



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109553711 B

(45) 授权公告日 2021.04.13

(21) 申请号 201710886394.9

(22) 申请日 2017.09.27

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109553711 A

(43) 申请公布日 2019.04.02

(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 王军 高明智 刘海涛 马晶  
陈建华 蔡晓霞 马吉星 胡建军  
李昌秀 何世雄

(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 吴大建 桑胜梅

(51) Int.Cl.  
C08F 110/06 (2006.01)  
C08F 4/646 (2006.01)  
C08F 4/649 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 102372797 A, 2012.03.14  
CN 102712704 B, 2015.01.07  
CN 1436796 A, 2003.08.20  
US 2011130529 A1, 2011.06.02

审查员 陈曦

权利要求书5页 说明书15页

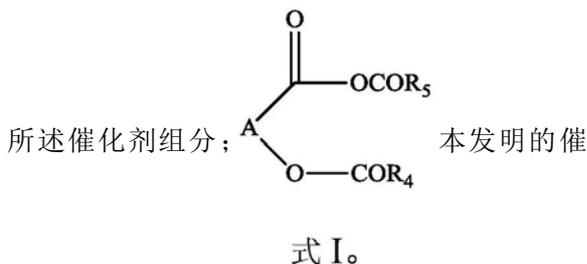
(54) 发明名称

一种用于烯烃聚合的催化剂组分及其催化剂

(57) 摘要

本发明公开了一种烯烃聚合用的催化剂组分,其通过包含如下步骤的方法制备:1)将镁化合物与有机醇化合物和惰性溶剂混合,加入结构通式I所示的化合物处理,得到醇合物;2)将所述醇合物与钛化合物在低温下进行接触,然后加入内给电子化合物反应,分离出第一固体颗粒;3)将步骤2)中的第一固体颗粒加入到钛化合物溶液中,搅拌并反应,分离出第二固体颗粒;4)用惰性溶剂洗涤步骤3)中得到的第二固体颗粒,得到

的定向能力,催化剂的氢调敏感性好,制备的聚合物分子量分布较宽。



催化剂组分用于烯烃聚合,具有较高的活性和可调

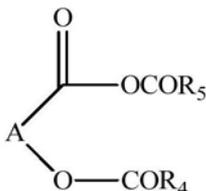
1. 一种用于烯烃聚合的催化剂组分,其通过包含如下步骤的方法制备:

1) 将镁化合物与有机醇化合物和惰性溶剂混合,加入结构通式I所示的化合物处理,得到醇合物;

2) 将所述醇合物与钛化合物在-40至0℃下进行接触,然后加入内给电子体化合物,分离出第一固体颗粒;

3) 将步骤2)中的第一固体颗粒加入到钛化合物溶液中,搅拌并反应,分离得第二到固体颗粒;

4) 用惰性溶剂洗涤步骤3)中得到的第二固体颗粒,得到所述催化剂组分;



式 I

式中,A为 $-(CR_1R_2)_n-$ , $n=0\sim 5$ ;  $R_1\sim R_2$ 相同或不同,各自独立地选自氢、取代或未取代的 $C_1\sim C_{30}$ 的烃基和取代或未取代的 $C_1\sim C_{30}$ 的烷氧基, $R_1$ 和 $R_2$ 可链接成环; $R_4$ 和 $R_5$ 相同或不同,各自独立地选自氢和取代或未取代的 $C_1\sim C_{30}$ 的烃基。

2. 根据权利要求1所述的催化剂组分,其特征在于,所述 $R_1\sim R_2$ 相同或不同,各自独立地选自氢、取代或未取代的 $C_1\sim C_{20}$ 的直链烷基、取代或未取代的 $C_3\sim C_{20}$ 的支链烷基或环烷基、取代或未取代的 $C_2\sim C_{20}$ 的直链烯基、取代或未取代的 $C_3\sim C_{20}$ 的支链烯基或环烯基、取代或未取代的 $C_6\sim C_{20}$ 的芳基、取代或未取代的 $C_7\sim C_{20}$ 的烷芳基或芳烷基和取代或未取代的 $C_1\sim C_{20}$ 的烷氧基; $R_1$ 和 $R_2$ 可任意地链接成取代或未取代的 $C_3\sim C_{10}$ 的环烷基、取代或未取代的 $C_3\sim C_{10}$ 的环烯基或是取代或未取代的 $C_2\sim C_{10}$ 的杂环基。

3. 根据权利要求2所述的催化剂组分,其特征在于,所述 $R_1\sim R_2$ 选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环戊基、环己基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、苯基、甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、丁基苯基、戊基苯基、卤代苯基、苯甲基、苯乙基、苯丙基、苯丁基、萘基、联苯基、甲氧基、乙氧基和丙氧基。

4. 根据权利要求2所述的催化剂组分,其特征在于, $R_1$ 和 $R_2$ 可任意地链接成环戊基、环己基、环戊烯基、环己烯基、茚基和环戊二烯基一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的催化剂组分,其特征在于,所述 $R_4$ 和 $R_5$ 相同或不同,各自独立地选自氢和取代或未取代的 $C_1\sim C_{20}$ 的烃基。

6. 根据权利要求5所述的催化剂组分,其特征在于,所述 $R_4$ 和 $R_5$ 选自取代或未取代的 $C_1\sim C_{20}$ 的直链烷基、取代或未取代的 $C_3\sim C_{20}$ 的支链烷基或环烷基、取代或未取代的 $C_2\sim C_{20}$ 的直链烯基、取代或未取代的 $C_3\sim C_{20}$ 的支链烯基或环烯基、取代或未取代的 $C_6\sim C_{20}$ 的芳基和取代或未取代的 $C_7\sim C_{20}$ 的烷芳基或芳烷基。

7. 根据权利要求6所述的催化剂组分,所述 $R_4$ 和 $R_5$ 选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环戊基、环己基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、苯基、甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、丁基苯基、戊基苯基、卤代苯基、苯甲基、苯乙基、苯丙基、苯丁基、萘基和联苯基。

8. 根据权利要求1所述的催化剂组分,其特征在于,所述通式I所示的化合物选自苯甲



酰氧羰基) (苯基) 甲酯、2-异丁基苯甲酸(戊酰氧羰基) (苯基) 甲酯、2-正丁基苯甲酸(乙酰氧羰基) (苯基) 甲酯、2-正丁基苯甲酸(丙酰氧羰基) (苯基) 甲酯、2-正丁基苯甲酸(丁酰氧羰基) (苯基) 甲酯、2-正丁基苯甲酸(戊酰氧羰基) (苯基) 甲酯、2-氯苯甲酸(乙酰氧羰基) (苯基) 甲酯、2-氯苯甲酸(丙酰氧羰基) (苯基) 甲酯、2-氯苯甲酸(丁酰氧羰基) (苯基) 甲酯、2-氯苯甲酸(戊酰氧羰基) (苯基) 甲酯、3-氯苯甲酸(乙酰氧羰基) (苯基) 甲酯、3-氯苯甲酸(丙酰氧羰基) (苯基) 甲酯、3-氯苯甲酸(丁酰氧羰基) (苯基) 甲酯、3-氯苯甲酸(戊酰氧羰基) (苯基) 甲酯、4-氯苯甲酸(乙酰氧羰基) (苯基) 甲酯、4-氯苯甲酸(丙酰氧羰基) (苯基) 甲酯、4-氯苯甲酸(丁酰氧羰基) (苯基) 甲酯、4-氯苯甲酸(戊酰氧羰基) (苯基) 甲酯、2-溴苯甲酸(乙酰氧羰基) (苯基) 甲酯、2-溴苯甲酸(丙酰氧羰基) (苯基) 甲酯、2-溴苯甲酸(丁酰氧羰基) (苯基) 甲酯、2-溴苯甲酸(戊酰氧羰基) (苯基) 甲酯、3-溴苯甲酸(乙酰氧羰基) (苯基) 甲酯、3-溴苯甲酸(丙酰氧羰基) (苯基) 甲酯、3-溴苯甲酸(丁酰氧羰基) (苯基) 甲酯、3-溴苯甲酸(戊酰氧羰基) (苯基) 甲酯、4-溴苯甲酸(乙酰氧羰基) (苯基) 甲酯、4-溴苯甲酸(丙酰氧羰基) (苯基) 甲酯、4-溴苯甲酸(丁酰氧羰基) (苯基) 甲酯、4-溴苯甲酸(戊酰氧羰基) (苯基) 甲酯、4-甲基苯甲酸(环己基甲酰氧羰基) (苯基) 甲酯、4-乙基苯甲酸(环己基甲酰氧羰基) (苯基) 甲酯、4-正丙基苯甲酸(环己基甲酰氧羰基) (苯基) 甲酯、4-异丙基苯甲酸(环己基甲酰氧羰基) (苯基) 甲酯、4-正丁基苯甲酸(环己基甲酰氧羰基) (苯基) 甲酯、4-异丁基苯甲酸(环己基甲酰氧羰基) (苯基) 甲酯、4-叔丁基苯甲酸(环己基甲酰氧羰基) (苯基) 甲酯、甲酸(4-异丙基苯甲酰氧羰基) (苯基) 甲酯、乙酸(4-正丙基苯甲酰氧羰基) (苯基) 甲酯、丙酸(苯甲酰氧羰基) (苯基) 甲酯、丁酸(4-正丁基苯甲酰氧羰基) (苯基) 甲酯、戊酸(4-异丁基苯甲酰氧羰基) (苯基) 甲酯、己酸(4-异丁基苯甲酰氧羰基) (苯基) 甲酯、苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基-2-苯基) 乙酯、苯甲酸[2-(4-正丙基苯甲酰氧羰基)-2-苯基] 乙酯、苯甲酸[2-(4-异丙基苯甲酰氧羰基)-2-苯基] 乙酯、苯甲酸[2-(4-正丁基苯甲酰氧羰基)-2-苯基] 乙酯、苯甲酸[2-(4-异丁基苯甲酰氧羰基)-2-苯基] 乙酯、苯甲酸[2-(4-叔丁基苯甲酰氧羰基)-2-苯基] 乙酯、苯甲酸(2-乙酰氧羰基-2-苯基) 乙酯、苯甲酸(2-丙酰氧羰基-2-苯基) 乙酯、苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基) 乙酯、苯甲酸(2-乙酰氧羰基) 乙酯、苯甲酸(2-丙酰氧羰基) 乙酯、苯甲酸(2-丁酰氧羰基) 乙酯、4-丙基苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基-2-苯基) 乙酯、4-丙基苯甲酸[2-(4-正丙基苯甲酰氧羰基)-2-苯基] 乙酯、4-丙基苯甲酸[2-(4-异丙基苯甲酰氧羰基)-2-苯基] 乙酯、4-丙基苯甲酸[2-(4-正丁基苯甲酰氧羰基)-2-苯基] 乙酯、4-丙基苯甲酸[2-(4-异丁基苯甲酰氧羰基)-2-苯基] 乙酯、4-丙基苯甲酸[2-(4-叔丁基苯甲酰氧羰基)-2-苯基] 乙酯、4-丙基苯甲酸(2-乙酰氧羰基-2-苯基) 乙酯、4-丙基苯甲酸(2-丙酰氧羰基-2-苯基) 乙酯、4-丙基苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基) 乙酯、4-丙基苯甲酸(2-乙酰氧羰基) 乙酯、4-丙基苯甲酸(2-丙酰氧羰基) 乙酯、4-丙基苯甲酸(2-丁酰氧羰基) 乙酯、4-丁基苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基-2-苯基) 乙酯、4-丁基苯甲酸[2-(4-正丙基苯甲酰氧羰基)-2-苯基] 乙酯、4-丁基苯甲酸[2-(4-异丙基苯甲酰氧羰基)-2-苯基] 乙酯、4-丁基苯甲酸[2-(4-正丁基苯甲酰氧羰基)-2-苯基] 乙酯、4-丁基苯甲酸[2-(4-异丁基苯甲酰氧羰基)-2-苯基] 乙酯、4-丁基苯甲酸[2-(4-叔丁基苯甲酰氧羰基)-2-苯基] 乙酯、4-丁基苯甲酸(2-乙酰氧羰基-2-苯基) 乙酯、苯甲酸(3-苯甲酰氧羰基-3-苯基) 丙酯、苯甲酸[3-(4-正丙基苯甲酰氧羰基)-3-苯基] 丙酯、苯甲酸[3-(4-异丙基苯甲酰氧羰基)-3-苯基] 丙酯、苯甲酸[3-(4-正丁基苯甲酰氧羰基)-3-苯基] 丙酯、苯甲酸[3-(4-异丁基苯甲酰氧羰基)-3-苯基] 丙酯、苯甲酸[3-(4-叔丁基苯甲

酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、苯甲酸(3-乙酰氧羰基-3-苯基)丙酯、苯甲酸(3-丙酰氧羰基-3-苯基)丙酯、苯甲酸(3-苯甲酰氧羰基)丙酯、苯甲酸(3-乙酰氧羰基)丙酯、苯甲酸(3-丙酰氧羰基)丙酯、苯甲酸(3-丁酰氧羰基)丙酯、4-丙基苯甲酸(3-苯甲酰氧羰基-3-苯基)丙酯、4-丙基苯甲酸[3-(4-正丙基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、4-丙基苯甲酸[3-(4-异丙基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、4-丙基苯甲酸[3-(4-正丁基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、4-丙基苯甲酸[3-(4-异丁基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、4-丙基苯甲酸[3-(4-叔丁基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、4-丙基苯甲酸(3-乙酰氧羰基-3-苯基)丙酯、4-丙基苯甲酸(3-丙酰氧羰基-3-苯基)丙酯、4-丙基苯甲酸(3-苯甲酰氧羰基)丙酯、4-丙基苯甲酸(3-乙酰氧羰基)丙酯、4-丙基苯甲酸(3-丙酰氧羰基)丙酯、4-丙基苯甲酸(3-丁酰氧羰基)丙酯、4-丁基苯甲酸(3-苯甲酰氧羰基-3-苯基)丙酯、4-丁基苯甲酸[3-(4-正丙基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、4-丁基苯甲酸[3-(4-异丙基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、4-丁基苯甲酸[3-(4-正丁基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、4-丁基苯甲酸[3-(4-异丁基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、4-丁基苯甲酸[3-(4-叔丁基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、4-丁基苯甲酸(3-乙酰氧羰基-3-苯基)丙酯、二乙酰基碳酸酯、二丙酰基碳酸酯、二丁酰基碳酸酯、二苯甲酰基碳酸酯、二(4-甲基苯甲酰基)碳酸酯、二(4-乙基苯甲酰基)碳酸酯、二(4-丙基苯甲酰基)碳酸酯、二(4-丁基苯甲酰基)碳酸酯中的一种或多种。

9. 根据权利要求1-8中任意一项所述的催化剂组分,其特征在於,所述镁化合物包括二卤化镁、二卤化镁的水合物、二卤化镁的水或醇的络合物、卤化烷基镁、烷氧基镁和烷氧基卤化镁中的至少一种,所述卤素选自氟、氯、溴和碘中的至少一种。

10. 根据权利要求9所述的催化剂组分,其特征在於,所述卤素为氯和/或溴。

11. 根据权利要求1-8中任意一项所述的催化剂组分,其特征在於,所述内给电子体化合物选自酯、醚、羧酸、酮和胺中的一种或多种。

12. 根据权利要求11所述的催化剂组分,其特征在於,所述内给电子体化合物选自多元羧酸类化合物、多元羧酸酯类化合物、二醇酯类化合物、二元酚酯类化合物和二醚类化合物中的一种或多种。

13. 根据权利要求1-8中任意一项所述的催化剂组分,其特征在於,以每摩尔镁计,所述通式I所示的化合物的用量为0.01-6摩尔;和/或所述内给电子体化合物的用量为0.001-15摩尔。

14. 根据权利要求1-8中任意一项所述的催化剂组分,其特征在於,以每摩尔镁计,所述通式I所示的化合物的用量为0.01-2摩尔;和/或所述内给电子体化合物的用量为0.005-10摩尔。

15. 根据权利要求1-8中任意一项所述的催化剂组分,其特征在於,以每摩尔镁计,所述通式I所示的化合物的用量为0.02-1摩尔;和/或所述内给电子体化合物的用量为0.05-5摩尔。

16. 一种用于烯烃聚合的催化剂体系,其包括以下组分的反应产物:

- a. 权利要求1-15中任意一项所述的催化剂组分;
- b. 有机铝化合物;
- c. 任选地,有机硅化合物。

17. 根据权利要求16所述的催化剂体系,其特征在於,所述组分b与组分a的摩尔比以

铝/钛计为 (5-1000) :1;和/或所述组分c与组分a的摩尔比以硅/钛计为 (0-500) :1。

18.一种烯烃聚合方法,包括使用一种或多种烯烃在权利要求1-15中任意一项所述的催化剂组分或权利要求16或17所述的催化剂体系的存在下进行烯烃聚合反应。

## 一种用于烯烃聚合的催化剂组分及其催化剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备方法,一种烯烃聚合用催化剂体系,所述催化剂组分及催化剂体系在烯烃聚合反应中的应用及烯烃聚合方法,属于烯烃聚合领域。

### 背景技术

[0002] 众所周知,以镁、钛、卤素和给电子体为基本组分的聚烯烃催化剂,是以氯化镁、氧化硅等无机物为载体,负载过渡金属化合物制得。早期多用研磨的方法制备氯化镁载体,但缺点是催化剂颗粒形态差,因此催化得到的聚合物颗粒形态不好,细粉多,表观密度低。目前,人们更多地采用化学方法,即先将镁化合物溶于溶剂中制备成均匀溶液,然后再通过结晶析出。在溶解析出的过程中,通常只有在助析出剂的存在下才能得到粒度均匀的固体物质。其中助析出剂通常采用有机酸酐、有机酮、醚等化合物。现有技术中报道的助析出剂可以是多种类型的化合物。如采用烷烃(CN200810223088.8和CN03123950.1)或无活泼氢的有机硅化合物作为助析出剂(CN201110269970.8)的报道。CN101643519A中以具有特殊结构的二醇酯化合物为助析出剂,并且同时配合应用一种具有特殊结构的二醇酯化合物或二元羧酸酯类化合物作为给电子体,负载上至少一种表面修饰剂,该催化剂在用于烯烃聚合时表现出很高的立体定向性,所得聚合物具有较宽的分子量分布且细粉较少。CN1955195A公开了一种用于烯烃聚合或共聚合的催化剂体系,采用芳香族单羧酸酯与多元羧酸酯复配,其中芳香单羧酸酯既是助析出剂又是给电子体,这种催化剂的颗粒形态及抗杂质能力较好,所得聚合物具有较宽的分子量分布且细粉较少。

[0003] 传统负载卤化镁的固体颗粒型Ziegler-Natta钛系催化剂的制备方法一般是先将卤化制备成均匀溶液,通过结晶析出后再将含钛的活性组分负载于卤化镁上。在溶解析出的过程中,通常只有在助析出剂的存在下才能得到粒度均匀的固体物质。各专利中涉及的助析出剂主要包括乙酸酐、邻苯二甲酸酐、丁二酸酐、顺丁烯二酸酐、均苯四甲酸酐、醋酸、丙酸、丁酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙酮、甲乙酮、二苯酮、甲醚、乙醚、丙醚、丁醚、戊醚中的一种,或他们的混合物。如CN85100997、CN98101108.X、CN98126383.6、CN98126385.2、CN98111780.5、CN98101108.X、CN99102813.9、CN98111780.5、CN201110335576.X、CN201010204493.2、CN201010294618.5、CN201010283061.5、CN200910209546.7、CN200910177286.X、CN200910091115.5、CN200910086590.3、CN200910084912.1、CN200910083987.7、CN200810117895.6、CN200810117895.1、CN200510114544.1、CN200410062290.9等。专利文献中报道的用于制备烯烃聚合催化剂的效果较好的助析出剂通常采用苯酐为助析出剂化合物。

[0004] 中国专利CN1931885A公开的含钛催化剂组分制备方法中,在卤化镁溶于有机环氧化合物和有机磷化合物后,加入了一类有机醇给电子体形成均匀溶液,使用一种醇类或烷烃作为共沉淀剂代替传统的苯酐类助析出剂,得到催化剂固体。中国专利CN101864009B中在卤化镁溶于有机环氧化合物和有机磷化合物后,采用多元醇酯类化合物代替传统的苯酐

类助析出剂,得到催化剂固体。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种烯烃聚合用催化剂组分及其制备方法,在催化剂组分的制备过程中引入一种具有特殊结构的化合物作为助析出剂,省去或减少了苯酐化合物的使用,进而提供一种烯烃聚合用催化剂,所述催化剂组分及催化剂体系应用于烯烃聚合时,综合性能优良,具有较高的活性和可调的定向能力,催化剂的氢调敏感性好,制备的聚合物分子量分布较宽。

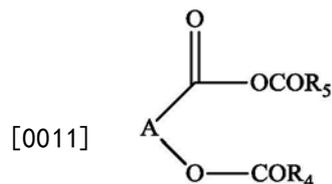
[0006] 根据本发明的一个方面,提供一种烯烃聚合用的催化剂组分,其通过包含如下步骤的方法制备:

[0007] 1) 将镁化合物与有机醇化合物和惰性溶剂混合,加入结构通式I所示的化合物处理,得到醇合物;

[0008] 2) 将所述醇合物与钛化合物在低温下进行接触,然后加入内给电子体化合物反应,分离第一出固体颗粒;

[0009] 3) 将步骤2) 中的第一固体颗粒加入到钛化合物溶液中,搅拌并反应,分离出第二固体颗粒;

[0010] 4) 用惰性溶剂洗涤步骤3) 中得到的第二固体颗粒,得到所述催化剂组分;



式 I

[0012] 式中,A选自 $-(CR_1R_2)_n-$ 和 $-(XR_1R_2)_n(YR_3)_m-$ ,其中X为碳原子或硅原子,Y为氮原子或磷原子, $n=1\sim 5$ , $m=1\sim 5$ ;R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>独立地选自氢、取代或未取代的C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>的烃基、取代或未取代的C<sub>2</sub>~C<sub>30</sub>的杂环基、卤素、羟基和取代或未取代的C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>的烷氧基,优选选自氢、取代或未取代的C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>的直链烷基、取代或未取代的C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub>的支链烷基或环烷基、取代或未取代的C<sub>2</sub>~C<sub>30</sub>的直链烯基、取代或未取代的C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub>的支链烯基或环烯基、取代或未取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>的芳基、取代或未取代的C<sub>7</sub>~C<sub>30</sub>的烷芳基或芳烷基、取代或未取代的C<sub>2</sub>~C<sub>30</sub>的脂杂环基、取代或未取代的C<sub>4</sub>~C<sub>30</sub>的芳杂环基、卤素、羟基和取代或未取代的C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>的烷氧基;R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>可链接成环;

[0013] R<sub>4</sub>和R<sub>5</sub>可相同或不同,各自独立地选自氢、取代或未取代的C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>的烃基和取代或未取代的C<sub>2</sub>~C<sub>30</sub>的杂环基,优选选自取代或未取代的C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>的直链烷基、取代或未取代的C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub>的支链烷基或环烷基、取代或未取代的C<sub>2</sub>~C<sub>30</sub>的直链烯基、取代或未取代的C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub>的支链烯基或环烯基、取代或未取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>的芳基、取代或未取代的C<sub>7</sub>~C<sub>30</sub>的烷芳基或芳烷基、取代或未取代的C<sub>2</sub>~C<sub>30</sub>的脂杂环基和取代或未取代的C<sub>4</sub>~C<sub>30</sub>的芳杂环基。

[0014] 根据本发明的一些实施方式,所述R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>选自氢、取代或未取代的C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>的直链烷基、取代或未取代的C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>的支链烷基或环烷基、取代或未取代的C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>的直链烯基、取代或未取代的C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>的支链烯基或环烯基、取代或未取代的C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>的芳基、取代或未取代的





(环己基甲酰氧羰基) (苯基) 甲酯、4-异丙基苯甲酸(环己基甲酰氧羰基) (苯基) 甲酯、4-正丁基苯甲酸(环己基甲酰氧羰基) (苯基) 甲酯、4-异丁基苯甲酸(环己基甲酰氧羰基) (苯基) 甲酯、4-叔丁基苯甲酸(环己基甲酰氧羰基) (苯基) 甲酯、甲酸(4-异丙基苯甲酰氧羰基) (苯基) 甲酯、乙酸(4-正丙基苯甲酰氧羰基) (苯基) 甲酯、丙酸(苯甲酰氧羰基) (苯基) 甲酯、丁酸(4-正丁基苯甲酰氧羰基) (苯基) 甲酯、戊酸(4-异丁基苯甲酰氧羰基) (苯基) 甲酯、己酸(4-异丁基苯甲酰氧羰基) (苯基) 甲酯、苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基) 乙酯、4-甲基苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基) 乙酯、4-乙基苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基) 乙酯、4-丙基苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基) 乙酯、4-丁基苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基) 乙酯、苯甲酸(1-苯甲酰氧羰基) 乙酯、4-丙基苯甲酸(1-苯甲酰氧羰基) 乙酯、苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基) 丙酯、苯甲酸(1-苯甲酰氧羰基) 丙酯、4-丙基苯甲酸(1-苯甲酰氧羰基) 丙酯、4-甲基苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基) 丙酯、4-乙基苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基) 丙酯、4-丙基苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基) 丙酯、4-丁基苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基) 丙酯、苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基) 丁酯、苯甲酸(1-苯甲酰氧羰基) 丁酯、4-丙基苯甲酸(1-苯甲酰氧羰基) 丁酯、4-甲基苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基) 丁酯、4-乙基苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基) 丁酯、4-丙基苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基) 丁酯、4-丁基苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基) 丁酯、苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基-2-甲基) 丙酯、苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基-3-甲基) 丁酯、苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基-2-乙基) 丁酯、4-丙酸(2-苯甲酰氧羰基-2-乙基) 丁酯、4-丁酸(2-苯甲酰氧羰基-2-乙基) 丁酯、苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基-3-甲基) 戊酯、苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基-2-乙基) 戊酯、苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基-2-苯基) 乙酯、苯甲酸[2-(4-正丙基苯甲酰氧羰基)-2-苯基]乙酯、苯甲酸[2-(4-异丙基苯甲酰氧羰基)-2-苯基]乙酯、苯甲酸[2-(4-正丁基苯甲酰氧羰基)-2-苯基]乙酯、苯甲酸[2-(4-异丁基苯甲酰氧羰基)-2-苯基]乙酯、苯甲酸[2-(4-叔丁基苯甲酰氧羰基)-2-苯基]乙酯、苯甲酸(2-乙酰氧羰基-2-苯基)乙酯、苯甲酸(2-丙酰氧羰基-2-苯基)乙酯、苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基)乙酯、苯甲酸(2-乙酰氧羰基)乙酯、苯甲酸(2-丙酰氧羰基)乙酯、苯甲酸(2-丁酰氧羰基)乙酯、4-丙基苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基-2-苯基)乙酯、4-丙基苯甲酸[2-(4-正丙基苯甲酰氧羰基)-2-苯基]乙酯、4-丙基苯甲酸[2-(4-异丙基苯甲酰氧羰基)-2-苯基]乙酯、4-丙基苯甲酸[2-(4-正丁基苯甲酰氧羰基)-2-苯基]乙酯、4-丙基苯甲酸[2-(4-异丁基苯甲酰氧羰基)-2-苯基]乙酯、4-丙基苯甲酸[2-(4-叔丁基苯甲酰氧羰基)-2-苯基]乙酯、4-丙基苯甲酸(2-乙酰氧羰基-2-苯基)乙酯、4-丙基苯甲酸(2-丙酰氧羰基-2-苯基)乙酯、4-丙基苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基)乙酯、4-丙基苯甲酸(2-乙酰氧羰基)乙酯、4-丙基苯甲酸(2-丙酰氧羰基)乙酯、4-丙基苯甲酸(2-丁酰氧羰基)乙酯、4-丁基苯甲酸(2-苯甲酰氧羰基-2-苯基)乙酯、4-丁基苯甲酸[2-(4-正丙基苯甲酰氧羰基)-2-苯基]乙酯、4-丁基苯甲酸[2-(4-异丙基苯甲酰氧羰基)-2-苯基]乙酯、4-丁基苯甲酸[2-(4-正丁基苯甲酰氧羰基)-2-苯基]乙酯、4-丁基苯甲酸[2-(4-异丁基苯甲酰氧羰基)-2-苯基]乙酯、4-丁基苯甲酸[2-(4-叔丁基苯甲酰氧羰基)-2-苯基]乙酯、4-丁基苯甲酸(2-乙酰氧羰基-2-苯基)乙酯、苯甲酸(3-苯甲酰氧羰基-3-苯基)丙酯、苯甲酸[3-(4-正丙基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、苯甲酸[3-(4-异丙基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、苯甲酸[3-(4-正丁基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、苯甲酸[3-(4-异丁基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、苯甲酸[3-(4-叔丁基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、苯甲酸(3-乙酰氧羰基-3-苯基)丙酯、苯甲酸(3-丙酰氧羰基-3-苯基)丙酯、苯甲酸(3-苯甲酰氧羰基)丙酯、苯甲酸(3-乙酰氧羰基)丙酯、苯甲酸(3-丙酰氧羰基)丙酯、苯甲酸(3-丁酰

氧羰基)丙酯、4-丙基苯甲酸(3-苯甲酰氧羰基-3-苯基)丙酯、4-丙基苯甲酸[3-(4-正丙基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、4-丙基苯甲酸[3-(4-异丙基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、4-丙基苯甲酸[3-(4-正丁基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、4-丙基苯甲酸[3-(4-异丁基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、4-丙基苯甲酸[3-(4-叔丁基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、4-丙基苯甲酸(3-乙酰氧羰基-3-苯基)丙酯、4-丙基苯甲酸(3-丙酰氧羰基-3-苯基)丙酯、4-丙基苯甲酸(3-苯甲酰氧羰基)丙酯、4-丙基苯甲酸(3-乙酰氧羰基)丙酯、4-丙基苯甲酸(3-丙酰氧羰基)丙酯、4-丙基苯甲酸(3-丁酰氧羰基)丙酯、4-丁基苯甲酸(3-苯甲酰氧羰基-3-苯基)丙酯、4-丁基苯甲酸[3-(4-正丙基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、4-丁基苯甲酸[3-(4-异丙基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、4-丁基苯甲酸[3-(4-正丁基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、4-丁基苯甲酸[3-(4-异丁基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、4-丁基苯甲酸[3-(4-叔丁基苯甲酰氧羰基)-3-苯基]丙酯、4-丁基苯甲酸(3-乙酰氧羰基-3-苯基)丙酯、二乙酰基碳酸酯、二丙酰基碳酸酯、二丁酰基碳酸酯、二苯甲酰基碳酸酯、二(4-甲基苯甲酰基)碳酸酯、二(4-乙基苯甲酰基)碳酸酯、二(4-丙基苯甲酰基)碳酸酯、二(4-丁基苯甲酰基)碳酸酯、苯甲酸(N-乙酰氧羰基)胺基甲酯、苯甲酸(N-甲基-N-乙酰氧羰基)胺基甲酯、苯甲酸(N-乙基-N-乙酰氧羰基)胺基甲酯、苯甲酸(N-丙基-N-乙酰氧羰基)胺基甲酯、苯甲酸(N-苯酰氧羰基)胺基甲酯、苯甲酸(N-甲基-N-苯酰氧羰基)胺基甲酯、苯甲酸(N-乙基-N-苯酰氧羰基)胺基甲酯、苯甲酸(N-丙基-N-苯酰氧羰基)胺基甲酯、苯甲酸[2-(N-苯酰氧羰基)胺基]乙酯、苯甲酸[3-(N-苯酰氧羰基)胺基]丙酯、苯甲酸[3-(N-苯酰氧羰基)胺基]丁酯、4-甲基苯甲酸(N-乙基-N-苯酰氧羰基)胺基甲酯、4-甲基苯甲酸(N-丙基-N-苯酰氧羰基)胺基甲酯、4-乙基苯甲酸[2-(N-苯酰氧羰基)胺基]乙酯、4-乙基苯甲酸[3-(N-苯酰氧羰基)胺基]丙酯、4-乙基苯甲酸[3-(N-苯酰氧羰基)胺基]丁酯、4-丙基苯甲酸[2-(N-苯酰氧羰基)胺基]乙酯、4-丙基苯甲酸[3-(N-苯酰氧羰基)胺基]丙酯、4-丙基苯甲酸[3-(N-苯酰氧羰基)胺基]丁酯、4-丁基苯甲酸[2-(N-苯酰氧羰基)胺基]乙酯、4-丁基苯甲酸[3-(N-苯酰氧羰基)胺基]丙酯和4-丁基苯甲酸[3-(N-苯酰氧羰基)胺基]丁酯中的一种或多种。

[0018] 上述化合物中,未标明正、异的化合物意味着,其包含了正、异基团的情形。

[0019] 在一些具体的实施例中,步骤1)中所述结构通式I所示的化合物在混合过程中或之后加入。

[0020] 根据本发明的一些优选实施方式,所述内给电子体化合物选自酯、醚、羧酸、酮和胺中的一种或多种,优选选自多元羧酸类化合物、多元羧酸酯类化合物、二醇酯类化合物、二元酚酯类化合物和二醚类化合物中的一种或多种,更优选包括苯甲酸酯类、邻苯二甲酸酯类、丙二酸酯类、琥珀酸酯类和戊二酸酯类化合物中的一种或多种。在一些具体的实施例中,所述第二内给电子体化合物包括邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、2,4-二甲苯甲羧基戊烷、2,4-二(甲基苯甲羧基)戊烷、2,4-二(乙基苯甲羧基)戊烷、2,4-二(正丙基苯甲羧基)戊烷、2,4-二(异丙基苯甲羧基)戊烷、2,4-二(正丁基苯甲羧基)戊烷、2,4-二(异丁基苯甲羧基)戊烷、2,4-二(叔丁基苯甲羧基)戊烷、9,9-二甲氧基甲基芴、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基芴、1,8-二苯甲羧基萘酚、3-叔丁基-1,2-二苯甲羧基苯酚和2,3-二异丙基丁二酸二乙酯的一种或多种。

[0021] 根据本发明的一个优选实施方式,以每摩尔镁计,所述通式I所示的化合物的用量为0.01-6摩尔,优选为0.01-2摩尔,更优选为0.02-1摩尔。

[0022] 根据本发明的优选实施例,以每摩尔镁计,所述内给电子体化合物的用量为0.001-15摩尔,优选为0.005-10摩尔,更优选为0.05-5摩尔。

[0023] 根据本发明的一些实施例,所述镁化合物包括二卤化镁、二卤化镁的水合物、二卤化镁的水或醇的络合物、卤化烷基镁、烷氧基镁和烷氧基卤化镁中的至少一种,所述卤素选自氟、氯、溴和碘中的至少一种,优选为氯和/或溴。在一些具体的实施例中,所述镁化合物优选包括二氯化镁、二溴化镁、氯化苯氧基镁、氯化异丙氧基镁、氯化丁氧基镁、乙氧基镁和乙氧基氯化镁中的至少一种。

[0024] 根据本发明的一些实施方式,对于所述有机醇化合物没有特别的限定,选择本领域常见的有机醇类化合物即可;根据本发明的优选实施例,所述有机醇类化合物包括脂肪醇、脂环醇和芳香醇中的至少一种。其中,所述脂肪醇优选为C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>的直链脂肪醇或C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>的支链脂肪醇。所述脂环醇优选为C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>的脂肪醇。所述芳香醇优选为C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>的芳基醇或C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>的烷基芳香醇。在一些具体的实施例中,适用于本发明的醇类化合物的优选为包括乙醇、丙醇、丁醇、2-乙基己醇、异辛醇、苯甲醇和苯乙醇中的至少一种。

[0025] 根据本发明的优选实施例,所述钛化合物包括通式为Ti(OR<sub>6</sub>)<sub>a</sub>M<sub>4-a</sub>的化合物和/或其衍生物,式中R<sub>6</sub>为C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>的烷基,优选为C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>的烷基;M为卤素,优选为氯、溴或碘;a=1~4。在一些具体的实施例中,所述钛化合物优选包括四卤化钛、烷氧基三卤化钛、二烷氧基三卤化钛和三烷氧基卤化钛中的至少一种;更优选包括四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、四乙氧基化钛、四丁氧基化钛、一氯三乙氧基化钛、二氯二乙氧基化钛和三氯乙氧基化钛中的一种或多种。根据本发明的一个实施例,所述钛化合物优选为四氯化钛。

[0026] 根据本发明的一个优选实施方式,所述步骤1)中优选将镁化合物与有机醇化合物和惰性溶剂在30至150℃下混合0.5-10h,至镁化合物完全溶解;然后加入结构通式I所示的化合物,维持在30至150℃下继续反应0.5-3h,得到醇合物。

[0027] 在一些具体的实施例中,以每摩尔镁计,所述有机醇化合物的用量为0.2-10摩尔,优选为0.5-5摩尔。

[0028] 根据本发明的一个优选实施例,所述步骤2)中优选将所述醇合物冷却到室温,加入到-40至0℃的钛化合物中接触0.5-5h,然后升温至50-150℃,加入内给电子体化合物在20-120℃的温度下反应0.5-6小时,过滤分离出第一固体颗粒。

[0029] 根据本发明的一个优选实施例,所述步骤3)中优选将步骤2)中的第一固体颗粒加入到钛化合物溶液中,在50-150℃的温度下反应1-6小时,结束后过滤分离出第二固体颗粒。

[0030] 根据本发明的一个优选实施例,所述步骤4)中优选用惰性溶剂洗涤步骤3)中得到的第二固体颗粒,干燥后得到所述催化剂组分。

[0031] 根据本发明得到的烯烃聚合用催化剂组分,能够用于制备烯烃聚合催化剂体系。

[0032] 根据本发明的另一个方面,提供了一种用于烯烃聚合的催化剂体系,其包括以下组分的反应产物:

[0033] a. 上述的用于烯烃聚合的催化剂组分;

[0034] b. 有机铝化合物;

[0035] c. 任选地,有机硅化合物。

[0036] 根据本发明的优选实施例,所述组分b与组分a的摩尔比以铝/钛计为(5-1000):1;

和/或所述组分c与组分a的摩尔比以硅/钛计为(0-500):1,优选为(0.01-100):1。

[0037] 根据本发明的一些实施方式,对于所述烷基铝化合物没有特别的限定,选择本领域常见的能够用于齐格勒-纳塔型催化剂中的烷基铝化合物即可。

[0038] 适用于本发明的烷基铝化合物,优选为通式 $AlR'_nX'_{3-n}$ 所示的烷基铝化合物,其中, $R'$ 选自氢、 $C_1-C_{20}$ 的烷基和 $C_6-C_{20}$ 的芳基; $X'$ 为卤素, $n'$ 为1-3的整数。

[0039] 在一些具体的实施例中,作为烷基铝化合物的具体实例可以选择如三甲基铝、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。

[0040] 根据本发明的具体实施方式,所述组分c为任选地有机硅化合物是指用于烯烃聚合的催化剂体系中可含或不含有有机硅化合物。根据本发明的一个优选实施例,对于所述外给电子体化合物没有特别的限定,选择本领域常见的能够用于齐格勒-纳塔型催化剂中的外给电子体化合物即可。

[0041] 适用于本发明的外给电子体化合物,优选为通式 $R''_mSi(OR'')_{4-m}$ 所示的有机硅化合物,其中, $R''$ 选自氢、卤素、 $C_1-C_{20}$ 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; $m'$ 为1-3的整数。

[0042] 在一些具体的实施例中,作为有机硅化合物的具体实例可以选择如三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、三甲基苯氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、甲基叔丁基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、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)-甲基二甲氧基硅烷等中的至少一种,优选为环己基甲基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷和二苯基二甲氧基硅烷中的至少一种。

[0043] 根据本发明的另一个方面,提供上述的催化剂体系在烯烃聚合反应中的应用。

[0044] 根据本发明的另一个方面,提供一种烯烃聚合方法,包括使用一种或多种烯烃在上述催化剂组分或上述催化剂体系的存在下进行烯烃聚合反应。

[0045] 根据本发明的优选实施方式,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为氢或 $C_1-C_7$ 的烷基。

[0046] 本发明的烯烃聚合方法可以用于由通式 $CH_2=CHR$ 表示的烯烃的均聚合,也可以用于将由通式 $CH_2=CHR$ 表示的烯烃与多种烯烃进行共聚。R为氢或 $C_1-C_7$ 的烷基。所述由通式 $CH_2=CHR$ 表示的烯烃的具体实例包括乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯和4-甲基-1-戊烯中的一种或多种。

[0047] 根据本发明的烯烃聚合方法,对于所述烯烃聚合条件没有特别的限定,可以选择本领域的常规条件;对于催化剂的用量没有特别的限定,可以选择现有技术烯烃聚合中各种催化剂的用量。

[0048] 根据本发明,在催化剂组分的制备过程中引入一种具有特殊结构的化合物作为助剂,省去或减少了苯酞化合物的使用,所得催化剂组分催化活性高、活性衰减慢,所得的聚合物的熔融指数高、分子量分布宽、等规度高。根据本发明提供的催化剂,催化活综合性能优良,具有较高的活性和可调的定向能力,催化剂的氢调敏感性好,制备的聚合物等规

指数可调,分子量分布较宽。

### 具体实施方式

[0049] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但并不构成对本发明的任何限制。

[0050] 以下实施例中,涉及的评价和测试方法如下:

[0051] 1. 聚合物等规度(%):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,所得聚合物重量(g)与2g的比值即为等规度。

[0052] 2. 聚合物熔融指数(g/10min):据ASTMD1238-99测定。

[0053] 3. 聚合物分子量分布(Mw/Mn):用Waters公司制造的凝胶渗透色谱仪测定,溶剂用1,2,4-三氯苯,苯乙烯为标样;化合物的核磁分析用Bruke dmX 300MHz核磁共振仪测定聚合物的<sup>1</sup>H-NMR,溶剂:氘代氯仿,TMS为内标,温度275K。

[0054] (一)化合物的合成

[0055] 实施例1 化合物苯甲酸(苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯的合成

[0056] 在一氮气吹排后的250毫升三口瓶中,加入3.04克扁桃酸、80毫升四氢呋喃和2.04克三乙胺,搅拌均匀。低温下缓慢滴加入溶解在30毫升四氢呋喃溶液中的2.80克苯甲酰氯,室温搅拌反应4小时后回流反应6小时。降温,加入2.10克三乙胺,缓慢滴加入溶解在40毫升四氢呋喃溶液中的2.80克苯甲酰氯,搅拌反应4小时后回流反应8小时。反应溶液冷却至室温,加入适量水使沉淀溶解。乙醚萃取三次。合并有机相,无水硫酸镁干燥过夜。经减压浓缩后用乙醚/乙醇(1:20)混合溶液过柱层析分离得到淡黄色液体,真空干燥得到4.12克产品(产率62%)。

[0057] 对产物进行检测,测试方法和结果如下:<sup>1</sup>H-NMR( $\delta$ ,ppm,TMS,CDCl<sub>3</sub>):8.21~8.19(2H,m,ArH),8.06~8.03(2H,m,ArH),7.80~7.78(1H,m,ArH),7.68~7.66(3H,m,ArH),7.56~7.54(2H,m,ArH),7.38~7.36(5H,m,ArH),6.10~6.08(1H,s,CH);质谱,FD-mass spectrometry:360。

[0058] 实施例2 化合物4-正丙基苯甲酸(4-正丙基苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯的合成

[0059] 在一氮气吹排后的250毫升三口瓶中,加入3.04克扁桃酸、80毫升四氢呋喃和4.10克三乙胺,室温下搅拌均匀。低温下缓慢滴加入溶解在50毫升四氢呋喃溶液中的7.28克4-正丙基苯甲酰氯,搅拌反应6小时后回流反应16小时。反应溶液冷却至室温,加适量水使沉淀溶解。乙醚萃取三次。合并有机相,无水硫酸镁干燥过夜。经减压浓缩后用乙醚/乙醇(1:20)混合溶液过柱层析分离到淡黄色液体,真空干燥得到4.65克产品(产率50%)。

[0060] 对产物进行检测,测试方法和结果如下:<sup>1</sup>H-NMR( $\delta$ ,ppm,TMS,CDCl<sub>3</sub>):8.16~8.14(2H,m,ArH),7.99~7.97(2H,m,ArH),7.38~7.35(5H,m,ArH),7.04~7.02(2H,m,ArH),6.94~6.92(2H,m,ArH),6.08~6.06(1H,s,CH),2.64~2.62(4H,m,CH<sub>2</sub>),1.66~1.63(4H,m,CH<sub>2</sub>),0.96~0.94(3H,m,CH<sub>3</sub>),0.92~0.90(3H,m,CH<sub>3</sub>);质谱,FD-mass spectrometry:444。

[0061] 实施例3 化合物4-正丁基苯甲酸(4-正丁基苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯的合成

[0062] 在一氮气吹排后的250毫升三口瓶中,加入3.04克扁桃酸、80毫升四氢呋喃和4.15克三乙胺,搅拌均匀。低温下缓慢滴加入溶解在60毫升四氢呋喃溶液中的7.84克4-正丁基

苯甲酰氯,室温搅拌反应6小时后回流反应20小时。反应溶液冷却至室温,加适量水使沉淀溶解。乙醚萃取三次。合并有机相,无水硫酸镁干燥过夜。经减压浓缩后用乙醚/乙醇(1:20)混合溶液过柱层析分离得到淡黄色粘稠液体,真空干燥得到4.90克产品(产率52%)。

[0063] 对产物进行检测,测试方法和结果如下: $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , ppm, TMS,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.16~8.14 (2H, m, ArH), 7.98~7.96 (2H, m, ArH), 7.38~7.36 (5H, m, ArH), 7.04~7.02 (2H, m, ArH), 6.94~6.92 (2H, m, ArH), 6.08~6.06 (1H, s, CH), 2.63~2.61 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.58~1.56 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.32~1.30 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ), 0.96~0.94 (3H, m,  $\text{CH}_3$ ), 0.92~0.90 (3H, m,  $\text{CH}_3$ ); 质谱, FD-mass spectrometry: 472。

[0064] 实施例4 化合物4-正丁基苯甲酸(苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯的合成

[0065] 在一氮气吹排后的250毫升三口瓶中,加入3.04克扁桃酸、80毫升四氢呋喃和2.02克三乙胺,搅拌均匀。低温下缓慢滴加入溶解在40毫升四氢呋喃溶液中的3.92克4-正丁基苯甲酰氯,室温搅拌反应4小时后回流反应6小时。降温,加入2.05克三乙胺,缓慢滴加入溶解在30毫升四氢呋喃溶液中的2.80克苯甲酰氯,室温反应5小时后温回流反应12小时。反应溶液冷却至室温,除去溶剂。加入无水乙醚200毫升,搅拌1小时后除去沉淀。除去低沸点物后用乙醚/乙醇(1:20)柱层析分离得到淡黄色液体,真空干燥得到3.49克产品(产率42%)。

[0066] 对产物进行检测,测试方法和结果如下: $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , ppm, TMS,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.21~8.19 (2H, m, ArH), 7.99~7.97 (2H, m, ArH), 7.79~7.77 (1H, m, ArH), 7.66~7.64 (2H, m, ArH), 7.38~7.35 (5H, m, ArH), 6.92~6.90 (2H, m, ArH), 6.07~6.06 (1H, s, CH), 2.63~2.61 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.58~1.56 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.33~1.31 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 0.94~0.92 (3H, m,  $\text{CH}_3$ ); 质谱, FD-mass spectrometry: 416。

[0067] 实施例5 化合物苯甲酸(环己烷甲酰氧羰基)(苯基)甲酯的合成

[0068] 在一氮气吹排后的250毫升三口瓶中,加入3.04克扁桃酸、80毫升四氢呋喃和2.02克三乙胺,搅拌均匀。低温下缓慢滴加入溶解在30毫升四氢呋喃溶液中的2.80克苯甲酰氯,室温搅拌反应2小时后回流反应6小时。降温,加入2.10克三乙胺,缓慢滴加入溶解在20毫升四氢呋喃溶液中的2.92克环己基甲酰氯,室温搅拌反应4小时后回流反应12小时。反应溶液冷却至室温,除去溶剂。加入无水乙醚200毫升,搅拌1小时后过滤除去沉淀。除去低沸点物后用乙醚/乙醇(1:20)混合溶液过柱层析分离得到淡黄色液体,真空干燥得到3.07克产品(产率42%)。

[0069] 对产物进行检测,测试方法和结果如下: $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , ppm, TMS,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.07~8.05 (2H, m, ArH), 7.66~7.64 (1H, m, ArH), 7.57~7.55 (2H, m, ArH), 7.38~7.35 (5H, m, ArH), 6.08~6.06 (1H, s, CH), 2.26~2.25 (1H, m, CH), 1.80~1.77 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.56~1.54 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.49~1.47 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.43~1.41 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ); 质谱, FD-mass spectrometry: 366。

[0070] 实施例6 化合物苯甲酸(丁酰氧羰基)(苯基)甲酯的合成

[0071] 在一氮气吹排后的250毫升三口瓶中,加入3.04克扁桃酸、80毫升四氢呋喃和2.05克三乙胺,搅拌均匀。低温下缓慢滴加入溶解在20毫升四氢呋喃溶液中的1.40克苯甲酰氯,室温搅拌反应2小时后回流反应6小时。降温,加入2.10克的三乙胺,室温缓慢滴加入溶解在20毫升四氢呋喃溶液中的1.08克丁酰氯,搅拌反应4小时后回流反应12小时。冷至室温,除去溶剂。加入无水乙醚200毫升,搅拌1小时后过滤除去沉淀。除去低沸点物后用乙醚/乙醇(1:20)混合溶液过柱层析分离得到淡黄色液体,真空干燥得到2.60克产品(产率40%)。

[0072] 对产物进行检测,测试方法和结果如下:<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$ , ppm, TMS, CDCl<sub>3</sub>): 8.06~8.04 (2H, m, ArH), 7.66~7.64 (1H, m, ArH), 7.56~7.54 (2H, m, ArH), 7.38~7.35 (5H, m, ArH), 6.08~6.06 (1H, s, CH), 2.30~2.28 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 1.68~1.66 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 0.94~0.92 (3H, m, CH<sub>3</sub>); 质谱, FD-mass spectrometry: 326。

[0073] 实施例7 化合物4-氯苯甲酸(4-氯苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯的合成

[0074] 在一氮气吹排后的250毫升三口瓶中,加入3.04克扁桃酸、80毫升四氢呋喃和2.02克三乙胺,搅拌均匀。低温下缓慢滴加入溶解在40毫升四氢呋喃溶液中的3.48克4-氯苯甲酰氯,室温搅拌反应4小时后回流反应8小时。降温,加入2.05克三乙胺,室温缓慢滴加入溶解在30毫升四氢呋喃溶液中的3.47克4-氯苯甲酰氯,搅拌反应4小时后升温回流反应12小时。反应溶液冷却至室温,加入适量水使沉淀溶解。乙醚萃取三次,合并有机相,无水硫酸镁干燥过夜。经减压浓缩后用乙醚/乙醇(1:20)混合溶液过柱层析分离得到淡黄色晶体,真空干燥得到6.16克产品(产率72%)。

[0075] 对产物进行检测,测试方法和结果如下:<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$ , ppm, TMS, CDCl<sub>3</sub>): 8.08~8.06 (2H, m, ArH), 7.90~7.88 (2H, m, ArH), 7.71~7.69 (2H, m, ArH), 7.60~7.68 (2H, m, ArH), 7.38~7.35 (5H, m, ArH), 6.10~6.08 (1H, s, CH); 质谱, FD-mass spectrometry: 428。

[0076] 实施例8 化合物3-氯苯甲酸(3-氯苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯的合成

[0077] 在一氮气吹排后的250毫升三口瓶中,加入3.04克扁桃酸、80毫升四氢呋喃和4.10克三乙胺,搅拌均匀。低温下缓慢滴加入溶解在50毫升四氢呋喃溶液中的6.94克3-氯苯甲酰氯,室温搅拌反应8小时后回流反应16小时。反应溶液冷却至室温,加入适量水使沉淀溶解。乙醚萃取三次,合并有机相,无水硫酸镁干燥过夜。经减压浓缩后用乙醚/乙醇(1:20)混合溶液过柱层析分离得到淡黄色液体,真空干燥得到5.82克产品(产率68%)。

[0078] 对产物进行检测,测试方法和结果如下:<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$ , ppm, TMS, CDCl<sub>3</sub>): 8.14~8.13 (1H, m, ArH), 8.10~8.09 (1H, m, ArH), 7.98~7.97 (1H, m, ArH), 7.94~7.92 (1H, m, ArH), 7.84~7.82 (1H, m, ArH), 7.70~7.68 (1H, m, ArH), 7.60~7.58 (1H, m, ArH), 7.48~7.46 (1H, m, ArH), 7.38~7.35 (5H, m, ArH), 6.10~6.08 (1H, s, CH); 质谱, FD-mass spectrometry: 428。

[0079] 实施例9 化合物苯甲酸(4-正丁基苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯的合成

[0080] 在一氮气吹排后的250毫升三口瓶中,加入3.04克扁桃酸、80毫升四氢呋喃和2.02克三乙胺,搅拌均匀。低温下缓慢滴加入溶解在30毫升四氢呋喃溶液中的2.80克苯甲酰氯,室温搅拌反应4小时后回流反应6小时。降温,加入2.10克三乙胺,室温缓慢滴加入溶解在40毫升四氢呋喃溶液中的3.82克4-正丁基苯甲酰氯,搅拌反应4小时后回流反应12小时。反应溶液冷却至室温,除去溶剂。加入无水乙醚200毫升,搅拌2小时后过滤除去沉淀。用乙醚/乙醇(1:20)混合溶液过柱层析分离得到淡黄色液体,真空干燥得到3.49克产品(产率42%)。

[0081] 对产物进行检测,测试方法和结果如下:<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$ , ppm, TMS, CDCl<sub>3</sub>): 8.16~8.14 (2H, m, ArH), 8.07~8.05 (2H, m, ArH), 7.66~7.64 (1H, m, ArH), 7.56~7.54 (2H, m, ArH), 7.38~7.34 (5H, m, ArH), 7.03~7.01 (2H, m, ArH), 6.07~6.05 (1H, s, CH), 2.63~2.61 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 1.59~1.57 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 1.32~1.30 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 0.94~0.92 (3H, m, CH<sub>3</sub>); 质谱, FD-mass spectrometry: 416。

[0082] 实施例10 化合物4-异丙基苯甲酸(4-异丙基苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯的合成

[0083] 在一氮气吹排后的250毫升三口瓶中,加入3.04克扁桃酸、80毫升四氢呋喃和4.10克三乙胺,搅拌均匀。低温下缓慢滴加入溶解在60毫升四氢呋喃溶液中的7.28克4-异丙基苯甲酰氯,室温搅拌反应8小时后回流反应18小时。冷至室温,加入适量水使沉淀溶解。乙醚萃取三次,合并有机相,无水硫酸镁干燥过夜。经减压浓缩后用乙醚/乙醇(1:20)混合溶液过柱层析分离得到淡黄色液体,真空干燥得到6.21克产品(产率70%)。

[0084] 对产物进行检测,测试方法和结果如下: $^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ , ppm, TMS,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.14~8.12 (2H, m, ArH), 7.97~7.95 (2H, m, ArH), 7.52~7.50 (2H, m, ArH), 7.43~7.41 (2H, m, ArH), 7.38~7.35 (5H, m, ArH), 6.08~6.06 (1H, s, CH), 2.87~2.85 (2H, m, CH), 1.26~1.24 (6H, m,  $\text{CH}_3$ ), 1.22~1.20 (6H, m,  $\text{CH}_3$ ); 质谱, FD-mass spectrometry: 444。

[0085] 实施例11 化合物4-叔丁基苯甲酸(4-叔丁基苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯的合成

[0086] 在一氮气吹排后的250毫升三口瓶中,加入3.04克扁桃酸、80毫升四氢呋喃和4.10克三乙胺,搅拌均匀。低温下缓慢滴加入溶解在60毫升四氢呋喃溶液中的7.86克4-叔丁基苯甲酰氯,室温搅拌反应8小时后回流反应24小时。反应溶液冷却至室温,加入适量水使沉淀溶解。乙醚萃取三次,合并有机相,无水硫酸镁干燥过夜。经减压浓缩后用乙醚/乙醇(1:20)混合溶液过柱层析分离得到淡黄色液体,真空干燥得到6.13克产品(产率65%)。

[0087] 对产物进行检测,测试方法和结果如下: $^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ , ppm, TMS,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.14~8.12 (2H, m, ArH), 7.98~7.96 (2H, m, ArH), 7.54~7.52 (2H, m, ArH), 7.43~7.40 (2H, m, ArH), 7.38~7.35 (5H, m, ArH), 6.10~6.08 (1H, s, CH), 1.38~1.35 (6H, m,  $\text{CH}_3$ ), 1.32~1.30 (6H, m,  $\text{CH}_3$ ); 质谱, FD-mass spectrometry: 472。

[0088] 实施例12 化合物苯甲酸(3-苯甲酰氧羰基)丙酯的合成

[0089] 在一氮气吹排后的250毫升三口瓶中,加入2.08克2-羟基丁酸、80毫升四氢呋喃和2.02克三乙胺,搅拌均匀。低温下缓慢滴加入溶解在30毫升四氢呋喃溶液中的2.80克苯甲酰氯,室温搅拌反应4小时后升温回流反应8小时。降温,加入2.10克三乙胺,室温缓慢滴加入溶解在30毫升四氢呋喃溶液中的2.40克苯甲酰氯,搅拌反应4小时后回流反应12小时。冷却至室温,除去溶剂。加入无水乙醚200毫升,搅拌1小时后过滤除去沉淀。用乙醚/乙醇(1:20)混合溶液过柱层析分离得到淡黄色液体,真空干燥得到3.49克产品(产率42%)。

[0090] 对产物进行检测,测试方法和结果如下: $^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ , ppm, TMS,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.21~8.19 (2H, m, ArH), 8.05~8.03 (2H, m, ArH), 7.79~7.77 (1H, m, ArH), 7.66~7.64 (3H, m, ArH), 7.56~7.54 (2H, m, ArH), 4.78~4.76 (1H, m, CH), 2.14~2.12 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.30~1.27 (3H, m,  $\text{CH}_3$ ); 质谱, FD-mass spectrometry: 312。

[0091] (二) 催化剂中组分的制备及丙烯聚合

[0092] 实施例13

[0093] (1) 催化剂固体组分的制备

[0094] 在氮气保护下,将4.8g无水氯化镁、19.5g异辛醇和19.5g癸烷溶剂加入到装有搅拌器的500ml反应器中,加热至130°C,反应1.5小时至氯化镁完全溶解。加入化合物苯甲酸(苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯(8mmol),继续维持130°C反应1小时得到醇合物。将醇合物冷却至室温。在氮气保护下,将上述醇合物滴加到预冷至-22°C的120ml四氯化钛溶液中,缓慢升温至100°C,加入6mmol的2,4-二苯甲羧基戊烷化合物,升温至110°C维持2小时。趁热过滤,加四氯化钛120毫升,升到110°C反应2小时,过滤。用无水己烷洗涤固体颗粒4次,干燥后得

到固体催化剂。

[0095] (2) 丙烯聚合

[0096] 容积为5L的不锈钢反应釜,经气体丙烯充分置换后,加入 $AlEt_3$  2.5mL,甲基环己基二甲氧基硅烷(CHMMS) 0.1mol,再加入上述实施例制备的固体组分10mg以及1.2NL氢气,通入液体丙烯2.3L,升温至70℃,维持此温度1小时,降温,泄压,得到PP粉料,结果见表1。

[0097] 实施例14

[0098] 同实施例13,仅将其中的化合物苯甲酸(苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯替换为4-正丁基苯甲酸(苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯。

[0099] 实施例15

[0100] 同实施例13,仅将其中的化合物苯甲酸(苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯替换为4-正丁基苯甲酸(4-正丁基苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯。

[0101] 实施例16

[0102] 同实施例13,仅将其中的化合物苯甲酸(苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯替换为4-异丙基苯甲酸(4-异丙基苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯。

[0103] 实施例17

[0104] 同实施例13,仅将其中的化合物苯甲酸(苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯替换为4-叔丁基苯甲酸(4-叔丁基苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯。

[0105] 实施例18

[0106] 同实施例13,仅将其中的化合物苯甲酸(苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯替换为苯甲酸(4-正丁基苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯。

[0107] 实施例19

[0108] 同实施例13,仅将其中的化合物苯甲酸(苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯替换为苯甲酸(环己烷甲酰氧羰基)(苯基)甲酯。

[0109] 实施例20

[0110] 同实施例13,仅将其中的化合物苯甲酸(苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯替换为苯甲酸(3-苯甲酰氧羰基)丙酯。

[0111] 实施例21

[0112] 同实施例13,仅将其中的化合物2,4-二苯甲羧基戊烷替换为DNBP(邻苯二甲酸二正丁酯)。

[0113] 实施例22

[0114] 同实施例13,仅将其中的化合物2,4-二苯甲羧基戊烷替换为2,4-二(正丁基苯甲羧基)戊烷。

[0115] 实施例23

[0116] 同实施例13,仅将其中的化合物2,4-二苯甲羧基戊烷替换为2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷。

[0117] 实施例24

[0118] 同实施例13,仅将其中的化合物2,4-二苯甲羧基戊烷替换为9,9-二甲氧基甲基苄。

[0119] 实施例25

[0120] 同实施例13,仅将其中的化合物2,4-二苯甲羧基戊烷替换为2,3-二异丁基丁二酸二乙酯。

[0121] 实施例26

[0122] 同实施例13,仅将其中的化合物苯甲酸(苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯(8mmol)改变为苯甲酸(苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯(4mmol)和邻苯二甲酸酐(0.7g)。

[0123] 实施例27

[0124] 同实施例21,只是将实施例中的加氢量变为7.2NL,具体结果见表1。

[0125] 对比例1

[0126] 同实施例21,仅将其中的化合物苯甲酸(苯甲酰氧羰基)(苯基)甲酯(8mmol)替换为邻苯二甲酸酐(1.4g)。

[0127] 对比例2

[0128] 同对比例1,不同之处在于聚合时氢气的加入量改为7.2NL。聚合数据见表1。

[0129] 表1

实施例	催化剂活性 (Kg 聚合物/ g 催化剂)	聚合物等规度 (%)	熔融指数 M.I (g/10min)	分子量分布 Mw/Mn	
[0130]	13	44.2	97.5	2.2	8.1
	14	47.1	97.7	2.1	8.0
	15	48.0	97.8	2.1	7.8
	16	50.1	97.8	2.3	7.7
	17	45.6	98.0	2.2	7.5
	18	42.6	97.7	2.3	8.0
	19	42.5	97.6	2.9	8.3
	20	45.8	97.7	3.0	8.5
[0131]	21	43.0	97.9	4.6	5.5
	22	46.8	97.8	2.3	7.0
	23	41.6	97.8	5.9	5.1
	24	46.2	97.7	5.7	5.3
	25	44.8	97.8	2.9	8.2
	26	48.0	98.0	2.5	7.6
	27	52.0	95.2	44.1	-
	对比例 1	40.6	97.8	2.6	3.8
	对比例 2	46.8	95.5	29.8	-

[0132] 由表1可以看出,采用本申请助析出剂制备的催化剂组分及催化剂制备聚合物的等规度和熔融指数均达到甚至超过了现有技术的水平,并且在相同的条件下,相对于采用苯酐作为助析出剂,采用本申请助析出剂制备的催化剂组分及催化剂,催化活性更高,得到的聚合物具有更宽的分子量分布。在高氢条件下,采用本申请助析出剂制备的催化剂组分及催化剂,得到的聚合物熔融指数更高,说明本发明的催化剂具有更好的氢调敏感性。

[0133] 在本发明中提到的任何数值,如果在任何最低值和任何最高值之间只是有两个单位的间隔,则包括从最低值到最高值的每次增加一个单位的所有值。例如,如果声明一种组分的量,或诸如温度、压力、时间等工艺变量的值为50-90,在本说明书中它的意思是具体

列举了51-89、52-88……以及69-71以及70-71等数值。对于非整数的值，可以适当考虑以0.1、0.01、0.001或0.0001为一单位。这仅是一些特殊指明的例子。在本申请中，以相似方式，所列举的最低值和最高值之间的数值的所有可能组合都被认为已经公开。

[0134] 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。