



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 28 242 T2 2007.03.29

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 240 170 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 28 242.2

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US00/29093

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 972 306.5

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2001/030785

(86) PCT-Anmeldetag: 20.10.2000

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 03.05.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 18.09.2002

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 24.05.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 29.03.2007

(51) Int Cl.⁸: C07F 7/08 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/643 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

160941 P 22.10.1999 US

160942 P 22.10.1999 US

(73) Patentinhaber:

ExxonMobil Chemical Patents Inc., Baytown, Tex.,
US

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(72) Erfinder:

RIX, C., Francis, League City, TX 77573, US

(54) Bezeichnung: FÜR POLYMERISATIONSKATALYSATOREN GEEIGNETE CARBENIUM-KATIONISCHE KOMPLEXE

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

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

Beschreibung**Technisches Gebiet**

[0001] Diese Erfindung betrifft die Herstellung von Olefinpolymeren unter Verwendung von Katalysatorsystemen auf Basis ionischer Cokatalysatoren für organometallische oder Organometalloidkatalysatorkomplexe, wobei die Cokatalysatoren Kationen auf Carbenumbasis und nicht-koordinierende oder schwach koordinierende Anionen umfassen.

Technischer Hintergrund

[0002] Der Begriff "nicht-koordinierendes Anion" gilt auf dem Gebiet der Olefin- und Vinylmonomerpolymerisation sowohl durch Koordinations- als auch Einschubpolymerisation und carbokationischen Polymerisation als akzeptierte Terminologie. Siehe beispielsweise EP-A-0 277 003, EP-A-0 277 004, US-A-5 198 401, US-A-5 278 119, Michael C. Baird et al, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 6435–6436, US-A-5 312 881, US-A-5 502 017, US-A-5 668 234 und WO-A-98/03558. Die nichtkoordinierenden Anionen sind so beschrieben, dass sie als elektronisch stabilisierende Cokatalysatoren oder Gegenionen für im Wesentlichen kationische Metallocenkomplexe wirken, die für die Polymerisation wirksam sind. Der Begriff nichtkoordinierendes Anion umfasst hier sowohl wirklich nicht-koordinierende Anionen als auch koordinierende Anionen, die an den kationischen Komplex sehr schwach koordiniert sind, so dass sie leicht durch olefinisch oder acetylenisch ungesättigte Monomere an der Einschubstelle ersetzt werden können. Diese nicht-koordinierenden Anionen können effektiv in das Polymerisationsmedium eingebracht oder vor der Einbringung in das Polymerisationsmedium mit einer organometallischen Katalysatorverbindung vorgemischt werden, wie Brönstedtsäuresalze, die ladungsausgleichende Gegenkationen enthalten, ionische Cokatalysatorverbindungen. Siehe auch die Übersichtsartikel von S. H. Strauss, "The Search for Larger and More Weakly Coordinating Anions", Chem. Rev., 93, 927–942 (1993) und C. A. Reed, "Carboranes: A New Class of Weakly Coordinating Anions for Strong Electrophiles, Oxidants and Superacids", Ace. Chem. Res., 31, 133–139 (1998).

[0003] Sowohl US-A-5 198 401 als auch WO-A-97/35893 sprechen speziell stickstoffhaltige Brönstedtsäurekationen an, die Protonen an geeignete Lewis-saure organometallische Katalysatorverbindungen liefern können, als Teil von ionischen Cokatalysatorverbindungen, die wiederum die organometallischen Verbindungen aktivieren können, indem sie sie kationisch machen und ein kompatibles, ladungsausgleichendes, nichtkoordinierendes Anion bereitstellen. US-A-5 198 401 beschreibt Katalysatoraktivatorverbindungen, die durch die Formel $[(L'-H)^+][M')^{m+}Q_1Q_2 \dots Q_n]^{d-}$ wiedergegeben werden, in der L' eine neutrale Base ist, H ein Wasserstoffatom ist und $[(M')^{m+}Q_1Q_2 \dots Q_n]$ ein Metall oder Metalloidatom ist, das von einer Vielzahl von Liganden umgeben ist, wobei M vorzugsweise Bor ist und zwei oder mehr von Q_n aromatische Reste wie Phenyl, Naphthyl und Anthracenyl sind, vorzugsweise jeweils fluoriert. L' wird durch verschiedene trialkylsubstituierte Ammoniumkomplexe und N,N-Dialkylaniliniumkomplexe illustriert. WO-A-97/35893 beschreibt Cokatalysatoraktivatorverbindungen, die durch die Formel $[L^*-H]^+[BQ'_4^-]$ wiedergegeben werden, wobei L^{*} stickstoffhaltige neutrale Lewisbasen einschließt, B Bor im Oxidationszustand von 3 ist und Q' eine fluorierte C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffgruppe, vorzugsweise eine fluorierte Arylgruppe ist. Über die Cokatalysatorverbindungen wird gesagt, dass sie in aliphatischen Lösungsmitteln durch Einbau oleophiler Gruppen, wie langketigen Alkyl- oder substituierten Alkylgruppen, in die Brönstedtsäure L^{*} löslich gemacht werden. Bis(hydriertes Talgalkyl)methylammonium- und Di(dicosyl)-methylammoniumsalze werden als Beispiele gegeben.

[0004] EP-A-0 426 637 beschreibt die Verwendung der nicht-substituierten Cokatalysatorverbindung Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorphenyl)boranat als protonenfreies Ionisierungsmittel, das einen Metalliganden unter Bildung eines katalytisch aktiven Metallocenkations und eines lose koordinierenden Anions abstrahiert. US-A-5 502 017 spricht ionische Metallocenkatalysatoren für die Olefinpolymerisation an, die als Cokatalysatorkomponente ein schwach koordinierndes Anion umfassen, das Bor umfasst, das mit halogenierten Arylsubstituenten substituiert ist, die Silylalkylsubstitution wie para-Silyl-t-butylidimethyl enthalten. Es wird gesagt, dass diese Substitution die Löslichkeit und Wärmebeständigkeit der resultierenden Metallocensalze erhöht. Beispiele 3 bis 5 beschreiben die Synthese und Polymerisationsverwendung der Cokatalysatorverbindung Triphenylcarbeniumtetrakis(4-dimethyl-t-butylsilyl-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)borat.

J. B. Lambert und Yan Zhao (J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, Seiten 7867 bis 7868) haben das (β-Silylcarbokation Et₃Si-CH₂-CPH₂⁺ mit dem Tetrakis(pentafluorphenyl)boratanion in aromatischen Lösungsmitteln hergestellt.

L. Olsson und D. Cremer (Chemical Physics Letters 1993, 215 (5), Seiten 433 bis 443) offenbaren Et₃Si-C₆H₅-CH₃⁺(C₆F₅)₄B⁻.

G. K. S. Prakash, Q. Wang, G. Rasul, G. A. Olah (J. of Organomet. Chem. 1998, 550, Seiten 119 bis 123) be-

richten über die Herstellung, NMR- und DFT/IGLO-Untersuchungen von Silylcarboxoniumionen.

J.-B. Kim und H. Kim (Polymer 1999, 40, Seiten 4055 bis 4061) offenbaren die Wirkung der Säurestruktur auf das Entschützen von Poly(2-trimethylsilyl-2-propylmethacrylat).

R. V. C. Carr, R. V. Williams und L. A. Paquette (J. Org. Chem. 1983, 48 (25), Seiten 4976 bis 4986) haben Chlortrimethylsilylmethyltriflat hergestellt.

J. S. Hrkach und K. Matyjaszewski (Macromolecules 1992, 25 (8), Seiten 2070 bis 2075) offenbaren Modelluntersuchungen an Trimethylsilyl triflat.

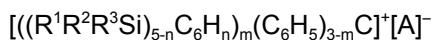
[0005] EP-A1-0 707 014 offenbart die Verwendung von 4,4',4"-Trimethoxyphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat zusammen mit 1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadienyltitantrimethoxid bei der Copolymerisation von Styrol und Ethylen.

[0006] US-A-5 502 017 offenbart die Synthese von Bis(1,2-dimethylcyclopentadienyl)methylzirkonium(I)tetrakis(4-dimethyl-t-butylsilyl-2,3,5,6-tetrafluorophenyl)borat und seine Verwendung bei der Polymerisation von Ethylen.

[0007] Olefinlösungspolymerisationsverfahren werden allgemein in aliphatischen Lösungsmitteln durchgeführt, die sowohl zum Aufrechterhalten von Reaktionsmediumtemperaturprofilen als auch zum Solvatisieren der hergestellten Polymerprodukte dienen. Arylgruppen enthaltende Aktivatoren, wie jene mit Phenylderivaten und anderen kondensierten oder seitenständigen Arylgruppensubstituenten, sind bestenfalls wenig löslich in solchen Lösungsmitteln und werden typischerweise in Aryllösungsmitteln eingebracht, wie Toluol. Lösungspolymerisationsverfahren in aliphatischen Lösungsmitteln können somit mit Toluol verunreinigt werden, das entfernt werden muss, um Verfahrenseffizienzen aufrechtzuerhalten und auf gesundheitliche Bedenken sowohl für industrielle Fertigungsverfahren als auch Polymerprodukte daraus einzugehen. Alternativ können relativ unlösliche Katalysatorkomponenten mittels Aufschlammungsverfahren eingebracht werden, derartige Verfahren erfordern jedoch spezielle Handhabungs- und Pumpverfahren, die Design und Betrieb von Anlagen im Industriemaßstab komplizieren und erheblich zu deren Kosten beitragen. Niedrige Löslichkeit kann auch zu einem Nachteil werden, wenn das Verfahren in irgendeinem Stadium den Betrieb bei niedriger Temperatur beinhaltet, wie in typischen adiabatischen Verfahren, die in Gegenden ablaufen, die niedrigen Umgebungstemperaturen unterliegen. Außerdem kann es zu einem weiteren Problem werden, wenn man aromatische Katalysatorlösungsmittel entfernt oder deren Anreicherung in dem Rückführungssystem entgegenwirkt. Gleichzeitig sind Mittel höherwünscht, um hohe Molekulargewichte in Olefinpolymeren aufrechtzuerhalten, während bei wirtschaftlich bevorzugten hohen Polymerisationsreaktionstemperaturen und hohen Polymerproduktionsraten gearbeitet wird. Es ist daher erwünscht, Olefinpolymerisationscokatalysatoraktivatoren zu identifizieren, die für die Polymerisation aktiv sind, insbesondere bei erhöhten Temperaturen, die in aliphatischen Lösungsmitteln besser löslich sind.

Kurze Zusammenfassung der Erfindung

[0008] Die Erfindung betrifft eine Materialzusammensetzung, die durch die folgende Formel beschrieben wird:



wobei jedes von R¹, R² und R³ unabhängig eine substituierte oder unsubstituierte C₁- bis C₃₂-Kohlenwasserstoffgruppe ist, n 1 bis 4 ist, m 1 bis 3 ist und [A]⁻ ein nicht-koordinierendes oder schwach koordinierendes Anion ist.

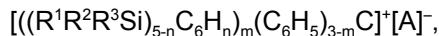
[0009] Diese Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen aus einem oder mehreren olefinischen Monomeren, bei dem unter Polymerisationsbedingungen die Olefine mit dem Reaktionsprodukt von i) Übergangsmetall-organometallischer Katalysatorverbindung und ii) Cokatalysatorkomplex, der trialkylsilylsubstituiertes Carbeniumkation und nichtkoordinierendes oder schwach koordinierendes Anion umfasst, kombiniert werden. Die erfindungsgemäßen Cokatalysatoren liefern Kohlenstoffverbindungsnebenprodukte und schwach koordinierende stabilisierende Anionen für im Wesentlichen kationische Übergangsmetall-organometallische Katalysatorkomplexe, die hohe Polymerisationsaktivitäten zeigen.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0010] Die Erfindung liefert ein Verfahren zur Olefinpolymerisation, bei dem anionhaltige Cokatalysatorkomplexe und organometallische Katalysatorvorläuferverbindungen unter Bildung aktiver Katalysatoren für die

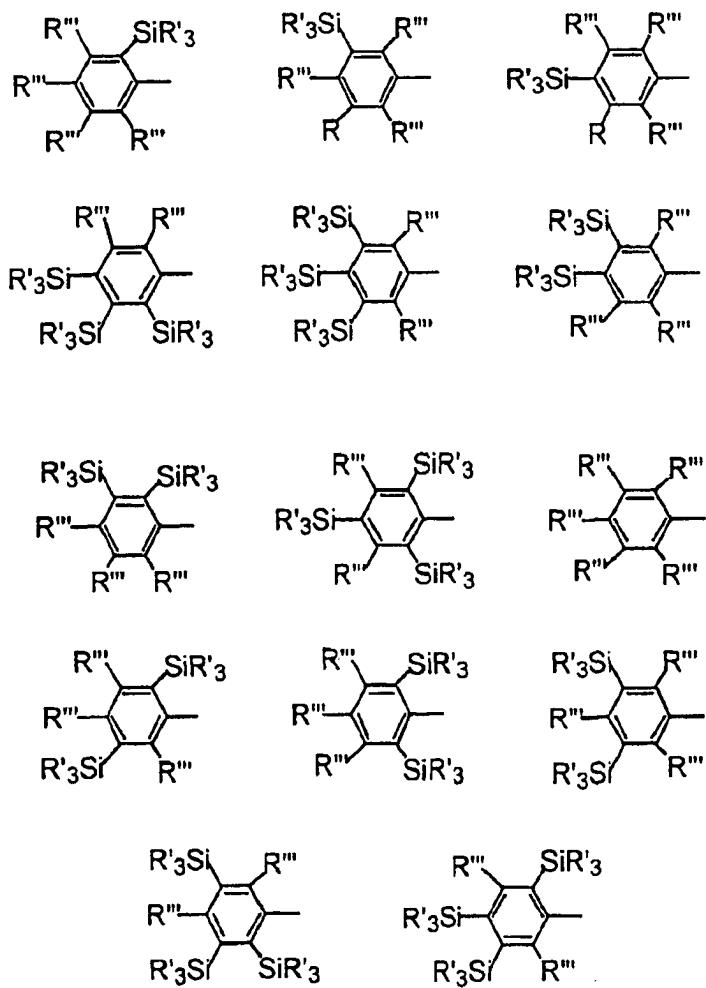
Olefinpolymerisation kombiniert werden können. Nachfolgendes Kontaktieren oder in-situ-Katalysatorbildung, die im Wesentlichen gleichzeitig mit dem Kontaktieren erfolgt, mit einschubpolymerisierbaren Monomeren, jenen mit zugänglicher olefinischer, acetylenischer Ungesättigtheit oder mit Monomeren mit olefinischer Unge- sättigtheit, die zu kationischer Polymerisation imstande sind. Der erfindungsgemäße Katalysator ist zur Her- stellung von Polymeren und Copolymeren aus olefinisch und acetylenisch ungesättigten Monomeren geeignet.

[0011] Die erfindungsgemäßen Cokatalysatorkomplexe werden durch die folgende Formel wiedergegeben.



wobei jedes von R¹, R² und R³ unabhängig eine substituierte oder unsubstituierte C₁- bis C₃₂-Kohlenwasser- stoffgruppe ist, n 1 bis 4 ist, m 1 bis 3 ist und [A]⁻ ein nicht-koordinierendes oder schwach koordinierendes An- ion ist, das zur Verwendung in der Olefinpolymerisation geeignet ist. [A]⁻ ist typischerweise ein halogeniertes tetraarylsubstituiertes Gruppe 10–15-Anion, das nicht Kohlenstoff ist, insbesondere jene, bei denen die Was- serstoffatome an den Arylgruppen oder an Alkylsubstituenten an diesen Arylgruppen durch Fluorgruppen er- setzt sind.

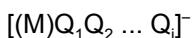
[0012] Zu Veranschaulichungszwecken können trialkylsilylgruppensubstituierte Phenylgruppen unabhängig aus den nachfolgend abgebildeten Gruppen ausgewählt werden:



wobei jedes R' unabhängig jede der nachfolgenden Gruppen außer H ist und jedes R''' unabhängig jede der nachfolgenden Gruppen ist:

H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	C_4H_7	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	C_5H_9	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
CH_2CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	C_6H_{11}	$\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	C_7H_{13}	CF_3
$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	$\text{CH}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	C_8H_{15}	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$
$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{3-30}\text{CH}_3$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	C_9H_{17}	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	C_6H_5	$\text{OC}(\text{CH}_3)_3$
$\text{CH}=\text{CH}_2$	CH_2Ph	CH_2SiR_3	

[0013] Die wirksamen erfindungsgemäßen Cokatalysatorkomplexe der Gruppe 8 bis 15-Elemente sind in einer bevorzugten Ausführungsform von einem ionischen Salz abgeleitet, das einen anionischen Komplex eines vierfach koordinierten Gruppe 10 bis 14-Elements enthält, wobei A^- wiedergegeben werden kann durch:



wobei M ein oder mehrere Gruppe 10 bis 15-Metallocloid(e) oder Metall(e), vorzugsweise Bor oder Aluminium ist (sind) und jedes Q entweder ein Ligand ist, der elektronische oder sterische Effekte liefern kann, die $[(\text{M}')\text{Q}_1\text{Q}_2 \dots \text{Q}_n]^-$ als nicht-koordinierendes Anion geeignet machen, so wie es in der Technik verstanden wird, oder eine ausreichende Anzahl von Q so sind, dass $[(\text{M}')\text{Q}_1\text{Q}_2 \dots \text{Q}_n]^-$ als Ganzes ein wirksames nicht-koordinierendes oder schwach koordinierendes Anion ist. Beispielhafte Q-Substituenten schließen speziell fluorierte Arylgruppen, vorzugsweise perfluorierte Arylgruppen ein und schließen substituierte Q-Gruppen mit zusätzlichen Substituenten zu der Fluorsubstitution ein, wie fluorierte Kohlenwasserstoffgruppen. Bevorzugte fluorierte Arylgruppen schließen Phenyl, Biphenyl, Naphthyl und Derivate davon ein. Die Offenbarungen von US-A-5 198 401, US-A-5 296 433, US-A-5 278 119, US-A-5 447 895, US-A-5 895 771, WO-A-97/29845, WO-A-99/43717, WO-A-99/42467 und der gleichzeitig anhängigen US-Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 09/261 627, eingereicht am 3. März 1999, und ihrem Äquivalent WO-A-99/45042 sind besonders aufschlussreich hinsichtlich geeigneter Q-Substituenten.

[0014] Weitere geeignete Anionen sind in der Technik bekannt und sind zur Verwendung mit den erfindungsgemäßen Metallocenkatalysatoren geeignet. Siehe US-A-5 483 014, es werden schwach koordinierende Anionen von Boran, Carboran-, Borat-, Carborat-, Metallocboran- oder Metallocarborankomplexen beschrieben und als Beispiele angegeben. Siehe auch die Übersichtsartikel von S. H. Strauss, "The Search for Larger and More Weakly Coordinating Anions", Chem. Rev., 93, 927–942 (1993) und C. A. Reed, "Carboranes: A New Class of Weakly Coordinating Anions for Strong Electrophiles, Oxidants and Superacids", Acc. Chem. Res., 31, 133, 133–139 (1998).

[0015] In besonderen Ausführungsformen können eine Q-Gruppe oder ein Ligand des anionischen Komplexes auch an einen Metall/Metallocidoxidträger oder Polymerträger gebunden werden. Siehe beispielsweise US-A-5 427 991 und US-A-5 939 347. Metall- oder Metallocidoxidträger des beschriebenen erfindungsgemäßen Bindungsverfahrens schließen beliebige Metall/Metallocidoxide, vorzugsweise jene mit Oberflächenhydroxylgruppen ein, die einen pK_a -Wert gleich oder kleiner als derjenige aufweisen, der für amorphes Siliciumdioxid beobachtet werden, d.h. pK_a weniger als oder gleich etwa 11. Demnach sind jegliche der konventionell bekannten Siliciumdioxidträger-materialien, die nach Dehydratisierungsbehandlungsverfahren Hydroxylgruppen beibehalten, erfindungsgemäß geeignet. Wegen der Verfügbarkeit sind sowohl Siliciumdioxid- als auch Siliciumdioxid enthaltende Träger auf Metallocidbasis, beispielsweise Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, bevorzugt. Besonders typisch sind Siliciumdioxidteilchen, Gele und Glasperlen.

[0016] Polymere Träger sind vorzugsweise Hydroxyl-funktionale Gruppe enthaltende polymere Substrate, funktionale Gruppen können jedoch beliebige der primären Alkylamine, sekundären Alkylamine und anderen sein, wobei die Gruppen strukturell in eine polymere Kette eingebaut werden und zu einer Säure-Base-Reaktion mit der Lewissäure in der Lage sind, so dass ein Ligand, der eine Koordinationsstelle des Gruppe 13-Elements ausfüllt, protoniert und durch die in das Polymer eingebaute Funktionalität ersetzt wird. Siehe beispielsweise die funktionale Gruppe enthaltenden Polymere von US-A-5 288 677, die funktionalisierten Polymere von US-A-5 427 991 und die Beschreibungen der gleichzeitig anhängigen US-Anmeldungen mit dem Aktenzeichen WO-A-09/277,339, eingereicht am 26. März 1999, und ihr Äquivalent WO-A-99/50311 (PCT/99US/06135) und die US-Anmeldung mit dem Aktenzeichen Nr. 09/092,752, eingereicht am 5. Juni 1998, und ihr Äquivalent

WO-A-98/55518.

[0017] Andere bekannte Verfahren zum Trägern von Katalysatorsystemen, die einen nicht-koordinierenden Anionenkatalysator umfassen, sind ebenfalls als Mittel zum Trägern der erfindungsgemäßen Katalysatorkomplexe geeignet. Die erfindungsgemäßen Katalysatorkomplexe können auch physikalisch auf einem geeigneten Trägermaterial abgeschieden oder an diesem befestigt sein. Siehe beispielsweise die Lehren von WO-A-91/09882, WO-A-93/11172, WO-A-96/35726 und US-A-4 463 135 und US-A-5 610 115.

[0018] Übergangsmetallverbindungen, die erfindungsgemäß als Olefinpolymerisationskatalysatoren durch Koordinations- oder Einschubpolymerisation geeignet sind, schließen die bekannten organometallischen Übergangsmetallverbindungen ein, die in der traditionellen Ziegler-Natta-Koordinationspolymerisation brauchbar sind, insbesondere die Metallocenverbindungen, die bekanntermaßen in der Koordinationspolymerisation brauchbar sind, wenn diese Verbindungen durch die erfindungsgemäß beschriebenen Cokatalysatoraktivatoren katalytisch aktiviert werden können. Hierzu gehören in der Regel Gruppe 3–10-Übergangsmetallverbindungen, wobei mindestens ein Metallligand durch die Cokatalysatoraktivatoren abstrahiert werden kann, insbesondere jene Liganden, die Hydrid, Kohlenwasserstoff und Kohlenwasserstoffsilyl und mit niederm Alkyl substituierte (C_1 - C_{10})-Derivate von diesen einschließen. Liganden, die zur Abstraktion in der Lage sind, und Übergangsmetallverbindungen, die sie umfassen, schließen jene Metallocene ein, die im technischen Hintergrund beschrieben sind, siehe beispielsweise US-A-5 198 401 und WO-A-92/00333. Synthesen dieser Verbindungen sind aus Literaturveröffentlichungen wohlbekannt. Wenn die Metallliganden Halogen-, Amido- oder Alkoxyeinheiten einschließen (beispielsweise Biscyclopentadienylzirkoniumdichlorid), die nicht zur Abstraktion bei den erfindungsgemäßen aktivierenden Cokatalysatoren imstande sind, können sie außerdem über bekannte Alkylierungsreaktionen mit organometallischen Verbindungen, wie Lithium- oder Aluminiumhydriden oder -alkylen, Alkylalumoxanen, Grignard-Reagenzien, in geeignete Liganden umgewandelt werden. Siehe auch EP-A1-0 570 982 hinsichtlich der Reaktion von Organoaluminiumverbindungen mit dihalogensubstituierten Metallocenverbindungen vor der Zugabe aktivierender Anionverbindungen.

[0019] Weitere Beschreibungen von Metallocenverbindungen, die mindestens einen Liganden umfassen, der zur Abstraktion unter Bildung eines katalytisch aktiven Übergangsmetallkations imstande sind, oder so alkyliert werden können, dass sie ihn umfassen, gibt es in der Patentliteratur, z.B. EP-A-0 129 368, US-A-4 871 705, US-A-4 937 299, US-A-5 324 800, EP-A-0 418 044, EP-A-0 591 756, WO-A-92/00333, WO-A-94/01471 und WO-A-97/22635. Diese Metallocenverbindungen können für diese Erfindung als mono- oder biscyclopentadienylsubstituierte Gruppe 3, 4, 5 oder 6-Übergangsmetallverbindungen beschrieben werden, wobei die Hilfsliganden selbst mit einer oder mehreren Gruppen substituiert sein können und miteinander verbrückt oder über ein Heteroatom an das Übergangsmetall verbrückt sein können. Die Größe und Bestandteile der Hilfsliganden und Brückenelemente sind für die Herstellung der erfindungsgemäßen ionischen Katalysatorsysteme nicht entscheidend, sollten jedoch in der in der Literatur beschriebenen Weise gewählt werden, um die gewünschte Polymerisationsaktivität und die gewünschten Polymercharakteristika zu verbessern. Die Cyclopentadienylringe (einschließlich kondensierter Ringsysteme auf Basis von substituiertem Cyclopentadienyl, wie Indenyl, Fluorenlyl, Azulenyl oder substituierten Analoga davon) sind, wenn sie miteinander verbrückt sind, in der 2-Position mit niederm Alkyl substituiert (C_1 - C_{10}) (mit oder ohne einen ähnlichen Substituenten an der 4-Position in den kondensierten Ringsystemen) und können zudem Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- und/oder Arylalkylsubstituenten aufweisen, wobei letztere als lineare, verzweigte oder cyclische Strukturen einschließlich Mehrringstrukturen vorliegen, beispielsweise jene von US-A-5 278 264 und US-A-5 304 614. Solche Substituenten sollten jeweils im Wesentlichen Kohlenwasserstoffcharakteristika haben und enthalten in der Regel bis zu 30 Kohlenstoffatome, können jedoch heteroatomhaltig mit 1 bis 5 Nicht-Wasserstoff/Kohlenstoffatomen sein, z.B. N, S, O, P, Ge, B und Si.

[0020] Metallocenverbindungen, die für die Herstellung von linearem Polyethylen oder ethylenhaltigen Copolymeren geeignet sind (wobei Copolymer bedeutet, dass es mindestens zwei verschiedene Monomere umfasst), sind im Wesentlichen beliebige von denjenigen, die in der Technik bekannt sind, siehe für spezielle Aufzählungen wiederum WO-A-92/00333 und US-A-5 001 205, US-A-5 198 401, US-A-5 324 800, US-A-5 304 614 und US-A-5 308 816. In einer Ausführungsform wird die organometallische Katalysatorvorläuferverbindung getrennt von und nach dem Cokatalysatorkomplex, der ein trialkylsilylsubstituiertes Carbeniumkation und das nicht-koordinierende Anion umfasst, zu dem Reaktor gegeben. Die Auswahl von Metallocenverbindungen zur Verwendung zur Herstellung von isotaktischem oder syndiotaktischem Polypropylen und ihre Synthesen sind in der Technik wohl bekannt, es kann speziell sowohl auf die Patentliteratur als auch auf die wissenschaftliche Literatur verwiesen werden, siehe beispielsweise Journal of organometallic Chemistry 369, 359–370 (1989). Diese Katalysatoren sind typischerweise stereostarre asymmetrische chirale oder verbrückte chirale Metallocene. Siehe beispielsweise US-A-4 892 851, US-A-5 017 714, US-A-5 296 434, US-A-5 278 264,

WO-A-(PCT/US92/10066), WO-A-93/19103, EP-A2-0 577 581, EP-A1-0 578 838, und die wissenschaftliche Literatur "The Influence of Aromatic Substituents on the Polymerization Behavior of Bridged Zirconocene Catalysts", W. Spaleck et al, Organometallics 1994, 13, 954–963, und "ansa-Zirconocene Polymerization Catalysts with Annelated Ring Ligands-Effects on Catalytic Activity and Polymer Chain Lengths", H. Brinzinger et al, Organometallics 1994, 13, 964–970, und dort genannte Dokumente. Obwohl viele der obigen Katalysatorsysteme mit Alumoxanaktivatoren betreffen, sind die analogen Metallocenverbindungen mit den erfundungsgemäßen Cokatalysatoraktivatoren für aktive Koordinationskatalysatorsysteme brauchbar, wenn die Halogen, Amid oder Alkoxy enthaltenden Liganden der Metalle (wo sie vorkommen) durch Liganden ersetzt werden, die zur Abstraktion über beispielsweise eine Alkylierungsreaktion wie oben beschrieben imstande sind, und eine andere ist eine Gruppe, in die die Ethylengruppe -C=C- eingeschoben werden kann, beispielsweise Hydrid, Alkyl oder Silyl. Siehe die weitere Beschreibung in G. G. Hlatky, "Metallocene catalysts for olefin polymerization Annual review of 1996", Coordination Chemistry Reviews, 181, 243–296 (Elsevier Science, 1999).

[0021] Repräsentative Metallocenverbindungen können die folgende Formel haben:



in der L^A ein substituierter Cyclopentadienyl- oder Hetero-Cyclopentadienyl-Hilfsligand ist, der an M π -gebunden ist, L^B ein Mitglied der Klasse von Hilfsliganden ist, die für L^A definiert sind, oder J ist, ein Heteroatomhilfsligand, der an M σ -gebunden ist, wobei die L^A - und L^B -Liganden kovalent über eine Gruppe 13–16-Element-Verbindungsgruppe verbrückt sein können, L^C ein optionaler neutraler, nicht-oxidierender Ligand mit einer dativen Bindung an M ist (i ist gleich 0 bis 3), M ein Gruppe 4- oder 5-Übergangsmetall ist und D und E unabhängig monoanionische labile Liganden sind, die jeweils eine σ -Bindung zu M aufweisen, die gegebenenfalls miteinander oder mit L^A oder L^B verbrückt sind, welche Bindung zu Abstraktionszwecken durch einen geeigneten Aktivator gebrochen werden kann und in die ein polymerisierbares Monomer oder Makromonomer zur Koordinationspolymerisation eingeschoben werden kann. Die Verwendung heteroatomhaltiger Ringe oder kondensierter Ringe, bei denen ein Nicht-Kohlenstoffatom der Gruppe 13, 14, 15 oder 16 eines der Ringkohlenstoffatome ersetzt, wird für diese Beschreibung als in die Begriffe "Cyclopentadienyl", "Indenyl" und "Fluorenyl" eingeschlossen angesehen. Siehe beispielsweise den Hintergrund und die Lehre von WO-A-98/37106 mit gleicher Priorität wie die US-Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen Nr. 08/999,214, eingereicht am 29. 12. 1997, und WO-A-98/41530 mit der gleichen Priorität wie die US-Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen Nr. 09/042,378, eingereicht am 13. 3. 1998.

[0022] Nicht-einschränkende repräsentative Metallocenverbindungen schließen Mono-Cyclopentadienylverbindungen ein, wie Pentamethylcyclopentadienyltitansopropoxid, Pentamethylcyclopentadienyltribenzyltitantitan, Dimethylsilyltetramethylcyclopentadienyl-tert.-butylamidotitanichlorid, Pentamethylcyclopentadienyl-titantrimethyl, Dimethylsilyltetramethyl-cyclopentadienyl-tert-butylamidozirkoniumdimethyl, Dimethylsilyltetramethylcyclopentadienyl-dodecylamidozirkoniumdihydrid, Dimethylsilyltetramethylcyclopentadienyl-dodecylamidozirkoniumdimethyl, nicht-verbrückte Biscyclopentadienylverbindungen, wie Bis(1,3-butyl, methylcyclopentadienyl)zirkoniumdimethyl, Pentamethylcyclopentadienyl-cyclopentadienylzirkoniumdimethyl, (Tetramethylcyclopentadienyl)(n-propylcyclopentadienyl)zirkoniumdimethyl; verbrückte Bis-cyclopentadienylverbindungen, wie Dimethylsilyl-bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid und Silacyclobutyl(tetramethylcyclopentadienyl)(n-propyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdimethyl; verbrückte Bis-indenylverbindungen, wie Dimethylsilylbisindenylzirkoniumdichlorid, Dimethylsilylbisindenylhafniumdimethyl, Dimethylsilylbis(2-methylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylbis(2-methylbenzindenyl)zirkoniumdimethyl und Fluorenylligand-enthaltende Verbindungen, z. B. Diphenylmethyl(fluorenlyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdimethyl; und die zusätzlichen Mono- und Bis-cyclopentadienylverbindungen, wie jene, die in US-A-5 017 714, US-A-5 324 800, WO-A-92/00333 und EP-A-0 591 756 aufgeführt und beschrieben sind.

[0023] Repräsentative traditionelle Ziegler-Natta-Übergangsmetallverbindungen schließen auch Tetrabenzylzirkonium, Tetrabis(trimethylsilylmethyl)zirkonium, Oxotris(trimethylsilylmethyl)vanadium, Tetrabenzylhafnium, Tetrahexamethyltitan, Bis(hexamethyldisilazido)dimethyltitantitan, Tris(trimethylsilylmethyl)niobdichlorid und Tris(trimethylsilylmethyl)tantal dichlorid ein. Die wichtigen Merkmale dieser Zusammensetzungen für die Koordinationspolymerisation sind der Ligand, der zur Abstraktion in der Lage ist, und derjenige Ligand, in den die Ethylen-(olefinische)Gruppe eingeschoben werden kann. Diese Merkmale ermöglichen die Ligandenabstraktion aus der Übergangsmetallverbindung und die gleichzeitige Bildung der erfundungsgemäß ionischen Katalysatorzusammensetzung.

[0024] Weitere organometallische Übergangsmetallverbindungen, die als erfundungsgemäß Olefinpolymerisationskatalysatoren geeignet sind, sind jegliche der Gruppen 3 bis 11, die durch Ligandenabstraktion in ein

katalytisch aktives Kation umgewandelt und in jenem aktiven elektronischen Zustand durch ein nicht-koordinierendes oder schwach-koordinierendes Anion stabilisiert werden können, das ausreichend labil ist, um durch ein olefinisch ungesättigtes Monomer wie Ethylen verdrängt zu werden.

[0025] Beispielhafte Verbindungen sind jene, die in der Patentliteratur beschrieben sind. Die internationalen Patentveröffentlichungen WO-A-96/23010, WO-A-97/48735 und Gibson et. al., Chem. Comm., Seiten 849–850 (1998) offenbaren Liganden auf Diiminbasis für Metallverbindungen der Gruppe 8 bis 10, die sich als geeignet für ionische Aktivierung und Olefinpolymerisation erwiesen haben. Siehe auch WO-A-97/48735. Übergangsmetall-Polymerisationskatalysatorsysteme von Metallen der Gruppe 5 bis 10, bei denen das aktive Übergangsmetallzentrum in einem hohen Oxidationszustand vorliegt und durch polyanionische Hilfsliganden-systeme mit niedriger Koordinationszahl stabilisiert wird, sind in US-A-5 502 124 und ihrem abgeteilten Patent US-A-5 504 049 beschrieben. Siehe auch die organometallischen Katalysatorverbindungen der Gruppe 5 aus US-A-5 851 945 und die dreizähnigen Liganden enthaltenden organometallischen Katalysatorverbindungen der Gruppe 5 bis 10 der gleichzeitig anhängigen US-A-6 294 495, eingereicht am 29. April 1999, und ihrer entsprechenden WO-A-99/57159. Katalysatorvorläuferverbindungen der Gruppe 11, die mit ionisierenden Cokatalysatoren aktiviert werden können und für Olefine und Vinylgruppe enthaltende polare Monomere brauchbar sind, sind in WO-A-99/30822 und ihrem Prioritätsdokument beschrieben und beispielhaft dargestellt, einschließlich der US-Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen Nr. 08/991 160, eingereicht am 16. Dezember 1997.

[0026] US-A-5 318 935 beschreibt verbrückte und nicht-verbrückte Bisamido-Übergangsmetallkatalysatorverbindungen von Gruppe 4-Metallen, die zur Einschubpolymerisation von α -Olefinen in der Lage sind. Verbrückte Bis(arylamido)-Gruppe 4-Verbindungen für die Olefinpolymerisation werden von D. H. McConville et al., in Organometallics 1995, 14, 5478–5480 beschrieben. Es werden Syntheseverfahren und Charakterisierung der Verbindungen vorgestellt. Weitere Arbeiten, die in D. H. McConville, et al, Macromolecules 1996, 29, 5241–5243 erschienen, beschreiben verbrückte Bis(arylamido)-Gruppe 4-Verbindungen, die aktive Katalysatoren für die Polymerisation von 1-Hexen sind. Weitere Übergangsmetallverbindungen, die erfindungsgemäß geeignet sind, schließen jene ein, die in WO-A-96/40805 beschrieben sind. Kationische Gruppe 3- oder Lanthanidmetallkomplexe für die Koordinationspolymerisation von Olefinen sind in der gleichzeitig anhängigen US-Anmeldung mit dem Aktenzeichen 09/408050, eingereicht am 29. September 1999, und ihrer entsprechenden WO-A-00/18808 offenbart. Die Vorläufermetallverbindungen werden durch einen monoanionischen zweizähnigen Hilfsliganden und zwei monoanionische Liganden stabilisiert und können mit den erfindungsgemäß ionischen Cokatalysatoren aktiviert werden.

[0027] Eine weitere Beschreibung geeigneter organometallischer oder Organometalloidkatalysatorvorläuferverbindungen findet sich in der Literatur, wobei jegliche hiervon geeignet sind, bei denen es um Liganden geht, die zur ionischen Abstraktion in der Lage sind, oder bei denen Alkylierung möglich ist, so dass diese Liganden vorliegen. Siehe beispielsweise V. C. Gibson et al, "The Search for New-Generation Olefin Polymerization Catalysts: Life Beyond Metallocenes", Angew. Chem. Int. Ed, 38, 428–447 (1999).

[0028] Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren umfasst das Gesamtkatalysatorsystem allgemein zusätzlich ein oder mehrere organometallische Verbindungen. Solche Verbindungen sollen, wie in dieser Anmeldung und ihren Ansprüchen verwendet, jene Verbindungen einschließen, die für die Entfernung polarer Verunreinigungen aus der Reaktionsumgebung und für die Erhöhung der Katalysatoraktivität wirksam sind. Verunreinigungen können versehentlich mit beliebigen Polymerisationsreaktionskomponenten eingebracht werden, insbesondere mit Lösungsmittel, Monomer- und Katalysatoreinsatzmaterial, und können Katalysatoraktivität und Stabilität nachteilig beeinflussen. Es kann zu Abnahme oder sogar Wegfall der katalytischen Aktivität führen, insbesondere wenn ionisierende Anionenvorläufer das Katalysatorsystem aktivieren. Zu den polaren Verunreinigungen oder Katalysatorgiften gehören Wasser, Sauerstoff, Metallverunreinigungen. Vorzugsweise werden vor Einbringung derselben in das Reaktionsgefäß Maßnahmen ergriffen, beispielsweise durch chemische Behandlung oder sorgfältige Trenntechniken nach oder während der Synthese oder Herstellung der verschiedenen Komponenten, normalerweise werden jedoch noch geringere Mengen an organometallischer Verbindung in dem Polymerisationsverfahren selbst verwendet.

[0029] Diese Verbindungen sind in der Regel organometallische Verbindungen, wie die organometallischen Gruppe-13-Verbindungen von US-A-5 153 157, US-A-5 241 025 und WO-A-91/09882, WO-A-94/03506, WO-A-93/14132, und jene von WO-A-95/07941. Zu beispielhaften Verbindungen gehören Triethylaluminium, Triethylboran, Triisobutylaluminium, Methylalumoxan und Isobutylaluminoxan. Diese Verbindungen mit raumerfüllenden oder linearen C_6 – C_{20} -Kohlenwasserstoffsubstituenten, die kovalent an das Metall- oder Metalloidzentrum gebunden sind, sind bevorzugt, um nachteilige Wechselwirkung mit dem aktiven Katalysator zu mini-

mieren. Zu Beispielen gehören Triethylaluminium, insbesondere jedoch raumerfüllende Verbindungen wie Tri-isobutylaluminium, Triisoprenylaluminium und langkettige lineare alkylsubstituierte Aluminiumverbindungen, wie Tri-n-hexylaluminium, Tri-n-octylaluminium oder Tri-n-dodecylaluminium. Wenn Alumoxan als Aktivator verwendet wird, wirkt jeglicher Überschuss gegenüber der Menge, die erforderlich ist, um die vorhandenen Katalysatoren zu aktivieren, als Abfangverbindungen für Gifte, und möglicherweise sind keine weiteren Abfangverbindungen erforderlich. Alumoxan kann auch in Abfängmengen mit anderen Aktivierungsmitteln verwendet werden, z. B. Methylalumoxan und Triisobutylaluminodoxan mit Aktivatoren auf Borbasis. Die mit erfindungsgemäßen Katalysatorverbindungen zu verwendende Menge dieser Verbindungen wird während der Polymerisationsreaktionen auf jene Menge minimiert, die für die Aktivitätssteigerung wirksam ist (und mit jener Menge, die zur Aktivierung der Aktivatorverbindungen erforderlich ist, falls sie in einer Doppelrolle verwendet werden), da Überschussmengen als Katalysatorgifte wirken können.

[0030] Die erfindungsgemäßen Katalysatorkomplexe sind zur Polymerisation von ungesättigten Monomeren brauchbar, die bekanntermaßen konventionell unter Koordinationspolymerisationsbedingungen unter Verwendung von Metallocenen polymerisierbar sind. Solche Bedingungen sind wohl bekannt und schließen Lösungspolymerisation, Polymerisation unter überkritischem Druck, Massenpolymerisation, Aufschlammungspolymerisation, Gasphasenpolymerisation und Hochdruckpolymerisation ein. Der erfindungsgemäße Katalysator kann trägergestützt sein (vorzugsweise wie oben beschrieben) und ist als solcher besonders brauchbar in den bekannten Betriebsmodi unter Verwendung von Festbett-, Bewegtbett-, Wirbelbett-, Aufschlammungs- oder Lösungsverfahren, die in Einzel-, Reihen- oder Parallelreaktoren durchgeführt werden. Präpolymerisation des erfindungsgemäßen trägergestützten Katalysators kann in typischen Aufschlammungs- oder Gasphasenreaktionsverfahren auch gemäß konventionellen Lehren zur weiteren Steuerung der Polymerteilchenmorphologie verwendet werden.

[0031] In alternativen Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Olefinpolymerisationsverfahren wird das Katalysatorsystem in der Flüssigphase (Lösung, Aufschlammung, Suspension, Massenphase oder Kombinationen davon), in Hochdruck-Flüssig- oder überkritischer Fluidphase oder in der Gasphase verwendet. Jedes dieser Verfahren kann auch in Einzel-, Parallel- oder Reihenreaktoren verwendet werden. Die Flüssigverfahren beinhalten das Kontaktieren von Olefinmonomeren mit dem oben beschriebenen Katalysatorsystem in geeignetem Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel und Reagierenlassen der Monomere für eine ausreichende Zeit, um die erfindungsgemäßen Copolymeren zu produzieren. Geeignet sind sowohl aliphatische als auch aromatische Kohlenwasserstofflösungenmittel, Hexan ist bevorzugt. Massen- und Aufschlammungsverfahren werden in der Regel durchgeführt, indem die Katalysatoren mit einer Aufschlammung von flüssigem Monomer kontaktiert werden, wobei das Katalysatorsystem trägergestützt ist. Gasphasenverfahren verwenden typischerweise einen trägergestützten Katalysator und werden in jeder Weise durchgeführt, die bekanntermaßen für Ethylenhomopolymere oder -copolymeren geeignet ist, die durch Koordinationspolymerisation hergestellt werden. Illustrierende Beispiele finden sich in den US-Patenten 4 543 399, 4 588 790, 5 028 670, 5 382 638, 5 352 749, 5 408 017, 5 436 304, 5 453 471 und 5 767 208, sowie WO-A-95/07942.

[0032] Die Polymerisationsreaktionstemperatur kann allgemein gesagt von etwa 40°C bis etwa 250°C variieren. Die Polymerisationsreaktionstemperatur beträgt vorzugsweise 60°C bis 220°C. Der Druck kann von etwa 0,001 bar (1 mm Hg) bis 2500 bar, vorzugsweise 0,1 bar bis 1600 bar, am meisten bevorzugt 1,0 bis 500 bar variieren.

[0033] In einer Ausführungsform können die Olefinpolymerisationsbedingungen ein Lösungs-, überkritisches Druck-, Massen-, Aufschlammungs- oder Gasphasenverfahren umfassen, das bei Reaktionstemperaturen in einem Bereich von mehr als oder gleich 30°C bis mehr als oder gleich 300°C und Drücken von mehr als oder gleich 0 bar bis mehr als oder gleich 2000 bar durchgeführt wird.

[0034] Gemäß einer Ausführungsform ist das Verfahren ein adiabatisches Lösungsverfahren, das bei einer Reaktionstemperatur von größer als oder gleich 40°C oder größer als oder gleich 250°C durchgeführt wird.

[0035] Bei der homogenen Lösungspolymerisation sind die besten Ergebnisse erhältlich, wenn die Menge und der Typ des verwendeten Lösungsmittels, das zum Einbringen des Katalysators verwendet wird, sowie die Weise der Einbringung gesteuert werden. Es wird allgemein als bevorzugt angesehen, vollständige Lösung zu erreichen und aufgeschlammte Systeme zu vermeiden und somit recht hohe Konzentrationen des Katalysators bei niedrigen Temperaturen zu erreichen und geringe Lösungsmittelmengen zu verwenden. Die Leichtigkeit, mit der diese Ziele erreicht werden können, können mit der Löslichkeit des nicht-koordinierenden Anions und der Übergangsmetallkomponenten variieren. Einige der aktiveren Katalysatoren oder jene, die wahrscheinlich bei einer gegebenen Temperatur ein höheres Molekulargewicht ergeben, können reduzierte Löslichkeit aufwei-

sen oder zur erhöhten Löslichkeit modifiziert werden.

[0036] Die Erfindung ist somit zur Verwendung bei Lösungspolymerisation unter Verwendung verbrückter Fluorenlysysteme und/oder naphthylhaltiger nicht-koordinierender Anionen besonders geeignet, die für höhere Temperatur und/oder die Produktion von höherem Molekulargewicht bei Temperaturen von mehr als 130 oder sogar 170°C und bis zu 250°C optimiert sind.

[0037] Lineares Polyethylen einschließlich Polyethylenen mit hohem und ultrahohem Molekulargewicht einschließlich sowohl Homo- als auch Copolymeren mit anderen α -Olefinmonomeren, α -olefinischen und/oder nicht-konjugierten Diolefinen, beispielsweise C₃-C₂₀-Olefinen, Diolefinen oder cyclischen Olefinen, werden mit dem erfindungsgemäßen Katalysator, der mit Lösungsmittel wie Hexan oder Toluol aufgeschlämmt worden ist, durch Zugabe von Ethylen und gegebenenfalls einem oder mehreren der anderen Monomere in ein Reaktionsgefäß unter niedrigem Druck (typischerweise < 50 bar) bei einer typischen Temperatur von 40–250°C hergestellt. Die Polymerisationswärme wird in der Regel durch Kühlen abgeleitet. Gasphasenpolymerisation kann beispielsweise in einem kontinuierlichen Wirbelbett-Gasphasenreaktor, der mit 2000 bis 3000 kPa und bei 60–160°C betrieben wird, unter Verwendung von Wasserstoff als Reaktionsmodifizierungsmittel (100–200 ppm), C₄-C₈-Comonomereinsatzmaterialstrom (0,5–1,2 Mol.-%) und C₂-Einsatzmaterialstrom (25–35 Mol) durchgeführt werden. Siehe US-A-4 543 399, US-A-4 588 790, US-A-5 028 670 und US-A-5 405 922 und US-A-5 462 999.

[0038] Ethylen- α -Olefin- einschließlich Ethylen-cyclisches Olefin- und Ethylen- α -Olefin-Diolefin)-Elastomere mit hohem Molekulargewicht und niedriger Kristallinität können unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren unter Verwendung von traditionellen Lösungspolymerisationsverfahren oder durch Einbringen von Ethylen gas in eine Aufschämmung hergestellt werden, die das α -Olefin oder cyclische Olefin oder Mischung davon mit anderen polymerisierbaren oder nicht-polymerisierbaren Monomeren als Polymerisationsverdünnungsmittel einsetzt, in dem der erfindungsgemäße Katalysator suspendiert wird. Typische Ethylendrücke liegen zwischen 10 und 1000 psig (69 bis 6895 kPa), und die Polymerisationsverdünnungsmitteltemperatur liegt typischerweise zwischen 40 und 160°C. Das Verfahren kann in einem oder mehreren gerührten Tankreaktor durchgeführt werden, die in Reihe oder parallel betrieben werden. Hinsichtlich der allgemeinen Verfahrensbedingungen siehe die allgemeine Offenbarung von US-A-5 001 205. Siehe auch die internationalen Anmeldungen WO-A-96/33227 und WO-A-97/22639.

[0039] Unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren können andere olefinisch ungesättigte Monomere neben den oben speziell beschriebenen polymerisiert werden, beispielsweise Styrol, alkylsubstituierte Styrole, Isobutylethen und andere geminal disubstituierte Olefine, Ethylenidennorbornen, Norbornadien, Dicyclopentadien und andere olefinisch ungesättigte Monomere einschließlich anderer cyclischer Olefine, wie Cyclopenten, Norbornen, alkylsubstituierter Norbornene und Vinylgruppen enthaltender polarer Monomere, die zu Koordinationspolymerisation in der Lage sind. Siehe beispielsweise US-A-5 635 573, US-A-5 763 556 und WO-A-99/30822. Es können zudem auch α -olefinische Makromonomere mit bis zu 1000 mer-Einheiten oder mehr durch Copolymerisation eingebaut werden, die Verzweigung enthaltende Olefinpolymere ergibt. Außerdem können unter Verwendung der erfindungsgemäßen Cokatalysatorkomplexe mit ausgewählten organometallischen Verbindungen, wie im Stand der Technik bekannt, Oligomerisierung, Dimerisierung, Hydrierung, Olefin/Kohlenmonoxid-Copolymerisation, Hydroformylierung, Hydrosilylierung, Hydroaminierung und verwandte katalytische Reaktionen unter Verwendung von organometallischen kationischen Komplexen bewirkt werden.

[0040] Die erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzungen können wie oben beschrieben individuell zur Koordinationspolymerisation verwendet werden oder können zur Herstellung von Polymergemischen mit anderen bekannten Olefinpolymerisationskatalysatorverbindungen gemischt werden. Durch die Auswahl von Monomeren, Gemischen von Koordinationskatalysatorverbindungen, können Polymergemische unter Polymerisationsbedingungen hergestellt werden, die analog zu jenen unter Verwendung individueller Katalysatorzusammensetzungen sind. Polymere mit erhöhter MWD zur verbesserten Verarbeitung und andere traditionelle Vorteile, die durch mit gemischten Katalysatorsystemen hergestellte Polymere erhältlich sind, können so erreicht werden.

[0041] Die Bildung gemischter Polymere kann ex situ durch mechanisches Mischen oder in situ durch Verwendung eines gemischten Katalysatorsystems erreicht werden. Allgemein wird angenommen, dass in situ-Mischen ein homogenes Produkt liefert und das Produzieren des Gemisches in einer Stufe ermöglicht. Die Verwendung gemischter Katalysatorsysteme zum in situ-Mischen beinhaltet das Kombinieren von mehr als einem Katalysator in demselben Reaktor, um simultan mehrere verschiedene Polymerprodukte zu produzieren. Dieses Verfahren erfordert zusätzliche Katalysatorsynthese, und die verschiedenen Katalysatorkomponenten

müssen hinsichtlich ihrer Aktivitäten, der Polymerprodukte, die sie unter bestimmten Bedingungen erzeugen, und ihrer Reaktion auf Veränderungen der Polymerisationsbedingungen aufeinander abgestimmt werden.

[0042] Die folgenden Beispiele werden zur Veranschaulichung der vorhergehenden Erörterung gegeben. Alle Teile, Proportionen und Prozentsätze beziehen sich auf das Gewicht, wenn nicht anders angegeben. Alle Beispiele wurden in trockenen sauerstofffreien Umgebungen und mit trockenen sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. In diesen Beispielen werden bestimmte Abkürzungen verwendet, um die Beschreibung zu erleichtern. Hierzu gehören chemische Standardabkürzungen für die Elemente und bestimmte, allgemein anerkannte Abkürzungen, wie: Me = Methyl, Et = Ethyl, t-Bu = tert.-Butyl, Cp = Cyclopentadienyl, Ind = Indenyl, Flu = Fluorenyl, THF (oder thf) = Tetrahydrofuran, Ph = Phenyl und pfp = Pentafluorphenyl.

[0043] Alle Molekulargewichte sind durchschnittliche Molekulargewichte (Gewichtsmittel), wenn nicht anders angegeben. Molekulargewichte (durchschnittliches Molekulargewicht (Gewichtsmittel; M_w) und durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlenmittel; M_n) wurden, wenn nicht anders angegeben, mit einem Waters 150 Gelpermeationschromatographen mittels Gelpermeationschromatographie gemessen, der mit einem Differentialbrechungsindex (DRI) und Flachwinkel-Lichtstreuungs-(LS)-Detektoren ausgestattet war und mit Polystyrolstandards kalibriert wurde. Proben wurden in 1,2,4-Trichlorbenzol (135°C) unter Verwendung von drei gemischten Polymer Laboratories PC B-Säulen in Reihe laufen gelassen. Diese allgemeine Technik ist in "Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials III", Herausgeber J. Cazes, Marcel Decker, 1981, Seite 207 erörtert. Es wurden keine Korrekturen für Ausbreiten auf der Säule verwendet, Daten von allgemein anerkannten Standards, z. B. National Bureau of Standards Polyethylene 1475, zeigten jedoch, eine Genauigkeit innerhalb von 0,2 Einheiten für M_w/M_n , das aus Eluierungszeiten berechnet war.

Beispiele

Polymerisationsbeispiele

Beispiel 1a Polymerisationsverfahren

[0044] Jedes nachfolgende Polymerisationsbeispiel wurde wie folgt durchgeführt. Unter einer Stickstoffatmosphäre wurde ein 1 L Autoklav mit Hexan (460 ml) und Trioctylaluminium (0,04 ml einer 25 Gew.-% Lösung in Hexan, verdünnt mit Hexan (10 ml)) beschickt. Der Autoklav wurde mit etwa 1000 UpM gerührt, auf $113,6^\circ\text{C} \pm 0,4^\circ\text{C}$ (Druck = $47,2 \pm 0,5$ psig, $426,7 \pm 3,4$ kPa) erwärmt, danach mit Propylen auf $103,3 \pm 0,3$ psig ($813,6 \pm 3,1$ kpa), danach Ethylen auf 251 psig (1831,9 kPa) unter Druck gesetzt. Während der Copolymerisation wurde der Ethylenfluss in den Reaktor zugelassen. Eine Aktivator-(“Act”)-Lösung in Hexan $3,94 \times 10^{-5}$ M, $[(3,5-(\text{Et}_3\text{Si})_2-\text{Ph})_3\text{C}]^+[(\text{pfp})_4\text{B}]^-$, (20 mL, 0,79 µmol) wurde in den Reaktor gepumpt. Danach wurde eine Lösung einer organometallischen Katalysatorvorläuferverbindung (“Cat”) in Hexan, $3,97 \times 10^{-5}$ M, $(\text{p-Et}_3\text{Si-Ph})_2\text{C}(2,7-(\text{t-Bu})_2\text{Flu})(\text{Cp})\text{HfMe}_2$, mit einer variablen Geschwindigkeit zugefügt, die ausreichte, um den Ethylenfluss in den Reaktor mit < 1 L/Min und die Reaktionsendotherme < $0,5^\circ\text{C}$ zu halten. Die mittlere Temperatur während der Polymerisationen betrug $113,7^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$. Die Ethylenaufnahme wurde mit einem kalibrierten Massendurchflussmesswertwandler aufgezeichnet. Die Polymerisation wurde gestoppt, nachdem etwa 11 g Polymer hergestellt worden waren. Der Reaktor wurde entlüftet und abgekühlt. Die Polymerlösung wurde aus dem Reaktor in ein großes Becherglas gegossen. Der Reaktor wurde mit weiterem heißen Hexan (etwa 500 ml) gespült. Die Polymerlösungen wurden kombiniert, danach mit einem Stickstoffstrom behandelt, um Hexan zu entfernen, das Polymer wurde des Weiteren unter Vakuum bei 80°C getrocknet. Die Polymerisationsdaten sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Beispiel 1b

Polymerisationsbeispiel

[0045] Das Verfahren von 1a wurde wiederholt.

Beispiel 1c

Polymerisationsbeispiel

[0046] Das Verfahren von 1a wurde wiederholt.

Beispiel 2a

Polymerisationsreaktion

[0047] Der allgemeine Teil von 1a wurde durchgeführt, wobei ein organometallischer Katalysatorvorläufer ersetzt wurde: Anstelle der Katalysatorlösung in Beispiel 1a wurde eine $5,0 \times 10^{-5}$ M Lösung von rac-Me₂Si(Ind)₂HfMe₂ in Hexan verwendet.

Beispiel 2b

Polymerisationsreaktion

[0048] Das Verfahren von 2a wurde wiederholt.

Beispiel 3a

Vergleichsbeispiel: Act B(C₆F₅)₃

[0049] Das Verfahren von 1a wurde mit hexanolöslichem Aktivator des Standes der Technik nachgearbeitet. Anstelle der in Beispiel 1a verwendeten Aktivatorlösung wurde eine $1,5 \times 10^{-4}$ M Lösung von Tris(perfluorophenyl)boran (B(C₆F₅)₃) in Hexan (25 ml, 3,78 µmol) in den Reaktor gepumpt. Die Polymerisation wurde wegen der niedrigen Aktivität angehalten, nachdem 2,92 g Polymer hergestellt worden waren.

Beispiel 3b

Vergleichsbeispiel: Act B(C₆F₅)₃

[0050] Das Verfahren von 3a wurde wiederholt. Die Polymerisation wurde wegen der niedrigen Aktivität angehalten, nachdem 0,7 g Polymer hergestellt worden waren.

[0051] Der Vergleich der Beispiele 3a, b und 1a–c zeigte, dass [(3,5-(Et₃Si)₂-Ph)₃C]⁺[(pfp)₄B]⁻ ein wirksamerer Aktivator als (C₆F₅)₃B war. In den Beispielen 1a–c wurden einem Reaktor, der 0,79 µmol [(3,5-(Et₃Si)₂-Ph)₃C]⁺[(pfp)₄B]⁻ enthielt, 0,11, 0,13 µm Mol (p-Et₃Si-Ph)₂C(2,7-(t-Bu)₂Flu)(Cp)HfMe₂ zugesetzt: 10,33, 12,41 g Polymer wurden erhalten. In den Beispielen 3a, b wurden viel größere Mengen (p-Et₃Si-Ph)₂C(2,7-(t-Bu)₂Flu)(Cp)HfMe₂ (0,7, 0,9 µmol) und (C₆F₅)₃B (3,8 µmol) verwendet, jedoch sehr wenig Polymer (2,92 g, 0,7 g) erhalten.

Beispiel 4a

Polymerisationsbeispiel Act [(3,5-(Et₃Si)₂-Ph)₃C] + [(pfp)₄B]

[0052] Das Verfahren von Beispiel 1a wurde wiederholt. Eine Mischung aus [(3,5-(Et₃Si)₂-Ph)₃C]⁺[(pfp)₄B]⁻ (5,0 mg, 3,1 µmol) und Hexan (80 ml) wurde 15 Minuten gerührt, danach durch einen 0,45 µm Filter filtriert, bevor sie in den Reaktor gepumpt wurde (20 ml).

Beispiel 4b

Polymerisationsbeispiel Act [(3,5-(Et₃Si)₂-Ph)₃C]⁺ [pfp]₄B]⁻

[0053] Das Verfahren von Beispiel 4a wurde mit der gleichen filtrierten Lösung wiederholt.

Beispiel 4c

Vergleichsbeispiel: Act [Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]

[0054] Das Verfahren von Beispiel 1a wurde unter Ersetzen einer Aktivatorverbindung nachgearbeitet. Eine Mischung aus Tritylcarbeniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, ([Ph)₃C]⁺ [B(C₆F₅)₄]⁻ (5,1 mg, 5,5 µmol) und Hexan (80 ml) wurde 15 Minuten gerührt, danach durch einen 0,45 µm Filter filtriert, bevor sie in den Reaktor gepumpt wurde (20 ml).

Beispiel 4d

Vergleichsbeispiel: $\text{Act} [\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

[0055] Das Verfahren von Beispiel 4c wurde mit der gleichen filtrierten Lösung wiederholt.

[0056] Experimente 4a–4d illustrieren eine wichtige Folge der viel höheren Hexanolöslichkeit des Aktivators $[(3,5-(\text{Et}_3\text{Si})_2-\text{Ph})_3\text{C}]^+[(\text{pfp})_4\text{B}]^-$ relativ zu $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$. Weil $[(3,5-(\text{Et}_3\text{Si})_2-\text{Ph})_3\text{C}]^+[(\text{pfp})_4\text{B}]^-$ besser löslich als $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ ist, können größere Mengen R1 in den Reaktor gepumpt werden. Polymerisationen, die mit $(\text{p-Et}_3\text{Si-Ph})_2\text{C}(2,7-(\text{t-Bu})_2\text{Flu})(\text{Cp})\text{HfMe}_2/[(3,5-(\text{Et}_3\text{Si})_2-\text{Ph})_3\text{C}]^+[(\text{pfp})_4\text{B}]^-$ durchgeführt wurden, produzierten 10,62 und 11,37 g Polymer, während die entsprechenden $(\text{p-Et}_3\text{Si-Ph})_2\text{C}(2,7-(\text{t-Bu})_2\text{Flu})(\text{Cp})\text{HfMe}_2/\text{Ph}_3\text{C}^+$ Polymerisationen fast kein Polymer (0,07, 0,08 g) produzierten, obwohl in den Beispielen 4c–d sogar fast das Dreifache der Mengen an $(\text{p-Et}_3\text{Si-Ph})_2\text{C}(2,7-(\text{t-Bu})_2\text{Flu})(\text{Cp})\text{HfMe}_2$ verwendet wurden.

Tabelle 1

Polymerisationsergebnisse

Beispiel Nr.	μmol Kat.	μmol Act	Polymermasse	Gew.-% C ₃ (IR)	M _w (LS)	M _w /M _n (DRI)
1a	0,129	0,79	12,41	32	629427	1,85
1b	0,11	0,79	11,79	31	647659	1,7
1c	0,118	0,79	10,33	32	575956	1,9
2a	0,045	0,79	10,69	26,5	a	a
2b	0,164	0,79	11,28	27	a	a
3a(C)	0,698	3,8	2,92	32	573913	1,9
3b(C)	0,893	3,8	0,7	b	b	b
4a	0,067	0,79c	10,62	31	622215	1,9
4b	0,067	0,79c	11,36	32	595706	2,0
4c(C)	0,194	d	0,07	b	b	b
4d(C)	0,225	d	0,08	b	b	b

- (a) Polymer wurde nicht mittels GPC analysiert. Schmelzindizes wurden bei 190°C unter Verwendung eines 2,16 kg Gewichts gemessen: Beispiel 2a 0,284 g/10 Min; Beispiel 2b, 0,314 g/10 Min.
- (b) nicht gemessen
- (c, d) R1 ist vollständig löslich, Beispiel 4a, b, während $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}(\text{pfp})_4^-$ unter diesen Bedingungen wenig Löslichkeit hat; (d) die μmol des zugefügten $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}(\text{pfp})_4^-$ sind unbekannt.

Beispiel 5

Synthese des erfindungsgemäßen $\text{Act} [(3,5-(\text{Et}_3\text{Si})_2-\text{Ph})_3\text{C}]^+[(\text{pfp})_4\text{B}]^-$

- (1) 1,3-Br₂-5-(Et₃Si)benzol. Ein 3 L Kolben wurde unter Stickstoff mit 1,3,5-Tribrombenzol (100 g, 0,318 Mol), OEt₂ (1 L) beschickt, in einem Trockeneis/2-PrOH-Bad gekühlt, danach mit einem Äquivalent n-BuLi behandelt (79,9 mol einer 3,98 M Lösung von BuLi in Pentan, Hexan). Nachdem 30 Minuten gerührt worden war, wurde Et₃SiCl (59 ml, 0,351 Mol) zugefügt. Die Mischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Der Kolben wurde in die Trockenbox eingebracht, danach wurde das Pentan mit einem Stickstoffgasstrom entfernt. Die Feststoffe wurden mit Pentan (4 × 20 ml) extrahiert. Die Pentanwäschen wurden filtriert, die Salze wurden mit Pentan (5 × 20 ml) gewaschen. Das Produkt wurde aus den Pentanwäschen durch Vakuumdestillation isoliert, Siedepunkt = 89 bis 95°C, Ausbeute (89,67 g, 0,256 Mol).
- (2) 1-Br-3,5-(Et₃Si)₂benzol. Ein 3 L Kolben wurde mit 1 (86,86 g, 0,248 Mol) wasserfreiem Ether beschickt, mit Stickstoff durchblasen, in einem Trockeneis/2-PrOH-Bad gekühlt, danach mit einem Äquivalent n-BuLi (39,75 ml einer 6,25 M Bu-Li/Hexanlösung, mit Pentan auf 150 ml verdünnt) behandelt. Nachdem 45 Minuten gerührt worden war, wurde Et₃SiCl (60,5 ml, 0,36 Mol) zugefügt. Die Mischung wurde langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Der Kolben wurde in die Trockenbox eingebracht, danach wurde das Pentan mit einem Stickstoffgasstrom entfernt. Die Feststoffe wurden mit Pentan (300 ml) extrahiert. Die Pentanwäschen wurden filtriert, danach im Vakuum destilliert. 1 und 2 destillierten gemeinsam. Die kombinierte Mischung (insgesamt 46,9 g), die 12,6% 1,3-Br₂-5-(Et₃Si)benzol (5,43 g, 15,51 mmol) ent-

hielt, wurde in Ether (50 ml) aufgenommen, auf -80°C gekühlt, mit 2,15 M nBuLi (7,2 ml, 15,5 mmol) behandelt, danach etwa 60 Minuten gerührt. Es wurde Et₃SiCl (10 ml, 59,6 mmol) zugefügt, danach wurde die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben in kleinerem Maßstab. Fraktionierte Vakuumdestillation ergab 2, Siedepunkt 160–170°C.

(3) 1-Li-3,5-(Et₃Si)₂benzol. Es wurde eine Lösung von 3 in OEt₂ aus 3,5-(Et₃Si)₂-C₆H₄Br (15,1 g, 39,2 mmol), Lithiummetall (1,8 g, 259 mmol) und OEt₂ (ca. 200 mL) hergestellt. Die Lösung wurde von dem Lithiumüberschuss getrennt. Durch Titration mit 4-Me-phenanthrolin/nBuOH wurde eine Konzentration von 0,24 M bestimmt.

(4) Bis-(3,5-(Et₃Si)₂phenyl)keton. Dimethylcarbamylchlorid (88 µL, 0,96 mmol) wurde zu einer 0,25 M Lösung von 3 in OEt₂ (7,6 mL, 1,9 mmol) gegeben. Nachdem die exotherme Reaktion abgeschlossen war, wurde wässriges Ammoniumchlorid zugefügt, danach wurde die wässrige Phase mit Ether extrahiert. Die Etherextrakte wurden getrocknet, zu einem Öl reduziert, danach an Silikagel chromatographiert, wobei mit Hexan, danach mit 5 OEt₂/Hexan (Vol./Vol.) eluiert wurde. Aus dem 5% OEt₂/Hexan-Eluiermaterial wurde 4 isoliert. Ausbeute (0,5 g, 0,78 mmol).

(5) Tris-(3,5-(Et₃Si)₂phenyl)methanol. 4 (0,5 g, 0,78 mmol) wurde in OEt₂ (20 ml) aufgenommen, danach mit 0,24 M 3 in OEt₂ (3,3 ml, 0,79 mmol) behandelt. Die Farbe wurde hellblau, danach gelb. Nachdem die Reaktion abgeschlossen war, wurde wässriges Ammoniumchlorid zugefügt, danach wurde die wässrige Phase mit Ether extrahiert. Die Etherextrakte wurden getrocknet, danach zu einem Öl reduziert. Ausbeute (0,73 g, 0,77 mmol).

(6) Tris-(3,5-(Et₃Si)₂phenyl)methylchlorid. 5 (0,73 g, 0,77 mmol) wurde in trockenem Toluol (15 ml) aufgenommen, danach auf 50°C erwärmt. Acetylchlorid (5 ml, 70,3 mmol) wurde zugefügt. Nachdem 10 Minuten erwärmt worden war, wurde die Temperatur um 20°C erhöht und die Mischung 45 Minuten unter Rückfluss beobachtet, danach auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Das Lösungsmittel wurde durch Vakuumdestillation entfernt. Zu dem restlichen Öl wurde weiteres Toluol (20 ml) gegeben, danach vakuumdestilliert, Ausbeute (0,45 g, 0,47 mmol).

(7) (3,5-(Et₃Si)₂Ph)₃C⁺((C₆F₅)₄B⁻
Li⁺B(C₆F₅)₄⁻ (320 mg, 0,47 mmol) wurde zu einer Lösung von 6 (0,45 g, 0,47 mmol) und Methylenchlorid (20 mL) gegeben. Die Bewertung des ¹H-NMR der Mischung zeigte, dass die Reaktionsumwandlung nur 86% betrug. Es wurde eine zusätzliche Aliquote von Li⁺B(C₆F₅)₄⁻ (45 mg, 0,07 mmol) zugefügt. Es wurde über Nacht gerührt. Die Mischung wurde zu einem orangen Öl reduziert. Das Produkt wurde mit heißem Hexan (3 × 50 ml, danach 1 × 25 ml) extrahiert, filtriert, danach in den Gefrierschrank getan. Die Feststoffe wurden nach 2 Stunden durch Filtration aufgefangen, danach getrocknet, Ausbeute (394 mg, 0,245 mmol).

Beispiel 6

Löslichkeitsuntersuchungen

[0057] Eine abgemessene Menge (etwa 50 mg) Aktivator und trocknes Hexan (etwa 20 ml) wurde 30 Minuten gerührt, danach wurde die Probe durch einen 0,45 mm Filter filtriert.

[0058] Das [(3,5-(Et₃Si)₂Ph)₃C]⁺((C₆F₅)₄B)⁻ Filtrat (Act 1) war orangefarben, während das [Ph₃C]⁺[B(pfp)₄]⁻ Filtrat (Act 2) farblos war. Die Masse der Probe wurde aufgezeichnet, danach wurde das Hexan mit einem langsamem Stickstoffstrom entfernt. Gew.-% Löslichkeit des Aktivator wurde als 100 (verbleibende feste Masse)/(filtrierte aliquote Masse) bestimmt.

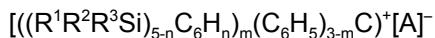
	filtrierte Aliquote		
Aktivator	aliquote Masse ^a	feste Masse	Gew.-%
Act 1	13141,2	21,7	0,17
Act 1	13056,1	21,7	0,17
Act 2	12512,6	0,2	0,002 ^b
Act 2	13105	1	0,008 ^b

(a) Masse in mg

(b) Wahrscheinlich eine obere Löslichkeitsgrenze.

Patentansprüche

- Materialzusammensetzung, die durch die folgende Formel beschrieben wird:



wobei jeder von R¹, R² und R³ unabhängig eine substituierte oder unsubstituierte C₁- bis C₃₂-Kohlenwasserstoffgruppe ist, n 1 bis 4 ist, m 1 bis 3 ist und [A]⁻ ein nicht-koordinierendes oder schwach koordinierendes Anion ist.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der das [A]⁻ ein halogeniertes, tetraarylsubstituiertes Anion basierend auf einem Gruppe 10–15-Element außer Kohlenstoff ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, bei der die Wasserstoffatome an den Arylgruppen oder an Alkylsubstituenten an jenen Arylgruppen des Anions durch Fluorgruppen substituiert sind.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der das Anion Bor oder Aluminium als Zentralelement enthält.

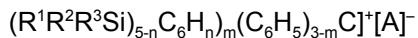
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der das Anion von einem Boran, Carboran, Borat, Carborat, Metalloboran oder Metallocarboran ist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 4, bei der jeder von R¹, R² und R³ unabhängig eine C₁- bis C₃₂-Kohlenwasserstoffgruppe ist.

7. Verwendung eines Komplexes von trialkylsilylsubstituiertem Carbeniumkation und auf Bor oder Aluminium basierendem nicht-koordinierendem oder schwach koordinierendem Anion zum Stabilisieren einer organometallischen Katalysatorverbindung zur Herstellung eines Katalysators zur Olefinpolymerisation oder in einem Polymerisationsverfahren selbst.

8. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen aus einem oder mehreren olefinischen Monomeren, bei dem unter Polymerisationsbedingungen die Olefine mit dem Produkt des Kombinierens von i) organometallischer Katalysatorverbindung und ii) Cokatalysatorkomplex kombiniert werden, der ein trialkylsilylsubstituiertes Carbeniumkation und ein geeignetes nicht-koordinierendes oder schwach koordinierendes Anion umfasst.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem der Cokatalysatorkomplex durch die folgende Formel beschrieben wird:



wobei jeder von R¹, R² und R³ unabhängig eine substituierte oder unsubstituierte C₁- bis C₃₂-Kohlenwasserstoffgruppe ist, n 1 bis 4 ist, m 1 bis 3 ist und [A]⁻ ein nicht-koordinierendes oder schwach koordinierendes Anion ist.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, bei dem die organometallische Katalysatorverbindung eine Gruppe 3 bis 11-Metallverbindung ist, die durch Ligandenabstraktion durch das nicht-koordinierende oder schwach koordinierende Anion in ein katalytisch aktives Kation überführt werden kann.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, bei dem die organometallische Übergangsmetallkatalysatorverbindung eine Gruppe 4–6-Metallocenverbindung mit der Formel



ist, wobei L^A ein substituierter oder unsubstituierter Cyclopentadienyl- oder Heterocyclopentadienylhilfsligand ist, der an M π-gebunden ist; L^B ein Mitglied der Klasse der für L^A definierten Hilfsliganden oder J ist, ein Heteroatomhilfsligand, der an M σ-gebunden ist; wobei die L^A- und L^B-Liganden kovalent über eine oder mehrere Gruppe 13–16-Element enthaltende Linkergruppen verbrückt sein können; L^C_i ein optionaler, neutraler, nicht-oxidierender Ligand mit einer dativen Bindung an M ist (wobei i 0 bis 3 ist); M ein Gruppe 4–6-Übergangsmetall ist und D und E unabhängig monoanionische labile Liganden sind, die jeweils eine σ-Bindung an M haben, gegebenenfalls miteinander oder mit L^A oder L^B verbrückt sind, die zu Abstraktionszwecken durch den Cokatalysatorkomplex gebrochen werden kann und in die ein polymerisierbares Monomer oder Makromer zur Koordinationspolymerisation eingeschoben werden kann.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, bei dem die Olefinpolymerisationsbedingungen ein Lö-

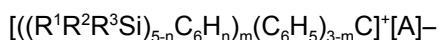
sungs-, überkritisches Druck-, Massen-, Aufschlämmungs- oder Gasphasenverfahren umfassen, das bei Reaktionstemperaturen in einem Bereich von größer als oder gleich 30°C bis größer als oder gleich 300°C und Drücken von größer als oder gleich 0 bar bis größer als oder gleich 2000 bar durchgeführt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, bei dem das Verfahren ein adiabatisches Lösungsverfahren ist, das bei einer Reaktionstemperatur größer als oder gleich 40°C bis größer als oder gleich 250°C durchgeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem die organometallische Katalysatorvorläuferverbindung dem Reaktor getrennt von und nach dem Cokatalysatorkomplex zugegeben wird, der ein trialkylsilylsubstituiertes Carbeniumkation und das nicht-koordinierende Anion umfasst.

15. Reaktionsprodukt, das zur Verwendung als Katalysator zum Polymerisieren von einem oder mehreren olefinischen Monomeren zur Herstellung eines Polyolefins brauchbar ist, wobei das Reaktionsprodukt durch Umsetzen von i) organometallischer Katalysatorverbindung mit ii) Cokatalysatorkomplex erhältlich ist, der ein trialkylsilylsubstituiertes Carbeniumkation und ein nicht-koordinierendes oder schwach koordinierendes Gruppe 13-Element-Anion umfasst.

16. Reaktionsprodukt nach Anspruch 15, bei dem das Produkt aus einem Cokatalysatorkomplex wie durch die folgende Formel beschrieben erhältlich ist:



wobei jeder von R¹, R² und R³ unabhängig eine substituierte oder unsubstituierte C₁- bis C₃₂-Kohlenwasserstoffgruppe ist, n 1 bis 4 ist, m 1 bis 3 ist und [A]⁻ ein nicht-koordinierendes oder schwach koordinierendes Anion ist.

17. Produkt nach Anspruch 15 oder 16, wobei das Produkt aus der organometallischen Katalysatorverbindung erhältlich ist, die eine Gruppe 3–11-Übergangsmetallverbindung ist, die durch Ligandenabstraktion durch das nicht-koordinierende oder schwach koordinierende Anion in ein katalytisch aktives Kation überführt werden kann:

18. Produkt nach einem der Ansprüche 15 bis 17, bei dem die organometallische Übergangsmetallkatalysatorverbindung eine Gruppe 4–6-Metallocenverbindung mit der Formel



ist, wobei L^A ein substituierter oder unsubstituierter Cyclopentadienyl- oder Heterocyclopentadienylhilfsligand ist, der an M π-gebunden ist; L^B ein Mitglied der Klasse der für L^A definierten Hilfsliganden oder J ist, ein Heteroatomhilfsligand, der an M σ-gebunden ist; wobei die L^A- und L^B-Liganden kovalent über eine oder mehrere Gruppe 13–16-Element enthaltende Linkergruppen verbrückt sein können; L^c ein optionaler, neutraler, nicht-oxidierender Ligand mit einer dativen Bindung an M ist (wobei i 0 bis 3 ist); M ein Gruppe 4–6-Übergangsmetall ist und D und E unabhängig monoanionische labile Liganden sind, die jeweils eine σ-Bindung an M haben, gegebenenfalls miteinander oder mit L^A oder L^B verbrückt sind, die zu Abstraktionszwecken durch den Cokatalysatorkomplex gebrochen werden kann und in die ein polymerisierbares Monomer oder Makromer zur Koordinationspolymerisation eingeschoben werden kann.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen