



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **323319**

(13) **B1**

(51) Int Cl.

C08F 4/603 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19984466	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1997.03.14 PCT/US97/04234
(22)	Inng.dag	1998.09.25	(85)	Videreføringsdag	1998.09.25
(24)	Løpedag	1997.03.14	(30)	Prioritet	1996.03.27, US, 14284
(41)	Alm.tilgj	1998.09.25			
(45)	Meddelt	2007.03.12			
(73)	Innehaver	Dow Global Technologies Inc, Washington Street, 1790 Building, MI48674 MIDLAND, US			
(72)	Oppfinner	Robert K Rosen, 5414 Avondale Drive, Sugar Land, TX 77479, US			
		Daniel D VanderLende, 5003 Kingsland Court, Sugar Land, TX 77479, US			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, NO			
(54)	Benevnelse	Katalysatoraktivator, katalysatorsystem for polymerisasjon av alfaolefiner og polymerisasjonsprosess			
(56)	Anførte publikasjoner	JP-63115876 (abstract)			
(57)	Sammendrag				

Katalysatoraktivator omfattende et kation som er en Bronsted-syre som kan avgi et proton og et inert, kompatibelt, ikke-koordinerende anion, karakterisert ved en løselighetskonstant ved 25°C i heksan, cykloheksan eller metylcykloheksan som er minst 5 vektprosent.

Foreliggende oppfinnelse angår katalysatoraktivator. Mer spesifikt angår foreliggende oppfinnelse en katalysatoraktivator som spesielt er tilpasset for anvendelse i en løsningspolymerisasjonsprosess for polymerisasjon av α -olefiner. En slik aktivator er spesielt fordelaktig for anvendelse i en kontinuerlig løsningspolymerisasjonsprosess hvor katalysator, katalysatoraktivator og minst én polymeriserbar monomer kontinuerlig tilsettes en reaktor som opererer under løsningspolymerisasjonsforhold og hvorfra det kontinuerlig fjernes polymerisert produkt.

Det er tidligere kjent innen teknikken å aktivere Ziegler-Natta polymerisasjonskatalysatorer, spesielt slike katalysatorer omfattende gruppe 4 metallkomplekser, som inneholder delokaliserte π -bundede ligandgrupper, ved anvendelse av Bronsted syresalter som kan overføre et proton for å danne et kationisk derivat av slike gruppe 4 metallkomplekser. Foretrukne Bronsted syresalter er slike forbindelser inneholdende et ikke-koordinerende anion som stabiliserer det resulterende gruppe 4 metallkationet, spesielt tetrakis(pentafluorfenyl)borat. Eksempler på slike Bronsted syresaltaktivatorer, som er en type ionisk aktivator, er protonerte ammonium-, sulfonium- eller fosfoniumsalter beskrevet i US-A-5,198,401, US-A-5,132,380, US-A-5,470,927 og US-A-5,153,157.

På grunn av det faktum at slike aktivatorer er fullt ionisert og at det tilsvarende anionet er sterkt ikke-koordinerende, er de ekstremt effektive som katalysatoraktivatorer for olefin polymerisasjon. En ulempe er imidlertid at, fordi de er ioniske salter, slike aktivatorer er ekstremt uoppløselig i alifatiske hydrokarboner og tungt oppløselige i aromatiske oppløsningsmidler. Det er ønskelig å utføre de fleste polymerisasjoner av α -olefiner i alifatiske hydrokarbonoppløsningsmidler på grunn av kompatibiliteten til slike oppløsningsmidler med monomeren og for å redusere innholdet av aromatisk hydrokarbon i det resulterende polymere produktet. Normalt må ioniske saltaktivatorer tilføres slike polymerisasjoner i form av en løsning i et aromatisk oppløsningsmiddel så som toluen. Anvendelse av selv en liten mengde slikt aromatisk oppløsningsmiddel for dette formålet er uønsket siden det må fjernes i et devolatiliserings-trinn og separeres fra andre volatile komponenter, en fremgangsmåte som medfører en betydelig tilleggskostnad og kompleksitet til hvilken som helst kommersiell prosess. I tillegg er de foregående ioniske kokatalysatorene ofte i form av et oljeaktig, umedgjørlig materiale som ikke på en enkel måte kan behandles og innmates eller inkorporeres i nøyaktig mengde i reaksjonsblandingen.

Det ville følgelig være ønskelig at det ble frembrakt en ionisk katalysatoraktivator som kan anvendes i løsningspolymerisasjoner som anvender et alifatisk oppløsningsmiddel, omfattende kondenserte α -olefinmonomer. I tillegg ville det være ønskelig å frembringe en ny form for ionisk katalysatoraktivator som er spesielt tilpasset for anvendelse i en kontinuerlig løsningspolymerisasjonsreaksjon hvor det er nødvendig med kontrollert tilsetning av spesifikke mengder slik aktivator.

Ifølge foreliggende oppfinnelse frembringes det nå en katalysatoraktivator, omfattende et kation som er en Bronsted-syre som kan avgi et proton og et inert, kompatibelt, ikke-koordinerende anion, og som har en oppløselighet ved 25 °C i heksan, cykloheksan eller metylcykloheksan som er minst 5 vektprosent, fortrinnsvis minst 7,5 vektprosent. Ifølge foreliggende oppfinnelse tilveiebringes det videre et katalysatorsystem for polymerisasjon av α -olefiner som omfatter et gruppe 4 metallkompleks og en katalysatoraktivator ifølge hvilket som helst av kravene 1-6. Den foreliggende oppfinnelse tilveiebringer også en polymerisasjonsprosess omfattende å bringe én eller flere α -olefiner, under polymerisasjonsforhold, i kontakt med et katalysatorsystem omfattende de ovenfor beskrevne katalysatoraktivatorer.

Ved anvendelse av de foregående katalysatoraktivatorer frembringes det en forbedret katalysatoraktivering. Mer spesielt oppnås det forbedret katalysatoreffektivitet og polymerisasjonsrate, spesielt under løsningspolymerisasjonsforhold, mest spesielt under forhold for kontinuerlig løsningspolymerisasjon.

Alle referanser til elementer som tilhører en viss gruppe henviser til grunnstoffenes periodiske system publisert og copyrighted av CRC Press, Inc., 1989. Hvilken som helst referanse til gruppen eller grupper skal også være til gruppen eller grupper som reflektert i denne tabellen ved anvendelse av IUPAC-systemet for nummerering av grupper.

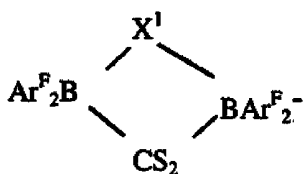
Katalysatoraktivatorene ifølge foreliggende oppfinnelse kan videre karakteriseres på følgende måte. Foretrukne anioner er de inneholdende et enkelt koordinasjonskompleks omfattende en ladningsbærende metall- eller metalloiddkjerne idet anionet kan balansere ladningen til de aktive katalysatorelementene (metallkationet) som blir dannet når de to komponentene kombineres. Nevnte anion bør også være tilstrekkelig labilt til å kunne erstattes av olefiniske, diolefiniske og acetyleniske umettede forbindelser eller nøytrale Lewis-baser så som etere, aminer eller nitriler. Egnede metaller omfatter, men

- er ikke begrenset til, aluminium, gull og platina. Egnede metalloider omfatter, men er ikke begrenset til, bor, fosfor og silisium. Forbindelser inneholdende anioner som omfatter koordineringskomplekser inneholdende et enkelt metall- eller metalloidadatom er, selvfølgelig, velkjent og mange, spesielt er slike
- 5 forbindelser inneholdende et enkelt boratom i aniondelen kommersielt tilgjengelig. De nevnte forbindelser med et enkelt boratom er derfor foretrukket.

Fortrinnsvis kan kokatalysatorene ifølge foreliggende oppfinnelse være representert ved følgende generelle formel: $(L^*-H)_d^+(A^{d-})$, hvor:

- 10 L^* er en nøytral Lewis-base;
 $(L^*-H)^+$ er en Bronsted-syre;
 A^{d-} er et ikke-koordinerende, kompatibelt anion med ladning d- og
d er et helt tall fra 1 til 3.

Eksempler på egnede anioner med formelen A^{d-} omfatter sterisk bundede diboranioner tilsvarende formelen:



- 15 hvor:

S er alkyl, fluoralkyl, aryl, eller fluoraryl (og hvor to S grupper er tilstedeværende ekstra hydrogen),

Ar^F er fluoraryl, og

- 20 X^1 er enten hydrogen eller halogenid.

Slike diboranioner er beskrevet i US-A-5,447,895.

Ytterligere eksempler på A^{d-} anioner er de anioner tilsvarende formelen: $[M'^k+Q_{n'}]^{d-}$, hvor:

- 25 k er et helt tall fra 1 til 3;
n' er et helt tall fra 2 til 6;
 $n'-k = d$;
M' er et element valgt fra gruppe 13 i det periodiske system; og
Q er uavhengig hver forekomst valgt fra hydrid-, dialkylamido-,
halogenid-, alkoksid-, aryloksid-, hydrokarbyl- og halogensubstituert-

hydrokarbylrester, idet nevnte Q har opptil 20 karbonatomer med det forbehold at Q ikke i mer enn én forekomst er halogenid.

- I en mer foretrukket utførelsesform er d lik en, dvs. at mot-ionet har en enkelt negativ ladning og svarer til formelen A^- . Aktiverende kokatalysatorer omfattende bor og som er spesielt nyttige i foreliggende oppfinnelse kan være representert ved følgende generelle formel: $[L^*-H]^+ [BQ'_4]^-$, hvor:

L^* er en nitrogen-, svovel- eller fosforinnholdende nøytral Lewis-base;
B er bor i oksidasjonstilstanden 3; og
Q' er en fluorinert C_{1-20} hydrokarbylgruppe.

- Mest foretrukket er at Q' i hver forekomst er en fluorinert arylgruppe, spesielt en pentafluorfenylgruppe.

- Generelt forbedres løseligheten til katalysatoraktivatorene ifølge foreliggende oppfinnelse i alifatiske forbindelser ved inkorporering av én eller flere oleofile grupper så som langkjedede alkylgrupper; langkjedede alkenylgrupper; eller halogen-, alkoksy-, amino-, silyl- eller germyl-substituerte langkjedede alkylgrupper eller langkjedede alkenylgrupper i Bronsted-syren L. Med betegnelsen "langkjedet" menes grupper som har fra 10 til 50 ikke-hydrogen atomer i slike grupper, fortrinnsvis i en ikke-forgrenet form. Slike L-grupper inneholder fortrinnsvis fra 1 til 3 C_{10-40} n-alkylgrupper med totalt fra 12 til 100 karbonatomer, mer foretrukket 2 C_{10-40} alkylgrupper og totalt fra 21 til 90 karbonatomer. Tilstedeværelsen av slike oleofile grupper antas å gjøre aktivatoren mer oppløselig i alifatiske væsker og forbedrer således effektiviteten for katalysatoraktivering. Det er underforstått at katalysatoraktivatoren kan omfatte en blanding av oleofile grupper med forskjellig lengde. For eksempel er én egnet aktivator det protonerte ammoniumsaltet avledet fra det kommersielt tilgjengelige langkjedede aminet omfattende en blanding av to C_{14} , C_{16} eller C_{18} alkylgrupper og én metylgruppe. Slike aminer er tilgjengelig fra Witco Corp., med varenavnet Kemamin™ T9701 og fra Akzo-Nobel med varenavnet Armeen™ M2HT. Foreliggende kokatalysatorer kan anvendes i en lavere konsentrasjon basert på mengden av metallkompleks sammenlignet med den mengden som var nødvendig av tidligere kjente kokatalysatorer, samtidig som den gir ekvivalent eller forbedret virkningskraft for katalysatorene.

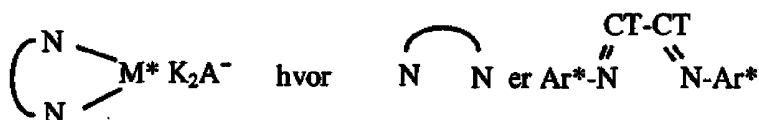
- Illustrative eksempler på borforbindelser som kan anvendes som ioniske aktiverende kokatalysatorer i foreliggende oppfinnelse er tri-substituerte ammoniumsalter så som:
decyldi(metyl)ammonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat,

- dodecyldi(metyl)ammonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 tetradecyldi(metyl)ammonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 heksoadecyldi(metyl)ammonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 oktadecyldi(metyl)ammonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 5 eicosyldi(metyl)ammonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 metyldi(decyl)ammonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 metyldi(dodecyl)ammonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 metyldi(tetradecyl)ammonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 metyldi(heksadecyl)ammonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 10 metyldi(oktadecyl)ammonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 metyldi(eicosyl)ammonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 tridecylammonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 tridodecylammonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 tritetradecylammonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 15 triheksadecylammonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 trioktadecylammonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 trieicosylammonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 decyldi(n-butyl)ammonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 dodecyldi(n-butyl)ammonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 20 oktadecyldi(n-butyl)ammonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 N,N-didodecylanilinium tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 N-metyl-N-dodecylanilinium tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 N,N-di(oktadecyl)(2,4,6-trimetylanilinium) tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 cykloheksyldi(dodecyl)ammonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat og
 25 metyldi(dodecyl)ammonium tetrakis-(2,3,4,6-tetrafluorfenyl) borat.

- Egnede tilsvarende substituerte sulfonium- eller fosfoniumsalter så som,
 di(decyl)sulfonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 (n-butyl)dodecylsulfonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat, tridecylfosfonium
 tetrakis(pentafluorfenyl) borat,
 30 di(oktadecyl)metylfosfonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat og
 tri(tetradecyl)fosfonium tetrakis(pentafluorfenyl) borat, kan også nevnes.

- Foretrukne aktivatorer er di(oktadecyl)metylammonium
 tetrakis(pentafluorfenyl)borat og di(oktadecyl)(n-butyl)ammonium
 tetrakis(pentafluorfenyl)borat.
 35 Egnede katalysatorer for anvendelse her omfatter hvilken som helst
 forbindelse eller kompleks av et metall fra gruppene 3-10 i grunnstoffenes

periodiske system som kan aktiveres til olefin innsetting og polymerisasjon ved foreliggende ammoniumsalt-aktivatorer. Eksempler omfatter gruppe 10 diimin-derivater tilsvarende formelen:



- 5 M^* er Ni(II) eller Pd(II);
 K er halogen, hydrokarbyl eller hydrokarbyloksy;
 Ar* er en arylgruppe, spesielt 2,6-diisopropylfenyl eller anilingrouppe;
 CT-CT er 1,2-etandiyl, 2,3-butanediyl eller danner et kondensert
 ringsystem hvor de to T grupper sammen er en 1,8-naftanediylgruppe; og
 10 A⁻ er et inert ikke-koordinerende anion.

- De foregående katalysatorer er beskrevet av M. Brookhart, et al., i J. Am. Chem. Soc., 118, 267-268 (1996) og J. Am. Chem. Soc., 117, 6414 -6415 (1995), som å være aktive polymerisasjonskatalysatorer spesielt for polymerisasjon av α -olefiner, enten alene eller i kombinasjon med polare
 15 komonomerer så som vinylklorid, alkylakrylater og alkylmetakrylater.

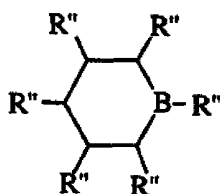
- Ytterligere katalysatorer omfatter derivater av gruppe 3-, 4- eller Lanthanidmetaller som er i +2, +3 eller +4 formell oksidasjonstilstand. Foretrukne forbindelser omfatter metallkomplekser inneholdende fra 1 til 3 π -bundede anioniske eller nøytrale ligandgrupper, som kan være cycliske eller
 20 ikke-cycliske delokaliserte π -bundede anioniske ligandgrupper. Eksempler på slike π -bundede anioniske ligandgrupper er konjugerte eller ikke-konjugerte, cycliske eller ikke-cycliske dienyilgrupper, allylgrupper, boratabenzengrupper og arengrupper. Med betegnelsen " π -bundet" menes at ligandgruppen er bundet til overgangsmetallet ved å dele elektroner fra en delvis delokalisert π -binding.

- 25 Hvert atom i den delokaliserte π -bundede gruppen kan uavhengig substitueres med en rest valgt fra gruppen bestående av hydrogen-, halogen-, hydrokarbyl-, halogenhydrokarbyl-, hydrokarbyl-substituerte metalloider hvor metalloidet er valgt fra gruppe 14 i grunnstoffenes periodiske system og slike hydrokarbyl- eller hydrokarbyl-substituerte metalloider videre substituert
 30 med en gruppe 15 eller 16 heteroatom-inneholdende gruppe. Betegnelsen "hydrokarbyl" inkluderer C₁₋₂₀ lineære, forgrenede og cycliske alkylrester, C₆₋₂₀ aromatiske rester, C₇₋₂₀ alkyl-substituerte aromatiske rester og C₇₋₂₀ aryl-substituerte alkylrester. I tillegg kan to eller flere slike rester sammen danne et kondensert ringsystem, omfattende delvis eller fullt hydrogenerte kondensert

- ringsystemer eller de kan danne en metallocycle med metallet. Egnede hydrokarbyl-substituerte organometalloidrester omfatter mono-, di- og tri-substituerte organometalloidrester av gruppe 14 elementer hvor hver av hydrokarbylgruppene inneholder fra 1 til 20 karbonatomer. Eksempler på
- 5 egnede hydrokarbyl-substituerte organometalloidrester omfatter trimetylsilyl, trietylsilyl, etyldimetylsilyl, metyldietylsilyl, trifenylgermyl og trimetylgermyl - grupper. Eksempler på gruppe 15 eller 16 heteroatom-inneholdende grupper omfatter amin, fosfin, eter eller tioeter-grupper eller divalente derivater derav, f.eks. amid, fosfid, eter eller tioeter -grupper som er bundet til
- 10 overgangsmetallet eller Lanthanid-metallet og bundet til hydrokarbylgruppen eller til den hydrokarbyl- substituerte metalloid-inneholdende gruppen.

- Eksempler på egnede anioniske, delokaliserte π -bundede grupper omfatter cyklopentadienyl, indenyl, fluorenyl, tetrahydroindenyl, tetrahydrofluorenyl, oktahydrofluorenyl, pentadienyl, cykloheksadienyl, dihydroanthracenyl, heksahydroanthracenyl, decahydroanthracenyl grupper og boratabenzen, så vel som C_{1-10} hydrokarbyl-substituerte eller C_{1-10} hydrokarbyl-substituerte silyl substituerte derivater derav. Foretrukne anioniske delokaliserte π -bundede grupper er cyklopentadienyl, pentametylcyklopentadienyl, tetrametylcyklopentadienyl, tetrametylsilylcyklopentadienyl,
- 15 indenyl, 2,3-dimetylindenyl, fluorenyl, 2-metylindenyl, 2-metyl-4-fenylindenyl, tetrahydrofluorenyl, oktahydrofluorenyl og tetrahydroindenyl.
- 20

- Boratabenzenene er anioniske ligander som er bor-inneholdende analoger til benzen. De er tidligere kjent innen teknikken idet de er beskrevet av G. Herberich, et al., i Organometallics, 14,1, 471-480 (1995). Foretrukne boratabenzener tilsvare formelen:
- 25



hvor R'' er valgt fra gruppen bestående av hydrokarbyl, silyl eller germyl, idet nevnte R'' har opptil 20 ikke-hydrogen atomer. I komplekser som involverer divalente derivater av slike delokaliserte π -bundede grupper er ett atom derav

bundet ved hjelp av en kovalent binding eller en kovalent bundet divalent gruppe til et annet atom i komplekset og utgjør således et brodannet system.

En egnet klasse katalysatorer er overgangsmetall-komplekser tilsvarende formelen:

5 $L_\ell MX_m X' X''_p$ eller en dimer derav

hvor:

L er en anionisk, delokalisert, π -bundet gruppe som er bundet til M, inneholdende opptil 50 ikke-hydrogen atomer, eventuelt kan to L-grupper være satt sammen og danne en brostruktur, og videre eventuelt kan én L være
10 bundet til X;

M er et metall fra gruppe 4 i grunnstoffenes periodiske system og er i +2, +3 eller +4 formell oksidasjonstilstand;

X er en eventuell ekstra, divalent substituent med opptil 50 ikke-hydrogen atomer som sammen med L danner en metallocycle med M;

15 X' er en eventuell nøytral ligand som har opptil 20 ikke-hydrogen atomer;

X'' er hver forekomst en monovalent, anionisk gruppe som har opptil 40 ikke-hydrogen atomer, eventuelt kan to X'' grupper være kovalent sammenbundet og danne en divalent dianionisk gruppe som har begge valenser bundet til M, eller eventuelt kan 2 X'' grupper være kovalent
20 sammenbundet for å danne et nøytralt, konjugert eller ikke-konjugert dien som er π -bundet til M (hvor M er i +2 oksidasjonstilstand), eller videre eventuelt kan én eller flere X'' og én eller flere X' grupper være sammenbundet og således danne en gruppe som både er kovalent bundet til M og koordinert til denne ved hjelp av Lewis-base funksjonalitet;

25 ℓ er 0, 1 eller 2;

m er 0 eller 1;

n er et tall fra 0 til 3;

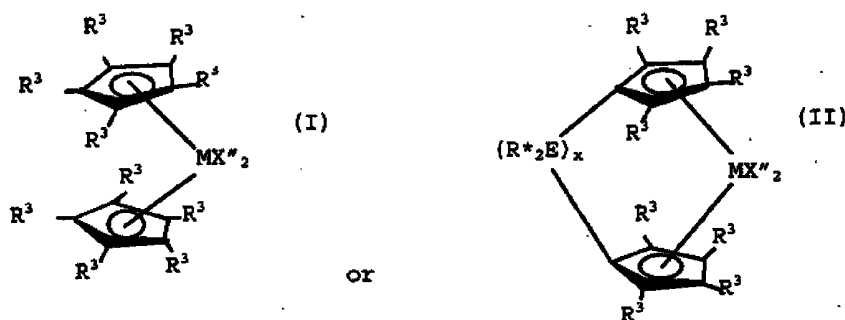
p er et helt tall fra 0 til 3; og

30 summen $\ell+m+p$ er lik den formelle oksidasjonstilstanden til M, bortsett fra når 2 X'' grupper sammen danner et nøytralt konjugert eller ikke-konjugert dien som er π -bundet til M, hvor i så fall summen $\ell+m$ er lik den formelle oksidasjonstilstanden til M.

Foretrukne komplekser omfatter de inneholdende enten én eller to L grupper. De sistnevnte komplekser omfatter de inneholdende en brodannende gruppe som knytter sammen de to L-gruppene. Foretrukne brodannende grupper er de tilsvarende formelen $(ER^*_2)_x$ hvor E er silisium, germanium, tinn

- 5 eller karbon, R^* er uavhengig hver forekomst hydrogen eller en gruppe valgt fra silyl, hydrokarbyl, hydrokarbyloksy og kombinasjoner derav, idet nevnte R^* har opptil 30 karbon- eller silisiumatomer og x er 1 til 8. Fortrinnsvis er R^* uavhengig hver forekomst metyl, etyl, propyl, benzyl, tert-butyl, fenyl, metoksy, etoksy eller fenoksy.

- 10 Eksempler på komplekser inneholdende to L-grupper er forbindelser tilsvarende formelen:



hvor:

- 15 M er zirkonium, zirkonium eller hafnium, fortrinnsvis zirkonium eller hafnium, i +2 eller +4 formell oksidasjonstilstand;

- 20 R^3 er uavhengig i hver forekomst valgt fra gruppen bestående av hydrogen, hydrokarbyl, silyl, germyl, cyano, halogen og kombinasjoner derav, idet nevnte R^3 har opptil 20 ikke-hydrogen atomer, eller R^3 grupper i nabostilling danner sammen et divalent derivat (dvs. en hydrokarbadiyl-, siladiyl- eller germadiylgruppe) og danner således et kondensert ringsystem, og

- 25 X'' er uavhengig hver forekomst en anionisk ligandgruppe med opptil 40 ikke-hydrogen atomer, eller to X'' grupper danner sammen en divalent anionisk ligandgruppe med opptil 40 ikke-hydrogen atomer eller er sammen et konjugert dien med fra 4 til 30 ikke-hydrogen atomer som danner et π -kompleks med M, hvor M er i +2 formal oksidasjonstilstand, og

R^* , E og x er som tidligere definert.

De foregående metallkomplekser er spesielt egnet for fremstilling av polymerer med stereoregulær molekylstruktur. I slik kapasitet er det foretrukket

at komplekset har C_s -symmetri eller har en chiral, stereorigid struktur.

Eksempler på den første typen er forbindelser med forskjellige delokaliserte π -bundede systemer, så som én cyklopentadienyl gruppe og én fluorenyl gruppe. Liknende systemer basert på Ti(IV) eller Zr(IV) ble beskrevet for fremstilling av syndiotaktiske olefinpolymerer i Ewen, et al., J. Am. Chem. Soc. 110, 6255-6256 (1980). Eksempler på chirale strukturer omfatter rac-bis-indenyl-komplekser. Lignende systemer basert på Ti(IV) eller Zr(IV) ble beskrevet for fremstilling av isotaktiske olefinpolymerer i Wild et al., J. Organomet. Chem., 232, 233-47, (1982).

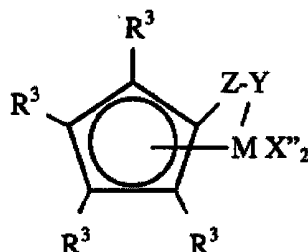
Eksempelvis brodannede ligander inneholdende to π -bundede grupper er: (dimetylsilyl-bis(cyklopentadienyl)), (dimetylsilyl-bis(metylcyklopentadienyl)), (dimetylsilyl-bis(etylcyklopentadienyl)), (dimetylsilyl-bis(t-butylcyklopentadienyl)), (dimetylsilyl-bis(tetrametylcyklopentadienyl)), (dimetylsilyl-bis(indenyl)), (dimetylsilyl-bis(tetrahydroindenyl)), (dimetylsilyl-bis(fluorenyl)), (dimetylsilyl-bis(tetrahydrofluorenyl)), (dimetylsilyl-bis(2-metyl-4-fenylindenyl)), (dimetylsilyl-bis(2-metylingenyl)), (dimetylsilyl-cyklopentadienyl-fluorenyl), (dimetylsilyl-cyklopentadienyl-oktahydrofluorenyl), (dimetylsilyl-cyklopentadienyl-tetrahydrofluorenyl), (1, 1, 2, 2-tetrametyl-1, 2-disilyl-bis-cyklopentadienyl), (1, 2-bis(cyklopentadienyl)etan og (isopropyliden-cyklopentadienyl-fluorenyl).

Foretrukne X'' grupper er valgt fra hydrid, hydrokarbyl, silyl, germyl, halogenhydrokarbyl, halogensilyl, silylhydrokarbyl og aminohydrokarbyl, eller to X'' grupper danner sammen et divalent derivat av et konjugert dien eller de danner sammen et nøytralt, π -bundet, konjugert dien. De mest foretrukne X'' grupper er C_{1-20} hydrokarbylgrupper.

En ytterligere klasse av metallkomplekser benyttet i foreliggende oppfinnelse tilsvarer den foregående formel $L_nMX_mX'_nX''_p$ eller en dimer derav, hvor X er en divalent substituent med opptil 50 ikke-hydrogen atomer som sammen med L danner en metallocycle med M.

Foretrukne divalente X-substituenten omfatter grupper inneholdende opptil 30 ikke-hydrogen atomer som omfatter minst ett atom som er oksygen, svovel, bor eller et medlem av gruppe 14 i grunnstoffenes periodiske system som er direkte festet til den delokaliserte π -bundede gruppe og et forskjellig atom, valgt fra gruppen bestående av nitrogen, fosfor, oksygen eller svovel som er kovalent bundet til M.

En foretrukket klasse av slike gruppe 4 metall-koordinasjonskomplekser som anvendes ifølge foreliggende oppfinnelse svarer til formelen:



hvor:

M er titan eller zirkonium, fortrinnsvis titan i +2, +3 eller +4 formell oksidasjonstilstand;

5 R^3 er i hver forekomst uavhengig valgt fra gruppen bestående av hydrogen, hydrokarbyl, silyl, germyl, cyano, halogen og kombinasjoner derav, idet nevnte R^3 har opptil 20 ikke-hydrogen atomer eller R^3 grupper i nabostilling danner sammen et divalent derivat (dvs. en hydrokarbadiyl-, siladiyl- eller germadiylgruppe) og danner således et kondensert ringsystem,

10 hver X'' er en halogen-, hydrokarbyl-, hydrokarbyloksy- eller silylgruppe, idet nevnte gruppe har opptil 20 ikke-hydrogen atomer, eller to X'' grupper danner sammen et nøytralt C_{5-30} konjugert dien eller et divalent derivat derav;

Y er -O-, -S-, -NR*, -PR*; og

Z er SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$ eller

15 GeR^*_2 , hvor R^* er som tidligere definert.

Illustrative gruppe 4 metallkomplekser som kan anvendes ved praktisering av foreliggende oppfinnelse omfatter:

- cyklopentadienyltitantrimetyl,
- cyklopentadienyltitantrietyl,
- 20 cyklopentadienyltitantriisopropyl,
- cyklopentadienyltitantrifenyl,
- cyklopentadienyltitantribenzyl,
- cyklopentadienyltitan-2,4-dimetylpentadienyl,
- cyklopentadienyltitan-2,4-dimetylpentadienyl•trietylfosfin,
- 25 cyklopentadienyltitan-2,4-dimetylpentadienyl•trimetylfosfin,
- cyklopentadienyltitandimetylmetoksid, cyklopentadienyltitandimetylklorid,
- pentametylcyklopentadienyltitantrimetyl,
- indenyltitantrimetyl,

- indenyltitantrietyl,
indenyltitantripropyl,
indenyltitantrifenyl,
tetrahydroindenyltitantribenzyl,
- 5 pentametylcyklopentadienyltitantriisopropyl,
pentametylcyklopentadienyltitantribenzyl,
pentametylcyklopentadienyltitandimetylmetyksid,
pentametylcyklopentadienyltitandimetylklorid,
bis(η^5 -2,4-dimetylpentadienyl)titan,
- 10 bis(η^5 -2,4-dimetylpentadienyl)titan•trimetylfosfin,
bis(η^5 -2,4-dimetylpentadienyl)titan•trietylfosfin,
oktahydrofluorenyltitantrimetyl,
tetrahydroindenyltitantrimetyl,
tetrahydrofluorenyltitantrimetyl,
- 15 (tert-butylamido)(1,1-dimetyl-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-
heksahydronaftalenyl)dimetylsilantitandimetyl,
(tert-butylamido)(1,1,2,3-tetrametyl-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-
heksahydronaftalenyl)dimetylsilantitandimetyl,
(tert-butylamido)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl) dimetylsilantitan dibenzyl,
- 20 (tert-butylamido)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilantitan dimetyl,
(tert-butylamido)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)-1,2-etandiytitan dimetyl,
(tert-butylamido)(tetrametyl- η^5 -indenyl)dimetylsilantitan dimetyl,
(tert-butylamido)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilan titan (III)
2-(dimetylamino)benzyl;
- 25 (tert-butylamido)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilantitan (III) allyl,
(tert-butylamido)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilantitan (III)
2,4-dimetylpentadienyl,
(tert-butylamido)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilantitan (II)
1,4-difenyl-1,3-butadien,
- 30 (tert-butylamido)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilantitan (II)
1,3-pentadien,
(tert-butylamido)(2-metylindenyl)dimetylsilantitan (II) 1,4-difenyl-1,3-
butadien,
(tert-butylamido)(2-metylindenyl)dimetylsilantitan (II) 2,4-heksadien,
- 35 (tert-butylamido)(2-metylindenyl)dimetylsilantitan (IV) 2,3-dimetyl-1,3-
butadien,
(tert-butylamido)(2-metylindenyl)dimetylsilantitan (IV) isopren,

- (tert-butylamido)(2-metylindenyl)dimetylsilantitan (IV) 1,3-butadien,
 (tert-butylamido)(2,3-dimetylindenyl)dimetylsilantitan (IV)
 2,3-dimetyl-1,3-butadien,
 (tert-butylamido)(2,3-dimetylindenyl)dimetylsilantitan (IV)
- 5 isopren
 (tert-butylamido)(2,3-dimetylindenyl)dimetylsilantitan (IV) dimetyl
 (tert-butylamido)(2,3-dimetylindenyl)dimetylsilantitan (IV) dibenzyl
 (tert-butylamido)(2,3-dimetylindenyl)dimetylsilantitan (IV) 1,3-butadien,
 (tert-butylamido)(2,3-dimetylindenyl)dimetylsilantitan (II) 1,3-pentadien,
- 10 (tert-butylamido)(2,3-dimetylindenyl)dimetylsilantitan (II) 1,4-difenyl-
 1,3-butadien,
 (tert-butylamido)(2-metylindenyl)dimetylsilantitan (II) 1,3-pentadien,
 (tert-butylamido)(2-metylindenyl)dimetylsilantitan (IV) dimetyl,
 (tert-butylamido)(2-metylindenyl)dimetylsilantitan (IV) dibenzyl,
- 15 (tert-butylamido)(2-metyl-4-fenylindenyl)dimetylsilantitan (II)
 1,4-difenyl-1,3-butadien,
 (tert-butylamido)(2-metyl-4-fenylindenyl)dimetylsilantitan (II) 1,3-pentadien,
 (tert-butylamido)(2-metyl-4-fenylindenyl)dimetylsilantitan (II) 2,4-heksadien,
 (tert-butylamido)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetyl- silantitan (IV)
- 20 1,3-butadien,
 (tert-butylamido)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilantitan (IV)
 2,3-dimetyl-1,3-butadien,
 (tert-butylamido)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilantitan (IV)
 isopren,
- 25 (tert-butylamido)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetyl- silantitan (II)
 1,4-dibenzyl-1,3-butadien,
 (tert-butylamido)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetylsilantitan (II)
 2,4-heksadien,
 (tert-butylamido)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)dimetyl- silantitan (II)
- 30 3-metyl-1,3-pentadien,
 (tert-butylamido)(2,4-dimetylpentadien-3-yl)dimetylsilantitandimetyl,
 (tert-butylamido)(6,6-dimetylcykloheksadienyl)dimetylsilantitandimetyl,
 (tert-butylamido)(1,1-dimetyl-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-heksahydronaftalen-4-
 yl)dimetylsilantitandimetyl,
- 35 (tert-butylamido)(1,1,2,3-tetrametyl-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-
 heksahydronaftalen-4-yl)dimetylsilantitandimetyl
 (tert-butylamido)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl metylfenylsilantitan (IV)

- dimetyl,
 (tert-butylamido)(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl metylfenylsilantitan (II)
 1,4-difenyl-1,3-butadien,
 1-(tert-butylamido)-2-(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)etandiyttitan (IV)
 5 dimetyl og
 1-(tert-butylamido)-2-(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)etandiy- titan (II)
 1,4-difenyl-1,3-butadien.

Komplekser inneholdende to L grupper omfattende brodannede
 komplekser egnet for anvendelse i foreliggende oppfinnelse omfatter:

- 10 bis(cyklopentadienyl)zirkoniumdimetyl,
 bis(cyklopentadienyl)zirkonium dibenzyl,
 bis(cyklopentadienyl)zirkonium metyl benzyl,
 bis(cyklopentadienyl)zirkonium metyl fenyl,
 bis(cyklopentadienyl)zirkoniumdifenyl,
 15 bis(cyklopentadienyl)titan-allyl,
 bis(cyklopentadienyl)zirkoniummetylmeksid,
 bis(cyklopentadienyl)zirkoniummetylklorid,
 bis(pentametylcyklopentadienyl)zirkoniumdimetyl,
 bis(pentametylcyklopentadienyl)titandimetyl,
 20 bis(indenyl)zirkoniumdimetyl,
 indenylfluorenylzirkoniumdimetyl,
 bis(indenyl)zirkoniummetyl(2-(dimetylamino)benzyl),
 bis(indenyl)zirkonium metyltrimetylsilyl,
 bis(tetrahydroindenyl)zirkonium metyltrimetylsilyl,
 25 bis(pentametylcyklopentadienyl)zirkoniummetylbenzyl,
 bis(pentametylcyklopentadienyl)zirkoniumdibenzyl,
 bis(pentametylcyklopentadienyl)zirkoniummetylmeksid,
 bis(pentametylcyklopentadienyl)zirkoniummetylklorid,
 bis(metyletylcyklopentadienyl)zirkoniumdimetyl,
 30 bis(butylcyklopentadienyl)zirkonium dibenzyl,
 bis(t-butylcyklopentadienyl)zirkoniumdimetyl,
 bis(etyl-tetrametylcyklopentadienyl)zirkoniumdimetyl,
 bis(metylpropylcyklopentadienyl)zirkonium dibenzyl,
 bis(trimetylsilylcyklopentadienyl)zirkonium dibenzyl,
 35 dimetylsilyl-bis(cyklopentadienyl)zirkoniumdimetyl,
 dimetylsilyl-bis(tetrametylcyklopentadienyl)titan-(III) allyl
 dimetylsilyl-bis(t-butylcyklopentadienyl)zirkoniumdiklorid,

- dimetylsilyl-bis(n-butylcyklopentadienyl)zirkoniumdiklorid,
 (metylen-bis(tetrametylcyklopentadienyl)titan(III) 2-(dimetylamino)benzyl,
 (metylen-bis(n-butylcyklopentadienyl)titan(III) 2-(dimetylamino)benzyl,
 dimetylsilyl-bis(indenyl)zirkoniumbenzylklorid,
 5 dimetylsilyl-bis(2-metylindenyl)zirkoniumdimetyl,
 dimetylsilyl-bis(2-metyl-4-fenylindenyl)zirkoniumdimetyl,
 dimetylsilyl-bis(2-metylindenyl)zirkonium-1,4-difenyl-1,3-butadien,
 dimetylsilyl-bis(2-metyl-4-fenylindenyl)zirkonium (II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
 dimetylsilyl-bis(tetrahydroindenyl)zirkonium(II) 1,4-difenyl-1,3-butadien,
 10 dimetylsilyl-bis(fluorenyl)zirkoniummetylklorid,
 dimetylsilyl-bis(tetrahydrofluorenyl)zirkonium bis(trimetylsilyl),
 (isopropyliden)(cyklopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdibenzyl og
 dimetylsilyl(tetrametylcyklopentadienyl)(fluorenyl)zirkonium dimetyl.

- Andre katalysatorer, spesielt katalysatorer inneholdende andre gruppe 4
 15 metaller, vil selvfølgelig være åpenbare for fagfolk på området.

- Kokatalysatorene ifølge foreliggende oppfinnelse kan også anvendes i
 kombinasjon med en tri(hydrokarbyl)aluminiumforbindelse som har fra 1 til 10
 karbonatomer i hver hydrokarbylgruppe, en oligomer eller polymer alumoksan-
 forbindelse, en di(hydrokarbyl)(hydrokarbyloksy)aluminiumsforbindelse som
 20 har fra 1 til 20 karbonatomer i hver hydrokarbyl- eller hydrokarbyloksygruppe
 eller en blanding av de foregående forbindelser, om ønsket. Disse aluminiums-
 forbindelsene er nyttige på grunn av deres gunstige evne til å rense bort
 urenheter så som oksygen, vann og aldehyder fra polymerisasjonsblandingen.

- Egnede di(hydrokarbyl)(hydrokarbyloksy)aluminiumforbindelser svarer til
 25 formelen $T^1_2AlOT^2$ hvor T^1 er C_{3-6} sekundær eller tertiær alkyl, mest foretrukket
 isopropyl, isobutyl eller tert-butyl; og T^2 er en C_{12-30} alkarylrest eller aralkylrest,
 mest foretrukket, 2,6-di(t-butyl)-4-metylfenyl, 2,6-di(t-butyl)-4-metyltolyl, 2,6-di(i-
 butyl)-4-metylfenyl eller 4-(3',5'-ditertiærbutyltolyl)-2,6-ditertiærbutylfenyl.

- Foretrukne aluminiumforbindelser omfatter C_{2-6}
 30 trialkylaluminiumforbindelser, spesielt de hvor alkylgruppene er etyl, propyl,
 isopropyl, n-butyl, isobutyl, pentyl, neopentyl eller isopentyl, dialkyl(aryloksy)-
 aluminiumforbindelser inneholdende fra 1-6 karbonatomer i alkylgruppen og fra
 6 til 18 karbonatomer i arylgruppen (spesielt (3,5-di(t-butyl)-4-metylfenoksy)-
 diisobutylaluminium), metylalumoksan, modifisert metylalumoksan og diiso-
 35 butylalumoksan. Molforholdet aluminiumforbindelse / metallkompleks er

fortrinnsvis fra 1:10,000 til 1000:1, mer foretrukket fra 1:5000 til 100:1, mest foretrukket fra 1:100 til 100:1.

Molforholdet katalysator/kokatalysator som anvendes er fortrinnsvis fra 1:10 til 10:1, mer foretrukket fra 1:5 til 1:1, mest foretrukket fra 1:1,5 til 1:1.

- 5 Blandinger av de aktiverende kokatalysatorene ifølge foreliggende oppfinnelse kan også anvendes om ønsket.

- Egnede addisjonspolymeriserbare monomerer omfatter etylenisk umettede monomerer, acetyleniske forbindelser, konjugerte eller ikke-konjugerte diener, og polyener. Foretrukne monomerer omfatter olefiner, for
10 eksempler alfa-olefiner som har fra 2 til 20 000, fortrinnsvis fra 2 til 20, mer foretrukket fra 2 til 8 karbonatomer og kombinasjoner av to eller flere slike alfa-olefiner. Spesielt egnede alfa-olefiner omfatter for eksempel etylen, propylen, 1-buten, 1-penten, 4-metylpenten-1, 1-heksen, 1-hepten, 1-octen, 1-nonen, 1-decen, 1-undecen, 1-dodecen, 1-tridecen, 1-tetradecen, 1-pentadecen eller
15 kombinasjoner derav, så vel som langkjedede vinylterminerte oligomere eller polymere reaksjonsprodukter dannet under polymerisasjonen og C₁₀₋₃₀ α-olefiner spesifikt tilsatt reaksjonsblandingen for å produsere relativt langkjedede forgreninger i de resulterende polymerene. Alfa-olefinene er fortrinnsvis etylen, propen, 1-buten, 4-metyl-penten-1, 1-heksen, 1-octen og kombinasjoner av
20 etylen og/eller propen med én eller flere slike andre alfa-olefiner. Andre foretrukne monomerer omfatter styren, halogen- eller alkylsubstituerte styreneer, tetrafluoretylen, vinylcyklobuten, 1,4-heksadien, dicyklopentadien, etylden norbornen og 1,7-oktadien. Blandinger av de ovenfor nevnte monomerer kan også anvendes.

- 25 Polymerisasjonen kan vanligvis utføres under forhold som er velkjent i den tidligere teknikk for Ziegler-Natta eller Kaminsky-Sinn type polymerisasjonsreaksjoner. Suspensjons-, løsnings-, oppslæmnings-, gassfase- eller høytrykks-, hvorvidt anvendt posjonsvis eller kontinuerlig, eller andre prosessforhold, kan anvendes om ønsket. Eksempler på slike velkjente
30 polymerisasjonsprosesser er gitt i WO 88/02009, U.S.-patentene 5,084,534, 5,405,922, 4,588,790, 5,032,652, 4,543,399, 4,564,647, 4,522,987 og andre steder. Foretrukket polymerisasjonstemperatur er fra 0-250°C. Foretrukket polymerisasjonstrykk er fra atmosfærisk til 3000 atmosfærer.

- Fordelene ved foreliggende oppfinnelse er imidlertid spesielt merkbare
35 når foreliggende katalysatorsystem blir anvendt ved løsningspolymerisasjons-, mer foretrukket en kontinuerlig løsningspolymerisasjonsprosess, i nærvær av

et alifatisk eller alicyklisk flytende fortynningsmiddel. Med betegnelsen "kontinuerlig polymerisasjon" menes at i hvert fall produktene av polymerisasjonen kontinuerlig fjernes fra reaksjonsblandingen, så som for eksempel ved devolatilisering av en andel av reaksjonsblandingen.

- 5 Fortrinnsvis tilsettes også én eller flere reaktanter kontinuerlig i polymerisasjonsblandingen under polymerisasjonen. Eksempler på egnede alifatiske eller alicykliske flytende fortynningsmidler omfatter lineære og forgrenede hydrokarboner så som isobutan, butan, pentan, heksan, heptan, oktan og blandinger derav; alicykliske hydrokarboner så som cykloheksan, 10 cykloheptan, metylcykloheksan, metylcykloheptan og blandinger derav; og perfluorinerte hydrokarboner så som perfluorinerte C₄₋₁₀ alkaner og lignende.
- Egnede fortynningsmidler omfatter også aromatiske hydrokarboner (spesielt for anvendelse med aromatiske α -olefiner så som styren eller ring alkyl-substituerte styrener) omfattende toluen, etylbenzen eller xylen, så vel som 15 flytende olefiner (som kan fungere som monomerer eller komonomerer) omfattende etylen, propylen, butadien, cyklopenten, 1-heksen, 3-metyl-1-penten, 4-metyl-1-penten, 1,4-heksadien, 1-octen, 1-decen, styren, divinylbenzen, allylbenzen, vinyltoluen (omfattende alle isomerer alene eller i blanding) og lignende. Blandinger av de foregående er også egnet.
- 20 I de fleste polymerisasjonsreaksjoner er det anvendte molforholdet katalysator: polymeriserbare forbindelser fra 10^{-12} :1 til 10^{-1} :1, mer foretrukket fra 10^{-12} :1 til 10^{-5} :1.

- Katalysatorsystemet ifølge foreliggende oppfinnelse kan også anvendes i kombinasjon med minst én ytterligere homogen eller heterogen 25 polymerisasjonskatalysator i separate reaktorer som er forbundet i serie eller i parallell for å fremstille polymere blandinger med de ønskede egenskaper. Et eksempel på en slik fremgangsmåte er beskrevet i WO 94/00500, ekvivalent med U. S. Serial Number 07/904,770. En mer spesifikk prosess er beskrevet i den samtidige søknad U. S. Serial Number 08/10958, innlevert 29. januar, 30 1993.

- Molekylvektkontroll-midler kan anvendes i kombinasjon med foreliggende kokatalysatorer. Eksempler på slike molekylvektkontroll-midler omfatter hydrogen, trialkyl-aluminiumforbindelser eller andre kjente kjedeoverføringsmidler. En spesiell fordel med anvendelse av foreliggende 35 kokatalysatorer er deres evne (avhengig av reaksjonsforholdene) til å produsere α -olefine homopolymere og kopolymere med smal

molekylvektfordeling med en sterkt forbedret katalysatorvirkning. Foretrukne polymerer har en Mw/Mn-verdi som er mindre enn 2,5, mer foretrukket mindre enn 2,3. Slike polymere produkter med smal molekylvektfordeling er sterkt ønskede på grunn av forbedret strekkfasthet.

- 5 Det er underforstått at foreliggende oppfinnelse kan praktiseres uten komponenter som ikke er spesifikt beskrevet. Dersom ikke annet er angitt er alle deler og prosenter på grunnlag av vekt.

Eksempel 1

- 10 **Fremstilling av di(oktadecyl)metylammonium tetrakis(pentafluor-fenyl)borat ((C₁₈H₃₇)₂N(Me)H⁺ B(C₆F₅)₄⁻)**

di(oktadecyl)metylammoniumklorid ((C₁₈H₃₇)₂NMeH⁺ Cl⁻)

0,50 g dioctydecylmetylamin ((C₁₈H₃₇)₂N(Me)) (Aldrich Chemical) ble oppløst i ~50 ml heksan. HCl i Et₂O (1M, Aldrich, 1,17 ml) ble tilsatt med sprøyte, hvilket resulterte i umiddelbar dannelse av et hvitt presipitat.

- 15 Blandingen ble omrørt i flere timer og deretter filtrert gjennom en fritte med middels porøsitet (10-15 µm). Det faste stoffet som forble på fritten ble vasket med ytterligere heksan og deretter tørret på fritten og til slutt under vakuum. Det ble oppnådd omtrent 0,56 g produkt som et hvitt, fast stoff.

Fremstilling A)

- 20 I tørrboksen ble 0,50 g LiB(C₆F₅)₄ og 0,38 g (C₁₈H₃₇)₂N(Me)H⁺Cl⁻ blandet som fast stoff i et lite glass. Glasset ble fjernet fra tørrboksen og 30 ml destillert vann ble tilsatt. LiB(C₆F₅)₄-et så ut til å løse seg opp, men amin-hydrokloridet fløt opp i væsken. Blandingen ble plassert på en mekanisk ristmaskin i en time. Under denne tiden forsvant amin-hydrokloridet langsomt og ble erstattet
- 25 av et klebrig hvitt presipitat som festet seg på veggene i glasset. Mot slutten av timen ble 20 ml toluen tilsatt og blandingen plassert på ristmaskinen igjen i 10 minutter. Blandingen ble deretter hellet i en skilletrakt og 20 ml mettet, vandig natriumkarbonat ble tilsatt. Sjøktene ble separert og det vandige sjiktet kassert.

Det organiske sjiktet ble vasket med 20 ml H_2O , tørret over MgSO_4 og filtrert inn i et lite Schlenkrør. De volatile materialene ble deretter fjernet under vakuum, hvilket etterlot en lysebrun viskøs olje. Schlenkrøret ble plassert i tørrboksen og oljen oppløst i cykloheksan. Denne løsningen ble gjort opptil 10 ml ved anvendelse av en volumetrisk kolbe. Ved å veie Schlenkrøret før og etter fjerning av produktet med cykloheksan, ble produktets vekt bestemt å være 0,80 g. Med antagelsen om en molekylvekt på 1216,08 g/mol for $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}(\text{Me})\text{H}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ løsningens konsentrasjon ble beregnet til 0,066 M, 10,3 vektprosent.

10 Fremstilling B)

I tørrboksen ble 0,50 g $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ og 0,42 g $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}(\text{Me})\text{H}^+\text{Cl}^-$ oppslemmet i 25 ml toluen i en liten flaske. Flasken ble fjernet fra tørrboksen og 20 ml destillert vann ble tilsatt. Flasken ble plassert på en ristmaskin og grundig omrørt i én time. Mot slutten av denne perioden ble 20 ml mettet vandig natriumkarbonat tilsatt og blandingen overført til en til en skilletrakt. Sjiktene ble separert og det vandige laget kassert. Det organiske sjiktet ble vasket med 20 ml mettet Na_2CO_3 etterfulgt av 20 ml H_2O , tørret over MgSO_4 og filtrert. De volatile materialene ble deretter fjernet under vakuum, hvilket etterlot 0,71 g av en lysebrun olje. Kolben ble plassert i tørrboksen og oljen ble oppløst i 10 ml blandede alkaner (Isopar™ E, tilgjengelig fra Exxon Chemicals Inc.) hvilket ga en løsningskonsentrasjon på 0,0075 M, 9,0 vektprosent, som deretter ble videre fortynnet for å oppnå en endelig løsningskonsentrasjon på 0,0075 M.

Fremstilling C)

I tørrboksen ble 0,50 g $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ og 0,42 g $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}(\text{Me})\text{H}^+\text{Cl}^-$ oppslemmet i 20 ml cykloheksan. Blanding ble oppvarmet til tilbakeløp i 1,5 time. Rett etter at oppvarmingen var begynt ble løsningen klar. Mot slutten av tilbakeløpstiden ble blandingen avkjølt til romtemperatur og filtrert gjennom en frittet trakt med middels porøsitet (10-15 mm) ved anvendelse av diatoméjord filterhjelp (Celite™). Løsningen ble overført til en 114 grams flaske og fjernet fra tørrboksen, raskt skyllet med nitrogen, og deretter tilbakeført til tørrboksen.

En alikvot ble fjernet og konsentrasjonen målt ved gravimetrisk analyse; en verdi på 0,022 M, 3,4 vektprosent, ble oppnådd for løsnings konsentrasjon.

Polymerisasjoner

- En 3,8 liters omrørt reaktor ble fylt med Isopar™ E oppløsningsmiddel, 1-octen og 5 mMol hydrogen. Reaktoren ble oppvarmet til 130°C og mettet med etylen til 3,1 MPa. Katalysatorpreparatet ble fremstilt i en tørrboks ved å sprøyte sammen 2,5 mMol (t-butylamido)dimetyl(η^5 -tetrametylcyklopentadienyl)titan (η^4 -1,3-pentadien) katalysator, di(oktadecyl)metylammonium tetrakis(pentafluorofenyl)borat cokatalysator (fremstilt ved en av de foregående fremstillingene A), B) eller C) og eventuelt en tredje komponent (triisobutylaluminium modifisert metylalumoksan (MMAO), triisobutylaluminium (TIBA) eller (2,6-di(t-butyl)-4-metylfenoksy)di(i-butyl)aluminium (DIBAL-BOT)). Denne blandingen ble deretter overført med sprøyte til en tilsetningsventil og injisert i reaktoren over omtrent 4 minutter. Polymerisasjonen fikk forløpe i 10 minutter mens etylen ble tilført etter behov for å opprettholde et trykk på 3,1 MPa. Den polymere løsningen ble enten overført fra reaktoren i en glasskjele fulgt av grundig tørring ved anvendelse av en vakuumovn, eller kassert. I de tilfellene hvor polymeren ble isolert og tørret ble katalysatoreffektiviteten beregnet på grunnlag av kilogram polymer pr. gram titan. I tilfeller hvor polymeren ble ikke tatt vare på, ble effektiviteten beregnet på grunnlag av antall kilogram etylen konsumert under reaksjonen pr. gram titan. Detaljer ved polymerisasjonene er vist i Tabell 1.

Tabell 1

For-søk	Kokatalysator (μ mol)	3-dje komponent (μ mol)	opløsning smiddel (g)	Octen (g)	Eff. (Kg C ₂ H ₄ /gTi)		
1	A	2,5	MMAO	25	1426	138	0,8
2	A	3,75	"	"	1423	132	1,0
3	A	3,15	"	"	1415	138	0,9
4	A	5,0	"	"	1410	136	1,0
5	A	1,5	"	"	1433	137	0,5
6	A	3,75	non	0	1432	130	0,5
7	A	"	MMAO	25	1462	137	0,6
8	A	"	TIBA	"	1459	133	0,7
9	A	"	DIBAL-BOT	"	1470	130	0,9
10	B	"	"	50	1427	139	1,5
11	C	"	"	"	1420	140	0,9

Eksempel 2**Fremstilling av bis(hydrogenert-talgalkyl)metylammonium****tetrakis(pentafluorfenyl)borat ((C₁₈₋₂₂H₃₇₋₄₅)₂N⁺(Me)HB⁻(C₆F₅)₄)**

5 Det syntetiske trinnet i eksempel 1, fremstilling C ble i hovedsak gjentatt bortsett fra at ammoniumsaltet ble fremstilt fra bis(hydrogenert-talgalkyl)metylamin (et trialkylamin inneholdende en blanding av C₁₈₋₂₂ alkylgrupper avledet fra talg, tilgjengelig fra Witco Corporation eller Akzo Nobel).

10 Fremstilling A

Bis(hydrogenert-talgalkyl)metylamin (KEMAMINE[®] T-9701 oppnådd fra Witco Corporation; molekylvekten til dette aminet ble beregnet til 513,8 fra den "Totale aminverdi" rapportert av leverandøren) (5,65 g, 11,0 mmol) ble oppløst i 50 ml heksan. HCl i eter (1 M, 13,75 ml) ble tilsatt med sprøyte, hvilket

15 resulterte i et hvitt presipitat. Blandingen ble omrørt i 30 minutter, og deretter filtrert ved anvendelse av en glassfritte med en porestørrelse på 10-5 µm. Det gjenværende faste stoffet ble vasket med heksan og tørret under vakuum.

I tørrboksen ble 1,20 g av det amine HCl-saltet oppnådd ovenfor (2,18 mmol) og 1,57 g LiB(C₆F₅)₄ (2,29 mmol) blandet i heksan og omrørt i 2 timer

20 ved 25°C. Mot slutten av denne perioden ble cycloheksan tilsatt (10-15 ml) og løsningen ble filtrert ved anvendelse av en glassfritte med en porestørrelse på 10-15 µm og toppet med en diatoméjord filterhjelp (Celite[™]). Konsentrasjonen til denne løsningen ble målt gravimetrisk til 6,3 vektprosent.

Fremstilling B

25 Bis(hydrogenert-talgalkyl)metylamin (ARMEEN[®] M2HT oppnådd fra Akzo Nobel; molekylvekten til dette aminet ble på analysesertifikatet gitt av leverandøren oppgitt å være 521,1) (5,00 g, 9,6 mmol) ble oppløst i 50 ml heksan. HCl i eter (1 M, 10,1 ml) ble tilført med sprøyte, hvilket ga et hvitt presipitat. Blandingen ble oppvirket for hånd i 10 minutter, og deretter filtrert

30 ved anvendelse av en glassfritte med en porestørrelse på 10-15 µm. Det

gjenværende hvite faste stoffet ble vasket med heksan og tørret under vakuum.

I tørrboksen ble 2,00 g av det amine HCl-saltet oppnådd ovenfor (3,59 mmol) og 2,58 g $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (3,77 mmol) blandet som fast stoff. Cykloheksan (30 ml) ble tilsatt og blandingen ble omrørt i 2 timer. Mot slutten av denne perioden ble blandingen filtrert ved anvendelse av en glassfritte med en porestørrelse på 10-15 μm toppet med Celite™ filterhjelp), hvilket ga en klar, lysebrun løsning. Konsentrasjonen til denne løsningen ble målt gravimetrisk til 10,3 vektprosent.

10 **Fremstilling C (*in situ* generering of hydroklorid-salt)**

Bis(hydrogenert-talgalkyl)metylamin (ARMEEN® M2HT, 1,0 g, 1,92 mmol) ble oppløst i 25 ml metylcykloheksan. Vandig HCl (1 M, 1,92 ml) ble tilført med sprøyte. Blandingens ble omrørt i 30 minutter og deretter ble det tilsatt en løsning av $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (1,32 g, 1,92 mmol) oppløst i 20 ml vann.

- 15 Blandingens ble omrørt i nye 30 minutter. Den ble deretter hellet i en skilletrakt og 50 ml mettet vandig NaCl ble tilsatt. Sjøktene ble separert og det vandige laget kassert. Det organiske sjiktet ble tørret over MgSO_4 natten over. Blandingens ble deretter filtrert ved anvendelse av en glassfritte med en porestørrelse på 10-15 μm , hvilket ga en klar lysebrun løsning. Løsningen ble overført til en flaske, grundig skyllet med nitrogen og plassert i tørrboksen. Konsentrasjonen til denne løsningen ble målt gravimetrisk til 17,5 vektprosent.

Fremstilling D: Storskala

Metylcykloheksan (1200 ml) ble plassert i en 2L sylindrisk kolbe. Under omrøring ble bis(hydrogenert-talgalkyl)metylamin (ARMEEN® M2HT, 104 g, gjort til granulær form) tilsatt kolben og omrørt inntil det var fullstendig oppløst. Vandig HCl (1M, 200 ml) ble tilsatt kolben og blandingens ble omrørt i 30 minutter. Et hvitt presipitat ble dannet umiddelbart. Mot slutten av denne perioden ble $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 \cdot \text{Et}_2\text{O} \cdot 3 \text{ LiCl}$ (MW = 887,3; 177,4 g) tilsatt kolben. Løsningen begynte å bli melkehvit. Kolben ble utstyrt med en 15 cm Vigreux kolonne med et destilleringsapparat i toppen og blandingens ble oppvarmet (140 °C utvendig veggtemperatur). En blanding av eter og metylcykloheksan ble

- 25
30

destillert fra kolben. Tofaseløsningen var nå bare litt uklar. Blandingen ble avkjølt til romtemperatur og innholdet ble plassert i en 4 L skilletrakt. Det vandige sjiktet ble fjernet og kassert og det organiske sjiktet ble vasket to ganger med H_2O og de vandige sjiktene igjen kassert. Produktløsningen ble

5 inndelt i to like porsjoner for evaluering av to bearbeidingsprosedyrer. Disse H_2O mettede metylcykloheksan-løsningene ble målt å inneholde 0,48 vektprosent dietyleter (Et_2O).

Bearbeidingsprosedyre b 13X Molekylsikt-teknikk

Løsningen (600 ml) ble overført til en 1 L kolbe, grundig skyllet med

10 nitrogen og overført til tørrboksen. Løsningen ble sendt gjennom en kolonne (2,5 cm i diameter, 15 cm høy) inneholdende 13X molekylsikter. Dette reduserte nivået av Et_2O fra 0,48 vektprosent til 0,28 vektprosent. Materialet ble deretter omrørt over nye 13X sikter (20 g) i fire timer. Et_2O -nivået ble deretter målt til 0,19 vektprosent. Blandingen ble deretter omrørt natten over,

15 hvilket resulterte i en ytterligere reduksjon i Et_2O nivå til omtrent 40 ppm. Blandingen ble filtrert ved anvendelse av en trakt utstyrt med en glassfritte med en porestørrelse på 10-15 μm , hvilket ga en klar løsning (molekylsiktene ble rensert med ytterligere tørr metylcykloheksan). Konsentrasjonen ble målt ved gravimetrisk analyse, hvilket ga en verdi på 16,7 vektprosent.

20 *Bearbeidingsprosedyre b Vakuum-teknikk*

Løsningen (600 ml) ble overført til en 1 L kolbe og 35 g $MgSO_4$ ble tilsatt. Blandingen ble omrørt i 5 minutter, og deretter filtrert gjennom en trakt utstyrt med en glassfritte med en porestørrelse på 10-15 μm og inn i en andre 1 L kolbe. Den klare løsningen ble skyllet grundig med N_2 og overført til

25 tørrboksen. De volatile materialene ble fjernet under vakuum, hvilket etterlot en klar, lysegul olje. Denne oljen ble reoppløst i tørr, deoksygenert metylcykloheksan og konsentrasjonen ble målt ved gravimetrisk analyse (23,5 vektprosent). Analyse med GC indikerte at løsningen inneholdt <20 ppm Et_2O .

Polymerisasjon

Polymerisasjonsforholdene i Eksempel 1 ble i hovedsak gjentatt ved anvendelse av de ovennevnte talg-amin-saltderivater som aktivatorer og forskjellige overgangsmetallkomplekser som katalysatorer. Resultatene er inneholdt i Tabell 2.

Tabell 2

For- søk	Katalys *t (μmol)	Kocat. Prep (μmol)	3 rd Komponent (μmol)	Oppløsn ingsmid del (g)	Octen (g)	Effektivitet (Kg C ₂ H ₄ /g Ti)
12	A (1,5)	A (2,25)	DIBAL-BOT (15)	1461	135	1,35
13	A (1,5)	B (2,25)	DIBAL-BOT (15)	1461	137	1,35
14	A (1,5)	C (2,25)	DIBAL-BOT (15)	1453	139	1,90
15	B (0,5)	C (0,75)	DIBAL-BOT (5)	1444	137	3,29
16	A (0,5)	C (0,75)	DIBAL-BOT (5)	1462	140	4,02
17	B (0,5)	C (0,75)	DIBAL-BOT (5)	1456	137	2,51
18	C (0,5)	C (0,75)	DIBAL-BOT (5)	1450	138	2,77

* A = (t-butylamido)dimetyl(η^5 -tetrametylcyklopentadienyl)titan (η^4 -1,3-pentadien)

B = (isopropylamido)(dimetyl)(η^5 -2,3,4,6-tetrametylindenyl)titan-dimetyl

C = (t-butylamido)(dimetyl)(η^5 -2,3,4,6-tetrametylindenyl)titan-dimetyl

Eksempel 3

Fremstilling av di(hydrogenert talgalkyl)metylammonium metyl)tris-(pentafluorfenyl)fenylborat ((C₁₈₋₂₂H₃₇₋₄₅)₂N(Me)H⁺ B(C₆H₅)(C₆F₅)₃)

- 15 De syntetiske trinnene i eksempel 2 ble hovedsakelig gjentatt bortsett fra at boratsaltet var litiumsalt av metyltris(pentafluorfenyl)borat.

Polymerisasjoner

En 3,8 liters omrørt reaktor ble fylt med 1440 ml Isopar™ E oppløsningsmiddel, 126 g 1-octen og hydrogen (omtrent 25 ml ved 0,24

- Δ MPa). Reaktoren ble oppvarmet til 130°C og mettet med etylen til 3,1 MPa. Katalysatorpreparatet ble fremstilt i en tørrboks ved å blande sammen (t-butylamido)dimetyl(η^5 -tetrametylcyklopentadienyl)titan (η^4 -1,3-pentadien) katalysator, di(hydrogenertalgalkyl)metylammonium)tris(pentafluorfenyl)fenyl-
 5 borat og (triisobutylaluminium modifisert metylalumoksan (MMAO), hvilket ga atomforhold B/Ti på 1,5/1 og Al/Ti på 10/1. Denne blandingen ble deretter overført til en tilsetningsventil og injisert i reaktoren. Polymerisasjonen fikk forløpe i 10 minutter mens etylen ble tilsatt etter behov for å opprettholde et trykk på 3,1 MPa. Den polymere løsningen ble overført fra reaktoren til en
 10 glasskjele og tørret i en vakuumovn ved 120 °C i omtrent 16 timer. Effektiviteten var 0,6 (Kg polymer/ g Ti-metall).

Eksempel 4

Fremstilling av di(docosyl)metylammonium tetrakis(pentafluorfenyl)borat
(C₂₂H₄₅)₂(CH₃)NH B(C₆F₅)₄

- 15 (C₂₂H₄₅)₂(CH₃)NH B(C₆F₅)₄ (ARMEEN® M2HE levert av Akzo Nobel) (3,87 g, 5,97 mmol) ble oppløst i 40 ml heksan. Vandig HCl (1 M, 5,97 ml) ble tilført med sprøyte, hvilket resulterte i dannelsen av et hvitt presipitat. Blandingene ble plassert på en mekanisk ristmaskin og ristet kraftig i 30 minutter, og deretter ble LiB(C₆F₅)₄ (4,30 g, 6,27 mmol) i en blanding av 30 ml
 20 vann og 20 ml heksan tilsatt. Blandingene ble ristet i ytterligere 30 minutter. Den ble deretter helle i en skilletrakt og det vandige sjiktet ble fjernet. Det organiske sjiktet ble vasket to ganger med 30 ml mettet vandig NaCl etterfulgt av to vannvaskinger. Det organiske sjiktet ble tørret over MgSO₄. Blandingene ble deretter filtrert gjennom en glassfritte (10-15 μ m), hvilket ga en klar
 25 lysebrun løsning. Løsningen ble overført til en flaske, grundig skyllet med nitrogen og plassert i tørrboksen. Heksanet ble fjernet under vakuum, hvilket ga en fast stoff-rest. Disse restene ble utgitt med 10 ml pentan, hvilket ga et lysebrunt fast stoff. Dette faste stoffet ble re-oppløst i 35 - 40 ml Isopar E og konsentrasjonen til denne løsningen ble målt gravimetrisk til 18,0 vektprosent.

Polymerisasjon

- Tilnærmet gjentakelse av polymerisasjonsforholdene i Eksempel 1 ved anvendelse av 1444 g blandede alkaner oppløsningsmiddel, 124 g 1-octen komonomer, 1,0 μmol (t-butylamido)dimetyl (η^5 -tetrametylcyklopentadienyl)-
- 5 titan (η^4 -1,3-pentadien) katalysator, 1,0 μmol di(docosyl)metylammonium tetrakis(pentafluor-fenyl)borat kokatalysator og 10 μmole metylalumoksan-
renser resulterte i dannelse av etylen/1-octen-kopolymer med en effektivitet på 3,2 Kg polymer/ g Ti.

PATENTKRAV

1. Katalysatoraktivator,

karakterisert ved at den omfatter et kation som er en Bronsted-syre som kan avgi et proton og et inert, kompatibelt, ikke-koordinerende anion, og

5 ved at den har en oppløselighet ved 25°C i heksan, cykloheksan eller metylcykloheksan som er minst 5 vektprosent.

2. Katalysatoraktivator ifølge krav 1,

karakterisert ved at den er representert ved følgende generelle formel: $[L^+-H]^+A^-$, hvor:

10 L^+ er en nitrogen-, svovel- eller fosforinnholdende Lewisbase; og A^- er et ikke-koordinerende anion.

3. Katalysatoraktivator ifølge krav 2,

karakterisert ved at det ikke-koordinerende anion er tetrakis(pentafluorfenyl)borat.

15 4. Katalysatoraktivator ifølge krav 2,

karakterisert ved at Lewisbasen omfatter fra 1 til 3 C_{10-40} alkylgrupper med fra 12 til 100 karbonatomer totalt.

5. Katalysatoraktivator ifølge krav 2,

20 karakterisert ved at Lewisbasen omfatter 2 C_{10-40} alkylgrupper og fra 21 til 90 karbonatomer totalt.

6. Katalysatoraktivator ifølge krav 1,

karakterisert ved at den er di(oktadecyl)metylammonium tetrakis(pentafluorfenyl)borat eller di(hydrogenert-talgalkyl)metylammonium tetrakis(pentafluorfenyl)borat.

7. Katalysatorsystem for polymerisasjon av α -olefiner,

karakterisert ved at det omfatter et gruppe 4 metallkompleks og en katalysatoraktivator ifølge hvilket som helst av kravene 1-6.

8. Polymerisasjonsprosess,

5 karakterisert ved at den omfatter å bringe én eller flere α -olefiner, under polymerisasjonsforhold, i kontakt med katalysatorsystemet ifølge krav 7.

9. Prosess ifølge krav 8,

karakterisert ved at det er en løsningspolymerisasjon.

10. Polymerisasjonsprosess ifølge krav 9,

10 karakterisert ved at den er en kontinuerlig løsningspolymerisasjon.