

用于烯烃聚合的催化剂组分及包含其的催化剂

相关申请的交叉参考

本申请要求 2009 年 10 月 16 日提交的 CN200910235562.3, CN200910235563.8, CN200910235564.2 和 CN200910235565.7 的优先权, 通过引用并且为了所有的目的将所述文件整体结合在本申请中。

技术领域

本发明涉及一种烯烃聚合用的球形催化剂组分和包含该催化剂组分的催化剂, 以及所述催化剂在 α -烯烃 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的聚合中的应用, 其中 R 是氢或 1-12 个碳原子的烷基。更具体地说, 本发明涉及一种可通过球形含镁化合物载体与钛化合物及任选的给电子体化合物反应得到的催化剂组分及其应用。

背景技术

含有负载在活性卤化镁载体上的钛化合物及给电子体化合物的催化剂组分在现有技术中是众所周知的。一种常见的活性卤化镁载体是卤化镁与醇的加合物, 其通常呈球形颗粒的形式。所述卤化镁-醇加合物载体与钛化合物如卤化钛和给电子体化合物反应后得到球形催化剂, 该催化剂用于烯烃聚合特别是丙烯聚合时具有高的聚合活性和高的立构定向性, 所得到的聚合物也具有好的颗粒形态。

已公开的卤化镁-醇加合物载体通常包括氯化镁和醇二元组分。有些已公开的卤化镁-醇加合物载体还包括少量的水。此类卤化镁-醇加合物载体可通过已知方法如喷雾干燥、喷雾冷却、高压

挤出或高速搅拌方法制备。参见例如 US4421674、US4469648、W08707620、W09311166、US5100849、US6020279、US4399054、EP0395383、US6127304 和 US6323152。

除上述卤化镁-醇二元加合物载体外,现有技术还公开了其它形式的活性卤化镁载体。例如, CN1922212A 公开了由卤化镁在环醚和醇中的溶液与卤化钛反应得到的载体。CN101190953A 公开了由 C_1 - C_5 醇与镁粉在卤代甲烷存在下反应形成的含镁加合物载体。CN1590415A 公开了一种复合载体,其通过在卤代甲烷存在下使 C_2 - C_4 低级醇与镁粉反应制得均匀的镁化合物溶液,并将形成的镁化合物负载在球形二氧化硅载体上制得。CN1016422B、US5034361、US5849655、US5817591 和 US4469648 公开了用烷氧基镁为原料制备的活化氯化镁载体。

发明概述

本发明人经过勤勉的研究发现,通过使卤化镁醇合物溶液与环氧化合物接触,可以得到新型的颗粒状镁化合物。该颗粒状镁化合物可以作为载体与钛化合物和任选的内给电子体反应,由此提供烯烃聚合催化剂组分。在此基础上完成了本发明。

本发明的一个目的是提供一种负载于所述新型镁化合物载体上的钛系球形催化剂组分。

本发明的另一个目的是提供一种制备本发明催化剂组分的方法。

本发明的又一个目的是提供一种烯烃聚合催化剂,其包含所述催化剂组分、作为助催化剂的烷基铝化合物和任选的外给电子体的反应产物。

本发明的又一个目的是提供一种烯烃聚合方法,包括在聚合

条件下，使式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的烯烃，其中 R 是氢或 1-12 个碳的烷基，和任选的共聚单体与本发明的催化剂接触，以形成烯烃聚合物；和回收产生的聚合物。

本发明的催化剂组分制备工艺简单易行，所得催化剂组分的粒子形貌及大小受控。当本发明的催化剂用于烯烃聚合特别是丙烯聚合时，实现了以下希望的效果中的至少之一：催化剂的高聚合活性，催化剂的高的定向能力，催化剂的好的氢调敏感性，高熔体指数聚合物的立构规整性，和低的聚合物细粉含量。

附图简要说明

图 1 显示了实施例 1 所制备的载体的 DSC 图。

图 2 显示了一种已知的氯化镁-乙醇加合物（分子式为 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.7\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ）的 DSC 图。

图 3 显示了实施例 1 所制备的载体的 X-射线衍射图。

图 4 显示了所述已知的氯化镁-乙醇加合物（分子式为 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.7\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ）的 X-射线衍射图。

图 5 显示了数种载体的 X-射线衍射图，其中 a 是 MgCl_2 ；b 是 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.7\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ；c 是乙氧基镁；和 d 是本发明载体。

图 6 显示了实施例 1 所制备的载体的显微照片。

优选实施方案的详细描述

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

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

本文中使用的术语“球形载体”是指所述载体具有类球形的颗粒形态，而不要求所述载体具有完美的球形形态。类似地，本文中使用的术语“球形催化剂组分”或“球形催化剂”是指所述催化剂组分或催化剂具有类球形的颗粒形态，而不要求所述催化剂组分或催化剂具有完美的球形形态。

在第一方面，本发明提供了一种用于烯烃聚合的催化剂组分，其包含下述组分的反应产物：

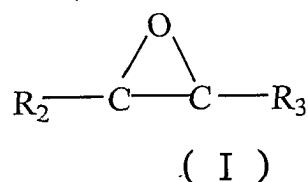
- (1) 球形载体；
- (2) 钛化合物；和
- (3) 任选地，给电子体，

其中所述球形载体包含至少下列组分的反应产物：

(a) 如通式 $\text{MgX}_{2-n}\text{R}_n$ 所示的卤化镁，式中 X 独立地为氯或溴，R 为 $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ 烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 芳基、 $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ 烷氧基或 $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 芳氧基，和 n 为 0 或 1；

(b) 醇化合物，优选通式 R_1OH 所示的醇化合物，式中 R_1 为 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 环烷基、 $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ 芳烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基，优选为 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 的烷基；

(c) 通式 (I) 所示的环氧化合物：

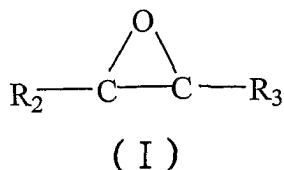


其中 R_2 和 R_3 独立地为氢， $\text{C}_1\text{-C}_5$ 直链或支链的烷基，或 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 直链或支链的卤代烷基，优选独立地为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基或 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 卤代烷烃。

用于制备本发明催化剂组分的所述球形载体可以通过包括以下步骤的方法制备：

a、将通式 $\text{MgX}_{2-n}\text{R}_n$ 所示的卤化镁、醇化合物和任选的惰性液体介质在容器，优选密闭容器中混合，加热得到的混合物到 30-160°C 并允许其反应，形成卤化镁醇合物溶液；

b、将上述卤化镁醇合物溶液与通式 (I) 所示的环氧化合物在 30-160°C 的温度下反应，形成球形载体颗粒；



其中 R、X、 R_2 和 R_3 如上面所定义。

在上述方法中，以每摩尔镁计，醇化合物的加入量可以为 4-40 摩尔，优选 4-30 摩尔，更优选 6-25 摩尔，更更优选 6-20 摩尔；环氧化合物加入量可以为 1-10 摩尔，优选 2-6 摩尔。

所述卤化镁化合物的实例包括但不限于二氯化镁、二溴化镁、氯化苯氧基镁、氯化异丙氧基镁、氯化丁氧基镁，其中优选二氯化镁。所述卤化镁化合物可以单独或混合使用。

所述醇化合物优选为通式 R_1OH 所示的醇化合物，式中 R_1 为 C_1 - C_{12} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_7 - C_{12} 芳烷基或 C_6 - C_{10} 芳基，优选为 C_1 - C_8 烷基。所述醇化合物也可以是二元醇。可用于本发明的醇化合物的实例包括但不限于甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、戊醇、异戊醇、正己醇、正辛醇、2-乙基己醇、乙二醇和丙二醇。所述醇化合物可以单独或混合使用。

所述通式 (I) 的环氧化合物的实例包括但不限于环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧氯丙烷、环氧氯丁烷、环氧溴丙烷和环氧溴丁烷。所述环氧化合物可以单独或混合使用。

所述惰性液体介质可选自液体脂族、芳族或环脂族烃类、硅油及其混合物。其实例包括但不限于己烷、庚烷、辛烷、壬烷、

癸烷、十二烷、煤油、石蜡油、凡士林油、白油、甲基硅油和它们的混合物。如果使用所述惰性液体介质，其用量没有特别的限制，但是优选所述惰性液体介质的用量相对于每摩尔所述卤化镁计为 1/3 L-20 L，优选为 2/3 L-10 L。

在上述方法中，所述卤化镁和/或醇中存在的微量水可能参与形成卤化镁醇合物溶液的反应。

在上述方法的步骤 a) 中，各物料可按任何顺序加入所述容器。

在一个实施方案中，所述含镁球形载体可通过包括以下步骤的方法制备：

1) 通过在密闭的容器中，在搅拌下，将所述卤化镁、所述醇和惰性液体介质的混合物加热到 30℃-160℃，优选 60-120℃，并允许该混合物充分反应，来制备卤化镁醇合物溶液；和

2) 通过在搅拌下向上述卤化镁醇合物溶液中加入环氧化合物并允许得到的混合物在 30℃-160℃，优选 60-120℃ 的温度下反应，来形成含镁球形载体颗粒。

在另一个实施方案中，所述含镁球形载体可以通过包括下述步骤的方法制备：

1) 通过在密闭的容器中，在搅拌下，将所述卤化镁、所述醇与任选的惰性液体介质的混合物加热到 30℃-160℃，优选 60-120℃，并允许该混合物充分反应，来形成卤化镁醇合物溶液；和

2) 通过将上述卤化镁醇合物溶液加入环氧化合物和惰性液体介质的混合物中并允许得到的混合物在 30℃-160℃，优选 60-120℃ 的温度下反应，来形成含镁球形载体颗粒。

在上述步骤 1) 和 2) 中，所述惰性液体介质的总用量相对于每摩尔所述卤化镁计为 1/3 L-20 L，优选为 2/3 L-10 L。所述惰

性液体介质可以以任何合适的比例在步骤 1) 和 2) 之间分配。例如, 步骤 1) 中使用的惰性液体介质与步骤 2) 中使用的惰性液体介质的比例可以在 1:10-5:1 的范围内。

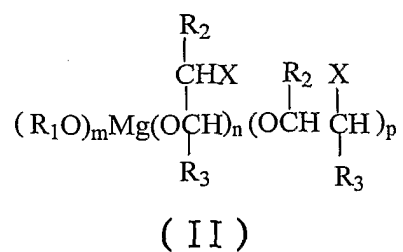
在另一个实施方案中, 所述的含镁球形载体可以通过包括下述步骤的方法制备: 在密闭的容器中, 在搅拌下, 将所述卤化镁、所述醇与惰性液体介质在低于 60°C 的温度下反应, 以形成卤化镁醇合物溶液; 向其中加入环氧化合物; 并将得到的混合物在搅拌下加热到 60°C-160°C, 优选 60-120°C 并允许其充分反应, 以形成含镁球形载体颗粒。在此实施方案中, 以每摩尔卤化镁计, 所述醇的加入量优选为 10-30 摩尔, 更优选 15-25 摩尔。

本发明的所述含镁球形载体的 DSC 图中, 在 70-250°C 的范围内出现一个明显的放热峰, 其峰值出现在 100-220°C 之间, 并且与之相关的放热焓值大于 40 焦耳/克。在一个实施方案中, 所述峰值出现在 100-200°C 之间。在另一个实施方案中, 所述峰值出现在 130-210°C 之间。在又一个实施方案中, 所述峰值出现在 130-200°C 之间。在一个实施方案中, 与所述放热峰相关的放热焓值大于 100 焦耳/克。

本发明的所述含镁球形载体的 X-射线衍射图在 2θ 角为 5-15° 的范围内有至少两条衍射谱线, 其中最强的衍射谱线在衍射角 2θ 为 $10.0 \pm 0.4^\circ$ 的范围内, 次强的衍射谱线在衍射角 2θ 为 10.5-12.5° 的范围内, 例如在衍射角 2θ 为 $11.5 \pm 0.4^\circ$ 的范围内, 并且其强度至少是最强的衍射谱线强度的 0.2 倍; 并且在 2θ 角为 15-32° 的范围内有一个宽的衍射峰, 该衍射峰的峰值在 2θ 角为 20-21° 的范围内, 并且有在 2θ 为 $16.5 \pm 0.4^\circ$ 和/或 $25.6 \pm 0.4^\circ$ 处的至少一个肩峰。

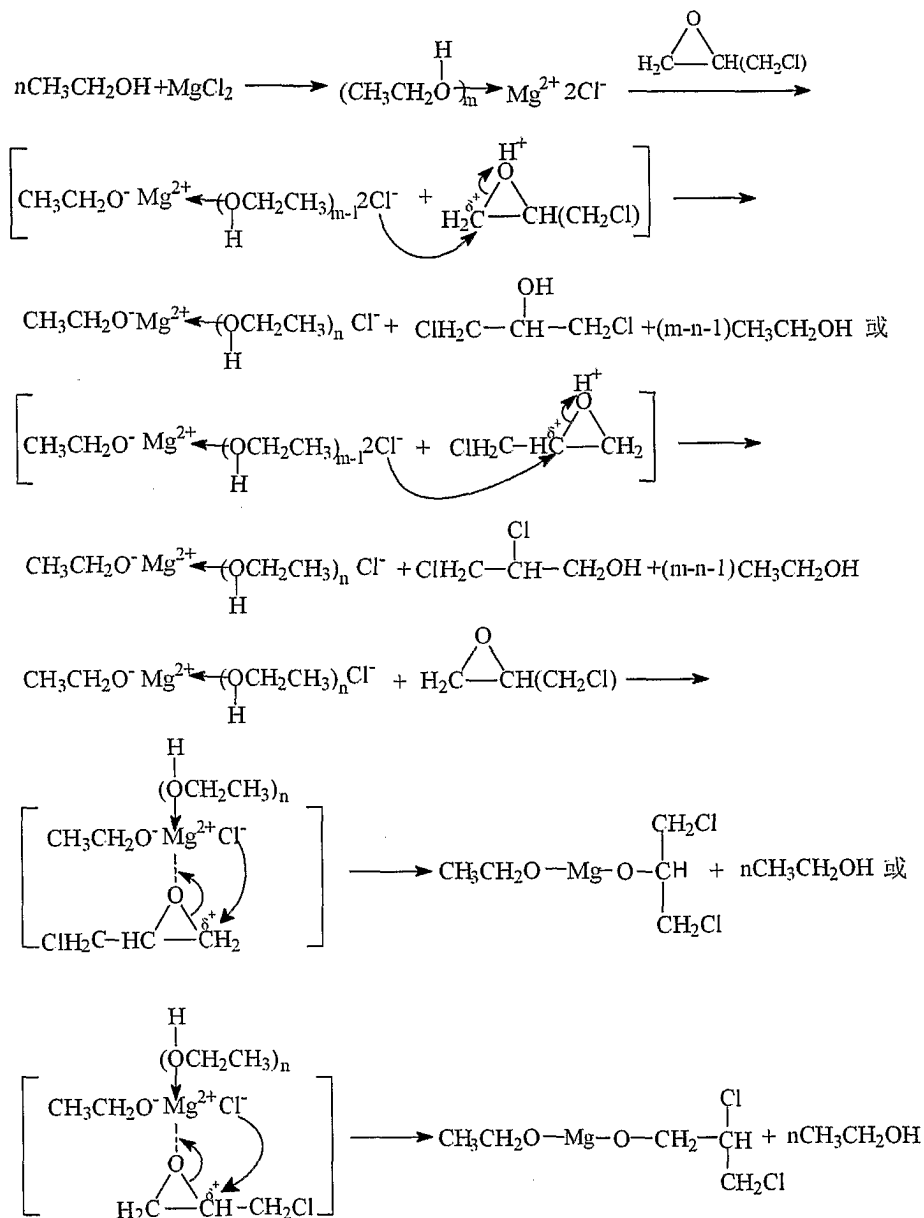
不受任何特定的理论限制, 据信由 MgX_2 、 R_1OH 和通式 (I) 所

示的环氧化合物制备的本发明的所述含镁球形载体具有下式:



其中 $p + m + n = 2$ 。

以由氯化镁、环氧氯丙烷、乙醇制备的载体为例, 所述镁化合物可能通过如下反应机理形成



在本发明的催化剂组分中，作为组分(2)的所述钛化合物特别优选是至少一种通式 $\text{Ti}(\text{OR}^5)_{4-m}\text{X}_m$ 所示的钛化合物，式中 R^5 是 $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ 的脂肪烃基，X 为 F、Cl、Br、I 或其任选组合，m 为 1-4 的整数。其实例包括但不限于四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、四丁氧基钛、四乙氧基钛、一氯三丁氧基钛、二氯二丁氧基钛、三氯一丁氧基钛、一氯三乙氧基钛、二氯二乙氧基钛、三氯一乙氧基钛和它们的混合物，优选四氯化钛。作为组分(2)的所述钛

在本发明的催化剂组分中，作为任选的组分(3)的所述内给电子体可以选自本领域已知的可用作内给电子体的各种化合物，

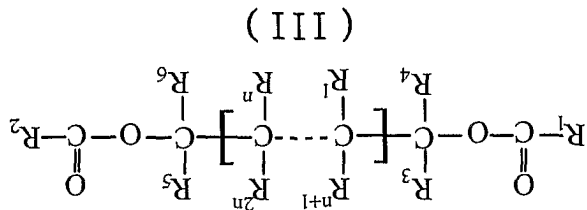
或多元羧酸酯、二醇酯和醚。

优选的一元或多元羧酯包括苯甲酸酯、邻苯二甲酸酯、丙

酸酯和碳酸酯。具体如：苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸酯二乙酯、邻

乙酯、均苯四酸四丁酯等。

优选的酯化合物还包括通式 (III) 所示的多元醇酯化合物:

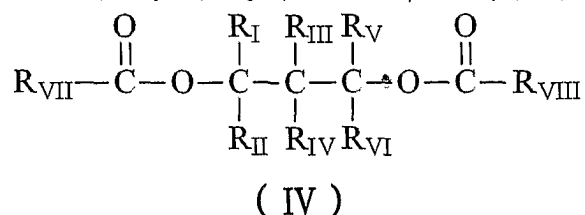


(III)

基、 C_7 - C_{20} 烷芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基、 C_2 - C_{10} 烯烃基或 C_2 - C_{10} 酯基；但

R_1 和 R_2 不是氢, R_3-R_6 及 R^1-R^{2n} 基团上任意包含一个或几个杂原子作为碳或氢原子或两者的取代物, 所述的杂原子选自氮、氧、硫、硅、磷或卤原子, R_3-R_6 及 R^1-R^{2n} 基团中的一个或多个可以连起来成环; n 为 0-10 的整数。

优选的二醇酯化合物为通式 (IV) 所示的化合物



其中 R_I-R_{VI} 相同或不相同, 为氢、 C_1-C_{10} 直链或支链的烷基、 C_3-C_{10} 环烷基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_7-C_{10} 烷芳基或 C_7-C_{10} 芳烷基; R_I-R_{VI} 中两个或两个以上的基团可以互相键合生成一个或几个环结构; R_{VII} 和 R_{VIII} 相同或不相同, 代表 C_1-C_{10} 直链或支链烷基、 C_3-C_{20} 环烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 烷芳基或 C_7-C_{20} 芳烃基, 所述芳基或烷芳基或芳烃基中苯环上的氢可任选地被卤原子取代;

上述通式 (IV) 的二醇酯化合物中, 优选其中 R_I 、 R_{II} 、 R_V 和 R_{VI} 不同时为氢的化合物; 更优选其中 R_I 、 R_{II} 、 R_V 和 R_{VI} 中至少一个基团是氢的化合物; 进一步优选其中 R_I 和 R_{II} 中一个基团是氢, 而另一个基团是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、苯基或卤代的苯基, 并且 R_V 和 R_{VI} 中一个基团是氢, 而另一个基团是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、苯基或卤代的苯基的那些化合物。

适宜的二醇酯化合物的实例包括但不限于:

1, 3-丙二醇二苯甲酸酯、2-甲基-1, 3-丙二醇二苯甲酸酯、2-乙基-1, 3-丙二醇二苯甲酸酯、2, 2-二甲基-1, 3-丙二醇二苯甲酸酯、(R)-1-苯基-1, 3-丙二醇二苯甲酸酯、1, 3-二苯基-1, 3-丙二醇二苯甲酸酯、1, 3-二苯基-1, 3-丙二醇二正丙酸酯、1, 3-二苯基

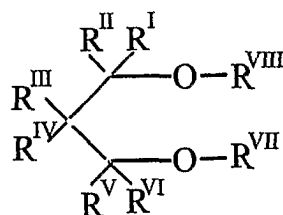
-2-甲基-1,3-丙二醇二丙酸酯、1,3-二苯基-2-甲基-1,3-丙二醇二乙酸酯、1,3-二苯基-2,2-二甲基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、1,3-二苯基-2,2-二甲基-1,3-丙二醇二丙酸酯、1,3-二叔丁基-2-乙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、1,3-二苯基-1,3-丙二醇二乙酸酯、1,3-二异丙基-1,3-丙二醇二(4-丁基苯甲酸)酯、1-苯基-2-氨基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、1-苯基-2-甲基-1,3-丁二醇二苯甲酸酯、苯基-2-甲基-1,3-丁二醇二新戊酸酯、3-丁基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯、3,3-二甲基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯、(2S,4S)-(+)-2,4-戊二醇二苯甲酸酯、(2R,4R)-(+)-2,4-戊二醇二苯甲酸酯、2,4-戊二醇二(对氯苯甲酸)酯、2,4-戊二醇二(间氯苯甲酸)酯、2,4-戊二醇二(对溴苯甲酸)酯、2,4-戊二醇二(邻溴苯甲酸)酯、2,4-戊二醇二(对甲基苯甲酸)酯、2,4-戊二醇二(对叔丁基苯甲酸)酯、2,4-戊二醇二(对丁基苯甲酸)酯、2-甲基-1,3-戊二醇二(对氯苯甲酸)酯、2-甲基-1,3-戊二醇二(对甲基苯甲酸)酯、2-丁基-1,3-戊二醇二(对甲基苯甲酸)酯、2-甲基-1,3-戊二醇二(对叔丁基苯甲酸)酯、2-甲基-1,3-戊二醇二新戊酸酯、2-甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸肉桂酸酯、2,2-二甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2,2-二甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸肉桂酸酯、2-乙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-丁基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-烯丙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-乙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-丙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-丁基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2,2-二甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、1,3-戊二醇二(对氯苯甲酸)酯、1,3-戊二醇二(间氯苯甲酸)酯、1,3-戊二醇二(对溴苯甲酸)酯、1,3-戊二醇二(邻溴苯甲酸)酯、1,3-戊二醇二(对甲基苯甲酸)酯、1,3-戊二醇二(对叔丁基苯甲酸)酯、1,3-戊二醇二(对丁基苯甲酸)

酯、1,3-戊二醇苯甲酸肉桂酸酯、1,3-戊二醇二肉桂酸酯、1,3-戊二醇二丙酸酯、2-甲基-1,3-戊二醇苯甲酸肉桂酸酯、2,2-二甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2,2-二甲基-1,3-戊二醇苯甲酸肉桂酸酯、2-乙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-丁基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-烯丙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-甲基-1,3-戊二醇苯甲酸肉桂酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丙基甲酸酯、1-三氟甲基-3-甲基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯、2,4-戊二醇二对氟代甲基苯甲酸酯、2,4-戊二醇二(2-呋喃甲酸)酯、2-甲基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3-甲基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、4-甲基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、5-甲基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、6-甲基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3-乙基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、4-乙基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、5-乙基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、6-乙基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3-丙基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、4-丙基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、5-丙基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、6-丙基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3-丁基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、4-丁基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、5-丁基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、6-丁基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-二甲基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-二乙基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-二丙基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-二丁基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,3-二甲基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,3-二乙基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,3-二丙基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,3-二丁基-6-烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、5-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-丙基-3,5-庚二醇二苯

甲酸酯、3-丁基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2,3-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2,4-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2,5-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2,6-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3,3-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4,4-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4,5-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4,6-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4,4-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、6,6-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2-甲基-3-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2-甲基-4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2-甲基-5-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-甲基-3-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-甲基-4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-甲基-5-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-甲基-3-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-甲基-4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、9,9-双(苯甲酰氧基甲基)苄、9,9-双((间甲氧基苯甲酰氧基)甲基)苄、9,9-双((间氯苯甲酰氧基)甲基)苄、9,9-双((对氯苯甲酰氧基)甲基)苄、9,9-双(肉桂酰氧基甲基)苄、9-(苯甲酰氧基甲基)-9-(丙酰氧基甲基)苄、9,9-双(丙酰氧基甲基)苄、9,9-双(丙烯酰氧基甲基)苄、9,9-双(新戊酰氧基甲基)苄。

上述的二醇酯化合物公开于中国专利申请 CN1453298A 和 CN1436796A, 和 W003068828A1 和 W003068723A1 中, 其相关内容通过引用结合在本申请中。

可在本发明中用作内给电子体的醚化合物包括通式 (V) 所示的 1,3-二醚化合物:



(V)

其中 R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} 、 R^V 和 R^{VI} 相同或不相同，选自氢、卤原子、直链或支链的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基和 C_7 - C_{20} 烷芳基； R^I - R^{VI} 中的两个基团任选键接成环； R^{VII} 和 R^{VIII} 相同或不同，选自直链或支链的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基和 C_7 - C_{20} 芳烷基。

1, 3-二醚化合物的实例包括但不限于：2-(2-乙基己基)-1, 3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-仲丁基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-环己基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-苯基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-(2-苯基乙基)-1, 3-二甲氧基丙烷、2-(2-环己基乙基)-1, 3-二甲氧基丙烷、2-(对-氯苯基)-1, 3-二甲氧基丙烷、2-(二苯基甲基)-1, 3-二甲氧基丙烷、2, 2-二环己基-1, 3-二甲氧基丙烷、2, 2-二环戊基-1, 3-二甲氧基丙烷、2, 2-二乙基-1, 3-二甲氧基丙烷、2, 2-二丙基-1, 3-二甲氧基丙烷、2, 2-二异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷、2, 2-二丁基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-丙基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苄基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-乙基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苯基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-环己基-1, 3-二甲氧基丙烷、2, 2-双(2-环己基乙基)-1, 3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丁基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-(2-乙基己基)-1, 3-二甲氧基丙烷、2, 2-二异丁基-1, 3-二甲氧基丙烷、2, 2-二苯基-1, 3-二甲氧基丙烷、2, 2-二苄基-1, 3-二甲氧基丙烷、2, 2-双(环己基甲基)-1, 3-二甲氧基丙烷、2-异丁基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-(1-甲基丁基)-2-异丙基-1, 3-二甲

氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-苯基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-苯基-2-仲-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-苄基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-环戊基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-环戊基-2-仲-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-异丙基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-仲-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-仲-丁基-1, 3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-环己基甲基-1, 3-二甲氧基丙烷等。

上述的 1, 3-二醚化合物公开于中国专利 CN1020448C、CN100348624C 及中国专利申请 CN1141285A 中, 其相关内容通过引用结合在本申请中。

在第二方面, 本发明提供了制备本发明的所述催化剂组分的方法, 该方法包括: (1) 提供本发明的所述含镁球形载体; (2) 使所述含镁球形载体与钛化合物和任选的内给电子体化合物接触, 形成催化剂组分; 和 (3) 回收所述催化剂组分。

在一个实施方案中, 本发明的所述催化剂组分通过包括如下步骤的方法制备: 将所述含镁球形载体悬浮于冷的四氯化钛或四氯化钛与惰性溶剂的混合物中(液体的温度通常为-30至0℃, 优选-20至-10℃); 将上述混合物加热到40-130℃, 优选80-130℃, 并在该温度下维持0.5-2.0小时; 然后通过过滤回收固体组分; 任选地, 重复上述四氯化钛处理一次或多次, 优选1-4次; 和最后, 用惰性溶剂多次(例如2-5次)洗涤得到的固体催化剂组分。所述惰性溶剂优选是脂肪烃或芳烃, 例如己烷、庚烷、辛烷、癸烷、甲苯等。

在含镁球形载体颗粒与钛化合物反应前、反应中或反应后, 可以任选地用至少一种内给电子体化合物进行处理。特别地, 当所述催化剂组分是用于丙烯聚合的催化剂组分时, 为了得到高等

规度的丙烯聚合物，这种内给电子体化合物的加入可能是十分必要的。

在上述方法中，以含镁球形载体中的每摩尔镁计，内给电子体化合物的用量可以为 0-0.5 摩尔，优选为 0.05-0.3 摩尔；钛化合物的用量为 5-50 摩尔，优选为 8-30 摩尔。

在第三方面，本发明提供了一种用于烯烃聚合的催化剂，其包含以下组分的反应产物：

- a、上述本发明的含钛催化剂组分；
- b、作为助催化剂的烷基铝化合物；和
- c、任选地，外给电子体化合物。

可用作助催化剂的所述烷基铝化合物是本领域技术人员熟知的。所述烷基铝化合物优选是通式 $AlR^a_{3-n}X_n$ 所示的那些，其中 R^a 独立地为氢或 C_1-C_{20} 烷基，特别是 C_1-C_8 烷基， X 独立地为卤素，特别是 Cl，并且 n 为 0-2。所述烷基铝可以单独或组合使用。优选 $AlEt_3$ 、 $Al(i-C_4H_9)_3$ 、 $Al(n-C_4H_9)_3$ 、 $Al(n-C_6H_{13})_3$ 、 $Al(n-C_8H_{17})_3$ 、 $AlEt_2Cl$ 等。一般以烷基铝中的 Al 与组分 (1) 中的 Ti 的摩尔比在 5-5000，优选 20-1000，更优选 50-500 范围内的量使用上述烷基铝化合物。

所述外给电子体可以是本领域中已知的可用作外给电子体的任何化合物。例如，所述外给电子体可以是单或多官能羧酸、羧酸酐和羧酸酯，酮、醚、内酯、有机磷和有机硅化合物，优选有机硅化合物。其用量可以为每摩尔烷基铝化合物 0.005-0.5 摩尔，优选每摩尔烷基铝化合物 0.01-0.25 摩尔。

所述外给电子体优选是通式为 $R^1_xR^2_ySi(OR^3)_z$ 的硅化合物，其中 x 和 y 为 0-2 的整数， z 为 1-3 的整数且 $(x + y + z)$ 的和为 4； R^1 、 R^2 和 R^3 是 C_1-C_{18} 的烷基，优选 C_1-C_4 线性或支化的烷基

或 C_5-C_6 环烷基，任选地含有杂原子。特别优选其中 x 为 1， y 为 1， z 为 2， R^1 和 R^2 中至少一个是选自具有 3-10 个碳原子的支化烷基、链烯基、直链烷基、环烷基或芳基的任选含有杂原子的基团，并且 R^3 为 C_1-C_{10} 的烷基基团，特别是甲基的硅化合物。优选的硅化合物的实例包括但不限于环己基甲基二甲氧基硅烷，二异丙基二甲氧基硅烷，二正丁基二甲氧基硅烷，二异丁基二甲氧基硅烷，二苯基二甲氧基硅烷，甲基叔丁基二甲氧基硅烷，二环戊基二甲氧基硅烷，2-乙基哌啶子基叔丁基二甲氧基硅烷，(1,1,1-三氟丙-2-基)-2-乙基哌啶子基二甲氧基硅烷和 (1,1,1-三氟丙-2-基) 甲基二甲氧基硅烷。

优选的硅化合物还包括其中 x 为 0， z 为 3， R^2 为任选含有杂原子的支化烷基或环烷基基团，且 R^3 为甲基的那些。这样的硅化合物的例子有环己基三甲氧基硅烷，叔丁基三甲氧基硅烷和叔己基三甲氧基硅烷。

烷基铝化合物 b 和任选的外给电子体化合物 c 可以单独或作为两种成分的混合物与催化剂组分 a 接触反应。

上述的催化剂适合于烯烃 $CH_2=CHR$ (其中 R 是氢或 1-12 个碳的烷基) 的均聚和共聚反应。

因此，在第四方面，本发明提供了一种烯烃聚合方法，包括在聚合条件下，使式 $CH_2=CHR$ 的烯烃，其中 R 是氢或 1-12 个碳的烷基，和任选的共聚单体与本发明的催化剂接触，以形成烯烃聚合物；和回收产生的聚合物。

在一个优选的实施方案中，所述烯烃聚合是丙烯均聚或丙烯与共聚单体的共聚合。可与丙烯共聚合的共聚单体的实例包括乙烯、 C_{4-12} α -烯烃和 C_{5-20} 二烯烃。

烯烃的聚合可以按照已知方法进行，在液相单体或含聚合单

体的惰性溶剂中，或在气相中，或在气液相的组合聚合工艺中进行。聚合温度一般为 0℃-150℃，最好是 60℃-90℃。聚合反应压力是常压或更高。在所述聚合中，氢气作为聚合物分子量调节剂可以被加入到聚合反应器中，以调节聚合物的分子量。

具体实施方式

下面的例子用来说明本发明，并不是用来限制本发明的范围。

测试方法：

1、聚合物熔融指数：根据 ASTM D1238-99，在 230℃和 2.16kg 负荷下测定。

2、聚合物等规度：采用庚烷抽提法测定（庚烷沸腾抽提 6 小时），即取 2g 干燥的聚合物样品，置于抽提器中用沸腾庚烷抽提 6 小时，之后，将剩余物干燥至恒重，所得聚合物重量（g）与 2 的比值即为等规度。

3、粒径分布测试：卤化镁加合物颗粒的平均粒径和粒度分布用 Masters Sizer 2000 粒度仪（由 Malvern Instruments Ltd 生产制造）测定。

4、DSC 测试方法：采用 Perkin Elmer 公司 DSC7 仪器，氮气气氛下在 25-300℃范围内以 10℃/分钟的升温速度进行。

5、X-ray 衍射图测试方法：X 射线衍射图的获取在荷兰 Philips 公司 X' Pert MPD 型多功能 X 射线衍射仪上进行，采用如下条件：CuK α ($\lambda=1.5406$ 埃)，管压 40KV，管流 40mA，狭缝系统 DS=SS=1°，接收狭缝 0.3mm，石墨单色器，闪烁计数器计数，扫描速度 3° (2 θ)/min，扫描范围 (2 θ) 5° -80°。

实施例 1

A、球形含镁化合物的制备

在 500mL 的反应釜中，依次加入 7.2g 氯化镁、180 ml 白油和 82 ml 乙醇，并将内容物在搅拌下升温至 90℃。在允许所述内容物在该温度下反应 1 小时后，向反应器中加入 24ml 环氧氯丙烷，并使反应在该温度下继续进行 0.5 小时。滤去液体后，将残余固体用己烷洗涤 5 次，然后真空干燥，得球形含镁化合物。

B、球形催化剂组分的制备

将 100ml 四氯化钛加入到 300mL 的玻璃反应器中并冷却至 -20℃。然后向反应器中添加上述的球形镁化合物 8g，并将内容物加热至 110℃，在加热过程中加入 1.5 ml 邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)。滤去液体，将残余固体物用四氯化钛洗涤二次，用己烷洗涤三次，然后真空干燥，得到球形催化剂组分。

C、丙烯聚合

丙烯液相本体聚合在 5L 的不锈钢高压反应釜中如下进行。在氮气保护下向反应釜中依次加入 2.5L 丙烯、1mmol 三乙基铝在 10ml 己烷中的溶液、0.05mmol 甲基环己基二甲氧基硅烷 (CHMMS) 在 1ml 己烷中的溶液、10mg 上述催化剂组分及 1.5L (标准体积) 氢气。将内容物加热至 70℃，并允许聚合在 70℃进行 1 小时。将高压釜降温 and 卸压。打开所述高压釜，并取出所得的丙烯聚合物。

图 1 显示了本实施例中制备的载体的 DSC 图，并且图 3 显示了该载体的 X-射线衍射图。图 2 显示了一种已知的氯化镁-乙醇加合物 (分子式为 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.7\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 的 DSC 图，并且图 4 显示了该氯化镁-乙醇加合物 (分子式为 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.7\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 的 X-射线衍射图。图 5 进一步显示了数种载体的 X-射线衍射图，其中 a 是 MgCl_2 ；b 是 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.7\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ；c 是乙氧基镁；和 d 是本发明载体。通过比较所述 DSC 图和 X-射线衍射图可以清楚知道，本发明的含镁载体不同于现有技术中已知的氯化镁-乙醇加合物载体和二氯

化镁载体。

实施例 2

将 100ml 四氯化钛加入到 300mL 的玻璃反应器中并冷却至 -20℃。然后向反应器中添加根据实施例 1 的步骤 A 制备的球形载体 8g，并将内容物加热至 110℃，维持 0.5hr。在过滤掉液体后，加入 80ml 四氯化钛和 1.5 ml 邻苯二甲酸二异丁酯（DIBP），并将内容物升温至 120℃。在反应 0.5hr 后，滤去液体。将残余固体物用四氯化钛洗涤二次，用己烷洗涤三次，然后真空干燥，得球形催化剂组分。

丙烯聚合同实施例 1。

实施例 3

按照实施例 2 中描述的程序制备催化剂组分。丙烯聚合同实施例 1，但是氢气量改为 3.0L（标准体积）。

实施例 4

按照实施例 2 中描述的程序制备催化剂组分。丙烯聚合同实施例 1，但是氢气量改为 5.0L（标准体积）。

实施例 5

按照实施例 2 中描述的程序制备催化剂组分。丙烯聚合同实施例 1，但是氢气量改为 8.0L（标准体积）。

实施例 6

按照实施例 2 中描述的程序制备催化剂组分，但是将内给电子体化合物邻苯二甲酸二异丁酯改为 2.0ml 2,4-戊二醇二苯甲酸酯（PDB）。丙烯聚合同实施例 1。

实施例 7

按照实施例 2 中描述的程序制备催化剂组分，但是将内给电子体化合物邻苯二甲酸二异丁酯改为 2.0ml 2-异戊基-2-异丙基

1,3-二甲氧基丙烷 (PPDE)。丙烯聚合实施例 1。

表 1 催化剂组分及其丙烯聚合结果

试验	内给电	加氢量	聚合活性	等规度	聚合物熔指	聚合物细粉含量*
编号	子体	(L)	(KgPP/gCat)	(%)	(g/10min)	wt%
实施例 1	DIBP	1.5	37.8	97.3	12	0.01
实施例 2	DIBP	1.5	32.6	97.7	7.8	0.05
实施例 3	DIBP	3.0	45.8	97.6	11.5	0.25
实施例 4	DIBP	5.0	41.3	97.5	30	0.27
实施例 5	DIBP	8.0	46.0	96.5	58	0.22
实施例 6	PDB	1.5	43.6	96.5	2.6	0.1
实施例 7	PPDE	1.5	49.7	98.0	9.8	0.31

* 聚合物细粉粒径小于 180 微米的聚合物颗粒。

表 1 列出了由实施例 1-7 所得催化剂用于丙烯聚合时的聚合结果。从表中的数据可以看出，本发明的催化剂具有高的聚合活性，高的立体定向能力，所得聚合物细粉含量低。同时，该催化剂的氢调敏感性好，特别是在高的熔体指数下，聚合物仍有高的等规指数。

实施例 8

将 100ml 四氯化钛加入到 300ml 的玻璃反应器中并冷却至 -20℃。然后向反应器中添加按照实施例 1 的步骤 A 制备的球形镁化合物 8g，并将内容物加热至 110℃，在加热过程中加入 1.0ml 2,4-戊二醇二苯甲酸酯 (PDB) 和 0.5ml 邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)。滤去液体，将残余固体物用四氯化钛洗涤二次，用己烷洗涤三次，然后真空干燥，得到球形催化剂组分。

丙烯聚合实施例 1。

实施例 9

按照实施例 8 中描述的程序制备催化剂组分。丙烯聚合同实施例 1，但是氢气量改为 5.0L（标准体积）。

实施例 10

按照实施例 8 中描述的程序制备催化剂组分。丙烯聚合同实施例 1，但是氢气量改为 8.0L（标准体积）。

表 2 催化剂组分及其丙烯聚合结果

试验 编号	内给电子体	加氢量 (L)	聚合活性 (KgPP/gCat)	等规度 (%)	聚合物熔指 (g/10min)	聚合物细粉 含量*wt%
实施例 8	PDB+ DIBP	1.5	40.1	98.7	3.4	0.1
实施例 9	PDB+DIBP	5	44.3	97.0	24.4	0.15
实施例 10	PDB+DIBP	8	36.6	96.5	48.6	0.16

本申请说明书中提到的专利、专利申请、测试方法通过引用结合在本文。

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

权 利 要 求

1、一种用于烯烃聚合的催化剂组分，其包含下述组分的反应产物：

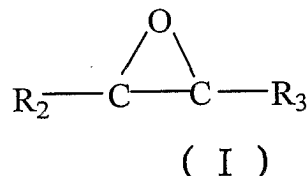
- (1) 球形载体；
- (2) 钛化合物；和
- (3) 任选地，给电子体，

其中所述球形载体包含至少下列组分的反应产物：

(a) 如通式 $\text{MgX}_{2-n}\text{R}_n$ 所示的卤化镁，式中 X 独立地为氯或溴，R 为 $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ 烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 芳基、 $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ 烷氧基或 $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 芳氧基，和 n 为 0 或 1；

(b) 醇化合物；和

(c) 如通式 (I) 所示的环氧化合物：



其中 R_2 和 R_3 独立地为氢， $\text{C}_1\text{-C}_5$ 直链或支链的烷基，或 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 直链或支链的卤代烷基。

2、权利要求 1 所述的催化剂组分，其中所述醇化合物是通式 R_1OH 所示的醇化合物，式中 R_1 为 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 环烷基、 $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ 芳烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基。

3、权利要求 1 或 2 所述的催化剂组分，其中所述卤化镁为氯化镁。

4、权利要求 1 所述的催化剂组分，其中 R_1 为 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基。

5、权利要求 1-4 中任一项所述的催化剂组分，其中 R_2 和 R_3 相同或不相同，为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基或 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 卤代烷基。

6、权利要求 1 所述的催化剂组分，其中所述球形载体的 X-射线衍射图在 2θ 角为 $5-15^\circ$ 的范围内有至少两条衍射谱线，其中最强的衍射谱线在衍射角 2θ 为 $10.0 \pm 0.4^\circ$ 的范围内，次强的衍射谱线在衍射角 2θ 为 $10.5-12.5^\circ$ 的范围内，并且其强度至少是最强的衍射谱线强度的 0.2 倍；并且在 2θ 角为 $15-32^\circ$ 的范围内有一个宽的衍射峰，该衍射峰的峰值在 2θ 角为 $20-21^\circ$ 的范围内，并且有在 2θ 为 $16.5 \pm 0.4^\circ$ 和/或 $25.6 \pm 0.4^\circ$ 处的至少一个肩峰。

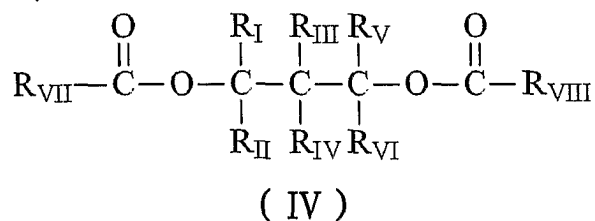
7、权利要求 1 所述的催化剂组分，其中所述球形载体的 DSC 图中，在 $70-250^\circ\text{C}$ 的范围内出现一个明显的放热峰，其峰值出现在 $100-220^\circ\text{C}$ 之间，并且与之相关的放热焓值大于 40 焦耳/克。

8、权利要求 1-7 中任一项所述的催化剂组分，其中所述钛化合物的通式为 $\text{Ti}(\text{OR}^5)_{4-m}\text{X}_m$ ，式中 R^5 是 C_1-C_{14} 的脂肪烃基，X 为 F、Cl、Br 或 I，m 为 1-4 的整数。

9、权利要求 1-8 中任一项所述的催化剂组分，其中所述给电子体是选自一元或多元羧酸酯、二醇酯化合物和 1,3-二醚中的至少一种。

10、权利要求 9 所述的催化剂组分，其中所述一元或多元羧酸酯为苯甲酸酯、邻苯二甲酸酯、丙二酸酯、琥珀酸酯、戊二酸酯、新戊酸酯、己二酸酯、癸二酸酯、顺丁烯二酸酯、萘二羧酸酯、偏苯三酸酯、连苯三酸酯和均苯四酸酯。

11、权利要求 9 所述的催化剂组分，其中所述二醇酯化合物为通式 (IV) 所示的化合物



其中 R_I-R_{VI} 相同或不相同, 为氢或 C_1-C_{10} 直链或支链的烷基、 C_3-C_{10} 环烷基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_7-C_{10} 烷芳基或 C_7-C_{10} 芳烷基; R_I-R_{VI} 中两个或两个以上的基团可以互相键合生成一个或几个环结构; R_{VII} 和 R_{VIII} 相同或不相同, 代表 C_1-C_{10} 直链或支链烷基、 C_3-C_{20} 环烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 烷芳基或 C_7-C_{20} 芳烃基, 所述芳基或烷芳基或芳烃基中苯环上的氢可任选地被卤原子取代。

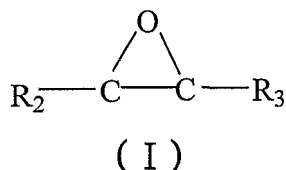
12、权利要求 11 所述的催化剂组分, 其中在通式 (IV) 中, R_I 、 R_{II} 、 R_V 和 R_{VI} 不同时为氢。

13、权利要求 11 所述的催化剂组分, 其中在通式 (IV) 中, R_I 和 R_{II} 中一个基团是氢, 而另一个基团是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、苯基或卤代苯基, 并且 R_V 和 R_{VI} 中一个基团是氢, 而另一个基团是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、苯基或卤代苯基。

14、一种制备权利要求 1 所述的催化剂组分的方法, 包括

a) 将其中 R 和 X 如权利要求 1 中所定义的通式 $MgX_{2-n}R_n$ 所示的卤化镁、醇化合物和任选的惰性液体介质在容器中混合, 加热得到的混合物到 $30-160^\circ\text{C}$ 并允许其反应, 形成卤化镁醇合物溶液;

b) 将上述卤化镁醇合物溶液与通式 (I) 所示的环氧化合物在 $30-160^\circ\text{C}$ 的温度下反应, 形成球形载体颗粒,



其中 R_2 和 R_3 如权利要求 1 中所定义;

c、使所述球形载体与钛化合物和任选的给电子体接触, 形成催化剂组分; 和

d、回收所述催化剂组分。

15、一种用于式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的烯烃聚合的催化剂，其中 R 是氢或 1-12 个碳的烷基，包含下述组分的反应产物：

- (1) 权利要求 1-13 之一所述的催化剂组分；
- (2) 烷基铝化合物；和
- (3) 任选地，外给电子体组分。

16、权利要求 15 所述的催化剂，其具有以下特征中至少之一：

-所述烷基铝化合物是至少一种通式 $\text{AlR}^a_{3-n}\text{X}_n$ 所示的化合物，其中 R^a 独立地为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基，特别是 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基，X 独立地为卤素，特别是 Cl，并且 n 为 0-2；

-所述烷基铝化合物以烷基铝中的 Al 与催化剂组分 (1) 中的 Ti 的摩尔比在 5-5000，优选 20-1000，更优选 50-500 范围内的量使用；

-所述外给电子体化合物选自羧酸酐，羧酸酯，酮、醚、内酯、有机磷化合物和式 $\text{R}^1_x\text{R}^2_y\text{Si}(\text{OR}^3)_z$ 的有机硅化合物，其中 x 和 y 独立地为 0-2 的整数，z 为 1-3 的整数且 $(x+y+z)$ 的和为 4； R^1 、 R^2 和 R^3 独立地是 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 的烷基，优选 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 线性或支化的烷基或 $\text{C}_5\text{-C}_6$ 环烷基，任选地含有杂原子；

-所述外给电子体化合物的用量为每摩尔烷基铝化合物 0.005-0.5 摩尔，优选每摩尔烷基铝化合物 0.01-0.25 摩尔；和

-烷基铝化合物 (2) 和任选的外给电子体化合物 (3) 单独或作为两种成分的混合物与催化剂组分 (1) 接触反应。

17、烯烃聚合方法，包括在聚合条件下，使式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的烯烃，其中 R 是氢或 1-12 个碳的烷基，和任选的共聚单体与权利要求 15 的催化剂接触，以形成烯烃聚合物；和回收产生的聚合物。