

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 10/00

C08F 4/645



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 02100900.7

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1169845C

[22] 申请日 2002.2.7 [21] 申请号 02100900.7

[71] 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

[72] 发明人 高明智 刘海涛 李珠兰 王 军

杨菊秀 李天益 王晓东

审查员 曹敏芳

[74] 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所

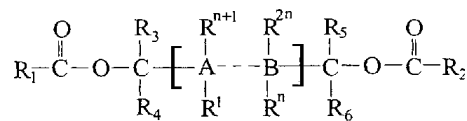
代理人 范桂荣

权利要求书 13 页 说明书 52 页

[54] 发明名称 用于烯烃聚合的固体催化剂组分和
含该催化剂组分的催化剂及其应用

[57] 摘要

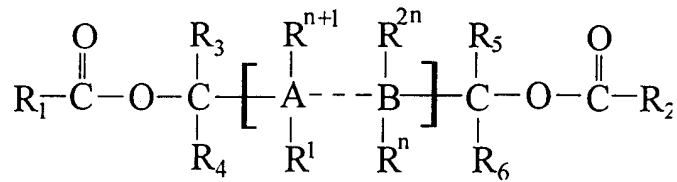
本发明提供了一种用于 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ 烯烃聚合反应的固体催化剂组分，其中 R 为氢或 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 的烷基或芳基，其包含镁、钛、卤素和给电子体，该给电子体选自下述通式 (I) 中的至少一种多元酯化合物：其中 A、B 为碳或选自氮、氧、硫、硅、硼的杂原子； $\text{R}_1 - \text{R}_6$ 、 $\text{R}^1 - \text{R}^n$ 为相同或不不同的氢、卤素或取代或未取代的直链或支链的 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基、环烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、烯烷基、稠环芳基、酯基， R_1 和 R_2 不是氢， $\text{R}_3 - \text{R}_6$ 及 $\text{R}^1 - \text{R}^n$ 基团上任意包含一个或几个杂原子作为碳或氢原子或两者的取代物，所述的杂原子选自氮、氧、硫、硅、磷或卤原子， $\text{R}_3 - \text{R}_6$ 及 $\text{R}^1 - \text{R}^n$ 基团中的一个或多个可以连起来成环；n 为 0 - 10 的整数。



(I)

ISSN 1008-4274

- 1、用于烯烃聚合的固体催化剂组分，其包含镁、钛、卤素和给电子体，该给电子体选自下述通式(I)中的至少一种多元酯化合物：



(I)

其中：

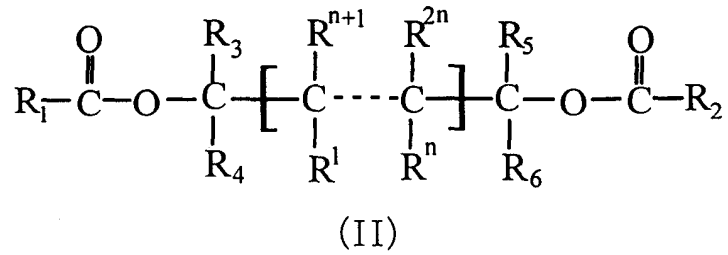
A、B为碳或选自氮、氧、硫、硅、硼的杂原子；

R₁-R₆、R¹-Rⁿ基团为相同或不不同的氢、卤素或取代或未取代的直链或支链的C₁-C₂₀烷基、环烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、烯烃基、稠环芳基、酯基，R₁和R₂不是氢，R₃-R₆及R¹-Rⁿ基团上任意包含一个或几个杂原子作为碳或氢原子或两者的取代物，所述的杂原子选自氮、氧、硫、硅、磷或卤原子，R₃-R₆及R¹-Rⁿ基团中的一个或多个可以连起来成环；

n为0—10的整数；

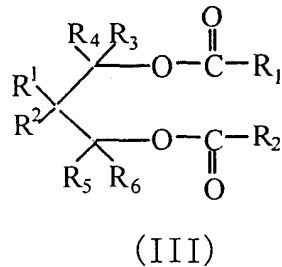
当A或B为氧或硫时，其所连接的R基团的个数为0；当A或B为硼或氮时，其所连接的R基团的个数为1；当A或B为碳或硅时，其所连接的R基团的个数为2，并且当A和B都为碳时，A和B之间以碳碳单键或双键或三键的形式链接，当A和B之间以碳碳单键形式链接时，A和B分别连接的R基团的个数为2，当A和B之间以碳碳双键形式链接时，A和B分别连接的R基团的个数为1，当A和B之间以碳碳三键形式链接时，A和B分别连接的R基团的个数为0。

- 2、根据权利要求1所述的用于烯烃聚合的固体催化剂组分，其中所述的通式(I)的多元酯化合物包括通式(II)的化合物：



其中 R_1 - R_6 、 R^1 - R^n 基团 和 n 如通式 (I) 中的定义。

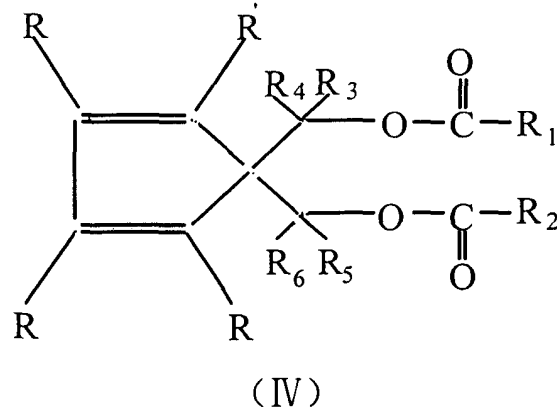
3、根据权利要求 2 所述的用于烯烃聚合的固体催化剂组分，其中所述的通式(II)的化合物包括下述通式(III)的化合物：



其中 R_1 - R_6 、 R^1 - R^2 基团如通式 (I) 中的定义。

4、根据权利要求 2 所述的用于烯烃聚合的固体催化剂组分，其中所述的通式(II)的化合物中 R_3 - R_6 及 R^1 - R^n 基团中至少有一个酯基基团。

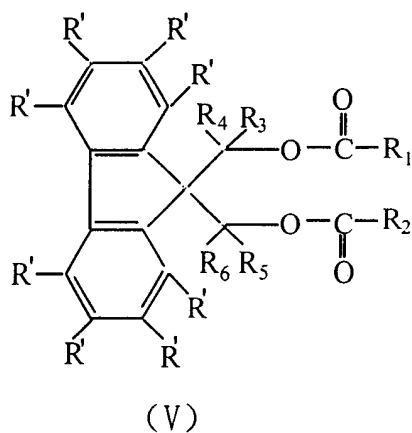
5、根据权利要求 2 所述的用于烯烃聚合的固体催化剂组分，其中所述的通式(II)的化合物包括下述通式 (IV) 的化合物：



其中 R_1 - R_6 基团如通式 (I) 中的定义； R 基团相同或不同，选自氢、卤原子、

直链或支链的 C_1-C_{20} 烷基, C_3-C_{20} 环烷基, C_6-C_{20} 芳基, C_7-C_{20} 烷芳基或 C_7-C_{20} 芳烷基, 且两个或两个以上 R 基团可以相互键接形成饱和或不饱和的缩合环结构, 该缩合环结构可任选被选自由卤原子、直链或支链 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_{20} 环烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 烷芳基和 C_7-C_{20} 芳烷基组成的组中的基团所取代; 所述的取代基团任选含有一或多个杂原子作为碳或氢原子或两者一起的取代物, 所述的杂原子选自氮、氧、硫、硅、磷或卤原子。

6、根据权利要求 5 所述的用于烯烃聚合的固体催化剂组分, 其所述的通式 (IV) 中包括通式 (V) 的化合物



其中 R_1-R_6 基团如通式 (I) 中的定义, R' 为相同或不不同的氢、卤原子、直链或支链的 C_1-C_{20} 烷基, C_3-C_{20} 环烷基, C_6-C_{20} 芳基, C_7-C_{20} 烷芳基或 C_7-C_{20} 芳烷基。

7、根据权利要求 1-6 之一所述的用于烯烃聚合的固体催化剂组分, 其中所述多元酯通式化合物中, R_1 、 R_2 中至少有一个是含有苯环的基团。

8、根据权利要求 1-6 之一所述的用于烯烃聚合的固体催化剂组分, 其中所述多元酯通式化合物中, R_1 、 R_2 均为含有苯环的基团。

9、根据权利要求 1-6 之一所述的用于烯烃聚合的固体催化剂组分, 其中所述多元酯通式化合物中, R_3-R_6 不同时为氢。

10、根据权利要求 1 所述的用于烯烃聚合的固体催化剂组分, 其中通式 (I) 所述多元酯化合物选自:

-
- 2-异丙基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
 - 2-丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
 - 2-仲-丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
 - 2-环己基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
 - 2-苯基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
 - 2-(2-苯基乙基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
 - 2-(2-环己基乙基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
 - 2-(对-氯苯基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
 - 2-(二苯基甲基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
 - 2-(1-萘基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
 - 2-(2-氟苯基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
 - 2-(1-十氢萘基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
 - 2-(对-叔-丁基苯基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
 - 2, 2-二环己基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
 - 2, 2-二环戊基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
 - 2, 2-二乙基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
 - 2, 2-二乙基-1, 3-二丁羧基丙烷;
 - 2, 2-二丙基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
 - 2, 2-二丙基-1, 3-二乙羧基丙烷;
 - 2, 2-二异丙基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
 - 2, 2-二异丙基-1, 3-二丙羧基丙烷;
 - 2, 2-二异丙基-1, 3-二丙烯羧基丙烷;
 - 2, 2-二异丙基-1, 3-二肉桂羧基丙烷;
 - 2, 2-二异丙基-1-苯甲羧基-3-丙烯羧基丙烷;
 - 2, 2-二异丙基-1-苯甲羧基-3-丙羧基丙烷;
 - 2, 2-二异丙基-1-苯甲羧基-3-肉桂羧基丙烷

- 2, 2-二丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
- 2-甲基-2-丙基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
- 2-甲基-2-苄基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
- 2-甲基-2-乙基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
- 2-甲基-2-异丙基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
- 2-甲基-2-苯基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
- 2-甲基-2-环己基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
- 2-甲基-2-环己基-1, 3-二丙羧基丙烷;
- 2-甲基-2-环己基-1, 3-二肉桂羧基丙烷;
- 2-甲基-2-环己基-1-苯甲羧基-3-丙烯羧基丙烷;
- 2-甲基-2-环己基-1-苯甲羧基-3-丙羧基丙烷;
- 2-甲基-2-环己基-1-苯甲羧基-3-肉桂羧基丙烷
- 2, 2-双(对-氯苯基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
- 2, 2-双(2-环己基乙基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
- 2-甲基-2-异丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
- 2-甲基-2-(2-乙基己基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
- 2, 2-二异丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
- 2, 2-二苯基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
- 2, 2-二苄基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
- 2, 2-双(环己基甲基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
- 2-异丁基-2-异丙基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
- 2-异丁基-2-异丙基-1, 3-二丙羧基丙烷;
- 2-异丁基-2-异丙基-1, 3-二丙烯羧基丙烷;
- 2-异丁基-2-异丙基-1, 3-二肉桂羧基丙烷;
- 2-异丁基-2-异丙基-1-苯甲羧基-3-丙烯羧基丙烷;

2-异丁基-2-异丙基-1-苯甲羧基-3-丙羧基丙烷；
2-异丁基-2-异丙基-1-苯甲羧基-3-肉桂羧基丙烷
2-(1-甲基丁基)-2-异丙基-1,3-二苯甲羧基丙烷；
2-(1-甲基丁基)-2-仲-丁基-1,3-二苯甲羧基丙烷；
2,2-二-仲-丁基-1,3-二苯甲羧基丙烷；
2,2-二-叔-丁基-1,3-二苯甲羧基丙烷；
2-异丙基-2-异戊基-1,3-二苯甲羧基丙烷；
2-异丙基-2-异戊基-1,3-二丙羧基丙烷；
2-异丙基-2-异戊基-1,3-二丙烯羧基丙烷；
2-异丙基-2-异戊基-1,3-二肉桂羧基丙烷；
2-异丙基-2-异戊基-1-苯甲羧基-3-丙烯羧基丙烷；
2-异丙基-2-异戊基-1-苯甲羧基-3-丙羧基丙烷；
2-异丙基-2-异戊基-1-苯甲羧基-3-肉桂羧基丙烷；
2-苄基-2-异丙基-1,3-二苯甲羧基丙烷；
2-苄基-2-仲-丁基-1,3-二苯甲羧基丙烷；
2-苄基-2-异丙基-1,3-二苯甲羧基丙烷；
2-苄基-2-仲-丁基-1,3-二苯甲羧基丙烷；
2-苄基-2-仲-丁基-1,3-二乙羧基丙烷；
2-苄基-2-仲-丁基-1,3-二(2-丁烯羧基)丙烷；
2-苄基-2-苄基-1,3-二苯甲羧基丙烷；
2-环戊基-2-异丙基-1,3-二苯甲羧基丙烷；
2-环戊基-2-仲-丁基-1,3-二苯甲羧基丙烷；
2-环己基-2-异丙基-1,3-二苯甲羧基丙烷；
2-环己基-2-仲-丁基-1,3-二苯甲羧基丙烷；
2-环己基-2-仲-丁基-1,3-二丙羧基丙烷；
2-环己基-2-仲-丁基-1,3-二丙烯羧基丙烷；

- 2-环己基-2-仲-丁基-1, 3-二肉桂羧基丙烷;
- 2-环己基-2-仲-丁基-1-苯甲羧基-3-丙烯羧基丙烷;
- 2-环己基-2-仲-丁基-1-苯甲羧基-3-丙羧基丙烷;
- 2-环己基-2-仲-丁基-1-苯甲羧基-3-肉桂羧基丙烷;
- 2-异丙基-2-仲-丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
- 2-环己基-2-环己基甲基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—环戊二烯;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—2, 3, 4, 5—四甲基环戊二烯;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—2, 3, 4, 5—四苯基环戊二烯;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—2, 3, 4, 5—四氟环戊二烯;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—3, 4—二环戊基环戊二烯;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—2, 3—二甲氧基茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—4, 5, 6, 7—四氟茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—2, 3, 6, 7—四氟茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—4, 7—二甲基茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—3, 6—二甲基茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—4—苯基茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—4—苯基—2—甲基茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—4—环己基茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—7—(3, 3, 3—三氟丙基)茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—7—三甲基甲硅烷基茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—7—三氟甲基茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—4, 7—二甲基—4, 5, 6, 7—四氢茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—7—甲基茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—7—环戊基茛;

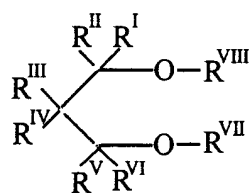
-
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—7—异丙基茛;
 - 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—7—环己基茛;
 - 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—7—叔—丁基茛;
 - 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—7—叔—丁基—2—甲基茛;
 - 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—7—苯基茛;
 - 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—2—苯基茛;
 - 9, 9—双(苯甲羧基甲基)茛;
 - 9, 9—双(乙羧基甲基)茛;
 - 9, 9—双(丙羧基甲基)茛;
 - 9, 9—双(丙烯羧基甲基)茛;
 - 9, 9—双(肉桂羧基甲基)茛;
 - 9, 9—双(肉桂羧基甲基)茛;
 - 9—苯甲羧基甲基-9 乙羧基甲基茛;
 - 9—苯甲羧基甲基-9-丙羧基甲基茛;
 - 9—苯甲羧基甲基-9-丙烯羧基甲基茛;
 - 9—苯甲羧基甲基-9-肉桂羧基甲基茛;
 - 9, 9—双(苯甲羧基甲基)—2, 3, 6, 7—四甲基茛;
 - 9, 9—双(苯甲羧基甲基)—2, 3, 4, 5, 6, 7—六氟茛;
 - 9, 9—双(苯甲羧基甲基)—2, 3 苯丙茛;
 - 9, 9—双(苯甲羧基甲基)—2, 3, 6, 7—二苯丙茛;
 - 9, 9—双(苯甲羧基甲基)—2, 7—二环戊基茛;
 - 9, 9—双(苯甲羧基甲基)—1, 8—二氯茛;
 - 9, 9—双(苯甲羧基甲基)—2, 7—二环戊基茛;
 - 9, 9—双(苯甲羧基甲基)—1, 8—二氟茛;
 - 9, 9—双(苯甲羧基甲基)—1, 2, 3, 4—四氢茛;
 - 9, 9—双(苯甲羧基甲基)—1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8—八氢茛;

- 9, 9—双(苯甲羧基甲基)—4—叔—丁基苄;
- 1, 1—双(1'—苯甲羧基乙基)—环戊二烯;
- 1, 1—双(1'—苯甲羧基—正丙基)环戊二烯;
- 1—甲氧基甲基—1—(1'—苯甲羧基乙基)—2, 3, 4, 5—四甲基环戊二烯;
- 1, 1—双(α —苯甲羧基苄基)茛;
- 1, 1—双(1'—苯甲羧基乙基)—5, 6—二氯茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—3, 6—二环乙基茛;
- 1—苯甲羧基甲基—1—(1'—苯甲羧基乙基)—7—叔丁基茛;
- 1, 1—双[2—(2'—苯甲羧基丙基)]—2—甲基茛;
- 9, 9—双(α —苯甲羧基苄基)苄;
- 9, 9—双(1'—苯甲羧基—正丁基)—4, 5—二苄基苄;
- 9, 9—双(1'—苯甲羧基乙基)苄;
- 9—(苯甲羧基甲基)—9—(1'—苯甲羧基乙基)—2, 3, 6, 7—四氟苄;
- 9—(苯甲羧基甲基)—9—(1'—苯甲羧基乙基)苄;
- 9—(苯甲羧基甲基)—9—[2—(2'—苯甲羧基丙基)]苄;
- 1, 1—双—(苯甲羧基甲基)—2, 5—环己二烯;
- 1, 1—双—(苯甲羧基甲基)苯并萘;
- 7, 7—双—(苯甲羧基甲基)2, 5—降冰片二烯;
- 9, 9—双—(苯甲羧基甲基)—1, 4—甲烷二氢萘;
- 9, 9—双—(苯甲羧基甲基)—9, 10—二氢蒎;
- 1, 1—双—(苯甲羧基甲基)—1, 2—二氢蒎;
- 4, 4—双—(苯甲羧基甲基)—1—苄基—1, 4—二氢萘;
- 4, 4—双—(苯甲羧基甲基)—1—苄基—3, 4—二氢萘;
- 5, 5—双—(苯甲羧基甲基)—1, 3, 6—环庚三烯;
- 1, 2, 3—三苯甲羧基丙烷;

- 1, 4-二苯甲羧基丁烷；
 2, 3-二异丙基-1, 4-二苯甲羧基丁烷；
 2, 3-二环己基-1, 4-二苯甲羧基丁烷；
 2, 2-二甲基-1, 4-二苯甲羧基丁烷；
 2-乙基-2-甲基-1, 4-二苯甲羧基丁烷；
 2-(环己基甲基)-3-乙基-1, 4-二苯甲羧基丁烷；
 2-(环己基甲基)-3-乙基-3-甲基-1, 4-二苯甲羧基丁烷；
 2-(环己基甲基)-3-丙基-3-乙基-1, 4-二苯甲羧基丁烷；
 2-(环己基甲基)-2-甲基-3-乙基-1, 4-二苯甲羧基丁烷；
 四(苯甲羧基甲基)甲烷；
 2, 5-二苯甲羧基己烷；
 邻二苯甲羧基苯；
 邻二丙羧基苯；
 邻二丙烯羧基苯；
 邻二肉桂羧基苯。

11、根据权利要求 1 所述的固体催化剂组分，除所述的通式多酯化合物之外，还包含至少一种选自醚类、除通式 (I) 至通式 (V) 所述的多酯化合物外的一元或多元的有机羧酸酯类和胺类的给电子体化合物。

12、根据权利要求 11 所述的固体催化剂组分，其中醚类化合物选自通式 (VI) 的 1, 3-丙二醚类：



(VI)

其中 R^{I} 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^{V} 和 R^{VI} 相同或互不相同，为氢或具有 1 至 18 个碳原

子的烃基基团，而 R^{VII} 和 R^{VIII} 可以相同或互不相同，为具有 1 至 18 个碳原子的烃基基团； $R^I - R^{VIII}$ 的基团中的一个或多个可以连起来成环。

13、根据权利要求 12 所述的固体催化剂组分，其 1,3-丙二醚类的通式 (VI) 中 R^{VII} 和 R^{VIII} 为选自 $C_1 - C_4$ 的烷基基团， R^{III} 和 R^{IV} 形成不饱和的稠环，并且 R^I 、 R^{II} 、 R^V 、和 R^VI 为氢。

14、根据权利要求 11 所述的固体催化剂组分，其中多元的有机羧酸酯类为邻苯二甲酸酯类化合物。

15、根据权利要求 1 所述的固体催化剂组分，其包含钛化合物、镁化合物和选自所述通式多元酯化合物的反应产物，

所述的镁化合物选自二卤化镁、二卤化镁的水合物或醇合物以及二卤化镁分子式中其中一个卤原子被烃氧基或卤代烃氧基所置换的衍生物中的一种，或它们的混合物；

所述的钛化合物的通式为 $TiX_n(OR)_{4-n}$ ，式中 R 为碳原子数为 1~20 的烃基，X 为卤素， $n=1 \sim 4$ 。

16、根据权利要求所述 15 的用于烯烃聚合的固体催化剂组分，其所采用的镁化合物溶解在含有机环氧化合物和有机磷化合物的溶剂体系中。

17、根据权利要求所述 16 的用于烯烃聚合的固体催化剂组分，其中有机环氧化合物包括碳原子数在 2~8 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、缩水甘油醚和内醚中的至少一种。

18、根据权利要求所述 16 的用于烯烃聚合的固体催化剂组分，其中有机磷化合物为正磷酸或亚磷酸的烃基酯或卤代烃基酯。

19、根据权利要求所述 15 的用于烯烃聚合的固体催化剂组分，其所采用的镁化合物为二卤化镁的醇合物。

20、一种用于烯烃 $CH_2=CHR$ 聚合的催化剂，其中 R 为氢或含 1-12 个碳原子的烃基基团，包括以下物质反应的产物：

(a) 权利要求 1-19 种任一项所述的固体催化剂组分；

(b)至少一种通式为 AlR_nX_{3-n} 的有机铝化合物, 式中 R 为氢, 碳原子数为 1~20 的烃基, X 为卤素, n 为 $1 < n \leq 3$ 的数; 和, 任选地,

(c)至少一种外电子给体化合物。

21、权利要求 20 的催化剂, 其中烷基铝化合物 (b) 为一种三烷基铝化合物。

22、权利要求 21 的催化剂, 其中三烷基铝化合物选自三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝。

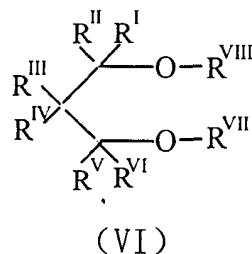
23、根据权利要求 20 所述的催化剂, 其中外给电子体组分 (c) 为选自通式 (I) 至通式 (V) 之一所述的多酯化合物。

24、根据权利要求 20 所述的催化剂, 其中外给电子体组分 (c) 为选自除通式 (I) 至通式 (V) 多酯类化合物外的一元或多元的有机羧酸酯类。

25、根据权利要求 24 所述的催化剂, 其中外给电子体组分 (c) 为选自苯甲酸酯类。

26、根据权利要求 24 所述的催化剂, 其中外给电子体组分 (c) 为选自邻苯二甲酸酯类。

27、权利要求 20 的催化剂, 其中外部给体 (c) 选自通式 (VI) 的 1,3-二醚类:



其中 R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^V 和 R^{VI} 相同或互不相同, 为氢或具有 1 至 18 个碳原子的烃基基团, 而 R^{VII} 和 R^{VIII} 可以相同或互不相同, 为具有 1 至 18 个碳原子的烃基基团; R^I - R^{VIII} 的基团中的一个或多个可以连起来成环。

28、权利要求 27 的催化剂, 所述的 1,3-二醚的通式 (VI) 中 R^{VII} 和 R^{VIII} 选自 C_1 - C_4 的烷基基团, R^{III} 和 R^{IV} 形成不饱和的稠环, 并且 R^I 、 R^{II} 、 R^V 和 R^{VI} 为氢。

29、权利要求 20 的催化剂, 其中外部给体 (c) 化合物是一种如通式 $R^7_a R^8_b Si(OR^9)$ 。

的硅化合物，其中 a 和 b 为 0 至 2 的整数，c 为 1-4 的整数，且 a+b+c 为 4；R⁷、R⁸ 和 R⁹ 是 C₁-C₁₈ 的烃基，任选含有杂原子。

30、权利要求 29 的催化剂，其中 a 为 1，b 为 1，c 为 2。

31、权利要求 29 或 30 的催化剂，其中 R⁷ 和/或 R⁸ 是具有 3-10 个碳原子的支链烷基、环烷基或芳基基团，任选含有杂原子，并且 R⁹ 是 C₁-C₁₀ 的烷基基团。

32、权利要求 29 的催化剂，其中 a 为 0，c 为 3，R⁸ 是一种支链烷基或环烷基基团，并且 R⁹ 是甲基。

33、一种用于烯烃 CH₂=CHR 聚合的预聚合催化剂，其中 R 为氢或 C₁-C₁₂ 的烷基基团，所述预聚合催化剂包含一种按照权利要求 1-19 中任一项所述的固体催化剂组分与烯烃进行预聚合所得的预聚物，预聚倍数为 0.1-1000g 烯烃聚合物/g 固体催化剂组分。

34、权利要求 33 的预聚合的催化剂，其中进行预聚合的烯烃为乙烯或丙烯。

35、用于烯烃 CH₂=CHR 聚合的方法，其中 R 为氢或 1-12 个碳原子的烃基基团，在权利要求 20-34 中任一项所述的催化剂或预聚合催化剂存在下进行。

36、权利要求 35 的方法，其中烯烃选自乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯和 1-己烯。

用于烯烃聚合的固体催化剂组分 和含该催化剂组分的催化剂及其应用

技术领域

本发明涉及一种用于烯烃聚合的固体催化剂组分，更具体地说，本发明涉及含有至少一种特殊类型的多酯类化合物的固体催化剂组分，含该固体催化剂组分的催化剂以及该催化剂在 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 烯烃聚合反应中的应用，其中 R 为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基或芳基，特别在丙烯聚合反应中的应用，获得高收率和高等规性的聚合物。

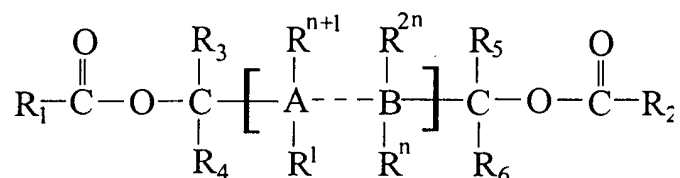
技术背景

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，可用于 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 烯烃聚合反应是已知的，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，其中给电子体化合物是催化剂组分中必不可少的成分之一。已公开的给电子体化合物包括：多元羧酸、单羧酸酯或多元羧酸酯、酸酐、酮、单醚或多醚、醇、胺等大量的化合物，其中较为常用的是多元羧酸酯。例如中国专利 CN 85100097 中公开的邻苯二甲酸酯类，例如，邻苯二甲酸二正丁酯和邻苯二甲酸二异丁酯等。此种二元羧酸酯类化合物得到固体催化剂组分，与助催化剂组分烷基铝化合物和外给电子体有机硅烷形成的催化剂，在用于丙烯聚合时，所得丙烯聚合物分子的分子量分布不够宽。

然而，本发明人出人意料地发现，在烯烃聚合催化剂中通过使用一种新的含有两个或两个以上酯基的多酯类化合物作为内给电子体时，可以得到另人满意的聚合产率，而且聚合物的立体定向性较高，即使在没有外给电子体情况下的催化剂，所生产的丙烯均聚物的等规立构指数仍大于 95%，且聚合物的分子量分布较宽。而且当该催化剂用于乙烯丙烯共聚时，可得到含有更少凝胶含量的共聚物，并且可得到共聚单体序列分布较为均匀的共聚物。

发明内容

本发明提供了用于 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 烯烃聚合反应的固体催化剂组分，其中 R 为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基或芳基，其包含镁、钛、卤素和给电子体，该给电子体选自下述通式 (I) 中的至少一种多元酯化合物：



(I)

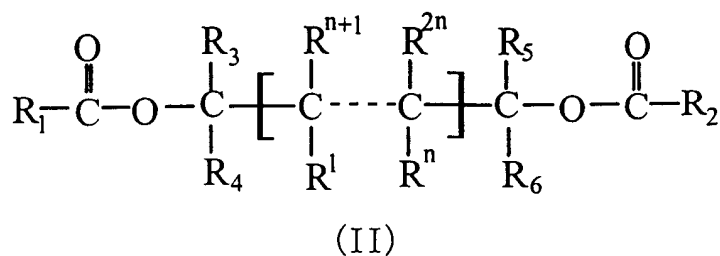
其中：

A、B 为碳或选自氮、氧、硫、硅、硼的杂原子；

$\text{R}_1\text{-R}_6$ 、 $\text{R}^1\text{-R}^n$ 为相同或不不同的氢、卤素或取代或未取代的直链或支链的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、环烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、烯烷基、稠环芳基、酯基， R_1 和 R_2 不是氢， $\text{R}_3\text{-R}_6$ 及 $\text{R}^1\text{-R}^n$ 基团上任意包含一个或几个杂原子作为碳或氢原子或两者的取代物，所述的杂原子选自氮、氧、硫、硅、磷或卤原子， $\text{R}_3\text{-R}_6$ 及 $\text{R}^1\text{-R}^n$ 基团中的一个或多个可以连起来成环；

n 为 0—10 的整数；

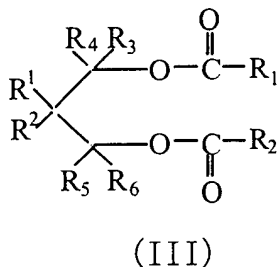
当 A 或 B 为氧或硫时，其上所连接的 R 基团的个数为 0，当 A 或 B 为硼或氮时，其上所连接的 R 基团的个数为 1，当 A 或 B 为碳或硅时，其上所连接的 R 基团的个数为 2，并且当 A 和 B 都为碳时，A 和 B 之间以碳碳单键或双键或三键的形式键接，当 A 和 B 之间以碳碳单键形式键接时，A 和 B 分别连接的 R 基团的个数为 2，当 A 和 B 之间以碳碳双键形式键接时，A 和 B 分别连接的 R 基团的个数为 1，当 A 和 B 之间以碳碳三键形式键接时，A 和 B 分别连接的 R 基团的个数为 0。通式 (I) 的多元酯化合物优选包括通式 (II) 的化合物：



其中 R_1-R_6 、 R^1-R^n 和 n 如通式 (I) 中的定义。

另外通式(II)的化合物中, R_3-R_6 及 R^1-R^n 中还可以至少含有一个酯基基团, 成为三元酯化合物或更多元酯的化合物。

通式(II)的多元酯化合物优选包括通式(III)的化合物:



其中 R_1-R_6 、 R^1-R^2 如通式 (I) 中的定义。

通式 (I) —(III) 所示的化合物中, R_1 、 R_2 选自优选含有苯环的基团如苯基、烷基或烷氧基取代的苯基、所述的苯基可任意的被杂原子取代, 杂原子为氧原子, 氮原子, 烯烃基或苯基取代的烯烃基如乙烯基、丙烯基、苯乙烯基, 烷基如甲基、乙基、丙基等; 较优选 R_1 、 R_2 中至少有一个是含有苯环的基团, 更优选的是 R_1 、 R_2 均为含有苯环的基团。另外, 优选 R_3-R_6 不同时为氢的化合物。

通式(II)或 (III)所示的多元酯化合物中, 较适宜的具体化合物实例有:

- 2-异丙基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
- 2-丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
- 2-仲-丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
- 2-环己基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
- 2-苯基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;

2-(2-苯基乙基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-(2-环己基乙基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-(对-氯苯基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-(二苯基甲基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-(1-萘基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-(2-氟苯基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-(1-十氢萘基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-(对-叔-丁基苯基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2, 2-二环己基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2, 2-二环戊基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2, 2-二乙基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2, 2-二丙基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2, 2-二丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2, 2-二异丙基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2, 2-二乙基-1, 3-二丁羧基丙烷;
2, 2-二丙基-1, 3-二乙羧基丙烷;
2, 2-二异丙基-1, 3-二丙羧基丙烷;
2, 2-二异丙基-1, 3-二丙烯羧基丙烷;
2, 2-二异丙基-1, 3-二肉桂羧基丙烷;
2, 2-二异丙基-1-苯甲羧基-3-丙烯羧基丙烷;
2, 2-二异丙基-1-苯甲羧基-3-丙羧基丙烷;
2, 2-二异丙基-1-苯甲羧基-3-肉桂羧基丙烷;
2, 2-二丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-甲基-2-丙基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-甲基-2-苄基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-甲基-2-乙基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;

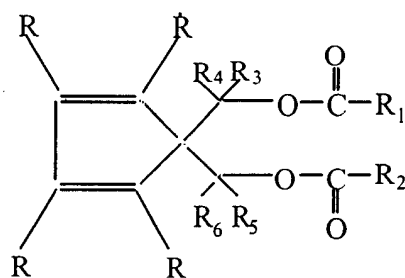
2-甲基-2-异丙基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-甲基-2-苯基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-甲基-2-环己基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-甲基-2-环己基-1, 3-二丙羧基丙烷;
2-甲基-2-环己基-1, 3-二丙烯羧基丙烷;
2-甲基-2-环己基-1, 3-二肉桂羧基丙烷;
2-甲基-2-环己基-1-苯甲羧基-3-丙烯羧基丙烷;
2-甲基-2-环己基-1-苯甲羧基-3-丙羧基丙烷;
2-甲基-2-环己基-1-苯甲羧基-3-肉桂羧基丙烷
2, 2-双(对-氯苯基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2, 2-双(2-环己基乙基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-甲基-2-异丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-甲基-2-(2-乙基己基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2, 2-二异丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2, 2-二异丁基-1, 3-二(对甲基苯甲羧基)丙烷;
2, 2-二异丁基-1, 3-二(对甲氧基苯甲羧基)丙烷;
2, 2-二异丁基-1, 3-二(对氯苯甲羧基)丙烷;
2, 2-二异丁基-1, 3-二(邻氯苯甲羧基)丙烷;
2, 2-二异丁基-1, 3-二(间氯苯甲羧基)丙烷;
2, 2-二异丁基-1, 3-二丙羧基丙烷;
2, 2-二异丁基-1, 3-二(邻甲氧基苯甲羧基)丙烷;
2, 2-二异丁基-1, 3-二丙烯羧基丙烷;
2, 2-二异丁基-1, 3-二肉桂羧基丙烷;
2, 2-二苯基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2, 2-二苄基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2, 2-双(环己基甲基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷;

2-异丁基-2-异丙基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-异丁基-2-异丙基-1, 3-二(对甲基苯甲羧基)丙烷;
2-异丁基-2-异丙基-1, 3-二(对甲氧基苯甲羧基)丙烷;
2-异丁基-2-异丙基-1, 3-二(对氯苯甲羧基)丙烷;
2-异丁基-2-异丙基-1, 3-二(邻氯苯甲羧基)丙烷;
2-异丁基-2-异丙基-1, 3-二(间氯苯甲羧基)丙烷;
2-异丁基-2-异丙基-1, 3-二丙羧基丙烷;
2-异丁基-2-异丙基-1, 3-二(邻甲氧基苯甲羧基)丙烷;
2-异丁基-2-异丙基-1, 3-二丙烯羧基丙烷;
2-异丁基-2-异丙基-1, 3-二肉桂羧基丙烷;
2-异丁基-2-异丙基-1-苯甲羧基-3-丙烯羧基丙烷;
2-异丁基-2-异丙基-1-苯甲羧基-3-丙羧基丙烷;
2-异丁基-2-异丙基-1-苯甲羧基-3-肉桂羧基丙烷
2-(1-甲基丁基)-2-异丙基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-(1-甲基丁基)-2-仲-丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2, 2-二-仲-丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2, 2-二-叔-丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二(对甲基苯甲羧基)丙烷;
2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二(对甲氧基苯甲羧基)丙烷;
2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二(对氯苯甲羧基)丙烷;
2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二(邻氯苯甲羧基)丙烷;
2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二(间氯苯甲羧基)丙烷;
2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二丙羧基丙烷;
2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二(邻甲氧基苯甲羧基)丙烷;
2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二(邻甲基苯甲羧基)丙烷;

2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二(间甲基苯甲羧基)丙烷;
2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二(间甲氧基苯甲羧基)丙烷;
2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二丙烯羧基丙烷;
2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二肉桂羧基丙烷;
2-异丙基-2-异戊基-1-苯甲羧基-3-丙烯羧基丙烷;
2-异丙基-2-异戊基-1-苯甲羧基-3-丙羧基丙烷;
2-异丙基-2-异戊基-1-苯甲羧基-3-肉桂羧基丙烷;
2-苯基-2-异丙基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-苯基-2-仲-丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-苄基-2-异丙基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-苄基-2-仲-丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-苄基-2-仲-丁基-1, 3-二乙羧基丙烷;
2-苄基-2-仲-丁基-1, 3-二(2-丁烯羧基)丙烷;
2-苯基-2-苄基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-环戊基-2-异丙基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-环戊基-2-仲-丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-环己基-2-异丙基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-环己基-2-仲-丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-环己基-2-仲-丁基-1, 3-二丙羧基丙烷;
2-环己基-2-仲-丁基-1, 3-二丙烯羧基丙烷;
2-环己基-2-仲-丁基-1, 3-二肉桂羧基丙烷;
2-环己基-2-仲-丁基-1-苯甲羧基-3-丙烯羧基丙烷;
2-环己基-2-仲-丁基-1-苯甲羧基-3-丙羧基丙烷;
2-环己基-2-仲-丁基-1-苯甲羧基-3-肉桂羧基丙烷;
2-异丙基-2-仲-丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;
2-环己基-2-环己基甲基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;

- 1, 2, 3-三苯甲羧基丙烷;
 1, 4-二苯甲羧基丁烷;
 2, 3-二异丙基-1, 4-二苯甲羧基丁烷;
 2, 3-二环己基-1, 4-二苯甲羧基丁烷;
 2, 2-二甲基-1, 4-二苯甲羧基丁烷;
 2-乙基-2-甲基-1, 4-二苯甲羧基丁烷;
 2-(环己基甲基)-3-乙基-1, 4-二苯甲羧基丁烷;
 2-(环己基甲基)-3-乙基-3-甲基-1, 4-二苯甲羧基丁烷;
 2-(环己基甲基)-3-丙基-3-乙基-1, 4-二苯甲羧基丁烷;
 2-(环己基甲基)-2-甲基-3-乙基-1, 4-二苯甲羧基丁烷;
 四(苯甲羧基甲基)甲烷;
 邻二苯甲羧基苯;
 邻二丙羧基苯;
 2, 5-二苯甲羧基己烷;
 邻二丙烯羧基苯;
 邻二肉桂羧基苯。

通式(II)的多元酯化合物还优选包括通式(IV)的化合物

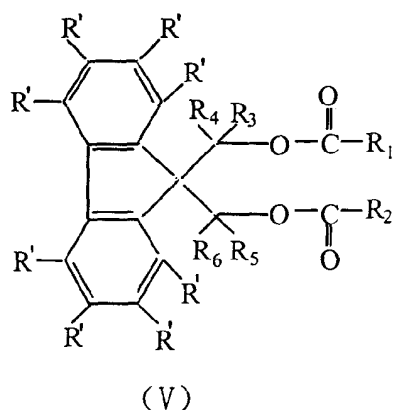


(IV)

其中 R₁-R₆、如通式(I)中的定义; R 基团相同或不同, 选自氢、卤原子、直链或支链的 C₁-C₂₀ 烷基, C₃-C₂₀ 环烷基, C₆-C₂₀ 芳基, C₇-C₂₀ 烷芳基或 C₇-C₂₀ 芳烷

基，且两个或两个以上 R 基团可以相互键连形成饱和或不饱和的缩合环结构，该缩合环结构可任选被选自卤原子、直链或支链 C₁-C₂₀ 烷基、C₃-C₂₀ 环烷基、C₆-C₂₀ 芳基、C₇-C₂₀ 烷芳基和 C₇-C₂₀ 芳烷基组成的组中的基团所取代；所述的取代基团任选含有一或多个杂原子作为碳或氢原子或两者一起的取代物，所述的杂原子选自氮、氧、硫、硅、磷或卤原子。

其更优选的化合物为通式 (V) 的化合物



其中 R₁-R₆ 如通式 (I) 中的定义，R' 为相同或不不同的氢、卤原子、直链或支链的 C₁-C₂₀ 烷基，C₃-C₂₀ 环烷基，C₆-C₂₀ 芳基，C₇-C₂₀ 烷芳基或 C₇-C₂₀ 芳烷基。

通式 (IV) 或 (V) 所示的化合物中，R₁、R₂ 选自优选含有苯环的基团如苯基、烷基或烷氧基取代的苯基，所述的苯基可任选的被杂原子取代，杂原子为氧原子，氮原子；烯烃基或苯基取代的烯烃基如乙烯基、丙烯基、苯乙烯基；烷基如甲基、乙基、丙基等；较优选 R₁、R₂ 中至少有一个是含有苯环的基团，更优选的是 R₁、R₂ 均为含有苯环的基团。另外，优选 R₃-R₆ 不同时为氢的化合物。

通式 (IV) 或 (V) 所示的化合物的具体实例有：

- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—环戊二烯；
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—2, 3, 4, 5—四甲基环戊二烯；

- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—2, 3, 4, 5—四苯基环戊二烯;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—2, 3, 4, 5—四氟环戊二烯;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—3, 4—二环戊基环戊二烯;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—2, 3—二甲氧基茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—4, 5, 6, 7—四氟茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—2, 3, 6, 7—四氟茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—4, 7—二甲基茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—3, 6—二甲基茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—4—苯基茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—4—苯基—2—甲基茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—4—环己基茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—7—(3, 3, 3—三氟丙基)茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—7—三甲基甲硅烷基茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—7—三氟甲基茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—4, 7—二甲基—4, 5, 6, 7—四氢茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—7—甲基茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—7—环戊基茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—7—异丙基茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—7—环己基茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—7—叔—丁基茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—7—叔—丁基—2—甲基茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—7—苯基茛;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—2—苯基茛;
- 9, 9—双(苯甲羧基甲基)茛;
- 9, 9—双((间甲基苯甲羧基)甲基)茛;

- 9, 9—双 ((间甲氧基苯甲羧基) 甲基) 芴;
- 9, 9—双 ((邻甲基苯甲羧基) 甲基) 芴;
- 9, 9—双 ((邻氯苯甲羧基) 甲基) 芴;
- 9, 9—双 ((对甲氧基苯甲羧基) 甲基) 芴;
- 9, 9—双 ((对甲基苯甲羧基) 甲基) 芴;
- 9, 9—双 ((对氯苯甲羧基) 甲基) 芴;
- 9, 9—双 ((邻氯苯甲羧基) 甲基) 芴;
- 9, 9—双 ((间氯苯甲羧基) 甲基) 芴;
- 9, 9—双 ((对溴苯甲羧基) 甲基) 芴;
- 9, 9—双 ((邻甲基苯甲羧基) 甲基) 芴;
- 9, 9—双 (乙羧基甲基) 芴;
- 9, 9—双 (丙羧基甲基) 芴;
- 9, 9—双 (丙烯羧基甲基) 芴;
- 9, 9—双 (肉桂羧基甲基) 芴;
- 9, 9—双 (肉桂羧基甲基) 芴;
- 9-苯甲羧基甲基-9 乙羧基甲基芴;
- 9—苯甲羧基甲基-9-丙羧基甲基芴;
- 9—苯甲羧基甲基-9-丙烯羧基甲基芴;
- 9—苯甲羧基甲基-9-肉桂羧基甲基芴;
- 9, 9—双 (苯甲羧基甲基) —2, 3, 6, 7—四甲基芴;
- 9, 9—双 (苯甲羧基甲基) —2, 3, 4, 5, 6, 7—六氟芴;
- 9, 9—双 (苯甲羧基甲基) —2, 3 苯丙茛;
- 9, 9—双 (苯甲羧基甲基) —2, 3, 6, 7—二苯丙茛;
- 9, 9—双 (苯甲羧基甲基) —2, 7—二环戊基芴;
- 9, 9—双 (苯甲羧基甲基) —1, 8—二氯芴;
- 9, 9—双 (苯甲羧基甲基) —2, 7—二环戊基芴;

- 9, 9—双(苯甲羧基甲基)—1, 8—二氟茱;
- 9, 9—双(苯甲羧基甲基)—1, 2, 3, 4—四氢茱;
- 9, 9—双(苯甲羧基甲基)—1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8—八氢茱;
- 9, 9—双(苯甲羧基甲基)—4—叔—丁基茱;
- 1, 1—双(1'—苯甲羧基乙基)—环戊二烯;
- 1, 1—双(1'—苯甲羧基—正丙基)环戊二烯;
- 1—甲氧基甲基—1—(1'—苯甲羧基乙基)—2, 3, 4, 5—四甲基环戊二烯;
- 1, 1—双(α —苯甲羧基苄基)茱;
- 1, 1—双(1'—苯甲羧基乙基)—5, 6—二氯茱;
- 1, 1—双(苯甲羧基甲基)—3, 6—二环乙基茱;
- 1—苯甲羧基甲基—1—(1'—苯甲羧基乙基)—7—叔丁基茱;
- 1, 1—双[2—(2'—苯甲羧基丙基)]—2—甲基茱;
- 9, 9—双(α —苯甲羧基苯基)茱;
- 9, 9—双(1'—苯甲羧基—正丁基)—4, 5—二苯基茱;
- 9, 9—双(1'—苯甲羧基乙基)茱;
- 9—(苯甲羧基甲基)—9—(1'—苯甲羧基乙基)—2, 3, 6, 7—四氟茱;
- 9—(苯甲羧基甲基)—9—(1'—苯甲羧基乙基)茱;
- 9—(苯甲羧基甲基)—9—[2—(2'—苯甲羧基丙基)]茱;
- 1, 1—双—(苯甲羧基甲基)—2, 5—环己二烯;
- 1, 1—双—(苯甲羧基甲基)苯并萘;
- 7, 7—双—(苯甲羧基甲基)2, 5—降冰片二烯;
- 9, 9—双—(苯甲羧基甲基)—1, 4—甲烷二氢萘;
- 9, 9—双—(苯甲羧基甲基)—9, 10—二氢蒽;
- 1, 1—双—(苯甲羧基甲基)—1, 2—二氢蒽;
- 4, 4—双—(苯甲羧基甲基)—1—苯基—1, 4—二氢萘;

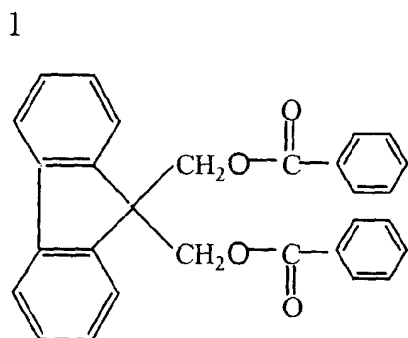
4, 4—双—（苯甲羧基甲基）—1—苯基—3, 4—二氢萘；

5, 5—双—（苯甲羧基甲基）—1, 3, 6—环庚三烯；

值得说明的是本发明所涉及的多酯化合物的名称是按以下的原则命名的，

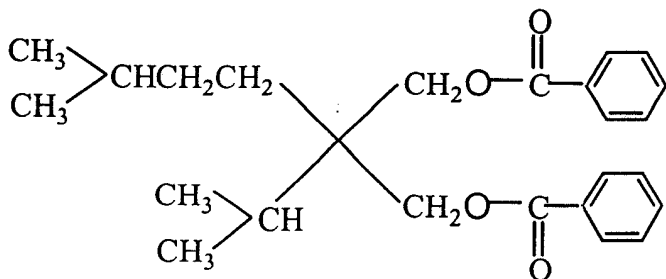
(1) 对于通式 (IV), (V) 的化合物，把环看成主体，其他如含酯基的基团看作取代基来命名；

(2) 除通式 (IV), (V) 的化合物以外的多酯化合物的命名是把酯基看作取代基（侧链），把含有酯基侧链最多的链为主链进行命名的，以下举例说明了本发明优选的多酯化合物的具体结构及其按上述原则的命名，如



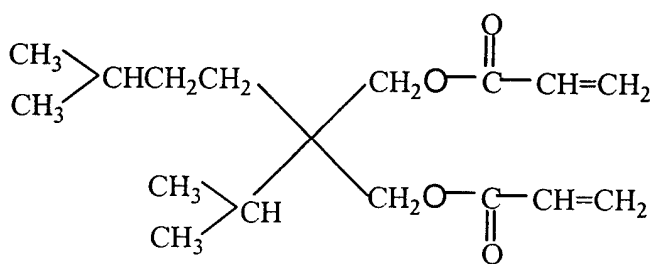
命名为 9, 9-双（苯甲羧基甲基）芴

2



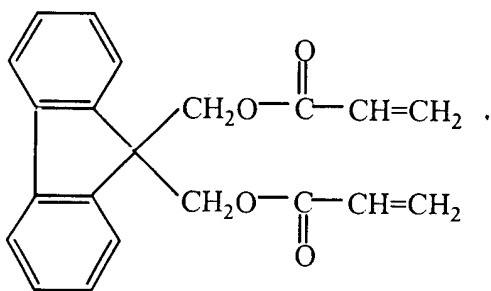
命名为 2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;

3



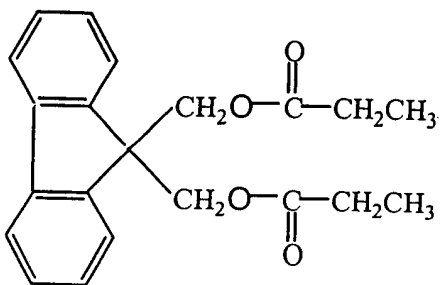
命名为 2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二丙烯羧基丙烷;

4



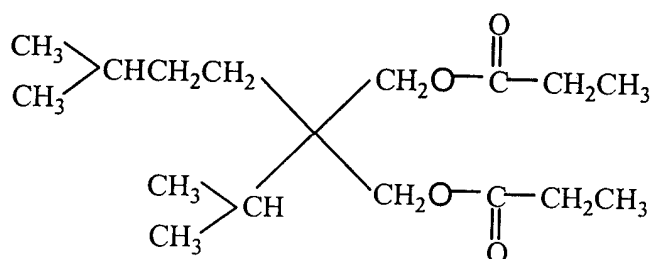
命名为 9, 9-双(丙烯羧基甲基)芴

5



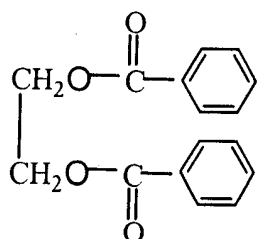
命名为 9, 9-双（丙羧基甲基）芴

6



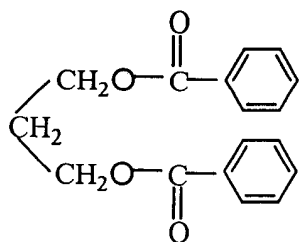
命名为 2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二丙羧基丙烷;

7



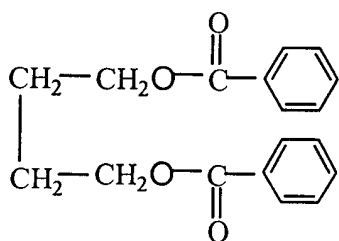
命名为 1, 2-二苯甲羧基乙烷

8



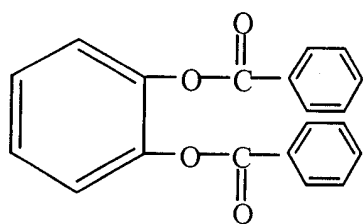
命名为 1, 3-二苯甲羧基丙烷

9



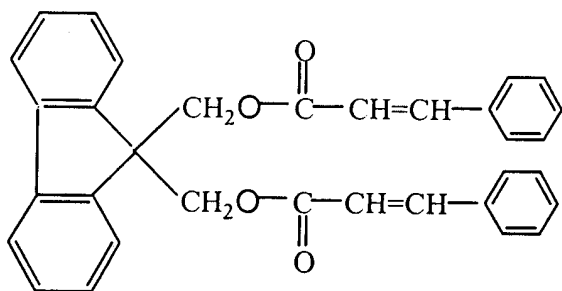
命名为 1, 4-二苯甲羧基丁烷

10



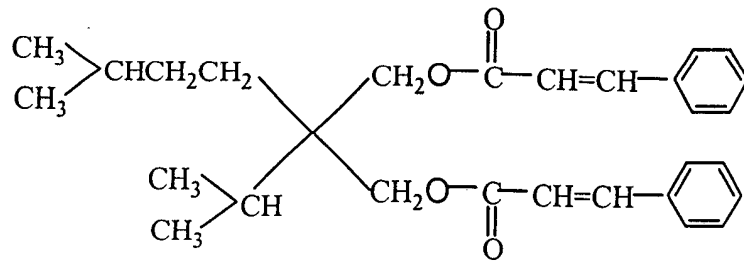
命名为邻二苯甲羧基苯

11



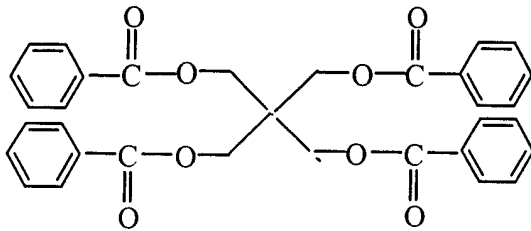
命名为 9, 9-双（肉桂羧基甲基）芴

12



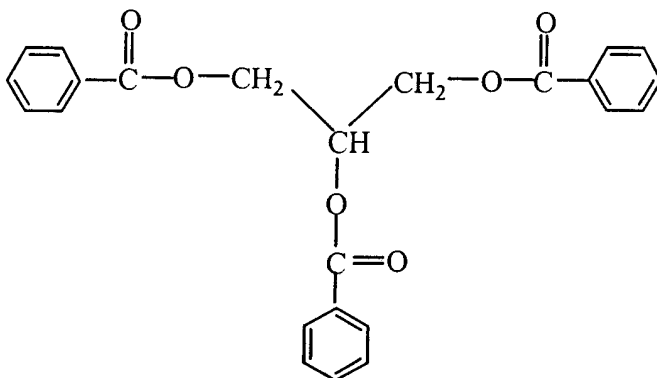
命名为 2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二肉桂羧基丙烷;

13



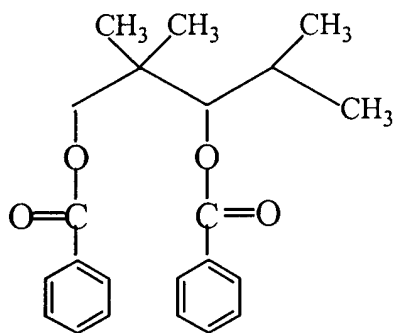
命名为四(苯甲羧基甲基)甲烷

14



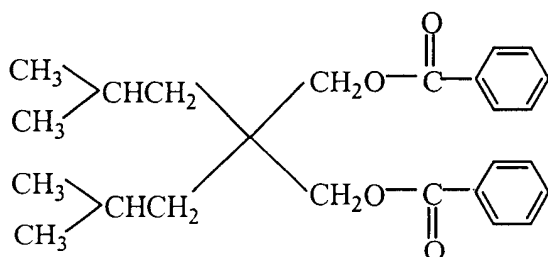
命名为 1, 2, 3-三苯甲羧基丙烷

15



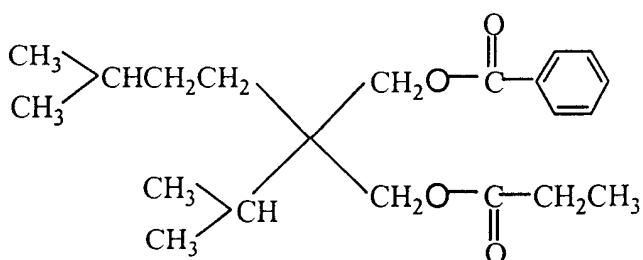
命名为 2, 2, 4-三甲基-1, 3-二苯甲羧基戊烷

16



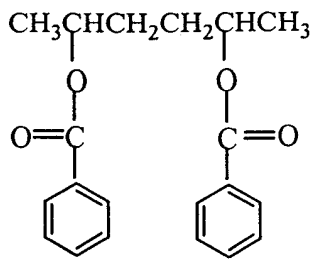
命名为 2, 2-二异丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷;

17



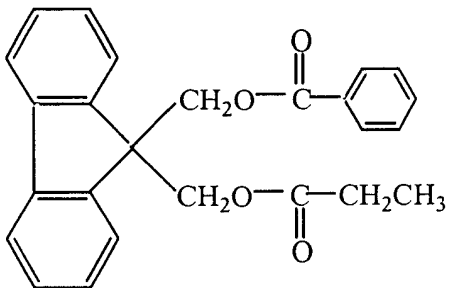
命名为 2-异丙基-2-异戊基-1-苯甲羧基-3-丙羧基丙烷;

18



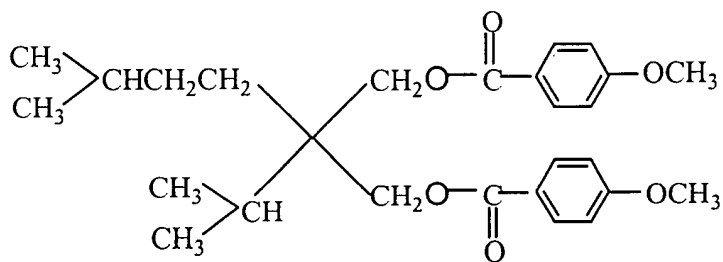
命名为 2, 5-二苯甲羧基己烷

19



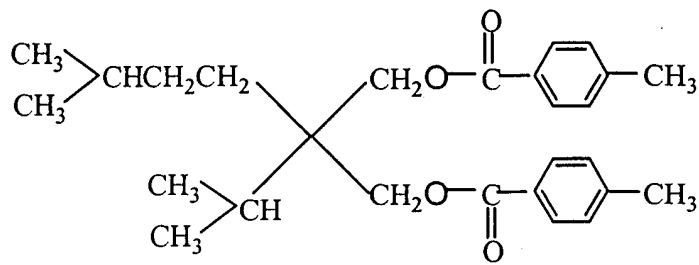
命名为 9-(苯甲羧基甲基)-9-(丙羧基甲基)芴

20



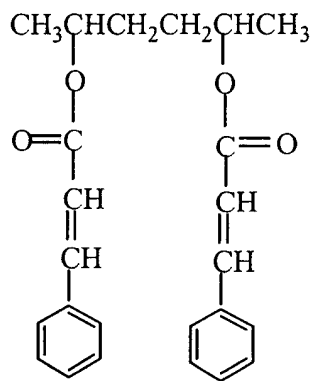
命名为 2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二(对甲氧基苯甲羧基)丙烷;

21



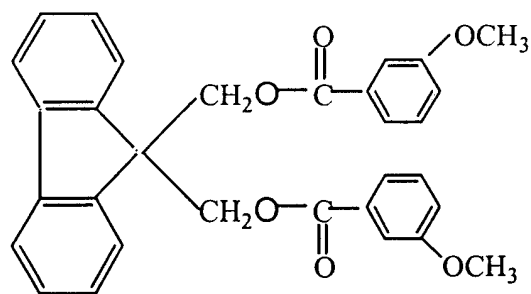
命名为 2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二(对甲基苯甲羧基)丙烷;

22



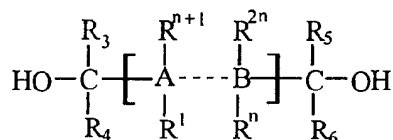
命名为 2, 5-二肉桂羧基己烷

23



命名为 9, 9-双((间甲氧基苯甲羧基)甲基)苄

上述的多酯化合物可通过各种反应合成, 其中可在相应的酸或酰氯的存在下, 使通式 (VII) 的多元醇酯化得到相应的多元酯,



(VII)

其中: A、B、R₁-R₆、R¹-Rⁿ、n 的定义如通式 (I) 中的定义。

通式 (VII) 的多元醇的合成可参见现有技术的文献, 例如 9, 9-双(羟甲基)苄 (参见 *Acta Chemica Scandinavica* 21, 1967, pp. 718-720), 也可参见中国专利 CN1141285A 中所公开的二元醇的制备方法。

本发明的用于烯烃聚合的固体催化剂组分, 优选包含钛化合物、镁化合物和选自通式 (I) — (V) 多元酯化合物的反应产物,

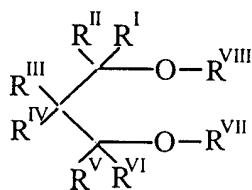
所述的镁化合物选自二卤化镁、二卤化镁的水合物或醇合物以及二卤化镁分子式中其中一个卤原子被羟氧基或卤代羟氧基所置换的衍生物中的一种, 或它们的混合物。其中二卤化镁优选活化状态的 MgCl₂, 其作为 Ziegler-Natta 催化剂的组分之一, 在专利文献中广为人知。

所述的钛化合物的通式为 TiX_n(OR)_{4-n}, 式中 R 为碳原子数为 1~20 的烷基, X 为卤素, n=1~4; 优选 TiCl₄ 和 TiCl₃。

可将所采用的镁化合物溶解在含有机环氧化合物和有机磷化合物的溶剂体系中, 其中有机环氧化合物包括碳原子数在 2~8 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、缩水甘油醚和内醚中的至少一种。有机磷化合物为正磷酸或亚磷酸的烷基酯或卤代烷基酯。

本发明的镁化合物还优选采用二卤化镁的醇合物。

另外，已经发现，这也成为本发明的另一目的，当其它的以公开的内部电子给体化合物与本发明的多酯化合物一起使用时，能得到很有意义的结果，如可得到分子量分布更宽的聚合物。其他的电子给体化合物可以选自醚类、一元或多元的除通式 (I) 至通式 (V) 多酯类化合物外的有机羧酸酯类和胺类。优选地，选自下述通式 (VI) 的 1, 3-丙二醚或一元或多元的除通式 (I) 至通式 (V) 多酯类化合物外的有机羧酸酯类，特别是邻苯二甲酸酯类。



(VI)

其中 R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^V 和 R^{VI} 相同或互不相同，为氢或具有 1 至 18 个碳原子的烃基基团，而 R^{VII} 和 R^{VIII} 可以相同或互不相同，为具有 1 至 18 个碳原子的烃基基团； $R^I - R^{VIII}$ 的基团中的一个或多个可以连起来成环。

优选地， R^{VII} 和 R^{VIII} 为选自 $C_1 - C_4$ 的烷基基团， R^{III} 和 R^{IV} 形成不饱和的稠环，并且 R^I 、 R^{II} 、 R^V 和 R^{VI} 为氢。

例如中国专利 CN85100997 中公开的多元羧酸酯化合物，特别是邻苯二甲酸酯，具体如：邻苯二甲酸二乙酯，邻苯二甲酸二丙酯，邻苯二甲酸二异丙酯，邻苯二甲酸二正丁酯，邻苯二甲酸二异丁酯，邻苯二甲酸二戊酯，邻苯二甲酸二己酯，邻苯二甲酸二辛酯，邻苯二甲酸二壬酯，邻苯二甲酸二癸酯，邻苯二甲酸二庚酯等。

例如中国专利 CN1047302A 中公开的 1, 3-二醚化合物，具体为：2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷；2-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷；2-仲-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷；2-环己基-1, 3-二甲氧基丙烷；2-苯基-1, 3-二甲氧基丙烷；2-(2-苯基乙基)-1, 3-二甲氧基丙烷；2-(2-环己基乙基)-1, 3-二甲氧基丙烷；2-(对

-氯苯基)-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-(二苯基甲基)-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-(1-萘基)-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-(2-氟苯基)-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-(1-十氢萘基)-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-(对-叔-丁基苯基)-1, 3-二甲氧基丙烷; 2, 2-二环己基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2, 2-二环戊基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2, 2-二乙基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2, 2-二丙基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2, 2-二异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2, 2-二丁基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-甲基-2-丙基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-甲基-2-苄基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-甲基-2-乙基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-甲基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-甲基-2-苯基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-甲基-2-环己基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2, 2-双(对-氯苯基)-1, 3-二甲氧基丙烷; 2, 2-双(2-环己基乙基)-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-甲基-2-异丁基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-甲基-2-(2-乙基己基)-1, 3-二甲氧基丙烷; 2, 2-二异丁基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2, 2-二苯基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2, 2-二苄基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2, 2-双(环己基甲基)-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-异丁基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-(1-甲基丁基)-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-(1-甲基丁基)-2-仲-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2, 2-二-仲-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2, 2-二-叔-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-苯基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-苯基-2-仲-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-苄基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-苄基-2-仲-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-苯基-2-苄基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-环戊基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-环戊基-2-仲-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-环己基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-环己基-2-仲-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-异丙基-2-仲-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷; 2-环己基-2-环己基甲基-1, 3-二甲氧基丙烷; 1, 1-双(甲氧基甲基)-环戊二烯; 1, 1-双(甲氧基甲基)-2, 3, 4, 5-四甲基环戊二烯; 1, 1-双(甲氧基甲基)-2, 3, 4, 5-四苯基环戊二烯; 1, 1-双(甲氧基甲基)-2, 3, 4, 5-四氟环戊二烯; 1, 1-双(甲氧基甲基)-3, 4-二环戊基环戊二烯; 1, 1-双(甲氧基甲基)茚; 1, 1-双(甲氧基甲基)

—2, 3—二甲氧基茛; 1, 1—双(甲氧基甲基)—4, 5, 6, 7—四氟茛; 1, 1—双(甲氧基甲基)—2, 3, 6, 7—四氟茛; 1, 1—双(甲氧基甲基)—4, 7—二甲基茛; 1, 1—双(甲氧基甲基)—3, 6—二甲基茛; 1, 1—双(甲氧基甲基)—4—苯基茛; 1, 1—双(甲氧基甲基)—4—苯基—2—甲基茛; 1, 1—双(甲氧基甲基)—4—环己基茛; 1, 1—双(甲氧基甲基)—7—(3, 3, 3—三氟丙基)茛; 1, 1—双(甲氧基甲基)—7—三甲基甲硅烷基茛; 1, 1—双(甲氧基甲基)—7—三氟甲基茛; 1, 1—双(甲氧基甲基)—4, 7—二甲基—4, 5, 6, 7—四氢茛; 1, 1—双(甲氧基甲基)—7—甲基茛; 1, 1—双(甲氧基甲基)—7—环戊基茛; 1, 1—双(甲氧基甲基)—7—异丙基茛; 1, 1—双(甲氧基甲基)—7—环己基茛; 1, 1—双(甲氧基甲基)—7—叔—丁基茛; 1, 1—双(甲氧基甲基)—7—叔—丁基—2—甲基茛; 1, 1—双(甲氧基甲基)—7—苯基茛; 1, 1—双(甲氧基甲基)—2—苯基茛; 9, 9—双(甲氧基甲基)茛; 9, 9—双(甲氧基甲基)—2, 3, 6, 7—四甲基茛; 9, 9—双(甲氧基甲基)—2, 3, 4, 5, 6, 7—六氟茛; 9, 9—双(甲氧基甲基)—2, 3—苯丙茛; 9, 9—双(甲氧基甲基)—2, 3, 6, 7—二苯丙茛; 9, 9—双(甲氧基甲基)—2, 7—二环戊基茛; 9, 9—双(甲氧基甲基)—1, 8—二氯茛; 9, 9—双(甲氧基甲基)—2, 7—二环戊基茛; 9, 9—双(甲氧基甲基)—1, 8—二氟茛; 9, 9—双(甲氧基甲基)—1, 2, 3, 4—四氢茛; 9, 9—双(甲氧基甲基)—1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8—八氢茛; 9, 9—双(甲氧基甲基)—4—叔—丁基茛; 1, 1—双(1'—丁氧基乙基)—环戊二烯; 1, 1—双(1'—异丙氧基—正丙基)环戊二烯; 1—甲氧基甲基—1—(1'—甲氧基乙基)—2, 3, 4, 5—四甲基环戊二烯; 1, 1—双(α —甲氧基苄基)茛; 1, 1—双(苯氧基甲基)—茛; 1, 1—双(1'—甲氧基乙基)—5, 6—二氯茛; 1, 1—双(苯氧基甲基)—3, 6—二环乙基茛; 1—甲氧基甲基—1—(1'—甲氧基乙基)—7—叔—丁基茛; 1, 1—双[2—(2'—甲氧基丙基)]—2—甲基茛; 9, 9—双(α —甲氧基苄基)茛; 9, 9—双(1'—异丙氧基—正丁基)—4, 5—二苯基茛; 9, 9—双(1'—甲氧基乙基)茛; 9—(甲氧基甲基)

—9—(1'—甲氧基乙基)—2, 3, 6, 7—四氟苄; 9—(甲氧基甲基)—9—戊氧基甲基苄; 9—(甲氧基甲基)—9—乙氧基甲基苄; 9—(甲氧基甲基)—9—(1'—甲氧基乙基)苄; 9—(甲氧基甲基)—9—[2—(2'—甲氧基丙基)]苄; 1, 1—双—(甲氧基甲基)—2, 5—环己二烯; 1, 1—双—(甲氧基甲基)苯并萘; 7, 7—双—(甲氧基甲基)2, 5—降冰片二烯; 9, 9—双—(甲氧基甲基)—1, 4—甲烷二氢萘; 9, 9—双—(甲氧基甲基)—9, 10—二氢蒎; 1, 1—双—(甲氧基甲基)—1, 2—二氢蒎; 4, 4—双—(甲氧基甲基)—1—苯基—1, 4—二氢萘; 4, 4—双—(甲氧基甲基)—1—苯基—3, 4—二氢萘; 5, 5—双—(甲氧基甲基)—1, 3, 6—环庚三烯。

本发明的固体催化剂组分的制备可以按照几种方法来进行。

按照其中一种方法, 将无水状态的氯化镁和通式(I)—(V)多元酯化合物在氯化镁发生活化的条件下研磨在一起。如此得到的产物可以在80至135°C的温度下用过量的 $TiCl_4$ 处理一次或多次。处理以后用烃类溶剂洗涤直至不含氯离子。按照进一步的方法, 将通过对无水状态的氯化镁、钛化合物和通式(I)—(V)多酯化合物进行共碾磨而得到的产物, 采用诸如1, 2-二氯乙烷、氯苯、二氯甲烷之类的卤代烃进行处理。该处理在40°C至卤代烃沸点之间的温度下进行1至4个小时。然后通常用己烷之类的惰性烃类溶剂来洗涤得到的产物。

按照另一种方法, 将氯化镁按熟知的方法进行预活化, 然后在约80至135°C的温度下用过量的 $TiCl_4$ 进行处理, 其中在溶液中含有通式(I)—(V)的多酯化合物。用 $TiCl_4$ 进行重复处理并用己烷对固体进行清洗以除去任何未反应的 $TiCl_4$ 。

进一步的方法包括, 镁的醇化物或氯代醇化物(chloroalcoholates)(尤其是按照U. S. 4, 220, 554制备的氯代醇化物)和在溶液中含有通式(I)—(V)的多酯化合物的过量 $TiCl_4$ 在约80至135°C的温度下反应。按照优选的方法, 可将通式为 $TiX_n(OR)_{4-n}$ 的钛化合物, 式中R为碳原子数为1~20的烃基, X为卤素,

$n=1\sim 4$; 优选 TiCl_4 , 与从通式为 $\text{MgCl}_2 \cdot p\text{ROH}$ 的加合物反应而制备固体催化剂组分, 在 $\text{MgCl}_2 \cdot p\text{ROH}$ 中, p 是 0.1 至 6 的数, 优选 2 至 3.5, 且 R 是具有 1-18 个碳原子的烃基。加合物可以通过以下方法适宜地制成球状: 在不与加合物混溶的惰性烃存在下, 将醇和氯化镁混合, 使该乳液迅速急冷, 从而使加合物以球形颗粒的形式固化。按照该过程制备的球形 $\text{MgCl}_2 \cdot p\text{ROH}$ 的加合物的例子描述于 USP 4, 399, 054 和 USP 4, 469, 648 中。如此得到的加合物可以直接与钛化合物反应, 或者其可以预先经过热控制的脱醇作用 ($80\sim 130^\circ\text{C}$) 以得到一种加合物, 其中醇的摩尔数一般低于 3, 优选在 0.1 和 2.5 之间。可以通过将加合物 (脱醇的或其本身) 悬浮在冷的 TiCl_4 (一般 0°C) 中进行与钛化合物的反应; 将混合物加热至 $80\sim 130^\circ\text{C}$ 并在此温度下保持 0.5-2 小时。用 TiCl_4 进行的处理可以进行一次或者多次。在用 TiCl_4 处理期间可以加入通式 (I) — (V) 的多酯化合物进行处理, 这种处理可以重复一次或者多次。

制备本发明固体催化剂组分的另一种方法包括, 用 TiCl_4 的芳烃 (例如甲苯、二甲苯等) 溶液, 在 $80\sim 130^\circ\text{C}$ 对诸如二烷氧基镁或二芳氧基镁之类的二烃氧基镁化合物进行卤化。用 TiCl_4 的芳烃溶液进行的处理可以重复一次或多次, 且在一次或多次这样的处理中加入通式 (I) — (V) 的多酯化合物。

本发明的固体催化剂组分, 还可参照中国专利 CN85100997 中所公开的含钛固体催化剂组分的制备方法进行制备:

首先, 将镁化合物溶解于由有机环氧化合物、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; 此固体物用上述的多酯化合物处理, 使其载附于固体物上, 必要时, 再用四卤化钛和惰性稀释剂处理而得到, 其中助析出剂为有机酸酐、有机酸、醚、酮中的一种。所述各组分以每摩尔卤化镁计, 有机环氧化合物为 0.2~10 摩尔, 有机磷化合物为 0.1~3 摩尔, 助析出剂为 0.03~1.0 摩尔, 过渡金属 Ti 的卤化物及其衍生物为 0.5~150 摩尔。

在任何的制备方法中, 通式 (I) — (V) 的多酯化合物可以以其本身直接

加入或通过可选的方式进行，例如通过采用适当前体来原位制得，该适当前体能在理想的电子给体化合物中例如依靠诸如酯化、酯交换等之类的已知化学反应来完成转换。通常，相对于 $MgCl_2$ 而言，以 0.01 至 5，优选 0.05 至 1.0 的摩尔比来使用通式 (I) — (V) 的多酯化合物。

本发明的固体催化剂组分通过按已知方法与有机铝化合物的反应来转化成用于烯烃聚合的催化剂。

特别地，本发明的一个目的在于一种用于烯烃 $CH_2=CHR$ 聚合的催化剂，其中 R 是氢或具有 1-12 个碳原子的烃基基团，该催化剂包括以下组分的反应产物：

- (a) 本发明所述的含有 Mg、Ti 和卤素以及选自式 (I) — (V) 所述的多酯化合物的固体催化剂组分；
- (b) 至少一种通式为 AlR_nX_{3-n} 的有机铝化合物，式中 R 为氢，碳原子数为 1~20 的烃基，X 为卤素，n 为 $1 < n \leq 3$ 的数；以及任选地，
- (c) 一种或多种外给电子给体化合物。

优选地，烷基铝化合物 (b) 选自诸如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝之类的三烷基化合物。还有可能使用三烷基铝与烷基铝卤化物、烷基铝氢化物或诸如 $AlEt_2Cl$ 和 $Al_2Et_3Cl_3$ 之类的烷基铝倍半氯化物的混合物。还可以使用烷基铝氧烷。

本发明的一个特别有意义的方面是，即使聚合在不存在外部给体 (c) 的条件下进行，上述催化剂也能使聚合物具有高的全同指数。特别地，例如按照下述的实施例来操作，在没有使用外给电子体化合物的条件下得到了等规度高于 95% 的丙烯聚合物。而现有技术中已知的二元羧酸的酯类化合物用作内给电子体时，如果聚合在没有外部电子给体化合物的条件下进行，则会使聚合物具有较差的全同指数，考虑到这样一个事实，因此这种特殊的性能是很令人意外的。

对于需要很高的全同指数的应用，使用外给电子体化合物通常是可取的。外

给电子体化合物(c)可以选自硅化合物、醚类、酯类、胺类、杂环化合物和酮类等。

例如可选择通式(I) — (V)的多酯化合物,与催化剂组分中所使用的内给电子体化合物可以是相同的,也可是不同的。其中9,9—双(苯甲羧基甲基)苄;9,9—双((间甲基苯甲羧基)甲基)苄;9,9—双((间甲氧基苯甲羧基)甲基)苄;9,9—双((邻甲基苯甲羧基)甲基)苄;9,9—双((邻氯苯甲羧基)甲基)苄;9,9—双((对甲氧基苯甲羧基)甲基)苄;9,9—双((对甲基苯甲羧基)甲基)苄;9,9—双((对氯苯甲羧基)甲基)苄;9,9—双((邻氯苯甲羧基)甲基)苄;9,9—双((间氯苯甲羧基)甲基)苄;9,9—双((对溴苯甲羧基)甲基)苄;9,9—双((邻甲基苯甲羧基)甲基)苄;9,9—双(乙羧基甲基)苄;9,9—双(丙羧基甲基)苄;9,9—双(丙烯羧基甲基)苄;9,9—双(肉桂羧基甲基)苄;9,9—双(肉桂羧基甲基)苄;2,3-二异丙基-1,4-二苯甲羧基丁烷;2,3-二环己基-1,4-二苯甲羧基丁烷;2,2-二甲基-1,4-二苯甲羧基丁烷;2-乙基-2-甲基-1,4-二苯甲羧基丁烷;2-(环己基甲基)-3-乙基-1,4-二苯甲羧基丁烷;2-(环己基甲基)-3-乙基-3-甲基-1,4-二苯甲羧基丁烷;2-(环己基甲基)-3-丙基-3-乙基-1,4-二苯甲羧基丁烷;2-(环己基甲基)-2-甲基-3-乙基-1,4-二苯甲羧基丁烷;2-异丙基-2-异戊基-1,3-二苯甲羧基丙烷;2-异丙基-2-异戊基-1,3-二(对甲基苯甲羧基)丙烷;2-异丙基-2-异戊基-1,3-二(对甲氧基苯甲羧基)丙烷;2-异丙基-2-异戊基-1,3-二(对氯苯甲羧基)丙烷;2-异丙基-2-异戊基-1,3-二(邻氯苯甲羧基)丙烷;2-异丙基-2-异戊基-1,3-二(间氯苯甲羧基)丙烷;2-异丙基-2-异戊基-1,3-二丙羧基丙烷;2-异丙基-2-异戊基-1,3-二(邻甲氧基苯甲羧基)丙烷;2-异丙基-2-异戊基-1,3-二(邻甲基苯甲羧基)丙烷;2-异丙基-2-异戊基-1,3-二(间甲基苯甲羧基)丙烷;2-异丙基-2-异戊基-1,3-二(间甲氧基苯甲羧基)丙烷;2-异丙基-2-异戊基-1,3-二丙烯羧基丙烷;2-异丙基-2-异戊基-1,3-二肉桂羧基丙烷;2-异丙基-2-异戊基-1-苯甲羧基-3-丙烯羧基丙烷;2-异丙基-2-异戊基-1-

苯甲羧基-3-丙羧基丙烷；2-异丙基-2-异戊基-1-苯甲羧基-3-肉桂羧基丙烷；是特别优选的。

例如可选择通式为(VI)的1,3-二醚类化合物,其中2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷,9,9-双(甲氧基甲基)芴是特别优选的。

另一类优选的外给电子体化合物是通式为 $R^7_aR^8_bSi(OR^9)_c$ 的硅化合物,其中a和b为0至2的整数,c为1-3的整数且(a+b+c)的和为4; R^7 , R^8 和 R^9 是 C_1 - C_{18} 的烃基,任选地含有杂原子。特别优选的硅化合物,其中a为1,b为1,c为2, R^7 和 R^8 中至少有一个是选自具有3-10个碳原子的支化烷基、链烯基、亚烷基、环烷基或芳基基团,任选含有杂原子,并且 R^9 为 C_1 - C_{10} 的烷基基团,特别是甲基。

优选的硅化合物的例子有环己基甲基二甲氧基硅烷,二异丙基二甲氧基硅烷,二正丁基二甲氧基硅烷,二异丁基二甲氧基硅烷,二苯基二甲氧基硅烷,甲基叔丁基二甲氧基硅烷,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和(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。

此外,优选的硅化合物还有其中a为3,c为3, R^8 为支化烷基或环烷基基团,任选含有杂原子,且 R^9 为甲基。这样任选的硅化合物的例子有环己基三甲氧基硅烷,叔丁基三甲氧基硅烷和叔己基三甲氧基硅烷。

另一类优选的外部给体化合物(c)是苯甲酸酯类化合物,特别值得说明的是这是本发明所述的催化剂的特点。一般来说,苯甲酸酯类化合物作为外给电子体,与现有的公开的催化剂配合进行丙烯聚合,得到的聚合物的等规度不高,且催化剂的聚合活性也不高,但苯甲酸酯类化合物作为外给电子体与本发明所述的固体催化剂组分配合,则会显示很高的聚合活性,且得到的聚合物的等规度也较高。

电子给体化合物(c)按如此的量来使用,即使得有机铝化合物(b)和所述电子给体化合物(c)的摩尔比为0.1至500,优选1至300,更优选3至100。如前面所述,当用于烯烃尤其是丙烯的(共)聚合时,本发明的催化剂能够得到高

产率的，具有很高的全同指数的聚合物，从而表现出良好的性能平衡。

本发明的催化剂可用于烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (共) 聚合中，所述的烯烃是乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和 1-辛烯。特别地，上述的催化剂已被用于丙烯和乙烯的 (共) 聚合中以制备不同种类的产物。例如可以制备以下产物：高密度聚乙烯聚合物 (HDPE，具有高于 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度)，其包含乙烯均聚物以及乙烯与具有 3-12 个碳原子的 α -烯烃的共聚物；线型低密度聚乙烯 (LLDPE，具有低于 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度)，以及很低密度和超低密度 (VLDPE 和 ULDPE，具有低于 $0.920\text{g}/\text{cm}^3$ ，低至 $0.880\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度)，由乙烯与一种或多种具有 3-12 个碳原子的 α -烯烃的共聚物组成，来自乙烯的单元的摩尔含量高于 80%；乙烯和丙烯的弹性共聚物以及乙烯和丙烯与较小比例的二烯烃的弹性三元共聚物，其来自乙烯的单元的重量含量在约 30%至 70%之间；全同聚丙烯和丙烯和乙烯和/或其它 α -烯烃的结晶共聚物，其来自丙烯的单元的含量高于 85wt% (无规共聚物)；抗冲聚丙烯聚合物，其通过丙烯以及丙烯与丁烯的混合物的序列聚合而制得，乙烯的含量最高达 30%重量；丙烯和 1-丁烯的共聚物，其含有大量来自 1-丁烯的单元，含量为 10 至 40wt%。尤其有意义的是，用本发明的催化剂制得的丙烯聚合物显示出很宽的 MWD，同时伴随着很高的全同指数。任何类型的聚合过程都可使用本发明的催化剂，其是非常通用的。聚合可以在例如淤浆中用惰性烃类溶剂作为稀释剂，或在本体中用液态单体 (例如丙烯) 作为反应介质来进行。此外，聚合过程还可能在气相中进行，在一个和多个流化床或机械搅拌床反应器中操作。

聚合反应通常在 20 至 120°C 温度下进行，优选 40 至 80°C 温度。当聚合在气相中进行时，操作压力通常在 0.5-10MPa 之间，优选在 1-5MPa 之间。在本体聚合中操作压力通常在 1-6MPa 之间，优选 1.5-4MPa 之间。能够起链转移剂作用的氢或其他化合物可以用来控制聚合物的分子量。

本发明的催化剂可以通过其本身直接加入反应器中用于聚合过程中。或者，催化剂可以在加入第一个聚合反应器之前进行预聚合。在本领域中，术语“预聚合的催化剂”意指以较低转化程度经过聚合步骤的催化剂。根据本发明，所述的

预聚合催化剂包含上述的固体催化剂组分与烯烃进行预聚合所得的预聚物，预聚倍数为 0.1-1000g 烯烃聚合物/g 固体催化剂组分。

可以采用选再与前述烯烃相同的 α -烯烃来进行预聚合，其中进行预聚合的烯烃优选为乙烯或丙烯。具体地说，特别优选的是，乙烯或其与量最高为 20mol% 的一种或多种 α -烯烃的混合物进行预聚合。优选地，预聚合的催化剂组分的转化程度为约 0.2 克至约 500 克聚合物/克固体催化剂组分。

预聚合工序可以在 0 至 80°C，优选 5 至 50°C 的温度下，在液体中或气相中进行。预聚合步骤可以作为连续聚合工艺中的一部分在线进行，或在间歇操作中独立地进行。为制备量为 0.5-20g/g 催化剂组分的聚合物，特别优选本发明催化剂与乙烯的间歇预聚合。

本发明的催化剂用于烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 聚合时，可以得到另人满意的聚合产率，而且聚合物的立体定向性较高，即使在无外给电子体情况下的催化剂，所生产的丙烯均聚物的等规立构指数仍大于 95%，且聚合物的分子量分布较宽。而且当该催化剂用于乙烯丙烯共聚时，可得到含有更少凝胶含量的共聚物，这就意味着当该催化剂用于生产无规聚丙烯时，可得到透明度更好的聚合物；在用于生产丙烯多相共聚物时，能得到更好的抗冲性能；在用于制备乙烯共聚物时，能得到共聚单体序列分布更均匀的共聚物；在用于生产乙丙弹性体时，可得到弹性更好的聚合物。

具体实施方式

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。

测试方法：

- 1、熔点：采用 XT4A 显微熔点测定仪（控温型）。
- 2、核磁共振的测定：使用 Bruke dmX300 核磁共振仪测定 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz)，

溶剂 CDCl_3 , TMS 为内标, 测定温度 300K)。

- 3、聚合物分子量分布 MWD ($\text{MWD}=\text{Mw}/\text{Mn}$) 采用 PL-GPC220 以三氯苯为溶剂在 150 °C 下的测定 (标样: PS, 流速: 1.0 ml/min, 柱子: 3xPlgel 10um M1xED-B 300x7.5nm)
- 4、聚合物等规度采用庚烷抽提法测定 (庚烷沸腾抽提 6 小时)。
- 5、熔融指数是根据 ASTM D1238-99 测定

实施例 1—23 为多酯化合物的合成

实施例 1 9,9-双(苯甲羧基甲基)芴的合成

(1) 9,9-二羟甲基芴的合成 (其制备方法参见 CN1141285A)

9g (0.3mol) 多聚甲醛 (真空脱水 8h) 中加入 60ml 二甲亚砜 (DMSO, 用 CaH_2 除水) 和 0.4gNa 与 8ml 无水乙醇反应完后的乙醇钠溶液, 冰欲冷却。搅拌下在 30 秒内加入 100ml 含 16.6g 芴 (0.1mol, 真空脱水 8h) 的 DMSO 溶液, 反应 10min。

加入盐酸终止反应, 并使溶液成中性, 将其倒入 300ml 饱和食盐水中, 用乙酸乙酯萃取, 分出有机相, 饱和食盐水洗 2 次, 无水硫酸钠干燥。除去溶剂, 甲苯重结晶, 得白色固体 9,9-二羟甲基芴, 产率 72%, m. p. 142~145 °C。

9,9-二羟甲基芴的 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm):

0.27 (t, 2H, 羟基氢)

4.03 (t, 4H, 亚甲基氢)

7.3~7.9 (m, 8H, 芳环氢)

(2) 9,9-双(苯甲羧基甲基)芴的合成

在上述制备的 11.3 g (0.05mol) 9,9-二羟甲基芴中, 加入 50ml 四氢呋喃, 在搅拌下加入 12.1ml (0.15mol) 吡啶。搅匀后慢慢加入 14.5ml (0.125mol) 苯甲酰氯, 室温搅拌 1h, 然后加热回流 4h。

加入 70ml 水溶解生成的盐, 甲苯萃取, 分出有机相, 饱和食盐水洗 2 次, 无

水硫酸钠干燥。除去溶剂，得白色固体。用乙酸乙酯重结晶，得白色晶体 9,9-双(苯甲羧基甲基)芴，收率 89%，m. p. 144~146°C。

9,9-双(苯甲羧基甲基)芴的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm):

4.74(s, 4H, 亚甲基氢)

7.25~7.75(m, 18H, 芳环氢)

实施例 2 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二苯甲羧基丙烷的合成

(1) 2-异丙基-5-甲基-2-己烯醛的合成(制备方法参见 CN1036846C)

207g 的异戊醛和 26ml 的 OH 形式的 Amberlite IRA910 树脂 (Rohm & Hass 生产) 加热回流。用分水器除去生成的水，收集到约 26ml 水后停止反应，过滤出树脂。减压蒸馏，收集 85~90°C/20mmHg 的馏分。

(2) 2-异丙基-5-甲基己醛的合成

上述合成的 10g 2-异丙基-5-甲基-2-己烯醛中加入 70ml 乙醇、1ml 饱和 NaHCO_3 溶液和 0.25 g 碳载体上的 10% 的 Pd。通入 N_2 ，然后通入 H_2 ，装置与带刻度的充满 H_2 的滴定管相连。常温常压搅拌反应直到 H_2 的吸收达到计算值。过滤，滤液用于下次反应。

(3) 2-异丙基-2-异戊基-1,3-丙二醇的合成

上述滤液中加入 5.3g K_2CO_3 溶于 13.1ml 水的溶液和 16.9ml 60% 的 CH_2O ，加热回流 7h。除去乙醇，分出有机相并热水洗直到中性。减压蒸馏得 2-异丙基-2-异戊基-1,3-丙二醇，b. p. 165°C/20mmHg。

(4) 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二苯甲羧基丙烷的合成

9.4g (0.05mol) 2-异丙基-2-异戊基-1,3-丙二醇中加入 50ml 四氢呋喃，在搅拌下加入 12.1ml (0.15mol) 吡啶。搅匀后慢慢加入 14.5ml (0.125mol) 苯甲酰氯，室温搅拌 1h，然后加热回流 4h。

加入 70ml 水溶解生成的盐，乙酸乙酯萃取，分出有机相，饱和食盐水洗 2 次，无水硫酸钠干燥。除去溶剂，减压蒸馏得浅黄色液体 2-异丙基-2-异戊基-1,3-

二苯甲羧基丙烷，收率 91%。

2-异丙基-2-异戊基-1,3-二苯甲羧基丙烷的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm):

- 0.88 (d, 6H, 异戊基的甲基氢)
- 1.05 (d, 6H, 异丙基的甲基氢)
- 1.24 (m, 2H, 异戊基的亚甲基氢)
- 1.27 (m, 2H, 异戊基的亚甲基氢)
- 1.58 (m, 1H, 异戊基的次甲基氢)
- 2.04 (m, 1H, 异丙基的次甲基氢)
- 4.42 (m, 4H, 1,3-丙二醇的甲氧基氢)
- 7.38~8.02 (m, 10H, 芳环氢)

实施例 3 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二丙烯羧基丙烷的合成

按实施例 2 方法制备的 9.4g 2-异丙基-2-异戊基-1,3-丙二醇 (0.05mol) 中加入 7.5ml 丙烯酸 (0.11mol) 和 30ml 甲苯，搅拌均匀后，加入 0.2ml 浓硫酸。加热回流 7h，在反应过程中用分水器将反应生成的水分出。

冷却到 70℃，用饱和碳酸钠溶液中和至碱性，乙酸乙酯萃取，有机相用饱和食盐水洗至中性，无水硫酸钠干燥。除去溶剂，用 GF254 硅胶柱层析，得 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二丙烯羧基丙烷浅黄色液体，收率 65%。

2-异丙基-2-异戊基-1,3-二丙烯羧基丙烷的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm):

- 0.87 (d, 6H, 异戊基的甲基氢)
- 0.92 (d, 6H, 异丙基的甲基氢)
- 1.15 (m, 2H, 异戊基的亚甲基氢)
- 1.40 (m, 2H, 异戊基的亚甲基氢)
- 1.42 (m, 1H, 异戊基的次甲基氢)
- 1.88 (m, 1H, 异丙基的次甲基氢)
- 4.15 (m, 4H, 1,3-丙二醇的甲氧基氢)

5.81~6.4(m, 6H, 丙烯基氢)

实施例4 9,9-双(丙烯酸基甲基)芴的合成

按实施例1方法制备的6.8g(0.03mol)9,9-二羟甲基芴中加入4.3ml丙烯酸(0.06mol)和30ml甲苯,搅拌均匀后,加入0.2ml浓硫酸。加热回流7h,在反应过程中用分水器将反应生成的水分出。

冷却到70℃,用饱和碳酸钠溶液中和至碱性,甲苯萃取,有机相用饱和食盐水洗至中性,无水硫酸钠干燥。除去溶剂,用GF254硅胶柱层析,得9,9-双(丙烯酸基甲基)芴白色固体,收率35%。m. p. 73~75℃。

9,9-双(丙烯酸基甲基)芴的¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm):

4.48(s, 4H, 氧甲基氢)

5.85~6.43(m, 6H, 丙烯酰基氢)

7.32~7.78(m, 8H, 芴环氢)

实施例5 9,9-双(丙羧基甲基)芴的合成

按实施例1方法制备的6.8g(0.03mol)9,9-二羟甲基芴中加入40ml四氢呋喃,在搅拌下加入7.3ml(0.09mol)吡啶。搅匀后慢慢加入6.6ml(0.075mol)丙酰氯,室温搅拌1h,然后加热回流4h。

加入40ml水溶解生成的盐,甲苯萃取,分出有机相,饱和食盐水洗2次,无水硫酸钠干燥。除去溶剂,得白色固体。用乙酸乙酯重结晶,得白色晶体9,9-双(丙羧基甲基)芴,收率79%,m. p. 82~83℃。

9,9-双(丙羧基甲基)芴的¹H-NMR(CDCl₃) δ(ppm):

1.12(t, 6H, 甲基氢)

2.36(m, 4H, 氧甲基氢)

4.38(s, 4H, 丙酰基的亚甲基氢)

7.32~7.77(m, 8H, 芴环氢)

实施例6 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二丙羧基丙烷的合成

按实施例2方法制备的9.4g 2-异丙基-2-异戊基-1,3-丙二醇(0.05mol)中加入50ml四氢呋喃,在搅拌下加入12.1ml(0.15mol)吡啶。搅匀后慢慢加入11.0ml(0.125mol)丙酰氯,室温搅拌1h,然后加热回流4h。

加入70ml水溶解生成的盐,乙酸乙酯萃取,分出有机相,饱和食盐水洗2次,无水硫酸钠干燥。除去溶剂,减压蒸馏得2-异丙基-2-异戊基-1,3-二丙羧基丙烷浅黄色液体,收率91%。

2-异丙基-2-异戊基-1,3-二丙羧基丙烷的 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm):

0.88 (d, 6H, 异戊基的甲基氢)

0.93 (d, 6H, 异丙基的甲基氢)

1.14 (m, 6H, 丙酰基的甲基氢)

1.34~1.39 (m, 4H, 异戊基的亚甲基氢)

1.44 (m, 1H, 异戊基的次甲基氢)

1.85 (m, 1H, 异丙基的次甲基氢)

2.32 (m, 4H, 1,3-丙二醇的甲氧基氢)

4.07 (m, 4H, 丙酰基的亚甲基氢)

实施例7 1,2-二苯甲羧基乙烷的合成

2.8ml 乙二醇(0.05mol)中加入50ml四氢呋喃,在搅拌下加入12.1ml(0.15mol)吡啶。搅匀后慢慢加入14.5ml(0.125mol)苯甲酰氯,室温搅拌1h,然后加热回流4h。

加入70ml水溶解生成的盐,甲苯萃取,分出有机相,饱和食盐水洗2次,无水硫酸钠干燥。除去溶剂,得白色固体。用乙酸乙酯重结晶,得白色晶体1,2-二苯甲羧基乙烷,收率92%。m. p. 69~70°C。

1,2-二苯甲羧基乙烷的 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm):

- 4.67(s, 4H, 亚甲基氢)
7.42~8.07(m, 10H, 芳环氢)

实施例 8 1, 3-二苯甲羧基丙烷的合成

3.6ml 丙二醇 (0.05mol) 中加入 50ml 四氢呋喃, 在搅拌下加入 12.1ml (0.15mol) 吡啶。搅匀后慢慢加入 14.5ml (0.125mol) 苯甲酰氯, 室温搅拌 1h, 然后加热回流 4h。

加入 70ml 水溶解生成的盐, 甲苯萃取, 分出有机相, 饱和食盐水洗 2 次, 无水硫酸钠干燥。除去溶剂, 得白色固体。用乙酸乙酯重结晶, 得白色晶体 1, 3-二苯甲羧基丙烷, 收率 95%。m. p. 56~57°C。

- 1, 3-二苯甲羧基丙烷的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm):
2.27(m, 2H, 亚甲基氢)
4.51(t, 4H, 氧甲基氢)
7.41~8.05(m, 10H, 芳环氢)

实施例 9. 1, 4-二苯甲羧基丁烷的合成

4.5ml 丁二醇 (0.05mol) 中加入 50ml 四氢呋喃, 在搅拌下加入 12.1ml (0.15mol) 吡啶。搅匀后慢慢加入 14.5ml (0.125mol) 苯甲酰氯, 室温搅拌 1h, 然后加热回流 4h。

加入 70ml 水溶解生成的盐, 甲苯萃取, 分出有机相, 饱和食盐水洗 2 次, 无水硫酸钠干燥。除去溶剂, 得白色固体。用乙酸乙酯重结晶, 得白色晶体 1, 4-二苯甲羧基丁烷, 收率 91%, m. p. 81~83°C

- 1, 4-二苯甲羧基丁烷的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm):
1.96(m, 4H, 亚甲基氢)
4.42(t, 4H, 氧甲基氢)
7.42~8.06(m, 10H, 芳环氢)

实施例 10. 邻二苯甲羧基苯的合成

5.5g (0.05mol) 邻苯二酚中加入 50ml 四氢呋喃, 在搅拌下加入 12.1ml (0.15mol) 吡啶。搅匀后慢慢加入 14.5ml (0.125mol) 苯甲酰氯, 室温搅拌 1h, 然后加热回流 4h。

加入 70ml 水溶解生成的盐, 甲苯萃取, 分出有机相, 饱和食盐水洗 2 次, 无水硫酸钠干燥。除去溶剂, 得白色固体。用乙酸乙酯重结晶, 得白色晶体邻二苯甲羧基苯, 收率 94%。m. p. 75~77°C。

邻二苯甲羧基苯的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm):

7.35~7.54(m, 10H, 芳环氢)

8.05~8.12(m, 4H, 芳环氢)

实施例 11 9,9-双(肉桂羧基甲基)芴的合成

按实施例 1 方法制备的 5.6 g (0.03mol) 9,9-二羟甲基芴中加入 40ml 四氢呋喃, 在搅拌下加入 7.3ml (0.09mol) 吡啶。搅匀后慢慢加入 12.5g (0.075mol) 肉桂酰氯, 室温搅拌 1h, 然后加热回流 4h。

加入 40ml 水溶解生成的盐, 甲苯萃取, 分出有机相, 饱和食盐水洗 2 次, 无水硫酸钠干燥。除去溶剂, 得白色固体。用乙酸乙酯重结晶, 得白色晶体 9,9-双(肉桂羧基甲基)芴, 收率 56%, m. p. 161~163°C。

9,9-双(肉桂羧基甲基)芴的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm):

4.57(s, 4H, 氧甲基氢)

6.51(d, 2H, 羧基次甲基氢)

7.36~7.81(m, 20H, 芳环氢及芳环次甲基氢)

实施例 12 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二肉桂羧基丙烷的合成

按实施例 2 方法制备的 7.5g 2-异丙基-2-异戊基-1,3-丙二醇 (0.04mol) 中

加入 50ml 四氢呋喃, 在搅拌下加入 9.7ml (0.12mol) 吡啶。搅匀后慢慢加入 16.7g (0.1mol) 肉桂酰氯, 室温搅拌 1h, 然后加热回流 4h。

加入 50ml 水溶解生成的盐, 乙酸乙酯萃取, 分出有机相, 饱和食盐水洗 2 次, 无水硫酸钠干燥。除去溶剂, 用 GF254 硅胶柱层析, 得 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二肉桂羧基丙烷黄色粘稠液体, 收率 51%。

2-异丙基-2-异戊基-1,3-二肉桂羧基丙烷的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm):

0.88 (d, 6H, 异戊基的甲基氢)

0.99 (d, 6H, 异丙基的甲基氢)

1.21 (m, 2H, 异戊基的亚甲基氢)

1.47 (m, 2H, 异戊基的亚甲基氢)

1.51 (m, 1H, 异戊基的次甲基氢)

1.96 (m, 1H, 异丙基的次甲基氢)

4.26 (m, 4H, 1,3-丙二醇的甲氧基氢)

6.45 (d, 2H, 羧基次甲基氢)

7.26~7.70 (m, 12H, 芳环氢及芳环次甲基氢)

实施例 13 四(苯甲羧基甲基)甲烷的合成

4.1 g (0.03mol) 季戊四醇中加入 40ml 四氢呋喃, 在搅拌下加入 14.5ml (0.18mol) 吡啶。搅匀后慢慢加入 17.4ml (0.15mol) 苯甲酰氯, 室温搅拌 1h, 然后加热回流 6h。

加入 40ml 水溶解生成的盐, 甲苯萃取, 分出有机相, 饱和食盐水洗 2 次, 无水硫酸钠干燥。除去溶剂, 得白色固体。用乙酸乙酯重结晶, 得白色晶体四(苯甲羧基甲基)甲烷, 收率 89%, m. p. 95~97°C。

四(苯甲羧基甲基)甲烷的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm):

4.77 (s, 8H, 亚甲基氢)

7.38~8.02 (m, 20H, 芳环氢)

实施例 14 1, 2, 3-三苯甲羧基丙烷的合成

3.7 g (0.04mol) 丙三醇中加入 50ml 四氢呋喃, 在搅拌下加入 14.5ml (0.18mol) 吡啶。搅匀后慢慢加入 17.4ml (0.15mol) 苯甲酰氯, 室温搅拌 1h, 然后加热回流 6h。

加入 40ml 水溶解生成的盐, 甲苯萃取, 分出有机相, 饱和食盐水洗 2 次, 无水硫酸钠干燥。除去溶剂, 得白色固体。用乙酸乙酯重结晶, 得白色晶体 1, 2, 3-三苯甲羧基丙烷, 收率 89%, m. p. 67~69°C。

1, 2, 3-三苯甲羧基丙烷的 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm):

4.73(d, 4H, 亚甲基氢)

5.83(m, 1H, 次甲基氢)

7.41~8.07(m, 15H, 芳环氢)

实施例 15 2, 2, 4-三甲基-1, 3-二苯甲羧基戊烷的合成

5.8g (0.04mol) 2, 2, 4-三甲基-1, 3-二羟基戊烷中加入 50ml 四氢呋喃, 在搅拌下加入 9.7ml (0.12mol) 吡啶。搅匀后慢慢加入 11.6ml (0.1mol) 苯甲酰氯, 室温搅拌 1h, 然后加热回流 5h。

加入 40ml 水溶解生成的盐, 乙酸乙酯萃取, 分出有机相, 饱和食盐水洗 2 次, 无水硫酸钠干燥。除去溶剂, 减压蒸馏得浅黄色液体 2, 2, 4-三甲基-1, 3-二苯甲羧基戊烷, 收率 90%。

2, 2, 4-三甲基-1, 3-二苯甲羧基戊烷的 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm):

0.98(m, 12H, 甲基氢)

1.61(d, 1H, 次甲基氢)

4.21(m, 3H, 氧甲基氢)

7.30~8.15(m, 10H, 芳环氢)

实施例 16. 2,2-二异丁基-1,3-二苯甲羧基丙烷的合成

(1) 二异丁基丙二酸乙酯的合成

在 N_2 下加入 100ml 乙醇和 5gNa, 反应完后加入 16g (0.1mol) 丙二酸二乙酯, 室温搅拌几分钟。加入 28g 异丁基溴 (0.21mol), 加热回流 6h。然后加入 7.5g 乙醇钠 (0.12mol) 和 14g 异丁基溴 (0.1mol), 加热回流 8h。

减压蒸出大部分溶剂, 残留物用己烷萃取, 除去己烷后, 减压蒸馏得二异丁基丙二酸乙酯, b. p. $145\sim 146^\circ\text{C}/20\text{mmHg}$ 。

(2) 2,2-二异丁基-1,3-丙二醇的合成

3gLiAlH₄ (0.079mol) 中加入 100ml 乙醚, 在剧烈搅拌下逐滴加入 15.5g (0.057mol) 二异丁基丙二酸乙酯, 加热回流 5h。

将反应物倒入用稀盐酸酸化的 100g 冰中, 乙醚萃取。除去乙醚, 初产物用己烷重结晶, 得白色固体 2,2-二异丁基-1,3-丙二醇, m. p. $75\sim 77^\circ\text{C}$, 产率 78%。

(3) 2,2-二异丁基-1,3-二苯甲羧基丙烷的合成

7.5g (0.04mol) 2,2-二异丁基-1,3-丙二醇中加入 50ml 四氢呋喃, 在搅拌下加入 9.7ml (0.12mol) 吡啶。搅匀后慢慢加入 11.6ml (0.1mol) 苯甲酰氯, 室温搅拌 1h, 然后加热回流 5h。

加入 40ml 水溶解生成的盐, 乙酸乙酯萃取, 分出有机相, 饱和食盐水洗 2 次, 无水硫酸钠干燥。除去溶剂, 减压蒸馏得浅黄色液体 2,2-二异丁基-1,3-二苯甲羧基丙烷, 收率 93%。

2,2-二异丁基-1,3-二苯甲羧基丙烷的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm):

0.91 (d, 12H, 甲基氢)

1.21 (d, 4H, 异丁基的亚甲基氢)

2.05 (t, 2H, 异丁基的次甲基氢)

4.43 (m, 4H, 1,3-丙二醇的甲氧基氢)

7.40~8.05 (m, 10H, 芳环氢)

实施例 17 2-异丙基-2-异戊基-1-苯甲羧基-3-丙羧基丙烷的合成

按实施例 2 方法制备的 7.5g (0.05mol) 2-异丙基-2-异戊基-1,3-丙二醇中加入 50ml 四氢呋喃,在搅拌下加入 4.8ml(0.06mol)吡啶。搅匀后慢慢加入 4.6ml (0.04mol) 苯甲酰氯,室温搅拌 1h,然后加热回流 5h。

冷却至室温,加入 30ml 四氢呋喃,在搅拌下加入 4.8ml (0.06mol) 吡啶。搅匀后慢慢加入 3.5ml (0.04mol) 丙酰氯,室温搅拌 1h,然后加热回流 5h。

加入 40ml 水溶解生成的盐,乙酸乙酯萃取,分出有机相,饱和食盐水洗 2 次,无水硫酸钠干燥。除去溶剂,减压蒸馏得无色液体 2-异丙基-2-异戊基-1-苯甲羧基-3-丙羧基丙烷,收率 91%。

2-异丙基-2-异戊基-1-苯甲羧基-3-丙羧基丙烷的 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm):

- 0.87(d, 6H, 异戊基的甲基氢)
- 0.93(d, 6H, 异丙基的甲基氢)
- 0.99(t, 2H, 丙酰基的甲基氢)
- 1.06(m, 4H, 异戊基的亚甲基氢)
- 1.11(m, 1H, 异戊基的次甲基氢)
- 1.14(m, 1H, 异丙基的次甲基氢)
- 2.29(m, 2H, 1,3-丙二醇的甲氧基氢)
- 4.28(m, 2H, 1,3-丙二醇的甲氧基氢)
- 4.38(m, 2H, 丙酰基的亚甲基氢)
- 7.41~8.03(m, 5H, 芳环氢)

实施例 18 2,5-二苯甲羧基己烷的合成

2.4g (0.02mol) 2,5-己二醇中加入 30ml 四氢呋喃,在搅拌下加入 4.8ml (0.06mol) 吡啶。搅匀后慢慢加入 5.8ml (0.05mol) 苯甲酰氯,室温搅拌 1h,然后加热回流 5h。

加入 20ml 水溶解生成的盐,乙酸乙酯萃取,分出有机相,饱和食盐水洗 2 次,

无水硫酸钠干燥。除去溶剂，减压蒸馏得无色液体 2,5-二苯甲羧基己烷，收率 94%。

2,5-二苯甲羧基己烷的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm):

1.36 (d, 6H, 甲基氢)

1.86 (m, 4H, 亚甲基氢)

5.21 (m, 2H, 次甲基氢)

7.40~8.16 (m, 10H, 芳环氢)

实施例 19 9-(苯甲羧基甲基)-9-(丙羧基甲基)芴的合成

按实施例 1 方法制备的 4.5g (0.02mol) 9,9-二羟甲基芴中加入 30ml 四氢呋喃，在搅拌下加入 3.3ml (0.03mol) 吡啶。搅匀后慢慢加入 2.3ml (0.02mol) 苯甲酰氯，室温搅拌 1h，然后加热回流 5h。

冷却至室温，加入 20ml 四氢呋喃，在搅拌下加入 3.3ml (0.03mol) 吡啶。搅匀后慢慢加入 1.8ml (0.02mol) 丙酰氯，室温搅拌 1h，然后加热回流 5h。

加入 30ml 水溶解生成的盐，甲苯萃取，分出有机相，饱和食盐水洗 2 次，无水硫酸钠干燥。除去溶剂，乙酸乙酯重结晶，得白色晶体 9-(苯甲羧基甲基)-9-(丙羧基甲基)芴，收率 79%。

9-(苯甲羧基甲基)-9-(丙羧基甲基)芴的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm):

1.23 (t, 3H, 甲基氢)

2.39 (m, 2H, 丙酸基的亚甲基氢)

4.48 (s, 2H, 与丙酸基相接的亚甲基氢)

4.62 (s, 2H, 与苯甲酸基相接的亚甲基氢)

7.33~8.03 (m, 13H, 芳环氢)

实施例 20 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二(对甲氧基苯甲羧基)丙烷的合成

按实施例 2 方法制备的 3.8g (0.02mol) 2-异丙基-2-异戊基-1,3-丙二醇中

加入 30ml 四氢呋喃，在搅拌下加入 4.8ml (0.06mol) 吡啶。搅匀后慢慢加入 6.8g (0.04mol) 对甲氧基苯甲酰氯，室温搅拌 1h，然后加热回流 5h。

加入 40ml 水溶解生成的盐，乙酸乙酯萃取，分出有机相，饱和食盐水洗 2 次，无水硫酸钠干燥。除去溶剂，减压蒸馏得无色液体 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二(对甲氧基苯甲羧基)丙烷，收率 79%。

2-异丙基-2-异戊基-1,3-二(对甲氧基苯甲羧基)丙烷的 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm):

- 0.89 (d, 6H, 异戊基的甲基氢)
- 0.98 (d, 6H, 异丙基的甲基氢)
- 1.19 (m, 2H, 异戊基的亚甲基氢)
- 1.38 (m, 2H, 异戊基的亚甲基氢)
- 1.49 (m, 1H, 异戊基的次甲基氢)
- 1.89 (m, 1H, 异丙基的次甲基氢)
- 3.84 (s, 6H, 苯环的甲氧基氢)
- 4.34 (m, 4H, 1,3-丙二醇的甲氧基氢)
- 6.91 (m, 4H, 芳环氢)
- 7.96 (m, 4H, 芳环氢)

实施例 21 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二(对甲基苯甲羧基)丙烷的合成

按实施例 2 方法制备的 3.8g (0.02mol) 2-异丙基-2-异戊基-1,3-丙二醇中加入 30ml 四氢呋喃，在搅拌下加入 4.8ml (0.06mol) 吡啶。搅匀后慢慢加入 6.2g (0.04mol) 对甲基苯甲酰氯，室温搅拌 1h，然后加热回流 5h。

加入 40ml 水溶解生成的盐，乙酸乙酯萃取，分出有机相，饱和食盐水洗 2 次，无水硫酸钠干燥。除去溶剂，减压蒸馏得无色液体 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二(对甲基苯甲羧基)丙烷，收率 88%。

2-异丙基-2-异戊基-1,3-二(对甲基苯甲羧基)丙烷的 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm):

- 0.88 (d, 6H, 异戊基的甲基氢)
- 0.97 (d, 6H, 异丙基的甲基氢)
- 1.21 (m, 2H, 异戊基的亚甲基氢)
- 1.37 (m, 2H, 异戊基的亚甲基氢)
- 1.47 (m, 1H, 异戊基的次甲基氢)
- 1.89 (m, 1H, 异丙基的次甲基氢)
- 2.38 (s, 6H, 芳环甲基氢)
- 4.36 (m, 4H, 1,3-丙二醇的甲氧基氢)
- 7.21 (m, 4H, 芳环氢)
- 7.90 (m, 4H, 芳环氢)

实施例 22 2,5-二肉桂羧基己烷的合成

2.4g (0.02mol) 2,5-己二醇中加入 30ml 四氢呋喃, 在搅拌下加入 4.8ml (0.06mol) 吡啶。搅匀后慢慢加入 8.3g (0.05mol) 肉桂酰氯, 室温搅拌 1h, 然后加热回流 5h。

加入 20ml 水溶解生成的盐, 乙酸乙酯萃取, 分出有机相, 饱和食盐水洗 2 次, 无水硫酸钠干燥。除去溶剂, 柱层析得无色粘稠液体二肉桂酸-2,5-己二酯, 收率 67%。

2,5-二肉桂羧基己烷的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm):

- 1.25 (d, 6H, 甲基氢)
- 1.66 (m, 4H, 亚甲基氢)
- 5.08 (m, 2H, 次甲基氢)
- 6.458 (d, 2H, 乙烯基氢)
- 7.34~7.70 (m, 12H, 芳环及乙烯基氢)

实施例 23 9,9-双((间甲氧基苯甲羧基)甲基)芴的合成

按实施例 1 方法制备的 4.5g(0.02mol)9,9-羟甲基芴中加入 30ml 四氢呋喃,在搅拌下加入 4.8ml (0.06mol) 吡啶。搅匀后慢慢加入 6.8 (0.04mol) 间甲氧基苯甲酰氯,室温搅拌 1h,然后加热回流 5h。

加入 40ml 水溶解生成的盐,甲苯萃取,分出有机相,饱和食盐水洗 2 次,无水硫酸钠干燥。除去溶剂,乙酸乙酯重结晶,得白色晶体 9,9-双((间甲氧基苯甲羧基)甲基)芴,收率 78%, m. p. 129~130°C。

9,9-双((间甲氧基苯甲羧基)甲基)芴的 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ (ppm):

3.82(s, 6H, 苯环的甲氧基氢)

4.74(m, 4H, 亚甲基氢)

6.91(m, 4H, 芳环氢)

7.12~7.81(m, 16H, 芳环氢)。

实施例 24—46 为固体催化剂组分的制备:

其制备方法为:在经过高纯氮气充分置换的反应器中,依次加入氯化镁 4.8g,甲苯 95ml,环氧氯丙烷 4ml,磷酸三丁酯(TBP) 12.5ml,搅拌下升温至 50°C,并维持 2.5 小时,固体完全溶解,加入邻苯二甲酸酐 1.4g,继续维持 1 小时。将溶液冷却至-25°C 以下,1 小时内滴加 TiCl_4 56ml,缓慢升温至 80°C,在升温过程中逐渐析出固体物,加入相应的实施例 1—23 合成的多酯化合物 6mmol,维持温度 1 小时,过滤后,加入甲苯 70ml,洗涤二次,得到固体沉淀物。然后加入甲苯 60ml, TiCl_4 40ml,升温到 100°C,处理两小时,排去滤液后,再加入甲苯 60ml, TiCl_4 40ml,升温到 100°C,处理两小时,排去滤液。加入甲苯 60 ml,沸腾态洗涤三次,再加入己烷 60ml,沸腾态洗涤两次,加入己烷 60ml,常温洗涤两次后,得到固体催化剂组分。

比较例 1—2:按上述实施例 24—46 的固体催化剂组分的制备方法,只是将内给电子体改为邻苯二甲酸正丁酯及 9,9-二(甲基甲氧基)芴。

实施例 47:

在经过高纯氮气充分置换的反应器中, 加入 TiCl_4 100ml, 降温至 -20°C , 加入 7.0g MgCl_2 , 2.6 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 球形载体 (制备方法参见 USP4399054 中实施例 2, 但操作在 2800rpm 而不是 10000rpm)。1 小时内升至 0°C , 继续升温在 2 小时内升至 20°C , 继续升温在 1 小时内升至 40°C , 加入实施例 1 制备的 9,9-二(苯甲羧基甲基)芴 1.6g, 1 小时升至 100°C , 维持 2 小时, 排去滤液。加入 TiCl_4 100ml, 1 小时升至 120°C , 维持 2 小时, 排去滤液。加己烷 60ml, 沸腾态洗涤 5 次, 然后加己烷 60ml, 常温洗涤 3 次, 得到 4.9g 球形催化剂组分。

实施例 48:

球形催化剂组分的制备方法同实施例 47, 只是加入的多酯化合物改为实施例 2 得到的 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二苯甲羧基丙烷 1.7g, 得到 5.1g 球形催化剂。

丙烯聚合实验

将上述实施例 24-48 和对比例 1、2 的催化剂组分进行丙烯聚合,

丙烯聚合条件为: 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 2.5mmol, 甲基环己基二甲氧基硅烷 (CHMMS) 0.1 mmol, 再加入上述相应的实施例 24-48 及对比例 1, 2 的固体组分 8-10mg 以及 1.2NL 氢气, 通入液体丙烯 2.3L, 升温至 70°C , 维持此温度 1 小时, 降温, 泄压, 得到 PP 粉料。聚合结果列于表 1

表 1

| 实例 | 多酯化合物种类 | 多酯含量 (wt%) | Ti (wt%) | 活性 kgPP/gcat | 等规度 (%) | MWD |
|----|-------------------------------|---------------|-------------|-----------------|------------|-----|
| 24 | 9,9-双(苯甲羧基甲基)芴 | 15.1 | 2.5 | 33.7 | 98.3 | 6.6 |
| 25 | 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二苯甲羧基丙烷 | 12.8 | 2.4 | 31.7 | 97.8 | 5.8 |
| 26 | 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二丙烯酸基丙烷 | 10.6 | 2.1 | 12.5 | 92.5 | / |
| 27 | 9,9-双(丙烯酸基甲基)芴 | 12.1 | 1.9 | 11.9 | 95.5 | / |
| 28 | 9,9-双(丙羧基甲基)芴 | 12.9 | 2.0 | 12.0 | 94.7 | / |
| 29 | 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二丙羧基丙烷 | 10.2 | 2.1 | 13.9 | 91.0 | / |
| 30 | 1,2-二苯甲羧基乙烷 | 9.8 | 2.2 | 11.5 | 93.2 | / |
| 31 | 1,3-二苯甲羧基丙烷 | 9.2 | 2.2 | 11.2 | 95.1 | / |
| 32 | 1,4-二苯甲羧基丁烷 | 9.5 | 2.0 | 6.3 | 95.1 | / |
| 33 | 邻二苯甲羧基苯 | 12.1 | 2.6 | 20.1 | 96.1 | / |
| 34 | 9,9-双(肉桂羧基甲基)芴 | 16.3 | 2.0 | 13.4 | 94.4 | / |
| 35 | 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二肉桂羧基丙烷 | 15.6 | 1.9 | 14.1 | 94.3 | / |
| 36 | 四(苯甲羧基甲基)甲烷 | 18.2 | 3.1 | 8.1 | 95.1 | / |
| 37 | 1,2,3-三苯甲羧基丙烷 | 15.2 | 2.7 | 9.3 | 91.4 | / |
| 38 | 2,2,4-三甲基-1,3-二苯甲羧基戊烷 | 11.9 | 2.4 | 31.8 | 97.3 | 6.0 |
| 39 | 2,2-二异丁基-1,3-二苯甲羧基丙烷 | 12.8 | 2.2 | 32.6 | 97.1 | 5.7 |
| 40 | 2-异丙基-2-异戊基-1-苯甲羧基-3-丙羧基丙烷 | 11.7 | 2.0 | 18.9 | 96.7 | 6.7 |
| 41 | 2,5-二苯甲羧基己烷 | 11.9 | 2.1 | 23.9 | 95.6 | 6.8 |
| 42 | 9-(苯甲羧基甲基)-9-(丙羧基甲基)芴 | 12.6 | 2.1 | 20.2 | 96.6 | 5.9 |
| 43 | 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二(对甲氧基苯甲羧基)丙烷 | 16.4 | 2.4 | 20.4 | 97.5 | / |
| 44 | 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二(对甲基苯甲羧基)丙烷 | 14.1 | 2.3 | 24.8 | 98.1 | / |
| 45 | 2,5-二肉桂羧基己烷 | 12.9 | 1.9 | 10.7 | 92.1 | / |
| 46 | 9,9-双((间甲氧基苯甲羧基)甲基)芴 | 17.6 | 2.6 | 13.5 | 92.7 | / |
| 47 | 9,9-双(苯甲羧基甲基)芴 | 9.8 | 2.3 | 34.5 | 95.9 | 8.1 |
| 48 | 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二苯甲羧基丙烷 | 12.8 | 2.4 | 42.4 | 97.6 | 6.5 |

| | | | | | | |
|------|---------------|------|-----|------|------|-----|
| 对比 1 | 邻苯二甲酸二正丁酯 | 10.5 | 1.8 | 32.5 | 98.2 | 3.8 |
| 对比 2 | 9,9-二(甲基甲氧基)芴 | 18.2 | 3.4 | 58.4 | 98.7 | 3.7 |

实施例 49

按上述实施例 24—46 的固体催化剂组分的制备方法，只是将内给电子体改为邻苯二甲酸正丁酯及 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二苯甲羧基丙烷各 3mmol，制备固体催化剂组分。

同实施例 24-48 的丙烯聚合条件，只是氢气量改为 2.0NL，催化剂聚合活性为 34.1 kgPP/gcat，聚合物的分子量分布 MWD=8.6

实施例 50

按上述实施例 24—46 的固体催化剂组分的制备方法，只是将内给电子体改为 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二苯甲羧基丙烷及 9,9-二(甲基甲氧基)芴各 3mmol，制备固体催化剂组分。

同实施例 24-48 的丙烯聚合条件，只是氢气量改为 2.0NL，催化剂聚合活性为 58.7kgPP/gcat，聚合物的分子量分布 MWD=7.1

实施例 51

在经过高纯氮气充分置换的反应器中，依次加入氯化镁 4.8g，甲苯 95ml，环氧氯丙烷 4ml，磷酸三丁酯（TBP）12.5ml，搅拌下升温至 50℃，并维持 2.5 小时，固体完全溶解，加入邻苯二甲酸酐 1.4g，继续维持 1 小时。将溶液冷却至 -25℃ 以下，1 小时内滴加 TiCl₄56ml，缓慢升温至 80℃，在升温过程中逐渐析出固体物，加入 9,9-双(苯甲羧基甲基)芴 4.0mmol，维持温度 1 小时，过滤后，加入甲苯 70ml，洗涤二次，得到固体沉淀物。然后加入甲苯 60ml，TiCl₄40ml，升温到 110℃，处理 0.5 小时，排去滤液，再重复钛处理三次。加入甲苯 60 ml，沸腾态洗涤三次，再加入己烷 60ml，沸腾态洗涤两次，加入己烷 60ml，常温洗

涤两次后，得到 6.0g 固体组分。

按实施例 24-48 的丙烯聚合条件进行丙烯聚合，催化剂聚合活性为 52.7kgPP/gcat，聚合物等规度为 98.5%

实施例 52:

催化剂固体组分的制备和丙烯聚合同实施例 51，只是将加入 9,9-双(苯甲羧基甲基)芴改为加入 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二苯甲羧基丙烷，所得催化剂的聚合活性为 47.5kgPP/gcat，聚合物等规度为 98.1%

实施例 53:

催化剂固体组分的制备同实施例 24，丙烯聚合同实施例 24 只是聚合中不加外给电子体 CHMMS，并且加入的氢气量改为 2.0NL，催化剂聚合活性为 33.7kgPP/gcat，聚合物等规度为 95.6%

实施例 54-61:

将实施例 52 所得的催化剂组分，按实施例 24 的丙烯聚合条件进行聚合，只是采用不同的外给电子体进行聚合，结果见表 2

表 2

| 实施例 | 外给电子体 | 活性 (kgPP/gcat) | 等规度 (%) |
|-----|--------------------|----------------|---------|
| 54 | CHMMS | 47.5 | 98.1 |
| 55 | MPT | 46.3 | 97.4 |
| 56 | DIBS | 45.9 | 98.0 |
| 57 | DIPS | 41.5 | 97.8 |
| 58 | PPDE | 41.0 | 98.6 |
| 59 | DCPMS | 46.0 | 98.5 |
| 60 | PPDB | 41.9 | 98.2 |
| 61 | 3, 3, 3-三氟丙基二甲氧基硅烷 | 44.9 | 98.3 |

其中：CHMMS 为甲基环己基二甲氧基硅烷

MPT 为对甲基苯甲酸甲酯

DIBS 为二异丁基二甲氧基硅烷

DIPS 为二异丙基二甲氧基硅烷

PPDE 为 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷

DCPMS 为二环戊基二甲氧基硅烷

PPDB 为 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二苯甲羧基丙烷

实施例 62-65 及对比例 3-6

采用实施例 51、52 及对比例 1、2 的催化剂组分进行乙烯聚合。

乙烯聚合条件：容积为 2L 的不锈钢高压反应釜，经高纯氢气充分抽排置换后，开动搅拌，在氮气保护下逐步向釜内加入 1L 己烷，适量的催化剂固体组分及助催化剂三乙基铝 2.5mmol 及加入外给电子体 CHMMS0.1mmol 或不加，升至温度 75℃后，向釜内补充适量的高纯氢气，使釜内氢气分压为 0.28Mpa，然后向釜内补充乙烯气使其分压达到 0.75Mpa，维持乙烯气的分压不变，使系统温度保持 85℃，2 小时后，降温出料，将聚合物除去溶剂，充分干燥后称重并测其性能。乙烯聚合结果列于表 3 中。

表 3

| 实施例 | 催化剂固体组分 | 外给电子体 | 活性 kgPE/gcat | 表观密度 g/ml | 熔融指数 g/10min |
|--------|---------|-------|-----------------|--------------|-----------------|
| 实施例 62 | 同实施例 51 | 不加 | 14.6 | 0.283 | 0.41 |
| 实施例 63 | 同实施例 51 | 加 | 10.2 | 0.302 | 0.56 |
| 实施例 64 | 同实施例 52 | 不加 | 19.0 | 0.312 | 0.27 |
| 实施例 65 | 同实施例 52 | 加 | 11.1 | 0.349 | 0.33 |
| 对比例 3 | 对比例 1 | 不加 | 3.82 | 0.40 | 0.53 |
| 对比例 4 | 对比例 1 | 加 | 2.34 | 0.38 | 0.69 |
| 对比例 5 | 对比例 2 | 不加 | 18.7 | 0.282 | 0.35 |
| 对比例 6 | 对比例 2 | 加 | 13.7 | 0.254 | 0.20 |

实施例 66-69 及对比例 7-10

采用实施例 51、52 及对比例 1、2 的催化剂组分进行乙丙共聚合。

聚合条件：容积为 2L 的不锈钢高压反应釜，用配好的乙烯、丙烯混合气（体积比乙烯/丙烯=1/3）充分抽排置换后，开动搅拌，在氮气保护下逐步向釜内加入 1L 己烷，适量的相应的催化剂固体组分及助催化剂三乙基铝 2.5mmol 及加入外给电子体 CHMMS0.1mmol 或不加，向釜内补充适量的高纯氢气，使釜内氢气分压为 0.035MPa，升温并不断补充混合气，使系统温度到设定温度 60℃时，釜内压力维持在 0.30MPa，维持系统压力、温度恒定 0.5 小时后，降温出料，将不溶物与可溶物分开，充分干燥后称重。结果见表 4

表 4

| 实施例 | 催化剂固体组分 | 外给电子体 | 活性 kgPE-PP/gcat | 聚合物中不溶物含量 wt% |
|--------|---------|-------|-----------------|---------------|
| 实施例 66 | 同实施例 51 | 不加 | 7.0 | 12.5 |
| 实施例 67 | 同实施例 51 | 加 | 3.2 | 16.9 |
| 实施例 68 | 同实施例 52 | 不加 | 7.5 | 7.5 |
| 实施例 69 | 同实施例 52 | 加 | 6.6 | 5.5 |
| 对比例 7 | 对比例 1 | 不加 | 5.6 | 45.8 |
| 对比例 8 | 对比例 1 | 加 | 2.8 | 36.3 |
| 对比例 9 | 对比例 2 | 不加 | 9.8 | 16.9 |
| 对比例 10 | 对比例 2 | 加 | 11.2 | 22.8 |