



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104558283 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201310491641. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 10. 18

C08F 10/00(2006. 01)

C08F 10/06(2006. 01)

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

C08F 4/02(2006. 01)

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司北京化
工研究院

(72) 发明人 李威莅 夏先知 刘月祥 凌永泰

赵瑾 张纪贵 高富堂 高平

谭扬 彭人琪 张志会 林洁

段瑞林 马长友

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限
公司 11283

代理人 王崇

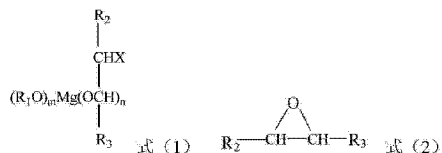
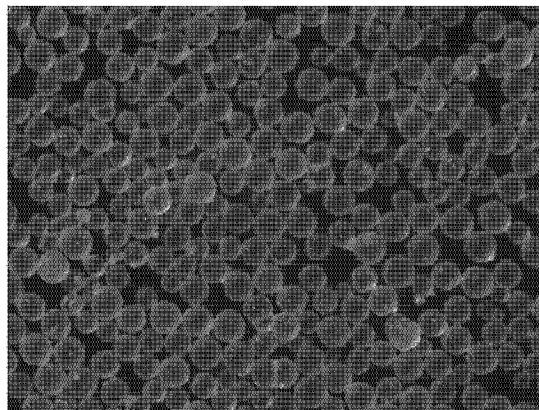
权利要求书2页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

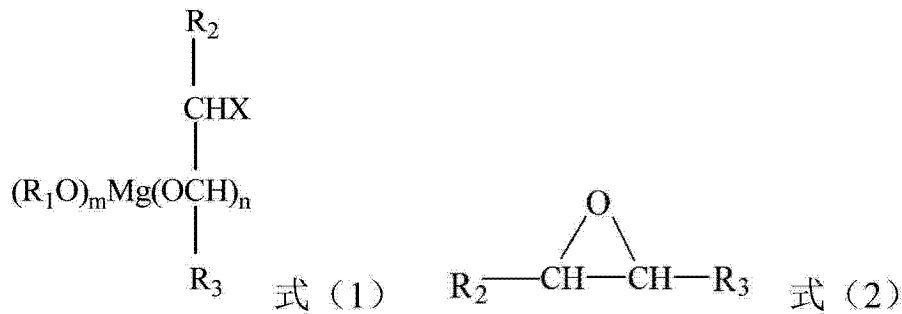
一种固体组合物及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种固体组合物及其制备方法和应用。该固体组合物含有式(1)所示的镁化合物和式(2)所示的环氧烷类化合物,其中,R₁为C₁-C₁₂的直链或支链烷基;R₂和R₃相同或不同,且各自独立地为氢或者C₁-C₅的直链或支链烷基,其中烷基上的氢任选地被卤素取代;X为卤素;m为0.1-1.9,n为0.1-1.9,且m+n=2;其中,相对于每摩尔式(1)所示的镁化合物,式(2)所示的环氧烷类化合物的含量为0.01-0.8摩尔。由本发明所述的固体组合物制备的催化剂用于丙烯聚合时,具有较高聚合活性和较高的立体定向能力。



1. 一种固体组合物,其特征在于,该固体组合物含有式(1)所示的镁化合物和式(2)所示的环氧烷类化合物,



其中, R_1 为 $\text{C}_1\text{—C}_{12}$ 的直链或支链烷基; R_2 和 R_3 相同或不同,且各自独立地为氢或者 $\text{C}_1\text{—C}_5$ 的直链或支链烷基,其中烷基上的氢任选地被卤素取代; X 为卤素; m 为 0.1-1.9, n 为 0.1-1.9, 且 $m+n=2$;

其中,相对于每摩尔式(1)所示的镁化合物,式(2)所示的环氧烷类化合物的含量为 0.01-0.8 摩尔。

2. 根据权利要求 1 所述的固体组合物,其中, R_1 为 $\text{C}_1\text{—C}_8$ 的直链或支链烷基; R_2 和 R_3 各自独立地为氢或者 $\text{C}_1\text{—C}_3$ 的直链或支链烷基,其中烷基上的氢任选地被卤素取代; X 为氯; m 为 0.5-1.5, n 为 0.5-1.5, 且 $m+n=2$ 。

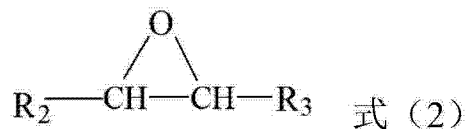
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的固体组合物,其中,相对于每摩尔式(1)所示的镁化合物,式(2)所示的环氧烷类化合物的含量为 0.02-0.5 摩尔,优选为 0.02-0.3 摩尔。

4. 一种制备固体组合物的方法,该方法包括以下步骤:

(a) 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 和有机醇 R_1OH 的混合物在 $30\text{—}160^\circ\text{C}$ 下反应,形成卤化镁醇合物溶液;

(b) 将所述卤化镁醇合物溶液与式(2)所示的环氧烷类化合物在 $30\text{—}160^\circ\text{C}$ 下反应,生成固体组分;

其中, X 为卤素, R_1 为 $\text{C}_1\text{—C}_{12}$ 的直链或支链烷基;



其中, R_2 和 R_3 相同或不同,且各自独立地为氢或者 $\text{C}_1\text{—C}_5$ 的直链或支链烷基,其中烷基上的氢任选地被卤素取代;

其中,以每摩尔镁计,所述有机醇的用量为 3-30 摩尔,式(2)所示的环氧烷类化合物的用量为 1-10 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的总用量的 0.1-10 重量%。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中, R_1 为 $\text{C}_1\text{—C}_8$ 的直链或支链烷基; R_2 和 R_3 各自独立地为氢或者 $\text{C}_1\text{—C}_3$ 的直链或支链烷基,其中烷基上的氢任选地被卤素取代。

6. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,以每摩尔镁计,所述有机醇的用量为 4-20 摩尔,式(2)所示的环氧烷类化合物的用量为 2-6 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的总用量的 0.2-5 重量%。

7. 根据权利要求 4-6 中任意一项所述的方法,其中,所述卤化镁选自二氯化镁、二溴化

镁和二碘化镁中的至少一种；所述有机醇选自甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、戊醇、异戊醇、正己醇、正辛醇和 2-乙基-1-己醇中的至少一种；所述环氧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。

8. 根据权利要求 4-6 中任意一项所述的方法，其中，所述高分子分散稳定剂的重均分子量大于 1000，优选大于 3000，更优选为 6,000-2,000,000。

9. 根据权利要求 4-6 和 8 中任意一项所述的方法，其中，所述高分子分散稳定剂选自聚丙烯酸盐、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酯共聚物、聚乙二醇、烷基苯基聚氧乙烯醚和聚甲基丙烯酸烷基酯类化合物中的至少一种，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。

10. 根据权利要求 4 所述的方法，其中，在步骤(a)和(b)中均不加入惰性分散介质，所述惰性分散介质选自液态的脂族、芳族或环脂族烃类以及硅油中的至少一种。

11. 由权利要求 4-10 中任意一项所述的方法制备的固体组合物。

12. 权利要求 1-3 和 11 中任意一项所述的固体组合物作为催化剂载体的应用，特别是作为烯烃聚合催化剂载体的应用。

一种固体组合物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种固体组合物,该固体组合物的制备方法,由该方法制备的固体组合物,以及该固体组合物作为催化剂载体的应用,特别是作为烯烃聚合催化剂载体的应用。

背景技术

[0002] 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。其中,用来制备活性氯化镁的一种常用方法是将无水 $MgCl_2$ 与醇反应形成通式为 $MgCl_2 \cdot mROH \cdot nH_2O$ 的氯化镁-醇加合物,然后再用这种加合物负载卤化钛制备烯烃聚合催化剂固体组分。此类醇合物可通过喷雾干燥、喷雾冷却、高压挤出或高速搅拌等方法制备。如:US4421674、US4469648、W08707620、W09311166、US5100849、US6020279、US4399054、EP0395383、US6127304 和 US6323152 所公开的氯化镁醇合物。上述氯化镁醇合物载体的制备过程一般均需高温熔融后再进行低温冷却成型,过程耗能大,且所得醇合物载体还需进行脱醇处理,工艺较为复杂。

[0003] 活化氯化镁载体也可以烷氧基镁为原料进行制备。例如,CN1033385A 公开了一种齐格勒-纳塔型固体催化剂的制备方法,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。其中采用的二烷氧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。

[0004] 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。

[0005] CN101056894A 公开了一种用于丙烯聚合的催化剂,它是通过将二烷氧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。其中二烷氧基镁的通式为 $Mg(OR)_2$,其中 R 为 C1-C6 的烷基,并由镁金属与醇反应制得。

[0006] US4727051 公开了一种可用作烯烃聚合催化剂载体的化合物,其结构式为 $X_nMg(OR)_{2-n}$,式中 X 为卤素,R 为 C1-C10 的烷基,n 值为 0.2-1.9。所述的化合物是通过将式为 MgX_2 的卤化镁与式为 ROH 的醇进行反应后,再与金属镁反应制得的。

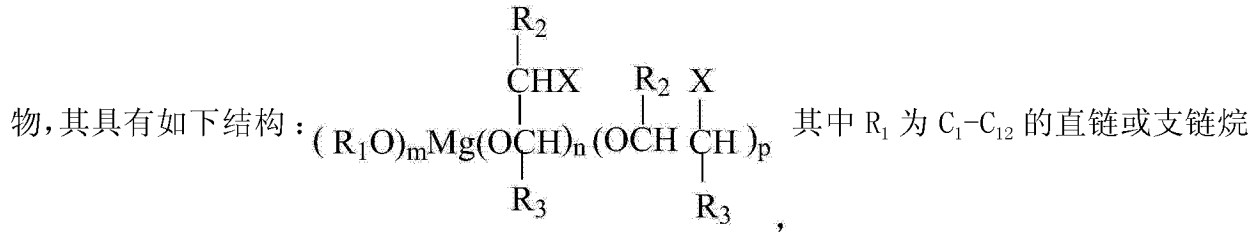
[0007] CN1255436C 公开了一种烯烃聚合催化剂的制备方法,其制备步骤如下:用卤化剂与通式为 $Mg(OR'')_2$ 的可溶性二烷氧基镁接触,该卤化剂能用一个卤素置换一个烷氧基,形成反应产物 A,再用第一卤化/钛化剂与反应产物 A 接触,形成反应产物 B,用第二卤化/钛化剂与反应产物 B 接触,形成催化剂成分。其中二烷氧基镁中 R'' 为含有 1-20 个碳原子的烷基或取代烷基,并且该可溶性二烷氧基镁化合物是由通式为 $MgRR'$ 的烷基镁和通式为 $R''OH$ 的醇反应得到的反应产物。其中烷基镁的 R 和 R' 是含有 1-10 个碳原子的烷基,可以相同或不同。所述的醇为直链或支链醇,其中 R'' 为含有 4-20 个碳原子的烷基。

[0008] 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 $ClMg(OR) \cdot n(ROH)$ 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卤化钛反

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 选自 C₁-C₅ 的烷基, n 为 0.1-1.0。

[0009] 上述烷氧基镁化合物大多采用镁粉或烷基镁为原料制备,与氯化镁相比,原料价格高昂,且制备工艺复杂。

[0010] 为了解决上述问题,CN102040681A 公开了一种可用作烯烃聚合催化剂载体的化合物,其具有如下结构:



[0011] 上述专利申请所公开的技术方案虽然降低了载体制备的原料成本,简化了载体制备工艺,但由于在载体制备过程中需使用大量惰性分散介质,从而降低了载体的单釜产率,并且惰性分散介质的回收增加了溶剂回收成本;另外,采用该专利申请的载体的烯烃聚合催化剂在烯烃聚合过程中获得的聚合物的立构规整性还有待进一步提高。

[0012] 上述专利申请所公开的技术方案虽然降低了载体制备的原料成本,简化了载体制备工艺,但由于在载体制备过程中需使用大量惰性分散介质,从而降低了载体的单釜产率,并且惰性分散介质的回收增加了溶剂回收成本;另外,采用该专利申请的载体的烯烃聚合催化剂在烯烃聚合过程中获得的聚合物的立构规整性还有待进一步提高。

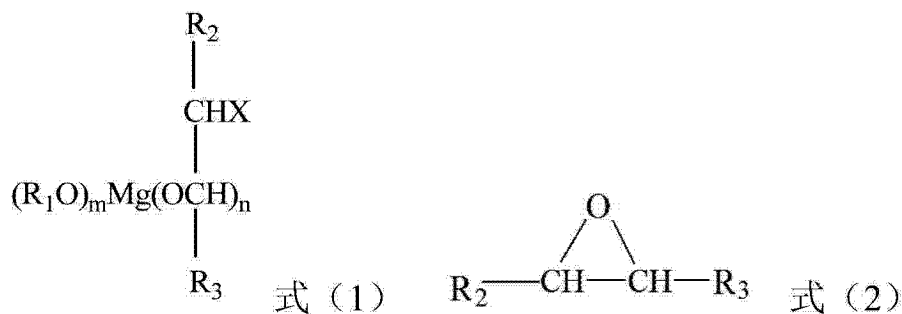
发明内容

[0012] 本发明的一个目的是为了克服现有的烯烃聚合催化剂载体及其制备方法存在的上述缺陷,提供一种新的适合用作烯烃聚合催化剂载体的固体组合物及其制备方法。

[0013] 本发明的另一个目的是提供将所述固体组合物作为催化剂载体的应用,特别是作为烯烃聚合催化剂载体的应用。

[0014] 本发明提供了一种固体组合物,其中,该固体组合物含有式(1)所示的镁化合物和式(2)所示的环氧乙烷类化合物,

[0015]



[0016] 其中, R₁ 为 C₁-C₁₂ 的直链或支链烷基; R₂ 和 R₃ 相同或不同,且各自独立地为氢或者 C₁-C₅ 的直链或支链烷基,其中烷基上的氢任选地被卤素取代; X 为卤素; m 为 0.1-1.9, n 为 0.1-1.9, 且 m+n=2;

[0017] 其中,相对于每摩尔式(1)所示的镁化合物,式(2)所示的环氧烷类化合物的含量为 0.01-0.8 摩尔。

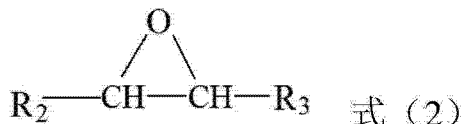
[0018] 本发明还提供了一种制备固体组合物的方法,该方法包括以下步骤:

[0019] (a)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 和有机醇 R_1OH 的混合物在 30-160°C 下反应,形成卤化镁醇合物溶液;

[0020] (b)将所述卤化镁醇合物溶液与式(2)所示的环氧烷类化合物在 30-160°C 下反应,生成固体组分;

[0021] 其中, X 为卤素, R_1 为 C_1-C_{12} 的直链或支链烷基;

[0022]



[0023] 其中, R_2 和 R_3 相同或不同,且各自独立地为氢或者 C_1-C_5 的直链或支链烷基,其中烷基上的氢任选地被卤素取代;

[0024] 其中,以每摩尔镁计,所述有机醇的用量为 3-30 摩尔,式(2)所示的环氧烷类化合物的用量为 1-10 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的总用量的 0.1-10 重量%。

[0025] 本发明还提供了由上述方法制备的固体组合物。

[0026] 本发明还提供了所述固体组合物作为催化剂载体的应用。

[0027] 本发明提供的所述固体组合物及其制备方法具有以下优点:

[0028] (1)所述固体组合物的制备过程中无需加入惰性分散介质即可获得颗粒形态良好、粒径分布较窄的固体颗粒,从而提高了固体组合物的单釜产率;

[0029] (2)所述固体组合物的制备过程中使用的高分子分散稳定剂相对于惰性分散介质更易于回收,从而相对降低了溶剂的回收成本;

[0030] (3)采用本发明所述的固体组合物作为载体制备的烯烃聚合催化剂在烯烃聚合(特别是丙烯聚合或共聚)时所得聚合物具有较高的立构规整性。

[0031] 本发明的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

[0032] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本发明,但并不构成对本发明的限制。在附图中:

[0033] 图 1 是实施例 1 制备的固体组合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图;

[0034] 图 2 是实施例 2 制备的固体组合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图;

[0035] 图 3 是实施例 13 制备的固体组合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图;

[0036] 图 4 是实施例 15 制备的固体组合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图;

[0037] 图 5 是实施例 1 制备的固体组合物的光学显微镜照片;

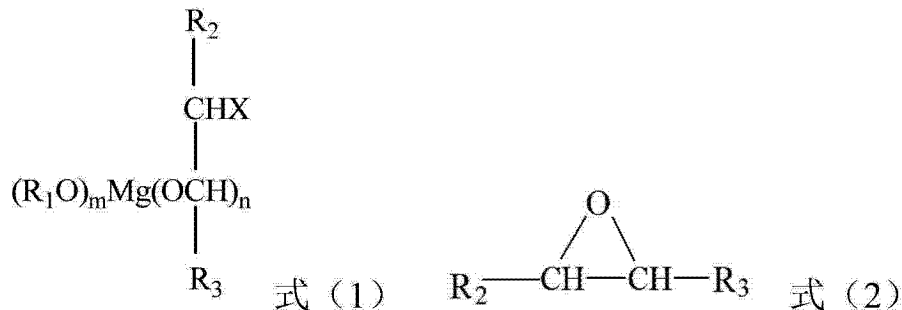
[0038] 图 6 是对比例 2 制备的固体组合物的光学显微镜照片。

具体实施方式

[0039] 以下结合附图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。

[0040] 本发明提供了一种固体组合物,其中,该固体组合物含有式(1)所示的镁化合物和式(2)所示的环氧烷类化合物,

[0041]



[0042] 其中, R_1 为 $\text{C}_1\text{—C}_{12}$ 的直链或支链烷基; R_2 和 R_3 相同或不同,且各自独立地为氢或者 $\text{C}_1\text{—C}_5$ 的直链或支链烷基,其中烷基上的氢任选地被卤素取代; X 为卤素; m 为 0.1-1.9, n 为 0.1-1.9,且 $m+n=2$;

[0043] 其中,相对于每摩尔式(1)所示的镁化合物,式(2)所示的环氧烷类化合物的含量为 0.01-0.8 摩尔。

[0044] 优选地, R_1 为 $\text{C}_1\text{—C}_8$ 的直链或支链烷基,更优选为 $\text{C}_2\text{—C}_5$ 的直链或支链烷基,如乙基、丙基、丁基或戊基。

[0045] 优选地, R_2 和 R_3 各自独立地为氢或者 $\text{C}_1\text{—C}_3$ 的直链或支链烷基,其中烷基上的氢任选地被卤素取代,具体地, R_2 和 R_3 各自独立地优选为氢、甲基、乙基、丙基、氯代甲基、氯代乙基、氯代丙基、溴代甲基、溴代乙基或溴代丙基。

[0046] 优选地, X 为溴、氯或碘,更优选为氯。

[0047] 优选地, m 为 0.5-1.5, n 为 0.5-1.5,且 $m+n=2$ 。最优选地, m 为 1, n 为 1。

[0048] 优选地,式(2)所示的环氧烷类化合物为环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧氯丙烷、环氧氯丁烷、环氧溴丙烷和环氧溴丁烷中的至少一种。

[0049] 在所述固体组合物中,相对于每摩尔式(1)所示的镁化合物,式(2)所示的环氧烷类化合物的含量优选为 0.02-0.5 摩尔,更优选为 0.02-0.3 摩尔。

[0050] 所述固体组合物优选以球形颗粒的形式存在,其平均粒径(D_{50})优选为 30-125 μm ,更优选为 40-85 μm 。所述固体组合物的粒径分布值($\text{SPAN}=(D_{90}-D_{10})/D_{50}$)优选为 0.6-2.5,更优选为 0.6-0.85。在本发明中,固体组合物颗粒的平均粒径和粒径分布值采用 Masters Sizer 2000 粒度仪(由 Malvern Instruments Ltd 制造)测定。

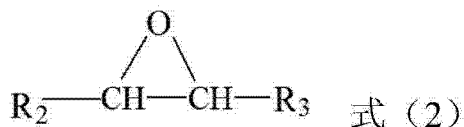
[0051] 本发明还提供了一种制备固体组合物的方法,该方法包括以下步骤:

[0052] (a)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 和有机醇 R_1OH 的混合物在 30-160 $^\circ\text{C}$ (优选 60-120 $^\circ\text{C}$) 下反应,形成卤化镁醇合物溶液;

[0053] (b)将所述卤化镁醇合物溶液与式(2)所示的环氧烷类化合物在 30-160 $^\circ\text{C}$ (优选 60-120 $^\circ\text{C}$) 下反应,生成固体组分;

[0054] 其中, X 为卤素, R_1 为 $\text{C}_1\text{—C}_{12}$ 的直链或支链烷基;

[0055]



[0056] 其中, R_2 和 R_3 相同或不同, 且各自独立地为氢或者 C_1 - C_5 的直链或支链烷基, 其中烷基上的氢任选地被卤素取代;

[0057] 其中, 以每摩尔镁计, 所述有机醇的用量为 3-30 摩尔, 式(2)所示的环氧烷类化合物的用量为 1-10 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的总用量的 0.1-10 重量%。

[0058] 优选地, 以每摩尔镁计, 所述有机醇的用量为 4-20 摩尔, 式(2)所示的环氧烷类化合物的用量为 2-6 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的总用量的 0.2-5 重量%。

[0059] 在卤化镁 MgX_2 中, X 优选为溴、氯或碘。更优选地, 所述卤化镁选自二氯化镁、二溴化镁和二碘化镁中的至少一种, 最优选为二氯化镁。

[0060] 在有机醇 R_1OH 中, R_1 优选为 C_1 - C_8 的直链或支链烷基, 更优选为 C_2 - C_5 的直链或支链烷基, 如乙基、丙基、丁基或戊基。具体地, 所述有机醇例如可以选自甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、戊醇、异戊醇、正己醇、正辛醇和 2-乙基-1-己醇中的至少一种。

[0061] 在式(2)所示的环氧烷类化合物中, R_2 和 R_3 各自独立地优选为氢或者 C_1 - C_3 的直链或支链烷基, 其中烷基上的氢任选地被卤素取代, 具体地, R_2 和 R_3 各自独立地优选为氢、甲基、乙基、丙基、氯代甲基、氯代乙基、氯代丙基、溴代甲基、溴代乙基或溴代丙基。具体地, 所述环氧烷类化合物可以选自环氧乙烷、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。

[0062] 在发明中, 高分子分散稳定剂中的“高分子”对分子量无特别限定, 而是采用 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, 国际纯粹化学与应用化学联合会) 中对高分子(或大分子)的定义即“相对高分子质量的分子, 其结构主要是由相对低分子质量的分子按实际上或概念上衍生的单元多重重复组成的”。本发明中, 步骤(a)中的高分子分散稳定剂的重均分子量优选大于 1000, 更优选大于 3000, 进一步优选为 6,000-2,000,000。具体地, 所述高分子分散稳定剂可以选自聚丙烯酸盐、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(PVP)、聚乙烯吡咯烷酮醋酸乙烯酯共聚物、聚乙二醇(PEG)、烷基苯基聚氧乙烯醚和聚甲基丙烯酸烷基酯类化合物中的至少一种, 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。

[0063] 在上述方法中, 步骤(a)中的所述卤化镁、所述有机醇和所述高分子分散稳定剂可以以含有微量水的形式参与形成卤化镁醇合物溶液的过程中。这些微量水是指工业生产中或者储存或运输过程中不可避免地引入的水, 而不是人为加入的水。

[0064] 在上述方法中, 步骤(a)中的所述卤化镁、所述有机醇和所述高分子分散稳定剂, 三者之间的加料顺序不分先后, 可以以任意的加料顺序加入。

[0065] 在上述方法中, 步骤(a)中的反应时间可以为 0.1-5 小时, 优选为 0.5-2 小时。

[0066] 在上述方法中,步骤(b)中的反应时间可以为 0.1-5 小时,优选为 0.2-1 小时。

[0067] 在上述方法中,在步骤(a)和(b)中优选均不加入惰性分散介质。所述惰性分散介质为本领域常规使用的惰性分散介质,例如可以选自液态的脂族、芳族或环脂族烃类以及硅油中的至少一种,具体地,例如可以为碳链长度大于 6 个碳的直链或支链液态烷烃、煤油、石蜡油、凡士林油、白油和甲基硅油中的至少一种。

[0068] 在一种较优选的实施方式中,所述固体组合物的制备方法可以包括:

[0069] (i) 在密闭的容器中,在搅拌下将卤化镁、有机醇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,形成卤化镁醇合物溶液,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;所述高分子分散稳定剂的用量为所述卤化镁和所述有机醇总量的 0.1-10 重量%,优选为 0.2-5 重量%。

[0070] (ii) 在搅拌下,向上述卤化镁醇合物溶液中加入上述式(2)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 0.3-1 小时,形成固体组合物颗粒,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。

[0071] 上述方法中得到的固体组合物颗粒经惰性烃类溶剂(如己烷、庚烷、辛烷、癸烷、甲苯等)洗涤、干燥后,即可作为催化剂载体用于制备催化剂,如烯烃聚合催化剂。

[0072] 本发明还提供了由上述方法制备的固体组合物。具体地,根据上述方法制备的固体组合物的颗粒形态通常为球形,其平均粒径(D50)通常为 30-125 μm ,优选为 40-85 μm ;而且其粒径分布比较窄,粒径分布值($\text{SPAN}=(\text{D90}-\text{D10})/\text{D50}$)通常为 0.6-2.5,更优选为 0.6-0.85。

[0073] 本发明还提供了上述固体组合物作为催化剂载体的应用,特别是作为烯烃聚合催化剂载体的应用。

[0074] 以下通过实施例对本发明作进一步说明。

[0075] (1) 固体组合物的组成:用磷酸三正丁酯和氘代甲苯溶解固体组合物,并用核磁共振波谱仪测试 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

[0076] (2) 聚合物熔融指数:根据 ASTM D1238-99 的方法测定。

[0077] (3) 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。

[0078] (4) 粒径分布测试:固体组合物颗粒的平均粒径和粒度分布用 Masters Sizer 2000 粒度仪(由 Malvern Instruments Ltd 制造)测定,其中,粒径分布值 $\text{SPAN}=(\text{D90}-\text{D10})/\text{D50}$ 。

[0079] 实施例 1-17

[0080] 这些实施例用于说明本发明所述的固体组合物及其制备方法。

[0081] 在 500mL 的密闭反应釜中,依次加入氯化镁、有机醇(R_1OH)和高分子分散稳定剂,在搅拌下升温至反应温度(T),恒温反应 1 小时后,加入环氧烷类化合物(E),维持温度反应 0.5 小时,滤去液体,用己烷洗涤 5 次,真空干燥,得到固体组合物颗粒,具体制备条件如表 1 所示,从而分别制得球形固体组合物 A1-A17,其中,这些固体组合物各自的平均粒径(D50)和粒径分布值(SPAN)如表 1 所示,固体组合物 A1 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 1 所示,固体组合物 A2

的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 2 所示, 固体组合物 A13 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 3 所示, 固体组合物 A15 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 4 所示, 固体组合物 A1 的光学显微镜照片如图 5 所示。

[0082] 表 1

[0083]

实施例	T	$R_1(\text{OH})$	E	$R_1(\text{OH})/\text{MgCl}_2$	E/MgCl_2	稳定剂加入量 (wt%)		D50	Span
	°C			mol/mol	mol/mol			μm	
1	80	乙醇	环氧氯丙烷	14	3	PVP(Mw=10000)	1.6	59.0	0.64
2	80	乙醇	环氧氯丙烷	15	3	PVP(Mw=10000)	1.4	62.3	0.65
3	50	乙醇	环氧氯丙烷	18	3	PVP(Mw=10000)	1.0	61.7	0.69
4	50	乙醇	环氧氯丙烷	20	3	PVP(Mw=8000)	0.5	82.3	0.70
5	70	乙醇	环氧氯丙烷	15	3	PVP(Mw=10000)	1.4	53.9	0.68
6	90	乙醇	环氧氯丙烷	14	3	PVP(Mw=10000)	1.2	70.3	0.68
7	80	乙醇	环氧氯丙烷	14	2	PVP(Mw=10000)	1.6	72.3	0.69
8	80	乙醇	环氧氯丙烷	14	2	PVP(Mw=10000)	3.2	65.7	0.84
9	80	乙醇	环氧丙烷	14	4	PVP(Mw=10000)	1.4	56.3	0.74
10	80	乙醇	环氧氯丙烷	15	3	PVP(Mw=10000)	1.8	45.5	0.69
11	80	乙醇	环氧氯丙烷	15	3	PVP(Mw=58000)	1.5	61.5	0.82
12	80	乙醇	环氧氯丙烷	15	3	PVP(Mw=130 $\times 10^4$)	1.5	57.8	2.4
13	90	丁醇	环氧氯丙烷	12	3	PVP(Mw=10000)	1.5	34.7	0.65
14	100	丁醇	环氧氯丙烷	12	3	PVP(Mw=10000)	1.5	42.3	0.68
15	90	乙醇 +丁醇	环氧氯丙烷	6+6	3	PVP(Mw=10000)	1.5	53.8	0.78
16	90	乙醇+ 异辛醇	环氧氯丙烷	2+2	2	PVP(Mw=10000)	1.5	33.3	1.0
17	80	乙醇	环氧氯丙烷	15	3	PEG(Mw=6000)	1.5	120.4	1.5

[0084] 由表 1 和图 5 可以看出, 根据本发明的方法制备的固体组合物的颗粒形态为球形, 且颗粒尺寸分布比较窄。

[0085] 在实施例 1 制备的固体组合物 A1 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中, 谱峰归属及积分面积如下表 2 所示。

[0086] 表 2

[0087]

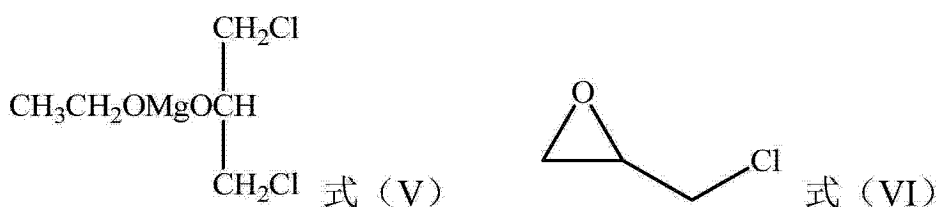
基团所属	化学位移 ppm	积分面积
CH_3 (V)	1.40	3.01
CH_2 (V)	3.93	7.10-5.10=2

CH (V)	4.29	1.00
CH ₂ Cl (V)	3.79	4.00
CH ₂ Cl (VI)	2.87	0.08
C-CH-C (VI)	2.60	0.04
C-CH-O (VI)	2.16	0.04
C-CH-O (VI)	1.95	0.04

[0088] 注：图 1 中未标注峰位者为溶剂峰

[0089] 由此可知，实施例 1 制备的固体组合物 A1 主要由式 (V) 和式 (VI) 所示的化合物组成，且式 (V) 和式 (VI) 所示的化合物的含量的摩尔比为 1:0.04。

[0090]



[0091] 在实施例 2 制备的固体组合物 A2 的 ¹H-NMR 谱图中，谱峰归属及积分面积如下表 3 所示。

[0092] 表 3

[0093]

基团所属	化学位移 ppm	积分面积
CH ₃ (V)	1.41	3.03
CH ₂ (V)	3.94	7.26-5.23=2.03
CH (V)	4.31	1.00
CH ₂ Cl (V)	3.81	3.99
CH ₂ Cl (VI)	2.88	0.13
C-CH-C (VI)	2.61	0.06
C-CH-O (VI)	2.17	0.07

[0094]

C-CH-O (VI)	1.95	0.07
-------------	------	------

[0095] 注：图 2 中未标注峰位者为溶剂峰

[0096] 由此可知,实施例 2 制备的固体组合物 A2 主要由式(V)和式(VI)所示的化合物组成,且式(V)和式(VI)所示的化合物的含量的摩尔比为 1:0.07。

[0097] 在实施例 13 制备的固体组合物 A13 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中,谱峰归属及积分面积如下表 4 所示。

[0098] 表 4

[0099]

基团所属	化学位移 ppm	积分面积
CH_3 (VII)	1.09	3.00
CH_2 (VII)	3.87	2.00
CH_2 (VII)	1.76	2.00
CH_2 (VII)	1.48	8.60-6.60=2.00
CH (VII)	4.28	1.00
CH_2Cl (VII)	3.78	6.00-2.00=4.00
CH_2Cl (VI)	2.87	0.04
C-CH-C (VI)	2.60	0.02
C-CH-O (VI)	2.14	0.02
C-CH-O (VI)	1.94	0.02

[0100] 注:图 3 中未标注峰位者为溶剂峰

[0101] 由此可知,实施例 13 制备的固体组合物 A13 主要由式(VII)和式(VI)所示的化合物组成,且式(VII)和式(VI)所示的化合物的含量的摩尔比为 1:0.02。

[0102]



[0103] 在实施例 15 制备的固体组合物 A15 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中,谱峰归属及积分面积如下表 5 所示。

[0104] 表 5

[0105]

基团所属	化学位移 ppm	积分面积

CH ₃ (V)	1.40	9.08-6.88-1.18=1.02
CH ₂ (V)	3.95	5.86-4-1.18=0.68
CH ₃ (VII)	1.06	1.77
CH ₂ (VII)	3.86	1.18
CH ₂ (VII)	1.74	1.18
CH ₂ (VII)	1.51	1.18
CH (VII)	4.34	1.00
CH ₂ Cl (VII)	3.84	4.00
CH ₂ Cl (VI)	2.86	0.49
C-CH-C (VI)	2.60	0.23
C-CH-O (VI)	2.15	0.24
C-CH-O (VI)	1.94	0.24

[0106] 注：图 4 中未标注峰位者为溶剂峰

[0107] 由此可知，实施例 15 制备的固体组合物 A15 主要由式(V)、式(VI)和式(VII)所示的化合物组成，且式(VI)所示的化合物的含量与式(V)和式(VII)所示的化合物的含量之和的摩尔比为 0.24:1，式(VI)所示的化合物与式(VII)所示的化合物的含量的摩尔比为 1:1.74。

[0108] 对比例 1

[0109] 根据实施例 1 的方法制备固体组合物，所不同的是，用 360mL 白油代替实施例 1 中加入的 PVP（聚乙烯吡咯烷酮），从而制得球形固体组合物 D1。

[0110] 对比例 2

[0111] 根据实施例 1 的方法制备固体组合物，所不同的是，用相同重量的非离子型表面活性剂司盘 80 代替实施例 1 中加入的 PVP，从而制得块状固体组合物 D2，该固体组合物的光学显微镜照片如图 6 所示。

[0112] 对比例 3

[0113] 根据实施例 1 的方法制备固体组合物，所不同的是，不加入高分子分散稳定剂 PVP，从而制得块状固体组合物 D3。

[0114] 实施例 18

[0115] 本实施例用于说明本发明的所述固体组合物的应用。

[0116] (1) 制备固体催化剂

[0117] 在 300mL 的玻璃反应瓶中，依次加入 100ml 四氯化钛，冷却至 -20℃，加入 8g 上

述实施例 1 制备的固体组合物 A1, 升温至 110°C。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, 真空干燥后得到固体催化剂 Cat-1。

[0118] (2) 丙烯液相本体聚合

[0119] 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 上述固体催化剂 Cat-1。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°C, 反应 1 小时后, 降温, 卸压, 出料, 将所得丙烯均聚物干燥后称重并分析, 结果如表 6 所示。

[0120] 实施例 19-26

[0121] 这些实施例用于说明本发明的所述固体组合物的应用。

[0122] 根据实施例 18 的方法制备固体催化剂和实施丙烯液相本体聚合, 所不同的是, 分别用实施例 2 制备的固体组合物 A2、实施例 3 制备的固体组合物 A3、实施例 6 制备的固体组合物 A6、实施例 8 制备的固体组合物 A8、实施例 9 制备的固体组合物 A9、实施例 11 制备的固体组合物 A11、实施例 13 制备的固体组合物 A13 以及实施例 15 制备的固体组合物 A15 代替所述固体组合物 A1。结果如表 6 所示。

[0123] 对比例 4

[0124] 根据实施例 18 的方法制备固体催化剂和实施丙烯液相本体聚合, 所不同的是, 用对比例 1 制备的固体组合物 D1 代替所述固体组合物 A1。结果如表 6 所示。

[0125] 表 6

[0126]

实施例	固体组合物	H ₂ 加入量 NL	聚合活性 KgPP/gCat	聚合物等规指数 wt%	聚合物熔融指数 MI g/10min
实施例 18	A1	1.5	37.8	98.1	6.5
		5.0	45.2	96.9	29.7
		6.5	46.8	96.6	35.1
实施例 19	A2	1.5	43.3	98.0	9.2
实施例 20	A3	1.5	38.2	97.9	6.8
实施例 21	A6	1.5	40.4	98.0	7.5
实施例 22	A8	1.5	36.8	98.0	5.9
实施例 23	A9	1.5	42.3	97.8	4.6
实施例 24	A11	1.5	34.3	98.1	11.0
实施例 25	A13	1.5	39.3	97.8	8.2
		5.0	37.5	96.8	28.8
		6.5	39.6	96.6	32.0
实施例 26	A15	1.5	42.1	98.1	8.2
对比例 4	D1	1.5	34.5	97.3	4.8

[0127] 从表 6 中的数据可以看出,由本发明所述的固体组合物制备的催化剂用于丙烯聚合时,具有较高聚合活性和较高的立体定向能力;同时,该催化剂的氢调敏感性较好,特别是在高的熔体指数下,聚合物仍有较高的等规指数。

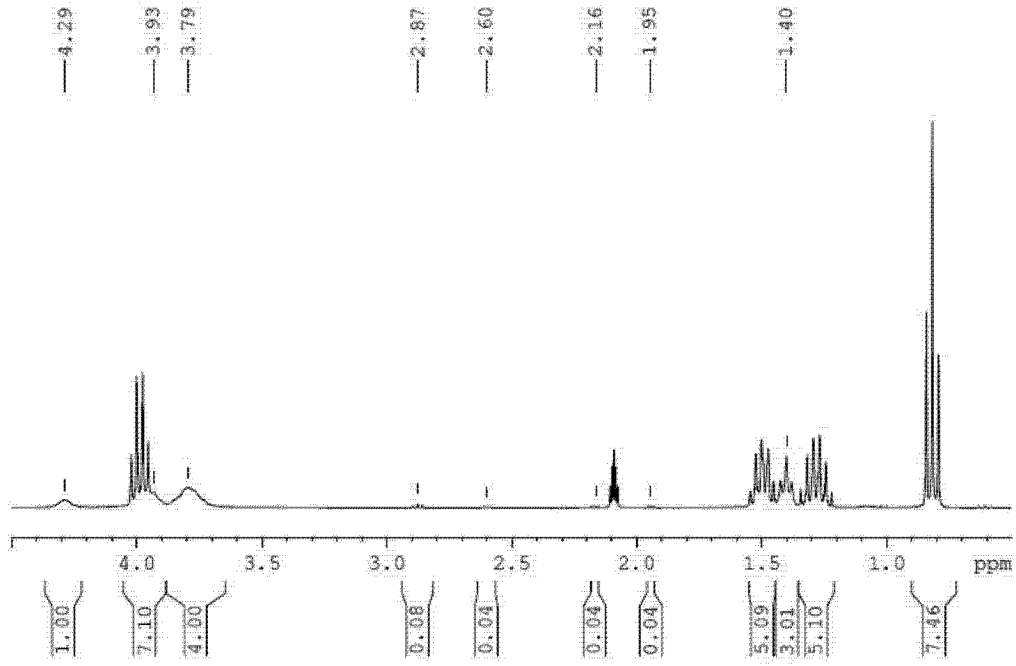


图 1

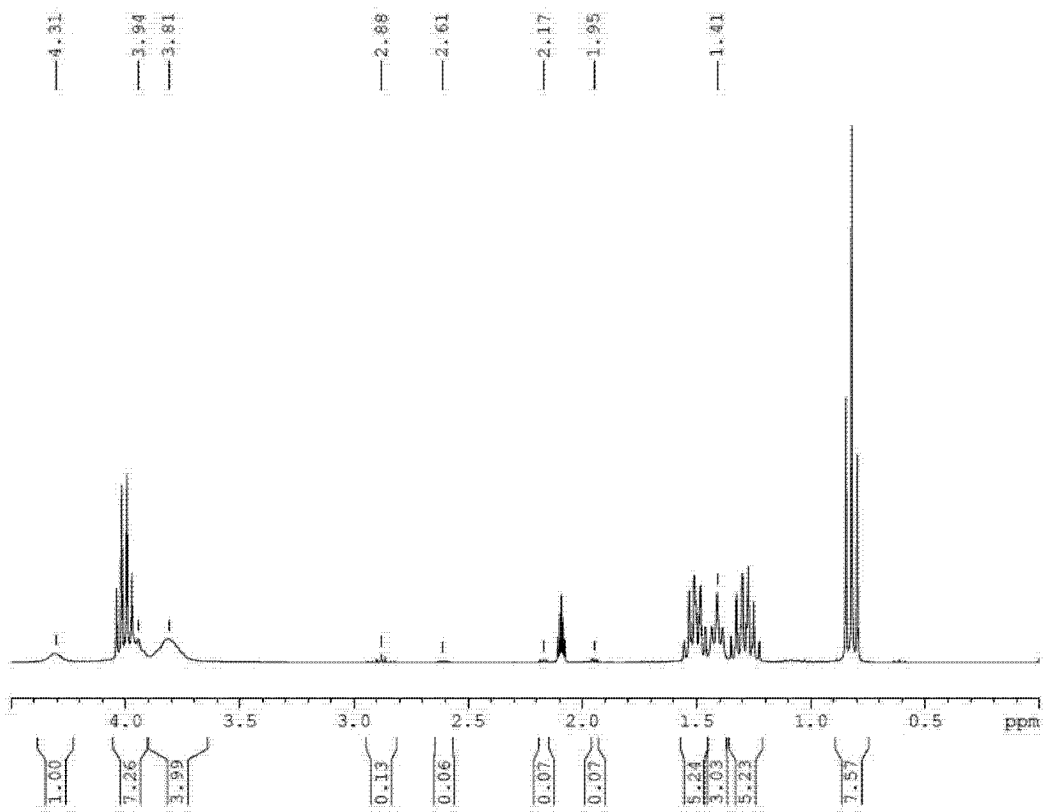


图 2

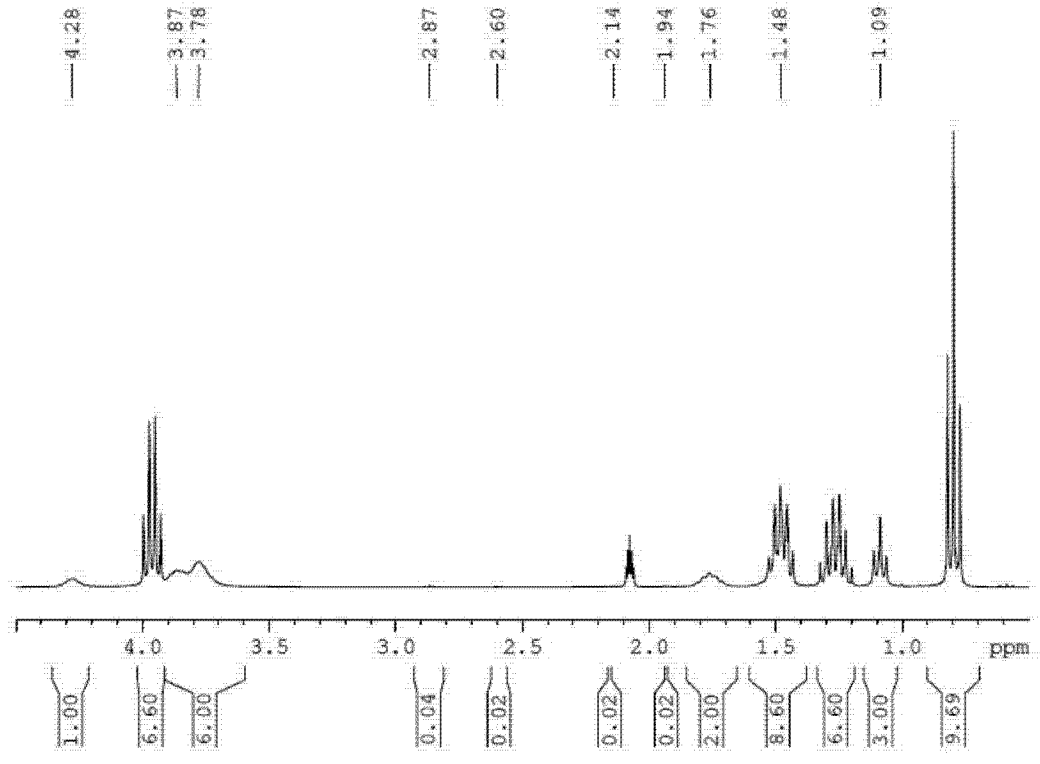


图 3

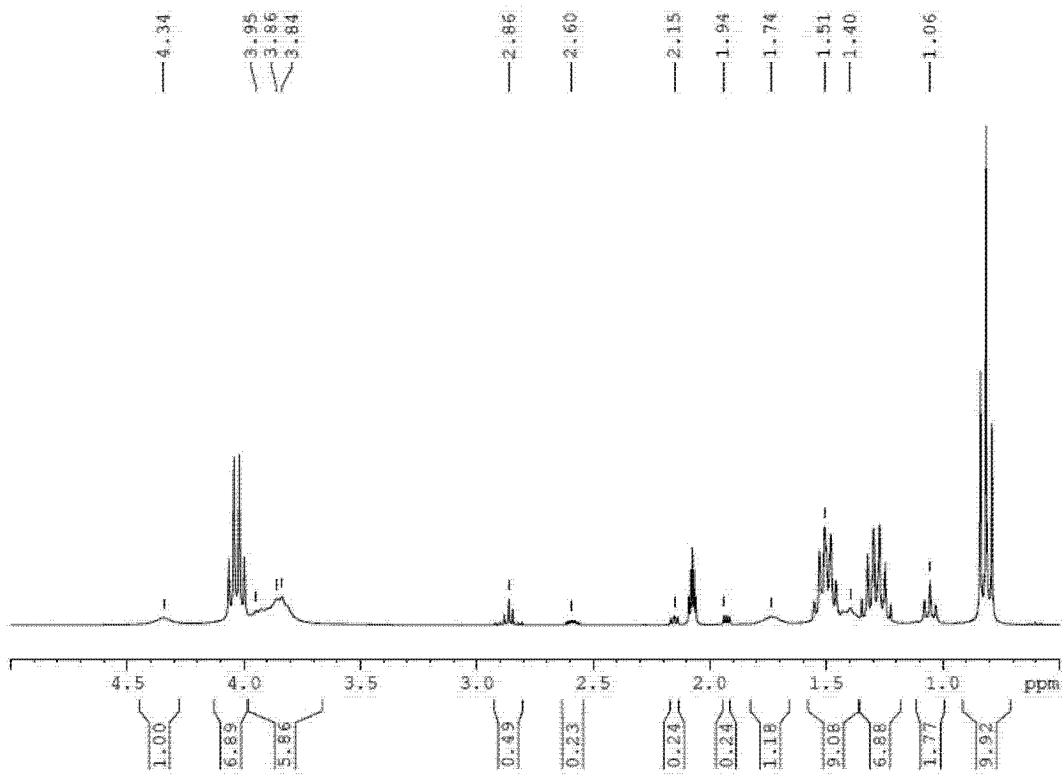


图 4

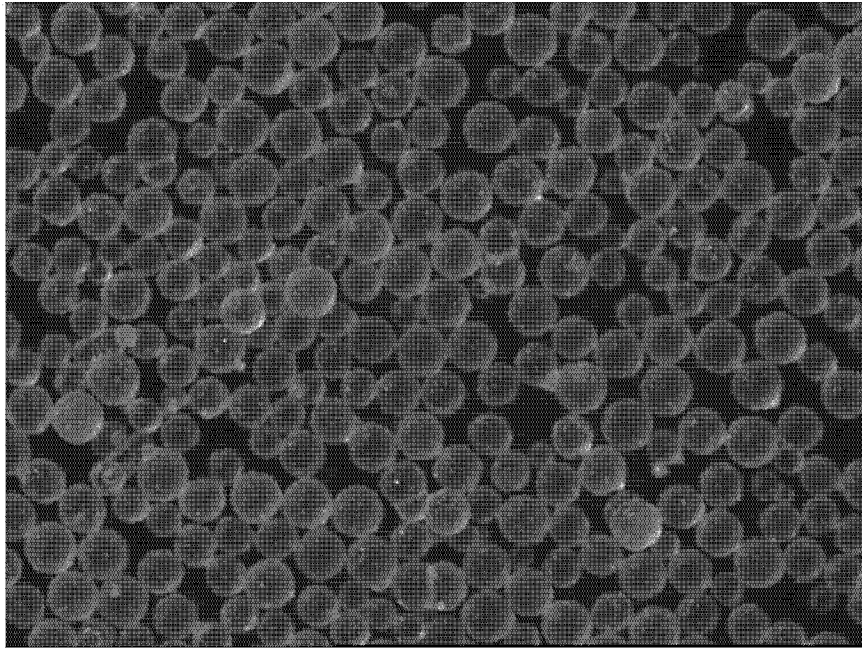


图 5

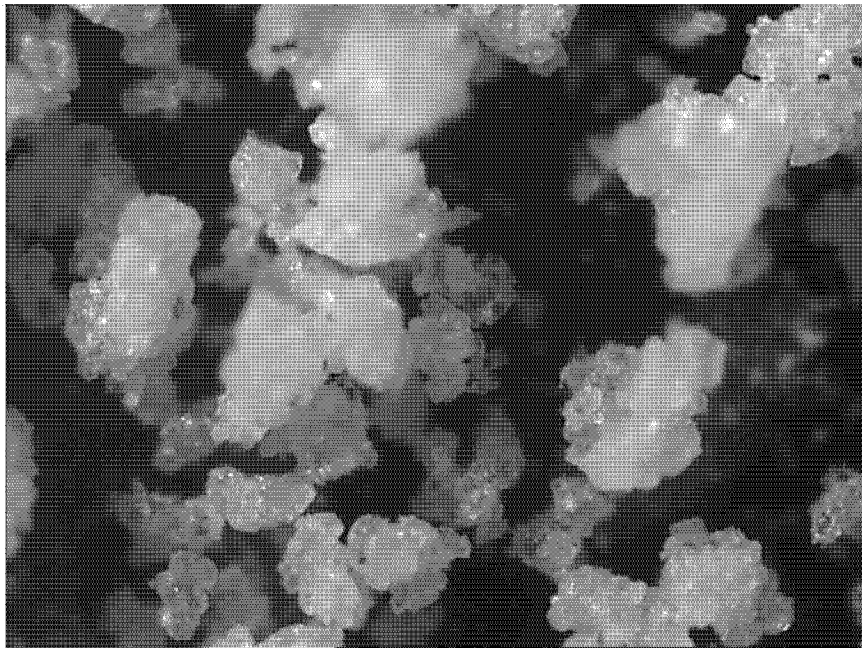


图 6