

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016年6月9日 (09.06.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/086836 A1

(51) 国际专利分类号:

C07C 309/73 (2006.01) C08F 4/649 (2006.01)
C07C 303/28 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
C08F 4/651 (2006.01) C08F 4/02 (2006.01)
C08F 10/06 (2006.01) C07D 333/38 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2015/096118

(22) 国际申请日: 2015年12月1日 (01.12.2015)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201410736720.4 2014年12月5日 (05.12.2014) CN
201410736716.8 2014年12月5日 (05.12.2014) CN
201410738688.3 2014年12月5日 (05.12.2014) CN
201410740490.9 2014年12月5日 (05.12.2014) CN
201410738164.4 2014年12月5日 (05.12.2014) CN
201410742935.7 2014年12月5日 (05.12.2014) CN

(71) 申请人: 中国石油天然气股份有限公司 (PET-ROCHINA COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街9号, Beijing 100007 (CN)。

(72) 发明人: 义建军 (YI, Jianjun); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。尹宝作 (YIN, Baozuo); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。胡徐腾 (HU, Xuteng); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。张庆国 (ZHANG, Qingguo); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。袁苑 (YUAN, Yuan); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。孙天旭

(SUN, Tianxu); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。李志飞 (LI, Zhifei); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。王科峰 (WANG, Kefeng); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。

(74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司 (BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市金融街35号国际企业大厦A座16层, Beijing 100033 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

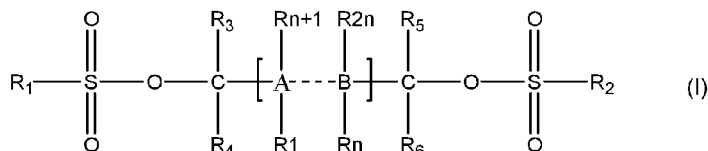
(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(54) Title: DISULFONIC ACID ESTER COMPOUND, OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST COMPONENT AND OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST

(54) 发明名称: 一种二元磺酸酯化合物与烯烃聚合催化剂组分和烯烃聚合催化剂



(57) Abstract: A disulfonic acid ester compound, olefin polymerization catalyst component and olefin polymerization catalyst; the disulfonic acid ester compound has the following general formula I; the olefin polymerization catalyst component is prepared by using the disulfonic acid ester compound, a composite support of magnesium halide and silicon dioxide, a conventional internal electron donor compound and a titanium halide compound as raw materials of a reaction, and two internal electron donor compounds are used, thus ensuring both the activity of the catalyst and the tacticity of a polymer prepared thereby.

(57) 摘要: 一种二元磺酸酯化合物、烯烃聚合催化剂组分和烯烃聚合催化剂。该二元磺酸酯化合物具有下述通式I; 该烯烃聚合催化剂组分以该二元磺酸酯化合物、卤化镁和二氧化硅复合载体、常规的内给电子体化合物以及卤化钛化合物为反应原料而制备得到, 其采用两种内给电子体化合物在保证催化剂活性的同时能够兼顾其所制得的聚合物的立构规整性。



WO 2016/086836 A1

一种二元磺酸酯化合物与烯烃聚合催化剂组分和烯烃聚合催化剂

技术领域

本发明涉及一种二元磺酸酯化合物及其应用, 和一种采用该二元磺酸酯化合物制备得到的烯烃聚合催化剂组分, 以及一种包含有该催化剂组分的烯烃聚合催化剂和该催化剂的应用, 属于烯烃聚合催化剂技术领域。

背景技术

众所周知, 用于烯烃聚合反应、特别是具有三个碳或更多碳原子的 α -烯烃聚合反应的 Ziegler-Natta 催化剂通常包括主催化剂和助催化剂两部分。主催化剂大多是以钛化合物、镁化合物和内给电子体作为基本原料反应制成的固体钛催化剂。采用这类主催化剂可以制备得到较高收率和较高立体规整性的烯烃聚合物。本行业普遍认为, 镁化合物作为载体 (例如 MgCl_2 等) 主要起到骨架作用; 载体的形貌直接决定了主催化剂和烯烃聚合物的颗粒的形貌; 钛化合物 (例如 TiCl_4 等) 主要起到形成活性中心的作用; 而内给电子体主要起到提高催化活性和立体定向能力的作用, 并影响主催化剂的氢调敏感性和其他诸多方面性能, 并且随着内给电子体化合物的发展导致了烯烃聚合催化剂不断地更新换代。

迄今为止, 已经公开了多种内给电子体化合物, 主要包括多元羧酸、一元羧酸酯或多元羧酸酯、酸酐、酮、单醚或多醚、醇、胺等及它们的衍生物。其中较为常见的如: 芳香族羧酸酯类内给电子体, 例如苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯等 (见 CN85100997A、US4784983 和 EP0045977 等); 脂肪族二元羧酸酯类内给电子体, 常见的包括丙二酸酯类化合物、琥珀酸酯类化合物、戊二酸酯类化合物等 (见 CN1236732A、CN1236733A、CN1236734A、CN1292800A、WO0063261、WO9856830、WO9856834、WO0157099、WO0163231 和 WO0055215 等); 二醚类内给电子体, 一般为含有两个醚基团的 1,3-二醚类化合物, 例如 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(甲氧基甲基) 芴等 (见 EP0361493、EP0361494、EP0728724、EP0728769、US4971937、US2004014597、US2003027715、CN1042547A、CN1143651A、CN1141285A 和 WO03076480 等); 乙基氰酸酯类内给电子体 (见 CN1242780A 等); 马来酸酯类内给电子体; 二酮类内给电子体, 一般为 1,3-二酮类化合物, 例如 2,2,4,6,6-五甲基-3,5-庚二酮和 2,2,6,6-四甲基-4-乙基-3,5-庚二酮等 (见 CN1105671A、CN1054139A 等); 和二胺类内给电子体 (CN1087918A) 等多种类型的

化合物。

举例来说，EP0361494，CN1141285A 公开了含有二醚类内给电子体的 Z-N 催化剂，该催化剂具有活性高、氢调敏感和高的立构定向能力等突出的特点。该催化剂是使用喷雾干燥制得的 $\text{MgCl}_2/\text{SiO}_2$ 球形复合载体，并以二醚类化合物作为内给电子体而制备得到。该催化剂虽然显示了较高的催化丙烯聚合活性，敏感的氢调性能和高的立构定向能力；但所得丙烯均聚物的分子量分布窄，给后加工处理过程带来了不便；此外，所得丙烯聚合物的松堆密度较低，也不便于用于实际工业生产。

总体来讲，采用上述公开的芳香族羧酸酯类化合物、含有两个醚基团的 1,3-二醚类化合物和脂肪族二元羧酸酯类化合物作为内给电子体制备的用于烯烃聚合的催化剂在实际应用中都存在着一定的缺陷。例如采用芳香羧酸酯类给电子体制备的催化剂的活性较低，而且所得聚合物的分子量分布也较窄；采用 1,3-二醚类给电子体制备的催化剂虽然活性较高，且催化剂的氢调敏感性也好，但所得烯烃聚合物的分子量分布窄，不利于烯烃聚合物不同牌号的开发；而采用近期公开的采用脂肪族二元羧酸酯类给电子体制备的催化剂虽然能够使所得的丙烯聚合物的分子量分布明显加宽，但是催化剂的活性仍然偏低，而且在不采用外给电子体时，所得烯烃聚合物的等规度较低。

采用不同的内给电子体化合物所制备的催化剂具有不同的特性，有些催化剂具有较高的活性，有些催化剂具有较好的氢调性能，而有些催化剂制备的聚烯烃则具有较宽的分子量分布。为了得到优良综合性能的催化剂，人们又试图采用两种以上（包括两种）内给电子体来制备催化剂，其相关内容公开于 WO9957160、WO0230998、WO03002617、JP2001139621、JP2002249507、CN1242780A、CN1268957A 和 CN1524886A 等专利文献中。

举例来说，CN1524886A 公开了一种用于烯烃聚合特别是丙烯聚合或共聚合催化剂的复合载体及采用该复合载体的催化剂组分和催化剂。该催化剂组分（即主催化剂）是通过以下步骤制备得到的：首先将卤化镁与脂肪醇、芳香醇、有机环氧化合物、有机磷化合物等中的一种或几种作为内给电子体接触以形成溶液；然后使该溶液与平均粒径小于 $30\mu\text{m}$ 的硅胶混合，经喷雾干燥后，制得球状的复合载体颗粒；然后在该载体上负载钛化合物和常规的内给电子体，如脂肪族二元羧酸酯或芳香族二元羧酸酯，特别是邻苯二甲酸酯类化合物，得到该催化剂组分。采用该催化剂组分制备得到的聚丙烯树脂具有较高的等规度，但催化剂活性还不令人满意。

由上述内容可以看出，为了得到综合性能优良的烯烃聚合催化剂，新型的内给电子体化合物仍然有待研发。

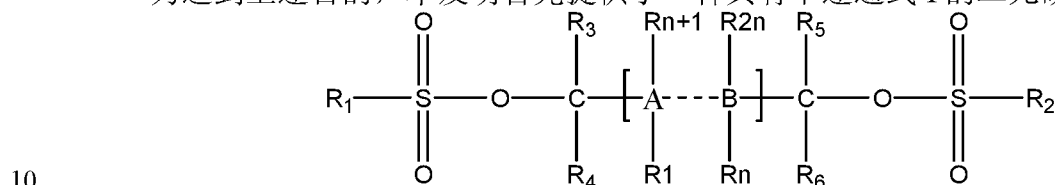
发明内容

为解决上述技术问题，本发明的目的在于提供一种二元磺酸酯化合物及其应用。该二元磺酸酯化合物可作为内给电子体用于制备烯烃聚合催化剂组分，并且能够使制备得到的烯烃聚合催化剂组分具有优良的综合性能。

5 本发明的另一目的在于提供一种采用该二元磺酸酯化合物制备得到的烯烃聚合催化剂组分。

本发明的目的还在于提供一种包含有该催化剂组分的烯烃聚合催化剂和该催化剂的应用。

为达到上述目的，本发明首先提供了一种具有下述通式 I 的二元磺酸酯化合物，



通式 I,

其中，A、B 相同或不同，并且各自独立地为碳、氮、氧、硫、硅、硼或磷；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_1 、 R_{n+1} 、 R_n 和 R_{2n} 相同或不同，并且各自独立地为氢、卤素、直链或支链的 C1-C20 烷基、C3-C20 环烷基、C6-C20 芳基、C7-C20 芳烷
15 基或烷芳基、C2-C20 烯烷基、C6-C20 稠环芳基或 C3-C20 酯基；

当 R_1 和 R_2 均不为氢时， R_3 - R_6 以及 R_1 - R_{2n} 上至少包含一个杂原子，所述杂原子为氮、氧、硫、硅、磷或卤原子，且 R_3 - R_6 和 R_1 - R_{2n} （以及与这些取代基相连的碳和/或杂原子）互相成环或不成环；

n 为 0-10 的整数，且当 $n=0$ 时，连接 R_0 的 B 不存在。

20 需说明的是，根据 n 的取值变化， R_1 、 R_{n+1} 、 R_n 和 R_{2n} 可能会出现以相同的符号表示的情况，但这些以相同符号表示的取代基可以相同或不同。

在上述的二元磺酸酯化合物中，优选地，当 A 或 B 为氧或硫时，其分别连接的 R 基团的个数为 0；当 A 或 B 为硼、氮或磷时，其分别连接的 R 基团的个数为 1；当 A 或 B 为碳或硅时，其分别连接的 R 基团的个数为 2；并且当 A 和 B 都为碳时，A 和 B 之间以碳碳单键或双键或三键的形式连接；当 A 和 B 之间以碳碳单键形式键接时，A 和 B 分别连接的 R 基团的个数为 2；当 A 和 B 之间以碳碳双键形式键接时，A 和 B 分别连接的 R 基团的个数为 1；当 A 和 B 之间以碳碳三键形式键接时，A 和 B 分别连接的 R 基团的个数为 0。

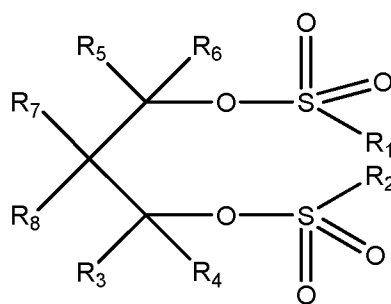
在上述的通式 I 所示的二元磺酸酯化合物中，优选地， R_1 和 R_2 中至少有一个是含

有苯环的基团。更优选地，该含有苯环的基团为苯基或被 C1-C20 的烷基和/或卤原子取代的苯基。

在上述的通式 I 所示的二元磺酸酯化合物中，优选地， R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 不同时为氢。

- 5 在上述的通式 I 所示的二元磺酸酯化合物中，当 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_1 、 R_{n+1} 、 R_n 和 R_{2n} （以及与这些取代基相连的碳和/或杂原子）之间成环时，成环的形式多样化，可以是 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_1 、 R_{n+1} 、 R_n 和 R_{2n} （以及与这些取代基相连的碳和/或杂原子）中的任意几个成环，可以成三元环、四元环、五元环、六元环、稠环等。

根据本发明的具体实施方式，优选地，所述通式 I 所示的二元磺酸酯化合物包括通式 II 所示的化合物：



通式 II,

其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 相同或不同，并且各自独立地为氢、卤原子、直链或支链的 C1-C20 烷基、C3-C20 环烷基、C6-C20 芳基、C7-C20 芳烷基或烷芳基、C2-C20 烯烷基、C6-C20 稠环芳基或 C3-C20 酯基；

当 R_1 和 R_2 不为氢时， R_3 - R_8 上至少包含一个杂原子，所述杂原子为氮、氧、硫、硅、磷或卤原子，且 R_3 - R_8 中的几个互相成环或不成环。

在上述的通式 II 所示的二元磺酸酯化合物中，优选地， R_1 和 R_2 中至少有一个是含有苯环的基团。更优选地，该含有苯环的基团为苯基或被 C1-C20 的烷基和/或卤原子取代的苯基。尤为优选地， R_1 和 R_2 均选自自由苯基、被 C1-C20 的烷基和/或卤原子取代的苯基所组成的群组。最优选地， R_1 和 R_2 （相同或不相同）优选地分别选自自由苯基、卤代苯基、甲基苯基和卤代甲基苯基所组成的群组。

在上述的通式 II 所示的二元磺酸酯化合物中，优选地， R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 不同时为氢。更优选地， R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 中至少有一个是氢。

在上述的通式 II 所示的二元磺酸酯化合物中，优选地， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 选自的群组中的所述烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、烯烷基和稠环芳基中的任意一个或几个碳原子和/或氢原子被卤原子取代。更优选地， R_1 和 R_2 选自的

群组中的所述芳基、烷芳基和芳烷基中的任意一个或几个苯环上的任意一个或几个氢原子被卤原子取代。

在上述的通式 II 所示的二元磺酸酯化合物中, 优选地, R_3 和 R_4 中至少有一个选自自由氢、卤原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、苯基、烷基苯基 (优选为 C1-C20 的烷基取代的苯基) 和卤代苯基所组成的群组; R_5 和 R_6 中至少有一个选自自由氢、卤原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、苯基、烷基苯基 (优选为 C1-C20 的烷基取代的苯基) 和卤代苯基所组成的群组。其中, 所述甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基和烷基苯基为被卤原子取代或未取代的基团。更优选地, R_3 和 R_4 不全为苯基, 并且 R_5 和 R_6 不全为苯基。

更优选地, R_3 和 R_4 (相同或不相同) 分别选自自由氢、卤原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、苯基、烷基苯基 (优选为 C1-C20 的烷基取代的苯基) 和卤代苯基所组成的群组; R_5 和 R_6 (相同或不相同) 分别选自自由氢、卤原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、苯基、烷基苯基 (优选为 C1-C20 的烷基取代的苯基) 和卤代苯基所组成的群组。其中, 所述甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基和烷基苯基为被卤原子取代或未取代的基团。尤为优选地, R_3 和 R_4 不全为苯基, 并且 R_5 和 R_6 不全为苯基。

尤为优选地, R_3 和 R_4 中的一个为氢, 另一个选自自由甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、苯基、烷基苯基 (优选为 C1-C20 的烷基取代的苯基) 和卤代苯基所组成的群组; R_5 和 R_6 中的一个为氢, 另一个选自自由甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、苯基、烷基苯基 (优选为 C1-C20 的烷基取代的苯基) 和卤代苯基所组成的群组; 其中, 所述甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基和烷基苯基为被卤原子取代或未取代的基团; 并且 R_3 和 R_4 中不为氢的基团和 R_5 和 R_6 中不为氢的基团不全为苯基。

在上述的通式 II 所示的二元磺酸酯化合物中, 优选地, R_7 和 R_8 中至少有一个选自自由氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、苯基、烷基苯基 (优选为 C1-C20 的烷基取代的苯基) 和卤代苯基所组成的群组。更优选地, R_7 和 R_8 (相同或不相同) 分别选自自由氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、苯基、烷基苯基 (优选为 C1-C20 的烷基取代的苯基) 和卤代苯基所组成的群组。其中, 所述甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基和烷基苯基为被卤原子取代或未取代的基团。尤为优选地, R_7 和 R_8 不全为苯基。

在上述的通式 II 所示的二元磺酸酯化合物中, 优选地, R_7 和 R_8 中至少有一个是含

有苯环的基团。更优选地，所述含有苯环的基团为苯基、被 C1-C20 的烷基和/或卤原子取代的苯基。尤为优选地，R₇ 和 R₈ 均选自苯基、被 C1-C20 的烷基和/或卤原子取代的苯基所组成的群组。

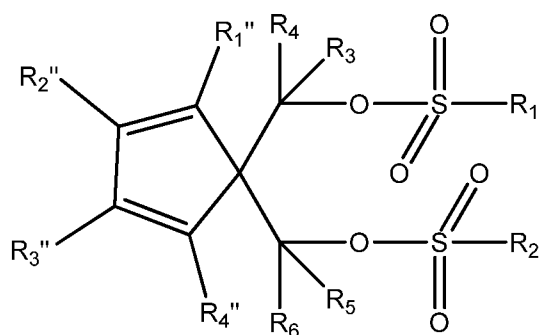
在上述的通式 II 所示的二元磺酸酯化合物中，优选地，R₃、R₄、R₅、R₆、R₇ 和 R₈ 中至少有一个是卤原子，但 R₃、R₄、R₅、R₆、R₇ 和 R₈ 不全为氢和/或卤原子；并且 R₃ 和 R₄、R₅ 和 R₆ 两组基团中各组至少有一个基团为氢，但 R₃、R₄、R₅ 和 R₆ 不全为氢。

在上述的通式 II 所示的二元磺酸酯化合物中，优选地，当 R₃、R₄、R₅ 和 R₆ 中有三个为氢时，另一个为卤原子取代或未取代的甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基或苯基。

在上述的通式 II 所示的二元磺酸酯化合物中，优选地，当 R₃ 和 R₄、R₅ 和 R₆ 两组基团中各组只有一个基团为氢时，另两个基团不全为卤素。更优选地，当 R₃ 和 R₄、R₅ 和 R₆ 两组基团中不为氢的基团相同，且 R₇ 和 R₈ 中只有一个为氢时，则 R₇ 和 R₈ 中另一个不为氢的基团与 R₃、R₄、R₅ 和 R₆ 中不为氢的基团不同。

在上述的通式 II 所示的二元磺酸酯化合物中，优选地，当 R₃ 和 R₄、R₅ 和 R₆ 两组基团中各组只有一个基团选自自由直链和支链的 C1-C20 的烷基、C3-C20 的环烷基、C6-C20 的芳基、C7-C20 的芳烷基、C7-C20 的烷芳基、C2-C20 的烯烷基和 C6-C20 的稠环芳基所组成的群组（更优选是选自自由卤原子取代或未取代的甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、苯基和烷基苯基（优选为 C1-C20 的烷基取代的苯基）所组成的群组），且二者相同时，R₇ 和 R₈ 不全为氢，并且 R₇ 和 R₈ 中有一个为氢时，另一个选自自由直链和支链的 C1-C20 的烷基、C3-C20 的环烷基、C6-C20 的芳基、C7-C20 的芳烷基、C7-C20 的烷芳基、C2-C20 的烯烷基和 C6-C20 的稠环芳基所组成的群组（更优选是选自自由卤原子取代或未取代的甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、苯基和烷基苯基（优选为 C1-C20 的烷基取代的苯基）所组成的群组）。其中，所述烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、烯烷基和稠环芳基为卤原子取代或未取代的基团。

根据本发明的具体实施方式，优选地，所述通式 I 所示的二元磺酸酯化合物包括通式 III 所示的化合物：



通式 III,

其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 相同或不同, 并且各自独立地为氢、卤原子、直链或支链的 C1-C20 烷基、C3-C20 环烷基、C6-C20 芳基、C7-C20 芳烷基或烷芳基、C2-C20 烯烷基、C6-C20 稠环芳基或 C3-C20 酯基;

- 5 R_1'' 、 R_2'' 、 R_3'' 和 R_4'' 相同或不同, 并且各自独立地为氢、卤原子、直链或支链的 C1-C20 的烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、烯烷基或稠环芳基, 且 R_1'' 、 R_2'' 、 R_3'' 和 R_4'' 中的几个形成或不形成缩合环结构;

当 R_1 和 R_2 不为氢时, R_3 - R_6 上至少包含一个杂原子, 所述杂原子为氮、氧、硫、硅、磷或卤原子, 且 R_3 - R_6 中的几个互相成环或不成环。

- 10 在上述的通式 III 所示的二元磺酸酯化合物中, 优选地, R_1 和 R_2 中至少有一个是含有苯环的基团。更优选地, 该含有苯环的基团为苯基或被 C1-C20 的烷基和/或卤原子取代的苯基。

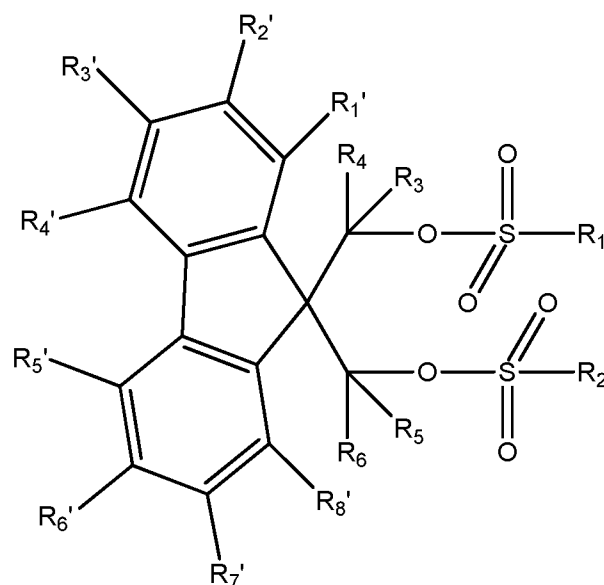
在上述的通式 III 所示的二元磺酸酯化合物中, 优选地, R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 不同时为氢。

- 15 在上述的通式 III 所示的二元磺酸酯化合物中, 优选地, 所述缩合环结构上的氢原子为卤原子、直链或支链的 C1-C20 烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、烯烷基或稠环芳基的取代基团所取代。更优选地, 所述取代基团至少含有一个杂原子, 所述杂原子为氮、氧、硫、硅、磷或卤原子。

根据本发明的具体实施方式, 优选地, 所述通式 I 所示的二元磺酸酯化合物包括通

- 20 式 IV 所示的化合物:

8



通式 IV,

其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 相同或不同, 并且各自独立地为氢、卤原子、取代或未取代的直链或支链的 C1-C20 烷基、C3-C20 环烷基、C6-C20 芳基、C7-C20 芳烷基或烷芳基、C2-C20 烯烃基、C6-C20 稠环芳基或 C3-C20 酯基;

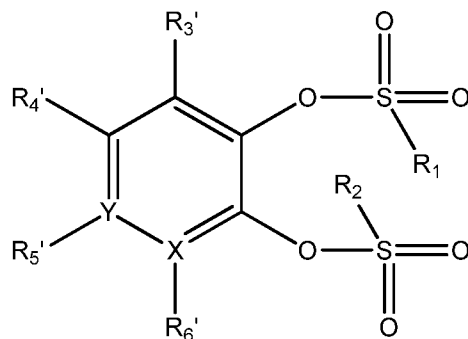
R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 、 R_6' 、 R_7' 和 R_8' 相同或不同, 并且各自独立地为氢、卤原子、直链或支链的 C1-C20 的烷基、C3-C20 环烷基、C6-C20 芳基、C7-C20 烷芳基或芳烷基;

当 R_1 和 R_2 不为氢时, R_3 - R_6 上至少包含一个杂原子, 所述杂原子为氮、氧、硫、硅、磷或卤原子, 且 R_3 - R_6 中的几个互相成环或不成环。

在上述的通式 IV 所示的二元磺酸酯化合物中, 优选地, R_1 和 R_2 中至少有一个是含有苯环的基团。更优选地, 该含有苯环的基团为苯基或被 C1-C20 的烷基和/或卤原子取代的苯基。

在上述的通式 IV 所示的二元磺酸酯化合物中, 优选地, R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 不同时为氢。

根据本发明的具体实施方式, 优选地, 所述通式 I 所示的二元磺酸酯化合物包括通式 V 所示的化合物:



通式 V,

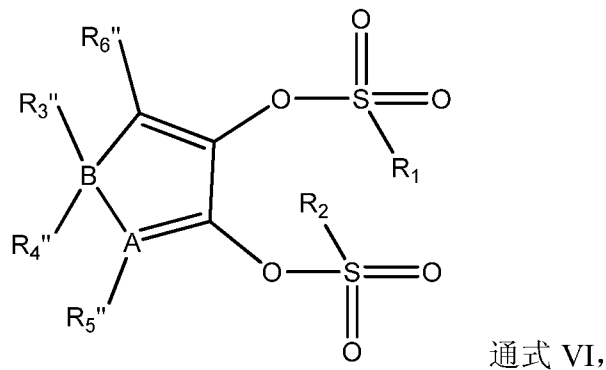
其中, X 为碳或氮, 且 Y 为碳或氮;

当 X 为氮时, 则不存在取代基 R_6' ; 当 Y 为氮时, 则不存在取代基 R_5' ; 当 X 和 Y 均为氮时, 则不存在取代基 R_5' 和 R_6' ;

R_1 和 R_2 相同或不相同, 并且分别选自自由直链和支链的 C1-C20 的烷基、C3-C20 的环烷基、C6-C20 的芳基、C7-C20 的芳烷基、C7-C20 的烷芳基、C2-C20 的烯烃基和 C6-C20 的稠环芳基所组成的群组;

R_3' 、 R_4' 、 R_5' 和 R_6' 相同或不相同, 并且分别选自自由氢、卤原子、直链和支链的 C1-C20 的烷基、C3-C20 的环烷基、C6-C20 的芳基、C7-C20 的芳烷基、C7-C20 的烷芳基、C2-C20 的烯烃基和 C6-C20 的稠环芳基所组成的群组。

根据本发明的具体实施方式, 优选地, 所述通式 I 所示的二元磺酸酯化合物包括通式 VI 所示的化合物:



其中, A 和 B 分别选自自由碳、氮、氧和硫所组成的群组;

当 A 为氮时, 则不存在取代基 R_5'' ; 当 B 为氧或硫时, 则不存在取代基 R_3'' 和 R_4'' ; 当 B 为氮时, 则不存在取代基 R_3'' ;

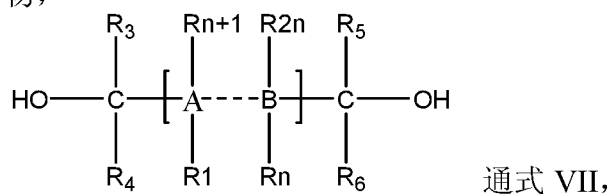
R_1 和 R_2 相同或不相同, 并且分别选自自由直链和支链的 C1-C20 的烷基、C3-C20 的环烷基、C6-C20 的芳基、C7-C20 的芳烷基、C7-C20 的烷芳基、C2-C20 的烯烃基和 C6-C20 的稠环芳基所组成的群组;

R_3'' 、 R_4'' 、 R_5'' 和 R_6'' 相同或不相同, 并且分别选自自由氢、卤原子、直链和支链的 C1-C20 的烷基、C3-C20 的环烷基、C6-C20 的芳基、C7-C20 的芳烷基、C7-C20 的烷芳基、C2-C20 的烯烃基和 C6-C20 的稠环芳基所组成的群组。

本发明提供的上述二元磺酸酯化合物可以由以下方法制备得到: 使二元醇化合物、二酚化合物或一酚一醇化合物(即进行酯化的一个羟基与芳基相连, 另一个羟基与烷基相连的化合物)与磺酸或磺酰氯进行酯化, 得到所述的二元磺酸酯化合物。

本发明的二元磺酸酯化合物可通过多种方法制备得到。根据本发明的具体实施方式, 上述二元磺酸酯化合物的制备方法包括以下步骤: 使烃基磺酸(RSO_3H , 其中, R

为上述通式 I 中的 R_1 或 R_2) 或烷基磺酰氯 (RSO_3Cl , 其中, R 为上述通式 I 中的 R_1 或 R_2) 与具有通式 VII 的二元醇化合物、二酚化合物或一酚一醇化合物进行酯化, 得到所述的二元磺酸酯化合物,



其中, R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_1 、 R_{n+1} 、 R_n 和 R_{2n} 的定义如通式 I 所述, 此处不再赘述。

在上述的制备方法中, 具有通式 VII 的二元醇化合物、二酚化合物或一酚一醇化合物可按照现有技术中的制备方法所制得, 如 CN1041752A 中第 5-6 页、CN1141285A 中所公开的二元醇化合物的制备方法以及 9,9-(双羟甲基) 芴 (Acta Chemica Scandinavica 21, pp.718-720) 的合成方法等。本文将上述三篇文献的全文引用于此作为参考。

在上述的制备方法中, 酯化反应的具体步骤及温度和时间等参数主要是随着不同的反应物而变化, 本领域技术人员能够对酯化反应的具体步骤及温度和时间等进行常规的调控。

本发明还提供了上述二元磺酸酯化合物在制备烯烃聚合催化剂组分中的应用。

本发明的二元磺酸酯化合物应用于烯烃聚合催化剂组分的制备可以得到综合性能优良的催化剂组分。采用该催化剂组分作为主催化剂用于催化烯烃聚合反应, 不仅催化活性高, 而且对氢调的敏感性也很好。尤其在用于丙烯聚合时, 可以得到令人满意的聚合产率。此外, 还可以得到立体定向性高且分子量分布较宽的聚合物, 有利于聚合物不同牌号的开发。

上述的烯烃聚合催化剂组分可以按照现有技术中的方法制备得到, 比如下述的几种方法。

其中一种方法是: 将无水状态的氯化镁和本发明的二元磺酸酯化合物在氯化镁发生活化的条件下研磨在一起; 将研磨后的混合物在 $80-135^\circ\text{C}$ 下与过量 $TiCl_4$ 反应一次或几次, 每次反应时间为 0.5-4h; 然后用烃类溶剂洗涤反应后的固体混合物 (每次反应后都需要洗涤) 直至其不含氯离子, 得到烯烃聚合催化剂组分。

另一种方法是: 将无水状态的氯化镁、钛化合物和本发明的二元磺酸酯化合物进行研磨, 得到研磨后的混合物; 然后采用诸如 1,2-二氯乙烷、氯苯、二氯甲烷之类的卤代烃在 40°C 至卤代烃沸点的温度下与该研磨后的混合物反应 1-4 小时; 然后用己烷之类的情性烃类溶剂洗涤反应后的固体混合物, 得到烯烃聚合催化剂组分。

还有一种方法是：将二氯化镁按公知的方法进行预活化，然后采用含有本发明的二元磺酸酯化化合物的过量 TiCl_4 溶液在 $80-135^\circ\text{C}$ 下与预活化后的二氯化镁反应一次或几次，然后用己烷等惰性烃类溶剂清洗反应后的固体混合物以除去未反应的 TiCl_4 ，得到烯烃聚合催化剂组分。

5 再有一种方法是：使镁的醇化物或氯代醇化物和含有本发明的二元磺酸酯化化合物的过量 TiCl_4 溶液在 $80-135^\circ\text{C}$ 下反应以制备烯烃聚合催化剂。该方法的优选技术方案为：使通式为 $\text{TiZ}_m(\text{OQ})_{4-m}$ 的钛化合物（其中 Q 为碳原子数为 1-20 的烃基，Z 为卤原子， $m=1-4$ ，优选为 TiCl_4 ）与通式为 $\text{MgCl}_2 \cdot p\text{TOH}$ （其中 p 是 0.1-6 的整数，优选为 2-4，且 T 为碳原子数为 1-20 的烃基）的加合物在 $80-130^\circ\text{C}$ 下反应 0.5-2 小时以制备烯烃聚合
10 催化剂。其中，通式为 $\text{MgCl}_2 \cdot p\text{TOH}$ 的加合物可以通过以下方法适宜地制成球状：在不与该加合物混溶的惰性烃类溶剂存在下，将醇和氯化镁混合，使该乳液迅速急冷，从而使该加合物以球形颗粒的形式固化。按照该方法制备的球形 $\text{MgCl}_2 \cdot p\text{TOH}$ 加合物的例子可见 USP4399054 和 USP4469648。采用此方法得到的 $\text{MgCl}_2 \cdot p\text{TOH}$ 加合物可以直接与钛化合物反应，或者其可以预先经过热控制的脱醇作用（在 $80-130^\circ\text{C}$ 下进行）以得
15 到一种新的加合物，其中醇的摩尔数一般低于 4，优选为 2-3.5。可以通过将 $\text{MgCl}_2 \cdot p\text{TOH}$ 加合物（脱醇的或未脱醇的）悬浮在冷的 TiCl_4 （一般为 0°C 以下）中，来进行与钛化合物的反应。其中 TiCl_4 是作为钛化合物，也可以采用其他钛化合物替代 TiCl_4 ，与 TiCl_4 的反应可以进行一次或几次。可以在 TiCl_4 中加入本发明的二元磺酸酯化合物来进行反应，可以进行一次或几次反应。反应后，对固体混合物进行清洗，即可得到烯烃聚合催
20 化剂组分。

又一种方法是：用含有本发明的二元磺酸酯化化合物的 TiCl_4 的芳烃（例如甲苯、二甲苯等）溶液，在 $80-130^\circ\text{C}$ 下与诸如二烷氧基镁或二芳氧基镁之类的二烷氧基镁化合物进行反应，反应时间为 0.5-4h，可以反应一次或者几次，之后对反应后的固体混合物进行清洗，得到烯烃聚合催化剂组分。

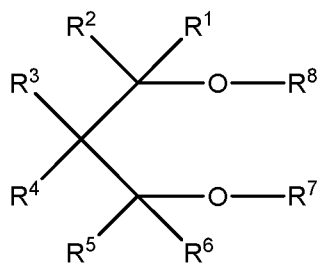
25 另一方面，本发明还提供了一种采用上述的二元磺酸酯化合物制备得到的烯烃聚合催化剂组分，其含有以下原料的反应产物：

原料（1）复合载体：其通过将卤化镁与一种或几种可溶解卤化镁的化合物接触形成溶液，然后将该溶液与平均粒径小于 $10\mu\text{m}$ 的二氧化硅混合，经喷雾干燥而制备得到；

原料（2）给电子体 a：至少一种选自上述的二元磺酸酯化合物所组成的群组的化合物；
30 物；

原料（3）给电子体 b：至少一种选自由脂肪族一元和二元羧酸酯类化合物、芳香族

一元和二元羧酸酯类化合物、以及通式 VIII 所示的二醚类化合物所组成的群组的化合物：



通式 VIII,

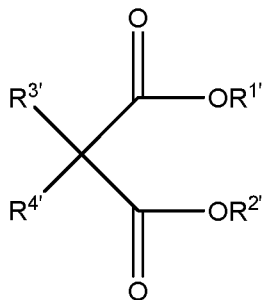
- 5 其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 相同或不同, 并且分别选自由氢、C1-C10 的直链和支链烷基、C3-C10 的环烷基、C6-C10 的芳基、C7-C10 的芳烷基、C7-C10 的烷芳基所组成的群组; R^7 和 R^8 相同或不同, 并且分别选自由 C1-C10 的直链和支链烷基、C3-C20 的环烷基、C6-C20 的芳基、C7-C20 的芳烷基、C7-C20 的烷芳基所组成的群组;

- 原料 (4) 卤化钛: 至少一种选自由通式 $Ti(OQ)_4-mZ_m$ 所示的钛化合物所组成的群组
10 的化合物, 其中 Q 选自由 C1-C14 的脂肪烃基所组成的群组, 几个 Q 可以相同或不同, Z 选自由 F、Cl 和 Br 所组成的群组, 几个 Z 可以相同或不同, m 为 1-4 的整数;

其中, 以复合载体中每摩尔卤化镁计, 给电子体 a 和给电子体 b 的总量为 0.01-1 摩尔, 且给电子体 a 和给电子体 b 的摩尔比为 0.1-10, 钛化合物为 1-100 摩尔。

- 在上述的烯烃聚合催化剂组分中, 优选地, 所述给电子体 b 选自由苯甲酸酯类化合物、邻苯二甲酸酯类化合物、丙二酸酯类化合物、琥珀酸酯类化合物、戊二酸酯类化合物、新戊酸酯类化合物以及通式 VIII 所示的二醚类化合物所组成的群组。
15

其中的丙二酸酯类化合物如通式 IX 所示:

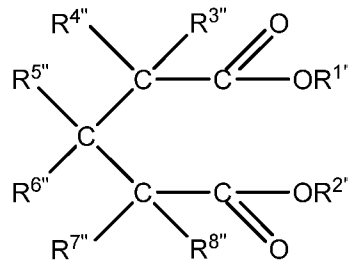


通式 IX,

- 20 其中, R^1 和 R^2 相同或不同, 并且分别选自由甲基和乙基所组成的群组; R^3 和 R^4 相同或不同, 分别选自由 C1-C20 的烃基和烃氧基所组成的群组。

其中的戊二酸酯类化合物如通式 X 所示:

13

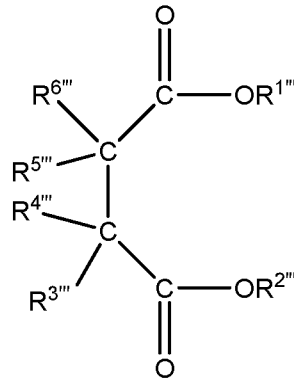


通式 X,

其中, $R^{1''}$ 和 $R^{2''}$ 相同或不同, 并且分别选自由烃基所组成的群组; $R^{3''}$ - $R^{8''}$ 相同或不同, 分别选自由氢、C1-C20 的烃基所组成的群组, $R^{3''}$ - $R^{8''}$ 优选为被卤原子取代、而且

5 在同一碳原子上的两个取代基相联成环的烃基。

其中的琥珀酸酯类化合物如通式 XI 所示:



通式 XI,

其中, $R^{1'''}$ 和 $R^{2'''}$ 相同或不同, 并且分别选自由 C1-C20 的烃基 (可以含有杂原子)

10 所组成的群组; $R^{3'''}$ - $R^{6'''}$ 相同或不同, 分别选自由氢、C1-C20 的烃基 (可以含有杂原子) 所组成的群组; 优选地, $R^{3'''}$ - $R^{6'''}$ 不全为氢, 并且 $R^{3'''}$ - $R^{6'''}$ 中不为氢的基团选自由 C1-C20 的烃基 (可以含有杂原子) 所组成的群组。

在上述的烯烃聚合催化剂组分中, 优选地, 所述复合载体中所使用的卤化镁的通式为 $Mg(OJ)_{2-v}G_v$, 其中 J 选自由 C₁-C₁₄ 的直链、支链和环状的烷基所组成的群组, 几个 J

15 可以相同或不同, G 选自由 F、Cl 和 Br 所组成的群组, 几个 G 可以相同或不同, v 为 0、1 或 2。具体地, 所述卤化镁包括但不限于: 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、二乙氧基镁等。所述卤化镁可以单独使用或几种混合使用, 当几种混合使用时, 可以任意比例混合。

在上述的烯烃聚合催化剂组分中, 优选地, 用于溶解所述卤化镁的化合物选自由卤代脂肪醇、卤代芳香醇、脂肪醚、环醚、脂肪酮、脂肪酸烷基酯、芳香酸烷基酯所组成的群组。特别适用的是卤代的 C1-C8 的饱和脂肪醇; C1-C4 的饱和脂肪酸的低级烷基酯; C7-C8 的芳族一元和多元羧酸的低级烷基酯; C2-C8、最好为 C4-C5 的脂肪醚; C4-C5

20

的脂族醚；C4-C5 的环脂族醚；最好是 C4 的单醚或二醚；和 C3-C6、最好为 C4-C5 的脂族酮。需说明的是，“低级烷基”在此指 C1-C6 的烷基。

在上述的烯烃聚合催化剂组分中，更优选地，用于溶解所述卤化镁的化合物包含至少一种选自自由卤代的 C1-C8 的脂肪醇、C7-C10 的芳香醇所组成的群组的化合物。尤为
5 优选地，该化合物为卤代的 C1-C8 的脂肪醇和 C7-C10 的芳香醇中的至少一种，或者卤代的 C1-C8 的脂肪醇和/或 C7-C10 的芳香醇与 C1-C6 的脂肪醚、C3-C5 的环醚、脂肪或芳香羧酸的 C1-C6 的烷基酯的混合物。

在上述的烯烃聚合催化剂组分中，用于溶解卤化镁的化合物的实例包括但不限于：甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、异戊醇、正辛醇、异辛醇、乙二醇、丙二醇、
10 氯乙醇、三氯乙醇、乙醚、丁醚、甲酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、己醚、四氢呋喃（THF）、丙酮、甲基异丁基酮、苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯等，优选乙醇、异丙醇、正丁醇、三氯乙醇、四氢呋喃、苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸二乙酯。

在上述的烯烃聚合催化剂组分中，优选地，用于溶解卤化镁的化合物还包括含有机
15 环氧化合物和/或有机磷化合物的体系，所述的有机环氧化合物选自由 C2-C8 的脂肪族环氧化物和二环氧化物、卤代脂肪族环氧化物和二环氧化物、缩水甘油醚所组成的群组。例如：环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、乙烯基环氧乙烷、丁二烯双氧化物、环氧氯丙烷、甲基缩水甘油醚、二缩水甘油醚。所述的有机磷化合物选自由正磷酸和亚磷酸的 C1-C10 的烷基酯和卤代烷基酯所组成的群组。例如：正磷酸三甲酯、正磷酸三乙酯、
20 正磷酸三丁酯、正磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三苯甲酯。

在上述的烯烃聚合催化剂组分中，用于溶解所述卤化镁的化合物可以单独使用或几种混合使用，当几种混合使用时，可以任意比例混合。

通常情况下，每摩尔卤化镁需要该用于溶解卤化镁的化合物 3-50 摩尔，优选为 6-30
25 摩尔，以使卤化镁与该化合物接触反应形成均匀的溶液。

这种溶液的制备可以在惰性溶剂存在下进行，该溶剂不与卤化镁形成加合物。优选地，所述惰性溶剂选自由 C5-C12 的烷烃、C1-C6 的卤代烃和 C6-C12 芳烃所组成的群组，例如己烷、庚烷、二氯甲烷、甲苯、二甲苯、乙苯等。所述惰性溶剂可以单独使用或几种混合使用，当几种混合使用时，可以任意比例混合。

30 在上述的烯烃聚合催化剂组分中，所述二氧化硅一般选用平均粒径小于 10 μ m 的二氧化硅，亦称气相二氧化硅，以便于喷雾成型得到较小颗粒的复合载体。这种二氧化硅

的比表面积一般为 $200 \pm 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。优选地，所述二氧化硅的平均粒径小于 $1 \mu\text{m}$ 。

在上述的烯烃聚合催化剂组分中，将溶液与二氧化硅混合后得到适于喷雾的浆液，一般地，每升溶液中二氧化硅的加入量为 10-200g。

在上述的烯烃聚合催化剂组分中，所述喷雾干燥可按照以下步骤进行：将溶液与二氧化硅混合后得到的浆液与惰性干燥气体一起通过喷雾干燥仪进行喷雾干燥，得到球状的复合载体固体颗粒。

在上述的烯烃聚合催化剂组分中，优选地，所述复合载体的平均直径为 $5\text{-}60 \mu\text{m}$ ，更优选为 $10\text{-}40 \mu\text{m}$ ，尤为优选为 $12\text{-}30 \mu\text{m}$ ，该直径范围能够使复合载体更好地适用于制备丙烯聚合用的催化剂。

在上述的烯烃聚合催化剂组分中，优选地，所述卤化钛可选用四卤化钛，特别是四氯化钛，三氯丁氧基和三氯苯氧基钛；四烷氧基钛，特别是四丁氧基钛、四乙氧基钛等。所述卤化钛可以单独使用或几种混合使用，当几种混合使用时，可以任意比例混合。

在上述的烯烃聚合催化剂组分中，优选地，以复合载体中每摩尔卤化镁计，给电子体 a 和给电子体 b 的总量为 0.05-0.5 摩尔；给电子体 a 和给电子体 b 的摩尔比为 0.2-5。

本发明的烯烃聚合催化剂组分可以通过各种已公开的制备方法而制备得到。在制备过程中，在复合载体与钛化合物反应前或反应后，可以采用给电子体 a 和给电子体 b 进行处理。给电子体 a 和给电子体 b 可以以多种方式共同使用，可以在相同或不同的步骤或条件下加入，优选在相同的步骤和条件中加入。

具体地讲，本发明的烯烃聚合催化剂组分可通过如下方法制备得到：

(一) 制备卤化镁溶液

可以按照已公开的一些方法来制备卤化镁溶液，比如使用 US4784983 和 US4861847 中公开的卤化镁溶解体系来制备卤化镁溶液；

优选地，卤化镁溶液按下述方法制备：

在装有搅拌的反应器中，加入一种醇或两种以上醇的混合物，也可以再加入一种醚或酯，然后加入无水卤化镁，加热使卤化镁溶解；其中醇与卤化镁的摩尔比为(3-50):1，醚或酯与卤化镁的摩尔比为(0-20):1。上述卤化镁的溶解也可以在一种惰性溶剂中进行，该溶剂的用量以卤化镁的质量计为 0-20mL/g；

(二) 制备球形 $\text{Mg}(\text{OJ})_{2-v}\text{G}_v/\text{SiO}_2$ 复合载体

向上述卤化镁溶液中加入烟雾状硅胶，硅胶的加入量以每克卤化镁的质量计为 0.1-2g，所用硅胶为平均颗粒直径小于 $10 \mu\text{m}$ 的气相二氧化硅；之后在 $10\text{-}100^\circ\text{C}$ 下搅拌 0.5-3h，制得浆液；然后将该浆液与惰性干燥气体一起通过喷雾干燥仪进行喷雾干燥，

得到平均颗粒为 5-60 μm 的球形 $\text{Mg}(\text{OJ})_{2-v}\text{G}_v/\text{SiO}_2$ 复合载体；其中喷雾干燥时的进气温度控制在 80-300 $^{\circ}\text{C}$ ，出气温度控制在 50-200 $^{\circ}\text{C}$ ；一般地，复合载体的组成为：

$\text{Mg}(\text{OJ})_{2-v}\text{G}_v$ ：20%-60%（重量），

SiO_2 ：10%-60%（重量），

5 醇：5%-40%（重量），

醚：0%-20%（重量），

溶剂：<5%（重量）；

（三）制备烯烃聚合催化剂组分

将上述复合载体悬浮于卤化钛和惰性溶剂（优选己烷）的混合液（卤化钛的用量以
10 复合载体的质量计为 5-10mL/g，惰性溶剂与卤化钛的体积比为 0-2）中，缓慢升温到 80-100 $^{\circ}\text{C}$ ，在该温度下维持一段时间后将液体滤掉；加入过量的卤化钛（卤化钛的用量以复合载体的质量计为 12-16mL/g），1-3h 内，缓慢升温至 100-120 $^{\circ}\text{C}$ ，并在升温过程中同时加入给电子体 a 和给电子体 b，以复合载体中每摩尔卤化镁计，给电子体 a 和给电子体 b 的总量为 0.01-1 摩尔，给电子体 a 和给电子体 b 的摩尔比为 0.1-10；反应 1-2h
15 后过滤；之后可以加入一定量的卤化钛，在 120 $^{\circ}\text{C}$ 维持 1-2h，然后过滤（最后加入卤化钛的步骤可以省略）；用惰性溶剂如己烷等洗涤固体产物，然后将固体产物在 30-50 $^{\circ}\text{C}$ 下抽真空干燥，得到本发明的烯烃聚合催化剂。

本发明的烯烃聚合催化剂组分采用复合载体、两种内给电子体化合物配合使用，既保证了所得催化剂的高活性、高立构定向性和高氢调敏感性，同时能够使采用该催化剂
20 制备得到的聚合物具有较高松堆密度和较宽分子量分布，有利于工业生产和聚合物后加工处理。

本发明还提供了一种烯烃聚合催化剂，其包含以下组分：

组分（1）上述的烯烃聚合催化剂组分；

组分（2）烷基铝化合物。

25 在上述的催化剂中，本发明的烯烃聚合催化剂组分可以单独使用或几种混合使用，当几种混合使用时，可以任意比例混合。

在上述的催化剂中，优选地，所述烷基铝化合物的通式为 $\text{AlL}_w\text{D}_{3-w}$ 所示，其中 L 选自由氢、C1-C20 的烷基、C1-C20 的芳基、C1-C20 的芳烷基所组成的群组，几个 L 可以相同或不同，D 为卤原子，优选选自氯和溴，几个 D 可以相同或不同，w=1、2 或
30 3。所述的烷基铝化合物优选为三乙基铝和/或三异丁基铝。所述烷基铝化合物可以单独使用或几种混合使用，当几种混合使用时，可以任意比例混合。

根据本发明的具体实施方式，优选地，所述催化剂还包含组分（3）通式为 $T^1_u Si(OT^2)_{4-u}$ 的有机硅化合物作为外给电子体组分，其中 T^1 选自由氢、卤原子、烷基、环烷基、芳基和卤代烷基所组成的群组，几个 T^1 可以相同或不同； T^2 选自由烷基、环烷基、芳基和卤代烷基所组成的群组，几个 T^2 可以相同或不同； T^1 和 T^2 相同或不同；
5 u 为 0-3 的整数。所述有机硅化合物可以单独使用或几种混合使用，当几种混合使用时，可以任意比例混合。

在上述的催化剂中，优选地，组分（1）、组分（2）之间的比例以钛：铝的摩尔比计为 1:(5-1000)，优选为 1:(20-500)。

在上述的催化剂中，优选地，组分（1）、组分（3）之间的比例以钛：硅的摩尔比
10 计为 1:(5-500)。

在上述的催化剂中，优选地，组分（2）、组分（3）之间的比例以铝：硅的摩尔比计为 0.1-500，更优选为 1-300，尤为优选为 3-100。

本发明还提供了上述的烯烃聚合催化剂在烯烃聚合反应中的应用。

在上述应用中，优选地，所述烯烃聚合反应为 $CH_2=CHG$ 烯烃聚合反应，其中 G 选
15 自由氢、C1-C20 的烷基、C1-C20 的芳基所组成的群组；更优选地， G 选自由氢、C1-C6 的烷基、C1-C6 的芳基所组成的群组。

在上述应用中，烯烃的聚合可以按照已知方法进行，比如在液相单体或单体于惰性溶剂的溶液的液相中，或在气相中，或通过的气液相中的组合聚合工艺进行操作。聚合温度一般为 0-150℃，优选是 60-100℃。聚合反应压力是常压或更高。

20 本发明提供了具有特殊结构的二元酸酯化合物，其作为内给电子体应用于烯烃聚合催化剂组分（即主催化剂）的制备，可以得到综合性能优良的催化剂组分。将该催化剂组分用于丙烯聚合时，可以得到令人满意的聚合产率；而且所得的聚合物的立体定向性高，即使在不使用外给电子体时，仍可得到较高等规度的聚合物；同时该催化剂组分的氢调敏感性也很好；并且所得聚合物的分子量分布较宽，有利于聚合物不同牌号的开发。
25 另外，该催化剂组分在用于烯烃的共聚合反应特别是乙丙共聚反应时，可得到更少的凝胶含量，因此具有更好的共聚性能。

此外，本发明利用上述具有特殊结构的二元磺酸酯化合物与常规的内给电子体化合物配合使用，配合复合载体，制备得到了高活性、高立构定向性和高氢调敏感性的烯烃聚合催化剂组分；同时采用该催化剂组分配合烷基铝化合物等助催化剂使制备得到的聚
30 合物具有较高松堆密度和较宽分子量分布，有利于工业生产和聚合物后加工处理；并且使催化剂的活性和其所制得的聚合物（尤其是聚丙烯树脂）的立构规整性能达到一定的

平衡,即在得到高活性催化剂的同时,也能保证聚合物较高的立构规整性,这一点对催化剂的工业应用是十分重要的。

具体实施方式

为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解,现对本发明的技术方案进行以下详细说明,但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。

测试方法

1、熔融指数:使用 GÖTTFERT MI-4 熔融指数仪进行测定,测试方法按照 GB/T3682-2000。

2、核磁共振的测定:使用 Bruker-400 核磁共振仪 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, 溶剂 CDCl_3 , TMS 为内标,测定温度为 300K) 进行测定。

3、聚合物分子量分布 MWD ($\text{MWD}=\text{Mw}/\text{Mn}$):以三氯苯为溶剂在 150°C 下进行测定(标样:PS,流速:1.0ml/min)。

4、聚合物等规度采用庚烷抽提法进行测定(沸腾庚烷抽提 6 小时):2 克干燥的聚合物样品,放在抽提器中用沸腾庚烷抽提 6 小时后,将剩余的聚合物样品干燥至恒重所得的聚合物重量(g)与 2 的比值即为等规度。

实施例 1

本实施例提供了 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二对甲苯磺酰氧基丙烷,其由以下方法制备得到:

将 2-异丙基-2-异戊基-1,3-丙二醇(其制备方法参照中国专利 CN02100900.7) 0.05 mol 加入到 50 mL 四氢呋喃中,在搅拌下加入 0.15 mol 吡啶;搅拌均匀后,分批次慢慢加入 0.125 mol 对甲苯磺酰氯,室温搅拌 1 小时,然后加热至回流,保温反应 4 小时;加入 70 ml 水溶解生成的盐,然后用乙酸乙酯萃取,分离出有机相,将有机相用饱和食盐水洗涤两次,再用无水硫酸镁干燥;除去溶剂,减压蒸馏后得到产物。该产物的核磁共振测定结果为: δ 0.88 (6H), 1.05 (6H), 1.24 (2H), 1.27 (2H), 1.58 (1H), 2.04 (1H), 2.3-2.6 (6H), 4.42 (4H), 7.2-8.0 (8H), 可以确定本实施例制备得到了 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二对甲苯磺酰氧基丙烷。

实施例 2

本实施例提供了 9,9-双(对甲基苯磺酸基甲基)芴,其制备方法与实施例 1 中的制备方法基本相同,唯一不同之处在于将实施例 1 中的原料 2-异丙基-2-异戊基-1,3-丙二醇替换为 9,9-双羟基芴,其摩尔加入量与实施例 1 中相同。产物的核磁共振测定结果为:

δ 2.3-2.6 (6H), 7.2-7.8 (16H), 可以确定本实施例制备得到了 9,9-双(对甲基苯磺酸基甲基)蒽。

实施例 3

本实施例提供了顺-2-丁烯-1,4-二醇二对甲苯磺酸酯, 其制备方法与实施例 1 中的
5 制备方法基本相同, 唯一不同之处在于将实施例 1 中的原料 2-异丙基-2-异戊基-1,3-丙二醇替换为顺-2-丁烯-1,4-二醇, 其摩尔加入量与实施例 1 中相同。产物的核磁共振测定结果为: δ 2.3-2.6 (6H), 3.8-4.2 (4H), 5.3-5.8 (2H), 7.2-7.9(8H), 可以确定本实施例制备得到了顺-2-丁烯-1,4-二醇二对甲苯磺酸酯。

实施例 4

10 本实施例提供了 1,2-丁二醇二甲苯磺酸酯, 其由以下方法制备得到:

向反应器中加入 1,2-丁二醇 (2.50g), 吡啶 (8.80g) 和四氢呋喃 (70mL), 混合均匀后, 分四次加入对甲基苯磺酰氯 (10.60g), 并在 0°C 反应 4 小时, 之后升至室温继续反应 6 小时, 然后向反应体系中加水直到无机相透明为止; 分出有机相, 用乙醚萃取无机相后, 使萃取后的乙醚溶液与有机相合并, 用水洗涤合并有萃取后乙醚溶液的有机相,
15 然后用无水硫酸钠干燥, 经浓缩后, 分离出产物, 得到 4.37g 产物。该产物的核磁共振测定结果为: δ 1.0-1.1 (3H), 1.7-1.9 (2H), 2.3-2.6 (6H), 4.4-4.6 (2H), 5.4-5.5 (1H), 7.2-8.0 (8H), 可以确定本实施例制备得到了 1,2-丁二醇二甲苯磺酸酯。

实施例 5

本实施例提供了 1,5-二苯基-1,5-戊二醇二对甲基苯磺酸酯, 其由以下方法制备得到:

20 将 1,5-二苯基-1,5-戊二酮用氢化铝锂还原成 1,5-二苯基-1,5-戊二醇; 将 0.03mol 1,5-二苯基-1,5-戊二醇加入到 30mL 四氢呋喃中, 并加入 0.09mol 吡啶, 在搅拌下分批加入 0.075mol 对甲基苯磺酰氯, 然后加热至回流, 保温反应 4h; 冷却后用 20mL 饱和食盐水洗涤, 再用乙酸乙酯萃取, 然后用无水无水硫酸钠干燥, 除去溶剂, 柱层析分离后, 得到产物。该产物的核磁共振测定结果为: δ 1.3-1.5 (2H), 1.9-2.1 (4H), 2.3-2.6 (6H),
25 5.9-6.0 (2H), 7.2-8.0 (8H), 可以确定本实施例制备得到了 1,5-二苯基-1,5-戊二醇二对甲基苯磺酸酯。

实施例 6

本实施例提供了 2,3-二乙基-1,4-丁二醇二对甲苯磺酸酯, 其由以下方法制备得到:

将 2,3-二乙基-1,4-丁二醇 6.45g 与 100mL 四氢呋喃混合, 再加入 17.20g 对甲基苯
30 磺酰氯和 14g 吡啶, 然后加热至回流, 保温反应 4h; 加水分解固体物质; 然后分离出有机相, 使有机相经洗涤、干燥、浓缩后, 得到 8.76g 产物。该产物的核磁共振测定结果

为： δ 1.0-1.5 (10H), 2.1-2.3 (2H), 2.3-2.6 (6H), 7.2-7.9(8H)。可以确定本实施例制备得到了 2,3-二乙基-1,4-丁二醇二对甲苯磺酸酯。

实施例 7

本实施例提供了 2,6-二甲基-3,5-庚二醇二对甲苯磺酸酯，其由以下方法制备得到：

(1) 2,6-二甲基-3,5-庚二醇的制备

将 2,6-二甲基-3,5-庚二酮 7.1g 和 15mL 的甲醇混合物在 0-10℃ 下滴加到 1.25g 硼氢化钠、0.025g 氢氧化钠和 25mL 水的混合液中；滴加完毕后，减压蒸馏，除去溶剂，然后用 20mL 乙酸乙酯连续萃取 10h；除去溶剂后，再次减压蒸馏，收集馏分，得到无色液体 2,6-二甲基-3,5-庚二醇；收率 90%；红外谱图在 3400cm^{-1} 处有强的吸收峰，而在 1700cm^{-1} 左右无吸收峰，证明还原反应进行完全；

(2) 2,6-二甲基-3,5-庚二醇二对甲苯磺酸酯的制备

将步骤 (1) 制备得到的 2,6-二甲基-3,5-庚二醇 0.03mol 加入到 30mL 四氢呋喃和 0.09mol 吡啶的混合液中，然后在搅拌下加入 0.075mol 对甲苯磺酰氯，反应 4 小时；反应结束后，加入 20mL 饱和食盐水，用乙酸乙酯萃取，再用无水硫酸镁干燥，除去溶剂，柱层析分离后，得到产物。该产物的核磁共振测定结果为： δ 0.9-1.0 (12H), 1.9-2.0 (4H), 2.4-2.5 (6H), 5.1-5.2 (2H), 7.2-8.0 (10H)，可以确定本实施例制备得到了 2,6-二甲基-3,5-庚二醇二对甲苯磺酸酯。

实施例 8

本实施例提供了 2,6-二甲基-3,5-庚二醇二对氯苯磺酸酯，其由以下方法制备得到：

(1) 2,6-二甲基-3,5-庚二醇的制备

将 2,6-二甲基-3,5-庚二酮 7.1g 和 15mL 的甲醇混合物在 0-10℃ 下滴加到 1.25g 硼氢化钠、0.025g 氢氧化钠和 25mL 水的混合液中；滴加完毕后，减压蒸馏，除去溶剂，然后用 20mL 乙酸乙酯连续萃取 10h；除去溶剂后，再次减压蒸馏，收集馏分，得到无色液体 2,6-二甲基-3,5-庚二醇；收率 90%；红外谱图在 3400cm^{-1} 处有强的吸收峰，而在 1700cm^{-1} 左右无吸收峰，证明还原反应进行完全；

(2) 2,6-二甲基-3,5-庚二醇二对氯苯磺酸酯的制备

将步骤 (1) 制备得到的 2,6-二甲基-3,5-庚二醇 0.03mol 加入到 30mL 四氢呋喃和 0.09mol 吡啶的混合液中，然后在搅拌下加入 0.075mol 对氯苯磺酰氯，反应 4 小时；反应结束后，加入 20mL 饱和食盐水，用乙酸乙酯萃取，再用无水硫酸镁干燥，除去溶剂，柱层析分离后，得到产物。该产物的核磁共振测定结果为： δ 0.9-1.0 (12H), 1.9-2.0 (4H), 5.1-5.2 (2H), 7.2-8.0 (10H)，可以确定本实施例制备得到了 2,6-二甲基-3,5-庚二醇二

对氯苯磺酸酯。

实施例 9

本实施例提供了 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二苯磺酸酯，其由以下方法制备得到：

将 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇 0.03mol 加入到 30mL 四氢呋喃和 0.09mol 吡啶的混合液中，然后在搅拌下加入 0.075mol 苯磺酰氯，反应 4 小时；反应结束后，加入 20mL 饱和食盐水，用乙酸乙酯萃取，再用无水硫酸镁干燥，除去溶剂，柱层析分离后，得到产物。该产物的核磁共振测定结果为： δ 1.01-1.07 (6H)，1.1 (6H)，4.1-4.2 (6H)，5.1-5.3 (2H)，7.2-8.0 (10H)，可以确定本实施例制备得到了 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二苯磺酸酯。

实施例 10

本实施例提供了 6-庚烯-2,4-庚二醇二苯磺酸酯，其由以下方法制备得到：

在无水无氧并且氮气保护的条件下，依次向反应器中加入 6-庚烯-2,4-庚二醇 0.02mol，吡啶 0.06mol，然后慢慢滴加苯磺酰氯 0.05mol，滴加结束后，反应 8 小时；反应结束后，过滤反应混合物，用无水乙醚洗涤固体组分三次；然后用饱和食盐水洗涤有机相，分液后，用无水硫酸镁干燥；蒸干溶剂，柱层析分离后，得到产物。该产物的核磁共振测定结果为： δ 1.6-1.7 (2H)，2.1-2.2 (2H)，4.7-4.8 (2H)，5.1-5.2 (2H)，5.5-5.6 (2H)，7.2-8.0 (10H)，可以确定本实施例制备得到了 6-庚烯-2,4-庚二醇二苯磺酸酯。

实施例 11

本实施例提供了 1,8-二萘酚二对甲苯磺酸酯，其由以下方法制备得到：

将 1,8-二萘酚 4 g 加入到 60mL 四氢呋喃中，在搅拌下加入 12.10 mL 吡啶，搅拌均匀后，慢慢加入 11.66 g 对甲基苯磺酰氯，室温搅拌 1 小时，然后加热至回流，保温反应 4 小时；加入 70mL 去离子水溶解生成的盐，然后用甲苯萃取，分出有机相，将有机相用饱和食盐水洗涤三次，然后用无水硫酸钠干燥，除去溶剂，再洗涤并重结晶后，得到产物 4.64 g。该产物的核磁共振测定结果为： δ 2.3-2.6 (6H)，7.3-7.8 (14H)，可以确定本实施例制备得到了 1,8-二萘酚二对甲苯磺酸酯。

实施例 12

本实施例提供了顺-1,2-双(对甲苯磺酸基甲基)环己烷，其制备方法与实施例 1 中的制备方法基本相同，唯一不同之处在于将实施例 1 中的原料 2-异丙基-2-异戊基-1,3-丙二醇替换为顺-1,2-环己二醇，其摩尔加入量与实施例 1 中相同。产物的核磁共振测定结果为： δ 1.2-1.5 (10H)，2.3-2.6 (6H)，3.5-3.7 (4H)，7.2-7.8 (8H)，可以确定本实施

例制备得到了 1,1-双（对甲苯磺酸基甲基）环己烷。

实施例 13-15

实施例 13-15 分别提供一种烯烃聚合催化剂组分，其是按照如下所述的制备方法制备得到的：

- 5 在经过高纯氮气置换的反应器中，依次加入氯化镁 4.80g，甲苯 95mL，环氧氯丙烷 4mL，磷酸三丁酯 12.5mL；在搅拌下升温至 50℃，并保温反应 2.5 小时，待固体完全溶解；加入邻苯二甲酸酐 1.40g，继续保温反应 1 小时；将溶液冷却至-25℃以下，在 1 小时内滴加 TiCl_4 56mL；然后缓慢升温至 80℃，在升温过程中逐渐析出固体物；然后分别加入实施例 1-3 中制备的二元磺酸酯化合物 6mmol，保温反应 1 小时；过滤后，加入甲
10 苯 70mL，洗涤两次，得到固体沉淀物；然后加入甲苯 60mL， TiCl_4 40mL，升温到 100℃反应 2 小时，排去滤液后，再加入甲苯 60mL， TiCl_4 40mL，在 100℃反应 2 小时，排去滤液；加入甲苯 60mL，沸腾态洗涤三次，再加入己烷 60mL，沸腾态洗涤三次，然后加入己烷 60mL，常温洗涤两次后，得到实施例 13-15 的烯烃聚合催化剂组分。

对比例 1

- 15 本对比例提供了一种烯烃聚合催化剂组分，其制备方法与实施例 13-15 中的制备方法基本相同，唯一不同之处在于将二元磺酸酯化合物（内给电子体）替换为乙二醇二对甲苯磺酸酯。

对比例 2

- 20 本对比例提供了一种烯烃聚合催化剂组分，其制备方法与实施例 13-15 中的制备方法基本相同，唯一不同之处在于将二元磺酸酯化合物（内给电子体）替换为苯甲酸乙酯。

对比例 3

本对比例提供了一种烯烃聚合催化剂组分，其制备方法与实施例 13-15 中的制备方法基本相同，唯一不同之处在于将二元磺酸酯化合物（内给电子体）替换为邻苯二甲酸二正丁酯。

25 丙烯聚合试验

- 分别采用上述实施例 13-15 以及对比例 1-3 的固体催化剂组分来催化丙烯聚合。该丙烯聚合是按照以下方法进行的：使容积为 5L 带有搅拌的不锈钢高压反应釜经气体丙烯充分置换，然后向其中加入 AlEt_3 2.5mmol，甲基环己基二甲氧基硅烷（CHMMS）0.1mmol，再分别加入上述实施例 13-15 以及对比例 1-3 制备得到的固体催化剂组分
30 8-10mg（优选为 10mg）以及 1.2L 氢气，之后通入液体丙烯 2.3L，然后升温至 70℃，保温反应 1 小时后，降温、泄压，得到聚丙烯（PP）粉料。其中，实施例 13-15 或对比

例 1-3 制备得到的固体催化剂组分、 AlEt_3 和 CHMMS 构成烯烃聚合催化剂，共同催化丙烯聚合。

计算催化剂活性，催化剂活性通过得到的聚丙烯的量/加入固体催化剂组分的量计算而得，并将得到的聚丙烯粉料进行等规度、熔融指数以及分子量分布测试，测试方法

5 如上所述，结果如表 1 所示。

表 1

	催化剂活性 kgPP/gcat	聚合物等规度 (%)	聚合物熔融指 数 (g/10min)	聚合物分子量 分布 Mw/Mn
实施例 13	31.2	97.3	4.1	6.9
实施例 14	33.5	97.9	3.9	5.4
实施例 15	30.8	98.0	3.9	5.8
对比例 1	12.5	96.4	3.7	5.3
对比例 2	14.8	95.8	3.5	6.4
对比例 3	23.7	96.2	3.4	5.5

由表 1 可以看出，实施例 13-15 制备得到的烯烃聚合催化剂组分的催化活性更高，利用该催化剂组分制备得到的聚合物立体定向性更高且分子量分布更宽，有利于产品的加工应用。

10 实施例 16

本实施例提供了一种烯烃聚合催化剂组分，其由以下方法制备得到：

1. 球形 $\text{MgCl}_2/\text{SiO}_2$ 复合载体的制备分两步进行：

（1）喷雾干燥母液的制备：在经过 N_2 充分置换的带搅拌的 400mL 反应器中，加入 200mL 经脱水处理的乙醇；在室温下，边搅拌边加入 20g 无水氯化镁，控制氯化镁的加入速度，使体系温度保持在 40°C 以下；氯化镁加入完毕后，将混合体系温度升至 70 $^\circ\text{C}$ ，并在此温度下恒温 4h，得到均匀的氯化镁乙醇溶液；加入 12.5g 粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 的 TS-610 发烟硅胶，继续搅拌 1h，得到喷雾干燥用母液；

（2）喷雾干燥制备 $\text{MgCl}_2/\text{SiO}_2$ 球形载体：使用喷雾干燥仪制备复合载体；利用蠕动泵将得到的母液通过管道引入到双流体喷嘴，雾化进入干燥室；控制料液和喷雾气体 N_2 流量分别为 8ml/min 和 1400L/h，喷雾气温度为室温；仪器进口温度为 190°C ，仪器出口温度稳定在 105°C 左右；在旋风分离器的下方出口处收集得到球形 $\text{MgCl}_2/\text{SiO}_2$ 复合载体颗粒；化学组成分析结果表明：该载体中 Mg 14.2wt%，Cl 35.4 wt%， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 41.4

wt%, D50 为 45.8 μ m;

2. 固体催化剂组分的合成:

取上述载体 9g, 缓慢加入预冷至 0 $^{\circ}$ C 的 100mL 的 TiCl_4 中, 在 1h 内升温至 40 $^{\circ}$ C, 加入 1,8-二萘酚二对甲苯磺酸酯 3g, 然后在 0.5h 内升温至 100 $^{\circ}$ C, 维持 2h, 过滤掉液相, 固体经 60 $^{\circ}$ C 己烷洗涤五次、抽真空干燥后得到固体催化剂组分。

实施例 17

本实施例提供了一种烯烃聚合催化剂组分, 其制备方法与实施例 16 中的制备方法基本相同, 唯一不同之处在于除加入 1,8-二萘酚二对甲苯磺酸酯外, 同时加入邻苯二甲酸二丁酯, 其使用量为 1.24g。

实施例 18

本实施例提供了一种烯烃聚合催化剂组分, 其制备方法与实施例 16 中的制备方法基本相同, 唯一不同之处在于将 1,8-二萘酚二对甲苯磺酸酯替换为 9,9-双(对甲基苯磺酸基甲基)芴, 其使用量为 3.20g, 同时加入 9,9-双(甲氧基甲基)芴, 其使用量为 1.16g。

对比例 4

本对比例提供了一种烯烃聚合催化剂组分, 其制备方法与实施例 16 中的制备方法基本相同, 唯一不同之处在于将 1,8-二萘酚二对甲苯磺酸酯替换为 1,3-丁二醇二甲苯磺酸酯, 其使用量为 2.74g。

对比例 5

本对比例提供了一种烯烃聚合催化剂组分, 其制备方法与实施例 16 中的制备方法基本相同, 唯一不同之处在于将 1,8-二萘酚二对甲苯磺酸酯替换为邻苯二甲酸二丁酯, 其使用量为 2.29g。

对比例 6

本对比例提供了一种烯烃聚合催化剂组分, 其制备方法与实施例 16 中的制备方法基本相同, 唯一不同之处在于将 1,8-二萘酚二对甲苯磺酸酯替换为 9,9-双(甲氧基甲基)芴, 其使用量为 1.75g。

丙烯聚合试验

分别采用上述实施例 16-18 和对比例 4-6 制备得到的固体催化剂组分来催化丙烯聚合。该丙烯聚合是按照以下方法进行的: 使容积为 5L 带有搅拌的不锈钢高压反应釜经气体丙烯充分置换, 然后向其中加入 AlEt_3 2.5mmol, 甲基环己基二甲氧基硅烷 (CHMMS) 0.1mmol, 再分别加入上述实施例 16-18 和对比例 4-6 制备得到的烯烃聚合催化剂组分 8-10mg (优选为 10mg) 以及 1.2L 氢气, 之后通入液体丙烯 2.3L, 然后升

温至 70℃，保温反应 1 小时后，降温、泄压，得到聚丙烯（PP）粉料。结果如表 2 所示。

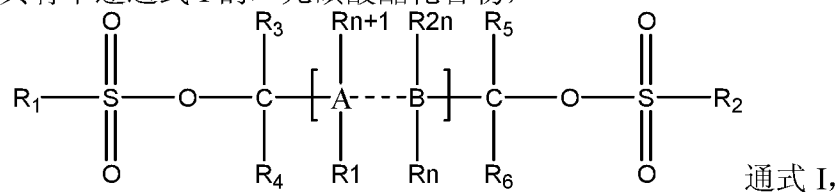
表 2

	催化剂活性 kgPP/gcat	聚合物等规度 (%)	聚合物熔融指数 (g/10min)	聚合物分子量分布 Mw/Mn
实施例 16	31.2	98.1	4.1	6.4
实施例 17	28.9	97.6	3.8	7.2
实施例 18	32.3	97.8	3.5	6.1
对比例 4	26.5	97.4	3.7	5.3
对比例 5	24.8	97.8	3.5	6.4
对比例 6	28.7	96.2	4.4	4.5

通过表 2 可以看出，单独或复合使用本发明的二元磺酸酯化合物作为内给电子体时，
5 均能得到具有较高的立构规整性和较宽分子量分布的聚合物产品，有利于产品开发和加工应用。

权利要求书

1. 一种具有下述通式 I 的二元磺酸酯化合物,



其中, A、B 相同或不同, 并且各自独立地为碳、氮、氧、硫、硅、硼或磷;

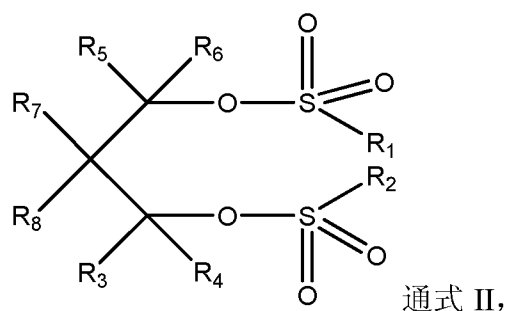
5 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₁、R_{n+1}、R_n 和 R_{2n} 相同或不同，并且各自独立地为氢、卤素、直链或支链的 C₁-C₂₀ 烷基、C₃-C₂₀ 环烷基、C₆-C₂₀ 芳基、C₇-C₂₀ 芳烷基或烷芳基、C₂-C₂₀ 烯炔基、C₆-C₂₀ 稠环芳基或 C₃-C₂₀ 酯基；

当 R₁ 和 R₂ 均不为氢时, R₃-R₆ 以及 R₁-R_{2n} 上至少包含一个杂原子, 所述杂原子为氮、氧、硫、硅、磷或卤原子, 且 R₃-R₆ 和 R₁-R_{2n} 互相成环或不成环;

10 n 为 0-10 的整数，且当 n=0 时，连接 R0 的 B 不存在。

2. 根据权利要求 1 所述的二元磺酸酯化合物, 其中, 当 A 或 B 为氧或硫时, 其分别连接的 R 基团的个数为 0; 当 A 或 B 为硼、氮或磷时, 其分别连接的 R 基团的个数为 1; 当 A 或 B 为碳或硅时, 其分别连接的 R 基团的个数为 2; 并且当 A 和 B 都为碳时, A 和 B 之间以碳碳单键或双键或三键的形式连接; 当 A 和 B 之间以碳碳单键形式键接时, A 和 B 分别连接的 R 基团的个数为 2; 当 A 和 B 之间以碳碳双键形式键接时, A 和 B 分别连接的 R 基团的个数为 1; 当 A 和 B 之间以碳碳三键形式键接时, A 和 B 分别连接的 R 基团的个数为 0。

3. 根据权利要求 1 所述的二元磺酸酯化合物, 其中, 所述通式 I 所示的二元磺酸酯化合物包括通式 II 所示的化合物:

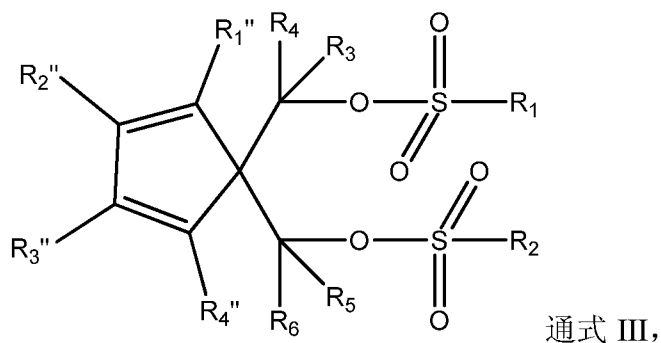


其中，R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇和R₈相同或不同，并且各自独立地为氢、卤原子、直链或支链的C₁-C₂₀烷基、C₃-C₂₀环烷基、C₆-C₂₀芳基、C₇-C₂₀芳烷基或烷芳基、C₂-C₂₀烯炔基、C₆-C₂₀稠环芳基或C₃-C₂₀酯基；

当 R₁ 和 R₂ 不为氢时, R₃-R₈ 上至少包含一个杂原子, 所述杂原子为氮、氧、硫、

硅、磷或卤原子，且 R_3 - R_8 中的几个互相成环或不成环。

4. 根据权利要求 1 所述的二元磺酸酯化合物，其中，所述通式 I 所示的二元磺酸酯化合物包括通式 III 所示的化合物：



5 其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 相同或不同，并且各自独立地为氢、卤原子、直链或支链的 C1-C20 烷基、C3-C20 环烷基、C6-C20 芳基、C7-C20 芳烷基或烷芳基、C2-C20 烯烷基、C6-C20 稠环芳基或 C3-C20 酯基；

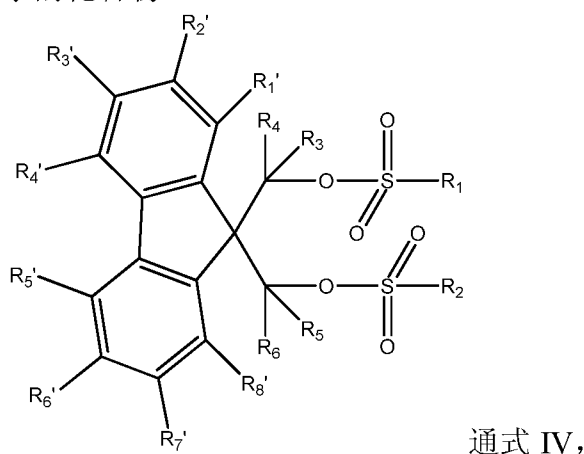
10 R_1'' 、 R_2'' 、 R_3'' 和 R_4'' 相同或不同，并且各自独立地为氢、卤原子、直链或支链的 C1-C20 的烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、烯烷基或稠环芳基，且 R_1'' 、 R_2'' 、 R_3'' 和 R_4'' 中的几个形成或不形成缩合环结构；

当 R_1 和 R_2 不为氢时， R_3 - R_6 上至少包含一个杂原子，所述杂原子为氮、氧、硫、硅、磷或卤原子，且 R_3 - R_6 中的几个互相成环或不成环。

15 5. 根据权利要求 4 所述的二元磺酸酯化合物，其中，所述缩合环结构为卤原子、直链或支链的 C1-C20 烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、烯烷基或稠环芳基的取代基团所取代。

6. 根据权利要求 5 所述的二元磺酸酯化合物，其中，所述取代基团至少含有一个杂原子，所述杂原子为氮、氧、硫、硅、磷或卤原子。

7. 根据权利要求 1 所述的二元磺酸酯化合物，其中，所述通式 I 所示的二元磺酸酯化合物包括通式 IV 所示的化合物：



其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 相同或不同, 并且各自独立地为氢、卤原子、取代或未取代的直链或支链的 C1-C20 烷基、C3-C20 环烷基、C6-C20 芳基、C7-C20 芳烷基或烷芳基、C2-C20 烯炔基、C6-C20 稠环芳基或 C3-C20 酯基;

R_1' - R_8' 相同或不同, 并且各自独立地为氢、卤原子、直链或支链的 C1-C20 的烷基、

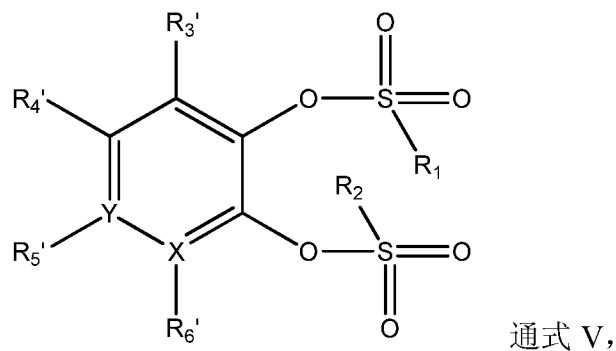
5 C3-C20 环烷基、C6-C20 芳基、C7-C20 烷芳基或芳烷基;

当 R_1 和 R_2 不为氢时, R_3 - R_6 上至少包含一个杂原子, 所述杂原子为氮、氧、硫、硅、磷或卤原子, 且 R_3 - R_6 中的几个互相成环或不成环。

8. 根据权利要求 1-4 和 7 中任一项所述的二元磺酸酯化合物, 其中, R_1 和 R_2 中至少有一个是含有苯环的基团。

10 9. 根据权利要求 1-4 和 7 中任一项所述的二元磺酸酯化合物, 其中, R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 不同时为氢。

10. 根据权利要求 1 所述的二元磺酸酯化合物, 其中, 所述通式 I 所示的二元磺酸酯化合物包括通式 V 所示的化合物:



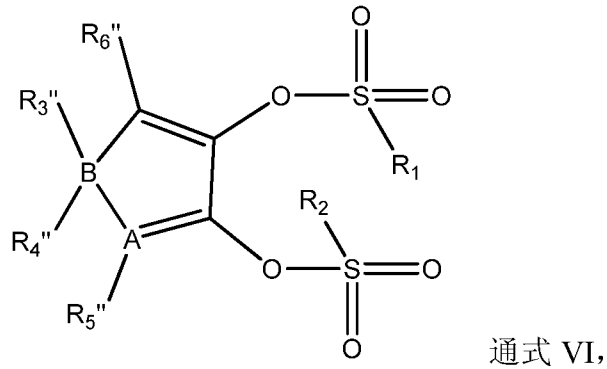
15 其中, X 为碳或氮, 且 Y 为碳或氮;

当 X 为氮时, 则不存在取代基 R_6' ; 当 Y 为氮时, 则不存在取代基 R_5' ; 当 X 和 Y 均为氮时, 则不存在取代基 R_5' 和 R_6' ;

R_1 和 R_2 相同或不相同, 并且分别选自由直链和支链的 C1-C20 的烷基、C3-C20 的环烷基、C6-C20 的芳基、C7-C20 的芳烷基、C7-C20 的烷芳基、C2-C20 的烯炔基和 C6-C20 的稠环芳基所组成的群组;

R_3' 、 R_4' 、 R_5' 和 R_6' 相同或不相同, 并且分别选自由氢、卤原子、直链和支链的 C1-C20 的烷基、C3-C20 的环烷基、C6-C20 的芳基、C7-C20 的芳烷基、C7-C20 的烷芳基、C2-C20 的烯炔基和 C6-C20 的稠环芳基所组成的群组。

11. 根据权利要求 1 所述的二元磺酸酯化合物, 其中, 所述通式 I 所示的二元磺酸酯化合物包括通式 VI 所示的化合物:



其中，A 和 B 分别选自由碳、氮、氧和硫所组成的群组；

当 A 为氮时，则不存在取代基 R₅''；当 B 为氧或硫时，则不存在取代基 R₃'' 和 R₄''；
当 B 为氮时，则不存在取代基 R₃''；

- 5 R₁ 和 R₂ 相同或不相同，并且分别选自由直链和支链的 C1-C20 的烷基、C3-C20 的环烷基、C6-C20 的芳基、C7-C20 的芳烷基、C7-C20 的烷芳基、C2-C20 的烯烃基和 C6-C20 的稠环芳基所组成的群组；

- R₃''、R₄''、R₅'' 和 R₆'' 相同或不相同，并且分别选自由氢、卤原子、直链和支链的 C1-C20 的烷基、C3-C20 的环烷基、C6-C20 的芳基、C7-C20 的芳烷基、C7-C20 的烷芳基、C2-C20 的烯烃基和 C6-C20 的稠环芳基所组成的群组。

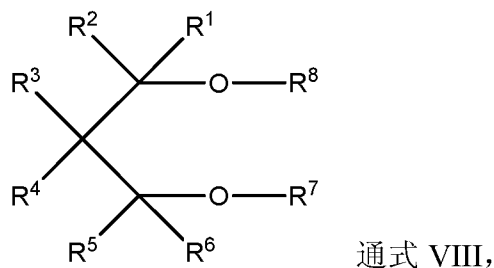
12. 权利要求 1-11 中任一项所述的元磺酸酯化合物在制备烯烃聚合催化剂组分中的应用。

13. 一种采用权利要求 1-11 中任一项所述的二元磺酸酯化合物制备得到的烯烃聚合催化剂组分，其含有以下原料的反应产物：

- 15 原料 (1) 复合载体：其通过将卤化镁与一种或几种可溶解卤化镁的化合物接触形成溶液，然后将该溶液与平均粒径小于 10μm 的二氧化硅混合，经喷雾干燥而制备得到；

 原料 (2) 给电子体 a：至少一种选自上述的二元磺酸酯化合物所组成的群组的化合物；

- 原料 (3) 给电子体 b：至少一种选自由脂肪族一元和二元羧酸酯类化合物、芳香族一元和二元羧酸酯类化合物、以及通式 VIII 所示的二醚类化合物所组成的群组的化合物；



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 相同或不同，并且分别选自由氢、C1-C10 的直链和支链烷基、C3-C10 的环烷基、C6-C10 的芳基、C7-C10 的芳烷基、C7-C10 的烷芳基所组成的群组； R^7 和 R^8 相同或不同，并且分别选自由 C1-C10 的直链和支链烷基、C3-C20 的环烷基、C6-C20 的芳基、C7-C20 的芳烷基、C7-C20 的烷芳基所组成的群组；

- 5 原料 (4) 卤化钛：至少一种选自由通式 $Ti(OQ)_{4-m}Z_m$ 所示的钛化合物所组成的群组的化合物，其中 Q 选自由 C1-C14 的脂肪烃基所组成的群组，几个 Q 可以相同或不同，Z 选自由 F、Cl 和 Br 所组成的群组，几个 Z 可以相同或不同，m 为 1-4 的整数；

其中，以复合载体中每摩尔卤化镁计，给电子体 a 和给电子体 b 的总量为 0.01-1 摩尔，且给电子体 a 和给电子体 b 的摩尔比为 0.1-10，钛化合物为 1-100 摩尔。

- 10 14. 根据权利要求 13 所述的烯烃聚合催化剂组分，其中，所述给电子体 b 选自由苯甲酸酯类化合物、邻苯二甲酸酯类化合物、丙二酸酯类化合物、琥珀酸酯类化合物、戊二酸酯类化合物、新戊酸酯类化合物以及通式 VIII 所示的二醚类化合物所组成的群组。

15. 根据权利要求 13 所述的烯烃聚合催化剂组分，其中，所述复合载体的平均直径为 5-60 μm 。

- 15 16. 根据权利要求 13 所述的烯烃聚合催化剂组分，其中，以复合载体中每摩尔卤化镁计，给电子体 a 和给电子体 b 的总量为 0.05-0.5 摩尔；给电子体 a 和给电子体 b 的摩尔比为 0.2-5。

17. 一种烯烃聚合催化剂，其包含以下组分：

组分 (1) 权利要求 13-16 中任一项所述的烯烃聚合催化剂组分；

- 20 组分 (2) 烷基铝化合物。

18. 根据权利要求 17 所述的烯烃聚合催化剂，其中，所述烷基铝化合物的通式为 AlL_wD_{3-w} ，其中 L 选自由氢、C1-C20 的烷基、C1-C20 的芳基、C1-C20 的芳烷基所组成的群组，D 为卤原子，w=1、2 或 3。

19. 根据权利要求 17 所述的烯烃聚合催化剂，其中，其还包含组分 (3) 通式为 $T^1_uSi(OT^2)_{4-u}$ 的有机硅化合物，其中 T^1 选自由氢、卤原子、烷基、环烷基、芳基和卤代烷基所组成的群组； T^2 选自由烷基、环烷基、芳基和卤代烷基所组成的群组； T^1 和 T^2 相同或不同；u 为 0-3 的整数。
- 25

20. 根据权利要求 17 或 19 所述的烯烃聚合催化剂，其中，组分 (1)、组分 (2) 之间的比例以钛：铝的摩尔比计为 1:(5-1000)；组分 (1)、组分 (3) 之间的比例以钛：硅的摩尔比计为 1:(5-500)。
- 30

21. 权利要求 17-20 中任一项所述的烯烃聚合催化剂在烯烃聚合反应中的应用。

22. 根据权利要求 21 所述的应用，其中，所述烯烃聚合反应为 $\text{CH}_2=\text{CHG}$ 烯烃聚合反应，其中 G 选自由氢、C1-C20 的烷基、C1-C20 的芳基所组成的群组。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/096118

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 309/73 (2006.01) i; C07C 303/28 (2006.01) i; C08F 4/651 (2006.01) i; C08F 10/06 (2006.01) i; C08F 4/649 (2006.01) i; C08F 10/00 (2006.01) i; C08F 4/02 (2006.01) i; C07D 333/38 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C07C 309/-; C07C 303/-; C08F 4/-; C08F 10/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

VEN, CNABS, CNKI. STN(REG, CAP) sulfonate, sulphonate, allene, olefin, cataly+, poly+, +ol

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104402776 A (PETROCHINA CO., LTD.) 11 March 2015 (11.03.2015) claims 1-15	1-22
PX	CN 104403027 A (PETROCHINA CO., LTD.) 11 March 2015 (11.03.2015) claims 1-20	1-22
PX	CN 104402777 A (PETROCHINA CO., LTD.) 11 March 2015 (11.03.2015) claims 1-20	1-22
PX	CN 104496865 A (PETROCHINA CO., LTD.) 08 April 2015 (08.04.2015) claims 1-17	1-22
X	FR 1470669 A (MINNESOTA MINING & MFG) 24 February 1967 (24.02.1967) description, page 9, table VI, row 1, line 6	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 23 February 2016	Date of mailing of the international search report 07 March 2016
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer TIAN, Dingding Telephone No. (86-10) 62086305

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/096118

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 0578306A (TOA GOSEI CHEM IND) 30 March 1993 (30.03.1993) claims 1	1, 2
X	JP 09295948A (SAGAMI CHEM RES) 18 November 1997 (18.11.1997) description, page 5, paragraph [0039]	1, 2
X	CN 1432872A (SAMSUNG ELECTRONIC CO., LTD.) 30 July 2003 (30.07.2003) claim 8, formula [IX]	10
X	JP 2009140921 A (UBE IND LTD.) 25 June 2009 (25.06.2009) example 1 of page 14 of the description	10
X	JP 2013100276A (TOSOH CORP.) 23 May 2013 (23.05.2013) claims 2 and 3	11
Y	CN 1436766A (CHINA PETROCHEMICAL CORP., ET AL.) 20 August 2003 (20.08.2003) claims 1-12	1-22
Y	CN 1580033A (CHINA PETROCHEMICAL CORP., ET AL.) 16 February 2005 (16.02.2005) claims 1-16	1-22
Y	CN 102399326A (CHINA PETROCHEMICAL CORP., ET AL.) 04 April 2012 (04.04.2012) claims 1-9	1-22
Y	WO 2014160012A2 (FORMOSA PLASTICS CORP USA) 02 October 2014 (02.10.2014) claims 1-38	1-22
A	CN 1690039A (CHINA PETROCHEMICAL CORP., ET AL.) 02 November 2005 (02.11.2005) the whole document	1-22
A	CN 102149736A (BASELL POLIOLEFINE SRL BASELL POLIOLEFINE ITAL SRL) 10 August 2011 (10.08.2011) the whole document	1-22
A	CN 1151408A (MITSUBISHI CHEM CORP.) 11 June 1997 (11.06.1997) the whole document	1-22
A	CN 1524886A (CHINA PETROCHEMICAL CORP., et al.) 01 September 2004 (01.09.2004) the whole document	1-22
X	E.Lindner, et al, Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XLVII. Darstellung und Eigenschaften 2, 3-substituierter Butan-1, 4-diyl-bis(trifluormethansulfonate), Chem. Ber. 31 December 1985 (31.12.1985) vol.118, pages 4292-4295, page 4293, table 1, compound 4c	1, 2
X	Y.OHTA, et al, Cytotoxicity of Fluorine-Containing Alkyl Alkanesulfonates to Cultured Leukemia L1210 Cells, Chem.Pharm.Bull, 31 December 1985(31.12.1985) vol.36, no.7, pages 2410-2416, page 2412, Table II ,compounds 15-18	1, 2
X	GRADIVOY, et al, Reduction of Sulfonates and Aromatic Compounds with the NiCl ₂ .2H ₂ O-Li-Arene (cat.) Combination, Tetradron, 31 December 1999(31.12.1999) vol.55, pages 14479-14490, table 1, compound 8	10
X	F.L.M.PATTISO, et al, ALIPHATIC VICINAL FLUOROBROMIDES SOME PREPARATIONS AND REACTIONS, Can. J. Chem. 31 December 1965(31.12.1965) vol.43, no.6, pages 1689-1699, page 1695, table 2, compound 15 th	1, 3, 8
X	DD 252823A1 (UNIV HALLE WITTENBERG) 30 December 1987 (30.12.1987) description, page 2, example 1	1, 2
X	CN 103781356A (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG.) 07 May 2014 (07.05.2014) description, pages 104-105, paragraphs [1197]-[1200]	1, 3, 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/096118

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104402776 A	11 March 2015	None	
CN 104403027 A	11 March 2015	None	
CN 104402777 A	11 March 2015	None	
CN 104496865 A	08 April 2015	None	
FR 1470669 A	24 February 1967	None	
JP 0578306 A	30 March 1993	JPH 0578306 A	30 March 1993
JP 09295948 A	18 November 1997	JPH 09295948 A	18 November 1997
CN 1432872 A	30 July 2003	JP 4336495 B2	30 September 2009
		KR 100783603 B1	07 December 2007
		TWI 321267 B	01 March 2010
		US 2003165770 A1	04 September 2003
		JP 2003207883 A	25 July 2003
		CN 1296772 C	24 January 2007
		KR 20030060022 A	12 July 2003
		US 6893791 B2	17 May 2005
JP 2009140921 A	25 June 2009	None	
JP 2013100276 A	23 May 2013	None	
CN 1436766 A	20 August 2003	AU 2003245432 A1	04 September 2003
		WO 03068723 A1	21 August 2003
		CN 100441561 C	10 December 2008
		EP 1478617 A4	19 April 2006
		US 2005096389 A1	05 May 2005
		JP 2005517702 A	16 June 2005
		EP 1478617 A1	24 November 2004
		KR 20040081765 A	22 September 2004
CN 1580033 A	16 February 2005	CN 100338015 C	19 September 2007
CN 102399326 A	04 April 2012	CN 102399326 B	14 August 2013
WO 2014160012 A2	02 October 2014	EP 2969201 A2	20 January 2016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/096118

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
		US 2014275456 A1	18 September 2014
		WO 2014160012 A3	29 October 2015
CN 1690039 A	02 November 2005	None	
CN 102149736 A	10 August 2011	BRPI 0918216 A2	08 December 2015
		EP 2331589 A1	15 June 2011
		WO 2010026184 A1	11 March 2010
		US 2011152480 A1	23 June 2011
CN 1151408 A	11 June 1997	DE 69601760 D1	22 April 1999
		EP 0759445 A1	26 February 1997
		DE 69601760 T2	02 September 1999
		SG 45496 A1	16 January 1998
		EP 0759445 B1	17 March 1999
CN 1524886 A	01 September 2004	CN 1218971 C	14 September 2005
DD 252823 A1	30 December 1987	None	
CN 103781356 A	07 May 2014	EP 2747570 A1	02 July 2014
		US 2014194376 A1	10 July 2014
		WO2013026933A1	28 February 2013

A. 主题的分类		
C07C 309/73(2006.01)i; C07C 303/28(2006.01)i; C08F 4/651(2006.01)i; C08F 10/06(2006.01)i; C08F 4/649(2006.01)i; C08F 10/00(2006.01)i; C08F 4/02(2006.01)i; C07D 333/38(2006.01)i		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
C07C 309/-; C07C 303/-; C08F 4/-; C08F 10/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
VEN, CNABS, CNKI, STN(REG, CAP) 磺酸酯 二元磺酸酯, 二酯, 烯烃, 催化, 催化剂, 聚合, sulfonate, sulphonate, allene, olefin, cataly+, poly+, +ol		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 104402776 A (中国石油天然气股份有限公司) 2015年 3月 11日 (2015 - 03 - 11) 权利要求1-15	1-22
PX	CN 104403027 A (中国石油天然气股份有限公司) 2015年 3月 11日 (2015 - 03 - 11) 权利要求1-20	1-22
PX	CN 104402777 A (中国石油天然气股份有限公司) 2015年 3月 11日 (2015 - 03 - 11) 权利要求1-20	1-22
PX	CN 104496865 A (中国石油天然气股份有限公司) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 权利要求1-17	1-22
X	FR 1470669 A (MINNESOTA MINING & MFG) 1967年 2月 24日 (1967 - 02 - 24) 说明书第9页表格VI第1列第6行	1
X	JP 0578306 A (TOA GOSEI CHEM IND) 1993年 3月 30日 (1993 - 03 - 30) 权利要求1	1-2
X	JP 09295948 A (SAGAMI CHEM RES) 1997年 11月 18日 (1997 - 11 - 18) 说明书第5页第[0039]段	1-2
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2016年 2月 23日		2016年 3月 7日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		田丁丁
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62086305

C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 1432872 A (三星电子株式会社) 2003年 7月 30日 (2003 - 07 - 30) 权利要求8式[IX]	10
X	JP 2009140921 A (宇部兴产株式会社) 2009年 6月 25日 (2009 - 06 - 25) 说明书第14页合成例1	10
X	JP 2013100276 A (TOSOH CORP) 2013年 5月 23日 (2013 - 05 - 23) 权利要求2-3	11
Y	CN 1436766 A (中国石油化工股份有限公司, 等) 2003年 8月 20日 (2003 - 08 - 20) 权利要求1-12	1-22
Y	CN 1580033 A (中国石油化工股份有限公司, 等) 2005年 2月 16日 (2005 - 02 - 16) 权利要求1-16	1-22
Y	CN 102399326 A (中国石油化工股份有限公司, 等) 2012年 4月 4日 (2012 - 04 - 04) 权利要求1-9	1-22
Y	WO 2014160012 A2 (FORMOSA PLASTICS CORP USA) 2014年 10月 2日 (2014 - 10 - 02) 权利要求1-38	1-22
A	CN 1690039 A (中国石油化工股份有限公司, 等) 2005年 11月 2日 (2005 - 11 - 02) 说明书全文	1-22
A	CN 102149736 A (巴塞尔聚烯烃意大利有限责任公司) 2011年 8月 10日 (2011 - 08 - 10) 说明书全文	1-22
A	CN 1151408 A (三菱化学株式会社) 1997年 6月 11日 (1997 - 06 - 11) 说明书全文	1-22
A	CN 1524886 A (中国石油化工股份有限公司, 等) 2004年 9月 1日 (2004 - 09 - 01) 说明书全文	1-22
X	E.Lindner, 等, . "Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, XLVII. Darstellung und Eigenschaften 2, 3-substituierter Butan-1, 4-diyl-bis(trifluormethansulfonate), " Chem. Ber., 第118卷, 1985年 12月 31日 (1985 - 12 - 31), 第4292-4295页, 第4293页表1的化合物4c	1-2
X	Y.OHTA, 等, . "Cytotoxicity of Fluorine-Containing Alkyl Alkanesulfonates to Cultured Leukemia L1210 Cells, " Chem. Pharm. Bull., , 第36卷, 第7期, 1985年 12月 31日 (1985 - 12 - 31), 第2410-2416页, 第2412页表格II的化合物15-18	1-2
X	G.RADIVOVY, 等, . "Reduction of Sulfonates and Aromatic Compounds with the NiCl ₂ ·2H ₂ O-Li-Arene(cat.) Combination, " Tetradron, , 第55卷, 1999年 12月 31日 (1999 - 12 - 31), 14479-14490页, 表格1的化合物8	10
X	F.L.M.PATTISO, 等, . "ALIPHATIC VICINAL FLUOROBROMIDES SOME PREPARATIONS AND REACTIONS, " Can. J. Chem., 第43卷, 第6期, 1965年 12月 31日 (1965 - 12 - 31), 第1689-1699页, 第1695页表格2第15个化合物	1、3、8
X	DD 252823 A1 (UNIV HALLE WITTENBERG) 1987年 12月 30日 (1987 - 12 - 30) 说明书第2页实施例1	1-2
X	CN 103781356 A (先正达参股份有限公司) 2014年 5月 7日 (2014 - 05 - 07) 说明书第104-105页第[1197]-[1200]段	1、3、9

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/096118

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104402776	A	2015年 3月 11日	无			
CN	104403027	A	2015年 3月 11日	无			
CN	104402777	A	2015年 3月 11日	无			
CN	104496865	A	2015年 4月 8日	无			
FR	1470669	A	1967年 2月 24日	无			
JP	0578306	A	1993年 3月 30日	JP	H0578306	A	1993年 3月 30日
JP	09295948	A	1997年 11月 18日	JP	H09295948	A	1997年 11月 18日
CN	1432872	A	2003年 7月 30日	JP	4336495	B2	2009年 9月 30日
				KR	100783603	B1	2007年 12月 7日
				TW	I321267	B	2010年 3月 1日
				US	2003165770	A1	2003年 9月 4日
				JP	2003207883	A	2003年 7月 25日
				CN	1296772	C	2007年 1月 24日
				KR	20030060022	A	2003年 7月 12日
				US	6893791	B2	2005年 5月 17日
JP	2009140921	A	2009年 6月 25日	无			
JP	2013100276	A	2013年 5月 23日	无			
CN	1436766	A	2003年 8月 20日	AU	2003245432	A1	2003年 9月 4日
				WO	03068723	A1	2003年 8月 21日
				CN	100441561	C	2008年 12月 10日
				EP	1478617	A4	2006年 4月 19日
				US	2005096389	A1	2005年 5月 5日
				JP	2005517702	A	2005年 6月 16日
				EP	1478617	A1	2004年 11月 24日
				KR	20040081765	A	2004年 9月 22日
CN	1580033	A	2005年 2月 16日	CN	100338015	C	2007年 9月 19日
CN	102399326	A	2012年 4月 4日	CN	102399326	B	2013年 8月 14日
WO	2014160012	A2	2014年 10月 2日	EP	2969201	A2	2016年 1月 20日
				US	2014275456	A1	2014年 9月 18日
				WO	2014160012	A3	2015年 10月 29日
CN	1690039	A	2005年 11月 2日	无			
CN	102149736	A	2011年 8月 10日	BR	PI0918216	A2	2015年 12月 8日
				EP	2331589	A1	2011年 6月 15日
				WO	2010026184	A1	2010年 3月 11日
				US	2011152480	A1	2011年 6月 23日
CN	1151408	A	1997年 6月 11日	DE	69601760	D1	1999年 4月 22日
				EP	0759445	A1	1997年 2月 26日
				DE	69601760	T2	1999年 9月 2日
				SG	45496	A1	1998年 1月 16日
				EP	0759445	B1	1999年 3月 17日
CN	1524886	A	2004年 9月 1日	CN	1218971	C	2005年 9月 14日
DD	252823	A1	1987年 12月 30日	无			
CN	103781356	A	2014年 5月 7日	EP	2747570	A1	2014年 7月 2日
				US	2014194376	A1	2014年 7月 10日
				WO	2013026933	A1	2013年 2月 28日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)