

一种用于烯烃聚合的催化剂组分、 其制备方法及包含该催化剂组分的催化剂

相关申请的交叉参考

本申请要求 2009 年 4 月 17 日提交的 CN200910082420.8 和 2009 年 8 月 21 日提交的 CN200910163055.3 的优先权，通过引用并且为了所有的目的将所述文件整体结合在本申请中。

技术领域

本发明涉及一种用于烯烃聚合的催化剂组分的制备方法、由该方法得到的催化剂组分及包含该催化剂组分的催化剂，更具体地说涉及一种以镁、钛、卤素和给电子体为基本成分的固体颗粒型用于烯烃聚合的催化剂组分的制备方法、由该方法得到的催化剂组分及包含该催化剂组分的催化剂。

技术背景

以镁、钛、卤素和给电子体作为基本成分的固体颗粒型聚烯烃催化剂组分的一种制备方法包括先将氯化镁制备成均匀溶液，再结晶析出氯化镁颗粒载体，并负载含钛的活性组分。在析出过程中，通常要求存在助析出剂，以得到粒度均匀的固体物。助析出剂一般采用有机酸酐、有机酸、酮、醚、羧酸酯等。

CN85100997A 中公开了含钛催化剂组分及其制备方法。所述方法包括将氯化镁溶于有机环氧化合物和有机磷化合物中形成均匀溶液；该溶液与四卤化钛或其衍生物混合，在助析出剂如有机酸酐存在下析出固体物；此固体物用多元羧酸酯处理，再用四卤化钛和惰性稀释剂的混合物处理，得到所述含钛催化剂组分。

CN1436766A 公开了一种多元醇酯，该化合物适合用于烯烃聚合的催化剂的制备。CN1436796A、CN1453298A 中都描述了以这种特殊的多元醇酯作为内给电子体得到的聚烯烃催化剂活性组分，该催化剂具有较高的活性和较好的立体定向性。在所述专利申请中，所述多元醇酯是在催化剂载体颗粒形成之后负载于催化剂载体的表面上，并且二元醇酯的使用量比较大。

尽管现有技术中已经公开了大量的聚烯烃催化剂，仍然需要提供具有好的综合性能的聚烯烃催化剂。

发明概述

本发明人通过大量的试验发现，在聚烯烃催化剂组分的制备中，通过使用具有特殊结构的多元醇酯或者组合使用所述多元醇酯和有机硅烷作为助析出剂，可有效控制催化剂组分颗粒的析出过程，以高的收率得到具有良好颗粒形态和窄的颗粒尺寸分布的催化剂组分，该催化剂组分与助催化剂一起用于烯烃聚合时显示了高的催化活性、好的氢调性能、好的立体定向性和好的动力学行为，并且得到的聚合物具有较少的细粉。

因此，本发明的一个目的是提供一种用于烯烃聚合的催化剂组分的制备方法。

本发明的另一个目的是提供通过本发明的方法得到的用于烯烃聚合的催化剂组分。

本发明的又一个目的是提供一种催化剂，其包括（1）本发明的催化剂组分；（2）烷基铝化合物；和（3）任选地，外给电子体化合物的反应产物。

本发明的又一个目的是提供一种烯烃聚合方法，该方法包括在聚合条件下，使烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ （其中 R 是氢或 1-6 个碳的烷基），

任选的作为共聚单体的另一种所述烯烃，和任选的作为第二共聚单体的二烯烃与本发明催化剂接触；和回收产生的聚合物。

优选实施方案的详细描述

在本文中使用的术语“聚合”包括均聚和共聚。在本文中使用的术语“聚合物”包括均聚物、共聚物和三元共聚物。

在本文中使用的术语“催化剂组分”是指主催化剂组分或前催化剂，其与常规的助催化剂如烷基铝和任选的外给电子体一起构成用于烯烃聚合的催化剂。

在第一方面，本发明提供了一种用于烯烃聚合的催化剂组分的制备方法，其包括下述步骤：

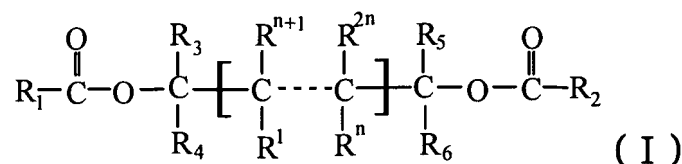
(1) 将卤化镁溶解于溶剂体系中，形成均匀溶液，并且任选地，在所述溶解之前、过程中或之后添加内给电子体化合物 C；

(2) 将步骤 (1) 得到的溶液与助析出剂和钛化合物混合，以形成一种混合物；

(3) 将由步骤 (2) 得到的混合物缓慢（例如用约 0.5 - 3 小时）加热至 60-110℃，在加热过程中或者到温后任选地加入内给电子体化合物 D，到温后搅拌 0.5-8 小时，然后滤去母液，并将残余固体物用惰性溶剂洗涤，得到含镁和钛的固体物；和

(4) 将由步骤 (3) 得到的含镁和钛的固体物在惰性溶剂中用钛化合物及任选的内给电子体化合物 E 处理一次或多次，随后用惰性溶剂洗涤，制得固体催化剂组分；

其中所述的助析出剂是助析出剂 A，或者是助析出剂 A 和助析出剂 B 的组合，所述的助析出剂 A 为至少一种通式 (I) 所示的二醇酯：

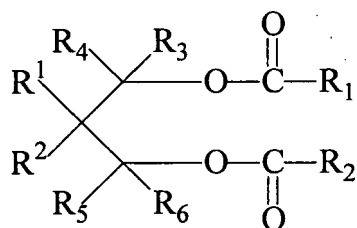


式中 R_1-R_6 、 R^1-R^{2n} 独立地选自氢、卤素、任选取代的直链或支链的 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_{20} 环烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 烷芳基、 C_7-C_{20} 芳烷基、 C_2-C_{10} 烯基和 $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$ 稠环芳基，但 R_1 和 R_2 不是氢； R_3-R_6 及 R^1-R^{2n} 中的一个或多个任选连起来成环； n 为 0-10 的整数；

所述的助析出剂 B 为至少一种通式 (II) $\text{R}^{\text{I}}_a \text{R}^{\text{II}}_b \text{Si}(\text{OR}^{\text{III}})_c$ 所示的有机硅烷，式中 R^{I} 和 R^{II} 独立地选自氢，卤素，任选取代的直链或支链的 C_1-C_{10} 烷基， C_2-C_{10} 烯基， C_3-C_{10} 环烷基， C_6-C_{10} 芳基，和含有 3-10 个碳原子和 1-3 个选自 N, O 和 S 的杂原子的杂芳基； R^{III} 独立地选自 C_1-C_{10} 烷基， C_3-C_{10} 环烷基和 C_6-C_{10} 芳基，并且其中 a 和 b 独立地为 0-4 的整数， c 为 0-4 的整数，且 $(a+b+c)=4$ 。

可用作助析出剂 A 的二醇酯公开于例如中国专利申请 CN1436766A 和 CN1436796A 中，所述专利申请公开的相关内容通过引用结合到本文中。

可作为助析出剂 A 的优选的化合物是通式 (III) 所示的化合物：



(III)

式中 R_1-R_6 、 R^1-R^2 基团如通式 (I) 中的定义。

实例包括但不限于 2-乙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-丙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-异丙基-2-异戊基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、1,3-丁二醇二甲基苯甲酸酯、2-甲基-1,3-丁二醇二间氯苯

甲酸酯、2,3-二甲基-1,3-丁二醇二苯甲酸酯、1,3-戊二醇新戊酸酯、2,4-戊二醇二苯甲酸酯、2,2-二甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2,4-庚二醇二苯甲酸酯、2-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2,3-二异丙基-1,4-丁二醇二苯甲酸酯、3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯。2,4-戊二醇二苯甲酸酯,3,5-庚二醇二苯甲酸酯和4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯是优选的。

优选地,在式(II)中, R^I 和 R^{II} 独立地选自 C_1-C_8 烷基, C_3-C_6 环烷基和 C_6-C_{10} 芳基,并且 R^{III} 为 C_1-C_{10} 烷基。

可用作助析出剂B的通式(II) $R^I_a R^{II}_b Si(OR^{III})_c$ 所示的有机硅烷的实例包括但不限于四乙氧基硅烷、甲基环己基二甲氧基硅烷、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、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、2-乙基哌啶基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、(1,1,1-三氟-2-丙基)-甲基二甲氧基硅烷、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、甲基叔丁基二乙氧基硅烷、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、乙烯基三甲氧基硅烷。四乙氧基硅烷、甲基环己基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、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是优选的。

以每摩尔卤化镁计,助析出剂A的用量为0.001-0.3摩尔,优选为0.01-0.1摩尔;助析出剂B的用量为0-0.5摩尔,优选为0.01-0.5摩尔,更优选为0.01-0.3摩尔。

所述的卤化镁选自二卤化镁、二卤化镁的水或醇的络合物、二卤化镁分子式中一个卤原子被烷氧基或卤代烷氧基所置换的衍生物,和它们的混合物;优选选自二卤化镁和二卤化镁的醇合物。

具体实例包括但不限于二氯化镁、二溴化镁、二碘化镁以及它们的醇合物。

在一个实施方案中，步骤（1）中使用的溶剂体系由有机环氧化合物、有机磷化合物和任选的惰性稀释剂组成。

所述的有机环氧化合物包括碳原子数为 2-8 的脂肪族环氧化合物、脂肪族二环氧化合物、卤代脂肪族环氧化合物、卤代脂肪族二环氧化合物、缩水甘油醚和内醚中的至少一种。实例包括但不限于环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、乙烯基环氧乙烷、丁二烯双氧化物、环氧氯丙烷、甲基缩水甘油醚、二缩水甘油醚，优选环氧氯丙烷。

所述的有机磷化合物包括正磷酸的烷基酯、正磷酸的卤代烷基酯、亚磷酸的烷基酯和亚磷酸的卤代烷基酯中的至少一种。实例包括但不限于正磷酸三甲酯、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、亚磷酸三苯甲酯，优选正磷酸三丁酯。

以每摩尔卤化镁计，有机环氧化合物用量为 0.2-10mol，优选 0.5-4 mol；有机磷化合物用量为 0.1-3mol，优选 0.3-1.5mol。

所述任选的惰性稀释剂可选自己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯、二甲苯、1,2-二氯乙烷、氯苯以及其它烃类或卤代烃类溶剂，只要其有助于卤化镁溶解。上述的惰性稀释剂可单独使用，也可组合使用。如果使用，所述惰性稀释剂的用量不是特别重要，但是该用量优选是 0.1-10L/摩尔卤化镁，更优选是 0.2-5L/摩尔卤化镁。

在另一个实施方案中，步骤（1）中使用的溶剂体系由醇化合物和任选的惰性稀释剂组成。

所述的醇化合物选自 1-10 个碳原子数的直链或支链脂肪醇、

3-12 个碳原子的脂环族醇、6-20 个碳原子的烷芳基醇、6-20 个碳原子的芳烷基醇，和它们的混合物。实例包括但不限于乙醇、丙醇、丁醇、2-乙基己醇、苯甲醇、苯乙醇。优选采用 2-乙基己醇。以每摩尔卤化镁计，醇化合物的用量为 2.0-6.0mol，优选 2.0-4.5mol，更优选 2.5-3.5mol。

所述任选的惰性稀释剂可选自己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯、二甲苯、1,2-二氯乙烷、氯苯以及其它烃类或卤代烃类化合物，只要其有助于卤化镁溶解。上述的惰性稀释剂可单独使用，也可组合使用。如果使用，所述惰性稀释剂的用量不是特别重要，但是该用量可以是 0.1-5L/摩尔卤化镁。

在步骤 (1) 中，溶解温度可以由本领域普通技术人员根据所选择的溶剂和使用的溶剂量容易地确定。一般地，溶解温度可以在 10-150℃ 之间，优选在 50-120℃ 之间，温度上限一般不超过溶剂的沸点。

在一个实施方案中，步骤 (2) 如下进行：在 -30℃ ~ 60℃ 的温度下，优选在 -30℃ ~ 5℃ 的温度下，先将钛化合物和步骤 (1) 得到的溶液混合，然后加入助析出剂，形成混合物；或者先将助析出剂加入到步骤 (1) 得到的溶液中，然后在 -30℃ ~ 60℃ 的温度下，优选在 -30℃ ~ 5℃ 的温度下，将该溶液与钛化合物混合，形成混合物。

所述的内给电子体化合物 C、D、E 各自独立地选自通式 (I) 所示的二元醇酯、脂肪族或芳香族单羧酸的烷基酯、脂肪族或芳香族多元羧酸的烷基酯、脂肪族醚、环脂肪族醚、脂肪族酮和它们的混合物。优选的是二元的脂肪族羧酸的酯，二元的芳香族羧酸的酯，和二醚。更优选的是邻苯二甲酸酯类、丙二酸酯类、琥珀酸酯类、戊二酸酯类、新戊酸酯、己二酸酯类、癸二酸酯类、

顺丁烯二酸酯类、萘二羧酸酯类、偏苯三酸酯类、连苯三酸酯类、均苯四酸酯类和碳酸酯类。实例包括但不限于邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二正辛酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二乙酯、2,3-二异丙基琥珀酸二异丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二正丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二甲基酯、2,2-二甲基琥珀酸二异丁酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二异丁酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二乙酯、己二酸二乙酯、己二酸二丁酯、癸二酸二乙酯、癸二酸二丁酯、顺丁烯二酸二乙酯、顺丁烯二酸二正丁酯、萘二羧酸二乙酯、萘二羧酸二丁酯、偏苯三酸三乙酯、偏苯三酸三丁酯、连苯三酸三乙酯、连苯三酸三丁酯、均苯四酸四乙酯、均苯四酸四丁酯等。选择不同的内给电子体，催化剂可能表现出不同的定向性能及氢调性能。

以每摩尔卤化镁计，给电子体化合物 C 的用量为 0-3 摩尔，优选为 0-0.3 摩尔；给电子体化合物 D+E 的用量为 0-5 摩尔，优选为 0-1 摩尔；给电子体化合物 C+D+E 的用量为 0-5 摩尔，优选为 0.02-1 摩尔。

步骤 (2) 和步骤 (4) 中使用的所述钛化合物相同或不同，其通式为 $TiX_n(OR)_{4-n}$ ，式中 R 独立地为 1-20 个碳原子的烃基，X 独立地为卤素， $n = 1-4$ 。实例包括但不限于四氯化钛、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、三氯一乙氧基钛和它们的混合物，优选四氯化钛。方便地，步骤 (2) 和步骤 (4) 中使用相同的钛化合物。以每摩尔卤化镁计，步骤 (2) 中使用的钛化合物的用量为 1.5-50 摩尔，优选为 4-30 摩尔。步骤 (2) 和步骤 (4) 中使用的总钛化合物的用量为 2-150 摩尔，优选为 5-60 摩尔。

在步骤(3)和(4)中使用的所述惰性溶剂各自独立地选自己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯、二甲苯和它们的混合物。

优选地,在本发明的制备方法的步骤(1)中,将卤化镁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,以形成均匀溶液,然后向该溶液中加入内给电子体化合物C,以形成均匀溶液。溶解温度可以在10-150℃之间,优选在50-120℃之间;温度上限一般不超过溶剂的沸点。

优选地,在本发明的制备方法的步骤(2)中,在-30~60℃温度下,将钛化合物滴入步骤(1)得到的溶液中,然后加入助析出剂A和助析出剂B,以形成混合物。

在第二方面,本发明提供了通过本发明的上述方法得到的催化剂组分。本发明的催化剂组分具有好的颗粒形态和窄的颗粒尺寸分布。

在第三方面,本发明提供了一种适用于 α -烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 聚合反应的催化剂,其中R是氢或1-6个碳原子的烷基,该催化剂包括如下组分的反应产物:

- (1) 本发明的催化剂组分;
- (2) 作为助催化剂的烷基铝化合物; 和
- (3) 任选地, 外给电子体化合物。

作为助催化剂的烷基铝化合物是本领域技术人员公知的。所述烷基铝化合物优选是通式为 $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ 的化合物,式中R独立地为氢或碳原子数1-20的烃基,特别是烷基、芳烷基、芳基等;X独立地为卤素,特别是氯或溴;n为满足 $0 < n \leq 3$ 的数。所述的烷基铝化合物的实例包括但不限于:三烷基铝,如三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝;氢化烷基铝,如一氢二乙基铝、一氢二异丁基铝;烷基铝氯化物,如一氯二乙基铝、一氯二异丁

基铝、倍半乙基氯化铝，二氯乙基铝，其中三乙基铝和三异丁基铝是优选的。

所述烷基铝化合物的用量为：其中铝与固体催化剂组分（1）中钛的摩尔比为 5-5000，优选为 20-500。

所述外给电子体化合物可以是本领域技术人员熟知的那些中的一种。可用于本发明的优选的外给电子体化合物包括具有如下通式的有机硅化合物： $R_nSi(OR')_{4-n}$ ，式中 $0 < n \leq 3$ ，R 和 R' 独立地选自任选卤代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基和含有 3-10 个碳原子和 1-3 个选自 N，O 和 S 的杂原子的杂芳基，R 也可以为卤素或氢原子。所述的有机硅化合物的实例包括但不限于三甲基甲氧基硅烷、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、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。

如果使用，所述外给电子体化合物的用量为：烷基铝化合物和所述外给电子体化合物的摩尔比为 0.1-500，优选 1-300，更优选 3-100。

所述组分（2）和任选的组分（3）可以单独或作为两种成分的混合物与所述活性催化剂组分（1）接触反应。

上述的催化剂适合于烯烃 $CH_2=CHR$ （其中 R 是氢或 1-6 个碳的烷基）以及含有（如有必要）少量二烯烃的混合物的聚合反应。

因此，在另一方面，本发明涉及烯烃聚合方法，该方法包括在聚合条件下，使烯烃 $CH_2=CHR$ （其中 R 是氢或 1-6 个碳的烷基），

任选的作为共聚单体的另一种所述烯烃，和任选的作为第二共聚单体的二烯烃与本发明催化剂接触；和回收产生的聚合物。

烯烃聚合可以按照已知方法进行，在液相单体或单体于惰性溶剂中的溶液的液相中，或在气相中，或通过在气液相中的组合聚合工艺进行操作。聚合温度一般为 0℃-150℃，最好是 60℃-100℃。聚合反应压力是常压或更高。在聚合过程中，氢气可用作聚合物分子量调节剂加入到聚合反应器中调节聚合物的分子量和熔融指数。

在本发明的催化剂组分制备方法中，用特殊结构的多元醇酯或多元醇酯与有机硅烷的组合作为助析出剂代替传统的助析出剂如邻苯二甲酸酐。与专利申请 CN1453298A 中公开的催化剂合成方法相比，本发明方法省略了邻苯二甲酸酐，并且多元醇酯的加入量也减少了。同时，本发明方法通过改变加料顺序，调整溶解配方，以高的收率得到具有好的颗粒形态的催化剂组分。该催化剂组分在用于丙烯聚合时表现出更高的聚合活性和希望的动力学行为，并且得到的聚合物具有较少的细粉含量。

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、催化剂中的钛含量：用 721 分光光度计测试。
- 2、催化剂粒度分布：根据正己烷分散剂激光衍射法在马尔文 2000 仪器上测量。
- 3、聚合物熔融指数的测定：根据 GB/T3682-2000 测定。
- 4、聚合物等规度：采用庚烷抽提法测定：将 2 克干燥的聚合

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。

5、聚合物分子量分布 MWD ($MWD = M_w / M_n$): 采用 PL-GPC220 以三氯苯为溶剂在 150℃ 下测定 (标样: 聚苯乙烯, 流速: 1.0 ml/min, 柱子: 3xPlgel 10um M1xED-B 300x7.5nm)。

(一) 固体催化剂组分的制备

实施例 1

在经过高纯氮气重复置换的反应器中，依次加入 0.05 摩尔无水氯化镁、0.75 摩尔甲苯、0.1 摩尔环氧氯丙烷、0.033 摩尔磷酸三丁酯。将所述反应混合物在 450rpm 的搅拌转速和 60℃ 的温度下搅拌 1.5 小时。向所述反应器中加入 1.9 毫摩尔邻苯二甲酸二丁酯，允许所述反应混合物反应 1.0 小时，然后降温至 -28℃。滴加四氯化钛 0.51 摩尔，然后加入 0.1 摩尔甲苯稀释的 1.4 毫摩尔 3,5 庚二醇二苯甲酸酯及 4.4 毫摩尔二苯基二甲氧基硅烷，允许所述反应混合物继续反应一小时。然后将所述混合物用 2 小时缓慢加热至 85℃，加热过程中析出固体颗粒物。到 85℃ 时，加入 2.6 毫摩尔邻苯二甲酸二丁酯，并将反应混合物恒温一小时，然后滤去母液。将残余固体物用甲苯洗涤 2 次。加入四氯化钛 0.44 摩尔和甲苯 0.7 摩尔，并将反应混合物在 110℃ 搅拌 2 小时，然后滤去母液。再重复所述四氯化钛处理两次。将得到的固体物用己烷洗涤 5 次，然后真空干燥，得到固体含钛催化剂组分。

实施例 2

在经过高纯氮气重复置换的反应器中，依次加入 0.05 摩尔无水氯化镁、0.75 摩尔甲苯、0.1 摩尔环氧氯丙烷、0.033 摩尔磷酸三丁酯。将所述反应混合物在 450rpm 的搅拌转速和 60℃ 的温度下搅拌 1.5 小时。向所述反应器中加入 1.9 毫摩尔邻苯二甲酸

二丁酯，允许所述反应混合物反应 1.0 小时，然后降温至 -28°C 。滴加四氯化钛 0.51 摩尔，然后加入 0.1 摩尔甲苯稀释的 1.4 毫摩尔 3,5 庚二醇二苯甲酸酯及 4.4 毫摩尔二苯基二甲氧基硅烷，允许所述反应混合物继续反应一小时。然后将所述混合物用 2 小时缓慢加热至 85°C ，加热过程中析出固体颗粒物。到 85°C 后，恒温一小时，然后滤去母液。将残余固体物用甲苯洗涤两次。加入四氯化钛 0.44 摩尔，甲苯 0.7 摩尔，并将内容物的温度升至 110°C ，在加热过程中加入 2.6 毫摩尔邻苯二甲酸二丁酯。将内容物在 110°C 搅拌 1 小时，然后过滤。将固体物用四氯化钛 0.44 摩尔和甲苯 0.7 摩尔处理两次，然后用己烷洗涤 5 次，并真空干燥，得到固体含钛催化剂组分。

实施例 3

在经过高纯氮气重复置换的反应器中，依次加入 0.05 摩尔无水氯化镁、0.75 摩尔甲苯、0.1 摩尔环氧氯丙烷、0.033 摩尔磷酸三丁酯。将所述反应混合物在 450rpm 的搅拌转速和 60°C 的温度下搅拌 2.5 小时，然后降温至 -28°C 。滴加四氯化钛 0.51 摩尔，然后加入 0.1 摩尔甲苯稀释的 2.0 毫摩尔 4-乙基-3,5 庚二醇二苯甲酸酯及 4.4 毫摩尔二苯基二甲氧基硅烷，允许所述反应混合物继续反应一小时。然后将该混合物用 2 小时缓慢加热至 85°C ，加热过程中析出固体颗粒物。到 85°C 时，加入 4.5 毫摩尔邻苯二甲酸二丁酯，恒温一小时，然后滤去母液。残余固体物用甲苯洗涤两次，然后用四氯化钛 0.44 摩尔和甲苯 0.7 摩尔在 110°C 处理 1 小时。重复所述四氯化钛处理两次。然后将残余固体物用己烷洗涤 5 次，真空干燥，得到固体含钛催化剂组分。

实施例 4

在经过高纯氮气重复置换的反应器中，依次加入 0.05 摩尔无

水氯化镁、0.75 摩尔甲苯、0.1 摩尔环氧氯丙烷、0.033 摩尔磷酸三丁酯。将所述反应混合物在 450rpm 的搅拌转速和 60℃ 的温度下搅拌 1.5 小时。向所述反应器中加入 2.6 毫摩尔邻苯二甲酸二丁酯，允许所述反应混合物反应 1.0 小时，然后降温至 -28℃。滴加四氯化钛 0.51 摩尔，然后加入 0.17 摩尔甲苯稀释的 1.9 毫摩尔 2,4-戊二醇二苯甲酸酯及 8.8 毫摩尔二苯基二甲氧基硅烷，并允许所述反应混合物继续反应一小时。然后将该混合物用 2 小时缓慢加热至 85℃，加热过程中析出固体颗粒物。到 85℃ 后，加入 1.1 毫摩尔邻苯二甲酸二丁酯，并恒温一小时，然后滤去母液。将残余固体物用甲苯洗涤两次，然后用四氯化钛 0.44 摩尔和甲苯 0.7 摩尔在 110℃ 处理 1 小时。重复所述四氯化钛处理两次。然后将残余固体物用己烷洗涤 5 次，并真空干燥，得到固体含钛催化剂组分。

实施例 5

重复实施例 4，仅将 8.8 毫摩尔二苯基二甲氧基硅烷改为 7.5 毫摩尔二异丙基二甲氧基硅烷。

实施例 6

重复实施例 4，仅将 8.8 毫摩尔二苯基二甲氧基硅烷改为 9.0 毫摩尔四乙氧基硅烷。

实施例 7

重复实施例 3，仅不加入所述 4.4 毫摩尔二苯基二甲氧基硅烷。

实施例 8

重复实施例 3，仅将在 85℃ 时加入 4.5 毫摩尔邻苯二甲酸二丁酯改为在 85℃ 时加入 2.4 毫摩尔 4-乙基-3,5 庚二醇二苯甲酸酯。

实施例 9

在经过高纯氮气重复置换的反应器中,依次加入 0.05 摩尔无水氯化镁、0.28 摩尔甲苯、0.14 摩尔 2-乙基己醇。将所述反应混合物在 450rpm 的搅拌转速和 95℃ 的温度下搅拌 3 小时,得到均匀的醇合物溶液。加入 3,5-庚二醇二苯甲酸酯 1.4 毫摩尔和二苯基二甲氧基硅烷 4.4 毫摩尔,搅拌 30 分钟,然后冷却至室温。

将上述制备的溶液加到经氮气充分置换、装有-20℃的 0.55 摩尔四氯化钛及 0.66 摩尔甲苯的反应器中,并且将得到的混合物在-20℃搅拌 5 小时。然后将反应混合物用 2 小时缓慢加热至 110℃,加入邻苯二甲酸二异丁酯 4.5 毫摩尔,允许反应继续进行 1 小时。反应结束后,过滤出液体。向反应器中加入 0.66 摩尔甲苯及 0.44 摩尔四氯化钛,在 110℃搅拌 1 小时。反应结束后,过滤出液体。再加入 0.66 摩尔甲苯及 0.44 摩尔四氯化钛,在 110℃下搅拌 1 小时,然后过滤出液体。将残余物用己烷洗涤 5 次,干燥,制得固体含钛催化剂组分。

实施例 10

在经过高纯氮气重复置换的反应器中,依次加入 0.05 摩尔无水氯化镁、0.28 摩尔甲苯、0.14 摩尔 2-乙基己醇。将所述反应混合物在 450rpm 的搅拌转速和 95℃ 的温度下搅拌 3 小时,得到均匀的醇合物溶液。然后将该溶液冷却至室温。

将上述制备的醇合物溶液加到经氮气充分置换、装有-20℃的 0.55 摩尔四氯化钛及 0.66 摩尔甲苯的反应器中,并且将得到的混合物在-20℃搅拌 30min。然后加入 3,5-庚二醇二苯甲酸酯 1.4 毫摩尔和二苯基二甲氧基硅烷 4.4 毫摩尔,继续搅拌 5 小时。然后用 2 小时缓慢加热至 110℃,加入邻苯二甲酸二异丁酯 4.5 毫摩尔,允许反应继续进行 1 小时。反应结束后,过滤出液体。加

入 0.66 摩尔甲苯及 0.44 摩尔四氯化钛，在 110℃ 下搅拌 1 小时，然后过滤出液体。再加入 0.66 摩尔甲苯及 0.44 摩尔四氯化钛，在 110℃ 下搅拌 1 小时，然后过滤出液体。将残余固体物用己烷洗涤 5 次，干燥，制得固体钛催化剂组份。

比较例 1

在经过高纯氮气重复置换的反应器中，依次加入 0.05 摩尔无水氯化镁、0.88 摩尔甲苯、0.05 摩尔环氧氯丙烷、12.5 毫升磷酸三丁酯。将所述反应混合物在 450rpm 的搅拌转速和 60℃ 的温度下搅拌 2 小时。加入 0.01 摩尔邻苯二甲酸酐，并允许反应混合物继续反应一小时，然后降温至 -28℃。滴加四氯化钛 0.51 摩尔，逐渐升温至 85℃，在 80℃ 时加入 8.0 毫摩尔邻苯二甲酸二丁酯，85℃ 到温后恒温一小时，然后滤去母液。残余固体物用 0.95 摩尔甲苯洗涤两次，然后用甲苯 0.57 摩尔和四氯化钛 0.36 摩尔在 110℃ 处理 2 小时，然后过滤。重复该四氯化钛处理一次。将得到的固体物用己烷洗涤 5 次，然后干燥，得到固体含钛催化剂组分。

比较例 2

重复实施例 4，但是不加入 1.9 毫摩尔 2,4-戊二醇二苯甲酸酯。在加热至 85℃ 的过程中，有固体颗粒析出，但颗粒极细，不沉降，无法得到固体含钛催化剂组分。

比较例 3

在经过高纯氮气重复置换的反应器中，依次加入 0.05 摩尔无水氯化镁、0.9 摩尔甲苯、0.05 摩尔环氧氯丙烷、0.046 摩尔磷酸三丁酯。将所述反应混合物在 450rpm 的搅拌转速和 60℃ 的温度下搅拌 2 小时。向反应器中加入 0.01 摩尔邻苯二甲酸酐，并允许内容物继续反应一小时，然后降温至 -28℃。滴加四氯化钛 0.51 摩尔，然后将该混合物用 2 小时缓慢加热至 85℃，在 75℃ 时加入

5.0 毫摩尔 4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯, 85℃到温后恒温一小时, 然后滤去母液。残余固体物用甲苯 0.95 摩尔洗涤两次, 然后用甲苯 0.57 摩尔和四氯化钛 0.36 摩尔在 110℃处理 2 小时, 然后过滤出液体。重复该四氯化钛处理一次。将得到的固体物用己烷洗涤 5 次, 然后干燥, 得到固体含钛催化剂组分。

比较例 4

在经过高纯氮气重复置换的反应釜中, 依次加入 0.05 摩尔无水氯化镁、0.11 摩尔癸烷和 0.15 摩尔 2-乙基己醇。将内容物在 450rpm 的搅拌转速和 130℃的温度下搅拌 2 小时, 然后加入 8.1 毫摩尔邻苯二甲酸酐。允许反应继续 1 小时, 得到均匀的醇合物溶液。将该溶液冷却至室温。

将上述制备的醇合物均匀溶液加到经氮气充分置换、装有-20℃的 1.3 摩尔四氯化钛的反应器中, 并将得到的混合物搅拌 4 小时。然后将反应混合物加热至 110℃, 加入邻苯二甲酸二异丁酯 12.7 毫摩尔, 并继续搅拌 2 小时。反应结束后, 过滤出液体。加入 1.6 摩尔四氯化钛, 在 110℃下搅拌 2 小时, 然后过滤出液体。将残余固体物用己烷洗涤 5 次, 干燥, 制得固体含钛催化剂组份。

比较例 5

重复比较例 4, 但是用 4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯 12.7 毫摩尔代替邻苯二甲酸二异丁酯 12.7 毫摩尔。

(二) 丙烯聚合

在一个经气相丙烯充分置换后的 5 升高压釜中, 在室温下加入 5 毫升三乙基铝的己烷溶液(三乙基铝的浓度为 0.5 毫摩尔/毫升)、1 毫升环己基甲基二甲氧基硅烷(CHMMS)的己烷溶液(CHMMS 的浓度为 0.11 毫摩尔/毫升)和悬浮在 10 毫升己烷中的 10 毫克固体催化剂组分。向高压釜中引入 1.0NL 的氢气和 1.15Kg 的液体丙

烯，在搅拌下 10 分钟内将温度升至 70℃。在 70℃ 下聚合反应一定时间，聚合结果见表 2。

表 1-1 催化剂组分结果

项目	收率 %	Ti %	催化剂组分粒度分布			
			d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)	Span
实施例 1	131.2	2.64	19.2	26.6	37.1	0.67
实施例 2	143.1	2.52	14.5	24.1	34.0	0.81
实施例 3	148	2.57	14.2	20.7	30.3	0.78
比较例 1	124	2.13	11.6	22.6	37.6	1.15

收率由如下公式计算：催化剂组分收率%=所得催化剂组分质量/所用氯化镁质量×100%

从表 1-1 数据可以看出，与使用邻苯二甲酸酐作为助析出剂的催化剂组分制备方法得到的催化剂组分相比，使用本发明制备方法制得的催化剂组分的收率较高，粒径可调性好，颗粒分布窄。

表 2-1 丙烯聚合结果

项目	1 小时活性 kgPP/gCat	2 小时活性 kgPP/gCat	BD g/cm ³	MI g/10min	II %	MWD	聚合物细粉 <0.18mm
实施例 1	49.2	84.1	0.47	3.87	97.9	6.3	0.4%
实施例 2	43.1	68.3	0.47	3.08	98.0	6.6	0.4%
实施例 3	49.0	81.2	0.45	3.86	98.1	6.5	0.2%
比较例 1	29.0	52.1	0.45	3.82	98.8	4.6	0.7%

从表 2-1 数据可以看出，使用本发明制备方法制得的催化剂组分聚合活性高，聚合物细粉少，等规度、熔融指数、堆积密度、分子量分布均有不错表现。

表 1-2 催化剂组分结果

项目	收率 %	Ti %	催化剂组分粒度分布			
			d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)	Span
实施例 4	130.8	2.69	13.7	19.3	27.4	0.71
实施例 5	126.2	2.6	10.6	17.6	24.8	0.81
实施例 6	145.6	3.19	17.6	28.5	40.3	0.79
实施例 7	149	2.53	14.3	23.6	40.2	1.10
比较例 2	-	-	-	-	-	-

从表 1-2 数据可以看出, 按本发明的催化剂组分制备方法, 通过使用二醇酯与硅烷的不同组合作为助析出剂, 可得到不同平均粒径的催化剂组分产品。如果助析出剂缺少硅烷组分, 会影响到催化剂组分的颗粒形态, 如果助析出剂中缺少二醇酯组分, 则无法得到催化剂组分。

表 2-2 丙烯聚合结果

项目	1 小时活性 kgPP/gCat	2 小时活性 kgPP/gCat	BD g/cm ³	MI g/10min	II %	MWD	聚合物细粉 <0.18mm
实施例 4	50.2	86.7	0.46	3.22	98.2	6.5	0.2%
实施例 5	43.5	68.1	0.47	1.79	99.1	6.3	0.3%
实施例 6	52.1	90.5	0.47	2.4	98.5	6.2	0.5%
实施例 7	45.8	75.2	0.45	3.81	98.0	6.4	0.1%
比较例 2	-	-	-	-	-	-	-

从表 2-2 数据可以看出, 按本发明的催化剂组分的制备方法, 通过使用二醇酯与硅烷的不同组合作为助析出剂, 可得到具有好的颗粒形态以及不同氢调性能和不同等规度性能的催化剂组分。

表 1-3 催化剂组分结果

项目	收率 %	Ti %	催化剂组分粒度分布			
			d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)	Span
实施例 3	148	2.57	14.2	20.7	30.3	0.78
实施例 8	147	3.15	15.3	23.6	36.2	0.88
比较例 3	138	3.56	11.4	21.9	37.4	1.19

从表 1-3 中数据可以看出, 使用二元醇酯而不是邻苯二甲酸酐作为助析出剂的本发明方法可以以较高收率制得催化剂组分, 并且二元醇酯助析出剂的用量相对较少, 催化剂组分的粒径可调性好, 分布窄。

表 2-3 丙烯聚合结果

项目	1 小时活性 kgPP/gCat	2 小时活性 kgPP/gCat	BD g/cm ³	MI g/10min	II %	MWD	聚合物细粉 <0.18mm
实施例 3	49.0	81.2	0.45	3.86	98.1	6.5	0.2%
实施例 8	47.5	79.1	0.46	3.15	98.4	7.1	0.3%
比较例 3	48.2	63.5	0.45	2.55	98.3	7.5	0.4%

从表 2-3 数据可以看出, 与使用苯酐作为助析出剂、二醇酯作为内给电子体得到的催化剂组分相比, 本发明的催化剂组分聚合活性高, 活性衰减慢。

表 1-4 催化剂组分结果

项目	收率 %	Ti %	催化剂组分粒度分布			
			d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)	Span
实施例 9	135.1	2.81	17.4	27.0	43.7	0.97
实施例 10	132.5	2.78	15.2	26.1	36.5	0.82
比较例 4	126.1	2.39	15.6	26.7	38.7	0.76
比较例 5	136.2	3.38	13.3	25.4	36.2	0.90

从表 1-4 数据可以看出，与使用邻苯二甲酸酐作为助析出剂的制备方法相比，本发明的制备方法可以以更高的收率制得具有较好颗粒形态的催化剂组分。

表 2-4 丙烯聚合结果

项目	1 小时活性 kgPP/gCat	2 小时活性 kgPP/gCat	BD g/cm ³	MI g/10min	II %	MWD	聚合物细粉 <0.18mm
实施例 9	48.6	84.3	0.45	2.64	98.0	6.7	0.2%
实施例 10	49.2	86.3	0.45	2.37	98.5	6.3	0.3%
比较例 4	29.6	51.7	0.46	5.12	97.3	5.1	0.3%
比较例 5	46.2	61.9	0.45	3.21	98.2	6.9	0.4%

从表 2-4 数据可以看出，使用本发明制备法制得催化剂组分聚合活性高，活性衰减慢，聚合物细粉少，等规度、熔融指数、堆积密度、分子量分布均有不错表现。

本申请说明书中提到的专利、专利申请、测试方法通过引用结合在本文。

虽然参考示例性实施方案描述了本发明，但本领域技术人员将理解，在不偏离本发明的精神和范围的情况下，可以做出各种改变和修改。因此，本发明不限于作为实施本发明的最佳方式公开的特定实施方案，而是包括落入所附权利要求书范围内的所有实施方案。

权 利 要 求 书

1. 一种用于烯烃聚合的催化剂组分的制备方法，其包括下述步骤：

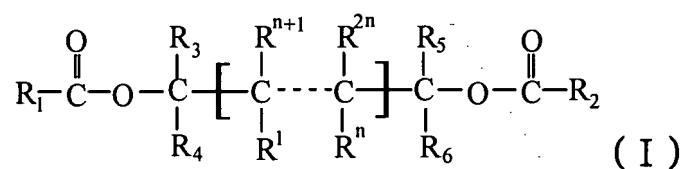
(1) 将卤化镁溶解于溶剂体系中，形成均匀溶液，并且任选地，在所述溶解之前、过程中或之后添加内给电子体化合物 C；

(2) 将步骤 (1) 得到的溶液与助析出剂和钛化合物混合，以形成一种混合物；

(3) 将由步骤 (2) 得到的混合物缓慢加热至 60-110℃，在加热过程中或者到温后任选地加入内给电子体化合物 D，到温后搅拌 0.5-8 小时，然后滤去母液，并将残余固体物用惰性溶剂洗涤，得到含镁和钛的固体物；和

(4) 将由步骤 (3) 得到的含镁和钛的固体物在惰性溶剂中用钛化合物及任选的内给电子体化合物 E 处理一次或多次，随后用惰性溶剂洗涤，制得固体催化剂组分；

其中所述的助析出剂是助析出剂 A，或者是助析出剂 A 和助析出剂 B 的组合，所述的助析出剂 A 为至少一种通式 (I) 所示的二醇酯：

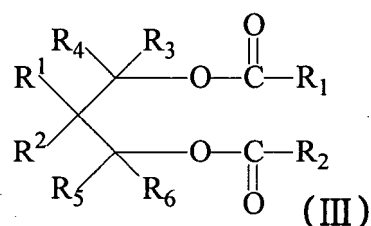


式中 R_1 - R_6 、 R^1 - R^{2n} 独立地选自氢、卤素、任选取代的直链或支链的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基、 C_2 - C_{10} 烯基和 C_{10} - C_{20} 稠环芳基，但 R_1 和 R_2 不是氢； R_3 - R_6 及 R^1 - R^{2n} 中的一个或多个任选连起来成环；n 为 0-10 的整数；

所述的助析出剂 B 为至少一种通式 (II) $\text{R}^{\text{I}}_a \text{R}^{\text{II}}_b \text{Si}(\text{OR}^{\text{III}})_c$ 所示

的有机硅烷，式中 R^I 和 R^{II} 独立地选自氢，卤素，任选取代的直链或支链的 C_1-C_{10} 烷基， C_2-C_{10} 烯基， C_3-C_{10} 环烷基， C_6-C_{10} 芳基，和含有 3-10 个碳原子和 1-3 个选自 N, O 和 S 的杂原子的杂芳基； R^{III} 独立地选自 C_1-C_{10} 烷基， C_3-C_{10} 环烷基和 C_6-C_{10} 芳基，并且其中 a 和 b 独立地为 0-4 的整数，c 为 0-4 的整数，且 $(a+b+c)=4$ 。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述助析出剂 A 选自通式 (III) 所示的二元醇酯：



式中 R_1 - R_6 和 R^1 - R^2 如权利要求 1 中对通式 (I) 的定义。

3. 权利要求 1 所述的方法, 其中在所述通式 (II) 中, R^I 和 R^{II} 独立地选自 C_1 - C_8 烷基, C_3 - C_6 环烷基和 C_6 - C_{10} 芳基, 并且 R^{III} 为 C_1 - C_{10} 烷基。

4. 权利要求 1-3 中任一项所述的方法, 其中以每摩尔卤化镁计, 助析出剂 A 的用量为 0.001-0.3 摩尔, 助析出剂 B 的用量为 0-0.5 摩尔。

5. 权利要求 1-4 中任一项所述的方法, 其中所述方法具有以下特征中至少之一:

- 所述的卤化镁选自二卤化镁、二卤化镁的水或醇的络合物、二卤化镁分子式中一个卤原子被烷氧基或卤代烷氧基所置换的衍生物，和它们的混合物；

- 步骤(1)中使用的溶剂体系由有机环氧化合物、有机磷化合物和任选的惰性稀释剂组成;或者由醇化合物和任选的惰性稀释剂组成,所述的醇化合物选自1-10个碳原子数的直链或支链脂

肪醇、3-12 个碳原子的脂环族醇、6-20 个碳原子的烷芳基醇、6-20 个碳原子的芳烷基醇，和它们的混合物；

- 步骤 (2) 如下进行：在 $-30^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 的温度下，将钛化合物和步骤 (1) 得到的溶液混合，然后加入助析出剂，形成混合物；或者将助析出剂加入到步骤 (1) 得到的溶液中，然后在 $-30^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 的温度下，将该溶液与钛化合物混合，形成混合物；

- 所述的内给电子体化合物 C、D、E 各自独立地选自通式 (I) 所示的二元醇酯、脂肪族或芳香族单羧酸的烷基酯、脂肪族或芳香族多元羧酸的烷基酯、脂肪族醚、环脂肪族醚、脂肪族酮和它们的混合物；

- 以每摩尔卤化镁计，给电子体化合物 C 的用量为 0-3 摩尔；给电子体化合物 D+E 的用量为 0-5 摩尔；给电子体化合物 C+D+E 的用量为 0-5 摩尔；

- 步骤 (2) 和步骤 (4) 中使用的所述钛化合物相同或不同，其通式为 $\text{TiX}_n(\text{OR})_{4-n}$ ，式中 R 独立地为 1-20 个碳原子的烃基，X 独立地为卤素， $n = 1-4$ ；

- 以每摩尔卤化镁计，步骤 (2) 中使用的钛化合物的用量为 1.5-50 摩尔，步骤 (2) 和步骤 (4) 中使用的总钛化合物的用量为 2-150 摩尔。

6. 权利要求 1 所述的方法，其中步骤 (1) 中使用的溶剂体系由有机环氧化合物、有机磷化合物和任选的惰性稀释剂组成，

所述的有机环氧化合物包括碳原子数为 2-8 的脂肪族环氧化合物、脂肪族二环氧化合物、卤代脂肪族环氧化合物、卤代脂肪族二环氧化合物、缩水甘油醚和内醚中的至少一种，

所述的有机磷化合物包括正磷酸的烃基酯、正磷酸的卤代烃基酯、亚磷酸的烃基酯和亚磷酸的卤代烃基酯中的至少一种，

所述任选的惰性稀释剂选自己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯、二甲苯、1,2-二氯乙烷、氯苯以及其它烃类或卤代烃类溶剂，并且

以每摩尔卤化镁计，有机环氧化合物用量为 0.2-10mol；有机磷化合物用量为 0.1-3mol；并且如果使用，惰性稀释剂的用量为 0.1-10L/摩尔卤化镁。

7. 权利要求 1 所述的方法，其中步骤 (1) 中使用的溶剂体系由醇化合物和任选的惰性稀释剂组成，所述的醇化合物选自 1-10 个碳原子数的直链或支链脂肪醇、3-12 个碳原子的脂环族醇、6-20 个碳原子的烷芳基醇、6-20 个碳原子的芳烷基醇，和它们的混合物，并且以每摩尔卤化镁计，醇化合物的用量为 2.0-6.0mol。

8. 权利要求 1 所述的方法，其中所述内给电子体化合物 C、D、E 独立地选自邻苯二甲酸酯类、丙二酸酯类、琥珀酸酯类、戊二酸酯类、新戊酸酯、己二酸酯类、癸二酸酯类、顺丁烯二酸酯类、萘二羧酸酯类、偏苯三酸酯类、连苯三酸酯类、均苯四酸酯类和碳酸酯类。

9. 通过权利要求 1-8 中任一项所述的方法得到的催化剂组分。

10. 一种适用于 α -烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 聚合反应的催化剂，其中 R 是氢或 1-6 个碳原子的烷基，该催化剂包括如下组分的反应产物：

- (1) 权利要求 9 的催化剂组分；
- (2) 作为助催化剂的烷基铝化合物；和
- (3) 任选地，外给电子体化合物。

11. 权利要求 10 的催化剂，其具有以下特征中至少之一：

- 所述烷基铝化合物是通式为 $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ 的化合物，式中 R 独立

地为氢或碳原子数 1-20 的烷基；X 独立地为卤素；n 为满足 $0 < n \leq 3$ 的数；

- 所述烷基铝化合物的用量为：其中铝与固体催化剂组分(1)中钛的摩尔比为 5-5000；

- 所述外给电子体化合物是具有如下通式的有机硅化合物： $R_nSi(OR')_{4-n}$ ，式中 $0 < n \leq 3$ ，R 和 R' 独立地选自任选卤代的 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_{20} 烯基、 C_3-C_{20} 环烷基、 C_6-C_{20} 芳基和含有 3-10 个碳原子和 1-3 个选自 N, O 和 S 的杂原子的杂芳基，R 也可以为卤素或氢原子；和

- 所述外给电子体化合物的用量为：烷基铝化合物和所述外给电子体化合物的摩尔比为 0.1-500。

12. 一种烯烃聚合方法，该方法包括：

在聚合条件下，使烯烃 $CH_2=CHR$ ，其中 R 是氢或 1-6 个碳的烷基，任选的作为共聚单体的另一种所述烯烃，和任选的作为第二共聚单体的二烯烃与权利要求 10 或 11 的催化剂接触；和

回收产生的聚合物。