

用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备方法，更具体地说，涉及一种含有至少两种给电子体化合物即二醇酯和二醚的球形催化剂组分及其制备方法。本发明还涉及包含该催化剂组分的催化剂和使用该催化剂的烯烃聚合方法，特别是制备低灰分聚丙烯的方法。

技术背景

众所周知，以镁、钛、卤素和内给电子体为基本成分的固体钛系催化剂组分在用于烯烃聚合，特别是丙烯聚合时具有较高的催化活性和立构定向性。随着内给电子体化合物的发展，聚烯烃催化剂不断地更新换代。采用不同内给电子体的催化剂可能具有不同的特性，例如活性，氢调敏感性，得到的聚烯烃树脂的分子量分布等。

专利申请 CN 1436766A 和 CN 1552740A 公开了可作为聚烯烃催化剂的内给电子体的二醇酯。采用所述二醇酯作为内给电子体制备的催化剂用于丙烯聚合时具有聚合活性较高、聚合物分子量分布宽的特点。但是，我们发现，采用所述二醇酯作为内给电子体的球形催化剂（氯化镁醇合物为载体）在用于丙烯聚合时，立构定向能力较差，得到的聚丙烯的等规度较低。

中国专利 CN1020448C 和 CN100348624C 及中国专利申请 CN1141285A 中公开了可作为内给电子体的二醚。采用所述二醚作为内给电子体的催化剂的活性和聚合物的等规度都很高，甚至可以在不用外给电子体的情况下仍然以高产率得到高等规度的聚合物。但是，在单聚合反应器工艺中，这类催化剂所得的聚合物的

分子量分布较窄，限制了聚合物的应用。

还有些研究中通过改进催化剂制备工艺来改进催化剂的性能。采用不同的制备工艺得到的固体催化剂组分其微观结构可能相差较大，这样会造成活性中心的数量和各种活性中心的分布不同，因而催化剂的性能相差较大。催化剂制备工艺的改进主要包括使用不同的氯化镁载体、不同的制备方法和制备条件的优化。

提高催化剂的聚合活性一直都是本领域的重要研究方向之一，而且近年来随着对超纯低灰分聚丙烯需求量的增多，对可以在低烷基铝浓度下保持高聚合活性的催化剂的需求也越来越迫切。

发明概述

本发明人通过大量试验发现，采用二醇酯与 1,3-二醚复配作为内给电子体制备的球形催化剂，特别是通过优选的制备方法制备的球形催化剂，在用于烯烃聚合，尤其是丙烯聚合时，不仅具有超高的聚合活性 ($> 150\text{kg PP/g cat}$) 和较高的立构定向性，而且所得聚合物的分子量分布较宽，灰分相对较低。本发明人还发现，该催化剂可以在低烷基铝浓度下保持较高的聚合活性，可以在不加外给电子体或外给电子体加入量较少的情况下保持较高的立构定向性，因而使用该催化剂可以在 Al/Ti 摩尔比较低、不加外给电子体或加入少量外给电子体的情况下直接从聚合釜中制备出低灰分的聚丙烯。在此基础上完成了本发明。

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，其除其它外包含至少一种二醇酯型给电子体化合物 a 和至少一种二醚型给电子体化合物 b，其中 a 和 b 的摩尔比为 0.55-50。

本发明的另一个目的是提供一种制备本发明催化剂组分的方法。

本发明的又一个目的是提供一种包含本发明催化剂组分的催化剂。

本发明的又一个目的是提供一种使用本发明催化剂的丙烯聚合方法，该方法尤其可用于生产低灰分的聚丙烯。

附图简要说明：

图 1 为实施例 3 和对比例 5 得到的催化剂的聚合活性随 Al/Ti 摩尔比的变化曲线图。

图 2 为实施例 3 和对比例 5 得到的聚合物中灰分随 Al/Ti 摩尔比的变化图。

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 and 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。

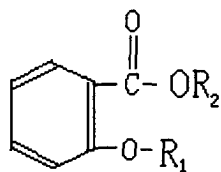
在本文中使用的术语“卤素”是指氟、氯、溴和碘。

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，其包含下述组分的反应产物：

- (1) 如通式 (I) $\text{MgX}_2 \cdot m(\text{R}'\text{OH}) \cdot n\text{E} \cdot q\text{H}_2\text{O}$ 所示的加合物；
- (2) 至少一种通式 (II) $\text{Ti}(\text{OR})_{4-k}\text{X}_k$ 所示的钛化合物；和
- (3) 至少一种给电子体化合物 a 和至少一种给电子体化合物 b；

其中，

通式 (I) 中，X 为氯或溴；R' 为 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 的烷基；E 为至少一种通式 (III) 所示的邻烷氧基苯甲酸酯：

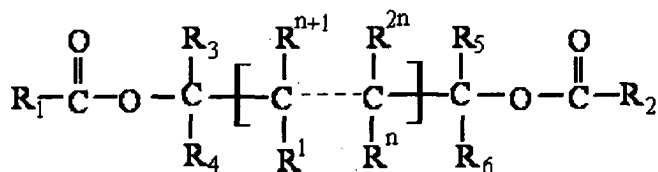


(III)

其中 R_1 和 R_2 独立地选自 C_1 - C_{12} 直链或支链的烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_4 - C_{10} 环烷基烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_7 - C_{10} 烷芳基和 C_7 - C_{10} 芳烷基； m 为 1.0-5.0； n 为 0-0.5； q 为 0-0.8；

通式 (II) 中， R 为 C_1 - C_{20} 烷基， X 为卤素， k 为 0, 1, 2, 3 或 4，优选为 1, 2, 3 或 4；

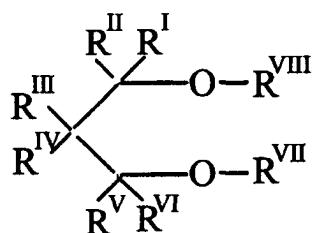
所述至少一种给电子体化合物 a 选自通式 (IV) 所示的二醇酯：



(IV)

其中 R_1 和 R_2 独立地选自 C_1 - C_{10} 直链或支链烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基烷基、 C_6 - C_{20} 芳基和 C_7 - C_{20} 芳烷基，上述基团中的芳基和环烷基环任选地进一步被选自卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧基的取代基取代； R_3 - R_6 、 R^1 - R^{2n} 基团独立地选自氢、卤素、取代或未取代的直链或支链的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基烷基、 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、 C_{10} - C_{20} 稠环芳基和酯基， R_3 - R_6 及 R^1 - R^{2n} 基团任选包含一个或多个杂原子作为碳原子或氢原子或两者的取代物，所述的杂原子选自氮、氧、硫、硅、磷和卤素， R_3 - R_6 及 R^1 - R^{2n} 基团中的一个或多个任选连起来成环； n 为 0-10 的整数；

所述至少一种给电子体化合物 b 选自通式 (V) 所示的二醚类化合物：



(V)

其中 R^{I} 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^{V} 和 R^{VI} 独立地选自氢、卤素、直链或支链的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基烷基、 C_6 - C_{20} 芳基和 C_7 - C_{20} 芳烷基，上述基团中的环烷基环和芳基环任选进一步被选自卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧基的取代基取代； R^{VII} 和 R^{VIII} 独立地选自直链或支链的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基和 C_7 - C_{20} 芳烷基； R^{I} - R^{VI} 的基团间任选地键接成环；和

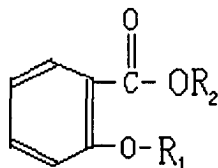
所述给电子体化合物 a 和给电子体化合物 b 的摩尔比为 0.55-50。

所述通式 (I) 所示的加合物是卤化镁醇合物载体，其通常为球形。在通式 (I) 中，m 为 1.0-5.0，优选 1.5-3.5；n 为 0-0.5，优选为 0-0.2，更优选为 0 或 0.005-0.2；q 为 0-0.8。一种优选的通式 (I) 所示的加合物是氯化镁乙醇加合物载体（通式 (I) 中 $n=0$ ）。另一种优选的通式 (I) 所示的加合物是含邻烷氧基苯甲酸酯的多组分载体（通式 (I) 中 $0 < n \leq 0.5$ ）。本发明人还想到，可以使用本领域已知的其它球形卤化镁醇合物载体代替所述通式 (I) 所示的加合物。

一种通式 (I) 所示的加合物公开于中国专利申请 CN1091748A、CN101050245A 及 CN101486722A 中，其公开的相关内容通过引用结合到本文中。在一个实施方案中，所述通式 (I) 所示的加合物如下制备：将无水卤化镁和 C_1 - C_4 的低级醇混合，任选加入所述给电子体化合物 E，然后将所述混合物加热至例如

90-140℃以生成卤化镁醇合物熔体，使该卤化镁醇合物熔体在分散介质中经历高剪切作用，然后排放入惰性冷却介质中，以固化形成球形卤化镁醇合物颗粒，该卤化镁醇合物颗粒经洗涤和干燥后得到球形载体。高剪切作用可通过常规的方法获得，如高速搅拌法（参见例如 CN1330086A）、超重力旋转床法（参见例如 CN1580136A）和乳化机法（参见例如 CN1463990A）等。分散介质的实例包括但不限于煤油、白油、硅油、石蜡油、凡士林油。冷却介质的实例包括但不限于戊烷、己烷、庚烷、石油醚、抽余油。

任选存在于所述加合物载体中的给电子体 E 为至少一种通式 (III) 所示的邻烷氧基苯甲酸酯：



(III)

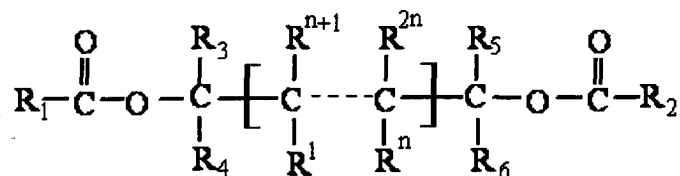
其中 R_1 和 R_2 独立地选自 C_1 - C_{12} 直链或支链的烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_7 - C_{10} 烷芳基和 C_7 - C_{10} 芳烷基；优选选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和异丁基。

所述邻烷氧基苯甲酸酯的实例包括但不限于：邻甲氧基苯甲酸甲酯、邻甲氧基苯甲酸乙酯、邻甲氧基苯甲酸正丙酯、邻甲氧基苯甲酸异丙酯、邻甲氧基苯甲酸正丁酯、邻甲氧基苯甲酸异丁酯、邻乙氧基苯甲酸甲酯、邻乙氧基苯甲酸乙酯、邻乙氧基苯甲酸正丙酯、邻乙氧基苯甲酸异丙酯、邻乙氧基苯甲酸正丁酯、邻甲氧基苯甲酸异丁酯。

所述式 (II) 的钛化合物的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、一氯三丁氧基钛、二氯二丁氧基钛、三氯一丁氧基钛、一氯三乙氧基钛、二氯二乙氧基钛、三氯一乙氧基钛、三氯化钛和它们的混合物，优选四氯

化钛。

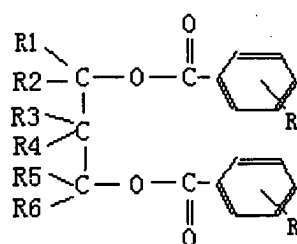
本发明的催化剂组分包含至少一种通式 (IV) 所示的二醇酯作为内给电子体化合物 a:



(IV)

其中 R_1 和 R_2 独立地选自 C_1 - C_{10} 直链或支链烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基烷基、 C_6 - C_{20} 芳基和 C_7 - C_{20} 芳烷基, 上述基团中的芳基和环烷基环任选地进一步被选自卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧基的取代基取代; R_3 - R_6 、 R^1 - R^{2n} 基团独立地选自氢、卤素、取代或未取代的直链或支链的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基烷基、 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、 C_{10} - C_{20} 稠环芳基和酯基, R_3 - R_6 及 R^1 - R^{2n} 基团任选包含一个或多个杂原子作为碳原子或氢原子或两者的取代物, 所述的杂原子选自氮、氧、硫、硅、磷和卤素, R_3 - R_6 及 R^1 - R^{2n} 基团中的一个或多个任选连起来成环; n 为 0-10 的整数。

所述给电子体化合物 a 优选是通式 (VI) 所示的二醇酯:



(VI)

其中 R_1 - R_6 基团独立地选自氢和直链或支链的 C_1 - C_{20} 烷基, R 独立地选自氢、卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧基。

可用作所述给电子体化合物 a 的二醇酯的实例包括但不限于: 1, 3-丙二醇二苯甲酸酯、2-甲基-1, 3-丙二醇二苯甲酸酯、2-

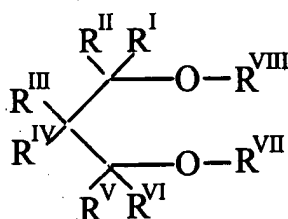
乙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-丙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-丁基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2,2-二甲基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2,2-二乙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-异丙基-2-异戊基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2,4-戊二醇二苯甲酸酯、3-甲基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯、3-乙基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯、3-丙基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯、3-丁基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯、3,3-二甲基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯、2-甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2,2-二甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-乙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-丁基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-乙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-丙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-丁基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2,2-二甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2,2-二甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-乙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-丁基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、3-甲基-3-丁基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯、2,2-二甲基-1,5-戊二醇二苯甲酸酯、1,6-己二醇二苯甲酸酯、6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、2-甲基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3-甲基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、4-甲基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、5-甲基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、6-甲基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3-乙基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、4-乙基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、5-乙基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、6-乙基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3-丙基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、4-丙基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、5-丙基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、6-丙基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3-丁基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、4-丁基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、5-

丁基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、6-丁基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-二甲基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-二乙基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-二丙基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-二丁基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,3-二甲基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,3-二乙基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,3-二丙基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,3-二丁基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、5-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、6-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、5-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-丁基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2,3-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2,4-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2,5-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2,6-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3,3-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4,4-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、6,6-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2,6-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3,4-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3,6-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4,5-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4,6-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4,4-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、6,6-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2-甲基-3-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2-甲基-4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2-甲基-5-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-甲基-3-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-甲基-4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-甲基-5-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-甲基-3-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-甲基-4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-甲基-5-乙基-3,5-

庚二醇二苯甲酸酯、2-甲基-3-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2-甲基-4-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2-甲基-5-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-甲基-3-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-甲基-4-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-甲基-5-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-甲基-3-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-甲基-4-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-甲基-5-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯。其中戊二醇的酯和庚二醇的酯是优选的。

所述二醇酯公开于专利申请 CN 1436766A 和 CN 1552740A 中，其公开的相关内容通过引用结合在本文中。

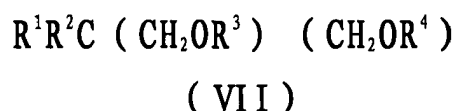
本发明的催化剂组分包含至少一种通式 (V) 所示的二醚作为内给电子体化合物 b:



(V)

其中 R^{I} 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^{V} 和 R^{VI} 独立地选自氢、卤素、直链或支链的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_4 - C_{20} 环烷基烷基、 C_6 - C_{20} 芳基和 C_7 - C_{20} 芳烷基，上述基团中的环烷基环和芳基环任选进一步被选自卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧基的取代基取代； R^{VII} 和 R^{VIII} 独立地选自直链或支链的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基和 C_7 - C_{20} 芳烷基； R^{I} - R^{VI} 的基团间任选地键接成环。

所述给电子体化合物 b 优选是通式 (VII) 所示的 1,3-二醚化合物:



其中, R^1 和 R^2 独立地选自 C_1-C_{18} 烷基、 C_3-C_{18} 环烷基、 C_4-C_{18} 环烷基烷基、 C_6-C_{18} 芳基和 C_7-C_{18} 芳烷基, 上述基团中的环烷基环和芳基环任选进一步被选自卤素、 C_1-C_6 烷基和 C_1-C_6 烷氧基的取代基取代, 并且 R^1 和 R^2 可任选地键接成环; R^3 和 R^4 独立地是 C_1-C_{10} 烷基。

可用作所述给电子体化合物 b 的二醚化合物的实例包括但不限于: 2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、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、2,2-二环己基-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(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-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-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,9,9-二甲氧基甲基芴。其中 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷和 9,9-二甲氧基甲基芴是特别优选的。

所述 1,3-二醚类化合物公开于中国专利 CN1020448C、CN100348624C 及中国专利申请 CN1141285A 中,其公开的相关内容通过引用结合在本文中。

所述给电子体化合物 a 和 b 的摩尔比为 0.55-50, 优选 0.60-30, 更优选 0.60-10。

本发明的催化剂组分包含所述组分(a)、(b)和(c)按照 1 摩尔组分(a)(基于 MgX_2 计):20 至 200 摩尔组分(b)($Ti(OR)_{4-k}X_k$):0.1 至 0.8 摩尔组分(c)(即给电子体化合物 a 和 b 的总摩尔数), 优选 1 摩尔组分(a)(基于 MgX_2 计):30 至 160 摩尔组分(b):0.15 至 0.6 摩尔组分(c), 更优选 1 摩尔组分(a)(基于 MgX_2 计):40 至 140 摩尔组分(b):0.25 至 0.5 摩尔组分(c)的比例反应得到的产物。

本发明的催化剂组分包含 1-5wt % 钛, 10-35wt % 镁, 40-75wt % 卤素, 和 5-25wt%的包括给电子体 a 和 b 在内的内给电子体。

在第二方面, 本发明提供了上述催化剂组分的制备方法, 该方法包括:

(A) 将通式(I)所示的加合物悬浮于通式(II)所示的钛化合物或所述钛化合物与惰性溶剂的混合物中, 任选维持一段时间;

(B) 在搅拌下, 将上述悬浮液缓慢加热到 90°C-130°C, 在升温过程中或到温后加入所述给电子体化合物 a 和所述给电子体

化合物 b;

(C) 继续搅拌 0.5-3h, 然后将液体与固体分离;

(D) 将由步骤 (C) 得到的固体物用通式 (II) 所示的钛化合物或所述钛化合物与惰性溶剂的混合物在 90-130℃ 处理 0.5-3h, 然后将液体与固体分离;

(E) 任选重复所述步骤 (D) 的钛化合物处理 1 次或 1 次以上; 和

(F) 用惰性溶剂洗涤由步骤 (D) 或 (E) (如果存在步骤 (E)) 得到的固体物并干燥, 得到固体催化剂组分。

在一个优选的实施方案中, 所述步骤 (A) 如下进行: 将通式 (I) 所示的加合物悬浮于预冷至 -40℃ 至 0℃, 优选 -30℃ 至 0℃, 更优选 -20℃ 至 -10℃ 的通式 (II) 所示的钛化合物或所述钛化合物与惰性溶剂如己烷、庚烷、辛烷、癸烷、甲苯等的混合物中, 然后任选维持 5min-2h, 其中所述加合物在该悬浮液中的浓度优选低于 200g/L, 更优选低于 100 g/L。

在一个优选的实施方案中, 所述步骤 (B) 如下进行: 在搅拌下, 将得自步骤 (A) 的悬浮液用约 2-6 小时缓慢加热到 90℃-130℃, 优选 100℃-130℃, 在升温过程中或到温后加入所述给电子体化合物 a 和所述给电子体化合物 b, 所述给电子体化合物 a 和 b 可以一起加入, 也可以分开或分步加入。在一个更优选的实施方案中, 所述给电子体化合物 a 或 b 或二者在悬浮液的温度达到 30℃ 以上后才加入。

在一个优选的实施方案中, 所述步骤 (C) 如下进行: 将得自步骤 (B) 的混合物搅拌 0.5-3h, 优选 0.5-1h, 然后停止搅拌, 并且例如通过沉降和抽滤将液体与固体分离。

在一个优选的实施方案中, 所述步骤 (D) 如下进行: 将由步骤 (C) 得到的固体物用通式 (II) 所示的钛化合物或所述钛化合

物与惰性烃溶剂如己烷、庚烷、辛烷、癸烷、甲苯等的混合物在 90-130℃, 优选 100-130℃ 在搅拌下处理 0.5-3h, 然后停止搅拌, 并且例如通过沉降和抽滤将液体与固体分离。

在一个优选的实施方案中, 本发明的方法包括所述步骤(E), 即重复所述步骤(D)的钛化合物处理一次或多次, 优选 1-3 次, 更优选 2-3 次。

本发明的方法在步骤(A)、步骤(D)和任选的步骤(E)中使用所述通式(II)所示的钛化合物。在各步骤中使用的钛化合物可以相同或不同, 优选是相同的。所述步骤中使用的钛化合物的总摩尔数为 20-200 摩尔, 优选为 30-160 摩尔, 更优选为 40-140 摩尔, 相对于 1 摩尔通式(I)所示的加合物(基于 MgX_2 计)。在步骤(A)中使用的钛化合物的摩尔数为 4-50 摩尔, 优选为 10-45 摩尔, 更优选为 15-40 摩尔。

本发明方法中的步骤(F)本质上是已知的, 并且选择合适的洗涤溶剂、洗涤次数和干燥条件在本领域技术人员知识范围内。合适的惰性洗涤溶剂包括但不限于己烷、庚烷、辛烷、癸烷、甲苯。

在本发明的方法中, 相对 1 摩尔通式(I)所示的加合物(基于 MgX_2 计), 通常以 0.04 至 0.6、优选 0.07 至 0.5、更优选 0.1 至 0.4 摩尔的量使用给电子体 a; 以 0.01 至 0.5、优选 0.05 至 0.45、更优选 0.1 至 0.4 摩尔的量使用给电子体 b, 给电子体 a 和 b 的总量为 0.1 至 0.8 摩尔, 并且给电子体 a 和 b 的摩尔比为 0.55-50, 优选 0.60-30, 更优选 0.60-10。

在第三方面, 本发明提供了一种用于通式为 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的烯烃聚合的催化剂, 其中 R 为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的烷基或芳基, 包括下述组分的反应产物:

(1) 本发明的催化剂组分;

(2) 作为助催化剂的至少一种烷基铝化合物；和

(3) 任选地，至少一种外给电子体化合物。

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 AlR_nX_{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、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝；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。一般以 Al/Ti 摩尔比为 5-2000，优选 10-1000，更优选 20-500 的量使用上述烷基铝化合物。

外给电子体化合物 (ED) 是本领域技术人员熟知的。可用作本发明催化剂的组分 (3) 的外给电子体化合物可以选自一元羧酸、多元羧酸、羧酸酐、羧酸酯、酮、醚、醇、内酯、有机磷化合物和有机硅化合物，其中有机硅化合物是优选的。如果使用，所述外给电子体化合物以使得 Al/ED 摩尔比为 2-1000，优选 2-500，更优选 2-200，更更优选 2.5-100 的量使用。

所述外给电子体化合物优选是通式为 $R^1_a R^2_b Si(OR^3)_c$ 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 $(a+b+c)=4$ ； R^1 ， R^2 和 R^3 独立地是 C_1-C_{18} 的烃基，任选地含有杂原子。特别优选的硅化合物是其中 a 为 1，b 为 1，c 为 2， R^1 和 R^2 中至少一个选自任选含有杂原子的、具有 3-10 个碳原子的支化烷基、链烯基、亚烷基、环烷基和芳基，并且 R^3 为 C_1-C_{10} 烷基，特别是甲基的那些。优选的硅化合物的例子包括但不限于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。优选的硅化合物还包括其中 a 为 0, c 为 3, R^2 为任选含有杂原子的、具有 3-10 个碳原子的支化烷基或环烷基, 且 R^3 为甲基的那些。这样的硅化合物的例子包括但不限于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。

烷基铝化合物 (2) 和任选的外给电子体化合物 (3) 可以单独或作为两种成分的混合物与活性组分 (1) 接触。

上述的催化剂适合于烯烃 $CH_2=CHR$ (其中 R 是氢或 1-6 个碳的烷基或芳基), 尤其是丙烯的均聚和共聚反应。

因此, 在第四方面, 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 个碳的烷基或芳基), 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。

烯烃的聚合可以按照已知方法进行, 在液相单体或单体在惰性溶剂中的溶液中, 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 $0^{\circ}C-150^{\circ}C$, 最好是 $60^{\circ}C-90^{\circ}C$ 。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。

在一个优选的实施方案中, 本发明的烯烃聚合方法是丙烯聚合方法。丙烯的聚合可以按照已知方法进行, 在液相单体或单体在惰性溶剂中的溶液中, 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 $0^{\circ}C-120^{\circ}C$, 最好是 $60^{\circ}C$

-80℃。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。

催化剂组分、烷基铝和任选的外给电子体化合物可分别加入聚合反应器，也可混合后加入聚合反应器，也可采用本领域公知的预聚合方法进行丙烯预聚后加入到聚合反应器。

在一个优选的实施方案中，本发明提供了一种直接从聚合反应器中制备低灰分聚丙烯的方法，该方法包括在催化剂存在下进行丙烯的聚合反应，并且不经脱灰后处理过程而直接获得低灰分聚丙烯，单体在聚合反应器中的平均停留时间优选在 1.5 小时以上，其中所述的催化剂包含下述组分的反应产物：

(1) 本发明的固体催化剂组分；

(2) 所述烷基铝化合物，其中以 Al/Ti 摩尔比为 10-300，优选 20-200，更优选 20-150，更更优选 30-100 的量使用上述烷基铝化合物；

(3) 任选地，上述的外给电子体，优选所述有机硅化合物，其中当加入外给电子体时，其用量使得 Al/ED 摩尔比为 5-500，优选 10-200。

在第五方面，本发明提供了由本发明的烯烃聚合方法制备的丙烯聚合物。优选地，该丙烯聚合物的灰分含量低于 100ppm，更优选低于 50ppm，更优选低于 30 ppm。本发明的丙烯聚合物的等规指数 (II) 大于 96.7%，优选大于 97.5%，更优选大于 98.0%，可根据聚合物的用途进行调节。本发明的丙烯聚合物的熔融指数 (MI) 可以大于 0.1g/10min，优选为 1.0-100g/10min；分子量分布指数 (Mw/Mn) 可以大于 5.5，优选 6-8。

本发明的丙烯聚合物具有灰分含量低，等规度高且可以调节，分子量分布较宽的特点，可用于制薄膜如电容器膜，纤维如纺纱

用的人造短纤维，和无纺布如纺丝无纺布等；还可用于制备医疗用品等。

实施例

给出以下实施例以便更好地说明本发明，并不用来限制本发明的范围。

测试方法：

1、聚合物熔融指数 (M. I)：根据 ASTM D1238-99 测定。

2、聚合物等规度 (II)：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。

3、聚合物分子量分布指数 (Mw/Mn)：凝胶渗透色谱 (GPC) 测定。

4、聚合物灰分的测定：根据 GB/T 9345-1988 测定。

实施例 1

球形催化剂组分的制备

在经过高纯氮气充分置换的 300ml 带搅拌的玻璃反应瓶中，加入 90ml 的四氯化钛和 10ml 的己烷，并将内容物冷却至 -20℃。向反应瓶中加入球形氯化镁醇合物载体 8g ($\text{MgCl}_2 \cdot 2.6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ，按照中国专利申请 CN1330086A 的实施例 1 制备)。在搅拌下，将内容物用 3 小时缓慢升温至 40℃，然后加入 2, 4-戊二醇二苯甲酸酯 1.5ml 和 2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二甲氧基丙烷 1.5ml。将内容物继续加热至 110℃，并在该温度下维持 0.5h，然后通过抽滤除去液体。添加四氯化钛 100ml，并将内容物升温至 110℃，到温后在该温度下保持 1h，然后通过抽滤除去液体。重复所述四氯化钛处理两次。然后将得到的固体物用己烷洗涤五次并真空干燥，得到球形催化剂组分。

丙烯聚合

将一个 5L 的高压反应釜用氮气气流进行吹扫,然后在氮气气氛下引入三乙基铝的己烷溶液(三乙基铝的浓度为 0.5mmol/ml)、环己基甲基二甲氧基硅烷(CHMMS)的己烷溶液(CHMMS 的浓度 0.1mmol/ml)和悬浮在 10ml 己烷中的一定量的球形催化剂组分。三乙基铝和环己基甲基二甲氧基硅烷的分别以 Al/Ti 和 Al/Si 表示的加入量见表 1。向高压釜中加 2NL 氢和 2.3L 的液体丙烯。升温到 70℃,聚合 1.5 小时。结果见表 1。

实施例 2

球形催化剂组分的制备:除 2,4-戊二醇二苯甲酸酯的用量改为 1.0ml 和 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷的用量改为 1.3ml 外,同实施例 1。

丙烯聚合:按照实施例 1 中所述的丙烯聚合方法进行聚合。结果见表 1。

实施例 3

球形催化剂组分的制备:除 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷的用量改为 1.3ml 外,同实施例 1。

丙烯聚合:按照实施例 1 中所述的丙烯聚合方法进行聚合。结果见表 1。

实施例 4

球形催化剂组分的制备:除以球形含邻甲氧基苯甲酸乙酯的氯化镁醇合物载体($\text{MgCl}_2 \cdot 0.015\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3 \cdot 2.6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,按照中国专利申请 CN101486722A 的实施例 1 制备)代替所述球形氯化镁醇合物载体,2,4-戊二醇二苯甲酸酯的用量改为 1.3ml 和 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷的用量改为 1.3ml 外,同实施例 1。

丙烯聚合:按照实施例 1 中所述的丙烯聚合方法进行聚合。结果见表 1。

实施例 5

球形催化剂组分的制备：除用 3, 5-庚二醇二苯甲酸酯 1.3ml 代替所述 2, 4-戊二醇二苯甲酸酯，并且 2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二甲氧基丙烷的用量改为 1.3ml 外，同实施例 1。

丙烯聚合：按照实施例 1 中所述的丙烯聚合方法进行聚合。结果见表 1。

实施例 6

球形催化剂组分的制备

在经过高纯氮气充分置换的 300ml 带搅拌的玻璃反应瓶中，加入 90ml 的四氯化钛和 10ml 的己烷，并将内容物冷却至 -20℃。向反应瓶中加入球形氯化镁醇合物载体 8g ($\text{MgCl}_2 \cdot 2.6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ，按照中国专利申请 CN1330086A 的实施例 1 制备)。在搅拌下，将内容物用 2 小时缓慢升温至 20℃，然后加入 2, 4-戊二醇二苯甲酸酯 1.5ml 和 2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二甲氧基丙烷 1.5ml，维持 5 分钟。将内容物继续加热至 110℃，并在该温度下维持 0.5h，然后通过抽滤除去液体。添加四氯化钛 80ml，并将内容物升温至 110℃，到温后在该温度下保持 0.5h，然后通过抽滤除去液体。重复所述四氯化钛处理一次。然后将得到的固体物用己烷洗涤五次并真空干燥，得到球形催化剂组分。

丙烯聚合：按照实施例 1 中所述的丙烯聚合方法进行聚合。结果见表 1。

对比例 1

球形催化剂组分的制备：除 2, 4-戊二醇二苯甲酸酯的量改为 0.8ml 和 2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二甲氧基丙烷的量改为 2.0ml 外，同实施例 1。

丙烯聚合：按照实施例 1 中所述的丙烯聚合方法进行聚合。结果见表 1。

对比例 2

球形催化剂组分的制备：除不使用 2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二甲氧基丙烷外，同实施例 1。

丙烯聚合：按照实施例 1 中所述的丙烯聚合方法进行聚合。结果见表 1。

对比例 3

球形催化剂组分的制备：除不使用 2, 4-戊二醇二苯甲酸酯外，同实施例 1。

丙烯聚合：按照实施例 1 中所述的丙烯聚合方法进行聚合。结果见表 1。

对比例 4

球形催化剂组分的制备：除使用 6mmol 的 9, 9-二甲氧基甲基芴代替所述 2, 4-戊二醇二苯甲酸酯 1.5ml 和 2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二甲氧基丙烷 1.5ml 外，同实施例 1。

丙烯聚合：按照实施例 1 中所述的丙烯聚合方法进行聚合。结果见表 1。

对比例 5

球形催化剂组分的制备：除使用 1.6ml 邻苯二甲酸二异丁酯代替所述 2, 4-戊二醇二苯甲酸酯 1.5ml 和 2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二甲氧基丙烷 1.5ml 外，同实施例 6。

丙烯聚合：按照实施例 1 中所述的丙烯聚合方法进行聚合。结果见表 1。

表 1

例编号	a/b (mol/mol)	聚合条件		聚合活性 (kgpp/g cat)	聚合物等规指数 (%)	聚合物熔融指数 (g/10min)	聚合物分子量分布 M_w/M_n	聚合物灰分 (ppm)
		Al/Ti (mol/mol)	Al /ED (mol/mol)					
实施例 1	1.1	160	\	212.0	97.7	4.9	6.5	33
实施例 2	0.8	90	\	242.7	97.2	5.5	6.3	17
			50	198.9	98.8	2.3	6.5	42
实施例 3	1.4	600	\	223.0	98.7	3.0	6.4	121
		390	\	211.0	97.7	5.1	6.8	80
		290	\	213.2	98.0	4.8	6.6	58
		190	\	220.9	98.1	4.0	6.7	38
		90	\	208.3	96.7	4.3	6.7	23
		60	\	190.3	96.7	3.7	6.5	18
实施例 4	1.0	90	\	206.3	98.1	2.0	6.2	23
实施例 5	0.6	90	\	230.2	97.6	9.7	6.5	19
实施例 6	1.4	220	\	160.7	98.4	2.5	6.5	43
对比例 1	0.3	190	\	100.2	97.6	3.0	6.3	60
对比例 2	-	500	25	70.0	97.0	1.5	7.0	240
对比例 3	-	80	\	124.1	97.2	15.1	4.8	34
对比例 4	-	480	25	104.7	98.6	5.0	4.4	130
对比例 5	-	670	17.5	62.0	98.3	10.9	5.5	237
		290	7.5	48.3	98.7	6.9	5.8	149
		190	5	48.0	98.6	7.6	5.8	112
		80	2.5	22.8	97.9	5.4	5.7	132
		50	1.5	10.4	97.9	4.9	5.7	232

注：\表示没有加外给电子体

从表 1 中实施例与对比例的数据比较可以看出, 本发明的催化剂具有非常高的聚合活性, 且明显高于只含单一内给电子体的催化剂; 在不加外给电子体时, 使用本发明催化剂得到的聚合物也具有较高的等规度; 使用本发明催化剂得到的聚合物具有较宽的分子量分布和较低的灰分。

附图 1 是实施例 3 和对比例 5 的催化剂的聚合活性随 Al/Ti 摩尔比的变化曲线图。从图 1 可以清楚看出, 与对比例 5 的常规催化剂相比, 本发明的催化剂活性显著提高, 并且可以在相当大的 Al/Ti 摩尔比范围内保持高活性; 而所述常规催化剂的活性随着 Al/Ti 摩尔比的下降而显著下降, 尤其是 Al/Ti 摩尔比较低的情况下。

附图 2 是实施例 3 和对比例 5 中得到的聚合物中灰分随 Al/Ti 摩尔比的变化图。从图 2 可以清楚看出, 在聚合过程中使用相同的 Al/Ti 摩尔比时, 相对于使用常规催化剂得到的聚丙烯来讲, 采用本发明催化剂得到的聚丙烯树脂的灰分明显更低。而且, 由于本发明催化剂在相对低的 Al/Ti 摩尔比下仍显示高的活性, 因此可以制备出具有非常低的灰分的聚丙烯。

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。

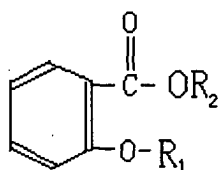
权 利 要 求

1、一种用于烯烃聚合的催化剂组分，其包含下述组分的反应产物：

- (1) 如通式 (I) $\text{MgX}_2 \cdot m(\text{R}'\text{OH}) \cdot n\text{E} \cdot q\text{H}_2\text{O}$ 所示的加合物；
- (2) 至少一种通式 (II) $\text{Ti}(\text{OR})_{4-k}\text{X}_k$ 所示的钛化合物；和
- (3) 至少一种给电子体化合物 a 和至少一种给电子体化合物 b；

其中，

通式 (I) 中，X 为氯或溴；R' 为 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 的烷基；E 为至少一种通式 (III) 所示的邻烷氧基苯甲酸酯：

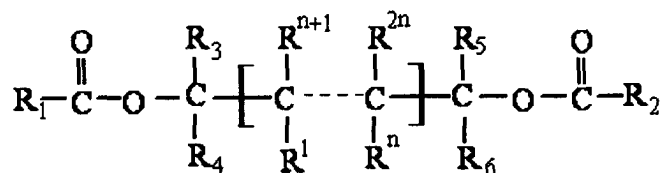


(III)

其中 R_1 和 R_2 独立地选自 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 直链或支链的烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 环烷基、 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ 环烷基烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ 烷芳基和 $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ 芳烷基；
m 为 1.0-5.0；n 为 0-0.5；q 为 0-0.8；

通式 (II) 中，R 为 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基，X 为卤素，k 为 0, 1, 2, 3 或 4；

所述至少一种给电子体化合物 a 选自通式 (IV) 所示的二醇酯：

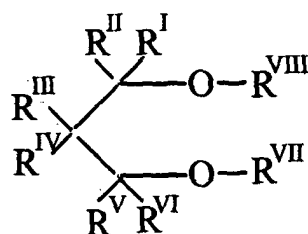


(IV)

其中 R_1 和 R_2 独立地选自 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 直链或支链烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 环烷基、

C_4-C_{20} 环烷基烷基、 C_6-C_{20} 芳基和 C_7-C_{20} 芳烷基，上述基团中的芳基和环烷基环任选地进一步被选自卤素、 C_1-C_6 烷基和 C_1-C_6 烷氧基的取代基取代； R_3-R_6 、 R^1-R^{2n} 基团独立地选自氢、卤素、取代或未取代的直链或支链的 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_{20} 环烷基、 C_4-C_{20} 环烷基烷基、 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、 $C_{10}-C_{20}$ 稠环芳基和酯基， R_3-R_6 及 R^1-R^{2n} 基团任选包含一个或多个杂原子作为碳原子或氢原子或两者的取代物，所述的杂原子选自氮、氧、硫、硅、磷和卤素， R_3-R_6 及 R^1-R^{2n} 基团中的一个或多个任选连起来成环； n 为 0-10 的整数；

所述至少一种给电子体化合物 b 选自通式 (V) 所示的二醚类化合物：



(V)

其中 R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^V 和 R^{VI} 独立地选自氢、卤素、直链或支链的 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_{20} 环烷基、 C_4-C_{20} 环烷基烷基、 C_6-C_{20} 芳基和 C_7-C_{20} 芳烷基，上述基团中的环烷基环和芳基环任选进一步被选自卤素、 C_1-C_6 烷基和 C_1-C_6 烷氧基的取代基取代； R^{VII} 和 R^{VIII} 独立地选自直链或支链的 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_{20} 环烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 烷芳基和 C_7-C_{20} 芳烷基； R^I-R^{VI} 的基团间任选地键接成环；和

所述给电子体化合物 a 和给电子体化合物 b 的摩尔比为 0.55-50。

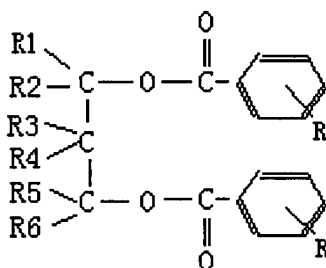
2、 权利要求 1 所述的催化剂组分，其中通式 (I) 中， m 为 1.5-3.5， n 为 0-0.2。

3、 权利要求 1 所述的催化剂组分，其中通式 (I) 中， m 为 1.5-3.5， n 为 0，或者 n 为 0.005-0.2。

4、 权利要求 1 所述的催化剂组分，其中通式 (III) 中， R_1 和 R_2 独立地选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和异丁基。

5、 权利要求 1-4 之一所述的催化剂组分，其中通式 (I) 所示的加合物为球形。

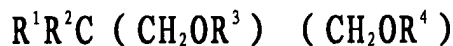
6、 权利要求 1-5 之一所述的催化剂组分，其中所述给电子体化合物 a 是通式 (VI) 所示的二醇酯：



(VI)

其中 R_1 - R_6 基团独立地选自氢和直链或支链的 C_1 - C_{20} 烷基， R 独立地选自氢、卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧基。

7、 权利要求 1-6 之一所述的催化剂组分，其中所述给电子体化合物 b 是通式 (VII) 所示的 1, 3-二醚：



(VII)

其中， R^1 和 R^2 独立地选自 C_1 - C_{18} 烷基、 C_3 - C_{18} 环烷基、 C_4 - C_{18} 环烷基烷基、 C_6 - C_{18} 芳基和 C_7 - C_{18} 芳烷基，上述基团中的环烷基环和芳基环任选进一步被选自卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧基的取代基取代，并且 R^1 和 R^2 可任选地键接成环； R^3 和 R^4 独立地是 C_1 - C_{10} 烷基。

8、 权利要求 1-7 之一所述的催化剂组分，其中所述给电子体 a 和所述给电子体 b 的摩尔比为 0.60-10。

9、 权利要求 1-8 之一所述的催化剂组分,其中所述的催化剂组分为球形。

10、 一种制备权利要求 1-9 中任一项所述的催化剂组分的方法,该方法包括:

(A) 将通式 (I) 所示的加合物悬浮于通式 (II) 所示的钛化合物或所述钛化合物与惰性溶剂的混合物中,任选维持一段时间;

(B) 在搅拌下,将上述悬浮液缓慢加热到 90℃-130℃,在升温过程中或到温后加入所述给电子体化合物 a 和所述给电子体化合物 b;

(C) 继续搅拌 0.5-3h,然后将液体与固体分离;

(D) 将由步骤 (C) 得到的固体物用通式 (II) 所示的钛化合物或所述钛化合物与惰性溶剂的混合物在 90-130℃处理 0.5-3h,然后将液体与固体分离;

(E) 任选重复所述步骤 (D) 的钛化合物处理 1 次或 1 次以上;和

(F) 用惰性溶剂洗涤由步骤 (D) 或 (E) (如果存在步骤 (E)) 得到的固体物并干燥,得到固体催化剂组分。

11、 权利要求 10 所述的方法,其具有以下特征中至少一项:

-所述步骤 (A) 如下进行:将通式 (I) 所示的加合物悬浮于预冷至-40℃至 0℃的通式 (II) 所示的钛化合物或所述钛化合物与惰性溶剂的混合物中,然后任选维持 5min-2h,

-在步骤 (A) 中,所述加合物在得到的悬浮液中的浓度低于 200g/L;

-所述步骤 (B) 如下进行:在搅拌下,将得自步骤 (A) 的悬浮液缓慢加热到 90℃-130℃,在升温过程中或到温后加入所述给电子体化合物 a 和所述给电子体化合物 b,所述给电子体化合物 a

- 和 b 可以一起加入，也可以分开或分步加入；
- 在步骤 (B) 中，所述给电子体化合物 a 或 b 或二者在悬浮液的温度达到 30°C 以上后才加入；
- 所述步骤 (C) 如下进行：将得自步骤 (B) 的混合物搅拌 0.5-3h，然后停止搅拌，并且将液体与固体分离；
- 所述步骤 (D) 如下进行：将由步骤 (C) 得到的固体物用通式 (II) 所示的钛化合物或所述钛化合物与惰性溶剂的混合物在 90-130°C 在搅拌下处理 0.5-3h，然后停止搅拌，并且将液体与固体分离；
- 所述方法包括所述步骤 (E)，即重复所述步骤 (D) 的钛化合物处理 1 次或多次；
- 在步骤 (A)、步骤 (D) 和任选的步骤 (E) 中使用的钛化合物是相同或不同的，所述步骤中使用的钛化合物的总摩尔数为 20-200 摩尔，相对于 1 摩尔通式 (I) 所示的加合物 (基于 MgX_2 计)；
- 在步骤 (A) 中使用的钛化合物的摩尔数为 4-50 摩尔，相对于 1 摩尔通式 (I) 所示的加合物 (基于 MgX_2 计)；
- 相对 1 摩尔通式 (I) 所示的加合物 (基于 MgX_2 计)，以 0.04 至 0.6 摩尔的量使用给电子体 a；
- 相对 1 摩尔通式 (I) 所示的加合物 (基于 MgX_2 计)，以 0.01 至 0.5 摩尔的量使用给电子体 b；
- 相对 1 摩尔通式 (I) 所示的加合物 (基于 MgX_2 计)，给电子体 a 和 b 的总量为 0.1 至 0.8 摩尔；和
- 给电子体 a 和 b 的摩尔比为 0.60-10。
- 12、一种用于式 $CH_2=CHR$ 的烯烃聚合的催化剂，其中 R 为氢或 C_1-C_6 的烷基或芳基，包括下述组分的反应产物：
- (1) 权利要求 1-10 之一所述的催化剂组分；

(2) 作为助催化剂的至少一种烷基铝化合物；和

(3) 任选地，至少一种外给电子体化合物。

13、 权利要求 12 的催化剂，其具有以下特征中至少一项：

-所述烷基铝化合物是通式为 AlR_nX_{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；

-所述的烷基铝化合物以 Al/Ti 摩尔比为 5-2000 的量使用；

-所述外给电子体化合物以使得 Al/ED 摩尔比为 2-1000 的量使用；和

-所述外给电子体化合物是通式为 $R^1_a R^2_b Si(OR^3)_c$ 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 $(a+b+c)=4$ ； R^1 ， R^2 和 R^3 独立地是 C_1 - C_{18} 的烷基，任选地含有杂原子。

14、 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 个碳的烷基或芳基），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 12 或 13 所述的催化剂接触；和回收产生的聚合物。

15、 权利要求 14 所述的方法，其用于直接在聚合反应器中制备低灰分聚丙烯。

16、 权利要求 15 所述的方法，其中所使用的催化剂中 Al/Ti 摩尔比为 10-300。

17、 权利要求 16 所述的方法，其中所使用的催化剂中 Al/Ti 摩尔比为 20-200。

18、 权利要求 15-17 中任一项所述的方法，其中不加外给电子体。

19、 权利要求 15-17 中任一项所述的方法，其中使用所述的外给电子体，并且其为有机硅化合物，其用量使得 Al/ED 摩尔比为 5-500。

20、 权利要求 19 所述的方法，其中所述的外给电子体的用量使得 Al/ED 摩尔比为 10-200。

21、 权利要求 15-20 中任一项所述的方法，其中所得的聚丙烯的灰分低于 100ppm，优选低于 50ppm，更优选低于 30ppm。