



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107344973 B

(45) 授权公告日 2021.03.16

(21) 申请号 201610291357.9

(22) 申请日 2016.05.05

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107344973 A

(43) 申请公布日 2017.11.14

(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 张锐 谭忠 周奇龙 徐秀东
宋维玮 于金华 尹珊珊 李凤奎

(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限
公司 11372

代理人 刘烽 桑胜梅

(51) Int.Cl.

C08F 4/643 (2006.01)

C08F 4/649 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102762603 A, 2012.10.31

US 2003069372 A1, 2003.04.10

审查员 李牧

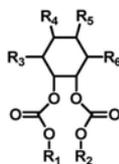
权利要求书3页 说明书13页

(54) 发明名称

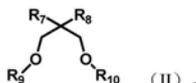
用于烯烃聚合的催化剂组分、催化剂体系及其应用

(57) 摘要

本发明涉及一种用于烯烃聚合的催化剂组分、催化剂体系及其应用。该催化剂组分包括：钛、镁、卤素和内给电子体，其中所述内给电子体化合物包括式(I)所示的1,2-环己基二碳酸酯类化合物和式(II)所示的2,2'-二烷基-1,3-二醚类化合物。本发明提供的催化剂组分及包含该催化剂组分的催化剂体系适合用于聚烯烃尤其是聚丙烯树脂的开发。

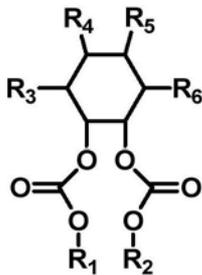


(I)

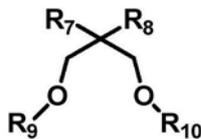


(II)

1. 一种用于烯烃聚合的催化剂组分,包括:钛、镁、卤素和内给电子体,其中所述内给电子体包括式(I)所示的1,2-环己基二碳酸酯类化合物和式(II)所示的2,2'-二烷基-1,3-二醚类化合物,



(I)



(II)

式(I)中, R_1 和 R_2 相同或不相同,独立选自 C_1 - C_{20} 的直链烷基、 C_3 - C_{20} 的支链烷基、 C_3 - C_{20} 的环烷基和 C_6 - C_{20} 的芳基; R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 相同或不相同,独立选自氢、 C_1 - C_{20} 的直链烷基和 C_3 - C_{20} 的支链烷基;

式(II)中, R_7 和 R_8 相同或不相同,独立选自氢、 C_1 - C_{20} 的直链烷基和 C_3 - C_{20} 的支链烷基;
 R_9 和 R_{10} 相同或不相同,独立选自 C_1 - C_{10} 的直链烷基和 C_3 - C_{10} 的支链烷基。

2. 根据权利要求1所述的催化剂组分,其特征在于, R_1 和 R_2 独立选自 C_1 - C_{10} 的直链烷基、 C_3 - C_{10} 的支链烷基和 C_6 - C_{10} 的芳基。

3. 根据权利要求1所述的催化剂组分,其特征在于, R_1 和 R_2 独立选自 C_1 - C_6 的直链烷基和 C_3 - C_6 的支链烷基。

4. 根据权利要求1所述的催化剂组分,其特征在于, R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立选自氢、 C_1 - C_{10} 的直链烷基和 C_3 - C_{10} 的支链烷基。

5. 根据权利要求1所述的催化剂组分,其特征在于, R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 均为氢。

6. 根据权利要求1所述的催化剂组分,其特征在于, R_7 和 R_8 独立选自氢、 C_1 - C_{10} 的直链烷基和 C_3 - C_{10} 的支链烷基。

7. 根据权利要求6所述的催化剂组分,其特征在于, R_7 和 R_8 独立选自 C_1 - C_{10} 的直链烷基和 C_3 - C_{10} 的支链烷基。

8. 根据权利要求6所述的催化剂组分,其特征在于, R_7 和 R_8 独立选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、特丁基、戊基、异戊基以及特戊基。

9. 根据权利要求1所述的催化剂组分,其特征在于, R_9 和 R_{10} 为 C_1 - C_4 的直链烷基或 C_3 - C_4 的支链烷基。

10. 根据权利要求1所述的催化剂组分,其特征在于, R_9 和 R_{10} 为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基或异丁基。

11. 根据权利要求1所述的催化剂组分,其特征在于,式(I)所示的1,2-环己基二碳酸酯类化合物选自1,2-环己基二甲基二碳酸酯、1,2-环己基二乙基二碳酸酯、1,2-环己基二正丙基二碳酸酯、1,2-环己基二异丙基二碳酸酯、1,2-环己基二正丁基二碳酸酯、1,2-环己基二异丁基二碳酸酯、1,2-环己基二(1-甲基)丙基二碳酸酯、1,2-环己基二特丁基二碳酸酯、1,2-环己基二正戊基二碳酸酯、1,2-环己基二异戊基二碳酸酯、1,2-环己基二(1-甲基)丁基二碳酸酯、1,2-环己基二(2-甲基)丁基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,1'-二甲基)丙基二碳酸酯、1,2-环己基二特戊丁基二碳酸酯、1,2-环己基二正己基二碳酸酯、1,2-环己基二异己

基二碳酸酯、1,2-环己基二(1-甲基)戊基二碳酸酯、1,2-环己基二(2-甲基)戊基二碳酸酯、1,2-环己基二(3-甲基)戊基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,1'-二甲基)丁基二碳酸酯、1,2-环己基二(2,2'-二甲基)丁基二碳酸酯、1,2-环己基二特己基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,1',2-三甲基)丙基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,2,2'-三甲基)丙基二碳酸酯、1,2-环己基二正庚基二碳酸酯、1,2-环己基二异庚基二碳酸酯、1,2-环己基二(1-甲基)己基二碳酸酯、1,2-环己基二(2-甲基)己基二碳酸酯、1,2-环己基二(3-甲基)己基二碳酸酯、1,2-环己基二(4-甲基)己基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,1'-二甲基)戊基二碳酸酯、1,2-环己基二(2,2'-二甲基)戊基二碳酸酯、1,2-环己基二(3,3'-二甲基)戊基二碳酸酯、1,2-环己基二特庚基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,2-二甲基)戊基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,3-二甲基)戊基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,4-二甲基)戊基二碳酸酯、1,2-环己基二(2,3-二甲基)戊基二碳酸酯、1,2-环己基二(2,4-二甲基)戊基二碳酸酯、1,2-环己基二(3,4-二甲基)戊基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,1',2-三甲基)丁基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,1',3-三甲基)丁基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,2,2'-三甲基)丁基二碳酸酯、1,2-环己基二(2,2',3-三甲基)丁基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,3,3'-三甲基)丁基二碳酸酯、1,2-环己基二(2,3,3'-三甲基)丁基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,1',2,2'-四甲基)丙基二碳酸酯、1,2-环己基二(十二烷基)二碳酸酯、1,2-环己基二(十四烷基)二碳酸酯、1,2-环己基二(十六烷基)二碳酸酯和1,2-环己基二(十八烷基)二碳酸酯。

12. 根据权利要求1所述的催化剂组分,其特征在于,式(II)所示的2,2'-二烷基-1,3-二醚类化合物选自2,2'-二甲基-1,3-二甲醚、2,2'-二乙基-1,3-二甲醚、2,2'-二正丙基-1,3-二甲醚、2,2'-二异丙基-1,3-二甲醚、2,2'-二正丁基-1,3-二甲醚、2,2'-二异丁基-1,3-二甲醚、2,2'-二特丁基-1,3-二甲醚、2,2'-二正戊基-1,3-二甲醚、2,2'-二异戊基-1,3-二甲醚、2,2'-二(1-甲基)丁基-1,3-二甲醚、2,2'-二(2-甲基)丁基-1,3-二甲醚、2,2'-二(1-乙基)丙基-1,3-二甲醚、2,2'-二特戊基-1,3-二甲醚、2,2'-二正己基-1,3-二甲醚、2,2'-二异己基-1,3-二甲醚、2,2'-二(1-甲基)戊基-1,3-二甲醚、2,2'-二(2-甲基)戊基-1,3-二甲醚、2,2'-二(3-甲基)戊基-1,3-二甲醚、2,2'-二(1-乙基)丁基-1,3-二甲醚、2,2'-二(2-乙基)丁基-1,3-二甲醚、2,2'-二特己基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-乙基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-正丙基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-正丁基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-异丁基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-正戊基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-正己基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-正丙基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-异丙基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-正丁基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-异丁基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-正戊基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-正己基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-正丙基-2-异丙基-1,3-二甲醚、2-正丙基-2-正丁基-1,3-二甲醚、2-正丙基-2-异丁基-1,3-二甲醚、2-正丙基-2-正戊基-1,3-二甲醚、2-正丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-正丙基-2-正己基-1,3-二甲醚、2-正丙基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-异丙基-2-正丁基-1,3-二甲醚、2-异丙基-2-异丁基-1,3-二甲醚、2-异丙基-2-正戊基-1,3-二甲醚、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-异丙基-2-正己基-1,3-二甲醚、2-异丙基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-正丁基-2-异丁基-1,3-二甲醚、2-正丁基-2-正戊基-1,3-二甲醚、2-正丁基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-正丁基-2-正己基-1,3-二甲醚、2-正丁基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-异丁基-2-正戊基-1,3-二甲醚、2-异丁基-

2-异戊基-1,3-二甲醚、2-异丁基-2-正己基-1,3-二甲醚、2-异丁基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-正戊基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-正戊基-2-正己基-1,3-二甲醚、2-正戊基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-异戊基-2-正己基-1,3-二甲醚、2-异戊基-2-异己基-1,3-二甲醚和2-正己基-2-异己基-1,3-二甲醚。

13. 根据权利要求1所述的催化剂组分,其特征在于,基于所述催化剂组分的总重量,其中钛原子的含量为1.0-8.0wt%;镁原子的含量为10-70wt%;卤原子的含量为20-90wt%;内给电子体的含量为2-30wt%。

14. 根据权利要求1所述的催化剂组分,其特征在于,基于所述催化剂组分的总重量,其中钛原子的含量为1.6-6.0wt%;镁原子的含量为15-40wt%;卤原子的含量为30-85%;内给电子体的含量为3-20wt%。

15. 根据权利要求1所述的催化剂组分,其特征在于,式(I)所示的1,2-环己基二碳酸酯类化合物和式(II)所示的2,2'-二烷基-1,3-二醚类化合物的摩尔比为0.1:1-1:0.1。

16. 根据权利要求1所述的催化剂组分,其特征在于,式(I)所示的1,2-环己基二碳酸酯类化合物和式(II)所示的2,2'-二烷基-1,3-二醚类化合物的摩尔比为0.2:1-1:0.2。

17. 根据权利要求1所述的催化剂组分,其特征在于,式(I)所示的1,2-环己基二碳酸酯类化合物和式(II)所示的2,2'-二烷基-1,3-二醚类化合物的摩尔比为0.3:1-1:0.3。

18. 一种用于烯烃聚合的催化剂体系,包括以下组分的反应产物:

1) 权利要求1-17中任一项所述的催化剂组分;

2) 烷基铝化合物;以及

任选地,3) 外给电子体化合物。

19. 一种烯烃聚合方法,该方法包括:在烯烃聚合条件下,使一种或多种烯烃与权利要求18所述的催化剂体系接触,所述烯烃中的至少一种为由通式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 表示的烯烃,其中R是氢或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基。

用于烯烃聚合的催化剂组分、催化剂体系及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂领域,具体涉及一种用于烯烃聚合的催化剂组分、催化剂体系及其应用。

背景技术

[0002] 以镁、钛、卤素和给电子体作为基本成分的固体钛催化剂组分,即本领域所公知的Ziegler-Natta催化剂,可用于 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 烯烃聚合反应,特别是在具有3个碳或更多碳原子的 α -烯烃聚合中可以得到较高收率和较高立体规整性的聚合物。众所周知,给电子体化合物是Ziegler-Natta催化剂组分中必不可少的成分之一。从早期公开的一元羧酸酯类化合物,例如苯甲酸乙酯,到目前广为使用的二元芳香羧酸酯类化合物,例如邻苯二甲酸二正丁酯或邻苯甲酸二异丁酯,再到近来公开的1,3-二醚类(CN1020448C)、琥珀酸酯类(CN1313869)和1,3-二醇酯类(CN1213080C)化合物,正是内给电子体化合物的发展导致了聚烯烃催化剂不断地更新换代。

[0003] CN1213080C公开了一种多元醇酯类化合物,该化合物适合用于烯烃聚合的催化剂的制备。CN1436796A、CN1453298A中都描述了以这种特殊的多元酯类化合物为内给电子体得到的聚烯烃催化剂活性组分,该催化剂具有较高的活性和较好的立体定向性。但要使用该类醇酯化合物获得具有好的氢调敏感性的催化剂组份比较困难,并带来高昂的成本。

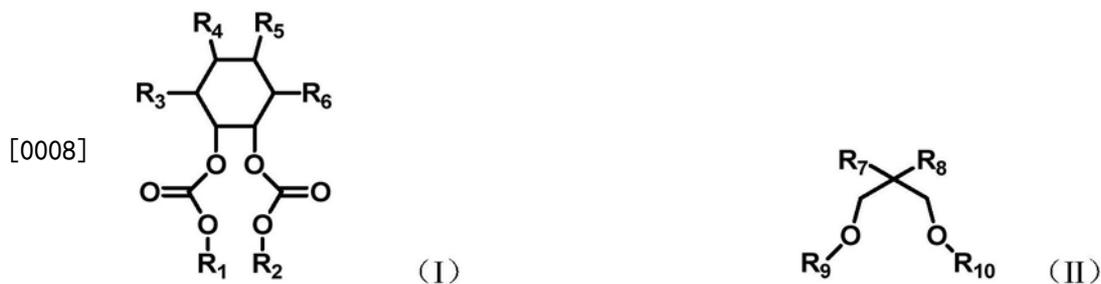
[0004] CN1020448C公开了一类1,3-二醚类内给电子化合物,所获得的催化剂组份用于烯烃聚合时具有较高的活性和好的氢调敏感性。但该类化合物制备成本高,且制备的烯烃聚合物分子量分布窄。

发明内容

[0005] 鉴于上述现有技术的状况,本发明人在烯烃聚合用的催化剂领域进行了广泛深入地研究,并且意外地发现,使用1,2-环己基二碳酸酯类化合物与2,2'-二烷基-1,3-二醚类化合物复配作为内给电子体制备的催化剂特别适合应用于 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 烯烃聚合,其中R为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基或芳基,尤其适用于丙烯聚合。

[0006] 因此,本发明旨在提供一种使用两种特定结构的化合物进行复配作为给电子体的催化剂活性组份,以及包含该组分的催化剂。该催化剂用于烯烃聚合时具有高活性、好的立体定向性及氢调性能。

[0007] 本发明提供的用于烯烃聚合的催化剂组分包括:钛、镁、卤素和内给电子体,其中所述内给电子体包括式(I)所示的1,2-环己基二碳酸酯类化合物和式(II)所示的2,2'-二烷基-1,3-二醚类化合物,



[0009] 式(I)中, R_1 和 R_2 可相同或不相同, 独立选自 C_1 - C_{20} 的直链烷基、 C_3 - C_{20} 的支链烷基、 C_3 - C_{20} 的环烷基、 C_6 - C_{20} 的芳基、 C_7 - C_{20} 的烷芳基和 C_7 - C_{20} 的芳烷基, 所述的 C_1 - C_{20} 的直链烷基、 C_3 - C_{20} 的支链烷基、 C_3 - C_{20} 的环烷基、 C_6 - C_{20} 的芳基、 C_7 - C_{20} 的烷芳基和/或 C_7 - C_{20} 的芳烷基中碳上的氢原子任选地被卤原子、选自O、S、N、P和Si的杂原子、 C_1 - C_6 直链或支链的烷基或烷氧基取代, 主链上的碳原子任选地被选自O、S、N、P和Si的至少一个杂原子取代; R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 可相同或不相同, 独立选自氢、 C_1 - C_{20} 的直链烷基、 C_3 - C_{20} 的支链烷基、 C_3 - C_{20} 的环烷基、 C_6 - C_{20} 的芳基、 C_7 - C_{20} 的烷芳基和 C_7 - C_{20} 的芳烷基, 所述的 C_1 - C_{20} 的直链烷基、 C_3 - C_{20} 的支链烷基、 C_3 - C_{20} 的环烷基、 C_6 - C_{20} 的芳基、 C_7 - C_{20} 的烷芳基和/或 C_7 - C_{20} 的芳烷基中碳上的氢原子任选地被卤原子、选自O、S、N、P和Si的杂原子、 C_1 - C_6 直链或支链的烷基或烷氧基取代, 主链上的碳原子任选地被选自O、S、N、P和Si的至少一个杂原子取代; 或者 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 以任意方式键成环;

[0010] 式(II)中,

[0011] R_7 和 R_8 可相同或不相同, 独立选自氢、 C_1 - C_{20} 的直链烷基、 C_3 - C_{20} 的支链烷基、 C_3 - C_{20} 的环烷基、 C_6 - C_{20} 的芳基、 C_7 - C_{20} 的烷芳基和 C_7 - C_{20} 的芳烷基, 所述的 C_1 - C_{20} 的直链烷基、 C_3 - C_{20} 的支链烷基、 C_3 - C_{20} 的环烷基、 C_6 - C_{20} 的芳基、 C_7 - C_{20} 的烷芳基和/或 C_7 - C_{20} 的芳烷基中碳上的氢原子任选地被卤原子、选自O、S、N、P和Si的杂原子、 C_1 - C_6 直链或支链的烷基或烷氧基取代, 主链上的碳原子任选地被选自O、S、N、P和Si的至少一个杂原子取代; 或者 R_7 和 R_8 以任意方式键成环;

[0012] R_9 和 R_{10} 可相同或不相同, 独立选自 C_1 - C_{10} 的直链烷基、 C_3 - C_{10} 的支链烷基、 C_3 - C_{10} 的环烷基、 C_6 - C_{10} 的芳基、 C_7 - C_{10} 的烷芳基和 C_7 - C_{10} 的芳烷基, 所述的 C_1 - C_{10} 的直链烷基、 C_3 - C_{10} 的支链烷基、 C_3 - C_{10} 的环烷基、 C_6 - C_{10} 的芳基、 C_7 - C_{10} 的烷芳基和/或 C_7 - C_{10} 的芳烷基中碳上的氢原子任选地被卤原子、选自O、S、N、P和Si的杂原子、 C_1 - C_6 直链或支链的烷基或烷氧基取代, 主链上的碳原子任选地被选自O、S、N、P和Si的至少一个杂原子取代。

[0013] 根据本发明的催化剂组分的实施方式, R_1 和 R_2 独立选自 C_1 - C_{10} 的直链烷基、 C_3 - C_{10} 的支链烷基、 C_3 - C_{10} 的环烷基、 C_6 - C_{10} 的芳基、 C_7 - C_{10} 的烷芳基和 C_7 - C_{10} 的芳烷基; 优选地, R_1 和 R_2 独立选自 C_1 - C_6 的直链烷基和 C_3 - C_6 的支链烷基。

[0014] 根据本发明的催化剂组分的实施方式, R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立选自氢、 C_1 - C_{10} 的直链烷烃、 C_3 - C_{10} 的支链烷基、 C_3 - C_{10} 的环烷基、 C_6 - C_{20} 的芳基、 C_7 - C_{10} 的烷芳基和 C_7 - C_{10} 的芳烷基。在一个实施例中, R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 均为氢。

[0015] 根据本发明的催化剂组分的实施方式, R_1 和 R_2 独立选自 C_1 - C_{10} 的直链烷基、 C_3 - C_{10} 的支链烷基、 C_3 - C_{10} 的环烷基、 C_6 - C_{10} 的芳基、 C_7 - C_{10} 的烷芳基和 C_7 - C_{10} 的芳烷基。

[0016] 根据本发明的催化剂组分的实施方式, R_1 和 R_2 均选自 C_1 - C_8 的直链烷基, 优选 C_1 - C_6 的直链烷基。

[0017] 根据本发明的催化剂组分的实施方式, R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立选自氢和 C_1 - C_8 的直

链烷基,优选C₁-C₆的直链烷基。

[0018] 根据本发明的催化剂组分的一个实施方式,R₃和R₄相同。

[0019] 根据本发明的催化剂组分的一个实施方式,R₅和R₆相同。

[0020] 根据本发明的催化剂组分的一个实施方式,R₃和R₄为氢。

[0021] 根据本发明的催化剂组分的一个实施方式,R₅和R₆为氢。

[0022] 根据本发明的催化剂组分的一个实施方式,R₃、R₄、R₅和R₆均为氢。

[0023] 在某些实施例中,R₁和R₂独立选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、叔丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、正己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、1,4-二甲基丁基、1,1'-二甲基丁基、2,2'-二甲基丁基或3,3'-二甲基丁基、1,1',2-三甲基丁基、1,1',3-三甲基丁基、1,3,3'-三甲基丁基、2,2',3-三甲基丁基、2,3,3'-三甲基丁基、1,1',2,2'-四甲基丙基、十二烷基、十四烷基、十六烷基和十八烷基等。

[0024] 适用于本发明的催化剂组分的1,2-环己基二碳酸酯类化合物包括1,2-环己基二甲基二碳酸酯、1,2-环己基二乙基二碳酸酯、1,2-环己基二正丙基二碳酸酯、1,2-环己基二异丙基二碳酸酯、1,2-环己基二正丁基二碳酸酯、1,2-环己基二异丁基二碳酸酯、1,2-环己基二(1-甲基)丙基二碳酸酯、1,2-环己基二特丁基二碳酸酯、1,2-环己基二正戊基二碳酸酯、1,2-环己基二异戊基二碳酸酯、1,2-环己基二(1-甲基)丁基二碳酸酯、1,2-环己基二(2-甲基)丁基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,1'-二甲基)丙基二碳酸酯、1,2-环己基二特戊丁基二碳酸酯、1,2-环己基二正己基二碳酸酯、1,2-环己基二异己基二碳酸酯、1,2-环己基二(1-甲基)戊基二碳酸酯、1,2-环己基二(2-甲基)戊基二碳酸酯、1,2-环己基二(3-甲基)戊基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,1'-二甲基)丁基二碳酸酯、1,2-环己基二(2,2'-二甲基)丁基二碳酸酯、1,2-环己基二特己基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,1',2-三甲基)丙基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,2,2'-三甲基)丙基二碳酸酯、1,2-环己基二正庚基二碳酸酯、1,2-环己基二异庚基二碳酸酯、1,2-环己基二(1-甲基)己基二碳酸酯、1,2-环己基二(2-甲基)己基二碳酸酯、1,2-环己基二(3-甲基)己基二碳酸酯、1,2-环己基二(4-甲基)己基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,1'-二甲基)戊基二碳酸酯、1,2-环己基二(2,2'-二甲基)戊基二碳酸酯、1,2-环己基二(3,3'-二甲基)戊基二碳酸酯、1,2-环己基特庚基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,2-二甲基)戊基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,3-二甲基)戊基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,4-二甲基)戊基二碳酸酯、1,2-环己基二(2,3-二甲基)戊基二碳酸酯、1,2-环己基二(2,4-二甲基)戊基二碳酸酯、1,2-环己基二(3,4-二甲基)戊基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,1',2-三甲基)丁基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,1',3-三甲基)丁基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,2,2'-三甲基)丁基二碳酸酯、1,2-环己基二(2,2',3-三甲基)丁基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,3,3'-三甲基)丁基二碳酸酯、1,2-环己基二(2,3,3'-三甲基)丁基二碳酸酯、1,2-环己基二(1,1',2,2'-四甲基)丙基二碳酸酯、1,2-环己基二十二烷基二碳酸酯、1,2-环己基二十四烷基二碳酸酯、1,2-环己基二十六烷基二碳酸酯和1,2-环己基二十八烷基二碳酸酯中的至少一种。

[0025] 根据本发明的催化剂组分的实施方式,R₇和R₈独立选自氢、C₁-C₁₀的直链烷基、C₃-C₁₀的支链烷基、C₃-C₁₀的环烷基、C₆-C₁₀的芳基、C₇-C₁₀的烷芳基和C₇-C₁₀的芳烷基。

[0026] 根据某些实施例,R₇和R₈独立选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、特丁基、

戊基、异戊基、特戊基和苯基。

[0027] 根据本发明的催化剂组分的实施方式, R_9 和 R_{10} 为 C_1 - C_4 的直链烷基或 C_3 - C_4 的支链烷基。根据某些实施例, R_9 和 R_{10} 独立选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基或异丁基。

[0028] 适用于本发明的催化剂组分包括:

[0029] 2,2'-二甲基-1,3-二甲醚、2,2'-二乙基-1,3-二甲醚、2,2'-二正丙基-1,3-二甲醚、2,2'-二异丙基-1,3-二甲醚、2,2'-二正丁基-1,3-二甲醚、2,2'-二异丁基-1,3-二甲醚、2,2'-二特丁基-1,3-二甲醚、2,2'-二正戊基-1,3-二甲醚、2,2'-二异戊基-1,3-二甲醚、2,2'-二(1-甲基)丁基-1,3-二甲醚、2,2'-二(2-甲基)丁基-1,3-二甲醚、2,2'-二(1-乙基)丙基-1,3-二甲醚、2,2'-二特戊基-1,3-二甲醚、2,2'-二正己基-1,3-二甲醚、2,2'-二异己基-1,3-二甲醚、2,2'-二(1-甲基)戊基-1,3-二甲醚、2,2'-二(2-甲基)戊基-1,3-二甲醚、2,2'-二(3-甲基)戊基-1,3-二甲醚、2,2'-二(1-乙基)丁基-1,3-二甲醚、2,2'-二(2-乙基)丁基-1,3-二甲醚、2,2'-二特己基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-乙基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-正丙基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-正丁基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-异丁基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-正戊基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-正己基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-正丙基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-异丙基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-正丁基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-异丁基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-正戊基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-正己基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-正丙基-2-异丙基-1,3-二甲醚、2-正丙基-2-正丁基-1,3-二甲醚、2-正丙基-2-异丁基-1,3-二甲醚、2-正丙基-2-正戊基-1,3-二甲醚、2-正丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-正丙基-2-正己基-1,3-二甲醚、2-正丙基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-异丙基-2-正丁基-1,3-二甲醚、2-异丙基-2-异丁基-1,3-二甲醚、2-异丙基-2-正戊基-1,3-二甲醚、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-异丙基-2-正己基-1,3-二甲醚、2-异丙基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-正丁基-2-异丁基-1,3-二甲醚、2-正丁基-2-正戊基-1,3-二甲醚、2-正丁基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-正丁基-2-正己基-1,3-二甲醚、2-正丁基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-异丁基-2-正戊基-1,3-二甲醚、2-异丁基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-异丁基-2-正己基-1,3-二甲醚、2-异丁基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-正戊基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-正戊基-2-正己基-1,3-二甲醚、2-正戊基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-异戊基-2-正己基-1,3-二甲醚、2-异戊基-2-异己基-1,3-二甲醚和2-正己基-2-异己基-1,3-二甲醚中的至少一种;优选选自:2,2'-二甲基-1,3-二甲醚、2,2'-二乙基-1,3-二甲醚、2,2'-二正丙基-1,3-二甲醚、2,2'-二异丙基-1,3-二甲醚、2,2'-二正丁基-1,3-二甲醚、2,2'-二异丁基-1,3-二甲醚、2,2'-二特丁基-1,3-二甲醚、2,2'-二正戊基-1,3-二甲醚、2,2'-二异戊基-1,3-二甲醚、2,2'-二(1-乙基)丙基-1,3-二甲醚、2,2'-二特戊基-1,3-二甲醚、2,2'-二正己基-1,3-二甲醚、2,2'-二异己基-1,3-二甲醚、2,2'-二(2-乙基)丁基-1,3-二甲醚、2,2'-二特己基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-乙基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-正丙基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-正丁基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-异丁基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-正戊基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-正丙基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-异丙基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-正丁基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-异丁基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-正戊基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-正丙基-2-异丙基-

1,3-二甲醚、2-正丙基-2-正丁基-1,3-二甲醚、2-正丙基-2-异丁基-1,3-二甲醚、2-正丙基-2-正戊基-1,3-二甲醚、2-正丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-正丙基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-异丙基-2-正丁基-1,3-二甲醚、2-异丙基-2-异丁基-1,3-二甲醚、2-异丙基-2-正戊基-1,3-二甲醚、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-异丙基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-正丁基-2-异丁基-1,3-二甲醚、2-正丁基-2-正戊基-1,3-二甲醚、2-正丁基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-正丁基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-异丁基-2-正戊基-1,3-二甲醚、2-异丁基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-正戊基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-正戊基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-异戊基-2-正己基-1,3-二甲醚、2-异戊基-2-异己基-1,3-二甲醚和2-正己基-2-异己基-1,3-二甲醚中的至少一种；

[0030] 更优选选自：2,2'-二甲基-1,3-二甲醚、2,2'-二乙基-1,3-二甲醚、2,2'-二正丙基-1,3-二甲醚、2,2'-二异丙基-1,3-二甲醚、2,2'-二正丁基-1,3-二甲醚、2,2'-二异丁基-1,3-二甲醚、2,2'-二正戊基-1,3-二甲醚、2,2'-二异戊基-1,3-二甲醚、2,2'-二正己基-1,3-二甲醚、2,2'-二异己基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-乙基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-异丁基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-异丙基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-异丁基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-正丙基-2-异丙基-1,3-二甲醚、2-正丙基-2-异丁基-1,3-二甲醚、2-正丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-正丙基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-异丙基-2-正丁基-1,3-二甲醚、2-异丙基-2-异丁基-1,3-二甲醚、2-异丙基-2-正戊基-1,3-二甲醚、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-异丙基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-正丁基-2-异丁基-1,3-二甲醚、2-正丁基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-正丁基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-异丁基-2-正戊基-1,3-二甲醚、2-异丁基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-异丁基-2-异己基-1,3-二甲醚、2-正戊基-2-异戊基-1,3-二甲醚中的至少一种。

[0031] 根据本发明的催化剂组分，基于催化剂组分的总重量，其中钛原子的含量为1.0-8.0wt%，优选为1.6-6.0wt%；镁原子的含量优选为10-70wt%，优选为15-40wt%；卤原子的含量为20-90wt%，优选为30-85%；内给电子体含量2-30wt%，优选3-20wt%。

[0032] 根据本发明的催化剂组分，其制备方法可以是将镁化合物、钛化合物和内给电子体的在一定条件下接触反应。用于制备所述烯烃聚合催化剂组分的钛化合物、镁化合物和内给电子体的用量没有特别限定，可以独立选自本领域的常规物质和用量。

[0033] 根据本发明的催化剂组分的优选实施方式，总的内给电子体中，式(I)所示的1,2-环己基二碳酸酯类化合物和式(II)所示的2,2'-二烷基-1,3-二醚类化合物摩尔比为0.1:1-1:0.1，优选为0.2:1-1:0.2，进一步优选为0.3:1-1:0.3。

[0034] 在优选的情况下，所述镁化合物可以为式(III)所示的镁化合物、式(III)所示的镁化合物的水合物和式(III)所示的镁化合物的醇加合物中的至少一种，

[0035] $MgR_{11}R_{12}$ (III)

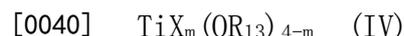
[0036] 式(III)中， R_{11} 和 R_{12} 各自为卤素、碳原子数为1-5的直链或支链烷氧基和碳原子数为1-5的直链或支链烷基中的一种。

[0037] 本发明的烯烃聚合催化剂组分中，所述式(III)所示的镁化合物的水合物是指 $MgR_{11}R_{12} \cdot qH_2O$ ，其中， q 为处于0.1-6的范围之内，优选为2-3.5。本发明中，所述醇加合物是指 $MgR_{11}R_{12} \cdot pR_0OH$ ，其中， R_0 为碳原子数为1-18的烃基，优选为碳原子数为1-5的烷基，更优

选为甲基、乙基、正丙基和异丙基；p处于0.1-6的范围之内，优选为2-3.5。优选地，式(III)中， R_{11} 和 R_{12} 各自为卤素，例如可以为氯、溴和碘中的一种。

[0038] 在优选的情况下，所述镁化合物可以为二甲氧基镁、二乙氧基镁、二丙氧基镁、二异丙氧基镁、二丁氧基镁、二异丁氧基镁、二戊氧基镁、二己氧基镁、二(2-甲基)己氧基镁、甲氧基氯化镁、甲氧基溴化镁、甲氧基碘化镁、乙氧基氯化镁、乙氧基溴化镁、乙氧基碘化镁、丙氧基氯化镁、丙氧基溴化镁、丙氧基碘化镁、丁氧基氯化镁、丁氧基溴化镁、丁氧基碘化镁、二氯化镁、二溴化镁、二碘化镁、二氯化镁的醇加合物、二溴化镁的醇加合物和二碘化镁的醇加合物中的至少一种。最优选地，所述镁化合物为二乙氧基镁或二氯化镁。

[0039] 根据本发明的烯烃聚合催化剂组分，其中，所述钛化合物为式(IV)所示的化合物，



[0041] 式(IV)中，X为卤素， R_{13} 为碳原子数为1-20的烷基，m为1-4的整数。m可以为0、1、2、3或4。所述卤素可以为氯、溴或碘。

[0042] 在优选的情况下，式(IV)中，X为卤素， R_{13} 为碳原子数为1-5的烷基，例如：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、二氯二乙氧基钛和三氯一乙氧基钛中的至少一种。最优选地，所述钛化合物为四氯化钛。

[0043] 在本发明中，通过使钛化合物、镁化合物和内给电子体反应来制备本发明的烯烃聚合催化剂组分的方法可以通过本领域常规的制备烯烃聚合催化剂组分的方法进行。例如可以通过下述方法来制备本发明的烯烃聚合催化剂组分。

[0044] 方法一，参照CN102453150B方法按以下步骤制备催化剂组分。(1)将烷氧基镁或烷氧基卤化镁化合物，在惰性稀释剂存在下与钛化合物和式(1)所求内电子给予体化合物进行接触反应；(2)通过步骤(1)得到的固体用惰性溶剂洗涤得到固体催化剂组分。

[0045] 作为上述烷氧基镁的具体例子，可以举出二甲氧基镁、二乙氧基镁、二丙氧基镁、二异丙氧基镁、二丁氧基镁、二异丁氧基镁、二戊氧基镁、二己氧基镁、二(2-甲基)己氧基镁等或其混合物，优选为二乙氧基镁或二乙氧基镁与其它烷氧基镁的混合物。该烷氧基镁化合物的制备方法，可由本领域公知的方法制备，如将金属镁与脂肪醇在少量碘存在下制备。

[0046] 作为上述烷氧基卤化镁的具体例子，可以举出甲氧基氯化镁、乙氧基氯化镁、丙氧基氯化镁、丁氧基氯化镁等，优选乙氧基氯化镁。该烷氧基卤化镁化合物的制备方法，可由本领域公知的方法制备，如将格氏试剂丁基氯化镁与四乙氧基钛和四乙氧基硅混合来制备乙氧基氯化镁。

[0047] 在步骤(1)中，所述的惰性稀释剂选自 C_6-C_{10} 的烷烃或芳烃中的至少一种。所述的惰性稀释剂的具体实例可采用己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯、二甲苯中的一种或它们的混合物；本发明优选甲苯。对于接触的顺序没有特别的限定，例如可以在惰性稀释剂的存在下使各成分接触，还可以预先用惰性溶剂稀释各成分使他们接触。对于接触的次数也没有特别的限定，可以接触一次，也可以接触多次。

[0048] 通过以上接触反应得到的固体催化剂组分可以用惰性溶剂洗涤，如：烃类化合物。该惰性溶剂的具体事例可选自己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯、二甲苯中的一种、或它们的混合物。本发明中优选为己烷。

[0049] 在本发明中，对于洗涤的方法没有特别的限定，优选倾析、过滤等方式。惰性溶剂的使用量、洗涤时间、洗涤次数没有特别限定，相对于1摩尔镁的化合物通常使用1-1000摩

尔,优选为10-500摩尔的溶剂,通常洗涤1-24小时,优选10-6小时。另外从洗涤的均一性和洗涤效率的方面出发,优选在洗涤操作中进行搅拌。需要说明的是,所得的固体催化剂组分可以在干燥状态下保存或者在惰性溶剂中保存。

[0050] 方法一中使用的各成分的用量,以每摩尔镁计,钛化合物的使用量0.5-100摩尔,优选为1-50摩尔;惰性稀释剂的使用量通常为0.5-100摩尔,优选为1-50摩尔;电子给体化合物的总量通常为0.005-10摩尔,优选为0.01-1摩尔。

[0051] 所述各组分的接触温度通常为-40~200℃,优选为-20~150℃;接触时间通常为1分钟~20小时,优选为5分钟~8小时。

[0052] 方法二,参照专利CN85100997的方法,将二卤化镁溶解于有机环氧化合物、有机磷化合物和惰性稀释剂组成的溶剂体系中,形成均匀溶液后与钛化合物混合,在助析出剂存在下,析出固体物;然后再将该固体物与内给电子体接触,使其载附于固体物上得到固体催化剂组分。

[0053] 在方法二中使用的助析出剂可以为有机酸酐、有机酸、醚和酮中的至少一种。所述有机酸酐的具体例子可以为乙酸酐、邻苯二甲酸酐、丁二酸酐和顺丁烯二酸酐等中的至少一种,所述有机酸的具体例子可以为醋酸、丙酸、丁酸、丙烯酸和甲基丙烯酸等中的至少一种,所述醚的具体例子可以为甲醚、乙醚、丙醚、丁醚和戊醚中的至少一种,所述酮可以为丙酮、甲乙酮和二苯酮中的至少一种。

[0054] 在方法二中使用的有机环氧化合物可以为选自环氧乙烷、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、甲基缩水甘油醚和二缩水甘油醚等中的至少一种,优选环氧氯丙烷。

[0055] 在方法二中使用的有机磷化合物可以为正磷酸或亚磷酸的烃基酯或卤代烃基酯,该有机磷化合物的具体例子可以举出:正磷酸三甲酯、正磷酸三乙酯、正磷酸三丁酯、正磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯或亚磷酸苯甲酯等,优选正磷酸三丁酯。

[0056] 在方法二中使用的惰性稀释剂可采用己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯和二甲苯中至少一种。

[0057] 方法二中使用的各成分的用量,以每摩尔卤化镁计,有机环氧化合物可以为0.2-10摩尔,优选为0.5-4摩尔;有机磷化合物可以为0.1-3摩尔,优选为0.3-1.5摩尔;钛化合物可以为0.5-20摩尔,优选为5-15摩尔;助析出组分可以为0.01-0.3摩尔,优选为0.02-0.08摩尔;给电子体化合物总量可以为0-10摩尔,优选为0.02-0.3摩尔。

[0058] 方法三,参照CN1091748的制备方法制备催化剂组分。氯化镁醇合物熔体在白油与硅油的分散体系中经高速搅拌分散,形成乳化液,卸入冷却液中迅速冷却定型,形成氯化镁醇合物微球。冷却液为沸点较低的惰性烃类溶剂,如石油醚、戊烷、己烷、庚烷等。所得氯化镁醇合物微球经洗涤、干燥为球形载体,其醇与氯化镁的摩尔比为2-3,以2-2.5为好。载体粒径为10-300微米,以30-150微米最好。

[0059] 用过量的四氯化钛在低温处理上述球形载体,逐步升温,在处理过程中加入给电子体,处理后用惰性溶剂多次洗涤,干燥后得到固体粉末状的球形催化剂。四氯化钛与氯化镁的摩尔比为20-200,以30-60为好;起始处理温度为-30~0℃,以-25至-20℃为佳;最终处理温度为80-136℃,以100-130℃为佳

[0060] 所得球形催化剂具有如下特征:钛含量1.5-3.5wt%,酯含量6.0-20.0wt%,氯含量52-60wt%,镁含量10-20wt%,惰性溶剂含量1-6wt%。

[0061] 方法四:参照CN1506384所公开的方法制备催化剂。首先将镁化合物与有机醇化合物按2-5摩尔比和惰性溶剂混合,升温到120-150°C,形成均匀溶液,选择性加入用作助析出剂的苯酚、含硅化合物或其它有利于获得良好颗粒的助剂;然后按照钛/镁摩尔比20-50将醇化合物与钛化合物接触反应2-10h,反应温度-15-40°C,在助析出剂存在下,升温至90-110°C;按照镁/酯摩尔比2-10加入本发明所述的给电子体化合物,在100-130°C反应1-3小时,过滤分离出固体颗粒;再(可选择性重复2-3次)按照钛/镁摩尔比20-50将固体颗粒与钛化合物在100-130°C接触反应1.5-3小时,过滤分离出固体颗粒;最后用50-80°C的惰性溶剂洗涤固体颗粒,干燥后得到催化剂组分。

[0062] 在上述四种制备本发明的用于烯烃聚合的催化剂组分的任何一种方法中,可将所述的内给电子体可单独使用,也可以两种或以上混合使用。

[0063] 在上述四种制备本发明的用于烯烃聚合的催化剂组分的任何一种方法中,内给电子体也可以在镁化合物与钛化合物接触前或接触过程中加入,如方法一中先将内给电子体加入到在烷氧基镁或烷氧基卤化镁在惰性稀释剂的悬浮液中,再与钛化合物混合制备烯烃聚合催化剂;方法二中将内给电子体在卤化镁溶液与钛化合物接触前加入到卤化镁溶液中。

[0064] 在上述的用于烯烃聚合的催化剂组分的制备中,作为内给电子体的式(I)和式(II)所示的内给电子体化合物的总量与镁原子的摩尔比通常可以为0.01-3,优选为0.02-0.3。

[0065] 本发明中,提供的催化剂组分中,优选地,以催化剂组分的总量为基准,含有1-3.5wt%的钛,10-20wt%镁,50-70wt%氯,6-20wt%的内给电子体,更优选地,以催化剂组分的总量为基准,含有1.8-3.2wt%的钛,15-20wt%镁,52-60wt%氯,7-11wt%的内给电子体。

[0066] 根据本发明,所述应用的烯烃聚合催化剂体系,用于由通式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 表示的烯烃的聚合反应,其中R是氢或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基。

[0067] 本发明还提供了一种用于烯烃聚合的催化剂体系,该催化剂含有:(1)本发明提供的用于烯烃聚合的催化剂组分;(2)烷基铝化合物;以及任选地(3)外给电子体化合物。

[0068] 根据本发明,所述烷基铝化合物的用量可以为本领域的常规用量。优选情况下,所述烷基铝化合物以铝计,所述催化剂组分以钛计,所述烷基铝化合物与所述催化剂组分的摩尔比为(5-5000):1;优选地,所述烷基铝化合物与所述催化剂组分的摩尔比为(20-1000):1。更优选地,所述烷基铝化合物与所述催化剂组分的摩尔比为(50-500):1。

[0069] 本发明中,所述烷基铝化合物可以为烯烃聚合领域常用的各种能够用作齐格勒-纳塔型催化剂的助催化剂的烷基铝化合物。优选的情况下,所述烷基铝化合物可以为式(V)所示的化合物,

[0070] $\text{AlR}'_n\text{X}'_{3-n}$ (V),

[0071] 式(V)中, R' 为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 的芳基, X' 为卤素, n' 为1-3的整数。优选地,所述烷基铝化合物的具体例子例如可以为三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝、一氢二乙基铝、一氢二异丁基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、倍半乙基氯化铝和二氯乙基铝中的至少一种。

[0072] 根据本发明的催化剂体系中,所述外给电子体化合物的种类和含量没有特别限定。优选情况下,以铝计的所述烷基铝化合物与所述外给电子体化合物的摩尔比为0.1-500:1,优选为1-300:1,更优选为3-100:1。

[0073] 根据本发明,所述外给电子体化合物可以为烯烃聚合领域常用的各种能够用作齐格勒-纳塔型催化剂的助催化剂的外给电子体化合物。优选情况下,所述外给电子体化合物可以为式(VI)所示的有机硅化合物,



[0075] 式(VI)中, R^{1m} 和 R^{2n} 可以为相同或不同,独立选自卤素、氢原子、 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_3 - C_{20} 的环烷基、 C_6 - C_{20} 的芳基和 C_1 - C_{20} 的卤代烷基中的一种; R^{3p} 为 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_3 - C_{20} 的环烷基、 C_6 - C_{20} 的芳基和 C_1 - C_{20} 的卤代烷基中的一种; m 和 n 独立选自0-3的整数,且 $m+n < 4$ 。作为所述外给电子体化合物的具体例子可以举出三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、三甲基苯氧基三乙基甲氧基硅烷、三乙基乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、乙基异丙基二甲氧基硅烷、丙基异丙基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、异丙基异丁基二甲氧基硅烷、二叔丁基二甲氧基硅烷、叔丁基甲基二甲氧基硅烷、叔丁基乙基二甲氧基硅烷、叔丁基丙基二甲氧基硅烷、叔丁基异丙基二甲氧基硅烷、叔丁基丁基二甲氧基硅烷、叔丁基异丁基二甲氧基硅烷、叔丁基(仲丁基)二甲氧基硅烷、叔丁基戊基二甲氧基硅烷、叔丁基壬基二甲氧基硅烷、叔丁基己基二甲氧基硅烷、叔丁基庚基二甲氧基硅烷、叔丁基辛基二甲氧基硅烷、叔丁基癸基二甲氧基硅烷、甲基叔丁基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、环己基乙基二甲氧基硅烷、环己基丙基二甲氧基硅烷、环己基异丁基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、环己基叔丁基二甲氧基硅烷、环戊基甲基二甲氧基硅烷、环戊基乙基二甲氧基硅烷、环戊基丙基二甲氧基硅烷、环戊基叔丁基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、环戊基环己基二甲氧基硅烷、双(2-甲基环戊基)二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、叔丁基三甲氧基硅烷、仲丁基三甲氧基硅烷、戊基三甲氧基硅烷、异戊基三甲氧基硅烷、环戊基三甲氧基硅烷、环己基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丁氧基硅烷、2-乙基哌啶基-2-叔丁基二甲氧基硅烷、(1,1,1-三氟-2-丙基)-2-乙基哌啶基二甲氧基硅烷和(1,1,1-三氟-2-丙基)-甲基二甲氧基硅烷中的至少一种。更优选地,所述外给电子体化合物可以为二环戊基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、甲基叔丁基二甲氧基硅烷和四甲氧基硅烷中的至少一种。

[0076] 本发明还提供了一种烯烃聚合方法,该方法包括:在烯烃聚合条件下,使一种或多种烯烃与本发明提供的催化剂体系接触,所述烯烃中的至少一种为由通式 $CH_2=CHR$ 表示的烯烃,其中R是氢或 C_1 - C_6 的烷基。

[0077] 本发明提供的烯烃聚合方法可以用于烯烃的均聚合,也可以用于将多种烯烃进行共聚合。所述烯烃可以的具体实例包括:乙烯、丙烯、1-正丁烯、1-正戊烯、1-正己烯、1-正辛烯和4-甲基-1-戊烯中的至少一种。优选地,所述烯烃可以为乙烯、丙烯、1-正丁烯、4-甲基-

1-戊烯和1-正己烯中的至少一种。更优选地,所述烯烃为丙烯。

[0078] 根据本发明,所述催化剂组分在制备聚烯烃中应用,制备聚烯烃的催化剂体系的组分,即本发明提供的催化剂组分、作为助催化剂的有机铝化合物和作为外给电子体化合物可以在接触烯烃单体之前先进行接触,在业内称之为“预接触”或“预络合”;也可以该三个组分分别加入到烯烃单体中再进行聚合反应,即不实施“预接触”。根据本发明提供的烯烃聚合方法,优选烯烃聚合催化剂体系中的各组分采用“预接触”的方法。“预接触”的时间为0.1-30min,优选1-10分钟;“预接触”的温度为-20℃至80℃,优选10-50℃。

[0079] 将所述催化剂体系先在少量烯烃单体的存在下进行一定程度的聚合得到预聚合催化剂,再将预聚合催化剂进一步与烯烃单体接触进行反应得到烯烃聚合物。这一技术在业内称之为“预聚合”工艺,有助于催化剂聚合活性及聚合物堆积密度的提高等。根据本发明提供的烯烃聚合方法,可以采用“预聚合”工艺,也可以不采用“预聚合”工艺,优选采用“预聚合”工艺。“预聚合”的倍率当烯烃单体为丙烯时为5-1000gPP/gCat,优选10-500gPP/gCat;“预聚合”的温度为-20℃至80℃,优选10-50℃。

[0080] 根据本发明的烯烃聚合方法,所述聚合条件可以为本领域的常规条件。催化剂的用量可以为现有技术各种催化剂的用量。

[0081] 本发明提供的催化剂体系用于烯烃聚合时,保持了较高的堆积密度和立体定向能力的同时,得到的聚合物分子量分布比单独使用式(II)所示的2,2'-二烷基-1,3-二醚类化合物有所提高,绝大部分比例的复配还可以提高催化剂的聚合活性。本发明提供的催化剂组分及包含该催化剂组分的催化剂体系适合用于聚烯烃尤其是聚丙烯树脂的开发。

具体实施方式

[0082] 下面给出的实施例是为了说明本发明,而不是对本发明进行限制。

[0083] 测试方法:

[0084] 1、催化剂组分的收率(%) = (所得催化剂质量/所用氯化镁质量) × 100%;

[0085] 2、催化剂组分中的钛含量:采用721分光光度计测定;

[0086] 3、催化剂组分的固体的粒度分布:采用马尔文2000激光粒度分析仪,根据正己烷分散剂激光衍射法测量;

[0087] 4、内给电子体化合物的纯度采用气相色谱(GC)进行测定;

[0088] 5、聚合物熔融指数(MI):根据GB/T3682-2000测定;

[0089] 6、丙烯聚合物等规度指数(II):采用庚烷抽提法测定:2g干燥的聚合物样品,放在抽提器中用沸腾庚烷抽提6小时后,将剩余物干燥至恒重所得的聚合物重量(g)与2(g)的比值即为等规度;

[0090] 7、聚合物分子量分布MWD ($MWD = M_w/M_n$):采用PL-GPC220,以三氯苯为溶剂,在150℃下测定(标样:聚苯乙烯,流速:1.0mL/min,柱子:3x Plgel10um MlxED-B 300x 7.5nm)。

[0091] 8、活性计算:催化剂活性 = (制备的聚烯烃质量) / (催化剂固体组份质量) g/g

[0092] 9、堆积密度测定:将制备所得的聚合物粉料于漏斗中从10cm高度自由落体到100mL容器中,称量容器中聚合物粉料重量为Mg,则聚合物堆积密度为M/100g/cm³。

[0093] 实施例:

[0094] 一、给电子体化合物的合成:

[0095] 化合物A:1,2-环己基二正丙基二碳酸酯

[0096] 485.3g氯甲酸正丙酯和500mL三氯甲烷混合,记为溶液1,置于2000mL圆底烧瓶中。200g 1,2-二羟基环己烷,10.0g 4-二甲氨基吡啶溶于313g无水吡啶和200mL三氯甲烷中,滴入溶液1中,滴加过程中保持温度稳定在5-10℃左右。滴加完毕后,升温至40℃搅拌4小时,升温至回流反应8小时。反应结束,除去固体盐和溶剂,加入200mL乙酸乙酯,400mL水,使用10%的盐酸调至pH=3-4,分液,乙酸乙酯萃取水相两次(100mL,80mL),合并有机相,干燥后过滤,旋干溶剂。减压精馏得最终产物387.3g,产率78.1%,纯度98.2%(GC)。

[0097] 化合物B:1,2-环己基二正丁基二碳酸酯

[0098] 使用类似化合物A的合成方法,将氯甲酸正丙酯换为氯甲酸正丁酯制备得到1,2'-环己基二正丁基二碳酸酯405.7g,产率74.6%,纯度99.3%(GC)。

[0099] 化合物C:1,2-环己基二正戊基二碳酸酯

[0100] 使用类似化合物A的合成方法,将氯甲酸正丙酯换为氯甲酸正戊酯制备得到1,2'-环己基二正戊基二碳酸酯418.0g,产率70.6%,纯度98.4%(GC)。

[0101] 化合物D:4-叔丁基-1,2-环己基二正戊基二碳酸酯

[0102] 根据文献Catalytic hydrogenation of aromatic rings catalyzed by Pd/NiO (RSC Adv.,2014,4,2729-2732)提供的方法制备得到4-叔丁基-1,2-环己二醇。使用类似化合物C的合成方法,将1,2-二羟基环己烷换为4-叔丁基-1,2-环己二醇制备得到4-叔丁基-1,2-环己基二正戊基二碳酸酯127.2g,产率71.8%,纯度98.1%(GC)。

[0103] 二、固体催化剂组分的制备

[0104] 催化剂固体组分制备方法

[0105] (1) 二烷氧基镁载体的制备

[0106] 用氮气充分的置换带有搅拌器的16L耐压反应器后,向反应器中加入乙醇10000mL、2-乙基己醇300mL和异丙醇200mL,加入碘12g和氯化镁8g使之溶解。开搅拌后进行升温,直至达到反应体系的回流温度。然后逐次加入镁粉640g。将反应进行直至完成,即不再有氢气排出为止。然后进行洗涤、分离及干燥。得到的二烷氧基镁载体。

[0107] (2) 复配内给电子体的配制

[0108] 将以上合成的化合物作为内给电子体,同二醚类化合物按着不同的比例进行混合作为复配内给电子体,用于催化剂的制备,具体的用量及种类见表1。

[0109] 表1.复配内给电子体种类及用量:

复配内给电子体		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[0110] 式I所示化合物	种类	A	A	A	B	B	B	C	C	C	D	D	D
	用量/g	1.0	1.5	2.0	1.0	1.5	2.0	1.0	1.5	2.0	1.0	1.5	2.0
	LYEM ^a	2.0	1.5	1.0	2.0	1.5	1.0	2.0	1.5	1.0	2.0	1.5	1.0

[0111] ^aLYEM为2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚

[0112] (2) 催化剂组分的制备

[0113] 实施例1:

[0114] 分别取10g上述二烷氧基镁载体、50mL甲苯、0.8g复配内给电子体1制备悬浮液。在经过高纯氮气重复置换的300mL反应釜中,加入甲苯40mL和四氯化钛60mL,升温至65℃,然

后将配制好的悬浮液缓慢的加入釜中,65℃恒温1小时,缓慢升温至110℃,升至80℃时加入2.2g复配内给电子体1,110℃恒温1小时,压滤得固形物。所得固形物使用150mL甲苯洗两次,压滤除去液体。加入甲苯90mL和四氯化钛60mL的混合液在110℃搅拌处理1小时,如此处理2次。压滤,所得的固体用甲苯洗一次,己烷洗涤4次,每次150mL,压滤、干燥,即得催化剂固体组分。

[0115] 实施例2-12:

[0116] 内给电子体分别换为复配内给电子体2-12各3.0g,其他步骤同实施例1。

[0117] 对比例1固体催化剂组分的制备:

[0118] 内给电子体使用2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚(LYEM)共计3.0g,其它步骤同实施例1。

[0119] 三、丙烯聚合

[0120] 在一个5L高压釜中,经气相丙烯充分置换后,在室温下加入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0.10mmol/mL)、10mL无水己烷和10mg固体催化剂组分。关闭高压釜,引入4.5标准升氢气和2L的液体丙烯;在搅拌下在10分钟内将温度升至70℃。在70℃下聚合反应1小时后,停止搅拌,除去未聚合的丙烯单体,收集聚合物。

[0121] 表2. 催化剂的性能

项目	Ti 含量%	Ac	BD	MI	MWD	II%
		KgPP/gcat	g/cm ³	g/10min		
实施例 1	1.98	40.6	0.41	34.1	4.3	97.1
实施例 2	2.24	47.2	0.41	32.0	5.4	97.6
实施例 3	2.47	41.5	0.41	37.3	6.2	97.0
实施例 4	2.03	43.6	0.41	34.8	4.8	97.4
实施例 5	2.35	40.9	0.41	27.5	5.4	97.2
[0122] 实施例 6	2.43	46.8	0.41	38.8	5.1	97.6
实施例 7	1.87	45.7	0.40	34.1	5.0	98.1
实施例 8	2.11	41.3	0.41	35.4	5.6	98.2
实施例 9	2.16	43.3	0.39	37.1	6.0	97.8
实施例 10	2.03	44.8	0.40	32.5	4.9	97.0
实施例 11	1.86	42.2	0.41	30.8	5.5	97.9
实施例 12	1.93	40.9	0.40	34.6	5.9	97.4
对比例 1	2.58	37.2	0.41	35.4	3.9	97.6

[0123] 从表2数据可以看出,使用本发明所述的1,2-环己基二碳酸酯类化合物同2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚进行复配作为内给电子体得到的催化剂在保持了较高的堆积密度和立体定向能力的同时,得到的聚合物分子量分布比单独使用2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚有所提高,绝大部分比例的复配还可以提高催化剂的聚合活性,所以,采用这两种给

电子体进行复配更适用于聚丙烯树脂的开发。

[0124] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。