



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112661882 B

(45) 授权公告日 2022. 10. 21

(21) 申请号 201910983439.3

(22) 申请日 2019.10.16

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112661882 A

(43) 申请公布日 2021.04.16

(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  
于金华 尹珊珊 李凤奎 宋维玮

(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限  
公司 11372  
专利代理师 吴大建 康志梅

(51) Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 4/646 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105504110 A, 2016.04.20

CN 105504110 A, 2016.04.20

CN 107344976 A, 2017.11.14

CN 102212154 A, 2011.10.12

JP 2003040918 A, 2003.02.13

审查员 王辉

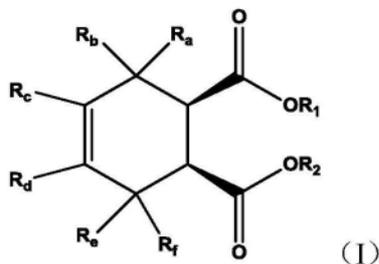
权利要求书5页 说明书14页

(54) 发明名称

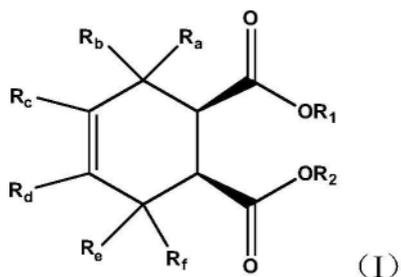
一种环己烯-1,2-二甲酸酯类化合物的应用

(57) 摘要

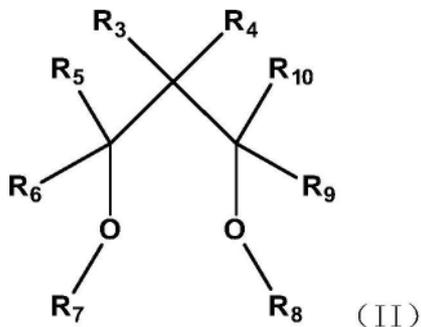
本发明提供了一种式(I)所示的环己烯-1,2-二甲酸酯类化合物在烯炔聚合的催化剂体系中作为给电子体尤其是内给电子体的用途。并且,使用本发明式(I)所示的环己烯-1,2-二甲酸酯类化合物与二醚类化合物进行复配作为内给电子体时,得到的聚合物分子量分布较宽。



1. 式 (I) 所示的环己烯-1,2-二甲酸酯类化合物和式 (II) 所示的二醚类化合物复配在烯烃聚合的催化剂体系中作为内给电子体的用途,



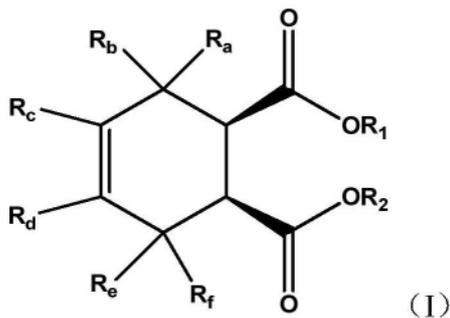
式 (I) 中,  $R_1$  和  $R_2$  相同或不同, 各自独立地选自  $C_1$ - $C_{20}$  直链烷基、 $C_3$ - $C_{20}$  支链烷基或环烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳基、 $C_7$ - $C_{20}$  烷芳基和  $C_7$ - $C_{20}$  芳烷基, 所述烷基、环烷基、芳基、烷芳基和芳烷基中的任何一个可任选地被一个或多个取代基取代, 所述一个或多个取代基选自  $C_1$ - $C_{10}$  烷基、 $C_1$ - $C_{10}$  烷氧基、羟基、卤素、氰基、硝基、氨基、单- $C_1$ - $C_{10}$  烷基氨基和双- $C_1$ - $C_{10}$  烷基氨基; 或者  $R_1$  和  $R_2$  以任意方式连接成环;  $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_d$ 、 $R_e$  和  $R_f$  相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1$ - $C_{10}$  烷基、 $C_1$ - $C_{10}$  烷氧基和卤素;



式 (II) 中,  $R_3$  和  $R_4$  相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1$ - $C_{20}$  直链烷基、 $C_3$ - $C_{20}$  支链烷基或环烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳基、 $C_7$ - $C_{20}$  烷芳基和  $C_7$ - $C_{20}$  芳烷基, 所述烷基、环烷基、芳基、烷芳基和芳烷基中的任何一个可任选地被一个或多个取代基取代, 所述一个或多个取代基选自  $C_1$ - $C_{10}$  烷基、 $C_1$ - $C_{10}$  烷氧基、羟基、卤素、氰基、硝基、氨基、单- $C_1$ - $C_{10}$  烷基氨基和双- $C_1$ - $C_{10}$  烷基氨基, 主链上的碳原子可任选的被杂原子取代; 或者  $R_3$  和  $R_4$  以任意方式连接成环, 并且在所形成的环骨架中, 含有双键或杂原子;  $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_9$  和  $R_{10}$  相同或不同, 各自独立地选自氢、 $C_1$ - $C_{10}$  烷基、 $C_1$ - $C_{10}$  烷氧基和卤素;  $R_7$  和  $R_8$  相同或不同, 各自独立地选自  $C_1$ - $C_{10}$  烷基。

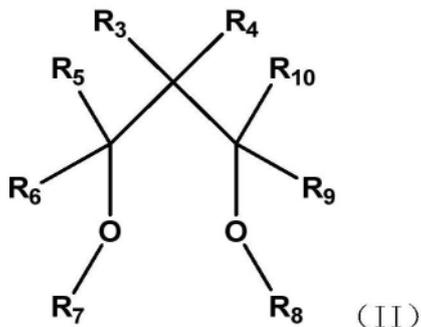
2. 一种用于烯烃聚合的固体催化剂组分, 其包括镁、钛、卤素和内给电子体, 其中所述内给电子体包括第一内给电子体化合物和第二内给电子体化合物,

所述第一内给电子体化合物为如式 (I) 所示的环己烯-1,2-二甲酸酯类化合物,



式(I)中, $R_1$ 和 $R_2$ 相同或不同,各自独立地选自 $C_1-C_{20}$ 直链烷基、 $C_3-C_{20}$ 支链烷基或环烷基、 $C_6-C_{20}$ 芳基、 $C_7-C_{20}$ 烷芳基和 $C_7-C_{20}$ 芳烷基,所述烷基、环烷基、芳基、烷芳基和芳烷基中的任何一个可任选地被一个或多个取代基取代,所述一个或多个取代基选自 $C_1-C_{10}$ 烷基、 $C_1-C_{10}$ 烷氧基、羟基、卤素、氰基、硝基、氨基、单- $C_1-C_{10}$ 烷基氨基和双- $C_1-C_{10}$ 烷基氨基;或者 $R_1$ 和 $R_2$ 以任意方式连接成环; $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_d$ 、 $R_e$ 和 $R_f$ 相同或不同,各自独立地选自氢、 $C_1-C_{10}$ 烷基、 $C_1-C_{10}$ 烷氧基和卤素;

所述第二内给电子体化合物为如式(II)所示的二醚类化合物,



式(II)中, $R_3$ 和 $R_4$ 相同或不同,各自独立地选自氢、 $C_1-C_{20}$ 直链烷基、 $C_3-C_{20}$ 支链烷基或环烷基、 $C_6-C_{20}$ 芳基、 $C_7-C_{20}$ 烷芳基和 $C_7-C_{20}$ 芳烷基,所述烷基、环烷基、芳基、烷芳基和芳烷基中的任何一个可任选地被一个或多个取代基取代,所述一个或多个取代基选自 $C_1-C_{10}$ 烷基、 $C_1-C_{10}$ 烷氧基、羟基、卤素、氰基、硝基、氨基、单- $C_1-C_{10}$ 烷基氨基和双- $C_1-C_{10}$ 烷基氨基,主链上的碳原子可任选的被杂原子取代;或者 $R_3$ 和 $R_4$ 以任意方式连接成环,并且在所形成的环骨架中,含有双键或杂原子; $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_9$ 和 $R_{10}$ 相同或不同,各自独立地选自氢、 $C_1-C_{10}$ 烷基、 $C_1-C_{10}$ 烷氧基和卤素; $R_7$ 和 $R_8$ 相同或不同,各自独立地选自 $C_1-C_{10}$ 烷基。

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,其特征在于,式(II)中, $R_7$ 和 $R_8$ 相同或不同,各自独立地选自 $C_1-C_6$ 烷基。

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,其特征在于,式(II)中, $R_7$ 和 $R_8$ 相同或不同,各自独立地选自甲基、乙基和异丙基。

5. 根据权利要求2所述的固体催化剂组分,其特征在于,式(I)中, $R_1$ 和 $R_2$ 相同或不同, $R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地选自 $C_1-C_{10}$ 直链烷基、 $C_3-C_{10}$ 支链烷基或环烷基、 $C_6-C_{10}$ 芳基;和/或

式(II)中, $R_3$ 和 $R_4$ 选自 $C_1-C_{10}$ 直链烷基、 $C_3-C_{10}$ 支链烷基或环烷基、 $C_6-C_{10}$ 芳基。

6. 根据权利要求5所述的固体催化剂组分,其特征在于,式(I)中, $R_1$ 和 $R_2$ 相同或不同, $R_1$ 和 $R_2$ 选自 $C_1-C_6$ 直链烷基或 $C_3-C_6$ 的支链烷基或 $C_6-C_{10}$ 芳基;和/或

式(II)中, $R_3$ 和 $R_4$ 选自 $C_1-C_6$ 直链烷基或 $C_3-C_6$ 支链烷基或 $C_6-C_{10}$ 芳基。

7. 根据权利要求5所述的固体催化剂组分,其特征在于,式(I)中, $R_1$ 和 $R_2$ 相同或不同,各自独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、特丁基、正戊基、异戊基、特戊基、环戊基和苯基;和/或

式(II)中, $R_3$ 和 $R_4$ 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。

8. 根据权利要求2-7中任一项所述的固体催化剂组分,其特征在于,所述环己烯-1,2-二甲酸酯类化合物选自cis-4-环己烯-1,2-二甲酸甲酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸乙酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸正丙酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸异丙酯、cis-4-环己烯-1,2-

二甲酸正丁酯、*cis*-4-环己烯-1,2-二甲酸异丁酯、*cis*-4-环己烯-1,2-二甲酸正戊酯和*cis*-4-环己烯-1,2-二甲酸异戊酯中的至少一种。

9. 根据权利要求8所述的固体催化剂组分,其特征在于,所述环己烯-1,2-二甲酸酯类化合物选自*cis*-4-环己烯-1,2-二甲酸甲酯、*cis*-4-环己烯-1,2-二甲酸乙酯、*cis*-4-环己烯-1,2-二甲酸正丙酯、*cis*-4-环己烯-1,2-二甲酸异丙酯、*cis*-4-环己烯-1,2-二甲酸正丁酯和*cis*-4-环己烯-1,2-二甲酸异丁酯中的至少一种。

10. 根据权利要求9所述的固体催化剂组分,其特征在于,所述环己烯-1,2-二甲酸酯类化合物选自*cis*-4-环己烯-1,2-二甲酸乙酯,*cis*-4-环己烯-1,2-二甲酸正丙酯、*cis*-4-环己烯-1,2-二甲酸异丙酯、*cis*-4-环己烯-1,2-二甲酸正丁酯和*cis*-4-环己烯-1,2-二甲酸异丁酯中的至少一种。

11. 根据权利要求2所述的固体催化剂组分,其特征在于,所述二醚类化合物选自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-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-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。

12. 根据权利要求11所述的固体催化剂组分,其特征在于,所述二醚类化合物选自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-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-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-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。

13. 根据权利要求12所述的固体催化剂组分,其特征在于,所述二醚类化合物选自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-1,3-二甲醚和2-正戊基-2-异戊基-1,3-二甲醚中的至少一种。

14. 根据权利要求2-7中任一项所述的固体催化剂组分,其特征在于,所述第一内给电子体化合物和第二内给电子体化合物的摩尔比为0.1:1-1:0.1。

15. 根据权利要求14所述的固体催化剂组分,其特征在于,所述第一内给电子体化合物和第二内给电子体化合物的摩尔比为0.2:1-1:0.2。

16. 根据权利要求15所述的固体催化剂组分,其特征在于,所述第一内给电子体化合物和第二内给电子体化合物的摩尔比为0.3:1-1:0.3。

17. 根据权利要求2-7中任一项所述的固体催化剂组分,其特征在于,以催化剂组分的

总量为基准,催化剂组分中各组分的总含量为100wt%,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%;总的内给电子体化合物含量2-30wt%。

18. 根据权利要求17所述的固体催化剂组分,其特征在于,以催化剂组分的总量为基准,催化剂组分中各组分的总含量为100wt%,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%;总的内给电子体化合物含量3-20wt%。

19. 一种用于烯烃聚合的催化剂体系,包括下述组分的反应产物:

- 1) 权利要求2-18中任一项所述的固体催化剂组分,
- 2) 烷基铝化合物,
- 3) 任选地,外给电子体化合物。

20. 一种根据权利要求2-18中任一项所述的固体催化剂组分或根据权利要求19所述的催化剂体系在烯烃聚合反应中的应用。

21. 一种用于烯烃聚合的方法,所述烯烃在根据权利要求2-18中任一项所述的固体催化剂组分或根据权利要求19所述的催化剂体系的存在下进行聚合,所述烯烃的通式为 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ,其中R为氢或 $\text{C}_1-\text{C}_6$ 烷基;所述烯烃聚合为单一所述烯烃的均聚或多种所述烯烃的共聚合。

22. 根据权利要求21所述的方法,其特征在于,所述烯烃选自乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯和1-己烯中的至少一种。

## 一种环己烯-1,2-二甲酸酯类化合物的应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于烯烃聚合催化剂领域,具体涉及一种环己烯-1,2-二甲酸酯类化合物在用于烯烃聚合的固体催化剂组分中的应用。

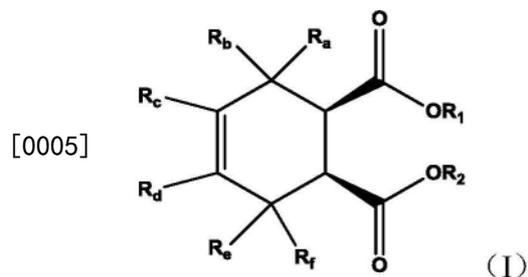
### 背景技术

[0002] 以镁、钛、卤素和内给电子体作为基本成分的固体钛催化剂组分,即本领域所公知的齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta,Z-N)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 $\alpha$ -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,内给电子体化合物是Ziegler-Natta催化剂组分中必不可少的成分之一。从第四代Z-N催化剂开始,每一代催化剂的更迭都是以新型内给电子体的使用为标志。近年来,第五代Ziegler-Natta催化剂,也就是非邻苯二甲酸酯类Z-N催化剂的研发成为了聚丙烯工业界和学术界的热点。第五代催化剂以使用新型的非邻苯二甲酸酯类内给电子体为主要标志。具体的,如BASELL公司发明的1,3-二醚类内给电子体和琥珀酸酯类内给电子体,以及我院开发的1,3-二醇酯类内给电子体。相比传统的第四代Z-N催化剂使用的邻苯二甲酸酯内给电子体,上述第五代催化剂不仅避免了邻苯二甲酸酯(增塑剂)的使用,还能够赋予催化剂及树脂独特的性能。不同的内给电子体能赋予催化剂不同的性质,比如1,3-二醚类内给电子体可以使催化剂具有良好的氢调敏感性,但聚合物分子量分布窄。总之,催化剂性能的不断改善,其中一个关键的因素就是催化剂制备过程中内给电子体的更新换代。可以说,内给电子体在聚丙烯催化剂的发展中有着举足轻重的作用。

### 发明内容

[0003] 本发明解决的第一个技术问题是提供了一种新型的内给电子体,其可以用于烯烃聚合催化剂中,拓宽了内给电子体的选择范围。

[0004] 在第一个方面,本发明提供了一种式(I)所示的环己烯-1,2-二甲酸酯类化合物在烯烃聚合的催化剂体系中作为给电子体尤其是内给电子体的用途,



[0006] 式(I)中, $R_1$ 和 $R_2$ 相同或不同,各自独立地选自 $C_1-C_{20}$ 直链烷基、 $C_3-C_{20}$ 支链烷基或环烷基、 $C_6-C_{20}$ 芳基、 $C_7-C_{20}$ 烷芳基和 $C_7-C_{20}$ 芳烷基,所述烷基、环烷基、芳基、烷芳基和芳烷基中的任何一个可任选地被一个或多个取代基取代,所述一个或多个取代基选自 $C_1-C_{10}$ 烷基、 $C_1-C_{10}$ 烷氧基、羟基、卤素、氰基、硝基、氨基、单- $C_1-C_{10}$ 烷基氨基和双- $C_1-C_{10}$ 烷基氨基;或者 $R_1$ 和 $R_2$ 可以以任意方式连接成环; $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_d$ 、 $R_e$ 和 $R_f$ 相同或不同,各自独立地选自氢、 $C_1-C_{10}$

烷基、 $C_1-C_{10}$ 烷氧基和卤素。

[0007] 根据本发明的优选实施方式,式(I)中, $R_1$ 和 $R_2$ 相同或不同, $R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地选自 $C_1-C_{10}$ 直链烷基、 $C_3-C_{10}$ 支链烷基或环烷基、 $C_6-C_{10}$ 芳基。

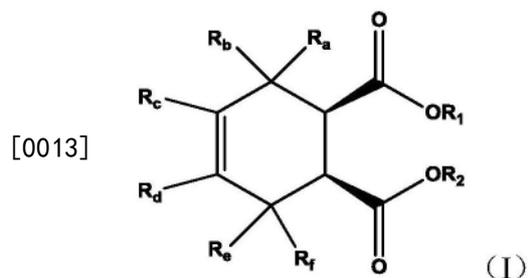
[0008] 根据本发明的优选实施方式,式(I)中, $R_1$ 和 $R_2$ 选自 $C_1-C_6$ 直链或支链的烷基,特别是选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、特丁基、正戊基、异戊基、特戊基、环戊基和苯基。

[0009] 根据本发明的一些实施方式,所述环己烯-1,2-二甲酸酯类化合物选自cis-4-环己烯-1,2-二甲酸甲酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸乙酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸正丙酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸异丙酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸正丁酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸异丁酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸正戊酯和cis-4-环己烯-1,2-二甲酸异戊酯中的至少一种。

[0010] 根据本发明的优选实施方式,所述环己烯-1,2-二甲酸酯类化合物选自cis-4-环己烯-1,2-二甲酸甲酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸乙酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸正丙酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸异丙酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸正丁酯和cis-4-环己烯-1,2-二甲酸异丁酯中的至少一种。

[0011] 根据本发明的优选实施方式,所述环己烯-1,2-二甲酸酯类化合物选自cis-4-环己烯-1,2-二甲酸乙酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸正丙酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸异丙酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸正丁酯和cis-4-环己烯-1,2-二甲酸异丁酯中的至少一种。

[0012] 在第二个方面,本发明提供了一种用于烯炔聚合的固体催化剂组分,其包括镁、钛、卤素和内给电子体,其中所述内给电子体包括第一内给电子体化合物,所述第一内给电子体化合物为如式(I)所示的环己烯-1,2-二甲酸酯类化合物,



[0014] 式(I)中, $R_1$ 和 $R_2$ 相同或不同,各自独立地选自 $C_1-C_{20}$ 直链烷基、 $C_3-C_{20}$ 支链烷基或环烷基、 $C_6-C_{20}$ 芳基、 $C_7-C_{20}$ 烷芳基和 $C_7-C_{20}$ 芳烷基,所述烷基、环烷基、芳基、烷芳基和芳烷基中的任何一个可任选地被一个或多个取代基取代,所述一个或多个取代基选自 $C_1-C_{10}$ 烷基、 $C_1-C_{10}$ 烷氧基、羟基、卤素、氰基、硝基、氨基、单- $C_1-C_{10}$ 烷基氨基和双- $C_1-C_{10}$ 烷基氨基;或者 $R_1$ 和 $R_2$ 可以以任意方式连接成环; $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_d$ 、 $R_e$ 和 $R_f$ 相同或不同,各自独立地选自氢、 $C_1-C_{10}$ 烷基、 $C_1-C_{10}$ 烷氧基和卤素。

[0015] 根据本发明的优选实施方式,式(I)中, $R_1$ 和 $R_2$ 相同或不同, $R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地选自 $C_1-C_{10}$ 直链烷基、 $C_3-C_{10}$ 支链烷基或环烷基、 $C_6-C_{10}$ 芳基。

[0016] 根据本发明的优选实施方式,式(I)中, $R_1$ 和 $R_2$ 选自 $C_1-C_6$ 直链或支链的烷基,特别是选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、特丁基、正戊基、异戊基、特戊基、环戊基和苯基。

[0017] 根据本发明的一些实施方式,所述环己烯-1,2-二甲酸酯类化合物选自cis-4-环

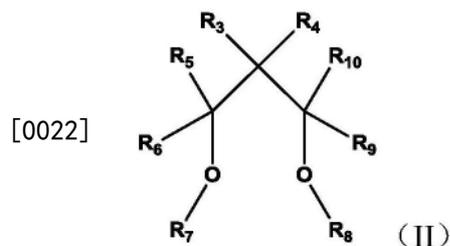
己烯-1,2-二甲酸甲酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸乙酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸正丙酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸异丙酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸正丁酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸异丁酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸正戊酯和cis-4-环己烯-1,2-二甲酸异戊酯中的至少一种。

[0018] 根据本发明的优选实施方式,所述环己烯-1,2-二甲酸酯类化合物选自cis-4-环己烯-1,2-二甲酸甲酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸乙酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸正丙酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸异丙酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸正丁酯和cis-4-环己烯-1,2-二甲酸异丁酯中的至少一种。

[0019] 根据本发明的优选实施方式,所述环己烯-1,2-二甲酸酯类化合物选自cis-4-环己烯-1,2-二甲酸乙酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸正丙酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸异丙酯、cis-4-环己烯-1,2-二甲酸正丁酯和cis-4-环己烯-1,2-二甲酸异丁酯中的至少一种。

[0020] 本发明的发明人发现,使用上述环己烯-1,2-二甲酸酯类化合物与式(II)所示的二醚类化合物复配作为内给电子体制备的Z-N催化剂用于烯烃聚合时,聚合物具有较宽的分子量分布,从而改善了仅使用1,3-二醚类内给电子体时聚合物分子量分布窄的问题。

[0021] 根据本发明的一些优选实施方式,所述内给电子体还包括第二内给电子体化合物,优选所述第二内给电子体化合物为如式(II)所示的二醚类化合物,



[0023] 式(II)中, $R_3$ 和 $R_4$ 相同或不同,各自独立地选自氢、 $C_1$ - $C_{20}$ 直链烷基、 $C_3$ - $C_{20}$ 支链烷基或环烷基、 $C_6$ - $C_{20}$ 芳基、 $C_7$ - $C_{20}$ 烷芳基和 $C_7$ - $C_{20}$ 芳烷基,所述烷基、环烷基、芳基、烷芳基和芳烷基中的任何一个可任选地被一个或多个取代基取代,所述一个或多个取代基选自 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基、 $C_1$ - $C_{10}$ 烷氧基、羟基、卤素、氰基、硝基、氨基、单- $C_1$ - $C_{10}$ 烷基氨基和双- $C_1$ - $C_{10}$ 烷基氨基,主链上的碳原子可任选的被杂原子取代;或者 $R_3$ 和 $R_4$ 可以以任意方式连接成环,并且在所形成的环骨架中,可以含有双键或杂原子; $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_9$ 和 $R_{10}$ 相同或不同,各自独立地选自氢、 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基、 $C_1$ - $C_{10}$ 烷氧基和卤素; $R_7$ 和 $R_8$ 相同或不同,各自独立地选自 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基。

[0024] 根据本发明的一些实施方式,式(II)中, $R_3$ 和 $R_4$ 选自 $C_1$ - $C_{10}$ 直链烷基、 $C_3$ - $C_{10}$ 支链烷基或环烷基、 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基。

[0025] 根据本发明的优选实施方式,式(II)中, $R_3$ 和 $R_4$ 选自 $C_1$ - $C_6$ 直链或支链的烷基,特别是选自甲基、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。

[0026] 根据本发明的优选实施方式,式(II)中, $R_7$ 和 $R_8$ 相同或不同,各自独立地选自 $C_1$ - $C_6$ 烷基,优选选自甲基、乙基和异丙基。

[0027] 根据本发明的一些实施方式,所述二甲醚类化合物选自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-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。

[0028] 根据本发明的优选实施方式,所述二甲醚类化合物选自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-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-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-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。

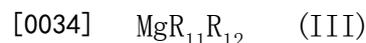
[0029] 根据本发明的优选实施方式,所述二甲醚类化合物选自2,2'-二甲基-1,3-二甲醚、2,2'-二乙基-1,3-二甲醚、2,2'-二正丙基-1,3-二甲醚、2,2'-二异丙基-1,3-二甲醚、2,2'-二正丁基-1,3-二甲醚、2,2'-二异丁基-1,3-二甲醚、2,2'-二正戊基-1,3-二甲醚、2,2'-二异戊基-1,3-二甲醚、2,2'-二正己基-1,3-二甲醚、2,2'-二异己基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-乙基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-异丁基-1,3-二甲醚、2-甲基-2-异戊基-1,3-二甲醚、2-乙基-2-异丙基-1,3-二甲醚、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-1,3-二甲醚和2-正戊基-2-异戊基-1,3-二甲醚中的至少一种。

[0030] 根据本发明的一些实施方式,所述第一内给电子体化合物和第二内给电子体化合物的摩尔比为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。

[0031] 根据本发明的一些实施方式,以催化剂组分的总量为基准,所述钛原子的含量为1.0-8.0wt%,优选为1.6-6.0wt%;镁原子的含量为10-70wt%,优选为15-40wt%;卤原子的含量为20-90wt%,优选为30-85%;总的内给电子体化合物含量2-30wt%,优选3-20wt%。

[0032] 根据本发明的固体催化剂组分,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。用于制备所述固体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,可以分别为本领域的常规物质和用量。

[0033] 根据本发明的优选实施方式,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,



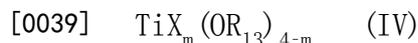
[0035] 式(III)中, $\text{R}_{11}$ 和 $\text{R}_{12}$ 各自地选自卤素、碳原子数为1-5的直链或支链烷氧基和碳原子数为1-5的直链或支链烷基中的至少一种,优选地, $\text{R}_{11}$ 和 $\text{R}_{12}$ 各自选自卤素,例如选自氯、溴和碘中的至少一种。

[0036] 本发明的固体催化剂组分中,所述式(III)所示的镁化合物的水合物是指 $\text{MgR}_{11}\text{R}_{12} \cdot q\text{H}_2\text{O}$ ,其中,q为处于0.1-6的范围之内,优选为2-3.5;所述醇加合物是指 $\text{MgR}_{11}\text{R}_{12} \cdot p\text{R}_0\text{OH}$ ,其中, $\text{R}_0$ 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、正丙基和异丙基中的至少一种;p处于0.1-6的范围之内,优选为2-3.5。

[0037] 根据本发明的优选实施方式,所述镁化合物选自二甲氧基镁、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。

[0038] 根据本发明的固体催化剂组分,其中,所述钛化合物为式(IV)所示的化合物,



[0040] 式(IV)中,X为卤素,例如选自氯、溴和碘; $R_{13}$ 为碳原子数为1-20的烷基,优选为碳原子数为1-5的烷基;m为0-4的整数,例如m可以为0、1、2、3或4。

[0041] 根据本发明的优选实施方式,所述钛化合物选自四氯化钛、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。

[0042] 在本发明中,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固体催化剂组分的方法可以通过本领域常规的制备烯烃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固体催化剂组分。

[0043] 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。

[0044] 在方法一中使用的烷氧基镁化合物可以选自二甲氧基镁、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)己氧基镁中的一种或其混合物,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。

[0045] 在方法一中使用的烷氧基卤化镁化合物可以选自甲氧基氯化镁、乙氧基氯化镁、丙氧基氯化镁和丁氧基氯化镁中的至少一种,优选乙氧基氯化镁。该烷氧基卤化镁化合物可由本领域公知的方法制备,如通过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。

[0046] 在方法一的步骤(1)中,所述惰性稀释剂选自 $C_6-C_{10}$ 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,优选为甲苯。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,也可以预先用惰性溶剂稀释各成分再使其接触。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。

[0047] 在方法一的步骤(2)中,所述惰性溶剂洗涤选自烃类化合物,例如选自己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯、二甲苯中的一种或其混合物,优选为己烷。

[0048] 在方法一的步骤(2)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。

[0049] 方法一中使用的各成分的用量,以每摩尔镁计,钛化合物的使用量为0.5-100摩尔,优选为1-50摩尔;惰性稀释剂的使用量为0.5-100摩尔,优选为1-50摩尔;内给电子体化合物的总量通常为0.005-10摩尔,优选为0.01-1摩尔。

[0050] 方法一中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。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] 方法二中使用的各成分的用量,以每摩尔卤化镁计,有机环氧化合物为0.2-10摩尔,优选为0.5-4摩尔;有机磷化合物为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;电子给体化合物总量可以为0-10摩尔,优选为0.02-0.3摩尔。

[0057] 方法三,参照CN1091748的方法制备催化剂组分,将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,优选为2-2.5。载体粒径为10-300微米,优选为30-150微米。

[0058] 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,优选为30-60;起始处理温度为-30-0℃,优选为-25--20℃;最终处理温度为80-136℃,优选为100-130℃。

[0059] 所得球形催化剂具有如下特征:钛含量(重量)1.5-3.5%,酯含量6.0-20.0%,氯含量52-60%,镁含量10-20%,惰性溶剂含量1-6%。

[0060] 方法四:参照CN1506384所公开的方法制备催化剂组分。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℃,形成均匀溶液,选择性加入用作助析出剂的苯酐、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将醇合物与钛化合物接触反应2-10h,反应温度-15--40℃,在助析出剂存在下,升温至

90-110℃;按照镁/酯摩尔比2-10加入内给电子体化合物,在100-130℃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℃接触反应1.5-3小时,过滤分离出固体颗粒;最后用50-80℃的惰性溶剂洗涤固体颗粒,干燥后得到催化剂组分。

[0061] 在上述四种制备本发明的固体催化剂组分的任何一种方法中,所述第一内给电子体和第二内给电子体可分别单独使用一种,也可以两种或以上混合使用。

[0062] 在上述四种制备本发明的烯烃聚合催化剂组分的任何一种方法中,内给电子体也可以在镁化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物接触前加入到卤化镁溶液中。

[0063] 在上述的烯烃聚合催化剂组分的制备中,作为内给电子体的式(I)和式(II)所示内给电子体化合物的用量之和与镁原子的摩尔比通常可以为0.01-3,优选为0.02-0.3。

[0064] 在第三个方面,本发明提供了一种用于烯烃聚合的催化剂体系,包括下述组分的反应产物:

[0065] 1) 根据第二个方面所述的固体催化剂组分,

[0066] 2) 烷基铝化合物,

[0067] 3) 任选地,外给电子体化合物。

[0068] 根据本发明的催化剂体系,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,优选为20-1000:1,更优选为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。优选情况下,所述烷基铝化合物可以为式(V)所示的化合物,

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

[0071] 式(V)中, $R'$ 选自氢、 $C_1-C_{20}$ 的烷基或 $C_6-C_{20}$ 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,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] 根据本发明的催化剂体系,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,

[0074]  $R^1_m R^2_n Si(OR^3)_{4-m-n}$  (VI),

[0075] 式(VI)中, $R^1$ 和 $R^2$ 可以相同或不同,各自分别选自卤素、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; $R^3$ 选自 $C_1-C_{20}$ 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 $n$ 分别为0-3的整数,且 $m+n < 4$ 。

[0076] 根据本发明的优选实施方式,所述外给电子体化合物的具体例子可以为三甲基甲

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。

[0077] 在第四个方面,本发明提供了一种根据第二个方面所述的固体催化剂组分或根据第三个方面所述的催化剂体系在烯烃聚合反应中的应用。

[0078] 根据本发明的一些实施方式,本发明所述的固体催化剂组分和/或催化剂体系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。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。

[0079] 在第五个方面,本发明提供了一种用于烯烃聚合的方法,该方法包括:在烯烃聚合条件下,使一种或多种烯烃与根据第一方面提供的固体催化剂组分或和/或第二个方面提供的催化剂体系接触,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。

[0080] 本发明提供烯烃聚合的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。

[0081] 根据本发明,所述固体催化剂组分、作为助催化剂的烷基铝化合物和外给电子体

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0.1-30分钟,优选1-10分钟;“预接触”的温度为-20℃-80℃,优选10-50℃。

[0082] 根据本发明,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。当烯烃单体为丙烯时,“预聚合”的倍率为5-1000gPP/gCat,优选10-500gPP/gCat;“预聚合”的温度为-20℃至80℃,优选10-50℃。

[0083] 根据本发明的制备聚烯烃的聚合方法,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。

### 具体实施方式

[0084] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。但本发明并不限于以下实施例。

[0085] 以下实施例中,涉及的测试方法如下:

[0086] 1、催化剂组分的收率(%)=(所得催化剂质量/所用氯化镁质量)×100%;

[0087] 2、催化剂组分中的钛含量:采用721分光光度计测定;

[0088] 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;

[0089] 4、内给电子体化合物的纯度:采用气相色谱进行测定;

[0090] 5、聚合物熔融指数(MI):根据GB/T3682-2000测定;

[0091] 6、丙烯聚合物等规度指数(II):采用庚烷抽提法测定;将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;

[0092] 7、聚合物分子量分布MWD(MWD=Mw/Mn):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:3xPlgel 10um MlxED-B 300x7.5nm)。

[0093] 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

[0094] 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/cm<sup>3</sup>。

[0095] 一、内给电子体化合物的合成:

[0096] 化合物A:cis-4-环己烯基-1,2-二甲酸乙酯

[0097] 50.0g cis-4-环己烯基-1,2-二甲酸和2.5g四丁基溴化铵溶于干燥过的500mL N,N'-二甲基甲酰胺和100mL丙酮的混合溶剂中,搅拌至完全溶解。加入101.6g碳酸钾,搅拌至无气泡放出。加入76.9g溴乙烷,20℃反应1小时。升温至35℃反应4小时,50℃反应4小时。停止反应,冷却后过滤除去固体,旋除干净溶剂,加入水300mL,乙酸乙酯萃取(180mL,100mL,80mL)三次,合并有机相,无水硫酸镁干燥,过滤,旋除溶剂,减压蒸馏得最终产物cis-4-环己烯基-1,2-二甲酸乙酯54.5g,产率82.1%,纯度99.2%(GC)。

[0098] 化合物B:cis-4-环己烯基-1,2-二甲酸正丙酯

[0099] 使用类似化合物A的合成方法,将溴乙烷换为正溴丙烷制备得到cis-4-环己烯基-1,2-二甲酸正丙酯60.3g,产率:83.6%,纯度99.0%(GC)。

[0100] 化合物C:cis-4-环己烯基-1,2-二甲酸正丁酯

[0101] 使用类似化合物A的合成方法,将溴乙烷换为正溴丁烷制备得到cis-4-环己烯基-1,2-二甲酸正丁酯54.3g,产率:78.4%,纯度99.6%(GC)。

[0102] 化合物D:cis-4-环己烯基-1,2-二甲酸异丁酯

[0103] 使用类似化合物A的合成方法,将溴乙烷换为溴代异丁烷制备得到cis-4-环己烯基-1,2-二甲酸异丁酯61.3g,产率:82.5%,纯度99.1%(GC)。

[0104] 二、固体催化剂组分的制备

[0105] 实施例1

[0106] (1) 醇合物溶液的配置

[0107] 在经过高纯氮重复置换的反应釜中,依次加入20g无水氯化镁、80mL甲苯、80mL异辛醇,在搅拌转速300rpm、温度为110°C的条件下,反应3.0小时,加入3.0mL钛酸四丁酯,继续反应1.5小时,加入甲苯120mL,得到稳定均匀的醇合物溶液。

[0108] (2) 催化剂组分的制备

[0109] 将上述醇合物溶液75mL和2,4-戊二醇苯甲酸酯2.4g,滴加进入到经氮气充分置换、装有60mL四氯化钛及40mL甲苯的反应器中,通过搅拌使之在-25°C下充分接触1.5小时,随后经3.5小时升温至110°C,恒温1小时后加入108mL甲苯及12mL四氯化钛搅拌1小时后冷却并压滤,再加入12mL四氯化钛及108mL甲苯,升温至100°C,加入1.2g化合物A和2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚的混合物(质量比为1:1),恒温1小时。升温至110°C,加入96mL甲苯及24mL四氯化钛搅拌1小时,压滤除去液体,重复两次。再加入108mL甲苯和12mL四氯化钛搅拌1小时,压滤后将得到的固体物用150mL己烷洗涤4次。压滤,转移并干燥,得到烯烃聚合催化剂组分。

[0110] 实施例2

[0111] 使用和实施例1相同的制备方法,将内给电子体换为1.2g化合物B和2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚的混合物(质量比为1:1),制备得到催化剂固体组分。

[0112] 实施例3

[0113] 使用和实施例1相同的制备方法,将内给电子体换为1.2g化合物C和2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚的混合物(质量比为1:1),制备得到催化剂固体组分。

[0114] 实施例4

[0115] 使用和实施例1相同的制备方法,将内给电子体换为1.2g化合物D和2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚的混合物(质量比为1:1),制备得到催化剂固体组分。

[0116] 实施例5

[0117] (1) 烷氧基镁制备:

[0118] 在带有搅拌器、回流冷凝管、温度计和滴定管的1L反应器中,用氮气充分置换以后,向反应器中加入乙醇550mL、异丙醇10mL、碘0.68g溶解。开搅拌器后进行升温,直至达到反应体系的回流温度。然后逐次加入镁粉32g;反应至不再有氢气排出为止。然后进行洗涤、过滤及干燥,得烷氧基镁载体147g。

[0119] (2) 催化剂组分的制备:

[0120] 取上述制得的烷氧基镁载体10g、甲苯50mL、3.0g化合物A和2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚的混合物(质量比为1:1),配制成悬浮液;在经过高纯氮气重复置换的300mL的反应釜中,加入甲苯40mL和四氯化钛60mL,然后将配制好的悬浮液加入釜中,升温至65℃,恒温0.5小时后继续升温至115℃,恒温1.5小时后将液体压滤干净。加入甲苯90mL和四氯化钛60mL的混合液升温至110℃搅拌处理1小时,将液体压滤干净,再加入甲苯120mL和四氯化钛30mL的混合液升温至110℃搅拌处理1小时,滤去液体,所得的固体在55℃用正己烷150mL洗涤3次,在室温用正己烷洗涤一次,滤去液体并干燥,即得本发明的固体催化剂组分。

[0121] 实施例6

[0122] 使用和实施例5相同的制备方法,将内给电子体换为3.0g化合物B和2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚的混合物(质量比为1:1),制备得到催化剂固体组分。

[0123] 实施例7

[0124] 使用和实施例5相同的制备方法,将内给电子体换为3.0g化合物C和2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚的混合物(质量比为1:1),制备得到催化剂固体组分。

[0125] 实施例8

[0126] 使用和实施例5相同的制备方法,将内给电子体换为3.0g化合物D和2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚的混合物(质量比为1:1),制备得到催化剂固体组分。

[0127] 实施例9

[0128] (1)氯化镁溶液的配制:

[0129] 在经过高纯氮重复置换的反应釜中,常温下依次加入20g无水氯化镁、80mL甲苯、32mL环氧氯丙烷和36mL磷酸三丁酯,升高温度至50℃,反应5小时使之全部溶解。形成均匀的氯化镁溶液,滴加甲苯80mL,之后50℃搅拌1小时。

[0130] (2)催化剂组分的制备:

[0131] 60mL四氯化钛和60mL甲苯混合,降温至-28℃,将60mL上述氯化镁溶液和0.64g 2,4-戊二醇二苯甲酸酯滴加进入混合溶液中,滴加时间1小时,滴加完毕后搅拌使之在-28℃下充分接触0.5小时,随后经4.5小时升温至85℃,恒温1小时后压滤除去液体,加入120mL甲苯洗涤,洗涤两次。加入24mL四氯化钛和96mL甲苯,1.0g化合物A和2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚的混合物(质量比1:1),升温至100℃搅拌1小时。加入72mL甲苯及48mL四氯化钛,搅拌1小时,压滤除去液体,重复三次。压滤除去液体后得到的固体物用150mL己烷洗涤4次。压滤,转移并干燥,得到烯烃聚合催化剂组分。

[0132] 实施例10

[0133] 使用和实施例9相同的制备方法,将内给电子体换为1.0g化合物B和2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚的混合物(质量比为1:1),制备得到催化剂固体组分。

[0134] 实施例11

[0135] 使用和实施例9相同的制备方法,将内给电子体换为1.0g化合物C和2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚的混合物(质量比为1:1),制备得到催化剂固体组分。

[0136] 实施例12

[0137] 使用和实施例9相同的制备方法,将内给电子体换为1.0g化合物D和2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚的混合物(质量比为1:1),制备得到催化剂固体组分。

[0138] 实施例13

[0139] 使用和实施例1相同的制备方法,将内给电子体换为1.2g化合物A和2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚的混合物(质量比分别为1:2),制备得到催化剂固体组分。

[0140] 实施例14

[0141] 使用和实施例1相同的制备方法,将内给电子体换为1.2g化合物A和2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚的混合物(质量比分别为2:1),制备得到催化剂固体组分。

[0142] 实施例15

[0143] 使用和实施例1相同的制备方法,仅使用1.2g化合物A作为内给电子体,制备得到催化剂固体组分。

[0144] 对比例1

[0145] 使用和实施例1相同的制备方法,仅使用1.2g 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲醚作为内给电子体,制备得到催化剂固体组分。

[0146] 三、丙烯聚合

[0147] 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,引入一定量氢气和1.2kg液体丙烯。氢气加入量4.5L,聚合温度70℃,聚合时间1小时后出料。

[0148] 表1. 催化剂的性能

催化剂	聚合活性 kgPP/gcat	堆积密度 g/cm <sup>3</sup>	熔指 g/10min	等规度 %	分子量分布
实施例 1	52.3	0.43	20.3	98.0	7.15
实施例 2	53.3	0.43	18.4	98.1	6.65
实施例 3	56.7	0.42	21.7	97.8	6.70
实施例 4	57.1	0.43	22.6	98.1	6.82
实施例 5	48.7	0.41	28.2	97.4	6.01

[0149]

[0150]	实施例 6	49.3	0.40	25.2	97.3	6.27
	实施例 7	51.4	0.41	27.9	97.1	5.93
	实施例 8	53.2	0.41	29.2	97.8	6.26
	实施例 9	51.8	0.42	19.3	98.3	6.45
	实施例 10	52.4	0.42	17.5	98.5	6.63
	实施例 11	56.2	0.41	14.8	98.2	6.68
	实施例 12	51.7	0.42	19.1	98.0	6.91
	实施例 13	50.7	0.41	24.8	97.6	7.08
	实施例 14	54.7	0.41	27.2	98.1	6.51
	实施例 15	43.7	0.43	25.7	95.1	7.85
	对比例 1	58.2	0.40	26.3	98.2	5.63

[0151] 从表1数据可以看出,使用本发明所述的环己烯-1,2-二甲酸酯类化合物和式(II)所示的二醚类化合物进行复配作为内给电子体在不同的Z-N催化剂体系中均保持了较高的活性,优良的氢调性能和较高的立体定向能力,并且得到的聚合物分子量分布明显提高。所以,使用本发明提供的这两类内给电子体进行复配的聚丙烯催化剂非常适用于制备不含塑化剂的通用型聚丙烯牌号。

[0152] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。