

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F 4/52

C08F 10/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00137269.6

[43] 公开日 2001 年 7 月 18 日

[11] 公开号 CN 1303872A

[22] 申请日 2000.12.23 [21] 申请号 00137269.6

[30] 优先权

[32] 1999.12.27 [33] JP [31] 370679/1999

[71] 申请人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 高冲和夫 宫竹达也 栗林浩

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 33 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 加聚催化剂组分、加聚催化剂及制备加聚物的方法

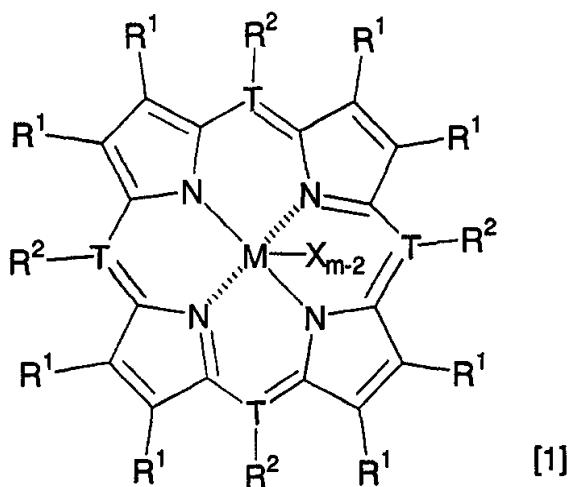
[57] 摘要

公开了一种含化合物(A)的加聚用催化剂组分、含有该组分的加聚用催化剂，以及用该催化剂制备加聚物的方法；所述化合物(A)含有元素周期表第Ⅱ～Ⅵ族或镧系元素的原子，其中作为主要组分的第Ⅱ～Ⅵ族原子的、具有化合价P-型原子轨道的、未满占分子轨道的最低能级由线性组合表示的系数为0.4或更大，由密度分布函数法(B3LYP/3-21G级)计算为0.008原子单位(哈特里)或更小。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

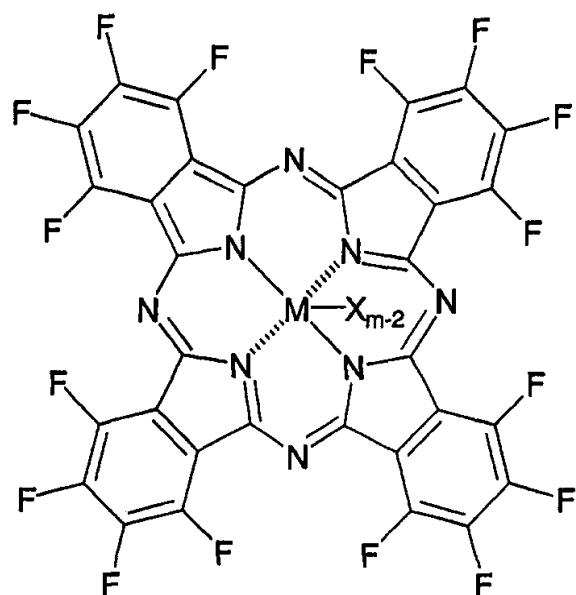
## 权 利 要 求 书

1. 一种加聚用的催化剂组分，该催化剂组分含有(A)一种含有元素周期表第 II~  
 5 XII 族或镧系元素原子的化合物，其中作为主要组分的第 II~XII 族原子的、具有化  
 合价 P-型原子轨道的、未满占分子轨道的最低能级由线性组合表示的系数为 0.4 或更  
 大，由 B3LYP/3-21G 级密度分布函数法计算为 0.008 哈特里原子单位或更小。
2. 权利要求 1 的催化剂组分，其中的化合物(A)为卟啉或酞菁配合物，其中第 II~  
 XII 族或镧系元素的金属原子是配位的。
- 10 3. 权利要求 2 的催化剂组分，其中的化合物(A)为通式[1]表示的化合物：



其中 M 表示周期表的第 II~XII 族或镧系元素的原子；T 表示周期表的第 XIV  
 或第 XV 族的原子；所有的 T 可相同或不同；R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 各自独立地表示氢原子、卤素  
 15 原子、烃基或卤代烃基；所有的 R<sup>1</sup> 和所有的 R<sup>2</sup> 可相同或不同，并可相互形成环；X  
 表示氢原子、卤素原子、烃基或烃氧基；当存在多个 X 时，它们可相同或不同；m  
 表示 M 的化合价。

- 20 4. 权利要求 3 的催化剂组分，通式[1]中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 的至少一个为吸电子基团。
5. 按照权利要求 4 的加聚用催化剂，其中的吸电子基团为氟、氯或溴原子。
6. 权利要求 5 的催化剂组分，其中的化合物(A)为通式[2]表示的化合物：



其中 M 表示周期表中不包括 Cu 的第 II~XII 族或镧系元素的原子，X 表示氢原子、卤素原子、烃基或烃氧基，当存在多个 X 时，它们可相同或不同，m 表示 M 的  
5 化合价。

7. 权利要求 2~6 之任一项的催化剂组分，其中的 M 为第 IX 或第 XII 族的原子。

8. 一种通过将权利要求 1~7 任一项的催化剂组分与通式[4]表示的化合物(B)或其 $\mu$ -氧化型化合物相接触得到的加聚用催化剂，



10 其中 M 为第 III~XIII 族或镧系元素的金属原子；L 为具有环戊二烯基型阴离子骨架的基团或含杂原子的基团，多个 L 可直接相连，或通过含碳原子、硅原子、氮原子、氧原子、硫原子或磷原子的残余基团相连；X 为卤素原子或烃基；“a”表示满足  $0 < a \leq 8$  的数，“b”表示满足  $0 < b \leq 8$  的数。

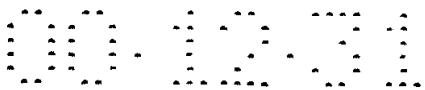
9. 权利要求 8 的催化剂，其中相接触的还有有机铝化合物(C)。

15 10. 权利要求 8 和 9 之任一项的催化剂，其中的化合物(B)为茂金属化合物。

11. 一种制备加聚物的方法，该方法包括在权利要求 8~10 之任一项的催化剂存在下，使可加聚的单体聚合。

12. 权利要求 11 的方法，其中可加聚的单体为烯烃。

20 13. 权利要求 12 的方法，其中的烯烃为乙烯和具有 3~20 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的混合物。



## 说 明 书

### 加聚催化剂组分、加聚催化剂及制备加聚物的方法

5 本发明涉及加聚催化剂组分、使用该组分制备的加聚用催化剂，以及制备加聚物的方法。

由于烯烃聚合物如聚丙烯和聚乙烯具有良好的机械性能和化学耐受性能等，并且从这些性能来看其成本相对较低，因此它们已广泛地用于各种模塑加工领域。这些10 烯烃聚合物是使用通常的固体催化剂(多位点催化剂)，通过烯烃聚合而制备的，上述固体催化剂是用第 IV 族的金属化合物如三氯化钛、四氯化钛等得到的固体催化剂组分，与以有机铝化合物为代表的第 XIII 族金属化合物化合而得到的。

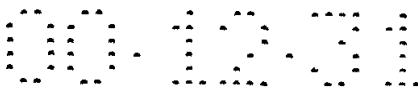
近来提出了这样的一种生产加聚物的方法，该方法使用所谓的单位点催化剂使可加聚的单体聚合，该催化剂是把一种不同于以往的(例如茂金属配合物)固体催化剂组分的过渡金属化合物与铝氧烷等化合而制得的。例如 JP-A-58-19309 中公开的使用二15 (环戊二烯基)二氯化锆和甲基铝氧烷的方法。进而还报导了将特定的硼化合物与这种过渡金属化合物结合起来。例如 JP-A-01-502036 中公开的使用二(环戊二烯基)二甲基锆、三正丁基铵四(五氟苯基)硼酸酯的方法。与通常使用固体催化剂(多位点催化剂)的相比，使用这种单位点催化剂得到的烯烃聚合物具有较窄的分子量分布，而且当制备共聚物时，共聚单体更均匀地共聚合。因此与使用通常的固体催化剂相比，可20 得到更加均匀的共聚物，这是公知的。

人们已经广泛地研究了对这种用于加聚催化剂组分的改进，对作为主催化剂组分的金属的种类，针对周期表中的各族也作了大量的报导。例如在 Angew. Chem. Int. Ed. 38 428(1999)中，报导了第 III 族或第 XIII 族的茂金属配合物和非茂金属化合物作为25 主催化剂组分是有效的。另一方面，对结合的茂金属配合物或非茂金属化合物起活化作用的助催化剂组分，主要研究了属于第 XIII 族化合物的铝氧烷和硼化合物等。

而且，根据量子化学计算所得的放热能的值，还进行了使用优选路易斯酸催化剂组分的研究，但并没有公开含第 II~XII 族原子的组分(JP-A-05-194641)。

本发明的目的是提供一种加聚用的催化剂组分，该组分由不含第 XIII 族元素的化合物组成，通过将该组分用作活化用的助催化剂组分，可形成具有高聚合活性的加聚用催化剂，本发明还提供用所述催化剂组分制备的、具有高聚合活性的加聚用催化剂，以及用所述催化剂制备加聚物的方法。

本发明涉及一种加聚用的催化剂组分，该组分由高路易斯酸性的化合物构成，它



含有元素周期表的第 II~XII 族或镧系元素的原子(以下有时省略“元素周期表的”),并且该化合物选自满足由量子化学计算所得数值,如路易斯酸性值的化合物。

也就是说,化合物(A)是含有第 II~XII 族或镧系元素的原子的化合物,其中作为主要组分的第 II~XII 族原子的、具有化合价 P-型原子轨道的、未满占分子轨道的最低能级(由线性组合表示的系数为 0.4 或更大),由密度分布函数法(B3LYP/3-21G 级)计算为 0.008 原子单位(哈特里)或更小。

进而,本发明还涉及通过将所述催化剂组分与特定金属化合物(B)接触得到的加聚用催化剂,以及使用该加聚用催化剂制备加聚物的方法。

下面将详细地描述本发明。

本发明加聚用的催化剂组分为含有第 II~XII 族或镧系元素的原子的化合物,其中作为主要组分的第 II~XII 族原子的、具有化合价 P-型原子轨道的、未满占分子轨道的最低能级(由线性组合表示的系数为 0.4 或更大),由密度分布函数法(B3LYP/3-21G 级)计算为 0.008 原子单位(哈特里)或更小。

可通过公知的方法,例如高速计算机,如 IBM Co., Ltd. 的 SP2 等,用 Gaussian Inc., Ltd. 的 Gaussian 94 程序,进行密度分布函数法的计算。其计算的等级可根据计算的模型和高速计算机的能力而选定。关于表示各个原子的代表性原子轨道的基本函数的组合,在 Gaussian 94 程序中储存了许多基组,这些基组也可适当地根据计算的模型和高速计算机的能力而选定。特别地,对于适于代表价电子轨道和极化条件的原子轨道,通常可使用多个基本函数。而且,对于在计算过程中的结构参数输入,可输入试验数据和由其它理论化学方法得到的坐标,并且它们也可以由通过上述程序的结构优化计算确定。这里,其它的理论化学方法不仅包括量子化学方法,而且还包括分子力学方法。分子力学方法的计算可使用 Fujitsu Co., Ltd. 的 CAChe 系统等。

本发明的加聚用催化剂组分由高路易斯酸性的化合物(A)构成,它含有第 II~XII 族或镧系元素的原子,作为路易斯酸性,化合物(A)选自满足由上述量子化学计算得到的未满占分子轨道的能级的化合物。

化合物(A)的中心金属原子为元素周期表(Revised edition of IUPAC Inorganic Chemistry Nomenclature 1989)的第 II 族至第 XII 族或镧系元素的原子。中心金属原子的具体实例包括钪原子、钇原子、钛原子、锆原子、钒原子、铬原子、钼原子、锰原子、铼原子、铁原子、钌原子、钴原子、铑原子、镍原子、钯原子、铂原子、铜原子、银原子、金原子、锌原子、镉原子、汞原子、钐原子和镱原子等。作为中心金属原子,优选第 IX 族或第 XII 族原子,特别优选的是钴原子或锌原子。

作为与中心原子键连的基团,可列举的有卤素原子、具有 1~20 个碳原子的卤代

烃基、具有 1~20 个碳原子的卤代烷氧基、具有 6~20 个碳原子的卤代芳氧基、含氧的低聚物，以及具有卟啉或酞菁骨架的原子团。

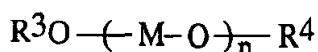
卤素原子的具体实例包括氟、氯、溴和碘，优选氟和氯。

具有 1~20 个碳原子的卤代烃基的具体实例包括三氟甲基、五氟乙基、七氟异丙基、六氟异丙基和全氟叔丁基。

具有 1~20 个碳原子的卤代烷氧基的具体实例包括三氟甲氧基、五氟乙氧基、七氟异丙氧基、六氟异丙氧基和全氟叔丁氧基。

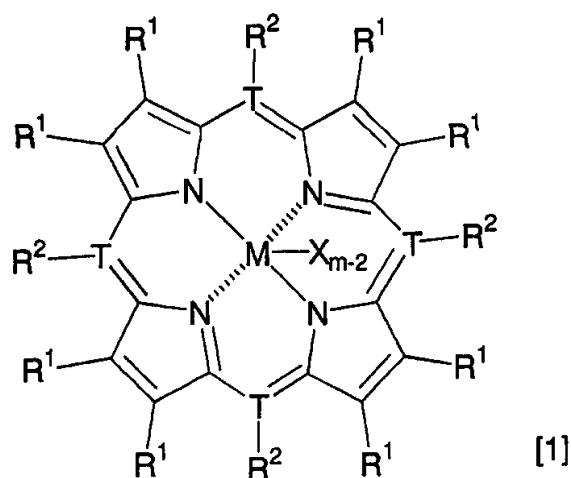
具有 6~20 个碳原子的卤代芳氧基的具体实例包括单氟苯氧基、二氟苯氧基、三氟苯氧基、四氟苯氧基、五氟苯氧基和三氟甲基苯氧基，优选的是五氟苯氧基。

10 作为含氧原子的低聚物，下述通式表示第 II~XII 族和镧系元素原子的氧化物：

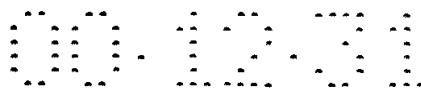


15 (其中 M 为元素周期表的第 II~XII 族和镧系元素的原子，R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 分别独立地表示具有 1~20 个碳原子的、可被卤素原子取代的烃基。) M 的具体实例选自上述第 II~XII 族和镧系元素原子的具体实例，R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 的具体实例选自例如上述具有 1~20 个碳原子的卤代烃基的具体实例。含氧原子的低聚物优选为锌氧烷。

作为具有卟啉或酞菁骨架的化合物(A)，优选下述通式[1]表示的化合物：



20 (其中 M 表示周期表的第 II~XII 族或镧系元素的原子；T 表示周期表的第 XIV 或第 XV 族的原子；所有的 T 可相同或不同；R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 各自独立地表示氢原子、卤素原子、烃基或卤代烃基；所有的 R<sup>1</sup> 和所有的 R<sup>2</sup> 可相同或不同，并可相互形成环；X 表示氢



原子、卤素原子、烃基或烃氧基；当存在多个 X 时，它们可相同或不同；m 表示 M 的化合价。)并且满足如上所述作为主要组分原子的、具有化合价 P-型原子轨道的、未满占分子轨道的计算最低能级为 0.008 原子单位或更小的条件。

M 包括上述列举的原子，特别优选钴原子和锌原子。

5 “m” 表示 M 的化合价，当 M 为钴原子时，优选 2 或 3，当 M 为锌原子时，m 优选为 2。

通式[1]中的 T 表示元素周期表(Revised edition of IUPAC Inorganic Chemistry Nomenclature 1989)的第 XIV 族或第 XV 族的原子，所有的 T 可相同或不同。第 XIV 族原子的具体实例包括碳原子、硅原子等，第 XV 族原子的具体实例包括氮原子和 10 磷原子等。T 优选为碳原子或氮原子，更优选氮原子。

通式[1]中的每一 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 独立地表示氢原子、卤素原子、烃基或卤代烃基，所有的 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 可相同或不同，并可分别相互形成环。R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 中的至少一个优选为吸电子基团，作为吸电子基团，优选卤素原子或卤代烃基。

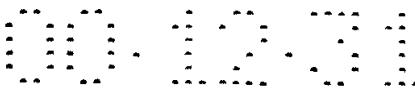
卤素原子的具体实例包括氟原子、氯原子、溴原子和碘原子，优选氟原子。

15 作为烃基，优选烷基、芳基或芳烷基。

作为烷基，优选具有 1~20 个碳原子的烷基。其实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、异丁基、正戊基、新戊基、正己基、正辛基、正癸基、正十二烷基、正十五烷基和正二十烷基等。优选甲基、乙基、异丙基、叔丁基和异丁基。

20 作为芳基，优选具有 6~20 个碳原子的芳基。其实例包括苯基、2-甲苯基、3-甲苯基、4-甲苯基、2,3-二甲苯基、2,4-二甲苯基、2,5-二甲苯基、2,6-二甲苯基、3,4-二甲苯基、3,5-二甲苯基、2,3,4-三甲基苯基、2,3,5-三甲基苯基、2,3,6-三甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、3,4,5-三甲基苯基、2,3,4,5-四甲基苯基、2,3,4,6-四甲基苯基、2,3,5,6-四甲基苯基、五甲基苯基、乙苯基、正丙基苯基、异丙基苯基、正丁基苯基、仲丁基 25 苯基、叔丁基苯基、正戊基苯基、新戊基苯基、正己基苯基、正辛基苯基、正癸基苯基、正十二烷基苯基、正十四烷基苯基、萘基和蒽基等，更优选苯基。

作为芳烷基，优选具有 7~20 个碳原子的芳烷基。其实例包括苄基、(2-甲苯基)甲基、(3-甲苯基)甲基、(4-甲苯基)甲基、(2,3-二甲基苯基)甲基、(2,4-二甲基苯基)甲基、(2,5-二甲基苯基)甲基、(2,6-二甲基苯基)甲基、(3,4-二甲基苯基)甲基、(3,5-二甲基苯基)甲基、(2,3,4-三甲基苯基)甲基、(2,3,5-三甲基苯基)甲基、(2,3,6-三甲基苯基)甲基、(3,4,5-三甲基苯基)甲基、(2,4,6-三甲基苯基)甲基、(2,3,4,5-四甲基苯基)甲基、(2,3,4,6-四甲基苯基)甲基、(五甲基苯基)甲基、(乙基苯基)



甲基、(正丙基苯基)甲基、(异丙基苯基)甲基、(正丁基苯基)甲基、(仲丁基苯基)甲基、(叔丁基苯基)甲基、(正戊基苯基)甲基、(新戊基苯基)甲基、(正己基苯基)甲基、(正辛基苯基)甲基、(正癸基苯基)甲基、(正十二烷基苯基)甲基、(正十四烷基苯基)甲基、萘基甲基、蒽基甲基等，更优选苄基。

5 作为卤代烃基，优选卤代烷基、卤代芳基或(卤代烷基)芳基。

作为卤代烷基，优选具有1~20个碳原子的卤代烷基。其实例包括氟甲基、氯甲基、溴甲基、碘甲基、二氟甲基、二氯甲基、二溴甲基、二碘甲基、三氟甲基、三氯甲基、三溴甲基、三碘甲基、2,2,2-三氟乙基、2,2,2-三氯乙基、2,2,2-三溴乙基、2,2,2-三碘乙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、2,2,3,3,3-五氯丙基、2,2,3,3,3-五溴丙基、2,2,3,3,3-五碘丙基、2,2,2-三氟-1-三氟甲基乙基、2,2,2-三氯-1-三氯甲基乙基、2,2,2-三溴-1-三溴甲基乙基、2,2,2-三碘-1-三碘甲基乙基、1,1-二(三氟甲基)-2,2,2-三氟乙基、1,1-二(三氯甲基)-2,2,2-三氯乙基、1,1-二(三溴甲基)-2,2,2-三溴乙基、1,1-二(三碘甲基)-2,2,2-三碘乙基等。

作为卤代芳基，优选具有6~20个碳原子的卤代芳基。

15 其实例包括2-氟苯基、3-氟苯基、4-氟苯基、2-氯苯基、3-氯苯基、4-氯苯基、2-溴苯基、3-溴苯基、4-溴苯基、2-碘苯基、3-碘苯基、4-碘苯基、2,6-二氟苯基、3,5-二氟苯基、2,6-二氯苯基、3,5-二氯苯基、2,6-二溴苯基、3,5-二溴苯基、2,6-二碘苯基、3,5-二碘苯基、2,4,6-三氟苯基、2,4,6-三氯苯基、2,4,6-三溴苯基、2,4,6-三碘苯基、五氟苯基、五氯苯基、五溴苯基、五碘苯基等。

20 作为(卤代烷基)芳基，优选具有7~20个碳原子的(卤代烷基)芳基。其实例包括2-(三氟甲基)苯基、3-(三氟甲基)苯基、4-(三氟甲基)苯基、2,6-二(三氟甲基)苯基、3,5-二(三氟甲基)苯基、2,4,6-三(三氟甲基)苯基等。

25 通式[1]中的X表示氢原子、卤素原子、烃基或烃氧基，当存在多个X时，它们可相同或不同。卤素原子的具体实例包括氟原子、氯原子、溴原子和碘原子，优选氯原子。作为烃基，优选烷基、芳基或芳烷基。

作为烷基，优选具有1~20个碳原子的烷基。其实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、异丁基、正戊基、新戊基、正己基、正辛基、正癸基、正十二烷基、正十五烷基和正二十烷基等。优选甲基、乙基、异丙基、叔丁基和异丁基。

30 作为芳基，优选具有6~20个碳原子的芳基。其实例包括苯基、2-甲苯基、3-甲苯基、4-甲苯基、2,3-二甲苯基、2,4-二甲苯基、2,5-二甲苯基、2,6-二甲苯基、3,4-二甲苯基、3,5-二甲苯基、2,3,4-三甲基苯基、2,3,5-三甲基苯基、2,3,6-三甲基苯基、2,4,6-



三甲基苯基、3,4,5-三甲基苯基、2,3,4,5-四甲基苯基、2,3,4,6-四甲基苯基、2,3,5,6-四甲基苯基、五甲基苯基、乙苯基、正丙基苯基、异丙基苯基、正丁基苯基、仲丁基苯基、叔丁基苯基、正戊基苯基、新戊基苯基、正己基苯基、正辛基苯基、正癸基苯基、正十二烷基苯基、正十四烷基苯基、萘基和蒽基等，更优选苯基。

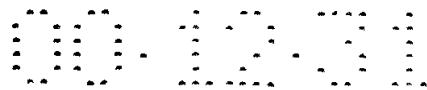
作为芳烷基，优选具有7~20个碳原子的芳烷基。其实例包括苄基、(2-甲苯基)甲基、(3-甲苯基)甲基、(4-甲苯基)甲基、(2,3-二甲基苯基)甲基、(2,4-二甲基苯基)甲基、(2,5-二甲基苯基)甲基、(2,6-二甲基苯基)甲基、(3,4-二甲基苯基)甲基、(3,5-二甲基苯基)甲基、(2,3,4-三甲基苯基)甲基、(2,3,5-三甲基苯基)甲基、(2,3,6-三甲基苯基)甲基、(3,4,5-三甲基苯基)甲基、(2,4,6-三甲基苯基)甲基、(2,3,4,5-四甲基苯基)甲基、(2,3,4,6-四甲基苯基)甲基、(2,3,5,6-四甲基苯基)甲基、(五甲基苯基)甲基、(乙基苯基)甲基、(正丙基苯基)甲基、(异丙基苯基)甲基、(正丁基苯基)甲基、(仲丁基苯基)甲基、(叔丁基苯基)甲基、(正戊基苯基)甲基、(新戊基苯基)甲基、(正己基苯基)甲基、(正辛基苯基)甲基、(正癸基苯基)甲基、(正十二烷基苯基)甲基、(正十四烷基苯基)甲基、萘基甲基、蒽基甲基等，更优选苄基。

作为通式[1]中的X的烃氧基，优选烷氧基、芳氧基或芳烷氧基。

作为这里的烷氧基，优选具有1~24个碳原子的烷氧基。其实例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、新戊氧基、正己氧基、正辛氧基、正十二烷氧基、正十五烷氧基、正二十烷氧基等，优选甲氧基、乙氧基或叔丁氧基。

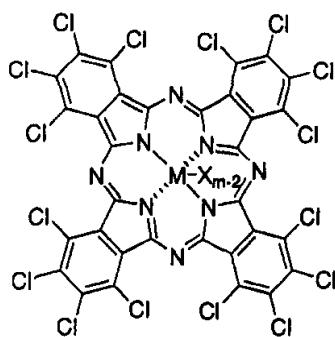
作为芳氧基，优选具有6~24个碳原子的芳氧基。其实例包括苯氧基、2-甲基苯氧基、3-甲基苯氧基、4-甲基苯氧基、2,3-二甲基苯氧基、2,4-二甲基苯氧基、2,5-二甲基苯氧基、2,6-二甲基苯氧基、3,4-二甲基苯氧基、3,5-二甲基苯氧基、2,3,4-三甲基苯氧基、2,3,5-三甲基苯氧基、2,3,6-三甲基苯氧基、2,4,6-三甲基苯氧基、3,4,5-三甲基苯氧基、2,3,4,5-四甲基苯氧基、2,3,4,6-四甲基苯氧基、2,3,5,6-四甲基苯氧基、五甲基苯氧基、乙基苯氧基、正丙基苯氧基、异丙基苯氧基、正丁基苯氧基、仲丁基苯氧基、叔丁基苯氧基、正己基苯氧基、正辛基苯氧基、正癸基苯氧基、正十四烷基苯氧基、萘氧基和蒽氧基等。

作为芳烷氧基，优选具有7~24个碳原子的芳烷氧。其实例包括苄氧基、(2-甲苯基)甲氧基、(3-甲苯基)甲氧基、(4-甲苯基)甲氧基、(2,3-二甲基苯基)甲氧基、(2,4-二甲基苯基)甲氧基、(2,5-二甲基苯基)甲氧基、(2,6-二甲基苯基)甲氧基、(3,4-二甲基苯基)甲氧基、(3,5-二甲基苯基)甲氧基、(2,3,4-三甲基苯基)甲氧基、(2,3,5-三甲基苯基)甲氧基、(2,3,6-三甲基苯基)甲氧基、(2,4,5-三甲基苯基)甲氧基、(2,4,6-三甲基苯基)甲

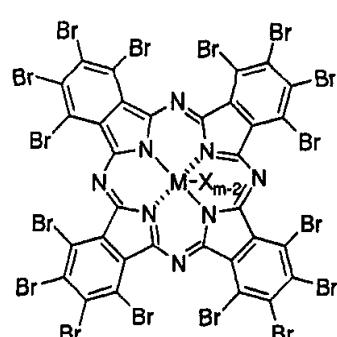


5 氧基、(3,4,5-三甲基苯基)甲氧基、(2,3,4,5-四甲基苯基)甲氧基、(2,3,5,6-四甲基苯基)甲氧基、(五甲基苯基)甲氧基、(乙基苯基)甲氧基、(正丙基苯基)甲氧基、(异丙基苯基)甲氧基、(正丁基苯基)甲氧基、(仲丁基苯基)甲氧基、(叔丁基苯基)甲氧基、(正己基苯基)甲氧基、(正辛基苯基)甲氧基、(正癸基苯基)甲氧基、(正十四烷基苯基)甲氧基、萘基甲氧基、蒽基甲氧基等，更优选苄氧基。

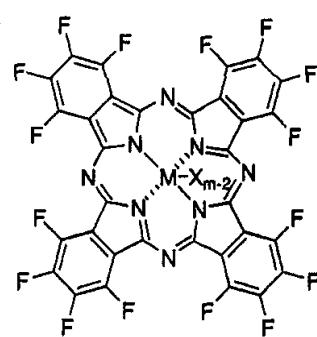
下面列举了通式[1]表示的化合物的具体实例，但是它们并不受其限制。在下面提及的具体实例中，M 表示周期表第 II~XII 族或镧系元素的原子(条件是(A3)中不包括 Cu)，X 表示氢原子、卤素原子、烃基或烃氧基，m 表示 M 原子的化合价。



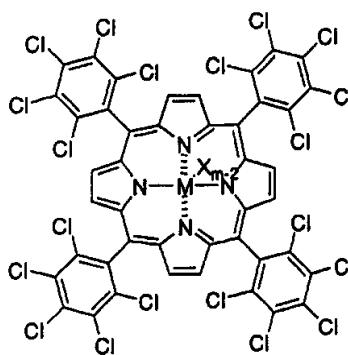
(A1)



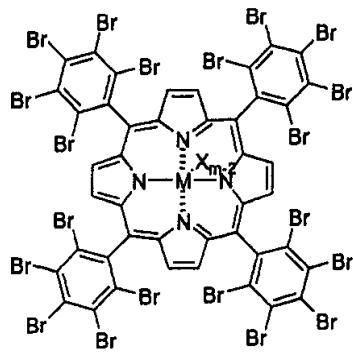
(A2)



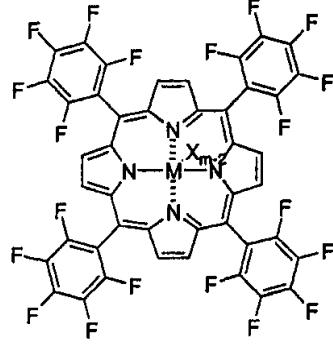
(A3)



(A4)

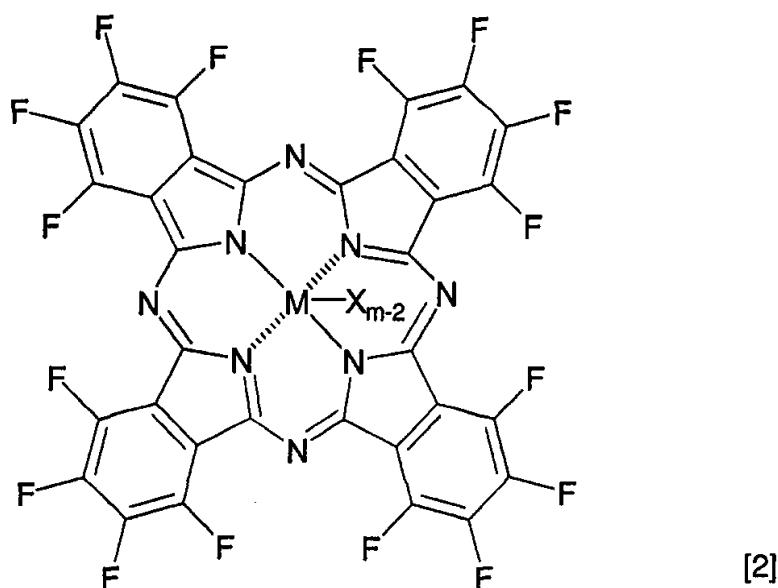


(A5)



(A6)

在通式[1]表示的化合物中，更优选下述通式[2]表示的化合物：



(其中 M 表示不包括 Cu 的周期表中第 II~XII 族或镧系元素的原子， X 表示氢原子、 卤素原子、 烃基或烃氧基， 当存在多个 X 时， 它们可相同或不同， m 表示 M 的化合价。 )

进一步地， 通式[2]中的 M、 X 和 m 与通式[1]中的相同。

通式[1]表示的化合物可由公知的方法合成， 例如在 “Inorganic Chemistry, 19, 3131-3135(1980)” 中所述的方法。而且这些化合物可以商品获得， 且购得的商品可直接使用。

如上面详细描述的本发明的加聚用催化剂组分适用作烯烃聚合的催化剂组分。本发明加聚用催化剂的具体实例包括通过将本发明上述的加聚用催化剂组分(A)与第 III~XIII 族或镧系元素的金属化合物(B)相接触制得的加聚用催化剂， 以及通过将本发明上述的加聚用催化剂组分(A)、 第 III~XIII 族或镧系元素的金属化合物(B)和有机铝化合物(C)相接触制得的加聚用催化剂。

下面进一步详细说明加聚用的催化剂组分。

#### (B) 第 III~XIII 族或镧系元素的金属化合物

作为用作本发明加聚用催化剂的第 III~XIII 族或镧系元素的金属化合物(B)， 第 III~XIII 族或镧系元素的金属化合物并不特别受限， 通过使用不同于上述本发明加聚用的催化剂组分(A)的化合物， 和使用加聚用的催化剂组分(A)(或者还有有机铝化合物(C))作为活化用的催化剂组分， 这些化合物显示出对加聚的活性。作为这种金属化合物(B)， 可提及例如由下述通式[4]表示的金属化合物、 其  $\mu$ -氧代型的金属化合物等。

$L_aMX_b$  [4]

(其中 M 为第 III~XIII 族或镧系元素的金属原子。L 为具有环戊二烯基型阴离子骨架的基团或含杂原子的基团，多个 L 可直接相连，或通过含碳原子、硅原子、氮原子、氧原子、硫原子或磷原子的残余基团相连。X 为卤素原子或烃基。“a”表示满足  $0 < a \leq 8$  的数，“b”表示满足  $0 < b \leq 8$  的数。)

在通式[4]中，M 为元素周期表(IUPAC 1989)的第 III~XIII 族或镧系元素的金属原子。其具体实例包括钪原子、钇原子、钛原子、锆原子、铪原子、钒原子、铌原子、钽原子、铬原子、铁原子、钌原子、钴原子、铑原子、镍原子、钯原子、钐原子、镱原子、铝原子、硼原子等。作为通式[4]中的 M，优选过渡金属原子，特别优先选钛原子、锆原子或铪原子。

在通式[4]中，L 为具有环戊二烯基型阴离子骨架的基团或含杂原子的基团，多个 L 可相同或不同。而且，多个 L 可直接相连，或通过含碳原子、硅原子、氮原子、氧原子、硫原子或磷原子的残余基团相连。

作为 L 中具有环戊二烯基型阴离子骨架的基团，可提及环戊二烯基、取代的环戊二烯基、茚基、取代的茚基、芴基和取代的芴基等。具有环戊二烯基型阴离子骨架的基团的实例包括  $\eta^5$ -取代的环戊二烯基、 $\eta^5$ -取代的茚基和 $\eta^5$ -取代的芴基等。其具体实例包括  $\eta^5$ -环戊二烯基、 $\eta^5$ -甲基环戊二烯基、 $\eta^5$ -叔丁基环戊二烯基、 $\eta^5$ -1,2-二甲基环戊二烯基、 $\eta^5$ -1,3-二甲基环戊二烯基、 $\eta^5$ -1-叔丁基-2-甲基环戊二烯基、 $\eta^5$ -1-叔丁基-3-甲基环戊二烯基、 $\eta^5$ -1-甲基-2-异丙基环戊二烯基、 $\eta^5$ -1-甲基-3-异丙基环戊二烯基、 $\eta^5$ -1,2,3-三甲基环戊二烯基、 $\eta^5$ -1,2,4-三甲基环戊二烯基、 $\eta^5$ -四甲基环戊二烯基、 $\eta^5$ -五甲基环戊二烯基、 $\eta^5$ -茚基、 $\eta^5$ -4,5,6,7-四氢茚基、 $\eta^5$ -2-甲基茚基、 $\eta^5$ -3-甲基茚基、 $\eta^5$ -4-甲基茚基、 $\eta^5$ -5-甲基茚基、 $\eta^5$ -6-甲基茚基、 $\eta^5$ -7-甲基茚基、 $\eta^5$ -2-叔丁基茚基、 $\eta^5$ -3-叔丁基茚基、 $\eta^5$ -4-叔丁基茚基、 $\eta^5$ -5-叔丁基茚基、 $\eta^5$ -6-叔丁基茚基、 $\eta^5$ -7-叔丁基茚基、 $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基、 $\eta^5$ -4,7-二甲基茚基、 $\eta^5$ -2,4,7-三甲基茚基、 $\eta^5$ -2-甲基-4-异丙基茚基、 $\eta^5$ -4,5-二苯并茚基、 $\eta^5$ -4-苯基茚基、 $\eta^5$ -2-甲基-5-苯基茚基、 $\eta^5$ -2-甲基-4-苯基茚基、 $\eta^5$ -2-甲基-4-萘基茚基、 $\eta^5$ -芴基、 $\eta^5$ -2,7-二甲基芴基、 $\eta^5$ -2,7-二叔丁基芴基和其取代产物等。

作为在含上述杂原子的基团中的杂原子，可提及氧原子、硫原子、氮原子、磷原子等，其实例包括烷氧基、芳氧基、硫代烷氧基、硫代芳氧基、烷基氨基、芳基氨基、烷基膦基、芳基膦基，或在环中具有氧原子、硫原子、氮原子和/或磷原子的芳族或脂族杂环基团，和螯合配体等。

含杂原子基团的具体实例可以是甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、苯氧基、2-

甲基苯氧基、2,6-二甲基苯氧基、2,4,6-三甲基苯氧基、2-乙基苯氧基、4-正丙基苯氧基、2-异丙基苯氧基、2,6-二异丙基苯氧基、4-仲丁基苯氧基、4-叔丁基苯氧基、2,6-二仲丁基苯氧基、2-叔丁基-4-甲基苯氧基、2,6-二叔丁基苯氧基、4-甲氧基苯氧基、2,6-二甲氧基苯氧基、3,5-二甲氧基苯氧基、2-氯苯氧基、4-亚硝基苯氧基、4-硝基苯氧基、2-氨基苯氧基、3-氨基苯氧基、4-氨基硫代苯氧基、2,3,6-三氯苯氧基、2,4,6-三氟苯氧基、硫代甲氧基、二甲基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基、二苯基氨基、异丙基氨基、叔丁基氨基、吡咯基、二甲基膦基、2-(2-氧化-1-丙基)苯氧基、邻苯二酚、间苯二酚、4-异丙基邻苯二酚、3-甲氧基邻苯二酚、1,8-二羟基萘基、1,2-二羟基萘基、2,2'-联苯二酚基、1,1'-二-2-萘酚基、2,2'-二羟基-6,6'-二甲基联苯基、4,4',6,6'-四叔丁基-2,2'-亚甲基二苯氧基、4,4',6,6'-四甲基-2,2'-亚异丁基二苯氧基等。

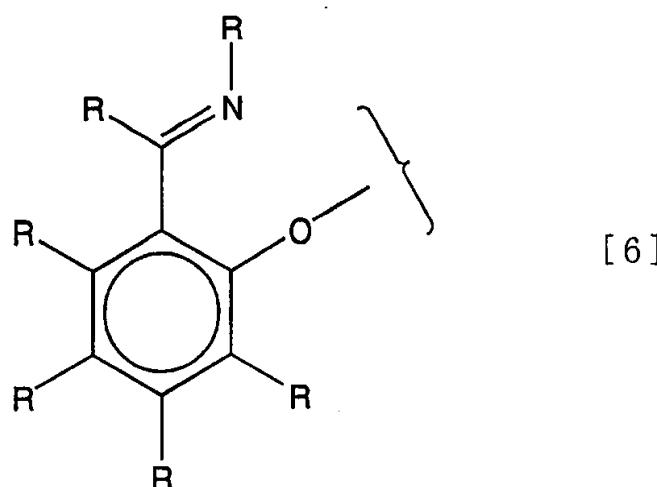
进而，作为含上述杂原子的基团，还可以例举由下述通式[5]表示的基团。



(其中每一 R 表示氢原子、卤素原子、烃基，它们可相同或不同，并且它们中的两个或多个可连接在一起并相互形成环。)

通式[5]中 R 的具体实例包括氢原子、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、苯基、1-萘基、2-萘基和苄基等，但它们并不限于这些。

而且，作为含上述杂原子的基团，还可例举由下述通式[6]表示的基团。



20

(其中每一 R 表示氢原子、卤素原子、烃基、烃氧基、甲硅烷基、氨基，它们可相同或不同，并且它们中的两个或多个可连接在一起并相互形成环。)

上述通式[6]中 R 的具体实例包括氢原子、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、

苯基、1-萘基、2-萘基、叔丁基、2,6-二甲基苯基、2-芴基、2-甲基苯基、4-三氟甲基苯基、4-甲氧基苯基、4-吡啶基、环己基、2-异丙基苯基、苄基、甲基、三乙基甲硅烷基、二苯基甲基甲硅烷基、1-甲基-1-苯基乙基、1,1-二甲基丙基、2-氯苯基等，但它们并不限于这些。

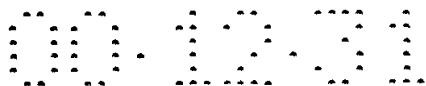
上述的螯合配体是指具有多个配位位置的配体，其具体实例包括乙酰丙酮化物、二亚胺、噁唑啉、二噁唑啉、三联吡啶、酰基脲、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、卟啉、冠醚和穴状化合物等。

具有环戊二烯基型阴离子骨架的公共基团，具有环戊二烯基型阴离子骨架的基团和含有杂原子的基团，或者含杂原子的公共基团可直接键连，或分别通过含碳原子、  
10 硅原子、氮原子、氧原子、硫原子或磷原子的残余基团相键连。残余基团的实例包括亚烷基，如亚乙基、亚丙基等；取代的亚烷基，如二甲基亚甲基、二苯基亚甲基等；亚甲硅烷基；取代的亚甲硅烷基，如二甲基亚甲硅烷基、二苯基亚甲硅烷基、四甲基二亚甲硅烷基等；以及杂原子，如氮原子、氧原子、硫原子、磷原子等。

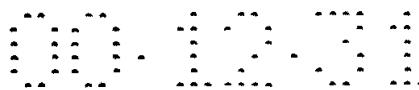
通式[4]中的 X 为卤素原子或烃基。X 的具体实例包括卤素原子，如氟原子、氯原子、溴原子和碘原子，烃基的具体实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、苯基、苄基等。X 优选为卤素原子、具有 1~24 个碳原子的烷基或具有 7~24 个碳原子的芳烷基。

通式[4]中的“a”表示满足  $0 < a \leq 8$  的数，“b”表示满足  $0 < b \leq 8$  的数，并根据 M 的化合价适当选择。

在通式[4]表示的金属化合物中，其中过渡金属为钛原子的化合物的具体实例包括  
20 二(环戊二烯基)二氯化钛、二(甲基环戊二烯基)二氯化钛、二(正丁基环戊二烯基)二氯化钛、二(二甲基环戊二烯基)二氯化钛、二(乙基甲基环戊二烯基)二氯化钛、二(三甲基环戊二烯基)二氯化钛、二(四甲基环戊二烯基)二氯化钛、二(五甲基环戊二烯基)二氯化钛、二(茚基)二氯化钛、二(4,5,6,7-四氢茚基)二氯化钛、二(芴基)二氯化钛、二(2-  
25 苯基茚基)二氯化钛、二[2-(2-3,5-三氟甲基苯基)茚基]二氯化钛、二[2-(4-叔丁基苯基)  
茚基]二氯化钛、二[2-(4-三氟甲基苯基)茚基]二氯化钛、二[2-(4-甲基苯基)茚基]二氯化钛、二[2-(3,5-二甲基苯基)茚基]二氯化钛、二[2-(五氟苯基)茚基]二氯化钛、环戊二  
烯基(五甲基环戊二烯基)二氯化钛、环戊二烯基(茚基)二氯化钛、环戊二烯基(芴基)二  
氯化钛、茚基(芴基)二氯化钛、五甲基环戊二烯基(茚基)二氯化钛、五甲基环戊二烯  
30 基(芴基)二氯化钛、环戊二烯基(2-苯基茚基)二氯化钛、五甲基环戊二烯基(2-苯基茚  
基)二氯化钛、亚乙基二(环戊二烯基)二氯化钛、亚乙基二(2-甲基环戊二烯基)二氯化  
钛、亚乙基二(3-甲基环戊二烯基)二氯化钛、亚乙基二(2-正丁基环戊二烯基)二氯化钛、



亚乙基二(3-正丁基环戊二烯基)二氯化钛、亚乙基二(2,3-二甲基环戊二烯基)二氯化钛、亚乙基二(2,4-二甲基环戊二烯基)二氯化钛、亚乙基二(2,5-二甲基环戊二烯基)二氯化钛、亚乙基二(3,4-二甲基环戊二烯基)二氯化钛、亚乙基二(2,3-乙基甲基环戊二烯基)二氯化钛、亚乙基二(2,4-乙基甲基环戊二烯基)二氯化钛、亚乙基二(2,5-乙基甲基环戊二烯基)二氯化钛、亚乙基二(3,5-乙基甲基环戊二烯基)二氯化钛、亚乙基二(2,3,4-三甲基环戊二烯基)二氯化钛、亚乙基二(2,3,5-三甲基环戊二烯基)二氯化钛、亚乙基二(四甲基环戊二烯基)二氯化钛、亚乙基二(茚基)二氯化钛、亚乙基二(4,5,6,7-四氢茚基)二氯化钛、亚乙基二(2-苯基茚基)二氯化钛、亚乙基二(芴基)二氯化钛、亚乙基(环戊二烯基)(五甲基环戊二烯基)二氯化钛、亚乙基(环戊二烯基)(茚基)二氯化钛、  
10 亚乙基(甲基环戊二烯基)(茚基)二氯化钛、亚乙基(正丁基环戊二烯基)(茚基)二氯化钛、亚乙基(四甲基环戊二烯基)(茚基)二氯化钛、亚乙基(环戊二烯基)(芴基)二氯化钛、亚乙基(甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化钛、亚乙基(五甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化钛、  
15 亚乙基(正丁基环戊二烯基)(芴基)二氯化钛、亚乙基(四甲基环戊二烯基)(芴基)二氯化钛、亚乙基(茚基)(芴基)二氯化钛、亚异丙基二(环戊二烯基)二氯化钛、亚异丙基二(2-甲基环戊二烯基)二氯化钛、亚异丙基二(3-甲基环戊二烯基)二氯化钛、亚异丙基二(2-正丁基环戊二烯基)二氯化钛、  
20 亚异丙基二(3-正丁基环戊二烯基)二氯化钛、亚异丙基二(2,3-二甲基环戊二烯基)二氯化钛、亚异丙基二(2,4-二甲基环戊二烯基)二氯化钛、亚异丙基二(2,5-二甲基环戊二烯基)二氯化钛、亚异丙基二(3,4-二甲基环戊二烯基)二氯化钛、  
25 亚异丙基二(2,3-乙基甲基环戊二烯基)二氯化钛、亚异丙基二(2,4-乙基甲基环戊二烯基)二氯化钛、亚异丙基二(2,5-乙基甲基环戊二烯基)二氯化钛、亚异丙基二(2,3,4-三甲基环戊二烯基)二氯化钛、亚异丙基二(4,5,6,7-四氢茚基)二氯化钛、  
30 亚异丙基二(2-苯基茚基)二氯化钛、亚异丙基二(芴基)二氯化钛、亚异丙基(环戊二烯基)(四甲基环戊二烯基)二氯化钛、亚异丙基(环戊二烯基)(茚基)二氯化钛、亚异丙基(甲基环戊二烯基)(茚基)二氯化钛、亚异丙基(正丁基环戊二烯基)(茚基)二氯化钛、  
二甲基亚甲硅烷基二(环戊二烯基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基二(2-甲基环戊二烯基)  
二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基二(3-甲基环戊二烯基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基二(2-正丁基环戊二烯基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基二(3-正丁基环戊二烯基)二氯化钛、



二甲基亚甲硅烷基二(2,3-二甲基环戊二烯基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基二(2,4-二甲基环戊二烯基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基二(2,5-二甲基环戊二烯基)二氯化钛、  
5 二甲基亚甲硅烷基二(3,4-二甲基环戊二烯基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基二(2,3-乙基甲基环戊二烯基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基二(2,4-乙基甲基环戊二烯基)二氯化  
钛、二甲基亚甲硅烷基二(2,5-乙基甲基环戊二烯基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基二  
10 (3,5-乙基甲基环戊二烯基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基二(2,3,4-三甲基环戊二烯基)  
二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基二(2,3,5-三甲基环戊二烯基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷  
基二(四甲基环戊二烯基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基二(茚基)二氯化钛、二甲基亚  
15 甲硅烷基二(4,5,6,7-四氢茚基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(茚基)二氯化  
钛、二甲基亚甲硅烷基(甲基环戊二烯基)(茚基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(正丁基  
环戊二烯基)(茚基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(茚基)二氯化钛、  
20 二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(芴基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(甲基环戊二烯  
基)(芴基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(正丁基环戊二烯基)(芴基)二氯化钛、二甲基  
亚甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(茚基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(芴基)二氯  
化钛、环戊二烯基三氯化钛、五甲基环戊二烯基三氯化钛、环戊二烯基(二甲胺基)  
25 二氯化钛、环戊二烯基(苯氧基)二氯化钛、环戊二烯基(2,6-二甲基苯基)二氯化钛、环  
戊二烯基(2,6-二异丙基苯基)二氯化钛、环戊二烯基(2,6-二叔丁基苯基)二氯化钛、五  
甲基环戊二烯基(2,6-二甲基苯基)二氯化钛、五甲基环戊二烯基(2,6-二异丙基苯基)  
30 二氯化钛、五甲基环戊二烯基(2,6-二叔丁基苯基)二氯化钛、茚基(2,6-二异丙基苯基)  
二氯化钛、芴基(2,6-二异丙基苯基)二氯化钛、亚甲基(环戊二烯基)(3,5-二甲基-2-苯氧基)  
二氯化钛、亚甲基(环戊二烯基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛、亚甲基(环戊二烯基)(3-  
叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、亚甲基(环戊二烯基)(3-苯基-2-苯氧基)二氯化钛、  
亚甲基(环戊二烯基)(3-叔丁基二甲基甲硅烷基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、亚甲基(环  
35 戊二烯基)(3-三甲基甲硅烷基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、亚甲基(环戊二烯基)(3-叔  
丁基-5-甲氧基-2-苯氧基)二氯化钛、亚甲基(环戊二烯基)(3-叔丁基-5-氯-2-苯氧基)二氯  
化钛、亚甲基(甲基环戊二烯基)(3,5-二甲基-2-苯氧基)二氯化钛、亚甲基(甲基环戊二烯  
基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛、亚甲基(甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯  
39 氧基)二氯化钛、亚甲基(甲基环戊二烯基)(3-苯基-2-苯氧基)二氯化钛、亚甲基(甲基环戊二  
烯基)(3-叔丁基二甲基甲硅烷基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、亚甲基(甲基环戊二烯  
基)(3-三甲基甲硅烷基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、亚甲基(甲基环戊二烯基)(3-叔  
丁基-5-甲氧基-2-苯氧基)二氯化钛、亚甲基(甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-氯-2-苯  
43 氧基)二氯化钛、亚甲基(叔丁基环戊二烯基)(3,5-二甲基-2-苯氧基)二氯化钛、亚甲基(叔  
丁基环



丙基(甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、亚异丙基(甲基环戊二烯基)(3-苯基-2-苯氧基)二氯化钛、亚异丙基(甲基环戊二烯基)(3-叔丁基二甲基甲硅烷基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、亚异丙基(甲基环戊二烯基)(3-三甲基甲硅烷基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、亚异丙基(甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲氧基-2-苯氧基)二氯化钛、  
5 钛、亚异丙基(甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-氯-2-苯氧基)二氯化钛、亚异丙基(叔丁基环戊二烯基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛、亚异丙基(叔丁基环戊二烯基)(3,5-二甲基-2-苯氧基)二氯化钛、亚异丙基(叔丁基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、  
10 亚异丙基(叔丁基环戊二烯基)(3-苯基-2-苯氧基)二氯化钛、亚异丙基(叔丁基环戊二烯基)(3-三甲基甲硅烷基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、亚异丙基(叔丁基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲氧基-2-苯氧基)二氯化钛、  
15 亚异丙基(叔丁基环戊二烯基)(3-5-二甲基-2-苯氧基)二氯化钛、亚异丙基(四甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、  
20 亚异丙基(四甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛、亚异丙基(四甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、  
25 亚异丙基(四甲基环戊二烯基)(3-三甲基甲硅烷基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、亚异丙基(四甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲氧基-2-苯氧基)二氯化钛、  
30 亚异丙基(四甲基环戊二烯基)(3-5-二甲基-2-苯氧基)二氯化钛、亚异丙基(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、  
35 亚异丙基(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛、亚异丙基(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(3-三甲基甲硅烷基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、  
40 亚异丙基(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲氧基-2-苯氧基)二氯化钛、亚异丙基(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-氯-2-苯氧基)二氯化钛、  
45 亚异丙基(芴基)(3,5-二甲基-2-苯氧基)二氯化钛、亚异丙基(芴基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛、亚异丙基(芴基)(3-苯基-2-苯氧基)二氯化钛、  
50 亚异丙基(芴基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、亚异丙基(芴基)(3-三甲基甲硅烷基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、亚异丙基(芴基)(3-叔丁基-5-甲氧基-2-苯氧基)二氯化钛、  
55 亚异丙基(芴基)(3-5-二甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二苯基亚甲基(环戊二烯基)(3,5-二甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二苯基亚甲基(环戊二烯基)(3-



基(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-氯-2-苯氧基)二氯化钛、二苯基亚甲基(芴基)(3,5-二甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二苯基亚甲基(芴基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛、二苯基亚甲基(芴基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二苯基亚甲基(芴基)(3-苯基-2-苯氧基)二氯化钛、二苯基亚甲基(芴基)(3-叔丁基二甲基甲硅烷基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二苯基亚甲基(芴基)(3-三甲基甲硅烷基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二苯基亚甲基(芴基)(3-叔丁基-5-甲氧基-2-苯氧基)二氯化钛、二苯基亚甲基(芴基)(3-叔丁基-5-氯-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(3-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(3,5-二甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(5-甲基-3-苯基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(3-叔丁基二甲基甲硅烷基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(5-甲基-3-三甲基甲硅烷基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲氧基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(3-叔丁基-5-氯-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(3,5-二戊基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(甲基环戊二烯基)(2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(甲基环戊二烯基)(3-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(甲基环戊二烯基)(3,5-二甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(甲基环戊二烯基)(5-甲基-3-苯基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(甲基环戊二烯基)(3-叔丁基二甲基甲硅烷基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(甲基环戊二烯基)(5-甲基-3-三甲基甲硅烷基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲氧基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-氯-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(甲基环戊二烯基)(3,5-二戊基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(正丁基环戊二烯基)(2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(正丁基环戊二烯基)(3-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(正丁基环戊二烯基)(3,5-二甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(正丁基环戊二烯基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(正丁基环戊二烯基)(3,5-二叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(正丁基环戊二烯基)(5-甲基-3-苯基-



钛、二甲基亚甲硅烷基(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(5-甲基-3-苯基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(3-叔丁基二甲基甲硅烷基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(5-甲基-3-三甲基甲硅烷基-2-苯氧基)二氯化钛、5 二甲基亚甲硅烷基(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲氧基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-氯-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(3,5-二戊基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(3-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(3,5-二甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(3,5-二叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(5-甲基-3-苯基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(3-叔丁基二甲基甲硅烷基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(5-甲基-3-三甲基甲硅烷基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(3-叔丁基-5-甲氧基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(3,5-二戊基-2-苯氧基)二氯化钛、10 二甲基亚甲硅烷基(茚基)(3-叔丁基-5-氯-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(3,5-二叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(5-甲基-3-苯基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(3-叔丁基-5-氯-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(3,5-二戊基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(3-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(3,5-二甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(3,5-二叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛、20 二甲基亚甲硅烷基(茚基)(5-甲基-3-苯基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(3-叔丁基二甲基甲硅烷基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(5-甲基-3-三甲基甲硅烷基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(3-叔丁基-5-甲氧基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(3,5-二戊基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅烷基(茚基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、25 (叔丁基氨合)四甲基环戊二烯基-1,2-乙烷二基二甲基钛、(叔丁基氨合)四甲基环戊二烯基-1,2-乙烷二基二甲基钛、(叔丁基氨合)四甲基环戊二烯基-1,2-乙烷二基二甲基钛、(甲基氨合)四甲基环戊二烯基-1,2-乙烷二基二氯化钛、(叔丁基氨合)四甲基环戊二烯基二甲基硅烷二氯化钛、(叔丁基氨合)四甲基环戊二烯基二甲基硅烷二甲基钛、(芊基氨合)四甲基环戊二烯基二甲基硅烷二氯化钛、(苯基磷基)四甲基环戊二烯基二甲基硅烷二芊基钛、(叔丁基氨合)茚基-1,2-乙烷二基二氯化钛、(叔丁基氨合)茚基-1,2-乙烷二基

二甲基钛、(叔丁基氨合)四氢茚基-1,2-乙烷二基二氯化钛、(叔丁基氨合)四氢茚基-1,2-乙烷二基二甲基钛、(叔丁基氨合)茚基-1,2-乙烷二基二氯化钛、(叔丁基氨合)茚基-1,2-乙烷二基二甲基钛、(叔丁基氨合)茚基二甲基硅烷二氯化钛、(叔丁基氨合)茚基二甲基硅烷二甲基钛、(叔丁基氨合)四氢茚基二甲基硅烷二氯化钛、(叔丁基氨合)四氢茚基二甲基硅烷二甲基钛、(叔丁基氨合)茚基二甲基硅烷二氯化钛、(叔丁基氨合)茚基二甲基硅烷二甲基钛、(二甲基氨基甲基)四甲基环戊二烯基二氯化钛(III)、(二甲基氨基乙基)四甲基环戊二烯基二氯化钛(III)、(二甲基氨基丙基)四甲基环戊二烯基二氯化钛(III)、(N-吡咯烷基乙基)四甲基环戊二烯基二氯化钛、(B-二甲氨基硼苯)环戊二烯基二氯化锆、环戊二烯基(9-(2,4,6-三甲苯基)硼蔥基)二氯化锆、2,2'-硫代二(4-甲基-6-叔丁基苯氧基)二氯化钛、2,2'-硫代二[4-甲基-6-(1-甲基乙基)苯氧基]二氯化钛、2,2'-硫代二(4,6-二甲基苯氧基)二氯化钛、2,2'-硫代二(4-甲基-6-叔丁基苯氧基)二氯化钛、2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯氧基)二氯化钛、2,2'-亚乙基二(4-甲基-6-叔丁基苯氧基)二氯化钛、2,2'-亚磺酰基二(4-甲基-6-叔丁基苯氧基)二氯化钛、2,2'-4,4',6,6'-四叔丁基-1,1'-二苯氧基)二氯化钛、2,2'-硫代二(4-甲基-6-叔丁基苯氧基)二异丙氧基钛、2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯氧基)二异丙氧基钛、2,2'-亚乙基二(4-甲基-6-叔丁基苯氧基)二异丙氧基钛、2,2'-亚磺酰基二(4-甲基-6-叔丁基苯氧基)二异丙氧基钛、(二叔丁基-1,3-丙二氨合)二氯化钛、(二环己基-1,3-丙二氨合)二氯化钛、[二(三甲基甲硅烷基)-1,3-丙二氨合]二氯化钛、[二(2,6-二甲基苯基)-1,3-丙二氨合]二氯化钛、[二(2,6-二异丙基苯基)-1,3-丙二氨合]二氯化钛、[二(2,6-二叔丁基苯基)-1,3-丙二氨合]二氯化钛、[二(三异丙基甲硅烷基)萘二氨合]二氯化钛、[二(三甲基甲硅烷基)萘二氨合]二氯化钛、[二(叔丁基二甲基甲硅烷基)萘二氨合]二氯化钛、[二(叔丁基二甲基甲硅烷基)萘二氨合]二溴化钛、[氢化三(3,5-二甲基吡唑基)硼酸酯]三氯化钛、[氢化三(3,5-二甲基吡唑基)硼酸酯]三溴化钛、[氢化三(3,5-二甲基吡唑基)硼酸酯]三碘化钛、[氢化三(3,5-二乙基吡唑基)硼酸酯]三氯化钛、[氢化三(3,5-二乙基吡唑基)硼酸酯]三溴化钛、[氢化三(3,5-二乙基吡唑基)硼酸酯]三碘化钛、[氢化三(3,5-二叔丁基吡唑基)硼酸酯]三氯化钛、[氢化三(3,5-二叔丁基吡唑基)硼酸酯]三溴化钛、[氢化三(3,5-二叔丁基吡唑基)硼酸酯]三碘化钛、[三(3,5-二甲基吡唑基)甲基]三氯化钛、[三(3,5-二甲基吡唑基)甲基]三溴化钛、[三(3,5-二甲基吡唑基)甲基]三碘化钛、[三(3,5-二乙基吡唑基)甲基]三氯化钛、[三(3,5-二乙基吡唑基)甲基]三溴化钛、[三(3,5-二乙基吡唑基)甲基]三碘化钛等，以及这些化合物中的钛被锆或铪取代的化合物，其中(2-苯氧基)被(3-苯基-2-苯氧基)、(3-三甲基甲

5 硅烷基-2-苯氧基)或(3-叔丁基二甲基甲硅烷基-2-苯氧基)取代的化合物，其中二甲基  
亚甲硅烷基被二乙基亚甲硅烷基、二苯基亚甲硅烷基或二甲氧基亚甲硅烷基取代的  
化合物，其中二氯化物被二氟化物、二溴化物、二碘化物、二甲基化物、二乙基化  
物、二异丙基化物、二(二甲氨合)、二(二乙氨合)、二甲氧基化物、二乙氧基化物、  
5 二正丁氧基化物、二异丙氧基化物或二(二乙酰氧基)取代的化合物。

在通式[4]表示的金属化合物中，其中金属原子为镍原子的化合物的具体实例包括  
2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苯基-5,5'-二甲基噁唑啉]二氯化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苯基-5,5'-  
二甲基噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苯基-5,5'-二乙基噁唑啉]二氯化镍、2,2'-  
10 亚甲基二[(4R)-4-苯基-5,5'-二乙基噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苯基-5,5'-二  
正丙基噁唑啉]二氯化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苯基-5,5'-二正丙基噁唑啉]二溴化镍、  
2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苯基-5,5'-二异丙基噁唑啉]二氯化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苯基-  
5,5'-二异丙基噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苯基-5,5'-二环己基噁唑啉]二氯  
化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苯基-5,5'-二环己基噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-  
15 4-苯基-5,5'-二甲氧基噁唑啉]二氯化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苯基-5,5'-二甲氧基噁唑  
啉]二溴化镍、亚甲基二[(4R)-4-甲基-5,5'-二乙氧基噁唑啉]二氯化镍、亚甲基二[(4R)-  
4-甲基-5,5'-二乙氧基噁唑啉]二溴化镍、亚甲基二[(4R)-4-甲基-5,5'-二苯基噁唑啉]二  
氯化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苯基-5,5'-二苯基噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-  
20 4-苯基-5,5'-二(2-甲基苯基)噁唑啉]二溴化镍、亚甲基二[(4R)-4-甲基-5,5'-二(3-甲基苯  
基)噁唑啉]二溴化镍、亚甲基二[(4R)-4-甲基-5,5'-二(4-甲基苯基)噁唑啉]二溴化镍、  
亚甲基二[(4R)-4-甲基-5,5'-二(2-甲氧基苯基)噁唑啉]二溴化镍、亚甲基二[(4R)-4-甲基-  
5,5'-二(3-甲氧基苯基)噁唑啉]二溴化镍、亚甲基二[(4R)-4-甲基-5,5'-二(4-甲氧基苯  
基)噁唑啉]二溴化镍、亚甲基二[螺{(4R)-4-甲基噁唑啉-5,1'-环丁烷}]二溴化镍、亚甲  
25 基二[螺{(4R)-4-甲基噁唑啉-5,1'-环戊烷}]二溴化镍、亚甲基二[螺{(4R)-4-甲基噁唑啉-  
5,1'-环己烷}]二溴化镍、亚甲基二[螺{(4R)-4-甲基噁唑啉-5,1'-环庚烷}]二溴化镍、2,2'-  
亚甲基二[(4R)-4-异丙基-5,5'-二甲基噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-异丙基-5,5'-  
二乙基噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-异丙基-5,5'-二正丙基噁唑啉]二溴化  
镍、亚甲基二[(4R)-4-异丙基-5,5'-二异丙基噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-异  
丙基-5,5'-二环己基噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-异丙基-5,5'-二苯基噁唑啉]  
二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-异丙基-5,5'-二(2-甲基苯基)噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚  
30 甲基二[(4R)-4-异丙基-5,5'-二(3-甲基苯基)噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-异  
丙基-5,5'-二(4-甲基苯基)噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-异丙基-5,5'-二(2-甲  
氧基苯基)噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-异丙基-5,5'-二(3-甲氧基苯基)噁唑啉]

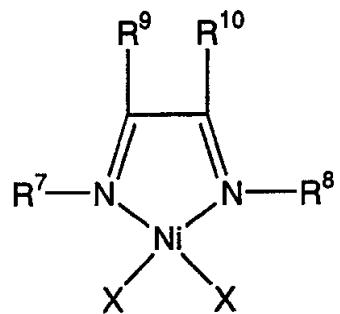
二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-异丙基-5,5-二(4-甲氧基苯基)恶唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[螺{(4R)-4-异丙基恶唑啉-5,1'-环丁烷}]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[螺{(4R)-4-异丙基恶唑啉-5,1'-环戊烷}]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[螺{(4R)-4-异丙基恶唑啉-5,1'-环己烷}]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[螺{(4R)-4-异丙基恶唑啉-5,1'-环庚烷}]二溴化镍、2,2'-  
5 亚甲基二[(4R)-4-异丁基-5,5-二甲基恶唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-异丁基-5,5-二乙基恶唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-异丁基-5,5-二正丙基恶唑啉]二溴化镍、亚甲基二[(4R)-4-异丁基-5,5-二异丁基恶唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-异  
10 丁基-5,5-二环己基恶唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-异丁基-5,5-二苯基恶唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-异丁基-5,5-二(2-甲基苯基)恶唑啉]二溴化镍、2,2'-亚  
15 甲基二[(4R)-4-异丁基-5,5-二(3-甲基苯基)恶唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-异丁基-5,5-二(4-甲基苯基)恶唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-异丁基-5,5-二(2-甲氧基苯基)  
20 恶唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-异丁基-5,5-二(3-甲氧基苯基)恶唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-异丁基-5,5-二(4-甲氧基苯基)恶唑啉]二溴化镍、2,2'-  
25 亚甲基二[螺{(4R)-4-异丁基恶唑啉-5,1'-环丁烷}]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[螺{(4R)-4-异丁基恶唑啉-5,1'-环戊烷}]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[螺{(4R)-4-  
30 叔丁基-5,5-二甲基恶唑啉}二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-叔丁基-5,5-二(2-甲基苯基)恶唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-叔丁基-5,5-二(3-甲基苯基)恶唑  
啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-叔丁基-5,5-二(4-甲基苯基)恶唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-叔丁基-5,5-二(2-甲氧基苯基)恶唑啉]二溴化镍、2,2'-  
2,2'-亚甲基二[(4R)-4-叔丁基-5,5-二(3-甲氧基苯基)恶唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-叔丁基-5,5-二(4-甲氧基苯基)恶唑啉]二溴化镍、2,2'-  
35 亚甲基二[螺{(4R)-4-叔丁基恶唑啉-5,1'-环丁烷}]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[螺{(4R)-4-叔丁基恶唑啉-5,1'-环戊烷}]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[螺{(4R)-4-  
40 叔丁基恶唑啉-5,1'-环己烷}]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[螺{(4R)-4-叔丁基恶唑啉-5,1'-环庚烷}]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苯基-5,5-二  
45 甲基恶唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苯基-5,5-二正丙基恶唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苯基-5,5-二异丙基恶唑啉]二溴化镍、2,2'-  
50 亚甲基二[(4R)-4-苯基-5,5-二环己基恶唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苯基-5,5-二苯基恶唑啉]二溴化镍、

2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苯基-5,5-二(2-甲基苯基)噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苯基-5,5-二(3-甲基苯基)噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苯基-5,5-二(4-甲基苯基)噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苯基-5,5-二(2-甲氧基苯基)噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苯基-5,5-二(3-甲氧基苯基)噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[  
5 [(4R)-4-苯基-5,5-二(4-甲氧基苯基)噁唑啉]二溴化镍、亚甲基二[螺{(4R)-4-苯基噁唑啉-5,1'-环丁烷}]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[螺{(4R)-4-苯基噁唑啉-5,1'-环戊烷}]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[螺{(4R)-4-苯基噁唑啉-5,1'-环己烷}]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[螺{(4R)-4-苯基噁唑啉-5,1'-环庚烷}]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苄基-5,5-二甲基噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苄基-5,5-二乙基噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[  
10 [(4R)-4-苄基-5,5-二正丙基噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苄基-5,5-二异丙基噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苄基-5,5-二环己基噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苄基-5,5-二(2-甲基苯基)噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苄基-5,5-二(3-甲基苯基)噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苄基-5,5-二(4-甲基苯基)噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苄基-5,5-二(2-甲氧基苯基)噁唑啉]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[(4R)-4-苄基-5,5-二(3-甲氧基苯基)噁唑啉]二溴化镍。  
15 2,2'-亚甲基二[螺{(4R)-4-苄基噁唑啉-5,1'-环丁烷}]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[螺{(4R)-4-苄基噁唑啉-5,1'-环戊烷}]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[螺{(4R)-4-苄基噁唑啉-5,1'-环己烷}]二溴化镍、2,2'-亚甲基二[螺{(4R)-4-苄基噁唑啉-5,1'-环庚烷}]二溴化镍，以及上述化合物的对映异构体等。而且还可以提及的是，其中上述二噁唑啉型化合物的一个噁唑啉环的非对称碳原子的构型被转换的化合物，以及这些化合物中的二溴化物被二氯化物、二甲基化物、二甲氧基化物或二(乙酰氧基)取代的化合物。  
20

镍化合物的具体实例还包括[氢化三(3,5-二甲基吡唑基)硼酸酯]氯化镍、[氢化三(3,5-二甲基吡唑基)硼酸酯]溴化镍、[氢化三(3,5-二甲基吡唑基)硼酸酯]碘化镍、[氢化三(3,5-二甲基吡唑基)硼酸酯]甲基镍、[氢化三(3,5-二甲基吡唑基)硼酸酯]乙基镍，[氢化三(3,5-二甲基吡唑基)硼酸酯]烯丙基镍、[氢化三(3,5-二甲基吡唑基)硼酸酯]甲基烯丙基镍、[氢化三(3,5-二乙基吡唑基)硼酸酯]氯化镍、[氢化三(3,5-二乙基吡唑基)硼酸酯]溴化镍、[氢化三(3,5-二乙基吡唑基)硼酸酯]碘化镍、[氢化三(3,5-二乙基吡唑基)硼酸酯]甲基镍、[氢化三(3,5-二乙基吡唑基)硼酸酯]乙基镍、[氢化三(3,5-二乙基吡唑基)  
25 硼酸酯]甲基镍、[氢化三(3,5-二乙基吡唑基)硼酸酯]乙基镍、[氢化三(3,5-二乙基吡唑基)硼酸酯]烯丙基镍、[氢化三(3,5-二乙基吡唑基)硼酸酯]甲基烯丙基镍、[氢化三(3,5-二叔丁基吡唑基)硼酸酯]氯化镍、[氢化三(3,5-二叔丁基吡唑基)硼酸酯]溴化镍、[氢化三  
30 叔丁基吡唑基)硼酸酯]碘化镍、[氢化三(3,5-二叔丁基吡唑基)硼酸酯]甲基镍、[氢化三(3,5-二叔丁基吡唑基)硼酸酯]乙基镍、[氢化三(3,5-二叔丁基吡唑基)硼酸酯]烯丙基镍、[氢化三(3,5-二叔丁基吡唑基)硼酸酯]甲基烯丙基镍、[氢化三(3,5-二叔丁基吡唑基)硼酸酯]氯化镍、[氢化三(3,5-二叔丁基吡唑基)硼酸酯]溴化镍、[氢化三  
35 叔丁基吡唑基)硼酸酯]碘化镍。

(3,5-二叔丁基吡唑基)硼酸酯]碘化镍、[氢化三(3,5-二叔丁基吡唑基)硼酸酯]甲基镍、[氢化三(3,5-二叔丁基吡唑基)硼酸酯]乙基镍、[氢化三(3,5-二叔丁基吡唑基)硼酸酯]烯丙基镍、[氢化三(3,5-二叔丁基吡唑基)硼酸酯]甲基烯丙基镍，以及由下述结构式表示的化合物等。

5



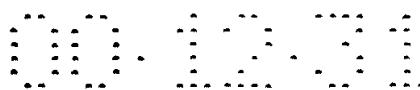
(其中每一 R<sup>7</sup> 和 R<sup>8</sup> 为 2,6-二异丙基苯基，X、R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 为下述表 1 所示取代基的任一种组合。)

表1

$R^9=R^{10}=\text{氢原子}$ $X=\text{氟原子}$	$R^9=R^{10}=\text{甲基}$ $X=\text{氟原子}$	通过 $R^9$ 和 $R^{10}$ 形成范基 $X=\text{氟原子}$
$R^9=R^{10}=\text{氢原子}$ $X=\text{氯原子}$	$R^9=R^{10}=\text{甲基}$ $X=\text{氯原子}$	通过 $R^9$ 和 $R^{10}$ 形成范基 $X=\text{氯原子}$
$R^9=R^{10}=\text{氢原子}$ $X=\text{碘原子}$	$R^9=R^{10}=\text{甲基}$ $X=\text{碘原子}$	通过 $R^9$ 和 $R^{10}$ 形成范基 $X=\text{碘原子}$
$R^9=R^{10}=\text{氢原子}$ $X=\text{甲基}$	$R^9=R^{10}=\text{甲基}$ $X=\text{甲基}$	通过 $R^9$ 和 $R^{10}$ 形成范基 $X=\text{甲基}$
$R^9=R^{10}=\text{氢原子}$ $X=\text{乙基}$	$R^9=R^{10}=\text{甲基}$ $X=\text{乙基}$	通过 $R^9$ 和 $R^{10}$ 形成范基 $X=\text{乙基}$
$R^9=R^{10}=\text{氢原子}$ $X=\text{正丙基}$	$R^9=R^{10}=\text{甲基}$ $X=\text{正丙基}$	通过 $R^9$ 和 $R^{10}$ 形成范基 $X=\text{正丙基}$
$R^9=R^{10}=\text{氢原子}$ $X=\text{异丙基}$	$R^9=R^{10}=\text{甲基}$ $X=\text{异丙基}$	通过 $R^9$ 和 $R^{10}$ 形成范基 $X=\text{异丙基}$
$R^9=R^{10}=\text{氢原子}$ $X=\text{正丁基}$	$R^9=R^{10}=\text{甲基}$ $X=\text{正丁基}$	通过 $R^9$ 和 $R^{10}$ 形成范基 $X=\text{正丁基}$
$R^9=R^{10}=\text{氢原子}$ $X=\text{苯基}$	$R^9=R^{10}=\text{甲基}$ $X=\text{苯基}$	通过 $R^9$ 和 $R^{10}$ 形成范基 $X=\text{苯基}$
$R^9=R^{10}=\text{氢原子}$ $X=\text{苄基}$	$R^9=R^{10}=\text{甲基}$ $X=\text{苄基}$	通过 $R^9$ 和 $R^{10}$ 形成范基 $X=\text{苄基}$

而且在上述的镍化合物中，还可以类似例举的是这些化合物中的镍被钯、钴、铑或钌取代的化合物。

在通式[4]表示的金属化合物中，金属原子为铁的化合物的具体实例包括 2,6-二[1-(2,6-二甲基苯基亚氨基)乙基]吡啶二氯化铁、2,6-二[1-(2,6-二异丙基苯基亚氨基)乙基]吡啶二氯化铁、2,6-二[1-(2-叔丁基苯基亚氨基)乙基]吡啶二氯化铁、[氢化三(3,5-二甲基吡唑基)硼酸酯]氯化铁、[氢化三(3,5-二甲基吡唑基)硼酸酯]溴化铁、[氢化三(3,5-二甲基吡唑基)硼酸酯]碘化铁、[氢化三(3,5-二甲基吡唑基)硼酸酯]甲基铁、[氢化三(3,5-二甲基吡唑基)硼酸酯]乙基铁、[氢化三(3,5-二甲基吡唑基)硼酸酯]烯丙基铁、[氢化三(3,5-二甲基吡唑基)硼酸酯]甲基烯丙基铁、[氢化三(3,5-二乙基吡唑基)硼酸酯]氯化铁、[氢化三(3,5-二乙基吡唑基)硼酸酯]溴化铁、[氢化三(3,5-二乙基吡唑基)硼酸酯]碘化铁、[氢化三(3,5-二乙基吡唑基)硼酸酯]甲基铁、[氢化三(3,5-二乙基吡唑基)硼酸酯]乙



基铁、[氢化三(3,5-二乙基吡唑基)硼酸酯]烯丙基铁、[氢化三(3,5-二乙基吡唑基)硼酸酯]甲基烯丙基铁、[氢化三(3,5-二叔丁基吡唑基)硼酸酯]氯化铁、[氢化三(3,5-二叔丁基吡唑基)硼酸酯]溴化铁、[氢化三(3,5-二叔丁基吡唑基)硼酸酯]碘化铁、[氢化三(3,5-二叔丁基吡唑基)硼酸酯]甲基铁、[氢化三(3,5-二叔丁基吡唑基)硼酸酯]乙基铁、[氢化三(3,5-二叔丁基吡唑基)硼酸酯]烯丙基铁、[氢化三(3,5-二叔丁基吡唑基)硼酸酯]甲基烯丙基铁等。

还可以类似例举的是这些化合物中的铁被钴或镍取代的化合物。

而且，在通式[4]表示的金属化合物中， $\mu$ -氧化型化合物的具体实例包括 $\mu$ -氧化二[亚异丙基(环戊二烯基)(2-苯氧基)氯化钛]、 $\mu$ -氧化二[亚异丙基(环戊二烯基)(2-苯氧基)甲氧基钛]、 $\mu$ -氧化二[亚异丙基(环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)氯化钛]、 $\mu$ -氧化二[亚异丙基(甲基环戊二烯基)(2-苯氧基)氯化钛]、 $\mu$ -氧化二[亚异丙基(甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)甲氧基钛]、 $\mu$ -氧化二[亚异丙基(四甲基环戊二烯基)(2-苯氧基)氯化钛]、 $\mu$ -氧化二[亚异丙基(四甲基环戊二烯基)(2-苯氧基)甲氧基钛]、 $\mu$ -氧化二[亚异丙基(四甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)氯化钛]、 $\mu$ -氧化二[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-苯氧基)氯化钛]、 $\mu$ -氧化二[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-苯氧基)甲氧基钛]、 $\mu$ -氧化二[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)氯化钛]、 $\mu$ -氧化二[二甲基亚甲硅烷基(甲基环戊二烯基)(2-苯氧基)甲氧基钛]、 $\mu$ -氧化二[二甲基亚甲硅烷基(甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)氯化钛]、 $\mu$ -氧化二[二甲基亚甲硅烷基(甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)甲氧基钛]、 $\mu$ -氧化二[二甲基亚甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(2-苯氧基)氯化钛]、 $\mu$ -氧化二[二甲基亚甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(2-苯氧基)甲氧基钛]、 $\mu$ -氧化二[二甲基亚甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)氯化钛]、 $\mu$ -氧化二[二甲基亚甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)甲氧基钛]、二- $\mu$ -氧化二[亚异丙基(环戊二烯基)(2-苯氧基)钛]、二- $\mu$ -氧化二[亚异丙基(甲基环戊二烯基)(2-苯氧基)钛]、二- $\mu$ -氧化二[亚异丙基(甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)钛]、二- $\mu$ -氧化二[亚异丙基(四甲基环戊二烯基)(-2-苯氧基)钛]、二- $\mu$

- $\mu$ -氧化二[亚异丙基(四甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)钛]、二- $\mu$ -氧化二[二甲亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-苯氧基)钛]、二- $\mu$ -氧化二[二甲基亚甲硅烷基(环戊二烯基)(2-苯氧基)钛]、二- $\mu$ -氧化二[二甲基亚甲硅烷基(甲基环戊二烯基)(-2-苯氧基)钛]、二- $\mu$ -氧化二[二甲基亚甲硅烷基(甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)钛]、二- $\mu$ -氧化二[二甲基亚甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(2-苯氧基)钛]、二- $\mu$ -氧化二[二甲基亚甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)钛]等。

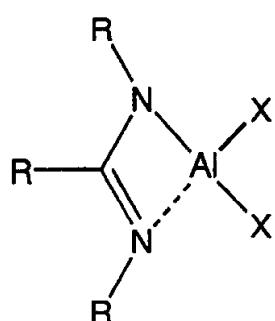
除通式[4]表示的金属化合物和上述列举的 $\mu$ -氧化型金属化合物外，在金属化合物(B)中金属原子为镍的化合物的具体实例包括氯化镍、溴化镍、碘化镍、硫酸镍、硝酸镍、高氯酸镍、乙酸镍、乙酰丙酮镍、二(烯丙基)镍、二(1,5-环辛二烯)镍、二氯(1,5-环辛二烯)镍、二氯二(乙腈)镍、二氯二(苯甲腈)镍、羰基三(三苯基膦)镍、二氯二(三乙基膦)镍、二乙酰二(三苯基膦)镍、四(三苯基膦)镍、二氯[1,2-二(二苯基膦基)乙烷]镍、二[1,2-二(二苯基膦基)乙烷]镍、二氯[1,3-二(二苯基膦基)丙烷]镍、二[1,3-二(二苯基膦基)丙烷]镍、四胺硝酸镍、四(乙腈)镍四氟硼酸酯和酞菁镍等。

类似地，金属原子为钒原子的化合物的具体实例包括乙酰丙酮钒、四氯化钒、三氯氧钒等。

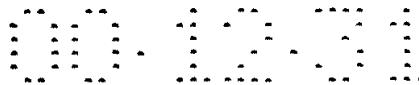
进而，金属原子为钐原子的化合物的具体实例包括二(五甲基环戊二烯基)甲基四氢呋喃钐等。

金属原子为镱原子的化合物的具体实例包括二(五甲基环戊二烯基)甲基四氢呋喃镱等。

作为金属原子为铝原子的化合物，可提及由下述通式表示的化合物：



(其中每一 R 表示氢原子、卤素原子和烃基，它们可相同或不同，它们中的两个或多个可相互键连，并可形成环。X 表示氢原子、卤素原子和烃基，两个 X 可相同或不同，它们可相互键连并可形成环。)

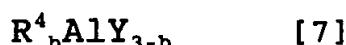


这些金属化合物(B)可单独使用，或两个或多个结合使用。在上面例举的金属化合物中，用于本发明的金属化合物(B)优选为上述通式[4]表示的金属化合物。

特别是，优选在通式[4]中 M 为过渡金属原子的金属化合物，尤其优选作为在通式[4]中的 L 具有至少一个带环戊二烯基型阴离子骨架的基团的金属化合物。

5 (C)有机铝化合物

作为用于本发明加聚用催化剂中的组分(C)的有机铝化合物，可使用公知的有机铝化合物。优选下述通式[7]表示的有机铝化合物。



- 10 (其中  $R^4$  表示烃基，所有的  $R^4$  可相同或不同。Y 表示氢原子、卤素原子、烷氧基、芳烷氧基或芳氧基，b 表示满足  $0 < b \leq 3$  的数。)

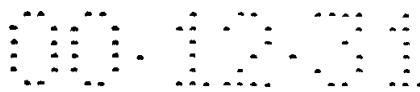
作为在通式[7]中的  $R^4$ ，优选具有 1~24 个碳原子的烃基，更优选具有 1~24 个碳原子的烷基。其具体实例包括甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基、正己基、2-甲基己基、正辛基等，优选乙基、正丁基、异丁基或正己基。

- 15 当 Y 为卤素原子时，其具体实例包括氟原子、氯原子、溴原子和碘原子，优选氯原子。

- 作为 Y 中的烷氧基，优选具有 1~24 个碳原子的烷氧基，其具体实例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、新戊氧基、正己氧基、正辛氧基、正十二烷氧基、正十五烷氧基、正二十烷氧基等，  
20 优选甲氧基、乙氧基或叔丁氧基。

所有这些烷氧基可被卤素原子、烷氧基和芳氧基取代，卤素原子例如为氟原子、氯原子、溴原子或碘原子，烷氧基例如为甲氧基和乙氧基等，芳氧基例如为苯氧基等。

- 作为 Y 中的芳氧基，优选具有 6~24 个碳原子的芳氧基，其具体实例包括苯氧基、2-甲基苯氧基、3-甲基苯氧基、4-甲基苯氧基、2,3-二甲基苯氧基、2,4-二甲基苯氧基、2,5-二甲基苯氧基、2,6-二甲基苯氧基、3,4-二甲基苯氧基、3,5-二甲基苯氧基、2,3,4-三甲基苯氧基、2,3,5-三甲基苯氧基、2,3,6-三甲基苯氧基、2,4,5-三甲基苯氧基、2,4,6-三甲基苯氧基、3,4,5-三甲基苯氧基、2,3,4,5-四甲氧基苯氧基、2,3,4,6-四甲氧基苯氧基、2,3,5,6-四甲氧基苯氧基、五甲基苯氧基、乙基苯氧基、正丙基苯氧基、异丙基苯氧基、正丁基苯氧基、仲丁基苯氧基、叔丁基苯氧基、正己基苯氧基、正辛基苯氧基、正癸基苯氧基、正十四烷基苯氧基、萘氧基、蒽氧基等。  
30



所有这些芳氧基可被卤素原子、烷氧基和芳氧基取代，卤素原子例如为氟原子、氯原子、溴原子或碘原子，烷氧基例如为甲氧基和乙氧基等，芳氧基例如为苯氧基等。

作为 Y 中的芳烷氧基，优选具有 7~24 个碳原子的芳烷氧基，其具体实例包括  
5 苄氧基、(2-甲基苯基)甲氧基、(3-甲基苯基)甲氧基、(4-甲基苯基)甲氧基、(2,3-二甲基苯基)甲氧基、(2,4-二甲基苯基)甲氧基、(2,5-二甲基苯基)甲氧基、(2,6-二甲基苯基)  
甲氧基、(3,4-二甲基苯基)甲氧基、(3,5-二甲基苯基)甲氧基、(2,3,4-三甲基苯基)甲氧基、  
10 (2,3,5-三甲基苯基)甲氧基、(2,3,6-三甲基苯基)甲氧基、(2,4,5-三甲基苯基)甲氧基、  
(2,4,6-三甲基苯基)甲氧基、(3,4,5-三甲基苯基)甲氧基、(2,3,4,5-四甲基苯基)甲氧基、  
15 (2,3,5,6-四甲基苯基)甲氧基、(五甲基苯氧基)甲氧基、(乙基苯基)甲氧基、(正丙基苯基)  
甲氧基、(异丙基苯基)甲氧基、(正丁基苯基)甲氧基、(仲丁基苯基)甲氧基、(叔丁基苯基)  
甲氧基、(正己基苯基)甲氧基、(正辛基苯基)甲氧基、(正癸基苯基)甲氧基、(正十四烷基苯基)  
20 甲氧基、萘基甲氧基和蒽基甲氧基等，优选苄氧基。

所有这些芳烷氧基可被卤素原子、烷氧基和芳氧基取代，卤素原子例如为氟原子、  
15 氯原子、溴原子或碘原子，烷氧基例如为甲氧基和乙氧基等，芳氧基例如为苯氧基等。

通式[7]表示的有机铝化合物的具体实例包括三烷基铝，如三甲基铝、三乙基铝、  
三正丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝等；二烷基氯化  
20 铝，如一氯二甲基铝、一氯二乙基铝、一氯二正丙基铝、一氯二正丁基铝、一氯二  
异丁基铝、一氯二正己基铝等；二氯烷基铝，如二氯甲基铝、二氯乙基铝、二氯正  
丙基铝、二氯正丁基铝、二氯异丁基铝、二氯正己基铝等；以及氢化二烷基铝，如  
氢化二甲基铝、氢化二乙基铝、氢化二正丙基铝、氢化二正丁基铝、氢化二异丁基  
25 铝、氢化二正己基铝等；烷基(二烷氧基)铝，如甲基(二甲氧基)铝、甲基(二乙氧基)铝、  
甲基(二叔丁基)铝等；二烷基(烷氧基)铝，如二甲基(甲氧基)铝、二甲基(乙氧基)铝、  
二甲基(叔丁氧基)铝等；烷基(二芳氧基)铝，如甲基(二苯氧基)铝、甲基二(2,6-二异丙  
基苯氧基)铝、甲基二(2,6-二苯基苯氧基)铝等；二烷基(芳氧基)铝，如二甲基(苯氧基)  
30 铝、二甲基(2,6-二异丙基苯氧基)铝、二甲基(2,6-二苯基苯氧基)铝等。

在这些当中，优选三烷基铝，更优选三甲基铝、三乙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝或三正己基铝，特别优选三异丁基铝或三正己基铝。

30 这些有机铝化合物可单独使用，或两种或多种结合使用。

本发明的各催化剂组分用量的摩尔比例并不特别受限，组分(A)对组分(B)的摩尔比[(A):(B)]通常为 1:1 至 10000:1，优选 1:1 至 5000:1，更优选 1:1 至 1000:1。在使用

组分(C)的情况下，组分(B)对组分(C)的摩尔比通常为 0.1:1 至 1:10000，优选 1:1 至 1:1000。

作为本发明的加聚用催化剂，可将组分(A)和(B)预先接触，任选进一步与组分(C)接触而制得产物，并且它们可分别加入到聚合反应设备中使用。这些组分中的任意 5 种两种可预先接触，并使剩余的组分再与其接触。

当各组分以溶液形式使用时，以金属原子计，组分(A)和组分(C)的浓度通常分别为 0.0001~100mmol/L，优选 0.01~10mmol/L。以金属原子计，组分(B)的浓度通常为 0.0001~100mmol/L，优选 0.01~10mmol/L。

将各组分加入到反应器中的方法并不特别受限。可提及的方法有，将各组分以固体状态加入的方法，以溶液、悬浮液或浆液的形式加入的方法等，其中各组分分别溶解、悬浮、或呈淤浆状分散在烃类溶剂中，溶剂中除去使催化剂失活的组分，如水分和氧等。

聚合方法应当不受具体的限制。例如可提及溶液聚合或淤浆聚合法，其中用作溶剂的是脂族烃，如丁烷、戊烷、己烷、庚烷和辛烷等；芳族烃如苯和甲苯等；卤代烃如二氯甲烷等，本体聚合法，其中聚合在液态单体中进行，气相聚合法，其中聚合在气态单体中进行，高压聚合法，其中聚合在高温高压的超临界液体条件下进行。作为聚合方式，可以或者使用间歇型的或者使用连续型的。

聚合温度通常为-100~350°C，优选-20~300°C，更优选 20~300°C。聚合压力通常为 1~3500kg/cm<sup>2</sup>G，优选 1~3000kg/cm<sup>2</sup>G，更优选 1~2000kg/cm<sup>2</sup>G。通常，聚合时间根据所需的聚合物和反应设备适当选择，可采用的聚合时间通常为 1 分钟至 20 小时。

作为单体，可使用任何具有 2~100 个碳原子的烯烃、二烯烃、链烯基芳烃和极性单体，也可以同时使用两种或多种单体。其中具体实例包括烯烃，如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、5-甲基-1-己烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、乙烯基环己烷等；二烯烃，如 1,5-己二烯、1,4-己二烯、1,4-戊二烯、1,7-辛二烯、1,8-壬二烯、1,9-癸二烯、4-甲基-1,4-己二烯、5-甲基-1,4-己二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、二环戊二烯、5-乙烯基-2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、1,5-环辛二烯、5,8-桥亚甲基六氢萘、1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、1,3-环辛二烯、1,3-环己二烯等；环烯烃，如降冰片烯、5-甲基降冰片烯、5-乙基降冰片烯、5-丁基降冰片烯、5-苯基降冰片烯、5-苄基降冰片烯、四环十二碳烯、三环癸烯、三环十一碳烯、五环十五碳烯、五环十六碳烯、8-甲基四环十二碳烯、8-乙基四环十二碳烯、5-乙酰基降冰片烯、5-乙酰氧基降冰片烯、5-甲氧基羰基降冰片

烯、5-乙氧基羰基降冰片烯、5-甲基-5-甲氧基羰基降冰片烯、5-氰基降冰片烯、8-甲氧基羰基四环十二碳烯、8-甲基-8-四环十二碳烯、8-氰基四环十二碳烯等；链烯基苯，如苯乙烯、2-苯基丙烯、3-苯基丙烯等；烷基苯乙烯，如对甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对乙基苯乙烯、间乙基苯乙烯、邻乙基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,5-二甲基苯乙烯、3,4-二甲基苯乙烯、3,5-二甲基苯乙烯、3-甲基-5-乙基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、对仲丁基苯乙烯等；二(链烯基)苯，如二乙烯基苯等；链烯基芳烃，如链烯基萘等，例如1-乙烯基萘等；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、二环(2,2,1)-5-庚烯-2,3-二甲酸等，以及其金属盐如钠盐、钾盐、锂盐和钙盐等； $\alpha$ , $\beta$ -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、甲基丙烯酸异丁酯等；不饱和二羧酸，如马来酸、衣康酸等；乙烯基酯，如醋酸乙烯酯、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、三氟乙酸乙烯酯等； $\beta$ -不饱和羧酸的缩水甘油酯，如丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、衣康酸缩水甘油酯等。

本发明可应用于这些单体的均聚合或共聚合。构成共聚物的单体的具体实例包括乙烯-丙烯、乙烯-1-丁烯、乙烯-1-己烯、丙烯-1-丁烯等，但本发明应当不受这些限制。为控制聚合物的分子量，可加入链转移剂如氢气等。

本发明的加聚用催化剂特别适用作烯烃聚合的催化剂。烯烃聚合物优选乙烯与 $\alpha$ -烯烃，特别是具有3~20个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物，尤其优选的是线性低密度聚乙烯(LLDPE)。

下面将根据实施例和对比例对本发明作进一步详述，但本发明不受其限制。

按照下述的方法测定实施例中每一项的测试值。

(1)用红外光谱(FT-IR7300，由NIPPON BUNKO Inc.制造)，由乙烯和 $\alpha$ -烯烃的特征吸收，测定共聚物中 $\alpha$ -烯烃单元的含量，并表示为每1000个碳原子的短支链(SCB)数。

(2)特性粘度( $[\eta]$ )：

用乌氏粘度计在四氢萘溶液中，于135°C测定。

(3)分子量和分子量分布：

按凝胶渗透色谱法(GPC)在下述条件下测定。用聚苯乙烯标准物绘制校正曲线。用重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)的比值(Mw/Mn)计算分子量分布。

设备：150C型，由Milipore Waters Co., Ltd.制造。

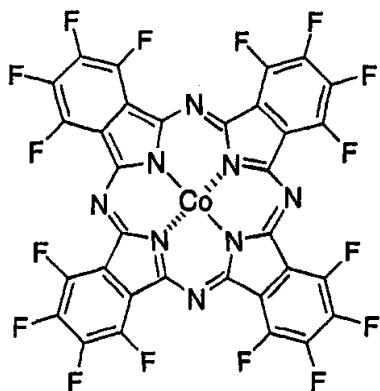
色谱柱: TSK-GEL GMH-HT;  $7.5 \times 600 \times 2$  柱, 测试温度:  $140^{\circ}\text{C}$ ; 溶剂: 邻二氯苯; 测试浓度:  $5\text{mg}/5\text{ml}$ 。

### 实施例 1

5 真空下干燥内容积为  $400\text{ml}$  并配有搅拌器的高压釜, 并用氩气置换后, 加入作为溶剂的  $190\text{ml}$  环己烷和作为共聚单体的  $10\text{ml}$  1-己烯, 并将高压釜加热至  $70^{\circ}\text{C}$ 。加热后加入乙烯, 同时调节乙烯的压力为  $6\text{kg}/\text{cm}^2$ 。体系稳定后, 加入  $0.25\text{mmol}$  三异丁基铝, 连续地加入  $1.0\mu\text{mol}$  亚乙基二(茚基)二氯化锆, 再加入具有下述结构的配合物 A  $86.5\text{mg}(101\mu\text{mol})$ , 并开始聚合。使聚合进行 30 分钟。

10 聚合结果是, 得到  $18.6\text{g}$  乙烯-1-己烯共聚物。聚合活性为  $3.7 \times 10^7\text{g/mol/h}$ , SCB 为  $19.37$ ,  $[\eta]$  为  $1.29\text{dl/g}$ ,  $M_w$  为  $88000$ ,  $M_w/M_n$  为  $2.6$ 。

配合物 A:



由 Aldrich Co., Ltd. 生产。

15 化合价 P 型原子轨道的轨道系数为 0.879, 轨道能量为 0.0035。

按上述进行计算:

对于配合物 A、配合物 B 和  $\text{Zn}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$ , 计算方法使用称为密度分布函数计算的 B3LYP 法, 对于各原子的原子轨道, 使用储存于程序中称为 3-12G 的基础函数的组合。用通过分子动力学计算的平面结构, 按照密度分布函数法对它们计算, 得到表 1 20 的结果。

### 实施例 2

真空下干燥内容积为  $400\text{ml}$  并配有搅拌器的高压釜, 并用氩气置换后, 加入作为溶剂的  $190\text{ml}$  环己烷和作为共聚单体的  $10\text{ml}$  1-己烯, 并将高压釜加热至  $70^{\circ}\text{C}$ 。加热后加入乙烯, 同时调节乙烯的压力为  $6\text{kg}/\text{cm}^2$ 。体系内部稳定后, 加入  $0.25\text{mmol}$  三异丁基铝, 连续地加入实施例 1 中所用的配合物 A  $77.1\text{mg}(89.7\mu\text{mol})$ 。搅拌 30 分钟

后，加入  $1.0 \mu\text{mol}$  亚乙基二(茚基)二氯化锆，使聚合进行 30 分钟。

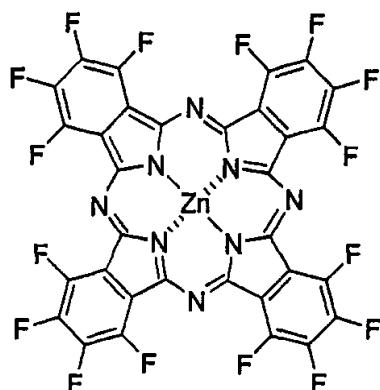
聚合结果是，得到 20.79g 乙烯-1-己烯共聚物。聚合活性为  $4.2 \times 10^7 \text{ g/mol/h}$ 。

实施例 3

以与实施例 1 相同的方式进行聚合，所不同的是使用 84.6mg(97.7  $\mu$  mol)具有下述结构的配合物 B，代替实施例 1 中所用的配合物 A。

结果得到 2.46g 乙烯-1-己烯共聚物。聚合活性为  $4.9 \times 10^6$  g/mol/h,  $[\eta]$  为 1.28 dl/g, M<sub>w</sub> 为 73000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> 为 1.9。

### 配合物 B:



10 由 Aldrich Co., Ltd. 生产。

化合价 P 型原子轨道的轨道系数为 0.773，轨道能量为 0.0049。以与上述配合物 A 相同的方式进行计算。

对比例 1

以与实施例 1 相同的方式进行聚合，所不同的是使用 75.2mg(87.5 μ mol)配合物 A，而不使用实施例 1 中的亚乙基二(茚基)二氯化锆进行聚合。结果不能证实形成聚合物。

## 对比例 2

重复实施例 3，所不同的是使用 Cu 原子代替配合物 B 中 Zn 原子的配合物 C。

聚合的结果是仅得到痕量的聚合物。

20 配合物 C：化合价 P 型原子轨道的轨道系数为 0.852，轨道能量为 0.0093。以与上述配合物 A 相同的方式进行计算。

如上面所详细描述的，按照本发明，提供了可得到具有高聚合活性的加聚用催化剂的加聚用催化剂组分，和加聚用的催化剂，以及使用加聚用催化剂制备加聚物的有效方法。