



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104672356 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201510101513.6

C08F 4/651(2006.01)

(22)申请日 2015.03.09

审查员 刘翠

(73)专利权人 陈伟

地址 610000 四川省成都市顺成街富力丽
思国际公馆6座2103室

(72)发明人 陈伟

(74)专利代理机构 天津盛理知识产权代理有限
公司 12209

代理人 陈娟

(51) Int. Cl.

C08F 10/00(2006.01)

C08F 10/06(2006.01)

C08F 4/649(2006.01)

C08F 4/646(2006.01)

C08F 4/654(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

烯烃聚合用催化剂组分、该组分的制备方法
及催化剂

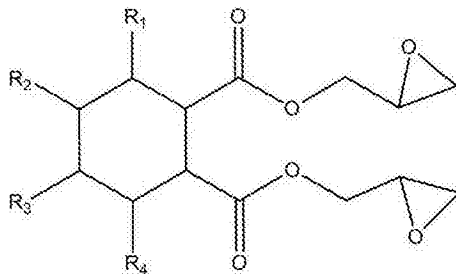
(57)摘要

本发明涉及一种烯烃聚合用催化剂组分、该组分的制备方法及催化剂,所述催化剂组分由(1)卤化镁溶解于含有机醇溶剂体系形成的均匀溶液,(2)液态的四价钛化合物,(3)内给电子体化合物接触反应而得到。本发明的内给电子体化合物的结构中有特定的环氧结构,环氧基团可与MgCl₂进行配位,从而使内给电子体与MgCl₂的作用更强,在聚合过程中不容易被烷基铝移走,从而提高了固体钛催化剂的立体定向能力,而且显示出了很高的催化活性、很好的氢调敏感性能和共聚性能。同时保持了催化剂粒径分布窄、大孔容和大孔径等特点,用于烯烃聚合,可以制造出绿色环保、聚合物等规度较高、颗粒形态好、细粉少的烯烃聚合物。

1. 一种烯烃聚合用催化剂组分,由下列物质接触反应而得到:

- (1) 卤化镁溶解于含有机醇溶剂体系形成的均匀溶液;
- (2) 液态的四价钛化合物;
- (3) 内给电子体化合物;

其特征在于:所述的内给电子体化合物的结构如(I)所示,



(I)

上式中,基团R₁、R₂、R₃和R₄选自H,所述的内给电子体或为邻苯二甲酸二缩水甘油酯、二氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯及4,5-环氧环己烷-1,2-二甲酸二缩水甘油酯中的一种或几种的混合物。

2. 根据权利要求1所述的烯烃聚合用催化剂组分,其特征在于:所述内给电子体化合物的用量以每摩尔卤化镁计,为0.02~0.40摩尔。

3. 根据权利要求1所述的烯烃聚合用催化剂组分,其特征在于:所述的卤化镁为二卤化镁或二卤化镁的水、醇的络合物或二卤化镁分子式中的一个卤原子被烃基或烃氧基所取代的衍生物,单独或两种以上混合使用。

4. 根据权利要求1所述的烯烃聚合用催化剂组分,其特征在于:所述的有机醇为碳原子数为1~10的直链或支链的烷基醇、环烷醇或碳原子数为6~20的芳醇或芳烷醇,或上述有机醇的卤代物,单独或两种以上混合使用,以每摩尔卤化镁计:有机醇的用量为:0.1~10.0摩尔。

5. 根据权利要求1所述的烯烃聚合用催化剂组分,其特征在于:所述的四价钛化合物是通式为Ti(OR³)_{4-m}X_m,通式中R³是C₁~C₁₄的脂肪烃基,X选自F、Cl、Br,m为1~4的整数,其用量以每摩尔卤化镁计,为0.5~150摩尔。

6. 一种包含权利要求1~5所述催化剂组分的催化剂,其特征在于:该催化剂的组分为:

- (1) 权利要求1~5所述的催化剂组分;
- (2) 助催化剂组分;
- (3) 外给电子体化合物;

其中助催化剂组分是通式为AlR¹_nX_{3-n}的烷基铝化合物,式中R¹是相同或不同的C₁~C₂₀的直链、支链或环状烷基,X为卤素,n=1、2或3;外给电子体是通式为R_nSi(OR')_{4-n}的有机硅化合物,式中0 ≤ n ≤ 3,R'为烷基、环烷基、芳基、卤代烷基,R为与R'同种或不同的烷基、环烷基、芳基、卤代烷基,或卤素或氢原子,其中以钛的摩尔比计,烷基铝化合物的用量为5~1000摩尔;以铝的摩尔比计,有机硅化合物的用量为0.025~1.0摩尔。

7. 一种权利要求1~5所述催化剂组分的制备方法,其特征在于:步骤如下:

- (1) 在经高纯N₂充分置换的容器中,依次加入卤化镁、有机醇及有助于卤化镁溶解的惰性

稀释溶剂,形成悬浮液,其中卤化镁与有机醇的摩尔比为1:0.1~10,将该悬浮液在10~150℃加热至卤化镁全部溶解,得到均匀的溶液;

(2)将步骤(1)得到的均匀溶液滴加至温度保持在-40~0℃的液态的四价钛化合物中,卤化镁与钛化合物的摩尔比为1:0.5~150mol;

(3)在一定时间内将步骤(2)的混合液升温至40℃,向此混合液中一次或分多次加入式(I)所示的内给电子体,然后将温度升高至110℃,温度达到110℃后,在该温度下将混合物搅拌2小时,析出固体颗粒;

(4)过滤:热过滤回收步骤(3)所产生的固体颗粒,将它重新悬浮于四价钛化合物中,然后再次加热到110℃,搅拌30min,过滤;

(5)洗涤:将过滤后的固体颗粒先用110℃癸烷充分洗涤,然后再用己烷在60℃下洗涤,根据所需催化剂中的钛含量调节洗涤的次数;

(6)干燥,得到固体催化剂组分。

8.一种权利要求1~5所述催化剂组分的制备方法,其特征在于:步骤如下:

(1)在经高纯N₂充分置换的容器中,依次加入卤化镁、有机醇及有助于卤化镁溶解的惰性稀释溶剂,形成悬浮液,其中卤化镁与有机醇的摩尔比为1:0.1~10,将该悬浮液在10~150℃加热至卤化镁全部溶解,得到均匀的溶液,向上述均匀溶液中一次或分多次加入式(I)所示的内给电子体,130℃恒温1小时;

(2)将步骤(1)得到的均匀溶液滴加至温度保持在-40~0℃的液态的四价钛化合物中,卤化镁与钛化合物的摩尔比为1:0.5~150mol;

(3)在一定时间内将步骤(2)的混合液升温至110℃,恒温搅拌2小时,析出固体颗粒;

(4)过滤:热过滤回收步骤(3)所产生的固体颗粒,将它重新悬浮于四价钛化合物中,然后再次加热到110℃,搅拌30min,过滤;

(5)洗涤:将过滤后的固体颗粒先用110℃癸烷充分洗涤,然后再用己烷在60℃下洗涤,根据所需催化剂中的钛含量调节洗涤的次数;

(6)干燥,得到固体催化剂组分。

9.一种根据权利要求1~5所述催化剂组分在烯烃聚合反应中的应用。

烯烃聚合用催化剂组分、该组分的制备方法及催化剂

技术领域

[0001] 本发明属于催化领域,涉及烯烃聚合用催化剂,尤其是用于烯烃聚合特别是丙烯聚合或共聚合的固体钛系催化剂组分,该催化剂组分的制备方法,以及包含该催化剂组分的催化剂。

背景技术

[0002] 自从1954年意大利科学家Natta教授发现生产等规聚丙烯的Ziegler-Natta催化剂以来,经过近六十年的研究和开发,聚丙烯催化剂已经从第一代发展到第五代。催化剂的更新换代正是由于不断使用了新的给电子体化合物,因此可以说给电子体化合物是聚丙烯催化剂的核心。USP 4,298,718和USP 4,495,338公开了采用卤化镁为载体的Ziegler-Natta催化剂。该载体与四氯化钛作用形成的催化剂在催化丙烯聚合中显示了较高的催化活性,但得到的聚丙烯的等规度较低,表明该催化剂的立体定向能力较差。随后研究人员通过在Ziegler-Natta催化剂的制备过程中加入一种给电子体化合物(如苯甲酸乙酯或邻苯二甲酸酯),形成固体钛催化剂,并在烯烃聚合时再加入另一种给电子体(烷氧基硅烷化合物),催化丙烯聚合时得到了高等规度的聚丙烯,表明给电子体化合物的加入使催化剂的立体定向能力得到了提高。此后,围绕着内、外给电子体的研究也成了丙烯聚合Ziegler-Natta催化剂开发的核心技术。中国专利CN 1236374、CN 1313869、CN 1714105和CN 1306544公开了一系列的脂肪族二羧酸酯用于丙烯聚合Ziegler-Natta催化剂的给电子体,其中琥珀酸酯性能最好,所得聚合物的分子量分布较宽。以琥珀酸酯类化合物为内给电子体的催化剂具有高立体定向性能;而其最大的特点是制得的聚丙烯具有很宽的相对分子质量分布,改善了聚丙烯的加工性能。用单反应器聚合即可生产出以前只能用多反应器工艺生产的产品,且产品为高刚性均聚物和多相共聚物,扩展了丙烯均聚物和共聚物的性能。专利CN 1552741、CN 1580034、CN 1580035、CN 1580033公开了二元醇酯类化合物作为丙烯聚合Ziegler-Natta催化剂的给电子体,其特点是分子量分布宽、催化活性高、立体定向性能易调、不加入外给电子体时所得聚丙烯的等规度也较高、相对分子质量分布较宽。专利EP0361494、EP 728769和CN1553921公开的固体催化剂成分包括卤化镁、钛化合物和有机二醚或多醚,如使用1,3-二醚作为给电子体化合物制备的催化剂。该催化剂体系在聚合时,无需加入外给电子体即能得到高等规度的聚丙烯,并且有较高的活性。

[0003] 上述给电子体化合物的使用赋予了固体钛催化剂较好的催化性能,但也存在着一定的缺点。如邻苯二甲酸酯类给电子体会对人体和环境造成一定的危害,琥珀酸酯、二元醇酯和二醚类给电子体存在合成困难、合成路线长和生产成本高等问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术的不足之处,提供一种合成简单、工业易得,而且催化活性高、立体定位能力强、氢调敏感性能及共聚性能好的烯烃聚合用催化剂组分、该催化剂组分的制备方法以及包含该催化剂组分的催化剂。

[0005] 本发明解决技术问题所采用的技术方案是：

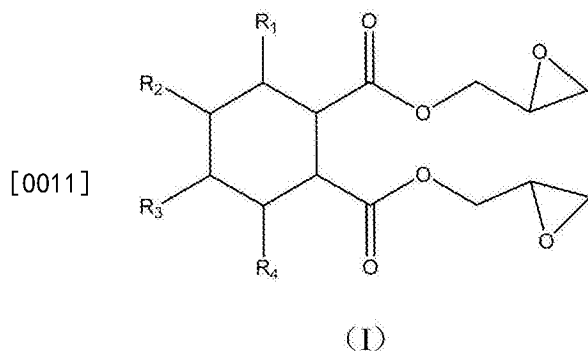
[0006] 一种用于烯烃聚合的固体钛系Ziegler-Natta催化剂主催化剂组分，主要是由钛、镁、卤素和给电子体化合物组成，其由下列物质接触反应而得到：

[0007] (1)卤化镁溶解于含有机醇溶剂体系形成的均匀溶液；

[0008] (2)液态的四价钛化合物；

[0009] (3)内给电子体化合物；

[0010] 所述的内给电子体化合物的结构如(I)所示，该内给电子体化合物以每摩尔卤化镁计，其用量为0.02~0.40摩尔，



[0012] 上式中，基团R₁、R₂、R₃和R₄选自H、C₁~C₂₀的线型或支化的烷基、链烯基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基基团，或选自卤素原子。

[0013] 所述的内给电子体为邻苯二甲酸二缩水甘油酯、二氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯及4,5-环氧环己烷-1,2-二甲酸二缩水甘油酯中的一种或几种的混合物。

[0014] 所述的卤化镁为二卤化镁或二卤化镁的水、醇的络合物或二卤化镁分子式中的一个卤原子被烃基或烃氧基所取代的衍生物，具体的化合物如：二氯化镁、二溴化镁、氯化苯氧基镁、氯化异丙氧基镁、氯化丁氧基镁、二乙基镁、乙氧基镁等，其中优选二氯化镁。所述卤化镁化合物可以单独或混合使用。

[0015] 所述的有机醇为碳原子数为1~10的直链或支链的烷基醇、环烷醇或碳原子数为6~20的芳醇或芳烷醇，或上述有机醇的卤代物，具体选自甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、己醇、2-甲基戊醇、2-乙基丁醇、庚醇、2-乙基己醇、辛醇和癸醇；所述的有机醇可以单独或混合使用。其中以每摩尔卤化镁计：有机醇化合物的用量为：0.1~10.0摩尔。

[0016] 为了使溶解更加充分，在该溶剂体系中可任选地加入惰性稀释剂，通常这种惰性稀释剂可采用己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯、二甲苯、1,2-二氯乙烷、氯苯以及其它烃类或卤代烃类化合物，只要有助于卤化镁溶解的都可以使用。上述的惰性稀释剂可单独使用，也可组合使用。

[0017] 溶解温度在10—150℃之间，温度上限不超过溶剂的沸点。溶解时间以完全溶解为准。

[0018] 在卤化镁溶液的制备中，溶液各组分加入不分先后顺序。

[0019] 所述的液态的四价钛化合物的通式为Ti(OR³)_{4-m}X_m，通式中R³是C₁~C₁₄的脂肪烃基，X从F、Cl、Br或其混合物中选取，m为0~4的整数。具体如：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、三氯一乙氧基钛中的一种

或其混合物。所述的液态四价钛化合物应是在应用温度下、非极性溶剂中完全可溶的液态化合物,优选四氯化钛。

[0020] 钛化合物的加入量以每摩尔卤化镁计:为0.5~150摩尔,优选1~50mol,进一步优选:4~40mol。

[0021] 另外,本发明还涉及一种用于烯烃聚合的催化剂,其包含以下组分的反应产物:

[0022] (1)上述的本发明的固体钛主催化剂组分(活性组分);

[0023] (2)助催化剂组分;

[0024] (3)外给电子体化合物;

[0025] 其中助催化剂组分是通式为 AlR^nX_{3-n} 的烷基铝化合物,式中 R^1 是相同或不同的 $C_1\sim C_{20}$ 烷基,可以是直链,支链或环状烷基, X 为卤素, $n=1,2$ 或 3 。优选三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、氯化烷基铝、 $Al(n-C_6H_{13})_3$ 、 $Al(n-C_8H_{17})_3$ 、 $AlEt_2Cl$ 等。可以选用一种或两种以上的烷基铝混合使用。

[0026] 任选地,外给电子体是通式为 $R_nSi(OR')_{4-n}$ 的有机硅化合物,式中 $0\leq n\leq 3$, R 和 R' 为同种或不同的烷基、环烷基、芳基、卤代烷基, R 也可以为卤素或氢原子,其中以钛的摩尔比计,烷基铝化合物的用量为5~1000摩尔;以铝的摩尔比计,有机硅化合物的用量为0.025~1.0摩尔。

[0027] 在许多情况下,特别是在该催化剂用于制备等规聚丙烯时,外给电子体化合物的使用是十分必要的。

[0028] 其中助催化剂组分和外给电子体化合物可以单独或作为两种成分的混合物与活性组分接触反应。

[0029] 一种所述催化剂组分的制备方法,步骤如下:

[0030] (1)在经高纯 N_2 充分置换的容器中,依次加入卤化镁、有机醇及有助于卤化镁溶解的惰性稀释溶剂,形成悬浮液,其中卤化镁与有机醇的摩尔比为1:0.1~10,将该悬浮液在10~150℃加热至卤化镁全部溶解,得到均匀的溶液;

[0031] (2)将步骤(1)得到的均匀溶液滴加至温度保持在-40~0℃的液态的四价钛化合物中,卤化镁与钛化合物的摩尔比为1:0.5~150mol;

[0032] (3)在一定时间内将步骤(2)的混合液升温至40℃,向此混合液中一次或分多次加入式(I)所示的内给电子体,然后将温度升高至110℃,温度达到110℃后,在该温度下将混合物搅拌2小时,析出固体颗粒;

[0033] (4)过滤:热过滤回收步骤(3)所产生的固体颗粒,将它重新悬浮于四价钛化合物中,然后再次加热到110℃,搅拌30min,过滤;

[0034] (5)洗涤:将过滤后的固体颗粒先用110℃癸烷充分洗涤,然后再用己烷在60℃下洗涤,根据所需催化剂中的钛含量调节洗涤的次数;

[0035] (6)干燥,得到固体催化剂组分。

[0036] 另外一种所述催化剂组分的制备方法,步骤如下:

[0037] (1)在经高纯 N_2 充分置换的容器中,依次加入卤化镁、有机醇及有助于卤化镁溶解的惰性稀释溶剂,形成悬浮液,其中卤化镁与有机醇的摩尔比为1:0.1~10,将该悬浮液在10~150℃加热至卤化镁全部溶解,得到均匀的溶液,向上述均匀溶液中一次或分多次加入式(I)所示的内给电子体,130℃恒温1小时;

[0038] (2)将步骤(1)得到的均匀溶液滴加至温度保持在 $-40\sim 0^{\circ}\text{C}$ 的液态的四价钛化合物中,卤化镁与钛化合物的摩尔比为 $1:0.5\sim 150\text{mol}$;

[0039] (3)在一定时间内将步骤(2)的混合液升温至 110°C ,恒温搅拌2小时,析出固体颗粒;

[0040] (4)过滤:热过滤回收步骤(3)所产生的固体颗粒,将它重新悬浮于四价钛化合物中,然后再次加热到 110°C ,搅拌30min,过滤;

[0041] (5)洗涤:将过滤后的固体颗粒先用 110°C 癸烷充分洗涤,然后再用己烷在 60°C 下洗涤,根据所需催化剂中的钛含量调节洗涤的次数;

[0042] (6)干燥,得到固体催化剂组分。

[0043] 液态钛化合物与卤化镁溶液的接触反应温度优选为: $-40\sim 0^{\circ}\text{C}$ 。以保证钛/镁活性组分为均匀溶液。在反应体系升温过程中析出固体催化剂颗粒,升温速度可快可慢,用以调节催化剂的粒径大小,温度应控制在溶剂的沸点以下。所述的给电子体化合物可以在液态钛化合物与卤化镁溶液接触反应的升温过程中加入,也可以加入到卤化镁的有机醇溶液中,可以一次加入,也可以分批多次加入。

[0044] 对于形成的催化剂颗粒可经过常规的洗涤、干燥等步骤,得到流动态的固体粉末催化剂。为了调节催化剂中钛的含量,也可以任选地对催化剂颗粒进行一次或多次洗涤处理。

[0045] 所得到的固体钛主催化剂组分中,钛的含量在 $0.5\sim 4.0\%$ 之间;镁的含量在 $5.0\sim 20.0\%$ 之间;给电子体化合物的含量在 $5.0\sim 15.0\%$ 之间。所得催化剂的比表面积在 $100\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 之间,孔体积在 $0.5\sim 1.5\text{mL}/\text{g}$ 之间。

[0046] 上述的催化剂适合于烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (其中R是氢或 $1\sim 6$ 个碳的烷基或芳基)以及含有(如有必要)少量二烯烃的混合物的聚合反应。

[0047] 烯烃的聚合反应按照已知的方法进行,可以是液相本体聚合、可以是液相单体溶解于惰性溶剂中的溶液聚合,也可以是气相聚合,或通过液相本体+气相、气相+气相的组合聚合工艺进行操作。聚合温度一般为 $0^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$,最好是 $60^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。聚合反应压力是常压或更高。

[0048] 本发明的优点和积极效果是:

[0049] 1、本发明采用工业上易得的带有环氧基团的氢化邻苯二甲酸酯作为内给电子体来制备氯化镁载体型固体催化剂,克服了传统内给电子体,如:邻苯二甲酸酯类、琥珀酸酯、二元醇酯和二醚类给电子体普遍存在的合成困难、合成路线长和生产成本高等问题。

[0050] 2、值得指出的是本发明的催化剂组分制备过程中,采用了特定结构的给电子体化合物,由带有环氧基团的氢化邻苯二甲酸酯作为内给电子体制备的催化剂在催化烯烃聚合时,显示出了很高的催化活性、很高的立体定向能力、很好的氢调敏感性能和共聚性能。同时保持了催化剂粒径分布窄、大孔容和大孔径等特点,用于烯烃聚合后,可以制造出绿色环保、聚合物等规度较高、颗粒形态好、细粉少的烯烃聚合物。

[0051] 3、本发明的给电子体化合物的结构中有特定的环氧结构,环氧基团可与 MgCl_2 进行配位,从而使内给电子体与 MgCl_2 的作用更强,在聚合过程中不容易被烷基铝移走,从而提高了固体钛催化剂的立体定向能力。

具体实施方式

[0052] 下面通过具体实施例对本发明作进一步详述,以下实施例只是描述性的,不是限定性的,不能以此限定本发明的保护范围。

[0053] 实施例1:

[0054] 1、固体钛主催化剂组分的合成:

[0055] (1)在经高纯N₂充分置换的玻璃瓶中,依次加入7.14克(75毫摩尔)无水氯化镁、37.5毫升癸烷和35.1毫升(225毫摩尔)2-乙基己醇,上述悬浮液在130℃加热3小时,得到均匀的溶液。

[0056] (2)把步骤(1)的氯化镁醇合物溶液滴加至温度保持在-24℃的200毫升(1.8摩尔)的四氯化钛溶液中。

[0057] (3)在一定时间内将步骤(2)的混合液升温至40℃,向此混合液中加入2.0毫升(7.5毫摩尔)的六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯(HADE),然后将温度升高至110℃。温度达到110℃后,在同一温度下将混合物搅拌2小时。

[0058] (4)热过滤回收所产生的固体。将它重新悬浮在200毫升的四氯化钛中,然后再加热到110℃,搅拌30min,过滤。该固体先用110℃癸烷充分洗涤,然后用己烷在60℃下洗涤,直到洗涤液体中检测不出钛化合物为止。干燥后得到固体钛主催化剂。

[0059] 固体钛主催化剂组分的分析结果如下:Ti,2.7%;Mg,16.5%;给电子体,12.7%。

[0060] 2、丙烯聚合:容积为2升的不锈钢聚合釜经高纯N₂充分置换后,加入上述固体催化剂12.3毫克,三乙基铝2.0mmol,甲基环己基二甲氧基硅烷(CHMDMS)0.1mmol,加入1L(标准体积)氢气,加入液体丙烯至1.0L。升温至70℃,聚合反应1小时。催化剂分析结果见表1、聚合结果见表2和表3。

[0061] 实施例2:

[0062] 1、固体钛主催化剂组分的合成:

[0063] 除用4,5-环氧环己烷-1,2-二甲酸二缩水甘油酯代替六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯外,其它同实施例1。

[0064] 固体钛主催化剂组分的分析结果如下:Ti,2.5%;Mg,16.6%;给电子体,11.2%。

[0065] 2、聚合:同实施例1,催化剂分析结果见表1、聚合结果见表2和表3。

[0066] 实施例3:

[0067] 1、固体钛主催化剂组分的合成:

[0068] 除用二氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯代替六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯外,其它同实施例1。

[0069] 固体钛主催化剂组分的分析结果如下:Ti,2.2%;Mg,17.9%;给电子体,13.5%。

[0070] 2、聚合:同实施例1,催化剂分析结果见表1、聚合结果见表2和表3。

[0071] 实施例4:

[0072] 1、固体钛主催化剂组分的合成:

[0073] 除用邻苯二甲酸二缩水甘油酯代替六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯外,其它同实施例1。

[0074] 固体钛主催化剂组分的分析结果如下:Ti,2.6%;Mg,18.1%;给电子体,12.4%。

[0075] 2、聚合:同实施例1,催化剂分析结果见表1、聚合结果见表2和表3。

[0076] 实施例5:

[0077] 1、固体钛主催化剂的合成：

[0078] (1)在经高纯N₂充分置换的玻璃瓶中，依次加入7.14克(75毫摩尔)无水氯化镁、37.5毫升癸烷和35.1毫升(225毫摩尔)2-乙基己醇，上述悬浮液在130℃加热3小时，得到均匀的溶液。向上述均匀溶液中加入2.0毫升(7.5毫摩尔)的六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯(HADE)，130℃恒温1小时。

[0079] (2)把步骤(1)的氯化镁醇合物溶液滴加入至温度保持在-24℃的200毫升(1.8摩尔)的四氯化钛溶液。

[0080] (3)在一定时间内将步骤(2)的混合液升温至110℃后，恒温搅拌2小时。

[0081] (4)热过滤回收所产生的固体。将它重新悬浮在200毫升的四氯化钛中，然后再加热到110℃，搅拌30min，过滤。该固体先用110℃癸烷充分洗涤，然后在60℃下用己烷洗涤，直到洗涤液体中检测不出钛化合物为止。干燥后得到固体钛主催化剂。

[0082] 固体钛主催化剂组分的分析结果如下：Ti,2.5%；Mg,15.5%；给电子体,13.1%。

[0083] 2、丙烯聚合：容积为2升的不锈钢反应釜经高纯N₂充分置换后，加入上述固体催化剂12.3毫克，三乙基铝2.0mmol，甲基环己基二甲氧基硅烷(CHMDMS)0.1mmol，加入1L(标准体积)氢气，加入液体丙烯至1.0L。升温至70℃，聚合1小时。催化剂分析结果见表1、聚合结果见表2和表3。

[0084] 实施例6：

[0085] 1、固体钛主催化剂组分的合成：

[0086] 除六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯的用量为3.0mL(11.25mmol)外，其它同实施例1。

[0087] 固体钛主催化剂组分的分析结果如下：Ti,2.9%；Mg,17.6%；给电子体,12.9%。

[0088] 2、聚合：同实施例1，催化剂分析结果见表1、聚合结果见表2和表3。

[0089] 对比例1：

[0090] 1、固体钛主催化剂组分的合成：

[0091] 除用邻苯二甲酸二异丁酯代替六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯外，其它同实施例1。

[0092] 固体钛主催化剂组分的分析结果如下：Ti,3.1%；Mg,16.9%；给电子体,10.3%。

[0093] 2、丙烯聚合：同实施例1，催化剂分析结果见表1、聚合结果见表2和表3。

[0094] 表1 催化剂的粒度分布及径距

编号	D ₁₀ μm	D ₅₀ μm	D ₉₀ μm	Span
实施例1	1.32	19.42	21.01	1.01
实施例2	1.45	19.69	22.14	1.05
[0095] 实施例3	1.41	19.84	22.22	1.04
实施例4	1.51	20.83	23.45	1.05
实施例5	1.42	22.94	24.67	1.01
实施例6	1.98	19.83	22.67	1.04
对比例1	2.83	23.12	34.89	1.39

[0096] 表2 催化剂的聚合结果

编号	聚合产率 kgPP/g cat	等规度 II%	Mw/Mn	表观密度 g/ml
实施例1	33	98.9	4.9	0.42
实施例2	34	98.7	4.3	0.44
[0097] 实施例3	33	98.1	3.9	0.45
实施例4	38	98.1	4.1	0.46
实施例5	36	98.7	4.6	0.45
实施例6	37	98.9	4.8	0.46
对比例1	28	96.9	3.9	0.43

[0098] 表3 聚合物粉料的筛分结果

实施例	20目以上	20~40目	40~60目	60~80目	80~100目	100~160目
实施例1	8.5	69.3	12.5	6.9	2.2	0.6
实施例2	8.4	66.2	16	6.8	2.2	0.4
[0099] 实施例3	7.6	66.8	16.2	5.6	2.4	1.2
实施例4	8.6	67.4	14.8	5.4	2.2	1.6
实施例5	8.6	70.8	17.8	2	0.4	0.2
实施例6	7.9	71.2	17.3	2.1	0.5	0.3
对比例1	11.2	51.3	19.6	9.2	6.3	2.4

[0100] 通过以上实施例与对比例所得到的数据分析:本发明的给电子体化合物的结构中

有特定的环氧结构,环氧基团可与 $MgCl_2$ 进行配位,从而使内给电子体与 $MgCl_2$ 的作用更强,在聚合过程中不容易被烷基铝移走,从而提高了固体钛催化剂的立体定向能力。采用本发明的给电子体所得到的催化剂具有颗粒形态好、粒径分布窄、聚合物细粉少等特点。

[0101] 以上所述的仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。