

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99105213.7

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1332990C

[22] 申请日 1999.4.15 [21] 申请号 99105213.7

[30] 优先权

[32] 1998. 4. 16 [33] JP [31] 106440/98

[32] 1998. 6. 3 [33] JP [31] 155076/98

[32] 1998. 9. 7 [33] JP [31] 253071/98

[32] 1999. 3. 24 [33] JP [31] 79292/99

[73] 专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 松居成和 津留和孝 二田原正利

藤田照典 三谷诚 高木幸浩

中野隆志

[56] 参考文献

CN1172816A 1998.2.11

US5318935A 1994.6.7

审查员 金 华

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 余 岚

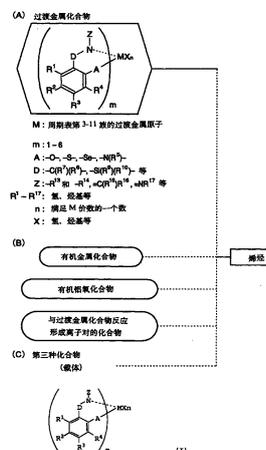
权利要求书 3 页 说明书 83 页 附图 1 页

[54] 发明名称

烯烃聚合催化剂和聚合方法

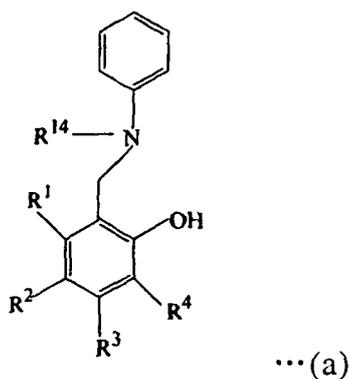
[57] 摘要

公开了一种有优良聚合活性的烯烃聚合催化剂和使用该催化剂的烯烃聚合方法。该烯烃聚合催化剂包含(A)一种过渡金属化合物(如下式(I)所示)和(B)至少一种可任选自有机金属化合物、有机铝氧化合物和能与过渡金属化合物(A)反应形成离子对的化合物;式I中M是周期表第3-11族的过渡金属原子;m是1至6的整数;A是-O-、-S-、-Se-或-N(R<sup>5</sup>)-;D是-C(R<sup>7</sup>)(R<sup>8</sup>)-、-Si(R<sup>9</sup>)(R<sup>10</sup>)-等;Z是-R<sup>13</sup>和-R<sup>14</sup>、=C(R<sup>15</sup>)(R<sup>16</sup>)、=NR<sup>17</sup>等;R<sup>1</sup>至R<sup>17</sup>分别为H、烃基等;n是满足M价数的一个数,X是卤素、烃基等。



1. 一种烯烃聚合催化剂，它包含：

(A) 一种过渡金属化合物，它是通过下式(a)所示化合物和下式(e)所示金属化合物的成键反应而得到的，其中配位体与金属原子的摩尔比为 1 或 2，所述配位体来自于式(a)的化合物，与所述金属原子结合；



式中，

$R^1$  至  $R^4$  和  $R^{14}$  相同或不同，分别为氢原子或  $C_1$ - $C_6$  直链或支链的烷基；



式中，M 是选自 Ti、Zr 和 Hf 的过渡金属原子，

k 是满足 M 价数的一个数，以及

X 是卤原子。

2. 如权利要求 1 所述的烯烃聚合催化剂，所述催化剂还包含：

(B) 至少一种选自如下的化合物：

(B-1) 有机金属化合物，

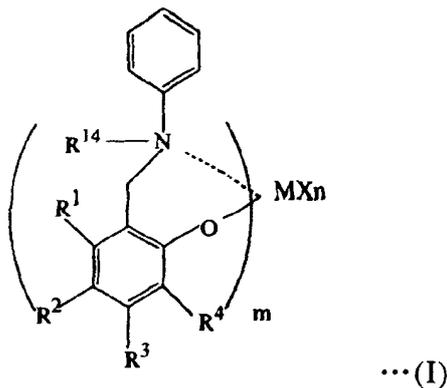
(B-2) 有机铝氧化合物，和

(B-3) 能与过渡金属化合物(A)反应形成离子对的化合物。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的烯烃聚合催化剂，所述催化剂还包含载体(C)。

4. 一种烯烃聚合催化剂，它包含：

(A) 用下式(I)表示的过渡金属化合物：



式中 M 是选自 Ti、Zr 和 Hf 的过渡金属原子，

m 是 整数 1 或 2，

R<sup>1</sup> 至 R<sup>4</sup> 和 R<sup>14</sup> 相同或不同，分别为氢原子或 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 直链或支链的烷基；

n 是满足 M 价数的一个数，以及

X 是卤原子。

5. 如权利要求 4 所述的烯烃聚合催化剂，所述催化剂还包含：

(B) 至少一种选自如下的化合物：

(B-1) 有机金属化合物，

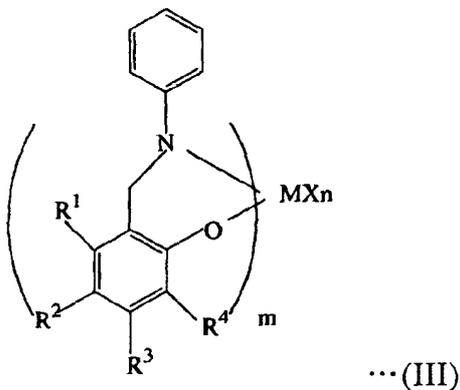
(B-2) 有机铝氧化合物，和

(B-3) 能与过渡金属化合物(A)反应形成离子对的化合物。

6. 如权利要求 4 或 5 所述的烯烃聚合催化剂，所述催化剂还包含载体(C)。

7. 一种烯烃聚合催化剂，它包含：

(A) 用下式(III)表示的过渡金属化合物：



式中 M 是选自 Ti、Zr 和 Hf 的过渡金属原子，

m 是 整数 1 或 2，

R<sup>1</sup> 至 R<sup>4</sup> 相同或不同，分别为氢原子或 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 直链或支链的烷基；

$n$  是满足  $M$  价数的一个数, 以及  
 $X$  是卤原子。

8. 如权利要求 7 所述的烯烃聚合催化剂, 所述催化剂还包含:

(B) 至少一种选自如下的化合物:

(B-1) 有机金属化合物,

(B-2) 有机铝氧化合物, 和

(B-3) 能与过渡金属化合物(A)反应形成离子对的化合物。

9. 如权利要求 7 或 8 所述的烯烃聚合催化剂, 所述催化剂还包含载体(C)。

10. 一种烯烃聚合方法, 它包括在权利要求 1 所述的烯烃聚合催化剂的存在下对烯烃进行聚合或共聚。

11. 一种烯烃聚合方法, 它包括在权利要求 4 所述的烯烃聚合催化剂的存在下对烯烃进行聚合或共聚。

12. 一种烯烃聚合方法, 它包括在权利要求 7 所述的烯烃聚合催化剂的存在下对烯烃进行聚合或共聚。

## 烯烃聚合催化剂和聚合方法

本发明涉及包含过渡金属化合物的烯烃聚合催化剂，以及涉及使用该烯烃聚合催化剂的烯烃聚合方法。

作为烯烃聚合催化剂，“Kaminsky 催化剂”是众所周知的。Kaminsky 催化剂具有极高的聚合活性。用这种催化剂可获得分子量分布窄的聚合物。已知可用于 Kaminsky 催化剂组分的过渡金属化合物例如是二氯化双(环戊二烯基)合锆(参见日本专利公开 No. 19309/1983)和二氯化亚乙基双(4,5,6,7-四氢茚基)合锆(参见日本专利公开 No. 130314/1986)。同样已知的是当在聚合中使用不同的过渡金属化合物时，烯烃聚合活性或所产生的聚烯烃的性质变化很大。近年来，已提出将含有二亚胺结构配位体的过渡金属化合物用作新颖的烯烃聚合催化剂(参见国际专利公开 No. 9623010)。

另外，聚烯烃一般具有优秀的机械性能，因此它们可用于许多领域，如各种模塑产品领域。然而，随着对聚烯烃需求的变化，近年来已需要具有各种性质的聚烯烃。而且也需要提高生产率。

在上述情况下，需要开发具有极高烯烃聚合活性和能生产具有优秀性质的聚烯烃的烯烃聚合催化剂。

本发明的一个目的是提供具有优秀烯烃聚合活性的含有过渡金属化合物的烯烃聚合催化剂，以及提供使用该催化剂的烯烃聚合方法。

本发明的第一种烯烃聚合催化剂包含：

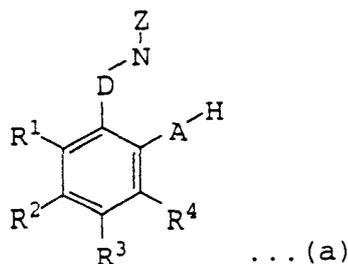
(A) 一种过渡金属化合物，它是通过下式(a)所示化合物和下式(e)所示金属化合物的成键反应而得到的，其中配位体与金属原子的摩尔比在 1 至 6 的范围内，所述配位体来自于式(a)的化合物，与所述金属原子结合，以及可任选的

(B) 至少一种选自如下的化合物：

(B-1) 有机金属化合物，

(B-2) 有机铝氧化合物，和

(B-3) 能与过渡金属化合物(A)反应形成离子对的化合物；



式中，A 是具有成键基团(bonding group)-R<sup>5</sup> 的氧原子、硫原子、硒原子或氮原子，  
 D 是-C(R<sup>7</sup>)(R<sup>8</sup>)-、-Si(R<sup>9</sup>)(R<sup>10</sup>)-、-P(O)(R<sup>11</sup>)-、-P(R<sup>12</sup>)-、-SO-或-S-，  
 Z 是 N 的成键基团，表示-R<sup>13</sup> 和-R<sup>14</sup>、=C(R<sup>15</sup>)(R<sup>16</sup>)或=NR<sup>17</sup>，以及  
 R<sup>1</sup> 至 R<sup>17</sup> 可以相同或不同，分别为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、  
 含氧基、含氮基、含硼基、含铝基、含硫基、含磷基、含硅基、含锆基或含锡基，  
 而且它们中两个或多个基团可相互结合成环；



式中，M 是周期表第 3-11 族的过渡金属原子，

k 是满足 M 价数的一个数，以及

X 是氢原子、卤原子、烃基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含铝基、  
 含磷基、含卤基、杂环化合物残基、含硅基、含锆基或含锡基，当 k 为 2 或更大  
 时，多个 X 基团可以相同或不同，而且可以相互结合成环。

本发明的第二种烯烃聚合催化剂包含：

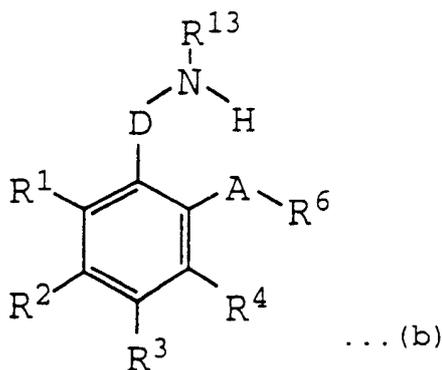
(A) 一种过渡金属化合物，它是通过下式(b)所示化合物和上式(e)所示金属化  
 合物的成键反应而得到的，其中配位体与金属原子的摩尔比在 1 至 6 的范围内，  
 所述配位体来自于式(b)的化合物，与所述金属原子结合，以及可任选的

(B) 至少一种选自如下的化合物：

(B-1) 有机金属化合物，

(B-2) 有机铝氧化合物，和

(B-3) 能与过渡金属化合物(A)反应形成离子对的化合物；



式中，A 是具有成键基团 $-R^5$ 的氧原子、硫原子、硒原子或氮原子，

D 是 $-C(R^7)(R^8)-$ 、 $-Si(R^9)(R^{10})-$ 、 $-P(O)(R^{11})-$ 、 $-P(R^{12})-$ 、 $-SO-$ 或 $-S-$ ，以及

$R^1$  至  $R^{13}$  可以相同或不同，分别为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基、含氮基、含硼基、含铝基、含硫基、含磷基、含硅基、含锗基或含锡基，而且它们中两个或多个基团可相互结合成环。

本发明的第三种烯烃聚合催化剂包含：

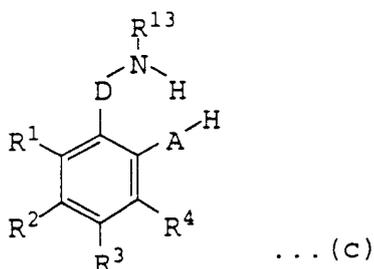
(A) 一种过渡金属化合物，它是通过下式(c)所示化合物和上式(e)所示金属化合物的成键反应而得到的，其中配位体与金属原子的摩尔比在 1 至 6 的范围内，所述配位体来自于式(c)的化合物，与所述金属原子结合，以及可任选的

(B) 至少一种选自如下的化合物：

(B-1) 有机金属化合物，

(B-2) 有机铝氧化合物，和

(B-3) 能与过渡金属化合物(A)反应形成离子对的化合物；



式中，A 是具有成键基团 $-R^5$ 的氧原子、硫原子、硒原子或氮原子，

D 是 $-C(R^7)(R^8)-$ 、 $-Si(R^9)(R^{10})-$ 、 $-P(O)(R^{11})-$ 、 $-P(R^{12})-$ 、 $-SO-$ 或 $-S-$ ，以及

$R^1$  至  $R^{13}$  可以相同或不同，分别为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基、含氮基、含硼基、含铝基、含硫基、含磷基、含硅基、含锗基或含锡基，而且它们中两个或多个基团可相互结合成环。

本发明的第四种烯烃聚合催化剂包含:

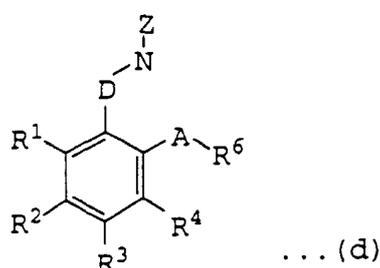
(A) 一种过渡金属化合物,它是通过下式(d)所示化合物和上式(e)所示金属化合物的成键反应而得到的,其中配位体与金属原子的摩尔比在1至6的范围内,所述配位体来自于式(d)的化合物,与所述金属原子结合,以及可任选的

(B) 至少一种选自如下的化合物:

(B-1) 有机金属化合物,

(B-2) 有机铝氧化合物, 和

(B-3) 能与过渡金属化合物(A)反应形成离子对的化合物;



式中, A 是具有成键基团 $-R^5$ 的氧原子、硫原子、硒原子或氮原子,

D 是 $-C(R^7)(R^8)-$ 、 $-Si(R^9)(R^{10})-$ 、 $-P(O)(R^{11})-$ 、 $-P(R^{12})-$ 、 $-SO-$ 或 $-S-$ ,

Z 是 N 的成键基团, 表示 $-R^{13}$ 和 $-R^{14}$ 、 $=C(R^{15})(R^{16})$ 或 $=NR^{17}$ , 以及

$R^1$ 至 $R^{17}$ 可以相同或不同, 分别为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基、含氮基、含硼基、含铝基、含硫基、含磷基、含硅基、含锆基或含锡基, 而且它们中两个或多个基团可相互结合成环。

本发明的第五种烯烃聚合催化剂包含:

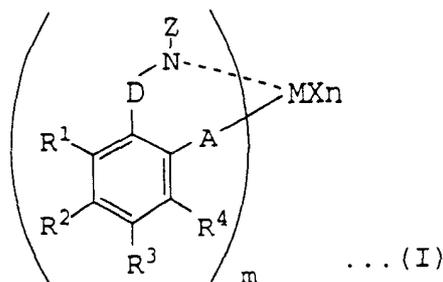
(A) 用下式(I)表示的过渡金属化合物, 以及可任选的

(B) 至少一种选自如下的化合物:

(B-1) 有机金属化合物,

(B-2) 有机铝氧化合物, 和

(B-3) 能与过渡金属化合物(A)反应形成离子对的化合物;



式中 M 是周期表第 3-11 族的过渡金属原子,

m 是 1 至 6 的整数,

A 是具有成键基团  $-R^5$  的氧原子、硫原子、硒原子或氮原子,

D 是  $-C(R^7)(R^8)-$ 、 $-Si(R^9)(R^{10})-$ 、 $-P(O)(R^{11})-$ 、 $-P(R^{12})-$ 、 $-SO-$  或  $-S-$ ,

Z 是 N 的成键基团, 表示  $-R^{13}$  和  $-R^{14}$ 、 $=C(R^{15})(R^{16})$  或  $=NR^{17}$ ,

$R^1$  至  $R^{17}$  可以相同或不同, 分别为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基、含氮基、含硼基、含铝基、含硫基、含磷基、含硅基、含锆基或含锡基, 而且它们中两个或多个基团可相互结合成环, 当 m 为 2 或更大时, 一个配位体中所含的  $R^1-R^{17}$  中的一个基团和另一个配位体中所含的  $R^1-R^{17}$  中的一个基团可以结合, 并且多个  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  或  $R^{17}$  分别可以相同或不同,

n 是满足 M 价数的一个数, 以及

X 是氢原子、卤原子、烃基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含铝基、含磷基、含卤基、杂环化合物残基、含硅基、含锆基或含锡基, 当 n 为 2 或更大时, 多个 X 基团可以相同或不同, 而且可以相互结合成环。

本发明的第六种烯烃聚合催化剂包含:

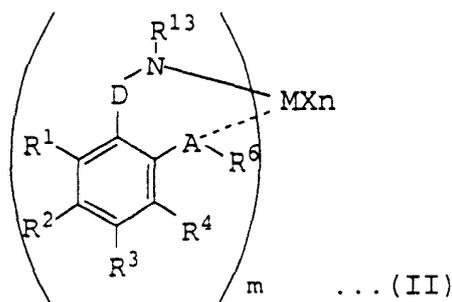
(A) 用下式(II)表示的过渡金属化合物, 以及可任选的

(B) 至少一种选自如下的化合物:

(B-1) 有机金属化合物,

(B-2) 有机铝氧化合物, 和

(B-3) 能与过渡金属化合物(A)反应形成离子对的化合物;



式中 M 是周期表第 3-11 族的过渡金属原子,

m 是 1 至 6 的整数,

A 是具有成键基团  $-R^5$  的氧原子、硫原子、硒原子或氮原子,

D 是  $-C(R^7)(R^8)-$ 、 $-Si(R^9)(R^{10})-$ 、 $-P(O)(R^{11})-$ 、 $-P(R^{12})-$ 、 $-SO-$  或  $-S-$ ,

$R^1$  至  $R^{13}$  可以相同或不同, 分别为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基、含氮基、含硼基、含铝基、含硫基、含磷基、含硅基、含锆基或含锡基, 而且它们中两个或多个基团可相互结合成环, 当 m 为 2 或更大时, 一个配位体中所含的  $R^1-R^{13}$  中的一个基团和另一个配位体中所含的  $R^1-R^{13}$  中的一个基团可以结合, 并且多个  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  或  $R^{13}$  分别可以相同或不同,

n 是满足 M 价数的一个数, 以及

X 是氢原子、卤原子、烃基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含铝基、含磷基、含卤基、杂环化合物残基、含硅基、含锆基或含锡基, 当 n 为 2 或更大时, 多个 X 基团可以相同或不同, 而且可以相互结合成环。

本发明的第七种烯烃聚合催化剂包含:

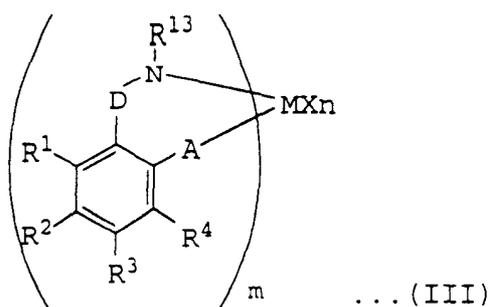
(A) 用下式(III)表示的过渡金属化合物, 以及可任选的

(B) 至少一种选自如下的化合物:

(B-1) 有机金属化合物,

(B-2) 有机铝氧化合物, 和

(B-3) 能与过渡金属化合物(A)反应形成离子对的化合物;



式中 M 是周期表第 3-11 族的过渡金属原子，

m 是 1 至 3 的整数，

A 是具有成键基团  $-R^5$  的氧原子、硫原子、硒原子或氮原子，

D 是  $-C(R^7)(R^8)-$ 、 $-Si(R^9)(R^{10})-$ 、 $-P(O)(R^{11})-$ 、 $-P(R^{12})-$ 、 $-SO-$  或  $-S-$ ，

$R^1$  至  $R^{13}$  可以相同或不同，分别为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基、含氮基、含硼基、含铝基、含硫基、含磷基、含硅基、含锆基或含锡基，而且它们中两个或多个基团可相互结合成环，当 m 为 2 或更大时，一个配位体中所含的  $R^1-R^{13}$  中的一个基团和另一个配位体中所含的  $R^1-R^{13}$  中的一个基团可以结合，并且多个  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  或  $R^{13}$  分别可以相同或不同，

n 是满足 M 价数的一个数，以及

X 是氢原子、卤原子、烃基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含铝基、含磷基、含卤基、杂环化合物残基、含硅基、含锆基或含锡基，当 n 为 2 或更大时，多个 X 基团可以相同或不同，而且可以相互结合成环。

本发明的第八种烯烃聚合催化剂包含：

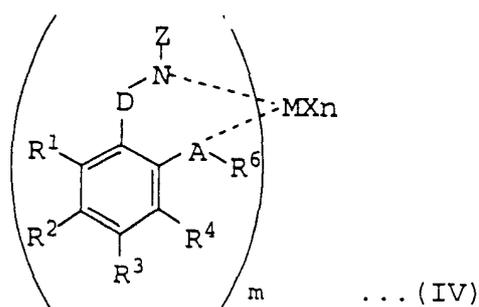
(A) 用下式(IV)表示的过渡金属化合物，以及可任选的

(B) 至少一种选自如下的化合物：

(B-1) 有机金属化合物，

(B-2) 有机铝氧化合物，和

(B-3) 能与过渡金属化合物(A)反应形成离子对的化合物；



式中 M 是周期表第 3-11 族的过渡金属原子，

m 是 1 至 6 的整数，

A 是具有成键基团  $-R^5$  的氧原子、硫原子、硒原子或氮原子，

D 是  $-C(R^7)(R^8)-$ 、 $-Si(R^9)(R^{10})-$ 、 $-P(O)(R^{11})-$ 、 $-P(R^{12})-$ 、 $-SO-$  或  $-S-$ ，

Z 是 N 的成键基团，表示  $-R^{13}$  和  $-R^{14}$ 、 $=C(R^{15})(R^{16})$  或  $=NR^{17}$ ，

$R^1$  至  $R^{17}$  可以相同或不同，分别为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基、含氮基、含硼基、含铝基、含硫基、含磷基、含硅基、含锆基或含锡基，而且它们中两个或多个基团可相互结合成环，当 m 为 2 或更大时，一个配位体中所含的  $R^1-R^{17}$  中的一个基团和另一个配位体中所含的  $R^1-R^{17}$  中的一个基团可以结合，并且多个  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  或  $R^{17}$  分别可以相同或不同，

n 是满足 M 价数的一个数，以及

X 是氢原子、卤原子、烃基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含铝基、含磷基、含卤基、杂环化合物残基、含硅基、含锆基或含锡基，当 n 为 2 或更大时，多个 X 基团可以相同或不同，而且可以相互结合成环。

本发明的第九种烯烃聚合催化剂包含：

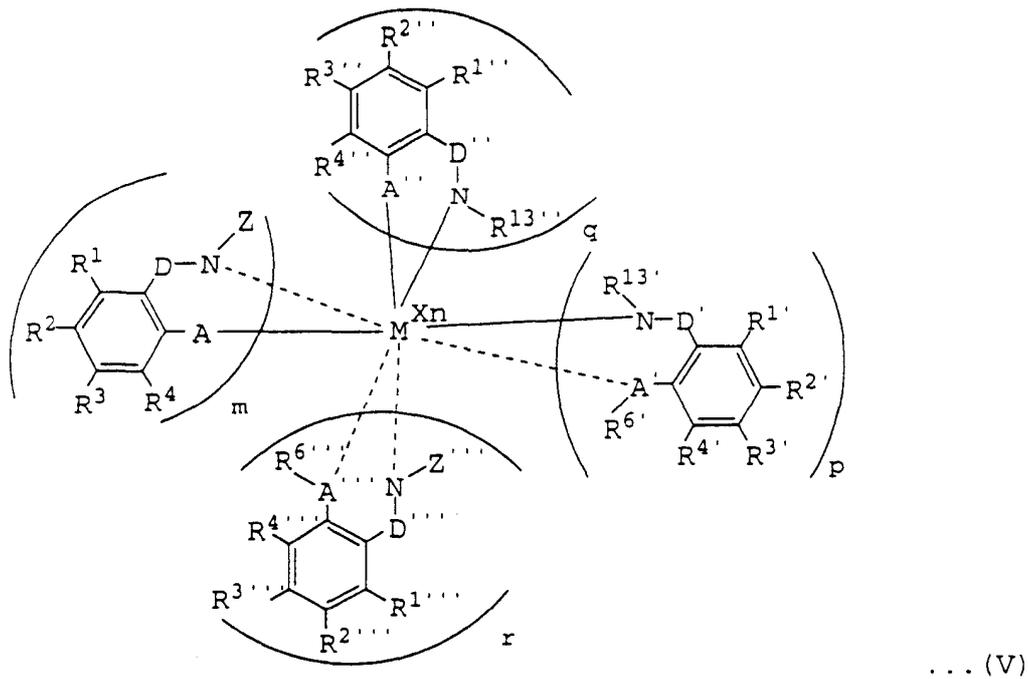
(A) 用下式(V)表示的过渡金属化合物，以及可任选的

(B) 至少一种选自如下的化合物：

(B-1) 有机金属化合物，

(B-2) 有机铝氧化合物，和

(B-3) 能与过渡金属化合物(A)反应形成离子对的化合物；



式中 M 是周期表第 3-11 族的过渡金属原子,

m 是 0 至 6 的整数, p 是 0 至 6 的整数, q 是 0 至 3 的整数, r 是 0 至 6 的整数, 它们中的三个或更多个不能同时为 0, 并且它们是满足条件  $m+p+q+r \leq 6$  和  $m+p+2q \leq 6$  的数,

A、A'、A''和 A'''可以相同或不同, 分别为具有成键基团  $-R^5$  (或分别对应于 A'、A''和 A'''的  $-R^{5'}$ 、 $-R^{5''}$ 和  $-R^{5'''}$ , 下同) 的氧原子、硫原子、硒原子或氮原子,

D、D'、D''和 D'''可以相同或不同, 分别为  $-C(R^7)(R^8)-$ 、 $-Si(R^9)(R^{10})-$ 、 $-P(O)(R^{11})-$ 、 $-P(R^{12})-$ 、 $-SO-$ 或  $-S-$ ,

Z 和 Z'''可以相同或不同, 分别为 N 的成键基团, 表示  $-R^{13}$  和  $-R^{14}$ 、 $=C(R^{15})(R^{16})$  或  $=NR^{17}$ ,

$R^1$  至  $R^{17}$ 、 $R^{1'}$  至  $R^{13'}$ 、 $R^{1''}$  至  $R^{13''}$  或  $R^{1'''}$  至  $R^{17'''}$  可以相同或不同, 分别为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基、含氮基、含硼基、含铝基、含硫基、含磷基、含硅基、含锗基或含锡基, 而且它们中两个或多个基团可相互结合成环, 在  $m+p+q+r \geq 2$  的情况下, 一个配位体中所含的  $R^1-R^{17}$ 、 $R^{1'}-R^{13'}$ 、 $R^{1''}-R^{13''}$  或  $R^{1'''}-R^{17'''}$  中的一个基团和另一个配位体中所含的  $R^1-R^{17}$ 、 $R^{1'}-R^{13'}$ 、 $R^{1''}-R^{13''}$  或  $R^{1'''}-R^{17'''}$  中的一个基团可以结合, 并且  $R^1$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{1''}$  和  $R^{1'''}$ 、 $R^2$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{2''}$  和  $R^{2'''}$ 、 $R^3$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{3''}$  和  $R^{3'''}$ 、 $R^4$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{4''}$  和  $R^{4'''}$ 、 $R^5$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{5''}$  和  $R^{5'''}$ 、 $R^6$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{6''}$  和  $R^{6'''}$ 、 $R^7$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{7''}$  和  $R^{7'''}$ 、 $R^8$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{8''}$  和  $R^{8'''}$ 、 $R^9$ 、 $R^{9'}$ 、 $R^{9''}$  和  $R^{9'''}$ 、

$R^{10}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{10''}$ 和 $R^{10'''}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{11''}$ 和 $R^{11'''}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{12''}$ 和 $R^{12'''}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{13''}$ 和 $R^{13'''}$ 、 $R^{14}$ 和 $R^{14''}$ 、 $R^{15}$ 和 $R^{15''}$ 、 $R^{16}$ 和 $R^{16''}$ 或 $R^{17}$ 和 $R^{17''}$ 分别可以相同或不同,

$n$ 是满足  $M$  价数的一个数, 以及

$X$  是氢原子、卤原子、烃基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含铝基、含磷基、含卤基、杂环化合物残基、含硅基、含锆基或含锡基, 当  $n$  为 2 或更大时, 多个  $X$  基团可以相同或不同, 而且可以相互结合成环。

在本发明的烯烃聚合催化剂中, 过渡金属化合物(A)较好的是由式(a)至(d)和(I)至(V)中任一个式中所表示的化合物, 其中  $D$  (包括式(V)中的  $D'$ 、 $D''$ 和 $D'''$ )是  $-C(R^7)(R^8)-$ 。

此外, 本发明的烯烃聚合催化剂除了过渡金属化合物(A)和选自有机金属化合物(B-1)、有机铝氧化合物(B-2)和能与过渡金属化合物(A)反应的化合物(B-3)中的至少一种化合物(B)以外, 还包含载体(C)。

本发明的烯烃聚合方法包括在上述任一种催化剂的存在下对烯烃进行聚合或共聚。

图 1 是说明本发明烯烃聚合催化剂的制备方法的步骤的图。

以下详细说明本发明的烯烃聚合催化剂和使用该催化剂的烯烃聚合方法。

本文中术语“聚合”的含义不局限于“均聚”, 还可包括“共聚”。同样, 本文中术语“聚合物”的含义不局限于“均聚物”, 还可包括“共聚物”。

本发明的烯烃聚合催化剂由以下物质形成:

(A) 过渡金属化合物, 以及可任选的

(B) 至少一种选自如下的化合物:

(B-1) 有机金属化合物,

(B-2) 有机铝氧化合物, 和

(B-3) 能与过渡金属化合物(A)反应形成离子对的化合物。

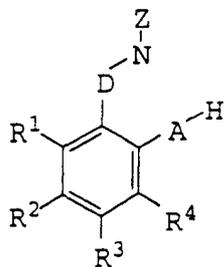
首先说明用来形成本发明烯烃聚合催化剂的过渡金属化合物(A)和其它可任选添加的催化剂组分。

### (A) 过渡金属化合物

本发明所用的第一种过渡金属化合物(A)是通过下式(a)所示化合物和下式(e)所示金属化合物的成键反应而得到的。式(a)至(d)的化合物在下文中有时被称为

“配位体前体”。

本文中所用的“成键反应(bond-forming reaction)”是指为了成键的目的而进行的反应，成键反应没有具体的限制。



式(a)中，A是具有成键基团- $R^5$ 的氧原子、硫原子、硒原子或氮原子，

D是- $C(R^7)(R^8)-$ 、- $Si(R^9)(R^{10})-$ 、- $P(O)(R^{11})-$ 、- $P(R^{12})-$ 、- $SO-$ 或- $S-$ 。其中，较好的是- $C(R^7)(R^8)-$ 和- $Si(R^9)(R^{10})-$ ，特别好的是- $C(R^7)(R^8)-$ 。

Z是N的成键基团，表示- $R^{13}$ 和- $R^{14}$ 、= $C(R^{15})(R^{16})$ 或= $NR^{17}$ 。(符号“-”和“=”分别指单键和双键。下同)

$R^1$ 至 $R^{17}$ 可以相同或不同，分别为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基、含氮基、含硼基、含铝基、含硫基、含磷基、含硅基、含锆基或含锡基，而且它们中两个或多个基团可相互结合成环。然而，较好的是 $R^{12}$ 或 $R^{13}$ 是除氢原子以外的原子或基团。

$R^1$ 至 $R^{17}$ 可以相同或不同，较好的是分别为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基、含氮基、含铝基、含硫基或含硅基。

更具体而言，较好的是 $R^1$ 至 $R^{17}$ 分别为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、烃取代的甲硅烷基、烃取代的甲硅烷氧基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、酰基、酯基、硫代酯基、酰氨基、酰亚氨基(imido)、氨基、亚氨基、磺酸酯基(sulfonato ester group)、亚磺酰氨基、氰基、硝基、羧基、磺基、巯基、含铝基或羟基。然而，较好的是 $R^{13}$ 或 $R^{14}$ 是除氢原子以外的原子或基团。

$R^1$ 至 $R^4$ 较好的分别为氢原子、烃基、杂环化合物残基、烃取代的甲硅烷基或烃取代的甲硅烷氧基，特别好的是氢原子、烃基、杂环化合物残基或烃取代的甲硅烷基。

此外， $R^5$ 至 $R^{17}$ 较好的分别为氢原子、烃基、杂环化合物残基、烃取代的甲硅烷基、烃取代的甲硅烷氧基或含铝基，特别好的是氢原子、烃基、杂环化合物残基或含铝基。

卤原子包括氟、氯、溴和碘。

烃基的例子包括含 1-30 个碳原子、较好含 1-20 个碳原子的直链或支链的烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、新戊基和正己基；含 2-30 个碳原子、较好含 2-20 个碳原子的直链或支链的链烯基，如乙烯基、烯丙基和异丙烯基；含 2-30 个碳原子、较好含 2-20 个碳原子的直链或支链的炔基，如乙炔基和炔丙基；含 3-30 个碳原子、较好含 3-20 个碳原子的环状饱和烃基，如环丙基、环丁基、环戊基、环己基和金刚烷基；含 5-30 个碳原子的环状不饱和烃基，如环戊二烯基、茛基和茛基；含 6-30 个碳原子、较好含 6-20 个碳原子的芳基，如苯基、苈基、萘基、联苯基、三联苯基、菲基和蒽基；以及烷基取代的芳基，如甲苯基、异丙苯基、叔丁苯基、二甲苯基和二叔丁苯基。

在上述烃基中，氢可以被卤原子取代。这些含 1-30 个碳原子、较好含 1-20 个碳原子的卤代烃基的例子包括三氟甲基、五氟苯基和氯苯基。

在上述烃基中，氢也可以被另一种烃基取代，这些芳基取代的烷基的例子包括苈基或枯基。

另外，上述烃基可以含有杂环化合物残基；含氧基，如烷氧基、芳氧基、酯基、醚基、酰基、羧基、碳酸酯基(carbonato)、羟基、过氧基和羧酸酐基；含氮基，如氨基、亚氨基、酰氨基、酰亚氨基、胍基、亚胍基、硝基、亚硝基、氰基、异氰基、氰酸酯基、脘基、重氮基和来自氨基的铵盐；含硼基，如甲硼烷二基(boranediyI)、甲硼烷三基和乙硼烷基；含硫基，如巯基、硫代酯基、二硫代酯基、烷硫基、芳硫基、硫代酰基、硫醚基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯、磺酸酯基、亚磺酰氨基、硫代羧基、二硫代羧基、磺基、磺酰基、亚磺酰基和亚氧硫基；含磷基，如亚磷酸酯基(phosphido)、磷酰基、硫代磷酰基和磷酸酯基(phosphato)；含硅基；含锆基；和含锡基。

在上述基团中，较好的是含 1-30 个碳原子、更好含 1-20 个碳原子的直链或支链的烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、新戊基和正己基；含 6-30 个碳原子、较好含 6-20 个碳原子的芳基，如苯基、萘基、联苯基、三联苯基、菲基和蒽基；以及上述芳基被 1-5 个取代基所取代的芳基，所述取代基如卤原子，含 1-30 个碳原子、较好含 1-20 个碳原子的烷基或烷氧基，含 6-30 个碳原子、较好含 6-20 个碳原子的芳基或芳氧基。

杂环化合物残基的例子包括含氮化合物(如吡咯、吡啶、嘧啶、喹啉和三嗪)的残基、含氧化合物(如呋喃和吡喃)的残基和含硫化合物(如噻吩)的残基，以及这

些杂环化合物残基被取代基取代后形成的基团，所述取代基如含 1-30 个碳原子、较好含 1-20 个碳原子的烷基和烷氧基。

用于  $R^1$ - $R^{17}$  的含氧基、含氮基、含硫基和含磷基的例子包括以上那些作为烃基中可含取代基的例子。

$R^4$  宜为除氢原子以外的原子或基团。因此，较好的  $R^4$  是卤原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基、含硼基、含硫基、含硅基、含锆基或含锡基。特别好的  $R^4$  是卤原子、烃基、杂环化合物残基、烃取代的甲硅烷基、烃取代的甲硅烷氧基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、酰基、酯基、硫代酯基、酰氨基、氨基、酰亚氨基、亚氨基、磺酸酯基、亚磺酰氨基、氰基、硝基或羟基。作为  $R^4$  的较佳烃基的例子包括含 1-30 个碳原子、较好含 1-20 个碳原子的直链或支链的烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、新戊基和正己基；含 3-30 个碳原子、较好含 3-20 个碳原子的环状饱和烃基，如环丙基、环丁基、环戊基、环己基和金刚烷基；含 6-30 个碳原子、较好含 6-20 个碳原子的芳基，如苯基、苈基、萘基、联苯基和三联苯基；上述这些基团被取代基取代后形成的基团，所述取代基为含 1-30 个碳原子、较好含 1-20 个碳原子的烷基或烷氧基，含 6-30 个碳原子、较好含 6-20 个碳原子的卤代芳基，含 6-30 个碳原子、较好含 6-20 个碳原子的芳氧基，卤原子，氰基，硝基和羟基。作为  $R^4$  的烃取代的甲硅烷基的较佳例子包括甲基甲硅烷基、二甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基、乙基甲硅烷基、二乙基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、二苯基甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基、二甲基叔丁基甲硅烷基和二甲基(五氟苯基)甲硅烷基。特别好的是三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、二苯基甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基、二甲基叔丁基甲硅烷基和二甲基(五氟苯基)甲硅烷基。在以上基团中， $R^4$  较好的是选自以下基团的任一种：含 1-30 个碳原子、较好含 1-20 个碳原子的直链或支链的烷基(如异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基和新戊基)；这些烷基中的氢原子被含 6-30 个碳原子、较好含 6-20 个碳原子的芳基取代后形成的基团(如枯基)；以及含 3-30 个碳原子、较好含 3-20 个碳原子的环状饱和烃基(如金刚烷基、环丙基、环丁基、环戊基和环己基)。较好的还有  $R^4$  是含 6-30 个碳原子、较好含 6-20 个碳原子的芳基(如苯基、萘基、苈基、蒽基或菲基)；或者烃取代的甲硅烷基。

含硼基团的例子包括以上那些作为烃基中可含取代基的例子，烷基取代的

硼、芳基取代的硼、卤化硼和烷基取代的卤化硼。具体而言，可提及的有：烷基取代的硼，如 $(\text{Et})_2\text{B}-$ 、 $(\text{iPr})_2\text{B}-$ 、 $(\text{iBu})_2\text{B}-$ 、 $(\text{Et})_3\text{B}$ 、 $(\text{iPr})_3\text{B}$ 和 $(\text{iBu})_3\text{B}$ ；芳基取代的硼，如 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ 和 $(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{B}$ ；卤化硼，如 $\text{BCl}_2-$ 和 $\text{BCl}_3$ ；以及烷基取代的卤化硼，如 $(\text{Et})\text{BCl}-$ 、 $(\text{iBu})\text{BCl}-$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$ 。其中，三取代的硼可以处于配价键状态。本文所用的符号"Et"、"iPr"和"iBu"分别表示乙基、异丙基和异丁基。

含铝基团的例子包括烷基取代的铝、芳基取代的铝、卤化铝和烷基取代的卤化铝。具体而言，可提及的有：烷基取代的铝，如 $(\text{Et})_2\text{Al}-$ 、 $(\text{iPr})_2\text{Al}-$ 、 $(\text{iBu})_2\text{Al}-$ 、 $(\text{Et})_3\text{Al}$ 、 $(\text{iPr})_3\text{Al}$ 和 $(\text{iBu})_3\text{Al}$ ；芳基取代的铝，如 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Al}-$ ；卤化铝，如 $\text{AlCl}_2-$ 和 $\text{AlCl}_3$ ；以及烷基取代的卤化铝，如 $(\text{Et})\text{AlCl}-$ 和 $(\text{iBu})\text{AlCl}-$ 。其中，三取代的铝可以处于配价键状态。本文所用的符号"Et"、"iPr"和"iBu"分别表示乙基、异丙基和异丁基。

含硅基团的例子包括甲硅烷基、甲硅烷氧基、烃取代的甲硅烷基、烃取代的甲硅烷氧基。烃取代的甲硅烷基的具体例子包括甲基甲硅烷基、二甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基、乙基甲硅烷基、二乙基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、二苯基甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基、二甲基叔丁基甲硅烷基和二甲基(五氟苯基)甲硅烷基。其中，较好的是甲基甲硅烷基、二甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基、乙基甲硅烷基、二乙基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基和三苯基甲硅烷基。特别好的是三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基和二甲基苯基甲硅烷基。烃取代的甲硅烷氧基的具体例子包括三甲基甲硅烷氧基。

含锆基团或含锡基团的例子包括用锆或锡代替上述举例的含硅基团中的硅而得到的基团。

基团  $\text{R}^1-\text{R}^{17}$  的上述例子更具体地说明如下。

在含氧基团中，烷氧基的较佳例子包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基和叔丁氧基；芳氧基的较佳例子包括苯氧基和 2,6-二甲基苯氧基、2,4,6-三甲基苯氧基；酰基的较佳例子包括甲酰基、乙酰基、苯甲酰基、对氯苯甲酰基和对甲氧基苯甲酰基；酯基的较佳例子包括乙酰氧基、苯甲酰氧基、甲氧羰基、苯氧羰基和对氯苯氧羰基。

在含氮基团中，酰氨基的较佳例子包括乙酰氨基、N-甲基乙酰氨基和 N-甲基苯甲酰氨基；氨基的较佳例子包括二甲基氨基、乙基甲基氨基和二苯基氨基；

酰亚氨基的较佳例子包括乙酰亚氨基和苯甲酰亚氨基(benzimide); 亚氨基的较佳例子包括甲基亚氨基、乙基亚氨基、丙基亚氨基、丁基亚氨基和苯基亚氨基。

在含硫基团中, 烷硫基的较佳例子包括甲硫基和乙硫基; 芳硫基的较佳例子包括苯硫基、甲基苯硫基和萘硫基; 硫代酯基的较佳例子包括乙酰硫基、苯甲酰硫基、甲硫基羰基和苯硫基羰基; 磺酸酯基的较佳例子包括甲基磺酸酯基(methylsulfonato)、乙基磺酸酯基和苯基磺酸酯基; 亚磺酰氨基的较佳例子包括苯磺酰氨基、N-甲基磺酰氨基和N-甲基对甲苯磺酰氨基。

两个或多个  $R^1$ - $R^{17}$  基团(较好的是相邻基团)可相互结合形成含有杂原子(如氮原子)的脂环、芳环或烃环, 这些环还可带有取代基。

D 是  $-C(R^7)(R^8)-$ 、 $-Si(R^9)(R^{10})-$ 、 $-P(O)(R^{11})-$ 、 $-P(R^{12})-$ 、 $-SO-$ 或 $-S-$ 。

$-C(R^7)(R^8)-$ 的较佳例子包括含 1-20 个碳原子的二价烃基, 如亚烷基(如亚甲基、二甲基亚甲基、1,2-亚乙基、二甲基-1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,2-亚环己基和 1,4-亚环己基)和芳基亚烷基(如二苯基亚甲基和二苯基-1,2-亚乙基)。其中, 较好的是亚甲基。

$-Si(R^9)(R^{10})-$ 的较佳例子包括二价含硅基团, 如烷基亚甲硅烷基、烷基芳基亚甲硅烷基和芳基亚甲硅烷基, 如甲基亚甲硅烷基、二甲基亚甲硅烷基、二乙基亚甲硅烷基、二(正丙基)亚甲硅烷基、二(异丙基)亚甲硅烷基、二(环己基)亚甲硅烷基、甲基苯基亚甲硅烷基、二苯基亚甲硅烷基、二(对甲苯基)亚甲硅烷基和二(对氯苯基)亚甲硅烷基; 以及烷基亚乙硅烷基、烷基芳基亚乙硅烷基和芳基亚乙硅烷基, 如四甲基-1,2-亚乙硅烷基和四苯基-1,2-亚乙硅烷基)。

$R^{11}$  较好的是含氧基团, 更好的是烷氧基、芳氧基或芳基烷氧基、特别好的是甲氧基或苯氧基。

与式(a)化合物反应的金属化合物由下式(e)表示:



在式(e)中, M 是周期表第 3 族(包括镧系元素)至第 11 族的过渡金属原子, 较好的是第 3 族(包括镧系元素)至第 10 族的金属原子, 更好的是第 3-5 族和第 8-10 族的金属原子, 特别好的是第 4 族或第 5 族的金属原子。金属原子的例子包括钪、钇、镧系元素、钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、锰、铈、铁、钕、钴、铈、镍和钯。其中, 较好的是钪、镧系元素、钛、锆、铪、钒、铌、钽、铁、钴、

铈、镍和钯。更好的是钛、锆、钪、钒、铌、钽、铁、钴和铑。特别好的是钛、锆和钪。

k 是满足 M 价数的一个数，具体是 0 至 6 的整数。例如，在二价金属的情况下 k=2，三价金属的情况下 k=3，四价金属的情况下 k=4，五价金属的情况下 k=5，六价金属的情况下 k=6。更具体的是 Ti (IV) 的情况下 k=4，Ti (III) 的情况下 k=3。

X 是氢原子、卤原子、烃基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含铝基、含磷基、含卤基、杂环化合物残基、含硅基、含锗基或含锡基。

卤原子包括氟、氯、溴和碘。

烃基的例子包括与以上列举的式(a)中  $R^1$ - $R^{17}$  相同的基团。具体可列举下列基团：烷基，如甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基、壬基、十二烷基和二十烷基；含 3-30 个碳原子的环烷基，如环戊基、环己基、降冰片烷基和金刚烷基；烯基，如乙烯基、丙烯基和环己烯基；芳烷基，如苄基、苯乙基和苯丙基；芳基，如苯基、甲苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、联苯基、萘基、甲基萘基、蒽基和菲基，但不限于此。这些烃基包括卤代烃基，更具体地包含那些含 1-30 个碳原子的烃基中至少一个氢原子被卤原子取代的基团。其中较好的是含 1-20 个碳原子的烃基。

杂环化合物残基的例子包括与以上列举的式(a)中  $R^1$ - $R^{17}$  相同的基团。

含氧基团的例子包括与以上列举的式(a)中  $R^1$ - $R^{17}$  相同的基团。具体可列举羟基；烷氧基，如甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基；芳氧基，如苯氧基、甲基苯氧基、二甲基苯氧基和萘氧基；芳基烷氧基，如苯基甲氧基和苯基乙氧基；乙酰氧基；以及羰基，但不限于此。

含硫基团的例子包括与以上列举的式(a)中  $R^1$ - $R^{17}$  相同的基团。具体可列举磺酸酯基，如甲基磺酸酯基、三氟甲烷磺酸酯基、苯基磺酸酯基、苄基磺酸酯基、对甲苯磺酸酯基、三甲基苯磺酸酯基、三异丁基苯磺酸酯基、对氯苯磺酸酯基和五氟苯磺酸酯基；亚磺酸酯基(sulfinato)，如甲基亚磺酸酯基、苯基亚磺酸酯基、苄基亚磺酸酯基、对甲苯亚磺酸酯基、三甲基苯亚磺酸酯基和五氟苯亚磺酸酯基；烷硫基和芳硫基，但不限于此。

含氮基团的例子包括与以上列举的式(a)中  $R^1$ - $R^{17}$  相同的基团。具体可列举氨基；烷基氨基，如甲氨基、二甲氨基、二乙氨基、二丙氨基、二丁氨基和二环己氨基；芳基氨基或烷基芳基氨基，如苯基氨基、二苯基氨基、二甲苯基氨基、二

萘基氨基和甲基苯基氨基，但不限于此。

含硼基团的例子包括  $BR_4$  (R 例如是氢、烷基、可含有取代基的芳基或卤原子)。

含磷基团的例子包括三烷基磷基，如三甲基磷基、三丁基磷基和三环己基磷基；三芳基磷基，如三苯基磷基和三甲苯基磷基；亚磷酸酯基(phosphite groups)，如甲基亚磷酸酯基、乙基亚磷酸酯基和苯基亚磷酸酯基；磷酸基；以及磷酸基，但不限于此。

含硅基团的例子包括与以上列举的式(a)中  $R^1-R^{17}$  相同的基团。具体可列举烃取代的甲硅烷基，如苯基甲硅烷基、二苯基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、三环己基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、甲基二苯基甲硅烷基、三甲苯基甲硅烷基和三萘基甲硅烷基；烃取代的甲硅烷醚基，如三甲基甲硅烷醚；硅取代的烷基，如三甲基甲硅烷基甲基；硅取代的芳基，如三甲基甲硅烷基苯基。

含锆基团的例子包括与以上列举的式(a)中  $R^1-R^{17}$  相同的基团。具体可列举在以上列举的含硅基团中用锆代替硅得到的基团。

含锡基团的例子包括与以上列举的式(a)中  $R^1-R^{17}$  相同的基团。具体可列举在以上列举的含硅基团中用锡代替硅得到的基团。

含卤基团的例子包括含氟基，如  $PF_6$  和  $BR_4$ ；含氯基，如  $ClO_4$  和  $SbCl_6$ ；和含碘基，如  $IO_4$ ，但不限于此。

含铝基团的例子包括  $AlR_4$  (R 例如是氢、烷基、可含有取代基的芳基或卤原子)，但不限于此。

在上述原子和基团中，较好的是卤原子和烷基，更好的是氯、溴和甲基。

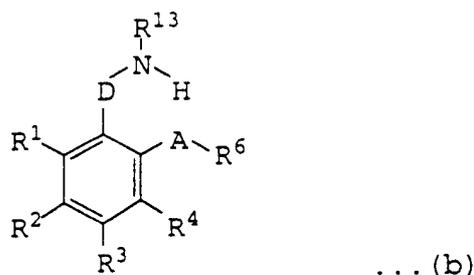
当 k 为 2 或更大时，多个基团 X 可以相同或不同，并且可以相互结合成环。

式(e)的金属化合物  $MX_k$  的例子包括  $TiCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_3$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(CH_2C_6H_5)_4$ 、 $Ti(NMe_3)_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $ZrBr_4$ 、 $Zr(CH_2C_6H_5)_4$ 、 $Zr(NMe_3)_4$ 、 $HfBr_4$ 、 $HfCl_4$ 、 $VCl_4$ 、 $VCl_5$ 、 $VBr_4$ 、 $VBr_5$ 、 $NbCl_5$ 、 $NbBr_5$ 、 $TaCl_5$ 、 $TaBr_4$ 、 $Ti(acac)_3$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $FeBr_2$ 、 $FeBr_3$ 、 $CoCl_2$ 、 $CoCl_3$ 、 $CoBr_2$ 、 $CoBr_3$ 、 $RhCl_2$ 、 $RhCl_3$ 、 $RhBr_2$ 、 $RhBr_3$ 、 $NiCl_2$ 、 $NiBr_2$ 、 $PdCl_2$ 、 $PdBr_2$ ，以及这些化合物与 THF(四氢呋喃)、乙腈或二乙醚的配合物。

在式(a)所示的化合物与式(e)所示的金属化合物反应得到的过渡金属化合物中，配位体与金属原子的摩尔比较好的是在 1 至 6 的范围内，更好为 1 至 4，特

别好的是 1 或 2，所述配位体来自于式(a)的化合物，并与金属原子结合。反应产物中的摩尔比可以通过例如元素分析、X 射线晶体结构分析以及离析的过渡金属化合物的质谱、NMR 和 IR 分析来证实。

本发明中所用的第二种过渡金属化合物是由下式(b)所示的化合物和上式(e)所示的金属化合物的成键反应得到的：



式(b)中，A 是具有成键基团-R<sup>5</sup>的氧原子、硫原子、硒原子或氮原子，

D 是-C(R<sup>7</sup>)(R<sup>8</sup>)-、-Si(R<sup>9</sup>)(R<sup>10</sup>)-、-P(O)(R<sup>11</sup>)-、-P(R<sup>12</sup>)-、-SO-或-S-。其中，较好的是-C(R<sup>7</sup>)(R<sup>8</sup>)-和-Si(R<sup>9</sup>)(R<sup>10</sup>)-，特别好的是-C(R<sup>7</sup>)(R<sup>8</sup>)-。

R<sup>1</sup> 至 R<sup>13</sup> 可以相同或不同，分别为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基、含氮基、含硼基、含铝基、含硫基、含磷基、含硅基、含锆基或含锡基，而且它们中两个或多个基团可相互结合成环。然而，较好的是 R<sup>6</sup> 是除氢原子以外的原子或基团。

R<sup>1</sup> 至 R<sup>13</sup> 可以相同或不同，较好的是分别为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基、含氮基、含铝基、含硫基或含硅基。

更具体而言，较好的是 R<sup>1</sup> 至 R<sup>13</sup> 为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、烃取代的甲硅烷基、烃取代的甲硅烷氧基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、酰基、酯基、硫代酯基、酰氨基、酰亚氨基、氨基、亚氨基、磺酸酯基、亚磺酰氨基、氰基、硝基、羧基、磺基、巯基、含铝基或羟基。

R<sup>1</sup> 至 R<sup>4</sup> 较好的分别为氢原子、烃基、杂环化合物残基、烃取代的甲硅烷基或烃取代的甲硅烷氧基，特别好的是氢原子、烃基、杂环化合物残基或烃取代的甲硅烷基。

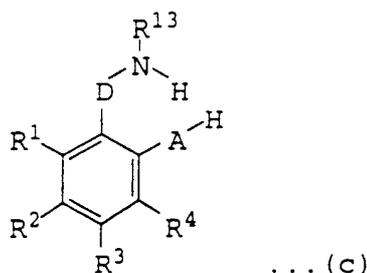
此外，R<sup>5</sup> 至 R<sup>17</sup> 较好的分别为氢原子、烃基、杂环化合物残基、烃取代的甲硅烷基、烃取代的甲硅烷氧基或含铝基，特别好的是氢原子、烃基、杂环化合物残基或含铝基。

R<sup>1</sup> 至 R<sup>13</sup> 基团的例子包括与以上列举的式(a)中 R<sup>1</sup>-R<sup>17</sup> 相同的基团。

基团 D 的例子包括与以上列举的式(a)中 D 相同的基团。

在式(b)所示的化合物与式(e)所示的金属化合物反应得到的过渡金属化合物中，配位体与金属原子的摩尔比较好的是在1至6的范围内，更好为1至4，特别好的是1或2，所述配位体来自于式(b)的化合物，并与金属原子结合。

本发明中所用的第三种过渡金属化合物是由下式(c)所示的化合物和上式(e)所示的金属化合物的成键反应得到的：



式(c)中，A是具有成键基团- $R^5$ 的氧原子、硫原子、硒原子或氮原子，

D是- $C(R^7)(R^8)$ -、- $Si(R^9)(R^{10})$ -、- $P(O)(R^{11})$ -、- $P(R^{12})$ -、-SO-或-S-。其中，较好的是- $C(R^7)(R^8)$ -和- $Si(R^9)(R^{10})$ -，特别好的是- $C(R^7)(R^8)$ -。

$R^1$ 至 $R^{13}$ 可以相同或不同，分别为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基、含氮基、含硼基、含铝基、含硫基、含磷基、含硅基、含锗基或含锡基，而且它们中两个或多个基团可相互结合成环。

$R^1$ 至 $R^{13}$ 可以相同或不同，较好的是分别为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基、含氮基、含铝基、含硫基或含硅基。

更具体而言，较好的是 $R^1$ 至 $R^{13}$ 为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、烃取代的甲硅烷基、烃取代的甲硅烷氧基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、酰基、酯基、硫代酯基、酰氨基、酰亚氨基、氨基、亚氨基、磺酸酯基、亚磺酰氨基、氰基、硝基、羧基、磺基、巯基、含铝基或羟基。

$R^1$ 至 $R^4$ 较好的分别为氢原子、烃基、杂环化合物残基、烃取代的甲硅烷基或烃取代的甲硅烷氧基，特别好的是氢原子、烃基、杂环化合物残基或烃取代的甲硅烷基。

此外， $R^5$ 至 $R^{17}$ 较好的分别为氢原子、烃基、杂环化合物残基、烃取代的甲硅烷基、烃取代的甲硅烷氧基或含铝基，特别好的是氢原子、烃基、杂环化合物残基或含铝基。

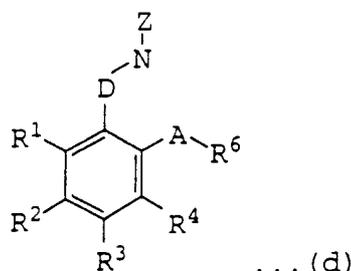
$R^1$ 至 $R^{13}$ 基团的例子包括与以上列举的式(a)中 $R^1$ - $R^{17}$ 相同的基团。

基团D的例子包括与以上列举的式(a)中D相同的基团。

在式(c)所示的化合物与式(e)所示的金属化合物反应得到的过渡金属化合物

中，配位体与金属原子的摩尔比较好的是在1至6的范围内，更好为1至3，所述配位体来自于式(c)的化合物，并与金属原子结合。

本发明中所用的第四种过渡金属化合物是由下式(d)所示的化合物和上式(e)所示的金属化合物的成键反应得到的：



式(d)中，A是具有成键基团 $-R^5$ 的氧原子、硫原子、硒原子或氮原子，

D是 $-C(R^7)(R^8)-$ 、 $-Si(R^9)(R^{10})-$ 、 $-P(O)(R^{11})-$ 、 $-P(R^{12})-$ 、 $-SO-$ 或 $-S-$ 。其中，较好的是 $-C(R^7)(R^8)-$ 和 $-Si(R^9)(R^{10})-$ ，特别好的是 $-C(R^7)(R^8)-$ 。

Z是N的成键基团，表示 $-R^{13}$ 和 $-R^{14}$ 、 $=C(R^{15})(R^{16})$ 或 $=NR^{17}$ 。

$R^1$ 至 $R^{17}$ 可以相同或不同，分别为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基、含氮基、含硼基、含铝基、含硫基、含磷基、含硅基、含锆基或含锡基，而且它们中两个或多个基团可相互结合成环。较好的是， $R^6$ 、 $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 中的任一个是除氢原子以外的原子或基团。

$R^1$ 至 $R^{17}$ 可以相同或不同，较好的是分别为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基、含氮基、含铝基、含硫基或含硅基。

更具体而言，较好的是 $R^1$ 至 $R^{17}$ 为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、烃取代的甲硅烷基、烃取代的甲硅烷氧基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、酰基、酯基、硫代酯基、酰氨基、酰亚氨基、氨基、亚氨基、磺酸酯基、亚磺酰氨基、氰基、硝基、羧基、磺基、巯基或羟基。较好的是 $R^{13}$ 或 $R^{14}$ 为除氢原子以外的原子或基团。

$R^1$ 至 $R^4$ 较好的分别为氢原子、烃基、杂环化合物残基、烃取代的甲硅烷基或烃取代的甲硅烷氧基，特别好的是氢原子、烃基、杂环化合物残基或烃取代的甲硅烷基。

此外， $R^5$ 至 $R^{17}$ 较好的分别为氢原子、烃基、杂环化合物残基、烃取代的甲硅烷基、烃取代的甲硅烷氧基或含铝基，特别好的是氢原子、烃基、杂环化合物残基或含铝基。

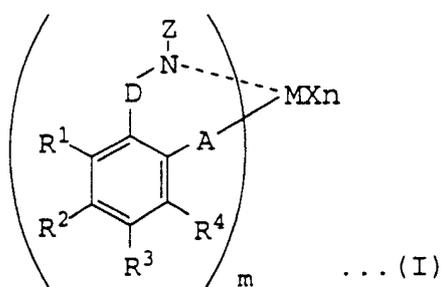
$R^1$ 至 $R^{17}$ 基团的例子包括与以上列举的式(a)中 $R^1$ - $R^{17}$ 相同的基团。

基团 D 的例子包括与以上列举的式(a)中 D 相同的基团。

在式(d)所示的化合物与式(e)所示的金属化合物反应得到的过渡金属化合物中，配位体与金属原子的摩尔比在 1 至 6 的范围内，较好为 1 至 4，更好为 1 或 2，所述配位体来自于式(d)的化合物，并与金属原子结合。

对于式(a)至(d)中的任一个所示的化合物和式(e)所示的金属化合物的成键反应没有具体的限制。例如，式(a)至(d)中的任一个所示的化合物本身就能够与式(e)的金属化合物(如过渡金属卤化物或过渡金属烷基化物)反应；或者式(a)至(c)中的任一个所示的化合物能够与碱反应得到阴离子，该阴离子能够与式(e)的金属化合物(如过渡金属卤化物或过渡金属烷基化物)反应，下文会说明。

本发明所用的第五种过渡金属化合物是下式(I)所示的化合物：



其中，原子之间的点线(N----M)用来表示配价键，但是本发明还包括不含这类配价键的化合物。

在式(I)中，M 是周期表第 3 族(包括镧系元素)至第 11 族的过渡金属原子，较好的是第 3 族(包括镧系元素)至第 10 族的金属原子，更好的是第 3-5 族和第 8-10 族的金属原子，特别好的是第 4 族或第 5 族的金属原子。金属原子的例子包括与前述上式(e)中 M 相同的金属原子。

m 是 1 至 6 的整数，较好为 1 至 4，更好为 1 或 2。

A 是具有成键基团-R<sup>5</sup>的氧原子、硫原子、硒原子或氮原子，

D 是-C(R<sup>7</sup>)(R<sup>8</sup>)-、-Si(R<sup>9</sup>)(R<sup>10</sup>)-、-P(O)(R<sup>11</sup>)-、-P(R<sup>12</sup>)-、-SO-或-S-。其中，较好的是-C(R<sup>7</sup>)(R<sup>8</sup>)-和-Si(R<sup>9</sup>)(R<sup>10</sup>)-，特别好的是-C(R<sup>7</sup>)(R<sup>8</sup>)-。当 D 含有杂原子时，式(I)中的配价键可以在 M 和 D 之间形成。配价键的存在可以通过 IR、NMR 或 X 射线晶体结构分析来证实。

Z 是 N 的成键基团，表示-R<sup>13</sup>和-R<sup>14</sup>、=C(R<sup>15</sup>)(R<sup>16</sup>)或=NR<sup>17</sup>。其中，较好的是-R<sup>13</sup>和-R<sup>14</sup>，或=C(R<sup>15</sup>)(R<sup>16</sup>)。

R<sup>1</sup>至 R<sup>17</sup>可以相同或不同，分别为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、

含氧基、含氮基、含硼基、含铝基、含硫基、含磷基、含硅基、含锆基或含锡基，而且它们中的两个或多个基团(较好的是相邻基团)可相互结合形成含有杂原子(如氮原子)的脂环、芳环或烃环。这些环还可带有取代基。较好的是  $R^{12}$  或  $R^{13}$  是除氢原子以外的原子或基团。

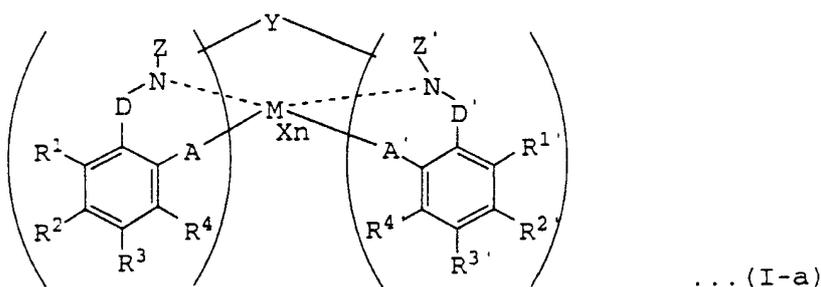
当  $m$  为 2 或更大时，一个配位体中所含的  $R^1$ - $R^{17}$  中的一个基团和另一个配位体中所含的  $R^1$ - $R^{17}$  中的一个基团可以结合。当多个  $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  和  $R^{17}$  相互结合时，键的主链较好的是由 3 个或更多的原子组成。多个  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  或  $R^{17}$  分别可以相同或不同。 $R^1$  至  $R^{17}$  所表示基团的例子包括与以上列举的式(a)中  $R^1$ - $R^{17}$  相同的基团。

基团 D 的例子包括与以上列举的式(a)中 D 相同的基团。

X 是氢原子、卤原子、烃基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含铝基、含磷基、含卤基、杂环化合物残基、含硅基、含锆基或含锡基。基团 X 的例子包括与以上列举的式(e)中 X 相同的基团。

$n$  是满足 M 价数的一个数，具体是 0 至 5 的整数，较好为 1 至 4，更好为 1 至 3。当  $n$  为 2 或更大时，多个 X 基团可以相同或不同，X 可以相互结合成环。

其中  $m$  是 2，一个配位体中所含的  $R^1$ - $R^{17}$  中的一个基团和另一个配位体中所含的  $R^1$ - $R^{17}$  中的一个基团结合的由式(I)所示的过渡金属化合物是例如下式(I-a)表示的化合物：



式(I-a)中的 A、D、Z、 $R^1$ - $R^{17}$ 、M 和 X 与上式(I)中的 A、D、Z、 $R^1$ - $R^{17}$ 、M 和 X 相同，A' 可以与 A 相同或不同，是具有成键基团- $R^5$  的氧原子、硫原子、硒原子或氮原子。D' 可以与 D 相同或不同，是- $C(R^7)(R^8)$ -、- $Si(R^9)(R^{10})$ -、- $P(O)(R^{11})$ -、- $P(R^{12})$ -、-SO-或-S-。其中，较好的是- $C(R^7)(R^8)$ -。Z' 可以与 Z 相同或不同，是 N 的成键基团，表示- $R^{13}$  和- $R^{14}$ 、= $C(R^{15})(R^{16})$  或= $NR^{17}$ 。

$R^1$  至  $R^{17}$  分别与式(I)中的  $R^1$  至  $R^{17}$  具有相同的意义，它们较好的分别为以下

基团。

即  $R^1$  至  $R^{17}$  可以相同或不同，分别为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基、含氮基、含硼基、含铝基、含硫基、含磷基、含硅基、含锗基或含锡基。这些原子和基团的例子包括与上述式(a)中  $R^1$  至  $R^{17}$  相同的原子和基团。然而，较好的是  $R^{13}$  或  $R^{14}$  是除氢原子以外的原子或基团。 $R^1$  至  $R^{17}$  中的两个或多个基团(较好的是相邻基团)可相互结合形成含有杂原子(如氮原子)的脂环、芳环或烃环。

Y 是一个用来将选自  $R^1$ - $R^{17}$  的至少一个基团与选自  $R^1$ - $R^{17}$  的至少一个基团连接在一起的连接基团或单键。虽然对该连接基团没有具体的限制，但是较好的是其结构中的主链由 3 个或更多个原子(较好为 4-20 个原子，特别好为 4-10 个原子)组成。该连接基团可以具有取代基。

连接基团 Y 是含有选自氧、硫、碳、氮、磷、硅、硒、锡和硼中至少一种元素的基团。这种基团的例子包括含有卤原子(如-O-、-S-和-Se-)的基团；含氮或磷的基团，如-NH-、-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-PH-、-P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-；含 1-20 个碳原子的烃基如-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-和-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-；含 6-20 个碳原子的环状不饱和烃(如苯、萘和蒽)的残基；含 3-20 个碳原子并含杂原子的杂环化合物(如吡啶、喹啉、噻吩和呋喃)的残基；含硅基团，如-SiH<sub>2</sub>-和-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-；含锡基团，如-SnH<sub>2</sub>-和-Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-；以及含硼基团，如-BH-、-B(CH<sub>3</sub>)-和-BF-。Y 也可以是单键。

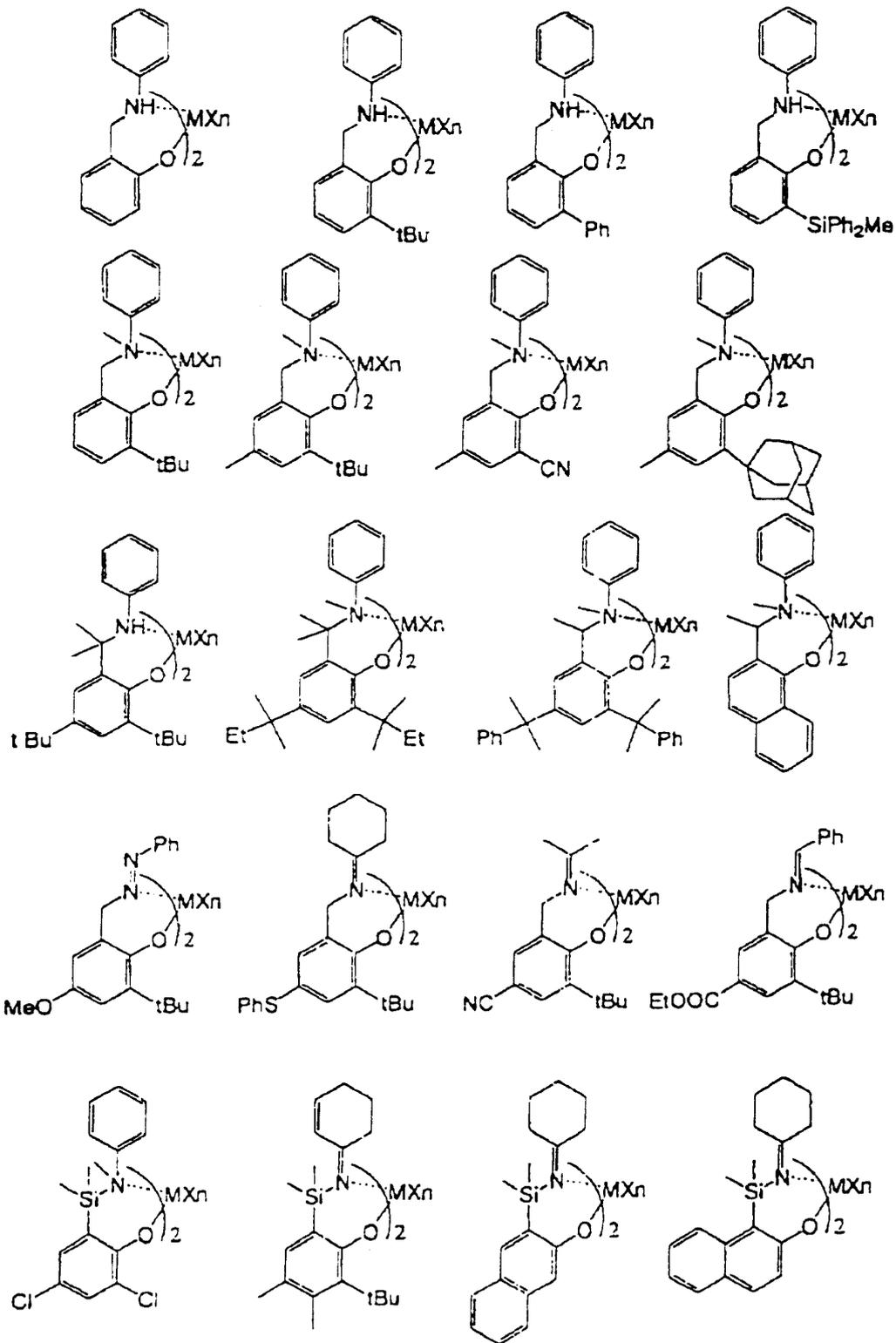
由式(I)表示的过渡金属化合物的例子如下，但不限于这些。

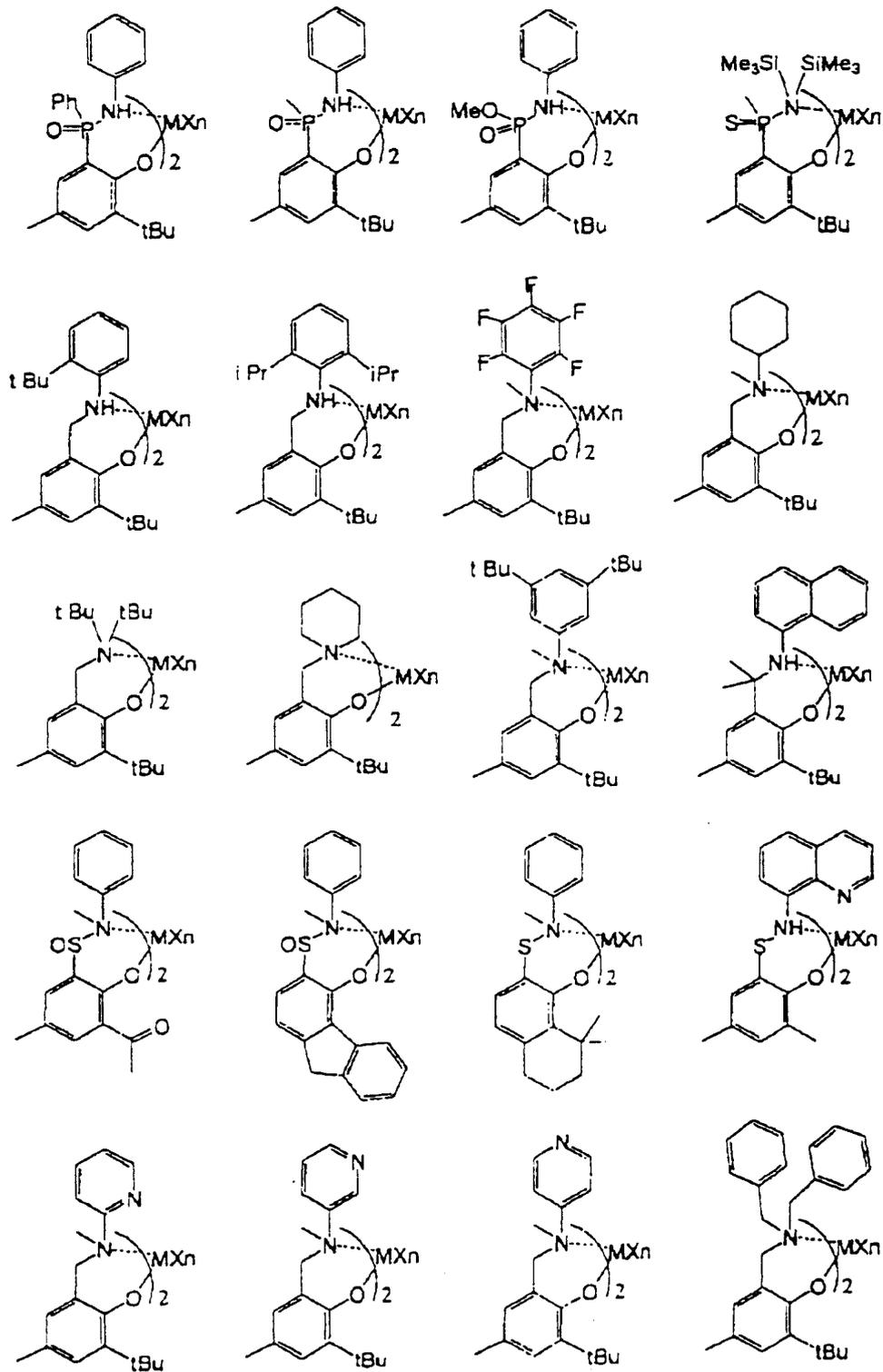
在以下例子中，M 是周期表第 3-11 族的过渡金属原子，这些金属的具体例子包括钪、钇、镧系元素、钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、锰、铈、铁、钕、钴、铑、镍和钯。其中，较好的是钪、镧系元素、钛、锆、铪、钒、铌、钽、铁、钴、铑、镍和钯。更好的是钛、锆、铪、钒、铌、钽、铁、钴和铑。特别好的是钛、锆和铪。

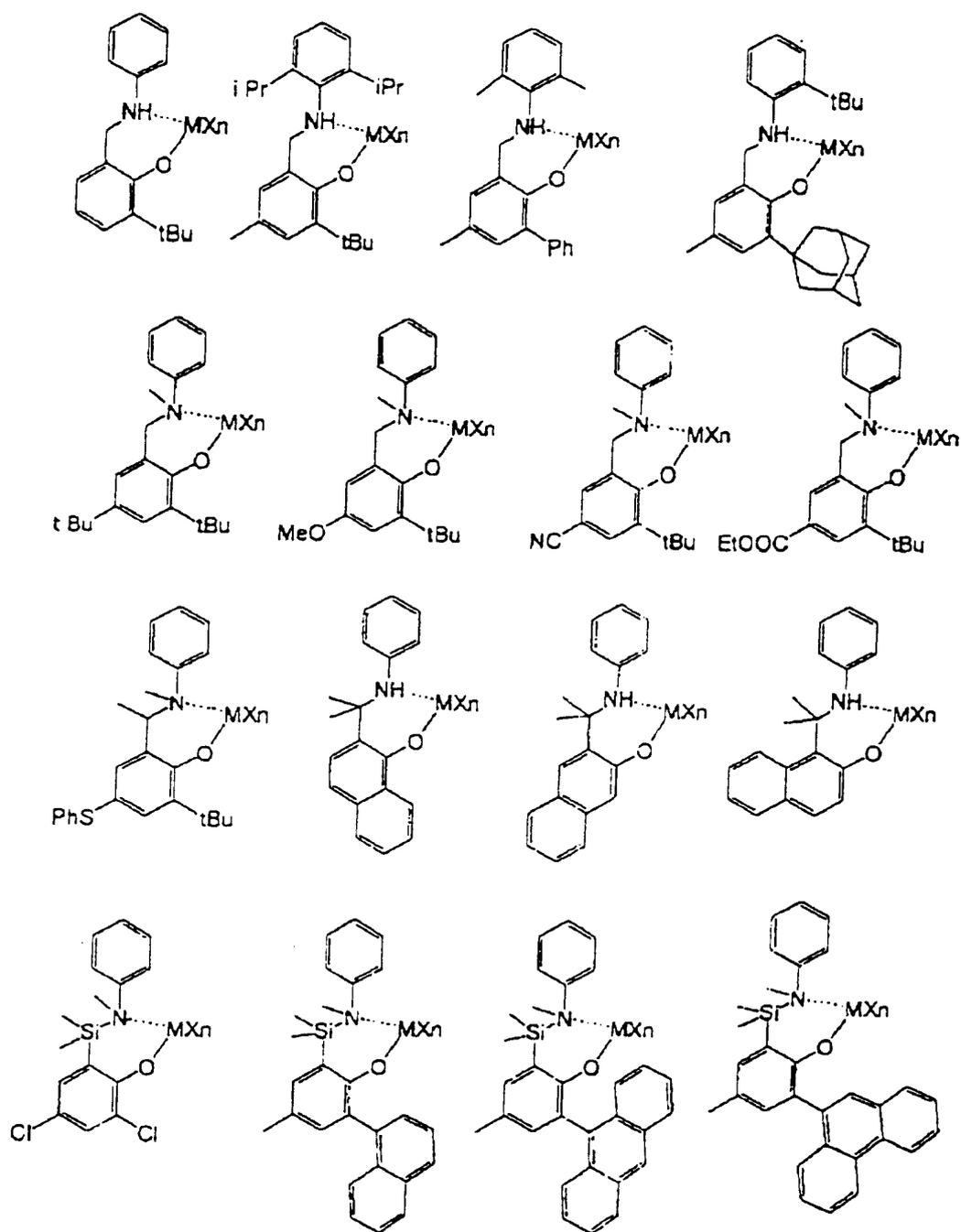
X 是卤素(如 Cl 或 Br)，或者是烷基(如甲基)，但不限于此。当存在有多个 X 时，它们可以相同或不同。

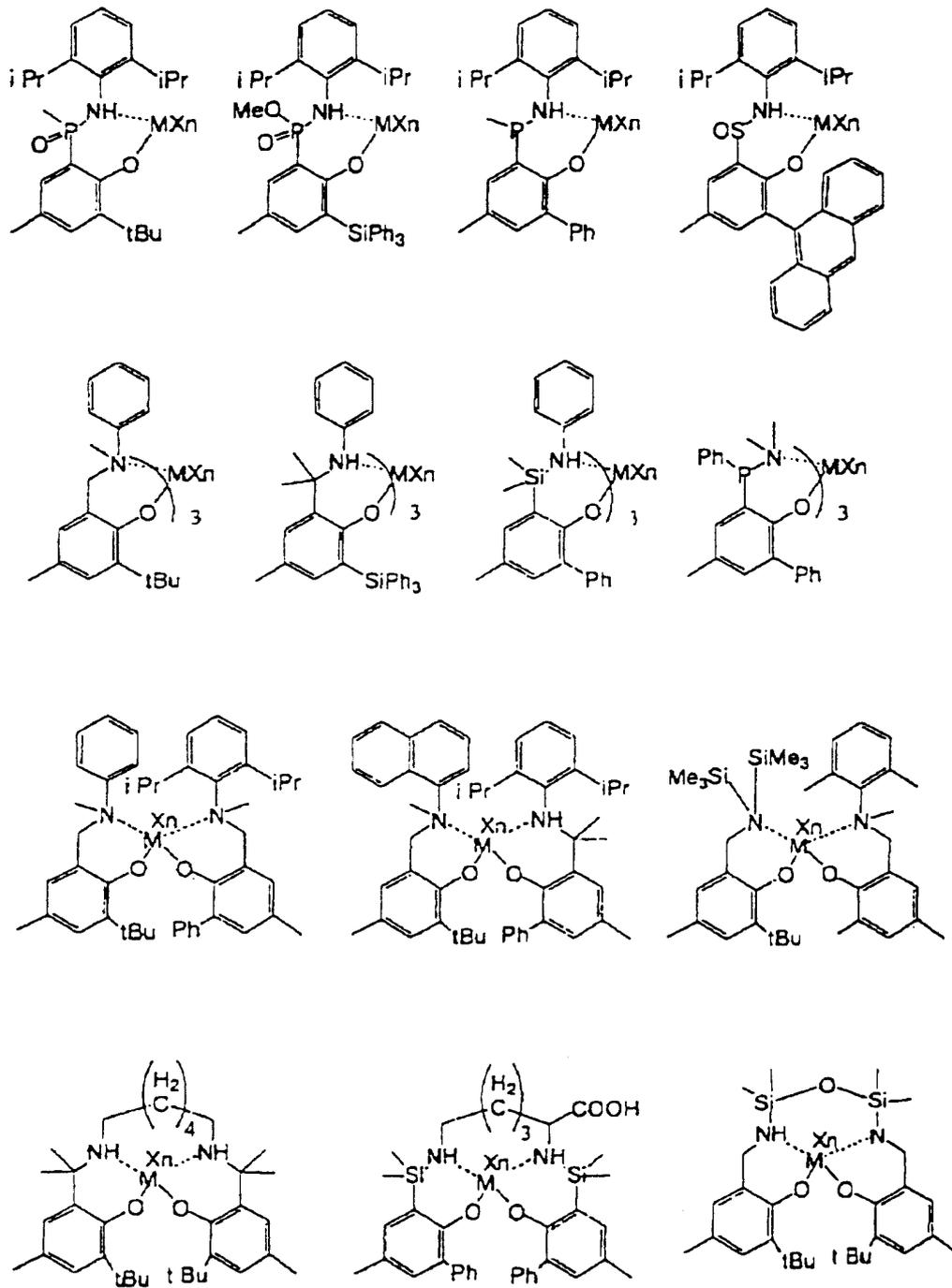
n 取决于金属 M 的价数。例如，当两个一价阴离子(monoanion)连接在金属上时，在两价金属的情况下 n=0，三价金属的情况下 n=1，四价金属的情况下 n=2，五价金属的情况下 n=3。更具体地说，在 Ti(IV)的情况下 n=2，在 Zr(IV)的情况下 n=2，在 Hf(IV)的情况下 n=2。

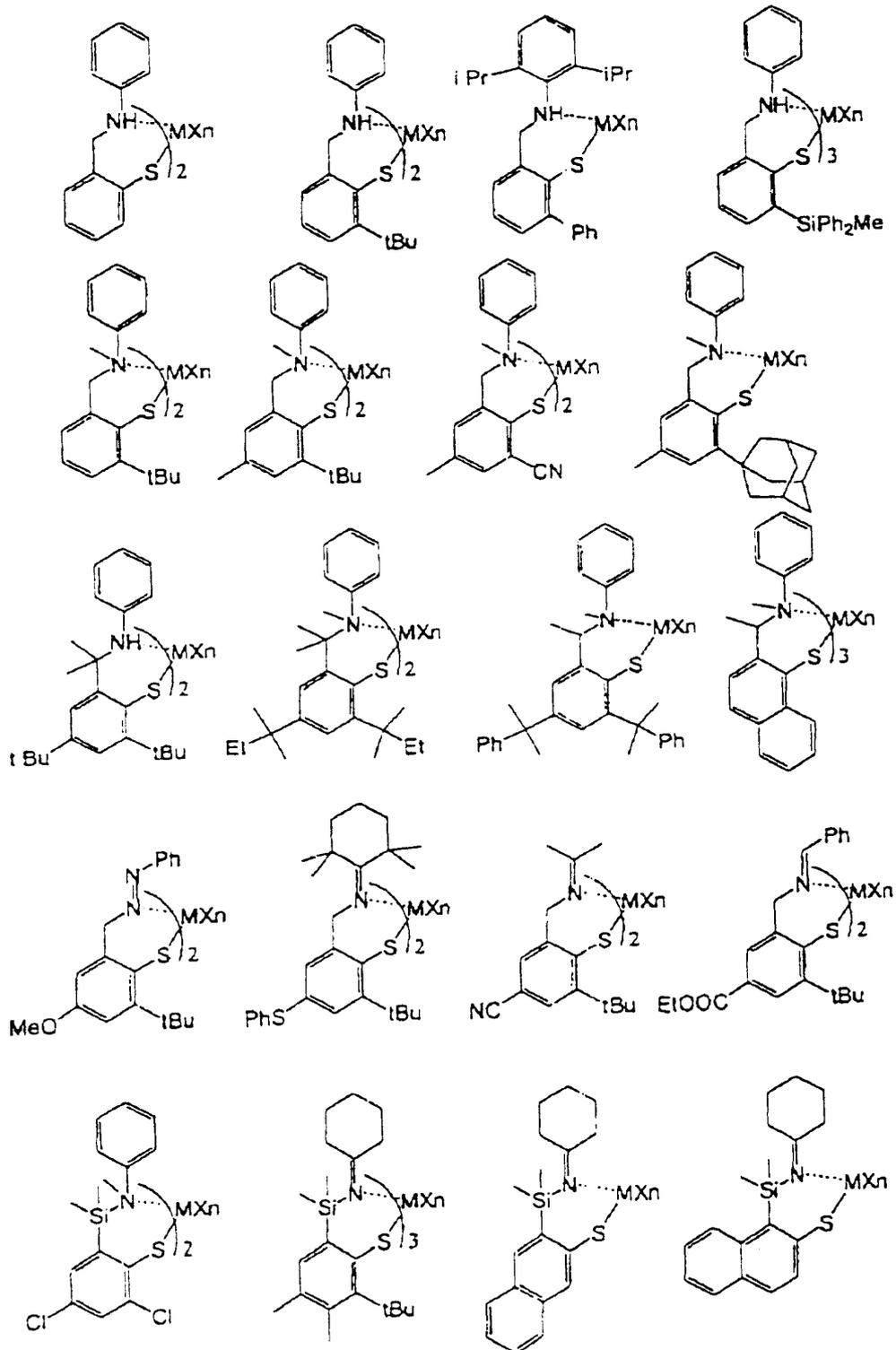
在以下例子中，Me 表示甲基，Et 表示乙基，iPr 表示异丙基，tBu 表示叔丁基，Ph 表示苯基。

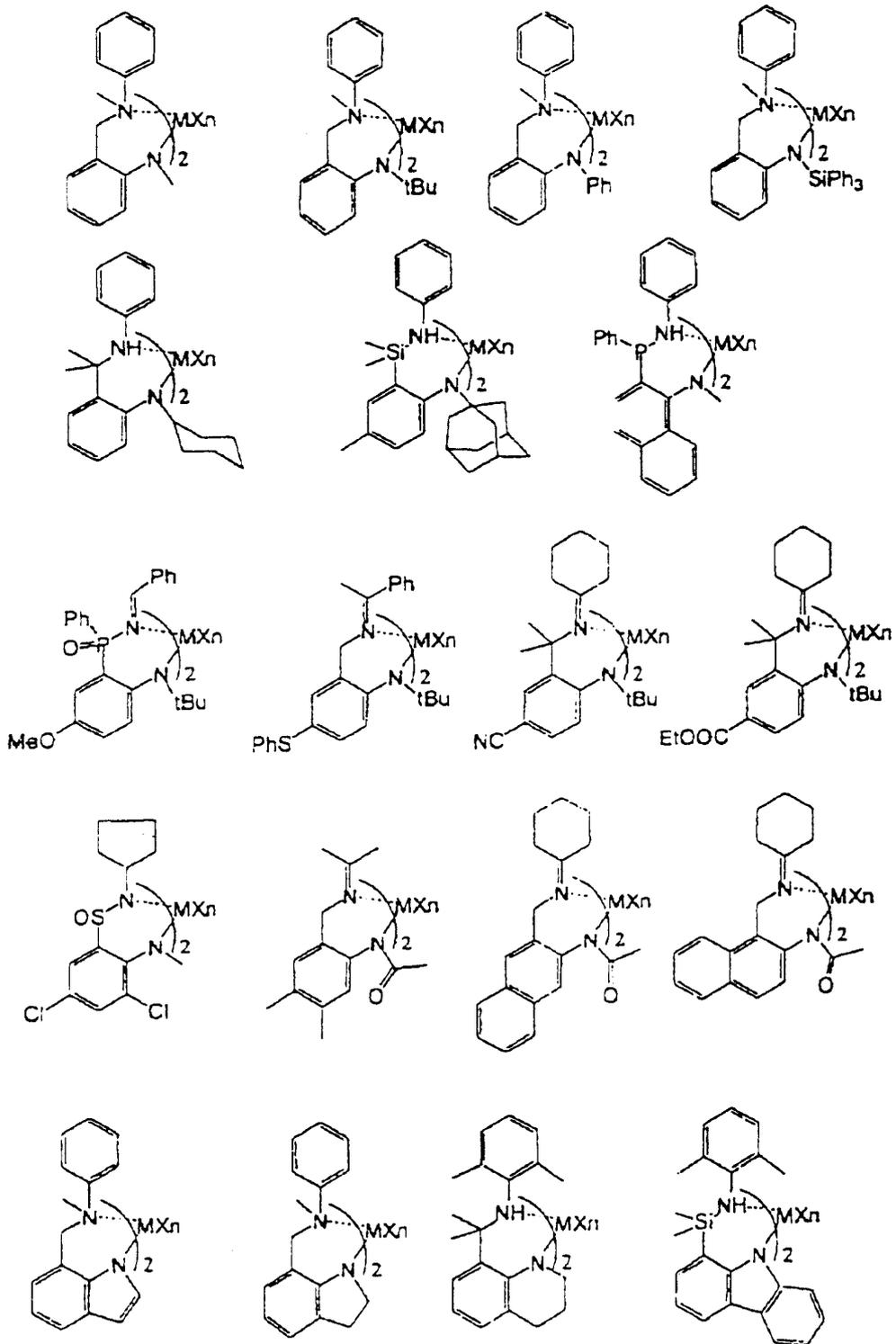


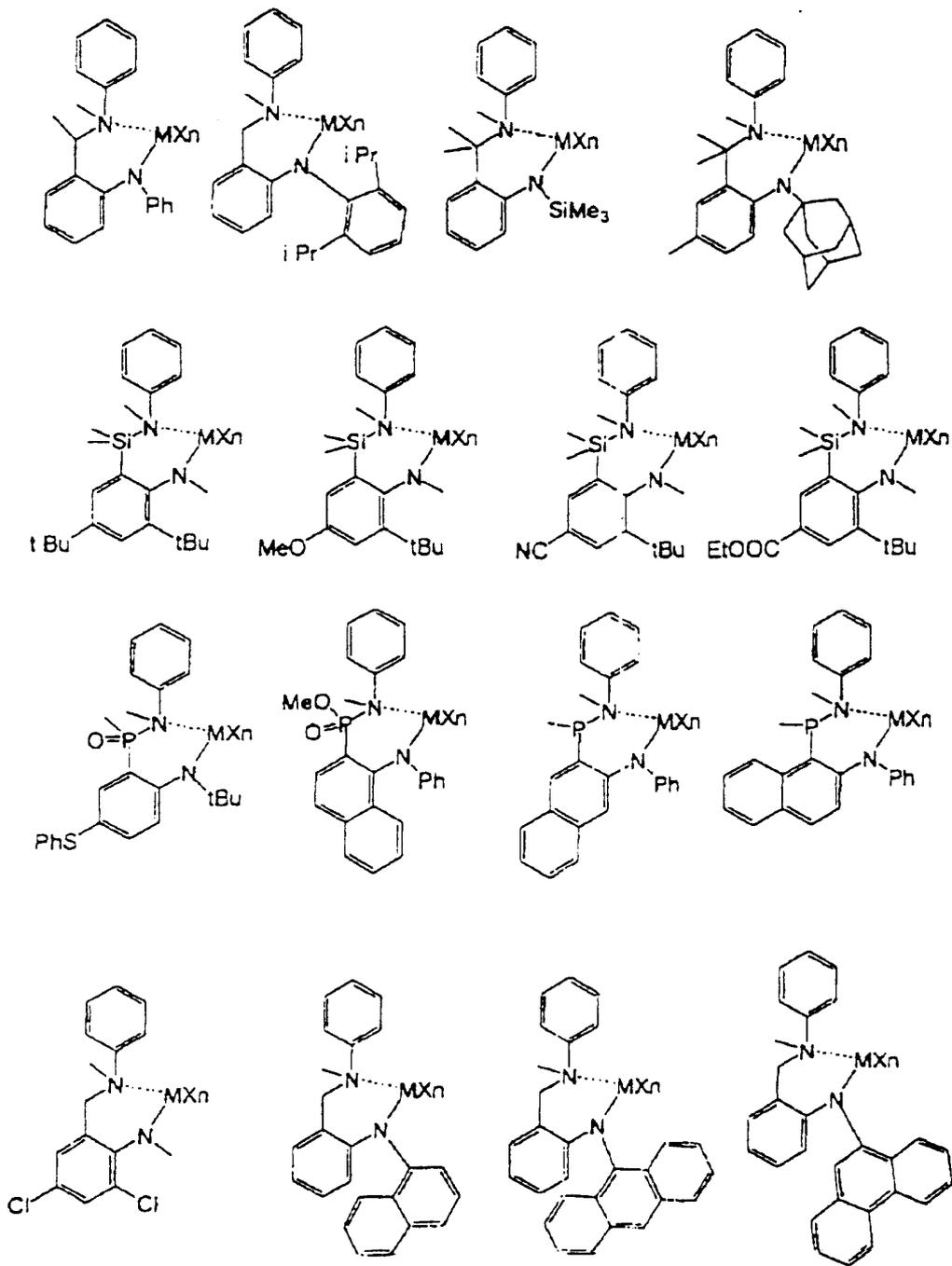


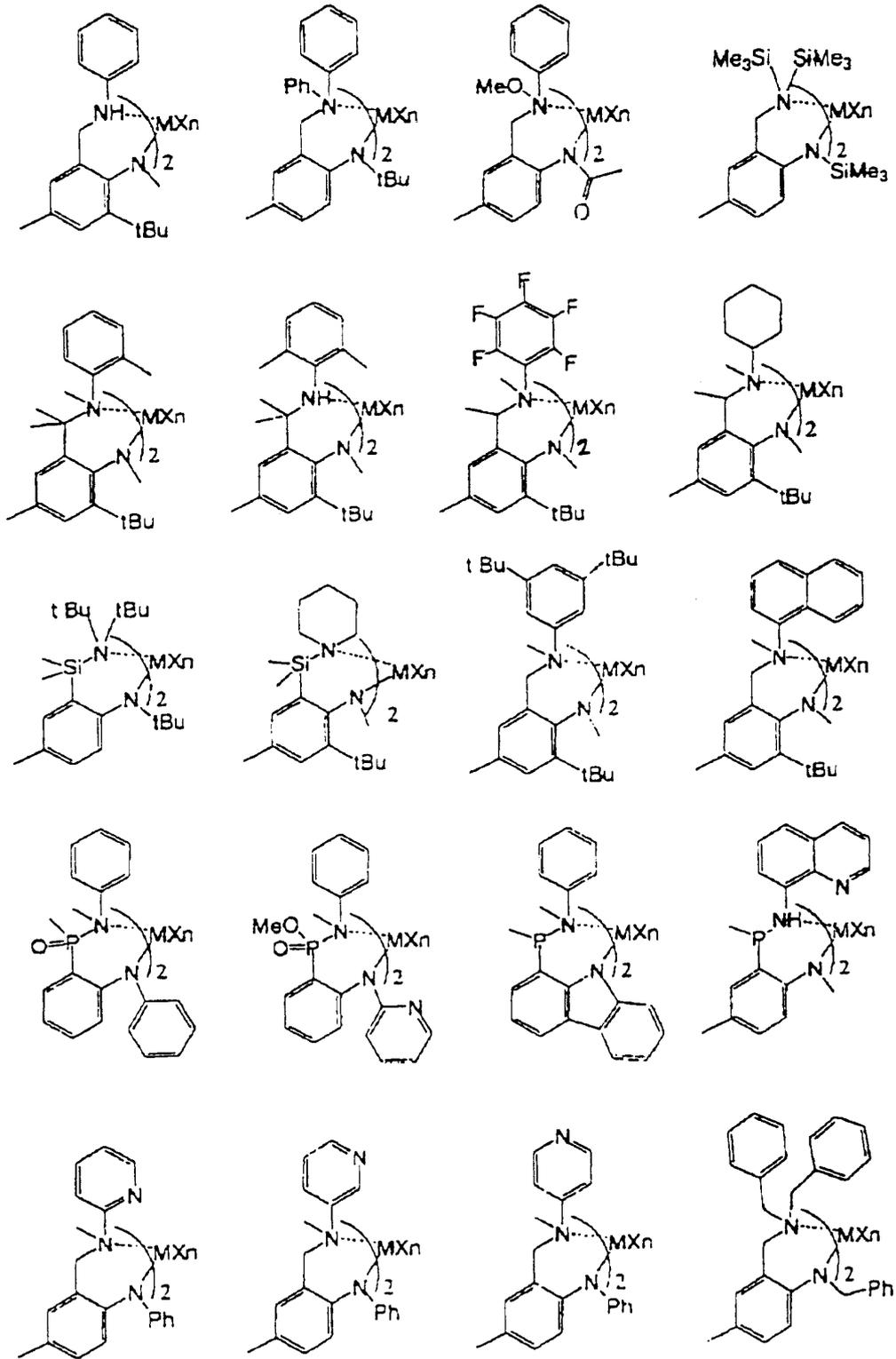


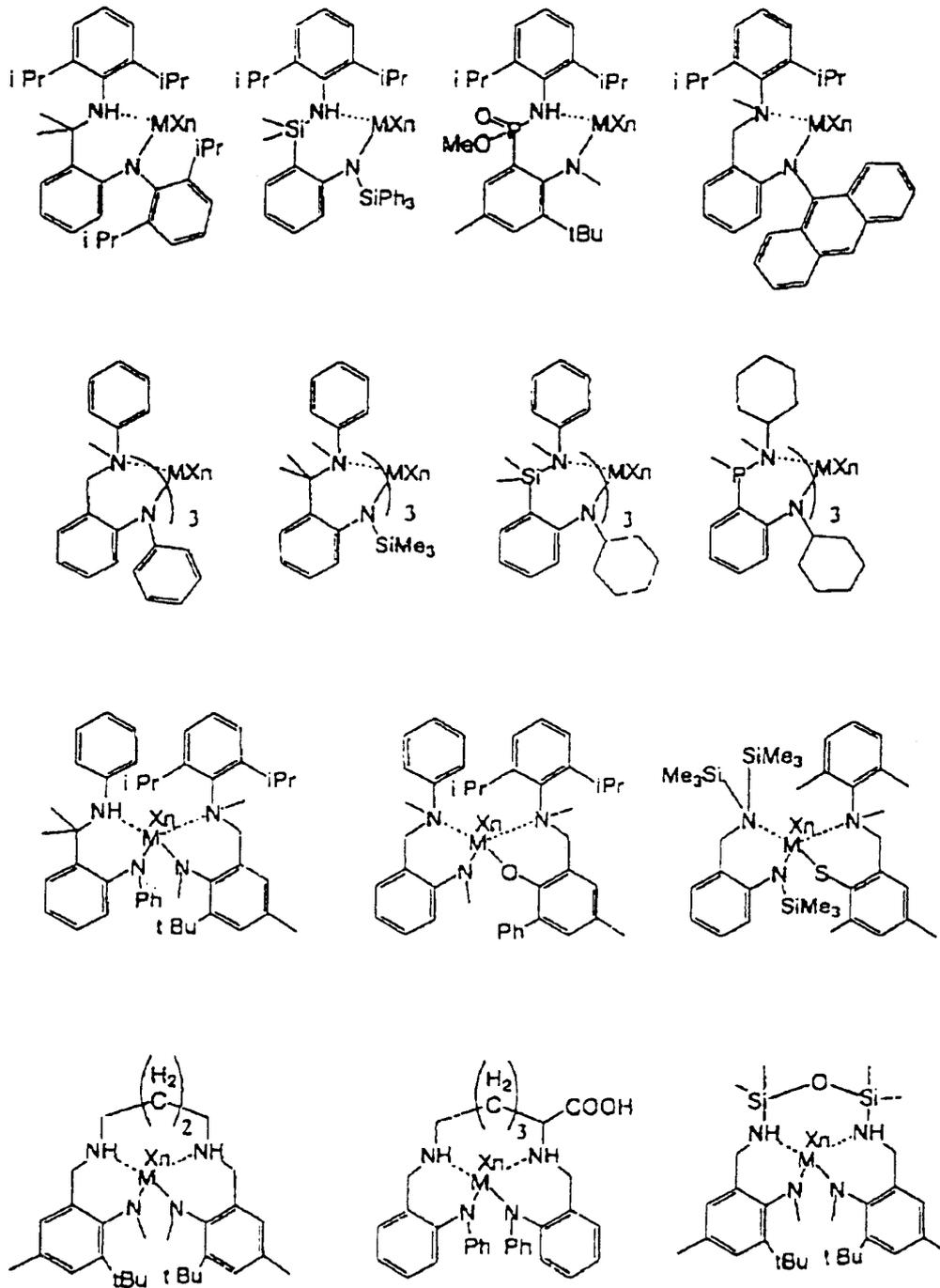


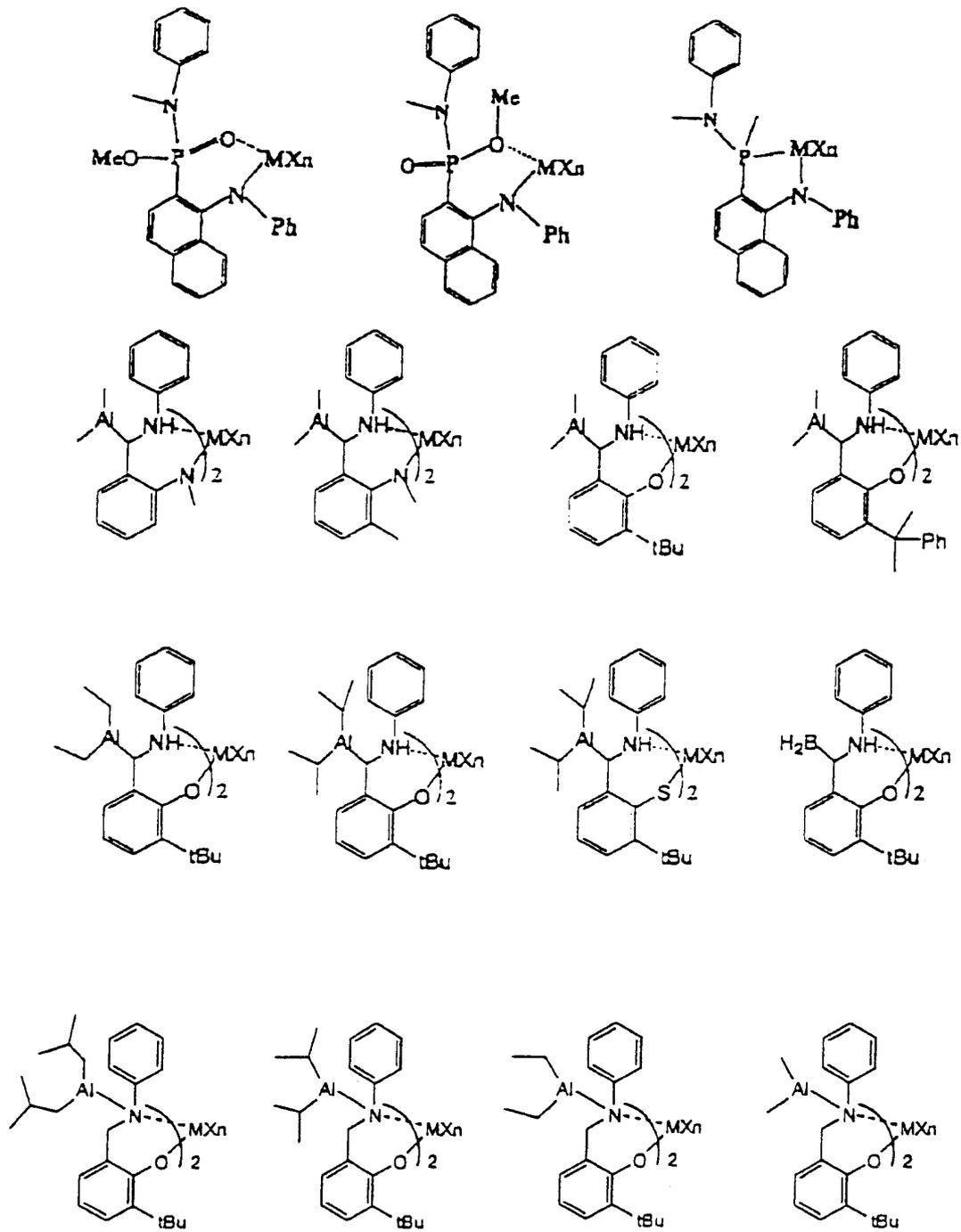




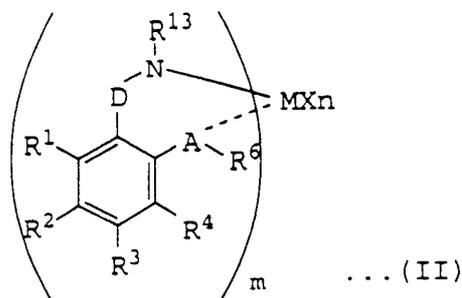








本发明所用的第六种过渡金属化合物是下式(II)所示的化合物:



其中, 原子之间的点线(A----M)用来表示配价键, 但是本发明还包括不含这类配价键的化合物。

在式(II)中, M 是周期表第 3 族(包括镧系元素)至第 11 族的过渡金属原子, 较好的是第 3 族(包括镧系元素)至第 10 族的金属原子, 更好的是第 3-5 族和第 8-10 族的金属原子, 特别好的是第 4 族或第 5 族的金属原子。金属原子的例子包括与前述上式(e)中 M 相同的金属原子。

m 是 1 至 6 的整数, 较好为 1 至 4, 更好为 1 或 2。

A 是具有成键基团-R<sup>5</sup>的氧原子、硫原子、硒原子或氮原子,

D 是-C(R<sup>7</sup>)(R<sup>8</sup>)-、-Si(R<sup>9</sup>)(R<sup>10</sup>)-、-P(O)(R<sup>11</sup>)-、-P(R<sup>12</sup>)-、-SO-或-S-。其中, 较好的是-C(R<sup>7</sup>)(R<sup>8</sup>)-和-Si(R<sup>9</sup>)(R<sup>10</sup>)-, 特别好的是-C(R<sup>7</sup>)(R<sup>8</sup>)-。

R<sup>1</sup>至 R<sup>13</sup>可以相同或不同, 分别为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基、含氮基、含硼基、含铝基、含硫基、含磷基、含硅基、含锗基或含锡基, 而且它们中的两个或多个基团(较好的是相邻基团)可相互结合形成含有杂原子(如氮原子)的脂环、芳环或烃环。这些环还可带有取代基。较好的是 R<sup>6</sup>是除氢原子以外的原子或基团。

当 m 为 2 或更大时, 一个配位体中所含的 R<sup>1</sup>-R<sup>13</sup>中的一个基团和另一个配位体中所含的 R<sup>1</sup>-R<sup>13</sup>中的一个基团可以结合。多个 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>或 R<sup>13</sup>分别可以相同或不同。R<sup>1</sup>至 R<sup>13</sup>所表示基团的例子包括与以上列举的式(a)中 R<sup>1</sup>-R<sup>17</sup>相同的基团。

基团 D 的例子包括与以上列举的式(a)中 D 相同的基团。

X 是氢原子、卤原子、烃基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含铝基、含磷基、含卤基、杂环化合物残基、含硅基、含锗基或含锡基。基团 X 的例子包括与以上列举的式(e)中 X 相同的基团。

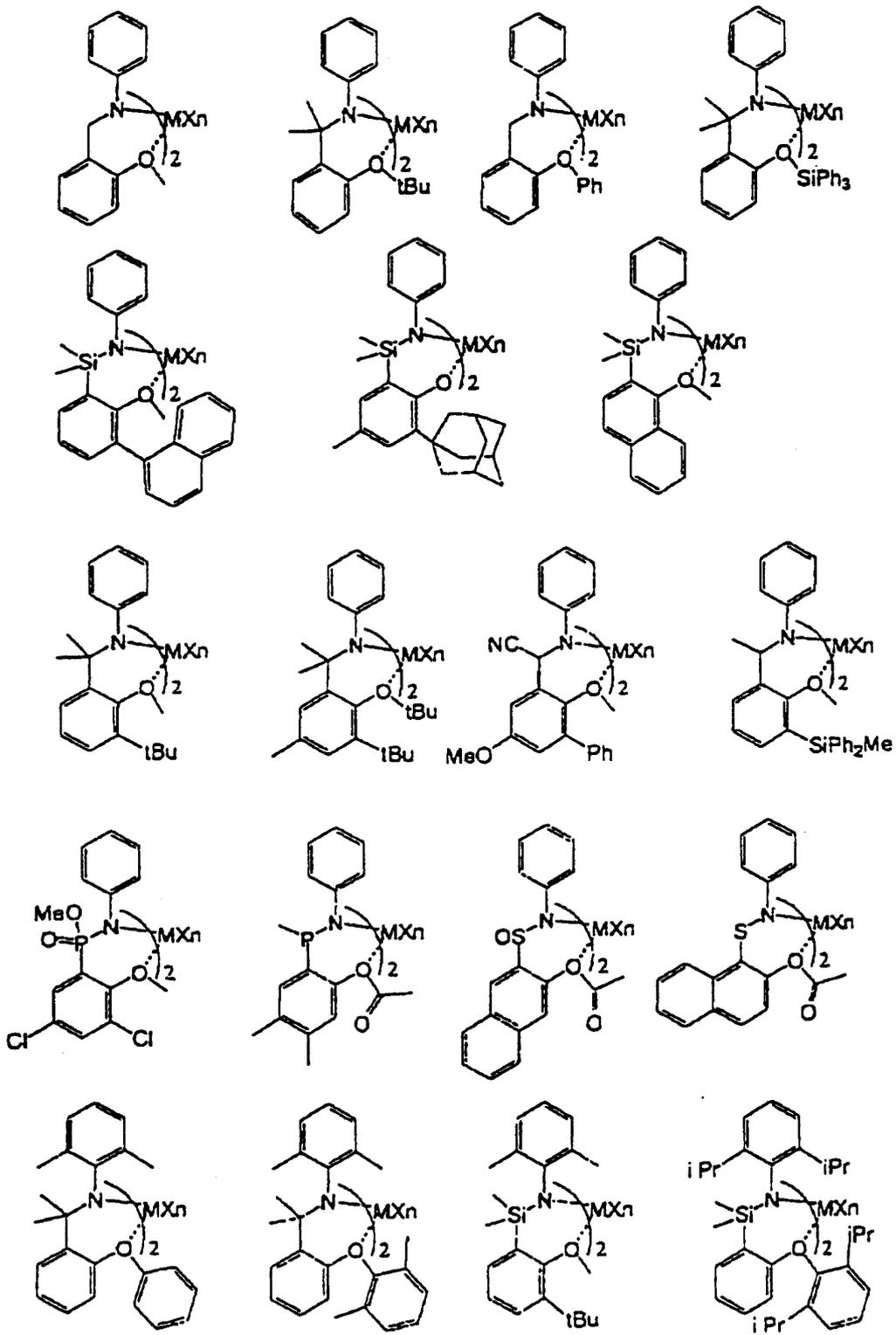
$n$  是满足  $M$  价数的一个数，具体是 0 至 5 的整数，较好为 1 至 4，更好为 1 至 3。当  $n$  为 2 或更大时，多个  $X$  基团可以相同或不同， $X$  可以相互结合成环。

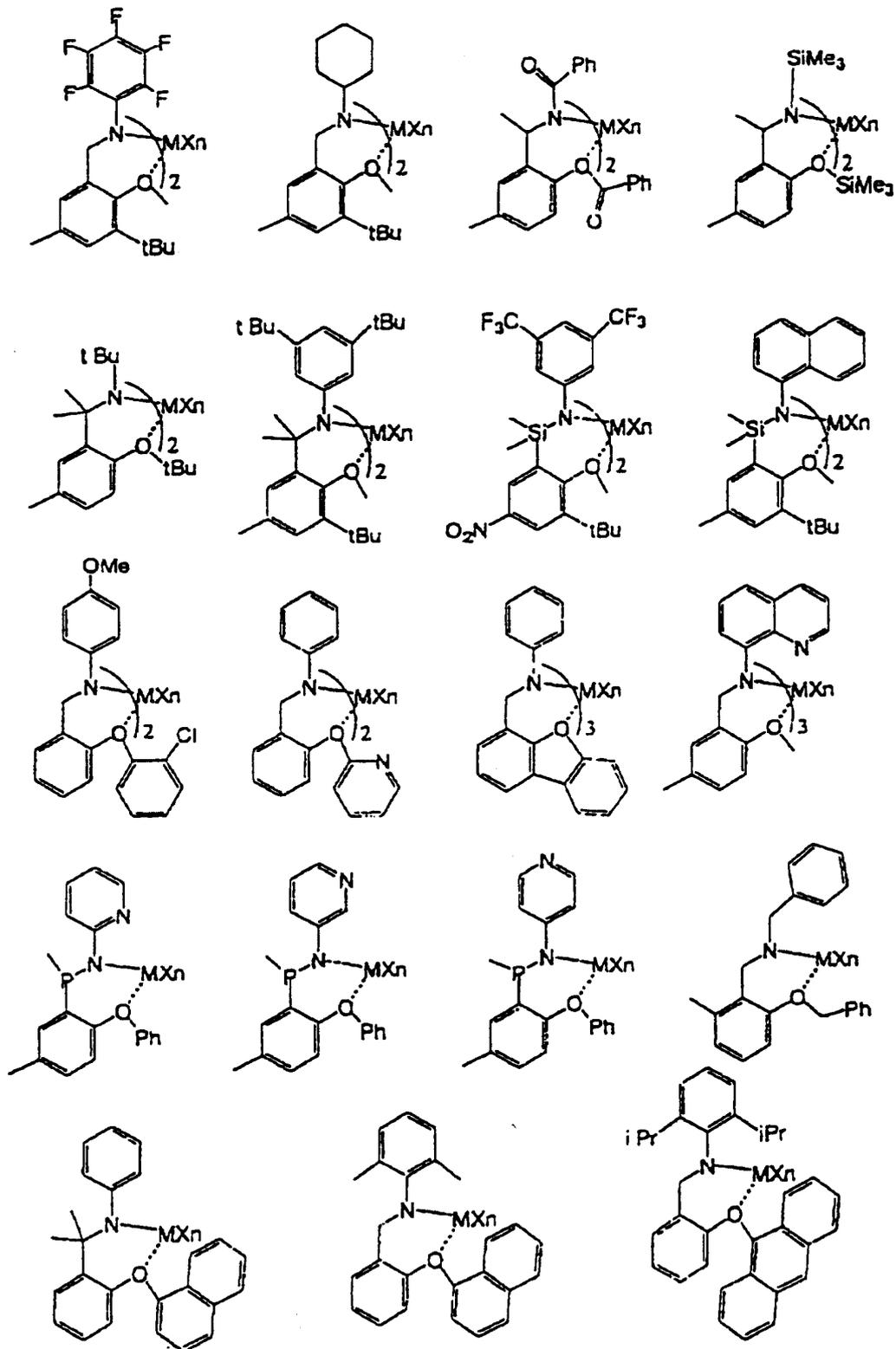
由式(II)表示的过渡金属化合物的例子如下，但不限于这些。

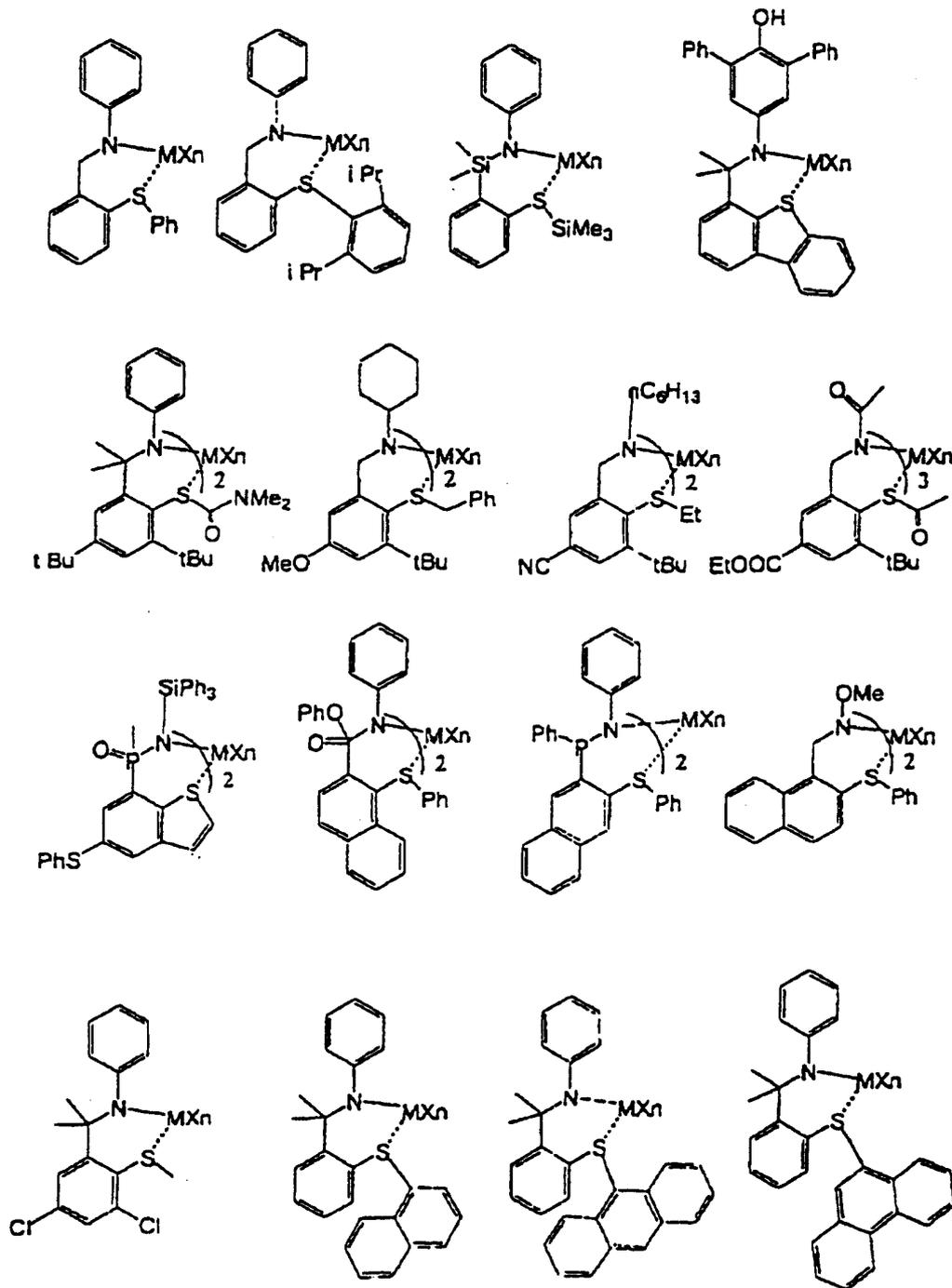
在以下例子中， $M$  是周期表第 3-11 族的过渡金属原子，这些金属的具体例子包括钪、钇、镧系元素、钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、锰、铈、铁、钨、钴、铈、镍和钡。其中，较好的是钪、镧系元素、钛、锆、铪、钒、铌、钽、铁、钴、铈、镍和钡。更好的是钛、锆、铪、钒、铌、钽、铁、钴和铈。特别好的是钛、锆和铪。

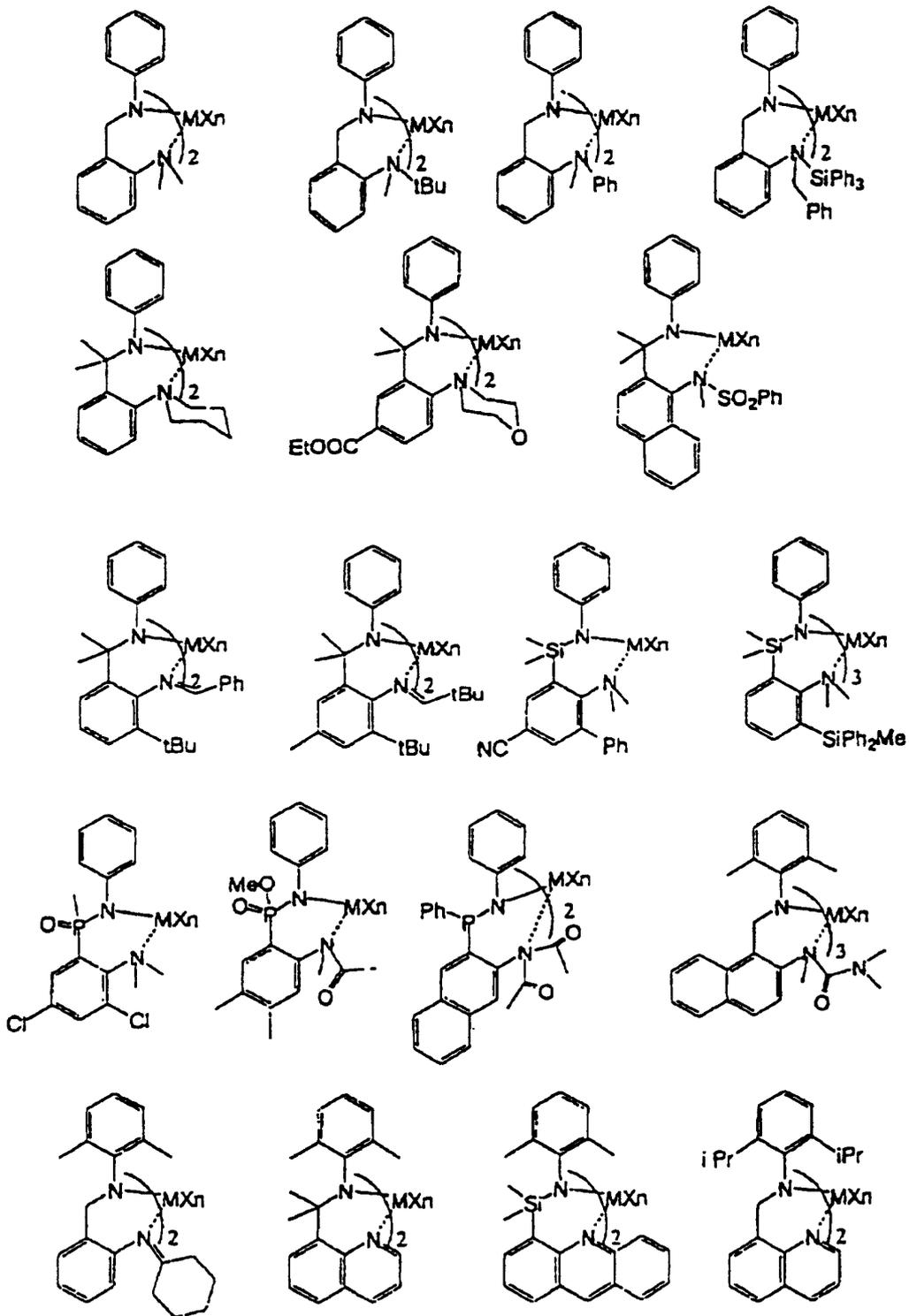
$X$  是卤素(如  $Cl$  或  $Br$ )，或者是烷基(如甲基)，但不限于此。当存在有多个  $X$  时，它们可以相同或不同。

$n$  取决于金属  $M$  的价数。例如，当两个一价阴离子连接在金属上时，在两价金属的情况下  $n=0$ ，三价金属的情况下  $n=1$ ，四价金属的情况下  $n=2$ ，五价金属的情况下  $n=3$ 。更具体地说，在  $Ti(IV)$  的情况下  $n=2$ ，在  $Zr(IV)$  的情况下  $n=2$ ，在  $Hf(IV)$  的情况下  $n=2$ 。

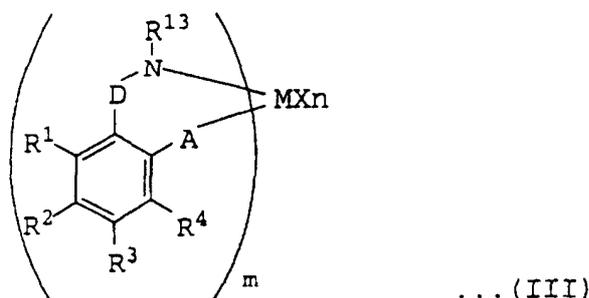








本发明所用的第七种过渡金属化合物是下式(III)所示的化合物:



在式(III)中, M 是周期表第 3 族(包括镧系元素)至第 11 族的过渡金属原子,较好的是第 3 族(包括镧系元素)至第 10 族的金属原子,更好的是第 3-5 族和第 8-10 族的金属原子,特别好的是第 4 族或第 5 族的金属原子。金属原子的例子包括与前述上式(e)中 M 相同的金属原子。

m 是 1 至 3 的整数,较好为 1 或 2。

A 是具有成键基团-R<sup>5</sup>的氧原子、硫原子、硒原子或氮原子,

D 是-C(R<sup>7</sup>)(R<sup>8</sup>)-、-Si(R<sup>9</sup>)(R<sup>10</sup>)-、-P(O)(R<sup>11</sup>)-、-P(R<sup>12</sup>)-、-SO-或-S-。其中,较好的是-C(R<sup>7</sup>)(R<sup>8</sup>)-和-Si(R<sup>9</sup>)(R<sup>10</sup>)-,特别好的是-C(R<sup>7</sup>)(R<sup>8</sup>)-。

R<sup>1</sup>至 R<sup>13</sup>可以相同或不同,分别为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基、含氮基、含硼基、含铝基、含硫基、含磷基、含硅基、含锆基或含锡基,而且它们中的两个或多个基团(较好的是相邻基团)可相互结合形成含有杂原子(如氮原子)的脂环、芳环或烃环。这些环还可带有取代基。

当 m 为 2 或更大时,一个配位体中所含的 R<sup>1</sup>-R<sup>13</sup>中的一个基团和另一个配位体中所含的 R<sup>1</sup>-R<sup>13</sup>中的一个基团可以结合。多个 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>或 R<sup>13</sup>分别可以相同或不同。R<sup>1</sup>至 R<sup>13</sup>所表示基团的例子包括与以上列举的式(a)中 R<sup>1</sup>-R<sup>17</sup>相同的基团。

基团 D 的例子包括与以上列举的式(a)中 D 相同的基团。

X 是氢原子、卤原子、烃基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含铝基、含磷基、含卤基、杂环化合物残基、含硅基、含锆基或含锡基。基团 X 的例子包括与以上列举的式(e)中 X 相同的基团。

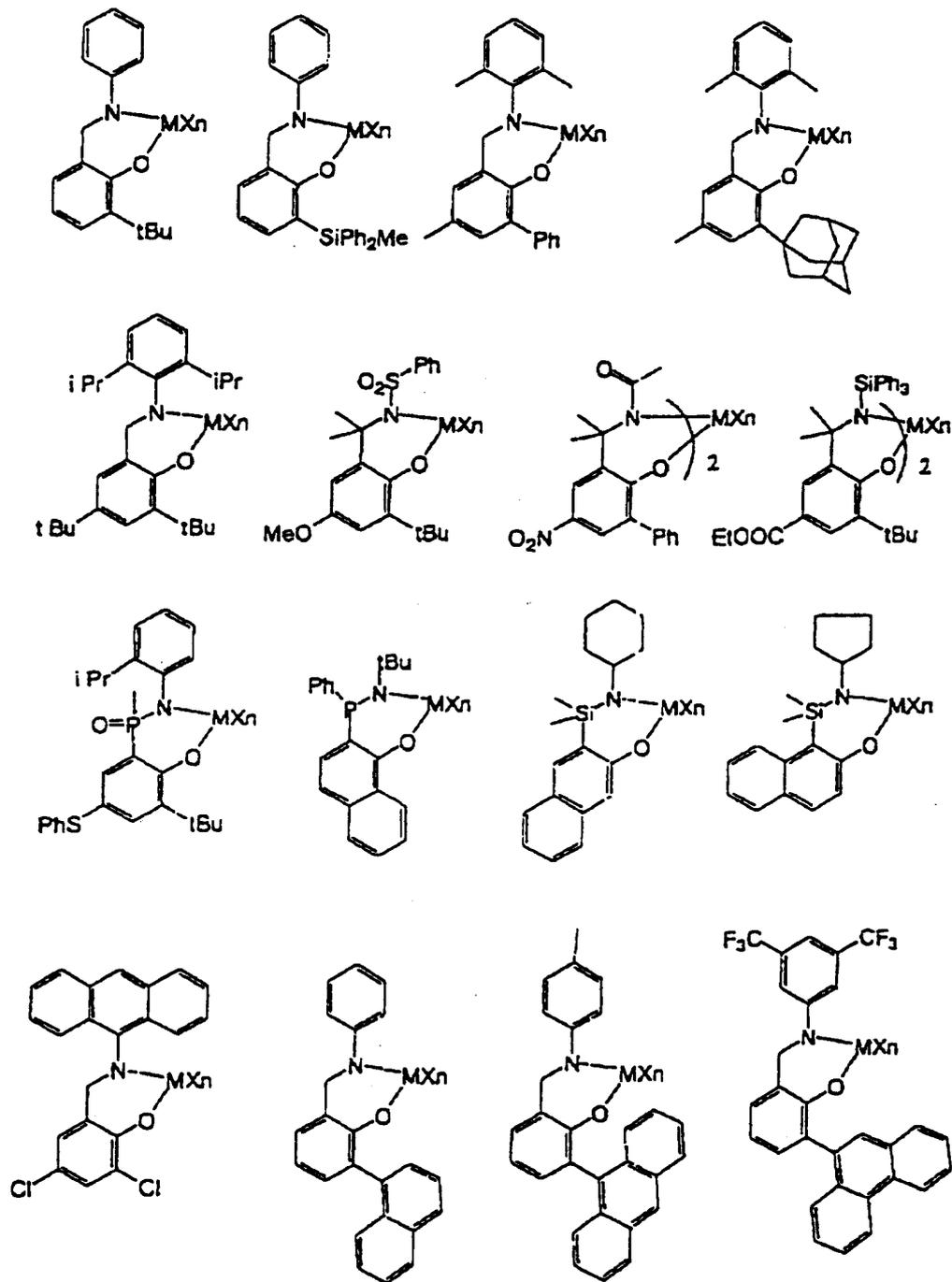
n 是满足 M 价数的一个数,具体是 0 至 5 的整数,较好为 1 至 4,更好为 1 至 3。当 n 为 2 或更大时,多个 X 基团可以相同或不同,X 可以相互结合成环。

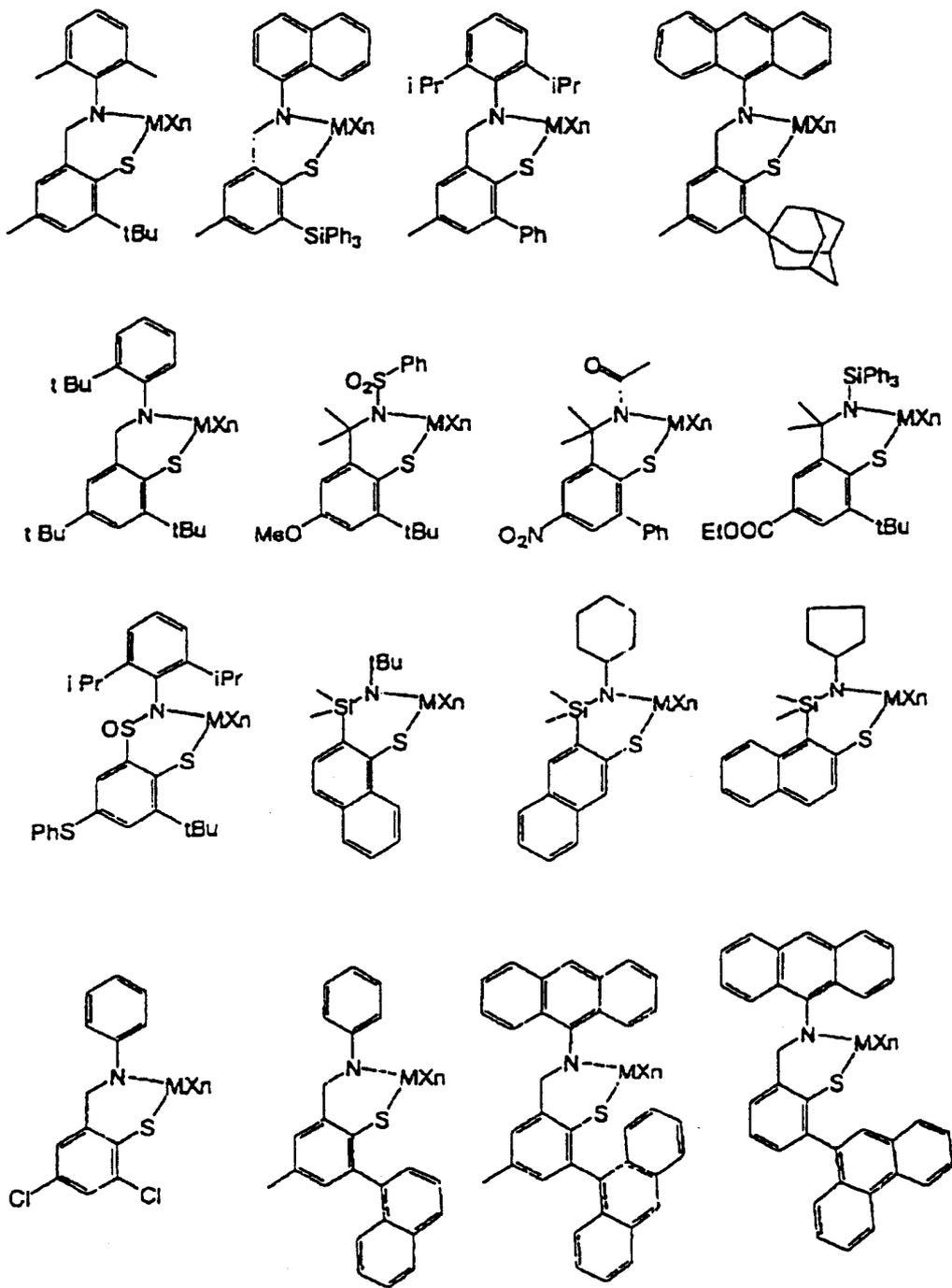
由式(III)表示的过渡金属化合物的例子如下,但不限于这些。

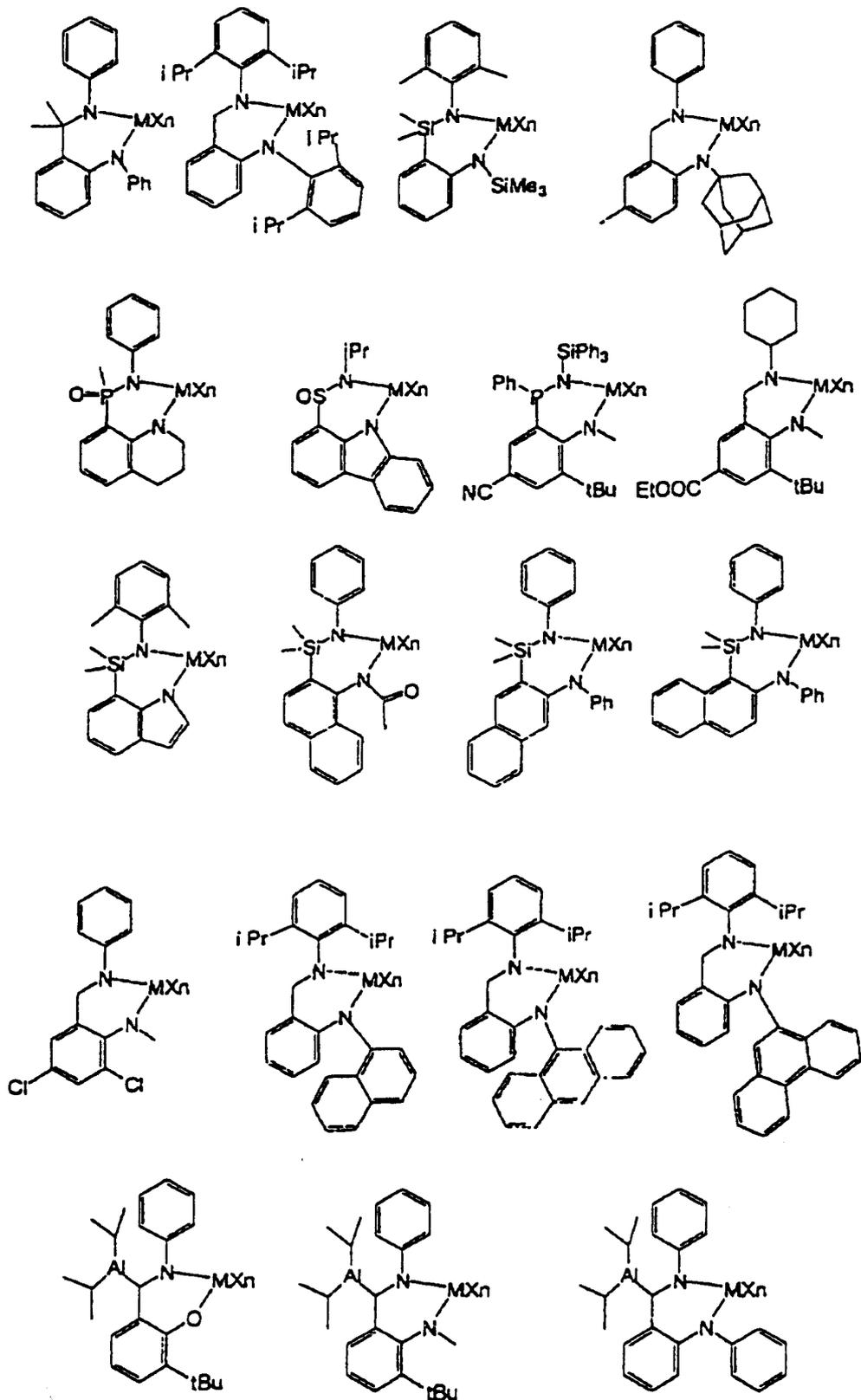
在以下例子中，M 是周期表第 3-11 族的过渡金属原子，这些金属的具体例子包括钪、钇、镧系元素、钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、锰、铈、铁、钨、钴、铑、镍和钯。其中，较好的是钪、镧系元素、钛、锆、铪、钒、铌、钽、铁、钴、铑、镍和钯。更好的是钛、锆、铪、钒、铌、钽、铁、钴和铑。特别好的是钛、锆和铪。

X 是卤素(如 Cl 或 Br)，或者是烷基(如甲基)，但不限于此。当存在有多个 X 时，它们可以相同或不同。

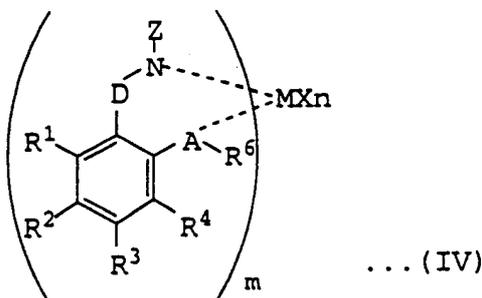
n 取决于金属 M 的价数。例如，当一个二价阴离子连接在金属上时，在两价金属的情况下  $n=0$ ，三价金属的情况下  $n=1$ ，四价金属的情况下  $n=2$ ，五价金属的情况下  $n=3$ 。更具体地说，在 Ti(IV)的情况下  $n=2$ ，在 Zr(IV)的情况下  $n=2$ ，在 Hf(IV)的情况下  $n=2$ ，在 Co(II)的情况下  $n=0$ ，在 Fe(II)的情况下  $n=0$ ，在 Rh(II)的情况下  $n=0$ ，在 Ni(II)的情况下  $n=0$ ，以及在 Pd(II)的情况下  $n=0$ 。







本发明所用的第八种过渡金属化合物是下式(IV)所示的化合物:



其中, 两根原子之间的点线(A----M 和 N----M)用来表示配价键, 但是本发明还包括其中的一根键不是配价键的化合物.

在式(IV)中, M 是周期表第 3 族(包括镧系元素)至第 11 族的过渡金属原子, 较好的是第 3 族(包括镧系元素)至第 10 族的金属原子, 更好的是第 3-5 族和第 8-10 族的金属原子, 特别好的是第 8-10 族的金属原子. 金属原子的例子包括与前述上式(e)中 M 相同的金属原子.

m 是 1 至 6 的整数, 较好为 1 至 4, 更好为 1 或 2.

A 是具有成键基团-R<sup>5</sup>的氧原子、硫原子、硒原子或氮原子,

D 是-C(R<sup>7</sup>)(R<sup>8</sup>)-、-Si(R<sup>9</sup>)(R<sup>10</sup>)-、-P(O)(R<sup>11</sup>)-、-P(R<sup>12</sup>)-、-SO-或-S-. 其中, 较好的是-C(R<sup>7</sup>)(R<sup>8</sup>)-和-Si(R<sup>9</sup>)(R<sup>10</sup>)-, 特别好的是-C(R<sup>7</sup>)(R<sup>8</sup>)-. 当 D 含有杂原子时, 式(IV)中的配价键可以在 M 和 D 之间形成.

Z 是 N 的成键基团, 表示-R<sup>13</sup>和-R<sup>14</sup>、=C(R<sup>15</sup>)(R<sup>16</sup>)或=NR<sup>17</sup>. 其中, 较好的是-R<sup>13</sup>和-R<sup>14</sup>, 或=C(R<sup>15</sup>)(R<sup>16</sup>).

R<sup>1</sup>至 R<sup>17</sup>可以相同或不同, 分别为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基、含氮基、含硼基、含铝基、含硫基、含磷基、含硅基、含锗基或含锡基, 而且它们中的两个或多个基团(较好的是相邻基团)可相互结合形成含有杂原子(如氮原子)的脂环、芳环或烃环. 这些环还可带有取代基. 较好的是 R<sup>6</sup>、R<sup>13</sup>或 R<sup>14</sup>中的任一个是除氢原子以外的原子或基团.

当 m 为 2 或更大时, 一个配位体中所含的 R<sup>1</sup>-R<sup>17</sup>中的一个基团和另一个配位体中所含的 R<sup>1</sup>-R<sup>17</sup>中的一个基团可以结合. 当多个 R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>和 R<sup>17</sup>结合时, 其键的主链较好的是由 3 个或更多的原子组成. 多个 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>或 R<sup>17</sup>分别可以相同或不同. R<sup>1</sup>至 R<sup>17</sup>所表示基团的例子包括与以上列举的式(a)中 R<sup>1</sup>-R<sup>17</sup>相同的基

团。

基团 D 的例子包括与以上列举的式(a)中 D 相同的基团。

X 是氢原子、卤原子、烃基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含铝基、含磷基、含卤基、杂环化合物残基、含硅基、含锗基或含锡基。基团 X 的例子包括与以上列举的式(e)中 X 相同的基团。

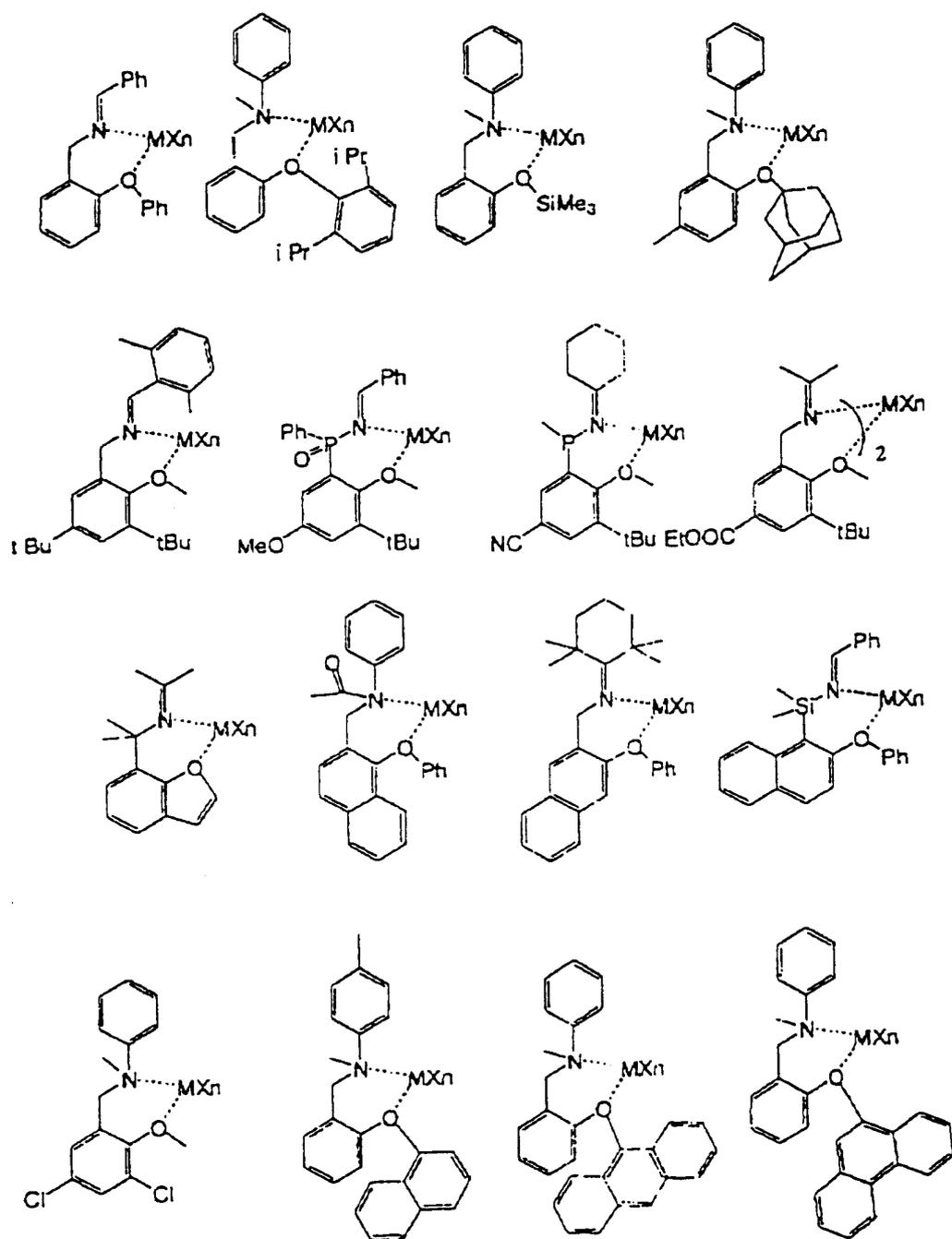
n 是满足 M 价数的一个数，具体是 0 至 5 的整数，较好为 1 至 4，更好为 1 至 3。当 n 为 2 或更大时，多个 X 基团可以相同或不同，可以相互结合成环。

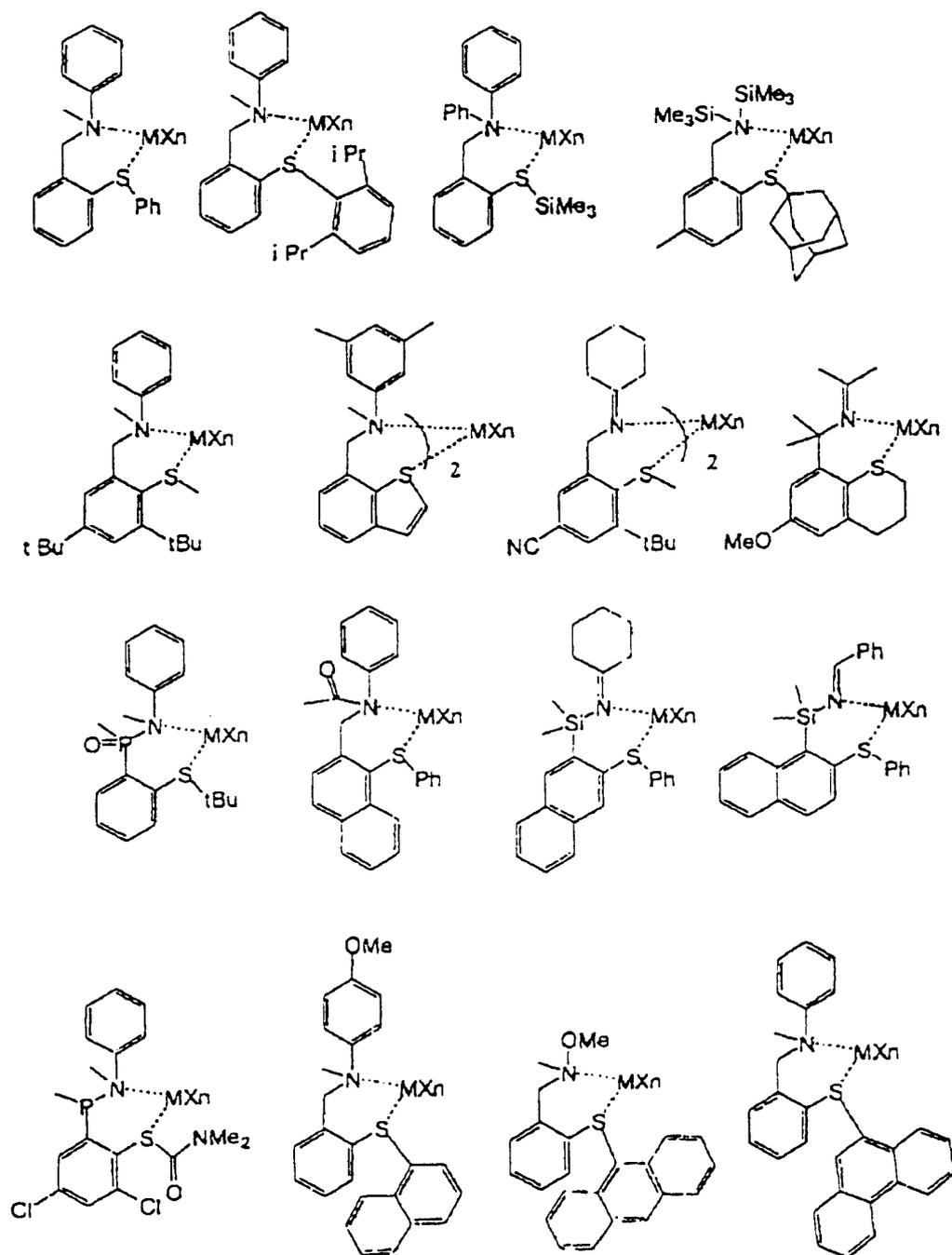
由式(IV)表示的过渡金属化合物的例子如下，但不限于这些。

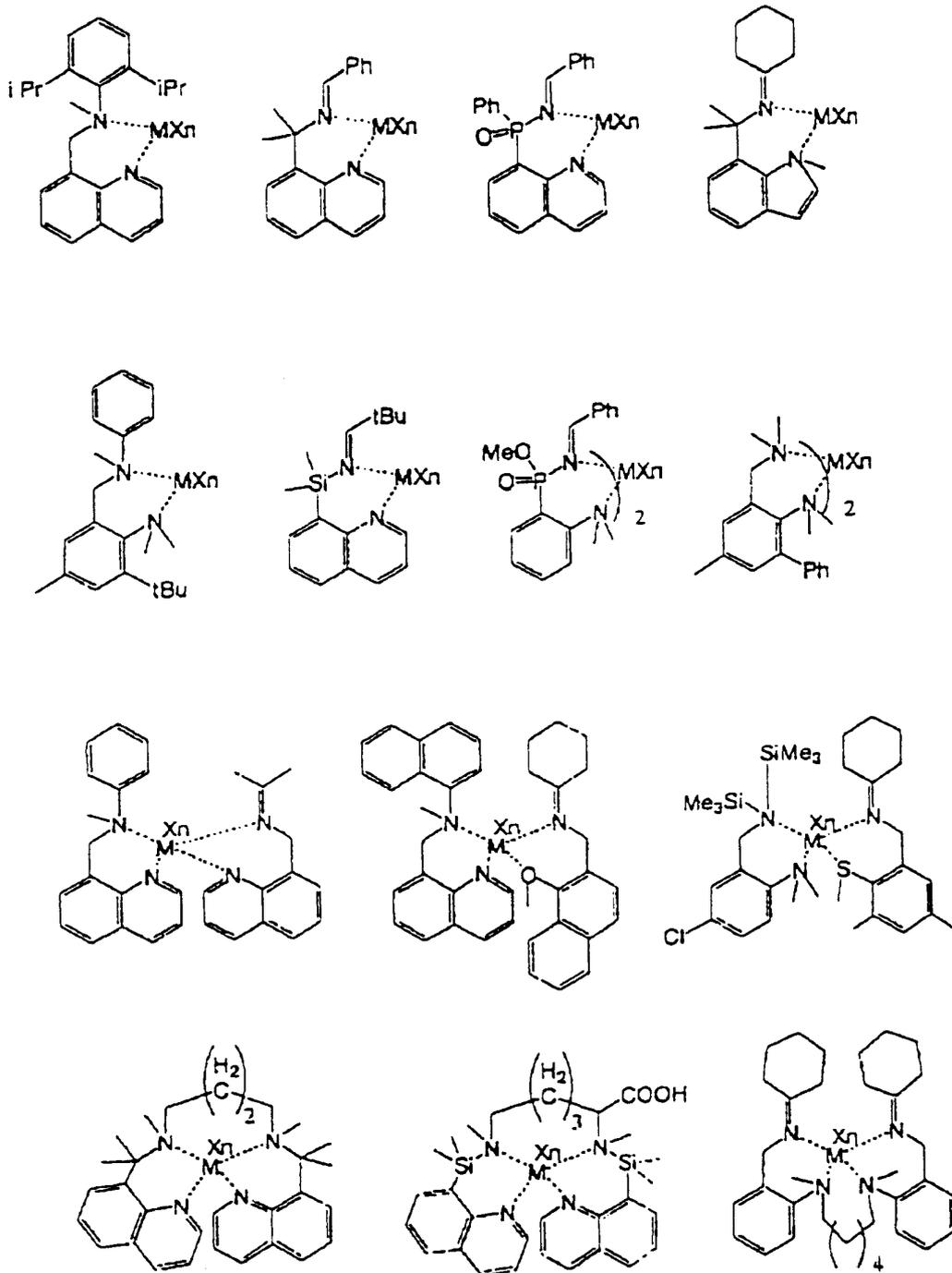
在以下例子中，M 是周期表第 3-11 族的过渡金属原子，这些金属的具体例子包括钪、钇、镧系元素、钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、锰、铈、铁、钇、钴、铈、镍和钯。其中，较好的是钪、镧系元素、钛、锆、铪、钒、铌、钽、铁、钇、钴、铈、镍和钯。更好的是钛、锆、铪、钒、铌、钽、铁、钇、钴、铈、镍和钯。特别好的是铁、钇、钴、铈、镍和钯。

X 是卤素(如 Cl 或 Br)，或者是烷基(如甲基)，但不限于此。当存在有多个 X 时，它们可以相同或不同。

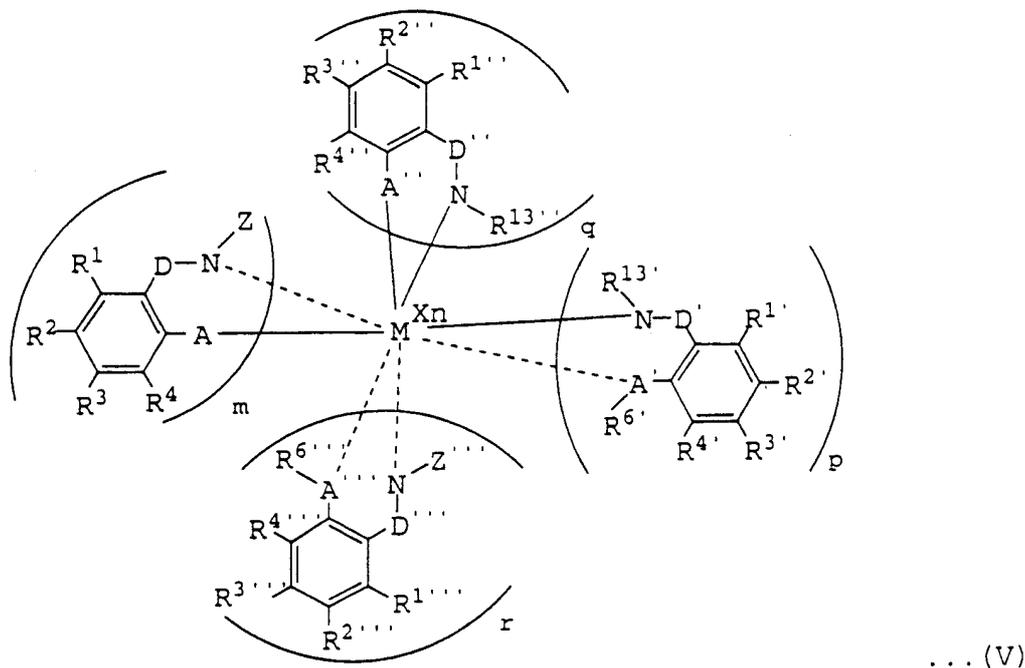
n 取决于金属 M 的价数。例如，当二齿配位体与金属配位时，在两价金属的情况下 n=2，三价金属的情况下 n=3，四价金属的情况下 n=4，五价金属的情况下 n=5。更具体地说，在 Ti(IV)的情况下 n=4，在 Zr(IV)的情况下 n=4，在 Hf(IV)的情况下 n=4，在 Co(II)的情况下 n=2，在 Fe(II)的情况下 n=2，在 Rh(II)的情况下 n=2，在 Ni(II)的情况下 n=2，以及在 Pd(II)的情况下 n=2。







本发明所用的第九种过渡金属化合物是下式(V)所示的化合物:



其中, 原子之间的点线都是用来表示配价键的, 但是本发明还包括其中邻近 A-M 的键 N----M 和键 A'----M 不是配价键的化合物, 以及其中键 A''----M 或邻近它的 N----M 之一不是配价键的化合物。

在式(V)中, M 是周期表第 3 族(包括镧系元素)至第 11 族的过渡金属原子, 较好的是第 3 族(包括镧系元素)至第 10 族的金属原子, 更好的是第 3-5 族和第 8-10 族的金属原子。金属原子的例子包括与前述上式(e)中 M 相同的金属原子。

m 是 0 至 6 的整数, p 是 0 至 6 的整数, q 是 0 至 3 的整数, r 是 0 至 6 的整数, 它们中的三个或更多个不能同时为 0, 并且它们是满足条件  $m+p+q+r \leq 6$  和  $m+p+2q \leq 6$  的数。

A、A'、A''和 A'''可以相同或不同, 分别为具有成键基团  $-R^5$  (或分别对应于 A'、A''和 A'''的  $-R^{5'}$ 、 $-R^{5''}$ 和  $-R^{5'''}$ , 下同)的氧原子、硫原子、硒原子或氮原子,

D、D'、D''和 D'''可以相同或不同, 分别为  $-C(R^7)(R^8)-$ 、 $-Si(R^9)(R^{10})-$ 、 $-P(O)(R^{11})-$ 、 $-P(R^{12})-$ 、 $-SO-$ 或  $-S-$ 。其中, 较好的是  $-C(R^7)(R^8)-$ 和  $-Si(R^9)(R^{10})-$ , 特别好的是  $-C(R^7)(R^8)-$ 。当 D 和 D'''含有杂原子时, 式(V)中的配价键可以在 M 和 D 之间以及 M 和 D'''之间形成。

Z 和 Z'''可以相同或不同, 分别为 N 的成键基团, 表示  $-R^{13}$  和  $-R^{14}$ 、 $=C(R^{15})(R^{16})$  或  $=NR^{17}$ 。

$R^1$  至  $R^{17}$ 、 $R^{1'}$  至  $R^{13'}$ 、 $R^{1''}$  至  $R^{13''}$  或  $R^{1'''}$  至  $R^{17'''}$  可以相同或不同, 分别为氢原子、卤原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基、含氮基、含硼基、含铝基、含硫基、含磷基、含硅基、含锆基或含锡基。而且它们中的两个或多个基团(较好的是相邻基团)可相互结合形成含有杂原子(如氮原子)的脂环、芳环或烃环。这些环还可带有取代基。较好的是  $R^{13}$  或  $R^{14}$ ,  $R^{6'}$ , 以及  $R^{6''}$ 、 $R^{13''}$  或  $R^{14''}$  中的任一个都是除氢原子以外的原子或基团。

在  $m+p+q+r \geq 2$  的情况下, 一个配位体中所含的  $R^1-R^{17}$ 、 $R^{1'}-R^{13'}$ 、 $R^{1''}-R^{13''}$  或  $R^{1'''}-R^{17'''}$  中的一个基团和另一个配位体中所含的  $R^1-R^{17}$ 、 $R^{1'}-R^{13'}$ 、 $R^{1''}-R^{13''}$  或  $R^{1'''}-R^{17'''}$  中的一个基团可以结合。当多个  $R^{13}$  和  $R^{13''}$ 、 $R^{14}$  和  $R^{14''}$ 、 $R^{15}$  和  $R^{15''}$ 、 $R^{16}$  和  $R^{16''}$  或  $R^{17}$  和  $R^{17''}$  结合时, 键的主链较好的是由 3 个或更多的原子组成。此外,  $R^1$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{1''}$  和  $R^{1'''}$ 、 $R^2$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{2''}$  和  $R^{2'''}$ 、 $R^3$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{3''}$  和  $R^{3'''}$ 、 $R^4$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{4''}$  和  $R^{4'''}$ 、 $R^5$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{5''}$  和  $R^{5'''}$ 、 $R^6$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{6''}$  和  $R^{6'''}$ 、 $R^7$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{7''}$  和  $R^{7'''}$ 、 $R^8$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{8''}$  和  $R^{8'''}$ 、 $R^9$ 、 $R^{9'}$ 、 $R^{9''}$  和  $R^{9'''}$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{10''}$  和  $R^{10'''}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{11''}$  和  $R^{11'''}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{12''}$  和  $R^{12'''}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{13'}$ 、 $R^{13''}$  和  $R^{13'''}$ 、 $R^{14}$  和  $R^{14''}$ 、 $R^{15}$  和  $R^{15''}$ 、 $R^{16}$  和  $R^{16''}$  或  $R^{17}$  和  $R^{17''}$  分别可以相同或不同。 $R^1-R^{17}$ 、 $R^{1'}-R^{13'}$ 、 $R^{1''}-R^{13''}$  或  $R^{1'''}-R^{17'''}$  所表示基团的例子包括与以上列举的式(a)中  $R^1-R^{17}$  相同的基团。

基团  $D$ 、 $D'$ 、 $D''$  和  $D'''$  的例子包括与以上列举的式(a)中  $D$  相同的基团。

$X$  是氢原子、卤原子、烃基、含氧基、含硫基、含氮基、含硼基、含铝基、含磷基、含卤基、杂环化合物残基、含硅基、含锆基或含锡基。基团  $X$  的例子包括与以上列举的式(e)中  $X$  相同的基团。

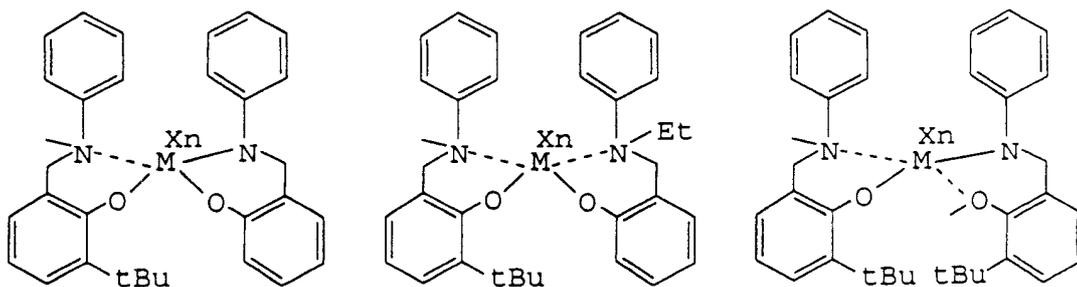
$n$  是满足  $M$  价数的一个数, 具体是 0 至 5 的整数, 较好为 1 至 4, 更好为 1 至 3。当  $n$  为 2 或更大时, 多个  $X$  基团可以相同或不同, 可以相互结合成环。

由式(V)表示的过渡金属化合物的例子如下, 但不限于这些。

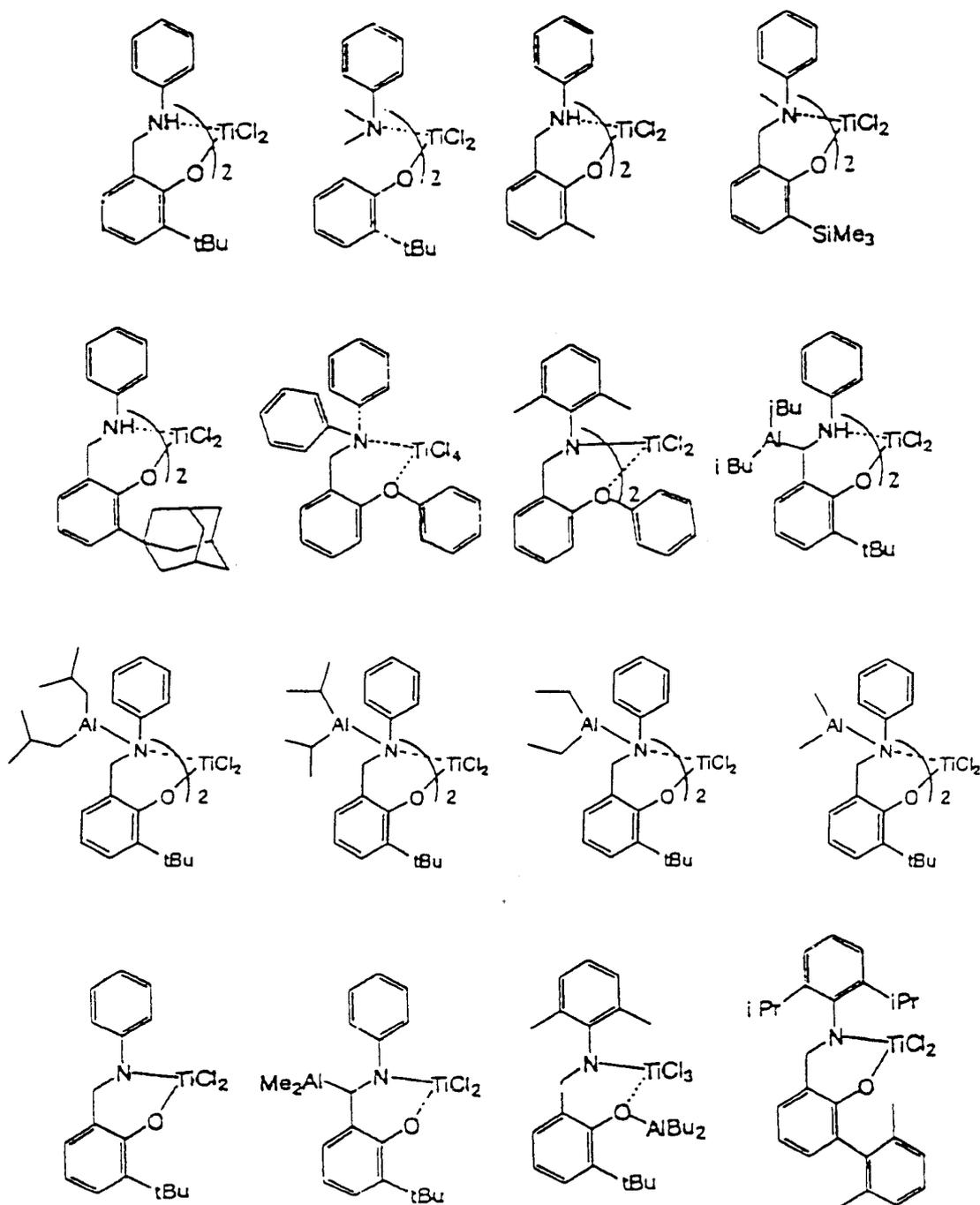
在以下例子中,  $M$  是周期表第 3-11 族的过渡金属原子, 这些金属的具体例子包括钪、钇、镧系元素、钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、锰、铈、铁、钇、钴、铈、镍和钡。其中, 较好的是钪、镧系元素、钛、锆、铪、钒、铌、钽、铁、钇、钴、铈、镍和钡。

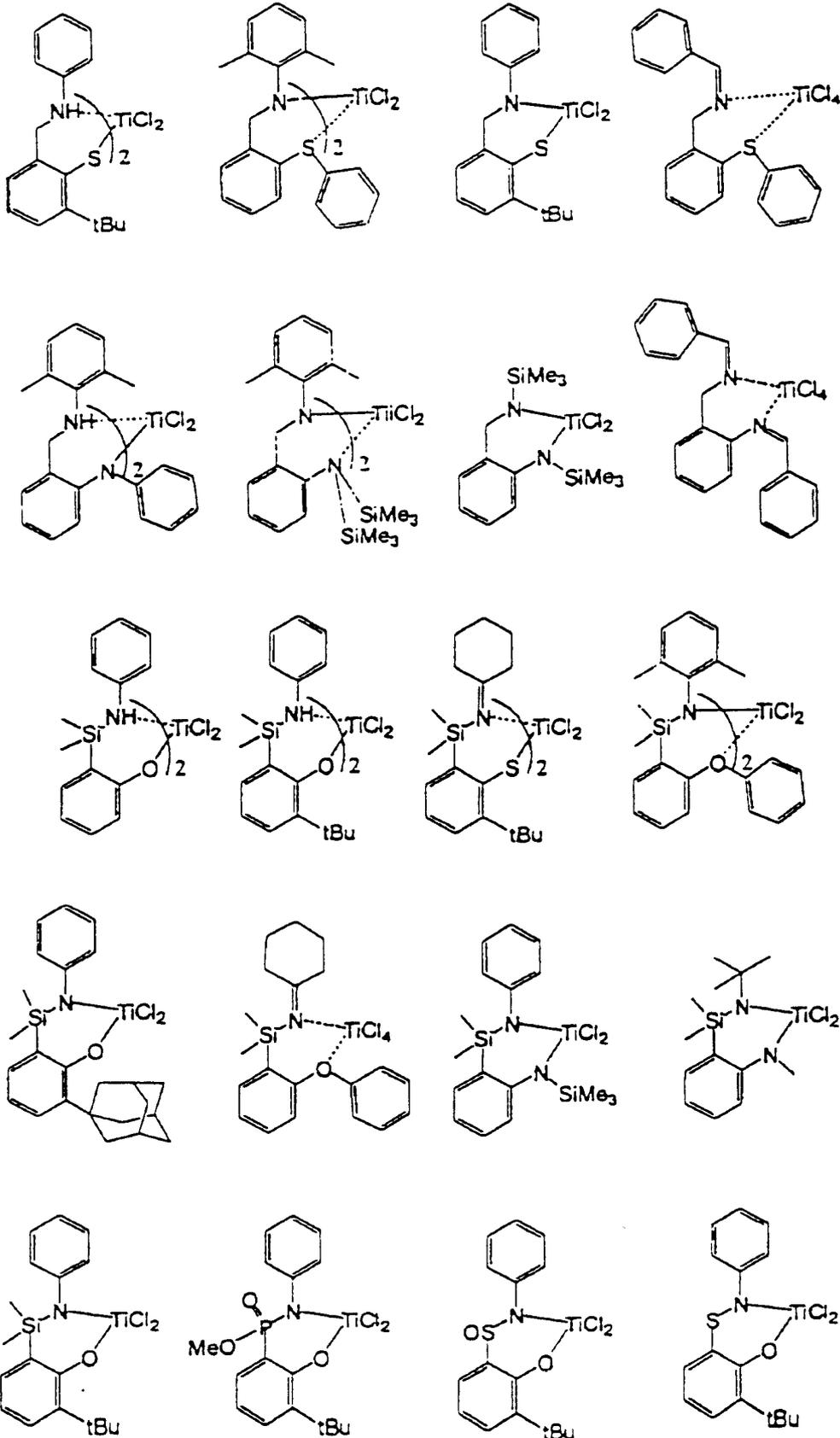
$X$  是卤素(如  $Cl$  或  $Br$ ), 或者是烷基(如甲基), 但不限于此。当存在有多个  $X$  时, 它们可以相同或不同。

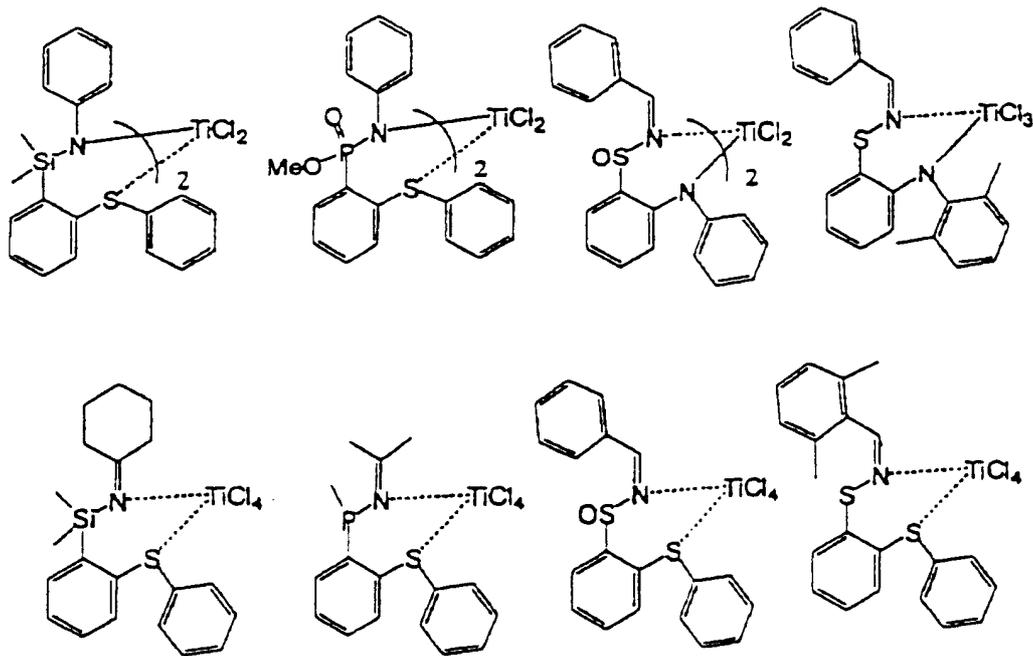
$n$  取决于金属  $M$  的价数。



以下给出式(I)至(V)所表示的过渡金属化合物的进一步的具体例子，但不限于这些。







上述过渡金属化合物(A)可以单独使用, 或两种或多种结合使用。

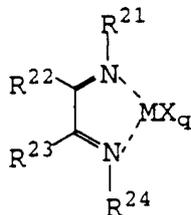
将上述举例的化合物中的 Ti 用 Zr 或 Hf 代替所得的化合物也可用于本发明。

在本发明的烯烃聚合催化剂中, 其它过渡金属化合物, 如具有含杂原子(如氮、氧、硫、硼或磷)配位体的已知过渡金属化合物可以与过渡金属化合物(A)结合使用。以下说明可用来与过渡金属化合物(A)结合使用的其它过渡金属化合物。

#### 其它过渡金属化合物

以下给出了用来与过渡金属化合物(A)结合使用的其它过渡金属化合物的一些例子, 但不限于此。

(a-1) 下式所示的过渡金属酰亚胺化合物:



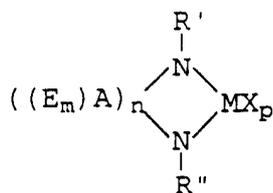
在上式中, M 是周期表 8-10 族的过渡金属原子, 较好是镍、钯或铂。

$R^{21}$ - $R^{24}$  可以相同或不同, 分别为含 1-50 个碳原子的烷基、含 1-50 个碳原子的卤代烷基、烃取代的甲硅烷基、或者被含有选自氮、氧、磷、硫和硅中的至少一个元素的取代基所取代的烷基。

$R^{21}$ - $R^{24}$  中的两个或多个基团(较好的是相邻基团)可相互结合成环。

X 是氢原子、卤原子、含 1-20 个碳原子的烃基、含 1-20 个碳原子的卤代烃基、含氧基、含硫基、含硅基或含氮基。q 是 0-4 的整数。当 q 是 2 或更大时，多个 X 基团可以相同或不同。

(a-2) 下式所示的过渡金属酰胺化合物:



在上式中，M 是周期表第 3-6 族的过渡金属原子，较好是钛、锆或钪。

R' 和 R'' 可以相同或不同，分别为氢原子、含 1-50 个碳原子的烃基、含 1-50 个碳原子的卤代烃基、烃取代的甲硅烷基、或者含有选自氮、氧、磷、硫和硅中的至少一个元素的取代基。

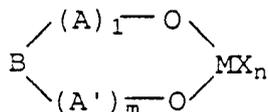
A 是周期表第 13-16 族的原子，具体为硼、碳、氮、氧、硅、磷、硫、锗、硒、锡等，最好为碳或硅。

m 是 0-2 的整数。n 是 1-5 的整数。当 n 为 2 或更大时，多个 A 原子可以相同或不同。

E 是含有选自碳、氢、氧、卤素、氮、硫、磷、硼和硅中的至少一个元素的取代基。当 m 为 2 时，两个 E 可以相同或不同，或者可以互相结合成环。

X 是氢原子、卤原子、含 1-20 个碳原子的烃基、含 1-20 个碳原子的卤代烃基、含氧基、含硫基、含硅基或含氮基。p 是 0-4 的整数。当 p 是 2 或更大时，多个 X 基团可以相同或不同。X 较好的是卤原子、含 1-20 个碳原子的烃基、或磺酸酯基。

(a-3) 下式所示的过渡金属二苯氧基化合物:



在上式中，M 是周期表第 3-11 族的过渡金属原子；l 和 m 分别为 0 或 1 的整数；A 和 A' 分别为含 1-50 个碳原子的烃基、含 1-50 个碳原子的卤代烃基、或具有含氧、硫或硅的取代基的含 1-50 个碳原子的烃基或卤代烃基，A 和 A' 可以相同或不同。

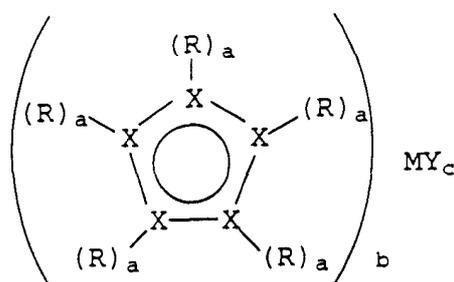
B 是含 1-50 个碳原子的烃基、含 1-50 个碳原子的卤代烃基、由 R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>Z 表示

的基团 ( $R^1$  和  $R^2$  分别为含 1-20 个碳原子的烃基或者含有至少一个杂原子的具有 1-20 个碳原子的烃基,  $Z$  是碳、氮、硫、磷或硅)、氧或硫。

$n$  是满足  $M$  价数的一个数。

$X$  是氢原子、卤原子、含 1-20 个碳原子的烃基、含 1-20 个碳原子的卤代烃基、含氧基、含硫基、含硅基或含氮基。当  $n$  是 2 或更大时, 多个  $X$  基团可以相同或不同, 或者可以相互结合成环。

(a-4) 下式所示的过渡金属化合物, 它包含具有含至少一个杂原子的环戊二烯基骨架的配位体:



在上式中,  $M$  是周期表第 3-11 族的过渡金属原子。

$X$  是周期表中第 13 族、第 14 族或第 15 族的原子, 至少一个  $X$  是除碳之外的元素。

各个  $R$  可以相同或不同, 为氢原子、卤原子、烃基、卤代烃基、烃取代的甲基、或者被含有选自氮、氧、磷、硫和硅中的至少一个元素的取代基所取代的烃基。两个或多个  $R$  可相互结合成环。

各个  $a$  为 0 或 1,  $b$  是 1-4 的整数, 当  $b$  为 2 或更大时,  $[(R)_a)_5-X_5]$  基团可以相同或不同, 多个  $R$  可相互桥连。

$c$  是满足  $M$  价数的一个数。

$Y$  是氢原子、卤原子、含 1-20 个碳原子的烃基、含 1-20 个碳原子的卤代烃基、含氧基、含硫基、含硅基或含氮基, 当  $c$  是 2 或更大时, 多个  $Y$  基团可以相同或不同, 可以相互结合成环。

(a-5) 由式  $PB(Pz)_3MX_n$  表示的过渡金属化合物:

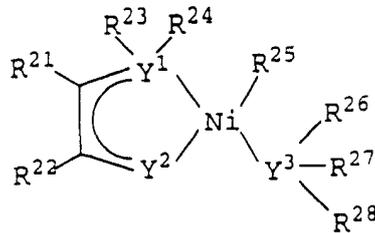
在上式中,  $M$  是周期表第 3-11 族的过渡金属原子;  $R$  是氢原子、含 1-20 个碳原子的烃基或含 1-20 个碳原子的卤代烃基;  $Pz$  是吡唑基或取代的吡唑基。

$n$  是满足  $M$  价数的一个数。

$X$  是氢原子、卤原子、含 1-20 个碳原子的烃基、含 1-20 个碳原子的卤代烃基、含氧基、含硫基、含硅基或含氮基, 当  $n$  是 2 或更大时, 多个由  $X$  表示的基

团可以相同或不同，或者可以相互结合成环。

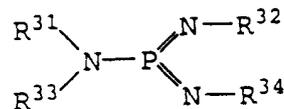
(a-6) 由下式所示的过渡金属化合物：



在上式中， $Y^1$  和  $Y^3$  可以相同或不同，分别为周期表第 15 族的元素； $Y^2$  为周期表第 16 族的元素。

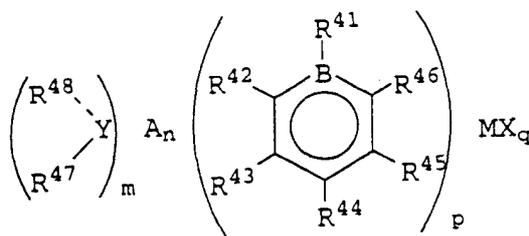
$R^{21}$ - $R^{28}$  可以相同或不同，分别为氢原子、卤原子、含 1-20 个碳原子的烃基、含 1-20 个碳原子的卤代烃基、含氧基、含硫基或含硅基，它们中的两个或多个可以相互结合成环。

(a-7) 包含由下式所示化合物和一个第 VIII 族的过渡金属原子的化合物：



在上式中， $R^{31}$ - $R^{34}$  可以相同或不同，分别为氢原子、卤原子、含 1-20 个碳原子的烃基、或含 1-20 个碳原子的卤代烃基，它们中的两个或多个可以相互结合成环。

(a-8) 由下式所示的过渡金属化合物：



在上式中， $M$  是周期表第 3-11 族的过渡金属原子。

$m$  是 0-3 的整数， $n$  是 0-1 的整数， $p$  是 1-3 的整数， $q$  是满足  $M$  价数的一个数。

$R^{41}$ - $R^{48}$  可以相同或不同，分别为氢原子、卤原子、含 1-20 个碳原子的烃基、含 1-20 个碳原子的卤代烃基、含氧基、含硫基、含硅基或含氮基，它们中的两个或多个可以相互结合成环。

X 是氢原子、卤原子、含 1-20 个碳原子的烃基、含 1-20 个碳原子的卤代烃基、含氧基、含硫基、含硅基或含氮基。当 q 是 2 或更大时，多个 X 基团可以相同或不同，或者可以相互结合成环。

Y 是桥接含硼苯环(boratabenzene ring)的基团，为碳、硅或锗。

A 是周期表中第 14 族、第 15 族或第 16 族的元素。

(a-9) 除上述化合物(a-4)以外的含有具有环戊二烯基骨架的配位体的过渡金属化合物。

(a-10)含有镁、钛和卤素作为主要组分的化合物。

接着说明本发明中可任选使用的作为组分(B)的每种化合物。

### (B-1) 有机金属化合物

本发明中可任选使用的有机金属化合物(B-1)的例子包括含有周期表第 1 族、第 2 族、第 12 族和第 13 族金属的有机金属化合物，如下所述。

(B-1a) 由下式所示的有机铝化合物：



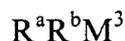
其中， $R^a$  和  $R^b$  可以相同或不同，分别为含 1-15 个碳原子的烃基，较好含 1-4 个碳原子；X 是卤原子；m、n、p 和 q 是满足条件  $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq p < 3$ 、 $0 \leq q < 3$  且  $m+n+p+q=3$  的数。

(B-1b) 由下式所示的包含第 1 族金属和铝的烷基配合物：



其中， $M^2$  是 Li、Na 或 K； $R^a$  是含 1-15 个碳原子的烃基，较好含 1-4 个碳原子。

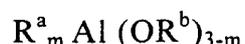
(B-1c) 由下式所示的包含第 2 族或第 12 族的金属的二烷基化合物：



其中， $R^a$  和  $R^b$  可以相同或不同，分别为含 1-15 个碳原子的烃基，较好含 1-4 个碳原子； $M^3$  是 Mg、Zn 或 Cd。

有机铝化合物(B-1a)的例子包括：

由下式表示的有机铝化合物：



其中， $R^a$  和  $R^b$  可以相同或不同，分别为含 1-15 个碳原子的烃基，较好含 1-4 个

碳原子；  $m$  较好是满足条件  $1.5 \leq m \leq 3$  的数；

由下式表示的有机铝化合物：



其中，  $R^a$  为含 1-15 个碳原子的烃基， 较好含 1-4 个碳原子；  $X$  是卤原子；  $m$  较好是满足条件  $0 < m < 3$  的数；

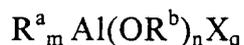
由下式表示的有机铝化合物：



其中，  $R^a$  为含 1-15 个碳原子的烃基， 较好含 1-4 个碳原子；  $m$  较好是满足条件  $2 \leq m < 3$  的数；

以及

由下式表示的有机铝化合物：



其中，  $R^a$  和  $R^b$  可以相同或不同， 分别为含 1-15 个碳原子的烃基， 较好含 1-4 个碳原子；  $X$  是卤原子；  $m$ 、  $n$  和  $q$  是满足条件  $0 < m \leq 3$ 、  $0 \leq n < 3$ 、  $0 \leq q < 3$  且  $m+n+q=3$  的数。

有机铝化合物(B-1a)的具体例子包括：

三正烷基铝， 如三甲基铝、 三乙基铝、 三正丁基铝、 三丙基铝、 三戊基铝、 三己基铝、 三辛基铝和三癸基铝；

支链的三烷基铝， 如三异丙基铝、 三异丁基铝、 三仲丁基铝、 三叔丁基铝、 三-2-甲基丁基铝、 三-3-甲基丁基铝、 三-2-甲基戊基铝、 三-3-甲基戊基铝、 三-4-甲基戊基铝、 三-2-甲基己基铝、 三-3-甲基己基铝和三-2-乙基己基铝；

三环烷基铝， 如三环己基铝和三环辛基铝；

三芳基铝， 如三苯基铝和三甲苯基铝；

氢化二烷基铝， 如氢化二乙基铝和氢化二异丁基铝；

三烯基铝， 如由式  $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_3H_7)_z$  (其中  $x$ 、  $y$  和  $z$  分别为正数， 且  $z \geq 2x$ ) 表示的三烯基铝， 如异戊二烯基铝；

烷氧化烷基铝， 如甲氧化异丁基铝、 乙氧化异丁基铝和异丙氧化异丁基铝；

烷氧化二烷基铝， 如甲氧化二甲基铝、 乙氧化二乙基铝和丁氧化二丁基铝；

倍半烷氧化烷基铝， 如倍半乙氧化乙基铝和倍半丁氧化丁基铝；

具有平均组成的部分烷氧化的烷基铝， 如由  $R^a_{2.5} Al(OR^b)_{0.5}$  所示；

芳氧化的二烷基铝，如苯氧化二乙基铝、(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧化)二乙基铝、二(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧化)乙基铝、(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧化)二异丁基铝和二(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧化)异丁基铝；

卤化二烷基铝，如氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、氯化二丁基铝、溴化二乙基铝和氯化二异丁基铝；

倍半卤化烷基铝，如倍半氯化乙基铝、倍半氯化丁基铝和倍半溴化乙基铝；

部分卤化的烷基铝，如二氯化乙基铝、二氯化丙基铝和二溴化丁基铝；

氢化二烷基铝，如氢化二乙基铝和氢化二丁基铝；

部分氢化的烷基铝，例如二氢化烷基铝，如二氢化乙基铝和二氢化丙基铝；  
以及

部分烷氧化和卤化的烷基铝，如乙氧基氯化乙基铝、丁氧基氯化丁基铝和乙氧基溴化乙基铝。

还可使用与有机铝化合物(B-1a)类似的化合物。例如可列举两种或多种铝化合物通过氮原子结合在一起的有机铝化合物，如 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ 。

有机铝化合物(B-1b)的例子包括  $LiAl(C_2H_5)_4$  和  $LiAl(C_7H_{15})_4$ 。

其它化合物也可以用作有机金属化合物' (B-1)，例如甲基锂、乙基锂、丙基锂、丁基锂、溴化甲基镁、氯化甲基镁、溴化乙基镁、氯化乙基镁、溴化丙基镁、氯化丙基镁、溴化丁基镁、氯化丁基镁、二甲基镁、二乙基镁、二丁基镁和丁基乙基镁。

也可以使用能够在聚合体系中制得上述有机铝化合物的混合物，如卤化铝和烷基锂的混合物，以及卤化铝和烷基镁的混合物。

在上述有机金属化合物(B-1)中，较好的是有机铝化合物。

有机金属化合物(B-1)可以单独使用，或者两种或多种结合使用。

### (B-2) 有机铝氧化合物

本发明可任选使用的有机铝氧化合物(B-2)可以是常规的铝氧烷，也可以是日本专利公开 No.78687/1990 中例举的不溶于苯的有机铝氧化合物。

可例如通过下列方法制得常规的铝氧烷，并且一般获得的是在烃溶剂中的溶液。

(1) 将有机铝化合物(如三烷基铝)加入含有吸附水的化合物或含有结晶水的盐(如水合氯化镁、水合硫酸铜、水合硫酸铝、水合硫酸镍或水合氯化铈)的烃类介质悬浮液中，使有机铝化合物与吸附水或结晶水反应。

(2) 在介质(如苯、甲苯、乙醚或四氢呋喃)中使水、冰或水蒸气直接作用于有机铝化合物(如三烷基铝)上。

(3) 在介质(如癸烷、苯或甲苯)中使有机锡氧化物(如氧化二甲基锡或氧化二丁基锡)与有机铝化合物(如三烷基铝)反应。

铝氧烷可含有少量有机金属组分。另外, 可以从回收的铝氧烷溶液中蒸馏除去溶剂或未反应的有机铝化合物, 并将残余物再溶解在溶剂中或者悬浮在铝氧烷的不良溶剂中。

用于制备铝氧烷的有机铝化合物的例子包括与前述有机铝化合物(B-1a)相同的有机铝化合物。

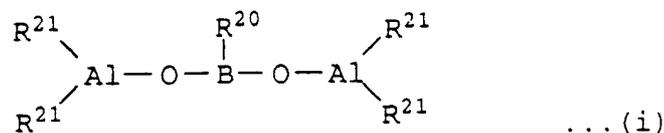
其中, 较好的是三烷基铝和三环烷基铝。特别好的是三甲基铝。

所述有机铝化合物可以单独使用或者两种或多种结合使用。

用于制造铝氧烷的溶剂的例子包括芳香烃, 如苯、甲苯、二甲苯、异丙基苯和甲基·异丙基苯; 脂肪烃, 如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、十六烷和十八烷; 脂环烃, 如环戊烷、环己烷、环辛烷和甲基环戊烷; 石油馏分, 如汽油、煤油和粗柴油; 以及这些芳香烃、脂肪烃和脂环烃的卤化物, 特别是它们的氯化物和溴化物。也可使用醚类, 如乙醚和四氢呋喃。这些溶剂中, 较好的是芳香烃和脂肪烃。

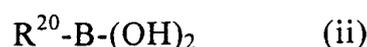
本发明所用的不溶于苯的有机铝氧化合物较好的是所含在 60 °C 能溶解于苯的 Al 组分通常为不超过 10%, 较好不超过 5%, 特别好不超过 2% (以 Al 原子计)。也就是说, 不溶于苯的有机铝氧化合物较好的是不溶于苯或少量溶于苯的。

本发明中所用的有机铝氧化合物是, 例如由下式(i)表示的含有硼的有机铝氧化合物:



其中 R<sup>20</sup> 是含 1-10 个碳原子的烃基; 各个 R<sup>21</sup> 可以相同或不同, 为氢原子、卤原子或含 1-10 个碳原子的烃基。

由式(i)表示的含有硼的有机铝化合物可以通过在惰性气氛下于惰性溶剂中使式(ii)所示的烷基硼酸与有机铝化合物在 -80 °C 至室温的温度下反应 1 分钟至 24 小时而制得, 所述式(ii)的烷基硼酸如下:



其中  $R^{20}$  是与上面所述相同的基团。

由式(ii)表示的烷基硼酸的例子包括, 甲基硼酸、乙基硼酸、异丙基硼酸、正丙基硼酸、正丁基硼酸、异丁基硼酸、正己基硼酸、环己基硼酸、苯基硼酸、3,5-二氟苯基硼酸、五氟苯基硼酸和 3,5-二(三氟甲基)苯基硼酸。其中, 较好的是甲基硼酸、正丁基硼酸、异丁基硼酸、3,5-二氟苯基硼酸和五氟苯基硼酸。

这些烷基硼酸可以单独使用或者两种或多种结合使用。

与烷基硼酸反应的有机铝化合物的例子包括与前述有机铝化合物(B-1a)相同的有机铝化合物。

其中, 较好的是三烷基铝和三环烷基铝。特别好的是三甲基铝、三乙基铝和三异丁基铝。这些有机铝化合物可以单独使用或者两种或多种结合使用。

上述有机铝氧化合物(B-2)可以单独使用或者两种或多种结合使用。

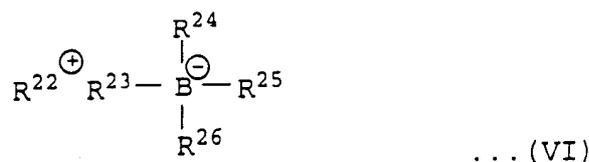
### (B-3) 与过渡金属化合物(A)反应形成离子对的化合物

本发明中可任选使用的与过渡金属化合物(A)反应形成离子对的化合物(B-3)(下文称为“电离化离子化合物”)是与上述过渡金属化合物(A)反应形成离子对的化合物。也就是说, 通过与过渡金属化合物(A)接触能形成离子对的任何化合物都包括在化合物(B-3)之内。

这些化合物的例子包括路易斯酸、离子化合物、硼烷化合物和碳硼烷化合物, 例如描述于日本专利公开 No. 501950/1989、No. 502036/1989、No. 179005/1991、No. 179006/1991、No. 207703/1991 和 No. 207704/1991 和美国专利 No. 5,321,106 中。还可使用杂多化合物或同多化合物。

路易斯酸是例如, 由  $BR_3$  (R 是氟或者可含有取代基(如氟、甲基、三氟甲基)的苯基)表示的的化合物。这种化合物的例子包括三氟化硼、三苯基硼、三(4-氟苯基)硼、三(3,5-二氟苯基)硼、三(4-氟甲基苯基)硼、三(五氟苯基)硼、三(对甲苯基)硼、三(邻甲苯基)硼和三(3,5-二甲基苯基)硼。

离子化合物是例如由下式(VI)表示的化合物:



在上式中,  $R^{22}$  是  $H^+$ 、碳鎓阳离子、氧鎓阳离子、铵阳离子、磷鎓阳离子、环庚三烯基阳离子、具有过渡金属的二茂铁鎓(ferrocenium)阳离子等。

$R^{23}$ - $R^{26}$  可以相同或不同, 分别为有机基团, 较好的是芳基或取代的芳基

碳铷阳离子的例子包括: 三取代的碳铷阳离子, 如三苯基碳铷阳离子、三(甲基苯基)碳铷阳离子和三(二甲基苯基)碳铷阳离子。

铵阳离子的例子包括: 三烷基铵阳离子, 如三甲基铵阳离子、三乙基铵阳离子、三丙基铵阳离子、三丁基铵阳离子和三(正丁基)铵阳离子;  $N,N$ -二烷基苯铵阳离子, 如  $N,N$ -二甲基苯铵阳离子、 $N,N$ -二乙基苯铵阳离子和  $N,N$ -2,4,6-五甲基苯铵阳离子; 二烷基铵阳离子, 如二异丙基铵阳离子和二环己基铵阳离子。

磷铷阳离子的例子包括: 三芳基磷铷阳离子, 如三苯基磷铷阳离子、三(甲基苯基)磷铷阳离子和三(二甲基苯基)磷铷阳离子。

$R^{22}$  较好的是碳铷阳离子或铵阳离子, 特别好的是三苯基碳铷阳离子、 $N,N$ -二甲基苯铵阳离子或  $N,N$ -二乙基苯铵阳离子。

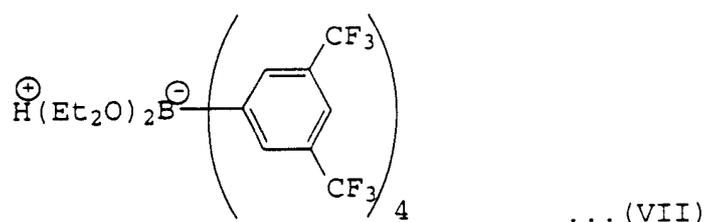
三烷基取代的铵盐、 $N,N$ -二烷基苯铵盐、二烷基铵盐和三芳基磷铷盐也可用作离子化合物。

三烷基取代的铵盐的例子包括: 四苯基硼化三乙基铵、四苯基硼化三丙基铵、四苯基硼化三正丁基铵、四对甲苯基硼化三甲基铵、四邻甲苯基硼化三甲基铵、四(五氟苯基)硼化三正丁基铵、四(邻,对-二甲苯基)硼化三丙基铵、四(间,间-二甲苯基)硼化三正丁基铵、四(对三氟甲基苯基)硼化三正丁基铵、四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼化三正丁基铵和四邻甲苯基硼化三正丁基铵。

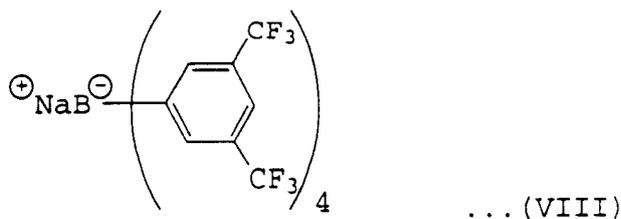
$N,N$ -二烷基苯铵盐的例子包括: 四苯基硼化  $N,N$ -二甲基苯铵、四苯基硼化  $N,N$ -二乙基苯铵和四苯基硼化  $N,N$ -2,4,6-五甲基苯铵。

二烷基铵盐的例子包括四(五氟苯基)硼化二(1-丙基)铵和四苯基硼化二环己基铵。

可用作离子化合物还有: 四(五氟苯基)硼酸三苯基碳铷、四(五氟苯基)硼酸  $N,N$ -二甲基苯铵、四(五氟苯基)硼酸二茂铁铷、五苯基环戊二烯基三苯基碳铷配合物、五苯基环戊二烯基  $N,N$ -二乙基苯铵配合物, 以及由下式(VII)或(VIII)表示的硼化合物:



其中, Et 是乙基。



所述硼烷化合物的例子包括:

癸硼烷(14);

阴离子盐, 如壬硼酸二(三正丁基铵)、癸硼酸二(三正丁基铵)、十一硼酸二(三正丁基铵)、十二硼酸二(三正丁基铵)、十氯癸硼酸二(三正丁基铵)和十二氯十二硼酸二(三正丁基铵); 以及

金属硼烷阴离子盐, 如二(十二氢十二硼酸)钴(III)酸三正丁基铵和二(十二氢十二硼酸)镍(III)酸二[三正丁基胺]。

碳硼烷化合物的例子包括:

阴离子盐, 如 4-碳代壬硼烷(14)、1,3-二碳代壬硼烷(13)、6,9-二碳代癸硼烷(14)、十二氢-1-苯基-1,3-二碳代壬硼烷、十二氢-1-甲基-1,3-二碳代壬硼烷、十一氢-1,3-二甲基-1,3-二碳代壬硼烷、7,8-二碳代十一硼烷(13)、2,7-二碳代十一硼烷(13)、十一氢-7,8-二甲基-7,8-二碳代十一硼烷、十二氢-11-甲基-2,7-二碳代十一硼烷、1-碳代癸硼酸三正丁基铵、1-碳代十一硼酸三正丁基铵、1-碳代十二硼酸三正丁基铵、1-三甲基甲硅烷基-1-碳代癸硼酸三正丁基铵、溴-1-碳代十二硼酸三正丁基铵、6-碳代癸硼酸(14)三正丁基铵、6-碳代癸硼酸(12)三正丁基铵、7-碳代十一硼酸(13)三正丁基铵、7,8-二碳代十一硼酸(12)三正丁基铵、2,9-二碳代十一癸硼酸(12)三正丁基铵、十二氢-8-甲基-7,9-二碳代十一硼酸三正丁基铵、十一氢-8-乙基-7,9-二碳代十一硼酸三正丁基铵、十一氢-8-丁基-7,9-二碳代十一硼酸三正丁基铵、十一氢-8-烯丙基-7,9-二碳代十一硼酸三正丁基铵、十一氢-9-三甲基甲硅烷基-7,8-二碳代十一硼酸三正丁基铵和十一氢-4,6-二溴-7-碳代十一硼酸三正丁基铵; 以及

金属碳硼烷阴离子盐, 如

二(九氢-1,3-二碳代壬硼酸)钴(III)酸三正丁基铵、

二(十一氢-7,8-二碳代十一硼酸)高铁(III)酸三正丁基铵、

二(十一氢-7,8-二碳代十一硼酸)钴(III)酸三正丁基铵、

二(十一氢-7,8-二碳代十一硼酸)镍(III)酸三正丁基铵、

二(十一氢-7,8-二碳代十一硼酸)铜(III)酸三正丁基铵、

二(十一氢-7,8-二碳代十一硼酸)金(III)酸三正丁基铵、

二(九氢-7,8-二甲基-7,8-二碳代十一硼酸)高铁(III)酸三正丁基铵、  
 二(九氢-7,8-二甲基-7,8-二碳代十一硼酸)铬(III)酸三正丁基铵、  
 二(三溴八氢-7,8-二碳代十一硼酸)钴(III)酸三正丁基铵、  
 二(十一氢-7-碳代十一硼酸)铬(III)酸三[三(正丁基)铵]、  
 二(十一氢-7-碳代十一硼酸)锰(IV)酸二[三(正丁基)铵]、  
 二(十一氢-7-碳代十一硼酸)钴(III)酸二[三(正丁基)铵]，以及  
 二(十一氢-7-碳代十一硼酸)镍(IV)酸二[三(正丁基)铵]。

杂多化合物包含一个硅、磷、钛、锆、砷或锡的原子和一个或多个选自钒、铌、钼和钨的原子。这些化合物的例子包括：磷钒酸、锆钒酸、砷钒酸、磷铌酸、锆铌酸、硅钼酸、磷钼酸、钛钼酸、锆钼酸、砷钼酸、锡钼酸、磷钨酸、锆钨酸、锡钨酸、磷钼钒酸、磷钨钒酸、锆钨钒酸、磷钼钨钒酸、锆钼钨钒酸、磷钼钨钒酸、和磷钼铌酸，以及这些酸的盐，例如这些酸与周期表第 Ia 族或第 IIa 族金属(具体是锂、钠、钾、铷、铯、铍、镁、钙、锶或钡)的盐，上述酸的有机盐(如三苯乙基盐)，以及同多化合物，但不限于此。

这些杂多化合物和同多化合物分别可以单独使用或两种或多种结合使用。

上述电离化离子化合物(B-3)可以单独使用或两种或多种结合使用。

通过使用包含本发明过渡金属化合物(A)的烯烃聚合催化剂，可以以高聚合活性得到高分子量的烯烃聚合物。例如，与助催化剂组分，如有机铝氧化合物(B-2)(如甲基铝氧烷)结合使用，催化剂显示对烯烃化合物的极高聚合活性。当电离化离子化合物(B-3)(如四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓)用作助催化剂组分时，可以以优良的活性得到具有极高分子量的烯烃聚合物。

在本发明烯烃聚合催化剂中，除了上述过渡金属化合物(A)和可任选的选自有机金属化合物(B-1)、有机铝氧化合物(B-2)和电离化离子化合物(B-3)的至少一种化合物(B)以外，可以任选使用下述载体(C)。

### (C) 载体

本发明任选使用的载体(C)是粒状或颗粒固体状的无机或有机化合物。较好的无机化合物包括多孔氧化物、无机氯化物、粘土、粘土矿物质或离子交换层叠化合物。

多孔氧化物的例子包括 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO、TiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、ZnO、BaO、ThO<sub>2</sub>、以及含有这些氧化物的复合物或混合物，如天然或合成沸石、SiO<sub>2</sub>-MgO、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>-

TiO<sub>2</sub>-MgO。其中，较好的是各自含有 SiO<sub>2</sub> 和/或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为主要组分的化合物。

无机氧化物可含有少量的碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐和氧化物组分，如 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、BaSO<sub>4</sub>、KNO<sub>3</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 或 Li<sub>2</sub>O。

尽管多孔氧化物的性能随其类型和制造方法的不同而异，但是用于本发明的载体的粒径宜为 10-300 微米、较好为 20-200 微米，比表面积宜为 50-1,000 米<sup>2</sup>/克，较好为 100-700 米<sup>2</sup>/克，孔体积为 0.3-3.0 厘米<sup>3</sup>/克。如有必要，可在 100-1000 °C、较好在 150-700 °C 对载体进行烧结后使用。

本发明可用的无机氯化物的例子包括 MgCl<sub>2</sub>、MgBr<sub>2</sub>、MnCl<sub>2</sub> 和 MnBr<sub>2</sub>。在本发明中，可使用原状的无机氯化物，或者可以通过例如球磨或振荡研磨而磨成粉末后进行使用。可使用将无机氯化物溶解在溶剂(如醇)中随后用沉淀剂沉淀而获得的细粒状无机氯化物。

用作本发明载体的粘土一般主要由粘土矿物质组成。可用作本发明载体的离子交换层叠化合物是一种具有晶体结构的化合物，在所述晶体结构中通过离子键等形成的平面以弱的键合强度互相平行地叠合，并且其中所含的离子是可交换的。大多数粘土矿物质是离子交换层叠化合物。本发明所用的粘土、粘土矿物质和离子交换层叠化合物不限于天然的，也包括合成的。

这种粘土、粘土矿物质和离子交换层叠化合物的例子包括具有层叠晶体结构(如六方最紧密堆积型、锑型、CdCl<sub>2</sub>型和 CdI<sub>2</sub>型)的粘土、粘土矿物质和离子晶体化合物。

粘土和粘土矿物质的具体例子包括高岭土、膨润土、kibushi 粘土、gairome 粘土、水铝英石、硅铁土、叶蜡石、云母、蒙脱石、蛭石、绿泥石、坡缕石、高岭石、珍珠陶土、地开石和多水高岭土。离子交换层叠化合物的具体例子包括多价金属的结晶酸式盐，如 α-Zr(HAsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O、α-Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、α-Zr(KPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O、α-Ti(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、α-Ti(HAsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O、α-Sn(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O、γ-Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、γ-Ti(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 和 γ-Ti(NH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O。

对于粘土、粘土矿物质和离子交换层叠化合物，较好的是在半径不小于 20 Å 的孔上用汞渗透法测得的孔体积不小于 0.1 cc/g 的化合物，特别好的是孔体积为 0.3-5cc/g 的化合物。孔体积是在半径为 20 至 3 × 10<sup>4</sup> Å 的孔上通过汞渗透法用汞孔度计测得的。当使用在半径不小于 20 Å 的空上测得的孔体积小于 0.1 cc/g 的载体时，几乎不能获得高的聚合活性。

对用于本发明的粘土和粘土矿物质进行化学处理也是较好的，可以使用任何

处理，如用来除去粘附在表面上的杂质的处理和用来影响粘土的晶体结构的处理。这种化学处理的例子包括：酸处理、碱处理、盐处理和有机物质处理。酸处理不仅能从表面上除去杂质，而且还能洗脱存在于晶体结构中的阳离子(如 Al、Fe 和 Mg)，从而增加表面积。碱处理能破坏粘土的晶体结构，使粘土的结构发生变化。盐处理和有机物质处理能形成例如离子复合物、分子复合物或有机衍生物，以改变表面积或层间距离。

本发明所用的离子交换层叠化合物可以是这样一种层叠化合物，其中层间的可交换离子利用离子交换性能与其它体积大的离子发生交换，以增大层间距离。体积大的离子起到宛如柱子的作用以支承层叠结构，该离子被称为“柱子”。向层叠化合物的层之间引进其它物质被称为“嵌入”。可被嵌入的客体化合物的例子包括：阳离子无机化合物，如  $\text{TiCl}_4$  和  $\text{ZrCl}_4$ ；金属的烷氧化物，如  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{PO}(\text{OR})_3$  和  $\text{B}(\text{OR})_3$  (R 是烃基等)；和金属氢氧化物离子，如  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$  和  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ 。

这些化合物可以单独使用或者两种或多种结合使用。

这些化合物的嵌入可以在由金属烷氧化物(如  $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$  和  $\text{Ge}(\text{OR})_4$ ，其中 R 为烃基等)水解获得的聚合物的存在下，或者在胶体无机化合物(如  $\text{SiO}_2$ )的存在下进行。柱子的例子包括由在层间嵌入上述金属氢氧化物离子随后加热脱水制得的氧化物。

可使用原状的上述粘土、粘土矿物质和离子交换层叠化合物，或者可以在进行球磨、过筛等处理后使用。此外，它们可以在进行水吸附或加热脱水之后使用。所述粘土、粘土矿物质和离子交换层叠化合物分别可以单独使用或者两种或多种结合使用。

在上述材料中，较好的是粘土和粘土矿物质，特别好的是蒙脱石、蛭石、锂蒙脱石、黑铜矿和合成云母。

有机化合物是例如粒径为 10-300 微米的粒状或颗粒状固态化合物。这种化合物的例子包括：使用含 2-14 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃(如乙烯、丙烯、1-丁烯和 4-甲基-1-戊烯)作为主要组分制得的聚合物或共聚物、使用乙烯基环己烷或苯乙烯作为主要组分制得的聚合物或共聚物，以及它们的改性产物。

如有必要，除了过渡金属化合物(A)、选自有机金属化合物(B-1)、有机铝氧化物(B-2)和电离化离子化合物(B-3)的至少一种化合物(B)以及载体(C)以外，(所述(B)和(C)可任选使用)，本发明的烯烃聚合催化剂还可以包含下述特殊的有机化合物(D)。

### (D) 有机化合物组分

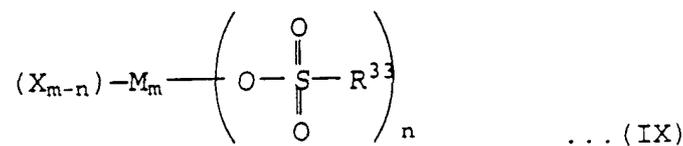
在本发明中，有机化合物组分(D)可任选使用，用来改进聚合性和所得聚合物的性能。有机化合物的例子包括：醇类、酚化合物、羧酸类、磷化合物和磺酸酯类，但不限于此。

作为醇类和酚化合物，本发明通常使用由式  $R^{31}-OH$  表示的化合物，其中  $R^{31}$  是含 1-50 个碳原子的烃基或含 1-50 个碳原子的卤代烃基。醇较好的是其中  $R^{31}$  为卤代烃基的上式所示的化合物。酚化合物较好的是其中羟基的  $\alpha, \alpha'$ -位被含 1-20 个碳原子的烃基所取代的化合物。

作为羧酸类，本发明通常使用由式  $R^{32}-COOH$  表示的化合物，其中  $R^{32}$  是含 1-50 个碳原子的烃基或含 1-50 个碳原子的卤代烃基，较好是含 1-50 个碳原子的卤代烃基。

作为磷化合物，本发明优选使用含 P-O-H 键的磷酸、含 P-OR 键的磷酸酯，以及含 P=O 键的氧化磷化合物。

本发明所用的磺酸酯是由下式(IX)表示的化合物：



其中 M 是周期表第 1-14 族的原子；  $R^{33}$  是氢、含 1-20 个碳原子的烃基、或含 1-20 个碳原子的卤代烃基； X 是氢原子、卤原子、含 1-20 个碳原子的烃基、或含 1-20 个碳原子的卤代烃基； m 是 1-7 的整数，并且  $1 \leq n \leq 7$ 。

图 1 示出了本发明烯烃聚合催化剂制备方法的步骤。

接着说明烯烃聚合方法。

本发明的烯烃聚合方法包括在上述催化剂的存在下对烯烃进行聚合(共聚)。

在聚合中，可以使用任何加入组分(A)的方法，以及任何使用每种组分的方法、以任何方法和任何次序加入每种组分。可列举下列例子，这些例子是非限制性的。

(1) 以任意的次序将组分(A)、选自有机金属化合物(B-1)、有机铝氧化合物(B-2)和电离化离子化合物(B-3)的至少一种组分(B)(下文简称“组分(B)”)加入聚合反应器中。

(2) 将由组分(A)和组分(B)预先接触获得的催化剂加入聚合反应器中。

(3) 以任意的次序将组分(A)和组分(B)预先接触获得的催化剂组分与组分(B)

一起加入聚合反应器中。在这种情况下，组分(B)可以相同或不同。

(4) 以任意的次序将由组分(A)支承在载体(C)上形成的催化剂组分与组分(B)一起加入聚合反应器中。

(5) 将由组分(A)和组分(B)支承在载体(C)上形成的催化剂加入聚合反应器中。

(6) 以任意的次序将由组分(A)和组分(B)支承在载体(C)上的催化剂组分和组分(B)一起加入聚合反应器中。在这种情况下，组分(B)可以相同或不同。

(7) 以任意的次序将由组分(B)支承在载体(C)上形成的催化剂组分与组分(A)一起加入聚合反应器中。

(8) 以任意的次序将由组分(B)支承在载体(C)上形成的催化剂组分与组分(A)和组分(B)一起加入聚合反应器中。在这种情况下，组分(B)可以相同或不同。

(9) 以任意的次序将由组分(A)支承在载体(C)上形成的组分和由组分(B)支承在载体(C)上形成的组分一起加入聚合反应器中。

(10) 以任意的次序将由组分(A)支承在载体(C)上形成的组分、由组分(B)支承在载体(C)上形成的组分、以及组分(B)一起加入聚合反应器中。在这种情况下，组分(B)可以相同或不同。

(11) 以任意的次序将组分(A)、组分(B)和有机化合物组分(D)加入聚合反应器中。

(12) 以任意的次序将组分(B)和组分(D)预先接触获得的组分与组分(A)一起加入聚合反应器中。

(13) 以任意的次序将由组分(B)和组分(D)支承在载体(C)上获得的组分与组分(A)一起加入聚合反应器中。

(14) 以任意的次序将组分(A)和组分(B)预接触形成的催化剂组分与组分(D)一起加入聚合反应器中；

(15) 以任意的次序将组分(A)和组分(B)预接触形成的催化剂组分与组分(B)和组分(D)一起加入聚合反应器中；

(16) 以任意的次序将组分(A)和组分(B)预先接触形成的催化剂组分和由组分(B)和组分(D)预先接触形成的组分一起加入聚合反应器中。

(17) 以任意的次序将由组分(A)支承在载体(C)上形成的组分、组分(B)和组分(D)一起加入聚合反应器中。

(18) 以任意的次序将由组分(A)支承在载体(C)上形成的组分和由组分(B)与组分(D)预先接触形成的组分一起加入聚合反应器中。

(19) 以任意的次序将由组分(A)、组分(B)和组分(D)预先相互接触形成的催化剂组分加入聚合反应器中。

(20) 以任意的次序将由组分(A)、组分(B)和组分(D)预先相互接触形成的催化剂组分与组分(B)一起加入聚合反应器中。在这种情况下，组分(B)可以相同或不同。

(21) 将由组分(A)、组分(B)和组分(D)支承在载体(C)上形成的催化剂加入聚合反应器中。

(22) 以任意的次序将由组分(A)、组分(B)和组分(D)支承在载体(C)上形成的催化剂组分和组分(B)一起加入聚合反应器中。在这种情况下，组分(B)可以相同或不同。

可在组分(A)和可任选的组分(B)支承在载体(C)上形成的固态催化剂组分上进行烯烃的预聚。

在本发明烯烃聚合方法中，在任一种上述烯烃聚合催化剂的存在下进行烯烃的聚合或共聚，形成烯烃聚合物。

在本发明中，可使用液相聚合(如溶液聚合或悬浮聚合)和气相聚合方法中的任何一种方法来进行聚合。

用于液相聚合的惰性烃类介质的例子包括：脂肪烃，如丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷和煤油；脂环烃，如环戊烷、环己烷和甲基环戊烷；芳香烃，如苯、甲苯和二甲苯；卤代烃，如二氯乙烷、氯苯和二氯甲烷；以及这些烃的混合物。烯烃本身也可用作溶剂。

在使用烯烃聚合催化剂进行烯烃聚合时，按 1 升反应体积计组分(A)的用量通常为  $10^{-12}$ - $10^{-2}$  摩尔，较好为  $10^{-10}$ - $10^{-3}$  摩尔。在本发明中，即使使用相对较低浓度的组分(A)也可以以高聚合活性进行烯烃聚合。

组分(B-1)的用量是使得组分(B-1)与组分(A)中过渡金属原子(M)的摩尔比((B-1)/(M))通常为 0.01-100,000、较好为 0.05-50,000 的量。

组分(B-2)的用量是使得组分(B-2)中铝原子与组分(A)中过渡金属原子(M)的摩尔比((B-2)/(M))通常为 10-500,000，较好为 20-100,000 的量。

组分(B-3)的用量是使得组分(B-3)与组分(A)中过渡金属原子(M)的摩尔比((B-3)/(M))通常为 1-10，较好为 1-5 的量。

组分(D)对于组分(B)的用量如下：对于组分(B-1)，摩尔比(D)/(B-1)通常为 0.01-10、较好为 0.1-5；对于组分(B-2)，组分(D)与组分(B-2)中铝原子的摩尔比((D)/(B-2))通常为 0.001-2、较好为 0.005-1；对于组分(B-3)，摩尔比(D)/(B-3)通

常为 0.01-10、较好为 0.1-5。

在使用烯烃聚合催化剂进行烯烃聚合中，聚合温度通常可以在 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  的范围内，较好为  $0-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。聚合压力通常可以在大气压力至  $100\text{ 千克/厘米}^2$  的范围内，较好为大气压力至  $50\text{ 千克/厘米}^2$ 。可使用间歇、半连续和连续的方法中的任一种方法来进行聚合反应。也可以在不同的反应条件下通过两个或多个单独步骤来进行聚合。

通过使氢存在于聚合体系中或通过改变聚合温度可调节所得烯烃聚合物的分子量。另外，还可通过使用不同类型的组分(B)来调节分子量。

可使用烯烃聚合催化剂来进行聚合的烯烃的例子包括：

含 2-20 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃，如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯和 1-二十碳烯；

含 3-20 个碳原子的环烯烃，如环戊烯、环庚烯、降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、四环十二碳烯和 2-甲基-1,4,5,8-二甲桥-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢萘；

极性单体，如 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸，如丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸酐、衣康酸、衣康酸酐和二环[2,2,1]-5-庚烯-2,3-二羧酸；这些酸的金属盐，如钠盐、钾盐、锂盐、锌盐、镁盐和钙盐； $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸酯，如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸异丁酯；乙烯基酯，如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、己酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯和三氟乙酸乙烯酯；以及不饱和缩水甘油酯，如丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和衣康酸单缩水甘油酯；以及

卤化烯烃，如氯乙烯、氟乙烯和烯丙基氟。

也可以使用乙烯基环己烷、二烯烃和多烯烃。

二烯和多烯环状或直链化合物具有 4-30 个碳原子，较好的具有 4-20 个碳原子，并含有两个或多个双键。这种化合物的例子包括丁二烯、异戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,4-己二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、1,4-辛二烯、1,5-辛二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、亚乙基降冰片烯、乙烯基降冰片烯和二聚环戊二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、4-亚乙基-8-甲基-1,7-壬二烯、5,9-二甲基-1,4,8-癸三烯。

芳族乙烯基化合物也可以使用。这些化合物的例子包括：苯乙烯、单烷基或

多烷基苯乙烯, 如邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻,对-二甲基苯乙烯、邻乙基苯乙烯、间乙基苯乙烯和对乙基苯乙烯; 含官能团的苯乙烯衍生物, 如甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯、乙烯基苯甲酸、乙烯基苯甲酸甲酯、乙酸乙烯基苄酯、羟基苯乙烯、邻氯苯乙烯、对氯苯乙烯和二乙烯基苯; 以及其它化合物, 如 3-苯基丙烯、4-苯基丙烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯。

本发明烯烃聚合催化剂显示出高的聚合活性, 通过使用这种催化剂可获得分子量分布窄的聚合物。当两种或多种烯烃共聚时, 可获得组分分布窄的烯烃共聚物。

还可将本发明烯烃聚合催化剂用于共聚 $\alpha$ -烯烃和共轭二烯。

此处所用的 $\alpha$ -烯烃的例子包括与上述相同的含 2-20 个碳原子的直链或支链的 $\alpha$ -烯烃。其中, 较好的是乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯。特别好的是乙烯和丙烯。这些 $\alpha$ -烯烃可单独使用或者两种或多种结合使用。

共轭二烯的例子包括含 4-30 个碳原子, 较好含 4-20 个碳原子的脂族共轭二烯, 如 1,3-丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、1,3-环己二烯、1,3-戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯和 1,3-辛二烯。这些共轭二烯可单独使用或者两种或多种结合使用。

在本发明中, 也可以进行 $\alpha$ -烯烃和极性单体(例如上述物质)的共聚。

此外, 在本发明中, 也可以进行 $\alpha$ -烯烃、非共轭二烯或多烯的共聚。非共轭二烯和多烯的例子包括: 1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,4-己二烯、1,4-辛二烯、1,5-辛二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、亚乙基降冰片烯、乙烯基降冰片烯、二聚环戊二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、4-亚乙基-8-甲基-1,7-壬二烯、5,9-二甲基-1,4,8-癸三烯。

接着, 说明制备过渡金属化合物的方法。

#### 制备过渡金属化合物的方法

可以制备本发明所用的过渡金属化合物, 对此并没有任何特别的限制, 例如它可经下述方法制得。

所用的配位体前体例如是式(a)-(d)的化合物, 它们可经下述方法制得, 将酰基苯化合物(其中氧原子、硫原子或氮原子被引入至邻位上)与苯胺化合物或胺化合物反应, 随后进行亚胺部分的还原反应或加成反应如 N-烷基化反应。例如, 当上式中的 A 是氧原子时, 配位体前体可经下述方法合成。

(1) 可以将水杨醛(salicylaldehyde)化合物或邻-甲酰基苯胺化合物和在 N 上没有取代基的伯胺或苯胺化合物溶解在溶剂中或直接混合在一起, 然后在室温至回流温度的温度下反应约 1-48 小时, 获得相应的亚胺化合物。在此可用的溶剂的例子包括醇(如甲醇和乙醇), 以及烃溶剂(如甲苯)。在该反应中, 可以使用酸催化剂, 如甲酸、乙酸或甲苯磺酸。在反应过程中, 经 Dean 和 Stark 法从反应体系中去除水分对进行反应可以是有效的。也可以使用脱水剂, 如分子筛、硫酸镁和硫酸钠。

所得的亚胺化合物可在催化剂(如铂)的存在下或使用氢化剂(如氢化锂铝或二异丙基铝)进行氢化, 制得上述化合物(b)或(c), 其中 D 是  $-C(R^7)(R^8)-$ 。或者, 使用如烷基锂或 Grignard 试剂使亚胺部分经加成反应(如烷基化), 制得上述化合物(a)或(d), 其中 D 是  $-C(R^7)(R^8)-$ 。

(2) 合成含 Si 的胺化合物: 例如, 可以将卤代硅烷化合物(它是酚化合物或苯胺化合物经邻甲硅烷基化反应制得的并且在 Si 的邻位上包含带有含氧、硫或氮取代基的苯基)与胺化合物或苯胺化合物以上述类似的方式进行反应, 随后以上述类似的方式对亚胺部分进行氢化, 制得上述化合物(b)或(c), 其中 D 是  $-Si(R^9)(R^{10})-$ 。或者, 可以使亚胺部分经加成反应如烷基化, 制得上述化合物(a)或(d), 其中 D 是  $-Si(R^9)(R^{10})-$ 。

(3) 合成含磷的胺化合物: 例如, 可以将卤氧化磷化合物(oxy-halogenated phosphorus compound)(它是酚化合物或苯胺化合物在邻位上经氧代磷酸化或磷酸化反应制得的, 并且在 PO 或 P 的邻位上包含带有含氧、硫或氮取代基的苯基)与胺化合物或苯胺化合物以上述类似的方式进行反应, 随后以上述类似的方式对亚胺部分进行氢化, 制得上述化合物(b)或(c), 其中 D 是  $-P(O)(R^{11})-$  或  $-P(R^{12})-$ 。或者, 可以使亚胺部分经加成反应(如烷基化), 制得上述化合物(a)或(d), 其中 D 是  $-P(O)(R^{11})-$  或  $-P(R^{12})-$ 。

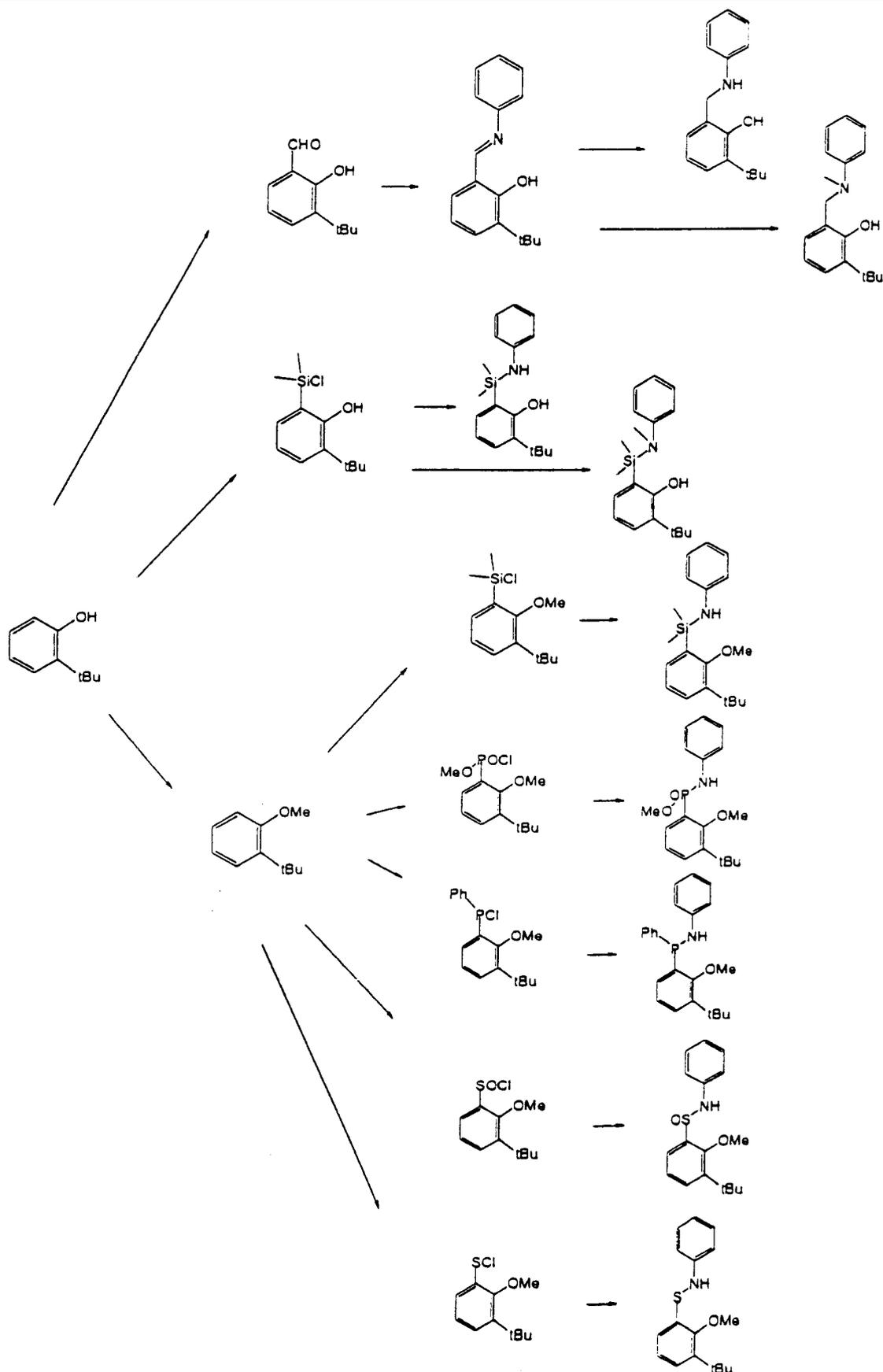
(4) 合成含 SO 的胺化合物: 例如, 可以将卤代亚硫酸化合物(它是酚化合物或苯胺化合物经邻-亚硫酸化反应(ortho-thionylation)制得的, 并且在 SO 的邻位上包含带有含氧、硫或氮取代基的苯基)与胺化合物或苯胺化合物以上述类似的方式进行反应, 随后以上述类似的方式对亚胺部分进行氢化, 制得上述化合物(b)或(c), 其中 D 是  $-SO-$ 。或者, 可以使亚胺部分经加成反应(如烷基化), 制得上述化合物(a)或(d), 其中 D 是  $-SO-$ 。

(5) 合成含 S 的胺化合物: 例如, 可以在邻位含卤代硫基的酚化合物或苯胺化合物与胺化合物或苯胺化合物以上述类似的方式进行反应, 随后以上述类似的方式对亚胺部分进行氢化, 制得上述化合物(b)或(c), 其中 D 是  $-S-$ 。或者, 可以

使亚胺部分经加成反应(如烷基化), 制得上述化合物(a)或(d), 其中 D 是-S-

(6)可以使用如含甲酰基或酮基的化合物使由上述方法(1)-(5)中任一种方法制得的化合物(b)或(c)经亚胺化(iminyzation)反应, 制得上述化合物(a)或(d), 其中 Z 是=NR<sup>17</sup>。

配位体前体的合成路线的一个例子如下所列。



然后，这样获得的配位体前体可与金属化合物(例如上式  $\text{MX}_k$  的化合物)反

应，合成相应的过渡金属化合物。例如，可以将化合物(a)阴离子化，而后与  $\text{MX}_k$  反应，获得过渡金属化合物(I)。同样地，可以将化合物(b)阴离子化，而后与  $\text{MX}_k$  反应，获得过渡金属化合物(II)。类似地，可以将化合物(c)二价阴离子化(dianionized)，而后与  $\text{MX}_k$  反应，获得过渡金属化合物(III)。可以将化合物(d)与  $\text{MX}_k$  反应，获得过渡金属化合物(IV)。配位体的数目(即式(I)-(IV)中的  $m$ )可通过改变反应中所用的配位体与  $\text{MX}_k$  的比率来加以调节。

更具体地说，可以将合成的配位体溶解在一溶剂中，若需要的话，与碱接触来制备盐，随后与金属化合物如金属卤化物或金属烷基化物在低温下混合，并在  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  至室温的温度下或在回流下搅拌约 1-48 小时。作为溶剂，那些通常用于这种反应的溶剂都可以使用。尤其是，宜使用极性溶剂(如 THF)或烃溶剂(如甲苯)。用于制备盐的碱的例子包括金属盐，如锂盐(例如正丁基锂)和钠盐(如氢化钠)，以及有机碱(如三乙胺和吡啶)，但不局限于此。反应的配位体的数目可通过改变含过渡金属  $M$  的化合物与配位体的电荷比来加以调节。为了合成其中多种配位体是配位着的过渡金属化合物，可以使用两种或多种上式(a)-(d)的化合物在溶剂中的溶液进行反应，或者在反应过程中依次地加入不同种的上述化合物。通过改变化合物之间的电荷比，就可以来调节相应的配位体之间的比率。

视化合物的性能，配位体前体可以直接与金属化合物反应，不生成盐，从而可以合成相应的过渡金属化合物。例如，式(a)、(b)或(c)化合物可与过渡金属卤化物反应，制备相应的过渡金属化合物，或者式(d)化合物可与过渡金属卤化物反应，制备相应的过渡金属化合物。

也可以使合成的过渡金属化合物中的金属  $M$  与另一种过渡金属以常规的方式进行交换。当上式中  $\text{R}^1\text{-R}^{17}$  中的任一种基团是  $\text{H}$  时，在合成过程的任何阶段中都可以引入除了  $\text{H}$  以外的取代基。

而且，可以还原含亚胺的金属配合物化合物，制备相应的含胺的金属配合物化合物。

按本发明，可以制得聚合活性高的烯烃聚合催化剂。按本发明的烯烃聚合方法，可以制得聚合活性高的烯烃聚合物或共聚物。

本发明将参考下述实施例作进一步描述，但应明白的是本发明绝不限于这些实施例。

在合成实施例中获得的化合物的结构用下述方法测定， $270\text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$ (Japan Electron Optics Laboratory GSH-270 型)、 $\text{FT-IR}$ (SHIMAZU FTIR-8200 型)、 $\text{FD}$  质谱分析(Japan Electron Optics Laboratory SX-102A 型)、金属含量分析

(在干灰化并溶解在稀硝酸后由 ICP 法分析, 仪器: SHIMAZU ICPS-8000 型)以及碳、氢和氮的元素分析(Helaus CHNO 型)。特性粘度( $\eta$ )在 135 °C 的萘烷中测量。

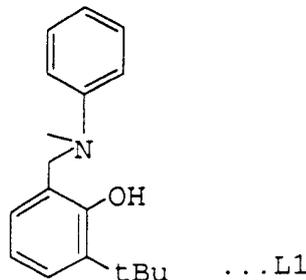
本发明所用的过渡金属化合物的合成实施例和烯烃聚合方法的实施例如下。

### 合成实施例 1

#### 合成配位体(L1)

在室温下将 3-叔丁基水杨醛与苯胺在乙醇中进行反应, 获得相应的亚胺化合物(产率: 95%)。

然后, 在氮气气氛中, 向 0.11 克(4.0 毫摩尔)亚胺化合物在 15 毫升 THF 中的溶液中加入 0.47 克(2.0 毫摩尔)  $n\text{-Bu}_2\text{SnH}_2$  和 0.63 克(2.0 毫摩尔)  $n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$  的混合物, 搅拌所得的混合物 20 分钟。向该混合物中, 加入 0.70 毫升(4.0 毫摩尔)六甲基磷酰胺(HMPA)和 0.25 毫升(4.0 毫摩尔)甲基碘, 然后在 60 °C 时搅拌它们 3 小时。用甲醇骤冷反应溶液, 通过硅胶柱提纯, 获得 0.74 克(产率: 69%)由下式表示的配位体(L1)。



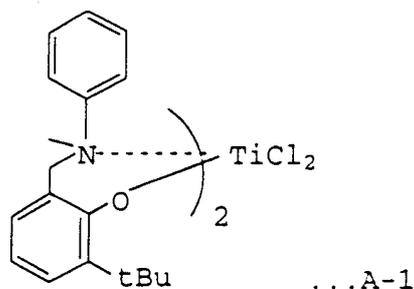
FD-质谱分析: ( $M^+$ ) 269

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.42 (s, 9H), 2.76 (s, 3H), 4.33 (s, 2H), 6.75-7.40 (m, 8H), 11.80 (s, 1H)

#### 合成化合物(A-1)

向 100 毫升彻底干燥并用氩气清洗的反应器中加入 0.40 克(1.50 毫摩尔)化合物 L1 和 10 毫升乙醚, 将它们冷至 -78 °C 并搅拌。在 5 分钟内向所得的混合物中滴加入 0.98 毫升正丁基锂(1.60 毫摩尔/毫升的正己烷溶液, 1.58 毫摩尔), 将它们缓慢地加热到室温, 并在室温下搅拌 4 小时, 获得锂盐溶液。将溶液冷至 -78 °C, 在溶液中缓慢地滴加入 1.50 毫升四氯化钛溶液(0.5 毫摩尔/毫升的庚烷溶液, 0.75 毫摩尔)。滴加完毕后, 在搅拌下将反应溶液缓慢地加热到室温。在室温下进

一步地将反应溶液搅拌 4 小时，然后在减压下浓缩溶液，以沉淀固体。将固体溶解在 20 毫升二氯甲烷中，除去不溶物。在减压下浓缩所得的滤液，以沉淀固体。用乙醚和己烷的混合溶液洗涤固体，而后进一步地再浆料化(reslurried)并用己烷洗涤，真空干燥获得 0.06 克(产率: 12%)由下式表示的棕色粉末状化合物(A-1)。



元素分析: Ti: 7.4% (7.3%)

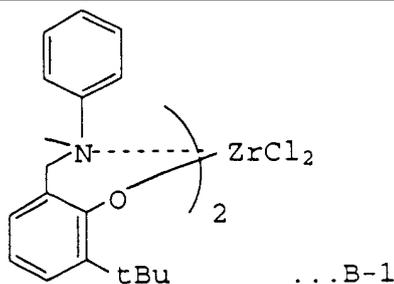
( ): 计算值

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.46 (s, 18H), 3.24 (s, 6H), 4.55 (brs, 4H), 6.50-7.80, 7.25-7.70 (m, 16H)

## 合成实施例 2

### 合成化合物(B-1)

向 100 毫升彻底干燥并用氩气清洗的反应器中将 0.56 克(2.1 毫摩尔)化合物 L1 溶解在 15 毫升乙醚，将所得的溶液冷至  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  并搅拌。在 5 分钟内向该溶液中滴加入 1.36 毫升正丁基锂(正己烷的溶液, 1.60 N, 2.17 毫摩尔), 将它们缓慢地加热到室温。在室温下搅拌反应溶液 4 小时，然后将该溶液缓慢地加到已冷至  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  的 0.39 克(1.03 毫摩尔) $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  配合物在 15 毫升 THF 中的溶液。添加完毕后，将反应溶液缓慢地加热到室温。并在加热下回流 4 小时。然后在减压下浓缩反应溶液，以沉淀固体。将固体溶解在 20 毫升二氯甲烷中，除去不溶物。在减压下浓缩所得的二氯甲烷溶液，以沉淀固体。用二氯甲烷/己烯的混合溶液再沉淀固体，而后进一步地再浆料化并用己烷洗涤，真空干燥获得 0.36 克(产率: 18%)由下式表示的黄色粉末状化合物(B-1)。



元素分析: Zr: 13.1% (13.0%)

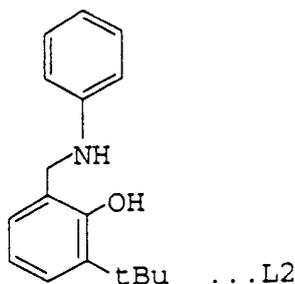
( ): 计算值

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.42 (s, 18H), 3.75 (s, 6H), 4.45 (brs, 4H), 6.40-7.00, 7.10-7.70 (m, 16H)

### 合成实施例 3

#### 合成配位体(L2)

在室温下将 3-叔丁基水杨醛与苯胺在乙醇中进行反应, 获得相应的亚胺化合物。然后, 于室温在氮气氛围中, 向 2.02 克(8.0 毫摩尔)亚胺化合物在 20 毫升甲醇中的溶液中缓慢地加入 0.66 克(16.0 毫摩尔) $\text{NaBH}_4$  在 10 毫升甲醇中的溶液, 将它们搅拌 30 分钟。用冰水骤冷反应溶液, 通过硅胶柱提纯, 获得 2.01 克(产率: 99%)由下式表示的白色晶体配位体(L2)。

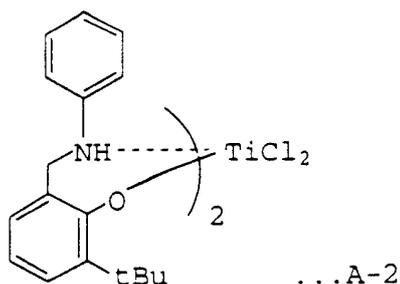


FD-质谱分析: ( $\text{M}^+$ ) 255

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.42 (s, 9H), 4.13 (s, 2H), 6.75-7.30 (m, 8H)

#### 合成化合物(A-2)

使用上面合成的 L2, 在与合成实施例 1 相同的条件下合成由下式表示的橙黄色粉末状化合物(A-2)(产率: 7%)。



FD-质谱分析: ( $M^+$ ) 626

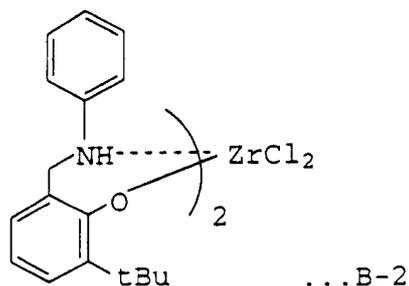
元素分析: Ti: 7.8% (7.6%)

( ): 计算值

#### 合成实施例 4

##### 合成化合物(B-2)

使用合成实施例 3 中合成的 L2, 在与合成实施例 2 相同的条件下合成由下式表示的黄色粉末状化合物(B-2) (产率: 10%)。



FD-质谱分析: ( $M^+$ ) 669

元素分析: Zr: 13.3% (13.6%)

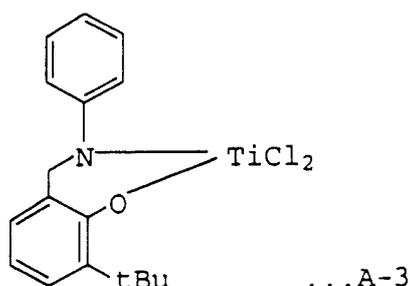
( ): 计算值

#### 合成实施例 5

##### 合成化合物(A-3)

向 100 毫升彻底干燥并用氩气清洗的反应器中加入 0.38 克(1.50 毫摩尔)合成实施例 3 中合成的化合物 L2 和 10 毫升乙醚, 将它们冷至  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  并搅拌。在 5 分钟内向该混合物中滴加入 1.92 毫升正丁基锂(1.60 毫摩尔/毫升的正己烷溶液, 3.08 毫摩尔), 将它们缓慢地加热到室温, 并在室温下搅拌 4 小时, 获得锂盐溶液。将溶液冷至  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 在溶液中缓慢地滴加入 3.0 毫升四氯化钛溶液(0.5 毫摩尔/毫升的庚烷溶液, 1.50 毫摩尔), 滴加完毕后, 在搅拌下将反应溶液缓慢地加热到

室温。在室温下进一步地将反应溶液搅拌 4 小时，然后在减压下浓缩溶液，以沉淀固体。将固体溶解在 20 毫升二氯甲烷中，除去不溶物。在减压下浓缩所得的滤液，以沉淀固体。用乙醚和己烷的混合溶液洗涤固体，而后进一步地再浆料化并用己烷洗涤，真空干燥获得 0.47 克(产率: 84%)由下式表示的橙黄色粉末状化合物(A-3)。



FD-质谱分析: ( $M^+$ ) 372

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.43 (s, 9H), 4.84(brs, 2H), 6.50-6.80, 7.25-7.40 (m, 8H)

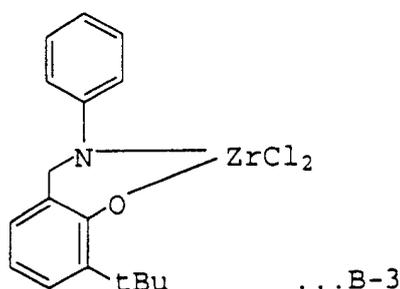
元素分析: Ti: 12.6%(12.9%)

( ): 计算值

### 合成实施例 6

#### 合成化合物(B-3)

使用合成实施例 3 中合成的 L2 和  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ ，在与合成实施例 5 相同的条件下合成由下式表示的黄色粉末状化合物(B-3)(产率: 10%)。



FD-质谱分析: ( $M^+$ ) 414

元素分析: Zr: 21.9%(22.0%)

( ): 计算值

### 实施例 1

向 500 毫升彻底地用氮气清洗过的玻璃高压釜中加入 250 毫升甲苯，用 100 升/小时的乙烯饱和液相和固相。然后，加入 0.25 毫摩尔三异丁基铝(TIBA)，而后加入 0.005 毫摩尔化合物 A-1 和 0.006 毫摩尔四(五氟苯基)硼酸三苯基碳硼(TrB)，以引发聚合。反应在 25℃时在大气压下的乙烯气体氛围中进行 30 分钟。然后，加入少量的异丁醇以终止聚合。聚合完成后，将反应混合物加到大量的甲醇中，以沉淀全部量的聚合物。而后，加入盐酸，通过玻璃过滤器过滤混合物。在 80℃时真空干燥所得的聚合物 10 小时，获得 0.08 克聚乙烯。

每 1 摩尔钛，聚合活性为 32 kg/mol·hr，聚乙烯的特性粘度( $\eta$ )为 32.9 dl/g。

### 实施例 2

向 500 毫升彻底地用氮气清洗过的玻璃高压釜中加入 250 毫升甲苯，用 100 升/小时的乙烯饱和液相和固相。然后，加入 1.1875 毫摩尔(以铝原子计)甲基铝氧烷(MAO)，而后加入 0.005 毫摩尔合成实施例 2 获得的化合物 B-1，以引发聚合。反应在 25℃时在大气压下的乙烯气体氛围中进行 30 分钟。然后，加入少量的异丁醇以终止聚合。聚合完成后，将反应混合物加到大量的甲醇中，以沉淀全部量的聚合物。而后，加入盐酸，通过玻璃过滤器过滤混合物。在 80℃时真空干燥所得的聚合物 10 小时，获得 0.07 克聚乙烯。

每 1 摩尔锆，聚合活性为 28 kg/mol·hr，聚乙烯的特性粘度( $\eta$ )为 22.8 dl/g。

### 实施例 3

使用合成实施例 2 中获得的化合物 B-1，在与实施例 1 相同的条件下进行聚合反应 30 分钟。结果，获得 0.14 克聚乙烯。

每 1 摩尔锆，聚合活性为 56 kg/mol·hr，聚乙烯的特性粘度( $\eta$ )为 9.44 dl/g。

### 实施例 4

使用合成实施例 4 中获得的化合物 B-2，在与实施例 1 相同的条件下进行聚合反应 30 分钟。结果，获得 0.20 克聚乙烯。

每 1 摩尔锆，聚合活性为 80 kg/mol·hr，聚乙烯的特性粘度( $\eta$ )为 4.20 dl/g。

### 实施例 5

使用合成实施例 3 中获得的化合物 A-2，在与实施例 2 相同的条件下进行聚

合反应 30 分钟。结果，获得 0.03 克聚乙烯。

每 1 摩尔钛，聚合活性为 12 kg/mol · hr。

#### 实施例 6

使用合成实施例 4 中获得的化合物 A-3，在与实施例 1 相同的条件下进行聚合反应 30 分钟。结果，获得 0.17 克聚乙烯。

每 1 摩尔钛，聚合活性为 68 kg/mol · hr，聚乙烯的特性粘度( $\eta$ )为 23.2 dl/g。

#### 实施例 7

使用合成实施例 5 中获得的化合物 A-3，在与实施例 2 相同的条件下进行聚合反应 30 分钟。结果，获得 0.13 克聚乙烯。

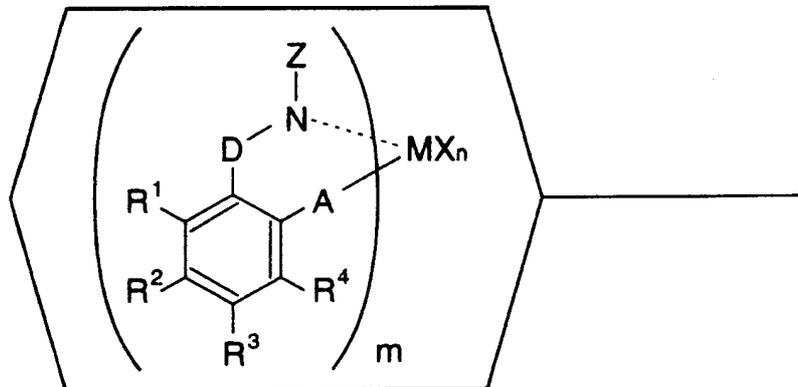
每 1 摩尔钛，聚合活性为 52 kg/mol · hr，聚乙烯的特性粘度( $\eta$ )为 19.0 dl/g。

#### 实施例 8

使用合成实施例 6 中获得的化合物 B-3，在与实施例 2 相同的条件下进行聚合反应 30 分钟。结果，获得 0.25 克聚乙烯。

每 1 摩尔钛，聚合活性为 100 kg/mol · hr，聚乙烯的特性粘度( $\eta$ )为 2.5 dl/g。

(A) 过渡金属化合物



M: 周期表第 3-11 族的过渡金属原子

m: 1-6

A: -O-, -S-, -Se-, -N(R<sup>5</sup>)-

D: -C(R<sup>7</sup>)(R<sup>6</sup>)-, -Si(R<sup>9</sup>)(R<sup>10</sup>)- 等

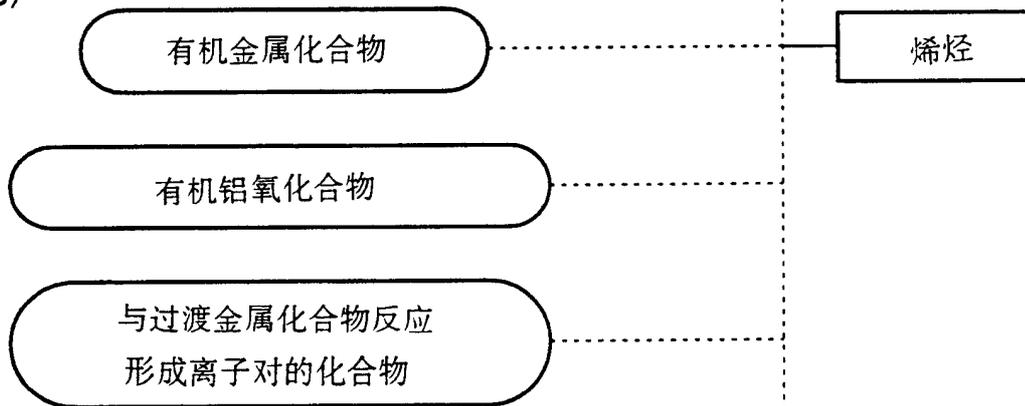
Z: -R<sup>13</sup> 和 -R<sup>14</sup>, =C(R<sup>15</sup>)R<sup>16</sup>, =NR<sup>17</sup> 等

R<sup>1</sup> - R<sup>17</sup>: 氢、烃基等

n: 满足 M 价数的一个数

X: 氢、烃基等

(B)



(C) 第三种化合物

(载体)

图 1