



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **310874**

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 07 F 17/00, 7/00, C 08 F 4/62, 4/622

Patentstyret

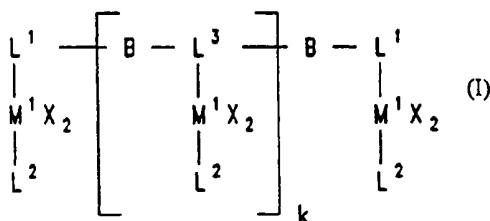
(21) Søknadsnr	19955306	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1995.12.27	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1995.12.27	(30) Prioritet	1994.12.28, DE, 4446922
(41) Alm. tilgj.	1996.07.01		
(45) Meddelt dato	2001.09.10		

(71) Patenthaver	Hoechst AG, D-65926 Frankfurt am Main, DE
(72) Oppfinner	Michael Aulbach, Hofheim, DE Cornelia Fritze, Frankfurt am Main, DE Hans-Friedrich Herrmann, Dornheim, DE Frank Küber, Oberursel, DE Walter Spaleck, Liederbach, DE Roland Zenk, Kelkheim, DE
(74) Fullmektig	Bryns Zacco AS, 0106 Oslo

(54) **Benevnelse** **Metalocenforbindelse og fremgangsmåte for dens anvendelse ved fremstilling av olefinpolymer**

(56) **Anførte publikasjoner** J. MED. CHEM. 1991, 34, 3334-3338
LIEBIGS ANN. CHEM. 758, 185-189 (1972)

(57) **Sammendrag** Det blir beskrevet en flerkjernerig metalocenforbindelse med formel I



hvor M^1 er et flerverdig metall, L^1 står uavhengig av hverandre for en lik eller forskjellig substituert cyklopentadienylgruppe, L^2 og L^3 står uavhengig av hverandre for like eller forskjellige π -ligand, B står uavhengig av hverandre likt eller forskjellig hver for en toverdig broslått enhet, X er uavhengig av hverandre like eller forskjellige og står for et hydrogenatom, et halogenatom, en C_1 - C_{10} -fluorhydrokarbonrest eller en hydrokarbonholdig rest med 1-40 C-atomer, og k er et helt tall fra 0 til 10. Metalocenforbindelsene egner seg som katalysatorkomponenter for fremstilling av olefinpolymerer.

Foreliggende oppfinnelse angår en ny metallocenforbindelse som egner seg som katalysatorkomponent for olefinpolymerisering. Oppfinnelsen angår videre en fremgangsmåte for fremstilling av polyolefiner under anvendelse av oppfinnelsens metallocenforbindelse.

- 5 Metalloccenforbindelser fra den 4. bigruppe, egner seg i nærvær av metylaluminoksaner (MAO) for polymerisering av olefiner. I litteraturen er det beskrevet eksempler på broslåtte og ikke-broslåtte metallocenforbindelser som blir anvendt i kombinasjon med aluminoksaner eller andre kokatalysatorer-katalysatorsystemer med til dels meget høy aktivitet og stereospesifisitet (Chem. unserer Zeit (1994) 28, 197; J. Organomet. Chem. (1994) 479, 1). I tiltagende grad blir det anvendt metallocenholdige katalysatorer for co- og terpolymerisering av lineære og cykliske olefiner såvel som diolefiner (EP 399.348).

Enkjernige metallocendikloridkomplekser egner seg i nærvær av MAO for polymerisering av etylen og propylen (EP 129.368).

- 15 Det er også kjent tokjernige ansa-metallocendikloridkomplekser, i hvilke broatomene er del av et hydrokarbonringsystem og som egner seg i nærvær av MAO for syndiospesifikk polymerisering av 1-olefiner (EP 528.041). Det er også fra EP 632.063 kjent metallocenkjerner.

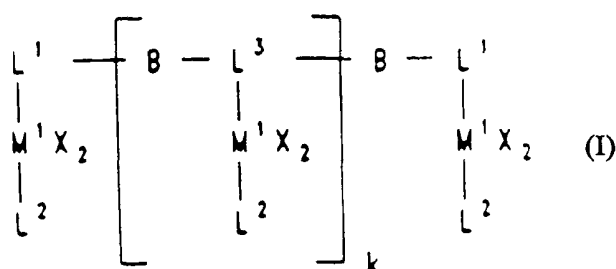
- 20 Av ikke-broslåtte tokjernige metallocendikloridkomplekser med metaller fra den IV. bigruppe, er det kjent slike eksempler som inneholder en toverdig hydrokarbonrest eller dimetylsilylgruppe som forbinder element (J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1994) 727; Organometallics (1991) 10, 2191; Organometallics (1989) 8, 2107; Organometallics (1989) 8, 547; J. Organomet. Chem. (1989) 264, 105).

- En ulempe ved anvendelse av oppløselige (homogene) metallocenmetylaluminoksan-katalysatorsystemer i fremgangsmåter hvor den dannede polymer dannest som faststoff, er dannelsen av sterke belegg på reaktorvegger og rører. Disse beleggene dannes ved 30 agglomering av polymerpartiklene når metallocenet, eller aluminoksanet, eller begge, foreligger oppløst i suspensjonsmediet. Denne type belegg i reaktoren må regelmessig bli fjernet, da disse raskt oppnår betydelige tykkelser, har en høy fasthet og forhindrer varmeutbyttet med kjølemediet.

- 35 For unngåelse av reaktorbelegg, kan metallocenet være båret. Fremgangsmåter for dette er kjent (EP 578.838). Likevel kan man ikke fullstendig forhindre løsning av den bærede katalysatoren fra partikkeloverflaten.

Målet for foreliggende oppfinnelse er således å finne en metallocenforbindelse som unngår ulempene ved teknikkens stand, og som spesielt oppnår polyolefiner som polyetylen, med høy aktivitet og høy molmasse. Videre er oppgaven å finne en metallocenforbindelse som ved flere gangers fiksering på bæreroverflaten er vesentlig gunstigere hva angår "leaching".

Foreliggende oppfinnelse angår således en flerkjernig metallocenforbindelse med formel I,



hvor

M^1 står for titan, zirkonium, hafnium, vanadium, niob, tantal, scandium, yttrium eller et sjeldent jordmetall;

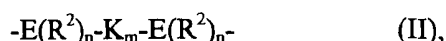
L^1 står uavhengig av hverandre for like eller forskjellige grupper valgt fra metylcyklopentadienyliden, tert-butylcyklopentadienyliden, dimetylcyklopentadienyliden, 1H-inden-1-yliden, 4-fenyl-1H-inden-1-yliden, 4-naftyl-1H-inden-1-yliden, 2,4,7-trimetyl-1H-inden-1-yliden, 2-metyl-1H-inden-1-yliden, 2-metyl-4,6-diisopropyl-1H-inden-1-yliden, 2-metyl-4-fenyl-1H-inden-1-yliden, 2-metyl-4,5-benzo-1H-inden-1-yliden, 4,5-benzo-1H-inden-1-yliden, 9H-fluoren-9-yliden, 2,7-dibrom-9H-fluoren-9-yliden, 4,5-dimetyl-9H-fluoren-9-yliden, 3-tert-butyl-9H-fluoren-9-yliden eller 7H-benzo[c]fluoren-7-yliden;

L^2 står uavhengig av hverandre for like eller forskjellige grupper valgt fra cyclopentadienyl, metylcyklopentadienyl, dimetylcyklopentadienyl, tert-butylcyklopentadienyl, pentametylcyklopentadienyl, pentaetylcyklopentadienyl, pentaftenylcyklopentadienyl, indenyl, 1,2,3-trimetylindenyl, 9H-fluorenyl, 2,7-difenyl-9H-fluorenyl, 9-trimetylsilyl-9H-fluorenyl, 2,5-dimetyl-9H-fluorenyl eller 3-tert-butyl-9H-fluorenyl; og

L^3 står uavhengig av hverandre for like eller forskjellige grupper valgt fra syklopentadien-1-yl-2,4-yliden, 9H-fluoren-9-yl-2,7-yliden, 1H-inden-1-yl-4,7-yliden eller 1H-inden-1-yl-3,7-yliden;

B er en toverdig C_1 - C_{40} -hydrokarbonholdig broslått enhet med formelen II

5



hvor

E er like eller forskjellige og står for et heteroatom;

10 R^2 står for en C_1 - C_{40} -hydrokarbonholdig rest; hvor restene R^2 kan være cyklisk forbundet med hverandre;

n tilsvarer valensen til E minus 2;

K er en C_1 - C_{40} -hydrokarbonholdig rest;

m er 0 eller 1;

15 X er uavhengig av hverandre like eller forskjellige og står for et hydrogenatom, et halogenatom, en C_1 - C_{10} -fluorinert hydrogenatomrest eller en hydrokarbonholdig rest med 1-40 C-atomer, og

k er et helt tall fra 0 til 10.

20 Eksempler på L^1 er:

Metylcyklopentadienyliden, tert-butylcyklopentadienyliden,
dimetylcyklopentadienyliden, 1H-inden-1-yliden, 4-fenyl-1H-inden-1-yliden,
4-naftyl-1H-inden-1-yliden, 2,4,7-trimetyl-1H-inden-1-yliden,
2-metyl-1H-inden-1-yliden, 2-metyl-4,6-diisopropyl-1H-inden-1-yliden,
25 2-metyl-4-fenyl-1H-inden-1-yliden, 2-metyl-4,5-benzo-1H-inden-1-yliden,
4,5-benzo-1H-inden-1-yliden, 9H-fluoren-9-yliden, 2,7-dibrom-9H-fluoren-9-yliden, 4,5-dimetyl-9H-fluoren-9-yliden, 3-tert-butyl-9H-fluoren-9-yliden,
7H-benzo[c]fluoren-7-yliden.

30 Eksempler på L^2 er:

Cyklopentadienyl, metylcyklopentadienyl, dimetylcyklopentadienyl, tert-butyl-cyklopentadienyl, pentametylcyklopentadienyl, pentaetylcyklopentadienyl,
pentäfenylcyklopentadienyl, indenyl, 1,2,3-trimetylingenyl, 9H-fluorenyl, 2,7-difenyl-9H-fluorenyl, 9-trimetylsilyl-9H-fluorenyl, 4,5-dimetyl-9H-fluorenyl og 3-tert-butyl-9H-
35 fluorenyl.

Eksempler på L^3 er:

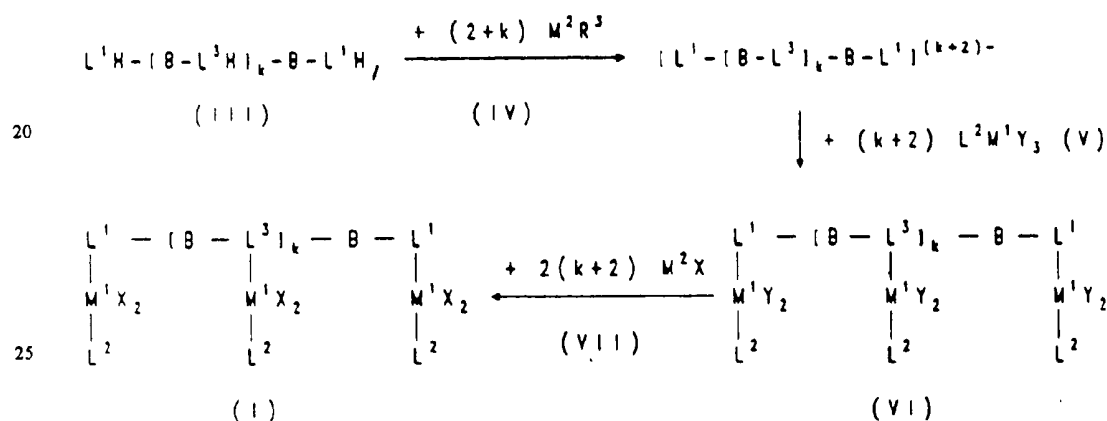
Cyklopentadien-1-yl-2,4-yliden, 9H-fluoren-9-yl-2,7-yliden, 1H-inden-1-yl-4,7-yliden, 1H-inden-1-yl-3,7-yliden.

- 5 Eksempel på flerkjernige metallocenforbindelser med formelen I er:

[1,4-disila-1,4-bis-(9H-fluorenyl-9-yliden)-1,1,4,4-tetrametylbutan]bis(cyklopentadienylzirkoniumdiklorid)

- 10 Fremgangsmåte for fremstilling av ligandsystemet av oppfinnelsens metallocenforbindelse er i prinsippet kjent (Angew. Chem. (1989) 101, 1536).

I det følgende vil det bli beskrevet en fremgangsmåte for fremstilling av en metallocenforbindelse med formel I. Her blir en ligandforløper med formel II deprotonert ved et
 15 egnet reagens med formel IV M^2R^3 ($k+2$) ganger, og omsatt med en forbindelse med formel V til en forbindelse med formel IV.



- L^1 , B og k har i formel III samme betydning som i formel I. I formel IV står M^2 for et alkalimetall som litium, natrium eller kalium og R^3 står for en hydrokarbonholdig rest med 1 til 16 karbonatomer eller hydrogen. Fremgangsmåte for fremstilling av forbindelser med formel $L^2 M^1 Y_3$ (V) er kjent (Chem. Ber. (1994) 127, 3; Macromolecules (1993) 26, 5822; J. Organomet. Chem. (1988) 340, 37; Inorg. Chem. (1982) 21, 1277). I formel V står Y for et halogenatom, spesielt for klor, L^2 og M^1 har den samme betydning som i formel I. I formel VII er M^2 et alkalimetall som litium, natrium eller kalium,
 35 og X har samme betydning som i formel I.

Reaksjonen blir fortrinnsvis gjennomført i et aprotisk oppløsningsmiddel, f.eks. toluen, heksan, dietyleter eller tetrahydrofuran. Temperaturen kan ligge mellom -78 og +140°C, fortrinnsvis fra 0 til 110°C. Forbindelsen VI kan bli tilsatt i overskudd, fortrinnsvis blir 2 til 3 ekvivalenter av forbindelsen VI i forhold til ligandforløperen III, anvendt.

5

Foreliggende oppfinnelse angår dessuten fremgangsmåte for fremstilling av en olefinpolymer ved polymerisering av minst et olefin i nærvær av en katalysator, som minst inneholder en metallocenforbindelse og minst en kokatalysator, kjennetegnet ved at metallocenet inneholder en forbindelse med formelen I.

10

Foretrukket blir olefinet med formel $R^a-CH=CH-R^b$ homo- eller kopolymerisert, hvor R^a og R^b er like eller forskjellige og står for et hydrogenatom eller en hydrokarbonrest med 1 til 20 karbonatomer, spesielt 1 til 10 karbonatomer, eller R^a og R^b står sammen med atomene som forbinder dem, for en eller flere ringer. Eksempler på flere slike olefiner er 1-olefin som etylen, propylen, 1-buten, 1-penten, 1-heksen, 4-metyl-1-penten eller 1-okten, styrol, dien som 1,3-butadien eller 1,4-heksadien og cykliske olefiner som norbornen, tetracyklododecen, norbornadien eller binylnorbornen. Foretrukket blir i oppfinnelsens fremgangsmåter etylen homopolymerisert, eller etylen blir kopolymerisert med en eller flere 1-olefiner med 3 til 20 karbonatomer, som propylen, og/eller en eller flere diener med 4 til 20 karbonatomer, som 1,4-butadien. Eksempler på slike kopolymerer er etylen/propylen-kopolymerer og etylen/propylen/1,4-heksadien-kopolymerer.

25

Polymerisasjonen blir fortrinnsvis gjennomført ved en temperatur fra -60 til +300°C, spesielt foretrukket 50 til 200°C. Trykket er fortrinnsvis 0,5 til 64 bar.

Polymerisasjonen kan skje i oppløsning, i masse, i suspensjon eller i gassfasen, kontinuerlig eller diskontinuerlig, i ett eller flere trinn. En foretrukket utførelsesform er gassfasepolymerisasjon.

Fortrinnsvis inneholder den i oppfinnelsens fremgangsmåte tilsatte katalysatoren en metallocenforbindelse med formel I. Det kan også bli tilsatt blandinger av to eller flere metallocenforbindelser med formel I med andre broslåtte eller ikke-broslåtte metallocener, f.eks. for fremstilling av polyolefiner med bred eller multimodal molmassefordeling.

Prinsipielt er som kokatalysator i oppfinnelsens fremgangsmåte, alle forbindelser egnet som på grunn av deres Lewis-surhet kan overføre det nøytrale metallocenet til et kation og kan stabilisere dette ("labile Koordination"). Dessuten skal kokatalysatoren eller den

av det dannede kation, ikke inngå i noen videre reaksjon med det dannede metallocen-
kationet (EP 427.697). Som kokatalysator blir det fortrinnsvis anvendt en aluminiumfor-
bindelse og/eller en broforbindelser.

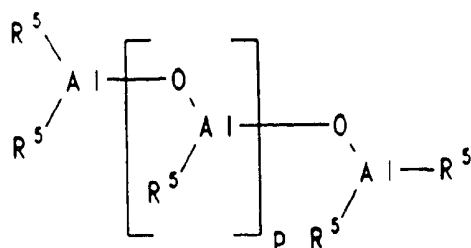
- 5 Broforbindelsen har fortrinnsvis formelen $R^3_xNH_{4-x}BR^4_4$, $R^3_xPH_{4-x}BR^4_4$, $r^3_3cbr^4_4$
eller BR^4_3 , hvor x er et tall fra 1 til 4, fortrinnsvis 3, restene R^3 er like eller forskjellige,
fortrinnsvis like, og C_1 - C_{10} -alkyl- eller C_6 - C_{18} -arylester, eller to rester R^3 kan sam-
men med atomene som forbinder dem, danne en ring og restene R^4 er like eller forskjel-
lige, fortrinnsvis like, og er C_6 - C_{18} -aryl, som kan være substituert med lakyl, haloalkyl
10 eller fluor. Spesielt foretrukket står R^3 for etyl, propyl, butyl eller fenyl og R^4 for fenyl,
pentafluorfenyl, 3,5-bis(trifluormetyl)fenyl, mesityl, xylyl eller tolyl (EP 277.003, EP
277.004 og EP 426.638).

- Foretrukket blir det som kokatalysator tilsatt en aluminiumforbindelse som aluminoksan
15 og/eller et aluminiumalkyl.

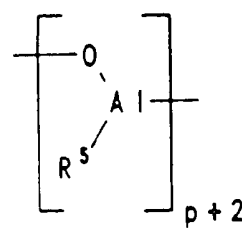
Spesielt foretrukket blir det som kokatalysator tilsatt et aluminoksan, spesielt med
formelen VIIa, for den lineære typen og/eller med formelen VIIb for den cykliske
typen,

20

25



VII a



VII b

- 30 hvor i formlene VIIa og VIIb restene R^5 er like eller forskjellige og står for hydrogen
eller en C_1 - C_{18} -alkylgruppe eller en C_6 - C_{18} -arylgruppe eller benzyl, og p er et helt tall
fra 2 til 50, fortrinnsvis 10 til 35.

- Foretrukket er restene R^5 like og står for hydrogen, metyl, isobutyl, fenyl eller benzyl,
35 spesielt foretrukket metyl.

Fremgangsmåter for fremstilling av aluminoksanet er kjent (DE 4.004.477).

Den nøyaktige romlige strukturen til aluminoksanet er ikke kjent (J. Am. Chem. Soc., 115 (1993) 4971). Eksempelvis er det tenkbart at kjedene og ringene kan forbinde seg til større to- eller tredimensjonale strukturer.

- 5 Uavhengig av typen fremstilling, har alle aluminoksanoppløsningene et vekslende innhold av ikke omsatt aluminiumutgangsforbindelse, som foreligger i fri form eller som addukt.

Det er også mulig å foraktivere oppfinnelsens metallocenforbindelser før anvendelse i polymerisasjonen med en kokatalysator, spesielt et aluminoksan. Derigjennom blir po-
10 lymerisasjonsaktiviteten betydelig forhøyet. Foraktivering av metallocenforbindelsene blir fortrinnsvis foretatt i oppløsning. Foretrukket blir her metallocenforbindelsene oppløst i en oppløsning av aluminoksan i et inert hydrokarbon. Som inerte karboner er alifatiske eller aromatiske hydrokarboner egnet. Foretrukket blir toluen anvendt.

- 15 Konsentrasjonen av aluminoksanet i oppløsningen ligger i området fra ca. 1 vekt-% til metningsgrensen, fortrinnsvis fra 5 til 30 vekt-%, alltid av den totale oppløsningsmengden. Metallocenet kan bli tilsatt i like konsentrasjoner, fortrinnsvis blir det imidlertid anvendt en mengde fra 10^{-4} til 1 mol pr. mol aluminium. Foraktiveringstiden er 5 minutter til 60 timer, fortrinnsvis 5 minutter til 60 minutter. Man arbeider ved en temperatur fra
20 -78 til $+100^{\circ}\text{C}$, fortrinnsvis fra 0 til $+70^{\circ}\text{C}$.

Her blir metallocenforbindelsen fortrinnsvis anvendt i en konsentrasjon, i forhold til overgangsmetallet, fra 10^{-3} til 10^{-8} , fortrinnsvis 10^{-4} til 10^{-7} mol overgangsmetall pr. dm^3 oppløsningsmiddel, hhv. pr. dm^3 reaktorvolum. Aluminoksanet blir fortrinnsvis
25 anvendt i en konsentrasjon på 10^{-6} til 10^{-1} mol, fortrinnsvis 10^{-5} til 10^{-2} mol pr. dm^3 oppløsningsmiddel, hhv. pr. dm^3 reaktorvolum. De andre nevnte kokatalysatorene blir anvendt i omkring like molare mengder med metallocenforbindelsen. Prinsipielt er det imidlertid også mulig med høyere konsentrasjoner.

- 30 For fjerning av olefinet i tilstedeværende katalysatorgifter, er en rengjøring med en aluminiumforbindelse, fortrinnsvis et aluminiumalkyl, som trimetylaluminium eller trietylaluminium, fordelaktig. Denne rensingen kan skje såvel i polymerisasjonssystemet selv eller olefinet blir før tilsetning i polymerisasjonssystemet bragt i kontakt med aluminiumforbindelsen og deretter igjen skilt.

Som molmasseregulator og/eller for økning av aktiviteten kan det i oppfinnelsens fremgangsmåte blir tilsatt hydrogen. Gjennom dette kan det bli oppnådd lavere molekulære polyolefiner som vokser.

- 5 Foretrukket blir i oppfinnelsens fremgangsmåte metallocenforbindelsen omsatt med katalysatoren utenfor polymerisasjonsreaktoren i et separat trinn under anvendelse av egnede oppløsningsmiddel. Derved kan bæring bli foretatt.

- I oppfinnelsens fremgangsmåte kan det skje en forpolymerisasjon ved hjelp av metallocenforbindelsen. For forpolymerisasjon blir fortrinnsvis det i polymerisasjonen anvendte olefin anvendt. Den i oppfinnelsens fremgangsmåte tilsatte katalysator kan være båret. Via bæringen lar eksempelvis kornmorfologien til den fremstilte polyolefin seg styre. Herved kan metallocenforbindelsen først bli omsatt med bæreren, og deretter med kokatalysatoren. Den kan også først bli båret av kokatalysatoren og deretter bli omsatt med metallocenforbindelsen. Det er også mulig å bære reaksjonsproduktet av metallocenforbindelsen og kokatalysatoren. Egnede bærematerialer er eksempelvis silikagel, aluminiumoksyd, fast aluminoksan eller andre uorganiske bærematerialer som eksempelvis magnesiumklorid. Et egnet bæremateriale er også et polyolefinpulver i finfordelt form. Fremstillingen av den bårne kokatalysatoren, kan eksempelvis bli gjennomført i EP
10
15
20 567.952.

- Når polymerisasjonen blir gjennomført som suspensjon- eller oppløsningspolymerisasjon, blir det anvendt et for Ziegler-lavtrykksfremgangsmåten anvendelig inert oppløsningsmiddel. Eksempelvis arbeider man i alifatiske eller cykloalifatiske hydrokarboner; som slike kan eksempelvis nevnes propan, butan, heksan, heptan, isooktan, cykloheksan, metylcykloheksan. Videre kan man benytte benzin- hhv. hydrerte dieseloljefraksjoner. Anvendelig er også toluen. Fortrinnsvis blir det polymerisert i flytende monomerer.
- 25

- Dersom inerte oppløsningsmidler blir anvendt, blir monomerene tilsatt i gassform eller
30 væskeform.

De ifølge oppfinnelsens fremgangsmåte fremstilte polymerer, er spesielt egnet for fremstilling av formlegemer som folier, plater eller store hul-legemer (f.eks. rør).

- 35 Oppfinnelsens metallocenforbindelser kan fordelaktig bli anvendt for fremstilling av kopolymerer, spesielt etylenholdige kopolymerer med lavere tetthet som LLDPE. Spesielt egnet er oppfinnelsens metallocenforbindelser for fremstilling av kopolymerer, spe-

- sielt etylenholdige kopolymerer med lavere tetthet under anvendelse av lavere komonomerkonsentrasjoner. Dette er spesielt en fordel når det av tekniske eller økonomiske avveininger blir holdt en lav komonomer konsentrasjon, f.eks. når i gassfasepolymerisasjon komonomerene kondenserer ved overskridelse av mettingskonsentrasjoner og forårsaker tekniske vanskeligheter. Spesielt fordelaktig er anvendelsen av oppfinnelsens metallocenforbindelser ved kopolymerisasjon med høytkokende komonomerer i gassfasepolymerisasjon.

EKSEMPLER:

- 10 Fremstilling og håndtering av organometalliske forbindelser skjer under utelukkelse av luft og fuktighet under argonbeskyttelsesgass (Schlenk-Technik). Alle anvendte oppløsningsmidler blir før bruk gjort absolutt ved flere timers koking over egnet tørkingsmiddel og påfølgende destillasjon under argon.
- 15 Forbindelsene blir karakterisert ved ^1H -NMR-spektroskopi.

Eksempel 1

[1,4-disila-1,4-bis-(9H-fluorenyl-9-yliden)-1,1,4,4-tetrametylbutan]bis(cyklopentadienylzirkoniumdiklorid) (1):

- 20 5,0 g (10,5 mmol) 1,1,4,4-tetrametyl-1,4-difluorenyl-1,4-disilabutan ble suspendert i 100 ml dietyleter og omsatt med 13,0 ml (21 mmol) n-butyllitium (1,6 molar i heksan). Den gule suspensjonen ble omrørt i 8 timer ved romtemperatur og deretter avkjølt til 0°C . Så ble 5,5 g (21 mmol) (cyklopentadienylzirkoniumtriklorid tilsatt, og blandingen omrørt i 30 minutter ved 0°C i en time ved romtemperatur. Den orange suspensjonen ble fridd
- 25 for oppløsningsmiddel under vakuum, resten ekstrahert med metylenklorid og filtrert over en glassfritte. Ved -30°C utkrystalliserte totalt 4,25 g (4,6 mmol, 44%) av tokjernekomplekset 1 i form av gule krystaller.

^1H -NMR (300 MHz), CDCl_3 , 25°C , δ (ppm) rel. CH_2Cl_2):

- 30 8,14-8,08 (m, 4 H, C_{13}H_8), 7,77-7,68 (m, 4 H, C_{13}H_8), 7,47-7,40 (m, 8 H, C_{13}H_8), 5,73 (s, 10 H, C_5H_5), 0,77 (s, 4 H, CH_2CH_2), 0,59 (s, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

Eksempel 2

[1,4-disila-1,4-bis-(1H-indenyl-1-yliden)-1,1,4,4-tetrametylbutan]bis(cyklopentadienylzirkoniumdiklorid) (2):

- 35 4,0 g (10,7 mmol) 1,1,4,4-tetrametyl-1,4-diindenyl-1,4-disilabutan ble oppløst i 80 ml dietyleter og omsatt med 13,5 ml (21,4 mmol) n-butyllitium (1,6 molar i heksan). Den

gule oppløsningen ble omrørt i 4 timer ved romtemperatur og deretter tilsatt 5,65 g (21,6 mmol) cyklopentadienylzirkoniumtriklorid. Det dannet seg i løpet av minutter en rød, først oljeaktig suspensjon som i løpet av 3 timer ble omdannet til en gul suspensjon. Oppløsningsmidlet ble skilt fra over en glassfritte, resten vasket med 50 ml dietyleter og tørket under vakuum. Resten ble ekstrahert med metylenklorid, filtrert over en glassfritte og ved -30°C bragt til krystallisasjon. Utbyttet av finkrystallisert 2, var 2,8 g (3,4 mmol, 32%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C, δ (ppm) rel. CH₂Cl₂):

7,76-7,66 (m, 4 H, C₉H₆), 7,38-7,26 (m, 4 H, C₉H₆), 6,98 (d, 2 H, C₉H₆), 6,84 (d, 2 H, C₉H₆), 6,05 (s, 10 H, C₅H₅), 0,72 (M, 4 h, CH₂CH₂), 0,46 (s, 6 H, SiCH₃), 0,40 (s, 6 H, SiCH₃).

Eksempel 3

[1,4-disila-1,4-bis-(1H-indenyl-1-yliden)-1,1,4,4-tetrametylbutan]bis(pentametylcyklopentadienylzirkoniumdiklorid) (3):

6,0 g (16,0 mmol) 1,1,1,4,4-tetrametyl-1,4-diindenyl-1,4-disilabutan ble oppløst i 250 ml dietyleter og omsatt med 20,0 ml (31,0 mmol) n-butyllitium (1,6 molar i heksan). Den lysegule oppløsningen ble omrørt i 8 timer ved romtemperatur og deretter tilsatt 10,3 g (31,0 mmol) pentametylcyklopentadienylzirkoniumtriklorid. Det dannet seg i løpet av minutter en gul suspensjon som ble omrørt i tre timer ved romtemperautr. Litiumkloridet ble skilt fra over en glassfritte og resten vasket med 200 ml dietyleter. De sammenslåtte eteroppløsningene ble inndampet til 150 ml og ved -20°C bragt til krystallisering. Utbyttet av 3 var 4,5 g (4,7 mmol, 29%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C, δ (ppm) rel. CHCl₃):

7,92 (m, 2 H, C₉H₆), 7,65 (m, 2 H, C₉H₆), 7,44 (m, 4 H, C₉H₆), 6,46 (s, 4 H, C₉H₆), 2,18 (s, 30 H, C₅Me₅), 0,82 (m, 4 H, CH₂CH₂), 0,58 (s, 6 H, SiCH₃), 0,52 (s, 6 H, SiCH₃).

Polymerisasjonseksempel 1

0,20 mg av metallocenet fra eksempel 1 ble oppløst i 1,25 ml MAO-oppløsning i toluen og omrørt i 15 minutter. Parallelt med dette ble en inertisert 1,5 dm³ rør-reaktor fylt med 750 ml dieselolje (kokepunkt 100 til 120°C) såvel som 3,75 ml MAO-oppløsning i toluen og oppvarmet til 70°C. Katalysatoroppløsningen ble satt til og blandingen polymerisert ved 750 omdr.pr. min. med 7 bar etylen i 1 time. Deretter ble reaktoren avspent,

polymeren filtrert fra suspensjonen, vasket med aceton og tørket i vakuumbørsteskapp i 12 timer. Det resulterte i 14 g polyetylen med en VZ på 711 mg/g.

Polymerisasjonseksempel 2

- 5 Med 0,6 mg av metallocenet fra eksempel 2, ble det polymerisert som i polymerisasjonseksempel 1.

Det resulterte i 29,4 g polyetylen med en VZ på 874 mg/g. GPC-analysen viste en $M_w=551000$ g/mol og $M_w/M_n = 5,2$.

10 **Polymerisasjonseksempel 3**

Med 0,5 metallocenet fra eksempel 2, ble det polymerisert analogt med polymerisasjonseksempel 2, hvor det først ble innsatt 0,5 bar hydrogen og så fylt med etylen til 7 bar.

Det resulterte i 42,3 g polyetylen med en VZ på 113 ml/g.

15 **Polymerisasjonseksempel 4**

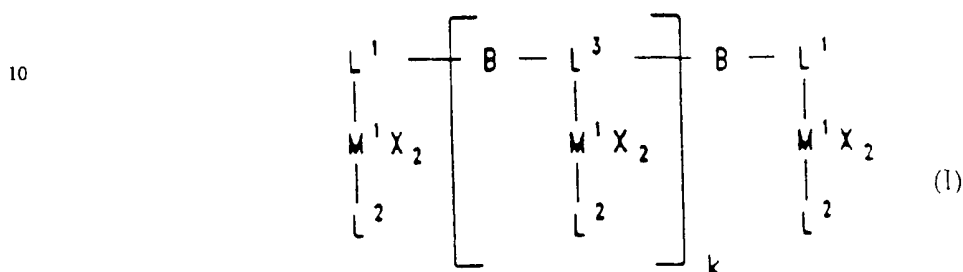
Med 2,0 mg av metallocenet fra eksempel 3, ble det polymerisert som i polymerisasjonseksempel 1.

Det resulterte i 25 g polyetylen med en VZ på 224 ml/g. GPC-analysen viste $M_w = 121400$ g/mol og $M_w/M_n = 7,1$.

p a t e n t k r a v

1.

Flerkjernig metallocenforbindelse, k a r a k t e r i s e r t v e d
 5 at den har formel I



15 hvor

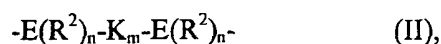
M^1 står for titan, zirkonium, hafnium, vanadium, niob, tantal, scandium, yttrium eller
 20 et sjældent jordmetall;

L^1 står uafhængig af hverandre for like eller forskellige grupper valgt fra metyl-
 cyklopentadienyliden, tert-butylcyklopentadienyliden,
 dimetylcyklopentadienyliden, 1H-inden-1-yliden, 4-fenyl-1H-inden-1-yliden, 4-
 naftyl-1H-inden-1-yliden, 2,4,7-trimetyl-1H-inden-1-yliden, 2-metyl-1H-inden-1-
 25 yliden, 2-metyl-4,6-diisopropyl-1H-inden-1-yliden, 2-metyl-4-fenyl-1H-inden-1-
 yliden, 2-metyl-4,5-benzo-1H-inden-1-yliden, 4,5-benzo-1H-inden-1-yliden, 9H-
 fluoren-9-yliden, 2,7-dibrom-9H-fluoren-9-yliden, 4,5-dimetyl-9H-fluoren-9-
 yliden, 3-tert-butyl-9H-fluoren-9-yliden eller 7H-benzo[c]fluoren-7-yliden;

L^2 står uafhængig af hverandre for like eller forskellige grupper valgt fra cyklopen-
 30 tadienyl, metylcyklopentadienyl, dimetylcyklopentadienyl, tert-butylcyklopenta-
 dienyl, pentametylcyklopentadienyl, pentaetylcyklopentadienyl, pentaenylcyklo-
 pentadienyl, indenyl, 1,2,3-trimetylindenyl, 9H-fluorenyl, 2,7-difenyl-9H-
 fluorenyl, 9-trimetylsilyl-9H-fluorenyl, 2,5-dimetyl-9H-fluorenyl eller 3-tert-butyl-
 9H-fluorenyl; og

35 L^3 står uafhængig af hverandre for like eller forskellige grupper valgt fra cyklopen-
 tadien-1-yl-2,4-yliden, 9H-fluoren-9-yl-2,7-yliden, 1H-inden-1-yl-4,7-yliden eller
 1H-inden-1-yl-3,7-yliden;

B er en toverdig C₁-C₄₀-hydrokarbonholdig broslått enhet med formelen II



- 5 hvor
- E er like eller forskjellige og står for et heteroatom;
- R² står for en C₁-C₄₀-hydrokarbonholdig rest; hvor restene R² kan være cyclisk forbundet med hverandre;
- n tilsvarer valensen til E minus 2;
- 10 K er en C₁-C₄₀-hydrokarbonholdig rest;
- m er 0 eller 1;
- X er uavhengig av hverandre like eller forskjellige og står for et hydrogenatom, et halogenatom, en C₁-C₁₀-fluorinert hydrogenatomrest eller en hydrokarbonholdig rest med 1-40 C-atomer, og
- 15 k er et helt tall fra 0 til 10.

2.

- Katalysatorkomponent, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder a) minst en flerkjernig metallocenforbindelse med formel I ifølge krav 1, og
- 20 b) minst en kokatalysator.

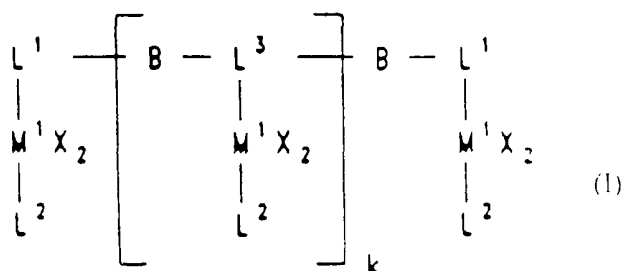
3.

- Katalysatorkomponent ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den er i båret og/eller forpolymerisert form.

25

4.

- Fremgangansmåte for fremstilling av en olefinpolymer ved polymerisering av minst et olefin i nærvær av en katalysator som inneholder minst en flerkjernig metallocenforbindelse og minst en kokatalysator, k a r a k t e r i s e r t v e d
- 30 at den flerkjernige metallocenforbindelsen har formel I



35

hvor

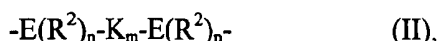
M¹ står for titan, zirkonium, hafnium, vanadium, niob, tantal, scandium, yttrium eller et sjeldent jordmetall;

L¹ står uavhengig av hverandre for like eller forskjellige grupper valgt fra metylcyklopentadienyliden, tert-butylcyklopentadienyliden, dimetylcyklopentadienyliden, 1H-inden-1-yliden, 4-fenyl-1H-inden-1-yliden, 4-naftyl-1H-inden-1-yliden, 2,4,7-trimetyl-1H-inden-1-yliden, 2-metyl-1H-inden-1-yliden, 2-metyl-4,6-diisopropyl-1H-inden-1-yliden, 2-metyl-4-fenyl-1H-inden-1-yliden, 2-metyl-4,5-benzo-1H-inden-1-yliden, 4,5-benzo-1H-inden-1-yliden, 9H-fluoren-9-yliden, 2,7-dibrom-9H-fluoren-9-yliden, 4,5-dimetyl-9H-fluoren-9-yliden, 3-tert-butyl-9H-fluoren-9-yliden eller 7H-benzo[c]fluoren-7-yliden;

L² står uavhengig av hverandre for like eller forskjellige grupper valgt fra cyklopentadienyl, metylcyklopentadienyl, dimetylcyklopentadienyl, tert-butylcyklopentadienyl, pentametylcyklopentadienyl, pentaetylcyklopentadienyl, pentafenylcyklopentadienyl, indenyl, 1,2,3-trimetylindenyl, 9H-fluorenyl, 2,7-difenyl-9H-fluorenyl, 9-trimetylsilyl-9H-fluorenyl, 2,5-dimetyl-9H-fluorenyl eller 3-tert-butyl-9H-fluorenyl; og

L³ står uavhengig av hverandre for like eller forskjellige grupper valgt fra cyklopentadien-1-yl-2,4-yliden, 9H-fluoren-9-yl-2,7-yliden, 1H-inden-1-yl-4,7-yliden eller 1H-inden-1-yl-3,7-yliden;

B er en toverdig C₁-C₄₀-hydrokarbonholdig broslått enhet med formelen II



hvor

E er like eller forskjellige og står for et heteroatom;

R² står for en C₁-C₄₀-hydrokarbonholdig rest; hvor restene R² kan være cyklisk forbundet med hverandre;

n tilsvarende valensen til E minus 2;

K er en C₁-C₄₀-hydrokarbonholdig rest;

m er 0 eller 1;

X er uavhengig av hverandre like eller forskjellige og står for et hydrogenatom, et halogenatom, en C₁-C₁₀-fluorinert hydrogenatomrest eller en hydrokarbonholdig rest med 1-40 C-atomer, og

k er et helt tall fra 0 til 10.

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at
minst et olefin med formel $R^a\text{-CH=CN-R}^b$ blir polymerisert, hvor R^a og R^b er like eller
forskjellige, og står for et hydrogenatom eller en hydrokarbonrest med 1 til 20 karbon-
s atomer, eller R^a og R^b danner sammen med de forbindende atomer en eller flere ringer.