

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 10/00

C08F 4/643



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00109216.2

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1151183C

[22] 申请日 2000.6.15 [21] 申请号 00109216.2

[71] 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

[72] 发明人 杜宏斌 夏先知 王新生 张天一

李天益 李威莅 李新荣 高平

尹茂平 乔素珍

审查员 艾变开

[74] 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所

代理人 范桂荣

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 用于烯烃聚合或共聚合的球形催化剂组分及其催化剂

[57] 摘要

本发明涉及一种球形的催化剂组分及其催化剂和应用, 该催化剂组分包括负载于氯化镁醇合物上的至少一种钛化合物和至少一种给电子体化合物, 其颗粒平均直径在 10 ~ 200 μm 之间, 表面积大于 300 m^2/g , 孔隙率为 0.3 ~ 0.6 ml/g , 孔径分布为至少 60% 的孔其孔半径小于 100 \AA , 其中所述的氯化镁醇合物中的醇与氯化镁的摩尔比为 2.0 ~ 3.6。

ISSN 1008-4274

1、一种用于烯烃聚合的球形催化剂组分，它含有负载于氯化镁醇合物上的至少一种钛化合物和至少一种给电子体化合物，该球形催化剂组分的颗粒平均直径在 10~200 μm 之间，表面积大于 300 m^2/g ，孔隙率为 0.3~0.6 ml/g ，孔径分布为至少 60%的孔其孔半径小于 100 \AA ；其 X 射线谱在 2θ 为 14.95° 角和 35° 角不出现衍射峰，而在 2θ 为 30° 至 36° 角之间出现最大强度的晕，其中所述的氯化镁醇合物中的醇与氯化镁的摩尔比为 2.0~3.6。

2、根据权利要求 1 所述的球形催化剂组分，其特征在于，所述的氯化镁醇合物是将 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 的低碳醇与氯化镁的按摩尔比为 2.0: 1~3.6: 1 进行混合，在加热熔融后急速冷却，得到含有 2.0~3.6 摩尔醇/摩尔氯化镁的球形颗粒。

3、根据权利要求 1 所述的球形催化剂组分，其特征在于，所述的氯化镁醇合物是将醇与氯化镁按摩尔比为 2.4: 1~3.0: 1 进行混合，在加热熔融后急速冷却，得到含有 2.4~3.0 摩尔醇/摩尔氯化镁的球形颗粒。

4、根据权利要求 1 所述的球形催化剂组分，其特征在于，所述的 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 的低碳醇为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇或异丁醇。

5、根据权利要求 1 所述的球形催化剂组分，其特征在于，所述的钛化合物的通式为： $\text{TiX}_n(\text{OR})_{4-n}$ ，式中 R 为 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 的烷基，X 为卤素，n 为 1~4。

6、根据权利要求 1 所述的球形催化剂组分，其特征在于，所述的钛化合物为四氯化钛、三氯丁氧基钛、三氯苯氧基钛、四丁氧基钛或四乙氧基钛。

7、根据权利要求 1 所述的球形催化剂组分，其特征在于，所述的给电子体化合物选自邻苯二甲酸的烷基、环烷基或芳基酯。

8、根据权利要求 1 所述的球形催化剂组分，其特征在于，所述的给电子体化合物为邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二庚酯或邻苯二甲酸二辛酯。

9、一种烯烃聚合催化剂，含有以下组分：

- (1) 权利要求 1 所述的球形催化剂组分；
- (2) 烷基铝；和
- (3) 选自通式为 $R_1R_2Si(OR)_2$ 的硅化合物，其中 R_1 和 R_2 彼此相同或不同，为 $C_1\sim C_{20}$ 的烷基、环烷基或芳基，R 为含 1~4 个碳原子的烷基；

其中 Al/Ti 摩尔比为 50~1000， Al/Si 摩尔比 5~30。

10、权利要求 9 所述的催化剂在烯烃聚合或共聚合中的应用。

用于烯烃聚合或共聚合的球形催化剂组分及其催化剂

本发明涉及一种用于烯烃聚合或共聚合的球形催化剂组分及由此得到的催化剂，以及它在 α -烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 及其混合物的聚合反应中的应用,其中 R 是氢或 1~12 个碳原子的烷基。

在工业生产中引入以卤化镁为载体的催化剂能大大简化聚烯烃的生产工艺。特别是能获得球形颗粒状的催化剂，这种催化剂能生产出与催化剂形状相似，具有良好流动性、较高的堆密度，甚至无需造粒的聚合物。

具有这种可控制聚合物形态的催化剂的实例在 USP 4399054 中曾有叙述。在该专利中催化剂组分是通过以 MgCl_2 与大约 3 摩尔醇形成的加合物为起始原料制备的，在与 TiCl_4 反应之前，将加合物中醇的含量降至 2.5~2 摩尔，这种方法制得的催化剂组分呈现孔隙度为 0.3~0.4 厘米³/克，平均孔径在 15~20Å 之间。但该催化剂组分在用于烯烃聚合时，催化剂效率和定向能力均较差。

在中国专利 90104123 中公开了一种烯烃聚合的球形催化剂组分，它含有载于无水氯化镁 (MgCl_2) 上的钛化合物，也可含给电子体。该催化剂组分的表面积为 20~250 厘米²/克，孔隙度为 0.25~0.5 厘米³/克，孔径分布为至少 50% 的孔其半径大于 100Å。该组分是将 MgCl_2 与大约 3 摩尔醇形成加合物，在其与 TiCl_4 反应之前，将加合物中的醇含量降至 0.2~2 mol/mol MgCl_2 。

在中国专利 930122677 中还叙述了另外一种无水 MgCl_2 负载 TiCl_4 的球形催化剂组分，其表面积为 30~100m²/g，孔隙度大于 1 厘米³/克，孔径分布是至少 30% 的孔具有平均半径大于 10000 Å。其球形载体的制备方法与 90104123 相似，只是进行了更深一步地脱醇操作，最终使加合物的醇含量降至不大于 1.0mol/mol MgCl_2 。

中国专利 93102795 中也叙述了一种无水氯化镁负载钛化合物的球形催化剂，其中 X 射线谱，在 2θ 为 15° 角出现衍射峰，在 2θ 为 35° 不出现衍射峰，而被从 $28^\circ \sim 36^\circ$ 角的最大强度的晕所取代。同时说明书中还指出氯化镁醇合物球形载体，无需经过脱醇工序，可直接用于合成催化剂。但在其实施方案中，醇合物的形成过程中仍会存在着醇的损失，而且催化剂球形组分的制备过程中，使用了大量的四氯化钛对醇合物载体进行处理，因此在工业生产中，不但使催化剂的成本大大提高，而且也易带来了严重的空气污染。而且通过其该方法制备的催化剂应用于丙烯聚合时，活性较低，一般小于 $40\text{KgPP/gCat}(70^\circ\text{C}, 2\text{小时}, \text{本体聚合})$ 。

现在已经发现通过采用醇与氯化镁形成的未经脱醇的醇合物有控制地与适量的钛化合物直接作用，可以得到具有极高活性和立体定向性的、用于 α -烯烃聚合的球形催化剂组分，并且在用于 α -烯烃的共聚合时，使共聚单体分布均匀，产生颗粒形态很好的球形聚合物。

本发明的催化剂组分为球形颗粒，它包括负载于氯化镁醇合物上的至少一种钛化合物和至少一种给电子体化合物，该催化剂组分的颗粒平均直径在 $10\sim 200\ \mu\text{m}$ 之间，表面积大于 $300\text{m}^2/\text{g}$ ，孔隙率为 $0.3\sim 0.6\text{ml/g}$ ，孔径分布为至少 60% 的孔其孔半径小于 100\AA ，其 X 射线谱在 2θ 为 14.95° 角和 35° 角不出现衍射峰，而在 2θ 为 30° 至 36° 角之间出现最大强度的晕，其中所述的氯化镁醇合物中的醇与氯化镁的摩尔比为 $2.0\sim 3.6$ 。

该催化剂组分中钛含量为 $1\sim 4\text{wt}\%$ ，较好为 $1.5\sim 3\text{wt}\%$ ；给电子体的含量为 $5\sim 16\text{wt}\%$ ，较好为 $6\sim 12\text{wt}\%$ 。

本发明所述的表面积和孔隙率采用 B.E.T.法测定；醇合物中的醇含量用热重法 (TGA) 测定；测量球形催化剂组分的 X 射线谱，采用铜对阴极和 $\text{K}\alpha$ 射线记录其谱图。

值得指出的是，本发明的球形催化剂组分具有较高的表面积，均大于 $300\text{m}^2/\text{g}$ ，较好为 $300\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ ，最佳为 $300\sim 360\text{m}^2/\text{g}$ ，因此所得到的催化剂用于烯烃聚合具有很高的活性，同时这种球形催化剂颗粒组分的孔半径较小，其中孔径分布为至少 60% 的孔其孔半径小于 100\AA ，使其制备的催化剂具有很高的强度，在聚合反应过程不易破碎。

所述的氯化镁醇合物是将 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 的低碳醇与氯化镁，按摩尔比为 2.0:1~3.6:1 进行混合，可以在惰性溶剂介质中进行，在加热下熔融后急速冷却，熔融温度较好为 $100\sim 135^\circ\text{C}$ ，得到含有一种含有 2.0~3.6 摩尔醇/摩尔氯化镁的醇合物球形颗粒。载体的醇镁摩尔比为 2.0~3.6，优选为 2.4~3.0。与现有技术不同的是这种球形氯化镁醇合物载体，在制备过程中不采用任何的脱醇处理，因而醇的含量可以较高。在实际使用过程中，有时不需要对上述醇合物进行干燥，而以悬浮液的形式直接使用制备催化剂，从而大大简化了制备工艺。

所述的 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 的低碳醇包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇或异丁醇。

所述的钛化合物的通式为： $\text{TiX}_n(\text{OR})_{4-n}$ ，式中 R 为 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 的烷基，优选为正丁基、异丁基、2-乙基己基、正辛基及苯基；X 为卤素，n 为 1~4。具体的钛化合物可选用四卤化钛，特别是四氯化钛；三氯烃氧基钛，特别是三氯丁氧基和三氯苯氧基钛；四烷氧基钛，特别是四丁氧基钛、四乙氧基钛。

所述的给电子体化合物选自邻苯二甲酸的烷基、环烷基或芳基酯。例如：邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丙酯、邻苯二甲酸二异丁酯（DIBP）、邻苯二甲酸二正丁酯（DNBP）、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二庚酯、邻苯二甲酸二辛酯；优选为邻苯二甲酸二异丁酯（DIBP）或邻苯二甲酸二正丁酯（DNBP）。

本发明所述球形催化剂组分可按如下方法制备：

1、球形醇合物载体的制备：

- (1) 醇合物的生成和熔融：以惰性溶剂，例如白油为介质，使无水氯化镁和 $C_1 \sim C_4$ 的低碳醇按照 2.0~3.6mol 醇/1.0mol 氯化镁的配比，在 $100^\circ\text{C} \sim 135^\circ\text{C}$ 下熔融反应；
- (2) 醇合物的分散：将上述反应所得的反应物转移到已预热至 $110^\circ\text{C} \sim 135^\circ\text{C}$ 的甲基硅油介质中；以 2000~5000 转/分的转速搅拌 5~15 分钟；其中较好地选用粘度为 200~500 厘泊（ 20°C ）的甲基硅油，用量为 8~15ml/g MgCl_2 ；
- (3) 急冷固化成形：用长径比为 30~60 的管子以 100~500ml/min 的流量，将上述高搅分散好的混合液转移到已预先降温至 $-25^\circ\text{C} \sim -35^\circ\text{C}$ 的稀释剂介质中，以 200~500 转/分的转速搅拌 15~30 分钟；稀释剂可采用烷烃溶剂，例如己烷、庚烷等，稀释剂与混合液的体积比为 3~6:1；
- (4) 过滤、洗涤干燥：从急冷后所得的悬浮液中过滤出固态颗粒物；用稀释剂在室温下洗涤该颗粒物， $30^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 下抽真空干燥即得球形载体。也可在洗涤完后，加入一定量的稀释剂，配成载体悬浮液（悬浮液中载体的浓度为 0.6~2.5g/10ml），使载体以悬浮液的形式直接用于催化剂组分的合成。

2、球形催化剂组分的制备：

将球形醇合物载体加入稀释剂配制悬浮液（稀释剂量为 8~15ml/g 载体），或直接取一定量的上述制备好的搅拌均匀的载体悬浮液，在低温下（ $-10^\circ\text{C} \sim -30^\circ\text{C}$ ）滴加经过惰性溶剂稀释的适量的钛化合物，并维持在低温反应一段时间后，然后逐步升温至 $80 \sim 130^\circ\text{C}$ ，再加入给电子体化合物和钛化合物对所得的固体物进行进一步的处理，也可以在钛化合物处理后，再用给电子体处理，最后经过滤、洗涤、干燥后得到球形催化剂。

值得指出的是在球形醇合物载体与钛化合物和给电子体反应时，最好采用以过量的球形醇合物载体与少量的钛化合物逐渐接触的形式进行反应，使钛化

合物可均匀地分布在醇合物载体上，而且钛化合物的用量也较为重要，一般为2~6ml 钛化合物/g 载体，钛化合物用量的减少不仅可降低催化剂的成本和改善环境污染，而且更重要的是使所得催化剂组分的颗粒形态较好，用于烯烃聚合时催化剂的活性较高。

一种用于烯烃聚合的催化剂，包括：本发明所述的球形催化剂组分与烷基铝的反应产物。烷基铝化合物较好的是采用三烷基铝化合物，例如：三乙基铝、三正丁基铝或三异丁基铝，其用量一般以 Al/Ti 摩尔比为 50~1000 为宜。在用于烯烃的定向聚合时，还可以加入选自通式为 $R_1R_2Si(OR)_2$ 的有机硅化合物，其中 R_1 和 R_2 彼此相同或不同，为 $C_1\sim C_{20}$ 的烷基、环烷基或芳基，R 为含 1~4 个碳原子的烷基。具体化合物如：环己基甲基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷或二环戊基二甲氧基硅烷，其用量一般以 Al/Si 摩尔比 5~30 为宜。

本发明的催化剂适用于制备具有良好的流动性、高的表观密度和抗力学性的球形颗粒状烯烃（共）聚合物。聚合物颗粒的平均直径为 50~3000 μm 。

令人惊奇的是，本发明的催化剂用于烯烃聚合时具有极高的活性，特别是用于制备结晶的丙烯均聚物和丙烯-乙烯共聚物时，其活性可达 60~100KgPP/gCat 以上(70°C，2 小时，本体聚合)。而且在用于烯烃的定向聚合时，聚合物的等规度较高，例如聚丙烯的等规度可大于 97.5%。同时，该催化剂的氢调敏感性也很好。

由于该催化剂具有极高的活性，因而用其制备的聚合物中催化剂和助催化剂的残留量大大降低，使聚合物产品的各项性能更好。

值得指出的是本发明的催化剂特别适用与制备丙烯与其他烯烃的共聚物。

实施例 1:

1、球形醇合物载体的制备，步骤如下:

(1) 醇合物的生成和熔融: 以白油为介质，加入 47.6g 氯化镁和 59.8g 乙醇（乙醇与氯化镁的摩尔比为 2.6/1），白油用量为 286ml，白油的粘度为 30 厘泊（20°C），在 125°C 下反应 2 小时。

(2) 醇合物的分散：将上述反应所得的熔融醇和物与白油的混合液转移到已预热至 125℃的甲基硅油介质中；甲基硅油的粘度为 300 厘泊（20℃），甲基硅油的用量为 572ml；以 2400 转/分的转速搅拌 12 分钟。

(3) 急冷固化成形：用长径比为 45 的管子以 300ml/min 的流量，将上述高搅分散好的混合液转移到已预先降温至-30℃的己烷介质中，以 300 转/分的转速搅拌 15 分钟；己烷与混合液的体积比为 4:1。

(4) 过滤、洗涤干燥：从急冷后所得的悬浮液中过滤出固态颗粒物；用己烷在室温下洗涤该颗粒物，己烷用量为 5~10ml/g 颗粒物，共洗涤五次；30℃~50℃下抽真空干燥，得到了 105g 球形载体，用 TGA 热重法测得所制备的球形载体中乙醇与氯化镁的摩尔比为 2.6。

2、球形催化剂组分的制备：将上述制备的醇合物载体 7g 加入 80ml 己烷内配得悬浮液，降温至-20℃；加入 20ml 己烷和 20ml TiCl_4 的混合液，升温至 20℃，在 20℃维持 30min 后，滤掉液体；加入 100 ml TiCl_4 ，升温至 100℃，在温度升至 40℃时加入 1.4 ml DNBP，在 100℃维持 2 小时后趁热滤掉液体；再加入 100 ml TiCl_4 ，升温至 120℃，在 120℃维持 2 小时后滤掉液体；用己烷将固体物在 50℃~60℃下洗涤 3 次，在室温下洗涤 2 次，每次己烷用量为 60 ml。然后在 40℃下抽真空干燥球形固体物 2 小时，得到 4.35g 球形催化剂组分。

用 B.E.T.法测得球形催化剂组分的比表面为 $330\text{m}^2/\text{g}$ ，孔隙率为 0.35ml/g，孔径分布为 63%的孔其孔半径小于 100Å；催化剂钛含量为 2.8%（重量），DNBP 含量为 9.6%（重量）；其 X 射线谱在 2θ 为 14.95° 角和 35° 角不出现衍射峰，而在 2θ 为 30° 至 36° 角之间出现最大强度的晕。

3、丙烯聚合：

在 5 升高压釜，室温下氮气气流中引入 5ml 三乙基铝的己烷溶液（三乙基铝的浓度为 0.5mmol/ml）、1ml 环己基甲基二甲氧基硅烷（CHMMS）的己烷溶液（CHMMS 的浓度为 0.1mmol/ml）、10ml 无水己烷和 8.5mg 如上述所制备的固体球形催化剂组分。引入 1.7NL（标准升）的氢气和 1.5Kg 的液体丙烯，

升温至 70℃ 聚合反应 2 小时后，停搅拌，除去未聚合的丙烯单体，将釜内冷却至室温。

从高压釜中卸出 540g 聚丙烯，该聚丙烯的等规度 (I.I.) = 98.6%，熔体指数 (MFR) = 3.0g/10min。催化剂的活性为 63.5Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分，聚合物堆密度为 0.46g/ml。其中聚合物等规度用沸腾正庚烷萃取法 (GB-2412-80) 测定。

对比实施例 1:

1、球形醇合物载体的制备：按照实施例 1 的方法进行球形醇合物载体的制备，得到 102g 球形载体，用 TGA 热重法测得该球形载体中乙醇与氯化镁的摩尔比为 2.62。

2、球形催化剂组分的制备：在反应瓶中加入 100ml TiCl₄，降温至 -20℃，在 -20℃ 下加入 7g 上述制备的醇合物载体；之后缓慢升温至 100℃，并在 40℃ 时加入 1.4ml DIBP，在 100℃ 维持 2 小时后趁热滤掉液体；再加入 100ml TiCl₄，升温至 120℃，在 120℃ 维持 2 小时后趁热滤掉液体；按照实施例 1 的方法将固体物进行洗涤、干燥，得到 4.2g 球形催化剂组分。

3、丙烯聚合：与实施例 1 相同，只是催化剂的加入量为 9.2mg。得到 382g 聚丙烯，该聚丙烯的等规度 (I.I.) = 97.1%，熔体指数 (MFR) = 5.9g/10min。催化剂的活性为 41.5Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分，聚合物堆密度为 0.47g/ml，聚合物颗粒表面不光滑，有破碎。

实施例 2:

1、醇合物载体的制备同实施例 1，只是在载体洗涤完后，不再进行抽真空干燥，而是加入 1100ml 无水己烷，配成载体悬浮液，悬浮液浓度为 0.95g 载体/10ml 悬浮液。取样干燥后测得固体载体中乙醇与氯化镁的摩尔比为 2.6。

2、取上述载体悬浮液 80 ml，搅拌均匀冷却至 -20℃，其余的球形催化剂

组分的制备同实施例 1，得到 4.5 g 固体球形催化剂组分。

用 B.E.T.法测得球形催化剂的比表面为 $316\text{m}^2/\text{g}$ ，孔隙率为 $0.38\text{ml}/\text{g}$ ，孔径分布为 80%的孔其孔半径小于 100\AA ；催化剂钛含量为 2.6%（重量），DNBP 含量为 8.0%（重量）。其 X 射线谱在 2θ 为 14.95° 角和 35° 角不出现衍射峰，而在 2θ 为 30° 至 36° 角之间出现最大强度的晕。

3、丙烯聚合：与实施例 1 相同，只是固体球形催化剂组分的加入量为 8.6mg。得到 594g 聚丙烯，该聚丙烯的等规度 (I.I.) = 98.5%，熔体指数 (MFR) = $5.4\text{g}/10\text{min}$ 。催化剂的活性为 69.0Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分，聚合物堆密度为 $0.46\text{g}/\text{ml}$ 。

实施例 3:

同实施例 2，不同之处球形催化剂组分制备时，只是载钛结束后 TiCl_4 的进一步处理过程进行改变，即在 100°C 维持 2 小时后趁热滤掉液体，加入 50ml TiCl_4 和 50 ml 无水己烷的混合液，而不是加入纯的 TiCl_4 ，10 分钟升温至 80°C ，在 80°C 维持 0.5 小时滤掉液体；然后再加入 100 ml TiCl_4 ，0.5 小时升温至 120°C ，在 120°C 维持 2 小时后滤掉液体；其后操作与实施例 2 相同。得到 4.2g 固体球形催化剂。

用 B.E.T.法测得球形催化剂的比表面为 $332\text{m}^2/\text{g}$ ，孔隙率为 $0.36\text{ml}/\text{g}$ ，孔径分布为 90%的孔其孔半径小于 100\AA ；催化剂钛含量为 2.45%（重量），DNBP 含量为 8.8%（重量）。其 X 射线谱在 2θ 为 14.95° 角和 35° 角不出现衍射峰，而在 2θ 为 30° 至 36° 角之间出现最大强度的晕。

丙烯聚合：与实施例 1 相同，只是固体球形催化剂组分的加入量为 7.6mg。得到 564g 聚丙烯，该聚丙烯的等规度 (I.I.) = 97.8%，熔体指数 (MFR) = $6.4\text{g}/10\text{min}$ 。催化剂的活性为 74.2Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分，聚合物堆密度为 $0.46\text{g}/\text{ml}$ 。

实施例 4:

醇合物载体的制备、固体催化剂组分的制备均同实施例 1，不同之处是在

对所得的醇合物载体采用 50 ml 的己烷，而不是 80 ml 配制悬浮液，并且将此悬浮液冷却至 -20°C ，加入 50 ml TiCl_4 ，而非 20ml 己烷和 20ml TiCl_4 的混合液，其余操作同实施例 1，得到 4.3g 固体球形催化剂组分。

用 B.E.T 法测得球形催化剂组分的比表面为 $343\text{m}^2/\text{g}$ ，孔隙率为 $0.56\text{ml}/\text{g}$ ，孔径分布为 90%的孔其孔半径小于 100\AA ；催化剂中钛含量为 2.7%（重量），DNBP 含量为 10.1%（重量）。其 X 射线谱在 2θ 为 14.95° 角和 35° 角不出现衍射峰，而在 2θ 为 30° 至 36° 角之间出现最大强度的晕。

丙烯聚合与实施例 1 相同，只是固体球形催化剂组分的加入量为 8.4mg。得到 586g 聚丙烯，该聚丙烯的等规度 (I.I.) = 97.8%，熔体指数 (MFR) = $5.1\text{g}/10\text{min}$ 。催化剂的活性为 69.8Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分，聚合物堆密度为 $0.45\text{g}/\text{ml}$ 。

实施例 5:

球形醇合物载体的制备、固体催化剂组分的制备均同实施例 1，不同之处是在 100°C 维持 2 小时滤掉液体后，加入的 100mlTiCl_4 改为加入 20 ml TiCl_4 和 80 ml 甲苯的混合液，其后的维持温度由 120°C 改为 110°C ，其余操作与实施例 1 相同，得到 4.0g 固体球形催化剂组分。

用 B.E.T.法测得球形催化剂的比表面为 $312\text{m}^2/\text{g}$ ，孔隙率为 $0.43\text{ml}/\text{g}$ ，孔径分布为 78%的孔其孔半径小于 100\AA ；催化剂钛含量为 1.9%（重量），DNBP 含量为 6.8%（重量）。其 X 射线谱在 2θ 为 14.95° 角和 35° 角不出现衍射峰，而在 2θ 为 30° 至 36° 角之间出现最大强度的晕。

丙烯聚合与实施例 1 相同，只是固体球形催化剂组分的加入量为 8.0mg。得到 556g 聚丙烯，该聚丙烯的等规度 (I.I.) = 98.0%，熔体指数 (MFR) = $4.3\text{g}/10\text{min}$ 。催化剂的活性为 69.5Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分，聚合物堆密度为 $0.48\text{g}/\text{ml}$ 。

实施例 6:

球形醇合物载体的制备、固体催化剂组分的制备均同实施例 1，不同之处

是将 DNBP 换 DIBP，其余操作相同，得到 4.2g 固体球形催化剂组分。

用 B.E.T.法测得球形催化剂组分的比表面为 $308\text{m}^2/\text{g}$ ，孔隙率为 0.42ml/g ，孔径分布为 75%的孔其孔半径小于 100\AA ；催化剂钛含量为 2.1%（重量），DIBP 含量为 7.8%（重量）。其 X 射线谱在 2θ 为 14.95° 角和 35° 角不出现衍射峰，而在 2θ 为 30° 至 36° 角之间出现最大强度的晕。

丙烯聚合与实施例 1 相同，只是固体球形催化剂组分的加入量为 8.7mg。得到 520g 聚丙烯，该聚丙烯的等规度 (I.I.) = 97.6%，熔体指数 (MFR) = $5.3\text{g}/10\text{min}$ 。催化剂的活性为 59.8Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分，聚合物堆密度为 0.45g/ml 。

实施例 7:

丙烯聚合：采用实施例 1 所得的固体催化剂组分，加入量为 8.4mg，其他聚合条件同实施例 1，仅将环己基甲基二甲氧基硅烷改为相同摩尔数的二环戊基二甲氧基硅烷 (DCPMS)，得到 563g 聚丙烯，该聚丙烯的等规度 (I.I.) = 99.4%，熔体指数 (MFR) = $0.8\text{g}/10\text{min}$ 。催化剂的活性为 67.0Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分，聚合物堆密度为 0.46g/ml 。

实施例 8:

丙烯聚合：采用实施例 1 所制备的球形固体催化剂组分，聚合条件同实施例 1，不同之处在于环己基甲基二甲氧基硅烷 (CHMMS) 的加入量为 0.5mmol ，球形固体催化剂组分的加入量为 7.6mg，引入 22NL 的氢和 1.3Kg 的液体丙烯。聚合得到 382g 聚丙烯，该聚丙烯的等规度 (I.I.) = 96.3%，熔体指数 (MFR) = $136\text{g}/10\text{min}$ 。催化剂的活性为 50.2Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分，聚合物堆密度为 0.45g/ml 。

实施例 9:

丙烯嵌段共聚物的制备：使用实施例 1 所制备的球形固体催化剂组分，并按照实施例 1 的方法先进行丙烯均聚反应，固体催化剂组分的加入量为 8.9mg。在 70°C 下聚合反应 2 小时后，打开通气阀降至常压，降压后按如下方

法进行乙烯和丙烯的共聚反应。

把事先用乙烯、丙烯和氢气配成的混合气（混合气中各组分的摩尔比为 $C_2=C_3/H_2=1/1/0.1$ ），通入反应器中，通过调节进气阀的开度，使反应器内的压力保持在 0.1Mpa，75℃下反应 30min，之后降温、降压、出料。

得到 628g 聚合物，催化剂的活性为 70.5Kg 聚丙烯/g 固体催化剂组分；聚合物堆密度为 0.47g/ml，聚合物熔体指数（MFR）=3.0g/10min，聚合物中乙烯含量为 8.9%(wt)。