



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 05 597 T2** 2006.05.18

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 373 281 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 05 597.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/03702**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 703 354.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/074779**

(86) PCT-Anmeldetag: **08.02.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **26.09.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.01.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **17.08.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **18.05.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C07F 17/00** (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

277105 P 19.03.2001 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, NL

(73) Patentinhaber:

Dow Global Technologies, Inc., Midland, Mich., US

(72) Erfinder:

VOGEL, Alexander, Houston, US

(74) Vertreter:

**Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner,
Patentanwälte, 51429 Bergisch Gladbach**

(54) Bezeichnung: **METALL-KOMPLEXVERBINDUNGEN MIT EINEM ACETYLEN-LIGANDEN, POLYMERISATIONS-KATALYSATOREN UND EIN ADDITIONS-POLYMERISATIONS-PROZESS**

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.

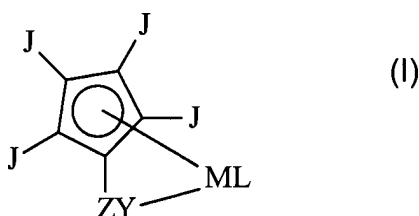
Beschreibung

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf eine Klasse von Metallkomplexen und auf Additionspolymerisationskatalysatoren, die sich von solchen Komplexen ableiten und die besonders geeignet sind zur Verwendung in einem Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Homopolymeren und Copolymeren von Olefinen oder Diolefinen, einschließlich Copolymeren, die zwei oder mehr Olefine oder Diolefine enthalten, wie etwa Copolymere, die ein aromatisches Monovinylmonomer und Ethylen oder ein C_{3-8} - α -Olefin und Ethylen enthalten.

[0002] Metallkomplexe mit erzwungener Geometrie und Verfahren zu ihrer Herstellung sind in US-A-5,703,187 offenbart. Zusätzliche Lehren von Katalysatoren mit erzwungener Geometrie sind in US-A-5,321,106, US-A-5,721,185, US-A-5,374,696, US-A-5,470,993, US-A-5,541,349 und US-A-5,486,632 zu finden. Solche Metallkomplexe, die ein konjugiertes Dien als neutrale Ligandengruppe enthalten, sind in US-A-5,470,993, US-A-5,556,928 und US-A-5,624,878 enthalten.

[0003] Bestimmte hochaktive polyaromatische Metallkomplexe, insbesondere Derivate von Cyclopentaphenanthrenyl-Ligandengruppen sind in US-A-6,150,297 offenbart. Metallocene, die nichtaromatische anellierte Mehrringsysteme enthalten, sind in US-Anmeldung Aktenzeichen Nr. 09/879,463, eingereicht am 12. Juni 2001, offenbart.

[0004] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Metallkomplex bereitgestellt, der der Formel entspricht:



worin

M ein Gruppe-4-Metall, vorzugsweise Titan ist;

Y gleich NR^5 ist, worin R^5 gleich C_{1-10} -Alkyl oder Cycloalkyl ist;

Z gleich Dimethylsilan ist;

J unabhängig voneinander bei jedem Auftreten Wasserstoff, Hydrocarbyl, Trihydrocarbylsilyl, Trihydrocarbylgermyl, Halogenid, Hydrocarbyloxy, Trihydrocarbylsiloxy, Bis(trihydrocarbylsilyl)amino, Di(hydrocarbyl)amino, Hydrocarbylenamino, Hydrocarbylimino, Di(Hydrocarbyl)phosphino, Hydrocarbylenphosphino, Hydrocarbylsulfido, halogensubstituiertes Hydrocarbyl, hydrocarbyloxysubstituiertes Hydrocarbyl, trihydrocarbylsilylsubstituiertes Hydrocarbyl, trihydrocarbylsiloxy-substituiertes Hydrocarbyl, bis(trihydrocarbylsilyl)aminosubstituiertes Hydrocarbyl, di(hydrocarbyl)aminosubstituiertes Hydrocarbyl, hydrocarbylenaminosubstituiertes Hydrocarbyl, di(hydrocarbyl)phosphinosubstituiertes Hydrocarbyl, hydrocarbylenphosphinosubstituiertes Hydrocarbyl oder hydrocarbylsulfidosubstituiertes Hydrocarbyl ist, wobei diese J-Gruppe bis zu 40 Atome, Wasserstoffatome nicht mitgezählt, aufweist, und optional zwei J-Gruppen ein divalentes Derivat bilden können und dabei einen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und L eine disubstituierte Acetylenverbindung der Formel $J'C \equiv C'J'$, worin J' gleich Hydrocarbyl oder Tri(hydrocarbylsilyl) mit bis zu 10 Atomen, Wasserstoff nicht mitgezählt, vorzugsweise Trimethylsilyl, ist. Da der Ligand L neutral ist, liegt das Gruppe-4-Metall, vorzugsweise Ti, in der formalen Oxidationsstufe +2 vor.

[0005] Die obigen Verbindungen können auch als isolierte Kristalle, als eine Mischung mit anderen Verbindungen, in Form eines solvatisierten Addukts, gelöst in einem Lösungsmittel, insbesondere einem organischen flüssigen Lösungsmittel, in Form eines Dimers oder eines Chelatderivats, wobei der Chelatbildner insbesondere ein organischer Stoff wie etwa Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) ist, vorliegen.

[0006] Ebenso wird gemäß der vorliegenden Erfindung ein Katalysator für Additionspolymerisationen bereitgestellt, der enthält:

A. i) einen Metallkomplex der Formel (I) und

(ii) einen aktivierenden Cokatalysator,

wobei das Molverhältnis von (i) zu (ii) von 1:10.000 bis 100:1 reicht, oder

B. das Reaktionsprodukt, das durch Umwandlung eines Metallkomplexes der Formel (I) in einen aktiven Katalysator durch Verwendung der vorhergehenden Kombination oder durch Verwendung einer Aktivierungstechnik gebildet wird.

[0007] Ferner wird gemäß der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Polymerisation additionspolymerisierbarer Monomere, insbesondere eines oder mehrerer Olefine, bereitgestellt, das In-Berührung-Bringen des Monomers oder der Mischung von Monomeren unter Polymerisationsbedingungen mit einem Katalysator umfasst, der enthält:

A. i) einen Metallkomplex der Formel (I) und

(ii) einen aktivierenden Cokatalysator,

wobei das Molverhältnis von (i) zu (ii) von 1:10.000 bis 100:1 reicht, oder

B. das Reaktionsprodukt, das durch Umwandlung eines Metallkomplexes der Formel (I) in einen aktiven Katalysator durch Verwendung der vorhergehenden Kombination oder durch Verwendung einer Aktivierungstechnik gebildet wird.

[0008] Verwendung der vorliegenden Katalysatoren und Verfahren ist besonders effizient bei der Produktion von Olefinhomopolymeren, Copolymeren von zwei oder mehr Olefinen, insbesondere Copolymeren von Ethylen und einem aromatischen Vinylmonomer, wie etwa Styrol, und Interpolymeren von drei oder mehr polymerisierbaren Monomeren über einen breiten Bereich von Polymerisationsbedingungen und insbesondere bei erhöhten Temperaturen. Sie sind besonders nützlich für die Bildung von Ethylenhomopolymeren, Copolymeren von Ethylen und einem oder mehreren höheren α -Olefinen (das heißt Olefinen mit 3 oder mehr Kohlenstoffatomen), Copolymeren von Ethylen, Propylen und einem Dien (EPDM-Copolymeren) Copolymeren von Ethylen und aromatischen Vinylmonomeren, wie etwa Styrol (ES-Polymeren), Copolymeren von Ethylen, Styrol und einem Dien (ESDM-Polymeren) und Copolymeren von Ethylen, Propylen und Styrol (EPS-Polymeren). Beispiele für geeignete Dienmonomere umfassen Ethylidennorbornen, 1,4-Hexadien oder ähnliche konjugierte oder nichtkonjugierte Diene. Überraschend zeigen die Metallkomplexe der Formel (I) äquivalente oder verbesserte katalytische Eigenschaften im Vergleich zu Metallkomplexen, die polycyclische vollständig aromatische Kohlenwasserstoffliganden enthalten, und sie und ihre Zersetzungsprodukte sind im Vergleich zu Verbindungen, die kondensierte polycyclische vollständig aromatische Kohlenwasserstoffliganden enthalten, biologisch inerte.

[0009] Die Katalysatoren dieser Erfindung können auch auf einem festen Material gestützt sein und in Olefinpolymerisationsverfahren, einschließlich Lösungs-, Aufschlämmungs- oder Gasphasenpolymerisationsverfahren, verwendet werden. Der Katalysator kann in Kombination mit ein oder mehreren zusätzlichen Polymerisationskatalysatoren, einschließlich anderen Metallkomplexen oder üblichen Ziegler-Natta-Katalysatoren, in demselben oder unterschiedlichen Polymerisationsreaktoren, die in Reihe oder parallel betrieben werden, verwendet werden. Schließlich kann der Katalysator mit ein oder mehreren Olefinmonomeren in situ in einem Polymerisationsreaktor oder in einem separaten Prozess mit dazwischenliegender Gewinnung des vorpolymerisierten Katalysators vor dem eigentlichen Polymerisationsprozess vorpolymerisiert werden.

[0010] Zusätzlich zu ihrer Verwendung als Additionspolymerisationskatalysatoren können Komplexe gemäß der vorliegenden Erfindung für Hydroformulierungs-, Hydrierungs- oder Oligomerisierungsverfahren verwendet werden.

[0011] Alle Bezugnahmen auf das Periodensystem der Elemente hierin sollen sich auf das Periodensystem der Elemente, veröffentlicht und urheberrechtlich geschützt von CRC Press, Inc., 1995, beziehen. Ebenso soll jede Bezugnahme auf eine Gruppe oder Gruppen auf die Gruppe oder Gruppen sein, die sie in diesem Periodensystem der Elemente unter Verwendung des IUPAC-Systems zur Nummerierung der Gruppen wiedergegeben ist. Wie hierin verwendet, bezieht sich der Begriff "aromatisch" auf ein mehratomisches cyclisches Ringsystem, das $(4\delta + 2)$ n-Elektronen enthält, wobei δ eine ganze Zahl größer oder gleich 1 ist. Der Begriff "anelliert", wie hierin in Bezug auf zwei mehratomische cyclische Ringe verwendet, bedeutet, dass solche Ringe zwei benachbarte Atome, die beiden Ringen gemeinsam angehören, aufweisen. Der Begriff "anelliert", wie hierin in Bezug auf ein Ringsystem, das mehr als zwei mehratomische cyclische Ringe enthält, verwendet, bedeutet, dass mindestens zwei Ringe desselben miteinander anelliert sind.

[0012] Günstigerweise ist Cp in den Verbindungen der Erfindung eine Cyclopentadienylgruppe oder ein hydrocarbylsubstituiertes Derivat davon, einschließlich anellierten Mehringgruppen. Bevorzugte L"-Gruppen sind Kohlenmonoxid; Phosphine, insbesondere Trimethylphosphin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin und Bis(1,2-dimethylphosphino)ethan; $P(OR^4)_3$, worin R^4 gleich C_{1-20} -Hydrocarbyl ist; Ether, insbesondere Tetrahydrofuran; Amine, insbesondere, Pyridin, Bipyridin, Tetramethylethylenediamin (TMEDA) und Triethylamin; Olefine und neutrale konjugierte Diene mit 4 bis 40, vorzugsweise 5 bis 40 Kohlenstoffatomen.

[0013] Die Herstellung der Metallkomplexe der Formel (I) erfolgt einfach unter Verwendung von Standardtechniken zur Ligandenbildung und organometallischen Synthese. In einer Technik wird der entsprechende al-

kylsubstituierte Metallkomplex mit Acetylen oder einem substituierten Acetylen in Gegenwart eines Oxidationsmittels, insbesondere einer Alkalimetallverbindung, in Berührung gebracht.

[0014] Veranschaulichende Metallkomplexe, die bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, umfassen:

(Tetramethylcyclopentadienyl)-N-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilanamidtitän(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen,
 (Tetramethylcyclopentadienyl)-N-(cyclohexyl)dimethylsilanamidtitän(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen,
 (Inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilanamidtitän(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen,
 (Inden-1-yl)-N-(cyclohexyl)dimethylsilanamidtitän(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen,
 (2-Methyl-4-phenylinden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilanamidtitän(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen,
 (2-Methyl-4-phenylinden-1-yl)-N-(cyclohexyl)dimethylsilanamidtitän(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen,
 (2-Methyl-4-naphthylinden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilanamidtitän(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen,
 (2-Methyl-4-naphthylinden-1-yl)-N-(cyclohexyl)dimethylsilanamidtitän(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen,
 (3-(N,N-Dimethylamino)inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilanamidtitän(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen,
 (3-(N,N-Dimethylamino)inden-1-yl)-N-(cyclohexyl)dimethylsilanamidtitän(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen,
 (3-(N,N-Dimethylamino)inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilanamidtitän(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen,
 (3-(N-Pyrrolidino)inden-1-yl)-N-(cyclohexyl)dimethylsilanamidtitän(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen,
 (3-(N-Pyrrolidino)inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilanamidtitän(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen,
 (3-(N,N-Dimethylamino)inden-1-yl)-N-(cyclohexyl)dimethylsilanamidtitän(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen,
 (s-Indacen-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilanamidtitän(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen,
 (s-indacen-1-yl)-N-(cyclohexyl)dimethylsilanamidtitän(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen,
 (3,4-(Cyclopenta(l))phenantrathen-2-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilanamidtitän(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen,
 (3,4-(Cyclopenta(l))phenantrathen-2-yl)-N-(cyclohexyl)dimethylsilanamidtitän(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen,
 (2,8-Dihydrodibenzo[e,h]azulen-2-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilanamidtitän(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen und
 (2,8-Dihydrodibenzo[e,h]azulen-2-yl)-N-(cyclohexyl)dimethylsilanamidtitän(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen
 und

Mischungen daraus, insbesondere Mischungen von Stellungsisomeren.

[0015] Der Fachmann wird erkennen, dass zusätzliche Mitglieder der vorstehenden Liste, erhältlich durch Substitution der speziell aufgeführten durch bekannte Liganden oder unterschiedliche Gruppe-4-Metalle, sind auch von der Erfindung umfasst. Des Weiteren sollte es ersichtlich sein, dass auch beabsichtigt ist, dass alle möglichen delokalisierten elektronischen Verteilungen innerhalb des π -gebundenen cyclischen Liganden, wie etwa η^3 , η^4 oder η^5 , von den vorhergehenden genannten Verbindungen umfasst sind.

[0016] Die Komplexe können hergestellt werden, indem ein Gruppe-4-Metall-Salz mit dem entsprechenden cyclischen Ligandsilanamididion in einem inerten Verdünnungsmittel vereinigt wird oder indem ein Metallamid mit dem entsprechenden neutralen cyclischen silansubstituierten Ringsystem in einem inerten Verdünnungsmittel vereinigt wird. Ein Reduktionsmittel kann eingesetzt werden, um die Komplexe in der niedrigeren Oxidationsstufe zu erzeugen, und Standard-Ligandenaustausch-Verfahrensweisen können verwendet werden, um unterschiedliche Ligandensubstituenten herzustellen. Verfahren, die geeigneterweise zur Verwendung hierin angepasst sind, sind dem synthetischen Organometallchemiker wohl bekannt. Die Synthesen werden vorzugsweise in einem geeigneten nichtstörenden Lösungsmittel bei einer Temperatur von -100 bis 300°C , vorzugsweise von -78 bis 100°C , am meisten bevorzugt von 0 bis 50°C durchgeführt. Mit dem Begriff "Reduktionsmittel" ist hierin ein Metall oder eine Verbindung gemeint, die unter reduzierenden Bedingungen bewirkt, dass das Metall M von einer höheren zu einer niedrigeren Oxidationsstufe reduziert wird. Beispiele für geeignete metallische Reduktionsmittel sind Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Aluminium, Zink, Legierungen von Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen, wie etwa Natrium/Quecksilber-Amalgam und Natrium/Kalium-Legierung. Beispiele für geeignete Reduktionsmittel in Verbindungsform sind Natriumnaphthalenid, Kaliumgraphit, Siliciumalkyle, Lithium- oder Kaliumalkadienyle; Dialkylmagnesiumverbindungen und Grignard-Reagenzien. Die am meisten bevorzugten Reduktionsmittel sind Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle, insbesondere Lithium- und Magnesiummetall.

[0017] Geeignete Reaktionsmedien für die Bildung der Komplexe umfassen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Ether und cyclische Ether, insbesondere verzweigt-kettige Kohlenwasserstoffe, wie etwa Isobutan, Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan und Mischungen derselben; cyclische und alicyclische Koh-

lenwasserstoffe, wie etwa Cyclohexan, Cycloheptan, Methylcyclohexan, Methylcycloheptan und Mischungen derselben; aromatische und hydrocarblylsubstituierte aromatische Verbindungen, wie etwa Benzol, Toluol und Xylol; C₁₋₄-Dialkylether, C₁₋₄-Dialkyletherderivative von (Poly)alkylenglykolen und Tetrahydrofuran. Mischungen der vorhergehenden sind auch geeignet.

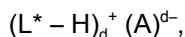
[0018] Die Komplexe werden durch Kombination mit einem aktivierenden Cokatalysator oder durch die Verwendung einer Aktivierungstechnik, wie etwa solchen, die zuvor in der Technik zur Verwendung mit Gruppe-4-Metall-Olefinpolymerisationskomplexen bekannt waren, katalytisch aktiv gemacht. Geeignete aktivierende Cokatalysatoren zur Verwendung hierin umfassen polymere oder oligomere Alumoxane, insbesondere Methylalumoxan, triisobutylaluminiummodifiziertes Methylalumoxan oder Isobutylalumoxan; neutrale Lewis-Säuren, wie etwa C₁₋₃₀-hydrocarblylsubstituierte Gruppe-13-Verbindungen, insbesondere Tri(hydrocarblyl)aluminium- oder Tri(hydrocarblyl)borverbindungen, und halogenierte (einschließlich perhalogenierter) Derivate davon mit 1 bis 10 Kohlenstoffen in jeder Hydrocarblyl- oder halogenierten Hydrocarblylgruppe, spezieller perfluorierte Tri(aryl)borverbindungen und am speziellsten Tris(pentafluorphenyl)boran; nichtpolymere kompatible nichtkoordinierende ionenbildende Verbindungen (einschließlich die Verwendung solcher Verbindungen unter oxidierenden Bedingungen), insbesondere die Verwendung von Ammonium-, Phosphonium-, Oxonium-, Carbonium-, Silylium- oder Sulfoniumsalzen von kompatiblen nichtkoordinierenden Anionen oder Ferroceniumsalzen von kompatiblen nichtkoordinierenden Anionen, Masselektrolyse (detaillierter hiernach erklärt) und Kombinationen der vorhergehenden aktivierenden Cokatalysatoren und Techniken. Eine bevorzugte ionenbildende Verbindung ist ein Tri(C₁₋₂₀-hydrocarblyl)ammoniumsalz eines Tetrakis(fluoraryl)borats, insbesondere eines Tetrakis(pentafluorphenyl)borats. Die vorhergehenden aktivierenden Cokatalysatoren und Aktivierungstechniken wurden zuvor im Bezug auf unterschiedliche Metallkomplexe in den folgenden Referenzen gelehrt: EP-A-277,003, US-A-5,153,157, US-A-5,064,802, US-A-5,321,106, US-A-5,721,185, US-A-5,350,723, US-A-5,425,872, US-A-5,625,087, US-A-5,883,204, US-A-5,919,983, US-A-5,783,512, WO99/15534 und USSN 09/251,664, eingereicht am 17. Februar 1999 (WO99/42467).

[0019] Kombinationen von neutralen Lewis-Säuren, insbesondere die Kombination einer Trialkylaluminiumverbindung mit 1 bis 4 Kohlenstoffen in jeder Alkylgruppe und einer halogenierten Tri(hydrocarblyl)borverbindung mit 1 bis 20 Kohlenstoffen in jeder Hydrocarblylgruppe, insbesondere Tris(pentafluorphenyl)boran, weitere Kombinationen solcher neutralen Lewis-Säure-Mischungen mit einem polymeren oder oligomeren Alumoxan und Kombinationen einer einzelnen neutralen Lewis-Säure, insbesondere Tris(pentafluorphenyl)boran, mit einem polymeren oder oligomeren Alumoxan sind besonders günstige aktivierende Cokatalysatoren. Bevorzugte Molverhältnisse von Gruppe-4-Metall-Komplex:Tris(pentafluorphenyl)boran:Alumoxan reichen von 1:1:1 bis 1:10:30, bevorzugter von 1:1:1.5 bis 1:5:10.

[0020] Geeignete ionenbildende Verbindungen, die als Cokatalysatoren in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung nützlich sind, enthalten eine Kation, das eine Brønsted-Säure ist, die fähig ist, ein Proton zu liefern, und ein kompatibles nichtkoordinierendes Anion A⁻. Wie hierin verwendet, bedeutet der Begriff "nichtkoordinierend" ein Anion oder eine Substanz, die entweder nicht an den Gruppe-4-metall-haltigen Vorläuferkomplex und das davon abgeleitete katalytische Derivat koordiniert oder die nur schwach an solche Komplexe koordiniert ist und dadurch ausreichend labil bleibt, um durch eine neutrale Lewis-Base verdrängt zu werden. Ein nichtkoordinierendes Anion bezieht sich speziell auf ein Anion, das, wenn es als ein ladungsausgleichendes Anion in einem kationischen Metallkomplex fungiert, keinen anionischen Substituenten oder ein Fragment davon auf dieses Kation überträgt und dabei neutrale Komplexe bildet. "Kompatible Anionen" sind Anionen, die, wenn sich der zu Beginn geformte Komplex zersetzt, nicht bis zur Neutralität abgebaut werden und die die gewünschte nachfolgende Polymerisation oder andere Verwendungen des Komplexes nicht stören.

[0021] Bevorzugte Anionen sind solche, die einen einzelnen Koordinationskomplex, der einen ladungstragenden Metall- oder Metalloidekern aufweist, enthalten, wobei das Anion fähig ist, die Ladung der aktiven Katalysatorspezies (des Metallkations), die gebildet werden kann, wenn die beiden Komponenten vereinigt werden, auszugleichen. Außerdem sollte dieses Anion ausreichend labil bleiben, um durch olefinische, diolefinische, und acetylenisch ungesättigte Verbindungen oder andere neutrale Lewis-Basen, wie etwa Ether oder Nitrile, verdrängt zu werden. Geeignete Metalle umfassen, sind aber nicht beschränkt auf Aluminium, Gallium, Niob oder Tantal. Geeignete Metalloide umfassen, sind aber nicht beschränkt auf Bor, Phosphor und Silicium. Verbindungen, die Anionen enthalten, die einen Koordinationskomplex mit einem einzelnen Metall- oder Metalloidatom aufweisen, sind natürlich wohl bekannt und viele, insbesondere solche Verbindungen, die ein einzelnes Boratom in dem anionischen Teil enthalten, sind kommerziell erhältlich.

[0022] Vorzugsweise können solche Cokatalysatoren durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden:



worin:

L^* eine neutrale Lewis-Base ist;

$(L^* - H)^+$ eine konjugierte Brønsted-Säure von L^* ist;

A^{d-} ein nichtkoordinierendes kompatibles Anion mit einer Ladung von $d-$ ist und d eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

[0023] Am meisten bevorzugt entspricht A^{d-} der Formel



worin:

M' gleich Bor oder Aluminium in der formalen Oxidationsstufe +3 ist und

Q unabhängig voneinander bei jedem Auftreten ausgewählt ist aus Hydrid-, Dialkylamido-, Halogenid-, Hydrocarbyl-, Hydrocarbyloxid-, halogensubstituierten Hydrocarbyl-, halogensubstituierten Hydrocarbyloxy- und halogensubstituierten Silylhydrocarbylresten (einschließlich perhalogenierter Hydrocarbyl-, perhalogenierter Hydrocarbyloxy- und perhalogenierter Silylhydrocarbylreste), wobei dieses Q bis zu 20 Kohlenstoffe aufweist, unter der Voraussetzung, dass Q bei nicht mehr als einem Auftreten Halogenid ist. Beispiele für geeignete Hydrocarbyloxid- Q -Gruppen sind in US-A-5,296,433 offenbart.

[0024] In einer bevorzugteren Ausführungsform ist d gleich eins, das heißt, das Gegenion hat eine einzeln negative Ladung und ist A^- . Borhaltige aktivierende Cokatalysatoren, die besonders nützlich bei der Herstellung von Katalysatoren dieser Erfindung sind, können durch die folgende allgemeine Formel wiedergegeben werden.

[0025] $(L^* - H)^+(BQ_4)^-$, worin:

L^* wie zuvor definiert ist;

B Bor in einer formalen Oxidationsstufe von 3 ist und

Q eine Hydrocarbyl-, Hydrocarbyloxy-, Fluorhydrocarbyl-, Fluorhydrocarbyloxy-, Hydroxyfluorhydrocarbyl-, Dihydrocarbylaluminiumoxyfluorhydrocarbyl- oder fluoridierte Silylhydrocarbylgruppe mit bis zu 20 Nichtwasserstoffatomen ist, unter der Voraussetzung, dass Q bei nicht mehr als einem Auftreten Hydrocarbyl ist. Am meisten bevorzugt ist Q bei jedem Auftreten eine fluoridierte Arylgruppe, insbesondere eine Pentafluorphenylgruppe.

[0026] Bevorzugte Lewis-Base-Salze sind Ammoniumsalze, bevorzugter Trialkylammonium- oder Dialkylaryl-ammoniumsalze, die eine oder mehrere C_{12-40} -Alkylgruppen enthalten. Es wurde festgestellt, dass die letzteren Cokatalysatoren besonders geeignet zur Verwendung in Kombination mit nicht nur den vorliegenden Metallkomplexen, sondern auch mit anderen Gruppe-4-Metallocenen sind.

[0027] Veranschaulichende, aber nicht beschränkende Beispiele für Borverbindungen, die als ein aktivierender Cokatalysator bei der Herstellung der verbesserten Katalysatoren dieser Erfindung (ebenso wie von zuvor bekannten Gruppe-4-Metall-Katalysatoren) verwendet werden können, sind

trisubstituierte Ammoniumsalze, wie etwa:

Trimethylammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat,

Triethylammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat,

Tripropylammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat,

Tri(n-butyl)ammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat,

Tri(sek.-butyl)ammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat,

N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat,

N,N-Dimethylanilinium-n-butyltris(pentafluorphenyl)borat,

N,N-Dimethylanilinium-benzyltris(pentafluorphenyl)borat,

N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(4-(t-butyl)dimethylsilyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)borat,

N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(4-(triisopropylsilyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)borat,

N,N-Dimethylanilinium-pentafluorphenoxytris(pentafluorphenyl)borat,

N,N-Diethylanilinium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat,

N,N-Dimethyl-2,4,6-trimethylanilinium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat,

Dimethyltetradecylammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat,

Dimethylhexadecylammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat,

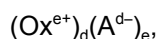
Dimethyloctadecylammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat,

Methylditetradecylammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat,

Methyltetradecylammonium-(hydroxyphenyl)tris(pentafluorophenyl)borat,
 Methyltetradecylammonium-(diethylaluminosyphenyl)tris(pentafluorophenyl)borat,
 Methylhexadecylammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Methylhexadecylammonium-(hydroxyphenyl)tris(pentafluorophenyl)borat,
 Methylhexadecylammonium-(diethylaluminosyphenyl)tris(pentafluorophenyl)borat,
 Methyloctadecylammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Methyloctadecylammonium-(hydroxyphenyl)tris(pentafluorophenyl)borat,
 Methyloctadecylammonium-(diethylaluminosyphenyl)tris(pentafluorophenyl)borat,
 Methyloctadecylammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Phenylmethyloctadecylammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Phenylmethyloctadecylammonium-(hydroxyphenyl)tris(pentafluorophenyl)borat,
 Phenylmethyloctadecylammonium-(diethylaluminosyphenyl)tris(pentafluorophenyl)borat,
 (2,4,6-Trimethylphenyl)methyloctadecylammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 (2,4,6-Trimethylphenyl)methyloctadecylammonium-(hydroxyphenyl)tris(pentafluorophenyl)borat,
 (2,4,6-Trimethylphenyl)methyloctadecylammonium-(diethylaluminosyphenyl)tris(pentafluorophenyl)borat,
 (2,4,6-Trifluorophenyl)methyloctadecylammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 (2,4,6-Trifluorophenyl)methyloctadecylammonium-(hydroxyphenyl)tris(pentafluorophenyl)borat,
 (2,4,6-Trifluorophenyl)methyloctadecylammonium-(diethylaluminosyphenyl)tris(pentafluorophenyl)borat,
 (Pentafluorophenyl)methyloctadecylammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 (Pentafluorophenyl)methyloctadecylammonium-(hydroxyphenyl)tris(pentafluorophenyl)borat,
 (Pentafluorophenyl)methyloctadecylammonium-(diethylaluminosyphenyl)tris(pentafluorophenyl)borat,
 (p-Trifluormethylphenyl)methyloctadecylammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 (p-Trifluormethylphenyl)methyloctadecylammonium-(hydroxyphenyl)tris(pentafluorophenyl)borat,
 (p-Trifluormethylphenyl)methyloctadecylammonium-(diethylaluminosyphenyl)tris(pentafluorophenyl)borat,
 p-Nitrophenylmethyloctadecylammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 p-Nitrophenylmethyloctadecylammonium-(hydroxyphenyl)tris(pentafluorophenyl)borat,
 p-Nitrophenylmethyloctadecylammonium-(diethylaluminosyphenyl)tris(pentafluorophenyl)borat,
 und Mischungen der Vorhergehenden,
 Dialkylammoniumsalze, wie etwa:
 Di-(i-propyl)ammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Methyloctadecylammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Methyloctadecylammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat und
 Dimethyloctadecylammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat;
 trisubstituierte Phosphoniumsalze, wie etwa:
 Triphenylphosphonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Methylmethyloctadecylphosphonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat und
 Tri(2,6-dimethylphenyl)phosphonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat;
 disubstituierte Oxoniumsalze, wie etwa:
 Diphenyloxonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat,
 Di(o-tolyl)oxonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat und
 Di(octadecyl)oxonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat;
 disubstituierte Sulfoniumsalze, wie etwa:
 Di(o-tolyl)sulfonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat und Methylmethyloctadecylsulfonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

[0028] Bevorzugte Trialkylammoniumkationen sind Methylmethyloctadecylammonium und Dimethyloctadecylammonium. Die Verwendung der obigen Brønsted-Säure-Salze als aktivierende Cokatalysatoren für Additionspolymerisationskatalysatoren ist in der Technik bekannt und wurde in US-A-5,064,802, US-A-5,919,983, US-A-5,783,512 und an anderer Stelle offenbart. Bevorzugte Dialkylarylammoniumkationen sind Fluorphenylmethyloctadecylammonium-, Perfluorphenylmethyloctadecylammonium- und p-Trifluormethylphenylmethyloctadecylammoniumkationen. Es sollte bemerkt werden, dass bestimmte Cokatalysatoren, insbesondere solche, die einen Hydroxyphenylliganden in dem Boratanion enthalten, die Zugabe einer Lewis-Säure, insbesondere einer Trialkylaluminiumverbindung, zu der Polymerisationsmischung oder der Katalysatorzusammensetzung erfordern mögen, um die aktive Katalysatorzusammensetzung zu bilden.

[0029] Andere geeignete ionenbildende aktivierende Cokatalysatoren enthalten ein Salz aus einem kationischen Oxidationsmittel und einem nichtkoordinierenden kompatiblen Anion, dargestellt durch die Formel:



worin:

Ox^{e+} ein kationisches Oxidationsmittel mit einer Ladung von $e+$ ist;

e eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist und

A^{d-} und d wie zuvor definiert sind.

[0030] Beispiele für kationische Oxidationsmittel umfassen: Ferrocenium, hydrocarblysubstituiertes Ferrocenium, Ag^+ oder Pb^{+2} . Bevorzugte Ausführungsformen von A^{d-} sind solche Anionen, die zuvor im Bezug auf die Brønsted-säurehaltigen aktivierenden Cokatalysatoren definiert wurden, insbesondere Tetrakis(pentafluorphenyl)borat. Die Verwendung der obigen Salze als aktivierende Cokatalysatoren für Additionspolymerisationskatalysatoren ist in der Technik bekannt und wurde in US-A-5,321,106 offenbart.

[0031] Ein anderer geeigneter ionenbildender aktivierender Cokatalysator enthält eine Verbindung, die ein Salz aus einem Carbeniumion und einem nichtkoordinierenden kompatiblen Anion ist, dargestellt durch die Formel:

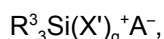


worin:

C^+ ein C_{1-20} -Carbeniumion ist und

A^- wie zuvor definiert ist. Ein bevorzugtes Carbeniumion ist das Tritylkation, das heißt Triphenylmethylium. Die Verwendung der obigen Carbeniumsalze als aktivierende Cokatalysatoren für Additionspolymerisationskatalysatoren ist in der Technik bekannt und wurde in US-A-5,350,723 offenbart.

[0032] Ein weiterer geeigneter ionenbildender aktivierender Cokatalysator enthält eine Verbindung, die ein Salz aus einem Silyliumion und einem nichtkoordinierenden kompatiblen Anion ist, dargestellt durch die Formel:



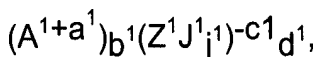
worin:

R^3 gleich C_{1-10} -Hydrocarbly ist und X' , q und A^- wie zuvor definiert sind.

[0033] Bevorzugte aktivierende Silyliumsalzcokatalysatoren sind Trimethylsilyliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Triethylsilylium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat und ethersubstituierte Addukte derselben. Die Verwendung der obigen Silyliumsalze als aktivierende Cokatalysatoren für Additionspolymerisationskatalysatoren ist in der Technik bekannt und wurde in US-A-5,625,087 offenbart.

[0034] Bestimmte Komplexe von Alkoholen, Mercaptanen, Silanolen und Oximen aus Tris(pentafluorphenyl)boran sind auch wirksame Katalysatoraktivatoren und können gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Solche Cokatalysatoren sind in US-A-5,296,433 offenbart.

[0035] Eine andere Klasse von geeigneten Katalysatoraktivatoren sind expandierte anionische Verbindungen entsprechend der Formel:



worin:

A^1 ein Kation der Ladung $+a^1$ ist,

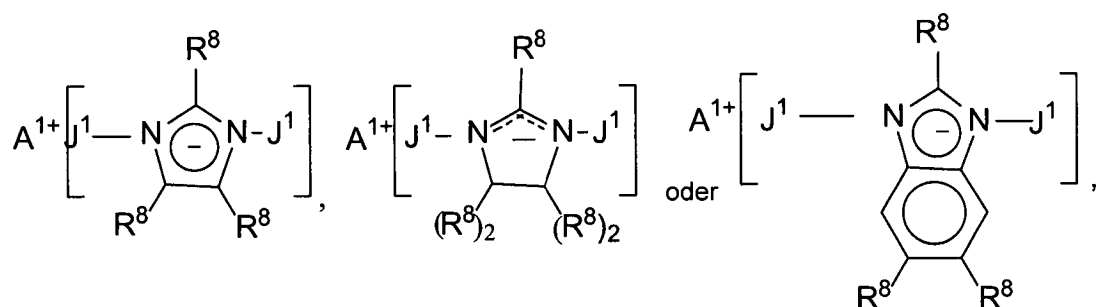
Z^1 eine anionische Gruppe mit 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30 Atomen, Wasserstoffatome nicht mitgezählt, ist, die ferner zwei oder mehr Lewis-Base-Stellen enthält,

J^1 unabhängig voneinander bei jedem Auftreten eine Lewis-Säure ist, die an mindestens eine Lewis-Base-Stelle von Z^1 koordiniert ist, und optional zwei oder mehr solcher J^1 -Gruppen miteinander in einer Einheit mit mehrfacher Lewis-Säure-Funktionalität verbunden sein können,

j^1 eine Zahl von 2 bis 12 ist und

a^1 , b^1 , c^1 und d^1 ganze Zahlen von 1 bis 3 sind, unter der Voraussetzung, dass $a^1 \times b^1$ gleich $c^1 \times d^1$ ist.

[0036] Die vorhergehenden Cokatalysatoren (veranschaulicht durch solche mit Imidazolid-, substituierten Imidazolid-, Imidazolinid, substituierten Imidazolinid, Benzimidazolid- oder substituierten Benzimidazolidanionen) können schematisch wie folgt dargestellt werden:



worin:

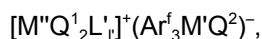
A^{1+} ein monovalentes Kation wie zuvor definiert ist und vorzugsweise ein Trihydrocarbylammoniumkation, das ein oder zwei C_{10-40} -Alkylgruppen enthält, insbesondere das Methylbis(tetradecyl)ammonium- oder Methylbis(octadecyl)ammoniumkation ist,

R^8 unabhängig voneinander bei jedem Auftreten Wasserstoff oder eine Halogen-, Hydrocarbyl-, Halogencarbyl-, Halogenhydrocarbyl-, Silylhydrocarbyl- oder Silylgruppe (einschließlich Mono-, Di- und Tri(hydrocarbyl)silylgruppen) mit bis zu 30 Atomen, Wasserstoff nicht mitgezählt, vorzugsweise C_{1-20} -Alkylen, ist und J^1 gleich Tris(pentafluorophenyl)boran oder Tris(pentafluorophenyl)alan ist.

[0037] Beispiele für diese Katalysatoraktivatoren umfassen Trihydrocarbylammonium-, insbesondere Methylbis(tetradecyl)ammonium- oder Methylbis(octadecyl)ammoniumsalze von:

Bis(tris(pentafluorophenyl)boran)imidazolid,
 Bis(tris(pentafluorophenyl)boran)-2-undecylimidazolid,
 Bis(tris(pentafluorophenyl)boran)-2-heptadecylimidazolid,
 Bis(tris(pentafluorophenyl)boran)-4,5-bis(undecyl)imidazolid,
 Bis(tris(pentafluorophenyl)boran)-4,5-bis(heptadecyl)imidazolid,
 Bis(tris(pentafluorophenyl)boran)imidazolinid,
 Bis(tris(pentafluorophenyl)boran)-2-undecylimidazolinid,
 Bis(tris(pentafluorophenyl)boran)-2-heptadecylimidazolinid,
 Bis(tris(pentafluorophenyl)boran)-4,5-bis(undecyl)imidazolinid, Bis(tris(pentafluorophenyl)boran)-4,5-bis(heptadecyl)imidazolinid,
 Bis(tris(pentafluorophenyl)boran)-5,6-dimethylbenzimidazolid,
 Bis(tris(pentafluorophenyl)boran)-5,6-bis(undecyl)benzimidazolid,
 Bis(tris(pentafluorophenyl)alan)imidazolid,
 Bis(tris(pentafluorophenyl)alan)-2-undecylimidazolid,
 Bis(tris(pentafluorophenyl)alan)-2-heptadecylimidazolid,
 Bis(tris(pentafluorophenyl)alan)-4,5-bis(undecyl)imidazolid,
 Bis(tris(pentafluorophenyl)alan)-4,5-bis(heptadecyl)imidazolid,
 Bis(tris(pentafluorophenyl)alan)imidazolinid,
 Bis(tris(pentafluorophenyl)alan)-2-undecylimidazolinid,
 Bis(tris(pentafluorophenyl)alan)-2-heptadecylimidazolinid,
 Bis(tris(pentafluorophenyl)alan)-4,5-bis(undecyl)imidazolinid,
 Bis(tris(pentafluorophenyl)alan)-4,5-bis(heptadecyl)imidazolinid,
 Bis(tris(pentafluorophenyl)alan)-5,6-dimethylbenzimidazolid und
 Bis(tris(pentafluorophenyl)alan)-5,6-bis(undecyl)benzimidazolid.

[0038] Eine weitere Klasse von geeigneten aktivierenden Cokatalysatoren umfasst kationische Gruppe-13-Salze entsprechend der Formel:



worin:

M'' gleich Aluminium, Gallium oder Indium ist;

M' gleich Bor oder Aluminium ist;

Q^1 gleich C_{1-20} -Cydrocarbyl ist, das optional mit ein oder mehreren Gruppen substituiert ist, die unabhängig voneinander bei jedem Auftreten Hydrocarbyloxy-, Hydrocarbylsiloxy-, Hydrocarbylsilylamino-, Di(hydrocarbylsilyl)amino-, Hydrocarbylamino-, Di(hydrocarbyl)amino-, Di(hydrocarbyl)phosphino- oder Hydrocarbylsulfidogruppen mit 1 bis 20 Atomen, die nicht Wasserstoff sind, sind, oder optional zwei oder mehr Q^1 -Gruppen kovalent miteinander verknüpft sein können, um ein oder mehrere anellierte Ringe oder Ringsysteme zu bilden; Q^2 eine Alkylgruppe ist, die optional mit einer oder mehreren Cycloalkyl- oder Arylgruppen substituiert ist, wo-

bei dieses Q^2 1 bis 30 Kohlenstoffe aufweist;

L' eine einzähnige oder mehrzähnige Lewis-Base ist, vorzugsweise L' reversibel an den Metallkomplex koordiniert ist, so dass sie durch ein Olefinmonomer verdrängt werden kann, bevorzugter L' eine einzähnige Lewis-Base ist;

l' eine Zahl größer 0 ist, die die Anzahl von Lewis-Base-Einheiten L' angibt, und

Ar^f unabhängig voneinander bei jedem Auftreten eine anionische Ligandengruppe ist, vorzugsweise Ar^f ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Halogenid, C_{1-20} -Halogenhydrocarbyl und Q^1 -Ligandengruppen, bevorzugter Ar^f eine fluoriierte Hydrocarbyleinheit mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, bevorzugter Ar^f eine fluoriierte aromatische Hydrocarbyleinheit mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen ist und am stärksten bevorzugt Ar^f eine perfluorierte aromatische Hydrocarbyleinheit mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen ist.

[0039] Beispiele für die vorhergehenden Gruppe-13-Metallsalze sind Aluminicinium-tris(fluoraryl)borate oder Gallicinium-tris(fluoraryl)borate entsprechend der Formel: $[M''Q^1_2L']^+(Ar^f_3BQ^2)^-$, worin M'' gleich Aluminium oder Gallium ist; Q^1 gleich C_{1-20} -Hydrocarbyl, vorzugsweise C_{1-8} -Alkyl ist; Ar^f gleich Perfluoraryl, vorzugsweise Pentafluorphenyl ist und Q^2 gleich C_{1-8} -Alkyl, vorzugsweise C_{1-8} -Alkyl ist. Bevorzugter sind Q^1 und Q^2 identische C_{1-8} -Alkylgruppen, am meisten bevorzugt Methyl, Ethyl oder Octyl.

[0040] Die vorhergehenden aktivierenden Cokatalysatoren können in Kombination verwendet werden. Eine besonders bevorzugte Kombination ist eine Mischung aus einer Tri(hydrocarbyl)aluminium- oder Tri(hydrocarbyl)boranverbindung mit 1 bis 4 Kohlenstoffen in jeder Hydrocarbylgruppe oder einem Ammoniumborat mit einer oligomeren oder polymeren Alumoxanverbindung.

[0041] Das eingesetzte Molverhältnis von Katalysator/Cokatalysator reicht vorzugsweise von 1:10.000 bis 100:1, bevorzugter von 1:5.000 bis 10:1, am meisten bevorzugt von 1:1.000 bis 1:1. Alumoxan, wenn es selbst als ein aktivierender Cokatalysator verwendet wird, wird in einer großen Menge, im Allgemeinen in der mindestens 100fachen Menge des Metallkomplexes auf einer molaren Basis verwendet. Tris(pentafluorphenyl)boran, wo es als ein aktivierender Cokatalysator verwendet wird, wird in einem Molverhältnis zu dem Metallkomplex von 0,5:1 bis 10:1, bevorzugter von 1:1 bis 6:1, am meisten bevorzugt von 1:1 bis 5:1 eingesetzt. Die verbleibenden aktivierenden Cokatalysatoren werden im Allgemeinen in etwa äquimolarer Menge zu dem Metallkomplex eingesetzt.

[0042] In einem alternativen Verfahren zur Aktivierung können die Metallkomplexe elektrochemischer Aktivierung in Gegenwart eines Gegenions ausgesetzt werden. Solch eine Technik war zuvor in der Technik bekannt und ist zum Beispiel in US-A-5,372,682 beschrieben.

[0043] Die Katalysatoren, ob in einer geeigneten Art und Weise unterstützt oder nicht, können verwendet werden, um ethylenisch ungesättigte Monomere mit 2 bis 100.000 Kohlenstoffatomen entweder alleine oder in Kombination zu polymerisieren. Bevorzugte additionspolymerisierbare zur Verwendung hierin umfassen Olefine, Diolefine und Mischungen davon. Bevorzugte Olefine sind aliphatische oder aromatische Verbindungen, die vinyllische Ungesättigtheit enthalten, ebenso wie cyclische Verbindungen, die ethylenische Ungesättigtheit enthalten. Beispiele für die letzteren umfassen Cyclobuten, Cyclopenten, Norbornen und Norbornenderivate, die an der 5- und 6-Position mit C_{1-20} -Hydrocarbylgruppen substituiert sind. Bevorzugte Diolefine sind C_{4-40} -Diolefinverbindungen, einschließlich Ethylidennorbornen, 1,4-Hexadien und Norbornadien. Die Katalysatoren und Verfahren hierin sind speziell zur Verwendung bei der Herstellung von Ethylen/1-Buten-, Ethylen/1-Hexen-, Ethylen/Styrol-, Ethylen/Propylen-, Ethylen/1-Penten-, Ethylen/4-Methyl-1-penten- und Ethylen/1-Octen-Copolymeren, ebenso wie Terpolymeren von Ethylen, Propylen und einem nichtkonjugierten Dien, wie etwa zum Beispiel EPDE-Terpolymeren, geeignet.

[0044] Am meisten bevorzugte Monomere umfassen die C_{2-20} - α -Olefine, insbesondere Ethylen, Propylen, Isobutylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, 1-Decen, langkettige makromolekulare α -Olefine und Mischungen daraus. Andere bevorzugte Monomere umfassen Styrol, C_{1-4} -alkylsubstituiertes Styrol, Ethylidennorbornen, 1,4-Hexadien, 1,7-Octadien, Vinylcyclohexan, 4-Vinylcyclohexen, Divinylbenzol und Mischungen daraus mit Ethylen. Langkettige makromolekulare α -Olefine sind vinylierte polymere Überbleibsel, die in situ während kontinuierlicher Lösungspolymerisationsreaktionen gebildet werden. Unter geeigneten Prozessbedingungen werden solche langkettigen makromolekularen Einheiten ohne weiteres in das Polymerprodukt zusammen mit Ethylen und anderen kurzkettigen Olefinmonomeren einpolymerisiert, um kleine Mengen von langkettiger Verzweigung in dem resultierenden Polymer zu ergeben.

[0045] Bevorzugte Monomere umfassen eine Kombination von Ethylen und einem oder mehreren Comonomeren, ausgewählt aus aromatischen Vinylmonomeren, 4-Vinylcyclohexen, Vinylcyclohexan, Norbornadien,

Ethylidennorbornen, aliphatischen C_{3-10} - α -Olefinen (insbesondere Propylen, Isobutylen, 1-Buten, 1-Hexen, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, und 1-Octen) und C_{4-40} -Dienen. Am meisten bevorzugte Monomere sind Mischungen von Ethylen und Styrol; Mischungen von Ethylen, Propylen und Styrol; Mischungen von Ethylen, Styrol und einem nichtkonjugierten Dien, insbesondere Ethylidennorbornen oder 1,4-Hexadien, und Mischungen von Ethylen, Propylen und einem nichtkonjugierten Dien, insbesondere Ethylidennorbornen oder 1,4-Hexadien.

[0046] Im Allgemeinen kann die Polymerisation bei Bedingungen bewerkstelligt werden, die im Stand der Technik für Polymerisationsreaktion des Ziegler-Natta- oder Kaminsky-Sinn-Typs wohl bekannt sind, das heißt, Temperaturen von 0 bis 250°C, vorzugsweise von 30 bis 200°C, und Drücken von Atmosphärendruck bis 10.000 Atmosphären (1.000 MPa). Suspensions-, Lösungs-, Aufschlammungs-, Gasphasen-, Feststoffpulverpolymerisations- oder andere Prozessbedingungen können eingesetzt werden, falls gewünscht. Ein Träger, insbesondere Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder ein Polymer (insbesondere Poly(tetrafluorethylen) oder ein Polyolefin) kann eingesetzt werden und wird günstigerweise eingesetzt, wenn die Katalysatoren in einem Gasphasenpolymerisationsverfahren verwendet werden. Der Träger wird vorzugsweise in einer Menge eingesetzt, um ein Gewichtsverhältnis von Katalysator (bezogen auf Metall) zu Träger von $1:10^6$ bis $1:10^3$, bevorzugter von $1:10^6$ bis $1:10^4$ bereitzustellen.

[0047] Bei den meisten Polymerisationsreaktionen beträgt das eingesetzte Molverhältnis von Katalysator zu polymerisierbaren Verbindungen $10^{-12}:1$ bis $10^{-1}:1$, bevorzugter $10^{-9}:1$ bis $10^{-5}:1$.

[0048] Geeignete Lösungsmittel zur Verwendung für Lösungspolymerisation sind Flüssigkeiten, die unter Verfahrensbedingungen, auf die sie bei ihrer Verwendung treffen, im Wesentlichen inert sind. Beispiele umfassen geradkettige und verzweigte Kohlenwasserstoffe, wie etwa Isobutan, Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan und Mischungen daraus; cyclische und alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie etwa Cyclohexan, Cycloheptan, Methylcyclohexan, Methylcycloheptan und Mischungen daraus; perfluorierte Kohlenwasserstoffe, wie etwa perfluorierte C_{4-10} -Alkane, und alkylsubstituierte aromatische Verbindungen, wie etwa Benzol, Toluol, Xylol und Ethylbenzol. Geeignete Lösungsmittel sind auch flüssige Olefine, die als Monomere oder Comonomere fungieren können.

[0049] Die Katalysatoren können in Kombination mit mindestens einem zusätzlichen homogenen oder heterogenen Polymerisationskatalysator in demselben Reaktor oder in getrennten Reaktoren, die in Reihe oder parallel miteinander verbunden sind, verwendet werden, um Polymerblends mit günstigen Eigenschaften herzustellen. Ein Beispiel für solch ein Verfahren ist in WO94/00500 offenbart.

[0050] Die Katalysatoren der vorliegenden Erfindung sind besonders vorteilhaft zur Herstellung von Ethylenhomopolymeren und Ethylen/ α -Olefin-Copolymeren mit hohen Graden an langkettiger Verzweigung. Die Verwendung der Katalysatoren der vorliegenden Erfindung in kontinuierlichen Polymerisationsprozessen, insbesondere in kontinuierlichen Lösungspolymerisationsprozessen, erlaubt erhöhte Reaktortemperaturen, die die Bildung von vinylterminierten Polymerketten, die in ein wachsendes Polymer eingefügt werden können und dabei einen langkettigen Abzweig ergeben, begünstigen. Die Verwendung der vorliegenden Katalysatorzusammensetzungen erlaubt vorteilhafterweise die wirtschaftliche Herstellung von Ethylen/ α -Olefin-Copolymeren mit einer Verarbeitbarkeit ähnlich zu der von radikalisch erzeugtem Hochdruckpolyethylen niedriger Dichte.

[0051] Die vorliegenden Katalysatorzusammensetzungen können vorteilhafterweise eingesetzt werden, um Olefinpolymere mit verbesserten Verarbeitungseigenschaften herzustellen, indem Ethylen alleine oder Ethylen/ α -Olefin-Mischungen mit niedrigen Mengen eines "H"-Verzweigung induzierenden Diens, wie etwa Norbornadien, 1,7-Octadien oder 1,9-Decadien, polymerisiert werden. Die einzigartige Kombination von erhöhten Reaktortemperaturen, hohem Molekulargewicht (oder niedrigen Schmelzindizes) bei hohen Reaktortemperaturen und hohe Comonomerreaktivität erlaubt vorteilhafterweise die wirtschaftliche Herstellung von Polymeren mit hervorragenden physikalischen Eigenschaften und hervorragender Verarbeitbarkeit. Vorzugsweise enthalten solche Polymere Ethylen, ein C_{3-20} - α -Olefin und "H"-verzweigendes Comonomer. Vorzugsweise werden solche Polymere in einem Lösungsprozess, am meisten bevorzugt einem kontinuierlichen Lösungsprozess, hergestellt.

[0052] Die Katalysatorzusammensetzung kann als ein homogener Katalysator durch Zugabe der erforderlichen Komponenten in ein Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel, in welchem Polymerisation durchgeführt werden wird, hergestellt werden. Die Katalysatorzusammensetzung kann auch als ein heterogener Katalysator durch Adsorbieren, Abscheiden oder chemische Anknüpfung der erforderlichen Komponenten an einen anorganischen oder organischen teilchenförmigen Feststoff hergestellt und eingesetzt werden. Beispiele für solche

Feststoffe umfassen Siliciumdioxid, Silicagel, Aluminiumoxid, Tone, expandierte Tone (Aerogele), Aluminosilicate, Trialkylaluminiumverbindungen und organische oder anorganische polymere Materialien, insbesondere Polyolefine. In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein heterogener Katalysator hergestellt, indem eine anorganische Verbindung, vorzugsweise eine Tri(C₁₋₄-alkyl)aluminiumverbindung, mit einem aktivierenden Cokatalysator, insbesondere einem Ammoniumsalz eines Hydroxyaryl(trispentafluorphenyl)borats, wie etwa einem Ammoniumsalz von (4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butylphenyl)tris(pentafluorphenyl)borat oder (4-hydroxyphenyl)tris(pentafluorphenyl)borat, umgesetzt wird. Dieser aktivierende Cokatalysator wird auf dem Träger durch gemeinsames Ausfällen, Imbibieren, Sprühen oder eine ähnliche Technik und anschließendes Entfernen irgendwelchen Lösungsmittels oder Verdünnungsmittels abgeschieden. Der Metallkomplex wird zu dem Träger auch durch Adsorbieren, Abscheiden oder chemische Anknüpfung desselben an den Träger, entweder nachfolgend zur, gleichzeitig mit oder vor Zugabe des aktivierenden Cokatalysators gegeben.

[0053] Wenn in heterogener oder gestützter Form hergestellt, wird die Katalysatorzusammensetzung in einer Aufschlammungs- oder Gasphasenpolymerisation verwendet. Als eine praktische Begrenzung findet Aufschlammungspolymerisation in flüssigen Verdünnungsmittel statt, in welchen das Polymerprodukt im Wesentlichen unlöslich ist. Vorzugsweise ist das Verdünnungsmittel für Aufschlammungspolymerisation ein oder mehrere Kohlenwasserstoffe mit weniger als 5 Kohlenstoffatomen. Falls gewünscht, können gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie etwa Ethan, Propan oder Butan, als das gesamte oder Teil des Verdünnungsmittels verwendet werden. Ebenso kann das α -Olefin-Monomer oder eine Mischung aus unterschiedlichen α -Olefin-Monomeren als das gesamte oder Teil des Verdünnungsmittels verwendet werden. Am meisten bevorzugt macht mindestens ein Hauptteil des Verdünnungsmittels das zu polymerisierende α -Olefin-Monomer oder die zu polymerisierenden α -Olefin-Monomere aus. Ein Dispersionsmittel, insbesondere ein Elastomer, kann in dem Verdünnungsmittel unter Verwendung von Techniken, die in der Technik bekannt sind, gelöst werden, falls gewünscht.

[0054] Zu allen Zeiten müssen die einzelnen Bestandteile, ebenso wie die gewonnenen Katalysatorkomponenten, vor Sauerstoff und Feuchtigkeit geschützt werden. Deshalb müssen die Katalysatorkomponenten und Katalysatoren in einer sauerstoff- und feuchtigkeitsfreien Atmosphäre hergestellt und gewonnen werden. Deshalb werden die Reaktionen vorzugsweise in Gegenwart eines trockenen Inertgases, wie etwa zum Beispiel Stickstoff, durchgeführt.

[0055] Die Polymerisation kann als ein absatzweises oder kontinuierliches Polymerisationsverfahren durchgeführt werden. Ein kontinuierliches Verfahren ist bevorzugt, in welchem Fall Katalysator, Ethylen, Comonomer und optional Lösungsmittel kontinuierlich der Reaktionszone zugeführt werden und Polymerprodukt kontinuierlich daraus entfernt wird.

[0056] Ohne in irgendeiner Art und Weise den Umfang der Erfindung zu beschränken, ist eine Maßnahme zur Ausführung solch eines Polymerisationsprozesses wie folgt:

In einem Rührkesselreaktor werden die zu polymerisierenden Monomeren kontinuierlich zusammen mit Lösungsmittel und einem optionalen Kettenübertragungsmittel eingeführt. Der Reaktor enthält eine flüssige Phase, die im Wesentlichen aus Monomeren, zusammen mit irgendwelchem Lösungsmittel oder zusätzlichem Verdünnungsmittel und gelöstem Polymer besteht. Die Reaktortemperatur und der Reaktordruck können gesteuert werden, indem das Lösungsmittel-/Monomer-Verhältnis, die Katalysatorzugabegeschwindigkeit eingestellt werden, ebenso wie durch Kühl- oder Heizwendel, -mäntel oder irgendeine Kombination davon. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird durch die Geschwindigkeit der Katalysatorzugabe gesteuert. Der Ethylengehalt des Polymerprodukts wird durch das Verhältnis von Ethylen zu Comonomer in dem Reaktor bestimmt, das durch Manipulation der entsprechenden Zufuhrgeschwindigkeiten dieser Komponenten in den Reaktor gesteuert wird. Das Molekulargewicht des Polymerprodukts wird optional gesteuert, indem andere Polymerisationsvariablen, wie etwa die Temperatur, die Monomerkonzentration, gesteuert werden oder durch das zuvor erwähnte Kettenübertragungsmittel, wie etwa ein Strom aus Wasserstoff, der in den Reaktor eingeführt wird, wie es in der Technik wohl bekannt ist. Der Reaktorabfluss wird mit einem Katalysatorabtötungsmittel, wie etwa Wasser, in Berührung gebracht. Die Polymerlösung wird optional erwärmt und des Polymerprodukt wird gewonnen, indem gasförmige Monomere, ebenso wie restliches Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel, bei reduziertem Druck rasch verdampft werden und, falls notwendig, weitere Entfernung von flüchtigen Bestandteilen in einer Apparatur, wie etwa einem Entgasungsextruder, durchgeführt wird. In einem kontinuierlichen Prozess beträgt die mittlere Verweilzeit des Katalysators und Polymers in dem Reaktor im Allgemeinen 5 Minuten bis zu 8 Stunden und vorzugsweise 10 Minuten bis zu 6 Stunden.

[0057] Ethylenhomopolymere und Ethylen/ α -Olefin-Copolymere sind besonders zur Herstellung gemäß der Erfindung geeignet. Im Allgemeinen haben solche Polymere Dichten von 0,85 bis 0,96 g/ml. Typischerweise kann das Molverhältnis von α -Olefin-Comonomer zu Ethylen, das in der Polymerisation verwendet wird, variiert

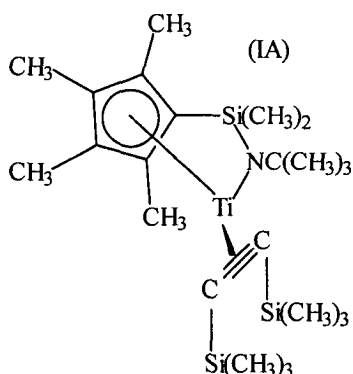
werden, um die Dichte des resultierenden Polymers einzustellen. Wenn Stoffe mit einem Dichtebereich von 0,91 bis 0,93 hergestellt werden, ist das Comonomer-zu-Monomer-Verhältnis kleiner als 0,2, vorzugsweise kleiner als 0,05, sogar noch bevorzugter kleiner als 0,02 und kann sogar kleiner als 0,01 sein. Es wurde festgestellt, dass Wasserstoff in dem obigen Polymerisationsprozess effektiv das Molekulargewicht des resultierenden Polymers steuert. Typischerweise ist das Molverhältnis von Wasserstoff zu Monomer kleiner als 0,5, vorzugsweise kleiner als 0,2, bevorzugter kleiner als 0,05, sogar noch bevorzugter kleiner als 0,02 und kann sogar kleiner als 0,01 sein.

BEISPIELE

[0058] Es ist selbstverständlich, dass die vorliegenden Erfindung in Abwesenheit irgendeiner Komponente, die nicht speziell offenbart worden ist, durchführbar ist. Die folgenden Beispiele werden bereitgestellt, um die Erfindung weiter zu illustrieren und sollen nicht als beschränkend ausgelegt werden. Wenn nicht das Gegenteil angegeben ist, sind alle Teile und Prozentangaben auf einer Gewichtsbasis ausgedrückt. Der Begriff "über Nacht", falls verwendet, bezieht sich auf einen Zeitraum von etwa 16 bis 18 Stunden, "Raumtemperatur", falls verwendet, bezieht sich auf eine Temperatur von 20 bis 25°C und "gemischte Alkane" beziehen sich auf eine Mischung von hydrierten Propylenoligomeren, meistens C₆₋₁₂-Isoalkane, kommerziell erhältlich unter der Marke Isopar ETM von Exxon Chemicals Inc.

[0059] Alle Lösungsmittel wurden unter Verwendung der Technik, die von Pangborn et al., Organometallics, 15, 1518–1520, (1996) offenbart wurde, gereinigt. ¹H- und ¹³C-NMR-Verschiebungen wurden auf innere Lösungsmittelresonanzen bezogen und sind relativ zu TMS angegeben.

Beispiel 1 (Tetramethylcyclopentadienyl)dimethyl(t-butylamido)silantitan(II)bis(tri(methylsilyl))acetylen



[0060] 1,17 g (3,31 mmol) (Tetramethylcyclopentadienyl)dimethyl(t-butylamido)titandichlorid und 1,70 g (10,0 mmol) Bis(TMS)acetylen wurden in 50 ml Toluol gelöst, gefolgt von Zugabe von 1,93 g (3,64 mmol) Butylethylmagnesium. Nach 1-stündigem Sieden am Rückfluss wurde die Lösung durch ein Auflage von Diatomeenerde filtriert und das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt. Das resultierende Öl wurde erneut in 10 ml Hexan aufgelöst und durch eine Auflage von Diatomeenerde filtriert. Die Auflage wurde zweimal mit 10 ml Hexan gewaschen, bevor das gesamte Lösungsmittelvolumen unter Vakuum eingeengt wurde und die Lösung über Nacht in den Gefrierschrank gegeben wurde. Am nächsten Morgen wurde das Produkt als ein violetter Niederschlag gesammelt.

¹H-NMR (C₆D₆): [ppm]δ = −0,03 (s, 18H, TMS-C≡C-TMS), 0,30 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 1,23, 2,65 (s, 12H, Cp(CH₃)₄), 2,14 (s, 9H, t-Bu).

¹³C-NMR (C₆D₆): [ppm]δ = 1,28, 6,83, 13,07, 13,79, 38,08, 57,79, 130,27, 133,64.

Allgemeine Polymerisationsbedingungen

[0061] Gemischte Alkane und flüssige Olefine werden durch Versprengen mit gereinigtem Stickstoff, gefolgt von Durchführung durch Säulen, die Aluminiumoxid (A-2, erhältlich von LaRoche Inc.) und Q5-Reaktant (erhältlich von Englehard Chemicals Inc.) enthalten, bei 50 psig (345 kPa) unter Verwendung einer Auflage aus gereinigtem Stickstoff gereinigt. Alle Übertragungen von Lösungen und Lösungsmittel, die unten beschrieben sind, werden unter Verwendung einer gasförmigen Auflage aus trockenem, gereinigtem Stickstoff oder Argon bewerkstelligt. Gasförmige Zufuhren in den Reaktor werden durch Durchführung durch Säulen aus A-204-Aluminiumoxid (erhältlich von LaRoche Inc.) und Q5-Reaktant gereinigt. Die Aluminiumoxide werden zuvor durch Behandlung bei 375°C mit Stickstoff aktiviert und Q5-Reaktant wird durch Behandlung bei 200°C mit 5 Prozent Wasserstoff in Stickstoff aktiviert.

Ethylenpolymerisation

[0062] Ein gerührter 2-l-Parr-Reaktor wurde mit etwa 433 g gemischten Hexanen befüllt. Wasserstoff wurde als ein Mittel zur Kontrolle des Molekulargewichts durch Differentialdruckexpansion aus einem 75-ml-Zugabegefäß bei 50 psig (345 kPa) zugegeben. Der Reaktor wurde auf 90°C erhitzt und mit Ethylen bei 200 psig (1,4 MPa) gesättigt. Die ungefähren Mengen an Katalysator und Cokatalysator als 0,005 M Lösungen in Toluol wurden in einer Handschuhbox vorgemischt und in ein Katalysatorzugabegefäß überführt und in den Reaktor eingespritzt. Nach 10-minütiger Reaktion mit Ethylen bei Bedarf wurde die Zunahme der Reaktortemperatur festgestellt und die Reaktion beendet.

[0063] Die resultierende Lösung wurde aus dem Reaktor entnommen und in ein mit Stickstoff gespültes Sammelgefäß geführt, das 100 ml Isopropylalkohol und 20 ml einer 10-gewichtsprozentigen Toluollösung eines Antioxidationsmittels aus gehindertem Phenol (Irganox™ 1010 von Ciba Geigy Corporation) und eines Phosphorstabilisators (Irgafos™ 168 von Ciba Geigy Corporation) enthielt. Gebildete Polymer werden in einem programmierten Vakuumofen mit einer Maximaltemperatur von 140°C und einer 20-stündigen Heizperiode getrocknet. Der Metallkomplex der Erfindung zeigte gegenüber den Vergleichsbeispielen 10 bis 50 Prozent Verbesserung, basierend auf Katalysatoreffizienz. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1

Durchgang	Kat. (μmol)	Cokatalysator (μmol)	Exotherme (°C)	Maximaler C ₂ H ₄ -Strom (g/min)	Eff. ¹
1*	TTTi ² (2,5)	FAB ³ (7,5) / MAO ⁴ (25,0)	4,9	7,9	0,66
2	Bsp. 1 (2,5)	"	5,6	38,5	0,74
3*	TTTi ² (2,0)	BAU ⁵ (7,5) / MAO (20,0)	8,3	26,3	0,66
4	Bsp. 1 (2,0)	"	28,9	59,5	1,00

* Vergleich, kein Beispiel der Erfindung

¹ Effizienz, g Polymer/μg Ti

² (Tetramethylcyclopentadienyl)dimethyl(t-butylamido)silantitan(II)-1,4-diphenyl-1,3-butadien

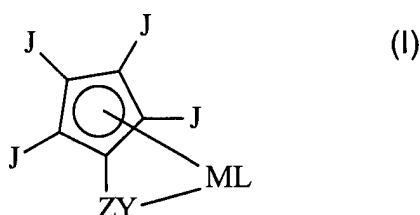
³ Tris(pentafluorphenyl)boran

⁴ modifiziertes Methylalumoxan, erhältlich von Akzo Chemicals

⁵ Bis(tris(pentafluorphenyl)alan)-2-undecylimidazolid, hergestellt gemäß den Lehren aus WO99/03413

Patentansprüche

1. Metallkomplex entsprechend der Formel



worin M ein Gruppe-4-Metall ist,

Y gleich NR⁵ ist, worin R⁵ gleich C₁₋₁₀-Alkyl oder Cycloalkyl ist,

Z gleich Dimethylsilan ist,

J unabhängig voneinander bei jedem Auftreten Wasserstoff, Hydrocarbyl, Trihydrocarbylsilyl, Trihydrocarbylgermyl, Halogenid, Hydrocarbyloxy, Trihydrocarbylsiloxy, Bis(trihydrocarbylsilyl)amino, Di(hydrocarbyl)amino, Hydrocarbylenamino, Hydrocarbylimino, Di(hydrocarbyl)phosphino, Hydrocarbylenphosphino, Hydrocarbylsulfido, halogensubstituiertes Hydrocarbyl, hydrocarbyloxysubstituiertes Hydrocarbyl, trihydrocarbylsilylsubstituiertes Hydrocarbyl, trihydrocarbylsiloxy-substituiertes Hydrocarbyl, bis(trihydrocarbylsilyl)aminosubstituiertes Hydrocarbyl, di(hydrocarbyl)aminosubstituiertes Hydrocarbyl, hydrocarbylenaminosubstituiertes Hydrocarbyl, di(hydrocarbyl)phosphinosubstituiertes Hydrocarbyl, hydrocarbylenphosphinosubstituiertes Hydrocarbyl oder hydrocarbylsulfidosubstituiertes Hydrocarbyl ist, wobei diese J-Gruppe bis zu 40 Atome, Wasserstoffatome

nicht mitgezählt, aufweist und optional zwei J-Gruppen zusammen ein divalentes Derivat bilden können und dabei einen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und
L eine disubstituierte Acetylenverbindung der Formel $J'C\equiv C J'$ ist, worin J' Hydrocarbyl oder Tri(hydrocarbysilyl) mit bis zu 10 Atomen, Wasserstoff nicht mitgezählt, ist.

2. Metallkomplex nach Anspruch 1, worin M gleich Titan ist.

3. Metallkomplex nach Anspruch 2, ausgewählt aus:

(Tetramethylcyclopentadienyl)-N-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilanamidtitan(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen, (Tetramethylcyclopentadienyl)-N-(cyclohexyl)dimethylsilanamidtitan(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen, (Inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilanamidtitan(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen, (Inden-1-yl)-N-(cyclohexyl)dimethylsilanamidtitan(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen, (2-Methyl-4-phenylinden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilanamidtitan(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen, (2-Methyl-4-phenylinden-1-yl)-N-(cyclohexyl)dimethylsilanamidtitan(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen, (2-Methyl-4-naphthylinden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilanamidtitan(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen, (2-Methyl-4-naphthylinden-1-yl)-N-(cyclohexyl)dimethylsilanamidtitan(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen, (3-(N,N-Dimethylamino)inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilanamidtitan(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen, (3-(N,N-Dimethylamino)inden-1-yl)-N-(cyclohexyl)dimethylsilanamidtitan(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen, (3-(N,N-Dimethylamino)inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilanamidtitan(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen, (3-(N-Pyrrolidino)inden-1-yl)-N-(cyclohexyl)dimethylsilanamidtitan(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen, (3-(N-Pyrrolidino)inden-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilanamidtitan(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen, (3-(N,N-Dimethylamino)inden-1-yl)-N-(cyclohexyl)dimethylsilanamidtitan(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen, (s-Indacen-1-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilanamidtitan(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen, (s-Indacen-1-yl)-N-(cyclohexyl)dimethylsilanamidtitan(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen, (3,4-(Cyclopenta(l))phenantrathen-2-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilanamidtitan(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen, (3,4-(Cyclopenta(l))phenantrathen-2-yl)-N-(cyclohexyl)dimethylsilanamidtitan(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen, (2,8-Dihydrodibenzo[e,h]azulen-2-yl)-N-(1,1-dimethylethyl)dimethylsilanamidtitan(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen, (2,8-Dihydrodibenzo[e,h]azulen-2-yl)-N-(cyclohexyl)dimethylsilanamidtitan(II)-1,2-bis(trimethylsilyl)acetylen und Mischungen davon.

4. Katalysator für Additionspolymerisationen, enthaltend:

A. i) einen Metallkomplex nach einem der vorstehenden Ansprüche und

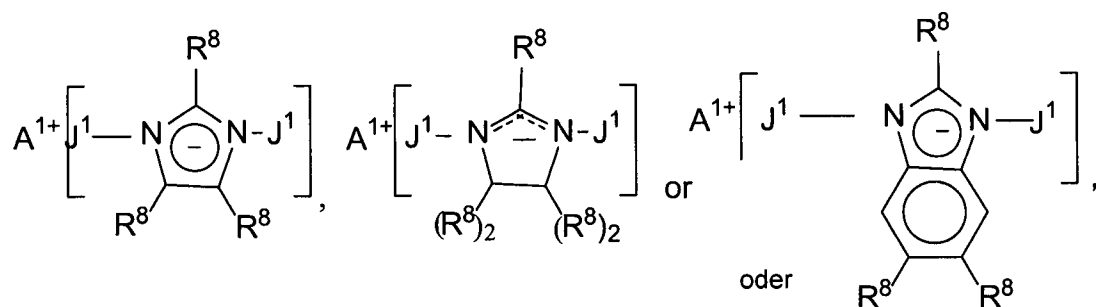
ii) einen aktivierenden Cokatalysator,

wobei das Molverhältnis von i) zu ii) von 1:10.000 bis 100:1 reicht, oder

B. das Reaktionsprodukt, das durch Umwandlung eines Metallkomplexes nach einem der vorstehenden Ansprüche in einen aktiven Katalysator durch Verwendung der vorstehenden Kombination oder durch Verwendung einer Aktivierungstechnik gebildet wurde.

5. Katalysator nach Anspruch 4, wobei der Cokatalysator ausgewählt ist aus neutralen Lewis-Säure-Mischungen einer Trialkylaluminiumverbindung mit 1–4 Kohlenstoffen in jeder Alkylgruppe und einer halogenierten Tri(hydrocarbyl)borverbindung mit 1–20 Kohlenstoffen in jeder Hydrocarbylgruppe, Kombinationen aus dieser neutralen Lewis-Säure-Mischung mit einem polymeren oder oligomeren Alumoxan und Kombinationen von Tris(pentafluorphenyl)boran mit einem polymeren oder oligomeren Alumoxan.

6. Katalysator nach Anspruch 4, wobei der Cokatalysator ausgewählt ist aus solchen der Formel:



worin A^{1+} ein monovalentes Trihydrocarbylammoniumkation ist, das ein oder zwei C_{10-40} -Alkylgruppen enthält, R^8 unabhängig voneinander bei jedem Auftreten Wasserstoff oder eine Halogen-, Hydrocarbyl-, Halogenarbyl-, Halogenhydrocarbyl-, Silylhydrocarbyl- oder Silylgruppe (einschließlich Mono-, Di- und Tri(hydrocarbyl)silylgruppen) mit bis zu 30 Atomen, Wasserstoff nicht mitgezählt, ist und J^1 gleich Tris(pentafluorphenyl)boran oder Tris(pentafluorphenyl)alan ist.

7. Katalysator nach einem der Ansprüche 4–6, der zusätzlich einen Träger enthält.

8. Verfahren zur Polymerisation von additionspolymerisierbaren Monomeren, umfassend In-Berührung-Bringen des Monomers oder der Mischung von Monomeren unter Polymerisationsbedingungen mit einem Katalysator nach einem der Ansprüche 4–6.

9. Verfahren zur Polymerisation von additionspolymerisierbaren Monomeren, umfassend In-Berührung-Bringen des Monomers oder der Mischung von Monomeren unter Polymerisationsbedingungen mit einem Katalysator nach Anspruch 7.

10. Verfahren nach Anspruch 8, das ein Lösungspolymerisationsverfahren ist.

11. Verfahren nach Anspruch 9, das eine Aufschlämmungspolymerisation ist.

12. Verfahren nach Anspruch 9, das eine Gasphasenpolymerisation ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen