(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113637101 B
(45)授权公告日 2023.06.27

(21)申请号 202111027715.2

(22)申请日 2021.09.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113637101 A

(43)申请公布日 2021.11.12

(73)专利权人 北京化工大学
地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

(72)发明人 黄启谷 陈锋 朱俊卿 张渊 袁定坤

(74)专利代理机构 北京思海天达知识产权代理有限公司 11203
专利代理师 刘萍

(51)Int.Cl.
C08F 10/06(2006.01)
C08F 110/06(2006.01)
C08F 210/06(2006.01)
C08F 210/16(2006.01)
C08F 4/646(2006.01)

审查员 朱莹

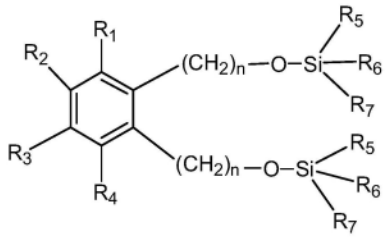
权利要求书2页 说明书22页

(54)发明名称

一种用于α-烯烃聚合的催化剂及制备方法与应用

(57)摘要

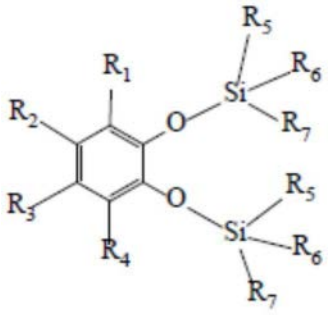
本发明公开一种用于α-烯烃聚合的催化剂及制备方法与应用。催化剂包括给电子体、载体等。给电子体符合通式(1)起着内给电子体的作用,也起着外给电子体的作用,催化剂用于丙烯聚合或丙烯与共聚单体共聚合时不需要加外给电子体,获得很高的催化剂活性,聚合物的等规度高、分子量高、熔点高、共聚效果好。本发明所述催化剂的应用是用于丙烯聚合或丙烯与烯烃共聚合。本发明制备方法简单,对设备要求低,对环境污染小。催化剂具有良好的氢调性能和共聚性能,该催化剂适用于液相本体聚合、淤浆聚合、气相本体聚合或组合工艺聚合。



通式(1)

CN 113637101 B

1.一种用于α-烯烃聚合的催化剂，其特征在于：其中，所述催化剂是由载体，过渡金属卤化物和符合通式(1)的给电子体组成；



通式（1）

其中，所述R_1、R_2、R_3或R_4选自H，卤素，C_1至C_{20}的烷基、C_1至C_{20}的烷氧基、C_1至C_{20}的硅烷基、C_1至C_{20}的硅氧烷基、C_3至C_{20}的环烷基、C_3至C_{20}的环烷氧基、C_3至C_{20}的硅氧环烷基、C_3至C_{30}的硅环烷基、C_6至C_{30}的芳基、C_6至C_{30}的硅芳基、C_6至C_{30}的硅氧芳基或C_6至C_{30}的芳氧基，或R_1与R_2、R_2与R_3或R_3与R_4形成C_6至C_{30}芳基或C_3至C_{30}环烷基；

其中，所述R_5、R_6或R_7选自C_1至C_{20}的烷基、C_1至C_{20}的烷氧基、C_1至C_{20}的硅氧烷基、C_1至C_{20}的硅烷基、C_3至C_{20}的环烷基、C_3至C_{20}的环烷氧基、C_3至C_{20}的硅氧环烷基、C_3至C_{20}的硅环烷基、C_6至C_{30}的芳基、C_6至C_{30}的硅芳基、C_6至C_{30}的硅氧芳基或C_6至C_{30}的芳氧基；

载体、过渡金属卤化物与给电子体的摩尔比为1：(1-80)：(0.001-10)。

2.根据权利要求1所述一种用于α-烯烃聚合的催化剂，其特征在于，给电子体组份的制备包括以下步骤：

(1)在搅拌下，于-10-30℃在300-500mL的玻璃瓶中加入有机溶剂100-250mL，加入C_3-C_{50}的有机多元酚、加入三乙胺、加入氯硅烷或氯硅氧烷，反应0.5-2小时；其中，三乙胺、氯硅烷或氯硅氧烷的摩尔数、与有机多元酚的酚羟基摩尔数保持相同；其中，有机多元酚与三乙胺、氯硅烷或氯硅氧烷的摩尔比为1：(1-5)：(1-5)；

(2)将(1)升温至40-80℃，搅拌，反应2-10小时；

(3)将(2)降温至室温，过滤，收取滤液；

(4)将(3)收取的滤液，进行真空抽除溶剂，得到符合通式(1)的给电子体；

其中，所述有机多元酚是C_3-C_{50}的有机多元酚；

其中，所述有机溶剂是饱和脂肪烃或芳香烃。

3.根据权利要求1所述一种用于α-烯烃聚合的催化剂，其特征在于：所述催化剂的制备包括以下步骤：

1)于室温在搅拌下，将载体分散于有机溶剂中，每1g载体使用有机溶剂为10-80毫升；

2)在-40-30℃下，向步骤1)体系中滴加过渡金属卤化物，于该温度下反应0.5-3小时，再升温至40-150℃，反应1-8小时，降温至20-65℃，过滤，其中过渡金属卤化物与载体的摩尔比为(1-40)：1；

3)在-40-30℃下，向步骤2)体系中加入有机溶剂、滴加过渡金属卤化物，于该温度下反应0.5-3小时，再升温至50-100℃，反应1-8小时，降温至20-65℃，过滤，己烷洗涤1-5次，其中过渡金属卤化物与载体的摩尔比为(1-40)：1；

4)在0-30℃下,向步骤3)体系中加入有机溶剂、滴加给电子体,于该温度下反应0.5-2小时,再升温至50-100℃,反应1-10小时,降温至20-65℃;给电子体与载体的摩尔比为(0.001-10):1;

5)反应结束后,除去有机溶剂,真空干燥得到粉末状固体催化剂;

其中,所述的有机溶剂为饱和脂肪烃或芳香烃。

4.根据权利要求1所述一种用于α-烯烃聚合的催化剂,其特征在于:所述载体是Ziegler-Natta催化剂载体。

5.根据权利要求1所述一种用于α-烯烃聚合的催化剂,其特征在于:所述过渡金属卤化物选自通式为$M(R)_{4-m}X_m$的化合物中的至少一种,式中,M是Ti,Zr,Hf,Fe,Co,Ni;X是卤原子,选自Cl,Br,F;m为0到4的整数;R选自C_1～C_{20}的脂肪烃基、C_1～C_{20}的脂肪烷氧基、C_1～C_{20}的环戊二烯基及其衍生物、C_1～C_{20}的芳香烃基、COR`或COOR`,R`是具有C_1～C_{10}的脂肪族基或具有C_1～C_{10}的芳香基;过渡金属卤化物与载体的摩尔比为(1-80):1。

6.根据权利要求1所述一种用于α-烯烃聚合的催化剂的应用,其特征在于:催化剂与助催化剂组成丙烯聚合的催化剂体系,其中所述的助催化剂有机铝化合物选自通式为$AlR^{10}_rX_{3-r}$的化合物中的一种或两种的混合,式中,R^{10}为氢、C_1～C_{20}的烷基、C_2～C_{20}的烯基、C_3～C_{20}的炔基或C_1～C_2的烷氧基,X为卤素,r为1到3的整数;助催化剂中的铝与催化剂中的过渡金属卤化物摩尔比为(5-300):1;其中助催化剂是在烯烃聚合之前加入;在催化剂制备后加入助催化剂,与催化剂组成催化剂体系;或者在催化剂制备罐中加入助催化剂。

7.根据权利要求1所述一种用于α-烯烃聚合的催化剂的应用,其特征在于是用于丙烯聚合,其中,共聚单体选自乙烯、1-丁烯、1-戊烯,1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、4-甲基-1-戊烯、1,3-丁二烯、异戊二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、降冰片烯或乙叉降冰片烯。

一种用于α-烯烃聚合的催化剂及制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及用于丙烯聚合催化剂的给电子体及由此制备的催化剂,具体涉及用于丙烯均聚合或共聚合催化剂的给电子体、给电子体的制备方法及催化剂的制备方法,并涉及所述催化剂用于丙烯均聚合或丙烯与α-烯烃共聚合。

背景技术

[0002] 作为高性能树脂中一类重要产品,聚丙烯由于自身优异的物理化学性能及低廉的价格等,使其在我们日常生活与生产中得以被广泛应用。目前工业上应用的较为成熟的为负载型Ziegler-Natta丙烯聚合催化体系,与乙烯聚合催化体系不同的是,聚丙烯由于涉及立构规整性控制等问题,用于丙烯聚合合成iPP的催化剂中除催化剂活性组份$TiCl_4$外,还含有内给电子体,在丙烯聚合的过程中中通常需要加入外给电子体,其主要是一些含有氧、氮、磷以及硅等元素的一些有机化合物。而给电子体的结构以及化学组成等的不同可以对聚合动力学以及聚合产物的微观结构等产生极大地影响。一般认为在催化剂制备过程中加入的第三组分为内给电子体,在聚合反应过程中加入的为外给电子体。

[0003] 给电子体尤其是外给电子体对聚合物的立构规整性控制作用较为明显,其作用主要体现在以下几个方面:(1)毒化无规活性中心。(2)转化部分无规活性中心为等规活性中心。(3)提高等规活性中心链增长速率常数。此外,其在提高催化剂催化活性、氢调性能及定向能力等方面也有显著作用。

[0004] 现阶段外给电子体的研究主要是以下几类有机化合物:有机胺类、芳香族羧酸酯类以及烷氧基硅烷类。目前用途最普遍的外给电子体是烷氧基硅烷类化合物,包括C-Donor和D-Donor。还有专利公开了采用复配外给电子体的技术,专利CN102134291A中公开了通过将两种不同的烷氧基硅烷类化合物分别应用于两个聚合反应器的串联聚合工艺,最终得到了具有宽分子量分布,高熔体强度的产物聚丙烯。专利US5652303和US5844046公开了将二烷氧基硅烷和三烷氧基硅烷化合物组合,可以中等程度调节聚丙烯的分子量分布和熔融指数,专利US5869418中报道了二醚和硅氧烷化合物的复合也能实现调节产物聚丙烯等规度、分子量分布以及熔融流动性能的目的。

[0005] 目前,丙烯聚合业界应用最普遍的内给电子体是邻苯二甲酸二酯类、琥铂酸酯类、芴二醚类以及二醇酯类化合物(US8288585),在丙烯均聚合或丙烯共聚合时必须加入外给电子体,外给电子体主要是烷氧基硅烷类化合物,目前用途最普遍的外给电子体是C-Donor和D-Donor。

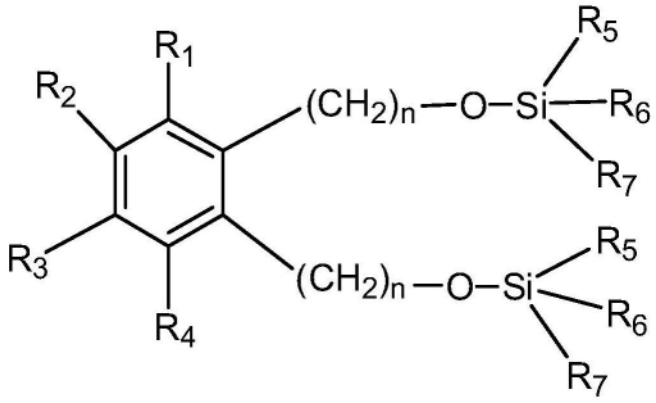
[0006] 专利(201710014597.9)公开了一类有机萜类多酸硅酯类化合物作为丙烯聚合催化剂时既具有内给电子体的作用,又具有外给电子体的作用,催化剂用于丙烯聚合时可以不需另外再加外给电子体或少加外电子体。

[0007] 本发明偶然发现一种多酚类硅烷化合物或多酚类硅氧烷化合物用作丙烯聚合催化剂的给电子体,催化剂由载体、催化剂活性组份过渡金属卤化物和给电子体组成,与助催化剂组成催化剂体系,用于丙烯均聚合或丙烯共聚合,在聚合时不需要加入外给电子体,获

得很高的催化剂活性，聚合物的等规度高、分子量高、熔点高。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种符合通式(1)所示的给电子体，其特征在于符合通式(1)所示的给电子体起着内给电子体的作用，也起着外给电子体的作用，催化剂用于丙烯聚合或丙烯与共聚单体共聚合时不需要加入外给电子体，获得很高的催化剂活性，聚合物的等规度高、分子量高、熔点高。

[0009] 

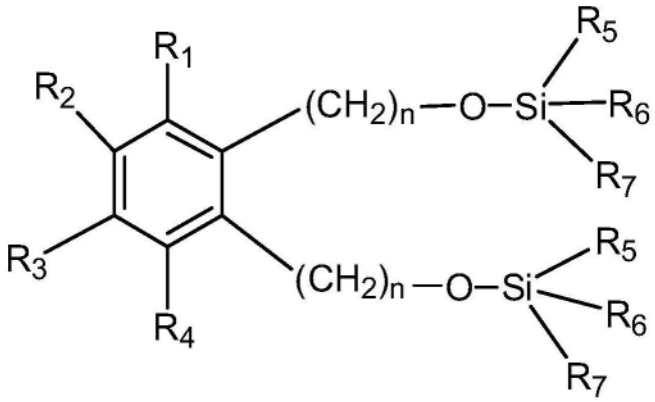
[0010] 通式(1)

[0011] 其中，通式(1)所述的R_1、R_2、R_3或R_4选自H，卤素，C_1至C_{20}的烷基、C_1至C_{20}的烷氧基、C_1至C_{20}的硅烷基、C_1至C_{20}的硅氧烷基、C_3至C_{20}的环烷基、C_3至C_{20}的环烷氧基、C_3至C_{20}的硅氧环烷基、C_3至C_{30}的硅环烷基、C_6至C_{30}的芳基、C_6至C_{30}的硅芳基、C_6至C_{30}的硅氧芳基或C_6至C_{30}的芳氧基，或R_1与R_2、R_2与R_3或R_3与R_4形成C_6至C_{30}芳基或C_3至C_{30}环烷基；

[0012] 其中，通式(1)所述的R_5、R_6或R_7选自C_1至C_{20}的烷基、C_1至C_{20}的烷氧基、C_1至C_{20}的硅氧烷基、C_1至C_{20}的硅烷基、C_3至C_{20}的环烷基、C_3至C_{20}的环烷氧基、C_3至C_{20}的硅氧环烷基、C_3至C_{20}的硅环烷基、C_6至C_{30}的芳基、C_6至C_{30}的硅芳基、C_6至C_{30}的硅氧芳基或C_6至C_{30}的芳氧基；其中，通式(1)所述的n是0，1，2或3。

[0013] 本发明的又一目的在于提供一种用于丙烯聚合或丙烯与共聚单体共聚合的催化剂用的给电子体，本发明还提供了一种丙烯聚合催化剂，由催化剂和助催化剂组成；其特征在于：所述的催化剂由载体，过渡金属卤化物和给电子体组成；载体、过渡金属卤化物与给电子体的摩尔比为1：(1-80)：(0.001-10)；催化剂与助催化剂的用量关系为：催化剂中的过渡金属卤化物与助催化剂的摩尔比为1：(5-300)。该催化剂用于丙烯聚合或丙烯与共聚单体共聚合时不需要加入外给电子体。

[0014] 一种用于α-烯烃聚合的催化剂给电子体组份和制备的催化剂及制备方法，其特征在于：本发明主张一种符合通式(1)的给电子体，其特征在于符合通式(1)的给电子体起着内给电子体的作用，也起着外给电子体的作用，催化剂用于丙烯聚合或丙烯与共聚单体共聚合时不需要加入外给电子体，获得很高的催化剂活性，聚合物的等规度高、分子量高、熔点高。

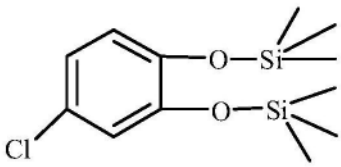
[0015] 

[0016] 通式(1)

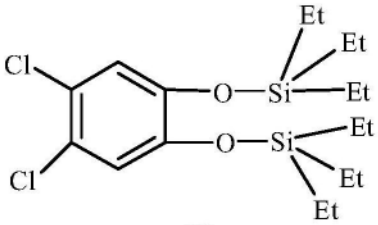
[0017] 其中,通式(1)所述R_1、R_2、R_3或R_4选自H,卤素,C_1至C_{20}的烷基、C_1至C_{20}的烷氧基、C_1至C_{20}的硅烷基、C_1至C_{20}的硅氧烷基、C_3至C_{20}的环烷基、C_3至C_{20}的环烷氧基、C_3至C_{20}的硅氧环烷基、C_3至C_{30}的硅环烷基、C_6至C_{30}的芳基、C_6至C_{30}的硅芳基、C_6至C_{30}的硅氧芳基或C_6至C_{30}的芳氧基,或R_1与R_2、R_2与R_3或R_3与R_4形成C_6至C_{30}芳基或C_3至C_{30}环烷基;

[0018] 其中,通式(1)所述R_5、R_6或R_7选自C_1至C_{20}的烷基、C_1至C_{20}的烷氧基、C_1至C_{20}的硅氧烷基、C_1至C_{20}的硅烷基、C_3至C_{20}的环烷基、C_3至C_{20}的环烷氧基、C_3至C_{20}的硅氧环烷基、C_3至C_{20}的硅环烷基、C_6至C_{30}的芳基、C_6至C_{30}的硅芳基、C_6至C_{30}的硅氧芳基或C_6至C_{30}的芳氧基;其中,通式(1)所述的n是0,1,2或3。

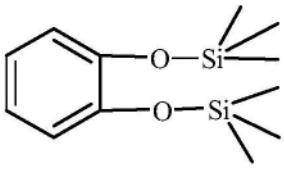
[0019] 其中,所述的给电子体具体选自以下化合物,但不受这些化合物的限制。



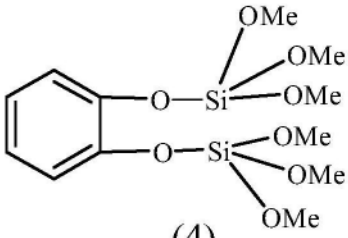
(1)



(2)

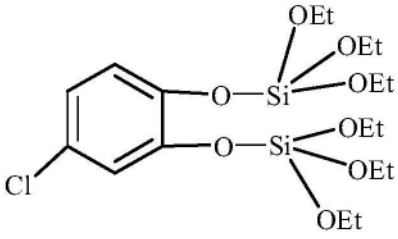


(3)

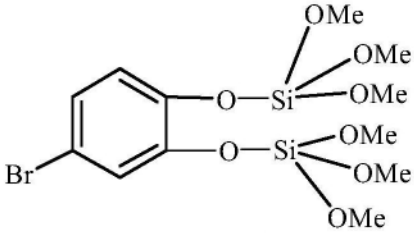


(4)

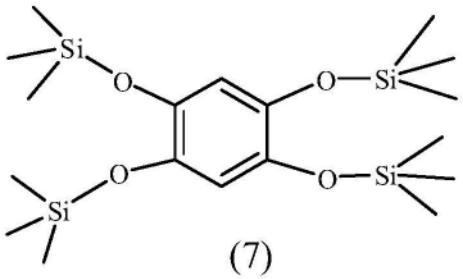
[0020]



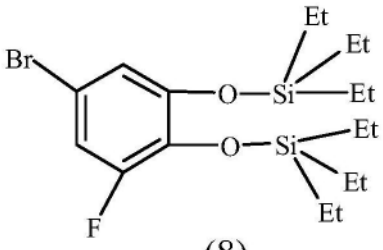
(5)



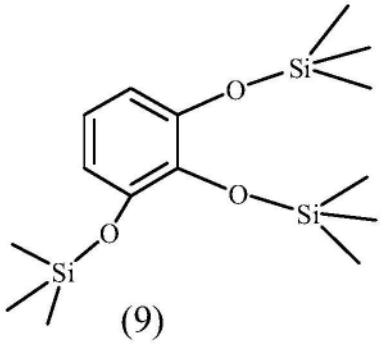
(6)



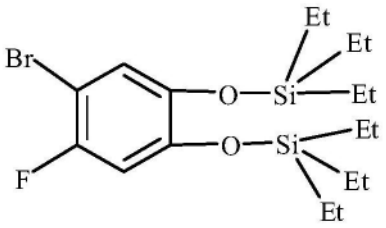
(7)



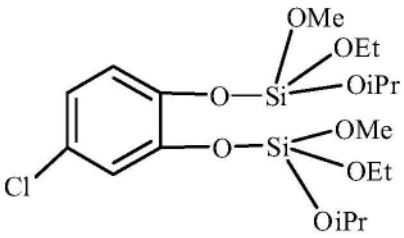
(8)



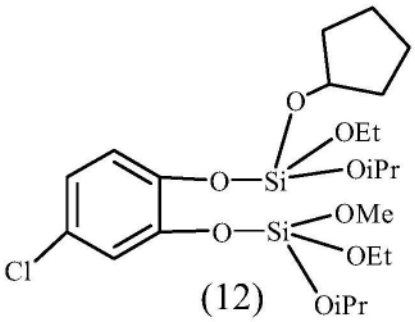
(9)



(10)

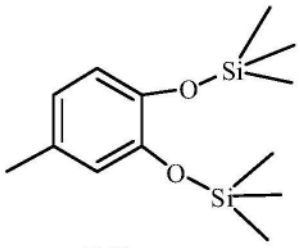


(11)

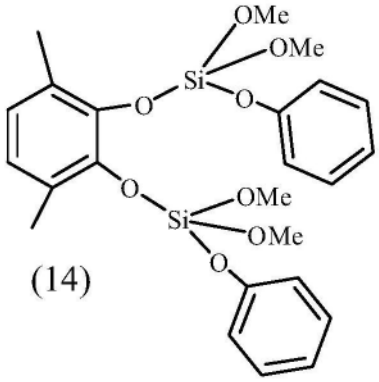


(12)

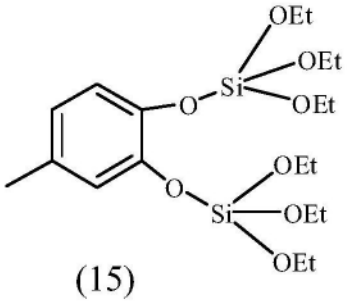
[0021]



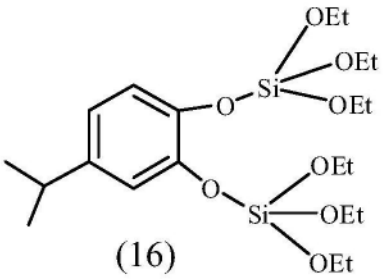
(13)



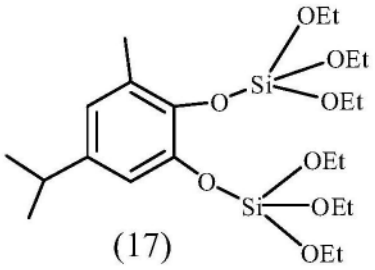
(14)



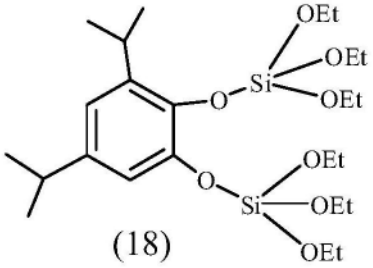
(15)



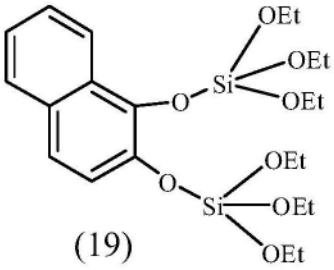
(16)



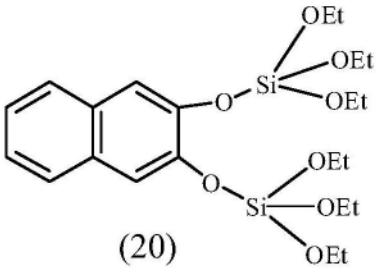
(17)



(18)

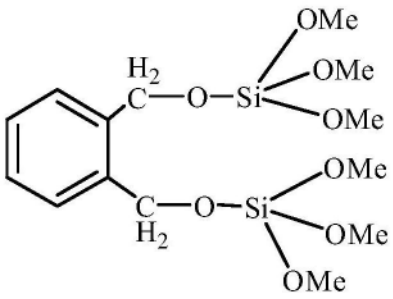


(19)

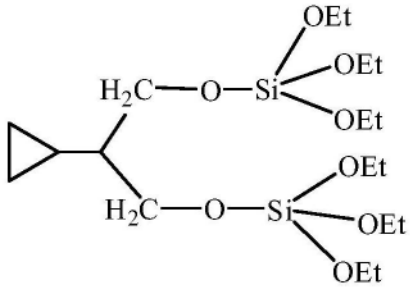


(20)

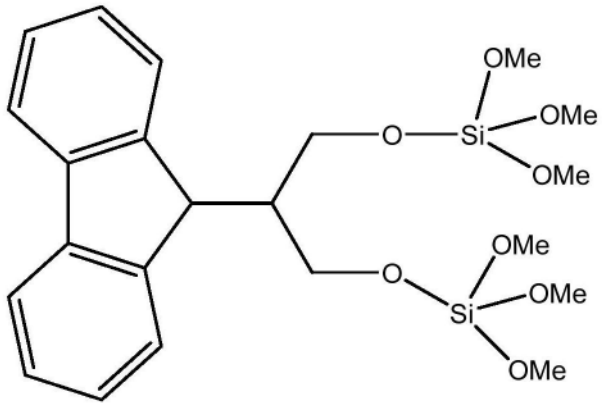
[0022]



(21)



(22)



(23)

[0023] 给电子体选自符合通式(1)的化合物中的一种或多种;载体与给电子体的摩尔比为1:(0.001-10)。

[0024] 其中,本发明的特征在于给电子体的制备包括以下步骤:

[0025] (1)在搅拌下,于-10-30℃在300-500mL的玻璃瓶中加入有机溶剂100-250mL,加入C_3-C_{50}的有机多元酚或有机多元醇、加入三乙胺、加入氯硅烷或氯硅氧烷,反应0.5-2小时;其中,三乙胺、氯硅烷或氯硅氧烷的摩尔数与有机多元酚或有机多元醇的酚羟基摩尔数保

持基本相同;其中,有机多元酚或有机多元醇与三乙胺、氯硅烷或氯硅氧烷的摩尔比为1:(1-5):(1-5)。

[0026] (2)将(1)升温至40-80℃,搅拌,反应2-10小时;

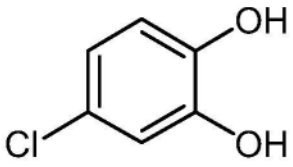
[0027] (3)将(2)降温至室温,过滤,收取滤液;

[0028] (4)将(3)收取的滤液,进行真空抽除溶剂,得到符合通式(1)的给电子体;

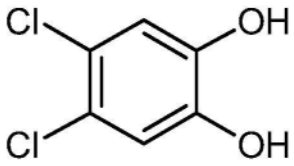
[0029] 其中,所述有机溶剂是优选戊烷、己烷、庚烷、环己烷、癸烷、石脑油、抽余油、加氢汽油、甲苯等饱和脂肪烃或芳香烃。

[0030] 其中,所述有机多元酚或有机多元醇是C_3-C_{50}的有机多元酚或有机多元醇,其中所述有机多元酚是C_3-C_{50}的含有两个或两个以上酚羟基的有机多元酚;其中所述有机多元醇是C_3-C_{50}的含有两个或两个以上羟基的含有环结构的有机多元醇,其中所述含有环结构的C_3-C_{50}的有机多元醇是含有芳香环或脂肪环的有机多元醇。

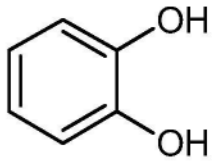
[0031] 其中,所述C_3-C_{50}的有机多元酚或有机多元醇具体选自以下化合物,但不受这些化合物的限制。



(24)

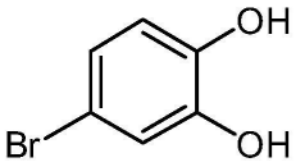


(25)

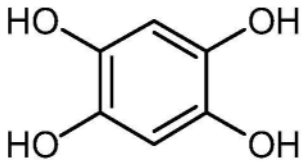


(26)

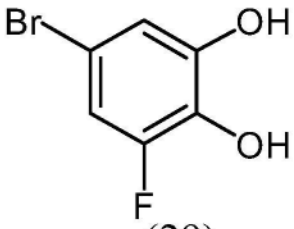
[0032]



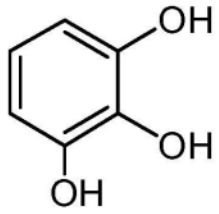
(27)

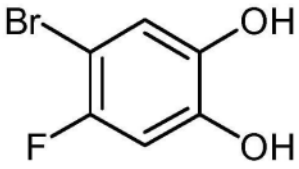


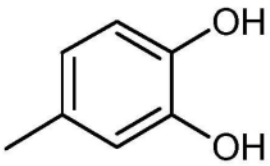
(28)

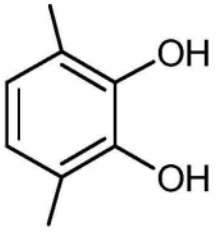


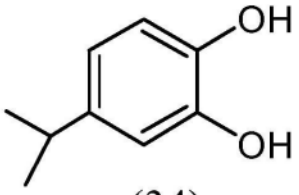
(29)

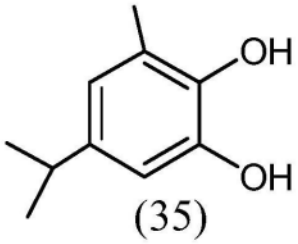

(30)


(31)

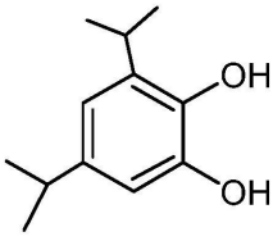

(32)

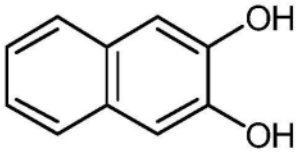

(33)

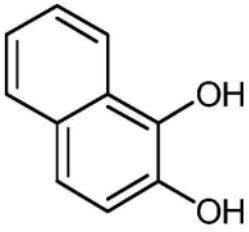

(34)

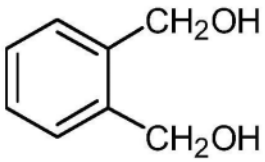

(35)

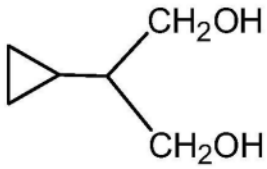
[0033]

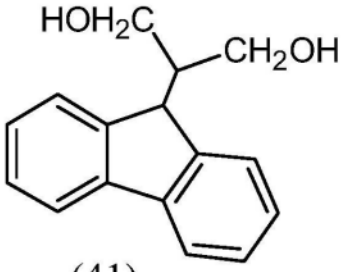

(36)


(37)


(38)


(39)


(40)


(41)

[0034] 一种用于α-烯烃聚合的催化剂给电子体组份和制备的催化剂及制备方法,其特征在于:本发明主张一种用于丙烯聚合或丙烯与共聚单体共聚合的催化剂用的给电子体,本发明同时还主张一种丙烯聚合催化剂及制备方法,所述的催化剂由载体,过渡金属卤化物和给电子体组成;载体、过渡金属卤化物与给电子体的摩尔比为1:(1-80):(0.001-10);催化剂与助催化剂的用量关系为:催化剂中的过渡金属卤化物与助催化剂的摩尔比为1:(5-300),该催化剂用于丙烯聚合或丙烯与共聚单体共聚合时不需要加入外给电子体。

[0035] 一种用于α-烯烃聚合的催化剂给电子体组份和制备的催化剂及制备方法,其特征在于:所述载体是本领域已知的各种Ziegler-Natta催化剂载体,其具有多孔结构和高比表面积,以及适当的机械强度和耐磨强度,选自无机载体或有机载体或它们的混合物,优选为烷氧基镁、氯化镁、SiO_2、水滑石或它们的复合物。

[0036] 一种用于α-烯烃聚合的催化剂给电子体组份和制备的催化剂及制备方法,其特征在于:所述过渡金属卤化物选自通式为$M(R)_{4-m}X_m$的化合物中的至少一种,式中,M是Ti,Zr,

Hf,Fe,Co,Ni等;X是卤原子,选自Cl,Br,F;m为0到4的整数;R选自C_1～C_{20}的脂肪烃基、C_1～C_{20}的脂肪烷氧基、C_1～C_{20}的环戊二烯基及其衍生物、C_1～C_{20}的芳香烃基、COR`或COOR`,R`是具有C_1～C_{10}的脂肪族基或具有C_1～C_{10}的芳香基。R具体可选自:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、异丁基、叔丁基、异戊基、叔戊基、2-乙基己基、苯基、萘基、邻-甲基苯基、间-甲基苯基、对-甲基苯基、邻-磺酸基苯基、甲酰基、乙酰基或苯甲酰基等中的至少一种。所述的Ti,Zr,Hf,Fe,Co,Ni等过渡金属卤化物,具体可选用四氯化钛、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、钛酸正丁酯、钛酸异丙酯、甲氧基三氯化钛、二丁氧基二氯化钛、三丁氧基氯化钛、四苯氧基钛、一氯三苯氧基钛、二氯二苯氧基钛、三氯一苯氧基钛中的一种或几种的混合。其中,优选四氯化钛。过渡金属卤化物与载体的摩尔比优选(1-80):1。

[0037] 一种用于α-烯烃聚合的催化剂给电子体组份和制备的催化剂及制备方法,其特征在于:所述催化剂由载体、催化剂活性组份过渡金属卤化物和给电子体组成,与助催化剂组成催化剂体系,用于丙烯均聚合或丙烯共聚合,其中,所述的助催化剂有机铝化合物选自通式为$AlR^{10}_rX_{3-r}$的化合物中的一种或两种的混合,式中,R^{10}为氢、C_1～C_{20}的烷基、C_2～C_{20}的烯基、C_3～C_{20}的炔基或C_1～C_2的烷氧基,X为卤素,r为1到3的整数;比较典型的化合物如:三甲基铝、三乙基铝、三丙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三叔丁基铝、三辛基铝、一氯二乙基铝、二氯乙基铝、倍半乙基氯化铝等,其中尤以三乙基铝、三异丁基铝为佳;可以单独使用,也可以几种混合使用,助催化剂中的铝与催化剂中的过渡金属卤化物摩尔比为(5-300):1。

[0038] 一种用于α-烯烃聚合的催化剂给电子体组份和制备的催化剂及制备方法与应用,其特征在于:催化剂的制备包括以下步骤:

[0039] 1)于室温在搅拌下,将载体分散于有机溶剂中,每1g载体使用有机溶剂为10-80毫升;

[0040] 2)在-40-30℃下,向步骤1)体系中滴加过渡金属卤化物,于该温度下反应0.5-3小时,再升温至40-150℃,反应1-8小时,降温至20-65℃,过滤,其中过渡金属卤化物与载体的摩尔比为(1-40):1;

[0041] 3)在-40-30℃下,向步骤2)体系中加入有机溶剂、滴加过渡金属卤化物,于该温度下反应0.5-3小时,再升温至50-100℃,反应1-8小时,降温至20-65℃,过滤,己烷洗涤1-5次,其中过渡金属卤化物与载体的摩尔比为(1-40):1;

[0042] 4)在0-30℃下,向步骤3)体系中加入有机溶剂、滴加给电子体,于该温度下反应0.5-2小时,再升温至50-100℃,反应1-10小时,降温至20-65℃;给电子体与载体的摩尔比为(0.05-10):1;

[0043] 5)反应结束后,除去有机溶剂,真空干燥得到粉末状固体催化剂;

[0044] 其中,所述的有机溶剂优选戊烷、己烷、庚烷、环己烷、癸烷、石脑油、抽余油、加氢汽油、甲苯等饱和脂肪烃或芳香烃。

[0045] 催化剂与助催化剂组成丙烯聚合催化剂体系,催化剂与助催化剂的用量关系为:催化剂中的过渡金属卤化物与助催化剂的摩尔比为1:(5-300),其中助催化剂是在烯烃聚合之前加入;可在催化剂制备后加入助催化剂,与催化剂组成催化剂体系;也可在催化剂制备罐中加入助催化剂。

[0046] 一种用于α-烯烃聚合的催化剂给电子体组份和制备的催化剂及制备方法与应用,

其特征在于:本发明所提供的催化剂的应用是用于丙烯聚合或丙烯与烯烃共聚合,所述的烯烃选自C_2～C_{20}的α-烯烃,其中,所述的共聚单体优选乙烯、1-丁烯、1-戊烯,1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、4-甲基-1-戊烯、1,3-丁烯二烯、异戊二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、醋酸乙烯酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、降冰片烯或乙叉降冰片烯等。

[0047] 本发明提供了用于α-烯烃聚合的催化剂给电子体组份和制备的催化剂,催化剂具有活性高、聚合产物具有等规度高、熔点高、分子量高等特点。本发明提供的催化剂制备方法简单,对设备要求低,对环境污染小,具有良好的氢调性能和共聚性能。该催化剂适用于本体、淤浆、气相聚合或组合聚合工艺。

[0048] 为了调节最终聚合物的分子量,采用氢气作分子量调节剂。

[0049] 聚合物等规度的测定:采用正庚烷抽提法测定(沸腾正庚烷抽提10小时):将2g干燥的聚合物样品,放在抽提器中用沸腾的庚烷抽提8小时,将剩余物干燥至恒重所得的聚合物重量(g)与2g的比值即为等规度。

[0050] 聚合物熔融指数是在230℃和2.16Kg负荷下测定熔体的熔融指数。

[0051] 聚合物分子量分布采用GPC测定。

[0052] 聚合物熔点采用DSC测定,升温速率为10/min℃,第二次升温曲线的峰值定为聚合物的熔点。

[0053] 催化剂的Ti含量测定:称取0.5g催化剂用浓硝酸溶解,采用ICP测定其含量。

具体实施方式

[0054] 具体实施方式是针对本发明的优选例,但在实际应用时不限于下述实施例。

[0055] 实施例1

[0056] 给电子体(1)的合成

[0057] 在一个干净、氮气保护的300mL玻璃瓶中,于10℃加入100mL己烷、5克(0.0346mol)有机多元酚化合物(24)、0.0692mol三乙胺、滴加0.0692mol三甲基氯硅烷,搅拌,反应1小时。升温至55℃反应4小时。降至室温,过滤,收取滤液。真空抽除溶剂,得到给电子体(1)7.77克。^{1}H NMR(600MHz,$CDCl_3$:7.26ppm):δ=7.31(m,1H,Ph);7.13(d,1H,Ph);7.09(d,1H,Ph);0.23(s,18H,CH_3);Anal.Calcd.(%)for $C_{12}H_{21}ClO_2Si_2$(288):C,49.89;H,7.33;found:C,49.86;H,7.36。

[0058] 催化剂的制备

[0059] 在经过氮气充分置换过的反应器中,于室温依次加入1.0g $MgCl_2$载体,15ml癸烷,搅拌,于-10℃下滴入25ml四氯化钛,保持此温度反应1小时,升温至110℃,反应2小时,降温至45℃,过滤;加入10ml庚烷,于10℃下再滴入25ml四氯化钛,保持此温度反应1小时,升温至110℃,反应2小时,降温至40℃,过滤,己烷洗涤3次(每次洗涤加己烷35ml);然后加入加入己烷15mL,加入0.5克给电子体(1),升温至90℃反应5小时,停止搅拌,降至室温,静置,真空干燥,得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂,固体催化剂中Ti的质量百分含量为3.2%。

[0060] 实施例2

[0061] 给电子体(2)的合成

[0062] 在一个干净、氮气保护的350mL玻璃瓶中,于20℃加入100mL己烷、加入5克

(0.0278mol)有机多元酚化合物(25)、加入0.0555mol三乙胺、加入滴加0.0555mol三乙基氯硅烷，搅拌，反应1.5小时。升温至65℃反应5小时。降至室温，过滤，收取滤液。真空抽除溶剂，得到给电子体(2)9.03克。^{1}H NMR(600MHz,$CDCl_3$:7.26ppm):δ＝6.98(s,2H,Ph);1.07(t,18H,CH_3);0.89(q,12H,CH_2)Anal.Calcd.(%)for $C_{18}H_{32}Cl_2O_2Si_2$(406):C,53.05;H,7.92;found:C,53.09;H,7.88.

[0063] 催化剂的制备

[0064] 在经过氮气充分置换过的反应器中，于室温依次加入1.0g $Mg(OEt)_2$载体，20ml癸烷，搅拌，于-5℃下滴入30ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至105℃，反应3小时，降温至55℃，过滤；加入10ml癸烷，于10℃下再滴入30ml四氯化钛，保持此温度反应1小时，升温至100℃，反应3小时，降温至40℃，过滤，己烷洗涤4次(每次洗涤加己烷40ml)；然后加入加入己烷15mL，加入0.71克给电子体(2)，升温至100℃反应4小时，停止搅拌，降温至30℃，静置，真空干燥，得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂，固体催化剂中Ti的质量百分含量为2.8％。

[0065] 实施例3

[0066] 给电子体(3)的合成

[0067] 在一个干净、氮气保护的300mL玻璃瓶中，于10℃加入100mL己烷、加入3克(0.0273mol)有机多元酚化合物(26)、加入0.0546mol三乙胺、加入滴加0.0546mol三甲基氯硅烷，搅拌，反应1.5小时。升温至50℃反应5小时。降至室温，过滤，收取滤液。真空抽除溶剂，得到给电子体(3)5.55克。^{1}H NMR(600MHz,$CDCl_3$:7.26ppm):δ＝7.19(m,2H,Ph);7.02(m,2H,Ph);0.29(s,18H,CH_3);Anal.Calcd.(%)for $C_{12}H_{22}O_2Si_2$(254):C,56.64;H,8.71;found:C,56.68;H,8.68。

[0068] 催化剂的制备

[0069] 在经过氮气充分置换过的反应器中，于室温依次加入1.0g $MgCl_2$载体，20ml庚烷，搅拌，于-5℃下滴入35ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至95℃，反应5小时，降温至45℃，过滤；加入10ml庚烷，于10℃下再滴入20ml四氯化钛，保持此温度反应1小时，升温至85℃，反应5小时，降温至40℃，过滤，己烷洗涤5次(每次洗涤加己烷40ml)；然后加入己烷10mL，加入0.51克给电子体(3)，搅拌，升温至85℃反应2小时，停止搅拌，降温至35℃，静置，真空干燥，得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂，固体催化剂中Ti的质量百分含量为3.3％。

[0070] 实施例4

[0071] 给电子体(4)的合成

[0072] 在一个干净、氮气保护的300mL玻璃瓶中，于10℃加入100mL己烷、加入3克(0.0273mol)有机多元酚化合物(26)、加入0.0546mol三乙胺、加入滴加0.0546mol三甲氧基氯硅烷，搅拌，反应1.5小时。升温至50℃反应5小时。降至室温，过滤，收取滤液。真空抽除溶剂，得到给电子体(4)7.83克。^{1}H NMR(600MHz,$CDCl_3$:7.26ppm):δ＝7.21(m,2H,Ph);6.99(m,2H Ph);3.61(s,18H,CH_3);Anal.Calcd.(%)for $C_{12}H_{22}O_8Si_2$(350):C,41.13;H,6.33;found:C,41.07;H,6.41。

[0073] 催化剂的制备

[0074] 在经过氮气充分置换过的反应器中，于室温依次加入1.0g $MgCl_2$载体，20ml癸烷，

搅拌，于0℃下滴入30ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至100℃，反应4小时，降温至45℃，过滤；加入10ml庚烷，于10℃下再滴入20ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至85℃，反应4小时，降温至40℃，过滤，已烷洗涤3次(每次洗涤加已烷40ml)；然后加入已烷20mL，加入0.52克给电子体(4)，搅拌，升温至75℃反应4小时，停止搅拌，降温至40℃，静置，真空干燥，得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂，固体催化剂中Ti的质量百分含量为3.5％。

[0075] 实施例5

[0076] 给电子体(5)的合成

[0077] 在一个干净、氮气保护的300mL玻璃瓶中，于10℃加入100mL已烷、加入3克(0.0273mol)有机多元酚化合物(24)、加入0.0546mol三乙胺、加入滴加0.0546mol三乙氧基氯硅烷，搅拌，反应1.5小时。升温至50℃反应5小时。降至室温，过滤，收取滤液。真空抽除溶剂，得到给电子体(5)9.58克。^{1}H NMR(600MHz,$CDCl_3$:7.26ppm)：δ＝7.31(m,1H,Ph)；7.19(mm,1H,Ph)；6.44(d,1H,Ph)；3.76(m,12H,CH_2)；1.27(m,18H,CH_3)；Anal.Calcd.(％)for $C_{18}H_{33}ClO_8Si_2$(468)：C,46.09；H,7.09；found:C,46.11；H,7.12。

[0078] 催化剂的制备

[0079] 在经过氮气充分置换过的反应器中，于室温依次加入1.0g $MgCl_2$载体，20ml癸烷，搅拌，于0℃下滴入30ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至100℃，反应4小时，降温至45℃，过滤；加入10ml庚烷，于10℃下再滴入20ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至85℃，反应4小时，降温至40℃，过滤，已烷洗涤4次(每次洗涤加已烷35ml)；然后加入已烷20mL，加入0.61克给电子体(5)，搅拌，升温至75℃反应4小时，停止搅拌，降温至30℃，静置，真空干燥，得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂，固体催化剂中Ti的质量百分含量为3.7％。

[0080] 实施例6

[0081] 给电子体(6)的合成

[0082] 在一个干净、氮气保护的300mL玻璃瓶中，于10℃加入100mL已烷、加入3克(0.016mol)有机多元酚化合物(27)、加入0.032mol三乙胺、加入滴加0.033mol三甲氧基氯硅烷，搅拌，反应1.5小时。升温至50℃反应6小时。降至室温，过滤，收取滤液。真空抽除溶剂，得到给电子体(6)5.48克。^{1}H NMR(600MHz,$CDCl_3$:7.26ppm)：δ＝7.29(d,1H,Ph)；7.21(dd,1H,Ph)；7.01(d,1H,Ph)；3.49(s,18H,CH_3)；Anal.Calcd.(％)for $C_{12}H_{21}BrO_8Si_2$(428)：C,33.57；H,4.93；found:C,33.61；H,4.89。

[0083] 催化剂的制备

[0084] 在经过氮气充分置换过的反应器中，于室温依次加入2.0g SiO_2载体，20ml癸烷，搅拌，于5℃下滴入30ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至90℃，反应4小时，降温至35℃，过滤；加入10ml庚烷，于10℃下再滴入20ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至85℃，反应4小时，降温至40℃，过滤，已烷洗涤4次(每次洗涤加已烷35ml)；然后加入已烷20mL，加入0.68克给电子体(6)，搅拌，升温至85℃反应4小时，停止搅拌，降温至30℃，静置，真空干燥，得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂，固体催化剂中Ti的质量百分含量为2.3％。

[0085] 实施例7

[0086] 给电子体(7)的合成

[0087] 在一个干净、氮气保护的300mL玻璃瓶中，于10℃加入100mL己烷、加入3克(0.0211mol)有机多元酚化合物(28)、加入0.0422mol三乙胺、加入滴加0.0423mol三甲基氯硅烷，搅拌，反应1.5小时。升温至50℃反应6小时。降至室温，过滤，收取滤液。真空抽除溶剂，得到给电子体(7)7.45克。^{1}H NMR(600MHz,$CDCl_3$:7.26ppm):δ＝6.71(s,2H,Ph);0.23(s,36H,CH_3);Anal.Calcd.(%)for $C_{18}H_{38}O_4Si_4$(430):C,50.18;H,8.89;found:C,50.22;H,8.91.

[0088] 催化剂的制备

[0089] 在经过氮气充分置换过的反应器中，于室温依次加入2.0g水滑石载体，20ml癸烷，搅拌，于5℃下滴入35ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至90℃，反应4小时，降温至35℃，过滤；加入10ml庚烷，于10℃下再滴入20ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至85℃，反应4小时，降温至40℃，过滤，己烷洗涤4次(每次洗涤加己烷35ml)；然后加入己烷20mL，加入0.73克给电子体(7)，搅拌，升温至75℃反应4小时，停止搅拌，降温至35℃，静置，真空干燥，得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂，固体催化剂中Ti的质量百分含量为2.4％。

[0090] 实施例8

[0091] 给电子体(8)的合成

[0092] 在一个干净、氮气保护的300mL玻璃瓶中，于10℃加入100mL己烷、加入4克(0.0194mol)有机多元酚化合物(29)、加入0.0388mol三乙胺、加入滴加0.0389mol三乙基氯硅烷，搅拌，反应1.5小时。升温至50℃反应5小时。降至室温，过滤，收取滤液。真空抽除溶剂，得到给电子体(8)6.98克。^{1}H NMR(600MHz,$CDCl_3$:7.26ppm):δ＝7.31(d,1H,Ph);7.19(d,1H,Ph);1.12(t,18H,CH_3);0.89(m,12H,CH_2);Anal.Calcd.(%)for $C_{18}H_{32}BrFSi_2$(434):C,49.64;H,7.41;found:C,49.69;H,7.38.

[0093] 催化剂的制备

[0094] 在经过氮气充分置换过的反应器中，于室温依次加入1.5g $MgCl_2$载体，20ml癸烷，搅拌，于5℃下滴入40ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至90℃，反应4小时，降温至35℃，过滤；加入10ml庚烷，于10℃下再滴入22ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至85℃，反应4小时，降温至40℃，过滤，己烷洗涤3次(每次洗涤加己烷40ml)；然后加入己烷20mL，加入0.81克给电子体(8)，搅拌，升温至80℃反应5小时，停止搅拌，降温至35℃，静置，真空干燥，得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂，固体催化剂中Ti的质量百分含量为3.4％。

[0095] 实施例9

[0096] 给电子体(9)的合成

[0097] 在一个干净、氮气保护的300mL玻璃瓶中，于10℃加入100mL己烷、加入3克(0.0238mol)有机多元酚化合物(30)、加入0.0476mol三乙胺、加入滴加0.0477mol三甲基氯硅烷，搅拌，反应1.5小时。升温至50℃反应5小时。降至室温，过滤，收取滤液。真空抽除溶剂，得到给电子体(9)6.76克。^{1}H NMR(600MHz,$CDCl_3$:7.26ppm):δ＝7.31(t,1H,Ph);6.89(d,2H,Ph);0.26(d,27H,CH_3);Anal.Calcd.(%)for $C_{15}H_{30}O_3Si_3$(342):C,52.58;H,8.83;found:C,52.61;H,8.79。

[0098] 催化剂的制备

[0099] 在经过氮气充分置换过的反应器中，于室温依次加入1.0g $MgCl_2$载体，20ml癸烷，搅拌，于5℃下滴入40ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至90℃，反应4小时，降温至35℃，过滤；加入10ml庚烷，于10℃下再滴入22ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至85℃，反应4小时，降温至40℃，过滤，己烷洗涤3次(每次洗涤加己烷40ml)；然后加入己烷20mL，加入0.5克给电子体(9)，搅拌，升温至80℃反应5小时，停止搅拌，降温至30℃，静置，真空干燥，得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂，固体催化剂中Ti的质量百分含量为3.5％。

[0100] 实施例10

[0101] 给电子体(10)的合成

[0102] 在一个干净、氮气保护的300mL玻璃瓶中，于10℃加入100mL己烷、加入5克(0.0242mol)有机多元酚化合物(31)、加入0.0484mol三乙胺、加入滴加0.0484mol三乙基氯硅烷，搅拌，反应1.5小时。升温至50℃反应5小时。降至室温，过滤，收取滤液。真空抽除溶剂，得到给电子体(10)7.35克。^{1}H NMR(600MHz,$CDCl_3$:7.26ppm)：δ＝7.17(s,1H,Ph)；6.69(s,1H,Ph)；1.12(t,18H,CH_3)；0.91(q,12H,CH_2)；Anal.Calcd.(％)for $C_{18}H_{32}BrFSi_2$(434)：C,49.64；H,7.41；found:C,49.69；H,7.39。

[0103] 催化剂的制备

[0104] 在经过氮气充分置换过的反应器中，于室温依次加入1.0g $MgCl_2$载体，25ml癸烷，搅拌，于5℃下滴入40ml四氯化钛，保持此温度反应3.5小时，升温至90℃，反应3小时，降温至45℃，过滤；加入15ml庚烷，于10℃下再滴入20ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至85℃，反应5小时，降温至40℃，过滤，己烷洗涤3次(每次洗涤加己烷40ml)；然后加入己烷10mL，加入0.4克给电子体(10)，搅拌，升温至80℃反应5小时，停止搅拌，降温至30℃，静置，真空干燥，得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂，固体催化剂中Ti的质量百分含量为3.6％。

[0105] 实施例11

[0106] 给电子体(11)的合成

[0107] 在一个干净、氮气保护的300mL玻璃瓶中，于10℃加入100mL己烷、加入2克(0.0138mol)有机多元酚化合物(24)、加入0.0276mol三乙胺、加入滴加0.0276mol甲氧基乙氧基异丙氧基氯硅烷，搅拌，反应1.5小时。升温至50℃反应5小时。降至室温，过滤，收取滤液。真空抽除溶剂，得到给电子体(11)5.68克。^{1}H NMR(600MHz,$CDCl_3$:7.26ppm)：δ＝7.20(m,1H,Ph)；7.09(m,1H,Ph)；7.03(d,1H,Ph)；3.78-3.61(m,6H,CH-iPr,CH_2)；3.51(s,6H,CH_3)；1.26(m,18H,CH_3)；Anal.Calcd.(％)for $C_{18}H_{33}ClO_8Si_2$(468)：C,49.09；H,7.09；found:C,49.11；H,7.04。

[0108] 催化剂的制备

[0109] 在经过氮气充分置换过的反应器中，于室温依次加入1.0g $MgCl_2$载体，20ml癸烷，搅拌，于5℃下滴入35ml四氯化钛，保持此温度反应3.5小时，升温至90℃，反应3小时，降温至45℃，过滤；加入15ml庚烷，于10℃下再滴入25ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至85℃，反应5小时，降温至40℃，过滤，己烷洗涤3次(每次洗涤加己烷40ml)；然后加入己烷10mL，加入0.45克给电子体(11)，搅拌，升温至80℃反应5小时，停止搅拌，降温至30℃，静

置，真空干燥，得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂，固体催化剂中Ti的质量百分含量为3.7%。

[0110] 实施例12

[0111] 给电子体(12)的合成

[0112] 在一个干净、氮气保护的300mL玻璃瓶中，于10℃加入100mL己烷、加入2克(0.0138mol)有机多元酚化合物(24)、加入0.0276mol三乙胺、加入滴加0.0276mol乙氧基异丙氧基环戊氧基氯硅烷，搅拌，反应1.5小时。升温至50℃反应5小时。降至室温，过滤，收取滤液。真空抽除溶剂，得到给电子体(12)6.55克。^{1}H NMR(600MHz,$CDCl_3$:7.26ppm):δ＝7.24(m,1H,Ph);7.11(d,1H,Ph);7.09(d,1H,Ph);3.89-3.61(m,7H,CH-Cy,CH_2,CH-iPr);3.49(s,3H,CH_3);1.99-1.57(m,8H,CH_2-Cy);1.23(m,18H,CH_3);Anal.Calcd.(%)for $C_{22}H_{39}ClO_8Si_2$(522):C,50.51;H,7.51;found:C,50.54;H,7.52。

[0113] 催化剂的制备

[0114] 在经过氮气充分置换过的反应器中，于室温依次加入1.0g $MgCl_2$载体，20ml癸烷，搅拌，于5℃下滴入35ml四氯化钛，保持此温度反应3.5小时，升温至90℃，反应3小时，降温至45℃，过滤；加入15ml庚烷，于10℃下再滴入25ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至85℃，反应5小时，降温至40℃，过滤，己烷洗涤3次(每次洗涤加己烷40ml)；然后加入己烷10mL，加入0.75克给电子体(12)，搅拌，升温至80℃反应5小时，停止搅拌，降温至45℃，静置，真空干燥，得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂，固体催化剂中Ti的质量百分含量为3.6%。

[0115] 实施例13

[0116] 给电子体(13)的合成

[0117] 在一个干净、氮气保护的300mL玻璃瓶中，于10℃加入120mL庚烷、加入2克(0.0161mol)有机多元酚化合物(32)、加入0.0322mol三乙胺、加入滴加0.0322mol三甲基氯硅烷，搅拌，反应1.5小时。升温至50℃反应5小时。降至室温，过滤，收取滤液。真空抽除溶剂，得到给电子体(13)4.09克。^{1}H NMR(600MHz,$CDCl_3$:7.26ppm):δ＝6.99(m,1H,Ph);6.80(m,2H,Ph);2.29(s,3H,CH_3-Ph);0.21(s,18H,CH_3);Anal.Calcd.(%)for $C_{13}H_{24}O_2Si_2$(268):C,58.15;H,9.01;found:C,50.19;H,8.97。

[0118] 催化剂的制备

[0119] 在经过氮气充分置换过的反应器中，于室温依次加入1.0g $MgCl_2$载体，20ml癸烷，搅拌，于5℃下滴入35ml四氯化钛，保持此温度反应3.5小时，升温至90℃，反应3小时，降温至45℃，过滤；加入15ml庚烷，于10℃下再滴入25ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至85℃，反应5小时，降温至40℃，过滤，己烷洗涤3次(每次洗涤加己烷40ml)；然后加入己烷10mL，加入0.25克给电子体(13)，搅拌，升温至80℃反应5小时，停止搅拌，降温至30℃，静置，真空干燥，得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂，固体催化剂中Ti的质量百分含量为3.5%。

[0120] 实施例14

[0121] 给电子体(14)的合成

[0122] 在一个干净、氮气保护的300mL玻璃瓶中，于10℃加入120mL庚烷、加入2克(0.0161mol)有机多元酚化合物(33)、加入0.0322mol三乙胺、加入滴加0.0322mol二甲基酚

氧基氯硅烷，搅拌，反应1.5小时。升温至50℃反应5小时。降至室温，过滤，收取滤液。真空抽除溶剂，得到给电子体(14)7.11克。^{1}H NMR(600MHz,$CDCl_3$:7.26ppm):δ＝7.30-7.17(m,8H,Ph);6.89(m,4H,Ph,);3.60(s,12H,CH_3);2.31(s,6H,CH_3-Ph);Anal.Calcd.(%)for $C_{24}H_{30}O_8Si_2$(502):C,57.35;H,6.02;found:C,57.39;H,5.99。

[0123] 催化剂的制备

[0124] 在经过氮气充分置换过的反应器中，于室温依次加入1.0g $MgCl_2$载体，20ml癸烷，搅拌，于5℃下滴入35ml四氯化钛，保持此温度反应3.5小时，升温至90℃，反应3小时，降温至45℃，过滤；加入15ml环己烷，于10℃下再滴入25ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至85℃，反应5小时，降温至40℃，过滤，己烷洗涤3次(每次洗涤加己烷40ml)；然后加入庚烷10mL，加入0.25克给电子体(14)，搅拌，升温至80℃反应5小时，停止搅拌，降温至30℃，静置，真空干燥，得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂，固体催化剂中Ti的质量百分含量为3.3％。

[0125] 实施例15

[0126] 给电子体(15)的合成

[0127] 在一个干净、氮气保护的300mL玻璃瓶中，于10℃加入120mL庚烷、加入2克(0.0161mol)有机多元酚化合物(32)、加入0.0322mol三乙胺、加入滴加0.0322mol三乙氧基氯硅烷，搅拌，反应1.5小时。升温至50℃反应5小时。降至室温，过滤，收取滤液。真空抽除溶剂，得到给电子体(15)6.91克。^{1}H NMR(600MHz,$CDCl_3$:7.26ppm):δ＝7.01-6.97(m,3H,Ph);3.88(q,12H,CH_2);2.36(s,3H,CH_3);1.26(t,18H,CH_3);Anal.Calcd.(%)for $C_{19}H_{36}O_8Si_2$(448):C,50.86;H,8.09;found:C,50.89;H,8.14。

[0128] 催化剂的制备

[0129] 在经过氮气充分置换过的反应器中，于室温依次加入1.0g $MgCl_2$载体，20ml癸烷，搅拌，于5℃下滴入35ml四氯化钛，保持此温度反应3.5小时，升温至90℃，反应3小时，降温至45℃，过滤；加入15ml环己烷，于10℃下再滴入25ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至85℃，反应5小时，降温至40℃，过滤，己烷洗涤3次(每次洗涤加己烷40ml)；然后加入环己烷10mL，加入0.35克给电子体(15)，搅拌，升温至80℃反应5小时，停止搅拌，降温至30℃，静置，真空干燥，得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂，固体催化剂中Ti的质量百分含量为3.4％。

[0130] 实施例16

[0131] 给电子体(16)的合成

[0132] 在一个干净、氮气保护的300mL玻璃瓶中，于10℃加入120mL庚烷、加入2克(0.0131mol)有机多元酚化合物(34)、加入0.0262mol三乙胺、加入滴加0.0262mol三乙氧基氯硅烷，搅拌，反应1.5小时。升温至50℃反应5小时。降至室温，过滤，收取滤液。真空抽除溶剂，得到给电子体(16)5.67克。^{1}H NMR(600MHz,$CDCl_3$:7.26ppm):δ＝7.21(m,1H,Ph);6.99(d,1H,Ph);6.85(m,1H,Ph);3.78(q,12H,CH_2);3.03(m,1H,CH);1.29(m,24H,CH_3);Anal.Calcd.(%)for $C_{21}H_{40}O_8Si_2$(476):C,52.91;H,8.46;found:C,52.89;H,8.49。

[0133] 催化剂的制备

[0134] 在经过氮气充分置换过的反应器中，于室温依次加入1.0g $MgCl_2$载体，20ml癸烷，搅拌，于5℃下滴入35ml四氯化钛，保持此温度反应3.5小时，升温至90℃，反应3小时，降温

至45℃，过滤；加入15ml甲苯，于10℃下再滴入25ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至85℃，反应5小时，降温至40℃，过滤，己烷洗涤3次(每次洗涤加己烷40ml)；然后加入己烷10mL，加入0.45克给电子体(16)，搅拌，升温至80℃反应5小时，停止搅拌，降温至30℃，静置，真空干燥，得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂，固体催化剂中Ti的质量百分含量为3.4％。

[0135] 实施例17

[0136] 给电子体(17)的合成

[0137] 在一个干净、氮气保护的300mL玻璃瓶中，于25℃加入150mL己烷、加入3克(0.0180mol)有机多元酚化合物(35)、加入0.0361mol三乙胺、加入滴加0.0361mol三乙氧基氯硅烷，搅拌，反应1.5小时。升温至60℃反应5小时。降至室温，过滤，收取滤液。真空抽除溶剂，得到给电子体(17)7.58克。^{1}H NMR(600MHz,$CDCl_3$:7.26ppm)：δ＝7.03(m,1H,Ph)；6.78(m,1H,Ph)；3.98(q,12H,CH_2)；3.01(m,1H,CH)；2.17(s,3H,CH_3-Ph)；1.25(m,24H,CH_3)；Anal.Calcd.(％)for $C_{22}H_{42}O_8Si_2$(490)：C,53.85；H,8.63；found：C,53.89；H,8.61。

[0138] 催化剂的制备

[0139] 在经过氮气充分置换过的反应器中，于室温依次加入1.0g $MgCl_2$载体，20ml甲苯，搅拌，于5℃下滴入25ml四氯化钛，保持此温度反应3.5小时，升温至90℃，反应3小时，降温至45℃，过滤；加入15ml己烷，于10℃下再滴入35ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至85℃，反应5小时，降温至40℃，过滤，己烷洗涤4次(每次洗涤加己烷35ml)；然后加入己烷15mL，加入0.46克给电子体(17)，搅拌，升温至80℃反应6小时，停止搅拌，降温至30℃，静置，真空干燥，得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂，固体催化剂中Ti的质量百分含量为3.9％。

[0140] 实施例18

[0141] 给电子体(18)的合成

[0142] 在一个干净、氮气保护的300mL玻璃瓶中，于25℃加入150mL己烷、加入3克(0.0155mol)有机多元酚化合物(36)、加入0.0310mol三乙胺、加入滴加0.0311mol三乙氧基氯硅烷，搅拌，反应1.5小时。升温至60℃反应7小时。降至室温，过滤，收取滤液。真空抽除溶剂，得到给电子体(18)7.15克。^{1}H NMR(600MHz,$CDCl_3$:7.26ppm)：δ＝7.11(m,1H,Ph)；6.81(m,1H,Ph)；3.79(q,12H,CH_2)；3.28(m,1H,CH)；3.02(m,1H,CH)；1.26-1.17(m,30H,CH_3)；Anal.Calcd.(％)for $C_{24}H_{46}O_8Si_2$(518)：C,55.56；H,8.94；found：C,55.59；H,8.95。

[0143] 催化剂的制备

[0144] 在经过氮气充分置换过的反应器中，于室温依次加入1.0g $MgCl_2$载体，20ml癸烷，搅拌，于5℃下滴入30ml四氯化钛，保持此温度反应3.5小时，升温至90℃，反应2小时，降温至45℃，过滤；加入15ml己烷，于10℃下再滴入39ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至85℃，反应7小时，降温至40℃，过滤，己烷洗涤4次(每次洗涤加己烷35ml)；然后加入己烷15mL，加入0.51克给电子体(18)，搅拌，升温至80℃反应9小时，停止搅拌，降温至30℃，静置，真空干燥，得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂，固体催化剂中Ti的质量百分含量为3.5％。

[0145] 实施例19

[0146] 给电子体(19)的合成

[0147] 在一个干净、氮气保护的300mL玻璃瓶中，于25℃加入150mL己烷、加入3克(0.0189mol)有机多元酚化合物(38)、加入0.0378mol三乙胺、加入滴加0.0378mol三乙氧基氯硅烷，搅拌，反应1.5小时。升温至60℃反应8小时。降至室温，过滤，收取滤液。真空抽除溶剂，得到给电子体(19)8.23克。^{1}H NMR(600MHz,$CDCl_3$:7.26ppm):δ＝7.86(m,3H,Ph);7.59-7.43(m,2H,Ph);7.19(d,1H,Ph);3.56(q,12H,CH_2);1.19(m,18H,CH_3);Anal.Calcd.(%)for $C_{22}H_{36}O_8Si_2$(484):C,54.52;H,7.49;found:C,54.53;H,7.53。

[0148] 催化剂的制备

[0149] 在经过氮气充分置换过的反应器中，于室温依次加入1.0g $MgCl_2$载体，20ml癸烷，搅拌，于0℃下滴入35ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至90℃，反应2小时，降温至45℃，过滤；加入15ml己烷，于10℃下再滴入39ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至75℃，反应10小时，降温至40℃，过滤，己烷洗涤4次(每次洗涤加己烷35ml)；然后加入己烷35mL，加入0.31克给电子体(19)，搅拌，升温至80℃反应9小时，停止搅拌，降温至30℃，静置，真空干燥，得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂，固体催化剂中Ti的质量百分含量为3.6％。

[0150] 实施例20

[0151] 给电子体(20)的合成

[0152] 在一个干净、氮气保护的200mL玻璃瓶中，于20℃加入100mL己烷、加入1克(0.0063mol)有机多元酚化合物(37)、加入0.0126mol三乙胺、加入滴加0.0126mol三乙氧基氯硅烷，搅拌，反应1.5小时。升温至60℃反应8小时。降至室温，过滤，收取滤液。真空抽除溶剂，得到给电子体(20)2.68克。^{1}H NMR(600MHz,$CDCl_3$:7.26ppm):δ＝7.76(m,2H,Ph);7.51(m,2H,Ph);7.31(d,2H,Ph);3.77(q,12H,CH_2);1.32(t,18H,CH_3);Anal.Calcd.(%)for $C_{22}H_{36}O_8Si_2$(484):C,54.52;H,7.49;found:C,54.49;H,7.48。

[0153] 催化剂的制备

[0154] 在经过氮气充分置换过的反应器中，于室温依次加入1.0g $MgCl_2$载体，20ml癸烷，搅拌，于0℃下滴入35ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至90℃，反应2小时，降温至45℃，过滤；加入15ml己烷，于10℃下再滴入39ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至75℃，反应10小时，降温至40℃，过滤，己烷洗涤4次(每次洗涤加己烷35ml)；然后加入己烷35mL，加入0.35克给电子体(20)，搅拌，升温至80℃反应9小时，停止搅拌，降温至30℃，静置，真空干燥，得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂，固体催化剂中Ti的质量百分含量为4.1％。

[0155] 实施例21

[0156] 给电子体(21)的合成

[0157] 在一个干净、氮气保护的200mL玻璃瓶中，于20℃加入100mL己烷、加入1克(0.0072mol)有机多元醇化合物(39)、加入0.0144mol三乙胺、加入滴加0.0144mol三甲氧基氯硅烷，搅拌，反应1.5小时。升温至60℃反应8小时。降至室温，过滤，收取滤液。真空抽除溶剂，得到给电子体(21)2.31克。^{1}H NMR(600MHz,$CDCl_3$:7.26ppm):δ＝7.19(m,4H,Ph);4.83(m,4H,CH_2);3.49(s,18H,CH_3);Anal.Calcd.(%)for $C_{14}H_{26}O_8Si_2$(378):C,44.42;H,6.92;found:C,44.38;H,6.94。

[0158] 催化剂的制备

[0159] 在经过氮气充分置换过的反应器中，于室温依次加入1.0g $MgCl_2$载体，20ml癸烷，搅拌，于0℃下滴入35ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至80℃，反应2小时，降温至45℃，过滤；加入15ml己烷，于10℃下再滴入39ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至75℃，反应5小时，降温至40℃，过滤，己烷洗涤4次(每次洗涤加己烷35ml)；然后加入己烷35mL，加入0.36克给电子体(21)，搅拌，升温至60℃反应3小时，停止搅拌，降温至30℃，静置，真空干燥，得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂，固体催化剂中Ti的质量百分含量为3.3％。

[0160] 实施例22

[0161] 给电子体(22)的合成

[0162] 在一个干净、氮气保护的200mL玻璃瓶中，于20℃加入100mL己烷、加入1克(0.0085mol)有机多元醇化合物(40)、加入0.017mol三乙胺、加入滴加0.017mol三乙氧基氯硅烷，搅拌，反应1.5小时。升温至45℃反应5小时。降至室温，过滤，收取滤液。真空抽除溶剂，得到给电子体(22)3.21克。^1H NMR(600MHz,$CDCl_3$:7.26ppm):δ＝3.59(m,16H,CH_2)；2.31(m,1H,CH)；2,09(m,1H,CH)；1.60(m,4H,CH_2)；1.19(t,18H,CH_3)；Anal.Calcd.(％)for $C_{18}H_{40}O_8Si_2$(440):C,49.06;H,9.15;found:C,49.03;H,9.12。

[0163] 催化剂的制备

[0164] 在经过氮气充分置换过的反应器中，于室温依次加入1.0g $Mg(OEt)_2$载体，20ml癸烷，搅拌，于0℃下滴入35ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至80℃，反应2小时，降温至45℃，过滤；加入15ml己烷，于10℃下再滴入39ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至75℃，反应5小时，降温至40℃，过滤，己烷洗涤4次(每次洗涤加己烷35ml)；然后加入己烷35mL，加入0.39克给电子体(22)，搅拌，升温至60℃反应3小时，停止搅拌，降温至30℃，静置，真空干燥，得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂，固体催化剂中Ti的质量百分含量为2.8％。

[0165] 实施例23

[0166] 给电子体(23)的合成

[0167] 在一个干净、氮气保护的300mL玻璃瓶中，于20℃加入150mL己烷、加入3克(0.0125mol)有机多元醇化合物(41)、加入0.025mol三乙胺、加入滴加0.025mol三甲氧基氯硅烷，搅拌，反应1.5小时。升温至45℃反应5小时。降至室温，过滤，收取滤液。真空抽除溶剂，得到给电子体(23)5.52克。^1H NMR(600MHz,CDCl3:7.26ppm):δ＝7.81(m,2H,Ph)；7.41-7.29(m,6H,Ph)；4.49(d,1H,Cy)；3.91(m,1H,CH)；3.65(q,4H,CH_2)；2.41(s,18H,CH_3)；Anal.Calcd.(％)for $C_{22}H_{32}O_8Si_2$(480.66):C,54.97;H,6.71;found:C,55.01;H,6.73。

[0168] 催化剂的制备

[0169] 在经过氮气充分置换过的反应器中，于室温依次加入1.0g $MgCl_2$载体，20ml癸烷，搅拌，于10℃下滴入35ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至80℃，反应2小时，降温至45℃，过滤；加入20ml己烷，于10℃下再滴入39ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至75℃，反应5小时，降温至40℃，过滤，己烷洗涤4次(每次洗涤加己烷35ml)；然后加入己烷55mL，加入0.36克给电子体(23)，搅拌，升温至60℃反应6小时，停止搅拌，降温至30℃，静置，真空干燥，得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂，固体催化剂中Ti的质量百分含量为3.6％。

[0170] 对比例1

[0171] 在经过氮气充分置换过的反应器中，于室温依次加入1.0g $MgCl_2$载体，20ml癸烷，搅拌，于10℃下滴入35ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至80℃，反应2小时，降温至45℃，过滤；加入20ml己烷，于10℃下再滴入39ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至75℃，反应5小时，降温至40℃，过滤，己烷洗涤4次(每次洗涤加己烷35ml)；然后加入己烷25mL，加入0.42克给电子体邻苯二甲酸二庚酯，搅拌，升温至60℃反应6小时，停止搅拌，降温至30℃，静置，真空干燥，得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂，固体催化剂中Ti的质量百分含量为3.7％。

[0172] 丙烯聚合：

[0173] (1)加外给电子体C-Donor：5升不锈钢高压釜，催化剂10mg，三乙基铝作助催化剂，Al/Ti＝110(mol/mol)，Si/Ti＝85(mol/mol，外给电子体是C-Donor)；聚合条件是70℃，聚合压力3.5MPa，0.1MPa氢气；催化效率；3.51kg PP/(g cat.2h)；等规度97.3％；熔点164.3℃；熔融指数3.5/10min。

[0174] (2)不加外给电子体：5升不锈钢高压釜，催化剂10mg，，三乙基铝作助催化剂，Al/Ti＝110(mol/mol)；聚合条件是70℃，聚合压力3.5MPa，0.1MPa氢气；催化效率，3.38kg PP/(g cat.2h)；等规度92.6％；熔点160.8℃；熔融指数21.3/10min。

[0175] 对比例2

[0176] 在经过氮气充分置换过的反应器中，于室温依次加入1.0g $MgCl_2$载体，20ml癸烷，搅拌，于10℃下滴入35ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至80℃，反应2小时，降温至45℃，过滤；加入20ml己烷，于10℃下再滴入39ml四氯化钛，保持此温度反应1.5小时，升温至75℃，反应5小时，降温至40℃，过滤，己烷洗涤4次(每次洗涤加己烷35ml)；然后加入己烷25mL，加入0.42克给电子体琥铂酸酯，搅拌，升温至60℃反应6小时，停止搅拌，降温至30℃，静置，真空干燥，得到流动性好、粒径分布均匀、呈球形的粉末状固体催化剂，固体催化剂中Ti的质量百分含量为3.3％。

[0177] 丙烯聚合：

[0178] (1)加外给电子体C-Donor：5升不锈钢高压釜，催化剂10mg，三乙基铝作助催化剂，Al/Ti＝110(mol/mol)，Si/Ti＝85(mol/mol，外给电子体是C-Donor)；聚合条件是70℃，聚合压力3.5MPa，0.1MPa氢气；催化效率，3.2kg PP/(g cat.2h)；等规度97％；熔点164.1℃；熔融指数3.8/10min。

[0179] (2)不加外给电子体：5升不锈钢高压釜，催化剂10mg，三乙基铝作助催化剂，Al/Ti＝110(mol/mol)；聚合条件是70℃，聚合压力3.5MPa，0.1MPa氢气；催化效率，3.3kg PP/(g cat.2h)；等规度91.5％；熔点160.1℃；熔融指数27.9/10min。

[0180] 应用方式一

[0181] 丙烯聚合，采用实施例1-23所制备的催化剂。

[0182] 将5升不锈钢高压釜经氮气充分置换后，依次向釜中加入催化剂10mg，助催化剂$AlEt_3$的己烷溶液1.0ml(1.0mol/ml)，3.5MPa液体丙烯，0.1MPa氢气，搅拌，升温至70℃反应1小时，收集聚合产物；60℃真空干燥3小时至恒重，称重，取样进行正庚烷不溶物测定。

[0183] 应用方式一计算表征所得催化剂催化效率及聚合物性能指标如表1所示。

[0184] 应用方式二

[0185] 丙烯共聚合，采用实施例1-23所制备的催化剂。

[0186] 将5升不锈钢高压釜经氮气充分置换后，依次向釜中加入催化剂10mg，助催化剂$AlEt_3$的己烷溶液1.0ml(1.0mol/ml)，3.5MPa液体丙烯，乙烯分压0.5MPa，0.1MPa氢气，搅拌，升温至70℃反应1小时，收集聚合产物；60℃真空干燥3小时至恒重，称重。

[0187] 应用方式二计算表征所得催化剂催化效率及聚合物性能指标如表2所示。

[0188] 表1应用方式一

[0189]

实施例	催化效率 kg PP/(g cat.2h)	等规度 (%)	熔点 (℃)	熔融指数 (g/10 min)
实施例 1	132.3	98.0	164.5	5.2
实施例 2	171.2	97.7	164.5	4.3
实施例 3	153.1	98.3	165.6	5.5
实施例 4	91.6	98.9	165.8	3.6
实施例 5	98.5	98.3	165.9	4.1
实施例 6	183.5	99.1	165.6	3.3
实施例 7	180.7	99.1	165.7	4.7
实施例 8	180.9	99.2	165.7	4.5
实施例 9	171.5	99.0	165.8	5.2

[0190]

实施例 10	136.6	99.1	165.6	3.5
实施例 11	190.8	98.6	165.3	5.7
实施例 12	191.3	97.8	164.5	5.8
实施例 13	162.2	99.1	165.5	6.1
实施例 14	136.6	99.0	165.4	8.4
实施例 15	151.7	99.1	165.6	4.1
实施例 16	146.3	98.0	165.6	6.4
实施例 17	110.2	98.5	165.7	3.8
实施例 18	131.6	97.6	165.2	3.7
实施例 19	130.5	98.1	165.7	5.4
实施例 20	81.8	98.0	165.3	3.4
实施例 21	79.6	98.3	165.4	4.1
实施例 22	88.7	98.1	165.4	3.4
实施例 23	91.6	98.6	165.6	3.8

[0191] 表2应用方式二

[0192]

实施例	催化效率 kg PP/(g cat.2h)	乙烯含量（mol%）	熔点（℃）	熔融指数 (g/10 min)
实施例 1	112.6	3.1	138.3	22.7
实施例 2	143.5	5.1	132.8	27.2
实施例 3	133.6	4.3	131.0	25.5
实施例 4	87.8	3.9	130.1	23.8
实施例 5	78.7	5.6	125.6	26.6
实施例 6	123.7	8.5	121.5	39.3
实施例 7	140.5	9.3	120.1	40.6
实施例 8	133.5	7.2	122.4	37.1
实施例 9	123.6	6.5	125.2	35.2
实施例 10	101.8	10.1	120.0	49.1
实施例 11	151.5	12.1	111.8	46.3
实施例 12	145.2	17.2	110.1	52.3

[0193]

实施例 13	152.1	8.6	122.3	33.5
实施例 14	121.3	8.3	122.9	32.8
实施例 15	116.3	8.1	123.2	35.7
实施例 16	111.8	9.6	120.4	36.6
实施例 17	102.5	9.3	120.9	37.6
实施例 18	121.7	9.1	121.1	36.3
实施例 19	111.3	9.0	121.6	38.7
实施例 20	82.5	7.7	123.1	32.6
实施例 21	75.8	8.6	125.6	33.5
实施例 22	75.6	8.2	124.2	30.4
实施例 23	81.8	8.1	123.6	26.6