(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2015 年 11 月 5 日 (05.11.2015)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2015/165402 A1

(51) 国际专利分类号:
C08F 4/649 (2006.01) *C08F 10/06* (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2015/077801

(22) 国际申请日: 2015 年 4 月 29 日 (29.04.2015)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201410180571.8 2014 年 4 月 29 日 (29.04.2014) CN
201410176196.X 2014 年 4 月 29 日 (29.04.2014) CN
201410176117.5 2014 年 4 月 29 日 (29.04.2014) CN

(71) 申请人: **中国石油化工股份有限公司 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION)** [CN/CN]; 中国北京市朝阳区朝阳门北大街 22 号, Beijing 100728 (CN)。 **中国石油化工股份有限公司北京化工研究院 (BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY, CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION)** [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。

(72) 发明人: **王世波 (WANG, Shibo)**; 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。 **周俊领 (ZHOU, Junling)**; 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。 **刘东兵 (LIU, Dongbing)**; 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。 **张磊 (ZHANG, Lei)**; 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。 **吕新平 (LV, Xinping)**; 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。 **毛炳权 (MAO, Bingquan)**; 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。 **刘振杰 (LIU, Zhenjie)**; 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。 **周歆 (ZHOU, Xin)**; 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。 **张长礼 (ZHANG, Changli)**; 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。 **邢宝泉 (XING, Baoquan)**; 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。

(74) 代理人: **北京聿宏知识产权代理有限公司 (YUHONG INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM)**; 中国北京市西城区宣武门外大街 6 号庄胜广场第一座西翼 713 室吴大建/刘华联, Beijing 100052 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:
— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) **Title**: MAGNESIUM HALIDE SOLUTION, AND PREPARATION METHOD AND APPLICATION THEREOF

(54) **发明名称**: 一种卤化镁溶液及其制备方法和应用

(57) **Abstract**: The present invention provides a magnesium halide solution; the magnesium halide solution contains a magnesium halide, an oxygen-containing organotitanium compound, a hydroxyl-containing compound, and an organic solvent; furthermore, the magnesium halide solution also comprises an organic heterocyclic compound, said organic solvent being a hydrocarbon compound and/or a halogenated hydrocarbon compound. The organic heterocyclic compound is selected from at least one of an organic sulfur-containing heterocyclic compound, an organic nitrogen-containing heterocyclic compound, and an organic epoxy compound. The amorphous magnesium halide solution provided by the present invention has good stability, can be used for preparation of olefin polymerization and copolymerization catalysts, and has the advantages of inexpensive and readily available starting materials, a convenient method of preparation, and environmental friendliness.

(57) **摘要**: 本发明提供一种卤化镁溶液，该卤化镁溶液包含卤化镁、含氧有机钛化合物、含羟基类化合物和有机溶剂，并且所述卤化镁溶液还包含有机杂环化合物，其中所述有机溶剂为烃类化合物和/或卤代烃类化合物。所述有机杂环化合物选自有机含硫杂环化合物、有机含氮杂环化合物和有机环氧化合物中的至少一种。本发明提供的无定形卤化镁溶液稳定性好，可用于制备烯烃聚合及共聚合催化剂，且具有原料廉价易得，制备方法操作方便，环境友好等优点。

WO 2015/165402 A1

一种卤化镁溶液及其制备方法和应用

相关技术的交叉引用

本申请要求享有 2014 年 4 月 29 日提交的中国专利申请 CN201410180571.8、CN201410176196.X 和 CN201410176117.5 的优先权，其全部内容通过引用并入本文中。

技术领域

本发明涉及一种卤化镁溶液，还涉及该卤化镁溶液的制备方法和应用。

背景技术

随着烯烃聚合工艺的发展，与聚合工艺相配套的催化剂也取得了长足的进步，其中高效催化剂凭借其优良的聚合性能和成熟的应用技术在聚烯烃催化剂领域中仍旧占有重要的地位。尤其是人们越来越关注新型结构聚烯烃树脂的生产开发，对烯烃聚合催化剂的综合性能要求也越来越高，不但要求其适应工艺装置，而且还要求对树脂结构可调可控。多年的探索研究表明了 Mg-Ti 系高效催化剂比较适合于这种应用。

Mg-Ti 系高效催化剂的制备方法目前多采用溶解析出的方法，即先使镁化合物溶于某种溶剂中，然后再沉淀析出的办法。如日特开昭 54-40293 提出用钛酸酯溶解镁化合物，日特开昭 56-811 和日特开昭 58-83006 提出用醇、醛、胺、羧酸等化合物溶解镁化合物，日特开昭 58-19307 提出用有机磷化合物溶解镁化合物，日特开昭 58-183708 提出用有机环氧化合物和有机磷化合物（磷酸酯类化合物）混合溶解镁化合物等方案。

虽然上述镁化合物溶解方法能在一定程度上克服研磨粉碎法的缺点，但仍有一系列不足有待改进。如日特开昭 54-40293、日特开昭 58-19307 和日特开昭 58-183708 所述的镁化合物溶液析出催化剂，其活性较低，并且当延长聚合时间时活性明显下降，聚合物的堆积密度也较低。

因此，仍然存在对具备良好的综合性能的 Mg-Ti 系高效催化剂以及对制备该催化剂的(反应)卤化镁溶液的需求，以进一步改善烯烃聚合的工艺效果。

发明内容

本发明人经过反复实验发现，选择合适的卤化镁溶解体系可以制备具有良好催化性能

其可有利地用于烯烃聚合反应。

因此，本发明的目的在于提供一种卤化镁溶液，其制备条件温和，原料廉价易得，能够用于制备对烯烃聚合例如乙烯聚合反应具有良好催化性能的 Mg-Ti 系催化剂。

本发明还提供了一种制备卤化镁溶液的方法，该方法所使用的条件温和，设备利用率高；且具有操作方便，环境友好的优点。

本发明还进一步提供了根据本发明提供的卤化镁溶液的应用。

根据本发明，提供了一种卤化镁溶液，所述卤化镁溶液包含卤化镁、含氧有机钛化合物、含羟基类化合物和有机溶剂，并且所述卤化镁溶液还包含有机杂环化合物，其中所述有机溶剂为烃类化合物和/或卤代烃类化合物。根据本发明提供的该卤化镁溶液可以有利地用于烯烃聚合，例如用于制备烯烃聚合催化剂。

在本发明中，优选采用原料无水卤化镁为结晶态的卤化镁，其可以是 α、β 或 γ 等多种晶形。本发明所提供的卤化镁溶液中，卤化镁为无定形卤化镁形态，也就是说本发明的卤化镁溶液中不含有结晶态的卤化镁。这是本发明的一个突出的优点。通常，卤化镁不易于在有机溶剂中完全溶解，因而在有机溶剂中至少部分保留其结晶态，这不利于其充分有效地被利用。例如在催化剂制备中，要求卤化镁具备从结晶态固体转变为溶液中无定形的形态，这样催化剂才有高活性。本发明的发明人经过长期不断地试验发现，在特定的混合有机溶剂中，结晶态无水卤化镁能够充分地溶解，从而形成无定形卤化镁溶液，可以有利地用于例如制备用于烯烃聚合的催化剂。

在一些实施方案中，本发明的卤化镁溶液由卤化镁、含氧有机钛化合物、含羟基类化合物、有机溶剂以及有机杂环化合物组成，其中所述有机溶剂为烃类化合物和/或卤代烃类化合物。也就是说，所述卤化镁溶液由卤化镁和由含氧有机钛化合物、有机杂环化合物、含羟基类化合物和所述有机溶剂四种溶剂构成的混合溶剂组成。

在本发明的卤化镁溶液中，除了上述必不可少的五种组分外，还可以包含其它有机溶剂，例如为选自酯类、酮类和胺类等化合物的有机溶剂。这些其它有机溶剂的用量以不影响最终卤化镁溶液产品的相态为前提。

根据本发明的优选方案，所述有机杂环化合物选自有机含硫杂环化合物、有机含氮杂环化合物和有机环氧化合物中的至少一种。

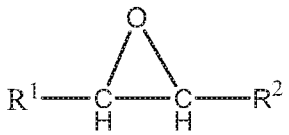
优选地，所述有机含硫杂环化合物选自 3-8 元环含硫杂环化合物和与苯环并联成稠环的含硫杂环化合物中的至少一种。并且，所述有机杂环化合物优选选自噻吩、噻唑、异噻唑、苯并噻吩和 4,6-二甲基苯并噻吩中的至少一种。

优选地，所述有机含氮杂环化合物选自 3-8 元环含氮杂环化合物和与苯环并联成稠环

至少一种。并且，所述有机含氮杂环化合物优选选自吡咯、噻唑、咪唑、吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、吲哚、喹啉和噻啶中的至少一种。

本发明中，有机环氧化合物可以选自碳原子数为2-8个的脂肪族烯烃、二烯烃或卤代脂肪族烯烃或二烯烃的氧化物、缩水甘油醚、内醚等化合物。除了三元环氧化合物，也可以是4-8元环氧化合物；可以是单环或多环环氧化合物。

所述有机环氧化合物为3-8元环氧化合物，并优选为如通式Ⅰ所示的三元环氧化合物，



（Ⅰ）

式Ⅰ中R^1和R^2独立地选自H或C_1-C_{10}的饱和或不饱和的直链、支链或环状的烃基或C_1-C_{10}的饱和或不饱和的直链、支链或环状的卤代烃基。

根据本发明，所述有机环氧化合物可以选自环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、丁二烯氧化物（如1,3-丁二烯单环氧化物）、丁二烯双氧化物、环氧氯丙烷、甲基缩水甘油醚（如三苯甲基缩水甘油醚）、二缩水甘油醚和四氢呋喃中的至少一种。

在本发明提供的卤化镁溶液中，可以不包含有机磷化合物，尤其是磷酸酯类化合物。在这种优选情况下，应用本发明中所述卤化镁溶液制备下游产品时，不会在下游产品中存在磷的残留，这对提升下游产品的产品质量和避免环境污染非常有利。例如，有机磷化合物是制备烯烃聚合反应催化剂的常用原料组分，然而若使用本发明提供的卤化镁溶液，则不需要引入有机磷化合物，也能使卤化镁在所选用的有机溶剂体系中充分溶解，利用该卤化镁溶液能够制备得到具有良好催化性能的烯烃聚合催化剂，同时减少环境污染。所述磷酸酯类化合物例如为磷酸三丁酯、磷酸三异丁酯、磷酸三丙酯、磷酸三乙酯或磷酸三甲酯等。

根据本发明，所述卤化镁溶液可以通过使无水卤化镁溶于包含含氧有机钛化合物、有机杂环化合物、含羟基类化合物和有机溶剂的混合溶剂而形成。

在一些具体实施方式中，所述卤化镁溶液是通过使无水卤化镁溶于由含氧有机钛化合物、有机杂环化合物、含羟基类化合物和所述有机溶剂组成的混合溶剂而形成。

在本发明的优选实施方案中，所述卤化镁溶液中卤化镁的摩尔浓度为0.0001-20mol/L，优选为0.001-10mol/L，还优选为0.1-10mol/L。

在本发明的优选实施方案中，在所述卤化镁溶液中，以每摩尔卤化镁计，包含：

).01-2.0 摩尔，优选 0.1-1.5 摩尔，还优选 0.5-1.5 摩尔；具体地，例如为 0.01、0.05、0.10、0.15、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70、0.80、0.90、1.0、1.2、1.4、1.6、1.8 或 2.0 摩尔；

有机杂环化合物为 0.01-10 摩尔，优选 0.1-6.5 摩尔，还优选 0.5-5.0 摩尔；具体地，例如为 0.01、0.1、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5 或 10 摩尔；

含羟基类化合物为 0.01-20 摩尔，优选 0.1-15 摩尔，还优选为 0.5-10 摩尔；具体地，例如为 0.01、0.1、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5、10、12、14、16、18 或 20 摩尔。

通过选择适宜的溶剂种类和适宜的比例，结晶态无水卤化镁能够充分地溶解于所形成的混合有机溶剂中，从而能够提高卤化镁的应用效率，减少溶剂使用量，进而节约成本。

在本发明中，所述卤化镁可以用通式 MgX_2 表示，式中 X 是卤素。

在本发明中，所述含氧有机钛化合物如通式 $Ti(OR^3)_nX_{4-n}$ 所示，式中 R^3 是 C_1-C_{20} 的饱和或不饱和的直链、支链或环状烃基，$0<n\leq4$，X 是卤素。在此，应理解，卤化镁通式 MgX_2 中的 X 和含氧有机钛化合物通式 $Ti(OR^3)_nX_{4-n}$ 中的 X 可以是相同或不同的卤素。

在本发明中，所述含羟基类化合物通式为 HOR^4，式中 R^4 优选为 C_1-C_{20} 的饱和或不饱和的直链、支链或环状烃基。

在本发明中，所述烃类化合物为 C_3-C_{100} 的饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族烃或芳香族烃，并优选其中为 C_4-C_{20} 的烃类化合物；所述卤代烃类化合物为 C_3-C_{100} 的饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族或芳香族卤代烃，并优选其中为 C_4-C_{20} 的卤代烃。

优选地，所述卤化镁选自氯化镁、溴化镁和碘化镁中的至少一种；所述含氧有机钛化合物为钛酸酯类化合物，优选选自钛酸四乙酯、钛酸四异丙酯、钛酸四丁酯和钛酸四异辛酯中的至少一种；所述含羟基类化合物为脂肪醇、芳香醇和酚类中的至少一种，优选选自甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、正己醇、异辛醇、苯甲醇和苯乙醇中的至少一种；所述烃类化合物选自苯、甲苯、二甲苯、正丁烷、异丁烷、异戊烷、正戊烷、正己烷、环己烷、庚烷、辛烷和癸烷中的至少一种；所述卤代烃类化合物选自 1，2-二氯乙烷和/或氯苯。

本发明提供了一种制备如上所述根据本发明提供的卤化镁的制备方法，包括将无水卤化镁溶解于包含含氧有机钛化合物、有机杂环化合物、含羟基类化合物和烃类化合物的混合溶剂中，混合均匀。一般地，上述各溶剂的添加顺序不受限制。

在本发明的优选实施方案中，先将无水卤化镁与所述含氧有机钛化合物、有机杂环化

混合均匀（此时可以得到透明的溶液），再将所得溶液与所述有机溶剂混合，得到所述卤化镁溶液。

在制备无定形卤化镁溶液中，镁化合物、有机杂环化合物、含氧有机钛化合物、含羟基类化合物和烃类或卤代烃物质相互接触的温度取决于反应物的性质，一般选择在相对较高的温度下进行混合溶解较为有利，优选在反应物的分解温度以下，温度通常不高于200℃，一般不高于 150℃。溶解的时间取决于反应物的性质和操作条件，一般的时间选择以能够获得完全透明的溶液为止，所需时间一般在 10 分钟至 24 小时，优选 2 至 16 小时

在本发明的优选实施方案中，上述方法中的混合温度选自 0℃-200℃，优选 20℃-150℃；混合时间选自 10 分钟-24 小时，优选 2-16 小时。

在卤化镁溶解后还可以进一步加入如上所限定的烃类和/或卤代烃类化合物，将卤化镁溶液调整到一定浓度，以便可以更长时间放置保存备用。

本发明还提供了一种如上所述的根据本发明提供的卤化镁溶液在烯烃聚合反应中的应用。例如，所述卤化镁溶液用于制备烯烃聚合反应催化剂。

根据本发明提供的卤化镁溶液，原料廉价易得，能够用于制备对烯烃聚合例如乙烯聚合反应具有良好催化性能的 Mg-Ti 系催化剂。本发明提供的卤化镁溶液制备方法具有操作方便、使用条件温和、设备利用率高和环境友好等优点。

具体实施方式

以下将结合具体实施例来详细说明本发明的实施方式，应理解，这些实施例不构成对本发明的限制。

实施例 1

制备无定形卤化镁溶液：称取 4.75 克无水氯化镁，加入 17.6 毫升钛酸四丁酯、4.0 毫升噻吩、5.6 毫升无水乙醇和 200 毫升甲苯，在 60℃保持搅拌 8 小时形成透明溶液。

实施例 2

制备无定形卤化镁溶液：称取 4.75 克无水氯化镁，加入 17.6 毫升钛酸四丁酯、4.0 毫升噻吩和 5.6 毫升无水乙醇，再加入 100 毫升己烷，在 60℃保持搅拌 8 小时，得到透明卤化镁溶液。

将实施例 1 中无定形卤化镁溶液制备步骤中的“5.6 毫升无水乙醇” 替换为“11.6 毫升正丁醇”。其他条件同实施例 1。

实施例 4

将实施例 1 中无定形卤化镁溶液制备步骤中的“17.6 毫升钛酸四丁酯” 替换为“13 毫升钛酸四乙酯”，将“4.0 毫升噻吩” 替换为“8.0 毫升苯并噻吩”。其他条件同实施例 1。

实施例 5

将实施例 1 中无定形卤化镁溶液制备步骤中的“4.0 毫升噻吩” 替换为“ 3.6 毫升噻唑”。其他条件同实施例 1。

实施例 6

称取 2.4 克无水氯化镁，加入 8.8 毫升钛酸四丁酯、2.0 毫升噻吩、2.2 毫升无水乙醇和 50 毫升甲苯，在 60℃保持搅拌溶解直至形成透明溶液，然后再补加 100 毫升甲苯，得到卤化镁溶液。

实施例 7

制备无定形卤化镁溶液：称取 4.75 克无水氯化镁，加入 17.6 毫升钛酸四丁酯、4.0 毫升吡啶、4.4 毫升无水乙醇和 200 毫升甲苯，在 60℃保持搅拌 6 小时形成透明溶液。

实施例 8

制备无定形卤化镁溶液：称取 4.75 克无水氯化镁，加入 30.5 毫升钛酸四异辛酯、4.0 毫升吡啶和 4.4 毫升无水乙醇，在 30℃下搅拌均匀，得到透明溶液，再加入 50 毫升己烷，在 30℃保持搅拌 10 小时，得到透明卤化镁溶液。

实施例 9

将实施例 7 中无定形卤化镁溶液制备步骤中的“4.4 毫升无水乙醇”替换为“10.4 毫升苯甲醇”，其他条件同实施例 7。

实施例 10

形卤化镁溶液制备步骤中的“4.0 毫升吡啶”替换为“3.5 毫升吡咯”，其他条件同实施例 7。

实施例 11

将实施例 7 中无定形卤化镁溶液制备步骤中的“4.0 毫升吡啶”替换为“ 5.9 毫升喹啉”，其他条件同实施例 7。

实施例 12

将实施例 7 中无定形卤化镁溶液制备步骤中的“17.6 毫升钛酸四丁酯”替换为“10.9 毫升钛酸四乙酯”，将“4.0 毫升吡啶” 替换为“6.0 毫升吡啶”。其他条件同实施例 7。

实施例 13

称取 2.4 克无水氯化镁，加入 8.8 毫升钛酸四丁酯、3.0 毫升吡啶、2.8 毫升无水乙醇和 50 毫升甲苯，在 60℃保持搅拌溶解直至形成透明溶液，然后再补加 100 毫升甲苯，得到卤化镁溶液。

实施例 14

制备无定形卤化镁溶液：称取 4.75 克无水氯化镁，加入 17.6 毫升钛酸四丁酯、4.0 毫升环氧氯丙烷、4.4 毫升无水乙醇和 100 毫升甲苯，在 60℃保持搅拌 6 小时形成透明溶液。

实施例 15

将实施例 14 中无定形卤化镁溶液制备步骤中的“100 毫升甲苯”替换为“50 毫升氯苯”。其他条件同实施例 14。

实施例 16

将实施例 14 中无定形卤化镁溶液制备步骤中的“4.4 毫升无水乙醇”替换为“15.6 毫升异辛醇”，其他条件同实施例 14。

实施例 17

将实施例 14 中无定形卤化镁溶液制备步骤中的“4.4 毫升无水乙醇”替换为“5.6 毫升无

施例 14。

实施例 18

将实施例 14 中无定形卤化镁溶液制备步骤中的“4.0 毫升环氧氯丙烷”替换为“15.8 克三苯甲基缩水甘油醚”，其他条件同实施例 14。

实施例 19

将实施例 14 中无定形卤化镁溶液制备步骤中的“4.0 毫升环氧氯丙烷”替换为“ 3.5 克 1,3-丁二烯单环氧化物”，其他条件同实施例 14。

实施例 20

将实施例 14 中无定形卤化镁溶液制备步骤中的“17.6 毫升钛酸四丁酯”，替换为“12.1 毫升钛酸四乙酯”，且将“4.0 毫升环氧氯丙烷” 替换为“4.2 毫升四氢呋喃”，将“60℃” 替换为“40℃”。其他条件同实施例 14。

实施例 21

称取 2.4 克无水氯化镁，加入 8.8 毫升钛酸四丁酯、2.0 毫升环氧氯丙烷、2.2 毫升无水乙醇和 50 毫升甲苯，在 60℃保持搅拌溶解直至形成透明溶液，然后再补加 100 毫升甲苯，得到卤化镁溶液。

对比例 1

操作步骤同实施例 1，只是不加入钛酸四丁酯，结果得到固液混合物，即卤化镁不能完全溶解。

对比例 2

操作步骤同实施例 7，只是不加入无水乙醇，结果得到固液混合物，即卤化镁不能完全溶解。

对比例 3

操作步骤同实施例 14，只是不加入环氧氯丙烷，结果得到固液混合物，即卤化镁不能完全溶解。

实施例 22

催化剂制备：将实施例 6 制备得到的无定形卤化镁溶液温度降至-20℃，用滴定管缓慢滴加 30 毫升四氯化钛，滴加完成后，维持-20℃反应半小时，再升温到 50℃维持反应 4 小时，最后升温到 90℃维持反应 3 小时，得到催化剂悬浮液。将催化剂悬浮液静置、沉降，用甲苯洗涤四次，每次甲苯的用量为 50 毫升，再用己烷洗涤两次，每次己烷的用量为 50 毫升，洗涤完成后，在浴温 65℃的情况下，用高纯氮气吹扫干燥，得灰白色固体流动性粉末，平均粒径 7.53μm。元素分析（ICP）：Ti: 11.25%（重量），Mg: 18.77%（重量）。

催化剂评价：将 1L 己烷、1mmol 三乙基铝和一定量的催化剂加入到 2L 不锈钢搅拌釜中，然后将温度提高到 80℃，一次性加入 0.18MPa 的氢气，然后用乙烯将体系的总压力维持在 0.73MPa 进行聚合反应，反应 2 小时后，停止加入乙烯，降温，泄压，聚乙烯粉料称重，计算催化剂的活性，测试聚乙烯粉料的堆积密度（BD）和在 2.16Kg 负荷下的熔融指数（$MI_{2.16}$），结果如表 1 所示。

实施例 23

催化剂制备：参照实施例 22 的催化剂制备步骤，只是用实施例 13 制备得到的无定形卤化镁代替实施例 6 制备得到的无定形卤化镁，得灰白色固体流动性粉末，平均粒径 12.18μm。元素分析（ICP）：Ti: 15.33%（重量），Mg: 12.54%（重量）。

催化剂评价：参照实施例 22 的催化剂评价方法对本实施例制备得到的催化剂进行评价，结果如表 1 所示。

实施例 24

催化剂制备：参照实施例 22 的催化剂制备步骤，只是用实施例 21 制备得到的无定形卤化镁代替实施例 6 制备得到的无定形卤化镁，得灰白色固体流动性粉末，平均粒径 3.48μm。元素分析（ICP）：Ti: 9.82%（重量），Mg: 15.42%（重量）。

催化剂评价：参照实施例 22 的催化剂评价方法对本实施例制备得到的催化剂进行评价，结果如表 1 所示。

表 1

	活性 (kgPE/g cat)	$MI_{2.16}$ (g/10min)	BD (g/ml)
实施例 1D	8.3	0.16	0.30
实施例 2D	12.6	4.27	0.32
实施例 3D	41.3	0.41	0.34

从表 1 显示的结果可见，采用本发明提供的卤化镁溶液制备的催化剂在烯烃聚合反应中表现出高的催化活性。此外，在本发明中，利用本发明提供的卤化镁溶液制备的催化剂的堆积密度和熔融指数都可按需要来调整得到合适的值。

将上述实施例 1-21 制备的其他卤化镁溶液（指除了实施例 6、13 和 21 之外的其他卤化镁溶液），同样用于制备烯烃聚合催化剂，并对其进行评价，结果发现它们的催化效果和表 1 所列举的示例性效果类似。出于篇幅考虑，在此不再单独一一列举。

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。

权利要求书

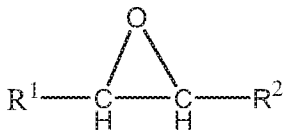
1. 一种卤化镁溶液，其特征在于，所述卤化镁溶液包含卤化镁、含氧有机钛化合物、含羟基类化合物和有机溶剂，并且所述卤化镁溶液还包含有机杂环化合物，其中所述有机溶剂为烃类化合物和/或卤代烃类化合物。

2. 根据权利要求 1 所述的卤化镁溶液，其特征在于，所述有机杂环化合物选自有机含硫杂环化合物、有机含氮杂环化合物和有机环氧化合物中的至少一种。

3. 根据权利要求 2 所述的卤化镁溶液，其特征在于，所述有机含硫杂环化合物选自 3-8 元环含硫杂环化合物和与苯环并联成稠环的含硫杂环化合物中的至少一种，并且所述有机杂环化合物优选选自噻吩、噻唑、异噻唑、苯并噻吩和 4,6-二甲基苯并噻吩中的至少一种。

4. 根据权利要求 2 所述的卤化镁溶液，其特征在于，所述有机含氮杂环化合物选自 3-8 元环含氮杂环化合物和与苯环并联成稠环的含氮杂环化合物中的至少一种，并且所述有机含氮杂环化合物优选选自吡咯、噻唑、咪唑、吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、吲哚、喹啉和喋啶中的至少一种。

5. 根据权利要求 2 所述的卤化镁溶液，其特征在于，所述有机环氧化合物为 3-8 元环氧化合物，并优选为如通式 I 所示的三元环氧化合物，



（I）

式 I 中 R^1 和 R^2 独立地选自 H 或 C_1-C_{10} 的饱和或不饱和的直链、支链或环状的烃基或卤代烃基。

6. 根据权利要求 2 或 5 所述的卤化镁溶液，其特征在于，所述有机环氧化合物选自环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、丁二烯氧化物、丁二烯双氧化物、环氧氯丙烷、甲基缩水甘油醚、二缩水甘油醚和四氢呋喃中的至少一种。

7. 根据权利要求 1-6 中任意一项所述的卤化镁溶液，其特征在于，所述卤化镁溶液中不包含有机磷化合物，尤其是磷酸酯类化合物。

8. 根据权利要求 1-7 中任意一项所述的卤化镁溶液，其特征在于，所述卤化镁溶液是通过使无水卤化镁溶于由含氧有机钛化合物、有机杂环化合物、含羟基类化合物和所述

而形成。

9. 根据权利要求 1-8 中任意一项所述的卤化镁溶液，其特征在于，所述卤化镁溶液中卤化镁的摩尔浓度为 0.0001-20mol/L，优选为 0.001-10mol/L，还优选为 0.1-10mol/L。

10. 根据权利要求 1-9 中任意一项所述的卤化镁溶液，其特征在于，在所述卤化镁溶液中，以每摩尔卤化镁计，包含含氧有机钛化合物 0.01-2.0 摩尔，优选 0.1-1.5 摩尔，有机杂环化合物为 0.01-10 摩尔，优选 0.1-6.5 摩尔，含羟基类化合物为 0.01-20 摩尔，优选 0.1-15 摩尔。

11. 根据权利要求 1-10 中任意一项所述的卤化镁溶液，其特征在于，所述卤化镁的通式为 MgX_2，式中 X 是卤素；所述含氧有机钛化合物如通式 $Ti(OR^3)_nX_{4-n}$ 所示，式中 R^3 是 C_1-C_{20} 的饱和或不饱和的直链、支链或环状烃基，$0<n\leq4$，X 是卤素。

12. 根据权利要求 1-11 中任意一项所述的卤化镁溶液，其特征在于，所述含羟基类化合物通式为 HOR^4，式中 R^4 是 C_1-C_{20} 的饱和或不饱和的直链、支链或环状烃基；所述烃类化合物为 C_3-C_{100} 的饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族烃或芳香族烃，并优选其中为 C_4-C_{20} 的烃类化合物；所述卤代烃类化合物为 C_3-C_{100} 的饱和或不饱和的直链、支链或环状的脂肪族或芳香族卤代烃，并优选其中为 C_4-C_{20} 的卤代烃。

13. 根据权利要求 1-12 中任意一项所述的卤化镁溶液，其特征在于，

所述卤化镁选自氯化镁、溴化镁和碘化镁中的至少一种；

所述含氧有机钛化合物为钛酸酯类化合物，优选选自钛酸四乙酯、钛酸四异丙酯、钛酸四丁酯和钛酸四异辛酯中的至少一种；

所述含羟基类化合物为脂肪醇、芳香醇和酚类中的至少一种，优选选自甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、正己醇、异辛醇、苯甲醇和苯乙醇中的至少一种；

所述烃类化合物选自苯、甲苯、二甲苯、正丁烷、异丁烷、异戊烷、正戊烷、正己烷、环己烷、庚烷、辛烷和癸烷的至少一种；

所述卤代烃类化合物选自 1，2-二氯乙烷和/或氯苯。

14. 根据权利要求 1-13 中任意一项所述的卤化镁溶液，其特征在于，所述卤化镁溶液还包含酯类、酮类和胺类化合物中的至少一种。

15. 一种制备如权利要求 1-14 中任意一项所述的卤化镁的方法，包括将无水卤化镁溶解于包含含氧有机钛化合物、有机杂环化合物、含羟基类化合物和烃类化合物的混合溶剂中，混合均匀。

5 所述的方法，其特征在于，先将无水卤化镁与所述含氧有机钛化合物、有机杂环化合物和含羟基类化合物混合均匀，再将所得溶液与所述有机溶剂混合，得到所述卤化镁溶液。

17. 根据权利要求 15 或 16 所述的制备方法，其特征在于，混合温度选自 0℃-200℃，优选 20℃-150℃；混合时间选自 10 分钟-24 小时，优选 2-16 小时。

18. 一种如权利要求 1-14 中任意一项所述的卤化镁溶液在烯烃聚合反应中的应用。

19. 根据权利要求 18 所述的应用，其特征在于，所述卤化镁溶液用于制备烯烃聚合反应催化剂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/077801

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 4/649 (2006.01) i; C08F 10/02 (2006.01) i; C08F 10/06 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C08F 4; C08F 10; C08F 110; C08F 210

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI, CA, DWPI, WPI, SIPOABS, EPODOC, CNTXT, CNABS, magnesium chloride, Mgcl2, hetero, titanium, catalyst, olefin, ethene, propylene, polymeri+, electron donor

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101560273 A (YINGKOU XIANGYANG CATALYST CO LTD) 21 October 2009 (21.10.2009) description, page 2, the second paragraph to page 5, the fourth paragraph	1-19
X	CN 101798362 A (SHANGHAI ORGANIC CHEM INST) 11 August 2010 (11.08.2010) description, pages 2-4	1-11, 14-19
X	CN 102050893A (CHINA PETROCHEMICAL CO LTD, CHINA PETROLEUM & CHEM CORP BEIJING CHEM INST) 11 May 2011 (11.05.2011) description, pages 1 and 2	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 July 2015	05 August 2015
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer SHOU, Jianhong Telephone No. (86-10) 62084481

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/077801

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102850385A (CHINA PETROCHEMICAL CO LTD, CHINA PETROLEUM & CHEM CORP BEIJING CHEM INST) 02 January 2013 (02.01.2013) embodiment 7	1-19
X	CN 102850386A (CHINA PETROCHEMICAL CO LTD, CHINA PETROLEUM & CHEM CORP BEIJING CHEM INST) 02 January 2013 (02.01.2013) embodiment 7	1-19
Y	CN 102268110A (CHINA NAT PETROLEUM CORP.) 07 December 2011 (07.12.2011) description, pages 2 and 3	1-19
Y	CN 103044583A (CHINA PETROCHEMICAL CO LTD) 17 April 2013 (17.04.2013) description, pages 3 and 4	1-19
X	CN 1167119A (MITSUI PETROCHEMICAL IND LTD) 10 December 1997 (10.12.1997) description, page 3, page 5, the third paragraph to page 10, the tenth paragraph	1, 2, 5, 6, 10-14, 17-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/077801

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101560273 A	21 October 2009	CN 101560273 B	23 March 2011
CN 101798362 A	11 August 2010	CN 101798362 B	11 July 2012
CN 102050893 A	11 May 2011	CN 102050893 B	06 February 2013
CN 102850385 A	02 January 2013	None	
CN 102850386 A	02 January 2013	None	
CN 102268110 A	07 December 2011	CN 102268110 B	12 December 2012
CN 103044583 A	17 April 2013	None	
CN 1167119 A	10 December 1997	DE 69710627 D1	04 April 2002
		US 5866088 A	02 February 1999
		EP 0799796 A1	08 October 1997
		CA 2201230 A1	01 October 1997
		CN 1109691 C	28 May 2003
		CN 1442433 A	17 September 2003
		DE 69710627 T2	24 October 2002
		EP 0799796 B1	27 February 2002

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2015/077801

A. 主题的分类

C08F 4/649(2006.01)i; C08F 10/02(2006.01)i; C08F 10/06(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08F4; C08F10; C08F110; C08F210

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNKI，CA，DWPI，WPI，SIPOABS，EPODOC，CNTXT，CNABS，氯化镁，杂环，钛，催化剂，烯烃 ，乙烯，丙烯，聚合，给电子体,magnesium chloride,Mgcl2,hetero,titanium,catalyst,olefin,ethene,propylene,polymeri+,electron donor

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 101560273 A (营口市向阳催化剂有限责任公司) 2009年 10月 21日 (2009-10-21) 说明书第2页第2段-第5页第4段	1-19
X	CN 101798362 A (中国科学院上海有机化学研究所) 2010年 8月 11日 (2010-08-11) 说明书第2-4页	1-11，14-19
X	CN 102050893 A (中国石油化工股份有限公司 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院) 2011年 5月 11日 (2011-05-11) 说明书第1-2页	1-19
X	CN 102850385 A (中国石油化工股份有限公司 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院) 2013年 1月 2日 (2013-01-02) 实施例7	1-19
X	CN 102850386 A (中国石油化工股份有限公司 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院) 2013年 1月 2日 (2013-01-02) 实施例7	1-19

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2015年 7月 9日	2015年 8月 5日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国 传真号 (86-10)62019451	寿建宏 电话号码 (86-10)62084481

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2015/077801

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 102268110 A（中国石油天然气股份有限公司）2011年 12月 7日（2011 - 12 - 07） 说明书第2-3页	1-19
Y	CN 103044583 A（中国石油化工股份有限公司）2013年 4月 17日（2013 - 04 - 17） 说明书第3-4页	1-19
X	CN 1167119 A（三井石油化学工业株式会社）1997年 12月 10日（1997 - 12 - 10） 说明书第3页，第5页第3段至第10页第10行	1，2，5，6，10-14，17-19

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2015/077801

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	101560273	A	2009年 10月 21日	CN	101560273	B	2011年 3月 23日
CN	101798362	A	2010年 8月 11日	CN	101798362	B	2012年 7月 11日
CN	102050893	A	2011年 5月 11日	CN	102050893	B	2013年 2月 6日
CN	102850385	A	2013年 1月 2日		无		
CN	102850386	A	2013年 1月 2日		无		
CN	102268110	A	2011年 12月 7日	CN	102268110	B	2012年 12月 12日
CN	103044583	A	2013年 4月 17日		无		
CN	1167119	A	1997年 12月 10日	DE	69710627	D1	2002年 4月 4日
				US	5866088	A	1999年 2月 2日
				EP	0799796	A1	1997年 10月 8日
				CA	2201230	A1	1997年 10月 1日
				CN	1109691	C	2003年 5月 28日
				CN	1442433	A	2003年 9月 17日
				DE	69710627	T2	2002年 10月 24日
				EP	0799796	B1	2002年 2月 27日