



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 31 791 T2 2006.06.22

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 960 142 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 31 791.2

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US98/02246

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 906 167.6

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 98/034964

(86) PCT-Anmeldetag: 05.02.1998

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 13.08.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 01.12.1999

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 05.10.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 22.06.2006

(51) Int Cl.⁸: C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/68 (2006.01)

C07F 9/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

798412 07.02.1997 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

MURPHY, John, Vincent, Cupertino, US; TURNER,
W., Howard, Cupertino, US

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(54) Bezeichnung: ÜBERGANGSMETALLVERBINDUNGEN DER GRUPPE 5

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

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

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Diese Erfindung betrifft organometallische Verbindungen, die einen polyanionischen Hilfsliganden der Gruppe 15 umfassen, der kovalent an ein Gruppe 5-Metallzentrum gebunden ist, insbesondere jene, die zur Katalyse der Olefinpolymerisation geeignet sind.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Koordinationspolymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren ist wohl bekannt und hat zu großem Aufschwung von thermoplastischen Materialzusammensetzungen aus Olefinen geführt, wie Polyethylen, Polypropylen und Ethylen-Propylen-Kautschuk. Frühe Pioniere verwendeten die frühen Übergangsmetallverbindungen, insbesondere jene der Gruppe 4-Metalle, mit solchen Aktivatoren wie Aluminiumalkylverbindungen. Spätere Entwicklungen erweiterten diese Arbeiten auf raumerfüllenden Hilfsliganden enthaltende (z. B. η^5 -Cyclopentadienyl)-Übergangsmetallverbindungen ("Metallocene") mit Aktivatoren wie Alkylalumoxanen. Repräsentative Arbeiten, die Effekte von substituierten Mono- und Bis-Metallocenverbindungen auf das Molekulargewicht des Polymers ansprechen, sind in EP-A-0 129 368 und ihrer entsprechenden US-A-5 324 800 beschrieben. Heteroatomhaltige Monocyclopentadienyl-Metallocenverbindungen sind in US-A-5 057 475 beschrieben, und siliciumverbrückte Biscyclopentadienyl-Metallocenkatalysatoren sind in US-A-5 017 714 beschrieben. Neuere Entwicklungen haben die Wirksamkeit ionischer Katalysatoren gezeigt, die aus aktivierten Metallocenkationen zusammengesetzt sind, die durch verträgliche nicht-koordinierende Anionen stabilisiert sind, siehe beispielsweise US-A-5 278 119 und US-A-5 384 299 und WO-A-92/00333.

[0003] Übergangsmetall-Polymerisationskatalysatorsysteme von Metallen der Gruppe 5 bis 10, bei denen das aktive Übergangsmetallzentrum in einem hohen Oxidationszustand ist und durch polyanionische Hilfsliganden mit niedriger Koordinationszahl stabilisiert sind, sind in US-A-5 502 124 und seinem abgeteilten Patent US-A-5 504 049 beschrieben. Geeignete polyanionische Hilfsliganden mit niedriger Koordinationszahl schließen sowohl raumerfüllende Imide als auch Carbolide ein. Diese werden als allein oder in Kombination mit konventionellen monoanionischen Hilfsliganden geeignet beschrieben, wie Cyclopentadienylderivaten. Beispiele 2 und 8 illustrieren Gruppe 5-Metallkatalysatorverbindungen, die (Cyclopentadienyl)vanadium(p-tolylimido)dichlorid beziehungsweise (Cyclopentadienyl)niob(2,6-diisopropyl-phenylimido)dimethyl umfassen. Olefinpolymerisationskatalysatoren aus Gruppe 5 oder 6-Metallimidokomplexen sind auch in EP-A-0 641 804 beschrieben. Die Gruppe 5-Metallkomplexe schließen einen Imidoliganden und eine monoanionische organische Gruppe ein, die einen Cyclopentadienylkern enthält. Beispiel 1 illustriert die Herstellung von (Cyclopentadienyl)vanadium(p-tolylimido)dichlorid und die Tabellen auf Seiten 7 bis 9 illustrieren Polymerisation unter Verwendung desselben. Auf diese Dokumente wird für die Zwecke der US-Patentpraxis Bezug genommen.

[0004] Effektive Olefinpolymerisationskatalysatoren auf Basis von Vanadiumalkylkomplexen, bei denen das Metallzentrum in seinem höchsten Oxidationszustand stabilisiert ist, sind schwer zu fassen, da es keine gut etablierten Verfahren zur Synthese derartiger Verbindungen gibt. Schwierigkeiten, die mit der Synthese von Vanadiumalkylen verbunden sind, bei denen das Metallzentrum in seinem höchsten Oxidationszustand stabilisiert ist, sind gut dokumentiert. Siehe beispielsweise J. Buijink, J. Organomet. Chem. 1995, 497, 161–170, D. D. Devore, J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 7408–7416 und andere Druckschriften, die Fachleuten wohl bekannt sind.

[0005] EP-A-532 098 offenbaren Imidoarylvanadiumkomplexe, die drei Halogene als einwertige Liganden umfassen (von denen einer durch eine Aminogruppe ersetzt werden kann), in Kombination mit einer organometallischen Verbindung als Olefinpolymerisationskatalysatorzusammensetzung.

[0006] WO-A-94/14854 offenbart Imidoarylvanadiumkomplexe, die zwei Halogene und eine Aminogruppe als einwertige Liganden umfassen, in Kombination mit einer organometallischen Verbindung als Olefinpolymerisationskatalysatorzusammensetzung.

[0007] Es wäre daher erwünscht, Vanadiumalkylkomplexe zu liefern, in denen das Vanadiummetallzentrum in seinem höchsten Oxidationszustand durch (a) einen polyanionischen Liganden mit niedriger Koordinationszahl und (b) geeignete weitere Hilfsliganden stabilisiert ist.

Offenbarung der Erfindung

[0008] Diese Erfindung betrifft eine Olefinpolymerisationskatalysatorzusammensetzung, die das Reaktionsprodukt von 1) einer Gruppe 5-Metallverbindung, die einen polyanionischen Gruppe 15-Element-Hilfsliganden und drei ein- oder mehrzähnige einwertige Liganden umfasst, die Gruppe 14-16-Elemente an das Gruppe 5-Metall gebunden umfassen, jedoch unter Ausschluss von Cyclopentadienylliganden, und 2) Katalysatoraktivatorverbindung umfasst, wobei die Katalysatoraktivatorverbindung eine ionisierende nicht-koordinierende Anionvorläuferverbindung ist, wobei die einwertigen Liganden einen Liganden, der Gruppe 15-16-Element umfasst, und zwei Liganden umfassen, die Gruppe 14-Elemente umfassen, wobei die Elemente an das Gruppe 5-Metall gebunden sind.

[0009] Die Erfindung schließt ein Polymerisationsverfahren ein, das dadurch gekennzeichnet ist, dass ein oder mehrere Monomere, die durch Koordinations- oder carbokationische Polymerisation polymerisierbar sind, unter geeigneten Polymerisationsbedingungen mit diesen Katalysatorzusammensetzungen kontaktiert werden.

Bester Modus und Beispiele der Erfindung

[0010] Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Gruppe 5-Metallverbindungen können generisch durch die folgenden Symbole wiedergegeben werden:

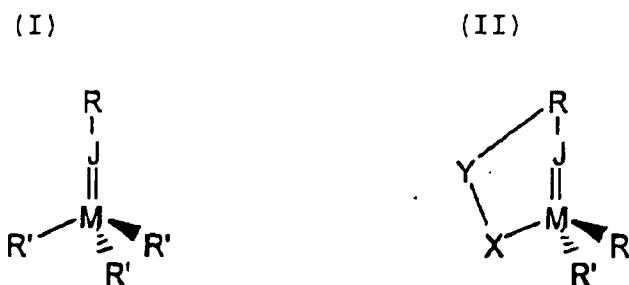


und



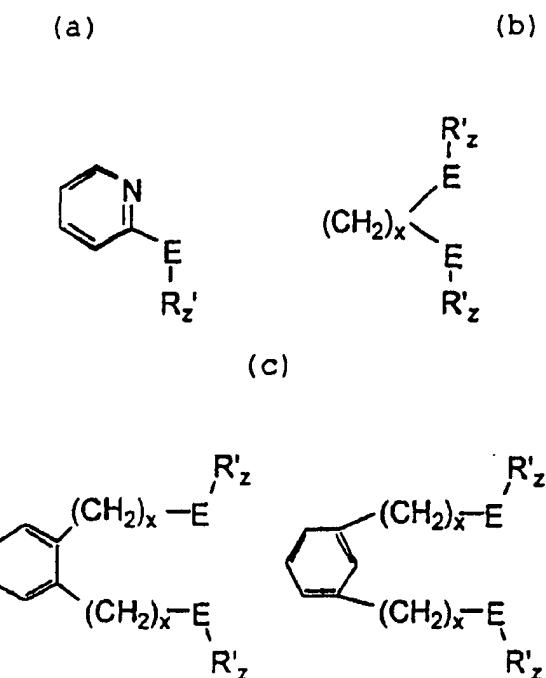
wobei M ein Gruppe 5 Metall ist; J ein Gruppe 15-Heteroatomligand ist, der kovalent an M gebunden ist; R eine substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Kohlenwasserstoff- oder Organometalloidgruppe ist, die kovalent an J gebunden ist, vorzugsweise substituiertes oder unsubstituiertes Aryl oder alicyclisches Kohlenwasserstoff; jedes R' unabhängig ein einfacher negativer Ligand ist, z. B. substituierte oder unsubstituierte Aryl-, substituierte oder unsubstituierte lineare oder cyclische Kohlenwasserstoff-, Silyl-, Hydrid- oder substituierte oder unsubstituierte Organometalloidgruppe ist, wobei zudem beliebige zwei R' unter Bildung eines Metallocyclus verbunden sein können; X ein einwertiger ein- oder mehrzähniger Hilfsligand ist, der mindestens ein Gruppe 14-16-Element umfasst, das kovalent an M gebunden ist; und Y eine optionale kovalente Brückengruppe ist, die R und X verbindet, die mindestens ein Gruppe 14-16-Element umfasst, n = 1 ist, wenn X kovalent an R gebunden ist, und n = 0 ist, wenn X nicht kovalent an R gebunden ist. Der Begriff "substituiert" bedeutet, dass ein oder mehrere Wasserstoffatome an der Kohlenwasserstoff-, Aryl- oder Organometalloidgruppe durch einen C₁- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffrest oder jeglichen von einem Arylrest, einem Halogenidrest, einem Phosphidorest, einem Alkoxid- oder Aryloxidrest (vorzugsweise mit einem bis zwanzig Kohlenstoffatomen) oder jeglichen anderen Rest, der eine Lewis-saure oder -basische Funktionalität enthält, ersetzt worden ist.

[0011] Die erfindungsgemäßen Gruppe 5-Metallverbindungen mit einem polyanionischen Hilfsliganden und drei einwertigen ein- oder mehrzähnigen Liganden können durch die folgenden Figuren wiedergegeben werden:



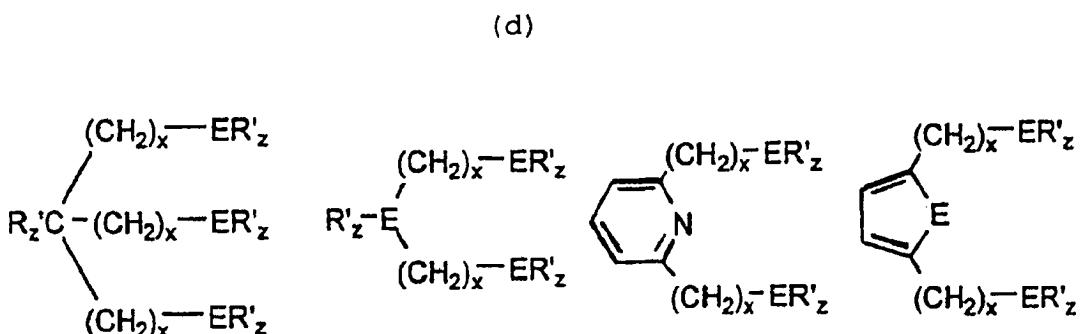
wobei jeder der markierten Substituenten wie oben definiert ist. Geeignete einzähnige Liganden X schließen jene in der Gruppe bestehend aus Aryloxiden oder Alkoxiden [-OR¹], Siloxiden [-OsiR¹₃], Thiolen [-SR¹], Amiden [-NR¹₂] und Phosphiden [-PR¹₂] ein, wobei R¹ jedes beliebige Element der oben für R' definierten Gruppe sein kann. Geeignete mehrzähnige Liganden werden durch die zweizähnigen Carboxylate [-O₂CR¹], Carboxythiolate [-S₂CR¹], Triflate [-O₃SR¹], Acetylacetate [η²-R¹COCR¹COR¹], Amide [η²-R¹NCR¹NR¹], Gruppe 15

oder 16-orthosubstituierte Pyridine (Darstellung (a)), Gruppe 15 oder 16-substituierte Kohlenwasserstoffe (Darstellung (b)), Gruppe 15 oder 16-substituierte Aryle (Darstellung (c)) wiedergegeben:

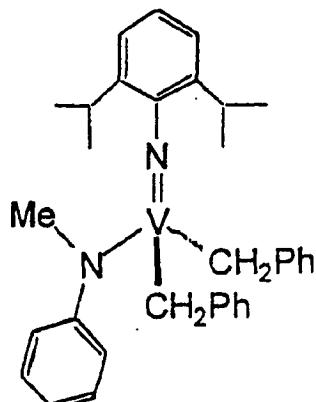
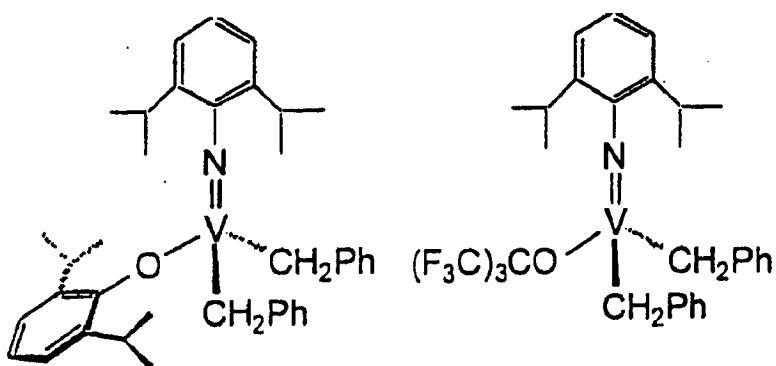


wobei $x = 0$ bis 6 ist, jedes x unabhängig ausgewählt wird und E unabhängig ein Gruppe 15-Element (wobei z in diesem Fall 1 oder 2 sein kann) oder ein Gruppe 16-Element ist (wobei z in diesem Fall 0 oder 1 sein kann).

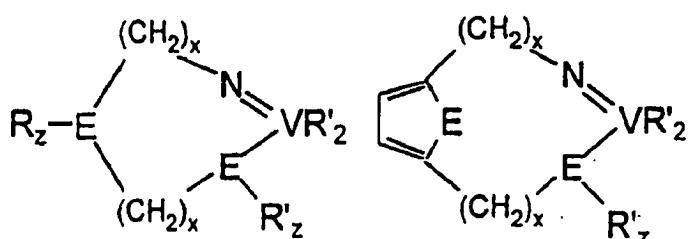
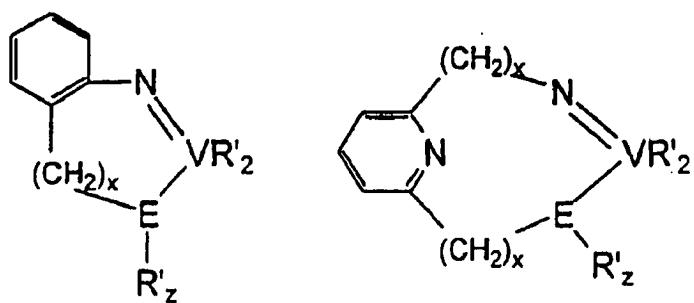
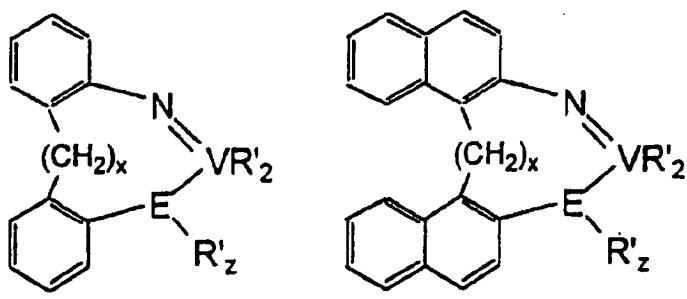
[0012] Außerdem können mehrzähnige Liganden wie in Darstellung (d) gezeigt verwendet werden:



[0013] Zu repräsentativen (1) Verbindungen gehören die Folgenden:



[0014] Zu repräsentativen (2) Verbindungen gehören die Folgenden:



wobei E entweder ein Gruppe 15-Element (in diesen Fall ist $z = 1$) oder ein Gruppe 16-Element (in diesem Fall ist $z = 0$) ist; x , R^1 sind wie oben definiert. Die erfindungsgemäßen Katalysatorverbindungen können in hohen Ausbeuten unter Verwendung der folgenden Techniken hergestellt werden. Die Synthese kann für Vanadium

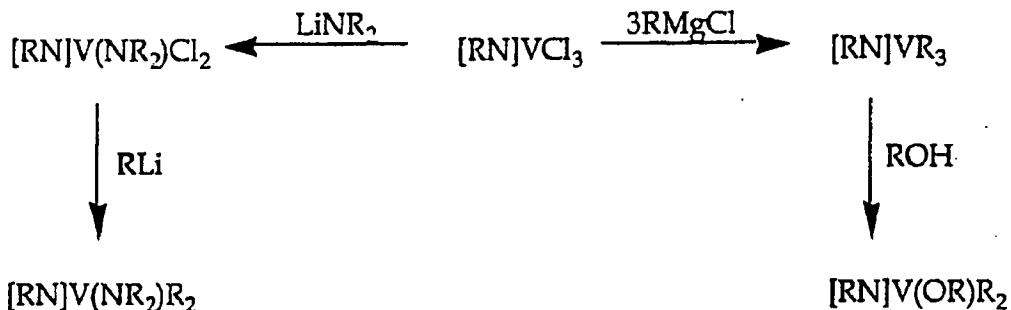
beispielsweise mit einer Reaktion zwischen Vanadinoxyltrichlorid und einem geeigneten organischen Molekül wie einem Isocyanat, einem Amin oder einem Alkalimetallsalz eines Amins beginnen (siehe Schema 1).

Schema 1



[0015] Weitere chemische Modifikationen können durch Ligandenaustauschreaktionen wie Metathese vorgenommen werden. (Siehe Schema 2).

Schema 2



[0016] Die Behandlung eines Arylimidogruppe-(V)-Trialkylkomplexes mit einem Äquivalent eines protischen Reagenzes wie eines Amins oder eines Alkohols führt zu Eliminierung eines Äquivalents Alkan zusammen mit Ligandbildung einer Amidogruppe unter Bildung von erfindungsgemäßen Verbindungen. Alternativ können die erfindungsgemäßen Verbindungen durch anfängliche Substitution eines einzelnen Chloridliganden aus einem Arylimidogruppe-(V)-Metalltrichlorid durch Reaktion mit beispielsweise Alkalimetallsalz eines Alkohols hergestellt werden, die zur Bildung einer Arylimidogruppe-(V)-metall(alkoxy)dichlorid führt. Alkylierung des Arylimidogruppe-(V)-(alkoxy)dichlorids führt zur Bildung der erfindungsgemäßen Verbindungen. Ein früherer Versuch zur Herstellung von Verbindungen dieser Typen beinhaltet direkte Zugabe von Alkylierungsmitteln zu (Tolylimido)vanadium(V)trichlorid. Diese Reaktion führt zur Bildung von (Tolylimido)vanadium(V)(bismethyltrimethylsilyl)chlorid, siehe beispielsweise D. D. Devore, J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 7408–7416. Die oben zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen beschriebenen Verfahren bieten größere Vielseitigkeit und Kontrolle sterischer und elektronischer Variationen um das Metallzentrum herum.

[0017] Die Verwendung von (a) polyanionischem Liganden mit niedriger Koordinationszahl und (b) einem weiteren Hilfsliganden, der dem Vanadiummetallzentrum einsame n-Elektronenpaare zur Verfügung stellen kann (siehe repräsentative Beispiele für Formel (2)) führt zu erhöhter Stabilität, wodurch die Bildung von Vanadiumalkylkomplexen möglich ist, bei denen das Vanadiummetallzentrum in seinem höchsten Oxidationszustand stabilisiert ist. Diese unerwartete Feststellung wird erhärtet durch (1) die geringe Menge an Vanadiumalkylkomplexen, in denen das Vanadiummetallzentrum in seinem höchsten Oxidationszustand stabilisiert ist, und (2) bestätigt die Instabilität von Vanadium(V)alkylkomplexen, die nicht die Hilfsligandanordnungen der erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen. Es wird beispielsweise berichtet, dass tert.-Butylimido-cyclopentadienylvanadiumdimethyl thermisch instabil ist und sich bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten zersetzt. Siehe F. Preuss, Z. Naturforsch 1990, 45b, 191–198.

[0018] Weitere Details finden sich in Progress in Inorganic Chemistry, Volume 42, 1994, 239–482 und anderen Druckschriften, die dem Fachmann leicht zugänglich sind.

[0019] Die erfindungsgemäßen Gruppe 5-Metallverbindungen können in beliebiger ausreichender Weise für die Polymerisationskatalyse aktiviert werden, um Koordinations- oder kationische Polymerisation zu ermöglichen. Dies kann für Koordinationspolymerisation erreicht werden, wenn ein Ligand abstrahiert werden kann und ein weiterer entweder Einschub der ungesättigten Monomere erlaubt oder in ähnlicher Weise zum Ersatz durch einen solchen, der Einschub des ungesättigten Monomers erlaubt, z. B. Alkyl, Silyl oder Hydrid, abstrahierbar ist. Die vorliegenden Aktivatoren für die Koordinationspolymerisation sind ionisierende nicht-koordinierende Anionvorläuferverbindungen, die einen Liganden abstrahieren, um so das Gruppe 5-Metallzentrum zu einem Kation zu ionisieren und ein die Ladung ausgleichendes nicht-koordinierendes Anion zu liefern.

[0020] Der Begriff "nicht-koordinierendes Anion" ist bekannt und bedeutet ein Anion, das entweder nicht mit dem Metallkation koordiniert oder an dieses nur schwach koordiniert ist, wodurch es ausreichend labil bleibt,

um durch eine neutrale Lewisbase verdrängt zu werden, wie ein olefinisch oder acetylenisch ungesättigtes Monomer.

[0021] Beschreibungen von ionischen Katalysatoren, jenen, die ein Übergangsmetallkation und ein nicht-koordinierendes Anion umfassen, die für Koordinationspolymerisation geeignet sind, erscheinen in den frühen Arbeiten in US-A-5 064 802, US-A-5 132 380, US-A-5 198 401, US-A-5 278 119, US-A-5 321 106, US-A-5 347 024, US-A-5 408 017, US-A-5 599 671 und den internationalen Veröffentlichungen WO-A-92/00333 und WO-A-93/14132. Diese lehren ein bevorzugtes Herstellungsverfahren, wobei Metallocene durch nicht-koordinierende Anionenvorläufer protoniert werden, so dass eine Alkyl/Hydridgruppe von einem Übergangsmetall abstrahiert wird, um es sowohl kationisch zu machen als auch in der Ladung durch das nicht-koordinierende Anion auszugleichen. Da die Abstraktions- und Einschubliganden dieser Metallocene auch Liganden der erfindungsgemäßen Gruppe 5-Metallverbindungen sein können, können ähnliche Verfahren zur Herstellung als aktive Polymerisationskatalysatorkomponenten nachgearbeitet werden.

[0022] Die Verwendung von ionisierenden ionischen Verbindungen, die kein aktives Proton enthalten, jedoch in der Lage sind, sowohl das aktive Gruppe 5-Metallkation als auch ein nicht-koordinierendes Anion zu produzieren, ist auch brauchbar. Siehe EP-A-0 426 637, EP-A-0 573 403 und US-A-5 387 568 hinsichtlich instruktiver ionischer Verbindungen. Reaktive Kationen der ionisierenden ionischen Verbindungen, die von den Brönstedt-Säuren verschieden sind, schließen Ferrocenium, Silber, Tropylium, Triphenylcarbenium und Triethylsilylium oder Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkationen wie Natrium-, Magnesium- oder Lithiumkationen ein. Eine weitere Klasse von erfindungsgemäß geeigneten nicht-koordinierenden Anionenvorläufern sind hydratisierte Salze, die die Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkationen und nicht-koordinierendes Anion wie oben beschrieben umfassen. Die hydratisierten Salze können durch Reaktion des Metallkation-nicht-koordinierenden Anion-Salzes mit Wasser hergestellt werden, beispielsweise durch Hydrolyse des kommerziell erhältlichen oder leicht synthetisierten $\text{LiB}(\text{pfp})_4$, die $[\text{Li}\cdot\text{xH}_2\text{O}][\text{B}(\text{pfp})_4]$ ergibt, wobei (pfp) Pentafluorphenyl oder Perfluorphenyl ist.

[0023] Jedes Metall oder Metalloid, das einen Koordinationskomplex bilden kann, der nicht durch Wasser (oder andere Brönstedt- oder Lewissäuren) abgebaut werden kann, kann in dem nicht-koordinierenden Anion verwendet oder enthalten sein. Zu geeigneten Metallen gehören Aluminium, Gold, Platin und dergleichen, sind jedoch nicht auf diese begrenzt. Zu geeigneten Metalloiden gehören Bor, Phosphor, Silicium und dergleichen, sind jedoch nicht auf diese begrenzt. Die Beschreibung der nicht-koordinierenden Anionen und Vorläufern derselben aus den Druckschriften der vorhergehenden Absätze werden hier zu Zwecken der US-Patentpraxis zitiert zum Zweck der Bezugnahme.

[0024] Ein weiteres Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen aktiven Polymerisationskatalysatoren verwendet ionisierende Anionenvorläufer, die anfangs neutrale Lewissäuren sind, jedoch nach Ionisierungsreaktion mit den erfindungsgemäßen Verbindungen ein Gruppe 5-Metallkation und das nicht-koordinierende Anion bilden, beispielsweise wirkt Tris(pentafluorphenyl)bor so, dass ein Kohlenwasserstoff-, Hydrid- oder Silylligand abstrahiert wird, um ein Gruppe 5-Metallkation und stabilisierendes nicht-koordinierendes Anion zu ergeben, siehe EP-A-0 427 697 und EP-A-9 520 732 zur Illustration der Verwendung von Gruppe 4-Metallocenverbindungen. Siehe auch die Verfahren und Verbindungen von EP-A-0 495 375. Die Beschreibung der nicht-koordinierenden Anionen und Vorläufern derselben aus diesen Druckschriften wird in ähnlicher Weise zu Zwecken der US-Patentpraxis zitiert zum Zweck der Bezugnahme.

[0025] Wenn der Kationanteil eines ionischen nicht-koordinierenden Anionvorläufers eine Brönstedtsäure wie Protonen oder protonierte Lewisbasen (außer Wasser) oder eine reduzierbare Lewissäure wie Ferrocenium oder Silberkationen oder Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkationen ist, wie jene von Natrium-, Magnesium- oder Lithiumkationen, kann das Molverhältnis von Übergangsmetall zu Aktivator jedes beliebige Verhältnis sein, vorzugsweise jedoch 10:1 bis 1:10, insbesondere 5:1 bis 1:5, besonders bevorzugt 2:1 bis 1:2 und am meisten bevorzugt 1,2:1 bis 1:1,2, wobei das Verhältnis von 1:1 am meisten bevorzugt ist.

[0026] Geeignete aktive Katalysatorkomplexe für die Koordinationspolymerisation können somit durch Aktivierung mit den traditionellen Metallocenaktivatoren hergestellt werden, typischerweise den Alkylaluminiumhalogeniden, Alkyalumoxanen und ionisierenden Bor- oder Aluminiumverbindungen, die in der Technik bekannt sind. Die aktiven Katalysatoren sind somit katalytisch aktive Komponenten, die Komplexe umfassen, die von den Gruppe 5-Metallverbindungen, die die erfindungsgemäßen Hilfsliganden enthalten, und Aluminiumalkylen, Alumoxanen und nicht-koordinierenden Anionen abgeleitet sind. Die erfindungsgemäßen carbokationischen Katalysatorkomplexe sind jene, die mit den ionisierenden nicht-koordinierenden Anionvorläuferverbindungen hergestellt sind.

[0027] Die erfindungsgemäßen Katalysatorkomplexe sind zur Polymerisation von ungesättigten Monomeren brauchbar, die bekanntermaßen konventionell unter entweder Koordinationspolymerisationsbedingungen oder kationischen Polymerisationsbedingungen unter Verwendung von Metallocenen polymerisierbar sind. Solche Bedingungen sind wohl bekannt und schließen Lösungspolymerisation, Aufschlämmungspolymerisation und Nieder-, Mittel- und Hochdruck-Gasphasenpolymerisation ein. Der erfindungsgemäße Katalysator kann trägergestützt sein und ist als solcher besonders brauchbar in den bekannten Betriebsmodi unter Verwendung von Festbett-, Bewegtbett-, Wirbelbett- oder Aufschlämmungsverfahren, die in Einzel-, Reihen- oder Parallelreaktoren durchgeführt werden.

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

[0029] Diese Abfangverbindungen sind in der Regel organometallische Verbindungen wie die organometallischen Gruppe-13-Verbindungen von US-A-5 153 157, US-A-5 241 025 und WO-A-91/09882, WO-A-94/03506, WO-A-93/14132, und jene von WO-A-95/07941. Zu beispielhaften Verbindungen gehören Triethylaluminium, Triethylboran, Triisobutylaluminium, Methylalumoxan, Isobutylaluminoxan und Tri(n-octyl)aluminium. Jene Abfangverbindungen mit raumerfüllenden oder linearen C₆-C₂₀-Kohlenwasserstoffsubstituenten, die kovalent an das Metall- oder Metalloidzentrum gebunden sind, sind bevorzugt, um nachteilige Wechselwirkung mit dem aktiven Katalysator zu minimieren. Zu Beispielen gehören Triethylaluminium, insbesondere jedoch raumerfüllende Verbindungen wie Triisobutylaluminium, Triisoprenylaluminium und langkettige lineare alkylsubstituierte Aluminiumverbindungen, wie Tri-n-hexylaluminium, Tri-n-octylaluminium oder Tri-n-dodecylaluminium. Wenn Alumoxan als Aktivator verwendet wird, wirkt jeglicher Überschuss gegenüber der Menge, die erforderlich ist, um die vorhandenen Katalysatoren zu aktivieren, als Abfangverbindungen, und möglicherweise sind keine weiteren Abfangverbindungen erforderlich. Alumoxane können auch in Abfängemengen mit anderen Aktivierungsmitteln verwendet werden, z. B. Methylalumoxan und Triisobutylaluminoxan. Die mit den erfindungsgemäßen Gruppe 5-Katalysatorverbindungen zu verwendende Menge an Abfangmittel wird während Polymerisationsreaktionen auf jene Menge minimiert, die wirksam ist, um Aktivität zu erhöhen, und ganz weggelassen, wenn die Einsatzmaterialien ausreichend frei von zufällig anwesenden Verunreinigungen sein können.

[0030] Der erfindungsgemäße Katalysator kann zur Verwendung in Gasphasen-, Massen-, Aufschlämmungspolymerisationsverfahren oder ansonsten nach Bedarf trägergestützt sein. In der Technik sind zahlreiche Trägerverfahren für Copolymerisationsverfahren für Olefine bekannt, insbesondere für Katalysatoren, die mit Alumoxanen aktiviert werden, hiervon ist jedes für das erfindungsgemäße Verfahren in seinem allgemeinsten Umfang geeignet. Siehe beispielsweise US-A-5 057 475 und US-A-5 227 440. Ein Beispiel für trägergestützte ionische Katalysatoren findet sich in WO-A-94/03056. Ein besonders effektives Verfahren ist dasjenige, das in der gleichzeitig anhängigen US-Patentanmeldung 08/474 948, eingereicht am 7. Juni 1995, und WO-A-96/04319 beschrieben ist. Ein Massen- oder Aufschlämmungsverfahren, das trägergestützte erfindungsgemäße Gruppe 5-Metallverbindungen verwendet, die mit Alumoxan-Cokatalysatoren aktiviert werden, kann wie für Ethylen-Propylen-Kautschuk in US-A-5 001 205 und US-A-5 229 478 beschrieben verwendet werden, diese Verfahren sind auch mit den Katalysatorsystemen von dieser Anmeldung geeignet. Gemäß der Kenntnisse auf dem Sektor können sowohl anorganische Oxid- als auch polymere Träger verwendet werden. Siehe US-A-5 422 325, US-A-5 427 991, US-A-5 498 582, US-A-5 466 649, die gleichzeitig anhängigen US-Patentanmeldungen Nr. 08/265,532 und 08/265,533, beide eingereicht am 24. Juni 1995, und die internationalen Veröffentlichungen WO-A-93/11172 und WO-A-94/07928.

[0031] In bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Katalysatorsystem in der Flüssigphase (Lösung, Aufschlämmung, Suspension, Massenphase oder Kombinationen davon), in Hochdruck-Flüssig- oder überkritischer Fluidphase oder in der Gasphase verwendet. Jedes dieser Verfahren kann in Einzel-, Parallel- oder Reihenreaktoren verwendet werden. Die Flüssigverfahren beinhalten das Kon-

taktieren von Olefinmonomeren mit dem oben beschriebenen Katalysatorsystem in geeignetem Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel und Reagierenlassen der Monomere für eine ausreichende Zeit, um die erfindungsgemäßen Copolymeren zu produzieren. Geeignet sind sowohl aliphatische als auch aromatische Kohlenwasserstofflösungenmittel, Hexan und Toluol sind bevorzugt. Halogenkohlenwasserstofflösungenmittel, z. B. Methylchlorid, sind auch geeignet. Massen- und Aufschämmungsverfahren werden in der Regel durchgeführt, indem die Katalysatoren mit einer Aufschämmung von flüssigem Monomer kontaktiert werden, wobei das Katalysatorsystemträgergestützt ist. Gasphasenverfahren verwenden typischerweise einen trägergestützten Katalysator und werden in jeder Weise durchgeführt, die bekanntermaßen für Ethylenhomopolymeren oder -copolymeren geeignet ist, die durch Koordinationspolymerisation hergestellt werden. Illustrierende Beispiele finden sich in den US-Patenten 4 543 399, 4 588 790, 5 028 670, 5 382 638, 5 352 749, 5 436 304, 5 453 471 und 5 463 999, sowie WO-A-95/07942.

[0032] Die Verwendung von Alkylhalogenidpromotoren, wie Hexachlorcyclopentadien, Ethyltrichloracetat oder Benzoylchlorid mit Ziegler-Vanadiumkatalysatoren zur Leistungssteigerung (d. h. Erhöhung der Polyethylenausbeuten) ist wohl bekannt und kann mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren verwendet werden. Siehe beispielsweise US-A-4 232 140, US-A-4 508 842 und EP-0 44 119 und EP-0 196 830.

[0033] Die Polymerisationsreaktionstemperatur kann allgemein gesagt von -50°C bis 250°C variieren. Die Reaktionstemperaturbedingungen sind vorzugsweise -20°C bis 220°C , insbesondere unter 200°C . Der Druck kann von etwa $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 mm) Hg bis $2,5 \times 10^5 \text{ Pa}$ (2500 bar), vorzugsweise 0,1 bar bis 1600 bar, am meisten bevorzugt 1,0 bis 500 bar variieren. Wenn Copolymeren mit niedrigerem Molekulargewicht, z. B. $M_n < 10.000$, angestrebt werden, ist es geeignet, die Reaktionsverfahren bei Temperaturen über etwa 0°C und Drücken unter $5 \times 10^7 \text{ Pa}$ (500 bar) durchzuführen. Die Multiboraktivatoren von US-A-5 278 119 können zusätzlich verwendet werden, um die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren mit niedrigem Molekulargewicht zu erleichtern.

[0034] Lineares Polyethylen einschließlich Polyethylenen mit hohem und ultrahohem Molekulargewicht einschließlich sowohl Homo- als auch Copolymeren mit anderen α -Olefinmonomeren, α -olefinischen und/oder nicht-konjugierten Diolefinen, beispielsweise C_3 - C_{20} -Olefinen, Diolefinen oder cyclischen Olefinen, werden durch Zugabe von Ethylen und gegebenenfalls einem oder mehreren der anderen Monomere in ein Reaktionsgefäß unter niedrigem Druck (typischerweise $5 \times 10^6 \text{ Pa}$ (50 bar)) bei einer typischen Temperatur von 20 – 250°C mit dem erfindungsgemäßen Katalysator hergestellt, der mit Lösungsmittel wie Heptan oder Toluol aufgeschämmt worden ist. Die Polymerisationswärme wird in der Regel durch Kühlen abgeleitet. Gasphasenpolymerisation kann beispielsweise in einem kontinuierlichen Wirbelbett-Gasphasenreaktor, der mit 2000 bis 3000 kPa und bei 60 – 160°C betrieben wird, unter Verwendung von Wasserstoff als Reaktionsmodifizierungsmittel (100–200 ppm), C_4 - C_8 -Comonomereinsatzmaterialstrom (0,5–1,2 Mol.%) und C_2 -Einsatzmaterialstrom (25–35 Mol) durchgeführt werden. Siehe US-A-4 543 399, US-A-4 588 790, US-A-5 028 670 und US-A-5 405 922 und US-A-5 462 999, auf die hier für die Zwecke der US-Patentpraxis Bezug genommen wird.

[0035] Ethylen- α -Olefin- (einschließlich Ethylen-cyclisches Olefin- und Ethylen- α -Olefin-Diolefin)-Elastomere mit hohem Molekulargewicht und niedriger Kristallinität können unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren unter Verwendung von traditionellen Lösungspolymerisationsverfahren oder durch Einbringen von Ethylengas in eine Aufschämmung hergestellt werden, die das α -Olefin oder cyclische Olefin oder Mischung davon mit anderen polymerisierbaren oder nicht-polymerisierbaren Monomeren als Polymerisationsverdünnungsmittel einsetzt, in dem der erfindungsgemäße Katalysator suspendiert wird. Typische Ethylen drücke liegen zwischen 10 und 1000 psig (69 bis 6895 kPa), und die Polymerisationsverdünnungsmitteltemperatur liegt typischerweise zwischen -10 und 160°C . Das Verfahren kann in einem oder mehreren gerührten Tankreaktor durchgeführt werden, die in Reihe oder parallel betrieben werden. Hinsichtlich der allgemeinen Verfahrensbedingungen siehe die allgemeine Offenbarung von US-A-5 001 205. Siehe auch die gleichzeitig anhängigen US-Patentanmeldungen mit den Aktenzeichen 08/426 363, eingereicht am 21. April 1995, und 08/545 973, eingereicht am 20. Oktober 1995.

[0036] Präpolymerisation des erfindungsgemäßen trägergestützten Katalysators kann auch zur weiteren Steuerung der Polymerteilchenmorphologie in typischen Aufschämmungs- oder Gasphasenreaktionsverfahren gemäß konventionellen Lehren verwendet werden. Dies kann beispielsweise durch Präpolymerisieren von C_2 - C_6 - α -Olefin für eine begrenzte Zeit bewirkt werden, beispielsweise wird Ethylen mit dem trägergestützten Katalysator bei einer Temperatur von -15 bis 30°C und Ethylen Druck bis zu etwa 1724 kPa (250 psig) für 75 Minuten kontaktiert, um eine Polymerbeschichtung aus Polyethylen mit einem Molekulargewicht von 30 000 bis 150 000 auf dem Träger zu erhalten. Der präpolymerisierte Katalysator steht dann zur Verwendung in den oben genannten Polymerisationsverfahren zur Verfügung. Die Verwendung polymerer Harze als Trägerbe-

schichtung kann zusätzlich verwendet werden, typischerweise durch Suspendieren eines festen Trägers in gelöstem Harz von solchem Material wie Polystyrol mit anschließendem Abtrennen und Trocknen. Hinsichtlich der Beschreibung von Metallocenverbindungen, ionischen Aktivatoren und brauchbaren Abfangverbindungen wird hier auf alle Dokumente Bezug genommen.

[0037] Unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren können durch entweder Koordinations- oder carbokationische Polymerisation andere olefinisch ungesättigte Monomere neben den oben speziell beschriebenen polymerisiert werden, beispielsweise Styrol, alkylsubstituiertes Styrol, Ethylennorbornen, Norbornadien, Dicyclopentadien und andere olefinisch ungesättigte Monomere einschließlich anderer cyclischer Olefine, wie Cyclopenten, Norbornen, alkylsubstituierter Norbornene, und einschließlich Isobutylen, Isopren, Butadien, Vinylthern, Vinylcarbazolen, usw. Es können zudem auch α -olefinische Makromonomere mit bis zu 100 Monomer-Einheiten oder mehr durch Copolymerisation eingebaut werden.

[0038] Schmieröladditivzusammensetzungen können vorteilhaft hergestellt werden, wenn α -Olefin-Copolymeren mit niedrigem Molekulargewicht mit endständiger Vinyl- oder Vinylidenungesättigtheit mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren hergestellt werden. Siehe die Offenbarungen von US-A-5 498 809 und den internationalen Patentanmeldungen WO-A-93/24359, WO-A-94/19436 und WO-A-94/13715 und die dort für weitere Informationen, wie hinsichtlich α -Olefinpolymeren mit niedrigem Molekulargewicht, aufgeführten Dokumente.

[0039] In ähnlicher Weise, jedoch unter Verwendung von α -Olefin/Diolefin-Copolymer mit höherem Molekulargewicht ($10\ 000 < M_n < 300\ 000$) mit einer ausreichend niedrigen Kristallinität, um Öllöslichkeit zu ermöglichen (z. B. Kristallinität < 40 %) können wie in den gleichzeitig anhängigen US-Patentanmeldungen 08/426 363, eingereicht am 21. April 1995, und 08/545 973, eingereicht am 20. Oktober 1995, beschrieben multifunktionale Viskositätsmodifizierungs-Schmieröladditive produziert werden. Siehe die Beschreibungen der Schmierölmodifizierungsmittel und Schmierölzusammensetzungen in US-A-4 749 505, US-A-4 772 406 und WO-A-93/12148.

[0040] Carbokationische Polymerisation kann durch Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren bewirkt werden, wenn sie durch aktivierende Ionisierung in aktive kationische Spezies überführt werden. Solche Polymerisationstechniken sind in der Technik wohl bekannt, siehe J. P. Kennedy, Carbocationic Polymerization of Olefins : A Critical Inventory (John Wiley & Sons, 1975). Siehe auch Michael C. Baird et al., $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{TiMe}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$; A Carbocationic Olefin Polymerization Initiator Masquerading as a Ziegler-Natta Catalyst, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 6435–6436, hinsichtlich Bedingungen, unter denen das Metall Ti der ersten Reihe in stabiler kationischer Metallocenform zur carbokationischen Polymerisation verwendet wurde. Auf jedes wird hier zu Zwecken der US-Patentpraxis Bezug genommen.

[0041] Die erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzungen können wie oben beschrieben individuell zur Koordinations- oder carbokationischen Polymerisation verwendet werden oder können zur Herstellung von Polymergemischen mit anderen bekannten Olefinpolymerisationskatalysatorverbindungen gemischt werden. Durch Auswahl von Monomeren, Gemischen von Koordinationskatalysatorverbindungen oder Gemischen von carbokationischen Katalysatorverbindungen oder beliebigen davon zusammen können Polymergemische unter Polymerisationsbedingungen hergestellt werden, die zu jenen unter Verwendung von individuellen Katalysatorzusammensetzungen analog sind. Polymere mit erhöhter MWD zur verbesserten Verarbeitung und anderen traditionellen Vorteilen, die aus mit gemischten Katalysatorsystemen hergestellten Polymeren erhältlich sind, können so erreicht werden.

[0042] Die folgenden Beispiele werden zur Veranschaulichung der vorhergehenden Erörterung gegeben. Alle Teile, Proportionen und Prozentsätze beziehen sich auf das Gewicht, wenn nicht anders angegeben. Für die Polymerisationsbeispiele wurden, wenn nicht anders angegeben, Umgebungstemperaturen verwendet. Obwohl die Beispiele auf bestimmte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung abzielen, sollen sie nicht als die Erfindung in irgendeiner speziellen Weise einschränkend angesehen werden. In diesen Beispielen werden bestimmte Abkürzungen verwendet, um die Beschreibung zu erleichtern. Hierzu gehören chemische Standardabkürzungen für die Elemente und bestimmte, allgemein anerkannte Abkürzungen, wie: Me = Methyl, Et = Ethyl, Pr¹ = Isopropyl, Bu = Butyl, Ph = Phenyl, und THF = Tetrahydrofuran.

Beispiel 1 – Herstellung von Katalysator

(a) Herstellung von (2,6-Pr¹₂C₆H₃N)VCl₃·THF

[0043] Eine Lösung von 25 g VOCl₃ (0,14 Mol) und 25 g 2,6-Diisopropylphenylisocyanat (0,12 Mol) in 100 ml

Oktan wurde zusammen 24 Stunden unter Rückfluss gehalten. Anschließende Lösungsmittelentfernung unter verminderter Druck ergab einen dunkelgrünen ölichen Feststoff. Dieser Feststoff wurde mit 50 ml Pentan extrahiert, filtriert und mit ungefähr 20 ml THF behandelt, um einen sandfarbenen Niederschlag zu produzieren. Das Auffangen durch Filtration ergab 33,6 g (2,6-Pr¹₂C₆H₃N)VCl₃·THF. Weitere 6,0 g wurden durch eine zweite Extraktion des verbleibenden grünen ölichen Feststoffs, anschließende Behandlung mit THF und Isolierung durch Filtration erhalten. Gesamtausbeute 39,6 g (0,10 Mol), 69 % bezogen auf Vanadium.

(b) Herstellung von (2,6-Pr¹₂C₆H₃N)V(CH₂C₆H₅)₃

[0044] Eine Lösung von (2,6-Pr¹₂C₆H₃N)VCl₃·THF (20 g, 0,049 mol) in 50 ml Hexan wurde auf -30°C abgekühlt. Eine Lösung von C₆H₅CH₂MgCl (148 ml, 1 M Lösung in Diethylether, 0,148 Mol) wurde tropfenweise über einen Zeitraum von 15 Minuten zugegeben, was zu einer Änderung der Farbe der Lösung von grün nach rot führte. Die resultierende rote Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmen gelassen, woraufhin sie filtriert wurde und das Lösungsmittel unter einem Stickstoffstrom entfernt wurde. Umkristallisation des resultierenden rohen ölichen Feststoffs aus Hexan ergab (2,6-Pr¹₂C₆H₃N)V(CH₂C₆H₅)₃ als dunkelroten kristallinen Feststoff (16 g, 0,032 Mol, 65 %).

(c) Herstellung von (2,6-Pr¹₂C₆H₃N)V(OC(CF₃)₃)(CH₂C₆H₅)₂

[0045] Eine Lösung von (2,6-Pr¹₂C₆H₃N)V(CH₂C₆H₅)₃ (0,53 g, 1,0 mmol) in 20 ml Hexan wurde mit (CF₃)₃COH (138 µl, 1,0 mmol) behandelt und über Nacht gerührt. Lösungsmittelentfernung unter einem Stickstoffstrom hinterließ einen ölichen braunen Feststoff. Umkristallisation aus einer Hexanlösung bei -30°C ergab große dunkelbraune Kristalle aus (2,6-Pr¹₂C₆H₃N)V(OC(CF₃)₃)(CH₂C₆H₅)₂ in 60 % Ausbeute (0,40 g, 0,6 mmol).

(d) Herstellung von (2,6-Pr¹₂C₆H₃N)V(NPhMe)(CH₂C₆H₅)₂

[0046] Eine Lösung von (2,6-Pr¹₂C₆H₃N)V(CH₂C₆H₅)₃ (0,3 g, 0,6 mmol) in 20 ml Hexan wurde mit N-Methylanilin (65 µl, 0,6 mmol) behandelt und 48 Stunden gerührt. Lösungsmittelentfernung unter einem Stickstoffstrom hinterließ einen ölichen braunen Feststoff. Umkristallisation aus einer Hexanlösung bei -30°C ergab rote Kristalle aus (2,6-Pr¹₂C₆H₃N)V(NPhMe)(CH₂C₆H₅)₂ in 55 % Ausbeute (0,17 g, 0,33 mmol).

(e) Herstellung von (2,6-Pr¹₂C₆H₃N)V(OC₆H₃-2,6-Pr¹₂)(CH₂C₆H₅)₂

[0047] Eine Lösung von (2,6-Pr¹₂C₆H₃N)V(CH₂C₆H₅)₃ (1,2 g, 2,4 mmol) in 20 ml Dichlormethan wurde mit 2,6-Pr¹₂C₆H₃OH (450 µl, 2,4 mmol) behandelt und 48 Stunden gerührt. Lösungsmittelentfernung unter einem Stickstoffstrom hinterließ einen ölichen rotbraunen Feststoff. Umkristallisation aus einer Hexanlösung bei -30°C ergab dunkelrote Kristalle aus (2,6-Pr¹₂C₆H₃N)V(OC₆H₃-2,6-Pr¹₂)(CH₂C₆H₅)₂ in 75 % Ausbeute (1,05 g, 1,8 mmol).

Beispiel 2 – Polymerisationsbeispiele

- Eine Katalysatorlösung, die 50 mg 2,6-Pr¹₂C₆H₃N)V(NPhMe)(CH₂C₆H₅)₂ und 80 mg [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄] enthält, wurde in 5 ml Toluol in einer serumverschlossenen Flasche hergestellt. 10 Minuten wurde Ethylen durch die Lösung geblasen, was zur Ausfällung des Polymers führte. Die Flasche wurde geöffnet und der Inhalt mit Wasser verdünnt. Das feste Polymer wurde mit Aceton gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an Polyethylen betrug 1 g.
- Eine Katalysatorlösung, die 50 mg 2,6-Pr¹₂C₆H₃N)V(OC₆H₃-2,6-Pr¹₂)(CH₂C₆H₅)₂ und 78 mg [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] enthielt, wurde in 5 ml Toluol hergestellt. Die Katalysatorlösung wurde zusammen mit 400 ml Hexan und 45 ml 1-Hexen in einen 1 L Autoklaven aus rostfreiem Stahl gegeben, der zuvor mit Stickstoff gespült worden war. Der Autoklav wurde mit Ethylen auf 150 psi unter Druck gesetzt und die Mischung bei 30°C eine Stunde gerührt, woraufhin der Autoklav entlüftet wurde. Aus diesem Verfahren wurde 1 g Polymer produziert.
- In diesem Beispiel wurde eine Mischung aus 20 mg (2,6-Me₂-C₆H₃N)V(CH₂C₆H₅)₃ und 25 mg [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄] in 5 ml Toluol hergestellt. Der resultierenden Mischung wurden 10 ml 1-Hexen zugefügt. Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel unter einem Stickstoffstrom entfernt, und das feste Polymer wurde mit Aceton gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an Polyhexen betrug 1 g.

Patentansprüche

- Olefinpolymerisationskatalysatorzusammensetzung, die das Reaktionsprodukt von 1) Gruppe 5-Metall-

verbindung, die einen polyanionischen Gruppe 15-Element-Hilfsliganden und drei ein- oder mehrzähnige einwertige Liganden umfasst, die Gruppe 14-16-Elemente an das Gruppe 5-Metall gebunden umfassen, jedoch unter Ausschluss von Cyclopentadienylliganden, und 2) Katalysatoraktivatorverbindung umfasst, wobei die Katalysatoraktivatorverbindung eine ionisierende nicht-koordinierende Anionvorläuferverbindung ist, wobei die einwertigen Liganden einen Liganden, der Gruppe 15-16-Element umfasst, und zwei Liganden umfassen, die Gruppe 14-Elemente umfassen, wobei die Elemente an das Gruppe 5-Metall gebunden sind.

2. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 1, bei der die Gruppe 5-Metallverbindungen durch die Symbole



und



wiedergegeben werden, wobei M ein Gruppe 5-Übergangsmetall ist; J ein Gruppe 15-Heteroatomligand ist, der kovalent an M gebunden ist; R eine substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Kohlenwasserstoff- oder Organometalloidgruppe ist, die kovalent an J gebunden ist; jedes R' unabhängig ein einfacher negativer Ligand ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus substituiertem oder unsubstituiertem Aryl, substituiertem oder unsubstituiertem linearem oder cyclischem Kohlenwasserstoff, Silyl, Hydrid oder substituierter oder unsubstituierter Organometalloidgruppe ist; X ein einwertiger ein- oder mehrzähniger Hilfsligand ist, der mindestens ein Gruppe 14-16-Element umfasst, das kovalent an M gebunden ist; und Y eine optionale kovalente Brückengruppe ist, die R und X verbindet, mindestens ein Gruppe 14-16-Element umfasst, n = 1 ist, wenn X kovalent an R gebunden ist, und n = 0 ist, wenn X nicht kovalent an R gebunden ist.

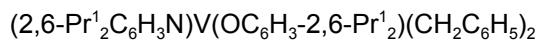
3. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 1, bei der das Gruppe 5-Metall Vanadium ist.

4. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 2, bei der das Gruppe 5-Metall Vanadium ist.

5. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 3, bei der Verbindung 1) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus



und



6. Polymerisationsverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere durch Koordinationspolymerisation polymerisierbare Monomere unter geeigneten Koordinationspolymerisationsbedingungen mit einer Katalysatorzusammensetzung gemäß Anspruch 1 kontaktiert werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die Monomere mindestens ein Mitglied der Gruppe bestehend aus Ethylen, α -Olefinen, cyclischen Olefinen, nicht-konjugierten Olefinen, acetylenisch ungesättigten Monomeren, olefinisch ungesättigten aromatischen Monomeren und C_{20} - C_{100} -Makromeren umfassen.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem die Monomere mindestens ein Mitglied der Gruppe bestehend aus Ethylen und C_2 - C_{20} - α -Olefinen umfassen.

9. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem die Monomere Ethylen und mindestens ein cyclisches Olefin umfassen.

10. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem die Katalysatorverbindung zusätzlich festen porösen Träger umfasst.

11. Polymerisationsverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere durch carbokationische Polymerisation polymerisierbare Monomere unter geeigneten carbokationischen Polymerisationsbedingungen

DE 698 31 791 T2 2006.06.22

mit Katalysatorzusammensetzung gemäß Anspruch 1 kontaktiert werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen