



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 32 606 T2** 2006.03.16

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 848 022 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 32 606.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 122 172.6**

(96) Europäischer Anmeldetag: **16.12.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.06.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **02.03.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.03.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 210/16** (2006.01)
C08F 4/60 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

766075 **16.12.1996** **US**

(73) Patentinhaber:

**Total Petrochemicals Research Feluy, Seneffe,
Feluy, BE**

(74) Vertreter:

Maiwald Patentanwalts GmbH, 40221 Düsseldorf

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, NL, SE

(72) Erfinder:

**Reddy, Baireddy Raghava, Baytown, Texas 77520,
US; Shamshoum, Edwar S., Houston, US; Lopez,
Margarito, Pasadena, Texas, US**

(54) Bezeichnung: **Herstellung von Äthylen/Buten Copolymeren mit einem einzigen Metallocen-Katalysator und einem einzigen Monomer**

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 eingelegt, 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

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

GEBIET DER ERFINDUNG:

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Produktion von Ethylen-/Buten-Copolymer nur durch Polymerisation von Ethylen, ohne die Verwendung von Butencomonomer. In einem anderen Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines einzigen Organometall-Katalysatorsystems bei der Copolymerisation von Ethylen und Buten zur Produktion von Ethylen-/Buten-Copolymeren, wobei das Buten durch die in situ-Dimerisation von Ethylen produziert wird.

BESCHREIBUNG DES STANDES DER TECHNIK:

[0002] Kommerziell nutzbare Polymere auf Ethylenbasis wie etwa HDPE (High Density PolyEthylen – Hochdichtes Polyethylen), LLDPE (Linear, Low Density PolyEthylen – Lineares niedrigdichtes Polyethylen) werden durch die Copolymerisation von vorwiegend Ethylen mit niedrigen Niveaus von α -Olefinen, wie etwa 1-Buten, 1-Hexen und 1-Octen produziert. Ein gestützter Chromkatalysator, der in Kombination mit Trialkylbor oder einem Polyalkylsilan Ethylen trimerisiert und polymerisiert, um unter Aufschlammungsbedingungen Ethylen-/Hexen-Copolymere zu produzieren, war im US-Patent Nr. 5.071.927 (erteilt an E.A.Benham; M.P.McDaniel; R.R.McElvain; R.O.Schneider; übertragen auf Phillips) beschrieben. Ein anderes Einzelkatalysatorsystem auf Basis von Chrom und Trialkylaluminium zur Verwendung in Gasphasenreaktoren zur Produktion von Ethylen-/Hexenpolymeren war im US-Patent Nr. 5.137.994 (am 11. August 1992 erteilt, übertragen auf Union Carbide) beschrieben. Ein anderes Einzelkatalysatorsystem, beschrieben in WO86/05500 (am 25. September 1986 erteilt), das für Gasphasenreaktoren entwickelt ist, basiert auf Titan; verwendet Trialkylaminiumverbindungen als Co-Katalysatoren und produziert Ethylen-/Buten-Copolymere. Eine Kombination von titan- oder vanadiumbasiertem Festkatalysator und einem konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatorsystem für die Dimerisation und Polymerisation von Ethylen zur Produktion von Ethylen-/Buten-Copolymeren in einem einzigen Reaktor war in EP 0.230.983 A1 (erteilt an M.P.McDaniel; P.D.Smith; D.D.Klendworth, übertragen auf Phillips) beschrieben. Eine andere europäische Patentanmeldung, EP 0.307.907 (erteilt an E.A.Boggs, übertragen auf Phillips) beschreibt ein gestütztes Katalysatorsystem auf Chrombasis, das Ethylen oligomerisiert, um Buten, Hexen und Octen usw. zu produzieren, die mit Ethylen weiter copolymerisiert werden, um Ethylenpolymere zu produzieren, deren Dichte durch Verändern der Polymerisationsbedingungen verändert werden kann.

[0003] Die von Katalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ produzierten Ethylen-/1-Olefinocopolymere leiden unter mehreren Nachteilen. Beispielsweise wurde gezeigt, dass die Verteilung von Comonomer inhomogen und vorwiegend in denjenigen Fraktionen des Polymers mit niedrigem Molekulargewicht konzentriert war. Um eine ausreichende Einarbeitung von Comonomer in der Fraktion mit hohem Molekulargewicht sicherzustellen, sind im allgemeinen große Mengen Comonomer erforderlich. Zusätzlich ist die Zufälligkeit der Comonomerverteilung in den von Ziegler-Natta-basierten Katalysatoren produzierten Copolymeren nicht sehr hoch. Es ist nun eine feststehende Tatsache geworden, dass Organometalle in Kombination mit Co-Katalysatoren wie etwa Alkylalumoxanen oder Ionen-Co-Katalysatoren Monomergemische wie etwa Ethylen-/1-Olefin- und Propylen-/1-Olefinmische polymerisieren, um Copolymere herzustellen, die nicht unter den oben beschriebenen Nachteilen leiden. Somit wurde beispielsweise gezeigt, dass Organometallkomplexe, die überbrückte Cyclopentadienyl-Typen von Liganden und Metalle der Gruppe IV enthalten, Comonomere gleichmäßig in ein Polyethylen-Rückgrat einbauen, wie im US-Patent Nr. 5.453.475 und in WO 88/04672 gezeigt. Gleichermaßen wurde gezeigt, dass eine erhöhte Zufälligkeit der Ethylenverteilung im Polypropylenrückgrat, die durch Copolymerisieren der Monomere mit Organometall-Katalysatoren produziert wurde, relativ zu den von Ziegler-Natta-Katalysatoren (EP 0.495.099 A1) produzierten Copolymeren die Heißsiegeleigenschaften verbessern und die Heißsiegeltemperaturen senken. Ein Vergleich von durch Ziegler-Natta- und Organometall-Katalysator erhaltenem Ethylen-/Buten-Copolymer wird von K.Hesland und W.Kaminsky in „Makromolekular-Chemie“ [Bd.193, S.601–660 (1992)], Tabelle 4, S.608 angeführt.

[0004] Es wäre vorteilhaft, Ethylen in situ zu dimerisieren und zufallsverteilte Ethylen-/Buten-Copolymere in einem einzigen Reaktor mit einem einzigen Katalysatorsystem mit hoher Katalysatoreffizienz zu produzieren. Ethylen könnte als das einzige Monomer verwendet werden und dem Organometall-Katalysatorsystem gestatten, eine Fraktion von Ethylen zu oligomerisieren, insbesondere zu dimerisieren oder trimerisieren, um ein Comonomer zu bilden und Ethylen und das/die in situ produzierte/n Comonomer/e zu copolymerisieren. Dies würde auf die Verwendung eines Einzelkatalysatorsystems in einem einzigen Reaktor mit nur Ethylen zur Produktion von Ethylen-/1-Olefin-Copolymeren hinauslaufen. Ein solcher Prozess würde einen der wirtschaftlichsten

Wege zur Herstellung solcher Copolymere mit allen erwünschten Eigenschaften bieten. Derzeit sind jedoch keine auf einem einzelnen Organometall basierten Katalysatoren bekannt, die Ethylen in einem einzigen Reaktor unter vorgegebenen Prozessbedingungen sowohl oligomerisieren als auch polymerisieren können. Man weiß, dass sie Ethylen unter einem vorgegebenen Satz von Bedingungen entweder oligomerisieren oder polymerisieren. Eine rezente Veröffentlichung zu diesem Gegenstand erschien in „Angew. Makromol. Chemie“, 227, 159–177 (1995).

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0005] Die vorliegende Erfindung offenbart Katalysatorsysteme, die Ethylen oligomerisieren (dimerisieren oder trimerisieren), um in situ Comonomere zu generieren, die ihrerseits in einem simultanen Copolymerisationsprozess angewandt werden, um Copolymere von Ethylen und dem aus der Oligomerisation (Dimerisation oder Trimerisation) von Ethylen generierten Comonomer zu produzieren. Solche Prozesstypen würden die Anwendung nur eines einzigen Monomerstromes zur Produktion von Copolymeren ermöglichen. Dies würde auf Einsparungen bei den Rohmaterialkosten von Comonomeren und eine Vereinfachung des Produktionsprozesses hinauslaufen. In Übereinstimmung mit einem Aspekt der Erfindung produziert ein Katalysatorsystem, das einen Organometallkatalysator und Alumoxankatalysator umfasst, entweder allein oder mit einem zusätzlichen Aluminiumalkylchlorid-Co-Katalysator, Ethylen-/Buten-Copolymere durch Verwendung von Ethylen als das alleinige Monomer auf wirtschaftlich nutzbaren Temperaturen.

[0006] In einem anderen Aspekt der Erfindung werden Ethylen-/Buten-Copolymere nur aus Ethylen in einem einzigen Reaktor unter Aufschlämm-Polymerisationsbedingungen produziert.

[0007] In einem anderen Aspekt der Erfindung kann die Menge des eingearbeiteten Butens durch die Polymerisationstemperatur beeinflusst werden.

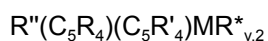
[0008] In einem anderen Aspekt der Erfindung kann die Menge des eingearbeiteten Butens durch den Wasserstoffdruck beeinflusst werden.

[0009] In einem anderen Aspekt der Erfindung kann das Molekulargewicht des Polymers durch die Polymerisationstemperatur und den Reaktordruck modifiziert werden.

[0010] Die vorliegende Erfindung stellt einen Katalysator zur Verfügung, der ein überbrücktes Organometall mit zwei Cyclopentadienylringen umfasst, wovon einer mit einer großvolumigen Gruppe in einer distalen Position substituiert ist und einer so substituiert ist, dass ein kondensiertes Ringsystem gebildet wird. Der Katalysator kann weiterhin ein Ionisiermittel oder Co-Katalysator, wie etwa Alumoxan oder Alumoxan in Kombination mit einem Aluminiumalkylchlorid, das sich mit dem Organometall kombiniert, um einen aktiven Katalysator zu bilden, umfassen. Die vorliegende Erfindung verschafft weiterhin einen Prozess zur Produktion von Copolymeren, insbesondere Ethylen-/Buten-Copolymer. Der Prozess umfasst die Verwendung zumindest eines durch die obige Formel beschriebenen Katalysators und das Einbringen des Katalysators in eine die Olefinmonomere enthaltende Copolymerisations-Reaktionszone. Ein Ionisiermittel oder Co-Katalysator, wie etwa Alumoxan, kann mit dem Organometall und den Olefinmonomeren in die Reaktionszone eingebracht werden oder in einem getrennten Schritt mit dem Organometall kombiniert werden. Weiterhin kann der aktive Katalysator vor seinem Einbringen in die Reaktionszone und/oder vor der Stabilisierung der Reaktionsbedingungen in dem Reaktor auch vorpolymerisiert werden.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

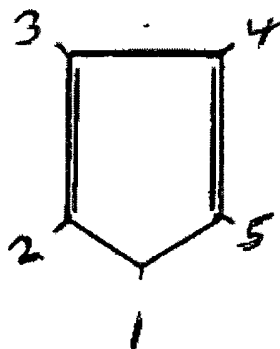
[0011] Die vorliegende Erfindung verschafft einen Prozess und Katalysator für die gleichzeitige Dimerisation von Ethylen zu Buten und Polymerisation von Ethylen und Buten zur Produktion eines Ethylen-/Buten-Copolymers. Der Prozess umfasst die Verwendung eines bestimmten Katalysatortyps bei der Polymerisation von Ethylen, die zur Produktion eines Ethylen-/Buten-Copolymers ohne die Verwendung eines Buten-Comonomers führt. Der Katalysator ist ein Organometall-Katalysator, wobei der Vorläufer des Katalysators eine neutrale Organometallverbindung ist mit der Formel:



wobei R'' eine Brücke ist, die der Struktur zu dem Organometall durch Verbinden der zwei Cyclopentadienylringe StereostEIFigkeit verleiht, (C₅R₄) ein Cyclopentadienylring ist, R und R' Substituenten an den Cyclopentadienylringen sind und Wasserstoff oder ein Carbylwasserstoffradikal mit 1–9 Kohlenstoffatomen sein können,

wobei jedes R und R' dasselbe oder unterschiedlich ist, M ein Metall der Gruppe IIIB oder IVB ist, R* ein Hydrid, ein Halogen oder ein Carbylwasserstoff mit 1–20 Kohlenstoffatomen ist und v die Valenz von M ist. (C₅R₄) ist ein Cyclopentadienylring mit einem R-Substituenten in einer distalen Position, der zumindest so großvolumig ist wie ein t-Butyl-Radikal. (C₅R'₄) ist ein Indenyl- oder Fluorenylring, substituiert oder unsubstituiert.

[0012] In dieser Beschreibung der Organometallverbindung oder des Katalysatorvorläufers bedeutet „distal“ in einer Position befindlich, die am weitesten vom Brückenkopf-Kohlenstoff entfernt ist, wie mittels der Positionen 3 und 4 (wobei 1 die Position des Brückenkopf-Kohlenstoffs ist) im untenstehenden Diagramm illustriert:

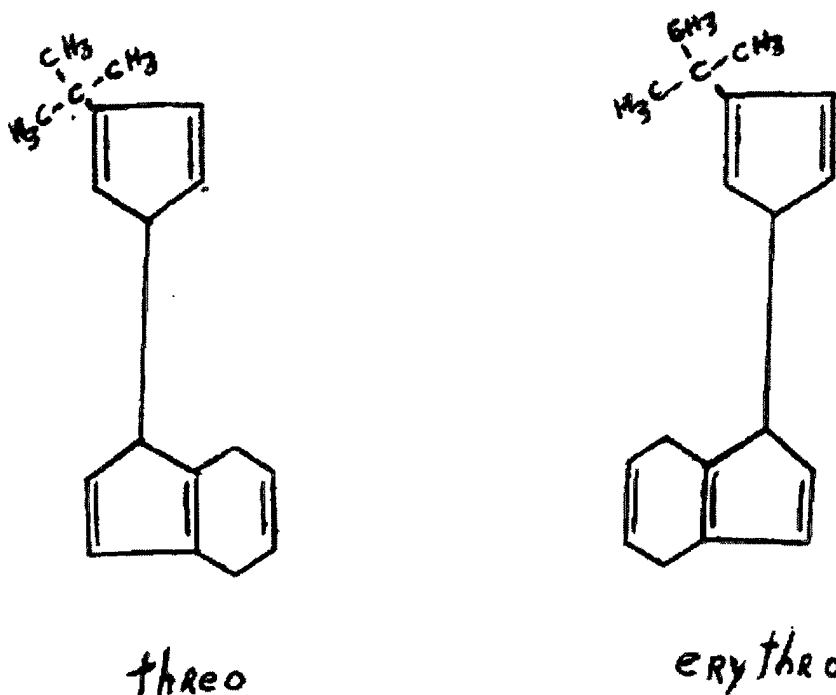


[0013] Aufgrund der identischen chemischen Umgebung des Cyclopentadienylrings sind die Positionen 3 und 4 in der chemischen Formelnomenklatur gleichwertig und austauschbar. Die numerischen Positionen 2 und 5 werden auch als α -Positionen bezeichnet und die numerischen Positionen 3 und 4 werden auch als β -Positionen bezeichnet und stellen die Positionen möglicher Substituenten in der proximalen beziehungsweise distalen Position dar. Die numerischen Positionen des Indenylrings stellen die Position möglicher Substituenten am Indenylring dar, wobei 1 die Position der Brücke ist.

[0014] „Großvolumig“ bezieht sich auf räumliche Verdrängung und bedeutet in dieser Erfindung vorzugsweise eine räumliche Verdrängung gleich oder größer der einer tertiären Butyl-[(CH₃)₃C]-Gruppe.

[0015] Die Organometallverbindung oder der Katalysatorvorläufer ist stereosteif. Stereosteifigkeit wird verliehen, um die Rotation der Cyclopentadienylringe um ihre Koordinationsachsen zu verhindern und kann durch verschiedene Manieren erhalten werden. Stereosteifigkeit wird vorzugsweise mittels einer strukturellen Brücke zwischen den Cyclopentadienylringen erhalten, die sie verbindet und ihre Position in Bezug zueinander festlegt. Wird Stereosteifigkeit nicht mittels einer Brücke zwischen den zwei Cyclopentadienylringen erreicht, so kann sie durch substituierte Cyclopentadienylringe erhalten werden, worin die substituierenden Gruppen eine sterische Hinderung durch eine nichtgebundene räumliche Interaktion zwischen den substituierten Cyclopentadienylringen oder dank des Volumens der substituierten Gruppen verschaffen. Das Erhalten von Stereosteifigkeit durch solche Verfahren ist in den US-Patenten Nr. 5.162.278; 5.223.467 und 5.223.468 offengelegt. Stereosteifigkeit kann auch dadurch erhalten werden, dass die Cyclopentadienylringe sich in einem Zustand niedriger kinetischer Energie befinden.

[0016] Das Organometall ist dadurch chiral, dass sein Spiegelbild nicht dem Original überlagerbar ist. Die Ligandstruktur des Organometalls hat keine bilaterale Symmetrie. Eine Illustration der Liganden von Isopropyliden-[(3-t-Butylcyclopentadienyl)-(Indenyl)]-Zirkoniumdichlorid, abgekürzt als Me₂C(t-buCp)(Ind)ZrCl₂, ist nachfolgend gezeigt:



[0017] Eine Untersuchung des Modells dieses Organometalls zeigt, dass die t-Butylgruppe in großer Nähe des Phenylrings des Indens, oder weg von der Phenylgruppe des Indens positioniert sein kann, wie in der obigen Illustration gezeigt. Im ersten Fall wird das Diastereomer ein Erythro-Isomer genannt und im letzten Fall wird das Isomer ein Threo-Isomer genannt.

[0018] In einem bevorzugten Katalysator der vorliegenden Erfindung ist (C_5R_4) vorzugsweise ein substituierter Cyclopentadienylring, worin ein R-Substituent sich in der distalen Position befindet und zumindest so großvolumig wie ein t-Butyl-Radikal ist und die anderen R-Substituenten Wasserstoff sind; ($C_5R'_4$) sowohl Carbylwasserstoffradikale umfassen kann, die an einem einzigen Kohlenstoffatom in dem Cyclopentadienylring haften, als auch Radikale, die an zwei Kohlenstoffatome in dem Ring gebunden sind, um ein kondensiertes Ringsystem zu bilden, und vorzugsweise ein unsubstituiertes Indenyl- oder Fluorenyl-Radikal ist; Me vorzugsweise ein Metall der Gruppe IVB, wie etwa Titan, Zirkon oder Hafnium, bevorzugter Zirkon oder Hafnium und am meisten bevorzugt Zirkon ist; Q vorzugsweise ein Halogen ist und am meisten bevorzugt Chlor ist; p kann mit der Valenz des Metallatoms variieren, ist jedoch vorzugsweise 2; und R'' ist vorzugsweise ein bivalentes Carbylwasserstoffradikal, wovon ein Atom covalent an (C_5R_4) und an ($C_5R'_4$) gebunden ist, wobei es als eine Brücke zwischen den beiden Cyclopentadienylringen wirkt, beispielsweise ein Methylidenradikal, substituiert oder unsubstituiert. Wenn substituiert, dann sollten die Substituenten an der Brücke so sein, dass die Brücke vorzugsweise eine bilaterale Symmetrie aufweist, d.h. eine Seite der Brücke ist ein Spiegelbild der anderen. Beispielhafte Carbylwasserstoffradikale für die strukturelle Brücke beinhalten Methyliden, Isopropyliden, Isopentyliden, Isoheptyliden, Isononyliden und dergleichen, worin die Substituenten an jeder Seite des überbrückenden Kohlenstoffatoms dieselben sind.

[0019] Der Katalysatorvorläufer kann durch jedes in der Technik bekannte Verfahren hergestellt werden. Im allgemeinen besteht die Herstellung des Katalysatorkomplexes aus dem Bilden und Isolieren der Cyclopentadienylliganden oder substituierten Cyclopentadienylliganden, die dann mit einem halogenierten Metall reagiert werden, um den Komplex zu bilden. Die Synthese des Katalysatorvorläufers ist in der ebenfalls schwebenden US-Anmeldung mit der Seriennummer 08/534.274, eingereicht am 19. April 1996, offengelegt.

[0020] Die Organometallkatalysatoren der vorliegenden Erfindung sind in vielen der in der Technik bekannten Polymerisationsprozesse nützlich, einschließlich vieler der für die Herstellung von Polymeren oder Copolymeren von α -Olefinen offengelegten. Werden die Katalysatoren der vorliegenden Erfindung bei der Polymerisation von Ethylen verwendet, so produzieren die Prozesse ein Ethylen-/Buten-Copolymer.

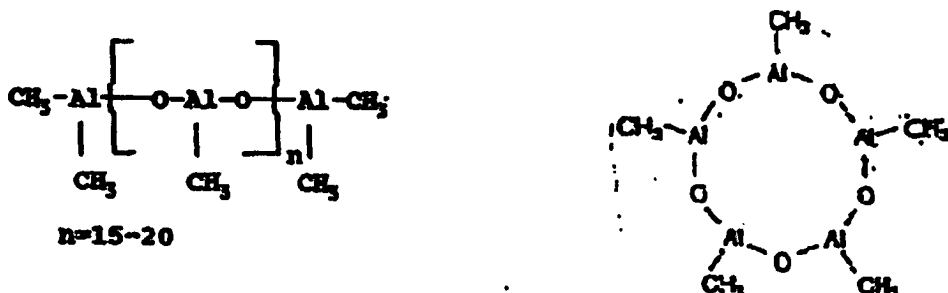
[0021] Weitere Beispiele für in der Praxis der vorliegenden Erfindung nützliche Polymerisationsprozesse umfassen die in dem US-Patent Nr. 4.767.735 und der europäischen Patentanmeldung, Veröffentlichungsnummer 310.734, offengelegten, deren Offenlegungen hiermit als Referenz hierin eingebracht werden. Diese bevorzugten Polymerisationsprozeduren umfassen den Schritt des Vorpolymerisierens des Katalysators und/oder des Vorkontaktierens des Katalysators mit einem Co-Katalysator und einem Olefinmonomer vor dem Einbringen

des Katalysators in eine Reaktionszone.

[0022] Die Organometallverbindung wird durch ein Ionen-Ionisiermittel oder einen Co-Katalysator, etwa eine Organooxaluminiumverbindung, als Katalysator aktiviert. Der Katalysatoraktivator kann ein Alumoxan oder eine Lewis-Säure sein, allein oder in Kombination mit Aluminiumalkyl, das eine neutrale Organometallverbindung ionisieren wird, um einen kationischen Organometallkatalysator zu bilden. Beispiele für solche Katalysatoraktivatoren sind Methylalumoxan (MAO), Tri-(Pentafluorphenyl)-bor oder Triphenylcarbeniumtetrakis-(pentafluorphenyl)borat, allein oder in Kombination mit Triethylaluminium (TEAl). Andere Katalysatoraktivatoren sind in den US-Anmeldungen mit den Seriennummern 07/419.057 und 07/419.222 und den europäischen Patentveröffentlichungen Nr. 0.277.003 und 0.277.004 offengelegt, die hierbei als Referenz eingebracht werden.

[0023] Die Katalysatoren der vorliegenden Erfindung sind besonders nutzbringend in Kombination mit einem Aluminium-Co-Katalysator, vorzugsweise einem Alumoxan. Zusätzlich kann ein Komplex isoliert werden zwischen einem Organometall-Katalysator, wie hierin beschrieben, und einem Aluminium-Co-Katalysator in Übereinstimmung mit der Lehre der europäischen Patentveröffentlichung Nr. 226.463, veröffentlicht am 24. Juni 1987. Wie darin offengelegt, wird ein Organometall mit einem Alumoxanüberschuss unter Vorhandensein eines geeigneten Lösungsmittels reagiert. Ein Komplex des Organometalls und des Alumoxans kann isoliert und als Katalysator in der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

[0024] Die in Kombination mit den Katalysatoren der vorliegenden Erfindung nützlichen Alumoxane, entweder in der Polymerisationsreaktion oder bei der Bildung des oben offen-gelegten Komplexes, können durch die allgemeine Formel $(R-Al-O)_n$ in der zyklischen Form und $R(R-Al-O)_nAlR_2$ in der linearen Form dargestellt werden, wobei R eine Alkylgruppe mit ein bis fünf Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl von 1 bis etwa 20 ist. Am meisten bevorzugt ist R eine Methylgruppe, und das bevorzugte Methyloxan ist Methylalumoxan (MAO). Die Alumoxane können strukturell dargestellt werden wie folgt:



[0025] Die Alumoxane können durch verschiedene in der Technik bekannte Verfahren hergestellt werden. Vorzugsweise werden sie hergestellt, indem Wasser mit einer Lösung von Trialkylaluminium, wie etwa Trimethylaluminium, in einem geeigneten Lösungsmittel, wie etwa Benzen, in Kontakt gebracht wird. Ein anderes bevorzugtes Verfahren umfasst die Herstellung von Alumoxan unter Vorhandensein eines hydrierten Kupfersulfats, wie in dem US-Patent Nr. 4.404.344 beschrieben, dessen Offenlegung hierdurch als Referenz aufgenommen wird. Dieses Verfahren umfasst das Behandeln einer verdünnten Lösung von Trimethylaluminium in Toluol mit Kupfersulfat. Die Herstellung anderer Aluminium-Co-Katalysatoren, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, kann mittels den Fachleuten bekannter Verfahren vollzogen werden.

[0026] Der Alumoxan-Co-Katalysator kann allein oder mit einem zusätzlichen Co-Katalysator, vorzugsweise einem Aluminiumalkylchlorid, verwendet werden. Wird ein Aluminiumalkylchlorid als zusätzlicher Co-Katalysator verwendet, so ist es vorzugsweise ein Aluminiumdialkylchlorid, wie etwa Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid usw., wobei das Alkyl 1–20 Kohlenstoffatome hat. Das Aluminiumdialkylchlorid ist am meisten bevorzugt Diethylaluminiumchlorid (DEAC).

[0027] Der Prozess der vorliegenden Erfindung ist effizient für alle bekannten Polymerisationsreaktionsbedingungen für Olefin-Oligomerisation/(Co)-Polymerisation, wobei Organometallkatalysatoren verwendet werden. Die Copolymerisationstemperatur beträgt vorzugsweise zwischen -20°C und 90°C , am meisten bevorzugt 50°C bis 80°C . Der Copolymerisationsdruck beträgt vorzugsweise 25 psig bis 600 psig, am meisten bevorzugt 100 psig bis 500 psig.

[0028] Der Copolymerisationsprozess kann entweder Aufschlammungs- oder Gasphase sein. Die Wahl des bestimmten Prozesses wird die Betriebs- und optimalen Reaktionsbedingungen beeinflussen. Der bevorzugte Prozess für die vorliegende Erfindung ist die Aufschlammungsphase.

[0029] Nachdem die Erfindung im allgemeinen beschrieben wurde, werden die folgenden Beispiele als bestimmte Ausführungen der Erfindung und zur Demonstration von deren Praxis und Vorteilen angeführt. Es versteht sich, dass die Beispiele zum Zweck der Illustration angeführt werden und es nicht beabsichtigt ist, dass sie die Beschreibung oder die nachfolgenden Ansprüche in irgendeiner Weise einschränken.

Beispiel 1

[0030] Ein 4-Liter-Autoklavreaktor wurde mit 925 Gramm Hexan beschickt und auf 90°C erhitzt. Man ließ ein Gemisch von Wasserstoff und Ethylen in einem Volumenverhältnis von 0,25 (H_2/C_2H_4) mit 10 ml/min das Lösungsmittel durchlaufen. Eine Katalysatorabgabebombe wurde mit 2 mg i-Pr(t-BuCP)(Ind)ZrCl₂ (Isomergemisch) und 2,5 ml 10%-iger MAO-Lösung in Toluol beschickt. Die Katalysatorbombe wurde mit dem Reaktor verbunden und der Katalysator wurde zusammen mit 375 g unter Druck befindlichem Hexan in den Reaktor abgegeben. Die Polymerisation konnte auf 90°C eine Stunde lang bei einer Bewegungsgeschwindigkeit von 600 Upm stattfinden. Am Ende dieser Zeitspanne wurde die Monomierzufuhr gestoppt, der Reaktordruck wurde durch Entlüften abgelassen und die Polymeraufschlämmung wurde in einem Kolben aufgefangen. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum in einem Rotationsevaporator entfernt und in einem Vakuumofen getrocknet. Die Polymerausbeute betrug 142 g. Die Ergebnisse der Polymeranalyse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

[0031] Die Molekulargewichtsverteilung (Molecular weight distribution – MWD) kann als Verhältnis des gewichtsdurchschnittlichen Molekulargewichts (M_w) zum zählendurchschnittlichen Molekulargewicht (M_n) dargestellt werden: $MWD = M_w/M_n$. Dieses Verhältnis ist auch als Polydispersität (D) bekannt.

Beispiel 2

[0032] Die Polymerisationsprozedur von Beispiel 1 wurde mit 10 mg gereinigtem i-Pr(t-BuCP)(Ind)ZrCl₂, das aus einem einzigen Isomer bestand, und 2,5 ml MAO-Lösung wiederholt und die Polymerisationstemperatur wurde auf 80°C gehalten. Die Polymerisationszeit betrug 60 Minuten. Die Prozessbedingungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Polymerausbeute betrug 210 Gramm. Die Ergebnisse der Polymeranalyse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 3

[0033] Die Polymerisationsprozedur von Beispiel 1 wurde mit 2,5 mg gereinigtem i-Pr(t-BuCP)(Ind)ZrCl₂, das aus einem einzigen Isomer bestand, und 2,5 ml MAO-Lösung (30% MAO) wiederholt. Die Polymerisationszeit betrug 60 Minuten. Die Prozessbedingungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Am Ende der Polymerisationsperiode wurde die Reaktordampfphase in einem auf Vakuum gebrachten Edelstahlzylinder aufgefangen. Der aufgefangene Dampf wurde durch ein modifiziertes ASTM-D1946-Verfahren analysiert, unter Verwendung eines Chandler EGN (Modell AGC 400), durch Anwendung des Raffineriegasanwendungsverfahrens 196A für niedrige C₆₊-Kohlenwasserstoffe. Die Polymerausbeute betrug 146 Gramm.

[0034] Die Resultate der Polymeranalyse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 4

[0035] Die Polymerisationsprozedur von Beispiel 1 wurde mit 2,5 mg gereinigtem i-Pr(t-BuCP)(Ind)ZrCl₂, das aus einem einzigen Isomer bestand, und 2,5 ml MAO-Lösung (30% MAO) wiederholt. Die Polymerisationszeit betrug 60 Minuten und die Polymerisationstemperatur betrug 50°C. Die Prozessbedingungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Polymerausbeute betrug 53 Gramm. Die Ergebnisse der Polymeranalyse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 5

[0036] Die Polymerisationsprozedur von Beispiel 1 wurde mit 2,5 mg gereinigtem Isopropyliden-(3-t-butylcyclopentadienyl-1-(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid-[i-Pr(3-t-BuCP)(2-Me-Ind)ZrCl₂], das aus einem einzigen Isomer bestand, und 2,5 ml MAO-Lösung (30% MAO) wiederholt. Die Polymerisationszeit betrug 60 Minuten und die Polymerisationstemperatur betrug 80°C. Die Prozessbedingungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Dampfanalyse wurde durchgeführt wie in Beispiel 3 beschrieben. Die Polymerausbeute betrug 268 Gramm. Die Ergebnisse der Polymeranalyse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 6

[0037] Die Polymerisationsprozedur von Beispiel 1 wurde mit 2,5 mg gereinigtem $i\text{-Pr}(\text{t-BuCp})(2\text{-MeInd})\text{ZrCl}_2$, das aus einem einzigen Isomer bestand, und 2,5 ml MAO-Lösung (30% MAO) wiederholt. Die Polymerisationszeit betrug 60 Minuten und die Polymerisationstemperatur betrug 50°C . Die Prozessbedingungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Polymerausbeute betrug 173 Gramm. Die Ergebnisse der Polymeranalyse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 7

[0038] Die Polymerisationsprozedur von Beispiel 1 wurde mit 2,5 mg gereinigtem $i\text{-Pr}(\text{t-BuCp})(2\text{-MeInd})\text{ZrCl}_2$, das aus einem einzigen Isomer bestand, und 2,5 ml MAO-Lösung (30% MAO) und 0,91 ml einer 0,25 M-Lösung von Diethylaluminium-chlorid (DEAC) in Hexan als zweitem Co-Katalysator wiederholt. Die Polymerisationszeit betrug 60 Minuten und die Polymerisationstemperatur betrug 80°C . Die Prozessbedingungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Dampfphasenanalyse wurde durchgeführt, wie in Beispiel 3 beschrieben. Die Polymerausbeute betrug 287 Gramm. Die Ergebnisse der Polymeranalyse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 8

[0039] Die Polymerisationsprozedur von Beispiel 1 wurde mit 2,5 mg gereinigtem $i\text{-Pr}(\text{t-BuCp})(2\text{-MeInd})\text{ZrCl}_2$, das aus einem einzigen Isomer bestand, und 2,5 ml MAO-Lösung (30% MAO) und 0,91 ml einer 0,25 M-Lösung von Diethylaluminium-chlorid (DEAC) in Hexan als zweitem Co-Katalysator wiederholt. Die Polymerisationszeit betrug 60 Minuten und die Polymerisationstemperatur betrug 80°C . Der Reaktordruck wurde auf 427 bar (62 psig) gehalten. Die Prozessbedingungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Polymerausbeute betrug 132 Gramm. Die Ergebnisse der Polymeranalyse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 9

[0040] Die Polymerisationsprozedur von Beispiel 1 wurde mit 2,5 mg gereinigtem Phenylmethylsilyliden[3-t-butylcyclopentadienyl-1-indenyl]zirkoniumdichlorid- $[\text{Ph}(\text{Me})\text{Si}(\text{t-BuCp})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2]$ und 2,5 ml MAO-Lösung (10% MAO) wiederholt. Die Polymerisationszeit betrug 60 Minuten und die Polymerisationstemperatur betrug 80°C . Die Prozessbedingungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Polymerausbeute betrug 50 Gramm. Die Ergebnisse der Polymeranalyse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 10

[0041] Die Polymerisationsprozedur von Beispiel 9 wurde mit dem Reaktordruck auf 427 bar (62 psig) wiederholt. Die Prozessbedingungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Dampfphasenanalyse wurde durchgeführt wie in Beispiel 3 beschrieben. Die Polymerausbeute betrug 41 Gramm. Die Ergebnisse der Polymeranalyse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 11

[0042] Die Polymerisationsprozedur von Beispiel 11 wurde mit 2,5 mg Phenylmethylmethyliden-[3-t-butylcyclopentadienyl-1-fluorenyl]zirkoniumdichlorid- $[\text{Ph}(\text{Me})\text{C}(\text{3-t-BuCp})(\text{Flu})\text{-ZrCl}_2]$ und 2,5 ml MAO-Lösung (10% MAO) wiederholt. Die Polymerisationszeit betrug 60 Minuten und die Polymerisationstemperatur betrug 80°C . Die Prozessbedingungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Polymerausbeute betrug 173 Gramm. Die Ergebnisse der Polymeranalyse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 12

[0043] Die Polymerisationsprozedur von Beispiel 11 wurde mit 2,5 mg Dimethylsilyliden-[3-t-butylcyclopentadienyl-1-fluorenyl] zirkoniumdichlorid- $[(\text{Me})_2\text{Si}(\text{3-t-BuCp})(\text{Flu})\text{-ZrCl}_2]$ wiederholt. Die Prozessbedingungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Polymerausbeute betrug 11 Gramm. Die Ergebnisse der Polymeranalyse sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Dampfphasenanalyse wurde durchgeführt wie in Beispiel 3 beschrieben.

SERIAL NO. REDDY, SHAMSHOUM, LOPEZ

PATENT APPLICATION
COS708

TABELLE 1

Beispiel	Organometall	Organometall, mmol	Temp., °C	Co-Katalysator	Co-Katalysator 2	Reaktordruck
1	$\text{IPr}(3\text{-}t\text{-BuCp})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ (isomer mixture) ^a	0.0046mmol	90		7.8mmol Al	(125 psi) 8,62 bars
2	$\text{IPr}(3\text{-}t\text{-BuCp})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ (single isomer) ^b	0.0229mmol	80		7.8mmol Al	(125 psi) 8,62 bars
3	$\text{IPr}(3\text{-}t\text{-BuCp})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ (single isomer) ^c	0.0057mmol	80		11mmol Al	(125 psi) 8,62 bars
4	$\text{IPr}(3\text{-}t\text{-BuCp})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ (single isomer) ^d	0.0057mmol	50		11mmol Al	(125 psi) 8,62 bars
5	$\text{IPr}(3\text{-}t\text{-BuCp})(2\text{-MeInd})\text{ZrCl}_2$ (single isomer) ^b	0.0057mmol	80		11mmol Al	(125 psi) 8,62 bars
6	$\text{IPr}(3\text{-}t\text{-BuCp})(2\text{-MeInd})\text{ZrCl}_2$ (single isomer) ^c	0.0057mmol	50		11mmol Al	(125 psi) 8,62 bars
7	$\text{IPr}(3\text{-}t\text{-BuCp})(2\text{-MeInd})\text{ZrCl}_2$ (single isomer) ^d	0.0057mmol	80	0.23 mmol DEAC ^e	11mmol Al	(125 psi) 8,62 bars
8	$\text{IPr}(3\text{-}t\text{-BuCp})(2\text{-MeInd})\text{ZrCl}_2$ (single isomer) ^b	0.0057mmol	80	0.23 mmol DEAC ^e	11mmol Al	(62,5 psi) 4,27 bars
9	$\text{Ph}(\text{Me})\text{Si}(3\text{-}t\text{-BuCp})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ (isomer mixture) ^a	0.0057mmol	80		7.8mmol Al	(125 psi) 8,62 bars
10	$\text{Ph}(\text{Me})\text{Si}(3\text{-}t\text{-BuCp})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ (isomer mixture) ^b	0.0057mmol	80		7.8mmol Al	(62,5 psi) 4,27 bars
11	$\text{Ph}(\text{Me})\text{C}(3\text{-}t\text{-BuCp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$	0.0057mmol	80		7.8mmol Al	(125 psi) 8,62 bars
12	$(\text{Me})_2\text{Si}(3\text{-}t\text{-BuCp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$	0.0057mmol	80		7.8mmol Al	(125 psi) 8,62 bars

^a "(isomer mixture)" = (Isomergemisch)

^b "(single isomer)" = (Einzeisisomer)

DEAC = Diethylaluminiumchlorid

PATENT APPLICATION
COS708

TABELLE 2

Beispiel/Ausbeute, g	Aktivität, g/mol Zr	M _n	M _w	M _n	MWD	% Wachs ¹	T _m in °C	dk in J/g	Reaktordampfanalyse	Gew.% C ₄	Mol% C ₄
1	142	309000000	30675	9623	4.1	13.1	NA	NA	NA ⁸	0.5	0.24
2	210	9200000	2711	1827	1.5	69	NA	NA	NA ⁸	0.97	0.49
3	146	25600000	3635	2164	1.8	70	123.2; 109.6	219	Butene detected ⁵	0.46	0.23
4	58	16200000	4996	2503	2	62	126.4; 111.2	228.4	NA ⁸	0.77	0.39
5	268	47017000	3462	1982	1.7	67	122.2	210.7	Butene detected ⁵	0	0
6	173	30350877.19	3711	2188	1.7	64	124.8; 113.3	239.2	NA	0	0
7	287	50350877.19	3892	2312	1.7	37	123.8; 110.4	229.2	Butene detected ⁵	0	0
8	132	23137894.74	9567	4426	2.2	14	128.6	231.1	NA ⁸	0	0
9	50	8711929.825	10134	26248	2.6	NA	126; 108.5	228.4	NA ⁸	0	0
10	41	7192982.456	9202	1970	4.7	NA	124.7; 119.60	225.9	Traces of butane and ethane ⁶	0	0
11	173	30350877.19	26248	10134	2.6	NA	133.2	238.3	NA ⁸	0	0
12	11	1929824.561	6701	1996	3.4	NA	124.8	211.3	Butane and ethane detected ⁴	0	0

Anmerkungen

1. Der Prozentsatz von in das Polymer eingebautem Butan wurde auf ¹³C NMR geschätzt.
2. Die thermischen Eigenschaften wurden durch Differentialscanningkalorimetrie (DSC) gemessen.
3. Die Molekulargewichte wurden durch Gelpermeations-chromatographie (GPC) bestimmt.
4. Der Prozentsatz von Wachs wurde durch Extrahieren von 7,5 g Polymer mit 80 ml Cyclohexan unter Refluxbedingungen bei 180°C während einer Stunde und 10 Minuten unter Verwendung eines Cyclohexan-Soxhlet-Extraktionsapparats mit dem Markennamen Soctec bestimmt. Der Prozentsatz an Gewichtsverlust des Polymers wurde vom „% Wachs“ genommen. Die Prozedur wurde für jede Probe dreifach wiederholt und der Durchschnittswert wurde festgehalten.
5. Butan festgestellt
6. Spuren von Butan und Ethan
7. Butan und Ethan festgestellt
8. NA = nicht analysiert

[0044] Es wurde festgestellt, dass ein einziger Organometallkatalysator verwendet werden kann, um gleichzeitig Ethylen zu Buten zu dimerisieren und Ethylen und Buten aus besagter Dimerisation zu polymerisieren, um Ethylen-/Buten-Copolymer herzustellen. Folglich kann ein einziger Organometallkatalysator in einem einzigen Reaktor mit einem einzigen Monomer ein Copolymer zweier unterschiedlicher α -Olefine produzieren.

[0045] Bei Betrachtung des Verhältnisses zwischen der Stereochemie der Komplexe und dem Polymerprodukt besteht das $i\text{-Pr}(3\text{-}t\text{-BuCp})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ als zwei Stereoisomere, nämlich Threo- und Erythro-Isomere, abhängig von der räumlichen Position der t -Butyl-Gruppen in Bezug auf den Phenylring der Indenylgruppe. Reinigungsverfahren gestatteten die Isolation eines Isomers, anzunehmenderweise des Threo-Isomers, das Propylen polymerisierte, um isotaktisches Polypropylen zu ergeben. Ein Beispiel für ein solches Reinigungsverfahren ist in den ebenfalls schwebenden Patentanmeldungen US-Serienr. 08/635.274 und US-Serienr. [Anwalts-Verfahrensliste Nr. DC1004/1005] offengelegt, die hiermit als Referenz eingebracht werden. Der Effekt des Produzierens eines Copolymers mit einem einzigen Organometallkatalysator und einem einzigen Monomer war vorhanden, ob nun ein Einzelisomer oder eine Mischung der zwei Isomere in dem Organometallkata-

lysator verwendet wurde (Beispiele 1–4).

[0046] Obwohl festgestellt wurde, dass nur ein Organometall bei der Dimerisation von Ethylen, gefolgt von der Polymerisation, um Ethylen-/Buten-Copolymere zu ergeben, unter den in den Arbeitsbeispielen angewandten Bedingungen effizient war, ist anzumerken, dass andere hier aufgeführte Organometalle Ethylen dimerisieren, anzunehmenderweise gefolgt von Hydrierung, um Butan zu ergeben. Die Erfinder glauben, dass die Hydrierung von Buten zu Butan durch die Organometalle auf das Vorhandensein von Wasserstoff im Reaktor zurückzuführen ist. Die Erfinder glauben auch, dass, wenn Wasserstoff bei der Polymerisation weggelassen wird, die in den Beispielen 5, 7, 10 und 12 und in den Beispielen, worin die Reaktorgase nicht auf Butan hin analysiert wurden, verwendeten Organometalle ebenfalls Ethylen-/Buten-Copolymere ergeben werden. Von vielen Organometallen ist bekannt, dass sie effiziente Katalysatoren für die Hydrierung von 1-Olefinen sind, wenn sie in Gegenwart von Wasserstoff verwendet werden. Die Erfinder glauben, dass die primäre Eigenschaft in diesen überbrückten Organometallen, die für die Dimerisation von Ethylen und die gleichzeitige Polymerisation von Ethylen und dem Dimerisationsprodukt (Buten), um Ethylen-/Buten-Copolymere zu ergeben, verantwortlich ist, das Vorhandensein einer Gruppe ist, die stereochemisch von gleicher Größe oder größer ist als eine t-Butyl-Gruppe am distalen Kohlenstoff des Cyclopentadienylrings.

Die folgenden Beispiele illustrieren die oben dargelegten Theoreme:

Beispiel 101

[0047] Ein 4-Liter-Autoklavreaktor wird mit 925 Gramm Hexan beschickt und auf 80°C erhitzt. Man lässt Ethylen das Lösungsmittel mit 8 ml/min durchlaufen. Es wird kein Wasserstoff in den Reaktor eingebracht. Eine Katalysatorabgabebombe wird mit 2 mg Isopropyliden-[3-t-butylcyclopentadienyl-1-indenyl]zirkoniumdichlorid [i-Pr(3-t-BuCp)(2-Me-Ind)ZrCl₂] (Isomergemisch) und 2,5 ml 10% MAO-Lösung in Toluol beschickt. Die Katalysatorbombe wird mit dem Reaktor verbunden und der Katalysator wird zusammen mit 375 g unter Druck befindlichem Hexan in den Reaktor eingebracht. Man lässt die Polymerisation auf 80°C eine Stunde lang bei einer Bewegungsgeschwindigkeit von 600 Upm stattfinden. Am Ende dieser Zeitspanne wird die Monomierzufuhr gestoppt, der Reaktordruck wird durch Entlüften abgelassen und die Polymeraufschlämmung wird in einem Kolben aufgefangen. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum in einem Rotationsevaporator entfernt und in einem Vakuumofen getrocknet. Das resultierende Polymer ist ein Ethylen-/Buten-Copolymer.

Beispiel 102

[0048] Die Polymerisationsprozedur von Beispiel 1 wird mit 10 mg gereinigtem i-Pr(3-t-BuCp)(2-Me-Ind)ZrCl₂, bestehend aus einem einzigen Isomer, wiederholt. Das resultierende Polymer ist ein Ethylen-/Buten-Copolymer.

Beispiel 103

[0049] Die Polymerisationsprozedur von Beispiel 1 wird mit 10 mg gereinigtem Ph(Me)Si(3-t-BuCp)(Ind)ZrCl₂, bestehend aus einem Isomergemisch, wiederholt. Das resultierende Polymer ist ein Ethylen-/Buten-Copolymer.

Beispiel 104

[0050] Die Polymerisationsprozedur von Beispiel 1 wird mit 10 mg gereinigtem Ph(Me)Si(3-t-BuCp)(Ind)ZrCl₂, bestehend aus einem einzigen Isomer, wiederholt. Das resultierende Polymer ist ein Ethylen-/Buten-Copolymer.

Beispiel 105

[0051] Die Polymerisationsprozedur von Beispiel 1 wird mit 10 mg gereinigtem Ph(Me)C(3-t-BuCp)(Flu)ZrCl₂, bestehend aus einem Isomergemisch, wiederholt. Das resultierende Polymer ist ein Ethylen-/Buten-Copolymer.

Beispiel 106

[0052] Die Polymerisationsprozedur von Beispiel 1 wird mit 10 mg gereinigtem Ph(Me)C(3-t-BuCp)(Ind)ZrCl₂, bestehend aus einem einzigen Isomer, wiederholt. Das resultierende Polymer ist ein Ethylen-/Buten-Copolymer.

mer.

Beispiel 107

[0053] Die Polymerisationsprozedur von Beispiel 1 wird mit 10 mg gereinigtem $(\text{Me})_2\text{Si}(3\text{-t-BuCp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$, bestehend aus einem Isomergemisch, wiederholt. Das resultierende Polymer ist ein Ethylen-/Buten-Copolymer.

Beispiel 108

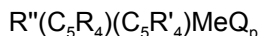
[0054] Die Polymerisationsprozedur von Beispiel 1 wird mit 10 mg gereinigtem $(\text{Me})_2\text{Si}(3\text{-t-BuCp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$, bestehend aus einem einzigen Isomer, wiederholt. Das resultierende Polymer ist ein Ethylen-/Buten-Copolymer.

[0055] Ein in der vorliegenden Erfindung effizienter Katalysator ist offensichtlich ein Organometallkatalysator mit zwei Cyclopentadienylringen, die durch eine Carbylwasserstoffbrücke verbunden sind, wobei ein Cyclopentadienylring mit einem Substituenten substituiert ist, der zumindest so großvolumig ist wie ein t-Butyl, und der andere Cyclopentadienylring Indenyl oder Fluorenyl ist, substituiert oder unsubstituiert. Die Carbylwasserstoffbrücke weist vorzugsweise eine bilaterale Symmetrie auf und ist ein bivalentes einzelnes Kohlenstoffradikal, d.h. ein Methylidenradikal, das substituiert werden kann, solange eine bilaterale Symmetrie vorliegt, d.h. die Substituenten dieselben sind. Die bevorzugte Ligandstruktur ist ein Isopropyliden-[3-t-butylcyclopentadienyl-1-indenyl]-Radikal. Die bevorzugte Organometallverbindung ist Isopropyliden-[3-t-butylcyclopentadienyl-1-indenyl]zirkoniumdichlorid.

[0056] Offensichtlich sind im Licht der obigen Lehre zahlreiche Modifikationen und Varianten der vorliegenden Erfindung möglich. Es versteht sich, dass die Erfindung innerhalb der Reichweite der beigefügten Ansprüche anderweitig als spezifisch oben beschrieben in die Praxis umgesetzt werden kann.

Patentansprüche

1. Ein Prozess zur Polymerisierung eines Olefinmonomers zur Bildung eines Copolymers, umfassend: die Herstellung eines einzigen Organometall-katalysators, umfassend: eine Organometallverbindung, beschrieben durch eine Formel



wobei (C_5R_4) ein substituiertes Cyclopentadienylring ist; $(\text{C}_5\text{R}'_4)$ ein Indenyl- oder Fluorenylring ist, substituiert oder unsubstituiert; jedes R und R' Wasserstoff oder ein Carbylwasserstoffradikal mit 1–20 Kohlenstoffatomen ist, ein Halogen, ein Alkoxy, und Alkoxyalkyl oder ein Alkylaminradikal, wobei jedes R und R' dasselbe oder unterschiedlich sein kann; (C_5R_4) einen R-Substituenten in einer distalen Position hat, der zumindest so großvolumig ist wie ein t-Butyl-Radikal; R'' eine strukturelle Brücke zwischen dem (C_5R_4) - und dem $(\text{C}_5\text{R}'_4)$ -Ring ist, um Stereosteifigkeit zu erbringen; Q ein Carbylwasserstoffradikal mit 1–20 Kohlenstoffatomen ist oder ein Halogen ist; Me ein Metall der Gruppe IIIB, IVB, VB oder VIB, wie in der Periodentabelle der Elemente positioniert, ist; und p die Valenz von Me minus 2 ist; ein Ionisiermittel; das Einbringen des Katalysators in eine Polymerisationsreaktionszone, die ein aus Ethylen bestehendes Einzelmonomer enthält; das Halten der Reaktionszone unter Copolymerisations-Reaktionsbedingungen; und das Extrahieren eines Ethylen-/Buten-Copolymers.

2. Der Prozess von Anspruch 1, wobei (C_5R_4) ein substituiertes Cyclopentadienylradikal mit einem R-Substituenten in einer distalen Position, der ein t-Butyl-Radikal ist, ist.

3. Der Prozess von Anspruch 1, wobei $(\text{C}_5\text{R}'_4)$ ein unsubstituiertes Indenyl ist.

4. Der Prozess von Anspruch 1, wobei $(\text{C}_5\text{R}'_4)$ ein substituiertes Indenyl ist.

5. Der Prozess von Anspruch 4, wobei $(\text{C}_5\text{R}'_4)$ 2-Methylindenyl ist.

6. Der Prozess von Anspruch 1, wobei $(\text{C}_5\text{R}'_4)$ ein unsubstituierter Fluorenylring ist.

7. Der Prozess von Anspruch 1, wobei $(C_5R'_4)$ ein substituierter Fluorenylring ist.
8. Der Prozess von Anspruch 1, wobei Me Titan, Zirkon oder Hafnium ist.
9. Der Prozess von Anspruch 1, wobei R'' ein Carbylwasserstoffradikal ist.
10. Der Prozess von Anspruch 9, wobei R'' bilaterale Symmetrie aufweist.
11. Der Prozess von Anspruch 10, wobei R'' aus der Gruppe, bestehend aus einem Alkylradikal mit 1–3 Kohlenstoffatomen, gewählt ist.
12. Der Prozess von Anspruch 1, wobei R'' Isopropyliden, Phenylmethylsilyliden, Phenylmethylmethyliden oder Dimethylsilyliden ist.
13. Der Prozess von Anspruch 1, wobei R'' Isopropyliden ist.
14. Der Prozess von Anspruch 1, wobei $R''(C_5R_4)(C_5R'_4)$ ein Isopropyliden-[3-t-butylcyclopentadienyl-1-indenyl]-Radikal ist.
15. Der Prozess von Anspruch 1, wobei $R''(C_5R_4)(C_5R'_4)$ ein Isopropyliden-[3-t-butylcyclopentadienyl-1-(2-methylindenyl)]-Radikal ist.
16. Der Prozess von Anspruch 1, wobei $R''(C_5R_4)(C_5R'_4)$ ein Phenylmethylsilyliden-[3-t-butylcyclopentadienyl-1-indenyl]-Radikal ist.
17. Der Prozess von Anspruch 1, wobei $R''(C_5R_4)(C_5R'_4)$ ein Phenylmethylmethyliden-[3-t-butylcyclopentadienyl-1-(2-fluorenyl)]-Radikal ist.
18. Der Prozess von Anspruch 1, wobei $R''(C_5R_4)(C_5R'_4)$ ein Phenylmethylsilyliden-[3-t-butylcyclopentadienyl-1-fluorenyl]-Radikal ist.
19. Der Prozess von Anspruch 1, wobei das Organometall ein einziges Isomer ist.
20. Der Prozess von Anspruch 1, wobei das Organometall ein Isomergemisch ist.
21. Der Prozess von Anspruch 1, wobei das Ionisiermittel ein Alumoxan ist.
22. Der Prozess von Anspruch 1, wobei das Ionisiermittel eine Kombination eines Alumoxans und eines Aluminiumalkylchlorids ist.
23. Der Prozess von Anspruch 22, wobei das Aluminiumalkylchlorid ein Aluminiumdialkylchlorid ist.
24. Der Prozess von Anspruch 23, wobei das Aluminiumalkylchlorid ein Diethylaluminiumchlorid ist.
25. Der Prozess von Anspruch 1, der weiterhin das Vorpolymerisieren des Katalysators vor dessen Einbringen in die Reaktionszone umfasst, wobei besagter Schritt des Vorpolymerisierens das In-Kontakt-Bringen des Katalysators mit einem Olefinmonomer und einem Alumoxan einschließt.
26. Der Prozess von Anspruch 1, wobei $R''(C_5R_4)(C_5R'_4)MeQ_p$ Isopropyliden-[3-t-butylcyclopentadienyl-1-indenyl]zirkoniumdichlorid ist.
27. Der Prozess von Anspruch 1, wobei $R''(C_5R_4)(C_5R'_4)MeQ_p$ Isopropyliden-[3-t-butylcyclopentadienyl-1-(2-methylindenyl)]zirkoniumdichlorid ist.
28. Der Prozess von Anspruch 1, wobei $R''(C_5R_4)(C_5R'_4)MeQ_p$ Phenylmethylsilyliden-[3-t-butylcyclopentadienyl-1-indenyl]zirkoniumdichlorid ist.
29. Der Prozess von Anspruch 1, wobei $R''(C_5R_4)(C_5R'_4)MeQ_p$ Phenylmethylmethyliden-[3-t-butylcyclopentadienyl-1-fluorenyl]zirkoniumdichlorid ist.

30. Der Prozess von Anspruch 1, wobei $R''(C_5R_4)(C_5R'_4)MeQ_p$, Dimethylsilyliden-[3-t-butylcyclopentadienyl-1-fluorenyl]zirkoniumdichlorid ist.
31. Der Prozess von Anspruch 1, wobei die Temperatur zwischen $-20^{\circ}C$ und $90^{\circ}C$ beträgt.
32. Der Prozess von Anspruch 1, wobei die Temperatur zwischen $50^{\circ}C$ und $80^{\circ}C$ beträgt.
33. Der Prozess von Anspruch 1, wobei der Druck 1,73 bar (25 psig) bis 41,34 bar (600 psig) beträgt.
34. Der Prozess von Anspruch 1, wobei der Druck zwischen 6,89 bar (100 psig) und 34,45 bar (500 psig) beträgt.
35. Der Prozess von Anspruch 1, wobei der Prozess entweder Aufschlammungs- oder Gasphase ist.
36. Der Prozess von Anspruch 1, wobei der Prozess Aufschlammung ist.
37. Der Prozess von Anspruch 1, wobei der Prozess Gasphase ist.
38. Der Prozess von Anspruch 1, wobei der Prozess in Abwesenheit von Wasserstoff ausgeführt wird.
39. Der Prozess von Anspruch 26, wobei der Prozess in Gegenwart von Wasserstoff ausgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen