷溶液(浓度为 0.1mmol/ml)和 9mg 上述球形催化剂组分。关闭高压釜,加入一定量氢气(标准体积)和 2.3L 的液体丙烯。升温至 70℃,反应 1 小时,降温,卸压,出料,将所得丙烯均聚物干燥后称重。结果见表 2。

20 实施例 26

(1) 制备中间反应产物

在 300mL 带有机机械搅拌的玻璃反应瓶中,氮气气氛下,将 10g 上述实施例 21 制备的载体分散在 100ml 己烷中,冷却至-10℃,维持 0.5hr,加入钛酸四乙酯(TET) 2.5ml (TET/Mg 摩尔比=0.2),缓慢升温至 60℃,维持 0.5hr。滤去液体,用己烷洗涤三次,真空干燥后得到中间产物。

(2) 催化剂组分制备

在惰性气氛下,300mL 的玻璃反应瓶中,加入 100ml 四氯化钛,冷却至-20℃,加入上述(1)制备的中间产物 8g,升温至 110℃。在升温过程中加入邻苯二甲酸二异丁酯 1.5 ml,滤去液体,用四氯化钛洗涤二次,用己烷洗涤三次,真空干燥后得球形催化剂组分。

30 C、丙烯聚合

丙烯液相本体聚合是在 5L 的不锈钢高压反应釜中进行。在氮气保护下向反应釜中依次加入 5ml 三乙基铝的己烷溶液(浓度为 0.5mmol/ml)、1ml 环己基甲基二甲氧基硅烷(CHMMS)的己烷溶液(浓度为 0.1mmol/ml)和 9mg 上述球形催化剂组分。关闭高压釜,加入一定量氢气(标准体积)和 2.3L 的液体丙烯。升温至 70℃,反应 1 小时,降温,卸压,出料,将所得丙烯均聚物干燥后称重。结果见表 2。

比较例 2

与实施例 19 制备方法相同,不加入氯化亚铁和(II)所述化合物,搅拌转速提高至 1600rpm。载体粒径分布 D50=35.4μm, Span=0.9。

比较例 3

与实施例 14 制备方法的不同之处仅在于氯化亚铁 2mmol 替换为三氯化铁 3mmol。载体粒径分布 D50=76.5μm, Span=0.68。观察到有部分载体颗粒出现粘连形成异形颗粒。

比较例 4

与实施例 14 制备方法的不同之处仅在于氯化亚铁 2mmol 替换为三氯化铁 6mmol。

5 载体粒径分布 D50=72.5μm, Span=0.67。

比较例 5

与实施例 14 制备方法的不同之处仅在于不加入三乙醇胺。载体粒径分布 D50=71.0μm, Span=0.67。观察到表面粗糙且还有少量粘连。

10 从上述载体的粒径分布及附图的结果可以看出,本发明在载体制备过程中加入氯化亚铁,可明显改善载体的颗粒形态,减少粒子粘连,并且随着氯化亚铁加入量的增多,载体粒径明显减小(实施例 14-16),并在低速搅拌下就可得到小粒径载体(见实施例 19)。当不加入氯化亚铁时,即使搅拌转速提高到 1600rpm,载体的粒径仍然有 35μm,且粒径分布明显变宽(见比较例 2)。比较例 3、比较例 4 表明加入三氯化铁对载体颗粒粒径的调节作用并不明显。比较例 5 说明只有与通式(II)所述化合物复合使用,氯化亚铁对载体粒形的改善作用才更明显。

表 2 实施例载体制备催化剂的性能

实施例	H ₂ 加入量 NL	聚合活性 KgPP/gCat	聚合物等规指数 I.I wt%	聚合物熔融指数 MI g/10min MI
实施例 24	1.5	32.9	97.7	10.1
	5.0	36.6	96.8	25.8
	6.5	31.5	95.8	41.7
实施例 25	1.5	31.6	97.2	6.8
实施例 26	1.5	40.4	97.7	7.5
比较例 1	1.5	45.2	97.5	6.5
	6.5	46.6	95.8	35.1

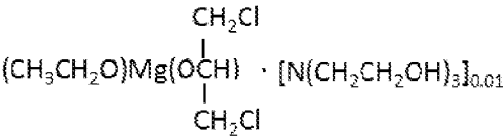
上述实施例 24 的催化剂图片见图 7, 比较例 1 的催化剂组分的图片见图 5。

从表 2 及图 7、图 5 的结果可以看出,由本发明的球形载体制备的催化剂组分用于丙烯聚合时,具有较高的聚合活性和立体定向性,同时催化剂表面无裂纹,且破碎较少。

20 A-3、球形载体的制备

实施例 27

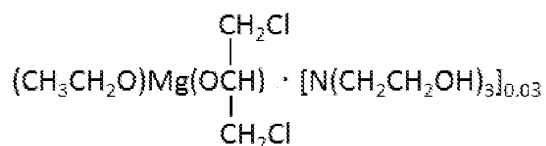
25 在 1.0L 的反应釜中,依次加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP,重均分子量=58000) 1.6g,乙醇 2.8mol,氯化镁 0.2mol,三乙醇胺 2mmol,在搅拌下(450rpm)升温至 70℃。恒温反应 1 小时后,加入环氧氯丙烷 0.6mol,维持温度反应 0.5 小时,滤去液体,用己烷洗涤固体 5 次,真空干燥,得到固体组分颗粒。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征,载体组成如下:



载体粒径分布 $D_{50}=59.9\mu\text{m}$, $\text{Span}=0.66$ 。颗粒形态见图 8A (光学显微镜照片, 放大 160 倍)、图 8B (光学显微镜照片, 放大 400 倍) 和图 8C (电镜图)。

实施例 28

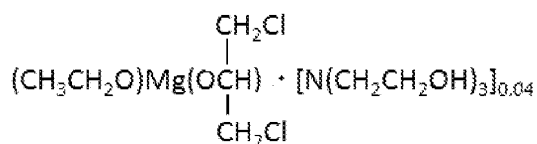
- 制备方法同实施例 27, 不同之处仅在于三乙醇胺加入量为 4mmol。通过核磁共振、
5 元素分析及气相色谱表征, 载体组成如下:



载体粒径分布 $D_{50}=66\mu\text{m}$, $\text{Span}=0.65$ 。

实施例 29

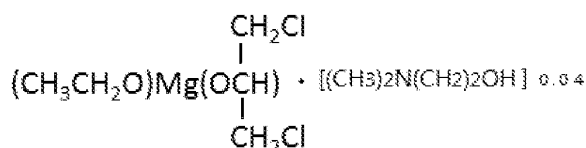
- 制备方法同实施例 27, 不同之处仅在于三乙醇胺加入量为 6mmol。通过核磁共振、
10 元素分析及气相色谱表征, 载体组成如下:



载体粒径分布 $D_{50}=86\mu\text{m}$, $\text{Span}=0.73$ 。

实施例 30

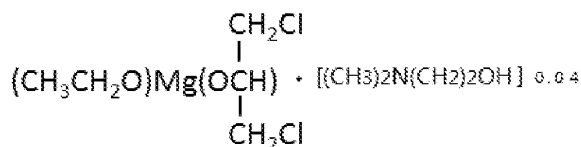
- 制备方法同实施例 27, 不同之处仅在于将三乙醇胺 2mmol 替换为 N, N 二甲基乙醇
15 胺 4mmol。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征, 载体组成如下:



载体粒径分布 $D_{50}=58.6\mu\text{m}$, $\text{Span}=0.65$ 。

实施例 31

- 制备方法同实施例 27, 但是将三乙醇胺 2mmol 替换为二乙醇胺 2mmol。通过核磁共
20 振、元素分析及气相色谱表征, 载体组成如下:



载体粒径分布 $D_{50}=58.6\mu\text{m}$, $\text{Span}=0.65$ 。

B-3、球形催化剂组分的制备

实施例 32

- (1) 制备中间反应产物
25 在 300mL 带有机机械搅拌的玻璃反应瓶中, 氮气气氛下, 将 10g 上述实施例 27 制备的

载体分散在 100ml 己烷中,冷却至-10℃,维持 0.5hr,加入钛酸四乙酯(TET)2.5ml(TET/Mg 摩尔比=0.2),缓慢升温至 60℃,维持 0.5hr。滤去液体,用己烷洗涤三次,真空干燥后得到中间产物。

(2) 催化剂组分制备

- 5 在惰性气氛下,300mL 的玻璃反应瓶中,加入 100ml 四氯化钛,冷却至-20℃,加入上述(1)制备的中间产物 8g,升温至 110℃。在升温过程中加入邻苯二甲酸二异丁酯 1.5 ml,滤去液体,用四氯化钛洗涤二次,用己烷洗涤三次,真空干燥后得球形催化剂组分。

C、丙烯聚合

- 10 丙烯液相本体聚合是在 5L 的不锈钢高压反应釜中进行。在氮气保护下向反应釜中依次加入 5ml 三乙基铝的己烷溶液(浓度为 0.5mmol/ml)、1ml 环己基甲基二甲氧基硅烷(CHMMS)的己烷溶液(浓度为 0.1mmol/ml)和 9mg 上述球形催化剂组分。关闭高压釜,加入一定量氢气(标准体积)和 2.3L 的液体丙烯。升温至 70℃,反应 1 小时,降温,卸压,出料,将所得丙烯均聚物干燥后称重。结果见表 3。

实施例 33

- 15 (1) 制备中间反应产物

在 300mL 带有机械搅拌的玻璃反应瓶中,氮气气氛下,将 10g 上述实施例 30 制备的载体分散在 100ml 己烷中,冷却至-10℃,维持 0.5hr,加入钛酸四乙酯(TET)2.5ml(TET/Mg 摩尔比=0.2),缓慢升温至 60℃,维持 0.5hr。滤去液体,用己烷洗涤三次,真空干燥后得到中间产物。

- 20 (2) 催化剂组分制备

在惰性气氛下,300mL 的玻璃反应瓶中,加入 100ml 四氯化钛,冷却至-20℃,加入上述(1)制备的中间产物 8g,升温至 110℃。在升温过程中加入邻苯二甲酸二异丁酯 1.5 ml,滤去液体,用四氯化钛洗涤二次,用己烷洗涤三次,真空干燥后得球形催化剂组分。

C、丙烯聚合

- 25 丙烯液相本体聚合是在 5L 的不锈钢高压反应釜中进行。在氮气保护下向反应釜中依次加入 5ml 三乙基铝的己烷溶液(浓度为 0.5mmol/ml)、1ml 环己基甲基二甲氧基硅烷(CHMMS)的己烷溶液(浓度为 0.1mmol/ml)和 9mg 上述球形催化剂组分。关闭高压釜,加入一定量氢气(标准体积)和 2.3L 的液体丙烯。升温至 70℃,反应 1 小时,降温,卸压,出料,将所得丙烯均聚物干燥后称重。结果见表 3。

- 30 从上述载体的粒径分布及附图的结果可以看出,本发明在载体制备过程中由于加入通式(II)所示的化合物,从而改善了载体的颗粒形态,粒子表面光滑,且进一步减少了粒子粘连。

表 3 实施例载体制备催化剂的性能

实施例	H ₂ 加入量 NL	聚合活性 KgPP/gCat	聚合物等规指数 I.I wt%	聚合物熔融指数 MI g/10min MI
实施例 32	1.5	38.7	97.5	11.8
	5.0	42.0	96.0	32.0
	6.5	40.0	95.6	46.5

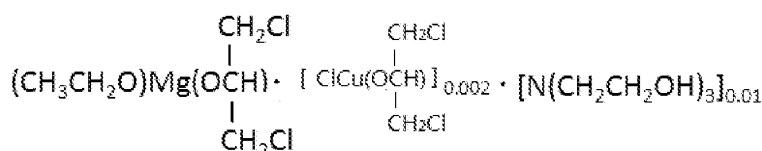
实施例 33	1.5	38.6	97.6	7.5
比较例 1	1.5	45.2	97.5	6.5
	6.5	46.6	95.8	35.1

从表 3 的结果可以看出，载体制备过程中加入醇胺类化合物可提高催化剂的氢调敏感性。

A-4、烯烃聚合催化剂载体的制备

实施例 34

- 5 在 1.0L 的反应釜中，依次加入聚乙烯吡咯烷酮（PVP,重均分子量=58000）1.6g，乙醇 2.8mol,氯化镁 0.2mol,氯化亚铜 3mmol,三乙醇胺 2mmol,在搅拌下(搅拌转速 450rpm)升温至 70℃。恒温反应 1 小时后，加入环氧氯丙烷 0.6mol，维持温度反应 0.5 小时，滤去液体，用己烷洗涤固体 5 次，真空干燥，得到固体组分颗粒。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征，载体组成如下：

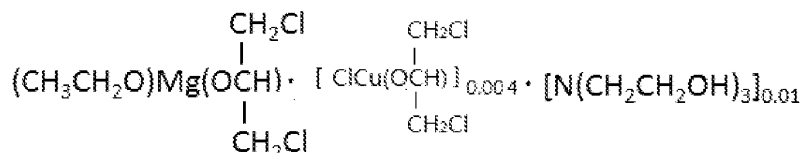


10

载体粒径分布 D50=68.2μm，Span=0.64。

实施例 35

制备方法同实施例 34，不同之处仅在于氯化亚铜加入量为 6mmol。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征，载体组成如下：



15

载体粒径分布 D50=54.8μm，Span=0.64。

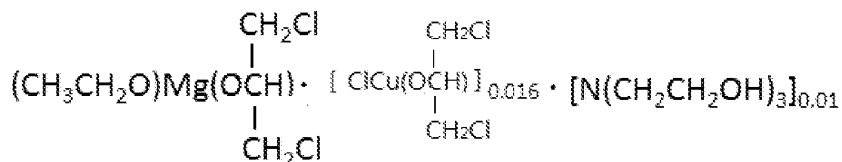
实施例 36

制备方法同实施例 34，不同之处仅在于氯化亚铜加入量 0.01mol。载体粒径分布 D50=45.4μm，Span=0.64。

20

实施例 37

制备方法同实施例 36，不同之处仅在于反应温度为 60℃。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征，载体组成如下：



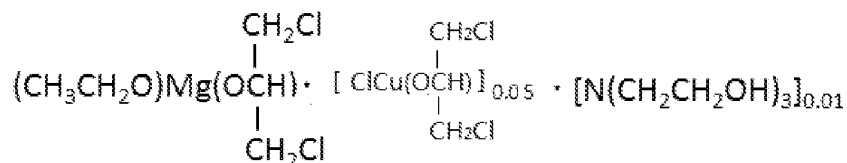
载体粒径分布 D50=31μm，Span=0.64。

25

实施例 38

制备方法同实施例 36，不同之处仅在于乙醇加入量为 2.4mol，氯化亚铜加入量为

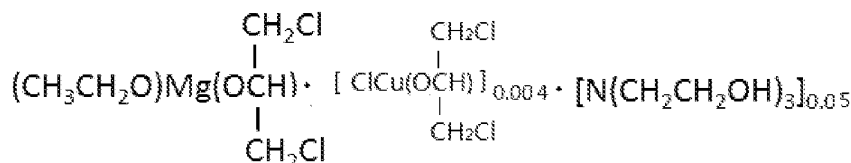
0.01mol。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征，载体组成如下：



载体粒径分布 D50=36.2μm，Span=0.64。

实施例 39

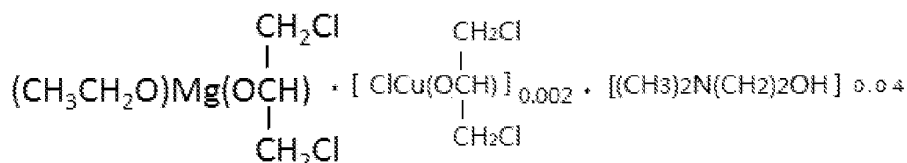
- 5 制备方法同实施例 35 的不同之处仅在于三乙醇胺加入量为 0.01mol。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征，载体组成如下：



载体粒径分布 D50=57.8μm，Span=0.7。

实施例 40

- 10 制备方法同实施例 34，不同之处仅在于将三乙醇胺 2mmol 替换为 N，N 二甲基乙醇胺 4mmol。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征，载体组成如下：



载体粒径分布 D50=52.8μm，Span=0.64。

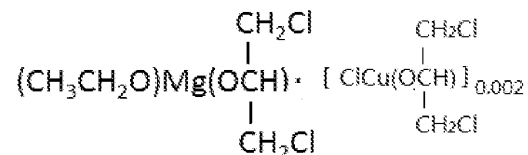
实施例 41

- 15 制备方法同实施例 37，不同之处仅在于搅拌转速为 1200rpm。

载体粒径分布 D50=24.5μm，Span=0.64。

实施例 42

制备方法同实施例 34，不同之处仅在于不加入三乙醇胺。通过核磁共振、元素分析及气相色谱表征，载体组成如下：



载体粒径分布 D50=60.4μm，Span=0.63。

实施例 43

制备方法同实施例 42，不同之处仅在于氯化亚铜 6mmol，不加入三乙醇胺。

载体粒径分布 D50=57.2μm，Span=0.64。

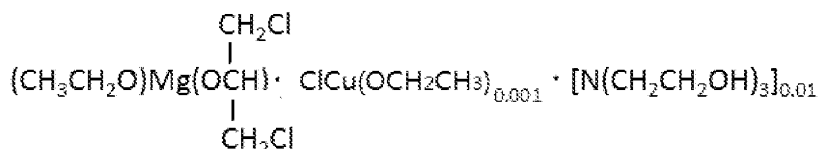
实施例 44

制备方法同实施例 43，不同之处仅在于氯化亚铜 12mmol，不加入三乙醇胺。

载体粒径分布 D50=35.3μm，Span=0.67。

实施例 45

5 制备方法同实施例 34，不同之处仅在于氯化亚铜替换为氯化铜。



载体粒径分布 D50=62.5μm，Span=0.69。

实施例 46

制备方法同实施例 45，不同之处仅在于氯化铜加入量为 6mmol。

10 载体粒径分布 D50=60.2μm，Span=0.68。

B-4、球形催化剂组分的制备

实施例 47

(1) 制备中间反应产物

15 在 300mL 带有机机械搅拌的玻璃反应瓶中，氮气气氛下，将 10g 上述实施例 34 制备的载体分散在 100ml 己烷中，冷却至-10℃，维持 0.5hr，加入钛酸四乙酯（TET）2.5ml（TET/Mg 摩尔比=0.2），缓慢升温至 60℃，维持 0.5hr。滤去液体，用己烷洗涤三次，真空干燥后得到中间产物。

(2) 催化剂组分制备

20 在惰性气氛下，300mL 的玻璃反应瓶中，加入 100ml 四氯化钛，冷却至-20℃，加入上述（1）制备的中间产物 8g，升温至 110℃。在升温过程中加入邻苯二甲酸二异丁酯 1.5ml，滤去液体，用四氯化钛洗涤二次，用己烷洗涤三次，真空干燥后得球形催化剂组分。

C、丙烯聚合

25 丙烯液相本体聚合是在 5L 的不锈钢高压反应釜中进行。在氮气保护下向反应釜中依次加入 5ml 三乙基铝的己烷溶液（浓度为 0.5mmol/ml）、1ml 环己基甲基二甲氧基硅烷（CHMMS）的己烷溶液（浓度为 0.1mmol/ml）和 9mg 上述球形催化剂组分。关闭高压釜，加入一定量氢气（标准体积）和 2.3L 的液体丙烯。升温至 70℃，反应 1 小时，降温，卸压，出料，将所得丙烯均聚物干燥后称重。结果见表 4。

实施例 48

(1) 制备中间反应产物

30 在 300mL 带有机机械搅拌的玻璃反应瓶中，氮气气氛下，将 10g 上述实施例 40 制备的载体分散在 100ml 己烷中，冷却至-10℃，维持 0.5hr，加入钛酸四乙酯（TET）2.5ml（TET/Mg 摩尔比=0.2），缓慢升温至 60℃，维持 0.5hr。滤去液体，用己烷洗涤三次，真空干燥后得到中间产物。

(2) 催化剂组分制备

35 在惰性气氛下，300mL 的玻璃反应瓶中，加入 100ml 四氯化钛，冷却至-20℃，加入

上述(1)制备的中间产物 8g, 升温至 110℃。在升温过程中加入邻苯二甲酸二异丁酯 1.5 ml, 滤去液体, 用四氯化钛洗涤二次, 用己烷洗涤三次, 真空干燥后得球形催化剂组分。

C、丙烯聚合

丙烯液相本体聚合是在 5L 的不锈钢高压反应釜中进行。在氮气保护下向反应釜中依次加入 5ml 三乙基铝的己烷溶液(浓度为 0.5mmol/ml)、1ml 环己基甲基二甲氧基硅烷(CHMMS)的己烷溶液(浓度为 0.1mmol/ml)和 9mg 上述球形催化剂组分。关闭高压釜, 加入一定量氢气(标准体积)和 2.3L 的液体丙烯。升温至 70℃, 反应 1 小时, 降温, 卸压, 出料, 将所得丙烯均聚物干燥后称重。结果见表 4。

实施例 49

(1) 制备中间反应产物

在 300mL 带有机机械搅拌的玻璃反应瓶中, 氮气气氛下, 将 10g 上述实施例 42 制备的载体分散在 100ml 己烷中, 冷却至-10℃, 维持 0.5hr, 加入钛酸四乙酯(TET) 2.5ml (TET/Mg 摩尔比=0.2), 缓慢升温至 60℃, 维持 0.5hr。滤去液体, 用己烷洗涤三次, 真空干燥后得到中间产物。

(2) 催化剂组分制备

在惰性气氛下, 300mL 的玻璃反应瓶中, 加入 100ml 四氯化钛, 冷却至-20℃, 加入上述(1)制备的中间产物 8g, 升温至 110℃。在升温过程中加入邻苯二甲酸二异丁酯 1.5 ml, 滤去液体, 用四氯化钛洗涤二次, 用己烷洗涤三次, 真空干燥后得球形催化剂组分。

C、丙烯聚合

丙烯液相本体聚合是在 5L 的不锈钢高压反应釜中进行。在氮气保护下向反应釜中依次加入 5ml 三乙基铝的己烷溶液(浓度为 0.5mmol/ml)、1ml 环己基甲基二甲氧基硅烷(CHMMS)的己烷溶液(浓度为 0.1mmol/ml)和 9mg 上述球形催化剂组分。关闭高压釜, 加入一定量氢气(标准体积)和 2.3L 的液体丙烯。升温至 70℃, 反应 1 小时, 降温, 卸压, 出料, 将所得丙烯均聚物干燥后称重。结果见表 4。

从上述载体的粒径分布及附图的结果可以看出, 本发明在载体制备过程中加入氯化亚铜, 可明显改善载体的颗粒形态, 减少粒子粘连, 并且随着氯化亚铜加入量的增多, 载体粒径明显减小(实施例 34-36, 42-44); 特别是与通式(II)所示的胺类化合物复合使用, 载体的表面更光滑, 球形度更好, 对粒子粒径调节作用更明显, 并在低速搅拌下就可得到小粒径载体(见实施例 37)。当增加搅拌转速时, 载体的粒径可进一步减小至 25μm, 并且具有窄的粒径分布(见实施例 41)。当不加入氯化亚铜时, 即使搅拌转速提高到 1600rpm, 载体的粒径仍然有 35μm, 且粒径分布明显变宽(见对比例 2)。实施例 45、实施例 46 表明加入氯化铜对载体颗粒粒径的调节作用并不明显。

表 4 实施例载体制备催化剂的性能

实施例	H ₂ 加入量 NL	聚合活性 KgPP/gCat	聚合物等规指数 I.I wt%	聚合物熔融指数 MI g/10min MI
实施例 47	1.5	35.5	97.0	11.4
	6.5	42.5	95.6	43.3
实施例 48	1.5	37.5	97.6	13.0

	6.5	34.5	96.4	38.2
实施例 49	1.5	39.5	97.7	7.0
比较例 1	1.5	45.2	97.5	6.5
	6.5	46.6	95.8	35.1

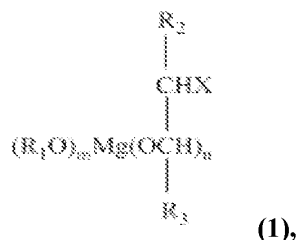
从表 4 的结果可以看出，载体制备过程中加入醇胺类化合物可提高催化剂的氢调敏感性，且对催化剂的聚合活性基本没有影响。

应当注意的是，以上所述的实施例仅用于解释本发明，并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述，但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇，而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改，以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例，但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例，相反，本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。

权 利 要 求

1. 一种烯烃聚合催化剂的载体，其包含：

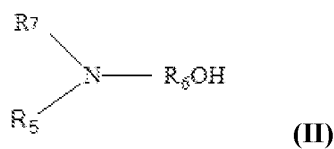
(i) 下式(I)所表示的镁化合物：



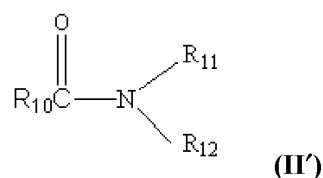
其中 R_1 为 $C_1 \sim C_{12}$ 的直链或支链的烷基； R_2 和 R_3 相同或不相同，为氢或未取代或卤素取代的 $C_1 \sim C_5$ 的直链或支链的烷基；X 为卤素；m 为 0.1~1.9；n 为 0.1~1.9；m+n=2；

(ii) 路易斯碱 (LB)，和

(iii) 任选地，除镁以外的其他金属组分，优选地所述其他金属组分是铁和铜中的一种或两种；优选地所述其他金属组分在所述固体组分中的重量百分含量以金属计为 0-1%，其中所述路易斯碱是通式(II)所示的化合物，

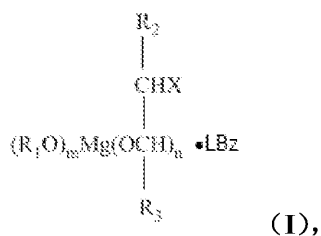


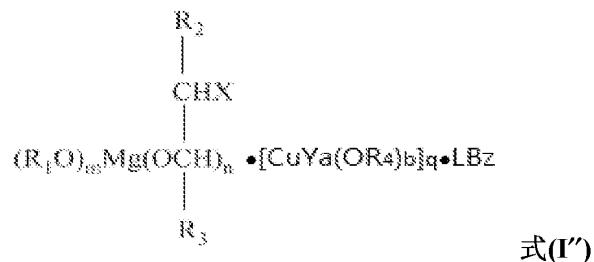
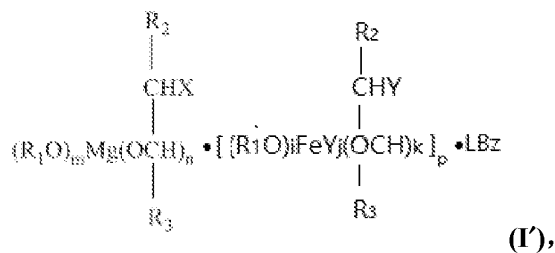
其中， R_5 和 R_7 相同或不同，为氢或未取代或羟基取代的 $C_1 \sim C_8$ 的直链或支链的烷基； R_6 为 $C_1 \sim C_8$ 的直链或支链的亚烷基；或者是通式(II')所示的酰胺类化合物，



其中， R_{10} 为氢、氨基或 $C_1 \sim C_8$ 的直链或支链的烷基， R_{11} 和 R_{12} 相同或不同，为氢或 $C_1 \sim C_8$ 的直链或支链的烷基。

2. 权利要求 1 的烯烃聚合催化剂载体，其包含通式(I)、通式(I')或通式(I'')所示的组合物：



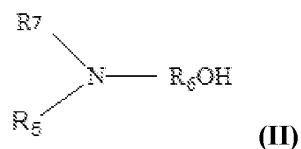


式(I')中, R_1 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 的直链或支链的烷基; R_2 和 R_3 相同或不相同, 为氢或未取代或卤素取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 的直链或支链的烷基; X 和 Y 独立地表示卤素; m 为 $0.1 \sim 1.9$; n 为 $0.1 \sim 1.9$; $m+n=2$; $0 \leq i \leq 2$; $0 \leq j \leq 2$; $0 \leq k \leq 2$; $i+j+k=3$; $0 \leq p \leq 0.1$; $0 \leq z < 0.1$;

通式(I)中, R_1 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 的直链或支链的烷基; R_2 和 R_3 相同或不相同, 为氢或未取代或卤素取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 的直链或支链的烷基; X 为卤素; m 为 $0.1 \sim 1.9$; n 为 $0.1 \sim 1.9$; $m+n=2$; $0 \leq z < 0.5$;

通式(I'')中, R_1 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 的直链或支链的烷基; R_2 和 R_3 相同或不相同, 为氢或未取代或卤素取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 的直链或支链的烷基; X 和 Y 独立地表示卤素; m 为 $0.1 \sim 1.9$; n 为 $0.1 \sim 1.9$; $m+n=2$; $0 \leq a < 2$, $0 \leq b \leq 2$, $a+b=2$; $0 \leq q < 0.1$; $0 \leq z < 0.1$;

LB 为通式(II)所示的化合物,



通式(II)中, R_5 和 R_7 相同或不同, 为氢或未取代或羟基取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 的直链或支链的烷基; R_6 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 的直链或支链的亚烷基。

3. 根据权利要求 2 所述的烯烃聚合催化剂载体, 其具有以下特征至少之一:

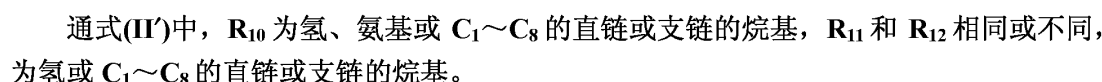
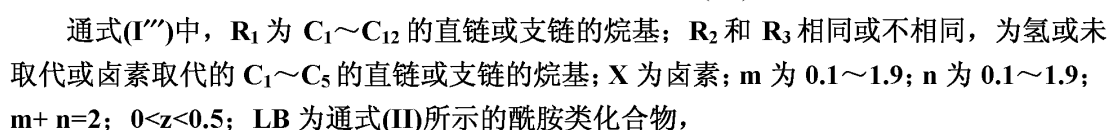
- 通式(I)、通式(I')或通式(I'')中, R_1 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 的直链或支链的烷基, 优选地 R_1 选自乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊基、正己基、正辛基和 2-乙基己基;

- 通式(I)、通式(I')或通式(I'')中, R_2 和 R_3 各自独立为氢、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 的直链或支链的烷基或卤素取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 的直链或支链的烷基, 优选地 R_2 和 R_3 各自独立为氢、甲基、乙基、氯甲基、氯乙基、溴甲基或溴乙基;

- 通式(II)中, R_5 和 R_7 为氢或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 的直链或支链的烷基, R_6 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 的直链或支链的亚烷基;

- 所述卤素选自氯、溴和碘, 优选为氯;

5. 权利要求 1 的烯烃聚合催化剂的载体, 其包含通式(I''')所示的组合物:



6. 根据权利要求 5 所述的载体, 其具有以下特征至少之一:

- R₁₀ 为氢、氨基或 C₁~C₅ 的直链或支链的烷基, R₁₁ 和 R₁₂ 为氢或 C₁~C₅ 的直链或支链的烷基;

- 所述卤素选自氯、溴和碘，优选为氯；

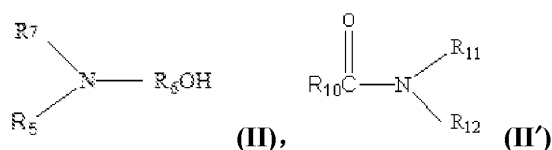
- 所述酰胺类化合物是选自甲酰胺、乙酰胺、丙酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和碳酰胺中的一种或多种；

- 所述载体为球形，平均颗粒直径为 10-100 微米，优选为 30-70 微米，粒径分布小于 1.2，优选为 0.7-0.9。

7. 根据权利要求5所述的载体, 其还包含除镁以外的其他金属组分, 优选地所述其他金属组分是铁和铜中的一种或两种; 优选地所述其他金属组分在所述固体组分中的重量百分含量为 0-1%。

8. 一种用于制备烯烃聚合催化剂的载体的方法, 该方法包括以下步骤:

(a) 将通式 MgX_2 所示的卤化镁、任选的金属卤化物、通式 R_1OH 所示的醇类化合物和通式(II)或(II')所示的化合物反应形成溶液,



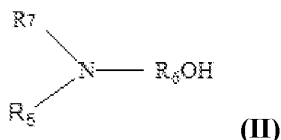
其中, X 为卤素; R_1 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 的直链或支链的烷基; R_5 和 R_7 相同或不同, 为氢或未取代或羟基取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 的直链或支链的烷基; R_6 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 的直链或支链的亚烷基; R_{10} 为氢、氨基或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 的直链或支链的烷基; R_{11} 和 R_{12} 相同或不同, 为氢或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 的直链或支链的烷基;

(b) 将步骤 (a) 形成的溶液与环氧化合物反应, 直接生成球形固体颗粒; 和

(c) 回收步骤 (b) 中形成的球形固体颗粒。

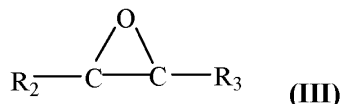
9. 权利要求 8 所述的方法, 其包括以下步骤:

(a) 将通式 MgX_2 所示的卤化镁、任选的结构式为 FeY_2 的金属卤化物或者任选的结构式为 CuYc 的金属卤化物与通式 R_1OH 所示的醇类化合物和通式(II)所示的化合物反应形成溶液,



其中, R_1 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 的直链或支链的烷基, R_5 和 R_7 相同或不同, 为氢或未取代或羟基取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 的直链或支链的烷基; R_6 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 的直链或支链的亚烷基, X 和 Y 为卤素, c=1 或 2;

(b) 将步骤 (a) 形成的溶液与环氧化合物反应, 直接生成球形固体颗粒, 优选地所述环氧化合物如通式(III)所示,



其中, R_2 和 R_3 相同或不相同, 为氢或未取代或卤素取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 的直链或支链的烷基; 和

(c) 回收步骤 (b) 中形成的球形固体颗粒。

10. 根据权利要求 9 所述的制备方法, 其具有以下特征至少之一:

- R_1 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 的直链或支链的烷基, 优选地 R_1 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 的直链或支链的烷基;
- R_5 和 R_7 为氢或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 的直链或支链的烷基, R_6 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 的直链或支链的亚烷基;
- R_2 和 R_3 各自独立为氢、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 的直链或支链的烷基或卤素取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 的直链或支链的烷基。

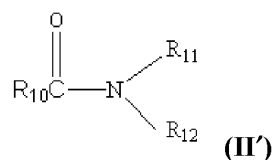
- 步骤(a)中, 在溶液的制备过程中加入高分子分散稳定剂, 其重均分子量大于 1000, 优选大于 3000,

- 卤化镁是选自二氯化镁、二溴化镁和二碘化镁中的一种或多种;
- 金属卤化物是选自氯化亚铁、四水合氯化亚铁、溴化亚铁和碘化亚铁中的一种或多种, 优选氯化亚铁及其水合物;

- 所述载体的平均颗粒直径为 10-100 微米，优选为 30-70 微米；
- 所述载体的粒径分布小于 1.2，优选为 0.7-0.9；
- 所述步骤 (a) 中，所述溶液的制备在 30-160℃ 温度下进行，优选 40-120℃；
- 其中 R_1OH 化合物的加入量以每摩尔镁计为 3-30 摩尔，优选 4-25 摩尔；
- 通式(II)所示的化合物的加入量与所加入的卤化镁的摩尔比为 1:100~1:5，优选 1:50~1:5；
- 金属卤化物的加入量以每摩尔镁计为 0.001-0.1 摩尔，优选 0.003-0.08；
- 所述步骤 (b) 中反应温度为 30-160℃，优选 40-120℃，
- 步骤 (b) 中环氧乙烷类化合物加入量以每摩尔镁计为 1-10 摩尔，优选 2-6 摩尔。

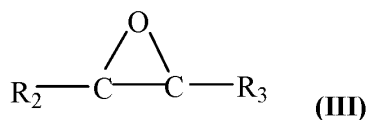
11. 权利要求 8 所述的方法，其包括以下步骤：

(a) 将通式 MgX_2 所示的卤化镁与通式 R_1OH 所示的醇类化合物和通式(II')所示的酰胺类化合物反应形成溶液，



其中， R_1 为 $C_1\sim C_{12}$ 的直链或支链的烷基， R_{10} 为氢、氨基或 $C_1\sim C_8$ 的直链或支链的烷基， R_{11} 和 R_{12} 相同或不同，为氢或 $C_1\sim C_8$ 的直链或支链的烷基，X 为卤素；

(b) 将步骤 (a) 形成的溶液与环氧化合物反应，直接生成固体组分，优选地所述环氧化合物如通式(III)所示，



其中， R_2 和 R_3 相同或不相同，为氢或未取代或卤素取代的 $C_1\sim C_5$ 的直链或支链的烷基。

12. 权利要求 11 所述的方法，其具有以下特征至少之一：

- R_1 为 $C_1\sim C_8$ 的直链或支链的烷基；
- R_{10} 为氢、氨基或 $C_1\sim C_5$ 的直链或支链的烷基， R_{11} 和 R_{12} 为氢或 $C_1\sim C_5$ 的直链或支链的烷基；
- R_2 和 R_3 各自独立为氢、 $C_1\sim C_3$ 的直链或支链的烷基或卤素取代的 $C_1\sim C_3$ 的直链或支链的烷基；
- 步骤 (a) 中，在溶液的制备过程中加入具有还原性的金属卤化物，优选地所述金属卤化物的通式为 MY_a ，式中 Y 为卤素，M 选自铜和铁中的一种或多种，a 为 1 或 2；更优选地，所述金属卤化物选自氯化亚铜和氯化亚铁；金属卤化物的加入量以每摩尔镁计为 0.001-0.1 摩尔，优选 0.003-0.08；
- 步骤(a)中，在溶液的制备过程中加入高分子分散稳定剂，其重均分子量大于 1000，优选大于 3000；
- 所述步骤 (a) 中所述溶液的制备在 30-160℃ 温度下进行，优选 40-120℃；

- 步骤 (a) 中 R_1OH 化合物的加入量以每摩尔镁计为 3-30 摩尔, 优选 4-25 摩尔;
- 通式(II')所示的化合物的加入量与所加入的卤化镁的摩尔比为 1: 100~1: 5, 优选 1: 50~1: 5;
- 所述步骤 (b) 中反应温度为 30-160℃, 优选 40-120℃;
- 步骤 (b) 中环氧乙烷类化合物加入量以每摩尔镁计为 1-10 摩尔, 优选 2-6 摩尔;
- 所述固体组分为球形, 平均颗粒直径为 10-100 微米, 优选为 30-70 微米, 粒径分布小于 1.2, 优选为 0.7-0.9。

13. 一种用于烯烃聚合的催化剂组分, 其含有由权利要求 1-7 中任一项所述的载体与钛化合物和内给电子体化合物的反应产物。

14. 一种用于烯烃聚合的催化剂体系, 其含有权利要求 13 所述的催化剂组分、烷基铝化合物以及任选的外给电子体化合物。

15. 一种烯烃聚合方法, 包括在烯烃聚合条件下, 将一种或多种烯烃与权利要求 14 所述的催化剂体系接触以形成烯烃聚合物, 和回收所得到的烯烃聚合物。