



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(51) Int Cl⁷

(11) 319603

C 08 F 4/64, 2/04

(13) B1

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19982460	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	1998.05.29	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	1998.05.29	(30)	Prioritet	1997.05.30, CA, 2206944
(41)	Alm.tilgj	1998.12.01			
(45)	Meddelt	2005.08.29			
(73)	Innehaver	Nova Chemicals (International) SA , Case postale 76, CH-1752 Villars-sur-Glâne, CH			
(72)	Oppfinner	Douglas W. Stephan, LaSalle, ON, CA Jeff C. Stewart, Windsor, ON, CA Stephen John Brown, Calgary, AB, CA John William Swabey, Calgary, AB, CA Qinyan Wang, Calgary, AB, CA			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS , Postboks 2003 Vik, 0125 OSLO, NO			
(54)	Benevnelse	Høytemperatur-oppløsningspolymerisasjonsprosess og anvendelse av et kompleks deri			
(56)	Anførte publikasjoner	En poster presentasjon av J.C. Stewart og D.W. Stephan, Department of Chemistry and Biochemistry, IDW-konferanse ved McGill Universitetet i november 1996 US-5625016			
(57)	Sammendrag				

Oppløsningsprosess for fremstilling av etylen-kopolymerer av høy molekylvekt omfattende anbringelse av olefinmonomerer i kontakt med et katalysatorsystem ved en polymerisasjonstemperatur ved eller over ca 80°C, hvor katalysatorsystemet omfatter en ikke-brodannet gruppe 4-metallforbindelse som har en monocyklopentadienylligand, en fosfiniminligand og minst én uninegativ, aktiveringsreaktiv ligand. Prosessen kan utføres ved en reaksjonstemperatur på minst 80°C til oppnåelse av en polymer med høy antallsmidlere molekylvekt.

Foreliggende oppfinnelse vedrører fremstilling av høymolekylvektige olefinpolymerer og kopolymerer ved anvendelse av relativt høytemperatur-oppløsningspolymerisasjonsbetingelser i nærvær av et katalysatorsystem omfattende et kompleks bestående av et gruppe 4-metall, en monocyklopentadienylligand, en kovalent bundet fosfinimin (også enkelte ganger betegnet fosfanimin)-ligand, og minst én aktiverbar avspaltningligand; og en aktivator omfattende en anionaktiverende forbindelse.

Polymerer omfattende etylen og eventuelt ett eller flere olefiner er velkjent og har anvendelser på en rekke forskjellige områder fra filmemballasje til termoplastiske elastomerer.

Alfa-olefin-ko- og -homopolymerer har tradisjonelt blitt fremstilt i nærvær av Ziegler-Natta-katalysatorsystemer som stort sett er basert på vanadium og/eller titan og med anvendelse av metallalkylaktivatorer. Nyere metallocen-katalysatorforbindelser har vekket oppmerksomhet på grunn av deres forbedrede inkorporering av komonomerer, høye aktiviteter og forbedringer når det gjelder visse fysiske egenskaper hos de resulterende polymerene, slik som punkteringsresistens. Selv om metallocenkatalysatorer er omfattende beskrevet som egnede for polyolefin-oppløsningspolymerisasjonsprosesser så har de noen begrensninger når det gjelder deres molekylvektmuligheter og katalysatoraktivitet (spesielt ved temperaturer høyere enn ca 100°C i oppløsningsprosesser). På grunn av relativt hurtige terminerings (eller kjedeoverførings-) reaksjoner, slik som beta-hydridelimineringsreaksjonen kan metallocenkatalysatorer ved temperaturer typisk over 100°C gi olefinpolymerer og -kopolymerer som har en molekylvekt (M_n) som er mindre enn ca 20.000. Videre er det generelt anerkjent at katalysatorer av metallocentypen i deres reaktive form har tilbøyelighet til å gjennomgå deaktiveringsprosesser ved temperaturer over ca 100°C.

Noen av fosfinimin-gruppe 4-metall-kompleksene ifølge oppfinnelsen er ikke nye per se. For eksempel har noen av kompleksene, eller homologer derav, blitt beskrevet i en rekke forskjellige vitenskapelige artikler inkludert:

"Cyclopentadienyl Titanium Complexes with aryldiasenido or phosphiniminato-Ligands", av J.R. Dilworth, Journal of Organometallic Chemistry, 159 (1978) 47-52;
 "Synthesen und Reaktion von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)-und (η^5 Ethyltetramethylcyclopentadienyl)titantrifluorid" av S. Manshoeh et al, Chem. Ber. 1993 136, 913-919;
 "Neue Komplexe des Titans mit silylierten Aminoiminophosphoran - und Sulfodiimid-

liganden" av R. Hasselbring et al, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 619 (1993) 1543-1550;

"Phosphaniminato-Komplexe des Titans, Synthesen und Kristallstrukturen von $\text{CpTiCl}_2(\text{NPMe}_3)$, $[\text{TiCl}_3(\text{NPMe}_3)]_2$, $\text{Ti}_2\text{Cl}_5(\text{MPMe}_2\text{Ph})_3$ und $[\text{Ti}_3\text{Cl}_6(\text{NPMe}_3)_5][\text{BPh}]$ av

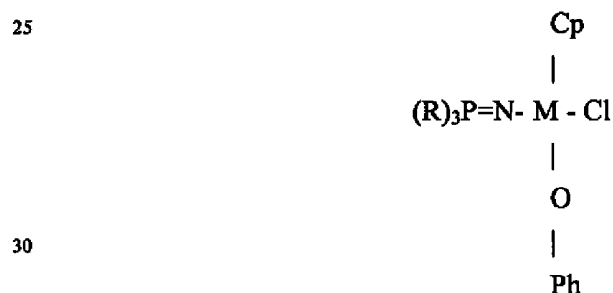
- 5 T. Rubenstahl et al, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 620 (1994) 1741-1749; og

"Syntheses and reactivity of Aminobis(diorganylamino)phosphanes" av G. Shick et al, Chem. Ber., 1996, 120, 911-917.

- 10 Mens den ovenfor angitte teknikk beskriver noen av kompleksene per se, og i et tilfelle komplekset i forbindelse med en aktivator, så beskriver ikke teknikken polymerisasjon av olefiner, og spesielt polymerisasjonen av olefiner i en oppløsningsprosess.

- En poster-presentasjon av J.C. Stewart og D.W. Stephan, Department of Chemistry and
15 Biochemistry, universitetet i Windsor, IDW-konferansen ved McGill universitetet i november 1996, viser polymerisasjon av etylen ved romtemperatur under anvendelse av kompleksene ifølge foreliggende oppfinnelse. Utbyttet uttrykt i gram polyetylen/mmol/time (f.eks produktivitet eller aktivitet) er flere størrelsesordner under det som oppnås med aktiveringen ifølge foreliggende oppfinnelse. Poster-presentasjonen beskriver ikke
20 bruk av foreliggende katalysatorsystemer ved en temperatur over romtemperatur eller resultater som er i nærheten av kommersiell anvendelse.

Den ovenfor omtalte teknikk beskriver ikke komplekser av formelen:

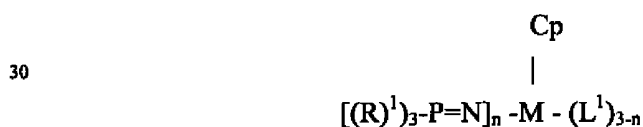


- hvor Cp er et cyklopentadienylradikal, R er et C_{1-6} alkylradikal, og Ph er et fenylnradikal som er usubstituert eller substituert med opptil 6 hydrokarbylradikaler (fortrinnsvis
35 C_{1-6}).

US patent 5.625.016, gitt 29 april 1997 til Exxon Chemical Patents Inc. beskriver polymerisasjon av olefiner og spesielt fremstillingen av etylen-propylengummier eller etylen-propylen-dienmonomer-kopolymerer i nærvær av et katalysatorsystem fremstilt fra et ikke-brodannet gruppe 4-metall, en voluminøs (substituert) monocyklopentadienylligand, en uninegativ voluminøs gruppe 15-ligand og to uninegative aktiveringsreaktive ligander. Patentet angir at gruppe 15-liganden er en amidoligand. Videre er alle de eksemplifiserte ligandene aminoligander. Videre angis det at gruppe 15-liganden er disubstituert (dvs $-N(R)_2$). Patentet lærer ikke en fosfiniminligand hvori nitrogenatomet er kovalent bundet til gruppe 4-metallet og også dobbeltbundet til et femverdig fosforatom (dvs $-N=P$ (som er videre bundet ved tre ytterligere koordinasjonssteder)). Som sådan kan en fosfiniminligand sees som en gruppe 15-ligand som er enkeltsubstituert. Kort sagt hverken lærer eller foreslår referansen kompleksene ifølge foreliggende oppfinnelse.

Katalysatorsystemer basert på brodannede monocyklopentadienyltitanforbindelser aktivert med alumoksan egnet for fremstilling av etylen-olefin-kopolymerer av høy molekylvekt og høyt alfa-olefininnhold er beskrevet i US patent 5.264.405. Dette patentet lærer at cyklopentadienylgruppen bør være fullstendig substituert med metylgrupper og brodannet til en amidogruppe som har en alifatisk eller alicyklisk hydrokarbylligand bundet gjennom et primært, sekundært eller tertiært karbon. Kompleksene ifølge foreliggende oppfinnelse er forskjellige i forhold til de i dette patentet og de er ikke brodannet.

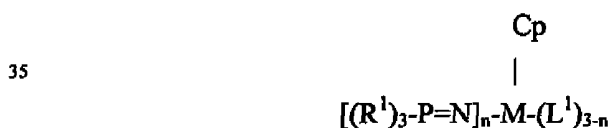
Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en oppløsningsprosess for polymerisasjon av etylen og eventuelt ett eller flere alifatiske eller aromatiske hydrokarbyl C_{2-20} mono- eller diolefiner ved en temperatur fra 80 til 250°C ved trykk opp til 103.425 kPa manometertrykk (15.000 psig) (fortrinnsvis for dannelsen av en polymer) i nærvær av en forløper omfattende et gruppe 4-metallkompleks av formelen



hvor M er valgt fra gruppen bestående av Ti, Zr og Hf; n er 1 eller 2; Cp er en monocyklopentadienylligand som er usubstituert eller substituert med opptil fem substituent uavhengig valgt fra gruppen bestående av et C_{1-10} hydrokarbylradikal eller to hydrokarbylradikaler kan samme danne en ring, hvilke hydrokarbylsubstituent eller hvilket cyklopentadienylradikal er usubstituert eller ytterligere substituert med et

halogenatom, et C₁₋₈ alkylradikal, C₁₋₈ alkoksyradikal, et C₆₋₁₀ aryl- eller aryloksyradikal; et amidoradikal som er usubstituert eller substituert med opptil to C₁₋₈ alkylradikaler; et fosfidoradikal som er usubstituert eller substituert med opptil to C₁₋₈ alkylradikaler; silylradikaler av formelen -Si-(R²)₃ hvor hver R² uavhengig er valgt fra gruppen bestående av hydrogen, et C₁₋₈ alkyl- eller alkoksyradikal, C₆₋₁₀ aryl- eller aryloksyradikaler; germanylradikaler av formelen Ge-(R²)₃ hvor R² er som definert ovenfor; hver R¹ er uavhengig valgt fra gruppen bestående av et hydrogenatom, et halogenatom, C₁₋₁₀ hydrokarbylradikaler som er usubstituert med eller ytterligere substituert med et halogenatom, et C₁₋₈ alkylradikal, C₁₋₈ alkoksyradikal, et C₆₋₁₀ aryl- eller aryloksyradikal, et silylradikal av formelen -Si-(R²)₃ hvor hver R² uavhengig er valgt fra gruppen bestående av hydrogen, et C₁₋₈ alkyl- eller alkoksyradikal, C₆₋₁₀ aryl- eller aryloksyradikaler, germanylradikal av formelen Ge-(R²)₃ hvor R² er som definert ovenfor eller to R₁-radikaler kan sammen danne et bidentat C₁₋₁₀ hydrokarbylradikal, som er usubstituert med eller ytterligere substituert med et halogenatom, et C₁₋₈ alkylradikal, C₁₋₈ alkoksyradikal, et C₆₋₁₀ aryl- eller aryloksyradikal, et silylradikal av formelen -Si-(R²)₃ hvor hver R² uavhengig er valgt fra gruppen bestående av hydrogen, et C₁₋₈ alkyl- eller alkoksyradikal, C₆₋₁₀ aryl- eller aryloksyradikaler, germanylradikaler av formelen Ge-(R²)₃ hvor R² er som definert ovenfor, forutsatt at R₁ individuelt eller to R₁-radikaler sammen ikke kan danne en Cp-ligand som definert ovenfor; hver L¹ er uavhengig valgt fra gruppen bestående av et hydrogenatom, av et halogenatom, et C₁₋₁₀ hydrokarbylradikal, et C₁₋₁₀ alkoksyradikal, et C₅₋₁₀ aryloksydradikal, hvor hvert nevnte hydrokarbyl-, alkoksy- og aryloksydradikaler kan være usubstituert med eller ytterligere substituert med et halogenatom, et C₁₋₈ alkylradikal, C₁₋₈ alkoksyradikal, et C₆₋₁₀ aryl- eller aryloksyradikal, et amidoradikal som er usubstituert eller substituert med opptil 2 C₁₋₈ alkylradikaler; et fosfidoradikal som er usubstituert eller substituert med opptil to C₁₋₈ alkylradikaler, forutsatt at L¹ ikke kan være et Cp-radikal som definert ovenfor; og en aktivator.

Ifølge et ytterligere aspekt ved foreliggende oppfinnelse tilveiebringes anvendelsen av et kompleks som er reaktivt ved temperaturer fra 80°C til 250°C og trykk opptil 103.425 kPa for fremstilling av etylenpolymerer fortrinsvis omfattende et gruppe 4-metallkompleks av formelen:



- hvor M er valgt fra gruppen bestående av Ti, Zr og Hf; n er 1 eller 2; Cp er en mono-
 cyklopentadienylligand som er usubstituert eller substituert med opptil fem substituent
 uavhengig valgt fra gruppen bestående av C₁₋₁₀ hydrokarbylradikaler eller to
 hydrokarbylradikaler kan sammen danne en ring, hvilke hydrokarbylsubstituent
 5 hvilke cyklopentadienylradikal er usubstituert eller ytterligere substituert med et
 halogenatom, et C₁₋₈ alkylradikal, C₁₋₈ alkoksyradikal, et C₆₋₁₀ aryl- eller aryloksy-
 radikal; et amidoradikal som er usubstituert eller substituert med opptil to C₁₋₈ alkyl-
 radikaler; et fosfidoradikal som er usubstituert eller substituert med opptil to C₁₋₈ alkyl-
 radikaler; silylradikaler av formelen -Si-(R²)₃ hvor hver R² uavhengig er valgt fra
 10 gruppen bestående av hydrogen, et C₁₋₈ alkyl- eller alkoksyradikal, C₆₋₁₀ aryl- eller
 aryloksyradikaler; germanylradikaler av formelen Ge-(R²)₃ hvor R² er som definert
 ovenfor; hver R¹ er uavhengig valgt fra gruppen bestående av et hydrogenatom, et
 halogenatom, C₁₋₁₀ hydrokarbylradikaler som er usubstituert med eller ytterligere
 substituert med et halogenatom, et C₁₋₈ alkylradikal, C₁₋₈ alkoksyradikal, et C₆₋₁₀ aryl-
 15 eller aryloksyradikal, et silylradikal av formelen -Si-(R²)₃ hvor hver R² uavhengig er
 valgt fra gruppen bestående av hydrogen, et C₁₋₈ alkyl- eller alkoksyradikal, C₆₋₁₀ aryl-
 eller aryloksyradikaler, germanylradikal av formelen Ge-(R²)₃ hvor R² er som definert
 ovenfor eller to R¹-radikaler kan samme dannet et bidentat C₁₋₁₀ hydrokarbylradikal,
 som er usubstituert med eller ytterligere substituert med et halogenatom, et C₁₋₆ alkyl-
 20 radikal, C₁₋₈ alkoksyradikal, et C₆₋₁₀ aryl- eller aryloksyradikal, et silylradikal av
 formelen -Si-(R²)₃ hvor hver R² uavhengig er valgt fra gruppen bestående av hydrogen,
 et C₁₋₈ alkyl- eller alkoksyradikal, C₆₋₁₀ aryl- eller aryloksyradikaler, germanylradikaler
 av formelen Ge-(R²)₃ hvor R² er som definert ovenfor, forutsatt at R₁ individuelt eller to
 R₁-radikaler sammen ikke kan danne en Cp-ligand som definert ovenfor; hver L¹ er
 25 uavhengig valgt fra gruppen bestående av et hydrogenatom, av et halogenatom, et C₁₋₁₀
 hydrokarbylradikal, et C₁₋₁₀ alkoksyradikal, et C₅₋₁₀ aryloksydradikal, hvert av hvilke
 nevnte hydrokarbyl-, alkoksy- og aryloksydradikaler kan være usubstituert med eller
 ytterligere substituert med et halogenatom, et C₁₋₈ alkylradikal, C₁₋₈ alkoksyradikal, et
 C₆₋₁₀ aryl- eller aryloksyradikal, et amidoradikal som er usubstituert eller substituert
 30 med opptil to C₁₋₈ alkylradikaler, et fosfidoradikal som er usubstituert eller substituert
 med opptil to C₁₋₈ alkylradikaler, forutsatt at L¹ ikke kan være et Cp-radikal som
 definert ovenfor; og en aktivator.
- 35 Som benyttet i foreliggende sammenheng refererer betegnelsen "cyklopentadienyl" til en
 5-leddet karbonring som har delokalisert binding innenfor ringen og typisk er bundet til
 gruppe 4-metallet (M) gjennom kovalente η⁵-bindinger.

Med den heri benyttede betegnelse "fjerningsmiddel" menes de forbindelser som er effektive med henblikk på fjerning av polare urenheter fra reaksjonsoppløsningsmidlet.

Slike urenheter kan utilsiktet bli innført med noen av polymerisasjonsreaksjons-

- 5 komponentene, spesielt med oppløsningsmiddel, monomer og katalysatortilførsel, og på uheldig måte påvirke katalysatoraktiviteten og -stabiliteten. Det kan resultere i minskning eller endog eliminering av katalytisk aktivitet, spesielt når en aktivator som kan ionisere gruppe 4-metallkomplekset også er tilstede.

- 10 Oppløsningspolymerisasjonsprosesser er temmelig godt kjent innen teknikken. Disse prosessene utføres i nærvær av et inert hydrokarbonoppløsningsmiddel typisk et C₅₋₁₂ hydrokarbon som kan være usubstituert eller substituert med C₁₋₄ alkylgruppe, slik som pentan, heksan, heptan, oktan, cykloheksan, metylcykloheksan og hydrogenert nafta. Et ytterligere oppløsningsmiddel er Isopar E (C₈₋₁₂ alifatisk oppløsningsmiddel, Exxon
- 15 Chemical Co.).

Polymerisasjonen kan utføres ved temperaturer fra ca 80 til ca 250°C. Avhengig av produktet som fremstilles kan denne temperaturen være relativt lav slik som fra 80 til ca 180°C for noen av etylen-propylenpolymerene og etylen-dienpolymerene, til

- 20 temperaturer fra ca 120 til ca 250°C for de mer konvensjonelle polyetylenene, og kopolymerer av etylen og styren. Reaksjonstrykket kan være så høyt som ca 103.425 kPa manometertrykk for de eldre høytrykksprosessene eller kan variere fra ca 689,5 til 31.027,5 kPa manometertrykk.

- 25 Egnede olefinmonomerer kan være etylen og C₃₋₂₀ mono- og diolefiner. Foretrukne monomerer inkluderer etylen og C₃₋₁₂ alfa-olefiner som kan være usubstituert eller substiuert med opptil to C₁₋₆ alkylradikaler, C₈₋₁₂ vinylaromatiske monomerer som er usubstituert eller substituert med opptil to substituenten valgt fra gruppen bestående av C₁₋₄ alkylradikaler, C₄₋₁₂ rettkjedete eller cykliske diolefiner som er usubstituert eller
- 30 substituert med et C₁₋₄ alkylradikal. Illustrerende, ikke-begrensende eksempler på slike alfa-olefiner er en eller flere av propylen, 1-buten, 1-penten, 1-heksen, 1-okten og 1-decen, styren, alfa-metylstyren, p-t-butylstyren, og de cykliske olefinene med "constrained" ring slik som cyklobuten, cylopenten, dicyklopenten, norbornen, alkyl-substituerte norbornener, alkenylsubstituerte norbornener og lignende (f.eks 5-metylen-
- 35 2-norbornen og 5-etyliden-2-norbornen, bicyklo-(2,2,1)-hepta-2,5-dien).

- Polyetylenpolymerene som kan fremstilles ifølge foreliggende oppfinnelse omfatter typisk ikke mindre enn 60, fortrinnsvis ikke mindre enn 70 vekt-% etylen og resten et eller flere C₄₋₁₀ alfa-olefiner, fortrinnsvis valgt fra gruppen bestående av 1-buten, 1-heksen og 1-okten. Den ifølge foreliggende oppfinnelsen fremstilte polyetylen kan være
- 5 lineær polyetylen av lav densitet med en densitet fra ca 0,910 til 0,935 g/cm³ eller (lineær) polyetylen av høy densitet med en densitet over 0,935 g/cm³. Foreliggende oppfinnelse kan også være nyttig for fremstilling av polyetylen med en densitet under 0,910 g/cm³ - nemlig polyetylenene med meget lav og ultralav densitet.
 - 10 Foreliggende fremgangsmåte kan benyttes for å fremstille kopolymerer av vinylaromatiske monomerer slik som styren eller substituert styren. Foreliggende oppfinnelse kan imidlertid også anvendes for fremstilling av kopolymerer av et eller flere C₂₋₄ alfa-olefiner, fortrinnsvis etylen og de ovennevnte vinylaromatiske monomerene, fortrinnsvis styren. Generelt kan alfa-olefinet være tilstede i en mengde fra ca 5 til 95 vekt-%,
 - 15 fortrinnsvis fra ca 10 til 90 vekt-%, og den vinylaromatiske monomeren kan være tilstede i en mengde fra ca 95 til 5 vekt-%, fortrinnsvis fra ca 90 til 10 vekt-%.

Foreliggende oppfinnelse kan også benyttes for fremstilling av ko- og terpolymerer av etylen, propylen og eventuelt en eller flere dienmonomerer. Generelt vil slike polymerer

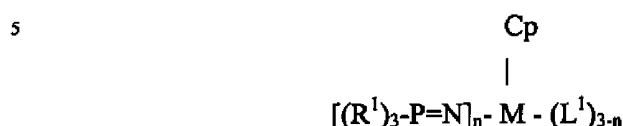
- 20 inneholde fra ca 50 til ca 75 vekt-% etylen, fortrinnsvis fra ca 50 til 60 vekt-% etylen og tilsvarende fra 50 til 25 vekt-% propylen. En del av monomerene, typisk propylenmonomeren, kan erstattes med et konjugert diolefin. Diolefinet kan være tilstede i mengder opptil 10 vekt-% av polymeren, skjønt er typisk tilstede i mengder fra ca 3 til 5 vekt-%. Den resulterende polymeren kan ha en sammensetning omfattende fra 40 til 75
- 25 vekt-% etylen, fra 50 til 15 vekt-% propylen og opptil 10 vekt-% av en dienmonomer for tilveiebringelse av 100 vekt-% av polymeren. Foretrukne, men ikke begrensende, eksempler på dienene er dicyklopentadien, 1,4-heksadien, 5-metylen-2-norbornen, 5-etyliden-2-norbornen og 5-vinyl-2-norbornen. Spesielt foretrukne diener er 5-etyliden-2-norbornen og 1,4-heksadien.

30

Andre olefinpolymerer som kan fremstilles ifølge foreliggende oppfinnelse kan bestemmes av en vanlig fagmann innen teknikken ved anvendelse av ikke-inventiv testing.

- 35 Polymerene som fremstilles ifølge foreliggende oppfinnelse har en god molekylvekt. Det vil si at molekylvekten (Mn) fortrinnsvis vil være større enn ca 20.000 (mest foretrukket mellom 25.000 og 125.000). Dette er et meget godt resultat for enkeltsete- eller

kvasi-enkeltsetekatalysatorer ved temperaturer over ca 80°C i en oppløsningspolymerisasjonsprosess. De ikke-brodannede gruppe 4-metallforløperene ifølge oppfinnelsen omfatter et kompleks av formelen:



- hvor M er valgt fra gruppen bestående av Ti, Zr og Hf, n er 1 eller 2; Cp er en mono-
- 10 cyklopentadienylligand som er usubstituert eller substituert med opptil 5 substituerter uavhengig valgt fra gruppen bestående av et C₁₋₁₀ hydrokarbylradikal eller to hydrokarbylradikaler kan sammen danne en ring, hvilke hydrokarbylsubstituenten eller cyklopentadienylradikal er usubstituert eller ytterligere substituert med et halogenatom, et C₁₋₈ alkylradikal, C₁₋₈ alkoksyradikal, et C₆₋₁₀ aryl- eller aryloksyradikal; et amidoradikal
- 15 som er usubstituert eller substituert med opptil to C₁₋₈ alkylradikaler; et fosfidoradikal som er usubstituert eller substituert med opptil to C₁₋₈ alkylradikaler; silylradikaler av formelen -Si-(R²)₃ hvor hver R² uavhengig er valgt fra gruppen bestående av hydrogen, et C₁₋₈ alkyl- eller alkoksyradikal, C₆₋₁₀ aryl- eller aryloksyradikaler; germanylradikaler av formelen Ge-(R²)₃ hvor R² er som definert ovenfor; hver R¹ er uavhengig valgt fra
- 20 gruppen bestående av et hydrogenatom, et halogenatom, C₁₋₁₀ hydrokarbylradikaler som er usubstituert med eller ytterligere substituert med et halogenatom, et C₁₋₈ alkylradikal, C₁₋₈ alkoksyradikal, et C₆₋₁₀ aryl- eller aryloksyradikal, et silylradikal av formelen -Si-(R²)₃ hvor hver R² uavhengig er valgt fra gruppen bestående av hydrogen, et C₁₋₈ alkyl- eller alkoksyradikal, C₆₋₁₀ aryl- eller aryloksyradikaler, germanylradikal av formelen Ge-
- 25 (R²)₃ hvor R² er som definert ovenfor eller to R¹-radikaler kan sammen danne et bidentat C₁₋₁₀ hydrokarbylradikal, som er usubstituert med eller ytterligere substituert med et halogenatom, et C₁₋₈ alkylradikal, C₁₋₈ alkoksyradikal, C₆₋₁₀ aryl- eller aryloksyradikal, et silylradikal av formelen -Si-(R²)₃ hvor hver R² uavhengig er valgt fra gruppen bestående av hydrogen, et C₁₋₈ alkyl- eller alkoksyradikal, C₆₋₁₀ aryl- eller
- 30 aryloksyradikaler, germanylradikaler av formelen Ge-(R²)₃ hvor R² er som definert ovenfor, forutsatt at R₁ individuelt eller to R₁-radikaler sammen ikke kan danne en Cp-ligand som definert ovenfor; hver L¹ er uavhengig valgt fra gruppen bestående av et hydrogenatom, av et halogenatom, et C₁₋₁₀ hydrokarbylradikal, et C₁₋₁₀ alkoksyradikal, et C₅₋₁₀ aryloksydradikal, hver av hvilke nevnte hydro-
- 35 karbyl-, alkoksy- og aryloksydradikaler kan være usubstituert med eller ytterligere substituert med et halogenatom, et C₁₋₈ alkylradikal, C₁₋₈ aloksyradikal, et C₆₋₁₀ aryl- eller aryloksyradikal, et amidoradikal som kan være usubstituert eller substituert med

opptil to C_{1-8} alkylradikaler; et fosfidoradikal som er usubstituert eller substituert med opptil to C_{1-8} alkylradikaler, forutsatt at L^1 ikke kan være et Cp-radikal som definert ovenfor.

- 5 I gruppe 4-metallkomplekset er Cp fortrinnsvis usubstituert. Dersom imidlertid Cp er substituert innbefatter foretrukne substituenten et fluoratom, et kloratom, C_{1-6} hydrokarbylradikal, eller to hydrokarbylradikaler kan sammen danne en brodannende ring, eller et amidoradikal som er usubstituert eller substituert med opptil to C_{1-4} alkylradikaler, et fosfidoradikal som er usubstituert eller substituert med opptil to C_{1-4} alkylradikaler, et silylradikal av formelen $-Si-(R^2)_3$ hvor hver R^2 uavhengig er valgt fra
- 10 gruppen bestående av et hydrogenatom og et C_{1-4} alkylradikal; et germanylradikal av formelen $-Ge-(R^2)_3$ hvor hver R^2 uavhengig er valgt fra gruppen bestående av et hydrogenatom og et C_{1-4} alkylradikal.
- 15 I gruppe 4-metallkomplekset er fortrinnsvis hver R^1 valgt fra gruppen bestående av et hydrogenatom, et halogenid, fortrinnsvis fluor- eller kloratom, et C_{1-4} alkylradikal, et C_{1-4} alkoksylradikal, et silylradikal av formelen $-Si-(R^2)_3$ hvor hver R^2 uavhengig er valgt fra gruppen bestående av et hydrogenatom og et C_{1-4} alkylradikal; og et germanylradikal av formelen $-Ge-(R^2)_3$ hvor hver R^2 uavhengig er valgt fra gruppen bestående av et
- 20 hydrogenatom og et C_{1-4} alkylradikal.

I gruppe 4-metallkomplekset er fortrinnsvis hver L^1 uavhengig valgt fra gruppen bestående av et hydrogenatom, et halogen-, fortrinnsvis fluor- eller kloratom, et hydrokarbyl slik som et C_{1-6} alkylradikal, et C_{1-6} alkoksylradikal og et C_{6-10} aryloksylradikal.

25

Aktivatoren kan velges fra gruppen bestående av:

- (i) et aluminoksan; og
- (ii) en aktivator som kan ionisere gruppe 4-metallkomplekset (som kan benyttes i
- 30 kombinasjon med en alkyleringsaktivator).

Aluminoksanaktivatoren kan ha formelen $(R^4)_2AlO(R^4AlO)_mAl(R^4)_2$ hvor hver R^4 uavhengig er valgt fra gruppen bestående av C_{1-20} hydrokarbylradikaler og m er fra 0 til 50, fortrinnsvis er R^4 et C_{1-4} alkylradikal og m er fra 5 til 30. Aluminoksanaktivatoren

35 kan benyttes før reaksjonen, men in situ-alkylering er fortrinnsvis typisk (f.eks alkylgrupper som erstatter L^1 , hydrogen- eller halogenidgrupper).

Dersom gruppe 4-metallkomplekset er aktivert bare med aluminoksan, vil mengden av aluminoksan avhenge av alkyliseringsmidlets reaktivitet. Aktivisering med aluminoksan nødvendiggjør vanligvis et molarforhold for aluminium i aktivatoren til gruppe 4-metall i komplekset fra 50:1 til 1000:1. MAO kan være ved den høyere enden av det ovenfor angitte området.

Aktivatoren i foreliggende oppfinnelse kan være en kombinasjon av en alkyliserende aktivator som også tjener som et fjerningsmiddel andre enn aluminoksan i kombinasjon med en aktivator som kan ionisere gruppe 4-komplekset.

Den alkyliserende aktivatoren (som også kan tjene som et fjerningsmiddel) kan velges fra gruppen bestående av $(R^3)_pMgX_{2-p}$ hvor X er et halogenid og hver R^3 uavhengig er valgt fra gruppen bestående av C_{1-10} alkylradikaler og p er 1 eller 2; R^3Li hvor R^3 er som definert ovenfor, $(R^3)_qZnX_{2-q}$ hvor R^3 er som definert ovenfor, X er halogen og q er 1 eller 2; $(R^3)_sAlX_{3-s}$ hvor R^3 er som definert ovenfor, X er halogen og s er et helt tall fra 1 til 3. I de ovennevnte forbindelsene er R^3 fortrinnsvis et C_{1-4} alkylradikal, og X er klor. Kommersielt tilgjengelige forbindelser inkluderer trietylaluminium (TEAL), dietylaluminiumklorid (DEAC), dibutylmagnesium $((Bu)_2Mg)$ og butyletylmagnesium (BeEtMg eller BuMgEt).

Aktivatoren som kan ionisere gruppe 4-metallkomplekset kan velges fra gruppen bestående av:

- (i) forbindelser av formelen $[R^5]^+[B(R^7)_4]^-$ hvor B er et boratom, R^5 er et cyklisk C_{5-7} aromatisk kation eller et trifenylmetylkation og hver R^7 er uavhengig valgt fra gruppen bestående av fenylnradikaler som er usubstituert eller substituert med 3-5 substituenten valgt fra gruppen bestående av et fluoratom, et C_{1-4} alkyl- eller alkoksyradikal som er usubstituert eller substituert med et fluoratom; og et silylradikal av formelen $-Si-(R^9)_3$; hvor hver R^9 uavhengig er valgt fra gruppen bestående av et hydrogenatom og et C_{1-4} alkylradikal; og
- (ii) forbindelser av formelen $[(R^8)_tZH]^+[B(R^7)_4]^-$ hvor B er et boratom, H er et hydrogenatom, Z er et nitrogenatom eller fosforatom, t er 2 eller 3 og R^8 er valgt fra gruppen bestående av C_{1-8} alkylradikaler, et fenylnradikal som er usubstituert eller substituert med opptil tre C_{1-4} alkylradikaler, eller én R^8 kan sammen med nitrogenomet dannet et aniliniumradikal og R^7 er som definert ovenfor; og
- (iii) forbindelser av formelen $B(R^7)_3$ hvor R^7 er som definert ovenfor.

I de ovenfor angitte forbindelsene er fortrinnsvis R^7 et pentafluorfenylradikal, og R^5 er et trifenylmetylkation, Z er et nitrogenatom og R^8 er et C_{1-4} alkylradikal eller R^8 danner sammen med nitrogenatomet et aniliniumradikal som er substituert med to C_{1-4} alkylradikaler.

5

Aktivatoren som kan ionisere gruppe 4-metallkomplekset fjerner én eller flere L^1 ligander for derved å ionisere gruppe 4-metallsenteret til et kation, men ikke å bindes kovalent med gruppe 4-metall og å tilveiebringe tilstrekkelig avstand mellom det ioniserte gruppe 4-metallet og den ioniserende aktivatoren for å sørge for at et

10 polymeriserbart olefin kommer inn i det resulterende aktive setet. I korthet, aktivatoren som kan ionisere gruppe 4-metallkomplekset opprettholder gruppe 4-metallet i en +1 valenstilstand, mens den er tilstrekkelig tilbøyelig til å tillate dets fortregning av en olefinmonomer under polymerisasjon.

- 15 Eksempler på forbindelser som kan ionisere gruppe 4-metallkomplekset inkluderer følgende forbindelser:

- trietylammoniumtetra(fenyl)bor,
 tripropylammoniumtetra(fenyl)bor,
 20 tri(n-butyl)ammoniumtetra(fenyl)bor,
 trimetylammoniumtetra(p-tolyl)bor,
 trimetylammoniumtetra(o-tolyl)bor,
 tributylammoniumtetra(pentafluorfenyl)bor,
 tripropylammoniumtetra(o,p-dimetylfenyl)bor,
 25 tributylammoniumtetra(m,m-dimetylfenyl)bor,
 tributylammoniumtetra(p-trifluormetylfenyl)bor,
 tributylammoniumtetra(pentafluorfenyl)bor,
 tri(n-butyl)ammoniumtetra(o-tolyl)bor,
 N,N-dimetylaniliniumtetra(fenyl)bor,
 30 N,N-dimetylaniliniumtetra(fenyl)bor,
 N,N-dietylaniliniumtetra(fenyl)-butylbor,
 N,N-2,4,6-pentametylaniliniumtetra(fenyl)bor,
 di-(isopropyl)ammoniumtetra(pentafluorfenyl)bor,
 dicykloheksylammoniumtetra(pentafluorfenyl)bor,
 35 dicykloheksylammoniumtetra(fenyl)bor,
 tri(metylfenyl)fosfoniumtetra(fenyl)bor,
 tropilliumtetrakis(pentafluorfenyl)borat,

- trifenylmetyliumtetrakis-pentafluorfenylborat,
 benzen(dazonium)tetrakis-pentafluorfenylborat,
 tropilliumfenyltris-pentafluorfenylborat,
 trifenylmetyliumfenyltrispentafluorfenylborat,
 5 benzen (diazonium)fenyltrispentafluorfenylborat,
 tropilliumtetrakis (2,3,5,6-tetrafluorfenyl)borat,
 trifenylmetyliumtetrakis (2,3,5,6-tetrafluorfenyl)borat,
 benzen(dazonium)tetrakis (3,4,5-trifluorfenyl)borat,
 tropilliumtetrakis (3,4,5-trifluorfenyl)borat,
 10 benzen (diazonium)tetrakis (3,4,5-trifluorfenyl)borat,
 tropilliumtetrakis (1,2,2-trifluoretenyl)borat,
 trifenylmetyliumtetrakis (1,2,2-trifluoretenyl)borat,
 benzen (diazonium) tetrakis (1,2,2-trifluoretenyl)borat,
 tropilliumtetrakis (2,3,4,5-tetrafluorfenyl)borat,
 15 trifenylmetyliumtetrakis (2,3,4,5-tetrafluorfenyl)borat, og
 benzen (diazonium)tetrakis (2,3,4,5-tetrafluorfenyl)borat,

Lett kommersielt tilgjengelige aktivatorer som kan ionisere gruppe 4-metall-kompleksene inkluderer:

20

N,N-dimetylaniliniumtetrakis-pentafluorfenylborat;
 trifenylmetyliumtetrakis-pentafluorfenylborat; og
 trispentafluorfenylbor.

- 25 Dersom gruppe 4-metallkomplekset aktiveres med en kombinasjon av et alkyliserings-
 middel andre enn aluminoksan og en forbindelse som kan ionisere gruppe 4-metall-
 komplekset, kan molarforholdene for gruppe 4-metall:metall i alkyliseringsmidlet;
 metalloid (dvs bor eller fosfor) i aktivatoren som kan ionisere gruppe 4-metall-
 komplekset (f.eks bor), variere fra 1:1:1 til 1:10:5. Alkyliseringsaktivatoren blir fortrinns-
 30 vis forblandet/reagert med gruppe 4-metallkomplekset og de resulterende alkylerte
 forbindelsene reageres deretter med aktivatoren som kan ionisere gruppe 4-metall-
 komplekset.

- I en oppløsningspolymerisasjon blir monomerene oppløst/dispergert i oppløsningsmidlet
 35 enten før de tilføres til reaktoren, eller for gassformige monomerer kan monomeren
 tilføres til reaktoren slik at den vil oppløses i reaksjonsblandingen. Før blanding blir
 oppløsningsmidlet og monomerene generelt renses for å fjerne polare gruppede-
 ler. De

polare gruppedelene, eller katalysatorgifter, inkluderer vann, oksygen, metallurenheter, osv. Før tilveiebringelse av dette i reaksjonsbeholderen treffes det fortrinnsvis tiltak f.eks ved kjemisk behandling eller forsiktige separeringsteknikker etter eller under syntesen eller fremstillingen av de forskjellige komponentene. Rensingen av

5 råmaterialet før innføringen i reaksjonsoppløsningsmidlet følger standard praksis innen teknikken, f.eks molekylsikter, aluminiumoksydsjikt og oksygenfjerningskatalysatorer benyttes for rensing av etylen, alfa-olefin og eventuell dien. Også selve oppløsningsmidlet (f.eks heksan og toluen) behandles på lignende måte. For å utvise all mulig forsiktighet kan det i noen tilfeller benyttes rensende aktivatorer i polymerisa-

10 sjonsprosessen.

Råmaterialet kan oppvarmes før tilførsel til reaktoren. I mange tilfeller er det imidlertid ønskelig å fjerne varme fra reaktoren slik at råmaterialet kan befinne seg ved omgivelsestemperatur for å hjelpe avkjøling av reaktoren.

15 Generelt kan katalysatorkomponentene forblandes i oppløsningsmidlet for reaksjonen eller tilføres som separate strømmer til reaktoren. I noen tilfeller er det ønskelig med forblending for å sørge for en reaksjonstid for katalysatorkomponentene før de inngår i reaksjonen. En slik "in line-blandings"-teknikk er beskrevet i en rekke pateneter i navn

20 DuPont Canada Inc. Den er f.eks beskrevet i US patent 5.589.555 gitt 31 desember 1996.

Reaktoren kan omfatte en rør- eller serpentinreaktor som benyttet i "høytrykk"-polymerisasjonene eller den kan omfatte en eller flere reaktorer eller autoklaver. Det er

25 velkjent å benytte to slike reaktorer i serie hvor hver reaktor kan arbeide på en slik måte at det oppnås forskjellige polymermolekylvektetegenskaper. Oppholdstiden i reaktorsystemet vil avhenge av reaktorens konstruksjon og kapasitet. Generelt bør reaktorene arbeide under betingelser slik at det oppnås en grundig blanding av reaktantene. Når oppløsningsmidlet forlater reaktorsystemet blir det fjernet og den resulterende

30 polymeren ferdigbehandlet på konvensjonell måte.

Foreliggende katalysatorer gir en høy reaktivitet under høytemperatur-polymerisasjon samtidig som det oppnås polymer som har en høy molekylvekt. Foreliggende katalysators reaktivitet bør gi en polymerisasjonsgrad ved temperaturer på over 80°C

35 (Kp i l/mmol av katalysator x min) på minst 200, fortrinnsvis over 1.000, mest foretrukket over 1.500. Foreliggende oppfinnelse vil nå bli illustrert i de følgende ikke-begrensede eksemplene.

Kontinuerlig oppløsningspolymerisasjon

Alle polymerisasjonsforsøkene som er beskrevet i det nedenstående ble utført ved bruk
5 av en kontinuierlig oppløsningspolymerisasjonsreaktor. Fremgangsmåten er kontinuierlig
i alle tilførselsstrømmer (oppløsningsmiddel, monomerer og katalysator) og når det
gjelder fjerningen av produkt. Alle tilførselsstrømmer ble rensset før reaktoren ved
kontakt med forskjellige absorpsjonsmedia for å fjerne katalysatordrepene urenheter
slik som vann, oksygen og polare materialer slik det er kjent for fagfolk innen
10 teknikken. Alle komponenter ble lagret og manipulert under en atmosfære av rensset
nitrogen.

Alle de nedenfor angitte eksemplene ble utført i en reaktor med et indre volum på 71,5
cm³. I hvert forsøk ble den volumetriske tilførselen til reaktoren holdt konstant og dette
15 gjaldt også reaktoroppholdstiden som en følge av dette.

Katalysatoroppløsningene ble pumpet til reaktoren uavhengig og det var ingen forhånds-
kontakt mellom aktivatoren og katalysatoren. På grunn av den lave oppløseligheten av
katalysatorene, aktivatorene og MAO i sykloheksan ble oppløsningene fremstilt i toluen.
20 Katalysatoren ble aktivert in situ (i polymerisasjonsreaktoren) ved
reaksjonstemperaturen i nærvær av monomerene. Polymerisasjonene ble utført i syklo-
heksan ved et trykk på 10.342,5 kPa. Etylen ble tilført til reaktoren ved hjelp av en
kalibrert termisk massestrømningsmåler og ble oppløst i reaksjonsoppløsningsmidlet før
polymerisasjonsreaktoren. Dersom komonomer ble benyttet ble den også blandet på
25 forhånd med etylenen før inngang i polymerisasjonsreaktoren. Under disse betingelsene
er etylenomdannelsen en avhengig variabel som reguleres av katalysatorkonsentra-
sjonen, reaksjonstemperaturen og katalysatoraktiviteten osv.

Reaktorens indre temperatur ble kontrollert med et termoelement i polymerisasjons-
30 mediet og kan reguleres ved det nødvendige innstillingspunktet til $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Nédstrøms
for reaktoren ble trykket redusert fra reaksjonstrykket (10.342,5 kPa) til atmosfæretrykk.
Den faste polymeren ble deretter utvunnet som en oppslemming i det kondenserte
oppløsningsmidlet og ble tørket ved inndampning før analyse.

35 Etylenomdannelsen ble bestemt ved bruk av en reservert on-line-gasskromatograf. Den
gjennomsnittlige polymerisasjonshastighetskonstanten ble beregnet basert på reaktor-

oppholdstiden, katalysatorkonsentrasjonen og etylenomdannelsen og er uttrykt i $l/(mmol \cdot min)$.

Polymeranalyse

5

GPC-analyse ble utført ved bruk av et Waters 150C GPC ved bruk av 1,2,4-triklorbenzen som mobil fase ved 140°C. Prøvene ble preparert ved oppløsning av polymeren i mobilfase-oppløsningsmidlet i en ekstern ovn ved 0,1 % (vekt/vol) og ble benyttet uten filtrering. Molekylvekter er uttrykt som polyetylenekvivalenter med et
10 relativt standard avvik på 2,9 % og 5,0 % for henholdsvis Mn og Mw.

Smelteindeks (MI) -målinger ble utført ifølge ASTM-metode D-1238-82.

15 Polymerdensiteter ble målt ved bruk av pressede plaketter (ASTM D-1928-90) med et densitometer.

Eksempel 1

Cyklopentadienyltitan [(tri(t-butyl)fosfinimin)](2,6-diisopropylfenoksy)klorid ble tilsatt
20 til reaktoren ved 12×10^{-6} mol/l sammen med MMAO-7 (Akzo-Nobel) ved Al/Ti = 200 (mol/mol). Reaksjonstemperaturen var 160°C og 2,1 g/min etylen ble kontinuerlig tilsatt til reaktoren. Det ble observert en etylenomdannelse på 91,6 %. Resultatene fra forsøket er angitt i nedenstående tabell 1.

25 Eksempel 2

Betingelsene var som i eksempel 1 med unntakelse for at 13×10^{-6} mol/l av cyklopentadienyltitan [(tri(t-butyl)fosfinimin)](2,6-diisopropylfenoksy)klor ble benyttet sammen med 3 ml/min av 1-okten. Det ble observert en etylenomdannelse på 88,8 %.
30 Resultatene fra forsøket er angitt i nedenstående tabell 1.

Eksempel 3, sammenligning

(C₅Me₅)TiCl₃ (Aldrich) ble tilsatt til reaktoren ved 37×10^{-6} mol/l sammen med PMAO (Akzo-Nobel, Al/Ti = 2880 mol/mol). Reaksjonstemperaturen var 140°C og 0,84 g/min etylen ble kontinuerlig tilsatt til reaktoren. Det ble oppnådd en etylenomdannelse på 33 %. Resultatene fra forsøket er angitt i nedenstående tabell 1. Katalysatoren som ble benyttet i dette forsøket er en "typisk" monocyklopentadienyl-gruppe 4-katalysator benyttet under en noe lavere reaktortemperatur. Katalysatorens reaktivitet er meget lav slik det fremgår fra tabell 1.

Eksempel 4, sammenligning

(C₅Me₅)TiMe₃ (Strem) ble tilsatt til reaktoren ved 296×10^{-6} mol/l sammen med B(C₆F₅)₃ (Strem, B/Ti = 1,0 mol/mol). Reaksjonstemperaturen var 140°C og 0,84 g/min etylen ble kontinuerlig tilsatt til reaktoren. Det ble oppnådd en etylenomdannelse på 42 %. Resultatene er angitt i nedenstående tabell 1. Katalysatoren som ble benyttet i dette forsøket er en "standard" monocyklopentadienyl-gruppe 4-katalysator benyttet under noe lavere betingelser. Katalysatorens reaktivitet er meget lav slik det fremgår fra tabell 1.

Eksempel 5, sammenligning

(C₅Me₅)TiMe₃ (Strem) ble blandet med 1 molekvivalent av piperidin i katalysator-beholderen hvilket ga (C₅Me₅)TiMe₂N(CH₂)₅ in situ. Denne oppløsningen ble deretter tilsatt til reaktoren ved 800×10^{-6} mol/l sammen med B(C₆F₅)₃ (Strem, B/Ti = 3 mol/mol). Reaksjonstemperaturen var 140°C og 0,84 g/min etylen ble kontinuerlig tilsatt til reaktoren. Det ble observert en etylenomdannelse på 78 %. Resultatene fra forsøket er angitt i nedenstående tabell 1. Mens omdannelsen var akseptabel og molekylvekten var rimelig så var katalysatorens reaktivitet lav. Den benyttede katalysatoren representerer de som læres i US 5.625.016.

Eksempel 6, sammenligning

(C₅Me₅)TiMe₂N(i-Pr)₂ ble fremstilt og tilsatt til reaktoren ved 37×10^{-6} mol/l sammen med Ph₃C B(C₆F₅)₄ (Asahi Glass B/Ti = 1,0 mol/mol). Reaksjonstemperaturen var 140°C og 1,0 g/min etylen ble kontinuerlig tilsatt til reaktoren. Det ble observert en etylenomdannelse på 22 %. Resultatene fra forsøket er angitt i nedenstående tabell 1.

Mens omdannelsen var akseptabel og molekylvekten var rimelig å var katalysatorens reaktivitet lav. Den benyttede katalysatoren representerer de som læres i US 5.625.016.

Eksempel 7, sammenligning

5

(C₅Me₅)TiCl₃ (Strem) ble tilsatt til reaktoren ved 37×10^{-6} mol/l sammen med dibutylmagnesium (Akzo-Nobel, Mg/Ti = 5,0 mol/mol) og HNMe₂Ph B(C₆F₅)₄ (Akzo-Nobel, B/Ti = 1,0 mol/mol). Reaksjonstemperaturen var 140°C og 1,0 g/min etylen ble kontinuerlig tilsatt til reaktoren. Det ble observert en etylenomdannelse på 30 %.

10 Resultatene fra forsøket er angitt i nedenstående tabell 1. Den benyttede katalysatoren var en annen "typisk" monocyklopentadienylkatalysator uten en fosfinimligand.

Eksempel 8, sammenligning

15 (C₅Me₅)₂ZrCl₂ (Strem) ble tilsatt til reaktoren ved 37×10^{-6} mol/l sammen med MMAO-3 (Akzo-Nobel, Al/Ti = 400 mol/mol). Reaksjonstemperaturen var 140°C og 1,0 g/min etylen ble kontinuerlig tilsatt til reaktoren. Det ble observert en etylenomdannelse på 55,5 %. Resultatene fra forsøket er angitt i nedenstående tabell 1. Katalysatoren som ble benyttet var en annen "standard" bicyklopentadienylkatalysator

20 uten en fosfiniminligand. Katalysatoraktivitet er lav hvilket også er tilfelle for polymermolekylvekten.

Eksempel 9, sammenligning

25 (C₅Me₅)₂ZrCl₂ (Strem) ble tilsatt til reaktoren ved 37×10^{-6} mol/l sammen med MMAO-3 (Akzo-Nobel, Al/Ti = 400 mol/mol). Reaksjonstemperaturen var 160°C og 1,0 g/min etylen ble kontinuerlig tilsatt til reaktoren. Det ble observert en etylenomdannelse på 35,6 %. Resultatene fra forsøket er angitt i nedenstående tabell 1. Dette forsøket er en gjentakelse av forsøk 8 ved 160°C og viser en nedgang i polymerisasjons-

30 hastigheten ved den høyere temperaturen som et resultat av hurtigere katalysatornedbrytning. Det ble også observert en reduksjon i polymermolekylvekt.

Eksempel 10, sammenligning

- (C₅Me₅)₂ZrCl₂ (Strem) ble tilsatt til reaktoren ved 37×10^{-6} mol/l sammen med MMAO-3 (Akzo-Nobel, Al/Ti = 400 mol/mol). Reaksjonstemperaturen var 160°C og
- s 2,1 g/min etylen ble kontinuerlig tilsatt til reaktoren. Det ble observert en etylen-omdannelse på 37,4 %. Resultatene fra forsøket er angitt i nedenstående tabell 1. Dette forsøket er en gjentakelse av forsøk 9 ved en høyere etylenkonsentrasjon.

TABELL 1

Eks.	Total strøm til reaktor (ml/min)	Katalysator konsentrasjon (mol/l x 10 ⁶)	Etylen omdannelse (%)	Beregnet polymerisasjonshast. (kp) (l/mmol x min)	Polymer densitet (g/cm ³)	Polymer smelteindek s	Mn x 10 ⁻³	Mw x 10 ⁻³
1	27,0	12	91,6	350	0,9464	0,007	86	211
2	27,0	13	88,6	235	0,9102	0,099	86	164
3	27,0	37	33	5	-	-	7,5	38,1
4	27,0	296	42	1	-	-	24	83
5	10,0	800	78	1	-	1,31	27	82
6	27,0	37	22	3	-	-	56	198
7	27,0	37	30	4	-	0,03	-	-
8	27,0	37	55,5	13	-	880	2,7	10
9	27,9	37	35,6	6	-	-	1,8	7,5
10	27,0	37	37,4	6	-	620	3,3	12

kp er beregnet som $kp = (Q/100-Q) \times (1/TM) \times (1/HUT)$

hvor:

Q er den prosentvise etylenomdannelsen

TM = reaktorkatalysatorkonsentrasjonen i mM

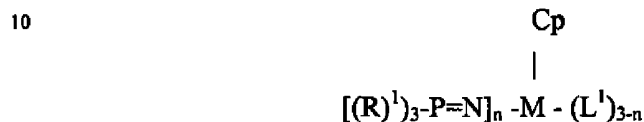
HUT = reaktoroppholdstiden i minutter.

Tabell 1 viser følgende: Sammenligningseksempelene ifølge US patent 5.625.016 gir rimelig molekylvekt, men lav reaktivitet. Med typiske bis-metallocener er det igjen lav aktivitet og lav molekylvekt. Foreliggende oppfinnelse gir både god molekylvekt (Mn eller Mw) og en god polymerisasjonshastighet.

P a t e n t k r a v

1.

Oppløsningsprosess for polymerisasjon av etylen og eventuelt ett eller flere alifatiske
 5 eller aromatiske hydrokarbyl C_{2-20} mono- eller diolefiner, k a r a k -
 t e r i s e r t v e d at polymerisasjonen utføres ved en temperatur fra 80
 til 250°C ved trykk opptil 103.425 kPa manometertrykk, i nærvær av en forløper
 omfattende et gruppe 4-metallkompleks av formelen:



hvor M er valgt fra gruppen bestående av Ti, Zr og Hf; n er 1 eller 2; Cp er en mono-
 15 cyklopentadienylligand som er usubstituert eller substituert med opptil fem substituerter
 uavhengig valgt fra gruppen bestående av C_{1-10} hydrokarbylradikaler eller to
 hydrokarbylradikaler kan samme danne en ring, hvilke hydrokarbylsubstituerter eller
 cyklopentadienylradikal er usubstituert eller videre substituert med et halogenatom, et
 C_{1-8} alkylradikal, C_{1-8} alkoksyradikal, et C_{6-10} aryl- eller aryloksyradikal; et amidoradikal
 20 som er usubstituert eller substituert med opptil to C_{1-8} alkylradikaler; et fosfidoradikal
 som er usubstituert eller substituert med opptil to C_{1-8} alkylradikaler; silylradikaler av
 formelen $-\text{Si}-(\text{R}^2)_3$ hvor hver R^2 uavhengig er valgt fra gruppen bestående av hydrogen,
 et C_{1-8} alkyl- eller alkoksyradikal, C_{6-10} aryl- eller aryloksyradikaler; germanylradikaler
 av formelen $\text{Ge}-(\text{R}^2)_3$ hvor R^2 er som definert ovenfor; hver R^1 er uavhengig valgt fra
 25 gruppen bestående av et hydrogenatom, et halogenatom, C_{1-10} hydrokarbylradikaler som
 er usubstituert med eller videre substituert med et halogenatom, et C_{1-8} alkylradikal, C_{1-8}
 alkoksyradikal, et C_{6-10} aryl- eller aryloksyradikal, et silylradikal av formelen $-\text{Si}-(\text{R}^2)_3$
 hvor hver R^2 uavhengig er valgt fra gruppen bestående av hydrogen, et C_{1-8} alkyl- eller
 alkoksyradikal, C_{6-10} aryl- eller aryloksyradikaler, germanylradikal av formelen $\text{Ge}-(\text{R}^2)_3$
 30 hvor R^2 er som definert ovenfor eller to R_1 -radikaler kan sammen danne et bidentat C_{1-10}
 hydrokarbylradikal, som er usubstituert med eller videre substituert med et
 halogenatom, et C_{1-8} alkylradikal, C_{1-8} alkoksyradikal, et C_{6-10} aryl- eller
 aryloksyradikal, et silylradikal av formelen $-\text{Si}-(\text{R}^2)_3$ hvor hver R^2 uavhengig er valgt fra
 gruppen bestående av hydrogen, et C_{1-8} alkyl- eller alkoksyradikal, C_{6-10} aryl- eller
 35 aryloksyradikaler, germanylradikaler av formelen $\text{Ge}-(\text{R}^2)_3$ hvor R^2 er som definert
 ovenfor, forutsatt at R_1 individuelt eller to R_1 -radikaler sammen ikke kan danne en Cp-
 ligand som definert ovenfor; hver L^1 er uavhengig valgt fra gruppen bestående av et

- hydrogenatom, av et halogenatom, et C_{1-10} hydrokarbylradikal, et C_{1-10} alkoksyradikal, et C_{5-10} aryloksydradikal, hvor hvert nevnte hydrokarbyl-, alkoksy- og aryloksydradikaler kan være usubstituert med eller videre substituert med et halogenatom, et C_{1-8} alkylradikal, C_{1-8} alkoksyradikal, et C_{6-10} aryl- eller
- 5 aryloksyradikal, et amidoradikal som er usubstituert eller substituert med opptil 2 C_{1-8} alkylradikaler; et fosfidoradikal som er usubstituert eller substituert med opptil to C_{1-8} alkylradikaler, forutsatt at L^1 ikke kan være et Cp-radikal som definert ovenfor; og en aktivator.
- 10 2.
- Prosess ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at i gruppe 4-metallkomplekset er R^1 valgt fra gruppen bestående av et hydrogenatom, et kloratom, et C_{1-4} alkylradikal, et C_{1-4} alkoksyradikal, et silylradikal av formelen $-Si-(R^2)_3$ hvor hver R^2 uavhengig er valgt fra gruppen bestående av et hydrogenatom og et C_{1-4} alkylradikal;
- 15 et germanylradikal av formelen $-Ge-(R^2)_3$ hvor hver R^2 uavhengig er valgt fra gruppen bestående av et hydrogenatom og et C_{1-4} alkylradikal.
- 3.
- Prosess ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at i gruppe 4-metallkomplekset er hver L^1 uavhengig valgt fra gruppen bestående av et hydrogenatom, et kloratom, et C_{1-6} alkylradikal, et C_{1-6} alkoksyradikal, og et C_{6-10} aryloksydradikal.
- 20 4.
- Prosess ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at i gruppe 4-metallkomplekset er Cp usubstituert eller substituert med opptil fem substituenten valgt fra gruppen bestående av C_{1-6} hydrokarbylradikaler eller to hydrokarbylradikaler kan sammen danne en brodannende ring, hvilket syklopentadienylradikal og substituenten kan være ytterligere substituert med en substituent valgt fra gruppen bestående av et fluoratom, et kloratom, et amidoradikal som er usubstituert eller substituert med opptil
- 30 to C_{1-4} alkylradikaler, et fosfidoradikal som er usubstituert eller substituert med opptil to C_{1-4} alkylradikaler, et silylradikal av formelen $-Si-(R^2)_3$ hvor hver R^2 uavhengig er valgt fra gruppen bestående av et hydrogenatom og et C_{1-4} alkylradikal; et germanylradikal av formelen $-Ge-(R^2)_3$ hvor hver R^2 uavhengig er valgt fra gruppen bestående av et hydrogenatom og et C_{1-4} alkylradikal.

5.

Prosess ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at aktivatoren er en aluminoksan av formelen $R^4_2AlO(R^4AlO)_mAlR^4_2$ hvor hver R^4 uavhengig er valgt fra gruppen bestående av C_{1-20} hydrokarbylradikaler og m er fra 0 til 50, og er tilstede i en mengde for tilveiebringelse av et molarforhold for aluminium til gruppe 4-metall fra 50:1 til 1000:1.

6.

Prosess ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at i nevnte aluminoksan er hver R^4 uavhengig valgt fra gruppen bestående av C_{1-4} alkylradikaler og m er fra 5 til 30.

7.

Prosess ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at temperaturen er fra 120 til 250°C og trykket er fra 689,5 til 31.027,5 kPa manometertrykk.

8.

Prosess ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte mono- eller diolefiner velges fra gruppen bestående av C_{2-12} alfa-olefiner som er usubstituert eller substituert med opptil to C_{1-6} alkylradikaler, C_{8-12} vinylaromatiske monomerer som er usubstituert eller substituert med opptil to substituenten valgt fra gruppen bestående av C_{1-4} alkylradikaler, C_{4-12} rettkjedete eller cykliske diolefiner som er usubstituert eller substituert med et C_{1-4} alkylradikal.

9.

Prosess ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at aktivatoren omfatter:

1. en alkyleringsaktivator valgt fra gruppen bestående av $(R^3)_pMgX_{2-p}$ hvor X er et halogenid og hver R^3 er uavhengig valgt fra gruppen bestående av C_{1-10} alkylradikaler og p er 1 eller 2; R^3Li hvor R^3 er som definert ovenfor, $(R^3)_qZnX_{2-q}$ hvor R^3 er som definert ovenfor, X er halogen og q er 1 eller 2; $(R^3)_sAlX_{3-s}$ hvor R^3 er som definert ovenfor, X er halogen og s er et helt tall fra 1 til 3; og
2. en aktivator som kan ionisere gruppe 4-metallkomplekset valgt fra gruppen bestående av:

- (i) forbindelser av formelen $[R^5]^+[B(R^7)_4]^-$ hvor R^5 er et cyklisk C_{5-7} aromatisk kation eller et trifenylmetylkation og hver R^7 er uavhengig valgt fra gruppen bestående av fenylnradikaler som er usubstituert eller substituert med fra 3-5 substituenten valgt fra gruppen bestående av et fluoratom, et C_{1-4} alkyl- eller alkoksyradikal som er usubstituert eller substituert med et fluoratom; og et silylnradikal av formelen $-Si-(R^9)_3$; hvor hver R^9 uavhengig er valgt fra gruppen bestående av et hydrogenatom og et C_{1-4} alkylradikal; og
- (ii) forbindelser av formelen $[(R^8)_tZH]^+[B(R^7)_4]^-$ hvor H er et hydrogenatom, Z er et nitrogenatom eller fosforatom, t er 2 eller 3, Z er nitrogen eller fosfor og R^8 er valgt fra gruppen bestående av C_{1-8} alkylradikaler, et fenylnradikal som er usubstituert eller substituert med opptil tre C_{1-4} alkylradikaler, eller én R^8 kan sammen med nitrogenomet danne et aniliniumradikal og R^7 er som definert ovenfor; og
- (iii) forbindelser av formelen $B(R^7)_3$ hvor R^7 er som definert ovenfor,

for tilveiebringelse av et molarforhold for gruppe 4-metall:metall i alkyleringsaktivator: metalloid i forbindelsen som kan ionisere gruppe 4-metallkomplekset fra 1:1:1 til 1:10:5.

10.

Prosess ifølge krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at metall-alkyleringsaktivatoren velges fra gruppen bestående av $(R^3)_pMgX_{2-p}$ hvor X er et halogenid og R^3 er et C_{1-4} alkylradikal og p er 1 eller 2; $(R^3)_sAlX_{3-s}$ hvor R^3 er et C_{1-4} alkylradikal, X er halogen og s er et helt tall fra 1 til 3.

11.

Prosess ifølge krav 10, k a r a k t e r i s e r t v e d at aktivatoren som kan ionisere gruppe 4-metallkomplekset velges fra gruppen bestående av:

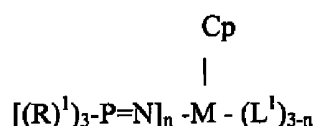
N,N-dimetylaniliniumtetrakis(pentafluorfenyl)borat;

trifenylmetyliumtetrakis(pentafluorfenyl)borat; og

tris(pentafluorfenyl)bor.

12.

Anvendelse av et kompleks som har en reaktivitet ved temperaturer fra 80°C til 250°C og trykk opptil 103.425 kPa for fremstilling av etylenpolymerer som omfatter et gruppe 4-metallkompleks av formelen:



- 10 hvor M er valgt fra gruppen bestående av Ti, Zr og Hf; n er 1 eller 2; Cp er en monocyklopentadienylligand som er usubstituert eller substituert med opptil fem substituenters uavhengig valgt fra gruppen bestående av C₁₋₁₀ hydrokarbylradikaler eller to hydrokarbylradikaler kan samme danne en ring, hvilke hydrokarbylsubstituenters eller cyklopentadienylradikal er usubstituert eller ytterligere substituert med et halogenatom,
- 15 et C₁₋₈ alkylradikal, C₁₋₈ alkoksyradikal, et C₆₋₁₀ aryl- eller aryloksyradikal; et amidoradikal som er usubstituert eller substituert med opptil to C₁₋₈ alkylradikaler; et fosfidoradikal som er usubstituert eller substituert med opptil to C₁₋₈ alkylradikaler; silylradikaler av formelen -Si-(R²)₃ hvor hver R² uavhengig er valgt fra gruppen bestående av hydrogen, et C₁₋₈ alkyl- eller alkoksyradikal, C₆₋₁₀ aryl- eller aryloksy-
- 20 radikaler; germanylradikaler av formelen Ge-(R²)₃ hvor R² er som definert ovenfor; hver R¹ er uavhengig valgt fra gruppen bestående av et hydrogenatom, et halogenatom, C₁₋₁₀ hydrokarbylradikaler som er usubstituert med eller ytterligere substituert med et halogenatom, et C₁₋₈ alkylradikal, C₁₋₈ alkoksyradikal, et C₆₋₁₀ aryl- eller aryloksyradikal, et silylradikal av formelen -Si-(R²)₃ hvor hver R² uavhengig er valgt fra gruppen
- 25 bestående av hydrogen, et C₁₋₈ alkyl- eller alkoksyradikal, C₆₋₁₀ aryl- eller aryloksyradikaler, germanylradikal av formelen Ge-(R²)₃ hvor R² er som definert ovenfor eller to R₁-radikaler kan sammen danne et bidentat C₁₋₁₀ hydrokarbylradikal, som er usubstituert med eller ytterligere substituert med et halogenatom, et C₁₋₈ alkylradikal, C₁₋₈ alkoksyradikal, et C₆₋₁₀ aryl- eller aryloksyradikal, et silylradikal av formelen
- 30 -Si-(R²)₃ hvor hver R² uavhengig er valgt fra gruppen bestående av hydrogen, et C₁₋₈ alkyl- eller alkoksyradikal, C₆₋₁₀ aryl- eller aryloksyradikaler, germanylradikaler av formelen Ge-(R²)₃ hvor R² er som definert ovenfor, forutsatt at R₁ individuelt eller to R₁-radikaler sammen ikke kan danne en Cp-ligand som definert ovenfor; hver L¹ er uavhengig valgt fra gruppen bestående av et hydrogenatom, av et halogenatom, et C₁₋₁₀
- 35 hydrokarbylradikal, et C₁₋₁₀ alkoksyradikal, et C₅₋₁₀ aryloksydradikal, hvert av hvilke nevnte hydrokarbyl-, alkoksy- og aryloksydradikaler kan være usubstituert med eller ytterligere substituert med et halogenatom, et C₁₋₈ alkylradikal, C₁₋₈ alkoksyradikal, et

C_{6-10} aryl- eller aryloksyradikal, et amidoradikal som er usubstituert eller substituert med opptil to C_{1-8} alkylradikaler; et fosfidoradikal som er usubstituert eller substituert med opptil to C_{1-8} alkylradikaler, forutsatt at L^1 ikke kan være et Cp-radikal som definert ovenfor; og en aktivator.