



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111116408 A

(43)申请公布日 2020.05.08

(21)申请号 201811288252.3 C07C 251/20(2006.01)

(22)申请日 2018.10.31 C07F 15/04(2006.01)

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司 C08F 110/02(2006.01)

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街 C08F 4/70(2006.01)

22号

申请人 中国石油化工股份有限公司北京化  
工研究院

(72)发明人 高榕 郭子芳 周俊领 刘东兵  
张晓帆 李岩 傅捷 赵惠  
徐世媛

(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 康志梅

(51)Int.Cl.

C07C 249/02(2006.01)

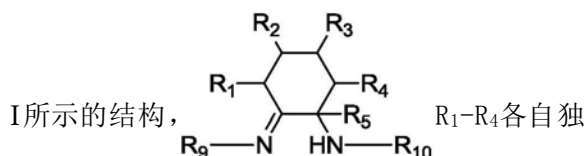
权利要求书3页 说明书12页

(54)发明名称

胺基亚胺配体、胺基亚胺配合物及其应用

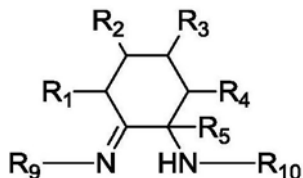
(57)摘要

本发明公开了一种胺基亚胺配体,其具有式



立地选自H、卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>饱和或不饱和的烃基和  
取代的C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>饱和或不饱和的烃基,R<sub>1</sub>-R<sub>4</sub>任选地  
相互成环;R<sub>5</sub>选自H和C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>饱和或不饱和的烃  
基;R<sub>9</sub>-R<sub>10</sub>各自独立地选自饱和或不饱和的烃基  
和取代的饱和或不饱和的烃基。由该胺基亚胺配  
体形成的配合物应用于烯烃聚合具有高的催化  
活性,得到的产物的分子量分布窄。

1. 一种胺基亚胺配体,其具有式I所示的结构:

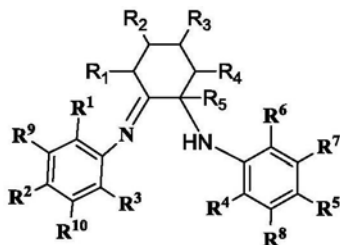


式 I

式I中, $R_1$ - $R_4$ 各自独立地选自H、卤素、 $C_1$ - $C_{30}$ 饱和或不饱和的烃基和取代的 $C_1$ - $C_{30}$ 饱和或不饱和的烃基, $R_1$ - $R_4$ 任选地相互成环; $R_5$ 选自H和 $C_1$ - $C_{20}$ 饱和或不饱和的烃基; $R_9$ - $R_{10}$ 各自独立地选自饱和或不饱和的烃基和取代的饱和或不饱和的烃基;

优选地, $R_1$ - $R_4$ 各自独立地选自H、卤素和 $C_1$ - $C_{24}$ 饱和或不饱和的烃基, $R_1$ - $R_4$ 任选地相互成环; $R_5$ 选自H和 $C_1$ - $C_{20}$ 饱和或不饱和的烃基; $R_9$ - $R_{10}$ 各自独立地选自芳基、取代的芳基、芳烷基和取代的芳烷基。

2. 根据权利要求1所述的配体,其特征在于,所述胺基亚胺配体具有式II所示的结构:

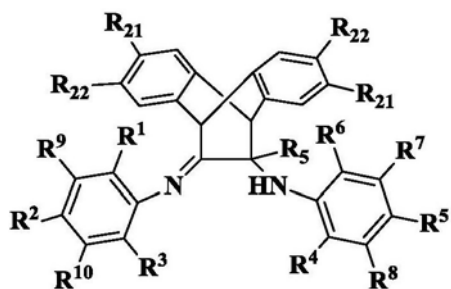


式 II

式II中, $R_1$ - $R_4$ 和 $R_5$ 具有与式I中相同的定义;

$R^1$ - $R^{10}$ 各自独立地选自H、卤素、 $C_1$ - $C_{24}$ 饱和或不饱和的烃基和 $C_1$ - $C_{24}$ 饱和或不饱和的烃氧基, $R^1$ - $R^3$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 任选地相互成环, $R^4$ - $R^8$ 任选地相互成环;优选地, $R^1$ - $R^{10}$ 各自独立地选自H和 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基,进一步优选地, $R^1$ - $R^6$ 各自独立地选自H和 $C_1$ - $C_6$ 烷基, $R^7$ - $R^{10}$ 为H。

3. 根据权利要求2所述的配体,其特征在于,所述配体具有式III所示的结构:

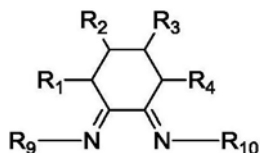


式 III

式III中, $R^1$ - $R^{10}$ 、 $R_5$ 具有与式II中相同的定义;

$R_{21}$ 、 $R_{22}$ 相同或不同,各自独立地选自H、卤素、饱和或不饱和的烃基和饱和或不饱和的烃氧基,优选选自H、卤素、 $C_1$ - $C_{10}$ 饱和或不饱和的烃基或 $C_1$ - $C_{10}$ 饱和或不饱和的烃氧基; $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 任选地相互成环。

4. 一种制备权利要求1-3中任一项所述的配体的方法,包括将式IV所示的二亚胺化合物与 $D(R_5)_a$ 或格氏试剂接触反应,得到式I所示的配体,



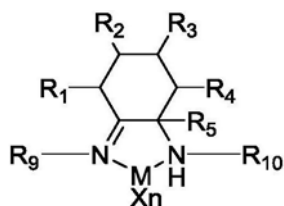
式IV

式IV中,  $R_1-R_4, R_9-R_{10}$ 具有与式I中相同的定义;

$D(R_5)_a$ 中,  $D$ 选自铝、锌、锂和镁中的一种或多种,  $R_5$ 具有与式I中相同的定义,  $a$ 为满足 $D$ 价态的数;

格氏试剂的通式为 $R_5MgY$ , 其中,  $R_5$ 具有与式I中相同的定义,  $Y$ 为卤素。

5. 一种胺基亚胺配合物, 其具有式VII所示的结构:

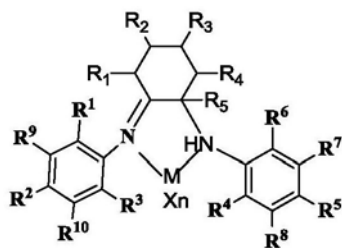


式VII

式VII中,  $R_1-R_4$ 各自独立地选自H、卤素、 $C_1-C_{30}$ 饱和或不饱和的烃基和取代的 $C_1-C_{30}$ 饱和或不饱和的烃基,  $R_1-R_4$ 任选地相互成环;  $R_5$ 选自H和 $C_1-C_{20}$ 饱和或不饱和的烃基;  $R_9-R_{10}$ 各自独立地选自饱和或不饱和的烃基和取代的饱和或不饱和的烃基; 优选地,  $R_1-R_4$ 各自独立地选自H、卤素和 $C_1-C_{24}$ 饱和或不饱和的烃基,  $R_1-R_4$ 任选地相互成环;  $R_5$ 选自H和 $C_1-C_{20}$ 饱和或不饱和的烃基;  $R_9-R_{10}$ 各自独立地选自芳基、取代的芳基、芳烷基和取代的芳烷基;

$M$ 为VIII族金属, 优选为镍;  $X$ 相同或不同, 选自卤素、饱和或不饱和的烃基和饱和或不饱和的烃氧基, 优选为卤素和 $C_1-C_{10}$ 烷基;  $n$ 是满足 $M$ 价态的整数。

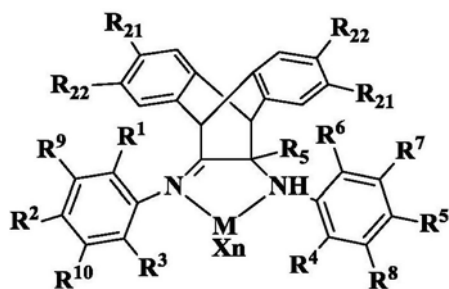
6. 根据权利要求5所述的配合物, 其特征在于, 所述配合物具有式VIII所示的结构:



式VIII

式VIII中,  $R_1-R_4, R_5, M, X$ 和 $n$ 具有与式VII中相同的定义;  $R^1-R^{10}$ 各自独立地选自H、卤素、 $C_1-C_{24}$ 饱和或不饱和的烃基和 $C_1-C_{24}$ 饱和或不饱和的烃氧基,  $R^1-R^3, R^9, R^{10}$ 任选地相互成环,  $R^4-R^8$ 任选地相互成环; 优选地,  $R^1-R^{10}$ 各自独立地选自H和 $C_1-C_{10}$ 烷基, 进一步优选地,  $R^1-R^6$ 各自独立地选自H和 $C_1-C_6$ 烷基,  $R^7-R^{10}$ 为H。

7. 根据权利要求6所述的配合物, 其特征在于, 所述配合物具有式IX所示的结构,



式IX

式IX中,  $R_5$ 、 $R^1$ - $R^{10}$ 、 $M$ 、 $X$ 和 $n$ 具有与式VIII中相同的定义;

$R_{21}$ 、 $R_{22}$ 相同或不同,各自独立地选自H、卤素、饱和或不饱和的烃基和饱和或不饱和的烃氧基,优选选自H、卤素、 $C_1$ - $C_{10}$ 饱和或不饱和的烃基或 $C_1$ - $C_{10}$ 饱和或不饱和的烃氧基; $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 任选地相互成环。

8. 一种用于烯烃聚合的催化剂,其包括作为主催化剂的权利要求5-7中任一项所述的配合物;任选地,所述催化剂还包括助催化剂,所述助催化剂选自有机铝化合物和/或有机硼化合物;优选选自烷基铝氧烷、烷基铝、烷基铝卤化物、芳烃基硼和硼酸盐中的一种或多种,优选选自甲基铝氧烷、改性甲基铝氧烷、三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正戊基铝、三正辛基铝、氯化二乙基铝、二氯化乙基铝、三(五氟苯基)硼、 $N$ ,  $N$ -二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐和四(五氟苯基)硼酸三苯基甲基盐中的一种或多种。

9. 根据权利要求8所述的催化剂,其特征在于,当所述助催化剂为有机铝化合物时,所述助催化剂中的金属铝和所述主催化剂中的 $M$ 的摩尔比为(200-50000):1,优选200-5000:1;当所述助催化剂为有机硼化合物时,所述助催化剂中硼与所述主催化剂中 $M$ 的摩尔比为(0.1-1000):1。

10. 一种烯烃聚合方法,包括使烯烃在权利要求8或9所述的催化剂的存在下进行聚合反应,优选地,所述烯烃选自 $C_2$ - $C_{16\alpha}$ -烯烃。

## 胺基亚胺配体、胺基亚胺配合物及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种胺基亚胺配体、胺基亚胺配合物及其应用。

### 背景技术

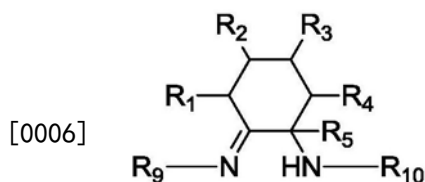
[0002] 我国是合成树脂消费增长最快的国家,也是最大的合成树脂进口国,目前聚烯烃产量所占比例已近60%。烯烃树脂与其它树脂材料相比具有优良的环境协调性,在发达国家汽车行业中被用于重点推广的材料,在2003年的世界生产量就达到了8330万吨,其中聚乙烯是发展最快、产量最大、用途极广的合成树脂,当年达到5110万吨。工业化的聚乙烯催化剂有Ziegler-Natta型催化剂、Phillips型催化剂、茂金属型催化剂以及近年来发展的后过渡金属配合物型的高效乙烯齐聚和聚合催化剂。

[0003]  $\alpha$ -二亚胺镍催化剂由于具有高活性,以及聚合物分子量和支化度可以在很大范围内调控而倍受关注。 $\alpha$ -二亚胺镍催化剂在甲基铝氧烷或者烷基铝作用下,在常温或低温下能高活性的催化乙烯齐聚或聚合。但是使用二亚胺镍催化剂得到的聚合物的分子量分布宽,且难以实现活性聚合;有人研究用胺基亚胺配合物来制备具有低分子量分布的聚合物,但是胺基亚胺配合物的催化活性低。当前的后过渡金属催化剂乙烯活性聚合的方式,一种是降低聚合温度,在低温下( $<5^{\circ}\text{C}$ )限制链转移的发生达到活性聚合,另一种是依靠增大配体位阻来抑制链转移,以达到更高温度下的活性聚合。然而过低的温度不适用于现有的工业反应装置,过大的配体位阻又使得催化剂的设计合成变得更加困难。因而开发合成较为简单,且耐高温的活性聚合催化剂具有重要的意义。

### 发明内容

[0004] 本发明提供了一种胺基亚胺后过渡金属配体,该胺基亚胺配体形成的配合物应用于烯烃聚合时,可以在较高的温度下具有高的活性,得到的聚合物的分子量分布窄,催化烯烃活性聚合时,可通过调整配合物结构和聚合条件,可制得不同分子量的聚烯烃。

[0005] 根据本发明的第一方面,提供了一种胺基亚胺配体,其具有式I所示的结构:



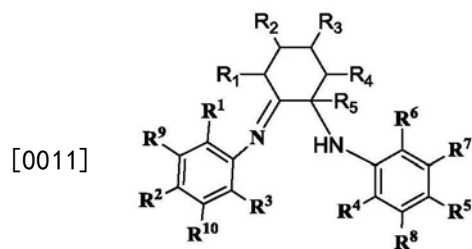
式 I

[0007] 式I中, $R_1$ - $R_4$ 各自独立地选自H、卤素、 $C_1$ - $C_{30}$ 饱和或不饱和的烃基和取代的 $C_1$ - $C_{30}$ 饱和或不饱和的烃基, $R_1$ - $R_4$ 任选地相互成环; $R_5$ 选自H和 $C_1$ - $C_{20}$ 饱和或不饱和的烃基; $R_9$ - $R_{10}$ 各自独立地选自饱和或不饱和的烃基和取代的饱和或不饱和的烃基。

[0008] 根据本发明的优选实施方式,式I中, $R_1$ - $R_4$ 各自独立地选自H和 $C_1$ - $C_{20}$ 饱和或不饱和的烃基, $R_1$ - $R_4$ 任选地相互成环; $R_5$ 选自H和 $C_1$ - $C_{20}$ 饱和或不饱和的烃基; $R_9$ - $R_{10}$ 各自独立地选自芳基、取代的芳基、芳烷基和取代的芳烷基。

[0009] 根据本发明的优选实施方式,式I中, $R_5$ 选自H和 $C_1$ - $C_{20}$ 烷基,优选为H或 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基,更优选为 $C_1$ - $C_6$ 烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基(包括正丁基、异丁基和叔丁基)、戊基和己基。

[0010] 根据本发明的优选实施方式,所述胺基亚胺配体具有式II所示的结构:



式II

[0012]  $R_1$ - $R_4$ ,  $R_5$ 具有与式I中相同的定义;

[0013]  $R^1$ - $R^{10}$ 各自独立地选自H、卤素、 $C_1$ - $C_{30}$ 饱和或不饱和的烃基和 $C_1$ - $C_{30}$ 饱和或不饱和的烃氧基, $R^1$ - $R^3$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 任选地相互成环, $R^4$ - $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 任选地相互成环;优选地, $R^1$ - $R^{10}$ 各自独立地选自H、卤素、 $C_1$ - $C_{24}$ 饱和或不饱和的烃基和 $C_1$ - $C_{24}$ 饱和或不饱和的烃氧基,优选选自H和 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基。

[0014] 根据本发明的优选实施方式, $R^1$ - $R^{10}$ 各自独立地选自H、 $C_1$ - $C_6$ 烷基和 $C_1$ - $C_6$ 烷氧基;例如H、甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、戊基、己基、甲氧基、乙氧基和丙氧基;进一步优选地, $R^1$ - $R^6$ 各自独立地选自H和 $C_1$ - $C_6$ 烷基, $R^7$ - $R^{10}$ 为H。

[0015] 根据本发明的优选实施方式,所述配体具有式III所示的结构:



式III

[0017] 式III中, $R_5$ 具有与式I或式II中相同的定义, $R^1$ - $R^{10}$ 具有与式II中相同的定义;

[0018]  $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 相同或不同,各自独立地选自H、卤素、饱和或不饱和的烃基和饱和或不饱和的烃氧基,优选选自H、卤素、 $C_1$ - $C_{10}$ 饱和或不饱和的烃基或 $C_1$ - $C_{10}$ 饱和或不饱和的烃氧基; $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 任选地相互成环。

[0019] 本发明的一些实施方式中, $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 相同或不同,各自独立地选自H或 $C_1$ - $C_6$ 烷基,例如,甲基、乙基、正丙基、异丙基和丁基。

[0020] 本发明的一些实施方式中,所述 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 与其所连接的C一起形成苯环。

[0021] 在本发明的一些实施方式中,所述配体选自以下配体中的一种或多种:

[0022] 配体1:式III中, $R^1$ = $R^3$ = $R^4$ = $R^6$ =iPr, $R^2$ = $R^5$ = $R^7$ = $R^8$ = $R^9$ = $R^{10}$ = $R_{21}$ = $R_{22}$ =H, $R_5$ =Me;

[0023] 配体2:式III中, $R^1$ = $R^3$ = $R^4$ = $R^6$ =iPr, $R^2$ = $R^5$ = $R^7$ = $R^8$ = $R^9$ = $R^{10}$ = $R_{21}$ = $R_{22}$ =H, $R_5$ =

Et;

[0024] 配体3:式III中, $R^1=R^3=R^4=R^6=Me$ , $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ , $R_5=Me$ ;

[0025] 配体4:式III中, $R^1=R^3=R^4=R^6=Me$ , $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ , $R_5=Et$ ;

[0026] 配体5:式III中, $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=Me$ , $R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ , $R_5=Me$ ;

[0027] 配体6:式III中, $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=Me$ , $R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ , $R_5=Et$ ;

[0028] 配体7:式III中, $R^1=R^3=R^4=R^6=Et$ , $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ , $R_5=Me$ ;

[0029] 配体8:式III中, $R^1=R^3=R^4=R^6=Et$ , $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ , $R_5=Et$ ;

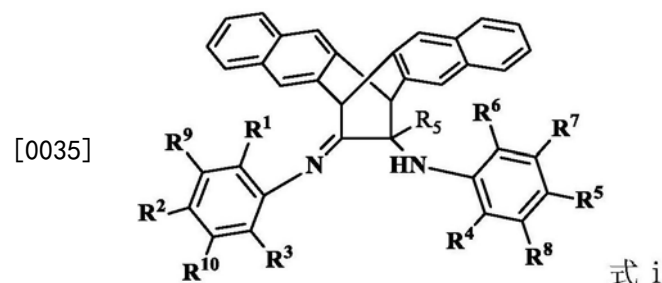
[0030] 配体9:式III中, $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=Et$ , $R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ , $R_5=Me$ ;

[0031] 配体10:式III中, $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=Et$ , $R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ , $R_5=Et$ ;

[0032] 配体11:式III中, $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=iPr$ , $R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ , $R_5=Me$ ;

[0033] 配体12:式III中, $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=iPr$ , $R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ , $R_5=Et$ ;

[0034] 配体13-24具有如下式i所示的结构:



[0036] 配体13: $R^1=R^3=R^4=R^6=iPr$ , $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=H$ , $R_5=Me$ ;

[0037] 配体14: $R^1=R^3=R^4=R^6=iPr$ , $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=H$ , $R_5=Et$ ;

[0038] 配体15: $R^1=R^3=R^4=R^6=Me$ , $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=H$ , $R_5=Me$ ;

[0039] 配体16: $R^1=R^3=R^4=R^6=Me$ , $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=H$ , $R_5=Et$ ;

[0040] 配体17: $R^1=R^3=R^4=R^6=Et$ , $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=H$ , $R_5=Me$ ;

[0041] 配体18: $R^1=R^3=R^4=R^6=Et$ , $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=H$ , $R_5=Et$ ;

[0042] 配体19: $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=Me$ , $R^7=R^8=R^9=R^{10}=H$ , $R_5=Me$ ;

[0043] 配体20: $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=Me$ , $R^7=R^8=R^9=R^{10}=H$ , $R_5=Et$ ;

[0044] 配体21: $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=Et$ , $R^7=R^8=R^9=R^{10}=H$ , $R_5=Me$ ;

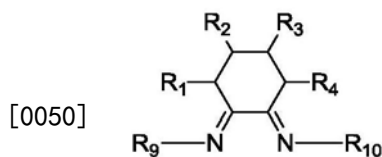
[0045] 配体22: $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=Et$ , $R^7=R^8=R^9=R^{10}=H$ , $R_5=Et$ ;

[0046] 配体23: $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=iPr$ , $R^7=R^8=R^9=R^{10}=H$ , $R_5=Me$ ;

[0047] 配体24:  $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=iPr, R^7=R^8=R^9=R^{10}=H, R_5=Et$ ;

[0048] Me代表甲基, Et代表乙基, iPr代表异丙基。

[0049] 根据本发明的另一方面, 提供了一种制备上述胺基亚胺配体的方法, 包括将式IV所示的二亚胺化合物与D ( $R_5$ )<sub>a</sub>或格氏试剂接触反应, 得到式I所示的配体,



式IV

[0051] 式IV中,  $R_1-R_4, R_9-R_{10}$ 具有与式I中相同的定义;

[0052] D ( $R_5$ )<sub>a</sub>中, D选自铝、锌、锂和镁中的一种或多种,  $R_5$ 具有与式I中相同的定义, a为满足D价态 $R_5$ 的个数;

[0053] 格氏试剂的通式为 $R_5MgY$ , 其中,  $R_5$ 具有与式I中相同的定义, Y为卤素, 优选为溴和/或氯。

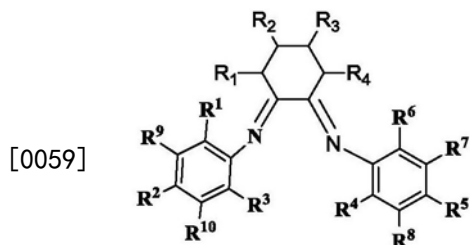
[0054] 根据本发明的优选实施方式, 有机金属化合物为烷基金属, 优选为三烷基铝, 例如三甲基铝、三乙基铝和三丙基铝。

[0055] 根据本发明的优选实施方式, 在上述方法中, 二亚胺化合物与D ( $R_5$ )<sub>a</sub>的摩尔比为1:1-1:4, 优选为1:2。

[0056] 根据本发明的优选实施方式, 在上述方法中, 二亚胺化合物与格氏试剂的摩尔比为1:1-1:4。

[0057] 根据本发明的优选实施方式, 接触反应的条件包括: 反应温度为 $20^{\circ}C-180^{\circ}C$ 。

[0058] 根据本发明的优选实施方式, 所述配体具有式II所示的结构时, 式IV所示的二亚胺化合物具有式V所示的结构:

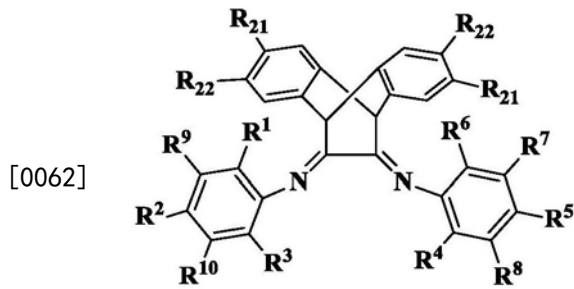


式V

[0060] 式V中,  $R_1-R_4$ 和 $R^1-R^{10}$ 具有与式II中相同的定义。

[0061] 根据本发明的优选实施方式, 所述配体具有式III所示的结构时, 式IV所示的二亚胺化合物具有式VI所示的结构:

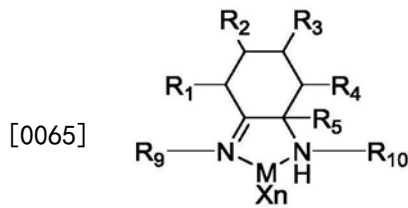




式VI

[0063] 式VI中,  $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 和 $R^1$ - $R^{10}$ 具有与式III中相同的定义。

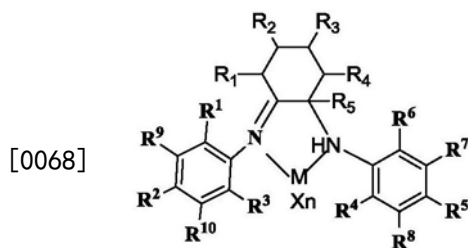
[0064] 根据本发明的再一方面, 提供了一种胺基亚胺配合物, 其具有式VII所示的结构:



式VII

[0066] 式VII中,  $R_1$ - $R_4$ 、 $R_5$ 和 $R_9$ - $R_{10}$ 具有与式I中相同的定义;  $M$ 为VIII族金属, 优选为镍;  $X$ 相同或不同, 选自卤素、饱和或不饱和的烃基和饱和或不饱和的烃氧基, 优选为卤素和 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基;  $n$ 是满足 $M$ 价态的整数。

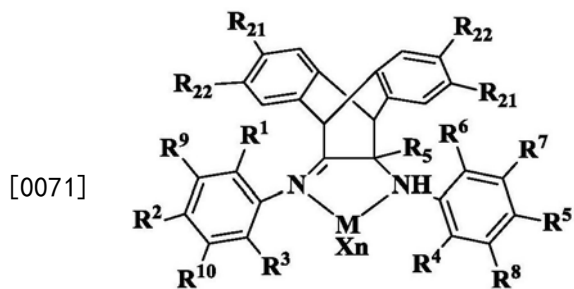
[0067] 根据本发明的优选实施方式, 所述配合物具有式VIII所示的结构:



式VIII

[0069] 式VIII中,  $R_1$ - $R_4$ 、 $R_5$ 和 $R^1$ - $R^{10}$ 具有与式II中相同的定义,  $M$ 为VIII族金属, 优选为镍;  $X$ 相同或不同, 选自卤素、饱和或不饱和的烃基和饱和或不饱和的烃氧基, 优选为卤素和 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基;  $n$ 是满足 $M$ 价态的整数。

[0070] 根据本发明的优选实施方式, 所述配合物具有式IX所示的结构,



式IX

[0072] 式IX中,  $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_5$ 和 $R^1$ - $R^{10}$ 具有与式III中相同的定义;  $M$ 为VIII族金属, 优选为镍;  $X$ 相

同或不同,选自卤素、饱和或不饱和的烃基和饱和或不饱和的烃氧基,优选为卤素和 $C_1-C_{10}$ 烷基;n是满足M价态的整数。

[0073] 根据本发明的优选实施方式,式VII、式VIII和式IX中,X为卤素,优选为溴或氯。

[0074] 本发明还提供了所述配合物的制备方法,包括将式I-式III所示的胺基亚胺配体与 $MX_n$ 或 $MX_n$ 的衍生物进行配位反应,生成相应的胺基亚胺配合物。

[0075] 根据本发明的优选实施方式,所述 $MX_n$ 包括卤化镍,例如溴化镍和氯化镍, $MX_n$ 的衍生物包括1,2-二甲氧基乙烷卤化镍,例如1,2-二甲氧基乙烷溴化镍、1,2-二甲氧基乙烷氯化镍。

[0076] 本发明还提供了一种用于烯烃聚合的催化剂,其包括作为主催化剂的上述胺基亚胺配合物;任选地,所述催化剂还包括助催化剂,所述助催化剂选自有机铝化合物和/或有机硼化合物。

[0077] 根据本发明的优选实施方式,所述助催化剂选自烷基铝氧烷、烷基铝和烷基铝卤化物、芳烃基硼和硼酸盐中的一种或多种,优选选自甲基铝氧烷、改性甲基铝氧烷、三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正戊基铝、三正辛基铝、氯化二乙基铝、二氯化乙基铝、三(五氟苯基)硼、N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐和/或四(五氟苯基)硼酸三苯基甲基盐中的一种或多种。

[0078] 根据本发明的优选实施方式,当所述助催化剂为有机铝化合物时,所述助催化剂中的金属铝和所述主催化剂中的M的摩尔比为(200-50000):1,例如,可以为200:1、300:1、500:1、700:1、800:1、1000:1、2000:1、3000:1、5000:1、10000:1、20000:1、40000:1、50000:1以及它们之间的任意值,优选200-5000:1。当所述助催化剂为有机硼化合物时,所述助催化剂中硼与所述主催化剂中M的摩尔比为(0.1-1000):1,优选1-500:1。

[0079] 本发明还提供了一种烯烃聚合方法,包括使烯烃在上述催化剂的存在下进行聚合反应,优选地,所述烯烃选自 $C_2-C_{16\alpha}$ -烯烃。

[0080] 根据本发明的优选实施方式,所述聚合反应的条件包括:温度 $-78^{\circ}C-200^{\circ}C$ ,优选为 $-20^{\circ}C-150^{\circ}C$ ;和/或,压力0.01~10.0MPa,优选0.01~3.0MPa。

[0081] 根据本发明的优选实施方式,所述聚合在溶剂的存在下进行,优选地,溶剂选自烷烃、芳香烃或卤代烃。优选选自己烷、戊烷、庚烷、苯、甲苯、二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷中的一种或多种,最优选选自己烷、甲苯、庚烷中的一种或多种。

[0082] 本发明提供了一种新的配体,由该配体形成的配合物作为主催化剂用于烯烃聚合反应时,具有良好的催化乙烯和高级 $\alpha$ -烯烃聚合的能力,得到的聚合物分子量分布窄,共聚活性高,在较高的温度下仍然具有高的催化活性。

## 具体实施方式

[0083] 以下结合实施例对本发明进行详细说明,但本发明并不受下述实施例限定。

[0084] 本发明中所使用的分析表征仪器如下:

[0085] 核磁共振仪:Bruker DMX 300(300MHz),四甲基硅(TMS)为内标。

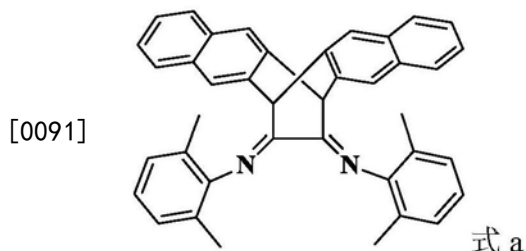
[0086] 聚合物的分子量及分子量分布PDI( $PDI = M_w/M_n$ ):采用PL-GPC220,以三氯苯为溶剂,在 $150^{\circ}C$ 下测定(标样:PS,流速:1.0mL/min,柱子: $3 \times Plgel 10\mu m M1 \times ED-B 300 \times 7.5nm$ )。

[0087] 为了在实施例中简明清楚的表述配体和配合物,说明如下:

[0088] 二亚胺化合物A1为式VI所示的 $\alpha$ -二亚胺化合物,其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Me$ , $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ ;

[0089] 二亚胺化合物A2为式VI所示的 $\alpha$ -二亚胺化合物,其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=iPr$ , $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ ;

[0090] 二亚胺化合物A3为式a所示的 $\alpha$ -二亚胺化合物:

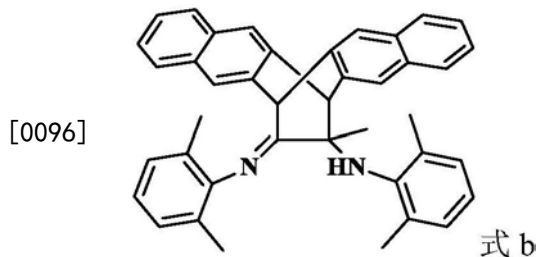


[0092] 配体L1为式III所示的胺基亚胺化合物,其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Me$ , $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ , $R_5=CH_3$ ;

[0093] 配体L2为式III所示的胺基亚胺化合物,其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=iPr$ , $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ , $R_5=CH_3$ ;

[0094] 配体L3为式III所示的胺基亚胺化合物,其中 $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=Me$ , $R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ , $R_5=Et$ ;

[0095] 配体L4为式b所示的胺基亚胺化合物,



[0097] 配合物1为式IX所示的配合物,其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Me$ , $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ , $R_5=CH_3$ , $M=Ni$ , $X=Br$ ;

[0098] 配合物2为式IX所示的配合物,其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=iPr$ , $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ , $R_5=CH_3$ , $M=Ni$ , $X=Br$ ;

[0099] 配合物3为式IX所示的配合物,其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Me$ , $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ , $R_5=Et$ , $M=Ni$ , $X=Br$ ;

[0100] 配合物4为下式c所示的配合物,



[0102] 实施例1

[0103] 1) 配体的制备:

[0104]  $\alpha$ -二亚胺化合物A1 3.52g (8mmol), 依次加入30ml甲苯, 1M三甲基铝(16ml, 16mmol), 回流反应8小时, 用氢氧化钠/冰水终止反应, 乙酸乙酯萃取, 合并有机相, 无水硫酸镁干燥, 产物经石油醚/乙酸乙酯柱层色谱分离, 得到无色晶体配体L1, 产率为85.2%。<sup>1</sup>H-NMR $\delta$  (ppm) 7.23–6.88 (m, 14H), 4.84 (s, 1H), 4.73 (s, 1H), 3.85 (s, 1H, NH), 2.02 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.87 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.75 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) .

[0105] 2) 配合物1的制备: 将10ml (DME) NiBr<sub>2</sub> (277mg, 0.9mmol) 的二氯甲烷溶液滴加到10ml配体L1 (411mg, 0.9mmol) 的二氯甲烷溶液中, 室温搅拌6小时, 析出沉淀, 过滤用乙醚洗涤后干燥得到红色粉末固体, 产率为84%。元素分析 (C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Ni): C, 58.71; H, 4.78; N, 4.15; 实验值 (%): C, 58.57; H, 4.93; N, 4.08。

[0106] 3) 10atm乙烯聚合: 将装有机械搅拌的1L不锈钢反应釜在130°C连续干燥6hrs, 趁热抽真空并用N<sub>2</sub>气置换3次。加入6.7mg (10 $\mu$ mol) 配合物1然后再抽真空并用乙烯置换3次。注入500ml的己烷, 再加入6.5ml甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/l的甲苯溶液), 使Al/Ni = 1000。在20°C下, 保持10atm的乙烯压力, 剧烈搅拌反应30min。用5%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯。

[0107] 实施例2

[0108] 10atm乙烯聚合: 将装有机械搅拌的1L不锈钢反应釜在130°C连续干燥6hrs, 趁热抽真空并用N<sub>2</sub>气置换3次。加入6.7mg (10 $\mu$ mol) 配合物1然后再抽真空并用乙烯置换3次。注入500ml的己烷, 再加入6.5ml甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/l的甲苯溶液), 使Al/Ni = 1000。在60°C下, 保持10atm的乙烯压力, 剧烈搅拌反应30min。用5%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯。

[0109] 实施例3

[0110] 10atm乙烯聚合: 将装有机械搅拌的1L不锈钢反应釜在130°C连续干燥6hrs, 趁热抽真空并用N<sub>2</sub>气置换3次。加入6.7mg (10 $\mu$ mol) 配合物1然后再抽真空并用乙烯置换3次。注入500ml的己烷, 再加入6.5ml甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/l的甲苯溶液), 使Al/Ni = 1000。在90°C下, 保持10atm的乙烯压力, 剧烈搅拌反应30min。用5%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯。

[0111] 实施例4

[0112] 10atm乙烯聚合: 将装有机械搅拌的1L不锈钢反应釜在130°C连续干燥6hrs, 趁热抽真空并用N<sub>2</sub>气置换3次。加入6.7mg (10 $\mu$ mol) 配合物1然后再抽真空并用乙烯置换3次。注入500ml的己烷, 再加入1.0ml一氯二乙基铝 (2.0mol/l的甲苯溶液), 使Al/Ni = 200。在60°C下, 保持10atm的乙烯压力, 剧烈搅拌反应30min。用5%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯。

[0113] 实施例5

[0114] 10atm乙烯聚合: 将装有机械搅拌的1L不锈钢反应釜在130°C连续干燥6hrs, 趁热抽真空并用N<sub>2</sub>气置换3次。加入6.7mg (10 $\mu$ mol) 配合物1然后再抽真空并用乙烯置换3次。注入500ml的己烷, 再加入6.5ml甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/l的甲苯溶液), 使Al/Ni = 1000。在60°C下, 保持10atm的乙烯压力, 剧烈搅拌反应10min。用5%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯。

[0115] 实施例6

[0116] 10atm乙烯聚合:将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130℃连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N<sub>2</sub>气置换3次。加入6.7mg (10μmol) 配合物1然后再抽真空并用乙烯置换3次。注入500ml的己烷,再加入6.5ml甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/l的甲苯溶液),使Al/Ni=1000。在60℃下,保持10atm的乙烯压力,剧烈搅拌反应20min。用5%盐酸酸化的乙醇溶液中中和,得到聚乙烯。

[0117] 实施例7

[0118] 10atm乙烯聚合:将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130℃连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N<sub>2</sub>气置换3次。加入6.7mg (10μmol) 配合物1然后再抽真空并用乙烯置换3次。注入500ml的己烷,再加入6.5ml甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/l的甲苯溶液),使Al/Ni=1000。在60℃下,保持10atm的乙烯压力,剧烈搅拌反应60min。用5%盐酸酸化的乙醇溶液中中和,得到聚乙烯。

[0119] 实施例8

[0120] 1) 配体的制备:

[0121] α-二亚胺化合物A2 4.42g (8mmol),依次加入30ml甲苯,1M三甲基铝(16ml, 16mmol),回流反应8小时,用氢氧化钠/冰水终止反应,乙酸乙酯萃取,合并有机相,无水硫酸镁干燥,产物经石油醚/乙酸乙酯柱层色谱分离,得到无色晶体配体L2,产率为76.2%。<sup>1</sup>HNMRδ (ppm) 7.21-6.95 (m, 14H), 4.96 (s, 1H), 4.87 (s, 1H), 3.85 (s, 1H, NH), 2.51 (m, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.02 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.18 (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.11 (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.05 (d, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.98 (d, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.60 (d, 6H, CH<sub>3</sub>) .

[0122] 2) 配合物2的制备:将10ml (DME) NiBr<sub>2</sub> (277mg, 0.9mmol) 的二氯甲烷溶液滴加到10ml配体L2 (512mg, 0.9mmol) 的二氯甲烷溶液中,室温搅拌6小时,析出沉淀,过滤用乙醚洗涤后干燥得到红色粉末固体,产率为86%。元素分析 (C<sub>41</sub>H<sub>48</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Ni): C, 62.55; H, 6.15; N, 3.56; 实验值 (%): C, 62.21; H, 6.43; N, 3.44。

[0123] 3) 10atm乙烯聚合:将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130℃连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N<sub>2</sub>气置换3次。加入7.9mg (10μmol) 配合物2然后再抽真空并用乙烯置换3次。注入500ml的己烷,再加入6.5ml甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/l的甲苯溶液),使Al/Ni=1000。在60℃下,保持10atm的乙烯压力,剧烈搅拌反应30min。用5%盐酸酸化的乙醇溶液中中和,得到聚乙烯。

[0124] 实施例9

[0125] 10atm乙烯聚合:将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130℃连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N<sub>2</sub>气置换3次。加入7.9mg (10μmol) 配合物2然后再抽真空并用乙烯置换3次。注入500ml的己烷,再加入6.5ml甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/l的甲苯溶液),使Al/Ni=1000。在60℃下,保持10atm的乙烯压力,剧烈搅拌反应10min。用5%盐酸酸化的乙醇溶液中中和,得到聚乙烯。

[0126] 实施例10

[0127] 10atm乙烯聚合:将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130℃连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N<sub>2</sub>气置换3次。加入7.9mg (10μmol) 配合物2然后再抽真空并用乙烯置换3次。注入500ml的己烷,再加入6.5ml甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/l的甲苯溶液),使Al/Ni=1000。在60℃下,保持10atm的乙烯压力,剧烈搅拌反应20min。用5%盐酸酸化的乙醇溶液中中和,得

到聚乙烯。

[0128] 实施例11

[0129] 10atm乙烯聚合:将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130℃连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N<sub>2</sub>气置换3次。加入7.9mg (10μmol) 配合物2然后再抽真空并用乙烯置换3次。注入500ml的己烷,再加入6.5ml甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/l的甲苯溶液),使Al/Ni=1000。在60℃下,保持10atm的乙烯压力,剧烈搅拌反应60min。用5%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚乙烯。

[0130] 实施例12

[0131] 10atm乙烯聚合:将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130℃连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N<sub>2</sub>气置换3次。加入7.9mg (10μmol) 配合物2然后再抽真空并用乙烯置换3次。注入500ml的己烷,再加入6.5ml甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/l的甲苯溶液),使Al/Ni=1000。在90℃下,保持10atm的乙烯压力,剧烈搅拌反应30min。用5%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚乙烯。

[0132] 实施例13

[0133] 配体的制备:

[0134] α-二亚胺化合物A1 3.52g (8mmol),依次加入30ml乙醚,2M二乙基锌(4ml,8mmol)常温搅拌3小时,用冰水终止反应,乙酸乙酯萃取,合并有机相,无水硫酸镁干燥,产物经石油醚/乙酸乙酯柱层色谱分离,得到无色晶体配体L3,产率为50.1%。<sup>1</sup>HNMRδ (ppm) 7.22-6.86 (m,14H), 4.82 (s,1H), 4.73 (s,1H), 3.85 (s,1H,NH), 2.04 (m,2H,CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.89 (s,6H,CH<sub>3</sub>), 1.74 (s,6H,CH<sub>3</sub>), 0.89 (t,3H,CH<sub>3</sub>) .

[0135] 2) 配合物3的制备:将10ml (DME) NiBr<sub>2</sub> (277mg, 0.9mmol) 的二氯甲烷溶液滴加到10ml配体3 (424mg, 0.9mmol) 的二氯甲烷溶液中,室温搅拌6小时,析出沉淀,过滤用乙醚洗涤后干燥得到红色粉末固体,产率为83%。元素分析 (C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Ni): C, 59.26; H, 4.97; N, 4.06; 实验值 (%): C, 59.39; H, 5.13; N, 4.24。

[0136] 3) 10atm乙烯聚合:将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130℃连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N<sub>2</sub>气置换3次。加入6.9mg (10μmol) 配合物3然后再抽真空并用乙烯置换3次。注入500ml的己烷,再加入6.5ml甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/l的甲苯溶液),使Al/Ni=1000。在60℃下,保持10atm的乙烯压力,剧烈搅拌反应30min。用5%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚乙烯。

[0137] 实施例14

[0138] 10atm乙烯聚合:将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130℃连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N<sub>2</sub>气置换3次。加入6.9mg (10μmol) 配合物3然后再抽真空并用乙烯置换3次。注入500ml的己烷,再加入6.5ml甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/l的甲苯溶液),使Al/Ni=1000。在90℃下,保持10atm的乙烯压力,剧烈搅拌反应30min。用5%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚乙烯。

[0139] 实施例15

[0140] 1) 配体的制备:

[0141] α-二亚胺化合物A3 4.32g (8mmol),依次加入30ml乙醚,2M二乙基锌(4ml,8mmol)常温搅拌3小时,用冰水终止反应,乙酸乙酯萃取,合并有机相,无水硫酸镁干燥,产物经石

油醚/乙酸乙酯柱层色谱分离,得到无色晶体配体L4,产率为72.1%。<sup>1</sup>HNMRδ (ppm) 7.68-7.54 (m, 8H), 7.37 (m, 4H), 7.11-7.04 (m, 6H), 5.16 (s, 1H), 5.08 (s, 1H), 4.05 (s, 1H, NH), 1.94 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.89 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.73 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) .

[0142] 2) 配合物4的制备:将10ml (DME) NiBr<sub>2</sub> (277mg, 0.9mmol) 的二氯甲烷溶液滴加到10ml配体L4 (501mg, 0.9mmol) 的二氯甲烷溶液中,室温搅拌6小时,析出沉淀,过滤用乙醚洗涤后干燥得到红色粉末固体,产率为82%。元素分析 (C<sub>41</sub>H<sub>36</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Ni) :C, 63.52;H, 4.68;N, 3.61;实验值 (%) :C, 63.74;H, 4.93;N, 3.44。

[0143] 3) 10atm乙烯聚合:将装有机械搅拌的1L不锈钢反应釜在130℃连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N<sub>2</sub>气置换3次。加入7.7mg (10μmol) 配合物4然后再抽真空并用乙烯置换3次。注入500ml的己烷,再加入6.5ml甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/l的甲苯溶液),使Al/Ni = 1000。在60℃下,保持10atm的乙烯压力,剧烈搅拌反应30min。用5%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚乙烯。

[0144] 实施例16

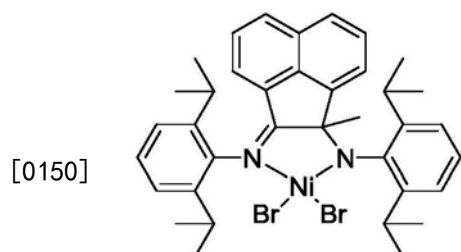
[0145] 10atm乙烯聚合:将装有机械搅拌的1L不锈钢反应釜在130℃连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N<sub>2</sub>气置换3次。加入7.7mg (10μmol) 配合物4然后再抽真空并用乙烯置换3次。注入500ml的己烷,再加入6.5ml甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/l的甲苯溶液),使Al/Ni = 1000。在90℃下,保持10atm的乙烯压力,剧烈搅拌反应30min。用5%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚乙烯。

[0146] 实施例17

[0147] 10atm乙烯聚合:将装有机械搅拌的1L不锈钢反应釜在130℃连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N<sub>2</sub>气置换3次。加入7.7mg (10μmol) 配合物4然后再抽真空并用乙烯置换3次。注入500ml的己烷,再加入6.5ml甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/l的甲苯溶液),使Al/Ni = 1000, 10ml 1-己烯。在60℃下,保持10atm的乙烯压力,剧烈搅拌反应30min。用5%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚乙烯。

[0148] 对比例1

[0149] 10atm乙烯:将装有机械搅拌的1L不锈钢反应釜在130℃连续干燥6hrs,趁热抽真空并用N<sub>2</sub>气置换3次。加入7.3mg (10μmol) 对比配合物A (其结构如下式 (I)) 然后再抽真空并用乙烯置换3次。注入500ml的己烷,再加入6.5ml甲基铝氧烷 (MAO) (1.53mol/l的甲苯溶液),使Al/Ni = 1000。在90℃下,保持10atm的乙烯压力,剧烈搅拌反应30min。用5%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚乙烯。

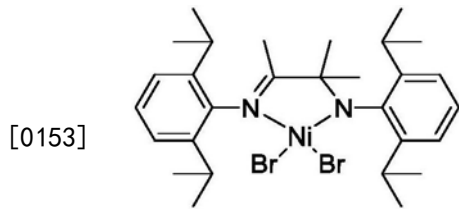


(I)

[0151] 对比例2

[0152] 10atm乙烯:将装有机械搅拌的1L不锈钢反应釜在130℃连续干燥6hrs,趁热抽真

空并用N<sub>2</sub>气置换3次。加入6.4mg (10 $\mu$ mol) 对比配合物B(其结构如下式(II))然后再抽真空并用乙烯置换3次。注入500ml的己烷,再加入6.5ml甲基铝氧烷(MAO)(1.53mol/l的甲苯溶液),使Al/Ni=1000。在90 $^{\circ}$ C下,保持10atm的乙烯压力,剧烈搅拌反应30min。用5%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚乙烯。



式(II)

[0154] 表1

实施例	配合物	活性 /(10 <sup>5</sup> g/molcat.h)	Mw(万)	Mw/Mn
实施例 1	1	0.98	4.27	1.02
实施例 2	1	3.24	1.80	1.05
实施例 3	1	3.07	0.86	1.72
实施例 4	1	3.02	1.62	1.09
实施例 5	1	3.32	0.71	1.03
[0155] 实施例 6	1	3.27	1.27	1.04
实施例 7	1	3.22	3.04	1.07
实施例 8	2	6.78	45.4	1.03
实施例 9	2	6.81	16.2	1.04
实施例 10	2	6.80	33.7	1.04
实施例 11	2	6.64	78.1	1.09
实施例 12	2	6.17	18.7	1.64
实施例 13	3	0.62	1.02	1.07
实施例 14	3	1.40	0.53	1.83
实施例 15	4	3.78	2.34	1.06
实施例 16	4	3.42	1.27	1.83
[0156] 实施例 17	4	3.94	2.51	1.42
对比例 1	A	痕量		
对比例 2	B	痕量		

[0157] 对比例1和2中得到痕量的聚合物,催化剂的活性非常低,相对于对比例1和2的配合物,使用本发明的金属配合物作为主催化剂使用时,聚合活性要高很多。

[0158] 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。