

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780022983.7

[51] Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 7 月 1 日

[11] 公开号 CN 101472960A

[22] 申请日 2007. 6. 12

[21] 申请号 200780022983.7

[30] 优先权

[32] 2006. 6. 20 [33] US [31] 11/471,685

[86] 国际申请 PCT/US2007/013738 2007. 6. 12

[87] 国际公布 WO2007/149262 英 2007. 12. 27

[85] 进入国家阶段日期 2008. 12. 19

[71] 申请人 伊奎斯塔化学有限公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 S · 纳吉 B · M · 崔

R · J · 克莱蒙斯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

烯烃聚合方法

[57] 摘要

公开了聚合乙烯的方法。所述方法包括在催化剂体系存在下聚合乙烯，所述催化剂体系包含在载体材料上的桥联茚并吡咯基过渡金属络合物、烷基铝氧烷、四烷氧基钛和支链烷基铝化合物。所述方法提供单独来自乙烯的低密度聚乙烯。

1. 一种方法，其包括在催化剂体系存在下聚合乙烯，所述催化剂体系包含在载体材料上的桥联茚并吡咯基过渡金属络合物、烷基铝氧烷、四烷氧基钛和支链烷基铝化合物。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述载体材料是二氧化硅。

3. 权利要求 2 的方法，其中所述烷基铝氧烷与所述二氧化硅结合，然后向所述二氧化硅中加入所述桥联茚并吡咯基过渡金属络合物。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述四烷氧基钛衍生自一种或多种 C_1-C_8 醇。

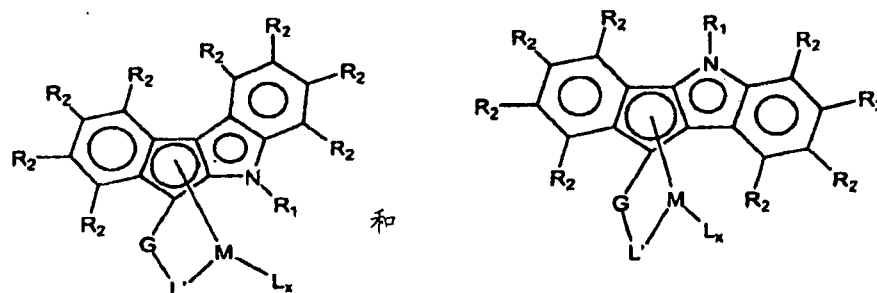
5. 权利要求 4 的方法，其中所述四烷氧基钛选自甲氧基钛(IV)、乙氧基钛(IV)、丙氧基钛(IV)、异丙氧基钛(IV)、丁氧基钛(IV)和 2-乙基己氧基钛(IV)。

6. 权利要求 1 的方法，其中所述支链烷基铝化合物具有化学式 RA_1X_2 ，其中 R 是支链 C_3-C_8 烷基，和每个 X 独立地选自卤素和直链或支链烷基。

7. 权利要求 6 的方法，其中所述 R 是异丁基。

8. 权利要求 7 的方法，其中所述支链烷基铝化合物是三异丁基铝。

9. 权利要求 1 的方法，其中所述桥联茚并吡咯基络合物的结构选自：



其中 M 是 3-10 族过渡金属；每个 L 独立地选自卤素、烷氧基、芳氧基、甲硅烷氧基、烷基氨基和 C_1-C_{30} 烃基；L' 选自烷基酰氨基、取代的或未取代的环戊二烯基、茛基、茛基、硼杂芳基、吡咯基、氮杂硼

杂环戊烯基和茛并吡啶基；x 满足 M 的价态； R_1 选自 C_1-C_{30} 烷基、二烷基甲硼烷基和三烷基甲硅烷基；每个 R_2 独立地选自 C_1-C_{30} 烷基、H、F、Cl 和 Br；G 是二价基，其选自烷基和含杂原子的亚烷基、二有机基甲硅烷基、二有机基甲锗基、有机基硼烷基、有机基氧磷基和二有机基锡基。

10. 权利要求 9 的方法，其中 L' 选自取代的或未取代的环戊二烯基、茛基、茛基和茛并吡啶基。

11. 权利要求 1 的方法，其中所述烷基铝氧烷是甲基铝氧烷。

12. 权利要求 1 的方法，包括在第二烯烃存在下聚合乙烯。

13. 权利要求 1 的方法，其在约 30-约 100°C 范围内的温度下进行。

14. 权利要求 1 的淤浆聚合方法。

15. 权利要求 1 的气相聚合方法。

16. 权利要求 1 的方法，其中所述桥联茛并吡啶基过渡金属络合物负载在甲基铝氧烷处理过的二氧化硅上，并将所述负载的络合物、所述四烷氧基钛和所述支链烷基铝化合物各自独立地加入到聚合反应器中。

17. 权利要求 1 的方法，其中所得到的聚乙烯密度低于 0.94g/cm³。

18. 权利要求 1 的方法，其中所得到的聚乙烯密度低于 0.91g/cm³。

19. 权利要求 1 的方法，其中由 ¹³C NMR 光谱所测，所得到的聚乙烯每 1000 个碳具有大于 10 个乙基支链。

20. 权利要求 1 的方法，其中由 ¹³C NMR 光谱所测，所得到的聚乙烯每 1000 个碳具有大于 30 个乙基支链。

烯烃聚合方法

发明领域

本发明涉及在混合催化剂体系存在下聚合乙烯的方法。所述方法给出低密度乙烯聚合物。

发明背景

许多烯烃聚合催化剂是已知的，包括传统的齐格勒-纳塔催化剂。虽然这些催化剂价格低廉，但它们呈现低活性且通常拙于插入 α -烯烃共聚单体。为了提高聚合物的性能，单中心催化剂，特别是金属茂开始替代齐格勒-纳塔催化剂。

并入过渡金属和茚并吡啶基配体的催化剂前体是已知的。美国专利 Nos. 6232260 和 6451724 公开了基于茚并吡啶基配体的过渡金属催化剂的应用。

美国专利 No. 6559251 公开了用二氧化硅负载的具有“开放结构”的茚并吡啶基 4-6 族过渡金属络合物进行烯烃聚合的方法。WO 01/53360 公开了类似的可负载在惰性载体上的开放结构的茚并吡啶基催化剂。美国专利 No. 6211311 教导：许多异核金属茂具有固有的不稳定性，这导致难以负载这些催化剂且催化剂活性差。这个问题可以通过使用化学处理的载体来制备含杂原子配体的负载型催化剂来解决。

美国专利 No. 6908972 公开了在二氧化硅负载的具有两个桥联茚并吡啶基配体的 3-10 族过渡金属催化剂的存在下聚合乙烯的方法。该催化剂对乙烯与 α -烯烃，例如 1-丁烯或 1-己烯，的共聚以制备低密度聚烯烃是有效的。

混合催化剂是已知的。例如，美国专利 No. 4701432 共沉积了两种催化剂 - 金属茂催化剂和非金属茂齐格勒-纳塔过渡金属化合物 - 于载体上，并使用该混合催化剂来聚合乙烯。没有使用茚并吡啶基过渡

金属络合物。尽管烷氧基钛属于可能的非金属茂化合物的广阔公开内容中，每个实施例都使用了卤代钛化合物，例如四氯化钛或二（正丁氧基）二氯化钛。同样地，该文献公开道：锂、钙、锌和铝的有机化合物可以与该催化剂组分结合，并且列出了包括一些支链烷基铝化合物在内的许多烷基铝化合物。然而，没有给出优选的支链烷基铝化合物。实施例全使用了甲基铝氧烷与三甲基铝的组合。没有指出混合催化剂给出低密度聚烯烃。实施例中，单独聚合乙烯提供密度为 0.960g/cm^3 的聚乙烯。只有当 1-丁烯用作共聚单体时才能得到更低的密度。

在 J. Appl. Polym. Sci. 94 (2004) 2451 中使用混合催化剂来给出低密度聚乙烯。没有使用茚并吡咯基过渡金属络合物。没有使用支链烷基铝化合物。只使用了甲基铝氧烷与三乙基铝的组合。

尽管对基于茚并吡咯基配体的催化剂进行了大量的研究，但是还需要改进，特别是在制备低密度聚烯烃方面。乙烯与 α -烯烃的共聚降低了密度，但由于 α -烯烃通常更贵且需要单独的设备而增加了投资。希望单独由乙烯制备低密度聚乙烯。

发明概述

本发明是在催化剂体系存在下聚合乙烯的方法。所述催化剂体系包含在载体材料上的桥联茚并吡咯基过渡金属络合物、烷基铝氧烷、四烷氧基钛和支链烷基铝化合物。该方法能够单独由乙烯生产低密度聚乙烯。

发明详述

本发明是在催化剂体系存在下聚合乙烯的方法。所述催化剂体系包含在载体材料上的桥联茚并吡咯基过渡金属络合物、烷基铝氧烷、四烷氧基钛和支链烷基铝化合物。该催化剂体系提供双重目的，既用来将乙烯转化成 1-丁烯又用于使乙烯与任何生成的 1-丁烯发生共聚。该方法给出低密度聚乙烯。

优选地，没有添加第二种烯烃而聚合了乙烯。任选地，可以加入第二种烯烃。适合的烯烃是 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ α -烯烃，例如丙烯、1-丁烯、1-己

烯和 1-辛烯、环状烯烃例如环己烯和非共轭二烯烃例如亚乙基降冰片烯以及它们的混合物。优选的烯烃是 1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。

任选地，在所述方法中使用氢气来调节聚合物的分子量。所需要的氢气量取决于期望的聚烯烃分子量和流动性质。通常，随着氢气量增加，聚烯烃的分子量减小和熔体流动速率增加。对于许多应用场合，如果在无氢气存在下进行聚合，则聚烯烃熔体流动速率将会过低。

所述催化剂体系包含在载体材料上的桥联茛苳并吡啶基过渡金属络合物、烷基铝氧烷、四烷氧基钛和支链烷基铝化合物。

适合的烷基铝氧烷包括甲基铝氧烷 (MAO)、聚合甲基铝氧烷 (PMAO)、乙基铝氧烷和异丁基铝氧烷。优选地，所述烷基铝氧烷是甲基铝氧烷。

所述桥联茛苳并吡啶基过渡金属络合物含有 3-10 族过渡金属。所述过渡金属优选是 3-5 族过渡金属，更优选 4 族过渡金属。最优选地，所述过渡金属是锆或钛。

所述桥联过渡金属络合物与键合于该过渡金属的茛苳并吡啶基配体相结合。适合的茛苳并吡啶基配体和命名、合成和将它们结合到过渡金属络合物中的方法在其他地方有相当详细的描述，参见，例如，美国专利 6838410、6794468 和 6232260。适合的制备该配体和络合物的程序也出现在 PCT 国际申请 WO 99/24446 和 WO 01/53360 中。

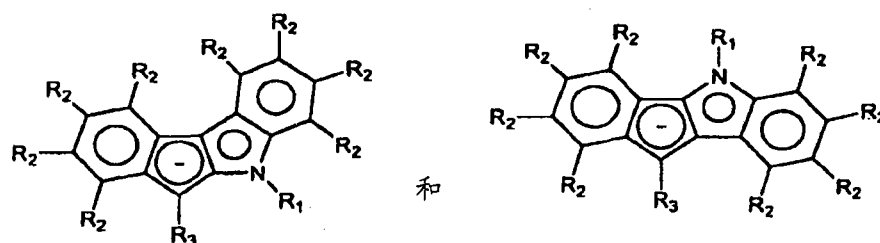
每个茛苳并吡啶基的吡啶基氮通常被烷基、芳基、二烷基甲硼烷基、三烷基甲硅烷基或二价连接基所取代。

所述茛苳并吡啶基配体是桥联的。“桥联茛苳并吡啶基配体”是指该茛苳并吡啶基通过二价连接基与第二配体相连接。本领域中描述了多种适合的连接基。所述连接基可以是共轭的 π 电子体系，但它不必是共轭的。适合的二价连接基包括二烷基甲硅烷基、二芳基甲硅烷基、烷基硼烷基、芳基硼烷基、烷基氧磷基、芳基氧磷基、甲硅烷氧基、聚甲硅烷氧基和烃基。优选的烃基为亚烷基、二亚烷基、聚亚烷基、亚芳基、二亚芳基、聚亚芳基、环烷基、金刚烷基、芳亚烷基、链烯基和炔基。适合的二价连接基的具体实例是亚甲基、1,2-亚乙基、1,2-

亚乙炔基、异亚丙基、1,4-亚苯基、 α, α' -二甲苯基、4,4'-亚联苯基、1,3-金刚烷基、1,4-金刚烷基、苯基硼烷基、甲基硼烷基、二甲基甲硅烷基、二苯基甲硅烷基、双(二甲基甲硅烷基)、氧化双(二甲基甲硅烷基)等。这些和其它的二价连接基在背景文献中有描(对于某些实例,参见 J. Organometal. Chem. 460(1993)191; 518(1996)1; 580(1999)90。)

所述二价连接基可将茚并吡啶基配体连接至聚合稳定的配体。适合的聚合稳定的配体包括环戊二烯基、茚基、芴基、硼芳基、茚并吡啶基等。

优选的桥联茚并吡啶基配体具有选自以下的结构:



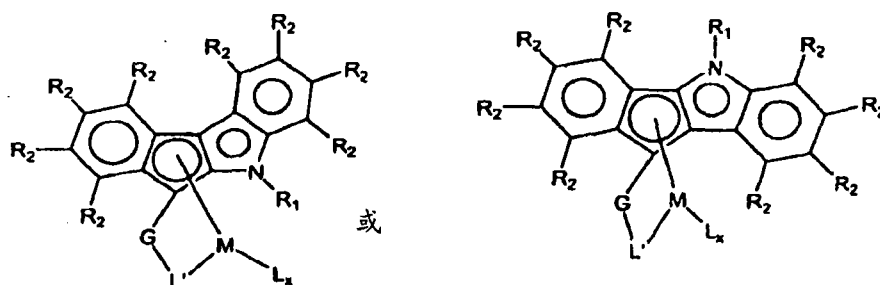
其中 R_1 选自 C_1-C_{30} 烃基、二烷基甲硼烷基和三烷基甲硅烷基; 每个 R_2 独立地选自 C_1-C_{30} 烃基、H、F、Cl 和 Br; R_3 选自与第二配体连接的二价基, 其中所述二价基选自烃基和含杂原子的亚烷基、二有机基甲硅烷基、二有机基甲锗基、有机基硼烷基、有机基氧磷基和二有机基锡基。

此外, 所述络合物包括与金属键合并满足该金属价态的助配体。该助配体可以是不稳定的或者聚合稳定的, 但是通常至少存在一种不稳定配体(例如, 卤素、烷氧基、芳氧基、烷基、烷芳基、芳基、二烷基氨基等)。特别优选的不稳定配体是卤素、烷基和烷芳基(例如氯、甲基和苯甲基)。

桥联茚并吡啶基配体还包括以开放结构络合物使用的那些。“开放结构”是指络合物具有固定的几何结构, 当该催化剂和活化剂混合时该几何结构能够生成高度暴露的活性中心。所述络合物中的金属被 π 键合到茚基 Cp 环上, 并也通过两个或更多个原子 σ 键合到吡啶基氮或茚基亚甲基碳上。优选地, 所述金属 σ 键合到杂原子即氧、氮、磷

或硫上；最优选地，所述金属 σ 键合到氮上。所述杂原子通过桥联基与茚并吡啶基连接，该桥联基优选是二烷基甲硅烷基、二芳基甲硅烷基、亚甲基、亚乙基、异亚丙基、二苯基亚甲基等。特别优选的桥联基是二甲基甲硅烷基、亚甲基、亚乙基和异亚丙基。该桥联基通过共价键或者与吡啶基氮原子键合，或者与茚基亚甲基碳键合。

在本发明的优选方法中，所述桥联茚并吡啶基络合物具有以下通用结构：



其中 M 是 3-10 族过渡金属；每个 L 独立地选自卤素、烷氧基、芳氧基、甲硅烷氧基、烷基氨基和 C_1-C_{30} 烃基；L' 选自烷基酰氨基、取代的或未取代的环戊二烯基、茚基、茚基、硼芳基、吡咯基、氮杂硼杂环戊烯基和茚并吡啶基；x 满足 M 的价态； R_1 选自 C_1-C_{30} 烃基、二烷基甲硅烷基和三烷基甲硅烷基；每个 R_2 独立地选自 C_1-C_{30} 烃基、H、F、Cl 和 Br；G 是二价基，其选自烃基和含杂原子的亚烷基、二有机基甲硅烷基、二有机基甲锗基、有机基硼烷基、有机基氧磷基和二有机基锡基。

所述络合物可以通过任何适合的方法制备；本领域技术人员将会认识到多种可接受的合成策略。通常，该合成从由具体的茚满酮和芳基胍前体制备期望的茚并吡啶化合物开始。用碱处理给出配体前体。该茚并吡啶与第二聚合稳定的配体连接以给出连接的配体前体。最后的步骤通常包括该配体前体与过渡金属源反应以给出有机金属络合物。通常，所使用的确切的合成步骤和顺序将取决于所使用的其它配体和过渡金属源。

所述方法使用部分包含桥联茚并吡啶基络合物和载体材料的催化剂体系。该载体材料优选是多孔的。例如，它可以是无机氧化物、无机氯化物或有机聚合物树脂，优选的无机氧化物包括 2、3、4、5、13 或 14 族元素的氧化物。优选的载体包括二氧化硅、氧化铝、二氧化硅

-氧化铝、氧化镁、二氧化钛、二氧化锆、氯化镁和交联聚苯乙烯。最优选是二氧化硅。该二氧化硅在使用前优选经过热处理、化学处理或既用热处理又用化学处理以减少表面羟基的浓度。热处理的理由在使用前在干燥气氛中在升高的温度（优选高于约 100°C，和更优选约 150-约 600°C）下加热（或焙烧）该二氧化硅组成。可使用多种不同的化学处理，包括与有机铝、有机镁、有机硅或有机硼化合物反应。参见，例如美国专利 6211311 中所描述的工艺。茚并吡啶基络合物的加入量优选为 0.01-0.5mmol/g 载体材料。

所述烷基铝氧烷可以在加入负载的茚并吡啶基络合物之前或之后直接加入到聚合反应器中。换句话说，负载的络合物-无所述烷基铝氧烷-可以先制备好。在一个优选方法中，茚并吡啶基络合物溶液与载体材料混合。混合物在惰性气氛中在约 0-约 120°C 下，优选在约 20-约 40°C 下搅拌。最佳搅拌时间多少取决于溶剂和载体材料的量而变化，但为了保证良好的混合，搅拌时间应该足够长。优选地，搅拌时间为约 2-约 60 分钟。超过 60 分钟的搅拌不会降低活性，但是没有必要。室温下搅拌 30 分钟是便利的并给出良好的结果。如果使用大量溶剂，该混合物成为浆料且便于除去一些溶剂以制备自由流动的固体。这可以在室温下通过施加真空来完成。在一个优选的实施方案中，使用了初始润湿技术。用少量溶剂来溶解所述络合物并将溶液加入到载体材料中。无需除去溶剂，该混合物保持为自由流动的固体。该混合物可原样使用或可除去残留的溶剂。

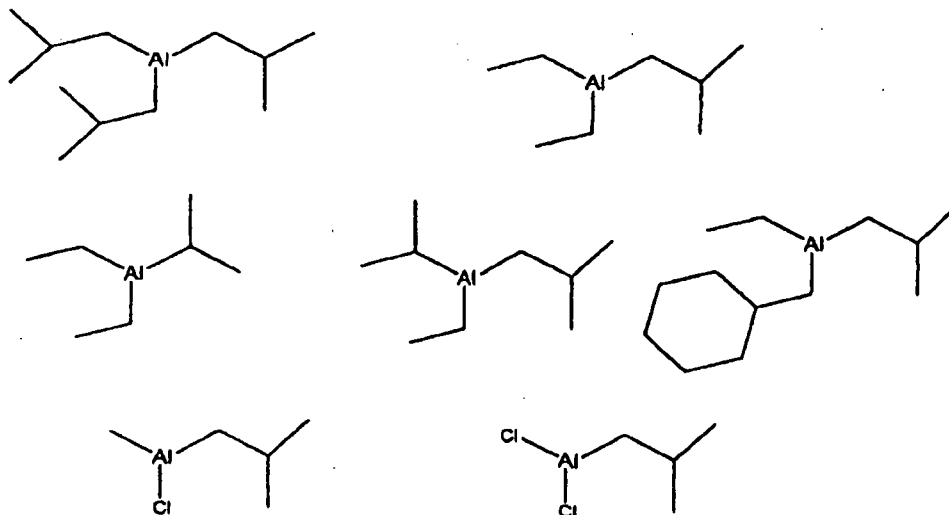
在另一个优选实施方案中，在加入茚并吡啶基络合物之前，将烷基铝氧烷溶液加入到载体材料中。该溶液可含有全部或部分的待使用的烷基铝氧烷，但优选地，它含有全部待使用的烷基铝氧烷。将任何剩余的烷基铝氧烷在聚合反应的开始阶段加入到反应器中。

甚至更优选地，所述茚并吡啶基络合物在加入到载体材料中之前与部分或全部烷基铝氧烷溶液预混合。优选地，所述茚并吡啶基络合物与烷基铝氧烷溶液预混合时间在 1 分钟和 5 小时之间。

所述催化剂体系还包含四烷氧基钛和支链烷基铝化合物。优选地，

所述四烷氧基钛衍生自一种或多种 C_1 - C_8 醇。最优选地，所述四烷氧基钛是甲氧基钛 (IV)、乙氧基钛 (IV)、丙氧基钛 (IV)、异丙氧基钛 (IV)、丁氧基钛 (IV) 或 2-乙基己氧基钛 (IV)。

使用支链烷基铝化合物。支链烷基铝化合物的化学式优选为 RA_1X_2 ，其中 R 是支链 C_3 - C_8 烷基，和每个 X 独立地选自卤素和直链或支链烷基。示例性的支链烷基铝化合物包括：



优选将所述四烷氧基钛和支链烷基铝化合物各自独立地加入到聚合反应器中。任选地，它们可以被预混合并一起加入到反应器中。用于乙烯聚合的支链烷基铝化合物的浓度取决于很多因素。但优选地，该浓度为：支链烷基铝化合物与四烷氧基钛的摩尔比为 1000:1 到 0.5:1，更优选为 500:1 到 1:1，和最优选为 200:1 到 1.5:1。

可以使用多种烯烃聚合方法。优选的方法为淤浆、本体、溶液和气相方法。优选使用淤浆或气相方法。

该聚合可以在宽温度范围内进行，例如约 -30 至约 280°C 。更优选的范围是约 30 -约 180°C ，最优选约 60 -约 100°C 。烯烃分压通常为约 0.1 -约 350MPa 。最优选约 0.1 -约 7MPa 。

用于烯烃聚合的催化剂浓度取决于多种因素。但优选地，该浓度为约 0.01 -约 100mmol 过渡金属/L。聚合时间取决于工艺类型、催化剂浓度和其他因素。聚合通常在几秒到几小时内完成。

四烷氧基钛与茚并吡咯基络合物的摩尔比可以变化。通常，增加四烷氧基钛的含量会降低聚烯烃的密度。优选地，四烷氧基钛与茚并

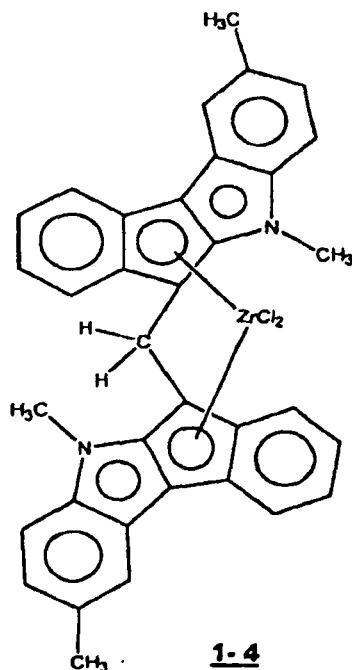
吡啶基络合物的摩尔比为 10:1-0.1:1, 更优选 5:1-0.5:1。

本发明的方法的优点是能够单独由乙烯制备具有低密度和大量分支的聚乙烯。优选地, 所得到的聚乙烯的密度低于 0.94g/cm^3 , 更优选低于 0.91g/cm^3 。另外, 通过 ^{13}C NMR 光谱测量, 该聚乙烯优选具有大于 10 个和更优选大于 30 个乙基支链每 1000 个碳。如实施例 2 所示, 无需共聚单体就可以制备密度低于 0.91g/cm^3 且每 1000 碳中具有远远大于 30 个乙基支链的聚乙烯。

以下实施例举例说明了本发明。本领域技术人员将会认识到在本发明的主旨和权利要求范围内的许多变动。

实施例 1

制备二氯化 6, 6'-亚甲基-双(2, 5-二甲基-5, 6-二氢茚并[2, 1-b]吡啶-6-基)锆(1-4)



(a) 制备 2-甲基-5, 6-二氢茚并[2, 1-b]吡啶(1-1)

向 1L 的带有机机械搅拌器、回流冷凝器和玻璃塞的三颈烧瓶中加入 2-茚满酮 (51.0g, 0.39mol) 和盐酸对甲苯基胍 (61.4g, 0.39mol)。在室温下加入冰醋酸 (525ml), 并剧烈搅拌该混合物并加热至回流。该混合物变红, 加热 2 小时, 冷却至室温, 并倒入冰水 (1L) 中。过滤出沉淀物得到固体, 该固体用水 (约 1L) 洗涤。将该固体溶解于乙

酸乙酯中 (1.4L), 加入活性炭并温和升温该混合物。冷却该混合物并在硅藻土垫上过滤。滤液在 Na_2SO_4 上干燥, 过滤, 浓缩至 450ml, 并冷却至 -30°C , 放置 3 天。过滤出结晶固体并用冰冷的 (-78°C) 的己烷 ($2 \times 500\text{ml}$) 洗涤, 收集米色固体并在真空下干燥 (47.1g, 55.6%)。 ^1H NMR (CD_2Cl_2): 8.31 (br s, 1H, N-H), 7.65–7.63 (m, 芳族), 7.44–7.41 (m, 芳族), 7.35–7.33 (m, 芳族), 7.29 (m, 芳族), 7.08–7.01 (m, 芳族); 总芳族 H=8, 3.75 (s, 2H, CH_2), 2.50 (s, 3H, 环 CH_3)。

(b) 制备 2,5-二甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶 (1-2)

向 500ml 的带有机机械搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝器的三颈烧瓶中加入 NaOH 溶液 (42ml, 21.5M, 903mmol), 然后加入 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NMe}_3\text{Br}$ (0.36g, 0.97mmol)。在剧烈搅拌下加入来自步骤 1-1 的产物 (15.0g, 68.4mmol), 接着加入甲苯 (50ml)。在室温下滴加碘甲烷 (8.0ml, 129mmol) 在甲苯 (15ml) 中的溶液, 混合物在室温下搅拌 2.5 小时并在回流下搅拌 1 小时。混合物变红并冷却至室温和过滤。结晶固体用冰冷的 (-30°C) 的乙醇 (200ml) 洗涤然后用冰冷的己烷 (200ml) 洗涤以得到浅红色固体 (10.3g, 64.6%)。 ^1H NMR (CD_2Cl_2): 7.62 (s, 1H, 芳族), 7.58 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 1H, 芳族), 7.43 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 1H, 芳族), 7.31 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 1H, 芳族), 7.27 (t, $J=8.5\text{Hz}$, 1H, 芳族), 7.08–7.02 (m, 2H, 芳族), 3.80 (s, 3H, N-CH_3), 3.70 (s, 2H, CH_2), 2.50 (s, 3H, 环 CH_3)。

(c) 制备 6,6'-亚甲基-双(2,5-二甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶) (1-3)

将 1-2 (9.32g, 39.9mmol) 在脱气的二甲基甲酰胺 (150ml) 中的浆料升温至 70°C , 并在氮气下加入乙醇钠 (1.37g, 20.1mmol), 并溶解该固体以得到深桔黄色溶液。1 小时后, 加入甲醛 (1.6ml, 37wt% 在 H_2O 中, 20.8mmol), 20 分钟后形成沉淀物。加入固体氯化铵 (2.55g, 47.7mmol), 过滤该混合物, 并先后用二甲基甲酰胺 (50ml) 和乙醚 (50ml) 洗涤该固体。将该固体溶解于二氯甲烷 (1.3L) 中并用水 (1L)

洗涤。分层，有机物在硫酸钠上干燥并过滤。在减压下除去挥发性物质，并在真空下干燥该固体（4.12g，42.8%）。

(d) 制备二氯化 6,6'-亚甲基-双(2,5-二甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]呋喃)-6-基) 锆(1-4)

将 1-3(2.18g, 4.55mmol) 在乙醚(80ml) 中的混合物冷却至 -78°C ，并用注射器加入正丁基锂(4.0ml, 2.5M 在己烷中, 10.0mmol)。移除冷浴，经升温到 23°C 形成黄色固体。18 小时后除去挥发性物质，并用乙醚(20ml) 洗涤该固体，并在真空下干燥(1.84g, 82.5%)。加入二价阴离子(1.84g, 3.75mmol) 到四氯化锆(0.88g, 3.77mmol) 在甲苯(80ml) 和乙醚(30ml) 中的溶液中以得到红色混合物，整夜搅拌该混合物，过滤，并在真空下干燥(2.57g, 78.2%)。

实施例 2

聚合反应

二氧化硅(G3, 从 Fuji Silysia Chemical Ltd. 得到) 在 200°C 下焙烧 16 小时。在手套箱内在氮气下，用 24ml 干燥甲苯将该焙烧过的二氧化硅(5.35g) 制成浆料，并加入 1.1ml 30wt% 的甲基铝氧烷(MAO) 在甲苯中的溶液。该浆料在室温下放置 80 分钟，并在 110°C 下放置 3 小时。将浆料冷却至室温并在真空下除去挥发性物质，得到 6.23 克处理过的二氧化硅。将 MAO(8.23ml 的在甲苯中的 30wt% 的溶液) 加入到 125mg 络合物 1-4 在 20ml 甲苯中的溶液中。该溶液在室温下放置 1 小时，并加入到处理过的二氧化硅在 35ml 甲苯中的浆料中。该混合物在室温下放置 3 小时并在真空下除去挥发性物质。用己烷($5 \times 30\text{ml}$) 洗涤该固体并过滤以得到 8.88 克浅灰绿色固体。将 100mg 部分加入到连接到 2L 不锈钢聚合反应器的四个注射器支架之一中，该反应器已经用干燥氮气在 70°C 下加压清洗三次。彻底排空该反应器后，加入 1L 己烷，然后加入 2.4ml 三异丁基铝(在甲苯中的 1.0M 溶液)。加入乙烯以给出 0.9MPa 的总反应器压力。丁氧基钛(IV)(0.05ml) 通过一个注射器支架加入。从另一个注射器支架加入 100mg 样品(在二氧化硅上的络合物 1-4 和 MAO)。温度保持在 70°C ，根据需要加入乙烯以

维持压力在 0.9MPa。聚合反应 60 分钟后，打开反应器以除去挥发性物质。从该反应器中移出聚乙烯（117g）。

由聚乙烯重量计算出的活性为 1170g 聚乙烯/g（在二氧化硅上的络合物 1-4 和 MAO）/h，密度（由 ASTM D-1505 测得）：0.878g/ml。熔点（由差示扫描量热法 DSC 测得）：119°C，分支（由 ^{13}C NMR 测得，由 FTIR 证实）：72 个乙基支链/1000 碳。 M_w （由凝胶渗透色谱法 GPC 测得）：145K； M_w/M_n ：7.3。

对比例 3

以与实施例 2 相似的方式进行聚合，只是以三乙基铝代替三异丁基铝。活性：510gPE/g 络合物（在二氧化硅上的 1-4 和 MAO）/h。密度：0.910g/ml，Mp（DSC）：119°C， M_w ：340K； M_w/M_n ：8.4。

实施例 2 中制备的聚乙烯的密度要比对比例 3 的聚乙烯的密度低得多。这证明了使用支链烷基铝化合物的重要性，和本发明的方法对于制备低密度聚乙烯很有价值。实施例 2 中的活性约是对比例 3 中得到的活性的 2 倍，在本发明的方法中使用支链烷基铝化合物的另一个出乎意料的优势。

对比例 4

以与实施例 2 相似的方式进行聚合，只是以二氯化消旋-亚乙基双（茚基）锆（从 Sigma Aldrich Corporation 得到）代替络合物 1-4。活性：563gPE/g（在二氧化硅上的二氯化消旋-亚乙基双（茚基）锆和 MAO）/h。密度：0.945g/ml。Mp（DSC）：127°C，分支（由 FTIR 测得）：4.3 支链/1000 碳。 M_w ：147K； M_w/M_n ：4.4。

实施例 2 和对比例 4 表明了选择桥联茚并吡咯基络合物的重要性。即使有支链烷基铝化合物，传统的桥联金属茂也不能提供使用所述桥联茚并吡咯基络合物所观察到的具有显著低的密度或高支链含量的聚乙烯。此外，实施例 2 中的催化剂体系比对比例 4 中所用的催化剂体系活性高得多。

对比例 5

以与对比例 3 相似的方式进行聚合，只是以二氯化消旋-亚乙基双

(茚基)锆代替络合物 1-4。活性: 538g /g (在二氧化硅上的二氯化消旋-亚乙基双(茚基)锆和 MAO) /h。密度: 0.955g/ml。Mp (DSC): 130°C, 分支(由 FTIR 测得): 1.6 支链/1000 碳。 M_w : 64K; M_w/M_n : 3.3。

对比例 5 和实施例 2 证明了选择桥联茚并吡咯基络合物和支链烷基铝化合物的重要性。使用直链烷基铝化合物和传统的桥联金属茂, 催化剂体系活性较低, 且不能提供具有低密度和高支链含量的聚乙烯。

对比例 6

以与实施例 2 相似的方式进行聚合, 但不使用丁氧基钛(IV)。活性: 964g /g (在二氧化硅上的络合物 1-4 和 MAO) /h。密度: 0.927g/ml。Mp (DSC): 129°C, 分支: 没有检测到。 M_w : 565K; M_w/M_n : 4.3。

对比例 6 表明, 没有所述四烷氧基钛将不能实现期望的更低的密度和大量的支链含量。

以上实施例仅作为举例说明。下面的权利要求限定本发明。