



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 18 684 T2 2004.12.02

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 062 250 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 18 684.6

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/GB99/00715

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 907 756.3

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 99/046303

(86) PCT-Anmeldetag: 10.03.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 16.09.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 27.12.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 14.07.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 02.12.2004

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C08F 4/70

C08F 10/00

(30) Unionspriorität:

9805336	12.03.1998	GB
9806106	20.03.1998	GB
9806661	27.03.1998	GB
9809598	07.05.1998	GB
9814496	03.07.1998	GB
9820700	24.09.1998	GB

(73) Patentinhaber:

BP Chemicals Ltd., London, GB

(74) Vertreter:

Lederer & Keller, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, DE, ES, FI, FR, GB, IT, NL, SE

(72) Erfinder:

KIMBERLEY, Brian Stephen, Middlesex TW16 7JE,  
GB; SAMSON, Norman, John, Stirling FK8 2BN,  
GB

(54) Bezeichnung: POLYMERISATIONSKATALYSATOREN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Übergangsmetallverbindungen und dieselben anwendende Polymerisationskatalysatorsysteme.

**[0002]** Die Verwendung von bestimmten Übergangsmetallverbindungen zum Polymerisieren von 1-Olefinen, beispielsweise Ethylen, ist auf dem Fachgebiet gut bekannt. Die Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren, beispielsweise jene Katalysatoren, die durch Aktivieren von Titanhalogeniden mit Organometallverbindungen, wie Triethylaluminium, hergestellt werden, ist für viele industrielle Verfahren zum Herstellen von Polyolefinen von grundsätzlicher Bedeutung. Innerhalb der letzten zwanzig oder dreißig Jahre führten Fortschritte in der Technologie zu der Entwicklung von Ziegler-Natta-Katalysatoren, die solche hohen Aktivitäten aufweisen, dass jene Olefinpolymere und Copolymere, welche sehr niedrige Konzentrationen von restlichem Katalysator enthalten, direkt in industriellen Polymerisationsverfahren hergestellt werden können. Die Mengen von restlichem Katalysator, der in dem hergestellten Polymer verbleibt, sind so gering, dass ihre Abtrennung und Entfernung für die meisten industriellen Anwendungen unnötig wird. Solche Verfahren können durch Polymerisieren der Monomere in der Gasphase oder in Lösung oder in Suspension in einem flüssigen Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel durchgeführt werden. Die Polymerisation der Monomere kann in der Gasphase (das "Gasphasenverfahren") ausgeführt werden, beispielsweise durch Fluidisieren eines Zielpolyolefinpulvers und Teilchen des gewünschten Katalysators umfassenden Betts unter Polymerisationsbedingungen, unter Verwendung eines Fluidisierungsgasstroms, der das gasförmige Monomer umfasst. Bei dem so genannten "Lösungsverfahren" wird die (Co)polymerisation durch Einführen des Monomers in eine Lösung oder Suspension des Katalysators in einem flüssigen Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel, unter solchen Temperatur- und Druckbedingungen durchgeführt, dass das hergestellte Polyolefin in dem Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel eine Lösung bildet. Bei dem "Aufschlammungsverfahren" sind Temperatur, Druck und die Auswahl von Verdünnungsmittel derart, dass das erzeugte Polymer in dem flüssigen Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel eine Suspension bildet. Diese Verfahren werden im Allgemeinen bei relativ niedrigen Drücken (beispielsweise 10–50 bar) und niedriger Temperatur (beispielsweise 50 bis 150°C) durchgeführt.

**[0003]** Rohstoff-Polyethylenen werden industriell in einer Vielzahl von verschiedenen Arten und Qualitäten hergestellt. Homopolymerisation von Ethylen mit auf Übergangsmetall basierenden Katalysatoren führt zu der Herstellung von so genannten "hochdichten" Polyethylenqualitäten. Diese Polymere haben relativ hohe Steifigkeit und sind zum Herstellen von Gegenständen, bei denen innenwohnende Starrheit gefordert ist, verwendbar. Copolymerisation von Ethylen mit höheren 1-Olefinen (beispielsweise Buten, Hexen oder Octen) wird kommerziell angewendet, um eine breite Vielzahl von Copolymeren, die sich in der Dichte und in anderen wichtigen physikalischen Eigenschaften unterscheiden, bereitzustellen. Besonders wichtige Copolymere, die durch Copolymerisieren von Ethylen mit höheren 1-Olefinen unter Anwendung von auf Übergangsmetall basierenden Katalysatoren hergestellt werden, sind die Copolymere mit einer Dichte im Bereich von 0,91 bis 0,93. Diese Copolymere, die auf dem Fachgebiet im Allgemeinen als "linear niederdichtetes Polyethylen" bezeichnet werden, sind in vieler Hinsicht dem so genannten "niederdichten" Polyethylen ähnlich, das durch radikalisch katalysierte Polymerisation von Ethylen unter hohem Druck hergestellt wurden. Solche Polymere und Copolymere werden vielfach bei der Herstellung von biegsamen Blasfolien verwendet.

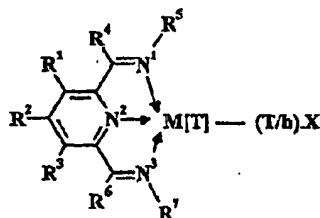
**[0004]** Ein wichtiges Merkmal der Mikrostruktur der Copolymere von Ethylen und höheren 1-Olefinen ist die Art, in der polymerisierte Comonomereinheiten entlang der "Gerüst"kette von polymerisierten Ethylenenheiten verteilt sind. Die üblichen Ziegler-Natta-Katalysatoren erzeugen in der Regel Copolymere, worin die polymerisierten Comonomereinheiten entlang der Kette miteinander verklumpt sind. Um besonders erwünschte Film-eigenschaften von solchen Copolymeren zu erreichen, sind die Comonomereinheiten in jedem Copolymermolekül vorzugsweise nicht miteinander verklumpt, sondern über die Länge von jeder linearen Polyethylenkette deutlich beabstandet. In den letzten Jahren hat die Verwendung von bestimmten Metallocenkatalysatoren (beispielsweise Biscyclopentadienylzirkoniumdichlorid, aktiviert mit Alumoxan) Katalysatoren mit potenziell hoher Aktivität und der Fähigkeit zur Bereitstellung einer verbesserten Verteilung von Comonomereinheiten bereitgestellt. Jedoch haben Metallocenkatalysatoren dieses Typs eine Vielzahl von Nachteilen, beispielsweise hohe Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen, wenn mit kommerziell verfügbaren Monomeren, Verdünnungsmitteln und Verfahrensgasströmen verwendet, Bedarf der Anwendung großer Mengen kostspieliger Alumoxane zum Erreichen hoher Aktivität und Schwierigkeiten des Aufbringens des Katalysators auf einen geeigneten Träger.

**[0005]** WO98/27124 offenbart, dass Ethylen durch In-Kontakt-Bringen mit bestimmten Eisen- oder Cobalt-komplexen von ausgewählten 2,6-Pyridincarboxaldehydbis(iminen) und 2,6-Diacylpyridinbis(iminen) polymerisiert werden kann. Diese Komplexe werden für das Herstellen von Homopolymeren von Ethylen als geeignet

offenbart. Aktivitäten von 6 bis 2985 g/mMol/h/bar werden gezeigt.

**[0006]** Wir haben neue Katalysatoren, unter Anwendung von Komplexen, wie jenen, offenbart in WO98/27124, entwickelt, welche ausgezeichnete Aktivitäten und Produkte bereitstellen. Folglich wird gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung ein Katalysator für die Polymerisation von Olefinen bereitgestellt, umfassend

(1) eine Verbindung der Formel B,



Formel B

worin M Fe[II], Fe[III], Co[I], Co[II], Co[III], Mn[I], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ru[II], Ru[III] oder Ru[IV] darstellt; X ein Atom oder eine Gruppe, die kovalent oder ionisch an das Übergangsmetall M gebunden sind, wieder gibt; T den Oxidationszustand des Übergangsmetalls M darstellt und b die Wertigkeit des Atoms oder der Gruppe X bedeutet; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig aus Wasserstoff, Halogen, Kohlenwasserstoff, substituiertem Kohlenwasserstoff, Heterokohlenwasserstoff oder substituiertem Heterokohlenwasserstoff ausgewählt sind; und wenn beliebige zwei oder mehr von R<sup>1</sup> bis R<sup>7</sup> Kohlenwasserstoff, substituierten Kohlenwasserstoff, Heterokohlenwasserstoff oder substituierten Heterokohlenwasserstoff darstellen; die zwei oder mehreren zur Bildung von einem oder mehreren cyclischen Substituenten verbunden sein können;

(2) einen Aktivator, der ein Alkylalumoxan darstellt; und

(3) zusätzlich zu (2) eine Verbindung der Formel AlR<sub>3</sub>, worin jedes R unabhängig C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder Halogen darstellt.

**[0007]** Wir haben gefunden, dass die Einarbeitung von Komponente (3) in den Katalysator wesentliche Verbesserungen der Aktivität ergeben kann. Die drei Substituenten R in Verbindung (3), welche gleich oder verschieden sein können, sind vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Butyl oder Chlor. Bevorzugte Verbindungen (3) schließen Trimethylaluminium (TMA), Triethylaluminium (TEA), Triisobutylaluminium (TIBA), Tri-n-octylaluminium, Ethylaluminiumdichlorid und Diethylaluminiumchlorid ein. Besonders bevorzugt sind TMA und TIBA. Jedoch kann die bevorzugte Verbindung (3) von den Polymerisationsbedingungen abhängen, in denen der Katalysator angewendet wird: beispielsweise ist TMA beim Verbessern der Katalysatoraktivität in der Gasphase und auch der Aktivität von ungetragenen Katalysatoren in der Aufschlammungsphase besonders wirksam, während TIBA im Allgemeinen in der Aufschlammungsphase der Polymerisation besonders wirksam ist.

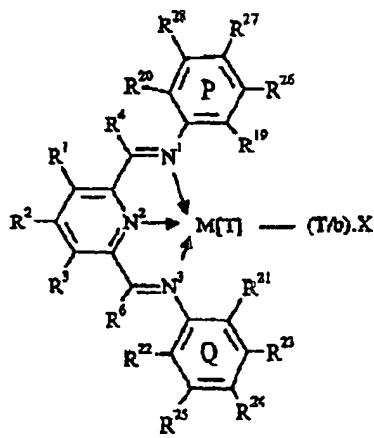
**[0008]** Als Aktivator (2) schließt der erfindungsgemäße Katalysator ein Alkylalumoxan ein, das normalerweise ein (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylalumoxan darstellt, wobei die Alkylgruppe im Allgemeinen Methyl, Ethyl, Propyl oder Isobutyl darstellt. Bevorzugt ist Methylalumoxan (auch bekannt als Methylaluminoxan oder MAO) oder modifiziertes Methylalumoxan (MMAO), das zusätzlich Isobutylalumoxan enthält. Der wie in dieser Beschreibung verwendete Begriff "Alkylalumoxan" schließt Alkylalumoxane ein, die kommerziell erhältlich sind, welche einen Anteil von typischerweise etwa 10 Gewichtsprozent, jedoch gegebenenfalls bis zu 50 Gewichtsprozent des entsprechenden Trialkylaluminums enthalten können; beispielsweise enthält kommerzielles MAO gewöhnlich ungefähr 10 Gewichtsprozent Trimethylaluminium (TMA), während kommerzielles MMAO sowohl TMA als auch TIBA enthält. Die Mengen an hierin angeführtem Alkylalumoxan schließen solche Trialkylalkylaluminiumverunreinigungen ein, und folglich wird festgelegt, dass in dieser Erfindung Komponente (3) Verbindungen der Formel AlR<sub>3</sub> zusätzlich zu beliebiger in dem Alkylalumoxan (2) eingearbeiteter AlR<sub>3</sub>-Verbindung enthält und Mengen von hierin angeführter Komponente (3) werden auf dieser Basis berechnet.

**[0009]** Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme wird die Menge an anzuwendender aktivierender Verbindung (2) durch einfaches Testen, beispielsweise durch die Herstellung von kleinen Testproben, bestimmt, welche verwendet werden können, um kleine Mengen des/der Monomers/e zu polymerisieren, um somit die Aktivität des hergestellten Katalysators zu bestimmen. Es wird im Allgemeinen gefunden, dass die angewendete Menge ausreichend ist, um 0,1 bis 20000 Atome, vorzugsweise 1 bis 2000 Atome, Aluminium pro Fe-, Co-, Mn- oder Ru-Metallatom in der Verbindung der Formel B bereitzustellen. Die Menge an Aktivator (2), die für optimale Leistung gefordert wird, kann auch von der Menge an vorliegender Alkylaluminiumverbindung (3) abhängen. Wenn beispielsweise Verbindung (3) Trimethylaluminium (TMA) darstellt und die

Menge an TMA in dem Katalysator weniger als 500 Moläquivalente, bezogen auf das Metallatom von Verbindung (1), ist, ist die Menge an Alkylalumoxan (gewöhnlich MAO) vorzugsweise mindestens 1000 Moläquivalente. Wenn jedoch 500 Äquivalente oder mehr TMA vorliegen, ist die optimale Menge von Alkylalumoxan (gewöhnlich MAO) 500 bis 1000 Äquivalente.

**[0010]** Vorzugsweise ist in Formel B vorstehend genanntes M Fe[II], Fe[III], Ru[II], Ru[III] oder Ru[IV]; X gibt ein Atom oder eine Gruppe, die kovalent oder ionisch an das Übergangsmetall M gebunden ist, wieder; T ist der Oxidationszustand des Übergangsmetalls M und b bedeutet die Wertigkeit des Atoms oder der Gruppe X; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> sind unabhängig ausgewählt aus Wasserstoff, Halogen, Kohlenwasserstoff, substituiertem Kohlenwasserstoff, Heterokohlenwasserstoff oder substituiertem Heterokohlenwasserstoff; und wenn beliebige von zwei oder mehreren von R<sup>1</sup>–R<sup>7</sup> Kohlenwasserstoff, substituierter Kohlenwasserstoff, Heterokohlenwasserstoff oder substituierter Heterokohlenwasserstoff darstellen; können zwei oder mehrere zur Bildung eines oder mehrerer cyclischer Substituenten verbunden sein.

**[0011]** Weitere Verbindungen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung schließen jene ein, die die in Formel Z angeführte Gerüsteinheit umfassen:



Formel Z

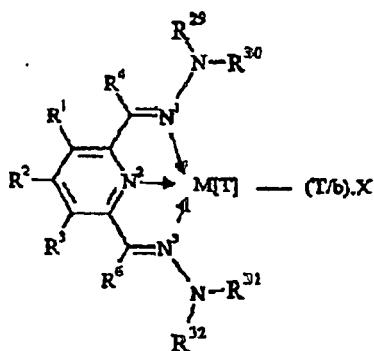
worin M Fe[II], Fe[III], Co[II], Co[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ru[II], Ru[III] oder Ru[IV] darstellt; X ein Atom oder eine Gruppe, die kovalent oder ionisch an das Übergangsmetall M gebunden ist, wiedergibt; T den Oxidationszustand des Übergangsmetalls M bedeutet und b die Wertigkeit des Atoms oder der Gruppe X bedeutet; R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>19</sup> bis R<sup>28</sup> unabhängig aus Wasserstoff, Halogen, Kohlenwasserstoff, substituiertem Kohlenwasserstoff, Heterokohlenwasserstoff oder substituiertem Heterokohlenwasserstoff ausgewählt sind; wenn beliebige zwei oder mehr von R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>19</sup> bis R<sup>28</sup> Kohlenwasserstoff, substituierten Kohlenwasserstoff, Heterokohlenwasserstoff oder substituierten Heterokohlenwasserstoff darstellen; die zwei oder mehreren zur Bildung von einem oder mehreren cyclischen Substituenten gebunden sein können; mit der Maßgabe, dass mindestens einer von R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup> und R<sup>22</sup> Kohlenwasserstoff, substituierten Kohlenwasserstoff, Heterokohlenwasserstoff oder substituierten Heterokohlenwasserstoff darstellt, wenn keines der Ringsysteme P und Q Teil eines polyaromatisch kondensierten Ringsystems bildet. In diesem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung ist es, wenn keines der Ringsysteme P und Q Teil eines polyaromatischen Ringsystems bildet, bevorzugt, dass mindestens einer von R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> und mindestens einer von R<sup>21</sup> und R<sup>22</sup> aus Kohlenwasserstoff, substituiertem Kohlenwasserstoff, Heterokohlenwasserstoff oder substituiertem Heterokohlenwasserstoff ausgewählt ist, und besonders bevorzugt ist es, dass jener von R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup> und R<sup>22</sup> aus Kohlenwasserstoff, substituiertem Kohlenwasserstoff, Heterokohlenwasserstoff oder substituiertem Heterokohlenwasserstoff ausgewählt ist.

**[0012]** Gemäß den vorangehenden Maßgaben bezüglich R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup> und R<sup>22</sup> in Formel Z, sind R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>19</sup> bis R<sup>28</sup> in den in Formeln B und Z der vorliegenden Erfindung angeführten Verbindungen, vorzugsweise unabhängig aus Wasserstoff und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoff, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl und n-Octyl, ausgewählt. In Formel B sind R<sup>5</sup> und R<sup>7</sup> vorzugsweise unabhängig aus substituierten oder unsubstituierten alicyclischen, heterocyclischen oder aromatischen Gruppen, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Methylphenyl, 2-Ethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, 2,3-Diisopropylphenyl, 2,4-Diisopropylphenyl, 2,6-Di-n-butylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-t-Butylphenyl, 2,6-Diphenylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Trifluormethylphenyl, 4-Brom-2,6-dimethylphenyl, 3,5-Dichlor-2,6-diethylphenyl und 2,6-Bis(2,6-dimethylphenyl)phenyl, Cyclohexyl und Pyridinyl ausgewählt.

**[0013]** Die Ringsysteme P und Q in Formel Z sind vorzugsweise unabhängig 2,6-Kohlenwasserstoffphenyl oder ein polyaromatischer kondensierter Ring, beispielsweise 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Phenanthrenyl und 8-Chinolinyl.

**[0014]** In der Verbindung der Formel B und Z der vorliegenden Erfindung ist M vorzugsweise Fe[II] oder Co[II].

**[0015]** Weitere, für die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme geeignete Verbindungen sind außerdem jene, die die in Formel T angeführte Gerüsteinheit umfassen:



Formel T

worin M Fe[II], Fe[III], Co[I], Co[II], Co[III], Mn[I], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ru[II], Ru[III] oder Ru[IV] darstellt; X ein Atom oder eine Gruppe, die kovalent oder ionisch an das Übergangsmetall M gebunden ist, wiedergibt; T den Oxidationszustand des Übergangsmetalls M bedeutet und b die Wertigkeit des Atoms oder der Gruppe X bedeutet; R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>29</sup> bis R<sup>32</sup> unabhängig aus Wasserstoff, Halogen, Kohlenwasserstoff, substituiertem Kohlenwasserstoff, Heterokohlenwasserstoff oder substituiertem Heterokohlenwasserstoff ausgewählt sind; wenn beliebige zwei oder mehrere von R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>29</sup> bis R<sup>32</sup> Kohlenwasserstoff, substituierten Kohlenwasserstoff, Heterokohlenwasserstoff oder substituierten Heterokohlenwasserstoff darstellen, die zwei oder mehreren zur Bildung von einem oder mehreren cyclischen Substituenten verbunden sein können.

**[0016]** In der Verbindung der Formel B der vorliegenden Erfindung ist M vorzugsweise Fe[II]. In den Verbindungen der Formel Z oder der Formel T der vorliegenden Erfindung ist M vorzugsweise Fe[II], Mn[II] oder Co[II].

**[0017]** Beispiele für das Atom oder die Gruppe X in Verbindungen der Formeln B, Z und T sind Halogenid, beispielsweise Chlorid, Bromid; Hydrid; Kohlenwasserstoffoxid, beispielsweise Methoxid, Ethoxid, Isopropoxid, Phenoxid; Carboxylat, beispielsweise Formiat, Acetat, Benzoat; Kohlenwasserstoff, beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Octyl, Decyl, Phenyl oder Benzyl; substituierter Kohlenwasserstoff, Heterokohlenwasserstoff; Tosylat und Triflat. Vorzugsweise ist X aus Halogenid, Hydrid und Kohlenwasserstoff ausgewählt. Chlorid ist besonders bevorzugt.

**[0018]** Die Nachstehenden sind Beispiele von Stickstoffhaltenden Übergangsmetallkomplexen, die in dem erfindungsgemäßen Katalysator angewendet werden können:

2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylanil)FeCl<sub>2</sub>  
 2,6-Diacetylpyridin(2,6-diisopropylanil)MnCl<sub>2</sub>  
 2,6-Diacetylpyridin(2,6-diisopropylanil)CoCl<sub>2</sub>  
 2,6-Diacetylpyridinbis(2-tert-butylanil)FeCl<sub>2</sub>  
 2,6-Diacetylpyridinbis(2,3-dimethylanil)FeCl<sub>2</sub>  
 2,6-Diacetylpyridinbis(2-methylanil)FeCl<sub>2</sub>  
 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4-dimethylanil)FeCl<sub>2</sub>  
 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-dimethylanil)FeCl<sub>2</sub>  
 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)FeCl<sub>2</sub>  
 2,6-Dialdiminpyridinbis(2,6-dimethylanil)FeCl<sub>2</sub>  
 2,6-Dialdiminpyridinbis(2,6-diethylanil)FeCl<sub>2</sub>  
 2,6-Dialdiminpyridinbis(2,6-diisopropylanil)FeCl<sub>2</sub>  
 2,6-Dialdiminpyridinbis(1-naphthyl)FeCl<sub>2</sub> oder  
 2,6-Bis(1,1-diphenylhydrazon)pyridin FeCl<sub>2</sub>.

**[0019]** Ein bevorzugter erfindungsgemäßer Komplex ist 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)FeCl<sub>2</sub>.

**[0020]** In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung kann das Katalysatorsystem zusätzlich (4) eine neutrale Lewis-Base umfassen. Neutrale Lewis-Basen sind auf dem Fachgebiet der Ziegler-Natta-Katalysator-Polymerisationstechnologie gut bekannt. Beispiele für Klassen von neutralen Lewis-Basen, die geeigneterweise in der vorliegenden Erfindung angewendet werden können, sind natürliche Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Alkene oder Alkine, primäre, sekundäre und tertiäre Amine, Amide, Phosphoramido, Phosphine, Phosphite, Ether, Thioether, Nitrile, Carbonylverbindungen, beispielsweise Ester, Ketone, Aldehyde, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, Sulfoxide, Sulfone und Boroxine. Obwohl 1-Olefine als neutrale Lewis-Basen wirken können, werden sie für die erfindungsgemäßen Zwecke als Monomer- oder Comonomer-1-olefine betrachtet und nicht als neutrale Lewis-Basen an sich. Jedoch werden Alkene, die innere Olefine darstellen, beispielsweise 2-Buten und Cyclohexen, in der vorliegenden Erfindung als neutrale Lewis-Basen betrachtet. Bevorzugte Lewis-Basen sind tertiäre Amine und aromatische Ester, beispielsweise Dimethylanilin, Diethylanilin, Tributylamin, Benzoesäureethylester und Benzoesäurebenzylester. In diesem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung können Komponenten (1), (2) und (4) des Katalysatorsystems gleichzeitig oder in beliebiger gewünschter Reihenfolge zusammengebracht werden. Wenn jedoch Komponenten (2) und (4) Verbindungen darstellen, die stark miteinander in Wechselwirkung treten, beispielsweise eine stabile Verbindung miteinander bilden, ist es bevorzugt, entweder Komponenten (1) und (2) oder Komponenten (1) und (4) in einem Anfangsschritt, vor dem Einführen der definierten Endkomponente, in Kontakt zu bringen. Vorzugsweise werden Komponenten (1) und (4) miteinander in Kontakt gebracht, bevor Komponente (2) eingeführt wird. Die bei der Herstellung dieses Katalysatorsystems angewendeten Mengen der Komponenten (1) und (2) sind geeigneterweise wie vorstehend in Bezug auf die erfindungsgemäßen Katalysatoren beschrieben. Die Menge der neutralen Lewis-Base [Komponente (4)] ist vorzugsweise derart, dass ein Verhältnis von Komponente (1) : Komponente (4) im Bereich von 100 : 1 bis 1 : 1000, besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 20, bereitgestellt wird. Komponenten (1), (2) und (4) des Katalysatorsystems können beispielsweise miteinander als unverdünnte Materialien, wie eine Suspension oder Lösung der Materialien in einem geeigneten Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel (beispielsweise ein flüssiger Kohlenwasserstoff) oder, wenn mindestens eine der Komponenten flüchtig ist, durch Nutzen des Dampfes der Komponente zusammengebracht werden. Die Komponenten können bei beliebiger gewünschter Temperatur zusammengebracht werden. Das Mischen der Komponenten miteinander bei Raumtemperatur ist im Allgemeinen befriedigend. Das Erhitzen auf höhere Temperaturen, beispielsweise bis zu 120°C, kann, falls erwünscht, ausgeführt werden, beispielsweise, um besseres Mischen der Komponenten zu erreichen. Es ist bevorzugt, das Zusammenbringen von Komponenten (1), (2) und (4) in einer Inertatmosphäre (beispielsweise trockenem Stickstoff) oder im Vakuum auszuführen. Wenn es erwünscht ist, den Katalysator auf einem Trägermaterial (siehe nachstehend) anzuwenden, kann dies beispielsweise durch Vorbilden des Komponenten (1), (2) und (4) umfassenden Katalysatorsystems und Imprägnieren des Trägermaterials, vorzugsweise mit einer Lösung davon, oder durch Einführen von einer oder mehreren der Komponenten gleichzeitig oder nacheinander in das Trägermaterial, erreicht werden. Falls erwünscht, kann das Trägermaterial selbst die Eigenschaften einer neutralen Lewis-Base aufweisen und kann als oder anstelle von Komponente (4) angewendet werden. Ein Beispiel eines Trägermaterials mit neutralen Lewis-Base-Eigenschaften ist Poly(aminostyrol) oder ein Copolymer von Styrol und Aminostyrol (d. h. Vinylanilin).

**[0021]** Die als Katalysatoren in den erfindungsgemäßen Katalysatorsystemen angewendeten Verbindungen können, falls erwünscht, mehr als eine der vorstehend definierten Übergangsmetallverbindungen umfassen. Der Katalysator kann beispielsweise ein Gemisch von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylanil)FeCl<sub>2</sub>-Komplex und 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)FeCl<sub>2</sub>-Komplex oder ein Gemisch von 2,6-Diacetylpyridin(2,6-diisopropylanil)CoCl<sub>2</sub> und 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)FeCl<sub>2</sub> umfassen. Zusätzlich zu der/den angeführten einen oder mehreren definierten Übergangsmetallverbindungen können die Katalysatoren auch eine oder mehrere andere Arten von Übergangsmetallverbindungen oder Katalysatoren, beispielsweise Übergangsmetallverbindungen des in üblichen Ziegler-Natta-Katalysatorsystemen verwendeten Typs, auf Metallocen basierende Katalysatoren oder wärmeaktivierte, getragene Chromoxidkatalysatoren (z. B. Katalysator vom Phillips-Typ), einschließen.

**[0022]** Die in der vorliegenden Erfindung angewendeten Katalysatoren können auf einem Trägermaterial, beispielsweise Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid, oder auf einem Polymer oder Prepolymer, beispielsweise Polyethylen, Polystyrol oder Poly(aminostyrol), ungetragen oder getragen sein. Falls erwünscht, können die Katalysatoren *in situ* in Gegenwart des Trägermaterials gebildet werden, oder das Trägermaterial kann gleichzeitig oder nacheinander mit einer oder mehreren der Katalysatorkomponenten vorimprägniert oder vorgemischt werden. Die Katalysatoren können, falls erwünscht, auf einem heterogenen Katalysator, beispielsweise ein Magnesiumhalogenid-getragener Ziegler-Natta-Katalysator, ein Phillips-Typ-(Chromoxid)-getragener Katalysator, oder ein getragener Metallocenkatalysator, getragen werden. Die Bildung des getragenen Katalysators kann beispielsweise durch Behandeln der Übergangsmetallverbindungen mit Alumoxan in einem geeigneten inerten Verdünnungsmittel, beispielsweise einem flüchtigen Kohlenwasserstoff, Aufschlämmen ei-

nes teilchenförmigen Trägermaterials mit dem Produkt und Verdampfen des flüchtigen Verdünnungsmittels, erreicht werden. Die Menge des angewendeten Trägermaterials kann stark variieren, beispielsweise von 100000 bis 1 Gramm pro Gramm des in der Übergangsmetallverbindung vorliegenden Metalls.

**[0023]** Ein weiterer Aspekt der Erfindung umfasst die Verwendung einer Verbindung der Formel  $\text{AlR}_3$ , worin jedes R unabhängig  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl oder Halogen darstellt, um die katalytische Aktivität der Polymerisation von 1-Olefinen einer Verbindung der wie vorstehend definierten Formel B zu verstärken.

**[0024]** Die vorliegende Erfindung stellt weiterhin ein Verfahren für die Polymerisation und Copolymerisation von 1-Olefinen bereit, das In-Kontakt-Bringen des monomeren Olefins unter Polymerisationsbedingungen mit einem Polymerisationskatalysatorsystem, umfassend:

- (1) eine Verbindung der wie vorstehend definierten Formel B,
- (2) einen Alkylalumoxanaktivator,
- (3) zusätzlich zu (2) eine Verbindung der Formel  $\text{AlR}_3$ , worin jedes R unabhängig  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl oder Halogen darstellt, umfasst.

**[0025]** In einem bevorzugten Verfahren wird die Katalysatorverbindung (1) mit dem Alkylalumoxan (2) vor dem Kontakt mit dem zu polymerisierenden Monomer aktiviert.

**[0026]** Die Polymerisationsbedingungen können beispielsweise Lösungsphase, Aufschlammungsphase oder Gasphase sein. Falls erwünscht, kann das Katalysatorsystem verwendet werden, um Ethylen unter Hochdruck/Hochtemperatur-Verfahrensbedingungen zu polymerisieren, wobei das Polymermaterial in überkritischem Ethylen eine Schmelze bildet. Vorzugsweise wird die Polymerisation unter Gasphasen-Wirbelschicht-Bedingungen durchgeführt. Aufschlammungsphase-Polymerisationsbedingungen oder Gasphasen-Polymerisationsbedingungen sind für die Herstellung von hochdichten Polyethylenqualitäten besonders verwendbar. In diesen Verfahren können die Polymerisationsbedingungen chargenweise, kontinuierlich oder halbkontinuierlich sein. In dem Aufschlammungsphasenverfahren und dem Gasphasenverfahren wird der Katalysator im Allgemeinen in Form eines teilchenförmigen Feststoffs zu der Polymerisationszone gespeist. Dies kann beispielsweise ein unverdünntes festes Katalysatorsystem sein, das aus einem Stickstoff-enthaltenden Komplex und einem Aktivator gebildet wird, oder kann der feste Komplex allein sein. In der letzteren Situation kann der Aktivator zu der Polymerisationszone, beispielsweise als eine Lösung, getrennt von oder zusammen mit dem festen Komplex, zugeführt werden. Vorzugsweise wird das Katalysatorsystem oder die Übergangsmetallkomplexkomponente des in der Aufschlammungspolymerisation und Gasphasenpolymerisation angewendeten Katalysatorsystems auf einem Trägermaterial getragen. Besonders bevorzugt wird das Katalysatorsystem vor seiner Einführung in die Polymerisationszone auf einem Trägermaterial getragen. Geeignete Trägermaterialien sind zum Beispiel Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Talkum, Kieselgur oder Magnesiumoxid. Die Imprägnierung des Trägermaterials kann durch übliche Techniken, beispielsweise durch Bilden einer Lösung oder Suspension der Katalysatorkomponenten in einem geeigneten Verdünnungs- oder Lösungsmittel und Aufschlämmen des Trägermaterials damit, ausgeführt werden. Das so mit Katalysator imprägnierte Trägermaterial kann dann von dem Verdünnungsmittel, beispielsweise durch Filtrations- oder Verdampfungstechniken, getrennt werden.

**[0027]** In dem Aufschlammungsphasenpolymerisationsverfahren werden die festen Teilchen des Katalysators oder getragenen Katalysators zu einer Polymerisationszone entweder als ein trockenes Pulver oder als eine Aufschlammung in dem Polymerisationsverdünnungsmittel zugeführt. Vorzugsweise werden die Teilchen zu einer Polymerisationszone als eine Suspension in dem Polymerisationsverdünnungsmittel zugeführt. Die Polymerisationszone kann beispielsweise ein Autoklav oder ein ähnliches Reaktionsgefäß oder ein kontinuierlicher Schleifenreaktor, beispielsweise des bei der Herstellung von Polyethylen durch das Phillips-Verfahren gut bekannten Typs, sein. Wenn das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren unter Aufschlammungsbedingungen ausgeführt wird, wird die Polymerisation vorzugsweise bei einer Temperatur oberhalb  $0^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt oberhalb  $15^\circ\text{C}$ , ausgeführt. Die Polymerisationstemperatur wird vorzugsweise unter der Temperatur gehalten, bei der das Polymer in Gegenwart des Polymerisationsverdünnungsmittels zu weichen oder sintern beginnt. Wenn die Temperatur über die letztere Temperatur gelassen wird, kann Ablagerungsbildung im Reaktor stattfinden. Die Einstellung der Polymerisation innerhalb dieser definierten Temperaturbereiche kann eine nützliche Maßnahme zum Steuern des mittleren Molekulargewichts des hergestellten Polymers bereitstellen. Ein weiteres verwendbares Mittel des Steuerns des Molekulargewichts ist es, die Polymerisation in Gegenwart von Wasserstoffgas durchzuführen, welches als ein Kettenübertragungsmittel wirkt. Im Allgemeinen gilt, je höher die Konzentration an angewandtem Wasserstoff, um so niedriger ist das mittlere Molekulargewicht des hergestellten Polymers.

**[0028]** Die Anwendung von Wasserstoffgas als ein Mittel zum Steuern des mittleren Molekulargewichts des Polymers oder Copolymers gilt allgemein für das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren. Beispielsweise kann Wasserstoff verwendet werden, um das mittlere Molekulargewicht der unter Verwendung von Gasphasen-, Aufschämmungsphasen- oder Lösungsphasen-Polymerisationsbedingungen hergestellten Polymere oder Copolymere zu vermindern. Die Menge an anzuwendendem Wasserstoffgas, um das gewünschte mittlere Molekulargewicht zu ergeben, kann durch einfache "Versuchs- und Fehler"-Polymerisationstests bestimmt werden.

**[0029]** Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren stellt Polymere und Copolymere, insbesondere Ethylenpolymere, bei sehr hoher Produktivität (bezogen auf die Menge an Polymer oder Copolymer, das pro Gewichtseinheit von in dem Katalysatorsystem angewendetem, Stickstoff-enthaltendem Übergangsmetallkomplex hergestellt wurde) bereit. Dies bedeutet, dass relativ kleine Mengen an Übergangsmetallkomplex in kommerziellen Verfahren, unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens, verbraucht werden. Es bedeutet auch, dass, wenn das Polymerisationsverfahren der vorliegenden Erfindung unter Polymergewinnungsbedingungen durchgeführt wird, dann kein Katalysatortrennungsschritt angewendet werden muss, wodurch Katalysator oder Reste davon in dem Polymer zurückbleiben (was beispielsweise in den meisten kommerziellen Aufschämmungs- und Gasphasen-Polymerisationsverfahren stattfindet), wobei die Menge an Übergangsmetallkomplex in dem hergestellten Polymer sehr klein sein kann. Mit dem erfindungsgemäßen Katalysator ausgeführte Versuche zeigen, dass beispielsweise die Polymerisation von Ethylen unter Aufschämmungs-Polymerisationsbedingungen ein teilchenförmiges Polyethylenprodukt bereitstellen kann, das Katalysator enthält, der durch das gesamte hergestellte Polyethylen so verdünnt ist, dass die Konzentration an Übergangsmetall auf beispielsweise 1 ppm oder weniger fällt, wobei "ppm" als Teile auf das Gewicht von Übergangsmetall pro Millionen Teile auf das Gewicht Polymer, definiert ist. Somit kann in einem Polymerisationsreaktor durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestelltes Polyethylen mit dem Polyethylen verdünnten Katalysator in einem solchen Ausmaß enthalten, dass der Übergangsmetallgehalt davon beispielsweise im Bereich von 1–0,0001 ppm, vorzugsweise 1–0,001 ppm, liegt. Unter Anwendung eines einen erfindungsgemäßen Stickstoff-enthaltenden Fe-Komplex umfassenden Katalysators, beispielsweise in einer Aufschämmungspolymerisation, ist es möglich, Polyethylenpulver zu erhalten, worin die Fe-Konzentration beispielsweise 1,03 bis 0,11 Gewichtsteile Fe pro Million Gewichtsteile Polyethylen ist.

**[0030]** Geeignete Monomere zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren sind beispielsweise Ethylen, Propylen, Buten, Hexen, Methacrylsäuremethylester, Acrylsäuremethylester, Acrylsäurebutylester, Acrylnitril, Vinylacetat und Styrol. Bevorzugte Monomere für Homopolymerisationsverfahren sind Ethylen und Propylen. Der Katalysator kann auch zum Copolymerisieren von Ethylen mit anderen 1-Olefinen, wie Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methylpenten-1 und Octen, verwendet werden.

**[0031]** Verfahren zum Arbeiten in Gasphasen-Polymerisationsverfahren sind auf dem Fachgebiet gut bekannt. Solche Verfahren beinhalten im Allgemeinen Bewegen (beispielsweise durch Röhren, Vibrieren oder Wirbelschichtbildung) eines Katalysatorbetts oder eines Zielpolymerbetts (d. h. Polymer mit den gleichen oder ähnlichen physikalischen Eigenschaften zu jenem, welches in dem Polymerisationsverfahren hergestellt werden soll), enthaltend einen Katalysator, und Zuführung dazu eines Monomerstroms mindestens teilweise in der Gasphase, unter derartigen Bedingungen, dass mindestens ein Teil des Monomers bei Kontakt mit dem Katalysator im Bett polymerisiert. Das Bett wird im Allgemeinen durch die Zugabe von Kühlgas (beispielsweise zurückgeführtes gasförmiges Monomer) und/oder flüchtige Flüssigkeit (beispielsweise ein flüchtiger inerter Kohlenwasserstoff oder gasförmiges Monomer, das unter Bildung einer Flüssigkeit kondensiert werden kann) gekühlt werden. Das in Gasphasenverfahren hergestellte und daraus isolierte Polymer bildet direkt einen Feststoff in der Polymerisationszone und ist frei von oder im Wesentlichen frei von Flüssigkeit. Dem Fachmann wird gut bekannt sein, dass wenn irgendwelche Flüssigkeit in die Polymerisationszone eines Gasphasenpolymerisationsverfahrens gelangen kann, die Flüssigkeitsmenge in Bezug zu der Menge an in der Polymerisationszone vorliegendem Polymer klein ist. Dies steht im Gegensatz zu "Lösungsphasen"verfahren, worin das Polymer in einem Lösungsmittel gebildet und "Aufschämmungsphasen"verfahren, worin das Polymer sich als eine Suspension in einem flüssigen Verdünnungsmittel bildet.

**[0032]** Das Gasphasenverfahren kann unter Chargen-, Halbchargen- oder so genannten "kontinuierlichen" Bedingungen ausgeführt werden. Es ist bevorzugt, unter derartigen Bedingungen zu arbeiten, dass Monomer kontinuierlich zu einer bewegten Polymerisationszone, die Polymerisationskatalysator enthält, zurückgeführt wird, wobei Auffüllmonomer bereitgestellt wird, um polymerisiertes Monomer zu ersetzen, und kontinuierlich oder unterbrechend hergestelltes Polymer aus der Polymerisationszone bei einer mit der Bildungsgeschwindigkeit von Polymer vergleichbaren Geschwindigkeit abgezogen wird, wobei frischer Katalysator zu der Polymerisationszone gegeben wird, um den aus der Polymerisationszone mit dem hergestellten Polymer abgezo-

genen Katalysator zu ersetzen.

**[0033]** In der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Gasphasenpolymerisationsverfahrens sind die Gasphasenpolymerisationsbedingungen vorzugsweise Gasphasenwirbelschicht-Polymerisationsbedingungen.

**[0034]** Verfahren zum Arbeiten von Gasphasenwirbelschichtverfahren zum Herstellen von Polyethylen und Ethylen-Copolymeren sind auf dem Fachgebiet gut bekannt. Das Verfahren kann beispielsweise in einem vertikalen zylindrischen Reaktor, der mit einer perforierten Verteilungsplatte zum Tragen der Schicht und zum Verteilen des hereinkommenden Fluidisierungsgasstroms durch die Schicht ausgestattet ist, ausgeführt werden. Das durch die Schicht zirkulierende, fluidisierende Gas dient zum Entfernen der Polymerisationswärme aus der Schicht und zum Zuführen von Monomer zur Polymerisation in der Schicht. Somit umfasst das fluidisierende Gas das/die Monomer(e), normalerweise zusammen mit etwas Inertgas (beispielsweise Stickstoff), und gegebenenfalls mit Wasserstoff als Molekulargewichtsmodifizierungsmittel. Das heiße Fluidisierungsgas, das an der Spitze der Schicht auftaucht, wird gegebenenfalls durch eine Geschwindigkeitsverminderungszone (dies kann ein zylindrischer Teil des Reaktors mit einem breiteren Durchmesser sein) und, falls erwünscht, einen Zyklon und/oder Filter zum Verhindern von Mitreißen von feinen festen Teilchen aus dem Gasstrom geführt. Das heiße Gas wird dann zu einem Wärmeaustauscher geleitet, um Polymerisationswärme mindestens teilweise abzuführen. Der Katalysator wird vorzugsweise kontinuierlich oder in regelmäßigen Abständen zu der Schicht gespeist. Am Beginn des Verfahrens umfasst die Schicht fluidisierbares Polymer, das vorzugsweise ähnlich dem Zielpolymer ist. Polymer wird kontinuierlich innerhalb der Schicht durch die Polymerisation des/der Monomers(e) erzeugt. Vorzugsweise werden Mittel zum Abziehen des Polymers aus der Schicht kontinuierlich oder in regelmäßigen Abständen zum Halten der Wirbelschicht auf der gewünschten Höhe bereitgestellt. Das Verfahren wird im Allgemeinen bei relativ niedrigem Druck, beispielsweise bei 10 bis 50 bar, durchgeführt, obwohl es bei Drücken von 10 bis 100 bar und bei Temperaturen von beispielsweise zwischen 50 und 120°C arbeiten kann. Die Temperatur der Schicht wird unterhalb der Sintertemperatur des fluidisierten Polymers gehalten, um Probleme der Agglomeration zu vermeiden.

**[0035]** Bei dem Gasphasen-Wirbelschichtverfahren zur Polymerisation von Olefinen wird die durch die exotherme Polymerisationsreaktion entwickelte Wärme normalerweise aus der Polymerisationszone (d. h. der Wirbelschicht) mit Hilfe des Fluidisierungsgasstroms, wie vorstehend beschrieben, abgeführt. Das von der Spitze der Schicht auftauchende, heiße Reaktorgas wird durch einen oder mehrere Wärmeaustauscher, worin das Gas gekühlt ist, geleitet. Das gekühlte Reaktorgas wird dann, zusammen mit beliebigem Auffüllgas, zu dem Boden der Schicht zurückgeführt. Bei dem erfindungsgemäßen Gasphasen-Wirbelschicht-Polymerisationsverfahren ist es erwünscht, zusätzliches Kühlen der Schicht (und dadurch Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute des Verfahrens) durch Zuführen von flüchtiger Flüssigkeit zu der Schicht unter derartigen Bedingungen bereitzustellen, dass die Flüssigkeit in der Schicht verdampft, wodurch zusätzliche Polymerisationswärme aus der Schicht durch den "latenten Verdampfungswärme"effekt abgeführt wird. Wenn das heiße Rückföhrgas aus der Schicht in den Wärmeaustauscher gelangt, kann die flüchtige Flüssigkeit auskondensieren. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die flüchtige Flüssigkeit von dem Rückföhrgas getrennt und erneut getrennt in die Schicht eingeführt. Somit kann beispielsweise die flüchtige Flüssigkeit abgetrennt und in die Schicht gesprührt werden. In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die flüchtige Flüssigkeit zu der Schicht mit dem Rückföhrgas zurückgeführt. Somit kann die flüchtige Flüssigkeit aus dem Fluidisierungsgasstrom, der aus dem Reaktor kommt, kondensiert werden und kann zu der Schicht mit Rückföhrgas zurückgeführt werden, oder kann von dem Rückföhrgas getrennt und in die Schicht gesprührt werden.

**[0036]** Das Verfahren zum Kondensieren von Flüssigkeit in dem Rückföhrgasstrom und Zurückkehren des Gemisches von Gas und abgezogener Flüssigkeit zu der Schicht wird in EP-A-0089691 und EP-A-0241947 beschrieben. Es ist bevorzugt, die kondensierte Flüssigkeit in die Schicht getrennt von dem Rückföhrgas, unter Verwendung des in unserem US-Patent Nr. 5 541 270, dessen Lehren davon hierin in diese Beschreibung hierdurch einbezogen sind, wieder einzuführen.

**[0037]** Beim Anwenden der erfindungsgemäßen Katalysatoren unter Gasphasen-Polymerisationsbedingungen kann der Katalysator oder eine oder mehrere der angewendeten Komponenten zur Bildung des Katalysators, beispielsweise in die Polymerisationsreaktionszone in flüssiger Form, zum Beispiel als eine Lösung in einem inerten flüssigen Verdünnungsmittel, eingeführt werden. Somit kann beispielsweise die Übergangsmetallkomponente oder die Aktivatorkomponente oder beide von diesen Komponenten gelöst oder in einem flüssigen Verdünnungsmittel aufgeschlämmt und der Polymerisationszone zugeführt werden. Unter diesen Umständen ist es bevorzugt, die die Komponente(n) enthaltende Flüssigkeit als feine Tröpfchen in die Polymerisationszone einzuführen.

onszone zu sprühen. Der Tröpfchendurchmesser liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 1000 Mikrometern. EP-A-0593083, deren Lehren hierin hierdurch in diese Beschreibung einbezogen sind, offenbart ein Verfahren zum Einführen eines Polymerisationskatalysators in eine Gasphasenpolymerisation. Die in EP-A-0593083 offenbarten Verfahren können, falls erwünscht, geeigneterweise in dem erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren angewendet werden.

**[0038]** Die vorliegende Erfindung wird in den nachstehenden Beispielen erläutert.

#### BEISPIELE

**[0039]** Beispiel 1 zeigt die Herstellung einer neuen Eisenverbindung (siehe nachstehende Formel D) und Beispiel 3 zeigt die Herstellung einer neuen Cobaltverbindung (siehe Formel K), wobei jede Verbindung gemäß der vorliegenden Erfindung ist.

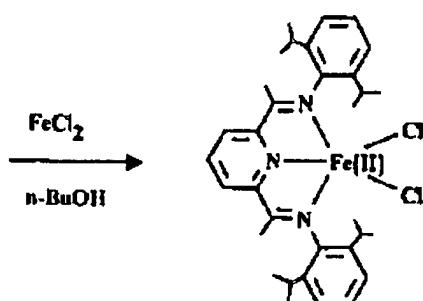
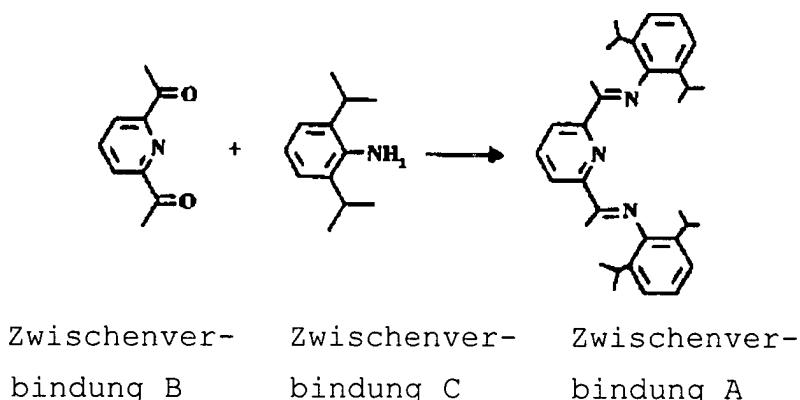
**[0040]** In den Beispielen wurden alle Manipulationen von Luft/Feuchtigkeits-empfindlichen Materialien unter einer üblichen Vakuum/Inertatmosphären-(Stickstoff)-Leitung unter Anwendung von Standard-Schlenk-Leitungs-Techniken oder in einer Inertatmosphären-Glovebox ausgeführt.

#### Beispiel 1

**[0041]** Zwischenprodukt A [2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylanil)] wurde durch die Reaktion von Zwischenprodukt B [2,6-Diacetylpyridin] und Zwischenprodukt C [2,6-Diisopropylanilin] hergestellt. Zwischenprodukt A wurde dann mit Eisen(II)chlorid in Butanol umgesetzt, unter Bereitstellung der Verbindung der Formel D.

#### Herstellung von Zwischenprodukt A

**[0042]** Unter Verwendung eines Verfahrens, das auf einer verwandten Herstellung (E. C. Alyea und P. H. Merrell, Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem., 1974, 4, 535) basiert: wurde 2,6-Diisopropylanilin (3,46 ml, 18,4 mMol) tropfenweise zu einer Lösung von 2,6-Diacetylpyridin (1,50 g, 9,2 mMol) in absolutem Ethanol (25 ml) [2,6-Diisopropylanilin und 2,6-Diacetylpyridin wurden von Aldrich erhalten, wobei das erste davon vor der Anwendung frisch destilliert wurde] gegeben. Einige Tropfen Eisessig wurden zugegeben und die Lösung wurde 48 h unter Rückfluss erhitzt. Aufkonzentrierung der Lösung auf ein halbes Volumen und Kühlen auf -78°C ergab Zwischenprodukt A als schwach gelbe Kristalle (80%). Berechnet für  $C_{33}H_{43}N_3$ : C, 82,3; H, 8,9; N, 8,7; gefunden: C, 81,9; H, 8,5; 8,7%. FABMS: M<sup>+</sup> (481). <sup>1</sup>H NMR ( $CDCl_3$ ): 8,6–7,9 [m, 3H,  $C_5H_3N$ ], 7,2–6,9 [m, 6H,  $C_6(CHMe_2)H_3$ ], 2,73 [Sept., 4H, CHMe<sub>2</sub>], 2,26 [s, 6H,  $C_5H_3N(CMeNAr)_2$ ] und 1,16 [m, 24H, CHMe<sub>2</sub>]. FABMS ist Fast-Atom-Bombardment-Massen-Spektrometrie.



Herstellung der Verbindung der Formel D [2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylanil)FeCl<sub>2</sub>]

**[0043]** FeCl<sub>2</sub> (0,24 g; 1,89 mMol) wurde in heißem n-Butanol (20 ml) bei 80°C gelöst. Eine Suspension von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylanil) (0,92 g; 1,89 mMol) in n-Butanol wurde tropfenweise bei 80°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch schlug nach Blau um. Nach Rühren bei 80°C für 15 Minuten wurde die Reaktion auf Raumtemperatur herunterkühlen lassen. Das Reaktionsvolumen wurde auf einige ml vermindert, und Petrolether (40/60) wurde zum Ausfällen des Produkts zugesetzt (ein blaues Pulver), welches anschließend dreimal mit 10 ml Petrolether (40/60) gewaschen wurde. Die Ausbeute war 0,93 g (81%).

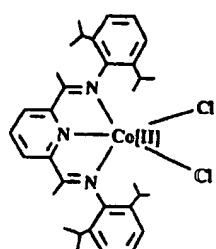
Massenspektrum: m/z 607 [M]<sup>+</sup>, 572 [M – Cl]<sup>+</sup>, 482 [M – FeCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

Analyse – berechnet für C<sub>33</sub>H<sub>43</sub>N<sub>3</sub>FeCl<sub>2</sub>: C, 65,14; H, 7,12; N, 6,91. Gefunden: C, 64,19; H, 6,90; N, 6,70.

### Beispiel 3

Herstellung von 2,6-Diacetylpyridin(2,6-diisopropylanil)CoCl<sub>2</sub> – Formel K

**[0044]** Cobaltchlorid (CoCl<sub>2</sub> – 0,057 g; 0,44 mMol) wurde in heißem n-Butanol (10 ml) bei 80°C gelöst. Eine Suspension von Zwischenprodukt A [2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylanil)] (0,21 g; 0,44 mMol) in n-Butanol wurde tropfenweise bei 80°C zugegeben. Nach Rühren bei 80°C für 15 Minuten wurde das hergestellte Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Das Reaktionsvolumen wurde auf einige ml vermindert und Petrolether (40/60) wurde zum Ausfällen des Produkts zugesetzt. Der olive-grüne, pulvrige Niederschlag wurde dreimal mit 10 ml aliquoten Mengen von Petrolether (40/60) gewaschen. Die Ausbeute des Cobaltkomplexes (Formel K – siehe nachstehend) war 0,18 g (67% der Theorie). Das Massenspektrum zeigte m/z 575 [M – Cl]<sup>+</sup>, 538 [M – 2Cl]<sup>+</sup>.



FORMEL K

## Beispiele 7 bis 9 – Herstellung von Eisenkomplexen

## Beispiel 7

## 7.1 – Herstellung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4-dimethylanil)

**[0045]** Das Verfahren war wie für Beispiel 4.1, mit der Ausnahme, dass 2,4-Dimethylanilin anstelle von 2-tertiär-Butylanilin verwendet wurde. Die Ausbeute war 75% der Theorie.

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>): 8,41, 7,90, 7,05, 6,90, 6,55, (m, 9H, ArH, PyrH), 2,36 (m, 6H, N=CCH<sub>3</sub>, 6H, CCH<sub>3</sub>), 2,13 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>).

Massenspektrum: m/z 369 [M]<sup>+</sup>.

7.2 – Herstellung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4-dimethylanil)FeCl<sub>2</sub>

**[0046]** Das Verfahren war wie für Beispiel 4.2, mit der Ausnahme, dass 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4-dimethylanil) anstelle von 2,6-Diacetylpyridinbis(2-tert-butylanil) angewendet wurde. Die Ausbeute war 75% der Theorie. Massenspektrum: m/z 496 [M]<sup>+</sup>, 461 [M – Cl]<sup>+</sup>, 425 [M – Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

## Beispiel 8

## 8.1 Herstellung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-dimethylanil)

**[0047]** Das Verfahren war wie für Beispiel 4.1, mit der Ausnahme, dass 2,6-Dimethylanilin anstelle von 2-tertiär-Butylanilin verwendet wurde. Die Ausbeute war 78% der Theorie.

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>): 8,48, 8,13, 7,98, 7,08, 6,65, (m, 9H, ArH, PyrH), 2,25 (s, 6H, N=CCH<sub>3</sub>), 2,05 (m, 12H, CCH<sub>3</sub>).

Massenspektrum: m/z 369 [M]<sup>+</sup>.

8.2 – Herstellung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-dimethylanil)FeCl<sub>2</sub>

**[0048]** Das Verfahren war wie für Beispiel 4.2, mit der Ausnahme, dass 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-dimethylanil) anstelle von 2,6-Diacetylpyridinbis(2-tert-butylanil) verwendet wurde. Die Ausbeute war 78% der Theorie. Massenspektrum: m/z 496 [M]<sup>+</sup>, 461 [M – Cl]<sup>+</sup>, 425 [M – Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

## Beispiel 9

## 9.1 – Herstellung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)

**[0049]** Das Verfahren war wie für Beispiel 4.1, mit der Ausnahme, dass 2,4,6-Trimethylanilin anstelle von 2-tertiär-Butylanilin verwendet wurde. Die Ausbeute war 60% der Theorie.

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>): 8,50, 7,95, 6,94, (m, 7H, ArH, PyrH), 2,33 (s, 6H, N=CCH<sub>3</sub>), 2,28 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>), 2,05 (s, 12H, CCH<sub>3</sub>).

Massenspektrum: m/z 397 [M]<sup>+</sup>.

9.2 – Herstellung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)FeCl<sub>2</sub>

**[0050]** Das Verfahren war wie für Beispiel 4.2, mit der Ausnahme, dass 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil) anstelle von 2,6-Diacetylpyridinbis(2-tert-butylanil) angewendet wurde. Die Ausbeute war 64% der Theorie.

Massenspektrum: m/z 523 [M]<sup>+</sup>, 488 [M – Cl]<sup>+</sup>, 453 [M – Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

## Beispiele 14 bis 25

**[0051]** Diese Beispiele sind eine Reihe von Tests, wo Ethylen oder Ethylen/1-Hexen unter 10 bar Ethylen-Druck unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren unter "Aufschlämmungs"-Polymerisationsbedingungen polymerisiert wird.

## Katalysator-Herstellung

**[0052]** Die als Katalysator in Beispielen 14 bis 25 angewendeten Übergangsmetallkomplexe waren wie nachstehend:

In Beispielen 14 und 15 war der Komplex 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylanil)FeCl<sub>2</sub>, hergestellt wie in Beispiel 1 beschrieben (Verbindung Formel D).

In Beispielen 16 bis 20 war der Komplex 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-dimethylanil)FeCl<sub>2</sub>, hergestellt wie in Beispiel 8 beschrieben.

In Beispiel 21 war der Komplex 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4-dimethylanil)FeCl<sub>2</sub>, hergestellt wie in Beispiel 7 beschrieben.

In Beispielen 22 bis 24 war der Komplex 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)FeCl<sub>2</sub>, hergestellt wie in Beispiel 9 beschrieben.

In Beispiel 25 war der Komplex 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylanil)CoCl<sub>2</sub>, hergestellt wie in Beispiel 3 beschrieben (Formel K).

#### Katalysator-Aktivierung

**[0053]** Der Übergangsmetallkomplex wurde in Toluol (vorher über Natriummetall getrocknet) unter einer Stickstoffatmosphäre gelöst, und es wurde eine Lösung von Aktivator (Co-katalysator) bei Umgebungstemperatur zugegeben. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde eine aliquote Menge zu der Einspritzeinheit eines Polymerisationsreaktors überführt. Die Mengen an in der Katalysatoraktivierung angewendeten Reagenzien werden in der nachstehenden Tabelle ausgewiesen. Alle Vorgänge wurden unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt, sofern nicht anders ausgewiesen. "MAO" ist Methylaluminoxan (1,78 M in Toluol, bezogen von Witco). "MMAO" ist modifiziertes Methylaluminoxan (10% Gewicht/Gewicht in Heptan – bezogen von Witco). Sie wurden, wie erhalten, verwendet. Triisobutylaluminium (Al(iBu)<sub>3</sub>, als eine 1 M-Lösung in Toluol), wurde von Aldrich bezogen.

#### TABELLE

Bsp. Nr.	Metall-komplex (mg)	[Metall] (µMol)	Cokatalysator	Co-Katalysator (ml)	[Al] (mMol)	[Fe] : [Al]	Toluol (ml)	Lösungsmolari-tät (M)
14	3	5	MAO	2,78	5	1:1000	20	0,0025
15	3	5	MAO	2,78	5	1:1000	20	0,0025
16	1,5	3	MAO	1,70	3	1:1000	10	0,0025
17	1,5	3	MMAO	3,93	3	1:1000	10	0,0025
18	1,5	3	MAO	1,70	3	1:1000	50	0,0006
19	1,5	3	MAO	1,70	3	1:1000	10	0,0025
20	1,5	3	MAO	0,17	3	1:1000	10	0,0025
21	1,5	3	MAO	1,70	3	1:1000	10	0,0025
22	3	6	MAO	3,22	6	1:1000	20	0,003
23	1,5	3	MAO	1,61	3	1:1000	10	0,003
24	3	6	MAO	0,32	0,3	1:100	20	0,003
25	3	5	MAO	2,78	5	1:1000	20	0,0025

#### Polymerisationstests

**[0054]** Die in den Polymerisationstests angewendeten Reagenzien waren Ethylen Qualität 3,5 (bezogen von Air Products), Hexen (bezogen von Aldrich), destilliert über Natrium/Stickstoff, und Triisobutylaluminium (1 M in Hexanen, bezogen von Aldrich).

#### Polymerisation von Ethylen

**[0055]** Ein 1-Liter-Reaktor wurde unter einem Stickstoffstrom für mindestens 1 Stunde bei > 85°C ausgeheizt. Der Reaktor wurde dann auf 50°C gekühlt. Isobutan (0,5 Liter) und Triisobutylaluminium wurden zugegeben

und der Reaktor wurde in eine Box unter Stickstoff gestellt. Das Alkylaluminium wurde zum Einfangen von Giften in dem Reaktor für mindestens 1 Stunde belassen. Ethylen wurde in den Reaktor eingeführt, bis ein vorbestimmter Überdruck erreicht war, dann wurde die Katalysatorlösung unter Stickstoff eingespritzt. Der Reaktordruck wurde über den gesamten Polymerisationsversuch durch Computer-gesteuerte Zugabe von weiterem Ethylen konstant gehalten. Die Polymerisationszeit war 1 Stunde. Nach Beendigung des Versuchs wurde der Reaktorinhalt isoliert, mit angesäuertem Methanol (50 ml HCl/2,5 l Methanol) und Wasser/Ethanol (4 : 1 Volumen/Volumen) gewaschen und unter Vakuum bei 40°C für 16 Stunden getrocknet.

Co-Polymerisation von Ethylen/1-Hexen (Beispiel 19)

**[0056]** Ein 1-Liter-Reaktor wurde unter einem Stickstoffstrom für mindestens 1 Stunde bei > 85°C ausgeheizt. Der Reaktor wurde dann auf 50°C gekühlt. Isobutan (0,5 Liter), 1-Hexen und Triisobutylaluminium wurden dann zugegeben und der Reaktor wurde in eine Box unter Stickstoff gestellt. Das Alkylaluminium wurde zum Einfangen von Giften in dem Reaktor für mindestens 1 Stunde belassen. Ethylen wurde in den Reaktor eingeführt, bis ein vorbestimmter Überdruck erreicht war; dann wurde die Katalysatorlösung unter Stickstoff eingespritzt. Der Reaktordruck wurde durch den Polymerisationsversuch durch Computer-gesteuerte Zugabe von Ethylen konstant gehalten. Die Polymerisationszeit war 1 Stunde. Nach Beendigung des Versuchs wurde der Reaktorinhalt isoliert, mit angesäuertem Methanol (50 ml HCl/2,5 l Methanol) und Wasser/Ethanol (4 : 1 Volumen/Volumen) gewaschen und unter Vakuum bei 40°C für 16 Stunden getrocknet.

**[0057]** Die Daten aus den Polymerisationstests werden nachstehend in der Tabelle angeführt.

TABELLE

Bsp. Nr.	[Metall] (µMol)	Metall/Alumin-oxan Verhältnis	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> bar	Hexen (ml)	Al (iBu) <sub>3</sub> (ml)	Polymerisations-temp. (°K)	Polymer (g)	Aktivität (g/mMol M/h/b)
14	0,3	1:1000	10	0	3	323	26,9	5430
15	0,3	1:1000	10	0	3	298	45,0	9090
16	0,3	1:1000	10	0	3	323	56,5	9340
17	0,3	1:1000	10	0	3	323	57,4	9510
18	0,13	1:1000	10	0	3	323	3,3	2540
19	0,3	1:1000	10	50	3	323	67,6	16690
20	0,3	1:1000	10	0	3	323	74,5	12310
21	0,3	1:1000	10	0	3	323	7,8	1280
22	0,3	1:1000	10	0	3	323	63,1	11020
23	0,06	1:1000	10	0	3	323	55,7	48690
24	0,3	1:100	2	0	2	323	18,21	15150
25	0,3	1:1000	10	0	3	323	3,7	450

**[0058]** Molekulargewichtsdaten der aus Beispielen 14 bis 25 erhaltenen Polymere werden in der nachstehenden Tabelle angeführt.

## TABELLE

Bsp. Nr.	Mw	Mn	M Peak	PD
14	611000	64000	246000	9,5
15	857000	212000	451000	4,0
16	242000	9600	16000	25,3
17	278000	5700	1300	48,7
18	366000	50000	102000	7,3
19	377000	6500	43000	57,7
21	470	360	370	1,3
25	14000	4200	12000	3,3

## Beispiele 26 und 27

## Gas-Phasen-Polymerisationstests mit getragenen Katalysatoren

**[0059]** Beispiele 26 und 27 erläutern die Verwendung von erfindungsgemäßen Katalysatoren, die auf Siliziumdioxid-Trägermaterial getragen werden. Beispiel 26 wendet 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylanil)FeCl<sub>2</sub> an und Beispiel 27 wendet 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)FeCl<sub>2</sub> als die Übergangsmetallkomplexverbindung an.

## Beispiel 26

## Herstellung des getragenen Katalysators

**[0060]** 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylanil)FeCl<sub>2</sub> wurde wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Siliziumdioxid (1,03 g ES70, bezogen von Crofield), welches unter Stickstoffstrom auf 700°C erhitzt wurde, wurde in ein Schlenk-Rohr gegeben und Toluol (10 ml) wurde zugegeben. Das Gemisch wurde auf 50°C erhitzt. Zu einer Lösung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylanil)FeCl<sub>2</sub> (0,036 g) in Toluol (10 ml) wurde Methylaluminoxan (5 ml, 1,78 M in Toluol, bezogen von Witco) gegeben. Das Gemisch wurde auf 50°C erhitzt und dann zu einem Siliziumdioxid/Toluolgemisch überführt. Das Siliziumdioxid/MAO/Toluol-Gemisch wurde bei 50°C unter regelmäßigem Rühren für 1 Stunde, bevor das Toluol entfernt wurde, bei 65°C unter Vakuum gehalten, unter Gewinnung eines rieselfähigen Pulvers.

## Beispiel 27

## Herstellung des getragenen Katalysators

**[0061]** 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)FeCl<sub>2</sub> wurde wie in Beispiel 9 beschrieben hergestellt. Siliziumdioxid (1,38 g ES70, bezogen von Crofield), welches unter Stickstoffstrom auf 700°C erhitzt wurde, wurde in ein Schlenk-Rohr gegeben und Toluol (10 ml) wurde zugesetzt. Einer Lösung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)FeCl<sub>2</sub> (0,041 g) in Toluol (10 ml) wurde Methylaluminoxan (13,2 ml, 1,78 M in Toluol, bezogen von Witco) zugesetzt. Dieses Gemisch wurde 30 Minuten zum Auflösen von soviel wie möglich Eisenkomplex auf 40°C erhitzt. Die Lösung wurde dann zu dem Siliziumdioxid/Toluol überführt. Das Siliziumdioxid/MAO/Toluol-Gemisch wurde bei 40°C, unter regelmäßigem Rühren für 30 Minuten gehalten, bevor das Toluol bei 40°C unter Vakuum entfernt wurde, unter Gewinnung eines rieselfähigen Pulvers.

**[0062]** Analyse des Feststoffs ergab 16,9% Gewicht/Gewicht Al und 0,144 Gewicht/Gewicht Eisen.

## Polymerisationstests – Beispiele 26 und 27

**[0063]** Die bei den Polymerisationstests verwendeten Reagenzien waren: Wasserstoff Qualität 6.0 (bezogen von Air Products): Ethylen Qualität 3.5 (bezogen von Air Products): Hexen (bezogen von Aldrich), destilliert

über Natrium/Stickstoff: getrocknetes Pentan (bezogen von Aldrich): Methylaluminium (2 M in Hexanen, bezogen von Aldrich): und Triisobutylaluminium (1 M in Hexanen, bezogen von Aldrich).

**[0064]** Ein 3-Liter-Reaktor wurde unter Stickstoffstrom für mindestens 1 Stunde bei 77–85°C ausgeheizt, bevor gepulvertes Natriumchlorid (300 g, vorgetrocknet unter Vakuum, 160°C, > 4 Stunden) zugesetzt wurde. Das Natriumchlorid wurde als ein fluidisierbares/rührbares Anfahr-Chargen-Pulver für die Gasphasenpolymerisation verwendet. Trimethylaluminium (3 ml, 2 M in Hexanen) wurde zu dem Reaktor gegeben und in eine Box unter Stickstoff gestellt. Das Alkylaluminium wurde zum Einfangen von Giften in dem Reaktor für zwischen ½–1 Stunde belassen, vor dem Entlasten unter Verwendung von 4 × 4 bar Stickstoffspülungen. Die für die Polymerisation zu verwendende Gasphasenzusammensetzung wurde in den Reaktor eingeführt und vor der Einspritzung der Katalysatorzusammensetzung auf 77°C vorerhitzt. Der Katalysator (0,18–0,22 g) wurde unter Stickstoff eingespritzt und die Temperatur wurde dann auf 80°C eingestellt. Das Verhältnis von Hexen und/oder Wasserstoff zu Ethylen während der Polymerisation wurde durch Verfolgen der Gasphasenzusammensetzung durch ein Massenspektrometer und, wie erforderlich, Einstellen des Ausgleichs konstant gehalten. Die Polymerisationstests wurden zum Fortsetzen für zwischen 1 bis 2 Stunden vor dem Beenden durch Spülen der Reaktanten aus dem Reaktor unter Stickstoff und Vermindern der Temperatur auf < 30°C belassen. Das hergestellte Polymer wurde zum Entfernen von Natriumchlorid mit Wasser, dann mit angesäuertem Methanol (50 ml HCl/2,5 l Methanol) und schließlich mit Wasser/Ethanol (4 : 1 Volumen/Volumen) gewaschen. Das Polymer wurde unter Vakuum bei 40°C für 16 Stunden getrocknet. Einige Versuche unter Verwendung einer Vielzahl von Arbeitsbedingungen wurden mit jedem der Katalysatoren von Beispielen 26 und 27 ausgeführt. Alle Polymerisationstests wurden bei einer Polymerisationstemperatur von 80°C und einem Ethylendruck von 8 bar ausgeführt. Die Polymerisationsbedingungen werden in der nachstehenden Tabelle angeführt.

TABELLE

Bsp./ Versuch	Metall (% Gew. /Vol.)	MAO/ Metall Verhältnis	anderer Coka- talisator/ (mMol)	H <sub>2</sub> (bar)	Hexen (bar)	Pentan (bar)	Versuchs- zeit (min)	Aktivität g/mMol/h/b
26, 1	0,21	150	****	****	****	****	75	77
26, 2	0,21	150	****	****	0,19 5	****	90	77
26, 3	0,21	150	TMA / 6	****	****	****	60	149
26, 4	0,21	150	TMA / 6	0,75	****	****	60	318
27, 1	0,144	300	****	****	****	****	60	611
27, 2	0,144	300	TMA / 6	0,5	****	****	60	832
27, 3	0,144	300	TMA / 6	0,5	0,2	****	60	1054
27, 4	0,144	300	TMA / 6	0,5	****	2,4	60	1800
27, 5	0,144	300	TiBA / 3	****	****	****	60	713
27, 6	0,144	300	****	3	****	****	60	501
27, 7	0,144	300	****	****	0,86	****	60	418

**[0065]** Molekulargewichtsdaten der Polymerprodukte werden in der nachstehenden Tabelle angeführt.

Versuch	Katalysator	Mw	Mn	M Peak	Polydispersität
26,1	Bsp. 26				
26,2	Bsp. 26	892000	106000	332000	8,4
26,3	Bsp. 26	278000	8400	95000	33,0
26,4	Bsp. 26	195000	7200	43000	27,0
27,1	Bsp. 27	324000	9300	134000	34,6
27,2	Bsp. 27	223000	18000	42000	12,3
27,3	Bsp. 27	77000	6000	21000	12,8
27,4	Bsp. 27	154000	5700	28000	26,9
27,5	Bsp. 27	207000	4800	86000	43,1
27,6	Bsp. 27	69000	5400	14000	12,7
27,7	Bsp. 27	127000	14000	51000	9,3

### Beispiel 32

#### 32.1 – Herstellung einer getragenen Ziegler-Katalysator-Komponente

**[0066]** Kieselgel (20 kg), Qualität ES70, bezogen von Crosfield, welches bei 800°C für 5 Stunden in Stickstoffstrom getrocknet wurde, wurde in Hexan (110 Litern) aufgeschlämmt und Hexamethyldisilazan (30 Mol), bezogen von Fluka, wurde bei 50°C unter Röhren zugesetzt. Trockenes Hexan (120 Liter) wurde unter Röhren zugegeben, der Feststoff absetzen lassen, die Überstandsflüssigkeit durch Dekantierung entfernt und weiteres trockenes Hexan (130 Liter) wurde unter Röhren zugegeben. Die Hexanwaschung wurde weitere 3 Male wiederholt. Dibutylmagnesium (30 Mol), bezogen von FMC, wurde zugegeben und 1 Stunde bei 50°C gerührt. Tertiär-Butylchlorid (60 Mol) wurde zugegeben und 1 Stunde bei 50°C gerührt. Zu dieser Aufschlämung wurde ein äquimolares Gemisch von Titan-tetrachlorid (3 Mol) und Titan-tetra-n-propoxid (3 Mol) unter Röhren bei 50°C für 2 Stunden zugegeben, gefolgt von 5 Waschungen mit trockenem Hexan (130 Liter). Die Aufschlämung wurde unter einem fließenden Stickstoffstrom getrocknet, unter Gewinnung einer festen, auf Siliziumdioxid getragenen Ziegler-Katalysator-komponente.

32.2 – Herstellung von gemischem Katalysator, der eine Ziegler-Komponente und eine Übergangsmetallverbindun der vorliegenden Erfindung enthält

**[0067]** Eine Lösung von Methylaluminoxan ("MAO", 10,2 mMol) als eine 10-gewichtsprozentige Lösung in Toluol, bezogen von Witco, wurde zu einer Suspension von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)FeCl<sub>2</sub> (0,07 mMol in 5 ml trockenem Toluol), hergestellt wie in Beispiel 9, gegeben und das Gemisch 5 Minuten geschüttelt. Diese Lösung wurde dann zu 2,0 g des vorstehend hergestellten Siliziumdioxid-getragenen Ziegler-Katalysators, vorstehend hergestelltes Beispiel 32.1, gegeben, das Gemisch wurde 2 Stunden bei 20°C geschüttelt und dann wurde das Lösungsmittel unter verminderter Druck bei 20°C entfernt, unter Gewinnung des gemischten Katalysators als ein rieselfähiges Pulver.

32.3 – Polymerisation von Ethylen/Hexen-Gemisch, unter Verwendung des gemischten Katalysators

**[0068]** Ein mit einem Helixrührer ausgestatteter 3-Liter-Reaktor wurde 1 Stunde unter trockenem durchfließendem Stickstoff auf 95°C erhitzt. Die Temperatur wurde auf 50°C vermindert und trockenes Natriumchlorid (300 g) wurde dann mit Trimethylaluminium-(TMA)-Lösung (2 ml 2 molar TMA in Hexan) zugesetzt und der Reaktor 2 Stunden auf 85°C erhitzt. Der Reaktor wurde mit Stickstoff gespült, auf 50°C gekühlt und TMA-Lösung (3 ml 2 molar TMA in Hexan) zugegeben. Die Temperatur wurde auf 77°C erhöht und Wasserstoff (0,5 bar) und Ethylen (8 bar) vor der Zugabe von 1-Hexen (2,6 ml) zugegeben. Die Reaktion wurde durch Einspritzung des vorher hergestellten gemischten Katalysators (0,20 g) in den Reaktor begonnen. Die Temperatur wurde bei 80°C gehalten und Ethylen zum Halten des konstanten Drucks zugesetzt. Die Gasphase wurde durch ein Massenspektrometer verfolgt und Wasserstoff und 1-Hexen, falls notwendig, zum Halten von konstanten

Gasphasenkonzentrationen dieser Komponenten zugesetzt. Die Polymerisation wurde 90 Minuten ausgeführt. Das Polymer wurde mit Wasser zum Entfernen von Natriumchlorid, dann mit angesäuertem Methanol (50 ml HCl/2,5 Liter Methanol) und schließlich mit Wasser/Ethanol (4 : 1 Volumen/Volumen) gewaschen. Das Polymer wurde unter Vakuum bei 40°C für 16 Stunden getrocknet. 111 g getrocknetes Polymer wurden hergestellt. Das Polymer hatte eine breite Molekulargewichtsverteilung (wie durch Gelpermeationschromatographie bestimmt). Die Polydispersität (Mw/Mn) war 28,5.

### Beispiel 33

#### 33.1 – Vorimprägnierung von Träger mit Aktivatorverbindung

**[0069]** Alle nachstehend angeführten Vorgänge wurden unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt, sofern nicht anders ausgewiesen. Siliziumdioxid (Crosfield Qualität ES70X) wurde unter fließendem Stickstoff 16 Stunden auf 250°C erhitzt. Eine Probe von diesem Siliziumdioxid (2,5 g) wurde in ein Schlenk-Rohr gegeben und hatte 12,1 ml 1,78 M Methylaluminoxan, MAO (bezogen von Witco) wurde zum Bilden einer Aufschlammung dazugegeben. Die Aufschlammung wurde 4 Stunden auf 50°C erhitzt, bevor sie 10 Tage bei Raumtemperatur belassen wurde. Die Überstandsflüssigkeit über dem Siliziumdioxid wurde entfernt und das Siliziumdioxid/MAO dreimal mit Toluol (3 × 10 ml) bei Raumtemperatur gewaschen, unter Entfernen der Überstandslösung jedes Mal.

#### 33.2 – Tragen des Katalysators

**[0070]** (2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)eisendichlorid (0,101 g) (hergestellt wie in Beispiel 9 beschrieben) wurde in Toluol (20 ml) bei Raumtemperatur aufgeschämmt und zu dem Siliziumdioxid/MAO gegeben. Das Gemisch wurde gelegentlich innerhalb eines Zeitraums von 1 Stunde geschüttelt. Die Überstandslösung wurde entfernt und der Siliziumdioxid/MAO/Fe-Komplex wurde mit Toluol gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Der Feststoff wurde unter Vakuum bei 50°C getrocknet.

#### 33.3 – Gas-Phasen-Polymerisation von Ethylen

**[0071]** Ein 3-Liter-Reaktor wurde unter fließendem Stickstoff für mindestens 1 Stunde bei 77°C ausgeheizt, bevor Natriumchlorid (300 g, < 1 mm Durchmesser Teilchen, vorgetrocknet unter Vakuum, 160°C, > 4 Stunden) zugegeben wurde. Das Natriumchlorid wurde nur als ein Standard-"Chargenpulver" für den Gasphasenpolymerisationsreaktor angewendet. Trimethylaluminium (3 ml, 2 M in Hexanen, bezogen von Aldrich) wurde zu dem Reaktor gegeben, der dann verschlossen wurde. Das Alkyaluminium wurde zum Einfangen von Giften in dem Reaktor für ½ Stunde belassen, bevor es durch sukzessives unter Druck setzen und Spülen des Reaktors mit 4 bar Stickstoff entlastet wird. Ethylen (Qualität 3,5, bezogen von Air Products) wurde zu dem Reaktor gegeben, unter Gewinnung eines Drucks von 8 bar bei 77°C, vor der Katalysatoreinspritzung. Der getragene Katalysator (0,215 g), hergestellt wie in Beispiel 33.2 beschrieben, wurde unter Stickstoff in den Reaktor eingespritzt und die Temperatur dann auf 80°C eingestellt. Die Polymerisation wurde 5 Stunden fortsetzen lassen, bevor durch Spülen des Ethylens aus dem Reaktor unter Stickstoff und Vermindern der Temperatur auf unter 30°C beendet wurde. Das Polymer wurde mit Wasser zum Entfernen von Natriumchlorid gewaschen, dann mit Methanol (50 ml HCl/2,5 Liter Methanol) angesäuert und schließlich mit Wasser/Ethanol (4 : 1 Volumen/Volumen) gewaschen. Das Polymer wurde unter Vakuum bei 40°C 16 Stunden getrocknet. 161 g getrocknetes Polymer wurden hergestellt.

### Beispiele 35 bis 38

**[0072]** Diese erläutern die Herstellung von getragenen Katalysatoren gemäß der vorliegenden Erfindung und deren Verwendung bei der Polymerisation von Ethylen unter "Aufschlammungs"-Polymerisationsbedingungen.

### Beispiel 35

#### 35.1 – Herstellung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)eisendichlorid, getragen auf MAO/Siliziumdioxid

**[0073]** Siliziumdioxid-getragenes Material (Qualität ES70X, bezogen von Crosfield) wurde unter fließendem Stickstoff für 16 Stunden auf 250°C erhitzt. Eine Probe von diesem Siliziumdioxid wurde in ein Schlenk-Rohr gegeben und 12,1 ml 1,78 M Methylaluminoxan ("MAO", bezogen von Witco) wurden zum Bilden einer Aufschlammung dazugegeben. Die Aufschlammung wurde 4 Stunden auf 50°C erhitzt, bevor sie 10 Tage bei

Raumtemperatur belassen wurde. Die Überstandsflüssigkeit über dem Siliziumdioxid wurde dann entfernt und das Siliziumdioxid/MAO 3-mal mit Toluol (10 ml) bei Raumtemperatur gewaschen, unter Entfernen der Überstandslösung jedes Mal. 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)eisendichloridkomplex (0,101 g) wurde in Toluol (20 ml) bei Raumtemperatur aufgeschlämmt und zu dem Siliziumdioxid/MAO gegeben. Das Gemisch wurde gelegentlich innerhalb eines Zeitraums von 1 Stunde geschüttelt. Die Überstandslösung wurde entfernt und der hergestellte Siliziumdioxid-getragene MAO/Fe-Komplex mit Toluol gewaschen, bis die Anfangswaschungen, die in der Farbe hellorange waren, klar und frei von Farbe wurden. Der hergestellte Siliziumdioxid-getragene Katalysatorfeststoff wurde unter Vakuum bei 50°C getrocknet.

### 35.3 – Polymerisation von Ethylen

**[0074]** Ein 1-Liter-Reaktor wurde unter fließendem Stickstoff für 3 Stunden auf 80°C erhitzt. Der Reaktor wurde auf weniger als 30°C gekühlt und 500 ml Isobutan zugegeben. Trimethylaluminium (3 ml 2 M in Hexanen) wurde zu dem Reaktor gegeben und dieser wurde dann auf 80°C erhitzt. Der Druck in dem Reaktor wird auf 13,8 bar erhöht und dann Ethylen zugesetzt, unter Gewinnung eines Gesamtdrucks von 23,8 bar. Der in 35.1 vorstehend hergestellte, getragene Katalysator (0,201 g des getragenen Katalysatorfeststoffs in Toluolaufschämmung) wurde in den Reaktor unter Stickstoff, unter Verursachen, dass der Reaktordruck auf 25,4 bar ansteigt, eingespritzt. Die Katalysatoraktivität war etwas zu hoch für den Ethyleneninlassstrom, um den Druck konstant zu halten, und dieser wurde deshalb auf 23,2 bar fallen lassen. Der in dem Reaktor für die Mehrheit der Polymerisation vorliegende Ethylendruck wurde auf 7,8 bar geschätzt. Der Test wurde nach 1,75 Stunden beendet und das Polymer mit Methanol/HCl (2,5 Liter/50 ml), dann Wasser/Ethanol (4 : 1 Volumen/Volumen) gewaschen und unter Vakuum bei 40°C getrocknet. 166 g trockenes Polymer wurden gewonnen. Analyse des Polymers durch GPC wies Mw und Mn mit 182000 bzw. 11000 aus.

### Beispiel 36

#### 36.1 – Herstellung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)eisendichlorid, getragen auf MAO/Siliziumdioxid

**[0075]** Eine Portion (etwa 1–1,5 g) des in Beispiel 35.1 hergestellten getragenen Katalysators wurde mit 5 × 10 ml aliquoten Mengen Toluol bei 100°C gewaschen. Die Anfangswaschungen hatten eine tief orange Farbe und diese Färbung wurde mit jedem anschließenden Waschen geringer, bis die Endwaschung farblos war. Der Feststoff wurde unter Vakuum bei 100°C zum Bereitstellen von rieselfähigem, festem, getragenem Katalysator getrocknet.

### 36.2 – Polymerisation von Ethylen

**[0076]** Ein 1-Liter-Reaktor wurde unter fließendem Stickstoff für 1 Stunde auf 75°C erhitzt. Trimethylaluminium (3 ml 2 M in Hexanen) wurde zu dem Reaktor gegeben, der dann auf 50°C gekühlt wurde. Isobutan (500 ml) wurde zu dem Reaktor gegeben und die Temperatur auf 76°C erhöht. Der Druck in dem Reaktor wurde auf 13 bar erhöht. Ethylen wurde zu dem Reaktor gegeben, um 21 bar Gesamtdruck (8 bar Ethylen) zu ergeben. Der in 26.1 vorstehend hergestellte, getragene Katalysator (0,11 g in Toluolaufschämmung) wurde in den Reaktor gespritzt und die Druckerhöhung während der Steuerung des Reaktordrucks während des Tests in Betracht gezogen. Die Temperatur wurde auf 80°C erhöht. Nach 1 Stunde wurde eine weitere aliquote Menge des gleichen Katalysators (0,22 g in Hexanaufschämmung) eingespritzt und der Test weitere 3,5 Stunden fortgesetzt. 25 g Polymer wurden gewonnen. Analyse des Polymers durch GPC wiesen Mw und Mn mit 343000 bzw. 35000 aus.

### Beispiel 37

#### 37.1 – Herstellung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)eisendichlorid, getragen auf MAO/Siliziumdioxid

**[0077]** Methylaluminoxan (24 ml 1,78 M in Toluol, bezogen von Witco) wurde zu Siliziumdioxid (5 g Qualität ES70X, bezogen von Crosfield) gegeben, welches unter fließendem Stickstoff auf 250°C erhitzt wurde. Das Siliziumdioxid/MAO wurde 1 Stunde auf 80°C erhitzt, bevor es mit Toluol (5 × 10 ml aliquote Mengen) gewaschen wurde. Die Hälfte der hergestellten Siliziumdioxid/MAO-Aufschämmung, gekühlt auf Raumtemperatur, wurde für die nächste Stufe der Katalysatorherstellung (die andere Hälfte wurde zur Verwendung in Beispiel 38 beiseite gestellt) verwendet. 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)eisendichlorid (73 mg) wurde in Toluol aufgeschlämmt und zu der halben Portion von Siliziumdioxid/MAO/Toluol überführt und 2 Stunden unter ge-

legentlichem Mischen reagieren lassen. Der Siliziumdioxid/MAO/Fe-Komplex wurde mit Toluol ( $3 \times 10$  ml aliquote Mengen) bei Raumtemperatur und dann mit Hexan ( $2 \times 10$  ml aliquote Mengen) bei Raumtemperatur, um das Toluol zu entfernen, vor dem abschließenden Waschen mit Hexan bei  $80^\circ\text{C}$  ( $3 \times 10$  ml aliquote Mengen) gewaschen. Der hergestellte, getragene Katalysatorfeststoff wurde unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

### 37.2 – Polymerisation von Ethylen

**[0078]** Ein 1-Liter-Reaktor wurde unter fließendem Stickstoff für 1 Stunde auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Der Reaktor wurde auf weniger als  $30^\circ\text{C}$  gekühlt und 500 ml Isobutan zugegeben. Der Reaktor wurde auf  $77^\circ\text{C}$  erhitzt und der Druck auf 13,8 bar erhöht. Ethylen wurde zugegeben, um 21,8 bar Gesamtdruck (8 bar Ethylen) zu ergeben. Triisobutylaluminium (5 ml 1 M in Hexanen) wurde zu dem Reaktor gegeben und nach 20 Minuten wurde der vorstehend in 37.1 hergestellte, getragene Katalysator (0,14 g in Hexanaufschämmung) in den Reaktor eingespritzt und die Druckerhöhung bezüglich der Steuerung des Reaktordrucks während des Tests genommen. Die Temperatur wurde auf  $80^\circ\text{C}$  erhöht. Nach 5 Stunden war die Polymerisation beendet. 138 g Polymer wurden gewonnen. Analyse des Polymers durch GPC wiesen Mw und Mn als 567000 bzw. 53000 aus.

### 37.3 – Polymerisation von Ethylen

**[0079]** Ein 1-Liter-Reaktor wurde unter fließendem Stickstoff für 1 Stunde auf  $78^\circ\text{C}$  erhitzt. Der Reaktor wurde auf weniger als  $30^\circ\text{C}$  gekühlt und 500 ml Isobutan zugegeben. Triisobutylaluminium (3 ml 1 M in Hexanen) wurde zu dem Reaktor gegeben, der dann auf  $78^\circ\text{C}$  erhitzt wurde und der Druck auf 12,1 bar erhöht. Ethylen wurde zugegeben, um 32,0 bar Gesamtdruck (19,9 bar Ethylen) zu ergeben. Der vorstehend in 37.1 hergestellte, getragene Katalysator (0,0925 g, aufgeschämmt in Hexan) wurde in den Reaktor eingespritzt und der Gesamtdruck wurde bei 31,2 bar gesteuert. Der Ethylendruck während der Polymerisation wurde auf ungefähr 19,1 bar geschätzt. Polymerisation wurde 80 Minuten fortsetzen lassen. 181 g Polymer wurden gewonnen. Analyse des Polymers durch GPC wiesen Mw und Mn mit 595000 bzw. 44000 aus.

### 37.4 – Polymerisation von Ethylen

**[0080]** Ein 1-Liter-Reaktor wurde unter fließendem Stickstoff für 1 Stunde auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt, bevor er auf weniger als  $30^\circ\text{C}$  abgekühlt wurde. Triisobutylaluminium (3 ml 1 M in Hexanen) wurde zu dem Reaktor gegeben, gefolgt von 500 ml Isobutan. Der Reaktor wurde auf  $78^\circ\text{C}$  erhitzt und der Druck auf 13,5 bar erhöht. Ethylen wurde zugegeben, unter Gewinnung von 17,6 bar Gesamtdruck (4,1 bar Ethylen). Der vorstehend in 37.1 hergestellte, getragene Katalysator (0,15 g, aufgeschämmt in Hexan) wurde in den Reaktor eingespritzt. Der Ethylendruck während der Polymerisation wurde auf ungefähr 4,7 bar geschätzt. Die Polymerisation wurde 80 Minuten fortsetzen lassen. 21 g Polymer wurden gewonnen. Analyse des Polymers durch GPC wies Mw und Mn mit 347000 bzw. 26000 aus.

### Beispiel 38

#### 38.1 – Herstellung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylanil)cobaltdichlorid, getragen auf MAO/Siliziumdioxid

**[0081]** Die zweite Hälfte des Siliziumdioxids/MAO, hergestellt in Beispiel 37.1, wurde unter Vakuum getrocknet. Eine aliquote Menge von dem getrockneten Siliziumdioxid/MAO (1 g) wurde in ein Schlenk-Rohr gegeben und 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylanil)cobaltdichlorid (40 mg) wurde dazu als trockenes Pulver gegeben. Hexan (10 ml) wurde dann zu dem Schlenk-Rohr gegeben und der Cobaltkomplex und Siliziumdioxid/MAO 1 Stunde zusammen bei Raumtemperatur aufgeschämmt. Das Gemisch wurde unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet, unter Hinterlassen des hergestellten getragenen Katalysators als ein trockenes, rieselfähiges Pulver.

### 38.2 – Polymerisation von Ethylen

**[0082]** Ein 1-Liter-Reaktor wurde unter fließendem Stickstoff für 1 Stunde auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt, bevor er auf  $30^\circ\text{C}$  gekühlt wurde. Hexen (250 ml), Triisobutylaluminium (3 ml von 1 M in Hexanen) und 250 ml Isobutan wurden zu dem Reaktor gegeben. Der Reaktor wurde auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt und der Druck auf 7,1 bar erhöht. Ethylen wurde zugegeben, unter Gewinnung von 19,2 bar Gesamtdruck (12,1 bar Ethylen). Der vorstehend hergestellte, getragene Katalysator (0,245 g, aufgeschämmt in Hexan) wurde in den Reaktor eingespritzt und die Druckerhöhung in Bezug auf die Steuerung des Reaktordrucks während des Tests genommen. Polymerisation wurde für

330 Minuten fortsetzen lassen. 3,3 g Polymer wurden gewonnen. Analyse des Polymers durch GPC wies Mw = 5300 und Mn = 1500 aus.

Beispiel 39

Polymerisation von Ethylen in Aufschlammungsphase, unter Verwendung eines getragenen Katalysators

**[0083]** Eine Reihe von Polymerisationstests wurde unter Verwendung eines auf einem getragenen, auf 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)eisendichlorid basierenden Katalysators ausgeführt.

Beispiel 39.1

**[0084]** Ein 1-Liter-Reaktor wurde unter fließendem Stickstoff für 1 Stunde auf 80°C erhitzt, bevor er auf 30°C gekühlt wurde. Isobutan (500 ml), gefolgt von Triisobutylaluminium (3 ml 1 M in Hexanen) wurde zu dem Reaktor gegeben. Der Reaktor wurde auf 78°C erhitzt und der Druck auf 13,2 bar erhöht. Ethylen wurde zugegeben, um 26,2 bar Gesamtdruck zu ergeben. Der Katalysator von Beispiel 37.1 (0,097 g, aufgeschlämmt in Hexan) wurde in den Reaktor eingespritzt. Der Reaktordruck wurde bei 26,0 bar während des Tests (Ethylendruck geschätzt auf ungefähr 12,8 bar) gesteuert und die Temperatur auf 80°C eingestellt. Die Polymerisation wurde 60 Minuten fortsetzen lassen. 78 g Polymer wurden gewonnen. Analyse des Polymers durch GPC wies Mw und Mn als mit 528000 bzw. 40000 aus.

Beispiel 39.2

**[0085]** Ein 1-Liter-Reaktor wurde unter fließendem Stickstoff für 1 Stunde auf 80°C erhitzt, bevor er auf 30°C gekühlt wurde. Isobutan (500 ml), gefolgt von Triisobutylaluminium (3 ml 1 M in Hexanen) wurde zu dem Reaktor gegeben. Der Reaktor wurde auf 78°C erhitzt und der Druck auf 13,4 bar erhöht. Ethylen wurde zugegeben, um 21,2 bar Gesamtdruck zu ergeben. Der Katalysator von Beispiel 37.1 (0,124 g, aufgeschlämmt in Hexan) wurde in den Reaktor eingespritzt. Der Ethylendruck wurde auf ungefähr 8,1 bar während der Polymerisation geschätzt und die Temperatur auf 80°C eingestellt. Polymerisation wurde 60 Minuten fortsetzen lassen. 47 g Polymer wurden gewonnen. Analyse des Polymers durch GPC wies Mw und Mn als mit 376000 bzw. 40000 aus.

Beispiel 39.3

**[0086]** Ein 1-Liter-Reaktor wurde unter fließendem Stickstoff für 1 Stunde auf 80°C erhitzt, vor dem Abkühlen auf 30°C. Triisobutylaluminium (3 ml 1 M in Hexanen) wurde zu dem Reaktor gegeben, gefolgt von 500 ml Isobutan. Der Reaktor wurde auf 78°C erhitzt und der Druck auf 13,0 bar erhöht. Ethylen wurde zugegeben, um 26,0 bar Gesamtdruck zu ergeben. Der Katalysator von Beispiel 37.1 (0,0966 g, aufgeschlämmt in Hexan, und 0,25 ml N,N-Dimethylanilin für 20 Minuten) wurde in den Reaktor gespritzt. Der Druck in dem Reaktor wurde auf 22,5 bar zum Vermindern der Aktivität des Katalysators fallen lassen. Der Ethylendruck des Reaktors während der Mehrheit der Polymerisation wurde auf 9,0 bar geschätzt. Die Polymerisation wurde 60 Minuten fortsetzen lassen. 88 g Polymer wurden gewonnen. Analyse des Polymers durch GPC wies Mw und Mn als mit 430000 bzw. 35000 aus.

Beispiel 39.4

**[0087]** Ein 1-Liter-Reaktor wurde unter fließendem Stickstoff für 1 Stunde auf 80°C erhitzt, bevor er auf 30°C gekühlt wurde. Triisobutylaluminium (3 ml 1 M in Hexanen) wurde zu dem Reaktor gegeben, gefolgt von 500 ml Isobutan. Der Reaktor wurde auf 78°C erhitzt und der Druck auf 12,7 bar erhöht. Ethylen wurde zugegeben, um 14,7 bar Gesamtdruck zu ergeben. Der Katalysator von Beispiel 37.1 (0,104 g, aufgeschlämmt in Hexan) wurde in den Reaktor eingespritzt. Der Ethylendruck während der Polymerisation wurde als ungefähr 2,2 bar geschätzt. Die Polymerisation wurde 60 Minuten fortsetzen lassen. 4,8 g Polymer wurden gewonnen. Analyse des Polymers durch GPC wies Mw und Mn als mit 340000 bzw. 36000 aus.

Beispiel 40 – Polymerisation von Ethylen in der Aufschlammungsphase, unter Verwendung eines getragenen Katalysators

**[0088]** Eine Reihe von Polymerisationstests wurde ausgeführt, unter Verwendung eines auf einem getragenen 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)eisendichlorid basierenden Katalysators.

## Beispiel 40.1

**[0089]** Ein 1-Liter-Reaktor wurde unter fließendem Stickstoff für 1 Stunde auf 80°C erhitzt, bevor er auf 30°C abgekühlt wurde. Isobutan (500 ml), gefolgt von Triisobutylaluminium (3 ml 1 M in Hexanen) wurde zu dem Reaktor gegeben. Der Reaktor wurde auf 78°C erhitzt und der Druck auf 13,2 bar erhöht. Ethylen wurde zugegeben, um 26,2 bar Gesamtdruck zu ergeben. Der Katalysator von Beispiel 37.1 (0,097 g, aufgeschlämmt in Hexan) wurde in den Reaktor eingespritzt. Der Reaktordruck wurde bei 26,0 bar während des Tests (Ethyldruck geschätzt auf ungefähr 12,8 bar) gesteuert und die Temperatur auf 80°C eingestellt. Die Polymerisation wurde 60 Minuten fortsetzen lassen. 78 g Polymer wurden gewonnen. Analyse des Polymers durch GPC wies Mw und Mn als mit 528000 bzw. 40000 aus.

## Beispiel 40.2

**[0090]** Ein 1-Liter-Reaktor wurde unter fließendem Stickstoff für 1 Stunde auf 80°C erhitzt, bevor er auf 30°C abgekühlt wurde. Isobutan (500 ml), gefolgt von Triisobutylaluminium (3 ml 1 M in Hexanen) wurde zu dem Reaktor gegeben. Der Reaktor wurde auf 78°C erhitzt und der Druck auf 13,4 bar erhöht. Ethylen wurde zugegeben, um 21,2 bar Gesamtdruck zu ergeben. Der Katalysator von Beispiel 37.1 (0,124 g, aufgeschlämmt in Hexan) wurde in den Reaktor eingespritzt. Der Ethyldruck wurde auf ungefähr 8,1 bar während der Polymerisation geschätzt und die Temperatur auf 80°C eingestellt. Die Polymerisation wurde 60 Minuten fortsetzen lassen. 47 g Polymer wurden gewonnen. Analyse des Polymers durch GPC wies Mw und Mn als mit 376000 bzw. 40000 aus.

## Beispiel 40.3

**[0091]** Ein 1-Liter-Reaktor wurde unter fließendem Stickstoff für 1 Stunde auf 80°C erhitzt, bevor er auf 30°C abgekühlt wurde. Triisobutylaluminium (3 ml 1 M in Hexanen) wurde zu dem Reaktor gegeben, gefolgt von 500 ml Isobutan. Der Reaktor wurde auf 78°C erhitzt und der Druck auf 13,0 bar erhöht. Ethylen wurde zugegeben, um 26,0 bar Gesamtdruck zu ergeben. Der Katalysator von Beispiel 37.1 (0,0966 g, aufgeschlämmt in Hexan und 0,25 ml N,N-Dimethylanilin für 20 Minuten) wurde in den Reaktor eingespritzt. Der Druck in dem Reaktor wurde auf 22,5 bar fallen lassen, um die Aktivität des Katalysators zu vermindern. Der Ethyldruck in dem Reaktor während der Mehrheit der Polymerisation wurde auf 9,0 bar geschätzt. Die Polymerisation wurde für 60 Minuten fortsetzen lassen. 88 g des Polymers wurden gewonnen. Analyse des Polymers durch GPC wies Mw und Mn als mit 430000 bzw. 35000 aus.

## Beispiel 40.4

**[0092]** Ein 1-Liter-Reaktor wurde unter fließendem Stickstoff für 1 Stunde auf 80°C erhitzt, bevor er auf 30°C abgekühlt wurde. Triisobutylaluminium (3 ml 1 M in Hexanen) wurde zu dem Reaktor gegeben, gefolgt von 500 ml Isobutan. Der Reaktor wurde auf 78°C erhitzt und der Druck auf 12,7 bar erhöht. Ethylen wurde zugegeben, um 14,7 bar Gesamtdruck zu ergeben. Der Katalysator von Beispiel 37.1 (0,104 g, aufgeschlämmt in Hexan) wurde in den Reaktor eingespritzt. Der Ethyldruck während der Mehrheit der Polymerisation wurde auf 2,2 bar geschätzt. Polymerisation wurde 60 Minuten fortsetzen lassen. 4,8 g Polymer wurden gewonnen. Analyse des Polymers durch GPC wies Mw und Mn als mit 340000 bzw. 36000 aus.

## Beispiel 41

**[0093]** Dieses Beispiel zeigt die Verwendung einer Kombination eines Katalysators vom Metallocen-Typ mit einem Katalysator, der auf einem Eisenkomplex der vorliegenden Erfindung basiert, zum Polymerisieren von Ethylen unter Aufschlämmbedingungen.

## 41.1 – Herstellung eines getragenen Metallocen-Katalysators

**[0094]** Zu Siliziumdioxid (Crosfield Qualität ES70, vorher calciniert bei 200°C, in fließendem N<sub>2</sub> für 5 h) wurde eine Toluollösung von Methylaluminoxan (MAO), enthaltend gelöstes Bis(*n*-butylcyclopentadienyl)ZrCl<sub>2</sub>, gegeben. Die verwendeten Mengen waren 2,5 mMol MAO pro Gramm Siliziumdioxid und 0,05 mMol Metallocen pro Gramm Siliziumdioxid. Die erhaltene Aufschlämung wurde für mindestens 1 Stunde vor dem Trocknen unter verminderter Druck mild gerührt, unter Gewinnung eines rieselfähigen Pulvers.

## 41.2 – Herstellung des kombinierten Metallocen/Fe-Komplex-Katalysators

**[0095]** Der getragene Metallocen-Katalysator (2,5 g), hergestellt wie vorstehend in Schritt 41.1 beschrieben, wurde in ein Schlenk-Rohr gegeben und eine Aufschämmung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)einseidichlorid (73 mg) in Hexan (10 ml) wurde bei Umgebungstemperatur dazugegeben. Das Gemisch wurde auf 80°C erhitzt und 90 Minuten unter gelegentlichem Schütteln unter Halten einer gut gemischten Lösung belassen. Es wurde keine Färbung in der Überstandslösung oberhalb des Feststoffs deutlich. Der hergestellte Katalysator wurde bei 80°C unter Vakuum getrocknet, unter Hinterlassen eines trockenen, rieselfähigen Pulvers.

## 41.3 – Polymerisation von Ethylen

**[0096]** Ein 1-Liter-Reaktor wurde unter fließendem Stickstoff für 1 Stunde auf 80°C erhitzt, bevor er auf 30°C gekühlt wurde. Triisobutylaluminium (3 ml 1 M in Hexanen) wurde zu dem Reaktor gegeben, gefolgt von 500 ml Isobutan. Der Reaktor wurde auf 77°C erhitzt und der Druck auf 12,9 bar erhöht. Ethylen wurde zugegeben unter Gewinnung von 20,9 bar Gesamtdruck. Der Katalysator (0,100 g, aufgeschämmmt in Hexan), hergestellt wie vorstehend in 41.2 beschrieben, wurde in den Reaktor eingespritzt. Der Ethylen-Druck während der Polymerisation wurde auf ungefähr 8 bar geschätzt. Die Polymerisation wurde 60 Minuten fortsetzen lassen. 96 g Polymer wurden gewonnen. Analyse des Polymers durch GPC wies Mw und Mn als mit 471000 bzw. 30000 aus.

## 41.4 – Vergleich

**[0097]** Dies zeigt die Polymerisation von Ethylen unter Verwendung von nur dem getragenen Metallocen-Katalysator, der in Schritt 41.1 beschrieben wird.

**[0098]** Ein 1-Liter-Reaktor wurde unter fließendem Stickstoff für 1 Stunde auf 80°C erhitzt, bevor er auf 30°C gekühlt wurde. Triisobutylaluminium (3 ml 1 M in Hexanen) wurde zu dem Reaktor gegeben, gefolgt von 500 ml Isobutan. Der Reaktor wurde auf 75°C erhitzt und der Druck auf 12,7 bar erhöht. Ethylen wurde zugegeben, um 20,7 bar Gesamtdruck zu ergeben. Der getragene Metallocen-Katalysator (0,094 g, aufgeschämmmt in Hexan), hergestellt in Schritt 41.1 vorstehend, wurde in den Reaktor eingespritzt. Der Ethylen-Druck während der Polymerisation wurde auf ungefähr 8 bar geschätzt. Polymerisation wurde 60 Minuten fortsetzen lassen. 49 g Polymer wurden gewonnen. Analyse des Polymers durch GPC wies Mw und Mn als mit 142000 bzw. 53000 aus.

## Beispiel 42

## Gas-Phasen-Polymerisation

**[0099]** Dieses Beispiel zeigt die Verwendung einer Kombination eines Katalysators vom Metallocen-Typ mit einem auf einem Eisenkomplex der vorliegenden Erfindung basierenden Katalysator zum Polymerisieren von Ethylen unter Gasphasen-Polymerisationsbedingungen.

**[0100]** Ein 3-Liter-Reaktor wurde unter fließendem Stickstoff für mindestens 1 Stunde bei 78°C ausgeheizt, bevor er auf 30°C gekühlt wurde. Pulverförmiges Natriumchlorid (300 g) Chargenpulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von weniger als 1 Millimeter (1 mm) und vorgetrocknet unter Vakuum bei 160°C für mehr als 4 Stunden, wurde zugegeben, gefolgt von Trimethylaluminium (3 ml, 2 M in Hexanen, bezogen von Aldrich). Der Reaktor wurde dann verschlossen und auf 78°C erhitzt. Das Alkyaluminium wurde zum Einfangen von in dem Reaktor vorliegenden beliebigen Giften für 90 Minuten belassen. Der Reaktor wurde dann viermal durch Unter-Druck-Setzen auf 4 bar mit Stickstoff gespült und dann abgelassen. Wasserstoff wurde zu dem Reaktor gegeben, unter Gewinnung von 0,08 bar Druck, gefolgt von Ethylen (8 bar). Der Katalysator (0,20 g), wie in vorstehendem Schritt 41.3 hergestellt, wurde unter Stickstoff eingespritzt und die Temperatur dann auf 80°C eingestellt. Die Polymerisation wurde 60 Minuten fortsetzen lassen, bevor sie durch Spülen des Ethylen aus dem Reaktor unter Verwendung von Stickstoff und Vermindern der Temperatur auf unter 30°C beendet wurde. Das Polymer wurde zum Entfernen von Natriumchlorid mit Wasser, dann mit angesäuertem Methanol (50 ml HCl/2,5 Liter Methanol) und schließlich mit Wasser/Ethanol (4 : 1 Volumen/Volumen) gewaschen. Das Polymer wurde unter Vakuum bei 40°C für 16 Stunden getrocknet. 64 g getrocknetes Polymer wurden hergestellt. Das GPC (Gel-Permeations-Chromatogramm) wurde für das Polymerprodukt ausgeführt. Die erzeugte GPC-Kurve war deutlich bimodal mit Mw = 253000 und einer Polydispersität von 64,9.

## Beispiel 43

Aufschlämms-Polymerisation, unter Verwendung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)FeCl<sub>2</sub> mit und ohne TIBA

**[0101]** Dieses Beispiel zeigt die positive Wirkung auf die Aktivität des durch Einarbeiten von Triisobutylaluminium (TIBA) als Cokatalysator erhaltenen Katalysators, im Vergleich mit vollständiger Abwesenheit einer getrennt zugegebenen Alkylaluminiumverbindung, wie in der vorliegenden Erfindung als Komponente (3) definiert. Der angewendete Katalysator war jener, der in vorstehendem Beispiel 37.1 hergestellt wurde.

## 43.1 – Polymerisation mit TIBA

**[0102]** Ein mit einem Rührer und ummantelt für die Temperatursteuerung ausgestatteter 2,3-Liter-Reaktor wurde unter trockenem Stickstoff für 1 Stunde auf 110°C erhitzt. Er wurde dann auf 85°C gekühlt und eine Triisobutylaluminiumlösung in trockenem Hexan unter Stickstoff eingespritzt. Der Reaktor wurde dann mit 1 Liter trockenem Isobutan beschickt. Der gerührte Reaktorinhalt wurde auf 600 psig durch Zugabe von trockenem Ethylen unter Druck gesetzt, wobei die Temperatur bei 85°C gehalten wurde. Der Katalysator von Beispiel 37.1 wurde unter Stickstoff in den Reaktor gespritzt und die Einspritzungsleitung mit ungefähr 50 ml Isobutan gespült. Die Reaktion wurde dann bei 600 psig durch kontinuierliche Ethylenzugabe gesteuert und der Umsatz aus dem Ethylenverbrauch verfolgt. Die Polymerisation wurde für den in der nachstehenden Tabelle ausgewiesenen Zeitraum durchgeführt, wobei an dem Punkt die Ethylenzugabe gestoppt wurde und der Reaktor vor der Polymergewinnung und Stabilisierung auf Atmosphärendruck entlastet wurde. Das Polymer wurde durch Zugabe einer verdünnten Acetonlösung von Irganox 1076 stabilisiert, unter Gewinnung von 0,15 zusätzlichem Polymer. Die Reaktionsbedingungen, Ausbeute und Aktivität werden nachstehend in der Tabelle angegeben.

## 43.2 – Polymerisation ohne TIBA (Vergleich)

**[0103]** Das Verfahren von Beispiel 43.1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass kein TIBA zugegeben wurde. Die Einzelheiten werden ebenfalls nachstehend in der Tabelle gezeigt, woraus ersichtlich werden kann, dass die Zugabe von TIBA zu dem Katalysator eine wesentliche Verbesserung der Aktivität ergibt.

Bsp.	Katalysator Gewicht g	TIBA (1M) ml	Temp. °C	Zeit min	Ausbeute g	Produktivität g/g	Aktivität g/g/h
43.1	0,1	3	80	35	530	5300	9085
43.2	0,103	0	80	35	495	4805	5242

**[0104]** Ein Vergleich der Polymerisation mit und ohne TIBA wurde auch in einem Pilotanlagenmaßstab ausgeführt.

## 43.3 – Herstellung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)eisendichlorid, getragen auf MAO/Siliziumdioxid

**[0105]** Alle Vorgänge wurden unter Stickstoff durchgeführt, sofern nicht anders ausgewiesen. Siliziumdioxid (256,62 g Qualität ES70X, bezogen von Crosfield), calciniert bei 200°C unter Stickstoffstrom, wurde in einen 2-Liter-Rundkolben gegeben. Toluol (900 ml) wurde zu dem Siliziumdioxid gegeben, gefolgt von Methylaluminoxan (441 ml, 1,5 M in Toluol, bezogen von Witco). Das MAO wurde mit dem Siliziumdioxid bei Raumtemperatur für 10 Minuten umsetzen lassen, wobei zu dem Zeitpunkt die Temperatur auf 80°C stieg und die Aufschlämmlung gelegentlich durch manuelles Schütteln des Kolbens vermischt. Die Temperatur wurde für einen Zeitraum von 2 Stunden zwischen 80–100°C gehalten.

**[0106]** 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)eisendichlorid, hergestellt wie in vorstehendem Beispiel 9 (3,48 g), wurde in Toluol (50 ml) aufgeschlämmt und zu der MAO/Siliziumdioxidaufschlämmlung bei 80°C gegeben. Eine weitere aliquote Menge Toluol (20 ml) wurde verwendet, um zu sichern, dass der gesamte Fe-Komplex zu dem MAO/Siliziumdioxid überführt wurde. Das Fe/MAO/Siliziumdioxid wurde dann auf 80°C erhitzt, unter gelegentlichem Schütteln für 1,5 Stunden und der Feststoff absetzen lassen. Die klare Überstandslösung wurde von dem Kolben abdekantiert und der Katalysator teilweise unter Vakuum bei 80°C für 30 Minuten getrocknet und dann 16 Stunden bei Raumtemperatur belassen. Trocknen des Katalysators wurde

dann bei 80°C unter Vakuum für weitere 5 Stunden fortgesetzt, bis sich ein trockenes, rieselfähiges Pulver er- gab und kein weiteres Lösungsmittel, das aus dem Träger kommt, nachgewiesen werden konnte.

#### 43.4 – Pilotanlagenmaßstabs-Polymerisationen (Aufschlämmung)

**[0107]** Ein kontinuierlicher 93-Liter-Phillips-Polymerisations-Schleifenreaktor wurde für die Polymerisationen verwendet. Ethylen, Isobutanverdünnungsmittel, Wasserstoff und der in vorstehendem Beispiel 1.3 hergestellte Katalysator wurden in den Reaktor dosiert, um die Reaktionsbedingungen, wie in nachstehender Tabelle im Einzelnen angegeben, zu halten. Der Reaktor wurde bei einem Polyethylendurchsatz von ungefähr 7,5 kg/Stunde arbeiten lassen. Das Polymermolekulargewicht wurde durch Variation der Wasserstoffzugabege- schwindigkeit gesteuert. Zwei Durchläufe wurden ausgeführt; einer ohne getrennt zugegebene Alkylalumini- umverbindung, wie in Komponente (3) der vorliegenden Erfindung definiert, und einer mit zugegebenem TIBA. Andere Bedingungen wurden gleichgehalten, mit der Ausnahme der Wasserstoffzugabegeschwindigkeit, wel- che mit der TIBA-Zugabe vermindert wurde, um ein ähnliches HLMI zu halten.

#### Pilotanlagenbedingungen

Reaktionsbedingungen:	kein TIBA	zugegebe- nes TIBA
Temperatur (°C)	90	90
Druck (psig)	600	600
Herstellungsgeschwindigkeit (kg/h)	7,4	7,3
Ethylen (Volumen-%)	16,1	16,6
Isobutan (Liter/Stunde)	24	24
konz. Wasserstoff (Volumen-%)	0,13	0,07
Aufenthaltszeit (Stunden)	1,6	1,6
TIBA (0,03M/l) ml/h	0	310
<b>Katalysator-Produktivität (g/g)</b>	<b>5310</b>	<b>7700</b>
Vermischtes Produkt:		
HLMI (21,6 kg: g/10 min)	4,7	4,0
Dichte (kg/m³)	959,9	959,4

**[0108]** Die vorstehende Tabelle zeigt deutlich die signifikante Wirkung auf die Produktivität von zugegebenem TIBA.

#### Beispiel 44 – Aufschlämmungspolymerisation, unter Verwendung verschiedener Mengen MAO und TMA

**[0109]** Dieses Beispiel zeigt die Wirkung auf die Aktivität von variierenden Mengen an angewendetem Me- thylalumoxan (MAO) und Trimethylaluminium (TMA). Das verwendete TMA wurde von Aldrich bezogen. Das MAO wurde von Aldrich als eine 7-gewichtsprozentige Lösung bezogen und durch Entfernen aller flüchtigen Stoffe im Vakuum, und Waschen des zurückbleibenden Feststoffs dreimal in Pentan, hergestellt.

**[0110]** Dies wurde dann ein weiteres Mal im Vakuum getrocknet und unter Stickstoff gelagert.

#### 44.1 – Polymerisation von Ethylen, unter Verwendung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylanil)eisendi- chlorid

**[0111]** Eine mit einem mechanischen Rührer, innerer Kühlslleife und Innendruck- und Temperaturmonitoren ausgestattete Hochdruck-Glasflasche wurde unter Vakuum 4 Stunden unter häufigem Spülen mit trockenem Stickstoff bei 50°C getrocknet. Ein doppelendiges 10-ml-Edelstahl-Einspritzrohr wurde unter Stickstoff mit 5 ml Toluol und 1 µmol des vorstehend in Beispiel 1 hergestellten Eisenkatalysators beschickt. Ein zweites, ähnli-

ches Rohr wurde mit 5 ml Toluol und geeigneten Mengen MAO und TMA (siehe nachstehende Tabelle für die Mengen) beschickt.

**[0112]** Das Toluol/MAO/TMA-Gemisch wurde unter einem Strom von 200 ml Toluol unter 2 bar Stickstoffdruck auf das Glasflaschen-Reaktorgefäß eingespritzt. Der Reaktor wurde dann entlastet, mit 4 bar Ethylen unter Druck gesetzt und bei 1000 U/min bei Raumtemperatur gerührt. Nach 15 Minuten wurde das Eisen-Katalysator/Toluol-Gemisch in den Reaktor unter 4 bar Ethylendruck eingespritzt, der Reaktor entlastet, unter Be- reitstellen des Druckdifferenzials. Die Temperatur wurde 15 Minuten bei 35–40°C gehalten und Temperatur und Ethylenfließgeschwindigkeit jede Minute aufgezeichnet. Nach 15 Minuten wurde die Reaktion durch die Einspritzung von 10 ml Methanol gestoppt. Der Reaktor wurde entlastet und weitere 200 ml Methanol zugegeben. Das Polymer wurde durch Filtration gesammelt und über Nacht an der Luft getrocknet. Der Versuch wurde einige Male, unter variierenden Mengen MAO und TMA, bezogen auf die Menge an Eisenkomplex (1 Äquivalent = 1  $\mu$ Mol), wiederholt. Die nachstehende Tabelle zeigt die für jeden Versuch gemessenen Aktivitäten.

**[0113]** Für jeden Versuch gemessene Aktivitäten (g/mMol·h·bar)

Äquivalente von MAO

		200	500	1000
Äquiva- lente von TMA	100	190	450	9400
	500	8170	9750	9770
	1000	12600	12410	13050

1000 Äquivalente MAO 58 mg

1000 Äquivalente TMA 0,10 ml

44.2 – Polymerisation von Ethylen, unter Verwendung von 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-dimethylanil)eisendichlorid

**[0114]** Versuch 44.1 wurde wiederholt, unter Verwendung des vorstehend in Beispiel 8 hergestellten Eisen- komplexes. Die Ergebnisse werden in nachstehender Tabelle gezeigt.

**[0115]** Für jeden Versuch gemessene Aktivitäten (g/mMol·h·bar)

Äquivalente von MAO

		200	500	1000
Äquiva- lente von TMA	100	708	2704	4000
	500	9600	13160	5920
	1000	12480	14670	14160

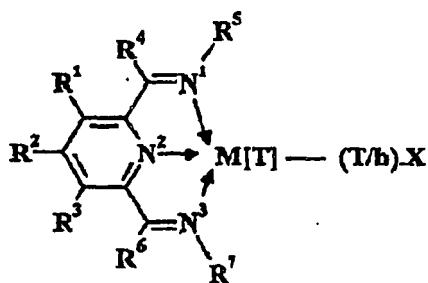
1000 Äquivalente MAO 58 mg

1000 Äquivalente TMA 0,10 ml

**[0116]** Es kann aus vorstehenden Tabellen ersichtlich werden, dass, auch wenn die Gesamtmenge Aluminium (von MAO und TMA vereinigt) in dem System gleich ist, die Aktivität noch in Abhängigkeit von der Al-Quelle variiert. Beispielsweise wird größere Aktivität mit 1000 Äquivalenten TMA und 500 Äquivalenten MAO als mit 1000 Äquivalenten MAO und 500 Äquivalenten TMA beobachtet.

**Patentansprüche**

1. Katalysator für die Polymerisation von Olefinen, umfassend:
- (1) eine Verbindung der Formel B,



Formel B

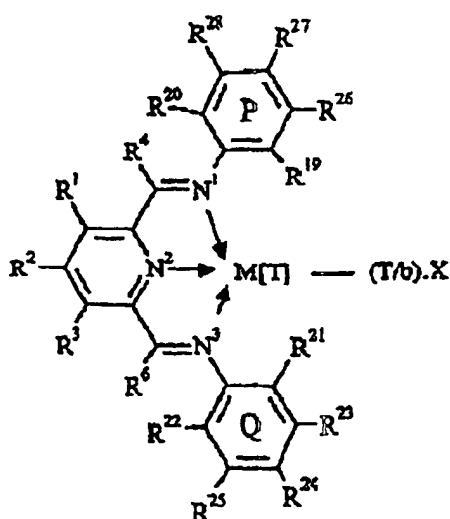
worin M Fe[II], Fe[III], Co[I], Co[II], Co[III], Mn[I], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ru[II], Ru[III] oder Ru[IV] darstellt; X ein Atom oder eine Gruppe, die kovalent oder ionisch an das Übergangsmetall M gebunden sind, wiedergibt; T den Oxidationszustand des Übergangsmetalls M darstellt und b die Wertigkeit des Atoms oder der Gruppe X bedeutet; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig aus Wasserstoff, Halogen, Kohlenwasserstoff, substituiertem Kohlenwasserstoff, Heterokohlenwasserstoff oder substituiertem Heterokohlenwasserstoff ausgewählt sind; und wenn beliebige zwei oder mehr von R<sup>1</sup> bis R<sup>7</sup> Kohlenwasserstoff, substituierten Kohlenwasserstoff, Heterokohlenwasserstoff oder substituierten Heterokohlenwasserstoff darstellen, die zwei oder mehreren zur Bildung von einem oder mehreren cyclischen Substituenten verbunden sein können;

(2) einen Aktivator, der ein Alkylalumoxan darstellt und der bis zu 50 Gewichtsprozent des entsprechenden Trialkylaluminiums enthalten kann; und

(3) zusätzlich zu Alkylalumoxan (2) und einer beliebigen Verbindung der Formel AlR<sub>3</sub>, die in (2) enthalten ist, eine Verbindung der Formel AlR<sub>3</sub>, worin jedes R unabhängig C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder Halogen darstellt.

2. Katalysator nach Anspruch 1, worin R<sup>5</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig aus substituierten oder unsubstituierten acyclischen, heterocyclischen oder aromatischen Gruppen, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Methylphenyl, 2-Ethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, 2,3-Diisopropylphenyl, 2,4-Diisopropylphenyl, 2,6-Di-n-butylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,3-Dimethyphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-t-Butylphenyl, 2,6-Diphenylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Trifluormethylphenyl, 4-Brom-2,6-dimethylphenyl, 3,5-Dichlor-2,6-diethylphenyl und 2,6-Bis(2,6-dimethylphenyl)phenyl, Cyclohexyl und Pyridinyl ausgewählt sind.

3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, worin Verbindung (1) die in Formel Z angeführte Gerüsteinheit umfasst:



Formel Z

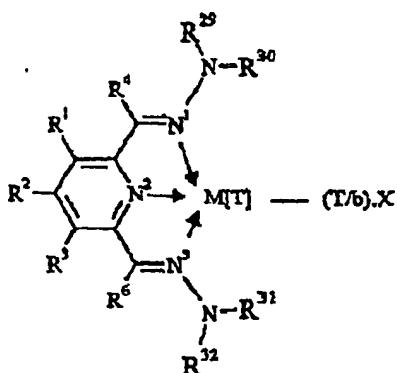
worin M Fe[II], Fe[III], Co[I], Co[II], Co[III], Mn[I], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ru[II], Ru[III] oder Ru[IV] darstellt; X ein Atom oder eine Gruppe, die kovalent oder ionisch an das Übergangsmetall M gebunden ist, wiedergibt; T den Oxidationszustand des Übergangsmetalls M bedeutet und b die Wertigkeit des Atoms oder der Gruppe X bedeutet; R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>19</sup> bis R<sup>28</sup> unabhängig aus Wasserstoff, Halogen, Kohlenwasserstoff, substituiertem Kohlenwasserstoff, Heterokohlenwasserstoff oder substituiertem Heterokohlenwasserstoff ausgewählt sind; wenn beliebige zwei oder mehr von R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>19</sup> bis R<sup>28</sup> Kohlenwasserstoff, substituierten Kohlenwasserstoff, Heterokohlenwasserstoff oder substituierten Heterokohlenwasserstoff darstellen; die zwei oder mehreren zur Bildung von einem oder mehreren cyclischen Substituenten verbunden sein können;

reren zur Bildung von einem oder mehreren cyclischen Substituenten gebunden sein können; mit der Maßgabe, dass mindestens einer von R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup> und R<sup>22</sup> Kohlenwasserstoff, substituierten Kohlenwasserstoff, Heterokohlenwasserstoff oder substituierten Heterokohlenwasserstoff darstellt, wenn keines der Ringsysteme P und Q einen Teil eines polyaromatisch kondensierten Ringsystems bildet.

4. Katalysator nach Anspruch 3, worin die Ringsysteme P und Q in Formel Z unabhängig 2,6-Kohlenwasserstoffphenyl oder einen polyaromatischen kondensierten Ring, vorzugsweise 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Phenanthrenyl oder 8-Chinolinyl, darstellen.

5. Katalysator nach einem beliebigen vorangehenden Anspruch, worin R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>19</sup> bis R<sup>28</sup> in den Formeln B und Z angeführten Verbindungen unabhängig aus Wasserstoff und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoff, vorzugsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl und n-Octyl, ausgewählt sind.

6. Katalysator nach Anspruch 1 oder 3, worin Verbindung (1) die in Formel T angeführte Gerüsteinheit umfasst:



Formel T

worin M Fe[II], Fe[III], Co[II], Co[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Ru[II], Ru[III] oder Ru[IV] darstellt; X ein Atom oder eine Gruppe, die kovalent oder ionisch an das Übergangsmetall M gebunden ist, wiedergibt; T den Oxidationszustand des Übergangsmetalls M bedeutet und b die Wertigkeit des Atoms oder der Gruppe X bedeutet; R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>29</sup> bis R<sup>32</sup> unabhängig aus Wasserstoff, Halogen, Kohlenwasserstoff, substituiertem Kohlenwasserstoff, Heterokohlenwasserstoff oder substituiertem Heterokohlenwasserstoff ausgewählt sind; wenn beliebige zwei oder mehr von R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>29</sup> bis R<sup>32</sup> Kohlenwasserstoff, substituierten Kohlenwasserstoff, Heterokohlenwasserstoff oder substituierten Heterokohlenwasserstoff darstellen, die zwei oder mehreren zur Bildung von einem oder mehreren cyclischen Substituenten verbunden sein können.

7. Katalysator nach einem beliebigen Anspruch, worin M Fe[II] oder Co[II] darstellt.

8. Katalysator nach einem beliebigen vorangehenden Anspruch, worin das Atom oder die Gruppe X in den Verbindungen der Formel B, Z und T Halogenid, vorzugsweise Chlorid oder Bromid; Hydrid; Kohlenwasserstoffoxid, vorzugsweise Methoxid, Ethoxid, Isopropoxid oder Phenoxid; Carboxylat, vorzugsweise Formiat, Acetat oder Benzoat, Kohlenwasserstoff, vorzugsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Octyl, Decyl, Phenyl oder Benzyl; substituierten Kohlenwasserstoff, Heterokohlenwasserstoff; Tosylat oder Triflat, darstellt.

9. Katalysator nach einem beliebigen vorangehenden Anspruch, worin Verbindung (1) umfasst:

2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylanil)FeCl<sub>2</sub>  
 2,6-Diacetylpyridin(2,6-diisopropylanil)MnCl<sub>2</sub>  
 2,6-Diacetylpyridin(2,6-diisopropylanil)CoCl<sub>2</sub>  
 2,6-Diacetylpyridinbis(2-tert-butylanil)FeCl<sub>2</sub>  
 2,6-Diacetylpyridinbis(2,3-dimethylanil)FeCl<sub>2</sub>  
 2,6-Diacetylpyridinbis(2-methylanil)FeCl<sub>2</sub>  
 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4-dimethylanil)FeCl<sub>2</sub>  
 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-dimethylanil)FeCl<sub>2</sub>  
 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylanil)FeCl<sub>2</sub>  
 2,6-Dialdiminpyridinbis(2,6-dimethylanil)FeCl<sub>2</sub>  
 2,6-Dialdiminpyridinbis(2,6-diethylanil)FeCl<sub>2</sub>  
 2,6-Dialdiminpyridinbis(2,6-diisopropylanil)FeCl<sub>2</sub>

2,6-Dialdiminopyridinbis(1-naphthil)FeCl<sub>2</sub> oder  
2,6-Bis(1,1-diphenylhydrazone)pyridin FeCl<sub>2</sub>.

10. Katalysator nach einem beliebigen vorangehenden Anspruch, worin Verbindung (2) Methylalumoxan (auch bekannt als Methylaluminoxan oder MAO) oder modifiziertes Methylalumoxan (MMAO) umfasst.
11. Katalysator nach einem beliebigen vorangehenden Anspruch, worin Verbindung (3) Trimethylaluminium (TMA), Triethylaluminium (TEA), Triisobutylaluminium (TIBA), Tri-n-octylaluminium, Ethylaluminiumdichlorid oder Diethylaluminiumchlorid umfasst.
12. Katalysator nach einem beliebigen vorangehenden Anspruch, worin das Verhältnis von Verbindung (3) zu Verbindung (2) größer als 1 : 1 ist.
13. Katalysator nach Anspruch 12, worin das Verhältnis von Verbindung (3) zu Verbindung (2) größer als 5 : 1, vorzugsweise größer als 10 : 1, ist.
14. Katalysator nach einem beliebigen vorangehenden Anspruch, welcher auf einem Trägermaterial, vorzugsweise Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirconiumoxid, oder auf einem Polymer oder Prepolymer, vorzugsweise Polyethylen, Polystyrol oder Poly(aminostyrol), getragen wird.
15. Katalysator nach Anspruch 14, worin der Träger Siliziumdioxid darstellt, Verbindung (2) Methylalumoxan darstellt und Verbindung (3) Trimethylaluminium (TMA) oder Triisobutylaluminium (TIBA) darstellt.
16. Katalysatorsystem nach einem beliebigen vorangehenden Anspruch, weiterhin umfassend eine neutrale Lewis-Base, vorzugsweise ein tertiäres Amin oder einen aromatischen Ester.
17. Verfahren zur Polymerisation und Copolymerisation von 1-Olefinen, umfassend In-Kontakt-Bringen des monomeren Olefins unter Polymerisationsbedingungen mit einem wie in einem beliebigen vorangehenden Anspruch definierten Polymerisationskatalysator.
18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei Verbindung (1) vor dem Kontakt mit dem zu polymerisierenden Monomer mit Alkylalumoxan (2) aktiviert wird.
19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, wobei die Polymerisationsbedingungen Lösungsphase, Aufschämmungsphase oder Gasphase sind.
20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die Polymerisation in der Aufschämmungsphase in einem Autoklaven oder kontinuierlichen Schleifenreaktor durchgeführt wird.
21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, wobei die Polymerisation in der Aufschämmungsphase durchgeführt wird und Verbindung (3) Triisobutylaluminium (TIBA) oder Trimethylaluminium (TMA) darstellt.
22. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die Polymerisation unter Gasphasen-Wirbelschichtbedingungen durchgeführt wird.
23. Verfahren nach Anspruch 22, wobei die Polymerisation bei einem Druck von 10 bis 100 bar und bei einer Temperatur von 50 bis 120°C durchgeführt wird.
24. Verfahren nach Anspruch 19, 22 oder 23, wobei die Polymerisation in der Gasphase durchgeführt wird und Verbindung (3) Trimethylaluminium (TMA) darstellt.
25. Verwendung einer Verbindung der Formel AlR<sub>3</sub>, worin jedes R unabhängig C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder Halogen darstellt, um die katalytische Aktivität eines Katalysators, umfassend eine Verbindung der Formel B, wie in Anspruch 1 definiert, und einen Aktivator, der ein Alkylalumoxan darstellt und der bis zu 50 Gewichtsprozent des entsprechenden Trialkylaluminums enthalten kann, bei der Polymerisation von 1-Olefinen zu erhöhen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen