



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109553708 B

(45) 授权公告日 2021.04.13

(21) 申请号 201710887536.3

(22) 申请日 2017.09.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109553708 A

(43) 申请公布日 2019.04.02

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

(72) 发明人 王军 高明智 刘海涛 马晶
蔡晓霞 陈建华 马吉星 胡建军
李昌秀 何世雄

(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限公司 11372

代理人 吴大建 方莉

(51) Int.Cl.
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 110/06 (2006.01)
C08F 4/649 (2006.01)
C08F 4/646 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2014212355 A1, 2014.07.31
US 2011130529 A1, 2011.06.02
CN 1436796 A, 2003.08.20
CN 102146146 A, 2011.08.10

审查员 陈曦

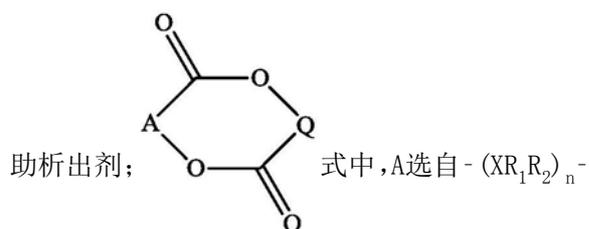
权利要求书3页 说明书11页

(54) 发明名称

一种用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种烯烃聚合用的催化剂组分,包括镁、钛、卤素和内给电子体,所述催化剂组分的制备过程中加入通式I所示的化合物作为

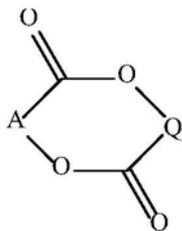


式 I

和 $-(YR_5)_m-$, Q选自 $-(XR_3R_4)_a-$ 或 $-(YR_6)_b-$, 其中 X 为碳原子或硅原子, Y 为氮原子或磷原子, m、n、a、b=1~6; $R_1 \sim R_6$ 可相同或不同,各自独立地选自氢、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{30}$ 的烷基、取代或未取代的 $C_2 \sim C_{30}$ 的杂环基、卤素、羟基和取代或未取代的 $C_1 \sim C_{30}$ 的烷氧基。本发明的催化剂组分及由

其制备的催化剂用于烯烃聚合,具有较高的活性和可调的定向能力,催化剂的氢调敏感性好,制备的聚合物分子量分布较宽。

1. 一种用于烯烃聚合的催化剂组分,包括镁、钛、卤素和内给电子体,所述催化剂组分的制备过程中加入通式I所示的化合物:



式 I

式中,A为 $-(XR_1R_2)_n-$,Q为 $-(XR_3R_4)_a-$,其中X为碳原子,n、a分别为1~6的整数; $R_1\sim R_4$ 相同或不同,各自独立地选自氢、取代或未取代的 $C_1\sim C_{30}$ 的烃基和取代或未取代的 $C_1\sim C_{30}$ 的烷氧基;且 $R_1\sim R_4$ 不同时为氢。

2. 根据权利要求1所述的催化剂组分,其特征在于, $R_1\sim R_4$ 选自氢、取代或未取代的 $C_1\sim C_{30}$ 的直链烷基、取代或未取代的 $C_3\sim C_{30}$ 的支链烷基或环烷基、取代或未取代的 $C_2\sim C_{30}$ 的直链烯基、取代或未取代的 $C_3\sim C_{30}$ 的支链烯基或环烯基、取代或未取代的 $C_6\sim C_{30}$ 的芳基、取代或未取代的 $C_7\sim C_{30}$ 的烷芳基或芳烷基和取代或未取代的 $C_1\sim C_{30}$ 的烷氧基。

3. 根据权利要求1所述的催化剂组分,其特征在于,所述 $R_1\sim R_4$ 相同或不同,各自独立地选自氢、取代或未取代的 $C_1\sim C_{10}$ 的直链烷基、取代或未取代的 $C_3\sim C_{10}$ 的支链烷基或环烷基、取代或未取代的 $C_2\sim C_{10}$ 的直链烯基、取代或未取代的 $C_3\sim C_{10}$ 的支链烯基或环烯基、取代或未取代的 $C_6\sim C_{10}$ 的芳基、取代或未取代的 $C_7\sim C_{10}$ 的烷芳基或芳烷基和取代或未取代的 $C_1\sim C_{10}$ 的烷氧基。

4. 根据权利要求3所述的催化剂组分,其特征在于,所述 $R_1\sim R_4$ 选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环戊基、环己基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、苯基、甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、丁基苯基、戊基苯基、卤代苯基、苯甲基、苯乙基、苯丙基、苯丁基、萘基、联苯基、甲氧基、乙氧基和丙氧基。

5. 根据权利要求1所述的催化剂组分,其特征在于,所述通式I所示的化合物选自3,6-二苯基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(4-甲基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(2-甲基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(3-甲基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(4-乙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(2-乙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(3-乙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(4-正丙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(2-正丙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(3-正丙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(4-异丙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(2-异丙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(4-正丁基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(2-正丁基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(3-正丁基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(2,4-甲基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(2,4,6-三甲基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3-苯基-6-(4-正丙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3-苯基-6-(4-异丙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3-苯基-6-(2,4-二甲基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3-苯基-6-(2,4,6-三甲基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3-苯基-6-(2-甲基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3-苯基-6-(2-氯苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(4-

氯苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(2-氯苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(3-氯苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二甲基-3,6-二苯基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二甲基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二乙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二正丙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二异丙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二正丁基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二异丁基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(1-甲基丙基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(1-甲基丁基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(1-甲基戊基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二正戊基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二异戊基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二甲基-3,6-二正丙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二甲基-3,6-二异丙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二甲基-3,6-二正丁基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二甲基-3,6-二异丁基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二甲基-3,6-二正戊基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二甲基-3,6-二异戊基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二乙基-3,6-二正丙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮中的一种或多种。

6. 根据权利要求1-5中任意一项所述的催化剂组分,其特征在于,所述催化剂组分通过包含如下步骤的方法制备:

1) 将镁化合物溶于由有机环氧化合物、有机磷化合物和任选地惰性稀释剂组成的溶剂体系中形成均匀溶液;

2) 将所述均匀溶液与钛化合物混合,得到混合物;

3) 向所述步骤2)的混合物中加入内给电子体化合物,然后用钛化合物或惰性稀释剂进行处理,得到所述催化剂组分;

其中,在步骤1)和/或2)中加入所述结构通式I所示的化合物。

7. 根据权利要求6所述的催化剂组分,其特征在于,所述镁化合物包括二卤化镁、二卤化镁的水合物、二卤化镁的水或醇的络合物、卤化烷基镁、烷氧基镁和烷氧基卤化镁中的至少一种,所述卤素选自氟、氯、溴和碘中的至少一种。

8. 根据权利要求7所述的催化剂组分,其特征在于,所述卤素为氯和/或溴。

9. 根据权利要求1-5中任意一项所述的催化剂组分,其特征在于,所述内给电子体化合物选自酯、醚、羧酸、酮和胺中的一种或多种。

10. 根据权利要求9所述的催化剂组分,其特征在于,所述内给电子体化合物选自多元羧酸类化合物、多元羧酸酯类化合物、二醇酯类化合物、二元酚酯类化合物和二醚类化合物中的一种或多种。

11. 根据权利要求1-5中任意一项所述的催化剂组分,其特征在于,以每摩尔镁计,所述通式I所示的化合物的用量为0.01-6摩尔;和/或所述内给电子体化合物的用量为0.01-15摩尔。

12. 根据权利要求1-5中任意一项所述的催化剂组分,其特征在于,以每摩尔镁计,所述通式I所示的化合物的用量为0.05-2摩尔;和/或所述内给电子体化合物的用量为0.05-10摩尔。

13. 根据权利要求1-5中任意一项所述的催化剂组分,其特征在于,以每摩尔镁计,所述通式I所示的化合物的用量为0.02-1摩尔;和/或所述内给电子体化合物的用量为0.1-5摩尔。

14. 一种用于烯烃聚合的催化剂体系,其包括以下组分的反应产物:

- a. 权利要求1-13中任意一项所述的催化剂组分；
- b. 有机铝化合物；
- c. 任选地, 有机硅化合物。

15. 根据权利要求14所述的催化剂体系, 其特征在于, 所述组分b与组分a的摩尔比以铝/钛计为(5-1000):1; 和/或所述组分c与组分a的摩尔比以硅/钛计为(0-500):1。

16. 一种烯烃聚合方法, 包括使用一种或多种烯烃在权利要求1-13中任意一项所述的催化剂组分或权利要求14或15所述的催化剂体系的存在下进行烯烃聚合反应。

一种用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备方法,一种烯烃聚合用催化剂体系,所述催化剂组分及催化剂体系在烯烃聚合反应中的应用及烯烃聚合方法,属于烯烃聚合领域。

背景技术

[0002] 众所周知,以镁、钛、卤素和给电子体为基本组分的聚烯烃催化剂,是以氯化镁、氧化硅等无机物为载体,负载过渡金属化合物制得。早期多用研磨的方法制备氯化镁载体,但缺点是催化剂颗粒形态差,因此催化得到的聚合物颗粒形态不好,细粉多,表观密度低。目前,人们更多地采用化学方法,即先将镁化合物溶于溶剂中制备成均匀溶液,然后再通过结晶析出。在溶解析出的过程中,通常只有在助析出剂的存在下才能得到粒度均匀的固体物质。其中助析出剂通常采用有机酸酐、有机酮、醚等化合物。现有技术中报道的助析出剂可以是多种类型的化合物。如采用烷烃(CN200810223088.8和CN03123950.1)或无活泼氢的有机硅化合物作为助析出剂(CN201110269970.8)的报道。CN101643519A中以具有特殊结构的二醇酯化合物为助析出剂,并且同时配合应用一种具有特殊结构的二醇酯化合物或二元羧酸酯类化合物作为给电子体,负载上至少一种表面修饰剂,该催化剂在用于烯烃聚合时表现出很高的立体定向性,所得聚合物具有较宽的分子量分布且细粉较少。CN1955195A公开了一种用于烯烃聚合或共聚合的催化剂体系,采用芳香族单羧酸酯与多元羧酸酯复配,其中芳香单羧酸酯既是助析出剂又是给电子体,这种催化剂的颗粒形态及抗杂质能力较好,所得聚合物具有较宽的分子量分布且细粉较少。

[0003] 目前专利文献中报道最多的助析出剂是有机酸酐、有机酸、酮、醚等类化合物,如(CN200910091115.5、CN201010204493.2、CN201010294618.5、CN85100997、CN200910083987.7、CN200910209546.7、CN201110335576.X、CN201010283061.5、CN98101108.X、CN98126383.6、CN200810117895.6、CN98126385.2、CN98126383.6、CN98111780.5、CN98101108.X、CN201110335576.X、CN201010294618.5、CN201010283061.5、CN201010204493.2、CN200910209546.7、CN200910177286.X、CN200910091115.5、CN200910086590.3、CN200910084912.1、CN200810117895.1、CN200510114544.1、CN200410062290.9、CN99102813.9、CN98126385.2、CN98126383.6、CN98111780.5、CN98101108.X、CN98101108.X)等。其中所述的助析出剂主要包括乙酸酐、邻苯二甲酸酐、丁二酸酐、顺丁烯二酸酐、均苯四甲酸酐、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、戊醚中的一种,或他们的混合物。中国专利CN101864009B中公开了一类含钛催化剂组分的制备方法,采用二醇酯类化合物替代苯酐类化合物为助析出剂,得到了高活性、高定向性的催化剂组分。

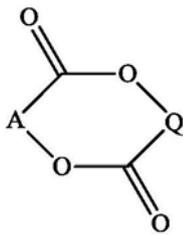
[0004] 综上所述,目前专利文献中报道的用于制备烯烃聚合催化剂的效果较好的助析出剂为邻苯二甲酸酐,而该化合物的存在容易形成邻苯二甲酸酯类化合物,不利于目前的环保要求,因此需要在现有技术的基础开展创新性工作,以获得综合性能良好,更具有工业实

用性的聚烯烃催化剂。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种烯烃聚合用催化剂组分及其制备方法,在催化剂组分的制备过程中引入一种具有特殊结构的化合物作为助析出剂,省去或减少了苯酐化合物的使用,进而提供一种烯烃聚合用催化剂,所述催化剂组分及催化剂体系应用于烯烃聚合时,综合性能优良,具有较高的活性和可调的定向能力,催化剂的氢调敏感性好,制备的聚合物分子量分布较宽。

[0006] 根据本发明的一个方面,提供一种烯烃聚合用的催化剂组分,包括镁、钛、卤素和内给电子体,所述催化剂组分的制备过程中加入通式I所示的化合物:



[0007]

式 I

[0008] 式中,A选自 $-(XR_1R_2)_n-$ 和 $-(YR_5)_m-$,Q选自 $-(XR_3R_4)_a-$ 或 $-(YR_6)_b-$,其中X为碳原子或硅原子,Y为氮原子或磷原子,m、n、a、b分别为1~6的整数; $R_1\sim R_6$ 可相同或不同,各自独立地选自氢、取代或未取代的 $C_1\sim C_{30}$ 的烷基、取代或未取代的 $C_2\sim C_{30}$ 的杂环基、卤素、羟基和取代或未取代的 $C_1\sim C_{30}$ 的烷氧基,优选选自氢、取代或未取代的 $C_1\sim C_{30}$ 的直链烷基、取代或未取代的 $C_3\sim C_{30}$ 的支链烷基或环烷基、取代或未取代的 $C_2\sim C_{30}$ 的直链烯基、取代或未取代的 $C_3\sim C_{30}$ 的支链烯基或环烯基、取代或未取代的 $C_6\sim C_{30}$ 的芳基、取代或未取代的 $C_7\sim C_{30}$ 的烷芳基或芳烷基、取代或未取代的 $C_2\sim C_{30}$ 的脂杂环基、取代或未取代的 $C_4\sim C_{30}$ 的芳杂环基、卤素、羟基和取代或未取代的 $C_1\sim C_{30}$ 的烷氧基;且 $R_1\sim R_6$ 不同时为氢。

[0009] 根据本发明的优选实施例,m为1~6的整数,优选为1~4;n为1~6的整数,优选为1~4;a为1~6的整数,优选为1~4;b为1~6的整数,优选为1~4;所述 $R_1\sim R_6$ 可相同或不同,各自独立地选自氢、取代或未取代的 $C_1\sim C_{10}$ 的直链烷基、取代或未取代的 $C_3\sim C_{10}$ 的支链烷基或环烷基、取代或未取代的 $C_2\sim C_{10}$ 的直链烯基、取代或未取代的 $C_3\sim C_{10}$ 的支链烯基或环烯基、取代或未取代的 $C_6\sim C_{10}$ 的芳基、取代或未取代的 $C_7\sim C_{10}$ 的烷芳基或芳烷基、取代或未取代的 $C_2\sim C_{10}$ 的脂杂环基、取代或未取代的 $C_4\sim C_{10}$ 的芳杂环基、卤素、羟基和取代或未取代的 $C_1\sim C_{10}$ 的烷氧基,优选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环戊基、环己基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、苯基、甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、丁基苯基、戊基苯基、卤代苯基、苯甲基、苯乙基、苯丙基、苯丁基、萘基、联苯基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、含吡咯的基团、含吡啶的基团、含咪啶的基团、含喹啉的基团、氯、溴、碘、羟基和羟烷基。

[0010] 根据本发明,所述取代是指 $R_1\sim R_6$ 中的烷基、环烷基、芳基、烷芳基或芳烷基中与碳原子相连的氢原子可任选地被杂原子、烷基或烷氧基取代,主链上的碳原子可任选地被杂原子取代。所述杂原子包括卤原子等。

[0011] 根据本发明的一些实施例,所述通式I所示的化合物选自3,6-二苯基-1,4-二氧六

环-2,5-二酮、3,6-二(4-甲基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(2-甲基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(3-甲基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(4-乙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(2-乙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(3-乙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(4-正丙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(2-正丙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(3-正丙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(4-异丙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(2-异丙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(4-正丁基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(2-正丁基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(3-正丁基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(2,4-甲基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(2,4,6-三甲基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3-苯基-6-(4-正丙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3-苯基-6-(4-异丙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3-苯基-6-(2,4-二甲基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3-苯基-6-(2,4,6-三甲基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3-苯基-6-(2-甲基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3-苯基-6-(2-氯苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(4-氯苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(2-氯苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(3-氯苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二甲基-3,6-二苯基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二甲基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二乙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二正丙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二异丙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二正丁基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二异丁基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(1-甲基丙基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(1-甲基丁基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二(1-甲基戊基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二正戊基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二异戊基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二甲基-3,6-二正丙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二甲基-3,6-二异丙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二甲基-3,6-二正丁基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二甲基-3,6-二异丁基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二甲基-3,6-二正戊基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、3,6-二甲基-3,6-二异戊基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、2,2,5,5-四甲基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、2,2,5,5-四乙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、2,2,5,5-四丙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、2,2,5,5-四丁基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、2,2,5,5-四戊基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、2,2-二甲基-5,5-二乙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、2,2-二甲基-5,5-二丙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、2,2-二甲基-5,5-二丁基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、2,2-二甲基-5,5-二丙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、2,2-二乙基-5,5-二乙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、2,2-二乙基-5,5-二丙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、2,2-二乙基-5,5-二丁基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、2,2-二乙基-5,5-二丙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、2,2-二乙基-5,5-二丁基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、2,2-二丙基-5,5-二乙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、2,2-二丙基-5,5-二丙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、2,2-二丙基-5,5-二丁基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、2,2-二丙基-5,5-二丙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、2,2-二丁基-5,5-二乙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、2,2-二丁基-5,5-二丙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、2,2-二丁基-5,5-二丁基-1,4-二氧六环-2,5-二酮、2,5-二甲基-1,4-二氧六环-2,5-二氮-3,6-二酮、2,5-二乙基-1,4-二氧六环-2,5-二氮-3,6-二酮、2,5-二丙基-1,4-二氧六环-2,5-二氮-3,6-二酮、2,5-二丁基-1,4-二氧六

环-2,5-二氮-3,6-二酮、2,5-二戊基-1,4-二氧六环-2,5-二氮-3,6-二酮、2,5-二己基-1,4-二氧六环-2,5-二氮-3,6-二酮、2,5-二甲氧甲基-1,4-二氧六环-2,5-二氮-3,6-二酮、2,5-二甲氧乙基-1,4-二氧六环-2,5-二氮-3,6-二酮、2,5-二甲氧丙基-1,4-二氧六环-2,5-二氮-3,6-二酮、2,5-二乙氧甲基-1,4-二氧六环-2,5-二氮-3,6-二酮、2,5-二乙氧乙基-1,4-二氧六环-2,5-二氮-3,6-二酮、2,5-二乙氧丙基-1,4-二氧六环-2,5-二氮-3,6-二酮、2,5-二甲基-1,4-二氧六环-2,5-二磷-3,6-二酮、2,5-二乙基-1,4-二氧六环-2,5-二磷-3,6-二酮、2,5-二丙基-1,4-二氧六环-2,5-二磷-3,6-二酮、2,5-二丁基-1,4-二氧六环-2,5-二磷-3,6-二酮、2,5-二戊基-1,4-二氧六环-2,5-二磷-3,6-二酮、2,5-二己基-1,4-二氧六环-2,5-二磷-3,6-二酮、2,5-二甲氧甲基-1,4-二氧六环-2,5-二磷-3,6-二酮、2,5-二甲氧乙基-1,4-二氧六环-2,5-二磷-3,6-二酮、2,5-二甲氧丙基-1,4-二氧六环-2,5-二磷-3,6-二酮、2,5-二乙氧甲基-1,4-二氧六环-2,5-二磷-3,6-二酮、2,5-二乙氧乙基-1,4-二氧六环-2,5-二磷-3,6-二酮和2,5-二乙氧丙基-1,4-二氧六环-2,5-二磷-3,6-二酮中的一种或多种。

[0012] 上述化合物中,未标明正、异的化合物意味着,其包含了正、异基团的情形。

[0013] 根据本发明的优选实施方式,所述催化剂组分的制备过程中加入通式I所示的化合物作为助析出剂。

[0014] 根据本发明的一些实施例,所述催化剂组分通过包含如下步骤的方法制备:

[0015] 1) 将镁化合物溶于由有机环氧化物、有机磷化合物和任选地惰性稀释剂组成的溶剂体系中形成均匀溶液;

[0016] 2) 将所述均匀溶液与钛化合物混合,得到混合物;

[0017] 3) 向所述步骤2)的混合物中加入内给电子体化合物,然后用钛化合物或惰性稀释剂进行处理,得到所述催化剂组分;

[0018] 其中,在步骤1)和/或2)中加入所述结构通式I所示的化合物。

[0019] 根据本发明的一个优选实施方式,以每摩尔镁计,所述通式I所示的化合物的用量为0.01-6摩尔,优选为0.05-2摩尔,更优选为0.02-1摩尔。

[0020] 根据本发明的优选实施例,以每摩尔镁计,所述内给电子体化合物的用量为0.01-15摩尔,优选为0.05-10摩尔,更优选为0.1-5摩尔。

[0021] 根据本发明的一些实施例,所述镁化合物包括二卤化镁、二卤化镁的水合物、二卤化镁的水或醇的络合物、卤化烷基镁、烷氧基镁和烷氧基卤化镁中的至少一种,所述卤素选自氟、氯、溴和碘中的至少一种,优选为氯和/或溴。在一些具体的实施例中,所述镁化合物优选包括二氯化镁、二溴化镁、氯化苯氧基镁、氯化异丙氧基镁、氯化丁氧基镁、乙氧基镁和乙氧基氯化镁中的至少一种。

[0022] 根据本发明的优选实施方式,所述有机环氧化物包括C₂-C₁₀的脂肪烯烃、二烯烃、卤代脂肪族烯烃的氧化物,缩水甘油醚和内醚中的至少一种。在一些具体的实施例中,所述有机环氧化物包括环氧乙醚、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、甲基缩水甘油醚和二缩水甘油醚中的至少一种,优选为环氧氯丙烷。

[0023] 根据本发明的一个实施例,所述有机磷化合物包括正磷酸或亚磷酸的烷基酯或卤代烷基酯。在一些具体的实施例中,所述有机磷化合物包括正磷酸三甲酯、正磷酸三乙酯、正磷酸三丁酯、正磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三丁酯和亚磷酸三苯酯中的至少一

种,优选为正磷酸三甲酯。

[0024] 根据本发明的一些优选实施方式,对于所述惰性稀释剂没有特别的限定,保证其不与所述其他成分发生反应即可;适用于本发明的惰性稀释剂包括己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯和二甲苯中的至少一种。

[0025] 根据本发明的优选实施例,所述钛化合物包括通式为 $Ti(OR_7)_xM_{4-x}$ 的化合物和/或其衍生物,式中 R_7 为 C_1-C_{20} 的烷基,优选为 C_1-C_{10} 的烷基;M为卤素,优选为氯、溴或碘; $x=1\sim 4$ 。在一些具体的实施例中,所述钛化合物优选包括四卤化钛、烷氧基三卤化钛、二烷氧基三卤化钛和三烷氧基卤化钛中的至少一种;更优选包括四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、四乙氧基化钛、四丁氧基化钛、一氯三乙氧基化钛、二氯二乙氧基化钛和三氯乙氧基化钛中的一种或多种。根据本发明的一个实施例,所述钛化合物优选为四氯化钛。

[0026] 根据本发明的一些优选实施方式,所述内给电子体化合物选自酯、醚、羧酸、酮和胺中的一种或多种,优选选自多元羧酸类化合物、多元羧酸酯类化合物、二醇酯类化合物、二元酚酯类化合物和二醚类化合物中的一种或多种,更优选包括苯甲酸酯类、邻苯二甲酸酯类、丙二酸酯类、琥珀酸酯类和戊二酸酯类化合物中的一种或多种。在一些具体的实施例中,所述第二内给电子体化合物包括邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、2,4-二苯甲羧基戊烷、2,4-二(甲基苯甲羧基)戊烷、2,4-二(乙基苯甲羧基)戊烷、2,4-二(正丙基苯甲羧基)戊烷、2,4-二(异丙基苯甲羧基)戊烷、2,4-二(正丁基苯甲羧基)戊烷、2,4-二(异丁基苯甲羧基)戊烷、2,4-二(叔丁基苯甲羧基)戊烷、9,9-二甲氧基甲基芴、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基芴、1,8-二苯甲羧基萘酚、3-叔丁基-1,2-二苯甲羧基苯酚和2,3-二异丙基丁二酸二乙酯的一种或多种。

[0027] 根据本发明的优选实施方式,以每摩尔镁计,所述有机环氧化合物的用量为0.2-10摩尔,优选为0.5-5摩尔;所述有机磷化合物的用量为0.1-3摩尔,优选为0.2-2摩尔;所述钛化合物的用量为0.5-50摩尔,优选为1-40摩尔。

[0028] 根据本发明的一个实施例,所述助析出剂还包括第二助析出剂,即将通式I所示的化合物与第二助析出剂复配使用。

[0029] 根据本发明的优选实施例,所述第二助析出剂包括邻苯二甲酸酐。在一些具体的实施例中,以每摩尔镁计,所述第二助析出剂的用量为0-0.3摩尔,优选为0.01-0.2摩尔。

[0030] 根据本发明的一个优选实施方式,所述步骤1)中优选将镁化合物溶于由有机环氧化合物、有机磷化合物和任选地惰性稀释剂组成的溶剂体系中,在30至150℃下维持0.5-10h,至镁化合物完全溶解,形成均匀溶液。

[0031] 根据本发明的一个优选实施例,所述步骤2)中优选将所述均匀溶液冷却到-40至0℃,然后加入钛化合物接触0.5-5h,得到混合物。

[0032] 根据本发明的一个优选实施例,所述步骤3)中优选将步骤2)中的混合物升温至50-150℃,然后加入内给电子体化合物在20-120℃的温度下反应0.5-6小时,过滤分离出固体颗粒;将所述固体颗粒用钛化合物和/或惰性稀释剂进行处理,干燥后得到所述催化剂组分。

[0033] 根据本发明的一些实施方式,所述结构通式I所示的化合物可在步骤1)和/或2)中加入,优选在步骤2)的均匀溶液与钛化合物混合之前加入所述通式I所示的化合物。

[0034] 根据本发明得到的烯烃聚合用催化剂组分,能够用于制备烯烃聚合催化剂体系。

[0035] 根据本发明的另一个方面,提供了一种用于烯烃聚合的催化剂体系,其包括以下组分的反应产物:

[0036] a. 上述的用于烯烃聚合的催化剂组分;

[0037] b. 有机铝化合物;

[0038] c. 任选地,有机硅化合物。

[0039] 根据本发明的优选实施例,所述组分b与组分a的摩尔比以铝/钛计为(5-1000):1;和/或所述组分c与组分a的摩尔比以硅/钛计为(0-500):1,优选为(0.01-50):1。

[0040] 根据本发明的一些实施方式,对于所述烷基铝化合物没有特别的限定,选择本领域常见的能够用于齐格勒-纳塔型催化剂中的烷基铝化合物即可。

[0041] 适用于本发明的烷基铝化合物,优选为通式 $AlR'_n \cdot X'_{3-n}$ 所示的烷基铝化合物,其中, R' 选自氢、 C_1-C_{20} 的烷基和 C_6-C_{20} 的芳基; X' 为卤素, n' 为1-3的整数。

[0042] 在一些具体的实施例中,作为烷基铝化合物的具体实例可以选择如三甲基铝、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至少一种。

[0043] 根据本发明的具体实施方式,所述组分c为任选地有机硅化合物是指用于烯烃聚合的催化剂体系中可含或不含有有机硅化合物。根据本发明的一个优选实施例,对于所述外给电子体化合物没有特别的限定,选择本领域常见的能够用于齐格勒-纳塔型催化剂中的外给电子体化合物即可。

[0044] 适用于本发明的外给电子体化合物,优选为通式 $R''_m \cdot Si(OR'')_{4-m}$ 所示的有机硅化合物,其中, R'' 选自氢、卤素、 C_1-C_{20} 的烷基、 C_3-C_{20} 的环烷基、 C_6-C_{20} 的芳基和 C_1-C_{20} 的卤代烷基; m' 为1-3的整数。

[0045] 在一些具体的实施例中,作为有机硅化合物的具体实例可以选择如三甲基甲氧基硅烷、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、甲基叔丁基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、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、环己基甲基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、2-乙基哌啶基-2-叔丁基二甲氧基硅烷、(1,1,1-三氟-2-丙基)-2-乙基哌啶基二甲氧基硅烷和(1,1,1-三氟-2-丙基)-甲基二甲氧基硅烷等中的至少一种,优选为环己基甲基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷和二苯基二甲氧基硅烷中的至少一种。

[0046] 根据本发明的另一个方面,提供上述的催化剂体系在烯烃聚合反应中的应用。

[0047] 根据本发明的另一个方面,提供一种烯烃聚合方法,包括使用一种或多种烯烃在上述催化剂组分或上述催化剂体系的存在下进行烯烃聚合反应。

[0048] 根据本发明的优选实施方式,所述烯烃中的至少一种为由通式 $CH_2=CHR$ 表示的烯烃,其中R为氢或 C_1-C_7 的烷基。

[0049] 本发明的烯烃聚合方法可以用于由通式 $CH_2=CHR$ 表示的烯烃的均聚合,也可以用于将由通式 $CH_2=CHR$ 表示的烯烃与多种烯烃进行共聚。R为氢或 C_1-C_7 的烷基。所述由通式 $CH_2=CHR$ 表示的烯烃的具体实例包括乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯和4-甲基-1-戊烯中的一种或多种。

[0050] 根据本发明的烯烃聚合方法,对于所述烯烃聚合条件没有特别的限定,可以选择

本领域的常规条件;对于催化剂的用量没有特别的限定,可以选择现有技术烯烃聚合中各种催化剂的用量。

[0051] 根据本发明,在催化剂组分的制备过程中引入一种具有特殊结构的化合物作为助剂,省去或减少了苯酚化合物的使用,所得催化剂组分催化活性高、活性衰减慢,所得的聚合物的熔融指数高、分子量分布宽、等规度高。根据本发明提供的催化剂,催化活综合性能优良,具有较高的活性和可调的定向能力,催化剂的氢调敏感性好,制备的聚合物等规指数可调,分子量分布较宽。

具体实施方式

[0052] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但并不构成对本发明的任何限制。

[0053] 以下实施例中,涉及的评价和测试方法如下:

[0054] 1. 聚合物等规度(%):采用庚烷抽提法测定:2g干燥的聚合物样品,放在抽提器中用沸腾庚烷抽提6小时后,将剩余物干燥至恒重,所得聚合物重量(g)与2g的比值即为等规度。

[0055] 2. 聚合物熔融指数(g/10min):据ASTMD1238-99测定。

[0056] 3. 聚合物分子量分布(Mw/Mn):用Waters公司制造的凝胶渗透色谱仪测定,溶剂用1,2,4-三氯苯,苯乙烯为标样;化合物的核磁分析用Bruke dmX 300MHz核磁共振仪测定聚合物的¹H-NMR,溶剂:氘代氯仿,TMS为内标,温度275K。

[0057] (一)化合物的合成

[0058] 实施例1化合物3,6-二苯基-1,4-二氧六环-2,5-二酮的合成

[0059] 在一个250毫升的三口瓶中,氮气吹排后加入3.04克的扁桃酸、80毫升的甲苯和0.3毫升的浓硫酸,室温下搅拌均匀。搅拌反应4小时后升温回流反应6小时。经减压浓缩后用乙醚/乙醇(1:20)混合溶液重结晶得到淡黄色晶体,真空干燥得到1.07克产品(产率40%)。

[0060] 对产物进行核磁测定,测试方法及结果为:¹H-NMR(δ ,ppm,TMS,CDCl₃):7.40~7.38(6H,m,ArH),7.36~7.34(4H,m,ArH),6.10~6.08(2H,m,CH);质谱,FD-mass spectrometry:268。

[0061] 实施例2化合物3,6-二(4-乙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮的合成

[0062] 在一个250毫升的三口瓶中,氮气吹排后加入3.60克的4-乙基扁桃酸、80毫升的甲苯和0.3毫升的浓硫酸,室温下搅拌均匀。搅拌反应1小时后升温回流反应8小时。经减压浓缩后用乙醚/乙醇(1:20)混合溶液重结晶得到淡黄色晶体,真空干燥得到1.23克产品(产率38%)。

[0063] 对产物进行核磁测定,测试方法及结果为:¹H-NMR(δ ,ppm,TMS,CDCl₃):7.32~7.30(4H,m,ArH),7.05~7.03(4H,m,ArH),6.10~6.08(2H,m,CH),2.58~2.56(4H,m,CH₂),1.25~1.22(6H,m,CH₃);质谱,FD-mass spectrometry:324。

[0064] 实施例3化合物3,6-二(4-正丙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮的合成

[0065] 在一个250毫升的三口瓶中,氮气吹排后加入3.88克4-正丙基扁桃酸、80毫升甲苯和0.3毫升浓硫酸,室温下搅拌均匀。搅拌反应1小时后升温回流反应12小时。经减压浓缩后用乙醚/乙醇(1:20)混合溶液重结晶得到淡黄色晶体,真空干燥得到1.33克产品(产率

38%)。

[0066] 对产物进行核磁测定,测试方法及结果为: $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, TMS, CDCl_3): 7.32~7.29 (4H, m, ArH), 7.05~7.03 (4H, m, ArH), 6.10~6.08 (2H, m, CH), 2.63~2.61 (4H, m, CH_2), 1.64~1.62 (4H, m, CH_2), 0.95~0.92 (6H, m, CH_3); 质谱, FD-mass spectrometry: 352。

[0067] 实施例4化合物3,6-二(4-异丙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮的合成

[0068] 同实施例3,不同的是将4-正丙基扁桃酸替换为4-异丙基扁桃酸,得到1.40克产品(产率40%)。

[0069] 对产物进行核磁测定,测试方法及结果为: $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, TMS, CDCl_3): 7.28~7.26 (4H, m, ArH), 7.23~7.21 (4H, m, ArH), 6.08~6.06 (2H, m, CH), 2.88~2.86 (2H, m, CH_2), 1.23~1.20 (6H, m, CH_3), 1.18~1.15 (6H, m, CH_3); 质谱, FD-mass spectrometry: 352。

[0070] 实施例5化合物3-苯基-6-(4-乙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮的合成

[0071] 在一个250毫升的三口瓶中,氮气吹排后加入3.10克扁桃酸、100毫升甲苯、3.60克4-乙基扁桃酸和0.3毫升的浓硫酸,室温下搅拌反应8小时后升温回流反应10小时。经减压浓缩后用乙醚/乙醇(1:20)混合溶液重结晶得到淡黄色晶体,真空干燥得到0.97克产品(产率33%)。

[0072] 对产物进行核磁测定,测试方法及结果为: $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, TMS, CDCl_3): 7.38~7.36 (5H, m, ArH), 7.33~7.31 (2H, m, ArH), 7.03~7.01 (2H, m, ArH), 6.10~6.08 (2H, m, CH), 2.59~2.57 (2H, m, CH_2), 1.26~1.24 (3H, m, CH_3); 质谱, FD-mass spectrometry: 296。

[0073] 实施例6化合物3-苯基-6-(4-异丙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮的合成

[0074] 在一个250毫升的三口瓶中,氮气吹排后加入3.10克扁桃酸、3.88克4-异丙基扁桃酸、100毫升的甲苯和0.4毫升的浓硫酸,室温下搅拌均匀。搅拌反应8小时后升温回流反应10小时。经减压浓缩后用乙醚/乙醇(1:20)混合溶液重结晶得到淡黄色晶体,真空干燥得到0.96克产品(产率31%)。

[0075] 对产物进行核磁测定,测试方法及结果为: $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, TMS, CDCl_3): 7.38~7.36 (5H, m, ArH), 7.28~7.26 (2H, m, ArH), 7.23~7.21 (2H, m, ArH), 6.10~6.08 (2H, m, CH), 2.87~2.85 (1H, m, CH), 1.25~1.22 (6H, m, CH_3); 质谱, FD-mass spectrometry: 310。

[0076] 实施例7化合物3,6-二(4-氯苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮的合成

[0077] 在一个250毫升的三口瓶中,氮气吹排后加入3.72克4-氯代扁桃酸、80毫升的甲苯和0.3毫升浓硫酸,室温下搅拌均匀。搅拌反应6小时后升温回流反应12小时。经减压浓缩后用乙醚/乙醇(1:20)混合溶液重结晶得到淡黄色晶体,真空干燥得到1.41克产品(产率42%)。

[0078] 对产物进行核磁测定,测试方法及结果为: $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, TMS, CDCl_3): 7.42~7.40 (4H, m, ArH), 7.31~7.28 (4H, m, ArH), 6.08~6.06 (2H, m, CH); 质谱, FD-mass spectrometry: 336。

[0079] 实施例8化合物3,6-二异丁基-1,4-二氧六环-2,5-二酮的合成

[0080] 在一个250毫升的三口瓶中,氮气吹排后加入5.28克2-羟基-4-甲基戊酸、80毫升甲苯和0.3毫升浓硫酸,室温下搅拌均匀。搅拌反应8小时后升温回流反应8小时,经减压浓缩后过柱层析得到1.45克无色液体(产率32%)。

[0081] 对产物进行核磁测定,测试方法及结果为: $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, TMS, CDCl_3): 4.80~4.78 (2H, m, CH), 1.89~1.86 (4H, m, CH_2), 1.63~1.61 (2H, m, CH), 0.95~0.92 (6H, m, CH_3); 质谱,

FD-mass spectrometry:228。

[0082] 实施例9化合物3,6-二正丙基-1,4-二氧六环-2,5-二酮的合成

[0083] 在一个250毫升的三口瓶中,氮气吹排后加入4.73克2-羟基戊酸、100毫升甲苯和0.3毫升浓硫酸,室温下搅拌均匀。搅拌反应4小时后升温回流反应10小时。经减压浓缩后过柱层析得到1.20克无色液体(产率30%)。

[0084] 对产物进行核磁测定,测试方法及结果为: $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, TMS, CDCl_3): 4.80~4.78 (2H, m, CH), 1.95~1.92 (4H, m, CH_2), 1.33~1.30 (4H, m, CH_2), 0.93~0.90 (6H, m, CH_3); 质谱, FD-mass spectrometry:200。

[0085] 实施例10化合物3,6-二(1-甲基丙基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮的合成

[0086] 在一个250毫升的三口瓶中,氮气吹排后加入5.28克2-羟基-3-甲基戊酸,100毫升甲苯和0.3毫升的浓硫酸,室温下搅拌均匀。搅拌反应4小时后升温回流反应10小时,经减压浓缩后过柱层析得到1.36克无色液体(产率30%)。

[0087] 对产物进行核磁测定,测试方法及结果为: $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, TMS, CDCl_3): 4.80~4.78 (2H, m, CH), 2.89~2.87 (2H, m, CH), 1.56~1.53 (4H, m, CH_2), 0.99~0.97 (6H, m, CH_3), 0.93~0.90 (6H, m, CH_3); 质谱, FD-mass spectrometry:228。

[0088] (二) 催化剂中组分的制备及丙烯聚合

[0089] 实施例11

[0090] (1) 催化剂固体组分的制备

[0091] 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97ml,环氧氯丙烷4ml,磷酸三丁酯12.5ml,搅拌下升温至50℃,并维持2.5小时。待固体完全溶解后,加入化合物3,6-二苯基-1,4-二氧六环-2,5-二酮(8mmol),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℃,加入给电子体化合物2,4-二苯甲羧基戊烷6mmol,80℃维持1小时。过滤后,加入甲苯70ml,洗涤二次。加入甲苯60ml, TiCl_4 40ml,升温到110℃,维持2小时。过滤后加入甲苯60ml,沸腾温度下洗涤5分钟。加入己烷60ml,沸腾温度下洗涤两次,每次5分钟。再加入己烷60ml,常温下洗涤两次,每次5分钟,干燥后得到催化剂固体组分。

[0092] (2) 丙烯聚合

[0093] 容积为5L的不锈钢反应釜,经气体丙烯充分置换后,加入 AlEt_3 2.5mL,甲基环己基二甲氧基硅烷(CHMMS)0.1mol,再加入上述实施例制备的固体组分10mg以及1.2NL氢气,通入液体丙烯2.3L,升温至70℃,维持此温度1小时,降温,泄压,得到PP粉料,结果见表1。

[0094] 实施例12

[0095] 同实施例11,仅将其中的化合物3,6-二苯基-1,4-二氧六环-2,5-二酮替换为3,6-二(4-乙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮。

[0096] 实施例13

[0097] 同实施例11,仅将其中的化合物3,6-二苯基-1,4-二氧六环-2,5-二酮替换为3,6-二(4-正丙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮。

[0098] 实施例14

[0099] 同实施例11,仅将其中的化合物3,6-二苯基-1,4-二氧六环-2,5-二酮替换为3,6-二(4-异丙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮。

- [0100] 实施例15
- [0101] 同实施例11,仅将其中的化合物3,6-二苯基-1,4-二氧六环-2,5-二酮替换为3,6-二异丁基-1,4-二氧六环-2,5-二酮。
- [0102] 实施例16
- [0103] 同实施例11,仅将其中的化合物3,6-二苯基-1,4-二氧六环-2,5-二酮(6mmol)替换为3-苯基-6-(4-异丙基苯基)-1,4-二氧六环-2,5-二酮。
- [0104] 实施例17
- [0105] 同实施例16,仅将其中的化合物2,4-二苯甲羧基戊烷替换为DNBP(邻苯二甲酸二正丁酯)。
- [0106] 实施例18
- [0107] 同实施例11,仅将其中的化合物2,4-二苯甲羧基戊烷替换为2,4-二(正丁基苯甲羧基)戊烷。
- [0108] 实施例19
- [0109] 同实施例11,仅将其中的化合物2,4-二苯甲羧基戊烷替换为DIBP(邻苯二甲酸二异丁酯)。
- [0110] 实施例20
- [0111] 同实施例16,仅将其中的化合物2,4-二苯甲羧基戊烷替换为9,9-二甲氧基甲基芴。
- [0112] 实施例21
- [0113] 同实施例16,仅将其中的化合物2,4-二苯甲羧基戊烷替换为2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷。
- [0114] 实施例22
- [0115] 同实施例11,仅将其中的化合物3,6-二苯基-1,4-二氧六环-2,5-二酮(8mmol)替换为3,6-二苯基-1,4-二氧六环-2,5-二酮(4mmol)和邻苯二甲酸酐(0.7g)。
- [0116] 实施例23
- [0117] 同实施例11,只是将实施例中的加氢量变为7.2NL,具体结果见表1。
- [0118] 对比例1
- [0119] 同实施例11,仅将其中的化合物3,6-二苯基-1,4-二氧六环-2,5-二酮(6mmol)替换为邻苯二甲酸酐(1.4g)。
- [0120] 对比例2
- [0121] 同对比例1,不同之处在于聚合时氢气的加入量改为7.2NL。聚合数据见表1。
- [0122] 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
11	42.5	97.3	1.9	8.2
12	41.7	97.5	2.1	8.0
13	45.4	97.8	1.8	6.8
14	47.1	97.9	1.7	6.6
15	38.1	96.6	2.5	7.6
[0123] 16	41.0	97.0	2.3	7.4
17	43.2	97.7	3.8	5.6
18	48.3	97.9	1.5	6.5
19	44.8	97.8	3.6	5.5
20	41.0	97.7	6.0	4.9
21	43.2	97.7	6.1	5.0
22	48.3	98.0	1.4	6.2
23	50.6	95.5	42.7	-
[0124] 对比例 1	38.4	97.7	2.3	3.8
对比例 2	42.3	95.8	28.7	-

[0125] 由表1可以看出,采用本申请助析出剂制备的催化剂组分及催化剂催化活性、制备聚合物的等规度和熔融指数均达到甚至超过了现有技术的水平,并且由实施例11-16与对比例1的数据比较可知,在相同的反应条件下,相对于采用苯酐作为助析出剂,采用本申请助析出剂制备的催化剂组分及催化剂,得到的聚合物具有更宽的分子量分布。在高氢条件下,采用本申请助析出剂制备的催化剂组分及催化剂,催化活性更好,得到的聚合物熔融指数更高,说明本发明的催化剂具有更好的氢调敏感性。

[0126] 在本发明中提到的任何数值,如果在任何最低值和任何最高值之间只是有两个单位的间隔,则包括从最低值到最高值的每次增加一个单位的所有值。例如,如果声明一种组分的量,或诸如温度、压力、时间等工艺变量的值为50-90,在本说明书中它的意思是具体列举了51-89、52-88……以及69-71以及70-71等数值。对于非整数的值,可以适当考虑以0.1、0.01、0.001或0.0001为一单位。这仅是一些特殊指明的例子。在本申请中,以相似方式,所列举的最低值和最高值之间的数值的所有可能组合都被认为已经公开。

[0127] 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。通过参照典型实施例对本发明进行了描述,但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇,而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改,以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例,但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例,相反,本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。