

烯烃聚合催化剂组分、催化剂体系及预聚合催化剂组合物和烯烃聚合方法

相关申请的交叉引用

本发明要求享有 2021 年 10 月 28 日提交的名称为“烯烃聚合催化剂组分、催化剂体系及应用和烯烃聚合方法”，申请号为 CN202111264973.2 的中国专利申请优先权，该申请的全部内容通过引用并入本文中。

技术领域

本发明属于烯烃聚合催化剂技术领域，具体涉及一种烯烃聚合催化剂组分、催化剂体系及预聚合催化剂组合物和烯烃聚合方法。

背景技术

将钛化合物及给电子体化合物负载于活性卤化镁上来制备 Ziegler-Natta 催化剂在现有技术中是众所周知的。特别地，在用于烯烃（特别是丙烯）聚合时，为了改善催化剂的聚合活性、立构定向性、氢调敏感性及烯烃共聚合能力等，给电子体化合物是催化剂组分中必不可少的成分之一。

随着给电子体化合物的发展，聚烯烃催化剂不断地更新换代。迄今为止，已有许多专利公开了大量的适用于制备 Ziegler-Natta 催化剂的给电子体化合物，主要包括：邻苯二甲酸酯类化合物(EP0045977)、1,3-二醚类化合物(EP0361493、EP0728724)、1,3-二酮类化合物(CN1105671A)、特殊取代的丙二酸酯类化合物(CN1236732A、CN1236733A、CN1236734A、CN1292800A)、琥珀酸酯类化合物(WO0063261、US6825309B2、US7005487B2)、 β -取代戊二酸酯类化合物(WO0055215)、氰基酯类化合物(CN1242780A)、二胺类化合物(CN1087918A)、顺丁烯二酸二酯类化合物(WO03022894)以及特殊的多元酯类化合物(CN1436766A、CN1436796A)等。

采用不同的内给电子体化合物会使所制备的催化剂具有不同的特性，如有些催化剂具有较高的聚合活性，有些催化剂具有较好的氢调敏感性，有些催化剂制备的聚烯烃树脂具有较宽的分子量分布（如 CN1436766A 和 CN1552740A 所公开的二元醇酯类化合物及其催化剂），但在聚烯烃的工业生产中，非常需要聚合所使用的催化剂具有十分优良的综合性能。在现有技术中，人们通常采用在催

化剂制备过程中加入多种内给电子化合物的方法来改善催化剂的综合性能。如 US6825309 B2 所公开的技术中，将琥珀酸酯和邻苯二甲酸酯复配制备的催化剂不仅保持了琥珀酸酯单内给电子体催化剂用于丙烯聚合所得聚合物宽分子量分布的特点，而且进一步提高了催化剂的立构定向性；CN1743346A 所公开的催化剂组分和催化剂，采用将 1,3-二元醇酯与邻苯二甲酸二丁酯、苯甲酸乙酯复配的方法制备的催化剂用于丙烯聚合得到的聚合物具有较高的等规度和较宽的分子量分布。

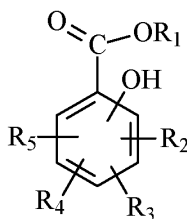
随着社会发展的需要，具有良好烯烃共聚性能的催化剂成为本领域内十分重要的一个研究方向。CN102796213B 选用羟基苯甲酰类化合物与邻苯二甲酸酯类化合物或二醚类化合物复配制备的催化剂，用于丙烯均聚合时表现出高的聚合活性、良好的氢调敏感性和高的定向能力。但实际应用显示，该类催化剂在用于烯烃共聚反应时，催化剂的烯烃共聚能力相对不足。在本领域内，烷氧基硅烷类化合物通常被用做外给电子体，用于改善催化剂体系的氢调敏感性。CN103509137A 发现，烷氧基硅烷化合物在用于沉淀析出法制备烯烃聚合催化剂组分时，可有效缩短催化剂组分的制备时间，同时对催化剂的颗粒形态和聚合物细粉含量具有改善的作用。CN1373777A 发现，烷氧基硅烷在用于乙烯聚合催化剂制备时，可以提高催化剂的聚合活性和氢调敏感性。

发明内容

本发明的目的在于提供一种用于烯烃聚合的催化剂组分，该催化剂组分与烷基铝及任选的外给电子体化合物一起用于烯烃（特别是乙烯和丙烯）共聚时，显示出优异的烯烃共聚能力，同时还保持良好的聚合活性、定向能力和氢调敏感性。另外，该催化剂组分及其催化剂体系催化烯烃所得聚合物粒子的形态很好。

根据本发明的一个方面，提供了一种烯烃聚合催化剂组分，该催化剂组分含有镁、钛、卤素和内给电子体；所述内给电子体包括：化合物 B 和化合物 C；其中，

所述化合物 B 选自除式（I）所示的羟基苯甲酰类化合物以外的酯类化合物和醚类化合物中的一种或多种；



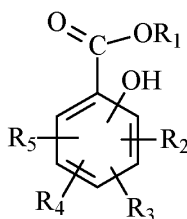
式 (I)

式 (I) 中, R_1 选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 的芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{20} 的芳烷基, R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地选自氢、卤素、硝基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 的芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{20} 的芳烷基; 或者 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 中的两个或两个以上基团相互键合成环;

所述化合物 C 选自如式 $R_nSi(OR_6)_{4-n}$ 所示的烷氧基硅烷; 式 $R_nSi(OR_6)_{4-n}$ 中, R 和 R_6 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 的芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{20} 的芳烷基, n 为 0~3 的整数。

根据本发明的另一个方面, 提供了一种烯烃聚合催化剂组分, 该催化剂组分含有镁、钛、卤素和内给电子体; 所述内给电子体包括化合物 A、化合物 B 和化合物 C; 其中,

所述化合物 A 选自如式 (I) 所示的羟基苯甲酰类化合物; 所述化合物 B 选自除化合物 A 以外的酯类化合物和醚类化合物中的一种或多种; 所述化合物 C 选自如式 $R_nSi(OR_6)_{4-n}$ 所示的烷氧基硅烷;



式 (I)

式 (I) 中, R_1 选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20}

的芳基、取代或未取代的 C_7-C_{20} 的芳烷基； R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地选自氢、卤素、硝基、取代或未取代的 C_1-C_{20} 的直链烷基、取代或未取代的 C_3-C_{20} 的支链烷基、取代或未取代的 C_3-C_{20} 的环烷基、取代或未取代的 C_6-C_{20} 的芳基、取代或未取代的 C_7-C_{20} 的芳烷基；或者 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 中的两个或两个以上基团相互键合，以形成环；

式 $R_nSi(OR_6)_{4-n}$ 中， R 和 R_6 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1-C_{20} 的直链烷基、取代或未取代的 C_3-C_{20} 的支链烷基、取代或未取代的 C_3-C_{20} 的环烷基、取代或未取代的 C_6-C_{20} 的芳基、取代或未取代的 C_7-C_{20} 的芳烷基， n 为 0~3 的整数。

根据本发明，优选地，式 (I) 中， R_1 选自氢、取代或未取代的 C_1-C_6 的直链烷基、取代或未取代的 C_3-C_6 的支链烷基、取代或未取代的 C_3-C_6 的环烷基、取代或未取代的 C_6-C_{10} 的芳基、取代或未取代的 C_7-C_{10} 的芳烷基； R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1-C_8 的直链烷基、取代或未取代的 C_3-C_8 的支链烷基、取代或未取代的 C_3-C_6 的环烷基、取代或未取代的 C_6-C_{10} 的芳基、取代或未取代的 C_7-C_{10} 的芳烷基。

根据本发明，优选地，式 (I) 中， R_1 选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、苄基或苯乙基； R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地选自氢、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、环戊基、正己基、正庚基或甲苯基。

根据本发明，优选地，在化合物 A 为式 (I) 所示的羟基苯甲酸类化合物时，化合物 A 选自 4-羟基苯甲酸类化合物、4-羟基苯甲酸酯类化合物、2-羟基苯甲酸类化合物和 2-羟基苯甲酸酯类化合物中的一种或多种；更优选为 2-羟基苯甲酸类化合物和 2-羟基苯甲酸酯类化合物中的一种或多种。

根据本发明，化合物 A 的具体实例可以包括但不限于：2-羟基苯甲酸甲酯、2-羟基苯甲酸乙酯、2-羟基苯甲酸正丙酯、2-羟基苯甲酸异丙酯、2-羟基苯甲酸正丁酯、2-羟基苯甲酸异丁酯、2-羟基苯甲酸正戊酯、2-羟基苯甲酸正己酯、2-羟基-3-甲基苯甲酸甲酯、2-羟基-4-甲基苯甲酸甲酯、2-羟基-5-甲基苯甲酸甲酯、2-羟基-3-乙基苯甲酸甲酯、2-羟基-4-乙基苯甲酸甲酯、2-羟基-5-乙基苯甲酸甲酯、2-羟基-3-甲基苯甲酸乙酯、2-羟基-4-甲基苯甲酸乙酯、2-羟基-5-甲基苯甲酸乙酯、2-羟基-3-乙基苯甲酸乙酯、2-羟基-4-乙基苯甲酸乙酯、2-羟基-5-乙基苯甲酸乙酯、2-羟基-3-甲基苯甲酸正丙酯、2-羟基-4-甲基苯甲酸正丙酯、2-羟基-5-甲基苯甲酸

正丙酯、2-羟基-3-乙基苯甲酸正丙酯、2-羟基-4-乙基苯甲酸正丙酯、2-羟基-5-乙基苯甲酸正丙酯、2-羟基-3-甲基苯甲酸异丙酯、2-羟基-4-甲基苯甲酸异丙酯、2-羟基-5-甲基苯甲酸异丙酯、2-羟基-3-乙基苯甲酸异丙酯、2-羟基-4-乙基苯甲酸异丙酯、2-羟基-5-乙基苯甲酸异丙酯、2-羟基-3-甲基苯甲酸异丁酯、2-羟基-4-甲基苯甲酸异丁酯、2-羟基-5-甲基苯甲酸异丁酯、2-羟基-3-乙基苯甲酸异丁酯、2-羟基-4-乙基苯甲酸异丁酯、2-羟基-5-乙基苯甲酸异丁酯、2-羟基-3-正丙基苯甲酸乙酯、2-羟基-4-正丙基苯甲酸乙酯、2-羟基-5-正丙基苯甲酸乙酯、2-羟基-4-异丙基苯甲酸乙酯、2-羟基-4-异丁基苯甲酸乙酯、2-羟基-4-叔丁基苯甲酸乙酯、2-羟基-4-正戊基苯甲酸乙酯、2-羟基-4-异戊基苯甲酸乙酯和 2-羟基-4-环戊基苯甲酸乙酯。

根据本发明，所述化合物 B 中的酯类化合物选自一元脂肪族羧酸酯、多元脂肪族羧酸酯、一元芳香族羧酸酯、多元芳香族羧酸酯和二元醇酯化合物中的一种或多种；优选为多元芳香族羧酸酯；更优选为多元芳香族羧酸烷基酯；进一步优选为二元芳香族羧酸烷基酯。

根据本发明，所述二元芳香族羧酸烷基酯为邻苯二甲酸烷基酯，优选为邻苯二甲酸的 C₁-C₁₀ 的直链烷基酯、邻苯二甲酸的 C₃-C₁₀ 的支链烷基酯和邻苯二甲酸的 C₃-C₁₀ 的环烷基酯中的一种或多种。

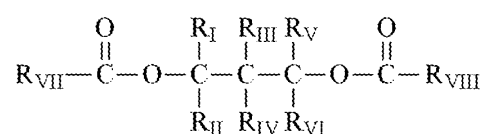
本发明中，术语“一元脂肪族羧酸酯”是指由一元脂肪族羧酸与一元醇通过酯化反应形成的化合物。术语“多元脂肪族羧酸酯”是指由多元脂肪族羧酸与一元醇通过酯化反应形成的化合物。术语“一元芳香族羧酸酯”是指由一元芳香族羧酸与一元醇通过酯化反应形成的化合物。术语“多元芳香族羧酸酯”是指由多元芳香族羧酸与一元醇通过酯化反应形成的化合物。

本发明中，所述一元脂肪族羧酸酯、多元脂肪族羧酸酯、一元芳香族羧酸酯和多元芳香族羧酸酯的实例可以为：苯甲酸酯、邻苯二甲酸酯、丙二酸酯、琥珀酸酯、戊二酸酯、新戊酸酯和碳酸酯；优选为苯甲酸烷基酯、邻苯二甲酸烷基酯、丙二酸烷基酯、琥珀酸烷基酯、戊二酸烷基酯、新戊酸烷基酯和碳酸烷基酯。

具体地，本发明中，所述一元脂肪族羧酸酯、多元脂肪族羧酸酯、一元芳香族羧酸酯和多元芳香族羧酸酯的实例可以包括但不限于：苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸酯二乙酯、邻苯二甲酸酯二异丁酯、邻苯二甲酸酯二正丁酯、邻苯二甲酸酯二异辛酯、邻苯二甲酸酯二正辛酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二丁酯、丙二酸二异丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二乙酯、2,3-二异丙基琥珀酸二异丁酯、2,3-二异丙基

琥珀酸二正丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二甲酯、2,2-二甲基琥珀酸二异丁酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二异丁酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二乙酯、戊二酸二乙酯、戊二酸二正丁酯、戊二酸二异丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二异丁酯、己二酸二乙酯、己二酸二正丁酯、癸二酸二乙酯、癸二酸二正丁酯、顺丁烯二酸二乙酯、顺丁烯二酸二正丁酯、萘二羧酸二乙酯、萘二羧酸二正丁酯、偏苯三酸三乙酯、偏苯三酸三正丁酯、联苯三酸三乙酯、联苯三酸三正丁酯、均苯四酸四乙酯和均苯四酸四正丁酯。

本发明中，术语“二元醇酯化合物”是指二元醇与一元羧酸或多元羧酸通过酯化反应形成的化合物。例如，所述二元醇酯化合物可以为式（II）所示的化合物。



式（II）

式（II）中， R_I 、 R_{II} 、 R_{III} 、 R_{IV} 、 R_V 和 R_{VI} 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 的脂肪烃基、取代或未取代的 C_6 - C_{10} 的芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{10} 的芳烷基；或者， R_I 、 R_{II} 、 R_{III} 、 R_{IV} 、 R_V 和 R_{VI} 中的两个或两个以上基团相互键合，以生成环； R_{VII} 和 R_{VIII} 各自独立地选自取代或未取代的 C_1 - C_{10} 的直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{10} 的支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 的芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{20} 的芳基脂肪烃基。

优选地，式（II）中， R_I 、 R_{II} 、 R_{III} 、 R_{IV} 、 R_V 和 R_{VI} 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_6 的直链烷基、取代或未取代的 C_1 - C_6 的支链烷基、取代或未取代的 C_2 - C_6 的直链烯基、取代或未取代的 C_3 - C_6 的支链烯基、取代或未取代的 C_3 - C_6 的环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{10} 的芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{10} 的芳烷基；或者， R_I 、 R_{II} 、 R_{III} 、 R_{IV} 、 R_V 和 R_{VI} 中的两个或两个以上基团相互键合，以形成环； R_{VII} 和 R_{VIII} 各自独立地选自取代或未取代的 C_1 - C_6 的直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_6 的支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_6 的环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{10} 的芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{10} 的芳烷基、取代或未取代的 C_7 - C_{10} 的芳烯基。

更优选地，式（II）中， R_I 、 R_{II} 、 R_V 和 R_{VI} 中的至少一个为氢，且 R_I 、 R_{II} 、 R_V 和 R_{VI} 不同时为氢。

进一步优选地，式（II）中， R_I 和 R_{II} 中至少有一个为氢，且在 R_I 和 R_{II} 中仅有一个为氢时， R_I 和 R_{II} 中的另一个基团为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、苯基和卤代苯基中的一种； R_V 和 R_{VI} 中至少有一个为氢，且在 R_V 和 R_{VI} 中仅有一个为氢时， R_V 和 R_{VI} 中的另一个基团为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、苯基和卤代苯基中的一种； R_{III} 和 R_{IV} 各自独立地为氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、烯丙基、正戊基、异戊基和正己基中的一种；或者， R_{III} 和 R_{IV} 相互键合，以形成取代或未取代的苄基； R_{VII} 和 R_{VIII} 各自独立地为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、环戊基、环己基、苯基、卤代苯基、甲苯基、卤代甲基苯基、苄基、苯乙基和苯乙烯基中的一种。

具体地，所述二元醇酯化合物的实例可以包括但不限于：

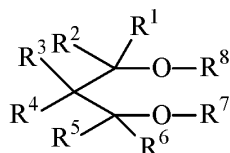
1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-甲基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-乙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2,2-二甲基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、(R)-1-苯基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、1,3-二苯基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、1,3-二苯基-1,3-丙二醇二正丙酸酯、1,3-二苯基-2-甲基-1,3-丙二醇二正丙酸酯、1,3-二苯基-2-甲基-1,3-丙二醇二乙酸酯、1,3-二苯基-2,2-二甲基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、1,3-二苯基-2,2-二甲基-1,3-丙二醇二正丙酸酯、1,3-二叔丁基-2-乙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、1,3-二苯基-1,3-丙二醇二乙酸酯、1,3-二异丙基-1,3-丙二醇二(4-正丁基苯甲酸)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、1-苯基-2-甲基-1,3-丁二醇二新戊酸酯、3-正丁基-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(对正丁基苯甲酸)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-正丁基-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-3-肉桂酰氧基-1-正戊醇苯甲酸酯、2,2-二甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2,2-二甲基-3-肉桂酰氧基-1-正戊醇苯甲酸酯、2-乙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-正丁基-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-正丙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-正丁基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2,2-二正丙基-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、3-肉桂酰氧基-1-正戊醇苯甲酸酯、1,3-戊二醇二肉桂酸酯、1,3-戊二醇二正丙酸酯、2-乙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-正丁基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-烯丙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2,2,4-三甲基-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-(1-正庚烯)基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3-甲基-6-(1-正庚烯)基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、4-甲基-6-(1-正庚烯)基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、5-甲基-6-(1-正庚烯)基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、6-甲基-6-(1-正庚烯)基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3-乙基-6-(1-正庚烯)基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、4-乙基-6-(1-正庚烯)基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、5-乙基-6-(1-正庚烯)基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、6-乙基-6-(1-正庚烯)基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3-正丙基-6-(1-正庚烯)基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、4-正丙基-6-(1-正庚烯)基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、5-正丙基-6-(1-正庚烯)基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、6-正丙基-6-(1-正庚烯)基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3-正丁基-6-(1-正庚烯)基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、4-正丁基-6-(1-正庚烯)基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、5-正丁基-6-(1-正庚烯)基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、6-正丁基-6-(1-正庚烯)基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-二甲基-6-(1-正庚烯)基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-二乙基-6-(1-正庚烯)基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-二正丙基-6-(1-正庚烯)基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-二正丁基-6-(1-正庚烯)基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,3-二甲基-6-(1-正庚烯)基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,3-二乙基-6-(1-正庚烯)基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,3-二正丙基-6-(1-正庚烯)基-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,3-二正丁基-6-(1-正庚烯)基-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-正丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-正丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-正丁基-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、3,5-二甲基-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、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)苄和 9,9-双(新戊酰氧基甲基)苄。

本发明中上述的二元醇酯化合物公开于 CN1213080C、CN1169845C、WO 03/068828 和 WO 03/068723 中，其相关内容在此引入本发明作为参考。

根据本发明，所述化合物 B 中的醚类化合物为二醚类化合物；所述二醚类化合物优选自如式 (III) 所示的 1,3-二醚类化合物。



式 (III)

式 (III) 中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地选自氢、卤素、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 的芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{20} 的芳烷基；或者， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的两个或两个以上基团相互键合，以形成环； R^7 和 R^8 各自独立地选自取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 的芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{20} 的芳烷基。

优选地，式 (III) 中， R^1 、 R^2 、 R^5 和 R^6 为氢；

R^7 和 R^8 各自独立地为取代或未取代的 C_1 - C_4 的直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_4 的支链烷基中的一种，更优选为甲基；

R^3 为甲基、乙基、正丙基和异丙基中的任意一种， R^4 为乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、异戊基、2-乙基己基、环戊基、环己基、甲基环己基、苯基和苄基中的任意一种；或者， R^3 为氢， R^4 为乙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、2-乙基己基、环己基乙基、二苯基甲基、对氯苯基、1-萘基和 1-十氢萘基中的任意一种；或者， R^3 和 R^4 相同，且为乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、新戊基、苯基、苄基、环己基和环戊基中的任意一种；或者， R^3 和 R^4 相互键合，以形成环戊二烯基、苄基或茚基。

本发明中上述的 1,3-二醚类化合物公开于 CN1015062B 和 CN1121368C 中，其公开的相关内容全部引入本发明作为参考。

根据本发明，优选地，所述烷氧基硅烷 $R_nSi(OR_6)_{4-n}$ 中，R 和 R_6 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_6 的直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_6 的支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_6 的环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{10} 的芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{10} 的芳烷基，n 为 0~2 的整数；更优选地，R 和 R_6 各自独立地选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、苯基、2-羟乙基或 3-羟丙基，n 为 0 或 1。

具体地，所述烷氧基硅烷 $R_nSi(OR_6)_{4-n}$ 的实例可以包括但不限于：四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四正丁氧基硅烷、四异丁氧基硅烷、四正戊氧基硅烷、四异戊氧基硅烷、二乙氧基二甲氧基硅烷、四（2-羟基乙氧基）硅烷和四（3-羟基丙氧基）硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷中的一种或多种。

根据本发明的催化剂组分除了上述两类或三类给电子体化合物外，还包含钛、镁和卤素。优选地，该催化剂组分是在一种镁的卤化物上负载含钛化合物和化合物 B、化合物 C 的反应产物，或负载含钛化合物和化合物 A、化合物 B、化合物 C 的反应产物，所述镁的卤化物优选具有活化状态的二卤化镁，更优选活化二氯化镁。这种二氯化镁作为 Ziegler-Natta 催化剂的载体，在本领域中是众所周知的。通常，这种具有活化状态的二氯化镁的特征在于，在 X 射线衍射图谱中，出现在非活性二氯化镁的衍射图谱中的最强烈的衍射峰的强度减小且扩大成一个晕。

根据本发明，所述活化二卤化镁的制备方法在本领域内是公知的。一般地，可以通过研磨机对非活性二卤化镁进行研磨而获得；也可以通过将烷基卤化镁、烷基镁、烷氧基镁或非活性二卤化镁在溶剂体系中与卤化物（如卤化铝、卤硅烷或钛的卤化物）反应而制得；还可以通过将非活性二卤化镁与酯、醇和醚类给电子体化合物中的一种或多种反应，以形成卤化镁加合物，所述卤化镁加合物选择性地含有微量水，然后再通过化学反应或在负压下加热处理，使配位的给电子体脱除而得到活化二卤化镁。根据所述活化二卤化镁制备方法的不同，相比于烯烃聚合催化剂组分的制备，所述活化二卤化镁可以预先制备，也可以在烯烃聚合催化剂组分的制备过程中同时获得。

根据本发明，所述含钛化合物选自三卤化钛和通式 $Ti(OR'')_{4-m}X''_m$ 所示钛化

合物中的一种或多种，式中 R'' 为取代或未取代的 C_1 - C_{10} 的直链烷基和取代或未取代的 C_3 - C_{10} 的支链烷基中的任意一种， X'' 为卤素， m 为 0~4 的整数。优选地，所述含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、三氯一乙氧基钛或三氯化钛。更优选地，所述含钛化合物为四氯化钛。

本发明烯烃聚合催化剂组分的制备可以按照各种公知的方法来进行。例如，可以使用 CN1006071B 所阐述的固体催化剂组分的制备方法，首先将非活性卤化镁溶解于溶剂体系中形成溶液，然后加入含钛化合物和本发明的化合物 B 和化合物 C 或本发明的化合物 A、化合物 B 和化合物 C，在助析出剂存在下，通过升温，重新析出含活性中心的烯烃聚合催化剂组分。活化卤化镁在上述反应中同时生成。CN1006071B 所述相关内容在此引入本发明作为参考。

也可按照另一种方法，首先制备卤化镁加合物，优选该卤化镁加合物如通式 $MgX^1X^2 \cdot m(R'''OH) \cdot nE \cdot qH_2O$ 所示，且该加合物颗粒呈球形，其中 m 为 1.0~5.0， n 为 0~1.0， q 为 0~0.8； X^1 和 X^2 各自独立地为氯和溴中的任意一种； R''' 为取代或未取代的 C_1 - C_4 的直链烷基和取代或未取代的 C_3 - C_4 的支链烷基中的任意一种； E 为给电子体化合物，可为醚或酯。优选 m 为 1.5~3.5， n 为 0~0.5。然后将该卤化镁加合物颗粒与含钛化合物、化合物 B、化合物 C 反应或者将卤化镁加合物颗粒与含钛化合物、化合物 A、化合物 B 和化合物 C 反应，最终得到含活化卤化镁的烯烃聚合用催化剂组分。有关这种烯烃聚合催化剂组分的制备可以参照 CN1036011C、CN1151183C、CN101565475A、CN101486776B 及 CN102796213B 中公开的方法进行，其公开的相关内容在此全部引入本发明作为参考。

在任何的制备方法中，化合物 A、化合物 B 和化合物 C 可以选择在卤化镁或卤化镁加合物与含钛化合物反应前、反应中或反应后加入；优选在与含钛化合物的反应中加入。根据本发明，化合物 A、化合物 B 和化合物 C 也可以选择同时加入或分步加入，并且化合物 A、化合物 B 和化合物 C 各自也可分多次加入，且化合物 A、化合物 B 和化合物 C 的加入顺序可以不分先后。

在本发明的催化剂组分的制备过程中，当内给电子体包括化合物 B 和化合物 C 时，以每摩尔镁计，化合物 B、化合物 C 及含钛化合物与镁的卤化物的摩尔比可以为 0.01~0.5 : 0.005~0.4 : 5~100 : 1；优选地，化合物 B、化合物 C 及含钛化合物与镁的卤化物的摩尔比为 0.05~0.35 : 0.01~0.25 : 15~90 : 1；更优选地，化合物 B、化合物 C 及含钛化合物与镁的卤化物的摩尔比为 0.05~0.25 :

0.015~0.15 : 25~80 : 1。

在本发明的催化剂组分的制备过程中，当内给电子体包括化合物 A、化合物 B 和化合物 C 时，以每摩尔镁计，化合物 A、化合物 B、化合物 C 及含钛化合物与镁的卤化物的摩尔比可以为 0.005~0.4 : 0.01~0.5 : 0.005~0.4 : 5~100 : 1；优选地，化合物 A、化合物 B、化合物 C 及含钛化合物与镁的卤化物的摩尔比为 0.01~0.25 : 0.05~0.35 : 0.01~0.25 : 15~90 : 1；更优选地，化合物 A、化合物 B、化合物 C 及含钛化合物与镁的卤化物的摩尔比为 0.02~0.18 : 0.05~0.25 : 0.015~0.15 : 25~80 : 1。

根据本发明的又一个方面，提供了一种用于烯烃聚合的催化剂体系，该催化剂体系包含下述组分或下述组分的反应产物：

- a、上述的烯烃聚合催化剂组分；
- b、烷基铝化合物；
- c、任选地，至少一种外给电子体化合物。

与现有技术的用于烯烃聚合的催化剂体系相比，使用了根据本发明的催化剂组分的本发明烯烃聚合催化剂体系，在用于烯烃聚合反应时不仅保持着较高的聚合活性、良好的氢调敏感性和高的定向能力，而且令人意外地显示出优异的烯烃共聚能力。

根据本发明的烯烃聚合催化剂体系，所述烷基铝化合物可以为本领域常用的各种烷基铝化合物。例如所述烷基铝化合物可以为烷基铝倍半氯化物和通式 $\text{AlR}^{\text{I}}\text{R}^{\text{II}}\text{R}^{\text{III}}$ 所示化合物中的一种或多种，通式中的 R^{I} 、 R^{II} 和 R^{III} 各自独立地可以为氯、取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 的直链烷基和取代或未取代的 $\text{C}_3\text{-C}_8$ 的支链烷基中的任意一种，且 R^{I} 、 R^{II} 和 R^{III} 中的至少一个为取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 的直链烷基和取代或未取代的 $\text{C}_3\text{-C}_8$ 的支链烷基中的任意一种。优选地，所述烷基铝化合物为三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、一氯二正丁基铝、一氯二正己基铝、二氯一乙基铝、二氯一异丁基铝、二氯一正丁基铝、二氯一正己基铝和 $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 中的一种或多种。

一般地，根据本发明的用于烯烃聚合的催化剂体系，所述以铝元素计的烷基铝化合物和以钛元素计的催化剂组分的摩尔比可以为 1~2000 : 1，优选为 20~700 : 1。

根据本发明的烯烃聚合催化剂体系，所述外给电子体化合物可以为本领域常用的各种给电子体化合物。例如所述外给电子体化合物可以为羧酸、酸酐、酯、

酮、醚、醇、有机磷和有机硅化合物中的一种或多种；优选为有机硅化合物。

根据本发明的烯烃聚合催化剂体系，所述外给电子体更优选为如通式 $R^a_x R^b_y Si(OR^c)_z$ 所示的有机硅化合物，该通式中， R^a 、 R^b 和 R^c 各自独立地为含或不杂原子的取代或未取代的 C_1 - C_{18} 的烃基； x 和 y 各自独立地为 0~2 的整数， z 为 1~3 的整数，且 $x+y+z=4$ 。进一步优选地，通式 $R^a_x R^b_y Si(OR^c)_z$ 中， R^a 和 R^b 中的至少一个选自取代或未取代的 C_3 - C_{10} 的含或不杂原子的支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{10} 的含或不杂原子的环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{10} 的芳基中的一种， R^c 选自取代或未取代的 C_1 - C_{10} 的直链烷基和取代或未取代的 C_3 - C_{10} 的支链烷基中的一种，优选为甲基， x 为 1， y 为 1， z 为 2；或者， R^b 为取代或未取代的 C_3 - C_{10} 的支链烷基或取代或未取代的 C_3 - C_{10} 的环烷基，且 R^c 为甲基， x 为 0， y 为 1， z 为 3。

具体地，所述有机硅化合物的实例可以为但不限于：环己基甲基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、正丁基环己基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基叔丁基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、2-乙基哌啶基-2-叔丁基二甲氧基硅烷、(1,1,1-三氟-2-丙基)-2-乙基哌啶基二甲氧基硅烷、(1,1,1-三氟-2-丙基)-甲基二甲氧基硅烷、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。

一般地，根据本发明的用于烯烃聚合的催化剂体系，相对于 1 摩尔的以铝元素计的烷基铝化合物，所述外给电子体化合物的用量为 0.005~0.5 摩尔，优选为 0.01~0.4 摩尔。

在本发明中，所述烷基铝化合物和任选的外给电子体化合物可以单独或作为两种组分的混合物与催化剂组分接触反应。

上述根据本发明的烯烃聚合催化剂体系适于作为烯烃聚合的催化剂体系。

根据本发明的又一个方面，提供了一种用于烯烃聚合的预聚合催化剂组合物，所述预聚合催化剂组合物包括：

- a、经过烯烃预聚合反应步骤的上述的烯烃聚合催化剂体系；
- b、所述烯烃预聚合反应步骤得到的预聚物。

根据本发明，术语“预聚合催化剂组合物”指经过聚合步骤的含有相比于催化剂组分来说预聚倍数较低的烯烃聚合物的催化剂组合物。一般地，预聚倍数为 0.1~1000g 烯烃聚合物/g 催化剂组分。优选地，预聚倍数为 0.2~500g 烯烃聚合物/g 催化剂组分，进一步优选为 0.5~100g 烯烃聚合物/g 催化剂组分。本发明中，

可以采用与聚合所用烯烃相同的烯烃来进行预聚合,优选为丙烯或丙烯与摩尔含量最高为 20%的一种或多种非丙烯 α -烯烃的混合物。

根据本发明的预聚合催化剂组合物,所述预聚合反应步骤可以作为连续聚合工艺中的一部分在线进行,或在间歇操作中独立地进行。

本发明预聚合反应条件可以采用公知的条件,预聚合温度可为 0~50℃,优选为 10~30℃。

根据本发明的又一个方面,提供了一种烯烃聚合方法,该方法包括在烯烃聚合条件下,将一种或多种烯烃与本发明提供的烯烃聚合催化剂体系和预聚合催化剂组合物中的至少一种接触。

根据本发明的烯烃聚合方法通过使用根据本发明的烯烃聚合催化剂体系或预聚合催化剂组合物,能够制备具有高乙烯含量和高的橡胶含量且其颗粒形态完美的聚合物。本发明的烯烃聚合方法对于烯烃聚合条件和所使用的烯烃没有特别限定。

一般地,根据本发明的烯烃聚合方法,所述烯烃可以为通式 $\text{CH}_2=\text{CHR}'$ 所示的烯烃,其中, R' 可以为氢、取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 的直链烷基、取代或未取代的 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 的支链烷基、取代或未取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 的芳基中的一种。根据本发明的烯烃聚合方法,必要时,所述烯烃还可以含有少量的二烯烃。根据本发明的烯烃聚合方法,所述烯烃优选为丙烯,或者丙烯和 $\text{CH}_2=\text{CHR}'$ 所示烯烃的混合物,其中, R' 为氢、取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 的直链烷基、取代或未取代的 $\text{C}_3\text{-C}_6$ 的支链烷基中的一种。

根据本发明的烯烃聚合方法,所述烯烃的聚合既可以是均聚,也可以是共聚。所述烯烃的聚合可以按照本领域所公知的方法进行,例如,所述聚合可以为本体聚合、气相聚合、淤浆聚合或液相本体-气相组合聚合。根据本发明的烯烃聚合方法,所述烯烃聚合温度可以为本领域的常规条件,例如,聚合温度可以为 0℃~150℃,优选为 60℃~90℃;聚合反应压力可以为常压或加压。

与现有技术相比,本发明包括以下有益效果:

当本发明采用酯类化合物或二醚类化合物与烷氧基硅烷类化合物复配做内给电子体,与单独使用酯类化合物或二醚类化合物相比,显示出明显改善的烯烃共聚合能力,同时保持有高的定向能力;与单独使用烷氧基硅烷类化合物相比,同时显示出高的定向能力和烯烃共聚合能力。

当本发明采用烷氧基硅烷类化合物和羟基苯甲酰类化合物、酯类化合物复

配或和羟基苯甲酰类化合物、二醚类化合物复配作为内给电子，制备的催化剂在保持高的定向能力的同时，进一步改善了催化剂氢调敏感性和烯烃共聚合能力。

采用本发明的催化剂体系及预聚合催化剂组合物催化烯烃所得的聚合物粒子具有良好的颗粒形态，聚合物粒子的球形度高。

具体实施方式

通过以下实施例进一步说明本发明，并不用来限制本发明的范围。

以下实施例中，涉及的测试方法如下：

1、聚合物熔融指数(M.I)：根据 ASTM D1238-99 测定。

2、聚合物等规指数(II)：采用正庚烷抽提法测定（正庚烷沸腾抽提 6 小时），即将 2 克干燥的聚合物样品，置于索氏抽提器中用沸腾正庚烷抽提 6 小时，然后将剩余物干燥至恒重，所得的剩余物重量（g）与 2 的比值即为等规指数。

3、二甲苯可溶物含量(X.S)：将共聚物置于真空干燥箱中 75℃下烘烤 30min 后，迅速放入干燥器冷却至室温；取 2g 左右共聚物称量计重，放入 500ml 锥形瓶中，加入 200ml 二甲苯加热溶解，将溶解好的试样在室温下冷却 12~14min 后放入恒温水浴中 25℃下冷却结晶 60min，过滤结晶物后将可溶物加热、烘烤、称重并计算含量。

4、乙烯含量：采用 Nicolet 公司 Magna-IR760 型红外光谱仪进行，热压成膜法，170℃，20MPa。

5、采用分光光度法测定催化剂组分中钛的含量。

6、聚合物筛分及平均球形度（SPHT）测试：采用 Retsch Technology 公司的 Camsizer 仪器测试，SPHT 值越接近 1，代表颗粒越接近于球形。

实施例 1

（1）烯烃聚合催化剂组分的制备

在经过高纯氮气充分置换的带搅拌的 300mL 玻璃反应瓶中，加入 90mL 的四氯化钛和 18mL 的无水己烷，冷却至-20℃，加入 8.0g 球形氯化镁加合物 $MgCl_2 \cdot 2.7CH_3CH_2OH \cdot 0.02E$ （E 为邻甲氧基苯甲酸乙酯）（制备方法参见 CN101486722A），并维持-20℃搅拌 30min。然后，缓慢升温至 110℃，并在升温过程中加入 1.5mL 邻苯二甲酸二异丁酯和 0.4mL 四乙氧基硅。在 110℃恒温反应 30min 后，滤除液体。加入 80mL 四氯化钛，升温至 120℃，在 120℃维持 30min

后滤除液体；重复上述操作一次。最后用 60℃的己烷对得到的固体洗涤 5 次（己烷用量为 80mL/次）；并真空干燥所得固体物，从而得到球形催化剂组分。该催化剂组分中钛的含量为 2.4wt%。

（2）烯烃均聚合

丙烯液相本体聚合在 5L 的不锈钢高压反应釜中进行。在氮气保护下向反应釜中依次加入 5mL 三乙基铝的己烷溶液（浓度为 0.5mmol/mL）、1mL 环己基甲基二甲氧基硅烷的己烷溶液（浓度为 0.1mmol/mL）和 9mg 上述球形催化剂组分。关闭高压釜，加入 6.5L 氢气（标准体积）和 2.3L 的液体丙烯。升温至 70℃，反应 1 小时。然后，降温，卸压，出料，并进行干燥，从而得到聚丙烯。聚合结果见表 1，聚合物筛分结果见表 7。

（3）烯烃共聚合

在 400mL 不锈钢高压反应釜中进行。反应釜经气相丙烯充分置换后，加入 100g 丙烯和 800mL 的氢气（通过气体质量流量计控制），升温至 20℃，将事先预络合的三乙基铝、环己基甲基二甲氧基硅烷和催化剂混合物（铝:丙烯=0.13g/kg，铝:硅=16mol/mol，催化剂 1mg）经机械臂自动注射加入，开动搅拌并计时。预聚 10min 后快速升温至 69℃进行本体聚合，100 分钟后，排空釜内剩余丙烯，快速加入事先按比例配置的乙烯/丙烯混合气（乙烯:丙烯=2:3mol/mol），快速升温至 80℃，气相聚合期间丙烯/乙烯的比例通过气相色谱进行实时调控。反应 30min 后，通入终止气，停止加热，停止搅拌，泄压，出料，并将聚合物干燥，从而得到聚丙烯。聚合结果见表 2。

实施例 2

（1）烯烃聚合催化剂组分的制备

采用与实施例 1（1）相同的方法制备球形催化剂组分，不同的是，将四乙氧基硅的用量改为 1.25mL。该催化剂组分中钛的含量为 2.5wt%。

（2）烯烃均聚合

采用与实施例 1（2）相同的方法进行丙烯聚合，不同的是催化剂组分为本实施例上述步骤（1）制备的催化剂组分。聚合结果见表 1。

（3）烯烃共聚合

采用与实施例 1（3）相同的方法进行烯烃共聚合，不同的是催化剂组分为本实施例上述步骤（1）制备的催化剂组分。聚合结果见表 2。

对比例 1

(1) 烯烃聚合催化剂组分的制备

采用与实施例 1 (1) 相同的方法制备球形催化剂组分，不同的是，不使用四乙氧基硅。该催化剂组分中钛的含量为 2.3wt%。

(2) 烯烃均聚合

采用与实施例 1 (2) 相同的方法进行丙烯聚合，不同的是催化剂组分为本对比例上述步骤 (1) 制备的催化剂组分。聚合结果见表 1，聚合物筛分结果见表 7。

(3) 烯烃共聚合

采用与实施例 1 (3) 相同的方法进行烯烃共聚合，不同的是催化剂组分为本对比例上述步骤 (1) 制备的催化剂组分。聚合结果见表 2。

对比例 2

(1) 烯烃聚合催化剂组分的制备

采用与实施例 1 (1) 相同的方法制备球形催化剂组分，不同的是，不使用邻苯二甲酸二异丁酯。该催化剂组分中钛的含量为 3.5wt%。

(2) 烯烃均聚合

采用与实施例 1 (2) 相同的方法进行丙烯聚合，不同的是催化剂组分为本对比例上述步骤 (1) 制备的催化剂组分。聚合结果见表 1，聚合物筛分结果见表 7。

(3) 烯烃共聚合

采用与实施例 1 (3) 相同的方法进行烯烃共聚合，不同的是催化剂组分为本对比例上述步骤 (1) 制备的催化剂组分。聚合结果见表 2。

实施例 3

(1) 烯烃聚合催化剂组分的制备

在经过高纯氮气充分置换的带搅拌的 300mL 玻璃反应瓶中，加入 90mL 的四氯化钛和 18mL 的无水己烷，冷却至 -20℃，加入 8.0g 球形氯化镁加合物 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.7\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot 0.02\text{E}$ (E 为邻甲氧基苯甲酸乙酯) (制备方法参见 CN101486722A)，并维持 -20℃ 搅拌 30min。然后，缓慢升温至 110℃，并在升温

过程中加入 0.4mL 2-羟基苯甲酸乙酯、1.5mL 邻苯二甲酸二异丁酯和 0.2mL 四乙氧基硅。在 110℃ 恒温反应 30min 后，滤除液体。加入 80mL 四氯化钛，升温至 120℃，在 120℃ 维持 30min 后滤除液体；重复上述操作一次。最后用 60℃ 的己烷对得到的固体洗涤 5 次（己烷用量为 80mL/次）；并真空干燥所得固体物，从而得到球形催化剂组分。该催化剂组分中钛的含量为 2.2wt%。

（2）烯烃均聚合

丙烯液相本体聚合在 5L 的不锈钢高压反应釜中进行。在氮气保护下向反应釜中依次加入 5mL 三乙基铝的己烷溶液（浓度为 0.5mmol/mL）、1mL 环己基二甲氧基硅烷的己烷溶液（浓度为 0.1mmol/mL）和 9mg 上述球形催化剂组分。关闭高压釜，加入 6.5L 氢气（标准体积）和 2.3L 的液体丙烯。升温至 70℃，反应 1 小时。然后，降温，卸压，出料，并进行干燥，从而得到聚丙烯。聚合结果见表 3。

（3）烯烃共聚合

在 400mL 不锈钢高压反应釜中进行。反应釜经气相丙烯充分置换后，加入 100g 丙烯和 800mL 的氢气（通过气体质量流量计控制），升温至 20℃，将事先预络合的三乙基铝、环己基基二甲氧基硅烷和催化剂混合物（铝:丙烯=0.13g/kg，铝:硅=16mol/mol，催化剂 1mg）经机械臂自动注射加入，开动搅拌并计时。预聚 10min 后快速升温至 69℃ 进行本体聚合，100 分钟后，排空釜内剩余丙烯，快速加入事先按比例配置的乙烯/丙烯混合气（乙烯:丙烯=2:3mol/mol），快速升温至 80℃，气相聚合期间丙烯/乙烯的比例通过气相色谱进行实时调控。反应 30min 后，通入终止气，停止加热，停止搅拌，泄压，出料，并将聚合物干燥，从而得到聚丙烯。聚合结果见表 4。

实施例 4

（1）烯烃聚合催化剂组分的制备

采用与实施例 3（1）相同的方法制备球形催化剂组分，不同的是，四乙氧基硅的用量为 0.4mL。该催化剂组分中钛的含量为 2.4wt%。

（2）烯烃均聚合

采用与实施例 3（2）相同的方法进行丙烯聚合，不同的是催化剂组分为本实施例上述步骤（1）制备的催化剂组分。聚合结果见表 3，聚合物筛分结果见表 7。

(3) 烯烃共聚合

采用与实施例 3 (3) 相同的方法进行烯烃共聚合, 不同的是催化剂组分为本实施例上述步骤 (1) 制备的催化剂组分。聚合结果见表 4。

实施例 5

(1) 烯烃聚合催化剂组分的制备

采用与实施例 3 (1) 相同的方法制备球形催化剂组分, 不同的是, 四乙氧基硅烷的用量为 1.0mL。该催化剂组分中钛的含量为 2.2wt%。

(2) 烯烃均聚合

采用与实施例 3 (2) 相同的方法进行丙烯聚合, 不同的是催化剂组分为本实施例上述步骤 (1) 制备的催化剂组分。聚合结果见表 3。

(3) 烯烃共聚合

采用与实施例 3 (3) 相同的方法进行烯烃共聚合, 不同的是催化剂组分为本实施例上述步骤 (1) 制备的催化剂组分。聚合结果见表 4。

对比例 3

(1) 烯烃聚合催化剂组分的制备

采用与实施例 4 (1) 相同的方法制备球形催化剂组分, 不同的是, 不使用四乙氧基硅。该催化剂组分中钛的含量为 2.3wt%。

(2) 烯烃均聚合

采用与实施例 4 (2) 相同的方法进行丙烯聚合, 不同的是催化剂组分为本对比例上述步骤 (1) 制备的催化剂组分。聚合结果见表 3, 聚合物筛分结果见表 7。

(3) 烯烃共聚合

采用与实施例 4 (3) 相同的方法进行烯烃共聚合, 不同的是催化剂组分为本对比例上述步骤 (1) 制备的催化剂组分。聚合结果见表 4。

对比例 4

(1) 烯烃聚合催化剂组分的制备

采用与实施例 4 (1) 相同的方法制备球形催化剂组分, 不同的是, 不使用邻苯二甲酸二异丁酯。该催化剂组分中钛的含量为 7.3wt%。

(2) 烯烃均聚合

采用与实施例 4 (2) 相同的方法进行丙烯聚合, 不同的是催化剂组分为本对比例上述步骤 (1) 制备的催化剂组分。聚合结果见表 3, 聚合物筛分结果见表 7。

(3) 烯烃共聚合

采用与实施例 4 (3) 相同的方法进行烯烃共聚合, 不同的是催化剂组分为本对比例上述步骤 (1) 制备的催化剂组分。聚合结果见表 4。

对比例 5

(1) 烯烃聚合催化剂组分的制备

采用与实施例 4 (1) 相同的方法制备球形催化剂组分, 不同的是, 将 0.4mL 2-羟基苯甲酸乙酯改为 0.4mL 甲基丙烯酸(2-羟基乙)酯, 且不使用邻苯二甲酸二异丁酯。该催化剂组分中钛的含量为 4.3wt%。

(2) 烯烃均聚合

采用与实施例 4 (2) 相同的方法进行丙烯聚合, 不同的是催化剂组分为本对比例上述步骤 (1) 制备的催化剂组分。聚合结果见表 3, 聚合物筛分结果见表 7。

(3) 烯烃共聚合

采用与实施例 4 (3) 相同的方法进行烯烃共聚合, 不同的是催化剂组分为本对比例上述步骤 (1) 制备的催化剂组分。聚合结果见表 4。

实施例 6

(1) 烯烃聚合催化剂组分的制备

采用与实施例 3 (1) 相同的方法制备球形催化剂组分, 不同的是, 将 1.5mL 邻苯二甲酸二异丁酯改为 1.2mL 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷。该催化剂组分中钛的含量为 2.5wt%。

(2) 烯烃均聚合

采用与实施例 3 (2) 相同的方法进行丙烯聚合, 不同的是催化剂组分为本实施例上述步骤 (1) 制备的催化剂组分。聚合结果见表 5。

(3) 烯烃共聚合

采用与实施例 3 (3) 相同的方法进行烯烃共聚合, 不同的是催化剂组分为

本实施例上述步骤（1）制备的催化剂组分。聚合结果见表 6。

实施例 7

（1）烯烃聚合催化剂组分的制备

采用与实施例 6（1）相同的方法制备球形催化剂组分，不同的是，将四乙氧基硅的用量改为 0.4mL。该催化剂组分中钛的含量为 2.5wt%。

（2）烯烃均聚合

采用与实施例 6（2）相同的方法进行丙烯聚合，不同的是催化剂组分为本实施例上述步骤（1）制备的催化剂组分。聚合结果见表 5，聚合物筛分结果见表 7。

（3）烯烃共聚合

采用与实施例 6（3）相同的方法进行烯烃共聚合，不同的是催化剂组分为本实施例上述步骤（1）制备的催化剂组分。聚合结果见表 6。

对比例 6

（1）烯烃聚合催化剂组分的制备

采用与实施例 6（1）相同的方法制备球形催化剂组分，不同的是，不使用四乙氧基硅。该催化剂组分中钛的含量为 2.6wt%。

（2）烯烃均聚合

采用与实施例 6（2）相同的方法进行丙烯聚合，不同的是催化剂组分为本对比例上述步骤（1）制备的催化剂组分。聚合结果见表 5。

（3）烯烃共聚合

采用与实施例 6（3）相同的方法进行烯烃共聚合，不同的是催化剂组分为本对比例上述步骤（1）制备的催化剂组分。聚合结果见表 6。

表 1

实施例	聚合活性 (KgPP/gCat)	等规指数 (wt%)	聚合物熔指 (g/10min)
实施例 1(2)	45.0	96.8	33.8
实施例 2(2)	42.1	96.6	36.0
对比例 1(2)	43.2	96.9	32.7
对比例 2(2)	25.2	71.0	215.0

表 2

实施例	聚合活性 KgPP/gCat	聚合物 X.S wt%	乙烯含量 wt%	聚合物 MI g/10min
实施例 1(3)	73.4	14.3	6.3	24.9
实施例 2(3)	62.7	13.8	5.9	26.6
对比例 1(3)	57.1	8.4	4.0	29.3
对比例 2(3)	38.1	27.4	5.3	157.0

表 1 和表 2 分别列出了由实施例 1-2 和对比例 1-2 所得催化剂组分及催化剂体系和预聚合催化剂组合物用于烯烃聚合时的聚合结果。从表 1 可以看出，相比于现有同类催化剂技术，包含有给电子体化合物 B 和 C 的本发明催化剂组分制备的本发明催化剂体系和本发明预聚合催化剂组合物在相同的氢分压条件下用于烯烃均聚合时，仍具有高的聚合活性、良好的氢调敏感性和高的定向能力。对比例 2 显示，催化剂组分中仅含有给电子体化合物 C 时，催化剂体系和预聚合催化剂组合物的定向能力太低，在烯烃工业应用中不具有实际应用价值。表 2 的数据显示，由同时含有给电子体 B 和 C 的本发明催化剂组分制备的本发明催化剂体系与本发明预聚合催化剂组合物催化乙烯和丙烯共聚合时，树脂中乙烯含量明显提高，这说明本发明的催化剂组分及由本发明催化剂组分制备的催化剂体系和预聚合催化剂组合物具有明显改善的烯烃共聚合能力。

表 3

实施例	聚合活性 KgPP/gCat	等规指数 wt%	聚合物 MI g/10min
实施例 3(2)	46.1	97.1	40.2
实施例 4(2)	45.8	96.9	42.5
实施例 5(2)	50.3	96.7	43.7
对比例 3(2)	47.2	97.0	39.6
对比例 4(2)	19.4	73.2	183.6
对比例 5(2)	32.3	83.6	114.3

表 4

实施例	聚合活性 KgPP/gCat	聚合物 X.S wt%	乙烯含量 wt%	聚合物 MI g/10min
-----	-------------------	----------------	-------------	-------------------

实施例 3(3)	75.3	16.4	7.5	17.4
实施例 4(3)	80.4	18.9	8.1	15.1
实施例 5(3)	68.7	14.6	6.8	18.2
对比例 3(3)	59.0	9.7	4.3	26.7
对比例 4(3)	28.7	27.7	6.5	117.5
对比例 5(3)	50.5	19.0	6.0	56.0

表 3 和表 4 分别列出了由实施例 3-5 和对比例 3-5 所得催化剂组分及催化剂体系和预聚合催化剂组合物用于烯烃聚合时的聚合结果。与表 1 展示的结果类似，从表 3 可以看出，相比于现有同类催化剂技术，同时含有给电子体化合物 A、B 和 C 的本发明催化剂组分制备的本发明催化剂体系和本发明预聚合催化剂组合物在相同的氢分压条件下用于烯烃均聚合时，仍具有高的聚合活性、良好的氢调敏感性和高的定向能力。其中，本发明同时含有给电子体化合物 A、B 和 C 的催化剂组分制备的催化剂体系和预聚合催化剂组合物的氢调敏感性相比于催化剂组分中不含有给电子体化合物 A 的催化剂体系和预聚合催化剂组合物有一定的改善。有意义的是，从表 4 同样可以看出，相比于现有同类催化剂技术，由同时含有给电子体化合物 A、B 和 C 的本发明催化剂组分制备的本发明催化剂体系与本发明预聚合催化剂组合物催化乙烯和丙烯共聚合时，树脂中乙烯含量明显提高，这说明本发明的含有给电子体化合物 A、B 和 C 的催化剂组分及由该催化剂组分制备的催化剂体系和预聚合催化剂组合物也具有明显改善的烯烃共聚合能力，且相比于不含有给电子体化合物 A 的本发明催化剂体系和本发明预聚合催化剂组合物，烯烃共聚合能力更强。值的提及的一点是，对比例 4 和 5 显示，催化剂组分中同时含有给电子体化合物 A 和 C 时，进一步制备的催化剂体系和预聚合催化剂组合物的定向能力太低，在烯烃工业应用中不具有实际应用价值。

另外，从表 7 可见，仅含有给电子体化合物 C 或同时含有给电子体化合物 A 和 C 的对比例 2、4 和 5 所述催化剂体系和预聚合催化剂组合物在用于丙烯聚合时，聚合破碎严重，细粉量很多，且有时伴有严重的结块现象；而包含本发明催化剂组分的本发明催化剂体系和本发明预聚合催化剂组合物聚合丙烯所得聚合物粒子的形态很好，球形度高，细粉量很少。

表 5

实施例	聚合活性	等规指数	聚合物熔指
-----	------	------	-------

	(KgPP/gCat)	(wt%)	(g/10min)
实施例 6(2)	56.0	97.3	77.4
实施例 7(2)	58.0	97.2	75.8
对比例 6(2)	56.3	97.6	75.0

表 6

实施例	聚合活性 KgPP/gCat	聚合物 X.S wt%	乙烯含量 wt%	聚合物 MI g/10min
实施例 6(3)	85.1	9.6	5.5	40.1
实施例 7(3)	89.3	11.0	5.9	37.3
对比例 6(3)	86.9	7.6	3.5	49.8

表 5 和表 6 列出了由实施例 6-7 和对比例 6 所得催化剂组分及催化剂体系和预聚合催化剂组合物用于烯烃聚合时的聚合结果。结合表 5 和 6 同样可以清晰地看出，当本发明以烷氧基硅烷化合物与 2-羟基苯甲酰类化合物、1,3-二醚类化合物复配作为内给电子体使用时，所得包含本发明催化剂组分的本发明催化剂体系和本发明预聚合催化剂组合物同样表现出优异的综合性能，即，与现有同类催化剂技术相比，包含本发明催化剂组分的本发明催化剂体系和本发明预聚合催化剂组合物在保持有高的聚合活性、良好的氢调敏感性和高的定向能力的同时，显示出明显改善的烯烃共聚能力。同样地，本发明以烷氧基硅烷化合物与 2-羟基苯甲酰类化合物、1,3-二醚类化合物复配作为内给电子体的催化剂组分及催化剂体系和预聚合催化剂组合物在用于烯烃聚合时，所得聚合物粒子的形态很好，球形度高，且细粉量很少。

表 7

实施例	粒度分布/wt%								SPHT
	>5.0 mm	3.2-5.0 mm	2.0-3.2 mm	1.5-2.0 mm	1.0-1.5 mm	0.5-1.0 mm	0.25-0.5 mm	<0.25 mm	
实施例 1 (2)	0.2	10.7	47.2	25.6	12.6	3.2	0.4	0.1	0.899
对比例 1 (2)	0	3.0	37.6	29.6	20.1	6.5	1.5	1.7	0.848
对比例 2 (2)	0	1.5	3.6	8.7	22.7	45.1	13.4	5.0	0.735
实施例 4 (2)	0	7.9	44.7	28.2	15.0	3.7	0.4	0.1	0.917

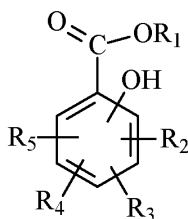
对比例 3 (2)	0	3.1	24.2	26.1	28.9	15.5	1.6	0.6	0.852
对比例 4 (2)	7.1	4.3	3.9	9.1	26.9	37.0	10.0	1.7	0.747
对比例 5 (2)	0	0.2	2.6	7.2	23.5	41.2	18.7	6.6	0.752
实施例 7 (2)	0	5.8	45.9	31.0	15.3	1.9	0	0.1	0.909

应当注意的是，在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

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。通过参照典型实施例对本发明进行了描述，但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇，而不是限定性词汇。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。

权利要求书

1. 一种烯烃聚合催化剂组分，其特征在于，所述烯烃聚合催化剂组分包括：镁、钛、卤素和内给电子体；所述内给电子体包括：化合物 B 和化合物 C；其中，所述化合物 B 选自除式（I）所示的羟基苯甲酰类化合物以外的酯类化合物和醚类化合物中的一种或多种；



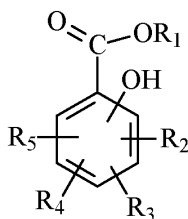
式（I）

式（I）中， R_1 选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 的芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{20} 的芳烷基， R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地选自氢、卤素、硝基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 的芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{20} 的芳烷基；或者 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 中的两个或两个以上基团相互键合成环；

所述化合物 C 选自如式 $R_nSi(OR_6)_{4-n}$ 所示的烷氧基硅烷；式 $R_nSi(OR_6)_{4-n}$ 中， R 和 R_6 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 的芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{20} 的芳烷基， n 为 0~3 的整数。

2. 一种烯烃聚合催化剂组分，其特征在于，所述烯烃聚合催化剂组分包括：镁、钛、卤素和内给电子体；所述内给电子体包括：化合物 A、化合物 B 和化合物 C；其中，

所述化合物 A 选自如式（I）所示的羟基苯甲酰类化合物；



式 (I)

式 (I) 中, R_1 选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 的芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{20} 的芳烷基, R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地选自氢、卤素、硝基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 的芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{20} 的芳烷基; 或者 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 中的两个或两个以上基团相互键合成环;

所述化合物 B 选自除化合物 A 以外的酯类化合物和醚类化合物中的一种或多种;

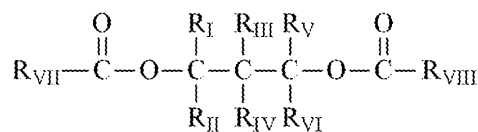
所述化合物 C 选自如式 $R_nSi(OR_6)_{4-n}$ 所示的烷氧基硅烷; 式 $R_nSi(OR_6)_{4-n}$ 中, R 和 R_6 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 的芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{20} 的芳烷基, n 为 0~3 的整数。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的烯烃聚合催化剂组分, 其特征在于, 式 (I) 中, R_1 选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_6 的直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_6 的支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_6 的环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{10} 的芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{10} 的芳烷基, R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_8 的直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_8 的支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_6 的环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{10} 的芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{10} 的芳烷基;

优选地, 式 (I) 中, R_1 选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、苄基或苯乙基, R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立地选自氢、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、环戊基、正己基、正庚基或甲基。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的烯烃聚合催化剂组分, 其特征在于, 式 (I) 所示的羟基苯甲酰类化合物选自 4-羟基苯甲酸类化合物、4-羟基苯甲酸酯类化合物、2-羟基苯甲酸类化合物和 2-羟基苯甲酸酯类化合物中的一种或多种。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的烯烃聚合催化剂组分, 其特征在于, 所述化合物 B 中的酯类化合物选自一元脂肪族羧酸酯、多元脂肪族羧酸酯、一元芳香族羧酸酯、多元芳香族羧酸酯和如式 (II) 所示的二元醇酯化合物中的一种或多种;



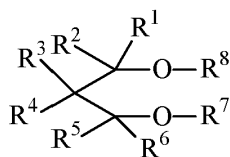
式 (II)

式 (II) 中, R_I 、 R_{II} 、 R_{III} 、 R_{IV} 、 R_V 和 R_{VI} 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 的脂肪烃基、取代或未取代的 C_6 - C_{10} 的芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{10} 的芳烷基; 或者, R_I 、 R_{II} 、 R_{III} 、 R_{IV} 、 R_V 和 R_{VI} 中的两个或两个以上基团相互键合成环; R_{VII} 和 R_{VIII} 各自独立地选自取代或未取代的 C_1 - C_{10} 的直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{10} 的支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 的芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{20} 的芳基脂肪烃基。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的烯炔聚合催化剂组分, 其特征在于, 所述化合物 B 中的酯类化合物为二元芳香族羧酸烷基酯。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的烯炔聚合催化剂组分, 其特征在于, 所述化合物 B 中的醚类化合物为二醚类化合物。

8. 根据权利要求 7 所述的烯炔聚合催化剂组分, 其特征在于, 所述二醚类化合物选自如式 (III) 所示的 1,3-二醚类化合物;



式 (III)

式 (III) 中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地选自氢、卤素、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 的芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{20} 的芳烷基; 或者, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的两个或两个以上基团相互键合成环; R^7 和 R^8 各自独立地选自取代或未取代的 C_1 - C_{20} 的直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的支链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 的环烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 的芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{20} 的芳烷基。

9. 根据权利要求 8 所述的烯炔聚合催化剂组分, 其特征在于, 式 (III) 中, R^1 、 R^2 、 R^5 和 R^6 为氢;

R^7 和 R^8 各自独立地为取代或未取代的 C_1 - C_4 的直链烷基、取代或未取代的 C_3 - C_4 的支链烷基中的一种, 更优选为甲基;

R^3 为甲基、乙基、正丙基和异丙基中的任意一种, R^4 为乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、异戊基、2-乙基己基、环戊基、环己基、甲基环己基、苯基和苄基中的任意一种; 或者, R^3 为氢, R^4 为乙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、2-乙基己基、环己基乙基、二苯基甲基、对氯苯基、1-萘基和 1-十氢萘基中的任意一种; 或者, R^3 和 R^4 相同, 且为乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、新戊基、苯基、苄基、环己基和环戊基中的任意一种; 或者, R^3 和 R^4 相互键合, 以形成环戊二烯基、苈基或茚基。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的烯烃聚合催化剂组分, 其特征在于, 式 $R_nSi(OR_6)_{4-n}$ 中, R 和 R_6 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1-C_6 的直链烷基、取代或未取代的 C_3-C_6 的支链烷基、取代或未取代的 C_3-C_6 的环烷基、取代或未取代的 C_6-C_{10} 的芳基、取代或未取代的 C_7-C_{10} 的芳烷基, n 为 0~2 的整数; 优选地, R 和 R_6 各自独立地选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、苯基、2-羟乙基或 3-羟丙基, n 为 0 或 1。

11. 一种烯烃聚合催化剂体系, 其特征在于, 所述烯烃聚合催化剂体系包括如下组分或如下组分的反应产物:

- a、权利要求 1-10 中任一项所述的烯烃聚合催化剂组分;
- b、烷基铝化合物;
- c、任选地, 至少一种外给电子体化合物。

12. 一种用于烯烃聚合的预聚合催化剂组合物, 其特征在于, 所述预聚合催化剂组合物包括:

- a、经过烯烃预聚合反应步骤的权利要求 11 所述的烯烃聚合催化剂体系;
- b、所述烯烃预聚合反应步骤得到的预聚物, 预聚倍数为 0.1~1000g 烯烃聚合物/g 催化剂组分。

13. 一种烯烃聚合方法, 其特征在于, 所述烯烃聚合方法包括: 在烯烃聚合条件下, 将一种或多种烯烃与权利要求 11 所述的烯烃聚合催化剂体系和权利要求 12 所述的预聚合催化剂组合物中的至少一种接触。

14. 根据权利要求 13 所述的烯烃聚合方法, 其特征在于, 所述一种或多种烯烃选自如 $CH_2=CHR'$ 所示烯烃, 其中 R' 选自氢、取代或未取代的 C_1-C_{12} 的直链烷基、取代或未取代的 C_3-C_{12} 的支链烷基、取代或未取代的 C_6-C_{12} 的芳基。

15. 根据权利要求 14 所述的烯烃聚合方法, 其特征在于, 所述烯烃为丙烯, 或者丙烯和 $CH_2=CHR'$ 所示烯烃的混合物, 其中, R' 选自氢、取代或未取代的

C₁-C₆ 的直链烷基、取代或未取代的 C₃-C₆ 的支链烷基。