



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102257014 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 04

(21) 申请号 200980151043. 7

(22) 申请日 2009. 12. 12

(30) 优先权数据

08021878. 7 2008. 12. 17 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 06. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/008911 2009. 12. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/069527 EN 2010. 06. 24

(73) 专利权人 巴塞尔聚烯烃股份有限公司

地址 德国韦塞尔宁

(72) 发明人 H. 施米茨 F. 方蒂内尔 J. 希尔茨

S. 米汉

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘锴 艾尼瓦尔

(51) Int. Cl.

C08F 4/70(2006. 01)

C08F 10/00(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1041089 A1, 2000. 10. 04, 说明书第
[0035]–[0044] 段.

EP 1300423 A1, 2003. 04. 09, 说明书第
[0048]–[0054] 段.

US 20050159300 A1, 2005. 07. 21, 说明书第
[0358]、[0363] 段.

审查员 李燕芳

权利要求书1页 说明书19页

(54) 发明名称

用于烯烃聚合的催化剂体系、它的生产和用
途

(57) 摘要

一种用于将包含至少两个不同的活性催化剂
成分的催化剂体系负载化到载体上的方法, 其中
在早期的负载化步骤中, 将第一活性催化剂成分
在第一预定温度施加到载体上, 和在后期负载化
步骤中, 将第二活性催化剂成分在比该第一预定
温度低至少 20℃ 的温度施加到该载体上。

1. 一种用于制备催化剂体系的方法,该催化剂体系包含在载体上的至少两种不同的活性催化剂成分,该方法包含以下步骤:

A) 在第一温度活化第一活性催化剂成分,

B) 在第二温度活化第二活性催化剂成分,该第二温度比第一温度至少低 15℃,

其中该第一活性催化剂成分是前过渡金属络合物,而第二活性催化剂成分是后过渡金属络合物。

2. 根据权利要求 1 的方法,其进一步包含步骤 C):将该催化剂成分负载到载体上。

3. 根据权利要求 2 的方法,其中该活化和负载是在非质子溶剂中进行的。

4. 根据权利要求 2 或者 3 的方法,其中在早期负载步骤中,将步骤 A) 中所获得的第一活化的催化剂成分施加到载体上,和在后期负载步骤中,将步骤 B) 中所获得的第二活化的催化剂成分施加到载体上。

5. 根据权利要求 4 的方法,其中在早期负载步骤之后和后期负载步骤之前,将该载体在干燥步骤中进行干燥。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中该第一活化催化剂成分的活化是在 0-70℃ 的温度进行的,而该第二活化催化剂成分的活化是在 -40℃ 到 50℃ 的温度进行的。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中该前过渡金属络合物是二茂钪或者二茂锆,该后过渡金属络合物是铁络合物。

8. 根据权利要求 2 或 3 的方法,其中所用的载体成分是硅胶或者煅烧的水滑石。

9. 一种催化剂体系,其是通过权利要求 1 或 2 的方法来获得的。

10. 权利要求 9 所述的催化剂体系用于乙烯的聚合或者共聚的用途。

11. 一种烯烃聚合方法,其是在权利要求 9 的催化剂体系存在下进行的。

12. 权利要求 11 的方法,其用于乙烯的聚合或乙烯与其它烯烃单体的共聚合。

用于烯烃聚合的催化剂体系、它的生产和用途

[0001] 本发明涉及一种制备在载体上的催化剂体系的方法,该催化剂体系包含至少两种不同的活性催化剂成分,该方法包含步骤:

[0002] A) 在第一温度活化第一活性催化剂成分,和

[0003] B) 在第二温度活化第二活性催化剂成分,该第二温度比第一温度至少低 15°C。

[0004] 另外,本发明涉及以此方式获得的催化剂体系,该催化剂体系用于聚合或者共聚烯烃的用途,和一种烯烃聚合方法,该方法是在所述催化剂体系存在下进行的。

[0005] 在最近十年内,已经开发了所谓的杂化催化剂体系的催化剂体系,其具有至少两种活性催化剂成分。通过这样的方式能够实现分子量变宽到双峰或者多峰的产物。该催化剂体系例如是组合的两种茂金属,茂金属和齐格勒催化剂或者茂金属和铬催化剂,茂金属和铁催化剂,齐格勒和铁催化剂等等。该不同的催化剂成分通常依次施加到载体材料上。以此方式获得的催化剂体系经常具有低的活性和/或不能容易的计量到聚合反应器中,因为该催化剂粘到计量设备的壁上,并且不容易向下流动。

[0006] 所以本发明的一个目标是提供一种催化剂体系,其在用于聚合方法中时表现出高催化剂活性,并且能够容易的计量到聚合反应器中。另外,该催化剂体系应当能够简单和廉价的生产。

[0007] 我们因此发现了一种生产催化剂体系的方法,其包含步骤:

[0008] A) 在第一温度活化第一活性催化剂成分,和

[0009] B) 在第二温度活化第二活性催化剂成分,该第二温度比第一温度至少低 15°C。

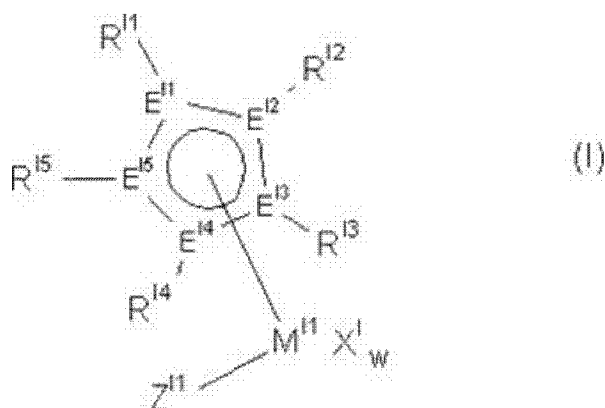
[0010] 此外,我们已经发现通过该方法制备的催化剂体系 and 该催化剂体系用于聚合或者共聚烯烃的用途。

[0011] 可能的活性催化剂成分 is 任何作为烯烃聚合催化剂的活性化合物。这些活性催化剂化合物的例子是元素周期表第 3-12 族的过渡金属化合物或者镧系元素,其包含有机基团,在与所述的助催化剂或者活化化合物反应之后,该基团在烯烃聚合中是活性的。该活性催化剂化合物是常规的化合物,在其中至少一种单齿或者多齿配位体经由 σ 或者 π 键键合到中心金属原子上。

[0012] 该方法特别适于制备带有载体的杂化催化剂体系,其包含前过渡金属化合物和后过渡金属化合物,其特别优选的是制备这样的催化剂体系,该体系包含作为前过渡金属络合物的茂金属(特别优选的二茂钨或者二茂锆),和含铁的后过渡金属络合物(特别优选带有三齿配位体的铁络合物)。用于后过渡金属络合物的大量的例子(其适于烯烃聚合)描述在 Chem. Rev. 2000, 第 100 卷第 4 期, 1169 及以后中。

[0013] 该方法特别适于具有至少一种环戊二烯基配位体的有机过渡金属化合物。这种类型的特别有用的络合物是式 (I) 的这些:

[0014]



[0015] 这里取代基和指数具有下面的含义：

[0016] M^{II} 是钛，锆，铪，钒，铌，钽，铬，钼或者钨或者元素周期表第 3 族元素和镧系元素，

[0017] X^I 是氟，氯，溴，碘，氢， C_1-C_{10} -烷基，5-7-元环烷基或者环链烯基， C_2-C_{10} -链烯基， C_6-C_{22} -芳基，烷基芳基（烷基部分具有 1-10 个碳原子，芳基部分具有 6-20 个碳原子）， $-OR^{I6}$ 或者 $-NR^{I6}R^{I7}$ ，或者两个基团 X^I 形成了取代的或者未取代的二烯配位体，特别是 1,3-二烯配位体，并且基团 X^I 是相同或者不同的，并且可以彼此结合，

[0018] $E^{I1}-E^{I5}$ 每个独立的选自碳，磷和氮，并且其前提是多于一个的 $E^{I1}-E^{I5}$ 是磷或者氮，优选每个 $E^{I1}-E^{I5}$ 是碳，

[0019] w 是 1, 2 或者 3，并且取决于 M^{II} 的化合价，具有这样的值，在该值时，通式 (I) 的络合物是不带电的，

[0020] 这里

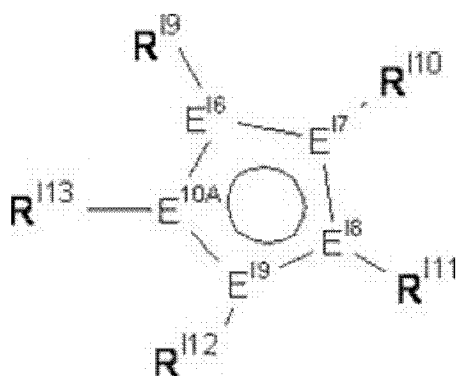
[0021] $R^{I1}-R^{I5}$ 每个彼此独立的是氢， C_1-C_{22} -烷基，5-7-元环烷基或者环链烯基（其可以依次带有 C_1-C_{10} -烷基作为取代基）， C_2-C_{22} -链烯基， C_6-C_{22} -芳基，芳基烷基（烷基部分具有 1-16 个碳原子，芳基部分具有 6-21 个碳原子） NR^{I8}_2 ， $N(SiR^{I8}_3)_2$ ， OR^{I8} ， $OSiR^{I8}_3$ ， SiR^{I8}_3 ，这里该有机基团 $R^{I1}-R^{I5}$ 还可以用卤素取代，和 / 或两个基团 $R^{I1}-R^{I5}$ ，特别邻近的基团，还可以结合来形成 5-, 6- 或者 7- 元环，和 / 或两个邻近的基团 $R^{I1}-R^{I5}$ 可以结合来形成 5-, 6- 或者 7- 元杂环，该杂环包含至少一种选自 N, P, O 和 S 的原子，

[0022] R^{I6} 和 R^{I7} 每个彼此独立的是 C_1-C_{10} -烷基，5-7-元环烷基或者环链烯基， C_2-C_{22} -链烯基， C_6-C_{22} -芳基，烷基芳基（烷基部分具有 1-10 个碳原子，芳基部分具有 6-20 个碳原子），这里该有机基团 R^{I6} 和 R^{I7} 还可以用卤素取代，和 / 或两个基团 R^{I6} 和 R^{I7} 还可以结合来形成 5-, 6- 或者 7- 元环，和

[0023] 基团 R^{I8} 可以相同或者不同，并且每个可以是 C_1-C_{10} -烷基，5-7-元环烷基或者环链烯基， C_2-C_{22} -链烯基， C_6-C_{22} -芳基，烷基芳基（烷基部分具有 1-10 个碳原子，芳基部分具有 6-20 个碳原子）， C_1-C_{10} -烷氧基或者 C_6-C_{10} -芳氧基，这里该有机基团 R^{I8} 还可以用卤素取代，和 / 或两个基团 R^{I8} 还可以结合来形成 5-, 6- 或者 7- 元环，和

[0024] Z^{II} 是 X^I 或者是

[0025]



[0026] 这里所述的基团

[0027] $R^{I9}-R^{I13}$ 每个彼此独立的是氢, C_1-C_{22} -烷基, 5--7-元环烷基或者环链烯基(其可以依次带有 C_1-C_{10} -烷基作为取代基), C_2-C_{22} -链烯基, C_6-C_{22} -芳基, 芳基烷基(烷基部分具有 1-16 个碳原子, 芳基部分具有 6-21 个碳原子), $R^{I14}-C(O)O$, $R^{I14}-C(O)NR^{I14}$, NR^{I14}_2 , $N(SiR^{I14}_3)_2$, OR^{I14} , $OSiR^{I14}_3$, SiR^{I14}_3 , 这里该有机基团 $R^{I9}-R^{I13}$ 还可以用卤素取代, 和 / 或两个基团 $R^{I9}-R^{I13}$, 特别是邻近的基团, 还可以结合来形成 5-, 6- 或者 7- 元环, 和 / 或两个邻近的基团 $R^{I9}-R^{I13}$ 可以结合来形成 5-, 6- 或者 7- 元杂环, 该杂环包含至少一种选自 N, P, O 和 S 的原子, 这里

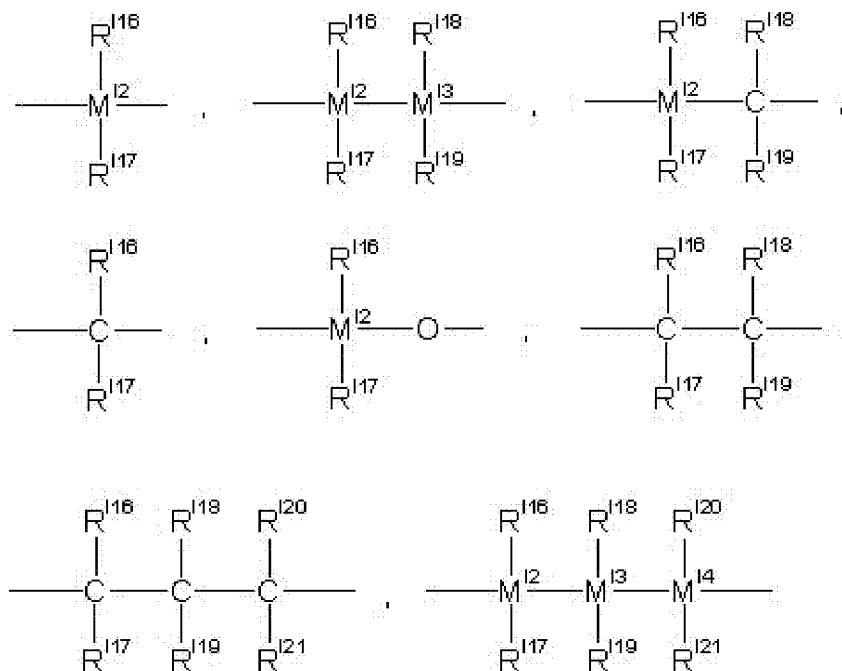
[0028] 基团 R^{I14} 相同或者不同, 并且每个是 C_1-C_{10} -烷基, 5--7-元环烷基或者环链烯基, C_2-C_{22} -链烯基, C_6-C_{22} -芳基, 烷基芳基(烷基部分具有 1-10 个碳原子, 芳基部分具有 6-20 个碳原子), C_1-C_{10} -烷氧基或者 C_6-C_{10} -芳氧基, 这里该有机基团 R^{I14} 还可以用卤素取代, 和 / 或两个基团 R^{I14} 还可以结合来形成 5-, 6- 或者 7- 元环, 和

[0029] $E^{I6}-E^{I10}$ 每个独立的选自碳, 磷和氮, 并且其前提是多于一个的 $E^{I6}-E^{I10}$ 是磷或者氮, 优选每个 $E^{I6}-E^{I10}$ 是碳,

[0030] 或者基团 R^{I4} 和 Z^{I1} 一起形成 $-R^{I15}_v-A^{I1}-$ 基团, 这里

[0031] R^{I15} 是

[0032]



[0033] $=\text{BR}^{\text{I16}}, =\text{BNR}^{\text{I16}}\text{R}^{\text{I17}}, =\text{AlR}^{\text{I16}}, -\text{Ge}-, -\text{Sn}-, -\text{O}-, -\text{S}-, =\text{SO}, =\text{SO}_2, =\text{NR}^{\text{I16}}, =\text{CO}, =\text{PR}^{\text{I16}}$ 或者 $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{\text{I16}},$

[0034] 这里

[0035] $\text{R}^{\text{I16}}-\text{R}^{\text{I21}}$ 相同或者不同, 并且每个是氢原子, 卤素原子, 三甲基甲硅烷基基团, C_1-C_{10} -烷基, 5--7-元环烷基或者环链烯基, C_2-C_{22} -链烯基, C_6-C_{22} -芳基, 烷基芳基(烷基部分具有 1-10 个碳原子, 芳基部分具有 6-20 个碳原子), C_1-C_{10} -烷氧基或者 C_6-C_{10} -芳氧基, 这里该有机基团 $\text{R}^{\text{I16}}-\text{R}^{\text{I21}}$ 还可以用卤素取代, 和 / 或两个基团 $\text{R}^{\text{I16}}-\text{R}^{\text{I21}}$ 还可以结合来形成 5-, 6- 或者 7- 元环, 和

[0036] $\text{M}^{\text{I2}}-\text{M}^{\text{I4}}$ 每个是硅, 锆或者锡, 优选硅,

[0037] A^{I1} 是 $\text{---O---}, \text{---S---}, \text{---NR}^{\text{I22}}\text{---}, \text{---PR}^{\text{I22}}\text{---}, =\text{O}, =\text{S}, =\text{NR}^{\text{I22}}, \text{---O---R}^{\text{I22}},$

$-\text{NR}^{\text{I22}}_2, -\text{PR}^{\text{I22}}_2$ 或者未取代的、取代的或者稠合的杂环体系, 这里

[0038] 基团 R^{I22} 每个彼此独立的是 C_1-C_{10} -烷基, 5--7-元环烷基或者环链烯基, C_2-C_{22} -链烯基, C_6-C_{22} -芳基, 烷基芳基(烷基部分具有 1-10 个碳原子, 芳基部分具有 6-20 个碳原子)或者 $\text{Si}(\text{R}^{\text{I23}})_3$, 这里该有机基团 R^{I22} 还可以用卤素取代, 和 / 或两个基团 R^{I22} 还可以结合来形成 5-, 6- 或者 7- 元环,

[0039] R^{I23} 是氢, C_1-C_{10} -烷基, 5--7-元环烷基或者环链烯基, C_2-C_{22} -链烯基, C_6-C_{22} -芳基, 烷基芳基(烷基部分具有 1-10 个碳原子, 芳基部分具有 6-20 个碳原子), 这里该有机基团 R^{I23} 还可以用卤素取代, 和 / 或两个基团 R^{I23} 还可以结合来形成 5-, 6- 或者 7- 元环,

[0040] v 是 1 或者当 A^{I1} 是未取代的、取代的或者稠合的杂环体系时, 还可以是 0,

[0041] 或者基团 R^{I4} 和 R^{I12} 一起形成 $-\text{R}^{\text{I15}}-$ 基团。

[0042] 这样的络合物可以通过本身已知的方法来合成, 并且优选给出的是将适当取代的环烃阴离子与钛, 锆, 钪或者铬的卤化物进行反应。

[0043] A^{I1} 可以例如与桥基 R^{I15} 一起形成胺, 醚, 硫醚或者膦。 A^{I1} 还可以是未取代的, 取代的或者稠合的杂环芳族环体系, 除了环碳之后, 其可以包含选自氧, 硫, 氮和磷的杂原子。 5-元杂芳基的例子(其可以包含 1-4 个氮原子和 / 或除了碳原子之外, 包括硫或者氧原子作为环原子)是 2-呋喃基, 2-噻吩基, 2-吡咯基, 3-异噻唑基, 5-异噻唑基, 3-异噻唑基, 5-异噻唑基, 1-吡唑基, 3-吡唑基, 5-吡唑基, 2-噁唑基, 4-噁唑基, 5-噁唑基, 2-噻唑基, 4-噻唑基, 5-噻唑基, 2-咪唑基, 4-咪唑基, 5-咪唑基, 1, 2, 4-噁二唑基-3-基, 1, 2, 4-噁二唑基-5-基, 1, 3, 4-噁二唑基-2-基和 1, 2, 4-三唑-3-基。 6-元杂芳基的例子(其可以包含 1-4 个氮原子和 / 或磷原子)是 2-吡啶基, 2-磷苯甲酰基, 3-哒嗪基, 2-嘧啶基, 4-嘧啶基, 2-吡嗪基, 1, 3, 5-三嗪基-2-基和 1, 2, 4-三嗪基-3-基, 1, 2, 4-三嗪基-5-基和 1, 2, 4-三嗪基-6-基。 该 5-元和 6-元杂芳基还可以用 C_1-C_{10} -烷基, C_6-C_{10} -芳基, 烷基芳基(烷基部分具有 1-10 个碳原子, 芳基部分具有 6-10 个碳原子), 三烷基甲硅烷基或者卤素例如氟, 氯或者溴取代或者用一种或多种芳烃或者杂芳烃稠合。 苯并-稠合的 5-元杂芳基的例子是 2-吡啶基, 7-吡啶基, 2-苯并呋喃基, 7-苯并呋喃基, 2-噻吩基, 7-噻吩基, 3-吡唑基, 7-吡唑基, 2-苯并咪唑基和 7-苯并咪唑基。 苯并-稠合的 6-元杂芳基的例子是 2-喹啉基, 8-喹啉基, 3-噌啉基, 8-噌啉基, 1-二氮杂萘基, 2-喹唑啉基, 4-喹唑啉

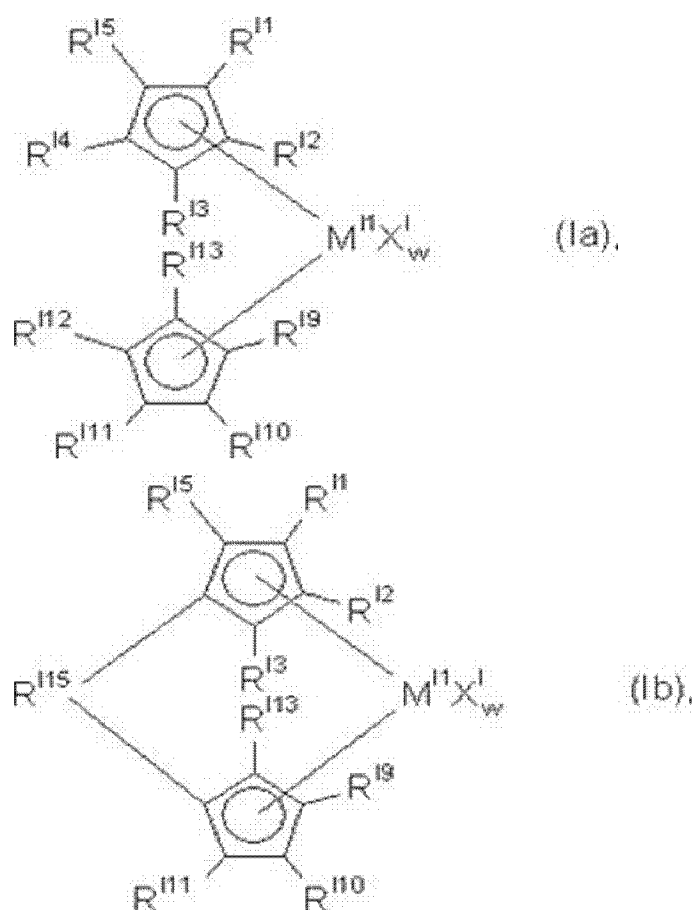
基,8- 喹啉基,5- 喹啉基,4- 吡啶基,1- 菲啶基和 1- 吩嗪基。杂环的命名和编号采用 L.Fieser 和 M.Fieser,Lehrbuch der organischen Chemie,第 3 修订版,Verlag Chemie, Weinheim1957。

[0044] 通式 (I) 中的基团 X^I 优选是相同的,并且优选是氟,氯,溴, C_1 - C_7 - 烷基或者芳烷基,特别是氯,甲基或者苄基。

[0045] 这种类型的式 (I) 的络合物还包括化合物,其具有至少一种配位体(其是通过环戊二烯基或者杂环戊二烯基形成的)和稠合的杂环,并且该杂环优选是芳族和优选含有氮和 / 或硫。这样的化合物描述在例如 W098 / 22486 中。它们具体是二甲基硅烷二基(2- 甲基-4- 苯基茚基)(2,5- 二甲基-N- 苯基-4- 氮杂并环戊二烯)二氯化锆,二甲基硅烷二基双(2- 甲基-4- 苯基-4- 氢萘基)二氯化锆,二甲基硅烷二基双(2- 乙基-4- 苯基-4- 氢萘基)二氯化锆,双(2,5- 二甲基-N- 苯基-4- 氮杂并环戊二烯)二氯化锆或者(茚基)(2,5- 二甲基-N- 苯基-4- 氮杂并环戊二烯)二氯化锆。

[0046] 在通式 (I) 的络合物中,优选给出的是

[0047]



[0048] 这里 M^{II} , X^I , w , R^{I1} - R^{I5} , R^{I9} - R^{I13} , R^{II5} 是定义同式 (I)。

[0049] 在式 (Ia) 的络合物中,优选给出的是这些,在其中

[0050] M^{II} 是锆,铪或者铬,

[0051] X^I 是氟,氯, C_1 - C_4 - 烷基或者苄基,或者两个基团 X^I 形成取代的或者未取代的丁二烯配位体,

[0052] t 在铬的情况中是 0, 否则是 1 或者 2, 优选 2,

[0053] $R^{I1}-R^{I5}$ 每个是氢, C_1-C_8 -烷基, C_6-C_{10} -芳基, NR^{I8}_2 , $OSiR^{I8}_3$ 或者 $Si(R^{I8})_3$ 和

[0054] $R^{I9}-R^{I13}$ 每个是氢, C_1-C_8 -烷基或者 C_6-C_{10} -芳基, NR^{I14}_2 , $OSiR^{I14}_3$ 或者 $Si(R^{I14})_3$ 和

[0055] R^{I8} 和 R^{I14} 可以是相同或者不同的, 并且每个可以是 C_1-C_{10} -烷基, 5--7-元环烷基或者环链烯基, C_6-C_{22} -芳基, C_1-C_{10} -烷氧基或者 C_6-C_{10} -芳氧基, 这里该有机基团 R^{I8} 和 R^{I14} 还可以用卤素取代, 和 / 或两个基团 R^{I8} 或者 R^{I14} 还可以结合来形成 5-, 6- 或者 7- 元环, 或者两个基团 $R^{I1}-R^{I5}$ 和 / 或 $R^{I9}-R^{I13}$ 与 C_5 环一起形成茛基, 茛基或者取代的茛基或者茛基体系。

[0056] 特别有用的式 (Ia) 的络合物是其中环戊二烯基相同的这些。

[0057] 特别有用的式 (Ia) 的络合物的例子是这些, 在其中

[0058] M^{II} 是铪和

[0059] X^I 是氟, 氯, C_1-C_4 -烷基或者苄基, 或者两个基团 X^I 形成取代的或者未取代的丁二烯配位体,

[0060] t 是 2,

[0061] $R^{I1}-R^{I5}$ 是相同或者不同的, 并且每个是氢, C_1-C_8 -烷基, C_6-C_{10} -芳基, 和

[0062] $R^{I9}-R^{I13}$ 是相同或者不同的, 并且每个是氢, C_1-C_8 -烷基或者 C_6-C_{10} -芳基,

[0063] R^{I8} 和 R^{I14} 可以是相同或者不同的, 并且每个可以是 C_1-C_{10} -烷基, 5--7-元环烷基或者环链烯基, C_6-C_{22} -芳基, C_1-C_{10} -烷氧基或者 C_6-C_{10} -芳氧基, 这里该有机基团 R^{I8} 和 R^{I14} 还可以用卤素取代, 和 / 或两个基团 R^{I8} 或者 R^{I14} 还可以结合来形成 5-, 6- 或者 7- 元环,

[0064] 或者两个基团 $R^{I1}-R^{I5}$ 和 / 或 $R^{I9}-R^{I13}$ 与 C_5 环一起形成茛基, 茛基或者取代的茛基或者茛基系统。

[0065] 具体的例子是:

[0066] 双(环戊二烯基)二氯化铪, 双(茛基)二氯化铪, 双(茛基)二氯化铪, 双(四氢茛基)二氯化铪, 双(五甲基环戊二烯基)二氯化铪, 双(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)二氯化铪, 双(三甲氧基甲硅烷基环戊二烯基)二氯化铪, 双(乙基环戊二烯基)二氯化铪, 双(异丁基环戊二烯基)二氯化铪, 双(3-丁烯基环戊二烯基)二氯化铪, 双(甲基环戊二烯基)二氯化铪, 双(1,3-二叔丁基环戊二烯基)二氯化铪, 双(三氟甲基环戊二烯基)二氯化铪, 双(叔丁基环戊二烯基)二氯化铪, 双(正丁基环戊二烯基)二氯化铪, 双(苯基环戊二烯基)二氯化铪, 双(N,N-二甲基氨基甲基环戊二烯基)二氯化铪, 双(1,3-二甲基环戊二烯基)二氯化铪, 双(1-正丁基-3-甲基环戊二烯基)二氯化铪, (环戊二烯基)(甲基环戊二烯基)二氯化铪, (环戊二烯基)(正丁基环戊二烯基)二氯化铪, (甲基环戊二烯基)(正丁基环戊二烯基)二氯化铪, (环戊二烯基)(1-甲基-3-正丁基环戊二烯基)二氯化铪, 双(四甲基环戊二烯基)二氯化铪, 以及相应的二甲基铪化合物。

[0067] 式 (Ia) 的络合物另外优选的基团是这些, 在其中:

[0068] M^{II} 是锆,

[0069] X^I 是氟, 氯, C_1-C_4 -烷基或者苄基, 或者两个基团 X^I 形成了取代的或者未取代的丁二烯配位体,

[0070] t 是 1 或者 2, 优选 2,

[0071] $R^{I1}-R^{I5}$ 每个是氢, C_1-C_8 -烷基, C_6-C_{10} -芳基, $OSiR^{I8}_3$ 和

[0072] $R^{I9}-R^{I13}$ 每个是氢, C_1-C_8 -烷基或者 C_6-C_{10} -芳基, $OSiR^{I14}_3$ 和

[0073] R^{18} 和 R^{14} 可以是相同或者不同的, 并且每个可以是 C_1 - C_{10} - 烷基, 5--7- 元环烷基或者环链烯基, C_6 - C_{15} - 芳基, C_1 - C_{10} - 烷氧基或者 C_6 - C_{10} - 芳氧基, 这里该有机基团 R^{18} 和 R^{14} 还可以用卤素取代, 和 / 或两个基团 R^{18} 或者 R^{14} 还可以结合来形成 5-, 6- 或者 7- 元环, 或者两个基团 R^{11} - R^{15} 和 / 或 R^{19} - R^{13} 与 C_5 环一起形成茛基, 茛基或者取代的茛基或者茛基系统。

[0074] 特别有用的式 (Ib) 的络合物是这些, 在其中

[0075] R^{115} 是

[0076]



[0077] M^{II} 是钛, 锆或者钪, 特别是锆或者钪,

[0078] 基团 X^I 是相同或者不同的, 并且每个是氯, C_1 - C_4 - 烷基, 苄基, 苯基或者 C_7 - C_{15} - 烷基芳氧基。

[0079] 另外优选的式 (Ib) 的络合物是处于外消旋或者假外消旋形式的桥联的双茛基络合物, 这里术语假外消旋指的是这样的络合物, 在其中当不考虑该络合物全部的其他取代基时, 两个茛基配位体相对于彼此处于外消旋排列中。

[0080] 特别有用的 (Ib) 的络合物另外的例子是:

[0081] 二甲基硅烷二基双(环戊二烯基)二氯化锆, 二甲基硅烷二基双(茛基)二氯化锆, 二甲基硅烷二基双(四氢茛基)二氯化锆, 乙烯双(环戊二烯基)二氯化锆, 乙烯双(茛基)二氯化锆, 乙烯双(四氢茛基)二氯化锆, 四甲基乙烯-9-茛基环戊二烯基二氯化锆, 二甲基硅烷二基双(四甲基环戊二烯基)二氯化锆, 二甲基硅烷二基双(3-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)二氯化锆, 二甲基硅烷二基双(3-甲基环戊二烯基)二氯化锆, 二甲基硅烷二基双(3-正丁基环戊二烯基)二氯化锆, 二甲基硅烷二基双(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)二氯化锆, 二甲基硅烷二基双(3-叔丁基-5-乙基环戊二烯基)二氯化锆, 二甲基硅烷二基双(2-甲基茛基)二氯化锆, 二甲基硅烷二基双(2-异丙基茛基)二氯化锆, 二甲基硅烷二基双(2-叔丁基茛基)二氯化锆, 二甲基硅烷二基双(3-甲基-5-甲基环戊二烯基)二氯化锆, 二甲基硅烷二基双(3-乙基-5-异丙基环戊二烯基)二氯化锆, 二甲基硅烷二基双(2-乙基茛基)二氯化锆, 二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆, 二甲基硅烷二基双(2-乙基-4,5-苯并茛基)二氯化锆, 甲基苯基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆, 甲基苯基硅烷二基双(2-乙基-4,5-苯并茛基)二氯化锆, 二苯基硅烷二基双(2-甲基-4,5-苯并茛基)二氯化锆, 二苯基硅烷二基双(2-乙基-4,5-苯并茛基)二氯化锆, 二苯基硅烷二基双(2-甲基茛基)二氯化锆, 二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-苯基茛基)二氯化锆, 二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-苯基茛基)二氯化锆, 二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-(1-萘基)茛基)二氯化锆, 二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-(1-萘基)茛基)二氯化锆, 二甲基硅烷二基双(2-丙基-4-(1-萘基)茛基)二氯化锆, 二甲基硅烷二基双(2-异丁基-4-(1-萘基)茛基)二氯化锆, 二甲基硅烷二基双(2-丙基-4-(9-菲基)茛基)二氯化锆, 二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-异丙基茛基)二氯化锆, 二甲基硅烷二基

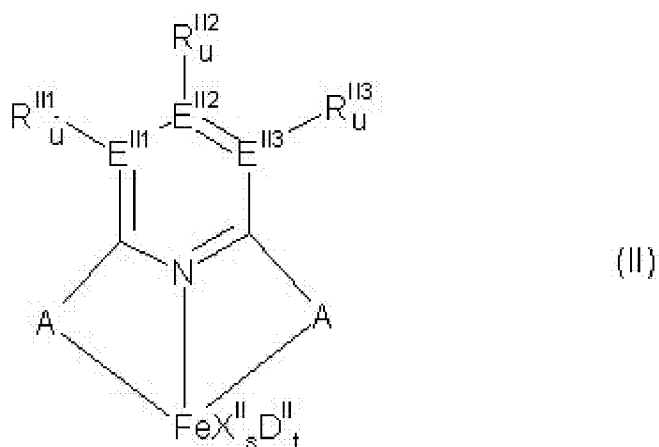
双(2,7-二甲基-4-异丙基茚基)二氯化锆,二甲基硅烷二基双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二氯化锆,二甲基硅烷二基双(2-甲基-4[对三氟甲基苯基]茚基)二氯化锆,二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-[3',5'-二甲基苯基]茚基)二氯化锆,二甲基硅烷二基双(2-甲基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)二氯化锆,二乙基硅烷二基双(2-甲基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)-二氯化锆,二甲基硅烷二基双(2-乙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)二氯化锆,二甲基硅烷二基双(2-丙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)二氯化锆,二甲基硅烷二基双(2-异丙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)二氯化锆,二甲基硅烷二基双(2-正丁基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)二氯化锆,二甲基硅烷二基双(2-己基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)二氯化锆,二甲基硅烷二基(2-异丙基-4-苯基茚基)(2-甲基-4-苯基茚基)二氯化锆,二甲基硅烷二基(2-异丙基-4-(1-萘基)茚基)(2-甲基-4-(1-萘基)茚基)二氯化锆,二甲基硅烷二基(2-异丙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)(2-甲基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)二氯化锆,二甲基硅烷二基(2-异丙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)(2-乙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)二氯化锆,二甲基硅烷二基(2-异丙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)(2-甲基-4-[3',5'-双-叔丁基苯基]茚基)二氯化锆,二甲基硅烷二基(2-异丙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)(2-甲基-4-[1'-萘基]茚基)二氯化锆和乙烯(2-异丙基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)(2-甲基-4-[4'-叔丁基苯基]茚基)二氯化锆,以及相应的二甲基锆,单氯单(烷基芳氧基)锆和二(烷基芳氧基)锆化合物。该络合物优选是以外消旋形式使用的。

[0082] 这样的体系的制备公开在例如 W097 / 28170A1 中。

[0083] 这样的络合物可以通过本身已知的方法来合成,并且优选给出的是将适当取代的环烃阴离子与钛,锆,钪,钒,铌,钽或者铬的卤化物进行反应。适当的制备方法的例子描述在 Journal of Organometallic Chemistry, 369(1989), 359-370 等中。

[0084] 适于作为第二活性催化剂成分是通式 (II) 的后过渡金属络合物,

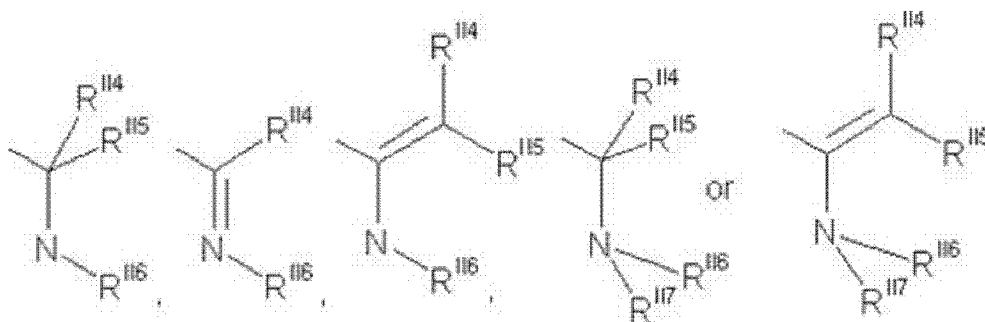
[0085]



[0086] 其中变量具有下面的含义:

[0087] A 彼此独立的表示

[0088]



[0089] $R^{II1}-R^{II3}$ 彼此独立的表示氢, C_1-C_{22} -烷基, C_2-C_{22} -链烯基, C_6-C_{22} -芳基, NR^{II9}_2 , OR^{II9} , 卤素, SiR^{II8}_3 或者 5-, 6- 或者 7- 元杂环, 其包含至少一种选自 N, P, O 或者 S 的原子, 其中该有机基团 $R^{II1}-R^{II3}$ 任选的用卤素基团, C_1-C_{10} -烷基, C_2-C_{10} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, NR^{II9}_2 , OR^{II9} 或者 SiR^{II8}_3 取代, 和 / 或两个基团 $R^{II1}-R^{II3}$ 彼此结合来形成 5-, 6- 或者 7- 元环, 和 / 或两个基团 $R^{II1}-R^{II3}$ 彼此结合来形成 5-, 6- 或者 7- 元杂环, 其包含至少一种选自 N, P, O 或者 S 的原子,

[0090] R^{II4} , R^{II5} 彼此独立的表示氢, C_1-C_{20} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基或者 SiR^{II8}_3 , 其中该有机基团 R^{II4} , R^{II5} 任选的用卤素基团, C_1-C_{10} -烷基, C_2-C_{10} -链烯基或者 C_6-C_{20} -芳基取代, 或者两个基团 R^{II4} , R^{II5} 彼此结合来形成 5- 或者 6- 元碳环,

[0091] R^{II6} , R^{II7} 彼此独立的表示氢, C_1-C_{20} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基或者 SiR^{II8}_3 , 其中该有机基团 R^{II6} , R^{II7} 任选的用卤素基团, C_1-C_{10} -烷基, C_2-C_{10} -链烯基或者 C_6-C_{20} -芳基取代, 或者两个基团 R^{II6} , R^{II7} 彼此结合来形成 5- 或者 6- 元碳环,

[0092] R^{II8} 彼此独立的表示氢, C_1-C_{22} -烷基, C_2-C_{22} -链烯基, C_6-C_{22} -芳基, 芳基烷基 (烷基具有 1-10 个碳原子, 芳基具有 6-20 个碳原子),

[0093] R^{II9} 彼此独立的表示氢, C_1-C_{22} -烷基, C_2-C_{22} -链烯基, C_6-C_{22} -芳基或者 SiR^{II8}_3 , 其中该有机基团 R^{II9} 任选的用卤素基团, C_1-C_{10} -烷基, C_2-C_{10} -链烯基或者 C_6-C_{20} -芳基取代, 和 / 或两个基团 R^{II9} 彼此结合来形成 5- 或者 6- 元环,

[0094] $E^{III1}-E^{III3}$ 彼此独立的表示碳或者氮,

[0095] 如果各自的基团键合到氮上, 则 u 彼此独立的是 0, 如果各自的基团键合到碳上, 则 u 彼此独立的是 1,

[0096] X^{II} 彼此独立的表示氟, 氯, 溴, 碘, 氢, C_1-C_{10} -烷基, C_2-C_{10} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, NR^{III0}_2 , OR^{III0} , SR^{III0} , SO_3R^{III0} , $OC(O)R^{III0}$, CN , SCN , β -二酮酸酯, CO , BF_4^- , PF_6^- 或者大体积非配位阴离子, 其中该有机基团 X^{II} 任选的用卤素基团, C_1-C_{10} -烷基, C_2-C_{10} -链烯基或者 C_6-C_{20} -芳基取代, 并且基团 X^{II} 任选的彼此结合,

[0097] R^{III0} 彼此独立的表示氢, C_1-C_{22} -烷基, C_2-C_{22} -链烯基, C_6-C_{22} -芳基或者 SiR^{III1}_3 , 其中该有机基团 R^{III0} 任选的用卤素基团, C_1-C_{10} -烷基, C_2-C_{10} -链烯基, 或者 C_6-C_{20} -芳基取代,

[0098] R^{III1} 彼此独立的表示氢, C_1-C_{20} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 其中该有机基团 R^{III1} 任选的用卤素基团, C_1-C_{10} -烷基, C_2-C_{10} -链烯基或者 C_6-C_{20} -芳基取代,

[0099] s 是 1, 2, 3 或者 4,

[0100] D^{II} 是中性给体,

[0101] t 是 0-4。

[0102] 三种原子 $E^{III1}-E^{III3}$ 每个优选是碳。

[0103] 取代基 $R^{II1}-R^{II3}$ 可以在宽的范围内变化。可能的碳有机取代基 $R^{II1}-R^{II3}$ 例如是下面的： C_1-C_{22} -烷基，其可以是线性或者支化的，例如甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，异丁基，叔丁基，正戊基，正己基，正庚基，正辛基，正壬基，正癸基或者正十二烷基，5--7-元环烷基，其可以依次带有 C_1-C_{10} -烷基和 / 或 C_6-C_{10} -芳基作为取代基，例如环丙基，环丁基，环戊基，环己基，环庚基，环辛基，环壬基或者环十二烷基， C_2-C_{22} -链烯基，其可以是线性，环或者支化的，并且在其中双键可以在中间或者端部，例如乙烯基，1-烯丙基，2-烯丙基，3-烯丙基，丁烯基，戊烯基，己烯基，环戊烯基，环己烯基，环辛烯基或者环辛二烯基， C_6-C_{22} -芳基，其可以用另外的烷基取代，例如苯基，萘基，联苯基，蒽基，邻-、间-、对-甲基苯基，2,3-, 2,4-, 2,5- 或者 2,6- 二甲基苯基，2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- 或者 3,4,5- 三甲基苯基，或者芳基烷基，其可以用另外的烷基取代，例如苄基，邻-、间-、对-甲基苄基，1-或者 2-乙基苯基，这里两个邻近的基团 $R^{II1}-R^{II3}$ 任选的结合来形成 5-, 6- 或者 7- 元碳环或者 5-, 6- 或者 7- 元杂环，该杂环含有至少一种选自 N, P, O 和 S 的原子，和 / 或该有机基团 $R^{II1}-R^{II3}$ 是未取代的或者用卤素例如氟，氯或者溴取代的。此外， $R^{II1}-R^{II3}$ 还可以是氨基 NR^{II9} 或者 $N(SiR^{II8})_2$ ，烷氧基或者芳氧基 OR^{II9} ，例如二甲基氨基，N-吡咯烷基，皮考啉基，甲氧基，乙氧基或者异丙氧基或者卤素例如氟，氯或者溴。

[0104] 优选的基团 $R^{II1}-R^{II3}$ 是氢，甲基，三氟甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，异丁基，叔丁基，正戊基，正己基，正庚基，正辛基，乙炔基，烯丙基，苄基，苯基，邻-二烷基-或者-二氯-取代的苯基，三烷基-或者三氯-取代的苯基，萘基，联苯基和蒽基。特别优选的有机硅取代基是，烷基中具有 1-10 个碳原子的三烷基甲硅烷基基团，特别是三甲基甲硅烷基基团。

[0105] 取代基 $R^{II4}-R^{II7}$ 也可以在宽的范围内变化。可能的碳有机取代基 $R^{II4}-R^{II7}$ 例如是下面的： C_1-C_{22} -烷基，其是线性或者支化的，例如甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，异丁基，叔丁基，正戊基，正己基，正庚基，正辛基，正壬基，正癸基或者正十二烷基，5--7-元环烷基，其可以依次带有 C_1-C_{10} -烷基和 / 或 C_6-C_{10} -芳基作为取代基，例如环丙基，环丁基，环戊基，环己基，环庚基，环辛基，环壬基或者环十二烷基， C_2-C_{22} -链烯基，其是线性，环或者支化的，并且在其中双键可以在中间或者端部，例如乙烯基，1-烯丙基，2-烯丙基，3-烯丙基，丁烯基，戊烯基，己烯基，环戊烯基，环己烯基，环辛烯基或者环辛二烯基， C_6-C_{22} -芳基，其可以用另外的烷基取代，例如苯基，萘基，联苯基，蒽基，邻-、间-、对-甲基苯基，2,3-, 2,4-, 2,5- 或者 2,6- 二甲基苯基，2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- 或者 3,4,5- 三甲基苯基，或者芳基烷基，这里该芳基烷基可以用另外的烷基取代，例如苄基，邻-、间-、对-甲基苄基，1-或者 2-乙基苯基，这里两个成对基团 $R^{II4}-R^{II7}$ 任选的结合来形成 5-, 6- 或者 7- 元碳环和 / 或 5-, 6- 或者 7- 元杂环，该杂环含有至少一种选自 N, P, O 和 S 的原子，和 / 或该有机基团 $R^{II4}-R^{II7}$ 是未取代的或者用卤素例如氟，氯或者溴取代的。此外， $R^{II4}-R^{II7}$ 可以是氨基 NR^{II9} 或者 $N(SiR^{II8})_2$ ，例如二甲基氨基，N-吡咯烷基或者皮考啉基。有机硅取代基 SiR^{II8} 中可能的基团 R^{II8} 是与上述 $R^{II1}-R^{II3}$ 中所述相同的碳有机基团，这里两个 R^{II9} 还可以结合来形成 5- 或者 6- 元环，例如三甲基甲硅烷基，三乙基甲硅烷基，丁基二甲基甲硅烷基，三丁基甲硅烷基，三-叔丁基甲硅烷基，三烯丙基甲硅烷基，三苯基甲硅烷基或者二甲基苯基甲硅烷基。这些 SiR^{II9} 基团还可以经由氮键合到带有它们的碳上。

[0106] 优选的基团 $R^{II4}-R^{II7}$ 是氢，甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，异丁基，叔丁基，正

戊基,正己基,正庚基,正辛基,苄基,苯基,邻-二烷基-或者二氯-取代的苯基,三烷基-或者三氯-取代的苯基,萘基,联苯基和蒽基。还优选给出的是酰胺取代基 $\text{NR}^{\text{II}9}$,特别是仲酰胺例如二甲基酰胺,N-乙基甲基酰胺,二乙基酰胺,N-甲基丙基酰胺,N-甲基异丙基酰胺,N-乙基异丙基酰胺,二丙基酰胺,二异丙基酰胺,N-甲基丁基酰胺,N-乙基丁基酰胺,N-甲基-叔丁基酰胺,N-叔丁基异丙基酰胺,二丁基酰胺,二-仲丁基酰胺,二异丁基酰胺,叔戊基-叔丁基酰胺,二戊基酰胺,N-甲基己基酰胺,二己基酰胺,叔戊基-叔辛基酰胺,二辛基酰胺,双(2-乙基己基)酰胺,二癸基酰胺,N-甲基十八烷基酰胺,N-甲基环己基酰胺,N-乙基环己基酰胺,N-异丙基环己基酰胺,N-叔丁基环己基酰胺,二环己基酰胺,吡咯烷,哌啶,六亚甲基酰亚胺,十氢喹啉,二苯基胺,N-甲基苯胺或者N-乙基苯胺。

[0107] 改变基团 $\text{R}^{\text{II}9}$ 能够精细的调整例如物理性能例如溶解性。可能的碳有机取代基 $\text{R}^{\text{II}9}$ 例如是下面的: $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基,其可以是线性或者支化的,例如甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,叔丁基,正戊基,正己基,正庚基,正辛基,正壬基,正癸基或者正十二烷基,5-7-元环烷基,其可以依次带有 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -芳基作为取代基,例如环丙基,环丁基,环戊基,环己基,环庚基,环辛基,环壬基或者环十二烷基, $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -链烯基,其可以是线性,环或者支化的,并且在其中双键处于中间或者端部,例如乙烯基,1-烯丙基,2-烯丙基,3-烯丙基,丁烯基,戊烯基,己烯基,环戊烯基,环己烯基,环辛烯基或者环辛二烯基, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -芳基,其可以用另外的烷基和/或含N-或者O-的基团取代,例如苯基,萘基,联苯基,蒽基,邻-、间-、对-甲基苯基,2,3-,2,4-,2,5-或者2,6-二甲基苯基,2,3,4-,2,3,5-,2,3,6-,2,4,5-,2,4,6-或者3,4,5-三甲基苯基,2-甲氧基苯基,2-N,N-二甲基氨基苯基,或者芳基烷基其可以用另外的烷基取代,例如苄基,邻-、间-、对-甲基苄基,1-或者2-乙基苄基,这里两个基团 $\text{R}^{\text{II}9}$ 还可以结合来形成5-或者6-元环,并且该有机基团 $\text{R}^{\text{II}9}$ 还可以用卤素例如氟,氯或者溴取代。有机硅取代基 $\text{SiR}^{\text{II}8}$ 中可能的基团 $\text{R}^{\text{II}8}$ 是与上述 $\text{R}^{\text{II}9}$ 中所述相同的基团,这里两个基团 $\text{R}^{\text{II}8}$ 还可以结合来形成5-或者6-元环,例如三甲基甲硅烷基,三乙基甲硅烷基,丁基二甲基甲硅烷基,三丁基甲硅烷基,三烯丙基甲硅烷基,三苯基甲硅烷基或者二甲基苯基甲硅烷基。优选给出的是使用 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -烷基例如甲基,乙基,正丙基,正丁基,叔丁基,正戊基,正己基,正庚基,正辛基,以及乙烯基烯丙基,苄基和苯基作为基团 $\text{R}^{\text{II}9}$ 。

[0108] 配位体 X^{II} 例如是由选择用于合成铁络合物的适当的起始金属化合物而来的,但是还可以是随后变化的。可能的配位体 X^{II} 特别是卤素例如氟,氯,溴或者碘,特别是氯。烷基例如甲基,乙基,丙基,丁基,乙烯基,烯丙基,苯基或者苄基也能用作配位体 X^{II} 。作为另外的配位体 X^{II} ,可以提到的是(仅仅是作为举例,而绝非穷举)三氟乙酸酯, BF_4^- , PF_6^- 和弱配位的或者非配位的阴离子(参见例如S. Strauss的Chem. Rev. 1993,93,927-942),例如 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 。同样特别有用的配位体 X^{II} 是酰胺,醇盐,磺酸盐,羧酸盐和-二酮酸酯。这些取代的配位体 X^{II} 中的一些是特别优选使用的,因为它们获自廉价的和易于获得的起始材料。因此,特别优选的实施方式是在其中, X^{II} 是二甲基酰胺,甲醇盐,乙醇盐,异丙醇盐,苯氧化物,萘氧化物,三氟甲磺酸盐,对甲苯磺酸盐,乙酸酯或者乙酰基丙酮酸盐。

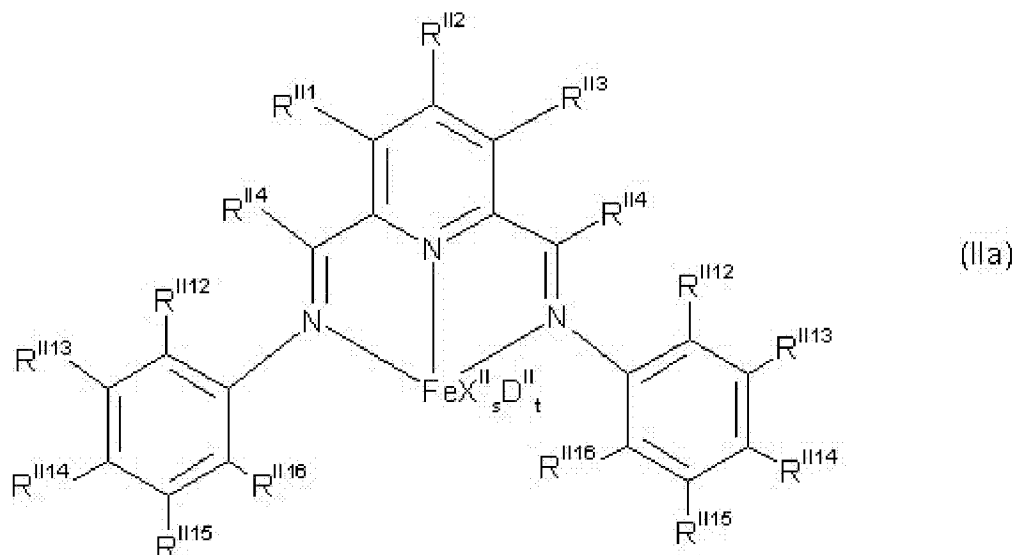
[0109] 配位体 X^{II} 的数目取决于铁的氧化态。该数目因此可以不在通用术语中给出。在催化活性络合物中铁的氧化态通常是本领域技术人员已知的。但是,还可能使用这样的络合物,它的氧化态不对应于活性催化剂。这样的络合物因此可以依靠合适的活化剂来适当的还原或者氧化。优选给出的是使用氧化态+3或者+2的铁络合物。

[0110] D^{II} 是一种不带电的给体, 特别是不带电的路易斯碱或者路易斯酸, 例如胺, 醇, 醚, 酮, 醛, 酯, 硫化物或者膦, 其能够键合到铁中心或者仍然作为用于制备铁络合物的残留溶剂而存在。

[0111] 配位体二^I的数目 t 可以是 0-4, 并且经常取决于铁络合物在其中制备的溶剂和所形成的络合物的干燥时间, 所以还可以是非整数例如 0.5 或者 1.5。特别的, t 是 0, 1-2。

[0112] 优选的, 该铁催化剂是式 (IIa)

[0113]



[0114] 其中变量具有下面的含义:

[0115] $R^{II1}, R^{II2}, R^{II3}, R^{II8}, R^{II9}, X^{II}, D^{II},$ 和 t 定义同式 (II),

[0116] R^{II4} 彼此独立的表示氢, C_1-C_{20} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_6-C_{20} -芳基, 芳基烷基 (烷基具有 1-10 个碳原子, 芳基具有 6-20 个碳原子), 或者 SiR^{II8}_3 , 其中该有机基团 R^{II4} 还可以用卤素取代,

[0117] $R^{II12}-R^{II16}$ 彼此独立的表示氢, C_1-C_{22} -烷基, C_2-C_{22} -链烯基, C_6-C_{22} -芳基, 芳基烷基 (烷基具有 1-10 个碳原子, 芳基具有 6-20 个碳原子), NR^{II9}_2 , OR^{II9} , 卤素, SiR^{II8}_3 或者 5-, 6- 或者 7- 元杂环基, 其包含至少一种选自 N, P, O 或者 S 的原子, 其中该有机基团 $R^{II12}-R^{II16}$ 是未取代的或者用卤素, NR^{II9}_2 , OR^{II9} 或者 SiR^{II8}_3 取代的, 或者两个基团 $R^{II12}-R^{II16}$ 彼此结合来形成 5-, 6- 或者 7- 元环, 或者两个基团 $R^{II12}-R^{II16}$ 彼此结合来形成 5-, 6- 或者 7- 元杂环基, 其包含至少一种选自 N, P, O 或者 S 的原子, 其中至少一种的基团 $R^{II12}-R^{II16}$ 选自氯, 溴, 碘, CF_3 或者 OR^{II9} 。

[0118] 取代基 R^{II4} 可以在宽的范围变化。可能的碳有机取代基 R^{II4} 例如是下面的: 氢, C_1-C_{22} -烷基, 其是线性或者支化的, 例如甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 叔丁基, 正戊基, 正己基, 正庚基, 正辛基, 正壬基, 正癸基或者正十二烷基, 5--7- 元环烷基, 其是未取代的或者带有 C_1-C_{10} -烷基和 / 或 C_6-C_{10} -芳基作为取代基, 例如环丙基, 环丁基, 环戊基, 环己基, 环庚基, 环辛基, 环壬基或者环十二烷基, C_2-C_{22} -链烯基, 其是线性, 环或者支化的, 并且在其中双键处于中间或者端部, 例如乙烯基, 1- 烯丙基, 2- 烯丙基, 3- 烯丙基, 丁烯基, 戊烯基, 己烯基, 环戊烯基, 环己烯基, 环辛烯基或者环辛二烯基, C_6-C_{22} -芳基, 其可以用另外的烷基取代, 例如苯基, 萘基, 联苯基, 蒽基, 邻-, 间-, 对- 甲基苯基, 2, 3-, 2, 4-, 2,

5- 或者 2,6- 二甲基苯基, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- 或者 3,4,5- 三甲基苯基, 或者芳基烷基, 其可以用另外的烷基取代, 例如苄基, 邻-、间-、对- 甲基苄基, 1- 或者 2- 乙基苯基, 这里该有机基团 R^{II4} 是未取代的或者用卤素例如氟, 氯或者溴取代。此外, R^{II4} 可以是氨基 NR^{II9}_2 或者 $N(SiR^{II8}_3)_2$, 例如二甲基氨基, N- 吡咯烷基或者皮考啉基。有机硅取代基 SiR^{II8}_3 中可能的基团 R^{II8} 是与上述式 (II) 中的 $R^{II1}-R^{II3}$ 相同的碳有机基团, 这里两个基团 R^{II9} 还可以结合来形成 5- 或者 6- 元环, 例如三甲基甲硅烷基, 三乙基甲硅烷基, 丁基二甲基甲硅烷基, 三丁基甲硅烷基, 三叔丁基甲硅烷基, 三烯丙基甲硅烷基, 三苯基甲硅烷基或者二甲基苯基甲硅烷基。这些 SiR^{II9}_3 基团还可以经由氮键合到带有它们的碳上。

[0119] 优选的基团 R^{II4} 是氢, 甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 叔丁基, 正戊基, 正己基, 正庚基, 正辛基或者苄基, 特别是氢或者甲基。

[0120] 取代基 $R^{II12}-R^{II16}$ 可以在宽的范围内变化。可能的碳有机取代基 $R^{II12}-R^{II16}$ 例如是下面的: C_1-C_{22} - 烷基, 其可以是线性或者支化的, 例如甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 叔丁基, 正戊基, 正己基, 正庚基, 正辛基, 正壬基, 正癸基或者正十二烷基, 5-7- 元环烷基, 其可以依次带有 C_1-C_{10} - 烷基和 / 或 C_6-C_{10} - 芳基作为取代基, 例如环丙基, 环丁基, 环戊基, 环己基, 环庚基, 环辛基, 环壬基或者环十二烷基, C_2-C_{22} - 链烯基, 其可以是线性, 环或者支化的, 并且在其中双键可以处于中间或者端部, 例如乙烯基, 1- 烯丙基, 2- 烯丙基, 3- 烯丙基, 丁烯基, 戊烯基, 己烯基, 环戊烯基, 环己烯基, 环辛烯基或者环辛二烯基, C_6-C_{22} - 芳基, 其可以用另外的烷基取代, 例如苯基, 萘基, 联苯基, 蒽基, 邻-、间-、对- 甲基苯基, 2,3-, 2,4-, 2,5- 或者 2,6- 二甲基苯基, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- 或者 3,4,5- 三甲基苯基, 或者芳基烷基, 其可以用另外的烷基取代, 例如苄基, 邻-、间-、对- 甲基苄基, 1- 或者 2- 乙基苯基, 这里两个相邻的基团 $R^{II12}-R^{II16}$ 任选的结合来形成 5-, 6- 或者 7- 元环和 / 或 5-, 6- 或者 7- 元杂环, 该杂环含有至少一种选自 N, P, O 和 S 的原子, 和 / 或该有机基团 $R^{II12}-R^{II16}$ 是未取代的或者用卤素例如氟, 氯或者溴取代的。此外, $R^{II12}-R^{II16}$ 还可以是氨基 NR^{II9}_2 或者 $N(SiR^{II8}_3)_2$, 烷氧基或者芳氧基 OR^{II9} , 例如二甲基氨基, N- 吡咯烷基, 皮考啉基, 甲氧基, 乙氧基或者异丙氧基或者卤素例如氟, 氯或者溴。有机硅取代基 SiR^{II8}_3 中可能的基团 R^{II8} 是与上述式 (II) 中相同的碳有机基团。

[0121] 优选的基团 R^{II12}, R^{II16} 是甲基, 三氟甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 叔丁基, 正戊基, 正己基, 正庚基, 正辛基, 乙烯基, 烯丙基, 苄基, 苯基, 氟, 氯和溴。特别的, R^{II12} 每个是 C_1-C_{22} - 烷基, 其还可以用卤素取代, 特别是 C_1-C_{22} - 正烷基, 其还可以用卤素取代, 例如甲基, 三氟甲基, 乙基, 正丙基, 正丁基, 正戊基, 正己基, 正庚基, 正辛基, 乙烯基, 或者卤素例如氟, 氯或者溴, 并且 R^{II16} 每个是卤素例如氟, 氯或者溴。特别优选给出的是 R^{II12} 每个是 C_1-C_{22} - 烷基, 其还可以用卤素取代, 特别是 C_1-C_{22} - 正烷基, 其还可以用卤素取代, 例如甲基, 三氟甲基, 乙基, 正丙基, 正丁基, 正戊基, 正己基, 正庚基, 正辛基, 乙烯基, 并且 R^{II16} 每个是卤素例如氟, 氯或者溴。

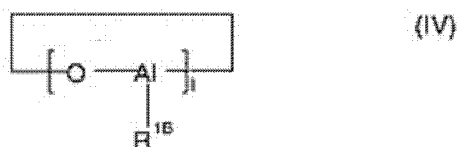
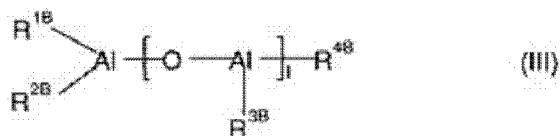
[0122] 优选的基团 $R^{II13}-R^{II15}$ 是氢, 甲基, 三氟甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 叔丁基, 正戊基, 正己基, 正庚基, 正辛基, 乙烯基, 烯丙基, 苄基, 苯基, 氟, 氯和溴, 特别是氢。特别优选的是 R^{II14} 每个是甲基, 三氟甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 叔丁基, 正戊基, 正己基, 正庚基, 正辛基, 乙烯基, 烯丙基, 苄基, 苯基, 氟, 氯或者溴, 并且 R^{II13} 和 R^{II15} 每个是氢。

[0123] 在最优选的实施方案中,基团 R^{II13} 和 R^{II15} 是相同, R^{II12} 是相同, R^{II14} 是相同,和 R^{II16} 是相同。

[0124] 作为助催化剂的合适的化合物是活化化合物,其能够与过渡金属络合物反应来将它们转化成催化活性或者更大活性的化合物。这样的活化化合物例如是烷基铝,未带电的强路易斯酸,具有路易斯酸阳离子的离子化合物或者含有 Brönsted 酸作为阳离子的离子化合物。对于活化至少两个活性催化剂化合物二者来说,可以使用相同种类的助催化剂或者可以使用不同的助催化剂。在茂金属和三齿铁络合物的情况中,烷基铝是特别优选的。

[0125] 特别有用的烷基铝是通式 (III) 或者 (IV) 的开链或者环烷基铝化合物

[0126]



[0127] 这里 R^{1B} – R^{4B} 每个彼此独立的是 C_1 – C_6 -烷基,优选甲基,乙基,丁基或者异丁基,并且 1 是 1–40,优选 4–25 的整数。

[0128] 特别有用的烷基铝化合物是甲基烷基铝 (MAO)。

[0129] 此外改性的烷基铝(在其中一些烃基已经用氢原子或者烷氧基,芳氧基,硅氧基或者酰胺基团替代)还可以用于替代式 (III) 或者 (IV) 的烷基铝化合物作为活化化合物。

[0130] 硼烷和环硼氧烷是特别有用的活化化合物,例如三烷基硼烷,三芳基硼烷或者三甲基环硼氧烷。特别优选给出的是使用带有至少两个全氟芳基的硼烷。更优选,使用选自下面的化合物:三苯基硼烷,三(4-氟苯基)硼烷,三(3,5-二氟苯基)硼烷,三(4-氟甲基苯基)硼烷,三(五氟苯基)硼烷,三(甲苯基)硼烷,三(3,5-二甲基苯基)硼烷,三(3,5-二氟苯基)硼烷或者三(3,4,5-三氟苯基)硼烷,最优选的活化化合物是三(五氟苯基)硼烷。还要具体提到的是具有全氟芳基的硼酸,例如 $(C_6F_5)_2BOH$ 。含有阴离子硼杂环的化合物(如在此引入作为参考的 W097 / 36937A1 所述),例如诸如二甲基苯胺硼酸苯或者三苯甲基硼酸苯也会适于作为活化化合物。

[0131] 另外合适的活化化合物列于 W000 / 31090A1 和 W099 / 06414A1 中,在此引入作为参考。

[0132] 优选的是制备带有载体的催化剂体系。第一活性催化剂化合物和它的活化化合物可以彼此独立的固定,例如连续的或者同时的。因此,载体成分可以首先与一种或多种活化化合物接触,或者该载体成分可以首先与第一活性催化剂化合物接触。在与载体混合之前,还可以和优选依靠一种或多种活化化合物对第一活性催化剂化合物进行预活化。

[0133] 该固定通常是在惰性溶剂中进行的,在固定后该溶剂能够通过过滤或者蒸发而除去。在单个方法步骤之后,可以将固体用合适的惰性溶剂例如脂肪族或者芳族烃清洗,并且干燥。但是,使用仍然湿的,带有载体的催化剂也是可能的。

[0134] 在一种优选的制备带有载体的催化剂体系的方法中,将至少一种式 (I) 的茂金属

与活化化合物在合适的溶剂中接触,随后与脱水的或者钝化载体材料混合。式(II)的铁络合物同样与至少一种活化化合物(优选 MAO)在合适的溶剂例如甲苯接触。以此方式所获得的制剂然后与固定的茂金属混合,其直接使用或者优选在溶剂蒸发掉后使用。所形成的带有载体的催化剂体系优选干燥来确保将全部或者大部分的溶剂从载体材料孔中除去。该带有载体的催化剂优选是作为自由流动的粉末而获得的。上述方法的工业应用的例子描述在 W096 / 00243A1, W098 / 40419A1 或者 W000 / 05277A1 中。

[0135] 茂金属优选的施用量是这样,即,在最终的催化剂体系中,茂金属的浓度是 1-200 μmol , 优选 5-100 μmol 和特别优选 10-70 μmol , 基于每克载体。铁络合物优选的施用量是这样,即,在最终的催化剂体系中,铁络合物中的铁的浓度是 0.1-20 μmol , 优选 0.5-10 μmol 和特别优选 1-7 μmol , 基于每克的载体。

[0136] 优选该活化和负载化步骤是在合适的溶剂中进行的。合适的溶剂是非质子溶剂,特别是烃例如具有 6-20 个碳原子的芳烃,例如甲苯,乙基苯或者二甲苯,或者具有 6-20 个碳原子的脂肪族烃,例如己烷例如正己烷或者异己烷,庚烷,辛烷或者十氢化萘或者不同烃的混合物。特别优选给出的是甲苯,己烷和庚烷及其混合物。该活化化合物优选存在于溶液中,优选存在于烃中。

[0137] 已经发现有利的是在完全混合之后和加入到载体成分中之前,用各自的活化化合物将每个活性催化剂成分活化 30 分钟-8 小时,特别优选 30 分钟-3 小时的时间。在下面,活化表示混合物中的活性催化剂化合物和活化化合物在给定的时间内彼此反应。该混合物优选在此期间进行搅拌。

[0138] 在上述方法中,本发明催化剂体系的两个活性催化剂成分的活化是在不同的温度进行的。温差至少是 15°C, 优选至少 20°C。第一活性催化剂成分的活化可以在 15-150°C 的温度, 优选在 40-120°C 的温度进行。在二茂钪和二茂锆的情况下, 优选的活化温度是 40-80°C。第二活性催化剂成分的活化可以在 0-135°C 的温度进行, 优选在 10-100°C 的温度进行。在优选的铁催化剂的情况下, 优选的活化温度是 10-30°C。

[0139] 本发明催化剂体系的活性能够以此方式明显提高。混合和活化可以在光存在下或者不存在下进行,这取决于该有机过渡金属化合物的光敏性。

[0140] 作为载体成分, 优选给出的是使用细微分散的载体, 其可以是任何有机或者无机固体。特别的, 该载体成分可以是多孔载体例如滑石, 片状硅酸盐例如蒙脱石, 云母, 无机氧化物或者细微分散的聚合物粉末(例如聚烯烃或者具有极性官能团的聚合物)。该载体是干燥的, 即, 它不悬浮于溶剂中, 并且残留水含量小于 5 重量%, 优选小于 2 重量%和特别优选小于 0.5 重量%, 基于潮湿的载体成分。

[0141] 无机载体的例子优选的包括二氧化硅, 氧化铝和元素钙, 铝, 硅, 镁或者钛的混合氧化物以及相应的氧化物混合物。其他无机氧化物(其能够单独使用或者与上述优选的氧化物载体组合使用)是例如 MgO , CaO , AlPO_4 , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 或者其混合物。其他优选的无机载体材料是无机卤化物例如 MgCl_2 或者碳酸盐例如 Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , 硫酸盐例如 Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BaSO_4 , 硝酸盐例如 KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 或者 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 。

[0142] 该无机载体可以进行热处理, 例如来除去吸收的水。这样的干燥处理通常在 50-1000°C, 优选 100-600°C 的温度进行, 并且 100-200°C 的干燥优选是在减压和/或惰性气氛(例如氮气)下进行的, 或者该无机载体可以在 200-1000°C 的温度煅烧(如果适当)

来产生期望的固体结构和 / 或来在表面上设定期望的 OH 浓度。该载体还可以使用常规的干燥剂例如烷基金属, 优选烷基铝, 氯代硅烷或者 SiCl_4 , 或者甲基烷基铝进行化学处理。用 NH_4SiF_6 或者其他氟化剂处理硅胶例如将导致硅胶表面氟化, 或者用含有氮-, 氟- 或者含硫- 的硅烷处理硅胶将导致相应的改性的硅胶表面。适当的处理方法描述在例如 W000 / 31090A1 中。

[0143] 还可以使用有机载体材料例如细微分散的聚烯烃粉末 (例如聚乙烯, 聚丙烯或者聚苯乙烯), 并且同样优选在使用前, 通过适当的净化和干燥操作来除去吸附的水份, 溶剂残留或者其他杂质。还可以使用官能化的聚合物载体, 例如基于聚苯乙烯, 聚乙烯, 聚丙烯或者聚丁烯的聚合物载体, 经由它的官能团例如铵或者羟基, 至少一种的催化剂成分能够固定。还可以使用聚合物共混物。

[0144] 特别优选给出的是使用硅胶作为固体载体成分, 因为可以由这种材料来制备这样的粒子, 该粒子的尺寸和结构使得它们特别适于作为烯烃聚合的载体。已经发现特别有用的是具体的喷涂干燥的硅胶, 其包含较小的粒子 (即, 初级粒子) 的球形聚集体。该硅胶在使用前可以干燥和 / 或煅烧。

[0145] 所用的硅胶通常是作为细微分散的粉末使用的, 其的平均粒径 D50 是 $5\text{--}200\ \mu\text{m}$, 优选 $10\text{--}150\ \mu\text{m}$, 特别优选 $15\text{--}100\ \mu\text{m}$ 和特别是 $20\text{--}70\ \mu\text{m}$, 并且通常的孔体积是 $0.1\text{--}10\text{cm}^3/\text{g}$, 优选 $0.2\text{--}5\text{cm}^3/\text{g}$, 比表面积是 $30\text{--}1000\text{m}^2/\text{g}$, 优选 $50\text{--}800\text{m}^2/\text{g}$ 和特别是 $100\text{--}600\text{m}^2/\text{g}$ 。适于本发明方法的典型的硅胶是市售的, 例如来自美国马里兰的 W. R. Grace&Co。

[0146] 该活性催化剂化合物优选的施用量是这样, 即, 使得活性催化剂化合物的合计浓度是 $1\text{--}200\ \mu\text{mol}$, 优选 $10\text{--}150\ \mu\text{mol}$ 和特别优选 $10\text{--}80\ \mu\text{mol}$, 基于每克的载体成分。

[0147] 该载体成分还可以在与步骤 A) 的混合物接触之前, 与有机金属化合物接触。优选的有机金属化合物是甲基锂, 乙基锂, 正丁基锂, 甲基氯化镁, 甲基溴化镁, 乙基氯化镁, 乙基溴化镁, 丁基氯化镁, 二甲基镁, 二乙基镁, 二丁基镁, 正丁基-正辛基镁, 正丁基-正庚基镁, 特别是正丁基-正辛基镁, 三-正己基铝, 三异丁基铝, 三-正丁基铝, 三乙基铝, 二甲基氯化铝, 二甲基氟化铝, 甲基铝二氯化, 甲基倍半氯化铝, 二乙基氯化铝和三甲基铝及其混合物。

[0148] 在第二活性催化剂成分负载化后, 将溶剂任选的完全或者部分除去。这产生了自由流动粉末形式的固体。该溶剂优选是部分除去的, 以使得残留水含量是 $0\text{--}60$ 重量%, 基于潮湿的催化剂, 优选 $1\text{--}50$ 重量%和特别优选 $1\text{--}20\%$, 基于潮湿的催化剂。以此方式获得的催化剂表现出非常好的粉末流动。残留水含量可以通过简单的方式, 通过计算催化剂的重量来评估, 假定全部的起始材料已经通过载体从溶剂中分离出去了, 并且将这种理论重量与催化剂的实际重量比较 (产率)。

[0149] 还可以将该催化剂体系首先与烯烃 (优选线性 $\text{C}_2\text{--}\text{C}_{10}\text{--}1$ - 链烯烃, 特别是乙烯或者丙烯) 预聚合, 然后将所形成的预聚的催化剂固体用于实际的聚合中。

[0150] 本发明的催化剂体系适于聚合烯烃, 特别是用于聚合烯烃, 即, 具有端双键的烃。合适的单体还包括官能化的烯属不饱和化合物例如丙烯醛, 丙烯酸或者甲基丙烯酸的酯或者酰胺衍生物, 例如丙烯酸酯, 甲基丙烯酸酯或者丙烯腈, 或者乙烯基酯, 例如乙酸乙烯酯。优选给出的是非极性烯烃化合物, 包括芳基取代的烯烃。特别优选的烯烃是线性或者支化

的 C_2-C_{12} -1-链烯烃,特别是线性 C_2-C_{10} -1-链烯烃例如乙烯,丙烯,1-丁烯,1-戊烯,1-己烯,1-庚烯,1-辛烯,1-癸烯或者支化的 C_2-C_{10} -1-链烯烃例如 4-甲基-1-戊烯,共轭的和非共轭的二烯例如 1,3-丁二烯,1,5-己二烯或者 1,7-辛二烯或者乙烯基芳族化合物例如苯乙烯或者取代的苯乙烯。还可以聚合不同烯烃的混合物。优选给出的是聚合至少一种选自下面的烯烃:乙烯,丙烯,1-丁烯,1-戊烯,1-己烯,1-庚烯,1-辛烯和 1-癸烯。

[0151] 合适的烯烃还包括这样的烯烃,在其中双键是环结构的一部分,其可以具有一种或多种环体系。例子是环戊烯,环己烯,降冰片烯,四环十二烷烯和甲基降冰片烯和二烯例如 5-亚乙基-2-降冰片烯,降冰片二烯或者乙基降冰片二烯。

[0152] 还可以聚合两个或者多种烯烃的混合物。具体的,本发明的催化剂体系能够用于聚合或者共聚乙烯或者丙烯。作为乙烯聚合的共聚单体,优选给出的是使用 C_3-C_8 -烯烃或者降冰片烯,特别是 1-丁烯,1-戊烯,1-己烯和 / 或 1-辛烯。优选给出的是使用含有至少 50mol% 的乙烯的单体混合物。丙烯聚合中优选的共聚单体是乙烯和 / 或丁烯。

[0153] 该聚合可以通过已知的方式,在本体,悬浮液,气相或者在超临界介质中,在用于烯烃聚合的常规反应器中进行。它可以分批进行或者在一种或多种阶段中连续进行。在管式反应器或者高压釜中的高压聚合方法,溶液方法,悬浮液方法,搅拌的气相方法或者气相流化床方法都是可能的。

[0154] 该聚合通常在 -60 到 350°C 的温度和 0.5-4000bar 的压力进行。平均驻留时间通常是 0.5-5 小时,优选 0.5-3 小时。用于进行该聚合的有利的压力和温度范围通常取决于聚合方法。在高压聚合方法的情况中,其通常在 1000-4000bar,特别是 2000-3500bar 的压力进行,通常还设定了高的聚合温度。用于这些高压聚合方法的有利的温度范围是 200-320°C,特别是 220-290°C。在低压聚合方法的情况中,通常设定这样的温度,其至少比聚合物的软化温度低几度。具体的,在这些聚合方法中所设定的温度是 50-180°C,优选 70-120°C。聚合温度通常是 -20 到 115°C,压力通常是 1-100bar。悬浮液的固含量通常是 10-80%。该聚合可以分批进行(例如在搅拌的高压釜中)或者连续进行(例如在管式反应器中,优选在循环反应器中)。特别优选给出的是使用 US-A3242150 和 US-A3248179 所述的 Phillips PF 方法。气相聚合通常在 30-125°C 进行。

[0155] 本发明所用的过渡金属络合物和它们存在于其中的催化剂体系还可以依靠组合的方法来生产,或者它们的聚合活性可以借助于这些组合方法来测试。

[0156] 本发明的方法能够制备烯烃的聚合物。本发明说明书中所用的术语“聚合”包括聚合和低聚二者,即,能够通过这种方法生产摩尔质量 M_w 为大约 56-10000000g / mol 的低聚物和聚合物。

[0157] 本发明的催化剂体系在烯烃聚合中产生了非常高的生产率,提供了将该催化剂体系计量到聚合反应器中的优点,并且在聚合物的催化剂残留方面产生了明显更少的问题。使用本发明的催化剂体系所制备的聚合物对于需要高产物纯度的应用来说是特别有用的。另外,本发明的催化剂体系甚至在相对低的烷基铝:有机过渡金属化合物摩尔比时也表现出非常好的活性。

实施例

[0158] 进行了下面的测试来表征该样品:

[0159] 比表面积的测量:通过根据 DIN66131 的氮吸附来进行;

[0160] 孔体积的测量:通过根据 DIN66133 的水银孔隙度计来进行;

[0161] D10, D50 和 D90 的测量:

[0162] 粒子的粒度分布是在异丙醇的分散体中,通过激光散射,使用来自英国 Malvern 的 Mastersizer X 来测量的。尺寸 D10, D50 和 D90 是直径的体积基百分值。D50 值同时是粒度分布的中值。

[0163] 残留水含量的测量:

[0164] 残留水含量是挥发物的含量,其获自在惰性气氛下,使用来自瑞士 Mettler-Toledo, Greifensee 的 Mettler LJ16 水份分析仪的测量。

[0165] 将所用的硅胶 XP0-2107(来自 Grace 的一种喷雾干燥的硅胶)在 600℃焙烤 6 小时。它的孔体积是 1.5ml / g,水含量小于 1 重量%。

[0166] 双(正丁基环戊二烯基)二氯化铪市售自 Crompton。

[0167] 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4-二氯-6-甲基苯基苯胺)二氯化铁是通过 Qian 等人, Organometallics 2003, 22, 4312-4321 的方法来制备的。这里,将 65.6g 的 2,6-二乙酰基吡啶(0.4mol), 170g 的 2,4-二氯-6-甲基苯胺(0.483mol), 32g 的硅胶类型 135 和 160g 的分子筛(4Å)在 80℃的 1500ml 甲苯中搅拌 5 小时,随后加入另外 32g 的硅胶类型 135 和 160g 的分子筛(4Å)。将该混合物在 80℃搅拌另外 8 小时,滤出不溶固体,用甲苯清洗两次。将固体从所形成的滤出液中蒸馏掉,将残留物与 200ml 甲醇混合,随后在 55℃搅拌 1 小时。过滤以此方式形成的悬浮液,将所获得的固体用甲醇清洗,除去溶剂。这产生了 95g 的 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4-二氯-6-甲基苯基苯胺),产率 47%。与氯化铁(II)的反应如 Qian 等人, Organometallics 2003, 22, 4312-4321 所述来进行。

[0168] 实施例 1

[0169] 将 234mg(516 μmol) 的双(正丁基环戊二烯基)二氯化铪和 13.5ml 的 MAO(4.6M 的甲苯溶液, 62.1mmol) 的混合物在 60℃搅拌 1 小时,随后在搅拌的同时加入到 8.6g 的预处理的载体材料中。将该混合物搅拌另外 1 小时。将该固体减压干燥,直到它自由流动,并且所计算的溶剂的残留水含量小于 5%。将 31.3mg(51.65 μmol) 的 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4-二氯-6-甲基苯基苯胺)二氯化铁和 1.3ml 的 MAO(4.6M 的甲苯溶液, 5.98mmol) 在另外 16ml 甲苯中的第二混合物(其已经事先在室温搅拌了 60 分钟)加入到通过这种方式所获得的固体中,将该混合物随后在室温搅拌另外 1 小时。所加入的溶液的总体积与载体孔体积的比例是 1.34,将该固体减压干燥,直到它自由流动为止,所计算的溶剂的残留含水量小于 5%。(Fe+Hf):Al=1:120)。这产生了 12.3g 的催化剂。

[0170] 对比例 C1

[0171] 将 32mg(52.8 μmol) 的 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4-二氯-6-甲基苯基苯胺)二氯化铁和 1.07ml 的 MAO(4.75M 的甲苯溶液, 6.44mmol) 的混合物在室温搅拌 1 小时,随后在搅拌的同时加入到 8.6g 的预处理的载体材料中,将该混合物室温搅拌另外 1 小时。将该固体减压干燥,直到它自由流动,并且所计算的溶剂的残留水含量小于 5%。将 241.6mg(532 μmol) 的双(正丁基环戊二烯基)二氯化铪和 14.6ml 的 MAO(4.6M 的甲苯溶液, 67.16mmol) 在另外 17ml 甲苯中的混合物(其已经事先在室温搅拌了 60 分钟)加入到通过这种方式所获得的固体中,将该混合物随后在室温搅拌另外 1 小时。所加入的溶液的

总体积与载体孔体积的比例是 0.85, 将该固体减压下干燥, 直到它自由流动为止, 所计算的溶剂的残留含水量小于 5%。((Fe+Hf):Al=1:120)。这产生了 12.8g 的催化剂。

[0172] 对比例 C2

[0173] 将 245.9mg (500 μ mol) 双(正丁基环戊二烯基)二氯化铪和 13ml MAO (4.6M 的甲苯溶液, 59.8mmol) 的混合物在 60°C 搅拌 1 小时, 随后在搅拌的同时加入到 8.6g 的预处理的载体材料中。将该混合物搅拌另外 1 小时。将该固体减压干燥, 直到它自由流动, 并且所计算的溶剂的残留水含量小于 5%。将 34.3mg (51.65 μ mol) 的 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4-二氯-6-甲基苯基苯胺)二氯化铁和 1.44ml MAO (4.6M 的甲苯溶液, 5.98mmol) 在另外 15ml 甲苯中的第二混合物(其已经事先在 60°C 搅拌了 60 分钟)加入到通过这种方式所获得的固体中, 将该混合物随后在室温搅拌另外 1 小时。将该固体减压下干燥, 直到它自由流动为止, 所计算的溶剂的残留含水量小于 5%。((Fe+Hf):Al=1:120)。这产生了 12.3g 的催化剂。

[0174] 聚合反应

[0175] 将 2ml 的三异丁基铝的庚烷溶液(对应于 75mg 的三异戊二烯基铝)加入到 1L 的高压釜中, 该高压釜已经填充了初始添加的 100g 的聚乙烯, 并且已经依靠氩气产生了惰性气氛, 最终加入表 1 所示的催化剂固体量。聚合是在 10bar (总压力=19bar) 的乙烯压力和 90°C 进行了 60min。通过排空该高压釜来停止聚合, 并且将产物通过底部阀门排出。显示该聚合的数据汇总在表 1 中。在聚合使用来自 C1 的催化剂的情况中, 在聚合停止后, 在计量设备中发现了聚合物的沉积物。

[0176] 表 1: 聚合结果

[0177]

实施例的催化剂	Cat. 的量[mg]	Prod.[g/g 的 Cat.h]
1	101	564
C1	108	322
C2	105	

[0178] 表中的缩写:

[0179] Prod.: 生产率, 单位为每克所用的催化剂所获得的聚合物的克数;

[0180] Cat.: 催化剂;