

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C08F 10/00
C08F 4/655



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01806302.0

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1196719C

[22] 申请日 2001.1.11 [21] 申请号 01806302.0

[30] 优先权

[32] 2000.1.12 [33] US [31] 09/481,629

[32] 2001.1.3 [33] US [31] 09/753,699

[86] 国际申请 PCT/US2001/001028 2001.1.11

[87] 国际公布 WO2001/051526 英 2001.7.19

[85] 进入国家阶段日期 2002.9.9

[71] 专利权人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 D·S·威廉斯

审查员 王磊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 郭广迅

权利要求书 3 页 说明书 42 页

[54] 发明名称 包括二齿配体的前催化剂、催化剂体系及其在烯烃聚合中的用途

[57] 摘要

本发明描述了固体前催化剂、结合了所述固体前催化剂的催化剂体系以及所述催化剂体系在烯烃聚合和共聚中的用途。

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

1. 一种通过使以下 i) 与 ii) 接触来制备的固体前催化剂, 其中:
- 5 i) 通过使至少一种经验式 MX_4 表示的过渡金属化合物与至少一种式 $L_xER_nY_mH_p$ 表示的烷基化剂在至少一种非质子溶剂中反应而获得的可溶性物种, 其中, 在式 MX_4 中, M 选自钛、锆和铪, X 为选自氟、氯、溴和碘的卤素, 在式 $L_xER_nY_mH_p$ 中, L 各自独立为通过两个选自氧、硫、硒、碲、氮、磷、砷、锑和铋原子或其混合物的原子连接到 E 上的单阴离子二齿配体, E 选自硼、铝、镓和铟, R 各自独立为烷基,
- 10 Y 各自独立为单阴离子单齿配体, $0 < x \leq 2$, $n > 0$, $m \geq 0$, $p \geq 0$, 并且 $x+n+m+p=3$, 其中 x、n、m 和 p 为整数, 和
- ii) 载体。
2. 权利要求 1 的固体前催化剂, 其中所述烷基化剂的存在量使得其与过渡金属化合物的摩尔比为 0.1 到 100。
- 15 3. 权利要求 1 的固体前催化剂, 其中所述 M 为钛。
4. 权利要求 3 的固体前催化剂, 其中所述 MX_4 为四氯化钛。
5. 权利要求 1 的固体前催化剂, 其中所述至少一种烷基化剂为经验式 $L_xER_nY_mH_p$ 表示的有机金属化合物, 所述有机金属化合物可将 MX_4 烷基化,
- 20 在式 $L_xER_nY_mH_p$ 中
- L 各自独立为通过两个选自氧、硫、硒、碲、氮、磷、砷、锑和铋原子或其混合物的原子连接到 E 上的单阴离子二齿配体;
- E 选自硼、铝、镓和铟,
- R 各自独立为烷基,
- 25 Y 各自独立为单阴离子单齿配体,
- $0 < x \leq 2$, $n > 0$, $m \geq 0$, $p \geq 0$, 并且
- $x+n+m+p=3$, 其中 x、n、m 和 p 为整数。
6. 权利要求 5 的固体前催化剂, 其中所述 E 为铝。

7. 权利要求 1 的固体前催化剂,其中将所述可溶性物种沉积在载体上。

8. 权利要求 1 的固体前催化剂,其中所述载体选自无机氧化物和无机卤化物。

5 9. 一种通过使以下 i)与 ii)接触来制备的固体前催化剂,其中:

i) 通过使至少一种经验式 MX_4 表示的过渡金属化合物与至少一种式 $L_xER_nY_mH_p$ 表示的烷基化剂和至少一种内电子给体在至少一种非质子溶剂中反应而获得的可溶性物种,其中,在式 MX_4 中, M 选自钛、锆和铪, X 为选自氟、氯、溴或碘的卤素,在式 $L_xER_nY_mH_p$ 中, L 各自独立为通过两个选自氧、硫、硒、碲、氮、磷、砷、锑和铋原子或其混合物的原子连接到 E 上的单阴离子二齿配体, E 选自硼、铝、镓和铟, R 各自独立为烷基, Y 各自独立为单阴离子单齿配体, $0 < x \leq 2$, $n > 0$, $m \geq 0$, $p \geq 0$, 并且 $x+n+m+p=3$, 其中 x、n、m 和 p 为整数, 和

10 ii)载体。

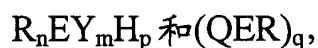
15 10. 一种催化剂体系,所述催化剂体系包括:

i) 权利要求 1 的固体前催化剂, 和

ii)至少一种助催化剂。

11. 权利要求 10 的催化剂体系,其中所述至少一种助催化剂为可在烯烃聚合或共聚中活化所述固体前催化剂的有机金属化合物。

20 12. 权利要求 11 的催化剂体系,其中所述至少一种助催化剂选自具有以下经验式的有机金属化合物:



其中,

R 各自独立为烷基;

25 E 选自硼、铝、镓和铟;

Y 各自独立为单阴离子单齿配体;

Q 选自 -O-、-S-、-N(R)-、-N(OR)-、-N(SR)-、-N(NR₂)-、-N(PR₂)-、-P(R)-、-P(OR)-、-P(SR)-和 -P(NR₂)-;

$n > 0$, $m \geq 0$, $p \geq 0$, 并且 $n+m+p=3$; 和

$q \geq 1$, 其中 n 、 m 、 p 和 q 为整数。

13. 权利要求 12 的催化剂体系, 其中所述 E 为铝。

14. 权利要求 13 的催化剂体系, 其中所述助催化剂为三烷基铝
5 化合物。

15. 权利要求 10 的催化剂体系, 其中所述助催化剂的存在量使得其与所述固体前催化剂的过渡金属的摩尔比为 0.1 到 1000。

16. 一种催化剂体系, 所述催化剂体系包括:

i) 权利要求 9 的固体前催化剂, 和

10 ii) 至少一种助催化剂。

17. 一种用于聚合至少一种或多种烯烃的方法, 所述方法包括在聚合条件下, 将至少一种或多种烯烃与权利要求 10 的催化剂体系接触。

18. 一种用于聚合至少一种或多种烯烃的方法, 所述方法包括在
15 聚合条件下, 将至少一种或多种烯烃与权利要求 16 的催化剂体系接触。

包括二齿配体的前催化剂、催化剂体系
及其在烯烃聚合中的用途

5

发明领域

本发明涉及有机金属化学的领域。具体地说，本发明涉及某种特别可用于烯烃聚合或共聚作用的新型载体上的有机金属固体前催化剂(procatalyst)和催化剂体系。

10

发明背景

一种制备聚乙烯聚合物的特别有用的聚合方法为气相法。在美国专利号 3,709,853; 4,003,712、4,011,382、4,302,566、4,543,399、4,882,400、5,352,749 和 5,541,270 以及加拿大专利 991,798 号和比利时专利 839,380 号给出了这样的例子。

15

本领域熟知用于聚合烯烃的齐格勒-纳塔型催化剂体系，并且至少从美国专利号 3,113,115 发布之后就已知道这种体系。其后，发布了许多关于新型或改进的齐格勒-纳塔型催化剂的专利。这些专利的例子有美国专利号 3,594,330、3,676,415、3,644,318、3,917,575、4,105,847、4,148,754、4,256,866、4,298,713、4,311,752、4,363,904、4,481,301 和重新发布的 33,683。

20

这些专利公开了齐格勒-纳塔型催化剂(本文称为 ZNCs)，众所周知这类催化剂一般由包括含过渡金属的前催化剂(一般包含钛)、有机金属助催化剂(一般为有机铝化合物)的催化剂体系组成。任选与所述催化剂一起使用的有活化剂(例如卤代烃)和活性改性剂(例如电子给体)。

25

在最早的涉及用于烯烃聚合的‘齐格勒-纳塔’催化剂的专利中，为了提供还原的固体，可用烷基金属处理卤化钛，所述还原的固体

主要由 $TiCl_3$ 组成并且一般掺和了反应的副产物。在这些体系中，形成了主要为 $TiCl_3$ 的固体，用做烯烃聚合的前催化剂。有几类专利描述了固体 $TiCl_3$ 的制备。

也描述了可溶性齐格勒-纳塔催化剂。美国专利 4,366,297 号描述了用还原剂处理 $TiCl_4$ 的醚加合物以提供可溶性 $TiCl_3$ 物种的方法，
5 还提出在没有醚时可形成沉淀物。美国专利 3,862,257 号描述了 $TiRCl_3 \cdot AlCl_3$ 的烃溶液，其中为了在溶液法中提供低分子量蜡，可通过加入改性剂除去 $AlCl_3$ 。美国专利 4,319,010 号描述了在高于 $110^\circ C$ 下使用可溶性催化剂制剂聚合烯烃的溶液法，该方法包括使钛(IV)化
10 合物与由烷基铝增溶的镁化合物的反应产物反应，而美国专利 4,540,756 号证明了烷基铝活化剂与由羧酸镁增溶的四价过渡金属盐的反应产物的活性，其中四价过渡金属盐具体指 $TiCl_4$ 。美国专利 5,037,997 号描述了由 $Ti(OR)_4 + AlR_3 + MgR_2$ 的反应形成的乙烯的二聚催化剂，其活性小于 $10Kg/g Ti \cdot h$ 。美国专利 5,039,766 和 5,134,104
15 号描述了可溶性酰胺钛(titanium amido)催化剂，在存在底物烯烃时与烷基铝活化剂或铝氧烷反应。

几个专利描述了其它的载体上的可溶性催化剂。美国专利 3,634,384 号描述了在低温下制备可溶性卤化钛/烷基铝物种，往其中加入羟基化的固体载体，从而形成了 $Mg-O-Ti$ 共价键。美国专利
20 3,655,812 号描述了相似的方法，通过在芳烃溶剂中生成还原钛物种并且加入卤化镁载体以增加活性。美国专利 4,409,126 号描述了通过含烷氧基过渡金属化合物与有机金属化合物的反应而获得的烃可溶的反应产物，该反应产物可用于制备烯烃聚合催化剂。在美国专利 5,320,994 号中描述了这个催化剂的变化，其中将烷氧基钛与烷基铝
25 反应，随后加入镁化合物，在反应条件下形成 $MgCl_2$ 。这个例子还详细说明了 α 、 ω -二卤代烷在防止过度还原成 $TiCl_2$ 方面的重要性。

美国专利 2,981,725 号论述了 $TiCl_4$ 与各种载体(如碳化硅)的反应，接着用助催化剂 $AlEt_2Cl$ 处理。载体上的催化剂与在非载体上的

沉淀催化剂比较显示出少于两个因子的改进。美国专利 4,426,315 号描述了类似的载体上的催化剂的制备，其中将钛和铝化合物同时加到载体的淤浆中，任何反应仅在所述载体存在下发生。

已知某些可溶或“液体”的齐格勒-纳塔催化剂体系利用了钛螯合物。例如，美国专利 3,737,416 和 3,737,417 号描述了钛螯合物与卤化剂的反应，接着用烷基铝活化以提供将 α -烯烃和丁二烯共聚的催化剂。这些活化作用在低至 -78°C 的温度和存在单体下实施。美国专利 3,652,705 号仅要求保护膦电子给体在用有机铝化合物处理前与 TiCl_4 反应的用途。优选将这些催化剂用于芳烃溶液或淤浆。美国专利 4,482,639、4,603,185 和 4,727,123 号描述了带有单阴离子三齿螯合配体的双金属络合物，该络合物采用烷基铝活化以聚合烯烃、炔和二烯。美国专利 5,021,595 号描述了基于二齿螯合配体的可溶性三价金属(特别是钒)络合物的催化剂。这些可溶性络合物通过三价金属卤化物与包括酸性氢的化合物反应来制备，并且用烷基铝活化用于聚合烯烃。美国专利 5,378,778 号报道了将酰胺钛与具有酸性氢的有机含氧化合物反应，随后用烷基铝通过原位活化来给出高活性、非载体上的烯烃聚合催化剂。美国专利 5,840,646 号报道了具有螯和的双(烷氧基)(bis(alkoxide))配体的 Ti、Zr 或 Hf 的二烷基络合物，其中受限的(tethered)路易斯碱连在所述配体的骨架上。这些化合物可在存在生成阳离子络合物的活化剂下用于聚合烯烃，其中活化剂的例子有三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐或甲基铝氧烷。

烷基铝通常用作齐格勒-纳塔催化剂的活化剂或助催化剂，并且一些化合物的例子具有 $\text{AlR}_{3-n}\text{L}_n$ ($n=1$ 或 2) 的形式，其中 L 各自为单阴离子配体。美国专利 3,489,736 号举例说明了各种包括羧酸酰胺的铝氮化合物的用途，其可与作为路易斯酸的卤化铝联合用作齐格勒-纳塔催化剂(如 TiCl_3)的助催化剂。美国专利 3,723,348 号描述了带活化剂的钒化合物的用途，其中所述活化剂可为烯醇铝、酰胺、羧化物或乙酰丙酮化物。美国专利 3,786,032 号用有机铝或有机锌与脞或

羟基酯的反应产物作为活化剂。美国专利 3,883,493 号用氨基甲酸铝与另一种有机铝化合物联合作助催化剂。与在美国专利 3,948,869 号中报道的一样, 可用钛或钒卤化物、三烷基铝和少量二硫化碳的混合物聚合共轭二烯。美国专利 4,129,702 号公开了作为齐格勒-纳塔催化剂(任选吸附在载体上)的活化剂的羧酸酰胺的铝盐或锌盐在聚合乙烯基卤化物或亚乙烯基二卤化物中的用途, 指出改进之处在于老化助催化剂以除去异氰酸酯。美国专利 5,468,707 号描述了二齿、二阴离子的第 13 族元素化合物作为助催化剂的用途。美国专利 5,728,641 号也描述了儿茶酸铝(aluminum catecholate)化合物作为四组分催化体系中的一个组分的用途, 其中该体系包括具有两个或多个共轭双键的有机环状化合物。

铝螯合物也可用作外电子给体。美国专利 3,313,791 号公开了作为外电子给体的乙酰丙酮酸根合(acetylacetonato)烷氧基铝与三氯化钛和烷基铝二卤化物催化体系的用途。美国专利 3,919,180 号讨论了外电子给体的用途, 所述外电子给体可为结合了钛催化剂或铝助催化剂的双配位基。美国专利 5,777,120 号描述了作为烯烃聚合的单活性部位催化剂的阳离子 aluminum amidinate 化合物的用途。

美国专利 3,534,006 号描述了用双(二烷基铝氧基(aluminoxy))烷化合物活化的包括第 4-6 族金属化合物的催化剂。该专利还要求保护另外的外电子给体或助催化剂的用途, 其中另外的外电子给体或助催化剂包括范围广泛的含氮化合物。美国专利 4,195,069 号描述了具有络合剂的 $TiCl_4$ 络合物与具有络合剂的有机铝络合物的相互作用。这种相互作用导致将 $TiCl_4$ 还原成 $TiCl_3$ 沉淀。

25 发明概述

通过至少一种经验式 MX_4 的过渡金属化合物与至少一种式 $L_xER_nY_mH_p$ 的烷基化剂在至少一种非质子溶剂中反应以提供可溶性物种, 随后将所述可溶性物种与载体接触来制备固体前催化剂, 在式

5 MX_4 中, M 为钛、钪或锆, X 为氟离子、氯离子、溴离子或碘离子, 在式 $L_xER_nY_mH_p$ 中, L 各自独立为通过两个选自氧、硫、硒、碲、氮、磷、砷、锑和铋或其混合物的原子连接到 E 上的单阴离子二齿配体, E 为硼、铝、镓或铟, R 各自独立为烷基, Y 各自独立为单阴离子单齿配体, $0 < x \leq 2$, $n > 0$, $m \geq 0$, $p \geq 0$, 并且 $x+n+m+p=3$ 。得到的固体前催化剂与助催化剂一起提供了适合聚合或共聚烯烃的催化剂体系。

发明的详细描述

10 通过至少一种经验式 MX_4 的过渡金属化合物与至少一种式 $L_xER_nY_mH_p$ 的烷基化剂在至少一种非质子溶剂中反应以提供可溶性物种, 随后将所述可溶性物种与载体接触来制备固体前催化剂, 在式 MX_4 中, M 为钛、钪或锆, X 为氟离子、氯离子、溴离子或碘离子, 在式 $L_xER_nY_mH_p$ 中, L 各自独立为通过两个选自氧、硫、硒、碲、氮、磷、砷、锑和铋或其混合物的原子连接到 E 上的单阴离子二齿配体, E 为硼、铝、镓或铟, R 各自独立为烷基, Y 各自独立为单阴离子单齿配体, $0 < x \leq 2$, $n > 0$, $m \geq 0$, $p \geq 0$, 并且 $x+n+m+p=3$ 。将所述可溶性物种与载体接触包括在载体上沉积所述可溶性物种。优选 MX_4 为 $TiCl_4$ 。得到的固体前催化剂与助催化剂一起提供了适合聚合或共聚烯烃的催化剂体系。

15

20

此处提及的所有元素周期表的各族的元素可参见 1985 年在 “Chemical and Engineering News”, 63(5), 27 中发表的元素周期表。在这个版本中, 将族编号为 1 到 18。本文使用了缩写 Me(用于甲基)、Et(用于乙基)、TMA(用于三甲基铝)和 TEAL(用于三乙基铝)。

25 本发明包括通过经验式 MX_4 的过渡金属化合物与式 $L_xER_nY_mH_p$ 的烷基化剂在非质子溶剂中的反应以提供可溶性物种, 随后将所得的可溶性物种与载体接触来制备的固体前催化剂。如果在生成可溶性组分期间发生任何沉淀, 那么在将可溶性物种与载体接触之前必

须将所述沉淀重新溶解、过滤或将其除去。

烷基化剂与过渡金属化合物的摩尔比优选为大约 0.1 到大约 100。优选烷基化剂与过渡金属化合物的摩尔比为大约 0.25 到大约 15。更优选烷基化剂与过渡金属化合物的摩尔比为大约 1 到大约 5。

- 5 至少一种用于本发明的方法中的过渡金属化物可为任何经验式：



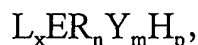
的化合物或其混合物，

- 10 其中 M 选自钛、锆和铪，X 各自独立选自氟离子、氯离子、溴离子和碘离子。

优选此处用作过渡金属化合物的为钛卤化物和混合的卤化物，如 TiF_4 、 TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiI_4 、 $\text{TiF}_n\text{Cl}_{4-n}$ 、 $\text{TiF}_n\text{Br}_{4-n}$ 、 $\text{TiF}_n\text{I}_{4-n}$ 、 $\text{TiCl}_n\text{Br}_{4-n}$ 、 $\text{TiCl}_n\text{I}_{4-n}$ 、 $\text{TiBr}_n\text{I}_{4-n}$ 等，其中 n 大于 0，或它们的混合物。

最优选用作此处的至少一种过渡金属化合物(MX_4)为 TiCl_4 。

- 15 至少一种用于本发明的烷基化剂可为任何具有以下经验式的有机金属化合物或其混合物：



其中，

- 20 L 各自独立为通过两个选自氧、硫、硒、碲、氮、磷、砷、锑和铋或其混合物的原子连接到 E 上的单阴离子二齿配体；

E 选自硼、铝、镓和铟；

R 各自独立为烃基，

Y 各自独立为单阴离子单齿配体，

$0 < x \leq 2$ ， $n > 0$ ， $m \geq 0$ ， $p \geq 0$ ，并且

- 25 $x+n+m+p=3$ 。

此处使用的术语“烃基”表示单价、线性、支化、环状或多环的包括碳和氢原子的基团。所述烃基可任选包括除碳和氢之外的选自周期表第 13、14、15、16 和 17 族的原子。单价烃基的例子包括

如下： C_1-C_{30} 的烷基；被一个或多个选自 C_1-C_{30} 的烷基、 C_3-C_{15} 的环烷基或芳基取代的 C_1-C_{30} 的烷基； C_3-C_{15} 的环烷基；被一个或多个选自 C_1-C_{20} 的烷基、 C_3-C_{15} 的环烷基或芳基取代的 C_3-C_{15} 的环烷基； C_6-C_{15} 的芳基；和被一个或多个选自 C_1-C_{30} 的烷基、 C_3-C_{15} 的环烷基或芳基取代的 C_6-C_{15} 的芳基、其中芳基优选表示取代的或未取代的苯基、萘基(naphthyl)或蒽基(anthracenyl)。

所述烷基化剂($L_xER_nY_mH_p$)可在与烷基化剂接触之前产生和/或以任何方式引入非质子溶剂中，随后用烷基化剂处理，其中所述方法包括溶解纯净物或通过原位混合例如经验式 $ER_{n+1}Y_mH_p$ 与配体(L)、配体的络合物或配体的盐。

连接到E上的单阴离子二齿配体L的例子有包含酸性氢的化合物的共轭碱和包含酸性碳-氢键的化合物的共轭碱。

可用于此处的连接到E上的单阴离子二齿配体L为包含酸性氢的化合物的共轭碱，其例子有羧酸、羧酸酰胺、羧酸磷化物、硫代羧酸、二硫代羧酸、硫代羧酸酰胺、硫代羧酸磷化物、碳酸、氨基甲酸、脲、硫代碳酸、硫脲、硫代氨基甲酸、二硫代氨基甲酸、羟基羧酸酯、羟基羧酸酰胺、氨基酸酯、羟基硫代羧酸酯、羟基二硫代羧酸酯、羟基硫代羧酸酰胺、羟基羧酸硫代酸酯、羟基硫代羧酸硫代酸酯、羟基二硫代羧酸硫代酸酯、巯基羧酸酯、巯基羧酸酰胺、巯基硫代羧酸酯、巯基二硫代羧酸酯、巯基硫代羧酸酰胺、巯基羧酸硫代酸酯、巯基硫代羧酸硫代酸酯、巯基二硫代羧酸硫代酸酯、羟基酮、羟基醛、羟基亚胺、巯基酮、巯基醛、巯基亚胺、羟基硫酮、羟基硫醛、巯基硫酮、巯基硫醛、2-羟基苯甲醛、2-巯基苯甲醛、2-氨基苯甲醛、2-羟基苯基硫醛、2-羟基苯甲酸酯、2-羟基苯甲酰胺、2-羟基苯甲酸硫代酸酯、2-羟基硫代苯甲酸酯、2-羟基硫代苯甲酰胺、2-羟基苯基硫醛、2-巯基苯基硫醛、2-氨基苯基硫醛、2-羟基芳酮、2-巯基芳酮、2-氨基芳基酮、2-羟基芳基亚胺、2-巯基芳基亚胺、2-氨基芳基亚胺、2-羟基芳基硫酮、2-巯基芳基硫酮、2-氨基芳基硫酮、

5 苯偶姻、2-吡咯羧基醛、2-吡咯硫代羧基醛、2-吡咯羧基醛亚胺、烃基 2-吡咯基酮、烃基 2-吡咯基亚胺、烃基 2-吡咯基硫酮、2-吡咯羧基醛、2-吡咯硫代羧基醛、2-吡咯羧基醛亚胺、烃基 2-吡咯基酮、烃基 2-吡咯基亚胺、烃基 2-吡咯基硫酮、羟基喹啉、环庚三烯酚酮、氨基-环庚三烯酚酮、氨基环庚三烯酮亚胺等。

10 可用于此处的连接到 E 上的单阴离子二齿配体 L 为包含酸性碳-氢键的化合物的共轭碱，其例子有 1,3-二酮、 β -酮酸酯、 β -酮酸酰胺、3-硝基酮、3-硝基酸酯、3-硝基酸酰胺、邻苯二甲酸单酯、二(2-咪喃基)烷、双(5-(2,3-二氢咪喃基))烷、二(2-硫代苯基)烷、双(5-(2,3-二氢硫代苯基))烷、二(2-吡啶基)烷、丙二酸二酯、 β -酮亚胺、1,3-二亚胺、 β -亚氨基酸酯、 β -亚氨基酸酰胺、3-硝基亚胺、烷基亚硫酰乙酸酯、烷基硫酰乙酸酯、双(烷基亚硫酰基)烷、双(烷基硫酰基)烷等。

15 可用于此处的连接到 E 上的单阴离子二齿配体 L 的优选的例子有 1,3-二酮的共轭碱，例如乙酰丙酮、3,5-庚二酮、2,6-二甲基-3,5-庚二酮、5,7-十一烷二酮、苯甲酰丙酮、二苯甲酰甲烷、1,1,1-三氟乙酰丙酮、1,1,1,5,5,5-六氟乙酰丙酮、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮、以上列出的 1,3-二酮的单-和二-亚胺的类似物、2-羟基苯羧基醛、以上列出的化合物的亚胺的类似物等。

20 可将连接到 E 上的单阴离子二齿配体 L 的混合物用作连接到 E 上的单阴离子二齿配体 L。

25 单阴离子单齿配体 Y 的例子包括卤素负离子、-OR、-OBR₂、-OSR、-ONR₂、-OPR₂、-NR₂、-N(R)BR₂、-N(R)OR、-N(R)SR、-N(R)NR₂、-N(R)PR₂、-N(BR₂)₂、-N=CR₂、-N=NR、-N=PR、-SR、-SBR₂、-SOR、-SNR₂、-SPR₂、-PR₂ 等。R 各自独立为与上述定义一致的烃基。卤素负离子的例子有氟离子、氯离子、溴离子和碘离子。

醇盐的例子有甲醇盐、乙醇盐、正丙醇盐、异丙醇盐、环丙醇盐、正丁醇盐、异丁醇盐、仲丁醇盐、叔丁醇盐、环丁醇盐、正戊醇盐、异戊醇盐、仲戊醇盐、叔戊醇盐、新戊醇盐、环戊醇盐、正

己醇盐、环己醇盐、庚醇盐、辛醇盐、壬醇盐、癸醇盐、十一烷醇盐、十二烷醇盐、2-乙基己醇盐、酚盐、2,6-二甲基酚盐、2,6-二异丙基酚盐、2,6-二苯基酚盐、2,6-二菜基酚盐、2,4,6-三甲基酚盐、2,4,6-三异丙基酚盐、2,4,6-三苯基酚盐、2,4,6-三菜基酚盐、苧醇盐 (benzyloxide)、薄荷醇盐(menthoxide)等, 以及卤代烷醇盐, 例如三氟甲醇盐、三氟乙醇盐、三氟异丙醇盐、六氟异丙醇盐、七氟异丙醇盐、三氟叔丁醇盐、六氟叔丁醇盐、三氟甲醇盐、三氟乙醇盐、三氟异丙醇盐等。

硫醇盐的例子有甲硫醇盐、乙硫醇盐、正丙基硫醇盐、异丙基硫醇盐、环丙基硫醇盐、正丁基硫醇盐、异丁基硫醇盐、仲丁基硫醇盐、叔丁基硫醇盐、环丁基硫醇盐、正戊基硫醇盐、异戊基硫醇盐、仲戊基硫醇盐、叔戊基硫醇盐、新戊基硫醇盐、环戊基硫醇盐、正己基硫醇盐、环己基硫醇盐、苯基硫醇盐、2,6-二甲基苯基硫醇盐、2,6-二异丙基苯基硫醇盐、2,6-二苯基苯基硫醇盐、2,6-二菜基苯基硫醇盐、2,4,6-三甲基苯基硫醇盐、2,4,6-三异丙基苯基硫醇盐、2,4,6-三苯基苯基硫醇盐、2,4,6-三菜基苯基硫醇盐、苧基硫醇盐、庚基硫醇盐、辛基硫醇盐、壬基硫醇盐、癸基硫醇盐、十一烷基硫醇盐、十二烷基硫醇盐、2-乙基己基硫醇盐、盖基硫醇盐等, 以及卤代烷基硫醇盐, 例如三氟甲基硫醇盐、三氟乙基硫醇盐、三氟异丙基硫醇盐、六氟异丙基硫醇盐、七氟异丙基硫醇盐、三氟叔丁基硫醇盐、六氟叔丁基硫醇盐、三氟甲基硫醇盐、三氟乙基硫醇盐、三氟异丙基硫醇盐等。

酰胺的例子有二甲基酰胺、二乙基酰胺、二正丙基酰胺、二异丙基酰胺、二环丙基酰胺、二正丁基酰胺、二异丁基酰胺、二仲丁基酰胺、二叔丁基酰胺、二环丁基酰胺、二正戊基酰胺、二异戊基酰胺、二仲戊基酰胺、二叔戊基酰胺、二环戊基酰胺、二新戊基酰胺、二正己基酰胺、二环己基酰胺、二庚基酰胺、二辛基酰胺、二壬基酰胺、二癸基酰胺、二(十一烷基)酰胺、二(十二烷基)酰胺、二-

2-乙基己基酰胺、二苯基酰胺、双-2,6-二甲基苯基酰胺、双-2,6-二异丙基苯基酰胺、双-2,6-二苯基苯基酰胺、双-2,6-二萘基苯基酰胺、双-2,4,6-三甲基苯基酰胺、双-2,4,6-三异丙基苯基酰胺、双-2,4,6-三苯基苯基酰胺、双-2,4,6-三萘基苯基酰胺、二苄基酰胺、二己基酰胺、
5 二环己基酰胺、二辛基酰胺、二癸基酰胺、双十八烷基酰胺、二苯基酰胺、二苄基酰胺、双-2,6-二甲基苯基酰胺、2,6-双-异丙基苯基酰胺、双-2,6-二苯基苯基酰胺、二烯丙基酰胺、二丙烯基酰胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N-丙基苯胺、N-异丙基苯胺、N-丁基苯胺、N-异丁基苯胺、N-戊基苯胺、N-异戊基苯胺、N-辛基苯胺、N-环己基苯胺等；以及甲硅烷基酰胺如双(三甲代甲硅烷基)酰胺、双(三乙代甲硅烷基)酰胺、双(二甲基苯基甲硅烷基)酰胺、双(叔丁基二甲基甲硅烷基)酰胺、双(叔丁基二苯基甲硅烷基)酰胺、苯基(三甲代甲硅烷基)酰胺、苯基(三乙代甲硅烷基)酰胺、苯基(三甲代甲硅烷基)酰胺、
10 甲基(三甲代甲硅烷基)酰胺、乙基(三甲代甲硅烷基)酰胺、正丙基(三甲代甲硅烷基)酰胺、异丙基(三甲代甲硅烷基)酰胺、环丙基(三甲代甲硅烷基)酰胺、正丁基(三甲代甲硅烷基)酰胺、异丁基(三甲代甲硅烷基)酰胺、仲丁基(三甲代甲硅烷基)酰胺、叔丁基(三甲代甲硅烷基)酰胺、环丁基(三甲代甲硅烷基)酰胺、正戊基(三甲代甲硅烷基)酰胺、
15 异戊基(三甲代甲硅烷基)酰胺、仲戊基(三甲代甲硅烷基)酰胺、叔戊基(三甲代甲硅烷基)酰胺、新戊基(三甲代甲硅烷基)酰胺、环戊基(三甲代甲硅烷基)酰胺、正己基(三甲代甲硅烷基)酰胺、环己基(三甲代甲硅烷基)酰胺、庚基(三甲代甲硅烷基)酰胺和三乙代甲硅烷基三甲代甲硅烷基酰胺等，以及杂环酰胺，例如吡咯、吡啶、哌啶、哌嗪、
20 吡啶、咪唑、吡咯、噻唑、嘌呤、邻苯二甲酰亚胺、1-氮杂环庚烷、1-氮杂环辛烷、1-氮杂环壬烷、1-氮杂环癸烷、它们的取代衍生物的共轭碱等。

磷化物的例子有二甲基磷化物、二乙基磷化物、二丙基磷化物、二丁基磷化物、二戊基磷化物、二己基磷化物、二环己基磷化物、

二苯基磷化物、二苄基磷化物、双-2,6-二甲基苯基磷化物、2,6-二异丙基苯基磷化物、2,6-二苯基苯基磷化物等，以及环状磷的共轭碱，例如磷杂环戊烷、磷杂环己烷、磷杂环庚烷、磷杂环辛烷、磷杂环壬烷、磷杂环癸烷等。

- 5 优选用于本文的单阴离子单齿配体 Y 为氟离子、氯离子、溴离子、甲醇盐、乙醇盐、正丙醇盐、异丙醇盐、丁醇盐、新戊醇盐、苄醇盐、三氟甲醇盐和三氟乙醇盐。

可将单阴离子单齿配体 Y 的混合物用作单阴离子单齿配体 Y。

本文也可利用上述的烷基化剂的混合物作烷基化剂。

- 10 所述至少一种非质子溶剂为不含可在使用条件下被溶于所述溶剂中的任何物种以质子的形式除去的氢原子的溶剂。这种溶剂的例子包括脂族烃、芳族烃和卤代烃以及无机溶剂，其中脂族烃、芳族烃和卤代烃可任选包括第 13、14、15 或 16 族的其它元素，无机溶剂的例子有 CS_2 、 $POCl_3$ 、 SO_2 等。优选的溶剂为脂族烃、芳族烃或卤代烃。更优选所述溶剂为包括 4 到 40 个碳原子、任选包括最高可达 10 个杂原子的脂族烃、芳族烃或卤代烃。最优选的溶剂为戊烷、庚烷、己烷、苯、甲苯、二氯甲烷或 1,2-二氯乙烷。

- 20 本发明可使用任何无机或有机载体。适合的无机载体的例子有粘土、金属氧化物、金属氢氧化物、金属卤化物或其它的金属盐，例如硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐、硝酸盐和硅酸盐。适合用于本文的无机载体的其它例子为元素周期表第 1 和 2 族的金属化合物，例如钠或钾的盐和镁或钙的氧化物或盐，如钠、钾、镁或钙的氯化物、硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐或硅酸盐，以及例如镁或钙的氧化物或氢氧化物。适合使用的也可无机氧化物，例如二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、氧化铬、氧化硼、硅烷化二氧化硅、二氧化硅水凝胶、二氧化硅干凝胶、二氧化硅气凝胶；和混合的氧化物，例如滑石粉、二氧化硅/氧化铬、二氧化硅/氧化铬/二氧化钛、二氧化硅/氧化铝、二氧化硅/二氧化钛、二氧化硅/氧化镁、二氧化硅/氧化镁/
- 25

二氧化钛、磷酸铝凝胶、二氧化硅共凝胶等。所述无机氧化物可包括碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐和氧化物，例如 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 和 Li_2O 。优选载体包括至少一种选自 MgCl_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 或其混合物作为主要组分的组分。

适合的有机载体的例子包括聚合物，例如功能化聚乙烯、功能化聚丙烯、功能化的乙烯和 α -烯烃的共聚物、聚苯乙烯、功能化聚苯乙烯、聚酰胺和聚酯。

适合的聚合的无机载体的例子包括碳化硅氧烷(carbosiloxanes)、磷嗪、硅氧烷和杂化物材料如聚合物/二氧化硅杂化物。

优选用于本文的为无机氧化物、混合的氧化物、第 2 族的卤化物以及含有沉积或沉淀在上述氧化物表面上的氯化镁的无机氧化物载体，其中无机氧化物的例子有二氧化硅、二氧化钛、氧化铝，混合的氧化物的例子有滑石、二氧化硅/氧化铬、二氧化硅/氧化铬/二氧化钛、二氧化硅/氧化铝、二氧化硅/二氧化钛，第 2 族的卤化物的例子有氯化镁、溴化镁、氯化钙和溴化钙。

最优用于本文的为含有沉积或沉淀在上述氧化物表面上的氯化镁，例如二氧化硅上的氯化镁的无机氧化物载体。

在本发明的另一个实施方案中，发现可制备如上所述的包括至少一个内电子给体的固体前催化剂。通过至少一种经验式 MX_4 的过渡金属化合物与至少一种式 $\text{L}_x\text{ER}_n\text{Y}_m\text{H}_p$ 的烷基化剂和至少一种内电子给体在至少一种非质子溶剂中反应以提供可溶性物种，随后将所得的可溶性物种与载体接触来制备固体前催化剂，在式 MX_4 中，M 为钛、锆或铪，X 为氟离子、氯离子、溴离子或碘离子，在式 $\text{L}_x\text{ER}_n\text{Y}_m\text{H}_p$ 中，L 各自独立为通过两个选自氧、硫、硒、碲、氮、磷、砷、锑和铋或其混合物的原子连接到 E 上的单阴离子二齿配体，E 为硼、铝、镓或铟，R 各自独立为烃基，Y 各自独立为单阴离子单齿配体， $0 < x \leq 2$ ， $n > 0$ ， $m \geq 0$ ， $p \geq 0$ ，并且 $x+n+m+p=3$ 。将所述可溶性物种与所

述载体接触包括将所述可溶性物种沉积在载体上。得到的固体前催化剂与助催化剂一起提供了适合烯烃聚合或共聚的催化剂体系。

内电子给体与过渡金属化合物的摩尔比优选为大约 0.1 到大约 100。优选内电子给体与过渡金属化合物的摩尔比为大约 0.25 到大约 5

15。更优选内电子给体与过渡金属化合物的摩尔比为大约 1 到大约 5。内电子给体的例子有羧酸酯、酸酐、酰基卤、醚、硫醚、醛、酮、亚胺、胺、酰胺、腈、异腈、氰酸酯、异氰酸酯、硫氰酸酯、异硫氰酸酯、硫代酸酯、二硫代酸酯、碳酸酯、烃基氨基甲酸酯、烃基硫代氨基甲酸酯、烃基二硫代氨基甲酸酯、氨基甲酸乙酯、膦、硫化物、氧膦、磷酰胺、亚砷、砷、磺酰胺、包括至少一个氧原子的有机硅化合物，和通过碳或氧原子连到有机基团上的氮、磷、砷或锑化合物。

可在本文中用作内电子给体的醚的例子有任何包括至少一个 C-O-C 醚键的化合物。包括在醚化合物的范围内的为包括杂原子的化合物，其中杂原子为除碳之外的选自元素周期表第 13、14、15、16 和 17 族的原子。醚的例子有二烷基醚、二芳基醚、二烷芳基醚、二芳烷基醚、烷基芳基醚、烷基烷芳基醚、烷基芳烷基醚、芳基烷芳基醚、芳基芳烷基醚和烷芳基芳烷基醚。包括在醚范围内的为如下的化合物：二甲醚、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二异戊醚、二叔丁基醚、二苯醚、二苄基醚、二乙烯基醚、丁基甲醚、丁基乙醚、仲丁基甲醚、叔丁基甲醚、环戊基甲醚、环己基乙醚、叔戊基甲醚、仲丁基乙醚、氯甲基甲醚、三甲代甲硅烷基甲基甲基醚、双(三甲代甲硅烷基甲基)醚、双(2,2,2-三氟乙基)醚、甲基苯基醚、环氧乙烷、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、环戊烯化氧(cyclopentene oxide)、表氯醇、呋喃、2,3-二氢呋喃、2,5-二氢呋喃、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、2,5-二甲基四氢呋喃、2-甲基呋喃、2,5-二甲基呋喃、四氢吡喃、1,2-环氧丁-3-烯、氧化苯乙烯、2-乙基呋喃、噁唑、1,3,4-氧二氮茂、3,4-二氯-1,2-环氧丁烷、3,4-二溴-1,2-环氧丁烷、二甲氧基甲

烷、1,1-二甲氧基乙烷、1,1,1-三甲氧基甲烷、1,1,1-三甲氧基乙烷、1,1,2-三甲氧基乙烷、1,1-二甲氧基丙烷、1,2-二甲氧基丙烷、2,2-二甲氧基丙烷、1,3-二甲氧基丙烷、1,1,3-三甲氧基丙烷、1,4-二甲氧基丁烷、1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、1,4-二甲氧基苯、乙二醇二甲醚、
5 二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇二丁醚、二甘醇叔丁基甲基醚、三甘醇二甲醚、三甘醇二乙醚、四甘醇二甲醚、2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲氧基呋喃、3-甲氧基呋喃、1,3-二氧戊环、2-甲基-1,3-二氧戊环、2,2-二甲基-1,3-二氧戊环、2-乙基-2-甲基-1,3-二氧戊环、2,2-四亚甲基-1,3-二氧戊环、2,2-
10 五亚甲基-1,3-二氧戊环、1,3-二氧杂环己烷、1,4-二氧杂环己烷、4-甲基-1,3-二氧杂环己烷、1,3,5-三氧杂环己烷和3,4-环氧四氢呋喃等。

优选在此处用作内电子给体的醚化合物为四氢呋喃、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二辛醚、叔丁基甲醚、氧杂环丁烷、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二甲氧基丙烷、1,3-二甲氧基丙烷、1,2-二甲氧基
15 丁烷、1,3-二甲氧基丁烷、1,4-二甲氧基丁烷和四氢吡喃。

可在本文中用作内电子给体的硫醚的例子有任何包括至少一个C-S-C 硫醚键的化合物。包括在硫醚化合物的范围内的为包括杂原子的化合物，其中杂原子为除碳之外的选自元素周期表第 13、14、15、
20 16 和 17 族的原子。硫醚的例子有二烷基硫醚、二芳基硫醚、二烷基芳基硫醚、二芳烷基硫醚、烷基芳基硫醚、烷基烷芳基硫醚、烷基芳烷基硫醚、芳基烷芳基硫醚、芳基芳烷基硫醚和烷芳基芳烷基硫醚。包括如下的化合物：二甲硫醚、二乙硫醚、二丙硫醚、二异丙基硫醚、二丁硫醚、二戊硫醚、二己硫醚、二辛硫醚、二异戊基硫醚、二叔丁基硫醚、二苯基硫醚、二苄基硫醚、二乙烯基硫醚、二烯丙基硫醚、二烯丙基甲基硫醚、二烯丙基乙基硫醚、二烯丙基环己基硫醚、二烯丙基苯基硫醚、二烯丙基苄基硫醚、二烯丙基 2-甲苄基硫醚、二烯丙基 3-
25 甲苄基硫醚、苄基甲基硫醚、苄基乙基硫醚、苄基异戊基硫醚、苄

基氯甲基硫醚、苄基环己基硫醚、苄基苯基硫醚、苄基 1-萘基硫醚、
苄基 2-萘基硫醚、丁基甲基硫醚、丁基乙基硫醚、仲丁基甲基硫醚、
叔丁基甲基硫醚、丁基环戊基硫醚、丁基 2-氯乙基硫醚、环戊基甲
5 基硫醚、环己基乙基硫醚、环己基乙烯基硫醚、叔-戊基甲基硫醚、
仲丁基乙基硫醚、叔丁基乙基硫醚、叔戊基乙基硫醚、环十二烷基
甲基硫醚、双(2-环戊烯-1-基)硫、1-甲硫基-1,3-环己二烯、1-甲硫基-
1,4-环己二烯、氯甲基甲基硫醚、氯甲基乙基硫醚、双(2-甲苯基)硫
醚、三甲代甲硅烷基甲基甲基硫醚、硫杂环丁烷、噻吩、2,3-二氢噻
吩、2,5-二氢噻吩、四氢噻吩、2-甲基四氢噻吩、2,5-二甲基四氢噻
10 吩、4,5-二氢-2-甲基噻吩、2-甲基噻吩、2,5-二甲基噻吩、3-溴噻吩、
2,3-苯并噻吩、2-甲基苯并噻吩、二苯并噻吩、异苯并噻吩、1,1-双(甲
硫基)乙烷、1,1,1-三(甲硫基)乙烷、1,1,2-三(甲硫基)乙烷、1,1-双(甲
硫基)丙烷、1,2-双(甲硫基)丙烷、2,2-双(甲硫基)丙烷、1,3-双(甲硫基)
丙烷、1,1,3-三(甲硫基)丙烷、1,4-双(甲硫基)丁烷、1,2-双(甲硫基)苯、
15 1,3-双(甲硫基)苯、1,4-双(甲硫基)苯、乙二醇二甲基硫醚、乙二醇二
乙基硫醚、乙二醇二乙烯基硫醚、乙二醇二苯基硫醚、乙二醇叔丁
基甲基硫醚、乙二醇叔丁基乙基硫醚、2,5-双(甲硫基)噻吩、2-甲硫
基噻吩、3-甲硫基噻吩、2-甲硫基四氢吡喃、3-甲硫基四氢吡喃、1,3-
二硫戊环、2-甲基-1,3-二硫戊环、2,2-二甲基-1,3-二硫戊环、2-乙基-2-
20 甲基-1,3-二硫戊环、2,2-四亚甲基-1,3-二硫戊环、2,2-五亚甲基-1,3-二
硫戊环、2-乙烯基-1,3-二硫戊环、2-氯甲基-1,3-二硫戊环、2-甲硫基-
1,3-二硫戊环、1,3-二噻烷、1,4-二噻烷、4-甲基-1,3-二噻烷、1,3,5-三
噻烷、2-(2-乙基己基)-1,3-双(甲硫基)丙烷、2-异丙基-1,3-双(甲硫基)
丙烷、2-丁基-1,3-双(甲硫基)丙烷、2-仲丁基-1,3-双(甲硫基)丙烷、2-
25 叔丁基-1,3-双(甲硫基)丙烷、2-环己基-1,3-双(甲硫基)丙烷、2-苯基-1,3-
双(甲硫基)丙烷、2-枯基-1,3-双(甲硫基)丙烷、2-(2-苯基乙基)-1,3-双(甲
硫基)丙烷、2-(2-环己基乙基)-1,3-双(甲硫基)丙烷、2-(对氯苯基)-1,3-
双(甲硫基)丙烷、2-(对氟苯基)-1,3-双(甲硫基)丙烷、2-(二苯基甲基)

-1,3-双(甲硫基)丙烷、2,2-二环己基-1,3-双(甲硫基)丙烷、2,2-二乙基-1,3-双(甲硫基)丙烷、2,2-二丙基-1,3-双(甲硫基)丙烷、2,2-二异丙基-1,3-双(甲硫基)丙烷、2,2-二丁基-1,3-双(甲硫基)丙烷、2,2-二异丁基-1,3-双(甲硫基)丙烷、2-甲基-2-乙基-1,3-双(甲硫基)丙烷、2-甲基-2-丙基-1,3-双(甲硫基)丙烷、2-甲基-2-丁基-1,3-双(甲硫基)丙烷、2-甲基-2-苄基-1,3-双(甲硫基)丙烷、2-甲基-2-甲基环己基-1,3-双(甲硫基)丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-双(甲硫基)丙烷、2,2-双(2-环己基甲基)-1,3-双(甲硫基)丙烷等。

可将任何胺用作此处的内电子给体。包括含杂原子的胺化合物，其中杂原子为除碳之外的选自元素周期表第 13、14、15、16 和 17 族的原子。胺的例子有由伯、仲和叔烷基、芳基、烷芳基和芳烷基取代的胺。胺的例子有氨、甲胺、乙胺、丙胺、异丙胺、丁胺、异丁胺、戊胺、异戊胺、辛胺、环己胺、苯胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二丁胺、二异丁胺、二戊胺、二异戊胺、二辛胺、二环己胺、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三异丙胺、三丁胺、三异丁胺、三戊胺、三异戊胺、三辛胺、三环己胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N-丙基苯胺、N-异丙基苯胺、N-丁基苯胺、N-异丁基苯胺、N-戊基苯胺、N-异戊基苯胺、N-辛基苯胺、N-环己基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、N,N-二丙基苯胺、N,N-二异丙基苯胺、N,N-二丁基苯胺、N,N-二异丁基苯胺、N,N-二戊基苯胺、N,N-二异戊基苯胺、N,N-二辛基苯胺、N,N-二环己基苯胺、氮杂环丁烷、1-甲基氮杂环丁烷、1-乙基氮杂环丁烷、1-丙基氮杂环丁烷、1-异丙基氮杂环丁烷、1-丁基氮杂环丁烷、1-异丁基氮杂环丁烷、1-戊基氮杂环丁烷、1-异戊基氮杂环丁烷、吡咯烷、N-甲基咪唑、1-甲基吡咯烷、1-乙基吡咯烷、1-丙基吡咯烷、1-异丙基吡咯烷、1-丁基吡咯烷、1-异丁基吡咯烷、1-戊基吡咯烷、1-异戊基吡咯烷、1-辛基吡咯烷、1-环己基吡咯烷、1-苯基吡咯烷、哌啶、1-甲基哌啶、1-乙基哌啶、1-丙基哌啶、1-异丙基哌啶、1-丁基哌啶、1-异丁基哌啶、1-戊基哌啶、1-异

戊基哌啶、1-辛基哌啶、1-环己基哌啶、1-苯基哌啶、哌嗪、1-甲基哌嗪、1-乙基哌嗪、1-丙基哌嗪、1-异丙基哌嗪、1-丁基哌嗪、1-异丁基哌嗪、1-戊基哌嗪、1-异戊基哌嗪、1-辛基哌嗪、1-环己基哌嗪、1-苯基哌嗪、1,4-二甲基哌嗪、1,4-二乙基哌嗪、1,4-二丙基哌嗪、1,4-二异丙基哌嗪、1,4-二丁基哌嗪、1,4-二异丁基哌嗪、1,4-二戊基哌嗪、1,4-二异戊基哌嗪、1,4-二辛基哌嗪、1,4-二环己基哌嗪、1,4-二苯基哌嗪、吡啶、2-甲基吡啶、4-甲基吡啶、六甲基二硅氮烷、吗啉、N-甲基吗啉等。

可在此处中用作内电子给体的羧酸酯的例子有任何包括至少一个 $C(=O)-O-C$ 酯键的羧酸酯化合物。羧酸酯的例子有含酯键的饱和或不饱和的脂族、脂环族或芳族化合物。包括在羧酸酯的范围内的为包括杂原子的化合物，其中杂原子为除碳之外的选自元素周期表第 13、14、15、16 和 17 族的原子。羧酸酯的其它例子有甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸乙烯酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丙酯、乙酸异丁酯、乙酸辛酯、乙酸环己酯、丙酸乙酯、戊酸乙酯、氯乙酸甲基酯、二氯乙酸乙基酯、甲基丙烯酸甲酯、丁烯酸乙酯、新戊酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸异丁酯、苯甲酸异丙酯、苯甲酸辛酯、苯甲酸环己酯、苯甲酸苯酯、苯甲酸苄酯、2-甲基苯甲酸甲酯、2-甲基苯甲酸乙酯、2-甲基苯甲酸丙酯、2-甲基苯甲酸异丙酯、2-甲基苯甲酸丁酯、2-甲基苯甲酸异丁酯、2-甲基苯甲酸辛酯、2-甲基苯甲酸环己酯、2-甲基苯甲酸苯酯、2-甲基苯甲酸苄酯、3-甲基苯甲酸甲酯、3-甲基苯甲酸乙酯、3-甲基苯甲酸丙酯、3-甲基苯甲酸异丙酯、3-甲基苯甲酸丁酯、3-甲基苯甲酸异丁酯、3-甲基苯甲酸辛酯、3-甲基苯甲酸环己酯、3-甲基苯甲酸苯酯、3-甲基苯甲酸苄酯、4-甲基苯甲酸甲酯、4-甲基苯甲酸乙酯、4-甲基苯甲酸丙酯、4-甲基苯甲酸异丙酯、4-甲基苯甲酸丁酯、4-甲基苯甲酸异丁酯、4-甲基苯甲酸辛酯、4-甲基苯甲酸环己酯、4-甲基苯甲酸苯酯、4-甲基苯甲酸苄酯、邻-氯苯甲酸甲酯、邻-氯苯甲

酸乙酯、邻-氯苯甲酸丙酯、邻-氯苯甲酸异丙酯、邻-氯苯甲酸丁酯、
邻-氯苯甲酸异丁酯、邻-氯苯甲酸戊酯、邻-氯苯甲酸异戊酯、邻-氯
苯甲酸辛酯、邻-氯苯甲酸环己酯、邻-氯苯甲酸苯酯、邻-氯苯甲酸
5 苄酯、间-氯苯甲酸甲酯、间-氯苯甲酸乙酯、间-氯苯甲酸丙酯、间-
氯苯甲酸异丙酯、间-氯苯甲酸丁酯、间-氯苯甲酸异丁酯、间-氯苯
甲酸戊酯、间-氯苯甲酸异戊酯、间-氯苯甲酸辛酯、间-氯苯甲酸环
己酯、间-氯苯甲酸苯酯、间-氯苯甲酸苄酯、对-氯苯甲酸甲酯、对-
氯苯甲酸乙酯、对-氯苯甲酸丙酯、对-氯苯甲酸异丙酯、对-氯苯甲
10 酸丁酯、对-氯苯甲酸异丁酯、对-氯苯甲酸戊酯、对-氯苯甲酸异戊
酯、对-氯苯甲酸辛酯、对-氯苯甲酸环己酯、对-氯苯甲酸苯酯、对-
氯苯甲酸苄酯、马来酸二甲酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二
乙酯、邻苯二甲酸二丙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异丁
酯、邻苯二甲酸甲基·乙基酯、邻苯二甲酸甲基·丙基酯、邻苯二甲酸
15 甲基·丁基酯、邻苯二甲酸甲基·异丁基酯、邻苯二甲酸乙基·丙基酯、
邻苯二甲酸乙基·丁基酯、邻苯二甲酸乙基·异丁基酯、邻苯二甲酸丙
基·丁基酯、邻苯二甲酸丙基·异丁基酯、对苯二甲酸二甲酯、对苯二
甲酸二乙酯、对苯二甲酸二丙酯、对苯二甲酸二丁酯、对苯二甲酸
二异丁酯、对苯二甲酸甲基·乙基酯、对苯二甲酸甲基·丙基酯、对苯
20 二甲酸甲基·丁基酯、对苯二甲酸甲基·异丁基酯、对苯二甲酸乙基·丙
基酯、对苯二甲酸乙基·丁基酯、对苯二甲酸乙基·异丁基酯、对苯二
甲酸丙基·丁基酯、对苯二甲酸丙基·异丁基酯、间苯二甲酸二甲酯、
间苯二甲酸二乙酯、间苯二甲酸二丙酯、间苯二甲酸二丁酯、间苯
二甲酸二异丁酯、间苯二甲酸甲基·乙基酯、间苯二甲酸甲基·丙基酯、
间苯二甲酸甲基·丁基酯、间苯二甲酸甲基·异丁基酯、间苯二甲酸乙
25 基·丙基酯、间苯二甲酸乙基·丁基酯、间苯二甲酸乙基·异丁基酯、间
苯二甲酸丙基·丁基酯、间苯二甲酸丙基·异丁基酯、乙酸纤维素、丁
酸纤维素、纤维素的混合酯等。

可在此处用作内电子给体的硫代酸酯的例子有包括至少一个

C(=O)-S-C 硫代酸酯键的化合物。硫代酸酯的例子有包括硫代酸酯键的饱和或不饱和的脂族、脂环族或芳族化合物。包括在硫代酸酯的范围内的有包括杂原子的化合物，其中杂原子为除碳之外的选自元素周期表第 13、14、15、16 和 17 族的原子。硫代酸酯的例子有硫

5 羧乙酸甲酯、硫羧乙酸乙酯、硫羧乙酸丙酯、硫羧乙酸异丙酯、硫羧乙酸丁酯、硫羧乙酸异丁酯、硫羧乙酸戊酯、硫羧乙酸异戊酯、硫羧乙酸辛酯、硫羧乙酸环己酯、硫羧乙酸苯酯、硫羧乙酸 2-氯乙酯、硫羧乙酸 3-氯丙酯、硫代苯甲酸甲酯、硫代苯甲酸乙酯、硫代苯甲酸丙酯、硫代苯甲酸异丙酯、硫代苯甲酸丁酯、硫代苯甲酸异

10 丁酯、硫代苯甲酸戊酯、硫代苯甲酸异戊酯、硫代苯甲酸辛酯、硫代苯甲酸环己酯、硫代苯甲酸苯酯、硫代苯甲酸 2-氯乙酯、硫代苯甲酸 3-氯丙酯等。

可在此处用作内电子给体的酰胺的例子有包括至少一个 C(=O)-N 酰胺键的化合物。酰胺的例子有含有酰胺键的饱和或不饱和的脂族、脂环族或芳族化合物。包括在酰胺的范围内的有包括杂原子的化合物，其中杂原子为除碳之外的选自元素周期表第 13、14、15、16 和 17 族的原子。酰胺的例子有甲酰胺、乙酰胺、丙酰胺、异丁酰胺、三甲基乙酰胺、己酰胺、十八酰胺、环己烷酰胺、1-金刚烷酰胺、丙

15 烯酰胺、甲基丙烯酰胺、2-氟乙酰胺、2-氯乙酰胺、2-溴乙酰胺、2,2-二氯乙酰胺、2,2,2-三氟乙酰胺、2,2,2-三氯乙酰胺、2-氯丙酰胺、苯甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N-乙基甲酰胺、N-丙基甲酰胺、N-丁基甲酰胺、N-异丁基甲酰胺、N-戊基甲酰胺、N-环己基甲酰胺、甲酰苯胺、N-甲基乙酰胺、N-乙基乙酰胺、N-丙基乙酰胺、N-丁基乙酰胺、N-异丁基乙酰胺、N-戊基乙酰胺、N-环己基乙酰胺、乙酰苯胺、N-

20 甲基丙酰胺、N-乙基丙酰胺、N-丙基丙酰胺、N-丁基丙酰胺、N-异丁基丙酰胺、N-戊基丙酰胺、N-环己基丙酰胺、N-苯基丙酰胺、N-甲基异丁酰胺、N-甲基三甲基乙酰胺、N-甲基己酰胺、N-甲基十八酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-甲基-2-氟乙酰胺、

25

N-甲基-2-氯乙酰胺、N-甲基-2-溴乙酰胺、N-甲基-2,2-二氯乙酰胺、
N-甲基-2,2,2-三氟乙酰胺、N-甲基-2,2,2-三氯乙酰胺、N-甲基-2-氯丙
酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N,N-二异丙基甲酰
胺、N,N-二丁基甲酰胺、N-甲基甲酰苯胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-
5 二乙基乙酰胺、N,N-二异丙基乙酰胺、N,N-二丁基乙酰胺、N-甲基
乙酰苯胺、N,N-二甲基丙酰胺、N,N-二乙基丙酰胺、N,N-二异丙基
丙酰胺、N,N-二丁基丙酰胺、N,N-二甲基异丁酰胺、N,N-二甲基三
甲基乙酰胺、N,N-二甲基己酰胺、N,N-二甲基十八酰胺、N,N-二甲
基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基-2-氟乙酰胺、N,N-
10 二甲基-2-氯乙酰胺、N,N-二甲基-2-溴乙酰胺、N,N-二甲基-2,2-二氯
乙酰胺、N,N-二甲基-2,2,2-三氟乙酰胺、N,N-二乙基-2,2,2-三氟乙酰
胺、N,N-二异丙基-2,2,2-三氟乙酰胺、N,N-二丁基-2,2,2-三氟乙酰胺、
N,N-二甲基-2,2,2-三氯乙酰胺、N,N-二乙基-2,2,2-三氯乙酰胺、N,N-
二异丙基-2,2,2-三氯乙酰胺、N,N-二丁基-2,2,2-三氯乙酰胺、N,N-二
15 甲基-2-氯丙酰胺、1-乙酰基氮杂环丁烷、1-乙酰基吡咯烷、1-乙酰基
哌啶、1-乙酰基哌嗪、1-乙酰基哌嗪、1,4-二乙酰基哌嗪等。

可在此处用作内电子给体的酸酐的例子有包括至少一个 C(=O)-
O-C(=O)酸酐键的化合物。酸酐的例子有含有酸酐键的饱和或不饱和
的脂族、脂环族或芳族化合物。包括在酸酐的范围内的有包括杂原
20 子的化合物，其中杂原子为除碳之外的选自元素周期表第 13、14、15、
16 和 17 族的原子。酸酐的例子有乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、异丁酸
酐、戊酸酐、三甲基乙酸酐、己酸酐、庚酸酐、癸酸酐、月桂酸酐、
十四酸酐、十六酸酐、十八酸酐、二十二烷酸酐、丁烯酸酐、甲基
丙烯酸酐、油酸酐、亚油酸酐、氯乙酸酐、碘乙酸酐、二氯乙酸酐、
25 三氯乙酸酐、一氯二氟乙酸酐、三氯乙酸酐、五氟丙酸酐、七氟丁
酸酐、琥珀酸酐、甲基琥珀酸酐、2,2-二甲基琥珀酸酐、衣康酸酐、
马来酸酐、戊二酸酐、二乙醇酸酐、苯甲酸酐、苯基琥珀酸酐、苯
基马来酸酐、高邻苯二甲酸酐、靛红酸酐、邻苯二甲酸酐、四氟邻苯

二甲酸酐、四溴邻苯二甲酸酐、混合酸酐等。

5 可在此处用作内电子给体的酰基卤的例子有包括至少一个 $\text{C}(=\text{O})\text{-X}$ 酰基卤基团的化合物，其中 X 为卤素。例子有含酰基卤基团的饱和或不饱和的脂族、脂环族或芳族化合物。包括在酰基卤的范围内的有含杂原子的化合物，其中杂原子为除碳之外的选自元素周期表第 13、14、15、16 和 17 族的原子。酰基卤的例子有乙酰氯、乙酰溴、氯乙酰氯、二氯乙酰氯、三氯乙酰氯、三氟乙酰氯、三溴乙酰氯、丙酰氯、丙酰溴、丁酰氯、异丁酰氯、三甲基乙酰氯、3-环戊基丙酰氯、2-氯丙酰氯、3-氯丙酰氯、叔丁基乙酰氯、异戊酰氯、10 己酰氯、庚酰氯、癸酰氯、月桂酰氯、十四酰氯、十六酰氯、十八酰氯、油酰氯、环戊烷甲酰氯、乙二酰氯、丙二酰氯、琥珀酰氯戊二酰氯、己二酰氯、庚二酰氯、辛二酰氯、壬二酰氯、癸二酰氯、十二烷二酰氯、甲氧基乙酰氯、乙氧基乙酰氯等。

15 可在此处用作内电子给体的醛的例子有包括至少一个 $\text{C-C}(=\text{O})\text{-H}$ 醛基的化合物。例子有含醛基的饱和或不饱和的脂族、脂环族或芳族化合物。包括在醛的范围内的有包括杂原子的化合物，其中杂原子为除碳之外的选自元素周期表第 13、14、15、16 和 17 族的原子。醛的例子有甲醛、乙醛、丙醛、异丁醛、三甲基乙醛、丁醛、2-甲基丁醛、戊醛、异戊醛、己醛、2-乙基己醛、庚醛、癸醛、丁烯醛、丙20 烯醛、异丁烯醛、2-乙基丙烯醛、氯乙醛、碘乙醛、二氯乙醛、三氯乙醛、一氯二氟乙醛、三氟乙醛、五氟丙醛、七氟丁醛、苯基乙醛、苯甲醛、邻-甲苯甲醛、间-甲苯甲醛、对-甲苯甲醛、反-肉桂醛、反-2-硝基肉桂醛、2-溴苯甲醛、2-氯苯甲醛、3-氯苯甲醛、4-氯苯甲醛等。

25 可在此处用作内电子给体的酮的例子有包括至少一个 $\text{C-C}(=\text{O})\text{-C}$ 酮键的化合物。例子有含酮键的饱和或不饱和的脂族、脂环族或芳族化合物。包括在酮的范围内的有含杂原子的化合物，其中杂原子为除碳之外的选自元素周期表第 13、14、15、16 和 17 族的原子。

酮的例子有丙酮、2-丁酮、3-甲基-2-丁酮、频哪酮、2-戊酮、3-戊酮、3-甲基-2-戊酮、4-甲基-2-戊酮、2-甲基-3-戊酮、4,4-二甲基-2-戊酮、2,4-二甲基-3-戊酮、2,2,4,4-四甲基-3-戊酮、2-己酮、3-己酮、5-甲基-2-己酮、2-甲基-3-己酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、2-甲基-3-庚酮、5-甲基-3-庚酮、2,6-二甲基-4-庚酮、2-辛酮、3-辛酮、4-辛酮、苯乙酮、二苯甲酮、异亚丙基丙酮、六氟丙酮、全氟-2-丁酮、1,1,1-三氟丙酮等。

可在此处用作内电子给体的腈的例子有包括至少一个 $C-C\equiv N$ 腈基的化合物。例子有含腈基的饱和或不饱和的脂族、脂环族或芳族化合物。包括在腈的范围内的有含杂原子的化合物，其中杂原子为除碳之外的选自元素周期表第 13、14、15、16 和 17 族的原子。腈的例子有乙腈、丙腈、异丙腈、丁腈、异丁腈、戊腈、异戊腈、三甲基乙腈、己腈、庚腈、庚基氰(heptyl cyanide)、辛基氰(octyl cyanide)、十一腈、丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、癸二腈、烯丙基腈、丙烯腈、巴豆腈、甲基丙烯腈、富马腈、四氟乙烯、环戊烷腈、环己烷腈、二氯乙腈、氟乙腈、三氯乙腈、苕腈、苕基氰、2-甲基苕基氰、2-氯苕腈、3-氯苕腈、4-氯苕腈、邻-甲苯基氰、间-甲苯基氰、对-甲苯基氰等。

可在此处用作内电子给体的肟的例子有包括至少一个 $C-N\equiv C$ 异肟基的化合物。例子有含异肟基的饱和或不饱和的脂族、脂环族或芳族化合物。包括在肟的范围内的有含杂原子的化合物，其中杂原子为除碳之外的选自元素周期表第 13、14、15、16 和 17 族的原子。肟的例子有甲肟、乙肟、丙肟、异丙肟、正丁肟、叔丁肟、仲丁肟、戊基氰、己肟、庚肟、辛肟、壬肟、癸肟、十一肟、苕肟、2-甲基苕肟、2-氯苕并肟、3-氯苕并肟、4-氯苕并肟、邻-甲基苕甲肟、间-甲基苕甲肟、对-甲基苕甲肟、二氯苕基肟、1,4-亚苕基二肟等。

可在此处用作内电子给体的硫氰酸盐的例子有包括至少一个 $C-SCN$ 硫氰酸根的化合物。例子有含硫氰酸根的饱和或不饱和的脂族、

脂环族或芳族化合物。包括在硫氰酸盐的范围内的有含杂原子的化合物，其中杂原子为除碳之外的选自元素周期表第 13、14、15、16 和 17 族的原子。硫氰酸盐的例子有硫氰酸甲酯、硫氰酸乙酯、硫氰酸丙酯、硫氰酸异丙酯、硫氰酸正丁酯、硫氰酸叔丁酯、硫氰酸仲丁酯、硫氰酸戊酯、硫氰酸己酯、硫氰酸庚酯、硫氰酸辛酯、硫氰酸壬酯、硫氰酸癸酯、硫氰酸十一烷基酯、硫氰酸苄酯、硫氰酸苯基酯、硫氰酸 4'-溴苯基酰基酯、硫氰酸 2-甲基苄基酯、2-氯苯并硫氰酸酯、3-氯苯并硫氰酸酯、4-氯苯并硫氰酸酯、邻-甲基苯甲硫氰酸酯、间-甲基苯甲硫氰酸酯、对-甲基苯甲硫氰酸酯等。

5
10
15
20
25

可在此处用作内电子给体的异硫氰酸盐的例子有含至少一个 C-NCS 异硫氰酸根的化合物。例子有含异硫氰酸根的饱和或不饱和的脂族、脂环族或芳族化合物。包括在异硫氰酸盐的范围内的有含杂原子的化合物，其中杂原子为除碳之外的选自元素周期表第 13、14、15、16 和 17 族的原子。异硫氰酸盐的例子有异硫氰酸甲酯、异硫氰酸乙酯、异硫氰酸丙酯、异硫氰酸异丙酯、异硫氰酸正丁酯、异硫氰酸叔丁酯、异硫氰酸仲丁酯、异硫氰酸戊酯、异硫氰酸己酯、异硫氰酸庚酯、异硫氰酸辛酯、异硫氰酸壬酯、异硫氰酸癸酯、异硫氰酸十一烷基酯、异硫氰酸苯基酯、异硫氰酸苄酯、异硫氰酸苯乙基酯、异硫氰酸邻-甲苯基酯、异硫氰酸 2-氟苯基酯、异硫氰酸 3-氟苯基酯、异硫氰酸 4-氟苯基酯、异硫氰酸 2-硝基苯基酯、异硫氰酸 3-硝基苯基酯、异硫氰酸 4-硝基苯基酯、异硫氰酸 2-氯苯基酯、异硫氰酸 2-溴苯基酯、异硫氰酸 3-氯苯基酯、异硫氰酸 3-溴苯基酯、异硫氰酸 4-氯苯基酯、异硫氰酸 2,4-二氯苯基酯、异硫氰酸 R-(+)- α -甲基苄基酯、异硫氰酸 S-(-)- α -甲基苄基酯、异硫氰酸 3-异丙烯基- α, α -二甲基苄基酯、反-2-苯基环丙基异硫氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)-苯、1,3-双(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)-苯、异硫氰酸 2-乙基苄基酯、异硫氰酸苯甲酰基酯、异硫氰酸 1-萘基酯、异硫氰酸苯甲酰基酯、异硫氰酸 4-溴苯基酯、异硫氰酸 2-甲氧基苄基酯、异硫氰

酸间-甲苯基酯、 α, α, α -三氟-间-甲苯基异硫氰酸酯、3-氟苯基异硫
 氰酸酯、3-氯苯基异硫氰酸酯、3-溴苯基异硫氰酸酯、1,4-亚苯基二
 异硫氰酸酯、1-异硫氰酸根合-4-(反-4-丙基环己基)苯、1-(反-4-己基
 环己基)-4-异硫氰酸根合苯、1-异硫氰酸根合-4-(反-4-辛基环己基)苯、
 5 异硫氰酸 2-甲基苄基酯、2-氯苯并异硫氰酸酯、3-氯苯并异硫氰酸酯、
 4-氯苯并异硫氰酸酯、间-甲基苯甲异硫氰酸酯、对-甲基苯甲异硫氰
 酸酯等。

可在此处用作内电子给体的亚砷的例子有含至少一个 C-S(=O)-
 亚砷(sulfoxo)基团的化合物。例子有含亚砷基团的饱和或不饱和的脂
 10 族、脂环族或芳族化合物。包括在亚砷的范围内的有含杂原子的化
 合物，其中杂原子为除碳之外的选自元素周期表第 13、14、15、16
 和 17 族的原子。亚砷的例子有甲基亚砷、乙基亚砷、丙基亚砷、丁
 基亚砷、戊基亚砷、己基亚砷、庚基亚砷、辛基亚砷、壬基亚砷、
 15 癸基亚砷、苯基亚砷、对-甲苯基亚砷、间-甲苯基亚砷、邻-甲苯基
 亚砷、甲基苯基亚砷、(R)-(+)-甲基对-甲苯基亚砷、(S)-(-)-甲基苯基
 亚砷、苯基乙烯基亚砷、4-氯苯基亚砷、甲基(苯基亚硫酰基)乙酸酯、
 苄基亚砷、四亚甲基亚砷、甲基甲基亚硫酰基甲基硫醚、dl-甲硫氨
 酸亚砷、dl-甲硫氨酸亚硫酰基亚胺(sulfoximine)等。

可在此处用作内电子给体的砷的例子有包括至少一个 C-S(=O)₂-
 20 C 砷基的化合物。例子有含砷基的饱和或不饱和的脂族、脂环族或芳
 族化合物。包括在砷的范围内的有含杂原子的化合物，其中杂原子
 为除碳之外的选自元素周期表第 13、14、15、16 和 17 族的原子。
 砷的例子有甲砷、乙砷、丙砷、丁砷、甲基乙烯基砷、乙基乙烯基
 砷、二乙烯基砷、苯基乙烯基砷、烯丙基苯基砷、顺-1,2-双(苯基磺
 25 酰)乙烯、2-(苯基磺酰)四氢吡喃、氯甲基苯基砷、溴甲基苯基砷、苯
 基三溴甲基砷、2-氯乙基苯基砷、甲基硫代甲基苯基砷、(苯基磺酰)
 乙腈、氯甲基对-甲苯基砷、N,N-双(对-甲苯基磺酰甲基)-乙胺、甲基
 硫代甲基对-甲苯基砷、2-(苯基磺酰)乙酰苯、甲基苯基磺酰乙酸酯、

4-氟苯基甲基砷、4-氯苯基 2-氯-1,1,2-三氟乙基砷、甲苯磺酰基甲基肼、苯基砷、苄基砷、苯基反-苯乙烯基砷、1-甲基-2-((苯基磺酰)甲基)-苯、1-溴甲基-2-((苯基磺酰)-甲基)苯、对-甲苯基砷、双(苯基磺酰)甲烷、4-氯苯基苯基砷、4-氟苯基砷、4-氯苯基砷、4,4'-磺酰基双(甲基苯甲酸酯)、9-氧代-9H-噻吨-3-腈 10,10-二氧化物、四亚甲基砷、3-甲基环丁砷、2,4-二甲基环丁砷、反-3,4-二氯四氢噻吩 1,1-二氧化物、反-3,4-二溴四氢噻吩 1,1-二氧化物、3,4-环氧四氢噻吩-1,1-二氧化物、丁二烯砷、3-乙基-2,5-二氢噻吩-1,1-二氧化物等。

可在此处用作内电子给体的磷化合物的例子有饱和或不饱和的脂族、脂环族或芳族的、具有 2 到 50 个碳原子、包括至少一个磷原子的化合物。包括在磷化合物的范围内的有含杂原子的化合物，其中杂原子为除碳之外的选自元素周期表第 13、14、15、16 和 17 族的原子。磷化合物的例子有三甲基磷、三乙基磷、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、六甲基磷三酰胺、六甲基磷酰胺、氧化三哌啶磷、三苯基磷、三-对甲苯基磷、三-间甲苯基磷、三-邻甲苯基磷、甲基二苯基磷、乙基二苯基磷、异丙基二苯基磷、烯丙基二苯基磷、环己基二苯基磷、苄基二苯基磷、二-叔丁基二甲基亚磷酰胺、二-叔丁基二乙基亚磷酰胺、二-叔丁基二异丙基亚磷酰胺；二烯丙基二异丙基亚磷酰胺等。

可在此处用作内电子给体的有机硅化合物的例子有饱和或不饱和的脂族、脂环族或芳族的、具有 2 到 50 个碳原子、包括至少一个氧原子的化合物。包括在有机硅化合物的范围内的有含杂原子的化合物，其中杂原子为除碳之外的选自元素周期表第 13、14、15、16 和 17 族的原子。有机硅化合物的例子有原硅酸四甲酯、原硅酸四乙酯、原硅酸四丙酯、原硅酸四丁酯、三氯甲氧基硅烷、三氯乙氧基硅烷、三氯丙氧基硅烷、三氯异丙氧基硅烷、三氯丁氧基硅烷、三氯异丁氧基硅烷、二氯二甲氧基硅烷、二氯二乙氧基硅烷、二氯二丙氧基硅烷、二氯二异丙氧基硅烷、二氯二丁氧基硅烷、二氯二异

丁氧基硅烷、一氟三甲氧基硅烷、一氟三乙氧基硅烷、一氟三丙氧基硅烷、一氟三异丙氧基硅烷、一氟三丁氧基硅烷、一氟三异丁氧基硅烷、二甲基甲氧基硅烷、二乙基甲氧基硅烷、二丙基甲氧基硅烷、二异丙基甲氧基硅烷、二丁基甲氧基硅烷、二异丁基甲氧基硅烷、二戊基甲氧基硅烷、二环戊基甲氧基硅烷、二己基甲氧基硅烷、二环己基甲氧基硅烷、二苯基甲氧基硅烷、二甲基乙氧基硅烷、二乙基乙氧基硅烷、二丙基乙氧基硅烷、二异丙基乙氧基硅烷、二丁基乙氧基硅烷、二异丁基乙氧基硅烷、二戊基乙氧基硅烷、二环戊基乙氧基硅烷、二己基乙氧基硅烷、二环己基乙氧基硅烷、二苯基乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、三乙基甲氧基硅烷、三丙基甲氧基硅烷、三异丙基甲氧基硅烷、三丁基甲氧基硅烷、三异丁基甲氧基硅烷、三戊基甲氧基硅烷、三环戊基甲氧基硅烷、三己基甲氧基硅烷、三环己基甲氧基硅烷、三苯基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、三乙基乙氧基硅烷、三丙基乙氧基硅烷、三异丙基乙氧基硅烷、三丁基乙氧基硅烷、三异丁基乙氧基硅烷、三戊基乙氧基硅烷、三环戊基乙氧基硅烷、三己基乙氧基硅烷、三环己基乙氧基硅烷、三苯基乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二丙基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二丁基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、二戊基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、二己基二甲氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二乙基二乙氧基硅烷、二丙基二乙氧基硅烷、二异丙基二乙氧基硅烷、二丁基二乙氧基硅烷、二异丁基二乙氧基硅烷、二戊基二乙氧基硅烷、二环戊基二乙氧基硅烷、二己基二乙氧基硅烷、二环己基二乙氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、环戊基甲基二甲氧基硅烷、环戊基乙基二甲氧基硅烷、环戊基丙基二甲氧基硅烷、环戊基甲基二乙氧基硅烷、环戊基乙基二乙氧基硅烷、环戊基丙基二乙氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、环己基乙基二甲氧基硅烷、环己基丙基二甲氧基硅烷、环己基甲基二

乙氧基硅烷、环己基乙基二乙氧基硅烷、环己基丙基二乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、叔丁基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、降冰片烷三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、异丙基三乙氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、叔丁基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、降冰片烷三乙氧基硅烷、2,3-二甲基-2-(三甲氧基甲硅烷基)丁烷、2,3-二甲基-2-(三乙氧基甲硅烷基)丁烷、2,3-二甲基-2-(三丙氧基甲硅烷基)丁烷、2,3-二甲基-2-(三异丙氧基甲硅烷基)丁烷、2,3-二甲基-2-(三甲氧基甲硅烷基)戊烷、2,3-二甲基-2-(三乙氧基甲硅烷基)戊烷、2,3-二甲基-2-(三丙氧基甲硅烷基)戊烷、2,3-二甲基-2-(三异丙氧基甲硅烷基)戊烷、2-甲基-3-乙基-2-(三甲氧基甲硅烷基)戊烷、2-甲基-3-乙基-2-(三乙氧基甲硅烷基)戊烷、2-甲基-3-乙基-2-(三丙氧基甲硅烷基)戊烷、2-甲基-3-乙基-2-(三异丙氧基甲硅烷基)戊烷、2,3,4-三甲基-2-(三甲氧基甲硅烷基)戊烷、2,3,4-三甲基-2-(三乙氧基甲硅烷基)戊烷、2,3,4-三甲基-2-(三丙氧基甲硅烷基)戊烷、2,3,4-三甲基-2-(三异丙氧基甲硅烷基)戊烷、2,3-二甲基-2-(三甲氧基甲硅烷基)己烷、2,3-二甲基-2-(三乙氧基甲硅烷基)己烷、2,3-二甲基-2-(三丙氧基甲硅烷基)己烷、2,3-二甲基-2-(三异丙氧基甲硅烷基)己烷、2,4-二甲基-3-乙基-2-(三甲氧基甲硅烷基)戊烷、2,4-二甲基-3-乙基-2-(三乙氧基甲硅烷基)戊烷、2,4-二甲基-3-乙基-2-(三丙氧基甲硅烷基)戊烷、2,4-二甲基-3-乙基-2-(三异丙氧基甲硅烷基)戊烷、2,4-二甲基-3-异丙基-2-(三甲氧基甲硅烷基)戊烷、2,4-二甲基-3-异丙基-2-(三乙氧基甲硅烷基)戊烷、2,4-二甲基-3-异丙基-2-(三丙氧基甲硅烷基)戊烷、2,4-二甲基-3-异丙基-2-(三异丙氧基甲硅烷基)戊烷、六甲基二硅氧烷、1,1,1,3,3,3-六甲基二硅氮烷等。

本发明还提供了包括以下物质的催化剂体系：

(A)至少一种如上所述的固体前催化剂；和

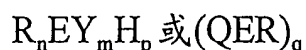
(B) 至少一种助催化剂

所述固体前催化剂可或可不包括如此处所述的内电子给体。

5 在所述固体前催化剂中，优选助催化剂与过渡金属的摩尔比为大约 0.1 到大约 1000。在所述固体前催化剂中，优选所述助催化剂与过渡金属的摩尔比为大约 1 到大约 250。在所述固体前催化剂中，最优选助催化剂与所述过渡金属的摩尔比为大约 5 到大约 100。

10 用于本发明的至少一种助催化剂可为任何能在烯烃聚合或共聚中将所述固体前催化剂活化的有机金属化合物或其混合物。例如，所述助催化剂组分可包括上面参考的元素周期表的第 1、2、11、12、13 和/或 14 族的元素。这些元素的例子有锂、镁、铜、锌、硼、铝、硅、锡等。

优选地所述助催化剂为至少一种经验式：



15 的化合物，或其混合物，

其中，

R 各自独立为烃基；

E 选自硼、铝、镓和铟；

Y 各自独立为单阴离子单齿配体；

20 Q 选自 -O-、-S-、-N(R)-、-N(OR)-、-N(SR)-、-N(NR₂)-、-N(PR₂)-、-P(R)-、-P(OR)-、-P(SR)-和 -P(NR₂)-；

$n > 0$ ， $m \geq 0$ ， $p \geq 0$ ，并且 $n+m+p=3$ ；并且

$q \geq 1$ 。

25 此处所用术语“烃基”表示包括碳和氢原子的单价、线性、支化、环状或多环的基团。所述烃基可任选包括除碳和氢之外的选自周期表的第 13、14、15、16 和 17 族的原子。单价烃基的例子包括下面的基团：C₁-C₃₀ 的烷基；被一个或多个选自 C₁-C₃₀ 的烷基、C₃-C₁₅ 的环烷基或芳基的基团取代的 C₁-C₃₀ 的烷基；C₃-C₁₅ 的环烷基；被一

个或多个选自 C_1-C_{20} 的烷基、 C_3-C_{15} 的环烷基或芳基的基团取代的 C_3-C_{15} 的环烷基； C_6-C_{15} 的芳基；和被一个或多个选自 C_1-C_{30} 的烷基、 C_3-C_{15} 的环烷基或芳基的基团取代的 C_6-C_{15} 的芳基；其中芳基优选表示取代的或未取代的苯基、萘基或蒽基。

5 单阴离子单齿配体 Y 的例子包括卤素负离子、-OR、-OBR₂、-OSR、-ONR₂、-OPR₂、-NR₂、-N(R)BR₂、-N(R)OR、-N(R)SR、-N(R)NR₂、-N(R)PR₂、-N(BR₂)₂、-N=CR₂、-N=NR、-N=PR、-SR、-SBR₂、-SOR、-SNR₂、-SPR₂、-PR₂ 等。R 各自独立为如上定义的烃基。卤素负离子的例子包括氟离子、氯离子、溴离子和碘离子。

10 醇盐的例子有甲醇盐、乙醇盐、正丙醇盐、异丙醇盐、环丙醇盐、正丁醇盐、异丁醇盐、仲丁醇盐、叔丁醇盐、环丁醇盐、正戊醇盐、异戊醇盐、仲戊醇盐、叔戊醇盐、新戊醇盐、环戊醇盐、正己醇盐、环己醇盐、庚醇盐、辛醇盐、壬醇盐、癸醇盐、十一烷醇盐、十二烷醇盐、2-乙基乙醇盐、酚盐、2,6-二甲基酚盐、2,6-二-异丙基酚盐、2,6-二苯基酚盐、2,6-二萘基酚盐、2,4,6-三甲基酚盐、2,4,6-三异丙基酚盐、2,4,6-三苯基酚盐、2,4,6-三萘基酚盐、苜醚、薄荷醇盐等，以及卤代醇盐，例如三氟甲醇盐、三氟乙醇盐、三氟异丙醇盐、六氟异丙醇盐、七氟异丙醇盐、三氟叔丁醇盐、六氟叔丁醇盐、三氟甲醇盐、三氟乙醇盐、三氟异丙醇盐等。

15 硫醇盐的例子有甲基硫醇盐、乙基硫醇盐、正丙基硫醇盐、异丙基硫醇盐、环丙基硫醇盐、正丁基硫醇盐、异丁基硫醇盐、仲丁基硫醇盐、叔丁基硫醇盐、环丁基硫醇盐、正戊基硫醇盐、异戊基硫醇盐、仲戊基硫醇盐、叔戊基硫醇盐、新戊基硫醇盐、环戊基硫醇盐、正己基硫醇盐、环己基硫醇盐、苯基硫醇盐、2,6-二甲基苯基硫醇盐、2,6-二-异丙基苯基硫醇盐、2,6-二苯基苯基硫醇盐、2,6-二萘基苯基硫醇盐、2,4,6-三甲基苯基硫醇盐、2,4,6-三异丙基苯基硫醇盐、2,4,6-三苯基苯基硫醇盐、2,4,6-三萘基苯基硫醇盐、苜基硫醇盐、庚基硫醇盐、辛基硫醇盐、壬基硫醇盐、癸基硫醇盐、十一烷基硫醇

盐、十二烷基硫醇盐、2-乙基己基硫醇盐、苄基硫醇盐等，以及卤代的烷基硫醇盐，例如三氟甲基硫醇盐、三氟乙基硫醇盐、三氟异丙基硫醇盐、六氟异丙基硫醇盐、七氟异丙基硫醇盐、三氟-叔-丁基硫醇盐、六氟-叔-丁基硫醇盐、三氟甲基硫醇盐、三氟乙基硫醇盐、三氟-异丙基硫醇盐等。

酰胺的例子有二甲基酰胺、二乙基酰胺、二-正丙基酰胺、二-异丙基酰胺、二环丙基酰胺、二-正丁基酰胺、二-异丁基酰胺、二-仲丁基酰胺、二-叔丁基酰胺、二环丁基酰胺、二-正戊基酰胺、二-异戊基酰胺、二-仲戊基酰胺、二-叔戊基酰胺、二环戊基酰胺、二新戊基酰胺、二-正己基酰胺、二环己基酰胺、二庚基酰胺、二辛基酰胺、二-壬基酰胺、二癸基酰胺、二(十一烷基)酰胺、二(十二烷基)酰胺、二-2-乙基己基酰胺、二苯基酰胺、双-2,6-二甲基苯基酰胺、双-2,6-二-异丙基苯基酰胺、双-2,6-二苯基苯基酰胺、双-2,6-二萘基苯基酰胺、双-2,4,6-三甲基苯基酰胺、双-2,4,6-三异丙基苯基酰胺、双-2,4,6-三苯基苯基酰胺、双-2,4,6-三萘基苯基酰胺、二苎基酰胺、二己基酰胺、二环己基酰胺、二辛基酰胺、二癸基酰胺、二(十八烷基)酰胺、二苯基酰胺、二苎基酰胺、双-2,6-二甲基苯基酰胺、2,6-二-异丙基苯基酰胺、双-2,6-二苯基苯基酰胺、二烯丙基酰胺、二丙烯基酰胺、N-甲基苯胺；N-乙基苯胺；N-丙基苯胺；N-异丙基苯胺；N-丁基苯胺；N-异丁基苯胺；N-戊基苯胺；N-异戊基苯胺；N-辛基苯胺；N-环己基苯胺等；以及甲硅烷基酰胺如双(三甲代甲硅烷基)酰胺、双(三乙代甲硅烷基)酰胺、双(二甲基苯基甲硅烷基)酰胺、双(叔丁基二甲代甲硅烷基)酰胺、双(叔丁基二苯基甲硅烷基)酰胺、苯基(三甲代甲硅烷基)酰胺、苯基(三乙代甲硅烷基)酰胺、苯基(三甲代甲硅烷基)酰胺、甲基(三甲代甲硅烷基)酰胺、乙基(三甲代甲硅烷基)酰胺、正丙基(三甲代甲硅烷基)酰胺、异丙基(三甲代甲硅烷基)酰胺、环丙基(三甲代甲硅烷基)酰胺、正丁基(三甲代甲硅烷基)酰胺、异丁基(三甲代甲硅烷基)酰胺、仲丁基(三甲代甲硅烷基)酰胺、叔丁基(三甲代甲硅烷基)

酰胺、环丁基(三甲代甲硅烷基)酰胺、正戊基(三甲代甲硅烷基)酰胺、异戊基(三甲代甲硅烷基)酰胺、仲戊基(三甲代甲硅烷基)酰胺、叔戊基(三甲代甲硅烷基)酰胺、新戊基(三甲代甲硅烷基)酰胺、环戊基(三甲代甲硅烷基)酰胺、正己基(三甲代甲硅烷基)酰胺、环己基(三甲代甲硅烷基)酰胺、庚基(三甲代甲硅烷基)酰胺和三乙代甲硅烷基三甲代甲硅烷基酰胺等,以及杂环酰胺,例如吡咯、吡啶、哌啶、哌嗪、吲哚、咪唑、吡咯、噻唑、嘌呤、邻苯二甲酰亚胺、1-氮杂环庚烷、1-氮杂环辛烷、1-氮杂环壬烷、1-氮杂环癸烷、它们的取代衍生物的共同轭碱等。

磷化物的例子有二甲基磷化物、二乙基磷化物、二丙基磷化物、二丁基磷化物、二戊基磷化物、二己基磷化物、二环己基磷化物、二苯基磷化物、二苄基磷化物、双-2,6-二甲基苯基磷化物、2,6-二异丙基苯基磷化物、2,6-二苯基苯基磷化物等,以及环状磷的共轭碱,例如磷杂环戊烷、磷杂环己烷、磷杂环庚烷、磷杂环辛烷、磷杂环壬烷、磷杂环癸烷等。

优选用作单阴离子单齿配体 Y 的基团为氟离子、氯离子、溴离子、甲醇盐、乙醇盐、正丙醇盐、异丙醇盐、丁醇盐、新戊醇盐、苄醇盐、三氟甲醇盐和三氟乙醇盐。

可将单阴离子单齿配体 Y 的混合物用作单阴离子单齿配体 Y。

可用在本发明的方法中的助催化剂,其中在式 $R_nEY_mH_p$ 中的 E 为硼的例子包括三甲基硼烷、三乙基硼烷、三正丙基硼烷、三正丁基硼烷、三正戊基硼烷、三异戊二烯基硼烷、三正己基硼烷、三正庚基硼烷、三正辛基硼烷、三异丙基硼烷、三异丁基硼烷、三(环己基甲基)硼烷、三苯基硼烷、三(五氟苯基)硼烷、二甲基硼烷、二乙基硼烷、二正丙基硼烷、二正丁基硼烷、二正戊基硼烷、二异戊二烯基硼烷、二正己基硼烷、二正庚基硼烷、二正辛基硼烷、二异丙基硼烷、二异丁基硼烷、双(环己基甲基)硼烷、二苯基硼烷、双(五氟苯基)硼烷、氯化二甲基硼、氯化二乙基硼、氯化二正丙基硼、氯

化二正丁基硼、氯化二正戊基硼、氯化二异戊二烯基硼、氯化二正己基硼、氯化二正庚基硼、氯化二正辛基硼、氯化二异丙基硼、氯化二异丁基硼、氯化双(环己基甲基)硼、氯化二苯基硼、氯化双(五氟苯基)硼、氯化二乙基硼、溴化二乙基硼、碘化二乙基硼、甲氧基二甲基硼、乙氧基二甲基硼、乙氧基二乙基硼、甲氧基二甲基硼、乙氧基二甲基硼、乙氧基二乙基硼、二氯化甲基硼、二氯化乙基硼、二氯化正丙基硼、二氯化正丁基硼、二氯化正戊基硼、二氯化异戊二烯基硼、二氯化正己基硼、二氯化正庚基硼、二氯化正辛基硼、二氯化异丙基硼、二氯化异丁基硼、二氯化(环己基甲基)硼、二氯化苯基硼、二氯化五氟苯基硼、一氟甲氧基甲基硼、一氟乙氧基甲基硼、一氟乙氧基乙基硼等。

可用在本发明的方法中的助催化剂，其中在式 $R_nEY_mH_p$ 中 E 为铝包括三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三正戊基铝、三异戊二烯基铝、三正己基铝、三正庚基铝、三正辛基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三(环己基甲基)铝、二甲基氢化铝、二乙基氢化铝、二正丙基氢化铝、二正丁基氢化铝、二正戊基氢化铝、二异戊二烯基氢化铝、二正己基氢化铝、二正庚基氢化铝、二正辛基氢化铝、二异丙基氢化铝、二异丁基氢化铝、双(环己基甲基)氢化铝、氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、氯化二正丙基铝、氯化二正丁基铝、氯化二正戊基铝、氯化二异戊二烯基铝、氯化二正己基铝、氯化二正庚基铝、氯化二正辛基铝、氯化二异丙基铝、氯化二异丁基铝、氯化双(环己基甲基)铝、氟化二乙基铝、溴化二乙基铝、碘化二乙基铝、甲氧基二甲基铝、乙氧基二甲基铝、乙氧基二乙基铝、二氯化甲基铝、二氯化乙基铝、二氯化正丙基铝、二氯化正丁基铝、二氯化正戊基铝、二氯化异戊二烯基铝、二氯化正己基铝、二氯化正庚基铝、二氯化正辛基铝、二氯化异丙基铝、二氯化异丁基铝、二氯化(环己基甲基)铝、氟甲氧基甲基铝、氟乙氧基甲基铝、氟乙氧基乙基铝等。

其它适合的助催化剂的例子包括铝氧烷，特别是甲基铝氧烷。
其它适合的式(QER)_q的助催化剂的例子包括 alumimines。

5 优选用作此处的助催化剂的是三烷基铝，例如三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三异己基铝、三-2-甲基戊基铝、三正辛基铝、三正癸基铝；和卤化二烷基铝，例如氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、氯化二丁基铝、氯化二异丁基铝、溴化二乙基铝和碘化二乙基铝；以及烷基铝的倍半卤化物，例如甲基铝的倍半氯化物、乙基铝的倍半氯化物、正丁基铝的倍半氯化物、异丁基铝的倍半氯化物、乙基铝的倍半氯化物、乙基铝的倍半溴化物和乙基铝的倍半碘化物。

10 最优选用作此处的助催化剂为三烷基铝，例如三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三异丁基铝、三正辛基铝；和卤化二烷基铝，例如氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、氯化二异丁基铝以及烷基铝的倍半卤化物，例如甲基铝的倍半氯化物和乙基铝的倍半氯化物。

15 上述助催化剂的混合物也可用作此处的助催化剂。

本发明的另一方面提供了使用本发明的催化体系来聚合或共聚烯烃的方法，其中所述催化体系包括此处阐述的固体前催化剂和助催化剂。

20 优选本发明提供的方法用于聚合乙烯和/或共聚乙烯和至少一种或多种其它的烯烃，该方法包括在聚合条件下将乙烯和/或乙烯与至少一种或多种烯烃和本发明的催化体系接触。

本发明的聚合或共聚法可使用任何常规的方法实施。例如，可利用在悬浮物、溶液、超临界流体或气相介质中的聚合或共聚。本领域熟知所有的这些聚合或共聚的方法。

25 根据本发明，特别符合要求的用于制备聚乙烯聚合物和共聚物的方法为气相聚合法，优选使用流化床反应器。这种类型的反应器和反应器的操作方法是为人熟知的并且在美国专利号 3,709,853、4,003,712、4,011,382、4,012,573、4,302,566、4,543,399、4,882,400、

5,352,749、5,541,270 号；加拿大专利 991,798 号和比利时专利 839,380 号中进行了完整的描述。这些专利公开了气相聚合法，其中可将聚合介质进行机械搅拌或通过气相单体和稀释剂的连续流来流化。通过引用将这些专利的全部内容结合到本文中。

5 一般而言，本发明的聚合法可象连续气相法(如流化床法)一样实施。用于本发明的方法中的流化床反应器一般包括反应区和所谓的减速区。所述反应区包括使聚合物颗粒生长的床，形成的聚合物颗粒和少量催化剂颗粒可通过气相单体和稀释剂的连续流来流化，从而将聚合热从反应区中除去。当将循环气流重新送入反应区时，任
10 选可冷却并压缩一些循环气体以形成了液体，这样可提高循环气流的除热能力。通过简单的实验可容易地确定出符合要求的气流速率。气态单体补充到循环气流中的速率等于颗粒状聚合物产物及其夹带的单体从所述反应器中排出的速率，并且调节流经所述反应器的气体的组成，以保持所述反应区中的气相组成处于基本稳定的状态。
15 将离开反应区的气体送入减速区，在那里除去夹带的颗粒。较细的夹带颗粒和灰尘可在旋风分离器和/或细过滤器中除去。所述气体流经热交换器，在热交换器中除去聚合热，在压缩机中压缩，然后回到所述反应区。

更详细地说，此处的流化床法的反应器温度为大约 30°C 到大约
20 110°C。通常反应器在考虑了反应器中的聚合物产物的烧结温度后认为可行的最高温度下操作。

本发明的方法适用于制备烯烃的聚合物和/或烯烃与至少一种或多种其它烯烃的共聚物。优选本发明的方法适用于制备乙烯的聚合物和/或乙烯与至少一种或多种其它烯烃的共聚物。优选的烯烃为 α -
25 烯烃。所述烯烃可例如包括 2 到 16 个碳原子。特别优选通过本发明的方法制备的是线性聚乙烯的聚合物和共聚物。这种线性聚乙烯聚合物或共聚物优选为乙烯的线性均聚物和乙烯与至少一种 α -烯烃的线性共聚物，其中所述乙烯的含量占全部涉及的单体重量的至少大

约 50%。此处可用的 α -烯烃的例子有丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、4-甲基戊-1-烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十六烯等。此处也可使用多烯，例如 1,3-己二烯、1,4-己二烯、环戊二烯、二环戊二烯、4-乙烯基环己-1-烯、1,5-环辛二烯、5-亚乙烯基-2-降冰片烯和 5-乙烯基-2-降冰片烯，以及可在聚合或共聚介质中原位形成的烯烃。当烯烃在聚合或共聚介质中原位形成时，可形成线性聚乙烯聚合物或含有长支链的共聚物。

可用本发明的方法制备的聚合物或共聚物的例子包括乙烯的聚合物和乙烯与至少一种或多种具有 3 到 16 个碳原子的 α -烯烃的共聚物，其中所述乙烯的含量占有所有涉及的单体重量的至少大约 50%。

本发明的烯烃聚合物或共聚物可通过本领域熟知的任何技术制成薄膜。例如，可通过熟知的流延薄膜、吹胀薄膜和挤出贴面技术制备薄膜。

此外，可通过任何熟知的技术将烯烃聚合物或共聚物制成其它的制品，例如模塑制品。

在本发明的方法中，可用本领域熟知的任何方法引入所述固体前催化剂、助催化剂或催化剂体系。例如，可将固体前催化剂以淤浆或干燥的自由流动粉末的形式直接引入聚合或共聚介质之中。也可以预聚体的形式来使用所述固体前催化剂，其中所述预聚体在存在助催化剂时通过将固体前催化剂与一种或多种烯烃接触而获得。

由本发明制备的烯烃聚合物或共聚物的分子量可用任何熟知的方法例如通过使用氢来控制。当在聚合或共聚介质中氢与乙烯的摩尔比提高时，由所述聚合物或共聚物的熔体指数(I_2)的增加可证明分子量受到了控制。

参考下面的实施例可以更容易地理解本发明。当然，在充分公开本发明时，对于本领域的技术人员而言，本发明的许多其他形式将变得显而易见，并因此会认识到这些实施例仅仅是说明而并不意味着对本发明的范围作任何限制。

实施例

在下面的实施例中，使用了下面列出的测试方法来评价此处聚合物的分析和物理性能。

5 a) 乙烯/烯烃共聚物的分子量分布(MWD)，即 M_w/M_n 比例用装备了 Ultrastyrogel 色谱柱和折光率检测器的 Waters Gel Permeation Chromatograph Series150 来测定。将装置的操作温度设置在 140℃，洗脱溶剂为邻二氯苯，校正标准物包括 10 个已知精确分子量的、分子量范围在 1000 至 130 万的聚苯乙烯，以及聚乙烯标准物 NBS 1475；

10 b) 熔体流动指数(MI)， I_2 根据 ASTM D-1238、条件 E、在 190℃ 下测定，并且报告的单位为分克/分钟；

c) 高载荷熔体流动指数(HLMI)， I_{21} 根据 ASTM D-1238、在条件 F 测定，所用重量为上述熔体流动指数的 10.0 倍；

d) 熔体流动指数的比例(MFR) = I_{21}/I_2 或高载荷下的熔体流动指数/熔体流动指数。

15 实施例 1 到 21 在氮气填充的 Vacuum Atmospheres He-43-2 手套箱中实施。在进入所述手套箱之前，在 172kPa(25psi)的氮气压力下，将溶剂和乙烯通过活化的氧化铝的床，随后通过 BASF R-311 铜催化剂的床进行纯化。在进入所述手套箱之前，将乙烯和氢气通过 BASF R-311 铜催化剂的床进行纯化。用 3.2mm(1/8 英寸)的末端带球阀的
20 钢管将溶剂和气体引入手套箱中。所有其它的试剂由商业途径获得并且使用时未做处理。在实施例 2、4 和 8-21 中，使用了 Grace Davison 的 Sylopol™5550 载体。

实施例 1(对照)

25 在搅拌下将 237mg $(Me_3C(N-2,6-(CHMe_2)_2-C_6H_3)_2)AlEt_2$ 在 2mL 甲苯中的溶液加入到 0.0258mL $TiCl_4$ 在 3.0mL 甲苯中的溶液中。将所得的溶液搅拌 120 秒。

实施例 2

在搅拌下将 237mg ($\text{Me}_3\text{C}(\text{N}-2,6-(\text{CHMe}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_3)_2$) AlEt_2 在 2mL 甲苯中的溶液加入到 0.0258mL TiCl_4 在 3.0mL 甲苯中的溶液中。将所得的溶液搅拌 120 秒。将 1.0 mL 得到的溶液加到搅拌着的 500mg
5 Sylopol™5550 载体在 6.0 mL 甲苯中的淤浆中。将得到的淤浆搅拌 30 分钟并且使用烧结玻璃漏斗过滤。然后用戊烷清洗所得的固体前催化剂粉末并且在真空中干燥 30 分钟。

实施例 3(对照)

10 通过将 5mL 0.196mL 的 2,2,6,6-四甲基庚二酮在甲苯中的溶液以 2-4 滴/秒的速率加到 0.090mL Me_3Al 在 4mL 甲苯中的溶液中来制备溶液。将得到的溶液搅拌 60 分钟。然后, 将得到的溶液加到 10mL 的容量瓶中, 随后加入甲苯制成 10.0mL 的溶液。

在搅拌下, 将 0.0258mL TiCl_4 加到 5.0mL 上述溶液中。将得到的
15 的溶液搅拌 30 秒。

实施例 4

通过将 5mL 0.196mL 的 2,2,6,6-四甲基庚二酮在甲苯中的溶液以 2-4 滴/秒的速率加到 0.090mL 的 Me_3Al 在 4mL 甲苯中的溶液中来制
20 备溶液。将得到的溶液搅拌 60 分钟。然后, 将得到的溶液加到 10mL 的容量瓶中, 随后加入甲苯制成 10.0mL 的溶液。

在搅拌下, 将 0.0258mL TiCl_4 加到 5.0mL 上述溶液中。将得到的溶液搅拌 30 秒。将 1.0 mL 得到的溶液加到搅拌着的 500mg
25 Sylopol™5550 载体在 6.0 mL 甲苯中的淤浆中。将得到的淤浆搅拌 30 分钟并且使用烧结玻璃漏斗过滤。然后用戊烷清洗所得的固体前催化剂的粉末并且在真空中干燥 30 分钟。

实施例 5-10

在下面的实施例 5-10 中, 使用实施例 1-4 中制备的材料来实施

聚合反应。在 12 盎司 Fischer-Porter 气溶胶反应器中实施聚合反应。这是一个瓶形设计，使用了可密封玻璃的橡胶封口。装上的反应器头可提供能安全地保持 690kPa(100psi)压力的密封。通过绕在不锈钢的金属保护网上的 1'' 宽的加热带来加热。当需要时，可通过多孔添加头加入气体或液态单体。在加入容器之前，在来源处可将压力和体积都保持。

对照实施例 5 和 8

使用下面的程序实施对照实施例 5 和 8。将 0.0075 mL 的三甲基铝加到 15 mL 己烯在 100 mL 庚烷中的溶液中，并将得到的溶液加热到 90°C。然后加入实施例 1 或 3 中的任一种溶液并密封反应器。将多余的压力从所述反应容器中排出。加入压力为 55.2kPa(8psi)的氢气。加入乙烯直到给出 662kPa(96psi)的总压力，并且通过连续地加入乙烯将这个压力保持 1 小时。此后，排除反应容器的压力并将所述容器从手套箱中取出。将接近 300mL 的试剂级丙酮加到所得的淤浆中并冷却淤浆至室温。用掺合机混合所述淤浆、过滤，并且用丙酮洗涤。将得到的粉末在 40-50°C 的真空烘箱中干燥至少 4 小时。

实施例 6、7、9 和 10

使用下面的程序实施实施例 6、7、9 和 10。将 100 mL 庚烷加到反应器中。将 1.0 mL 所述庚烷加到实施例 2 或 4 的任一种固体前催化剂中形成淤浆，并且加入 0.0075 mL 的三甲基铝。将得到的淤浆加入所述反应器中。将所述容器密封，并且加热到 90°C。从所述反应容器中排出多余的压力。加入压力为 55.2kPa(8psi)的氢气。用乙烯的压力加入己烯直到给出 662kPa(96psi)的总压力。并且通过连续地加入乙烯将这个压力保持 1 小时。此后，排除反应容器的压力并将所述容器从手套箱中取出。将接近 300mL 的试剂级丙酮加到淤浆中并冷却淤浆至室温。用掺合机混合所述淤浆、过滤，并且用丙酮洗

涂。将得到的粉末在 40-50℃ 的真空烘箱中干燥至少 4 小时。

在表 1 中报道了关于实施例 5-10 的其它细节。

表 1. 聚合数据

实 施 例	来自以 下实施 例的催 化剂	催化 剂的用 量	聚合 物的产 量 (g)	Kg 聚 合物 /gTi hr	Mg 聚 合物 /mol Ti hr	MWD Mw/ Mn	Mn K	Mw K
5	1	1.0mL	5.6	2.5	0.12	11.0	8.4	92
6	2	4.5mg	3.7	183	8.7	5.5	26.7	148
7	2	4.5mg	4.9	242	11.6	4.9	26.3	128
8	3	1.0mL	5.2	2.3	0.11	10.2	17.2	176
9	4	4.5mg	10.9	538	25.8	4.6	24.9	113
10	4	4.5mg	10.5	519	24.8	4.4	24.6	108

从上面的数据可以看出，使用载体上的固体前催化剂产生的活性(Kg 聚合物/gTi hr)与使用可溶性非载体上的前催化剂产生的活性相比得到提高。此外，可以看到使用载体上的固体前催化剂制备的聚合物的分子量分布(Mw/Mn)与使用可溶性非载体上的催化剂制备的聚合物的分子量分布相比得到降低。

在下面的实施例 11-21 中，描述了另外的固体前催化剂的制备。期望实施例 11-21 的固体前催化剂可用于制备在烯烃聚合和共聚中有用的催化剂体系。

实施例 11

通过将 5mL 0.196mL 2,2,6,6-四甲基庚二酮的甲苯溶液以 2-4 滴/秒的速率加入到 0.090mL Me₃Al 在 4mL 甲苯中的溶液中来制备溶液。将得到的溶液搅拌 60 分钟。然后，将得到的溶液加到 10mL 的容量瓶中，随后加入甲苯制成 10.0mL 的溶液。

在搅拌下，将 0.0258mL TiCl₄ 加入到 5.0mL 上述溶液中。将得到的溶液搅拌 30 秒。将 0.038mL 四氢呋喃加到这个溶液中。将得到的溶液搅拌 30 秒。将 1.0 mL 得到的溶液加到搅拌着的 500mg

Sylopol™5550 载体在 6.0 mL 甲苯中的淤浆中。将得到的淤浆搅拌 30 分钟并且使用烧结玻璃漏斗过滤。然后用戊烷清洗所得的固体前催化剂的粉末并且在真空中干燥 30 分钟。

5 实施例 12

通过将 5mL 0.0065g 2-硝基苯酚的甲苯溶液以 2-4 滴/秒的速率加入到 0.0064mL Et_3Al 在 15mL 甲苯中的溶液中来制备溶液。将得到的溶液搅拌 60 分钟。然后，将得到的溶液加到 25mL 的容量瓶中，随后加入甲苯制成 25.0mL 的溶液。

10 将 5.0mL 上述溶液加入到 0.0052mL TiCl_4 在 5.0mL 甲苯的溶液中。将得到的溶液搅拌 60 秒。将得到的溶液加到搅拌着的 500mg Sylopol™5550 载体在 5 mL 甲苯中的淤浆中。将得到的淤浆搅拌 30 分钟并且使用烧结玻璃漏斗过滤。然后用庚烷清洗所得的固体前催化剂的粉末并且在真空中干燥。

15

实施例 13

将 63mg $\text{AlMe}_2[\text{Me}_3\text{C}(\text{NCHMe}_2)_2]$ 在 1mL 庚烷中的溶液加入到 0.0143mL TiCl_4 在 20mL 庚烷的溶液中。将得到的溶液搅拌 120 秒。将得到的溶液加到搅拌着的 2500mg Sylopol™5550 载体在 20mL 庚烷中的淤浆中。将得到的淤浆搅拌 20 分钟并且使用烧结玻璃漏斗过滤。然后用庚烷清洗所得的固体前催化剂的粉末并且在真空中干燥。

20

实施例 14

25 将 75mg $\text{Et}_2\text{Al}[\text{环-C}_7\text{H}_5\text{-1,2-(NCHMe}_2)_2]$ 在 3mL 庚烷中的溶液加入到 0.0143mL TiCl_4 在 15mL 庚烷的溶液中。将得到的溶液搅拌 120 秒。将得到的溶液加到搅拌着的 2500mg Sylopol™5550 载体在 20mL 庚烷中的淤浆中。将得到的淤浆搅拌 20 分钟并且使用烧结玻璃漏斗过滤。然后用庚烷清洗所得的固体前催化剂的粉末并且在真空中干燥。

实施例 15

将 131mg $\text{Et}_2\text{Al}[\text{环-C}_7\text{H}_5\text{-1,2-(NCHMe}_2)_2]$ 在 8mL 庚烷中的溶液加入到 0.0143mL TiCl_4 在 10mL 庚烷的溶液中。将得到的溶液搅拌 120 秒。将得到的溶液加到搅拌着的 2500mg Sylopol™5550 载体在 30mL 庚烷中的淤浆中。将得到的淤浆搅拌 30 分钟并且使用烧结玻璃漏斗过滤。然后用庚烷清洗所得的固体前催化剂的粉末并且在真空中干燥。

10 实施例 16

将 70mg $\text{Me}_2\text{Al}[\text{Me}_3\text{CC(NCMe}_3)_2]$ 在 8mL 庚烷中的溶液加入到 0.0143mL TiCl_4 在 60mL 庚烷的溶液中。将得到的溶液搅拌 120 秒。将得到的溶液加到搅拌着的 2500mg Sylopol™5550 载体在 30mL 庚烷中的淤浆中。将得到的淤浆搅拌 30 分钟并且使用烧结玻璃漏斗过滤。然后 15 后用庚烷清洗所得的固体前催化剂的粉末并且在真空中干燥。

实施例 17

将 35mg $\text{Me}_2\text{Al}[\text{Me}_3\text{CC(NCMe}_3)_2]$ 在 4mL 庚烷中的溶液加入到 0.0143mL TiCl_4 在 14mL 庚烷的溶液中。将得到的溶液搅拌 120 秒。将得到的溶液加到搅拌着的 2500mg Sylopol™5550 载体在 30mL 庚烷中的淤浆中。将得到的淤浆搅拌 30 分钟并且使用烧结玻璃漏斗过滤。然后 20 后用庚烷清洗所得的固体前催化剂的粉末并且在真空中干燥。

实施例 18

25 将 131mg $\text{Et}_2\text{Al}[\text{Me}_3\text{CC(N-2,6-(CHMe}_2\text{)-C}_6\text{H}_3)_2]$ 在 10mL 庚烷中的溶液加入到 0.0143mL TiCl_4 在 10mL 庚烷的溶液中。将得到的溶液搅拌 600 秒。将得到的溶液加到搅拌着的 2500mg Sylopol™5550 载体在 20mL 庚烷中的淤浆中。将得到的淤浆搅拌 30 分钟并且使用烧结玻璃漏斗过滤。然后用庚烷清洗所得的固体前催化剂的粉末并且在

真空中干燥。

实施例 19

5 将 76mg $\text{Et}_2\text{Al}[\text{Me}_3\text{CC}(\text{N}-2,6-(\text{CHMe}_2)-\text{C}_6\text{H}_3)_2]$ 在 20mL 庚烷中的溶液加入到 0.0143mL TiCl_4 在 10mL 庚烷的溶液中。将得到的溶液搅拌 120 秒。将得到的溶液加到搅拌着的 2500mg Sylopol™5550 载体在 35mL 庚烷中的淤浆中。将得到的淤浆搅拌 30 分钟并且使用烧结玻璃漏斗过滤。然后用庚烷清洗所得的固体前催化剂的粉末并且在真空中干燥。

10

实施例 20

15 将 44mg $\text{Me}_2\text{Al}[\text{O}-[2-\text{CH}(\text{N}-2,6-(\text{CHMe}_2)]-\text{C}_6\text{H}_3)\text{C}_6\text{H}_3_2]$ 在 2mL 戊烷中的溶液加入到 0.0143mL TiCl_4 在 18mL 戊烷的溶液中。将得到的溶液搅拌 300 秒。将得到的溶液加到搅拌着的 2500mg Sylopol™5550 载体在 25mL 戊烷中的淤浆中。将得到的淤浆搅拌 30 分钟并且使用烧结玻璃漏斗过滤。然后用戊烷清洗所得的固体前催化剂的粉末并且在真空中干燥。

实施例 21

20 将 33mg $\text{Me}_2\text{Al}[\text{O}-[2-\text{CH}(\text{NC}_6\text{H}_5)]-\text{C}_6\text{H}_3_2]$ 在 3mL 戊烷中的溶液加入到 0.0143mL TiCl_4 在 17mL 戊烷的溶液中。形成了沉淀，通过加入 25mL 戊烷和 4mL 甲苯可将所述沉淀重新溶解。将得到的溶液加到搅拌着的 2500mg Sylopol™5550 载体在 25mL 戊烷中的淤浆中。将得到的淤浆搅拌 30 分钟并且使用烧结玻璃漏斗过滤。然后用庚烷清洗所得的固体前催化剂的粉末并且在真空中干燥。

25

应当清楚理解的是本发明此处的形式只具有示例性，并不用来限制本发明的范围。本发明包括属于下面权利要求范围内的所有各种改变。