

一种镁化合物负载型非茂金属催化剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种烯烃聚合用负载型非茂金属催化剂。具体而言，
5 本发明涉及一种镁化合物负载型非茂金属催化剂，其是通过原位负载化方法将催化活性金属化合物与含有非茂金属配体的镁化合物直接接触而得到的，或者通过原位负载化方法将非茂金属配体与含有催化活性金属的镁化合物直接接触而得到的。通过将本发明的镁化合物负载型非茂金属催化剂与铝氧烷或烷基铝等助催化剂组合，可以用于催
10 化烯烃的均聚/共聚。

背景技术

20 世纪 90 年代中后期出现的非茂金属催化剂，又称为茂后催化剂，主催化剂的中心原子包括了几乎所有的过渡金属元素，是继 Ziegler、
15 Ziegler-Natta 和茂金属催化剂之后的第四代烯烃聚合催化剂，该类催化剂在某些性能上已经达到或甚至超过茂金属催化剂。非茂金属催化剂不含有环戊二烯基团，配位原子为氧、氮、硫和磷，其特征是中心离子具有较强的亲电性，且具有顺式烷基或卤素金属中心结构，容易进行烯烃插入和 σ -键转移，中心金属容易烷基化，有利于阳离子活性
20 中心的生成；形成的配合物具有限定的几何构型，立体选择性、电负性及手性可调节性。另外，形成的金属-碳键容易极化，利于烯烃的聚合。因此，即使在较高的聚合反应温度下也能获得较高分子量的烯烃聚合物。

但均相烯烃聚合催化剂在烯烃聚合反应中已被证实其具有活性持续
25 时间短、容易粘釜、高的甲基铝氧烷用量，以及得到聚合物分子量太低或太高等不足之处，严重限制了其工业应用。

专利 ZL01126323.7、ZL02151294.9、ZL02110844.7 和 WO03/010207 所制备的一种烯烃均聚/共聚催化剂或催化体系，具有广泛的烯烃均聚/共聚性能，适用于多种形式的聚合工艺，但在该专利所公开的催化剂
30 或催化体系在烯烃聚合时需要较高的助催化剂用量，才能获得合适的烯烃聚合活性，而且聚合过程中存在着粘釜现象。

通常的做法是将非茂金属催化剂通过一定的负载化技术，制成负

载型催化剂，从而改善烯烃的聚合性能和所得聚合物的颗粒形态。其表现为在一定程度上适当降低了催化剂的初始活性，延长催化剂的聚合活性寿命，减少甚至避免了聚合过程中的结块或暴聚现象，改善聚合物的形态，提高聚合物的表观密度，可以使其满足更多的聚合工艺过程，如气相聚合或淤浆聚合等。

针对专利 ZL01126323.7、ZL02151294.9、ZL02110844.7 和 WO03/010207 所公开的非茂金属催化剂，专利 CN1539855A、CN1539856A、CN1789291A、CN1789292A、CN1789290A、WO/2006/063501、200510119401.x 等采用了各种方式进行负载，得到负载型非茂金属催化剂，但这些专利均涉及将含有过渡金属的非茂金属有机化合物（或称为非茂金属催化剂、或非茂金属配合物）负载于处理后的载体之上，要么非茂金属催化剂负载量较低，要么其与载体结合不很紧密。

已有的烯烃聚合催化剂专利大多基于茂金属催化剂，如 US 4808561、US 5240894、CN 1049439、CN 1136239、CN 1344749、CN 1126480、CN1053673、CN 1307594、CN 1130932、CN 1103069、CN1363537、CN1060179、US574417、EP685494、US4871705 和 EP0206794 等，但是这些专利也都涉及将含有过渡金属的茂金属催化剂负载于处理后的载体之上。

专利 EP708116 公开了先使气化的四氯化锆在 160~450℃ 温度下同载体接触并负载，再将负载的四氯化锆同配体的锂盐反应得到负载型茂金属催化剂，然后通过与助催化剂配合而用于烯烃的聚合。该催化剂存在的问题是负载工艺要求高温，高真空，不适用于工业生产。

专利 ZL01131136.3 公开了一种合成负载型茂金属催化剂的方法。其中在常压下使硅胶与 IVB 族过渡金属卤化物在溶剂中混合，再直接与配体负离子反应，从而在一步中实现茂金属催化剂的合成和负载。但该方法要求过渡金属与配体的摩尔比为 1:1，并且需要加入质子授体，如丁基锂等，而且所采用的配体是桥联型或非桥联型的含环戊二烯基团的茂金属配体。

萧翼之等在论文中公开“新型 Ni(acac)₂/TiCl₄/L 配体复合催化剂催化乙烯聚合制备支化聚乙烯的研究”（中山大学学报：自然科学版，2003，42（3）：28），其将无水 MgCl₂、Ni(acac)₂ 以及 L，溶解于四

氢呋喃-乙醇混合溶剂后，加入硅胶搅拌反应，加入一定量的四氯化钛继续反应，再加入一定量的 Et_2AlCl 反应，抽干得催化剂，由此制备了以氯化镁-硅胶为载体，以 α -二亚胺配体 L 修饰的 $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{TiCl}_4$ 复合催化剂。采用该催化剂催化单-乙烯聚合可以获得支化聚乙烯，其中
5 配体 L2 制得支化度为 4~12 支链数/1000C 的支化聚乙烯。

以硅胶载体或以含有硅胶的复合载体作为非茂金属催化剂的载体虽然可以聚合得到颗粒形态良好的聚合物，而且可以控制聚合物粒径分布，但催化剂的聚合活性较低，由于灰份中含有硅胶，限制了聚合物的实际用途。

10 有文献报道采用氯代乙基铝处理 $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2$ ，并负载二氯二茂锆，由此制得负载型茂金属催化剂。其过程是：将氯化镁溶解于四氢呋喃中，己烷沉淀洗涤后用氯代乙基铝处理，最后负载二氯二茂锆（EUROPEAN POLYMER JOURNAL, 2005, 41, 941~947）。

孙敏等在论文中公开“原位反应法制备 $\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2/\text{MgCl}_2$ 载体
15 型催化剂及其催化乙烯聚合的研究”（高分子学报，2004，(1): 138），其采用格氏试剂法制备氯化镁载体，同时加入 $\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2$ ，以此制备 $\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2/\text{MgCl}_2$ 载体型催化剂。这样使催化剂的烷基化和负载化在一步中完成，大大减少了催化剂的制备工序。

专利 CN200510080210.7 公开了原位合成的负载型钒系非茂聚烯烃
20 催化剂及制备方法与应用，其中先将二烷基镁同酰基萘酚或 β -二酮反应形成酰基萘酚镁或 β -二酮镁化合物，再与四价钒的氯化物反应，同时形成载体和活性催化组分。

专利 CN200610026765.8 公开了一类单活性中心齐格勒-纳塔烯烃
25 聚合催化剂。该催化剂以含有配位基团的水杨醛或取代的水杨醛衍生物作为给电子体，是通过向镁化合物（如氯化镁）/四氢呋喃溶液中加入经过预处理的载体（如硅胶），金属化合物（如四氯化钛）及该给电子体，处理后得到的。

专利 CN200610026766.2 与之相类似，公开了一类含杂原子的有机
化合物及其在齐格勒-纳塔催化剂中的应用。

30 虽然如此，现有技术中存在的负载型非茂金属催化剂普遍存在的问题是，烯烃聚合活性低，并且为了提高其活性，就必须辅助较高的助催化剂量。而且，现有技术由于采用了硅胶等作为负载载体，因

此通过聚合所获得的聚合物中含有脆性的硅胶载体残留灰份，从而限制了聚合物的实际用途。另外，采用现有技术的负载型非茂金属催化剂时，所得到的聚乙烯等聚合物具有较低的聚合物堆密度。

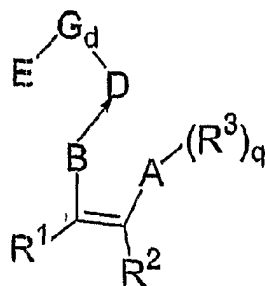
因此，仍旧需要一种负载型非茂金属催化剂，其制备方法简单，
5 适合工业化生产，并且可以克服现有技术负载型非茂金属催化剂中存在的那些问题。

发明内容

为此，本发明的目的是在现有技术的基础上提供一种镁化合物负载型非茂金属催化剂，其是通过原位负载化方法将催化活性金属化合物与含有非茂金属配体的镁化合物直接接触而得到的，或者通过原位负载化方法将非茂金属配体与含有催化活性金属化合物的镁化合物直接接触而得到的。在其制备过程中，无须质子授体和给电子体等，也无须苛刻的反应要求和反应条件。因此，该负载型催化剂的制备方法简单，并且非常适合于工业化生产。
15

具体而言，本发明涉及一种镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法，其包括以下步骤：使镁化合物与化学处理剂和非茂金属配体中的一方接触，得到接触产物的步骤，其中所述化学处理剂选自IVB族金属化合物，和以所述化学处理剂和所述非茂金属配体中的另一方处理所述接触产物，得到所述负载型非茂金属催化剂的步骤。
20

在一个优选的实施方案中，所述非茂金属配体选自具有如下结构的化合物：



其中：

q 选自 0 或 1；

d 选自 0 或 1；

A 选自氧原子、硫原子、硒原子、 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NR}^{22} \\ \diagdown \end{array}$ 、 $-\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $-\text{N}(\text{O})\text{R}^{25}\text{R}^{26}$ 、 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{PR}^{27} \\ \diagdown \end{array}$ 、 $-\text{PR}^{28}\text{R}^{29}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{30}\text{OR}^{31}$ 、砷基、亚砷基或 $-\text{Se}(\text{O})\text{R}^{39}$;

B 选自含氮基团、含磷基团或 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烃基;

D 选自氧原子、硫原子、硒原子、含氮的 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烃基、含磷的

5 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烃基、砷基、亚砷基、 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NR}^{22} \\ \diagdown \end{array}$ 、 $-\text{N}(\text{O})\text{R}^{25}\text{R}^{26}$ 、 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{PR}^{27} \\ \diagdown \end{array}$ 或 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{32}(\text{OR}^{33})$, 其中 N、O、S、Se、P 分别为配位原子;

E 选自含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团或含磷基团, 其中 N、O、S、Se、P 分别为配位原子;

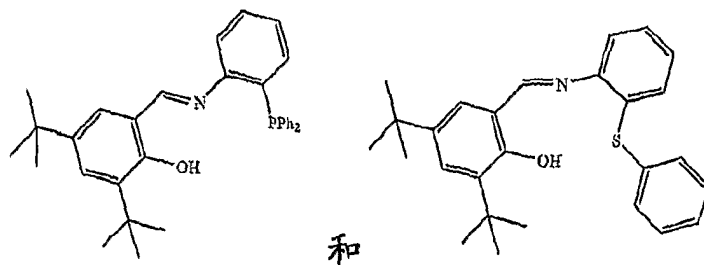
G 选自 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烃基、取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烃基或惰性功能性基团;

10 $\rightarrow$ 代表单键或双键;

— 代表共价键或离子键;

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 和 R^{39} 各自独立地选自氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烃基、卤素原子、取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烃基或惰性功能性基团, 上述基团彼此间可以相同也可以不同, 其中相邻基团可以彼此成键或成环。

15 进一步地, 所述非茂金属配体优选选自具有如下结构的化合物:



20 本发明还涉及由前述制备方法制造的镁化合物负载型非茂金属催化剂。

发明效果

本发明的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法工艺简单可行, 而且非茂金属配体的负载量可调, 可以大幅度地提高其负载量, 25 由此大幅度地提高该催化剂的聚合活性。

另外，通过采用不同的化学处理剂或预处理剂用量，可以获得聚合活性从低到高而可调的负载型非茂金属催化剂，由此适应不同的烯烃聚合要求。因此，本发明的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法还具有对催化剂聚合活性的可调参数多，工艺灵活的特点。

5 采用本发明所获得的负载型非茂金属催化剂与助催化剂构成催化体系时，仅需要比较少的助催化剂（比如甲基铝氧烷或三乙基铝）用量，就可以获得高的烯烃聚合活性，并且采用本发明所制备的负载型非茂金属催化剂共聚效应明显。

而且，采用本发明所获得的负载型非茂金属催化剂与助催化剂构成催化体系进行烯烃的均聚/共聚时，所得到的聚合物具有高的聚合物堆密度，并且其分子量分布的可调范围宽。

具体实施方式

首先，本发明涉及一种镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法，其包括以下步骤：使镁化合物与化学处理剂和非茂金属配体中的一方接触，得到接触产物的步骤，其中所述化学处理剂选自IVB族金属化合物，和以所述化学处理剂和所述非茂金属配体中的另一方处理所述接触产物，得到所述镁化合物负载型非茂金属催化剂的步骤。

20 所述镁化合物是该负载型非茂金属催化剂的载体，比如可以选自卤化镁、烷氧基卤化镁、烷氧基镁、烷基镁、烷基卤化镁、烷基烷氧基镁或其任意一种或多种的混合物。

具体而言，卤化镁比如可以选自氯化镁（ MgCl_2 ）、溴化镁（ MgBr_2 ）、碘化镁（ MgI_2 ）和氟化镁（ MgF_2 ）等，其中优选氯化镁。

25 烷氧基卤化镁比如可以选自甲氧基氯化镁（ $\text{Mg}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$ ）、乙氧基氯化镁（ $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ ）、丙氧基氯化镁（ $\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{Cl}$ ）、正丁氧基氯化镁（ $\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}$ ）、异丁氧基氯化镁（ $\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}$ ）、甲氧基溴化镁（ $\text{Mg}(\text{OCH}_3)\text{Br}$ ）、乙氧基溴化镁（ $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}$ ）、丙氧基溴化镁（ $\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{Br}$ ）、正丁氧基溴化镁（ $\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Br}$ ）、异丁氧基溴化镁（ $\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)\text{Br}$ ）、甲氧基碘化镁（ $\text{Mg}(\text{OCH}_3)\text{I}$ ）、乙氧基碘化镁（ $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{I}$ ）、丙氧基碘化镁（ $\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{I}$ ）、正丁氧基碘化镁（ $\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{I}$ ）和异丁氧基碘化镁（ $\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)\text{I}$ ）等，其中优选甲氧基氯化镁、乙氧基氯化镁和异丁氧基氯化镁。

烷氧基镁比如可以选自甲氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$)、乙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、丙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$)、丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$)、异丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2$) 和 2-乙基己氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$) 等, 其中优选乙氧基镁和异丁氧基镁。

5 烷基镁比如可以选自甲基镁 ($\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$)、乙基镁 ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)、丙基镁 ($\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$)、正丁基镁 ($\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$) 和异丁基镁 ($\text{Mg}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$) 等, 其中优选乙基镁和正丁基镁。

烷基卤化镁比如可以选自甲基氯化镁 ($\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{Cl}$)、乙基氯化镁 ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$)、丙基氯化镁 ($\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Cl}$)、正丁基氯化镁 ($\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}$)、异丁基氯化镁 ($\text{Mg}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}$)、甲基溴化镁 ($\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{Br}$)、乙基溴化镁 ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Br}$)、丙基溴化镁 ($\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Br}$)、正丁基溴化镁 ($\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Br}$)、异丁基溴化镁 ($\text{Mg}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Br}$)、甲基碘化镁 ($\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{I}$)、乙基碘化镁 ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{I}$)、丙基碘化镁 ($\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{I}$)、正丁基碘化镁 ($\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{I}$) 和异丁基碘化镁 ($\text{Mg}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{I}$) 等, 其中优选甲基氯化镁、乙基氯化镁和异丁基氯化镁。

烷基烷氧基镁比如可以选自甲基甲氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)$)、甲基乙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)$)、甲基丙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{CH}_3)$)、甲基正丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)$)、甲基异丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)$)、乙基甲氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$)、乙基乙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)$)、乙基丙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{C}_2\text{H}_5)$)、乙基正丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_2\text{H}_5)$)、乙基异丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_2\text{H}_5)$)、丙基甲氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)$)、丙基乙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)$)、丙基丙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{C}_3\text{H}_7)$)、丙基正丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_3\text{H}_7)$)、丙基异丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_3\text{H}_7)$)、正丁基甲氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)$)、正丁基乙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)$)、正丁基丙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_9)$)、正丁基正丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_4\text{H}_9)$)、正丁基异丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_4\text{H}_9)$)、异丁基甲氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)(\text{i-C}_4\text{H}_9)$)、异丁基乙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{i-C}_4\text{H}_9)$)、异丁基丙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{i-C}_4\text{H}_9)$)、异丁基正丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{i-C}_4\text{H}_9)$) 和异丁基异丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)(\text{i-C}_4\text{H}_9)$) 等, 其中优选

丁基乙氧基镁。

这些镁化合物可以单独使用一种，也可以多种混合使用，并没有特别的限制。举例而言，任意两者之间的摩尔比比如为 0.25~4，优选 0.5~3，更优选 1~2。

5 在一个实施方案中，本发明所采用的镁化合物可以是其改性形式。该改性镁化合物比如可以通过向由所述镁化合物和四氢呋喃-醇混合溶剂构成的溶液中加入沉淀用溶剂使之沉淀而得到的。在沉淀之后，通过过滤等固液分离方法，由此可以获得该改性镁化合物。

具体而言，将镁化合物加入到四氢呋喃中，然后加入醇，在 20℃
10 到低于四氢呋喃-醇混合溶剂的沸点 5℃ 的温度范围内加热搅拌，至镁化合物完全溶解，得到镁化合物溶液。然后加入沉淀用溶剂使之沉淀，最后过滤、洗涤和干燥由此获得的改性镁化合物。

对改性镁化合物制备过程中的溶解时间没有特别的限定。已知的是，当选择温度较低时，应采用长的溶解时间，而当选择温度较高时，
15 可采用较短的溶解时间。举例而言，溶解时间一般为 0.5~24 小时。在该制备过程中，可以利用搅拌来促进镁化合物在混合溶剂中的溶解和沉淀用溶剂在镁化合物溶液中的分散，并有利于镁化合物的最终沉淀。该搅拌可采用任何形式，比如搅拌桨等，其转速一般为 10~1000 转/分钟。

20 在该改性镁化合物的制备方法中，所述醇比如可以选自脂肪醇、芳香醇和脂环醇中的一种或多种，并且所述醇可以任选被选自烷基、卤原子和烷氧基的基团取代，其中优选脂肪醇。举例而言，脂肪醇比如甲醇、乙醇、丙醇、2-丙醇、丁醇、戊醇、2-甲基戊醇、2-乙基戊醇、2-己基丁醇、己醇和 2-乙基己醇等，其中优选乙醇、丁醇和 2-乙基己醇；
25 芳香醇比如苯甲醇、苯乙醇和甲基苯甲醇等，其中优选苯乙醇；环醇比如环己醇、环戊醇和环辛醇等，其中优选环己醇；烷基取代的醇比如甲基环戊醇、乙基环戊醇、丙基环戊醇、甲基环己醇、乙基环己醇、丙基环己醇、甲基环辛醇、乙基环辛醇和丙基环辛醇等，其中优选甲基环己醇；卤原子取代的醇比如三氯甲醇、三氯乙醇和三氯己醇等，
30 其中优选三氯甲醇；烷氧基取代的醇比如乙二醇-乙醚、乙二醇-正丁醚和 1-丁氧基-2-丙醇等，其中优选乙二醇-乙醚。在这些醇中，更优选乙醇和丁醇。

这些醇可以单独使用一种，也可以多种混合使用。

在制备所述镁化合物溶液时，以镁元素计的所述镁化合物与四氢呋喃的摩尔比一般为 1:5 ~ 100，优选 1:10 ~ 30，而以镁元素计的所述镁化合物与所述醇的摩尔比一般为 1:0.5 ~ 20，优选 1:1 ~ 8。

5 制备所述改性镁化合物时，所述沉淀用溶剂可以选用任何对于所述镁化合物而言为不良溶剂，而对于所述四氢呋喃-醇混合溶剂为良溶剂的溶剂，比如可以举出选自烷烃、环烷烃、卤代烷烃和卤代环烷烃中的一种或多种。

10 作为所述烷烃，可以举出戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷和癸烷等，其中优选己烷、庚烷和癸烷，最优选己烷。

环烷烃，比如环己烷，环戊烷、环庚烷、环癸烷、环壬烷等，最优选环己烷。

15 卤代烷烃，比如二氯甲烷、二氯己烷、二氯庚烷、三氯甲烷、三氯乙烷、三氯丁烷、二溴甲烷、二溴乙烷、二溴庚烷、三溴甲烷、三溴乙烷、三溴丁烷等；

卤代环烷烃，比如氯代环戊烷、氯代环己烷、氯代环庚烷、氯代环辛烷、氯代环壬烷、氯代环癸烷、溴代环戊烷、溴代环己烷、溴代环庚烷、溴代环辛烷、溴代环壬烷、溴代环癸烷等。

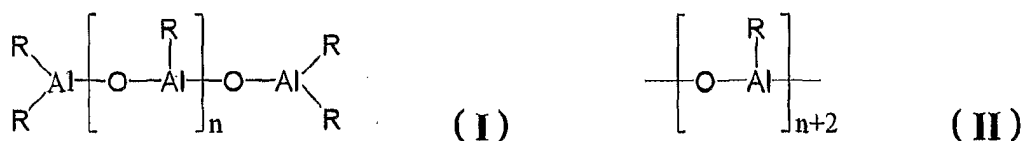
这些沉淀用溶剂可以单独使用一种，也可以多种混合使用。

20 对所述沉淀用溶剂的用量没有特别的限定，但按体积计，所述沉淀用溶剂与四氢呋喃之比一般为 1:0.5 ~ 6，优选 1:1 ~ 4。

25 对所述沉淀用溶剂的温度也没有特别的限定，但一般优选常温，而且该沉淀过程一般也优选在镁化合物溶液冷却到常温之后进行。另外，对于所述改性镁化合物（沉淀）的过滤、洗涤和干燥方法并没有特别的限定，可以根据需要任意选定。

本发明的镁化合物（包括改性镁化合物）可以直接用来进行与化学处理剂或非茂金属配体的接触步骤，但在一个优选的实施方式中，在进行所述接触步骤之前，用选自铝氧烷、烷基铝和其混合物的预处理剂预先处理所述镁化合物（预处理步骤）。

30 所述铝氧烷可以选自以下通式（I）所示的线型铝氧烷 $R_2-Al-(Al(R)-O)_n-O-AlR_2$ ，和以下通式（II）所示的环状铝氧烷— $(Al(R)-O)_{n+2}$ 。



其中，R 基团可以彼此相同或不同，优选相同，并且彼此独立地选自 C₁-C₈ 烷基，优选甲基、乙基和异丁基，最优选甲基；n 为 1-50 的整数，
5 优选 10 ~ 30。

具体举例而言，该铝氧烷优选选自甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷、丁基铝氧烷和异丁基铝氧烷，其中最优选甲基铝氧烷和异丁基铝氧烷。

这些铝氧烷可以单独使用一种，或者组合使用多种。

10 所述烷基铝为具有如下通式 (III) 的化合物：



其中 R 基团可以彼此相同或不同，优选相同，并且彼此独立地选自 C₁-C₈ 烷基，优选甲基、乙基和异丁基，最优选甲基。

15 具体而言，该烷基铝比如可以举出三甲基铝 (Al(CH₃)₃)、三乙基铝 (Al(CH₃CH₂)₃)、三丙基铝 (Al(C₃H₇)₃)、三异丁基铝 (Al(i-C₄H₉)₃)、三正丁基铝 (Al(C₄H₉)₃)、三异戊基铝 (Al(i-C₅H₁₁)₃)、三正戊基铝 (Al(C₅H₁₁)₃)、三己基铝 (Al(C₆H₁₃)₃)、三异己基铝 (Al(i-C₆H₁₃)₃)、二乙基甲基铝 (Al(CH₃)(CH₃CH₂)₂) 和二甲基乙基铝
20 (Al(CH₃CH₂)(CH₃)₂) 等，其中优选三甲基铝、三乙基铝、三丙基铝、三异丁基铝，最优选三乙基铝和三异丁基铝。

这些烷基铝可以单独使用一种，或者组合使用多种。

根据本发明，作为所述预处理剂，可以只采用铝氧烷，也可以只采用烷基铝，也可以采用其各自一种或多种的混合物。而且，对该混合物中各成分的比例没有特别的限定，可以根据需要任意选择。
25

在进行本发明所规定的该预处理时，以镁元素计的所述镁化合物与以铝元素计的所述预处理剂的摩尔比一般为 1:0.5 ~ 8，优选 1:0.5 ~ 4，优选 1:1 ~ 4，最优选 1:1 ~ 2。

30 作为进行所述预处理步骤的方法，可以举出以下方法。首先制备所述预处理剂的溶液，然后在常温至溶液中溶剂的沸点以下的温度下

向镁化合物加入规定量的所述预处理剂，反应 0.5~6 小时（必要时借助搅拌），从而获得经过该预处理的所述镁化合物。所获得的预处理镁化合物可以通过过滤和洗涤（1~6 次，优选 1~3 次）的方式从混合液中分离出来备用（优选最终经过干燥），但也可以不用分离而直接用来进行如下所述的与化学处理剂或非茂金属配体的接触步骤。

在制备所述预处理剂溶液时，对所使用的溶剂没有特别的限定，只要其可以溶解该预处理剂即可。具体而言，可以举出 C5~C12 的烷烃或卤代烷烃、C6~C12 芳烃或卤代芳烃等，比如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、环己烷、甲苯、乙苯、二甲苯、氯代戊烷、氯代己烷、氯代庚烷、氯代辛烷、氯代壬烷、氯代癸烷、氯代十一烷、氯代十二烷、氯代环己烷、氯代甲苯、氯代乙苯和氯代二甲苯等，其中优选戊烷、己烷、癸烷、环己烷和甲苯，最优选己烷和甲苯。

应当注意的是，此时不能选用能够溶解镁化合物的溶剂，比如醚类溶剂，进一步比如四氢呋喃等。

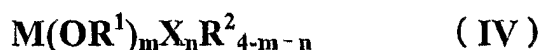
这些溶剂可以单独使用一种，或者组合使用多种。

另外，对所述预处理剂在其溶液中的浓度没有特别的限定，可以根据需要适当选择，只要能够实现本发明所规定的所述镁化合物与所述预处理剂的摩尔比范围即可。

如前所述，本发明的镁化合物（此时，所述镁化合物包括镁化合物本身和改性镁化合物）可以直接用来进行与化学处理剂或非茂金属配体的接触步骤，但也可以在经过前述的预处理步骤之后再用于该接触步骤。

根据本发明，所述化学处理剂选自 IVB 族金属化合物。作为所述 IVB 族金属化合物，可以举出 IVB 族金属卤化物、IVB 族金属烷基化合物、IVB 族金属烷氧基化合物、IVB 族金属烷基卤化物和 IVB 族金属烷氧基卤化物。

作为所述 IVB 族金属卤化物、烷基化合物、烷氧基化合物、烷基卤化物和烷氧基卤化物，可以举出如下通式（IV）结构的化合物：



其中：

m 选自 0、1、2、3、4;

n 选自 0、1、2、3、4;

M 为 IVB 族金属, 比如钛、锆、铪等;

X 为卤素, 比如 F、Cl、Br、I 等;

- 5 R^1 和 R^2 各自独立地选自 $C_1 - C_{30}$ 烷基, 比如甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基等, R^1 和 R^2 可以相同, 也可以不同。

具体而言, 所述 IVB 族金属卤化物可以举出四氟化钛 (TiF_4)、四氯化钛 ($TiCl_4$)、四溴化钛 ($TiBr_4$)、四碘化钛 (TiI_4);

- 10 四氟化锆 (ZrF_4)、四氯化锆 ($ZrCl_4$)、四溴化锆 ($ZrBr_4$)、四碘化锆 (ZrI_4);

四氟化铪 (HfF_4)、四氯化铪 ($HfCl_4$)、四溴化铪 ($HfBr_4$)、四碘化铪 (HfI_4);

- 所述 IVB 族金属烷基化合物可以举出四甲基钛 ($Ti(CH_3)_4$)、四乙基钛 ($Ti(CH_3CH_2)_4$)、四异丁基钛 ($Ti(i-C_4H_9)_4$)、四正丁基钛 ($Ti(C_4H_9)_4$)、三乙基甲基钛 ($Ti(CH_3)(CH_3CH_2)_3$)、二乙基二甲基钛 ($Ti(CH_3)_2(CH_3CH_2)_2$)、三甲基乙基钛 ($Ti(CH_3)_3(CH_3CH_2)$)、三异丁基甲基钛 ($Ti(CH_3)(i-C_4H_9)_3$)、二异丁基二甲基钛 ($Ti(CH_3)_2(i-C_4H_9)_2$)、三甲基异丁基钛 ($Ti(CH_3)_3(i-C_4H_9)$)、三异丁基乙基钛 ($Ti(CH_3CH_2)(i-C_4H_9)_3$)、二异丁基二乙基钛 ($Ti(CH_3CH_2)_2(i-C_4H_9)_2$)、三乙基异丁基钛 ($Ti(CH_3CH_2)_3(i-C_4H_9)$)、三正丁基甲基钛 ($Ti(CH_3)(C_4H_9)_3$)、二正丁基二甲基钛 ($Ti(CH_3)_2(C_4H_9)_2$)、三甲基正丁基钛 ($Ti(CH_3)_3(C_4H_9)$)、三正丁基甲基钛 ($Ti(CH_3CH_2)(C_4H_9)_3$)、二正丁基二乙基钛 ($Ti(CH_3CH_2)_2(C_4H_9)_2$)、三乙基正丁基钛 ($Ti(CH_3CH_2)_3(C_4H_9)$) 等;

- 25 四甲基锆 ($Zr(CH_3)_4$)、四乙基锆 ($Zr(CH_3CH_2)_4$)、四异丁基锆 ($Zr(i-C_4H_9)_4$)、四正丁基锆 ($Zr(C_4H_9)_4$)、三乙基甲基锆 ($Zr(CH_3)(CH_3CH_2)_3$)、二乙基二甲基锆 ($Zr(CH_3)_2(CH_3CH_2)_2$)、三甲基乙基锆 ($Zr(CH_3)_3(CH_3CH_2)$)、三异丁基甲基锆 ($Zr(CH_3)(i-C_4H_9)_3$)、二异丁基二甲基锆 ($Zr(CH_3)_2(i-C_4H_9)_2$)、三甲基异丁基锆 ($Zr(CH_3)_3(i-C_4H_9)$)、三异丁基乙基锆 ($Zr(CH_3CH_2)(i-C_4H_9)_3$)、二异丁基二乙基锆 ($Zr(CH_3CH_2)_2(i-C_4H_9)_2$)、三乙基异丁基锆 ($Zr(CH_3CH_2)_3(i-C_4H_9)$)、三正丁基甲基锆 ($Zr(CH_3)(C_4H_9)_3$)、二正
- 30

丁基二甲基锆($\text{Zr}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2$)、三甲基正丁基锆($\text{Zr}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_9)$)、三正丁基甲基锆($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{C}_4\text{H}_9)_3$)、二正丁基二乙基锆($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2$)、三乙基正丁基锆($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3(\text{C}_4\text{H}_9)$)等;

四甲基铪($\text{Hf}(\text{CH}_3)_4$)、四乙基铪($\text{Hf}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$)、四异丁基铪($\text{Hf}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_4$)、四正丁基铪($\text{Hf}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$)、三乙基甲基铪($\text{Hf}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3$)、二乙基二甲基铪($\text{Hf}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$)、三甲基乙基铪($\text{Hf}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3\text{CH}_2)$)、三异丁基甲基铪($\text{Hf}(\text{CH}_3)(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$)、二异丁基二甲基铪($\text{Hf}(\text{CH}_3)_2(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$)、三甲基异丁基铪($\text{Hf}(\text{CH}_3)_3(\text{i-C}_4\text{H}_9)$)、三异丁基乙基铪($\text{Hf}(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$)、二异丁基二乙基铪($\text{Hf}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$)、三乙基异丁基铪($\text{Hf}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3(\text{i-C}_4\text{H}_9)$)、三正丁基甲基铪($\text{Hf}(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)_3$)、二正丁基二甲基铪($\text{Hf}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2$)、三甲基正丁基铪($\text{Hf}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_4\text{H}_9)$)、三正丁基甲基铪($\text{Hf}(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{C}_4\text{H}_9)_3$)、二正丁基二乙基铪($\text{Hf}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2$)、三乙基正丁基铪($\text{Hf}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3(\text{C}_4\text{H}_9)$)等;

所述IVB族金属烷氧基化合物可以举出四甲氧基钛($\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$)、四乙氧基钛($\text{Ti}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_4$)、四异丁氧基钛($\text{Ti}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_4$)、四正丁氧基钛($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)、三乙氧基甲氧基钛($\text{Ti}(\text{OCH}_3)(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_3$)、二乙氧基二甲氧基钛($\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_2$)、三甲氧基乙氧基钛($\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3(\text{OCH}_3\text{CH}_2)$)、三异丁氧基甲氧基钛($\text{Ti}(\text{OCH}_3)(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_3$)、二异丁氧基二甲氧基钛($\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2$)、三甲氧基异丁氧基钛($\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3(\text{i-OC}_4\text{H}_9)$)、三异丁氧基乙氧基钛($\text{Ti}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_3$)、二异丁氧基二乙氧基钛($\text{Ti}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_2(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2$)、三乙氧基异丁氧基钛($\text{Ti}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_3(\text{i-OC}_4\text{H}_9)$)、三正丁氧基甲氧基钛($\text{Ti}(\text{OCH}_3)(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、二正丁氧基二甲氧基钛($\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$)、三甲氧基正丁氧基钛($\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3(\text{OC}_4\text{H}_9)$)、三正丁氧基甲氧基钛($\text{Ti}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、二正丁氧基二乙氧基钛($\text{Ti}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$)、三乙氧基正丁氧基钛($\text{Ti}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_3(\text{OC}_4\text{H}_9)$)等;

四甲氧基锆($\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$)、四乙氧基锆($\text{Zr}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_4$)、四异丁氧基锆($\text{Zr}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_4$)、四正丁氧基锆($\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)、三乙氧

基甲氧基锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_3$)、二乙氧基二甲氧基锆
 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_2$)、三甲氧基乙氧基锆
 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)_3(\text{OCH}_3\text{CH}_2)$)、三异丁氧基甲氧基锆
 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$)、二异丁氧基二甲氧基锆
 5 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)_2(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_2$)、三甲氧基异丁氧基锆($\text{Zr}(\text{OCH}_3)_3(i\text{-C}_4\text{H}_9)$)、
 三异丁氧基乙氧基锆($\text{Zr}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$)、二异丁氧基二乙氧
 基锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_2(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_2$)、三乙氧基异丁氧基锆
 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_3(i\text{-OC}_4\text{H}_9)$)、三正丁氧基甲氧基锆
 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、二正丁氧基二甲氧基锆($\text{Zr}(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$)、
 10 三甲氧基正丁氧基锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)_3(\text{OC}_4\text{H}_9)$)、三正丁氧基甲氧基锆
 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、二正丁氧基二乙氧基锆
 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$)、三乙氧基正丁氧基锆
 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_3(\text{OC}_4\text{H}_9)$)等;

四甲氧基铪 ($\text{Hf}(\text{OCH}_3)_4$)、四乙氧基铪 ($\text{Hf}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_4$)、四
 15 异丁氧基铪 ($\text{Hf}(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_4$)、四正丁氧基铪 ($\text{Hf}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)、三乙氧
 基甲氧基铪 ($\text{Hf}(\text{OCH}_3)(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_3$)、二乙氧基二甲氧基铪
 ($\text{Hf}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_2$)、三甲氧基乙氧基铪
 ($\text{Hf}(\text{OCH}_3)_3(\text{OCH}_3\text{CH}_2)$)、三异丁氧基甲氧基铪
 ($\text{Hf}(\text{OCH}_3)(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$)、二异丁氧基二甲氧基铪
 20 ($\text{Hf}(\text{OCH}_3)_2(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_2$)、三甲氧基异丁氧基铪
 ($\text{Hf}(\text{OCH}_3)_3(i\text{-OC}_4\text{H}_9)$)、三异丁氧基乙氧基铪
 ($\text{Hf}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$)、二异丁氧基二乙氧基铪
 ($\text{Hf}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_2(i\text{-OC}_4\text{H}_9)_2$)、三乙氧基异丁氧基铪
 ($\text{Hf}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_3(i\text{-C}_4\text{H}_9)$)、三正丁氧基甲氧基铪
 25 ($\text{Hf}(\text{OCH}_3)(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、二正丁氧基二甲氧基铪($\text{Hf}(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$)、
 三甲氧基正丁氧基铪 ($\text{Hf}(\text{OCH}_3)_3(\text{OC}_4\text{H}_9)$)、三正丁氧基甲氧基铪
 ($\text{Hf}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、二正丁氧基二乙氧基铪
 ($\text{Hf}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$)、三乙氧基正丁氧基铪
 ($\text{Hf}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_3(\text{OC}_4\text{H}_9)$)等。

30 所述IVB族金属烷基卤化物可以举出三甲基氯化钛($\text{TiCl}(\text{CH}_3)_3$)、
 三乙基氯化钛($\text{TiCl}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3$)、三异丁基氯化钛($\text{TiCl}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$)、
 三正丁基氯化钛($\text{TiCl}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$)、二甲基二氯化钛($\text{TiCl}_2(\text{CH}_3)_2$)、

二乙基二氯化钛 ($\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$)、二异丁基二氯化钛 ($\text{TiCl}_2(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$)、三正丁基氯化钛 ($\text{TiCl}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$)、甲基三氯化钛 ($\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$)、乙基三氯化钛 ($\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{Cl}_3$)、异丁基三氯化钛 ($\text{Ti}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$)、正丁基三氯化钛 ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$)；

5 三甲基溴化钛 ($\text{TiBr}(\text{CH}_3)_3$)、三乙基溴化钛 ($\text{TiBr}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3$)、三异丁基溴化钛 ($\text{TiBr}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$)、三正丁基溴化钛 ($\text{TiBr}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$)、二甲基二溴化钛 ($\text{TiBr}_2(\text{CH}_3)_2$)、二乙基二溴化钛 ($\text{TiBr}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$)、二异丁基二溴化钛 ($\text{TiBr}_2(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$)、三正丁基溴化钛 ($\text{TiBr}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$)、甲基三溴化钛 ($\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{Br}_3$)、乙基三溴化钛 ($\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{Br}_3$)、异
10 丁基三溴化钛 ($\text{Ti}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$)、正丁基三溴化钛 ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$)；

三甲基氯化锆 ($\text{ZrCl}(\text{CH}_3)_3$)、三乙基氯化锆 ($\text{ZrCl}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3$)、三异丁基氯化锆 ($\text{ZrCl}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$)、三正丁基氯化锆 ($\text{ZrCl}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$)、二甲基二氯化锆 ($\text{ZrCl}_2(\text{CH}_3)_2$)、二乙基二氯化锆 ($\text{ZrCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$)、二异丁基二氯化锆 ($\text{ZrCl}_2(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$)、三正丁基氯化锆 ($\text{ZrCl}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$)、
15 甲基三氯化锆 ($\text{Zr}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$)、乙基三氯化锆 ($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{Cl}_3$)、异丁基三氯化锆 ($\text{Zr}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$)、正丁基三氯化锆 ($\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$)；

三甲基溴化锆 ($\text{ZrBr}(\text{CH}_3)_3$)、三乙基溴化锆 ($\text{ZrBr}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3$)、三异丁基溴化锆 ($\text{ZrBr}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$)、三正丁基溴化锆 ($\text{ZrBr}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$)、二甲基二溴化锆 ($\text{ZrBr}_2(\text{CH}_3)_2$)、二乙基二溴化锆 ($\text{ZrBr}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$)、
20 二异丁基二溴化锆 ($\text{ZrBr}_2(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$)、三正丁基溴化锆 ($\text{ZrBr}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$)、甲基三溴化锆 ($\text{Zr}(\text{CH}_3)\text{Br}_3$)、乙基三溴化锆 ($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{Br}_3$)、异丁基三溴化锆 ($\text{Zr}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$)、正丁基三溴化锆 ($\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$)；

三甲基氯化铪 ($\text{HfCl}(\text{CH}_3)_3$)、三乙基氯化铪 ($\text{HfCl}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3$)、三异丁基氯化铪 ($\text{HfCl}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$)、三正丁基氯化铪 ($\text{HfCl}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$)、二甲基二氯化铪 ($\text{HfCl}_2(\text{CH}_3)_2$)、二乙基二氯化铪 ($\text{HfCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$)、二异丁基二氯化铪 ($\text{HfCl}_2(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$)、三正丁基氯化铪 ($\text{HfCl}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$)、
25 甲基三氯化铪 ($\text{Hf}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$)、乙基三氯化铪 ($\text{Hf}(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{Cl}_3$)、异丁基三氯化铪 ($\text{Hf}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$)、正丁基三氯化铪 ($\text{Hf}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$)；

三甲基溴化铪 ($\text{HfBr}(\text{CH}_3)_3$)、三乙基溴化铪 ($\text{HfBr}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3$)、三异丁基溴化铪 ($\text{HfBr}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$)、三正丁基溴化铪 ($\text{HfBr}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$)、二甲基二溴化铪 ($\text{HfBr}_2(\text{CH}_3)_2$)、二乙基二溴化铪 ($\text{HfBr}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$)、二异丁基二溴化铪 ($\text{HfBr}_2(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$)、三正丁基溴化铪 ($\text{HfBr}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$)、
30

甲基三溴化铪 ($\text{Hf}(\text{CH}_3)\text{Br}_3$)、乙基三溴化铪 ($\text{Hf}(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{Br}_3$)、异丁基三溴化铪 ($\text{Hf}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$)、正丁基三溴化铪 ($\text{Hf}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$)；

所述 IV B 族金属烷氧基卤化物可以举出三甲氧基氯化钛 ($\text{TiCl}(\text{OCH}_3)_3$)、三乙氧基氯化钛 ($\text{TiCl}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_3$)、三异丁氧基氯化钛 ($\text{TiCl}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_3$)、三正丁氧基氯化钛 ($\text{TiCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、二甲氧基二氯化钛 ($\text{TiCl}_2(\text{OCH}_3)_2$)、二乙氧基二氯化钛 ($\text{TiCl}_2(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_2$)、二异丁氧基二氯化钛 ($\text{TiCl}_2(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2$)、三正丁氧基氯化钛 ($\text{TiCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、甲氧基三氯化钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$)、乙氧基三氯化钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)\text{Cl}_3$)、异丁氧基三氯化钛 ($\text{Ti}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$)、正丁氧基三氯化钛 ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$)；

三甲氧基溴化钛 ($\text{TiBr}(\text{OCH}_3)_3$)、三乙氧基溴化钛 ($\text{TiBr}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_3$)、三异丁氧基溴化钛 ($\text{TiBr}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_3$)、三正丁氧基溴化钛 ($\text{TiBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、二甲氧基二溴化钛 ($\text{TiBr}_2(\text{OCH}_3)_2$)、二乙氧基二溴化钛 ($\text{TiBr}_2(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_2$)、二异丁氧基二溴化钛 ($\text{TiBr}_2(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2$)、三正丁氧基溴化钛 ($\text{TiBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、甲氧基三溴化钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Br}_3$)、乙氧基三溴化钛 ($\text{Ti}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)\text{Br}_3$)、异丁氧基三溴化钛 ($\text{Ti}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$)、正丁氧基三溴化钛 ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$)；

三甲氧基氯化锆 ($\text{ZrCl}(\text{OCH}_3)_3$)、三乙氧基氯化锆 ($\text{ZrCl}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_3$)、三异丁氧基氯化锆 ($\text{ZrCl}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_3$)、三正丁氧基氯化锆 ($\text{ZrCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、二甲氧基二氯化锆 ($\text{ZrCl}_2(\text{OCH}_3)_2$)、二乙氧基二氯化锆 ($\text{ZrCl}_2(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_2$)、二异丁氧基二氯化锆 ($\text{ZrCl}_2(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2$)、三正丁氧基氯化锆 ($\text{ZrCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、甲氧基三氯化锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$)、乙氧基三氯化锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)\text{Cl}_3$)、异丁氧基三氯化锆 ($\text{Zr}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$)、正丁氧基三氯化锆 ($\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$)；

三甲氧基溴化锆 ($\text{ZrBr}(\text{OCH}_3)_3$)、三乙氧基溴化锆 ($\text{ZrBr}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_3$)、三异丁氧基溴化锆 ($\text{ZrBr}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_3$)、三正丁氧基溴化锆 ($\text{ZrBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、二甲氧基二溴化锆 ($\text{ZrBr}_2(\text{OCH}_3)_2$)、二乙氧基二溴化锆 ($\text{ZrBr}_2(\text{OCH}_3\text{CH}_2)_2$)、二异丁氧基二溴化锆 ($\text{ZrBr}_2(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2$)、三正丁氧基溴化锆 ($\text{ZrBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、甲氧基三溴化锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3)\text{Br}_3$)、乙氧基三溴化锆 ($\text{Zr}(\text{OCH}_3\text{CH}_2)\text{Br}_3$)、异丁氧基三溴化锆 ($\text{Zr}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$)、正丁氧基三溴化锆 ($\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$)；

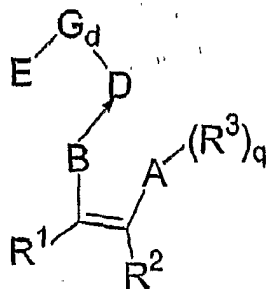
三甲氧基氯化铪 ($\text{HfCl}(\text{OCH}_3)_3$)、三乙氧基氯化铪 ($\text{HfCl}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$)、三异丁氧基氯化铪 ($\text{HfCl}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_3$)、三正丁氧基氯化铪 ($\text{HfCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、二甲氧基二氯化铪 ($\text{HfCl}_2(\text{OCH}_3)_2$)、二乙氧基二氯化铪 ($\text{HfCl}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$)、二异丁氧基二氯化铪 ($\text{HfCl}_2(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2$)、三正丁氧基氯化铪 ($\text{HfCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、甲氧基三氯化铪 ($\text{Hf}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$)、乙氧基三氯化铪 ($\text{Hf}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{Cl}_3$)、异丁氧基三氯化铪 ($\text{Hf}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$)、正丁氧基三氯化铪 ($\text{Hf}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$) ;

三甲氧基溴化铪 ($\text{HfBr}(\text{OCH}_3)_3$)、三乙氧基溴化铪 ($\text{HfBr}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$)、三异丁氧基溴化铪 ($\text{HfBr}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_3$)、三正丁氧基溴化铪 ($\text{HfBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、二甲氧基二溴化铪 ($\text{HfBr}_2(\text{OCH}_3)_2$)、二乙氧基二溴化铪 ($\text{HfBr}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$)、二异丁氧基二溴化铪 ($\text{HfBr}_2(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2$)、三正丁氧基溴化铪 ($\text{HfBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、甲氧基三溴化铪 ($\text{Hf}(\text{OCH}_3)\text{Br}_3$)、乙氧基三溴化铪 ($\text{Hf}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{Br}_3$)、异丁氧基三溴化铪 ($\text{Hf}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$)、正丁氧基三溴化铪 ($\text{Hf}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$) 。

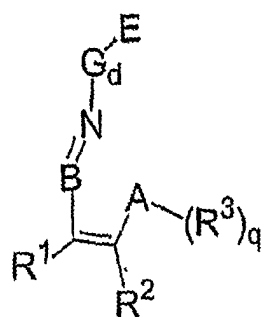
其中，作为所述IVB族金属化合物，优选IVB族金属卤化物，更优选 TiCl_4 、 TiBr_4 、 ZrCl_4 、 ZrBr_4 、 HfCl_4 、 HfBr_4 ，最优选 TiCl_4 和 ZrCl_4 。

这些IVB族金属化合物可以单独使用一种，或者组合使用多种。

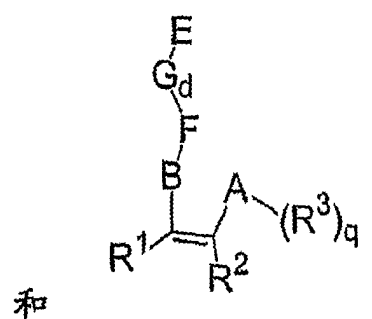
所述非茂金属配体选自具有如下结构的化合物：



在一个更为具体的实施方案中，所述非茂金属配体选自具有如下结构的 (A) 和 (B) 化合物：

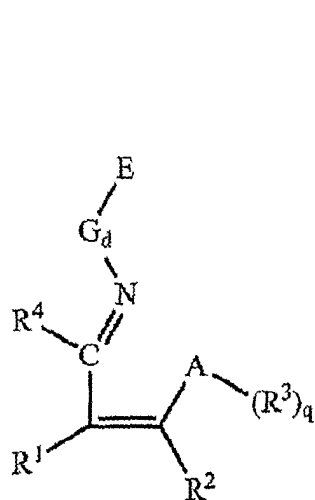


(A)

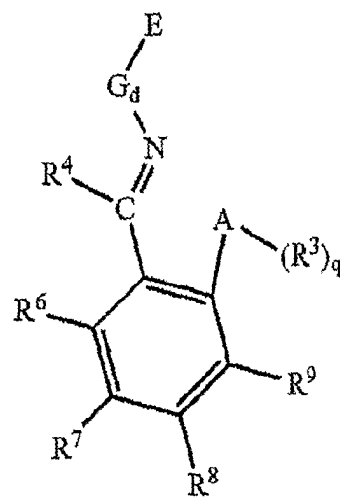


(B)

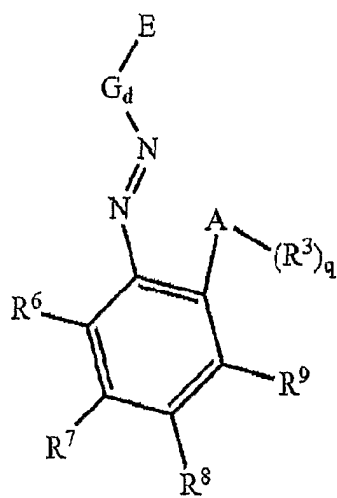
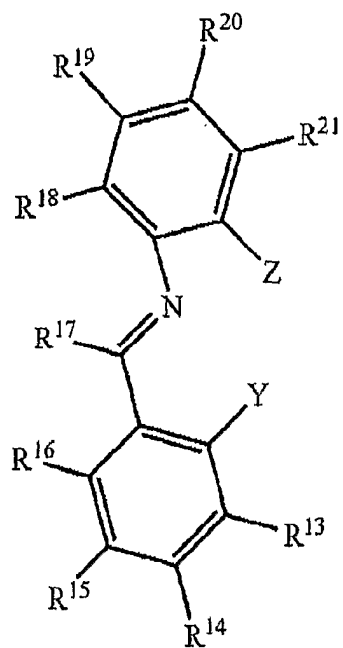
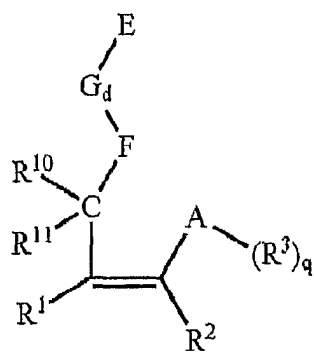
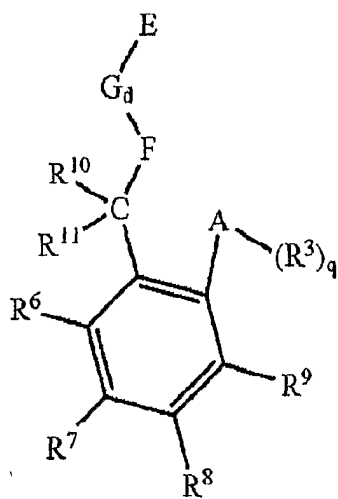
在一个更为具体的实施方案中，所述非茂金属配体选自具有如下结构 A-1 至 A-4 和 B-1 至 B-4 的化合物：

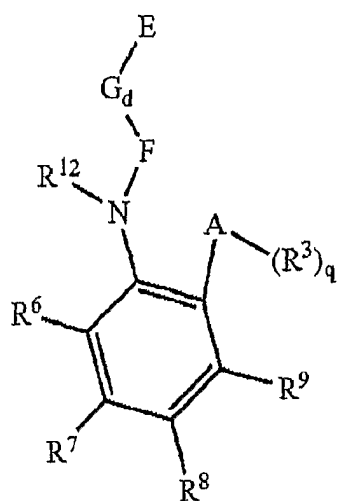


A-1

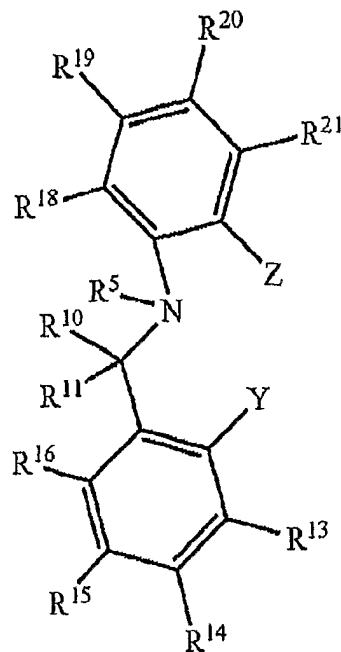


A-2

**A-3****A-4****B-1****B-2**



B-3



B-4

在以上所有结构式中，

q 选自 0 或 1；

5

d 选自 0 或 1；

A 选自氧原子、硫原子、硒原子、 NR^{22} 、 $-\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $-\text{N}(\text{O})\text{R}^{25}\text{R}^{26}$ 、

PR^{27} 、 $-\text{PR}^{28}\text{R}^{29}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{30}\text{OR}^{31}$ 、砷基、亚砷基或 $-\text{Se}(\text{O})\text{R}^{39}$ ；

B 选自含氮基团、含磷基团或 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烃基；

D 选自氧原子、硫原子、硒原子、含氮的 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烃基、含磷的

10 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烃基、砷基、亚砷基、 NR^{22} 、 $-\text{N}(\text{O})\text{R}^{25}\text{R}^{26}$ 、 PR^{27} 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{32}(\text{OR}^{33})$ ，
其中 N、O、S、Se、P 分别为配位原子；

E 选自含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团或含磷基团，其中 N、O、S、Se、P 分别为配位原子；

15 F 选自含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团或含磷基团，其中 N、O、S、Se、P 分别为配位原子；

G 选自 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烃基、取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烃基或惰性功能性基团；

Y 和 Z 各自独立地选自含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团或含磷基团，比如可以举出 $-\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $-\text{N}(\text{O})\text{R}^{25}\text{R}^{26}$ 、 $-\text{PR}^{28}\text{R}^{29}$ 、

$-\text{P}(\text{O})\text{R}^{30}\text{R}^{31}$ 、 $-\text{OR}^{34}$ 、 $-\text{SR}^{35}$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{36}$ 、 $-\text{SeR}^{38}$ 和 $-\text{Se}(\text{O})\text{R}^{39}$ ，其中 N、O、S、Se 和 P 分别为配位原子；

→ 代表单键或双键；

— 代表共价键或离子键；

5 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{38} 和 R^{39} 各自独立地选自氢、 C_1-C_{30} 烷基、卤素原子、取代的 C_1-C_{30} 烷基（其中优选卤代烷基，比如 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ）或惰性功能性基团，上述基团彼此间可以相同也可以不同，其中相邻基团如 R^1 与 R^2 、 R^3 ， R^3 与 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 ，及 R^{23} 与 R^{24} 或 R^{25} 与 R^{26} 等可以彼此成键或成环；

R^5 选自氮上孤对电子、氢、 C_1-C_{30} 烷基、取代的 C_1-C_{30} 烷基、含氧基团（包括羟基和烷氧基，比如 $-\text{OR}^{34}$ 和 $-\text{T-OR}^{34}$ ）、含硫基团（包括 $-\text{SR}^{35}$ 、 $-\text{T-SR}^{35}$ ）、含氮基团（包括 $-\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $-\text{T-NR}^{23}\text{R}^{24}$ ）、含硒基团，或含磷基团（包括 $-\text{PR}^{28}\text{R}^{29}$ 、 $-\text{T-PR}^{28}\text{R}^{29}$ 、 $-\text{T-P}(\text{O})\text{R}^{30}\text{R}^{31}$ ）；当 R^5 为含氧基团、含硫基团、含氮基团、含硒基团或含磷基团时， R^5 中的 N、O、S、P、Se 分别为配位原子，并且能够与 IVB 族金属原子进行配位；和

根据本发明，所述卤素选自 F、Cl、Br、I；

20 所述含氮基团选自 NR^{22} 、 $-\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $-\text{T-NR}^{23}\text{R}^{24}$ 或 $-\text{N}(\text{O})\text{R}^{25}\text{R}^{26}$ ；

含磷基团选自 PR^{27} 、 $-\text{PR}^{28}\text{R}^{29}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{30}\text{R}^{31}$ 或 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{32}(\text{OR}^{33})$ ；

所述含氧基团选自羟基和烷氧基，比如 $-\text{OR}^{34}$ 和 $-\text{T-OR}^{34}$ ；

所述含硫基团选自 $-\text{SR}^{35}$ 、 $-\text{T-SR}^{35}$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{36}$ 或 $-\text{T-SO}_2\text{R}^{37}$ ；

所述含硒基团选自 $-\text{SeR}^{38}$ 、 $-\text{T-SeR}^{38}$ 、 $-\text{Se}(\text{O})\text{R}^{39}$ 或 $-\text{T-Se}(\text{O})\text{R}^{39}$ ；

25 所述基团 T 选自 C_1-C_{30} 烷基、取代的 C_1-C_{30} 烷基或惰性功能性基团；

所述 R^{37} 选自氢、 C_1-C_{30} 烷基、卤素原子、取代的 C_1-C_{30} 烷基或惰性功能性基团。

30 根据本发明，所述 C_1-C_{30} 烷基包括 C_1-C_{30} 的烷基、 C_2-C_{30} 的环状烷基、 C_2-C_{30} 的烯基、 C_2-C_{30} 的炔基、 C_6-C_{30} 的芳基、 C_8-

C_{30} 的稠环基或 $C_4 - C_{30}$ 的杂环基;

所述取代的 $C_1 - C_{30}$ 烃基指的是带有一个或多个惰性取代基的烃基。所谓惰性, 指的是这些取代基对与中心金属原子的配位过程没有实质性的干扰。如非特殊说明, 所述取代的 $C_1 - C_{30}$ 烃基一般指的是卤代的 $C_1 - C_{30}$ 的烃基、卤代的 $C_6 - C_{30}$ 的芳基、卤代的 $C_8 - C_{30}$ 的稠环基或卤代的 $C_4 - C_{30}$ 的杂环基;

惰性功能性基团指的是除烃基与取代的烃基以外的其它惰性功能性基团。根据本发明, 所述的惰性功能性基团比如可以举出卤素、含氧基团、含氮基团、含硅基团、含锗基团、含硫基团或含锡基团, 具体而言, 比如可以举出醚 (如 $-OR^{34}$ 或 $-TOR^{35}$)、 $C_1 - C_{10}$ 酯基、 $C_1 - C_{10}$ 胺、 $C_1 - C_{10}$ 烷氧基和硝基等。

根据本发明, 所述惰性功能性基团要满足以下的条件:

- (1) 不干扰与 IVB 族金属原子的配位过程,
- (2) 与结构式中的基团 A、D、E、F、Y 和 Z 均不同, 和
- (3) 与 IVB 族金属原子的配位能力低于所述 A、D、E、F、Y 和 Z 基团, 并且不置换这些基团与 IVB 族金属原子的配位。

所述含硅基团选自 $-\text{SiR}^{42}\text{R}^{43}\text{R}^{44}$ 、 $-\text{T-SiR}^{45}$;

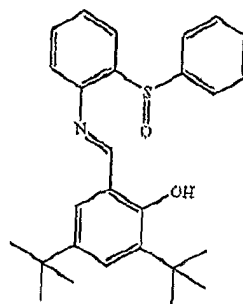
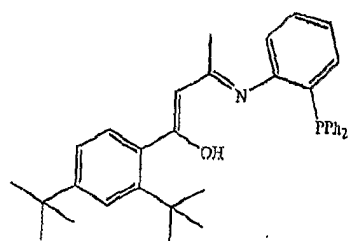
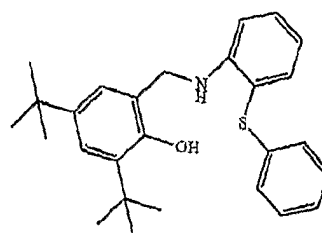
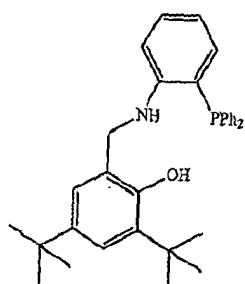
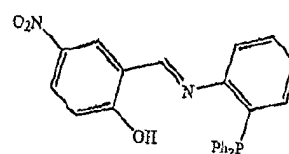
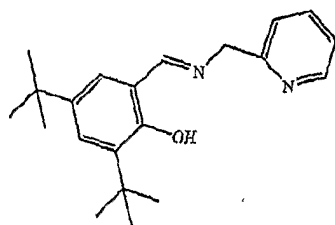
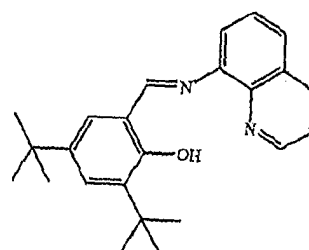
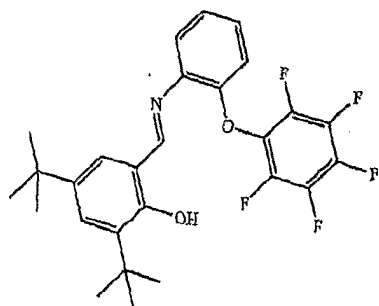
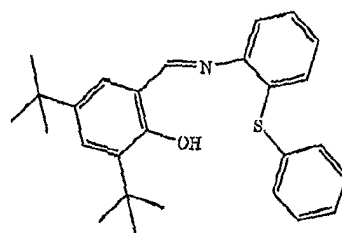
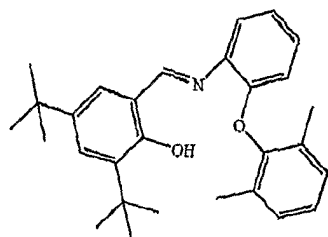
所述含锗基团选自 $-\text{GeR}^{46}\text{R}^{47}\text{R}^{48}$ 、 $-\text{T-GeR}^{49}$;

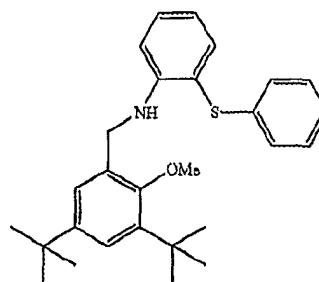
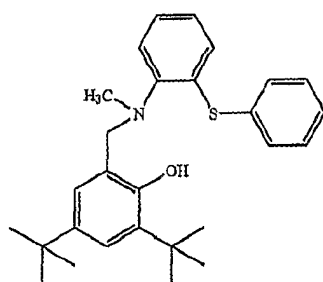
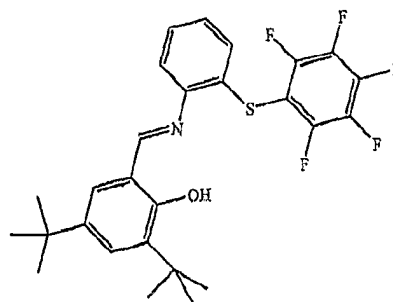
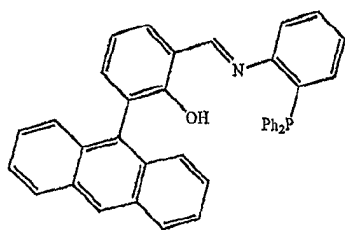
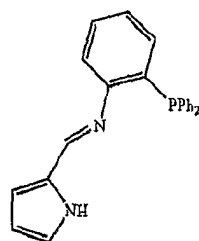
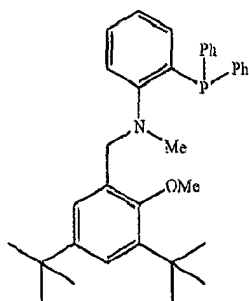
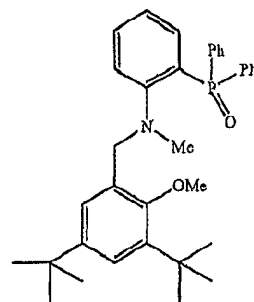
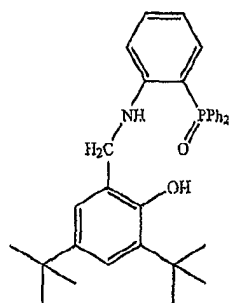
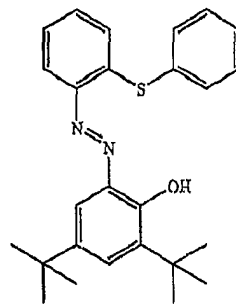
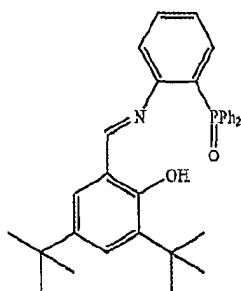
所述含锡基团选自 $-\text{SnR}^{50}\text{R}^{51}\text{R}^{52}$ 、 $-\text{T-SnR}^{53}$ 或 $-\text{T-Sn(O)R}^{54}$;

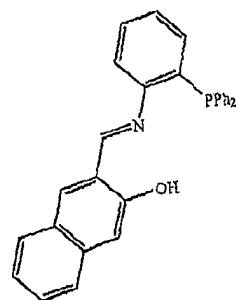
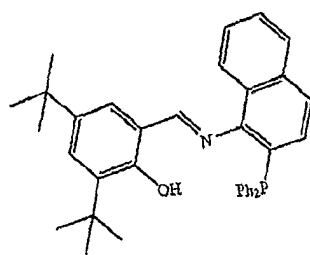
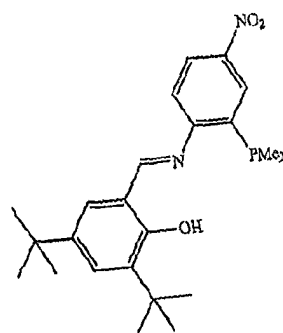
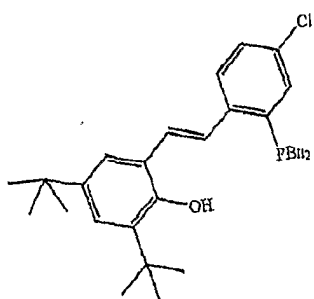
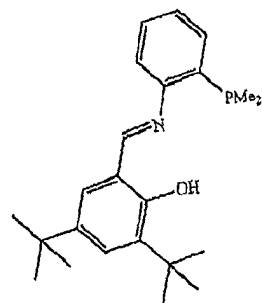
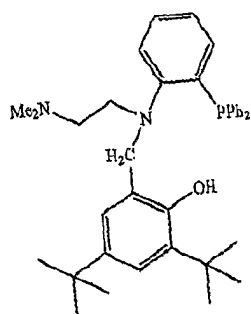
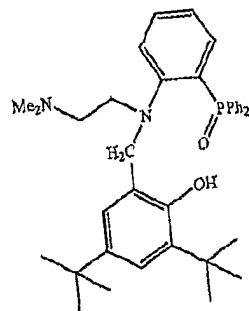
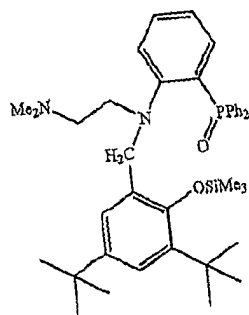
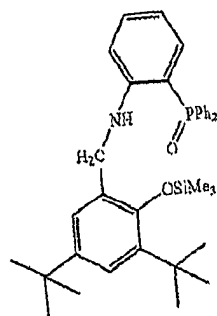
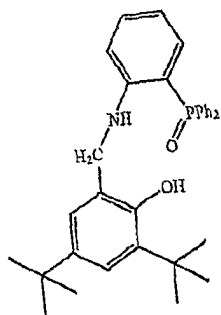
所述 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{49} 、 R^{50} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 各自独立地选自氢、 $C_1 - C_{30}$ 烃基、卤素原子、取代的 $C_1 - C_{30}$ 烃基或惰性功能性基团。

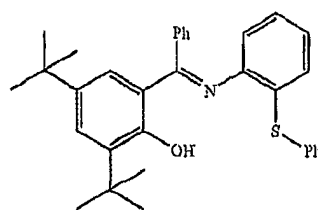
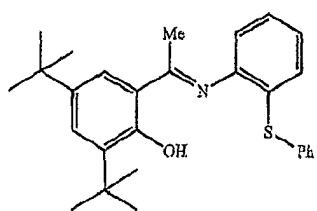
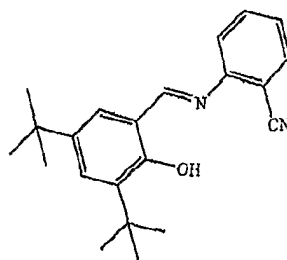
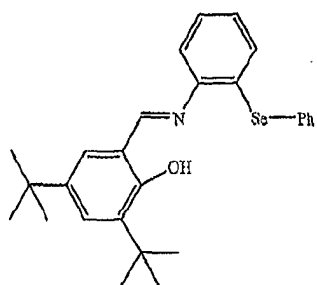
作为该非茂金属配体, 比如可以举出具有如下结构的化合物:



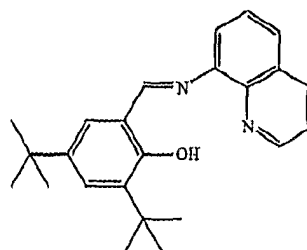
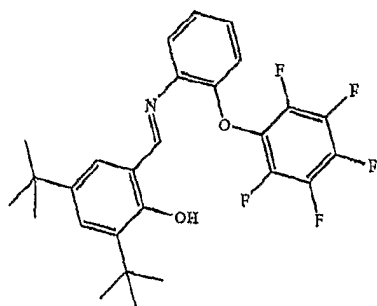
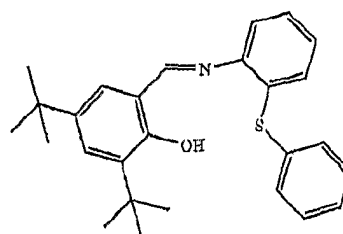
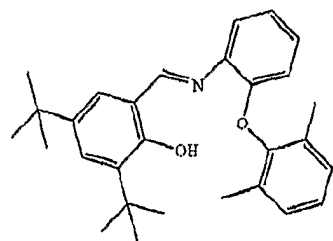
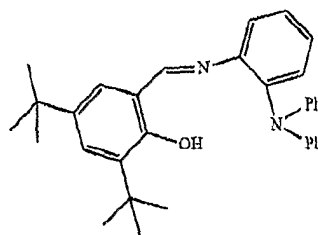
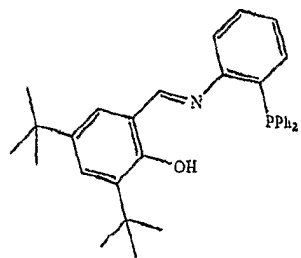


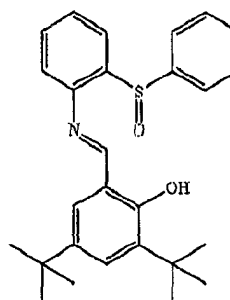
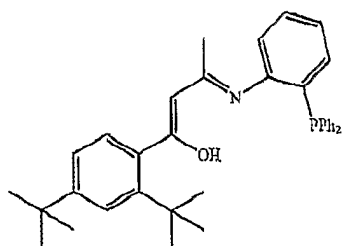
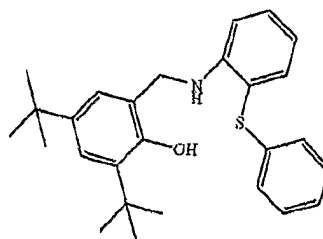
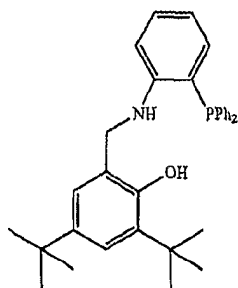
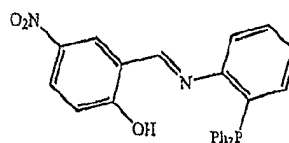
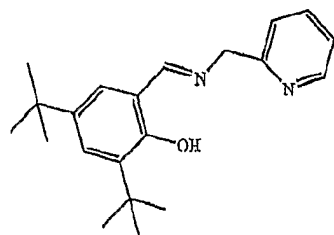




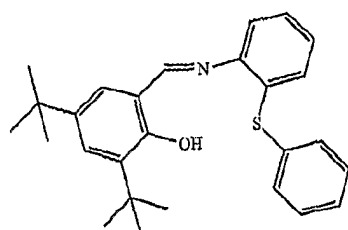
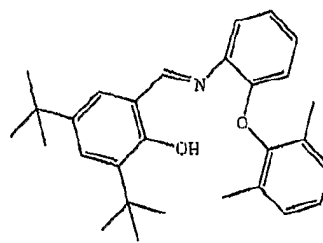
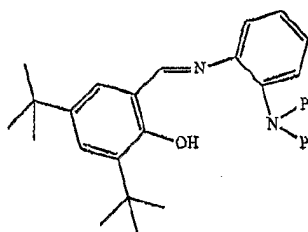
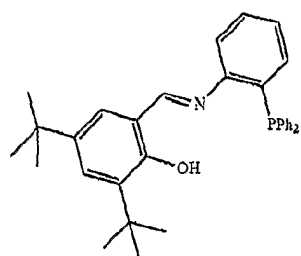


其中，所述非茂金属配体优选选自具有如下结构的化合物：

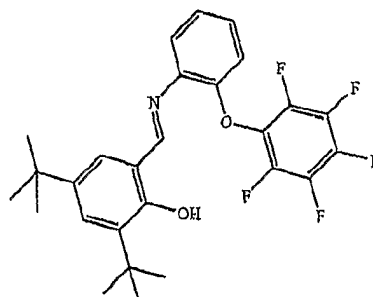




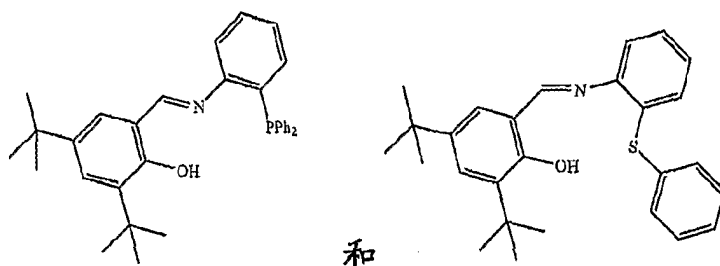
其中，所述非茂金属配体还优选选自具有如下结构的化合物：



和



所述非茂金属配体更优选选自具有如下结构的化合物：



这些非茂金属配体可以单独使用一种，或者组合使用多种。

在一个实施方案中，使所述镁化合物（包括所述镁化合物本身、
5 所述改性镁化合物以及这些镁化合物经过前述预处理步骤之后获得的
预处理物）与所述化学处理剂接触，以获得接触产物。

作为进行所述接触步骤的方法，只要能够实现所述镁化合物（包
括镁化合物本身、改性镁化合物和所述经过预处理的镁化合物）与所
述化学处理剂的接触而获得接触产物即可，并没有特别的限定，可以
10 举出如下方法，但并不限于此。

在采用固态化学处理剂（比如四氯化锆）的情况下，首先制备所
述化学处理剂的溶液，然后向镁化合物加入（优选滴加）规定量的所
述化学处理剂；在采用液态化学处理剂（比如四氯化钛）的情况下，
可以直接（但也可以在制备成溶液之后）将规定量的所述化学处理剂
15 向镁化合物中加入（优选滴加），使接触反应（必要时借助搅拌）进
行 0.5~24 小时，优选 1~8 小时，更优选 2~6 小时，然后进行过滤和
洗涤，接着干燥，由此获得接触产物。

所述过滤、洗涤和干燥可以采用常规方法进行，其中洗涤用溶剂
可以采用与溶解固态化学处理剂时所用相同的溶剂。该洗涤一般进行
20 1~8 次，优选 2~6 次，最优选 2~4 次。

在进行所述接触步骤时，以 IVB 族金属元素计的所述化学处理剂与
以镁元素计的所述镁化合物的摩尔比为 1:0.1~100，优选 1:0.5~50。

在制备所述化学处理剂的溶液时，对所使用的溶剂没有特别的限
定，可以适用制备助化学处理剂溶液时所用的那些。而且，这些溶剂
25 可以单独使用一种，或者组合使用多种。

应当注意的是，此时不能选用能够溶解镁化合物的溶剂，比如醚
类溶剂，进一步比如四氢呋喃等。

对所述化学处理剂在其溶液中的浓度没有特别的限定，可以根据需要适当选择，只要能够实现本发明所规定的所述镁化合物与所述化学处理剂的摩尔比范围即可。

根据本发明，对所述接触反应的温度也没有特别的限定。虽然选用较高的反应温度有助于化学处理剂与镁化合物载体的反应，可以减少反应时间。但是由于溶剂不同，其沸点也是不同的。本领域技术人员都知道，化学处理剂与载体的反应温度应低于溶剂的沸点，比如对于己烷而言，反应温度可选择在 20℃ ~ 65℃ 之间，对于甲苯可选择在 20℃ ~ 105℃ 之间等等。因此，反应温度随溶剂的不同而不同，不能一概而论，但一般选择在低于溶剂沸点 5 ~ 10℃ 之间，但对温度的下限并没有限定。另外，对该接触反应的时间没有特别的限制，一般可以选用 0.5 ~ 24 小时。在提高反应温度的情况下，反应时间可以适当越短。

需要指出的是，在该接触步骤中，溶剂的使用并不是必需的。也就是或，所述化学处理剂与所述镁化合物的反应可以在没有溶剂存在的情况下进行，但此时化学处理剂必须为液态。此时的反应温度和反应时间可以根据需要适当确定，一般而言，反应温度应至少低于化学处理剂的沸点 5 ~ 10℃，接触反应时间一般为 2 ~ 24 小时。举例而言，化学处理剂与载体的反应越激烈，反应温度就设置得越低，由此使得反应时间越长。比如，化学处理剂为四氯化钛时，反应温度可以是 -30℃ ~ 126℃，对应的反应时间为 2 ~ 12 小时。

另外，也可以使用前述预处理步骤中所获得的未经过分离的混合液代替所述镁化合物来进行该接触步骤。此时，由于该混合液中已存在溶剂，所以可以省略使用溶剂或者减少溶剂的用量。

根据本发明，所获得的接触产物通过与非茂金属配体进行处理，即可获得本发明的镁化合物负载型非茂金属催化剂。

根据本发明，通过用所述非茂金属配体处理所述接触步骤中所获得的接触产物，可以使所述非茂金属配体与该接触产物中所含的 IVB 族金属发生反应，从而原位生成非茂金属配合物（原位负载化反应），由此获得本发明的镁化合物负载型非茂金属催化剂。

对该原位负载化反应的进行方式没有任何的限定，只要能够实现该原位负载化反应即可。具体而言，可以举出如下方法。

首先制备所述非茂金属配体的溶液。如果选择的是对所述非茂金

属配体的溶解度不是很高的溶剂，则可以选择适当加热的方式以促进其溶解；而对于对非茂金属配体溶解度较高的溶剂，则可以不采用加热方式。如果需要搅拌，则该搅拌的转速在 10~500 转/分钟。根据本发明对最终负载型非茂金属催化剂中非茂金属催化剂含量的规定，以及此阶段所采用的溶剂对该非茂金属配体的溶解性，溶液中该非茂金属配体的质量浓度一般为 10~250 克/升，优选 50~160 克/升。

对此时所用的溶剂没有特别的限定，只要可以溶解所述非茂金属配体即可，比如可以选自：

烷烃，比如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷等；

10 环烷烃，比如环己烷，环戊烷、环庚烷、环癸烷、环壬烷等；

卤代烷烃，比如二氯甲烷、二氯己烷、二氯庚烷、三氯甲烷、三氯乙烷、三氯丁烷、二溴甲烷、二溴乙烷、二溴庚烷、三溴甲烷、三溴乙烷、三溴丁烷等；

15 卤代环烷烃，比如氯代环戊烷、氯代环己烷、氯代环庚烷、氯代环辛烷、氯代环壬烷、氯代环癸烷、溴代环戊烷、溴代环己烷、溴代环庚烷、溴代环辛烷、溴代环壬烷、溴代环癸烷、

芳香烃，比如甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、二乙苯等；和

卤代芳香烃，比如氯代甲苯、氯代乙苯、溴代甲苯、溴代乙苯等。

20 其中，优选烷烃、卤代烷烃或芳香烃，最优选己烷、二氯甲烷和甲苯。

这些溶剂可以单独使用一种，或者组合使用多种。

应当注意的是，此时不能选用能够溶解镁化合物的溶剂，比如醚类溶剂，进一步比如四氢呋喃等。

25 然后，在室温到低于溶剂沸点 5℃ 的温度范围内在均匀搅拌下将所述接触产物加入到该非茂金属配体溶液中，以使得所述非茂金属配体与所述接触产物的质量比为 0.01~0.50:1，优选 0.10~0.30:1，继续反应 0.5~24 小时。搅拌可以采用螺带式搅拌或锚式搅拌等方式，对于螺带式搅拌，搅拌速度一般为 5~50 转/分钟，对于锚式搅拌，搅拌速度一般为 5~200 转/分钟。

30 反应后，将反应混合液经过过滤、洗涤和干燥，或者不经过过滤和洗涤而直接干燥，即获得本发明的镁化合物负载型非茂金属催化剂。一般而言，对于固含量较低的反应混合液，采用前一种方式，而对于

固含量较高的反应混合液，则采用后一种方式。必要时，该洗涤一般进行1~8次，优选2~6次，最优选2~4次。所述干燥可以采用常法进行，比如惰性气体干燥、抽真空干燥，或者加热抽真空干燥，优选抽真空干燥。一般而言，干燥时间一般为2~24小时，但实际可以通过抽样，并根据样品的热失重情况来判定干燥终点。即，在低于所采用的溶剂的沸点5~45℃的温度下热失重小于5%即为干燥终点。在选择低沸点的溶剂时，可采用较短的干燥时间，而选择高沸点溶剂则一般采用较长的干燥时间。干燥温度一般低于所用的溶剂的沸点5~45℃，比如在采用四氢呋喃作为溶剂时，干燥温度可选择在23~63℃之间，在选择甲苯作为溶剂时，干燥温度可选择在65~105℃之间，再比如在选择二氯甲烷作为溶剂时，干燥温度可选择在0~37℃之间，等等。

另外，考虑到所述接触产物和非茂金属配体之间的相互作用，反应后的混合液一般在常温下进行0.5~24小时的密闭老化，以增加载体和非茂金属配体之间的键合强度。

在另一个实施方案中，使所述镁化合物（包括所述镁化合物本身、所述改性镁化合物以及这些镁化合物经过前述预处理步骤之后获得的预处理物）与所述非茂金属配体接触，以获得接触产物。

作为进行所述接触步骤的方法，只要能够实现所述镁化合物（包括镁化合物本身、改性镁化合物和所述经过预处理的镁化合物）与所述非茂金属配体的接触而获得接触产物即可，并没有特别的限定，可以举出如下方法，但并不限于此。

首先制备所述非茂金属配体的溶液。如果选择的是对所述非茂金属配体的溶解度不是很高的溶剂，则可以选择适当加热的方式以促进其溶解；而对于对非茂金属配体溶解度较高的溶剂，则可以不采用加热方式。如果需要搅拌，则该搅拌的转速在10~500转/分钟。

根据本发明，对溶解非茂金属配体用的溶剂用量并没有特别的限定，可以根据溶剂对非茂金属配体溶解能力和溶解度的不同来具体进行选择，只要可以确保形成均匀的非茂金属配体溶液，并且加入所述镁化合物后所形成的淤浆体系是均匀的即可。一般而言，该溶液中非茂金属配体的质量浓度为10~250克/升，优选50~160克/升。

在接触反应后采用直接干燥的情况下，该溶剂的用量则可以进一步减少。

对此时所用的溶剂没有特别的限定，只要可以溶解所述非茂金属配体即可，比如可以选自：

烷烃，比如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷等；

环烷烃，比如环己烷，环戊烷、环庚烷、环癸烷、环壬烷等；

5 卤代烷烃，比如二氯甲烷、二氯己烷、二氯庚烷、三氯甲烷、三氯乙烷、三氯丁烷、二溴甲烷、二溴乙烷、二溴庚烷、三溴甲烷、三溴乙烷、三溴丁烷等；

10 卤代环烷烃，比如氯代环戊烷、氯代环己烷、氯代环庚烷、氯代环辛烷、氯代环壬烷、氯代环癸烷、溴代环戊烷、溴代环己烷、溴代环庚烷、溴代环辛烷、溴代环壬烷、溴代环癸烷、

芳香烃，比如甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、二乙苯等；和

卤代芳香烃，比如氯代甲苯、氯代乙苯、溴代甲苯、溴代乙苯等。

其中，优选烷烃、卤代烷烃或芳香烃，最优选己烷、二氯甲烷和甲苯。

15 应当注意的是，此时不能选用能够溶解镁化合物的溶剂，比如醚类溶剂，进一步比如四氢呋喃等。

这些溶剂可以单独使用一种，或者组合使用多种。

20 然后，在 35℃ 以下的温度条件下在均匀搅拌下将所述镁化合物（包括镁化合物本身、改性镁化合物和经过预处理的镁化合物）加入到该非茂金属配体溶液中，以使得所述非茂金属配体与以镁元素计的所述镁化合物的摩尔比为 1:1 ~ 10，优选 1:3 ~ 7，继续反应 0.5 ~ 24 小时。由于较长的反应时间能够使非茂金属配体与镁化合物的结合更为紧密和牢固，所以优选。

25 搅拌可以采用螺带式搅拌或锚式搅拌等方式，对于螺带式搅拌，搅拌速度一般为 5 ~ 50 转/分钟，对于锚式搅拌，搅拌速度一般为 5 ~ 200 转/分钟。

反应后，将反应混合液经过过滤和洗涤，或者经过过滤、洗涤和干燥，或者不经过过滤和洗涤而直接干燥，由此获得接触产物。

30 所述过滤和洗涤可以采用常规方法进行，其中洗涤用溶剂可以采用与溶解非茂金属配体时所用相同的溶剂。该洗涤一般进行 1 ~ 8 次，优选 2 ~ 6 次，最优选 2 ~ 4 次。

所述干燥可以采用常法进行，比如惰性气体干燥、抽真空干燥，

或者加热抽真空干燥，优选惰性气体干燥或抽真空干燥。

另外，也可以使用前述预处理步骤中所获得的未经过分离的混合液代替所述镁化合物来进行该接触步骤。此时，由于该混合液中已存在溶剂，所以可以省略使用溶剂或者减少溶剂的用量。

5 根据本发明，所获得的接触产物通过与所述化学处理剂进行处理，即可获得本发明的镁化合物负载型非茂金属催化剂。

根据本发明，通过用所述IVB族金属化合物处理所述接触步骤中所获得的接触产物，可以使所述IVB族金属化合物与该接触产物中所含的非茂金属配体发生反应，从而原位生成非茂金属配合物（原位负载化反应），由此获得本发明的镁化合物负载型非茂金属催化剂。

对该原位负载化反应的进行方式没有任何的限定，只要能够实现该原位负载化反应即可。具体而言，可以举出如下方法。

在采用固态化学处理剂（比如四氯化锆）的情况下，首先制备所述化学处理剂的溶液，然后在35℃以下的温度下向接触产物中加入（优选滴加）规定量的所述化学处理剂；在采用液态化学处理剂（比如四氯化钛）的情况下，可以直接（但也可以在制备成溶液之后）将规定量的所述化学处理剂向该接触产物中加入（优选滴加），使反应（必要时借助搅拌）在35℃以下的温度下进行1~12小时，优选2~8小时，然后进行过滤、洗涤和干燥，或者不经过过滤和洗涤而直接进行干燥，

15 由此获得接触产物。

所述过滤、洗涤和干燥可以采用常规方法进行，其中洗涤用溶剂可以采用与溶解固态化学处理剂时所用相同的溶剂。该洗涤一般进行1~8次，优选2~6次，最优选2~4次。

进行该反应时，以IVB族金属元素计的所述化学处理剂与所述非茂金属配体的摩尔比为1:0.1~1，优选1:0.3~0.9。

在制备所述化学处理剂的溶液时，对所使用的溶剂没有特别的限定，可以适用制备助化学处理剂溶液时所用的那些。而且，这些溶剂可以单独使用一种，或者组合使用多种。

应当注意的是，此时不能选用能够溶解镁化合物的溶剂，比如醚类溶剂，进一步比如四氢呋喃等。

对所述化学处理剂在其溶液中的浓度没有特别的限定，可以根据需要适当选择，只要能够实现本发明所规定的所述非茂金属配体与所

述化学处理剂的摩尔比范围即可。

需要指出的是，在该处理步骤中，溶剂的使用并不是必需的。也就是是或，所述化学处理剂与所述接触产物的反应可以在没有溶剂存在的情况下进行，但此时化学处理剂必须为液态。

- 5 本领域的技术人员都知道，以上所述的各种接触和处理过程一般都在严格的无水无氧条件下进行，这里所说的无水无氧条件是指体系中水和氧的含量持续小于 10ppm。而且，本发明的负载型非茂金属催化剂在制备后通常在密闭氮封下微正压保存备用。

- 10 在一个实施方案中，本发明还涉及由前述负载型非茂金属催化剂的制备方法制造的镁化合物负载型非茂金属催化剂。

本发明制造的镁化合物负载型非茂金属催化剂，与助催化剂共同构成催化体系，可以用于催化烯烃的均聚/共聚。

- 15 通过以本发明的镁化合物负载型非茂金属催化剂为主催化剂，以选自铝氧烷、烷基铝、卤代烷基铝、硼氟烷、烷基硼和烷基硼铵盐中的一种或多种为助催化剂，可以催化烯烃的均聚和/或共聚。

对所述烯烃的均聚和/或共聚方法没有特别的限定，可以采用本领域公知的那些，比如可以举出淤浆法、乳液法、溶液法、本体法和气相法。

- 20 所述烯烃选自 $C_2 \sim C_{10}$ 单烯烃、双烯烃、环烯烃和其他烯键式不饱和化合物。具体而言，所述 $C_2 \sim C_{10}$ 单烯烃可以举出乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-庚烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯、1-环戊烯、降冰片烯、降冰片二烯和苯乙烯，所述双烯烃可以举出 1, 4-丁二烯、2, 5-戊二烯、1, 6-己二烯和 1, 7-辛二烯，而所述其他烯键式不饱和化合物可以举出醋酸乙烯酯和（甲基）丙烯酸酯。
25 需要在这里指出的是，本发明所说的均聚是指一种烯烃的聚合，而共聚是指两种以上烯烃之间的聚合。

如前所述，所述助催化剂可以选自铝氧烷、烷基铝、卤代烷基铝、硼氟烷、烷基硼和烷基硼铵盐，其中优选铝氧烷和烷基铝。

- 30 作为铝氧烷和烷基铝，可以采用之前作为预处理剂时所提到的那些，其中优选甲基铝氧烷和三乙基铝。

本发明的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法工艺简单可

行, 而且非茂金属配体的负载量可调, 可以大幅度地提高其负载量, 由此大幅度地提高该催化剂的聚合活性。

另外, 通过采用不同的化学处理剂用量或预处理剂用量, 可以获得聚合活性从低到高而可调的负载型非茂金属催化剂, 由此适应不同的
5 的烯烃聚合要求。因此, 本发明的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法还具有对催化剂聚合活性的可调参数多, 工艺灵活的特点。

采用本发明所获得的负载型非茂金属催化剂与助催化剂构成催化体系时, 仅需要比较少的助催化剂(比如甲基铝氧烷或三乙基铝)用量, 就可以获得高的烯烃聚合活性, 并且采用本发明所制备的负载型
10 非茂金属催化剂共聚效应明显。

而且, 采用本发明所获得的负载型非茂金属催化剂与助催化剂构成催化体系进行烯烃的均聚/共聚时, 所得到的聚合物具有高的聚合物堆密度和低的灰份, 并且其分子量分布的可调范围宽。

15 实施例

以下采用实施例进一步详细地说明本发明, 但本发明不限于这些实施例。

聚合物堆密度测定参照标准 GB 1636-79 进行(单位是 g/cm^3)。

镁化合物负载型非茂金属催化剂中镁和钛的含量采用 ICP-AES
20 进行测定。

催化剂的聚合活性按照以下方法计算: 聚合反应结束之后, 将反应釜内的聚合产物过滤并干燥, 然后称量该聚合产物的质量, 以该聚合产物质量除以所用的负载型非茂金属催化剂的质量的比值来表示催化剂的聚合活性(单位是 kg 聚合物/gCat)。

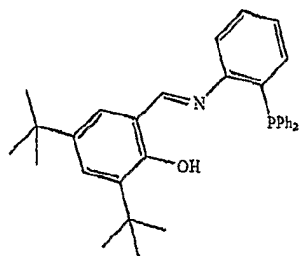
25 聚合物的分子量分布采用美国 WATERS 公司的 GPC V2000 型凝胶色谱分析仪进行测定, 以邻三氯苯为溶剂, 测定时的温度为 150°C 。

实施例 I-1

镁化合物为无水氯化镁(MgCl_2), 化学处理剂为四氯化钛(TiCl_4)。

30 称取 5g 无水氯化镁, 加入 25ml 己烷作为接触产物制备用溶剂而使其分散, 然后在搅拌下用 30 分钟滴加入四氯化钛, 在 60°C 下反应 4 小时后过滤, 己烷洗涤 3 次, 每次 25ml, 真空抽干得到接触产物。四

氯化钛与镁化合物摩尔配比为 1:2。



将结构式 的非茂金属配体溶解于己烷中（配体质量浓度为 100 克/升），然后在搅拌下加入接触产物，反应 4 小时后过滤，己烷洗涤 2 次，每次己烷用量 25ml，然后在 25℃ 下干燥 6 小时，
5 得到镁化合物负载型非茂金属催化剂。

其中配体与接触产物质量配比为 0.11:1。

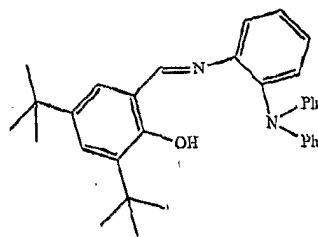
该催化剂记为 CAT-I-1，其中镁含量为 13.7wt%，钛含量为 8.4wt%。

10 实施例 I-1-1

与实施例 I-1 基本相同，但有如下改变：

镁化合物改变为溴化镁 (MgBr_2)，化学处理剂为四溴化钛 (TiBr_4)，其与镁化合物的摩尔配比为 1:4.5。

接触产物制备用溶剂改变为癸烷。



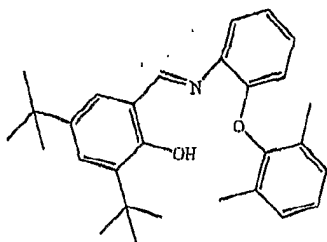
15 非茂金属配体改变为 ，溶解于癸烷中，配体质量浓度为 50 克/升，配体与接触产物质量配比为 0.22:1。

实施例 I-1-2

与实施例 I-1 基本相同，但有如下改变：

20 镁化合物改变为乙氧基氯化镁 ($\text{MgCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$)，化学处理剂改变为四氯化锆 (ZrCl_4) (甲苯溶液)，其与镁化合物的摩尔配比为 1:1。

接触产物制备用溶剂改变为甲苯。



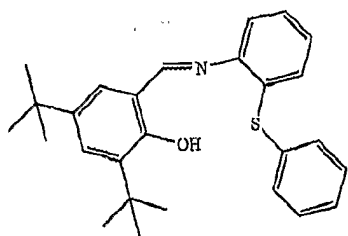
非茂金属配体改变为，溶解于甲苯中，配体质量浓度为 170 克/升，配体与接触产物质量配比为 0.29:1。

实施例 I-1-3

5 与实施例 I-1 基本相同，但有如下改变：

镁化合物改变为丁氧基溴化镁 ($\text{MgBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)$)，化学处理剂改变为四溴化锆 (ZrBr_4)，其与镁化合物的摩尔配比为 1:30。

接触产物制备用溶剂改变为戊烷。



非茂金属配体改变为，溶解于戊烷中，配体

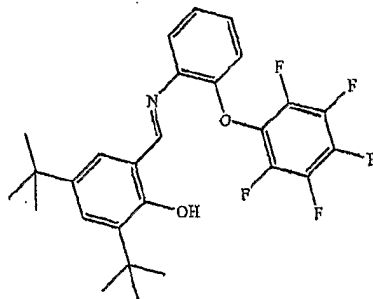
10 质量浓度为 90 克/升，配体与接触产物质量配比为 0.48:1，

实施例 I-1-4

与实施例 I-1 基本相同，但有如下改变：

15 镁化合物改变为乙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)，化学处理剂改变为四乙基钛 ($\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$)，其与镁化合物的摩尔配比为 1:25。

接触产物制备用溶剂改变为二氯甲烷。



非茂金属配体改变为，溶解于二氯甲烷中，

配体质量浓度为 214 克/升，配体与接触产物质量配比为 0.15:1。

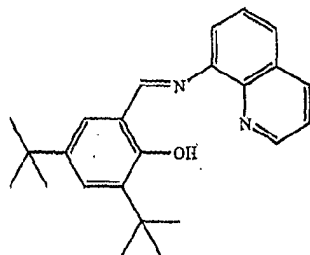
反应后不经过过滤，直接 25℃ 下真空干燥。

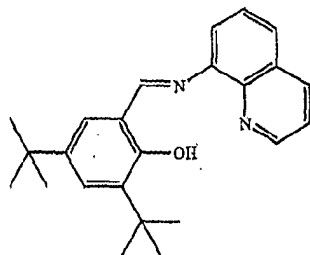
实施例 I-1-5

与实施例 I-1 基本相同，但有如下改变：

- 5 镁化合物改变为异丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2$)，化学处理剂改变为四丁基钛 ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$)，其与镁化合物的摩尔配比为 1:7.5。

接触产物制备用溶剂改变为二甲苯。



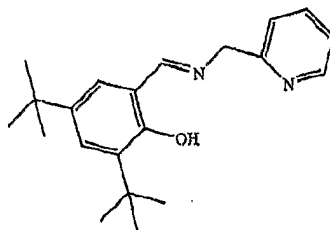
非茂金属配体改变为 ，溶解于二甲苯中。

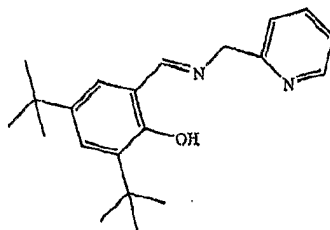
10 实施例 I-1-6

与实施例 I-1 基本相同，但有如下改变：

- 镁化合物改变为乙基镁 ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)，化学处理剂改变为三丁基氯化钛 ($\text{TiCl}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$)，其与镁化合物的摩尔配比为 1:20。

接触产物制备用溶剂改变为环己烷。



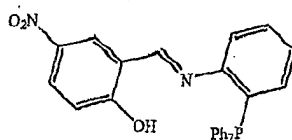
- 15 非茂金属配体改变为 ，溶解于环己烷中。

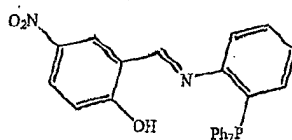
实施例 I-1-7

与实施例 I-1 基本相同，但有如下改变：

- 20 镁化合物改变为异丁基镁 ($\text{Mg}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$)，化学处理剂改变为四异丁氧基钛 ($\text{Ti}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_4$)。

接触产物制备用溶剂改变为甲基环己烷。



非茂金属配体改变为 ，溶解于甲基环己烷中。

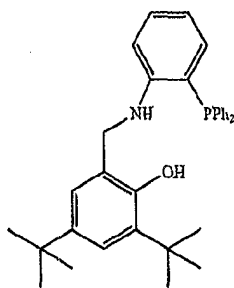
实施例 I-1-8

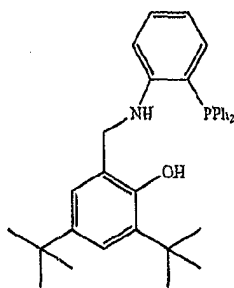
与实施例 I-1 基本相同，但有如下改变：

镁化合物改变为乙基氯化镁 ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$)，化学处理剂改变为三

5 异丁氧基乙基锆 ($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$)。

接触产物制备用溶剂改变为氯代己烷。



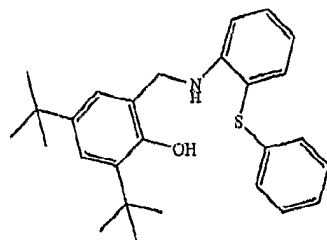
非茂金属配体改变为 ，溶解于氯代己烷中。

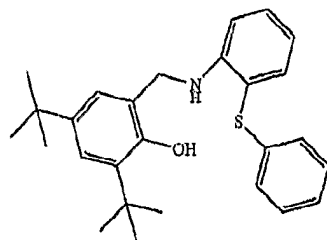
实施例 I-1-9

10 与实施例 I-1 基本相同，但有如下改变：

镁化合物改变为丁基氯化镁 ($\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}$)，化学处理剂改变为二乙氧基二氯化钛 ($\text{TiCl}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$)。

接触产物制备用溶剂改变为氯代甲苯。



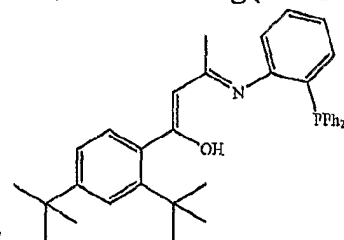
非茂金属配体改变为 ，溶解于氯代甲苯中。

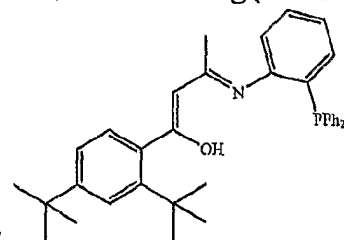
15

实施例 I-1-10

与实施例 I-1 基本相同，但有如下改变：

镁化合物改变为丁基乙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)$)。



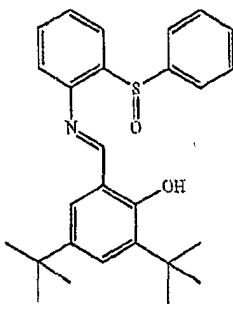
非茂金属配体改变为 。

实施例 I-1-11

与实施例 I-1 基本相同，但有如下改变：

镁化合物改变为氯化镁 (MgCl_2) 和乙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$) 的

5 混合物，两者的摩尔比为 1:2。

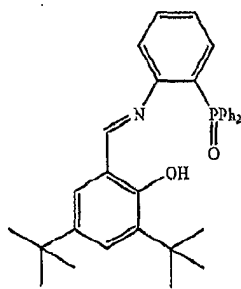


非茂金属配体改变为

实施例 I-1-12

与实施例 I-1 基本相同，但有如下改变：

10 镁化合物改变为乙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$) 和丁基镁 ($\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$) 的混合物，两者的摩尔比为 0.5:1。



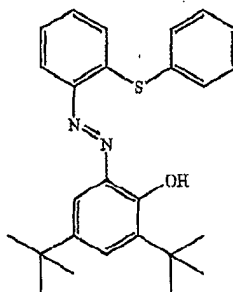
非茂金属配体改变为

实施例 I-1-13

15 与实施例 I-1 基本相同，但有如下改变：

镁化合物改变为氯化镁 (MgCl_2) 和溴化镁 (MgBr_2) 的混合物，

两者的摩尔比为 1:4。

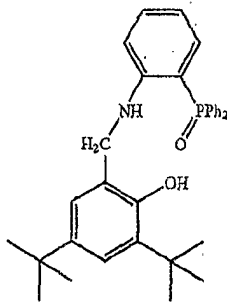


非茂金属配体改变为

实施例 I-1-14

与实施例 I-1 基本相同，但有如下改变：

5 镁化合物改变为乙氧基氯化镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$) 和乙基丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_4\text{H}_9)$) 的混合物，两者的摩尔比为 0.5:1。



非茂金属配体改变为

参考例 I-1-1

与实施例 I-1 基本相同，但有如下改变：

10 配体与接触产物的质量配比为 0.30:1。

催化剂记为 CAT-I-A。其中镁含量为 12.3wt%，钛含量为 7.9wt%。

15 由该参考例可知，接触产物制备过程相同，但负载型非茂金属催化剂中镁和钛的含量降低。这一现象是由于非茂金属配体加入量增加导致负载型非茂金属催化剂的负载量增加所致的。这说明采用本发明的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法，可以获得高的非茂金属配体负载量，并且其负载量可调。

参考例 I-1-2

20 与实施例 I-1 基本相同，但有如下改变：

四氯化钛与镁化合物的摩尔配比为 1:1。

催化剂记为 CAT-I-B。其中镁含量为 11.6wt%，钛含量为 9.7wt%。

25 在非茂金属配体加入量相同的条件下，由负载型非茂金属催化剂中钛含量增加和镁含量降低、聚合活性增加这一现象可知，采用本发明的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法，可以通过采用不同的化学处理剂用量，而得到催化烯烃聚合活性高的负载型非茂金属催化剂。

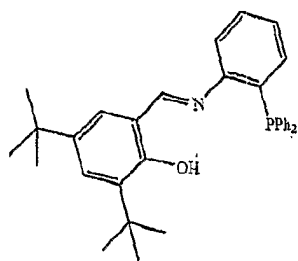
实施例 I-2

在下文中，为了表述简洁之故，将化学处理剂和预处理剂的组合统称为复合化学处理剂。

5 镁化合物为无水氯化镁，复合化学处理剂为四氯化钛和三乙基铝。

称取 5g 无水氯化镁，加入 25ml 己烷分散，继而在搅拌下用 15 分钟滴加入三乙基铝的己烷溶液，反应 1 小时后过滤，己烷洗涤 1 次，得到预处理产品，再向其中在搅拌下用 30 分钟滴加四氯化钛，在 60℃ 下反应 2 小时后过滤，用己烷洗涤 3 次，每次己烷用量 25ml，25℃
10 干燥 6 小时后制得接触产物。

其中，四氯化钛与无水氯化镁摩尔配比为 1:2，无水氯化镁与三乙基铝摩尔比为 1:1。



将结构式 的非茂金属配体溶解于己烷中（配体质量浓度为 100 克/升），然后在搅拌下加入接触产物，反应 4 小时后
15 过滤，己烷洗涤 2 遍，每次己烷用量 25ml，然后 25℃ 下干燥 6 小时，得到镁化合物负载型非茂金属催化剂。

其中配体与接触产物质量配比为 0.11:1。

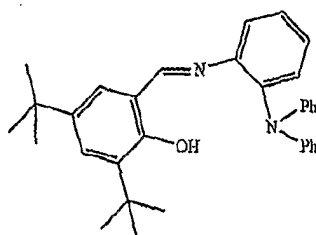
催化剂记为 CAT-I-2。

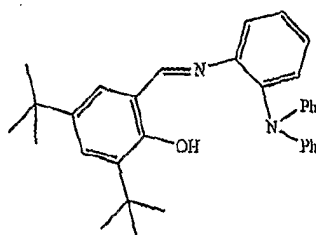
20 实施例 I-2-1

与实施例 I-2 基本相同，但有如下改变：

镁化合物改变为溴化镁 (MgBr_2)，复合化学处理剂为四氯化钛 - 甲基铝氧烷，四氯化钛与镁化合物摩尔比为 1:4.5，溴化镁与甲基铝氧烷的摩尔比为 1:1.8。

25 先在搅拌下用 15 分钟滴加入甲基铝氧烷的甲苯溶液，反应 2 小时后过滤，甲苯洗涤 1 次，再在搅拌下用 30 分钟滴加四氯化钛，在 105℃ 下反应 0.5 小时后过滤，甲苯洗涤 2 次。



非茂金属配体改变为 , 溶解于甲苯中。

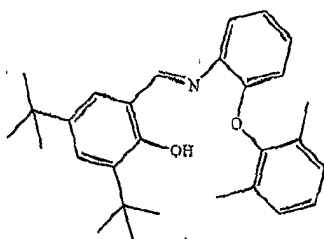
配体质量浓度为 50 克/升, 配体与接触产物质量配比为 0.22:1。

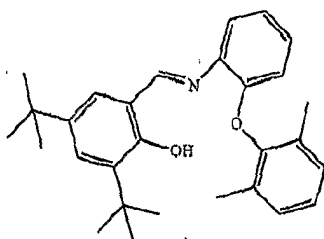
实施例 I-2-2

5 与实施例 I-2 基本相同, 但有如下改变:

镁化合物改变为乙氧基氯化镁 ($\text{MgCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$), 复合化学处理剂为四氯化锆 (ZrCl_4) - 三乙基铝, 四氯化锆和乙氧基氯化镁摩尔比为 1:5, 乙氧基氯化镁与三乙基铝的摩尔配比为 1:1。

10 先在搅拌下用 15 分钟滴加入三乙基铝的庚烷溶液, 反应 2 小时后过滤, 庚烷洗涤 2 次, 再在搅拌下用 30 分钟滴加四氯化锆的甲苯溶液, 在 100°C 下反应 4 小时后过滤, 庚烷洗涤 1 次。



非茂金属配体改变为 , 溶解于庚烷中。

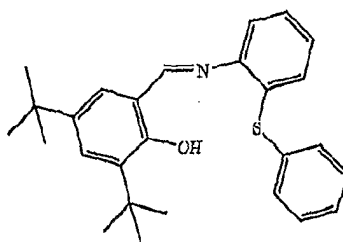
配体质量浓度为 170 克/升, 配体与接触产物质量配比为 0.29:1。

15 实施例 I-2-3

与实施例 I-2 基本相同, 但有如下改变:

复合化学处理剂为四溴化钛 (TiBr_4) - 三乙基铝, 四溴化钛与镁化合物的摩尔比为 1: 25。

20 先在搅拌下用 15 分钟滴加入三乙基铝的癸烷溶液, 反应 1 小时后, 再在搅拌下用 30 分钟滴加四溴化钛的癸烷溶液, 在 110°C 下反应 1 小时后过滤, 癸烷洗涤 1 次。



非茂金属配体改变为，溶解于癸烷中。

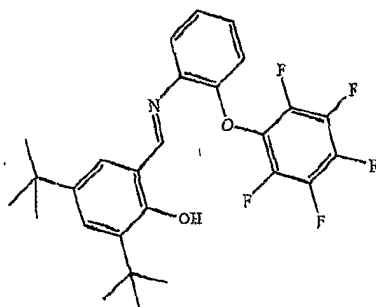
配体质量浓度为 79 克/升，配体与接触产物质量配比为 0.48:1。

实施例 I-2-4

5 与实施例 I-2 基本相同，但有如下改变：

复合化学处理剂为四溴化锆 (ZrBr_4) - 三异丁基铝，四溴化锆和镁化合物的摩尔比为三异丁基铝摩尔比为 1:50，镁化合物与三异丁基铝的摩尔比为 1: 6。

10 先在搅拌下用 15 分钟滴加入三异丁基铝的戊烷溶液，反应 1 小时后，再在搅拌下用 30 分钟滴加四溴化锆的戊烷溶液，在 30°C 下反应 8 小时后过滤，戊烷洗涤。



非茂金属配体改变为，溶解于二氯甲烷中。

配体质量浓度为 214 克/升，配体与接触产物质量配比为 0.15:1。
直接真空抽干。

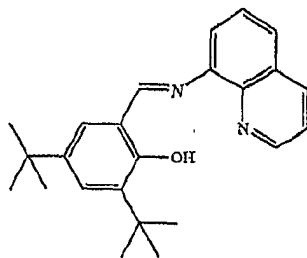
15

实施例 I-2-5

与实施例 I-2 基本相同，但有如下改变：

镁化合物改变为乙氧基镁。

20 复合化学处理剂为四氯化钛 - 三甲基铝，四氯化钛与镁化合物的摩尔比为 1: 35，镁化合物和三甲基铝摩尔比为 1:1.2。乙苯洗涤。



非茂金属配体改变为

，溶解于乙苯中。

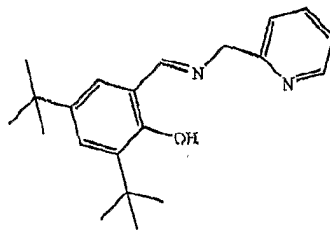
实施例 I-2-6

与实施例 I-2 基本相同，但有如下改变：

5

镁化合物改变为异丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2$)。

复合化学处理剂为四氯化钛 - 三乙氧基铝，四氯化钛与镁化合物的摩尔比为 1: 14，镁化合物与三乙氧基铝摩尔比为 1:4。



非茂金属配体改变为

，溶解于环己烷中。

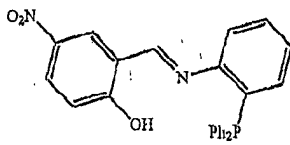
10

实施例 I-2-7

与实施例 I-2 基本相同，但有如下改变：

镁化合物改变为乙基氯化镁 ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$)。

复合化学处理剂为四氯化钛 - 三异丁基铝氧烷。



非茂金属配体改变为

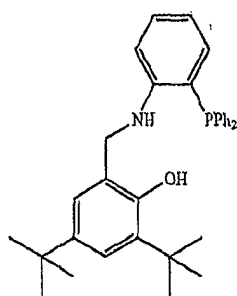
，溶解于甲基环己烷中。

15

实施例 I-2-8

与实施例 I-2 基本相同，但有如下改变：

镁化合物改变为丁基乙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)$)。

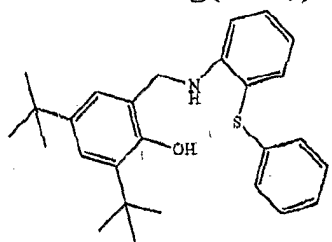


非茂金属配体改变为

实施例 I-2-9

与实施例 I-2 基本相同，但有如下改变：

- 5 镁化合物改变为丁基氯化镁 ($\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}$)。

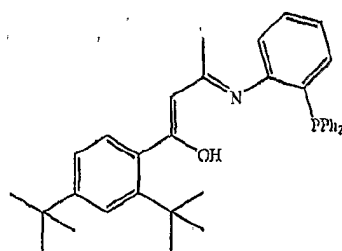


非茂金属配体改变为

实施例 I-2-10

与实施例 I-2 基本相同，但有如下改变：

- 10 镁化合物改变为氯化镁 (MgCl_2) 和乙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$) 的混合物，两者的摩尔比为 1:2。



非茂金属配体改变为

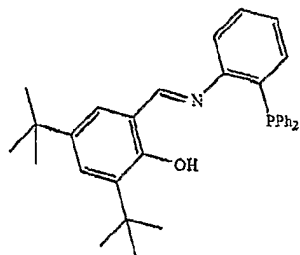
实施例 I-3

- 15 镁化合物为无水氯化镁，化学处理剂为四氯化钛。

将 5g 无水氯化镁溶解于四氢呋喃和乙醇混合溶液中，加热到 60 °C，搅拌反应 1.5 小时后形成溶液，加入己烷使镁化合物沉淀，然后过滤，25ml 己烷洗涤 1 次，真空加热到 80 °C 抽干制得改性镁化合物。

在所得改性镁化合物中加入 50ml 己烷，在搅拌下用 30 分钟滴加

入四氯化钛，在 60℃ 下反应 4 小时，过滤，采用己烷洗涤 3 次，每次己烷用量 25ml，然后加热到 90℃ 干燥 2 小时，得到接触产物。



将结构式

的非茂金属配体溶解于己烷中，然后

在搅拌下加入接触产物，反应 4 小时后过滤，采用己烷洗涤 2 次，每

5 次己烷用量 25ml，然后 25℃ 下干燥 2 小时，得到镁化合物负载型非茂金属催化剂。

其中，无水氯化镁与四氢呋喃的摩尔比为 1:12，与乙醇的摩尔比为 1:4，四氯化钛与改性镁化合物中镁的摩尔配比为 1:2，沉淀用己烷溶剂与四氢呋喃体积比为 1: 1.25，配体质量浓度为 100 克/升，配体与接触产物质量配比为 0.11:1。

该催化剂记为 CAT-I-3。

实施例 I-3-1

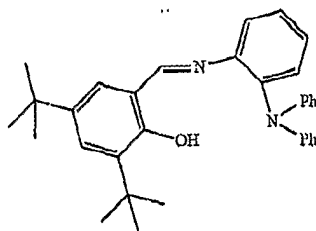
与实施例 I-3 基本相同，但有如下改变：

15 氯化镁改为溴化镁 (MgBr_2)，与四氢呋喃的摩尔比为 1:20。

乙醇改为丙醇，溴化镁与丙醇的摩尔比为 1:3。

化学处理剂改变为四溴化钛 (TiBr_4)，与改性镁化合物中镁的摩尔配比为 1:4.5。

20 采用癸烷使镁化合物沉淀，并用癸烷洗涤 2 次。沉淀用癸烷溶剂与四氢呋喃体积比为 1: 2。



非茂金属配体改变为

，溶解于癸烷中。

配体质量浓度为 50 克/升，配体与接触产物质量配比为 0.22:1。

实施例 I-3-2

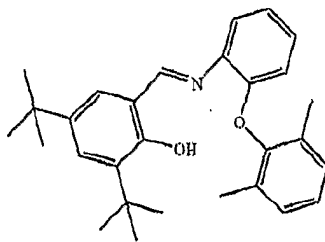
与实施例 I-3 基本相同，但有如下改变：

氯化镁改为乙氧基氯化镁 ($\text{MgCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$)，与四氢呋喃的摩尔比为 1:20。

5 乙醇改为丁醇，乙氧基氯化镁与丁醇的摩尔比为 1:6。

化学处理剂改变为 (ZrCl_4)，首先溶解于甲苯中，四氯化锆与改性镁化合物中镁的摩尔配比为 1:1。

采用戊烷使镁化合物沉淀，并用戊烷洗涤 3 次，沉淀用戊烷溶剂与四氢呋喃体积比为 1: 4。



10 非茂金属配体改变为 ，溶解于甲苯中。

配体质量浓度为 170 克/升，配体与接触产物质量配比为 0.29:1。

实施例 I-3-3

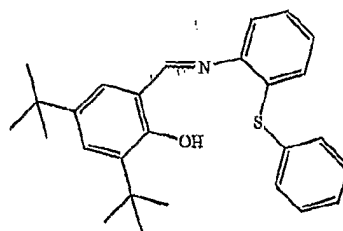
与实施例 I-3 基本相同，但有如下改变：

15 氯化镁改为丁氧基溴化镁 ($\text{MgBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)$)，乙醇改为己醇。

丁氧基溴化镁与四氢呋喃的摩尔比为 1:14，与己醇的摩尔比为 1:15。

化学处理剂改变为四溴化锆 (ZrBr_4)，与改性镁化合物中镁的摩尔配比为 1:30。

20 采用环己烷使镁化合物沉淀，并用环己烷洗涤，沉淀用环己烷溶剂与四氢呋喃体积比为 1: 6。



非茂金属配体改变为 ，溶解于环己烷中。

配体质量浓度为 79 克/升，配体与接触产物质量配比为 0.48:1。

实施例 I-3-4

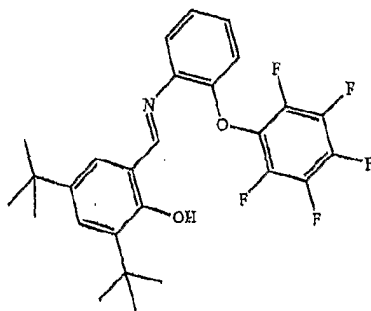
与实施例 I-3 基本相同, 但有如下改变:

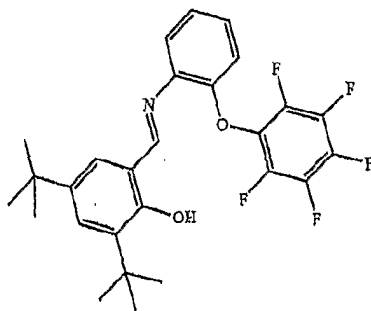
氯化镁改为乙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$), 乙氧基镁与四氢呋喃的摩尔比为 1:10。

5 乙醇改为庚醇, 丁氧基氯化镁与庚醇的摩尔比为 1:6.3。

化学处理剂改变为四乙基钛 ($\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$), 与改性镁化合物中镁的摩尔配比为 1:25。

接触产物制备用溶剂改变为二氯甲烷。



非茂金属配体改变为 , 溶解于二氯甲烷中。

10 配体质量浓度为 214 克/升, 配体与接触产物质量配比为 0.15:1。
不经过过滤, 直接 25℃ 下真空干燥。

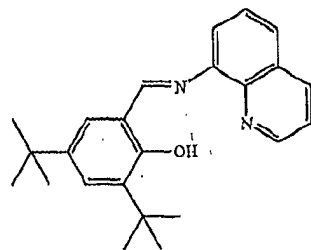
实施例 I-3-5

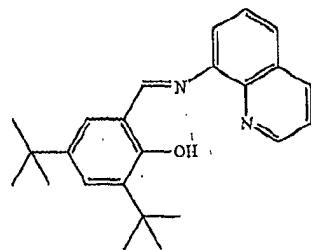
与实施例 I-3 基本相同, 但有如下改变:

15 氯化镁改为异丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2$), 异丁氧基镁与四氢呋喃的摩尔比为 1:25; 乙醇改为环己醇。

化学处理剂改变为 ($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$), 与改性镁化合物中镁的摩尔配比为 1:7.5。

接触产物制备用溶剂改变为二甲苯。



20 非茂金属配体改变为 , 溶解于二甲苯中。

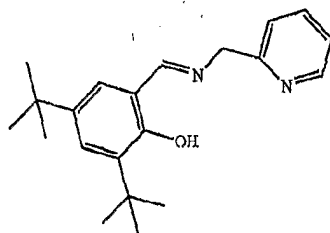
实施例 I-3-6

与实施例 I-3 基本相同, 但有如下改变:

镁化合物改变为乙基镁 ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$), 乙醇改为苯基丁醇;

化学处理剂改变为三丁基氯化钛 ($\text{TiCl}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$), 三丁基氯化钛与改性镁化合物中镁摩尔配比为 1:20;

5 采用环己烷使镁化合物沉淀, 并用环己烷洗涤。



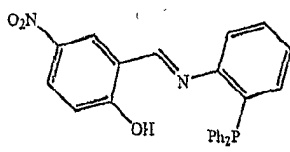
非茂金属配体改变为 , 溶解非茂金属配体的溶剂改变为环己烷。

实施例 I-3-7

10 与实施例 I-3 基本相同, 但有如下改变:

镁化合物改变为异丁基镁 ($\text{Mg}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$), 化学处理剂改变为四异丁氧基钛 ($\text{Ti}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_4$).

接触产物制备用溶剂改变为甲基环己烷。



非茂金属配体改变为 , 溶解于甲基环己烷中。

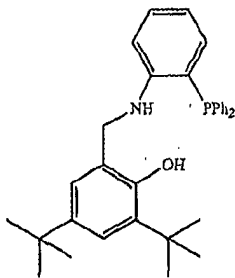
15

实施例 I-3-8

与实施例 I-3 基本相同, 但有如下改变:

镁化合物改变为乙基氯化镁 ($\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$), 化学处理剂改变为三异丁氧基乙基锆 ($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$).

20 接触产物制备用溶剂改变为氯代己烷。



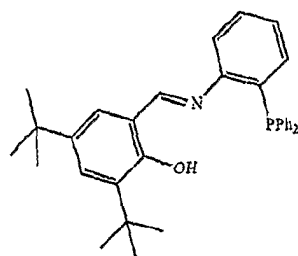
非茂金属配体改变为 , 溶解于氯代己烷中。

实施例 I-4

镁化合物为无水氯化镁，改性镁化合物的制备过程同实施例 I-3。

复合化学处理剂为四氯化钛和三乙基铝。

- 5 在该改性镁化合物中在搅拌下用 15 分钟滴加入三乙基铝的己烷溶液（浓度为 0.88mol/L），反应 1 小时后，再在搅拌下用 30 分钟滴加四氯化钛，在 60℃ 下反应 2 小时后过滤，己烷洗涤 3 次，每次己烷用量 25ml，25℃ 干燥后 6 小时制得接触产物。



将结构式 的非茂金属配体，溶解于己烷中，然

- 10 后在搅拌下加入上述接触产物，反应 4 小时，过滤，己烷洗涤 2 次，每次己烷用量 25ml，然后 25℃ 下干燥 6 小时，得到镁化合物负载型非茂金属催化剂。

其中，四氯化钛和改性氯化镁的摩尔比为 1:2，改性镁化合物中镁的与三乙基铝的摩尔配比为 1:1。

- 15 配体质量浓度为 100 克/升，配体与接触产物质量配比为 0.11:1。该催化剂记为 CAT-I-4。

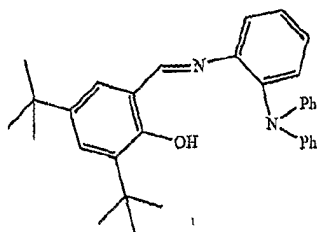
实施例 I-4-1

与实施例 I-4 基本相同，但有如下改变：

- 20 改性镁化合物的制备过程同实施例 I-3-1。

复合化学处理剂为四氯化钛-甲基铝氧烷。先在搅拌下用 15 分钟滴加入甲基铝氧烷的甲苯溶液（浓度为 10wt%），反应 4 小时后，过滤，再在搅拌下用 30 分钟滴加四氯化钛，在 105℃ 下反应 0.5 小时后过滤，癸烷洗涤 2 次。

- 25 其中，四氯化钛与与改性镁化合物中镁的摩尔比为 1:6，改性镁化合物中镁与甲基铝氧烷的摩尔配比为 1:2。



非茂金属配体改变为 , 溶解于癸烷中。

配体质量浓度为 50 克/升, 配体与接触产物质量配比为 0.22:1。

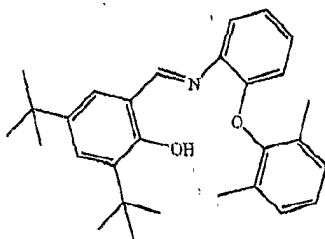
实施例 I-4-2

5 与实施例 I-4 基本相同, 但有如下改变:

改性镁化合物的制备过程同实施例 I-3-2。

复合化学处理剂为四氯化锆 (ZrCl_4) - 三乙基铝, 四氯化锆与改性镁化合物中镁的摩尔比为 1: 25, 改性镁化合物中镁与三乙基铝摩尔比为 1:0.5。

10 其中, 先在搅拌下用 15 分钟滴加入三乙基铝的甲苯溶液, 反应 2 小时后过滤, 甲苯洗涤 1 次, 再在搅拌下用 30 分钟滴加四氯化锆的甲苯溶液, 在 100°C 下反应 4 小时后过滤, 甲苯洗涤。



非茂金属配体改变为 , 溶解于甲苯中。

配体质量浓度为 170 克/升, 配体与接触产物质量配比为 0.29:1。

15

实施例 I-4-3

与实施例 I-4 基本相同, 但有如下改变:

改性镁化合物的制备过程同实施例 I-3-3。

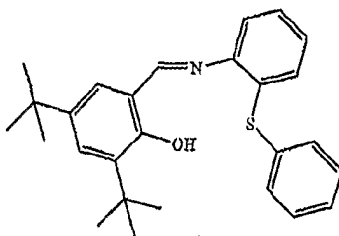
采用环己烷使镁化合物沉淀, 并用环己烷洗涤。

20

复合化学处理剂为四溴化钛 (TiBr_4) - 三乙基铝, 四溴化钛与改性镁化合物中镁的摩尔比为 1:35, 改性镁化合物中镁的与三乙基铝摩尔配比为 1:6。

先在搅拌下用 15 分钟滴加入三乙基铝的癸烷溶液, 反应 1 小时后再在搅拌下用 30 分钟滴加四溴化钛的癸烷溶液, 在 110°C 下反应 1 小

时后过滤，癸烷洗涤 4 次。



非茂金属配体改变为，溶解于癸烷中。

配体质量浓度为 79 克/升，配体与接触产物质量配比为 0.48:1。

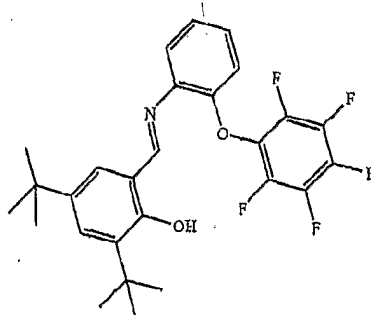
5 实施例 I-4-4

与实施例 I-4 基本相同，但有如下改变：

改性镁化合物的制备过程同实施例 I-3-4。

复合化学处理剂为四氯化钛 - 三甲基铝，四氯化钛与改性镁化合物中镁的摩尔比为 1:12，改性镁化合物中镁的与三甲基铝摩尔配比为 1:3。

先在搅拌下用 15 钟滴加入三乙基铝的戊烷溶液，反应 1 小时后，再在搅拌下用 30 分钟滴加四溴化锆的戊烷溶液，在 30℃ 下反应 8 小时后过滤，二氯甲烷洗涤。



非茂金属配体改变为，溶解于二氯甲烷中。

15 配体质量浓度为 214 克/升，配体与接触产物质量配比为 0.15:1。不经过过滤，直接 25℃ 下真空干燥。

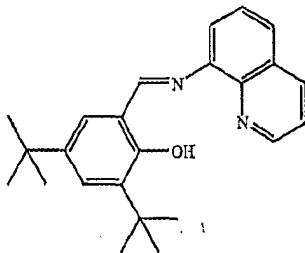
实施例 I-4-5

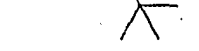
与实施例 I-4 基本相同，但有如下改变：

20 改性镁化合物的制备过程同实施例 I-3-5。

复合化学处理剂为四溴化锆 - 三异丁基铝，四溴化锆与改性镁化合物中镁的摩尔比为 1:45，改性镁化合物中镁的与三异丁基铝摩尔配比为 1:1.4。先在搅拌下用 15 分钟滴加入三异丁基铝，反应 1 小时后，

再在搅拌下用 30 分钟滴加四溴化锆的二甲苯溶液，在 50℃ 下反应 8 小时后过滤，二甲苯洗涤。



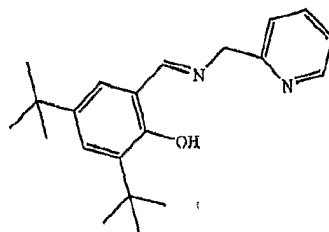
非茂金属配体改变为 , 溶解于二甲苯中。

5 实施例 I-4-6

与实施例 I-4 基本相同，但有如下改变：

改性镁化合物的制备过程同实施例 I-3-6。

复合化学处理剂为四氯化钛 - 三乙氧基铝，四氯化钛与改性镁化合物中镁的摩尔比为 1:60，改性镁化合物中镁的与三乙氧基铝摩尔配
10 比为 1:5.7。



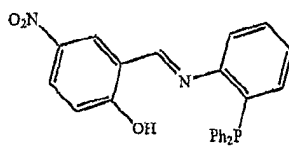
非茂金属配体改变为 , 溶解于环己烷中。

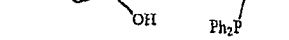
实施例 I-4-7

与实施例 I-4 基本相同，但有如下改变：

15 改性镁化合物的制备过程同实施例 I-3-7。

复合化学处理剂为四氯化钛 - 三异丁基铝氧烷。



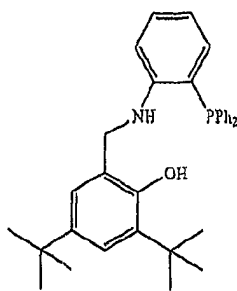
非茂金属配体改变为 , 溶解于甲基环己烷中。

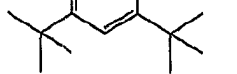
实施例 I-4-8

20 与实施例 I-4 基本相同，但有如下改变：

改性镁化合物的制备过程同实施例 I-3-8。

接触产物制备用溶剂改变为氯代己烷。



非茂金属配体改变为 ，溶解于氯代己烷中。

实施例 I-5 (应用实施例)

- 将本发明实施例中制得的催化剂 CAT-I-1、CAT-I-2、CAT-I-3、
 5 CAT-I-4 以及参考例中制得的 CAT-I-A 和 CAT-I-B 分别在 2 升聚合高压釜中采用淤浆聚合工艺，以己烷为聚合溶剂，以甲基铝氧烷或三乙基铝为助催化剂，在总压 0.8MPa、聚合温度 85℃、氢气分压 0.2MPa 和反应时间为 2 小时的条件下使乙烯均聚，研究改变助催化剂用量（铝钛摩尔比）和种类时，对催化剂的聚合活性和聚合物堆密度的影响，
 10 结果如表 I-1 所示。

表 I-1. 镁化合物负载型非茂金属催化剂的烯烃聚合反应效果

序号	催化剂编号	助催化剂	铝钛摩尔比	聚合活性 (kgPE/gCat)	聚合物堆密度 (g/cm ³)
1	CAT-I-1	三乙基铝	90	4.34	0.274
2	CAT-I-1	三乙基铝	500	4.47	0.275
3	CAT-I-1	甲基铝氧烷	140	4.81	0.292
4	CAT-I-1	甲基铝氧烷	500	4.93	0.294
5	CAT-I-A	三乙基铝	90	4.77	0.277
6	CAT-I-B	三乙基铝	90	6.42	0.313
7	CAT-I-2	三乙基铝	90	6.79	0.334
8	CAT-I-2	甲基铝氧烷	140	7.21	0.342
9	CAT-I-3	三乙基铝	90	13.40	0.365
10	CAT-I-3	甲基铝氧烷	140	14.16	0.350
11	CAT-I-4	三乙基铝	90	15.93	0.352
12	CAT-I-4	甲基铝氧烷	140	16.83	0.333

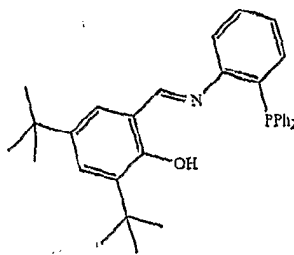
通过表 I-1 中序号 1 与 2、3 与 4 的试验结果数据的对比可知，增加助催化剂三乙基铝的用量，即提高铝钛摩尔比时，对催化剂聚合活性和聚合物堆密度的影响不显著。由此可以说明，采用本发明提供的方法制备的镁化合物负载型非茂金属催化剂，不需要通过提高助催化剂用量来提高烯烃聚合活性，也就是说仅需要比较少的助催化剂用量就可以获得高的烯烃聚合活性。

通过表 I-1 中序号 1 与 5 和 6 的试验结果数据的对比可知，通过提高化学处理剂用量或非茂金属配体加入量，可以提高所得的催化剂的聚合活性，并且改善聚合物的堆密度。由此可以说明，采用本发明提供的方法制备的镁化合物负载型非茂金属催化剂，其聚合活性灵活可调，因此可广泛地适应于不同的烯烃聚合要求。

另外，通过表 I-1 中序号 7 与 8、9 与 10、11 与 12 的试验结果数据的对比可知，改变助催化剂的种类对催化剂聚合活性和聚合物堆密度的影响不显著。由此可以说明，采用本发明提供的方法制备的镁化合物负载型非茂金属催化剂，在选择助催化剂的种类时具有更大的宽容度。

实施例 II-1

镁化合物采用无水氯化镁 (MgCl_2)，化学处理剂采用四氯化钛 (TiCl_4)。



非茂金属配体采用结构式为 的化合物。

称取一定量的非茂金属配体，加入 25ml 二氯甲烷溶解，再加入 5g 无水氯化镁，在 30℃ 条件下反应 4 小时，过滤，己烷洗涤 2 次，每次 25ml，然后抽真空干燥得到接触产物。

量取 25ml 己烷溶剂，加入到接触产物中，在搅拌条件下用 15 分钟滴加入化学处理剂，在 30℃ 下反应 4 小时后，过滤，己烷洗涤 3 次，每次 25ml，最后抽真空干燥得到负载型非茂金属催化剂。

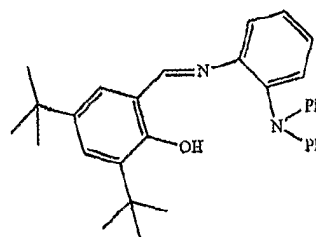
化学处理剂与非茂金属配体的摩尔配比为 1: 0.5。非茂金属配体与镁化合物的摩尔配比为 1: 5。

该催化剂记为 CAT-II-1。

5 实施例 II-1-1

与实施例 II-1 基本相同，但有如下改变：

镁化合物改变为溴化镁 (MgBr_2)，化学处理剂改变为四氯化锆



(ZrCl_4)。非茂金属配体采用结构式为

的化合物。

采用甲苯溶剂溶解非茂金属配体，甲苯洗涤，抽真空干燥。

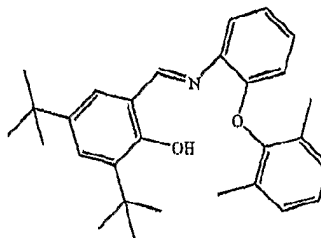
10 化学处理剂与非茂金属配体的摩尔配比为 1: 0.3。

非茂金属配体与镁化合物的摩尔配比为 1: 3。

实施例 II-1-2

与实施例 II-1 基本相同，但有如下改变：

15 镁化合物改变为乙氧基氯化镁 ($\text{MgCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$) 化学处理剂改变为四乙基钛 ($\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$)。



非茂金属配体采用结构式为

的化合物。

采用己烷溶剂溶解非茂金属配体，己烷洗涤，抽真空干燥。

化学处理剂与非茂金属配体的摩尔配比为 1: 0.9。

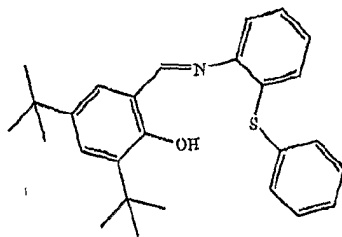
20 非茂金属配体与镁化合物的摩尔配比为 1: 7。

实施例 II-1-3

与实施例 II-1 基本相同，但有如下改变：

镁化合物改变为丁氧基溴化镁 ($\text{MgBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)$)，化学处理剂改变为

三异丁基氯化钛 ($\text{TiCl}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$).



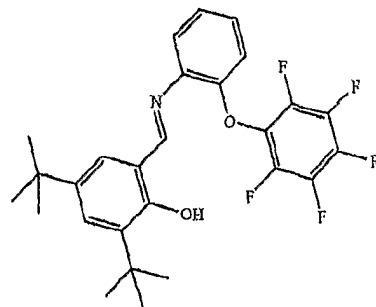
非茂金属配体采用结构式为 的化合物。

采用二氯甲烷溶剂溶解非茂金属配体，直接抽真空干燥，不经过过滤洗涤步骤。

5 化学处理剂与非茂金属配体的摩尔配比为 1: 0.7。

实施例 II-1-4

与实施例 II-1 基本相同，但有如下改变：镁化合物改变为乙氧基



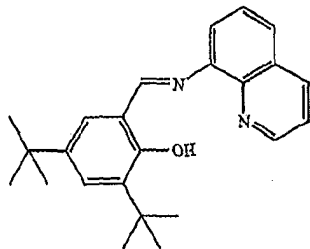
镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$), 非茂金属配体采用结构式为

10 的化合物，采用氯代甲苯溶剂溶解非茂金属配体。

实施例 II-1-5

与实施例 II-1 基本相同，但有如下改变：

镁化合物改变为异丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2$), 非茂金属配体采用

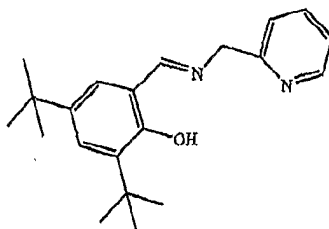


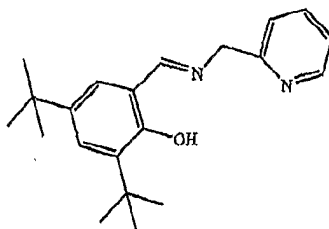
15 结构式为

的化合物，采用环己烷溶剂溶解非茂金属配体。

实施例 II-1-6

与实施例 II-1 基本相同，但有如下改变：

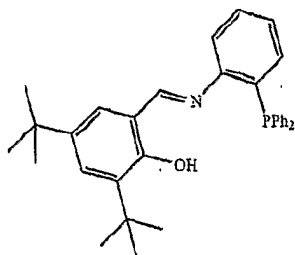


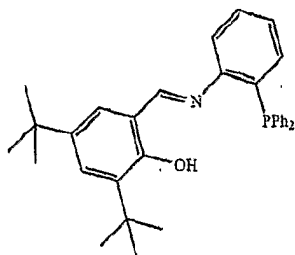
非茂金属配体采用结构式为  的化合物，采用氯代环己烷溶解非茂金属配体。

5

实施例 II-2

镁化合物为无水氯化镁，化学处理剂为四氯化钛。非茂金属配体



采用结构式为  的化合物。

改性镁化合物的制备过程同实施例 I-3。

10 称取非茂金属配体，加入 25ml 二氯甲烷溶剂溶解，再加入改性镁化合物，在 30℃ 条件下反应 4 小时，过滤，己烷洗涤 2 次，每次 25ml，然后抽真空干燥得到接触产物。

量取 25ml 己烷加入到接触产物中，在搅拌条件下用 30 分钟滴加入化学处理剂，在 30℃ 下反应 4 小时后，过滤，己烷洗涤 3 次，每次 15 25ml，最后抽真空干燥得到负载型非茂金属催化剂。

化学处理剂与非茂金属配体的摩尔配比为 1: 0.5，非茂金属配体与镁化合物的摩尔配比为 1: 5。

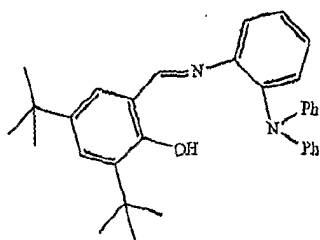
该催化剂记为 CAT-II-2。

20 实施例 II-2-1

与实施例 II-2 基本相同，但有如下改变：

改性镁化合物的制备过程同实施例 I-3-1。

化学处理剂改变为四氯化锆 (ZrCl₄)。非茂金属配体采用结构式



为 的化合物。

采用甲苯溶剂溶解非茂金属配体，甲苯洗涤，抽真空干燥。

化学处理剂与非茂金属配体的摩尔配比为 1: 0.3。

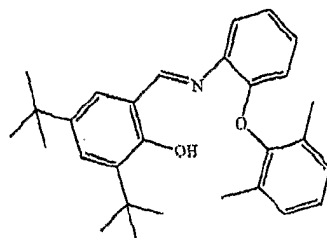
非茂金属配体与镁化合物的摩尔配比为 1: 3。

5

实施例 II-2-2

与实施例 II-2 基本相同，但有如下改变：

改性镁化合物的制备过程同实施例 I-3-2。



非茂金属配体采用结构式为 的化合物。

10

采用己烷溶剂溶解非茂金属配体，己烷洗涤，抽真空干燥。

化学处理剂与非茂金属配体的摩尔配比为 1: 0.9。

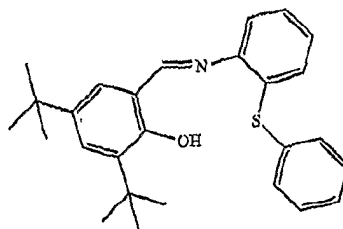
非茂金属配体与镁化合物的摩尔配比为 1: 7。

实施例 II-2-3

15

与实施例 II-2 基本相同，但有如下改变：

改性镁化合物的制备过程同实施例 I-3-3。



非茂金属配体采用结构式为 的化合物。

采用二氯甲烷溶剂溶解非茂金属配体，直接抽真空干燥，不经过过滤洗涤步骤。

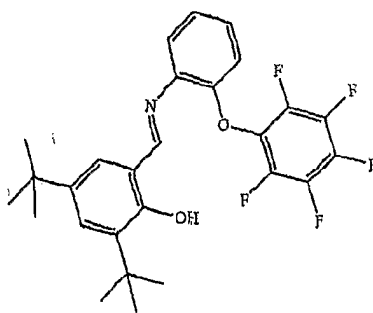
20

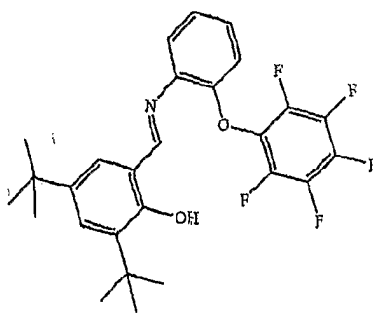
三异丁基氯化钛与非茂金属配体的摩尔配比为 1: 0.7。

实施例 II-2-4

与实施例 II-2 基本相同，但有如下改变：

改性镁化合物的制备过程同实施例 I-3-4。

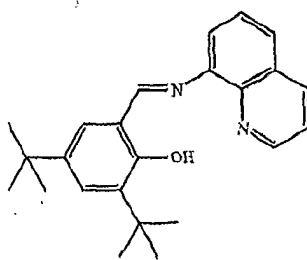


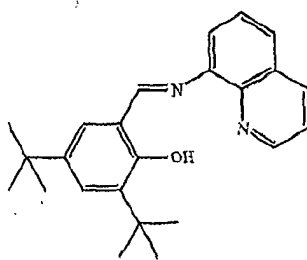
5 非茂金属配体采用结构式为  的化合物，
采用氯代甲苯溶剂溶解非茂金属配体。

实施例 II-2-5

与实施例 II-2 基本相同，但有如下改变：

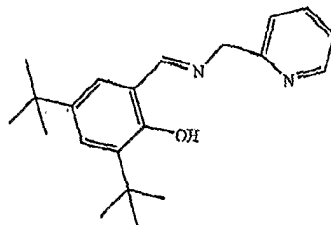
改性镁化合物的制备过程同实施例 I-3-5。

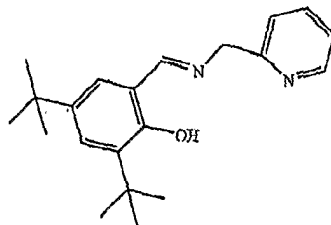


10 非茂金属配体采用结构式为  的化合物，采用环
己烷溶剂溶解非茂金属配体。

实施例 II-2-6

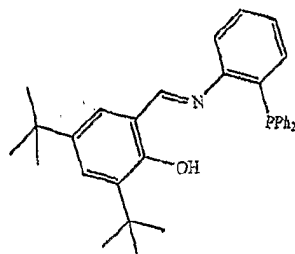
与实施例 II-2 基本相同，但有如下改变：

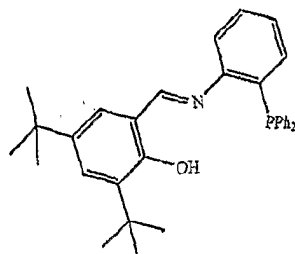


15 非茂金属配体采用结构式为  的化合物，采用
氯代环己烷溶剂溶解非茂金属配体。

实施例 II-3

镁化合物采用无水氯化镁 (MgCl_2)，化学处理剂采用四氯化钛 (TiCl_4)。



非茂金属配体采用结构式为  的化合物。

- 5 称取 5g 无水氯化镁，加入 25ml 甲苯，搅拌条件下用 15 分钟滴加入甲基铝氧烷，90℃ 反应 2 小时后过滤，甲苯洗涤 2 次，每次 25ml，然后在 90℃ 条件下抽真空干燥得到经过预处理的镁化合物。其中镁化合物与甲基铝氧烷的摩尔配比为 1: 1。

- 10 称取非茂金属配体，加入 25ml 二氯甲烷溶解，再加入 5g 经过预处理的镁化合物，在 30℃ 条件下反应 4 小时，过滤，己烷洗涤 2 次，每次 25ml，然后抽真空干燥得到接触产物。

量取 25ml 己烷溶剂，加入到接触产物中，在搅拌条件下用 30 分钟滴加入化学处理剂，在 30℃ 下搅拌 4 小时后，过滤，己烷洗涤 3 次，每次 25ml，最后抽真空干燥得到负载型非茂金属催化剂。

- 15 化学处理剂与非茂金属配体的摩尔配比为 1: 0.5。

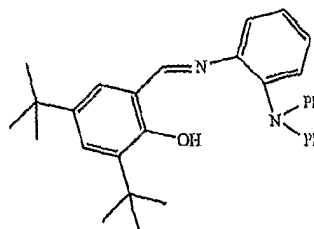
非茂金属配体与镁化合物的摩尔配比为 1: 5。

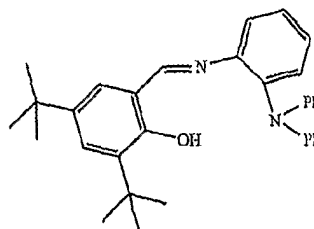
该催化剂记为 CAT-II-3。

实施例 II-3-1

- 20 与实施例 II-3 基本相同，但有如下改变：

镁化合物改变为溴化镁 (MgBr_2)，化学处理剂改变为四氯化锆



(ZrCl_4)。非茂金属配体采用结构式为  的化合物。

称取镁化合物，加入乙苯溶剂，搅拌条件下用 15 分钟滴加入异丁基铝氧烷，100℃ 反应 2 小时后过滤，乙苯溶剂洗涤，然后在 100℃ 条

件下抽真空干燥得到经过预处理的镁化合物。其中镁化合物与异丁基铝氧烷的摩尔配比为 1: 3。

采用甲苯溶剂溶解非茂金属配体，甲苯洗涤，抽真空干燥。

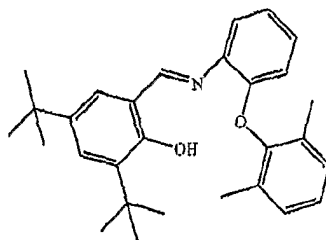
化学处理剂与非茂金属配体的摩尔配比为 1: 0.3。

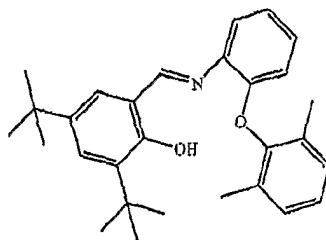
5 非茂金属配体与镁化合物的摩尔配比为 1: 3。

实施例 II-3-2

与实施例 II-3 基本相同，但有如下改变：

10 镁化合物改变为乙氧基氯化镁 ($\text{MgCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$) 化学处理剂改变为四乙基钛 ($\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$)。



非茂金属配体采用结构式为  的化合物。

15 称取镁化合物，加入己烷溶剂，搅拌条件下用 15 分钟滴加入三乙基铝，60℃反应 4 小时后过滤，己烷洗涤，然后在 90℃条件下抽真空干燥得到经过预处理的镁化合物。其中镁化合物与三乙基铝的摩尔配比为 1: 2。

采用己烷溶剂溶解非茂金属配体，己烷洗涤，抽真空干燥。

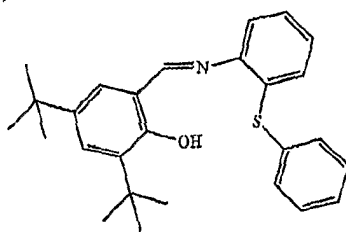
化学处理剂与非茂金属配体的摩尔配比为 1: 0.9。

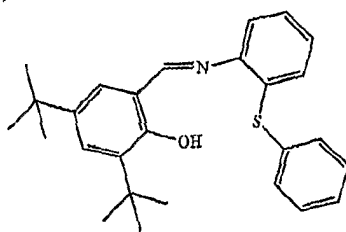
非茂金属配体与镁化合物的摩尔配比为 1: 7。

20 实施例 II-3-3

与实施例 II-3 基本相同，但有如下改变：

镁化合物改变为丁氧基溴化镁 ($\text{MgBr}(\text{OC}_4\text{H}_9)$)，化学处理剂改变为三异丁基氯化钛 ($\text{TiCl}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$)。



非茂金属配体采用结构式为  的化合物。

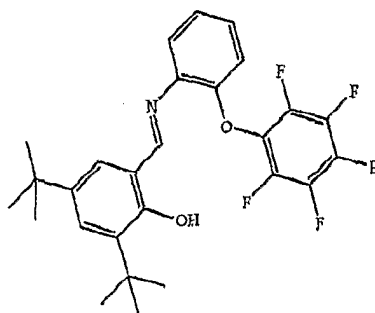
称取镁化合物，加入二氯甲烷溶剂，搅拌条件下用 15 分钟滴加入三异丁基铝，30℃反应 8 小时后过滤，30℃条件下直接抽真空干燥得到经过预处理的镁化合物。其中镁化合物与三异丁基铝的摩尔配比为 1: 4。

- 5 采用二氯甲烷溶剂溶解非茂金属配体，直接抽真空干燥，不经过过滤洗涤步骤。

化学处理剂与非茂金属配体的摩尔配比为 1: 0.7。

实施例 II-3-4

- 10 与实施例 II-3 基本相同，但有如下改变：
镁化合物改变为乙氧基镁 ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)，非茂金属配体采用结



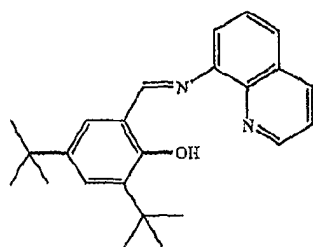
构式为 的化合物。

- 15 称取镁化合物，加入氯代甲苯溶剂，搅拌条件下用 15 分钟滴加入甲基铝氧烷和三乙基铝，80℃反应 0.5 小时后过滤，氯代甲苯洗涤，80℃下抽真空干燥得到经过预处理的镁化合物。其中甲基铝氧烷和三乙基铝摩尔比为 1: 1，镁化合物与甲基铝氧烷的摩尔配比为 1: 0.5。

采用氯代甲苯溶剂溶解非茂金属配体。

实施例 II-3-5

- 20 与实施例 II-3 基本相同，但有如下改变：
镁化合物改变为异丁氧基镁 ($\text{Mg}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2$)，非茂金属配体采用

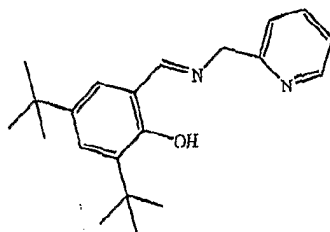


结构式为 的化合物。

经过预处理的镁化合物和溶解非茂金属配体用溶剂改变为环己烷。

实施例 II-3-6

5 与实施例 II-3 基本相同，但有如下改变：

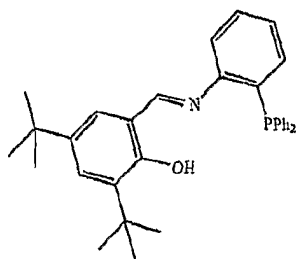


非茂金属配体采用结构式为 的化合物。

经过预处理的镁化合物和溶解非茂金属配体用溶剂改变为氯代环己烷。

10 实施例 II-4

镁化合物为无水氯化镁，化学处理剂为四氯化钛。非茂金属配体



采用结构式为 、的化合物。

改性镁化合物的制备过程同实施例 I-3。

15 称取 5g 改性镁化合物，加入 25ml 甲苯，搅拌条件下用 15 分钟滴加入甲基铝氧烷，90℃反应 2 小时后过滤，甲苯洗涤 2 次，每次 25ml，然后在 90℃条件下抽真空干燥得到经过预处理的镁化合物。

镁化合物与甲基铝氧烷的摩尔配比为 1: 1。

20 称取非茂金属配体，加入 25ml 二氯甲烷溶剂溶解，再加入经过预处理的镁化合物，在 30℃条件下反应 4 小时，过滤，己烷洗涤 2 次，每次 25ml，然后抽真空干燥得到接触产物。

量取 25ml 己烷加入到接触产物中，在搅拌条件下用 30 分钟滴加入化学处理剂，在 30℃下搅拌 4 小时后，过滤，己烷洗涤 3 次，每次 25ml，最后抽真空干燥得到负载型非茂金属催化剂。

化学处理剂与非茂金属配体的摩尔配比为 1: 0.5。

非茂金属配体与镁化合物的摩尔配比为 1: 5。

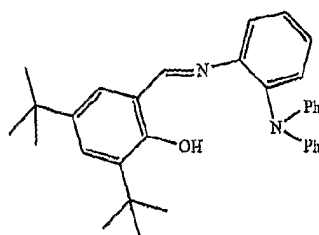
该催化剂记为 CAT-II-4。

实施例 II-4-1

5 与实施例 II-4 基本相同，但有如下改变：

改性镁化合物的制备过程同实施例 I-3-1。

化学处理剂改变为四氯化锆 (ZrCl_4)。非茂金属配体采用结构式



为

的化合物。

10 称取改性镁化合物，加入乙苯溶剂，搅拌条件下用 15 分钟滴加入异丁基铝氧烷， 100°C 反应 2 小时后过滤，乙苯洗涤，然后在 100°C 条件下抽真空干燥得到经过预处理的镁化合物。其中镁化合物与异丁基铝氧烷的摩尔配比为 1: 3。

采用甲苯溶剂溶解非茂金属配体，甲苯洗涤，抽真空干燥。

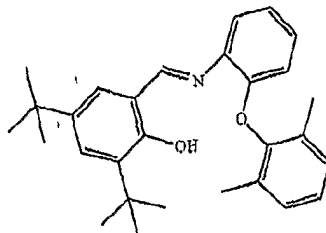
化学处理剂与非茂金属配体的摩尔配比为 1: 0.3。

15 非茂金属配体与镁化合物的摩尔配比为 1: 3。

实施例 II-4-2

与实施例 II-4 基本相同，但有如下改变：

改性镁化合物的制备过程同实施例 I-3-2。



20

非茂金属配体采用结构式为

的化合物。

称取改性镁化合物，加入己烷溶剂，搅拌条件下用 15 分钟滴加入三乙基铝， 60°C 反应 4 小时后过滤，己烷洗涤，然后在 90°C 条件下抽真空干燥得到经过预处理的镁化合物。其中镁化合物与三乙基铝的摩尔配比为 1: 2。

采用己烷溶剂溶解非茂金属配体，己烷洗涤，抽真空干燥。

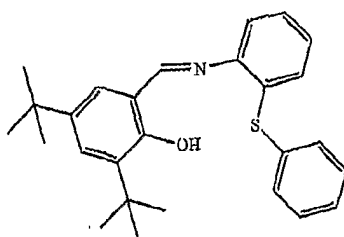
四乙基钛与非茂金属配体的摩尔配比为 1: 0.9。

非茂金属配体与乙氧基氯化镁中镁的摩尔配比为 1: 7。

5 实施例 II-4-3

与实施例 II-4 基本相同，但有如下改变：

改性镁化合物的制备过程同实施例 I-3-3。



非茂金属配体采用结构式为 的化合物。

10 称取改性镁化合物，加入二氯甲烷溶剂，搅拌条件下用 15 分钟滴加入三异丁基铝，30℃反应 8 小时后过滤，30℃条件下直接抽真空干燥得到经过预处理的镁化合物。其中镁化合物与三异丁基铝的摩尔配比为 1: 4。

采用二氯甲烷溶剂溶解非茂金属配体，直接抽真空干燥，不经过过滤洗涤步骤。

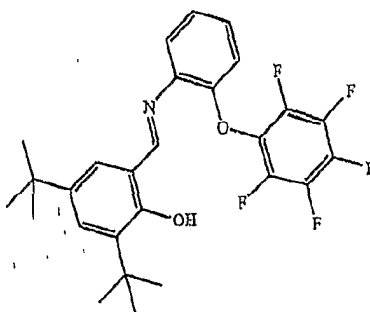
15 化学处理剂与非茂金属配体的摩尔配比为 1: 0.7。

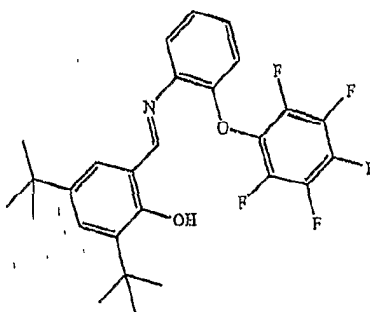
实施例 II-4-4

与实施例 II-4 基本相同，但有如下改变：

改性镁化合物的制备过程同实施例 I-3-4。

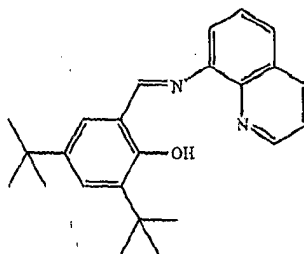
20 称取改性镁化合物，加入氯代甲苯溶剂，搅拌条件下用 15 分钟滴加入甲基铝氧烷和三乙基铝，80℃反应 0.5 小时后过滤，氯代甲苯洗涤，80℃下抽真空干燥得到经过预处理的镁化合物。其中甲基铝氧烷和三乙基铝摩尔比为 1: 1，镁化合物与甲基铝氧烷的摩尔配比为 1: 0.5。

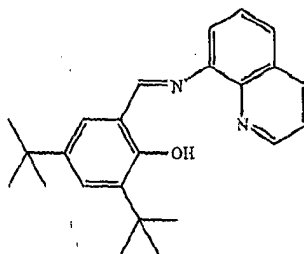


非茂金属配体采用结构式为  的化合物，采用氯代甲苯溶剂溶解非茂金属配体。

实施例 II-4-5

- 5 与实施例 II-4 基本相同，但有如下改变：
改性镁化合物的制备过程同实施例 I-3-5。



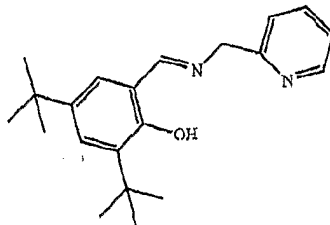
非茂金属配体采用结构式为  的化合物。

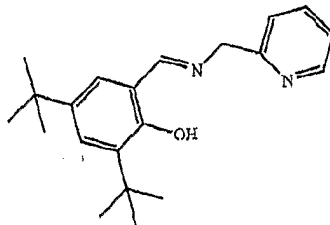
经过预处理的镁化合物和溶解非茂金属配体用溶剂改变为环己烷。

10

实施例 II-4-6

与实施例 II-4 基本相同，但有如下改变：



非茂金属配体采用结构式为  的化合物。

经过预处理的镁化合物和溶解非茂金属配体用溶剂改变为氯代环己烷。

15

实施例 II-5 (应用实施例)

分别称取 50mg 负载型非茂金属催化剂 CAT-II-1 ~ 4，与助催化剂

共同加入到 2 升高压反应釜中, 再加入 1L 己烷, 开启搅拌, 转速为 250 转 / 分钟, 升温到 85℃ 后, 连续通入乙烯, 控制反应釜总压力为 0.8MPa, 反应 2 小时后放空。取出聚合物干燥后称量。具体结果数据列于表 II-1 中。

5

实施例 II-5-1

与实施例 II-5 基本相同, 但有如下改变:

在往反应釜里连续通乙烯之前, 预先加入 0.2MPa 的氢气。

具体结果数据列于表 II-1 中。

10

实施例 II-5-2

与实施例 II-5 基本相同, 但有如下改变:

在往反应釜里连续通入乙烯之前, 预先加入 0.2MPa 的氢气, 连续通入乙烯 2 分钟后, 通过共聚单体计量泵一次性加入 50g 1-己烯单体。

15

具体结果数据列于表 II-1 中。

参考例 II-1-1

与实施例 II-4 基本相同, 但有如下改变:

化学处理剂与非茂金属配体的摩尔配比改变为 1: 0.25。

20

催化剂记为 CAT-II-A。

聚合过程按照实施例 II-5-2 进行。

具体结果数据列于表 II-1 中。

参考例 II-1-2

25

与实施例 II-4 基本相同, 但有如下改变:

化学处理剂与非茂金属配体的摩尔配比改变为 1: 0.75。

催化剂记为 CAT-II-B。

聚合过程按照实施例 II-5-2 进行。

具体结果数据列于表 II-1 中。

30

由表 II-1 中序号 13、16 和 17 所取得的效果对比可知, 提高或降低化学处理剂与非茂金属配体的摩尔配比, 可以提高或降低催化剂的

催化乙烯聚合活性，而且分子量分布也有所加宽或变窄。

由此可见，采用本发明所提供的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法，可以通过改变化学处理剂用量或者非茂金属配体的用量，对所制备的负载型非茂金属催化剂的聚合活性，及其聚合得到的聚合物分子量分布进行灵活的调节。

参考例 II-1-3

与实施例 II-4 基本相同，但有如下改变：

其中镁化合物与甲基铝氧烷的摩尔配比改变为为 1: 2。

10 催化剂记为 CAT-II-C。

聚合过程按照实施例 II-5-2 进行。

具体结果数据列于表 II-1 中。

参考例 II-1-4

15 与实施例 II-4 基本相同，但有如下改变：

其中镁化合物与甲基铝氧烷的摩尔配比改变为为 1: 0.5。

催化剂记为 CAT-II-D。

聚合过程按照实施例 II-5-2 进行。

具体结果数据列于表 II-1 中。

20

由表 II-1 中序号 13、18 和 19 所取得的效果对比可知，通过提高或降低镁化合物与铝氧烷的摩尔配比，可以提高或降低催化剂的催化乙烯聚合活性，而且分子量分布也有所变窄或加宽。

由此可见，采用本发明所提供的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法，可以通过改变预处理剂的用量，对所制备的负载型非茂金属催化剂的烯烃聚合活性，及其聚合得到的聚合物分子量分布进行灵活的调节。

25 对比表 II-1 中序号 4 和 5、7 和 8、13 和 14 可见，共聚能够提高催化剂的活性，而且分子量分布也趋向变窄，即可以说明，采用本发明所制备的负载型非茂金属催化剂共聚效应明显。

30

表 II-1. 负载型非茂金属催化剂的烯烃聚合反应结果

序号	催化剂编号	助催化剂	氢气压力 (MPa)	共聚单体	聚合活性 (kgPE/gCat)	聚合物堆密度 (g/cm ³)	分子量分布 (Mw/Mn)
1	CAT-II-1	三乙基铝	0	-	12.70	0.26	-
2	CAT-II-1	甲基铝氧烷	0	-	14.40	0.32	-
3	CAT-II-2	三乙基铝	0	-	13.17	0.30	-
4	CAT-II-2	三乙基铝	0.2	-	8.64	0.32	3.34
5	CAT-II-2	三乙基铝	0.2	1-己烯	10.33	0.33	3.17
6	CAT-II-3	三乙基铝	0	-	18.01	0.31	-
7	CAT-II-3	三乙基铝	0.2	-	10.27	0.33	-
8	CAT-II-3	三乙基铝	0.2	1-己烯	13.49	0.34	3.62
9	CAT-II-4	三乙基铝	0	-	22.77	0.33	-
10	CAT-II-4	甲基铝氧烷	0	-	24.52	0.34	-
11	CAT-II-4	三乙基硼	0	-	19.44	0.32	-
12	CAT-II-4	氯代二乙基铝	0	-	23.03	0.33	-
13	CAT-II-4	三乙基铝	0.2	-	13.39	0.35	4.17
14	CAT-II-4	三乙基铝	0.2	1-己烯	15.65	0.35	3.84
15	CAT-II-4	甲基铝氧烷	0.2	1-己烯	17.14	0.35	3.01
16	CAT-II-A	三乙基铝	0.2	-	15.57	0.35	4.82
17	CAT-II-B	三乙基铝	0.2	-	10.44	0.35	3.69
18	CAT-II-C	三乙基铝	0.2	-	14.02	0.35	3.66
19	CAT-II-D	三乙基铝	0.2	-	13.12	0.35	4.34

权 利 要 求 书

1. 一种镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法，其包括以下步骤：

使镁化合物与化学处理剂和非茂金属配体中的一方接触，得到接
5 触产物的步骤，其中所述化学处理剂选自IVB族金属化合物，和

以所述化学处理剂和所述非茂金属配体中的另一方处理所述接触产物，得到所述负载型非茂金属催化剂的步骤。

2. 按照权利要求1所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法，还包括在所述接触步骤之前，用选自铝氧烷、烷基铝和其混合
10 物的预处理剂处理所述镁化合物的步骤。

3. 按照权利要求1或2所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法，其特征在于，所述镁化合物是经过改性的，并且所述改性镁化合物是通过向由所述镁化合物和四氢呋喃-醇混合溶剂构成的溶液中加入沉淀用溶剂使之沉淀而得到的。

15 4. 按照权利要求1所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法，其特征在于，所述镁化合物选自卤化镁、乙氧基卤化镁、乙氧基镁和丁氧基镁中的一种或多种。

5. 按照权利要求1所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法，其特征在于，所述IVB族金属化合物选自IVB族金属卤化物。

20 6. 按照权利要求5所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法，其特征在于，所述IVB族金属卤化物选自四氯化钛和四氯化锆。

7. 按照权利要求1所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法，其特征在于，在使镁化合物与所述非茂金属配体先接触时，所述非茂金属配体与以镁元素计的所述镁化合物的摩尔比为1:1~10，并且以IVB族金属元素计的所述化学处理剂与所述非茂金属配体的摩尔
25 比为1:0.1~1。

8. 按照权利要求7所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法，其特征在于，所述非茂金属配体与以镁元素计的所述镁化合物的摩尔比为1:3~7，并且以IVB族金属元素计的所述化学处理剂与所
30 述非茂金属配体的摩尔比为1:0.3~0.9。

9. 按照权利要求1所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法，其特征在于，在使镁化合物与所述化学处理剂先接触时，以IVB

族金属元素计的所述化学处理剂与以镁元素计的所述镁化合物的摩尔比为 1:0.1 ~ 100, 并且所述非茂金属配体与所述接触产物的质量比为 0.01 ~ 0.50:1。

10. 按照权利要求 9 所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法, 其特征在于, 以 IVB 族金属元素计的所述化学处理剂与以镁元素计的所述镁化合物的摩尔比为 1:0.5 ~ 50, 并且所述非茂金属配体与所述接触产物的质量比为 0.10 ~ 0.30:1。

11. 按照权利要求 3 所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法, 其特征在于, 所述醇选自脂肪醇。

10 12. 按照权利要求 11 所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法, 其特征在于, 所述脂肪醇选自乙醇和丁醇。

13. 按照权利要求 3 所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法, 其特征在于, 以镁元素计的所述镁化合物与四氢呋喃的摩尔比为 1:5 ~ 100, 以镁元素计的所述镁化合物与所述醇的摩尔比为 1:0.5 ~ 20。

14. 按照权利要求 13 所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法, 其特征在于, 以镁元素计的所述镁化合物与四氢呋喃的摩尔比为 1:10 ~ 30, 以镁元素计的所述镁化合物与所述醇的摩尔比为 1:1 ~ 8。

20 15. 按照权利要求 3 所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法, 其特征在于, 按体积计, 所述沉淀用溶剂与四氢呋喃之比为 1:0.5 ~ 6。

16. 按照权利要求 15 所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法, 其特征在于, 按体积计, 所述沉淀用溶剂与四氢呋喃之比为 1:1 ~ 4。

17. 按照权利要求 3 所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法, 其特征在于, 所述沉淀用溶剂选自烷烃和环烷烃中的一种或多种。

18. 按照权利要求 17 所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法, 其特征在于, 所述沉淀用溶剂选自戊烷、己烷、庚烷、癸烷和环己烷中的一种或多种。

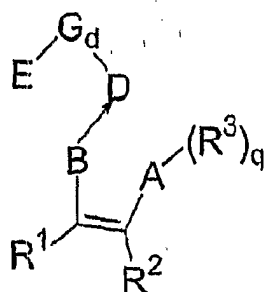
19. 按照权利要求 2 所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制

备方法, 其特征在于, 所述助化学处理剂选自甲基铝氧烷、异丁基铝氧烷、三乙基铝和三异丁基铝中的一种或多种。

20. 按照权利要求 2 所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法, 其特征在于, 以镁元素计的所述镁化合物与以铝元素计的所述助化学处理剂的摩尔比为 1:0.5~8。

21. 按照权利要求 20 所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法, 其特征在于, 以镁元素计的所述镁化合物与以铝元素计的所述助化学处理剂的摩尔比为 1:1~2。

22. 按照权利要求 1 所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法, 其特征在于, 所述非茂金属配体选自具有如下结构的化合物:



其中:

q 选自 0 或 1;

15 d 选自 0 或 1;

A 选自氧原子、硫原子、硒原子、 NR^{22} 、 $-\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $-\text{N}(\text{O})\text{R}^{25}\text{R}^{26}$ 、

PR^{27} 、 $-\text{PR}^{28}\text{R}^{29}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{30}\text{OR}^{31}$ 、砷基、亚砷基或 $-\text{Se}(\text{O})\text{R}^{39}$;

B 选自含氮基团、含磷基团或 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烃基;

D 选自氧原子、硫原子、硒原子、含氮的 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烃基、含磷的

20 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烃基、砷基、亚砷基、 NR^{22} 、 $-\text{N}(\text{O})\text{R}^{25}\text{R}^{26}$ 、 PR^{27} 或 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{32}(\text{OR}^{33})$,

其中 N、O、S、Se、P 分别为配位原子;

E 选自含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团或含磷基团, 其中 N、O、S、Se、P 分别为配位原子;

G 选自 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烃基、取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烃基或惰性功能性基团;

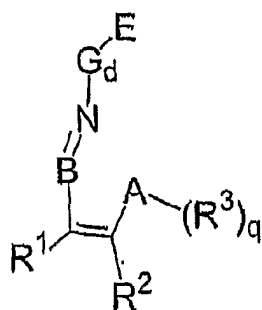
→ 代表单键或双键;

— 代表共价键或离子键;

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 和 R^{39} 各自独立地选自氢、 $C_1 - C_{30}$ 烷基、卤素原子、取代的 $C_1 - C_{30}$ 烷基或惰性功能性基团, 上述基团彼此间可以相同也可以不同, 其中相邻基团可以彼此成键或成环。

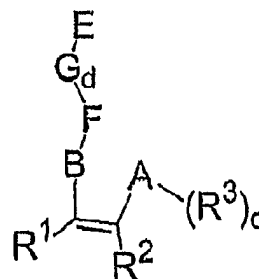
23. 按照权利要求 22 所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法, 其特征在于,

所述非茂金属配体选自具有如下结构的 (A) 和 (B) 化合物:



(A)

和



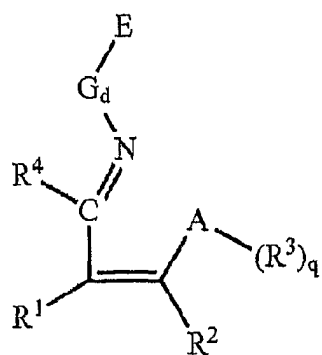
(B)

其中 F 选自含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团或含磷基团, 其中 N、O、S、Se、P 分别为配位原子;

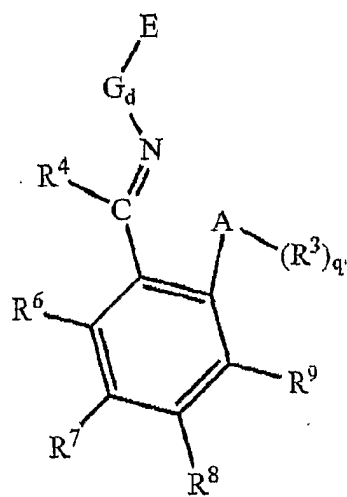
其他按照权利要求 22 所述定义。

24. 按照权利要求 23 所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法, 其特征在于,

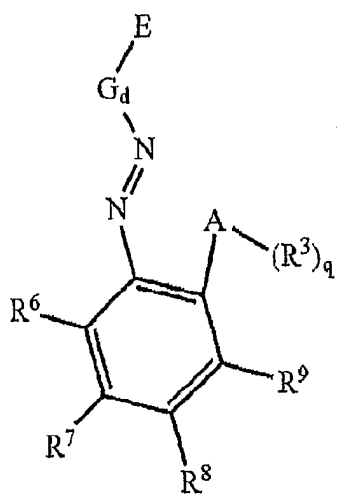
所述非茂金属配体选自具有如下结构 A-1 至 A-4 和 B-1 至 B-4 的化合物:



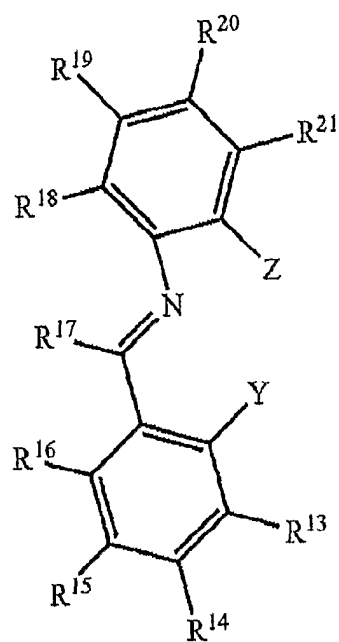
A-1



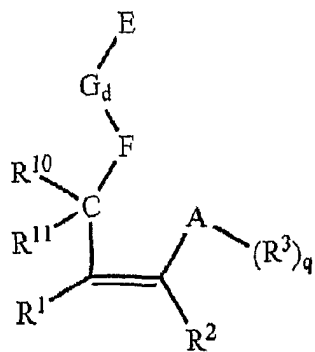
A-2



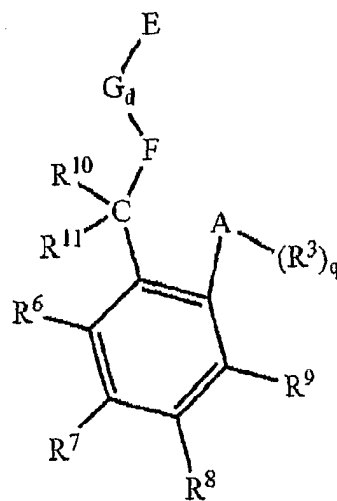
A-3



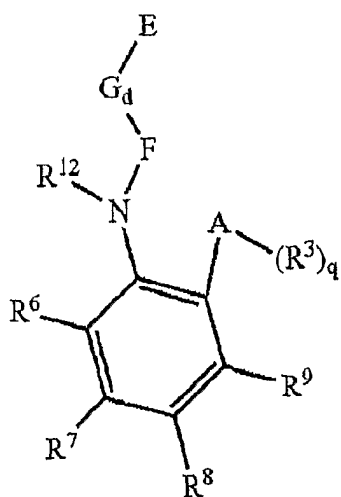
A-4



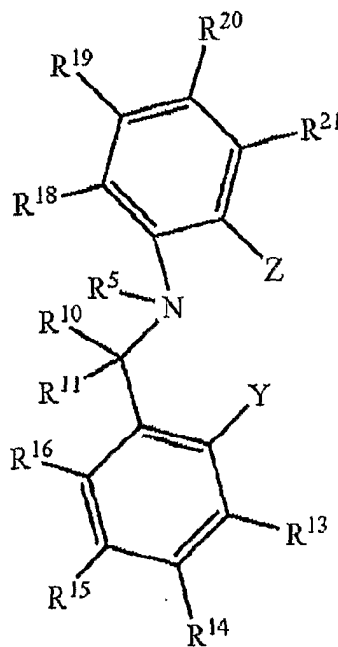
B-1



B-2



B-3



B-4

5

其中：

Y 和 Z 各自独立地选自含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团或含磷基团，其中 N、O、S、Se 和 P 分别为配位原子；

10 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 和 R^{21} 各自独立地选自氢、 $C_1 - C_{30}$ 烷基、卤素原子、取代的 $C_1 - C_{30}$ 烷基或惰性功能性基团，上述基团彼此间可以相同也可以不同，其中相邻基团可以彼此成键或成环；

R^5 选自氮上孤对电子、氢、 $C_1 - C_{30}$ 烷基、取代的 $C_1 - C_{30}$ 烷基、

含氧基团、含硫基团、含硒基团、含氮基团或含磷基团,前提是当 R^5 为含氧基团、含硫基团、含氮基团、含硒基团或含磷基团时, R^5 中的 N、O、S、P、Se 分别为配位原子;

其他按照权利要求 23 所述定义。

- 5 25. 按照权利要求 24 所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法,其特征在于,

所述卤素选自 F、Cl、Br、I;

所述惰性功能性基团选自卤素、含氧基团、含氮基团、含硅基团、含锗基团、含硫基团或含锡基团;

- 10 所述含氮基团选自 NR^{22} 、 $-\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $-\text{T-NR}^{23}\text{R}^{24}$ 或 $-\text{N(O)R}^{25}\text{R}^{26}$;

所述含磷基团选自 PR^{27} 、 $-\text{PR}^{28}\text{R}^{29}$ 、 $-\text{P(O)R}^{30}\text{R}^{31}$ 、 $-\text{P(O)R}^{32}(\text{OR}^{33})$ 、 $-\text{T-PR}^{28}(\text{OR}^{29})$ 、 $-\text{T-P(O)R}^{30}\text{R}^{31}$ 或 $-\text{T-P(O)R}^{32}(\text{OR}^{33})$;

所述含氧基团选自羟基、 $-\text{OR}^{34}$ 和 $-\text{T-OR}^{34}$;

所述含硫基团选自 $-\text{SR}^{35}$ 、 $-\text{T-SR}^{35}$ 、 $-\text{S(O)R}^{36}$ 或 $-\text{T-SO}_2\text{R}^{37}$;

- 15 所述含硒基团选自 $-\text{SeR}^{38}$ 、 $-\text{T-SeR}^{38}$ 、 $-\text{T-Se(O)R}^{39}$ 或 $-\text{Se(O)R}^{39}$;

所述基团 T 选自 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烷基、取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烷基或惰性功能性基团;

- 20 所述 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烷基选自 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 的烷基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$ 的环状烷基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$ 的烯基、 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$ 的炔基、 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ 的芳基、 $\text{C}_8 - \text{C}_{30}$ 的稠环基或 $\text{C}_4 - \text{C}_{30}$ 的杂环基;

所述取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烷基选自卤代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 的烷基、卤代的 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ 的芳基、卤代的 $\text{C}_8 - \text{C}_{30}$ 的稠环基或卤代的 $\text{C}_4 - \text{C}_{30}$ 的杂环基;

所述含硅基团选自 $-\text{SiR}^{42}\text{R}^{43}\text{R}^{44}$ 、 $-\text{T-SiR}^{45}$;

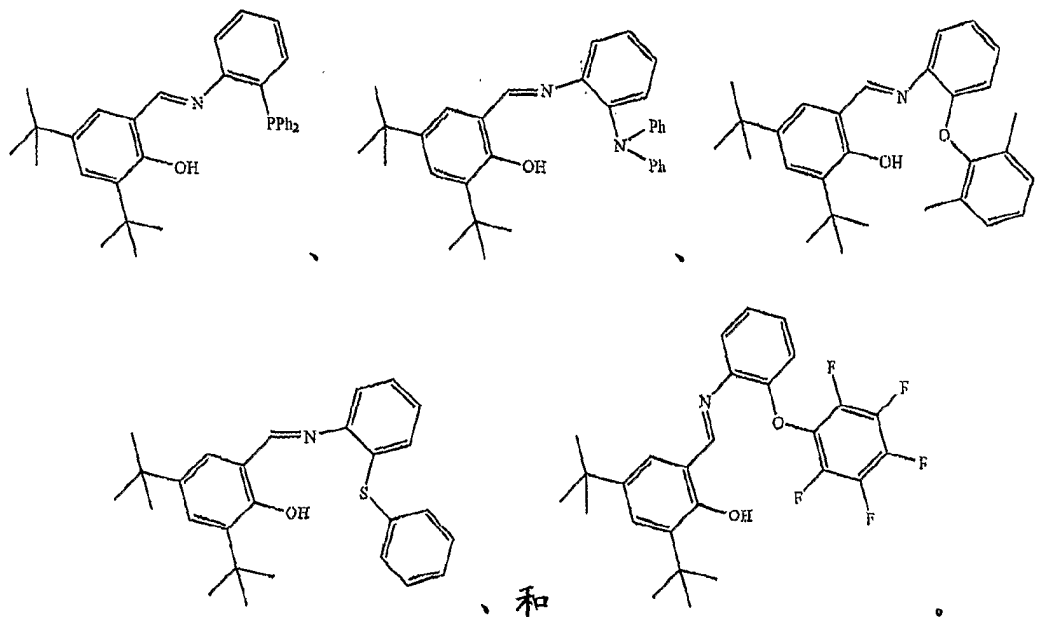
所述含锗基团选自 $-\text{GeR}^{46}\text{R}^{47}\text{R}^{48}$ 、 $-\text{T-GeR}^{49}$;

- 25 所述含锡基团选自 $-\text{SnR}^{50}\text{R}^{51}\text{R}^{52}$ 、 $-\text{T-SnR}^{53}$ 或 $-\text{T-Sn(O)R}^{54}$;

所述 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 和 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{49} 、 R^{50} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 各自独立地选自氢、 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烷基、卤素原子、取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{30}$ 烷基或惰性功能性基团。

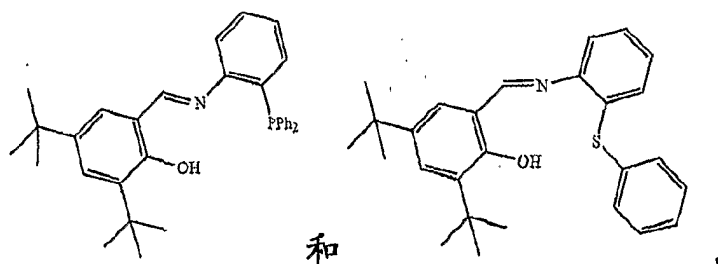
- 30 26. 按照权利要求 22 所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法,其特征在于,

所述非茂金属配体选自具有如下结构的化合物:



- 5 27. 按照权利要求 26 所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法, 其特征在于,

所述非茂金属配体选自具有如下结构的化合物:



- 10 28. 一种镁化合物负载型非茂金属催化剂, 包含载体和负载于其上的非茂金属催化剂, 其特征在于, 它是按照权利要求 1~27 任一项所述的镁化合物负载型非茂金属催化剂的制备方法制造的。