



IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG)。

所引用双字母代码及其它缩写符号，请参考刊登在每
期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

本国际公布：

— 包括国际检索报告。

(57) 摘要：

本发明公开了一种用于烯烃聚合反应的催化剂，其包含以下组分的反应产物：(A)含镁、钛以及卤素作为主要成分的固体含钛催化剂组分；(B)有机铝化合物催化剂组分，以及(C)下列通式所示的硅醚化合物催化剂组分：

其中， $R_1 \sim R_{12}$ 和A如说明书中的定义。

用于烯烃聚合反应的催化剂 及该催化剂的应用

技术领域

本发明涉及一种用于烯烃聚合反应的催化剂，特别涉及一种含有一类新结构硅醚化合物的催化剂，和该催化剂在烯烃聚合反应中的应用，特别在丙烯聚合反应中的应用。所述催化体系具有好的氢调敏感性，并可以以较高收率获得较高等规性的聚合物。

技术背景

用于烯烃聚合或共聚合的催化剂在文献中是众所周知的。这些催化剂典型地包括含过渡金属的活性组分，通常以镁、钛和卤素作为主要成分；助催化剂组分，通常为有机铝化合物；和外给电子体组分，通常为有机硅化合物。对于烯烃的定向聚合，特别是丙烯的定向聚合，在不采用外给电子体组分时，大多数催化剂所得聚合物的等规度较低，一般低于 90%，很难得到工业应用。因此，外给电子体组分的加入经常是必要的。

目前，外给电子体化合物的种类已由最初的苯甲酸酯类发展到现在的有机硅氧烷类，例如 W0 00/63261 公开了用于烯烃聚合的外部给电子体化合物（外给电子体），即通式为 $R^{11}_a R^{12}_b Si(OR^{13})_c$ 的硅化合物，其中 a 和 b 为 0 至 2 的整数，c 为 1~3 的整数且 (a+b+c) 的和为 4， R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 分别是 $C_1 \sim C_{18}$ 的烃基，任选含有杂原子。其中特别优选的硅化合物中，a 为 1，b 为 1，c 为 2， R^{11} 和 R^{12} 中至少有一个是选自具有 3~10 个碳原子的支化烷基、链烯基、亚烷基、环烷基或芳基基团，任选含有杂原子，并且 R^{13} 为 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基基团，特别是甲基，如环己基甲基二甲氧基硅烷。

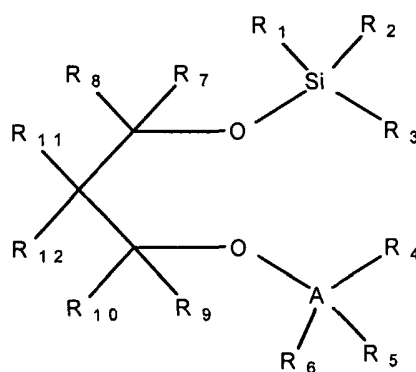
此外, 优选的硅化合物还有其中 a 为 0, b 为 1, c 为 3, R^{12} 为支化烷基或环烷基, 任选含有杂原子, 且 R^{13} 为甲基的化合物, 如环己基三甲氧基硅烷等。

值得注意的是, 一般观点认为, 上述通式为 $R^{11}_a R^{12}_b Si(OR^{13})_c$ 的硅化合物, 如果 c 为 1, 则它不是优良的外给电子体。现有技术从未把 γ -[(三烷基硅基)氧基]醚类化合物作为外给电子体用于烯烃聚合反应, 但是, 非常令人意外, 本发明人发现一类 γ -[(三烷基硅基)氧基]醚类或硅醚类化合物, 当其用作烯烃聚合的外给电子体时, 特别在丙烯聚合反应中应用时, 显示了好性能, 例如催化体系具有好的氢调敏感性, 并可以以较高收率获得较高等规性的聚合物。

发明内容

本发明的目的之一在于提供了一种用于烯烃聚合反应的催化剂, 其包含以下组分的反应产物:

- (A) 含镁、钛以及卤素作为主要成分的固体含钛催化剂组分;
- (B) 有机铝化合物催化剂组分, 以及
- (C) 下列通式所示的硅醚化合物催化剂组分:



通式 (I)

其中, $R_1 \sim R_{12}$ 基团相同或不同, 表示氢、卤原子、直链或支链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基, $C_3 \sim C_{20}$ 环烷基, $C_6 \sim C_{20}$ 芳基, $C_7 \sim C_{20}$ 烷芳基或 $C_7 \sim C_{20}$ 芳烷基, 且两个或两个以上的 $R_1 \sim R_{12}$ 基团可以相互键连形成饱和或不饱和的环状结构, 该环状结构可以被与 $R_1 \sim R_{12}$ 相同定义的基团所取代, 所述的 $R_1 \sim R_{12}$ 基团任选含有一个或多个杂原子作为碳原子或氢原子或两者一起的取代物, 所述的杂原子选自氮、氧、硫、硅、磷或卤原子, A 代表碳原子或硅原子。

在上述通式 (I) 中, 优选 $R_1 \sim R_{10}$ 基团相同或不同, 表示氢、卤原子、直链或支链的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基或 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基。

在本发明的一个优选实施方案中, A 代表碳原子, $R_1 \sim R_3$ 为相同或不不同的甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、苯基, $R_4 \sim R_6$ 为相同或不不同的氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、或叔丁基, $R_7 \sim R_{10}$ 为氢原子; 更优选 R_1 、 R_2 为甲基, R_3 为甲基或叔丁基, $R_4 \sim R_{10}$ 为氢原子或 R_4 为甲基、 $R_5 \sim R_{10}$ 为氢原子;

在本发明的另一个优选实施方案中, A 代表硅原子, $R_1 \sim R_6$ 为相同或不不同的甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、苯基, 更优选 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 为甲基, R_3 、 R_6 独立地为甲基或叔丁基, $R_7 \sim R_{10}$ 为氢原子。

按照本发明的一个实施方案, 上述通式 (I) 中的 R_{11} 和 R_{12} 独立地是直链或支链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基或 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_7 \sim C_{20}$ 芳烷基或 $C_7 \sim C_{20}$ 烷芳基, 其中 R_{11} 和 R_{12} 可以连接起来形成饱和环。

本发明的该实施方案中的硅醚化合物的实例包括但不限于:

2, 2-二甲基-1-(甲氧基)-3-[(三甲基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二甲基-1-(甲氧基)-3-[(三乙基硅基) 氧基]

丙烷;

2, 2-二甲基-1-(甲氧基)-3-[(三苯基硅基)氧基]

丙烷;

2, 2-二甲基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基乙基硅基)
氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基丙基硅基)
氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基叔丁基硅基)
氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基正丁基硅基)
氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基苯甲基硅基)
氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基苯乙基硅基)
氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基苯基硅基)
氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基甲苯基硅基)
氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(乙氧基)-3-[(三甲基硅基)氧基]
丙烷;

2, 2-二甲基-1-(乙氧基)-3-[(三乙基硅基)氧基]
丙烷;

2, 2-二甲基-1-(乙氧基)-3-[(三苯基硅基)氧基]
丙烷;

2, 2-二甲基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基乙基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基丙基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基叔丁基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基正丁基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基苯甲基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基苯乙基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基苯基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基甲苯基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(丙氧基)-3-[(三甲基硅基)氧基]

丙烷;

2, 2-二甲基-1-(丙氧基)-3-[(三乙基硅基)氧基]

丙烷;

2, 2-二甲基-1-(丙氧基)-3-[(三苯基硅基)氧基]

丙烷;

2, 2-二甲基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基乙基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基丙基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基叔丁基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基正丁基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基苯甲基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基苯乙基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基苯基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基甲苯基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二正丙基-1-(甲氧基)-3-[(三甲基硅基) 氧

基]丙烷;

2, 2-二正丁基-1-(甲氧基)-3-[(三甲基硅基) 氧

基]丙烷;

2, 2-二正丁基-1-(甲氧基)-3-[(三乙基硅基) 氧

基]丙烷;

2, 2-二正丁基-1-(甲氧基)-3-[(三苯基硅基) 氧

基]丙烷;

2, 2-二正丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基乙基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二正丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基丙基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二正丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基叔丁基硅

基) 氧基]丙烷;

2, 2-二正丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基正丁基硅

基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二正丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基苯甲基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二正丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基苯乙基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二正丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基苯基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二正丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基甲苯基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(甲氧基)-3-[(三甲基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(甲氧基)-3-[(三乙基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(甲氧基)-3-[(三苯基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基乙基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基丙基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基叔丁基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基正丁基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基苯甲基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基苯乙基硅基) 氧基] 丙烷;

基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基苯基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基甲苯基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(乙氧基)-3-[(三甲基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(乙氧基)-3-[(三乙基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(乙氧基)-3-[(三苯基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基乙基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基丙基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基叔丁基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基正丁基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基苯甲基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基苯乙基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基苯基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基甲苯基硅基) 氧基] 丙烷;

基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(丙氧基)-3-[(三甲基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(丙氧基)-3-[(三乙基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(丙氧基)-3-[(三苯基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基乙基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基丙基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基叔丁基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基正丁基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基苯甲基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基苯乙基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基苯基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基甲苯基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二苄基-1-(甲氧基)-3-[(三甲基硅基) 氧基] 丙烷;

2, 2-二苄基-1-(甲氧基)-3-[(三乙基硅基) 氧基]

丙烷;

2, 2-二苄基-1-(甲氧基)-3-[(三苯基硅基)氧基]

丙烷;

2, 2-二苄基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基乙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基丙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基正丁基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基苯甲基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基苯乙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基苯基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基甲苯基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(乙氧基)-3-[(三甲基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(乙氧基)-3-[(三乙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(乙氧基)-3-[(三苯基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基乙基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基丙基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基叔丁基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基正丁基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基苯甲基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基苯乙基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基苯基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基甲苯基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(丙氧基)-3-[(三甲基硅基)氧基]

丙烷;

2, 2-二苄基-1-(丙氧基)-3-[(三乙基硅基)氧基]

丙烷;

2, 2-二苄基-1-(丙氧基)-3-[(三苯基硅基)氧基]

丙烷;

2, 2-二苄基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基乙基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基丙基硅基)

氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基叔丁基硅基)

氧基]丙烷;

2,2-二苄基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基正丁基硅基)

氧基]丙烷;

2,2-二苄基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基苯甲基硅基)

氧基]丙烷;

2,2-二苄基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基苯乙基硅基)

氧基]丙烷;

2,2-二苄基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基苯基硅基)

氧基]丙烷;

2,2-二苄基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基甲苯基硅基)

氧基]丙烷;

2,2-二甲基-1,3-双[(三甲基硅基)氧基]丙烷;

2,2-二甲基-1,3-双[(三乙基硅基)氧基]丙烷;

2,2-二甲基-1,3-双[(三苯基硅基)氧基]丙烷;

2,2-二甲基-1,3-双[(二甲基乙基硅基)氧基]丙烷;

2,2-二甲基-1,3-双[(二甲基丙基硅基)氧基]丙烷;

2,2-二甲基-1,3-双[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷;

2,2-二甲基-1,3-双[(二甲基正丁基硅基)氧基]丙烷;

2,2-二甲基-1,3-双[(二甲基苯甲基硅基)氧基]丙烷;

2,2-二甲基-1,3-双[(二甲基苯乙基硅基)氧基]丙烷;

2,2-二甲基-1,3-双[(二甲基苯基硅基)氧基]丙烷;

2,2-二甲基-1,3-双[(二甲基甲苯基硅基)氧基]丙烷;

2,2-二丙丁基-1,3-双[(三甲基硅基)氧基]丙烷;

2,2-二正丁基-1,3-双[(三甲基硅基)氧基]丙烷;

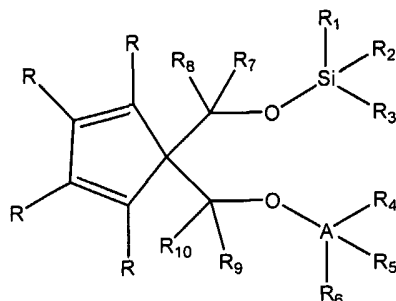
1,1-双[(三甲基硅基)氧甲基]环己烷;

1,1-双[(三甲基硅基)氧甲基]环戊烷;

2,2-二异丁基-1,3-双[(三甲基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二异丁基-1,3-双[(三乙基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二异丁基-1,3-双[(三苯基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二异丁基-1,3-双[(二甲基乙基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二异丁基-1,3-双[(二甲基丙基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二异丁基-1,3-双[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二异丁基-1,3-双[(二甲基正丁基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二异丁基-1,3-双[(二甲基苯甲基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二异丁基-1,3-双[(二甲基苯乙基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二异丁基-1,3-双[(二甲基苯基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二异丁基-1,3-双[(二甲基甲苯基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二苄基-1,3-双[(三甲基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二苄基-1,3-双[(三乙基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二苄基-1,3-双[(三苯基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二苄基-1,3-双[(二甲基乙基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二苄基-1,3-双[(二甲基丙基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二苄基-1,3-双[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二苄基-1,3-双[(二甲基正丁基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二苄基-1,3-双[(二甲基苯甲基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二苄基-1,3-双[(二甲基苯乙基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二苄基-1,3-双[(二甲基苯基硅基)氧基]丙烷;

2,2-二苄基-1,3-双[(二甲基甲基苯基硅基)氧基]丙烷。

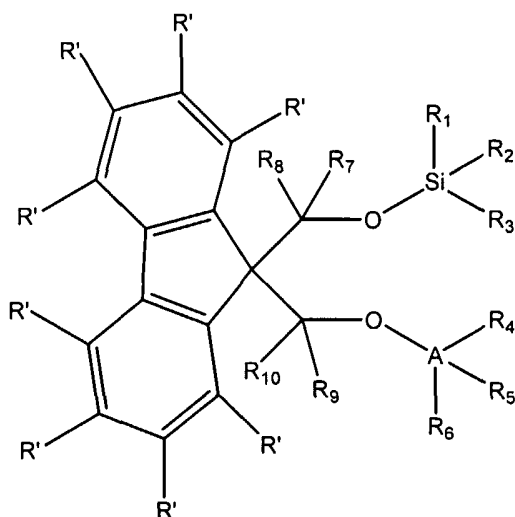
按照本发明的另一个实施方案,所述硅醚化合物具有如下通式(II):



(II)

其中, R 和 $R_1 \sim R_{10}$ 基团相同或不同,表示氢、卤原子、直链或支链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基, $C_3 \sim C_{20}$ 环烷基, $C_6 \sim C_{20}$ 芳基, $C_7 \sim C_{20}$ 烷芳基或 $C_7 \sim C_{20}$ 芳烷基,且两个或两个以上的 R 基团可以相互键连形成饱和或不饱和的缩合环状结构,该缩合环状结构可以被与 $R_1 \sim R_{10}$ 相同定义的基团所取代,所述的 R 和 $R_1 \sim R_{10}$ 基团任选含有一个或多个杂原子作为碳原子或氢原子或两者一起的取代物,所述的杂原子选自氮、氧、硫、硅、磷或卤原子, A 代表碳原子或硅原子。

按照本发明的一个优选实施方案,所述硅醚化合物具有如下通式(III):



(III)

其中, $R_1 \sim R_{10}$ 和 A 如通式 (I) 所定义, R' 可相同或不同, 代表氢、卤原子、直链或支链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基, $C_3 \sim C_{20}$ 环烷基, $C_6 \sim C_{20}$ 芳基, $C_7 \sim C_{20}$ 烷芳基或 $C_7 \sim C_{20}$ 芳烷基。

在上述通式 (II) 或通式 (III) 中, 优选 $R_1 \sim R_{10}$ 基团相同或不同, 表示氢、卤原子、直链或支链的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基或 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基。

在上述通式 (II) 或通式 (III) 中, 优选 A 代表碳原子, $R_1 \sim R_3$ 为相同或不不同的甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、苯基, $R_4 \sim R_6$ 为相同或不不同的氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基; 更优选 R_1 、 R_2 为甲基, R_3 为甲基或叔丁基, $R_4 \sim R_{10}$ 和 R' 为氢原子;

在通式 (II) 或通式 (III) 中, 还优选 A 代表硅原子, $R_1 \sim R_6$ 为相同或不不同的甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、苯基, 更优选 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 为甲基, R_3 、 R_6 独立地为甲基或叔丁基, $R_7 \sim R_{10}$ 和 R' 为氢原子。

上述通式 (II) 或通式 (III) 的硅醚化合物的实例包括但不限于:

- 9-(甲氧基甲基)-9-[(三甲基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(三乙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(三苯基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基乙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基丙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基叔丁基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基正丁基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基苯甲基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基苯乙基硅基)氧基甲基]苄;

9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基苯基硅基)氧基甲基]苄;
9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基甲苯基硅基)氧基甲基]苄;
9-(乙氧基甲基)-9-[(三甲基硅基)氧基甲基]苄;
9-(乙氧基甲基)-9-[(三乙基硅基)氧基甲基]苄;
9-(乙氧基甲基)-9-[(三苯基硅基)氧基甲基]苄;
9-(乙氧基甲基)-9-[(二甲基乙基硅基)氧基甲基]苄;
9-(乙氧基甲基)-9-[(二甲基丙基硅基)氧基甲基]苄;
9-(乙氧基甲基)-9-[(二甲基叔丁基硅基)氧基甲基]苄;
9-(乙氧基甲基)-9-[(二甲基正丁基硅基)氧基甲基]苄;
9-(乙氧基甲基)-9-[(二甲基苯甲基硅基)氧基甲基]苄;
9-(乙氧基甲基)-9-[(二甲基苯乙基硅基)氧基甲基]苄;
9-(乙氧基甲基)-9-[(二甲基苯基硅基)氧基甲基]苄;
9-(乙氧基甲基)-9-[(二甲基甲苯基硅基)氧基甲基]苄;
9-(正丙氧基甲基)-9-[(三甲基硅基)氧基甲基]苄;
9-(正丙氧基甲基)-9-[(三乙基硅基)氧基甲基]苄;
9-(正丙氧基甲基)-9-[(三苯基硅基)氧基甲基]苄;
9-(正丙氧基甲基)-9-[(二甲基乙基硅基)氧基甲基]苄;
9-(正丙氧基甲基)-9-[(二甲基丙基硅基)氧基甲基]苄;
9-(正丙氧基甲基)-9-[(二甲基叔丁基硅基)氧基甲基]
苄;
9-(正丙氧基甲基)-9-[(二甲基正丁基硅基)氧基甲基]
苄;
9-(正丙氧基甲基)-9-[(二甲基苯甲基硅基)氧基甲基]
苄;
9-(正丙氧基甲基)-9-[(二甲基苯乙基硅基)氧基甲基]
苄;

9-(正丙氧基甲基)-9-[(二甲基苯基硅基)氧基甲基]苄;
9-(正丙氧基甲基)-9-[(二甲基甲苯基硅基)氧基甲基]
苄;

9, 9-双[(三甲基硅基)氧基甲基]苄;
9, 9-双[(三乙基硅基)氧基甲基]苄;
9, 9-双[(三苯基硅基)氧基甲基]苄;
9, 9-双[(二甲基乙基硅基)氧基甲基]苄;
9, 9-双[(二甲基丙基硅基)氧基甲基]苄;
9, 9-双[(二甲基叔丁基硅基)氧基甲基]苄;
9, 9-双[(二甲基正丁基硅基)氧基甲基]苄;
9, 9-双[(二甲基苯甲基硅基)氧基甲基]苄;
9, 9-双[(二甲基苯乙基硅基)氧基甲基]苄;
9, 9-双[(二甲基苯基硅基)氧基甲基]苄;
9, 9-双[(二甲基甲苯基硅基)氧基甲基]苄;
2-氟-9, 9-双[(三甲基硅基)氧基甲基]苄;
2-氟-9, 9-双[(三乙基硅基)氧基甲基]苄;
2-氟-9, 9-双[(三苯基硅基)氧基甲基]苄;
2-氟-9, 9-双[(二甲基乙基硅基)氧基甲基]苄;
2-氟-9, 9-双[(二甲基丙基硅基)氧基甲基]苄;
2-氟-9, 9-双[(二甲基叔丁基硅基)氧基甲基]苄;
2-氟-9, 9-双[(二甲基正丁基硅基)氧基甲基]苄;
2-氟-9, 9-双[(二甲基苯甲基硅基)氧基甲基]苄;
2-氟-9, 9-双[(二甲基苯乙基硅基)氧基甲基]苄;
2-氟-9, 9-双[(二甲基苯基硅基)氧基甲基]苄;
2-氟-9, 9-双[(二甲基甲苯基硅基)氧基甲基]苄。

上述通式(I)、(II)或、(III)的硅醚类化合物的具体合

成方法如下:

当硅醚化合物的通式 (I) 或通式 (II) 或通式 (III) 中 A 为硅原子时, 直接将通式 (I) 或通式 (II) 或通式 (III) 相对应的二元醇类化合物与三烷基硅化试剂反应得到。例如 9, 9-双[(三烷基硅基)氧基甲基]茛类化合物, 可由通式 (II) 相对应的二元醇如 9, 9-双(羟甲基)茛与三烷基硅化试剂反应而制得。

其中, 与通式 (I) 相对应的二元醇类化合物是已知的或可以根据现有技术来合成。例如中国发明专利说明书 (专利号 ZL89107675 和 ZL91108297.2) 有制备方法的描述。与通式 (II) 或通式 (III) 相对应的二元醇类化合物也是已知的或可以根据现有技术来合成。例如 9, 9-双(羟甲基)茛可以参照文献方法 (Acta Chemica Scandinava 1967, 21, 718) 由茛来制备; 按同样方法, 以 2-氟茛 (参见 Chem. and Ind. 1961, 179) 为原料可制备 2-氟-9, 9-双(羟甲基)茛。

三烷基硅化试剂可以选自三烷基卤硅烷或六烷基二硅胺烷, 如三甲基氯硅烷、二甲基乙基氯硅烷、二甲基叔丁基氯硅烷、三乙基氯硅烷、二甲基苯基氯硅烷、二甲基正丁基氯硅烷、二甲基苯甲基氯硅烷、六甲基二硅亚胺等。

如果采用三烷基卤硅烷为三烷基硅化试剂, 则该反应需要在碱存在下进行, 所用的碱包括无机碱和有机碱, 例如 Na, K, NaOH, KOH, NaH, KH, CaH₂, Na₂CO₃, K₂CO₃, NH₃, Et₃N, Me₃N, Bu₃N, 吡啶, 咪唑, 4-二甲氨基吡啶, 及其混合物, 优选为有机碱, 如 Et₃N, 咪唑, 4-二甲氨基吡啶, 及其混合物。

如果采用六烷基二硅胺烷为三烷基硅化试剂, 则该反应可以不加碱。

反应可以在 $-20^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，优选 -5°C 至室温的温度下进行。

反应可以在溶剂中进行，所述溶剂选自卤代烃、烃、醚。实例包括但不限于二氯甲烷、三氯甲烷、苯、甲苯、正己烷、环己烷、石油醚、乙醚、四氢呋喃、甲基叔丁基醚等，更优选的溶剂是二氯甲烷。

优选的投料摩尔比为：

(1) 如果三烷基硅化试剂是三烷基卤硅烷，则二元醇：三烷基卤硅烷：碱=1：2~3：2~3；

(2) 如果三烷基硅化试剂是六烷基二硅胺烷，则二元醇：六烷基二硅胺烷=1：1~1.2。

当硅醚化合物的通式中A为碳原子时，需将与通式(I)或通式(II)或通式(III)相对应的二元醇类化合物先与卤代烷进行单羟基醚化反应，然后与三烷基硅化试剂反应。

具体可包括以下步骤：

(1) 二元醇的单醚化：

例如：2, 2-二烷基-1, 3-丙二醇或二元醇 9, 9-双(羟甲基)芴，在碱的存在下，与卤代烷进行单羟基醚化反应，生成 2, 2-二烷基-3-烷氧基丙醇或 9-(烷氧基甲基)-9-(羟甲基)芴。

其中，所用的溶剂选自四氢呋喃、二甲基亚砷、乙醚、二甲基甲酰胺、脂肪烃如戊烷、己烷、庚烷和芳烃如苯、甲苯。

所用的碱为金属或碱土金属的氢化物、氢氧化物或碳酸盐，如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钠、碳酸钾等，优选为氢氧化钠和氢氧化钾，且碱优选在二元醇、卤代烷和溶剂加入后再逐渐加入反应混合物。

碱与二元醇的摩尔比是 0.5~1.5：1，优选为 0.8~1.2：1，卤代烷与二元醇的摩尔比是 1~10：1，优选为 2.5：1。

反应温度可以为 -10°C 至 100°C ，反应压力可以为环境压力，并且反应时间可以是1至48小时。

(2) 单醚化物的硅化：

将步骤(1)所得的单醚化物 2, 2-二烷基-3-烷氧基丙醇或 9-(烷氧基甲基)-9-(羟甲基)芴，与三烷基硅化试剂，在反应温度为 -20°C ~ 100°C ，优选 -5°C 至室温下进行反应，生成 2, 2-二烷基-1-烷氧基-3-[(三烷基硅基)氧基]丙烷或 9-(烷氧基甲基)-9-[(三烷基硅基)氧基甲基]芴。

其中，所用的溶剂可选自卤代烃、烃、醚。合适的溶剂的实例包括但不限于二氯甲烷、三氯甲烷、苯、甲苯、正己烷、环己烷、石油醚、乙醚、四氢呋喃、甲基叔丁基醚等，更优选的溶剂是二氯甲烷。

三烷基硅化试剂可以选自三烷基卤硅烷或六烷基二硅胺烷，如三甲基氯硅烷、二甲基乙基氯硅烷、二甲基叔丁基氯硅烷、三乙基氯硅烷、二甲基苯基氯硅烷、二甲基正丁基氯硅烷、二甲基苯甲基氯硅烷、六甲基二硅亚胺等。

如果采用三烷基卤硅烷为三烷基硅化试剂，则该反应需要在碱存在下进行，并且优选的投料摩尔比是单醚化合物：三烷基卤硅烷：碱=1：1~1.2：1~1.2，该反应所用的碱包括无机碱和有机碱，例如 Na, K, NaOH, KOH, NaH, KH, CaH_2 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NH_3 , Et_3N , Me_3N , Bu_3N , 吡啶，咪唑，4-二甲氨基吡啶，及其混合物等，优选为有机碱，如 Et_3N ，咪唑，4-二甲氨基吡啶，及其混合物。

如果采用六烷基二硅胺烷为三烷基硅化试剂，则该反应可以不加碱，并且优选的投料摩尔比为单醚化合物：六烷基二硅胺烷=1：0.5~0.6。

中国专利申请 CN 02125224.6 中详细公开了本发明硅醚化合

物的合成，该文件通过引用整体结合进本申请中。

本发明催化剂中含镁、钛以及卤素作为主要成分的固体含钛催化剂组分，优选地包含钛化合物、镁化合物和内给电子体化合物的反应产物。例如本领域已知的各种通常用于丙烯均聚或共聚的 Ziegler-Natta 型主催化剂（或称前催化剂）组分。这样的主催化剂组分公开在例如中国专利 CN85100997A、CN1258680A、CN1258683A、CN1258684A、CN1091748A、CN1330086A、CN1298887A、CN1298888A、CN1436796A。所述专利通过引用全部结合在本申请中。

其中所用的镁化合物选自二卤化镁、二卤化镁的水合物或醇合物以及二卤化镁分子式中其中一个卤原子被烃氧基或卤代烃氧基所置换的衍生物中的一种，或它们的混合物。优选二卤化镁，例如二氯化镁、二溴化镁、二碘化镁。

其中所用的钛化合物可选用通式为 $TiX_n(OR)_{4-n}$ 的化合物，式中 R 独立地为碳原子数为 1~20 的烷基，X 为卤素， $n=1\sim4$ 。其实例包括但不限于：四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、四丁氧基钛、四乙氧基钛、一氯三乙氧基钛、二氯二乙氧基钛、三氯一乙氧基钛，及其混合物，优选四氯化钛。

其中所用的内给电子体化合物包括：多元羧酸、一元羧酸酯或多元羧酸酯、酸酐、酮、单醚或多醚、醇、胺等及其衍生物；优选二元脂肪族羧酸酯、二元芳香族羧酸酯以及二醚类化合物。更优选邻苯二甲酸酯类、丙二酸酯类、琥珀酸酯类、戊二酸酯类、新戊酸酯或碳酸酯类等。具体如：邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二正辛酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二乙酯、2,3-二异丙基琥珀酸二异丁酯、2,3-二异丙基

琥珀酸二正丁酯、2, 3-二异丙基琥珀酸二甲基酯、2, 2-二甲基琥珀酸二异丁酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二异丁酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二乙酯、己二酸二乙酯、己二酸二丁酯、癸二酸二乙酯、癸二酸二丁酯、顺丁烯二酸二乙酯、顺丁烯二酸二正丁酯、萘二羧酸二乙酯、萘二羧酸二丁酯、偏苯三酸三乙酯、偏苯三酸三丁酯、连苯三酸三乙酯、连苯三酸三丁酯、均苯四酸四乙酯、均苯四酸四丁酯等。

另一类优选的内给电子体是二元醇酯类化合物，该类化合物公开于例如中国专利申请 CN1436766 和 CN1436796A 中，该专利公开的相关内容全部引入本发明作为参考。

按照本发明的一个优选实施方案，在制备所述固体含钛催化剂组分中，镁化合物优选地溶解在含有机环氧化合物和有机磷化合物的溶剂体系中。其中有机环氧化合物可以是选自碳原子数在 2~8 的脂肪族烯烃、二烯烃或卤代脂肪族烯烃或二烯烃的氧化物、缩水甘油醚和内醚中的至少一种。具体化合物包括但不限于：环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、丁二烯氧化物，丁二烯双氧化物、环氧氯丙烷、甲基缩水甘油醚、二缩水甘油醚、四氢呋喃。

其中有机磷化合物可以是选自正磷酸或亚磷酸的烷基酯或卤代烷基酯中的至少一种，具体实例包括但不限于：正磷酸三甲酯、正磷酸三乙酯、正磷酸三丁酯、正磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三苯甲酯。

按照本发明的一个实施方案，可按下述的方法来制备本发明的固体含钛催化剂组分：

首先，将镁化合物溶解于由有机环氧化合物、有机磷化合物和惰性稀释剂组成的溶剂体系中，形成均匀溶液后与钛化合物混合，在助析出剂存在下，析出固体物；此固体物采用内给电子体

化合物进行处理，使其载附于固体物上，必要时，再用四卤化钛和惰性稀释剂对固体物进行处理。其中助析出剂可以为有机酸酐、有机酸、醚、酮中的一种，或它们的混合物。具体实例包括但不限于：乙酸酐、邻苯二甲酸酐、丁二酸酐、顺丁烯二酸酐、均苯四甲酸二酐、醋酸、丙酸、丁酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙酮、甲乙酮、二苯酮、甲醚、乙醚、丙醚、丁醚、戊醚。

所述各组分以每摩尔卤化镁计，有机环氧化合物为 0.2 ~ 10 摩尔，有机磷化合物为 0.1 ~ 3 摩尔，助析出剂为 0.03 ~ 1.0 摩尔，钛化合物为 0.5 ~ 150 摩尔，内给电子体化合物为 0.02 ~ 0.4 摩尔。

专利 CN85100997 中详细公开了本发明上述实施方案的固体含钛催化剂组分的制备，该专利通过引用全部结合在本申请中。

按照本发明的另一个实施方案，将上面定义的通式为 $TiX_n(OR)_{4-n}$ 的钛化合物，优选 $TiCl_4$ ，与通式为 $MgCl_2 \cdot pROH$ 的加合物反应而制备固体含钛催化剂组分。在 $MgCl_2 \cdot pROH$ 中， p 是 0.1 至 6 的数，优选 2 至 3.5，且 R 是具有 1-18 个碳原子的烃基。加合物可以通过以下方法适宜地制成球状：在不与加合物混溶的惰性烃存在下，将醇和氯化镁混合，使该乳液迅速急冷，从而使加合物以球形颗粒的形式固化。如此得到的加合物可以直接与钛化合物反应，或者其在与钛化合物反应前可以预先经过热控制的脱醇作用（80-130℃）以得到一种加合物，其中所述 p 值一般低于 3，优选在 0.1 和 2.7 之间。可以通过将加合物（脱醇的或其本身）悬浮在冷的 $TiCl_4$ （一般 0℃）中，并将混合物程序升温至 80-130℃并在此温度下保持 0.1-2 小时，来进行与钛化合物的反应。 $TiCl_4$ 处理可以进行一次或者多次。在用 $TiCl_4$ 处理期间可以加入内给电子体化合物进行处理，这种处理也可以重复一次或者多次。

专利 CN1036011C、CN1330086A 中详细公开了本发明上述实施

方案的固体含钛催化剂组分的制备，该专利通过引用全部结合在本申请中。

本发明催化剂中的有机铝组分可采用通式为 AlR_nX_{3-n} 的化合物，式中 R 为氢，碳原子数为 1~20 的烷基，X 为卤素，n 为 $1 < n \leq 3$ 的数。可用作有机铝组分的化合物的实例包括但不限于三乙基铝、三丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、三异辛基铝、一氢二乙基铝、一氢二异丁基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、倍半乙基氯化铝、二氯乙基铝，优选三乙基铝、三异丁基铝。

本发明催化剂中各组分 (A)、组分 (B) 和组分 (C) 之间的比例，以钛：铝：硅之间的摩尔比计为 1：5~1000：0~500；优选为 1：25~100：25~100。

本发明的另一个目的在于提供一种上述催化剂在其中 R 为氢或 C_1-C_6 的烷基或芳基的 $CH_2=CHR$ 烯烃均聚或所述烯烃与具有 2-20 个碳原子的 α -烯烃共聚单体共聚合反应中的应用。

本发明还涉及烯烃聚合方法，包括在聚合条件下，使 R 为氢或 C_1-C_6 的烷基或芳基的 $CH_2=CHR$ 烯烃和任选的具有 2-20 个碳原子的 α -烯烃共聚单体与本发明的催化剂接触。

在本发明中，术语“聚合”包括均聚和共聚。

更具体地，本发明还提供一种丙烯聚合方法，包括在聚合条件下，使丙烯和任选的具有 2-20 个碳原子的 α -烯烃共聚单体与本发明的催化剂接触。

本发明的催化剂可用于各种已知的烯烃聚合反应方法中，特别是丙烯的均聚和共聚，包括连续聚合和间歇聚合方法。例如，聚合可以在淤浆中用惰性烃类溶剂作为稀释剂，或在本体中用液态单体（例如丙烯）作为反应介质来进行。或者，聚合过程还可

能在气相中进行，在一个和多个流化床或机械搅拌床反应器中操作。包括气相聚合和液相聚合的組合的聚合工艺也可以想到。

聚合反应通常在 0℃ 至 150℃，典型地在 20 至 120℃，更典型地在 40 至 100℃ 温度下进行。当聚合在气相中进行时，操作压力通常在 0.5-10MPa 之间，优选在 1-5MPa 之间。在本体聚合中操作压力通常在 1-6MPa 之间，优选 1.5-4MPa 之间。能够起链转移剂作用的氢或其他化合物可以用来控制聚合物的分子量。

具体实施方式

下面给出的实施例是为了说明本发明，而不是对本发明进行限制。

测试方法：

1、 聚合物等规度采用庚烷抽提法测定（庚烷沸腾抽提 6 小时）：两克干燥的聚合物样品，放在抽提器中用沸腾庚烷抽提 6 小时后，将剩余物干燥至恒重所得的聚合物重量（g）与 2 的比值即为等规度。

2、 聚合物熔融指数的测定：根据 ASTM D1238-99 测定。

制备实施例

制备实施例中使用的一些中间体化合物制备如下：

9-（甲氧基甲基）-9-（羟甲基）芴的制备

在氮气保护和无水条件下，向反应器中依次加入 80 ml 四氢呋喃、22.6 g 9,9-双（羟甲基）芴和 57 g 碘甲烷，搅拌并使反应物完全混合均匀。在室温下，于 2 小时内，分批加入 4.6 g 含

量为 52% 的氢化钠 (在矿物油中), 加完后再继续搅拌 2 小时。

通过蒸馏回收未反应的碘甲烷, 用 100 ml 水稀释剩余的物料, 用乙醚萃取两次, 每次用 100 ml。合并乙醚萃取液, 加入无水硫酸钠干燥。干燥后的乙醚溶液蒸干后, 得到 22.8 g 粗品。经柱层析分离纯化后得到 14.9 g 9-(甲氧基甲基)-9-(羟甲基) 芴 (收率 62%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS δ ppm): 1.70 (s, 1H, OH), 3.40 (s, 3H, OCH_3), 3.71 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 3.96 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7.31 (t, 2H, 2ArH), 7.41 (t, 2H, 2ArH), 7.65 (d, 2H, 2ArH), 7.75 (d, 2H, 2ArH)。

9-(乙氧基甲基)-9-(羟甲基) 芴的制备

合成采用 9,9-双(羟甲基) 芴和碘乙烷, 合成方法与上述相同。产品为白色晶体 (收率 51%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS δ ppm): 1.28 (t, 3H, CH_3), 2.74 (t, 1H, OH), 3.54 (q, 2H, OCH_2), 3.76 (s, 2H, CH_2O), 3.98 (d, 2H, CH_2O), 7.33 (t, 2H, 2ArH), 7.42 (t, 2H, 2ArH), 7.67 (d, 2H, 2ArH), 7.77 (d, 2H, ArH)。

2,2-二甲基-3-甲氧基丙醇的制备

以 2,2-二甲基-1,3-丙二醇和碘甲烷为原料, 按上述方法得到 2,2-二甲基-3-甲氧基丙醇。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.91 (s, 6 H, 2CH_3), 2.77 (t, 1H, OH), 3.25 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 3.34 (s, 3 H, OCH_3), 3.44 (d, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$)。

2,2-二苄基-3-甲氧基-1 丙醇的制备

以 2,2-二苄基-1,3-丙二醇和碘甲烷为原料, 按上述方法得到 2,2-二苄基-3-甲氧基丙醇。

^1H -NMR (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 2.34 (t, 1H, OH), 2.75 (s, 4H, CH_2Ph), 3.13 (s, 2H, CH_2O), 3.33 (s, 3H, OCH_3), 3.44 (d, 2H, CH_2O), 7.20 (m, 6H, 6ArH), 7.28 (m, 4H, 4ArH)

2,2-二异丁基-3-甲氧基-1 丙醇的制备

以 2,2-二异丁基-1,3-丙二醇和碘甲烷为原料,按上述方法得到 2,2-二异丁基-3-甲氧基丙醇。

^1H -NMR (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.92 (t, 12H, 4 CH_3), 1.26 (d, 4H, 2 CH_2), 1.69 (m, 2H, 2CH), 2.84 (t, 1H, OH), 3.31 (2s, 5H, CH_3O , CH_2O), 3.52 (d, 2H, CH_2O)

2,2-二正丁基-3-甲氧基-1 丙醇的制备

以 2,2-二正丁基-1,3-丙二醇和碘甲烷为原料,按上述方法得到 2,2-二正丁基-3-甲氧基丙醇。

^1H -NMR (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.90 (t, 6H, 2 CH_3), 1.20 (t, 4H, 2 CH_2), 1.26 (m, 8H, 4 CH_2), 2.75 (t, 1H, OH), 3.29 (s, 2H, CH_2O), 3.32 (s, 3H, OCH_3), 3.48 (d, 2H, CH_2O)

2,2-二正丙基-3-甲氧基-1 丙醇的制备

以 2,2-二正丙基-1,3-丙二醇和碘甲烷为原料,按上述方法得到 2,2-二正丙基-3-甲氧基丙醇。

^1H -NMR (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.89 (t, 6H, 2 CH_3), 1.24 (m, 8H, 4 CH_2), 2.70 (s, 1H, OH), 3.28 (s, 2H, CH_2O), 3.32 (s, 3H, OCH_3), 3.48 (s, 2H, CH_2O)

制备实施例 1: 9-(甲氧基甲基)-9-[(三甲基硅基)氧基甲基]芴的制备

1g 9-(甲氧基甲基)-9-(羟甲基)芴溶于 20 ml 二氯甲烷。

将该溶液用冰水浴冷却到 5°C 以下, 加入 0.7 ml 三乙胺, 搅拌 5 分钟, 然后滴加 0.6 ml 三甲基氯硅烷, 继续搅拌 2 小时。室温下再搅拌 1 小时。反应液用水洗涤, 分出的有机层用无水硫酸钠干燥, 过滤, 浓缩得 1.41 g 浓缩物 (收率 86%)。质谱分析 (EI) m/e : 312 (M^+)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.15 (s, 9H, 3CH_3), 3.42 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 3.74 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 3.82 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7.36 (t, 2H, ArH), 7.44 (t, 2H, ArH), 7.70 (d, 2H, ArH), 7.80 (d, 2H, ArH)。

制备实施例 2: 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基乙基硅基)氧基甲基]茛的制备

以中间体 9-(甲氧基甲基)-9-(羟甲基)茛和试剂二甲基乙基氯硅烷为反应物, 按上述制备实施例 1 方法得到 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基乙基硅基)氧基甲基]茛。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.04 (s, 6H, 2CH_3), 0.61 (q, 2H, CH_2), 0.93 (t, 3H, CH_3), 3.33 (s, 3H, OCH_3), 3.66 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 3.75 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7.25 (t, 2H, 2ArH), 7.33 (t, 2H, 2ArH), 7.65 (d, 2H, 2ArH), 7.74 (d, 2H, 2ArH)

制备实施例 3: 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基正丁基硅基)氧基甲基]茛的制备

以中间体 9-(甲氧基甲基)-9-(羟甲基)茛和试剂二甲基正丁基氯硅烷为反应物, 按上述制备实施例 1 方法得到 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基正丁基硅基)氧基甲基]茛。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.04 (s, 6H, 2CH_3), 0.57 (t,

2H, CH₂), 0.88 (t, 3H, CH₃), 1.31 (m, 4H, 2CH₂), 3.34 (s, 3H, OCH₃), 3.67 (s, 2H, CH₂O), 3.75 (s, 2H, CH₂O), 7.26 (t, 2H, 2ArH), 7.38 (t, 2H, 2ArH), 7.64 (d, 2H, 2ArH), 7.74 (d, 2H, 2ArH)

制备实施例 4: 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基苯基硅基)氧基甲基]芴的制备

以中间体 9-(甲氧基甲基)-9-(羟甲基)芴和试剂二甲基苯基氯硅烷为反应物, 按上述制备实施例 1 方法得到 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基苯基硅基)氧基甲基]芴。

¹H-NMR (CDCl₃/TMS) δ (ppm): 0.32 (s, 6H, 2CH₃), 3.31 (s, 3H, OCH₃), 3.68 (s, 2H, -CH₂O-), 3.81 (s, 2H, -CH₂O), 7.25 (t, 2H, 2ArH), 7.35 (m, 5H, 5ArH), 7.52 (t, 2H, 2ArH), 7.61 (d, 2H, 2ArH), 7.71 (d, 2H, 2ArH)

制备实施例 5: 9-(甲氧基甲基)-9-[(三乙基硅基)氧基甲基]芴的制备

以中间体 9-(甲氧基甲基)-9-(羟甲基)芴和试剂三乙基氯硅烷为反应物, 按上述制备实施例 1 方法得到 9-(甲氧基甲基)-9-[(三乙基硅基)氧基甲基]芴。

¹H-NMR (CDCl₃/TMS) δ (ppm): 0.62 (q, 6H, 3CH₂), 0.95 (t, 9H, 3CH₃), 3.36 (s, 3H, OCH₃), 3.70 (s, 2H, -CH₂O-), 3.79 (s, 2H, -CH₂O-), 7.29 (t, 2H, 2ArH), 7.40 (t, 2H, 2ArH), 7.68 (d, 2H, 2ArH), 7.77 (d, 2H, 2ArH)

制备实施例 6: 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基苯基硅基)

氧基甲基]茛的制备

以中间体 9-(甲氧基甲基)-9-(羟甲基)茛和试剂二甲基苯甲基氯硅烷为反应物,按上述制备实施例 1 方法得到 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基苯甲基硅基)氧基甲基]茛。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.03 (s, 6H, 2CH_3), 2.17 (s, 2H, CH_2), 3.33 (s, 3H, OCH_3), 3.62 (s, 2H, CH_2O), 3.76 (s, 2H, CH_2O), 7.04 (d, 2H, 2ArH), 7.08 (t, 2H, 2ArH), 7.20 (t, 1H, ArH), 7.24 (t, 2H, 2ArH), 7.37 (t, 2H, 2ArH), 7.54 (d, 2H, 2ArH), 7.73 (d, 2H, 2ArH)

制备实施例 7: 9-(乙氧基甲基)-9-[(三甲基硅基)氧基甲基]茛的制备

以中间体 9-(乙氧基甲基)-9-(羟甲基)茛和试剂三甲基氯硅烷为反应物,按上述制备实施例 1 方法得到 9-(乙氧基甲基)-9-[(三甲基硅基)氧基甲基]茛。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.07 (s, 9H, 3CH_3), 1.21 (t, 3H, CH_3), 3.47 (q, 2H, CH_2O), 3.64 (s, 2H, CH_2O), 3.76 (s, 2H, CH_2O), 7.26 (t, 2H, 2ArH), 7.37 (t, 2H, 2ArH), 7.64 (d, 2H, 2ArH), 7.73 (d, 2H, 2ArH)

制备实施例 8: 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基叔丁基硅基)氧基甲基]茛的制备

1g 9-(甲氧基甲基)-9-(羟甲基)茛 (4.16mmol) 溶于 10ml N, N-二甲基甲酰胺,称取 0.14g 咪唑 (2.08mmol) 加入到混合液中,将该溶液用冰水浴冷却至 5°C 以下。加入 0.87ml 三乙胺 (6.24mmol),搅拌 5min,将 0.88g 二甲基叔丁基氯硅烷 (5.82mmol)

溶于 10ml N, N-二甲基甲酰胺中, 缓慢加入到反应液中。继续搅拌 2 小时。室温下再搅拌 1 小时。反应混合物 10ml 水稀释, 并用 30ml 二氯甲烷萃取, 分出有机层, 用 20ml 水洗涤两次, 加入无水硫酸钠干燥。过滤, 浓缩得浅黄色液体 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基叔丁基硅基)氧基甲基]芴粗产品 1.28g, 用石油醚做溶剂经柱层析得无色纯品化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.03 (s, 6H, 2CH_3), 0.95 (s, 9H, 3CH_3), 3.36 (s, 3H, OCH_3), 3.68 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 3.78 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 7.30 (t, 2H, 2ArH), 7.39 (t, 2H, 2ArH), 7.67 (d, 2H, 2ArH), 7.76 (d, 2H, 2ArH)

制备实施例 9: 9,9-双[(三甲基硅基)氧基甲基]芴的制备

将 1 g 9,9-双(羟甲基)芴和 20 ml 二氯甲烷混合, 用冰浴冷却混合液。于混合液加入 1.9 ml 三乙胺, 再滴加 1.4 ml 三甲基氯化硅烷。冰浴下搅拌 2 小时。反应液用水洗涤, 分出有机层, 用无水硫酸钠干燥, 过滤, 浓缩得 1.41 g 浓缩物 (收率 88%)。用石油醚做溶剂经柱层析得无色纯品化合物。质谱分析(EI) m/e : 370 (M^+)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.08 (s, 18H, 6CH_3), 3.77 (s, 4H, $2-\text{CH}_2\text{O}-$), 7.26 (t, 2H, ArH), 7.38 (t, 2H, ArH), 7.62 (d, 2H, ArH), 7.72 (d, 2H, ArH)。

制备实施例 10: 9,9-双[(二甲基乙基硅基)氧基甲基]芴的制备

以 9,9-双(羟甲基)芴和试剂二甲基乙基氯硅烷为反应物, 按上述制备实施例 9 方法得到 9,9-双[(二甲基乙基硅基)氧基甲

基] 芴。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.008 (s, 12H, 4CH₃), 0.52 (q, 4H, 2CH₂), 0.88 (t, 6H, 2CH₃), 3.74 (s, 4H, 2CH₂O), 7.21 (t, 2H, 2ArH), 7.32 (t, 2H, 2ArH), 7.59 (d, 2H, 2ArH), 7.67 (d, 2H, 2ArH)

制备实施例 11: 9,9-双[(二甲基正丁基硅基)氧基甲基]芴的制备

以 9,9-双(羟甲基)芴和试剂二甲基正丁基氯硅烷为反应物, 按上述制备实施例 9 方法得到 9,9-双[(二甲基正丁基硅基)氧基甲基]芴。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.04 (s, 12H, 4CH₃), 0.57 (t, 4H, 2CH₂), 0.87 (t, 6H, 2CH₃), 1.29 (m, 8H, 4CH₂), 3.77 (s, 4H, 2CH₂O), 7.25 (t, 2H, 2ArH), 7.37 (t, 2H, 2ArH), 7.62 (d, 2H, 2ArH), 7.73 (d, 2H, 2ArH)

制备实施例 12: 9,9-双[(二甲基苯基硅基)氧基甲基]芴的制备

以 9,9-双(羟甲基)芴和试剂二甲基苯基氯硅烷为反应物, 按上述制备实施例 9 方法得到 9,9-双[(二甲基苯基硅基)氧基甲基]芴。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.33 (s, 12H, 4CH₃), 3.88 (s, 4H, 2-CH₂O-), 7.25 (t, 2H, 2ArH), 7.35 (m, 8H, 8ArH), 7.51 (d, 4H, 4ArH), 7.61 (d, 2H, 2ArH), 7.71 (d, 2H, 2ArH)

制备实施例 13: 9,9-双[(三乙基硅基)氧基甲基]芴的制备

以 9,9-双(羟甲基)芴和试剂三乙基氯硅烷为反应物,按上述制备实施例 9 方法得到 9,9-双[(三乙基硅基)氧基甲基]芴。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.56 (q, 12H, 6CH₂), 0.92 (t, 18H, 6CH₃), 3.83 (s, 4H, 2-CH₂O-), 7.24 (t, 2H, 2ArH), 7.36 (t, 2H, 2ArH), 7.63 (d, 2H, 2ArH), 7.71 (d, 2H, 2ArH)

制备实施例 14: 9,9-双[(二甲基苯甲基硅基)氧基甲基]芴的制备

以 9,9-双(羟甲基)芴和试剂二甲基苯甲基氯硅烷为反应物,按上述制备实施例 9 方法得到 9,9-双[(二甲基苯甲基硅基)氧基甲基]芴。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.04 (s, 12H, 4CH₃), 2.16 (s, 4H, 2CH₂), 3.77 (s, 4H, 2CH₂O), 7.02 (d, 4H, 4ArH), 7.08 (t, 2H, 2ArH), 7.21 (m, 6H, 6ArH), 7.37 (t, 2H, 2ArH), 7.42 (d, 2H, 2ArH), 7.72 (d, 2H, 2ArH)

制备实施例 15: 9,9-双[(二甲基叔丁基硅基)氧基甲基]芴的制备

将 1g 9,9-双(羟甲基)芴和 10ml N,N-二甲基甲酰胺混合,称取 0.31g 咪唑加入到混合液中,用冰浴冷却该溶液。于混合液中加入 2.1ml 三乙胺,搅拌 5min,将 1.86g 二甲基叔丁基氯硅烷溶于 10ml N,N-二甲基甲酰胺中,缓慢加入到反应液中。冰浴下搅拌 4 小时。用 10ml 水稀释剩余的物料,用二氯甲烷萃取两次,每次用 20ml。合并二氯甲烷萃取液,加入无水硫酸钠干燥。干燥后的二氯甲烷溶液蒸干后,得到 1.73g 浓缩物。用正己烷重结晶得白色晶体,熔点 84℃。

^1H -NMR (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.00 (s, 12H, 4 CH_3), 0.92 (s, 18H, 6 CH_3) 3.82 (s, 4H, 2- CH_2O -), 7.26 (t, 2H, 2ArH), 7.36 (t, 2H, 2ArH), 7.65 (d, 2H, 2ArH), 7.71 (d, 2H, 2ArH)。

制备实施例 16: 2,2-二甲基-1-甲氧基-3-[(三甲基硅基)氧基]丙烷的制备

1g 2,2-二甲基-3-甲氧基-1-丙醇溶于 20ml 二氯甲烷。将该溶液用冰水浴冷却至 5℃ 以下,加入 1.65ml 三乙胺,搅拌 5 分钟,然后滴加 1.29ml 三甲基氯硅烷,继续在冰水浴中搅拌 2 小时。室温下再搅拌 1 小时。反应液用水洗涤,分出的有机层用无水硫酸钠干燥,过滤,浓缩得 1.33g 浓缩物,用石油醚做溶剂经柱层析得无色纯品化合物。

^1H -NMR (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.09 (s, 9 H, 3 CH_3), 0.85 (s, 6 H, 2 CH_3), 3.11 (s, 2H, - CH_2O -), 3.30 (s, 2H, - CH_2O -), 3.32 (s, 3H, CH_3O -)。

制备实施例 17: 2,2-二甲基-1-甲氧基-3-[(二甲基乙基硅基)氧基]丙烷的制备

以中间体 2,2-二甲基-3-甲氧基-1-丙醇和试剂二甲基乙基氯硅烷为反应物,按上述制备实施例 16 方法得到 2,2-二甲基-1-甲氧基-3-[(二甲基乙基硅基)氧基]丙烷。

^1H -NMR (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.06 (s, 6H, 2 CH_3), 0.54 (q, 2H, CH_2), 0.85 (s, 6H, 2 CH_3), 0.95 (t, 3H, CH_3), 3.11 (s, 2H, CH_2O), 3.31 (2s, 5H, CH_3O , CH_2O)

制备实施例 18: 2,2-二甲基-1-甲氧基-3- [(二甲基叔丁基硅基)氧基] 丙烷的制备

以中间体 2,2-二甲基-3-甲氧基-1-丙醇和试剂二甲基叔丁基氯硅烷为反应物,按上述制备实施例 8 方法得到 2,2-二甲基-1-甲氧基-3- [(二甲基叔丁基硅基)氧基] 丙烷。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.01 (s, 6H, 2CH_3), 0.85 (s, 6H, 2CH_3), 0.88 (s, 9H, 3CH_3), 3.10 (s, 2H, CH_2O), 3.30 (s, 5H, CH_2O , OCH_3)

制备实施例 19: 2,2-二甲基-1-甲氧基-3- [(二甲基苯基硅基)氧基] 丙烷的制备

以中间体 2,2-二甲基-3-甲氧基-1-丙醇和试剂二甲基苯基氯硅烷为反应物,按上述制备实施例 16 方法得到 2,2-二甲基-1-甲氧基-3- [(二甲基苯基硅基)氧基] 丙烷。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.35 (s, 6H, 2CH_3), 0.87 (s, 6H, 2CH_3), 3.13 (s, 2H, CH_2O), 3.30 (s, 3H, OCH_3), 3.37 (s, 2H, CH_2O), 7.38 (m, 3H, 3ArH), 7.58 (m, 2H, 2ArH)

制备实施例 20: 2,2-二甲基-1-甲氧基-3- [(三乙基硅基)氧基] 丙烷的制备

以中间体 2,2-二甲基-3-甲氧基-1-丙醇和试剂三乙基氯硅烷为反应物,按上述制备实施例 16 方法得到 2,2-二甲基-1-甲氧基-3- [(三乙基硅基)氧基] 丙烷。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.56 (q, 6H, 3CH_2), 0.86 (s, 6H, 2CH_3), 0.96 (t, 9H, 3CH_3), 3.12 (s, 2H, CH_2O), 3.31 (s, 3H, OCH_3), 3.33 (s, 2H, CH_2O)

制备实施例 21: 2,2-二苄基-1-甲氧基-3-[(三甲基硅基)氧基]丙烷的制备

以中间体 2,2-二苄基-3-甲氧基-1-丙醇和试剂三甲基氯硅烷为反应物,按上述制备实施例 16 方法得到 2,2-二苄基-1-甲氧基-3-[(三甲基硅基)氧基]丙烷。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.17 (s, 9H, 3CH_3), 2.72 ~ 2.82 (dd, 4H, 2CH_2), 2.81 (s, 2H, CH_2O), 3.10 (s, 2H, CH_2O), 3.46 (s, 3H, OCH_3), 7.22 (m, 6H, 6ArH), 7.29 (q, 4H, 4ArH)

制备实施例 22: 2,2-二苄基-1-甲氧基-3-[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷的制备

以中间体 2,2-二苄基-3-甲氧基-1-丙醇和试剂二甲基叔丁基氯硅烷为反应物,按上述制备实施例 8 方法得到 2,2-二苄基-1-甲氧基-3-[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.07 (s, 6H, 2CH_3), 1.01 (s, 9H, 3CH_3), 2.68 ~ 2.79 (dd, 4H, 2CH_2), 2.83 (s, 2H, CH_2O), 3.18 (s, 2H, CH_2O), 3.31 (s, 3H, OCH_3), 7.25 (m, 10H, 10ArH)

制备实施例 23: 2,2-二异丁基-1-甲氧基-3-[(三甲基硅基)氧基]丙烷的制备

以中间体 2,2-二异丁基-3-甲氧基-1-丙醇和试剂三甲基氯硅烷为反应物,按上述制备实施例 16 方法得到 2,2-二异丁基-1-甲氧基-3-[(三甲基硅基)氧基]丙烷。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.06 (s, 9H, 3CH_3), 0.89 (d, 6H, 2CH_3), 0.90 (d, 6H, 2CH_3), 1.16 (d, 2H, CH_2), 1.18 (d, 2H,

CH₂), 1.68 (m, 2H, 2CH), 3.12 (s, 2H, CH₂O), 3.26 (s, 3H, OCH₃), 3.47 (s, 2H, CH₂O)

制备实施例 24: 2,2-二正丁基-1-甲氧基-3-[(三甲基硅基)氧基]丙烷的制备

以中间体 2,2-二正丁基-3-甲氧基-1-丙醇和试剂三甲基氯硅烷为反应物,按上述制备实施例 16 方法得到 2,2-二正丁基-1-甲氧基-3-[(三甲基硅基)氧基]丙烷。

¹H-NMR(CDCl₃/TMS) δ (ppm): 0.07 (s, 9H, 3CH₃), 0.89 (t, 6H, 2CH₃), 1.17 (m, 8H, 4CH₂), 1.26 (m, 4H, 2CH₂), 3.11 (s, 2H, CH₂O), 3.28 (s, 3H, OCH₃), 3.31 (s, 2H, CH₂O)

制备实施例 25: 2,2-二正丁基-1-甲氧基-3-[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷的制备

以中间体 2,2-二正丁基-3-甲氧基-1-丙醇和试剂二甲基叔丁基氯硅烷为反应物,按上述制备实施例 8 方法得到 2,2-二正丁基-1-甲氧基-3-[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷。

¹H-NMR(CDCl₃/TMS) δ (ppm): 0.02 (s, 6H, 2CH₃), 0.88 (s, 9H, 3CH₃), 0.91 (t, 6H, 2CH₃), 1.17 (m, 8H, 4CH₃), 1.27 (m, 4H, 2CH₂), 3.12 (s, 2H, CH₂O), 3.30 (s, 3H, OCH₃), 3.34 (s, 2H, CH₂O)

制备实施例 26: 2,2-二正丁基-1-甲氧基-3-[(三乙基硅基)氧基]丙烷的制备

以中间体 2,2-二正丁基-3-甲氧基-1-丙醇和试剂三乙基氯硅烷为反应物,按上述制备实施例 16 方法得到 2,2-二正丁基-1-甲氧基-3-[(三乙基硅基)氧基]丙烷。

^1H -NMR (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.57 (q, 6H, 3CH_2), 0.91 (t, 6H, 2CH_3), 0.96 (t, 9H, 3CH_3), 1.20 (m, 8H, 4CH_2), 1.27 (m, 4H, 2CH_2), 3.14 (s, 2H, CH_2O), 3.30 (s, 3H, OCH_3), 3.36 (s, 2H, CH_2O)

制备实施例 27: 2,2-二正丙基-1-甲氧基-3-[(三甲基硅基)氧基]丙烷的制备

以中间体 2,2-二正丙基-3-甲氧基-1-丙醇和试剂三甲基氯硅烷为反应物,按上述制备实施例 16 方法得到 2,2-二正丙基-1-甲氧基-3-[(三甲基硅基)氧基]丙烷。

^1H -NMR (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.07 (s, 9H, 3CH_3), 0.88 (t, 6H, 2CH_3), 1.17 (m, 8H, 4CH_2), 3.11 (s, 2H, CH_2O), 3.28 (s, 3H, OCH_3), 3.32 (s, 2H, CH_2O)

制备实施例 28: 2,2-二甲基-1,3-双[(三甲基硅基)氧基]丙烷的制备

将 0.6g 2,2-二甲基-1,3-丙二醇和 20ml 二氯甲烷混合,用冰冷浴冷却混合液。于混合液加入 2.09ml 三乙胺,再滴加 1.76ml 三甲基氯化硅烷。冰浴下搅拌 2 小时。反应液用水洗涤,分出有机层,用无水硫酸钠干燥,过滤,浓缩得 1.23g 浓缩物,用石油醚做溶剂经柱层析得无色纯品化合物。

^1H -NMR (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.16 (s, 18 H, 6CH_3), 0.86 (s, 6 H, 2CH_3), 3.35 (s, 4H, $2\text{-CH}_2\text{O-}$)。

制备实施例 29: 2,2-二甲基-1,3-双[(二甲基乙基硅基)氧基]丙烷的制备

以 2,2-二甲基-1,3-丙二醇和试剂二甲基乙基氯硅烷为

反应物,按上述制备实施例 28 方法得到 2,2-二甲基-1,3-双[(二甲基乙基硅基)氧基]丙烷。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.06 (s, 12H, 4CH₃), 0.56 (q, 4H, 2CH₂), 0.81 (s, 6H, 2CH₃), 0.97 (t, 6H, 2CH₃), 3.33 (s, 4H, 2CH₂O)

制备实施例 30: 2,2-二甲基-1,3-双[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷的制备

以 2,2-二甲基-1,3-丙二醇和试剂二甲基叔丁基氯硅烷为反应物,按上述制备实施例 15 方法得到 2,2-二甲基-1,3-双[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.02 (s, 12H, 4CH₃), 0.79 (s, 6H, 2CH₃), 0.88 (s, 18H, 6CH₃), 3.30 (s, 4H, 2CH₂O)

制备实施例 31: 2,2-二甲基-1,3-双[(二甲基苯基硅基)氧基]丙烷的制备

以 2,2-二甲基-1,3-丙二醇和试剂二甲基苯基氯硅烷为反应物,按上述制备实施例 28 方法得到 2,2-二甲基-1,3-双[(二甲基苯基硅基)氧基]丙烷。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.33 (s, 12H, 4CH₃), 0.81 (s, 6H, 2CH₃), 3.35 (s, 4H, 2CH₂O), 7.35 (m, 6H, 6ArH), 7.55 (m, 4H, 4ArH)

制备实施例 32: 2,2-二甲基-1,3-双[(三乙基硅基)氧基]丙烷的制备

以 2,2-二甲基-1,3-丙二醇和试剂三乙基氯硅烷为反应

物，按上述制备实施例 28 方法得到 2,2-二甲基-1,3-双[(三乙基硅基)氧基]丙烷。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.57 (q, 12H, 6 CH_2), 0.80 (s, 6H, 2 CH_3), 0.94 (t, 18H, 6 CH_3), 3.32 (s, 4H, 2 CH_2O)

制备实施例 33: 2,2-二苄基-1,3-双[(三甲基硅基)氧基]丙烷的制备

以 2,2-二苄基-1,3-丙二醇和试剂三甲基氯硅烷为反应物，按上述制备实施例 28 方法得到 2,2-二苄基-1,3-双[(三甲基硅基)氧基]丙烷。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.13 (s, 18H, 6 CH_3), 2.71 (s, 4H, 2 CH_2Ph), 3.02 (s, 4H, 2 CH_2O), 7.19 (m, 2H, 2ArH), 7.24 (m, 8H, 8ArH)

制备实施例 34: 2,2-二异丁基-1,3-双[(三甲基硅基)氧基]丙烷的制备

将 0.9g 2,2-二异丁基-1,3-丙二醇和 20ml 二氯甲烷混合，用冰冷浴冷却混合液。于混合液加入 2ml 三乙胺，再滴加 1.58ml 三甲基氯化硅烷。冰浴下搅拌 2 小时。反应液用水洗涤，分出有机层，用无水硫酸钠干燥，过滤，浓缩得 1.45g 浓缩物，用石油醚做溶剂经柱层析得无色纯品化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 0.06 (s, 18H, 6 CH_3), 0.89 (d, 12H, 4 CH_3), 1.12 (d, 4H, 2 CH_2), 1.69 (m, 2H, 2CH), 3.30 (s, 4H, 2- CH_2O -)。

制备实施例 35: 2,2-二正丁基-1,3-双[(三甲基硅基)氧基]

丙烷的制备

以 2,2-二正丁基-1,3-丙二醇和试剂三甲基氯硅烷为反应物,按上述制备实施例 34 方法得到 2,2-二正丁基-1,3-双[(三甲基硅基)氧基]丙烷。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3/\text{TMS}) \delta(\text{ppm}): 0.06(\text{s}, 18\text{H}, 6\text{CH}_3), 0.89(\text{t}, 6\text{H}, 2\text{CH}_3), 1.14(\text{m}, 8\text{H}, 4\text{CH}_2), 1.23(\text{t}, 4\text{H}, 2\text{CH}_2), 3.27(\text{s}, 4\text{H}, 2\text{CH}_2\text{O})$

制备实施例 36: 2,2-二正丙基-1,3-双[(三甲基硅基)氧基]丙烷的制备

以 2,2-二正丙基-1,3-丙二醇和试剂三甲基氯硅烷为反应物,按上述制备实施例 34 方法得到 2,2-二正丙基-1,3-双[(三甲基硅基)氧基]丙烷。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3/\text{TMS}) \delta(\text{ppm}): 0.05(\text{s}, 18\text{H}, 6\text{CH}_3), 0.86(\text{t}, 6\text{H}, 2\text{CH}_3), 1.08(\text{m}, 4\text{H}, 2\text{CH}_2), 1.19(\text{t}, 4\text{H}, 2\text{CH}_2), 3.27(\text{s}, 4\text{H}, 2\text{CH}_2\text{O})$

制备实施例 37: 1,1-双[(三甲基硅基)氧基甲基]环己烷的制备

以 1,1-双(羟甲基)环己烷和试剂三甲基氯硅烷为反应物,按上述制备实施例 34 方法得到 1,1-双[(三甲基硅基)氧基甲基]环己烷。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3/\text{TMS}) \delta(\text{ppm}): 0.08(\text{s}, 18\text{H}, 6\text{CH}_3), 1.20(\text{s}, 4\text{H}, 2\text{CH}_2), 1.40(\text{s}, 6\text{H}, 3\text{CH}_2), 3.42(\text{s}, 4\text{H}, 2\text{CH}_2\text{O})$

制备实施例 38: 1,1-双[(三甲基硅基)氧基甲基]环戊烷的

制备

以 1,1-双(羟甲基)环戊烷和试剂三甲基氯硅烷为反应物,按上述制备实施例 34 方法得到 1,1-双[(三甲基硅基)氧基甲基]环戊烷。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3/\text{TMS}) \delta(\text{ppm}): 0.07(\text{s}, 18\text{H}, 6\text{CH}_3), 1.30(\text{m}, 4\text{H}, 2\text{CH}_2), 1.52(\text{m}, 4\text{H}, 2\text{CH}_2), 3.33(\text{s}, 4\text{H}, 2\text{CH}_2\text{O})$

实施例 1-38 和比较例 1 丙烯聚合实验

含钛固体催化剂组分的制备

在经过高纯氮气充分置换的反应器中,依次加入氯化镁 4.8g, 甲苯 95ml, 环氧氯丙烷 4ml, 磷酸三丁酯 12.5ml。搅拌下升温至 50℃, 并维持 2.5 小时, 固体完全溶解。加入邻苯二甲酸酐 1.4g, 继续维持 1 小时。将溶液冷却至 -25℃ 以下, 1 小时内滴加 TiCl_4 56ml。缓慢升温至 80℃, 在升温过程中逐渐析出固体物。加入邻苯二甲酸二正丁酯 6mmol, 维持温度 1 小时。过滤后, 加入甲苯 70ml, 充分混合后除去上层清液。该洗涤过程进行二次, 得到固体沉淀物。然后加入甲苯 60ml, TiCl_4 40ml, 升温到 100℃, 处理两小时, 排去滤液后, 再加入甲苯 60ml, TiCl_4 40ml, 升温到 100℃, 处理两小时, 排去滤液。加入甲苯 60ml, 沸腾态洗涤三次, 再加入己烷 60ml, 沸腾态洗涤两次, 加入己烷 60ml, 常温洗涤两次后, 得到含钛固体催化剂组分。

实施例 1-38 分别采用上述制备实施例 1-38 制备的硅醚化合物作为外给电子体, 比较例 1 采用甲基环己基二甲氧基硅烷作为外给电子体, 按照如下程序进行丙烯聚合实验:

容积为 5L 的不锈钢反应釜，经气体丙烯充分置换后，加入 AlEt_3 2.5mmol，作为外给电子体的上述硅醚化合物 0.1 mmol，上述制备的含钛固体催化剂组分 10mg 以及 1L 氢气，通入液体丙烯 2.3L，升温至 70℃，维持此温度 1 小时，降温，放压，得到 PP 树脂，聚合结果见表 1～表 4。

表 1

实施例	硅醚化合物种类	聚合活性 kgPP/gcat.h	等规度 %	MI
实施例 1	9-(甲氧基甲基)-9-[(三甲基硅基)氧基甲基]苄	30.6	96.8	4.0
实施例 2	9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基乙基硅基)氧基甲基]苄	14	91.3	3.6
实施例 3	9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基正丁基硅基)氧基甲基]苄	32	90.6	9.5
实施例 4	9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基苯基硅基)氧基甲基]苄	24.0	91.5	2.9
实施例 5	9-(甲氧基甲基)-9-[(三乙基硅基)氧基甲基]苄	29.7	97.8	2.4
实施例 6	9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基苯甲基硅基)氧基甲基]苄	5.4	91.6	7.7
实施例 7	9-(乙氧基甲基)-9-[(三甲基硅基)氧基甲基]苄	31.0	98.5	5.6
实施例 8	9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基叔丁基硅基)氧基甲基]苄	27.8	98.1	3.2

表 2

实施例	硅醚化合物种类	聚合活性 kgPP/gcat. h	等规度 %	MI
实施例 9	9,9-双[(三甲基硅基)氧基甲基]苄	25.1	96.4	4.3
实施例 10	9,9-双[(二甲基乙基硅基)氧基甲基]苄	13.4	93.1	4.5
实施例 11	9,9-双[(二甲基正丁基硅基)氧基甲基]苄	粘釜	-	-
实施例 12	9,9-双[(二甲基苯基硅基)氧基甲基]苄	19.5	88.4	6.4
实施例 13	9,9-双[(三乙基硅基)氧基甲基]苄	28.7	85.8	11.9
实施例 14	9,9-双[(二甲基苯甲基硅基)氧基甲基]苄	15.8	80.0	14.5
实施例 15	9,9-双[(二甲基叔丁基硅基)氧基甲基]苄	19.4	63.6	23.3

表 3

实施例	硅醚化合物种类	聚合活性 kgPP/gcat. h	等规度 %	MI
实施例 16	2,2-二甲基-1-甲氧基-3-[(三甲基硅基)氧基]丙烷	27.7	96.7	2.6
实施例 17	2,2-二甲基-1-甲氧基-3-[(二甲基乙基硅基)氧基]丙烷	7.5	66.4	28.3
实施例 18	2,2-二甲基-1-甲氧基-3-[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷	38.3	98.4	5.8
实施例 19	2,2-二甲基-1-甲氧基-3-[(二甲基苯基硅基)氧基]丙烷	19.0	61.3	14.5
实施例 20	2,2-二甲基-1-甲氧基-3-[(三乙基硅基)氧基]丙烷	41.8	97.9	6.9
实施例 21	2,2-二苄基-1-甲氧基-3-[(三甲基硅基)氧基]丙烷	6.0	72.8	16.4
实施例 22	2,2-二苄基-1-甲氧基-3-[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷	22	96.9	3.0
实施例 23	2,2-二异丁基-1-甲氧基-3-[(三甲基硅基)氧基]丙烷	3.3	88.4	8.7
实施例 24	2,2-二正丁基-1-甲氧基-3-[(三甲基硅基)氧基]丙烷	32.5	96.3	5.1
实施例 25	2,2-二正丁基-1-甲氧基-3-[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷	33.7	96.3	4.6
实施例 26	2,2-二正丁基-1-甲氧基-3-[(三乙基硅基)氧基]丙烷	35.6	96.8	6.2
实施例 27	2,2-二正丙基-1-甲氧基-3-[(三甲基硅基)氧基]丙烷	25.5	96.4	5.2

表 4

实施例	硅醚化合物种类	聚合活性 kgPP/gcat. h	等规度 %	MI
实施例 28	2,2-二甲基-1,3-双[(三甲基硅基)氧基]丙烷	31.5	97.0	3.5
实施例 29	2,2-二甲基-1,3-双[(二甲基乙基硅基)氧基]丙烷	34.6	98.4	4.7
实施例 30	2,2-二甲基-1,3-双[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷	16.5	59.7	29.9
实施例 31	2,2-二甲基-1,3-双[(二甲基苯基硅基)氧基]丙烷	27.7	85.3	7.8
实施例 32	2,2-二甲基-1,3-双[(三乙基硅基)氧基]丙烷	11.9	73.3	10.4
实施例 33	2,2-二苄基-1,3-双[(三甲基硅基)氧基]丙烷	23	80.7	12.0
实施例 34	2,2-二异丁基-1,3-双[(三甲基硅基)氧基]丙烷	34	96.2	3.8
实施例 35	2,2-二正丁基-1,3-双[(三甲基硅基)氧基]丙烷	30.0	90.2	11.3
实施例 36	2,2-二正丙基-1,3-双[(三甲基硅基)氧基]丙烷	16.2	74.7	22.1
实施例 37	1,1-双[(三甲基硅基)氧基甲基]环己烷	25.5	96.2	4.1
实施例 38	1,1-双[(三甲基硅基)氧基甲基]环戊烷	30.0	91.5	6.1
比较例 1	甲基环己基二甲氧基硅烷	34.8	98.3	3.2

实施例 39, 40 和比较例 2 丙烯聚合实验

实施例 39 和 40 分别使用制备实施例 7 和 18 中制备的硅醚化合物作为外给电子体, 比较例 2 使用甲基环己基二甲氧基硅烷作为外给电子体, 采用上述实施例 1-38 所述的丙烯聚合条件, 只是改变氢气的加入量为 4L, 进行丙烯聚合实验。结果见表 5。作为比较, 在表 5 中列出了实施例 7, 18 和比较例 1 的结果。

表 5

实施例	外给电子体种类	H ₂ (L)	聚合活性 (kgPP/gcat.h)	等规度 %	MI
实施例 7	9-(乙氧甲基)-9-[(三甲基硅基)氧基甲基]苄	1	31.0	98.5	5.6
实施例 39	同上	4	47.7	97.3	26.6
实施例 18	2,2-二甲基-1-甲氧基-3-[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷	1	38.3	98.4	5.8
实施例 40	同上	4	47.0	97.2	27.5
比较例 1	甲基环己基二甲氧基硅烷	1	34.8	98.3	3.2
比较例 2	同上	4	44.6	97.8	19.2

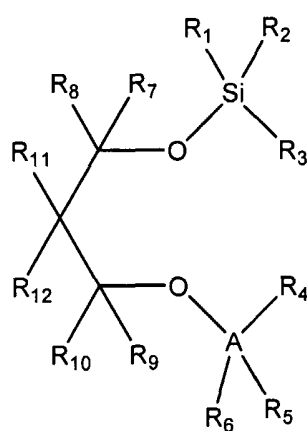
从表 5 可以看出,在相同的氢气加入量下,在作为烯烃聚合催化剂中外给电子体组分使用时,本发明的硅醚化合物所得聚合物的熔融指数要高于现有技术中常用的硅烷化合物,而且随着氢气的增加,熔融指数的增加更为明显,这一点对于开发不同牌号的聚合物是十分有利的。

尽管已经结合实施方案和实施例描述了本发明,在阅读了本说明书后,本发明的各个方面的进一步改变和备选的实施方案对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,本说明书仅是为了举例说明和教导实施本发明的一般方式的目的。另外,所有引用的文献通过引用整体结合进本说明书。

权利要求

1. 一种用于烯烃聚合反应的催化剂，其包含以下组分的反应产物：

- (A) 含镁、钛以及卤素作为主要成分的固体含钛催化剂组分；
- (B) 有机铝化合物催化剂组分，以及
- (C) 下列通式所示的硅醚化合物催化剂组分：



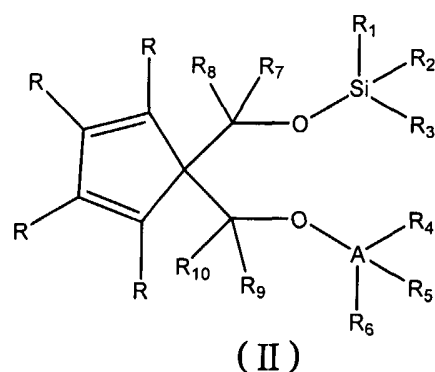
(I)

其中， $R_1 \sim R_{12}$ 基团相同或不同，表示氢、卤原子、直链或支链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基， $C_3 \sim C_{20}$ 环烷基， $C_6 \sim C_{20}$ 芳基， $C_7 \sim C_{20}$ 烷芳基或 $C_7 \sim C_{20}$ 芳烷基，且两个或两个以上的 $R_1 \sim R_{12}$ 基团可以相互键连形成饱和或不饱和的环状结构，该环状结构可以被与 $R_1 \sim R_{12}$ 相同定义的基团所取代，所述的 $R_1 \sim R_{12}$ 基团任选含有一个或多个杂原子作为碳原子或氢原子或两者一起的取代物，所述的杂原子选自氮、氧、硫、硅、磷或卤原子，A 代表碳原子或硅原子。

2. 根据权利要求 1 所述的用于烯烃聚合反应的催化剂,其中在所述通式(I)中, R_{11} 和 R_{12} 基团不相互键连形成环状结构,或相互键连形成饱和的环状结构。

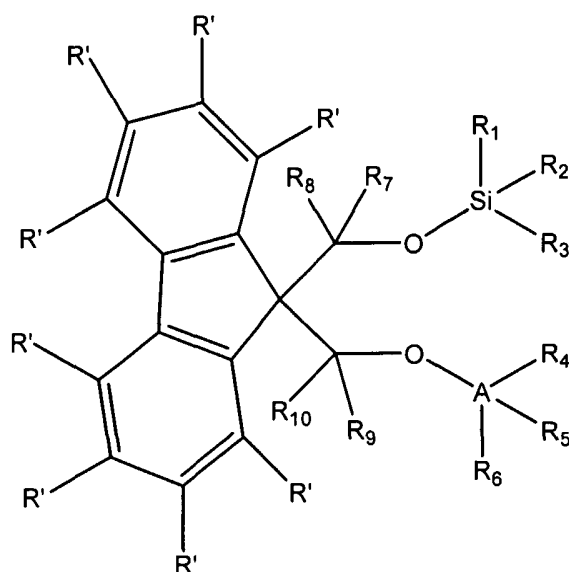
3. 根据权利要求 1 所述的用于烯烃聚合反应的催化剂,其中在所述通式(I)中, R_{11} 和 R_{12} 独立地是直链或支链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_7 \sim C_{20}$ 芳烷基或 $C_7 \sim C_{20}$ 烷芳基,其中 R_{11} 和 R_{12} 可以连接起来形成饱和环。

4. 根据权利要求 1 所述的用于烯烃聚合反应的催化剂,其中所述的硅醚化合物具有通式(II)



其中, R 和 $R_1 \sim R_{10}$ 基团相同或不同,表示氢、卤原子、直链或支链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基, $C_3 \sim C_{20}$ 环烷基, $C_6 \sim C_{20}$ 芳基, $C_7 \sim C_{20}$ 烷芳基或 $C_7 \sim C_{20}$ 芳烷基,且两个或两个以上的 R 基团可以相互键连形成饱和或不饱和的稠合环状结构,该稠合环状结构可以被与 $R_1 \sim R_{10}$ 相同定义的基团所取代,所述的 R 和 $R_1 \sim R_{10}$ 基团任选含有一个或多个杂原子作为碳原子或氢原子或两者一起的取代物,所述的杂原子选自氮、氧、硫、硅、磷或卤原子, A 代表碳原子或硅原子。

5. 根据权利要求 1 所述的用于烯烃聚合反应的催化剂,其中所述的硅醚化合物具有通式(III):



(III)

其中， $R_1 \sim R_{10}$ 和A如通式(I)所定义， R' 可相同或不同，代表氢、卤原子、直链或支链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基， $C_3 \sim C_{20}$ 环烷基， $C_6 \sim C_{20}$ 芳基， $C_7 \sim C_{20}$ 烷芳基或 $C_7 \sim C_{20}$ 芳烷基。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的用于烯烃聚合反应的催化剂，其中所述的硅醚化合物通式中， $R_1 \sim R_{10}$ 基团相同或不同，表示氢、卤原子、直链或支链的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基或 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基。

7. 根据权利要求1-5中任一项所述的用于烯烃聚合反应的催化剂，其中所述的硅醚化合物通式中，A代表碳原子， $R_1 \sim R_3$ 为相同或不不同的甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、或叔丁基， $R_4 \sim R_6$ 为相同或不不同的氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、或叔丁基， $R_7 \sim R_{10}$ 和 R' 为氢原子。

8. 根据权利要求1-5中任一项所述的用于烯烃聚合反应的催化剂，其中所述的硅醚化合物通式中，A代表硅原子， $R_1 \sim R_6$ 为相同或不不同的甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基或苯基， $R_7 \sim R_{10}$ 和 R' 为氢原子。

9. 根据权利要求1所述的用于烯烃聚合反应的催化剂，其中所

述的硅醚化合物选自:

- 9-(甲氧基甲基)-9-[(三甲基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(三乙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(三苯基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基乙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基丙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基叔丁基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基正丁基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基苯甲基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基苯乙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基苯基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基甲苯基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[(三甲基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[(三乙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[(三苯基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[(二甲基乙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[(二甲基丙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[(二甲基叔丁基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[(二甲基正丁基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[(二甲基苯甲基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[(二甲基苯乙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[(二甲基苯基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[(二甲基甲苯基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(正丙氧基甲基)-9-[(三甲基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(正丙氧基甲基)-9-[(三乙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(正丙氧基甲基)-9-[(三苯基硅基)氧基甲基]苄;

9-(正丙氧基甲基)-9-[(二甲基乙基硅基)氧基甲基]苄;
9-(正丙氧基甲基)-9-[(二甲基丙基硅基)氧基甲基]苄;
9-(正丙氧基甲基)-9-[(二甲基叔丁基硅基)氧基甲基]苄;
9-(正丙氧基甲基)-9-[(二甲基正丁基硅基)氧基甲基]苄;
9-(正丙氧基甲基)-9-[(二甲基苯甲基硅基)氧基甲基]苄;
9-(正丙氧基甲基)-9-[(二甲基苯乙基硅基)氧基甲基]苄;
9-(正丙氧基甲基)-9-[(二甲基苯基硅基)氧基甲基]苄;
9-(正丙氧基甲基)-9-[(二甲基甲苯基硅基)氧基甲基]苄;
9, 9-双[(三甲基硅基)氧基甲基]苄;
9, 9-双[(三乙基硅基)氧基甲基]苄;
9, 9-双[(三苯基硅基)氧基甲基]苄;
9, 9-双[(二甲基乙基硅基)氧基甲基]苄;
9, 9-双[(二甲基丙基硅基)氧基甲基]苄;
9, 9-双[(二甲基叔丁基硅基)氧基甲基]苄;
9, 9-双[(二甲基正丁基硅基)氧基甲基]苄;
9, 9-双[(二甲基苯甲基硅基)氧基甲基]苄;
9, 9-双[(二甲基苯乙基硅基)氧基甲基]苄;
9, 9-双[(二甲基苯基硅基)氧基甲基]苄;
9, 9-双[(二甲基甲苯基硅基)氧基甲基]苄;
2-氟-9, 9-双[(三甲基硅基)氧基甲基]苄;
2-氟-9, 9-双[(三乙基硅基)氧基甲基]苄;
2-氟-9, 9-双[(三苯基硅基)氧基甲基]苄;
2-氟-9, 9-双[(二甲基乙基硅基)氧基甲基]苄;
2-氟-9, 9-双[(二甲基丙基硅基)氧基甲基]苄;
2-氟-9, 9-双[(二甲基叔丁基硅基)氧基甲基]苄;
2-氟-9, 9-双[(二甲基正丁基硅基)氧基甲基]苄;

- 2-氟-9, 9-双[(二甲基苯甲基硅基)氧基甲基]芴;
2-氟-9, 9-双[(二甲基苯乙基硅基)氧基甲基]芴;
2-氟-9, 9-双[(二甲基苯基硅基)氧基甲基]芴;
2-氟-9, 9-双[(二甲基甲苯基硅基)氧基甲基]芴;
2, 2-二甲基-1-(甲氧基)-3-[(三甲基硅基)氧基]丙烷;
2, 2-二甲基-1-(甲氧基)-3-[(三乙基硅基)氧基]丙烷;
2, 2-二甲基-1-(甲氧基)-3-[(三苯基硅基)氧基]丙烷;
2, 2-二甲基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基乙基硅基)氧基]丙烷;
2, 2-二甲基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基丙基硅基)氧基]丙烷;
2, 2-二甲基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷;
2, 2-二甲基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基正丁基硅基)氧基]丙烷;
2, 2-二甲基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基苯甲基硅基)氧基]丙烷;
2, 2-二甲基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基苯乙基硅基)氧基]丙烷;
2, 2-二甲基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基苯基硅基)氧基]丙烷;
2, 2-二甲基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基甲苯基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(乙氧基)-3-[(三甲基硅基)氧基]
丙烷;

2, 2-二甲基-1-(乙氧基)-3-[(三乙基硅基)氧基]
丙烷;

2, 2-二甲基-1-(乙氧基)-3-[(三苯基硅基)氧基]
丙烷;

2, 2-二甲基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基乙基硅基)氧
基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基丙基硅基)氧
基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基叔丁基硅基)
氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基正丁基硅基)
氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基苯甲基硅基)
氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基苯乙基硅基)
氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基苯基硅基)氧
基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基甲苯基硅基)
氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(丙氧基)-3-[(三甲基硅基)氧基]
丙烷;

2, 2-二甲基-1-(丙氧基)-3-[(三乙基硅基)氧基]
丙烷;

2, 2-二甲基-1-(丙氧基)-3-[(三苯基硅基)氧基]
丙烷;

2, 2-二甲基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基乙基硅基)氧基]
基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基丙基硅基)氧基]
基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基叔丁基硅基)
氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基正丁基硅基)
氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基苯甲基硅基)
氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基苯乙基硅基)
氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基苯基硅基)氧基]
基]丙烷;

2, 2-二甲基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基甲苯基硅基)
氧基]丙烷;

2, 2-二正丙基-1-(甲氧基)-3-[(三甲基硅基)氧基]
丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(甲氧基)-3-[(三甲基硅基)氧基]
丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(甲氧基)-3-[(三乙基硅基)氧基]
丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(甲氧基)-3-[(三苯基硅基)氧基]
丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基乙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基丙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基正丁基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基苯甲基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基苯乙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基苯基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基甲基苯基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二正丁基-1-(甲氧基)-3-[(三甲基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二正丁基-1-(甲氧基)-3-[(三乙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二正丁基-1-(甲氧基)-3-[(三苯基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二正丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基乙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二正丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基丙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二正丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二正丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基正丁基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二正丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基苯甲基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二正丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基苯乙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二正丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基苯基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二正丁基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基甲基苯基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(乙氧基)-3-[(三甲基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(乙氧基)-3-[(三乙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(乙氧基)-3-[(三苯基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基乙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基丙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基正丁基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基苯甲基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基苯乙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基苯基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基甲苯基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(丙氧基)-3-[(三甲基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(丙氧基)-3-[(三乙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(丙氧基)-3-[(三苯基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基乙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基丙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基正丁基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基苯甲基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基苯乙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基苯基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二异丁基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基甲苯基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(甲氧基)-3-[(三甲基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(甲氧基)-3-[(三乙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(甲氧基)-3-[(三苯基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基乙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基丙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基正丁基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基苯甲基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基苯乙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基苯基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(甲氧基)-3-[(二甲基甲苯基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(乙氧基)-3-[(三甲基硅基)氧基]
丙烷;

2, 2-二苄基-1-(乙氧基)-3-[(三乙基硅基)氧基]
丙烷;

2, 2-二苄基-1-(乙氧基)-3-[(三苯基硅基)氧基]
丙烷;

2, 2-二苄基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基乙基硅基)氧
基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基丙基硅基)氧
基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基叔丁基硅基)
氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基正丁基硅基)
氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基苯甲基硅基)
氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基苯乙基硅基)
氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基苯基硅基)氧
基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(乙氧基)-3-[(二甲基甲苯基硅基)
氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(丙氧基)-3-[(三甲基硅基)氧基]
丙烷;

2, 2-二苄基-1-(丙氧基)-3-[(三乙基硅基)氧基]
丙烷;

2, 2-二苄基-1-(丙氧基)-3-[(三苯基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基乙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基丙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基正丁基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基苯甲基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基苯乙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基苯基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二苄基-1-(丙氧基)-3-[(二甲基甲苯基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1, 3-双[(三甲基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1, 3-双[(三乙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1, 3-双[(三苯基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1, 3-双[(二甲基乙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1, 3-双[(二甲基丙基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1, 3-双[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1, 3-双[(二甲基正丁基硅基)氧基]丙烷;

2, 2-二甲基-1, 3-双[(二甲基苯甲基硅基)氧基]丙烷;

2,2-二甲基-1,3-双[(二甲基苯乙基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二甲基-1,3-双[(二甲基苯基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二甲基-1,3-双[(二甲基甲苯基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二丙丁基-1,3-双[(三甲基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二正丁基-1,3-双[(三甲基硅基)氧基]丙烷;
1,1-双[(三甲基硅基)氧甲基]环己烷;
1,1-双[(三甲基硅基)氧甲基]环戊烷;
2,2-二异丁基-1,3-双[(三甲基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二异丁基-1,3-双[(三乙基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二异丁基-1,3-双[(三苯基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二异丁基-1,3-双[(二甲基乙基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二异丁基-1,3-双[(二甲基丙基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二异丁基-1,3-双[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二异丁基-1,3-双[(二甲基正丁基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二异丁基-1,3-双[(二甲基苯甲基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二异丁基-1,3-双[(二甲基苯乙基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二异丁基-1,3-双[(二甲基苯基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二异丁基-1,3-双[(二甲基甲苯基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二苄基-1,3-双[(三甲基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二苄基-1,3-双[(三乙基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二苄基-1,3-双[(三苯基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二苄基-1,3-双[(二甲基乙基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二苄基-1,3-双[(二甲基丙基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二苄基-1,3-双[(二甲基叔丁基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二苄基-1,3-双[(二甲基正丁基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二苄基-1,3-双[(二甲基苯甲基硅基)氧基]丙烷;

- 2,2-二苄基-1,3-双[(二甲基苄乙基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二苄基-1,3-双[(二甲基苄基硅基)氧基]丙烷;
2,2-二苄基-1,3-双[(二甲基甲苯基硅基)氧基]丙烷。
10. 权利要求1-9中任一项所述的催化剂,在其中R为氢或C₁-C₆的烷基或芳基的CH₂=CHR烯烃聚合或所述烯烃与具有2-20个碳原子的 α -烯烃共聚单体共聚合反应中的应用。
11. 烯烃聚合方法,包括在聚合条件下,使R为氢或C₁-C₆的烷基或芳基的CH₂=CHR烯烃和任选的具有2-20个碳原子的 α -烯烃共聚单体与权利要求1-9中任一项所述的催化剂接触。
12. 丙烯聚合方法,包括在聚合条件下,使丙烯和任选的具有2-20个碳原子的 α -烯烃共聚单体与权利要求1-9中任一项所述的催化剂接触。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2004/001506

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7 C08F 4/645, C08F10/00, C07F7/18

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7 C08F, C07F

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

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

WPI, EPODOC, PAJ, CNPAT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1542014A (CHINA PETRO-CHEM CORP, et al.) 03.November.2004 (03.11.2004), claim 1-5 and example 5	1-12
A	CN 1182748A (MITSUI CHEM IND CO LTD, et al.) 27.May.1998 (27.05.1998), claim 1-6 and example 1-3	1-12
A	JP11080235A (MITSUBISHI CHEM CORP) 26.March.1999 (26.03.1999), claim 1-7 and example 1-5	1-12

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18, August, 2005 (18.08.2005)

Date of mailing of the international search report
08 · SEP 2005 (08 · 09 · 2005)

Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Telephone No. 8610-62085554



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2004/001506

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP6145235A (TONEN CORP) 24.May.1994 (24.05.1994), claim 1 and example 1	1-12
E	CN1583805A (CHINA PETRO-CHEM CORP, et al.) 23.February.2005 (23.02.2005), claim 1-7 and exampls	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2004/001506

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1542014A	03.11.2004		
CN1182748A	27.05.1998	EP0844260A1	27.05.1998
		JP10147610A	02.06.1998
		KR98042594A	17.08.1998
JP11080235A	26.03.1999		
JP6145235A	24.05.1994		
CN1583805A	23.02.2005		

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2004/001506

A. 主题的分类

IPC7 C08F4/645, C08F10/00, C07F7/18

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC 7 C08F, C07F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI, EPODOC, PAJ, CNPAT

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN1542014A (中国石油化工股份有限公司 等) 03.11 月 2004 (03.11.2004), 权利要求 1-5 和实施例 5	1-12
A	CN1182748A (三井化学株式会社) 27.05 月 1998 (27.05.1998), 权利要求 1-6 和实施例 1-3	1-12
A	JP11080235A (三菱化学株式会社) 26.03 月 1999 (26.03.1999), 权利要求 1-7 和实施例 1-5	1-12
A	JP6145235A (东燃化学株式会社) 24.05 月 1994 (24.05.1994), 权利要求 1 和实施例 1	1-12
E	CN1583805A (中国石油化工股份有限公司 等) 23.02 月 2005 (23.02.2005) 权利要求 1-7 和实施例	1-12

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

18.08 月 2005 (18.08.2005)

国际检索报告邮寄日期

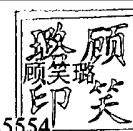
08 · 9 月 2005 (08 · 09 · 2005)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员



电话号码: (86-10)62085554

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2004/001506

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1542014A	03.11.2004		
CN1182748A	27.05.1998	EP0844260A1	27.05.1998
		JP10147610A	02.06.1998
		KR98042594A	17.08.1998
JP11080235A	26.03.1999		
JP6145235A	24.05.1994		
CN1583805A	23.02.2005		