



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111072797 B

(45) 授权公告日 2021.07.02

(21) 申请号 201811224586.4

(22) 申请日 2018.10.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111072797 A

(43) 申请公布日 2020.04.28

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

(72) 发明人 凌永泰 夏先知 刘月祥 李威莅
赵瑾 高富堂 任春红 谭扬
刘涛 陈龙

(74) 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所
11218

代理人 孙向民 廉莉莉

(51) Int.Cl.
C08F 4/02 (2006.01)
C08F 4/649 (2006.01)
C08F 110/06 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 106478850 A, 2017.03.08
CN 104558281 A, 2015.04.29
US 2006166812 A1, 2006.07.27

审查员 范燕迪

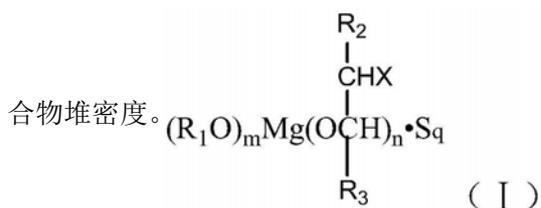
权利要求书3页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

烯烃聚合催化剂球形载体及其制备方法和
催化剂组分与催化剂及应用

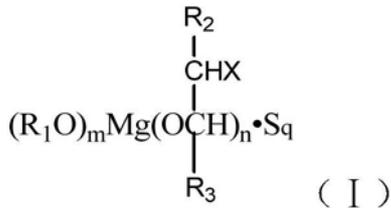
(57) 摘要

本发明属于催化剂领域,涉及一种烯烃聚合
催化剂球形载体及其制备方法和催化剂组分与
催化剂及应用。该烯烃聚合催化剂球形载体为至
少一种如式(I)所示的含硫的镁化合物:式(I)
中,R₁为C₁-C₈的直链或支链的烷基,或者C₃-C₈
的环烷基;R₂和R₃相同或不相同,各自独立地为氢
或C₁-C₅的直链或支链的烷基,其中烷基上的氢
可任选地被卤原子取代;X为卤素;m为0.1-1.9,n
为0.1-1.9,m+n=2,0<q≤0.5。该载体颗粒形态
良好、表面光滑、基本不存在异形粒子,粒径分布
较窄。由该载体制备的催化剂的活性较高,氢调
敏感性较好,该催化剂用于烯烃聚合时可提高聚



CN 111072797 B

1. 一种烯烃聚合催化剂球形载体, 该烯烃聚合催化剂球形载体为至少一种如式 (I) 所示的含硫的镁化合物:



式 (I) 中, R_1 为 C_1 - C_8 的直链或支链的烷基, 或者 C_3 - C_8 的环烷基;

R_2 和 R_3 相同或不相同, 各自独立地为氢或 C_1 - C_5 的直链或支链的烷基, 其中烷基上的氢可任选地被卤原子取代;

X 为卤素;

m 为 0.1-1.9, n 为 0.1-1.9, $m+n=2$, $0 < q \leq 0.5$ 。

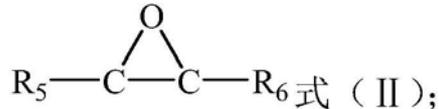
2. 根据权利要求 1 所述的烯烃聚合催化剂球形载体, 其中, X 为氯或溴。

3. 根据权利要求 1 所述的烯烃聚合催化剂球形载体, 其中, 所述烯烃聚合催化剂球形载体的合成原料包括单质硫、通式为 MgX_1Y 的卤化镁、通式为 R_1OH 的化合物、环氧乙烷类化合物;

通式 MgX_1Y 中, X_1 为卤素, Y 为卤素、 C_1 - C_5 的烷基、 C_1 - C_5 的烷氧基、 C_6 - C_{10} 的芳基或 C_6 - C_{10} 的芳氧基;

通式 R_1OH 中, R_1 为 C_1 - C_8 的烷基或 C_3 - C_8 的环烷基;

所述环氧乙烷类化合物的结构如式 (II) 所示:



式 (II) 中, R_5 和 R_6 各自独立地为氢、 C_1 - C_5 的烷基或 C_1 - C_5 的卤代烷基。

4. 根据权利要求 3 所述的烯烃聚合催化剂球形载体, 其中, 以 1mol 通式为 MgX_1Y 的卤化镁为基准, 单质硫的用量为 0.0001-0.5mol, 通式为 R_1OH 的化合物的用量为 4-30mol, 环氧乙烷类化合物的用量为 1-10mol。

5. 根据权利要求 4 所述的烯烃聚合催化剂球形载体, 其中, 以 1mol 通式为 MgX_1Y 的卤化镁为基准, 通式为 R_1OH 的化合物的用量为 6-20mol, 环氧乙烷类化合物的用量为 2-6mol。

6. 根据权利要求 3 所述的烯烃聚合催化剂球形载体, 其中, 所述单质硫选自 α -硫、 β -硫、 γ -硫和聚合型硫中的至少一种。

7. 根据权利要求 3 所述的烯烃聚合催化剂球形载体, 其中, 通式 MgX_1Y 中, X_1 为氯或溴, Y 为氯、溴、 C_1 - C_5 的烷氧基或 C_6 - C_{10} 的芳氧基。

8. 根据权利要求 7 所述的烯烃聚合催化剂球形载体, 其中, 通式为 MgX_1Y 的卤化镁选自氯化镁、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。

9. 根据权利要求 3 所述的烯烃聚合催化剂球形载体, 其中, 通式 R_1OH 中, R_1 为 C_1 - C_8 的烷基。

10. 根据权利要求 9 所述的烯烃聚合催化剂球形载体, 其中, 通式为 R_1OH 的化合物选自乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、正戊醇、异戊醇、正己醇、2-乙基己醇和正辛醇中的至

少一种。

11. 根据权利要求3所述的烯烃聚合催化剂球形载体,其中,结构如式(II)所示的环氧乙烷类化合物中, R_5 和 R_6 各自独立地为氢、 C_1-C_3 的烷基或 C_1-C_3 的卤代烷基。

12. 根据权利要求11所述的烯烃聚合催化剂球形载体,其中,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。

13. 根据权利要求1所述的烯烃聚合催化剂球形载体,其中,所述烯烃聚合催化剂球形载体的平均颗粒直径小于等于30微米,粒径分布小于1.2。

14. 根据权利要求13所述的烯烃聚合催化剂球形载体,其中,所述烯烃聚合催化剂球形载体的平均颗粒直径小于等于20微米,粒径分布小于等于0.8。

15. 一种烯烃聚合催化剂球形载体的制备方法,该方法包括以下步骤:

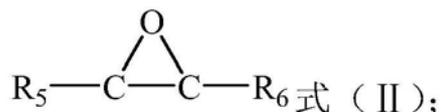
(1) 将单质硫、通式为 MgX_1Y 的卤化镁、通式为 R_1OH 的化合物、可选的惰性液体介质、可选的表面活性剂混合并加热,得到液态混合物;

(2) 将步骤(1)得到的液态混合物与环氧乙烷类化合物接触反应;

通式 MgX_1Y 中, X_1 为卤素, Y 为卤素、 C_1-C_5 的烷基、 C_1-C_5 的烷氧基、 C_6-C_{10} 的芳基或 C_6-C_{10} 的芳氧基;

通式 R_1OH 中, R_1 为 C_1-C_8 的烷基或 C_3-C_8 的环烷基;

所述环氧乙烷类化合物的结构如式(II)所示:



式(II)中, R_5 和 R_6 各自独立地为氢、 C_1-C_5 的烷基或 C_1-C_5 的卤代烷基;

以1mol通式为 MgX_1Y 的卤化镁为基准,单质硫的用量为0.0001-0.5mol,通式为 R_1OH 的化合物的用量为4-30mol,环氧乙烷类化合物的用量为1-10mol。

16. 根据权利要求15所述的制备方法,其中,以1mol通式为 MgX_1Y 的卤化镁为基准,通式为 R_1OH 的化合物的用量为6-20mol,环氧乙烷类化合物的用量为2-6mol。

17. 根据权利要求15或16所述的制备方法,其中,步骤(1)中,所述加热的温度为80-120℃,时间为0.5-5小时。

18. 根据权利要求17所述的制备方法,其中,所述加热的温度为80-100℃,时间为0.5-3小时。

19. 根据权利要求15或16所述的制备方法,其中,步骤(2)中,所述接触反应的条件包括:温度为40-120℃,时间为15-60分钟。

20. 根据权利要求19所述的制备方法,其中,所述接触反应的条件包括:温度为60-100℃,时间为20-50分钟。

21. 根据权利要求15或16所述的制备方法,其中,所述惰性液体介质为硅油类溶剂和/或烃类溶剂;

以1mol通式为 MgX_1Y 的卤化镁为基准,所述惰性液体介质的用量为0.8-10L。

22. 根据权利要求21所述的制备方法,其中,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。

23. 根据权利要求15或16所述的制备方法,其中,所述表面活性剂选自聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚丙烯酰胺、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、改性聚乙撑亚胺、聚1-十二烷基-4-乙烯吡啶溴化物、聚乙烯基苄基三甲胺盐、聚环氧乙烷环氧丙烷嵌段共聚物、聚乙烯吡咯烷酮醋酸乙烯酯共聚物、烷基苯基聚氧乙烯醚和聚甲基丙烯酸烷基酯中的至少一种;以1mol通式为 MgX_1Y 的卤化镁为基准,所述表面活性剂的用量为1-20g。

24. 由权利要求15-23中任意一项所述的制备方法制得的烯烃聚合催化剂球形载体。

25. 一种用于烯烃聚合的催化剂组分,该催化剂组分含有由权利要求1-14和24中任意一项所述的烯烃聚合催化剂球形载体与钛化合物以及可选的内给电子体反应得到的产物。

26. 权利要求1-14和24中任意一项所述的烯烃聚合催化剂球形载体和/或权利要求25所述的催化剂组分在制备用于烯烃聚合的催化剂中的应用。

27. 一种用于烯烃聚合的催化剂,该催化剂含有:

- (1) 权利要求25所述的催化剂组分;
- (2) 烷基铝化合物;以及
- (3) 任选的外给电子体化合物。

28. 权利要求27所述的催化剂在烯烃聚合反应中的应用。

29. 一种烯烃聚合方法,该方法包括:在烯烃聚合条件下,将一种或多种烯烃与权利要求27所述的催化剂接触。

烯烃聚合催化剂球形载体及其制备方法和催化剂组分与催化剂及应用

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂领域,更具体地,涉及一种烯烃聚合催化剂球形载体及其制备方法,含有该烯烃聚合催化剂球形载体的催化剂组分及催化剂,以及它们的应用。

背景技术

[0002] 近年来,聚丙烯产业取得迅猛发展,在通用塑料甚至是特种塑料中所占的比例一直在上升,这主要是由于催化剂技术的进步、丙烯聚合工艺的发展及其所带来的丙烯聚合物性能的进一步拓展。聚丙烯催化剂包括Ziegler-Natta催化剂、茂金属催化剂及非茂金属催化剂,其中,Ziegler-Natta催化剂一直是丙烯聚合生产中最主要的催化体系。Ziegler-Natta催化剂始于20世纪50年代,通过多次的更新换代,仍然是工业生产的主要催化剂之一,而且对它的研究一直是聚丙烯催化剂的热点之一。

[0003] 由于球形聚丙烯催化剂的形貌特点以及存在从催化剂到聚合物的“复制”现象(即只有球形催化剂才可以得到球形聚合物),球形形貌的催化剂在聚合生产过程及聚合物后续处理加工过程中具有巨大的优势,而且特别有利于高分子合金的生产。因此,目前工业上应用的聚丙烯催化剂中,球形催化剂所占比例非常大。球形载体和内给电子体是球形聚丙烯催化剂的两个重要组成部分。球形载体主要来自于氯化镁醇合物载体,将氯化镁与醇在高温下反应形成氯化镁醇合物,再熔融分散在惰性组分中后经高剪切作用形成乳液,将乳液移入低温介质后醇合物固化成型得到载体。在载体的生产过程中需要高温下的熔融及低温下的固化过程,因此需要耗费较多的能源。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,具体公开了将卤化镁醇合物熔融分散后,加入环氧乙烷类化合物;或者是将卤化镁醇合物熔融分散后直接加入到含环氧乙烷类化合物的反应器中。然而,采用该方法制备催化剂载体存在制备过程不稳定,容易发生载体粘连,且载体成型效果不好,粒径分布宽的缺点。

[0004] 氯化镁醇合物载体由于其特性无法制备得到小于20微米粒径的球形载体,上述方法也无法得到同样粒径的载体。一般来说,小粒径的载体不仅能够减少所制备催化剂得到聚合物的细粉而且还能广泛用于各种气相聚合工艺。

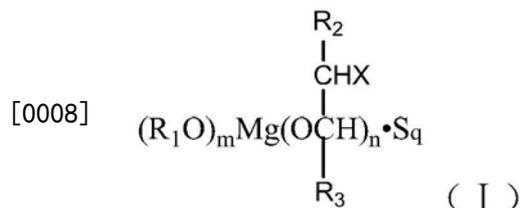
[0005] 因此,开发一种能够克服现有技术上述缺陷的新的烯烃聚合用催化剂载体具有重要意义。

发明内容

[0006] 本发的发明人意外地发现,在烯烃聚合催化剂载体的制备过程中加入硫,能够得到一种具有新型组成的载体,该载体颗粒形态良好、表面光滑、基本不存在异形粒子,并且其粒径可实现小于20微米、粒径分布较窄。由该载体制备的催化剂的活性较高,氢调敏感性较好,该催化剂用于烯烃聚合时可提高聚合物堆密度。

[0007] 基于此,本发明的第一方面提供一种烯烃聚合催化剂球形载体,该烯烃聚合催化

剂球形载体为至少一种如式 (I) 所示的含硫的镁化合物:



[0009] 式 (I) 中, R_1 为 C_1 - C_8 的直链或支链的烷基, 或者 C_3 - C_8 的环烷基;

[0010] R_2 和 R_3 相同或不相同, 各自独立地为氢或 C_1 - C_5 的直链或支链的烷基, 其中烷基上的氢可任选地被卤原子取代;

[0011] X 为卤素, 优选为氯或溴;

[0012] m 为 0.1-1.9, n 为 0.1-1.9, $m+n=2$, $0 < q \leq 0.5$ 。

[0013] 本发明的第二方面提供一种烯烃聚合催化剂球形载体的制备方法, 该方法包括以下步骤:

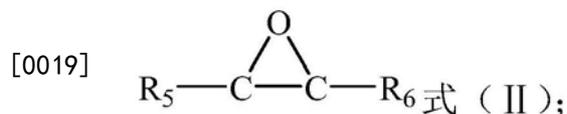
[0014] (1) 将单质硫、通式为 MgX_1Y 的卤化镁、通式为 R_1OH 的化合物、可选的惰性液体介质、可选的表面活性剂混合并加热, 得到液态混合物;

[0015] (2) 将步骤 (1) 得到的液态混合物与环氧乙烷类化合物接触反应;

[0016] 通式 MgX_1Y 中, X_1 为卤素, Y 为卤素、 C_1 - C_5 的烷基、 C_1 - C_5 的烷氧基、 C_6 - C_{10} 的芳基或 C_6 - C_{10} 的芳氧基;

[0017] 通式 R_1OH 中, R_1 为 C_1 - C_8 的烷基或 C_3 - C_8 的环烷基;

[0018] 所述环氧乙烷类化合物的结构如式 (II) 所示:



[0020] 式 (II) 中, R_5 和 R_6 各自独立地为氢、 C_1 - C_5 的烷基或 C_1 - C_5 的卤代烷基。

[0021] 本发明的第三方面提供由上述制备方法制得的烯烃聚合催化剂球形载体。

[0022] 本发明的第四方面提供一种用于烯烃聚合的催化剂组分, 该催化剂组分含有由上述烯烃聚合催化剂球形载体与钛化合物以及可选的内给电子体反应得到的产物。

[0023] 本发明的第五方面提供上述烯烃聚合催化剂球形载体和/或催化剂组分在制备用于烯烃聚合的催化剂中的应用。

[0024] 本发明的第六方面提供一种用于烯烃聚合的催化剂, 该催化剂含有:

[0025] (1) 上述催化剂组分;

[0026] (2) 烷基铝化合物; 以及

[0027] (3) 任选的外给电子体化合物。

[0028] 本发明的第七方面提供上述催化剂在烯烃聚合反应中的应用。

[0029] 本发明的第八方面提供一种烯烃聚合方法, 该方法包括: 在烯烃聚合条件下, 将一种或多种烯烃与上述催化剂接触。

[0030] 采用本发明的技术方案, 在烯烃聚合催化剂载体的制备过程中加入硫, 能够得到一种具有新型组成的球形载体。硫能够降低未成型粒子间的碰撞机率、减少载体粒子间的粘连, 使得到的载体颗粒粒径小、分布较窄且形态良好, 并且, 利用该载体所制备的催化剂

粒径分布窄、活性较好、氢调敏感性较好,用于烯烃聚合时可提高聚合物堆密度。

[0031] 本发明的其它特征和优点将在随后具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

[0032] 通过结合附图对本发明示例性实施方式进行更详细的描述。

[0033] 图1为制备例1制备的烯烃聚合催化剂球形载体的光学显微镜照片;

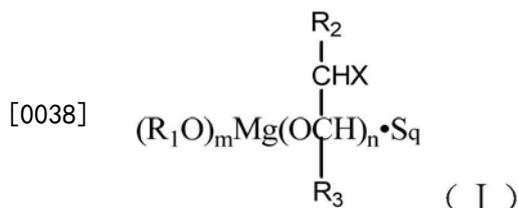
[0034] 图2为对比制备例1制备的烯烃聚合催化剂载体的光学显微镜照片。

具体实施方式

[0035] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0036] 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。

[0037] 本发明的第一方面提供一种烯烃聚合催化剂球形载体,该烯烃聚合催化剂球形载体为至少一种如式(I)所示的含硫的镁化合物:



[0039] 式(I)中, R_1 为 C_1 - C_8 的直链或支链的烷基,或者 C_3 - C_8 的环烷基;

[0040] R_2 和 R_3 相同或不相同,各自独立地为氢或 C_1 - C_5 的直链或支链的烷基,其中烷基上的氢可任选地被卤原子取代;

[0041] X为卤素,优选为氯或溴;

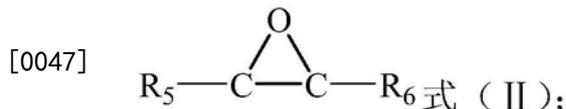
[0042] m为0.1-1.9,n为0.1-1.9, $m+n=2$, $0 < q \leq 0.5$ 。

[0043] 根据本发明,优选地,所述烯烃聚合催化剂球形载体的合成原料包括单质硫、通式为 MgX_1Y 的卤化镁、通式为 R_1OH 的化合物、环氧乙烷类化合物;

[0044] 通式 MgX_1Y 中, X_1 为卤素,Y为卤素、 C_1 - C_5 的烷基、 C_1 - C_5 的烷氧基、 C_6 - C_{10} 的芳基或 C_6 - C_{10} 的芳氧基;

[0045] 通式 R_1OH 中, R_1 为 C_1 - C_8 的烷基或 C_3 - C_8 的环烷基;

[0046] 所述环氧乙烷类化合物的结构如式(II)所示:



[0048] 式(II)中, R_5 和 R_6 各自独立地为氢、 C_1 - C_5 的烷基或 C_1 - C_5 的卤代烷基。

[0049] 根据本发明,所述烯烃聚合催化剂球形载体中的上述各组分的含量可以在较大的范围内进行选择 and 变动,优选地,以1mol通式为 MgX_1Y 的卤化镁为基准,单质硫的用量为

0.0001-0.5mol,通式为 R_1OH 的化合物的用量为4-30mol,环氧乙烷类化合物的用量为1-10mol;进一步优选地,以1mol通式为 MgX_1Y 的卤化镁为基准,通式为 R_1OH 的化合物的用量为6-20mol,环氧乙烷类化合物的用量为2-6mol。

[0050] 本发明中,所述单质硫可以为任何单质硫的亚型,包括但不限于: α -硫、 β -硫、 γ -硫和聚合型硫中的至少一种。所述单质硫可以为无水单质硫或含有结合水的单质硫。上述单质硫均可通过商购获得。

[0051] 根据本发明,通式 MgX_1Y 中, X_1 优选为氯或溴, Y 优选为氯、溴、 C_1-C_5 的烷氧基或 C_6-C_{10} 的芳氧基。所述 C_1-C_5 的烷基例如可以为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基或新戊基,所述 C_1-C_5 的烷氧基例如可以为甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基或异丁氧基,所述 C_6-C_{10} 的芳基例如可以为苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、邻乙苯基、间乙苯基、对乙苯基或萘基,所述 C_6-C_{10} 的芳氧基例如可以为苯氧基或萘氧基。通式为 MgX_1Y 的卤化镁可以为一种卤化镁,也可以为多种卤化镁的混合物。通式为 MgX_1Y 的卤化镁的具体实例可以为但不限于: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。从原料易得性的角度出发,优选为氯化镁。

[0052] 根据本发明,通式 R_1OH 中, R_1 可以为 C_1-C_8 的烷基或 C_3-C_8 的环烷基,其中, C_3-C_8 的环烷基中的碳原子可以全部参与成环,也可以部分参与成环,所述 C_3-C_8 的环烷基例如可以为环戊基、环戊基甲基、环戊基乙基、环己基或环己基甲基。 R_1 优选为 C_1-C_8 的烷基;所述 C_1-C_8 的烷基例如可以为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、己基、异己基、庚基、异庚基、辛基或异辛基。通式为 R_1OH 的化合物的具体实例可以为但不限于:乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、正戊醇、异戊醇、正己醇、2-乙基己醇和正辛醇中的至少一种。

[0053] 根据本发明,结构如式(II)所示的环氧乙烷类化合物中, R_5 和 R_6 优选各自独立地为氢、 C_1-C_3 的烷基或 C_1-C_3 的卤代烷基;所述环氧乙烷类化合物的具体实例可以为但不限于: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。

[0054] 本发明的烯烃聚合催化剂球形载体的平均颗粒可在较宽的范围内控制,例如可以为10-100微米。根据本发明的一种优选实施方式,所述烯烃聚合催化剂球形载体的平均颗粒直径(D50)可控制到小于等于30微米,优选控制到小于等于20微米,粒径分布((D90-D10)/D50)小于1.2;优选粒径分布小于等于0.8。在该优选实施方式中,由该烯烃聚合催化剂球形载体制备的催化剂能够得到具有更高堆积密度的烯烃聚合物。在本发明中,所述烯烃聚合催化剂球形载体的平均颗粒直径和粒径分布可以采用Master Sizer 2000激光粒度仪(由Malvern Instruments Ltd生产制造)测得。

[0055] 根据本发明,所述烯烃聚合催化剂球形载体中可能含有水,含有的水来自于合成原料和反应介质所带的微量水。

[0056] 本发明的第二方面提供一种烯烃聚合催化剂球形载体的制备方法,该方法包括以下步骤:

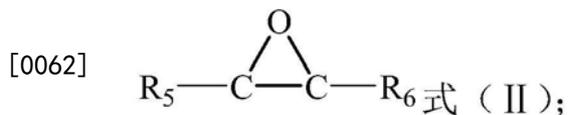
[0057] (1) 将单质硫、通式为 MgX_1Y 的卤化镁、通式为 R_1OH 的化合物、可选的惰性液体介质、可选的表面活性剂混合并加热,得到液态混合物;

[0058] (2) 将步骤(1)得到的液态混合物与环氧乙烷类化合物接触反应;

[0059] 通式 MgX_1Y 中, X_1 为卤素, Y 为卤素、 C_1-C_5 的烷基、 C_1-C_5 的烷氧基、 C_6-C_{10} 的芳基或 C_6-C_{10} 的芳氧基;

[0060] 通式 R_1OH 中, R_1 为 C_1-C_8 的烷基或 C_3-C_8 的环烷基;

[0061] 所述环氧乙烷类化合物的结构如式(II)所示:



[0063] 式(II)中, R_5 和 R_6 各自独立地为氢、 C_1-C_5 的烷基或 C_1-C_5 的卤代烷基。

[0064] 其中,通式为 MgX_1Y 的卤化镁、通式为 R_1OH 的化合物、单质硫、环氧乙烷类化合物的种类已在上文中描述,在此不再赘述。

[0065] 根据本发明,优选地,以1mol通式为 MgX_1Y 的卤化镁为基准,单质硫的用量为0.0001-0.5mol,通式为 R_1OH 的化合物的用量为4-30mol,环氧乙烷类化合物的用量为1-10mol;优选地,以1mol通式为 MgX_1Y 的卤化镁为基准,通式为 R_1OH 的化合物的用量为6-20mol,环氧乙烷类化合物的用量为2-6mol。

[0066] 根据本发明,上述各反应物中的微量水也可以参与形成烯烃聚合催化剂球形载体的反应。

[0067] 根据本发明,反应中可以使用表面活性剂,如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙二醇(PEG)、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚丙烯酰胺、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、聚环氧乙烷环氧丙烷嵌段共聚物、聚乙烯吡咯烷酮醋酸乙烯酯共聚物、烷基苯基聚氧乙烯醚和聚甲基丙烯酸烷基酯中的至少一种,优选为聚乙烯吡咯烷酮、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。以1mol通式为 MgX_1Y 的卤化镁为基准,所述表面活性剂的用量优选为1-20g。

[0068] 根据本发明,所述惰性液体介质的用量可以根据通式为 MgX_1Y 的卤化镁的用量确定。一般地,以1mol通式为 MgX_1Y 的卤化镁为基准,所述惰性液体介质的用量可以为0.8-10L,优选为2-8L。所述惰性液体介质可以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。例如:所述惰性液体介质可以为硅油类溶剂和/或烃类溶剂。具体地,所述惰性液体介质可以为煤油、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。本发明所述惰性液体介质特别优选为白油。

[0069] 根据本发明,步骤(1)中,对于将单质硫、通式为 MgX_1Y 的卤化镁、通式为 R_1OH 的化合物、可选地与惰性液体介质和/或表面活性剂的混合物加热的条件没有特别限定,只要所述加热的条件能够使得通式为 MgX_1Y 的卤化镁熔融并与硫充分反应即可。一般地,所述加热的条件包括:温度为80-120℃,时间为0.5-5小时;优选地,温度为80-100℃,时间为0.5-3小时。

[0070] 根据本发明,步骤(2)中,将液态混合物与环氧乙烷类化合物接触反应的条件可以为现有的各种能够形成烯烃聚合催化剂载体的条件,例如,所述接触反应的条件包括:温度为40-120℃,时间为15-60分钟;优选地,所述接触反应的条件包括:温度为60-100℃,时间为20-50分钟。

[0071] 根据本发明,该方法还可以包括将接触反应得到的产物进行固液分离,将分离得到的固相产物洗涤并进行干燥。所述固液分离可以是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,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,例如可以采用惰性烃类溶剂(例如: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0.5-10小时。根据本发明,所述干燥可以在常压或减压条件下进行。

[0072] 本发明的第三方面提供由上述制备方法制得的烯烃聚合催化剂球形载体。

[0073] 本发明的第四方面提供一种用于烯烃聚合的催化剂组分,该催化剂组分含有由上述烯烃聚合催化剂球形载体与钛化合物以及可选的内给电子体反应得到的产物。

[0074] 本发明的第五方面提供上述烯烃聚合催化剂球形载体和/或催化剂组分在制备用于烯烃聚合的催化剂中的应用。

[0075] 本发明的第六方面提供一种用于烯烃聚合的催化剂,该催化剂含有:

[0076] (1) 上述催化剂组分;

[0077] (2) 烷基铝化合物;以及

[0078] (3) 任选的外给电子体化合物。

[0079] 本发明的第七方面提供上述催化剂在烯烃(特别是丙烯)聚合反应中的应用。

[0080] 本发明的第八方面提供一种烯烃聚合方法,该方法包括:在烯烃聚合条件下,将一种或多种烯烃与上述催化剂接触;所述烯烃为至少一种由式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 表示的烯烃,其中R为氢或 C_1-C_6 的直链或支链烷基。所述由式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 表示的烯烃的具体实例可以包括:乙烯、丙烯、1-正丁烯、1-正戊烯、1-正己烯、1-正辛烯、4-甲基-1-戊烯。优选情况下,所述由式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 表示的烯烃为乙烯、丙烯、1-正丁烯、1-正己烯、4-甲基-1-戊烯。更优选地,所述由式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 表示的烯烃为丙烯。

[0081] 本发明的烯烃聚合方法可以为单一烯烃的均聚合,也可以为多种烯烃的共聚合。

[0082] 根据本发明的烯烃聚合方法,所述烯烃聚合条件可以为本领域的常规条件。一般地,所述烯烃聚合条件可以包括:温度为0-150℃,时间为0.1-8小时,压力为0.01-10MPa。优选地,所述烯烃聚合条件包括:温度为50-100℃,时间为0.5-3小时,压力为0.5-5MPa。所述烯烃聚合催化剂的用量可以为现有技术烯烃催化剂的各种常规用量。

[0083] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0084] 在实施例和对比例中:

[0085] 1、烯烃聚合催化剂球形载体的平均颗粒直径和粒径分布采用Masters Sizer 2000粒度仪(由Malvern Instruments Ltd生产制造)进行测定。

[0086] 2、烯烃聚合催化剂球形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。

[0087] 3、熔体流动速率(MFR):按照ISO1133,230℃,2.16kg载荷下测量。

[0088] 4、聚烯烃粉料的堆密度采用GB/T 1636-2008规定的方法进行测定。

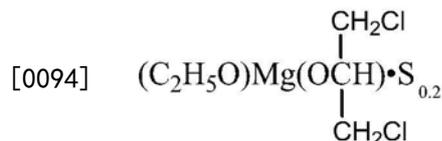
[0089] 制备例1

[0090] 该制备例用于说明本发明提供的烯烃聚合催化剂球形载体及其制备方法。

[0091] 在0.6L的反应釜中,加入8.0g (0.08mol) 氯化镁、56mL (0.96mol) 乙醇、1g (0.03mol) α -硫,1g PVP(聚乙烯吡咯烷酮)作为表面活性剂,在搅拌下升温至90℃,恒温反应2小时后加入38mL (0.48mol) 环氧氯丙烷,继续90℃恒温反应半个小时后压滤,将压滤产物用己烷洗涤5次,最后将产物真空干燥,得到烯烃聚合用催化剂球形载体Z1。

[0092] 所述烯烃聚合催化剂球形载体Z1的平均颗粒直径(D50)为15微米,粒径分布((D90-D10)/D50)为0.6。如图1所示,采用光学显微镜观察烯烃聚合催化剂球形载体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。

[0093] 根据气质联用、元素分析及核磁表征,Z1的结构式为:



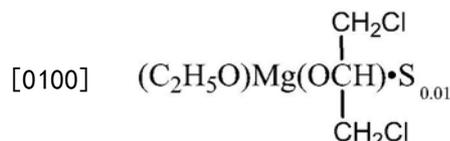
[0095] 制备例2

[0096] 该制备例用于说明本发明提供的烯烃聚合催化剂球形载体及其制备方法。

[0097] 在0.6L的反应釜中,加入300mL白油、8.0g (0.08mol) 氯化镁、28mL (0.48mol) 乙醇、0.3g (0.009mol) β -硫,1g PVP(聚乙烯吡咯烷酮)作为表面活性剂,在搅拌下升温至100℃,恒温反应1小时后加入12.5mL (0.16mol) 环氧氯丙烷,继续100℃恒温反应20分钟后压滤,将压滤产物用己烷洗涤5次,最后将产物真空干燥,得到烯烃聚合催化剂球形载体Z2。

[0098] 所述烯烃聚合催化剂球形载体Z2的平均颗粒直径(D50)为18微米,粒径分布((D90-D10)/D50)为0.7。采用光学显微镜观察烯烃聚合催化剂球形载体Z2的颗粒形态比较规整,表面光滑,基本上都是球形的,颗粒尺寸分布比较集中,且基本上没有异形粒子存在。

[0099] 根据气质联用、元素分析及核磁表征,Z2的结构式为:



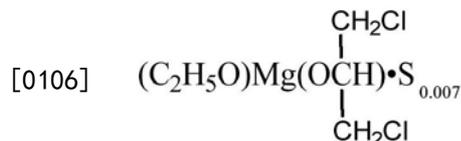
[0101] 制备例3

[0102] 该制备例用于说明本发明提供的烯烃聚合催化剂球形载体及其制备方法。

[0103] 在0.6L的反应釜中,加入300mL白油、8.0g (0.08mol) 氯化镁、28mL (0.48mol) 乙醇、0.2g (0.006mol) α -硫,1g PVP(聚乙烯吡咯烷酮)作为表面活性剂,在搅拌下升温至100℃,恒温反应1小时后加入12.5mL (0.16mol) 环氧氯丙烷,继续100℃恒温反应20分钟后压滤,将压滤产物用己烷洗涤5次,最后将产物真空干燥,得到烯烃聚合催化剂球形载体Z3。

[0104] 所述烯烃聚合催化剂球形载体Z3的平均颗粒直径(D50)为20微米,粒径分布((D90-D10)/D50)为0.8。采用光学显微镜观察烯烃聚合催化剂球形载体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。

[0105] 根据气质联用、元素分析及核磁表征,Z3的结构式为:



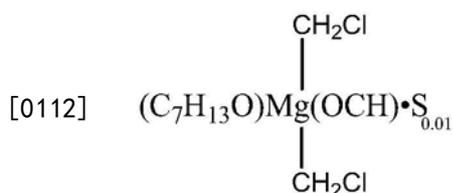
[0107] 制备例4

[0108] 该制备例用于说明本发明提供的烯炔聚合催化剂球形载体及其制备方法。

[0109] 在0.6L的反应釜中,加入8.0g (0.08mol) 氯化镁、59mL (0.48mol) 环己甲醇、0.3g (0.009mol) β -硫,1g PVP (聚乙烯吡咯烷酮) 作为表面活性剂,在搅拌下升温至60℃,恒温反应1小时后加入12.5mL (0.16mol) 环氧氯丙烷,继续60℃恒温反应20分钟后压滤,将压滤产物用己烷洗涤5次,最后将产物真空干燥,得到烯炔聚合催化剂球形载体Z4。

[0110] 所述烯炔聚合催化剂球形载体Z4的平均颗粒直径(D50)为25微米,粒径分布((D90-D10)/D50)为0.9。采用光学显微镜观察烯炔聚合催化剂球形载体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。

[0111] 根据气质联用、元素分析及核磁表征,Z4的结构式为:



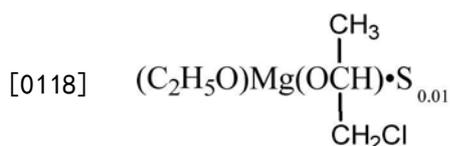
[0113] 制备例5

[0114] 该制备例用于说明本发明提供的烯炔聚合催化剂球形载体及其制备方法。

[0115] 在0.6L的反应釜中,加入8.0g (0.08mol) 氯化镁、28mL (0.48mol) 乙醇、0.3g (0.009mol) α -硫,1g PVP (聚乙烯吡咯烷酮) 作为表面活性剂,在搅拌下升温至70℃,恒温反应1小时后加入11.2mL (0.16mol) 环氧丙烷,继续70℃恒温反应20分钟后压滤,将压滤产物用己烷洗涤5次,最后将产物真空干燥,得到烯炔聚合催化剂球形载体Z5。

[0116] 所述烯炔聚合催化剂球形载体Z5的平均颗粒直径(D50)为26微米,粒径分布((D90-D10)/D50)为0.9。采用光学显微镜观察烯炔聚合催化剂球形载体Z5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。

[0117] 根据气质联用、元素分析及核磁表征,Z5的结构式为:



[0119] 对比制备例1

[0120] 该对比制备例用于说明参比烯炔聚合催化剂载体及其制备方法。

[0121] 在0.6L的反应釜中,加入0.08mol氯化镁、0.96mol乙醇,1g PVP (聚乙烯吡咯烷酮) 作为表面活性剂,在搅拌下升温至90℃,恒温反应2小时后加入38mL (0.48mol) 环氧氯丙烷,继续90℃恒温反应半个小时后压滤,将压滤产物用己烷洗涤5次,最后将产物真空干燥,得到烯炔聚合用催化剂载体DZ1。

[0122] 所述烯炔聚合用催化剂载体DZ1的平均颗粒直径(D50)为60微米,粒径分布((D90-D10)/D50)为1.3。采用光学显微镜观察的粒子形貌如图2所示。从图2中可以看出,烯炔聚合用催化剂载体DZ1中存在异形粒子,且表面较为粗糙。

[0123] 对比制备例2

[0124] 在0.6L的反应釜中,加入8.0g (0.08mol) 氯化镁、59mL (0.48mol) 环己甲醇,1g PVP

(聚乙烯吡咯烷酮)作为表面活性剂,在搅拌下升温至60℃,恒温反应1小时后加入12.5mL (0.16mol)环氧氯丙烷,继续60℃恒温反应20分钟后压滤,将压滤产物用己烷洗涤5次,最后将产物真空干燥,得到烯烃聚合催化剂球形载体DZ2。

[0125] 所述烯烃聚合用催化剂载体DZ2的平均颗粒直径(D50)为80微米,粒径分布((D90-D10)/D50)为1.5。采用光学显微镜观察粒子形貌,DZ2中存在异形粒子,且表面较为粗糙。

[0126] 对比制备例3

[0127] 在0.6L的反应釜中,加入8.0g (0.08mol)氯化镁、28mL (0.48mol)乙醇,1g PVP(聚乙烯吡咯烷酮)作为表面活性剂,在搅拌下升温至70℃,恒温反应1小时后加入11.2mL (0.16mol)环氧丙烷,继续70℃恒温反应20分钟后压滤,将压滤产物用己烷洗涤5次,最后将产物真空干燥,得到烯烃聚合催化剂球形载体DZ3。

[0128] 所述烯烃聚合用催化剂载体DZ3的平均颗粒直径(D50)为88微米,粒径分布((D90-D10)/D50)为1.7。采用光学显微镜观察粒子形貌,DZ3中存在异形粒子,且表面较为粗糙。

[0129] 实施例1

[0130] 该实施例用于说明本发明提供的烯烃聚合催化剂的制备。

[0131] (1) 烯烃聚合催化剂的制备

[0132] 在300mL的玻璃反应瓶中,加入100mL的四氯化钛,冷却至-20℃,将40克的由制备例1得到的所述烯烃聚合催化剂球形载体Z1加入其中,并在-20℃下搅拌30min。之后,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后滤去液体。然后,加入四氯化钛洗涤2次,最后用己烷洗3次,干燥后得到烯烃聚合催化剂C1。

[0133] (2) 丙烯聚合反应

[0134] 在一个5L的不锈钢高压反应釜中,采用氮气气流进行吹扫,然后在氮气气流中引入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的无水己烷和10mg的由步骤(1)得到的烯烃聚合催化剂C1、1.5L(标准体积)的氢气和2.5L的液体丙烯。升温至70℃,并在该温度下反应1小时,降温,放压,出料干燥得到聚丙烯粉料P1。

[0135] 烯烃聚合催化剂C1的平均颗粒直径(D50)为14微米,粒径分布为0.6,活性为38.9kgPP/g·cat,聚丙烯粉料P1的熔体流动速率指数为12.0g/10min,堆密度为0.46g/cm³,此外,该聚丙烯粉料颗粒形态良好,基本不存在异形料。

[0136] 实施例2

[0137] 该实施例用于说明本发明提供的烯烃聚合催化剂的制备。

[0138] 按照实施例1的方法进行烯烃聚合催化剂的制备和丙烯聚合反应,不同的是,所述烯烃聚合催化剂球形载体Z1用制备例2得到的所述烯烃聚合催化剂球形载体Z2替代,得到烯烃聚合催化剂C2和聚丙烯粉料P2。

[0139] 烯烃聚合催化剂C2的平均颗粒直径(D50)为17微米,粒径分布为0.6,活性为37.8kgPP/g·cat,聚丙烯粉料P2的熔体流动速率指数为11.0g/10min,堆密度为0.46g/cm³,此外,该聚丙烯粉料颗粒形态良好,基本不存在异形料。

[0140] 实施例3

[0141] 该实施例用于说明本发明提供的烯烃聚合催化剂的制备。

[0142] 按照实施例1的方法进行烯烃聚合催化剂的制备和丙烯聚合反应,不同的是,所述

烯烃聚合催化剂球形载体Z1用制备例3得到的所述烯烃聚合催化剂球形载体Z3替代,得到烯烃聚合催化剂C3和聚丙烯粉料P3。

[0143] 烯烃聚合催化剂C3的平均颗粒直径(D50)为19微米,粒径分布为0.7,活性为37.0kgPP/g·cat,聚丙烯粉料P3的熔体流动速率指数为12.0g/10min,堆密度为0.46g/cm³,此外,该聚丙烯粉料颗粒形态良好,基本不存在异形料。

[0144] 实施例4

[0145] 该实施例用于说明本发明提供的烯烃聚合催化剂的制备。

[0146] 按照实施例1的方法进行烯烃聚合催化剂的制备和丙烯聚合反应,不同的是,加入6.5L而不是1.5L(标准体积)的氢气,得到聚丙烯粉料P4。

[0147] 烯烃聚合催化剂C1的活性为40.0kgPP/g·cat,聚丙烯粉料P4的熔体流动速率指数为45.0g/10min,堆密度为0.46g/cm³,此外,该聚丙烯粉料颗粒形态良好,基本不存在异形料。

[0148] 实施例5

[0149] 按照实施例1的方法进行烯烃聚合催化剂的制备和丙烯聚合反应,不同的是,所述烯烃聚合催化剂球形载体Z1用制备例4得到的所述烯烃聚合催化剂球形载体Z4替代,得到烯烃聚合催化剂C5和聚丙烯粉料P5。

[0150] 烯烃聚合催化剂C5的平均颗粒直径(D50)为23微米,粒径分布为0.8,活性为37.6kgPP/g·cat,聚丙烯粉料P5的熔体流动速率指数为11.1g/10min,堆密度为0.46g/cm³,此外,该聚丙烯粉料颗粒形态良好,基本不存在异形料。

[0151] 实施例6

[0152] 按照实施例5的方法进行烯烃聚合催化剂的制备和丙烯聚合反应,不同的是,加入6.5L而不是1.5L(标准体积)的氢气,得到聚丙烯粉料P6。

[0153] 烯烃聚合催化剂C5的活性为39.7kgPP/g·cat,聚丙烯粉料P6的熔体流动速率指数为45.2g/10min,堆密度为0.46g/cm³,此外,该聚丙烯粉料颗粒形态良好,基本不存在异形料。

[0154] 实施例7

[0155] 按照实施例1的方法进行烯烃聚合催化剂的制备和丙烯聚合反应,不同的是,所述烯烃聚合催化剂球形载体Z1用制备例5得到的所述烯烃聚合催化剂球形载体Z5替代,得到烯烃聚合催化剂C7和聚丙烯粉料P7。

[0156] 烯烃聚合催化剂C7的平均颗粒直径(D50)为25微米,粒径分布为0.8,活性为37.1kgPP/g·cat,聚丙烯粉料P7的熔体流动速率指数为11.2g/10min,堆密度为0.46g/cm³,此外,该聚丙烯粉料颗粒形态良好,基本不存在异形料。

[0157] 实施例8

[0158] 按照实施例7的方法进行烯烃聚合催化剂的制备和丙烯聚合反应,不同的是,加入6.5L而不是1.5L(标准体积)的氢气,得到聚丙烯粉料P8。

[0159] 烯烃聚合催化剂C7的活性为39.8kgPP/g·cat,聚丙烯粉料P8的熔体流动速率指数为45.7g/10min,堆密度为0.46g/cm³,此外,该聚丙烯粉料颗粒形态良好,基本不存在异形料。

[0160] 对比例1

- [0161] 该对比例用于说明参比烯烃聚合催化剂的制备。
- [0162] 按照实施例1的方法进行烯烃聚合催化剂的制备和丙烯聚合反应,不同的是,所述烯烃聚合催化剂球形载体Z1用对比制备例1得到的所述烯烃聚合催化剂载体DZ1替代,得到烯烃聚合催化剂DC1和聚丙烯粉料DP1。
- [0163] 烯烃聚合催化剂DC1的平均颗粒直径为58微米,粒径分布为1.2,活性为32.0kgPP/g · cat,聚丙烯粉料DP1的熔体流动速率指数为7.0g/10min,堆密度为0.39g/cm³,此外,该聚丙烯粉料颗粒中存在异形料,流动性不好。
- [0164] 对比例2
- [0165] 按照对比例1的方法进行烯烃聚合催化剂的制备和丙烯聚合反应,不同的是,加入6.5L而不是1.5L(标准体积)的氢气,得到聚丙烯粉料DP2。
- [0166] 烯烃聚合催化剂DC1的活性为33.1kgPP/g · cat,聚丙烯粉料DP2的熔体流动速率指数为37.0g/10min,堆密度为0.39g/cm³,此外,该聚丙烯粉料颗粒中存在异形料,流动性不好。
- [0167] 对比例3
- [0168] 该对比例用于说明参比烯烃聚合催化剂的制备。
- [0169] 按照实施例1的方法进行烯烃聚合催化剂的制备和丙烯聚合反应,不同的是,所述烯烃聚合催化剂球形载体Z1用对比制备例2得到的所述烯烃聚合催化剂载体DZ2替代,得到烯烃聚合催化剂DC3和聚丙烯粉料DP3。
- [0170] 烯烃聚合催化剂DC3的平均颗粒直径为66微米,粒径分布为1.4,活性为32.3kgPP/g · cat,聚丙烯粉料DP3的熔体流动速率指数为7.4g/10min,堆密度为0.39g/cm³,此外,该聚丙烯粉料颗粒中存在异形料,流动性不好。
- [0171] 对比例4
- [0172] 按照对比例3的方法进行烯烃聚合催化剂的制备和丙烯聚合反应,不同的是,加入6.5L而不是1.5L(标准体积)的氢气,得到聚丙烯粉料DP4。
- [0173] 烯烃聚合催化剂DC3的活性为33.6kgPP/g · cat,聚丙烯粉料DP4的熔体流动速率指数为37.7g/10min,堆密度为0.39g/cm³,此外,该聚丙烯粉料颗粒中存在异形料,流动性不好。
- [0174] 对比例5
- [0175] 该对比例用于说明参比烯烃聚合催化剂的制备。
- [0176] 按照实施例1的方法进行烯烃聚合催化剂的制备和丙烯聚合反应,不同的是,所述烯烃聚合催化剂球形载体Z1用对比制备例3得到的所述烯烃聚合催化剂载体DZ3替代,得到烯烃聚合催化剂DC5和聚丙烯粉料DP5。
- [0177] 烯烃聚合催化剂DC5的平均颗粒直径为83微米,粒径分布为1.6,活性为32.8kgPP/g · cat,聚丙烯粉料DP5的熔体流动速率指数为7.8g/10min,堆密度为0.38g/cm³,此外,该聚丙烯粉料颗粒中存在异形料,流动性不好。
- [0178] 对比例6
- [0179] 按照对比例5的方法进行烯烃聚合催化剂的制备和丙烯聚合反应,不同的是,加入6.5L而不是1.5L(标准体积)的氢气,得到聚丙烯粉料DP6。
- [0180] 烯烃聚合催化剂DC5的活性为34.0kgPP/g · cat,聚丙烯粉料DP6的熔体流动速率

指数为37.5g/10min,堆密度为0.37g/cm³,此外,该聚丙烯粉料颗粒中存在异形料,流动性不好。

[0181] 从以上结果可以看出,本发明的具有新型组成的烯烃聚合催化剂球形载体的粒径分布窄、颗粒形态良好、表面光滑、基本无异形粒子,而且以该载体制备的催化剂粒径分布窄、活性更好、氢调敏感性更好,该催化剂用于烯烃(特别是丙烯)聚合时,还能够提高聚合产物的堆密度,且聚合产物中基本无异性料的出现。本发明的烯烃聚合催化剂球形载体极具工业应用前景。

[0182] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,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,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0183] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合。为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0184] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

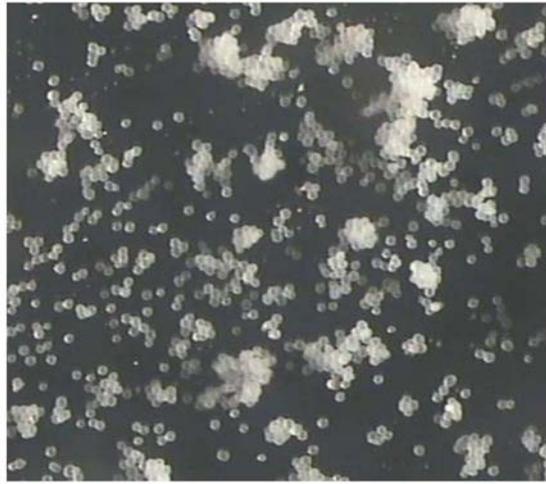


图1

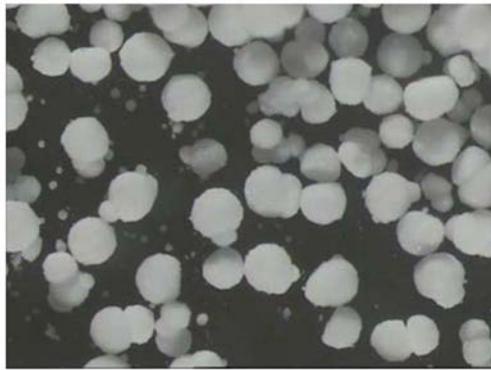


图2