

用于烯烃聚合的催化剂组分、催化剂及其应用

5 相关技术的交叉引用

本申请要求享有 2016 年 9 月 23 日提交的申请文件的优先权：

1. “一种用于烯烃聚合的催化剂组分、催化剂及其应用”的中国专利申请CN 201610847284.7;
 2. “一种用于烯烃聚合的催化剂组分、催化剂及其应用”的中国专利申请CN 201610847281.3;
 3. “一种用于烯烃聚合的催化剂组分、催化剂及其应用”的中国专利申请CN 201610847600.0;
 4. “一种用于烯烃聚合的催化剂组分、催化剂及其应用”的中国专利申请CN 201610847664.0。
- 上述文件的全部内容通过引用并入本文中。

技术领域

本发明涉及一种用于烯烃聚合的催化剂组分、催化剂及其应用，属于石油化工领域。

20 背景技术

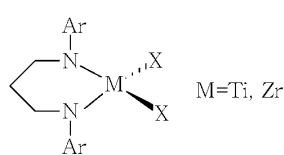
烯烃聚合催化剂可分为三大类，即传统的 Ziegler-Natta 催化剂、茂金属催化剂以及非茂金属催化剂。对于传统的丙烯聚合 Ziegler-Natta 催化剂而言，随着催化剂中的给电子化合物的发展，聚烯烃催化剂也不断地更新换代。催化剂的研发从第一代的 $\text{TiCl}_3/\text{AlCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 体系和第二代的 $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 体系，到第三代的以氯化镁为载体、单酯或芳香二元酸酯为内给电子体、硅烷为外给电子体的 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{ED} \cdot \text{MgCl}_2/\text{AlR}_3 \cdot \text{ED}$ 体系以及新开发的二醚类、二酯类为内给电子体的催化剂体系，催化剂的催化聚合反应活性以及所得到的聚丙烯等规度都有了很大幅度的提高。在现有技术中，用于丙烯聚合的钛催化剂体系多以镁、钛、卤素和给电子体作为基本成分，其中给电子化合物是催化剂组分中必不可少的组分之一。目前，已公开了多种给电子化合物，如一元羧酸酯或多元羧酸酯、酸酐、酮、单醚或多醚、醇、胺等及其衍生物，其中较为常用的是芳香二元羧酸酯类，例如邻苯二甲酸二正丁酯（DNBP）或邻苯二甲酸二异丁酯（DIBP）等，可参见美国专利 US4784983。美国专利 US4971937 和欧洲专利 EP0728769 所公开的用于烯烃聚合反应催化剂的组分中，采用了特殊的含有两个醚基团的 1, 3-二醚类化

合物为给电子体, 如 2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二甲氧基丙烷、2, 2-二异丁基-1, 3-二甲氧基丙烷和 9, 9-二(甲氧甲基) 芴等。其后又公开了一类特殊的二元脂肪族羧酸酯类化合物, 如琥珀酸酯、丙二酸酯、戊二酸酯等(参见 WO98/56830、WO98/56834、WO01/57099、WO01/63231 和 WO00/55215), 这类给电子化合物的使用不仅可提高催化剂的活性, 且所得丙烯聚合物的

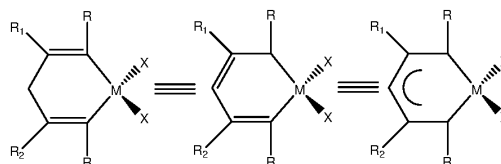
5 分子量分布明显加宽。

最常见的非茂金属烯烃聚合催化剂是含有 C=N 类多齿配体的过渡金属配合物, 如 Brookhart 等人首次发现二亚胺后过渡金属配合物在催化烯烃聚合时具有较高的催化活性 (Johnson L.K., Killian C.M., Brookhart M., *J.Am.Chem.Soc.*, 1995, 117, 6414; Johnson L.K., Ecking S.M., Brookhart M., *J.Am.Chem.Soc.*, 1996, 118, 267)。自此以后, 对非茂金属有机配合物

10 物的研究引起了人们的极大兴趣。McConville 等人于 1996 年报道了一类螯合 β -二胺的 Ti、Zr 金属配合物(如式 1), 其是第一例高活性催化烯烃聚合的含 N-N 类多齿配体的前过渡金属配合物 (Scollard J.D., Mcconville D.H., Payne N.C., Vittal J.J., *Macromolecules*, 1996, 29, 5241; Scollard J.D., Mcconville D.H., *J.Am.Chem.Soc.*, 1996, 118, 10008)。



式 1



式 2

15 β -二胺类配合物(如式 2)也是一类重要的含 N-N 类配体的非茂金属烯烃聚合催化剂。由于其结构的特点, 配体的空间位阻和电子效应很容易通过芳胺上的取代基的改变而易于调控, 不同的金属以及配体环境的改变, β -二胺类配体可以通过不同的成键方式与不同金属配伍形成相应的金属配合物, 且该类配体化合物具有合成简单、易于进行结构方面的调控等特点, 是较为理想的研究结构与催化剂性能关系的配合物, 因此该类结构的配体化合物引起了

20 人们的广泛关注 (Bourget-Merle L., Lappert M.F., Severn J.R., *Chem. Rev.*, 2002, 102, 3031; Kim W.K., Fevola M.J., Liable-Sands L.M., Rheingold A.L., Theopold K.H., *Organometallics*, 1998, 17, 4541; Jin X., Novak B.M., *Macromolecules*, 2000, 33, 6205)。

中石化北京化工研究院聚乙烯室于专利 CN00107258.7 中公开了一类双齿配体的金属络合物, 用于乙烯及其共聚合反应。随后分别于专利 CN02129548.4 (2002 年)、专利 200410086388.8 (2004 年) 及专利 200710176588.6 (2007 年) 中公开了一种类似的过渡金属配合物催化剂, 用于乙烯及其共聚合反应。中科院上海有机所的专利 201010554473.8 和 201010108695.7 公开了一类类似结构的多齿配体金属催化剂, 用于乙烯及其共聚合反应制备超

30 低支化度的高分子量聚乙烯。

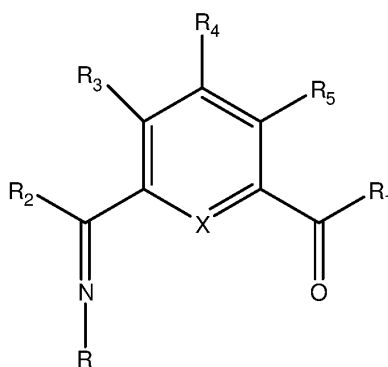
在上述相关的专利报道中, 用于烯烃聚合的催化剂均为相应的配体金属化合物。截至目

前为止，尚未见有该类配体化合物直接应用于丙烯聚合催化剂的制备及其在丙烯聚合反应方面的相关报道。

发明内容

- 5 鉴于以上现有技术的不足，本发明的目的在于研制一种用于烯烃聚合的催化剂组分及其催化剂和应用。在催化剂制备过程中加入如式 I 所示的内给电子体（酮亚胺类化合物），组成新型的催化聚合反应体系。使用该催化剂用于烯烃尤其是丙烯聚合反应时，具有长周期的较高活性，良好的氢调敏感性，所得聚合物等规度指数可调、分子量分布较宽的特点。

- 为实现上述目的，本发明提供了一种用于烯烃聚合的催化剂组分，所述催化剂组分中含有镁、钛、卤素和内给电子体，所述内给电子体包括式 I 所示的酮亚胺类化合物，



式 I

- 在式 I 中，R 选自羟基、含或不含卤素原子取代基的 C₁~C₂₀ 的烷基、含或不含卤素原子取代基的 C₂~C₂₀ 烯基或含或不含卤素原子取代基的 C₆~C₃₀ 的芳香基；R₁~R₅ 可相同或不同，
15 分别独立地为氢、C₁~C₂₀ 的烷基、C₂~C₂₀ 的烯基、C₆~C₃₀ 的芳烷基、C₆~C₃₀ 的烷芳基、C₉~C₄₀ 的稠环芳香基团、卤素原子、羟基或 C₁~C₂₀ 的烷氧基；X 选自卤素、氮、氧、磷或硅杂原子、取代或未取代的烷基、C₅~C₂₀ 的环烷基、C₆~C₃₀ 的芳基或 C₉~C₄₀ 的稠环芳基。

- 根据一些优选实施例，R 为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、羟烷基、苯基、卤苯基、烷基取代的苯基、萘基、联苯基或含杂环化合物的基团；所述含杂环化合物的基团优选含吡咯的基团、含吡啶的基团、含噻啶的基团或含喹啉的基团。根据一些更优选的实施例，R 选自 2, 6-二烷基苯基（例如 2, 6-二甲基苯基、2, 6-二乙基苯基、2, 6-二异丙基苯基）、2, 4, 6-三烷基苯基（例如 2, 4, 6-三甲基苯基、2, 4, 6-三乙基苯基、2, 4, 6-三异丙基苯基）、羟烷基取代的苯基（例如羟丙基苯基）、3-喹啉基、1-萘基、苄基和 8-喹啉基。

- 25 根据一些优选实施例，R₃~R₅ 各自独立为氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基或异丁基。

根据一些优选实施例， R_1 和 R_2 各自独立选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基和异丁基。

根据一些优选实施例，X 为氮原子或 CH。

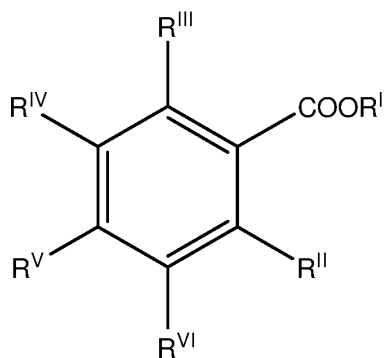
在本发明中，式 I 所示的酮亚胺类化合物优选为：6-(丁亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(己亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(戊亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(辛亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(苄亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(4-羟基丁亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(2-羟基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(2, 6-二甲基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(2-萘亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(1-萘亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(4-氯苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(4-三氟甲基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(2-三氟甲基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(2-羟基-4-氯苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(8-喹啉亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(4-喹啉亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(3-喹啉亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(2, 4, 6-三甲基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(2-乙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(4-乙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(2-丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(4-丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(3-丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(2-丁基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、6-(4-丁基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶、3-(苯亚胺基)乙基苯乙酮、3-(2,6-二甲基苯亚胺基)乙基苯乙酮、3-(2,6-二异丙基苯亚胺基)乙基苯乙酮、3-(2-萘亚胺基)乙基苯乙酮、3-(苄亚胺基)乙基苯乙酮、3-(8-喹啉亚胺基)乙基苯乙酮、3-(2-喹啉亚胺基)乙基苯乙酮、6-(丁亚胺基)乙基-2-丙酰基吡啶、6-(己亚胺基)乙基-2-丙酰基吡啶、6-(2, 6-二甲基苯亚胺基)乙基-2-丙酰基吡啶、6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-丙酰基吡啶、6-(苯亚胺基)乙基-2-丙酰基吡啶、6-(戊亚胺基)乙基-2-丁酰基吡啶、6-(2-萘亚胺基)乙基-2-丁酰基吡啶、6-(丁亚胺基)丙基-2-丙酰基吡啶、6-(己亚胺基)丁基-2-丙酰基吡啶、6-(2, 6-二甲基苯亚胺基)丙基-2-丙酰基吡啶、6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)丙基-2-丙酰基吡啶、6-(苯亚胺基)丙基-2-丙酰基吡啶、6-(戊亚胺基)丙基-2-丁酰基吡啶和 6-(2-萘亚胺基)丙基-2-丁酰基吡啶中的一种或多种。

根据一些优选实施方式，基于所述催化剂组分的重量，所述镁的含量为 5 wt%-50wt%，钛的含量为 1.0 wt%-8.0wt%，卤素的含量为 10 wt%-70wt%，内给电子体的总含量为 0.1 wt%-20wt%。

在本发明的优选实施方式中，所述内给电子体可进一步包括至少一种其他给电子化合物。优选地，所述其他给电子化合物选自芳香羧酸酯类化合物、二醇酯类化合物、二酚酯类化合物和二醚类化合物中的一种、两种或三种。

在本发明的优选实施方式中，所述式 I 所示的酮亚胺类化合物与所述其他给电子化合物的摩尔比为 1: (0.05-20)，优选为 1: (0.1-10)。

根据本发明的优选实施方式，所述芳香羧酸酯类化合物结构如式 II 所示，



式 II

5 式 II 中， R^I 为含或不含卤素原子取代基的 $C_1\sim C_{20}$ 的烷基、含或不含卤素原子取代基的 $C_2\sim C_{20}$ 烯基、含或不含卤素原子取代基的 $C_2\sim C_{20}$ 炔基、或含或不含卤素原子取代基的 $C_6\sim C_{30}$ 的烷芳基； R^{II} 为 $C_1\sim C_{20}$ 的烷基、 $C_2\sim C_{20}$ 的烯基、 $C_2\sim C_{20}$ 的炔基或 $C_6\sim C_{30}$ 的烷芳基或酯基或酰胺基； R^{III} 、 R^{IV} 、 R^V 和 R^{VI} 相同或不同，为 $C_1\sim C_{20}$ 的烷基、 $C_2\sim C_{20}$ 烯基、 $C_2\sim C_{20}$ 炔基、 $C_1\sim C_{20}$ 的烷氧基、 $C_6\sim C_{30}$ 的芳烷基、 $C_6\sim C_{30}$ 的烷芳基、 $C_9\sim C_{40}$ 的稠环芳香基团或卤素。

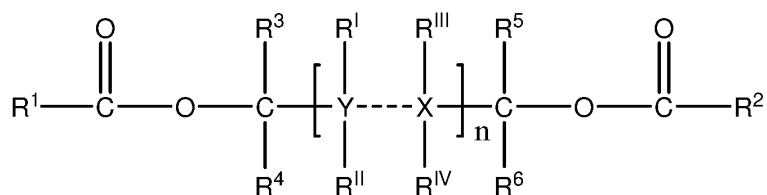
10 根据一些实施方式，式 II 中， R^I 为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、己基、乙烯基、烯丙基、乙炔基、苯基、卤苯基、烷基取代的苯基、萘基或联苯基。

根据一些实施方式，式 II 中， R^{II} 为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、己基、乙烯基、烯丙基、乙炔基、苯基、卤苯基、
15 烷基取代的苯基、萘基、联苯基、乙氧甲酰基、丙氧甲酰基、异丙氧甲酰基、丁氧甲酰基、异丁氧甲酰基、己氧甲酰基、异己氧甲酰基、新己氧甲酰基、庚氧甲酰基、异庚氧甲酰基、新庚氧甲酰基、辛氧甲酰基、异辛氧甲酰基或新辛氧甲酰基。

在本发明中，所述芳香羧酸酯类化合物可以选自苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸戊酯、苯甲酸己酯、苯甲酸庚酯、苯甲酸辛酯、苯甲酸壬酯、苯甲酸癸酯、苯甲
20 酸异丁酯、苯甲酸异戊酯、苯甲酸异己酯、苯甲酸异庚酯、苯甲酸异辛酯、苯甲酸异壬酯、苯甲酸异癸酯、苯甲酸新戊酯、苯甲酸新己酯、苯甲酸新庚酯、苯甲酸新辛酯、苯甲酸辛壬酯、苯甲酸新癸酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丙酯、邻苯二甲酸二异丁酯
(DIBP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DNBP)、邻苯二甲酸二正戊酯、邻苯二甲酸二异戊酯、
邻苯二甲酸二新戊酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二庚酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二
25 甲酸二壬酯、邻苯二甲酸二异己酯、邻苯二甲酸二异庚酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二异壬酯、3-甲基邻苯二甲酸二异丁酯、3-甲基邻苯二甲酸二正丁酯、3-甲基邻苯二甲酸

- 二异戊酯、3-甲基邻苯二甲酸二正戊酯、3-甲基邻苯二甲酸二异辛酯、3-甲基邻苯二甲酸二正辛酯、3-乙基邻苯二甲酸二异丁酯、3-乙基邻苯二甲酸二正丁酯、3-乙基邻苯二甲酸二正辛酯、3-乙基邻苯二甲酸二异丁酯、3-乙基邻苯二甲酸二正戊酯、3-乙基邻苯二甲酸二异戊酯、3-丙基邻苯二甲酸二异丁酯、3-丙基邻苯二甲酸二正丁酯、3-氯邻苯二甲酸二异丁酯、
- 5 3-丁基邻苯二甲酸二异丁酯、3-丁基邻苯二甲酸二正丁酯、4-丁基邻苯二甲酸二正丁酯、4-丙基邻苯二甲酸二异丁酯、4-丁基邻苯二甲酸二异戊酯、4-氯邻苯二甲酸二正丁酯、4-氯邻苯二甲酸二异丁酯、4-氯邻苯二甲酸二正辛酯、4-甲氧基邻苯二甲酸二正丁酯和 4-甲氧基邻苯二甲酸二异丁酯中的一种或多种。

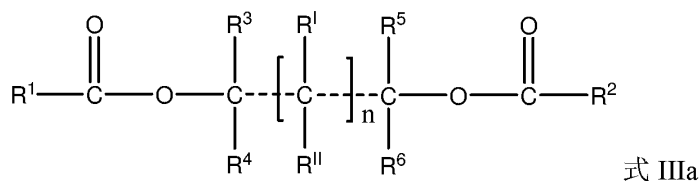
根据本发明的优选实施方式，所述二醇酯类化合物的结构如式 III 所示，



式 III

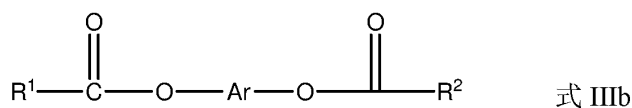
- 式 III 中，X 和 Y 独立地选自碳、氧、硫、氮、硼或硅； R^1 和 R^2 相同或不同，分别独立地为卤素、烷基、环烷基、芳基、烯烃基、稠环芳基或酯基； $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 相同或不同，分别独立地为氢或取代或未取代的烷基、环烷基、芳基、烯烃基、稠环芳基或酯基； $\text{R}^I \sim \text{R}^{IV}$ 相同或不同，分别独立地为氢或取代或未取代的烷基、环烷基、芳基、烯烃基、稠环芳基或酯基； $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 及 $\text{R}^I \sim \text{R}^{IV}$ 基团上任选包含一个或多个杂原子作为碳或氢原子或二者的取代物，所述杂原子为氧、硫、氮、硼、硅、磷或卤素原子； $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 及 $\text{R}^I \sim \text{R}^{IV}$ 基团中的一个或多个可以连接成环；n 为 0~10 的整数。

根据一些优选实施例，所述二醇酯类化合物的结构如式 IIIa 所示：



- 式 IIIa 中， R^1 、 R^2 以及 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 相同或不同，分别独立地为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 的烷基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ 的环烷基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ 的烯基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ 的芳烷基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ 的烷芳基、 $\text{C}_9 \sim \text{C}_{40}$ 的稠环芳香基团或酯基； R^I 和 R^{II} 相同或不同，分别独立地为氢、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 的烷基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ 的环烷基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ 的烯基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ 的芳烷基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ 的烷芳基、 $\text{C}_9 \sim \text{C}_{40}$ 的稠环芳香基团或酯基； $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 及 $\text{R}^I \sim \text{R}^{IV}$ 基团上任选包含一个或多个杂原子作为碳或氢原子或二者的取代物，所述杂原子为氧、硫、氮、硼、硅、磷或卤素原子； $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 、 R^I 、 R^{II} 基团中的一个或多个可以连接成环；n 为 1~5 的整数。

根据一个实施例, 所述二醇酯类化合物为二酚酯类化合物, 其结构式为:



式 IIIb 中, R^1 、 R^2 相同或不同, 分别独立地为 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 的烷基、 $\text{C}_3\sim\text{C}_{20}$ 的环烷基、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ 的烯基、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{30}$ 的芳烷基、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{30}$ 的烷芳基、 $\text{C}_9\sim\text{C}_{40}$ 的稠环芳香基团或酯基; Ar 为 $\text{C}_6\sim\text{C}_{30}$ 的芳基、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{30}$ 的烷芳基或 $\text{C}_9\sim\text{C}_{40}$ 的稠环芳香基团。

优选地, 在式 III、式 IIIa 和/或式 IIIb 中, R^1 和 R^2 独立地选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、羟烷基、苯基、卤苯基、烷基取代的苯基、萘基、联苯基或含杂环化合物的基团; 所述含杂环化合物的基团优选含吡咯的基团、含吡啶的基团、噻啶的基团或含喹啉的基团。

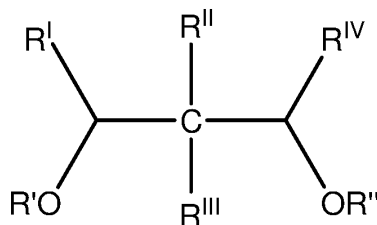
10 优选地, 在式 III 和式 IIIa 中, R^1 和 R^2 独立地选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、羟烷基、苯基、卤苯基、烷基取代的苯基等。

根据一些优选实施例, 在式 III 和/或式 IIIa 中, R^1 和 R^2 连接成环, 如取代的或未取代的茚环。

15 优选地, 所述二醇酯类或二酚酯类化合物选自 2-异丙基-1, 3-二苯甲羧基丙烷、2-丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷、2-环己基-1, 3-二苯甲羧基丙烷、2-苄基-1, 3-二苯甲羧基丙烷、2-苯基-1, 3-二苯甲羧基丙烷、2-(1-萘基)-1, 3-二苯甲羧基丙烷、2-异丙基-1, 3-二乙羧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二苯甲羧基丙烷、2-异丙基-2-异丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二丙羧基丙烷、2-异丙基-2-丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1-苯甲羧基-3-丁羧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1-苯甲羧基-3-肉桂羧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1-苯甲羧基-3-乙羧基丙烷、2, 2-二环戊基-1, 3-二苯甲羧基丙烷、2, 2-二环己基-1, 3-二苯甲羧基丙烷、2, 2-二丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷、2, 2-二异丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷、2, 2-二异丙基-1, 3-二苯甲羧基丙烷、2, 2-二乙基-1, 3-二苯甲羧基丙烷、2-乙基-2-丁基-1, 3-二苯甲羧基丙烷、2, 4-二苯甲羧基戊烷、3-乙基-2, 4-二苯甲羧基戊烷、3-甲基-2, 4-二苯甲羧基戊烷、3-丙基-2, 4-二苯甲羧基戊烷、3-异丙基-2, 4-二苯甲羧基戊烷、2, 4-二(2-丙基苯甲羧基)戊烷、2, 4-二(4-丙基苯甲羧基)戊烷、2, 4-二(2, 4-二甲基苯甲羧基)戊烷、2, 4-二(2, 4-二氯苯甲羧基)戊烷、2, 4-二(4-氯苯甲羧基)戊烷、2, 4-二(4-异丙基苯甲羧基)戊烷、2, 4-二(4-丁基苯甲羧基)戊烷、2, 4-二(4-异丁基苯甲羧基)戊烷、3, 5-二苯甲羧基庚烷、4-乙基-3, 5-二苯甲羧基庚烷、4-丙基-3, 5-二苯甲羧基庚烷、4-异丙基-3, 5-二苯甲羧基庚烷、3, 5-二(4-丙基苯甲羧基)庚烷、3, 5-二(4-异丙基苯甲羧基)庚烷、3, 5-二(4-异丁基苯甲羧基)庚烷、3, 5-二(4-丁基苯甲羧基)庚烷、2-苯甲羧基-4-(4-异丁基苯甲羧基)戊烷、2-苯甲羧基-4-(4-丁基苯甲羧基)戊烷、2-苯甲羧基-4-(4-丙基苯甲羧基)戊烷、3-苯甲羧基-5-(4-异丁基苯甲羧基)庚烷、3-苯甲羧基-5-(4-丁基苯甲羧基)庚烷、3-苯甲

羧基-5-(4-丙基苯甲羧基)庚烷、9,9-二苯甲羧基甲基苄、9,9-二丙羧基甲基苄、9,9-二异丁羧基甲基苄、9,9-二丁羧基甲基苄、9,9-二苯甲羧基甲基-4-叔丁基苄、9,9-二苯甲羧基甲基-4-丙基苄、9,9-二苯甲羧基甲基-1,2,3,4-四氢苄、9,9-二苯甲羧基甲基-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢苄、9,9-二苯甲羧基甲基-2,3,6,7-二苯丙茛、9,9-二苯甲羧基甲基-1,8-二氯苄、7,7-二苯甲羧基甲基-2,5-二降冰片二烯、1,4-二苯甲羧基丁烷、2,3-二异丙基-1,4-二苯甲羧基丁烷、2,3-二丁基-1,4-二苯甲羧基丁烷、1,2-二苯甲羧基苯、3-乙基-1,2-二苯甲羧基苯、4-丁基-1,2-二苯甲羧基苯、1,8-二苯甲羧基萘、2-乙基-1,8-二苯甲羧基萘、2-丙基-1,8-二苯甲羧基萘、2-丁基-1,8-二苯甲羧基萘、4-丁基-1,8-二苯甲羧基萘、4-异丁基-1,8-二苯甲羧基萘、4-异丙基-1,8-二苯甲羧基萘和4-丙基-1,8-二苯甲羧基萘中的一种或多种。

10 根据本发明的优选实施方式,所述二醚类化合物的结构如式IV所示,



式IV

式IV中,R'和R''相同或不同,分别独立地为C₁~C₂₀的烷基;n为0-6的整数;R^I~R^{IV}相同或不同,分别独立地为氢、烷氧基、取代的胺基、卤素原子、C₁~C₂₀的烷基或C₆~C₂₀的芳基,且R^I~R^{IV}基团中的两个或多个可键接成环。

根据一些优选实施例,式IV中,R'和R''为C₁~C₂₀的烷基,优选为甲基、乙基或异丙基。

根据一些优选实施例,式IV中,R^I~R^{IV}为C₁~C₂₀的烷基,优选为甲基、乙基、异丙基、正丁基、异丁基、正丙基、正戊基、异戊基、正己基或异己基。

在本发明中,所述二醚类化合物优选为2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-(1-萘基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环戊基-1,3-二苯氧基丙烷、2,2-二环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-乙基-2-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,4-二甲氧基戊烷、3-乙基-2,4-二甲氧基戊烷、3-甲基-2,4-二甲氧基戊烷、3-丙基-2,4-二甲氧基戊烷、3-异丙基-2,4-二甲氧基戊烷、3,5-二甲氧基庚烷、4-乙基-3,5-二甲氧基庚烷、4-丙基-3,5-二甲氧基庚烷、4-异丙基-3,5-二甲氧基庚烷、9,9-二甲氧基甲基苄、9,9-二甲氧基甲基-4-叔丁基苄、9,9-二甲氧基甲基-4-丙基苄、9,9-二甲氧基甲基-1,2,3,4-四

氢茆、9,9-二甲氧基甲基-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢茆、9,9-二甲氧基甲基-2,3,6,7-二苯丙茆、9,9-二甲氧基甲基-1,8-二氯茆、7,7-二甲氧基甲基-2,5-二降冰片二烯、1,4-二甲氧基丁烷、2,3-二异丙基-1,4-二甲氧基丁烷、2,3-二丁基-1,4-二甲氧基丁烷、1,2-二甲氧基苯、3-乙基-1,2-二甲氧基苯、4-丁基-1,2-二甲氧基苯、1,8-二甲氧基萘、2-乙基-1,8-二甲氧基萘、2-丙基-1,8-二甲氧基萘、2-丁基-1,8-二甲氧基萘、4-丁基-1,8-二甲氧基萘、4-异丁基-1,8-二甲氧基萘、4-异丙基-1,8-二甲氧基萘和4-丙基-1,8-二甲氧基萘中的一种或多种。

本发明提供的所述催化剂组分可通过以下任选的方法制备：

方法 1：将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。将内给电子体负载于固体物上，再用四卤化钛或惰性稀释剂处理，得到包括钛、镁、卤素、给电子体等成分的固体催化剂组分。

所述有机环氧化合物优选包括 $C_2 \sim C_{15}$ 的脂肪族烷烃、烯烃、二烯烃、卤代脂肪族烯烃、二烯烃的氧化物、缩水甘油醚和内醚中的至少一种。具体化合物如环氧丁烷、环氧丙烷、环氧乙烷、丁二烯氧化物，丁二烯双氧化物、环氧氯丙烷、环氧氯丁烷、环氧氯戊烷、甲基缩水甘油醚、二缩水甘油醚、四氢呋喃、四氢吡喃等。更优选包括环氧乙烷、环氧丙烷、环氧氯丙烷、四氢呋喃、四氢吡喃。

所述有机磷化合物优选包括正磷酸或亚磷酸的烷基酯或卤代烷基酯，该有机磷化合物的具体例子如正磷酸三甲酯、正磷酸三乙酯、正磷酸三丁酯、正磷酸三戊酯、正磷酸三己酯、正磷酸三庚酯、正磷酸三辛酯、正磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯或亚磷酸苯甲酯等，更优选正磷酸三丁酯、正磷酸三乙酯。

所述惰性稀释剂优选自 $C_5 \sim C_{20}$ 的烷烃、环烷烃和芳烃中的至少一种，如己烷、庚烷、辛烷、癸烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯或其衍生物等，更优选包括己烷、甲苯。

方法 2：将卤化镁或有机镁化合物、醇类化合物和钛酸酯类或卤化钛化合物在惰性溶剂中充分混合搅拌，加热后冷却得到球型载体或加入惰性溶剂得到均匀的醇合物溶液。将上述载体或均匀溶液与四卤化钛或其衍生物混合，低温下维持一段时间后加热升温，加入内给电子体，然后用四卤化钛或惰性稀释剂处理，最后经过过滤、洗涤、干燥后得到包括钛、镁、卤素、给电子体等成分的固体催化剂组分。

所述卤化镁优选包括氯化镁、溴化镁、碘化镁、甲氧基氯化镁、乙氧基氯化镁、丙氧基氯化镁、丁氧基氯化镁等中的至少一种，更优选氯化镁和/或乙氧基氯化镁。

所述有机镁化合物优选包括二甲基镁、二乙基镁、二丙基镁、二丁基镁、甲基乙基镁、甲基丙基镁、甲基丁基镁、乙基丙基镁、乙基丁基镁、二甲氧基镁、二乙氧基镁、二丙氧基镁、乙氧基乙基镁、二丁氧基镁、二异丁氧基镁等中的至少一种，更优选二丁基镁、二乙基

镁或二乙氧基镁。

方法 3：将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，加入内给电子体。将上述溶液与四卤化钛或其衍生物混合，低温下维持一段时间后加热升温，再用四卤化钛或惰性稀释剂处理，最后经过滤、洗涤、干燥后得到包括钛、镁、卤素、给电子体等成分的固体催化剂组分。

方法 4：将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，加入内给电子体。将上述均匀溶液与四卤化钛或其衍生物混合，低温下维持一段时间后加热升温，用四卤化钛或惰性稀释剂处理，再用内给电子体处理，最后经过滤、洗涤、干燥后得到包括钛、镁、卤素、给电子体等成分的固体催化剂组分。

10 本发明还提供了一种用于烯烃尤其是丙烯聚合的催化剂，包括：A) 所述催化剂组分；B) 有机铝化合物；以及任选地 C) 有机硅化合物。

其中，组分 A) 和 B) 为所述催化剂的必要组分，组分 C) 为所述催化剂的非必要组分。

在本发明中，所述的有机铝化合物选自三烷基铝、二烷基氯化铝、烷基氯化铝、烷基铝氧烷，优选 C₁-C₆ 的三烷基氯化铝和二烷基氯化铝，如三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三辛基铝、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至少一种。更优选三乙基铝和/或三异丁基铝。

本发明所述有机硅化合物优选为通式 $R^5_mSi(OR^6)_{4-m}$ 所示的化合物，式中，式中 $0 \leq m \leq 3$ ， R^5 和 R^6 为相同或不同的烷基、环烷基、芳基、卤代烷基、胺基， R^5 也可以为卤素或氢原子。

20 优选地，所述有机硅化合物选自以下化合物中的至少一种：三甲基甲氧基硅烷，三甲基乙氧基硅烷，三甲基苯氧基硅烷，三正丙基甲氧基硅烷，二甲基二甲氧基硅烷，二丙基二甲氧基硅烷，二丁基二甲氧基硅烷，二戊基二甲氧基硅烷，二异丙基二甲氧基硅烷，二异丁基二甲氧基硅烷，二甲基二乙氧基硅烷，环己基甲基二乙氧基硅烷，环己基甲基二甲氧基硅烷，环己基二甲基甲氧基硅烷，己基二乙基甲氧基硅烷，二环戊基二甲氧基硅烷，环戊基二乙基甲氧基硅烷，环戊基异丙基二甲氧基硅烷，环戊基异丁基二甲氧基硅烷，4-甲基环己基甲基二甲氧基硅烷，4-甲基环己基乙基二甲氧基硅烷，4-甲基环己基丙基二甲氧基硅烷，二(4-甲基环己基)二甲氧基硅烷，4-甲基环己基戊基二甲氧基硅烷，4-甲基环己基环戊基二甲氧基硅烷，二苯基二甲氧基硅烷，二苯基二乙氧基硅烷，苯基三乙氧基硅烷，苯基三甲氧基硅烷，乙烯基三甲氧基硅烷，四甲氧基硅烷，四乙氧基硅烷，四丙氧基硅烷，四丁氧基硅烷等有机硅化合物，可优选选自环己基甲基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷和/或二异丙基二甲氧基硅烷。这些有机硅化合物可以分别单独使用，也可以将两种或两种以上组合使用。

25 30

在本发明中，组分 A)、B) 和 C) 的摩尔比优选为 1:(5-2000):(0-500)，更优选为 1:(10-800):

(0-300)。

本发明还提供了所述催化剂组分或催化剂在烯烃聚合领域，尤其是丙烯聚合领域的应用。
本发明还提供了所述催化剂在烯烃聚合领域，尤其是丙烯聚合领域的应用。

本发明的有益效果为：使用本发明所述的催化剂用于丙烯聚合反应时，催化剂活性较高
5 且具有长周期活性，所得聚合物的等规指数可调，所得聚合物的分子量分布较宽。

具体实施方式

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

测试方法：

1、聚合物熔融指数（MI）：根据 GB/T3682-2000 测定；

2、丙烯聚合物等规度指数（II）：采用庚烷抽提法测定：2g 干燥的聚合物样品，放在抽
15 提器中用沸腾庚烷抽提 6 小时后，将剩余物干燥至恒重所得的聚合物重量（g）与 2（g）的
比值即为等规度；

3、聚合物分子量分布 MWD（ $MWD=M_w/M_n$ ）：采用 PL-GPC220，以三氯苯为溶剂，
在 150℃下测定（标样：聚苯乙烯，流速：1.0 mL/min，柱子：3 x Plgel 10 um MlxED-B 300 x
7.5 nm）。

20 4、活性计算：催化剂活性=(制备的聚烯烃质量)/(催化剂固体组份质量)g/g。

实施例 1A

合成 6-(苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶：在 250 毫升三口瓶中，氮气吹排后加入 3.26 克 2,
6-二乙酰基吡啶、100 毫升的异丙醇以及 0.2 毫升冰醋酸，室温下搅拌均匀。室温下缓慢滴加
入溶解在 20 毫升异丙醇溶液中的 1.96 克苯胺，加完后搅拌反应 2 小时后升温回流反应 12 小
25 时。反应溶液经减压浓缩，过柱层析分离后得到 2.83 克（产率 62%）产品。¹H-NMR (δ, ppm,
TMS, CDCl₃): 8.46~8.42 (2H, m, ArH), 7.96~7.93 (2H, m, ArH), 7.32 ~7.28 (2H, m, ArH),
7.10~7.06 (2H, m, ArH), 2.35~2.32 (3H, s, CH₃), 1.15~1.12 (3H, s, CH₃); 质谱, FD-MS: 238。

实施例 2A

合成 6-(4-氯苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶：在 250 毫升三口瓶中，氮气吹排后加入 1.63
30 克的 2, 6-二乙酰基吡啶、80 毫升的异丙醇以及 0.2 毫升冰醋酸，室温下搅拌均匀。室温下缓
慢滴加入溶解在 20 毫升异丙醇溶液中的 1.27 克对氯苯胺，加完后搅拌反应 2 小时后升温回
流反应 18 小时。反应溶液经减压浓缩，过柱层析分离后得到 1.63 克（产率 69%）产品。¹H-NMR

(δ , ppm, TMS, CDCl_3): 8.44~8.40 (2H, m, ArH), 8.16~8.14 (1H, m, ArH), 7.46~7.41 (2H, m, ArH), 7.12~7.08 (2H, m, ArH), 2.38~2.34 (3H, s, CH_3), 1.12~1.09 (3H, s, CH_3); 质谱, FD-MS: 272。

实施例 3A

合成 6-(2,6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶: 在 250 毫升三口瓶中, 氮气吹排后加入 1.63 克的 2, 6-二乙酰基吡啶、80 毫升的异丙醇以及 0.1 毫升冰醋酸, 室温下搅拌均匀。室温下缓慢滴加入溶解在 20 毫升异丙醇溶液中的 1.78 克 2, 6-二异丙基苯胺, 加完后搅拌反应 2 小时后升温回流反应 12 小时。反应溶液经减压浓缩, 经柱层析分离后得到 2.32 克 (产率 72%) 产品。 $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, TMS, CDCl_3): 8.45~8.41 (2H, m, ArH), 7.96~7.92 (2H, m, ArH), 7.36~7.34 (2H, m, ArH), 3.22~3.18 (2H, m, CH), 2.27~2.24 (3H, s, CH_3), 1.28~1.24 (6H, m, CH_3), 1.14~1.10 (6H, m, CH_3), 1.10~1.07 (3H, s, CH_3); 质谱, FD-MS: 322。

实施例 4A

合成 6-(2,6-二甲基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶: 在 250 毫升三口瓶中, 氮气吹排后加入 1.63 克的 2, 6-二乙酰基吡啶、80 毫升的异丙醇以及 0.15 克对甲苯磺酸, 室温下搅拌均匀。室温下缓慢滴加入溶解在 20 毫升异丙醇溶液中的 1.25 克 2, 6-二甲基苯胺, 加完后搅拌反应 2 小时后升温回流反应 10 小时。反应溶液经减压浓缩, 经柱层析分离后得到 1.85 克 (产率 70%) 产品。 $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, TMS, CDCl_3): 8.22~8.18 (2H, m, ArH), 7.68~7.64 (2H, m, ArH), 7.12~7.08 (2H, m, ArH), 2.30~2.27 (3H, s, CH_3), 2.24~2.21 (3H, s, CH_3), 2.10~2.06 (3H, s, CH_3), 1.02~0.98 (3H, s, CH_3); 质谱, FD-MS: 266。

实施例 5A

合成 6-(3-喹啉亚胺基)-2-乙酰基吡啶: 在 250 毫升三口瓶中, 氮气吹排后加入 1.63 克的 2, 6-二乙酰基吡啶、80 毫升的异丙醇以及 0.15 克对甲苯磺酸, 室温下搅拌均匀。室温下缓慢滴加入溶解在 20 毫升异丙醇溶液中的 1.38 克 2, 4, 6-三甲基苯胺, 加完后搅拌反应 2 小时后升温回流反应 16 小时。反应溶液经减压浓缩, 经柱层析分离后得到 1.82 克 (产率 65%) 产品。 $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, TMS, CDCl_3): 8.56~8.53 (3H, m, ArH), 7.95~7.91 (2H, m, ArH), 7.32~7.28 (2H, m, ArH), 7.12~7.08 (2H, m, ArH), 2.35~2.31 (3H, s, CH_3), 1.02~0.98 (3H, s, CH_3); 质谱, FD-MS: 289。

实施例 6A

合成 6-(1-萘亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶: 在 250 毫升三口瓶中, 氮气吹排后加入 1.63 克的 2, 6-二乙酰基吡啶、80 毫升的异丙醇以及 0.2 毫升冰醋酸, 室温下搅拌均匀。室温下缓慢滴加入溶解在 20 毫升异丙醇溶液中的 1.45 克 1-萘胺, 加完后搅拌反应 2 小时后升温回流反应 14 小时。反应溶液经减压浓缩, 经柱层析分离后得到 1.96 克 (产率 68%) 产品。 $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, TMS, CDCl_3): 8.50~8.46 (1H, m, ArH), 8.36~8.33 (2H, m, ArH), 7.78~7.75 (2H, m, ArH),

7.32~7.28 (2H, m, ArH), 7.12 ~7.08 (3H, m, ArH), 2.26~2.24 (3H, s, CH₃) , 1.08~1.06 (3H, s, CH₃); 质谱, FD-MS: 288。

实施例 7A

合成 6-(苄亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶: 在 250 毫升三口瓶中, 氮气吹排后加入 3.26 克的
5 2, 6-二乙酰基吡啶、120 毫升的异丙醇以及 0.3 毫升冰醋酸, 室温下搅拌均匀。室温下缓慢滴
加入溶解在 30 毫升异丙醇溶液中的 2.20 克苄基胺, 加完后搅拌反应 2 小时后升温回流反应
18 小时。反应溶液经减压浓缩, 经柱层析分离后得到 3.43 克 (产率 70%) 产品。¹H-NMR(δ,
ppm, TMS, CDCl₃): 8.36~8.34 (2H, m, ArH), 7.96 ~7.93 (1H, m, ArH), 7.32~7.28 (2H, m, ArH),
7.12 ~7.08 (3H, m, ArH), 2.62~2.58 (2H, s, CH₂), 2.28~2.25 (3H, s, CH₃), 1.10~1.07 (3H, s, CH₃);
10 质谱, FD-MS: 252。

实施例 8A

合成 6-(8-喹啉亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶: 在 250 毫升三口瓶中, 氮气吹排后加入 1.63
克的 2, 6-二乙酰基吡啶、70 毫升的异丙醇以及 0.15 克对甲苯磺酸, 室温下搅拌均匀。室温下
缓慢滴加入溶解在 35 毫升异丙醇溶液中的 1.48 克 8-氨基喹啉, 加完后搅拌反应 4 小时后升
15 温回流反应 12 小时。反应溶液经减压浓缩, 经柱层析分离后得到 1.82 克 (产率 63%) 产品。
¹H-NMR(δ, ppm, TMS, CDCl₃): 8.58~8.53 (3H, m, ArH), 7.98~7.95 (2H, m, ArH), 7.32~7.28 (2H,
m, ArH), 7.08 ~7.05 (2H, m, ArH), 2.28~2.24 (3H, s, CH₃), 1.10~1.06 (3H, s, CH₃); 质谱,
FD-MS: 289。

实施例 9A

20 制备催化剂组分: 在经过高纯氮气充分置换的反应器中, 依次加入氯化镁 4.8g、甲苯
95mL、环氧氯丙烷 4ml 和磷酸三丁酯 (TBP) 12.5mL, 搅拌下升温至 50℃, 并维持 2.5 小时。
待固体完全溶解后, 加入邻苯二甲酸酐 1.4g, 继续维持 1 小时, 将溶液冷却至-25℃以下。1
小时内滴加 TiCl₄, 缓慢升温至 80℃, 逐渐将固体析出。加入 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙
基-2-乙酰基吡啶 (0.006 摩尔), 维持温度 1 小时。热过滤后加入甲苯 150mL, 洗涤二次, 得
25 到固体, 加入甲苯 100mL, 搅拌 30 分钟, 升温到 110℃, 进行三次洗涤, 时间各为 10 分钟。
再加入己烷 60mL 洗涤两次, 得到催化剂组分 7.9g, 含 Ti: 3.5%、Mg: 22.6%、Cl: 51.3%。

实施例 10A

制备催化剂组分: 同实施例 9A, 仅将 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶替换
为 6-(4-氯苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶。

30 实施例 11A

制备催化剂组分: 同实施例 9A, 仅将 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶替换
为 6-(8-喹啉亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶。

实施例 12A

制备催化剂组分：同实施例 9A，仅将 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶替换为 6-(2-萘亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶。

实施例 13A

- 5 制备催化剂组分：在经过高纯氮气充分置换的反应器中，依次加入氯化镁 4.8g、甲苯 95mL、环氧氯丙烷 4ml 和磷酸三丁酯（TBP）12.5mL，搅拌下升温至 50℃，并维持 2.5 小时。待固体完全溶解后，加入邻苯二甲酸酐 1.4g，继续维持 1 小时，将溶液冷却至-25℃以下。1 小时内滴加 TiCl₄，缓慢升温至 80℃，逐渐将固体物析出。加入 2, 4-二苯甲酰氧基戊烷（0.003 摩尔）及 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶（0.003 摩尔），维持温度 1 小时。热
- 10 过滤后加入甲苯 150mL，洗涤二次，得到固体，加入甲苯 100mL，搅拌 30 分钟，升温到 110℃，进行三次洗涤，时间各为 10 分钟。再加入己烷 60mL 洗涤两次，得到催化剂组分 7.9g，含 Ti: 3.8%、Mg: 21.8%、Cl: 50.8%。

实施例 14A

- 制备催化剂组分：同实施例 13A，仅将 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶替
- 15 换为 6-(对氯苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶。

实施例 15A

制备催化剂组分：同实施例 13A，仅将 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶替换为 6-(8-喹啉亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶。

实施例 16A

- 20 制备催化剂组分：同实施例 13A，仅将 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶替换为 6-(1-萘亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶。

实施例 17A

制备催化剂组分：同实施例 13A，仅将 2, 4-二苯甲酰氧基戊烷替换为 9, 9-二甲氧甲基茱。

实施例 18A

- 25 制备催化剂组分：同实施例 13A，仅将 2, 4-二苯甲酰氧基戊烷替换为 DNBP。

实施例 19A

- 制备催化剂组分：在经过高纯氮气充分置换的反应器中，加 300mLTiCl₄，降温至-20℃，加入氯化镁醇合物载体 7.0g（参见专利 CN1330086A），搅拌下分阶段升温至 40℃时，加入 2, 4-二苯甲酰氧基戊烷（0.003 摩尔）及 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2 乙酰基吡啶（0.003 摩尔），维持温度 2 小时。过滤后再加入 TiCl₄100mL，升温到 110℃，进行三次处理。再加入己烷 60mL 洗涤三次。得到催化剂组分 7.2g，含 Ti: 2.7%、Mg: 20.2%、Cl: 50.4%。
- 30

实施例 20A

制备催化剂组分：在经过高纯氮气充分置换的反应器中，加 300mLTiCl₄，降温至-20℃，加入乙氧基镁 7.0g，搅拌下分阶段升温至 40℃时，加入 2,4-二苯甲酰氧基戊烷（0.003 摩尔）及 6-(2-萘亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶（0.003 摩尔），维持温度 3 小时。过滤后加入 TiCl₄100mL，升温到 110℃，进行三次处理。再加入己烷 60mL 洗涤三次。得到催化剂组分 6.7g，含 Ti：3.0%、Mg：20.7%、Cl：51.3%。

实施例 21A

丙烯聚合反应：5L 不锈钢反应釜经气体丙烯充分置换后，加入 AlEt₃2.5mL，甲基环己基二甲氧基硅烷（CHMMS）5ml 使 Al/Si（mol）=25，再加入实施例 9A 制备的固体组分 10mg 以及 1.2NL 氢气，通入液体丙烯 2.5L。升温至 70℃，维持此温度 1 小时，降温，放压，出料得 PP 树脂，结果见表 1。

实施例 22A

丙烯聚合反应：同实施例 21A，仅用实施例 10A 中的催化剂组分替换其中的催化剂组分，结果见表 1。

实施例 23A

丙烯聚合反应：同实施例 21A，仅用实施例 11A 中的催化剂组分替换其中的催化剂组分，结果见表 1。

实施例 24A

丙烯聚合反应：同实施例 21A，仅用实施例 12A 中的催化剂组分替换其中的催化剂组分，结果见表 1。

实施例 25A

丙烯聚合反应：同实施例 21A，仅用实施例 13A 中的催化剂组分替换其中的催化剂组分，结果见表 1。

实施例 26A

丙烯聚合反应：同实施例 21A，仅用实施例 14A 中的催化剂组分替换其中的催化剂组分，结果见表 1。

实施例 27A

丙烯聚合反应：同实施例 21A，仅用实施例 15A 中的催化剂组分替换其中的催化剂组分，结果见表 1。

实施例 28A

丙烯聚合反应：同实施例 21A，仅用实施例 16A 中的催化剂组分替换其中的催化剂组分，结果见表 1。

实施例 29A

丙烯聚合反应：同实施例 21A，仅用实施例 17A 中的催化剂组分替换其中的催化剂组分，结果见表 1。

实施例 30A

丙烯聚合反应：同实施例 21A，仅用实施例 18A 中的催化剂组分替换其中的催化剂组分，
5 结果见表 1。

实施例 31A

丙烯聚合反应：同实施例 21A，仅用实施例 19A 中的催化剂组分替换其中的催化剂组分，结果见表 1。

实施例 32A

10 丙烯聚合反应：同实施例 21A，仅用实施例 20A 中的催化剂组分替换其中的催化剂组分，结果见表 1。

实施例 33A

丙烯聚合反应：同实施例 25A，仅将聚合反应时间延长为 2 小时，结果见表 1。

实施例 34A

15 丙烯聚合反应：同实施例 25A，仅将的聚合反应时间延长为 3 小时，结果见表 1。

实施例 35A

丙烯聚合反应：同实施例 26A，仅将的聚合反应时间延长为 2 小时，结果见表 1。

实施例 36A

丙烯聚合反应：同实施例 27A，仅将聚合反应时间延长为 2 小时，结果见表 1。

20 实施例 37A

丙烯聚合反应：同实施例 26A，仅将聚合反应时间延长为 3 小时，结果见表 1。

实施例 38A

丙烯聚合反应：同实施例 27A，仅将聚合反应时间延长为 3 小时，结果见表 1。

实施例 39A

25 丙烯聚合反应：同实施例 25A，仅将加氢量变为 7.2NL，结果见表 1。

实施例 40A

丙烯聚合反应：同实施例 29A，仅将聚合反应时间延长为 2 小时，结果见表 1。

实施例 41A

丙烯聚合反应：同实施例 29A，仅将加氢量变为 7.2NL，结果见表 1。

30 实施例 42A

丙烯聚合反应：同实施例 30A，仅将聚合反应时间延长为 2 小时，结果见表 1。

实施例 43A

丙烯聚合反应：同实施例 30A，仅将聚合反应时间延长为 3 小时，结果见表 1。

对比例 1A

制备催化剂组分：在经过高纯氮气充分置换的反应器中，依次加入氯化镁 4.8g、甲苯 95mL、环氧氯丙烷 4ml 和磷酸三丁酯（TBP）12.5mL，搅拌下升温至 50℃，并维持 2.5 小时。

- 5 待固体完全溶解后，加入邻苯二甲酸酐 1.4g，继续维持 1 小时，将溶液冷却至-25℃以下。1 小时内滴加 TiCl_4 ，缓慢升温至 80℃，逐渐将固体物析出。加入 DNBP（0.006 摩尔），维持温度 1 小时。热过滤后，加入甲苯 150mL，洗涤二次，得到固体，加入甲苯 100mL，升温到 110℃，进行三次洗涤，时间各为 10 分钟。加入己烷 60mL，搅拌 30 分钟，再加入己烷 60mL 洗涤三次。得到催化剂组分 7.4g，含 Ti：2.3%、Mg：22.5%、Cl：51.4%。

- 10 丙烯聚合反应：5L 经气体丙烯充分置换后，加入 AlEt_3 2.5mL 和甲基环己基二甲氧基硅烷（CHMMS）5ml 使 Al/Si（mol）=25，再加入上述制备的催化剂组分 10mg 以及 1.2NL 氢气，通入液体丙烯 2.5L，升温至 70℃，维持此温度 1 小时，降温，放压，出料得 PP 树脂，结果见表 1。

对比例 2A

- 15 同对比例 1A，仅将聚合反应时间延长为 2 小时，结果见表 1。

表 1

实施例	催化剂活性 (Kg 聚合物/g 催化剂)	聚合物等规度 (%)	熔融指数 M.I (g/10min)	分子量分布 Mw/Mn
21A	22.4	93.4	7.8	-
22A	23.6	93.7	8.2	-
23A	18.9	91.8	10.8	-
24A	17.7	95.1	11.2	-
25A	50.2	97.6	1.0	7.8
26A	37.6	98.1	0.7	7.9
27A	48.8	97.6	1.5	8.1
28A	41.6	97.5	2.3	8.0
29A	45.5	97.7	4.9	6.5
30A	41.6	97.6	2.3	7.0
31A	53.9	97.6	2.3	8.4
32A	50.1	98.0	2.8	8.0
33A	73.6	97.7	1.1	7.9
34A	90.5	97.6	1.8	-
35A	63.1	97.7	1.2	-
36A	70.2	98.0	1.7	-

37A	78.8	97.6	1.6	-
38A	86.9	98.2	2.0	-
39A	55.4	95.3	37.8	-
40A	73.5	98.1	1.3	-
41A	57.5	95.5	92.8	-
42A	63.4	97.7	2.5	6.6
43A	80.5	98.1	1.9	6.8
对比例 1A	38.5	98.0	2.2	3.8
对比例 2A	46.6	98.1	2.5	3.7

注：“-”表示未测。

由以上实施例和对比例可看出，使用本发明所述的催化剂用于丙烯聚合反应时，催化剂活性较高且具有长周期活性，所得聚合物的等规指数可调，分子量分布较宽。

实施例 9B

- 5 制备催化剂组分：在经过高纯氮气充分置换的反应器中，依次加入氯化镁 4.8g、甲苯 95mL、环氧氯丙烷 4ml 和磷酸三丁酯（TBP）12.5mL，搅拌下升温至 50℃，并维持 2.5 小时。待固体完全溶解后，加入邻苯二甲酸酐 1.4g，继续维持 1 小时，将溶液冷却至-25℃以下。1 小时内滴加 TiCl₄，缓慢升温至 80℃，逐渐将固体物析出。加入 2, 4-二苯甲基羧基戊烷（0.003 摩尔）及 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶（0.003 摩尔），维持温度 1 小时。热
- 10 过滤后加入甲苯 150mL，洗涤二次，得到固体，加入甲苯 100mL，搅拌 30 分钟，升温到 110℃，进行三次洗涤，时间各为 10 分钟。再加入己烷 60mL 洗涤两次，得到催化剂组分 7.6g，含 Ti: 3.7%、Mg: 24.8%、Cl: 50.8%。

实施例 10B

- 15 制备催化剂组分：同实施例 9B，仅将 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶替换为 6-(2, 6-二甲基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶。

实施例 11B

制备催化剂组分：同实施例 9B，仅将 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶替换为 6-(2, 4, 6-三甲基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶。

实施例 12B

- 20 制备催化剂组分：同实施例 9B，仅将 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶替换为 6-(8-喹啉亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶。

实施例 13B

制备催化剂组分：同实施例 9B，仅将 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶替换为 6-(1-萘亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶。

实施例 14B

制备催化剂组分：同实施例 9B，仅将 2, 4-二苯甲羧基戊烷替换为 3-乙基-2, 4-二苯甲羧基戊烷。

实施例 15B

- 5 制备催化剂组分：同实施例 9B，仅将 2, 4-二苯甲羧基戊烷替换为 2, 4-二(4-丙基苯甲羧基)戊烷。

实施例 16B

- 制备催化剂组分：在经过高纯氮气充分置换的反应器中，依次加入氯化镁 4.8g、甲苯 95mL、环氧氯丙烷 4ml 和磷酸三丁酯 (TBP) 12.5mL，搅拌下升温至 50℃，并维持 2.5 小时。
- 10 待固体完全溶解后，加入邻苯二甲酸酐 1.4g，继续维持 1 小时，将溶液冷却至 -25℃ 以下。1 小时内滴加 TiCl_4 ，缓慢升温至 80℃，逐渐将固体物析出。加入 2, 4-二苯甲羧基戊烷 (0.006 摩尔)，维持温度 1 小时。热过滤后加入甲苯 150mL，洗涤二次，得到固体，加入甲苯 100mL，搅拌 30 分钟，升温到 110℃，进行三次洗涤，时间各为 10 分钟。再加入己烷 60mL 洗涤两次，得到催化剂组分 7.8g，含 Ti: 3.8%、Mg: 20.2%、Cl: 51.8%。

15 **实施例 17B**

- 制备催化剂组分：在经过高纯氮气充分置换的反应器中，加 300mL TiCl_4 ，降温至 -20℃，加入氯化镁醇合物载体 7.0g (参见专利 CN1330086A)，搅拌下分阶段升温至 40℃ 时，加入 2, 4-二苯甲羧基戊烷 (0.003 摩尔) 及 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶 (0.003 摩尔)，维持温度 2 小时。过滤后再加入 TiCl_4 100mL，升温到 110℃，进行三次处理。再加入
- 20 己烷 60mL 洗涤三次。得到催化剂组分 7.3g，含 Ti: 3.5%、Mg: 23.2%、Cl: 54.2%。

实施例 18B

- 丙烯聚合反应：5L 不锈钢反应釜经气体丙烯充分置换后，加入 AlEt_3 2.5mL 和甲基环己基二甲氧基硅烷 (CHMMS) 5ml 使 $\text{Al/Si (mol)} = 25$ ，再加入实施例 9B 制备的固体组分 10mg 以及 1.2NL 氢气，通入液体丙烯 2.5L。升温至 70℃，维持此温度 1 小时，降温，放压，出料
- 25 得 PP 树脂，结果见表 2。

实施例 19B

丙烯聚合反应：同实施例 18B，仅用实施例 10B 中的催化剂组分替换其中的催化剂组分，结果见表 2。

实施例 20B

- 30 丙烯聚合反应：同实施例 18B，仅用实施例 11B 中的催化剂组分替换其中的催化剂组分，结果见表 2。

实施例 21B

丙烯聚合反应：同实施例 18B，仅用实施例 12B 中的催化剂组分替换其中的催化剂组分，结果见表 2。

实施例 22B

丙烯聚合反应：同实施例 18B，仅用实施例 13B 中的催化剂组分替换其中的催化剂组分，
5 结果见表 2。

实施例 23B

丙烯聚合反应：同实施例 18B，仅用实施例 14B 中的催化剂组分替换其中的催化剂组分，结果见表 2。

实施例 24B

10 丙烯聚合反应：同实施例 18B，仅用实施例 15B 中的催化剂组分替换其中的催化剂组分，结果见表 2。

实施例 25B

丙烯聚合反应：同实施例 18B，仅用实施例 16B 中的催化剂组分替换其中的催化剂组分，结果见表 2。

15 实施例 26B

丙烯聚合反应：同实施例 18B，仅用实施例 17B 中的催化剂组分替换其中的催化剂组分，结果见表 2。

实施例 27B

丙烯聚合反应：同实施例 18B，仅将聚合反应时间延长为 2 小时，结果见表 2。

20 实施例 28B

丙烯聚合反应：同实施例 18B，仅将的聚合反应时间延长为 3 小时，结果见表 2。

实施例 29B

丙烯聚合反应：同实施例 20B，仅将的聚合反应时间延长为 2 小时，结果见表 2。

实施例 30B

25 丙烯聚合反应：同实施例 20B，仅将聚合反应时间延长为 3 小时，结果见表 2。

实施例 31B

丙烯聚合反应：同实施例 18B，仅将加氢量变为 7.2NL，结果见表 2。

实施例 32B

丙烯聚合反应：同实施例 20B，仅将加氢量变为 7.2NL，结果见表 2。

30 对比例 1B

制备催化剂组分：在经过高纯氮气充分置换的反应器中，依次加入氯化镁 4.8g、甲苯 95mL、环氧氯丙烷 4ml 和磷酸三丁酯（TBP）12.5mL，搅拌下升温至 50℃，并维持 2.5 小时。

待固体完全溶解后，加入邻苯二甲酸酐 1.4g，继续维持 1 小时，将溶液冷却至-25℃以下。1 小时内滴加 TiCl₄，缓慢升温至 80℃，逐渐将固体物析出。加入 2, 4-二苯甲基戊烷（0.003 摩尔），维持温度 1 小时。热过滤后，加入甲苯 150mL，洗涤二次，得到固体，加入甲苯 100mL，升温到 110℃，进行三次洗涤，时间各为 10 分钟。加入己烷 60mL，搅拌 30 分钟，再加入己烷 60mL 洗涤三次。得到催化剂组分 7.4g，含 Ti：2.4%、Mg：22.0%、Cl：50.6%。

丙烯聚合反应：5L 经气体丙烯充分置换后，加入 AlEt₃2.5mL 和甲基环己基二甲氧基硅烷（CHMMS）5ml 使 Al/Si（mol）=25，再加入上述制备的催化剂组分 10mg 以及 1.2NL 氢气，通入液体丙烯 2.5L，升温至 70℃，维持此温度 1 小时，降温，放压，出料得 PP 树脂，结果见表 2。

10 对比例 2B

丙烯聚合反应：5L 不锈钢反应釜经气体丙烯充分置换后，加入 AlEt₃2.5mL 和甲基环己基二甲氧基硅烷（CHMMS）5ml 使 Al/Si（mol）=25，再加入对比例 1 制备的固体组分 10mg 以及 7.2NL 氢气，通入液体丙烯 2.5L，升温至 70℃，维持此温度 1 小时，降温，放压，出料得 PP 树脂，结果见表 2。

15

表 2

实施例	催化剂活性 (Kg 聚合物/g 催化剂)	聚合物等规度 (%)	熔融指数 M.I (g/10min)	分子量分布 Mw/Mn
18B	50.2	98.1	1.0	7.8
19B	40.6	97.6	1.7	7.9
20B	48.8	97.7	1.5	8.1
21B	41.6	97.8	2.3	8.0
22B	45.5	97.7	1.9	7.9
23B	49.3	97.6	2.2	8.0
24B	52.9	98.2	2.3	8.1
25B	50.1	98.0	2.6	8.2
26B	53.2	98.2	2.8	8.5
27B	73.6	97.7	1.1	7.9
28B	90.5	97.6	1.8	-
29B	78.8	97.6	1.6	-
30B	86.9	98.2	2.0	-
31B	55.4	95.3	37.8	-
32B	50.5	95.5	35.8	
对比例 1B	44.3	97.9	2.3	6.9
对比例 2B	45.7	95.8	20.4	-

注：“-”表示未测。

由以上实施例 18B-32B 和对比例 1B-2B 可看出，采用式 I 所示的酮亚胺类化合物与式 III 所示的二醇酯类化合物作为复合内给电子体的催化剂用于丙烯聚合反应时，催化剂的氢调敏感性能明显提高，催化剂活性较高且具有长周期活性，所得聚合物的分子量分布较宽。

5 实施例 9C

制备催化剂组分：在经过高纯氮气充分置换的反应器中，依次加入氯化镁 4.8g、甲苯 95mL、环氧氯丙烷 4ml 和磷酸三丁酯（TBP）12.5mL，搅拌下升温至 50℃，并维持 2.5 小时。待固体完全溶解后，加入邻苯二甲酸酐 1.4g，继续维持 1 小时，将溶液冷却至-25℃以下。1 小时内滴加 TiCl₄，缓慢升温至 80℃，逐渐将固体物析出。加入 2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二甲氧基丙烷(0.003 摩尔)及实施例 3 制备的 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶(0.003 摩尔)，维持温度 1 小时。热过滤后，加入甲苯 150mL，洗涤二次，得到固体，加入甲苯 100mL，搅拌 30 分钟，升温到 110℃，进行三次洗涤，时间各为 10 分钟。再加入己烷 60mL 洗涤两次，得到催化剂固体组分 7.7g，含 Ti：3.1%、Mg：22.8%、Cl：51.2%。

实施例 10C

15 制备催化剂组分：与实施例 9C 相同，仅将 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶替换为实施例 4 制备的 6-(2, 6-二甲基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶。

实施例 11C

制备催化剂组分：与实施例 9C 相同，仅将 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶替换为 6-(2, 4, 6-三甲基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶。

20 实施例 12C

制备催化剂组分：与实施例 9 相同，仅将 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶替换为实施例 8 制备的 6-(8-喹啉亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶。

实施例 13C

25 制备催化剂组分：与实施例 9C 相同，仅将 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶替换为 6-(1-萘亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶。

实施例 14C

制备催化剂组分：与实施例 9C 相同，仅将 2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二甲氧基丙烷替换为 9, 9'-二甲氧甲基苄。

实施例 15C

30 制备催化剂组分：在经过高纯氮气充分置换的反应器中，依次加入氯化镁 4.8g、甲苯 95mL、环氧氯丙烷 4ml 和磷酸三丁酯（TBP）12.5mL，搅拌下升温至 50℃，并维持 2.5 小时。待固体完全溶解后，加入邻苯二甲酸酐 1.4g，继续维持 1 小时，将溶液冷却至-25℃以下。1

小时内滴加 TiCl_4 ，缓慢升温至 80°C ，逐渐将固体物析出。加入 9, 9'-二甲氧甲基芴（0.006 摩尔）维持温度 1 小时。热过滤后，加入甲苯 150mL，洗涤二次，得到固体，加入甲苯 100mL，搅拌 30 分钟，升温到 110°C ，进行三次洗涤，时间各为 10 分钟。再加入己烷 60mL 及实施例 3 制备的 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶（0.006 摩尔），搅拌 30 分钟，加入己烷 60mL 洗涤两次，得到催化剂固体组分 6.8g，含 Ti: 3.6%、Mg: 21.4%、Cl: 52.3%。

实施例 16C

制备催化剂组分：在经过高纯氮气充分置换的反应器中，加 300mL TiCl_4 ，降温至 -20°C ，加入氯化镁醇合物载体 7.0g（参见专利 CN1330086A），搅拌下分段升温至 40°C 时，加入 9, 9'-二甲氧甲基芴（0.003 摩尔）及实施例 3 制备的 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶（0.003 摩尔），维持温度 2 小时。过滤后再加入 TiCl_4 100mL，升温到 110°C ，进行三次处理。再加入己烷 60mL 洗涤三次。得到催化剂固体组分 7.1g，含 Ti: 3.4%、Mg: 21.2%、Cl: 50.7%。

实施例 17C

丙烯聚合反应：将 5L 不锈钢反应釜经气体丙烯充分置换后，加入 AlEt_3 2.5mL 和甲基环己基二甲氧基硅烷（CHMMS）5ml 使 $\text{Al/Si (mol)} = 25$ ，再加入实施例 9C 制备的固体组分 10mg 以及 1.2NL 氢气，通入液体丙烯 2.5L，升温至 70°C ，维持此温度 1 小时，降温，放压，出料得 PP 树脂，结果见表 3。

实施例 18C

丙烯聚合反应：同实施例 17C，仅将其中的固体组分替换为实施例 10C 制备的固体组分，结果见表 3。

实施例 19C

丙烯聚合反应：同实施例 17C，仅将其中的固体组分替换为实施例 11C 制备的固体组分，结果见表 3。

实施例 20C

丙烯聚合反应：同实施例 17C，仅将其中的固体组分替换为实施例 12C 制备的固体组分，结果见表 3。

实施例 21

丙烯聚合反应：同实施例 17C，仅将其中的固体组分替换为实施例 13C 制备的固体组分，结果见表 3。

实施例 22C

丙烯聚合反应：同实施例 17C，仅将其中的固体组分替换为实施例 14C 制备的固体组分，结果见表 3。

实施例 23C

丙烯聚合反应：同实施例 17C，仅将其中的固体组分替换为实施例 15C 制备的固体组分，结果见表 3。

实施例 24C

丙烯聚合反应：同实施例 17C，仅将其中的固体组分替换为实施例 16C 制备的固体组分，
5 结果见表 3。

实施例 25C

丙烯聚合反应：同实施例 17C，仅将其中的聚合反应时间延长为 2 小时，结果见表 3。

实施例 26C

丙烯聚合反应：同实施例 17C，仅将其中的聚合反应时间延长为 3 小时，结果见表 3。

10 实施例 27C

丙烯聚合反应：同实施例 23C，仅将其中的聚合反应时间延长为 2 小时，结果见表 3。

实施例 28C

丙烯聚合反应：同实施例 23，仅将其中的聚合反应时间延长为 3 小时，结果见表 3。

实施例 29C

15 丙烯聚合反应：同实施例 23，仅将其中的氢气的量改为 7.2NL，结果见表 3。

对比例 1C

制备催化剂组分：在经过高纯氮气充分置换的反应器中，依次加入氯化镁 4.8g、甲苯 95mL、环氧氯丙烷 4ml 和磷酸三丁酯（TBP）12.5mL，搅拌下升温至 50℃，并维持 2.5 小时。待固体完全溶解后，加入邻苯二甲酸酐 1.4g，继续维持 1 小时，将溶液冷却至-25℃以下，1
20 小时内滴加 TiCl_4 ，缓慢升温至 80℃，逐渐将固体物析出。加入 2-异丙基-2-异戊基-1, 3-二甲氧基丙烷（0.003 摩尔），维持温度 1 小时，热过滤后，加入甲苯 150mL，洗涤二次，得到固体，加入甲苯 100mL，升温到 110℃，进行三次洗涤，时间各为 10 分钟。加入己烷 60mL 搅拌 30 分钟，再加入己烷 60mL 洗涤三次。得到催化剂固体组分 7.4g，含 Ti：2.4%、Mg：22.0%、Cl：50.6%。

25 丙烯聚合反应：将 5L 不锈钢反应釜经气体丙烯充分置换后，加入 AlEt_3 2.5mL 和甲基环己基二甲氧基硅烷（CHMMS）5ml 使 $\text{Al/Si (mol)}=25$ ，再加入上述制备的固体组分 10mg 以及 1.2NL 氢气，通入液体丙烯 2.5L，升温至 70℃，维持此温度 1 小时，降温，放压，出料得 PP 树脂，结果见表 3。

对比例 2C

30 丙烯聚合反应：将 5L 不锈钢反应釜经气体丙烯充分置换后，加入 AlEt_3 2.5mL 和甲基环己基二甲氧基硅烷（CHMMS）5ml 使 $\text{Al/Si (mol)}=25$ ，再加入对比例 1 制备的固体组分 10mg 以及 1.2NL 氢气，通入液体丙烯 2.5L，升温至 70℃，维持此温度 2 小时，降温，放压，出料

得 PP 树脂，结果见表 3。

表 3

实施例	催化剂活性 (Kg 聚合物/ g 催化剂)	聚合物等规度 (%)	熔融指数 M.I (g/10min)	分子量分布 Mw/Mn
17C	43.2	97.8	5.6	6.3
18C	40.7	97.6	6.0	6.5
19C	43.9	97.8	5.5	6.0
20C	44.6	97.8	5.4	6.4
21C	42.8	97.9	5.3	6.3
22C	47.0	97.7	5.8	6.2
23C	50.1	97.7	5.7	6.6
24C	50.5	97.6	5.6	6.6
25C	68.9	97.7	5.6	6.6
26C	79.8	98.0	5.6	6.5
27C	66.5	97.8	5.8	-
28C	82.7	97.8	6.3	-
29C	56.0	95.3	98.5	-
对比例 1C	38.6	98.0	6.2	3.7
对比例 2C	46.3	97.8	5.7	-

注：“-”表示未测。

- 5 由以上实施例 17C-29C 和对比例 1C-2C 可看出，采用式 I 所示的酮亚胺类化合物与式 IV 所示的二醚类化合物作为复合内给电子体的催化剂用于丙烯聚合反应时，催化剂活性和所得聚合物的等规指数高，具有长周期活性，所得聚合物的分子量分布较宽。

实施例 9D

- 制备催化剂组分：在经过高纯氮气充分置换的反应器中，依次加入氯化镁 4.8g、甲苯
 10 95mL、环氧氯丙烷 4ml 和磷酸三丁酯（TBP）12.5mL，搅拌下升温至 50℃，并维持 2.5 小时。待固体完全溶解后，加入邻苯二甲酸酐 1.4g，继续维持 1 小时，将溶液冷却至-25℃以下。1 小时内滴加 TiCl₄，缓慢升温至 80℃，逐渐将固体物析出。加入 DNBP（0.003 摩尔）及 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶（0.003 摩尔），维持温度 1 小时。热过滤后加入甲苯 150mL，洗涤二次，得到固体，加入甲苯 100mL，搅拌 30 分钟，升温到 110℃，进行三次洗
 15 涤，时间各为 10 分钟。再加入己烷 60mL 洗涤两次，得到催化剂组分 7.5g，含 Ti：3.6%、Mg：22.8%、Cl：52.6%。

实施例 10D

制备催化剂组分：同实施例 9D，仅将 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶替换

为 6-(2, 6-二甲基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶。

实施例 11D

制备催化剂组分：同实施例 9D，仅将 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶替换为 6-(2, 4, 6-三甲基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶。

5 实施例 12D

制备催化剂组分：同实施例 9D，仅将 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶替换为 6-(8-喹啉亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶。

实施例 13D

制备催化剂组分：同实施例 9D，仅将 DNBP 替换为 DIBP。

10 实施例 14D

制备催化剂组分：在经过高纯氮气充分置换的反应器中，依次加入氯化镁 4.8g、甲苯 95mL、环氧氯丙烷 4ml 和磷酸三丁酯 (TBP) 12.5mL，搅拌下升温至 50℃，并维持 2.5 小时。待固体完全溶解后，加入邻苯二甲酸酐 1.4g，继续维持 1 小时，将溶液冷却至-25℃以下。1 小时内滴加 TiCl_4 ，缓慢升温至 80℃，逐渐将固体物析出。加入 DNBP (0.006 摩尔)，维持温度 1 小时。热过滤后加入甲苯 150mL，洗涤二次，得到固体，加入甲苯 100mL，搅拌 30 分钟，升温到 110℃，进行三次洗涤，时间各为 10 分钟。再加入己烷 60mL 及 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶 (0.006 摩尔)，搅拌 30 分钟，加入己烷 60mL 洗涤两次，得到催化剂组分 7.2g，含 Ti: 3.8%、Mg: 22.1%、Cl: 51.3%。

实施例 15D

20 制备催化剂组分：在经过高纯氮气充分置换的反应器中，加 300mL TiCl_4 ，降温至-20℃，加入氯化镁醇合物载体 7.0g (参见专利 CN1330086A)，搅拌下分阶段升温至 40℃时，加入 DNBP (0.003 摩尔) 及 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶 (0.003 摩尔)，维持温度 2 小时。过滤后再加入 TiCl_4 100mL，升温到 110℃，进行三次处理。再加入己烷 60mL 洗涤三次。得到催化剂组分 7.3g，含 Ti: 3.5%、Mg: 23.2%、Cl: 54.2%。

25 实施例 16D

制备催化剂组分：在经过高纯氮气充分置换的反应器中，加 300mL TiCl_4 ，降温至-20℃，加入乙氧基镁 7.0g，搅拌下分阶段升温至 40℃时，加入 DNBP (0.003 摩尔) 及 6-(2, 6-二异丙基苯亚胺基)乙基-2-乙酰基吡啶 (0.003 摩尔)，维持温度 3 小时。过滤后再加入 TiCl_4 100mL，升温到 110℃，进行三次处理。再加入己烷 60mL 洗涤三次。得到催化剂组分 6.6g，含 Ti: 3.0%、Mg: 22.6%、Cl: 52.0%。

实施例 17D

丙烯聚合反应：5L 不锈钢反应釜经气体丙烯充分置换后，加入 AlEt_3 2.5mL 和甲基环己

基二甲氧基硅烷 (CHMMS) 5ml 使 Al/Si (mol) =25, 再加入实施例 9D 制备的固体组分 10mg 以及 1.2NL 氢气, 通入液体丙烯 2.5L。升温至 70℃, 维持此温度 1 小时, 降温, 放压, 出料得 PP 树脂, 结果见表 4。

实施例 18D

- 5 丙烯聚合反应: 同实施例 17D, 仅用实施例 10D 中的催化剂组分替换其中的催化剂, 结果见表 4。

实施例 19D

丙烯聚合反应: 同实施例 17D, 仅用实施例 11D 中的催化剂组分替换其中的催化剂, 结果见表 4。

10 实施例 20D

丙烯聚合反应: 同实施例 17D, 仅用实施例 12D 中的催化剂组分替换其中的催化剂, 结果见表 4。

实施例 21D

- 15 丙烯聚合反应: 同实施例 17D, 仅用实施例 13D 中的催化剂组分替换其中的催化剂, 结果见表 4。

实施例 22D

丙烯聚合反应: 同实施例 17D, 仅用实施例 14D 中的催化剂组分替换其中的催化剂, 结果见表 4。

实施例 23D

- 20 丙烯聚合反应: 同实施例 17D, 仅用实施例 15D 中的催化剂组分替换其中的催化剂, 结果见表 4。

实施例 24D

丙烯聚合反应: 同实施例 17D, 仅用实施例 16D 中的催化剂组分替换其中的催化剂, 结果见表 4。

25 实施例 25D

丙烯聚合反应: 同实施例 17D, 仅将聚合反应时间延长为 2 小时, 结果见表 4。

实施例 26D

丙烯聚合反应: 同实施例 17D, 仅将聚合反应时间延长为 3 小时, 结果见表 4。

实施例 27D

- 30 丙烯聚合反应: 同实施例 21D, 仅将聚合反应时间延长为 2 小时, 结果见表 4。

实施例 28D

丙烯聚合反应: 同实施例 21D, 仅将聚合反应时间延长为 3 小时, 结果见表 4。

实施例 29D

丙烯聚合反应：同实施例 17D，仅将加氢量变为 7.2NL，结果见表 4。

对比例 1D

制备催化剂组分：在经过高纯氮气充分置换的反应器中，依次加入氯化镁 4.8g、甲苯 95mL、环氧氯丙烷 4ml 和磷酸三丁酯（TBP）12.5mL，搅拌下升温至 50℃，并维持 2.5 小时。待固体完全溶解后，加入邻苯二甲酸酐 1.4g，继续维持 1 小时，将溶液冷却至-25℃以下。1 小时内滴加 TiCl₄，缓慢升温至 80℃，逐渐将固体物析出。加入 DNBP（0.006 摩尔），维持温度 1 小时。热过滤后，加入甲苯 150mL，洗涤二次，得到固体，加入甲苯 100mL，升温到 110℃，进行三次洗涤，时间各为 10 分钟。加入己烷 60mL，搅拌 30 分钟，再加入己烷 60mL 洗涤三次。得到催化剂组分 7.4g，含 Ti：2.4%、Mg：22.0%、Cl：50.6%。

丙烯聚合反应：5L 经气体丙烯充分置换后，加入 AlEt₃2.5mL 和甲基环己基二甲氧基硅烷（CHMMS）5ml 使 Al/Si（mol）=25，再加入上述制备的催化剂组分 10mg 以及 1.2NL 氢气，通入液体丙烯 2.5L，升温至 70℃，维持此温度 1 小时，降温，放压，出料得 PP 树脂，结果见表 4。

对比例 2D

丙烯聚合反应：5L 经气体丙烯充分置换后，加入 AlEt₃2.5mL 和甲基环己基二甲氧基硅烷（CHMMS）5ml 使 Al/Si（mol）=25，再加入上述制备的催化剂组分 10mg 以及 7.2NL 氢气，通入液体丙烯 2.5L，升温至 70℃，维持此温度 1 小时，降温，放压，出料得 PP 树脂，结果见表 4。

对比例 3D

同对比例 1D，仅将聚合反应时间延长为 2 小时，结果见表 4。

表 4

实施例	催化剂活性 (Kg 聚合物/g 催化剂)	聚合物等规度 (%)	熔融指数 M.I (g/10min)	分子量分布 Mw/Mn
17D	41.6	97.6	2.3	7.0
18D	42.0	97.7	2.2	6.5
19D	46.0	97.8	2.0	6.4
20D	45.6	97.8	2.1	7.0
21D	40.5	97.9	1.8	6.2
22D	44.7	96.8	2.3	6.5
23D	52.3	97.5	2.5	6.3
24D	48.0	97.8	2.0	6.7
25D	63.4	97.7	2.5	6.6
26D	80.5	98.1	1.9	6.8

27D	60.8	97.6	2.5	7.2
28D	78.7	98.3	1.3	-
29D	62.0	95.4	47.6	-
对比例 1D	38.5	98.0	2.2	3.8
对比例 2D	43.8	96.3	28.6	-
对比例 3D	46.6	98.1	2.5	-

注：“-”表示未测。

由以上实施例 17D-29D 和对比例 1D-3D 可看出，采用式 I 所示的酮亚胺类化合物与式 II 所示的芳香羧酸酯类化合物作为复合内给电子体的催化剂用于丙烯聚合反应时，催化剂活性和所得聚合物的等规指数高，催化剂的氢调敏感性好且具有长周期活性，所得聚合物的分子量分布较宽。

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