[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08F 10/00
C08F 4/645 C08F 4/649

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99125566.6

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1137155C

[22] 申请日 1999.12.6 [21] 申请号 99125566.6

[71] 专利权人 中国石油化工集团公司
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号
共同专利权人 中国石油化工集团公司北京化工研究院
[72] 发明人 高明智 周 俭 赵 芸 李珠兰 杨燕涛 杨菊秀 冯卫华
审查员 曹敏芳

[74] 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所
代理人 范桂荣

权利要求书 7 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 用于烯烃聚合或共聚合的催化剂体系

[57] 摘要

本发明提供了一种用于丙烯聚合的催化体系，该催化剂体系由必要组份(甲)、(乙)和非必要组份(丙)组成；该催化体系的催化剂与现有的聚丙烯催化剂相比，催化剂的活性得到了较大的提高，同时在聚合过程中，不需要外给电子体的配合，聚合物的等规度也可以超过 99%。

ISSN1008-4274

1.一种用于丙烯聚合或共聚合的催化剂体系，其特征在于，该催化剂体系由必要组份（甲）、（乙）和非必要组份（丙）组成；

其中（甲）组份是由卤化镁溶于有机环氧化合物和有机磷化合物而成的均匀溶液；所述的均匀溶液加入或不加入惰性稀释剂，在有一种或一种以上助析出剂存在下，与四卤化钛或其衍生物混合析出固体物；此固体物用内给电子体1，3—二醚处理，使其载附于固体物上，再用四卤化钛或惰性稀释剂处理，得到包括钛、镁、卤素和1，3—二醚的固体催化剂；

其中（乙）组份为有机铝化合物；

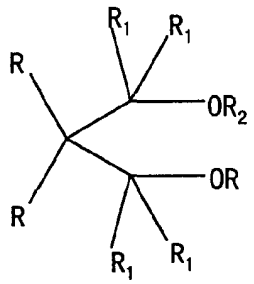
（丙）组份为有机硅化合物；

有机环氧化合物为0.5—4摩尔，有机磷化合物为0.3—1.0摩尔，以每摩尔卤化镁计。

2.根据权利要求1所述的催化剂体系，其特征在于，所述的助析出剂选自有机酸酐、有机酸、酮、醛和醚类化合物中的一种。

3.根据权利要求1所述的催化剂体系，其特征在于，所述的助析出剂为乙酸酐、邻苯二甲酸酐、丁二酸酐、顺丁烯二酸酐、均苯四甲酸二酐、醋酸、丙酸、丁酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙酮、甲乙酮、二苯酮、甲醚、乙醚、丙醚、丁醚、戊醚、1，3—二醚中的一种或它们的混合物。

4.根据权利要求1所述的催化剂体系，其特征在于，所述的1，3—二醚为具有如下结构的化合物：



其中R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}烷芳基、C_7—C_{20}芳烷基中的一种；结构通式中的各R不能都是H或CH_3；

其中R_1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}烷芳基、C_7—C_{20}芳烷基中的一种；

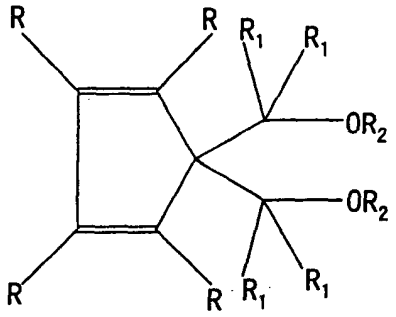
其中R_2相同或不相同，选自氢、卤原子、直链或支链的C_1—C_{20}烷基、C_3

C_{20}环烷基、C_6—C_{20}芳基、C_7—C_{20}烷芳基、C_7—C_{20}芳烷基中的一种；

当 2 个 R 互相键连形成饱和或不饱和的缩合环结构时，被卤原子、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}烷芳基、C_7—C_{20}芳烷基中的一种或多种所取代；

1，3—二醚的用量为 0.04—1 摩尔，以每摩尔卤化镁计。

5.根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其特征在于，所述的 1，3—二醚为具有如下结构的化合物：



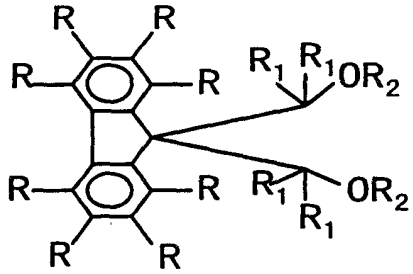
其中 R 相同或不相同，选自氢、卤原子、直链或支链的 C_1—C_{20}烷基、C_3—C_{20}环烷基、C_6—C_{20}芳基、C_7—C_{20}烷芳基、C_7—C_{20}芳烷基中的一种；

其中 R_1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}烷芳基、C_7—C_{20}芳烷基中的一种；

其中 R_2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}烷芳基、C_7—C_{20}芳烷基中的一种；

当 2 个或 2 个以上的 R 互相键连形成饱和或不饱和的缩合环结构时，被卤原子、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}烷芳基、C_7—C_{20}芳烷基中的一种或多种所取代。

6.根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其特征在于，所述的 1，3—二醚为具有如下结构的化合物：



其中 R 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}烷芳基、C_7—C_{20}芳烷基中的一种；

其中 R_1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}烷芳基、C_7—C_{20}芳烷基中的一种；

其中 R_2 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} 烷芳基、C_7—C_{20} 芳烷基中的一种；

当 2 个或 2 个以上的 R 互相键连形成饱和或不饱和的缩合环结构时，被卤原子、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} 烷芳基、C_7—C_{20} 芳烷基中的一种或多种所取代。

7.根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其特征在于，所述的 1，3—二醚为以下化合物中的一种或它们的混合物：

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-枯基-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-（1-十氢萘基）-1，3-二甲氧基丙烷；

2-（对-叔-丁基苯基）-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-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-苄基-2-仲-丁基-1，3-二甲氧基丙烷；
2-苯基-2-苄基-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；
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）—4，5，6，7—四氟茚；
1，1—双（甲氧基甲基）—2，3，6，7—四氟茚；
1，1—双（甲氧基甲基）—4，7—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—环己基茚；
1，1—双（甲氧基甲基）—7—（3，3，3—三氟丙基）茚；
1，1—双（甲氧基甲基）—7—三甲基甲硅烷基茚；
1，1—双（甲氧基甲基）—7—三氟甲基茚；
1，1—双（甲氧基甲基）—4，7—二甲基—4，5，6，7—四氢茚；
1，1—双（甲氧基甲基）—7—甲基茚；
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—双（甲氧基甲基）芴；
9，9—双（甲氧基甲基）—2，3，6，7—四甲基芴；
9，9—双（甲氧基甲基）—2，3，4，5，6，7—六氟芴；
9，9—双（甲氧基甲基）—2，3 苯丙茚；
9，9—双（甲氧基甲基）—2，3，6，7—二苯丙茚；
9，9—双（甲氧基甲基）—2，7—二环戊基芴；
9，9—双（甲氧基甲基）—1，8—二氯芴；
9，9—双（甲氧基甲基）—2，7—二环戊基芴；
9，9—双（甲氧基甲基）—1，8—二氟芴；
9，9—双（甲氧基甲基）—1，2，3，4—四氢芴；

9，9—双（甲氧基甲基）—1，2，3，4，5，6，7，8—八氢芴；

9，9—双（甲氧基甲基）—4—叔—丁基芴；

1，1—双（1′—丁氧基乙基）—环戊二烯；

1，1—双（1′—异丙氧基—正丙基）环戊二烯；

1—甲氧基甲基—1—（1′—甲氧基乙基）—2，3，4，5—四甲基环戊二烯；

1，1—双（α—甲氧基苄基）茚；

1，1—双（苯氧基甲基）—茚；

1，1—双（1′—甲氧基乙基）—5，6—二氯茚；

1，1—双（苯氧基甲基）—3，6—二环乙基茚；

1—甲氧基甲基—1—（1′—甲氧基乙基）—7—叔丁基茚；

1，1—双[2—（2′甲氧基丙基）]—2—甲基茚；

9，9—双（α—甲氧基苯基）芴；

9，9—双（1′—异丙氧基—正丁基）—4，5—二苯基芴；

9，9—双（1′—甲氧基乙基）芴；

9—（甲氧基甲基）—9—（1′—甲氧基乙基）—2，3，6，7—四氟芴；

9—（甲氧基甲基）—9—戊氧基甲基芴；

9—（甲氧基甲基）—9—乙氧基甲基芴；

9—（甲氧基甲基）—9—（1′—甲氧基乙基）芴；

9—（甲氧基甲基）—9—[2—（2′甲氧基丙基）]芴；

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）—9，10—二氢蒽；

1，1—双—（甲氧基甲基）—1，2—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。

8.根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其特征在于，所述的（乙）组份为是烷基铝化合物，其通式为 AlR_nX_{3-n}，式中 R 为氢或碳原子数 1—20 的烷基、芳烷基或芳基；X 为卤素；n 为 $0<n\leqslant 3$ 的数。

9.根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其特征在于，所述的（乙）组份为三

甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝、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、倍半乙基氯化铝和二氯乙基铝中的一种或它们的混合物。

10.根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其特征在于，所述的（乙）组份为三乙基铝和/或三异丁基铝。

11.根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其特征在于，当（甲）组份中的助析出剂为 1，3—二醚或包括 1，3—二醚的组合时，催化剂体系中不使用内给电子体。

12.根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其特征在于，所述的（丙）组份为有机硅化合物；其通式为 $RnSi(OR')_{4-n}$ ，式中 $0<n\leqslant 3$；

其中 R 为氢原子、卤素、烷基、环烷基、芳基或卤代烷基；

R'为同种或不同种的烷基、环烷基、芳基或卤代烷基。

13.根据权利要求 12 所述的催化剂体系，其特征在于，所述的（丙）组份为三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、三甲基苯氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二苯氧基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、 乙烯基三甲氧基硅烷中的一种或它们的混合物。

14.根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其特征在于，所述的（丙）组份用 1，3—二醚来代替。

用于烯烃聚合或共聚合的催化剂体系

本发明涉及一种催化剂体系，具体的说，本发明涉及一种用于烯烃聚合或共聚合的催化剂体系。

近十几年来，烯烃聚合所用催化剂的研究有了较大的发展，所生产的催化剂的性能也不断得到提高。同时，对聚合物加工性能的要求也越来越高，这就要求性能更好的聚烯烃催化剂。

中国专利 CN85100997A 公开了一种用于烯烃聚合或共聚合的催化剂体系，该催化剂体系由（甲）、（乙）、（丙）三组份构成。（甲）组份是由卤化镁溶于有机环氧化合物和有机磷化合物形成溶液，与四卤化钛和助析出剂混合而析出固体、再经多元羧酸酯和四卤化钛处理而得到的固体物。（乙）组份为烷基铝，（丙）组份为有机硅烷。该催化体系具有较高的催化活性和定向能力。利用该专利所述的催化剂生产出的聚合物其等规度很高，但其等规度不可调节。另外，目前聚合时调节聚丙烯分子量的常用方法是在聚合体系中加入氢气；当 CN85100997A 公开的催化剂用于丙烯聚合时，用氢气来调节其所得聚合物的分子量，其氢调敏感性并不理想。

中国专利 CN1143651A 公开了一种固体催化剂组份和由此制得的催化剂，该发明所述的催化剂包括以下物质的反应产物：（1）含有内部电子给体的固体催化剂组份；（2）烷基铝化合物，及可任选的（3）外部电子给体。其发明点在于在催化体系中引入了具有特殊环结构的环多烯 1，3—二醚；将环多烯 1，3—二醚引入球形催化剂，使由该催化剂得到的聚合物的等规度较高，同时其用氢气调节所得聚丙烯的敏感性比常用的聚丙烯催化剂好。但是，该专利所述的催化剂用于丙烯聚合时，要得到等规度大于 99%的聚合物，则必须在聚合过程中加入外给电子体，如果没有外给电子体的配合，所得聚合物的等规度只能达到 98%左右；另外，在聚合过程中加入外给电子体，使其催化活性中心对氢气的敏感性降低，聚丙烯分子量的氢气可调节性变差，同时催化剂的催化活性也降低较多。

本发明的目的在于提供一种用于丙烯聚合的催化体系，该催化体系克服了现有技术中要得到高等规度聚合物就必须要有外给电子体的配合从而引起活性下降、氢调性变差的缺点；该催化体系的催化剂与现有的聚丙烯催化剂相比，催化剂的活性得到了较大的提高，同时在聚合过程中，不需要外给电子体的配

合，聚合物的等规度也可以超过 99%；该催化剂在聚合过程中不用外给电子体，其氢调性很好；同时，催化体系的催化活性也得到大幅度的提高。

本发明的用于烯烃聚合或共聚合的催化体系由必要组份（甲）、（乙）和非必要组份（丙）组成。

（甲）组份是由卤化镁溶于有机环氧化合物和有机磷化合物而成的均匀溶液，也可以加入惰性稀释剂。上述均匀溶液与四卤化钛或其衍生物混合，而当反应体系中有助析出剂存在时，就有固体物析出。此固体物用内给电子体 1，3—二醚处理，使其载附于固体物上，再用四卤化钛或惰性稀释剂处理，得到包括钛、镁、卤素、1，3—二醚等成分的固体催化剂。

（乙）组份为有机铝化合物；

（丙）组份为有机硅化合物；

下面对本发明进一步说明如下：

1. 卤化镁溶液

卤化镁溶液是指卤化镁溶解于有机环氧化合物和有机磷化合物组成的溶剂体系中得到的均匀溶液，这里所指的溶剂体系包括使用或不使用惰性稀释剂。

（1）卤化镁

作为卤化镁是包括二氯化镁、二溴化镁、二碘化镁，以及以上二卤化镁的水、醇等络合物，还有二卤化镁分子式中其中一个卤原子烃氧基或卤代烃氧基所置换的衍生物。

（2）有机环氧化合物

作为有机环氧化合物包括有碳原子数在 2～8 的脂肪族烯烃，二烯烃或卤代脂肪族烯烃或二烯烃的氧化物、缩水甘油醚、内醚等化合物。具体化合物如：环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、丁二烯氧化物，丁二烯双氧化物、环氧氯丙烷、甲基缩水甘油醚、二缩水甘油醚、四氢呋喃等等。

（3）有机磷化合物

包括正磷酸或亚磷酸的烃基酯或卤代烃基酯，具体如：正磷酸三甲酯、正磷酸三乙酯、正磷酸三丁酯、正磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三苯酯等。

（4）卤化镁溶液的制备

使用的卤化镁颗粒度要以搅拌下容易溶解为好，溶解温度为 0—100℃，以 30—70℃为好。溶解时可以加入情性稀释剂如：已烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯、1，2 一二氯乙烷、氯苯以及其他烃类或卤代烃类化合物。各组份加料

比以每摩尔卤化镁计，有机环氧化合物为 0.2—10 摩尔，以 0.5—4 摩尔为好，有机磷化合物为 0.1—3 摩尔，以 0.3—1.0 摩尔为好。

2.固体物析出

上述得到的卤化镁溶液与液态四卤化钛混合析出固体物。在析出过程中，体系中必须有助析出剂存在，而且在固体物析出前或析出后要加入 1，3—二醚，以便对析出的固体物加以处理，使 1，3—二醚能部分载附于固体物上。

在本发明中，助析出剂可以与固体卤化镁一起加入体系中，也可以在生成卤化镁均匀溶液后再加入，液态四卤化钛可以是液态纯物质也可以是含情性稀释剂的溶液。

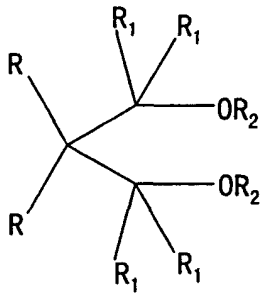
（1）四卤化钛及其衍生物

是指通式为 $TiX_n(OR)_{4-n}$ 的化合物，x 为卤素，R 为各种相同或不同的烃基，n=1—4，具体如：四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、四丁氧基钛、四乙氧基钛、一氯三乙氧基钛、二氯二乙氧基钛、三氯一乙氧基钛等。

本发明所述的卤化镁溶液和液态四卤化钛已在 CN85100997 中被广泛地公开。

（2）1，3—二醚

所述的 1，3—二醚为具有如下结构的化合物：



其中 R 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} 烷芳基、C_7—C_{20} 芳烷基中的一种；结构通式中的各 R 不能都是 H 或 CH_3。

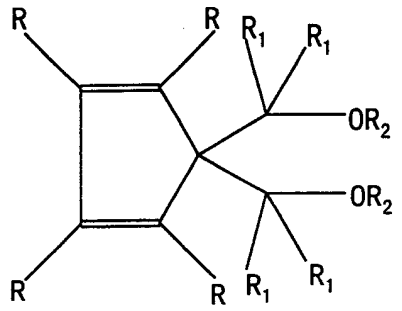
其中 R_1 相同或不相同，选自氢、卤原子、直链或支链的 C_1—C_{20} 烷基、C_3—C_{20} 环烷基、C_6—C_{20} 芳基、C_7—C_{20} 烷芳基、C_7—C_{20} 芳烷基中的一种；

其中 R_2 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} 烷芳基、C_7—C_{20} 芳烷基中的一种；

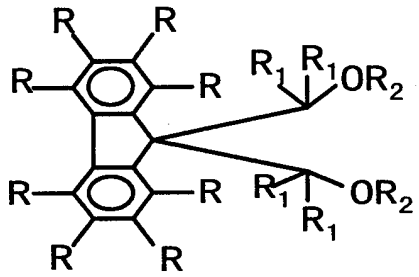
当 2 个 R 互相键连形成饱和或不饱和的缩合环结构时，被卤原子、直链或支链的 C_1—C_{20} 烷基、C_3—C_{20} 环烷基、C_6—C_{20} 芳基、C_7—C_{20} 烷芳基、C_7—C_{20} 芳烷基中的一种或多种所取代。

所述的 1，3—二醚在本发明所述的催化剂体系中作为内给电子体。其中 1，3—二醚的用量为 0.04—1 摩尔，以每摩尔卤化镁计。

其中优选为具有如下结构的化合物：



本发明最优选为具有如下结构的化合物：



其中结构通式中的各 R、R_1、R_2 为相同或不相同的基团。

其中 R 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} 烷芳基、C_7—C_{20} 芳烷基中的一种；

其中 R_1 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} 烷芳基、C_7—C_{20} 芳烷基中的一种；

其中 R_2 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} 烷芳基、C_7—C_{20} 芳烷基中的一种；

当 2 个或 2 个以上的 R 互相键连形成饱和或不饱和的缩合环结构时，被卤原子、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} 烷芳基、C_7—C_{20} 芳烷基中的一种或多种所取代。

所述的 1，3—二醚的实例有：

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-枯基-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-（1-十氢萘基）-1，3-二甲氧基丙烷；

2-（对-叔-丁基苯基）-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-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-苄基-2-仲-丁基-1，3-二甲氧基丙烷；

2-苯基-2-苄基-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；

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）—4，5，6，7—四氟茚

1，1—双（甲氧基甲基）—2，3，6，7—四氟茚

1，1—双（甲氧基甲基）—4，7—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—环己基茚

1，1—双（甲氧基甲基）—7—（3，3，3—三氟丙基）茚

1，1—双（甲氧基甲基）—7—三甲基甲硅烷基茚

1，1—双（甲氧基甲基）—7—三氟甲基茚

1，1—双（甲氧基甲基）—4，7—二甲基—4，5，6，7—四氢茚

1，1—双（甲氧基甲基）—7—甲基茚

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—双（甲氧基甲基）芴

9，9—双（甲氧基甲基）—2，3，6，7—四甲基芴

9，9—双（甲氧基甲基）—2，3，4，5，6，7—六氟芴

9，9—双（甲氧基甲基）—2，3 苯丙茚

9，9—双（甲氧基甲基）—2，3，6，7—二苯丙茚

9，9—双（甲氧基甲基）—2，7—二环戊基芴

9，9—双（甲氧基甲基）—1，8—二氯芴

9，9—双（甲氧基甲基）—2，7—二环戊基芴

9，9—双（甲氧基甲基）—1，8—二氟芴

9，9—双（甲氧基甲基）—1，2，3，4—四氢芴

9，9—双（甲氧基甲基）—1，2，3，4，5，6，7，8—八氢芴

9，9—双（甲氧基甲基）—4—叔—丁基芴

1，1—双（1′—丁氧基乙基）—环戊二烯

1，1—双（1′—异丙氧基—正丙基）环戊二烯

1—甲氧基甲基—1—（1′—甲氧基乙基）—2，3，4，5—四甲基环戊二烯

1，1—双（α—甲氧基苄基）茚

1，1—双（苯氧基甲基）—茚

1，1—双（1′—甲氧基乙基）—5，6—二氯茚

1，1—双（苯氧基甲基）—3，6—二环乙基茚

1—甲氧基甲基—1—（1′—甲氧基乙基）—7—叔丁基茚

1，1—双[2—（2′甲氧基丙基）]—2—甲基茚

9，9—双（α—甲氧基苯基）芴

9，9—双（1′—异丙氧基—正丁基）—4，5—二苯基芴

9，9—双（1′—甲氧基乙基）芴

9—（甲氧基甲基）—9—（1′—甲氧基乙基）—2，3，6，7—四氟芴

9—（甲氧基甲基）—9—戊氧基甲基芴

9—（甲氧基甲基）—9—乙氧基甲基芴

9—（甲氧基甲基）—9—（1′—甲氧基乙基）芴

9—（甲氧基甲基）—9—[2—（2′甲氧基丙基）]芴

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）—9，10—二氢蒽

1，1—双—（甲氧基甲基）—1，2—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

（3）助析出剂

包括有机酸酐、有机酸、酮、醛、醚等类化合物，具体如：乙酸酐、邻苯二甲酸酐、丁二酸酐、顺丁烯二酸酐、均苯四甲酸二酐、醋酸、丙酸、丁酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙酮、甲乙酮、二苯酮、甲醚、乙醚、丙醚、丁醚、戊醚、1，3—二醚等。当在本发明所述的催化剂体系中使用 1，3—二醚作为助析出剂时，催化剂体系中可以不使用内给电子体，即不必再使用 1，3—二醚处理。

（4）固体物析出的操作

在室温下将液态卤化钛滴加入卤化镁的均匀溶液中，能立即析出固体物。在 0～-40℃的低温下，将液体卤化钛与卤化镁溶液混合，在缓慢升温过程中析出固体物。上述两种情况下，反应体系中必须有助析出剂存在，才能得颗粒度均匀的固体物。助析出剂可在固体物析出前或析出后加入。

为了得到颗粒度均匀的固体物，析出过程必须缓慢进行。当采用室温下滴加卤化钛的方法时，滴加时间以 1—6 小时为好；当采用滴加卤化钛时，升温速度以每小时升温 4—100℃为好。

析出过程各物料的用量比，按每摩尔卤化镁计，卤化钛用量为 0.5—150 摩尔，优选为 1—20 摩尔；助析出剂用量为 0.03—1.0 摩尔，优选为 0.05—0.4 摩尔。

3.固体析出物的处理与洗涤

上述固体析出物夹杂多种的复杂络合物和杂质，需要进一步加以处理。

本发明采用四卤化钛或四卤化钛与惰性稀释剂的混合物处理上述固体析出物，然后用惰性稀释剂洗涤干净。

卤化钛以四卤化钛为最好，其用量比以每摩尔卤化镁计为 1—20 摩尔，优选为 2—15 摩尔。处理温度为 50—150℃，优选为 60—110℃，处理液中四卤化钛所占的体积百分比为 10—100，优选为 20—80。

经卤化钛处理后的固体物中还残存一些无效的钛化合物及其他杂质。用具有良好溶解性能的惰性稀释剂洗涤干净，洗涤后的固体物即为本发明催化剂体系中的（甲）组份，可以在固体物或悬浮液状态下使用。

4. α—烯烃的聚合

本发明的（甲）、（乙）两种组份以及根据不同的烯烃可以加入或不加入的（丙）组份一起用于烯烃的聚合。

（1）烷基铝化合物

本发明的（乙）组份即烷基铝化合物，其通式为 AlR_nX_{3-n}，式中 R 为氢或碳原子数 1—20 的烷基，特别是烷基、芳烷基、芳基等；X 为卤素，特别是氯和溴；n 为 $0<n\leqslant 3$ 的数。本发明所述的烷基铝化合物包括：三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝等三烷基铝；一氢二乙基铝、一氢二异丁基铝等氢化烷基铝；一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、倍半乙基氯化铝，二氯乙基铝等烷基铝氯化物，其中优选为三乙基铝和三异丁基铝。

烷基铝的用量，其中铝与固体组份（甲）中钛的摩尔比为 5—5000，优选为 20—500。

（2）有机硅化合物

本发明的（丙）组份为有机硅化合物。其通式为 $RnSi(OR')_{4-n}$，式中 $0<n\leqslant 3$，通式中 R 和 R' 为同种或不同种的烷基、环烷基、芳基、卤代烷基等，R 也可以为卤素或氢原子。本发明所述的有机硅化合物包括三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、三甲基苯氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二苯氧基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、 乙烯基三甲氧基硅烷等。本发明所述的有机硅化合物可以用本发明所述的 1，3—二醚来代替。

本发明所述的烷基铝化合物和有机硅化合物已在CN85100997中被广泛地公开。

（3）α—烯烃

用于聚合的α—烯烃有乙烯、丙烯、1—丁烯、4—甲基1—戊烯、1—己烯、1—辛烯等。这些烯烃可以单独进行均聚合，也可以进行无规共聚合、嵌段共聚合。共聚合时可以选择共轭双烯或非共轭双烯作为共聚单体。

聚合时可采用液相聚合，也可采用气相聚合。在进行液相聚合时，可以使用己烷、庚烷、环己烷、石脑油、抽余油、加氢汽油、煤油、苯、甲苯、二甲苯等饱和脂肪烃或芳香烃等惰性溶剂作为反应介质，也可以用烯烃本身作为反应介质，聚合前可以先进行预聚合。聚合方式可以采用间歇式、半连续式或连续式。

聚合温度为室温—150℃，优选 50—100℃；为了调节聚合物的分子量，可以采用氢气作为分子量调节剂。

与现有技术相比，本发明具有如下突出的实质性进步：

1.本发明将1，3—二醚引入催化体系中，使该催化剂的活性大幅提高。

2.本发明所述的催化剂用于丙烯聚合，当用氢气调节其所得聚合物的分子量时，其氢调敏感性非常好。

3.使用本发明所述的催化剂其立构定向性为92%—99.9%。

4.现有技术CN1143651A的聚合物等规度在没有外给电子体配合的情况下只能达到 98%，要得到等规度大于 99%的聚合物就必须有外给电子体配合；同时，现有技术中，当使用外给电子体时，其催化活性和氢调敏感性都会大幅下降，这是该现有技术不可克服的问题。而本发明将 1，3—二醚引入催化体系中后，在加入外给电子体或不加外给电子体的情况下，都可以得到等规度大于 99%的聚合物；另外，催化剂的催化活性和氢调敏感性没有明显的降低。

实施例

实施例 1

催化剂体系中（甲）组分的制备

在经过高纯氮气充分置换的反应器中，依次加入无水 $MgCl_2$ 4.8g，甲苯 95 ml，环氧氯丙烷(ECP)4.0ml 和磷酸三丁酯(TBP)12.5ml，搅拌下升温至 50℃，并维持 2.5 小时，固体完全溶解，然后加入邻苯二甲酸酐 1.4g，再维持 1 小时，将溶液冷却至—25℃，在一小时内滴加 $Ticl_4$ 56 ml，缓慢升温至 80℃，在升温过程中，逐步析出固体物。加入 9，9-双（甲氧基甲基）芴 2g，在 80℃下维持 1 小时。过滤后用甲苯 100 ml 洗两次，得到棕黄色固体沉淀物。然后加入甲苯

60 ml，$TiCl_4$ 40ml，在90℃下处理2小时，排去滤液后再重复处理一次。加入甲苯100 ml 110℃下洗5分钟三次，己烷100 ml洗四次，得到固体物[（甲）组分] 6.0g，固体物含钛（重量%）2.65，镁16.70，氯52.53，9，9-双（甲氧基甲基）芴18.01。

实施例2

在经丙烯充分置换的容积为5升的不锈钢釜中，加入三乙基铝0.0025 mol，实施例1中的固体催化剂5mg，再加入液态丙烯2.3升，然后加入氢气1000 ml，升温至70℃，维持1小时，卸压，得聚合物352克，熔融指数为2.5g/10min，等规度为97.2%，聚合物粉料表观密度为 0.46g/ml。

实施例3

按实施例2的聚合方法用实施例1中的固体催化剂5mg，加氢量为3000ml，聚合得聚合物的熔融指数为25.4g/10min。

实施例4

按实施例2的聚合方法用实施例1中的固体催化剂5mg，加氢量为5000ml，聚合得聚合物的熔融指数为100g/10min。

实施例5

按实施例1所述的方法，只是邻苯二甲酸酐1.4g改为用9，9-双（甲氧基甲基）芴2g和邻苯二甲酸酐0.7g，体系温度升到80℃时加9，9-双（甲氧基甲基）芴2g改为0.2g，处理温度由90℃改为110℃，时间由2小时改为半小时，处理次数由两次改为四次，最后得到固体物[（甲）组分] 5.8g，固体物含钛（重量%）2.05，镁17.81，氯55.08，9，9-双（甲氧基甲基）芴20.28 。

实施例6

按实施例2的聚合方法用实施例5中的固体催化剂5mg聚合得聚合物550克，熔融指数为2.6g/10min，等规度为99.0%。

实施例7

按实施例2的聚合方法用实施例5中的固体催化剂5mg，加氢量为3000ml，

聚合得聚合物的熔融指数为 23.4g/10min。

实施例 8

按实施例 2 的聚合方法用实施例 5 中的固体催化剂 5mg，加氢量为 5000ml，聚合得聚合物的熔融指数为 125g/10min。

比较例 1

按实施例 1 所述的方法，只是加 9，9-双（甲氧基甲基）芴 2g 改为加邻苯二甲酸二异丁酯 1.6ml，最后得到固体物[（甲）组分] 5.6g，固体物含钛（重量%）2.72，镁 17.81，氯 54.63，邻苯二甲酸二异丁酯 10.23 。

比较例 2

在经丙烯充分置换的容积为 5 升的不锈钢釜中，加入三乙基铝 0.0025 mol，甲基环己基二甲氧基硅烷 0.0001 mol，比较例 1 中的固体催化剂 5mg，再加入液态丙烯 2.5 升，然后加入氢气 500 ml，升温至 70℃，聚合 1 小时得聚合物 182 克，熔融指数为 2.1g/10min,等规度为 99.0%。

比较例 3

按比较例 2 的聚合方法用比较例 1 中的固体催化剂 5mg，加氢量为 4000ml，聚合得聚合物的熔融指数为 19.3g/10min。

比较例 4

按比较例 2 的聚合方法用比较例 1 中的固体催化剂 5mg，加氢量为 6000ml，聚合得聚合物的熔融指数为 32.7g/10min。

实施例 9

按实施例 1 所述的方法，只是 9，9-双（甲氧基甲基）芴改为 0.8g，处理温度由 90℃改为 110℃，最后得到固体物[（甲）组分] 5.4g，固体物含钛（重量%）2.15， 9，9-双（甲氧基甲基）芴 13.17 。

实施例 10

按实施例 2 的聚合方法用实施例 9 中的固体催化剂 5mg 聚合得聚合物 162 克，熔融指数为 3.6g/10min,等规度为 91.5%。

实施例 11

按比较例 2 的聚合方法用实施例 9 中的固体催化剂 5mg 聚合得聚合物 150 克，熔融指数为 2.2g/10min，等规度为 95.8%。

实施例 12

按实施例 1 所述的方法，只是 9，9-双（甲氧基甲基）芴改为 4.5g，最后得到固体物[（甲）组分] 5.4g，固体物含钛（重量%）3.41，镁 15.23，氯 50.22，9，9-双（甲氧基甲基）芴 29.15 。

实施例 13

按实施例 2 的聚合方法用实施例 12 中的固体催化剂 5mg 聚合得聚合物 102 克，熔融指数为 2.6g/10min，等规度为 98.9%。

实施例 14

按实施例 1 所述的方法，只是邻苯二甲酸酐 1.4g 改为用 9，9-双（甲氧基甲基）芴 1.4g，体系温度升到 80℃时加 9，9-双（甲氧基甲基）芴 2g 改为 0.5g，处理温度由 90℃改为 110℃，时间由 2 小时改为半小时，处理次数由两次改为四次，最后得到固体物[（甲）组分] 5.8g，固体物含钛（重量%）2.35，镁 16.89，氯 53.38，9，9-双（甲氧基甲基）芴 17.94 。

实施例 15

按实施例 2 的聚合方法用实施例 14 中的固体催化剂 5mg 聚合得聚合物 605 克，熔融指数为 2.9g/10min，等规度为 97.2%。

实施例 16

按实施例 2 的聚合方法用实施例 14 中的固体催化剂 5mg，加氢量为 3000ml，聚合得聚合物的熔融指数为 31.0g/10min。

实施例 17

按比较例 2 的聚合方法用实施例 14 中的固体催化剂 5mg 聚合得聚合物 510 克，熔融指数为 2.2g/10min，等规度为 98.8%。

实施例 18

按比较例 2 的聚合方法用实施例 14 中的固体催化剂 5mg，加氢量为 3000ml，聚合得聚合物的熔融指数为 23.8g/10min。

实施例 19

按实施例 1 所述的方法，只是邻苯二甲酸酐 1.4g 改为用 9，9-双（甲氧基甲基）芴 2.0g，体系温度升到 80℃时不加 9，9-双（甲氧基甲基）芴，处理温度由 90℃改为 110℃，时间由 2 小时改为半小时，处理次数由两次改为四次，最后得到固体物[（甲）组分] 5.8g，固体物含钛（重量%）2.30，9，9-双（甲氧基甲基）芴 19.24 。

实施例 20

按实施例 2 的聚合方法用实施例 19 中的固体催化剂 5mg 聚合得聚合物 600 克，熔融指数为 2.9g/10min，等规度为 97.6%。

实施例 21

按实施例 1 所述的方法，只是 9，9-双（甲氧基甲基）芴 3g 改为在处理所得固体物时加入，处理温度由 90℃改为 110℃，最后得到固体物[（甲）组分] 6.7g，固体物含钛（重量%）2.61，镁 16.25，氯 52.36，9，9-双（甲氧基甲基）芴 20.83 。

实施例 22

按实施例 2 的聚合方法用实施例 21 中的固体催化剂 5mg 聚合得聚合物 212 克，熔融指数为 2.7g/10min，等规度为 99.2%，聚合物粉料表观密度为 0.45g/ml。

实施例 23

按实施例 1 所述的方法，只是 9，9-双（甲氧基甲基）芴 2g 改为用 2-异丙基-2-异戊基-1，3-二甲氧基丙烷 1.7 克，处理温度由 90℃改为 110℃，最后得到固体物[（甲）组分] 5.7g，固体物含钛（重量%）2.31，2-异丙基-2-异戊基-1，3-二甲氧基丙烷 16.01。

实施例 24

按实施例 2 的聚合方法用实施例 23 中的固体催化剂 5mg 聚合得聚合物 297 克，熔融指数为 2.7g/10min，等规度为 98.2%，聚合物粉料表观密度为

0.45g/ml。

实施例 25

按实施例 3 所述的方法，只是 9，9-双（甲氧基甲基）芴 2g 改为用 2-异丙基-2-异戊基-1，3-二甲氧基丙烷 1.7 克，而用 9，9-双（甲氧基甲基）芴 0.2g 的改为用 2-异丙基-2-异戊基-1，3-二甲氧基丙烷 0.2 克，最后得到固体物[（甲）组分] 5.9g，固体物含钛（重量%）2.52，2-异丙基-2-异戊基-1，3-二甲氧基丙烷 17.2 。

实施例 26

按实施例 2 的聚合方法用实施例 25 中的固体催化剂 5mg 聚合得聚合物 440 克，熔融指数为 2.8g/10min，等规度为 99.2%，聚合物粉料表观密度为 0.46g/ml。

比较例 5

按 CN1143561 所公开的实施例 1 的方法制得固体催化剂含钛（重量%）3.6，9，9-双（甲氧基甲基）芴 16.9。

比较例 6

按实施例 2 的聚合方法用比较例 5 中的固体催化剂 5mg 聚合得聚合物 390 克，熔融指数为 2.8g/10min，等规度为 97.9%。

比较例 7

按实施例 2 的聚合方法用比较例 5 中的固体催化剂 5mg，加氢量为 4000ml，聚合得聚合物的熔融指数为 32.9g/10min。

比较例 8

按比较例 2 的聚合方法用比较例 5 中的固体催化剂 5mg，加氢量为 4000ml，聚合得聚合物的熔融指数为 26.1g/10min。