

用于烯烃聚合的催化剂体系及其应用

5 相关申请的交叉引用

本申请要求享有2019年7月26日提交的申请文件的优先权：

1. “一种十二元环化合物及其应用”的中国专利申请CN201910684095.6；
2. “一种用于烯烃聚合的催化剂体系及其应用”的中国专利申请CN 201910684053.2；
3. “用于烯烃聚合的催化剂及烯烃聚合方法”的中国专利申请CN 201910684239.8；
- 10 4. “用于烯烃聚合反应的催化剂体系及预聚合催化剂组合物”的中国专利申请CN 201910684103.7。

上述文件的全部内容通过引用并入本文中。

技术领域

- 15 本发明属于石油化工领域，具体涉及一种用于烯烃聚合的催化剂体系及烯烃聚合方法。

背景技术

- 众所周知，以镁、钛、卤素和给电子体化合物为基本成分的固体钛系催化剂组分用于烯烃聚合反应时，由于给电子体的不同具有不同特性，有的催化剂体系具有较高的催化剂活性，有的催化剂体系具有较好的氢调敏感性，有的催化剂体系具有较高的立构定向性。而聚烯烃的工业生产，十分需要具有优良综合性能的催化剂，特别是在具有高活性、高氢调敏感性的同时，具有高立构定向性。催化剂的立构定向性决定着聚合物的等规指数，而等规指数是聚合物的一个重要的性能指标，聚丙烯的等规指数越高，其规整程度、结晶度也越高，产品的硬度、刚度、模量、断裂和屈服强度等机械性能都有所增加，熔点、热稳定性、耐老化性和耐辐射性能也相应提高。因此，为了提高催化剂的立构定向性，研究者们一直在进行着大量的研究工作。有些研究中采用复配两种(或两种以上)给电子体来弥补单一给电子体的不足，从而提高催化剂的性能。但是复配的效果并不是几种给电子体性能的简单叠加。例如WO03002617公开了一种以一元羧酸酯和二元羧酸酯配合使用得到的用于烯烃聚合的催化剂组分及催化剂，该催化剂的氢调敏感性好，但立体定向性和聚合活性仍不是很高。
- 25 因此，开发出一种综合性能优良的催化剂，即在保持高活性的同时具有较高的立构定向
- 30

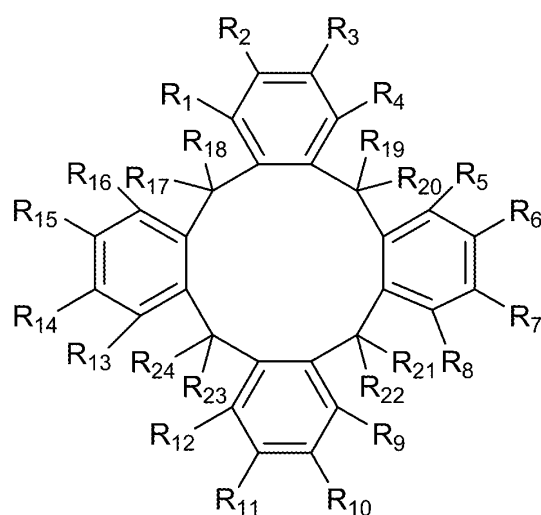
性，使得烯烃聚合物具有较高的等规指数和较低的灰分含量的催化剂仍是一个亟需解决的问题。

发明内容

- 5 本发明的发明人发现，通过在烯烃聚合过程中引入一种具有特定结构的十二元环化合物作为助催化剂，与齐格勒纳塔型主催化剂配合使用，能够显著提高催化剂的聚合活性和立构定向性。基于此发现，提出本发明。

在第一个方面，本发明提供了一种用于烯烃聚合的催化剂体系，其包括主催化剂和助催化剂，其中助催化剂包括式(M)所示的十二元环化合物，

10



式(M)

- 式(M)中， R_1 - R_{16} 相同或不同，各自独立选自氢、羟基、卤素、氰基、硝基、氨基、胺基、
15 醛基、羧基、酮基、炔氧基和烃基，当苯环上相邻的两个基团各自选自炔氧基和烃基时，两个相邻基团间可任选地相互成环，所述环选自饱和或不饱和的单环、饱和或不饱和的多环及其组合； R_{17} 至 R_{24} 相同或不同，各自独立选自氢和 C_1 - C_{10} 烃基；所述胺基、醛基、羧基、酮基、炔氧基和烃基可任选地被一个或多个取代基取代。

本申请中，“任选”或“任选地”表示其描述的对象存在或者不存在。

- 20 根据本发明所述的催化剂体系的实施方式，所述主催化剂包括(i)含有镁、钛、卤素以及内给电子体化合物的固体催化剂组分和(ii)有机铝化合物；任选地(iii)外给电子体化合物。“任选地(iii)外给电子体化合物”表示所述主催化剂中可以存在或者不存在“(iii)外

给电子体化合物”。

根据本发明所述的催化剂体系的一些实施方式，所述主催化剂中含有所述外给电子体化合物。根据本发明所述的催化剂体系的另一些实施方式，所述主催化剂中不含所述外给电子体化合物。

- 5 根据本发明所述的催化剂体系的实施方式，式(M)中， R_1 - R_{16} 相同或不同，各自独立选自氢、羟基、卤素、氰基、硝基、氨基、单- C_1 - C_{10} 烷基胺基、双- C_1 - C_{10} 烷基胺基、 C_1 - C_{10} 醛基、 C_1 - C_{10} 羧基、 $R_aC(O)-$ 、 R_aO- 、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基、4-12元杂环烷基和 C_5 - C_{20} 杂芳基，当苯环上相邻的两个基团各自选自 $R_aC(O)-$ 、 R_aO- 、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基、4-12元杂环烷基和 C_5 - C_{20} 杂芳基时，两个相邻基团间可任选地相互成环，所述环选自饱和或不饱和的单环、饱和或不饱和的多环及其组合。

根据本发明所述的催化剂体系的实施方式，式(M)中， R_a 选自 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基、4-12元杂环烷基和 C_5 - C_{20} 杂芳基。

- 15 根据本发明所述的催化剂体系的实施方式，式(M)中， R_{17} 至 R_{24} 相同或不同，各自独立选自氢、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_2 - C_{10} 炔基、 C_3 - C_8 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基、4-12元杂环烷基和 C_5 - C_{20} 杂芳基。

根据本发明所述的催化剂体系的实施方式，式(M)中，所述烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、芳烷基、杂环烷基和杂芳基中的任何一个可任选地被一个或多个取代基取代。

- 20 根据本发明所述的催化剂体系的实施方式，式(M)中，所述取代基选自烷基、烷氧基、羟基、卤素、氰基、硝基、氨基、烷基取代的氨基、醛基、羧基和含杂原子基团，优选地，所述取代基选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基、羟基、卤素、氰基、硝基、氨基、单- C_1 - C_{10} 烷基胺基、双- C_1 - C_{10} 烷基胺基、 C_1 - C_{10} 醛基、 C_1 - C_{10} 羧基和含杂原子基团；更优选地，所述取代基选自 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、羟基、氟、氯、溴、碘、氰基、硝基、氨基、单- C_1 - C_6 烷基胺基、双- C_1 - C_6 烷基胺基、 C_1 - C_6 醛基和 C_1 - C_6 羧基。

- 25 根据本发明所述的催化剂体系的实施方式，式(M)中， R_1 至 R_{16} 相同或不同，各自独立选自氢、羟基、卤素、氰基、硝基、氨基、单- C_1 - C_6 烷基胺基、双- C_1 - C_6 烷基胺基、 C_1 - C_6 醛基、 C_1 - C_6 羧基、 $R_aC(O)-$ 、 R_aO- 、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_7 - C_{10} 芳烷基、4-6元杂环烷基和 C_5 - C_{10} 杂芳基，其中， R_a 选自 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_2 - C_6 炔基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_7 - C_{10} 芳烷基、4-6元杂环烷基和 C_5 - C_{10} 杂芳基。

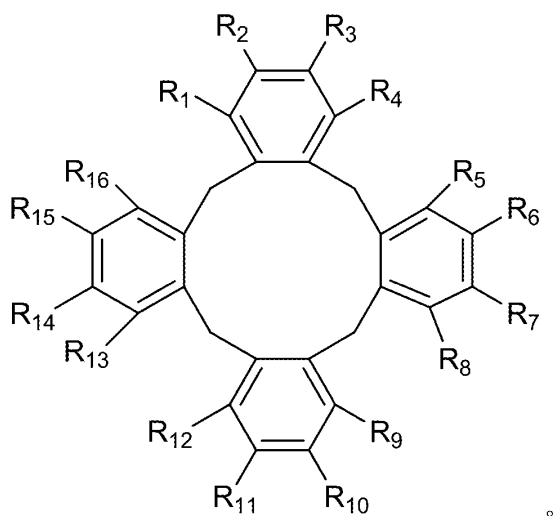
- 30 根据本发明所述的催化剂体系的实施方式，式(M)中， R_1 至 R_{16} 相同或不同，各自独立选自氢、羟基、氨基、卤素、 C_1 - C_6 醛基、 C_1 - C_6 烷氧基和卤素取代的 C_1 - C_6 烷氧基。

根据本发明所述的催化剂体系的实施方式，式(M)中， R_1 至 R_{16} 不同时为氢。

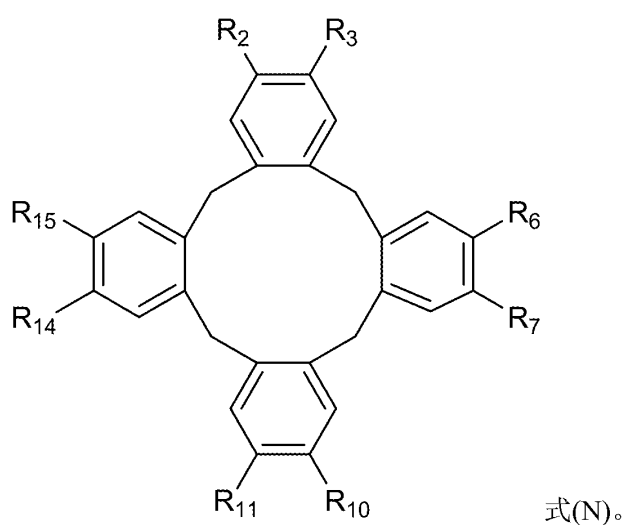
根据本发明所述的催化剂体系的实施方式，式(M)中， R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_8 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{13} 和 R_{16} 各自独立选自氢和C₁-C₆烷基； R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 和 R_{15} 各自独立选自羟基、氨基、卤素、C₁-C₆醛基、C₁-C₆烷氧基和卤素取代的C₁-C₆烷氧基。

- 5 根据本发明所述的催化剂体系的实施方式，式(M)中， R_{17} 至 R_{24} 各自独立选自氢和C₁-C₁₀烷基，优选选自氢和C₁-C₆烷基，更优选选自氢和C₁-C₄烷基。

根据一些实施例，式(M)中， R_{17} 至 R_{24} 均为氢，通式如下所示，



- 10 根据本发明所述的催化剂体系的实施方式，式(M)所示的十二元环化合物如式(N)所示，



具体地，式(M)所示的十二元环化合物可选自如下化合物中一种或多种：

- 化合物 A: 式(N)中, $R_2=R_3=R_6=R_7=R_{10}=R_{11}=R_{14}=R_{15}=OCH_3$;
- 化合物 B: 式(N)中, $R_2=R_3=R_6=R_7=R_{10}=R_{11}=R_{14}=R_{15}=OCH_2CH_3$;
- 化合物 C: 式(N)中, $R_2=R_3=R_6=R_7=R_{10}=R_{11}=R_{14}=R_{15}=OCH_2CH_2CH_3$;
- 化合物 D: 式(N)中, $R_2=R_3=R_6=R_7=R_{10}=R_{11}=R_{14}=R_{15}=OCH(CH_3)_2$;
- 5 化合物 E: 式(N)中, $R_2=R_3=R_6=R_7=R_{10}=R_{11}=R_{14}=R_{15}=OCH_2CH_2CH_2CH_3$;
- 化合物 F: 式(N)中, $R_2=R_6=R_{10}=R_{14}=OCH_3$; $R_3=R_7=R_{11}=R_{15}=OCH_2CH_3$;
- 化合物 G: 式(N)中, $R_2=R_6=R_{10}=R_{14}=OCH_3$; $R_3=R_7=R_{11}=R_{15}=OCH_2CH_2CH_3$;
- 化合物 H: 式(N)中, $R_2=R_6=R_{10}=R_{14}=OCH_3$; $R_3=R_7=R_{11}=R_{15}=OCH_2CH_2CH_2CH_3$;
- 化合物 I: 式(N)中, $R_2=R_3=R_6=R_7=R_{10}=R_{11}=R_{14}=R_{15}=OH$;
- 10 化合物 J: 式(N)中, $R_2=R_6=R_{10}=R_{14}=OCH_3$; $R_3=R_7=R_{11}=R_{15}=OH$;
- 化合物 K: 式(N)中, $R_2=R_6=R_{10}=R_{14}=OCH_3$; $R_3=R_7=R_{11}=R_{15}=NH_2$;
- 化合物 L: 式(N)中, $R_2=R_6=R_{10}=R_{14}=OCH_3$; $R_3=R_7=R_{11}=R_{15}=Cl$;
- 化合物 M: 式(N)中, $R_2=R_6=R_{10}=R_{14}=OCH_3$; $R_3=R_7=R_{11}=R_{15}=Br$;
- 化合物 N: 式(N)中, $R_2=R_6=R_{10}=R_{14}=OCH_3$; $R_3=R_7=R_{11}=R_{15}=I$;
- 15 化合物 O: 式(N)中, $R_2=R_6=R_{10}=R_{14}=OCH_3$; $R_3=R_7=R_{11}=R_{15}=CHO$;
- 化合物 P: 式(N)中, $R_2=R_6=R_{10}=R_{14}=OCH_3$; $R_3=R_7=R_{11}=R_{15}=OCH_2CH_2CH_2Br$;
- 化合物 Q: 式(N)中, $R_2=R_3=R_6=R_7=R_{10}=R_{11}=R_{14}=R_{15}=OCH_2CH_2Cl$;
- 化合物 R: 式(N)中, $R_2=R_6=R_{10}=R_{14}=OH$, $R_3=R_7=R_{11}=R_{15}=OCH_2CH_3$ 。

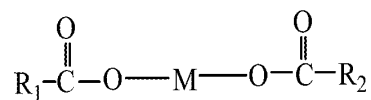
- 20 根据本发明所述的催化剂体系的实施方式, 所述内给电子体化合物选自芳香族羧酸酯化合物、二醚类化合物、醇酯类化合物、琥珀酸酯化合物或酮类化合物中的一种或多种。

- 根据本发明所述的催化剂体系的实施方式, 所述内给电子体化合物包括醇酯类化合物和选自二醚类化合物、芳香族羧酸酯化合物、琥珀酸酯化合物或酮类化合物中的一种或多种化合物。根据本发明所述的催化剂体系的实施方式, 所述醇酯类化合物与选自二醚类化合物、
- 25 芳香族羧酸酯化合物、琥珀酸酯化合物或酮类化合物中的一种或多种化合物的摩尔比为 1: (0.02-50)。

- 根据本发明所述的催化剂体系的实施方式, 所述内给电子体化合物包括琥珀酸酯化合物和选自二醚类化合物、芳香族羧酸酯化合物、醇酯类化合物或酮类化合物中的一种或多种化合物。根据一些实施例, 所述琥珀酸酯化合物和选自二醚类化合物、芳香族羧酸酯化合物、
- 30 醇酯类化合物或酮类化合物中的一种或多种化合物的摩尔比为 1: (0.02-50)。

根据本发明所述的催化剂体系的实施方式, 所述醇酯类化合物为式 B 所示的二醇酯化合

物,



式 B

- 式 B 中, R_1 和 R_2 相同或不同, 各自独立地选自 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_3 - C_{20} 环烷基、
 5 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基和 C_{10} - C_{20} 稠环芳基, 优选各自独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_7 - C_{10} 烷芳基、 C_7 - C_{10} 芳烷基和 C_{10} - C_{15} 稠环芳基, 所述烷基、烯基、环烷基、芳基、烷芳基、芳烷基和稠环芳基任选地被选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基、羟基、卤素、氰基、硝基、氨基、单- C_1 - C_6 烷基胺基、双- C_1 - C_6 烷基胺基、醛基、羧基和杂原子的一个或多个取代基取代; M 为二价连接基团, 优选选自 C_1 - C_{20} 亚烷基、
 10 C_3 - C_{20} 亚环烷基和 C_6 - C_{20} 亚芳基, 所述亚烷基、亚环烷基和/或亚芳基被选自 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 烷氧基和卤素的取代基取代且取代基任选地键接成一个或多个环, M 中的碳原子或/和氢原子任选地被氮、氧、硫、硅、磷或卤素原子取代。

- 根据本发明的一些优选实施方式, 式 B 中, R_1 和 R_2 相同或不同, 各自独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_2 - C_{10} 炔基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基和 C_7 - C_{20} 烷芳基,
 15 所述烷基、烯基、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基任选地被选自卤素、 C_1 - C_{10} 烷基和 C_1 - C_{10} 烷氧基中的一种或多种取代基取代。

根据本发明的一些优选实施方式, 式 B 中, M 选自 C_1 - C_{10} 亚烷基、 C_3 - C_{10} 亚环烷基和 C_6 - C_{10} 亚芳基, 所述亚烷基、亚环烷基和/或亚芳基任选地被选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基和卤素的取代基取代。

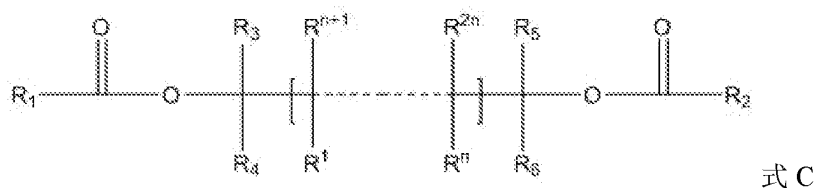
- 20 根据一些实施例, R_1 为苯基或取代苯基, 例如被 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、羟基或卤素取代的苯基。

根据一些实施例, R_2 为苯基或取代苯基, 例如被 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、羟基或卤素取代的苯基。

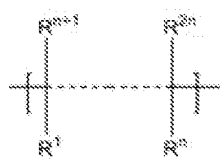
- 根据一些实施例, M 为 C_1 - C_{10} 亚烷基或取代的 C_1 - C_{10} 亚烷基, 例如被 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6
 25 烷氧基、羟基或卤素取代的亚烷基。

根据一些实施例, M 为亚苯甲基、取代的亚苯基、亚萘基或取代的亚萘基, 例如被 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、羟基或卤素取代的亚苯基或亚萘基。

根据本发明的一些优选实施方式, 所述醇酯类化合物为式 C 所示的二醇酯化合物,

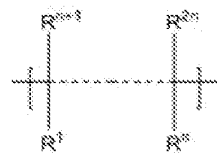
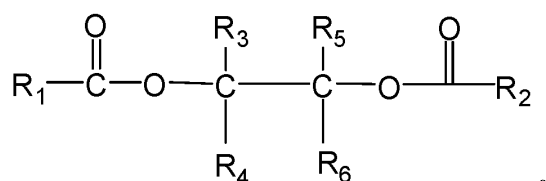


- 式 C 中, R_1 和 R_2 相同或不同, 各自独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_2 - C_{10} 炔基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基和 C_7 - C_{20} 烷芳基, 所述烷基、烯基、环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基任选地被选自卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧基中的一种或多种取代基取代;
- 5 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R^1 - R^{2n} 相同或不同, 各自独立选自氢、卤素、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_2 - C_{10} 炔基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基和 C_{10} - C_{20} 稠环芳基, 所述烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、烷芳基、芳烷基和稠环芳基任选地被选自卤素、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧基中的一种或多种取代基取代; R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R^1 - R^{2n} 任选地含有杂原子, 所述杂原子为氮、氧、硫、硅、卤素和磷中的一种或多种; 或者, R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 R^1 - R^{2n}
- 10 中的两个或两个以上相互键合, 以形成饱和的或者不饱和的单环或饱和的或者不饱和的多环; 其中, n 为 0-10 的整数, 优选 1-8 的整数, 更优选 2-6 的整数, 当 n 为 0 时, 取代基为 R_3 和 R_4 的碳原子与取代基为 R_5 和 R_6 的碳原子键连。本领域技术人员容易理解, 中括号部分

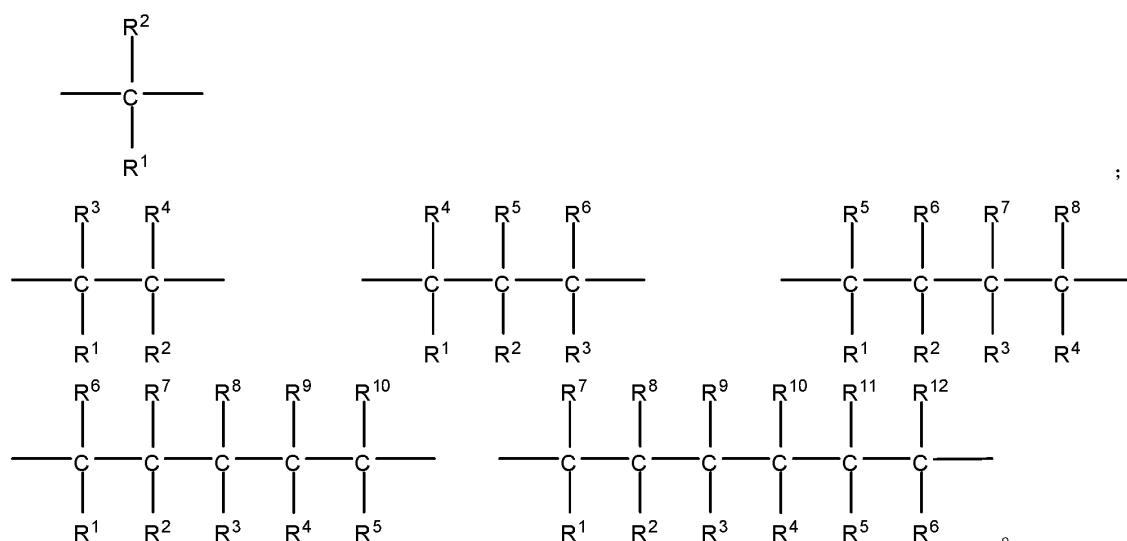


表示 n 个碳原子键连, 其中每个碳原子上连接有两个取代基, 即 R^1 , R^2 , $R^3 \dots R^{2n}$ 所组成的部分。

- 15 本领域技术人员容易理解, n 为 0 时, 式 C 如下所示:



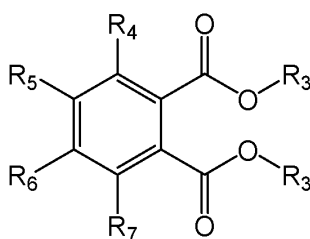
本领域技术人员容易理解, n 为 1、2、3、4、5、6 时, 分别如下所示:



- 5 根据本发明的一些优选实施方式，所述醇酯类化合物选自 2,4-戊二醇二苯甲酸酯、3-甲基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯、3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-庚二醇二对甲基苯甲酸酯、3,5-庚二醇二邻甲基苯甲酸酯、3,5-庚二醇二对氯苯甲酸酯、3,5-庚二醇二邻氯苯甲酸酯、3,5-庚二醇二对甲氧基苯甲酸酯、3,5-庚二醇二邻甲氧基苯甲酸酯、3,5-庚二醇二间甲氧基苯甲酸酯、2-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、
- 10 6-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、5-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-丁基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2,4-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2,6-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4,4-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、6,6-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4,6-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4,4-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、6,6-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2-甲基-4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-甲基-4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2-甲基-4-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-甲基-4-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、6-甲基-2,4-庚二醇二(对氯苯甲酸)酯、6-甲基-2,4-庚二醇二(对甲基苯甲酸)酯、6-甲基-2,4-庚二醇二(间甲基苯甲酸)酯、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-甲基-3,5-辛二醇二苯甲酸酯、4-乙基-3,5-辛二醇二苯甲酸酯、4-丙基-3,5-辛二醇二苯甲酸酯、4-丁基-3,5-辛二醇二苯甲酸酯、4,4-二甲基-3,5-辛二醇二苯甲酸酯、4-甲基-4-乙基-3,5-辛二醇二苯甲酸酯、2-甲基-4-乙基-3,5-辛二醇二苯甲酸酯、2-甲基-6-乙基-3,5-辛二醇二苯甲酸酯、5-甲基-4,6-壬二醇二苯甲酸酯、5-乙基-4,6-壬二醇二苯甲酸酯、5-丙基-4,6-壬二醇二苯甲酸酯、5-丁基-4,6-壬二醇二苯甲酸酯、5,5-二甲基-4,6-壬二醇二苯甲酸酯、5-甲基-4-乙基-4,6-壬二醇二苯甲酸酯、5-苯基-4,6-壬二醇二苯甲酸酯、4,6-壬二醇二苯甲酸酯和 4-丁基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、1,2-亚苯基二苯甲酸酯、3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯、3,5-二异丙基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯、3,6-
- 20

二甲基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯、4-叔丁基-1,2-亚苯基二苯甲酸酯、1,2-萘二苯甲酸酯、2,3-萘二苯甲酸酯、二苯甲酸-1,8-萘酯、二-4-甲基苯甲酸-1,8-萘酯、二-3-甲基苯甲酸-1,8-萘酯、二-2-甲基苯甲酸-1,8-萘酯、二-4-乙基苯甲酸-1,8-萘酯、二-4-正丙基苯甲酸-1,8-萘酯、二-4-异丙基苯甲酸-1,8-萘酯、二-4-正丁基苯甲酸-1,8-萘酯、二-4-异丁基苯甲酸-1,8-萘酯、二-4-叔丁基苯甲酸-1,8-萘酯、二-4-苯基苯甲酸-1,8-萘酯、二-4-氟苯甲酸-1,8-萘酯、二-3-氟苯甲酸-1,8-萘酯和二-2-氟苯甲酸-1,8-萘酯。

根据本发明所述的催化剂体系的实施方式，所述芳香族羧酸酯类化合物的结构如式 F 所示：



式 F

10

式 F 中，各 R_3 相同或不同，独立为 C_1 - C_8 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{15} 芳基、 C_7 - C_{15} 烷芳基或 C_7 - C_{15} 的芳烷基，所述 C_1 - C_8 烷基、 C_3 - C_{10} 支链烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{15} 芳基、 C_7 - C_{15} 烷芳基或 C_7 - C_{15} 芳烷基碳上的氢可任选地被选自烷烃和卤原子的取代基取代，优选被选自 C_1 - C_6 烷基、氟原子、氯原子、溴原子和碘原子的一个或多个取代基取代； R_4 - R_7 可相同或不

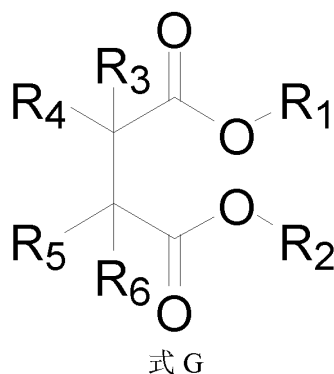
15 相同，为氢、卤素、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基或 C_7 - C_{20} 芳烷基，所述的 C_1 - C_8 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{15} 芳基、 C_7 - C_{15} 烷芳基或 C_7 - C_{15} 的芳烷基中碳上的氢可任选地被选自烷烃和卤原子的取代基取代，优选被选自 C_1 - C_6 烷基、氟原子、氯原子、溴原子和碘原子的一个或多个取代基取代。

根据本发明的优选实施方式，所述芳香族羧酸酯化合物为邻苯二甲酸羧酸酯。

20

根据本发明的优选实施方式，所述芳香族羧酸酯化合物选自邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二庚酯和邻苯二甲酸二辛酯的至少一种。

根据本发明所述的催化剂体系的实施方式，所述琥珀酸酯化合物的结构如式 G 所示，



式 G 中, R_1 和 R_2 相同或不同, 各自独立地选自 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳基烷基或 C_7 - C_{20} 烷基芳基基团, 任选含有杂原子; R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 相同或不同, 各自独立地选自氢、 C_1 - C_{20} 烷基、环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基基团, 任选含有杂原子, 且基团间可连接成环。

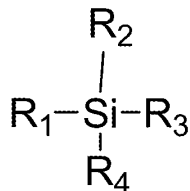
根据本发明的优选实施方式, 式 G 中, R_1 和 R_2 相同或不同, 各自独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_7 - C_{10} 芳基烷基或 C_7 - C_{10} 烷基芳基基团, 任选含有杂原子; R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 相同或不同, 各自独立地选自氢、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_6 - C_{10} 芳基烷基或 C_6 - C_{10} 烷基芳基。

根据本发明的优选实施方式, 所述琥珀酸酯化合物选自 2,3-双(2-乙基丁基)琥珀酸二乙基酯、2,3-二乙基-2-异丙基琥珀酸二乙基酯、2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯、2,3-二叔丁基琥珀酸二乙基酯、2,3-二异丁基琥珀酸二乙基酯、2,3-(双三甲基甲硅烷基)琥珀酸二乙基酯、2-(3,3,3-三氟丙基)-3-甲基琥珀酸二乙基酯、2,3-二新戊基琥珀酸二乙基酯、2,3-二异戊基琥珀酸二乙基酯、2,3-(1-三氟甲基-乙基)琥珀酸二乙基酯、2-异丙基-3-异丁基琥珀酸二乙基酯、2-叔丁基-3-异丙基琥珀酸二乙基酯、2-异丙基-3-环己基琥珀酸二乙基酯、2-异戊基-3-环己基琥珀酸二乙基酯、2,2,3,3-四甲基琥珀酸二乙基酯、2,2,3,3-四乙基琥珀酸二乙基酯、2,2,3,3-四丙基琥珀酸二乙基酯、2,3-二乙基-2,3-二异丙基二琥珀酸二乙基酯、2,3-双(2-乙基丁基)琥珀酸二异丁基酯、2,3-二乙基-2-异丙基琥珀酸二异丁基酯、2,3-二异丙基琥珀酸二异丁基酯、2,3-二叔丁基琥珀酸二异丁基酯、2,3-二异丁基琥珀酸二异丁基酯、2,3-(双三甲基甲硅烷基)琥珀酸二异丁基酯、2-(3,3,3-三氟丙基)-3-甲基琥珀酸二异丁基酯、2,3-二新戊基琥珀酸二异丁基酯、2,3-二异戊基琥珀酸二异丁基酯、2,3-(1-三氟甲基-乙基)琥珀酸二异丁基酯、2-异丙基-3-异丁基琥珀酸二异丁基酯、2-叔丁基-3-异丙基琥珀酸二异丁基酯、2-异丙基-3-环己基琥珀酸二异丁基酯、2-异戊基-3-环己基琥珀酸二异丁基酯、2,2,3,3-四甲基琥珀酸二异丁基酯、2,2,3,3-四乙基琥珀酸二异丁基酯、2,2,3,3-四丙基琥珀酸二异丁基酯、2,3-二乙基-2,3-二异丙基二琥珀酸二异丁基酯; 优选选自 2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯、2,3-二叔丁基琥珀酸二乙基酯、

2,3-二异丁基琥珀酸二乙基酯和 2,3-二异丙基琥珀酸二异丁酯。

根据一些实施方式，所述外给电子体化合物选自硅烷类化合物、酯类化合物、醚类化合物优选二醚类化合物或酮类化合物中的一种或多种。

根据本发明所述的催化剂体系的实施方式，所述硅烷类化合物的结构如式 D 所示：



式 D

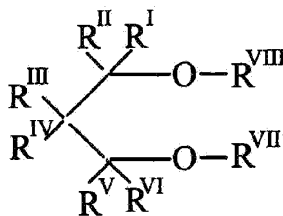
式 D 中， R_1 至 R_4 相同或不同，各自独立地选自氢、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_1 - C_{10} 烷氧基、 C_2 - C_{10} 烯氧基、 C_2 - C_{10} 炔基、 C_2 - C_{10} 炔氧基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{15} 芳基、 C_3 - C_{10} 环烷氧基、 C_6 - C_{15} 芳氧基和氨基，所述烷基、烯基、炔基、烷氧基、烯氧基、炔氧基、环烷基、芳基、环烷氧基、芳氧基和氨基可任选地被选自卤素、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基和氨基的一个或多个取代基取代。

根据本发明的优选实施方式，式 D 中， R_1 至 R_4 相同或不同，各自独立地选自氢、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基和氨基，所述烷基、环烷基、芳基和氨基可任选地被选自卤素、 C_1 - C_6 烷基、 C_3 - C_6 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基和氨基的一个或多个取代基取代。

根据本发明的优选实施方式，所述硅烷类化合物选自四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、二正丙基二甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、二正丁基二甲氧基硅烷、二叔丁基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、环戊基三甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、环己基二甲氧基硅烷、环己基乙基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、乙烯基甲氧基硅烷、乙烯基乙氧基硅烷、乙烯基丙氧基硅烷、乙烯基二甲氧基硅烷、乙烯基二乙氧基硅烷、乙烯基二丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三丙氧基硅烷、烯丙基甲氧基硅烷、烯丙基乙氧基硅烷、烯丙基丙氧基硅烷、烯丙基二甲氧基硅烷、烯丙基二乙氧基硅烷、烯丙基二丙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、烯丙基三丙氧基硅烷、氨基三甲基硅烷、氨基三乙基硅烷、氨基三丙基硅烷、氨基三正丁基硅烷、氨基三异丁基硅烷、甲基氨基三甲基硅烷、甲基氨基三乙基硅烷、甲基氨基三丙基硅烷、甲基氨基三正丁基硅烷、甲基氨基三异丁基硅烷、乙基氨基三甲基硅烷、乙基氨基三乙基硅烷、乙基氨基三丙基硅烷、乙基氨基三正丁基硅烷和乙基氨基三异丁基硅烷中的至少一

种。

根据本发明所述的催化剂体系的实施方式，可用作内给电子体化合物和/或外给电子体化合物的二醚类化合物为式 E 所示的 1,3-二醚化合物，



式 E

式 E 中， R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^V 和 R^{VI} 相同或不同，各自独立地选自氢、卤素、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基和 C_7 - C_{20} 烷芳基； R^{VII} 和 R^{VIII} 相同或不同，各自独立地选自 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基和 C_7 - C_{20} 烷芳基，其中所述烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、芳烷基和烷芳基中的任何一个可任选地被一个或多个取代基取代，所述一个或多个取代基选自羟基、卤素、氰基、硝基、氨基、单- C_1 - C_{10} 烷基胺基、双- C_1 - C_{10} 烷基胺基、醛基、羧基和杂原子；或者， R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^V 和 R^{VI} 中的两个或两个以上相互键合，以形成饱和的或者不饱和的单环或多环，例如茚环。

根据本发明的优选实施方式，式 E 中， R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^V 和 R^{VI} 相同或不同，各自独立地选自氢、卤素、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_3 - C_{18} 环烷基、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_7 - C_{18} 芳烷基和 C_7 - C_{18} 烷芳基。

根据本发明的优选实施方式，式 E 中， R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^V 和 R^{VI} 相同或不同，各自独立地选自氢、卤素、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_7 - C_{10} 芳烷基和 C_7 - C_{10} 烷芳基。

根据本发明的优选实施方式，式 E 中， R^{VII} 和 R^{VIII} 相同或不同，各自独立地选自氢、卤素、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_7 - C_{10} 芳烷基和 C_7 - C_{10} 烷芳基。

根据本发明的优选实施方式，式 E 中， R^{VII} 和 R^{VIII} 各自独立地选自氢、卤素、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_7 - C_{10} 芳烷基和 C_7 - C_{10} 烷芳基。

根据本发明的优选实施方式，式 E 中， R^{III} 和 R^{IV} 相互键合，以形成饱和的或者不饱和的单环或多环。

根据本发明的优选实施方式，式 E 中， R^{VII} 和 R^{VIII} 各自独立地为 C_1 - C_{10} 烷基。

根据本发明的优选实施方式，所述二醚化合物选自 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-苯基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对-氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(二苯基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(1-萘基)-1,3-

二甲氧基丙烷、2-(2-氟苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(对-氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(环己基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丁基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-(1-甲基丁基)-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-(1-甲基丁基)-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二叔丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二新戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环戊基-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-仲丁基-2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-环己基甲基-1,3-二甲氧基丙烷、1,1-双(甲氧基甲基)-环戊二烯、1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四甲基环戊二烯、1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四甲基环戊二烯、1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四苯基环戊二烯、1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,4,5-四氟环戊二烯、1,1-双(甲氧基甲基)-3,4-二环戊基环戊二烯、1,1-双(甲氧基甲基)茚、1,1-双(甲氧基甲基)-2,3-二甲氧基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-2,3,6,7-四氟茚、1,1-双(甲氧基甲基)-4,5,6,7-四氟茚、1,1-双(甲氧基甲基)-4,7-二甲基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-3,6-二甲基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-4-苯基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-4-苯基-2-甲基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-4-四环己基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-7-(3,3,3-三氟丙基)苯基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-7-环戊基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-7-异丙基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-7-环己基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-7-叔-丁基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-7-叔-丁基-2-甲基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-7-苯基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-2-苯基茚、9,9-二(甲氧基甲基)茚、9,9-二(甲氧基甲基)-2,7-二环戊基茚、9,9-二(甲氧基甲基)-1,8-二氯茚、9,9-二(甲氧基甲基)-1,8-二氟茚、9,9-二(甲氧基甲基)-1,2,3,4-四氢茚、9,9-二(甲氧基甲基)-4-叔-丁基茚、1,1-双(甲氧基甲基)-2,5-环己二烯、1,1-双(甲氧基甲基)-苯并萘、7,7-双(甲氧基甲基)-2,5-降冰片二烯、9,9-双(甲氧基甲基)-1,4-甲烷二氢萘、9,9-双(甲氧基甲基)-1,4-甲烷二氢蒽、4,4-双(甲氧基甲基)-1-苯基-1,4-二氢萘、4,4-双(甲氧基甲基)

-1-苯基-3,4-二氢萘、5,5-双-(甲氧基甲基)-1,3,6-环庚三烯和 1-甲氧基甲基-1-(1'-甲氧基乙基)-2,3,4,5-四甲基环戊二烯中的至少一种。

根据本发明所述的催化剂体系的实施方式,所述式(M)所示的十二元环化合物与所述外给电子体化合物的摩尔比为 1:100-100:1,优选为 1:50-50:1,更优选为 1:20-20:1。

- 5 根据本发明所述的催化剂体系的实施方式,所述有机铝化合物为烷基铝化合物。根据本发明的优选实施方式,所述烷基铝化合物的通式为 AlR_3 , 其中每个 R 各自独立选自氢、卤素、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷氧基或卤代 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基,三个 R 至少一个为 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基或卤代 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基。根据本发明的优选实施方式,所述烷基铝化合物的通式为 AlR_3 , 其中每个 R 各自独立选自氢、卤素、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷氧基或卤代 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基,三个 R 至少一个为 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基或卤代 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基。具体地,所述有机铝化合物优选包选自三烷基铝、二烷基氯化铝、一
- 10 烷基二氯化铝、烷基铝氧烷中的一种或多种。

- 根据本发明的优选实施方式,所述烷基铝化合物为三乙基铝、三正丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、三异丁基铝、一氢二乙基铝、一氢二异丁基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、二氯乙基铝、 $\text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$ 和 $\text{Al}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$ 中的
- 15 一种或多种。

根据本发明所述的催化剂体系的实施方式,所述式(M)所示的十二元环化合物与以铝计的有机铝化合物的摩尔比为 1: (0.1-500), 优选为 1: (1-200)。

根据本发明所述的催化剂体系的实施方式,以钛元素计的固体催化剂组分与以铝计的有机铝化合物的摩尔比为 1: (5-5000), 优选为 1: (20-2000)。

- 20 根据本发明所述的催化剂体系的一些实施方式,所述外给电子体化合物与所述固体催化剂组分中的钛元素的摩尔比为 (0-500): 1, 优选为 (0.01-200): 1, 更优选为 (0.1-100): 1。

根据本发明所述的催化剂体系的实施方式,所述固体催化剂组分中的钛元素、镁元素、内给电子体化合物的重量比为 1: (5-25): (2-15)。

- 根据本发明,所述固体催化剂组分包括钛、镁和内给电子体,是钛化合物、镁化合物和
- 25 内给电子体的反应产物。

本发明中,制备固体催化剂组分的方法可以按照本领域常规使用的方法进行即可,例如,可以参照 CN1506384、CN1091748、CN85100997、CN102399326A、US4540679 等中公开的方法,本发明通过引用将其公开的内容合并于此。

本发明中,固体催化剂组分的制备方法包含但不限于如下方法:

- 30 方法 1: 镁化合物加入惰性溶剂,再加入有机环氧化合物和有机磷化合物,溶解后加入助析出剂及钛化合物,析出固体物;加入内给电子体,使其载附于固体物上,再用四氯化钛

和惰性稀释剂处理而得到。

方法 2: 在癸烷或甲苯等惰性溶剂中, 将固体镁化合物溶解于有机醇化合物如 2-乙基己醇中, 溶解后加入助析出剂及钛化合物, 析出固体物; 加入内给电子体, 使其载附于固体物上, 再用钛化合物和惰性稀释剂处理而得到。

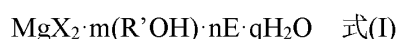
5 方法 3: 将卤化镁醇合物分散到低温 (如 -5℃ 以下) 的钛化合物中, 再升温至高温 (如 50℃ 以上), 升温过程加入内给电子体化合物, 过滤, 得到的沉淀物用钛化合物处理, 洗涤沉淀物, 得到所述固体催化剂组分。

方法 4: 将烷氧基镁载体及惰性稀释剂配制成悬浮液, 然后与钛化合物和惰性稀释剂形成的混合物反应, 过滤, 得到的沉淀物与钛化合物和内给电子体化合物接触反应, 洗涤沉淀物, 得到所述固体催化剂组分。

根据本发明的一些实施方式, 将预冷至 -15℃ 至 -40℃ 的钛化合物或者钛化合物与惰性溶剂的混合物 (惰性溶剂如己烷、庚烷、辛烷、癸烷、甲苯等) 与镁化合物混合, 并分阶段将混合物的温度升温至 90-110℃ 并维持 0.1-2 小时, 在升温的过程中加入内给电子体。然后固液分离, 并再次使用钛化合物将得到的固相处理至少 2 次, 并使用溶剂洗涤, 最后真空干燥得到所述固体催化剂组分。

根据本发明, 所述镁化合物可以为本领域制备烯烃聚合催化剂中常规使用的各种镁化合物, 例如, 所述镁化合物可以选自二卤化镁、烷氧基镁、烷基镁、二卤化镁的水合物、二卤化镁的醇合物以及二卤化镁分子中的一个卤原子被羟氧基或卤代羟氧基所取代的衍生物中的至少一种。根据本发明一种优选的实施方式, 所述镁化合物为二卤化镁的醇合物。

20 根据本发明一种优选的实施方式, 所述二卤化镁的醇合物具有式 (I) 所示的球形镁醇合物,



式(I)中: X 为氯或溴; R' 为 C₁-C₄ 的烷基 (例如, 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基), m 为 0.5-4.0; E 为醚类或酯类给电子体化合物, n 为 0-1.0, 其中, 所述醚类或酯类可以为本领域公知的可以作为给电子体的醚类或酯类, 也可以为本发明中使用的内给电子体和/或外给电子体; q 为 0-0.8。

根据本发明的优选实施方式, 式 (I) 中, X 为氯或溴; R' 为 C₁-C₄ 的烷基, m 为 1.5-3.5; n 和 q 均为 0。

根据本发明的优选实施方式, 所述镁化合物为 $\text{MgCl}_2 \cdot m(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$, m 为 1.5-3.5。

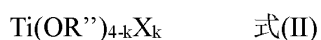
30 根据本发明的一些实施方式, 所述二卤化镁的醇合物的制备方法可以按照本领域公知的方法进行制备, 例如, 可参照 CN1330086A 中公开的方法进行制备。

根据本发明的优选实施方式，所述二卤化镁的醇合物的制备方法包括：(1) 将无水二卤化镁与醇化合物 ($R'OH$) 混合，在 90-140℃ 下反应得到卤化镁的醇合物；(2) 将所述卤化镁的醇合物在分散介质中进行剪切，剪切后于惰性介质中进行冷却，得到所述球形卤化镁的醇合物。其中，所述无水二卤化镁与醇化合物混合的比例可以根据实际需要负载在所述无水二卤化镁的醇化合物的比例进行决定。其中，所述分散介质可以采用烃类惰性溶剂，如煤油、白油、硅油、石蜡油、凡士林油等。所述惰性介质可以选自戊烷、己烷、庚烷、石油醚、抽余油等。其中，所述剪切是指在通过外界的剪切力以对所述卤化镁的醇合物进行剪切，例如，高速搅拌法（如 CN1330086）、喷雾法（如 US6020279）以及超重力旋转床（如 CN1580136A）和乳化机法（CN1463990A）等。

10 根据本发明的优选实施方式，为了进一步提高所述镁化合物的纯度，得到的所述球形卤化镁的醇合物还进行洗涤和干燥的步骤。

根据本发明所述烷氧基镁，由金属镁、乙醇、异辛醇（2-乙基己醇）和混合卤化剂在惰性气氛下反应制备得到。所述混合卤化剂为卤素和卤素化合物的组合，所述卤素和卤素化合物的非限定性选择：碘、溴、氯、氯化镁、溴化镁、碘化镁、氯化钾、溴化钾、碘化钾、氯化钙、溴化钙、碘化钙、氯化汞、溴化汞、碘化汞、乙氧基碘化镁、甲氧基碘化镁、异丙基碘化镁、氯化氢、氯乙酰氯等。

根据本发明，所述钛化合物可以为本领域制备烯烃聚合催化剂中常规使用的各种钛化合物。根据本发明的优选实施方式，所述钛化合物具有式(II)所示的结构，



20 式(II)中： R'' 为 C_1 - C_{20} 的烷基， X 为 F、Cl 或 Br； k 为 0-4 的整数。

根据本发明的优选实施方式，式(II)中： R'' 为 C_1 - C_{10} 的烷基。

根据本发明的优选实施方式，式(II)中： R'' 为 C_1 - C_5 的烷基。

根据本发明的优选实施方式，例如，式(II)中： R'' 为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基。

25 根据本发明的优选实施方式，式(II)中： X 为 Cl。

根据本发明的优选实施方式，所述钛化合物选自四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、四丁氧基钛、四乙氧基钛、一氯三丁氧基钛、二氯二丁氧基钛、三氯一丁氧基钛、一氯三乙氧基钛、二氯二乙氧基钛、三氯一乙氧基钛和三氯化钛中的至少一种。

根据本发明的优选实施方式，所述钛化合物为四氯化钛。

30

在第二个方面，本发明还提供了一种用于烯烃聚合的预聚合催化剂组合物，其包括第一

方面所述的催化剂体系与烯烃预聚合所得的预聚物。

根据本发明的一些实施方式,所述预聚物的预聚倍数为 0.1-1000g 烯烃聚合物/g 固体催化剂组分。

5 根据本发明的一些优选实施方式,所述预聚物的预聚倍数为 0.2-500 g 烯烃聚合物/g 固体催化剂组分。

根据本发明的一些优选实施方式,所述预聚物的预聚倍数为 0.5-20 g 烯烃聚合物/g 固体催化剂组分。

根据本发明的一些实施方式,所述预聚合的温度为-20-80℃,聚合压力优选为 0-5MPa。

根据本发明的一些优选实施方式,所述预聚合的温度为 0-50℃。

10 根据本发明的一些实施方式,所述预聚合在液体中或气相中进行。

在第三个方面,本发明还提供了一种用于烯烃聚合的方法,包括使烯烃在根据第一个方面所述的催化剂体系和/或第二个方面所述的预聚合催化剂组合物的存在下进行聚合。

15 根据本发明所述的用于烯烃聚合的方法的实施方式,所述烯烃的通式为 $\text{CH}_2=\text{CHR}$, 其中 R 为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基,优选为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基。优选地,所述烯烃选自乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯和 1-己烯中的一种或多种。根据一些实施例,所述烯烃为乙烯、丙烯或乙烯和丙烯的混合物。

根据本发明,本发明的所述催化剂体系可以直接加入反应器中用于聚合过程中,或者将所述催化剂体系与烯烃预聚得到的预聚合催化剂组合物后加入反应器中进行聚合反应。

20 根据本发明,所述烯烃聚合反应可以按照公知的聚合方法进行,可以在液相或气相中进行,也可以在液相和气相聚合阶段组合的操作下进行,也可采用常规的技术如淤浆法、气相流化床等。

根据本发明的一些优选实施方式,所述聚合的条件包括温度为 0-150℃,时间为 0.2-5 小时,压力为 0.01-10MPa。

25 根据本发明的一些优选实施方式,所述聚合的条件包括温度为 50-90℃,时间为 0.3-2 小时,压力为 0.02-5MPa。

根据本发明,所述聚合可以在溶剂存在下进行。其中,以固体催化剂组分中的钛元素计,所述催化剂体系在溶剂中的浓度可以为 0.1×10^{-5} - 5×10^{-5} 摩尔/升。

30 根据本发明的一些优选实施方式,以固体催化剂组分中的钛元素计,所述催化剂体系在溶剂中的浓度可以为 0.2×10^{-5} - 2×10^{-5} 摩尔/升。

本发明中，烃基可以选自烷基、环烷基、烯基、炔基、芳基、芳烷基和烷芳基。

本发明中，烷基是指直链烷基或支链烷基，其非限制性实例包括：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、1-乙基丙基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、正己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、正庚基、2-甲基己基、3-甲基己基、4-甲基己基、5-甲基己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、四氢香叶基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十八烷基、正十九烷基和正二十烷基。

本发明中，烯基的实例可以包括但不限于：乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、辛烯基。

本发明中，炔基的实例可以包括但不限于：乙炔基和炔丙基。

10 本发明中，环烷基的实例可以包括但不限于：环丙基、环丁基、环戊基、环己基、4-甲基环己基、4-乙基环己基、4-正丙基环己基、4-正丁基环己基、环十一烷基和环十二烷基。

本发明中，卤素的实例包括但不限于氟、氯、溴和碘。

本发明中，芳基的实例可以包括但不限于：苯基、甲基苯基、乙基苯基、4-叔丁基苯基、萘基。

15 本发明中，芳烷基指具有芳基取代基的烷基基团，实例可以包括但不限于：苯基甲基、苯基乙基、苯基正丙基、苯基正丁基、苯基叔丁基和苯基异丙基。

本发明中，烷芳基是指碳原子数为 7-20 的具有烷基取代基的芳基基团，其实例可以包括但不限于：甲基苯基、乙基苯基。

20 本发明中，烷氧基的实例可以包括但不限于：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、叔戊氧基和己氧基。

本发明中，稠环芳基的实例可以包括但不限于：萘基、蒽基、菲基、芘基。

本发明中，所述杂原子是指除了卤原子、碳原子和氢原子以外的分子结构上通常包含的原子，例如 O、N、S、P、Si 和 B 等。

25 本发明的有益效果：

本发明提供的催化剂体系用于烯烃聚合时，立构定向性、催化活性和氢调敏感性均较好。根据本发明提供的催化剂的如上特点，本发明提供的催化剂体系特别适于制备高立构规整性、低灰分的聚丙烯产品，并且可以通过调整加氢量在较宽的范围内调控产品的熔融指数。本发明提供的催化剂体系也适用于共聚体系，提高共聚产能。

30

具体实施方式

下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述，但是本领域技术人员将会理解，下列实施例仅用于说明本发明，而不应视为限定本发明的范围。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

5

测试方法：

1、催化剂的聚合活性：在一定时间内得到的聚合物的量（以 kg 计）除以加入的催化剂的量（以 g 计）。

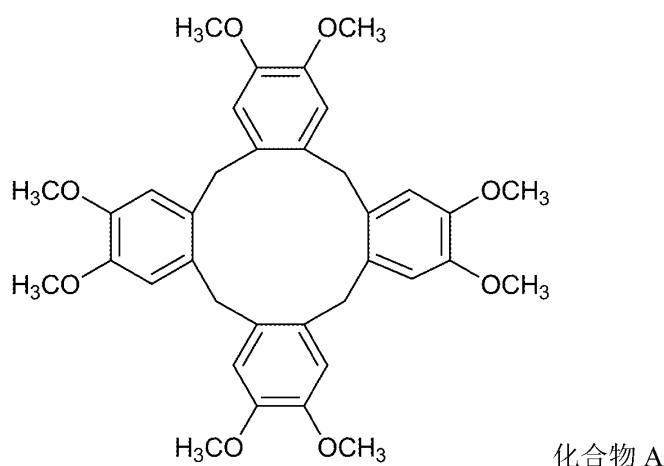
2、重均分子量：高温溶胶渗透色谱参照标准 GB/T 36214.4-2018 测量。

10 3、聚合物等规指数：参照标准 GB/T 2412-2008 进行。

4、乙烯含量：傅里叶红外光谱仪 VERTEX70 测量得到。

制备例 1

15 将 3,4-二甲氧基苯甲醇（5g）/二氯甲烷（20mL）混合溶液逐滴加入三氟乙酸（25mL）的二氯甲烷（200mL）溶液中，滴加完成后继续在冰浴下反应 4 小时。使用氢氧化钠溶液中和反应液，分离有机相并且将其完全抽干。将所得产物用水和有机溶剂多次洗涤，并且在三氯甲烷（80mL）/苯（30mL）中重结晶，得到 2.5g 化合物 A。



20 制备例 2

本制备例用于说明镁化合物的制备。

将无水氯化镁与乙醇按照摩尔比为 1:2.6 进行混合，升温至 120℃ 反应生成氯化镁醇合物熔体，在分散介质白油和硅油中经高速搅拌后放入冷却的己烷中，形成球形氯化镁醇合物颗

粒，经洗涤、干燥后得到球形氯化镁醇合物载体。

制备例 3

本制备例用于说明固体催化剂组分的制备。

- 5 在经过高纯氮气充分置换的 300ml 带搅拌的玻璃反应瓶中，加入 100ml 的四氯化钛，冷却至 -20℃，加入 8g 制备例 2 制备的球形氯化镁醇合物，缓慢升温至 110℃，在升温过程中加入 6mmol 的 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷作为内给电子体，在 110℃ 恒温 0.5h 后，滤去液体，加四氯化钛处理二次，然后用己烷洗涤五次，真空干燥后得到含钛固体催化剂组分 Z1，钛含量为 2.4wt%。

10

制备例 4

本制备例用于说明固体催化剂组分的制备。

- 15 在经过高纯氮气充分置换的 300ml 带搅拌的玻璃反应瓶中，加入 100ml 的四氯化钛，冷却至 -20℃，加入 8g 制备例 2 制备的球形氯化镁醇合物，缓慢升温至 110℃，在升温过程中加入 3mmol 的 2,4-戊二醇二苯甲酸酯与 3mmol 的 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷作为内给电子体，在 110℃ 恒温 0.5h 后，滤去液体，加四氯化钛处理二次，然后用己烷洗涤五次，真空干燥后得到含钛固体催化剂组分 Z2，钛含量为 2.7wt%。

制备例 5

- 20 本制备例用于说明固体催化剂组分的制备。

- 在经过高纯氮气充分置换的反应器中，依次加入氯化镁 6.0g，甲苯 119ml，环氧氯丙烷 5ml，磷酸三丁酯（TBP）15.6ml，搅拌下升温至 50℃，并维持 2.5 小时，固体完全溶解；加入邻苯二甲酸酐 1.7g，继续维持 1 小时；将溶液冷却至 -25℃ 以下，1 小时内滴加 TiCl₄ 70ml 缓慢升温至 80℃，在升温过程中逐渐析出固体物；加入 6mmol 的 3-甲基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯作为内给电子体，维持温度 1 小时，过滤后，加入甲苯 80ml，洗涤两次，得到固体沉淀物。25 然后加入甲苯 60ml，TiCl₄ 40ml，升温到 100℃，处理 2 小时，排去滤液后，再加入甲苯 60ml，TiCl₄ 40ml，升温到 100℃，处理 2 小时，排去滤液；加入甲苯 60ml，沸腾态洗涤三次，再加入己烷 60ml，沸腾态洗涤两次，加入己烷 60ml，常温洗涤两次后，得到固体催化剂组分 Z3，钛含量为 2.5wt%。

30

制备例 6

本制备例用于说明烷氧基镁的制备：

用氮气充分置换带有搅拌器的 16L 耐压反应器后，向反应器中加入 10L 乙醇、300mL 2-乙基己醇，11.2g 碘，8g 氯化镁和 640g 镁粉。搅拌同时使体系升温至 75℃ 回流反应，直至不再有氢气排出为止。停止反应，用 3L 乙醇洗涤，过滤、干燥得到的烷氧基镁。

5

制备例 7

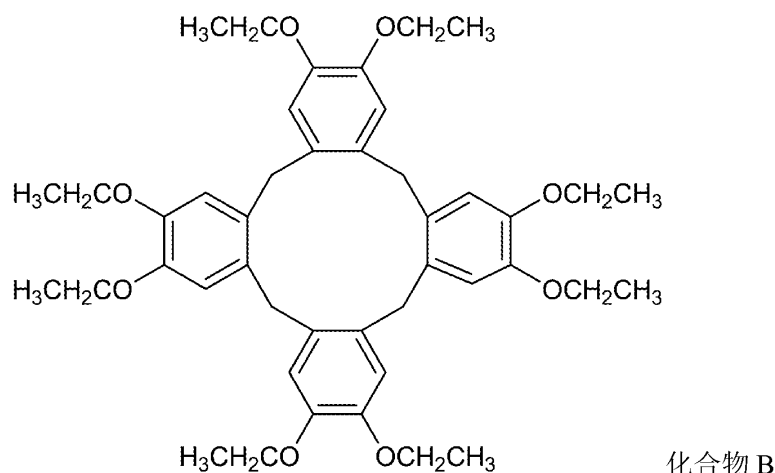
本制备例用于说明固体催化剂组分的制备。

取 10g 制备例 6 的烷氧基镁化合物、50mL 甲苯、3mmol 的 2,3-二异丙基琥珀酸二乙基酯和 3mmol 的 3,5-庚二醇二苯甲酸酯配制成悬浮液。在经过高纯氮气重复置换的 300mL 反应釜中，加入甲苯 40mL 和四氯化钛 60mL，升温至 80℃，然后将配制好的悬浮液加入釜中，
 10 恒温 1 小时，缓慢升温至 110℃，恒温 2 小时，压滤后加入甲苯 78mL 和四氯化钛 52mL 的混合液在 110℃ 搅拌处理 1 小时，如此处理 3 次。压滤后用己烷洗涤 4 次，每次 150mL，压滤、干燥，即得固体催化剂组分 Z4，钛含量为 2.5wt%。

15

制备例 8

将 3,4-二乙氧基苯甲醇（5.8g）/二氯甲烷（20mL）混合溶液逐滴加入三氟乙酸（25mL）的二氯甲烷（200mL）溶液中，滴加完成后继续在冰浴下反应 4 小时。使用氢氧化钠溶液中和反应液，分离有机相并且将其完全抽干。将所得产物用水和有机溶剂多次洗涤，并且在三氯甲烷（80mL）/苯（30mL）中重结晶，得到 1.5g 化合物 B。

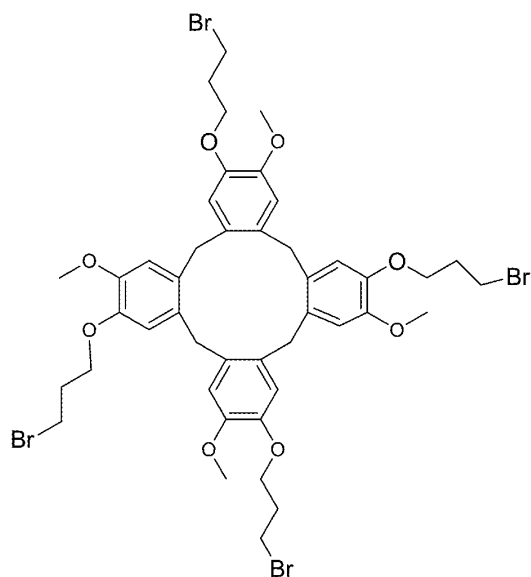


20

制备例 9

将 3-甲氧基-4-溴化丙氧基苯甲醇（7g）/二氯甲烷（20mL）混合溶液逐滴加入三氟乙酸

(25mL) 的二氯甲烷 (200mL) 溶液中, 滴加完成后继续在冰浴下反应 4 小时。使用氢氧化钠溶液中和反应液, 分离有机相并且将其完全抽干。将所得产物用水和有机溶剂多次洗涤, 并且在三氯甲烷 (80mL) / 苯 (30mL) 中重结晶, 得到 1.7g 化合物 P。

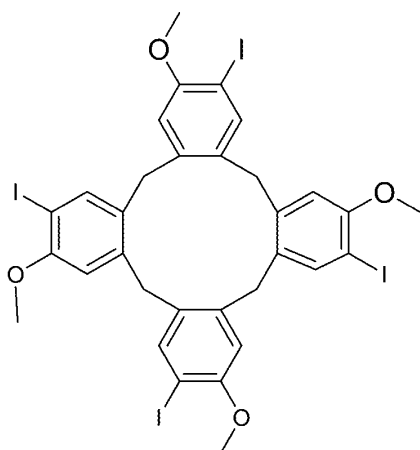


化合物 P

5

制备例 10

向 3-碘-4-甲氧基苯甲醇 (23g) / 乙醚混合溶液中搅拌滴加含有 P_2O_5 (57.5g) 乙醚溶液 (100mL), 回流停止搅拌, 3 天后旋干乙醚。将所得产物用二氯甲烷溶解过柱, 滤液旋干后用乙醚/二氯甲烷 (95/5) 混合液重结晶得到 1.3g 化合物 N。



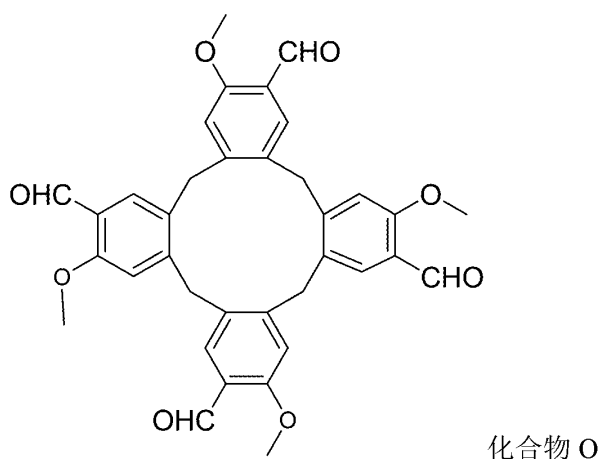
化合物 N

10

制备例 11

向 -80℃ 的 25mL THF 溶液中 (含有 0.5g 化合物 N) 加入含有 *n*-BuLi 的甲苯溶液 2mL (其

中 *n*-BuLi 5mmol), 反应液 1 小时后升到 0℃, 在室温搅拌 1 小时后, 快速冷却到 -70℃, 加入氯甲酸乙酯 2mL。反应液恢复到室温搅拌 3 小时。剩余的 *n*-BuLi 用 NH₄Cl 中和。乙酸乙酯萃取有机相, 干燥后得到 0.14g 化合物 O。



5

实施例 1

在一个 48 通道的平行压力反应器 (反应体积 20ml) 加入 4mNL(mNL 表示毫标准升)的氢气; 充丙烯气体至 1MPa, 添加液体丙烯 5ml; 按三乙基铝 (按铝元素计): 化合物 A: 固体催化剂组分 Z1 (按钛元素计) 摩尔比为 500:20:1 的比例依次添加三乙基铝、化合物 A、固
10 体催化剂组分 Z1 的庚烷溶液, 配制得到混合液; 取一定量混合液 (含固体催化剂组分 0.02mg) 注射到反应器中; 70℃反应 1 小时。

出料, 称量聚合物重量, 计算得到催化剂活性; 同时测定聚合物的等规指数, 结果见表 1。

15

实施例 2

与实施例 1 基本相同, 区别仅在于加氢量为 20mNL。结果见表 1。

实施例 3

与实施例 1 基本相同, 区别仅在于, 将化合物 A 替换为等摩尔的化合物 P。结果见表 1。

20

实施例 4

与实施例 2 基本相同, 区别仅在于, 将化合物 A 替换为等摩尔的化合物 N。结果见表 1。

对比例 1

与实施例 1 基本相同，区别仅在于，未加化合物 A。结果见表 1。

对比例 2

5 与实施例 2 基本相同，区别仅在于，未加化合物 A。结果见表 1。

对比例 3

与实施例 2 基本相同，区别仅在于，将化合物 A 替换为等摩尔的 C-Donor。结果见表 1。

实施例 5

10 与对比例 3 基本相同，区别仅在于，额外添加与 C-Donor 等摩尔量的化合物 A。结果见表 1。

对比例 4

15 与实施例 1 基本相同，区别仅在于，将化合物 A 替换为等摩尔的 Donor 1。结果见表 1。

实施例 6

与对比例 4 基本相同，区别仅在于，额外添加与 Donor1 等摩尔量的化合物 B。结果见表 1。

20

实施例 7

与实施例 6 基本相同，区别仅在于，将固体催化剂组分由 Z1 替换为 Z2，Donor 1 替换为等摩尔的 C-Donor。结果见表 1。

对比例 5

25 与实施例 7 基本相同，区别仅在于，未加化合物 B。结果见表 1。

实施例 8

与实施例 7 基本相同，区别仅在于，将固体催化剂组分由 Z2 替换为 Z4，加氢量改为 30 20mNL。结果见表 1。

对比例 6

与实施例 8 基本相同，区别仅在于，未加化合物 B。结果见表 1。

表 1

实施例	固体催化 剂组分	外给电子体	助催化剂	加氢量 (mNL)	活性 (kgPP/gCat)	等规指数 (%)
实施例 1	Z1	-	化合物 A	4	65	98.7
实施例 2	Z1	-	化合物 A	20	69	95.9
实施例 3	Z1	-	化合物 P	4	68	97.6
实施例 4	Z1	-	化合物 N	20	69	95.8
对比例 1	Z1	-	-	4	56	96.5
对比例 2	Z1	-	-	20	63	95.3
实施例 5	Z1	C-Donor	化合物 A	20	72	96.3
对比例 3	Z1	C-Donor	-	20	47	96.0
实施例 6	Z1	Donor 1	化合物 B	4	65	98.9
对比例 4	Z1	Donor 1	-	4	41	97.5
实施例 7	Z2	C-Donor	化合物 B	4	115	97.1
对比例 5	Z2	C-Donor	-	4	77	97.0
实施例 8	Z4	C-Donor	化合物 B	20	47	95.8
对比例 6	Z4	C-Donor	-	20	35	95.5

5 注：C-Donor：环己基甲基二甲氧基硅烷；
Donor 1：2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷。

由表 1 可以看出，对于含外给电子体或不含外给电子体的催化剂体系，用于丙烯聚合时，
加入式(M)所示的十二元环化合物作为助催化剂，均能显著提高催化剂的活性；此外，聚合产
10 物的等规指数也得到了改善。

实施例 9

与实施例 1 基本相同，区别仅在于，将化合物 A 替换为等摩尔的化合物 B。结果见表 2。

对比例 7

与实施例 1 基本相同，区别仅在于，将化合物 A 替换为等摩尔的 C-Donor。结果见表 2。

5 实施例 10

与实施例 2 基本相同，区别仅在于，将一部分化合物 A 替换为等摩尔的 C-Donor。本实施例中，化合物 A 与 C-Donor 的摩尔比为 1:1。结果见表 2。

实施例 11

10 与实施例 2 基本相同，区别仅在于，将一部分化合物 A 替换为等摩尔的 C-Donor。本实施例中，化合物 A 与 C-Donor 的摩尔比为 1:9。结果见表 2。

实施例 12

与实施例 10 基本相同，区别仅在于，将化合物 A 替换为等摩尔的化合物 B。结果见表 2。

15

实施例 13

与实施例 12 基本相同，区别仅在于，将 C-Donor 替换为等摩尔的 Donor 1，加氢量改为 4mNL。结果见表 2。

20 实施例 14

与实施例 2 基本相同，区别仅在于，将固体催化剂组分由 Z1 替换为 Z2。结果见表 2。

实施例 15

与实施例 10 基本相同，区别仅在于，将固体催化剂组分由 Z1 替换为 Z2。结果见表 2。

25

实施例 16

与实施例 9 基本相同，区别仅在于，将固体催化剂组分由 Z1 替换为 Z2。结果见表 2。

实施例 17

30 与实施例 16 基本相同，区别仅在于，加氢量改为 20mNL。结果见表 2。

实施例 18

与实施例 13 基本相同，区别仅在于，将固体催化剂组分由 Z1 替换为 Z2，Donor 1 替换为等摩尔的 C-Donor。结果见表 2。

5 **实施例 19**

与实施例 18 基本相同，区别仅在于，加氢量改为 20mNL。结果见表 2。

对比例 8

与对比例 5 基本相同，区别仅在于，加氢量改为 20mNL。结果见表 2。

10

实施例 20

与实施例 9 基本相同，区别仅在于，将固体催化剂组分由 Z1 替换为 Z3。结果见表 2。

实施例 2115

与实施例 20 基本相同，区别仅在于，加氢量改为 20mNL。结果见表 2。

实施例 22

与实施例 21 基本相同，区别仅在于，将化合物 B 替换为等摩尔的化合物 O。结果见表 2。

20 **对比例 9**

与实施例 20 基本相同，区别仅在于，将化合物 B 替换为等摩尔的 C-Donor。结果见表 2。

对比例 10

与对比例 9 基本相同，区别仅在于，加氢量改为 20mNL。结果见表 2。

25

实施例 23

与实施例 21 基本相同，区别仅在于，将固体催化剂组分由 Z3 替换为 Z4。结果见表 2。

实施例 2430

与实施例 12 基本相同，区别仅在于，将固体催化剂组分由 Z1 替换为 Z4。结果见表 2。

表 2

实施例	固体催化剂组分	外给电子体	助催化剂	助催化剂： 外给电子体的摩尔比	加氢量 (mNL)	活性 (kgPP/gCat)	等规 指数 (%)	重均分子 量 (万)
实施例 9	Z1	-	化合物 B	-	4	70	97.8	58
对比例 7	Z1	C-Donor	-	-	4	42	97.6	61
实施例 10	Z1	C-Donor	化合物 A	1:1	20	78	96.5	42
实施例 11	Z1	C-Donor	化合物 A	1:9	20	70	96.2	43
实施例 12	Z1	C-Donor	化合物 B	1:1	20	96	95.8	36
对比例 3	Z1	C-Donor	-	-	20	47	96.0	45
实施例 13	Z1	Donor 1	化合物 B	1:1	4	60	98.7	58
对比例 4	Z1	Donor 1	-	-	4	41	97.5	60
实施例 14	Z2	-	化合物 A	-	20	103	96.2	37
实施例 15	Z2	C-Donor	化合物 A	1:1	20	109	96.6	44
实施例 16	Z2	-	化合物 B	-	4	82	96.7	80
实施例 17	Z2	-	化合物 B	-	20	119	95.3	45
实施例 18	Z2	C-Donor	化合物 B	1:1	4	113	97.1	70
实施例 19	Z2	C-Donor	化合物 B	1:1	20	120	95.8	46
对比例 5	Z2	C-Donor	-	-	4	77	97.0	82
对比例 8	Z2	C-Donor	-	-	20	86	96.4	48
实施例 20	Z3	-	化合物 B	-	4	45	98.8	78
实施例 21	Z3	-	化合物 B	-	20	50	98.0	57
实施例 22	Z3	-	化合物 O	-	20	43	97.5	55
对比例 9	Z3	C-Donor	-	-	4	35	98.5	84
对比例 10	Z3	C-Donor	-	-	20	37	97.8	60

实施例 23	Z4	-	化合物 B	-	20	51	95.4	50
实施例 24	Z4	C-Donor	化合物 B	1:1	20	44	96.0	52
对比例 6	Z4	C-Donor	-	-	20	35	95.5	56

注：C-Donor：环己基甲基二甲氧基硅烷；

Donor 1：2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷。

由表 2 可以看出，本发明提供的催化剂体系用于烯烃聚合，尤其是丙烯聚合时，立构定向性、催化活性和氢调敏感性均较好。与含硅烷类化合物或者二醚类化合物作为外给电子体的催化剂体系相比，含有式(M)所示的十二元环化合物作为助催化剂的催化剂体系氢调敏感性改善，聚合活性明显提高，聚合物等规指数较好；当催化剂体系中加入硅烷类化合物或者二醚类化合物作为外给电子体后，产物等规指数得到进一步提高。根据本发明提供的催化剂的如上特点，本发明提供的催化剂体系特别适于制备高立构规整性、低灰分的聚丙烯产品，并且可以通过调整加氢量在较宽的范围内调控产品的熔融指数。

实施例 25

在一个 48 通道的平行压力反应器（反应体积 20ml）中以氢气置换反应器；充丙烯气体至 1MPa，添加液体丙烯 5ml；按三乙基铝（按铝元素计）：化合物 A：固体催化剂组分（按钛元素计）摩尔比为 250:25:1 的比例依次添加三乙基铝、化合物 A、固体催化剂组分 Z1 的庚烷溶液，配制得到混合液；取一定量混合液（含固体催化剂组分 0.02mg）注射到反应器中；70℃反应 40 分钟。用乙丙混合气（乙烯与丙烯体积比为 1:1）置换体系，80℃控压 0.7Mpa 反应 20 分钟。

出料，称量聚合物重量，计算得到催化剂活性；同时测定聚合物的乙烯含量，结果见表 3。

对比例 11

与实施例 25 基本相同，区别仅在于，将化合物 A 替换为等摩尔的 C-donor。结果见表 3。

实施例 26

与实施例 25 基本相同，区别仅在于，将一部分化合物 A 替换为等摩尔的 C-Donor。本实施例中，化合物 A 与 C-Donor 的摩尔比为 1:1。结果见表 3。

实施例 27

与实施例 26 基本相同，区别仅在于，化合物 A 与 C-Donor 的摩尔比为 1:9。结果见表 3。

5 实施例 28

与实施例 25 基本相同，区别仅在于，将固体催化剂组分 Z1 替换为固体催化剂组分 Z2。结果见表 3。

实施例 29

10 与实施例 28 的区别仅在于，将化合物 A 替换为等摩尔的化合物 B。结果见表 3。

对比例 12

与实施例 28 的区别仅在于，将化合物 A 替换为等摩尔的 C-donor。结果见表 3。

15 表 3

实施例	固体催化剂 组分	外给电子 体	助催化剂	助催化剂:外给电子 体的摩尔比	活性 (kgPP/gCat)	乙烯含量 (wt%)
实施例 25	Z1	-	化合物 A	-	60	6.3
对比例 11	Z1	C-Donor	-	-	42	6.4
实施例 26	Z1	C-Donor	化合物 A	1:1	80	6.3
实施例 27	Z1	C-Donor	化合物 A	1:9	76	6.3
实施例 28	Z2	-	化合物 A	-	80	4.6
实施例 29	Z2	-	化合物 B	-	100	4.5
对比例 12	Z2	C-Donor	-	-	62	4.7

注：C-Donor：环己基甲基二甲氧基硅烷；乙烯含量是指聚合物中源自乙烯单体的-CH₂CH₂-单元的含量。

由表 3 可以看出，本发明提供的催化剂体系用于烯烃共聚，尤其是乙烯与丙烯共聚时，
20 相比于 C-Donor 作为外给电子体，含式(M)所示的十二元环化合物作为助催化剂的催化剂体系
所得共聚物乙烯含量相当，聚合活性提高。根据本发明提供的催化剂的如上特点，本发明提

供的催化剂体系也适用于共聚体系，提高共聚产能。

应当注意的是，以上所述的实施例仅用于解释本发明，并不构成对本发明的任何限制。

- 5 可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改，以及在不背离本发明的范围和
精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例，但是并不
意味着本发明限于其中公开的特定例，相反，本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法
和应用。