

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07F 17/00
C08F 4/642

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96196591.6

[45] 授权公告日 2002 年 3 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1080724C

[22] 申请日 1996.8.30 [24] 颁证日 2002.3.13

[21] 申请号 96196591.6

[30] 优先权

[32] 1995.8.31 [33] JP [31] 224163/95

[86] 国际申请 PCT/JP96/02439 1996.8.30

[87] 国际公布 WO97/08179 日 1997.3.6

[85] 进入国家阶段日期 1998.2.27

[73] 专利权人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 片山博晶 今井昭夫 花冈秀典

河村宪男 宫下晃

[56] 参考文献

JP3188092 1991.8.16 C07F17/00

JP5507756 1993.11.5 C07F17/00

审查员 张轶东

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 刘金辉

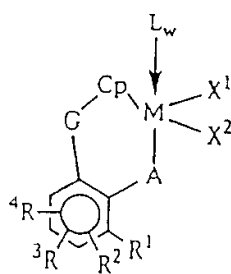
权利要求书 3 页 说明书 23 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 过渡金属配合物, 烯烃聚合催化剂及生产
烯烃聚合物的方法

[57] 摘要

一种如下通式[1]表示的过渡金属配合物:

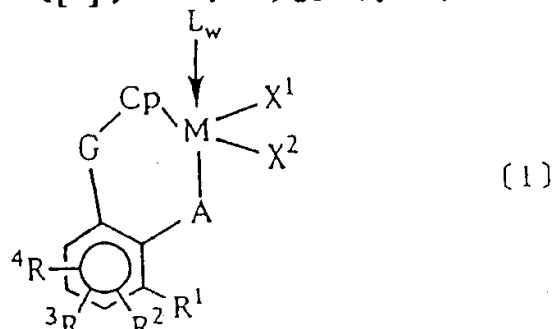
其中 M 为元素周期表第 4 族的过渡金属原子; Cp 为具有环戊二烯型阴离子骨架的基团; A 和 G 各自为含元素周期表第 15 或第 16 族原子的二价残基且可以相互相同或不同; X¹、X²、R¹、R²、R³和 R⁴各自独立地为氢原子、卤原子、任意性可有可无地卤化的烷基等, 且 R¹、R²、R³和 R⁴可任意性可有可无地结合形成环; L 为路易斯碱; 以及 w 为 0—2 的整数; 含该过渡金属配合物的烯烃聚合催化剂和用该催化剂生产烯烃聚合物的方法。



(1)

权利要求书

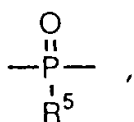
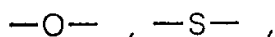
1. 一种下式[1]表示的过渡金属配合物:



其中 M 为元素周期表第 4 族的过渡金属原子; Cp 为具有环戊二烯型阴离子骨架的基团; A 和 G 各自为含元素周期表第 15 或第 16 族原子的二价残基且可以相互相同或不同; X^1 或 X^2 各自独立地为卤素或具有 2-20 个碳原子的二取代氨基, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地为氢原子、卤原子、具有 1-20 个碳原子的任意性可有可无地被至少一个卤原子取代的烷基、具有 7-20 个碳原子的任意性可有可无地被至少一个卤原子取代的芳烷基、具有 6-20 个碳原子的任意性可有可无地被至少一个卤原子取代的芳基、具有 1-20 个碳原子的任意性可有可无地被至少一个卤原子取代的取代甲基、具有 1-20 个碳原子的任意性可有可无地被至少一个卤原子取代的烷氧基、具有 7-20 个碳原子的任意性可有可无地被至少一个卤原子取代的芳烷氧基、具有 6-20 个碳原子的任意性可有可无地被至少一个卤原子取代的芳氧基、或具有 2-20 个碳原子的二取代氨基; 条件是 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可任意性可有可无地结合形成环; L 为路易斯碱; 以及 w 为 0-2 的整数。

2. 根据权利要求 1 的过渡金属配合物, 其中式 [1] 所示过渡金属配合物中的 M 为钛原子、锆原子或铪原子。

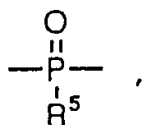
3. 根据权利要求 1 的过渡金属配合物, 其中式 [1] 所示过渡金属配合物中的 A 和 G 各自独立地由如下结构式中的任一个所表示:



其中 R^5 为卤原子, 具有 1 - 20 个碳原子的烃基或具有 1 - 20 个碳原子的卤代烃基, 而 X^3 为氢原子或卤原子。

4. 根据权利要求 1 的过渡金属配合物, 其中式 [1] 所示过渡金属配合物中的 A 为氧原子。

5. 根据权利要求 1 的过渡金属配合物, 其中式 [1] 所示过渡金属配合物中的 G 由如下结构式所表示:



其中 R^5 为卤原子, 具有 1 - 20 个碳原子的烃基或具有 1 - 20 个碳原子的卤代烃基。

6. 根据权利要求 1 的过渡金属配合物, 其中式 [1] 所示过渡金属配合物中的 G 为硫原子。

7. 根据权利要求 1 的过渡金属配合物, 其中式 [1] 所示过渡金属配合物中的 R^1 为具有 1 - 20 个碳原子的烃基或具有 1 - 20 个碳原子的卤代烃基。

8. 根据权利要求 1 的过渡金属配合物, 其中式 [1] 所示过渡金属配合物中的 X^1 和 X^2 各自为卤原子。

9. 一种烯烃聚合催化剂, 包括根据权利要求 1-8 中任何一项的过渡金属配合物和下述化合物(A):

(A) 如下化合物(A1) - (A3)中的任何一种或其两种或三种的混合物,

(A1) 一种通式 $E_a^1 AlZ_{3-a}$ 表示的有机铝化合物,

(A2) 一种具有通式 $\{-Al(E^2)-O-\}_b$ 表示的结构的环状铝氧烷,

(A3) 一种具有通式 $E^3\{-Al(E^3)-O-\}_c AlE_2^3$ 表示的结构的线性铝氧烷,

其中 $E^1 - E^3$ 各自为具有 1-8 个碳原子的烃基并且所有 E^1 、所有 E^2 和所有 E^3 可相互相同或不同; Z 为氢原子或卤原子; 所有 Z 可相互相同或不同; a 为 0 - 3 的数, b 为 2 或更大的整数, c 为 1 或更大的整数。

10. 一种烯烃聚合催化剂, 包括根据权利要求 1-8 中任何一项的过渡金属配合物及如下化合物(A)和(B):

(A) 如下化合物(A1) - (A3)中的任何一种或其两种或三种的混合物,

(A1) 一种通式 $E_a^1 AlZ_{3-a}$ 表示的有机铝化合物,
 (A2) 一种具有通式 $\{-Al(E^2)-O-\}_b$ 表示的结构的环状铝氧烷,
 (A3) 一种具有通式 $E^3\{-Al(E^3)-O-\}_c AlE_2^3$ 表示的结构的线性铝氧烷,
 其中 $E^1 - E^3$ 各自为具有 1-8 个碳原子的烃基并且所有 E^1 、所有 E^2 和所有 E^3 可相互相同或不同; Z 为氢原子或卤原子; 所有 Z 可相互相同或不同;
 a 为 0 - 3 的数, b 为 2 或更大的整数, c 为 1 或更大的整数,

(B) 如下化合物(B1) - (B3)中的任何一种,

(B1) 一种通式 $BQ^1Q^2Q^3$ 表示的硼化合物,

(B2) 一种通式 $J^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ 表示的硼化合物,

(B3) 一种通式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ 表示的硼化合物,

其中, B 为三价硼原子, Q^1-Q^4 各自为卤原子、具有 1- 20 个碳原子的烃基、具有 1- 20 个碳原子的卤代烃基、具有 1- 20 个碳原子的取代甲硅烷基、具有 1- 20 个碳原子的烷氧基或具有 2- 20 个碳原子的二取代氨基, 它们可以相同或不同; J^+ 为无机或有机阳离子; L 为中性路易斯碱和 $(L-H)^+$ 为布朗斯台德酸。

11. 根据权利要求 9 或 10 的烯烃聚合催化剂, 其中化合物(A)为三乙基铝、三异丁基铝或甲基铝氧烷。

12. 一种生产烯烃聚合物的方法, 包括使用根据权利要求 9-11 中任何一项的烯烃聚合催化剂。

13. 根据权利要求 12 的生产烯烃聚合物的方法, 其中烯烃聚合物为乙烯- α -烯烃共聚物。

说明书

过渡金属配合物，烯烃聚合催化剂 及生产烯烃聚合物的方法

技术领域

本发明涉及一种可用作烯烃聚合催化剂组分的过渡金属配合物，一种烯烃聚合催化剂和一种生产烯烃聚合物的方法。更具体地说，本发明涉及一种可用作烯烃聚合催化剂组分的过渡金属配合物，该配合物具有包括通过一个杂原子相互键连的芳环和环戊二烯基环的配体，该芳环在其取代基中有一个杂原子，涉及一种烯烃聚合催化剂和一种生产烯烃聚合物的方法。

背景技术

已有很多文献涉及使用金属茂配合物生产烯烃聚合物的方法。例如，JP-A-58-19309 公开了使用金属茂配合物和铝氧烷生产烯烃聚合物的方法。该方法存在的问题是，当使用公开的双(环戊二烯基)二氯化锆和甲基铝氧烷的催化剂聚合烯烃时，所得烯烃聚合物的分子量低。

WO 87/02370 的说明书公开了使用具有配体的过渡金属配合物改进上述问题，该配体包括通过硫原子相互键连的两个苯氧基。然而，WO 87/02370 公开的使用 2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯氧基)二氯化钛和甲基铝氧烷的体系和 JP-A-5-230133 公开的使用 2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯氧基)二氯化钛、三异丁基铝和三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐的体系存在的问题是，从工业上考虑，催化活性不令人满意地低，尽管改进了生产的聚合物的分子量。

JP - A - 3 - 163088 公开了一种具有配体的过渡金属配合物，该配体包括由硅原子相互键连的环戊二烯基环和氨基，即(叔丁基氨基)二甲基(四甲基环戊二烯基)硅烷二氯化锆。

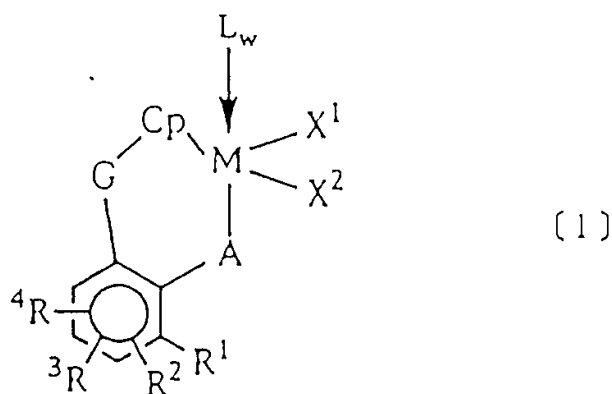
然而，目前尚不存在具有这样一个配体的过渡金属配合物，该配体包

含由硫原子或磷原子相互键连的环戊二烯基环和在其取代基中具有氧原子的芳环。

鉴于此，本发明的目的是提供一种可在工业方法中用作烯烃聚合催化剂组分的过渡金属配合物，该配合物具有包括通过一个杂原子相互键连的芳环和环戊二烯基环，该芳环在其取代基中具有一个杂原子，提供一种高度活泼的烯烃聚合催化剂和一种生产烯烃聚合物的方法。

本发明公开

本发明涉及一种下式[1]表示的过渡金属配合物，一种含该过渡金属配合物的烯烃聚合催化剂和一种使用该催化剂生产烯烃聚合物的方法，



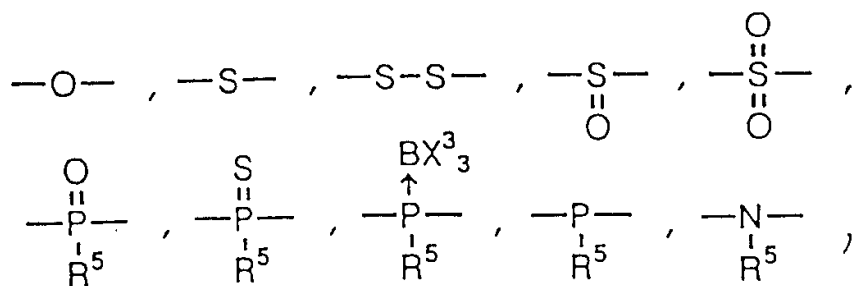
其中 M 为元素周期表第 4 族的过渡金属原子； Cp 为具有环戊二烯型阴离子骨架的基团； A 和 G 各自为含有元素周期表第 15 或第 16 族原子的二价残基且可以相互相同或不同； X¹、X²、R¹、R²、R³ 和 R⁴ 各自独立地为氢原子、卤原子、具有 1 - 20 个碳原子的任意性可有可无地被至少一个卤原子取代的烷基、具有 7 - 20 个碳原子的任意性可有可无地被至少一个卤原子取代的芳烷基、具有 6 - 20 个碳原子的任意性可有可无地被至少一个卤原子取代的芳基、具有 1 - 20 个碳原子的任意性可有可无地被至少一个卤原子取代的取代甲硅烷基、具有 1 - 20 个碳原子的任意性可有可无地被至少一个卤原子取代的烷氧基、具有 7 - 20 个碳原子的任意性可有可无地被至少一个卤原子取代的芳烷氧基、具有 6 - 20 个碳原子的任意性可有可无地被至少一个卤原子取代的芳氧基、或具有 2 - 20 个碳原子的二取代氨基；条件是 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 可任意性可有可无地相互结合形成环； L 为路易斯碱；以及 w 为 0 - 2 的整数。

(1) 过渡金属配合物

在用于本发明的式[1]所示过渡金属配合物中，M是元素周期表第4族的过渡金属原子（无机化学命名，IUPAC，修订版，1989）并优选为钛原子、锆原子和铪原子。

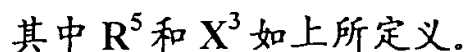
在式[1]所示的过渡金属配合物中，Cp是具有环戊二烯类阴离子骨架的基团。其具体实例包括环戊二烯基、甲基环戊二烯基、二甲基环戊二烯基、三甲基环戊二烯基、四甲基环戊二烯基、乙基环戊二烯基、正丙基环戊二烯基、异丙基环戊二烯基、正丁基环戊二烯基、仲丁基环戊二烯基、叔丁基环戊二烯基、苯基环戊二烯基、三甲基甲硅烷基环戊二烯基、茚基、甲基茚基、二甲基茚基、乙基茚基、正丙基茚基、异丙基茚基、正丁基茚基、仲丁基茚基、叔丁基茚基、苯基茚基、三甲基甲硅烷基茚基、芴基、甲基芴基、二甲基芴基、乙基芴基、二乙基芴基、正丙基芴基、二正丙基芴基、异丙基芴基、二异丙基芴基、正丁基芴基、仲丁基芴基、叔丁基芴基、二正丁基芴基、二仲丁基芴基、二叔丁基芴基、苯基芴基、二苯基芴基、三甲基甲硅烷基芴基和双三甲基甲硅烷基芴基，其中优选环戊二烯基、甲基环戊二烯基、四甲基环戊二烯基、茚基、甲基茚基和芴基。

在式〔1〕所示过渡金属配合物中，A和G各自为含有元素周期表第15或16族原子的二价残基。此类残基例如可为如下结构式所示的二价基团以及用具有1-20个非氢原子的二价基团连接上述二价基团得到的基团：



其中R⁵为卤原子，具有1-20个碳原子的烷基或具有1-20个碳原子的卤代烷基，优选为具有1-20个碳原子的任意性可有可无地被至少一个卤原子取代的烷基、具有7-20个碳原子的任意性可有可无地被至少一个卤原子取代的芳烷基或具有6-20个碳原子的任意性可有可无地被至少一个卤原子取代的芳基；X³为氢原子或卤原子。

A 优选为氧原子，G 优选为如下结构式所示的二价基团：


$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}- \\ | \\ \text{R}^5 \end{array}, \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{P}- \\ | \\ \text{R}^5 \end{array}, \begin{array}{c} \text{BX}_3 \\ | \\ -\text{P}- \\ | \\ \text{R}^5 \end{array}, \begin{array}{c} -\text{P}- \\ | \\ \text{R}^5 \end{array},$$

X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 中的卤原子可以为氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 中的具有1-20个碳原子的烷基可为(例如)甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、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,其中优选的是甲基、乙基、异丙基、叔丁基和戊基。

所有这些烷基可任意性可有可无地被至少一个卤原子如氟原子、氯原子、溴原子和碘原子取代。具有 1-20 个碳原子的被至少一个卤原子取代的烷基可为（例如）氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、溴甲基、二溴甲基、三溴甲基、碘甲基、二碘甲基、三碘甲基、氟乙基、二氟乙基、三氟乙基、四氟乙基、五氟乙基、氯乙基、二氯乙基、三氯乙基、四氯乙基、五氯乙基、溴乙基、二溴乙基、三溴乙基、四溴乙基、五溴乙基、全氟丙基、全氟丁基、全氟戊基、全氟己基、全氟辛基、全氟十二烷基、全氟十五烷基、全氟二十烷基、全氯丙基、全氯丁基、全氯戊基、全氯己基、全氯辛基、全氯十二烷基、全氯十五烷基、全氯二十烷基、全溴戊基、全溴丁基、全溴丙基、全溴己基、全溴辛基、全溴十二烷基、全溴十五烷基和全溴二十烷基。

X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 中的具有7-20个碳原子的芳烷基可为(例如)苄基、(2-甲基苄基)甲基、(3-甲基苄基)甲基、(4-甲基苄基)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、(4,6-二甲基苯基)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、(正十四烷基苯基)甲基、萘甲基和蒽甲基，其中优选苄基。

所有这些芳烷基可任意性可有可无地被至少一个卤原子，如氟原子、氯原子、溴原子和碘原子取代。

X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 中的具有6-20个碳原子的芳基可为(例如)苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、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、乙基苯基、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，其中优选苯基。

所有这些芳基可任意性可有可无地被至少一个卤原子，如氟原子、氯原子、溴原子和碘原子取代。

X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的取代甲硅烷基是指用至少一个烃基取代的甲硅烷基。所述烃基可为(例如)具有1至10个碳原子的烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、异丁基、正戊基、正己基和环己基，和芳基如苯基。具有1至20个碳原子的取代甲硅烷基的例子包括具有1至20个碳原子的单取代甲硅烷基，如甲基甲硅烷基、乙基甲硅烷基和苯基甲硅烷基，具有2至20个碳原子的二取代甲硅烷基，如二甲基甲硅烷基、二乙基甲硅烷基和二苯基甲硅烷基，及具有3至20个碳原子的三取代甲硅烷基如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三正丙基

甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、三正丁基甲硅烷基、三仲丁基甲硅烷基、三叔丁基甲硅烷基、三异丁基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、三正戊基甲硅烷基、三正己基甲硅烷基、三环己基甲硅烷基和三苯基甲硅烷基，其中优选三甲基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基和三苯基甲硅烷基。

所有这些取代甲硅烷基可任意性可有可无地被至少一个卤原子，如氟原子、氯原子、溴原子和碘原子取代。

X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的具有1-20个碳原子的烷氧基可为(例如)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、正十五烷氧基和正二十烷氧基，其中优选甲氧基、乙氧基和叔丁氧基。

这些烷氧基都可任意性可有可无地被至少一个卤原子，如氟原子、氯原子、溴原子和碘原子取代。

X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的具有7-20个碳原子的芳烷氧基可为(例如)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、(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、(2,3,4,6-四甲基苯基)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、萘甲氧基和蒽甲氧基，其中优选苄氧基。

这些芳烷氧基都可任意性可有可无地被至少一个卤原子，如氟原子、氯原子、溴原子和碘原子取代。

X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的芳氧基可为例如具有6-20个碳原子的芳氧基如苯氧基、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。

所有这些芳氧基都可任意性可有可无地被至少一个卤原子，如氟原子、氯原子、溴原子和碘原子取代。

X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的具有2-20个碳原子的二取代氨基是指被两个烃基取代的氨基，其中烃基为(例如)具有2至20个碳原子的烷基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、异丁基、正戊基、正己基和环己基，及芳基如苯基。具有2至20个碳原子的二取代氨基的例子包括二甲氨基、二乙氨基、二正丙氨基、二异丙氨基、二正丁氨基、二仲丁氨基、二叔丁氨基、二异丁氨基、叔丁基异丙基氨基、二正己氨基、二正辛氨基、二正癸氨基、二苯氨基、双三甲基甲硅烷基氨基和双叔丁基二甲基甲硅烷基氨基，其中优选二甲氨基和二乙氨基。

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可任意性可有可无地相互键合形成环。

X^1 和 X^2 各自优选为卤原子、烷基或芳烷基，更优选卤原子。

R^1 优选为具有1-20个碳原子的任意性可有可无地被至少一个卤原子取代的烷基、具有7-20个碳原子的任意性可有可无地被至少一个卤原子取代的芳烷基、具有6-20个碳原子的任意性可有可无地被至少一个卤原子取代的芳基或具有1-20个碳原子的任意性可有可无地被至少一个卤原子取代的取代甲硅烷基。

在式〔1〕所示过渡金属配合物中，L为路易斯碱，其具体实例包括二乙醚，四氢呋喃，二甲基苯胺和三甲基膦；w为0-2的整数。

式〔1〕所示配合物的具体实例包括硫代(环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛，硫代(甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛，硫代(二甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛，硫代(三甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛，硫代(四甲基

环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(乙基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(正丙基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(异丙基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(正丁基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(仲丁基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(叔丁基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(异丁基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(苯基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(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, 硫代(茚基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(甲基茚基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(芴基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(环戊二烯基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(二甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(三甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(四甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(乙基环戊二烯基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(正丙基环戊二烯基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(异丙基环戊二烯基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(正丁基环戊二烯基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(仲丁基环戊二烯基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(叔丁基环戊二烯基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(异丁基环戊二烯基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(苯基环戊二烯基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(茚基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(甲基茚基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(芴基)(3-叔丁基-2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(环戊二烯基)(2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(甲基环戊二烯基)(2-苯氧基)二氯化钛,

硫代(二甲基环戊二烯基)(2-苯氧基)二氯化钛、硫代(三甲基环戊二烯基)(2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(四甲基环戊二烯基)(2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(乙基环戊二烯基)(2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(正丙基环戊二烯基)(2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(异丙基环戊二烯基)(2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(正丁基环戊二烯基)(2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(仲丁基环戊二烯基)(2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(叔丁基环戊二烯基)(2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(异丁基环戊二烯基)(2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(苯基环戊二烯基)(2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)(2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(茛基)(2-苯氧基)二氯化钛, 硫代(甲基茛基)(2-苯氧基)二氯化钛和硫代(苄基)(2-苯氧基)二氯化钛。

过渡金属配合物的实例还包括将上述具体实例中的“钛”变为锆或铪所得的化合物; 将上述实例(包括刚在上面提到的化合物)中的“硫代”变为氧代, 二硫代, N-苯基酰亚胺, 苯基磷化物, 氧化苯基磷或硫代氧化苯基磷所得的化合物; 此外还有将“二氯化物”变为二溴化物, 二甲基, 二乙基或二苄基所得的化合物; 以及其中四氢呋喃在式〔1〕中作为 L 与上述化合物配位键合的那些化合物。

式〔1〕所示过渡金属化合物例如可由以下方法制备。

即, 使 Mg 与其酚羟基已用合适的保护基团(如烷氧基甲基或芳烷基)保护的卤化酚化合物反应, 得到格利雅试剂。然后使该试剂与二卤化磷化合物(如苯基磷酰二氯或二氯化苯基磷)反应, 再与具有环戊二烯骨架的化合物的碱金属盐(如环戊二烯基锂或苄基锂)反应, 得到各种包含通过磷原子相互键连的具有环戊二烯骨架的化合物和酚的化合物, 该酚的羟基已被保护。此外, 当由此得到的化合物的磷原子为配位不饱和时, 该化合物可与各种试剂(如硫)反应, 形成其中磷原子配位饱和的化合物(如具有硫化磷基团的化合物)。然后, 通过适当的方法(如当保护基团为烷氧基甲基时用硫酸水溶液处理)从上述各种包含通过磷原子相互键连的环戊二烯骨架和其羟基已被保护的酚的化合物中除去保护基团, 然后使所得 Cp-磷原子-酚化合物与 2 当量烷基锂(如正丁基锂)反应, 并使反应产物与过渡金属卤化物(如四氯化钛)反应, 从而得到过渡金属配合物。

另外，首先使酚化合物与硫化试剂（如二氯化二硫（disulfur dichloride））反应，得到由二硫代基团桥接的二聚体。该二聚体的酚羟基用合适的官能基团（如三甲基甲硅烷基）保护，然后使溴或类似物与该保护的化合物反应，切断二硫代基团的硫-硫键，并使反应产物例如与具有环戊二烯骨架的化合物的碱金属盐反应，得到各种包含通过硫原子相互键连的化合物（具有环戊二烯骨架）和酚化合物（其羟基已被保护）的化合物。然后以合适方式除去保护基团，使所得产物与 2 当量烷基锂反应，再与过渡金属卤化物反应，从而得到过渡金属配合物。在另一方法中，使该包含通过硫原子相互键连的化合物（具有环戊二烯骨架）和酚化合物（其羟基已被保护）的化合物与能与环戊二烯骨架的一个氢原子反应的过渡金属化合物（如四（二甲氨基）钛）反应，形成 $Cp - M$ 键，并使反应产物与各种卤化试剂（如二甲基氯化铵或氯化氢）在不同条件下反应几次，以除去保护基团，从而得到具有含 $Cp - M -$ 苯氧基结构的环状结构的过渡金属配合物。

（2）有机铝化合物(A)

本发明中使用的化合物(A)可为已知的有机铝化合物，其优选的实例包括选自(A1)通式 $E_a^1 AlZ_{3-a}$ 表示的有机铝化合物、(A2)具有通式 $\{-Al(E^2)-O-\}_b$ 表示的结构的环状铝氧烷和(A3)具有通式 $E^3\{-Al(E^3)-O-\}_c AlE_2^3$ 表示的结构的线性铝氧烷中的任何一种化合物和其两种或三种的混合物，其中 E^1 、 E^2 和 E^3 各自为具有 1-8 个碳原子的烃基并且所有 E^1 、所有 E^2 和所有 E^3 可相互相同或不同，Z 为氢原子或卤原子且所有 Z 可相互相同或不同；a 为 0 - 3 的数，b 为 2 或更大的整数，c 为 1 或更大的整数。

通式 $E_a^1 AlZ_{3-a}$ 表示的有机铝化合物(A1)的具体例子包括三烷基铝，如三甲基铝、三乙基铝、三丙基铝、三异丁基铝和三己基铝；二烷基氯化铝如二甲基氯化铝、二乙基氯化铝、二丙基氯化铝、二异丁基氯化铝和二己基氯化铝；烷基二氯化铝如甲基二氯化铝、乙基二氯化铝、丙基二氯化铝、异丁基二氯化铝和己基二氯化铝；及二烷基氢化铝如二甲基氢化铝、二乙基氢化铝、二丙基氢化铝、二异丁基氢化铝和二己基氢化铝。

这些化合物中优选三烷基铝，更优选三乙基铝和三异丁基铝。

在具有通式 $\{-Al(E^2)-O-\}_b$ 表示的结构的环状铝氧烷(A2)和具有通式

$E^3\{-Al(E^3)-O-\}_c Al E_2^3$ 表示的结构的线性铝氧烷 (A3) 中 E^2 和 E^3 的具体例子包括烷基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基和新戊基; b 为 2 或更大的整数, c 为 1 或更大的整数. 优选 E^2 和 E^3 为甲基和异丁基, b 为 2-40 和 c 为 1-40.

上述铝氧烷可通过各种方法制备. 这些铝氧烷就其制备方法而言无特殊限制, 可使用已知方法制备. 例如, 铝氧烷通过将三烷基铝 (如三甲基铝) 溶于合适的有机溶剂 (如苯或脂族烃) 中, 然后将所得溶液与水接触制备; 或通过将三烷基铝 (例如三甲基铝) 与含结晶水的金属盐 (如水合硫酸铜) 接触制备.

化合物 B

在本发明中, 可将选自 (B1) 通式 $BQ^1Q^2Q^3$ 表示的硼化合物、(B2) 通式 $J^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ 表示的硼化合物和 (B3) 通式 $(L-H)^+ (BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ 表示的硼化合物中的任一化合物用作化合物 (B).

在通式 $BQ^1Q^2Q^3$ 表示的硼化合物 (B1) 中, B 为三价硼原子, Q^1-Q^3 各自为卤原子、含 1-20 个碳原子的烷基、含 1-20 个碳原子的卤代烷基、含 1-20 个碳原子的取代甲硅烷基、含 1-20 个碳原子的烷氧基或含 2-20 个碳原子的二取代氨基, Q_1-Q_3 可以相同或不同. 优选 Q^1-Q^3 各自为卤原子、含 1-20 个碳原子的烷基或含 1-20 个碳原子的卤代烷基.

式 $BQ^1Q^2Q^3$ 表示的硼化合物 (B1) 的具体例子包括三(五氟苯基)甲硼烷、三(2,3,5,6-四氟苯基)甲硼烷、三(2,3,4,5-四氟苯基)甲硼烷、三(3,4,5-三氟苯基)甲硼烷、三(2,3,4-三氟苯基)甲硼烷和苯基双(五氟苯基)甲硼烷, 其中最优选三(五氟苯基)甲硼烷.

在通式 $J^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ 表示的硼化合物 (B2) 中, J^+ 为无机或有机阳离子, B 为三价硼原子, Q^1-Q^4 与上述化合物 (B1) 中 Q^1-Q^3 的定义相同.

对于通式 $J^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ 表示的化合物的具体例子, 无机阳离子 J^+ 为 (例如) 二茂铁鎓(ferrocenium)阳离子、烷基取代二茂铁鎓阳离子和银阳离子, 有机阳离子 J^+ 为 (例如) 三苯基甲基阳离子; $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ 为 (例如) 四(五氟苯基)硼酸根、四(2,3,5,6-四氟苯基)硼酸根、四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸根、四(3,4,5-三氟苯基)硼酸根、四(2,2,4-三氟苯基)硼酸根、苯基双(五氟苯基)硼酸根和四(3,5-双三氟甲基苯基)硼酸根.

它们具体结合的例子包括四(五氟苯基)硼酸二茂铁鎓、四(五氟苯基)硼酸 1,1'-二甲基二茂铁鎓、四(五氟苯基)硼酸银、三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐和三苯甲基四(3,5-双三氟甲基苯基)硼酸盐,其中最优选三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐。

在通式 $(L-H)^+ (BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ 表示的硼化合物(B3)中, L 为中性路易斯碱, $(L-H)^+$ 为布朗斯台德酸, B 为三价硼原子, Q^1-Q^4 与上述化合物(B1)中 Q^1-Q^3 的定义相同。

在通式 $(L-H)^+ (BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ 表示的化合物的具体例子中, 布朗斯台德酸 $(L-H)^+$ 为(例如)三烷基取代铵、N,N-二烷基苯胺离子、二烷基铵和三芳基鏻, $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ 可(例如)与上面描述的相同。

它们具体结合的例子包括四(五氟苯基)硼酸三乙基铵、四(五氟苯基)硼酸三丙基铵、四(五氟苯基)硼酸三正丁基铵、四(3,5-双三氟甲基苯基)硼酸三正丁基铵、四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯胺盐、四(五氟苯基)硼酸 N,N-二乙基苯胺盐、四(五氟苯基)硼酸 N,N-2,4,6-五甲基苯胺盐、四(3,5-双三氟甲基苯基)硼酸 N,N-二甲基苯胺盐、四(五氟苯基)硼酸二异丙基铵、四(五氟苯基)硼酸二环己基铵、四(五氟苯基)硼酸三苯基鏻、四(五氟苯基)硼酸三(甲基苯基)鏻和四(五氟苯基)硼酸三(二甲基苯基)鏻, 其中最优选四(五氟苯基)硼酸三正丁基铵或四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯胺盐。

在本发明中, 通式[1]表示的过渡金属配合物、化合物(A)或化合物(B)可在聚合时以任何所需的顺序加入。此外, 这些化合物的任何所需组合可预先相互接触, 并且所得产品可在聚合时使用。

对于催化剂的各组分用量, 应合适地使用各组分以使化合物(A)与过渡金属配合物的摩尔比为 0.1 至 10,000, 优选 5 至 2,000, 化合物(B)与过渡金属配合物的摩尔比为 0.01 至 100, 优选 0.5 至 10。当以溶液形式使用时对于各催化剂组分的浓度, 应合适地使用各组分以使通式[1]表示的过渡金属配合物的浓度为 0.0001 至 5 mmol/l, 优选 0.001 至 1 mmol/l, 化合物(A)的浓度按 Al 原子计为 0.01 至 500 mmol/l, 优选 0.1 至 100 mmol/l, 化合物(B)的浓度为 0.0001 至 5 mmol/l, 优选 0.001 至 1 mmol/l。

在本发明中, 用于聚合的单体可为各自具有 2 至 20 个碳原子的任一烯烃和二烯烃。还可同时使用两种或多种单体。单体的具体例子包括乙烯、

丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、庚烯-1、辛烯-1、壬烯-1、癸烯-1、5-甲基-2-戊烯-1 和乙烯基环己烯，但本发明不限于这些化合物。构成共聚物的单体的具体例子包括乙烯与丙烯、乙烯与丁烯-1、乙烯与己烯-1 和丙烯与丁烯-1 的混合物，但本发明并不限于这些化合物。

对聚合方法也无特殊限制。可以使用例如溶剂聚合或淤浆聚合（其中使用脂族烃如丁烷、戊烷、己烷、庚烷和辛烷，芳烃如苯和甲苯，或卤代烃如二氯甲烷作为溶剂）和在气相单体中进行的气相聚合，或其中单体在高温和高压下处于超临界状态的高压聚合。此外，聚合可连续或间歇进行。

聚合温度可为-50℃至+300℃，特别优选-20℃至+250℃。聚合压力可为常压至 2000 kg/cm² G，优选常压至 1000 kg/cm² G。聚合时间通常根据预定聚合物种类和反应设备确定，可为 1 分钟至 20 小时。在本发明中，可加入链转移剂如氢气以控制共聚物的分子量。

实施本发明的最佳方式

本发明将参考实施例和比较例详细描述如下，但本发明不限于此。

实施例中给出的聚合物性能由如下方法测定。

- (1) 特性粘度 $[\eta]$: 使用 Ubbelohde 粘度计由 130℃ 的 1,2,3,4-四氢萘溶液测定特性粘度。
- (2) α -烯烃含量: 使用红外分光光度计 (IR - 810, Nippon Bunko Kogyo K. K. 制造) 由乙烯和 α -烯烃的特征吸收峰确定 α -烯烃含量，表达为每 1000 个碳原子的短链支化(SCB)数。
- (3) 共聚物的熔点: 熔点用 Seiko-SSC-5200 在如下条件下测定:
温度升高: 从 -40℃ 至 150℃ (10℃/min)，保持 5 分钟
冷却: 从 150℃ 至 10℃ (5℃/min)，保持 10 分钟
测定: 从 10℃ 至 160℃ (5℃/min)

实施例 1

(1) 过渡金属配合物的合成

(1-1) 合成 2-溴-4-甲基-6-叔丁基苯酚

在氮气氛下，于 0℃ 将 N-溴代琥珀酰亚胺 (22.25g, 125mmol) 的

二甲基甲酰胺 (100ml) 溶液滴加入 2-叔丁基-4-甲基苯酚 (20.53g, 125mmol) 的二甲基甲酰胺 (100ml) 溶液中, 同时搅拌, 将所得反应混合物升至室温并搅拌 5 小时。

减压从反应混合物除去溶剂, 然后将 200ml 水加入残余物中, 并用乙酸乙酯萃取所得混合物 (用 200ml 乙酸乙酯萃取两次)。合并有机溶液层, 用 100ml 饱和氯化钠水溶液洗涤, 然后用无水硫酸镁干燥, 并除去溶剂。残余物用硅胶柱色谱纯化, 得到油状产物。该产物的 ^1H -NMR 光谱数据如下所示。该 NMR 数据通过用 EX-270 (JEOL 造) 测定而得到。

^1H -NMR (CDCl_3 , 270 MHz) δ : 1.39 (s, 9H), 2.25

(s, 3H), 5.62 (s, 1H), 7.00 (s, 1H),

7.15 (s, 1H)

(1-2) 合成 1-溴-2-甲氧基甲氧基-3-叔丁基-5-甲基苯

在氮气氛下, 于 0℃ 将 2-溴-4-甲基-6-叔丁基苯酚 (23.41g, 100mmol) 的 THF (50ml) 溶液滴加入氢化钠 (60%, 5.20g, 130mmol) 的 100ml THF 悬浮液中, 同时搅拌。2 小时后, 将甲氧基甲基氯 (95%, 12.71g, 150mmol) 的 THF (20ml) 溶液滴加入上面所得混合物中, 将所得混合物升至室温并搅拌 10 分钟。将由此得到的反应液冷却至 0℃, 往其中加入 100ml 水, 水层用甲苯萃取 (用 200ml 甲苯萃取两次)。合并有机溶液层, 用 100ml 饱和氯化钠水溶液洗涤, 然后用无水硫酸钠干燥并除去溶剂。残余物用硅胶柱色谱纯化, 得到无色油状物。该油状物的 ^1H -NMR 光谱数据如下所示。该 NMR 数据使用 EX-270 (JEOL 制) 测定。

^1H -NMR (CDCl_3 , 270 MHz) δ : 1.41 (s, 9H), 2.27

(s, 3H), 3.68 (s, 3H), 5.20 (s, 2H),

7.08 (d, 1H, $J=2\text{Hz}$), 7.24 (d, 1H, $J=2\text{Hz}$)

(1-3) 合成 3-叔丁基-2-甲氧基甲氧基-5-甲基苯基溴化镁

在氮气氛下, 于室温将 1-溴-2-甲氧基甲氧基-3-叔丁基-5-甲基苯 (4.31g, 15mmol) 的 THF (30ml) 溶液滴加入含 0.37g (15mmol) 镁和 0.001mg 碘的四氢呋喃 (50ml) 淤浆中, 滴加完成后, 回流反应混合物 1 小时, 得到 3-叔丁基-2-甲氧基甲氧基-5-甲基苯基溴化镁 (15mmol) 的 50ml THF 溶液。

(1-4) 合成 (3-叔丁基-2-甲氧基甲氧基-5-甲基苯基) (茚-9-基) 氧化苯基膦

在氮气氛围下, 于 -78°C 将 3-叔丁基-2-甲氧基甲氧基-5-甲基苯基溴化镁 (15mmol) 的 50ml THF 溶液滴加入苯基膦酰二氯 (2.92g, 15mmol) 的 THF (50ml) 溶液中, 同时搅拌, 将所得混合物升至室温并搅拌 2 小时。冷却所得溶液至 -78°C , 向其中滴加入 9-茚基锂 (15mmol) 的 50ml THF 溶液, 将反应混合物升至室温, 然后搅拌 12 小时。之后加入 50ml 饱和氯化铵水溶液以停止反应。分离有机层, 用甲苯萃取水层 (用 50ml 甲苯萃取两次)。合并有机层, 用 50ml 饱和氯化钠水溶液洗涤, 用无水氯化镁干燥, 然后除去溶剂。残余物由硅胶柱色谱纯化, 得到 0.55g 黄白色晶体。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz) δ : 1.58 (s, 9H), 2.19

(s, 3H), 3.75 (s, 3H), 5.22 (d, 1H, $J=4\text{Hz}$),

5.76 (d, 1H, $J=27\text{Hz}$), 6.24 (d, 1H, $J=4\text{Hz}$),

6.72 (d, 2H, $J=8\text{Hz}$), 6.76 (dd, 2H, $J=12, 1\text{Hz}$),

6.92 (dt, 2H, $J=8.3\text{Hz}$), 7.05 (dd, 1H,

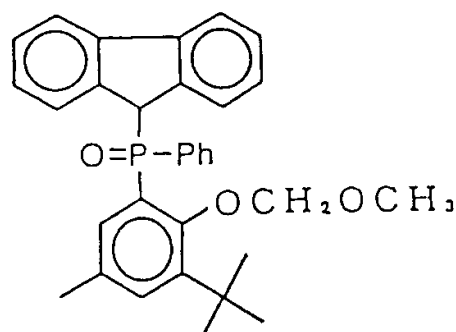
$J=8, 7\text{Hz}$), 7.2-7.4 (m, 4H), 7.45 (dd, 2H,

$J=12, 2\text{Hz}$), 7.57 (d, 1H, $J=8\text{Hz}$),

8.11 (dd, 1H, $J=7, 2\text{Hz}$)

m.p. $234-236^{\circ}\text{C}$

由以上数据可确定所得黄白色晶体为 (3-叔丁基-2-甲氧基甲氧基-5-甲基苯基) (茚-9-基) 氧化苯基膦, 具有如下结构式:



(1-5) 合成 (3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基) (茚-9-基) 氧化苯基膦

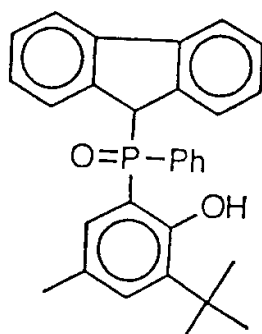
将 (3-叔丁基-2-甲氧基甲氧基-5-甲基苯基) (苄-9-基) 氧化苯基膦 (1.7g) 溶于氯仿 (100ml), 然后向其中加入甲醇 (10ml)、水 (10ml) 和硫酸 (1ml) 的混合溶液, 并在室温下搅拌所得混合物 8 小时。

然后, 通过加入 10 % 氢氧化钠水溶液中和混合物, 减压蒸除溶剂, 向所得残余物中加入水 (150ml), 用氯仿 (10ml) 萃取所得混合物两次。合并所得有机层, 用无水硫酸镁干燥, 然后蒸除溶剂。

所得残余物用硅胶柱色谱处理, 得到 1.31g 具有以下结构式的 (3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基) (苄-9-基) 氧化苯基膦。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz) δ : 1.25 (s, 9H), 1.92 (s, 3H), 5.11 (d, 1H, $J=20\text{Hz}$), 5.89 (dd, 1H, $J=13, 2\text{Hz}$), 6.78 (dd, 1H, $J=8, 1\text{Hz}$), 7.02 (d, 1H, $J=2\text{Hz}$), 7.07 (ddd, 1H, $J=8, 8, 1\text{Hz}$), 7.21 (ddd, 1H, $J=8, 8, 1\text{Hz}$), 7.33 (ddd, 2H, $J=7, 7, 7\text{Hz}$), 7.5-7.6 (m, 3H), 7.66 (ddd, 3H, $J=7, 7, 7\text{Hz}$), 7.82 (dd, 1H, $J=11, 2$), 7.85 (dddd, 1H, $J=11, 1, 1, 1\text{Hz}$), 11.14 (s, 1H).

m.p. 237-240°C



(1-6) 合成氧化苯基膦 (苄基) (3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基) (四氢呋喃) 二氯化钛

在搅拌下于 0 °C 将正丁基锂的 1.72mol/l 己烷溶液 (0.6ml, 1mmol) 滴加入 (3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基) (苄-9-基) 氧化苯基膦 (0.226g, 0.5mmol) 的二乙醚 (20ml) 溶液中, 将所得混合物逐渐升至室温, 并再搅拌 12 小时。过滤收集由此形成的白色沉淀并用二乙醚洗涤,

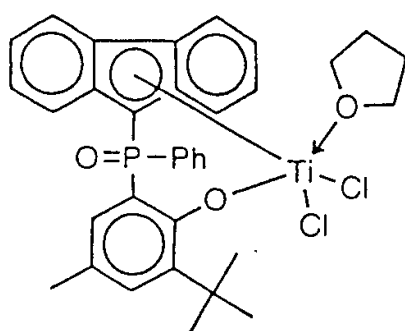
得到白色粉末。然后将 10ml THF 加入粉末中，形成氧化苯基膦（苄基）（3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基）二锂的 THF 溶液。

在一个分开的反应容器中，将四氯化钛的 1mol/l 甲苯溶液（0.5ml, 0.5mmol）加入 10ml 冷冻（-196℃）THF 中。将所得混合物升温至 -78℃，得到黄色溶液。向该溶液中滴加氧化苯基膦（苄基）（3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基）二锂的上述 THF 溶液，将所得溶液升至室温，同时搅拌 12 小时。

从由此形成的深红色溶液中除去溶剂，并用甲苯萃取残余物。浓缩母液，然后向其中加入 10ml 正己烷，过滤收集由此形成的沉淀，并用正己烷洗涤，得到 0.10g 橙色粉末。该粉末的 ^1H -NMR 光谱数据如下所示。该 NMR 数据通过使用 EX-270（JEOL 制）测得。

^1H -NMR (C_6D_6 , 270 MHz) δ : 1.42 (m, 4H), 1.80 (s, 9H), 2.02 (m, 3H), 4.10 (m, 4H), 5.75 (d, 1H, $J=26\text{Hz}$), 6.31 (dd, 1H, $J=12$, 1Hz), 6.70-7.16 (m, 4H), 7.69 (dd, 1H, $J=7$, 1Hz)

从该 ^1H -NMR 数据确定所得橙色粉末为氧化苯基膦（苄基）（3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基）（四氢呋喃）二氯化钛。收率为 32%。



（2）聚合

在减压下干燥装有搅拌器的内体积为 0.4l 的高压釜，并用氩气置换内部气氛。然后向其中加入 170ml 甲苯作溶剂和 30ml 己烯-1 作 α -烯烃，并将反应器升温至 80℃。温度上升之后，将乙烯供入反应器中，同时将乙烯压力控制在 12kg/cm^2 。体系内部稳定之后，依次向反应器中加入 1.0mmol 三异丁基铝，5.0 μmol 上面（1）中合成的氧化苯基膦（苄基）（3-叔

丁基-5-甲基-2-苯氧基)(四氢呋喃)二氯化钛和 $15.0\mu\text{mol}$ 三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐。温度控制在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行聚合 30 分钟。

聚合结果是以 $5.72 \times 10^5\text{ g/mol}$ 钛/小时的速率生产乙烯-己烯-1 共聚物, 其 SCB 为 14.3, $[\eta]$ 为 6.69, 熔点为 $117.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

比较例 1

(1) 聚合

在减压下干燥装有搅拌器的内体积为 400 ml 的高压釜, 并用氩气置换内部气氛。然后向其中加入 170 ml 甲苯作溶剂和 30 ml 己烯-1 作 α -烯烃, 并将反应器升温至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。温度上升之后, 将乙烯供入反应器中, 同时将乙烯压力控制在 6 kg/cm^2 。体系内部稳定之后, 依次向反应器中加入 0.25 mmol 三乙基铝, $5.0\mu\text{mol}$ 根据 WO87/02370 和 JP-A-5-230133 中所述方法合成的 2, 2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯氧基)二氯化钛和 $15.0\mu\text{mol}$ 三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐。温度控制在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行聚合 60 分钟。

聚合结果是以 $2.9 \times 10^4\text{ g/mol}$ 钛/小时的速率生产乙烯-己烯-1 共聚物, 其 SCB 为 26.1, $[\eta]$ 为 3.78, 熔点为 $116.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

实施例 2

(1-1) 合成双(3-叔丁基-5-甲基-2-苯酚)-1-二硫化物

在氩气氛下, 在装有搅拌器的 Schlenk 管中, 将 8.49 g (26.3 mmol) 二氯化二硫溶于 40 ml 己烷中。在 30 分钟内于冰冷却下向该溶液中加入 18.49 g (5.18 mmol) 2-叔丁基对甲酚的 20 ml 己烷溶液, 并室温搅拌所得混合物 6 小时。然后减压蒸除溶剂, 得到 10.62 g 黄色固体。将该固体溶于 20 ml 己烷中, 并将该溶液冷却, 分离成沉淀的浅黄色固体和黄色溶液。分离收集黄色溶液, 并减压蒸除溶剂, 得到 8.4 g 黄色固体。该黄色固体通过在硅胶柱(硅胶 60, Merck Ltd.)上用己烷-苯混合溶液(己烷: 苯 = 5:1)洗脱并从所得级分除去溶剂而提纯, 得到 3.47 g 黄色固体。该固体的 ^1H -NMR (CDCl_3 溶剂)数据如下所示。该 NMR 数据使用 AC-200 (200 MHz) (Bruker Ltd.制)测定。

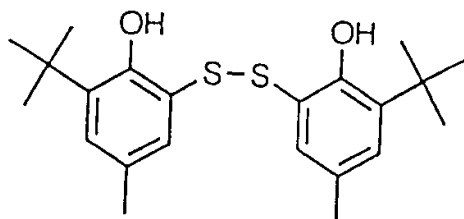
δ : 1.37 (s, 9H), 2.19 (s, 3H), 6.53 (s, 1H),

6.99 (d, 1H), 7.11 (d, 1H)。

另外, ^{13}C - NMR (CDCl_3 溶剂) 数据如下所示。

δ : 20.51, 29.38, 35.03, 120.63, 129.07, 131.39,
133.92, 136.31, 153.20

从 ^1H - 和 ^{13}C - NMR 数据确定所得黄色固体为具有以下结构式的双 (3 - 叔丁基 - 5 - 甲基 - 2 - 苯酚) - 1 - 二硫化物。收率为 34.4 %。

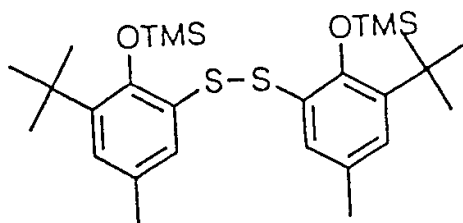


(1 - 2) 合成双 (3 - 叔丁基 - 5 - 甲基 - 2 - 苯酚 - 三甲基甲硅烷基醚) - 1 - 二硫化物

在氮气气氛下, 在装有搅拌器的 Schlenk 管中, 将 3.33g (8.45mmol) 双 (3 - 叔丁基 - 5 - 甲基 - 2 - 苯酚) - 1 - 二硫化物溶于 30ml THF, 然后向其中加入 2.20ml (17.4mmol) 氯代三甲基硅烷, 再将所得混合物冰冷。再向其中加入 2.4ml (17.2mmol) 三乙胺, 所得混合物逐渐回升到室温并室温搅拌 2 小时。混合物变为浅黄色悬浮液之后, 减压蒸除溶剂, 得到浅黄色固体。将该浅黄色固体溶于 50ml 乙醚, 所得溶液用 20ml 蒸馏水洗涤两次并用 20ml 饱和氯化钠水溶液洗涤一次, 然后用无水硫酸钠干燥 2 小时并过滤。减压下从滤液汽提溶剂, 得到 4.31g 黄色固体。该固体的 ^1H - NMR (CDCl_3 溶剂) 数据如下所示。该 NMR 数据采用 AC - 200 (200MHz) (Bruker Ltd.制造) 测定。

δ : 0.37 (s, 9H), 1.36 (s, 9H), 2.19 (s, 3H),
7.04 (d, 1H), 7.10 (d, 1H)。

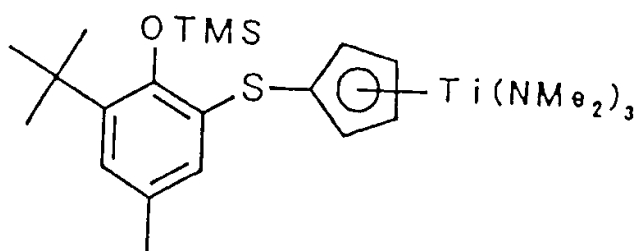
从这些 ^1H - NMR 数据确定所得黄色固体为具有如下结构式的双 (3 - 叔丁基 - 5 - 甲基 - 2 - 苯酚 - 三甲基甲硅烷基醚) 二硫化物。收率为 94.5 %。



溶液中的溶剂，得到 95mg 棕色焦油。该焦油的 ^1H - NMR (C_6D_6 溶剂) 用 AC - 200 (200MHz) (Bruker Ltd.制造) 测定。由此得到的 NMR 数据如下所示。

δ : 0.575 (s, 9H), 1.46 (s, 9H), 2.05 (s, 3H),
3.14 (s, 18H), 5.94 (t, 2H), 6.14 (t, 2H),
6.86 (d, 1H), 6.99 (d, 1H).

从 ^1H - NMR 数据确定所得焦油为具有如下结构式的 (6 - 叔丁基 - 4 - 甲基 - 2 - 三甲基甲硅烷氧基苯硫基) (环戊二烯基) (三 (二甲氨基)) 钛。收率为 100 %。

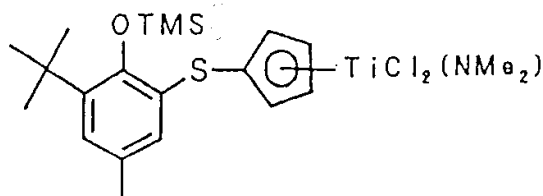


(1 - 5) 合成 (6 - 叔丁基 - 4 - 甲基 - 2 - 三甲基甲硅烷氧基苯硫基) (环戊二烯基) (二甲氨基) 二氯化钛

在装有搅拌器的 Schlenk 管中放入 270mg (0.505mmol) (6 - 叔丁基 - 4 - 甲基 - 2 - 三甲基甲硅烷氧基苯硫基) (环戊二烯基) (三 (二甲氨基)) 钛和 123mg (1.51mmol) 二甲基氯化铵，然后在真空下向其中转入 8ml 二氯甲烷。于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌所得溶液 4 小时，再在室温下搅拌 2 小时。之后，减压蒸除溶剂，得到 303mg 棕色焦油。该焦油的 ^1H - NMR (CDCl_3 溶剂) 用 Bruker Ltd.制造的 AC - 200 (200MHz) 测定。如此所得数据如下所示。

δ : 0.324 (s, 9H), 1.37 (s, 9H), 2.24 (s, 3H),
6.17 (t, 2H), 6.51 (t, 2H), 7.17 (d, 1H),
7.28 (d, 1H).

由 ^1H - NMR 数据确定上面所得焦油为具有如下结构式的 (6 - 叔丁基 - 4 - 甲基 - 2 - 三甲基甲硅烷氧基苯硫基) (环戊二烯基) (二甲氨基) 二氯化钛。收率为 100 %。

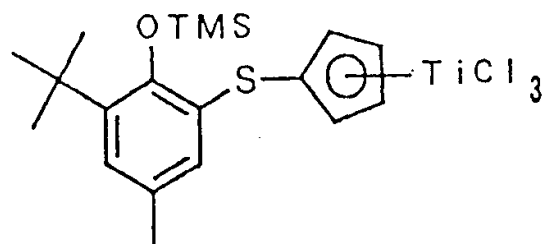


(1-6) 合成(6-叔丁基-4-甲基-2-三甲基甲硅烷氧基苯硫基)(环戊二烯基)三氯化钛

向置于装有搅拌器的 Schlenk 管中的含干燥氯化氢的 15ml 氯仿中于 0℃ 加入 270mg (0.505mmol) (6-叔丁基-4-甲基-2-三甲基甲硅烷氧基苯硫基)(环戊二烯基)(二甲氨基)二氯化钛。所得溶液于 0℃ 搅拌 30 分钟, 再于室温搅拌 2 小时。使用硅藻土过滤所得悬浮液。然后减压蒸除溶剂, 得到 303mg 棕色焦油。使用 Bruker Ltd. 制造的 AC-200 (200MHz) 测定该焦油的 ^1H -NMR (CDCl_3 溶剂)。所得数据如下所示。

δ : 1.40 (s, 9H), 2.31 (s, 3H), 3.88 (s, 3H),
6.67 (t, 2H), 6.78 (t, 2H), 7.26 (d, 1H),
7.31 (d, 1H).

由 ^1H -NMR 数据确定上面所得焦油为具有如下结构式的(6-叔丁基-4-甲基-2-三甲基甲硅烷氧基苯硫基)(环戊二烯基)三氯化钛。收率为 100%。



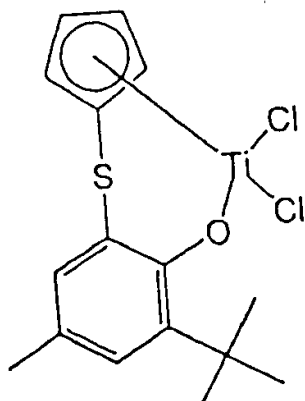
(1-7) 合成硫代(环戊二烯基)(6-叔丁基-4-甲基-2-苯氧基)二氯化钛

向置于装有搅拌器的 Schlenk 管中的含有干燥氯化氢的 15ml 二乙醚中于 0℃ 加入 88.4mg (0.182mmol) (6-叔丁基-4-甲基-2-三甲基甲硅烷氧基苯硫基)(环戊二烯基)三氯化钛。所得溶液于 0℃ 下搅拌 1 分钟, 再于室温下搅拌 16 小时。使用硅藻土过滤所得悬浮液。然后减压蒸除溶剂, 得到 46.0mg 棕色焦油。使用 Bruker Ltd. 制造的 AC-200 (200MHz) 测定该焦油的 ^1H -NMR (CDCl_3 溶剂)。如此得到的数据如下所示。

δ : 1.45 (s, 9H), 2.25 (s, 3H), 6.17 (t, 2H),

6.92 (t, 2H), 7.21 (d, 1H), 7.26 (d, 1H).

由 ^1H - NMR 数据确定上面得到的焦油为具有如下结构式的(硫代(环戊二烯基))(6-叔丁基-4-甲基-2-苯氧基)二氯化钛. 收率为 67.0 %.



(2) 聚合

通过按与实施例 1 (2) 相同的方式聚合乙烯和己烯-1, 可得到乙烯-己烯-1 共聚物.

工业应用性

如前所述, 根据本发明, 提供了一种可在工业方法中用作烯烃聚合催化剂组分的过渡金属配合物, 该配合物具有一种包含通过含第 15 或 16 族原子的二价残基相互键连的芳环和环戊二烯基环的配体, 该芳环在其取代其中带有第 15 或 16 族杂原子. 此外, 通过使用含该配合物的催化剂, 可以良好效率生产具有高分子量和窄组成分布的烯烃聚合物, 特别是线性低密度聚乙烯.