

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98810878. X

[51] Int. Cl.

C08F 4/70 (2006.01)

C07D 213/53 (2006.01)

C07F 15/02 (2006.01)

C07F 15/06 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1246341C

[22] 申请日 1998.9.2 [21] 申请号 98810878. X

[30] 优先权

[32] 1997. 9. 5 [33] GB [31] 9718775.1

[32] 1997. 10. 21 [33] GB [31] 9722104.8

[32] 1998. 3. 12 [33] GB [31] 9805336.6

[32] 1998. 3. 20 [33] GB [31] 9806106.2

[32] 1998. 3. 27 [33] GB [31] 9806661.6

[32] 1998. 5. 7 [33] GB [31] 9809598.7

[86] 国际申请 PCT/GB1998/002638 1998.9.2

[87] 国际公布 WO1999/012981 英 1999.3.18

[85] 进入国家阶段日期 2000.4.30

[71] 专利权人 英国石油化学品有限公司

地址 英国英格兰伦敦

[72] 发明人 G·J·P·布里托夫塞克

B·A·多雷尔 V·C·吉布森

B·S·金伯利 G·A·索兰

审查员 郑 君

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 王其灏

权利要求书 5 页 说明书 52 页

[54] 发明名称

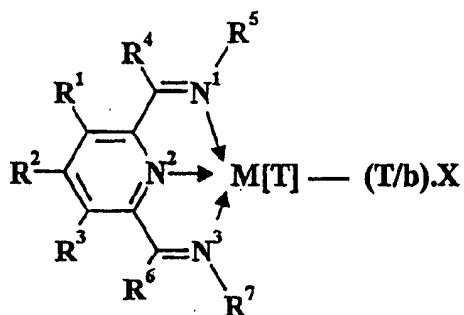
聚合催化剂

[57] 摘要

公开了 1-链烯的聚合有用的催化物体系, 其包含具有通式(B)描述的骨架单元的含氮过渡金属化合物, 其中 M 是 Fe [II]、Fe [III]、Ru [II]、Ru [III] 或 Ru [IV]; X 代表与过渡金属 M 以共价键或离子键键合的原子或基团; T 是过渡金属 M 的氧化态和 b 是 X 原子或基团的价; R¹、R²、R³、R⁴和 R⁶独立地选自氢、卤素、烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基; R⁵和 R⁷独立地选自氢、卤素、烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基。

1. 一种 1-链烯的聚合方法, 该方法包括, 在聚合条件下, 将单体链烯与聚合催化剂接触, 其中聚合催化剂含有

- 5 (1)下列通式 B 的含氮的过渡金属化合物, 和
(2)选自有机铝化合物和烷基硼化合物的活化量的活化剂化合物,



通式 B

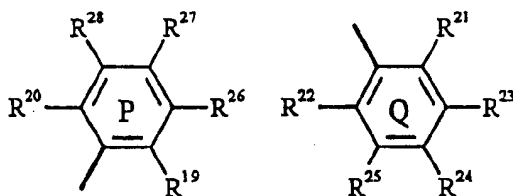
其中 M[T]是 Fe[II]、Fe[III]、Co[I]、Co[II]、Co[III]、Ru[II]、Ru[III]、Ru[IV]、Mn[I]、Mn[II]、Mn[III]或 Mn[IV]; X 代表与过渡金属 M 以共价键或离子键键合的原子或基团; T 是过渡金属 M 的氧化态和 b 是 X 原子或基团的价; R¹、R²、R³、R⁴和 R⁶独立地选自氢、卤素、烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基;

和 (1)

15 当 M 是 Ru 时, R⁵和 R⁷独立地选自氢、卤素、烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基; 和当任何两个或多个 R¹-R⁷是烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基时, 所说的两个或多个未连接或连接成一个或多个环状取代基,

或 (2)

当 M 是 Mn 或 Ru 时, 以下列基团 "P" 代表 R⁵和以基团 "Q" 代表 R⁷:



20

其中 R¹⁹至 R²⁸独立地选自氢、卤素、烷基、取代的烷基、杂烷基或

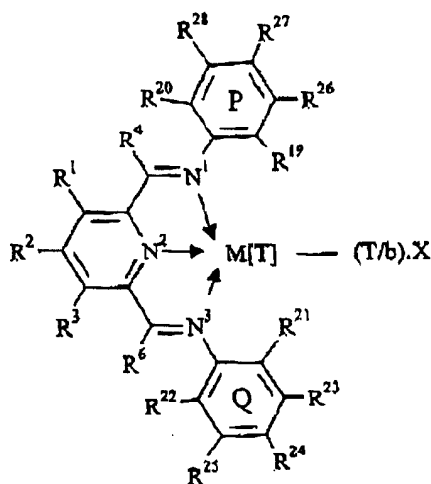
取代的杂烷基；当任何两个或多个 R^1-R^4 、 R^6 和 R^{19} 至 R^{28} 是烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基时，所说的两个或多个未连接或连接成一个或多个环状取代基；条件是当 P 和 Q 的环系都不形成聚合芳香稠环系部分时， R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 中至少一个是烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基，

或 (3)

当 M 是 Mn 或 Ru 时， R^5 基团的通式为 $-NR^{29}R^{30}$ 和 R^7 基团的通式为 $-NR^{31}R^{32}$ ，其中 $R^{29}-R^{32}$ 独立地选自氢、卤素、烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基；当任何两个或多个 R^1-R^4 、 R^6 和 R^9 至 R^{32} 是烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基时，所说的两个或多个未连接或连接成一个或多个环状取代基，

其中向聚合反应中通氢气，以控制制得的聚合物的平均分子量。

2. 权利要求 1 的方法，其中通式 B 化合物具有如下通式 Z:



通式 Z

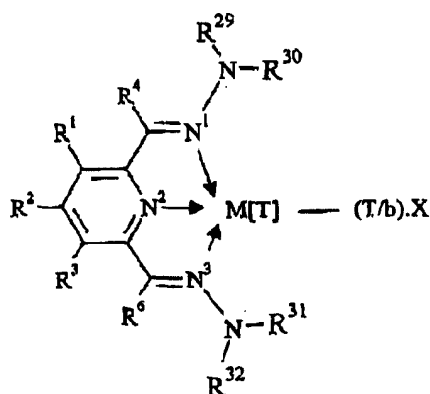
其中 M 是 Fe[II]、Fe[III]、Co[I]、Co[II]、Co[III]、Mn[I]、Mn[II]、Mn[III]、Mn[IV]、Ru[II]、Ru[III] 或 Ru[IV]；X 代表与过渡金属 M 以共价键或离子键键合的原子或基团；T 是过渡金属 M 的氧化态和 b 是 X 原子或基团的价； R^1-R^4 、 R^6 和 R^{19} 至 R^{28} 独立选自氢、卤素、烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基；当任何两个或多个 R^1-R^4 、 R^6 和 R^9 至 R^{28} 是烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基时，所说的两个或多个未连接或连接成一个或多个环状取代基；条件是当 P 和 Q 的环系都不形成聚合芳香稠环系部分时， R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 中至少一个是烷基、取代的

烃基、杂烃基或取代的杂烃基。

3. 权利要求 2 的方法, 其中 P 和 Q 的环系都不形成聚合芳香环系部分, 并且 R^{19} 和 R^{20} 中至少一个、 R^{21} 和 R^{22} 中至少一个选自烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基。

5 4. 权利要求 2 的方法, 其中 P 和 Q 的环系都不形成聚合芳香稠环系部分, 并且 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 都选自烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基。

5. 权利要求 1 的方法, 其中通式 B 化合物包含通式 T 的化合物:



10

通式 T

其中 $M[T]$ 是 $Fe[II]$ 、 $Fe[III]$ 、 $Co[I]$ 、 $Co[II]$ 、 $Co[III]$ 、 $Ru[II]$ 、 $Ru[III]$ 、 $Ru[IV]$ 、 $Mn[I]$ 、 $Mn[II]$ 、 $Mn[III]$ 或 $Mn[IV]$; X 代表与过渡金属 M 以共价键或离子键键合的原子或基团; T 是过渡金属 M 的氧化态和 b 是 X 原子或基团的价; R^1 – R^4 、 R^6 和 R^{29} 至 R^{32} 独立选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基; 当任何两个或多个 R^1 – R^4 、 R^6 和 R^{29} 至 R^{32} 是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基时, 所说的两个或多个未连接或连接成一个或多个环状取代基。

6. 权利要求 1–5 的任一方法, 其特征在于所说的催化剂载于载体材料上。

20 7. 权利要求 6 的方法, 其中所说的载体材料包含二氧化硅、氧化铝或氧化锆、或聚合物或预聚物。

8. 权利要求 6 或 7 的方法, 其中载体催化剂如下形成: 在挥发性烃惰性稀释剂中将定义的含氮的过渡金属化合物用铝氧烷处理, 使颗粒载体材料与产物成浆并蒸发挥发性稀释剂。

25 9. 权利要求 1–8 的任一方法, 其中 X 选自卤化物、硫酸盐、硝酸盐、

硫醇盐、硫代羧酸盐、 BF_4^- 、 PF_6^- 、氢化物、烃基氧化物、羧酸盐、烃基、取代的烃基和杂烃基。

10. 权利要求 1-9 的任一方法，其中 X 选自氯化物、溴化物、甲基、乙基、丙基、丁基、辛基、癸基、苯基、苄基、甲醇盐、乙醇盐、异丙醇盐、5 甲苯磺酸盐、三氟甲磺酸盐、甲酸盐、乙酸盐、酚盐和苯甲酸盐。

11. 权利要求 1-10 的任一方法，其中有机铝化合物是三烷基铝化合物。

12. 权利要求 1-11 的任一方法，其中有机铝化合物是铝氧烷。

13. 权利要求 1-10 的任一方法，其中烃基硼化合物选自二甲基苯基铵四(苯基)硼酸盐、三苯甲基四(苯基)硼酸盐、三苯基硼、二甲基苯基铵四(五氟苯基)硼酸盐、四[(双-3,5-三氟甲基)苯基]硼酸钠、 $\text{H}^+(\text{OEt}_2)$ [(双-3,5-三氟甲基)苯基]硼酸盐、三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐和三(五氟苯基)硼。

14. 权利要求 1-13 的任一方法，其中催化剂还包含(3)中性路易斯碱。

15. 权利要求 14 的方法，其中中性路易斯碱是叔胺或芳酯。

16. 权利要求 1-15 的任一方法，其中单体是乙烯、丙烯、丁烯、己烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯腈、乙酸乙烯酯或苯乙烯。

17. 权利要求 1-15 的任一方法，其中乙烯与选自丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基戊烯-1 和辛烯的其它 1-链烯共聚合。

18. 权利要求 1-17 的任一方法，其中聚合温度为 50-120℃，压力为 100-500kPa (10-50 巴)。

19. 权利要求 1-18 的任一方法，其中聚合条件是溶液相、浆液相或气相聚合。

20. 权利要求 1-19 的任一方法，其中聚合反应是在气相流化床的条件下进行。

21. 权利要求 20 的方法，其中挥发性液体在流化床中液体挥发物吸收来自流化床的额外聚合热的条件下被加进流化床。

22. 权利要求 21 的方法，其中挥发性液体在热交换器中冷凝。

23. 权利要求 21 的方法，其中所说的挥发性液体从循环气中分离。

24. 权利要求 21 的方法，其中所说的挥发性液体被喷入流化床。

25. 权利要求 21 的方法，其中所说的挥发性液体与循环气一起循环

入流化床。

26. 权利要求 20-25 的任一方法，其中流化床的流化气含惰性气体。

27. 权利要求 26 的方法，其中惰性气体包括氮气或戊烷。

28. 权利要求 1-27 的任一方法，其中催化剂或用于形成催化剂的一种或多种组分，以液体形式导入聚合反应区中，并且含这些组分的液体以细小液滴的形式喷入聚合反应区中。

聚合催化剂

本发明涉及过渡金属基的聚合催化剂和它们在烯烃聚合和共聚合
5 中的用途。

对聚合 1-链烯例如乙烯使用某些过渡金属化合物在先有技术中
已经被很好的确立。使用齐格勒-纳塔催化剂，例如通过以有机金属
化合物如三乙基铝活化钛卤化物生产的催化剂对制造聚烯烃的工业
方法是基本的。在最近的二十年或三十年中，技术的进展导致了齐格
10 勒-纳塔催化剂的进展，它具有很高的活性，使得可以通过工业聚合
方法直接生产含有非常低浓度残余催化剂的烯烃聚合物和共聚物。在
生产的聚合物中的残余催化剂的量非常少，对于大多数商业应用不必
分离和除去残余催化剂。此方法可以通过在气相中或在液态烃稀释液
的溶液或悬浮液中聚合单体进行。单体的聚合可以在气相中进行（“气
15 相法”），例如通过含有气态单体的气流在聚合条件下流化含靶聚烯
烃粉末和所需催化剂颗粒的流化床。在所谓的“溶液法”中，（共）
聚合是通过将单体引入在液态烃稀释剂中的催化剂溶液或悬浮液中
进行，在使制得的聚烯烃在烃稀释剂中形成溶液的温度和压力的条件
下进行。在“浆液法”中，温度、压力和稀释剂的选择应使制得的聚
20 烯烃在液态烃稀释剂中形成悬浮液。这些方法一般在相对低压（例如
10-50 巴）和低温（例如 50-150℃）下进行。

商品聚乙烯是以多种不同类型和等级工业生产出来的。以过渡金
属基催化剂催化的乙烯均聚导致所谓“高密度”级的聚乙烯。这些聚
合物有相对高的硬度和用于制造固有刚性大的物品。乙烯与高 1-链烯
25 （例如丁烯、己烯或辛烯）的共聚合在商业上用于提供多种不同密度
和其他不同的物理特性的共聚物。特别重要的共聚物通过使用过
渡金属基催化剂将乙烯与高 1-链烯共聚合制备，这些共聚物密度的范
围是 0.91-0.93。这些共聚物一般在文献中称作“线性低密度聚乙
烯”，其在许多方面类似于通过乙烯的高压游离基催化聚合制备的所
30 谓“低密度”聚乙烯。此聚合物和共聚物广泛地用于柔性吹制膜的制
造中。

近年来，某些金属茂催化剂（例如 alumoxane 活化的双环戊二烯

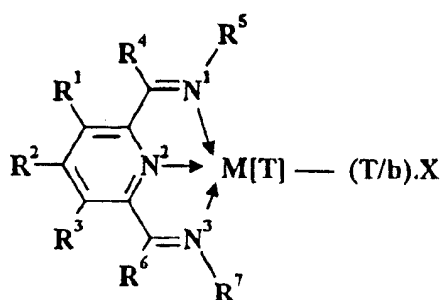
基二氯化锆)提供潜在高活性的催化剂。但是,此类型的金属茂催化剂具有一些缺点,例如当与商业可获得的单体、稀释剂和过程气流一起使用时,对杂质的高敏感性,需要使用大量的昂贵的 alumoxane 来获得高活性和很难将催化剂加到适合的载体上。

- 5 公开于 1998 年 6 月 25 日的专利申请 W098/27124 公开, 乙烯可以通过与选自 2,6-吡啶甲醛脱双(亚胺)和 2,6-二酰基吡啶双(亚胺)的某些铁或钴的络合物接触而聚合。

10 本发明的主题是提供适合于单体聚合例如烯烃和特别是乙烯的聚合或乙烯与高 1-链烯的共聚合的新催化剂。本发明进一步的主题是提供烯烃聚合的改进方法,特别是通过乙烯聚合或乙烯与高 1-链烯的共聚合提供可控制分子量的均聚物或共聚物。例如,使用本发明的催化剂可以制得多种聚烯烃,例如液态聚烯烃、低聚物、树脂状聚烯烃或粘性聚烯烃,适于制造柔性膜的固体聚烯烃和有高硬度的固体聚烯烃。

- 15 本发明提供的聚合催化剂含

- (1)下列通式 B 的含氮的过渡金属化合物,和
(2)选自有机铝化合物和烷基硼化合物的活化量的活化剂化合物,



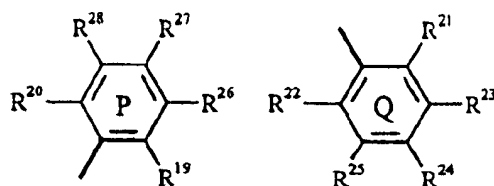
通式 B

- 20 其中 M[T]是 Fe[II]、Fe[III]、Co[I]、Co[II]、Co[III]、Ru[II]、Ru[III]、Ru[IV]、Mn[I]、Mn[II]、Mn[III]或 Mn[IV]; X 代表与过渡金属 M 以共价键或离子键键合的原子或基团; T 是过渡金属 M 的氧化态和 b 是 X 原子或基团的价; R¹、R²、R³、R⁴和 R⁶独立地选自氢、卤素、烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基;
- 25 和 (1)

当 M 是 Fe、Co 或 Ru 时, R^5 和 R^7 独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基; 和当任何两个或多个 R^1 - R^7 是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基时, 所说的两个或多个可以连接成一个或多个环状取代基,

5 或 (2)

当 M 是 Fe、Co、Mn 或 Ru 时, 以下列基团 “P” 代表的 R^5 和以基团 “Q” 代表的 R^7 是如下:



10 其中 R^{19} 至 R^{28} 独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基; 当任何两个或多个 R^1 - R^4 、 R^6 和 R^{19} 至 R^{28} 是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基时, 所说的两个或多个可以连接成一个或多个环状取代基; 条件是当 P 和 Q 环系都不形成聚合芳香稠环系部分时, R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 中至少一个是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基,

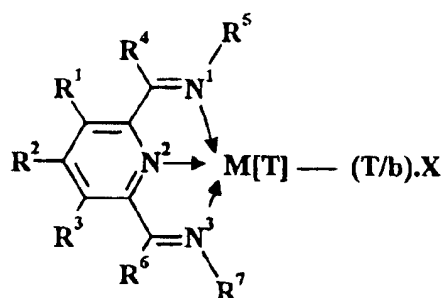
15 或 (3)

当 M 是 Fe、Co、Mn 或 Ru 时, R^5 是通式为 $-NR^{29}R^{30}$ 基团和 R^7 是通式为 $-NR^{31}R^{32}$ 基团, 其中 R^{29} - R^{32} 独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基; 当任何两个或多个 R^1 - R^4 、 R^6 和 R^{29} 至 R^{32} 是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基时, 所说的两个或多个可以连接成一个或多个环状取代基。

因此, 本发明的一个实施方案提供的聚合催化剂含

- (1) 含通式 B 所描述的骨架单元的含氮过渡金属化合物, 和
- (2) 选自有机铝化合物和烃基硼化合物的活化量的活化剂化合物,

25



通式 B

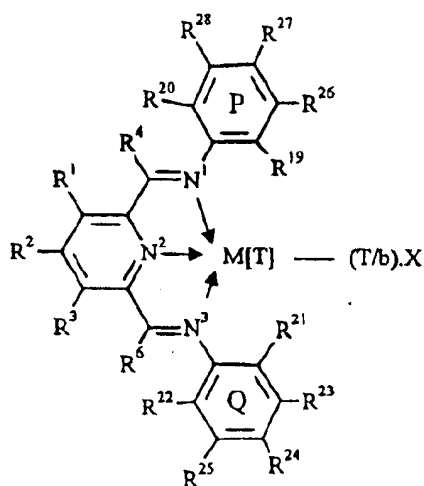
其中 M 是 Fe[II]、Fe[III]、Ru[II]、Ru[III] 或 Ru[IV]；X 代表与过渡金属 M 以共价键或离子键键合的原子或基团；T 是过渡金属 M 的氧化态和 b 是 X 原子或基团的价；R¹、R²、R³、R⁴ 和 R⁶ 独立地选自氢、卤素、烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基；R⁵ 和 R⁷ 独立地选自氢、卤素、烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基。

当任何两个或多个 R¹-R⁷ 是烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基时，所说的两个或多个可以连接成一个或多个环状取代基。

10 本发明进一步优选的实施方案提供的聚合催化剂含

(1) 通式 Z 的含氮过渡金属化合物，和

(2) 选自有机铝化合物和烷基硼化合物的活化量的活化剂化合物，



通式 Z

15 其中 M 是 Fe[II]、Fe[III]、Co[I]、Co[II]、Co[III]、Mn[I]、

Mn[II]、Mn[III]、Mn[IV]、Ru[II]、Ru[III]或 Ru[IV]; X 代表与过渡金属 M 以共价键或离子键键合的原子或基团; T 是过渡金属 M 的氧化态和 b 是 X 原子或基团的价; R^1 - R^4 、 R^6 和 R^{19} - R^{28} 独立地选自氢、卤素、烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基; 当任何两个或多个 R^1 - R^4 、 R^6 和 R^{19} - R^{28} 是烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基时, 所说的两个或多个可以连接成一个或多个环状取代基; 条件是当 P 和 Q 环系都不形成聚合芳香稠环系部分时, R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 中至少一个是烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基。在本发明的特殊方面, 当 P 和 Q 环系都不形成聚合芳香环系部分时, 优选至少 R^{19} 和 R^{20} 之一和 R^{21} 和 R^{22} 之一选自烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基。在本发明的优选实施方案中, 当环系 P 和 Q 都不形成聚合芳香稠环系部分时, R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 是烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基。

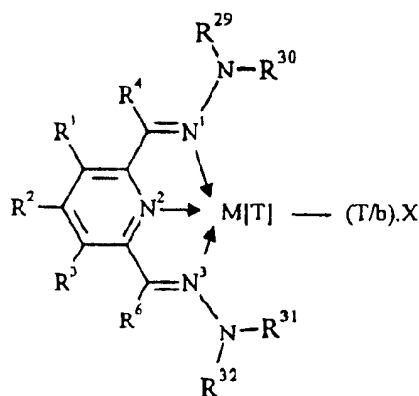
根据上文的限制条件, 考虑通式 Z 中的 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} , 在本发明的通式 B 和通式 Z 描述的化合物中的 R^1 - R^4 、 R^6 和 R^{19} - R^{28} 独立地优选自氢和 C_1 - C_8 烷基, 例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正己基和正辛基。在通式 B 中, R^5 和 R^7 独立地优选自取代的或未取代的脂环、杂环或芳基, 例如苯基、1-萘基、2-萘基、2-甲基苯基、2-乙基苯基、2,6-二异丙基苯基、2,3-二异丙基苯基、2,4-二异丙基苯基、2,6-二正丁基苯基、2,6-二甲基苯基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2-叔丁基苯基、2,6-二苯基苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-三氟甲基苯基、4-溴-2,6-二甲基苯基、3,5-二氯 2,6-二乙基苯基和 2,6 双(2,6-二甲基苯基)苯基、环己基和吡啶基。

通式 Z 中 P 和 Q 环系统优选独立地为 2,6-烷基苯基或稠合环芳烃基, 例如 1-萘基、2-萘基、1-菲基和 8-喹啉基。

本发明另一实施方案提供的聚合催化剂含

(1) 通式 T 的含氮过渡金属化合物, 和

(2) 选自有机铝化合物和烷基硼化合物的活化量的活化剂化合物,



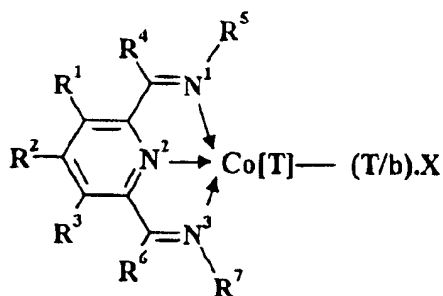
通式 T

其中 M 是 Fe[II]、Fe[III]、Co[I]、Co[II]、Co[III]、Mn[I]、Mn[II]、Mn[III]、Mn[IV]、Ru[II]、Ru[III] 或 Ru[IV]；X 代表与过渡金属 M 以共价键或离子键键合的原子或基团；T 是过渡金属 M 的氧化态和 b 是 X 原子或基团的价； R^1 - R^4 、 R^6 和 R^{29} - R^{32} 独立地选自氢、卤素、烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基；当任何两个或多个 R^1 - R^4 、 R^6 和 R^{29} - R^{32} 是烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基时，所说的两个或多个可以连接成一个或多个环状取代基。

10 本发明另一实施方案提供的聚合催化剂含

(1) 通式 W 的含氮过渡金属化合物, 和

(2)选自有机铝化合物和烷基硼化合物的活化量的活化剂化合物,



通式 W

15 其中 X 代表与钴原子以共价键或离子键键合的原子或基团; T 是钴原子的氧化态其可以是 Co[I]、Co[II]、Co[III]和 b 是 X 原子或

基团的价； R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 独立地选自氢、卤素、烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基；和当任何两个或多个 R^1 - R^7 是烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基时，所说的两个或多个可以连接成一个或多个环状取代基。

- 5 在本发明的催化剂中，在含氮络合物中的过渡金属 M 优选为 Fe(II) 或 Co(II)。

N^1 、 N^2 和 N^3 的每个氮原子与过渡金属 M 通过“配价”键结合，即通过从氮原子给予孤对电子形成键。每个氮原子的其它键是通过氮原子和有机配位体共用电子形成共价键，如上述解释过渡金属络合物所定义的通式所示。

10 通式 B、Z、T 和 W 化合物中 X 代表的原子或基团可以选自例如卤化物、硫酸盐、硝酸盐、硫醇盐、硫代羧酸盐、 BF_4^- 、 PF_6^- 、氢化物、烷基氧化物、羧酸盐、烷基、取代的烷基和杂烷基。此原子或基团的例子是氯化物、溴化物、甲基、乙基、丙基、丁基、辛基、癸基、苯基、苄基、甲醇盐、乙醇盐、异丙醇盐、甲苯磺酸盐、三氟甲磺酸盐 (triflate)、甲酸盐、乙酸盐、酚盐和苯甲酸盐。通式 B、Z、T 和 W 化合物中 X 代表的原子或基团的优选例子是卤化物例如氯化物、溴化物；氢化物；烷基氧化物例如甲醇盐、乙醇盐、异丙醇盐、苯酚盐；羧酸盐例如甲酸盐、乙酸盐、苯甲酸盐；烷基例如甲基、乙基、丙基、丁基、辛基、癸基、苯基、苄基；取代的烷基；杂烷基；甲苯磺酸盐和三氟磺酸盐。优选 X 选自卤化物、氢化物和烷基。特别优选氯化物。

20 以下为含氮过渡金属络合物的实例，它们可用作本发明的催化剂：

- 2, 6-二乙酰基吡啶双(2, 6-二异丙基缩苯胺)FeCl₂
25 2, 6-二乙酰基吡啶(2, 6-二异丙基缩苯胺)MnCl₂
2, 6-二乙酰基吡啶(2, 6-二异丙基缩苯胺)CoCl₂
2, 6-二乙酰基吡啶双(2-叔丁基缩苯胺)FeCl₂
2, 6-二乙酰基吡啶双(2, 3-二甲基缩苯胺)FeCl₂
2, 6-二乙酰基吡啶双(2-甲基缩苯胺)FeCl₂
30 2, 6-二乙酰基吡啶双(2, 4-二甲基缩苯胺)FeCl₂
2, 6-二乙酰基吡啶双(2, 6-二甲基缩苯胺)FeCl₂
2, 6-二乙酰基吡啶双(2, 4, 6 三甲基缩苯胺)FeCl₂

- 2, 6-二醛二亚胺吡啶双(2, 6-二甲基缩苯胺) FeCl_2
 2, 6-二醛二亚胺吡啶双(2, 6-二乙基缩苯胺) FeCl_2
 2, 6-二醛二亚胺吡啶双(2, 6-二异丙基缩苯胺) FeCl_2
 2, 6-二醛二亚胺吡啶双(1-萘缩苯胺(naphthyl)) FeCl_2 和
 5 2, 6-双(1, 1-二苯胺)吡啶 FeCl_2 。

本发明优选的络合物是 2, 6-二乙酰基吡啶双(2, 4, 6 三甲基缩苯胺) FeCl_2 。

本发明催化剂的活化剂化合物适于选自有机铝化合物和烷基硼化合物。合适的有机铝化合物包括三烷基铝化合物, 例如三甲基铝、三
 10 乙基铝、三丁基铝、三正辛基铝、二氯化乙基铝、氯化二乙基铝和
 alumoxanes。alumoxanes 在本领域作为典型的低聚物是众所周知的, 其可以通过向烷基铝化合物例如三甲基铝中控制加水来制备。此化合物可以是线性的、环状的或它们的混合物。商业购得的
 alumoxanes 一般认为是线性和环状化合物的混合物。环状
 15 alumoxanes 可以用通式 $[\text{R}^{16}\text{AlO}]_s$ 表示, 线性的 alumoxanes 用通式
 $\text{R}^{17}(\text{R}^{18}\text{AlO})_s$, 其中 s 是约 2-50, 和其中 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 代表烷基, 优选
 C_1 - C_6 烷基, 例如甲基、乙基或丁基。

适合的烷基硼化合物的例子为二甲基苯基铵四(苯基)硼酸盐、三
 苯甲基四(苯基)硼酸盐、三苯基硼、二甲基苯基铵四(五氟苯基)硼酸
 20 盐、四[(双-3, 5-三氟甲基)苯基]硼酸钠、 $\text{H}^+(\text{OEt}_2)[(\text{双-3, 5-三氟甲}$
 基)苯基]硼酸盐、三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐和三(五氟苯基)硼。

在本发明催化剂的制备中, 选自有机铝化合物和烷基硼化合物的
 活性化合物的用量可以通过简单的试验来确定, 例如, 通过可以用来
 聚合少量单体的少量试验样品的制备和由此测定产生的催化剂的活
 25 性。通常发现, 对于通式 B、Z、T 或 W 化合物中每个 Fe、Co、Mn 或
 Ru 金属原子的用量足以提供 0.1-20000 原子, 优选 1-2000 原子的铝
 或硼。

在本发明通式 B 化合物中, M 优选为 $\text{Fe}[\text{II}]$ 。在本发明通式 Z 或
 通式 T 的化合物中, M 优选为 $\text{Fe}[\text{II}]$ 、 $\text{Mn}[\text{II}]$ 或 $\text{Co}[\text{II}]$ 。

30 本发明的另一方面提供一种聚合催化剂系统, 其包含(1)作为过渡
 金属化合物, 是具有通式 B、Z、T 或 W 的化合物, (2)选自有机铝和
 烷基硼化合物的活化量的活化剂化合物, 和(3)中性路易斯碱。

在本发明的另一方面，优选铁和钴化合物。优选的相关的活化剂化合物与上面本发明相关催化剂相同。中性路易斯碱是在齐格勒-纳塔催化剂聚合技术领域众所周知的。本发明适用的典型的中性路易斯碱的例子是不饱和烃，例如烯烃（除1-链烯）或炔烃，伯、仲和叔胺、酰胺、磷酰胺、膦、亚磷酸盐、醚、硫醚、腈、羰基化合物，例如酯、酮、醛、一氧化碳和二氧化碳、亚砷、砷和环硼氧烷。虽然1-链烯也可以作为中性路易斯碱，但考虑到本发明的目的，1-链烯被认为是单体或共聚用单体，而不是作为中性路易斯碱。但是，作为内烯烃的烯烃，例如2-丁烯和环己烯在本发明中作为中性路易斯碱。优选的路易斯碱是叔胺和芳酯，例如二甲基苯胺、二乙基苯胺、三丁基胺、苯甲酸乙酯和苯甲酸苄酯。在本发明的特定方面，催化剂体系的组分(1)、(2)和(3)可以同时聚集或以任何所需的顺序聚集。但是，如果组分(2)和(3)是相互作用强烈的化合物，例如，一起形成稳定的化合物，那么在导入最终确定的组分之前，优选先将组分(1)和(2)或组分(1)和(3)在最初步骤中聚集。优选在加入组分(2)之前将组分(1)和(3)接触。在本催化剂体系的制备中组分(1)和(2)的用量同上述本发明催化剂的相关描述的适用范围相同。中性路易斯碱的量[组分(3)]优选提供组分(1):组分(3)的范围为100:1-1:1000，最优选1:1-1:20。催化剂体系的组分(1)、(2)和(3)可以例如以在合适的稀释剂或溶剂（例如液态烃）中的悬浮液或溶液的形式聚集，或者，如果有至少一种组分为挥发物，则通过利用组分的蒸气聚集。这些组分可以任何所需的温度聚集。在室温下将组分混合一般令人满意。如果需要可以加热升温至120℃，得到更好的组分混合。优选在惰性气氛下（例如干燥的氮气）或真空下将组分(1)、(2)和(3)聚集。如果需要使用在载体材料上的催化剂（见下），这可以通过例如用含组分(1)、(2)和(3)的催化剂体系浸渍载体材料（优选其溶液），或通过一种或多种组分同时或顺序地加入到载体材料中来获得此载体催化剂。如果需要，载体材料本身可以具有中性路易斯碱的性质并可以用作或代替组分(3)。有中性路易斯碱性质的载体材料的例子是聚(氨基苯乙烯)或苯乙烯和氨基苯乙烯的共聚物（即乙烯苯胺）。

如果需要，本发明的催化剂可以含有一种以上的规定的过渡金属化合物。催化剂可以含有例如2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二异丙基缩

苯胺) FeCl_2 络合物和 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺) FeCl_2 络合物的混合物,或 2,6-二乙酰基吡啶(2,6-二异丙基缩苯胺) CoCl_2 和 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺) FeCl_2 的混合物。除了所说的一种或多种规定的过渡金属化合物外,本发明的催化

5 剂也可以包括一种或多种类型的过渡金属化合物或催化剂,例如在传统齐格勒-纳塔催化剂体系中用的过渡金属化合物类型,金属茂基催化剂或加热活性载体的氧化铬催化剂(例如飞利浦型催化剂)。

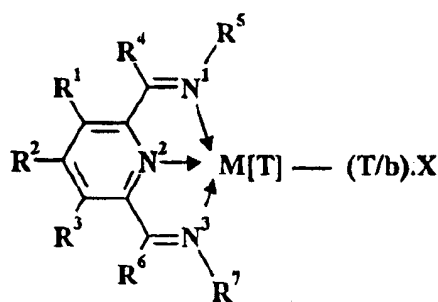
本发明的催化剂可以未载或载于载体材料上,例如二氧化硅、氧化铝或氧化锆或聚合物或预聚物,例如聚乙烯、聚苯乙烯或聚(氨基

10 苯乙烯)。

因此,本发明优选实施方案提供的聚合催化剂含

(1)下列通式 B 的含氮的过渡金属化合物,和

(2)选自有机铝化合物和烃基硼化合物的活化量的活化剂化合物,



通式 B

15

其中 M 是 $\text{Fe}[\text{II}]$ 、 $\text{Fe}[\text{III}]$ 、 $\text{Co}[\text{I}]$ 、 $\text{Co}[\text{II}]$ 、 $\text{Co}[\text{III}]$ 、 $\text{Ru}[\text{II}]$ 、 $\text{Ru}[\text{III}]$ 、 $\text{Ru}[\text{IV}]$ 、 $\text{Mn}[\text{I}]$ 、 $\text{Mn}[\text{II}]$ 、 $\text{Mn}[\text{III}]$ 或 $\text{Mn}[\text{IV}]$; X 代表与过渡金属 M 以共价键或离子键键合的原子或基团; T 是过渡金属 M 的氧化态和 b 是 X 原子或基团的价; R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^6 独立地选自氢、

20 卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基;

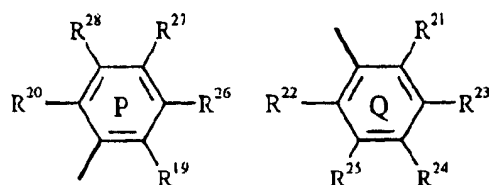
和 (1)

当 M 是 Fe、Co 或 Ru 时, R^5 和 R^7 独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基; 和当任何两个或多个 R^1 - R^7 是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基时,所说的两个或多个可以

25 连接成一个或多个环状取代基,

或 (2)

当 M 是 Fe、Co、Mn 或 Ru 时, 以基团 “P” 代表的 R^5 和以基团 “Q” 代表的 R^7 是:



5

其中 R^{19} 至 R^{28} 独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基; 当任何两个或多个 R^1 - R^4 、 R^6 和 R^{19} 至 R^{28} 是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基时, 所说的两个或多个可以连接成一个或多个环状取代基; 条件是当 P 和 Q 的环系都不形成聚合芳香稠环系部分时, R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 中至少一个是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基,

10

或 (3)

当 M 是 Fe、Co、Mn 或 Ru 时, R^5 基团的通式为 $-NR^{29}R^{30}$ 和 R^7 基团的通式为 $-NR^{31}R^{32}$, 其中 R^{29} - R^{32} 独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基; 当任何两个或多个 R^1 - R^4 、 R^6 和 R^{29} 至 R^{32} 是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基时, 所说的两个或多个可以连接成一个或多个环状取代基。

15

此催化剂的特征在于其载于载体材料上。

如果需要, 可以在载体材料的存在下就地形成催化剂, 或可以将载体材料同时地或顺序地与一种或多种催化剂组分预先浸渍或预混合。如果需要, 本发明的催化剂可以载于非均相催化剂上, 例如卤化镁载体齐格勒-纳塔催化剂, 飞利浦型 (氧化铬) 载体催化剂或载体金属茂催化剂。载体催化剂的制剂可以通过例如将本发明的过渡金属化合物以在合适的惰性稀释剂中的 alumoxane 处理获得, 例如挥发

20 载体材料颗粒与产物成浆并蒸发挥发性稀释剂。制得的载体催化剂优选自由流动的粉末形式。载体材料的用量可以在较宽范围内变化, 例如从 100000-1 克每克过渡金属中存在的金属。

20

25

本发明进一步提供 1-链烯聚合和共聚合的方法, 此方法包括在聚

合条件下，将链烯单体与本发明的聚合催化剂接触。

在本发明的聚合方法中，优选上述通式 B、T、W 或 Z 化合物的聚合催化剂。

5 聚合条件可以为，例如溶液相、浆液相或气相。如果需要，可以使用在高压/高温方法条件下使用催化剂以聚合乙烯，其中聚合材料是在超临界乙烯中的熔化物。优选聚合在气相流动床条件下进行。

浆液相聚合条件或气相聚合条件在高密度级的聚乙烯的生产中是特别有用的。这些方法中聚合条件可是批次、连续或半连续的。在浆液相方法和气相方法中，一般以固体颗粒的形式向聚合区域加催化剂。此固体可以是例如从含氮络合物和活化剂形成的未稀释的固体催化剂体系或可以是单独的固体络合物。对于后者，可将活化剂例如溶液分别或与固体络合物一起加到聚合区域中。在浆液聚合和气相聚合中使用的催化剂体系或催化剂体系的过渡金属络合物组分，优选载于材料上。最优选在加入聚合区域前将催化剂体系载于载体材料上。适合的载体材料是，例如二氧化硅、氧化铝或氧化锆、滑石、硅藻土或氧化镁。载体材料的浸渍可以通过常用技术进行，例如通过在合适的稀释剂或溶剂中形成催化剂组分的溶液或悬浮液，并同时使载体材料形成浆液。因此以催化剂浸渍后的载体材料可以通过例如过滤或蒸发技术从稀释剂中分离。

20 在浆液相聚合方法中的催化剂固体颗粒或载体催化剂，是以干燥粉末或以在聚合稀释剂中的浆液加入聚合区域中的。优选加入聚合区域的颗粒为在聚合稀释剂中的悬浮液。聚合区域可以是例如高压釜或类似的反应容器或连续的回路反应器，例如通过飞利浦方法在聚乙烯制造中众所周知的类型。当本发明的聚合方法是在浆液条件下进行时，聚合反应优选在 0℃ 以上进行，最优选在 15℃ 以上进行。在聚合稀释剂的存在下，聚合温度优选维持在聚合物开始变软或熔结的温度以下。如果温度超过后者，反应器会结垢。在规定的温度范围内调节聚合温度可以为控制聚合物的平均分子量提供有用的方法。另外控制分子量的有用方法是在氢气（作为链转移剂）的存在下进行聚合反应。一般来说，使用的氢浓度越高，得到的聚合物的平均分子量越低。

30 对于本发明的聚合方法，氢气一般是用来控制聚合物或共聚物的平均分子量。例如，在气相、浆液相或溶液相聚合条件下，使用氢

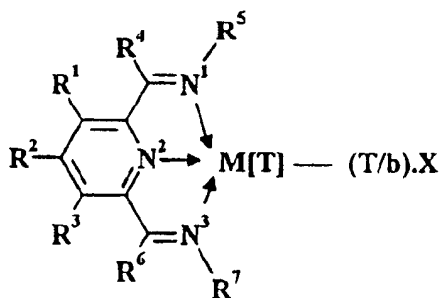
气可以减小制备的聚合物或共聚物的平均分子量。为得到所需的平均分子量，氢气的用量可以通过简单的“尝试与误差法”聚合试验来确定。

本发明方法提供的聚合物和共聚物，特别是乙烯聚合物有非常高的产率（基于每单位在催化剂体系中使用的含氮过渡金属络合物的重量的聚合物或共聚物的量）。这意味本发明的方法在商业方法中消耗相对少量的过渡金属络合物。也意味着当在聚合物回收条件下（无须催化剂分离步骤）进行本发明的聚合反应时，在聚合物中的剩余催化剂或其残余物（例如在大多数商业浆液和气相聚合方法中发生的），在制得的聚合物中过渡金属络合物的量可以非常少。以本发明的催化剂进行的实验显示，例如在浆液聚合条件下，乙烯的聚合可以得到含催化剂的聚乙烯产物颗粒，需以制得的聚乙烯稀释，其中过渡金属的浓度落入，例如 1ppm 或小于 1ppm（其中“ppm”的定义是每百万份重量聚合物中过渡金属的重量份）。因此，在聚合反应器中通过本发明方法制得的聚乙烯可以含有以聚乙烯稀释的催化剂，其中过渡金属含量是例如 1-0.0001ppm 范围，优选 1-0.001ppm。按本发明使用含有含氮的 Fe 络合物的催化剂，例如在浆液聚合中，可以获得聚乙烯粉末，其中 Fe 的浓度是例如每百万重量份聚乙烯 1.03-0.11 重量份铁。

在本发明聚合方法中使用的合适的单体是，例如乙烯、丙烯、丁烯、己烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯腈、乙酸乙烯酯和苯乙烯。均聚方法优选的单体是乙烯和丙烯。此催化剂也可以用于其它 1-链烯如丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基戊烯-1 和辛烯与乙烯共聚合。

因此本发明进一步提供包括将乙烯和一种或多种其它 1-链烯与催化剂接触的方法，此方法包括

- (1)下列通式 B 的含氮的过渡金属化合物，和
- (2)选自有机铝化合物和烷基硼化合物的活化量的活化剂化合物，



通式 B

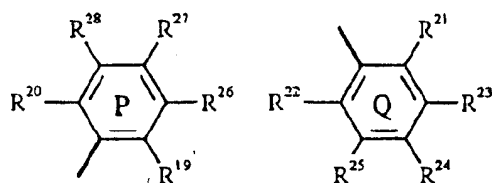
其中 M 是 Fe[II]、Fe[III]、Co[I]、Co[II]、Co[III]、Ru[II]、Ru[III]、Ru[IV]、Mn[I]、Mn[II]、Mn[III] 或 Mn[IV]；X 代表与过渡金属 M 以共价键或离子键键合的原子或基团；T 是过渡金属 M 的氧化态和 b 是 X 原子或基团的价；R¹、R²、R³、R⁴ 和 R⁶ 独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基；

和 (1)

当 M 是 Fe、Co 或 Ru 时，R⁵ 和 R⁷ 独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基；和当任何两个或多个 R¹-R⁷ 是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基时，所说的两个或多个可以连接成一个或多个环状取代基，

或 (2)

当 M 是 Fe、Co、Mn 或 Ru 时，以基团 “P” 代表 R⁵ 和以基团 “Q” 代表 R⁷：



其中 R¹⁹ 至 R²⁸ 独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基；当任何两个或多个 R¹-R⁴、R⁶ 和 R¹⁹ 至 R²⁸ 是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基时，所说的两个或多个可以连接成一个或多个环状取代基；条件是当 P 和 Q 的环系都不形成聚合芳香稠环系部分时，R¹⁹、R²⁰、R²¹ 和 R²² 中至少一个是烃基、取代的烃基、杂

烃基或取代的杂烃基,

或 (3)

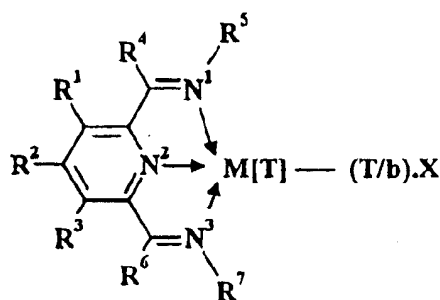
当 M 是 Fe、Co、Mn 或 Ru 时, R^5 基团的通式为 $-NR^{29}R^{30}$ 和 R^7 基团的通式为 $-NR^{31}R^{32}$, 其中 $R^{29}-R^{32}$ 独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基; 当任何两个或多个 R^1-R^4 、 R^6 和 R^{29} 至 R^{32} 是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基时, 所说的两个或多个可以连接成一个或多个环状取代基。

本发明的催化剂也可以用于其它单体物质例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯腈、乙酸乙烯酯和苯乙烯与乙烯的共聚合。

本发明的优选实施方案包括 1-链烯的聚合和共聚合方法, 该方法包括在聚合条件下, 将单体烯烃与含以下组分的聚合催化剂接触:

(1) 下列通式 B 的含氮的过渡金属化合物, 和

(2) 选自有机铝化合物和烃基硼化合物的活化量的活化剂化合物,



通式 B

其中 M 是 Fe[II]、Fe[III]、Co[I]、Co[II]、Co[III]、Ru[II]、Ru[III]、Ru[IV]、Mn[I]、Mn[II]、Mn[III] 或 Mn[IV]; X 代表与过渡金属 M 以共价键或离子键键合的原子或基团; T 是过渡金属 M 的氧化态和 b 是 X 原子或基团的价; R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^6 独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基;

和 (1)

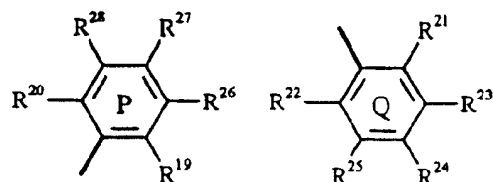
当 M 是 Fe、Co 或 Ru 时, R^5 和 R^7 独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基; 和当任何两个或多个 R^1-R^7 是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基时, 所说的两个或多个可以

连接成一个或多个环状取代基，

或 (2)

当 M 是 Fe、Co、Mn 或 Ru 时，以基团 “P” 代表 R^5 和以基团 “Q” 代表 R^7 ：

5



其中 R^{19} 至 R^{28} 独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基；当任何两个或多个 R^1 – R^4 、 R^6 和 R^{19} 至 R^{28} 是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基时，所说的两个或多个可以连接成一个或多个环状取代基；条件是当 P 和 Q 的环系都不形成聚合芳香稠环系部分时， R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 中至少一个是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基，

10

或 (3)

当 M 是 Fe、Co、Mn 或 Ru 时， R^5 基团的通式为 $-NR^{29}R^{30}$ 和 R^7 基团的通式为 $-NR^{31}R^{32}$ ，其中 R^{29} – R^{32} 独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基；当任何两个或多个 R^1 – R^4 、 R^6 和 R^{29} 至 R^{32} 是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基时，所说的两个或多个可以连接成一个或多个环状取代基。

15

此聚合方法的特征在于为气相聚合条件。

20

气相聚合法的操作方法是在本领域众所周知的。此方法一般涉及搅动（例如搅拌、振动或流化）催化剂床，或搅动含催化剂的靶聚合物床（即聚合物与在聚合方法中制得的所需聚合物有相同的或类似的物理性质），并将其加入至少部分在气相中的单体气流中，在此条件下至少部分单体与流动床中的催化剂接触而聚合。此床一般通过加入冷气（例如循环的气体单体）和/或挥发性液体（例如挥发性惰性烃或已被冷凝成液体的气态单体）来冷却。在气相中制得的和从气相方法分离的聚合物，在聚合区域中直接形成固体产物，不含液体或基本不含液体。如本领域技术人员熟知的那样，如允许在气相聚合方法的聚合

25

区域中进入任何液体，那么液体的量相对于聚合区域中聚合物的量是很少的。相反的，“溶液相”方法中形成的聚合物溶于溶剂，和“浆液相”方法中聚合物为在液体稀释剂中的悬浮液形式。

5 气相方法可以在批次、半批次或所谓的“连续”条件下操作。优选在将单体连续地循环至含聚合催化剂的搅拌的聚合区域中的条件下进行，补充单体以代替聚合后的单体，和从聚合区域以聚合物形成速度相适的速度连续地或间断地取出制得的聚合物，向聚合区域中加入新鲜的催化剂以代替在聚合区域中与制得的聚合物一起取出的催化剂。

10 在本发明气相聚合方法的优选实施方案中，气相聚合条件优选气相流化床聚合条件。

制造聚乙烯和乙烯共聚物的气相流化床方法的操作方法是本领域熟知的。此方法可以通过例如装备有支撑流化床的多孔分布板的垂直圆筒反应器进行。多孔分布板是用来分布通过流化床的进入流化气流的。
15 此流化气在流化床中循环，以便从流化床中除去聚合过程中产生的热并在流化床中加入单体。因此，流化气一般含有通常与一些惰性气体（例如氮气）结合的单体和任意地与作为分子量调节剂的氢结合。热的流化气从流化床的顶部放出，任意地通过减速区（可以为具有较大直径的圆筒反应器）和如果需要，用旋风除尘器或滤器从气流中除去细小固体颗粒。
20 将热气导入热交换器中以除去至少部分的聚合热。优选连续地或有规律地间隔的向流化床中加催化剂。在本方法开始时，流化床含有可流动聚合物优选其与靶聚合物相似。通过单体的聚合在流化床中连续生产聚合物。从流化床中连续地或有规律地间隔地放出聚合物以保持流化床在所需的高度。此方法一般在相对低压下进行，例如在 10-50 巴，和反应温度例如 50-120℃。流化床的温度保持在低于流化聚合物的熔结温度，以避免附聚问题。
25

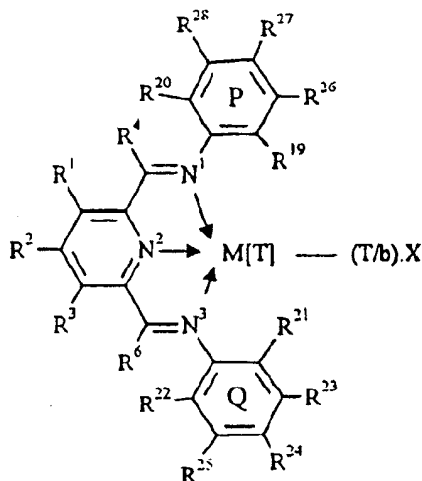
在烯烃聚合的气相流化床方法中，通过放热聚合反应放出的热一般通过上述的流化气流的方式从聚合区域（即流化床）除去。热反应器中的从流化床顶部防出的气体导入一个或多个热交换器，在那里气体被冷却。
30 冷却后的反应器气体与任何补充气一起再循环至流化床的底部。在本发明的气相流化床聚合方法中，需要通过向流化床中加挥发性液体来提供额外的流化床冷却（并借此改善本方法的时空产

率)，在此条件下流化床中的液体挥发可以通过“潜在的蒸发热”作用吸收来自流化床的额外的聚合热。当来自流化床的热循环气进入热交换器时，挥发性液体可以冷凝出来。在本发明的一实施方案中，挥发性液体从循环气中分离并分别地再导入流化床。因此，例如挥发性液体可以被分离并喷入流化床中。在本发明的另一实施方案中，挥发性液体与循环气一起循环回流化床。因此，挥发性液体可以被从反应器中放出的流化气冷凝并与循环气一起循环回流化床或可以从循环气中分离并喷回至流化床中。

在循环气流中冷凝液体的方法和将气体混合物和夹带的液体返回流化床的方法在 EP-A-0089691 和 EP-A-0241947 中描述。优选再将冷凝的液体导入流化床并用 US 5541270 的方法从循环气体中分离，这一教导合并入本说明书。

当在气相聚合条件下使用本发明的催化剂时，催化剂或形成催化剂的一个或多个组分可以例如以液体如在惰性液体稀释剂中的溶液形式导入聚合反应区中。因此，例如过渡金属组分或活化剂组分或两种组分都可以溶解在流体稀释剂中或在液体稀释剂中形成浆液并加到聚合区域中。在这些情况下，优选含这些组分的液体以细小液滴的形式喷到聚合区中。滴管的直径优选范围为 1-1000 微米。EP-A-0593083 的教导合并入本说明书，该文献揭示了将聚合催化剂导入气相聚合的方法。如果需要，EP-A-0593083 公开的方法可以适用于本发明的聚合方法。

本发明进一步提供一种新的含氮过渡金属化合物，其含通式 Z 骨架单元：



通式 Z

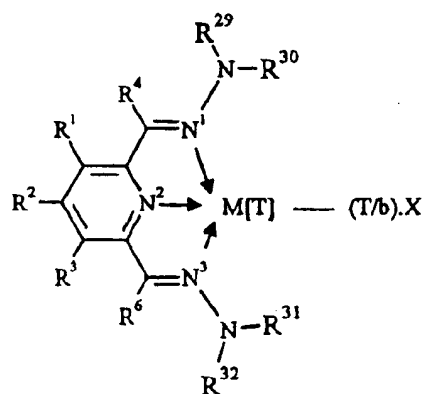
- 其中 M 是 Fe[II]、Fe[III]、Co[I]、Co[II]、Co[III]、Mn[I]、Mn[II]、Mn[III]、Mn[IV]、Ru[II]、Ru[III] 或 Ru[IV]；X 代表与过渡金属 M 以共价键或离子键键合的原子或基团；T 是过渡金属 M 的氧化态和 b 是 X 原子或基团的价；R¹-R⁴、R⁵ 和 R¹⁹-R²⁸ 独立地选自氢、卤素、烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基；当任何两个或多个 R¹-R⁴、R⁵ 和 R¹⁹-R²⁸ 是烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基时，所说的两个或多个可以连接成一个或多个环状取代基；条件是当 P 和 Q 的环系都不形成聚合芳香稠环系部分时，至少 R¹⁹、R²⁰、R²¹ 和 R²² 中一个是烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基。在本发明的特殊方面，当 P 和 Q 的环系都不形成聚合芳香环系部分时，优选至少 R¹⁹ 和 R²⁰ 之一和 R²¹ 和 R²² 之一选自烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基。在本发明的一个优选实施方案中，当环系 P 和 Q 都不形成聚合芳香稠环系部分时，R¹⁹、R²⁰、R²¹ 和 R²² 是烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基。

- 根据上文的限制条件，考虑通式 Z 中的 R¹⁹、R²⁰、R²¹ 和 R²²，在本发明的通式 B 和通式 Z 描述的化合物中的 R¹-R⁴、R⁵ 和 R¹⁹-R²⁸ 独立地优选自氢和 C₁-C₈ 烷基，例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正己基和正辛基。在通式 B 中，R⁵ 和 R⁷ 独立地优选自取代的或未取代的脂环、杂环或芳基，例如苯基、1-萘基、2-萘基、2-甲基苯基、2-乙基苯基、2,6-二异丙基苯基、2,3-二异丙基苯基、2,4-二异丙基苯基、2,6-二正丁基苯基、2,6-二甲基苯基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、

2-叔丁基苯基、2,6-二苯基苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-三氟甲基苯基、4-溴-2,6-二甲基苯基、3,5-二氯-2,6-二乙基苯基和2,6-双(2,6-二甲基苯基)苯基、环己基和吡啶基。

通式 Z 中 P 和 Q 环系统优选独立地为 2,6-烃基苯基或稠合环多芳基,例如 1-萘基、2-萘基、1-菲基和 8-喹啉基。

本发明的另一方面提供了含通式 T 骨架单元的新的含氮过渡金属化合物:



通式 T

其中 M 是 Fe[II]、Fe[III]、Co[I]、Co[II]、Co[III]、Mn[I]、Mn[II]、Mn[III]、Mn[IV]、Ru[II]、Ru[III]或 Ru[IV]; X 代表与过渡金属 M 以共价键或离子键键合的原子或基团; T 是过渡金属 M 的氧化态和 b 是 X 原子或基团的价; R¹-R⁴、R⁵和 R²⁹-R³²独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基; 当任何两个或多个 R¹-R⁴、R⁵和 R²⁹-R³²是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基时,所说的两个或多个可以连接成一个或多个环状取代基。

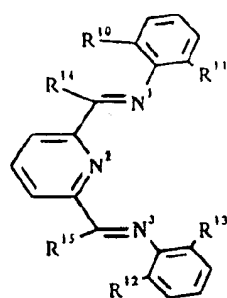
本发明的另一方面包括将上述定义的化合物作为 1-烯烃聚合或共聚合催化剂的用途。

以下为本发明新的含氮过渡金属络合物的实例:

2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二异丙基缩苯胺)FeCl₂
 2,6-二乙酰基吡啶(2,6-二异丙基缩苯胺)MnCl₂
 2,6-二乙酰基吡啶(2,6-二异丙基缩苯胺)CoCl₂
 2,6-二乙酰基吡啶双(2-叔丁基缩苯胺)FeCl₂

- 2, 6-二乙酰基吡啶双(2, 3-二甲基缩苯胺) FeCl_2
 2, 6-二乙酰基吡啶双(2-甲基缩苯胺) FeCl_2
 2, 6-二乙酰基吡啶双(2, 4-二甲基缩苯胺) FeCl_2
 2, 6-二乙酰基吡啶双(2, 6-二甲基缩苯胺) FeCl_2
 5. 2, 6-二乙酰基吡啶双(2, 4, 6 三甲基缩苯胺) FeCl_2
 2, 6-二醛二亚胺吡啶双(2, 6-二甲基缩苯胺) FeCl_2
 2, 6-二醛二亚胺吡啶双(2, 6-二乙基缩苯胺) FeCl_2
 2, 6-二醛二亚胺吡啶双(2, 6-二异丙基缩苯胺) FeCl_2
 2, 6-二醛二亚胺吡啶双(1-萘缩苯胺) FeCl_2 和
 10. 2, 6-双(1, 1-二苯胺)吡啶 FeCl_2 。
 优选 2, 6-二乙酰基吡啶双(2, 4, 6 三甲基缩苯胺) FeCl_2 。

本发明进一步提供了用来制造聚合催化剂的新化合物，其含有以下通式 E 的化合物：



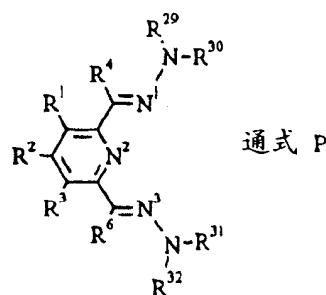
通式 E

15

其中 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 独立地选自 C_1 - C_{20} 烷基；和 R^{14} 、 R^{15} 和所有在通式 E 中的吡啶环和苯环上其余的环取代基独立地选自氢和 C_1 - C_{20} 烷基。

- 20 本发明的含氮过渡金属络合物制备中所用的配位体的生产是用惯用的合成有机化学。例如，在通式 B 中与过渡金属原子相连的所示类型的配位体可以通过例如取代的或未取代的 2, 6-二甲醛吡啶或 2, 6-乙酰基吡啶化合物(即有合适的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^6 取代基)与两分子当量的具有所需 R^5 和 R^7 取代基的二胺反应。

- 25 本发明进一步提供用来制造聚合催化剂的新的化合物，其含有以下通式 P 的化合物



其中 R^1 - R^4 、 R^6 和 R^{29} - R^{32} 独立地选自氢、卤素、烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基；当任何两个或多个 R^1 - R^4 、 R^6 和 R^{29} - R^{32} 是烷基、取代的烷基、杂烷基或取代的杂烷基时，所说的两个或多个可以连接成一个或多个环状取代基。优选 R^{29} - R^{32} 是烷基。最优选 R^{29} 和 R^{30} 中至少一个和 R^{31} 和 R^{32} 中至少一个是芳基，例如苯基、萘基或取代的苯基。通式 P 中所示类型的配位体可以通过熟知的方法制备，例如通过将取代的或未取代的 2,6-二(甲醛)吡啶或 2,6-酰基吡啶化合物(即有合适的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^6 取代基)与两分子当量的具有所需的 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 和 R^{32} 取代基的肼反应。

因此，例如在通式 B、Z、T、E 和 P 中说明的配位体，一般可以通过双(羰基)吡啶化合物和适合的胺或肼缩合反应制备。此反应可以通过例如酸如乙酸或对甲苯磺酸催化。此类型反应的进行，通常从反应区中除去通过羰基与 $-NH_2$ 基团反应而形成的水是有利的。用此类型反应制备配位体过程中，优选通过回流反应混合物与共沸形成的、水不混溶的液体来移去水，并在适合的回流头中(例如在迪安-斯达克头中)蒸馏来分离和除去水。适用于此目的的液体是例如烃，特别是芳烃例如甲苯或二甲苯。

通过以下实施例解释本发明。

实施例

实施例 1 显示为制备本发明催化剂用的铁化合物(见以下通式 D)的制备，实施例 2 显示为制备本发明催化剂用的锰化合物(见以下通式 J)的制备和实施例 3 显示制备本发明催化剂用的钴化合物(见以下通式 K)的制备。1.1-1.6、2.1、3.1 和 3.2 解释了按本发明的催

化剂和方法, 将这些化合物用作乙烯聚合中的催化剂。

在实施例中的所有对空气/湿度敏感物质的操作, 使用标准 Schlenk 管线技术在惯用的真空/惰性气氛(氮气)管线中进行, 或在惰性气氛的手套箱中进行。

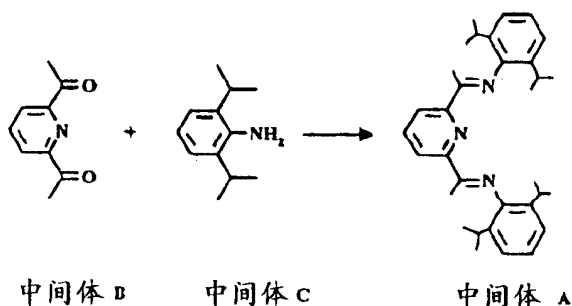
5 实施例 1

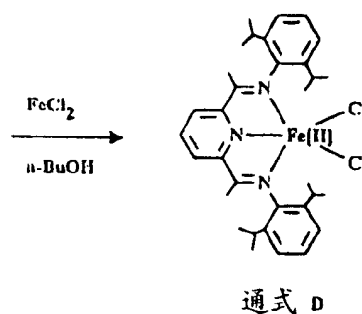
通过中间体 B[2, 6-二乙酰基吡啶]和中间体 C[2, 6-二异丙基苯胺]反应制备中间体 A[2, 6-二乙酰基吡啶双(2, 6-二异丙基缩苯胺)]。中间体 A 然后与在丁醇中的氯化亚铁反应, 得到通式 D 的化合物。

中间体 A 的制备

- 10 使用相关的制备方法 (E. C. Alyea 和 P. H. Merrell, Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem., 1974, 4, 535): 将 2, 6-二异丙基苯胺 (3.46ml, 18.4mmol) 滴加入 2, 6-二乙酰基吡啶 (1.50g, 9.2mmol) 的无水乙醇 (25ml) 溶液中 [2, 6-二异丙基苯胺和 2, 6-二乙酰基吡啶可从 Aldrich 购得, 前者在临用前新蒸馏]。加入几滴冰醋酸并将此溶
- 15 液回流 48 小时。将溶液浓缩至一半体积并冷却至 -78°C , 得到中间体 A, 为淡黄色结晶 (80%)。C₃₃H₄₃N₃ 计算值: C,

82.3; H, 8.9; N, 8.7; Found: C, 81.9; H, 8.5; 8.7%. FABMS: M^{+} (481). ¹H NMR (CDCl₃): 8.6-7.9[m, 3H, C₃H₃N], 7.2-6.9[m, 6H, C₆(CHMe₂)H₃], 2.73[sept, 4H, CHMe₂], 2.26[s, 6H, C₃H₃N(CMeNAr)₂] and 1.16[m, 24H, CHMe₂]. FABMS is fast atom bombardment mass spectrometry.





通式 D 化合物的制备

[2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二异丙基缩苯胺)FeCl₂]

- 5 将 FeCl₂ (0.24g; 1.89mmol) 溶解在 80℃ 的热正丁醇 (20ml) 中。在 80℃, 滴加入 2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二异丙基缩苯胺) (0.92g; 1.89mmol) 的正丁醇悬浮液。反应混合物变蓝。在 80℃ 搅拌 15 分钟后, 然后将反应冷却至室温。反应物体积减至几毫升, 向沉淀产物(蓝色粉末)中加入石油醚(40/60), 以 10ml 石油醚(40/60)
- 10 连续洗涤 3 次。产率为 0.93g (81%)。

质谱: m/z 607 [M]⁺, 572 [M-Cl]⁺, 482 [M-FeCl₂]⁺.

元素分析, 计算值: for C₃₃H₄₃N₃FeCl₂: C, 65.14; H, 7.12; N, 6.91.

实测值: C, 64.19; H, 6.90; N, 6.70.

实施例 1.1-1.6 聚合试验

- 在 1.1-1.6 中描述的聚合试验按下列方法进行。将通式 D 的催化
- 15 剂和助催化剂 (methylalumoxane-“MAO”) 加到 Schlenk 管中并溶解在甲苯 (40ml) 中。用乙烯吹洗试管并机械搅拌内容物和
- 在聚合过程中保持 1 巴的乙烯。半小时后, 通过加入氯化氢水溶液来终止聚合反应。将制得的聚乙烯固体过滤, 用甲醇洗涤和在 50℃ 的真空干燥箱中干燥。在 1.1 中, 通过分离甲苯层, MgSO₄ 干燥和蒸发溶剂, 从滤
- 20 液中回收甲苯可溶的聚乙烯。

聚合试验的结果概括在下表中。

从表中可以看出, 使用 methylalumoxane 作为助催化剂, 铁化合物催化剂提供乙烯聚合反应中的高活性, 但是使用二乙基氯化铝作为助催化剂 (1.4), 得到低活性。使用含全氟苯基硼化合物与三异丁

基铝的助催化剂得到适度地高活性。

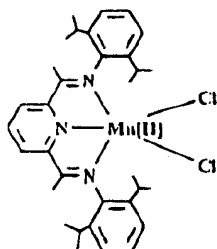
表					
实施例	催化剂 mmol	助催化剂/ 量(注1)	PE 固体	PE(可 溶 的)(注2)	活性 (注3)
1.1	0.05	MAO/400	12.0g	0.78g	480
1.2	0.025	MAO/400	8.0g	nd	640
1.3	0.025	MAO/400	9.7g	nd	780
1.4	0.025	DEAC/400	0.01g	0	低
1.5	0.025	见注4	3.5g	0	280
1.6	0.01	MAO/100	5.7g	nd	1130

注:

1. MAO 是 methylalumoxane (助催化剂)。DEAC 是二乙基氯化铝。
“量”的单位是基于铝原子的毫当量。除实施例 1.3 中的 MAO 是按 Gianetti, E.; Nicoletti, G. M.; Mazzocchi, R. 聚合物科学杂志: 部分 A; 聚合物化学 1985, 23, 2117-2133 提供的方法制备的, 其它的 MAO 是由 Aldrich 提供。
2. 从甲苯反应介质中回收。
3. 活性以 $\text{g mmol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ 表示 (每毫摩尔催化剂每小时每巴乙烯压力制得的聚合物的克数)。
4. 在 1.5 中, 助催化剂通过 1 毫当量三 (全氟苯基) 硼和 20 毫当量的三异丁基铝提供。

实施例 2

下式所示的锰 [II] 化合物被制备和在乙烯的聚合过程中试验催化活性。



通式 I

通式 J 的锰[II]化合物[(2,6-二乙酰基吡啶(2,6-二异丙基缩苯胺)MnCl₂)]的制备

将 MnCl₂ · 4H₂O(0.50g, 2.53mmol)和中间体 A(1.22g, 2.53mmol)的悬浮液在乙腈(50ml)中回流 12 小时, 得到橙色溶液。冷却至室温, 得到通式 J 的 Mn(II)化合物为橙色结晶; 产率 59%。微量分析证明为通式 J 的经验式。FAB 质谱显示最高峰对应的是 M⁺-Cl (571) 离子。
聚合试验-实施例 2.1

将在甲苯(0.50ml, 0.9mmol, 30 当量)中的 1.8M 二乙基氯化铝(DEAC)溶液通过注射器加入搅拌着的在甲苯(40ml)中的通式 J Mn(II)化合物(18mg, 0.03mmol)的悬浮液中。将制得的催化剂溶液在减压下脱气, 并以乙烯气回充。在反应 20 小时后, 将溶液向常压的乙烯开放并在 25℃ 剧烈搅拌。通过加入稀 HCl (约 40ml) 终止聚合, 然后搅拌 30 分钟使烷基铝残余物溶解。从反应物中过滤固态聚乙烯, 用酸化的甲醇溶液洗涤和在 40℃ 真空干燥过夜。产量 0.011g。活性为 0.2gmmol⁻¹hr⁻¹bar⁻¹。

实施例 3—通式 K 的 2,6-二乙酰基吡啶(2,6-二异丙基缩苯胺)CoCl₂ 的制备

将氯化钴(CoCl₂-0.057g; 0.44mmol)溶解在 80℃ 的热正丁醇(10ml)中。在 80℃ 滴加入在正丁醇中的中间体 A[2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二异丙基缩苯胺)](0.21g; 0.44mmol)的悬浮液。在 80℃ 搅拌 15 分钟后, 将制得的反应混合物冷却至室温。将反应物体积减少至几毫升并加入石油醚(40/60)沉淀产物。用 10ml 每份的石油醚(40/60)洗涤橄榄绿色的粉末状沉淀三次。钴络合物(通式 K-见下)的产量为 0.18g (理论值的 67%)。质谱显示 m/z 575[M-Cl]⁺, 538[M-2Cl]⁺。

聚合试验-实施例 3.1 和 3.2

除了催化剂是通式 K 化合物外, 按实施例 1 中描述的方法进行聚合试验。应用的 MAO (购自 Aldrich-产品目录号 40459-4) 为 10 重量%甲苯溶液。

从表中可以看出, 以 MAO 活化的通式 K 催化剂在乙烯聚合过程中有高活性。

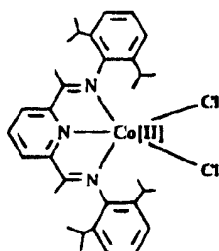
表				
实施例	催化剂 mmol	助 催 化 剂 / 量 (注 5)	PE 固体	活性 (注 6)
3.1	0.05	MAO/100	5.2g	207
3.2	0.01	MAO/100	2.3g	464

注:

5. “量”的单位是基于铝原子毫当量。

6. 活性以 $\text{g mmol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ 表示 (每毫摩尔催化剂每小时每巴乙烯压力制得的聚合物的克数)。

5



通式 K

实施例 4 至 9—铁络合物的制备

实施例 4

4.1—2,6-二乙酰基吡啶双(2-叔丁基缩苯胺)的制备

10 向 2,6-二乙酰基吡啶(0.54g;3.31mmol)的无水乙醇(20ml)溶液中加入 2-叔丁基苯胺(1.23g;2.5 当量)。加入 2 滴乙酸(冰醋酸)后,将溶液回流过夜。冷却至室温后,从乙醇中结晶出产物。过滤产物,用冷乙醇洗涤和在真空干燥箱(50℃)中干燥过夜。产率为 1.07g (76%)。¹H NMR (CDCl₃) 分析: 8.43, 7.93, 7.44, 7.21, 7.09, 6.56(m, 7H, ArH, pyrH), 2.43(s, 6H, N=CCH₃), 1.39(s, 18H, CCH₃)。

15

4.2—2,6-二乙酰基吡啶双(2-叔丁基缩苯胺)FeCl₂的制备

将 FeCl₂ (0.15g;1.18mmol)溶解在 80℃的热正丁醇(20ml)中。在 80℃滴加入在正丁醇中的 2,6-二乙酰基吡啶双(2-叔丁基缩苯胺) (0.5g;1.18mmol) 的悬浮液。反应混合物变为蓝色。在 80℃搅拌 15 分钟后,将反应混合物冷却至室温。将反应物体积减少至几毫升并加入乙醚沉淀产物,产物为蓝色粉末。接着用 10ml 乙醚洗涤三次。产量为 0.55g (85%)。质谱分析: m/z 551[M]⁺, 516[M-Cl]⁺, 426[M-FeCl₂]⁺。

20

实施例 5

5.1—2,6-二乙酰基吡啶双(2-甲基缩苯胺)的制备

除了以 2-甲基苯胺代替 2-叔丁基苯胺外, 按实施例 4.1 的方法进行反应。产量: 0.42g (33%) $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 分析: 8.48, (d, 2H, pyrH), 7.91, (t, 1H, pyrH), 7.28(m, 4H, ArH,), 7.10(m, 2H, ArH,), 6.75(m, 2H, ArH,), 2.42(s, 6H, $\text{N}=\text{CCH}_3$), 2.20(s, 6H, CH_3)。

5.2—2,6-二乙酰基吡啶双(2-甲基缩苯胺) FeCl_2 的制备

除了以 2,6-二乙酰基吡啶双(2-甲基缩苯胺)代替 2,6-二乙酰基吡啶双(2-叔丁基缩苯胺)外, 按实施例 4.2 的方法进行反应。产率为理论值的 77%。

质谱: m/z 467 $[\text{M}]^+$, 432 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ 。

实施例 6

6.1—2,6-二乙酰基吡啶双(2,3-二甲基缩苯胺)的制备

除了以 2,3-二甲基苯胺代替 2-叔丁基苯胺外, 按实施例 4.1 的方法进行反应。产率为理论值的 80%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 分析: 8.41, 7.89, 7.10, 6.94, 6.55(m, 9H, ArH, pyrH), 2.33(m, 6H, $\text{N}=\text{CCH}_3$, 6H, CCH_3), 2.05(s, 6H, CCH_3)。

质谱: m/z 369 $[\text{M}]^+$ 。

6.2—2,6-二乙酰基吡啶双(2,3-二甲基缩苯胺) FeCl_2 的制备

除了以 2,6-二乙酰基吡啶双(2,3-二甲基缩苯胺)代替 2,6-二乙酰基吡啶双(2-叔丁基缩苯胺)外, 按实施例 4.2 的方法进行反应。产率为理论值的 83%。

质谱: m/z 496 $[\text{M}]^+$, 461 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 425 $[\text{M}-\text{Cl}_2]^+$ 。

实施例 7

7.1—2,6-二乙酰基吡啶双(2,4-二甲基缩苯胺)的制备

除了以 2,4-二甲基苯胺代替 2-叔丁基苯胺外, 按实施例 4.1 的方法进行反应。产率为理论值的 75%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 分析: 8.41, 7.90, 7.05, 6.90, 6.55(m, 9H, ArH, pyrH), 2.36(m, 6H, $\text{N}=\text{CCH}_3$, 6H, CCH_3), 2.13(s, 6H, CCH_3)。

质谱: m/z 369 $[\text{M}]^+$ 。

7.2—2,6-二乙酰基吡啶双(2,4-二甲基缩苯胺) FeCl_2 的制备

除了以 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4-二甲基缩苯胺)代替 2,6-二乙

酰基吡啶双(2-叔丁基缩苯胺)外, 按实施例 4.2 的方法进行反应。产率为理论值的 75%。

质谱: m/z 496 $[M]^+$, 461 $[M-Cl]^+$, 425 $[M-Cl_2]^+$ 。

实施例 8

5 8.1-2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二甲基缩苯胺)的制备

除了以 2,6-二甲基苯胺代替 2-叔丁基苯胺外, 按实施例 4.1 的方法进行反应。产率为理论值的 78%。 ^1H NMR($CDCl_3$) 分析: 8.48, 8.13, 7.98, 7.08, 6.65(m, 9H, ArH, pyrH), 2.25(s, 6H, N=CCH₃), 2.05(m, 12H, CCH₃)。

10 质谱: m/z 369 $[M]^+$ 。

8.2-2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二甲基缩苯胺)FeCl₂的制备

除了以 2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二甲基缩苯胺)代替 2,6-二乙酰基吡啶双(2-叔丁基缩苯胺)外, 按实施例 4.2 的方法进行反应。产率为理论值的 78%。

15 质谱: m/z 496 $[M]^+$, 461 $[M-Cl]^+$, 425 $[M-Cl_2]^+$ 。

实施例 9

9.1-2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)的制备

除了以 2,4,6-三甲基苯胺代替 2-叔丁基苯胺外, 按实施例 4.1 的方法进行反应。产率为理论值的 60%。 ^1H NMR($CDCl_3$) 分析: 8.50, 7.95, 20 6.94(m, 7H, ArH, pyrH), 2.33(s, 6H, N=CCH₃), 2.28(s, 6H, CCH₃), 2.05(s, 12H, CCH₃)。

质谱: m/z 397 $[M]^+$ 。

9.2-2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)FeCl₂的制备

除了以 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)代替 2,6-二乙酰基吡啶双(2-叔丁基缩苯胺)外, 按实施例 4.2 的方法进行反应。产率为理论值的 64%。

25 质谱: m/z 523 $[M]^+$, 488 $[M-Cl]^+$, 453 $[M-Cl_2]^+$ 。

实施例 4 至 9-铁络合物的聚合试验

使用以下方法进行聚合试验。每个实施例 4 至 9 中制得的催化剂(铁络合物)和助催化剂(methylalumoxane-“MAO”)加到 Schlenk 管中和溶解在甲苯(40ml)中。“MAO”(购自 Aldrich, 产品目录号 40459-4)用量为 10 重量%甲苯溶液。以乙烯吹洗试管并将内容物机械

搅拌和在聚合过程中维持 1 巴的乙烯。在室温 (20℃) 下开始聚合试验。聚合半小时后, 通过加入盐酸溶液来终止聚合反应。将制得的固态聚乙烯过滤, 用甲醇洗涤和在 50℃ 的真空干燥箱中干燥。通过从水层中分离甲苯层来从滤液中分离甲苯可溶的部分 (甲苯可溶的聚乙烯), MgSO_4 干燥和蒸馏除去甲苯。GC/MS 分析显示甲苯可溶部分含低聚物产物。

表 3 中概述了聚合试验的结果。

表3					
络合物的 实施例号	催化剂 mmol	助催化剂 当量	PE 固体 (g)	PE tol. sol. (g)	活性 g/mmolhbar
4.2	0.01	MAO/ 100	5.01	-	1002
5.2	0.01	MAO/ 100		0.32	64
6.2	0.02	MAO/ 400	0.26	2.63	289
7.2	0.02	MAO/ 400		1.20	120
8.2	0.02	MAO/ 400	5.7		566
9.2	0.01	MAO/ 100	6.2		1230

10 分析固体聚乙烯

实施例号	Mn	Mw	PDI
4.2	4100	228000	55.3
6.2	620	910	1.5
8.2	1900	29000	15.3
9.2	4400	52000	11.9

分析甲苯可溶的聚乙烯:

实施例号	Mn	Mw	PDI
6.2	300	410	1.4

实施例 10

10.0—2, 6-吡啶二甲醛的制备

将 2, 6-二甲醇吡啶 (5.55g, 0.040mol—购自 Aldrich 化学公司) 和
 5 二氧化硒 (4.425g, 0.040mol, 1 当量) 溶解在 1, 4-二氧六环 (100ml) 中
 并回流 (4 小时)。过滤所得混合物, 得到透明的橙黄色溶液。真空除去
 溶剂并从氯仿: 石油醚 (40/60℃) 1:1) 中重结晶产物, 得到白色粉末
 (7.44g, 75%)。

分析-质谱 (CI) 136 [M+H]⁺, 153 [M+NH₃]⁺

10

¹H NMR (250 Hz, CDCl₃) 10.17 (2H, s), 8.19 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 8.17 (1H, t, *J*
 = 8.4 Hz)

10.1—2, 6-二醛二亚胺吡啶双 (2, 6-二甲基缩苯胺) 的制备

向上述制得的在无水乙醇 (50ml) 中的 2, 6-吡啶二醛
 (0.80g, 5.93mmol) 中加入重蒸的 2, 6-二甲基苯胺 (2.1 当
 15 量, 12.45mmol, 1.5ml) 和冰醋酸 (催化的, 3 滴) 并将得到的混合物回流
 (24 小时)。冷却和重结晶 (无水乙醇), 得到黄色粉末, (1.654g, 82%)。
 分析-质谱 (CI) 342 [M+H]⁺

¹H NMR (250 Hz, CDCl₃) 8.43 (2H, s), 8.40 (2H, d, *J* = 7.6 Hz), 8.00 (1H, t, 7.6J),
 7.10 (4H, d, *J* = 7.4 Hz), 6.99 (2H, t, *J* = 7.4 Hz), 2.20 (12H, s)
¹³C NMR (250 Hz, CDCl₃) 163.17, 154.45, 150.26, 137.32, 128.16, 126.77,
 124.39, 122.68, 18.31

20 10.2—2, 6-二醛二亚胺吡啶双 (2, 6-二甲基缩苯胺) FeCl₂ 的制备

向溶解在 80℃ 的热的无水正丁醇 (40ml) 中的 FeCl₂ (0.127g,
 1.0mmol) 中滴加入在 80℃ 的热的无水正丁醇 (10ml) 中的 2, 6-二醛
 二亚胺吡啶双 (2, 6-二甲基缩苯胺) (0.341g, 1.0mmol, 1 当量) 的悬
 浮液。反应混合物变绿。在 80℃ 搅拌此混合物 15 分钟后, 冷却至室温
 25 并再搅拌 12 小时。反应溶剂减至约 1ml 并以乙醚 (3 × 40ml) 洗涤,

得到浅绿色粉末 (0.279g, 60%)。

质谱 (FAB+) m/z: 467[M]⁺, 432[M-Cl]⁺

实施例 11

5 11.1-2,6-二醛二亚胺吡啶双(2,6-二乙基缩苯胺)的制备

向上述实施例 10.0 中制得的在无水乙醇(25ml)中的 2,6-吡啶二醛 (0.169g, 1.25mmol) 中加入重蒸的 2,6-二乙基苯胺 (2.1 当量, 2.63mmol, 0.36ml) 和冰醋酸(催化的, 3 滴)并将得到的混合物回流 (24 小时)。冷却和重结晶(无水乙醇), 得到黄色粉末, (0.371g, 75%)。

10 分析-质谱

(CI) 398 [M+H]⁺ ¹H NMR (250 Hz, CDCl₃) 8.44 (2H,s), 8.40 (2H,d,*J* = 7.6 Hz), 8.00 (1H,t,*J* = 7.6 Hz), 7.25 (6H,M), 2.55 (8H,q,*J* = 7.5 Hz), 1.61 (12H,t,*J* = 7.5 Hz)

11.2-2,6-二醛二亚胺吡啶双(2,6-二乙基缩苯胺)FeCl₂的制备

向溶解在 80℃ 的热的无水正丁醇 (40ml) 中的 FeCl₂ (0.076g, 0.6mmol) 中滴加入在 80℃ 的热的无水正丁醇 (10ml) 中的 2,6-二醛二亚胺吡啶双(2,6-二乙基缩苯胺) (0.240g, 0.6mmol, 1 当量) 的悬浮液。反应混合物变成深绿色。在 80℃ 搅拌此混合物 15 分钟后, 冷却至室温并再搅拌 12 小时。反应溶剂减至约 1ml 并以乙醚 (3 × 40ml) 洗涤, 得到深绿色粉末 (0.238g, 76%)。

20 质谱 (FAB+) m/z: 523[M]⁺, 488[M-Cl]⁺, 453[M-Cl₂]⁺, 398[M-FeCl₂]⁺

实施例 12

12.1-2,6-二醛二亚胺吡啶双(2,6-二异丙基缩苯胺)的制备

25 向上述实施例 10.0 中制得的在无水乙醇(20ml)中的 2,6-吡啶二醛 (0.101g, 0.75mmol) 中加入重蒸的 2,6-二异丙基苯胺 (2.1 当量, 1.57mmol, 0.26ml) 和冰醋酸(催化的, 1 滴)并将得到的混合物回流 (24 小时)。冷却和重结晶(无水乙醇), 得到黄色粉末, (0.270g, 80%)。分析-质谱 (CI) 454[M+H]⁺

30

^1H NMR (250 Hz, CDCl_3) 8.44 (2H,s), 8.40 (2H,d, J = 7.6 Hz), 8.00 (1H,t, J = 7.6 Hz), 7.23 (6H,M), 3.01 (4H,sept., J = 6.9 Hz), 1.21 (24H,d, J = 6.9 Hz)
 ^{13}C NMR (250 Hz, CDCl_3) 163.52, 162.69, 154.43, 148.30, 137.36, 137.14, 123.05, 122.76, 27.99, 23.44.

12. 2-2, 6-二醛二亚胺吡啶双(2, 6-二异丙基缩苯胺) FeCl_2 的制备

向溶解在 80℃ 的热无水正丁醇 (40ml) 中的 FeCl_2 (0.070g, 0.55mmol) 中滴加入在 80℃ 的热无水正丁醇 (10ml) 中的 2, 6-二
 5 醛二亚胺吡啶双(2, 6-二异丙基缩苯胺) (0.245g, 0.55mmol, 1 当量) 的悬浮液。反应混合物变成深绿色。在 80℃ 搅拌此混合物 15 分钟后, 冷却至室温并再搅拌 12 小时。反应溶剂减至约 1ml 并以乙醚 (3 × 40ml) 洗涤, 得到深绿色粉末 (0.205g, 65%)。

质谱 (FAB+) m/z : 576 $[\text{M}]^+$, 544 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 454 $[\text{M}-\text{FeCl}_2]^+$

10

实施例 13

13. 1-2, 6-二醛二亚胺吡啶双(1-萘缩苯胺)的制备

向上述实施例 10.0 中制得的在无水乙醇(40ml)中的 2, 6-吡啶二
 15 醛(0.658g, 4.81mmol)中加入 1-氨基萘(2.1 当量, 10.10mmol, 1.448g) 和冰醋酸(催化的, 1 滴)。将得到的混合物回流(24 小时)。冷却和重结晶(无水乙醇), 得到黄色粉末, (1.48g, 80%)。分析-质谱(EI) 385 $[\text{M}]^+$

13. 2-2, 6-二醛二亚胺吡啶双(1-萘缩苯胺) FeCl_2 的制备

向溶解在 80℃ 的热无水正丁醇 (80ml) 中的 FeCl_2 (0.20g, 1.57mmol) 中滴加入在 80℃ 的热无水正丁醇 (25ml) 中的 2, 6-二
 20 醛二亚胺吡啶双(1-萘缩苯胺) (0.610g, 1.57mmol, 1 当量) 的悬浮液。反应混合物变成绿色。在 80℃ 搅拌此混合物 15 分钟后, 冷却至室温并再搅拌 12 小时。反应溶剂减至约 1ml 并以乙醚 (3 × 40ml) 洗涤, 得到绿色粉末 (0.57g, 71%)。

质谱 (FAB+) m/z : 511 $[\text{M}]^+$, 476 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 441 $[\text{M}-\text{Cl}_2]^+$,
 25 386 $[\text{M}-\text{FeCl}_2]^+$

实施例 10 至 13-聚合试验

实施例 10 至 13 中制备的铁络合物在以下标准条件下在乙烯的聚合反应中试验。向在 Schlenk 管中溶解在甲苯 (40ml, 无水) 中的铁

络合物 (0.01mmol) 中加入助催化剂 (methylaluminoxane- 'MAO') (0.065ml, 在甲苯中 10 重量%, 100 当量 (Fe:Al=1:100)), 得到橙黄色溶液。将 Schlenk 管放置在水浴中, 用乙烯吹洗并机械搅拌内容物, 聚合过程中保持 1 巴的乙烯。聚合 30 分钟后, 通过加入氯化氢水溶液来终止反应。不溶的、固体聚乙烯通过过滤回收, 用甲醇 (50ml) 洗涤和干燥 (50℃ 的真空干燥箱)。用 $MgSO_4$ 干燥甲苯溶液并真空除去溶剂, 得到痕量的蜡状物。甲苯溶液的 GC-MS 显示蜡状物含 α -链烯 (乙烯基终止的低聚烃)。聚合试验的结果如下表所示。

表					
铁络合物 实施例号	助催化剂/ 当量(注 1)	固 体 PE/g	可 溶 的 PE(注 2)	MW 固体 PE	活性/g mmol ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹
10	MAO	3.618	0.085	15000	740
11	MAO	2.984	0.261		649
12	MAO	4.803	0.038	33000	968
13	MAO	0.450	0.601	900	210

注:

- 1) MAO 购自 Aldrich 化学公司
- 2) 从反应介质中回收的, 在实施例 13 中可溶的 PE(聚乙烯)的 Mw 是 300。

实施例 14 至 25

- 15 这些实施例是在“浆液”聚合条件下使用本发明的催化剂, 在 10 巴乙烯的压力下乙烯或乙烯/1-己烯聚合的一系列试验。

催化剂的制备

以下是在实施例 14 至 25 中作为催化剂使用的过渡金属络合物:

- 20 在实施例 14 和 15 的中络合物是实施例 1 中描述的方法制得的 2, 6-二乙酰基吡啶双 (2, 6-二异丙基缩苯胺) $FeCl_2$ (通式 D 化合物)。

在实施例 16 至 20 中的络合物是实施例 8 中描述的方法制得的 2, 6-二乙酰基吡啶双 (2, 6-二甲基缩苯胺) $FeCl_2$ 。

在实施例 21 中的络合物是实施例 7 中描述的方法制备的 2, 6-二乙酰基吡啶双 (2, 4-二甲基缩苯胺) $FeCl_2$ 。

- 25 在实施例 22 至 24 中的络合物是实施例 9 中描述的方法制备的 2, 6-

二乙酰基吡啶双(2, 4, 6-三甲基缩苯胺) FeCl_2 。

在实施例 25 中的络合物是实施例 3 中描述的方法制备的 2, 6-二乙酰基吡啶双(2, 6-二异丙基缩苯胺) CoCl_2 (通式 K 化合物)。

催化剂的活化

- 5 在氮气气氛下, 将过渡金属络合物溶解在甲苯(预先用金属钠干燥)中并在室温下加入活化剂(助催化剂)溶液。在室温下搅拌此混合物, 然后将等份试样转移至聚合反应器的注射装置中。在催化剂活化中的试剂的用量见下表。除非特殊说明, 所有操作均在氮气气氛下进行。“MAO”是 methylaluminoxane(1.78M 甲苯溶液-购自 Witco)。
- 10 “MMAO”是改进的可购得的 methylaluminoxane(10%w/w 庚烷溶液-购自 Witco)。在甲苯中的 1M 的三异丁基铝($\text{Al}(\text{iBu})_3$)溶液购自 Aldrich。

表								
实施 例号	金属 络合物 (mg)	[金属] (μmols)	助催化剂		[Al] mmols	[M]:[Al]	甲苯 (ml)	溶液 摩尔量 (M)
			类型	(ml)				
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

15 聚合试验

聚合试验中使用的试剂是 3.5 级乙烯(由 Air products 提供)、以钠/氮气蒸馏的己烷(Aldrich 提供)和三异丁基铝(1M 己烷溶液, Aldrich 提供)。

20 乙烯的聚合

在大于 85℃ 下, 在氮气气氛下烘干 1 升反应器至少 1 小时。然后

- 将反应器冷却至 50℃。然后加入异丁烷（0.5 升）和三异丁基铝并将反应器中充氮气。然后清洗反应器中的烷基铝至少 1 小时。向反应器中导入乙烯至得到预定的压力，然后在氮气气氛下注入催化剂溶液。通过计算机控制的另外量的乙烯的加入来维持在整个聚合反应中反应器压力的恒定。聚合反应时间为 1 小时。当终止反应后，分离反应器中的内容物，用酸化的甲醇（50ml HCl/2.5 升甲醇）和水/乙醇（4: 1v/v）洗涤和在 40℃ 真空干燥 16 小时。

乙烯/1-己烷的共聚合（实施例 19）

- 在大于 85℃ 下，在氮气气氛下烘干 1 升反应器至少 1 小时。然后将反应器冷却至 50℃。然后加入异丁烷（0.5 升）、1-己烯和三异丁基铝并将反应器中充氮气。然后清洗反应器中的烷基铝至少 1 小时。向反应器中导入乙烯至得到预定的压力，然后在氮气气氛下注入催化剂溶液。通过计算机控制的另外量的乙烯的加入来维持在整个聚合反应中反应器压力的恒定。聚合反应时间为 40 分钟。当终止反应后，分离反应器中的内容物，用酸化的甲醇（50ml HCl/2.5 升甲醇）和水/乙醇（4: 1v/v）洗涤和在 40℃ 真空干燥 16 小时。

聚合试验的数据列于下表

表								
实 施 例	金属 (μmols)	金属/ alum- inoxane Ratio	C ₂ H ₄ Bar	Al(iBu) ₃ (ml)	聚合 温度 (°K)	聚合物 (g)	活性 (g/mmol M/h/b)	ppm
14	0.5	1:1000	10	3	323	26.9	5430	1.03
15	0.5	1:1000	10	3	298	45.0	9090	0.61
16	0.6	1:1000	10	3	323	56.5	9340	0.60
17	0.6	1:1000	10	3	323	57.4	9510	0.59
18	0.12	1:1000	10	3	323	3.3	2540	2.2
19#	0.6	1:1000	10#	3	323	67.6	16690	0.50
20	0.6	1:1000	10	3	323	74.5	12310	0.45
21	0.6	1:1000	10	3	323	7.8	1280	4.36
22	0.6	1:1000	10	3	323	63.1	11020	0.51
23	0.12	1:1000	10	3	323	55.7	48690	0.11
24	0.6	1:100	2	2	323	18.21	15150	1.84
25	0.8	1:1000	10	3	323	3.7	450	13.1

注:

实施例 19 说明了乙烯与 1-己烯的共聚合。在聚合反应中包括 1-己烯 (50ml)。剩余的实施例都是乙烯的均聚反应。

5 “ppm”的定义是每百万份重量的聚合物过渡金属的重量份。

实施例 14-25 中制得的聚合物的分子量的数据列于下表。

表				
实施例号	Mw	Mn	Mpeak	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

实施例 26 和 27

以载体催化剂进行的气相聚合试验

实施例 26 和 27 说明了硅载体材料上所载本发明催化剂的用途。

实施例 26 使用 2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二异丙基缩苯胺) FeCl_2 和实施例 27 使用 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺) FeCl_2 作为过渡金属络合物化合物。

实施例 26

载体催化剂的制备

如实施例 1 中描述的方法制备 2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二异丙基缩苯胺) FeCl_2 。

将在 700℃ 下, 氮气流下加热的二氧化硅(1.03g ES70, Crosfield 提供)放入 Schlenk 管中, 并加入甲苯(10ml)。将混合物加热至 50℃。向在甲苯(10ml)中的 2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二异丙基缩苯胺) FeCl_2 (0.036g)中加入 methylaluminoxane(5ml, 1.78M 在甲苯中, Witco 提供)。在 50℃ 加热混合物, 然后转移至二氧化硅/甲苯混合物中。保持二氧化硅/MAO/甲苯混合物于 50℃, 在 65℃, 在除去甲苯以前均匀搅拌 1 小时, 真空除去甲苯, 得到自由流动的粉末。

实施例 27

载体催化剂的制备

如实施例 9 中描述的方法制备 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺) FeCl_2 。将在 700℃ 下, 氮气流下加热的二氧化硅(1.38g ES70, Crosfield 提供)放入 Schlenk 管中, 并加入甲苯(10ml)。

向 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺) FeCl_2 (0.041g)的甲苯溶液(10ml)中加入 methylaluminoxane(13.2ml, 1.78M 在甲苯中, Witco 提供)。在 40℃ 下加热此混合物 30 分钟至铁络合物达到最大可能的溶解。然后将溶液转移至二氧化硅/甲苯中。将二氧化硅/MAO/甲苯混合物保持在 40℃, 均匀搅拌 30 分钟, 然后在 40℃ 下, 真空除去甲苯, 得到自由流动的粉末。固体分析为 16.9%w/w Al 和 0.144%w/w Fe。

聚合试验-实施例 26 和 27

聚合试验中使用的试剂是: 氢 6.0 级(Air products 提供), 乙烯

3.5 级 (Air products 提供): 钠/氮气蒸馏过的己烯 (Aldrich 提供): 干燥的戊烷 (Aldrich 提供): 甲基铝 (ZM 己烯溶液, Aldrich 提供), 和三异丁基铝 (1M 在己烷中, Aldrich 提供)。

- 在 77-85℃ 下, 在氮气流下将 3 升的反应器至少烘干 1 小时, 加入氯化钠粉末 (300g, 160℃ 下真空干燥 4 小时以上)。氯化钠用作气相聚合反应中可流动/可起始搅拌的起始带电粉末。向反应器中加入三甲基铝 (3ml, 2M 在己烷中) 并充氮。在通入 4×4 巴的氮气吹洗前, 吹扫反应器中的烷基铝 1/2-1 小时。将要聚合的气相组分导入反应器并在注入催化剂组分前预热至 77℃。在氮气气氛下注入催化剂 (0.18-0.22g), 然后调节温度至 80℃。在聚合过程中, 己烯和/或氢对乙烯的比例保持恒定, 通过质谱监测气相组分并调节至所需平衡。聚合试验允许连续进行 1-2 小时, 然后通过向反应器中的反应剂通氮气和降温至小于 30℃ 来终止反应。用水、然后用酸化的甲醇 (50ml HCl/2.5 升甲醇)、最后用水/乙醇 (4: 1 v/v) 洗涤制得的聚合物以除去氯化钠。在 40℃ 下, 真空干燥聚合物 16 小时。以实施例 26 和 27 的每种催化剂, 在各种操作条件下进行几次反应。所有的聚合试验在聚合温度为 80℃ 和乙烯压力为 8 巴下进行。聚合条件列于下表

表								
实施 例	金属 (%w/w)	MAO/ 金属	其它助 催化剂 (mmols)	H ₂ (bar)	己 烯 (bar)	戊 烷 (bar)	反应 时间 (min)	活性 g/mmol M/b/b
26.1	0.21	150	****	****	****	****	75	77
26.2	0.21	150	****	****	0.195	****	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

聚合产物的分子量数据列于下表。

实施例	催化剂	M _w	M _n	M _p ca _k	多分散性
26.2	Ex 26	892000	106000	332000	8.4
26.3	Ex 26	278000	8400	95000	33.0
26.4	Ex 26	195000	7200	43000	27.0
27.1	Ex 27	324000	9300	134000	34.6
27.2	Ex 27	223000	18000	42000	12.3
27.3	Ex 27	77000	6000	21000	12.8
27.4	Ex 27	154000	5700	28000	26.9
27.5	Ex 27	207000	4800	86000	43.1
27.6	Ex 27	69000	5400	14000	12.7
27.7	Ex 27	127000	14000	51000	9.3

- 5 实施例 27.7 中获得的聚合物含相当于 1.6 正丁基支链/1000C 短支链 (SCB)。

实施例 28

28.0-2,6-二醛二亚胺吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)的制备

将在无水乙醇(50ml)中的 2,6-二甲醇吡啶(6.53g, 0.048mol)、2,4,6-三甲基苯胺(2.5 当量, 17.0ml, 0.12mol)和冰醋酸(3 滴)一起混合并回流 24 小时。冷却此混合物, 分离出 2,6--二醛二亚胺吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)的黄色晶体(14.28g, 80%产率)。

- 5 通过 ^1H NMR 分析晶体产物: (250Hz) 8.42(s, 2H), 8.40(s, 2H), 8.0(t, $^3\text{J}(\text{HH})$ 8, JH), 7.0(s, 4H), 2.33(s, 6H), 2.19(s, 12H)。

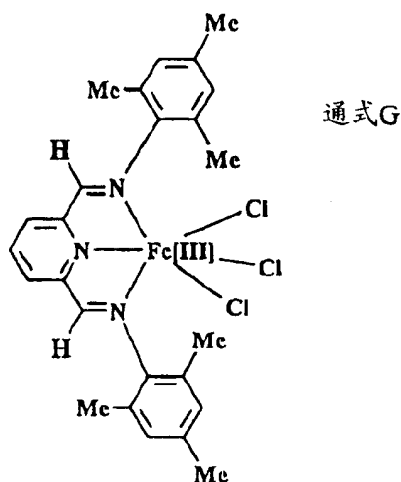
质谱: m/z 369[M] $^+$ 。

28.1-2,6-二醛二亚胺吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)FeCl₃(通式 G)的制备-见下

- 10 在室温下, 将 FeCl₃(0.10g, 0.615mmol)溶解在 MeCN(25ml)中, 并加入 2,6-二醛二亚胺吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)(0.227g, 0.615mmol)。在室温下搅拌 24 小时后, 收集 2,6-二醛二亚胺吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)FeCl₃(0.192g, 60%)的红色沉淀并干燥。分析产物: 质谱: m/z 531 [M] $^+$, 496[M-Cl] $^+$, 462[M-2Cl] $^+$ 。

15 28.2-聚合试验

- 将上述制得的 2,6-二醛二亚胺吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)FeCl₃(0.02mmol)溶解在在 Schlenck 管中的甲苯(40ml)中, 得到红色溶液, 向量中加入助催化剂(methylalumoxane), MAO(8.0mmol, 400 当量)(观察到形成橙黄色溶液)。MAO 是 Aldrich(商品号: 40459-4)。在聚合过程中, 用乙烯吹洗试管和在 1 巴乙烯压力下搅拌内容物。0.5 小时后, 通过加入 HCl 水溶液来终止反应。通过过滤收集固体的聚乙烯(1.5g), 用甲醇洗涤和在 50℃的真空干燥箱内干燥。通过从水层中分离甲苯层来从滤液中分离溶于甲苯的聚乙烯, 硫酸镁干燥和通过蒸馏除去甲苯。甲苯可溶的聚乙烯的重量为 2.46g。催化剂的活性(基于获得的聚乙烯的总重量计)为 396g mmol⁻¹h⁻¹bar⁻¹。
- 25



实施例 29

来自 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)FeCl₂ 的催化剂的制
备

如实施例 9 中所描述的方法制备 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三
甲基缩苯胺)FeCl₂。在-78℃下,向溶解在乙醚(20ml)中的 2,6-二乙
酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)FeCl₂(17mg, 0.03mmol)中滴加入
三甲硅烷基甲基氯化镁溶液(0.164mmol, 1M 乙醚溶液)。将此溶液搅拌
10 10 分钟,然后温热至 0℃并另外搅拌 5 分钟。减压除去反应溶剂。向
铁络合物中加三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐(151mg, 0.164mmol)和甲
苯(20ml, 无水),得到红色溶液。在聚合过程中,用乙烯吹洗 Schlenk
管和磁力搅拌内容物并保持 1 巴的乙烯压力。聚合 60 分钟后,通过加
入酸化的甲醇(50ml HCl/2.5 升甲醇)来终止反应。不溶物、固体、聚
15 乙烯通过过滤回收,以甲醇/水(1:4v/v)洗涤和干燥(在 40℃的真空干
燥箱)。得到固体聚乙烯 0.90g,聚合活性是 28g mmol⁻¹h⁻¹bar⁻¹。

以下为实施例 29 中使用的试剂:

三甲硅烷基甲基氯化镁(购自 Aldrich, 为 1M 乙醚溶液)
三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐(购自 Boulder)
20 乙醚(购自 Aldrich, 钠干燥) 甲苯(购自 Aldrich, 钠干燥)

实施例 30 和 31

在这些实施例中,含三配位基吡啶-胺配位体的铁(II)络合物按

照本发明合成并作为链烯聚合催化剂试验。

30.1-2,6-双(1-甲基,1-苯胂)吡啶的制备

将在无水乙醇中的 2,6-二乙酰基吡啶(5.0g, 30.6mmol) [Aldrich 化学药品]和 1-甲基,1-苯胂(7.21ml, 61.3mmol)一起搅拌, 然后加热回流 12 小时。通过蒸发去一些乙醇来减少溶液的体积并冷却至-20℃, 过滤得到 2,6-双(1-甲基,1-苯胂)吡啶的黄色针晶, 产率约 90%。质谱: m/z M^+ 372。 ^1H NMR 分析 (300MHz, $CDCl_3$, 298K) δ : 2.52 (s, 6H, $CH_3C=N$), 3.32 (s, 6H, CH_3-N), 6.95-8.31 (多重, 13H, 芳香基)。

10 30.2-2,6-双(1-甲基,1-苯胂)吡啶- $FeCl_2$ 络合物的制备

将 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.21g; 1.06mmol) 和 2,6-双(1-甲基,1-苯胂)吡啶 (0.39g; 1.06mmol) 在无水正丁醇中 (10ml) 一起搅拌并在 80℃ 加热 2 小时。然后将反应物冷却至室温。真空除去挥发物, 萃取入温热的 MeCN (30ml) 和冷却 (-20℃), 得到所需的铁络合物 (如下式 L), 为巨大的棕色针晶。产率约 85%。

31.1-2,6-双(1,1-二苯基胂)吡啶的制备

按照实施例 30.1 中类似的方式, 用 2,6-二乙酰基吡啶 (1.0g, 6.13mmol) 和 1,1-二苯基胂盐酸盐 (2.7g, 12.3 mmol) [Aldrich 化学药品] 制备此化合物。产率约 85%。 ^1H NMR 分析 (300MHz, $CDCl_3$, 298K) δ : 2.12 (s, 6H, $CH_3C=N$), 7.09-8.35 (多重, 23H, 芳香基)。

31.2-2,6-双(1,1-二苯基胂)吡啶- $FeCl_2$ 络合物的制备

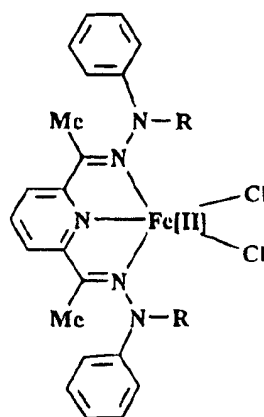
按照实施例 30.2 中类似的方式, 从 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.5g; 2.51mmol) 和 2,6-双(1,1-二苯基胂)吡啶 (1.19g; 2.52mmol) 制备此络合物 (见下式 M)。产率约 70%。质谱: m/z M^+-Cl 586。

25 30.3 和 30.4-聚合试验

实施例 30.2 和 31.2 中制得的铁络合物在以下标准条件下进行乙烯聚合试验。向溶解在 Schlenk 管中的甲苯 (40ml, 干燥钠金属丝) 中的铁络合物中加入催化剂 (methylaluminoxane-“MAO”)。“MAO”购自 Witco, 为 1.78M 的甲苯溶液。Schlenk 管以乙烯吹洗并在聚合过程中磁力搅拌内容物并保持 1 巴的乙烯压力。聚合 60 分钟后, 通过加入酸化的甲醇 (50ml HCl/2.5 升甲醇) 来终止反应。不溶物、固体、聚乙烯通过过滤回收, 以甲醇/水 (1:4v/v) 洗涤和干燥 (在 50℃ 的真空干

燥箱)。对于实施例 30, 制得的聚乙烯溶液通过硫酸镁干燥并真空除去溶剂, 得到痕量的蜡状物。聚合试验的结果示于下表

表						
实施例	催化剂 /mmol	助催化 剂/mmol	Fe:Al 比	固 体 PE/g	Sol PE	活 性 / gmmol^{-1} $\text{bar}^{-1}\text{h}^{-1}$
30	0.02	8	1:400	—	0.04	2
31	0.008	3.2	1:400	1.01	—	130



通式 L
R = Methyl

通式 M
R = 苯基

5 实施例 32

32.1-支撑的齐格勒催化剂组分的制备

将二氧化硅(20kg) (Crosfield提供的 ES70 级)在 800℃的氮气流中干燥 5 小时, 在己烷(110 升)形成浆液, 和在 50℃下, 加入 Fluka 提供的六甲基二硅烷基胺(30mol)。搅拌下加入无水己烷(120 升), 允许固体沉降, 通过离心除去上清液并在搅拌下加入另外量的无水己烷(130 升)。用己烷再重复洗涤 3 次。在 50℃下, 加入 FMC 提供的二丁基镁(30mol)并搅拌 1 小时。在 50℃下, 加入叔丁基氯化物(60mol)并搅拌 1 小时。在 50℃下, 搅拌下在 2 小时中向此浆液中加入等摩尔的四氯化钛(3mol)和四正丙醇钛(3mol), 接着以无水己烷(130 升)洗涤 5 次。在氮气流中干燥浆液, 得到固体二氧化硅支撑的齐格勒催化剂组分。

32.2-含齐格勒组分和过渡金属化合物的本发明的混合催化剂的制备

将 Witco 提供的 methylaluminoxane (“MAO”, 10.2mmol) 的 10%重量的甲苯溶液加到实施例 9 中制备的 2,6-二乙酰基吡啶双

(2, 4, 6-三甲基缩苯胺) FeCl_2 (0.07mmol 在 5ml 无水甲苯) 中, 并将此混合物振摇 5 分钟。然后向此溶液中加入 2.0g 上面制备的 (实施例 32.1) 二氧化硅支撑的齐格勒催化剂, 在 20℃ 下振摇此混合物 2 小时, 然后在 20℃ 下, 减压下除去溶剂, 得到混合催化剂, 为自由流动的粉末。

32.3-使用混合催化剂, 乙烯/己烷的聚合

在氮气流下, 在 95℃ 下, 将装备有螺旋搅拌器的 3 升反应器加热 1 小时。降温至 50℃, 然后加入无水氯化钠 (300g) 和三甲基铝 (TMA) 溶液 (2ml 在己烷中的 2mol TMA) 并将反应器在 85℃ 加热 2 小时。以氮气流吹洗反应器, 冷却至 50℃ 和加入 TMA 溶液 (3ml 在己烷中的 2mol TMA)。升温至 77℃, 并在加入 1-己烯 (2.6ml) 前加入氢 (0.5 巴) 和乙烯 (8 巴)。通过向反应器中注射入上面制备的混合催化剂 (0.20g) 来引发反应。在维持温度为 80℃ 下, 加入乙烯以维持固定的压力。通过质谱监测气相并加入氢和 1-己烯以维持气相中这些组分的固定浓度。聚合反应进行 90 分钟。用水、然后以酸化甲醇 (50ml $\text{HCl}/2.5$ 升甲醇) 和最后以水/甲醇 (4: 1 v/v) 洗涤聚合物以除去氯化钠。在 40℃ 下, 真空干燥聚合物 16 小时。制得 111g 无水聚合物。聚合物有宽的分子量分布 (通过凝胶渗透色谱测定。多分散性 (M_w/M_n) 为 28.5。

20 实施例 33

33.1-含活化剂化合物载体的预浸渍

除非另外说明, 以下所有操作均在氮气气氛下进行。在 250℃ 下, 在氮气流下将二氧化硅 (Crosfield 级 ES70X) 加热 16 小时。将此二氧化硅样品 (2.5g) 放置在 Schlenk 管中, 并加入 12.1ml 的 1.78 Mmethylaluminoxane、MAO (Witco 提供), 形成浆液。将此浆液在 50℃ 下加热 4 小时, 然后在室温下放置 10 天。除去二氧化硅上的上清液, 并在室温下以甲苯 ($3 \times 10\text{ml}$) 洗涤二氧化硅/MAO 三次, 每次洗涤后除去上清液。

33.2-载体催化剂

在室温下, 使 (2, 6-二乙酰基吡啶双 (2, 4, 6-三甲基缩苯胺) 二氯化铁 (0.101g) (实施例 9 中制备) 在甲苯 (20ml) 中形成浆液, 并加入二氧化硅/MAO。于 1 小时内将此混合物偶尔振摇。除去上清液和以甲苯洗

涤二氧化硅/MAO/Fe 络合物至滤液无色。在 50℃ 的真空干燥箱中干燥固体。

33.3-乙烯的气相聚合

在加入氯化钠 (300g, <1mm 直径的颗粒, 在 160℃ 下预先真空干燥 >4 小时) 之前, 在 77℃ 下, 将 3 升的反应器在氮气流下至少烘干 1 小时。使用的氯化钠仅作为气相聚合反应器的标准“带电粉末”。向反应器中加三甲基铝 (3ml, 2M 在己烷中, Aldrich 提供), 然后密闭反应器。在逐步加压和以 4 巴的氮气吹洗反应器前, 允许吹扫烷基铝半小时。在 77℃ 下, 在加入催化剂以前, 向反应器中加入乙烯 (3.5 级, Air products 提供), 使压力为 8 巴。在氮气气氛下, 将实施例 33.2 中制备的载体催化剂 (0.215g) 注射入反应器中, 然后将温度调节至 80℃。并在用氮气吹洗反应器和将温度降至 30℃ 以下终止反应前, 允许聚合反应连续进行 5 小时。用水, 然后以酸化的甲醇 (50ml HCl/2.5 升甲醇) 和最后以水/乙醇 (4: 1v/v) 洗涤聚合物以除去氯化钠。在 40℃ 下, 真空干燥聚合物 16 小时。制得 161g 干燥的聚合物。

实施例 34-以中性路易斯碱改良的聚合催化剂

将实施例 1 中制备的 2,6-二乙酰基吡啶双 (2,6-二异丙基缩苯胺) 二氯化铁络合物在标准条件下进行乙烯聚合反应的试验。向在 Schlenk 管中的溶解在无水甲苯 (10ml) 中的铁络合物 (8 μmol) 中加入 N,N-二甲基苯胺的甲苯溶液 (10ml), 然后加入催化剂 (methylaluminoxane- 'MAO', 8mmol 1.78M MAO 的甲苯溶液, Witco 提供, 参考 AL 5100/10T)。磁力搅拌 Schlenk 管中的内容物并在聚合反应过程中保持 1 巴的乙烯。60 分钟后, 以酸化的甲醇 (50ml HCl/2.5 升甲醇) 和最后以水/乙醇 (4: 1v/v) 洗涤制得的聚合物。

用多种操作条件进行几种反应, 聚合条件列于下表。

实施 例	DMA μmol	Fe/DMA Ratio	活性	Mw	Mn	Mw/Mn
34.1	8	1	890	790	660	1.2
34.2	80	10	617	1000	720	1.4
34.3	800	100	892	63000	4825	20.7
C	-	-	1030	89000	1100	77.8

注:

DMA 是 N,N-二甲基苯胺

活性以 g 聚合物 mmol^{-1} 过渡金属 $\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$

5 C=不使用 DMA 的对照试验

实施例 35-38

这些实施例说明按本发明的载体催化剂的制备和它们在“浆液”聚合条件下的乙烯聚合反应中的用途。

10

实施例 35

35.1-MAO/二氧化硅支撑的 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)二氧化铁的制备

在 250°C 下,在氮气流下将二氧化硅载体材料(Crosfield 提供的
15 ES70X 级)加热 16 小时。将此二氧化硅样品放置在 Schlenk 管中,并加入 12.1ml 的 1.78M methylaluminumoxane(Witco 提供的“MAO”),形成浆液。将此浆液在 50°C 下加热 4 小时,然后在室温下放置 10 天。除去二氧化硅上的上清液,并在室温下以甲苯(10ml)洗涤二氧化硅/MAO 三次,每次洗涤后除去上清液。在室温下,将 2,6-二乙酰基吡
20 啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)二氧化铁络合物(0.101g)在甲苯(20ml)中形成浆液,并加入二氧化硅/MAO。于 1 小时内将此混合物偶尔振摇。除去上清液并以甲苯洗涤制得的二氧化硅支撑的 MAO/Fe 络合物至原洗涤液由淡橙黄色变为澄清无色。在 50°C 下真空干燥制得的二氧化硅支撑的催化剂固体。

25 35.2-乙烯的聚合

在 95°C 下,在氮气流下(2 升/分钟)加热 1 升的反应器 1 小时。

将反应器冷却至 40℃ 并加入 500ml 异丁烷。将反应器温度升至 80℃ 并向反应器中加乙烯，使分压为 10 巴。在氮气下，注入上面实施例 35.1 中制备的载体催化剂（0.201g，在 10ml 甲苯中的浆液）并在聚合试验过程中控制反应器的压力增加。1 小时后终止试验和在 40℃ 下真空干燥聚合物。回收 5.9g 聚合物。通过 GPC 分析聚合物显示，Mw 和 Mn 各自为 124000 和 15000。

35.3-乙烯的聚合

在 80℃ 下，氮气流下，将 1 升的反应器加热 3 小时。将反应器冷却至小于 30℃ 并加入 500ml 异丁烷。向反应器中加入三甲基铝（3ml 的 2M 己烷溶液），然后加热至 80℃。反应器中的压力增加至 13.8 巴，然后通乙烯使总压力为 23.8 巴。在氮气气氛下，将上面实施例 35.1 中制备的载体催化剂（0.201g，载体催化剂固体的甲苯浆液）注射入反应器中，使反应器的压力增至 25.4 巴。催化剂活性对于乙烯入口流量是稍高，以保持恒定的压力，因此压力允许降至 23.2 巴。对于多数聚合反应，反应器中乙烯压力估计为 7.8 巴。1.75 小时后终止试验并以甲醇/盐酸（2.5 升/50ml），然后用水/乙醇（4: 1v/v）洗涤聚合物并在 40℃ 真空干燥。回收 166g 干燥聚合物。GPC 分析聚合物显示 Mw 和 Mn 各自是 182000 和 11000。

20 实施例 36

36.1-MAO/二氧化硅支撑的 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)二氯化铁的制备

在 100℃ 下，以甲苯（5×10ml）洗涤实施例 35.1 中制备的一份载体催化剂（约 1-1.5g）。开始的洗涤液为深橙黄色和每次洗涤后颜色变浅，直至最终的洗涤液澄清无色。在 100℃ 真空干燥固体，得到可自由流动的载体催化剂固体。

36.2-乙烯的聚合

在 75℃ 下，氮气流下，将 1 升的反应器加热 1 小时。向反应器中加入三甲基铝（3ml 2M 己烷溶液），然后冷却至 50℃。加入 500ml 异丁烷和升温至 76℃。反应器中的压力增加至 13 巴。然后通乙烯使总压力为 21 巴（8 巴乙烯）。将上面实施例 26.1 中制备的载体催化剂（0.11g，甲苯浆液）注射入反应器中并考虑试验中的反应器的压力控

制。升温至 80℃。1 小时后，注射入另外等份的同样催化剂（0.22g，甲苯浆液）并将试验再继续进行 3.5 小时。回收 25g 聚合物。GPC 分析聚合物显示，Mw 和 Mn 各自是 343000 和 35000。

5 实施例 37

37.1-MAO/二氧化硅支撑的 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)二氯化铁的制备

将 methylaluminoxane (24ml 1.78M 在甲苯中, Witco 提供) 加到在氮气流下, 在 250℃ 下加热的二氧化硅 (5g, Crosfield 提供的 ES70X 级) 中。在用甲苯 (5×10ml) 洗涤前, 将二氧化硅/MAO 在 80℃ 下加热 1 小时。将制得的一半二氧化硅/MAO 浆液冷却至室温, 用于下一阶段催化剂制备 (另一半用在实施例 38 中)。2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)二氯化铁 (73mg) 在甲苯中形成浆液和转移至一半的二氧化硅/MAO/甲苯中, 并在不断摇动混合下反应 2 小时。在室温下用甲苯 (3×10ml) 洗涤二氧化硅/MAO/Fe 络合物, 然后在室温下用己烷 (2×10ml) 洗涤, 最后在 80℃ 下用己烷 (3×10ml) 洗涤以除去甲苯。在室温下真空干燥制得的载体催化剂固体。此固体含 0.107 重量%的 Fe。

37.2-乙烯的聚合

在 80℃ 下, 在氮气流下加热 1 升的反应器 1 小时。将反应器冷却至小于 30℃ 并加入 500ml 异丁烷。将反应器温度升至 77℃ 和压力增至 13.8 巴。加乙烯, 使总压力为 21.8 巴 (8 巴乙烯)。将三异丁基铝 (5ml 1M 己烷溶液) 加到反应器中和在 20 分钟后, 将上面实施例 37.1 中制备的载体催化剂 (0.14g, 在己烷中的浆液) 注射入反应器中并在聚合试验过程中控制反应器的压力增加。升温至 80℃。5 小时后终止聚合。回收 138g 聚合物。通过 GPC 分析聚合物显示, Mw 和 Mn 各自为 567000 和 53000。制得的聚合物含 1.02ppm 来自催化剂的铁。

37.3-乙烯的聚合

在 78℃ 下, 氮气流下, 将 1 升的反应器加热 1 小时。将反应器冷却至小于 30℃ 并加入 500ml 异丁烷。向反应器中加入三异丁基铝 (3ml 的 1M 己烷溶液), 然后加热至 78℃ 和压力增至 12.1 巴。通乙烯使总压力为 32 巴 (19.9 巴乙烯)。将上面实施例 37.1 中制备的载体催化

剂 (0.0925g, 己烷浆液) 注射入反应器中, 使反应器的总压力控制在 31.2 巴。聚合过程中乙烯压力估计约为 19.1 巴。允许连续聚合 80 分钟。回收 181g 聚合物。GPC 分析聚合物显示, Mw 和 Mn 各自是 595000 和 44000。聚合物含 0.51ppm 来自催化剂的铁。

5 37.4-乙烯的聚合

在 80℃ 下, 氮气流下, 将 1 升的反应器加热 1 小时, 然后冷却至小于 30℃。向反应器中加入三异丁基铝 (3ml 的 1M 己烷溶液), 接着加入 500ml 异丁烷。将反应器加热至 78℃ 和压力增至 13.5 巴。通乙烯使总压力为 17.6 巴 (4.1 巴乙烯)。将上面实施例 37.1 中制备的载体催化剂 (0.15g, 己烷浆液) 注射入反应器中。聚合过程中乙烯压力估计约为 4.7 巴。允许连续聚合 80 分钟。回收 21g 聚合物。GPC 分析聚合物显示, Mw 和 Mn 各自是 347000 和 26000。

实施例 38

15 38.1-MAO/二氧化硅支撑的 2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二异丙基缩苯胺)二氯化钴的制备

将实施例 37.1 中制备的另一半二氧化硅/MAO 真空干燥。将一份干燥的二氧化硅/MAO (1g) 置于 Schlenk 管中并向其中加入 2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二异丙基缩苯胺)二氯化钴的干燥粉末 (40mg)。然后向 Schlenk 管中加入己烷 (10ml), 并在室温下, 将钴络合物和二氧化硅/MAO 一起成浆 1 小时。室温下真空干燥此混合物, 得到干燥的载体催化剂, 为可自由流动的干燥粉末。

38.2-乙烯的聚合

在 80℃ 下, 氮气流下, 将 1 升的反应器加热 1 小时, 然后冷却至 30℃。向反应器中加入己烯 (250ml)、三异丁基铝 (3ml 的 1M 己烷溶液) 和 250ml 异丁烷。将反应器加热至 80℃ 和压力增至 7.1 巴。通乙烯使总压力为 19.2 巴 (12.1 巴乙烯)。将上面制备的载体催化剂 (0.245g, 甲苯浆液) 注射入反应器中并在试验中控制反应器的压力增加。聚合反应允许连续进行 330 分钟。回收 3.3g 聚合物。GPC 分析聚合物显示, Mw=5300 和 Mn=1500。

实施例 39-使用载体催化剂在浆液相中的乙烯的聚合

使用基于支撑的 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)二氯化铁的催化剂进行一系列的聚合试验。

实施例 39.1

在 80℃ 下, 氮气流下, 将 1 升的反应器加热 1 小时, 然后冷却至 30℃。向反应器中加入 500ml 异丁烷, 接着加入三异丁基铝 (3ml 的 1M 己烷溶液)。将反应器加热至 78℃ 和压力增至 13.2 巴。通乙烯使总压力为 26.2 巴。将实施例 37.1 的催化剂 (0.097g, 己烷浆液) 注射入反应器中。试验过程中反应器的压力控制在 26.0 巴 (乙烯压力估计约为 12.8 巴) 并调节温度为 80℃。允许连续聚合 60 分钟。回收 78g 聚合物。GPC 分析聚合物显示, Mw 和 Mn 各自是 528000 和 40000。

实施例 39.2

在 80℃ 下, 氮气流下, 将 1 升的反应器加热 1 小时, 然后冷却至 30℃。向反应器中加入 500ml 异丁烷, 接着加入三异丁基铝 (3ml 的 1M 己烷溶液)。将反应器加热至 78℃ 和压力增至 13.4 巴。通乙烯使总压力为 21.2 巴。将实施例 37.1 的催化剂 (0.124g, 己烷浆液) 注射入反应器中。聚合过程中乙烯压力估计约为 8.1 巴并调节温度为 80℃。允许连续聚合 60 分钟。回收 47g 聚合物。GPC 分析聚合物显示, Mw 和 Mn 各自是 376000 和 40000。

实施例 39.3

在 80℃ 下, 氮气流下, 将 1 升的反应器加热 1 小时, 然后冷却至 30℃。向反应器中加入三异丁基铝 (3ml 的 1M 己烷溶液), 接着加入 500ml 异丁烷。将反应器加热至 78℃ 和压力增至 13.0 巴。通乙烯使总压力为 26.0 巴。将实施例 37.1 的催化剂 (0.0966g, 在己烷和 0.25ml N,N-二甲基苯胺中成浆 20 分钟) 注射入反应器中。反应器中压力允许降至 22.5 巴以减小催化剂活性。在多数聚合过程中反应器中乙烯的压力估计为 9.0 巴。允许连续聚合 60 分钟。回收 88g 聚合物。GPC 分析聚合物显示, Mw 和 Mn 各自是 430000 和 35000。

实施例 39.4

在 80℃ 下, 氮气流下, 将 1 升的反应器加热 1 小时, 然后冷却至 30℃。向反应器中加入三异丁基铝 (3ml 的 1M 己烷溶液), 接着加入 500ml 异丁烷。将反应器加热至 78℃ 和压力增至 12.7 巴。通乙烯使总压力为 14.7 巴。将实施例 37.1 的催化剂 (0.104g, 己烷浆液) 注射

入反应器中。聚合过程中乙烯压力估计约为 2.2 巴。允许连续聚合 60 分钟。回收 4.8g 聚合物。GPC 分析聚合物显示, M_w 和 M_n 各自是 340000 和 36000。

5 实施例 40

40.1-2, 6-二乙酰基吡啶双(三苯基甲基亚胺)的制备

向 2, 6-二乙酰基吡啶(0.34g; 2.1mmol)的甲苯(75ml)溶液中加入三苯基甲胺(1.20g; 4.6mmol)。在加入磺酸单水合物(0.05g)的甲苯溶液后, 通过迪安-斯达克装置回流过夜。冷却至室温后, 真空除去反应混合物中的挥发组分并从甲醇中结晶产物。过滤产物, 用冷甲醇洗涤并在真空干燥箱(30℃)中干燥过夜。产量为 1.02g (33%)。

40.2-2, 6-二乙酰基吡啶双(三苯基甲基亚胺)FeBr₂的制备

在 80℃ 下, 将 FeBr₂(0.182g; 0.84mmol)溶于热的正丁醇(30ml)并分次加入 2, 6-二乙酰基吡啶双(三苯基甲基亚胺)的固体(0.60g; 0.93mmol)。反应混合物变为紫色。在 80℃ 搅拌 60 分钟后, 将反应混合物冷却至室温。连续搅拌 25 小时。减压除去溶液中的挥发物并以戊烷(2 × 20cm³)洗涤得到的紫色固体和真空干燥。产量为 0.362g (理论值的 64%)。

40.3-聚合试验

按以下步骤进行聚合试验。将 2, 6-二乙酰基吡啶双(三苯基甲基亚胺)FeBr₂ 催化剂(0.008mmol)加到 Schlenk 管中, 悬浮于甲苯(15ml)中并加入 methylalumoxane 助催化剂(“MAO”), 使 MAO: Fe 络合物的摩尔比为 1000: 1。用乙烯吹洗试管和磁力搅拌内容物, 并在聚合过程中保持 1 巴的乙烯。聚合 90 分钟后, 通过加入盐酸水溶液来终止反应。过滤制得的聚乙烯固体, 以甲醇洗涤和在 50℃ 的真空干燥箱中干燥。聚乙烯的产量为 0.185g。相应的催化剂活性为 16g mmol⁻¹h⁻¹bar⁻¹。没有试图测定可以在此实施例中制得的任何可溶聚合物的量。